

滲氫時間及化學添加劑對Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中電解氫化作用之影響

劉加德*¹、于紀翔¹、吳臺一²、吳建國¹

The Influence of Charging Time and Chemical Additives on Electrolytic Hydrogenation of Ti-6Al-4V Alloy in 1N H₂SO₄ Solution

C. T. Liu*¹, J. S. Yu¹, T. I. Wu², J. K. Wu¹

摘要

本研究探討Ti-6Al-4V合金在1N 硫酸水溶液中施以陰極電流密度100 mA/cm² 進行不同時間之電解滲氫效果。由定性X光繞射術(X-ray diffractometry; XRD)與定量輝光放電光譜術(glow discharge optical spectrometry; GDOS)分析結果得知，滲氫48小時後有較多之滲氫量及較深之氫分布，但就滲氫效率而言，以滲氫12小時最佳。感應耦合電漿質譜分析術(inductively coupled plasma-mass spectroscopy; ICP-MS)分析發現，滲氫前一階段(12小時) 鋁元素(α -相)有較明顯之溶釋(dissolution)現象，此一現象肇因於滲氫作用使近表面層 α -相中析出之氫化物體積逐漸擴大膨脹，最後剝落而溶於硫酸水溶液，也因此造成長時間之滲氫效率未隨滲氫時間增加而增加。為擴大滲氫效果，以12小時滲氫條件加入不同重量之滲氫促進劑(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)於電解液中，XRD與GDOS分析結果顯示添加0.5 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O產生明顯的促進作用，其滲氫效果更勝於無添加劑、滲氫48小時之製程。

關鍵字：電解滲氫；氫化物；滲氫促進劑。

ABSTRACT

Ti-6Al-4V sheet specimens were cathodically charged at a constant current density (100 mA/cm²) in 1N H₂SO₄ aqueous solution for various periods. Qualitative and quantitative analyses performed by employing XRD (X-ray diffractometry) and GDOS (glow discharge optical spectrometry) showed that the specimens hydrogenated for 48 hrs exhibit higher hydrogen uptake and deeper diffusion depth, however, those hydrogenated for 12 hrs exhibited the highest hydrogen uptake efficiency. Preferential dissolution of α phase for specimens processed less than 12 hrs were revealed by using ICP-MS

1 國立臺灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

2 大同大學材料工程學系

Department of Materials Engineering, Tatung University

* 連絡作者：D91550001@mail.ntou.edu.tw

(inductively coupled plasma-mass spectroscopy). Hydrides having precipitated in the α -phase at the near surface peeled off (due to volume expansion) into the electrolyte, and thus resulted in reduced HUE for specimens having experienced longer charging periods. In order to increase HUE, the hydrogenation promoter, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, was added into the electrolyte to see the effect on the hydrogen absorption. It was found by XRD and GDOS that hydrogen uptake efficiency obtained at $100\text{mA}/\text{cm}^2$ for 12hrs with adding $0.5\text{ g/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ into the electrolyte was significantly increased over those processed for 48 hrs without adding the promoter.

Keywords: Electrolytic hydrogenation; Hydrides; Hydrogenating promoter.

1. 前言

Ti-6Al-4V合金可藉熱化學製程 (thermal chemical processing, TCP) 獲致晶粒細化效果, 提升其機械強度並改善脆化性質^[1-4]。在熱化學製程中, 氫僅做為暫存的合金元素, 它先與鈦形成氫化物, 再利用鈦、氫的可逆性質 (reversibility) 於真空中除氫後, 氫化物可分解成再結晶之 α 及 β 兩相, 產生細化晶粒的功效^[5-6]。欲使熱化學製程有效發揮, 其氫含量須落在 $0.5 \sim 0.8\text{ wt}\%$ 之間^[7], 因此掌握鈦合金滲氫濃度與深度, 為獲致鈦合金晶粒細化之關鍵。通常熱化學製程多搭配以熱滲氫方式進行^[1-4], 然以較簡便、安全的液相電解滲氫亦可達成^[8-10], 且液相環境中試片表面之氫逸度 (fugacity) 極高 (約 $1.0 \times 10^6\text{ atm}$)^[11-12], 因此慎選有利的電解條件, 將有助於氫化效果之提升, 進而擴大晶粒細化層。基於以上考量, 本研究嘗試在 1 N 硫酸水溶液中施以陰極電流密度 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$, 進行不同時間及不同含量添加劑之電解滲氫實驗, 以評估滲氫時間及添加劑二者對滲氫效果之影響, 並從中獲取晶粒細化之理想氫化製程參數。

2. 實驗方法

2.1 試片準備

本實驗採用的材料為軋延-退火狀態之 Ti-6Al-4V 合金板材, 成分分析列於表1。板材經加工切割成 $40 \times 14 \times 1\text{ mm}^3$ 後, 隨即進行 $1000^\circ\text{C}-1.0 \times 10^{-6}\text{ torr}$ 之 β -固溶處理, 持溫30分鐘後爐冷至室溫, 如此可獲致較粗大之微觀結構。 β -固溶處理目的有二, 第一可模擬鑄造狀態之微觀結構, 並可避開鑄造狀態下微觀結構如雜質或氣孔等諸多之變異性。第二可突顯後續除氫製程產生之晶粒細化效果。固溶處理後試片研磨至800號砂紙, 去除表面氧化層, 再放入丙酮中以超音波振盪20分鐘後, 以去離子水沖洗乾淨並風乾後。

2.2 溶液配製

本實驗所使用之電解液為 1 N 硫酸水溶液, 係由工業級硫酸調配去離子水而成。化學添加劑為試藥級含水硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 添加量為 0.5 及 1.0 g/L 。溶液配製完成後, 於實驗前以氮氣除氧1小時, 滲氫溫度維持在室溫。

2.3 實驗裝置及分析技術

實驗裝置包含單一電解槽、恆電位電流儀、監視器、輔助電極 (白金)、參考電極 (飽和甘汞電極)、攪拌器及試片 (陰極)。電極間的距離 (1 cm) 及攪拌器轉速於每次實驗儘可能維持固定。滲氫過程

表1. Ti-6Al-4V合金成分分析表(wt%)。
Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy (wt%).

Al	V	Fe	C	O	N	Y	H	Ti
6.000	3.900	0.180	0.010	0.127	0.010	50 ppm	43 ppm	Bal.

中以臨場(in situ) 方式觀察並記錄電位隨時間之變化，即時掌握試片表面之狀況。實驗開始先以一組試片在1 N的硫酸水溶液(無添加劑)以陰極電流密度100 mA/cm²進行不同時段電解滲氫，經由分析、運算找出最佳滲氫效率之時間，以此時間條件添加不同量之促進劑於電解液中，進行電解滲氫後，評估促進劑對滲氫之影響。相關分析技術包括X光繞射術(X-ray diffractometry; XRD)用以分析滲氫後的試片表面之相變化，操作電壓及電流分別為40 KV及30 mA，掃描角度為30° ~ 74°；輝光放電光譜術(glow discharge optical spectrometer; GDOS)用以分析滲氫後試片浸表面層中之氫含量分布；超微硬度(ultra micro-hardness) 量測用以比較滲氫前後試片之表面硬度變化，測試荷重為25g (15 sec)；光學顯微術(optical microscopy; OM)則用以觀察滲氫前後試片表面與剖面之微觀結構變化；另外利用感應耦合電漿質譜分析術(inductively coupled plasma-mass spectroscopy; ICP-MS)分析滲氫前後電解液成分之變化。

3. 結果與討論

3.1 滲氫時間之影響

圖1為軋延-退火狀態與經過β-固溶處理後金相

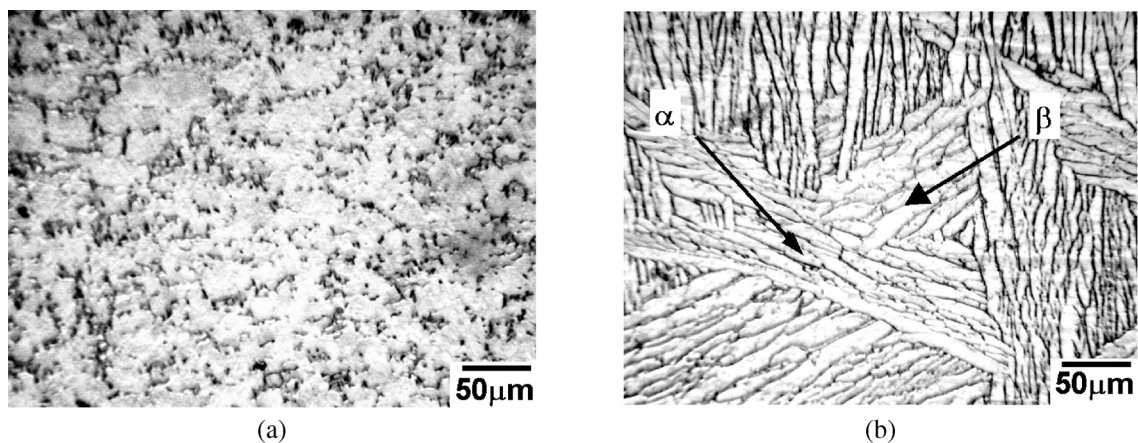


圖1 Ti-6Al-4V合金 (a) 軋延-退火狀態，及 (b) β-固溶處理後微觀結構。

Figure 1 Optical microstructure of Ti-6Al-4V alloy after (a) mill-annealed and (b) β-solution treatment.

比較，可明顯看出固溶處理後晶粒粗大化之情形。圖2為Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中施以陰極電流密度100 mA/cm²電解滲氫後之XRD分析結果。圖中顯示，經滲氫3.6、6、12、18、24、30及36小時後位於低角度之α相繞射峰如α(010)其強度明顯減弱，另一α(011)繞射峰強度經滲氫後亦呈現衰減情況；而位於較高角度之β相經滲氫後亦向低角度方向偏移(如滲氫3.6小時之β(200)及β(211))、形成固溶相(如滲氫24、42小時之β_H(200))或強度減弱(如滲氫6、12、30、36、48小時之β(200)及滲氫6、12、24、30、36、48小時之β(211))等現象，係因過多的氫固溶於β相中令其bcc晶格常數擴大所致^[13]。另外，在滲氫12及48小時後的繞射圖中分別有較明顯之H(111)及H(220)氫化物形成；而滲氫6、42小時後則分別發現有較微弱之H(111)及H(220)出現。

圖3為Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中施以陰極電流密度100 mA/cm²電解滲氫後之GDOS分析結果。由圖中各組滲氫時間之氫濃度縱深分布曲線顯示，滲氫48小時後可達深度約18 μm，表面濃度達0.5 wt%以上；滲氫42、36、24、12小時等組可達10 μm以上的滲氫深度，表面濃度接近0.5 wt%；剩餘各組(30、18、6、3.6小時)滲氫濃度、深度則明顯偏低。表2為根據GDOS結果所做進一步的

計算分析，表中之各參數定義與說明詳如附錄。整體而言，12小時之前的滲氫結果其最大的滲氫深度(MHD)、試片平均氫濃度(C_A)、比吸氫量(SHU)及氫吸收效率(HUE)均隨滲氫時間而增加，12小時後的滲氫結果則與滲氫時間無關，亦即滲氫時間長未必有相對應之高濃度與深度。另外，滲氫36及48小時雖有較大的MHD、 C_A 、SHU值，但以氫吸收效率(AHUE)而言，滲氫12小時的效率為佳。

表3為Ti-6Al-4V合金電解滲氫後溶液中鈦、鋁、鈳溶釋分析結果。數據顯示：溶釋量大致隨滲氫時間增加而增加。在溶液中鈦、鋁、鈳三者的濃

度比並不同於合金成分比，偏高的鋁離子濃度說明經熱機處理及 β -固溶處理使Ti-6Al-4V合金板材外表面產生鋁偏析，此即為富鋁缺陷(high aluminum defect)。當施以陰極電解滲氫，氫化物率先析出於試片外表面之 α 相中，隨著滲氫進行氫化物體積也逐漸擴大膨脹而至迸落，一旦離開陰極面失去保護即溶釋於硫酸水溶液中。初始階段 α 相氫化物因富含鋁，所以ICP-MS分析得溶液中鋁含量偏高，隨著氫化物剝落往內表面深入，鋁元素含量漸次恢復為合金含量，因此ICP-MS分析得溶液中鋁含量隨滲氫時間增加而明顯降低。此外，由ICP-MS分析

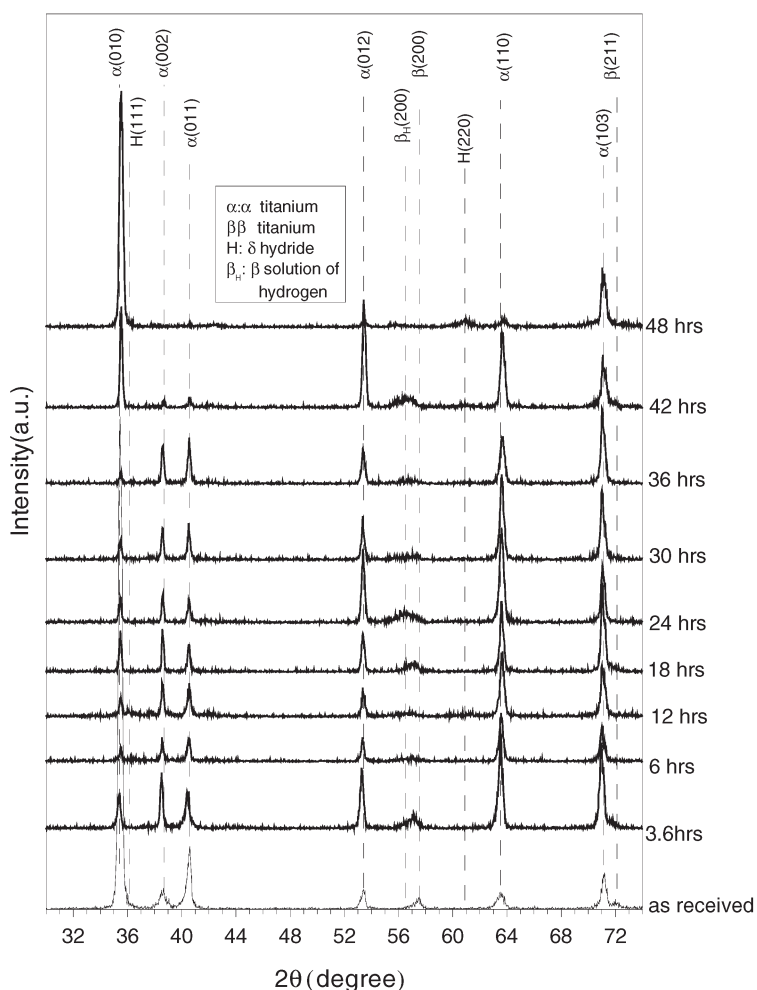


圖2 Ti-6Al-4V合金在1N H_2SO_4 溶液中施以陰極電流密度 100 mA/cm^2 進行不同時段電解滲氫後表面XRD分析。

Figure 2 XRD diffraction patterns of Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation in 1N H_2SO_4 solution at 100 mA/cm^2 for various periods.

表2. GDOS定量分析數據。

Table 2 Quantitative data obtained from GDOS analysis.

Hydrogenation conditions (hrs/mAcm ⁻² /electrolyte/temp)	MHD (μm)	C _A (wt%)	SHU (μg)	HUE (×10 ⁻⁶)
3.6/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	3.70	0.086	1.35	1.01
6/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	6.36	0.074	1.99	8.82
12/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	13.86	0.092	5.37	11.90
18/100/1N H ₂ SO ₄				
18/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	0.97	0.041	0.17	0.25
24/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	11	0.089	4.15	4.60
30/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	5.51	0.033	0.76	0.67
36/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	15.19	0.105	6.80	4.98
42/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	12.66	0.077	4.15	2.65
48/100/1N H ₂ SO ₄ /RT	18	0.151	11.51	6.43
12/100/1N H ₂ SO ₄ +0.5 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ /RT	31.7	0.162	21.78	48.65
12/100/1N H ₂ SO ₄ +1.0 g/L Na ₂ S ₂ O ₃ /RT	18.69	0.195	15.44	34.48

資料亦可發現：鈦、鋁比例維持一穩定且符合合金比之趨勢。

由表3也看出，滲氫製程前12小時電解液中鈦濃度較低，12小時以後鈦濃度則明顯增加，此一現象亦是氫化鈦溶解所產生之效應，使更多的氫在12小時滲氫後隨氫化鈦溶於電解液中，此一觀察有助於理解前述XRD、GDOS分析結果呈現12小時以後之滲氫效果未隨時間增加之原因。至於為何12小時之後的滲氫會產生明顯的氫化物溶解現象，根據鈦-水的Pourbaix diagram^[14] (如圖4)，氫化鈦存在於極活性之電位區間及寬廣pH範圍內，以1N H₂SO₄溶液pH值為0.4來說，氫化鈦可穩定存在的電位大約是在-0.97V (SCE)以下。而根據實驗中所記錄之電位變化顯示(如圖5)，當施加100mA/cm²之陰極電流密度於試片時，試片表面電位開始緩慢上升，這是因為鈍態氫化物逐漸形成所致。接著在不同時間後各組曲線幾乎都有電位驟增的情形，推測為鈍態氫化物發展為較緻密之結構而瞬間使表面電位增加，此一現象皆在滲氫12小時內及在氫化鈦穩定存在的電位區域內發生，故在12小時之內的滲氫結果尚且隨滲氫時間增加而穩定增加。12小時以後，氫化物持續擴張造成材料體積膨脹，而觀察此階段之電位-時間曲線也陸續超出氫化鈦穩定存在之臨界

電位，於是氫化物層開始迸裂剝落並溶於硫酸水溶液。此一觀察也與Riskin等人^[15]在含氯離子溶液中發現氫化物在-1.0V(SCE)時溶解之現象相似。接著在滲氫18小時後至30小時之間，電位-時間曲線上升趨勢走緩，此階段試片一則明顯受到氫化鈦溶解效應之影響，一則持續在陰極條件下滲氫，二者競相作用結果，呈現不穩定的滲氫現象。30小時之後

表3. Ti-6Al-4V在1N H₂SO₄溶液陰極電流密度100 mA/cm²不同時段電解滲氫後溶液中金屬離子濃度ICP-MS分析結果。

Table 3 ICP-MS analysis of dissolved metal ions in the electrolyte after hydrogenation on Ti-6Al-4V alloy in 1N H₂SO₄ at 100 mA/cm² for various charging periods.

Charging time(hrs)	Ti (ppm)	Al (ppm)	V (ppb)
3.6	0.08	0.24	7.0
6	0.11	0.18	7.8
12	0.31	0.28	17.6
18	0.85	0.45	40.9
24	1.76	0.51	76.4
30	2.65	0.60	112.7
36	3.22	0.61	144.5
42	4.03	0.89	155.0
48	4.59	1.16	225.0

氫化物成長與溶釋速率逐漸達成平衡，滲氫現象較為穩定，故48小時之滲氫結果呈現較大的氫含量與滲氫深度。此一觀察也迥異於Phillips等人^[16]研究以小電流密度(0.05~3 mA/cm²)滲氫得到滲氫量隨時間呈線性增加之趨勢。

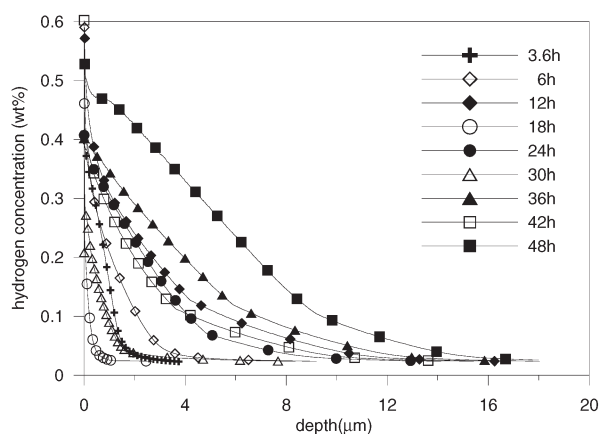


圖3 Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中施以陰極電流密度100 mA/cm²進行不同時段電解滲氫後氫濃度縱深分布。

Figure 3 GDOS analysis of hydrogen concentration depth profiles on Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation in 1N H₂SO₄ solution at 100mA/cm² for various periods.

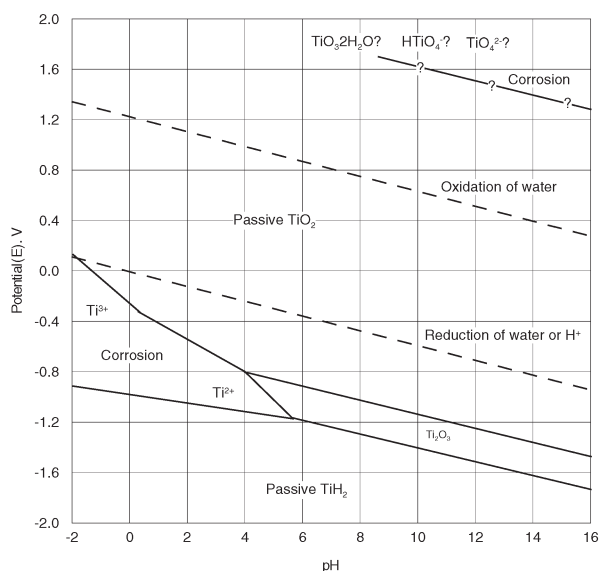


圖5 鈦-水Pourbaix diagram^[13]。

Figure 5 Pourbaix diagram for the titanium-water system at 25°C^[13].

圖6顯示不同時間滲氫後表面硬度隨深度變化關係，由滲氫12、48小時之曲線顯示，由於氫化物的形成，造成試片表面硬度較接近心部位置之硬度為高，而其他如原材或滲氫效果不佳之試片（如滲氫18小時）則未見明顯變化。將此一硬度-深度曲

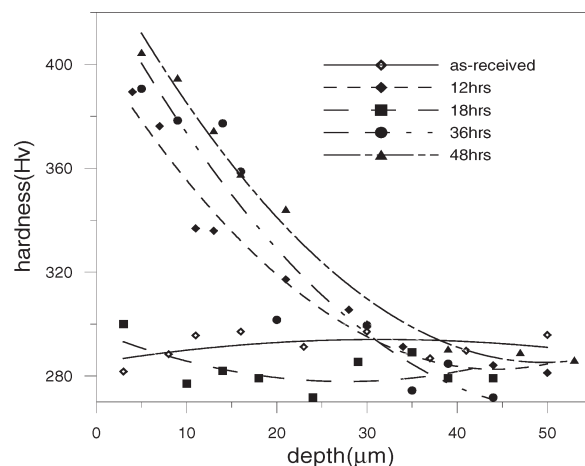


圖4 Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中施以陰極電流密度100 mA/cm²進行不同時段電解滲氫後硬度縱深分布。

Figure 4 Hardness depth profiles on Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation in 1N H₂SO₄ solution at 100 mA/cm² for various periods.

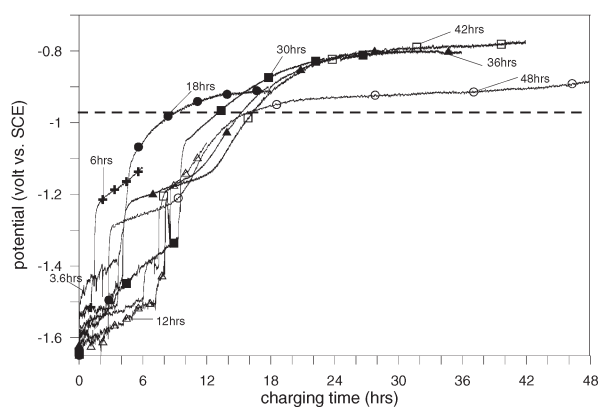


圖6 Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中施以陰極電流密度100 mA/cm²進行不同時段電解滲氫試片表面電位隨時間變化關係。

Figure 6 Variation of potential with charging time of Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation in 1N H₂SO₄ solution at 100mA/cm² for various periods.

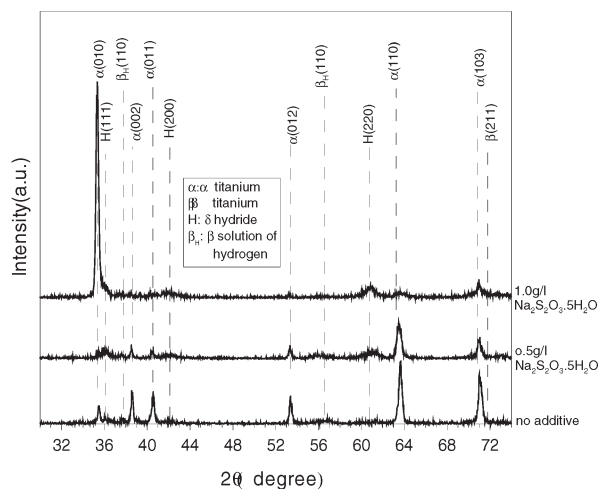


圖7 Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中添加不同重量Na₂S₂O₃ · 5H₂O施以陰極電流密度100 mA/cm²、12小時電解滲氫後表面XRD分析。

Figure 7 XRD diffraction patterns of Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation at 100 mA/cm² for 12 hrs in 1N H₂SO₄ solution with various Na₂S₂O₃ · 5H₂O.

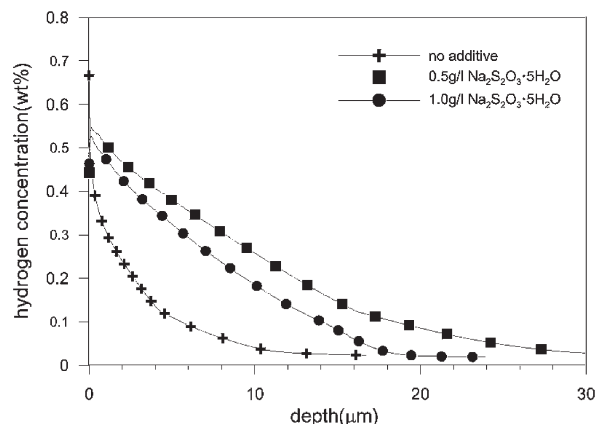


圖8 Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中添加不同重量Na₂S₂O₃ · 5H₂O施以陰極電流密度100 mA/cm²、12小時電解滲氫後氫濃度縱深分布。

Figure 8 GDOS analysis of hydrogen concentration depth profiles on Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation at 100 mA/cm² for 12 hrs in 1N H₂SO₄ solution with various Na₂S₂O₃ · 5H₂O.

線與GDOS之濃度-深度曲線對照比較，顯見可見兩者之一致性。

3.2 添加劑之影響

圖7為Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中加入0.5及1 g/L之Na₂S₂O₃ · 5H₂O電解滲氫之XRD分析結果。圖中顯示添加0.5及1 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O滲氫12小時後H(111)及H(200)二個氫化物繞射峰強度增強，另在2θ為61°位置上也可明顯觀察H(220)氫化物的形成。而由於氫化物析出使得α相繞射峰強度減弱，並且因氫固溶的量增加而出現若干β_H固溶相。

圖8為Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中加入0.5及1 g/L之Na₂S₂O₃ · 5H₂O電解滲氫之GDOS分析結果。圖中顯示添加0.5及1 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O滲氫12小時後有明顯高於未添加Na₂S₂O₃ · 5H₂O者之氫濃度與深度，其中又以添加0.5 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O者為佳。而於表2所列分析數據也呈現添加0.5及

1 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O滲氫12小時後之MHD、C_A、SHU及HUE均高於相同滲氫條件未添加Na₂S₂O₃ · 5H₂O者，其中0.5 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O者之MHD超過30 μm，滲氫效率為48.65，更勝於滲氫48小時未添加Na₂S₂O₃ · 5H₂O之結果。

圖9為添加0.5及1 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O與未添加者滲氫後表面硬度之比較，由圖中趨勢曲線顯示，添加0.5 g/L Na₂S₂O₃ · 5H₂O有較高之硬度，近表面硬度值達413Hv，遠高於未滲氫之Ti-6Al-4V合金原材硬度(約285Hv)。

上述之分析與測試得知，Na₂S₂O₃ · 5H₂O在酸性溶液中對Ti-6Al-4V合金具促進滲氫之作用。根據Hu等人^[17]對鋼材研究指出，硫代硫酸根離子在水溶液中當施以陰極極化時會產生如下的反應：



其生成物中HS⁻具有催化氫原子吸附在陰極表面之作用，故對鋼材而言，硫代硫酸鈉為有利滲氫

之促進劑，促進效果隨添加量增加而增強，因為鐵系合金不會因為滲氫量之增加而形成氫化物^[11]。在本研究結果顯示，硫代硫酸鈉對Ti-6Al-4V合金同

樣為滲氫促進劑，然添加0.5 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 卻優於添加1 g/L之效果，而由如圖10之電位-時間變化關係顯示，添加1 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之曲線呈現

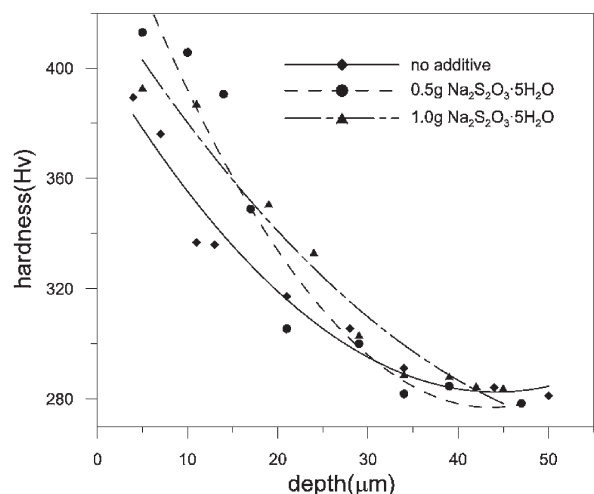


圖9 Ti-6Al-4V合金在1N H_2SO_4 溶液中添加不同重量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 施以陰極電流密度100 mA/cm^2 、12小時電解滲氫後硬度縱深分布。

Figure 9 Hardness depth profiles on Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation at 100 mA/cm^2 for 12 hrs in 1N H_2SO_4 solution with various $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

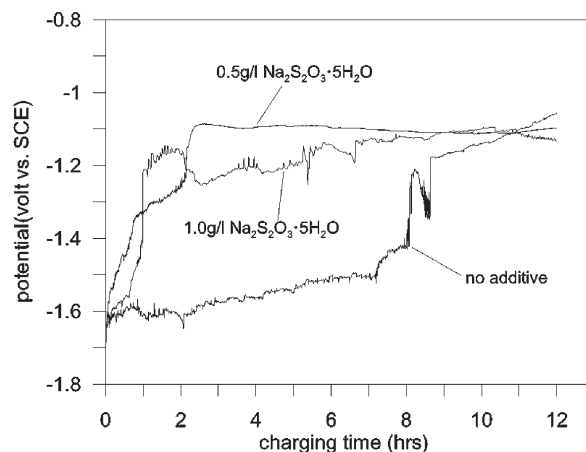
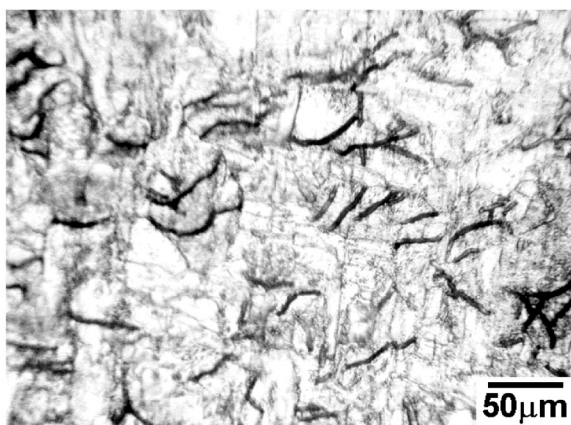
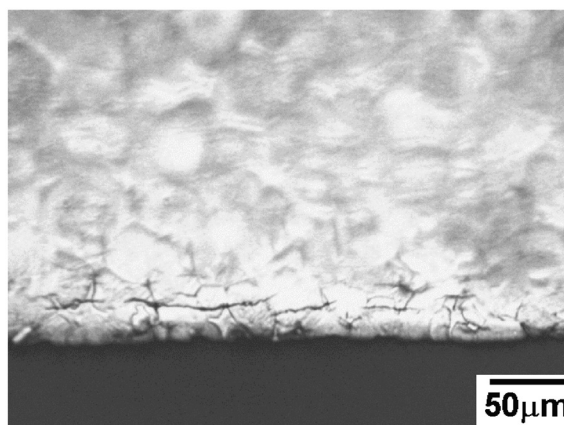


圖10 Ti-6Al-4V合金在1N H_2SO_4 溶液中添加不同重量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 施以陰極電流密度100 mA/cm^2 、12小時電解滲氫後試片表面電位隨時間變化關係。

Figure 10 Variation of potential with charging time of Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation at 100 mA/cm^2 for 12 hrs in 1N H_2SO_4 solution with various $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



(a)



(b)

圖11 Ti-6Al-4V合金在1N H_2SO_4 溶液中添加0.5 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 施以陰極電流密度100 mA/cm^2 電解滲氫後觀察氫化物生成現象。(a) 正面；(b) 橫切面。

Figure 11 Optical micrographs of hydride formation on Ti-6Al-4V alloy after hydrogenation at 100 mA/cm^2 in 1N H_2SO_4 with 0.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (a) surface; (b) cross-section.

滲氫初期電位快速上升，顯示高濃度之Na₂S₂O₃·5H₂O有加速氫滲速率之作用，使鈦合金試片表面快速形成氫化物層，但也因此阻礙了後續氫原子的滲入，使整體滲氫效果不如添加0.5 g/L Na₂S₂O₃·5H₂O之結果。圖11為添加0.5 g/L Na₂S₂O₃·5H₂O滲氫後試片表面與橫切面之微觀結構，圖中顯示針狀處應為氫化物被腐蝕後遺留之痕跡。

4. 結論

1. Ti-6Al-4V合金在1N H₂SO₄溶液中以固定電流密度 (100 mA/cm²)進行電解滲氫結果顯示，滲氫製程前12小時效果隨滲氫時間增加而增加；12小時受氫化物溶釋效應影響，有較多的氫隨氫化物溶於電解液中，造成滲氫量損失，此為12小時後滲氫效果未隨時間增加之原因。
2. 滲氫48小時有最大的滲氫深度(MHD)、平均氫濃度(C_A)及比吸氫量(SHU)，但以氫平均吸收效率(AHUE)而言，滲氫12小時的效率為佳。
3. 硫代硫酸鈉在酸性溶液中對Ti-6Al-4V合金具促進滲氫之作用，然而添加0.5 g/L Na₂S₂O₃·5H₂O反優於添加1.0g/L之滲氫效果，原因在於高濃度之Na₂S₂O₃·5H₂O雖加速滲氫入之速率，卻使試片表面快速形成氫化物層，阻礙了後續氫原子的滲入。

參考文獻

1. W. R. Kerr, Met. Trans., 16A (1985) pp. 1077 ~ 1087.
2. F. H. Froes, D. Eylon, and C. Suryanarayana, "Thermochemical Processing of Titanium Alloy", JOM, 42 (3) (1990) pp. 26 ~ 29.
3. O. N. Senkov, J. J. Jonas, and F. H. Froes, "Recent Advances in the Thermochemical Processing of Titanium Alloy", JOM, 48 (7) (1996) pp. 42 ~ 47.
4. O. N. Senkov and F. H. Froes, Int. J. Hydrogen Energy, 24 (1999) pp. 565 ~ 576.
5. Y. Mahajan, S. Nadiv, and W. R. Kerr, Scripta Metall., 13 (1979) pp. 695 ~ 699.
6. M. Niinomi, B. Gong, T. Kobayashi, Y. Ohyabu, and O. Toriyama, Metall. and Mater. Trans., 26A (1995) pp. 1141 ~ 1151.
7. D. H. Kohn and P. Ducheyen, J. Mater. Sci., 26 (1991) pp. 534 ~ 544.
8. T. I. Wu and J. K. Wu, Scripta Metall. Mater., 25 (1991) pp. 2335 ~ 2338.
9. T. I. Wu, L. H. Chiu, C. F. Shyu, and Y. F. Wu, Tatung Journal, 21 (1991) pp. 195 ~ 200.
10. T. I. Wu and J. K. Wu, Metall. Trans., 24A (1993) pp. 1181 ~ 1185.
11. R. D. McCright, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, R. W. Staehle and J. Hockmann, eds., NACE-5 (1977) pp. 306 ~ 325.
12. J. A. Kargol, N. F. Fiore, and R. J. Coyle, Jr., Metall. Trans., 12A (1981) pp. 183 ~ 191.
13. T. Y. Fang, W. H. Wang, Materials Chemistry and Physics., 56 (1998) pp. 35 ~ 47.
14. ASM Handbook, 9ed, Vol.13: Corrosion, (1988) p.669.
15. I. V. Riskin, V. B. Torshin, and Y. B. Skuratnik, Corrosion., 40 (1984) pp. 266 ~ 271.
16. I. I. Phillips, P. Poole, and L. L. Shreir, Corr. Sci., 12 (1972) pp. 855 ~ 866.
17. R. P. Hu, P. Manolatos, M. Jerome, M. Meyer, and J. Galland, Corros. Sci., 40 (1998) pp. 619 ~ 629.

收到日期：2005年8月25日

修訂日期：2005年10月5日

接受日期：2005年10月21日

附錄

MHD(maximum hydrogen penetrating depth)為最大的滲氫深度，由 GDOS 分析數據讀取。
 C_A 為試片中平均氫濃度，由下列公式求得：

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

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 4.23 g/cm^2)，故可將 ρ_{mixture} 視為常數，因此公式(1)可簡化為：

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

THU(total hydrogen uptake)總吸氫量，定義每單位面積下吸收氫的重量，可由下列公式求得：

$$\text{THU} = \left(\int_0^{\text{MHD}} C_X \rho_{\text{mixture}} A \, dx \right) \doteq \text{MHD } C_A \rho_{\text{matrix}} A \quad (3)$$

若設定面積為 1 cm^2 ，即為比吸氫量(specific hydrogen uptake, SHU)，此值可做為評估氫含量的標準。
 HUE(hydrogen uptake efficiency) 定義為每一試片在單位面積下之平均氫吸收效率，下列公式求得：

$$\text{HUE} = \left(\int_0^{\text{MHD}} C_X \rho_{\text{mixture}} A \, dx \right) / \{ [(I_k t_L a) / F Z] \times 1.008 \} \quad (4)$$

其中 I_k 為施加之滲氫電流、 t_L 為滲氫時間、 A 為試片截面積、 F 為法拉第常數等於 96500 庫倫/克當量、 1.008 為氫的克當量， a 、 Z 為氫的原子量及價電子數，均以 1 代入後，可將(4)式簡化為：

$$\begin{aligned} \text{HUE} &\doteq \text{MHD } C_A \cdot \rho_{\text{matrix}} / \{ [(I_k t_L) / F] \times 1.008 \} \\ &\doteq \text{SHU} / \{ [(I_k t_L) / F] \times 1.008 \} \end{aligned} \quad (5)$$