

# 基于第一性原理的含空位 $\alpha$ -Fe 和 H 原子相互作用研究\*

成应晋<sup>1)†</sup> 杨超飞<sup>1)</sup> 薛钢<sup>1)</sup> 王涛<sup>1)</sup> 张磊<sup>2)</sup> 李梅娥<sup>2)</sup>

1) (洛阳船舶材料研究所, 洛阳 471023)

2) (西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2019年11月22日收到; 2020年1月16日收到修改稿)

氢致裂纹是制约超高强度钢应用的关键问题, 掌握扩散氢的分布行为有助于弄清氢致裂纹的形成机理. 本文采用第一性原理方法计算了 H 原子占据  $\alpha$ -Fe 晶格间隙和空位时的情况, 得到了晶体的稳定构型及能量, 并据此分析了 H 原子在晶格间隙和空位中的溶解倾向; 从 Mulliken 布居、电子密度分布、态密度分布等角度分析了 H 原子与  $\alpha$ -Fe 晶体间隙和空位之间的相互作用. 结果表明: 间隙 H 原子倾向占据  $\alpha$ -Fe 四面体间隙位, 其 1s 轨道电子与 Fe 的 4s 轨道电子呈微弱共轭杂化; 空位是强氢陷阱, H 原子倾向占据空位内壁附近的等电荷面. 在真空 0 K 条件下单空位最多稳定溶解 3 个 H 原子, 且 H 原子之间未表现出自发形成  $H_2$  的倾向; 间隙和空位中的 H 原子溶入改变了 Fe 晶格内电子分布导致原子结合力弱化, 并在局部区域形成反键. 基于第一性原理能量计算结果开展热力学分析, 分析结果表明大多数情况下间隙 H 原子都是 H 主要的固溶形式, H 平衡溶解度计算结果与实际符合良好.

**关键词:** 密度泛函理论, 热力学分析, 铁素体, 扩散氢

**PACS:** 31.15.es, 64.70.kd

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191775

## 1 引言

扩散氢是导致超高强度铁素体钢脆化和焊接冷裂纹产生的主要因素之一<sup>[1]</sup>, 一直以来, 人们对超高强度钢焊接氢致裂纹及氢脆进行了大量的研究, 但大都从微观组织和应力分析入手, 涉及原子尺度下的机理分析相对较少<sup>[2]</sup>. 由于对钢铁材料研究的不断深入, 近几十年来, 基础研究人员在铁素体钢中发现了一些新现象, 比如钢中的超高浓度过饱和 H 区, 以及氢在应力和金属键共同影响下的加速扩散等<sup>[3,4]</sup>, H 的这些行为对钢的氢脆和氢致裂纹有重要影响<sup>[5]</sup>. 有证据表明这些现象和  $\alpha$ -Fe 晶格中的 H 溶解及其与点缺陷的交互作用密切相

关<sup>[5-7]</sup>. 在纳观尺度下了解含空位  $\alpha$ -Fe 和 H 相互作用有助于理解铁素体型高强钢的冷裂、氢脆、腐蚀等现象的物理本质. 限于实验条件所限, 目前关于  $\alpha$ -Fe 和 H 的相互作用研究结果主要来自于理论计算. 传统的钢球模型认为 H 原子优先占据  $\alpha$ -Fe 晶格四面体间隙位置, 但 Fukai<sup>[8]</sup> 研究发现 H 原子倾向占据  $\alpha$ -Fe 晶体的八面体间隙位, 张凤春等<sup>[9]</sup> 通过密度泛函研究认为 H 原子倾向于占据  $\alpha$ -Fe 四面体间隙, 并通过电子结构计算讨论了  $\alpha$ -Fe 和 H 的相互作用, 但该研究未考虑 H 原子零点能对溶解倾向的影响, 并且未讨论空位对间隙 H 原子的影响以及 H 原子降低晶体结合力的原因. Du 等<sup>[10]</sup> 采用 PAW(projector-augmented wave) 方法中不同的广义梯度泛函计算了  $\alpha$ -Fe 晶界附

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 613217) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 492602560@qq.com

近的间隙 H 原子溶解能并分析其逸出通道. Nazarov 等 [11,12] 和 Hickel 等 [13] 讨论了  $\gamma$ -Fe 等 FCC 金属的空位及空位-H 缺陷复合体的形成能和空位对附近八面体间隙 H 原子溶解能的影响, 采用极球面投影图直观展示了空位内 H 原子的占位倾向, 并分析了空位附近 Fe 原子磁矩和自旋状态对 H 原子的影响, 然而对  $\alpha$ -Fe 中的 H 讨论较少. Ramasubramaniam 等 [14] 对比不同膺势下  $\alpha$ -Fe 间隙和空位 H 的结合能和溶解能, 但未对二者相互作用机理展开更多研究.

本文通过理论计算对含空位  $\alpha$ -Fe 中 H 的存在状态及分布位置进行系统分析, 基于此对不同条件下 H 在含  $\alpha$ -Fe 平衡溶解度进行了计算, 并开展实验验证.

## 2 计算模型及方法

本文所有计算均采用 CASTEP (Cambridge sequential total energy package) 进行 [15,16]. 计算选用膺势平面波方法 (plane wave pseudo potential, PW-PP) 和基于广义梯度近似的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 形式的交换关联能泛函 [17], 考虑电子的自旋极化. 根据收敛性测试结果采用 Monkhorst-Pack 法 [18] 确定  $k$  点数目, 本文中对不含缺陷的 BCC 结构的  $\alpha$ -Fe 超胞 ( $2 \times 2 \times 2$ ) 几何优化和性质计算的  $k$  点取值为  $10 \times 10 \times 10$ ; 对

含缺陷的  $\alpha$ -Fe 超胞 ( $2 \times 2 \times 2$ ) 几何优化和性质计算的  $k$  点取值为  $10 \times 10 \times 10$ , 为减少系统误差, 单个 Fe 原子和  $H_2$  分子的能量计算过程中的  $k$  点数目同样取为  $10 \times 10 \times 10$ . 态密度计算的  $k$  点取值为  $12 \times 12 \times 12$ , 截断能取为 425 eV. 自洽场迭代收敛条件设置为  $\leq 1 \times 10^{-6}$  eV/atom; 几何优化时每个原子的能量、最大应力、最大作用力和最大位移收敛条件分别设置为  $5.0 \times 10^{-7}$  eV/atom, 0.05 GPa, 0.03 eV/Å. 经几何优化后  $\alpha$ -Fe 晶格常数为 2.8174 Å, 与实验值 2.8664 Å 较符合 [19].

## 3 计算结果与分析

### 3.1 $\alpha$ -Fe 晶体与间隙 H 原子的相互作用计算及结构预测

#### 3.1.1 $\alpha$ -Fe 晶体与间隙 H 原子的晶体结构和能量分析

分别计算了 H 原子溶于  $\alpha$ -Fe 的四面体间隙位置 (tetrahedral interstice site, T-site) 和八面体间隙位置 (octahedral interstice site, O-site) 中所得的  $\alpha$ -Fe+H 晶体弛豫后稳定结构, 计算结果如图 1 和表 1 所列. 由图 1 和表 1 可见, H 原子溶入  $\alpha$ -Fe 晶格间隙后, 晶格发生一定程度的畸变, 晶格常数发生变化, 晶体发生不同程度的膨胀, 其对称元素减少, 由立方晶系转变为四方晶系. H 原子处

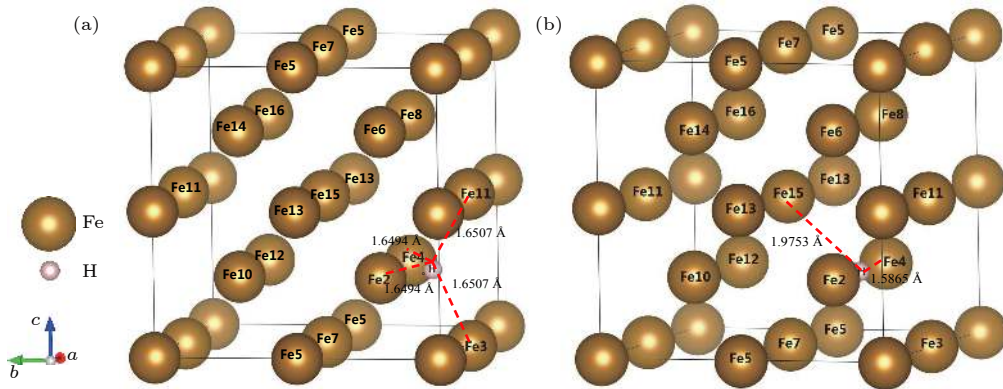


图 1  $\alpha$ -Fe+H 的晶体结构 (a) T-site; (b) O-site

Fig. 1. Crystalline structure of  $\alpha$ -Fe+H: (a) T-site; (b) O-site.

表 1  $\alpha$ -Fe+H 的晶格常数和晶体结构

Table 1. Lattice parameters and crystalline structure of  $\alpha$ -Fe+H.

晶体类型	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha/(\text{°})$	$\beta/(\text{°})$	$\gamma/(\text{°})$	$V/\text{Å}^3$	空间群
$\alpha$ -Fe+H(T-site)	5.6843	5.6612	5.6804	89.999	89.999	90.000	5.6843	115( $P-4m2$ )
$\alpha$ -Fe+H(O-site)	5.8019	5.6112	5.6112	90.000	90.000	90.000	5.8019	123( $P4/mmm$ )

于八面体间隙位置时  $\alpha$ -Fe-H 的体积膨胀量更大, 这与  $\alpha$ -Fe 中八面体间隙半径小于四面体间隙半径有关.

从能量的角度分析间隙 H 在  $\alpha$ -Fe 中的占位倾向, 定义晶体结合能  $E_{\text{bind}}$  为

$$E_{\text{bind}} = \frac{1}{n}(E_n - E_{\text{crystal}}), \quad (1)$$

其中  $n$  为晶体原子数量,  $E_n$  为晶体中各原子自由态能量之和,  $E_{\text{crystal}}$  为该晶体的内能. 结合能  $E_{\text{bind}}$  可表征晶体中原子之间的结合强度.

定义含缺陷的  $\alpha$ -Fe 晶体形成能  $E_{\text{form}}^{\alpha\text{-Fe+def}}$  为

$$E_{\text{form}}^{\alpha\text{-Fe+def}} = E_{\alpha\text{-Fe+def}} - E_{\alpha\text{-Fe}} - \Delta N_i \mu_i, \quad (2)$$

其中  $E_{\alpha\text{-Fe+def}}$  为含缺陷的  $\alpha$ -Fe 晶体内能,  $E_{\alpha\text{-Fe}}$  为不含缺陷的完美  $\alpha$ -Fe 晶体内能,  $\Delta N_i$  为第  $i$  种原子的数量变化,  $\mu_i$  为第  $i$  种原子的化学势. 晶体形成能  $E_{\text{form}}^{\alpha\text{-Fe+def}}$  可表征完美晶体产生缺陷的难易程度.

H 原子的溶解热  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  为

$$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}} = E_{\text{form}}^{\text{crystal+nH}} - E_{\text{form}}^{\text{crystal+(n-1)H}} - \mu_{\text{H}}, \quad (3)$$

其中  $E_{\text{form}}^{\text{crystal+nH}}$  为含有  $n$  个 H 原子的晶体的形成能,  $E_{\text{form}}^{\text{crystal+(n-1)H}}$  为含有  $(n-1)$  个 H 原子的晶体的

形成能, 根据 (3) 式可知  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  还可以表示为

$$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}} = E_{\text{crystal+nH}} - E_{\text{crystal+(n-1)H}} - \mu_{\text{H}}, \quad (4)$$

其中  $E_{\text{crystal+(n-1)H}}$  和  $E_{\text{crystal+nH}}$  分别为含有  $(n-1)$  和  $n$  个 H 原子的晶体的内能,  $\mu_{\text{H}}$  为 H 原子的化学势, 在真空 0 K 条件下可取  $\frac{1}{2}E_{\text{H}_2}$ , 其中  $E_{\text{H}_2}$  为自由态  $\text{H}_2$  分子能量. 溶解热  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  可表征 H 原子在晶体中溶解的难易程度.

由于计入 H 原子的零点能非常重要 [20], 需要根据 H 原子在晶格内的声子谱计算其零点能, 零点能  $E_{\text{ZP}}$  按照 (5) 式计算 [21]:

$$E_{\text{ZP}} = \frac{1}{2} \int F(\omega) \hbar \omega d\omega, \quad (5)$$

其中  $F(\omega)$  为 H 原子在晶格内的声子态密度,  $\hbar$  为约化普朗克常量,  $\omega$  为 H 原子振动的圆频率. 在计算  $E_{\text{bind}}$ ,  $E_{\text{form}}^{\alpha\text{-Fe+def}}$ ,  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  时考虑  $E_{\text{ZP}}$  对晶体内能的影响.

间隙 H 原子晶体的能量计算结果如表 2 所列. 由于实际计算过程中八面体间隙中的 H 原子会向四面体间隙弛豫, 这从侧面说明四面体间隙是 H 原子的优先占位. 因此表 2 中仅给出四面体间隙的  $\alpha$ -Fe+H 能量计算结果.

表 2  $\alpha$ -Fe 和  $\alpha$ -Fe+H 结合能、形成能和溶解热  
Table 2. Binding energy, formation energy, and heat of solution of  $\alpha$ -Fe and  $\alpha$ -Fe+H.

晶体类型	$E_{\text{crystal}} / \text{eV}$	$E_{\text{ZP}} / \text{eV}$	$E_{\text{bind}} / \text{eV}$	$E_{\text{form}} / \text{eV}$	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}} / \text{eV}$
$\alpha$ -Fe+H(T-site)	-13861.050	0.246	5.182	0.390	0.390
$\alpha$ -Fe	-13845.344	—	5.530	—	—

由表 2 可见, H 在  $\alpha$ -Fe 的间隙溶解热  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  为正值, 反应需吸热, 因此不能在 0 K 真空条件下形成热力学稳定的固溶体. 表 2 中的结合能  $E_{\text{bind}}$  与实验值 4.29 eV 出入较大 [22,23], 经分析, 误差主要与 CASTEP 所用的超软赝势和 PBE 形式的交换关联能泛函有关, 但溶解热  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  与报道的计算值 0.35 eV 和实验值 0.30 eV 较符合 [14,24,25].

### 3.1.2 $\alpha$ -Fe 晶体与间隙 H 原子电子结构分析

弛豫后间隙 H 原子与最近邻 Fe 原子的距离提示二者可能会成键. 为研究四面体间隙中的 H 原子与  $\alpha$ -Fe 晶体的相互作用, 对图 1(a) 的构型进行了原子布居及键布居、态密度及差分电荷密度分析.

计算自由 H 原子,  $\alpha$ -Fe 晶体和  $\alpha$ -Fe+H(T-site)

晶体中的原子轨道布居如表 3 所列. 根据 H 和 Fe 原子的核外电子表达式, H 原子的价电子位于 1s, Fe 原子的价电子位于 3d 和 4s, 其中 3d 轨道能量较高. 对比表 3 数据可知 H 在四面体间隙固溶时, H 原子的 1s 轨道得电子, 而 Fe 原子的 4s 轨道明显失电子, 3d 轨道获得了部分电子. 据此推断  $\alpha$ -Fe-H 中 H 近邻的 Fe 原子中的 4s 轨道受激与 3d 轨道杂化, 并与 H 原子的 1s 电子成键, H 的电负性较强, 故得电子. 在距离间隙 H 原子较远处, 由于受到了间隙 H 原子及其近邻 Fe2 (Fe4), Fe3 (Fe11) 的共同作用, 晶体中的 Fe1, Fe8, Fe12 等原子的净电子得失只有微弱起伏, 在间隙 H 原子含量较多时, 这种作用可能会导致晶体内部电子浓度的不均匀, 使晶体中广泛存在相互排斥的区域, 从而降低了晶体中原子的平均结合强度 [26].

表 3  $\alpha$ -Fe+H (T-site) 晶体原子轨道布居  
Table 3. Atomic orbital population of  $\alpha$ -Fe+H (T-site).

晶体类型	原子	轨道电荷占据数			总布居	净布居
		s	p	d		
$\alpha$ -Fe-H(T-site)	H	1.34	0	0	1.34	-0.34
	Fe2, Fe4	0.62	0.66	6.65	7.93	0.07
	Fe3, Fe11	0.62	0.67	6.65	7.94	0.06
	Fe12, Fe10	0.65	0.72	6.62	7.99	0.01
	Fe1, Fe9, Fe13, Fe14, Fe16	0.65	0.72	6.62	7.99	0.01
	Fe8, Fe6	0.65	0.74	6.61	8.01	-0.01
$\alpha$ -Fe	Fe	0.68	0.70	6.62	8.00	0
自由态	H	1.00	0	0	1.00	0

对原子间的键布居进行分析, 结果列于表 4. 除间隙 H 原子的四个近邻 Fe 原子之间存在反键外, 还有部分 Fe 原子之间结合减弱, 且晶体内原子之间的距离发生变化, 这说明间隙 H 原子固溶后弱化了晶体的整体结合强度, 且在局部形成薄弱区域. 比较  $\alpha$ -Fe+H (T-site) 和  $\alpha$ -Fe+H (O-site) 晶体的键布居数, 八面体间隙 H 原子的近邻 Fe 原子之间存在更强的反键, 这可能是  $\alpha$ -Fe+H (O-site) 晶体具有更高的内能和更低的结合强度的原因之一.

表 4  $\alpha$ -Fe-H (T-site) 晶体键布居  
Table 4. Bond population of  $\alpha$ -Fe+H (T-site).

晶体类型	原子对	距离/Å	键布居
$\alpha$ -Fe-H (T-site)	Fe2-H	1.6494	0.16
	Fe3-H	1.6507	0.16
	Fe2-Fe3	2.5558	-0.09
	Fe2-Fe4	2.7286	-0.14
	Fe8-Fe11	2.4783	0.17
	Fe3-Fe12	2.4471	0.18
	Fe8-Fe16	2.8401	0.05
	Fe7-Fe8	2.4601	0.15
$\alpha$ -Fe-H (O-site)	Fe2-Fe4	2.6287	-0.28
$\alpha$ -Fe	Fe-Fe	2.4400	0.14
	Fe-Fe	2.8174	0.06

分析间隙 H 原子及其近邻 Fe 原子的电子态密度, 结果如图 2 所示. 可见间隙 H 原子固溶后 1s 电子态密度波峰向低能级迁移, 且能级发生分裂, 存在多个波峰, 其 -10 — -7.5 eV 的波峰与近邻 Fe 原子 4s 态电子波峰发生重叠, 说明 H 和 Fe 存在微弱的共轭效应. Fe 原子的 3p 电子态密度在固溶前后无明显变化, 说明 H 与 Fe 的作用主要来

源于 H 的 1s 电子和 4s 的共轭作用; 另外 Fe 的 3d 电子在该位置的波峰也有一定的增强, 说明较内层的价电子也部分参与了成键, 这和原子轨道布居分析结果较一致.

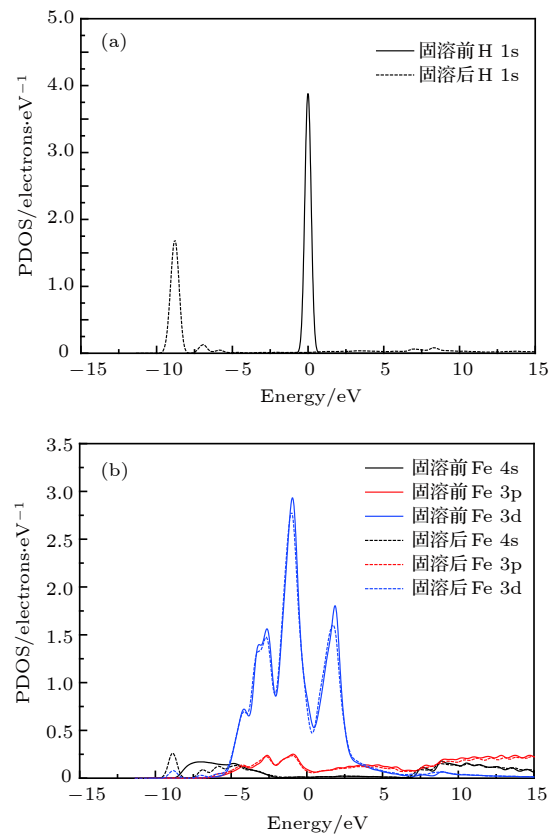


图 2  $\alpha$ -Fe+H (T-site) 的分波电子态密度 (a) 固溶前后 H 原子; (b) 固溶前后最近邻 Fe 原子; (c) 四面体间隙 H 原子; (d) 间隙 H 原子最近邻 Fe 原子

Fig. 2. Partial electronic density of state of  $\alpha$ -Fe+H (T-site): (a) Free H atom and interstitial H atom; (b) Fe atom in perfect  $\alpha$ -Fe crystal and the nearest neighbour of interstitial H atom; (c) H atom in tetrahedral interstice; (d) the nearest neighbour Fe atom of interstitial H atom.



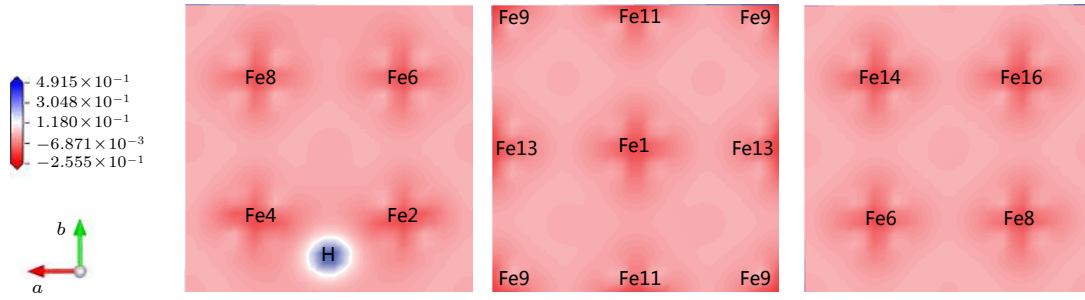


图 3  $\alpha$ -Fe+H(T-site) 的差分电荷密度

Fig. 3. Electron density difference of  $\alpha$ -Fe+H(T-site).

计算图 1(a) 中  $\alpha$ -Fe+H (T-site) 的差分电荷密度, 结果如图 3 所示. 图 3 中蓝色为得电子, 红色为失电子. 可见 H 得电子, Fe2, Fe4, Fe11 为 H 近邻原子, 与图 3 中出现的其他 Fe 相比, 其周围空间有较明显的失电子. 由于不同位置的 Fe 价电子受 H 的影响不同, 各 Fe 净电荷在长程范围内稍有起伏. 这说明虽然间隙 H 原子在  $\alpha$ -Fe 中的直接作用范围较小, 但其间接带来的晶格电荷密度变化的范围较大. 电荷密度的这种变化可以一定程度解释  $\alpha$ -Fe+H(T-site) 结合能降低的原因.

### 3.2 含空位的 $\alpha$ -Fe+Vac 晶体与 H 原子相互作用计算及结构预测

空位 (vacancy, 以下用 Vac 代替) 是高强度钢中广泛存在的一种点缺陷, 由于空位尺寸比间隙更大, 因此可能会容纳较多的 H, 在晶格中形成 Vac-H 复合物. 分别计算了  $\alpha$ -Fe+Vac 及含有 Vac-H 复合体的  $\alpha$ -Fe+(1H-Vac)— $\alpha$ -Fe+(6H-Vac) 晶体稳定结构, 并进行能量分析, 结果如表 5, 图 4 和表 6 所列.

由表 5 及表 6 可见, 随着 H 原子向空位中溶入, 晶体的体积不断增大, 而  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac) 结合能不断降低, 因此可以认为空位中 H 原子的溶入

会降低晶体中原子的结合能力. 随着空位所结合的 H 原子数量增多, 总零点能加速升高, 其原因就在于空位中 H 原子数量增加后其自由体积减小, 振动频率增加. 通过表 6 中的  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  可知当考虑零点能时, 0 K 真空条件下时单个空位最多只能与 3 个 H 原子稳定结合, 而不考虑零点能时, 则可以溶入 5 个 H 氢原子. 以上结果的显著差异表明 H 原子的量子效应在空位俘获 H 原子问题中不可忽略. 由表 6 和表 2 的  $E_{\text{crystal}}$  计算  $\alpha$ -Fe + ( $n$ H-Vac) 对 H 原子的陷阱能  $E_{\text{trap}}^{\text{H}}$  如表 7 所列. 由表 7 可见,  $E_{\text{trap}}^{\text{H}}$  与  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  变化趋势相符性较好. 这与以往类似研究结果较一致 [14,24].

结合晶体内部电子结构对图 4 中各  $\alpha$ -Fe + ( $n$ H-Vac) 晶体稳定构型做进一步解释和说明. 图 4(a) 表明含有单一空位的  $\alpha$ -Fe+Vac 晶体结构仍然属于对称性最高的立方晶系, 空位中心最近邻的 8 个原子 Fe2, Fe4, Fe6, Fe8, Fe10, Fe12, Fe14, Fe15 净电荷均为 0.07, 相对失电子, 而 Fe7, Fe11, Fe13 相对得电子.

空位中溶入 1 个 H 原子时, 超胞中 H 原子并未处于弛豫后结构的空位中心, 而是占据了空位八面体间隙附近的内壁位置, 这与其他金属中的情况

表 5  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac) 的晶格常数和晶体结构

Table 5. Lattice parameters and crystalline structure of  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac).

晶体类型	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	空间群
$\alpha$ -Fe+Vac	5.6033	5.6033	5.6033	90.000	90.000	90.000	175.923	221 ( $Pm\bar{3}m$ )
$\alpha$ -Fe+(Vac-1H)	5.6321	5.6103	5.6103	90.000	90.001	89.999	177.270	99 ( $P4MM$ )
$\alpha$ -Fe+(Vac-2H)	5.6285	5.6285	5.6484	90.000	90.000	90.000	178.940	123( $P4/MMM$ )
$\alpha$ -Fe+(Vac-3H)	5.6297	5.6598	5.6853	90.004	90.011	90.002	181.154	25( $PMM2$ )
$\alpha$ -Fe+(Vac-4H)	5.6727	5.6943	5.6723	89.966	90.540	89.973	183.221	38( $AMM2$ )
$\alpha$ -Fe+(Vac-5H)	5.6905	5.7086	5.7093	90.000	90.004	90.002	185.467	99 ( $P4MM$ )
$\alpha$ -Fe+(Vac-6H)	5.7407	5.7270	5.7208	89.433	89.691	89.692	188.064	5( $C2$ )

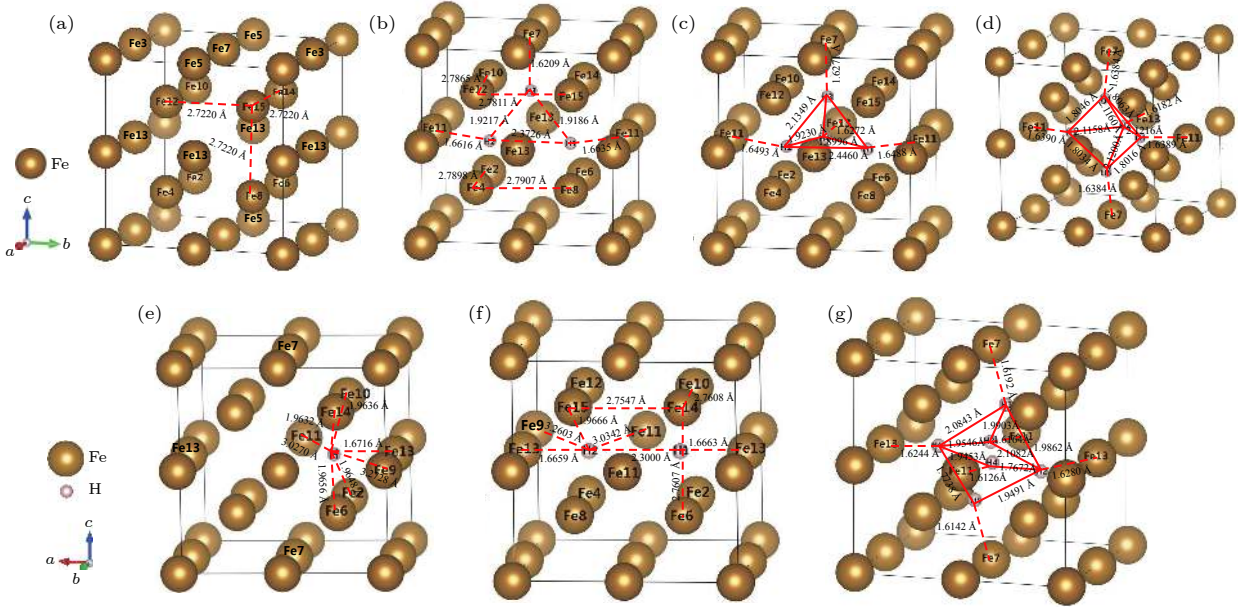


图 4  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac) 的晶体结构 (a)  $\alpha$ -Fe+Vac; (b)  $\alpha$ -Fe+(3H-Vac); (c)  $\alpha$ -Fe+(4H-Vac); (d)  $\alpha$ -Fe+(5H-Vac); (e)  $\alpha$ -Fe+(1H-Vac); (f)  $\alpha$ -Fe+(2H-Vac); (g)  $\alpha$ -Fe+(6H-Vac)

Fig. 4. Crystalline structure of  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac): (a)  $\alpha$ -Fe+Vac; (b)  $\alpha$ -Fe+(3H-Vac); (c)  $\alpha$ -Fe+(4H-Vac); (d)  $\alpha$ -Fe+(5H-Vac); (e)  $\alpha$ -Fe+(1H-Vac); (f)  $\alpha$ -Fe+(2H-Vac); (g)  $\alpha$ -Fe+(6H-Vac).

表 6  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac) 的结合能、形成能和溶解热

Table 6. Binding energy, formation energy, and heat of solution of  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac).

晶体类型	$E_{\text{crystal}}/\text{eV}$	$E_{\text{ZP}}/\text{eV}$	$E_{\text{bind}}/\text{eV}$	$E_{\text{form}}/\text{eV}$	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}/\text{eV}$
$\alpha$ -Fe+Vac	-12977.593	—	5.369	2.416	—
$\alpha$ -Fe+(Vac-1H)	-12993.933	0.141	5.055	1.928	-0.347
$\alpha$ -Fe+(Vac-2H)	-13010.262	0.295	4.777	1.450	-0.324
$\alpha$ -Fe+(Vac-3H)	-13026.330	0.478	4.513	1.234	-0.034
$\alpha$ -Fe+(Vac-4H)	-13042.359	0.670	4.275	1.056	0.014
$\alpha$ -Fe+(Vac-5H)	-13058.299	0.889	4.055	0.968	0.131
$\alpha$ -Fe+(Vac-6H)	-13073.995	1.149	3.842	1.123	0.438

表 7  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac) 对 H 原子的陷阱能

Table 7. Hydrogen trapping energy of  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac).

晶体类型	$E_{\text{trap}}^{\text{H}}/\text{eV}$	
	不考虑 $E_{\text{ZP}}$	考虑 $E_{\text{ZP}}$
$\alpha$ -Fe+(Vac-1H)	0.633	0.778
$\alpha$ -Fe+(Vac-2H)	0.623	0.627
$\alpha$ -Fe+(Vac-3H)	0.361	0.211
$\alpha$ -Fe+(Vac-4H)	0.322	-0.011
$\alpha$ -Fe+(Vac-5H)	0.227	-0.297
$\alpha$ -Fe+(Vac-6H)	-0.028	-0.772

类似 [27,28]. 如图 4(e) 所示, H 原子最近邻原子是 Fe13, 且 H-Fe13 距离为 1.6716 Å, 两原子连线平行于 X 轴, 从图 4(e) 可知单空位中 H 原子可能占据的位置共有 6 个.

当  $\alpha$ -Fe+(Vac-1H) 继续溶入第二个 H 原子, 两个 H 原子依然占据等电荷密度面, 且第二个 H 原子与第一个 H 原子关于空位中心对称, 二者的 Y 轴和 Z 轴坐标与 Fe13 一致, 此时系统能量最低, 两个 H 原子距离明显超过成键距离, 相比于空位中存在 1 个 H 原子的情况, 该晶体具有更高的对称性. 由表 8、图 5(d) 和图 5(e) 可知, 两个 H 原子净电荷均为 -0.20 并形成反键, H 原子之间区域差分电荷密度为负并接近于 0, 因此空位内的 H 原子趋于相互排斥而不是形成 H<sub>2</sub> 分子. 由图 4(f) 可知 H 在空位内的可能构型有 3 个. 对比图 5(c) 和图 5(e) 的等电荷密度面 (电荷密度为 0.24 Å<sup>-3</sup>) 和电荷密度等高线, 当空位中溶入 H 原子时, 空位腔中的电荷总量整体增加, 且空位远处存在电荷密度降低的区域. 可推断空位中的 H 能够影响较大范

表 8  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac) 晶体原子轨道布居  
Table 8. Atomic orbital population of  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac).

晶体类型	原子	轨道电荷占据数			总布居	净布居
		s	p	d		
$\alpha$ -Fe+Vac	Fe7, Fe11, Fe13	0.74	0.72	6.68	8.13	-0.13
	Fe3, Fe5, Fe9	0.68	0.73	6.63	8.04	-0.04
	其余Fe原子	0.66	0.67	6.60	7.93	0.07
$\alpha$ -Fe+(Vac-2H)	Fe13	0.71	0.71	6.73	8.15	-0.15
	Fe9	0.66	0.70	6.62	7.98	0.02
	Fe11	0.71	0.71	6.65	8.07	-0.07
$\alpha$ -Fe+Vac— $\alpha$ -Fe+(Vac-6H)	H1	1.20—1.22	0	0	1.20—1.22	-0.20— -0.22
自由态	H	1.00	0	0	1.00	0

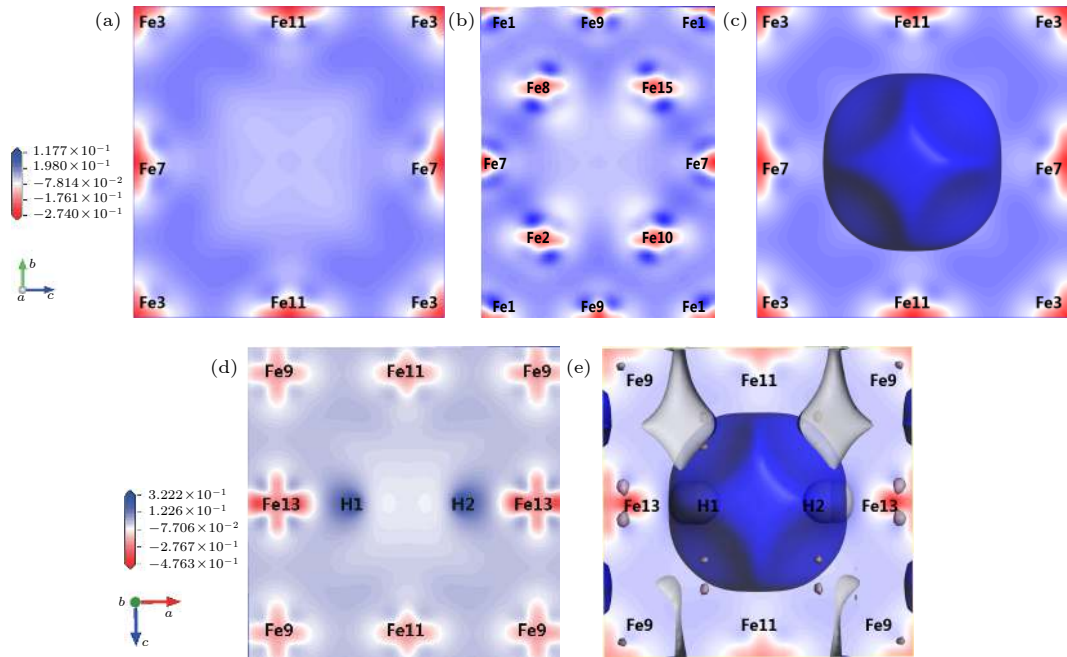


图 5  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac) 的等电荷面和差分电荷密度 (a)  $\alpha$ -Fe+Vac ((100) 面); (b)  $\alpha$ -Fe+Vac ((110) 面); (c)  $\alpha$ -Fe+Vac 等电荷面; (d)  $\alpha$ -Fe+(2H-Vac) ((010) 面); (e)  $\alpha$ -Fe+(2H-Vac) 等电荷面

Fig. 5. Isoelectronic density surface and electron density difference of  $\alpha$ -Fe+( $n$ H-Vac): (a) Electron density difference of  $\alpha$ -Fe+Vac in surface (100); (b) electron density difference of  $\alpha$ -Fe+Vac in surface (110); (c) isoelectronic density surface of  $\alpha$ -Fe+Vac; (d) electron density difference of  $\alpha$ -Fe+(2H-Vac) in surface (010); (e) isoelectronic density surface of  $\alpha$ -Fe+(2H-Vac).

围的晶格电荷密度分布。

当空位溶入第 3 个 H 原子时, 第 3 个 H 原子处于靠近 Fe7 原子的空位内壁, 二者 X 和 Y 坐标基本一致, 三个 H 原子的净电荷均为负值, 因此 H1 和 H2 受 H3 的排斥, 沿着 Z 轴负方向移动, 由图 4(b) 可知空位内的可能构型有 12 个。

空位溶入第 4 个 H 原子时, 弛豫构型如图 4(c), 4 个 H 原子形成四面体结构, 由于净电荷均为负值, 因此仍然有相互排斥的倾向, H3 和 H4 的存在使得 H1 和 H2 的 X 和 Z 坐标相比于 Fe11 均发生

较大改变, H1 和 H2 的存在又使 H3 和 H4 与最近邻 Fe 原子距离更近, H3 和 H4 的相互作用导致其 X 轴和 Z 轴方向坐标分别发生了较大改变, 这种结构能使晶格内应力和总能达到最低, 共有 12 个可能构型。

空位溶入第 5 个 H 原子时, 弛豫构型如图 4(d), 晶体对称性相对于  $\alpha$ -Fe+(Vac-4H) 有所提高。H 原子仍形成四面体结构, 且第 5 个 H 原子位于四面体底面, 底面近似正方形, 实际上该晶体与  $\alpha$ -Fe+(Vac-1H) 具有相同的对称性, 其可能构型有 6 个。



空位溶入第 6 个 H 原子时, 弛豫构型如图 4(g),  $\alpha$ -Fe+(Vac-6H) 晶体为三斜晶, 空位内的 6 个 H 原子形成倾斜的扁八面体, 其可能构型有 6 个, 根据表 6 可知, 该晶体的形成能和溶解热突然升高, 其稳定存在所需的氢分压远远高于本文研究对象的使用条件, 故在后续研究中不再考虑.

### 3.3 空位对 $\alpha$ -Fe 四面体间隙 H 原子固溶的影响

由 3.2 节计算结果可知,  $\alpha$ -Fe 中的空位  $E_{\text{trap}}^{\text{H}}$  大于 0.6 eV, 属于强 H 陷阱<sup>[2]</sup>, 间隙 H 原子易向空位内富集, 文献 [28,29] 认为 Fe 晶格中的空位通过产生应力应变场和改变周围 Fe 原子磁矩提高了对周围间隙原子的吸引作用. 本文对含空位最近邻和次近邻的间隙 H 原子  $\alpha$ -Fe+Vac 晶体的  $2 \times 2 \times 2$  大小超胞进行了构型和能量计算, 结果如表 9 所列. 可见不计 H 原子零点能的情况下, 空位周围的四面体间隙的  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}$  最高降低了 37%. 对比图 6、图 1 和图 4(a) 可见, 空位最近邻的四面体间隙 H 有向空位方向运动的趋势.

## 4 讨论

### 4.1 $\alpha$ -Fe 中 H 原子溶解问题的物理模型

假设待研究晶体内共有  $2 \times 2 \times 2$  超胞  $M$  个, 其中只含有单一空位的超胞数量为  $N_{\text{vac}}$ ; 含有单一间隙 H 原子的超胞数量为  $N_{\text{i}}^{\text{H}}$ ; 含有单一空位和四面体间隙 H 原子的超胞数量为  $N_{\text{vac+i}}^{\text{H}}$ ; 空位内含有 1 至 5 个 H 原子的超胞数量分别为  $N_{\text{vac}}^{\text{1H}} - N_{\text{vac}}^{\text{5H}}$ . 采用巨正则系综进行热力学分析, 巨正则系综自由能为

$$J = U - TS + pV + N_{\text{Fe}}\mu_{\text{Fe}} + N_{\text{H}}\mu_{\text{H}}, \quad (6)$$

其中  $U$ ,  $S$  和  $V$  分别为内能、熵和晶体体积,  $T$  和  $p$  分别为系统的温度和压强.  $\mu_{\text{Fe}}$  和  $\mu_{\text{H}}$  为 Fe 和 H 的化学势, 由于  $\mu_{\text{Fe}}$  随温度和压强的变化很小,  $\mu_{\text{Fe}}$  近似等于  $\mu_{\text{Fe}}^0$ ,  $\mu_{\text{H}}$  则与环境有关.  $S$  与晶体微观构型数量有关, 结合晶体对称性和 3.1 与 3.2 节的分析结果计算构型数  $\Omega$  如 (7)–(9) 式:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2, \quad (7)$$

$$\Omega_1 = \frac{M!}{N_{\text{vac}}! N_{\text{i}}^{\text{H}}! N_{\text{vac+i}}^{\text{H}}! N_{\text{vac}}^{\text{1H}}! N_{\text{vac}}^{\text{2H}}! N_{\text{vac}}^{\text{3H}}! N_{\text{vac}}^{\text{4H}}! N_{\text{vac}}^{\text{5H}}! (M - N_{\text{vac}} - N_{\text{i}}^{\text{H}} - N_{\text{vac+i}}^{\text{H}} - N_{\text{vac}}^{\text{1H}} - N_{\text{vac}}^{\text{2H}} - N_{\text{vac}}^{\text{3H}} - N_{\text{vac}}^{\text{4H}} - N_{\text{vac}}^{\text{5H}})!}, \quad (8)$$

$$\Omega_2 = 96^{N_{\text{i}}^{\text{H}}} 48^{N_{\text{vac+i}}^{\text{H}}} 6^{N_{\text{vac}}^{\text{1H}}} 3^{N_{\text{vac}}^{\text{2H}}} 12^{N_{\text{vac}}^{\text{3H}}} 12^{N_{\text{vac}}^{\text{4H}}} 6^{N_{\text{vac}}^{\text{5H}}} 16^{N_{\text{vac}} + N_{\text{i}}^{\text{H}} + N_{\text{vac+i}}^{\text{H}} + N_{\text{vac}}^{\text{1H}} + N_{\text{vac}}^{\text{2H}} + N_{\text{vac}}^{\text{3H}} + N_{\text{vac}}^{\text{4H}} + N_{\text{vac}}^{\text{5H}}}, \quad (9)$$

代入 (6) 式, 令  $\frac{\partial J}{\partial N} = 0$  并代入本文第 3 节中的能量计算结果, 可分别得到  $N_{\text{vac}}$ ,  $N_{\text{i}}^{\text{H}}$  和  $N_{\text{vac}}^{\text{1H}} - N_{\text{vac}}^{\text{5H}}$ .

表 9  $\alpha$ -Fe+Vac+H(T-site) 的结合能、形成能和溶解热

Table 9. Binding energy, formation energy, and heat of solution of  $\alpha$ -Fe+Vac+H(T-site).

晶体类型	$E_{\text{crystal}}/\text{eV}$	$E_{\text{ZP}}/\text{eV}$	$E_{\text{bind}}/\text{eV}$	$E_{\text{form}}/\text{eV}$	$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{H}}/\text{eV}$
$\alpha$ -Fe+Vac+H(T-site)	-12993.354 — -12993.353	0.248—0.250	5.012	2.755—2.756	0.339—0.340

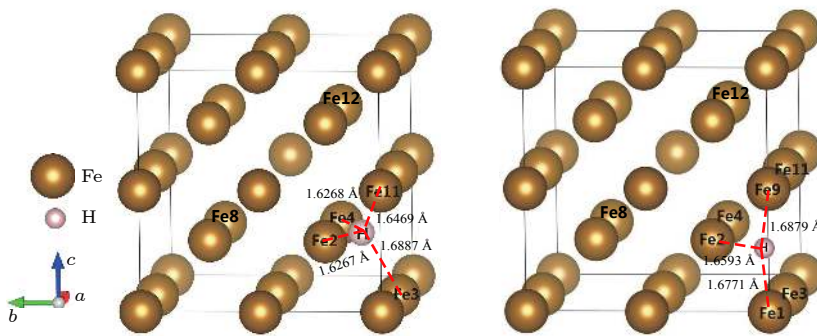


图 6  $\alpha$ -Fe+Vac+H(T-site) 的晶体结构

Fig. 6. Crystalline structure of  $\alpha$ -Fe+Vac+H(T-site).



### 4.2 0 K 下 H 原子溶解倾向随化学势的变化情况

如前所述,  $\mu_H$  与实际环境有关. 在完全无氢环境中,  $\mu_H$  取  $-\infty$ , 环境中的 H 活度越高,  $\mu_H$  越大. 根据 (2) 式以及表 2、表 6 和表 8 中各超胞在 0 K 时形成能. 以形成能  $E_{\text{form}}$  为直线截距, H 原子数量  $N_H$  为直线斜率, 即可得到各超胞的形成能随着  $\mu_H$  变化情况如图 7 所示. 由图 7 可见, 在绝大多数情况下, Fe 晶格内溶解的大部分 H 原子都在四面体空隙中, 只有当  $\mu_H < -2.416$  eV 时,  $\alpha$ -Fe 中的主要缺陷形式为  $\alpha$ -Fe+Vac; 当  $0.367$  eV  $< \mu_H < 0.371$  eV 时, 主要缺陷形式为  $\alpha$ -Fe+(5H-Vac). 因 H 原子在四面体间隙中溶解形成  $\alpha$ -Fe+H(T-site) 构型的过程是吸热反应, 而少量 H 原子在空位中溶解是放热反应, 虽看似违反热力学定律, 但因空位缺陷需要很高的形成能, 空位数量相对于四面体间隙要少得多, 因此总体而言在四面体间隙中溶解的 H 原子占主导地位. 空位内 H 原子数量分布同样也随着  $\mu_H$  的变化而变化, 在  $0.131$  eV  $< \mu_H < 0.367$  eV 时主要为  $\alpha$ -Fe+(5H-Vac), 在  $0.014$  eV  $< \mu_H < 0.131$  eV 时主要为  $\alpha$ -Fe+(4H-Vac), 在  $-0.034$  eV  $< \mu_H < 0.014$  eV 时主要为  $\alpha$ -Fe+(3H-Vac), 在  $-0.324$  eV  $< \mu_H < -0.034$  eV 时主要为  $\alpha$ -Fe+(2H-Vac),  $-0.347$  eV  $< \mu_H < -0.324$  eV 时主要为  $\alpha$ -Fe+(H-Vac).

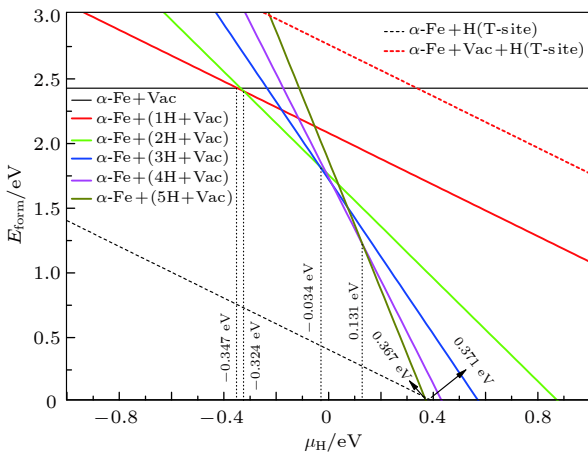


图 7 0 K 下缺陷形成能随  $\mu_H$  变化情况

Fig. 7. Formation energy of defects at 0 K for different H chemical potentials.

### 4.3 变温条件下空位和 H 原子溶解倾向随化学势的变化情况

根据 4.1 节建立的物理模型计算单空位、空位

溶 H、间隙溶 H 的含量如图 8(a),(b),(c) 所示, 可见只有富氢条件及高温条件下, 在热力学平衡条件下  $\alpha$ -Fe 才能溶有较多的 H, 其中空位容纳 H 原子的比例较低. 基于上述结果得到含空位缺陷  $\alpha$ -Fe 中的 H 平衡溶解度如图 9 所示.

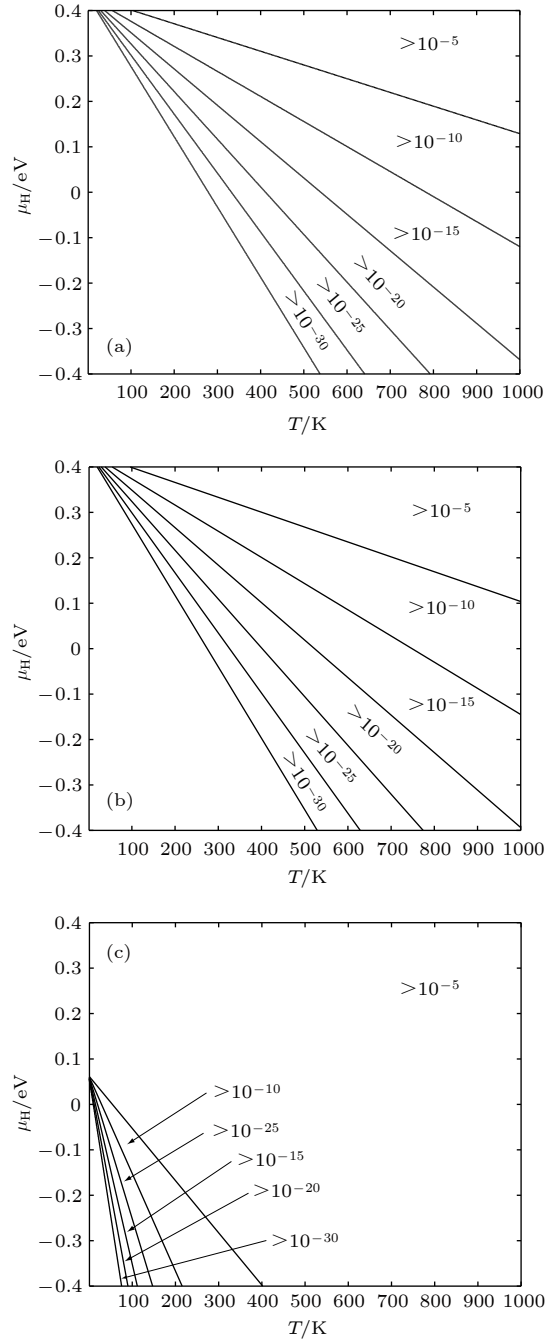


图 8 缺陷随  $T$  和  $\mu_H$  变化情况 (a) 空位平衡浓度; (b) 空位内 H 平衡浓度; (c) 间隙 H 平衡浓度

Fig. 8. Equilibrium concentration of defects for different temperature and H chemical potentials: (a) Equilibrium concentration of vacancies; (b) equilibrium concentration of H occupying in vacancies; (c) equilibrium concentration of H occupying in interstitial positions.

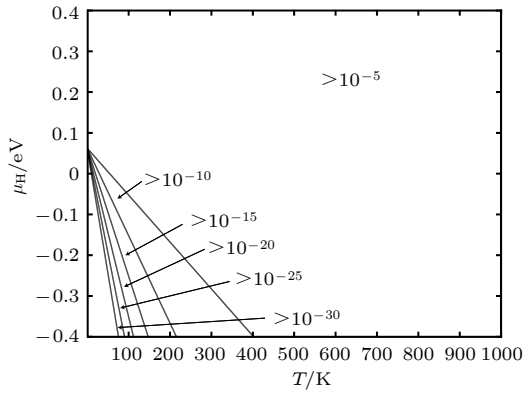


图9 含空位  $\alpha$ -Fe 晶体 H 总平衡浓度

Fig. 9. Equilibrium total concentration of H of  $\alpha$ -Fe containing vacancies.

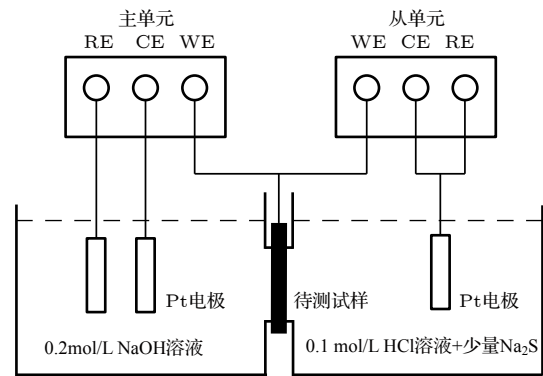
#### 4.4 实验验证

采用 Devnathan-Stachurski 双电解池技术对计算结果进行验证. 双电解池实验装置如图 10 所示, 电解池分为阴极室和阳极室, 待测纯 Fe 试样夹在阴极和阳极室中间. 主单元工作电极为阳极并连接金属薄片, 辅助电极和参比电极置于 NaOH 溶液中. 从单元为恒电流充氢单元, 工作电极作为阴极连接于纯 Fe 试样上, 辅助电极和阳极置于 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中, 阴极充氢时电解液中加入少量  $\text{Na}_2\text{S}$ . 实验开始前将试样阳极表面镀镍, 之后在阳极室施加电位, 使金属薄片相对于参比电极有一个恒正电位, 当残余电流小于  $1 \mu\text{A}$  时, 阴极室立即施加恒定充氢电流, 这样就在试样的阴极侧表面形成扩散 H 浓度为  $c^{\text{H}}$  的含 H 层, 该含 H 层处于热力学平衡态, 其浓度  $c^{\text{H}}$  正取决于环境温度和  $\mu_{\text{H}}$ . 在标准状态下蒸馏水的  $\mu_{\text{H}}^{\ominus} = -0.41 \text{ eV}^{[30]}$ ,  $\text{pH} = 7$ , 测得试样用阴极电解液 pH 值约为 3.5, 阴极电解液  $\mu_{\text{H}}$  通过 (10) 式计算:

$$\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}}^{\ominus} k_{\text{B}} T \ln a, \quad (10)$$

其中  $a$  为溶液活度值,  $k_{\text{B}}$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为环境温度. 根据阴极电解液 pH 值及  $\text{H}_2\text{S}$  的溶度积<sup>[31]</sup> 得到阴极电解液中各离子强度, 再代入 Robinson 等提出的高离子强度下修正的 Dyble-Hückel 方程式<sup>[31]</sup> 计算离子活度系数为 0.90002. 由离子活度系数计算阴极电解液活度值为  $2.85 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 由此得到阴极电解液  $\mu_{\text{H}} = -0.204 \text{ eV}$ . 根据实验温度  $T(298.15 \text{ K})$  和  $\mu_{\text{H}}$  计算 H 原子的平衡溶解度计算值如表 10 所列, 由表 10 可见 H 平衡溶解度的计算值较试验值偏低, 但仍处于一个数量级, 其原

因在于本文的计算考虑的缺陷只有超胞内的间隙和空位, 且未考虑金属表面吸附, 而实际试样中晶界、位错等位置均可容纳大量 H 原子并提供扩散 H, 因此表 10 中的计算值实际代表材料晶格中间隙和空位部位 H 的平衡溶解度, 间隙 H 占绝大多数, 根据 H 原子的平衡溶解度实验值 ( $4.41 \times 10^{-2}$ )% 计算纯 Fe 晶格间隙 H 浓度占扩散 H 总浓度的 47%. 文献 [2] 通过实验给出了扩散 H 总浓度以及晶格溶 H 占比, 可见计算结果与实际吻合良好, 并从侧面佐证了计算条件和分析过程的合理性.



注: WE 为工作电极; CE 为辅助电极; RE 为参比电极

图 10 Devnathan-Stachurski 双电解池示意图

Fig. 10. Schematic diagram of Devnathan-Stachurski double electrolytic cell.

表 10 H 平衡溶解度计算值和实验值

Table 10. Calculated and test value of equilibrium concentration of H atom.

温度/K	$\mu_{\text{H}}/\text{eV}$	$c^{\text{H}}/\%$	
		计算值	实验值
298.15	-0.239	$2.08 \times 10^{-2}$	$4.41 \times 10^{-2}$
			$2.88 \times 10^{-2}$ , 其中晶格溶 H 占总扩散 H 含量的 43% <sup>[2]</sup>

## 5 结论

采用密度泛函理论方法研究了含空位  $\alpha$ -Fe 中的晶体结构, 并从晶体结构、能量、电子结构角度分析了 H 原子在晶体内的溶解行为, 计算了 H 原子在含空位  $\alpha$ -Fe 晶体中的平衡溶解度, 并通过 Devnathan-Stachurski 双电解池进行实验验证, 得到如下结论.

1) H 原子与  $\alpha$ -Fe 内最近邻 Fe 原子主要依靠 H 的 1s 轨道电子和 Fe 的 4s 和 3p 轨道杂化而微弱成键, 与以往研究结果一致.

2) 空位内的 H 原子优先占据八面体间隙附近的空位内壁位置, 在考虑零点能情况下, 真空 0 K 下单空位最多只能稳定容纳 3 个 H 原子, 且 H 原子之间没有自发形成 H<sub>2</sub> 分子的倾向.

3) 结合能计算结果表明 H 原子的溶入会降低  $\alpha$ -Fe 晶体的稳定性, 并在  $\alpha$ -Fe 晶体中产生了较大范围的电荷密度起伏, 弱化晶体中原子之间的结合.

4) 通过热力学分析得出四面体间隙是  $\alpha$ -Fe 中 H 原子固溶的主要位置, 且随着  $\mu_{\text{H}}$  和  $T$  的增加, H 的平衡溶解度急剧上升, H 原子更容易进入  $\alpha$ -Fe 晶体中.

5) 计算结果与扩散 H 平衡浓度实验值吻合良好, 说明计算和分析过程合理. 但本文的研究对象限于  $\alpha$ -Fe 晶格间隙和空位缺陷, 后续将对  $\alpha$ -Fe 晶体中的晶界、位错及合金原子与 H 的相互作用开展研究.

## 参考文献

- [1] Zhang W Y 2012 *Welding Metallurgy (Fundamental Principle)* (Beijing: China Machine Press) pp241–244 (in Chinese) [张文钺 1999 焊接冶金学(基本原理)(北京: 机械工业出版社) 第 241—244页]
- [2] Zhang J Q 2015 *Ph.D Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [张敬强 2015 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [3] Tateyama Y, Ohno T 2003 *ISIJ Internation* **43** 573
- [4] Geng W T, Wan L, Du J P, Ogata S 2017 *Scripta Materialia* **134** 105
- [5] Monasterio P R, Lau T T, Yip S, van Vliet K J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 085501
- [6] Nagumo M, Nakamura M, Taika K 2001 *Metall. Mater. Trans. A* **32** 339
- [7] Först C J, Slycke J, van Vliet K J, Yip S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 175501
- [8] Fukai Y 1983 *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** 207
- [9] 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]
- [10] Du Y A, Ismer L, Rogal J, Hickel T, Neugebauer J, Drautz R 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144121
- [11] Nazarov R, Hickel T, Neugebauer J 2014 *Phys. Rev. B* **89** 144108
- [12] Nazarov R, Hickel T, Neugebauer J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144118
- [13] Hickel T, Grabowski B, Körmann F, Neugebauer J 2011 *J. Phys. Condens. Mater.* **24** 053202
- [14] Ramasubramaniam A, Itakura M, Carter EA 2009 *Phys. Rev. B* **79** 174101
- [15] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [16] Milman V, Winkler B, White JA, Pickard C J, Payne M C, Akhmataskaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
- [17] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [19] Acet M, Zähres H, Wassermann E F, Pepperhoff W 1994 *Phys. Rev. B* **49** 6012
- [20] Hayward E, Fu C C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 174103
- [21] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A C, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [22] Bozzolo G, Ferrante J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 8600
- [23] Bhatia M A, Groh S, Solanki K N 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 064302
- [24] Tateyama Y, Ohno T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174105
- [25] Mclellan R B, Harkins C G 1975 *Mater. Sci. Eng.* **18** 5
- [26] Lynch SP 2013 *Metall. Mater. Trans. A* **44** 1209
- [27] Lu G, Kaxiras E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 155501
- [28] Ismer L, Hickel T, Neugebauer J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 094111
- [29] Korzhavyi P A, Abrikosov I A, Johansson B, Ruban A V, Skriver H L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11693
- [30] Nazarov R, Hickel T, Neugebauer J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 224104
- [31] Speight J G 2005 *Lange's Handbook of Chemistry* (16th Ed.) (New York: The McGraw-Hill Companies, Inc) pp1299–1309

# Investigation of interaction between $\alpha$ -Fe metal and H atom by ab-initio method\*

Cheng Ying-Jin<sup>1)†</sup> Yang Chao-Fei<sup>1)</sup> Xue Gang<sup>1)</sup>  
Wang Tao<sup>1)</sup> Zhang Lei<sup>2)</sup> Li Mei-E<sup>2)</sup>

1) (*Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China*)

2) (*State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

( Received 22 November 2019; revised manuscript received 16 January 2020 )

## Abstract

Hydrogen-induced cracking (HIC) is a key problem restricting the application of ultra-high strength steel. It is necessary to analyze the distribution of diffusible hydrogen to reveal the mechanism of HIC. The site occupation tendency of H in interstitial and vacancy positions are investigated by the ab-initio method, and the stable configuration and steady state energy are obtained. The solution tendency of H atom in interstitial and vacancy positions is analyzed based on the aforementioned results. Specifically, the Mulliken population, density of states, charge density difference are calculated and used to analyze the interaction between  $\alpha$ -Fe metal and H atom. The results show that the dissolved H tends to occupy the interstitial sites of the body-centered cubic, the weak hybridization interaction between the interstitial hydrogen and its nearest neighbour Fe atom is contributed by the H 1s orbital and Fe 4s orbital. Vacancies can capture H atoms easily and H atoms tend to occupy the isoelectric surface near the inwall of the vacancies. A vacancy defect can hold up to three H atoms which are difficult to combine with each other to form H<sub>2</sub> molecule by covalent bond. H atoms in vacancies and at interstitial positions change the charge distribution of the Fe lattice, which weakens the binding force of the atoms and forms anti-bonding orbital in local area. The proposed thermodynamical model allows the determining of the equilibrium vacancy and the dissolved H concentration for a given temperature and H chemical potential in the reservoir, and the calculated results are in good agreement with the actual results.

**Keywords:** density functional theory, thermodynamic analysis, ferrite, diffusible hydrogen

**PACS:** 31.15.es, 64.70.kd

**DOI:** [10.7498/aps.69.20191775](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191775)

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 613217).

† Corresponding author. E-mail: [492602560@qq.com](mailto:492602560@qq.com)