

有機添加物對Ti-6Al-4V合金電解 滲氫之影響評估

劉加德*、吳臺一**、吳建國*

The Effect of Organic Additives on Electrolytic Hydrogenation of Ti-6Al-4V Alloy

C. T. Liu*, T. I. Wu** and J. K. Wu*

摘 要

Ti-6Al-4V合金可經電解滲氫、真空除氫以達表面晶粒細化，增加氫之吸入量可增加晶粒細化深度。本研究嘗試於硫酸溶液中加入硫代尿素(thiourea)及其衍生物(derivatives)，在不同電流密度及時間下進行電解滲氫，經由X光繞射儀(XRD)及輝光放電光譜儀(GDS)之分析結果顯示，添加硫代尿素衍生物有較優於添加硫代尿素之滲氫效果。此結果除因添加物特性不同外，亦與鈦合金可形成氫化物之特性有關。

關鍵詞：Ti-6Al-4V 合金，滲氫，硫代尿素，衍生物，抑制劑，促進劑

ABSTRACT

Grain refinement of Ti-6Al-4V alloy can be achieved by electrolytic hydrogenation and subsequent vacuum annealing. The depth of grain refinement increases with increasing hydrogen uptake. Cathodic charging was performed at various current densities and periods in 1N H₂SO_{4(aq)} with or without adding thiourea and its derivatives. The results analyzed by using X-ray diffractometry (XRD) and glow discharge spectrometry (GDS) show that hydrogenation performance is lower for the specimens charged with the addition of thiourea. This may partly arise from the properties of the additives and partly from those of hydrides formed at the specimens surface during cathodic charging.

Keywords: Ti-6Al-4V alloy, Hydrogenation, Thiourea, Derivatives, Inhibitor, Promote

一、簡 介

自 1940 年起，鈦合金在工業應用日漸增加，有關鈦合金之氫害問題也引起持續的研究，

在普遍探討如何防制的同時，利用熱化學製程 (thermal chemical processing, TCP) 的方式，不僅消除了鈦合金氫害的問題，也改善了鈦合金的

*國立海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan, 202

**大同工學院材料工程研究所

Institute of Materials Engineering Tatung Institute of Technology, Taipei, Taiwan, 104

表 1 原材化學成份分析表(重量百分比)

Table 1 Chemical composition of the as-received sheets

Al	V	Fe	C	O	N	Y	H	Ti
6.0	3.9	0.18	0.01	0.13	0.01	50ppm	43ppm	bal

表 2 化學添加劑及實驗參數

Table 2 Chemical additives and processing parameters

電解溶液	添加劑	電流密度(mA/cm ²)	電解滲氫時間 (hrs)
1N H ₂ SO ₄	x	20	6/3 /1.5/0.75
		1	120/60/30/15
1N H ₂ SO ₄ + 1g/l organic additives	NH ₂ CSNH ₂ (硫代尿素)	20	6/3 /1.5/0.75
		1	120/60/30/15
	CH ₂ =CHCH ₂ NHCSNH ₂ (丙烯基硫代尿素)	20	6/3 /1.5/0.75
		1	120/60/30/15
	C ₂ H ₅ NHCSNH ₂ (二乙基硫代尿素)	20	6/3 /1.5/0.75
		1	120/60/30/15
	SC[NHCH(CH ₃) ₂] ₂ (二異丙基硫代尿素)	20	6/3 /1.5/0.75
		1	120/60/30/15
	C ₆ H ₅ NHCSNH ₂ (聯苯硫代尿素)	20	6/3 /1.5/0.75
		1	120/60/30/15

溫度：室溫

機械性質⁽¹⁻⁴⁾。在熱化學製程中，氫僅是暫存的合金元素，它先與鈦形成氫化物後，在隨即的真空除氫程序中，利用鈦與氫之間可逆的(reversible)反應特性⁽⁵⁾，氫化物可分解成再結晶之 α 及 β 兩相，產生微細的晶粒組織。此一發現除有助於提昇鈦合金的強度，並改善了鈦合金脆化性質。然而熱充氫並非唯一的充氫方式，它亦可在適當水溶液中藉電解方式達成，本實驗室⁽⁶⁻⁹⁾即利用電解滲氫方式，獲致表面晶粒細化的效果。為使此一製程之效果更加彰顯，“如何能深化表面晶粒細化之厚度”，成為後續發展的重點。本研究即承續此一製程方法，嘗試在電解溶液中加入化學添加劑，以尋找有效的滲氫促進劑，進而提高氫滲入鈦合金之深度，達到增加晶粒細化厚度之目的。

硫代尿素是常被使用的有機添加劑，Singh⁽¹⁰⁾等人即嘗試添加硫代尿素及其衍生物於酸性溶液中來探討對鋼材腐蝕及滲氫的效用，結果發現硫代尿素具有促進滲氫的作用，但硫代尿素衍生物卻為抑制作用，然此類添加物對於 Ti-6Al-4V 合金是否也有相同的結果?這也是本研

究所要探討的課題。

二、實驗步驟

本實驗採用的材料為軋延-退火狀態之 Ti-6Al-4V 合金板，厚度為 1mm，其成份分析列於表 1，經加工切割成 20 × 14 × 1 (mm) 後，研磨至 600 號砂紙，以去除表面氧化層(0.5 μ m 以下)，隨即放入丙酮中以超音波振盪五分鐘，取出試片以去離子水沖洗乾淨，再將試片風乾使試片完全乾燥。於電解滲氫實驗中所添加之化學添加劑計有硫代尿素等共五種，所有化學添加劑均加入 1N 的硫酸水溶液中以評估鈦合金在酸性環境下之滲氫效率。滲氫試片按電解溶液之不同共分六組，每組試片共八片，其中四片以施加電流密度 20mA/cm² 分別進行 6、3、1.5、0.75 小時電解滲氫，另外四片施加電流密度 1mA/cm² 分別進行 120、60、30、15 小時電解滲氫，相關實驗製程參數列於表 2。每組實驗中擇取兩種電流密度，取最長時間的試片(6 小時、120 小時)做全程的電位觀察，以了解滲氫過程中試片表面電位變化的趨勢。經滲氫後之試片以 X 光繞射儀(x-ray diffractometer, XRD)做氫化物的定性分析；以輝光放電光譜儀(glow discharge spectrometer, GDS)做氫含量之定量分析，最後以光學顯微鏡(OM)觀察試片表面之微觀結構變化。

三、結果

(a) Ti-6Al-4V 於 1N H₂SO₄ 水溶液之滲氫結果

根據圖 1XRD 的分析結果，在電流密度為 20mA/cm² 下，經 6、3、1.5 小時滲氫後，均顯示有氫化物的繞射峰，且繞射峰強度隨時間增加而增強。在電流密度 1mA/cm² 下，經 60、30 小時滲氫後亦顯示有氫化物的存在，且滲氫 30 小時的氫化物繞射峰強度明顯較強。

根據圖 2(a)GDS 的分析結果，在電流密度為

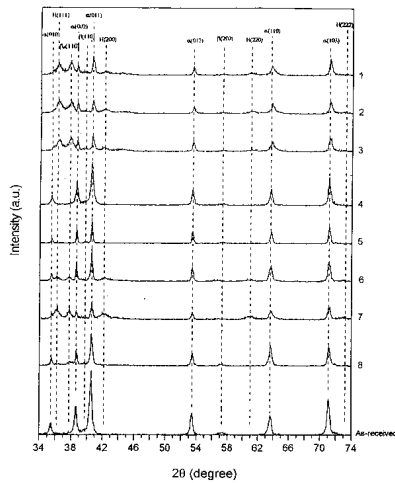


圖 1 Ti-6Al-4V 合金於 1NH₂SO₄ 溶液中，經電解滲氫後之表面 XRD 分析圖

Fig.1 XRD patterns of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in 1N sulfuric acid solution
 ※ 1/2/3/4，滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75；電流密度：20mA/cm²
 ※ 5/6/7/8，滲氫時間(h)：120/60/30/15；電流密度：1mA/cm²
 ※ α：α-Ti，β：β-Ti，β_H：hydrogens solute in β-Ti，H：hydrides

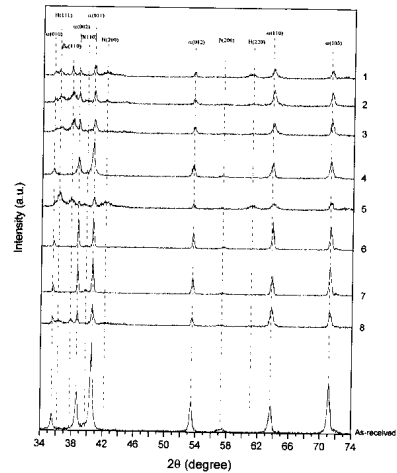


圖 3 Ti-6Al-4V 合金於 1NH₂SO₄+1g/l NH₂CSNH₂ 溶液中，經電解滲氫後之表面 XRD 分析圖

Fig.3 XRD patterns of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in 1NH₂SO₄+1g/l NH₂CSNH₂ solution
 ※ 1/2/3/4，滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75；電流密度：20mA/cm²
 ※ 5/6/7/8，滲氫時間(h)：120/60/30/15；電流密度：1mA/cm²
 ※ α：α相，β：β相，β_H：氫固溶在β相中，H：氫化物

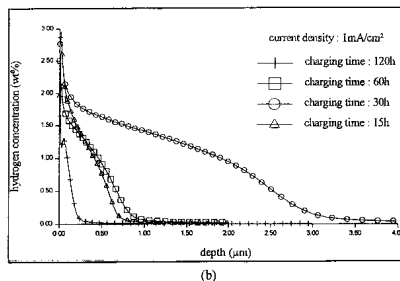
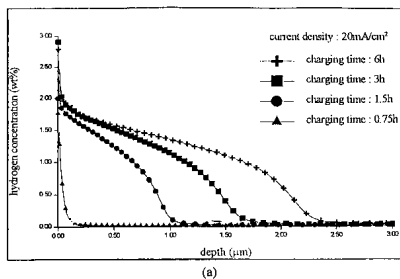


圖 2 Ti-6Al-4V 合金於 1N H₂SO₄ 溶液中，經電解滲氫後之氫濃度與深度關係圖

Fig.2 Depth profiles of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in 1N sulfuric acid solution.
 (a)：電流密度：20mA/cm² 滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75
 (b)：電流密度：1mA/cm² 滲氫時(h)：120/60/30/15

1mA/cm² 下，氫原子濃度及滲氫深度隨時間呈現不規則的分佈，其中經 30 小時滲氫後有較好的滲氫效果。

(b) 添加1g/l NH₂CSNH₂的影響

根據圖 3XRD 分析結果，在電流密度為 20mA/cm² 下，經 6、3、1.5 小時滲氫後，均顯示有氫化物的繞射峰。在電流密度 1mA/cm² 下，僅經 120、15 小時滲氫後有氫化物的繞射峰，且經滲氫 120 小時後的繞射峰強度明顯較強。根據圖 4(a)GDS 的分析結果，在電流密度為 20mA/cm² 下，經 6、3、1.5、0.75 小時滲氫後，氫原子濃度及滲氫深度隨時間增加而增加。圖 4(b)GDS 的分析結果顯示，電流密度為 1mA/cm² 下，氫原子濃度及滲氫深度隨時間不同呈現不規的分佈，其中經 120 小時滲氫後有較好的滲氫效果。

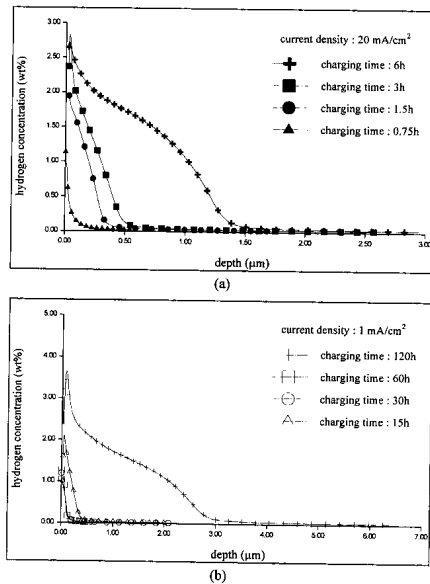


圖 4 Ti-6Al-4V 合金於 1N H₂SO₄+1g/1N H₂CSNH₂ 溶液中，經電解滲氫後之氫濃度與深度關係圖
Fig.4 Depth profiles of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in 1N H₂SO₄+1g/1N H₂CSNH₂ solution.
(a) : 電流密度：20mA/cm² 滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75
(b) : 電流密度：1mA/cm² 滲氫時間(h)：120/60/30/15

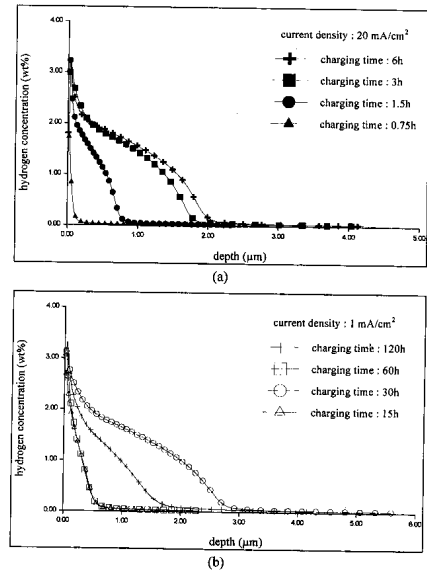


圖 6 Ti-6Al-4V 合金於 1N H₂SO₄+1g/1 CH₂=CHCH₂NHCSNH₂ 溶液中，經電解滲氫後之氫濃度與深度關係圖
Fig.6 Depth profiles of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in 1N H₂SO₄+1g/1 CH=CHCH₂NHCSNH₂ solution
(a) : 電流密度：20mA/cm² 滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75
(b) : 電流密度：1mA/cm² 滲氫時間(h)：120/60/30/15

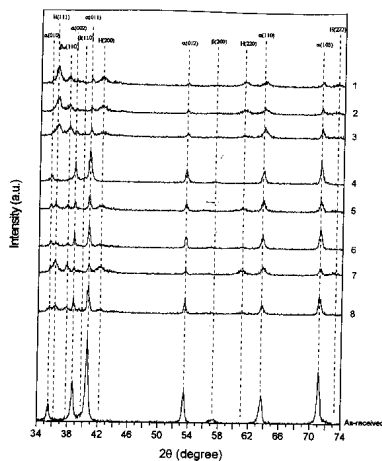


圖 5 Ti-6Al-4V 合金於 1N H₂SO₄+1g/1 CH₂=CHCH₂NHCSNH₂ 溶液中，經電解滲氫後之表面 XRD 分析圖
Fig.5 XRD patterns of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation 1N H₂SO₄+1g/1 CH₂=CHCH₂NHCSNH₂ solution
※ 1/2/3/4, 滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75；電流密度：20mA/cm²
※ 5/6/7/8, 滲氫時間(h)：120/60/30/15；電流密度：1mA/cm²
※ α：α相，β：β相，β_H：氫固溶於β相中，H：氫化物

(c) 添加 1g/l CH₂=CHCH₂NHCSNH₂ 的影響

根據圖 5 XRD 分析結果，在電流密度 20 A/cm² 下，經 6、3、1.5 小時滲氫後，均顯示有氫化物的繞射峰，且繞射峰強度隨時間增加而增強。在電流密度 1mA/cm² 下，經 120、60、30、15 小時滲氫後，亦顯示有氫化物的繞射峰，且經滲氫 30 小時後的繞射峰強度明顯較強。

根據圖 6(a)GDS 的分析結果，在電流密度為 20mA/cm² 下，經 6、3、1.5、0.75 小時滲氫之後，氫原子濃度及滲氫深度隨時間增加而增加。圖 6(b)GDS 的分析結果顯示出，在電流密度為 1mA/cm² 下，氫原子濃度及滲氫深度隨時間呈現不規則的分佈，其中經 30 小時滲氫後有較好的滲氫效果。

(d) 添加 1g/l C₂H₅NHCSNHC₂H₅ 的影響

據圖 7XRD 分析結果,在電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 6、3、1.5、0.75 小時滲氫後,均顯示有氫化物的繞射峰,且繞射峰強度隨時間增加而增強。在電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 120、60、30 小時滲氫後,均顯示有氫化物的繞射峰,特別是在滲氫 120 小時後已幾乎看不到 α 相及 β 相的繞射峰。

根據圖 8(a)GDS 的分析結果,在電流密度為 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 6、3、1.5、0.75 小時滲氫後,氫原子濃度及滲氫深度隨時間增加而增加。圖 8(b)GDS 的分析結果顯示,在電流密度為 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 120、60、30、15 小時滲氫後,氫原子濃度及滲氫深度亦隨時間增加而增加,且經 120 小時滲氫後之效果最為顯著,滲氫深度達 $10\mu\text{m}$ 以上。

(e) 添加 $1\text{g}/\text{l}$ $\text{SC}[\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 影響

根據圖 9XRD 分析結果,在電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 6、3、1.5、0.75 小時滲氫後,均顯示有氫化物的繞射峰,且繞射峰強度隨時間增加而增強。在電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 120、60、30 小時滲氫後,顯示有較明顯的氫化物繞射峰,而滲氫 15 小時則不明顯。

根據圖 10(a)GDS 的分析結果,在電流密度為 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 6、3、1.5、0.75 小時滲氫後,氫原子濃度及滲氫深度隨時間增加而增加。圖 10 (b)GDS 的分析結果顯示,在電流密度為 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 120、60、30、15 小時滲氫後,氫原子濃度及滲氫深度亦隨時間增加而增加,且經 120 小時滲氫後之效果最為顯著,滲氫深度達 $10\mu\text{m}$ 以上。

(f) 添加 $1\text{g}/\text{l}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ 的影響

根據圖 11 XRD 分析結果,在電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,經 6、3 小時滲氫後,均顯示有較明顯的氫化物繞射峰,且繞射峰強度隨時間增加而增強。

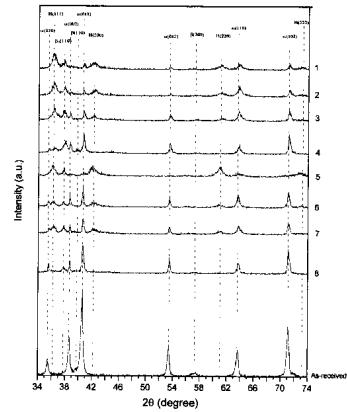


圖 7 Ti-6Al-4V 合金於 $\text{NH}_2\text{SO}_4 + 1\text{g}/\text{l}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ 溶液中,經電解滲氫後之表面 XRD 分析圖

Fig.7 XRD patterns of Ti-6Al-4V after electrolytic hydrogenation in $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 1\text{g}/\text{l}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ solution

※ 1/2/3/4, 滲氫時間(h): 6/3/1.5/0.75; 電流密度: $20\text{mA}/\text{cm}^2$

※ 5/6/7/8, 滲氫時間(h): 120/60/30/15; 電流密度: $1\text{mA}/\text{cm}^2$

※ α : α 相, β : β 相, β_H : 氫固溶在 β 相中, H: 氫化物

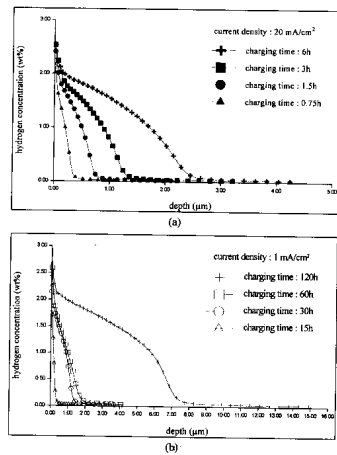


圖 8 Ti-6Al-4V 合金於 $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 1\text{g}/\text{l}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ 溶液中,經電解滲氫後之氫濃度與深度關係圖

Fig.8 Depth profiles of Ti-6Al-4V after electrolytic hydrogenation in $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 1\text{g}/\text{l}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ solution

(a): 電流密度: $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 滲氫時間(h): 6/3/1.5/0.75

(b): 電流密度: $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 滲氫時間(h): 120/60/30/15

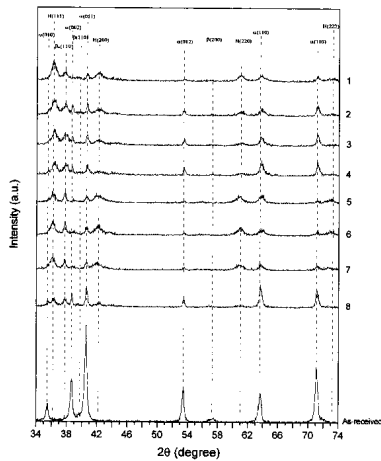


圖 9 Ti-6Al-4V 合金於 1NH₂SO₄ + 1g/l SC [NHCH (CH₃)₂]₂ 溶液中，經電解滲氫後之表面 XRD 分析圖

Fig.9 XRD patterns of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in 1NH₂SO₄+1g/l SC[NHCH (CH₃)₂]₂ solution

- ※ 1/2/3/4，滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75；電流密度：20mA/cm²
- ※ 5/6/7/8，滲氫時間(h)：120/60/30/15；電流密度：1mA/cm²
- ※ α：α相，β：β相，β_H：氫固溶在β相中，H：氫化物

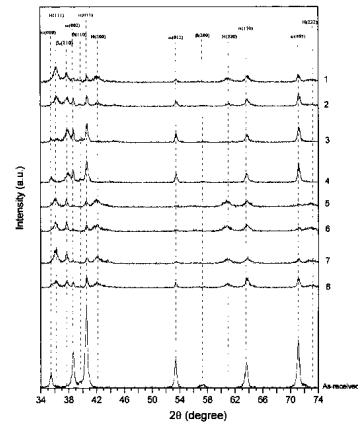


圖 11 Ti-6Al-4V 合金於 1N H₂SO₄+ 1g/l C₆H₅NHCSNH₂ 溶液中，經電解滲氫後之表面 XRD 分析圖

Fig.11 Depth profiles of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in 1N H₂SO₄+ 1g/l C₆H₅NHCSNH₂ solution.

- ※ 1/2/3/4，滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75；電流密度：20mA/cm²
- ※ 5/6/7/8，滲氫時間(h)：120/60/30/15；電流密度：1mA/cm²
- ※ α：α相，β：β相，β_H：氫固溶在β相中，H：氫化物

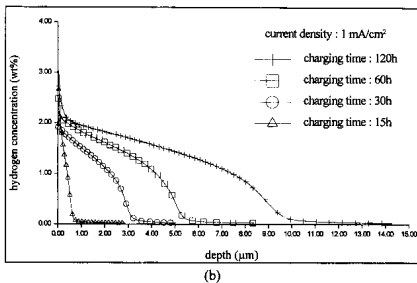
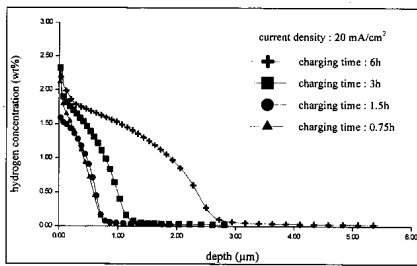


圖 10 Ti-6Al-4V 合金於 1N H₂SO₄+ 1g/ 1 SC [NHCH (CH₃)₂]₂ 溶液中，經電解滲氫後濃度與深度關係圖

Fig.10 Depth profiles of Ti-6Al-4V after eletro-lytic hydrogenation in 1NH₂SO₄+ 1g/ 1 C₂H₅N HCSNH₂H₅ soltion.

- (a):電流密度：20mA/cm² 滲氫時間(h)：6/3/1.5/0.75
- (b):電流密度：1mA/cm² 滲氫時間(h)：120/60/30/15

在電流密度 1mA/cm²下，經 120、60、30、15 小時滲氫後，亦顯示有氫化物的繞射峰。

根據圖 12 (a)GDS 的分析結果，在電流密度為 20mA/cm²下，經 6、3、1.5、0.75 小時滲氫後，氫原子濃度及滲氫深度隨時間增加而增加。圖 12 (b)GDS 的分析結果顯示，在電流密度為 1mA/cm²下，經 120、60、30、15 小時滲氫後，氫原子濃度及滲氫厚度亦隨時間增加而增加，且經 120 小時滲氫後之效果最為顯著，滲氫厚度達 10μm 以上。

概括定性與定量分析之結果，可將各種有機添加劑之滲氫作用歸納為以下幾類：

- 1.電流密度 20mA/cm² 下，滲氫效果隨時間增加之添加劑：NH₂CSNH₂、SC[NHCH(CH₃)₂]₂、C₂H₅NHCSNHC₂H₅、H₂=CHCH₂NHCSNH₂、C₆H₅NHCSNH₂。
- 2.電流密度 1mA/cm² 下，滲氫效果隨時間增加之

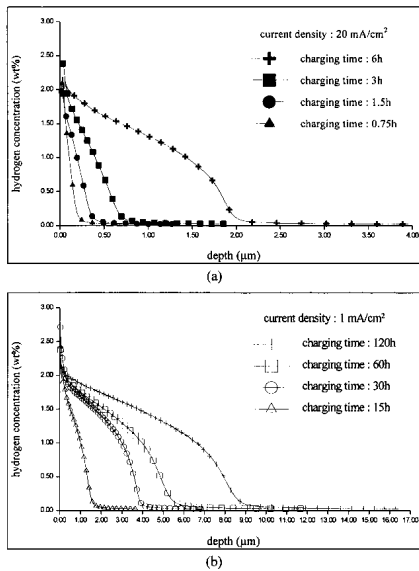


圖 12 Ti-6Al-4V 合金於 $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{g/l C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ 溶液中，經電解滲氫後之氫濃度與深度關係圖
Fig.12 Depth profiles of Ti-6Al-4V after eletrolytic hydrogenation in $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{g/l C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ solution

(a): 電流密度: 20mA/cm^2 滲氫時間(h): 6/3/1.5/0.75
(b): 電流密度: 1mA/cm^2 滲氫時間(h): 120/60/30/15

添加劑: $\text{SC}[\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNHC}_2\text{H}_5$ 。

3. 電流密度 1mA/cm^2 下，滲氫效果隨時間呈不規則分佈之添加劑: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2$ 、 NH_2CSNH_2 。

四、討 論

在若干探討純鈦電化學特性文獻中⁽¹¹⁻¹³⁾指出，純鈦欲形成穩定的氫化物其電位約在 -0.75V (S.C.E) 以下，電位愈活性，愈有利氫產生反應，而所形成的氫化物愈穩定。Glazkoua 等人⁽¹⁴⁾也指出，鈦合金的氫化物存在與成長須在一個安定的電位範圍下；氫化物的成長意謂著滲氫的趨勢，故此一電位範圍也代表滲氫作用的可行性。Risvin 等人⁽¹⁵⁾的研究也顯示，在 pH 值小於 2.3 時，純鈦形成的氫化物在電位 -0.2V 至 -0.6V (S.C.E) 為一不安定態，此時表面的氫化物層破裂，並以氫化物碎片(hydride particles)溶解在溶

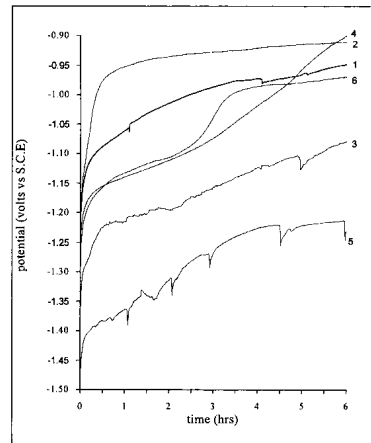


圖 13 有機化學添加劑對 Ti-6Al-4V 合金於電解滲氫過程中表面電位之影響(電流密度: 20mA/cm^2 ; 滲氫時間: 6h)

fig.13 Effects of the chemical additives on the surface potentials of various specimens

曲線 1: $1\text{N H}_2\text{SO}_4$

曲線 2: $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{g/l NH}_2\text{CSNH}_2$

曲線 3: $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{g/l CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2$

曲線 4: $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{g/l C}_2\text{H}_5\text{NHCSNHC}_2\text{H}_5$

曲線 5: $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{g/l SC}[\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2]_2$

曲線 6: $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 1\text{g/l C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$

液中，即所謂氫化物剝落(peel off)的現象。

根據上述的理論，本研究藉由觀察滲氫過程電位變化的結果來作進一步的說明，首先討論電流密度 20mA/cm^2 下，各種有機添加劑作用的滲氫結果。圖 13 中曲線 1 為試片在 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液於電流密度 20mA/cm^2 下，經 6 小時滲氫之電位與時間關係曲線，電位變化顯示隨時間逐漸趨向貴性(noble)，造成此一現象係由於試片表面形成鈍性的氫化物層。由於在整個滲氫過程皆處於氫化物層穩定成長的電位下 (-0.75V 以下)，故在施加電流密度 20mA/cm^2 下，滲氫效果隨時間而增加。至於其它五種添加劑的電位曲線(圖 13 中曲線 2、3、4、5、6)變化之趨勢也大致類似，故滲氫效果亦皆隨時間增加而增加。

而對於電流密度 1mA/cm^2 下的結果，亦可由滲氫過程中電位的變化來說明。圖 14 中曲線

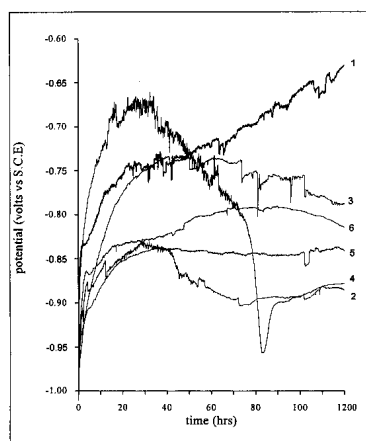


圖 14 有機化學添加劑對 Ti-6Al-4V 合金於電解滲氫過程中表面電位之影響 (電流密度：1mA/cm²；滲氫時間：120h)

Fig.14 Effects of the chemical additives on the surface potentials of various specimens

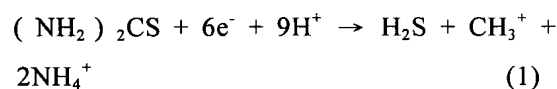
- 曲線 1：1N H₂SO₄
- 曲線 2：1N H₂SO₄+1g/l NH₂CSNH₂
- 曲線 3：1N H₂SO₄+1g/l CH₂=C₂H₅CHNH₂CSNH₂
- 曲線 4：1N H₂SO₄+1g/l C₂H₅NHCSNHC₂H₅
- 曲線 5：1N H₂SO₄+1g/l SC[NHCH(CH₃)₂]₂
- 曲線 6：1N H₂SO₄+1g/l C₆H₅NHCSNH₂

由滲氫過程中電位的變化來說明。圖 14 中曲線 1 顯示，整個滲氫過程之電位變化範圍在-0.64V 至-0.92V 之間，亦呈隨時間趨向貴性之趨勢，而由 XRD 及 GDS 結果顯示，經 30 小時的滲氫效果反而優於 60 及 120 小時，此現象與 Phillips⁽¹⁶⁾ 的說法不符。在此我們引用前述的理論，假設 Ti-6Al-4V 的氫化物安定成長的電位範圍在-0.74V 以下 (純鈦為-0.75V⁽⁷⁻⁹⁾)，由圖 14 中曲線 1 可發現大約滲氫 30 小時左右，電位由氫化物安定範圍上升至不安定範圍，即在此階段具有較好的滲氫效果；但 30 小時後至 120 小時由於氫化物處於不安定的狀態，原有的氫化物層開始溶解剝落，滲氫作用也因逐漸貴性的電位而受阻，故在 60 小時及 120 小時的滲氫效果較差。

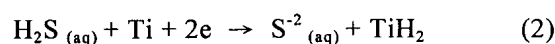
而對於添加硫代尿素衍生物之結果，由圖 14

中曲線 3 (添加 CH₂=CHCH₂NHCSNH₂) 顯示電位約在 30 小時後上升至氫化物不安定的電位範圍，在 80 小時左右又降回，故由 XRD 和 GDS 之分析結果顯示，經 30 小時滲氫之效果較為顯著，其次是滲氫 120 小時，60 小時之滲氫效果較差。再由圖 14 中曲線 4、5 及 6 (添加 C₂H₅NHCSNHC₂H₅、SC[NHCH(CH₃)₂]₂、C₆H₅NHCSNH₂) 顯示，在整個滲氫過程中，電位均處在氫化物安定電位範圍內，故由 XRD 與 GDS 結果顯示，滲氫效果隨時間增加而增加，尤其是在長達 120 小時之滲氫過程，氫化物一直安定的存在及成長，未發生剝落之現象，是以在 GDS 的分析結果中，三者滲氫厚度可達到 10 μm 以上。

整體而言，添加硫代尿素衍生物有較優於添加硫代尿素的滲氫效果，其原因在於硫代尿素安定性較低且溶解性較高⁽¹⁰⁾，在電解滲氫過程中較易放出硫離子形成 H₂S，其反應如下：



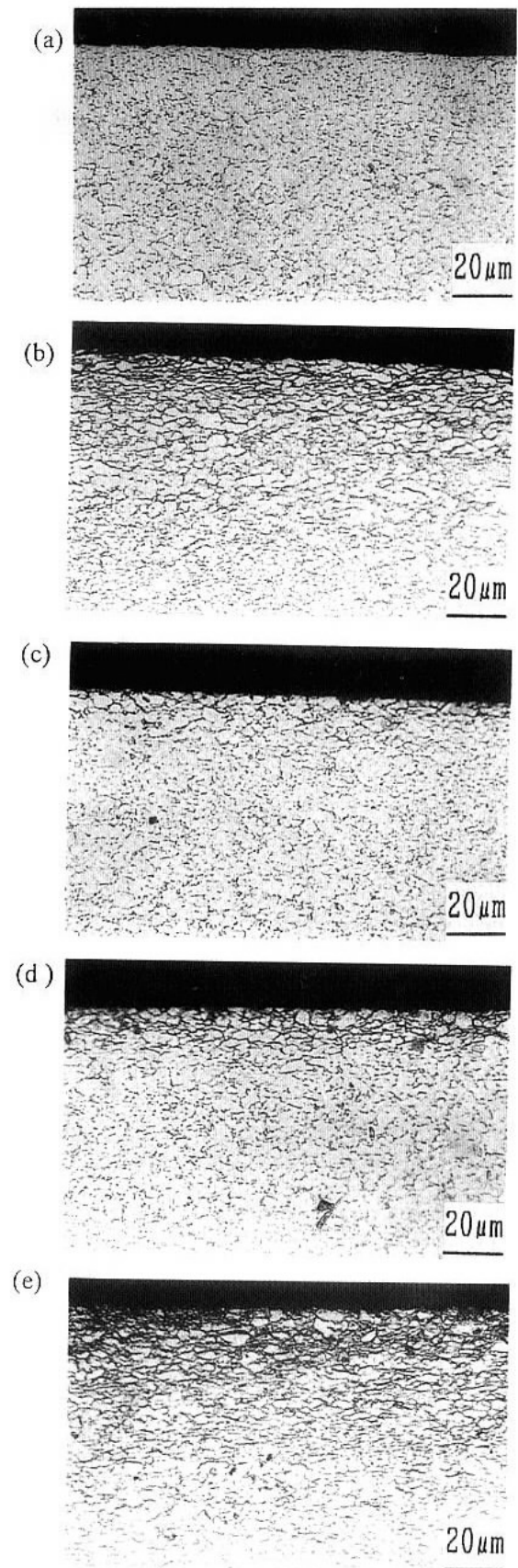
在一般鋼材氫滲透的研究中，H₂S 被視為有利滲氫的促進劑，然而本研究中 H₂S 對鈦合金卻為滲氫抑制劑。對此我們推測主要的原因是由材質不同所致。對鋼材而言，因不會形成氫化物，當 H₂S 吸附在鋼材表面會減弱 Fe-H 的鍵結，因此有助於氫原子滲入到鋼材內部^(17,18)；但 H₂S 對鈦合金則不然，當 H₂S 吸附在鈦合金表面，H₂S 所提供的一對 H⁺恰滿足 Ti 形成 TiH₂，其反應機構如下：



H₂S 在此扮演傳遞氫離子的媒介，具有加速氫化物的生成的作用，也促使表面氫化物層較快形成，以致滲氫初期即受表面氫化物層所抑制，影響整體的效果。而由觀察滲氫時電位的變化 (圖 13 中曲線 2、圖 14 中曲線 2) 也發現在兩種

不同電流下，於滲氫初期都呈現快速鈍化的現象，此點也印證上述推測的合理性。此外在電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下，由 XRD 和 GDS 的分析結果顯示，添加硫代尿素在滲氫 120 及 15 小時後，其滲氫效果均優於滲氫 60 及 30 小時，對此異常現象亦可由圖 14 中曲線 2 來說明，在滲氫初期(約 10 小時內)滲氫電位快速上升，表示氫化物層快速生成，由於在此期間電位仍處於氫化物安定範圍內，故在 15 小時前仍有些許的滲氫效果。自 15 小時後至 30 小時，電位曲線持續上升並有抖動的現象，表示此時表面氫化物處於不安定的狀態，推測已有氫化物剝落的現象。在 30 小時後，溶液中開始有反應生成物形成(經分析元素為硫)，由於硫離子反應消耗，相對減少 H_2S 之生成量，因而遲緩氫化物層之形成，而此時電位曲線也開始下降。在 60 小時前，雖然電位仍持續下降當中，但由於電位尚處於氫化物不安定範圍內，故在滲氫 30、60 小時後，由 XRD 和 GDS 的分析結果顯示，呈抑制滲氫之效果。在 75 小時後，電位驟然降至 -0.96V ，推測可能是溶液中的硫離子已反應耗盡，而表面氫化物也已大部份剝落，此時如同在無添加物的溶液中及新鮮的試片表面條件下，於是又開始滲氫直至 120 小時，故在滲氫 120 小時後有較顯著之滲氫效果。

圖 15 所示為經不同條件滲氫後之微觀組織，圖 15(a)所示為原材微觀組織，包含白色連續的 α 相和黑色不連續的 β 相。圖 15(c)所示為呈抑制滲氫效果之試片微觀組織，與原材微觀組織相較並無太大差異，其餘顯示具滲氫效果之試片微觀組織，明顯的看出在近表面處形成較緻密的氫化物層組織，其組成結構是由許多沿著 α/β 界面析出成長的氫化物和原 β 相組織相互交織形成連續性的層狀組織。其中滲氫結果較為顯著之微觀組織如圖 15(i)、(k)、(m)，在近表面處形成較厚之氫化物層。



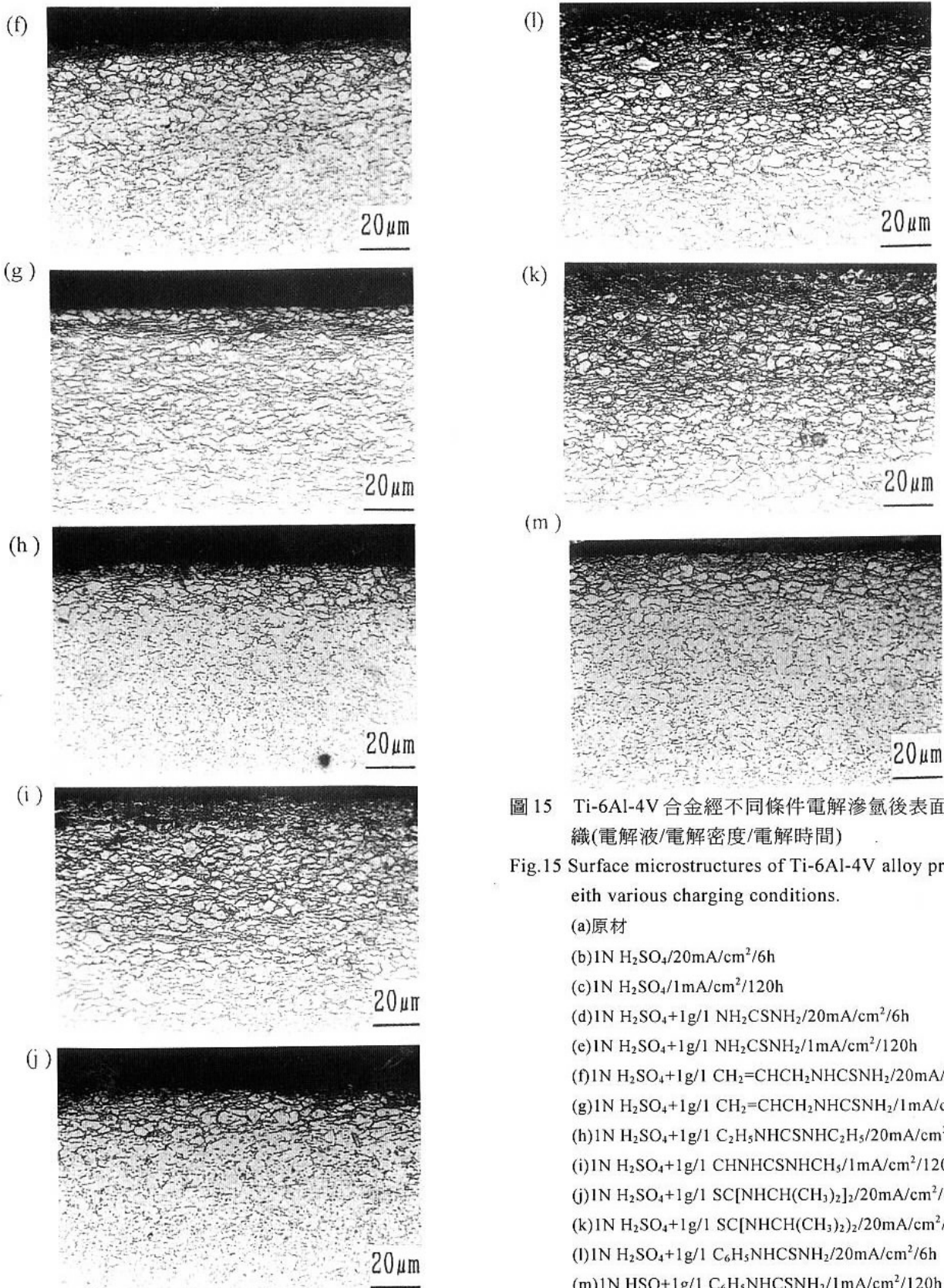


圖 15 Ti-6Al-4V 合金經不同條件電解滲氫後表面微觀組織(電解液/電解密度/電解時間)

Fig.15 Surface microstructures of Ti-6Al-4V alloy processed with various charging conditions.

- (a) 原材
- (b) 1N H₂SO₄/20mA/cm²/6h
- (c) 1N H₂SO₄/1mA/cm²/120h
- (d) 1N H₂SO₄+1g/l NH₂CSNH₂/20mA/cm²/6h
- (e) 1N H₂SO₄+1g/l NH₂CSNH₂/1mA/cm²/120h
- (f) 1N H₂SO₄+1g/l CH₂=CHCH₂NHCSNH₂/20mA/cm²/6h
- (g) 1N H₂SO₄+1g/l CH₂=CHCH₂NHCSNH₂/1mA/cm²/120h
- (h) 1N H₂SO₄+1g/l C₂H₅NHCSNHCC₂H₅/20mA/cm²/6h
- (i) 1N H₂SO₄+1g/l CHNHCSNHCH₃/1mA/cm²/120h
- (j) 1N H₂SO₄+1g/l SC[NHCH(CH₃)₂]/20mA/cm²/6h
- (k) 1N H₂SO₄+1g/l SC[NHCH(CH₃)₂]/20mA/cm²/120h
- (l) 1N H₂SO₄+1g/l C₆H₅NHCSNH₂/20mA/cm²/6h
- (m) 1N H₂SO₄+1g/l C₆H₅NHCSNH₂/1mA/cm²/120h

五、結 論

本研究利用滲氫過程中觀察電位之變化來推測滲氫之狀況，其趨勢大致和 XRD、GDS 之分析結果及微觀組織吻合。

氫化物之生成、成長及剝落是造成鈦合金滲氫效果不隨時間遞增的主要原因。

有機添加劑 $C_2H_5NHCSNH_2$ 、 $SC[NHCH(CH_3)_2]_2$ 、 $C_6H_5NHCSNH_2$ ，在硫酸水溶液中可提高滲氫效果，可作為鈦合金晶粒細化之滲氫促進劑。

硫代尿素對鋼材為滲氫促進劑，但對於鈦合金為滲氫抑制劑，主要原因為表面氫化物快速形成所產生的抑制效用。

參考文獻

1. W. R. Kerr, *Met. Trans.*, Vol. 16A, p. 1077, 1985.
2. L. Levin, R. G. Vogt, D. Eylon, and F. H. Froes, in "Titanium, Science and Technology", Vol. 4, edited by G. Lutjering, U. Zwicker and W. Bunk (DGM, Oberursel), p. 2107, 1985.
3. D. Eylon, C. F. Yolton and F. H. Froes, in "Titanium: Science, Technology and Applications", Vol. 4, edited by P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, p. 1523, 1989.
4. F. H. Froes, D. Eylon and C. Suryanarayana, *JOM*, Vol. 42(3), p. 26, 1990.
5. R. J. Wasilewski and G. L. Kehl, *Metallurgia*, Vol. 50, p. 225, 1954.
6. T. I. Wu and J. K. Wu, *Scripta Met. et Mat.*, Vol. 25, p. 2335, 1991.
7. T. I. Wu, L. H. Chiu, C. F. Shyu and Y. F. Wu, *Tatung Journal*, Vol. 21, p. 195, 1991.
8. T. I. Wu, "Titanium, Science and Technology",

edited by F. H. Froes and I. L. Caplan, Vol. 3, p. 2009, 1992

9. T. I. Wu and J. K. Wu, *Metall Trans.*, Vol. 24A, p. 1181, 1993.
10. I. Singh, *Corrosion*, Vol. 49, No. 6, p. 473, 1993.
11. L. C. Covington, *Corrosion*, Vol. 35(8), p. 378, 1979.
12. *Metals Handbook*, Vol. 13: Corrosion, 9th ed. p. 669, 1988.
13. W. T. Tsai, C. P. Ju, Y. N. Wen and J. T. Lee, *Surface and Coating Technology*, Vol. 31, p. 401, 1987.
14. S. A. Glazkova and S. G. Bocharova, *Chem Pet Eng*, Vol. 26, p. 372, 1991.
15. I. V. Riskin, V. B. Torshin, Y. B. Skuratnik and M. A. Dembrovsky, *Corrosion*, Vol. 40, p. 266, 1984.
16. I. I. Phillips, P. Poole and L. L. Shreir, *Corrosion Sci.*, Vol. 12, p. 855, 1972.
17. J. F. Newman and L. L. Shreir, *Corrosion Sci.*, Vol. 9, p. 631, 1969.
18. A. N. Frumkin, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, p. 287, Interscience, New York, 1962.