文章编号: 1004-0609(2008)03-0523-06

# 钛-氢体系晶体结构和能量的第一原理计算

韩秀丽1,王清1,孙东立1,张红星2

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150001;
 2. 吉林大学 理论化学计算国家重点实验室,长春 130023)

摘 要:采用基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法研究了不同钛一氢摩尔比的 *α*-Ti-H 和 β-Ti-H 晶体的 稳态几何结构,进行了稳态晶体的总能量计算。结果表明:氢引起 *α*-Ti 和 β-Ti 晶格点阵畸变,晶体体积膨胀。 计算得到的不同钛一氢摩尔比的 *α*-Ti-H 和 β-Ti-H 晶体结合能分别小于 *α*-Ti 和 β-Ti 晶体结合能,表明氢原子降低 了 *α*-Ti 和 β-Ti 晶体的结合能。氢原子在 β-Ti 晶体中的占位随氢含量变化,低氢含量时易占据四面体间隙位置, 高氢含量时倾向于占据八面体间隙位置。

关键词: 钛-氢体系; 第一原理; 晶体结构; 结合能; 溶解热 中图分类号: TG 111 \_\_\_\_\_\_文献标识码: A

# First-principles calculation of crystal structures and energies of Ti-H system

HAN Xiu-li<sup>1</sup>, WANG Qing<sup>1</sup>, SUN Dong-li<sup>1</sup>, ZHANG Hong-xing<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract:** The equilibrium structures and total energies of  $\alpha$ -Ti-H and  $\beta$ -Ti-H crystals with different mole ratios of Ti to H were calculated with the first-principles method based on plane-wave pseudopotential and density function theory. The calculated results show that hydrogen causes the lattice distortion and volume expansion of  $\alpha$ -Ti and  $\beta$ -Ti crystals. The calculated binding energies of  $\alpha$ -Ti-H and  $\beta$ -Ti-H crystals with different mole ratios of Ti to H are less than those of pure  $\alpha$ -Ti and  $\beta$ -Ti crystals, respectively. It reveals that hydrogen atom reduces the binding energies of  $\alpha$ -Ti and  $\beta$ -Ti crystals. The calculation results show that the site preference of hydrogen in  $\beta$ -Ti crystal varies with hydrogen content varying. Hydrogen is inclined to enter the tetrahedral interstitial site in  $\beta$ -Ti-H crystal with low hydrogen content, and hydrogen is disposed to occupy the octahedral site in  $\beta$ -Ti-H crystal with high hydrogen content.

Key words: Ti-H system; first-principles; crystal structure; binding energy; solution heat

氢是非常敏感的化学元素,很容易与金属发生强 烈的发应<sup>[1]</sup>。长期以来,氢一直被认为是钛合金中的 有害元素,由于微量的氢就会使材料产生氢脆和氢致 延迟开裂等破坏,因此关于氢在钛合金中行为的研究 多集中在氢脆方面<sup>[2-4]</sup>。然而,近年来大量的研究结果 表明<sup>[5-11]</sup>,采用氢处理技术,在钛合金中加入适量氢, 可使其热塑性提高,热加工性能得到明显改善。同时, 氢处理有助于细化钛合金的显微组织,提高钛合金的 综合力学性能。有关钛合金的氢处理工艺、氢处理对 钛合金的力学性能、加工性能以及组织结构的影响方 面,取得了很多研究成果。由于氢在钛及钛合金中的 高活性使得氢在钛合金中的作用机理十分复杂,国内

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50671028)

收稿日期: 2007-06-06; 修订日期: 2007-11-29

通讯作者: 孙东立, 教授, 博士; 电话: 0451-86418635; E-mail: sundl1958@hit.edu.cn

外学者从不同角度和层次对氢致钛合金热塑性机理进 行了研究。在早期的研究中,KERR 等<sup>[12]</sup>提出在两相 (α+β)钛合金中,氢使塑性较好的β相体积分数增加, 从而降低了合金的流变应力。SENKVO 等<sup>[13]</sup>基于钛合 金于 20~1 100 ℃的弹性模量的实验结果提出了氢致 α 相软化,氢致β相硬化观点。SONG等<sup>[14]</sup>采用基于局 域密度近似的离散变分方法研究了 H、B、C、N 和 O 等元素对 a-Ti 弹性模量和理论强度的影响。结果表明: 氢减小了α相的体模量和理论强度。目前,人们对氢 在钛及钛合金中的作用机理仍缺乏系统了解, 需要进 一步深入研究。利用计算机模拟方法,可以直接从微 观角度、电子和原子尺度研究氡在钛中的作用机理, 但国内外关于这方面的研究报道甚少。本文作者采用 第一原理方法对 Ti-H 体系的晶体结构和能量进行了 计算,研究了氢对钛晶体结构和能量的影响,尝试从 原子层面揭示氢在钛晶体中的行为和作用, 以期充实 和完善现有氢处理理论,揭示氢的作用机理。

## 1 计算模型与方法

#### 1.1 晶体结构及模型

钛具有两种同素异构体,在882.5 ℃以下为密排 六方结构(hcp)的 α-Ti 晶体, 在 882.5 ℃至熔点之间为 体心立方结构(bcc)的 $\beta$ -Ti 晶体。 $\alpha$ -Ti 的理论晶格常数 为: *a*=0.295 06 nm, *c*=0.467 88 nm, 20 ℃时实验测 得的晶格常数为: a=0.295 11 nm, c=0.468 43 nm; β-Ti 在 900 ℃时实验测得的晶格常数为: a=0.330 65 nm, 外推至 20 ℃的晶格常数为: a=0.328 2 nm。α-Ti 和 β-Ti 晶格中均存在八面体间隙(O)和四面体间隙(T) 两种类型的间隙位置。已有研究结果表明<sup>[14]</sup>, α-Ti中 间隙氢原子占据八面体间隙位置,并引起晶格的四面 体发生畸变。本文作者采用超晶胞(Supercell)方法构建 了钛与氡摩尔比分别为 32:1、16:1 和 8:1 的 3 种 α-Ti-H 晶体模型(见图 1)。3 种超晶胞分别由 2×4×2、2×2×2 和 2×2×1 的 α-Ti 单胞组成, H 原子均位于八面体间 隙位置, β-Ti 中间隙 H 原子占据何种间隙位置目前尚 无定论。本文作者构建了两类 β-Ti-H 晶体结构模型: 第一类模型中H原子位于四面体间隙,钛与氢摩尔比 分别为 4:1 和 2:1,超晶胞分别由 1×1×2 和 1×1×1 的 β-Ti 单胞组成(见图 2); 第二类模型中 H 原子位于八 面体间隙, Ti 与 H 摩尔比同样分别为 4:1 和 2:1(见 图 3)。



**图 1** H 原子位于八面体间隙的 *α*-Ti-H 晶体结构模型 **Fig.1** Crystal structure models of *α*-Ti-H with one H atom at octahedral site: (a) Mole ratio of Ti to H 32:1; (b) Mole ratio of Ti to H 16:1; (c) Mole ratio of Ti to H 8:1



图 2 H 原子位于四面体间隙的  $\beta$ -Ti-H 晶体结构模型 Fig.2 Crystal structure models of  $\beta$ -Ti-H with one H atom at tetrahedral site: (a) Mole ratio of Ti to H 4:1; (b) Mole ratio of Ti to H 2:1



**图 3** H 原子位于八面体间隙的  $\beta$ -Ti-H 晶体结构模型 **Fig.3** Crystal structure models of  $\beta$ -Ti-H with one H atom at octahedral site: (a) Mole ratio Ti to H 4:1; (b) Mole ratio of Ti to H 2:1

#### 1.2 计算方法

本文作者采用基于密度泛函理论的第一原理计算 从头算量子力学程序 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)<sup>[15]</sup>。计算中采用周期边界条件, 选取超软赝势和平面波基组展开晶体波函数,平面波 截止能量设为 310 eV。交换关联能函数采用广义梯度 近似(GGA)中的 PW91(Perdew-Wang91)形式; 布里渊 区的 *k* 点取样采用 Monkhorst-Pack 网格,*k* 点取样值 为 0.4 nm<sup>-1</sup>;应用高斯能带展宽方法计算费米能,高 斯能带展宽值为 0.1 eV。

本文作者首先采用 BFGS(Broyden Flecher Goldfarb Shanno)算法对构建的  $\alpha$ -Ti、 $\beta$ -Ti、 $\alpha$ -Ti-H 和  $\beta$ -Ti-H 晶 体结构模型进行全几何优化得到了各晶体的稳态结构。几何优化自洽计算时,体系总能量收敛精度为 20  $\mu$ V/atom,每个原子上的力收敛精度为 0.5 eV/nm,位 移收敛精度为 0.1 fm,应力收敛精度为 100 MPa。最后,计算了各稳态晶体的总能量,能量计算时的收敛 精度为 2  $\mu$ eV/atom。

# 2 结果与讨论

### 2.1 晶格常数和晶体结构

α-Ti和不同Ti与H摩尔比的α-Ti-H晶体完全弛 豫后的稳态结构的晶格常数和晶体结构见表1。由于 各模型选取的晶胞大小不同,为了便于比较,将计算 结果均化为含2个Ti原子的晶胞来处理,同时表中列 出了不同Ti与H摩尔比对应的氢含量(质量分数)。由 表1可见,几何优化得到的α-Ti晶体的平衡晶格常数 为α=0.29515nm、c=0.46666 nm,与文献报道的理 论值和实验值吻合很好,相对误差在0.3%以内。几何

表1 α-Ti和 α-Ti-H 晶体的晶格常数和晶体结构的计算结果

Table 1 Calculated results of lattice constants and crystal structures of α-Ti and α-Ti-H crystals

优化得到的 α-Ti-H 晶体平衡结构在低氢含量(Ti 与 H 摩尔比为 32:1)时仍为密排六方结构,较高氢含量时为 稍微变形的密排六方结构,位于八面体间隙的 H 原子 使 α-Ti 晶格发生畸变, 但畸变程度不大。不同 Ti 与 H 摩尔比的 α-Ti-H 晶体的平衡晶格常数 a、b、c 均大于 α-Ti 晶体的晶格常数,晶体体积发生膨胀,Ti 与H摩 尔比为 32:1、16:1 和 8:1 的 α-Ti-H 晶体的体积膨胀率 分别为 0.12%、0.29%和 0.75%。比较不同氢含量的 α-Ti-H 晶体的计算结果发现,氢含量越高,晶格畸变 程度越大,晶体体积膨胀越大,这可在一定程度上解 释氢在 α-Ti 中的有限固溶度问题。由于间隙氢原子溶  $\lambda \alpha$ -Ti中后引起晶格畸变和晶体体积膨胀,导致晶体 畸变能升高,且α-Ti中溶入的氢原子越多,其畸变能 越高,因此,当 $\alpha$ -Ti中固溶的氢原子超过一定值后, 晶体畸变能过大,晶体结构不稳,从而可能向结构更 稳定的钛氢化合物转变。

β-Ti 和不同 Ti 与 H 摩尔比的 β-Ti-H 晶体完全弛 豫后的稳态结构的晶格常数和晶体结构见表 2, 计算 结果同样化为含 2 个 Ti 原子的晶胞来处理。由表 2 可 见,几何优化得到的 β-Ti 平衡晶格常数为 a=0.328 18 nm,与外推得到的 20 ℃时的晶格常数值一致。几何 优化得到的 H 原子位于四面体间隙的 β-Ti-H 晶体的平 衡结构仍为体心立方结构,平衡晶格常数 a、b和 c均大于 β-Ti 的平衡晶格常数。位于四面体间隙的 H 原 子使 β-Ti 晶体体积膨胀,并随着氢含量的增加,体积 膨胀率增大,Ti 与 H 摩尔比为 2:1 的 β-Ti-H 晶体的体 积膨胀率高达 4.20%。几何优化得到的 H 原子位于八 面体间隙的 β-Ti-H-晶体的平衡晶体结构和晶格常数 与 β-Ti 晶体相比均发生改变。晶体结构转变为体心四 方结构(bct),平衡晶格常数 a和 b减小,而 c增大。 并随着氢含量的增加, a和 b减小的幅度和 c增大的

Parameter	- T:	a-Ti-H			
	<i>a</i> -11	32Ti:1H	16Ti:1H	8Ti:1H	
w(H)/%	0	0.065	0.130	0.260	
<i>a</i> /nm	0.295 11	0.295 52	0.295 80	0.296 41	
<i>b</i> /nm	0.295 11	0.295 31	0.295 78	0.296 42	
c/nm	0.466 66	0.466 78	0.467 03	0.467 46	
$\alpha/(^{\circ})$	90.00	89.98	90.00	90.06	
$eta/(^\circ)$	90.00	90.00	89.57	89.94	
γ/(°)	120.00	120.08	120.21	120.27	
$(\Delta V/V)$ /%	0	0.12	0.29	0.75	
Crystal structure	hcp	hcp	Distorted hcp	Distorted hcp	

Parameter	<i>β</i> -Ti –	$\beta$ -Ti-H with one H atom at T site		$\beta$ -Ti-H with one H atom at O site	
		4Ti:1H	2Ti:1H	4Ti:1H	2Ti:1H
w(H)/%	0	0.53	1.03	0.53	1.03
<i>a</i> /nm	0.328 18	0.330 44	0.332 44	0.325 79	0.314 63
<i>b</i> /nm	0.328 18	0.329 20	0.332 45	0.325 80	0.314 64
c/nm	0.328 18	0.328 84	0.333 35	0.335 56	0.359 13
α/(°)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
$eta/(\degree)$	90.00	89.99	90.00	90.00	90.01
γ/(°)	90.00	90.01	90.00	90.00	90.01
$(\Delta V/V)$ /%	0	1.21	4.20	0.81	0.58
rystal structure	bcc	bcc	bcc	bct	bct

**表 2** *β*-Ti 和 *β*-Ti-H 晶体的晶格常数和晶体结构的计算结果 **Table 2** Calculated results of lattice constants and crystal structures of *β*-Ti and *β*-Ti-H crystals

幅度均变大。位于八面体间隙的 H 原子使 β-Ti 晶体体 积膨胀,但膨胀率比 H 位于四面体间隙时的小。

根据晶体结构理论,在体心立方结构晶体中,四 面体间隙大于八面体间隙。如 β-Ti 晶体的八面体间隙 r<sub>x</sub>(晶体中间隙大小的度量,也称间隙半径)为 0.027 78 nm, 四面体间隙 r<sub>x</sub>为 0.042 78 nm, 因而, 间隙原子 应占据四面体间隙位置。但另一方面,由于体心立方 结构晶体的八面体间隙是不对称的,即使间隙原子占 据八面体间隙位置,也只引起距间隙中心 a/2 的两个 原子显著偏离平衡位置,其余4个原子则不会显著地 偏离平衡位置,因而,总的点阵畸变不大。因此,在 体心立方金属中,间隙原子既可能占据四面体间隙位 置(如碳在钼中),也可能占据八面体间隙位置(如碳在 α铁中)。比较本研究几何优化得到的H位于不同间隙 位置的 β-Ti-H 晶体的平衡晶格常数和晶体结构可见, H 原子占据八面体间隙引起距间隙中心 a/2 的两个 Ti 原子显著偏离平衡位置,导致 c 增大;而其余 4 个 Ti 原子则向间隙中心偏移,引起晶格沿 a 和 b 轴方向收 缩,因而晶体总的点阵畸变不大,晶体体积膨胀较小, 这与上述理论相符。此外,氢含量越高,位于八面体 间隙的氢原子引起晶格沿 a 和 b 轴方向收缩越大,因 而,随着氢含量的增加,晶体的体积膨胀率反而减小。 而H原子占据四面体间隙则使β-Ti晶体点阵产生较大 畸变,晶体体积膨胀率明显比H原子占据八面体间隙 时的高。单纯从晶格畸变程度的角度来考虑,根据计 算结果,氢原子在β-Ti晶体中最可能的占位为八面体 间隙位置,但还不能由此断言在β-Ti晶体中间隙H原 子必定位于八面体间隙。由于除了畸变能外,氢原子

与金属原子之间可能会形成一定的化学键使体系的能量降低,两种能量竞争的结果决定氢原子在金属中的 占位<sup>[16-17]</sup>,因此,氢原子在β-Ti晶体中的占位仍需要 结合晶体能量进行进一步分析。

### 2.2 晶体结合能

晶体的结合能可以用来表征晶体的键合强度,比 较晶体结合力。晶体结合能定义为

$$E_{\rm b} = \frac{1}{n} [E_n - E_{\rm tot}] \tag{1}$$

式中 *E*<sub>tot</sub> 为晶体的总能量; *E<sub>n</sub>* 为组成这块晶体的原子处于自由状态时的总能量; *n* 为晶体中的原子数目。

为了计算 α-Ti-H 和 β-Ti-H 晶体的结合能,本文作 者首先计算了自由 Ti 原子和 H 原子的能量,分别为 -1 601.012 eV 和-13.310 eV。α-Ti 和 α-Ti-H 晶体的总 能量和结合能计算结果如表 3 所列。由表 3 可见,计 算得到的 α-Ti 晶体的结合能(5.256 3 eV/atom)略大于 实测结果(4.84 eV/atom)<sup>[18]</sup>。计算得到的不同 Ti 与 H 摩尔比的α-Ti-H 晶体的结合能均小于α-Ti 晶体的结合 能,且随着氢含量的增加而减少。β-Ti 和 β-Ti-H 晶体 的结合能计算结果如表 4 所列。β-Ti 晶体结合能为 5.148 0 eV/atom,略大于实测值(4.77 eV/atom)<sup>[18]</sup>。氢 原子位于不同间隙位置的β-Ti-H 晶体的结合能均小于 β-Ti 晶体的结合能,且随着氢含量的增加而减少。根 据 TROIANO<sup>[19]</sup>提出的弱键理论(Decohesion Theory), 当氢溶入过渡族元素后,由于过渡族元素的 3d 电子层 未填满,氢原子的电子即进入金属的 3d 电子层,因而 增加了 d 层电子的浓度,增加了原子间的排斥力,即 降低了晶格的结合能。本研究的计算结果表明,氢降 低了 α-Ti 和 β-Ti 晶体平均到单个原子的结合能,与氢 致弱键理论相符。

#### 2.3 氢在钛晶体中的溶解热

钛及钛合金的渗氢过程就是氢在钛及钛合金中的 溶解扩散过程。吸附在钛表面的氢气分子首先分解成 氢原子,氢原子通过扩散进入钛晶体内成为固溶氢原 子。氢由气态到固溶态时的能量变化即为氢在 Ti 晶体 中的溶解热,由于氢溶解在钛中属放热反应,故氢在 钛晶体中的溶解热为负值,可由下式计算:

$$\Delta H_{\rm sol} = E_{\rm t}^{\rm Ti-H} - \left[E_{\rm t}^{\rm Ti} + \frac{1}{2}E_{\rm t}^{\rm H_2}\right] \tag{2}$$

式中  $E_t^{\text{Ti}-H}$ 、 $E_t^{\text{Ti}}$ 、 $E_t^{\text{H}_2}$ 分别为含 1 个氢原子的 Ti-H 超晶胞、完好 Ti 晶胞(原子数与 Ti-H 超晶胞中 Ti 原子 数相同)和自由氢分子的总能量。利用氢在钛晶体中的 溶解热可以对钛-氢体系相结构的稳定性进行估计和 预测,即氢在钛中的溶解热绝对值越大,则相结构越 稳定。

本文计算得到的自由氢分子的能量为-31.642 41 eV,根据式(2)计算得到的氢在 α-Ti 和 β-Ti 晶体中的 溶解热分别见表 3 和 4。由表 3 可见,氢在钛-氢摩

量计算结果

<b>Table 3</b> Calculated energies of $\alpha$ -Ti and $\alpha$ -Ti-H crysta	als
--	-----

尔比为 32:1 和 16:1 的 α-Ti-H 超晶胞中的溶解热基本 相同,约为-0.59~-0.58 eV。而在钛-氢摩尔比为 8:1 的α-Ti-H超晶胞中,氢的溶解热的绝对值比前两者小, 表明 Ti 与 H 摩尔比为 8:1 的 α-Ti-H 晶体结构的稳定 性比前两者差,这与前面晶体结构优化分析结果一致。

比较表 4 中各 β-Ti-H 晶体中氢的溶解热计算结果 可知,在 Ti 与 H 摩尔比为 4:1 的 β-Ti-H 晶体中,H 原子位于四面体间隙时的溶解热的绝对值比位于八面 体间隙时高约 0.1 eV;而在 Ti 与 H 摩尔比为 2:1 的 β-Ti-H 晶体中,H 原子位于八面体间隙的溶解热的绝 对值比位于四面体间隙时高约 0.01 eV。由本研究的计 算结果可知,若单纯根据氢在 β-Ti 晶体中溶解热来确 定氢原子的占位,则在 Ti 与 H 摩尔比为 4:1 的 β-Ti-H 晶体中,H 原子应占据四面体间隙位置,而在 Ti 与 H 摩尔比为 2:1 的 β-Ti-H 晶体中,H 原子倾向于占据八 面体间隙位置。

从晶格畸变程度和能量的角度综合分析,认为 H 原子在β-Ti-H晶体中的占位可能是不固定的,且随着 氢含量变化。当氢含量较低时(如 Ti 与 H 的摩尔比为 4:1),氢原子占据β-Ti 晶体的四面体间隙时,其溶解 热绝对值比氢在八面体间隙时要高得多,而晶格畸变 程度仅比在八面体间隙时略大(体积膨胀率分别为 1.21%和 0.81%)。此时,氢原子的占位应主要由溶解 热决定,因此,氢原子易于占据四面体间隙位置;当 氢含量较高时(如 Ti 与 H 摩尔比为 2:1),氢原子占据

6	5				
Parameter	α-Ti –	α-Ti-H			
		32Ti:1H	16Ti:1H	8Ti:1H	
w(H)/%	0	0.065	0.130	0.260	
$E_{\rm tot}/{ m eV}$	-3 212.536 34	-51 416.982 74	-25 716.700 46	-12 866.524 86	
$E_{\rm b}/({\rm eV}\cdot{\rm atom}^{-1})$	5.256 2	5.190 6	5.129 3	5.014 2	
$\Delta H_{\rm sol}/({\rm eV}\cdot{\rm atom}^{-1})$		-0.580 1	-0.588 5	-0.558 3	

### 表 4 β-Ti 和 β-Ti-H 晶体的能量计算结果

**Table 4** Calculated energies of  $\beta$ -Ti and  $\beta$ -Ti-H crystals

Parameter	<i>β</i> -Ti —	$\beta$ -Ti-H with one H atom at T site		$\beta$ -Ti-H with one H atom at O site	
		4Ti:1H	2Ti:1H	4Ti:1H	2Ti:1H
w(H)/%	0	0.52	1.03	0.52	1.03
$E_{\rm tot}/{\rm eV}$	-3 212.320 04	-6 441.201 33	-3 228.875 49	-6 441.108 27	-3 228.888 02
$E_{\rm b}/({\rm eV}\cdot{\rm atom}^{-1})$	5.148 0	4.768 7	4.513 8	4.750 1	4.518 3
$\Delta H_{\rm sol}/({\rm eV}\cdot{\rm atom}^{-1})$		-0.740 00	-0.734 24	-0.647 00	-0.746 77

β-Ti 晶体的八面体间隙时,其溶解热绝对值比在四面体间隙的稍高,而晶格畸变程度比在四面体间隙小很 多(体积膨胀率分别为 0.58%和 4.2%),因此,氢原子 更倾向于占据八面体间隙位置。

### 3 结论

 位于间隙位置的氢原子引起 α-Ti 和 β-Ti 晶格 点阵发生畸变,晶体体积膨胀。钛晶体中的氢含量越 高,晶格畸变程度越高,晶体体积膨胀越大。

2) 计算得到的不同钛与氢摩尔比的  $\alpha$ -Ti-H 和 β-Ti-H 晶体结合能分别小于  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 晶体结合能, 表明氢原子降低了  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 晶体的结合能。

3) H 原子在β-Ti-H 晶体中的占位随着氢含量的变 化而变化。当氢含量较低时(如 Ti 与 H 摩尔比为 4:1), 氢易于占据四面体间隙位置,而氢含量较高时(如 Ti 与 H 摩尔比为 2:1),氢原子倾向于占据八面体间隙位 置。

### REFERENCES

- ELIAS R J, CORSO H L, GERVASONI J L. Fundamental aspects of the Ti-H system: theoretical and experimental behaviour[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(1): 91–97.
- SHIH D S, ROBERTSON I M. Hydrogen embrittlement of alpha titanium[J]. Acta Metall, 1988, 36(1): 111–124.
- [3] BRIANT C L, WANG Z F, CHOLLOCOOP N. Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium[J]. Corrosion Science, 2002, 44(8): 1875–1888.
- [4] 曹建玲, 沈保罗, 高升吉. 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): 74-77.
   CAO Jian-ling, SHEN Bao-luo, GAO Sheng-ji. Hydrogen induced delayed fracture behavior of Ti-Al-Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 74-77.
- [5] SENKOV O N, FROES F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(6): 565–576.
- [6] ILYIN A A, SKVORTSOVA S V, MAMONOV A M, PERMYAKOVA G V, KUMIKOV D A. Effect of thermohydrogen treatment on the structure and properties of titanium alloy castings[J]. Met Sci Heat Treat, 2002, 44(5/6): 185–189.
- [7] YOSHIMURA H, NAKAHIGASHI J. Ultra-fine-grain refinement and superplasticity of titanium alloys obtained

through protium treatment[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7/8): 769–774.

- [8] MURZINOVA M A, SALISHCHEV G A, AFONICHEV D D. Formation of nanocrystalline structure in two-phase titanium alloy by combination of thermohydrogen processing with hot working[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7/8): 775–782.
- [9] 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.
- [10] ZONG Y Y, SHAN D B, LÜ Y, GUO B. Effect of 0.3 wt%H addition on the high temperature deformation behaviors of Ti-6Al-4V Alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3936–3940.
- [11] CHEN Y X, WAN X J, LI F, WANG Q J, LIU Y J. The behavior of hydrogen in high temperature titanium alloy Ti-60[J]. Mat Sci Eng A, 2007, 466(1/2): 156–159.
- [12] KERR W R. The effect of hydrogen as a temporary alloying element on microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V[J]. Metall Trans A, 1981, 16A: 1077–1087.
- [13] SENKOV O N, DUBOIS M, JONAS J J. Elastic module of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20 °C to 1 100 °C[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(12): 3963–3970.
- [14] SONG Y, GUO Z X, YANG R. Influence of interstitial elements on the bulk modulus and theoretical strength of α-titanium: a first-principles study[J]. Philosophical Magazine A, 2002, 82(7): 1345–1359.
- [15] SEGALL M D, LINDAN P, PROBERT M J. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [16] HEMPELMANN R, RICHTER D, STRITZKER B. Optic phonon modes and super-conductivity in α phase (Ti, Zr)-(H, D) alloy[J]. J Phys F, 1982, 12(1): 79–82.
- [17] PANIN A V, RYBIN V V, USHKOV S S, KAZACHENOK M S. Effect of hydrogen treatment on mechanical behavior of titanium with various structural states[J]. Physical Mesomechanics, 2003, 6(1): 17–24.
- [18] KING H W. Crystal structures of the elements at 25[J]. Bullitin of Alloy Diagram, 1981, 2(4): 402–407.
- [19] TROIANO A R. The role of hydrogen and other interstitial in the mechanical behavior of metals[J]. Trans ASM, 1960, 52(1): 54–80.

(编辑 李艳红)