

耐热钢表面 Cr_2O_3 涂层原子掺杂后的抗氢脆性能与阻氢机理

王浩¹, 张镭驿^{1,2}, 席柯楠^{1,3}, 吕友军¹

(1. 西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 710049, 西安; 2. 西安陕鼓动力股份有限公司, 710075, 西安; 3. 西北核技术研究院, 710024, 西安)

摘要: 针对高温高压临氢环境中氢脆现象导致的耐热钢性能退化问题, 提出一种原子稳定掺杂的 Cr_2O_3 复合抗氢脆涂层, 并通过第一性原理方法阐明了该涂层提升其抗氢脆性能与强化阻氢作用的机制。首先, 构建 Cr_2O_3 晶格结构, 并将 Cr 原子替换为 Al、Mn、Ni、Ti、Y、Si 原子; 继而, 研究了不同原子掺杂对 H 原子在表面和亚表面的吸附能、H 原子在表面吸附的电子性质以及 H 原子的扩散行为对 Cr_2O_3 薄膜阻氢性能的影响机理。仿真模拟结果表明: Al、Ti、Si 原子的掺杂使得 H 原子的吸附能提高, 在表面的吸附难度增加; 掺杂后 Al、Mn、Ti、Y 原子的电负性小于 Cr 的电负性, 可减弱 H 原子在薄膜表面 A 位的吸附能; Al、Mn、Ti、Si 原子的掺杂使得 H 原子沿表面向亚表面的扩散能垒提高, H 原子从表面向亚表面的扩散行为起到了阻碍作用。该研究揭示了掺杂原子对 Cr_2O_3 涂层抗氢脆作用机制, 并提出了提高阻氢性能的原子掺杂策略。

关键词: 第一性原理; 阻氢; 涂层; 原子掺杂; 抗氢脆

中图分类号: TB37 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202510018 **文章编号:** 0253-987X(2025)10-0189-11

Hydrogen Embrittlement Resistance and Hydrogen Barrier Mechanism of Atomically Doped Cr_2O_3 Coatings on Heat-Resistant Steel

WANG Hao¹, ZHANG Rongyi^{1,2}, XI Kenan^{1,3}, LÜ Youjun¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Xi'an Shaangu Power Co., Ltd., Xi'an, 710075, China; 3. Northwest Institute of Nuclear Technology,
Xi'an, 710024, China)

Abstract: To address the performance degradation of heat-resistant steel caused by hydrogen embrittlement in high-temperature and high-pressure hydrogen environments, this study proposes an atomically stabilized doped Cr_2O_3 composite anti-hydrogen embrittlement coating and elucidates the mechanism underlying its enhanced hydrogen embrittlement resistance and hydrogen barrier effect using first-principles calculations. First, a Cr_2O_3 bulk structure is constructed and a Cr atom is then substituted with Al, Mn, Ni, Ti, Y, or Si atoms. Subsequently, the effects of different atomic dopants on the adsorption energy of H atoms at the surface and subsurface, the electronic properties of H atom adsorption on the surface, and the diffusion behavior of H atoms on the

收稿日期: 2025-02-22。 作者简介: 王浩(1993—), 男, 助理教授; 吕友军(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFA0714400); 中国博士后科学基金资助项目(BX20230293); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2024JC-YBQN-0408)。

网络出版时间: 2025-06-10

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250609.1602.005>

hydrogen barrier performance of Cr_2O_3 films are investigated. Simulation results demonstrate that doping with Al, Ti, and Si atoms increases the adsorption energy of H atoms, making surface adsorption more difficult. The electronegativity of Al, Mn, Ti, and Y dopants is lower than that of Cr, weakening the adsorption energy of H atoms at the surface A-site. Additionally, doping with Al, Mn, Ti, and Si atoms increases the diffusion energy barrier for H atoms migrating from the surface to the subsurface, thereby hindering hydrogen penetration. This study reveals the mechanism by which dopant atoms enhance the hydrogen embrittlement resistance of Cr_2O_3 coatings and proposes an atomic doping strategy to improve hydrogen barrier performance.

Keywords: first principles; hydrogen barrier; composite coating; atomic doping; hydrogen embrittlement resistance

耐热钢是超临界水煤气化制氢技术^[1]的常用反应器材料。该技术的反应器参数维持在压力 22.1 MPa, 温度 600 °C 以上。同时, 反应产生的氢气也处于高温高压的环境中, 在压力、浓度以及温度梯度的作用下, H 原子会渗透到反应器耐热钢材的表层, 进而在内层扩散, 导致的氢脆现象会显著降低反应器耐热钢材的力学性能^[2]。

目前, 钢材氢脆的机理主要有氢致开裂、氢增强局部塑性化、氢陷阱效应和氢-应力腐蚀协同等^[3]。当前的抗氢脆手段包括以下几个方面: 采取表面设计防止氢脆, 主流的手段以晶面设计^[4-5]为主, 同时还有合金元素的偏析^[6]以及合金元素的掺杂^[7]等表面设计手段; 在钢材制造过程中常采取晶界设计^[8]来达到抗氢脆的效果, 其核心在于添加增强晶界结合强度的元素, 减少有害元素在晶界的偏聚; 设置氢陷阱^[9]来捕捉 H 原子的主要核心是使进入钢材的氢和弥散的氢陷阱结合, 不能形成连续分布。

第一性原理计算以密度泛函理论(DFT)为理论框架。该理论框架在凝聚态物理、量子化学及能源材料等多个学科领域展现出强大的解析能力, 特别是在揭示材料微观作用机制与宏观性能关联方面具有不可替代的优势。陈长风等^[10]基于第一性原理研究氢在 Cr_2O_3 中扩散机制时发现, 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。彭知非等^[11]计算发现, 随着 Re 和 Ru 元素含量的增加, Ni-Al 二元模型单晶高温合金稳定性提高。赵磊等^[12]认为, 元素 Zn、Mn、Ni 都会优先替换 Fe-Al 界面处的 Fe 原子, 使得界面结合能增加, 体系更稳定。王旭辉等^[13]基于密度泛函理论的第一性原理, 研究掺杂 W、Mo 在 Ni 基高温合金的沉淀强化 γ' 相分配差异的因素, 发现 W、Mo 的掺杂优先替代 γ' -Ni₃(Al_{3/8}Ti_{5/8}) 相 5 号

Al 原子, 并提高相界的稳定性。目前, 已经研发的耐热钢中组成成分还是以铁、碳为主要元素。但为了提高其力学性能、增强其抗氧化性, 并且达到耐受高温高压等恶性运行条件, 工业上处理方法一般是在钢材中添加合金元素。通常会添加 Cr、Al、Si 等可以形成致密氧化膜的元素。 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 都是致密的氧化膜, 具备优异的抗氧化性能。Grün 等^[14]研究了耐热钢材的高温强度与金属元素掺杂的影响, 他们发现 Cr 元素的掺杂使得耐热钢材的高温强度和抗氧化性有了较大幅度的提高。

在金属表面形成的钝化膜在耐腐蚀性方面发挥着重要作用^[15-16]。经典的掺杂 Cr 元素的 316 L 耐热钢的钝化膜是在底层的耐热钢材料的基体上附着了一层 Cr_2O_3 结构, 上层是铁氧化物。国内外学者对于 Cr_2O_3 高性能防腐蚀金属氧化膜^[17-18]的阻氢渗、防氢脆方面进行了较多研究。Park 等^[19]发现, Al 的添加提高了高 Mn 孪晶诱导塑性钢的抗氢延迟断裂能力, 阐明了增强对氢脆的抵抗能力的机制, 即 Al 形成了致密的保护性 Al_2O_3 , Cr 的添加改变了表面钝化膜的厚度^[19-20]。密度泛函理论计算也表明^[21] Al_2O_3 具有抗氢渗透能力。因此, 可以通过掺杂特殊成分来改善钝化膜的性能, 抑制氢气渗透, 提高钢的耐腐蚀性^[22-23]。

在煤的超临界水气化制氢过程中, 会对反应器设备造成严重腐蚀, 但钝化膜的成分和几何结构对于防止氢脆有重要的影响。本文基于密度泛函理论(DFT), 采用第一性原理计算方法, 系统研究了原子掺杂对 Cr_2O_3 薄膜阻氢性能的影响, 包括掺杂后结构稳定性、掺杂形成能量值、电子结构性质、功函数等参数进行了对比分析, 从能量角度和电子角度分析了 H 原子扩散机理和原子掺杂的阻氢机制, 为抗氢脆提供了理论支撑。

1 第一性原理计算理论与方法

1.1 薛定谔方程

第一性原理计算的核心在于薛定谔方程求解的精准性,该方程只关注于最基本的物理量,如光速、核电数、电子质量、电荷量等。式(1)为薛定谔方程最基本的形态。而方程式中最值得关注的是波函数的性质,因其决定电子在空间的概率分布,且通过波函数可以计算相应计算体系的微观性质

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}\quad(1)$$

式中: $V(\mathbf{r})$ 代表势能算符(通常为势能函数本身乘以波函数); $\mathbf{r}$ 代表空间坐标; μ 为微观粒子质量; Ψ 为波函数; $\hbar$ 为约化普朗克常数; i 是虚数单位; t 代表时间。

式(1)的物理意义是处于 $V(\mathbf{r})$ 势能场效应中,一个或者多个质量为 μ 的微观粒子,在多个维度上的波函数随时间的整体变化规律。在式(1)中较为关注的是波函数的求解问题,尤其是要取得波函数的具体形式。微观体系所处的状态及其对应的物理性质均可用波函数表示。线性自轭算符与可观测的物理量一一对应,因此将式(1)中的物理量用线性算符替换,简化如下

$$\hat{H}\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}\quad(2)$$

式中: $\hat{H}$ 为哈密顿算符。对于式(2)可以数学工具变数分离法进行替换,令 $\Psi(\mathbf{r},t)=\Phi(\mathbf{r})f(t)$ 带入式(2)中将其分解为空间与时间两部分,该状态下默认 $V(\mathbf{r})$ 势能场为定值。

1.2 玻恩-奥本海默近似和哈特里-福克近似

微观角度上多核多电子的体系对应的薛定谔方程直接求解是非常复杂的,电子间、核间都存在着瞬时的无法直接分离的相互关系,且对应的势能函数形式无法通过简单的函数表示,因此迫切需要对多电子多核的原子体系进行近似化处理,同时还要保证计算结果的准确性与合理性。

玻恩(Max Born)和奥本海默(Julius Robert Oppenheimer)两位学者经过对电子间、核间以及电子与核间的相互作用进行分析,提出了经典的绝热近似理论,典型的多电子原子体系的薛定谔方程简化为

$$\Psi(\mathbf{r},R)=\chi(R)\Phi(\mathbf{r},R)\quad(3)$$

式中: $\chi(R)$ 为原子核波函数; $\Phi(\mathbf{r},R)$ 为电子波函数; R 为原子核坐标集合。

绝热近似理论解耦了电子和原子核的运动状态,其理论依据主要是考虑到电子的质量与原子核的质量差距悬殊,同时核外的电子处于高速运动的状态,依据不同坐标系的观测理论,可认为同处于高速运动的电子处于静止状态,从而达到了分离原子核和电子的目的。

由于双电子作用项的存在,Hartree提出,可以用单电子波函数的连乘作为多电子体系波函数的近似。基于波函数的交换反对称性考虑,Fock和Slater分别独立提出了含有 N 个电子的多电子体系波函数方程,由于多电子体系中的每个电子都在原子核和所有电子组成的势场里运动,势场由所有电子的状态决定,故该方程可以用迭代自洽的方式求解。

1.3 密度泛函理论与 Kohn-Sham 方程

密度泛函理论的提出为解决多电子体的薛定谔方程提出一种全新的思路,该理论的核心思维是不再以初步猜测波函数进而迭代自洽求解,而是采取基态时对应的电子密度作为计算初始信息,并且提出了基态电子密度泛函变分求解所需求的物理性质。密度泛函理论的提出改变了传统的求解波函数和薛定谔方程的形式,提出一种全新的思路,即找到能量泛函 $E[\rho(\mathbf{r})]$ 的具体形式,并对 $E[\rho(\mathbf{r})]$ 所对应的电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 进行变分处理,得到Kohn-Sham方程来确定系统的基态物理性质和化学性质。

1.4 交换关联泛函与 DFT+U 修正

通过对密度泛函理论的了解,可以得到求解薛定谔方程的思路。通过用Kohn-Sham方程求解系统基态电荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$,可以发现虽然得到了基态电荷密度,但是无法求出交换关联泛函 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 的准确值,当对交换关联泛函 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 与基态电荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 的函数关系不明确时,无法准确得到体系的能量。下面简单介绍两种主流的密度泛函形式,一种是局域密度近似(LDA),另一种是广义梯度近似(GGA),这两种泛函的计算结果较为准确,且所需的计算资源也是可以接受的。LDA是密度泛函理论最为常见的交换相关能量泛函,该近似认为交换相关能量泛函仅与电子密度在空间各点的取值有关,通常使用的体系范围以金属材料的计算为主。目前使用非常广泛的两种GGA交换关联泛函是Perdew-Wang91泛函(PW91泛函)^[24]和Perdew Burke Ernzerhof泛函(PBE泛函)^[25]。

DFT+U修正方法是因为典型的LDA和GGA等泛函无法对金属氧化物、稀土元素和稀土化合物等物质体系的电子间相互作用进行准确地表述

而提出的一种修正方法。非金属元素的 d 轨道、f 轨道的电子填充数非常大,这些轨道通常表现出高度局域化的电子态特性,因而典型的 LDA 和 GGA 等泛函并未对 d 轨道、f 轨道的电子特性进行特有的校正,依旧采用均化对待方式求解,因此得到的对应体系下的磁矩信息、电荷密度分布、能量信息都不是非常准确,甚至无法达到自洽收敛的形式。DFT+U 的修正方式的出现,可以较好地解决高度局域化的问题,U 值反应的是自旋相反电子的强关联排斥,也就是针对 d 轨道、f 轨道的自旋电子间相互作用进行了精准地描述。

2 结果与讨论

2.1 计算模型与方法

本文构建了晶格基矢夹角为 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$,晶格常数 $a=b=4.793\text{ \AA}$ 、 $c=14.379\text{ \AA}$ 的 Cr_2O_3 体结构,并将 Cr 原子替换为 Al、Mn、Ni、Ti、Y、Si 原子。本文基于 DFT 耦合第一性原理计算方法对原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜阻氢性能的影响进行了计算,采用了维也纳 Ab-initio 模拟包(VASP)中的广义梯度近似 GGA+U 和投影增强波(PAW)赝势计算完成。其中, Cr_2O_3 是最为典型的过渡金属氧化物的代表,而过渡金属氧化物因其局域化的 Cr-3d 轨道致使该轨道上电子具有很强的库仑排斥力。因而,在此进行哈伯德(Hubbard)U 值校正,可较为准确地反映相互间的电子特性,本文采取 U 值为 4.0 eV 对应的库仑力来描述 Cr-3d 轨道。同时,为了准确地描述 Cr、Mn、Ni、Ti 原子 3d 轨道电子态和 Y 原子的 4d 轨道电子态,U 值分别取 4.0、4.0、2.5、2.5、2.0 eV 进行库仑斥力校正,而 Al、Si 原子的核外电子只是集中在 s、p 轨道,因此对 Al、Si 原子并未采取 Hubbard-U 值矫正。计算收敛标准的设置依旧采用平面波截断能量为 400 eV,体系中各个原子的受力收敛标准为 0.01 eV/Å,第一布里渊区根据 Gamma scheme 方法选取 K 点网格,网格密度为 $9\times 9\times 1$,体系的能量收敛标准为 1.0×10^{-5} eV。关于态密度(DOS)的计算,KPOINTS 软件采用更大更密的网格密度($12\times 12\times 1$)以此来获得更加精确的 DOS。关于结构弛豫的计算,采取所有原子弛豫,直到原子力收敛标准小于 0.01 eV/Å。所有结构的高斯展开宽度设置为 0.05 eV。同时,在 H 原子掺杂体系的扩散过程中,扩散能垒采用了攀爬弹性带搜索(CI-NEB)方法进行计算。该方法的核心思路是在稳定的初态位点到终态位点之间插入一系列结构,共插入 $N-1$ 个结构,针对建立的结构同时进

行优化细算来寻找最稳定的结构对应的最高反应能量值。

图 1 为原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面与亚表面 H 原子吸附位点的位置,其中,蓝色球体代表 Cr 原子,红色球体代表 O 原子。图 1(a)显示的 Cr 原子占据的 O 原子八面体间隙,主要由蓝色部分组成,而空白部分则是未被占据的 O 原子八面体间隙位置。在图 1(b)原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的晶体结构图中,掺杂原子代表的位置是 Al、Mn、Ni、Ti、Y、Si 原子掺杂的位置。A、B 所在的绿色矩形的位置是 H 原子吸附的 O 原子八面体间隙位置,其中 A 代表的是表层的 O 原子八面体间隙位置,B 代表的是亚表面的 O 原子八面体间隙位置。在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面的吸附位点主要分为两个部分,分别是掺杂原子的顶位和绿色矩形所在的 A 位。而 H 原子通过未占据的 O 八面体间隙位点向材料内部扩散,最终导致力学性能劣化。图 1(c)和(d)分别是原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜晶体结构俯视图和亚表面未占据的 O 原子八面体间隙。从俯视图上看,表面暴露出来的 O 原子八面体间隙只有下半部分,即有 3 个等价的 O 原子暴露在表面,分别是 A_1 、 A_2 、 A_3 ,最靠近掺杂原子的 O 原子是 A_1 ,其余顺时针排序。而在亚表面未占据的 O 原子八面体间隙中存在上、下两分别是 B_U 和 B_D ,其中上半部分的 O 原子是等价的,下半部分的 O 原子是等价的,由上至下顺时针分别是 B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5 、 B_6 。

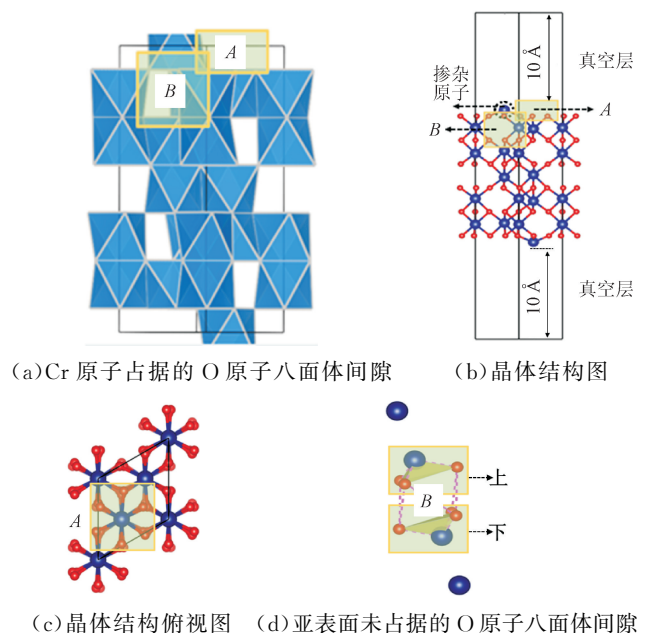


图 1 原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面与亚表面 H 原子吸附位点

Fig. 1 Surface and subsurface hydrogen atom adsorption sites on atomically doped Cr_2O_3 films

2.2 原子掺杂对氢吸附的影响

本节主要讨论单个 H 原子在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面和亚表面的吸附行为,计算单个 H 原子吸附的稳定性,进而分析原子掺杂后的阻氢特性。图 2(a)为原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面 H 原子吸附位点,图 2(b)为原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的亚表面 H 原子吸附位点,当单个 H 原子靠近原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面会与图中标记的位点产生强烈的相互作用形成化学键。其中,在掺杂体系的表面存在的吸附位点主要分为两个部分,分别是掺杂原子的顶位 O_{top} 和绿色矩形所在的 A 位,包括 A_1 、 A_2 、 A_3 ,而在 B 位未被占据的 O 原子八面体间隙中可以看作是由上下两个 O 原子构成的四面体间隙组成,如图 2(b)原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的亚表面 H 原子吸附位点存在上下两分别是 B_{U} 和 B_{D} ,包括 B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5 、 B_6 。单个 H 原子吸附于表面位点和亚表面位点的吸附能 E_{ads} ,对于吸附能 E_{ads} 的定义如下

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab,H}} - E_{\text{slab}} - 1/2E(\text{H}_2) \quad (4)$$

式中: E_{ads} 代表单个 H 原子在吸附位点稳定的吸附能; $E_{\text{slab,H}}$ 表示单个 H 原子吸附的原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜体系的能量值; E_{slab} 表示仅有原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜体系的能量值; $E(\text{H}_2)$ 代表了一个氢气分子的能量,间接体现出氢气分子的解离吸附能。吸附能越小,代表相应的 H 原子吸附性越强,越易在该位点吸附。

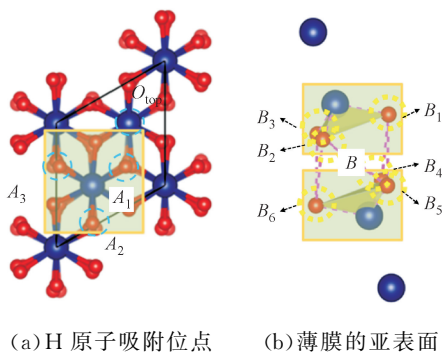


图 2 原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面 H 原子吸附位点与亚表面

Fig. 2 Surface hydrogen atom adsorption sites and subsurface for atomic doping in Cr_2O_3 thin films

图 3 和表 1 分别以不同的形式展示了单个 H 原子吸附于表面位点和亚表面位点的吸附能 E_{ads} ,基于此可以分析出原子掺杂对于 Cr_2O_3 薄膜阻氢效果的影响。对于单个 H 原子吸附在原子掺杂的

Cr_2O_3 薄膜和未掺杂的 Cr_2O_3 薄膜在顶位 O_{top} 和 A 位的吸附能数值进行纵向对比,除了 Ti 原子和 Si 原子的掺杂使得在顶位的吸附能量更低,其中 Al 原子掺杂的顶位相对于 A 位吸附能量来说基本一致,其余的单个 H 原子会优先吸附于 A 位的 O 原子并与之形成相互作用的化学键,这也就意味着单个 H 原子在 Ti 原子和 Si 原子和 Al 原子掺杂 Cr_2O_3 薄膜表面上不会优先进入 A 位,即在 H 原子向亚表面扩散时先要表面扩散,间接地起到了 H 原子扩散进入材料内部的阻碍作用。

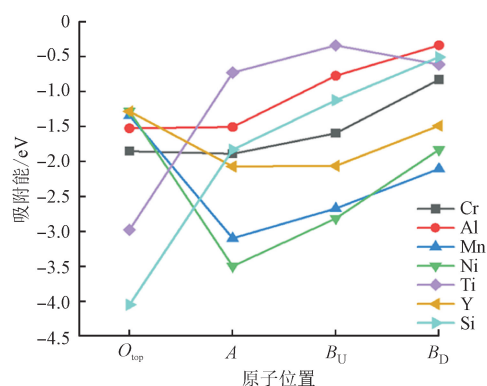


图 3 单个 H 原子吸附于表面和亚表面位点的吸附能
Fig. 3 Adsorption energy values for a single hydrogen atom adsorbed at surface sites and subsurface sites

当单个 H 原子吸附于 A 位时,H 原子在 A 位中与 3 个 O 原子的吸附能数值一致,这是由于 A 位的 3 个 O 原子处于几何等价位置所致。同时,对于单个 H 原子吸附在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜和未掺杂的 Cr_2O_3 薄膜在 A 位的吸附能数值进行横向对比,可以发现 Al、Ti、Si 掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的吸附能比未掺杂的 Cr_2O_3 薄膜吸附能数值要小,分别是 -1.50736 、 -0.7314 、 -1.83193 、 -1.89113 eV,而其余的原子掺杂后的体系的吸附能均比未掺杂的 Cr_2O_3 薄膜吸附能大,尤其是 Mn 原子和 Ni 原子的掺杂。该结论表明,Al、Ti、Si 掺杂能够抑制 H 原子在其掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面进行吸附,进而阻碍氢气的扩散行为,延缓氢脆现象的发生。Mn 原子和 Ni 原子的掺杂促进了氢气分子在其掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面的解离过程,使得 H 原子更容易进入其表面进而向材料内部扩散。对于 Al、Ti、Y、Si 的低浓度掺杂,可以看作是在 Cr_2O_3 薄膜的表面覆盖了一层对应原子的氧化物,这也表明对应原子的氧化物也具备优良的阻氢性能,可以为复合涂层的搭建提供指导作用。

表 1 单个 H 原子在表面和亚表面吸附位点的吸附能

Table 1 The adsorption energy values for a single hydrogen atom adsorbed at surface and subsurface adsorption sites

原子位置	E_{ads}/eV						
	Cr_2O_3	Al 掺杂	Mn 掺杂	Ni 掺杂	Ti 掺杂	Y 掺杂	Si 掺杂
O_{top}	-1.853 93	-1.527 32	-1.343 55	-1.282 60	-2.976 9	-1.284 29	-4.045 06
A_1	-1.891 13	-1.507 36	-3.096 93	-3.496 54	-0.731 4	-2.071 29	-1.831 93
A_2	-1.891 13	-1.507 36	-3.096 93	-3.496 54	-0.731 4	-2.071 29	-1.831 93
A_3	-1.891 13	-1.507 36	-3.096 93	-3.496 54	-0.731 4	-2.071 29	-1.831 93
B_1	-1.596 63	-0.775 85	-2.671 13	-2.812 90	-0.342 05	-2.063 09	-1.125 12
B_2	-1.596 63	-0.775 85	-2.671 13	-2.812 90	-0.342 05	-2.063 09	-1.125 12
B_3	-1.596 63	-0.775 85	-2.671 13	-2.812 90	-0.342 05	-2.063 09	-1.125 12
B_4	-0.831 62	-0.341 77	-2.104 74	-1.832 94	-0.615 83	-1.490 03	-0.509 35
B_5	-0.831 62	-0.341 77	-2.104 74	-1.832 94	-0.615 83	-1.490 03	-0.509 35
B_6	-0.831 62	-0.341 77	-2.104 74	-1.832 94	-0.615 83	-1.490 03	-0.509 35

进一步可以对单个 H 原子在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的亚表面的吸附位点对应的吸附能进行分析,进而了解 H 原子在材料中的扩散行为。首先,H 原子更倾向于与组成八面体间隙的 O 原子形成化学键,而非停留在四面体或八面体间隙位点的中心,这是分析计算得到的吸附能的前提。由图 3 和表 1 可见,相比于在表面 A 位点的吸附能,位于亚表面的吸附位点的吸附能均是降低的趋势。也就意味着 H 原子从表面向亚表面的扩散行为需要吸收热量。

同样地,对于处于亚表面的 O 原子八面体间隙位置的 B 位,处于下半部分的 B_{D} 的吸附能均小于处于上半部分的 B_{U} 的吸附能,也就意味着 H 原子亚表面中的八面体间隙位的扩散行为需要吸收热量。但是除了 Ti 原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的亚表面,这可能意味着在该位置的两个位点之间存在着自扩散行为。同时,对于单个 H 原子吸附在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜和未掺杂的 Cr_2O_3 薄膜在 B 位的吸附能数值进行横向对比,Al、Ti、Si 掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的吸附能要比未掺杂的 Cr_2O_3 薄膜吸附能数值要小,而其余的原子掺杂后的体系的吸附能均比未掺杂的 Cr_2O_3 薄膜能量值要大。该结论也表明 Al、Ti、Si 掺杂能够阻碍氢气的扩散行为,延缓氢脆现象的发生,并且表面 A 位的吸附能均比亚表面 B 位的吸附能大,也就意味着 H 原子与表面的吸附位点结合的更为紧密,同样达到了 H 原子向材料内部的扩散行为。

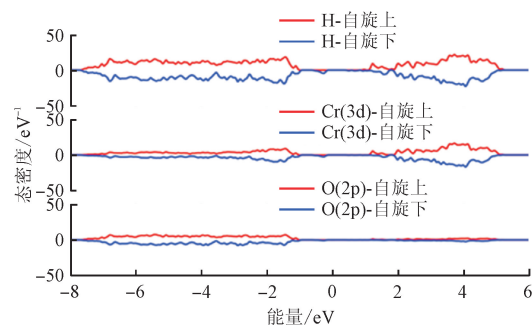
2.3 H 原子表面吸附的电子性质

根据上一小节的计算结果,本节关于单个 H 原子在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜表面吸附的电子结构特性的计算,均是以 H 原子稳定吸附在以 Al、Mn、Ni、Si、Ti、Y 原子掺杂在 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位,即 O 原子八面体间隙位点中的 A_1 位点为基础。图 4 是单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜以及原子 (Al、Mn、Ni、Si、Ti、Y 原子) 稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A_1 位点的电子性质结构 DOS。图中红色线条分别表示 DOS 的自旋向上电子态,蓝色线条表示能带结构中自旋向下电子态。主要关注点聚集在 Al、Si 原子的 3p 轨道电子态,Cr、Mn、Ni、Ti 原子的 3d 轨道电子态、Y 原子的 4d 轨道电子态,O 原子的 2p 轨道电子态。

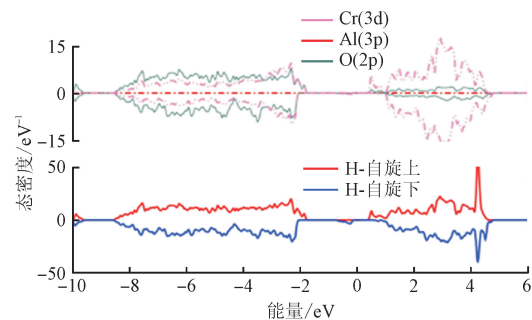
从图 4(a) 中可以发现,单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜表面的 DOS 依旧分为两部分,分别是费米能级以下的电子占据的价带部分和费米能级以上电子未占据的导带部分。但是,当 H 原子吸附后,整体的能级向下运动,也就是说费米面向上运动,说明 H 原子吸附在纯 Cr_2O_3 薄膜表面属于 n 型掺杂。其中,导带与价带之间有明显的距离,导带最大值 (CBM) 主要由 Cr-3d 轨道电子态组成,价带最大值 (VBM) 主要由 Cr-3d 轨道电子态与 O-2p 轨道电子态共同贡献。

图 4(b)~(g) 分别是单个 H 原子吸附在 Al、Mn、Ni、Ti、Y、Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面的 DOS,可见,Al、Ti、Y、Si 原子掺杂的体系在 H 原子吸附后都表现整体的能级向下运动,即费米面向上运

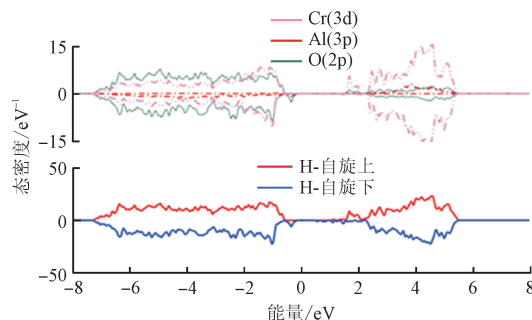
动,说明此时的 H 原子吸附属于 n 型掺杂,也就是说由 p 型半导体特性转移成 n 型半导体。反而在 Mn、Ni 原子掺杂的体系中当 H 原子吸附后整体的能级并没有出现明显的滑动,这就意味着两种原子的掺杂效应属于 p 型掺杂,该效应可以抵消 H 原子吸附后出现的 n 型掺杂效应。



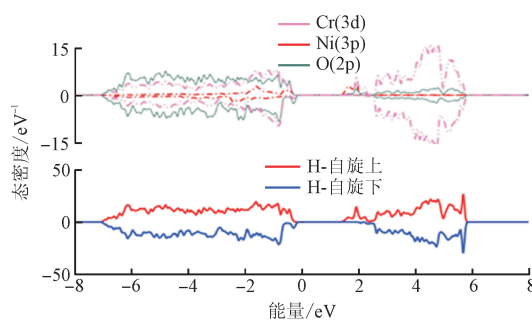
(a) 单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜表面



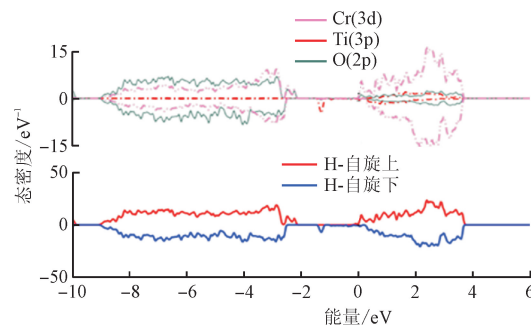
(b) 单个 H 原子吸附在 Al 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面



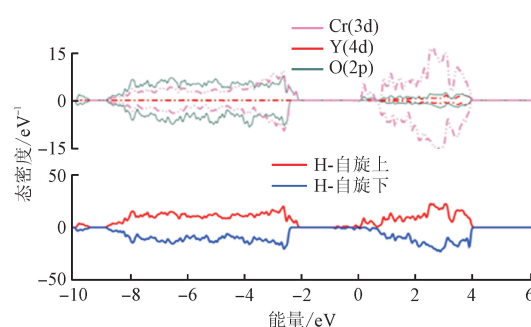
(c) 单个 H 原子吸附在 Mn 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面



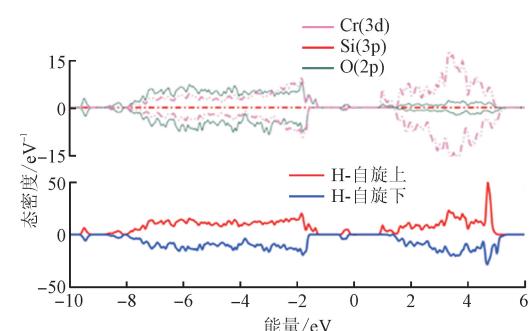
(d) 单个 H 原子吸附在 Ni 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面



(e) 单个 H 原子吸附在 Ti 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面



(f) 单个 H 原子吸附在 Y 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面



(g) 单个 H 原子吸附在 Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面

图 4 单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜以及原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位的 DOS

Fig. 4 Density of states (DOS) for a single hydrogen atom adsorbed at the surface A-site of both Cr_2O_3 thin films and atomically doped Cr_2O_3 thin films

进一步地,本文针对处于表面吸附 A 位的单个 H 原子和与之成键的 O 原子之间的相互作用进行了计算,得到了图 5 单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜以及原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜表面的差分电荷密度图以及表 2 单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜以及原子稳定掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面 A 位点与之成键的 O 原子的 Bader 电荷计算数值,并以此继续分析 H 原子吸附在 A 位后对于掺杂体系的电子结构性

质的影响。差分电荷密度代表的是相应原子的成键后电荷密度与对应原子初始的电荷密度之差,具体的物理意义是计算体系中相应原子的电荷之间的重新分布。通过差分电荷密度图象中的电荷密度云可以较为直观地观测出体系中的成键原子之间电子的交互情形和耦合状态。差分电荷密度云图可以更为宏观直接地反映出电荷转移的情况,而 Bader 电荷计算则可以通过具体的价电子核外电荷数值更加细致的反映出相互之间电荷转移的情况。

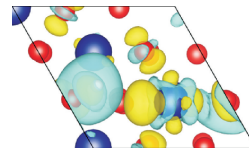
表 2 单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜以及原子稳定掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面 A 位点与之成键的 O 原子的 Bader 电荷计算值

Table 2 Bader charge calculation values for the oxygen atom bonded to a single hydrogen atom adsorbed at the surface A-site of both Cr_2O_3 thin films and atomically stabilized doped Cr_2O_3 thin films

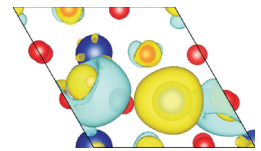
吸附位点	Bader 电荷 $\cdot e ^{-1}$			
	H	O ₁	O ₂	O ₃
Cr_2O_3	0.127 71	-1.000 35	-1.117 18	-0.932 30
Al 掺杂	0.149 36	-1.103 34	-1.254 68	-1.047 58
Mn 掺杂	0.203 29	-0.992 61	-0.990 65	-0.975 81
Ni 掺杂	0.383 23	-0.965 26	-0.999 72	-1.071 84
Ti 掺杂	-0.146 85	-0.983 50	-1.058 58	-0.761 27
Y 掺杂	0.038 17	-1.082 18	-1.032 71	-0.974 23
Si 掺杂	-0.096 43	-1.155 22	-1.213 86	-0.723 34

图 5 中青色区域是电荷耗尽,代表电子重新分布后减少的区域;黄色区域是电荷积累,代表电子重新分布后增加的区域。电荷重新分布区域主要围绕在表层的 O、H 和掺杂原子 (Al、Mn、Ni、Ti、Y、Si) 之间的界面上。表 2 中 Bader 负值代表电子累积, Bader 正值代表电子耗失,因此,在纯 Cr_2O_3 薄膜和 Al、Mn、Ni、Y 掺杂的体系中电子从 H 原子侧转移到了 O 原子侧,而在 Si、Ti 原子的掺杂体系中电子向 H 原子侧转移。同时,从表 2 中可以看出, Ti 原子的掺杂体系中 H 原子核外电子数最多,这也就意味负电荷数大的 H 原子对应的体系具有较低的能量,这也与 H 原子在 A 位的吸附能相会对应, Ti 原子的掺杂体系中 H 原子吸附能最低。同时,针对 H 原子在表面 A 位吸附时对应的 O 原子的 Bader 电荷计算数值与无 H 原子吸附的对应的同一 O 原子的 Bader 电荷计算数值进行比较,即以 O₁ 的核外电子数值进行比较,发现除了 Ni 原子掺杂的体系外,其

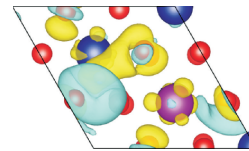
余的体系中 O₁ 的核外电子数值均是呈现增加趋势,只有 Ni 原子掺杂的体系 O₁ 的核外电子数值是减少的,这是因为在所有的掺杂金属元素中只有 Ni 原子的电负性(1.91)远大于 Cr 原子的电负性(1.66),而其余的金属掺杂原子 Al(1.61)、Mn(1.55)、Ti(1.54)、Y(1.22)的电负性全部都小于 Cr 的电负性(1.66),这就意味着可以提供更多的电子给 O 原子,减少表面 O 原子从 H 原子上得电子的趋势,则减弱 H 原子在薄膜表面 A 位的吸附能。



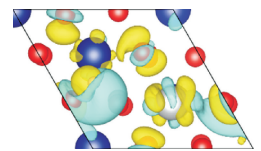
(a) 单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位



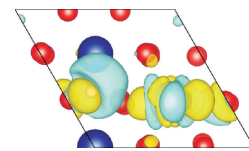
(b) 单个 H 原子吸附在 Al 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位



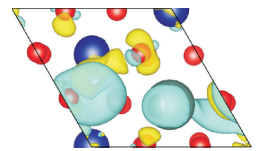
(c) 单个 H 原子吸附在 Mn 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位



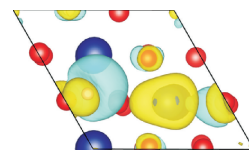
(d) 单个 H 原子吸附在 Ni 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位



(e) 单个 H 原子吸附在 Ti 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位



(f) 单个 H 原子吸附在 Y 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位



(g) 单个 H 原子吸附在 Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位

图 5 单个 H 原子吸附在 Cr_2O_3 薄膜以及原子掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面 A 位的差分电荷密度

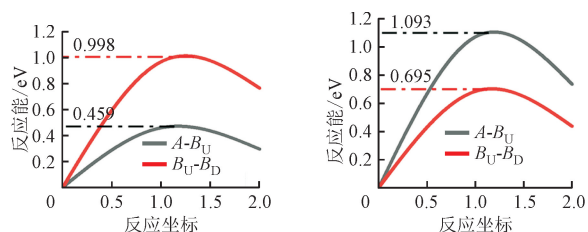
Fig. 5 Differential charge density for a single hydrogen atom adsorbed at the surface A-site of both Cr_2O_3 thin films and atomically doped Cr_2O_3 thin films

2.4 H 原子在掺杂体系的扩散行为

本研究计算了 H 原子在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜表面和亚表面的扩散路径所对应的扩散能垒,并

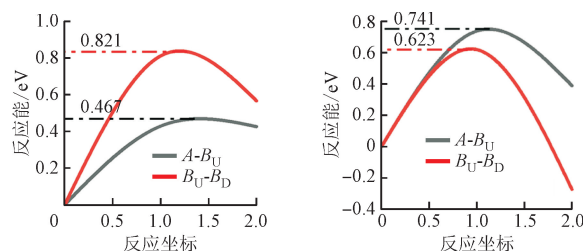
以此计算结果来分析 H 原子在掺杂体系的扩散行为。根据上文分析可知,在原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜表面存在两个位点: O_{top} 位点和 A 位点。原子掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的亚表面也存在两个位点,分别是同属于 B 位点的两部分即 B_{U} 和 B_{D} 位点。扩散能垒的数值与扩散路径的选择有着严格的依存关系,因此,在本次计算中选择的扩散路径是从表面的 A 位扩散到亚表面 B 位中 B_{U} 位点,而在亚表面内部选择的扩散路径是从亚表面 B 位中 B_{U} 位点扩散到 B_{D} 位点。H 原子在体系中的扩散能垒对应的计算方法选择了 CI-NEB 方法寻找 H 原子在体系中的过渡态以及 MEP 对应的最小能量路径。

图 6 为单个 H 原子从表面到亚表面的扩散能垒以及亚表面内部的扩散能垒。其中,图 6(a) 单个 H 原子在表面和亚表面的扩散能垒,而图 6(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 分别是单个 H 原子在 Al、Mn、Ti、Y、Si 原子稳定掺杂后表面和亚表面的扩散能垒,黑色线条标记号 1 号,代表 H 原子从表面的 A 位扩散到亚表面 B 位中 B_{U} 位点,红色线条标记号 2 号,代表 H 原子从亚表面 B 位中 B_{U} 位点扩散到 B_{D} 位点。对于图中黑色线条标记号 1 号扩散路径,即从表面的 A 位扩散到亚表面 B 位中 B_{U} 位点,将纯 Cr_2O_3 薄膜和 Al、Mn、Ti、Y、Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜对应的 1 号扩散能垒数值进行比较:H 原子在 Al、Mn、Ti、Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜对应的 1 号扩散能垒数值均比纯 Cr_2O_3 薄膜的要高,而其中 Mn 原子掺杂后对应的扩散能垒仅仅比纯 Cr_2O_3 薄膜的扩散能垒数值提高了 0.08 eV。这表明 Al、Mn、Ti、Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜在表面对于 H 原子向内部的扩散有优良的阻碍作用,可以达到良好的阻氢效果,抑制氢脆现象的发生。而 Y 原子掺杂后对应的扩散能垒要比纯 Cr_2O_3 薄膜的扩散能垒数值降低较大幅度,这就意味着有利于 H 原子的扩散行为。



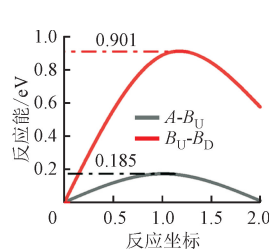
(a) 单个 H 原子在纯 Cr_2O_3 薄膜表面和亚表面的扩散能垒

(b) 单个 H 原子在 Al 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面和亚表面的扩散能垒

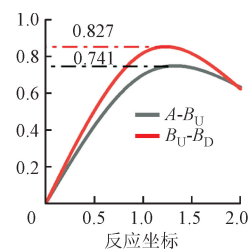


(c) 单个 H 原子在 Mn 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面和亚表面的扩散能垒

(d) 单个 H 原子在 Ti 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面和亚表面的扩散能垒



(e) 单个 H 原子在 Y 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面和亚表面的扩散能垒



(f) 单个 H 原子在 Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜表面和亚表面的扩散能垒

图 6 单个 H 原子从表面到亚表面的扩散能垒以及亚表面内部的扩散能垒

Fig. 6 The diffusion energy barrier for a single hydrogen atom from the surface to the subsurface and within the subsurface

对于图中红色线条标记号 2 扩散路径,即 H 原子从亚表面 B 位中 B_{U} 位点扩散到 B_{D} 位点,将纯 Cr_2O_3 薄膜和 Al、Mn、Ti、Y、Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜对应的 2 号扩散能垒数值进行比较:与表面扩散的规律出现相反的情况,H 原子在 Al、Mn、Ti、Si 原子稳定掺杂后的 Cr_2O_3 薄膜对应的 2 号扩散能垒数值均比纯 Cr_2O_3 薄膜的要低很大幅度,这也就意味着在亚表面内部,Al、Mn、Ti、Si 原子的掺杂有利于 H 原子的扩散行为。Y 原子掺杂后,亚表面内部扩散能垒 (1.85 eV) 与未掺杂体系 (1.82 eV) 相近,意味着 H 原子在亚表面内部的扩散有优良的阻碍作用。根据上述得到的规律,可以认为 Al、Mn、Ti、Si 原子可以作为表层掺杂抑制 H 原子在表层扩散行为的一种手段,而 Y 原子掺杂使得 H 原子在亚表面内部的扩散困难,可以把 Y 原子掺杂作为在亚表面阻碍 H 原子进一步扩散的一种手段。综合 H 原子的扩散能垒的规律,最终得到:Al、Mn、Ti、Si 原子的掺杂使得 H 原子从表面向亚表面的扩散行

为起到了阻碍作用,但是一旦 H 原子完成表面至亚表面的扩散过程,其亚表面内部扩散能垒显著降低,导致 H 原子在亚表面区域的快速迁移。而 Y 原子掺杂使得 H 原子在亚表面内部的扩散行为很难开展,但不能阻止 H 原子从表面向亚表面的扩散。

3 结 论

本文基于第一性原理理论,采用 GGA+U 方法,研究了原子掺杂对 Cr_2O_3 薄膜抗氢脆性能的影响,主要包括 H 原子在表面/亚表层不同吸附位点的吸附能量的影响、表面吸附位点的电子性质以及 H 原子在掺杂体系的扩散行为,主要结论如下。

(1) Al、Ti、Si 原子掺杂能够抑制 H 原子在其掺杂的 Cr_2O_3 薄膜的表面进行吸附,进而阻碍氢气的扩散行为,延缓氢脆现象的发生。并且,表面 A 位的吸附能均比亚表面 B 位的吸附能要大,也就意味着 H 原子与表面的吸附位点结合的更为紧密,同样达到了 H 原子向材料内部的扩散行为。

(2) 以 O_1 的核外电子数值进行比较,发现除了 Ni 原子掺杂的体系外,其余的体系中 O_1 的核外电子数值均是呈现增加趋势,只有 Ni 原子掺杂的体系 O_1 的核外电子数值是减少的,这是因为在所有的掺杂金属元素中只有 Ni 原子的电负性(1.91)大于 Cr 原子的电负性(1.66),而其余的金属掺杂原子 Al(1.61)、Mn(1.55)、Ti(1.54)、Y(1.22)的电负性全部都小于 Cr 的电负性(1.66),这就意味着可以提供更多的电子给 O 原子,减少表面 O 原子从 H 原子上得电子的趋势,减弱 H 原子在薄膜表面 A 位的吸附能。

(3) 对于 H 原子在掺杂体系的扩散行为的研究,综合 H 原子的扩散能垒的规律,最终得到: Al、Mn、Ti、Si 原子掺杂将表面至亚表面扩散能垒提升,显著抑制 H 原子跨表面扩散。然而, H 原子一旦完成表面至亚表面扩散,其亚表面内部扩散能垒降低,导致 H 原子在亚表面区域的快速迁移,从而影响材料的力学性能。Y 原子掺杂使亚表面内部扩散能垒提升,表明其对 H 原子亚表面扩散具有显著抑制作用,但是却不能阻止 H 原子从表面向亚表面的扩散行为。

参考文献:

[1] CHEN Zhewen, GAO Lin, ZHANG Xiaosong, et al. High-efficiency power generation system with integrated supercritical water gasification of coal [J]. Energy,

2018, 159: 810-816.

[2] 王浩, 王丹青, 席柯楠, 等. 临氢超临界水中镍基合金的腐蚀机理研究 [J]. 西安交通大学学报, 2025, 59(7): 182-192.

WANG Hao, WANG Danqing, XI Kenan, et al. Study on the corrosion mechanisms of nickel-based alloys in hydrogen-containing supercritical water [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2025, 59(7): 182-192.

[3] BEHVAR A, HAGHSHENAS M, DJUKIC M B. Hydrogen embrittlement and hydrogen-induced crack initiation in additively manufactured metals: a critical review on mechanical and cyclic loading [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 58: 1214-1239.

[4] FU Yang, LI Tong, YAN Yabin, et al. A first principles study on H-atom interaction with bcc metals [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(26): 9911-9920.

[5] 宋雨霖, 李玉星. 氢气在管线钢表面的解离吸附机制及影响因素研究进展 [J]. 油气储运, 2024, 43(11): 1212-1223.

SONG Yulin, LI Yuxing. Research review of the mechanism and influencing factors in dissociative adsorption of hydrogen on pipeline steel surface [J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2024, 43(11): 1212-1223.

[6] JOHNSON D F, CARTER E A. First-principles assessment of hydrogen absorption into FeAl and Fe_3Si : towards prevention of steel embrittlement [J]. Acta Materialia, 2010, 58(2): 638-648.

[7] BURILLE A, SCHEID A, FREIRE FERREIRA D C, et al. Hydrogen embrittlement of single-phase strain-hardened nickel-based UNS N08830 alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 803: 140486.

[8] BECHTLE S, KUMAR M, SOMERDAY B P, et al. Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials [J]. Acta Materialia, 2009, 57(14): 4148-4157.

[9] 刘纪龙, 王恒, 周立新, 等. 共格 TiN/ α -Fe 界面的氢陷阱特性 [J]. 钢铁, 2025, 60(3): 138-146.

LIU Jilong, WANG Heng, ZHOU Lixin, et al. Hydrogen trap characteristics of coherent TiN/ α -Fe interface [J]. Iron & Steel, 2025, 60(3): 138-146.

[10] 陈长风, 于浩波, 郑树启. 氢在 Cr_2O_3 中扩散机制的第一性原理研究 [J]. 中国科学(技术科学), 2011, 41(1): 25-31.

CHEN Changfeng, YU Haobo, ZHENG Shuqi. First-

- principles study of hydrogen diffusion mechanism in Cr_2O_3 [J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2011, 41 (1): 25-31.
- [11] 彭知非, 吴文平. 第一性原理研究 Re 和 Ru 掺杂含量对 Ni-Al 二元模型镍基单晶高温合金稳定性的影响 [J/OL]. *应用力学学报*. (2023-07-19) [2024-09-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1112.O3.20230718.1801.002.html>.
- PENG Zhifei, WU Wenping. First-principles study on the effects of Re and Ru doping content on the stability of a Ni-Al binary model nickel-based single-crystal superalloy [J/OL]. *Chinese Journal of Applied Mechanics*. (2023-07-19) [2024-09-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1112.O3.20230718.1801.002.html>.
- [12] 赵磊, 孙勇, 李玉阁, 等. 微合金化元素对 Fe-Al 界面结合的第一性原理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2007, 24(4): 853-857.
- ZHAO Lei, SUN Yong, LI Yuge, et al. First-principles studies of the effects of microalloy elements on Fe/Al interface [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2007, 24(4): 853-857.
- [13] 王旭辉, 龚志华, 宿鹏吉, 等. 镍基合金掺杂 W、Mo 原子在 γ/γ' 相界面扩散机理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2023, 40(2): 147-152.
- WANG Xuhui, GONG Zhihua, SU Pengji, et al. Study on the diffusion mechanism of W and Mo atoms doped in Nickel base alloy at γ/γ' interface [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2023, 40(2): 147-152.
- [14] GRÜN B, LEISCH F. FlexMix version 2: finite mixtures with concomitant variables and varying and constant parameters [J]. *Journal of Statistical Software*, 2008, 28(4): 1-35.
- [15] 黄泽邦, 刘光明, 范文学, 等. 钝化时间对 304 不锈钢耐蚀性能的影响 [J/OL]. *中国腐蚀与防护学报*. (2025-05-28) [2025-05-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1474.TG.20250527.1350.010.html>.
- HUANG Zebang, LIU Guangming, FAN Wenxue, et al. Effect of passivation time on corrosion resistance of 304 stainless steel [J/OL]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*. (2025-05-28) [2025-05-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1474.TG.20250527.1350.010.html>.
- [16] YANG Guangming, DU Yafei, CHEN Siyao, et al. Effect of secondary passivation on corrosion behavior and semiconducting properties of passive film of 2205 duplex stainless steel [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 6828-6840.
- [17] 孙慧贤, 卢旭东, 迟百城, 等. 电弧离子镀铬涂层对钢 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 氧化行为的影响 [J]. *电镀与精饰*, 2025, 47(4): 96-100.
- SUN Huixian, LU Xudong, CHI Baicheng, et al. Influence of arc ion chromium plating coatings on steel oxidation at 1 000 $^{\circ}\text{C}$ behavior [J]. *Plating & Finishing*, 2025, 47(4): 96-100.
- [18] TREJO J, TOLOSA R, RUIZ N, et al. Comparative study of the main properties associated with thin layers of coatings with the cobalt-chromium-tungsten alloy (stellite) and hard chromium plating used as reinforcements for wood sawing [J]. *Mechanics of Materials*, 2021, 152: 103637.
- [19] PARK I J, JEONG K H, JUNG J G, et al. The mechanism of enhanced resistance to the hydrogen delayed fracture in Al-added Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity steels [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(12): 9925-9932.
- [20] ZAMANZADE M, VEHOFF H, BARNOUSH A. Cr effect on hydrogen embrittlement of Fe_3Al -based iron aluminide intermetallics: surface or bulk effect [J]. *Acta Materialia*, 2014, 69: 210-223.
- [21] ZHANG Guikai, WANG Xiaolin, YANG Feilong, et al. Energetics and diffusion of hydrogen in hydrogen permeation barrier of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ with two different interfaces [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(18): 7550-7560.
- [22] OLSSON C O A, LANDOLT D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(9): 1093-1104.
- [23] RAHIMI E, KOSARI A, HOSSEINPOUR S, et al. Characterization of the passive layer on ferrite and austenite phases of super duplex stainless steel [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 496: 143634.
- [24] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [25] WU Yunyi, JIANG Lijun, HE Di, et al. Effect of Cr_2O_3 layer on the deuterium permeation properties of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ composite coating prepared by MOCVD [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (36): 16101-16107.

(编辑 刘杨 赵炜 陶晴)