

单轴应变对H在 α -Fe中占位及扩散的影响

李守英 王勇 赵卫民

Influence of single axis strain on site occupation and diffusion of hydrogen atom in α -Fe

Li Shou-Ying Wang Yong Zhao Wei-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 187101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.187101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.187101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu-Ag 协同表面改性 TiO₂ 的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation

物理学报.2017, 66(11): 117101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.117101>

二硫化钼/石墨烯异质结的界面结合作用及其对带边电位影响的理论研究

Interfacial cohesive interaction and band modulation of two-dimensional MoS₂/graphene heterostructure

物理学报.2017, 66(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087101>

金红石 TiO₂ 本征缺陷磁性的第一性原理计算

A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile TiO₂

物理学报.2017, 66(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037101>

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures

物理学报.2016, 65(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027101>

单轴应变对H在 α -Fe中占位及扩散的影响

李守英¹⁾²⁾ 王勇¹⁾ 赵卫民^{1)†}

1)(中国石油大学(华东)机电工程学院, 青岛 266580)

2)(青岛滨海学院机电工程学院, 青岛 266555)

(2017年3月16日收到; 2017年4月29日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了H在不同单轴应变下 α -Fe中的间隙占位, 计算了H原子的溶解能、态密度、电荷差分密度和电荷布居. 结果表明: 不同单轴拉压应变作用下, H原子优先占据四面体间隙(Ts)位, 且随着压应变减小、拉应变增加, H原子越易溶于 α -Fe. 压应变使得Ts位的H获得更多的电子, 而拉应变减少了这种电荷转移. 应用LST/QST过渡态搜索计算垂直应变方向的扩散. 八面体间隙位是邻近Ts位H的扩散过渡态. 扩散激活能与应变呈线性关系, 且随着压应变的增加, 扩散激活能降低, 扩散更容易.

关键词: 金属Fe, 间隙H原子, 第一性原理, 应力诱导扩散

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.Hb

DOI: 10.7498/aps.66.187101

1 引言

近年来, 环境保护、能源枯竭成为世界各国共同关注的重要问题. 氢在燃烧或氧化后的产物是液态水或水蒸气, 作为一种洁净的可再生能源, 由于来源广泛、转化效率高, 被视为21世纪最具有发展潜力的清洁能源^[1-4]. 对于氢的大量、长距离气态输送, 管道是最高效、低成本的方式. 管道输氢中一个很重要的安全问题是氢脆. 管线钢长期暴露在高压氢气中, 其强度会大大降低, 导致氢脆失效. 特别是管线钢的焊接接头区域, 由于焊接热输入, 使得接头局部出现焊接残余应力、焊接缺欠等问题, 改变了管道内表面的应力状态, 增加了氢致失效的危险^[5-7]. 应力诱导氢脆的机制至今尚无统一定论^[8]. 为了研究应力诱导氢脆问题, 需要弄清应力作用下H原子与金属Fe的相互作用.

关于无应力作用下H原子与Fe的相互作用已有一定的理论研究. Sanchez^[9]应用第一性原理CASTEP计算结果表明H原子浓度较低时, H优先占据四面体间隙(Ts), 浓度较高时H优先占据八

面体间隙(Os). Gong等^[10]应用基于簇模型的自旋极化方法计算结果表明H以0.11 eV的优势优先占据Os. Lee和Jang^[11]采用嵌入原子理论研究了Fe-H体系的间隙原子势, 发现H原子优先占据 α -Fe的Ts位. Sorescu^[12]应用密度泛函理论, 通过计算溶解能认为H在 α -Fe中的稳定位置是Ts位, H原子与邻近的4个Fe原子之间的距离是1.667 Å, 并没有结合态密度、电荷布居以及差分电荷密度从电子层次对H与 α -Fe晶格的相互作用进行分析. 关于H在应力 α -Fe中的溶解位置以及应力作用下 α -Fe电子结构的变化未见报道. 本文采用密度泛函理论, 从电子结构层次分析了H原子与应变 α -Fe的相互作用及应变对H原子扩散的影响.

2 计算方法与计算模型

本文计算采用CASTEP模块、周期性边界条件, 晶体波函数采用超软赝势和平面波基组展开, 选用以广义梯度近似修正的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函描述电子间交换关联能, 选取平面波截断能为425 eV, 自洽场循环收敛

† 通信作者. E-mail: zhaowm@upc.edu.cn

1.0×10^{-5} eV/atom, 力收敛为 0.03 eV/atom. k 点取样采用 Monkhorst-Pack 网格, k 点取值根据不同超胞体系进行设置. 体相 α -Fe 优化取 $19 \times 19 \times 19$, 含氢原子的超胞体系则根据超胞的大小而不同. H 原子的优化计算, 将其放入 $12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$ 的立方盒子中, k 点取 $1 \times 1 \times 1$. 文中所选参数均进行了收敛性测试. α -Fe 属于体心立方结构, 优化后的晶格常数 $a = 2.845 \text{ \AA}$, 与试验结果 2.866 \AA 基本一致, 误差为 0.7%.

H 的间隙占位以及扩散计算采用 α -Fe 的 $2 \times 1 \times 1$ 超胞结构, H 原子在 α -Fe 晶胞中的间隙位置分别位于 Ts, Os, 如图 1 所示.

应力的引入是通过在应力方向施加一单轴拉伸应变 ε [13]. 先对 Ts 和 Os 位的 Fe4H 进行结构优化, 使得模型晶胞尺寸和原子处于最稳定位置. 基于优化好的模型在 [100] 方向对其进行单向拉伸, 通过改变模型在该方向的尺寸来实现, 应变 ε 在 -5% — 5% 之间.

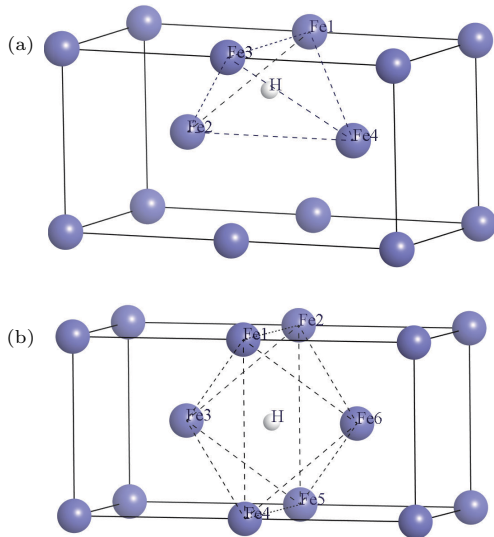


图 1 (a) Ts 位和 (b) Os 位的 $2 \times 1 \times 1$ α -Fe 超胞
Fig. 1. (a) The tetrahedral interstice (Ts) and (b) octahedral interstice site (Os) in $2 \times 1 \times 1$ α -Fe supercell.

3 计算结果与讨论

3.1 H 原子在应变 α -Fe 中的溶解能

H 原子在 α -Fe 晶胞中有两个可能的间隙位置, 分别为 Ts 和 Os. 为分析不同应变下 H 在 α -Fe 中的优先占据位, 计算了 H 原子在 α -Fe 中 Ts 和 Os 位的溶解能. 溶解能描述间隙 H 原子和不同应变体系 α -Fe 原子的相互作用 [14–16], 定义为

$$E_{\varepsilon}^{\text{sol}} = E_{\varepsilon, \text{H}} - E_{\varepsilon} - E_{\text{H}}, \quad (1)$$

其中, $E_{\varepsilon, \text{H}}$, E_{ε} 分别是含 H、不含 H 的应变 α -Fe 晶胞的能量, E_{H} 是一个 H 原子的能量. 从定义式可以看出, 溶解能为负值时, 溶解过程为放热反应, H 原子易溶解于金属中. 溶解能数值为负且越小时, H 原子越易溶于 α -Fe; 溶解能数值为正且越大时, H 原子越难溶入, 该 Fe-H 体系结构越不稳定. 不同应变和不同占位的溶解能如图 2 所示, 可以看出, 无应变时, 在 Ts 和 Os 位溶解能均为正值与 Sichone [17] 的计算结果一致; 在压应变及小的拉应变情况下, 溶解能也为正值, 表明 H 原子溶解进入 α -Fe 的 Ts 和 Os 需要吸收热量.

随着压应变的减小或拉应变的增加, 溶解能逐渐降低, H 原子越易溶入 α -Fe 晶胞. 压应变使得 Ts, Os 体积减小, H 原子难以溶入. 拉应变的增大使得晶胞间隙体积增大 [18,19], H 原子易溶入. 所有计算应变情况下, Ts 位的溶解能均小于 Os 位的溶解能. 表明单向拉或压应变情况下, H 原子优先占据 α -Fe 的 Ts.

恒定应力下, 平衡氢浓度 [20] 如 (2) 式所示, 可以看出随着应力的增加, 拉应力作用下的平衡氢浓度升高, 压应力作用时, 平衡氢浓度降低.

$$C = C_0 \exp [V_{\text{H}} \sigma_{\text{h}} / (RT)], \quad (2)$$

式中, C 是应力为 σ_{h} 时的氢浓度; C_0 是应力为 $\sigma_{\text{h}} = 0$ 时的氢浓度; V_{H} 是氢的偏摩尔体积, $V_{\text{H}} = 2.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$; σ_{h} 为静水应力. 这可能是由于应力状态改变了 H 原子的溶解能, 影响氢的平衡浓度. 拉应力作用下, H 原子更易溶解, 平衡氢浓度高, 易向高拉应力区富集.

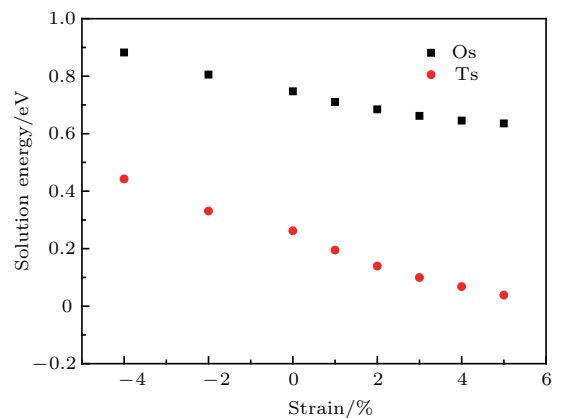


图 2 不同应变 Ts 和 Os 位的溶解能
Fig. 2. Solution energy of hydrogen at Ts and Os under different strain.

3.2 H原子在应变 α -Fe晶胞的态密度分析

费米能级处的电子数与晶体的稳定性有关, 费米能级处电子数越少, 晶体结构越稳定^[21]. 计算得到的费米能级处态密度值列入表1.

表1 不同应变费米能级处态密度

Table 1. Density of states at the Fermi level under different strain.

晶胞应变变量	$\epsilon = -5\%$	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 5\%$
Os位费米能级处的态密度/eV	3.266	2.067	2.178
Ts位费米能级处的态密度/eV	3.188	2.039	2.042

由表1中的费米能级处态密度可以看出, 无应力、拉应力、压应力三种情况下, H位于Ts费米能级处的值低于H位于Os的值, 表明H位于Ts的稳定性高于H位于Os. 所以不论何种单向应力状态, H位于Ts更稳定, 与之前通过溶解能的分析结果一致.

前面的分析结果表明H原子优先占据 α -Fe的Ts, 进一步分析Ts位 $\epsilon = 0\%$ 的分波态密度, 如图3所示. 从图3可以看出, Fe的4s电子与H的1s电子均在 $-9.8 \sim -8.5$ eV之间有明显的波峰重合, 这表明Fe原子与H原子存在共轭杂化作用.

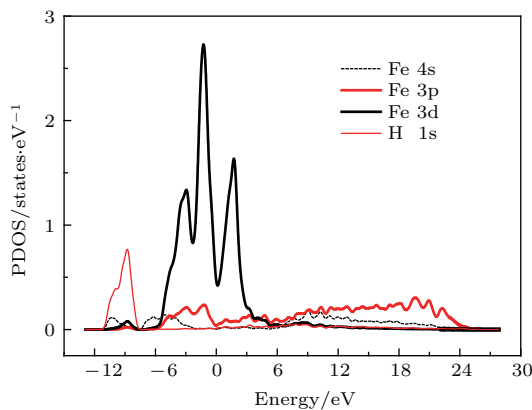


图3 Ts位 $\epsilon = 0\%$ 的分波态密度图

Fig. 3. Partial density of states (PDOS) of H at Ts under 0% strain.

3.3 应变对Ts位 α -Fe晶体电子结构的影响

为分析不同应变下固溶H原子对 α -Fe电荷分布的影响, 计算了不同应变下H在Ts位(001)面的差分电荷密度图, 如图4所示. 其中红色代表得电子, 蓝色代表失电子. 从图4可以看出, 固溶H原子

使得电荷重新分布, H原子呈红色, 而邻近Fe原子呈蓝色, 表明间隙H原子从近邻Fe原子得到电子, 与张凤春等^[22]和Li等^[23]的研究结论一致. 压应变使H原子红色更深、Fe以及H原子间距减小、电荷转移增强. 拉应变使H原子红色变浅、Fe以及H原子间距增大、电荷转移减少.

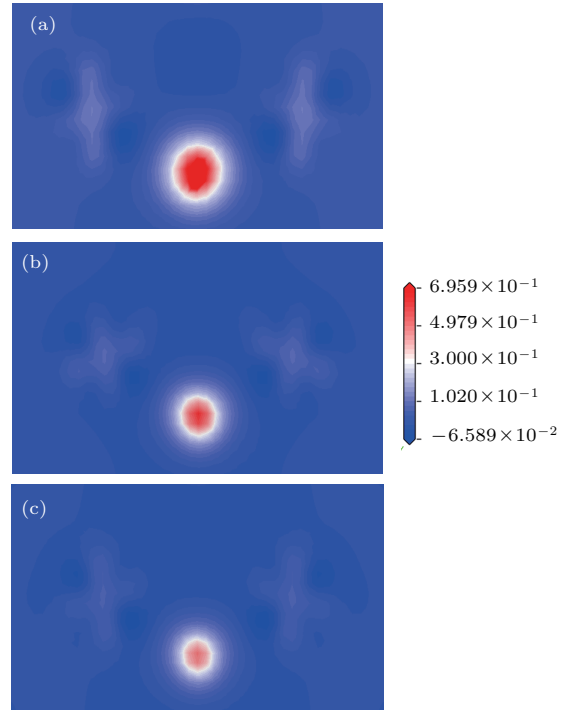


图4 不同应变Ts位的差分电荷密度图 (a) $\epsilon = -5\%$; (b) $\epsilon = 0$; (c) $\epsilon = 5\%$

Fig. 4. Charge density difference at Ts under different strain: (a) $\epsilon = -5\%$; (b) $\epsilon = 0$; (c) $\epsilon = 5\%$.

表2 不同应变Ts位Mulliken净电荷

Table 2. Mulliken charge at Ts under different strain.

Atom	Mulliken charges /e		
	$\epsilon = -5\%$	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 5\%$
H	-0.37	-0.36	-0.35
Fe1	-0.01	0.01	0.01
Fe2	0.08	0.08	0.08
Fe3	0.23	0.19	0.17
Fe4	0.08	0.08	0.08

为了更清楚地理解Fe及H之间的成键和电荷转移, 本文对比讨论了不同应变Ts位 α -Fe-H晶体原子轨道的净电荷布居. H原子优先占据Ts, 仅与邻近的四个Fe原子存在相互作用. 从表2中数据可以看出, H从邻近的Fe原子获取电荷带负电, Fe原子失去电子带正电, 且压应变使得电荷转移增

加, 拉应变使得电荷转移减少, 与差分电荷密度分析结果一致.

3.4 应变对 H 在 α -Fe 中扩散的影响

应变与扩散激活能之间有密切的关系, 其中著名的是 Flynn^[24] 原子迁移动力学理论. 该理论认为应变体系下的原子的扩散激活能 Q 与材料的弹性常数 C 、原子的迁移距离 l 和弹性应变 ϵ 之间有一定关系. Flynn 使用二维层模型和试验参数, 没有考虑原子的弛豫, 仅仅是考虑了应力对原子间距的影响^[25,26]. LST/QST (linear synchronous transit/quadratic synchronous transit) 过渡态搜索方法计算的扩散激活能不需要力学试验数据, 完全从第一性原理出发, 计算数据更为准确.

本文应用第一性原理 LST/QST 过渡态搜索的方法计算了 H 的扩散迁移过程. 不同应变作用下, H 在 α -Fe 中稳定的间隙位置是 Ts 位置, 因此主要研究 H 在与应变垂直的方向 [010] 两个 Ts 位置之间的扩散. 不同应变作用下, H 原子扩散路径及相应路径的能量曲线如图 5 所示. 扩散路径中能量最高点与起始点的能量差值为扩散激活能. 扩散路径中能量最高点是扩散的过渡态. 从图 5 可以看出, 扩散过程中 α -Fe 晶胞的总能量先升高, 到达扩散路径的中点达到最大值后降低. 不同应变作用下, H 原子扩散的过渡态都是 H 原子位于 Os 位.

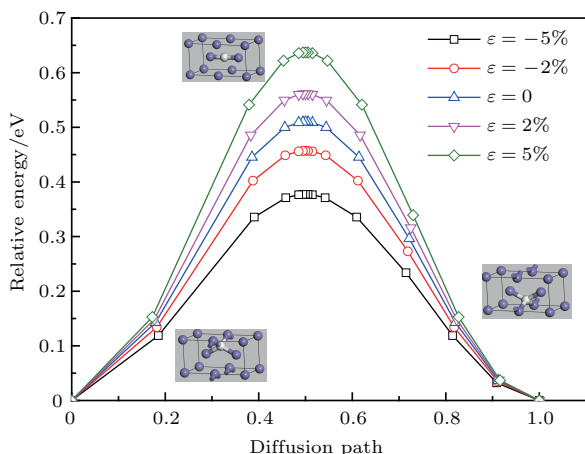


图 5 不同应变下 H 在 α -Fe 中扩散路径的能量曲线
Fig. 5. The diffusion energy profile of H atom in a Fe under different strain.

图 6 是扩散激活能与应变之间的关系. 无应力状态下 H 的扩散激活能为 0.508 eV. 通过图 6 可以看出, 应变与扩散激活能近似呈线性关系, $Q = 0.508 + 2.6\epsilon$. 扩散激活能与初态 Ts 能量、

过渡态 Os 能量有关. 随着拉应变的增加, 扩散激活能升高, 扩散困难; 随着压应变的增加, 扩散激活能降低, 扩散更容易.

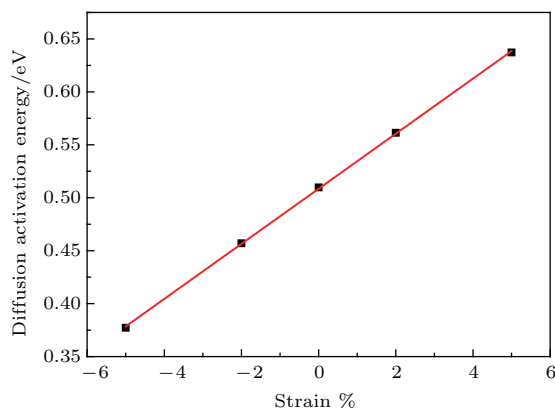


图 6 不同应变作用下的扩散激活能
Fig. 6. Diffusion activation energy as a function of applied strain.

4 结 论

1) 通过溶解能以及费米能级处的态密度计算结果表明在 -5% — 5% 单轴应变 α -Fe 中, H 原子优先占据 Ts 位, 且随着压应变减小、拉应变增加, H 原子越易溶于 α -Fe.

2) 差分电荷分析结果表明应变改变了电荷的分布, 压应变使得 Ts 位的 H 获得更多的电子, 而拉应变减少了这种电荷转移.

3) 过渡态搜索计算扩散结果表明, 在垂直于应变方向, 应变与扩散激活能近似呈线性关系, $Q = 0.508 + 2.6\epsilon$. 随着拉应变的增加, 扩散激活能升高, 扩散困难; 随着压应变的增加, 扩散激活能降低, 扩散更容易.

感谢英国曼彻斯特大学吕建仁教授提供软件支持.

参考文献

- [1] Zhao Y Z, Meng B 2015 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **34** 3248 (in Chinese) [赵永志, 蒙波 2015 化工进展 **34** 3248]
- [2] Dodds P E, McDowall W 2013 *Energy Policy* **60** 305
- [3] Nanninga N, Slifka A, Levy Y 2010 *J. Res. Natl. Inst. Stan.* **115** 437
- [4] Dodds P E, Demoullin S 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 7189
- [5] Jothi S, Croft T N, Wright L 2015 *Int. J. Hydrogen Energy* **40** 15105
- [6] Briottet T, Batisse R, Dinechin G D 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 9423

- [7] Han Y D, Jing H Y, Xu L Y 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 216
- [8] Nanninga N, Grochowski J, Heldt L 2010 *Corros. Sci.* **52** 1237
- [9] Sánchez 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014113
- [10] Gong X G, Zeng Z, Zheng Q Q 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 7577
- [11] Lee B J, Jang J W 2007 *Acta Mater.* **55** 6779
- [12] Sorescu D C 2005 *Catal. Today* **105** 44
- [13] Dong N, Zhang C, Liu H, Li J, Wu X 2014 *Comp. Mater. Sci.* **90** 137
- [14] Wen P, Li C F, Zhao Y, Zhang F C, Tong L H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197101 (in Chinese) [文平, 李春福, 赵毅, 张凤春, 童丽华 2014 物理学报 **63** 197101]
- [15] Jiang D E, Carter E A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 064102
- [16] Counts W, Wolverton C, Gibala R 2011 *Acta Mater.* **59** 5812
- [17] Sichone 2014 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin Institute of Technology)
- [18] Zhao W M, Zhang T M, Sun J B 2016 *Electrochim. Acta* **214** 336
- [19] Mouanga M, Berçot P, Takadoum J 2010 *Corros. Sci.* **52** 2010
- [20] Wang Y F 2014 *J. Shanghai. Jiaotong Univ.* **48** 610 (in Chinese) [王燕飞 2014 上海交通大学学报 **48** 610]
- [21] Kecik D, Aydinol M K 2009 *Surf. Sci.* **603** 304
- [22] Zhang F C, Li C F, Wen P, Luo Q, Ran Z L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 227101 (in Chinese) [张凤春, 李春福, 文平, 罗强, 冉曾令 2014 物理学报 **63** 227101]
- [23] Li X, Gao C, Xiong X L 2015 *Int. J. Hydrogen Energy* **40** 10340
- [24] Flynn C P 1972 *Point Defects and Diffusion* (London: Oxford University) pp25–30
- [25] Zang B, Yi D Q 2013 *J. Cent. South. Univ. T.* **44** 2214 (in Chinese) [臧冰, 易丹青 2013 中南大学学报 **44** 2214]
- [26] Li J, Zhen Z Q, Chen D Q, Li S C, Yin S G 2005 *Rare Metal* **29** 539 (in Chinese) [李剑, 郑子樵, 陈大钦, 李世晨, 殷顺高 2005 稀有金属 **29** 539]

Influence of single axis strain on site occupation and diffusion of hydrogen atom in α -Fe

Li Shou-Ying¹⁾²⁾ Wang Yong¹⁾ Zhao Wei-Min^{1)†}

1) (College of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

2) (Qingdao Binhai College, Qingdao 266555, China)

(Received 16 March 2017; revised manuscript received 29 April 2017)

Abstract

As is well known, hydrogen plays an important role in degrading mechanical properties of steel due to hydrogen embrittlement behavior. Thus, much attention should be paid to the interaction between hydrogen atom and Fe matrix especially in theoretical calculation and mechanism study. In this paper, the site occupations of hydrogen atom under different single axis strains in interstitial of α -Fe atoms are studied by the first principles calculation based on the spin-polarized density functional theory. The Kohn-Sham equations are solved under periodic boundary conditions, by using revised Perdew-Burke-Ernzerhof version of the generalized gradient approximation to account for the electron exchange and correlation. The total energy of the steady state crystal, binding energy, solution energy, density of states, charge density difference and charge population are calculated. The analyses of solution energy and density of states indicate that the hydrogen atom preferentially occupies the tetrahedral interstitial of α -Fe atoms under different single axis strains. With increasing tensile strain or reducing compressive strain, hydrogen atom prefers to occupy the site of tetrahedral interstitial. The analyses of charge population and charge density difference reveal that the hydrogen atom collects charges from Fe atoms, leading to electron density redistribution. The tensile strain reduces the charge transfer slightly while the compressive stress promotes the transfer process. The LST/QST (linear synchronous transit/quadratic synchronous transit) transition state search method is used to investigate the diffusion of hydrogen atom between two tetrahedral interstitials along the direction perpendicular to strain. Diffusion of hydrogen atom goes through transition state where the hydrogen atom is coordinated at octahedral interstitial. The minimum energy pathway for hydrogen diffusion under strainless state indicates the diffusion activation energy with a value of 0.58 eV. It is noticeable that the diffusion activation energy and the strain conforms to linear relation and are consistent with the fitting formula, $Q = 0.508 + 2.6\varepsilon$. The diffusion activation energy increases with reducing compressive strain or increasing tensile strain. According to the calculation process and analysis results, we introduce the interaction between hydrogen atom and α -Fe at a level of electronic structure systematically and figure out the diffusion of hydrogen influenced by different states of stress.

Keywords: metal Fe, interstitials hydrogen, first principles, stress-assisted diffusion

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.Hb

DOI: [10.7498/aps.66.187101](https://doi.org/10.7498/aps.66.187101)

† Corresponding author. E-mail: zhaowm@upc.edu.cn