

氢在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 复合界面扩散的第一性原理

张建东 刘贤涛 李天旭 席晓翀 凌永生 单卿 史潮 贾文宝

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 211106)

摘要 极端核能服役环境下,明晰氢在高熵合金/氮化物复合界面的微观扩散机制,对材料阻氢机理研究与辐照防护设计至关重要。对此,采用特殊准随机结构构建 AlCrTaTiZr 高熵合金与 AlCrTaTiZrN₅ 高熵氮化物超胞模型,借助表面能与界面分离能筛选最优晶面及平衡界面间距,建立稳定的 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 复合界面。基于第一性原理系统计算氢原子间隙占位、溶解能及跨界面扩散能垒,结果表明:氢在氮化物陶瓷层优先占据八面体间隙,在合金层倾向四面体间隙;界面区域氢溶解能均为正值,热力学上不利于氢偏聚滞留;CI-NEB (Climbing image nudged elastic band) 计算证实氢在陶瓷层扩散阻力更大,由陶瓷层向界面跨域扩散时迁移能垒最高达 0.54 eV,表明复合界面对氢输运具有显著阻滞效应。本研究从原子尺度证实了该高熵复合界面对氢扩散具有显著的阻滞效应,为抗氢渗透材料的设计提供了理论依据。

关键词 高熵合金, 复合界面, 第一性原理, 氢扩散

中图分类号 TG111.6, TG139

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0061

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0061

引用该文:

张建东, 刘贤涛, 李天旭, 等. 氢在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 复合界面扩散的第一性原理[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0061.

ZHANG Jiandong, LIU Xiantao, LI Tianxu, *et al.* First-principles study on hydrogen diffusion behavior at AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ composite interface[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0061.



First-principles study on hydrogen diffusion behavior at AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ composite interface

ZHANG Jiandong LIU Xiantao LI Tianxu XI Xiaochong LING Yongsheng

SHAN Qing SHI Chao JIA Wenbao

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

ABSTRACT Understanding the microscopic diffusion mechanism of hydrogen at the high-entropy alloy/nitride composite interface under extreme nuclear environment is crucial for researching hydrogen permeation resistance

基金资助: 国家自然科学基金 (12305305), 中国博士后面上基金 (2023M731657) 与先进核能技术设计与安全教育部重点实验室 (KLANETDS-KF-202410) 资助

第一作者: 张建东, 男, 副教授, 从事核材料方向研究

通信作者: 贾文宝, 教授, E-mail: jiawb@nuaa.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-05-18; 修回 2026-07-13

Supported by National Natural Science Foundation of China (12305305), China Postdoctoral Science Foundation (2023M731657), and Open Fund of Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Design and Safety, Ministry of Education (KLANETDS-KF-202410)

First author: ZHANG Jiandong, male, associate professor, engaged in research on nuclear materials

Corresponding author: JIA Wenbao, professor, E-mail: jiawb@nuaa.edu.cn

Received 18 May 2026; accepted 13 July 2026

and radiation protection design. In this work, the special quasi-random structure (SQS) method was employed to construct supercell models of AlCrTaTiZr high-entropy alloy and AlCrTaTiZrN_s high-entropy nitride. The optimal crystal planes and equilibrium interface spacing were screened based on surface energies and interface separation energies, thereby establishing a stable AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN_s composite interface. The interstitial site occupancy, solution energy, and cross-interface diffusion barrier of hydrogen atoms were systematically investigated using first-principles calculations. The results indicate that hydrogen atoms preferentially occupy octahedral interstitial sites in the nitride ceramic layer, whereas they tend to occupy tetrahedral interstitial sites in the alloy layer. In the interface region, the solution energies of hydrogen are entirely positive, suggesting that hydrogen segregation or retention is thermodynamically unfavorable. Furthermore, climbing-image nudged elastic band (CI-NEB) calculations confirm that the resistance to hydrogen diffusion is larger in the ceramic layer. Specifically, the migration barrier reaches a peak diffusion barrier of 0.54 eV when hydrogen diffuses from the ceramic layer across into the interface, demonstrating a significant blocking effect of the composite interface on hydrogen transport. This study verifies the pronounced hindering effect of the high-entropy composite interface on hydrogen diffusion from an atomic scale, providing a theoretical foundation for designing hydrogen permeation resistant materials.

KEYWORDS High-entropy alloy, Composite interface, First-principles, Hydrogen diffusion

CLC TG111.6, TG139

在核工业领域，氢及其同位素（H、D、T）在材料中的渗透是决定设备效率与安全的关键因素之一。在国际热核聚变实验堆（ITER）和中国聚变工程实验堆（CFETR）中，氘-氚（D-T）聚变反应产生的氦作为放射性燃料，其向包层与第一壁结构材料的渗透不仅导致燃料损失，更会引发环境泄漏风险^[1]和氢脆问题^[2-3]；在加速器驱动次临界系统（ADS）中，质子束轰击液态铅铋（LBE）靶产生的氢溶解于液态金属后向靶容器结构钢（T91、316L等）渗透，与高温腐蚀共同作用导致材料脆化和失效^[4-5]；在压水堆事故容错燃料（ATF）系统中，高温蒸汽氧化锆合金包壳产生的氢被材料吸收形成ZrH_x脆性相，可能严重威胁包壳完整性^[6-7]。氢的渗透在核工业领域外也是关注的问题，例如储氢容器与管道中的氢渗透可能基体材料性能退化，并产生泄漏风险^[8]。因此随着工业发展与双碳目标的稳步推进，如何研发新材料并抑制氢扩散成为研究重点。

高熵合金（High-entropy alloys, HEAs）及其衍生的高熵陶瓷因其独特的多主元设计成为有潜力的候选材料，其固溶体合金中的化学无序性可有效抑制辐照缺陷的生长与聚集，因此在抗辐照性能上展现出超越传统合金的优势。Lu等^[9]证实多组元单相合金能够通过改变缺陷迁移路径来增强抗辐照能力。El-Atwani等^[10]报道了W基高熵合金在重离子辐照下展现出超越纯W的辐照损伤容限。在涂层研究方面，Lai等^[11-12]采用射频磁控

溅射制备了AlCrTaTiZr及其氮化物涂层，二者均表现出良好的抗辐照和耐腐蚀特性，且高熵氮化物（AlCrTaTiZr）N_s的抗辐照性能优于相应合金。Zhang等^[13]制备了（Al_{0.3}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Ni_{0.3}）₃O₄高熵氧化物薄膜并研究了离子辐照对其损伤行为的影响。这些研究充分表明高熵合金及其化合物在辐照环境中具有优异的结构稳定性。

高熵合金特有的迟滞扩散效应^[14]对氢在其中的扩散行为同样产生重要影响。与传统合金不同，高熵合金中多种原子的随机排列使每个间隙位的局部化学环境各不相同，使氢的扩散行为呈现显著的非均匀性。Sahlberg等^[15]发现TiVZrNbHf高熵合金的储氢能力超越传统合金，表明高熵材料对氢具有独特的固溶与捕获特性。Zhang等^[16]采用磁控溅射方法制备了（AlCrTaTiZr）N_s层，并基于第一性原理研究了其表面吸附氢的行为规律。Zhao等^[17]报道了CoCrFeMnNi高熵合金表现出良好的抗氢脆性能，暗示其特殊的局部化学环境对氢的扩散和聚集有抑制作用。Hu等^[18]通过氘渗透实验发现（TiVAlCrZr）O多组元氧化物涂层的氢同位素渗透率比基底低两个数量级。这表明有必要进一步了解氢在高熵材料中扩散的微观机制，例如占位偏好、扩散路径和迁移能垒等，这依赖于原子尺度的分析方法。

在实际应用中，单一的高熵合金或高熵陶瓷难以同时满足力学、抗辐照和氢渗透阻隔等多重性能需求，由高熵合金与高熵陶瓷构成的复合结

构被认为是提升材料综合性能的有效策略^[19]。在复合材料中，界面是影响材料性能的关键微结构特征。研究表明，高密度界面可作为辐照缺陷的势阱，显著提高材料的抗辐照能力^[20-21]。然而，界面对氢扩散的影响更为复杂：界面处的化学势不连续性和结构失配可能阻碍氢的跨界面运输。因此，深入理解氢在材料中的扩散行为，特别是氢在多层复合材料界面处的运输机制，对开发高效的氢渗透阻隔技术具有重要的科学意义和工程价值。

AlCrTaTiZr 高熵合金与 (AlCrTaTiZr) N_x 高熵陶瓷源自相同的多主元体系，两者具有良好的化学相容性与较低的晶格失配度^[19]，可构建稳定的复合界面。然而，此类高熵复合界面两侧均为多主元无序结构，界面处的局部化学环境极为复杂。目前对氢在此类高熵复合界面处的溶解行为和跨界面扩散能垒，尚缺乏原子尺度的系统研究，而实验手段也难以直接探测界面处原子尺度的氢扩散过程。

第一性原理计算可在原子尺度上精确获取氢在不同间隙位的溶解能和迁移能垒^[22]，是揭示界面微观扩散机制的有效手段。本研究基于第一性原理构建了理想 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 复合界面，在优化复合界面的基础上，计算了 H 原子在

复合界面不同位点的溶解能，并研究 H 原子跨界面的扩散路径与扩散能垒。相关结论揭示了无缺陷情况下氢原子的本征扩散势垒与阻滞效应。有助于从原子尺度阐明氢在高熵复合界面中的扩散规律及其微观机理，为辐照环境下高熵复合材料的设计与性能评估提供理论参考。

1 计算模型与方法

1.1 合金/陶瓷特殊准随机结构 (SQS) 建模

为研究氢在 AlCrTaTiZrN₅/AlCrTaTiZr 复合界面处的行为，采用合金理论自动化工具包 (Alloy-theoretic automated toolkit, ATAT) 开展建模。SQS 方法在此用于构建接近实际的随机分布超胞。与实际情况相对应，AlCrTaTiZr 模型为包含 40 个原子的 bcc 结构，AlCrTaTiZrN₅ 采用含 80 个原子的 fcc 结构。利用第一性原理软件 VASP (Vienna ab-initio simulation package) 完成结构弛豫，优化后的构型见图 1。结构优化过程中，通过投影缀加平面波 (PAW) 方法对价电子与离子核的相互作用进行描述，并选用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函来求解 Kohn-Shan 方程。此外，Monkhorst-Pack 方法用来选取布里渊区 k 点值，从而实现最优效果。

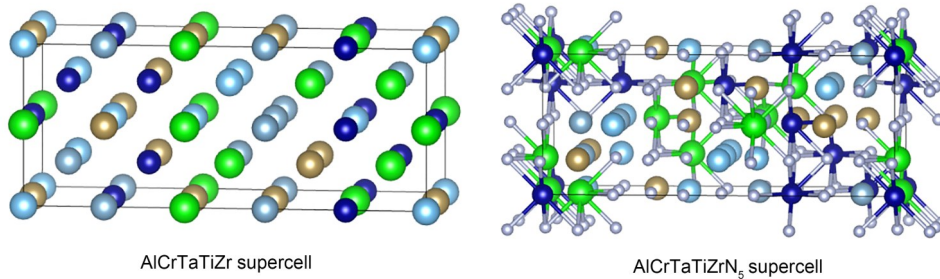


图1 结构优化后的 AlCrTaTiZr 与 AlCrTaTiZrN₅ 超胞模型
Fig.1 The optimized supercell of AlCrTaTiZr and AlCrTaTiZrN₅

对晶格原子位置、晶胞形状及体积进行充分弛豫后，AlCrTaTiZr 与 (AlCrTaTiZr) N₅ 的晶格常数分别收敛至 4.527 Å 和 4.376 Å，与文献^[11, 19]报道的实验值偏差仅为 1.30%；二者晶格失配度低于 5%，表明两相之间具有优异的晶格相容性，具备构建界面模型的条件。

借助 VASP 方法，切取 AlCrTaTiZr 和 AlCrTaTiZrN₅ 超胞以构建界面。由于表面能（表示

为 E_{sur} ）从热力学角度主导了表面的稳定性，采用计算切面的表面能来确定两种超胞的原子层数。其计算公式见式 (1)^[23]。

$$E_{\text{sur}} = \left[E_{\text{slab}} - \sum_i N_i \mu_i + PV - TS \right] / 2A \quad (1)$$

能量角度上，表面能可理解为在单位面积上生成新表面所需消耗的能量，这一过程等效于将模型沿某一晶面切割，从而形成两个独立的表面。切割后弛豫表面的总能量为 E_{slab} ，切面面积为 A 。

模型在切割后产生两个等同的表面，因此引入因子后成为 $2A$ 。表面能的完整表达式还涉及各组分元素的化学势 μ_i 及其原子数 N_i ，以及压强-体积项PV和温度-熵项TS。然而，在第一性原理计算中，通常设定环境条件为绝对零度（0 K）和标准大气压，此时温度与压强的贡献可忽略不计，故PV与TS两项在数值上被舍去。基于上述简化，针对AlCrTaTiZr和AlCrTaTiZrN₅切面，表面能可进一步简化为式（2）、（3）的代数形式。

$$E_{\text{sur}} = [E_{\text{slab}} - (N_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}} + N_{\text{Cr}}\mu_{\text{Cr}} + N_{\text{Ta}}\mu_{\text{Ta}} + N_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}} + N_{\text{Zr}}\mu_{\text{Zr}})]/2A \quad (2)$$

$$E_{\text{sur}} = [E_{\text{slab}} - (N_{\text{N}}\mu_{\text{N}} + N_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}} + N_{\text{Cr}}\mu_{\text{Cr}} + N_{\text{Ta}}\mu_{\text{Ta}} + N_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}} + N_{\text{Zr}}\mu_{\text{Zr}})]/2A \quad (3)$$

分别计算不同原子层数的AlCrTaTiZr和AlCrTaTiZrN₅的（100）、（010）、（100）和（111）面的表面能，结果如图2所示。可见，随着原子层数的增加，AlCrTaTiZr和AlCrTaTiZrN₅的表面能呈下降趋势。同时随着层数的增加表面能下降的速

率逐渐平缓。当原子层数超过4层后，继续增加原子层数表面能变化较小。在4原子层时，AlCrTaTiZr（111）面以及AlCrTaTiZrN₅（001）面的能量最低，说明该点表面结构最稳定。因此，选择4原子层AlCrTaTiZr（111）面以及4原子层AlCrTaTiZrN₅（001）面构建扩散模型。

针对不同原子层数的AlCrTaTiZr与AlCrTaTiZrN₅体系，此处分别计算了其（100）、（010）、（001）和（111）晶面的表面能，结果见图2。计算表明，随原子层厚度增加，两种材料的表面能均呈现单调递减规律，且降低幅度逐渐收敛；当层数超过4层后，表面能变化趋于微弱，进一步增加层厚对能量影响甚微。在4原子层厚度下，AlCrTaTiZr（111）面和AlCrTaTiZrN₅（001）面具有最低的表面能数值，表明这两种表面构型在热力学上最为稳定。据此，后续扩散模型的构建选用4原子层的AlCrTaTiZr（111）面和相同层数的AlCrTaTiZrN₅（001）面作为代表性界面结构。

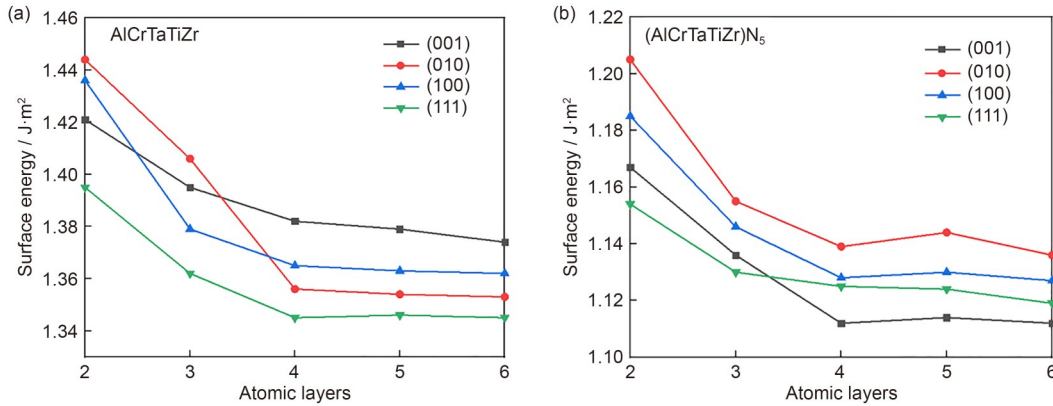


图2 不同原子层数AlCrTaTiZr和AlCrTaTiZrN₅(100)、(010)、(001)和(111)面的表面能 with different atomic layers

Fig.2 Surface energies of (100), (010), (001), and (111) of AlCrTaTiZr and AlCrTaTiZrN₅

1.2 界面构建与稳定性计算

通过计算AlCrTaTiZr与AlCrTaTiZrN₅切面在不同距离时的界面分离功（Work of separation, W_{sep} ），明确最优界面距离并确保构建的界面稳定。AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅复合界面单位面积上的界面分离功 W_{sep} 表达式见式（4）^[24]。

$$W_{\text{sep}} = (E_{\text{slab}}^{\text{AlCrTaTiZrN}_5} + E_{\text{slab}}^{\text{AlCrTaTiZr}} - E_{\text{interface}}) / S_{\text{interface}} \quad (4)$$

图3呈现了计算后的AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅界面分离功随界面间距 d 的变化规律。随着 d 的逐渐增大，界面分离功呈现先减小后增大的非单调

趋势，并在 $d=2.2 \text{ \AA}$ （0.22 nm）处达到极值点，该位置即界面的平衡位置，此时界面的结合能与化学稳定性最强。单位面积的界面分离功 W_{sep} 定义为将界面分离为两个自由表面所需的外功，其结果需由充分弛豫后的AlCrTaTiZrN₅表面总能量（ $E_{\text{slab}}^{\text{AlCrTaTiZrN}_5}$ ）、AlCrTaTiZr表面总能量（ $E_{\text{slab}}^{\text{AlCrTaTiZr}}$ ）以及二者构成的界面体系总能量（ $E_{\text{interface}}$ ），并除以界面面积（ $S_{\text{interface}}$ ）后决定。此处若 W_{sep} 取负值，则意味着体系具有正的界面结合能，表明界面在热力学上倾向于保持结合。计算得到的稳定状态下，界面分离功 $W_{\text{sep}}=-3.854 \text{ J/m}^2$ 。

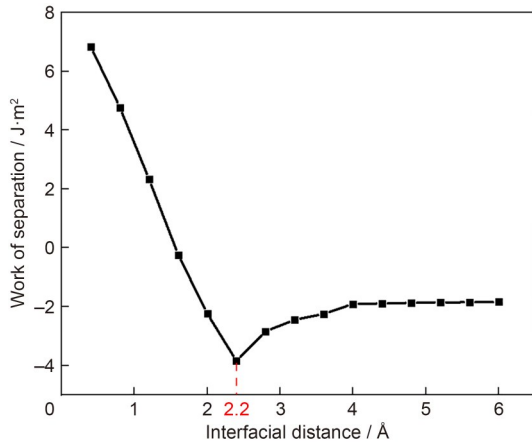


图3 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅界面分离功与界面距离的关系

Fig.3 Relationship between interfacial separation work and interfacial distance

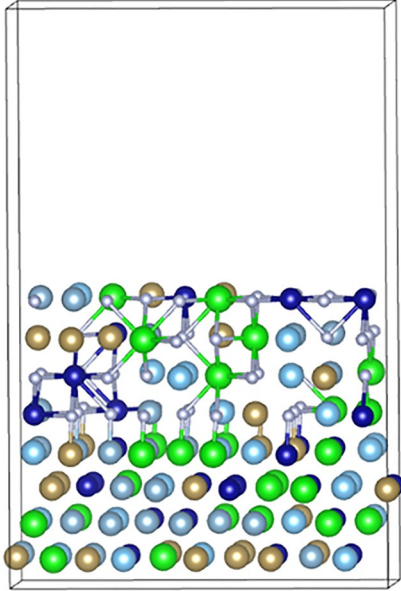


图4 优化后的界面模型示意图

Fig.4 Schematic of the optimised interface model

为构建 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 界面，首先从优化后的 AlCrTaTiZrN₅ 体相结构沿 (001) 方向截取 4 原子层厚的薄片，再从 AlCrTaTiZr 体相沿 (111) 方向截取等层数的薄片。将两个薄片沿 z 轴方向堆叠，并将初始界面间距设定为 2.2 Å。为避免周期性边界条件下相邻镜像层之间发生非物理相互作用，在模型 z 方向添加厚度为 20 Å 的真空层。计算采用 VASP 程序包，经过收敛性测试确定平面波截断能为 450 eV，布里渊区积分采用 2×5×1 的 Monkhorst-Pack 网格。结构弛豫过程中，电子步收敛判据设定为 5×10⁻⁴ eV/atom，原子间最大作用力收敛至 0.2 eV/Å 以内；计算未考虑自旋极化效应

(即采用非自旋极化设置)，同时对原子位置、晶胞形状及体积进行全优化，以获得稳定的界面构型。实际情况中，界面会因为不同的晶粒取向而呈现多样性，但获得的本征扩散特性仍能揭示一般规律。

1.3 第一性原理计算方法

借助过渡态搜寻方法以探讨氢原子在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 复合涂层界面附近的溶解行为及跨界面扩散路径。为定量描述氢原子在界面处的溶解倾向，定义溶解能 E_{sol} 如式 (5)^[25]。

$$E_{\text{sol}} = (E_{\text{tot}} - E_{\text{HEN/HEA}} - E_{\text{H}}) \quad (5)$$

式中： E_{tot} 为包含单个氢原子与界面体系的总体能量； $E_{\text{HEN/HEA}}$ 为不含氢原子时界面模型的能量，而 E_{HEH} 代表孤立的单个氢原子能量。需要指出的是，由于两个氢原子结合成氢分子时会释放能量， E_{HEH} 不能简单取为 1/2 E_{H_2} ，因此通过独立计算获得。为此，本研究采用 VASP 构建一个体积为 16 Å×16 Å×16 Å 的立方体晶胞，将单个氢原子置于晶胞中心（如图 5 所示），以计算孤立氢原子的能量。电子交换关联泛函选用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) 形式。经过收敛性测试，截断能设为 400 eV，布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法生成 3×3×3 的 k 点网格。结构弛豫过程中，能量收敛判据为 5×10⁻³ eV/atom，原子间最大作用力收敛至 0.02 eV/Å。采用非自旋极化设置对晶胞整体进行全弛豫。最终获得孤立氢原子的能量为 -1.178 eV。该值直接代入上述溶解能表达式，用于后续分析。需要说明的是，上述第一性原理计算均基于 Born-Oppenheimer 绝热近似，在该框架下电子薛定谔方程与原子核质量无关，这为过渡态搜寻提供了可靠的势能面基础。

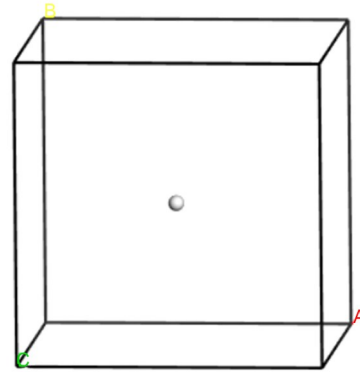


图5 H 原子能量的计算模型

Fig.5 Calculation model of H atomic energy

2 结果与讨论

2.1 氢在界面的占位偏好与溶解能

在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 界面位置, H 原子可能的溶解位点包括八面体位置 (编号为 1、3、4、6、7、9、11 和 14) 和四面体位置 (编号为 2、5、8、10、12、13 和 15)。这些位点在界面模型中的具体位置如图 6 所示, 其中八面体位置是指 H 原子被六个其他原子包围, 形成一个八面体几何结构的位点; 四面体位置是指 H 原子被四个其他原子包围, 形成一个四面体几何结构的位点。在此条件下, 通过弛豫以获得垂直于界面方向 (z 方向) 上由于晶格常数失配及化学键合差异而产生的拉伸与收缩行为。

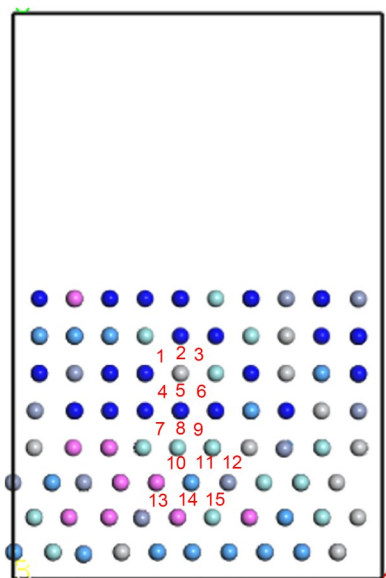


图 6 H 原子在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 界面的溶解位点分布 (正视图)

Fig.6 Solvation site distribution of H atoms at the AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ interface (front view)

在 AlCrTaTiZrN₅ 层内, 氢原子初始置于四面体间隙位, 但结构弛豫后自发迁移至八面体间隙位, 说明该层中八面体位点在能量上更具优势; 作为对比, 在 AlCrTaTiZr 层中, 氢原子则倾向于占据四面体位点。这种占位行为的差异与界面应变场密切相关: 由于界面两侧晶格失配, AlCrTaTiZrN₅ 侧受到拉伸应变, 引起层间距扩大, 而 AlCrTaTiZr 侧则承受压缩应变, 层间距缩小。这种非均匀应变分布直接改变了各间隙位点的相对稳定性, 从

而影响氢原子的择优占位倾向。因此, 界面应变和位点几何应当共同调控了氢的溶解与分布行为。

H 原子在界面的溶解能与位点的关系如图 7 所示。界面处标记为 7、8、9 的位点对应的溶解能均为正值, 且当氢原子逐渐远离界面时, 同一区域内的溶解能呈下降趋势。这表明, 从热力学角度而言, 氢原子在界面处占据需要额外能量, 而远离界面的位置在能量上更为有利, 证明界面处不利于 H 原子的占据。

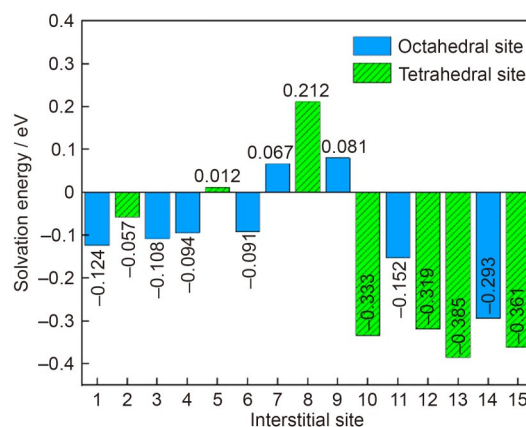


图 7 H 原子在界面各个位点的溶解能
Fig.7 Solvation energy of H atoms at various sites of the interface

2.2 跨界面能垒与扩散路径

采用 CI-NEB (Climbing image nudged elastic band) 方法以确定 H 原子在复合界面的扩散路径和能垒。该方法通过在初态和末态之间插入一系列中间构型, 并沿弹性带方向进行优化, 最终确定最小能量路径与最可能的过渡态。基于 H 原子在界面中的溶解能结果, 选取溶解能较低的 1、5、7、10、13 位点作为扩散节点, 构建 H 原子从高熵陶瓷 AlCrTaTiZrN₅ 层向高熵合金 AlCrTaTiZr 层扩散的路径 (图 8)。该路径划分为 A、B、C、D 四个阶段, 对应关系分别为: 阶段 A (位点 1→5), 陶瓷层内扩散; 阶段 B (位点 5→7): 跨越界面; 阶段 C (位点 7→10): 近界面合金侧; 阶段 D (位点 10→13): 合金层内扩散。

图 9 展示了 H 原子跨越界面时的起始点与路径位点。图 10 给出了氢原子在界面附近沿各阶段扩散路径所对应的迁移能垒变化。整体来看, 扩散势垒随路径呈先上升后下降的趋势: 在初始阶段 A, 势垒较低, 为 0.22 eV; 当原子从高熵陶瓷层

AlCrTaTiZrN₅ 向界面迁移（阶段 B）时，能垒急剧攀升至 0.54 eV，表明界面区域对氢原子扩散具有较强的阻碍作用；随后，在阶段 C 与 D 中，氢原子逐步远离界面，势垒分别降低至 0.25 eV 和 0.17 eV。上述结果综合反映出，氢原子在高熵陶瓷层内的扩散难度明显高于高熵合金层，因为陶瓷侧所需克服的势垒峰值显著更高，而界面则构成了扩散过程中的主要动力学瓶颈。

在阻氢场景下，氢将由陶瓷端跨过界面进入合金端，但仍需留意反向扩散时带来的差异。氢从高熵合金（AlCrTaTiZr）向陶瓷（AlCrTaTiZrN₅）反向扩散时，由于初态和末态的相对能量相反，其本征扩散路径和能量数值是相同的。但由于陶瓷层比合金层的基体溶解能高，反向扩散（由合金至陶瓷）从热力学角度需要克服更高的驱动能垒。

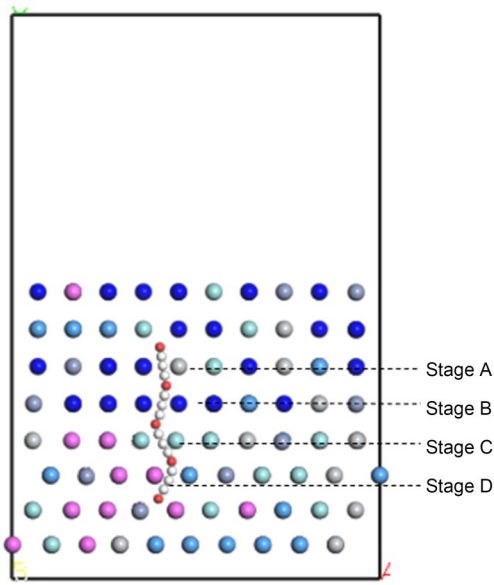


图8 H原子从 AlCrTaTiZrN₅ 侧向 AlCrTaTiZr 侧的扩散路径
Fig.8 H atoms diffusion path from AlCrTaTiZrN₅ to AlCrTaTiZr

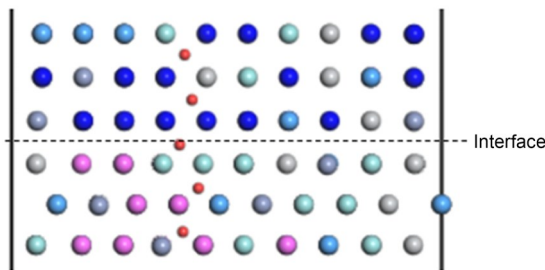


图9 H原子在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 界面的起始点
Fig.9 Initiation of H atoms at the AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ interface

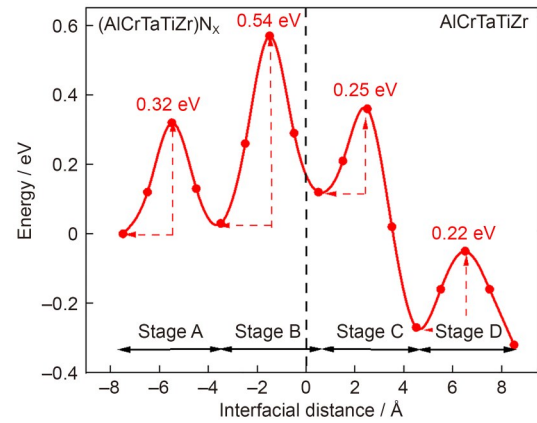


图10 H原子在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 界面附近的扩散路径
Fig.10 Diffusion paths of H atoms near the AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ interface

3 结论

针对高熵复合涂层界面中的氢同位素扩散问题，采用第一性原理方法研究了 H 原子在 AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZrN₅ 复合界面的溶解与扩散行为。通过 SQS 方法构建了 40 原子的 bcc 结构 AlCrTaTiZr 与 80 原子的 fcc 结构 AlCrTaTiZrN₅ 超胞模型，经结构优化后，依据表面能筛选出最稳定的 AlCrTaTiZr (111) 与 AlCrTaTiZrN₅ (001) 切面，进而建立了复合界面模型。并利用 CI-NEB 方法计算了 H 原子的扩散能垒。

结果表明，H 原子在 AlCrTaTiZrN₅ 陶瓷层中倾向于占据八面体间隙位（溶解能为 -0.124~-0.054 eV），而在 AlCrTaTiZr 合金层中则优先占据四面体间隙位（溶解能为 -0.385~-0.314 eV），该差异源于两者的晶体结构及局部化学环境不同。界面附近位点的溶解能均为正值（0.012~0.212 eV），显著高于两侧体相区的负值溶解能（-0.385~-0.054 eV），表明界面区域对 H 原子占据具有能量不利性，需额外克服约 0.2~0.4 eV 的能垒。

基于 CI-NEB 方法的计算进一步揭示，AlCrTaTiZrN₅ 陶瓷层中（阶段 A、B）的平均扩散能垒（0.38 eV）明显高于 AlCrTaTiZr 合金层（阶段 C、D）的平均能垒（0.21 eV），表明高熵陶瓷相具有更高的氢扩散阻力。这与单一材料实验中“高熵氮化物抗氢渗透性能优于合金”的规律一致。鉴于氢原子与氘、氚等同位素具有相同的核外电子结构，因此在不考虑核质量影响核外电子结构的情况下，得到的结果亦有助于氘、氚在同

类高熵复合界面的扩散行为理解。

应当指出,在实验中各种方法制备的复合涂层中,界面处必然存在晶格失配位错、空位团簇及非晶化过渡层等缺陷。这些缺陷通常会引入较大的束缚陷阱(eV量级),显著增加氢原子的局域结合能,从而导致实验测得的宏观扩散系数往往低于理想预测值。因此,实际场景下的扩散能将在上述计算的基础上叠加额外的缺陷束缚能。在辐射环境中,氢同位素(如氘)常与辐照缺陷(空位、间隙原子)耦合。本工作揭示的界面阻氢机制可从两方面指导辐射环境应用:(1)界面高溶解能可抑制氢与辐照缺陷的结合,减少氢-空位团簇形成;(2)高扩散能垒可延缓氢向材料内部渗透,降低氢脆风险。本文建立的数据库可为基于第一性原理模拟的界面化学反应研究提供支撑^[26],也有助于量化辐照缺陷的钉扎效应^[27]。后续工作将结合缺陷热力学,深入探究杂质与缺陷对氢扩散路径的钉扎机制,以全面揭示该材料在极端环境下的阻氢特性。

作者贡献声明 张建东负责项目支持、研究设计、计算、数据处理与及论文的撰写;刘贤涛、李天旭、席晓翀参与运算过程;凌永生、单卿、史潮参与研究数据分析;贾文宝负责论文整体修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 Tanabe T. Tritium fuel cycle in ITER and DEMO: Issues in handling large amount of fuel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **438**: S19-S26.
- 2 Song J, Curtin W A. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron[J]. *Nature Materials*, 2013, **12**(2): 145-151.
- 3 Robertson I M, Sofronis P, Nagao A, *et al.* Hydrogen embrittlement understood[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, **46**(6): 2323-2341.
- 4 Cho C H, Park Y H, Kim H S. Hydrogen behavior in liquid Pb-Bi eutectic alloy related to accelerator-driven system[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **335**(2): 147-152.
- 5 Chen Y, Schröder C, Kämpfe T, *et al.* Hydrogen permeation and corrosion behavior of steels in liquid lead-bismuth eutectic (LBE)[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **531**: 152013.
- 6 Steinbrück M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **334**(1): 58-64.
- 7 Kim H G, Kim I H, Jung Y I, *et al.* Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **465**: 531-539.
- 8 Fujiwara H, Ono H, Onoue K, *et al.* High-pressure gaseous hydrogen permeation test method-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (1)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(53): 29082-29094.
- 9 Lu C, Niu L, Chen N, *et al.* Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**: 13564.
- 10 El-Atwani O, Li N, Li M, *et al.* Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys[J]. *Science Advances*, 2019, **5**(3): eaav2002.
- 11 Lai C H, Tsai M H, Lin S J, *et al.* Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(6): 3275-3280.
- 12 Lai C H, Tsai M H, Lin S J, *et al.* Influence of substrate temperature on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(16/17): 6993-6998.
- 13 Zhang J C, Sun S, Yang Z M, *et al.* Extended damage range of (Al_{0.3}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Ni_{0.3})₃O₄ high entropy oxide films induced by surface irradiation[J]. *Chinese Physics B*, 2020, **29**(6): 066104.
- 14 Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, **61**(13): 4887-4897.
- 15 Sahlberg M, Karlsson D, Zlotea C, *et al.* Superior hydrogen storage in high entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 36770.
- 16 张建东, 席晓翀, 凌永生, 等. (AlCrTaTiZr)_{N_x}阻氘涂层制备及其表面氢同位素吸附[J]. *金属学报*, 2025, **61**(12): 1781-1789.
- 17 Zhao Y, Lee D H, Seok M Y, *et al.* Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen

- embrittlement[J]. Scripta Materialia, 2017, **135**: 54-58.
- 18 Hu L L, Zhong F, Zhang J, *et al.* High hydrogen isotopes permeation resistance in (TiVAlCrZr)O multi-component metal oxide glass coating[J]. Acta Materialia, 2022, **238**: 118204.
- 19 Martin K, Tim K, Martin Z, *et al.* Microstructure and mechanical properties of high entropy alloy nitride coatings deposited via direct current cathodic vacuum arc deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, **448**: 128916.
- 20 Demkowicz M J, Hoagland R G, Hirth J P. Interface structure and radiation damage resistance in Cu-Nb multilayer nanocomposites[J]. Physical Review Letters, 2008, **100**(13): 136102.
- 21 Misra A, Demkowicz M J, Zhang X, *et al.* The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites[J]. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2007, **59**(9): 62-65.
- 22 Jiang D E, Carter E A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles[J]. Physical Review B, 2004, **70**(6): 064102.
- 23 Lazar P, Otyepka M. Accurate surface energies from first principles[J]. Physical Review B, 2015, **91**(11): 115402.
- 24 Christensen M, Dudiy S, Wahnström G. First-principles simulations of metal-ceramic interface adhesion: Co/WC versus Co/TiC[J]. Physical Review B, 2002, **65**(4): 045408.
- 25 Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. First-principles study of the effect of hydrogen on the metal-ceramic interface[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, **17**(35): 5335-5348.
- 26 杨淼, 李腾. 辐射环境中的界面化学反应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38**(4): 040101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rrj.38.040101.
- YANG Miao, LI Teng. Interface reactions in radiation environment[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(4): 040101.
- 27 Su Z, Shi T, Yang J, *et al.* The effect of interstitial carbon atoms on defect evolution in high entropy alloys under helium irradiation[J]. Acta Materialia, 2022, **233**: 117955.