

氫化熱處理對 Ti6Al4V 合金奈米晶粒細化研究

Nanograin Refinement in Ti6Al4V by Thermal Hydrogenation Processing

沈家傑(Chia-Chieh Shen)*, 王仲敏(Chung-Min Wang), 陳欣鴻(Shin-Hung Chen)

元智大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University

*Email: ccshen@saturn.yzu.edu.tw

本論文研究氫化熱處理對於雙相($\alpha+\beta$)等軸晶 Ti6Al4V 之奈米晶粒細化研究。氫化熱處理包含在恆溫 600 °C 條件，以 Sievert 系統精準製備吸氫量從 0.1 至 0.9 H/M 範圍之六個氫化鈦試片，再以真空幫浦脫氫處理使氫化鈦恢復至原始的雙相組成。實驗結果顯示，吸氫量低於 0.7 H/M 的試片， α 晶粒內皆發現到 50-100 nm 的片狀細化晶粒，此奈米晶粒密度隨著吸氫量的增加而變高，同時促進 Ti6Al4V 的硬化，在吸氫量 0.6 H/M 的條件，試片硬度值達到最高值 390 Hv，另一方面，超過 0.7 H/M 的吸氫條件，試片內部發生寬度約數微米的裂紋，不利於試片的硬化。由 Ti6Al4V-H 相圖的分析，上述的奈米片狀細化晶粒應來自於 Ti6Al4V-H 氫化鈦的析出及移除所伴隨的相變化所貢獻，而裂紋應是 δ -氫化鈦析出時所帶來巨大應變能而引起的氫脆現象。

關鍵詞：氫化熱處理、晶粒細化、奈米結構、機械性質

The influence of titanium hydrides on the grain refinement and mechanical properties of Ti6Al4V ($\alpha+\beta$) alloy was investigated. Formation and removal of β_H and δ (fcc) hydrides were used to refine the equiaxed microstructure of Ti6Al4V. Formation of the hydrides having $\alpha_H+\beta_H$, β_H and $\beta_H+\delta$ were made precisely by charging hydrogen loadings ranged from 0-0.1, 0.3-0.6 and 0.7-0.9 H/M, respectively, in a Sievert's apparatus at $T = 600$ °C. X-ray diffraction (XRD) analyses showed that all dehydrogenated specimens have been restored to original α and β without any residual titanium hydride. Scanning electron micrographs show that strip-like nanostructures with the thickness from 50 to 100 nm were produced within the original α grain. The volumetric density of the observed nanostructure increases with the hydrogen loading, supported with the enlargement of the peak broadening of α (102) in XRD. Similar, the measured microhardness was enhanced increasingly with the hydrogen loading. However, the mechanical properties become failure once the occurrence of δ . This is due to the generation of the micro cracks by the formation of δ formed. Therefore, it is concluded that α grain can be refined progressively down to the nanostructure through the formation and removal of β_H followed with δ . Creation of the nanostructures from the β_H treatment is beneficial to enhance the mechanical properties in Ti6Al4V.

Keywords: thermal hydrogenation processing, grain refinement, nanostructure, mechanical property

1. 前言

鈦與鈦合金因其優異的機械性質為人們所樂用，隨著經濟成長、提煉技術提升與人們對材料性能精益求精的期盼，近來鈦合金之應用產業已逐部向各方面拓展，例如化工業、輪機

產業、3C 產業與一般民生工業等，因此，研究鈦合金材料的加工方法，提升其機械性質，實為吾人重要的探討課題。

純鈦元素具有同素異質性，常溫下晶體為六方最密堆積結構(hexagonal close-packed, HCP)，稱為 α 相結構，隨著溫度上升至相變態溫度點 $T_{\beta}=882\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，晶體轉換成較穩定的體心立方結構(body-centered cubic, BCC)，稱為 β 相結構。鈦元素與不同元素形成合金後，形成三種鈦合金，一· α 型鈦合金：此類合金性質：室溫下強度較其他類型鈦合金低，但具有低溫韌性佳、延展性好、抗潛變及易銲接等性能。二· β 型鈦合金：利用固溶時效處理可獲得很高的強度，且擁有較佳的斷裂韌性、延展性與鍛造性，但有時效處理後剛性降低與明顯的延-脆轉換等現象，因此，較少被工業界所使用。三· $\alpha+\beta$ 型鈦合金：室溫下同時保有 α 與 β 相結構之雙相合金，通常添加 β 穩定元素約 4-6 wt %，藉此獲得足夠的 β 相來改善合金的塑性與具備熱處理強化的效能。由於 $\alpha+\beta$ 型合金為雙相組成的材料，因此其相的組成比、排列形狀與晶粒尺寸等微結構特徵可變度很大，而機械性質又極其受微結構的影響，因此， $\alpha+\beta$ 型鈦合金為各種類型中較具經濟價值的材料，本論文所研究的 Ti-6Al-4V 為此類典型合金代表，簡稱 Ti64。

提升材料機械性質的方法相當多元，其中晶粒細化為常見被使用的方法之一，一般是根據 Hall-Petch 經驗式來描述晶粒大小與材料強度的關係。近年來新型的熱氫製程(Thermal hydrogenation processing, THP)，亦提供鈦合金晶粒細化的途徑^(1, 2)。傳統觀念上認為氫對「結構材料」是一種有害元素，易使材料脆化，但隨著研究進展，發現利用氫氣做為一個鈦合金的臨時性(暫存性)元素，已可有效的改善合金製程以及改變微結構進而提升機械性質的效果。熱氫製程細化晶粒的原理為利用鈦合金與氫元素的多樣特性。例如：

1. 鈦合金本身對氫有很高的親和力。
2. 氫分子接觸合金表面分解成原子後，可固溶進入合金內充當臨時性的 β 或 δ 穩定元素。
3. 降低鈦合金的 β -transus 溫度點；吸氫後的相變化為可逆反應等，利用這些特性即可達到細化晶粒的效果。

通常熱氫製程的第一步驟皆為充氫令材料氫化，因此，首先探討充氫方法的選擇。文獻上，常見的鈦合金充氫方式有二種：液相充氫(陰極電化學充氫法)或氣相充氫，其各別反應式如下：



液相充氫即利用電解水產氫原理，將原本陰極端的鉑替換為欲氫化的鈦合金，因此生成的氫氣會依附於電極的表面，再藉由擴散作用進入鈦合金內部，達到氫化目的。另外，氣相充氫原理為將材料置於高溫氫氣氣份環境中，因高溫能使氫原子有較快的擴散係數，再加上合金對氫氣的高親和性與氣體壓力作用下，可以在短時間達到氫化。

本文作者之一於 2009 提出之熱氫製程研究給予吾人新思考方向⁽³⁾。文獻中，作者利用 PCI(Pressure-Composition-Isotherm)儀器，對合金施以氣相充氫法，條件在等溫環境與固定通道體積(密閉系統)下，並藉由前人建立的 Ti64 合金 PCI 相圖⁽⁴⁾，即可利用調整通道內的壓力來控制材料的吸氫量，因此，能準確的描述 Ti64 合金相變化過程，與其對微結構的影響。Ti64 合金等軸晶微結構具有優異的抗拉強度與抗疲勞等性質⁽⁵⁾，所以常見於航太零件中。因此，本論文即以等軸化的 Ti64 為初始試片，吸氫量選用 0.1 至 0.9 H/M 範圍，進行 Ti64 的晶粒細化研究，期望提升 Ti64 的機械性能及應用潛力。

2. 實驗方法與步驟

2.1 熱處理製備等軸晶 Ti64 合金

本論文所研究之材料為商購 Ti64-ELI 合金，ELI 代表 extra low interstitials，指超低含量 O、

Fe、C 等雜質元素。因受限於氫化處理儀器的反應槽體積，使用車床將棒材直徑切削至 12 mm，線切割機將棒材切割成厚度 1.7 mm 的圓錠，適當的試片厚度將可縮短氫化處理的時間又能呈現出塊材的性質。加工完成之圓錠以真空封管，密封於石英管內，管內真空度可 10^{-3} torr (1.3×10^{-1} Pa)，再將石英管置於高溫爐內進行熱處理條件，達到相分佈改質效果，試片命名方式，Ti64-E 代表等軸晶(Equiaxed) Ti64 合金。

2.2 實驗流程

實驗流程如 Fig. 1 所示，Ti64 合金試片經由 PCI 設備進行吸放氫反應，Ti64 吸氫量分別控制為 0.1、0.3、0.5、0.6、0.7、0.9、1.0 及 1.1 H/M (H/M 為氫原子與合金金屬原子之比例)。Ti64 經過吸放氫反應後，材料硬度變化以微維氏硬度儀量測，條件為荷重 500 g，時間 20 s，取 8 點量測值之平均值為其代表。試片晶體結構以 X 光繞射量測($\text{Cu K}\alpha$)，試片微結構分別由光學顯微鏡及電子顯微鏡分析。

3. 結果與討論

3.1 Ti64 合金熱處理後之微結構觀察

本研究為將商購的 Ti64 合金經過程序的熱處理與氫化處理，使材料的相分佈與微結構產生奈米改質的效果，因此，在結果與討論中，吾人將探討每個實驗步驟，分析其對材料產生的影響。

首先探討原始未經熱處理(Ti64-R)、經熱處理改質後的等軸晶(Ti64-E)微結構等合金試片的 X-ray 繞射圖，如 Fig. 2 所示，可觀察到隨著熱處理溫度的上升，Ti64 試片的 α 相優選方向明顯改變，主特徵峰由原本 $\alpha(1\ 0\ 0)$ 與 $\alpha(1\ 0\ 1)$ 漸轉為 $\alpha(1\ 0\ 2)$ 與 $\alpha(1\ 1\ 0)$ ，此變化證明試片已歷經晶粒的恢復、再結晶與再成長，造成後續金相觀察中 α 與 β 相分布的改變。合金金相觀察，取熱處理完成之 Ti64 合金試片與文獻中的 OM 照片⁽⁵⁾，作對照比較如 Fig. 3 所示，可發現本論文製備之試片已成功達到等軸晶的相分佈特徵。照片中白灰色部分皆為 α 相結構，黑灰色部分皆為 β 相結構，可觀察出層狀微結構特徵為 α 相與 β 相一層一層的交互排列。

3.2 Ti64 合金氫化處理之吸放氫動力曲線

3.2.1 吸氫動力曲線

Ti64 合金氫化方法為體積法如 Fig. 4 所示，利用兩固定體積的空間(V1 與 V2)，藉由給予不同的初壓(P_i)，再開閥門令合金進行單次吸氫，即合金吸氫量的增加。等軸狀吸氫動力曲線結果如 Fig. 5 所示，研究曲線變化發現吸氫量 0.7 H/M 以下之氫化處理，於反應開始 5 至 8 分鐘內，皆可達到吸氫量持平狀態。

3.2.2 放氫曲線

等軸晶 Ti64 合金之放氫曲線結果如 Fig. 6 所示。各種吸氫量試片在 600°C 環境下，2 小時真空脫氫處理後，通道內真空值皆可達到 3 Pa 以下。高溫 600°C 提供合金熱能解離氫氣，並且在真空幫浦抽引下快速釋放，避免合金內部殘存氫氣。

3.3 微結構

等軸晶 Ti64 合金吸放氫處理前後之 OM 照片如 Fig. 7 所列，粗略觀察下，其相分佈特徵亦是維持不變，確立試片應保有等軸晶相分佈提供的機械性質特性。同樣地，經過吸放氫處理的試片 nano-etching 後，其 α 相區域亦受到晶粒細化生成之奈米結構的影響，影像呈現暗灰色。

進一步以 SEM 觀察表面奈米結構，探討 α 與 β 相區域內晶粒形態的變化，如 Fig. 8 所示，放大倍率為 6,000 倍。在此倍率觀察下，各樣品之等軸晶相分佈特徵皆維持；吸放氫 0.1 與 0.3 H/M 處理之試片的 SEM 照片，分別為 Fig. 8 (b)與(c)，顯示合金晶粒細化效果不甚顯著；

但隨氫化程度的增加，吸放氫 0.5、0.6 與 0.7 H/M 樣品之 SEM 照片，分別為 Fig. 8(d)、(e)與 (f)，可明顯觀察到 α 相內晶粒細化的效果，其奈米結構排列具方向性，且呈現薄片狀層層相堆形態，尺寸約略為 100 至 200 nm。而低倍率 OM 觀察下，發現等軸晶 Ti64 合金歷經 $\beta_H + \delta$ 相變化(0.9 H/M)後，發生氫脆的現象，樣品產生微米裂痕，寬度約略 10 μm 。

再由等軸晶 Ti64 合金 X-ray 繞射圖，如 Fig. 9 所示，首先，試片經過吸放氫處理後，合金維持其 α 與 β 組成，特徵峰與主特徵峰強度趨勢維持不變，且無發現氫化鈦相的殘留。 α 與 β 相晶格訊息比較如 Table 1 所示，吸放氫處理後之等軸晶試片其 $\alpha(1\ 0\ 1)$ 主特徵峰半高寬較未氫化樣品明顯變寬，且隨合金氫化處理程度的增加，半高寬亦增加，即 α 相內平均粒徑有縮小之現象，但亦不排除為晶格內應力的影響。但合金歷經生成 δ 相(0.7 H/M)後，觀察到半高寬有變小之趨勢，為氫脆現象導致內應力釋放所致。 β 相特徵峰(2 0 0)面半高寬則無明顯規律變化，因此較難比較。

3.4 微硬度測試

吸放氫處理之等軸晶 Ti64 合金硬度比較如 Fig. 10 所示。合金硬度受熱處理生成等軸晶相分佈的影響，硬度下降至 298 Hv，但隨著吸放氫處理程度增加，硬度提升。最大硬度值 383 Hv 發生於吸放氫 0.6 H/M 處理之樣品，提升達 28 %；隨之而後歷經 δ 相生成的 0.7 與 0.9 H/M 樣品，因金相觀察到的裂痕，而降低了合金硬度。

4. 結論

1. XRD 觀察合金吸放氫完成後無發現氫化鈦相殘留，等軸晶之 α 相主特徵峰受晶粒細化的影響，導致半高寬皆寬化。
2. 金相觀察，吸放氫處理不影響層狀與等軸晶相分佈的特徵排列，對維持其機械性質有相當幫助，符合實驗預設目標。
3. SEM 觀察到吸放氫處理，成功地細化了層狀與等軸晶 Ti64 合金， α 相區域內的晶粒，形成薄片狀奈米結構，尺寸介於 50 至 100 nm 之間。根據 Hall-Petch 經驗式，可幫助合金硬度的增強。
4. 吸放氫處理後的層狀與等軸晶 Ti64 合金，隨氫化程度增加硬度明顯增強，並於歷經 β_H 相變化後，達到硬度最高值分別為 394 與 383 Hv，提升幅度達 28 %。

參考文獻

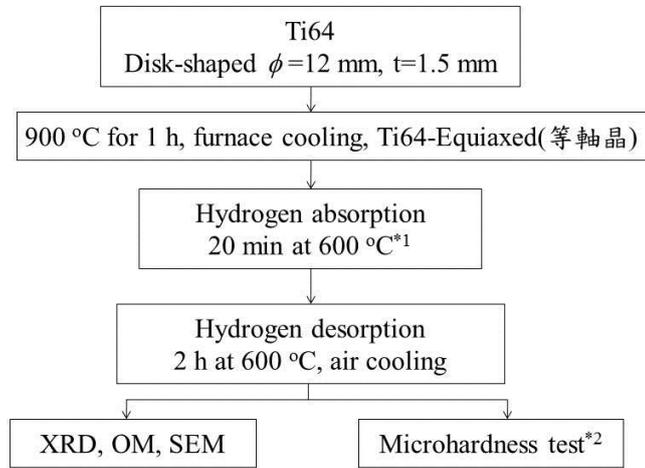
1. B.G. Yuan, C.F. Li, H.P. Yu and D.L. Sun, Influence of hydrogen content on tensile and compressive properties of Ti-6Al-4V alloy at room temperature, Mater. Sci. Eng. A, 527, 2010, pp.4185-4190.
2. E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer and D. Eylon, The effects of low fugacity hydrogen in duplex- and beta-annealed Ti-6Al-4V alloy, Mater. Sci. Eng. A, 381, 2004, pp.230-236.
3. C.C. Shen, C.Y. Yu and T.P. Perng, Variation of structure and mechanical properties of Ti-6Al-4V with isothermal hydrogenation treatment, Acta Mater., 57, 2009, pp.868-874.
4. C.C. Shen and T.P. Perng, Pressure-composition isotherms and reversible hydrogen-induced phase transformations in Ti-6Al-4V, Acta Mater., 55, 2007, pp.1053-1058.
5. M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert and C. Leyens: Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: C. Leyens and M. Peters, Editors. Titanium and Titanium Alloys, Wiley-Vch, Koln, 2003.

致謝

感謝國科會補助計畫 (NSC99-2221-E-155-091 及 NSC100-2221-E-155-039-MY2)。

Table 1. Variation in lattice constant, cell volume and full width at half maximum for Ti64 specimens

sample	α phase			β phase		FWHM		
	a	c	cell volume	a	cell volume	$\alpha(1\ 0\ 1)$	$\alpha(1\ 0\ 2)$	$\beta(2\ 0\ 0)$
Ti64-E	2.931	4.673	34.80	3.218	33.34	0.22	-	0.37
Ti64-E-0.1	2.928	4.669	34.73	3.225	33.53	0.39	-	0.56
Ti64-E-0.3	2.934	4.678	34.88	3.229	33.66	0.39	-	0.57
Ti64-E-0.5	2.937	4.673	34.88	3.233	33.79	0.50	-	0.42
Ti64-E-0.6	2.937	4.678	34.91	3.231	33.72	0.59	-	0.47
Ti64-E-0.7	2.937	4.669	34.84	3.233	33.79	0.50	-	0.34
Ti64-E-0.9	2.937	4.673	34.88	3.229	33.66	0.69	-	0.43



1

Fig. 1 Flow chart for the experimental in this study.

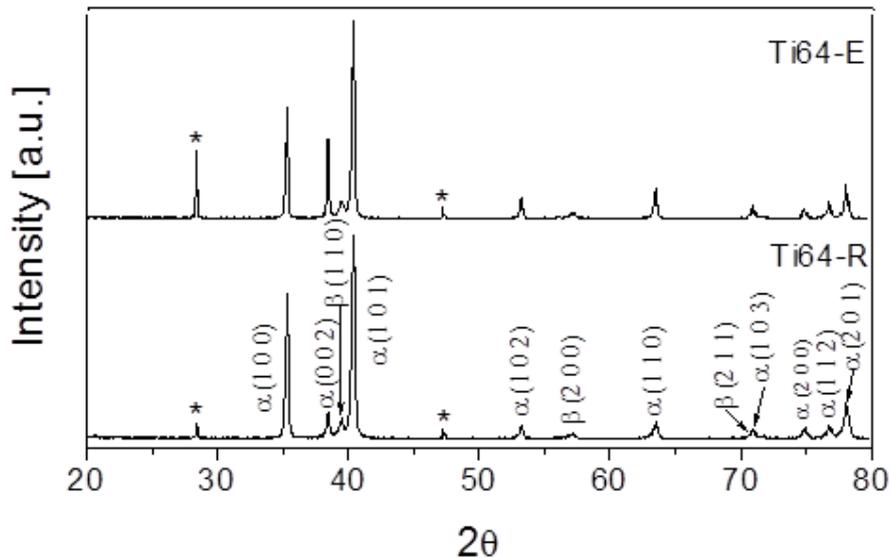


Fig. 2 XRD patterns of as-received and equiaxed structure for Ti64.

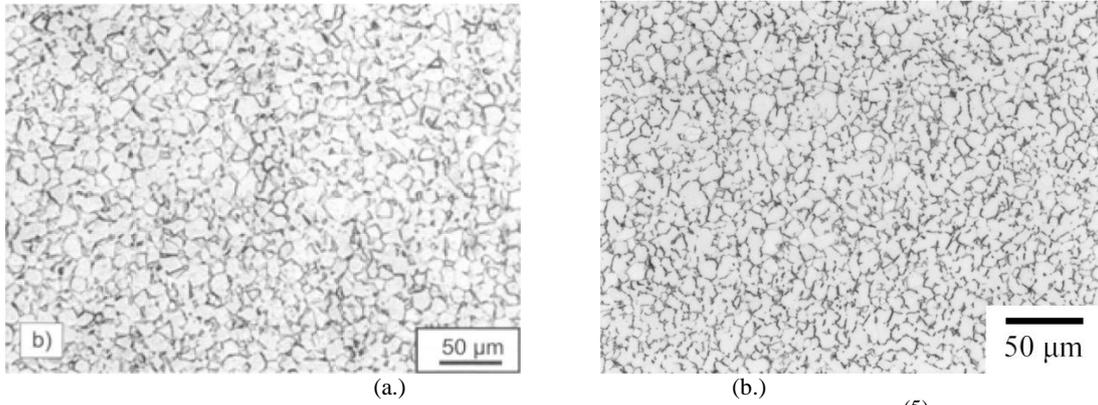


Fig. 3 Comparison of the equiaxed microstructures between a literature⁽⁵⁾ and this study.

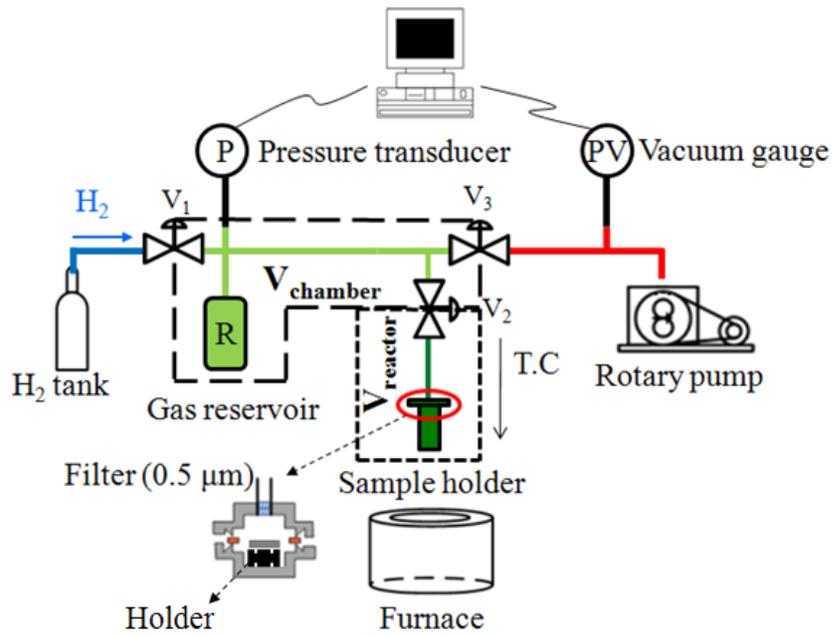


Fig. 4 PCI system used for hydrogenation experimental.

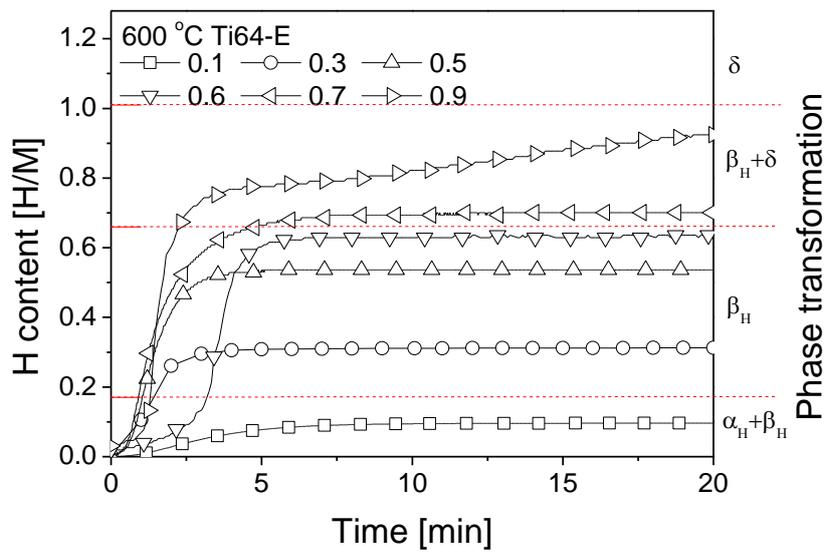


Fig. 5 hydrogen absorption curves for Ti64 specimens.

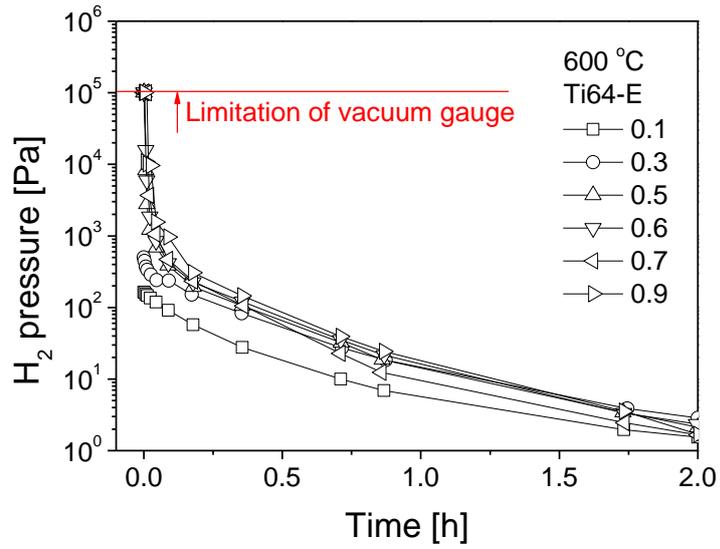


Fig. 6 hydrogen desorption curves for Ti64 specimens.

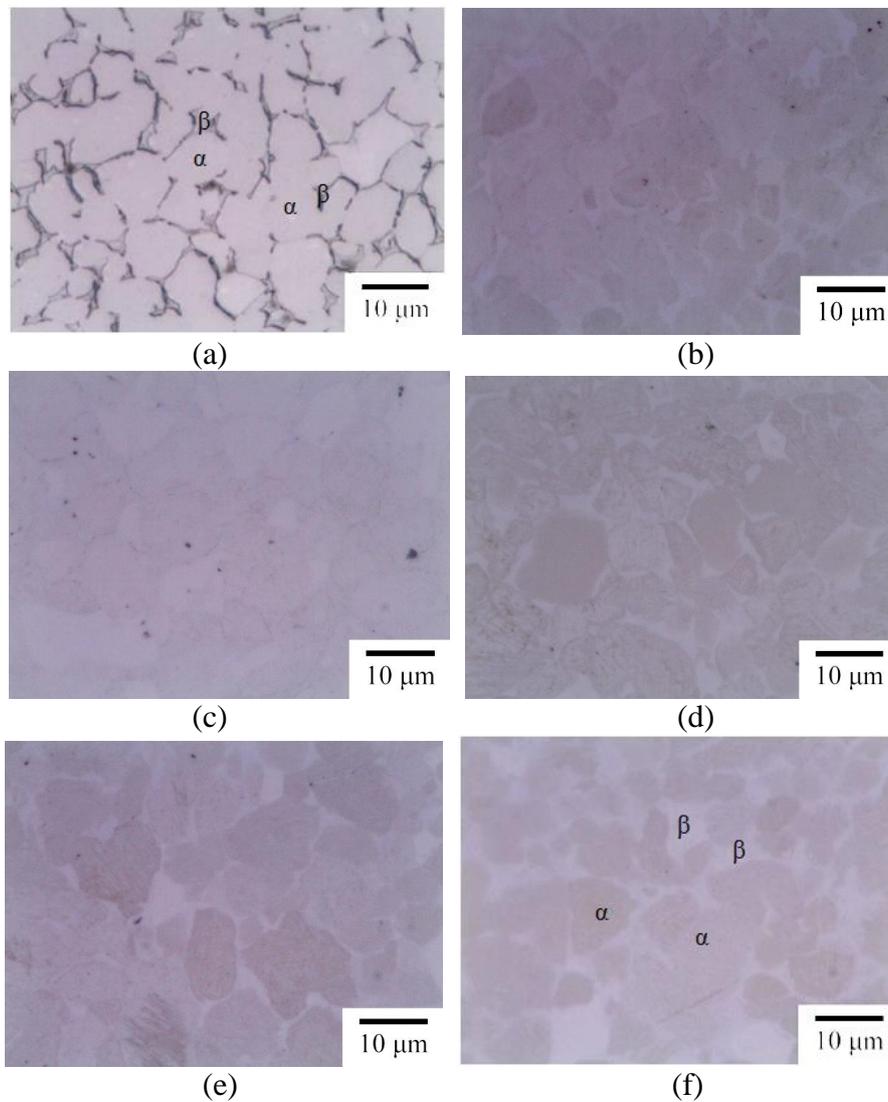


Fig. 7 OM micrographs for (a) as-equiaxed Ti64, and Ti64 hydrogenated and dehydrogenated with (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.6, (f) 0.7 H/M, respectively.

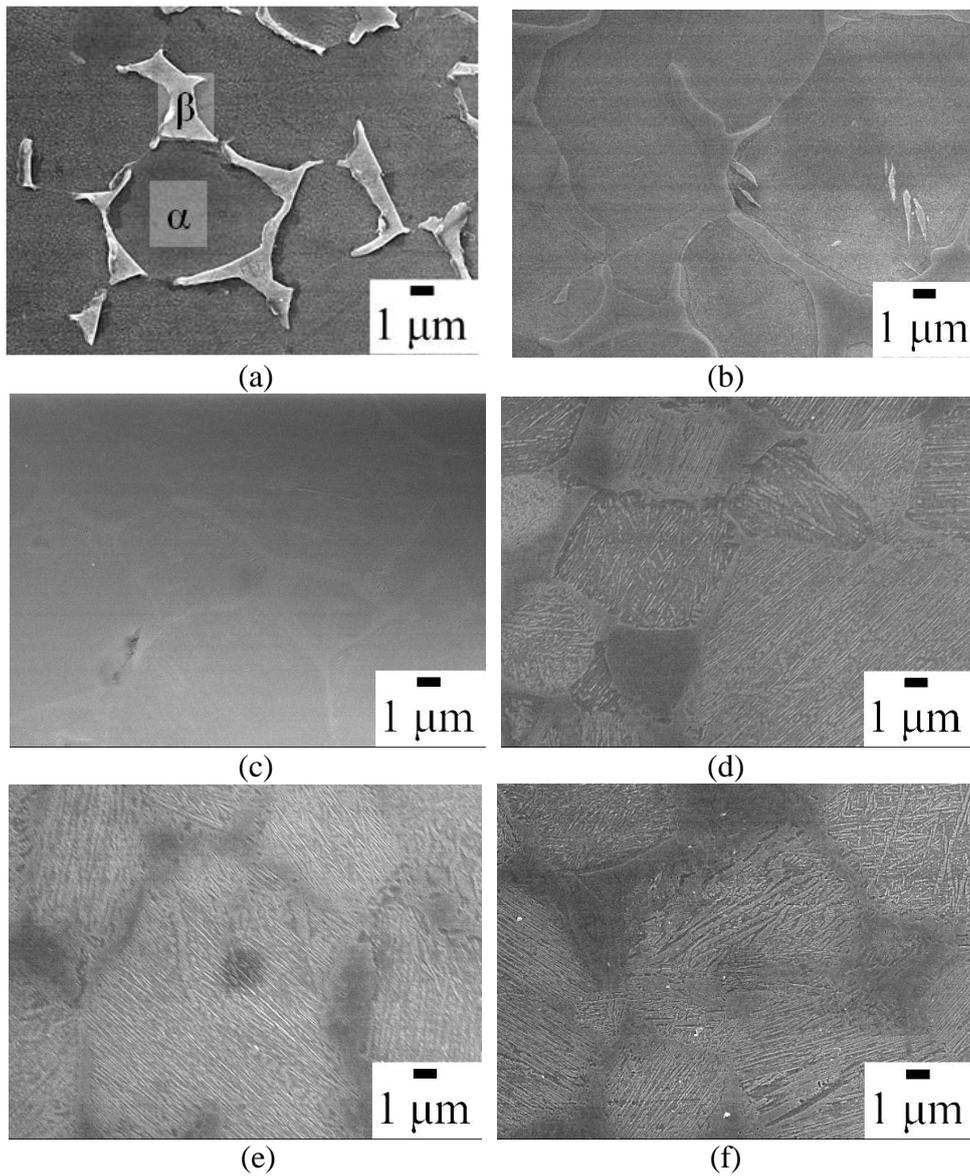


Fig. 8 SEM micrographs for (a) as-equiaxed Ti64, and Ti64 hydrogenated and dehydrogenated with (b) 0.1, (c) 0.3, (d) 0.5, (e) 0.6, (f) 0.7 H/M, respectively.

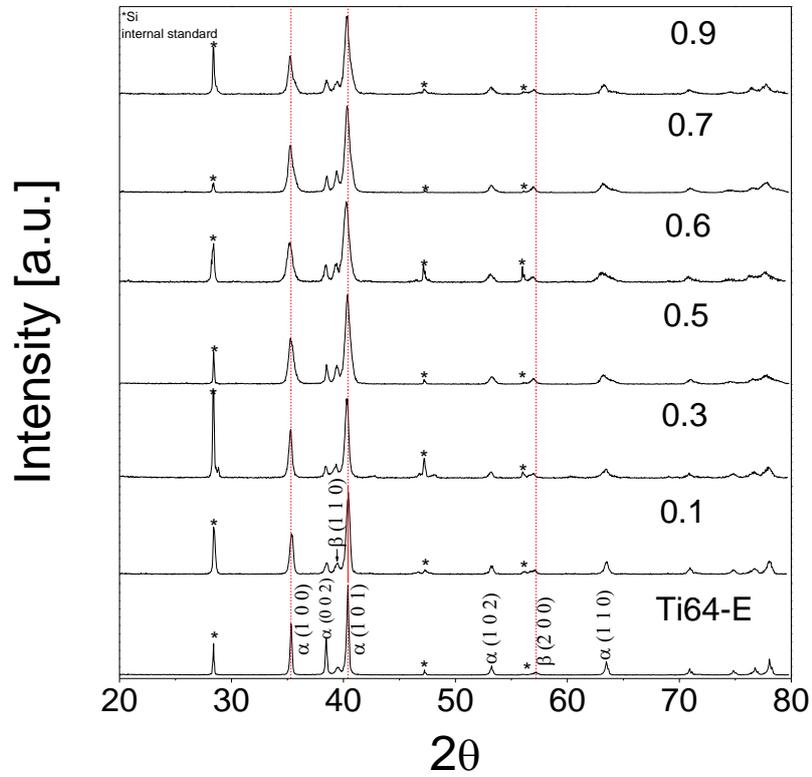


Fig. 9 XRD patterns for Ti64 alloys hydrogenated and dehydrogenated with 0.1, 0.3, 0.5, 0.6 and 0.7 H/M.

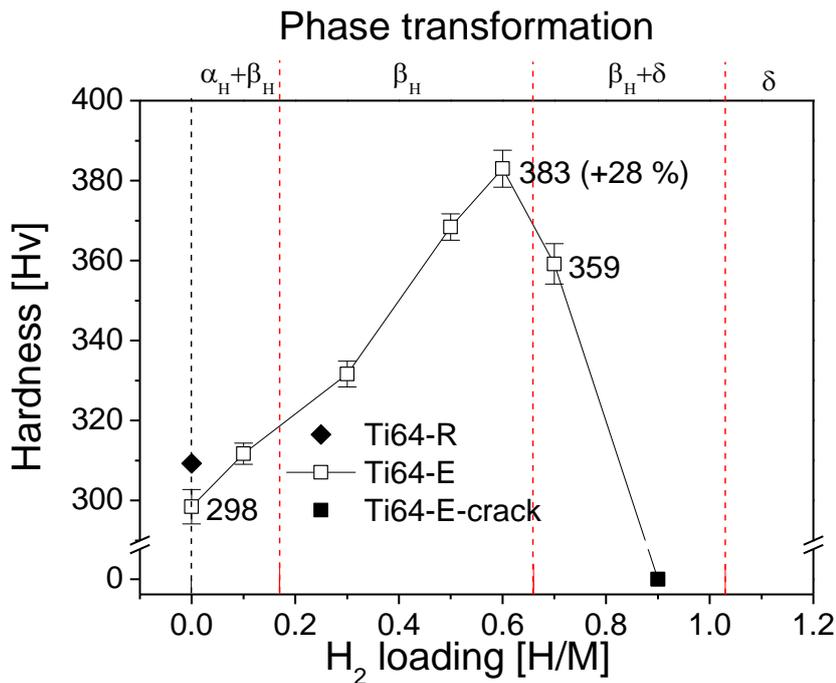


Fig. 10 Variation of the hardness value for Ti64 alloys.