

# 单轴预应变对 C 掺杂 Fe(110) 表面 H 吸附、扩散的影响\*

蔡一全<sup>1)</sup> 尹益辉<sup>1)†</sup> 李继承<sup>1)2)</sup>

1) (中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621900)

2) (工程材料与结构冲击振动四川省重点实验室, 绵阳 621999)

(2025 年 1 月 22 日收到; 2025 年 4 月 8 日收到修改稿)

为了从微观结构层次进一步深入研究和完善预应变/预应力与 H 吸附钢 (Fe-C 合金) 表面的作用机制, 采用第一性原理的方法计算了单轴预应变对 C 掺杂 Fe(110) 表面的 H 吸附和扩散的影响, 从表面原子空间构型、结合能 ( $E_b$ )、电子结构 3 个方面探究预应变对 H 吸附和渗透的影响, 并计算了掺杂和未掺杂 C 原子时 H 渗透的扩散能垒。结果表明, 掺杂的 C 原子使 Fe 晶体的八面体空间在不同方向上发生畸变, 从而使 Fe(110) 表面产生“畸变”, 不同位点处畸变程度 ( $D_A$ ) 和离 C 原子本身的距离不一致, 导致各位点在预应变下的吸附结构 (H 吸附高度  $d$  和单元表面积  $S_\Delta$ ) 与结合能 ( $E_b$ ) 变化趋势不一致, 扩散能垒变化趋势与结合能变化趋势相反。研究发现, H 吸附在 C 掺杂位点时, 吸附结构和结合能计算结果显示 H 有更容易扩散到内部中的趋势, 而电子结构计算结果显示 C 原子与 H 原子相斥, 扩散能垒相较于未掺杂时升高, H 原子难以扩散进入体相内部而在 C 周围富集, 继而诱发氢脆。吸附结构、结合能、扩散能垒计算结果显示: 在掺杂位点 (TF<sub>S</sub> 位点) 处, 随着拉伸应变增大, H 原子越容易扩散到钢的微观结构中, 随着压缩应变增大, H 原子越难扩散到钢的微观结构中, 可利用压缩应变减小钢中氢脆的发生。这从微观层面解释了实际工程应用中“同等应力情况下, C 越多, 钢铁发生氢脆的倾向越严重”的原因, 从电子结构层次完善了预应变下 H 吸附钢 (Fe-C 合金) 表面的作用机制, 可对氢脆的研究提供参考。

**关键词:** 第一性原理,  $\alpha$ -Fe(C), 预应变, H 吸附

**PACS:** 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.hb

**DOI:** [10.7498/aps.74.20250107](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250107)

**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250107](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250107)

## 1 引言

氢作为一种洁净的可再生能源, 因其具有来源广泛、转化效率高、能量密度高的优点, 广泛应用于航空航天、石化、制造业和能源领域<sup>[1,2]</sup>, 有学者预测到 2050 年, 氢能将占人类消耗总能源的 50%<sup>[3]</sup>。然而大量的实践与研究表明, 氢会使钢和其他几种金属严重脆化<sup>[4]</sup>, 在低于材料的强度极限的应力作

用下, 经过一定时间, 钢突然断裂<sup>[5]</sup>。在实际生产中, 工作部件往往受氢与应力协同作用: 在航空航天领域, 储运氢气的压力容器和管道在受氢损伤的同时还承受着高压<sup>[6]</sup>, 在石化领域, 深埋海洋的石油管道受氢损伤的同时还受内压、净水压力作用<sup>[7,8]</sup>。在氢能源领域, 氢能源汽车使用的高压氢气罐受气压、振动和氢损伤的联合作用, 氢气罐内衬金属中裂纹更容易萌生与扩展<sup>[9]</sup>。应力 (应变) 诱导氢脆的机制至今尚无统一论<sup>[10]</sup>, 实践中发现表面吸附

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12072333) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: [yinyh@caep.ac.cn](mailto:yinyh@caep.ac.cn)

氢对氢致裂纹萌生起重要作用, X100 管线钢在 13.5 MPa 氢环境中, 氢致裂纹萌生于试样表面<sup>[11]</sup>, X80 钢的氢致塑性损失主要由表面吸附高浓度氢导致<sup>[12]</sup>. 常见的表面吸附分析技术 (LEED, EELS, XPS, AES, STM, SIMS, FIM, UPS)<sup>[13–15]</sup> 为表面能量、结构的分析提供了参考, 但不能真正达到原子尺度的观察, 且在实验过程容易破坏表面结构, 使得表面结构分析的不确定因素增加, 而理论计算可以弥补试验分析中的不足, 是当前研究表面吸附的主流方法<sup>[16,17]</sup>.

Fe(110) 面是  $\alpha$ -Fe 的密排面, 具有最低的表面能<sup>[18–20]</sup>, 是平衡凝固过程中最容易暴露的表面<sup>[21]</sup>, 因此 H 与 Fe(110) 面的相互作用得到较多的理论研究, 但主要是在无应力条件下. Cremaschi 等<sup>[22]</sup> 报道了 H 原子在 Fe(110) 表面的吸附有 4 个不同的吸附位点, 如图 1 所示, 他们的结果与早期实验测试相吻合, H 到铁表面距离的实验测试距离为  $(0.9 \pm 0.1)$  Å<sup>[23]</sup>, 最大可达 1.94 Å<sup>[24]</sup>. H<sub>2</sub> 最稳定的吸附部位是顶部部位<sup>[25]</sup>, 而 H 原子主要吸附在 Fe(110) 长桥位或准三重位点<sup>[26–28]</sup>, 且 H 吸附几乎不会对 Fe(110) 表面造成任何变形<sup>[29]</sup>. 由于 Fe(100) 和 Fe(110) 表面的吸附能几乎相同<sup>[30]</sup>, Sheikhzadeh 等<sup>[31]</sup> 综合密度泛函理论 (DFT) 和热力学模型, 计算了掺杂各种代表性合金元素 (Ni, Ti, W, Mo, Mn, Co, Cr, V, Al 和 Cu) 的 Fe(100) 表面的 H 吸附行为, 表明合金元素极大地改变了表面和 H 原子之间的相互作用.

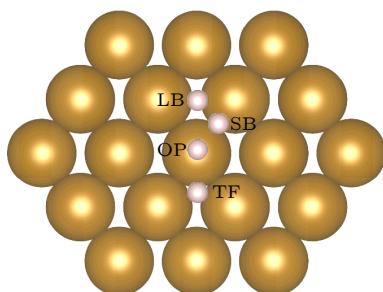


图 1 Fe(110) 表面原子排列和吸附位点, H 吸附位点分别为长桥位点 (LB)、短桥位点 (SB)、准三重位点 (TF) 和顶部位点 (OP), 最近的两个 Fe 原子之间的距离为 2.48 Å; LB, SB, TF 位点到 OT 位点的侧向距离分别为 2.02, 1.24, 1.52 Å

Fig. 1. Atom arrangement and symmetry sites on Fe(110). The H adsorption sites are long bridge site (LB), short bridge site (SB), quasi triple site (TF) and top site (OP), respectively; the distance between the nearest two Fe atoms is 2.48 Å, the lateral distances from LB, SB, TF sites to OT sites are 2.02, 1.24, 1.52 Å, respectively.

关于应力加载铁表面的氢吸附报道较少, 李守英等<sup>[32]</sup> 采用基于自旋极化密度泛函理论的第一性原理方法和超软赝势研究 H<sub>2</sub> 在 Fe(110) 表面吸附过程中的势能变化以及不同应变时的吸附, 发现 H<sub>2</sub> 的吸附能与应变之间存在近似线性关系, 拉应变使得 H<sub>2</sub> 的吸附能更负, 压应变使得吸附能值升高, 这表明拉应力使得 H<sub>2</sub> 与 Fe(110) 面的作用力增强, 压应力减小了 H<sub>2</sub> 与 Fe(110) 面的相互作用. Li 等<sup>[33]</sup> 研究了 H 在双轴应变 Fe(110) 表面的吸附和扩散, 发现无论 Fe(110) 表面是压缩状态还是拉伸状态, H 在 TF 位点的吸附最稳定, 存在应变时, 顶部位置的 H 原子会弛豫到 TF 位置, 并且压缩使 H 原子和表面之间的键合强度变弱, 拉伸使 H 原子和表面之间的键合强度变强, 认为通过表面应变可以控制 H 在 Fe 表面的吸附和扩散, 对于研究表面应力对氢脆的影响具有重要意义. 尽管上述工作取得了重要成就, 但这种利用超软赝势来计算 Fe 等磁性系统不太可靠<sup>[34]</sup>, 并且仍然明显缺乏第一性原理计算用于阐明 C 掺杂 Fe(110) 表面时应力对 H 吸附、扩散的影响. 本文采用密度泛函方法计算预应变下 H 原子与 C 掺杂 Fe(110) 表面的相互作用, 研究不同预应变下 H 原子在 Fe(110) 表面的吸附情况, 分析预应变对 C 掺杂 Fe(110) 表面结构的影响, 将表面结构变化与最终吸附结构相联系, 从原子空间构型、结合能、电子结构 3 个方面探究了预应变对 H 吸附、渗透的影响, 对完善 Fe-H 体系作用理论具有重要意义.

## 2 计算模型与方法

基于自旋极化密度泛函理论的第一性原理方法<sup>[35]</sup>, 采用投影缀加平面波赝势<sup>[36]</sup> 获得电子能量, 交换关联能采用广义梯度近似下 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函<sup>[37]</sup>, 平面波的截断能设置为 520 eV, 结构优化过程中力和能量的收敛准则分别设置为  $-0.05$  eV/Å 和  $10^{-5}$  eV, 并考虑 Fe 原子的磁性. 对 BCC 铁晶胞进行计算得到了晶格常数为 2.806 Å, 与其他 DFT 计算<sup>[38,39]</sup> 结果 (2.832 Å, 2.830 Å) 基本一致, 误差为 0.918% 和 0.848%. 将体心立方 (BCC) 铁晶胞进行  $3 \times 3 \times 4$  扩胞 (见图 2(a)), 然后切 (110) 面并选择合适的厚度, 充分弛豫以模拟含碳量为 0‰ 的纯铁晶体结构 (见图 2(c)); 将 BCC 铁晶胞进行  $3 \times 3 \times 4$  扩胞后, 再向超胞的八面体间隙中掺

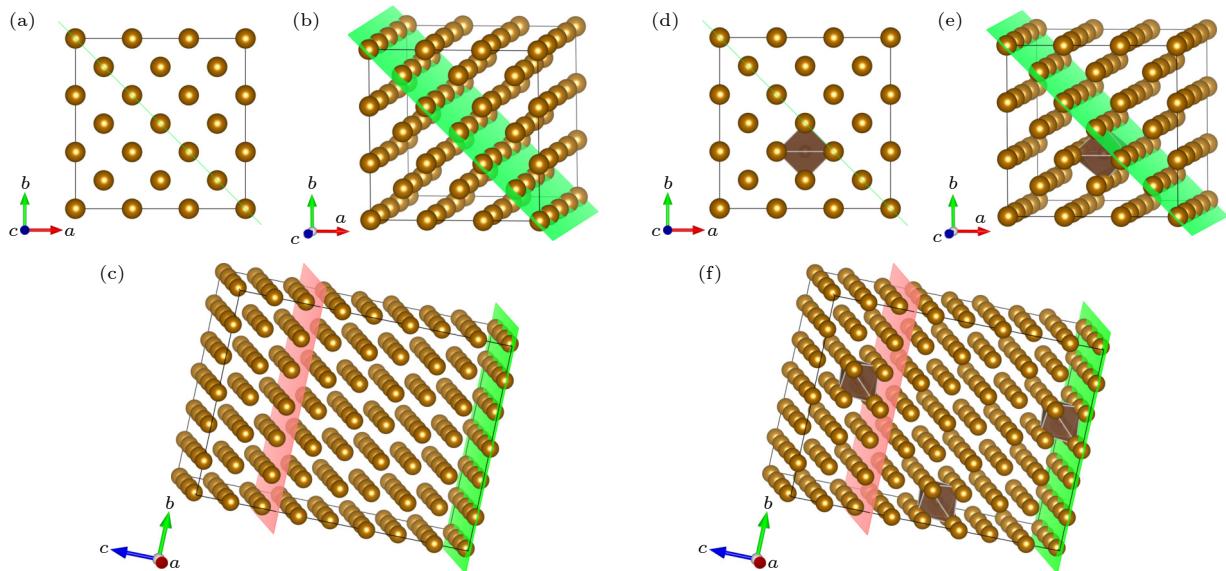


图 2 晶体模型 (a)  $3 \times 3 \times 4$  扩胞; (b) 切 (110) 面; (c) 纯铁晶体模型; (d)  $3 \times 3 \times 4$  扩胞; (e) 切 (110) 面; (f) 中碳钢晶体模型; 绿色面为 (110) 面, 粉色面为切割面, 以此为界将晶体模型切割, 后续计算将在切割面上添加真空层

Fig. 2. Crystal model: (a)  $3 \times 3 \times 4$  cell expansion; (b) cut (110) face; (c) pure iron crystal model; (d)  $3 \times 3 \times 4$  cell expansion; (e) cut (110) face; (f) crystal model of medium carbon steel. The green surface is (110) side, the pink surface is the cutting surface, which is used as the boundary to cut the crystal model, subsequent calculations will add a vacuum layer on the cutting surface.

杂 1 个碳原子 (见图 2(d)), 然后切 (110) 面并选择合适的厚度, 充分弛豫以模拟含碳量为 29.67‰ 的中碳钢晶体结构 (如图 2(f))。

为模拟工作部件受到的单向变形需引入应变  $\varepsilon^{[40]}$ , 对弛豫后的晶体模型的  $a$  轴 (图 2(c), (f) 晶体模型的  $a$  轴) 施加不同程度的应变  $\varepsilon$  ( $-5\%$ ,  $-2.5\%$ ,  $0\%$ ,  $2.5\%$ ,  $5\%$ ) 来改变模型在该方向的尺寸, 然后对整个体系进行结构优化。优化时采取在保持  $a$  轴长度不变的情况下, 让另外两轴自由优化的原则, 从而保证整个体系处于拉伸或压缩状态下的能量最低状态。

如图 3 所示, 对优化后的晶体模型进行切割, 在  $c$  方向选取 1 倍晶体长度 (8 层 Fe 原子), 然后在切割面上添加 16 Å 的真空层, 进行弛豫得到基底模型。弛豫时保持整个体系体积不变, 固定下方 4 层铁原子 (掺杂时额外固定下方 2 个碳原子), 上方原子不做任何限制。计算得到 0% 应力状态下, 未掺杂基底每层大小为  $a = 11.221 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.874 \text{ \AA}$ , 共 192 个 Fe 原子, 掺杂基底每层大小为  $a = 11.219 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.952 \text{ \AA}$ , 共 192 个 Fe 原子, 3 个掺杂碳 (C) 原子, 此体系内含碳量略微增大, 为 33.37‰, 仍然属于中碳钢结构。

掺杂 C 原子时, C 作为畸变源头, C 原子附近的 Fe 原子存在明显的畸变, 表面上畸变最大的 Fe 原子为 BCC 晶体内离掺杂 C 原子最近的体心原子。因此, 基底表层原子的顶位吸附位点可分为

两类, 一类为体心原子吸附位点 (COP), 另一类为顶角原子吸附位点 (OP)。两类位点沿着基矢  $b$  方向交替排列, 碳原子附近的短桥、长桥发生最大畸变, 图 4 所示为图 3 红色区域的表层原子。

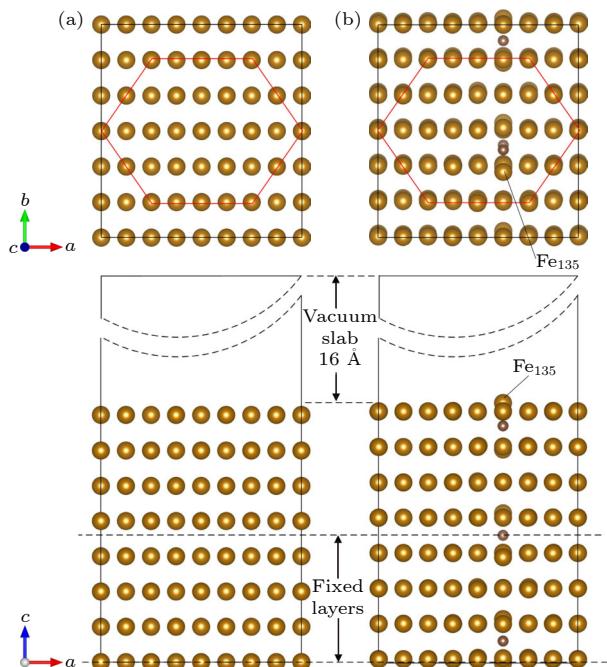


图 3 基底模型 (a) 未掺杂模型; (b) 掺杂模型; 掺杂时, 第 135 号 Fe 原子 ( $\text{Fe}_{135}$ ) 为表面上最大畸变原子

Fig. 3. Substrate model: (a) None-doped model; (b) doped model. When doped, the 135th Fe atom ( $\text{Fe}_{135}$ ) is the largest distorted atom on the surface.

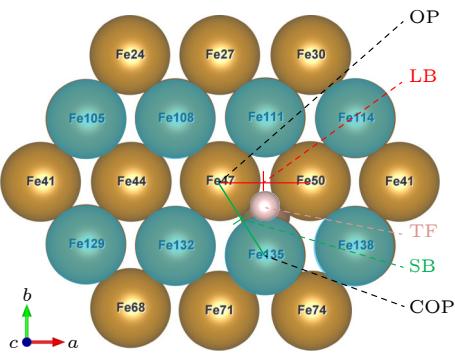


图 4 掺杂吸附模型, 图中蓝色原子表示体心原子; 掺杂时, 整个表面都发生畸变, 以离 C 原子最近的吸附位点为研究对象: OP 位点位于  $\text{Fe}_{47}$  顶部, COP 位点位于  $\text{Fe}_{135}$  顶部, SB 位点位于  $\text{Fe}_{47}$  和  $\text{Fe}_{135}$  之间, LB 位点位于  $\text{Fe}_{47}$  和  $\text{Fe}_{50}$  之间, TF 位点位于  $\text{Fe}_{47}$ ,  $\text{Fe}_{50}$ ,  $\text{Fe}_{135}$  组成的三角形区域

Fig. 4. H-adsorption model (C-doped). Blue atoms represent body centered atoms; when doped, the whole surface is distorted, the adsorption site nearest to the C atom is taken as the research object: OP site is at the top of  $\text{Fe}_{47}$ , COP site is at the top of  $\text{Fe}_{135}$ , SB site is between  $\text{Fe}_{47}$  and  $\text{Fe}_{135}$ , LB site is between  $\text{Fe}_{47}$  and  $\text{Fe}_{50}$ , TF site is in the triangular region composed of  $\text{Fe}_{47}$ ,  $\text{Fe}_{50}$  and  $\text{Fe}_{135}$ .

H 原子吸附在表面时, 由于 H 原子较小, 可以认为 H 原子不对整个体系的体积产生影响, 吸附计算过程与基底弛豫过程类似。以往的 DFT 研究<sup>[41–43]</sup>和实验<sup>[44,45]</sup>都表明,  $\text{Fe}(110)$  吸附 H 原子时只有非常小的弛豫, 没有表面重构, 因此, H 原子吸附时的结合能 ( $E_b$ ) 可由方程 (1)<sup>[29]</sup> 定义:

$$E_b = E[\text{Fe}_x \text{C}_y \text{H}] - E[\text{Fe}_x \text{C}_y] - E[\text{H}], \quad (1)$$

其中,  $E[\text{Fe}_x \text{C}_y \text{H}]$  表示吸附模型中所有原子的总能量,  $x$  为 Fe 原子的总数,  $y$  为 C 原子的总数;  $E[\text{Fe}_x \text{C}_y]$  表示基底模型的能量;  $E[\text{H}]$  表示吸附模型中 H 原子的能量, 计算此能量时需要将吸附模型中的 Fe 和 C 原子删除, 只保留吸附模型中的 H 原子, 并保持 H 原子位置不变。结合能是一个负值, 根据 (1) 式, 更负的  $E_b$  代表更强的结合强度。

### 3 计算结果

#### 3.1 预应变作用导致的基底表面变化

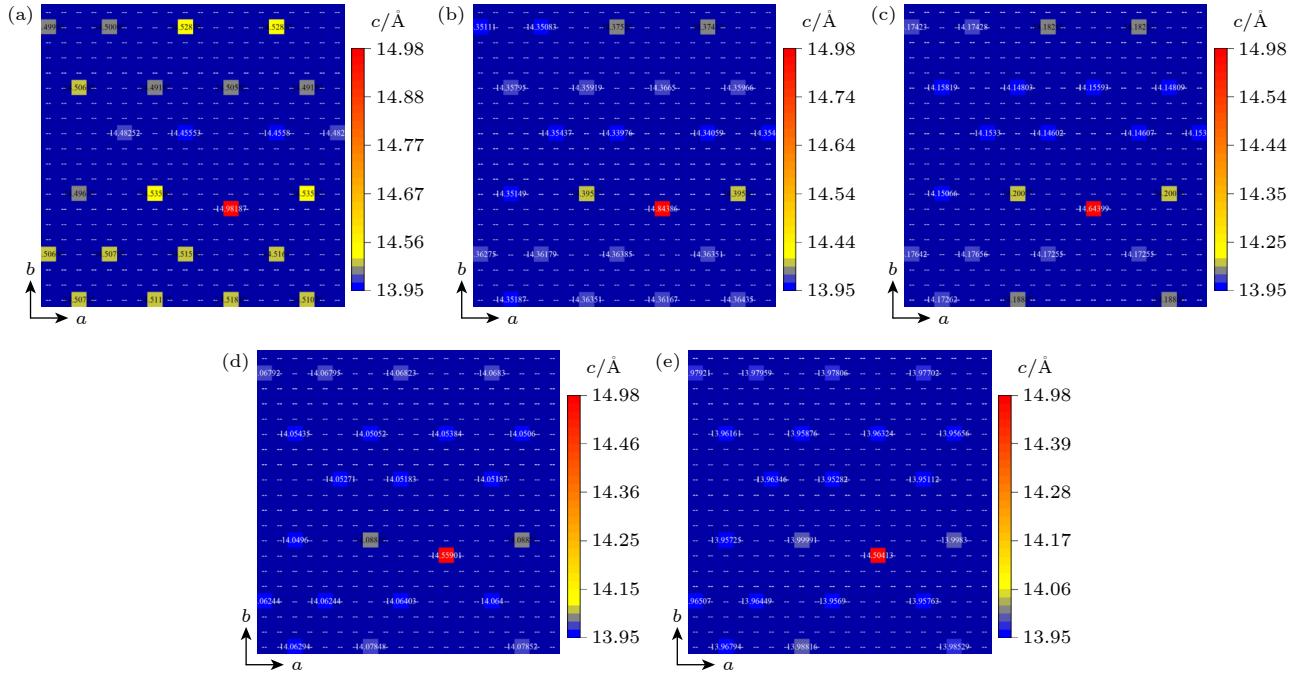
在原子尺度上, 由掺杂原子引起的结构畸变往往不能忽略, 表 1 列出了基底模型表面畸变处的参数。在应变 ( $\varepsilon$ ) 加载方向上 ( $b$  轴方向), 未掺杂模型表面  $d_{\text{LB}} = 2.805 \text{ \AA}$ , 当  $\varepsilon$  从 0% 加载到为 -5%, -2.5%, 2.5%, 5% 时, 对应  $d_{\text{LB}}$  变化率分别为 -4.99%, -2.50%, 2.50%, 5.03%,  $d_{\text{LB}}$  变化率与对应加载的  $\varepsilon$  基本一致,  $d_{\text{LB}}$  均匀变化; 掺杂模型表面  $d_{\text{LB}} = 2.826 \text{ \AA}$ , 当  $\varepsilon$  从 0% 加载到 -5%, -2.5%, 2.5%, 5% 时, 对应  $d_{\text{LB}}$  变化率分别 -5.27%, -2.26%, 2.05%, 4.67%, 此时,  $d_{\text{LB}}$  变化率与对应加载的  $\varepsilon$  有明显差异。在  $c$  轴方向, 未掺杂模型表面 Fe 原子到次表面 Fe 原子的距离 (面间距) 为  $1.994 \text{ \AA}$ , 这与 Chohan 等<sup>[28]</sup> 的计算结果  $2.04 \text{ \AA}$  一致 ( $\varepsilon = 0\%$ ), 本文还发现面间距随着应变的增大而单调减小; 掺杂模型表面最大畸变处 Fe 原子到次表面 Fe 原子的垂直距离  $d_z = 2.418 \text{ \AA}$  ( $\varepsilon = 0\%$ ), 与未掺杂时的状况相比, 掺杂时  $c$  方向上发生了膨胀, 且各应变条件下此结论均适用。在 C 原子所在的八面体中,  $\varepsilon = 0\%$  时, 表面上 C 原子与配位 Fe 原子 ( $\text{Fe}_{47}$ ,  $\text{Fe}_{50}$  和  $\text{Fe}_{135}$ ) 之间的键长分别为  $l_{\text{Fe}47/50-\text{C}} = 1.952 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{Fe}135-\text{C}} = 1.789 \text{ \AA}$ , 未掺杂时键长  $l_{\text{Fe}47/50-\text{O}} = 1.985 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{Fe}135-\text{O}} = 1.404 \text{ \AA}$ , 此结果与 Liu 等<sup>[38]</sup> 的计算结果  $l_{\text{Fe}47/50-\text{C}} = 1.907 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{Fe}135-\text{C}} = 1.899 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{Fe}47/50-\text{O}} = 2.0025 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{Fe}135-\text{O}} = 1.416 \text{ \AA}$  一致:  $l_{\text{Fe}47-\text{C}} < l_{\text{Fe}47-\text{O}}$  长度,  $l_{\text{Fe}135-\text{C}} > l_{\text{Fe}135-\text{O}}$  长度。这说明 C 原子使八面体  $\text{Fe}_{47}-\text{C}$  方向收缩, 使  $\text{Fe}_{135}-\text{C}$  方向膨胀, 导致了空间的不均匀变化, 即畸变, 因此空间的一个面 ( $\text{Fe}_{47}$ ,  $\text{Fe}_{50}$ ,  $\text{Fe}_{135}$  组成的三角形区域) 也发生了畸变。未掺杂时,  $d_z$  与  $\varepsilon$  呈负相关,  $l_{\text{Fe}47-\text{O}}$  与  $\varepsilon$  呈

表 1 基底表面畸变处参数

Table 1. Parameters of the substrate model at the distortion.

应变 $\varepsilon/\%$	未掺杂					掺杂				
	$d_{\text{SB}}$	$d_{\text{LB}}$	$d_z$	$l_{\text{Fe}47/50-\text{O}}$	$l_{\text{Fe}135-\text{O}}$	$d_{\text{SB}}$	$d_{\text{LB}}$	$d_z$	$l_{\text{Fe}47/50-\text{C}}$	$l_{\text{Fe}135-\text{C}}$
-5.0	2.426	2.665	2.044	1.962	1.438	2.731	2.677	2.482	1.915	1.811
-2.5	2.426	2.735	2.016	1.973	1.421	2.761	2.762	2.447	1.935	1.802
0.0	2.423	2.805	1.994	1.985	1.404	2.773	2.826	2.418	1.952	1.789
2.5	2.434	2.875	1.978	2.002	1.393	2.772	2.884	2.421	1.963	1.789
5.0	2.442	2.946	1.952	2.018	1.379	2.806	2.958	2.446	1.976	1.794

注:  $d_{\text{SB}}$  为短桥距离, 为  $\text{Fe}_{47}$  和  $\text{Fe}_{135}$  之间的距离;  $d_{\text{LB}}$  为长桥距离, 为  $\text{Fe}_{47}$  和  $\text{Fe}_{50}$  之间的距离;  $d_z$  为最大畸变的 Fe 原子 ( $\text{Fe}_{135}$ ) 到次表面 Fe 原子之间的平均垂直距离,  $l_{\text{Fe}-\text{C}}$  为 C 原子与配位 Fe 原子之间的键长;  $l_{\text{Fe}-\text{O}}$  为 Fe 原子到八面体中心之间的距离; 以上长度单位均为  $\text{\AA}$ 。

图 5 表面 Fe 原子空间位置分布情况 (a)  $\varepsilon = -5\%$ ; (b)  $\varepsilon = -2.5\%$ ; (c)  $\varepsilon = 0\%$ ; (d)  $\varepsilon = 2.5\%$ ; (e)  $\varepsilon = 5\%$ Fig. 5. Spatial distribution of surface Fe atoms: (a)  $\varepsilon = -5\%$ ; (b)  $\varepsilon = -2.5\%$ ; (c)  $\varepsilon = 0\%$ ; (d)  $\varepsilon = 2.5\%$ ; (e)  $\varepsilon = 5\%$ .

正相关,掺杂时在同样的应变条件下却不遵守此规律,进一步说明了掺杂 C 原子引起的结构畸变不能忽略。

图 5 为掺杂 C 原子后整个表面的 Fe 原子空间位置分布情况,颜色越暖代表  $c$  方向高度越高。当  $\varepsilon = 0\%$  时,C 原子掺杂处的上方的顶角原子( $\text{Fe}_{47}$  和  $\text{Fe}_{50}$ , 为 OP 位点)和体心原子( $\text{Fe}_{135}$ , 为 COP 位点)在  $c$  方向上高度不一致,  $\text{Fe}_{135}$  在  $c$  方向上比表面平均原子高度高  $0.454 \text{ \AA}$ 。这与 Jiang 等<sup>[39]</sup>的计算结果  $0.5 \text{ \AA}$  非常接近,他们认为这是为了减少 C 掺杂带来的局部应变。随着  $\varepsilon$  从  $0\%$  减小到  $-5\%$ , 表面各原子间在  $c$  方向上整体高度起落差增大;随着  $\varepsilon$  从  $0\%$  增至  $5\%$ , 表面上最大畸变原子( $\text{Fe}_{135}$ )与周围原子高度差增大,但其余各原子在  $c$  方向上高度起落差减小,当  $\varepsilon$  为  $0\%$ ,  $2.5\%$ ,  $5\%$  时,  $\text{Fe}_{135}$  与  $\text{Fe}_{47}$  在  $c$  方向上对应高度差为  $0.443 \text{ \AA}$ ,  $0.471 \text{ \AA}$ ,  $0.504 \text{ \AA}$ , 应变改变了畸变。

### 3.2 H 吸附的计算结果

未掺杂 C 原子时, H 原子在不同应变状态下都能稳定地吸附在各个位点上。图 6 所示为 H 吸附时 OP 位点和 COP 位点的差分电荷密度空间分布,发现 H 原子周围具有对称的差分电荷密度。

在  $\varepsilon$  为  $-5\%$ ,  $0\%$ ,  $5\%$  的应变条件下对吸附模型进行 Bader 电荷计算,发现在相同应变条件下 OP, COP 位点处 H 原子得电荷的数目都是一样的, Bader 电荷均为  $1.17\text{e}$ ,  $1.21\text{e}$ ,  $1.23\text{e}$ , 配位 Fe 原子得电荷的数目也基本一样,  $\text{Fe}_{47}$  为  $8.18\text{e}$ ,  $8.09\text{e}$ ,  $8.07\text{e}$ ,  $\text{Fe}_{135}$  为  $8.19\text{e}$ ,  $8.08\text{e}$ ,  $8.06\text{e}$ , 只相差  $0.01\text{e}$ 。同时,计算 H 吸附时 H 到配位 Fe 原子的距离,发现无应力条件下  $d = 1.525 \text{ \AA}$ , 这与 Chohan 等<sup>[28]</sup>的计算结果  $d = 1.55 \text{ \AA}$  吻合得非常良好,在  $\varepsilon$  为  $-5\%$ ,  $-2.5\%$ ,  $0\%$ ,  $2.5\%$ ,  $5\%$  的应变条件下, OP 位点的 H 到配位 Fe 原子的距离分为  $1.483 \text{ \AA}$ ,  $1.523 \text{ \AA}$ ,  $1.525 \text{ \AA}$ ,  $1.541 \text{ \AA}$ ,  $1.518 \text{ \AA}$ , COP 位点的 H 到配位 Fe 原子的距离分别为  $1.484 \text{ \AA}$ ,  $1.521 \text{ \AA}$ ,  $1.521 \text{ \AA}$ ,  $1.537 \text{ \AA}$ ,  $1.517 \text{ \AA}$ , 相同应变条件下最大差距仅为  $0.004 \text{ \AA}$ , 可忽略不计。表 2 为 H 吸附在各位点处的结合能,在相同的应变条件下, OP 位点和 COP 位点 H 原子结合能基本一样,最大差值为  $0.02 \text{ eV}$ 。由上述分析,从电子结构、结合能大小, H 到配位 Fe 原子的距离这 3 个方面来看, OP 位点和 COP 位点的 Fe 原子对 H 的作用相同,两种 Fe 原子等效。

在无应力条件下, TF 位点为能量最小的位点  $E_b = -2.969 \text{ eV}$ , 这与 Shen 等<sup>[46]</sup>的计算结果  $E_b = -2.952 \text{ eV}$  吻合, Jiang 和 Carter<sup>[47]</sup>的计算结果也

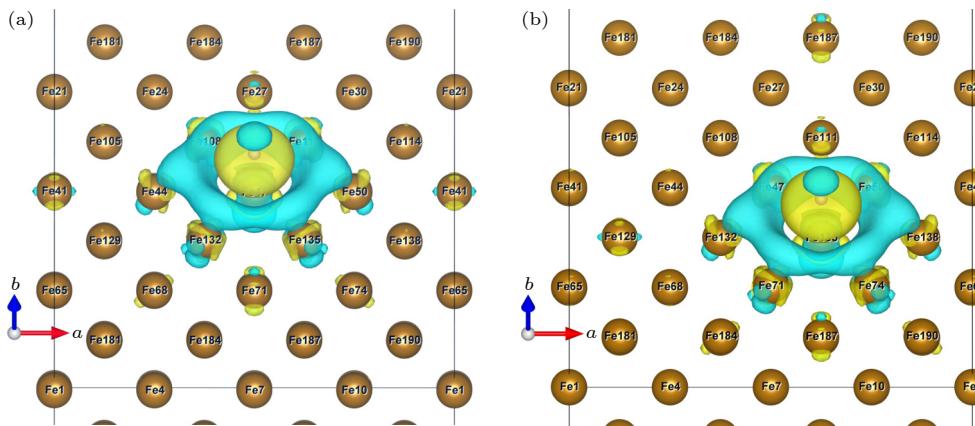


图 6  $\varepsilon = 0\%$  时 OP (a) 和 COP (b) 位点差分电荷差分电荷密度空间分布 (黄色区域代表得电子, 表示高电子密度; 蓝色区域代表失电子, 表示低电子密度)

Fig. 6. Differential charge space distribution of OP (a) and COP (b) at  $\varepsilon = 0\%$ . The yellow area represents electrons, indicating high electron density, and the blue area represents electron loss, indicating low electron density.

表 2 结合能  $E_b$  (单位为 eV)  
Table 2. Binding energy  $E_b$  (Unit: eV).

$\varepsilon/\%$	未掺杂					掺杂				
	OP	COP	SB	LB	TF	OP	COP	SB	LB	TF
-5	-2.419	-2.421	-2.911	-2.901	-3.040	-3.105*	-2.438	-2.993*	-3.002*	-2.736
-2.5	-2.360	-2.358	-2.850	-2.853	-2.979	-3.083*	-2.436	-2.985*	-2.962*	-2.961
0	-2.360	-2.361	-2.829	-2.893	-2.969	-3.059*	-2.419	-2.975*	-2.941*	-2.671
2.5	-2.369	-2.367	-2.841	-2.937	-2.990	-3.051*	-2.389	-2.949*	-2.921*	-2.656
5	-2.387	-2.388	-2.849	-1.411	-3.002	-3.120*	-2.290	-2.847*	-2.840*	-2.560

注: \*表示位点不稳定, 最终吸附位点为附近的准三重位点.

证实 TF 位点是真正的最小值, 而所有其他位点都表现出虚频, 表明在能量上接近准三重位点 (TF) 的长桥位点 (LB) 实际上是通向稳定的 TF 位的过渡态. 由表 2 还可知, 在不同应变下的 Fe(110) 表面不同位点插入 H 原子时, 最小能量均出现在 TF 位点, H 原子在 TF 位点具有最稳定性, 可以被困在那里. 这与前文 Li 等<sup>[33]</sup>发现在双轴应变条件下, 无论 Fe(110) 表面是压缩状态还是拉伸状态, H 在 TF 位点的吸附最稳定的结论一致.

掺杂 C 原子时, 如图 7 所示, 各应变情况下, OP, SB, LB 位点均为不稳定吸附位点, H 原子会向就近的准三重位点移动并最终吸附在那里, 而 COP, TF 位点的 H 原子则会稳定地吸附在起始位点上. 同时, 由表 2 可知在相同的应变条件下 COP 位点的结合能远高于各准三重位点, 表明 H 原子在准三重位点处表现出最稳定性, 可以被困在那里.

由上述分析可知, 未掺杂 C 原子时, 在各应变条件下, OP, COP 位点处 H 吸附完全等价. 掺杂 C 原子时即使没有应力, OP, COP 位点 H 吸附的

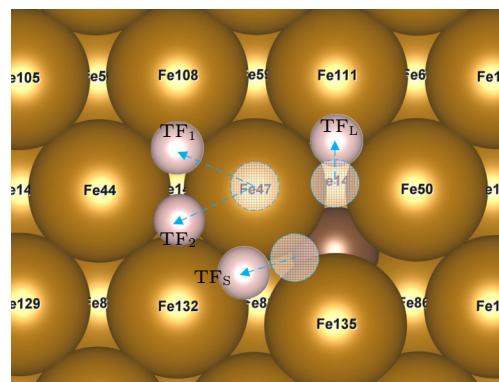


图 7 不稳定点吸附结过示意图 (掺杂 C), 虚圆代表氢原子起始位点, 位于 OP 位点的 H 原子在应变为 -5% 和 5% 的作用下迁移至  $TF_1$  位点, 在 -2.5%, 0%, 2.5% 的情况下迁移至  $TF_2$  位点; 位于 SB 位点的 H 原子迁移至  $TF_s$  位点; 位于 LB 位点的氢原子迁移至  $TF_L$  位点

Fig. 7. Adsorption results of unstable site (C-doped). The dotted circles represent the starting site of hydrogen atom, the H atom at the OP site migrates to the  $TF_1$  site at the strain of -5% and 5%, and to the  $TF_2$  site at the strain of -2.5%, 0%, 2.5%, the H atom located at the SB site migrates to the  $TF_s$  site, H atom at LB site migrates to  $TF_L$  site.

结果也不同, 进一步说明表面空间结构的畸变对 H 吸附结果的影响不可忽略; 而 OP 处应变大小不同导致 H 吸附的最终位点不同则反映了 C 掺杂时畸变空间在应变的作用下再次发生了不规则变化, 原子尺度上空间结构的微小变化导致了 H 吸附结果的复杂多变.

## 4 讨论部分

由上述计算结果, 无论是掺杂还是不掺杂 C 原子, 准三重位点都是 H 最稳定的吸附位点. 为此, 按照离最大畸变原子远近的程度, 选取掺杂 C 时 TF,  $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}_L$  位点和未掺杂 C 时的  $\text{TF}_{\text{pure}}$  位点(相当于掺杂 C 时, 离最大畸变原子无穷远处的准三重位点)来研究预应变对 H 吸附的影响.

### 4.1 吸附结构参数分析

掺杂 C 原子使各 Fe 原子偏离“理想晶格”的点阵结构, 形成了“畸变晶格”<sup>[48]</sup>. 图 8 所示为 H 吸附结构参数. 从图 8 可以看出, C 掺杂使 Fe(110) 表面不同区域畸变程度不同, Fe(110) 表面由多个三角形形状的单元表面组成, 本文主要研究离 H 原子最近的单元表面的变化情况, 它位于 H 原子下方, 由组成准三重位点的 3 个 Fe 原子构成. 其中  $d$  为 H 吸附高度 (近似于  $c$  方向上 H 原子到各 Fe 原子在的平均值);  $\alpha_i$  为三角形单元表面 3 个内角. 图 8 中阴影部分为 H 原子吸附于  $\text{TF}_S$  位点时, H 原子对应的单元表面, 它是由  $\text{Fe}_{47}$ ,  $\text{Fe}_{132}$  和  $\text{Fe}_{135}$  构成的三角形, 它也可以作为一个通道, H 原子可以穿越此通道扩散进入金属内部.

通过在原子尺度上探究应变如何影响畸变晶格微观结构, 继而影响畸变晶格空间电荷分布情况, 最终导致理化性能改变, 期望由此得到基本物理共性规律. 图 9 为不同位点处预应变对 H 吸附结果的影响. 单元表面畸变程度 ( $D_\Delta$ ) 由方程 (2) 定义:

$$D_\Delta = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (X_{ij} - \bar{X}_{ij})^2, \quad (2)$$

其中,  $X_{ij}$  表示掺杂 C 原子时构成单元表面的 3 个 Fe 原子的 3 个坐标分量,  $\bar{X}_{ij}$  表示未掺杂 C 原子时构成单元表面的 3 个 Fe 原子的 3 个坐标分量,  $D_\Delta$  的值越大, 畸变程度越大, 形状差异越大.

H 吸附高度 ( $d$ ) 是 H 吸附在表面时的一个重

要的结构参数<sup>[49]</sup>, 其与单元表面积 ( $S_\Delta$ ) 和单元表面畸变程度 ( $D_\Delta$ ) 有关. 由图 9 可知, 未掺杂 C 原子时 ( $\text{TF}_{\text{pure}}$ ),  $D_\Delta$  为 0,  $d$  不受  $D_\Delta$  影响,  $d$  与对应的  $S_\Delta$  呈负相关. 掺杂 C 原子时 ( $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}_L$ ,  $\text{TF}$ ),  $D_\Delta$  和  $S_\Delta$  都不为 0: 以  $\varepsilon = 0\%$  为分界线, 压缩时  $d$  与  $D_\Delta$  呈正相关; 拉伸时  $d$  与  $S_\Delta$  呈负相关.

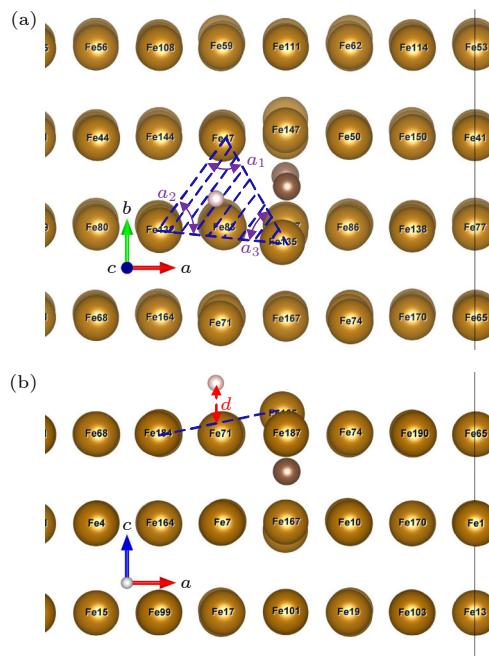


图 8 H 吸附的几何参数 (a)  $aob$  平面; (b)  $aoc$  平面

Fig. 8. Geometric parameters for H adsorption: (a)  $aob$  plane; (b)  $aoc$  plane.

$S_\Delta$  和  $D_\Delta$  的大小和变化规律与是否掺杂 C 原子, 以及掺杂 C 原子后各位点离 C 原子和最大畸变原子 ( $\text{Fe}_{135}$ ) 的距离有关. 未掺杂 C 原子时,  $\text{TF}_{\text{pure}}$  位点处  $S_\Delta$  和  $D_\Delta$  的值均最小,  $S_\Delta$  与  $\varepsilon$  呈正相关,  $D_\Delta$  为 0; 掺杂 C 原子时,  $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}_L$ ,  $\text{TF}$  位点处  $S_\Delta$  和  $D_\Delta$  的值均大于  $\text{TF}_{\text{pure}}$  位点处的值,  $S_\Delta$  与  $\varepsilon$  呈正相关, 压缩时 ( $\varepsilon$  由 0% 加载到-5%)  $D_\Delta$  先增后减, 拉伸时 ( $\varepsilon$  由 0% 加载到 5%)  $D_\Delta$  先减后增. 同时, 由于  $\text{TF}_L$  位点处离  $\text{Fe}_{135}$  较远,  $S_\Delta$  和  $D_\Delta$  的大小和变化规律与  $\text{TF}_{\text{pure}}$  位点更为接近, 而  $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}$  位点离  $\text{Fe}_{135}$  较近,  $S_\Delta$  和  $D_\Delta$  的值明显大于  $\text{TF}_L$ ,  $\text{TF}_{\text{pure}}$  位点的值, 这可能是导致掺杂时  $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}$  位点处  $d$  对  $D_\Delta$  和  $S_\Delta$  的变化很敏感的原因. 同时, C 原子本身也会对吸附结构产生影响:  $\text{TF}$  位点的  $D_\Delta$  和  $S_\Delta$  类似于  $\text{TF}_S$  位点, 两者均较大, 然而  $\text{TF}_S$  位点处  $d$  较小,  $\text{TF}$  位点处  $d$  却是 4 个位点中最大的, 原因是 C 原子位于  $\text{TF}$  位点正下方, 又因为 C 原

子到 H 原子的距离远大于 C 原子和 H 原子的成键距离 (1.08—1.16 Å), 导致 C 原子对 H 原子发生了较大的排斥.

## 4.2 结合能分析

三角形单元三个内角的标准差 ( $S_\alpha$ ) 由方程 (3) 定义:

$$S_\alpha = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (\alpha_i - \bar{\alpha})^2}, \quad (3)$$

其中,  $\alpha_i$  表示三角形的 3 个内角,  $\bar{\alpha}$  表示 3 个内角的平均值, 单位均为 ( $^\circ$ ),  $S_\alpha$  的值越大, 3 个内角之间的差异越大, 三角形单元表面越不规则.

为分析表面结构与结合能之间的关系, 结合表 2 绘制出准三重位点处结合能 ( $E_b$ ) 与单元表面的 3 个内角标准差 ( $S_\alpha$ ) 在不同预应变 ( $\varepsilon$ ) 条件下的变化趋势, 如图 10(a) 所示. 未掺杂 C 原子时, 当  $\varepsilon$  由 -5% 增至 5% 时, TF<sub>pure</sub> 位点的  $E_b$  先增大后减小, 说明  $\varepsilon$  使得 H 原子在位点上的结合强度先减小后增大. 掺杂 C 原子时, 当  $\varepsilon$  由 -5% 增至 5% 时, TF 位点的  $E_b$  先减小后增大, 说明  $\varepsilon$  使得 H 原子在位点上的结合强度先增大后减小; TF<sub>S</sub>, TF<sub>L</sub> 位点的  $E_b$  均单调增大, 说明  $\varepsilon$  使得 H 原子在位点上的结合强度单调减小. 掺杂 C 原子时, 各位点处的  $E_b$  与  $S_\alpha$  的变化趋势呈现出较强的相关性,

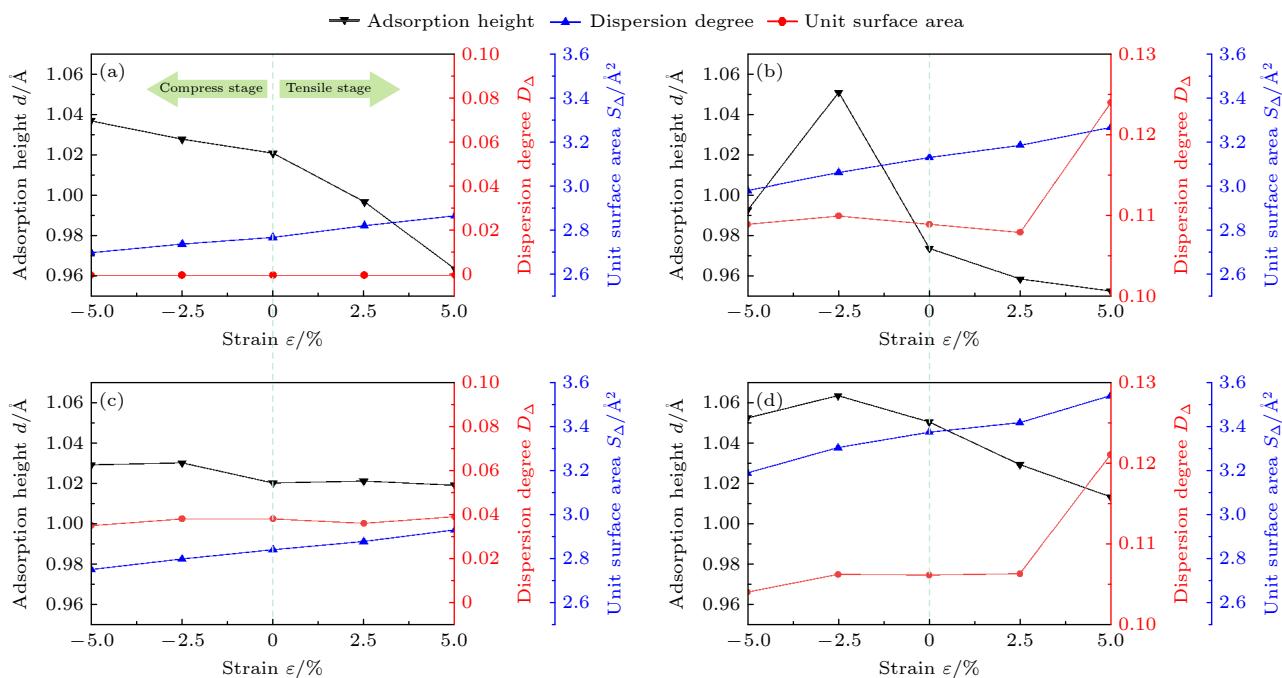


图 9 H 原子吸附结果 (a) TF<sub>pure</sub> (未掺杂); (b) TF<sub>S</sub> (掺杂 C 原子); (c) TF<sub>L</sub> (掺杂 C 原子); (d) TF (掺杂 C 原子)

Fig. 9. Adsorption results of H atom: (a) TF<sub>pure</sub> (none-doped); (b) TF<sub>S</sub> (C-doped); (c) TF<sub>L</sub> (C-doped); (d) TF (C-doped).

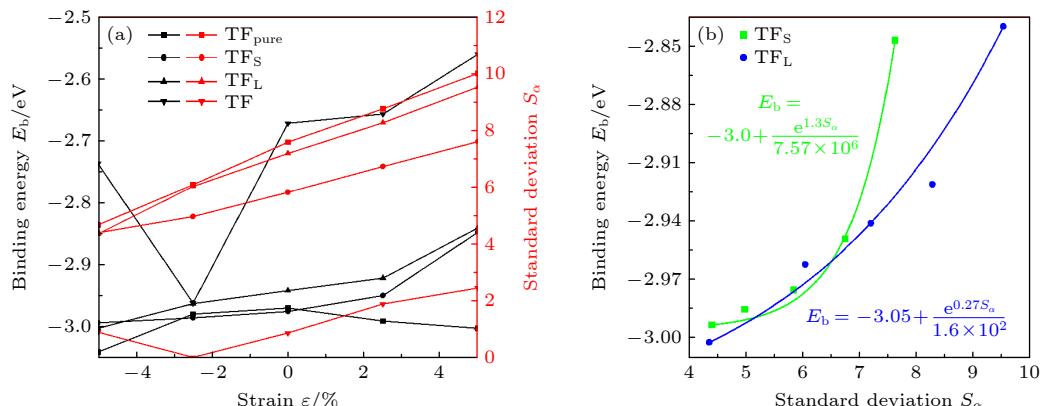


图 10 结合能分析 (a) 预应变-结合能-标准差; (b) 标准差-结合能

Fig. 10. Analysis of bonding energy: (a) Strain-binding energy-standard deviation; (b) standard deviation- binding energy.

$E_b$  与  $S_\alpha$  的大小呈正相关。利用这种相关性，虽然 H 原子的位置难以直接观测，但可以凭借表面 Fe 原子的状态判断相关位点处的  $E_b$ 。由于 TF 位置处  $E_b$  普遍比  $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}_L$  和  $\text{TF}_{\text{pure}}$  处高太多，其吸附不稳定，因此在 C 掺杂时给出  $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}_L$  位点处  $E_b$  与  $S_\alpha$  的拟合曲线，如图 10(b) 所示，其函数形式为指数函数，如(4)式：

$$E_b = A + e^{CS_\alpha} / B, \quad (4)$$

其中，e 为自然常数；A, B, C 为常数。

TF 位点处，在  $\varepsilon = -2.5\%$  时，单元表面的 3 个内角分别为  $59.97^\circ$ ,  $59.99^\circ$ ,  $60.04^\circ$ ,  $S_\alpha$  最小，造成结合能最小，接近  $\text{TF}_S$  和  $\text{TF}_L$  位点的结合能。实际上， $\text{TF}_{\text{pure}}$ , TF,  $\text{TF}_S$  和  $\text{TF}_L$  位点是 3 类不同的位点： $\text{TF}_{\text{pure}}$  的 H 吸附时既不受畸变影响，也不受 C 原子的影响，TF 的 H 吸附时既受畸变影响，也受 C 原子的直接影响。这可能是造成  $\text{TF}_{\text{pure}}$  和 TF 位点上 H 的  $E_b$  在单轴预应变作用下表现出相反趋势的原因。 $\text{TF}_S$  和  $\text{TF}_L$  位点 H 吸附时受 C 的影响较小，主要受 Fe 原子畸变影响。这可能是造成  $\text{TF}_S$  和  $\text{TF}_L$  位点处 H 的  $E_b$  在单轴预应变作用下表现出的趋势既不同于无 C 时的情况，也不同于直接受 C 原子作用情况的原因，C 原子本身也直

接影响预应变条件下结合能的变化趋势。

### 4.3 扩散分析

Fe(110) 表面吸附的 H 原子向内部扩散，需要综合考虑 H 原子在位点处的  $E_b$ ,  $d$  以及  $S_{\Delta L}$ (H 吸附后单元表面积)。稳定吸附位点处  $E_b$  越大(H 原子与表面结合强度越低)， $d$  越小， $S_{\Delta L}$  越大，H 原子迁移到子层的机会越大，原子氢越容易扩散到微观结构中，对钢构成危险<sup>[31]</sup>。表 3 列出了各准三重位点处 H 吸附后  $S_{\Delta L}$  的大小，与吸附前相比，H 吸附 Fe(110) 表面后会造成对应的单元表面积减小。

表 3 H 吸附后单元表面积  $S_{\Delta L}$   
Table 3. Unit surface area of H-adsorption  $S_{\Delta L}$ .

$\varepsilon/\%$	$S_{\Delta L}/\text{\AA}^2$			
	$\text{TF}_{\text{pure}}$	$\text{TF}_S$	$\text{TF}_L$	TF
-5	2.715	2.909	2.751	2.936
-2.5	2.759	2.954	2.797	2.998
0	2.746	2.988	2.83	3.03
2.5	2.812	3.048	2.829	3.047
5	2.856	3.069	2.858	3.061

为探究预应变对 C 掺杂 Fe(110) 表面的 H 原子向内部扩散的影响，选取  $\text{TF}_S$  位点分析其  $E_b$ ,  $d$  以及  $S_{\Delta L}$ ，如图 11 所示。当在拉伸阶段， $\text{TF}_S$  位

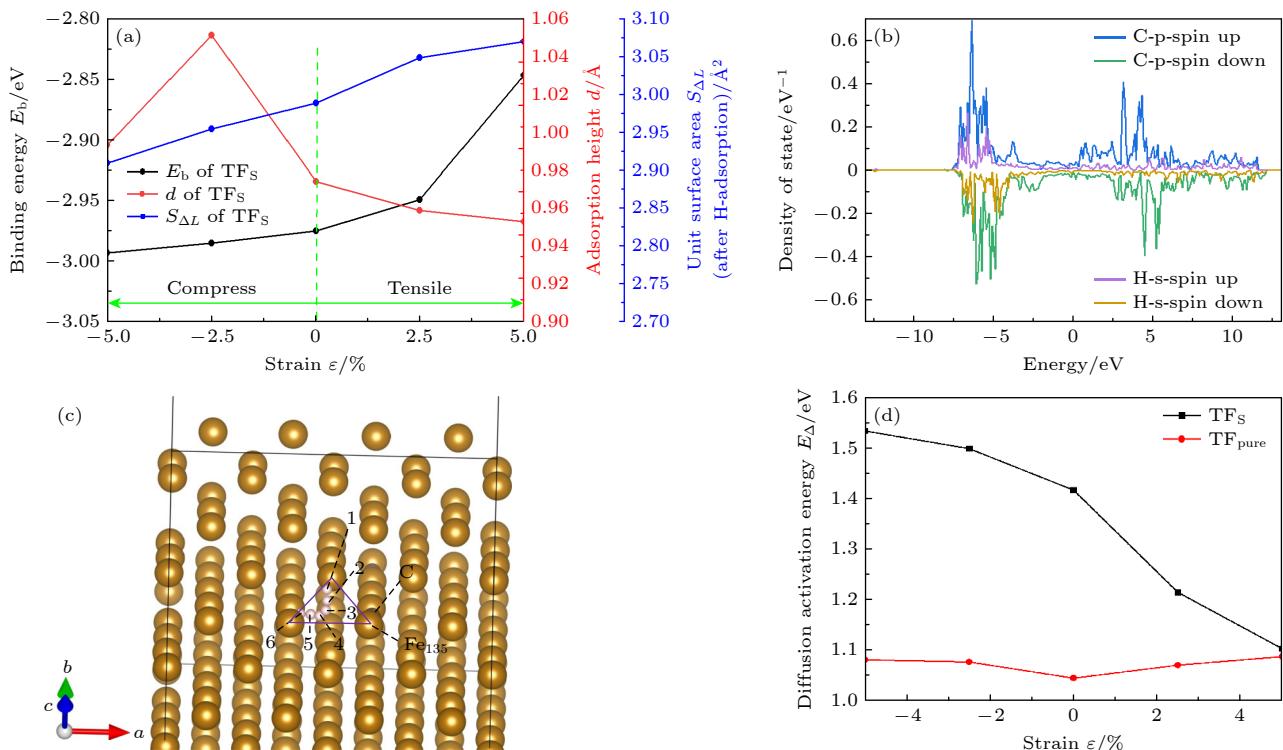


图 11 扩散分析 (a) 吸附结构与结合能；(b) 态密度；(c) 扩散路径；(d) 扩散能垒

Fig. 11. Diffusion analysis: (a) Adsorption structure and binding energy; (b) density of state; (c) diffusion path; (d) diffusion activation energy.

点  $E_b$ ,  $S_{\Delta L}$  持续增大,  $d$  持续减小, 说明拉应变使 H 原子更容易扩散到微观结构中; 在压缩阶段, 虽然  $d$  在-2.5% 至-5% 压缩阶段略有减小, 但是  $E_b$ ,  $S_{\Delta L}$  持续减小, 说明压缩使 H 原子更难扩散到微观结构中.

$\varepsilon = 0\%$  时, 与  $\text{TF}_{\text{pure}}$  处位相比,  $\text{TF}_S$  位点  $E_b$  略低, 但差值仅为 0.008 eV, 可忽略不计;  $\text{TF}_S$  位点  $d$  更小且  $S_{\Delta L}$  更大; 从吸附结构上来看,  $\text{TF}_S$  位

点 H 原子有更容易扩散到微观结构中的可能性, 然而, H 原子从表层扩散到次表层, 还受 C 原子本身的影响, 如图 11(b) 所示, C 原子 p 轨道和 H 原子 s 轨道存在重叠, 说明 C, H 原子之间存在相互作用. 在未掺杂时, 体相中 H 原子通过从四面体间隙向最近的四面体位置迁移而扩散 [50], 采用攀爬微动弹性带 (CI-NEB) 方法 [51], 对 H 从表面扩散到内部的最小能量路径 (MEPs) 和过渡态

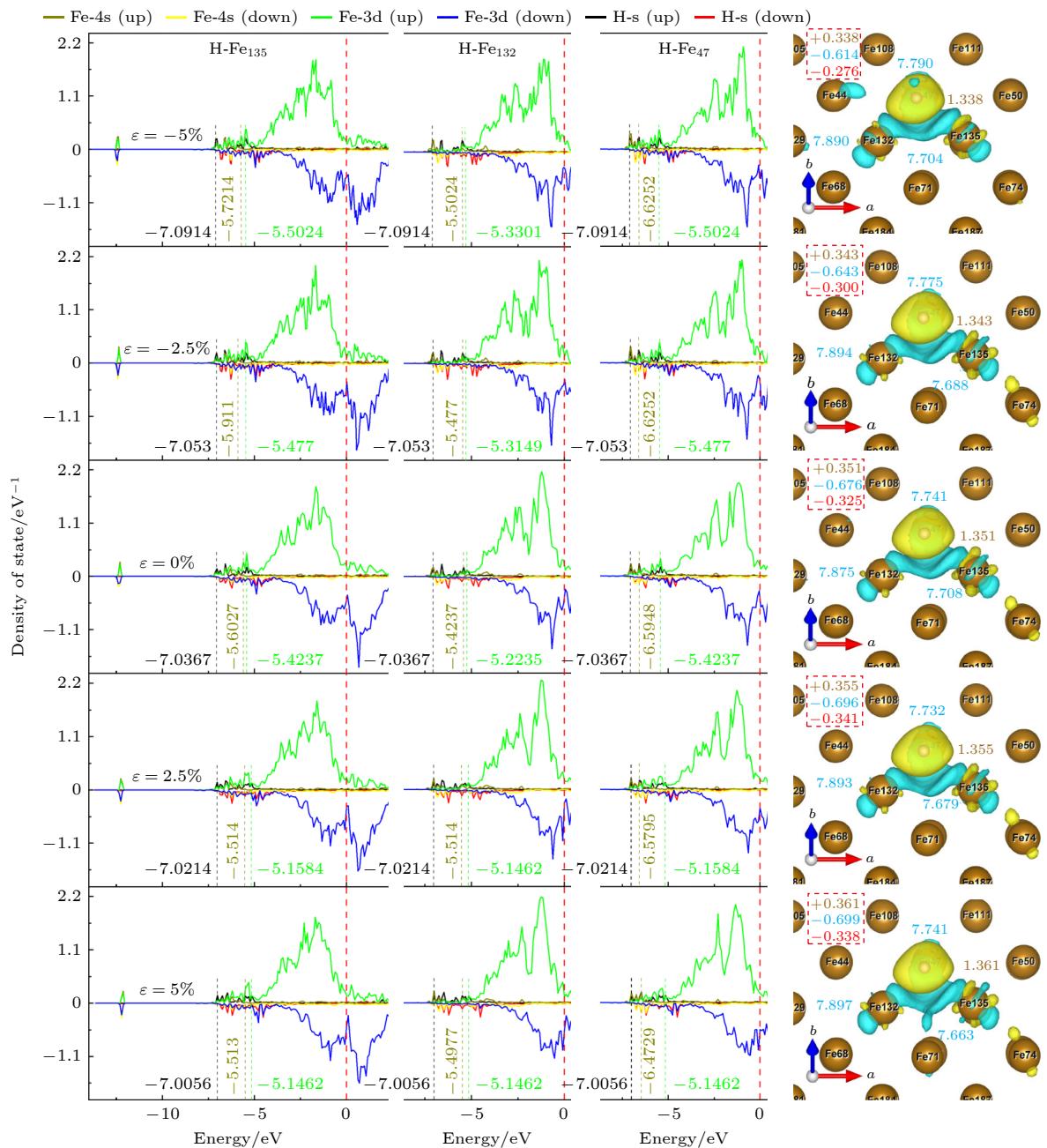


图 12  $\text{TF}_S$  位点态密度和 Bader 电荷, 其中右图黄色字体为 H 原子上的电荷, 蓝色字体为 3 个配位 Fe 原子的电荷, 虚线框内为 H, Fe 原子得失总电荷以及它们的差值(红色字体)

Fig. 12. State density and Bader charge of  $\text{TF}_S$  site. The charge on the H atom is shown in the right panel by the yellow font, the charge on the three coordinated Fe atoms by the blue font, and the total charge gain or loss of the H and Fe atoms as well as their difference (shown in red type) is included in the dashed box.

进行了计算。图 11(c) 所示为 H 原子扩散路径。图 11(d) 所示为 H 原子扩散能垒 ( $E_\Delta$ )，得到  $\text{TF}_{\text{pure}}$  位点从表面到次表面需克服的势垒为 1.045 eV，与 Li 等<sup>[33]</sup> (1.05 eV) 和 Jiang 等<sup>[52]</sup> (1.02 eV) 的研究非常吻合；而  $\text{TF}_S$  处从表面到次表面需克服的势垒为 1.416 eV，表明 C 原子掺杂使扩散能垒增大 0.371 eV，这与 Zhu 等<sup>[53]</sup> 的研究结论一致，C 原子掺杂会增大表面到次表面的扩散能垒。图 11(d) 显示  $\text{TF}_S$  处  $E_\Delta$  随  $\varepsilon$  增大而减小，说明压缩应变使 H 原子更难扩散到微观结构中，拉应变使 H 原子更容易扩散到微观结构中，此结论与前文分析结论一致。同时结合图 10(a) 发现， $\text{TF}_S$ ,  $\text{TF}_{\text{pure}}$  处的  $E_\Delta$  和  $E_b$  有更强的关联性，二者随  $\varepsilon$  变化趋势相反。

#### 4.4 态密度与电荷分析

图 12 所示为  $\varepsilon$  从 -5% 增至 5% 时， $\text{TF}_S$  位点处原子分波态密度<sup>[54]</sup> 及 Bader 电荷分布。H 原子的 s 轨道与配位 Fe 原子的 3d, 4s 轨道在 -7.1 至 -5 eV 之间重叠，Bader 电荷空间分布表明 H 原子得到更多的电荷 (从 1.338e 增至 1.361e)。这是与张凤春等<sup>[55]</sup> 在无 C 掺杂时的研究结果一致，他们也认为 H 会从 Fe 上得到电荷。在  $\text{TF}_S$  位点处，3 个配位 Fe 原子电荷分布存在明显差异，电荷分布不均匀，产生了极性，H 原子得到的总电荷与配位 Fe 原子失去的总电荷并不相等，例如在  $\varepsilon = 0\%$  时，Fe 原子多失了 -0.325e 的电荷，一个可能的原因是这部分电荷被 C 原子得到了一部分，因而与 H 原子发生相斥，造成位点处 H 原子难以扩散进入体相内部 (与未掺杂 C 原子相比)。图 13 所示为  $\varepsilon = 0\%$  时  $\text{Fe}_{135}$ , H, C 原子组成的平面上电荷密度，C 原子与 Fe 原子之间存在键合作用。

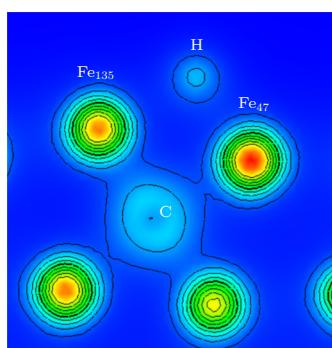


图 13  $\text{TF}_S$  位点电荷密度

Fig. 13. Charge density of  $\text{TF}_S$  site.

综上所述，远离 C 原子的 H 向内部的扩散不受 C 影响，而  $\text{TF}_S$  位点处 C 原子周围的 H 难以扩散进入钢铁内部，C 掺杂使 H 富集在 C 杂质周围而导致氢脆，Wang 等<sup>[56]</sup> 对钛合金的研究认为随表面 H 覆盖率升高，表面能和表面断裂功下降，可诱发解理断裂，张江林等<sup>[57]</sup> 也认为 H 局部积累会导致氢脆。同时，预应变增大使掺杂处的空间几何结构和结合能改变 ( $d$  减小,  $E_b$ ,  $S_{\Delta L}$  增大)，使 H 更容易向内部扩散。

## 5 结 论

本文采用第一性原理的计算方法，原子尺度上，将 H 原子吸附表面时预应变导致的表面结构变化与最终吸附结构相联系，从表面原子空间构型、结合能、电子结构 3 个方面探究了预应变对 H 吸附、渗透影响，并计算了扩散能垒加以验证，主要得到以下结论。

1) 掺杂 C 原子使 Fe(110) 晶胞的八面体发生了畸变，导致表面 Fe 原子在空间内偏离了原来的理想位点，继而导致不同位点处 H 原子在不用预应变条件下的吸附规律不同。

2) 当 H 原子从表面向次表面扩散时，与  $\text{TF}_{\text{pure}}$  位点 (未掺杂 C 原子的位点) 相比，即使  $\text{TF}_S$  位点 (掺杂 C 原子的位点) 处的空间几何结构更适合 H 原子扩散，但 H 原子受 C 原子本身的排斥作用， $\text{TF}_S$  处位扩散能垒仍然高于  $\text{TF}_{\text{pure}}$  处，导致  $\text{TF}_S$  位点处 C 原子周围的 H 难以扩散进入钢铁内部，H 富集在 C 杂质周围而导致氢脆。

3)  $\text{TF}_S$  位点处，随着拉伸应变增大，H 原子更容易扩散到钢的微观结构中，随着压缩应变增大，H 原子越难扩散到钢的微观结构中，可利用压缩应变减小钢中氢脆的发生。

## 参考文献

- [1] Teng Y, Wang Z D, Li Y, Ma Q, Hui Q, Li S B 2019 *Csee J. Power Energy* **5** 266
- [2] Zhang B, Wan H, Xu K Z, Li X J, Wei S X 2017 *Int. Pet. Econ.* **25** 65 (in Chinese) [张博, 万宏, 徐可忠, 李雪静, 魏寿祥 2017 国际石油经济 25 65]
- [3] Dodds P E, Mcdowall W 2013 *Energy Policy* **60** 305
- [4] Buzzard R W, Cleaves H E 1951 *Hydrogen Embrittlement of Steel-Review of Literature* (United States: National Bureau of Standards) p36
- [5] Liu S, Wang M G 2015 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25** 3100 (in Chinese) [刘松, 王寅岗 2015 中国有色金属学 25 3100]

- [3100]
- [6] Hu S W, Liang H, Xu B 2019 *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin.* **40** 278 (in Chinese) [胡世威, 梁浩, 徐兵 2019 航空学报 **40** 278]
- [7] Cheng A K, Chen N Z 2017 *Int. J. Fatigue* **96** 152
- [8] Cheng A K, Chen N Z 2017 *Ocean Eng.* **142** 10
- [9] Meda U S, Bhat N, Pandey A, Subramanya K N, Lourdu Antony Raj M A 2023 *Int. J. Hydrogen Energ.* **48** 17894
- [10] Nanninga N, Grochowski J, Heldt L, Rundman K 2009 *Corros. Sci.* **52** 1237
- [11] Nanninga N E, Levy Y S, Drexler E S, Condon R T, Stevenson A E, Slifka A J 2012 *Corros. Sci.* **59** 1
- [12] Zhou C S, Ye B G, Song Y Y, Cui T C, Xu P, Zhang L 2019 *Int. J. Hydrogen Energ.* **44** 22547
- [13] Toofan J, Watson P R 1998 *Surf. Sci.* **401** 162
- [14] Russell B C, Castell M R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245414
- [15] Lord M A, Evans E J, Barnett J C, Allen W M, Barron R A, Wilks P S 2017 *J. Phys. Condens. Mat.* **29** 384001
- [16] Li S Y, Hu R S, Zhao W M, Li B B, Wang Y 2020 *Surf. Technol.* **49** 15 (in Chinese) [李守英, 胡瑞松, 赵卫民, 李贝贝 王勇 2020 表面技术 **49** 15]
- [17] Hu T H, Li Z H, Zhang Q F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 067101 (in Chinese) [胡庭赫, 李直昊, 张千帆 2024 物理学报 **73** 067101]
- [18] Zhao W, Wang J D, Liu F B, Chen D R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3352 (in Chinese) [赵巍, 汪家道, 刘峰斌, 陈大融 2009 物理学报 **58** 3352]
- [19] Yoshida K 1980 *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** 1873
- [20] Tang X Y 2016 *M. S. Thesis* (Qingdao: China University of Petroleum (East China)) (in Chinese) [唐秀艳 2016 硕士学位论文 (青岛: 中国石油大学(华东))]
- [21] Savoie J, Ray R K, Butron-Guillem M P, Jonas J J 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 2511
- [22] Cremaschi P, Yang H, Whitten J L 1995 *Surf. Sci.* **330** 255
- [23] Bozso F, Ertl G, Grunze M, Weiss M 1977 *Appl. of Surf. Sci.* **1** 103
- [24] Baró A M, Erley W 1981 *Surf. Sci.* **112** L759
- [25] Xie W W, Peng L, Peng D L, Gu F L, Liu J 2014 *Appl. Surf. Sci.* **296** 47
- [26] Eder M, Terakura K, Hafner J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115426
- [27] Raeker J T, DePristo E A 1990 *Surf. Sci.* **235** 84
- [28] Chohan K U, Jimenez M E, Koehler P K S 2016 *Appl. Surf. Sci.* **387** 385
- [29] Xu L, Kirvassilis D, Bai Y, Mavrikakis M 2018 *Surf. Sci.* **667** 54
- [30] Richard T, Zihan X, Balachandran R, Donald W, Wenhao S, Kristin A P, Ping O S 2016 *Sci. Data* **3** 160080
- [31] Sheikhzadeh A, Liu J, Zeng Y M, Zhang H 2024 *Int. J. Hydrogen Energ.* **81** 727
- [32] Li S Y, Zhao W M, Qiao J H, Wang Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 217103 (in Chinese) [李守英, 赵卫民, 乔建华, 王勇 2019 物理学报 **68** 217103]
- [33] Li S Y, Zhao W M, Wang Y 2020 *Chin. J. Struc. Chem.* **39** 443
- [34] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [35] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [36] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Liu X W, Huo C F, Li Y W, Wang J G, Jiao H J 2012 *Surf. Sci.* **606** 733
- [39] Jiang D E, Carter A E 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045402
- [40] Dong N, Zhang C, Liu H, Li J, Wu X L 2014 *Comp. Mater. Sci.* **90** 137
- [41] Stibor A, Kresse G, Eichler A, Hafner J 2002 *Surf. Sci.* **507** 99
- [42] Spencer J S M, Hung A, Snook K I, Yarovsky I 2002 *Surf. Sci.* **515** L464
- [43] Arya A, Carter A E 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8982
- [44] Shih H D, Jona F, Bardi U, Marcus P M 1980 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** 3801
- [45] Xu C, O'Connor D J 1991 *Nucl. Instrum. Meth. B* **53** 315
- [46] Shen X J, Chen J, Sun Y M, Liang T S 2016 *Surf. Sci.* **654** 48
- [47] Jiang D E, Carter A E 2003 *Surf. Sci.* **547** 85
- [48] Yang Y, He Q F 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 385 (in Chinese) [杨勇, 赫全锋 2021 金属学报 **57** 385]
- [49] Li X J, Lin S Y, Zhou W Z, Ma Y, Jiang N B, Liu Z 2024 *Int. J. Hydrogen Energ.* **51** 894
- [50] He Y, Li Y J, Chen C F, Yu H B 2017 *Int. J. Hydrogen Energ.* **42** 27438
- [51] Henkelman G, Uberuaga P B, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [52] Jiang D E, Carter A E 2004 *Phys. Rev. B* **70** 064102.
- [53] Zhu L X, Luo J H, Zheng S L, Yang S J, Hu J, Chen Z 2023 *Int. J. Hydrogen Energ.* **48** 17703
- [54] Liu F, Wen Z P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 137101 (in Chinese) [刘飞, 文志鹏 2019 物理学报 **68** 137101]
- [55] 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]
- [56] Wang C M, Zhang L J, Ma Y J, Zhang S Z, Yang R, Hu Q M 2023 *Appl. Surf. Sci.* **621** 156871
- [57] Zhang J L, Wang Z M, Wang D H, Hu C H, Wang F, Gan W J, Lin Z K 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 168801 (in Chinese) [张江林, 王仲民, 王殿辉, 胡朝浩, 王凤, 甘伟江, 林振琨 2023 物理学报 **72** 168801]

# Effect of uniaxial pre-strain on H adsorption and diffusion on C-doped Fe (110) surface\*

CAI Yiquan<sup>1)</sup> YIN Yihui<sup>1)†</sup> LI Jicheng<sup>1,2)</sup>

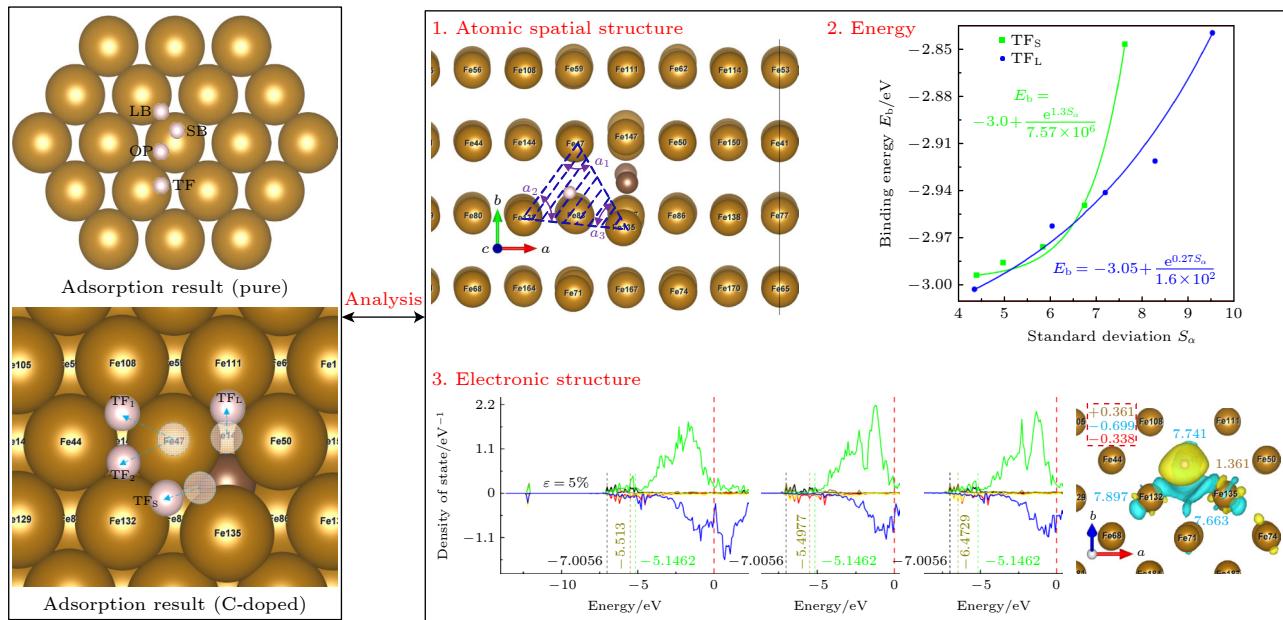
1) (China Academy of Engineering Physics, Institute of Systems Engineering, Mianyang 621900, China)

2) (Key Laboratory of Engineering Materials and Structural Shock Vibration in Sichuan Province, Mianyang 621999, China)

(Received 22 January 2025; revised manuscript received 8 April 2025)

## Abstract

In order to further investigate and improve the mechanism of the interaction between pre-strain/pre-stress and hydrogen-adsorbed steel (Fe-C alloy) surface at the microstructural level, the first-principles calculations method is used to study the effects of uniaxial pre-strain on hydrogen adsorption and diffusion on C-doped Fe(110) surface. The influence of pre-strain on hydrogen adsorption and permeation is investigated from three aspects: surface atomic spatial configuration, binding energy ( $E_b$ ), and electronic structure. The diffusion energy barriers for hydrogen permeation are calculated in both doped and undoped C atoms. The results demonstrate that doped C atoms induce octahedral lattice distortion in Fe crystals in different directions, creating “distortion” on the Fe(110) surface. Variations in distortion degree ( $D_\Delta$ ) at different sites and their distances from C atom lead to inconsistent trends in adsorption configurations (H adsorption height  $d$  and unit surface area  $S_\Delta$ ) and binding energy ( $E_b$ ) under pre-strain. For adsorption configurations,  $d$  is coupled by  $\varepsilon$  and C atom effects: at the TF<sub>pure</sub> site (non-C-doped site),  $d$  decreases as  $S_\Delta$  increases; under compression ( $\varepsilon$  decreases from 0% to -5%) at TF (C-doped site with C atom directly beneath the site), TF<sub>S</sub> (C-doped site located closer to the maximally distorted atom Fe<sub>135</sub>) and TF<sub>L</sub> sites (C-doped site located farther from the maximally distorted atom Fe<sub>135</sub>),  $d$  positively correlates with  $D_\Delta$ , while under tension ( $\varepsilon$  increases from 0% to 5%),  $d$  negatively correlates with  $S_\Delta$ . As  $\varepsilon$  increases from -5% to 5%,  $E_b$  peaks at TF<sub>pure</sub> then declines, whereas  $E_b$  at TF decreases initially



\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12072333).

† Corresponding author. E-mail: yinhy@caep.ac.cn

before rising, and  $E_b$  at TF<sub>S</sub>/TF<sub>L</sub> monotonically increases. The analysis shows that  $E_b$  at TF<sub>S</sub>/TF<sub>L</sub> positively is correlated with the standard deviation ( $S_\alpha$ ) of the three internal angles in the triangular unit. The trend of diffusion energy barrier ( $E_\Delta$ ) is opposite to that of  $E_b$ . When H is adsorbed at C-doped sites, the adsorption configuration and binding energy calculations indicate that H tends to diffuse inward more readily. However, electronic structure analysis reveals repulsion between C and H atoms, accompanied by increased diffusion barriers compared with the scenarios in the undoped cases, causing H atoms to accumulate around C atoms rather than penetrate the bulk phase, thereby leading hydrogen atoms to embrittle. The calculations of adsorption configuration, binding energy, and diffusion barrier indicate that at doped sites (TF<sub>S</sub> site), increasing tensile strain can contribute to H diffusion into the steel microstructure, whereas compressive strain hinders it. This explains the engineering phenomenon where “higher carbon content exacerbates hydrogen embrittlement tendency under equivalent stress” on an atomic scale. This work elucidates the mechanism of H adsorption on pre-strained Fe-C alloy surfaces from an electronic structure perspective, providing theoretical ideas for studying hydrogen embrittlement.

**Keywords:** first principles,  $\alpha$ -Fe(C), pre-strain, H adsorption

**PACS:** 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.hb

**DOI:** [10.7498/aps.74.20250107](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250107)

**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250107](https://cstr.cnjournals.org/article/32037.14.aps.74.20250107)



## 单轴预应变对C掺杂Fe(110)表面H吸附、扩散的影响

蔡一全 尹益辉 李继承

**Effect of uniaxial pre-strain on H adsorption and diffusion on C-doped Fe (110) surface**

CAI Yiquan YIN Yihui LI Jicheng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 74, 127101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250107

CSTR: 32037.14.aps.74.20250107

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250107>

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

#### 氢气在 $\gamma$ -U(100)/Mo表面吸附行为的第一性原理研究

First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on  $\gamma$ -U(100)/Mo surface

物理学报. 2022, 71(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631>

#### In掺杂 $h$ -LuFeO<sub>3</sub>光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped  $h$ -LuFeO<sub>3</sub>

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

#### 原子吸附的二维CrI<sub>3</sub>铁磁半导体电学和磁学性质的第一性原理研究

First principles study of electrical and magnetic properties of two-dimensional ferromagnetic semiconductors CrI<sub>3</sub> adsorbed by atoms

物理学报. 2021, 70(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210090>

#### 金属Sc修饰Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>

#### Si对Inconel 718合金中 $\gamma$ 相影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of Si on  $\gamma$  phase in Inconel 718 alloy

物理学报. 2023, 72(18): 186301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230583>

#### Ag, Cu掺杂氧化石墨烯吸附NH<sub>3</sub>的第一性原理研究

First-principles study of NH<sub>3</sub> adsorption on Ag- and Cu doped graphene oxide

物理学报. 2025, 74(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241737>