专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

元素掺杂对储氢容器用高强钢性能影响的第一性原理和分子动力学模拟*

胡庭赫 李直昊 张千帆†

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2023 年 10 月 31 日收到; 2024 年 1 月 6 日收到修改稿)

高压气态储氢是当前氢能储运的重要方式, 而高强钢材料则是储氢容器主要采用的材料之一. 然而, 其内部杂质元素和固有缺陷常导致其力学性能下降, 从而降低了容器的承压能力和存储寿命. 目前元素掺杂对于高强度钢力学性能的影响机制尚不完全明确, 基于此, 本文应用第一性原理计算模拟方法研究了 Fe-M 及 Fe-C-M (M = Cr, Mn, Mo, As, Sb, Bi, Sn, Pb) 体系中元素掺杂对其机械性能的影响. 结果表明, Mn 掺杂使得高强钢的弹性模量、体模量和剪切模量等增强, 而其余元素的引入均使得高强钢的 3 种模量减弱, 其中非过渡金属元素对 3 种模量的影响大于过渡金属元素. 电子结构分析表明, 过渡金属元素与 Fe 晶格有着更好的相容性. 分子动力学模拟结果进一步显示 H 原子的注入显著地破坏了 Fe 多晶掺杂 C, Cr, Mn 元素体系的晶格有序性, 而 Cr 元素的掺入则可以显著提升体系的位错密度. 综上, 本文探究了掺杂元素对单晶和多晶 Fe 力学性能的影响, 对 Fe 基材料掺杂及缺陷对强度影响的机理研究具有较强的指导意义.

关键词: 第一性原理, 分子动力学, 力学性能, 晶体缺陷

PACS: 71.15.Pd, 71.15.Mb, 62.25.–g, 81.40.Np **DOI:** 10.7498/aps.73.20231735

1 引 言

高压气态储氢是如今车载储氢和加氢站广泛使用的手段之一. 对储氢容器而言, 以高强钢为内壁的金属容器具有成本较低、技术较为成熟、储存氢气压力较大 (可达 70 MPa) 的优势, 足以胜任一大部分储氢需求, 因此在实际应用中占有重要地位. 然而, Fe 晶体中存在的缺陷和掺杂元素作用以及高纯度氢气的环境导致的氢脆现象等使得高强钢在使用过程中容易发生断裂, 具有一定的安全隐患. 从掺杂元素角度讲, 钢中残余的一些有害元素容易使晶格的稳定性变差, 并使材料的强度降低; 从氢脆方面来看, 氢分子因其极小的体积而容易向容器内壁中渗透, 且容易在晶界发生富集, 因此极易造成晶界的断裂[1–4]. 因此, 研究多种元素 (主要为 Cr, Mo, Mn) 和高压氢环境对材料性能影响的机制并在此基础上进一步提高 Fe 基储氢容器材料的力学性能, 是当今的重要研究方向.

Fe 晶体的塑性变形性能与掺杂元素种类和内部缺陷类型密切相关[5]. 当前主流的实验研究手段包括检测实验和力学实验. 前者主要是通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电子背散射衍射等表征技术对晶体内部结构进行观测, 以探明体系受掺杂元素影响导致的结构变化, 如 Chen 等[6] 研究了 Sb 元素对 2.25Cr-1Mo 钢高温塑性的影响, 透射电子显微镜能谱分析表明 Sb 在晶界处大量偏聚从而导致材料抗高温蠕变性能下降. 后者则包括载荷拉伸、慢速率拉伸、压痕试验、微悬臂梁弯曲等多种试验方法, 常用于检测材料的氢脆敏感性以及发生

* 河北省科技重大专项 (批准号: 22284402Z) 和北京市自然科学基金 (批准号: 2192029) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qianfan@buaa.edu.cn

© 2024 中国物理学会 Chinese Physical Society

氢脆的阈值. 然而, 当氢同时与高强钢中不同尺度的缺陷共同作用时, 其机制也会存在差异或协同作用[7], 需要更精确的微观表征方法才能深入分析其机理. 计算模拟方法可以从微观和介观等尺度出发对材料内部晶体结构进行模拟, 是研究晶体中电子结构和缺陷演化模式强有力的工具. 多年来, 学者们对金属性能受晶体缺陷的作用机制进行了系统研究, 从理论上阐述了掺杂元素和高压氢环境对材料力学性能的影响. 在这些计算模拟方法中, 第一性原理方法能够对掺杂体系的电子结构、力学性能、成键形态、结构稳定性等进行准确模拟, 从而在原子尺度上实现对缺陷元素和氢元素相互作用的理论诠释. 例如, Chatterjee 等[8] 对 FeNi 合金在 Ni 元素不同掺杂浓度、不同掺杂位置下的相对稳定性进行了基于 DFT+U 的计算分析, 发现 Ni 掺杂 bcc 结构 Fe 的稳定性关键取决于 Ni 在 Fe 基体中的分布状态; Xiong 等[9] 通过计算 H 原子在 bcc-Fe(1 0 0) 表面以及不同元素掺杂后表面的吸附和渗透过程, 指出 Mn, Cr, V 元素掺杂形成合金表面后能降低 H 原子的吸附稳定性与覆盖率, 是抑制 H 元素渗透的理想合金掺杂元素. 文平等[10] 探讨了合金钢中 Cr, Mo, Ni 原子与铁素体 α-Fe(C) 的作用, 发现 Cr 能够强化晶胞并增强体系的稳定性, 对增强铁素体机械性能帮助较大; Mo 虽然能强化晶胞, 但其强烈的反键作用却使晶胞的稳定性大大降低. 王明军等[11] 则证明了 Cr, Mo 元素在奥氏体中有稳定晶胞的作用, Ni 则有着强烈的反键作用. 同时, 应用介观尺度计算模拟方法可以研究不同的掺杂元素下晶体缺陷对强度和晶格活动的影响. Ye 等[5] 研究了 Fe-Cr-Al 高熵合金材料的单轴拉伸性能, 结果表明 Cr 和 Al 元素的存在促进了缺陷和非晶结构的生成, 从而导致了合金杨氏模量和极限拉伸应力的降低. Zhou 等[12] 通过分子动力学方法建立了 H 原子在纳米晶 Fe 中扩散的理论模型, 并指出在三重晶界对 H 的捕获效应下, H 的扩散有所减缓. 由上可见, 近年来采用第一性原理和分子动力学方法对掺杂体系的研究取得了较大成功, 然而有关 Fe 中存在的微量 As, Sb, Bi, Sn, Pb 等元素对材料强度的影响并不多见.

本文意在对 Fe 基材料中掺杂元素对材料力学性能的影响进行系统性探究, 同时借助第一性原理和分子动力学模拟手段提出力学性能改变的内在机制. 采用第一性原理方法计算了 Fe-M 二元体系及 Fe-C-M 三元体系 (M = Cr, Mo, Mn, As, Sb, Bi, Sn, Pb) 在不同 M 金属浓度下的体模量、剪切模量、杨氏模量及泊松比, 发现 Cr, Mo, Mn 等过渡金属元素掺杂对 Fe 单晶的 3 种模量有着加强作用, 而 As, Sb 等非过渡族元素掺杂则相反; 通过计算各个体系的电子结构, 发现过渡金属元素与 Fe 单晶形成的体系中存在更强的成键, 因此对体系的上述 3 种模量有着稳定或提升的作用; 非过渡金属元素与 Fe 单晶形成的体系中成键更弱, 因此对体系的 3 种模量有着降低的作用. H 原子的注入则会加剧体系的失稳, 从而降低体系的弹性性能也会使得体系的 3 种模量降低. 同时, 采用分子动力学方法, 分别计算了主要掺杂元素 (C, Cr, Mn) 以及氢的注入对 Fe 多晶的拉伸性能 (应力-应变曲线)、杨氏模量的影响. 通过引入不同种类的位错及模拟位错条件下多晶中原子的演化模式, 模拟了元素在晶界处的富集, 模拟结果表明 H 原子对晶格具有较大的破坏作用, 以及 Fe-Cr 固溶体中较高的位错密度带来了较好的力学性能.

2 计算方法

2.1 第一性原理计算方法

应用 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)[13] 软件包进行第一性原理计算模拟研究. 在广义梯度近似 (GGA) 框架下, 采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联势[14] 和投影缀加平面波 (PAW) 方法. 为了保证计算的收敛性, 平面波截断能选取为 500 eV, 结构优化过程中, 原子位置进行完全弛豫, 电子自洽计算的能量收敛判据为 10^{-5} eV, 原子间作用力收敛标准为 0.01 eV/Å. 布里渊区积分的 k 点取样采用 Monkhorst-Pack 的撒点方式, k 点网格取为 3×3×3. 对于 Fe-M 体系和 Fe-C-M 体系, 均采用 128 原子的 α-Fe 模型, 对每种金属元素采用约 1%, 3%, 5% 的浓度进行计算模拟. 对于 Fe-C-M 体系, 向超胞中引入 1 个 C 原子.

利用弹性常数矩阵计算体模量 B、剪切模量 G 及杨氏模量 E 的算法如下. 采用 Voigt-Reuss-Hill 模型, 其中 Voigt 模型下和 Reuss 模型下的体模量 B 和剪切模量 G 分别如 (1a) 式和 (1b) 式所示:

$$B_{\mathrm{V}}=\frac{1}{9}\left[C_{11}+C_{22}+C_{33}+2\left(C_{12}+C_{13}+C_{23}\right)\right],$$

$$G_{\mathrm{V}}=\frac{1}{15}[C_{11}+C_{22}+C_{33}+3\left(C_{44}+C_{55}+C_{66}\right)-\left(C_{12}+C_{13}+C_{23}\right)], \tag{1a}$$

$$B_{\mathrm{R}}=\Delta[C_{11}\left(C_{22}+C_{33}-2C_{23}\right)+C_{22}\left(C_{33}-2C_{13}\right)-2C_{33}C_{12}+C_{12}\left(2C_{23}-C_{12}\right)+C_{13}\left(2C_{12}-C_{13}\right)+C_{23}\left(2C_{13}-C_{23}\right)]^{-1},$$

$$G_{\mathrm{R}}=15\left\{\frac{4}{\Delta}[C_{11}\left(C_{22}+C_{33}+C_{23}\right)+C_{22}(C_{33}+C_{13})+C_{33}C_{12}-C_{12}\left(C_{23}+C_{12}\right)-C_{13}\left(C_{12}+C_{13}\right)-C_{23}\left(C_{13}+C_{23}\right)]+3(C_{44}{}^{-1}+C_{55}{}^{-1}+C_{66}{}^{-1})\right\}^{-1}, \tag{1b}$$

$$\Delta=C_{13}(C_{12}C_{23}-C_{13}C_{22})+C_{23}(C_{12}C_{13}-C_{23}C_{11})+C_{33}(C_{11}C_{22}-C_{12}^{2}). \tag{1c}$$

式中 C_{ij} 为弹性矩阵的矩阵元. 取各自模型中 B 和 G 的均值作为最终采用值, 并依据 (2) 式计算得到杨氏模量:

$$E=\frac{9BG}{3B+G}. \tag{2}$$

2.2 分子动力学模型和计算方法

除了采用第一性原理方法对单晶体的力学性能和成键性质进行模拟之外, 还采用分子动力学模拟方法对不同元素构成的多晶体系进行介观尺度的模拟. 模拟采用 LAMMPS[15] 软件进行, 多晶体模型采用 SPaMD Studio 软件[16] 构建. 应用不同的势函数模拟不同体系及不同种类原子间的相互作用. 采用 Starikov 等[17] 开发的 Angular Dependent Potential 描述 Fe-Cr-H, Fe-Cr, Fe-H 体系中的相互作用, Fe-C 体系采用 Hepburn 和 Ackland[18] 开发的 EAM/FS 势进行模拟. Fe-Mn 体系则采用 Kim 等[19] 开发的 MEAM 势函数进行模拟. 上述势函数在模拟材料的力学性能方面均具有较好的适用性.

为了模拟介观尺度下晶格和界面的运动方式, 构建了由一系列随机取向的晶粒构成的 Fe 多晶基体. 生成晶粒时, 随机生成距离大于规定值的 Voronoi 节点, 晶粒即是 Voronoi 节点间垂直平分面构成的闭包. 基体模型为边长 150 Å的立方体, 晶界宽度约为 2.5 Å, 模型包含约 290000 个原子; 每个晶粒内部为晶格常数 $a=2.863$ Å的体心立方格子, 如图 1(b) 所示. 为避免尺寸效应的影响, 3 个方向均采取周期性边界条件. 为便于不同体系之间对比研究结果, 所有体系均采用同一 Fe 基体, 通过在晶界附近随机替换或空位掺杂的方式, 构建具有一系列浓度梯度的 Fe-Cr, Fe-Mn 置换固溶体和 Fe-C, Fe-H 间隙固溶体.

模拟过程中, 首先采用共轭梯度法进行结构优化; 然后, 在 NPT 系综下用 Nosé-Hoover 热浴[20] 在 300 K 下弛豫 35 ps; 弛豫结束后, 在 NVT 系综下进行 z 方向的拉伸, 拉伸载荷取 0.2 fs^{-1}, 拉伸过程进行 40 ps. OVITO[21] 和 SPaMD Visualiser 软件被用于可视化, 并采用局部晶体取向 (local crystallographic orientation, LCO) 和位错分析 (dislocation analysis, DXA) 方法进行晶界、取向和内部位错的识别.

3 结果与讨论

3.1 第一性原理计算合金的生成焓及力学性质

首先, 考察不同掺杂体系中掺杂元素的引入对晶格常数及生成焓的影响. 采用第一性原理计算方法, 对 Fe-M(M = Cr, Mo, Mn, As, Sb, Bi, Sn, Pb)

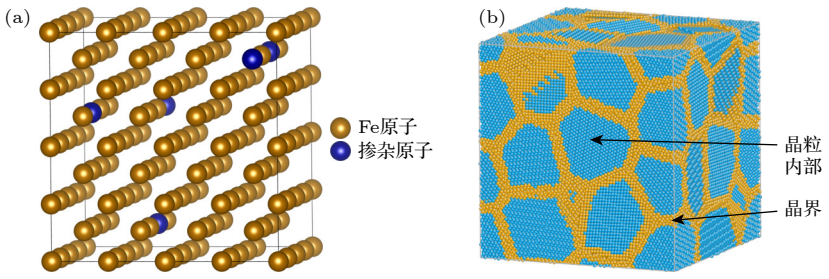

图 1 (a) 5% 浓度的替换掺杂的 BCC 单晶 Fe 超胞模型; (b) 边长为 150 Å的多晶 Fe 模型, 不同颜色用来区分晶粒内部和晶界处的原子

Fig. 1. (a) Fe supercell of BCC single crystal, 5% substitutional solution; (b) a polycrystalline Fe model with a side length of 150 Å, where different colours indicate atoms at the boundary and inside grains.

二元体系和 Fe-C-M 三元体系的基态晶格结构进行计算, 得到不同掺杂体系的优化晶格参数 a, b, c 和生成焓 $\Delta H_{\mathrm{D,q}}$. 生成焓依照 (3) 式计算:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\mathrm{D,q}} &= E_{\text{F-doping}} - E_{\text{F-Fe}} \\ &= E_{\mathrm{D,q}} - E_{\mathrm{H}} - n\left(\mu'_{\mathrm{Fe}} - \mu_{\mathrm{Fe}}\right) + m\mu'_{\mathrm{Fe}} - m\mu_M, \quad (3)\end{aligned}$$

其中 $E_{\mathrm{D,q}}$ 是掺杂后超胞总能, E_{H} 是纯 bcc-Fe 总能, n 表示缺陷处增加 (为正)、减少 (为负) 的相应原子数目, μ_{Fe} 和 μ'_{Fe} 分别表示纯 Fe 及掺杂后体系中 Fe 原子的化学势, m 表示替换的原子个数, μ_M 为相应元素单质晶体的化学势. 通过晶体的生成焓 $\Delta H_{\mathrm{D,q}}$ 则可判断体系的稳定性以及固溶体形成的难易程度, $\Delta H_{\mathrm{D,q}}$ 为负表示置换、间隙掺杂相对容易进行, $\Delta H_{\mathrm{D,q}}$ 为正则表示掺杂过程难以自发进行. 这一公式被广泛应用并得到了诸多研究者的认可 [22–24]. 我们系统模拟了不同掺杂元素及不同掺杂浓度下所得的晶格参数及生成焓, 结果如表 1 所列.

由表 1 可见, 除掺 Mn 元素的体系以外, 其他元素的掺杂体系晶格常数都有随掺杂浓度增加而上升的趋势. 其中 Cr, Mo 等元素对晶格畸变程度的影响较小, 约 0.25%, 而 As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素对晶格常数的影响程度则最高可达 1.26%. 从各元素的离子半径来看, Cr, Mo, Mn 等过渡金属元素与 Fe 离子半径相差较小, 因此引起的晶格畸变较小; 而 As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素的离子半径与 Fe 相差较大, 因此引起的晶格畸变也较大, 从而更利于缺陷的形成. 从表 1 可以看出, 掺杂浓度为 3% 时, Fe 与 Cr, Mo, Mn 形成的体系的生成焓的绝对值均小于 1 eV, 而与其余元素形成体系的生成焓则大于 1 eV. 同等浓度下, Fe 与过渡金属元素形成的掺杂体系的生成焓的值普遍比 Fe 与 IVA, VA 等非过渡族元素形成的掺杂体系更负, 可见 IVA, VA 族元素与 Fe 晶体的相容性相比于过渡金属元素较弱, 固溶体系更难形成, 引起较大的晶格畸变, 因而导致晶体力学性能的降低.

为了对不同掺杂体系的强度进行模拟, 在确定微观结构的基础上, 计算了各个晶体体系的弹性常数矩阵, 并计算了杨氏模量 E、体模量 B、剪切模量 G 等各向异性特征参数, 其中体模量 B 和剪切模量 G 通常用于反映材料抵抗压缩变形和剪切变形的能力, 杨氏模量 E 同样用于描述材料的整体形变能力. 得到各个元素不同掺杂含量下的单晶体系杨氏模量如图 2(a)—(d) 所示. 可见随着掺杂浓度的提升, Fe 掺杂 As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素体系的 3 种模量均有所下降, 掺杂浓度 1% 时比纯 Fe 约下降 4%, 掺杂浓度高至 5% 时, 各体系的体模量 B 和杨氏模量 E 比纯 Fe 下降了 10%—20%, 而剪切模量 G 则下降了 10%—30%. Fe-Cr 与 Fe-Mo 体系的模量则仅下降 1%—2%; Fe-Mn 体系的剪切模量和杨氏模量相比纯 Fe 有 2%—4% 的上升, 这也与前述过渡金属元素对固溶体晶格的影响较小的结果相同. 随后, 计算了 Fe 间隙掺杂 C 后再置换掺杂上述 IVA, VA 族元素的体系的各项力学常数如图 2(e)—(h) 所示.

与单晶 Fe 相比, 引入间隙 C 原子后产生的晶格畸变致使体系的杨氏模量 E、体模量 B、剪切模

表 1 Fe-M 体系的晶格参数 a, b 和 c, 以及 Fe-M 体系和 Fe-C-M 掺杂体系的形成能 $\Delta H_{\mathrm{D,q}}$ 和 $\Delta H_{\mathrm{C,D,q}}$

Table 1. Lattice parameters of Fe-M systems, and formation energy of Fe-M and Fe-C-M systems.

掺杂/%		a/Å	b/Å	c/Å	$\Delta H_{\mathrm{D,q}}$ /eV	$\Delta H_{\mathrm{C,D,q}}$ /eV
Cr	1	2.831	2.831	2.831	–0.168	0.565
	3	2.834	2.835	2.835	–0.456	0.690
	5	2.838	2.837	2.838	–0.721	0.863
Mo	1	2.834	2.834	2.834	0.001	0.738
	3	2.841	2.842	2.841	0.009	1.174
	5	2.849	2.848	2.850	–0.003	1.603
Mn	1	2.830	2.830	2.830	0.232	0.964
	3	2.829	2.830	2.829	0.756	1.307
	5	2.829	2.829	2.828	0.993	1.711
As	1	2.832	2.832	2.832	–0.387	0.335
	3	2.837	2.837	2.836	–1.173	0.023
	5	2.842	2.843	2.842	–1.983	–0.269
Sb	1	2.836	2.836	2.836	0.433	1.169
	3	2.851	2.850	2.849	1.233	3.165
	5	2.864	2.868	2.863	1.807	4.969
Bi	1	2.839	2.839	2.839	2.125	2.864
	3	2.862	2.859	2.858	6.156	7.641
	5	2.878	2.885	2.878	9.758	11.807
Sn	1	2.836	2.836	2.836	0.613	1.357
	3	2.851	2.850	2.850	1.663	3.181
	5	2.864	2.868	2.864	2.452	4.797
Pb	1	2.839	2.839	2.839	2.233	2.976
	3	2.860	2.857	2.858	6.412	7.613
	5	2.875	2.880	2.877	10.206	11.695

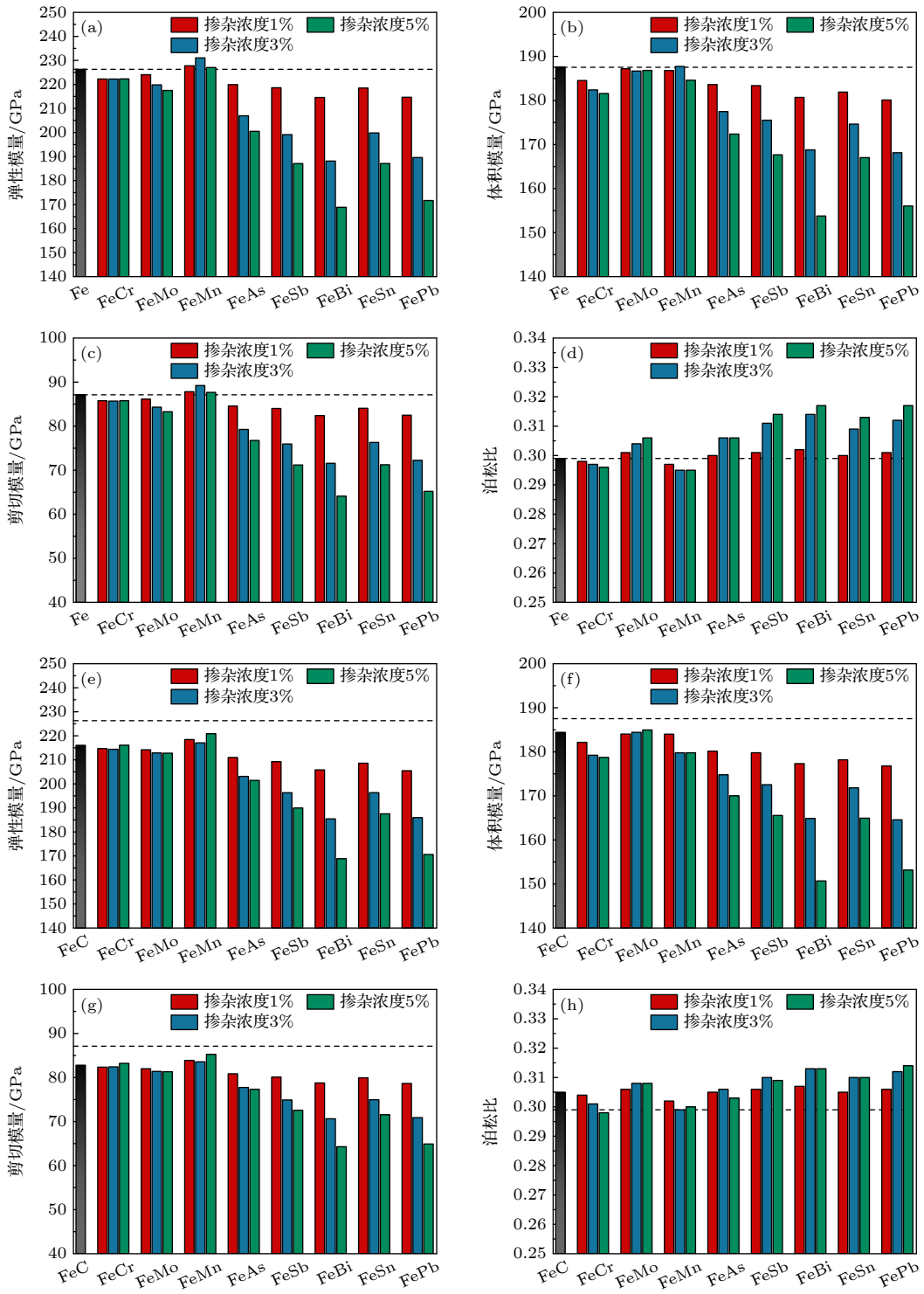

图 2 (a)—(d) Fe-M 体系、(e)—(h) Fe-C-M 体系不同 M 种类及浓度下的弹性模量、体模量、剪切模量和泊松比, 虚线表示纯铁体系对应的数值

Fig. 2. Young's moduli, bulk moduli, shear moduli and Poisson's ratio for (a)–(d) Fe-M systems and (e)–(h) Fe-C-M systems with different M species and concentrations. Dotted line represents moduli and Poisson's ratio of pure Fe systems.

量 G 均出现不同程度的下降, 泊松比则提高了 2%; 再引入其他置换元素后, 得到的 Fe-C-M 体系 3 种模量变化规律与 Fe-M 体系相似, 掺杂浓度提高至 5% 时, 对于过渡金属元素 Cr, Mo, Mn 的掺杂体系, 模量变化幅度仍小于 4%; 而 IVA, VA 族元素 As, Sb, Bi, Sn, Pb 的掺杂体系模量下降达 5%—22%. 综合生成焓、力学常数结果可知, As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素与 Fe, Fe-C 体系形成的固溶体系均较难生成, 且其模量随掺杂浓度提升而大幅降低; Cr, Mo, Mn 等元素与 Fe, Fe-

C 体系的相容性较好, 且能在一定程度上稳定甚至提升原体系的力学性能.

3.2 第一性原理计算合金的电子结构

为了进一步阐明不同掺杂元素对力学性能的改变及其作用机制, 从电子及成键角度对各个体系进行研究. 图 3(a)—(h) 给出了计算得到的 5% M 浓度下不同体系的分波态密度图 (partial density of state). Cr, Mo, Mn 等过渡金属元素的价电子为 d 电子, 其大部分分布在–6—6 eV 的能量区间内, 且电子态呈现尖峰分布. 这说明这类原子的电子态较为局域, 受到晶格周期性势场产生的

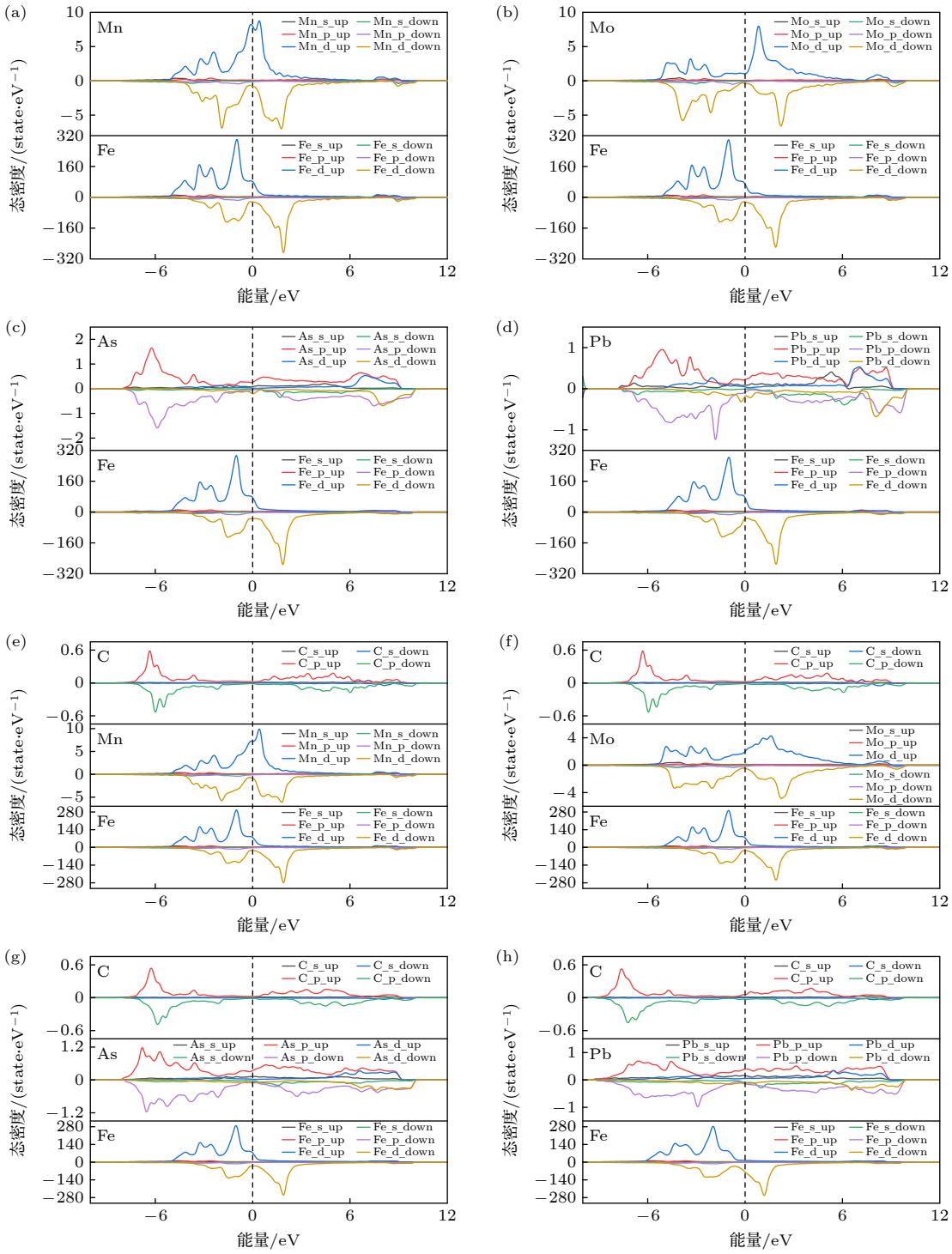

图 3 (a)—(d) Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-As 以及 Fe-Pb 体系的分波态密度; (e)—(h) Fe-C-Mn, Fe-C-Mo, Fe-C-As 以及 Fe-C-Pb 体系的分波态密度

Fig. 3. PDOS of (a) Fe-Mn, (b) Fe-Mo, (c) Fe-As, (d) Fe-Pb, (e) Fe-C-Mn, (f) Fe-C-Mo, (g) Fe-C-As, (h) Fe-C-Pb systems.

色散关系较为平坦, 能带较窄. 同时, 掺杂原子的 d 轨道和 Fe 元素的 d 轨道重叠电子较大, 产生了潜在的成键情况, 因此导致这些元素掺杂下的弹性模量上升, 如图 3(a), (b) 的 Fe-Mn, Fe-Mo 体系所示. 而与这些过渡族金属元素的掺杂不同, As, Sb, Bi, Sn, Pb 的掺杂呈现负面效果. 这些非过渡族金属元素的价电子是 5p 或 6p 电子, 在导带区域和价带区域呈现双峰分布, 被占据的区域所处的能量空间较深, 往往在–5 eV 以下, 在这一区域 Fe 的 d 电子分布的较少, 也因此成键情况较少, 如图 3(c), (d) 的 Fe-As, Fe-Pb 体系所示. 所形成的置换固溶体受晶格的影响更为强烈, 所以弹性模量呈现随浓度上升而下降的趋势.

除上述的元素外, 还考虑了氢原子的注入对单晶 Fe-C 体系电子性质的影响. 图 4(a)—(d) 给出了 C 浓度 1%, H 浓度分别为 0, 2%, 4% 和 6% 时的 Fe-C-H 体系中 C, H, Fe 原子各自的分波态密度图. H 原子的态密度主要集中在–7 eV 的位置, H 数量越多, 电子在该区间就越聚集. 但是在 Fe-C-H 体系中, H 原子与其他原子之间几乎不存在成键作用, 在体系中不产生强烈的电子交换, 因此无法以价键形式为合金的力学强度提供增强. 随着 H 原子数量的增多, 局域的电子态增多, 反而会加剧材料的失稳, 这也是 H 原子注入导致合金强度下降的电子结构机制.

3.3 分子动力学计算多晶的弹性模量和拉伸性能

进一步在介观尺度上计算掺杂元素对多晶 Fe 的弹性模量和拉伸性能的影响. 依据现有的势函数, 选取 Fe-H, Fe-C, Fe-Cr, Fe-Mn 四个多晶体系进行弹性模拟. 首先, 采用基于经验势的分子动力学方法计算了多晶体的弹性常数矩阵 C_{ij}, 由 (1) 式和 (2) 式得到不同掺杂体系下的杨氏模量数值, 绘制杨氏模量随掺杂浓度的变化图如图 5 所示. 由图 5(a), (b) 可知, 当 Fe-C 体系中 C 原子浓度在 0.5%—4.70% 之间, Fe-C 体系的弹性模量随着 C 含量的增大呈现总体上升的趋势; Fe-H 体系中 H 含量在 0.07%—1.02% 之间时, 体系的弹性模量则随着 H 含量的增大呈现总体下降的趋势. 图 5(c) 表明, 随着 Cr 浓度的升高, Fe-Cr 体系的杨氏模量持续上升, 当 Cr 浓度由 0.51% 上升到 3.31% 时, 体系的杨氏模量约有 0.8% 的提升. 图 5(d) 则表明 Fe-Mn 体系中, 当 Mn 的浓度升高时, Fe-Mn 体系的杨氏模量总体上呈现下降趋势.

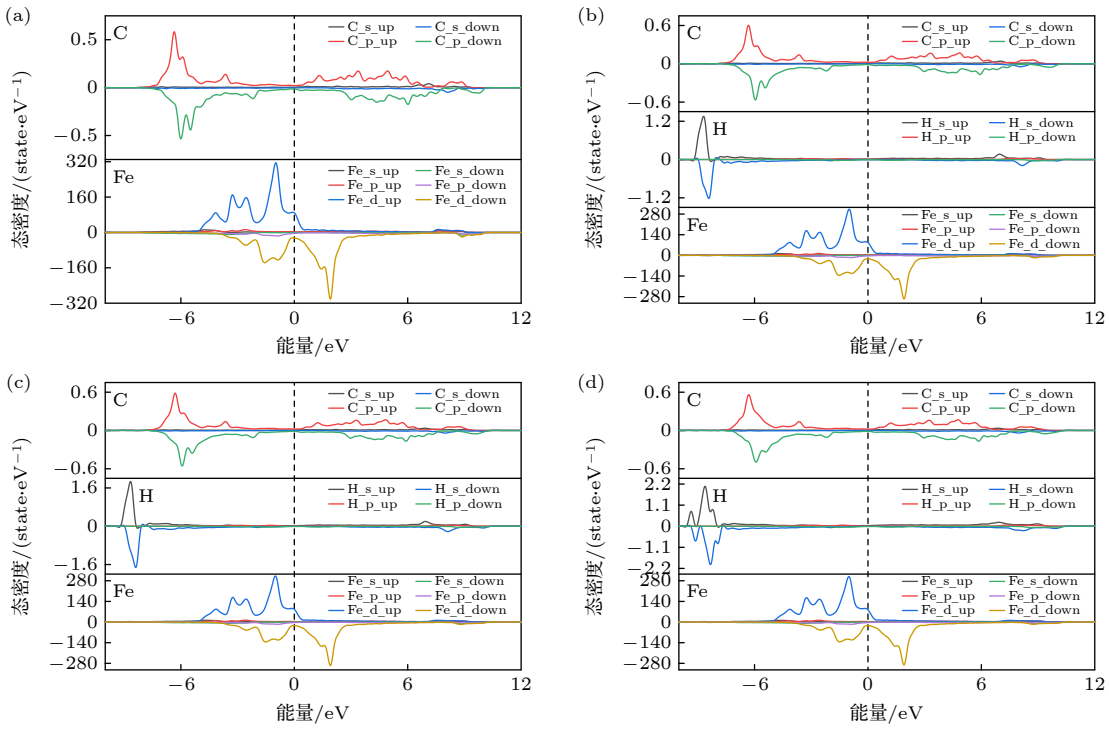

图 4 (a)—(d) 不同 H 浓度下 Fe-C-H 体系的分波态密度

Fig. 4. (a)–(d) PDOS of Fe-C-H systems under different H concentrations.

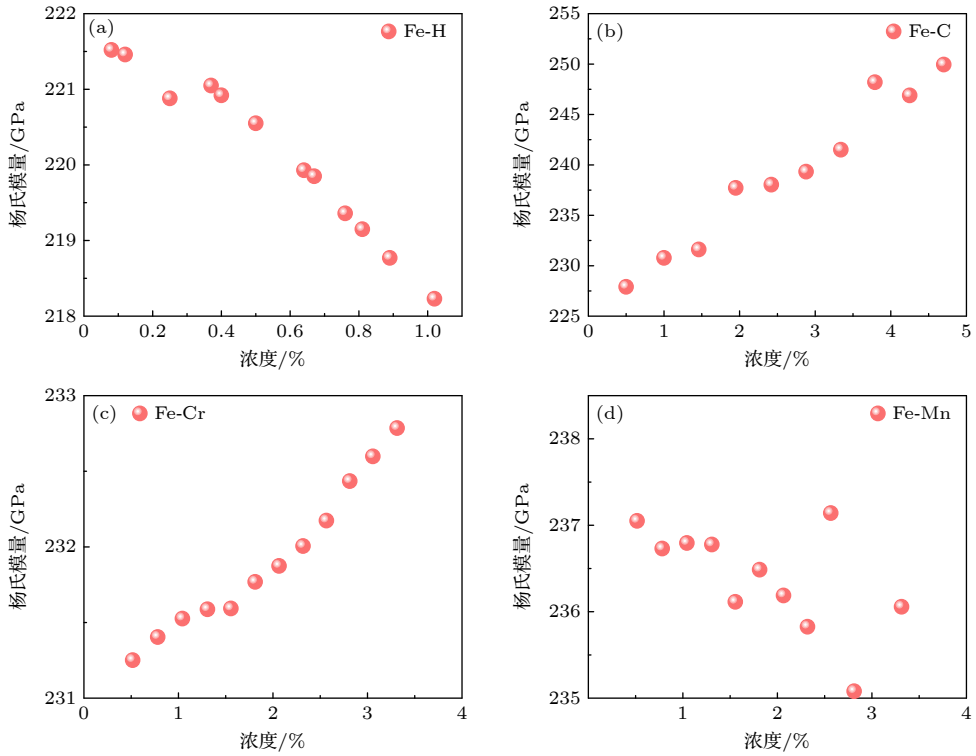

图 5 (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr 以及 (d) Fe-Mn 多晶体系的杨氏模量随掺杂元素种类及含量的变化

Fig. 5. Young's moduli of (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr, (d) Fe-Mn polycrystalline systems with various doping element content.

除了弹性常数及弹性模量外, 屈服强度和最大应力等塑性指标也是描述材料掺杂性质的重要方面. 我们对同等浓度梯度下的多晶体系及 Fe-C-Cr, Fe-C-Mn 三元体系进行模拟拉伸试验, 得到一系列掺杂浓度下的应力-应变曲线如图 6(a)—(f) 所示. 图中红色区域表示拉伸过程中的弹性段, 绿色则表示塑性区域. 从拉伸曲线可以得到各个体系不同掺杂浓度下的最大应力和屈服强度的数值, 如图 7(a)—(f) 所示, 其中屈服强度取塑性应变为 0.2% 时对应的应力值. 对于 Fe-H 体系, 当 H 的浓度由 0.07% 升至 1.02%时, 体系的最大应力和屈服强度各自有约 4% 的下降; 对于 Fe-C 体系, C 的浓度由 0.5% 上升至 4.70%时, 两者则各自上升了约 3.5% 和 10%. Fe-Cr 体系中, 随着 Cr 浓度的增大, 最大应力和屈服强度都有约 2% 的提高, 然而在浓度达到 16.96% 以上时升高趋势减缓, 呈现饱和的状态. 对于 Fe-Mn 体系, 在应变较小 ($\sigma < 0.02$)时, 屈服强度受掺杂浓度的影响较小; 然而在较大的应变 ($\sigma > 0.4$) 下, Mn 浓度由 0.51% 提升至 3.31 时, 其抗拉强度随着 Mn 浓度的升高有 6% 的下降. 对于含 C 的体系, 通过对比图 7(c) 和图 7(e)、图 7(d) 和图 7(f)可知, C 元素浓度相同时, 增大 M 元素的含量, Fe-C-Cr 体系的 3 种模量升高幅度不超过 1%, 而 Fe-C-Mn 体系有约 5% 的降低, 该趋势与不含 C 的情况相同.

3.4 多晶的晶体结构分析

在进行拉伸模拟的基础上, 采用 SPaMD Visualiser 工具对各个体系进行晶体取向 (local crystallographic orientation, LCO) 分析, 以观察拉伸过程中不同晶粒取向的改变情况. 得到拉伸不同阶段对应的晶体取向图如图 8(a)—(l) 所示, 其中图 8(a)—(f) 分别为 Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸前完全弛豫条件下的的晶体取向模型; 图 8(g)—(l) 则是各个体系在拉伸 10 ps 达到最大应力时的晶体取向模型.

将图 8(a), (g) 与其他图形对比可见, 向多晶 Fe 中注入 H 的体系, 晶体中原子排列有序度更低, 在图 8(b)—(f) 中很多处于晶格排列的原子在图 8(a) 中被识别为无对称性的原子 (灰色). 这说明 H 原子对 Fe 晶体的晶格具有较大的破坏作用, 表明了 H 原子加入导致的晶格对称性降低及无序度增加是 Fe-H 体系中力学性能下降的重要原因.

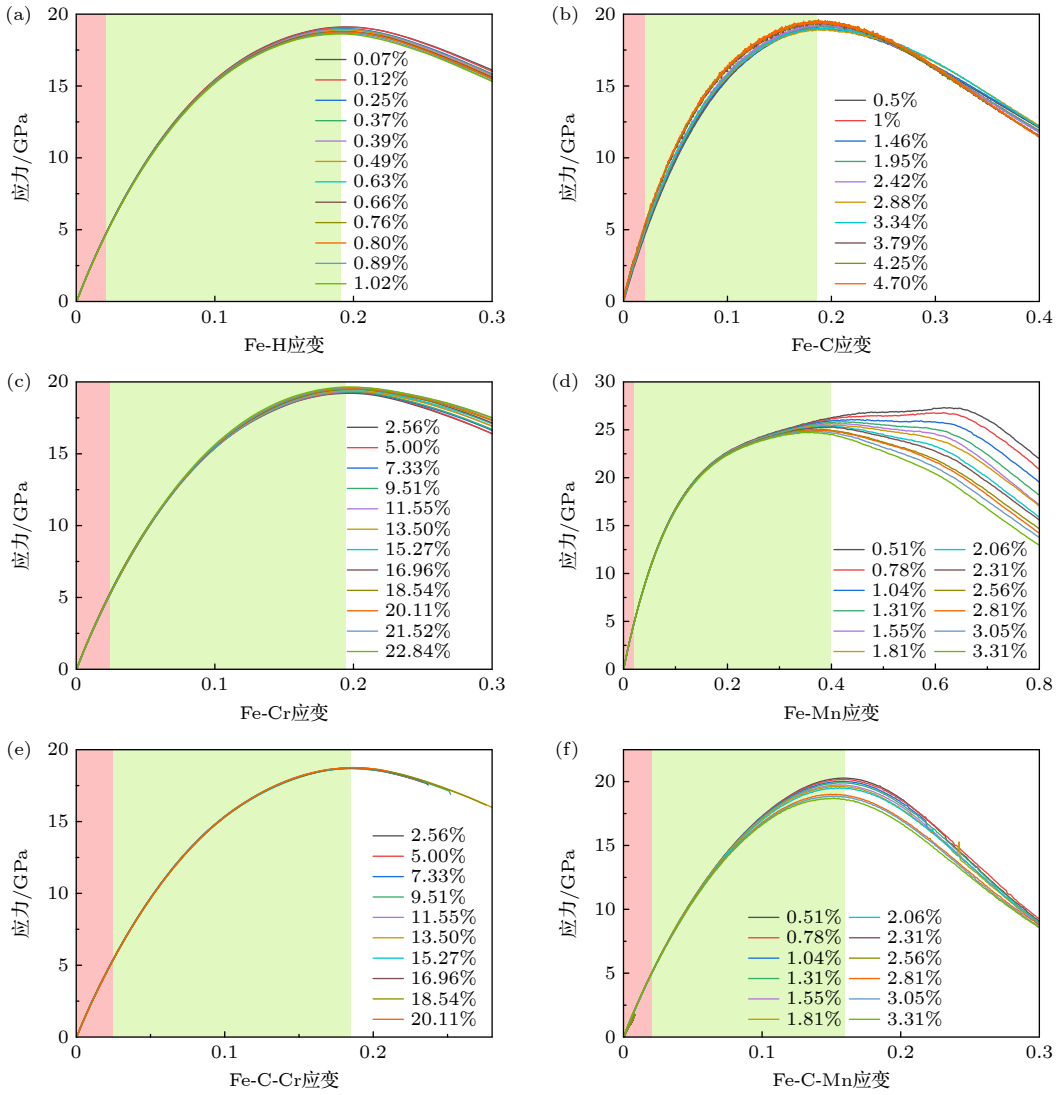

图 6 (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr 以及 (d) Fe-Mn 二元体系和 (e) Fe-C-Cr, (f) Fe-C-Mn 三元体系在不同掺杂浓度下的拉伸应力-应变曲线

Fig. 6. Tensile stress-strain curves at different doping concentrations: (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr and (d) Fe-Mn binary system; (e) Fe-C-Cr, (f) Fe-C-Mn ternary system.

同样地, 对比图 8(b), (h), (c), (i) 以及图 8(d), (j), (e), (k) 可以看出, 对于 Fe-C 体系和 Fe-Cr 体系, H 原子的注入使得体系中产生了一部分晶体缺陷, 由红色圆圈标出. 这说明 H 原子的存在对具有掺杂原子的体系的晶格也具有一定的破坏作用, 也解释了高压高纯度氢气环境下材料容易失效的原因.

对比各图的处于晶粒中 (有对称性, 除灰色外) 的原子可发现, 图 8(d), (j), (e), (k) 中各晶粒中原子排列具有较好的一致性, 晶界处无对称性 (灰色) 的原子比例较少排列较为紧密, 图 8(f) 则次之. 这同样说明 Fe-Cr 和 Fe-Mn 替换型固溶体中过渡金属原子与 Fe 晶体有着较好的相容性, 与上一段的论述相符. 对比 8(g)—(l) 拉伸后的取向则可发现, 图 8(j) 体系即 Fe-Cr 体系拉伸达到最大应力时晶格取向的有序度也远高于其他体系, 图 8(h), (i), (k) 中的蓝色圆圈标出了不同取向的晶粒在拉伸过程中发生取向混合的状况, 这种状况在图 8(j) 即 Fe-Cr 体系则不明显, 这也是 Cr 的掺杂给 Fe 晶体力学性能带来提升的原因.

同时, 借助位错分析 (dislocation analysis, DXA) 方法, 通过观察各个体系内部的位错线分布来了解体系中的缺陷生成情况. 图 9(a)—(f) 展示了拉伸初始状态下, 不同体系内部位错线的分布对比图. 容易发现, 图 9(a) 中的位错线相比其他体系分布的无序度更高, 图 9(c), (e) 中的位错线相比图 9(b), (d) 图中无序度更高, 这说明 H 原子的存

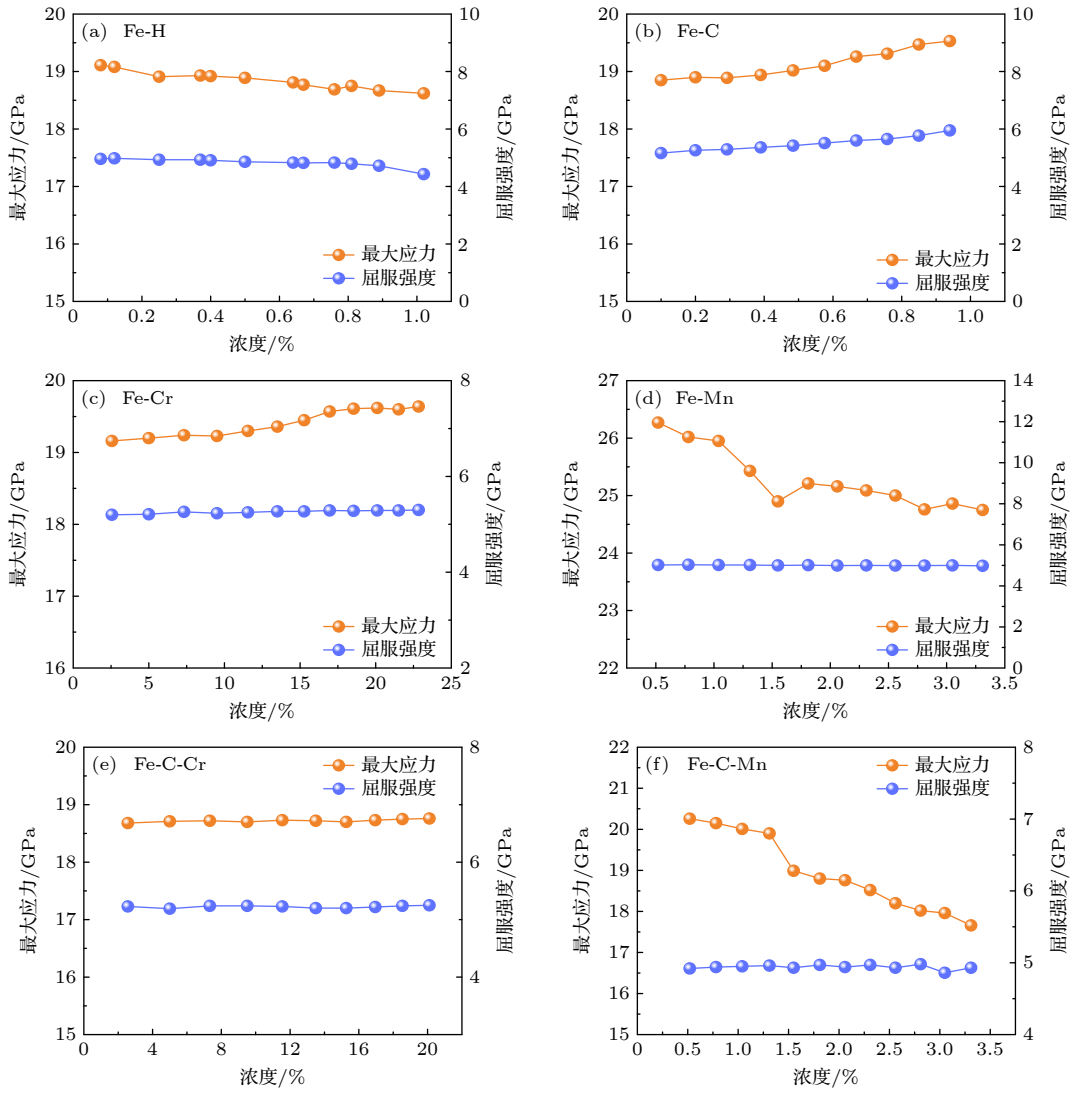

图 7 (a)—(f) H, C, Cr, Mn 元素对多晶体 Fe 最大应力和屈服强度的影响

Fig. 7. Influences of (a)–(f) H, C, Cr and Mn on maximum strength and yield strength of Fe polycrystal.

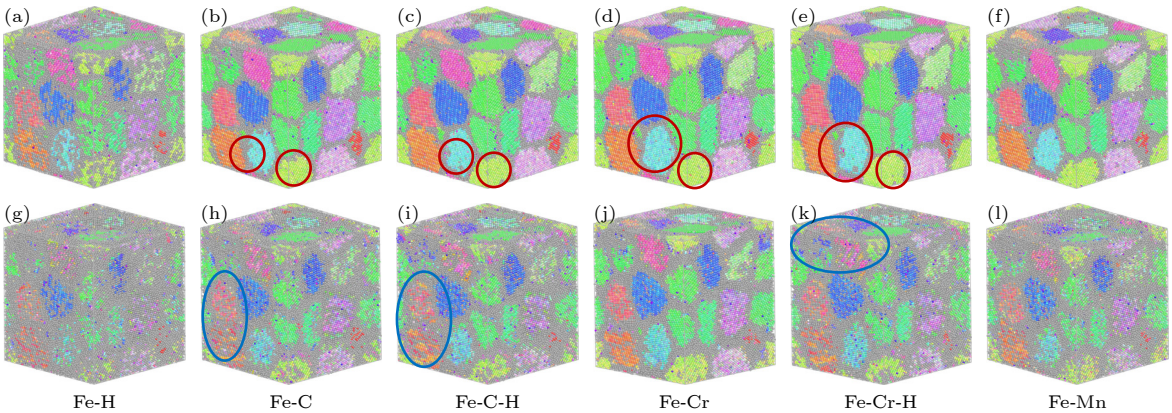

图 8 (a)—(f) Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸初始条件下的晶格取向模型; (g)—(l) Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸过程 4 ps 到达最大应变时的晶体取向模型, 不同颜色代表晶体的不同取向

Fig. 8. (a)–(f) Lattice orientation models of Fe-H, Fe-C, Fe-C-H, Fe-Cr, Fe-Cr-H and Fe-Mn systems under fully relaxed conditions; (g)–(l) crystal orientation models of Fe-H, Fe-C, Fe-C-H, Fe-Cr, Fe-Cr-H and Fe-Mn systems at maximum strain during stretching. Different colours indicate different orientations of crystals.

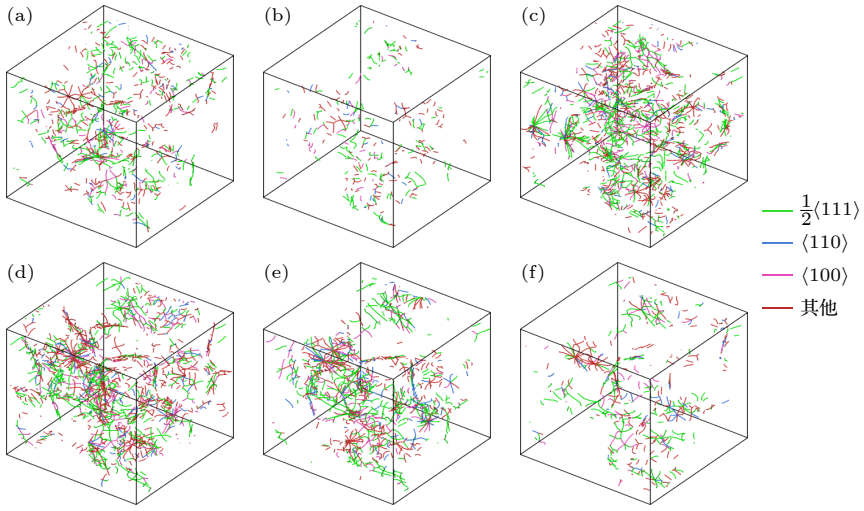

图 9 (a)—(f) Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸初始条件下的位错线分布对比图

Fig. 9. (a)–(f) Dislocation configurations of Fe-H, Fe-C, Fe-C-H, Fe-Cr, Fe-Cr-H and Fe-Mn systems after relaxation.

在对促进 Fe 晶格无序化具有较大的作用, 与图 9(a) 的结果吻合较好. 从图 9(d), (e) 则可看出, Fe-Cr 晶格内部具有更为连续, 有序度更高的位错线, 特别是有很多以一点为中心, 呈辐射状的位错线类型, 可见固溶体中位错的密度很高, Cr 在 Fe 晶界有很强的钉扎效应, 在拉伸过程中体系内部的结合力较强, 这也是 Fe-Cr 固溶体能够在力学性能上获得强化的原因. 从上面的分析可以看出, 晶体有序结构的破坏是力学性能下降的主要原因, 这种下降在注入 H 原子的体系中尤为明显; 而位错的增殖和有序位错密度的提高则可以提高体系内部的结合力, 使体系的力学性能得到强化.

4 结 论

本文利用第一性原理和分子动力学方法计算了储氢容器材料中常见元素对 BCC 结构 Fe 单晶和多晶力学性能的影响. 结论如下:

1) 利用第一性原理方法计算了 Fe-M 体系 (M = Cr, Mn, Mo, As, Sb, Bi, Sn, Pb) 和 Fe-C-M 体系中 M 元素的掺杂和浓度对单晶 Fe 体模量、剪切模量、弹性模量和泊松比的影响. 结果显示, Cr, Mo 元素对模量的影响较小, 总体上起到稳定晶格的作用, 掺杂 Mn 元素则使得体系的模量上升; As, Sb, Bi, Sn, Pb 元素的掺杂则使得 Fe 单晶的三种模量大幅降低, 且掺杂浓度越高, 降低幅度越大. Fe-C-M 体系的结果表明, C 导致的晶格畸变使得各个体系的模量均有不同程度的下降. 对各个体系进行电子结构分析, 发现 Cr, Mn, Mo 等过渡金属元素与 Fe 单晶存在较强的成键作用, 且与晶格的相容性较好, 使得体系的力学性能得到提升; 而 As 等非过渡金属元素的成键作用则较弱, 导致较大的晶格畸变, 因而使得力学性能下降.

2) 利用分子动力学方法对 Fe-M (M = Cr, Mn, C, H) 二元体系及 Fe-C-Cr, Fe-C-Mn 三元体系进行建模和模拟拉伸试验, 绘制了不同掺杂浓度下的应力-应变曲线图并计算最大应力和屈服强度, 说明 Cr 元素的存在可以使 Fe 多晶的最大应力和屈服强度得到提升, H 原子的注入则使得体系的最大应力和屈服强度下降. 在此基础上, 也获得了各个体系在拉伸试验初期和达到最大应力时的晶体取向和位错分布, 证明了 Fe 与过渡金属元素形成的置换固溶体倾向于在拉伸过程中保持原有的晶体结构; H 元素的注入则容易使得 Fe 多晶的晶格变得无序, 从而降低晶体的力学性能. 相反, 掺入 Cr 元素的体系提高了体系的位错密度, 且体系中具有较为连续的位错线, 因此使得体系的强度提高.

总之, 本文从第一性原理与分子动力学两种尺度出发, 研究了多种掺杂元素对 Fe 单晶和多晶力学性能及电子结构的影响, 对 Fe 晶体掺杂以及缺陷影响性能的机理研究有着较大的指导意义, 也为未来涉及更多尺度和方法相结合的研究指出了方向.

参考文献

[1] Zhou X Y, Yang X S, Zhu J H, Xing F 2020 *Int. J. Hydrog. Energy* **45** 3294

[2] Xing X, Chen W X, Zhang H 2017 *Int. J. Hydrog. Energy* **42** 4571

[3] Zafra A, Peral L B, Belzunce J, Rodríguez C 2018 *Int. J. Hydrog. Energy* **43** 9068

[4] Bechtle S, Kumar M, Somerday B P, Launey M E, Ritchie R O 2009 *Acta Mater.* **57** 4148

[5] Ye T Z, Wang Z T, Wu Y W, Zhang J, Chen P, Wang M J, Tian W X, Su G H, Qiu S Z 2023 *J. Mater. Res.* **38** 828

[6] Chen K, Xu Y W, Song S H 2019 *Results Phys.* **13** 102208

[7] Zhou H S, Cao Y, Zhang X F, Wu D, Zhao X L, Xing M, Lin F M, Jiang Y 2024 *Mater. Rep.* **38** 22110194 (in Chinese) [周华生, 曹燕, 章小峰, 吴迪, 赵鑫磊, 邢梅, 林方敏, 江雅 2024 材料导报 **38** 22110194]

[8] Chatterjee S, Ghosh S, Saha-Dasgupta T 2021 *Minerals* **11** 258

[9] Xiong X L, Ma H X, Zhang L N, Song K K, Yan Y, Qian P, Su Y J 2023 *Comput. Mater. Sci.* **216** 111854

[10] 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]

[11] Wang M J, Li C F, Wen P, Zhang F C, Wang Y, Liu E Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 037101 (in Chinese) [王明军, 李春福, 文平, 张凤春, 王垚, 刘恩佐 2016 物理学报 **65** 037101]

[12] Zhou X Y, Zhu J H, Wu H H 2021 *Int. J. Hydrog. Energy* **46** 5842

[13] Hafner J, Kresse G 1997 *Properties of Complex Inorganic Solids* (Boston: Springer) pp69–82

[14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[15] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171

[16] Liu Z R, Yao B N, Zhang R F 2022 *Comput. Mater. Sci.* **210** 111027

[17] Starikov S, Smirnova D, Pradhan T, Gordeev I, Drautz R, Mrovec M 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 043604

[18] Hepburn D J, Ackland G J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 165115

[19] Kim Y M, Shin Y H, Lee B J 2009 *Acta Mater.* **57** 474

[20] Evans D J, Holian B L 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4069

[21] Stukowski A 2010 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012

[22] Zhao Y J, Zunger A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075208

[23] Liu B N, Ma Y, Zhou Y C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3377 (in Chinese) [刘柏年, 马颖, 周益春 2010 物理学报 **59** 3377]

[24] Lee H S, Mizoguchi T, Yamamoto T, Kang S J L, Ikuhara Y 2007 *Acta Mater.* **55** 6535

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

First principles and molecular dynamics simulations of effect of dopants on properties of high strength steel for hydrogen storage vessels*

Hu Ting-He Li Zhi-Hao Zhang Qian-Fan †

(*School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing* 100191, *China*)

(Received 31 October 2023; revised manuscript received 6 January 2024)

Abstract

High-pressure gaseous hydrogen storage is an important way of hydrogen energy storage and transport at present, while high-strength steel material is one of the main materials used for hydrogen storage vessels. However, their internal doping elements and inherent defects often lead their mechanical properties to decrease, thus reducing the pressure-bearing capability and storage life of the vessel. At present, the mechanism of doping elements influencing the mechanical properties of high-strength steels is still unclear. In this work, a first-principles approach is used to study the influence of elemental doping (Cr, Mn, Mo, As, Sb, Bi, Sn, Pb) on the mechanical properties of Fe single crystals and Fe-C systems. The results show that among the above elements, Mn doping can increase the elastic modulus, bulk modulus, and shear modulus compared with those of pure Fe, while the doping by remaining elements will reduce the three moduli above, with the non-transition metal elements having a greater effect on the three moduli than the transition metal elements. Electronic structure analysis shows that the transition metal elements have better compatibility with the Fe lattice. Molecular dynamics results further show that the injection of H atoms significantly disrupts the lattice ordering of the Fe polycrystalline doped by C, Cr, and Mn elements, while the doping of Cr elements can significantly enhance the dislocation density of the system. The effects of doping elements on the mechanical properties of single-crystal and polycrystalline Fe, which are studied in this work, are of great significance in guiding the mechanistic study of the effects of doping and defects on the strength of Fe-based materials.

Keywords: first-principles, molecular dynamics, mechanical properties, crystal defects

PACS: 71.15.Pd, 71.15.Mb, 62.25.–g, 81.40.Np **DOI:** 10.7498/aps.73.20231735

* Project supported by the Science and Technology Major Project of Hebei Province, China (Grant No. 22284402Z) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2192029).

† Corresponding author. E-mail: qianfan@buaa.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

元素掺杂对储氢容器用高强钢性能影响的第一性原理和分子动力学模拟

胡庭赫 李直昊 张千帆

First principles and molecular dynamics simulations of effect of dopants on properties of high strength steel for hydrogen storage vessels

Hu Ting-He Li Zhi-Hao Zhang Qian-Fan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 73, 067101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231735
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.73.20231735
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米多孔银力学性能表征分子动力学模拟
Characterization of nanoporous silver mechanical properties by molecular dynamics simulation
物理学报. 2018, 67(5): 056101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172193

分子动力学模拟研究孪晶界对单层二硫化钼拉伸行为的影响
Molecular dynamics simulations for tensile behaviors of mono-layer MoS_2 with twin boundary
物理学报. 2019, 68(21): 216201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182125

官能化对五边形石墨烯力学性能的影响及机理研究
Investigation of effects of functionalization on mechanical properties of penta-graphene
物理学报. 2021, 70(22): 226201 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210764

$Ta_{1-x}Hf_xC$和$Ta_{1-x}Zr_xC$固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究
First-principles study of structural stability and mechanical properties of $Ta_{1-x}Hf_xC$ and $Ta_{1-x}Zr_xC$ solid solutions
物理学报. 2021, 70(11): 117102 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191

第一性原理研究Li_2NH的晶格动力学和热力学性质
First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li_2NH
物理学报. 2019, 68(13): 137102 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究
First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components
物理学报. 2018, 67(10): 107103 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720