

显微组织对TC4钛合金氢化物转变的影响

张童^{1,2}, 王倩², 翁涵博^{1,2}, 颜诗妤³, 黄森森², 齐敏², 闫峰², 马英杰^{1,2},
雷家峰^{1,2}, 杨锐^{1,2}

(1. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 海洋石油工程股份有限公司, 天津 300461)

摘要: 采用电化学充氢结合多尺度表征技术, 研究了片层组织与双态组织TC4合金中氢的扩散行为。结果表明, 电化学充氢后, 2种组织样品扩散表面均呈现氢浓度的梯度分布, 且氢化层厚度相近。片层组织样品扩散层表面氢化物体积分数更大, 氢化物变体优先在 α/β 界面形核并以孪晶形式向 α 晶内生长。而双态组织由于等轴 α 晶粒尺寸较大, 氢化物无法充满整个 α 晶粒, 不同氢化物变体在 α/β 界面附近交替形核长大。TEM分析结果表明, 2种组织样品中氢化物形核皆呈现层错调控的多级结构转变机制。

关键词: TC4合金; 显微组织; δ 氢化物; 中子成像; 取向关系

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)04-0971-09

1 引言

钛合金由于其高比强度、优异的耐腐蚀性和优良的力学性能, 被广泛应用于海洋工程、航空航天、汽车制造、石油化工和生物医学领域^[1-3]。然而, 氢脆(hydrogen embrittlement, HE)仍然是钛合金服役的一个重大挑战^[4-6]。钛对氢有很高的亲和力, 在材料的加工和服役过程中会吸收大量的氢, 超过其临界氢浓度会引发钛合金中的氢脆, 从而导致强度和延展性的大幅降低^[7-9]。钛合金的氢脆行为是由成分、组织与氢相互作用决定的, 对于TC4(Ti-6Al-4V)双相合金, 不同组织会引起新的界面效应和氢化物转变机制^[10-12], 但对该机制的详细研究较少。研究不同组织TC4合金中氢化物转变行为对了解钛合金氢脆机制具有重要意义。

在钛合金中, 密排六方(hexagonal close packed, hcp) α 相和体心立方(body-centered cubic, bcc) β 相中氢的扩散速率和溶解度不同, 导致两相中氢的浓度存在显著差异^[13]。氢在 β 相中更易溶解, 具有比 α -Ti更高的扩散系数, 且在 α 相中溶解度较低^[14]。在100 °C以下时氢在 α -Ti中的溶解度<1at%。当氢浓度超过溶解度极限时, 可观察到面心四方(face-centered tetragonal, fct) γ -TiH/ ϵ -TiH₂或面心立方(face-centered cubic, fcc) δ -TiH_x(1.5 < x < 1.99)氢化物^[15-17]。Kim等^[18]研究了室温下氢化物的形成及其对损伤演化机制的影响, 在充氢初期, β 相由于其高

扩散速率和邻接性, 优先与氢形成固溶体, 同时伴随着体积膨胀, 在 α/β 边界附近产生局部应力, 这导致氢被限制在边界附近, 沿着界面处形成氢化物。但是氢化物形成和分解过程中氢原子的分布难以表征。Kong等^[19]发现连续分布的 β 相使得钛合金中氢的吸收率更大, β 相为氢在合金内部的输运提供通道, 加速氢的迁移。Cheng等^[20]增材制造的网篮组织TC4合金, 降低了 β 相比例, 减少了 α/β 相界面, 有效地阻止了氢的传递。由上述研究可知, TC4合金中两相的比例和结构影响氢的扩散行为。但对于不同显微结构的TC4合金氢化物转变机制还缺乏实验研究。

为明确氢在不同组织双相钛合金中的转变行为, 采用电化学充氢方法对片层和双态组织的TC4合金进行充氢。采用X射线衍射分析了氢对晶格参数的影响以及氢化物相转变, 利用中子成像和扫描电子显微镜技术研究了对充氢后氢浓度以及氢化物的分布。利用背散射衍射和透射电子显微技术研究了片层和双态组织氢化物转变机制。

2 实验

实验材料为2种不同组织的TC4合金, 见图1, 热处理制度为650 °C/4 h, 空冷。充氢样品尺寸为8 mm×8 mm×6 mm, 样品用环氧树脂固定, 留下8 mm×8 mm的

收稿日期: 2025-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(52401177, 52321001, U210620216); 国家重点研发计划(2021YFC2801800, 2024YFB3714200)

作者简介: 张童, 女, 2000年生, 硕士, 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016, E-mail: tzhang23s@imr.ac.cn

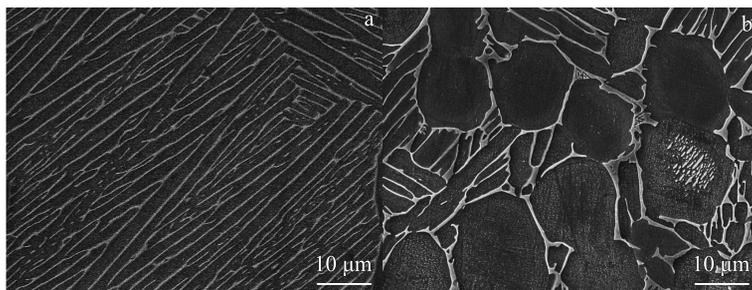


图1 TC4钛合金片层组织与双态组织组织形貌

Fig.1 Microstructures of lamellar (a) and bi-modal (b) TC4 titanium alloys

暴露面作为充氢扩散表面,磨至2000#砂纸。在磷酸和甘油按体积比1:2组成的电解液中进行充氢实验,外加电流为0.2 A,充氢时间12 h,充氢后用丙酮除去环氧树脂。充氢前后分别利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术(日本理学Smart Lab 9 kW)对样品表面晶体结构进行表征,以获得充氢后材料的晶格参数和相组成变化。

利用中国散裂中子源(China spallation neutron source, CSNS)的能量分辨中子成像仪^[21]分析充氢后样品中的氢分布。中子是一种不带电的粒子,能够穿透材料,但材料中氢原子的质子与中子发生强烈的非弹性散射和相干散射相互作用时会使透过率发生显著的衰减,因此可以利用中子透过率随氢含量增加而降低的关系表征样品中的氢含量。为了获得完整的氢浓度和分布的定量信息,必须对中子透过率和氢含量关系进行校正^[22]。当样品的成分和微观结构均匀时,中子透过率仅由氢含量的差异引起。在中子成像中,图像每个像素点的灰度值可转化为中子透射率,进而可利用透过率计算得到氢浓度^[22]。实验采用分辨率为2048×2048像素的图像,以左上角为坐标原点(0,0)建立坐标系,像素点位置由坐标(x,y)确定。基于此,可计算得到图像中每个像素点位置的中子透射率 $T(x,y)$ 。计算得到的中子透过率 $T(x,y)$ 与对应的氢浓度 $C_H(x,y)$ 存在以下关系:

$$T(x,y) = ae^{-bC_H(x,y)} \quad (1)$$

式中, a 为不含氢材料的中子透射率, b 为中子对氢浓度的灵敏度, C_H 为氢浓度。此前Wang等^[23]在相同中子成像实验条件下,拟合得双相钛合金中子灵敏度 $b=1.25\text{wt}\%$,本实验中样品与其所采用样品同为双相钛合金,成分相近而组织存在一定差异,但中子透过率主要由氢含量的差异引起,因此中子灵敏度仍沿用 $b=1.25\text{wt}\%$,在无氢条件下,片层组织和双态组织的中子透过率 $a=58.72\%$ 和 68.92% ,因此不同组织中中子透过率 $T(x,y)$ 与氢含量 $C_H(x,y)$ 的关系表示为 $T(x,y)=58.72e^{-1.25C_H(x,y)}$ 和 $T(x,y)=68.92e^{-1.25C_H(x,y)}$,后续样品中不同位置的氢浓度均由此式计算所得。

利用ONH 836氧氮氢分析仪对充氢后样品上下表

面氢含量进行化学分析,并与中子成像结果进行对比。为对充氢后样品氢化物层显微组织进行扫描表征,将样品磨制抛光后,采用Hitachi High-Tech SU8010型场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)采集氢化物衬度更明显的背散射电子(back scattered electron, BSE)图像。利用FE-SEM上配备的电子背散射探头(electron backscattered diffractometer, EBSD)对氢化物形貌和取向进行表征,采用FEI Talos F200X型场发射透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对氢化物结构表征,透射样品用砂纸打磨至50~60 μm,然后用5% HClO₄、35% C₄H₉OH和60% CH₃OH溶液在-25 ℃和15 V下进行电解双喷并在GATAN695.C离子减薄仪上进行扩孔与减薄。

3 结果与分析

3.1 充氢前后样品表面相组成

图2显示了片层组织与双态组织TC4合金充氢前后样品表面的XRD图谱。经恒电流充氢处理后,2种组织XRD图谱发生明显变化。如图2a所示,充氢后片层组织原始 α 相和 β 相的相对强度发生剧烈变化,新生成 $\delta\text{-TiH}_x$ 氢化物相的(111)、(002)晶面衍射峰($2\theta=35.9^\circ, 41.7^\circ$)显著增强。前后峰位对比表明, β 相(110)晶面衍射峰向低衍射角区偏移 0.98° ,对应晶面间距膨胀 2.45% ($d=0.2817\text{ nm}$ 增加至 0.3375 nm)。这是由于 β 相具有较高的氢溶解度和亲和力,氢的固溶导致了其晶格膨胀。而片层组织中 $\alpha\text{-Ti}$ 特征峰完全消失,表明 α 相已经全部转化为氢化物相。

图2b对比了双态组织充氢处理前后样品表面的相组成变化。在相同充氢条件下,双态组织衍射图谱中除 β 相和 δ 氢化物相的特征峰外,仍存在 α 相的(10 $\bar{1}$ 1)晶面特征峰,表明该组织 α 到 δ 转变不完全。同时充氢过程中引发晶格参数变化, β 相(110)晶面衍射峰向低衍射角区偏移 0.7° ,对应晶面间距由 0.285 nm 膨胀至 0.3247 nm ($\Delta d/d=1.73\%$),而 α 相(10 $\bar{1}$ 1)晶面峰向高衍射角区偏移 0.05° ,晶格收缩率为 0.09% 。Kim等^[18]研究表明,由于室温下氢在 $\alpha\text{-Ti}$ 中的溶解度很小, α 相峰位变化排除相内

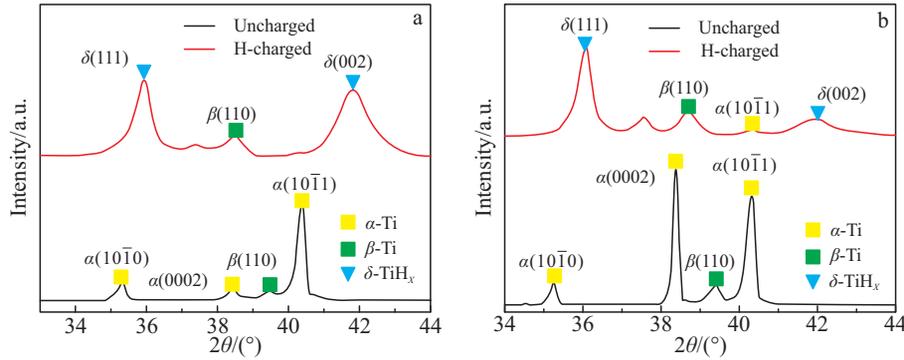


图2 具有2种显微组织TC4钛合金充氢前后表面的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of TC4 titanium alloys with different microstructures under uncharged and H-charged conditions: (a) lamellar and (b) bi-modal

溶质氢的影响,而是 α 晶粒周围氢化物的形成产生压应力,应力场的调节导致 α 晶粒的受挤压,从而使得平均 α 晶格间距减小。

2种组织充氢后样品表面均有氢化物相生成,相同充氢时间下片层组织中 α 相全部转变为氢化物而双态组织中仍有部分 α 相,因此不同组织形貌对氢化物的转变比例有明显影响。片层组织中更大的相界面密度更有利于氢扩散^[24],因此具有连续 β 相的片层组织比双态组织扩散表面的氢化物覆盖率高。

3.2 显微组织对氢浓度分布的影响

为研究显微组织对氢的分布的影响,利用中子成像技术对充氢处理后的试样进行氢浓度分布分析,氢纵向分布情况如图3所示。充氢处理后片层组织(图3a)表现出显著的氢浓度梯度分布,表面扩散区氢浓度最高,最大

氢含量达0.915wt%(对应图中红色区域),与氢化学分析实测值0.92wt%基本吻合(如表1所示),表面的氢浓度值远超过合金固溶度,从而在表面形成氢化物。同时,氢浓度随扩散距离的增加而降低。图3b双态组织的氢分布图显示出相似的扩散规律,但表面高浓度区(红色区域)分布范围明显减小,最高氢含量为0.85wt%(实测值0.88wt%),与片层组织相比氢浓度降低约6.9%。

为量化表征2种显微组织的氢扩散行为,沿试样中线构建氢分布曲线如图3c。如图3c所示,2种组织氢分布曲线几乎重合,充氢试样的氢浓度随扩散距离增加逐渐降低,在深度超过2 mm区域变化逐渐平缓。靠近扩散表面曲线斜率为常数,在图中虚线右侧逐渐过渡至零。文献[23]研究表明,虚线左侧部分对应于氢化物相的形核与生长区域,虚线对应的距离为氢化物扩散层厚度。

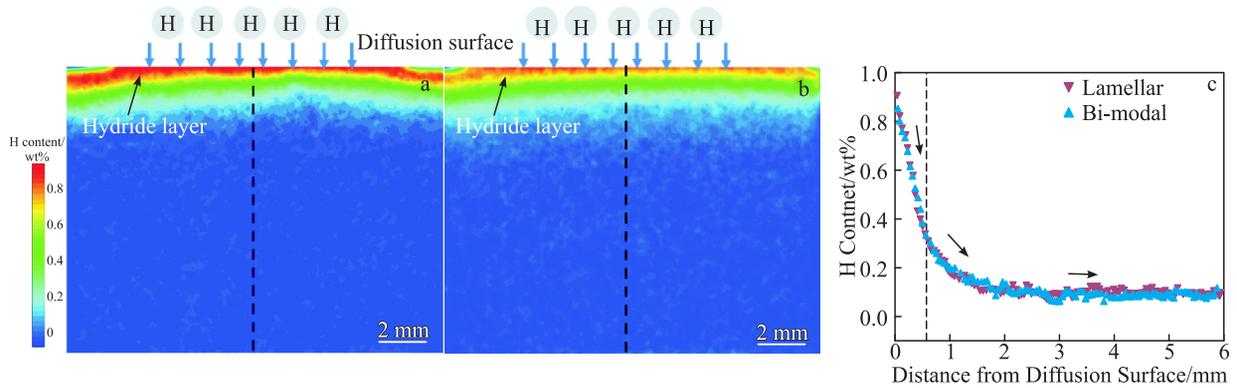


图3 具有2种显微组织TC4钛合金充氢样品纵截面的氢分布图

Fig.3 Hydrogen distributions of H-charged TC4 samples with different microstructures: (a) lamellar and (b) bi-modals; hydrogen distribution curves along the lines in Fig.3a and Fig.3b (c)

表1 充氢样品氢化学分析

Table 1 Chemical analysis of H-charged samples

Microstructure	Hydrogen content/wt%	
	Diffusion surface	Bottom of sample
Lamellar	0.92	0.0078
Bi-modal	0.88	0.0960

片层组织与双态组织的氢化物层厚度均在0.53 mm左右。综上,片层组织与双态组织氢分布几乎一致,但片层组织扩散表面氢含量更高,这是由于片层组织样品氢化物转变比例更高导致,中子成像结果与XRD结果一致。

3.3 显微组织对氢化物层形貌的影响

为进一步验证XRD和中子成像的结果,详细表征氢

化物形貌随扩散深度的变化,利用扫描电镜的背散射模式对氢化物形貌进行表征。图4和图5分别为片层组织和双态组织氢化物分布图。图中由于背散射电子信号强度与材料的平均原子序数(Z)相关,原子序数越大的区域亮度越高。 β 相以钒($V, Z=23$)和钛($Ti, Z=22$)为主要元素,平均原子序数较高,呈现亮灰色; α 相以铝($Al, Z=13$)和钛为主,原子序数较低,呈灰色;氢化物中含有氢元素,氢的原子序数仅为1,远低于TC4合金基体中钛等主要元素的原子序数,因此,氢化物区域产生的背散射电子数量极少,在图像上呈现黑色。氢化物种类有2种: α 相内部和相界面处,图中分别用IG(intragranular)与PB(phase boundary)表示。图4a显示了片层组织靠近扩散

表面区域($<10 \mu\text{m}$)氢化物分布,图中 α 相内部弥散分布大量条状氢化物,同时 α/β 相界面处可见连续分布的条状氢化物,而 β 相中未发现氢化物。如图4b当扩散深度为 $30 \mu\text{m}$ 时, α 相晶内氢化物数量减少,界面氢化物仍保持连续分布特征。在 $60 \mu\text{m}$ (图4c)和 $90 \mu\text{m}$ (图4d)区域, α 相内氢化物几乎消失,界面氢化物数量显著减少,因此氢化物含量随着扩散距离的增加有明显的浓度梯度,在一定程度上反映了氢浓度在合金中的浓度梯度,与中子成像结果相符。随着距离扩散表面的距离增加,氢浓度降低, α 相内部氢化物消失仅存在 α/β 相界面的氢化物,这与Deconinck等^[4]的研究结论相符。在室温条件下氢在 α 相中的扩散速率较慢,大部分氢原子未能深入样品中心,

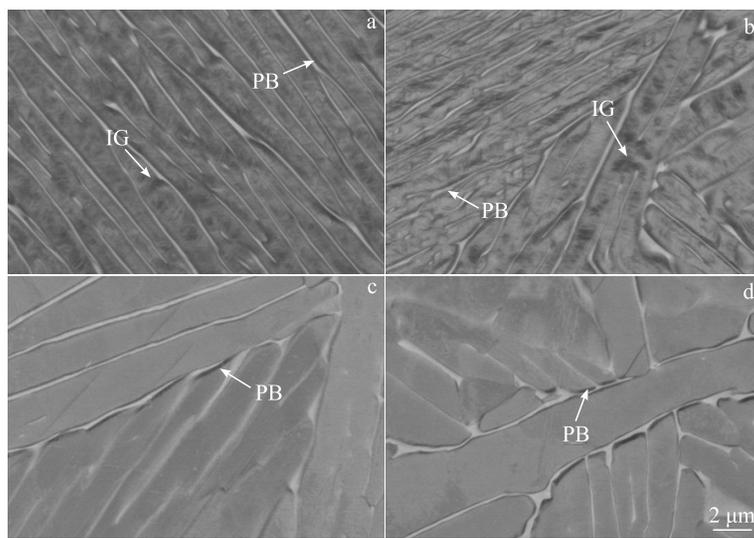


图4 片层组织TC4钛合金氢扩散层不同位置氢化物形貌

Fig.4 Morphologies of the hydrides at different positions the hydrogen diffusion layer of the lamellar TC4 titanium alloy: (a) surface; (b) $30 \mu\text{m}$ away from surface; (c) $60 \mu\text{m}$ away from surface; (d) $90 \mu\text{m}$ away from surface

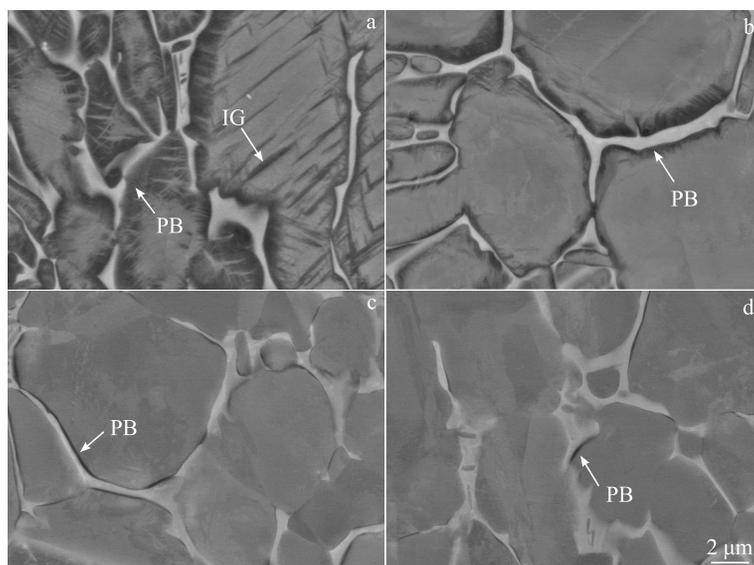


图5 双态组织TC4钛合金氢扩散层不同位置氢化物形貌

Fig.5 Morphologies of the hydrides at different positions of the hydrogen diffusion layer of the bi-modal TC4 titanium alloy: (a) surface; (b) $30 \mu\text{m}$ away from surface; (c) $60 \mu\text{m}$ away from surface; (d) $90 \mu\text{m}$ away from surface

氢化物主要在高氢浓度的表层区域形成。氢在β相中的扩散速率和溶解度更高,氢原子优先在α/β相界面聚集,氢化物优先沿α/β相界面形成。随着氢浓度增加,氢原子向α相中扩散,当氢浓度超过α相溶解度时,在α相中生成条状氢化物。

由图5a可知,双态组织扩散层表面区域存在大量贯穿α相晶粒的条状氢化物,这些氢化物呈现交叉分布特征,但并未完全充满α晶粒。在α/β相界面处,氢化物交替排列形成一定厚度的氢化物层。当距离到30 μm时(如图5b),双态组织区域中的α相内部氢化物几乎消失,仅保留相界面处的层状氢化物分布。随着扩散距离继续增加至60和90 μm,氢化物数量显著减少,仅能在相界面处观察到少量离散分布的氢化物。

通过对比2种组织中氢化物形态,发现显微组织对氢化物的形核产生显著的影响。由于β相是氢的主要扩散路径,β相片层越宽,氢含量越多,氢化物形核驱动力就越高,因此,双态组织残留β相片层更宽,相界氢化物层更宽。另外,在扩散表面附近,片层组织中α晶粒几乎被氢化物覆盖,双态组织中中等轴α晶粒尺寸显著大于片层组织,部分α基体未发生氢化物转变。

3.4 显微组织对氢化物变体选择的影响

利用EBSD研究了TC4合金片层组织和双态组织对氢化物变体选择的影响,表征位置距离扩散层表面30 μm,实验结果如图6和图7所示。图6a为片层组织的相分布图,其中红色和蓝色分别代表合金的α相和β相,黄色区域为氢化物相。氢化物主要分布在α/β相界面和

α相基体中,且在氢浓度较高的区域,氢化物几乎完全覆盖α晶粒。图像表明氢化物的生长呈现明显的取向依赖性,特定取向的集束有利于氢化物快速生长。图6b为图6a中选定区域的放大IPF图,通过分析确定了氢化物的2种取向关系:

$$\text{OR1: } \{0001\}_\alpha // \{001\}_\delta, \langle 1\bar{2}10 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\delta;$$

$$\text{OR2: } \{0001\}_\alpha // \{1\bar{1}1\}_\delta, \langle 1\bar{2}10 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\delta$$

OR1和OR2的迹线分别用黑色和白色线条标出,其中OR2观察到2种变体V1: $(0001)_\alpha // (\bar{1}1\bar{1})_\delta, [11\bar{2}0]_\alpha // [110]_\delta$ 和V2: $(0001)_\alpha // (\bar{1}1\bar{1})_\delta, [11\bar{2}0]_\alpha // [110]_\delta$ 。图6c的极图(PFs)展示了图6b中标记的OR1、OR2-V1和OR2-V2的取向细节。其中,黑色三角形表示α基体的极点,OR1、OR2-V1和OR2-V2分别用玫红圆点、蓝色和红色圆点标出,重叠的极点用黑色圆圈标记。不同相极点图的重叠可以表征氢化物相转变过程中的取向关系。通过对IPF图中氢化物表征,氢化物在α/β相界面处主要遵循OR2取向,同时存在少量OR1取向;而在α相内部,氢化物主要遵循OR2取向关系。此外,2种互为孪晶关系的OR2变体同时由相界面向片层内生长,呈现出明确的 $\{0001\} // \{1\bar{1}1\}$ 氢化物界面以及 $\{1\bar{1}1\}$ 孪晶界面。

图7为双态组织TC4合金充氢后的相分布特征及氢化物变体取向标定结果。图7a的双态组织相分布图显示,氢化物优先在α/β相界面处形核并生长,形成界面氢化物层。双态组织中氢化物的分布与晶粒尺寸密切相关,小尺寸晶粒内部氢化物厚度显著大于大晶粒内部,小尺寸晶粒更有利于氢化物形核长大。图7b的IPF图进一

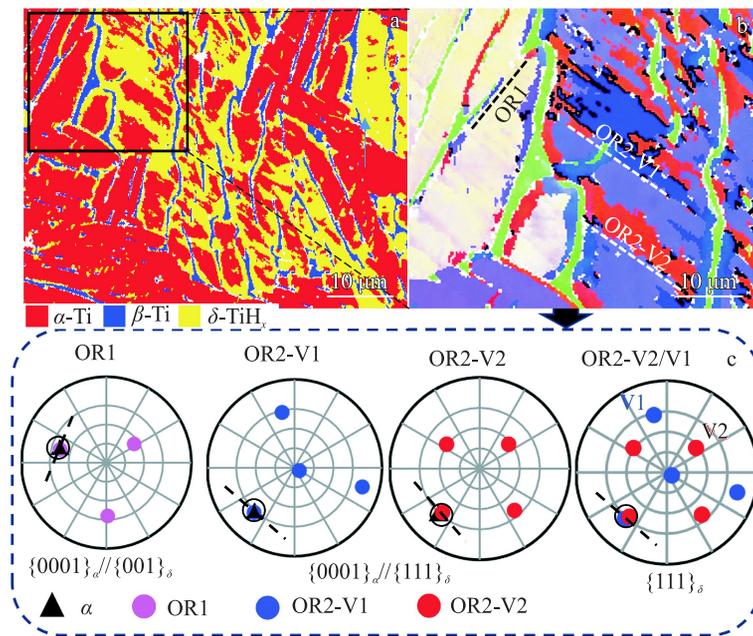


图6 片层组织TC4钛合金中氢化物EBSD分析

Fig.6 EBSD analysis of hydrides in lamellar TC4 titanium alloy: (a) phase map; (b) enlarged IPF of marked area in Fig.6a; (c) PFs of marked orientations in Fig.6b

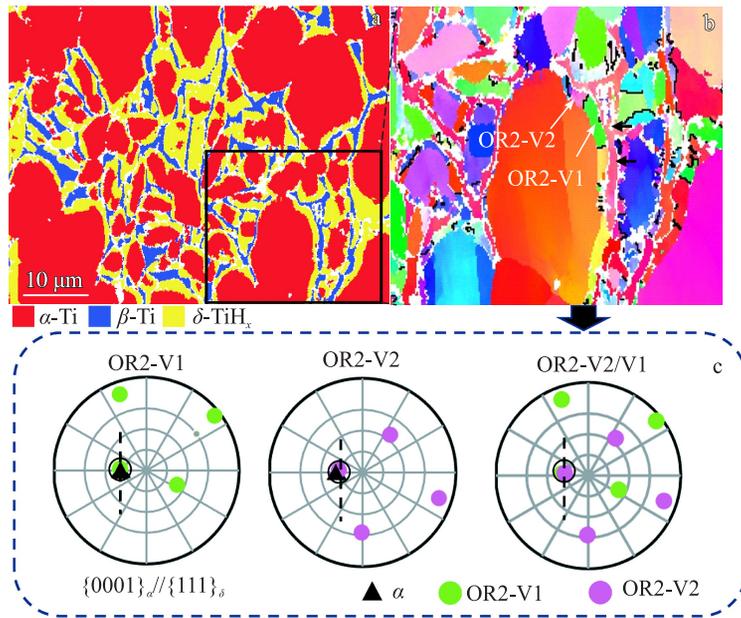


图7 双态组织TC4钛合金中氢化物EBSD分析

Fig.7 EBSD analysis of hydrides in bi-modal TC4 titanium alloy: (a) phase map; (b) enlarged IPF of marked area in Fig.7a; (c) PFs of marked orientations in Fig.7b

步揭示了双态组织中氢化物的晶体学取向关系,氢化物分布主要取向为OR2,在小尺寸晶粒的晶界处观察到少量OR1取向的氢化物。图7c的极图显示,2种OR2变体(V1和V2)互为孪晶并在相界面处呈现交替形核现象。

2种组织样品中的氢化物与 α 基体相主要遵循统一的晶体学取向关系(OR2)。此外,与片层组织相比,双态组织中氢化物层厚度显著增加,这与 β 片层的尺寸效应密切相关。根据Kim等^[18]的研究,氢化物相的晶格膨胀效应在 α/β 界面处产生局部应力,这种应力场限制了氢的扩散路径。双态组织中较厚的 β 片层在氢化过程中表

现出更大的绝对体积膨胀量为氢化物形核提供了更大的驱动力,在双态组织相界面处,氢化物相优先形核,因此片层组织虽吸氢速率快但双态组织由于应力的存在,在相界面氢化物优先形核,形成更厚的氢化物。

3.5 显微组织对氢化物形核机制的影响

为了探究不同显微组织中氢化物形核机制,对充氢后样品进行了TEM分析,其结果如图8和图9所示。图8a展示了片层组织 α 相内部的条状氢化物的形貌,通过实验观察发现,当氢浓度增加超过 α 相的溶解度时,会在 α 相中形成氢化物。氢化物的形成位置有2种,一种是

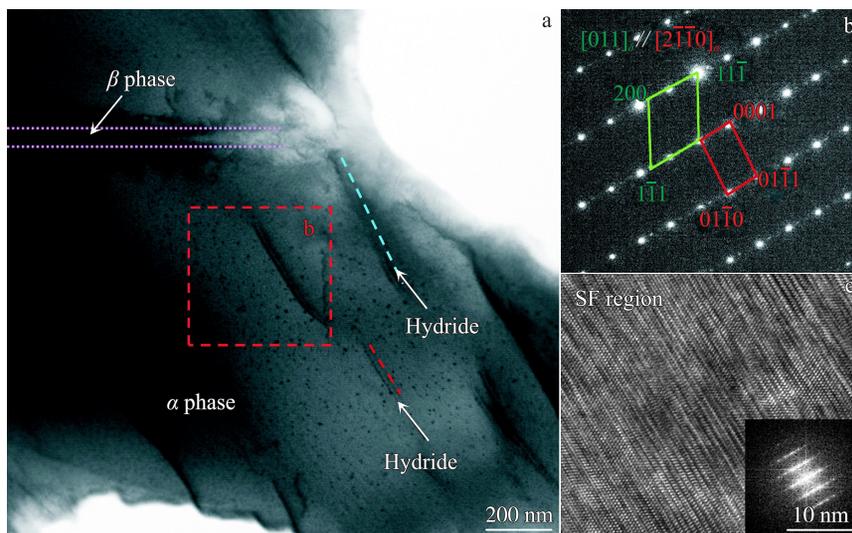


图8 片层组织TC4钛合金中氢化物TEM形貌

Fig.8 TEM morphologies of hydrides in lamellar structure TC4 titanium alloy: (a) lamellar hydride; (b) SAED pattern of the rectangular area in Fig.8a; (c) HRTEM image obtained from the interface between the matrix and the hydride lamellae in Fig.8a

如图蓝线中所标注的氢化物在相界面形核向 α 相内部生长;另一种是在 α 相内部特定晶面处形核,并沿固定取向关系生长如图中红色框中表示,2种生长方式的氢化物与SEM和EBSD中表征结果一致。图8b为红色框标记区域的选区电子衍射SAED分析,衍射斑点对应于 δ 相 $\{011\}$ 带轴与 α 基体 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 带轴的关系,标定结果表明氢化物严格遵循OR2取向关系: $\{0001\}_\alpha // \{1\bar{1}1\}_\delta <1\bar{2}10>_\alpha // <110>_\delta$,与EBSD图像所表征的氢化物取向相同,氢化物以条状沿着OR2取向生长。在衍射斑点中出现如图所示多余的衍射斑,因此对氢化物界面形貌进行了高分辨表征,其结果如图8c所示,可知氢化物周围存在大范围基底层错,这是氢化物转变的中间体(将在下段展开论述)。

图9为双态组织样品中氢化物的TEM照片。图9a显示了 α/β 相界面处氢化物TEM照片。片层状的氢化物分布于 α/β 相界面。为了进一步表征氢化物与基体之间的取向关系,将图9a中圆圈区域氢化物与 α 相界面放大得到如图9b所示的HRTEM图,结合快速傅里叶变换(FFT)分析得出图9c~9e的衍射斑点,分析发现氢化物 δ 相与 α 相有 $\{0001\}_\alpha // \{1\bar{1}1\}_\delta <1\bar{2}10>_\alpha // <110>_\delta$ 的OR2取向关系。同时从HRTEM图像中可以发现,fcc的氢化物相与基体之间的过渡区存在较大范围的 $\{0001\}$ 层错,Hu等^[25]研究表明在fcc相界面处, $\{0001\}$ 层错形成的12R长周期有序结构是fcc相转变的中间状态,hcp相通过多个

中间态逐步过渡到fcc晶格,每一步都通过基层位错调节。因此,在氢化物界面处的 $\{0001\}$ 层错形成的周期性结构,是氢化物转变的中间态。

通过片层组织和双态组织的TEM表征,片层组织中氢化物从 α/β 界面处形核,并沿OR2取向关系向 α 相内部生长,形成连续的条状结构。双态组织中氢化物优先在 α/β 界面处扩展,呈现沿界面生长的特征,其生长方向严格遵循OR2取向关系。

3.6 氢化物的形核及生长机制

图10为电化学充氢过程中TC4不同组织氢化物形成的机理图。如图所示上表面为扩散面,在电化学充氢过程中氢由扩散层表面逐渐向内扩散,随着充氢时间的增加,由于氢原子在 β 相中具有更高的溶解度和扩散速率,氢原子在 α/β 相界面积聚。随着氢浓度的增加,钛氢化物在氢过饱和的 α 相中以氢化物板条的形式成核。2种组织中氢化物种类均为2种:相界面处氢化物和 α 晶内氢化物。

图10a为片层组织氢化物形成机制示意图。充氢初期, β 相凭借更高的氢扩散速率与 α/β 界面处的快速扩散通道效应,导致相界面氢浓度急剧升高。局部高浓度氢诱发晶格应力集中,在界面处形成OR2取向关系的 δ -氢化物^[25]。由于氢原子在相界面上的择优聚集, δ -氢化物呈现细长条状形态。随着氢浓度进一步增加,氢化物从相界面向 α 基体内以板条形式择优生长。生长过程中产

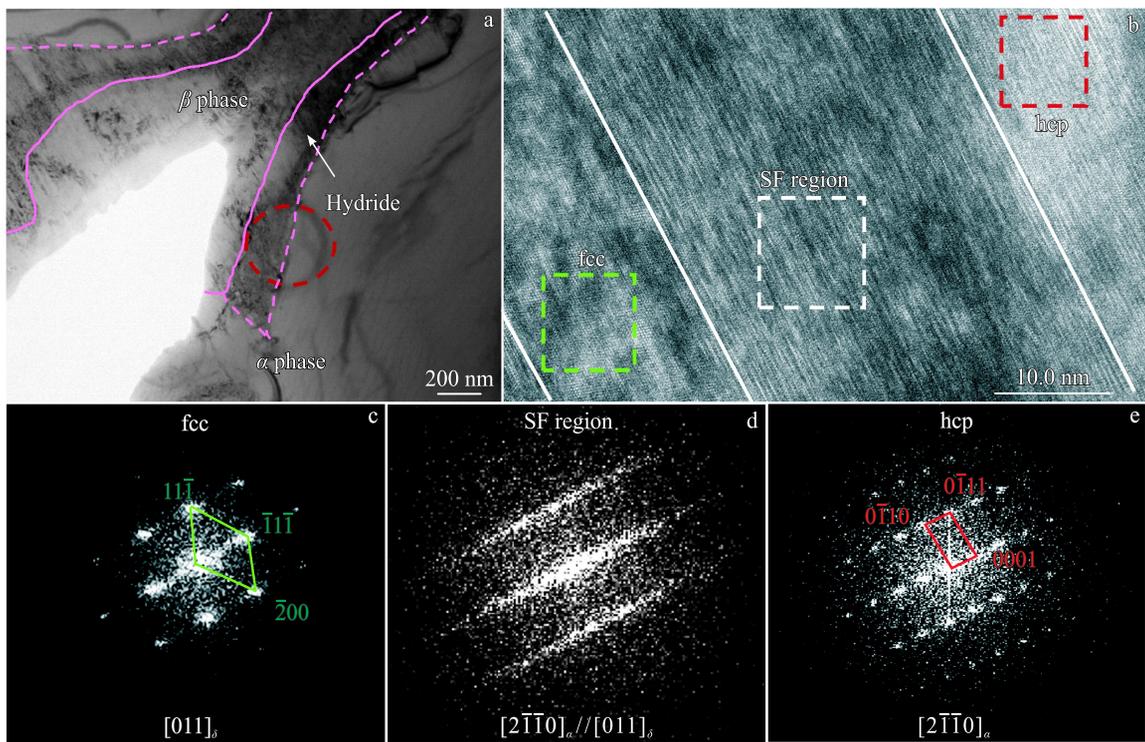


图9 双态组织TC4钛合金中氢化物TEM形貌

Fig.9 TEM morphologies of hydrides in bi-modal structure TC4 titanium alloy: (a) lamellar hydride; (b) HRTEM image of region marked in Fig.9a; (c) SAED pattern of the interface between the matrix and the lamellar hydride in Fig.9a; (d-e) FFT patterns of the framed regions in Fig.9b

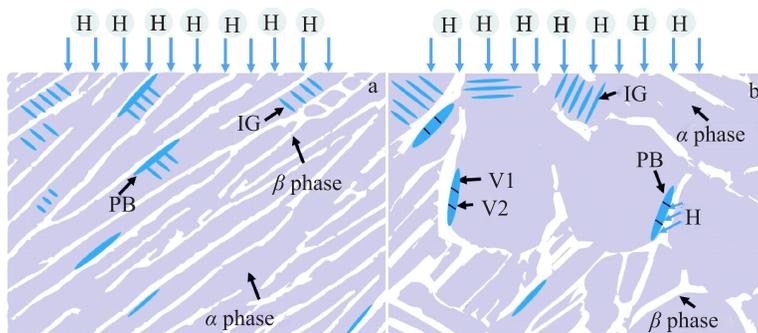


图 10 片层组织和双态组织 TC4 钛合金中氢化物生长示意图

Fig.10 Schematic diagrams of hydride growth in lamellar (a) and bi-modal (b) of TC4 titanium alloys

生的晶格畸变效应促使氢化物沿特定晶体学方向集束生长,2种互为孪晶关系的OR2变体同步向片层内部扩展。这种生长机制通过优化晶格应变能,有效缓解了氢化物相变引起的晶格膨胀失配,从而实现氢化物在 α 基体中的持续稳定生长。

双态组织氢化物形核示意图如图 10b 所示,双态组织相界面处氢化物2种OR2取向变体以孪晶形式沿着相界面处交替形核长大。 β 相及 α/β 界面作为氢扩散快速通道,氢富集引发 β 相晶格膨胀^[26],在相界面处形成局部应力集中区驱动OR2取向变体交替形核。2种组织中氢化物片层组织氢化物含量更高,晶内氢化物更多,双态组织因 β 相通道更宽,应力场作用范围更大,导致相界面处氢化物厚度更大,体现了组织对氢化物形貌演化的影响作用。

4 结论

1) 相同充氢条件下,充氢样品内部存在氢浓度梯度,且2种组织样品梯度相近,随着距扩散表面距离的增加,氢含量下降。片层组织和双态组织 TC4 样品扩散表面均形成了 δ 氢化物,且氢化物层厚度相近。其中片层组织样品扩散表面氢含量以及氢化物体积分数均高于双态组织样品。

2) 氢化物层中氢化物体积分数随着距扩散面距离的增加而减小。氢在 β 相中的扩散速率和溶解度皆高于 α 相,因此,氢化物优先在 α/β 相界面形核。显微组织类型影响氢化物的形核和分布,相比片层组织,双态组织 β 相片层更宽导致相界面氢化物层宽度更大,且等轴 α 晶粒尺寸较大,扩散表面残留更多 α 基体。

3) 在片层与双态组织中氢化物取向均以OR2为主: $\{0001\}_\alpha // \{1\bar{1}\bar{1}\}_\beta < 1\bar{2}10 >_\alpha // < 110 >_\beta$,存在2种氢化物变体 V1: $(0001)_\alpha // (1\bar{1}\bar{1})_\beta, < 11\bar{2}0 >_\alpha // < 110 >_\beta$ 和 V2: $(0001)_\alpha // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\beta, < 11\bar{2}0 >_\alpha // < 110 >_\beta$,且2种变体互为孪晶关系。片层组织中2种变体在 α/β 相界面处形核并向 α 晶内生长;而双态组织中2种氢化物变体在相界面附近交替形核生长。

4) 2种组织中氢化物形核机制相近,皆呈现层错调

控的多级结构转变机制。 hcp 结构的 α 相先通过 $\{0001\}$ 晶面的层错形成 $12R$ 长周期有序结构,再由亚稳的有序结构逐步转变为 fcc 结构的氢化物相。

参考文献 References

[1] Veiga C, Davim J P, Loureiro A J R. *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2012, 32(2): 133

[2] Williams J C, Boyer R R. *Metals*[J], 2020, 10(6): 705

[3] Ellyson B, Klemm-Toole J, Clarke K *et al. Scripta Materialia*[J], 2021, 194: 113641

[4] Yu H, Diaz A, Lu X *et al. Chemical Reviews*[J], 2024, 124(10): 6271

[5] Wang Q, Weng H B, Zhang T *et al. Acta Materialia*[J], 2025, 289: 120906

[6] Madina V, Azkarate I. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(14): 5976

[7] Zhu Y, Wook H T, Rodriguez J N *et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2022, 26(6): 101020

[8] Feng X D, Xu Y W, Shi Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 50: 361

[9] Zhang Rui(张睿). *Research on Stress Corrosion and Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Titanium and Its Alloys in Seawater*(钛及钛合金在海水中的应力腐蚀及氢脆敏感性研究)[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Technology, 2015

[10] Yuan B G, Yu H P, Li C F *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(4): 1829

[11] Kim J, Kang J, Tasan C C. *Scripta Materialia*[J], 2021, 193: 12

[12] Tal-Gutelmacher E, Eliezer D. *JOM*[J], 2005, 57: 46

[13] Nguyen T D, Singh C, Lee D H *et al. Materials*[J], 2024, 17(5): 1178

[14] Deconinck L, Depover T, Verbeken K. *Materials Today Sustainability*[J], 2023, 22: 100387

[15] Conforto E, Guillot I, Feaugas X. *Mathematica Physical and Engineering Sciences*[J], 2017, 375(2098): 20160417

[16] Li J W, Li X C, Sui M L. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 81: 108

[17] Conforto E, Caillard D. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(3): 785

- [18] Kim J, Plancher E, Tazan C C. *Acta Materialia*[J], 2020, 188: 686
- [19] Kong D C, Zhao D C, Zhu G L *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2022, 50: 102580
- [20] Cheng H X, Xu J J, Luo H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 236: 112231
- [21] Chen J, Yu C J, Zeng Z R *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*[J], 2024, 1064: 169460
- [22] Gong W, Trtik P, Colldeweih A W *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 526: 151757
- [23] Wang Q, Hu J N, Weng H B *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2025, 256: 116410
- [24] Tal-Gutelmacher E, Eliezer D. *Materials Transactions*[J], 2004, 45(5): 1594
- [25] Hu J N, Han F, Ali M *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2024, 253: 116314
- [26] Williams DPNHG. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1972, 3: 2107

Effect of Microstructure on Hydride Transition of TC4 Titanium Alloy

Zhang Tong^{1,2}, Wang Qian², Weng Hanbo^{1,2}, Yan Shiyu³, Huang Sensen², Qi Min², Yan Feng²,
Ma Yingjie^{1,2}, Lei Jiafeng^{1,2}, Yang Rui^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

(2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. China Offshore Oil Engineering Co., Ltd, Tianjin 300461, China)

Abstract: The diffusion behavior of hydrogen in lamellar and bi-modal TC4 alloys was investigated through electrochemical hydrogenation combined with multi-scale characterization techniques. The results show that after electrochemical hydrogen charging, the diffusion surfaces of lamellar and bi-modal samples present a gradient distribution of hydrogen concentration, and the thickness of the hydrogen diffusion layer of two samples is similar. The volume fraction of hydride in the diffusion surface of the lamellar sample is larger, hydrides preferentially form at the α/β interface and grow in the form of twin pairs into the α phase. In the case of the bi-modal sample, due to the relatively large equiaxed α grain size, hydrides cannot fill the entire α grain. Different hydride variants alternate in nucleation and growth near the α/β interface. TEM analysis results indicate that the hydrogenation nucleation in both microstructure samples presents a multi-level structural transformation mechanism regulated by stacking faults.

Key words: TC4 alloy; microstructure; δ hydride; neutron imaging; orientation relationship

Corresponding author: Ma Yingjie, Ph. D., Professor, Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, E-mail: yjma@imr.ac.cn; Wang Qian, Ph. D., Assistant Professor, Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, E-mail: wangqian@imr.ac.cn