



氢在 Cr_2O_3 中扩散机制的第一性原理研究

陈长风*, 于浩波, 郑树启

中国石油大学(北京)材料科学与工程系, 北京 102249

* E-mail: chen_c_f@163.com

收稿日期: 2010-04-15; 接受日期: 2010-07-29

国家自然科学基金(批准号: 50771104, 50871122)资助项目

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中占据不同位置时的体系能量进行计算, 结果表明 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中的最稳定位置位于无原子占据的氧八面体间隙中心的两侧. 通过对比 H 原子在八面体间隙不同位置处所导致的 Cr_2O_3 晶格畸变以及 Cr_2O_3 -H 体系的态密度的变化, 分析了产生上述现象的原因. 通过寻找 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中迁移路径和过渡态, 得到 H 原子的扩散激活能为 0.73 eV. 并利用分子动力学计算得到 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中的有效跃迁频率, 结合扩散激活能数据获得 H 原子在 Cr_2O_3 晶体中的扩散系数.

关键词

Cr_2O_3
H 原子
第一性原理
扩散系数

金属在应力与腐蚀介质的共同作用下会发生应力腐蚀开裂现象, 由应力腐蚀开裂引发的事故约占整个腐蚀事故的 30% 以上. 应力腐蚀开裂是危害性最大的局部腐蚀破坏形式之一. 在腐蚀过程中, 若有微裂纹形成, 其扩展速度比其它类型的局部腐蚀速度要快几个数量级, 常常引发重大事故, 促使人们对其诱发原因和破裂规律进行深入的探讨. 金属的应力腐蚀分为阳极溶解型和氢致开裂型两类^[1], 不锈钢和镍基合金的应力腐蚀主要是阳极溶解机制^[2~5]. 人们对奥氏体不锈钢和镍基合金应力腐蚀开裂的阳极溶解机制做了大量而细致的工作, 如褚武扬等通过对裂纹形核位置的对比研究发现奥氏体不锈钢的应力腐蚀属于阳极溶解机制^[2, 3]; Ford 和 Andresen 建立了膜破裂滑移溶解机制, 并通过这个机制来预测不锈钢和镍基合金的裂纹扩展速率^[6~8]. 但是对于不锈钢和镍基合金氢致开裂型的应力腐蚀报道相对较少. 乔利杰等人发现, 在不锈钢应力腐蚀过程中

H 原子能够进入试样并在裂纹尖端富集, 但是浓度低于发生氢致开裂的临界值^[9], 我们认为这与不锈钢表面形成的钝化膜对 H 原子向基体内部迁移的阻碍作用有关. 不锈钢和镍基合金的钝化膜主要由 Cr_2O_3 构成^[10, 11], 因此可以通过研究 H 原子在 Cr_2O_3 中的扩散行为来分析钝化膜对 H 原子向基体内部迁移的阻碍作用.

H 原子在氧化物中的扩散已有报道, K. Ip 等人通过二次离子质谱等实验手段得到 H 原子在 ZnO 单晶中的扩散激活能为 $E_a=0.17\pm0.12$ eV^[12]; Belonoshko 等人用第一性原理计算方法对 H 原子在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和其不定形结构中的扩散进行了研究, 得到了 H 原子的扩散系数^[13]. 本文通过第一性原理和分子动力学方法来研究 H 原子在 Cr_2O_3 中的扩散行为, 探求 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中的能量最低位置和扩散路径, 并求解出扩散系数, 为深入了解不锈钢和镍基合金发生应力腐蚀的机制提供基础.

1 计算模型和计算方法

1.1 计算模型

Cr_2O_3 晶体属于三方晶系 $R\bar{3}C$ 空间群. 图 1(a) 为 Cr_2O_3 的晶胞, 包含 12 个 Cr 原子和 18 个 O 原子, 晶格常数为 $a=b=4.953 \text{ \AA}$, $c=13.578 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ ^[14]; 在晶胞的 $[001]$ 方向上, O 原子为立方紧密堆积结构, 并且在两个 O 原子层之间形成 O 八面体间隙, 其中 2/3 的 O 八面体间隙被 Cr 原子占据, 而余下 1/3 的 O 八面体间隙无原子占据, 因此晶胞在 $[001]$ 方向上为 O 原子层和 Cr 原子层交替堆垛而成. 图 1(b) 为沿晶胞 $[001]$ 方向上观察到的结构; 图 1(c) 中的八面体为被 Cr 原子占据的 O 八面体间隙; 图 1(d) 为无原子占据的 O 八面体间隙.

1.2 计算方法

本文计算内容主要分为以下 3 个方面: 首先通过计算不同 H 原子位置时 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系的能量, 来寻找 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中的最稳定位置; 然后在 H 原子最稳定位置之间寻找 H 原子扩散的过渡态, 得到过渡态的结构和能量以及 H 原子的扩散激活能; 最后通过分子动力学计算得到 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中的有效跃迁频率, 并结合扩散激活能数据获得 H 原子在 Cr_2O_3 晶体中的扩散系数.

寻找 H 原子在 Cr_2O_3 晶格中最稳定位置时采用 CASTEP (cambridge serial total energy package) 计算软件^[15], 该软件是在三维周期性边界条件下, 应用密度泛函理论(DFT)^[16]的第一性原理计算程序. 该程序用赝势代替离子势, 将多电子体系用平面波函数展开, 通过局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)

对电子之间相互作用的交换和相关势进行校正. 局域密度近似可以精确计算键长, 但是计算所得的键能容易偏大^[17]; 广义梯度近似对局域密度近似进行改进, 增加了与电荷密度梯度有关的量, 从而提高了键能的计算精度^[18]. 本文采取广义梯度近似下的 PW91 交换关联函数^[19], 平面波截断能量为 380 eV, K 点为 $5\times 5\times 2$. 为尽量减少平面波基个数, 赝势采用超软赝势(ultra-soft)^[20]. 计算过程中对所有模型进行充分的结构优化, 收敛条件设置如下: 原子平均总能量的收敛值为 $1\times 10^{-5} \text{ eV}$; 原子上的最大受力为 0.03 eV/Å; 原子的最大位置偏差为 0.001 Å; 应力的最大值为 0.05 GPa.

寻找 H 原子扩散的过渡态时采用“TS search”中的“Complete LST/QST”过渡态搜索方法, 此方法将传统的 LST/QST 算法与共轭梯度方法相结合, 能比较快速而准确地寻找到所需过渡态^[21].

在计算 H 原子有效跃迁频率时应用 CASTEP 软件中的第一性原理分子动力学计算方法. 这种方法克服了经典分子动力学方法中原子之间相互作用势不够精确的缺点, 在波恩——奥本海默近似下, 通过求解密度泛函理论下的电子基态, 精确描述原子之间的相互作用, 从而使计算结果更加精确^[22]. 在计算过程中选取正则系统(NVT), 体系温度为 1400 K, 步长为 20 fs, 步数为 5000 步.

2 计算结果与分析

2.1 Cr_2O_3 晶胞的结构优化

为检验所设参数的合理性, 固定 Cr_2O_3 晶胞的空

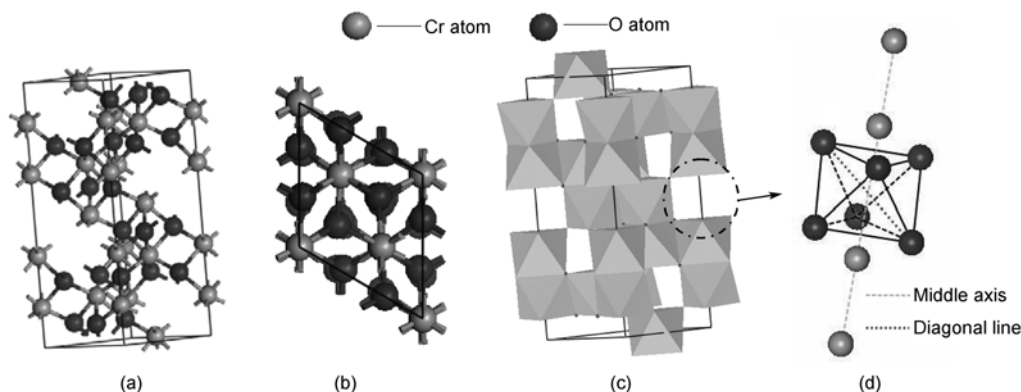


图 1 (a) Cr_2O_3 晶胞; (b) 晶胞的(0001)面; (c) Cr 原子占据的 O 八面体间隙; (d) 无原子占据的 O 八面体间隙

间群结构, 以晶格常数为变量, 对 Cr_2O_3 晶胞进行几何优化运算, 并将计算所得的晶格常数与实验值进行对比. 在进行几何优化运算时, 将实验所得晶格常数的数值进行合理的改动作为计算模型的初始晶格常数. 表 1 为计算和实验所得 Cr_2O_3 晶胞的晶格常数数值, 几何优化后得到的晶胞参数与实验值非常接近, 最大的误差为 0.14%, 属于合理误差, 说明计算过程中所设参数合理. 本文以下的计算模型都是在这个平衡晶格常数基础上给出的.

Table 1 The calculated and experimental values of crystal lattice constants of Cr_2O_3 crystal cell

Parameters	Calculated value	Experimental value [14]	Error
$a=b(\text{\AA})$	4.9598	4.953	0.14%
$c(\text{\AA})$	13.5894	13.578	0.08%

2.2 H 原子在 Cr_2O_3 晶胞中的最稳定位置

H 原子在 Cr_2O_3 晶胞中的最稳定位置对应于 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系的最小能量, 由于在 Cr_2O_3 晶胞中存在无原子占据的 O 八面体间隙, 因此 H 原子的最稳定位置应位于该八面体间隙内部. 同时, H 原子位于最稳定位置时, 其受到的合力为零^[23]. 考虑到构成该八面体间隙 O 原子的空间位置关系, H 原子在间隙中的受力平衡位置应位于间隙的中轴线上. 图 1(d) 为无原子占据 O 八面体间隙的空间结构, 间隙上方 3 个 O 原子和下方 3 个 O 原子分别构成间隙的上下端面, 图 1 中连接 Cr 原子的虚线即为八面体间隙的中轴线. 该中轴线连接八面体间隙上下两个端面的面中心, 并

垂直于两个端面. 以下对 H 原子在 Cr_2O_3 晶胞中最稳定位置的寻找, 就在这条中轴线上进行的.

在无原子占据 O 八面体间隙的中轴线上等距离添加 H 原子, 计算每一添加位置 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系的能量, 在可能出现 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系能量最低点的区间内加大添加位置的密度. 并计算沿 O 八面体间隙对角线添加 H 原子时的体系能量, 与上述在中轴线上添加 H 原子时的体系能量进行对比, 其中 O 八面体间隙的对角线如图 1(d) 中所示.

图 2 为 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系能量变化曲线, 沿中轴线添加 H 原子时, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系能获得更小的体系能量. 图 2(a) 中曲线关于分数坐标为 0.33 的直线对称, 同时分数坐标为 0.33 的位置也对应无原子占据的 O 八面体间隙的中心. 曲线上分数坐标为 0.25 和 0.41 的位置分别对应八面体间隙的上下端面. 当 H 原子的位置沿八面体间隙的中轴线由端面向间隙中心位置靠近时, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系能量首先减小, 在 H 原子位于分数坐标为 0.279 和 0.381 的位置时体系总能量达到最小值; 当 H 原子位置继续向间隙中心移动时, 体系的能量开始增加, 最终 H 原子位于间隙中心位置时体系的总能量达到局部的最大值. 由于曲线上存在两个能量最低点, 因此 H 原子在间隙内部存在两个最稳定位置. 这与文献[23]中所述 H 原子在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中最稳定位置不同, H 原子在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的最稳定位置位于无原子占据的 O 八面体间隙的中心. 为进一步研究 H 原子所处位置对 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系能量的影响, 对体系的晶格畸变和态密度进行分析.

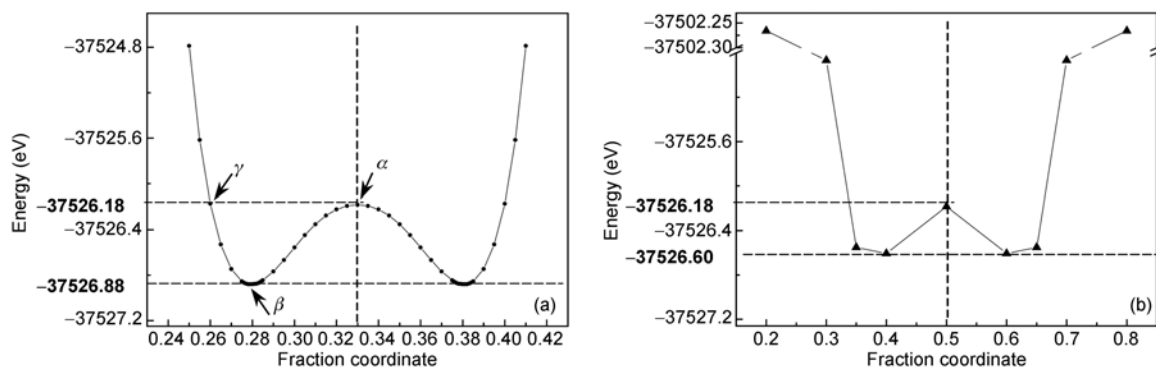


图 2 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}$ 体系能量随 H 原子位置的变化

(a) H 原子沿着无原子占据的 O 八面体间隙的中轴线添加, 其中 α 为间隙中心位置, β 为体系能量最低位置, γ 为分数坐标为 0.26 的位置, 曲线中心位置对应间隙中心; (b) H 原子沿着无原子占据的 O 八面体间隙的对角线添加, 曲线中心位置对应间隙中心

2.3 晶格畸变

表 2 为 H 原子位于 α 、 β 和 γ 位置时八面体间隙上端面 O 原子间的距离, 其中 α 、 β 和 γ 位置如图 2(a) 中所示. 由表 2 可知, H 原子位于 α 、 β 和 γ 位置引起上端面 O 原子间距离的增量分别为 0.035 Å, 0.067 Å 和 0.083 Å, 以上结果说明 H 原子的位置由间隙中心向端面靠近时, 晶格的畸变程度增加.

Table 2 The calculated and experimental values of crystal lattice constants of Cr_2O_3 crystal cell

H atom position	Pure Cr_2O_3	α	β	γ
O atomic distance (Å)	2.983	3.018	3.05	3.066

2.4 态密度

通过计算不同 H 原子位置时 Cr_2O_3 -H 体系的态密度, 能够反映体系原子间成键的变化. 图 3 即为 H 原子位于 α 、 β 和 γ 位置时 Cr_2O_3 -H 体系的态密度, 其中所探讨的 Cr、O 原子均为与 H 原子第一近邻的 Cr、O 原子. 由图 3 可以看出, 与纯净的 Cr_2O_3 相比, H 原

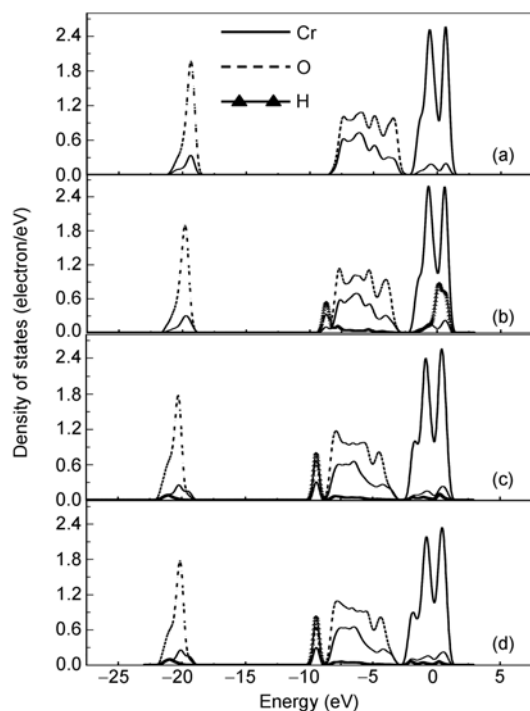


图 3 不同位置时 H 原子及其第一近邻 Cr、O 原子的态密度
(a) 纯净的 Cr_2O_3 ; (b) H 位于 α 位置; (c) H 位于 β 位置; (d) H 位于 γ 位置

子位于 α 位置时与 Cr、O 原子在 -8.13 eV 能量附近形成了一个共振峰, 这说明 H 原子加入后与 O 原子和 Cr 原子均有成键. 但 H 原子与 Cr 原子的共振峰较弱, 表明两原子之间的相互作用不是很强.

当 H 原子位于 β 位置时, 同 α 位置相比, H 原子与 Cr、O 原子的共振峰向低能级方向移动到 -9.41 eV 能量附近, 并且共振峰的强度也明显增强, 同时 H 原子位于 0.22 eV 能量附近的态密度峰强度显著下降. 此外与 α 位置相比, H 原子与 Cr 原子在 -21.13 eV 能量附近形成一个新的共振峰. 以上 Cr_2O_3 -H 体系态密度的变化说明, H 原子位于 β 位置与 α 位置相比, 体系内 H、Cr、O 原子之间的相互作用明显增强, 相互间的成键发生改变.

与 H 原子位于 β 位置时相比, H 原子位于 γ 位置时 Cr_2O_3 -H 体系的态密度没有明显改变, 说明在此过程中体系间的成键没有发生明显改变.

在 H 原子由 O 八面体间隙中心向端面移动过程中, 体系总能量变化是由晶格畸变的加剧和体系内键合方式的改变共同引起的. 在 H 原子由间隙中心向最稳定位置移动过程中, 虽然晶格畸变的加剧会导致体系能量的增加, 但是在此过程中由体系内键合改变而引起体系能量的减小起主要作用, 其在数值上要大于晶格畸变加剧引起的能量增量, 因此体系的总能量降低; 在 H 原子由最稳定位置向端面移动过程中, 体系内的键合没有发生明显改变, 因此晶格畸变加剧引起的能量增量起主要作用, 从而使体系的总能量增加.

2.5 扩散路径和过渡态

如图 1(c)和(d)所示, Cr_2O_3 晶胞中无原子占据的 O 八面体间隙处于 O 原子层之间, 并且其周围的 O 八面体间隙均被 Cr 原子占据. 因此 H 原子必须穿过 O 原子层才能在两个近邻的无原子占据 O 八面体间隙之间迁移. 图 4(a)为 H 原子扩散的一条路径, 其中任意最近邻的两个无原子占据 O 八面体间隙就构成 H 原子迁移的最小周期路径, 如图 4(b)所示.

由于 H 原子在无原子占据 O 八面体间隙内存在两个稳定位置, 因此将 H 原子在最近邻无原子占据 O 八面体间隙内的整个迁移过程分为两步: 第一步为 H 原子由所在间隙迁移到最近邻间隙内, 即图 4(c)中的 A 位置到 B 位置; 第二步为 H 原子在间隙内部由一稳定位置迁移到另一稳定位置, 即图 4(c)中 B 位置到 C

位置. 在这两步中分别进行寻找过渡态的计算.

图 5 为两个迁移步骤体系能量随 H 原子位置的变化曲线, 曲线的最高点对应迁移步骤的过渡态. H 原子由 A 位置迁移到 B 位置时, 与过渡态对应的体系结构中的 H 原子位于图 4(c)中由 D, E, F 三个氧原子构成的氧原子面上. H 原子由 B 位置迁移到 C 位置时, 与过渡态对应的体系结构中的 H 原子位于间隙中心. 迁移过程的活化能为过渡态与反应物的体系能量之差, 所以两步骤的迁移活化能为: $E_{a(A-B)}=0.73$ eV $>$ $E_{a(B-C)}=0.68$ eV. 因此在 H 原子由 A 到 C 的完整迁移周期内的迁移活化能 $E_a=0.73$ eV.

2.6 扩散系数

1989 年阿累尼乌斯提出了著名的阿累尼乌斯公式(Arrhenius equation), 该公式不但揭示了化学反应的速率常数与温度之间的关系, 同时也适用于表示

扩散系数与温度间的关系^[24-26]. 下式为扩散系数的阿累尼乌斯表达式形式:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{kT}\right), \quad (1)$$

式中 D_0 为扩散指前因子; E_{Diff} 为扩散的激活能, 即为本文 2.5 节中的 E_a ; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度.

根据经典过渡态理论, 扩散系数能够表示为跳跃频率(jump frequency)的函数, 并且跳跃频率满足阿累尼乌斯关系^[26-28]. 下式为 Wert 建立的杂质在固体中扩散的跳跃频率表达式^[29, 30]:

$$\nu_{\text{eff}} = \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{kT}\right), \quad (2)$$

式中 ν 为间隙原子的有效跃迁频率(attempt frequency)或振动频率, 它表示原子在单位时间内尝试迁移的次数^[31].

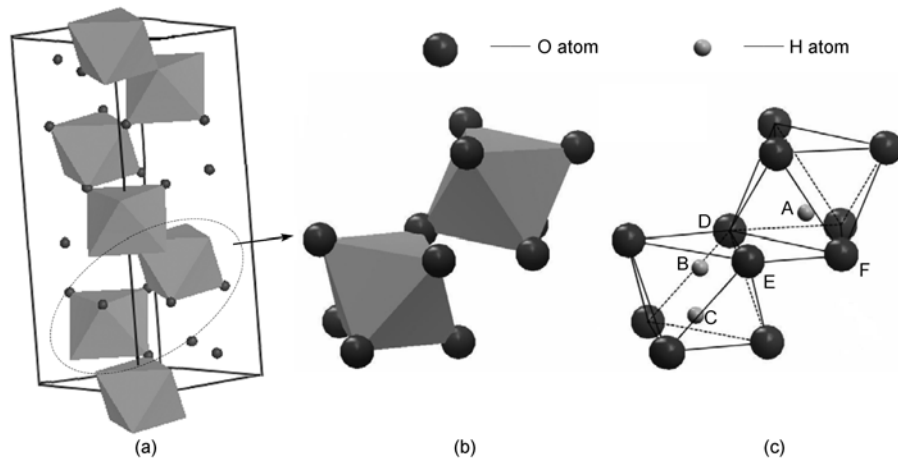


图 4 H 在 Cr_2O_3 中的迁移步骤, 八面体为无原子占据的 O 八面体间隙, A, B 和 C 位置对应 H 原子在间隙中的稳定位置

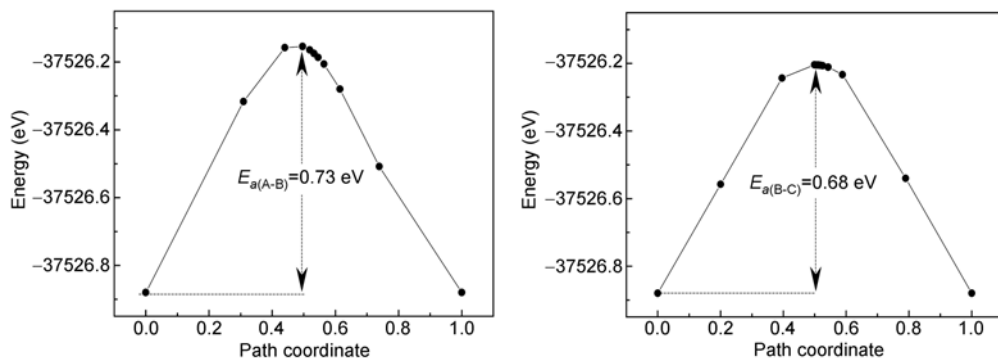


图 5 过渡态总能量随 H 原子位置的变化

(a) H 原子由 A 位置迁移到 B 位置; (b) H 原子由 B 位置迁移到 C 位置

跳跃频率与扩散系数的函数表达式为:

$$D(T) = \frac{\lambda l^2}{2z} \nu_{\text{eff}}, \quad (3)$$

式中 λ 为原子能够跃迁的方向数, 本文 λ 数值为 2; z 为扩散的维数, 本文 z 值为 1; l 为原子每次跃迁的距离.

将(2)式及 λ , z 的数值带入(3)式得到扩散系数的计算表达式:

$$D(T) = l^2 \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{kT}\right). \quad (4)$$

扩散系数计算表达式中 H 原子有效跃迁频率 ν 可以通过第一性原理分子动力学计算近似得到^[13, 23]. 将 Cr₂O₃-H 体系中的 O 原子和 Cr 原子全部固定, 这样在进行动力学计算时体系能量的改变就只是由 H 原子的振动引起, 因此体系能量的变化周期就近似为 H 原子在 Cr₂O₃ 晶格中的振动周期. 对 H 原子的振动周期取倒数即可获得 H 原子在 Cr₂O₃ 晶格中的振动频率. 在计算过程中选取正则系统(NVT), 体系温度为 1400 K, 步长为 20 fs, 步数为 5000 步. 计算得到 H 原子在 Cr₂O₃ 晶格中的振动频率为 $\nu = 3.7410^{10} \text{ s}^{-1}$.

通过 H 原子的在迁移过程中始末位置的坐标, 可以计算得到 H 原子每次跃迁的距离 $l = 3.63 \text{ \AA}$.

将以上计算得到的 l , ν 和 E_{Diff} 代入(4)式, 得到 H 原子在 Cr₂O₃ 中的扩散系数为:

$$D(T) = (1.78 \times 10^{-9}) \exp\left(-\frac{0.73}{kT}\right) \text{ m}^2/\text{s},$$

即

$$D(T) = (1.78 \times 10^{-5}) \times \exp\left(-\frac{70313.62}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

如表 3 所示, 虽然与阻 H 材料 Al₂O₃ 相比, Cr₂O₃ 阻氢性能相对较弱. 但是 H 在 16Mn, 20G, Q235 和 HR-1 中的扩散系数要比在 Cr₂O₃ 中远大得多, H 在 Cr₂O₃ 中的扩散比之上述合金材料更加难以实现. 因此不锈钢和镍基合金钝化膜中的 Cr₂O₃ 能够在一定程度上阻止 H 原子向基体内部的扩散, 保护基体金属不受氢致开裂形应力腐蚀损伤.

3 结论

采用第一性原理和分子动力学方法对 H 原子在 Cr₂O₃ 晶格中的扩散行为进行计算分析, 本文得到如下结论: 1) 在 Cr₂O₃-H 体系晶格畸变和 H 原子与 Cr, O 原子间成键的共同作用下, H 原子在 Cr₂O₃ 晶格中的最稳定位置位于无原子占据的氧八面体间隙中心的两侧, 且关于间隙中心对称; 2) H 原子会沿着无原子占据的氧八面体间隙方向扩散, H 原子在扩散过程中的能垒位置位于间隙之间的氧原子面上, 扩散激活能与扩散系数表达式分别为 0.73 eV 和 $D(T) =$

$$(1.78 \times 10^{-5}) \exp\left(-\frac{70313.62}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Table 3 Diffusion coefficient of H atom

Temperature (°C)	16MnR [32]	20G [32]	Q235 [32]	HR-1 [33]	Al ₂ O ₃ [13]	Cr ₂ O ₃
0	2.11×10^{-6}	6.49×10^{-6}	3.75×10^{-7}	6.76×10^{-13}	3.04×10^{-26}	2.34×10^{-18}
100	2.89×10^{-5}	5.89×10^{-5}	9.85×10^{-6}	4.03×10^{-10}	4.08×10^{-20}	6.65×10^{-15}
200	1.31×10^{-4}	2.10×10^{-4}	6.49×10^{-5}	1.61×10^{-8}	1.40×10^{-16}	6.55×10^{-13}
500	1.17×10^{-3}	1.33×10^{-3}	9.94×10^{-4}	3.36×10^{-6}	1.84×10^{-11}	5.03×10^{-10}
1000	4.54×10^{-3}	4.17×10^{-6}	5.39×10^{-6}	9.16×10^{-5}	2.73×10^{-8}	3.08×10^{-8}

参考文献

- 褚武扬, 乔利杰, 高克玮. 阳极溶解型应力腐蚀. 科学通报, 2000, 45: 2581—2588
- Qiao L J, Chu W Y, Hsiao C M. HIC and SCC of austenitic stainless steel under mode III loading. Corrosion, 1987, 43: 479—482
- Qiao L J, Chu W Y, Hsiao C M. SCC and HIC of austenitic stainless steel under mode II loading. Corrosion, 1988, 44: 50—54
- Baek J S, Kim J G, Hur D H, et al. Anodic film properties determined by EIS and their relationship with caustic stress corrosion cracking of Alloy 600. Corrosion Sci, 2003, 45: 983—994
- Mao S X, Li M. Mechanics and thermodynamics on the stress and hydrogen interaction in crack tip stress corrosion: experiment and theory. J Mech Phys Solids, 1998, 46: 1125—1137
- Ford P F, Andresen P L. Development and use of a predictive model of crack propagation in 304/316L, A533B/A508 and Inconel 600/182

- alloys in 288°C water. In: Theus G J, Weeks J R, eds. *Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*. Warrendale, PA: The Metallurgical Society, 1987. 789—800
- 7 Andresen P L, Ford P F. Assisted growth rate response of non-sensitized AISI 316 grade stainless steel in high temperature water. *Corrosion*, 1988, 44: 450—460
- 8 Andresen P L. Mechanisms and modeling of water chemistry effects in inconels, stainless, low alloy and carbon steels in high temperature water. In: “Corrosion 89” for NACE. Houston, TX: National Assoc of Corrosion Engineers, 1989. 566
- 9 Qiao L J, Chu W Y, Mao X. Critical hydrogen concentration for hydrogen-induced cracking of type 321 stainless steel. *Corrosion*, 1996, 52: 275—279
- 10 Machet A, Galtayries A, Zanna S, et al. XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 3957—3964
- 11 Turnbull A, Ryan M, Willetts A, et al. Corrosion and electrochemical behaviour of 316L stainless steel in acetic acid solutions. *Corrosion Sci*, 2003, 45: 1051—1072
- 12 Ip K, Overberg M E, Heo Y W, et al. Hydrogen incorporation, diffusivity and evolution in bulk ZnO. *Solid-State Elec*, 2003, 47: 2255—2259
- 13 Belonoshko A B, Rosengren A, Dong Q, et al. First-principles study of hydrogen diffusion in α -Al₂O₃ and liquid alumina. *Phys Rev B*, 2004, 69: 024302.1—024302.6
- 14 Belokoneva E L, Shcherbakova Y K. Electron density in synthetic escholaite Cr₂O₃ with a corundum structure and its relation to antiferromagnetic properties. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 2003, 48: 861—869
- 15 Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev Mod Phys*, 1992, 64: 1045—1097
- 16 Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev*, 1965, 140: 1133—1138
- 17 Hammer B, Jacobsen K W, Norskov J K. Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 3971—3974
- 18 Hu P, King D A, Crampin S, et al. Gradient corrections in density functional theory calculations for surfaces: Co on Pd{110}. *Chem Phys Lett*, 1994, 230: 501—506
- 19 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244—13249
- 20 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892—7895
- 21 Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, et al. A generalized synchronous transit method for transition state location. *Comput Mater Sci*, 2003, 28: 250—258
- 22 Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 2471—2474
- 23 李磊, 桑革, 张鹏程, 等. α -Al₂O₃ 阻氢微观机制研究. *物理化学学报*, 2007, 23: 1912—1916
- 24 Arrhenius S. On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring. *Z Phys Chem*, 1889, 4: 226—248
- 25 DeMorton M E. Measurement of Nitrogen Diffusion in Chromium by Anelastic Methods. *J Appl Phys*, 1962, 33: 2768—2770
- 26 Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Rep Prog Phys*, 1990, 53: 917—1002
- 27 Bennett C H. Exact defect calculations in model substances. In: Nowick A S, Burton J J, eds. *Diffusion in Solids: Recent Developments*. New York: Academic Press, 1975. 73—113
- 28 Evangelakis G A, Papanicolaou N I. Adatom self-diffusion processes on (001) copper surface by molecular dynamics. *Surf Sci*, 1996, 347: 376—386
- 29 Wert C, Zener C. Interstitial atomic diffusion coefficients. *Phys Rev*, 1949, 76: 1169—1175
- 30 Wert C. Diffusion coefficient of C in α -Iron. *Phys Rev*, 1950, 79: 601—605
- 31 吴自勤, 王兵. 薄膜生长. 北京: 科学出版社, 2001. 141—144
- 32 赵亮, 余刚, 张学元, 等. 氢在钢中低温扩散系数. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17: 349—351
- 33 Deng B Q, Huang Q R, Peng L L, et al. Measurement of hydrogen solubility, diffusivity and permeability in HR-1 stainless steel. *J Nucl Mater*, 1992, 191-194: 653—656