

# Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 在慢应变速率下的 氢脆行为与机理研究\*

赵有鹏<sup>#</sup> 刘晓勇<sup>#†</sup> 刘辉 房坤 王佳 罗先甫 徐宁  
孙绪鲁 刘煜 高宇昊 吴泽鹏 李雪峰 张欣耀

(洛阳船舶材料研究所, 海洋腐蚀与防护全国重点实验室, 洛阳 471023)

(2024年6月28日收到; 2024年9月8日收到修改稿)

通过慢拉伸、恒位移等加载方法, 评估了含氢 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的力学性能衰减行为及氢脆敏感性的变化. 利用扫描电子显微镜对断口微观形貌特征进行了分析, 并采用二次离子质谱仪对氢的宏观分布进行了表征, 揭示了断口脆性区域与氢宏观分布之间的内在联系. 此外, 结合位错载氢运动模型及扩散方程, 探讨了氢的扩散机制以及慢应变速率对氢扩散过程产生的影响. 为了进一步探索氢化物的存在性, 利用透射电子显微镜对表面高氢浓度层和裂纹尖端及其附近物相进行了表征分析, 最终未发现氢化物相的析出, 综合上述实验数据和微观物相结构分析, 对 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的氢脆机制进行了探讨, 认为该合金的氢脆机制由 HEDE 机制主导.

**关键词:** 钛合金, 氢脆, 慢应变速率, 氢化物

**PACS:** 61.82.Bg, 88.30.Nn, 71.70.Fk, 62.20.M-

**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240896

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240896

## 1 引言

钛合金具有比强度高、耐腐蚀以及生物相容性好等特点, 被广泛应用于航空、航天、船舶、兵器、化工以及医疗等领域<sup>[1-4]</sup>. 然而, 钛与氢具有较高的亲和力, 在钛合金的加工、酸洗、焊接以及析氢环境服役过程中可能发生吸氢导致氢含量升高, 氢含量达到一定阈值会引发材料塑性显著降低, 进而造成氢致开裂事故的发生<sup>[5,6]</sup>.

因而, 自上世纪起, 国内外研究者对合金中的氢脆现象进行了广泛深入的探究, 提出了多种致脆机理, 包括弱键理论<sup>[7]</sup>(HEDE)、氢诱导位错发射理

论<sup>[8]</sup>(AIDE)、应力诱导氢化物滞后开裂理论<sup>[9]</sup>以及氢致局部塑性增强理论<sup>[10]</sup>(HELP)等. 目前, 这些理论虽未对所有材料中的氢脆现象形成统一的解释, 但研究者普遍认为氢脆的发生需要一定的孕育时间, 原因在于氢在材料中的扩散、聚集直至引发开裂是一个依赖于持久应力作用、浓度梯度等因素的缓慢过程. 因此, 近年来针对  $\alpha$  钛与  $\alpha+\beta$  钛合金的慢应变速率或恒载荷等长周期试验下的氢脆行为与机理研究得到了广泛关注. 例如, Xu 和 Li<sup>[11]</sup>在对 Ti-6321 合金的慢拉伸性能研究中发现, 当氢含量较低 (65  $\mu\text{g/g}$ ) 时, 氢的引入促进了位错的运动和孪晶的形核, 这种影响使得材料在局部区域展现出更高的塑性, 但同时也增加了氢脆的风险.

\* 河洛青年人才托举工程项目 (批准号: 2022HLTJZC04) 资助的课题.

<sup>#</sup> 同等贡献作者.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: liuxiaoyongsjtu@163.com

Ti-6Al-4V 的慢拉伸实验研究表明<sup>[12]</sup>, 材料塑性随氢含量升高而降低, 这是因为氢在钛合金中的扩散速率较低, 导致其会在钛合金表面区域聚集, 进而产生氢化物, 造成裂纹萌生、扩展, 引发氢致开裂. 与上述研究不同的是, 冲击等实验在研究  $\alpha$  钛与  $\alpha+\beta$  钛合金性能时, 由于实验周期过短, 其研究结果主要局限于反映氢对现有物相产生影响进而促进其裂纹的萌生与扩展行为, 未能深入地探讨位错等缺陷与氢化物形成过程对钛合金的氢致开裂行为产生的内在影响. 以对 Ti-6Al-4V 氢脆研究为例, 其冲击韧性的降低<sup>[13]</sup> 归因于马氏体相与  $\beta$  相的减少, 进而促进了材料中裂纹的萌生与扩展, 研究中并未观察到氢化物的形成, 这可能与冲击实验周期过短密切相关. 此外, 在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的冲击实验<sup>[14]</sup> 中同样未观察到氢化物的析出, 其氢致脆机理主要源于氢在  $\beta$  相中的选择性溶解, 削弱了原子间的键合力, 从而导致材料在冲击载荷下出现显著的塑性损失. 以上研究表明, 慢拉伸等长周期试验能够更好地反映出氢对晶体内部位错行为与物相变化的影响, 从而推测出氢在材料内部扩散、聚集直至引发开裂的过程, 与实际服役环境中氢脆现象更为契合. 相比之下, 冲击等短周期实验由于其时间限制, 没有足够的孕育期, 对氢在材料内部聚集、致脆的内在影响难以反映, 这种局限性使得短周期实验在揭示氢脆机制方面存在一定的不足. 另外, 在钛合金实际服役中, 氢的分布往往是不均匀的, 但目前的研究主要聚焦于氢含量与钛合金力学性能的关系, 而针对氢分布状态对氢脆行为及其内在机制的影响尚缺乏详尽与深入的探索. 由于氢的分布状态对氢脆敏感性具有显著影响, 因此, 对于慢应变速率下氢的分布变化导致的氢脆行为及机理研究尤为重要.

为了进一步探究钛合金氢脆的滞后性及长期影响, 本研究采用了一系列实验手段. 选定 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金为研究对象, 该合金作为我国自主研发的船用中高强度钛合金, 广泛应用于船体结构等关键领域, 其在海洋环境中服役时, 不可避免地会面临腐蚀析氢等诱发氢脆的敏感条件. 前期的研究已揭示, 在充氢条件下, 该合金的冲击韧性出现显著的下降<sup>[14]</sup>. 然而, 鉴于船舶的长周期服役特性, 慢应变速率下的氢脆行为更能真实反映合金在服役过程中的表现, 对于提升船舶结构的长期安全可靠具有更为深远的意义. 因此, 本研究重点

集中于探讨 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金在慢应变速率条件下的氢脆机制. 通过在不同应变速率下进行拉伸试验, 对比分析了不同氢含量对钛合金力学性能的影响规律; 利用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察了在不同拉伸速率下氢含量的变化对钛合金致脆行为的影响规律及其断口特征; 通过维氏硬度测量 (Vickers-hardness, HV), 评估了氢宏观分布对表面硬度的影响; 采用位错载氢运动模型<sup>[15]</sup> 分析了氢在不同应变速率下的致脆行为差异; 采用二次离子质谱 (secondary ion mass spectrometry, SIMS) 表征了氢的宏观分布, 并通过氢分布与慢拉伸及常规拉伸断口形貌分布的关联性分析了氢在材料中分布对致脆行为的影响, 借助透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 观察了氢在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中的存在形式并分析了其致脆机制. 在上述试验研究的基础上, 我们深入讨论了氢在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金材料中的分布、存在形式以及其在材料中聚集、孕育和致脆的内在机制. 本研究旨在为深入理解钛合金氢脆的滞后性以及制定有效的防控措施提供理论依据.

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

实验选用 10 mm 厚 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 轧制板材, 其沿厚度、轧制方向的三维微观组织如图 1 所示. Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金由  $\alpha$ ,  $\beta$  相两个基本物相组成, 它们的晶体结构分别为 HCP 与 BCC<sup>[1]</sup>,  $\alpha$  相占比约 95.9%,  $\beta$  相占比约 4.1%, 并且  $\beta$  相沿  $\alpha$  相界周围分布<sup>[14]</sup>.

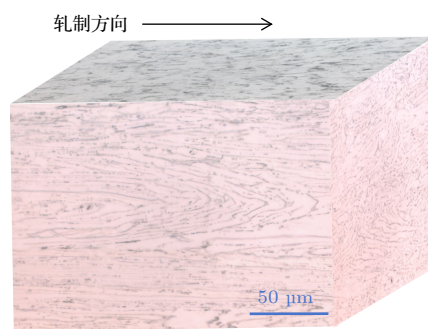


图 1 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 微观组织图

Fig. 1. Microstructures of the Ti-2.5Al-2Zr-1Fe plate used in this work.



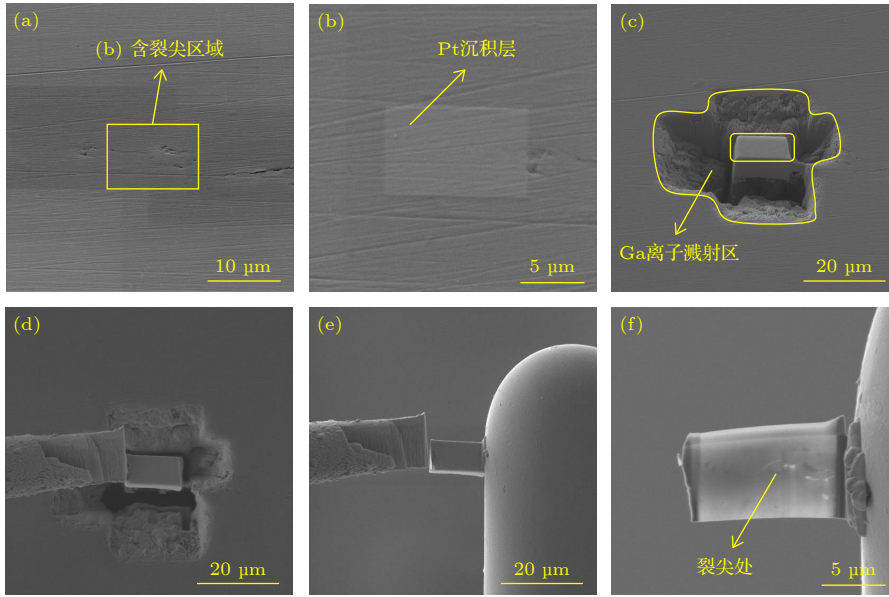


图 4 聚焦离子束 (FIB) 制取 TEM 试样过程示意图

Fig. 4. Process of preparing TEM samples by focused ion beam (FIB) used in this work.

和样品托连接起来, 如图 4(e); 对样品进行减薄处理, 直至厚度小于 100 nm, 以满足观察需要, 对样品进行离子束清洗、抛光, 以提升 TEM 观察的质量, 最终得到的样品见图 4(f).

## 2.6 氢随扩散深度的分布情况测试

为测定氢随扩散深度的浓度分布情况, 本研究沿垂直于试样的板厚方向, 即厚度方向, 连续取样, 将规格为 120 mm×50 mm×10 mm 的板材充氢 96 h 后, 沿厚度方向取一系列大小相同的试样, 此处试样的大小为 2 mm×2 mm×2 mm, 沿板厚方向的取样方法如图 5 所示, 在 10 mm 厚的试样上由上表面至下表面每下降 1 mm 取一个测氢试样. 随后将样品通过 ONH836 气体分析仪进行氢含量测定, 得到氢在材料厚度方向, 从上表面至下表面不同位置氢浓度分布情况.

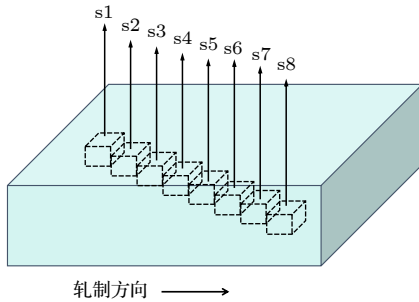


图 5 取测氢试样的取样示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the sampling of H content test.

为消除酸洗、磨抛等处理过程中可能引入的氢对实验结果的干扰, 依照 2.2 节中充氢方法, 采用  $D_2O$  ( $H_2O$  质量分数  $\leq 0.01\%$ ) 与  $D_2SO_4$  (D 质量分数  $\geq 99.5\%$ ) 配置的 5% (质量分数) 氘代硫酸溶液充当电解质, 对试样进行 48 h 的充氢处理, 随后在室温下静置 30 d 后, 对 D 进行二次离子质谱表征 (SIMS), 与试样制备过程中引入的 H 进行区分, 并获取充氢过程中氢在钛合金中的分布情况. 二次离子质谱的样品尺寸为 10 mm×10 mm×6 mm. 使用 ION-TOF GmbH 二次离子质谱仪 (SIMS) 沿厚度方向由表面至心部对充氘试样进行表征, 观察氘在试样中的分布情况. 实验中, 使用  $Bi^+$  作为离子源具体参数如表 1 所列.

## 3 实验结果

### 3.1 不同应变速率对充氢 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金拉伸性能的影响

为探究氢含量与应变速率对钛合金拉伸性能的影响, 设计了针对不同充氢时间下钛合金的常规拉伸实验与慢拉伸实验. 图 6(a) 为充氢 0—264 h 试样的常规拉伸曲线, 图 6(b) 为充氢 0—264 h 试样的慢拉伸曲线, 为直观地探究随氢含量升高 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的性能的变化, 将延伸率、断面收缩率及抗拉强度等重要力学性能指标随充氢时间变化的曲线绘制在图 7 中.

表1 二次离子质谱测试参数  
Table 1. Parameters of SIMS testing.

入射能量/kcV	入射角/(°)	电流强度/pA	扫描面积/m <sup>2</sup>	极性及质量范围/amu
30	45	1.142	500×500	负离子模式 0—227

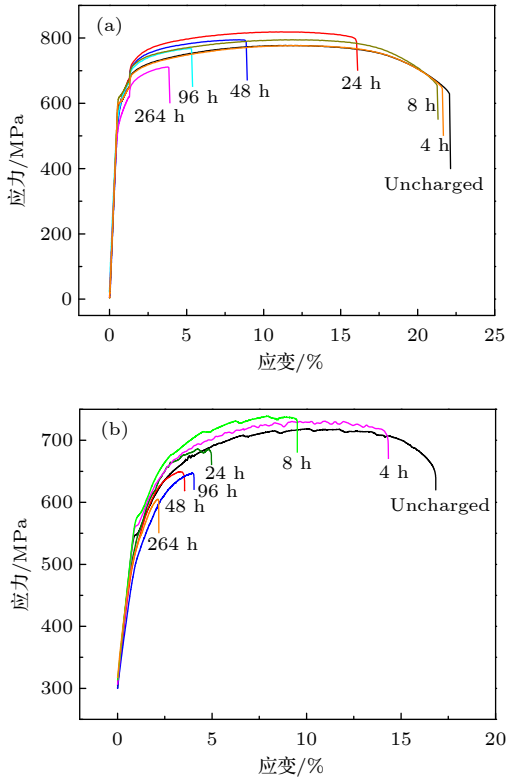


图6 不同充氢时间下的拉伸曲线 (a) 常规拉伸; (b) 慢应变拉伸  
Fig. 6. Tensile stress-strain curves of the differently charged samples: (a) Conventional tensile test; (b) slow strain rate tensile test.

由图7(a)和图7(b)可见, Ti-2.5Al-2Zr-1Fe合金随充氢时间的延长, 断面收缩率与延伸率整体都呈下降趋势. 由图7(c)可见, 常规拉伸和慢拉伸试样强度随充氢时间的变化趋势一致, 均为先升后降, 但常规拉伸强度高于慢拉伸. 这是因为钛合金等温变形过程中, 当应变速率增加时, 其显微组织会变得更加细化, 这会促使常规拉伸强度较慢拉伸有所提升<sup>[17]</sup>.

充氢时间在0—8 h区间内, 常规拉伸试样的断面收缩率、延伸率的变化尚不明显, 而慢拉伸试样的断面收缩率与延伸率数值均发生了大幅度降低, 此时慢拉伸试样已经产生了较为严重的塑性损失, 说明当氢含量较低时, 慢应变速率下的钛合金对氢更敏感. 充氢时间在8—48 h区间内, 慢拉伸试样的断面收缩率与延伸率的降低幅度逐渐减小,

而常规拉伸试样在充氢8 h后断面收缩率与延伸率迅速降低, 说明在这个氢含量区间内, 常规拉伸下的钛合金试样开始显现出对氢的敏感性. 充氢时间在48—264 h区间内, 慢拉伸试样与常规拉伸试样断面收缩率与延伸率的变化趋于稳定, 并且二者较为接近, 说明在充氢时间大于48 h后, 影响钛合金的氢脆敏感性的主导因素不再是应变速率.

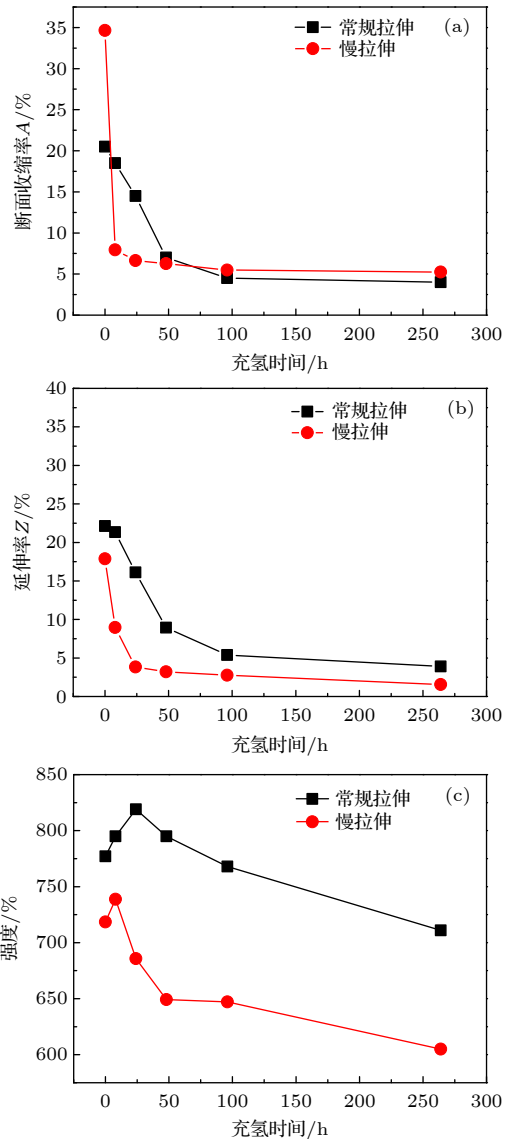


图7 两种应变速率下性能变化 (a) 断面收缩率; (b) 延伸率; (c) 抗拉强度  
Fig. 7. Variation curves of mechanical properties of samples at different strain rates: (a) Reduction of area; (b) percentage elongation; (c) tensile strength.

由上述分析可以初步判断, 氢含量较低时, 钛合金对氢的敏感性受变速率的控制. 为探求其具体变化, 采用了氢脆敏感性 (充氢时塑性指标下降的相对量) 来评估<sup>[18]</sup>:

$$I_{HE} = (Z - Z_0) / Z_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中,  $I_{HE}$  是氢脆敏感性, 其值越大说明材料氢脆越敏感;  $Z$  是不同充氢时间下材料延伸率;  $Z_0$  是未充氢状态下材料的延伸率. 通过计算得出了两种应变速率下试样氢脆敏感性  $I_{HE}$  随氢含量变化的曲线, 如图 8 所示. 充氢时间在 0—8 h 区间内, 慢拉伸试样的  $I_{HE}$  值升高了 20%, 而常规拉伸试样在该区间内尚未表现出明显的氢脆敏感性. 当充氢时间达到 8 h 时, 慢拉伸试样的  $I_{HE}$  值已经达到 46.8%,

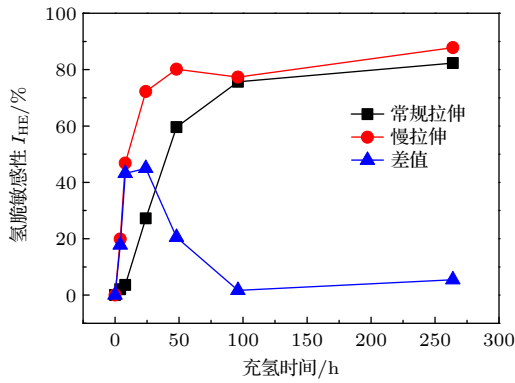


图 8 两种应变速率下的氢脆敏感性变化

Fig. 8. Variation curves of hydrogen embrittlement sensitivity at different strain rates.

而此时常规拉伸的  $I_{HE}$  值仍在 0 附近. 并且在充氢时间 8—48 h 内常规拉伸试样的  $I_{HE}$  值增幅始终低于慢拉伸, 这说明当氢含量较低时, 慢应变速率下的钛合金对氢更加敏感. 当充氢时间达 48 h, 常规拉伸与慢拉伸试样的氢脆敏感性都逐渐趋于最大值, 二者的氢含量较高且相近, 分别为 900  $\mu\text{g/g}$  和 920  $\mu\text{g/g}$ . 这说明当氢含量较高时, 钛合金的氢脆敏感性主导因素逐渐由应变速率转变为氢含量的变化.

### 3.2 不同应变速率下预充氢试样断口的微观形貌

为研究氢含量与应变速率对钛合金拉伸性能的影响, 对常规拉伸与慢拉伸试样断口进行了 SEM 分析. 图 9 为未充氢试样与充氢 8 h 试样的常规拉伸断口形貌图. 由图 9(a)—(c) 可见, 未充氢试样的常规拉伸断口形貌以韧窝为主, 呈现出良好的韧性. 由图 9(d)—(f) 可见, 充氢 8 h 试样的断口边缘出现了宽度为 0.6—0.7 mm 的环状脆性区, 脆性区内可见少量沿轧制方向的二次裂纹, 断口中心区域仍以韧窝为主, 我们推测这是由于氢聚集于表面区域产生脆化的结果.

图 10 为未充氢试样与充氢 8 h 试样的慢拉伸断口形貌图. 由图 10(a)—(c) 可见, 未充氢试样的慢拉伸断口形貌以韧窝为主, 这与常规拉伸试样断口形貌基本一致. 图 10(d)—(f) 是充氢 8 h 慢拉伸试样断口形貌图, 实验结束后试样的断口边缘同样

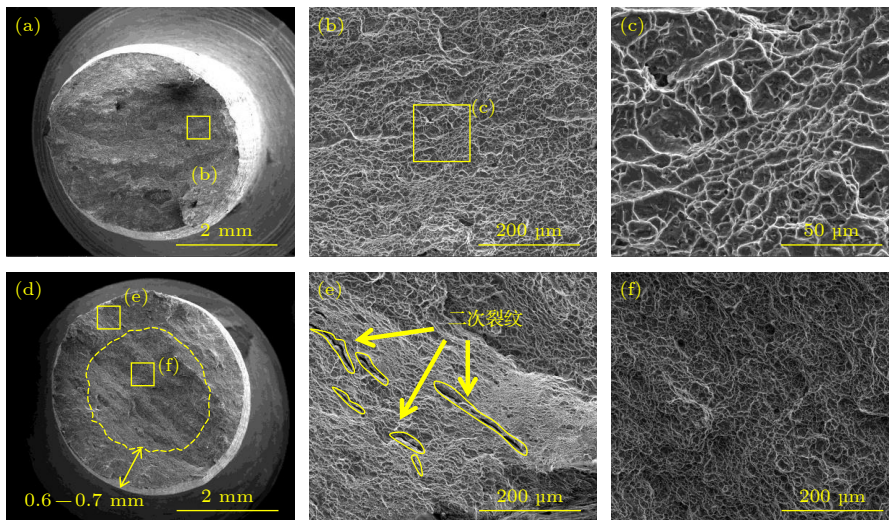


图 9 常规拉伸试样断口的宏观和微观形貌图 (a), (b), (c) 0 h 常规拉伸试样; (d), (e), (f) 8 h 常规拉伸试样

Fig. 9. Macroscopic and microscopic morphology of fracture surface in the conventional tensile test: (a), (b), (c) The 0 h conventional tensile sample; (d), (e), (f) the 8 h conventional tensile sample.

出现了环状脆性区, 但宽度大于常规拉伸试样, 约为 1.3—1.4 mm, 尽管充氢 8 h 的慢拉伸试样氢含量较低, 仅为 56  $\mu\text{g/g}$ , 但在试样断口边缘环状脆性区内仍可见较多二次裂纹, 且二次裂纹尺寸较大. 由于脆性区宽度往往与氢扩散深度有关, 因此我们可以初步推测, 在慢应变速率下试样的氢扩散深度更大, 进而产生更高的氢脆敏感性.

图 11 为充氢 24—264 h 试样在两种拉伸速率下的断口形貌图, 慢拉伸试样断口和常规拉伸试样断口均出现了贯穿心部的二次裂纹, 并且这种贯穿心部的二次裂纹区面积随充氢时间的延长而增大, 两种拉伸速率下的试样都发生了明显的塑性损失, 且二者塑性损失程度逐渐接近. 当氢含量升高至一定阈值后, 影响试样氢脆敏感性的主导因素不再是

应变速率, 而是氢含量的变化.

### 3.3 氢含量对表面硬度的影响

在 3.1 节中发现常规拉伸和慢拉伸试样都出现了抗拉强度小幅度升高后又迅速降低的现象, 其峰值分别在充氢时间 24 h 与 8 h 出现, 推测这是由于钛合金吸氢量较低时, 氢聚集于表面区域所产生的表面硬化的结果. 为验证此推论, 对试样表面进行了维氏硬度 (HV) 的测量, 如图 12 所示, 我们发现, 试样的表面硬度先在充氢时间 0—48 h 区间内小幅度增加, 当充氢时间超过 48 h 后开始迅速下降, 并逐渐趋于平稳状态. 这也初步印证了我们的推测, 即当氢含量较低时, 氢聚集于表面区域产生了表面硬化现象.

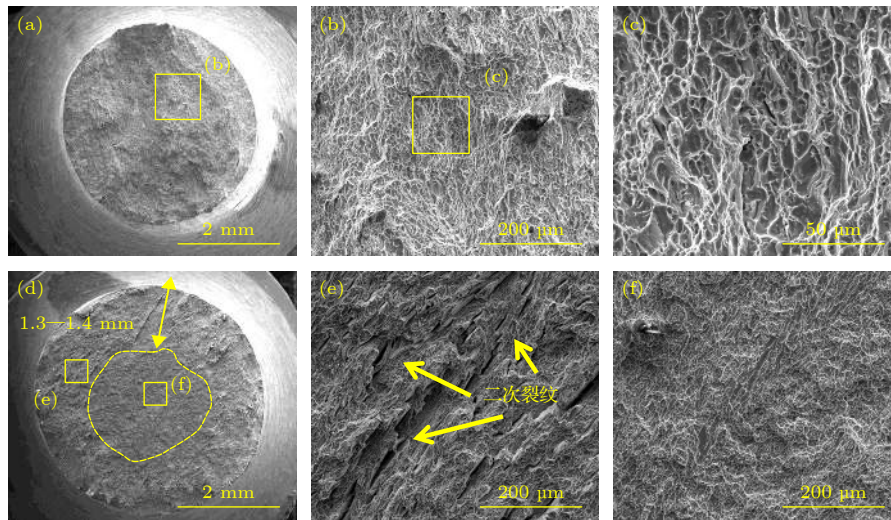


图 10 慢拉伸试样断口的宏观和微观形貌图 (a), (b), (c) 0 h 慢拉伸试样; (d), (e), (f) 8 h 慢拉伸试样

Fig. 10. Macroscopic and microscopic morphology of fracture surface in the slow tensile test: (a), (b), (c) The 0 h slow tensile sample; (d), (e), (f) the 8 h slow tensile sample.

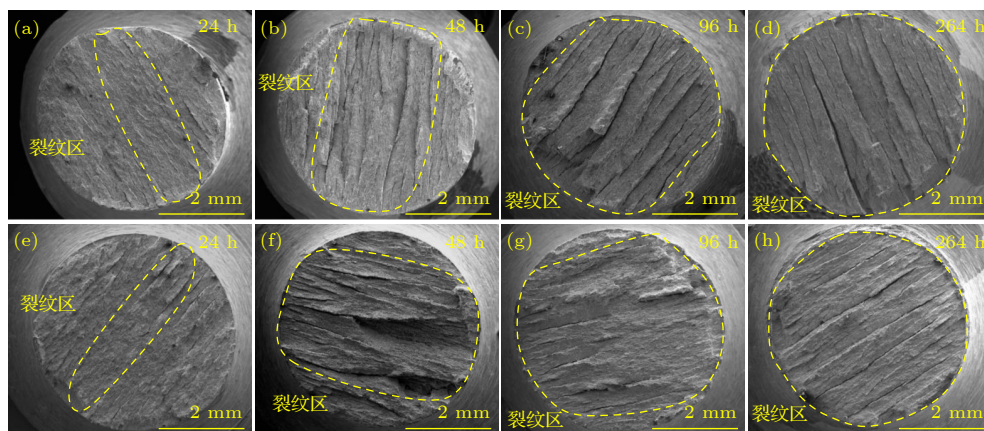


图 11 不同充氢时间下试样断口的宏观形貌图 (a)—(d) 24—264 h 的常规拉伸试样; (e)—(h) 24—264 h 的慢拉伸试样

Fig. 11. Macroscopic morphology of the fracture surface of the differently charged samples: (a)–(d) The conventional tensile samples are 24–264 h; (e)–(h) the slow tensile samples are 24–264 h.

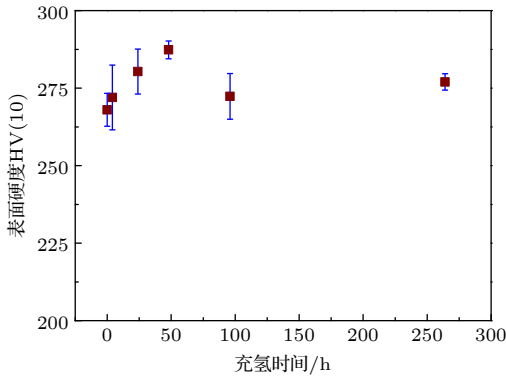


图 12 试样表面硬度随充氢时间的变化

Fig. 12. Variation of surface hardness of specimen with charging time.

### 3.4 氢扩散分布的表征

由于充氢后氢聚集于材料表面区域, 将充氢 48 h 试样静置了 30 d, 使其中的氢有足够的时间扩散并达到平衡状态. 随后将静置后的试样进行二次离子质谱分析 (SIMS), 以探究氢在钛合金试样中的扩散机制及分布情况. 图 13 为试样中氘和铝元素分布情况的二次离子质谱表征结果. 可以发现材料中的 Al 的宏观层面上基本呈均匀分布, 说明对该材料的 SIMS 表征时的信号强度是稳定的, 而氘在合金中从表面到心部方向信号强度逐渐降低, 这表明氢浓度在钛合金中的宏观分布是不均匀的, 而是随氢扩散距离的增加逐渐递减. 此外, 该试样在充氢 48 h 后又静置了 30 d, 这表明钛合金吸氢结束后长时间静置依旧不能使氢扩散均匀. 另外, 有报道认为充氢会导致氢在表面富集产生氢化物<sup>[19]</sup>,

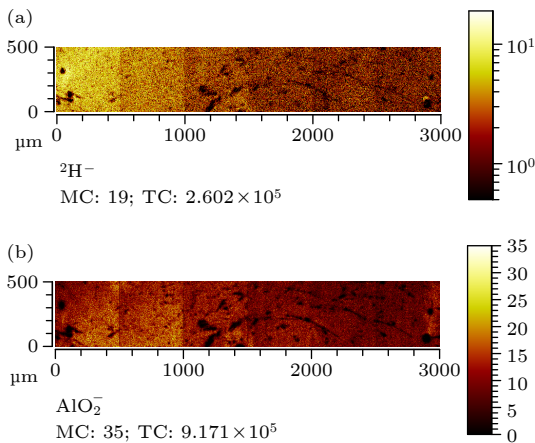


图 13 二次离子质谱分析结果 (a) 氘的分布; (b) 铝的分布

Fig. 13. The SIMS analysis results of Ti-2.5Al-2Zr-1Fe alloy: (a) Distribution of deuterium; (b) distribution of aluminum.

一方面阻止氢继续进入, 一方面也造成了氢浓度分布不均. 为此进行了对 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金表面高氢层的 TEM 表征, 以确定是否形成氢化物层, 具体见 3.5 节.

另一方面, 为探究温度对氢在材料中扩散分布的影响, 首先对 2.6 节的试样充氢 96 h, 随后, 分别对充氢试样进行 24 h 的常温静置与 24 h 的 400 °C 的保温处理, 最后, 按照 2.6 节的测氢方法检测了试样在不同深度的氢含量分布, 并据此绘制了氢浓度沿厚度方向由上至下不同位点的宏观分布, 见图 14. 经过 400 °C 保温处理的试样, 其氢浓度分布相较于室温试样更为均匀. 这初步表明, 随着温度的升高, 氢在材料中的扩散速率得以提升, 从而导致了氢分布的均匀化.

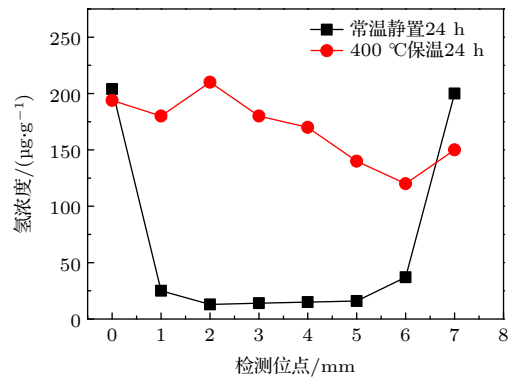


图 14 不同温度下氢分布情况

Fig. 14. Distribution of hydrogen at different temperatures.

### 3.5 预裂纹恒位移加载试验结果

由于慢拉伸实验的周期较短, 通常仅为 7—10 d, 且应力集中主要出现在颈缩阶段, 而预裂纹恒位移实验不仅能够提供更长时间的准静态载荷, 还能在裂尖产生足够的应力集中来诱导氢的扩散、聚集, 因此对充氢 48 h 的 WOL 试样进行了为期 30 d 的预裂纹恒位移实验, 并对试验后的断口进行了透射电子显微镜观察 (TEM) 与选区衍射分析 (SAED) 来研究氢在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中的存在形式及其在应力集中处的致脆机理. 图 15 为 WOL 试样的断口形貌. 可以看出, 试样裂纹扩展线呈弧形, 由二次裂纹尺寸推测弧形中间凸出部位的脆性远高于边缘区. 造成这种现象一方面是由于试样裂纹尖端外表面所受应力状态和试样断口内部所受应力状态不同<sup>[20]</sup>, 裂纹尖端中部受三向应力, 应力比边缘大, 导致裂纹尖端中部裂纹扩展

较边缘快, 呈现出弧形的断口形貌. 另一方面, 在三向应力作用下, 氢原子会沿晶界扩散进入裂纹尖端区引起氢脆<sup>[21]</sup>, 而本实验周期较长, 氢有足够的时间扩散至三向应力集中处大量聚集, 因此断口中心区域脆性更高, 裂纹扩展更深, 使断口应力腐蚀形貌呈弧形.

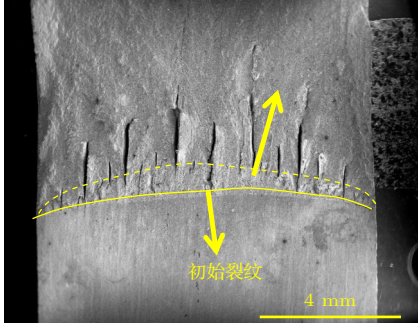


图 15 充氢 48 h WOL 试样的断口宏观形貌

Fig. 15. Macro-morphology of fracture surface of WOL sample in constant displacement experiment after pre-cracking after 48 hours of charging.

为进一步探究氢致脆的机理, 选择在脆性区的微裂纹附近通过 FIB 制取 TEM 试样, 图 16(a) 是裂纹尖端的 TEM 形貌图, 可见裂纹主要沿  $\alpha$  相界周围的  $\beta$  相扩展. 图 16(b) 为裂纹尖端附近晶粒 A 和 B 处的选区电子衍射图, 对衍射花样进行标定,

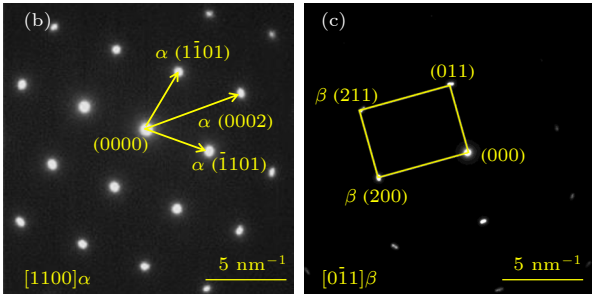
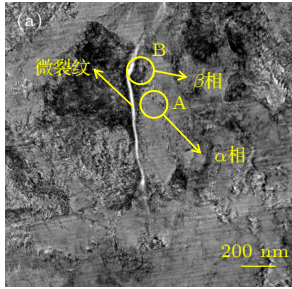


图 16 (a) 充氢 48 h WOL 试样断口 TEM 形貌; (b) A 区域的 SAED 图样; (c) B 区域的 SAED 图样

Fig. 16. (a) The TEM morphology of fracture surface of WOL sample charged with hydrogen for 48 h; (b) the SAED pattern in area A; (c) the SAED pattern in area B.

确定物相分别为  $\alpha$  与  $\beta$  相, 并未发现氢化物, 这也进一步证明了本实验的充氢浓度下未产生氢化物.

## 4 分析与讨论

### 4.1 氢扩散深度与充氢时间的关系

由 3.2 节中不同充氢时间下常规拉伸与慢拉伸试样脆性区面积的变化, 可以发现随充氢时间的延长, 常规拉伸与慢拉伸试样的脆性区都呈由边缘向心部的扩张趋势, 进而导致 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金试样氢脆敏感性的升高, 这可能与氢由材料边缘至心部的扩散深度有关. 为了深入探究此现象产生的具体机制, 我们计算了不同充氢时间下氢扩散的理论深度值变化, 并结合断口实际脆性区面积得出不同充氢时间下氢扩散深度值, 分析充氢时间与氢扩散深度的关系. 氢扩散深度理论值的计算公式为

$$x = (2Dt)^{1/2}, \quad (2)$$

式中, 室温下钛合金氢扩散系数  $D = 3.31 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[22]</sup>;  $x$  为氢扩散深度, 单位 mm;  $t$  为氢扩散时间, 单位 s. 通过计算得到了 8—264 h 预充氢时间下的氢扩散深度的理论值分别为  $x_8 = 0.436 \text{ mm}$ ,  $x_{24} = 0.755 \text{ mm}$ ,  $x_{48} = 1.068 \text{ mm}$ ,  $x_{96} = 1.510 \text{ mm}$ ,  $x_{264} = 2.505 \text{ mm}$ , 并绘制出了对应的氢扩散深度随充氢时间的变化关系图, 如图 17 所示. 随充氢时间的延长, 氢扩散的深度逐渐增大, 这与在 3.2 节中观察到的脆性区形貌变化趋势基本一致. 这也印证了我们的推论, 即随充氢时间的延长, Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中氢扩散深度增大, 进而导致材料氢脆敏感性的增大.

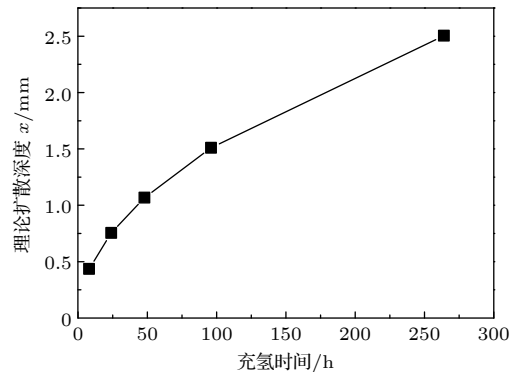


图 17 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金不同充氢时间下氢扩散深度理论值

Fig. 17. Theoretical values of hydrogen diffusion depth of Ti-2.5Al-2Zr-1Fe alloy at different charging time.

## 4.2 氢在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的浓度分布及扩散机制

由 3.2 节中不同充氢时间下常规拉伸与慢拉伸试样脆性区形貌的变化, 我们发现试样边缘二次裂纹数目比心部多, 这可能是由于钛合金吸氢后, 即使经过长时间的扩散, 氢依旧无法均匀分布, 而是始终呈现扩散浓度随扩散距离的增大而递减的分布情况. 而在 3.4 节中对充氢 48 h 静置 30 d 试样的 SIMS 表征也发现了氦信号强度由试样边缘区到心部逐渐降低. 针对该现象的发生, 我们有两种推论, 第 1 种是由于充氢时, 氢主要聚集于试样表层区域, 导致表层区氢浓度过高从而析出氢化物<sup>[23]</sup>, 导致可扩散的氢越来越少, 因此随扩散深度的增加氢浓度逐渐降低, 但在 3.5 节中通过对充氢 48 h 的 WOL 试样进行 TEM 表征后发现试样中并未析出氢化物, 因此可以排除这种推论. 第 2 种推论是随着氢扩散过程的进行, 试样表面区域的氢浓度逐渐降低, 浓度梯度作为氢扩散的驱动力逐渐减弱, 而氢与钛的亲合力强<sup>[24]</sup>, 从而形成了阻碍氢扩散的能量势垒, 这种能量势垒与浓度梯度形成了动态平衡状态, 导致随氢扩散距离的增加, 氢的扩散速率逐渐降低, 当氢扩散至一定深度后, 氢的扩散速率显著降低, 几乎可以忽略不计, 最终呈现氢浓度随扩散深度增加而递减的分布情况. 若要实现氢的均匀分布, 则需要极长的时间来达成这一状态.

为验证第 2 种推论, 可以根据菲克第一定律进行分析:

$$J = -D(d\rho/dx), \quad (3)$$

式中,  $J$  为扩散通量;  $D$  为扩散系数;  $d\rho/dx$  为浓度梯度. 在钛合金内部, 充氢时, 边缘区氢浓度远大于材料心部, 这便形成了氢的浓度梯度, 而浓度梯度就是氢扩散的驱动力. 由 (3) 式可以发现, 随着氢扩散过程的进行, 浓度梯度逐渐减弱, 进而导致扩散通量  $J$  降低.

而扩散系数  $D$  计算公式如下<sup>[25]</sup>:

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T), \quad (4)$$

式中,  $D$  为扩散系数,  $D_0$  为与温度无关的前置系数,  $Q$  为扩散激活能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度. 由 (4) 式可见, 扩散系数  $D$  的大小与温度有关, 若要证明第 2 种推论的准确性, 其关键在于证明扩散能量势垒的存在, 当扩散驱动力增加时, 氢是否

可以克服能量势垒继续扩散, 进而增加扩散通量, 侧面证明第 2 种推论的准确性. 因此可以采用升高温度的方法, 温度升高时, 一方面, 扩散系数  $D$  会增大, 根据菲克第一定律, 扩散通量进而增大; 另一方面, 温度升高时, 氢的热激活能也会增大, 进而增大氢的扩散驱动力, 当增大到一定程度时, 氢会克服一部分扩散势垒, 在原来的基础上进一步扩散, 最终导致氢的扩散通量增加, 浓度分布更加均匀. 而 3.4 节中分别对充氢 96 h 后室温静置试样与充氢 96 h 后 400 °C 的热处理试样进行不同深度的氢含量变化情况检测. 结果显示, 充氢结束后随温度的升高, 氢随扩散深度的浓度分布更加均匀, 相较于室温静置试样, 即使在较短的时间内, 400 °C 保温试样中的氢进行进一步的扩散. 这表明了氢在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中扩散势垒的存在, 进而验证了第 2 种推论的准确性.

## 4.3 应变速率对 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的氢脆敏感性的影响

基于 3.1 节的研究结果, 观察到在充氢时间较短的阶段 (0—48 h), 慢拉伸试样的氢脆敏感性明显高于常规拉伸试样. 随后, 在 3.1 节发现当试样中充氢时间较低时 (0—24 h), 相较于常规拉伸试样, 慢拉伸试样的脆性区更大, 即氢的扩散深度更大. 因此, 我们推测当钛合金氢含量较低时, 应变速率对合金中氢的扩散深度有一定影响, 进而影响材料的氢脆敏感性. 研究表明<sup>[26,27]</sup>, 材料产生塑性变形时产生的缺陷通常以位错为主, 而位错核心是强陷阱, 它能吸引并捕获氢, 导致氢与位错产生结合作用.

Tien 等<sup>[15]</sup> 也提出位错载氢运动理论, 认为位错作为氢陷阱会对氢的产生束缚作用, 因此当位错移动时会携带氢随着位错一起运动, 而位错载氢运动也会导致氢扩散实际距离增大<sup>[28]</sup>. 当材料中可动位错的运动速率  $V_C$  小于位错载氢运动临界速率  $V_H$  时, 位错会携带氢共同运动,  $V_H$  的公式如下:

$$V_H = [D/(RT)](E/30b), \quad (5)$$

式中,  $D$  为有效氢扩散系数,  $R$  为气体常数,  $T$  为实验温度,  $b$  为 Burgers 矢量,  $E$  为位错与氢原子的结合能.

材料在拉伸过程中, 应变速率  $\dot{\epsilon}$  与可动位错运动速率  $V_C$  的关系为<sup>[29]</sup>

$$V_C = \varepsilon/(\rho b), \quad (6)$$

式中,  $\rho$  为可动位错密度. 将 (5) 式和 (6) 式进行整理, 可以得出可动位错的运动速率  $V_C$  与位错载氢运动临界速率  $V_H$  的关系式为

$$V_H/V_C = (\rho DE)/(30\varepsilon RT). \quad (7)$$

在常温下,  $\rho, D, E, R, T$  均为定值, 而当可动位错的运动速率  $V_C$  低于位错载氢运动临界速率  $V_H$  的关系式时, 即  $V_H/V_C > 1$ , 可以得出钛合金位错载氢运动的应变速率范围及临界值  $\varepsilon_0$  为

$$0 < \varepsilon < (30RT)/(\rho DE), \quad (8)$$

$$\varepsilon_0 = (30RT)/\rho DE. \quad (9)$$

对于氢含量较低的钛合金试样, 应变速率  $\varepsilon$  低于位错载氢运动的应变速率临界值  $\varepsilon_0$  时, 位错会捕获并携带氢共同运动. 当载氢位错运动至相界处时会遭遇阻碍, 这导致原本被位错捕获的氢原子得以释放, 进而在相界附近引发一系列复杂的交互行为, 如图 18 所示. 由于材料边缘区域与心部之间始终维持着氢的浓度梯度, 这为氢原子自发向心部扩散提供了不竭动力. 因此, 氢原子自发地向相界聚集并穿越相界, 深入材料心部. 在慢拉伸实验的长周期持久应力作用下, 材料经历长时间的塑性形变过程, 这一过程不仅赋予氢原子充足的时间在相界进行自扩散, 还促使材料内部持续生成向心部迁移的位错. 当氢穿越相界后, 新产生的位错再次捕获并携带穿越相界的氢原子, 共同向材料心部迁移, 致使钛合金试样在慢应变速率下的氢扩散距离较常规拉伸速率的更大, 进而导致该应变速率的氢脆敏感性较常规拉伸速率更高. 而我们在 3.1 节中得到的常规拉伸与慢拉伸试样氢脆敏感性随充氢时间的变化规律, 与 3.2 节中脆性区的变化也印证了该理论模型的准确性, 也就是说慢拉伸速率与常规拉伸速率的值满足  $6.4 \times 10^{-9} \text{ m/s} < \varepsilon_0 < 6.7 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ , 即在慢拉伸实验中发生了位错载氢运动, 导致慢拉伸实验中氢扩散深度更大, 进而导致氢脆敏感性更高, 这与 DP780<sup>[30]</sup> 与 Q960E<sup>[28]</sup> 的氢脆敏感性研究是相契合的.

而当氢含量较高, 即充氢时间较大时 (48—264 h), Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中氢在边缘区域与心部之间的浓度梯度也会随之显著加剧, 这会给氢由边缘区向心部的自扩散行为提供更强的驱动力. 在此情况下, 氢的扩散速度加快, 甚至超过了位错

运动的速度, 使得氢的扩散不再完全依赖于位错作为载体进行迁移的机制, 而是氢的自扩散机制逐渐占据主导地位, 推动大量氢原子向材料心部聚集. 随着氢自扩散过程的持续进行, 大量氢原子在材料相界面处积聚, 这种积聚效应显著削弱了相界的强度, 进而导致材料氢脆现象的发生. 因此, 在氢含量较高的条件下, 慢拉伸试样与常规拉伸试样氢脆敏感性逐渐接近并趋于同一水平, 这主要归因于二者在该环境下的氢脆机制趋于一致. 这表明在高氢含量环境下, 氢的自扩散成为其对材料产生性能的衰减作用主导因素.

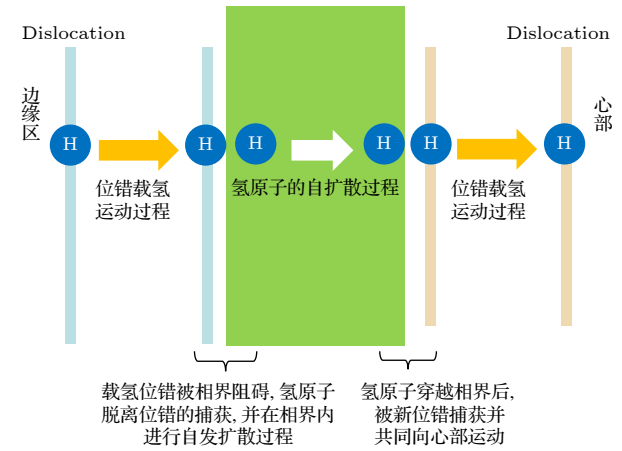


图 18 载氢位错与相界交互行为及其机制示意图

Fig. 18. Schematic Diagram of the interaction behavior and mechanism between hydrogen-loaded dislocations and phase boundaries.

#### 4.4 少量氢对钛合金性能的影响

图 7(c) 展示了常规拉伸和慢拉伸试样的强度随充氢时间的变化. 可以看出, 常规拉伸和慢拉伸试样强度随充氢时间的变化曲线近乎平行. 这表明在两种拉伸速率下, 试样强度的变化趋势基本一致, 随着氢含量的增加, 试样在常规拉伸和慢拉伸实验中的抗拉强度都呈先升后降的趋势, 当充氢时间为 0—8 h 区间内, 慢拉伸拉伸试样的抗拉强度由初始值 718 MPa 提升至峰值 738 MPa, 增幅为 3%, 随后迅速下降; 当充氢时间在 0—24 h 区间内, 常规拉伸试样的抗拉强度由初始值 777 MPa 提升至峰值 819 MPa, 增幅约为 5%, 充氢时间超过 24 h 后迅速降低. 我们初步推断这是由于少量的氢在钛合金表面区域产生了表面硬化的作用, 从而使钛合金的抗拉强度有了小幅度升高. 但当钛合金氢含量超过一定阈值时, 氢对材料塑性的弱化开

始占主导作用, 导致材料强度显著降低. 为验证这一推论, 我们在 3.3 节中探究了试样表面硬度随充氢时间的变化 (图 12). 由图 12 可见, 试样的充氢时间在 0—48 h 范围内, 表面硬度随充氢时间的增加而产生小幅度的上升, 当充氢时间大于 48 h 后, 表面硬度开始下降, 并逐渐趋于平稳. 该结果印证了少量的氢会造成钛合金材料表面硬化进而提升材料抗拉强度的推论, 而当氢含量超过一定阈值时, 氢对材料的塑性造成的影响作用将显著高于表面强化作用, 造成材料强度的降低.

#### 4.5 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的氢脆机理

目前提出的主要氢脆机制有: 应力诱导氢化物滞后开裂理论<sup>[9]</sup>、氢增强局部塑性 (HELP)<sup>[10]</sup>、吸附诱导位错发射 (AIDE)<sup>[8]</sup> 和弱键理论 (HEDE)<sup>[7]</sup>.

首先, 应排除应力诱导氢化物滞后开裂理论, 因为已经在 3.5 节中对充氢 48 h 后静置 30 d 的 WOL 试样进行了 TEM 分析, 最终未发现氢化物相的析出, 因此可以说明氢即使长时间在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中通过三向应力诱导作用下聚集, 也不会造成氢化物的析出. 根据应力诱导氢化物理论<sup>[9]</sup>, 氢会向三向应力最大处扩散聚集, 引起局部氢浓度饱和, 生成非稳态氢化物, 当应力释放后该氢化物会发生可逆转变恢复固溶态. 由于该过程的直观性观测难以完成, 因此, 只能通过侧面证据来证明在本研究中该过程的存在性. 在 3.5 节预裂纹应力腐蚀实验中, 氢会在三向应力诱导作用下聚集于预制裂纹中心处, 而合金的塑性会随着氢含量升高产生量变到质变的突变. 原因在于, 氢含量较低时, 三向应力诱导氢聚集后, 应力集中处的氢浓度急剧增加, 当氢浓度增加到一定程度时会析出氢化物, 此时材料会产生明显的韧脆转变, 塑韧性指标出现台阶式下降. 而我们的实验结果表明, 材料的拉伸和慢拉伸性能均未出现明显的突变台阶. 综上所述, 本研究中钛合金试样所产生的氢脆现象并非源于应力诱导氢化物滞后开裂机制.

其次, HELP 机制是基于溶质氢通过增加位错的迁移率从而导致材料局部塑性降低的概念, 这种机制下断口形貌的主要特征形态为滑移带断裂, 主要以滑移痕迹、小平面和撕裂脊等特征为主. 然而, 本研究中的常规拉伸与慢拉伸实验中的所有断口形貌均并未观察到这些特征. 有研究表明<sup>[8]</sup>, HELP 的主要作用为促进裂纹的萌生过程, 并不是裂纹的

扩展过程, 而在 3.5 节中预裂纹应力腐蚀实验表明, 氢主要对裂纹的扩展过程起到了显著的促进作用, 并未直接导致新裂纹的产生. 这也进一步证实本实验中钛合金试样的氢脆并非由 HELP 机制引发.

再次, AIDE 理论认为表面吸附的氢将会影响氢吸附层以下几个原子层的金属键合力, 从而促进位错的发射<sup>[8]</sup>. 从 3.5 节 TEM 结果发现, 裂纹主要在  $\beta$  相周围扩展, 这意味着相较于  $\alpha$  相, 氢对  $\beta$  相的弱化作用更为显著. 从两相的晶体结构来看,  $\alpha$  相为 HCP 结构,  $\beta$  相为 BCC 结构<sup>[1]</sup>, 因此,  $\alpha$  相的滑移系比  $\beta$  相少. 考虑到 AIDE 对位错发射的促进作用, 氢对  $\beta$  相的弱化作用应显著强于对  $\alpha$  相的弱化作用, 这与我们实验中观察到的裂纹扩展倾向性相吻合. 但 AIDE 机制主要是在合金处于液态腐蚀介质中时, 表面发生析氢反应, 对裂纹面或裂纹尖端产生弱化效应, 而本研究均针对钛合金试样中的内部氢进行研究, 在对材料充氢处理后将试样置于干燥空气中进行试验, 并未引入腐蚀介质, 因此, 不能证明 AIDE 机制为 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金试样氢脆的主导机制.

本研究认为弱键理论 (HEDE) 是 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金产生氢脆现象的主导机理. 原因在于, HEDE 机制认为溶解在材料中的氢会显著地降低金属原子间的键合力, 导致材料强度、塑性降低<sup>[7]</sup>. Liu 等<sup>[14]</sup> 针对 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金充氢试样的 SIMS 研究显示氢主要分布于  $\alpha$  相界周围的  $\beta$  相中, 因此可以说明氢更容易在  $\beta$  相聚集. 通过 3.5 节中 TEM 表征也直观地观察到裂纹沿  $\beta$  相扩展, 这表明氢主要在  $\beta$  相发生选择性溶解, 并造成该处的 Ti—Ti 键发生弱化, 最终导致材料产生塑性损失, 这与 HEDE 机制相吻合. 此外, 我们在 4.3 节中的研究发现, 在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中应变速率低于特定阈值的情况下, 位错会通过捕获并携带氢共同运动, 这一过程加速了氢的扩散, 进而提高了钛合金对氢的敏感性. 然而, 这一过程还会与 HEDE 机制产生耦合作用, 扩大 HEDE 氢脆机制的影响范围, 进而加剧 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金的脆化.

## 5 结 论

1) 本研究通过计算氢在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中随充氢时间增长的理论扩散深度, 并结合试样

断口脆性区随充氢时间的扩张情况, 得出: 随着充氢时间的延长, 氢在 Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中的扩散距离显著增加. 这种扩散行为的加剧导致了脆性区不断向材料的内部 (心部) 扩展, 从而显著提高了材料的氢脆敏感性.

2) 慢应变速率下, Ti-2.5Al-2Zr-1Fe 合金中的氢向应力集中处扩散聚集, 但该区域氢浓度并未达到足以诱发氢化物析出的阈值. 因此, 氢更倾向于在  $\beta$  相中积聚, 进而导致微裂纹沿  $\beta$  相扩展, 这与 HEDE 机制相吻合, 进一步分析表明, 氢在合金中的扩散过程主要受限于钛与氢之间强亲和力所构建的扩散势垒, 而非氢化物的直接作用. 此扩散势垒与合金内部的氢浓度梯度构成了一种动态平衡状态, 显著地减缓了氢的扩散速率.

3) 基于对位错载氢模型推演得出, 钛合金位错载氢运动的应变速率临界值  $\varepsilon_0 = (30RT)/(\rho DE)$ , 当应变速率低于  $\varepsilon_0$  时, 位错会捕获并携带氢共同运动, 导致氢扩散深度增加, 氢脆敏感性提高, 并与 HEDE 氢脆机制发生耦合作用, 进一步扩大 HEDE 氢脆机制的影响范围, 并加剧该合金的脆化现象.

4) 氢对钛合金性能具有双重影响: 少量氢能增强钛合金的表面硬度, 从而提升其强度; 但氢含量超过某阈值时, 会显著地降低材料的塑性, 这一负面效应远超其表面硬化带来的益处.

## 参考文献

- [1] Yang R, Ma Y J, Lei J F, Hu Q M, Huang S S 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 1455 (in Chinese) [杨锐, 马英杰, 雷家峰, 胡青苗, 黄森森 2021 *金属学报* **57** 1455]
- [2] He Y, Zhou G, Liu Y X, Wang H, Xu D S, Yang R 2018 *Acta. Phys. Sin.* **67** 050203 (in Chinese) [何燕, 周刚, 刘艳侠, 王峰, 徐东生, 杨锐 2018 *物理学报* **67** 050203]
- [3] Wu M Y, Mi G B, Li P J 2024 *Acta. Phys. Sin.* **73** 086103 (in Chinese) [吴明宇, 弭光宝, 李培杰 2024 *物理学报* **73** 086103]
- [4] Ding Z S, Gao W, Wei J P, Jin Y H, Zhao C, Yang W 2022 *Acta. Phys. Sin.* **71** 028102 (in Chinese) [丁智松, 高巍, 魏敬鹏, 金耀华, 赵晨, 杨巍 2022 *物理学报* **71** 028102]
- [5] Robertson I M, Sofronis P, Nagao A 2015 *Metall. Mater. Trans. A* **46** 2323
- [6] Venezuela J, Zhou Q J, Liu Q L 2018 *Mater. Today Commun.* **17** 1
- [7] Olden V, Thaulow C, Johnsen R 2008 *Mater. Des.* **29** 1934
- [8] Lynch S P 2007 *NACE International Corrosion Conference Nashville, Tennessee, March, 2007* p07493
- [9] Wang X, Zhu R T, Li C Y, Wang X, Huang P F 2020 *Rare Met. Mater. Eng.* **49** 3769
- [10] Zhang S Q, Wan J F, Zhao Q Y 2020 *Corros. Sci.* **164** 108345
- [11] Xu Y L, Li L T 2021 *Mater. Res. Express* **8** 046531
- [12] Wang Y, Wu B, Su Y J, Xing Y, Wang X K, Gao H, Li Y 2020 *Nonferrous Met. Eng.* **10** 33 (in Chinese) [汪洋, 吴冰, 宿彦京, 邢焰, 王向轲, 高鸿, 李岩 2020 *有色金属工程* **10** 33]
- [13] Sun Z G, Hou H L 2008 *J. Alloys Compd.* **476** 550
- [14] Liu X Y, Wang J, Gao L Q 2021 *J. Alloys Compd.* **862** 158669
- [15] Tien J, Thompson A W, Bernstein I M 1976 *Metall. Trans. A* **7** 821
- [16] Wu M Y, Mi G B, Li P J, Huang X 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 166102 (in Chinese) [吴明宇, 弭光宝, 李培杰, 黄旭 2023 *物理学报* **72** 166102]
- [17] Zhou W, Yao Z K, Tan L J, Guo H Z, Zhang J W, Liang X B 2011 *Rare Met. Mater. Eng.* **40** 1230 (in Chinese) [周伟, 姚泽坤, 谭立军, 郭鸿镇, 张建伟, 梁晓波 2011 *稀有金属材料与工程* **40** 1230]
- [18] Zhao X L, Zhang Y J, Shao C W, Hui W J, Dong H 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 1031 (in Chinese) [赵晓丽, 张永健, 邵成伟, 惠卫军, 董瀚 2018 *金属学报* **54** 1031]
- [19] Zhang B, Zheng H, Liu S, Wang L B 2005 *At. Energy Sci. Technol.* **39** 522 (in Chinese) [张滨, 郑华, 刘实, 王隆保 2005 *原子能科学技术* **39** 522]
- [20] Chen C Q, Li S X, Lu K 2003 *Acta Mater.* **51** 931
- [21] Wang Y F, Gong J M, Jiang W C, Jiang Y, Tang J Q 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 594 (in Chinese) [王艳飞, 巩建鸣, 蒋文春, 姜勇, 唐建群 2011 *金属学报* **47** 594]
- [22] Liu Z W 2009 *J. Guilin Univ. Electron. Technol.* **29** 108 (in Chinese) [刘战伟 2009 *桂林电子科技大学学报* **29** 108]
- [23] Sun Z J, Wang Y 2020 *Dev. Appl. Mater.* **35** 94 (in Chinese) [孙志杰, 王洋 2020 *材料开发与应用* **35** 94]
- [24] Liu X Z, Han E H, Song Y W 2023 *Chin. J. Nonferrous Met.* **33** 307 (in Chinese) [刘晓镇, 韩恩厚, 宋影伟 2023 *中国有色金属学报* **33** 307]
- [25] Wang X Y, Sun L L, Liu R P, Yao Y S, Zhang J, Wang W K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3845 (in Chinese) [王秀英, 孙力玲, 刘日平, 姚玉书, 张君, 王文魁 2004 *物理学报* **53** 3845]
- [26] Sun Y W, Chen J Z, Liu J 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 1315 (in Chinese) [孙永伟, 陈继志, 刘军 2015 *金属学报* **51** 1315]
- [27] Li H J, Sun G A, Gong J, Chen B, Wang H, Li J, Pang B B, Zhang Y, Peng S M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 236101 (in Chinese) [李洪佳, 孙光爱, 龚建, 陈波, 王虹, 李建, 庞蓓蓓, 张莹, 彭述明 2014 *物理学报* **63** 236101]
- [28] Kan B, Wu W J, Yang Z X, Li J X 2020 *Mater. Sci. Eng. A* **775** 138963
- [29] Wang M Q, Akiyama E, Tsuzaki K 2007 *Corros. Sci.* **49** 4081
- [30] Wang Z, Liu J, Zhang S Q, Huang F 2022 *J. Chin. Soc. Corros. Prot.* **42** 106 (in Chinese) [王贞, 刘静, 张施琦, 黄峰 2022 *中国腐蚀与防护学报* **42** 106]

# Study of hydrogen embrittlement behavior and mechanism of Ti-2.5Al-2Zr-1Fe by slow strain rate method\*

Zhao You-Peng<sup>#</sup> Liu Xiao-Yong<sup>#†</sup> Liu Hui Fang Kun Wang Jia  
Luo Xian-Fu Xu Ning Sun Xu-Lu Liu Yu Gao Yu-Hao  
Wu Ze-Peng Li Xue-Feng Zhang Xin-Yao

(National Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

( Received 28 June 2024; revised manuscript received 8 September 2024 )

## Abstract

The Ti-2.5Al-2Zr-1Fe used as hull structural material, is susceptible to hydrogen embrittlement induced by corrosion and hydrogen evolution in marine environments. Considering the long-term service of ships, the hydrogen embrittlement behavior under slow strain rate is crucial for evaluating the alloy's service performance and ensuring long-term ship structural safety. In order to investigate the hydrogen embrittlement mechanism of Ti-2.5Al-2Zr-1Fe alloy under slow strain rate conditions, this study combines slow tension and constant displacement loading techniques to systematically evaluate the attenuation of mechanical properties and the dynamic changes in hydrogen embrittlement sensitivity of hydrogen-containing Ti-2.5Al-2Zr-1Fe alloy. Employing scanning electron microscopy (SEM), we thoroughly analyze the microstructural features of fracture surfaces. Meanwhile, the close correlation between the brittle zone at the fracture site and the macroscopic distribution of hydrogen atoms is elucidated by using secondary ion mass spectrometry (SIMS). Additionally, theoretical analysis based on diffusion equations reveals a notable increase in hydrogen diffusion distance within the Ti-2.5Al-2Zr-1Fe alloy as hydrogen charging time increases. Further, using the dislocation-hydrogen interaction model, we derive a critical strain rate threshold  $\varepsilon_0 = (30RT)/(\rho DE)$  for dislocation-mediated hydrogen transport in titanium alloys. When the externally applied strain rate  $\varepsilon$  falls below this threshold, dislocations efficiently capture and transport hydrogen atoms, enhancing hydrogen diffusion depth and significantly augmenting the alloy's hydrogen embrittlement sensitivity, thereby accelerating material embrittlement. The Vickers-hardness (HV) test further elucidates the dual nature of hydrogen's influence on titanium alloy properties: although moderate hydrogen content slightly enhances surface hardness, exceeding a specific threshold leads to a major negative influence on plasticity, far exceeding the benefits of surface hardening, resulting in a substantial decline in overall mechanical performance. To comprehensively decipher the hydrogen embrittlement mechanism of Ti-2.5Al-2Zr-1Fe alloy, transmission electron microscopy (TEM) is employed to analyze the phase composition in regions of high hydrogen concentration, crack tips, and their vicinities. The analysis results indicate that no direct precipitation of hydrides is observed; instead, hydrogen atoms preferentially accumulate in the  $\beta$ -phase, prompting microcrack propagation along  $\beta$ -phase boundaries. According to the aforementioned experimental data and microstructural analysis, we propose that the hydrogen embrittlement mechanism in Ti-2.5Al-2Zr-1Fe alloy is primarily governed by the HEDE mechanism. Furthermore, when the strain rate falls below  $\varepsilon_0$ , it synergizes with the dislocation-mediated hydrogen transport mechanism, vastly expanding the influence scope of the HEDE mechanism and exacerbating the alloy's hydrogen embrittlement sensitivity.

**Keywords:** titanium alloy, hydrogen embrittlement, slow strain rate, hydride

**PACS:** 61.82.Bg, 88.30.Nn, 71.70.Fk, 62.20.M–

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240896

**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240896

\* Project supported by the Heluo Young Talents Supporting Project, China (Grant No. 2022HLTJZC04).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: liuxiaoyongsjtu@163.com

## Ti-2.5Al-2Zr-1Fe在慢应变速率下的氢脆行为与机理研究

赵有鹏 刘晓勇 刘辉 房坤 王佳 罗先甫 徐宁 孙绪鲁 刘煜 高宇昊 吴泽鹏 李雪峰 张欣耀

## Study of hydrogen embrittlement behavior and mechanism of Ti-2.5Al-2Zr-1Fe by slow strain rate method

Zhao You-Peng Liu Xiao-Yong Liu Hui Fang Kun Wang Jia Luo Xian-Fu Xu Ning Sun Xu-Lu  
Liu Yu Gao Yu-Hao Wu Ze-Peng Li Xue-Feng Zhang Xin-Yao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 216103 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240896

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240896>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 钛合金高温摩擦着火理论研究

Theoretical study on ignition of titanium alloy under high temperature friction condition

物理学报. 2020, 69(21): 216101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200304>

#### TaC微粒对Ti-6Al-4V合金微弧氧化层结构和性能的影响

Effects of TaC microparticles on structure and properties of micro-arc oxidation coating on Ti-6Al-4V alloy

物理学报. 2022, 71(2): 028102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210835>

#### 稀土含氧氢化物光致变色薄膜研究现状

Current research status of rare earth oxygenated hydride photochromic films

物理学报. 2022, 71(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221046>

#### 掺杂、应变对析氢反应催化剂NiP<sub>2</sub>性能的影响

Doping and strain effect on hydrogen evolution reaction catalysts of NiP<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(14): 148802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210298>

#### 近 $\alpha$ 型高温钛合金起燃机理

Ignition mechanism of near  $\alpha$  high temperature titanium alloy

物理学报. 2024, 73(8): 086103 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240003>

#### 600 °C高温钛合金燃烧组织演变及机理

Evolution and mechanism of combustion microstructure of 600 °C high temperature titanium alloy

物理学报. 2023, 72(16): 166102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230396>