

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

α -Al₂O₃ 阻氢微观机制研究

李磊^{1,2} 桑革² 张鹏程² 蒋刚^{1,*}¹ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065; ² 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907

摘要: 采用基于密度泛函理论广义梯度近似下的平面波赝势方法研究了刚玉(α -Al₂O₃)的阻氢微观机制, 对氢原子在 α -Al₂O₃ 中的占据结构进行了计算, 发现氢原子占据空隙位置时能量最低, 寻找其过渡态得到活化能为 1.59 eV, 利用动力学计算得到了氢原子在 α -Al₂O₃ 中的扩散系数表达式为 $D(T)=(3.37\times 10^{-7})\exp(-1.59/kT)$. 结果表明, 氢原子占据在 α -Al₂O₃ 八面体空隙处的结构最稳定; 低温时扩散难以发生; 高温时扩散沿着空隙方向.

关键词: α -Al₂O₃; 氢扩散; 密度泛函理论

中图分类号: O641

Study of α -Al₂O₃ about Hydrogen Permeation Resistance and Micromechanism

LI Lei^{1,2} SANG Ge² ZHANG Peng-Cheng² JIANG Gang^{1,*}¹Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China;²National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, Sichuan Province, P. R. China)

Abstract: The diffusion of hydrogen in corundum was simulated using pseudopotential plane wave method which was based on the density functional theory(DFT) with the generalized gradient approximation(GGA) to the exchange-correlation energy. The hydrogen permeation resistance and micromechanism were studied by searching the transition state and diffusion route, and gained diffusion coefficient of hydrogen by applying dynamic calculations. The activation energy was 1.59 eV and the diffusion coefficient of hydrogen was $D(T)=(3.37\times 10^{-7})\exp(-1.59/kT)$. Analyzing the calculation results, it showed that the structure in which H atom occupied empty interstitial of α -Al₂O₃ was more stable. H diffusion was impossible at low temperature and occurred along the empty interstitials at high temperature.

Key Words: α -Al₂O₃; Hydrogen diffusion; Density functional theory

众所周知, 氢气分子在金属表面解离并以原子的形式进入金属或者合金中导致一种很严重的侵蚀——氢脆^[1], 在高温时进入金属氧化物同样会影响其缺陷结构^[2]. 在金属腐蚀的危害性受到更多关注的同时人们也正在寻求更好的保护方法, 在其表面覆着氧化膜便是一种很好的防护手段. 例如氧化铝作为一种良好的阻氢材料, 可阻止气相氢进入基体, 具有抗氢脆和阻氢性能^[3], 因此在不锈钢表面覆着氧化铝层的材料可用作氚容器材料, 在 604–773 K 温度下, 氚在该材料下的渗透率比基体材料低 4–6 个数量级, 可用于氚生产、分离和净化工艺中^[4]. 氧化铝还是一种重要的陶瓷材料, 在许多领域都得到广泛的应用, 如电光学、生物医学、机械工程等. 另外氧化铝复合材料也得到了较多的研究与应用^[5,6].

氧化铝相对比较稳定的是刚玉(α -Al₂O₃)晶体结构^[7,8], 这是一种高温结构晶型, 具有活性低, 结构紧密的特性. 另外一些晶形大多为不稳定结构, 其结构性质以及热力学性质已有诸多报道^[9,10]. 对于氢及其同位素在 α -Al₂O₃中的扩散研究较为少见, 而在其它氧化物中的扩散已有报道^[11,12]. Fowler等^[13]对氚在

氧化铝相对比较稳定的是刚玉(α -Al₂O₃)晶体结构^[7,8], 这是一种高温结构晶型, 具有活性低, 结构紧密的特性. 另外一些晶形大多为不稳定结构, 其结构性质以及热力学性质已有诸多报道^[9,10]. 对于氢及其同位素在 α -Al₂O₃中的扩散研究较为少见, 而在其它氧化物中的扩散已有报道^[11,12]. Fowler等^[13]对氚在

Received: June 13, 2007; Revised: August 20, 2007; Published on Web: September 21, 2007.

*Corresponding author. Email: gjiang@scu.edu.cn; Tel: +8628-85408810

Al_2O_3 和 BeO 中的扩散行为进行了实验,证明氧化铝中含有少量 MgO 使氚在其中的扩散系数升高^[13],突显了杂质效应对扩散的影响;Belonoshko等^[14]用第一性原理对氢原子在 α - Al_2O_3 和不定形结构中的扩散进行了研究,首次应用过渡态理论得到了氢原子的扩散系数,并认为氢原子在氧化铝中的扩散机制类似于氢原子在其中的腐蚀尺度性迁移。

对氢及其同位素在陶瓷材料里的研究大多是与基体(如不锈钢)的渗透研究^[14,15]同步开展,这些实验用超高真空吸放氢测试系统进行渗氢处理,然后用前向弹性反冲(ERD)对渗氢样品分析,得到氢原子浓度分布,或者对覆着有氧化铝膜的样品进行不同温度下氢及其同位素的渗透率测量,来间接得到氧化铝膜的防氢渗透情况。其中在对氢渗透率的研究中,由于受实验条件的限制可进行比较的实验数据较少,对阻氢机理和扩散系数等微观研究更是少见。本文通过理论模拟来研究氢原子在 α - Al_2O_3 中的扩散行为,探求过渡态、扩散路径并计算出活化能和扩散系数,从而为深入了解其阻氢微观机制提供信息。

1 计算模型和方法

1.1 计算模型

刚玉(α - Al_2O_3)晶体属三方晶系 $R\bar{3}C$ 空间群,结构中 O^{2-} 按六方紧密堆积排列, Al^{3+} 充填于 $2/3$ 的八面体间隙。为了便于理解其晶体结构以及氢的扩散路径,分别建立了六方晶胞和菱面体晶胞结构模型,这两种结构可以相互转换。如图1所示,深色球是 Al^{3+} ,浅色球是 O^{2-} ,图1a是六方晶胞结构,该结构中包含12个 Al^{3+} 和18个 O^{2-} ,晶格常数 $a=b=0.466$ nm, $c=1.314$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$;图1b是从六方晶胞上下两测观察到的结构,即(0001)面;图1c是菱面体晶胞结构,该结构中包含两个氧化铝分子,边长取0.512 nm,平面角为 55.28° 。

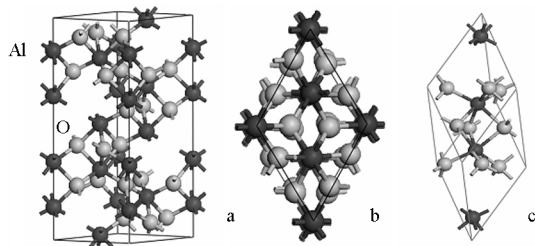


图1 α - Al_2O_3 六方晶胞(a)、(0001)面(b)和菱面体晶胞(c)结构

Fig.1 The structures of hexagonal cell (a), (0001) surface (b) and the rhombohedron cell (c) of α - Al_2O_3

1.2 计算方法

本文基于密度泛函理论(DFT),选取广义梯度近似(GGA)^[16],应用CASTEP(Cambridge serial total energy package)^[17]计算程序并采用超软赝势(ultra-soft pseudopotentials)^[18]对 α - Al_2O_3 的结构进行了优化,收敛精度设置为 1.0×10^{-6} eV·atom⁻¹.计算中设置的平面波截断能和 k 点根据优化选取,菱面体晶胞能为380 eV, $5 \times 5 \times 5$;六方晶胞能采用400 eV, $5 \times 5 \times 2$.在进行均方位移分析时,辅助应用了DISCOVER^[19]计算程序。

2 结果与分析

2.1 几何优化和稳定结构

优化中对交换相关能分别采用广义梯度近似(选用PW91函数)和局域密度近似(选用CA-PZ函数)。优化结果如表1所示。从结果分析可以看出,这两种方法优化得到的 a, b 值与实验值^[20]相符,但对 c 的优化,采用PW91函数的广义梯度近似比采用CA-PZ函数的局域密度近似更好一些。

氢原子在晶胞内的最稳定结构应该对应系统最小的能量,不论能量最小位置还是鞍点位置,对刚玉结构来说,氢原子在这些位置受到的力总和应该为零。为此,最稳定结构中的氢原子只可能占据在空隙或者已经被 Al^{3+} 占据的八面体间隙处,而后者不可能发生。在气氛与氧化铝表面接触后,氢气首先解离并以原子的形式进入氧化铝^[1],但一部分氢原子将滞留在结构中,并且很有可能占据在空隙位置。为了验证氢原子占据空隙处的结构最稳定,我们沿着 Al^{3+} 直线轴以空隙中心为添加氢原子初始点,并向两侧依次进行等距离添加氢原子,然后分别计算能量, Al^{3+} 直线轴即图1c中 Al^{3+} 所构成的轴线,六方晶胞与之相同。能量随位置的变化关系如图2所示(坐标采用分数坐标)。计算结果中分数坐标0.33、0.25分别对应六方晶胞和菱面体晶胞空隙中心位置,所以,氢原子占据在空隙中心的结构总能量最小,对应结构稳定。

2.2 扩散路径和过渡态

表1 六方晶胞几何优化结果与文献值的对比
Table 1 The structure properties of α - Al_2O_3 and the comparison with references

	GGA(PW91)	LDA(CA-PZ)	Ref.[14]	Ref.[20]
$(a=b)/\text{nm}$	0.4699	0.4692	0.4781	0.4656
c/nm	1.2858	1.2803	1.3092	1.3140

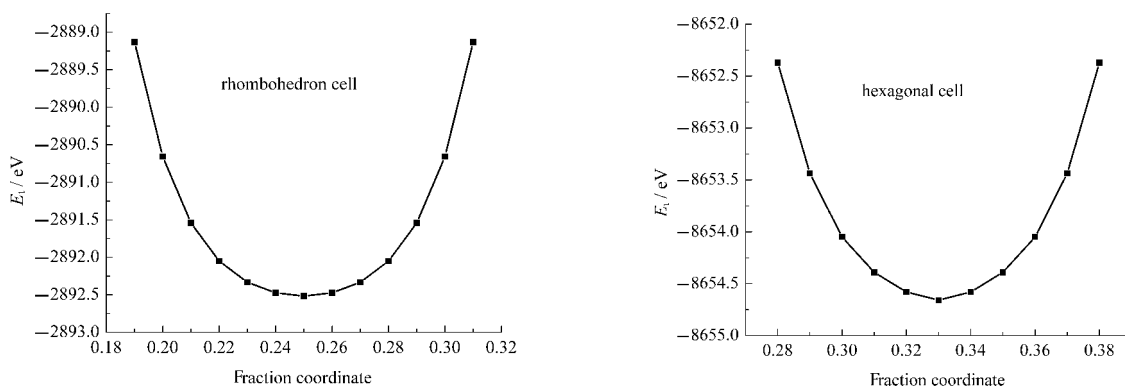


图2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}$ 系统能量随坐标的变化
Fig.2 Energy changes with the coordinates of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}$ system

在应用分子动力学对氢原子在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构中的运动轨迹进行模拟时, 氢原子置于空隙位置, 采用正则系综(NVT), 步长0.5 fs, 步数为8000, 对1000、1200、1300和1400 K温度点分别计算, 但并没有直观模拟出氢原子在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构中运动轨迹, 最后升高到接近熔点的温度并变换不同的初始位置, 氢原子也没有发生任何跃迁. 但在1300 K以上温度时, 出现氢原子的剧烈振动, 于是对计算结果进行了均方位移(MSD, mean squared displacements)分析. 对于三维体系, 均方位移定义如下:

$$\langle |\vec{r}(t_0+t) - \vec{r}(t_0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (1)$$

上式中 D 为该温度下扩散系数. 图3为分析结果. 图中在1200和1000 K处的MSD整体水平, 振动不够明显, 而在1300和1400 K处明显上扬发散, 说明在该温度下氢原子发生了剧烈的振动, 并且有脱离原来位置发生扩散的迹象. 所以我们认为, 从扩散机制角度分析, 尽管氢原子在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中实现扩散非常困难, 但随着温度的升高, 在具备足够的动能之后, 氢原子很可能会沿着空隙方向进行扩散, 而其他

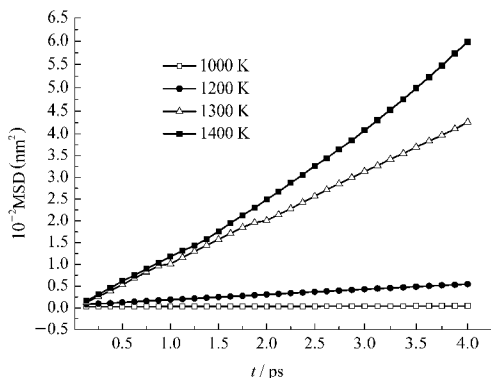


图3 不同温度下的均方位移(MSD)
Fig.3 The mean squared displacements (MSD) at different temperatures

的扩散机制都不可能成立. 因为在六方晶胞中空隙被夹在氧离子层之间, 并且其周围八面体间隙被铝离子占据, 这就使得氢原子从空隙位置穿过氧离子层跃迁到邻近空隙成为可能, 而延其它方向的跃迁则非常困难. 为此, 我们在邻近空隙间进行了寻找过渡态的计算.

在最临近空隙间进行寻找过渡态计算(TS-Search)^[21]时采用线性同步转换方法(linear synchronous transit)^[22], 这是一种几何化线性插入方法, 在反应物与生成物之间生成反应路径, 寻找过渡态的同时对反应路径上的插入点进行了能量计算. 计算中选取完全线性同步和二次同步转换(complete LST/QST), 即运算首先进行线性同步转换, 然后重复进行共轭梯度最小化和二次同步最大化直到定位过渡态. 反应物中氢原子位于空隙中心, 生成物中氢原子位于最邻近的空隙中心. 反应路径及能量的变化如图4、5所示, 便于清晰, 图4我们只截取了晶胞上半部分, 路径上三个较大的H原子分别对应空隙、过渡态和空隙位置. 过渡态对应结构中氢原子位于相邻空隙间 O^2 层对称中心位置. 图5是氢原子对应位置的系统总能量, 中间的点对应过渡态, 能量最小值与鞍点之间的能差, 即活化能, 大小为1.59 eV. 在梯度最小化和二次同步最大化计算过程中产生了将近0.5 eV的能差, 即图中鞍点与顶点之间的差额, 这说明在计算中如果选取线性同步最大运算(LST maximum)而不进行共轭梯度最小化, 将导致较大误差, 在共轭梯度最小化和二次同步最大化后鞍点终止于顶点下方位置处.

得到的活化能说明氢原子要实现扩散, 必定要从空隙位置突破1.59 eV的势垒并经由氧离子层中心跃迁到最邻近的空隙, 这就使得常温下实现氢原

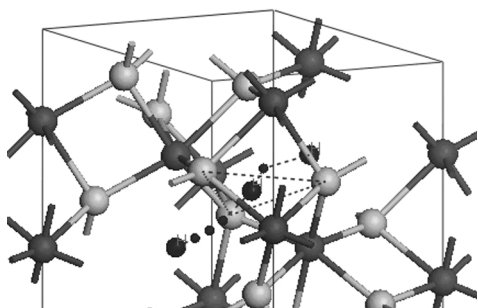


图 4 在过渡态计算中得到的 H 原子移动路径
Fig.4 The path of H atom mobility in transition state searching

子的扩散非常困难, 而文献[14]通过其它方法得到的活化能 1.24 eV 同样证明了这一点. 如果从整体上来看, 随着温度的升高并具备足够的动能后, 氢原子沿空隙方向的扩散将会是螺旋式的运动, 因为结构中同方向上的空隙是螺旋式排布的.

2.3 扩散系数

不锈钢表面的陶瓷层使得氢在常温下的渗透变得比较困难, 这种阻氢性可以通过氢原子在氧化铝中的扩散系数来反映, 在计算扩散系数时应用经典过渡态理论, 有如下关系式:

$$D(T) = l^2 \nu \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

其中 l 是扩散实现的最小周期单位, 也就是能量最小值间的距离 (对应氧化铝结构中最邻近空隙间的距离), ν 是氢原子的有效跃迁频率, E_a 是活化能, 即能量最小值与鞍点之间的能差, k 是玻尔兹曼常数, T 是温度. 动力学计算采用正则系综, 步长 0.5 fs, 步数为 2500, O^{2-} 和 Al^{3+} 固定, 温度为 1400 K, 图 6 是 α - Al_2O_3 -H 系统在 1400 K 温度下的总势能变化情

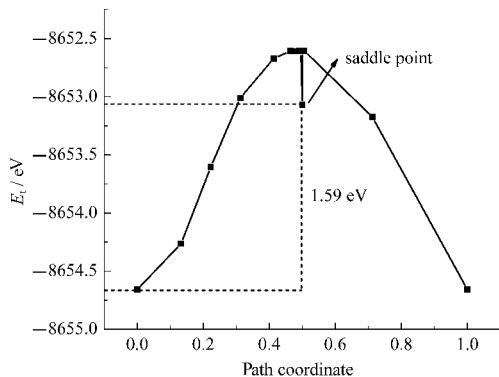


图 5 过渡态计算总能量随位置的变化
Fig.5 Change of the total energy with the coordinates in transition state searching

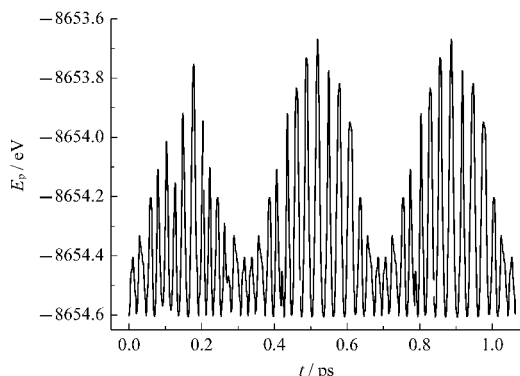


图 6 α - Al_2O_3 -H 系统的总势能随时间的变化
Fig.6 Change of the total potential energy with the simulated time of the α - Al_2O_3 -H system

表 2 一些基体材料的氢扩散系数

Table 2 Hydrogen diffusion coefficient of some substrate materials

Substrate material	Hydrogen diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
α - Al_2O_3	$3.37 \times 10^{-3} \exp(-153148.8R^{-1}T^{-1})$
A3 steel	$7.35 \times 10^{-2} \exp(-27655.8R^{-1}T^{-1})$
16MnR steel	$3.69 \times 10^{-2} \exp(-22178.8R^{-1}T^{-1})$
08F steel	$1.39 \times 10^{-3} \exp(-22512.8R^{-1}T^{-1})$
α - Al_2O_3 ^[14]	$2.17 \times 10^{-3} \exp(-119436.8R^{-1}T^{-1})$

况. 势能变化整体上是周期性的, 由此可以估算出氢原子在 α - Al_2O_3 晶体结构中振动频率, $\nu = 2.82 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

最后利用计算得到 $l = 0.3457 \text{ nm}$, $E_a = 1.59 \text{ eV}$ 和 $\nu = 2.82 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, 计算出扩散系数表达式为 $D(T) = (3.37 \times 10^{-7}) \exp(-1.59/kT)$.

对基体材料而言, 实验^[23]得到 A3 钢、08F 钢、16MnR 钢的氢扩散系数如表 2 所示. 从表中可以看出, 氢原子在氧化铝中的扩散比基体材料更难以实现, 更重要的是氧化铝的防腐蚀、抗氧化、耐高温和防氢脆性, 这也就是氧化铝作为阻氢材料广泛用于基体材料表面的重要原因.

3 结论

通过过渡态寻找和动力学计算以及得出的活化能和扩散系数, 分析得到如下结论:

- (1) 氢原子占据在 α - Al_2O_3 空隙处的能量最小, 与之对应的晶体结构最稳定;
- (2) 计算所得活化能为 1.59 eV, 扩散系数表达式为 $D(T) = (3.37 \times 10^{-7}) \exp(-1.59/kT)$, 常温下在氧化铝内不容易实现氢扩散或者渗透, 高温时氢原子在氧化铝中扩散可能会延空隙方向, 并经过 O^{2-} 层中心位置处, 该处对应的便是过渡态.

References

- 1 Protopopoff, E.; Marcus, P. Corrosion mechanisms in theory and practice. New York: Marcel Dekker, 2002: 53
- 2 Kofstad, P. High temperature corrosion. London: Elsevier Applied Science, 1988: 125
- 3 Tan, Y.; Feng, J. *Materials Protection*, **1998**, **31**: 10 [谭云, 丰杰. 材料保护, **1998**, **31**: 10]
- 4 Hao, J. K.; Shan, C. Q.; Jin, Z. J.; Chen, Q. W. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, **1996**, **16**: 62 [郝嘉琨, 山常起, 金柱京, 陈庆旺. 核聚变与等离子物理, **1996**, **16**: 62]
- 5 Li, C. P.; Zhao, R. H.; Guo, F.; Chen, J. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(2): 157 [李翠平, 赵瑞红, 郭奋, 陈建峰. 物理化学学报, **2007**, **23**(2): 157]
- 6 Lin, L.; Lin, W.; Wang, P.; Zhu, Y. X.; Zhao, B. Y.; Xie, Y. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(10): 1179 [林莉, 林伟, 王培, 朱月香, 赵璧英, 谢有畅. 物理化学学报, **2004**, **20**(10): 1179]
- 7 Levin, I.; Brandon, D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, **81**: 1995
- 8 Skogsmo, J.; Halvarsson, M.; Vourinen, S. *Surf. Coat. Technol.*, **1992**, **54-55**: 186
- 9 Ahuja, R.; Belonoshko, A. B.; Johansson, B. *Phys. Rev. E*, **1998**, **57**: 167
- 10 Hoang, V. V. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**: 134204
- 11 Cathcart, J. V.; Perkins, R. A.; Bates, J. B.; Manley, L. C. *J. Appl. Phys.*, **1979**, **50**: 4110
- 12 Tuttle, B. *Phys. Rev. B*, **2001**, **61**: 4417
- 13 Fowler, J. D.; Chandra, D.; Elleman, T. S.; Payne, A. W.; Verghese, K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1977**, **60**: 155
- 14 Belonoshko, A. B.; Rosengren, A.; Dong, Q.; Hultquist, G.; Leygraf, C. *Phys. Rev. B*, **2004**, **69**: 024302
- 15 Shen, J. N.; Li, L. F.; Zhang, Y. J.; Li, M. C.; Liu, D. *Atomic Energy Science and Technology*, **2005**, **39**: 73 [沈嘉年, 李凌峰, 张玉娟, 李谋成, 刘冬. 原子能科学技术, **2005**, **39**: 73]
- 16 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865
- 17 Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, **64**: 1045
- 18 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- 19 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987
- 20 d'Amour, H.; Schiferl, D.; Denner, W.; Schulzm, H.; Holzapfel, W. B. *J. Appl. Phys.*, **1978**, **49**: 4411
- 21 Govind, N.; Petersen, M.; Fitzgerald, G.; King-Smith, D.; Andzelm, J. *Computat. Mater. Sci.*, **2003**, **28**: 250
- 22 Halgren, T. A.; Lipscomb, W. N. *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, **49**: 225
- 23 Zhao, L.; Yu, G.; Zhang, X. Y.; Han, E. H.; Liu, X. H. *Corrosion Science and Protection Technology*, **2005**, **17**: 349 [赵亮, 余刚, 张学元, 韩恩厚, 刘小辉. 腐蚀科学与防护技术, **2005**, **17**: 349]