

Ti-6Al-4V合金之氧化膜對氫滲透 之影響

黃教祺* 吳臺一* 吳建國*

Effects of the Oxide Film on Hydrogen Absorption in Ti-6Al-4V Alloy

J. C. Huang* T. I. Wu* J. K. Wu*

摘要

本研究的目的，在探討 Ti-6Al-4V 合金經不同氧化處理下所長的氧化膜對抑制滲氫的效果評估。研究顯示，在高溫下基材的鋁往外擴散，使得氧化層與基材間將留下空孔(vacancy)進而形成孔洞(void)因此形成氫陷阱(hydrogen trap)。複合型氧化鈦層的存在與否，其厚薄與緻密性的好壞為決定抑制滲氫效果好壞的最主要因素。

關鍵詞：Ti-6Al-4V合金、氧化、氫陷阱、複合型氧化層

ABSTRACT

Effects of oxide films on the hydrogen absorption behavior of Ti-6Al-4V at various oxidation conditions were investigated in this study. The results show that hydrogen traps formed at the titanium-oxide/substrate interface are due mainly to the outward diffusion of aluminum at elevated temperatures in which the formation of vacancies or voids is favorable. The main factors to determine the ability of the hydrogen absorption in the alloy are strongly dependent on the presence of mixed oxide films as well as their thickness and compactness.

Key words: Ti-6Al-4V alloy; oxidation; hydrogen traps; mixed oxide scale.

一、前言

以鈦為母材的鈦鋁合金，由於具有高強度—重量比(strength-to-weight ratio)及優越的韌性，而且具有良好的抗蝕性⁽¹⁾，因此被廣泛應用在航空器、壓力容器、渦輪葉片等結構材料上⁽²⁾。此外，鈦鋁合金跟人體有良好的適應性，在近年來也被

利用在醫生意途，例如：人工關節、骨骼等外科移植組織。

然而在含氫的環境下。鈦及鈦合金對氫有很大的親合力，在 590 °C、常壓下純鈦可吸收 60 a.u.% 的氫⁽³⁾。Speiser⁽⁴⁾認為鈦與氫反應為放熱反應並形成穩定硬且脆的氫化物，造成材料變脆。

* 國立海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

Williams⁽⁵⁾也強調，氫化物在材料內部扮演著兩種不好的角色，一是提高材料內應力，二是形成許多的微裂縫(micro-cracks)。在一些文獻^(6, 7, 8, 9)中提到材料表面狀況是最直接影響滲氫的變數，因此鈦合金表面生成的氧化膜，是可以抑制氫的滲入。

由於氧與鈦的結合能力遠遠大過氫，表面會有氧化膜的生成。其穩定的氧化物包含 Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 38$) 和 TiO_2 。由 Ti-O 相圖⁽¹⁰⁾發現：理論上氧化層應該為複合型的氧化層 $TiO | Ti_2O_3 | Ti_3O_5 | TiO_2$ ，氧化膜的厚度、緻密度的不同，對於阻擋氫進入及在表面析出的能力也不同，進而造成氫滲透率和擴散係數的改變。Sun 等人⁽¹¹⁾對沃斯田鐵系不銹鋼的實驗證明在氫滲透過程中材料表面有氧化膜產生，進而使氫滲透率下降。Huang⁽¹²⁾等人對 Pd-Al、Pd-Mg、Pd-Zr 等合金進行一系列實驗認為在 Pd 中 Al、Mg、Zn、Zr 等形成的氧化物產生了大量的可逆與不可逆的氫陷阱。由此推斷氫滲過程，不僅受表面氧化層的阻擋作用，在很大程度上也受氧化層與基材間的大量氫陷阱的影響。

基於此，本研究選用 Ti-6Al-4V 合金，探討其經不同氧化處理下所長出的氧化膜對抑制滲氫的效果評估。

二、實驗步驟

本實驗採用的材料為軋延-退火狀態之 Ti-6Al-4V(IMI Titanium 318) 合金板，厚度為 1mm，其成份分析列於表 1，經加工切割成 $20 \times 14 \times 1$ (mm) 後，研磨至 600 號砂紙，以去除表面氧化層($0.5 \mu m$ 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。

前處理過後的試片其氧化處理的參數及代

表 1 原材化份分析表（重量百分比）
Table 1 Chemical composition of the as-received sheets
(wt%)

Al	V	Fe	C	O	N	Y	H	Ti
6.00	3.90	0.18	0.01	0.13	0.01	50ppm	43ppm	bal.

表 2

代號	製程參數
S10	磨光、洗淨及吹乾
S20	S20 + 100 °C 热水浴 30 分
S30	S20 + 25 °C 下 1 升的硝酸鈉(10g) 甲醇溶液中陽極處理($7mA/cm^2$) 30 分鐘
S40	S20 + 500 °C 空氣爐中加熱 30 分後爐冷至室溫
S50	S20 + 700 °C 空氣爐中加熱 30 分後爐冷至室溫

表 3

代號	製程參數
S11	S10 + 電解滲氫(電流密度： $20mA/cm^2$; 時間：6 小時)
S21	S20 + 電解滲氫(電流密度： $20mA/cm^2$; 時間：6 小時)
S31	S30 + 電解滲氫(電流密度： $20mA/cm^2$; 時間：6 小時)
S41	S40 + 電解滲氫(電流密度： $20mA/cm^2$; 時間：6 小時)
S51	S50 + 電解滲氫(電流密度： $20mA/cm^2$; 時間：6 小時)

號如表 2。

滲氫處理的參數及代號如表 3。

電解滲氫之實驗裝置如圖 1，氧化膜的物理性質則利用頻率響應分析儀(Frequency Response Analyzer)配合 EG & G 恆電流電位儀(Model 273A Potentiostat/Galvanostat)的測試如圖 2 所示，頻率範圍 (10^5 至 10^{-3})，外加直流電壓 5mV 為腐蝕電壓。利用歐傑電子光譜儀(Auger electron spectroscopy, AES, PHI 670)探討陰陽離子及原子的擴散行為， Ar^+ 槍濺射速率分別為 $2.5 nm/min$ 及 $6nm/min$ (偵測 SiO_2 速率)操作電壓為 3kV 及 4kV。氧化產物的結晶結構與成份則

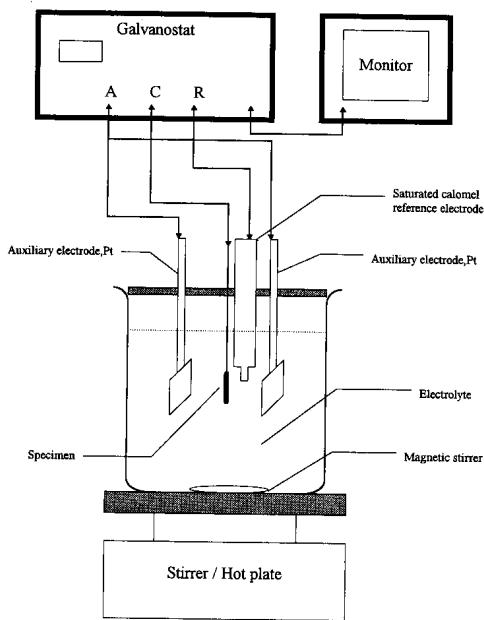


圖 1 電解滲氫裝置配置圖

Fig.1 Schematic configuration of electrolytic hydrogenation.

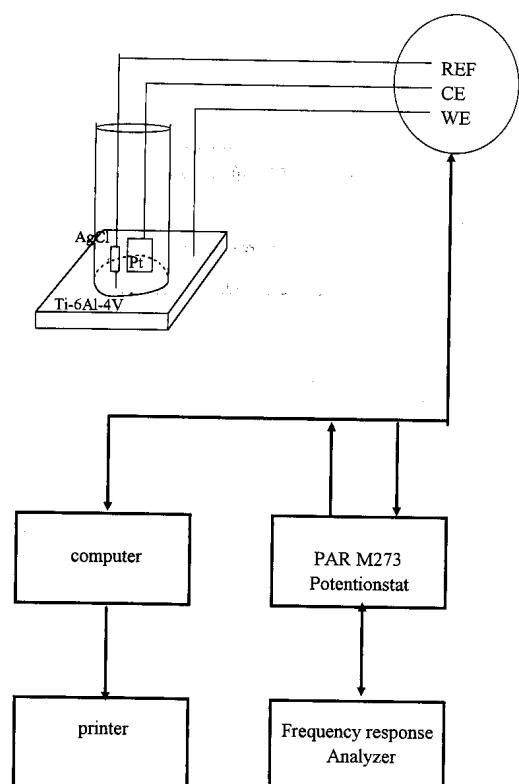


圖 2 實驗裝置

Fig.2 Schematic configuration of A. C. dependence.

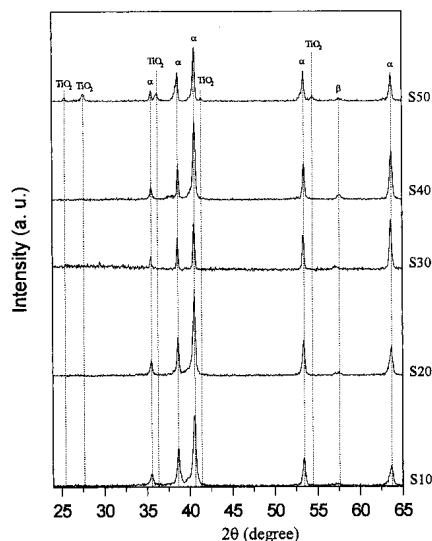


圖 3 Ti-6Al-4V 合金經各種氧化處理後之表面 XRD 繞射圖

α : α 相, β : β 相, TiO_2 : rutile

Fig.3 XRD patterns of the oxide films on Ti-6Al-4V alloy after various oxidation treatments.

α : α phase, β : β phase, TiO_2 : rutile

利用 X 光繞射分析(X-ray diffractometer, XRD, SIEMENS D5000)操作電壓及電流分別為 40kV 跟 30mA, X 光入射角度為 27° 及 1.78° 。使用 X 光光電子光譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI1600)分析氧化層之種類，光電子能譜採 Mg 靶 K α 輻射，操作電壓為 2、3 及 4kV， Ar^+ 槍濺射速率分別為 1 nm/min、3 nm/min 及 6 nm/min(偵測 SiO_2 速率)，操作電壓及電流分別為 40kV 及 30mA；含蓋面積 $1.5 \times 1.5 mm^2$ 。使用 SEM(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi S4100)觀察氧化層形貌。氫含量則利用 GDS(glow discharge spectrometer, LECO GDS-750 QDP)做定量分析。

三、實驗結果

圖 3 為經過 S10、S20、S30、S40 及 S50 處理之 X 光繞射圖， $700^\circ C$ 持溫 30 分鐘爐冷試片出現二氧化鈦(TiO_2 , rutile)，陽極鈍化處理試片則有非晶質的二氧化鈦(13)的出現。其它試片由

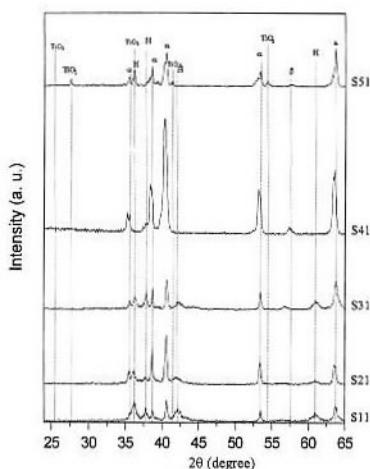


圖 4 Ti-6Al-4V 合金經各種氧化處理並在 H_2SO_4

(1N)電解滲氫後之表面 XRD 繞射圖

α : α 相, β : β 相, TiO_2 : rutile

Fig.4 XRD patterns of the oxide films on Ti-6Al-4V alloy after various oxidation and hydrogenation treatments.

α : α phase, β : β phase, TiO_2 : rutile

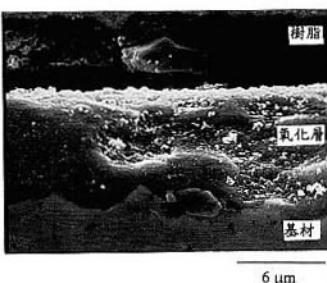
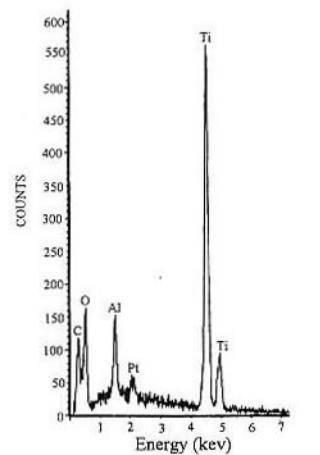


圖 5 Ti-6Al-4V 合金於添加 $NaNO_3$ (10g)的一升甲醇
做陽極處理半小時(電流密度 $7mAcm^{-2}$, 溫度
 $25^\circ C$)之 SEM 及 EDS 分析圖

Fig.5 Cross sectional SEM micrograph of S30 specimen.

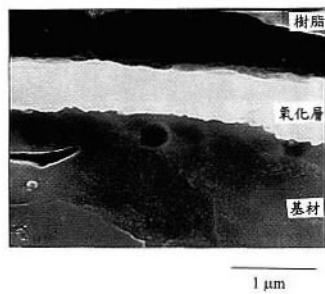
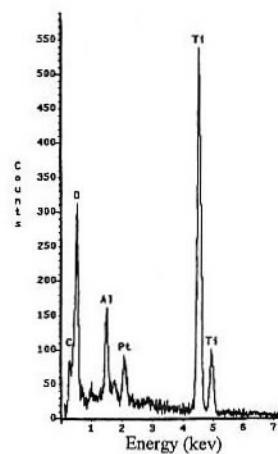
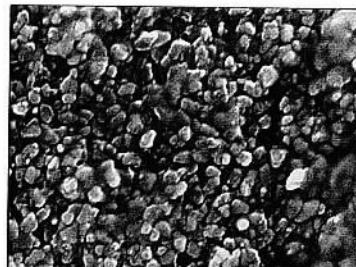


圖 6 Ti-6Al-4V 合金經 $700^\circ C$ 空氣爐中加熱 30 分鐘
爐冷至室溫之 SEM 及 EDS 分析圖

Fig.6 Cross sectional SEM micrograph and EDS analysis of S50 specimen.

於氧化層太薄以致於沒有發現氧化物繞射峰。圖 4 為充氫試片之 X 光繞射圖，其中有氫化物的繞射峰，並且繞射峰強度以 S11 和 S31 較強，其為 S21。S30 經過充氫後非晶質的二氧化鈦消失而出現大量的氫化物，S41 和 S51 處理下的試片則不見氫化物的繞射峰。圖 5 為 S30 處理之氧化層 ($8 \mu m$)，圖 6 為 S50 處理之氧化層 ($0.6 \mu m$)，而且由白色區域 EDS 結果推測該區主要為鈦及鋁之氧化物的混合層。其它的氧化處理後之試片，由於氧化層太薄(數十奈米以下)以致無法觀察，圖 7-(a)、8-(a)分別為 S50、S30 之氧化層表面，經 $700^\circ C$ 持溫 30 分鐘後爐冷至室溫之試片，其氧化層表面呈現顆粒狀，並且經過充氫後氧化層表面並沒有變化如圖 7-(b)，其它氧化處理試片經充氫過後也都沒有變化，但是陽極



(a) 1 μm



(b) 1 μm

圖 7 Ti-6Al-4V 合金經 700 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之充氮前後的 SEM 氧化層表面分析圖

Fig.7 Planar view micrographs of (a) S50 and (b) S51 specimens.

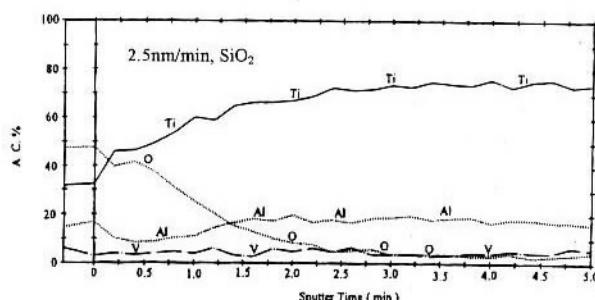


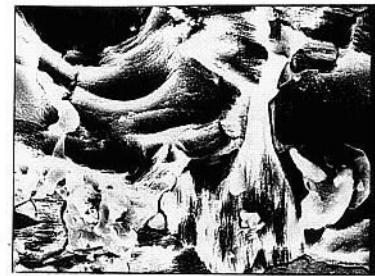
圖 9 Ti-6Al-4V 原材磨光後之 AES 縱深的成份分佈圖

Fig.9 AES depth profiles of S10.

鈍化試片卻遭受大量破壞如圖 8-(b)，並且由圖 4 非晶質的 Ti_2O_5 經充氮過後消失而得到印證。由 AES 結果得到氧化層厚度依序為 S30、S50、S40、S20、S10，如圖 9、10、11、12 和 13。圖 14、15、16、17、18 為 XPS 的分析結果，氧化層的主要結構為垂直基材生長的複合型式的氧化鈦層^(14, 15, 16)。圖 19 為原材及各種不



(a) 4 μm



(b) 4 μm

圖 8 Ti-6Al-4V 合金於添加 NaNO_3 (10g)的一升甲醇做陽極處理半小時(電流密度 7mAcm^{-2} ，溫度 25°C)之充氮前後的 SEM 氧化層表面分析圖

Fig.8 Planar view micrographs of (a) S30 and (b) S31 specimens.

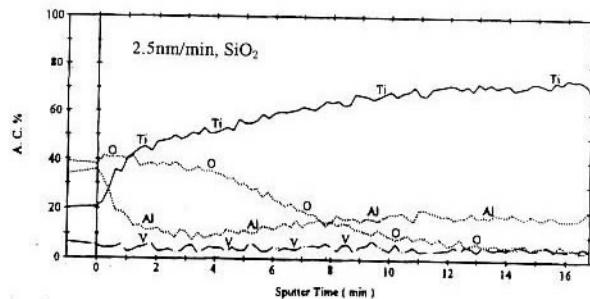


圖 10 Ti-6Al-4V 合金經 100°C 热水浴 30 分之 AES 縱深的成份分佈圖

Fig.10 AES depth profiles of S20.

同處理之試片經電解滲氫(電流密度 20mAcm^{-2} 、時間 6 小時)之 GDS 分析圖由定性的結果得到阻止氫滲透的能力排列分別為 S41 > S51 > S31 > S11 > S21，圖 20 為 S40 及 S50 經電解滲氫(電流密度 20mAcm^{-2} 、時間 6 小時)前之 GDS 分析圖。

Ti-6Al-4V 合金之氧化膜對氫滲透之影響

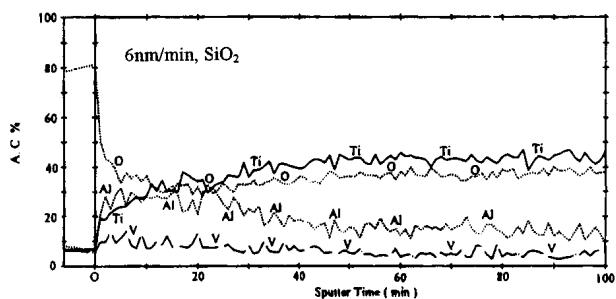


圖 11 經 1 升的硝酸鈉(10g)甲醇溶液中陽極處理(電流密度 7mAcm⁻²，溫度 25 °C)30 分鐘後之 AES 縱深成份分佈圖

Fig.11 AES depth profiles of S30.

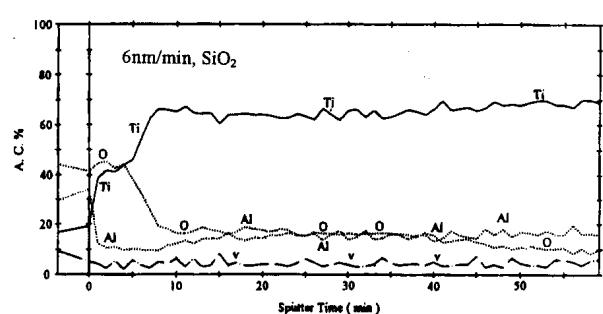


圖 12 Ti-6Al-4V 經 500 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 AES 縱深的成份分佈圖

Fig.12 AES depth profiles of S40.

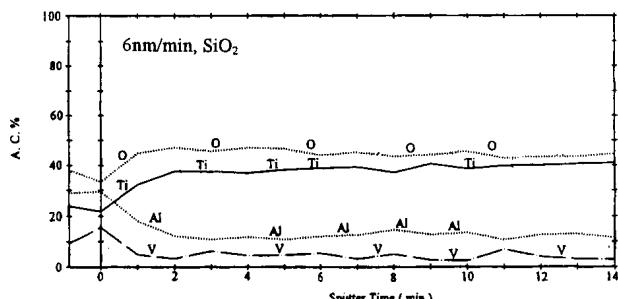


圖 13 Ti-6Al-4V 經 700 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 AES 縱深成份分佈圖

Fig.13 AES depth profiles of S50.

由交流阻抗法得到表 4 之結果。

	氧化膜電阻	氧化膜電容
S10	176K Ohm	139uF
S20	180K Ohm	133uF
S30	62K Ohm	105uF
S40	398K Ohm	132uF
S50	4177K Ohm	0.168uF

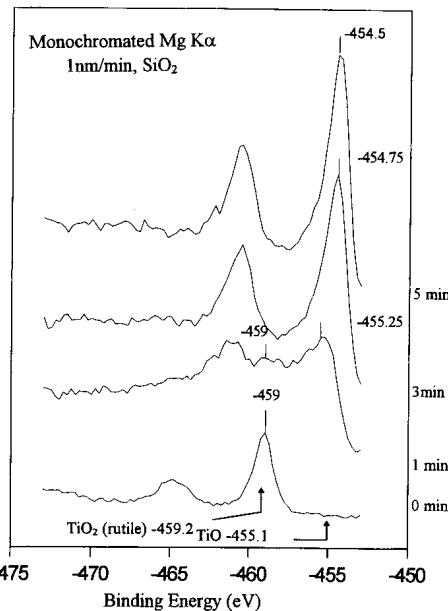


圖 14 Ti-6Al-4V 原材磨光後 XPS 分析，鈦(Ti2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.14 XPS spectra in the Ti 2p region obtained from the oxide scale of the polished Ti-6Al-4V alloy.

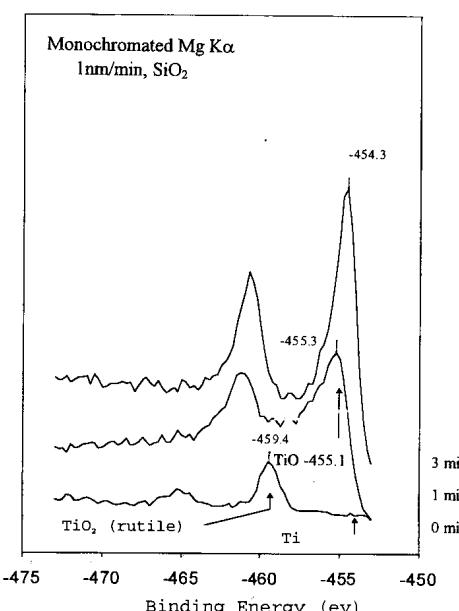


圖 15 Ti-6Al-4V 合金經 100 °C 热水浴 30 分之 XPS 分析，鈦(Ti2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.15 XPS spectra in the Ti 2p region obtained from the oxide from the oxide scale of water-bathed Ti-6Al-4V alloy. at 100 °C .

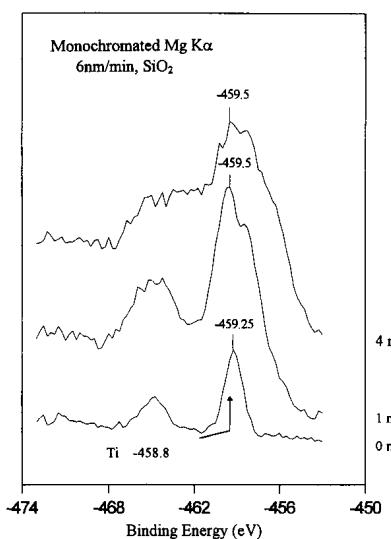


圖 16. Ti-6Al-4V 合金經 1 升的硝酸鈉 (10g) 甲醇溶液中陽極處理(電流密度 7mAcm^{-2} ，溫度 25°C)30 分鐘後之 XPS 分析，鈦(Ti 2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.16 XPS spectra in the Ti 2p region obtained from the oxide coating made by adding 10g of analytical reagent methanol.

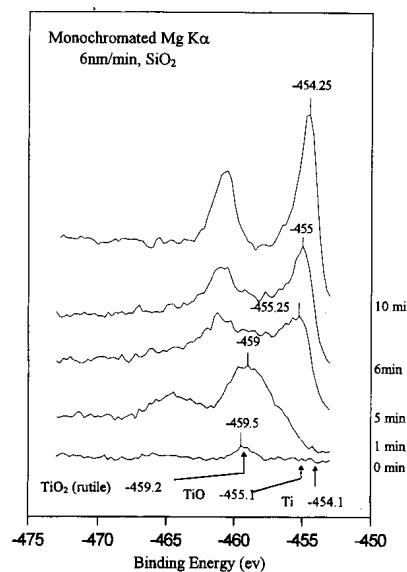


圖 17 Ti-6Al-4V 經 500°C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 XPS 分析，鈦(Ti2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.17 XPS spectra in the Ti 2p region obtained from the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 500°C .

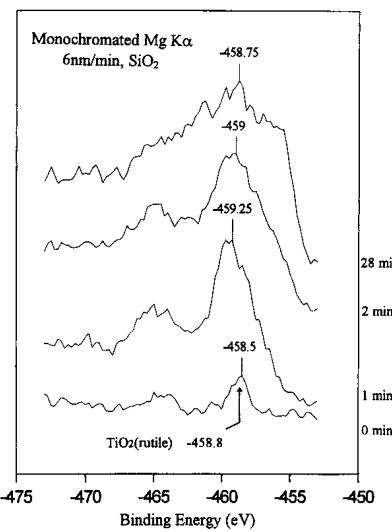


圖 18 Ti-6Al-4V 合金經 700°C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 XPS 分析，鈦(Ti2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.18 XPS spectra in the Ti 2p region obtained from the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 700°C .

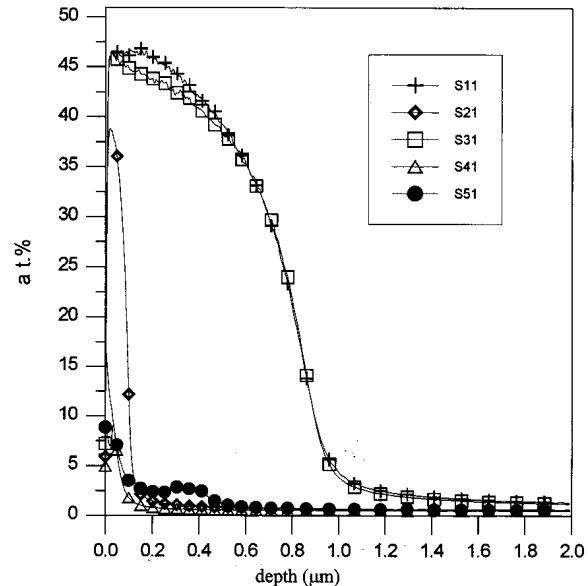


圖 19 不同氧化處理之 Ti-6Al-4V 合金，於 H_2SO_4 (1N)水溶液中，經電解滲氫後之表面氫濃度與深度關係圖

Fig.19 Hydrogen distribution curves of specimens after various oxidation and hydrogen treatments.

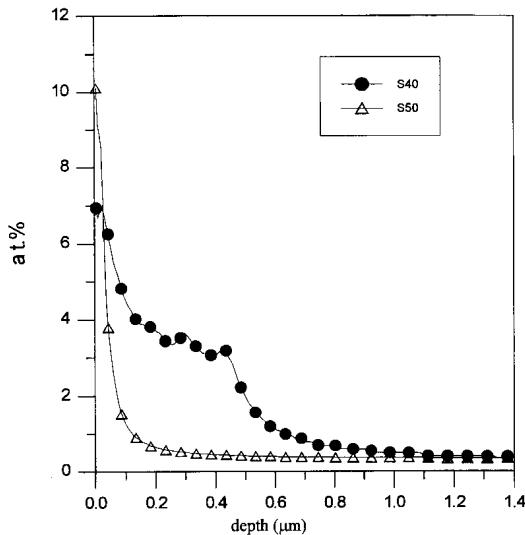


圖 20 Ti-6Al-4V 合金經 500 和 700 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之表面氫濃度與深度關係圖

Fig.20 Hydrogen distribution cures of S40 and S50 specimens.

四、討 論

由 X 光繞射之特性分析知 S10、S20 和 S30 經過充氫後 α 相的繞射峰強度明顯降低，係由於多數 α 相已與氫原子反應生成氫化物所致，S11 甚至在 2θ 為 35.32° 時 α 相的繞射峰完全消失。

氧化膜電容值(C_{pf})增加，顯示其充電能力增加，由表 4 可以預測氧化膜在組織上的變化情形⁽¹⁷⁾：

(1). 氧化膜的密度變大，則因電容兩平行板間的距離縮短，所以測出的電容值會降低，但是此時離子進出氧化膜不容易，則測出的電阻值會變大(R_{pf})， R_{pf} 與 C_{pf} 呈反比。

(2). 氧化膜密度變小，則氧化膜組織鬆散，電容容易搜集到電子，此時所測到的電容值會增加，且此時電子進出氧化膜容易，所以此時所測到的電阻值會下降，即 C_{pf} 與 R_{pf} 呈反比。因此由表 4 的結果可以推測不同氧化處理之氧化膜彼此間的緻密度和吸附性。緻密度大小分別為 S50 > S40 > S20 > S10 > S30，吸附性好壞分

別為 S50 > S40 > S30 > S20 > S10。

利用 GDS 分析後之滲氫濃度和深度之關係曲線，由曲線上氫濃度的分佈情況，先可讀取最大的滲氫深度(MHD)，再由下列公式，求取試片中平均氫濃度(C_A)：

$$C_A = \left(\int_0^{MHD} C_x \rho_{\text{mixture}} A dx \right) / \left(\int_0^{MHD} \rho_{\text{mixture}} A dx \right) \quad (1)$$

其中 X 為深度，A 為試片截面積， ρ_{mixture} 為滲氫層之密度， C_x 是沿 X 軸方向之氫濃度分佈。由於 ρ_{mixture} 趨近於母材之密度 ρ_{matrix} (Ti-6Al-4V 之 ρ_{matrix} 為 0.09 mole/cm^3)，故可將 ρ_{mixture} 視為常數，因此公式(1)可簡化為：

$$C_A = \left(\int_0^{MHD} C_x dx \right) / MHD \quad (2)$$

每一試片吸收氫原子的量(h)，定義每單位面積下(1cm^2)吸收氫的重量，可由下列公式求得：

$$h = MHD \times C_A \times \rho_{\text{matrix}} \quad (3)$$

對於每一試片在單位面積下之滲氫效率(HUE)，利用法拉第定律，將每一試片之滲氫條件代入下列公式：

$$HUE = \left(\int_0^{MHD} C_x \rho_{\text{mixture}} A dx \right) / \left[(I_k t_i a) / F Z \right] \quad (4)$$

其中 I_k 為施加之滲氫電流， t_i 為滲氫時間，F 為法拉第常數等於 96500 庫倫/克當量，此處以氫的克當量為 1.008、氫的原子量(a)及價電子數(Z)均為 1 代入(4)式，公式(4)可簡化為：

$$HUE = h / \left\{ \left[(I_k t_i a) / 96500 \right] 1.008 \right\} \quad (5)$$

由於在高溫處理下的試片本身會吸收稍許的氫，所以在計算的過程中 S41 和 S51 必須扣掉其本身充氫前的氫含量。換算滲氫效率如表 4。依照阻止氫滲透的能力排列分別為 S41 > S51 > S21 > S11 > S31。

由 GDS 及 XPS 之結果，可以知道 S10 的氧化層太薄所以沒有太大用處。S20 的氧化層也

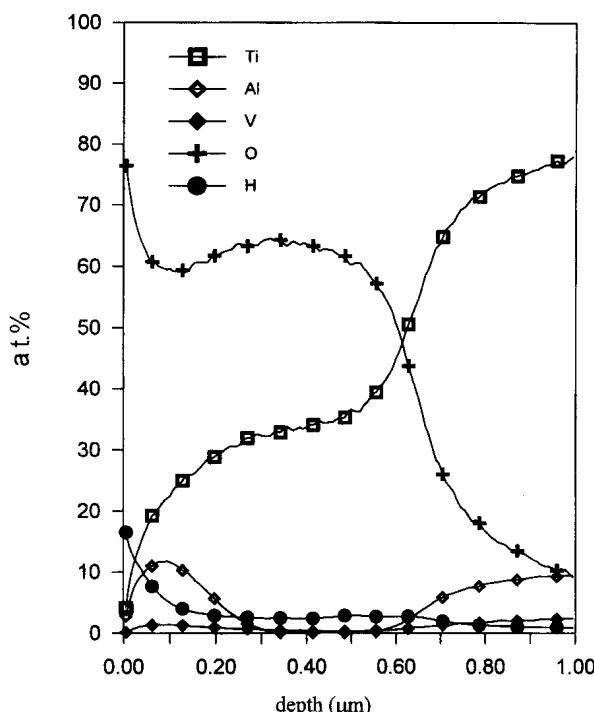


圖 21 Ti-6Al-4V 合金經 700 空氣爐中加熱 30 分鐘
爐冷至室溫之表面化學成份濃度與深度關係圖

Fig.21 composition distribution curves at the near surface of S50 specimen.

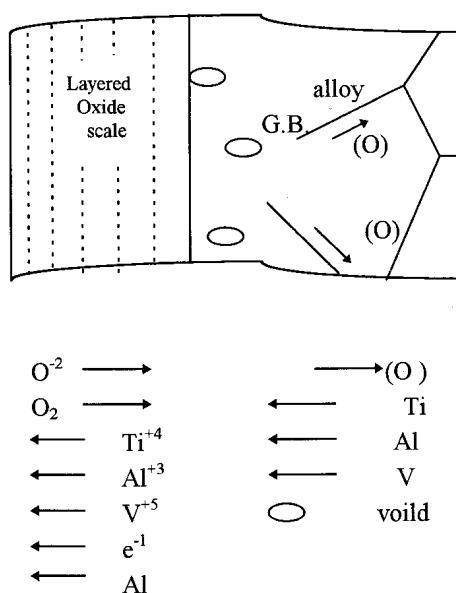


圖 22 氧化層與 Ti-6Al-4V 合金基材之物質運輸
及氫陷阱示意圖

Fig.22 The model of hydrogen traps formation and mass transfer between oxide scale and Ti-6Al-4V alloy.

表 5 Ti-6Al-4V 合金經不同氧化處理後之電解滲氫效率

Table 5 Hydrogenation efficiency of Ti-6Al-4V alloy after various oxidation treatment.

electrolyte	1N H ₂ SO ₄				
	current density	20 mA/cm ²			
charging time	6hr.				
sample	S11	S21	S31	S41	S71
MHD(μm)	1.99	0.48	1.90	0.24	0.80
C _A (au.%)	17.8	1.02	19.12	4.12	3.67
h2(mg/cm ²)	3.20	0.44	3.30	0.09	0.26
h1(mg/cm ²)	0	0	0	0.06	0.18
h2-h1(μg)	3.20	0.44	3.30	0.03	0.08
HUE(10 ⁻⁶)	159.00	21.90	164.00	1.44	3.97

MHD: 最大的滲氫深度
C_A: 平均的氫濃度
h1: 滲氫前每平方公分吸收氫的重量(mg/cm²)
h2: 滲氫後每平方公分吸收氫的重量(mg/cm²)
HUE: 每平方公分下之滲氫效率

不夠厚，但是有明顯之複合型的氧化鈦層因此對抑制滲氫已經有明顯的效果。S30 的氧化層非常的厚約(8.0 μm)，但是很不緻密並且由於在 1N 硫酸水溶液(pH: 1.2)中充氫時整個還原電位為-1.1V(sec)，落在 Pourbaix 圖的鈦溶解區，氧化膜都被還原掉了以致於對抑制滲氫完全沒有效果。S50 及 S40 的氧化層厚度足夠厚，並且由 XPS 結果知道 TiO 和 TiO₂都非常薄而複合型的氧化鈦層卻佔了大部份的厚度並且緻密性也不錯，所以抑制滲氫的效果都很好。但是在高溫下基材的鋁原子將大量往外擴散，由圖 13、21 知道鉻跟鋁都有往外擴散的現象，此時在氧化層與基材間將留下空孔(vacancy)進而形成孔洞(void)因此形成氫陷阱(hydrogen trap)其示意圖如圖 22，所以 S51 在氧化層與基材間的界面氫含量較高。經 S40 及 S50 處理後抑制滲氫的效果都很不錯，換句話說在高溫處理下的氧化膜厚度足夠厚並且緻密性不錯，所以有良好的抑制滲氫效果。

因此複合型氧化鈦層的存在與否，其厚薄與

緻密性的好壞為決定抑制滲氫效果好壞的重要因素。

五、結論

複合型氧化鈦層的存在與否，其厚薄與緻密性的好壞為決定抑制滲氫效果好壞的重要因素。

陽極鈍化處理後產生非晶質的二氧化鈦，充氫過後氧化膜都被還原掉以致於完全沒有抑制氫滲透的能力。

在高溫下 Ti-6Al-4V 合金中釩及鋁元素都有往外擴散的現象，此時在氧化層與基材間將留下空孔(vacancy)進而形成孔洞(void)因此形成氫陷阱(hydrogen trap)。

參考文獻

1. W. H. Johnson, Hydrogen Damage, edited by C. D. Beachem, p. 1, 1977.
2. J. P. Hirth and H. H. Johnson, Corrosion, Vol. 32, p. 3, 1976.
3. G. Mwachim and D. F. Williams, J. Biomed Mater. Res. 1 (1973) 555.
4. R. Speiser, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Enbrittlement of Iron Base Alloys, edited by R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. McCright, and J. E. Slater, NACE-5, Houston, p. 2478, 1980.
5. D. N. Williams, J. Ins. Metal, Vol. 91, p. 185, 1970.
6. I. I. Phillips, P. Poole and L. L. Shreir, Corrosion Sci., Vol 14, p. 553. 1974.
7. L. C. Covington, Corrosion-NACE, Vol. 35 (8), p. 378, 1979.
8. ASM Handbook, Vol.13: Corrosion, 9th ed. p. 669, 1988.
9. S. I. Pyun and R. A. Oriani, Corrosion Sci., Vol. 29, p. 485, 1989.
10. P.G. Wahlbeck and P.W. Gilles, J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966) 180.
11. Sun Xiu Kui, Xu Jian and Li Yiyi, Materials Science and Engineering, A114, 179, (1989).
12. X.Y. Huang, W. Mader and R. Kirchheim, Acta Metall. Mater., Vol.39, 5, (1991)
13. M Shirkhanzadeh, J. Mat. Sci: Materials in Medicine 3 (1992) 322-325.
14. 黃教祺，海洋大學碩士論文，1997。
15. Gregory J. Yurek, Robert A. Rapp, and John P. Hirth. Metallurgical Transactions. 4. 1293, (1973).
16. C. Wagner: Z. Anorg. Allgem. Chem., 1938, vol. 236, pp. 320-338.
17. F. Mansfeld, Corrosion Science, Vol. 36, 301, (1981).