



## 氢在钛晶体中扩散行为的第一性原理

刘 松<sup>1,2</sup>, 王寅岗<sup>1</sup>

- (1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;  
2. 中航工业金城南京机电液压工程研究中心, 南京 211106)

**摘 要:** 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算 H 原子在 Ti 晶格中占据不同位置的体系能量。通过对体系能量变化的分析, 探求 H 原子在 Ti 晶格中的扩散路径和能量势垒, 分析室温下 H 原子在不同 Ti 晶体结构中的扩散行为与难易程度。结果表明: H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中从八面体间隙与四面体间隙共用面扩散、迁移, 而在  $\beta$ -Ti 晶格中则从两相邻四面体间隙共用面扩散、迁移。H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中扩散迁移所需克服的能量势垒比在  $\alpha$ -Ti 晶格中扩散迁移所需克服的能量势垒小、更容易进行扩散。在  $\alpha+\beta$  钛合金中, 处于  $\beta$  相四面体间隙中的 H 原子在扩散过程中将起到主导作用。

**关键词:** Ti 晶体; H 原子扩散; 第一性原理; 体系能量; 间隙

**中图分类号:** TG111      **文献标志码:** A

## First-principles of hydrogen diffusion mechanism in titanium crystals

LIU Song<sup>1,2</sup>, WANG Yin-gang<sup>1</sup>

- (1. College of Materials Science and Technology,  
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;  
2. Aviation Industry Corporation of China Jincheng Nanjing Electrical and  
Hydraulic Engineering Research Center, Nanjing 211106, China)

**Abstract:** The first-principles calculation was carried out on the Ti-H supercells based on the density functional theory. The system energy was obtained in various Ti-H supercells. The hydrogen diffusion pathway and the energy barrier were investigated through analyzing the energy change of titanium crystals with the H atom at different positions. The difficulty degree of the hydrogen diffusion was analyzed at the room temperature. The results show that H atoms diffuse across the share surfaces of the octahedral and tetrahedral interstitials and from the octahedral interstitials to the tetrahedral ones in the  $\alpha$ -Ti crystals. H atoms diffuse across the adjacent tetrahedral interstitials sharing surfaces and from one tetrahedral interstitial to the other in the  $\beta$ -Ti crystals. The energy barrier needed to be overcome for the H diffusion in the  $\beta$ -Ti crystals is lower than that in the  $\alpha$ -Ti crystals. H atoms occupying the tetrahedral interstitials in the  $\beta$ -Ti will play a leading role in the  $\alpha+\beta$  titanium alloy during the diffusion process.

**Key words:** Ti crystal; H atom diffusion; first-principles; system energy; interstitials

扩散过程对金属材料的一些物理及化学变化起着重要作用。金属材料中与扩散有关的各种问题很多, 如扩散型相变、均匀化、蠕变、氢脆等均与原子的迁移、扩散有着密切关系。由于金属材料的诸多性能和现象均与扩散有关, 因此, 研究晶体的扩散显得尤为重要。

钛及钛合金是一类具有高比热、耐高温、耐腐蚀等优异性能金属材料, 在工业领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。研究表明, 微量的氢即可能会使钛及钛合金材料在应力的作用下发生延迟断裂(又称可逆性氢脆)<sup>[2]</sup>。因此, 自从钛工业发展以来, 人们就致力于钛合金氢脆问题的研究<sup>[3-4]</sup>, 但至今仍在继续深入探索

其机制和预防方法<sup>[5-6]</sup>。

可逆性氢脆<sup>[7]</sup>存在于  $\alpha+\beta$  钛合金中, 是一种复杂的氢脆现象, 多发生在室温工作环境下。即在等温、等压环境中, 氢含量不超过其使用温度的溶解度极限(氢处于固溶状态), 在静应力作用下氢原子扩散聚集, 交互作用一段时间后, 会发生突然性断裂。其机理可能与氢原子在  $\alpha$  相和  $\beta$  相固溶体中的存在会引起晶格膨胀和内应力增大有关<sup>[8]</sup>。随着氢原子的扩散聚集, 晶胞体积的进一步膨胀, 在应力作用下诱导裂纹萌生。已有研究表明<sup>[9]</sup>, 氢原子是沿着  $\alpha/\beta$  相界面与  $\alpha$  相发生反应的, 氢诱导开裂也通常在  $\alpha$  相中或沿  $\alpha/\beta$  界面处发生。因而, 研究预防钛及钛合金可逆性氢脆势必要先研究氢原子在钛晶体内的扩散行为。只有了解氢原子在钛晶体内的扩散迁移路径、通道, 才能通过合金成分和工艺设计减弱氢原子的吸附和扩散能力, 降低氢脆敏感性。因此, 研究氢原子在钛晶体内的扩散行为是研究钛及钛合金可逆性氢脆发生机制和预防的基础。目前已经有一些研究人员对氢在钛合金中扩散行为进行研究, 如 TAKEDA 等<sup>[10]</sup>研究了氢在纯钛中的溢出、扩散机制; YUAN 等<sup>[11]</sup>也对置氢的 Ti6Al4V 钛合金的溢氢机制进行了研究。随着钛合金热氢处理技术<sup>[12]</sup>(THP)的发现, 使氢在钛晶体中高温条件下的扩散行为和机制得到了研究人员的关注<sup>[13-14]</sup>, 但对氢在钛晶体中室温条件下扩散行为的研究还较少, 而室温条件下氢在钛及钛合金内扩散行为却是揭示钛及钛合金可逆性氢脆的基础。

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理, 为研究原子在晶体内的扩散行为增加了新的手段, 可用计算机模拟的方法对扩散行为中涉及的扩散路径、扩散系数、扩散激活能以及能量势垒等方面进行研究<sup>[15-18]</sup>。本文作者基于 DFT 的第一性原理, 计算了室温下氢原子在钛晶格中占据不同位置体系的能量。通过对体系能量的变化, 探求了氢原子在钛晶格中的扩散路径和能量势垒, 分析了室温下氢原子在不同钛晶体结构中的扩散行为与难易程度, 旨在为深入了解钛合金可逆性氢脆的发生机制和预防提供基础。

## 1 研究方法

本文作者研究氢原子在钛晶体中的扩散行为, 主要从氢原子在钛晶格中的扩散路径和能量势垒等方面进行探讨。由于钛及钛合金具有  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 两种晶体结构, 因此分别对氢原子在这两种钛晶体结构中的扩散行为进行研究。晶体学理论和热力学理论均证明,

在钛固溶体中, H 原子占据  $\alpha$ -Ti 晶格的八面体间隙位置更为稳定, 而占据  $\beta$ -Ti 晶格的四面体间隙位置更为稳定<sup>[19]</sup>。因而, 对于  $\alpha$ -Ti 晶体主要研究 H 原子从一个八面体间隙向邻近八面体间隙扩散过程; 对于  $\beta$ -Ti 晶体, 也是主要研究 H 原子从一个四面体间隙向邻近四面体间隙扩散过程。研究方法主要是根据热力学原理, 应用 DFT 的第一性原理计算出氢原子在扩散路径不同位置时的钛晶体模型的吉布斯自由能, 再计算出在各扩展路径下的能量势垒, 能量势垒较小的扩散路径将可能是 H 原子在 Ti 晶体中的扩散路径<sup>[20-21]</sup>。DFT 第一性原理的计算是应用 MS 中的 CASTEP 软件完成的。剑桥连续总能量软件包(Cambridge sequential total energy package, CASTEP)<sup>[22]</sup>是一个 DFT 的从头算量子力学程序, 计算中选取超软赝势与平面波函数展开, 设平面波截断能 310 eV 作为周期边界条件, 交换关联能函数采用 GGA-PBE 形式。20 °C 时测得的  $\alpha$ -Ti 晶格常数:  $a=0.29511$  nm,  $c=0.46843$  nm; 20 °C 时测得的  $\beta$ -Ti 晶格常数:  $a=0.32820$  nm<sup>[23]</sup>。扩散模型主要以间隙固溶体的形式建立, Ti 与 H 的摩尔比为 16:1, 温度为 20 °C。温度设置是根据 Fermi-Dirac 函数, 通过调整电子温度  $\sigma(\sigma=k_B T$ , 式中  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $T$  为热力学温度)来完成的<sup>[24]</sup>。

## 2 计算与分析

### 2.1 H 在 $\alpha$ -Ti 晶格中的扩散行为

$\alpha$ -Ti 晶格为密排六方晶体结构, 存在八面体间隙(O)和四面体间隙(T), 相比之下八面体间隙半径较大(八面体间隙半径约为 0.060 nm, 四面体间隙半径约为 0.033 nm)。氢原子半径约为 0.037 nm, 占据  $\alpha$ -Ti 晶格的八面体间隙吉布斯自由能更低, 更为稳定。H 原子从  $\alpha$ -Ti 晶格一个八面体间隙扩散到邻近的八面体间隙均需要克服八面体面构成的 Ti 原子对其形成的阻碍。因此, H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中的扩散路径存在如图 1 所示的两种可能。一种为 H 原子从  $\alpha$ -Ti 晶格一个八面体间隙位 1 直接克服八面体面 ABC 的 Ti 原子的势垒, 扩散到邻近的八面体间隙位 2(见图 1(a))。另一种为 H 原子从  $\alpha$ -Ti 晶格一个八面体间隙位 1 克服八面体面 BCF 的 Ti 原子的势垒, 扩散到邻近的四面体间隙位 3; 再由该四面体间隙位 3 克服四面体面 BCD 的 Ti 原子的势垒, 扩散到邻近的四面体间隙位 4。最后, 由此四面体间隙位 4 克服四面体面 BCE 的 Ti 原子的势垒, 扩散到下一个八面体间隙位 2(见图 1(b))。

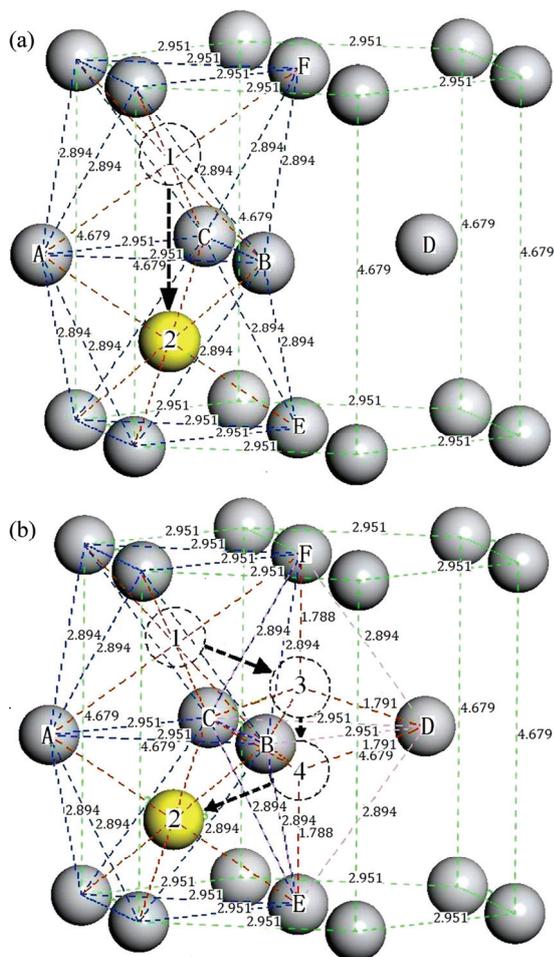


图1 H原子在 $\alpha$ -Ti晶格中的不同扩散路径

Fig. 1 Different diffusion pathway of H atoms in  $\alpha$ -Ti crystal: (a) O—O; (b) O—T—T—O

应用DFT的第一性原理,按照图1(a)中的路径,计算出H原子在 $\alpha$ -Ti晶格中从1位迁移到2位所需要克服的最大能量势垒约为0.7566 eV(见图2(a));按照图1(b)中的路径,计算出H原子在 $\alpha$ -Ti晶格中从1位迁移到3位,再迁移到4位,最后迁移到2位所需要克服的最大能量势垒约为0.6564 eV(见图2(b)).按图1(b)中扩散路径的计算结果与PAPAZOIGLOU等<sup>[25]</sup>通过实验得到的H原子在 $\alpha$ -Ti中的扩散激活能为0.636 eV较为相符。

## 2.2 H在 $\beta$ -Ti晶格中的扩散行为

$\beta$ -Ti晶格为体心立方晶体结构,也存在八面体间隙(O)和四面体间隙(T),相比之下,八面体间隙半径较小(八面体间隙半径约为0.022 nm,四面体间隙半径约为0.042 nm)。氢原子半径与四面体间隙半径较匹配,占据 $\beta$ -Ti晶格的四面体间隙吉布斯自由能更低,更为稳定。H原子从 $\beta$ -Ti晶格一个四面体间隙扩散到

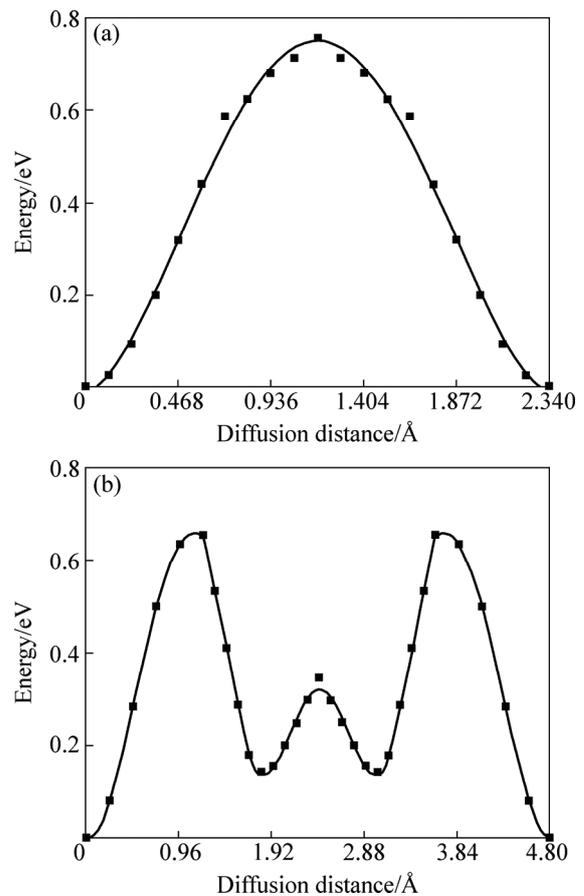


图2 H原子在 $\alpha$ -Ti晶格沿不同路径扩散需要克服的能量势垒图

Fig. 2 Energy barriers needed to be overcome for H atoms along different pathways in  $\alpha$ -Ti crystal: (a) O—O; (b) O—T—T—O

邻近四面体间隙有两种扩散路径。一种为H原子从 $\beta$ -Ti晶格一个四面体间隙位1直接克服四面体面Ti原子的势垒,扩散到邻近的四面体间隙位2(见图3(a))。另一种扩散路径为H原子从 $\beta$ -Ti晶格一个四面体间隙位1扩散到邻近的八面体间隙位3,再由八面体间隙位3扩散到下一个的四面体间隙位2(见图3(b))。

按照图3(a)中的路径,应用DFT的第一性原理计算出H原子在 $\beta$ -Ti晶格中从1位迁移到2位需要克服的最大能量势垒约为0.2278 eV(见图4(a))。按照图3(b)中的路径,应用DFT的第一性原理计算出H原子在 $\beta$ -Ti晶格中从1位迁移到3位,再迁移到2位所需要克服的最大能量势垒约为0.4577 eV(见图4(b))。按图3(a)的扩散路径计算结果与WASILEWSKI等<sup>[26]</sup>通过实验得到的H原子在 $\beta$ -Ti中的扩散激活能为0.286 eV较为相符。

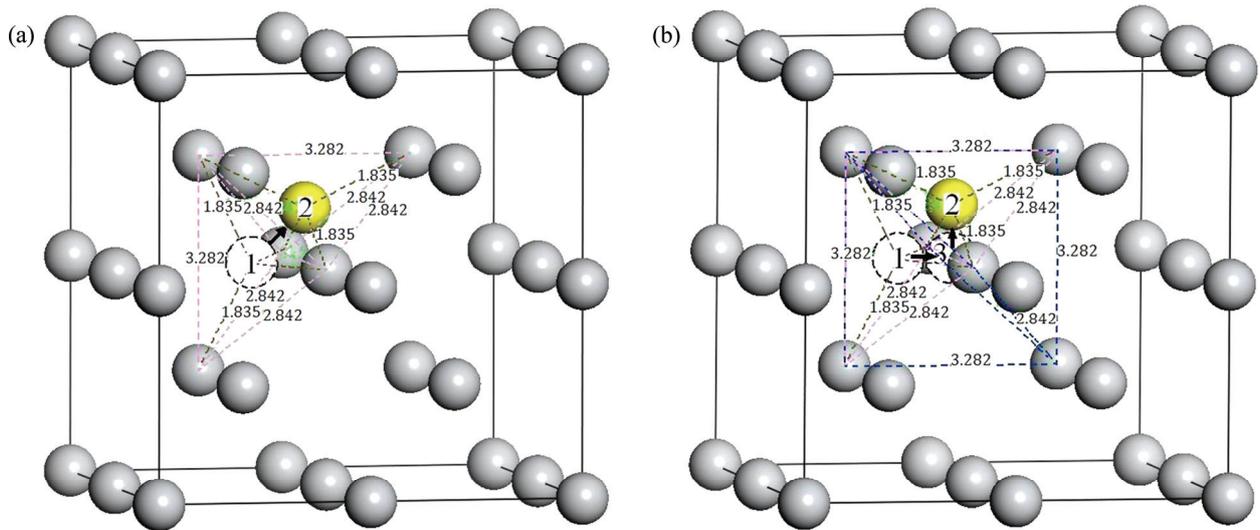


图 3 H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中的不同扩散路径

Fig. 3 Different diffusion pathways of H atoms in  $\beta$ -Ti crystal: (a) T—T; (b) T—O—T

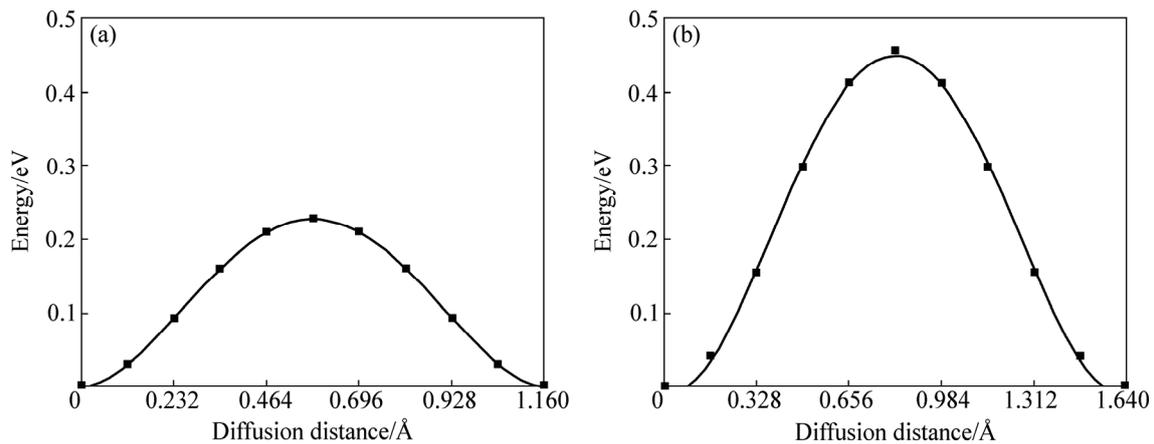


图 4 H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格沿不同路径扩散需要克服的能量势垒图

Fig. 4 Energy barriers needed to be overcome for H atoms along different diffusion pathways in  $\beta$ -Ti crystal: (a) T—T; (b) T—O—T

### 2.3 分析与讨论

扩散系数与扩散激活能及温度间的关系可用 Arrhenius 公式表示:

$$D(T) = D_0 \exp[-E/(kT)] \quad (1)$$

式中:  $D_0$  为扩散指前因子,  $E$  为扩散激活能;  $k$  为波尔兹曼常数;  $T$  为热力学温度。在温度相同的条件下, 扩散激活能越小, 扩散系数越大, 扩散就越容易。在某一特定温度下, 原子在固体物质中迁移扩散过程需要克服的能量势垒即为该原子扩散所需要的激活能。

通过研究 H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中的扩散行为可知, H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中的扩散路径可能存在两种: O—O 路径或 O—T—T—O 路径。但明显 H 原子在  $\alpha$ -Ti

晶格中沿 O—T—T—O 路径迁移扩散所需克服的能量势垒较沿 O—O 路径迁移扩散所需克服的能量势垒较小, 说明 H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中沿 O—T—T—O 路径扩散需要的扩散激活能较小, 扩散更容易进行。因此, 可以认为 H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中是沿 O—T—T—O 路径扩散。应用晶体学理论计算得到, H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中沿 O—T—T—O 路径扩散过程中, 从八面体间隙(O 位)到四面体间隙(T 位)是沿  $\langle 5052 \rangle$ 、 $\langle 5502 \rangle$ 、 $\langle 0552 \rangle$  晶向迁移的; 而从四面体间隙(T 位)到四面体间隙(T 位)是沿  $\langle 0001 \rangle$  晶向迁移的。计算结果表明: 在  $\alpha$ -Ti 晶格中, H 原子扩散克服两个相邻的八面体间隙共用面 Ti 原子的能量势垒要比克服相邻的八面体间隙与

四面体间隙共用面 Ti 原子的能量势垒大, 因此, H 原子扩散出  $\alpha$ -Ti 晶格的八面体间隙应会优先选择从八面体间隙与四面体间隙共用面迁移过去。

H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中的扩散路径也可能存在两种: T—T 路径或 T—O—T 路径。但明显 H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中沿 T—T 路径迁移扩散所需克服的能量势垒较沿 T—O—T 路径迁移扩散所需克服的能量势垒小, 说明 H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中沿 T—T 路径扩散需要的扩散激活能较小, 扩散更容易进行。因此, 可以认为 H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中是沿 T—T 路径扩散。应用晶体学理论计算得到, H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中沿 T—T 路径扩散过程中, H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格沿 T—T 路径扩散过程时, 是沿  $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$  晶向从四面体间隙(T 位)向相邻四面间隙(T 位)迁移的。计算结果表明, 在  $\beta$ -Ti 晶格中, H 原子扩散克服两相邻四面体间隙共用面上 Ti 原子的能量势垒要比克服两相邻四面体间隙共用面上 Ti 原子的能量势垒大, 因此, H 原子扩散出  $\beta$ -Ti 晶格的四面体间隙应会优先选择从两相邻四面体间隙共用面迁移过去。

在相同条件下, H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中沿 T—T 路径迁移扩散所需克服的能量势垒比其在  $\alpha$ -Ti 晶格中沿 O—T—T—O 路径迁移扩散所需克服的能量势垒小, 这说明 H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中比在  $\alpha$ -Ti 晶格中扩散更容易进行。研究表明, H 原子在钛合金中不仅能促进位错运动<sup>[27-28]</sup>, 而且易被位错携带一同运动<sup>[29]</sup>。因此, 认为位错运动可降低 H 原子的扩散激活能, 促进 H 原子的扩散。H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中更容易扩散的原因也可能与位错运动有关。曹名洲等<sup>[30]</sup>认为氢对位错运动速度的影响取决于晶体结构, H 原子对  $\beta$  相位位错运动速度的影响比  $\alpha$  相大的多。 $\beta$ -Ti 为体心立方晶体结构, 其滑移系比  $\alpha$ -Ti(密排六方)多, 位错运动更为容易启动, 因此, H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中比在  $\alpha$ -Ti 晶格中更容易进行扩散。由此可见, 在  $\alpha+\beta$  钛合金中, 占据  $\beta$  相四面体间隙中的 H 原子在扩散过程中将起到主导作用。由于相同条件下  $\beta$ -Ti 晶格中 H 原子的含量较  $\alpha$ -Ti 晶格中的高(约为  $\alpha$ -Ti 晶体中 H 原子含量的 5~6 倍<sup>[8]</sup>), 且扩散激活能小, 扩散所需克服能量势垒低, 更易进行。

根据氢原子在钛晶体内扩散行为的研究, 可以判断在  $\alpha+\beta$  钛合金中吸附的 H 原子主要是通过  $\beta$  相进行迁移扩散的,  $\beta$  相是 H 原子迁移扩散的主要通道。从而减弱 H 原子在  $\alpha+\beta$  钛合金中的扩散能力, 降低氢脆

敏感性的角度, 可通过合金成分和工艺设计适当减少  $\beta$  相相对含量的措施, 预防可逆性氢脆发生。再有,  $\beta$  相组织形貌有可能也会影响到 H 原子的扩散能力。H 原子在具有不连续、不贯通的  $\beta$  相的双态组织中的迁移扩散能力可能会比在具有连续、贯通  $\beta$  相的魏氏组织中的弱。通过合金成分和工艺设计得到合适的组织, 可能也是预防  $\alpha+\beta$  钛合金可逆性氢脆的有效措施。

### 3 结论

- 1) H 原子在  $\alpha$ -Ti 晶格中是沿 O—T—T—O 路径扩散。
- 2) H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中是沿 T—T 路径扩散。
- 3) H 原子在  $\beta$ -Ti 晶格中比在  $\alpha$ -Ti 晶格中更容易进行扩散, 在  $\alpha+\beta$  钛合金中, 占据  $\beta$  相四面体间隙中的 H 原子在扩散过程中将起到主导作用。
- 4) 控制  $\beta$  相数量和形貌等可能会对预防  $\alpha+\beta$  钛合金可逆性氢脆发生起到作用。

### REFERENCES

- [1] TAL-GUTELMACHER E, ELIEZER D. Embrittlement of secondary hydrogen-containing phases in titanium-based alloys[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2005, 31(1): 96-101.
- [2] 曹建玲, 沈保罗, 高升吉, 蒋有荣, 何晓. Ti-Al-Zr 合金的氢致延迟断裂行为[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(S1): s74-s77.  
CAO Jian-ling, SHEN Bao-luo, GAO Sheng-ji, JIANG You-rong, HE Xiao. Hydrogen induced delayed fracture behavior of Ti-Al-Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(S1): s74-s77.
- [3] TETER D F, ROBERTSON I M, BIMBAUM H K. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of  $\beta$ -titanium[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(20):4313-4317.
- [4] 刘彦章, 黄新泉, 邱绍宇, 祖小涛, 康鹏. Ti-Al-Zr 合金的氢致脆性研究[J]. *核动力工程*, 2005, 26(5): 456-460.  
LIU Yan-zhang, HUANG Xin-quan, QIU Shao-yu, ZU Xiao-tao, KANG Peng. Study of hydrogen induced embrittlement of Ti-Al-Zr alloys[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2005, 26(5): 456-460.
- [5] ZHOU Li, LIU Hui-jie. Effect of hydrogenation on microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 750: 596-602.

- [6] YAN L, NOËL J J, SHOESMITH D W. Hydrogen absorption into Grade-2 titanium during crevice corrosion[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 1810–1822.
- [7] 于建政, 宁广西, 林忠亮, 张晓斌. 航空工业钛合金紧固件失效分析研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27(5): 256–264.  
YU Jian-zheng, NING Guang-xi, LIN Zhong-liang, ZHANG Xiao-bin. Failure analysis progress of titanium alloy fastener used in aerospace industry[J]. *Materials Review*, 2013, 27(5): 256–264.
- [8] 陶春虎, 刘庆璋, 曹春晓, 张卫方. 航空用钛合金的失效及其预防[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.  
TAO Chun-hu, LIU Qing-quan, CAO Chun-xiao, ZHANG Wei-fang. Failure and prevention of aeronautical titanium alloy[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
- [9] 陈永红. 钛基合金的氢脆[J]. *上海钢研*, 2006(1): 39–41.  
CHEN Yong-hong. Hydrogen embrittlement of titanium alloys[J]. *Shanghai Steel & Iron research*, 2006(1): 39–41.
- [10] TAKEDA M, KURISU H, YAMAMOTO S. Hydrogen outgassing mechanism in titanium materials[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258: 1405–1411.
- [11] YUAN Bao-guo, LIU Da-hai, LI Chun-feng. Dehydrogenation of hydrogenated of Ti-6Al-4V alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(9): 2104–2107.
- [12] 侯红亮, 李志强, 王亚军, 关桥. 钛合金热氢处理技术及其应用前景[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(3): 533–549.  
HOU Hong-liang, LI Zhi-qiang, WANG Ya-jun, GUAN Qiao. Technology of hydrogen treatment for titanium alloy and its application prospect[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(3): 533–549.
- [13] GAO W M, LI W Q, ZHOU Jin, HODGSON P D. Thermodynamics approach to the hydrogen diffusion and phase transformation in titanium particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 2523–2529.
- [14] HAN X L, WANG Q, SUN D L, GUO Q. First-principles study of hydrogen diffusion in alpha Ti[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 3983–3987.
- [15] 刘智骁, 邓辉球, 胡望宇. 氧、氢和碳原子在 $\alpha$ -Ti(001)表面吸附与扩散特征的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1160–1167.  
LIU Zhi-xiao, DENG Hui-qiu, HU Wang-yu. First-principles study of absorption and diffusion properties of O, H and C atoms on $\alpha$ -Ti(001) surface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 1160–1167.
- [16] CHEN C F, YU H B, ZHENG S Q. First-principles study of hydrogen diffusion mechanism in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [J]. *Science China Technological Science*, 2011, 54: 88–94.
- [17] NONG Z S, ZHU J C, YANG X W, CAO Y, LAI Z H, LIU Y. First-principles study of hydrogen storage and diffusion in  $\text{B}_2\text{FeTi}$ [J]. *Computational Materials Science*, 2014, 81: 517–523.
- [18] LI J, XIE Y P, CHEN Y X, WANG B W, ZHAO S J. First-principles study of the hydrogen adsorption and diffusion on ordered  $\text{Ni}_3\text{Fe}(111)$  surface and in the bulk[J]. *Intermetallics*, 2014, 44: 64–72.
- [19] 李淼泉, 姚晓燕. 置氢 $\alpha$ -钛和 $\beta$ -钛晶体结构的第一性原理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(3): 530–535.  
LI Mao-quan, YAO Xiao-yan. First-principles study of  $\alpha$ -titanium and  $\beta$ -titanium crystal structure with hydrogen[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(3): 530–535.
- [20] HAN X L, WANG Q, SUN D L. First-principles study of the effect of hydrogen on the Ti self-diffusion characteristics in the alpha Ti-H system[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56: 77–80.
- [21] 周立颖, 王福合. 点缺陷对 $\gamma$ -TiAl(100)表面O原子吸附和扩散影响第一性原理研究[J]. *金属学报*, 2013, 49(11): 1387–1397.  
ZHOU Li-ying, WANG Fu-he. First-principles study of effect of point defect on adsorption and diffusion of oxygen at  $\gamma$ -TiAl(100) surface[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2013, 49(11): 1387–1397.
- [22] SEGALL M D, LINDAN P, PROBERT M J. First-principles simulation: idea, illustration and the CASTEP code[J]. *J Phys (Condens Matter)*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [23] 韩秀丽, 王清, 孙东立, 张红星. 钛-氢体系晶体结构和能量的第一原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(3): 523–528.  
HAN Xiu-li, WANG Qing, SUN Dong-li, ZHANG Hong-xing. First-principles calculation of crystal structures and energies of Ti-H system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(3): 523–528.
- [24] 祝令刚, 胡青苗, 杨锐.  $\beta$ 钛中合金原子与间隙氧的相互作用及氧在 $\beta$ 钛合金中扩散的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): s544–s549.  
ZHU Ling-gang, HU Qing-miao, YANG Rui. Interaction between alloying atoms and oxygen and diffusion of oxygen in  $\beta$ -Ti alloy investigated by first-principles methods[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): s544–s549.
- [25] PAPAZOIGLOU T P, HEPWORTH M T. Diffusion of hydrogen in  $\alpha$ -titanium[J]. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 1968, 242: 682–687.
- [26] WASILEWSKI G L, KEHL G L. Diffusion of hydrogen in titanium[J]. *Metallurgia*, 1954, 50: 225–230.
- [27] 侯红亮, 黄重国, 王耀奇. 置氢Ti-6Al-4V合金组织演变与超塑性[J]. *北京科技大学学报*, 2008, 30(11): 1270–1274.

- HOU Hong-liang, HUANG Zhong-guo, WANG Yao-qi. Microstructure evolution and superplasticity of hydrogenated Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(11): 1270-1274.
- [28] 刘鹏涛, 赵秀娟, 张田仓, 侯红亮, 任瑞铭. 置氢 TC4 钛合金线性摩擦焊接接头组织[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 394-400.
- LIU Peng-tao, ZHAO Xiu-juan, ZHANG Tian-cang, HOU Hong-liang, REN Rui-ming. Microstructure of linear friction welded joints of hydrogenated TC4 titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 394-400.
- [29] 崔昌军, 彭 乔. 钛及钛合金的氢渗过程研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1011-1015.
- CUI Chang-jun, PENG Qiao. Study on hydrogen permeation process in titanium and Ti alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(12): 1011-1015.
- [30] 曹名洲, 杨 柯, 万晓景. 氢对钛合金中位错速度应力指数的影响[J]. 金属学报, 1987, 23(1): 92-94.
- CAO Ming-zhou, YANG Ke, WAN Xiao-jing. Effect of hydrogen on dislocation velocity-stress exponents of Ti alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1987, 23(1): 92-94.

(编辑 李艳红)