

循環滲氫與後續固溶處理對Ti-6Al-4V合金之氫濃度分布之影響

Effects of Cyclic Hydrogenation and Subsequent Solution Heat Treatment on the Hydrogen Distribution of Ti-6Al-4V Alloy

吳日正 吳臺一

Jih-Cheng Wu Tair-I Wu

大同大學材料工程學系

電話:02-25925252分機3411 e-mail:uzittu@yahoo.com.tw

摘要

以電化學方式循環陰極滲氫-固溶熱處理，觀察在不同處理條件下對Ti-6Al-4V合金板材(Ti-64)微結構變化、氫原子重分佈及表層硬度變化。XRD、GDOS及微硬度測定分別用來分析微結構變化、氫原子重分佈及表層硬度之變化，結果發現：循環滲氫-固溶熱處理促使Ti-64有明顯微結構變化；陰極充氫及加熱逸散導致近表面層中吸收之氫及氧重新分佈，尤其是氫有明顯之逸散率及保留率變化。表面硬化效應主要源自氫原子之吸收，而循環製程中之硬度值波動則是滲氫硬化與加熱軟化之競逐結果。

關鍵詞： Ti-6Al-4V合金、電解滲氫、固溶處理、輝光放電光譜術、表面硬化

Abstract

Sheet specimens of Ti-6Al-4V alloy (Ti-64) were processed according to the designed cyclic hydrogenating-solution treating parameters to see the effect of various treatments on microstructural change, hydrogen redistribution and surface hardening. The variation of microstructure, hydrogen distribution and surface hardness was analyzed by employing X-Ray diffractometry (XRD), glow discharge optical spectrometry (GDOS) and microhardness tester. Cathodic charging combined the subsequent solution heat treating to cause significant microstructural changes of Ti-64. Hydrogen and oxygen absorbed during cathodic charging were outgassed spontaneously in the light of thermodynamic equilibrium to bring about the redistribution.

The main hardening effect found in this study was derived from hydrogen uptake. The fluctuation in surface hardness of hydrogenated Ti-64 was the competitive result between hydrogenation hardening and thermal annealing softening.

Keywords: Ti-6Al-4V, hydrogenating, solution treating, GDOS, surface hardening

1.前言

作為結構或化學用途之鈦合金與鐵系合金，常常受到氫的危害而使其強度減弱。然而，就氫的進入機制而言，氫易於鈦合金內形成氫化物，在鐵基材內則形成格隙間之溶質 [1-6]。而鈦合金基材形成之尖銳且脆之氫化物及鐵基材吸附過多氫所造成之原子間剝離，則分別是導致鈦合金破裂韌性衰退原因與鐵基材脆化之破壞機制[4, 6-7]。因為鐵或中碳鋼材料表層呈多孔性且低附著性氧化層無法避免氫逸散，氫可輕易由熱脫附或加熱烘烤去除[8]。然而，由鈦熱處理過程所產生緻密氧化層，卻可保留大量氫而僅有少量氫逸散[9]。這是由於鈦合金基材內部的氫或氫化物受熱後有重分佈現象。Kerr 等人曾觀察到Ti-6Al-4V鈦合金其自然生成氧化層可保留90%氫吸附量，並提出氫逸散僅是表層現象而非擴散現象說法[9]。

以循環滲氫-固溶熱處理，觀察在不同熱處理條件下對Ti-6Al-4V合金板材(Ti-64)氫原子重分佈變化。本研究亦將觀察微結構變化、氫原子分佈之定量曲線變化、氫原子保留比率及表層硬度變化。

2.實驗方法

Ti-64 合金板材屬壓延後退火(MA)條件，材料供應商提供其化學成份組成如表一。由歐傑電子光譜術(AES)結果估計在(MA) 合金板材表層的氧化層厚度不超過0.5 μm 。試片尺寸先裁成40 $\times$ 14 $\times$ 1mm³，再以砂紙研磨至1200號後，以氧化鋁粉拋光，來減低滲氫過程氧化層影響。以 α -step (TENCOR, α -step 200)來量測其表面粗糙度，其結果如表二。本研究以50 mA/cm² 電流密度在添加0.1g/L As₂O₃的 1N H₂SO₄ (aq)水溶液條件下以電化學方式循環滲氫3小時，隨後固溶熱處理條件包含150 $^{\circ}\text{C}$ 矽油浴4小時與300 $^{\circ}\text{C}$ 空氣爐2小時。根據處理條件(含滲氫及熱處理次數)，製程參數區分為 $IjKl$ ， I 與 K 代表處理方式，(I 或 $K = \text{H}$ ：以50 mA/cm²電流密度滲氫3小時， I 或 $K = \text{S}$ ：150 $^{\circ}\text{C}$ 矽油浴4小時， I 或 $K = \text{A}$ ：300 $^{\circ}\text{C}$ 空氣爐2小時， j 或 $or\ l = 1$ = 第1循環， j 或 $or\ l = 2$ = 第2循環， j 或 $or\ l = 3$ = 第3循環，以下類推)。例如：H2S2 代表在第1循環以50 mA/cm²電流密度滲氫3小時，然後在150 $^{\circ}\text{C}$ 矽油浴4小時，接著再於第2循環重覆上述相同處理方式。全部處理條件與參數詳見表三，而圖一則說明實驗流程。

製程參數對氫濃度分佈與電化學滲氫效率則分別由X光繞射儀(XRD: X'Pert PRO MPD, PANalytical, Netherlands, 45kV-40mA)，與輝光放電光譜術(GDOS: LECO GDS-750)進行定性與定量分析。另外，硬度則由維氏微硬度計(Akashi, MVK-H100)來量測。

3.結果與討論

3.1.結構變化

圖2(a)與 (b)是MA板材表面與橫斷面金相組織，而受到熱處理、滲氫吸附、氫逸散及濃度重分佈的結構變化分別如圖3、4及5。在比較MA板材的XRD變化，圖3中的S1、S3、A1及A3並無明顯相變化或組織變化。相形之下，圖4與5中的氫吸附與氫逸散過程就明顯影響相變化、從優取向變化及結構完整性。所以，單純熱處理並不影響MA相變化，直到H1、S1H2、S2H3及S3H4等每一次循環的滲氫才使MA板材內 α 相組織XRD繞射峰變寬及強度低減，同時 δ 相氫化物及 β_{H} (110)開始伴隨MA板材內原有 α 與 β 相消失而出現。在原先MA板材內僅有的 β 相 β (200)繞射峰值也明顯減少、變寬及移至較

低角度，代表氫原子固溶至格隙而使晶格膨脹。還有， β_{H} (110)在滲氫後的立即出現及受後續熱處理仍能持續成長，皆源自 α 與 β 相中 α_{H} 與 β_{H} 固溶體分別的出現。藉由假定S1製程中 β -bcc的晶格大小 $a_{\beta} = 0.3203 \text{ nm}$ 來估算H1S1製程後的 β (110)與 β_{H} (110)角度差異可達2.0 $^{\circ}$ 。S1與S3H4製程的 β (110)與 β_{H} (110)角度差異可達2.2 $^{\circ}$ 。電化學滲氫過程的氫吸附量會隨後固溶熱處理條件不同有或多或少的除氫差異。滲氫後才出現的 α_{H} 、 β_{H} 及 δ 氫化物相會因氫受熱逸散而消融，卻又在下一循環滲氫後出現。此一現象可在圖6及7圖中之 α_{H} 、 β_{H} 及 δ 相XRD峰值與角度偏移說明。

3.2氫濃度重分佈

循環滲氫-固溶熱處理對氫濃度重分佈的影響可由檢視表4中比吸氫量(specific hydrogen content, SHC)來評估。SHC值可由下列總吸氫量(total hydrogen content, THC)公式導出。

$$\text{從 } o \text{ 層至 } f \text{ 層 } \text{THC} = \text{THC}_{do-df} \\ = \int_{do}^{df} C_x dM = \int_{do}^{df} C_x (\rho_x dV) = \int_{do}^{df} C_x (\rho_x A dx) \dots (1)$$

do 與 df 分別是 o 與 f 層深度， C_x 是局部位置氫重量百分比， dM 是局部位置質量的差分值， ρ_x 是局部位置板材密度， dV 局部位置體積的差分值， A 是所分析的試片截面積， dx 是深度的差分值。公式(1)可簡化如下：

$$\text{THC}_{do-df} = A \int_{do}^{df} C_x \rho_x dx = \text{SHC}_{do-df} \times A \dots (2), \\ \text{SHC可由測得THC再除以單位面積而得，也可由GDOS分析自動取得。表4中的分段SHC數據，不僅有利氫濃度重分佈定量比較，同時也便於循環滲氫-固溶熱處理過程累積效率、滲氫及逸散率的瞭解。}$$

從表層(0 μm)至最大氫擴散深度(MHD)的逐段SHC累積值為下列公式可得：

$$\text{THC}_{0\text{-MHD}} = \left(\sum_0^{\text{MHD}} \text{SHC}_{do-df} \right) \times A = \text{SHC}_{0\text{-MHD}} \times A \dots (3),$$

由上述公式可進一步用來計算各滲氫製程累積效率，將累積效率定義為各循環滲氫製程THC值相對於H1製程之THC值。

$$\text{Acc}\% = 100\% \times \frac{\text{某一循環滲氫製程總吸氫量 THC}}{\text{H1製程總吸氫量 THC}}$$

$=100\% \times \text{某一循環滲氫製程比吸氫量SHC}/\text{H1製程比吸氫量SHC} \dots\dots(4).$

例如，A2H3製程累積效率為Acc% (A2H3) = $100\% \times \frac{\text{SHC}(A2H3)}{\text{SHC}(H1)}$ ，而某一循環滲氫製程的總氫吸氫量前後差值 ΔTHC 相對於H1製程之THC值則定義為滲氫效率。

$\text{Chg}\% = 100\% \times \text{某一循環滲氫製程前後總吸氫量差值}\Delta\text{THC}/\text{H1製程總吸氫量THC}$

$=100\% \times \text{某一循環滲氫製程比吸氫量差值}\Delta\text{SHC}/\text{H1製程比吸氫量SHC} \dots\dots (5).$

例如，A2H3製程滲氫效率為：

$$\text{Chg}\% (A2H3) = 100\% \times \frac{[\text{SHC}(A2H3) - \text{SHC}(H2A2)]}{\text{SHC}(H1)}.$$

在150與300°C熱處理的循環滲氫-固溶熱處理下，300°C熱處理的累積效率從100%一直上升至468%，其中 (A3H4) Acc%累積效率468%甚至比(H12)Acc%累積效率293%還高，H12是以50 mA/cm² 電流密度在添加0.1g/L As₂O₃的 1N H₂SO₄ (aq) 水溶液條件下以電化學方式滲氫12小時。而150°C熱處理的部分累積效率則從100%一直上升至233%(第二循環)、283%(第三循環)及最終循環的276%，提前呈現飽和趨勢。150°C製程滲氫效率則先由100%急速上升至155%，然後衰退至112%，最終掉落至43.9%；而300°C製程滲氫效率則先由100%急速上升至184%，然後更爬升至299%，最終小幅掉落至284%，因此，較高固溶熱處理溫度可擁有較高累積效率與滲氫效率。不過，滲氫效率在歷經數次循環滲氫仍會趨於飽和。Ti-64合金板在滲氫後受固溶熱處理影響，會有氫往外逸散情形，其逸散率計算方式為固溶熱處理前後氫總逸散量除以原有製程THC值，其公式如下：

$$\begin{aligned} \text{Evl}\% &= 100\% \times \text{氫總逸散量}/\text{THC}_{\text{original}} \\ &= 100\% \times (\text{THC}_{\text{original}} - \text{THC}_{\text{retained}})/\text{THC}_{\text{original}} \\ &= 100\% \times \frac{(\text{SHC}_{\text{original}} - \text{SHC}_{\text{retained}})}{\text{SHC}_{\text{original}}} \dots\dots(6). \end{aligned}$$

$$\text{例如：H3A3製程逸散率為Evl}\% (H3A3) = 100\% \times \frac{[\text{SHC}(A2H3) - \text{SHC}(H3A3)]}{\text{SHC}(A2H3)}.$$

第一循環固溶熱處理明顯減少SHC值，相較於H1製程SHC值，H1S1 and H1A1製程皆有相當程度逸散量。

而循環滲氫-固溶熱處理後留在基材內氫則逐漸累積，而保留率Ret%則定義為固溶熱處理後THC值除以H1製程THC值。

$$\begin{aligned} \text{Ret}\% &= 100\% \times \text{THC}_{\text{retained}}/\text{THC}_{\text{original}} \\ &= 100\% \times \text{SHC}_{\text{retained}}/\text{SHC}_{\text{original}} \\ &= 100\% - \text{Evl}\% \dots\dots(7). \end{aligned}$$

$$\text{例如：H3A3製程保留率為Ret}\% (H3A3) = 100\% \times \frac{\text{SHC}(H3A3)}{\text{SHC}(A2H3)}.$$

150°C製程氫逸散率則由22.3%下降至5.9%；而300°C製程滲氫效率則由77.3%下降至7.9%，因此，較高固溶熱處理溫度可擁有較高累積效率與滲氫效率。又氫保留率Ret%與逸散率Evl%總和為100%，故相反地，氫保留率消長則與逸散率互呈反向趨勢。氫保留率一直到第四循環滲氫才高於90%，其結果戲劇性與先前870°C熱處理4小時研究結果不同。隨循環滲氫次數增加而使氫保留率的持續提升，說明隨循環滲氫-固溶熱處理次數增加，氫被留置在基材內部數量也增加。

由圖6與7的GDOS縱深分析定性與定量曲線的偏移，得知熱處理會使MHD與SHC減少，而表4中150°C或300°C的分段SHC變化，都顯示第四循環才能使氫開始朝材料內部更深層擴散，故基本上固溶熱處理屬除氫製程。

3.3表面硬度

初滲氫之H1與H12製程試片內部存在比其他循環滲氫試片最大滲氫深度(MOD)與更多比吸氫量(SOC_{0-MOD})，而300°C空氣爐的MOD and SOC_{0-MOD}值較150°C矽油浴測得為高。同時，不僅是氫受熱逸散，氧含量受固溶熱處理也減少，顯示在非平衡狀態下的高氫與氧含量會在受熱後回復至原有個別熱機平衡該有的狀態。S1、S3、A1及A3製程的MOD值皆小於0.5μm，而其SOC_{0-MOD}值分別為0.09、0.15、0.13及0.14 (mmol/m²)，明顯比H1 (0.29)與H12 (1.63)值小。上述循環製程試片MOD值皆小於0.1μm，而其SOC_{0-MOD}值也都比空白試片對照組值(小於0.14)為小。

表4是各製程表層硬度，而鑽石尖錐的壓入深度(PD)由0.143 × d 計算可得，其中d值是壓痕對角線長度值，各製程PD計算值詳如表4，得知PD值皆大於MOD值，小於或

接近其MHD。既然各製程表層硬度波動變化與幾近不變的比吸氧量SOC_{0-MOD}無關，代表氧的淺MOD值與稀薄的SOC_{0-MOD}氧濃度因素對並表層硬度無足輕重，證實製程表層硬度測定是代表滲氫層測定。因各製程MHD值夠深，每次循環滲氫後的硬度上升與固溶熱處理後的硬度下降皆與SHC_{0-MHD}值變動有關，而主要的硬化效應來自每次循環滲氫吸附。相對Ti-64基材維氏硬度VHN值345，滲氫製程後A3H4表層硬度則有176VHN增加值。再比較擁有類似SHC_{0-MHD}值之300°C固溶熱處理製程，H1A1製程硬度VHN值356結果，顯示固溶熱處理確有軟化效果。

4. 結論

- 單獨150°C或300°C固溶熱處理對Ti-64合金板材微結構與相變化並無影響，須結合由滲氫與後續150°C或300°C固溶熱處理始有明顯影響。
- 每次固溶熱處理所保留氫含量，是來自各製程氫逐步累積，較高固溶熱處理溫度雖促成高逸散率與滲氫效率，但滲氫效率仍會在數次循環後達到飽合。
- 固溶熱處理下，氫與氧含量會在熱機平衡原則下受熱後向外擴散，同時，也會影響滲氫試片微觀組織變化與氫重分佈。吸附最外表層氫受熱向外擴散，一直到第四循環滲氫才有向內擴散傾向。
- 本研究證實硬化效應是來自氫吸收，其最大表層硬度增加之製程A3H4，其硬度提昇量為176VHN，而各製程表層硬度波動變化是滲氫硬化與固溶熱處理軟化相互競逐之結果。

致謝

本研究承蒙大同大學基礎研究案經費支助(No. B95-T09-080)，謹此致謝。

參考文獻

1. J. F. Newman and L. L. Shreir, *Corro. Sci.*, pp.631-641, 1969.
2. I. I. Phillips, P. Poole and L. L. Shreir, *Corro. Sci.*, Vol.12, pp.855-866, 1972.
3. J. P. Hirth and H. H. Johnson, *Corro.*, Vol.32, No.1, pp.3-26, 1976.
4. R. Speiser, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, R. W. Staehle, J. Hochman, R. D. McCright and J. E. Slater eds., NACE, Houston, TX, 1977, pp.326-337.
5. G. T. Murray, *Hydrogen Embrittlement : Prevention and Control*, ASTM STP 962, L. Raymond, ed., ASTM, Philadelphia, PA, 1988, pp.304-317.
6. M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan, and A. J. Griffin, Jr.: *International Materials Reviews*, 1996, Vol. 41(1), pp.1-12.
7. R. Speiser, *Hydrogen in Metals*, R. W. Staehle, J. Hochman, R. D. McCright and J. E. Slater eds., NACE, Houston, TX, 1977, pp.226-236.
8. H. Hagi, *Materials Transaction, JIM*, Vol.38, No.11, pp.970-977.
9. W. R. Kerr, P. R. Smith, M. E. Rosenblum, F. J. Gurney, Y. R. Mahajam and L. R. Bidwell, *Titanium'80 : Science and Technology*, H. Kimura and O. Izumi, eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1980, pp.2477-2486.
10. *Introduction to Materials Science for Engineers*, J. F. Shackelford ed., 6th Ed., 2005, Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., pp.220-221.
11. *Engineering Materials and Their Applications*, R. A. Flinn and P. K. Trojan ed., 4th Ed., 1995, NY: John Wiley & Sons, Inc., pp.113-114.

表1. Ti-64合金板原材料化學成份組成 (wt.%)

Fe	C	O	N	H	Al	V	Ti
0.19	0.003	0.16	0.01	0.003	6.22	3.85	balanced

表2. Ti-64合金板原材料與拋光後板材表面粗糙度

Condition	R _a (μm)	R _t (μm)
As-received	0.237	1.642
Lapped	0.038	0.240

R_a: The arithmetic mean of the departure of the profile from the mean line

R_t: The maximum peak to valley height of the profile in the assessments

表3. 製程設計與參數

製程設計	製程設計與參數
S1	試片未經滲氫，僅置於150°C 矽油浴4 hr，熱處理後淬水至室溫
A1	試片未經滲氫，僅置於300°C 空氣爐2 hr，熱處理後淬水至室溫
S3	重複3次S1製程
A3	重複3次A1製程
H1	以50 mA/cm ² 電流密度在添加0.1g/L As ₂ O ₃ 的 1N H ₂ SO ₄ (aq) 水溶液條件下滲氫3小時
H1S1	以S1製程處理H1
S1H2	對H1S1以H1製程第2次滲氫
H2S2	以S1製程處理S1H2
S2H3	對H2S2以H1製程第3次滲氫
H3S3	以S1製程處理S2H3
S3H4	對H3S3以H1製程第4次滲氫
H4S4	以S1製程處理S3H4
H1A1	以A1製程處理H1
A1H2	對H1A1以H1製程第2次滲氫
H2A2	以A1製程處理A1H2
A2H3	對H2A2以H1製程第3次滲氫
H3A3	以A1製程處理A2H3
A3H4	對H3A3以H1製程第4次滲氫
H4A4	以A1製程處理A3H4
H12	以50 mA/cm ² 電流密度在添加0.1g/L As ₂ O ₃ 的 1N H ₂ SO ₄ (aq) 水溶液條件下滲氫12小時

表4. 各製程MHD、SHC、Acc%、Chg%、Evl%、VHN_{50g}、MOD及SOC值分析

製程設計	H1	H1 S1	S1 H2	H2 S2	S2 H3	H3 S3	S3 H4	H4 S4	H1 A1	A1 H2	H2 A2	A2 H3	H3 A3	A3 H4	H4 A4	H12
MHD (μm)	2.06	2.02	4.12	3.73	5.49	5.41	5.44	6.53	1.42	4.64	2.38	8.32	4.85	10.7	14.5	5.24
SHC ₀₋₁ (mg/m^2)	23.0	19.5	28.7	26.1	28.5	29.5	29.4	29.6	5.9	29.2	16.0	30.0	27.6	32.3	29.0	27.7
SHC ₁₋₂ (mg/m^2)	3.7	1.2	21.5	16.6	23.3	21.6	23.1	22.9	0.2	20.4	0.5	25.0	17.2	28.4	25.6	22.6
SHC ₂₋₃ (mg/m^2)	0.2	0.2	11.6	2.1	17.1	10.1	16.9	14.3		5.4	0.2	20.9	2.6	25.1	22.4	18.6
SHC ₃₋₄ (mg/m^2)			0.6	0.3	5.7	0.7	4.2	2.0		0.4		15.3	0.4	20.6	18.7	9.3
SHC ₄₋₅ (mg/m^2)			0.2		0.4	0.3	0.4	0.5		0.2		4.8	0.3	14.1	13.0	0.5
SHC ₅₋₆ (mg/m^2)					0.2	0.2	0.2	0.3				0.6		3.2	3.7	0.2
SHC ₆₋₇ (mg/m^2)								0.2				0.4		0.7	0.8	
SHC _{7-MHD} (mg/m^2)												0.5		1.4	2.7	
SHC _{0-MHD} (mmol/m^2)	26.7	20.7	62.1	44.7	74.6	61.9	73.6	69.2	6.1	55.2	16.6	96.7	47.7	125	115	78.3
Acc%	100	---	233	---	280	---	276	---	---	207	---	363	---	468	---	293
Chg%	100	---	155	---	112	---	43.9	---	---	184	---	300	---	289	---	---
Evl%	---	22.3	---	28.0	---	17.0	---	5.9	77.3	---	70.0	---	50.7	---	7.9	---
Ret%	---	77.7	---	72.0	---	83.0	---	94.1	22.7	---	30.0	---	49.3	---	92.1	---
VHN _{50g}	374 ± 4	363 ± 8	422 ± 22	393 ± 11	466 ± 7	417 ± 9	476 ± 13	437 ± 6	356 ± 3	373 ± 2	360 ± 20	478 ± 26	369 ± 12	521 ± 24	398 ± 5	400 ± 11
PD (μm)	2.17	2.20	2.04	2.12	1.94	2.05	1.92	2.01	2.22	2.17	2.21	1.92	2.18	1.84	2.10	2.09
MOD (μm)	0.61	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03	0.08	0.03	0.08	0.06	0.08	0.10	0.08	0.08	0.09	0.73
SOC _{0-MOD} (mmol/m^2)	0.29	0.05	0.05	0.03	0.05	0.06	0.08	0.06	0.14	0.04	0.09	0.11	0.09	0.10	0.11	1.63

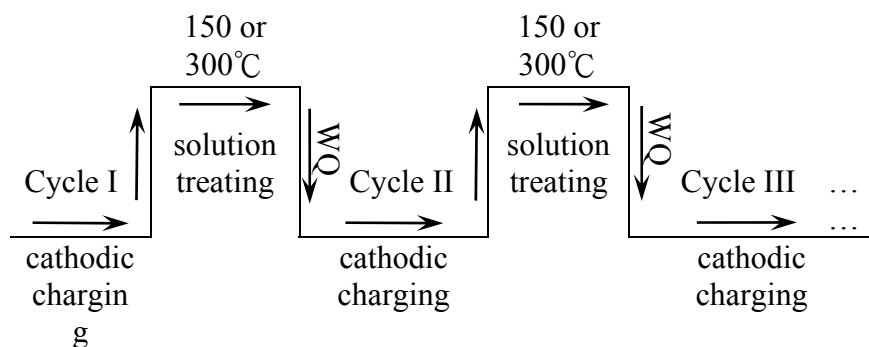
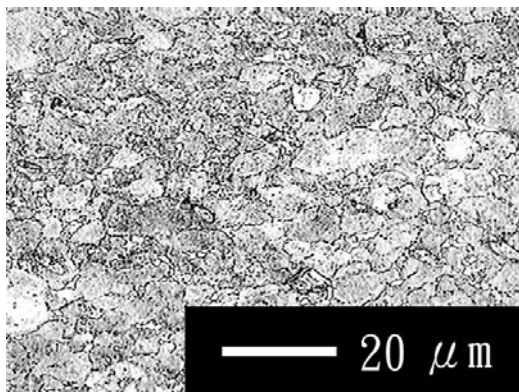
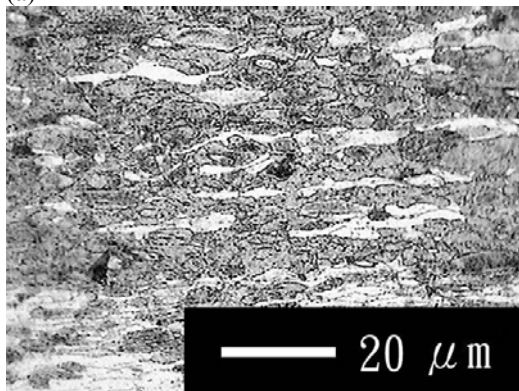


圖1. 循環滲氫-固溶熱處理實驗流程圖



(a)



(b)

圖2. MA板材金相組織(a)表面(b)橫斷面

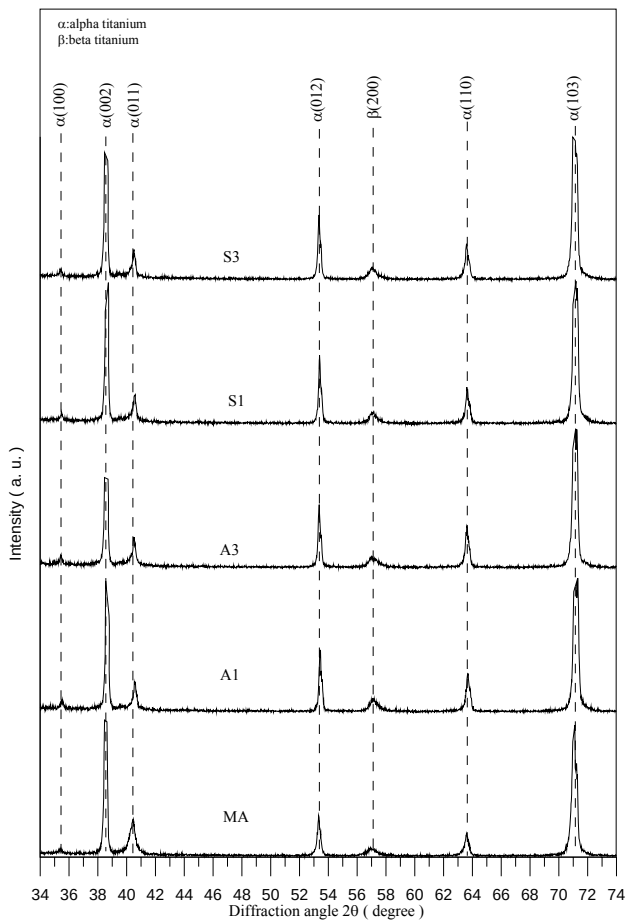


圖3. MA基材300°C/2hr與150°C/4hr固溶熱處

理後XRD圖

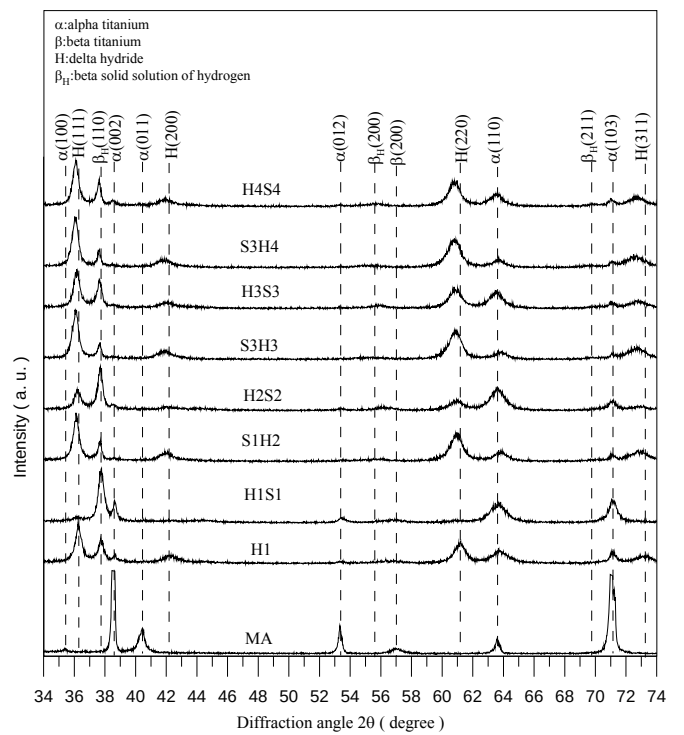
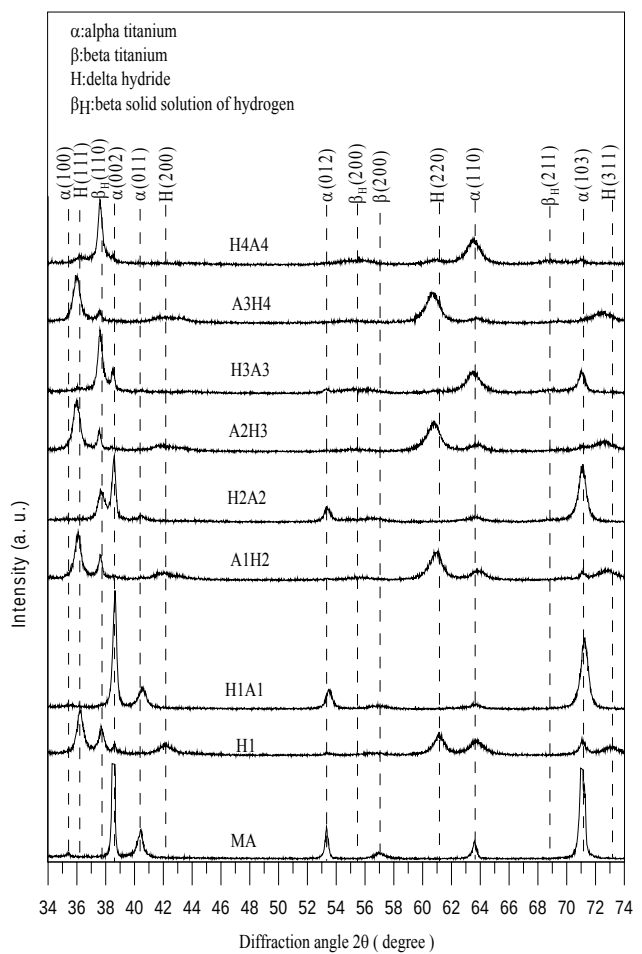


圖4. 循環滲氫-150°C/4hr固溶熱處理XRD圖



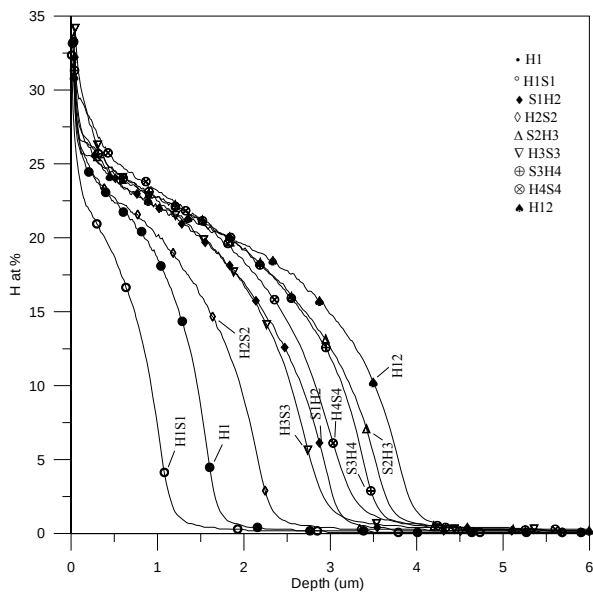


圖 6. 循環滲氫-150°C/4hr固溶熱處理GDOS
縱深分析圖

圖5. 循環滲氫-300°C/2hr固溶熱處理XRD圖

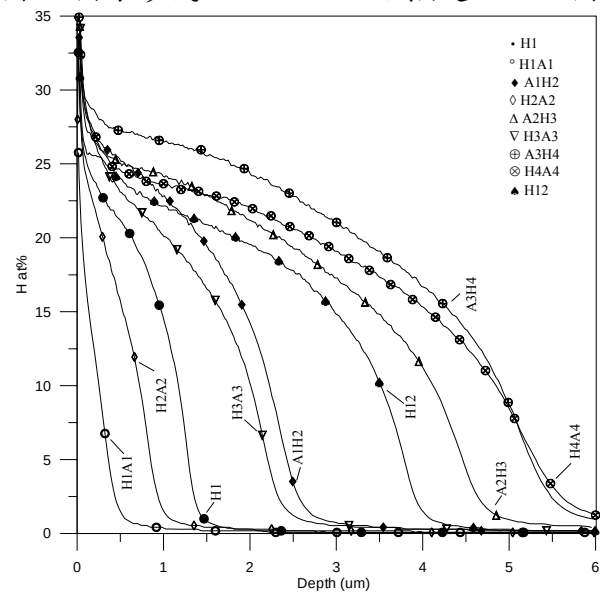


圖7. 循環滲氫-300°C/2hr固溶熱處理GDOS
縱深分析圖