

利用 N₂ 氣體鎢極電弧銲於鈦合金表面形成氮化鈦層的機制及磨耗行為研究

Formation mechanism and wear behavior of titanium nitride layer on the Ti-6Al-4V surface using a gas tungsten arc welding

林育奇¹
Yu Chi Lin

陳永傳^{1*}
Y.C. Chen

摘要

本研究利用 N₂ 氣體鎢極電弧銲，在不需要任何被覆粉末的條件下於鈦合金(Ti-6Al-4V)表面，臨場合成氮化鈦(TiN)被覆層。根據氮化鈦被覆層的顯微形貌及相組成分析實驗等，本研究推演出氮化鈦被覆層顯微形貌的形成機制。此外，實驗結果顯示，因為氮化鈦化合物存在於被覆層，不僅大幅提升鈦合金的表面硬度，更大幅提升耐磨耗能力。

關鍵字：惰性氣體鎢極電弧銲、耐磨耗、鈦合金、氮化鈦層

Abstract

In this investigation, titanium nitride (TiN) reinforcements were synthesized in situ on the surface of Ti-6Al-4V substrate using a gas tungsten arc welding (GTAW) cladding process. The evolution of the microstructure during cooling was elucidated and the relationship among the wear behavior of the clad layer, microstructures, and microhardness was determined. The experimental results reveal that the TiN clad layer specimen under a dry sliding wear test condition exhibited much better wear performance than that of the un-clad Ti-6Al-4V alloy specimen.

Keywords: Gas tungsten arc welding, Wear-resistance, Ti-6Al-4V alloy, Titanium nitride layer

1. 前言

鈦合金具耐腐蝕、高強度、重量輕，以及導熱性佳與熱膨脹係數低等特性，使鈦合金能廣泛的應用在航太方面，但是在一般的工程領域卻少有應用，主要是因為鈦合金的耐磨耗性差，在表面相互接觸下的摩擦過程中常引發嚴重的刮磨磨耗，導致表面成為最容易損壞的地方⁽¹⁾。因此，鈦合金表面科學是人們長久以來一直矚目的焦點。

有關鈦合金的表面改質處理，例如：碳化、氮化、硼化…等，發展至今大約有 50 年的歷史了⁽²⁾。但是這些處理製程需要在高溫及經過長時間才能完成，而且所形成的顯微結構也較不均勻⁽³⁾。除此之外，附帶的一些問題也隨之而來，如延展性及疲勞強度的降低等⁽⁴⁾。

其它表面改質方法如化學氣相沉積(CVD)及物理氣相沉積(PVD)等，這些方法所形成的鍍層與基材的結合力較差，往往在使用的過程中鍍層容易從基材上脫落⁽⁵⁾。

近年來，鈦合金的表面改質之研究主要是以雷射硬面被覆為主⁽⁶⁻⁹⁾，其中有一些研究是利用氮氣來當作遮蔽氣體，企圖在鈦合金表面形成較硬的氮化鈦層⁽¹⁰⁻¹²⁾。然而，雷射硬面被覆是一種相當昂貴的表面改質方式，而且有研究指出利用雷射硬面被覆在鈦合金表面所形成的氮化鈦層容易有裂縫產生⁽¹³⁾。後來，有學者發現要減少這些裂縫的方法，必須在雷射硬面被覆前將先將基材加熱，以降低在雷射硬面被覆過程中的溫度梯度，進而減少熱應力的殘留⁽¹⁴⁾。

除了雷射之外，另一種能夠產生高密度熱量的方式就是惰性氣體鎢極電弧銲(GTAW)，它可以利用電弧在工件表面產生局部高溫使材料熔融。電弧銲的設備成本遠低於雷射硬面設備，並且因為其體積較小，具有可現場加工的優點。然而，目前利用電弧銲來進行鈦合金表面改質處理的研究大多是利用氬氣當作遮蔽氣體，而以高溫淬火的方式使鈦合金材料的組織結構產生變化⁽¹⁵⁻¹⁶⁾，或利用被覆粉末的方式來進行表面改質⁽¹⁷⁻¹⁸⁾，尚未見到只利用氮氣而不需被覆粉末來做鈦合金表面改質的研究。因此，本研究嘗試利用鎢極電弧銲的設備來加熱鈦合金表面，並以 N₂ 做為遮蔽氣體，期能在鈦合金表面形成氮化鈦 (TiN) 被覆層，以提升鈦合金表面的硬度及耐磨性，進而開發較為經濟可行的鈦合金表面改質技術。

¹ 國立台灣大學機械工程學研究所

* 連絡作者 e-mail: chen735@ntu.edu.tw

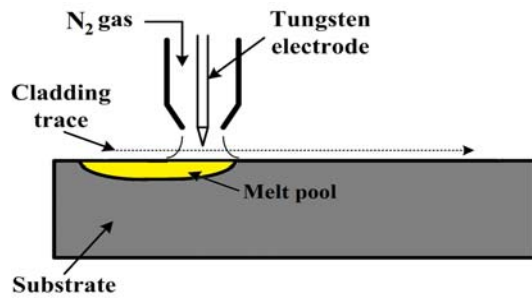


Fig. 1 Schematic illustration of the GTAW method.

2. 實驗方法

被覆試片所使用的基材為鈦合金 Ti-6Al-4V，於被覆處理前，先用 400 號砂紙拋光，將基材表面之氧化層去除，並利用綜合加工機加工至尺寸為 100mm×19mm×20mm (長×寬×高)。加工完後的表面以微硬度試驗機量測硬度，量測結果顯示 Ti-6Al-4V 基材的平均硬度值約 340HV_{1.0}。

惰性氣體鎢極電弧銲是利用鎢電極與工件間所產生的電弧熱，將被覆材料與基材熔解後結合，示意圖如第 1 圖所示。本研究利用 TIGWAVE 250 AC/DC 氬銲機來加熱 Ti-6Al-4V 合金，並噴覆氮氣，而於鈦合金表面形成氮化鈦(TiN)被覆層，其加熱參數如第 1 表所示。

被覆處理後的表面利用表面粗糙度儀進行表面粗糙度的量測。為瞭解被覆層顯微組織與成份的變化，本研究利用光學顯微鏡、電子微探儀與場發射掃描式電子顯微鏡等儀器進行微觀組織的觀察與分析。

鈦合金經過 GTAW 被覆處理過後，將被覆層的橫截面利用線切割機(wire-EDM)，把要分析的部分取出，進行研磨、拋光與清洗等程序以製作金相試片，完成後的試片表面以 Kroll's 腐蝕液進行腐蝕，腐蝕液的成份為 1%HF、18%HCl、30%HNO₃ 及 51%H₂O⁽¹⁹⁾。處理完成後的試片表面利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察被覆層內的顯微組織。而被覆層內基材與強化相的成份變化，利用電子微探儀(EPMA)、能量散佈光譜儀(EDS)、背向電子影像(BEI)觀察、X-ray 繞射分析儀等，進行有系統地分析。

在進行磨耗試驗前，本研究利用微小維克氏硬度試驗機針對強化相與基地進行硬度的量測，所使用的荷重為 0.025 kg。本研究的磨耗試驗採用 Pin-on-Disk 的磨耗型式，並在相同的磨耗條件下，比較被覆試片與 Ti-6Al-4V 基材的耐磨耗性，其磨耗參數如第 2 表所示。磨耗試驗所使用的上試片(Pin)為加工後的被覆試片，下試片(Disk)則採用直徑 60mm 及厚度 8mm 且熱處理過的 AISI 52100

軸承鋼，其硬度為 62HRC，下試片在進行磨耗試驗前先利用 600 號砂紙拋光，以確保下試片表面粗度一定，均為 Ra= 0.06 μm 左右。

Table 1 The GTAW process parameters.

Specimen number	Current (A)	Voltage (V)	Travel speed (cm/min)
S1	60	8	16
S2	60	8	8
S3	120	16	16
S4	120	16	8

Table 2 The wear test conditions.

Sliding conditions	Dry sliding
Load (N)	40
Sliding speed (m/s)	0.9
Sliding distance (m)	540
Temperature (°C)	Room temperature

3. 結果與討論

3.1 入熱量對被覆層之影響

在被覆過程中，加熱參數影響著加熱時的入熱量(Heat input)，而入熱量是影響被覆層表面及被覆層熔滲深度的主要關鍵，入熱量太大會引起基材軟化變形等問題出現。因此，入熱量是被覆時最需考量重點之一。入熱量的計算如公式(1)所示。

$$\text{入熱量} = \frac{A \times V \times 60}{v} \text{ (J/cm)} \dots\dots(1)$$

其中，A：加熱電流 (安培 A)

V：加熱電壓 (伏特 V)

v：加熱速度 (公分/分鐘, cm/min)

由公式(1)可以發現到影響入熱量的因素分別是加熱電流、加熱電壓及加熱速度，其中電壓是隨著電流的改變而有所變動，所以主要的關鍵參數變成電流與加熱速度。因此，電流愈大入熱量愈大，而加熱速度愈慢入熱量愈大。將第 1 表中加熱參數帶入公式(1)，可分別求得 S1、S2、S3、S4 的入熱量分別為 1.8 kJ/cm、3.6 kJ/cm、7.2 kJ/cm、14.4 kJ/cm。第 2 圖為被覆後的銲道表面，圖中 S4 為過大的入熱量使銲道產生嚴重變形及表面凹凸不平，反觀 S1~S3 則顯示了較佳的被覆表面，表面呈現金黃色的光澤。

第 3 圖為入熱量與被覆層厚度的關係，由圖中可以發現，隨著入熱量的增加被覆層厚度有增加的趨勢，當入熱量為 7.2 kJ/cm 會形成約 2.3 mm 的被覆層厚度。此外，因為 S3 的入

熱量較大，因此其被覆寬度較寬。利用表面粗糙度儀量測被覆表面粗糙度，如第 4 圖所示。結果顯示經被覆後的被覆層表面粗糙度以 S3 的為最佳，約為 $Ra=2.13 \mu\text{m}$ 。

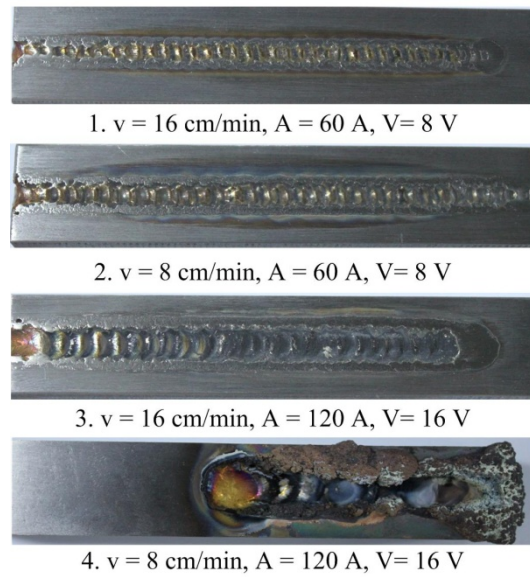


Fig. 2 Photograph of the surfaces after various process parameters.

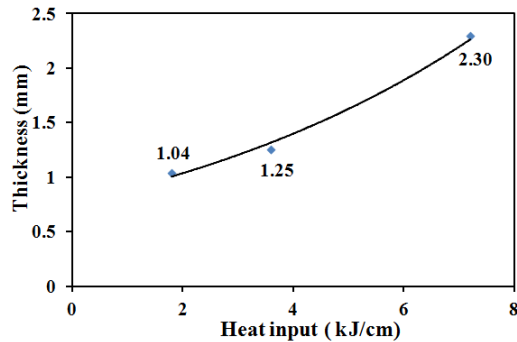


Fig. 3 Thickness of the clad layer at various heat input.

3.2 氮化鈦被覆層顯微結構

為了瞭解被覆層的顯微結構，因此實施 X-ray 繞射試驗，再由 JCPDS 資料庫去比對被覆層是由哪些相所組成，分析結果如第 5 圖所示。被覆層是由基地 Ti 及化合物 TiN 等所組成。另外，為了量測不同被覆條件下 TiN 與基地含量的比例，因此利用 S2 及 S3 做比較，其結果可以發現 S3 的 TiN 含量多於 S2，這是因為 S3 的入熱量較大且冷卻時間較長，使 TiN 能有較多的時間反應跟成長，因此 S3 的 TiN 較多且較粗大。

第 6 圖(a)~(c)分別為 S1~S3 在背相電子影像觀察下典型的微觀形貌，在相同的倍率下可以看出 S3 的 TiN 化合物較大，且占被覆層

的體積百分比比較多。由此可知 TiN 化合物的大小及體積百分比的多寡會隨著入熱量及冷卻速率的不同而改變，若入熱量越多，冷卻速率越慢，則被覆層中化合物越大，且占被覆層的比例越多。

第 7 圖(a)、(b)分別為典型的 TiN 被覆層頂部、底部及熱影響區(HAZ)的橫斷面顯微結構，大致上可觀察出被覆層顯微結構主要以橢圓形的化合物及類似樹狀晶的化合物為主(第 7 圖(a)所示)。經過 EDS 分析結果可以發現這些化合物是由 Ti 與 N 所組成。由此結果再搭配 XRD 的分析結果，可以確定這些化合物為 TiN。此外，熱影響區的微觀形貌呈現針狀的麻田散體形貌，這是因為基材冷卻速率較快所產生的冷激效應。值得一提的是，經此被覆製程不管是被覆表面或橫截面都沒有裂縫的產生。

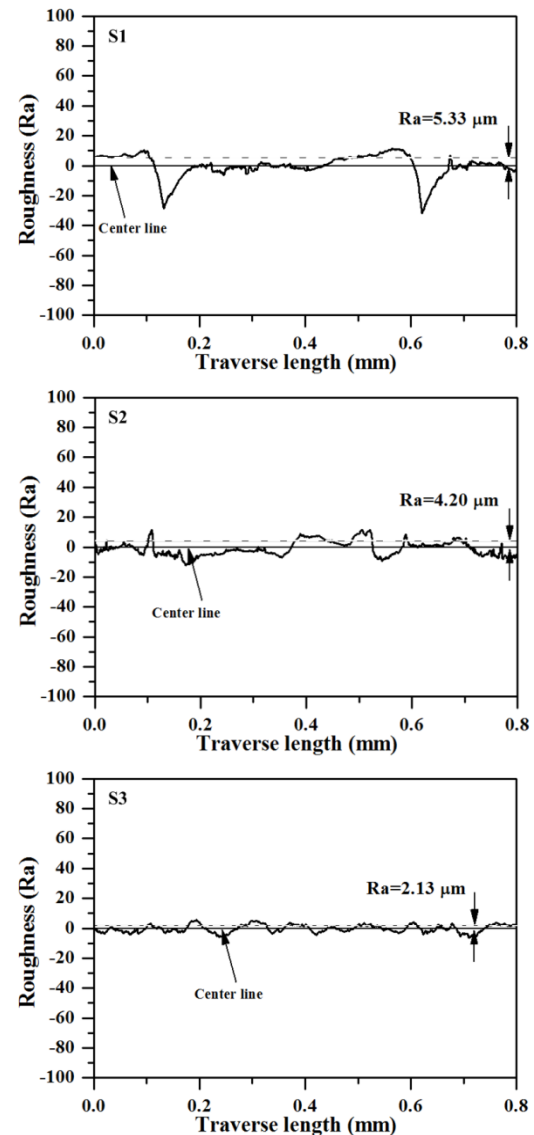


Fig. 4 Surface profile and roughness of the surfaces after various process parameters.

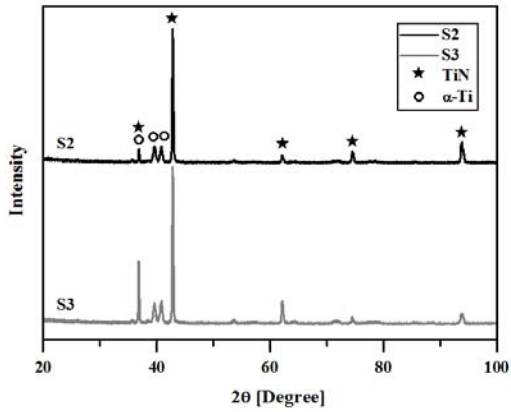


Fig. 5 X-ray diffraction spectra of TiN clad layer.

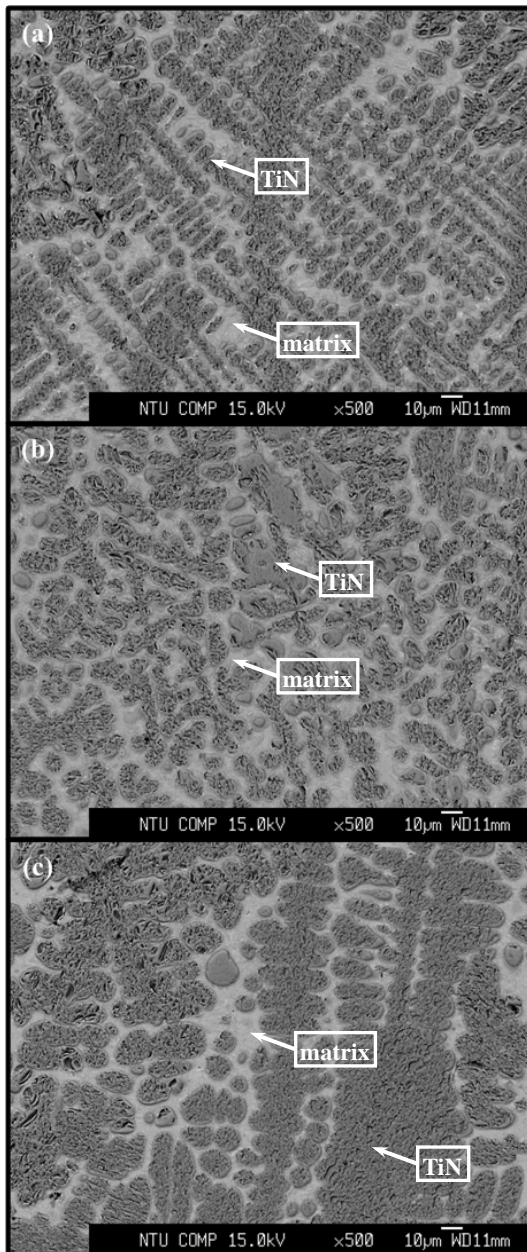


Fig. 6 Typical BEI micrographs of (a) S1; (b) S2; (c) S3 of TiN clad layer.

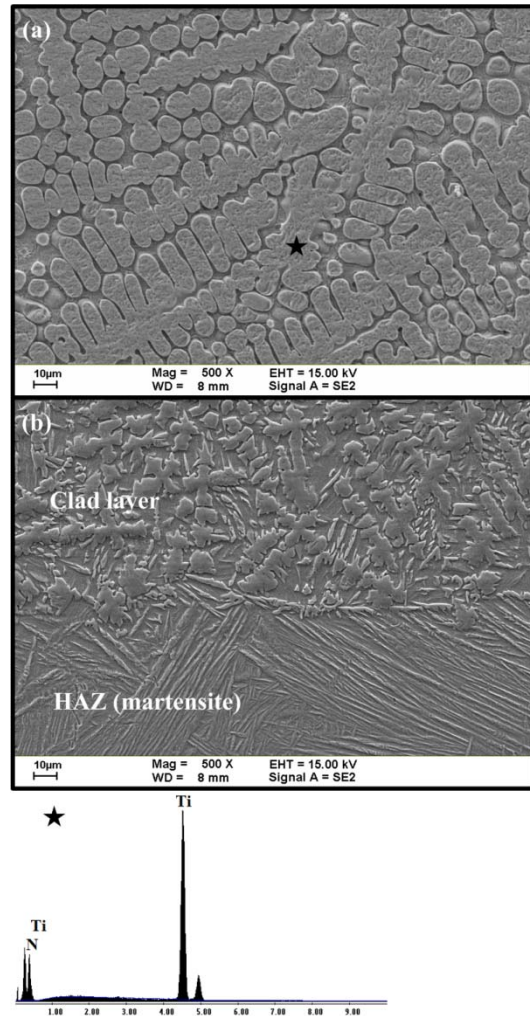


Fig. 7 Typical SEI micrographs of (a) top zone; (b) bottom zone and HAZ of TiN clad layer.

綜合以上的各種分析結果，提出了 TiN 被覆層組織形成機制如第 8 圖所表示。利用 GTAW 加熱使基材形成一鈦高溫熔池，接著遮蔽用的氮氣，會開始被熔池吸附並溶入熔池中。在被覆的過程中因熔池的高溫而使氮氣開始分解成 N 原子的型態存在於熔池內，如圖第 8 圖(a)、(b)所表示。隨著遮蔽氣體的持續噴襲及熱對流效應作用下，N 原子開始向熔池的底部擴散(第 8 圖(c))。熔池凝固過程中，因為 Ti 與 N 的化學親和力非常強，故熔池內的 Ti 原子會與氮氣分解出來的 N 原子結合成 TiN 化合物。根據 Ti-N 雙相平衡圖⁽²⁰⁾，TiN 熔點較 Ti 為高，因此在凝固過程中，TiN 化合物會先出現在熔池內(第 8 圖(d))。另外，由於液/固界面的推擠效應 TiN 化合物會將彼此間界面結合，形成樹狀晶的結構，而熱影相區因為冷激效應而形成針狀麻田散體形貌如第 8 圖(e)所示。第 8 圖(f)為最後的 TiN 被覆層橫斷面的顯微形貌。

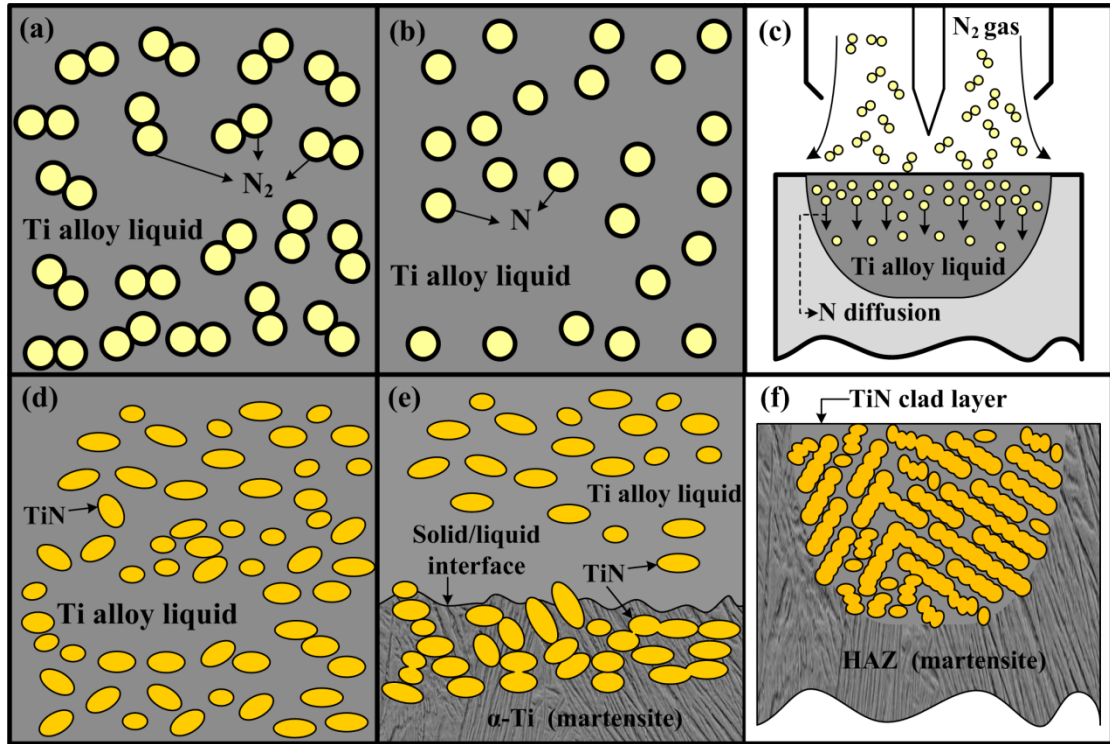


Fig. 8 . The diagram showing the formation mechanism of TiN clad layer.

3.3 氮化鈦被覆層的耐磨性

在進行磨耗試驗前先利用維克氏硬度試驗機 Vickers Hardness tester 進行被覆層硬度量測。第 3 表為被覆層中 TiN 化合物、基地及熱影響區的硬度，結果顯示 TiN 化合物硬度最高約為 3940 HV_{0.025}，基地的硬度約為 1106 HV_{0.025}，熱影響區的硬度約為 1061 HV_{0.025}。被覆層因為 TiN 化合物存在及基地相轉換，大幅提升了原本基材的硬度。

因為 S3 的被覆層厚度較厚，且 TiN 化合物較多，比較能代表 TiN 被覆層磨耗性質，故以 S3 當作為代表來與 Ti-6Al-4V 基材進行磨耗試驗的比較。將 TiN 被覆層磨耗試片與 Ti-6Al-4V 基材的磨耗試片在乾摩擦的條件下進行磨耗試驗。第 9 圖為 TiN 被覆層磨耗試片與 Ti-6Al-4V 磨耗試片在滑動速度 0.9 m/s 與相同滑動距離磨耗條件下之磨耗量。在這個結果中可以得知 Ti-6Al-4V 磨耗試片之磨耗量約 5.018 mm³，反觀 TiN 被覆層磨耗試片的磨耗量只有 0.036 mm³，僅為 Ti-6Al-4V 磨耗試片的 0.72%，兩者的磨耗量相差了約 139 倍。

第 10 圖為 TiN 被覆層磨耗試片與 Ti-6Al-4V 磨耗試片在磨耗試驗的過程中所記錄之摩擦係數，可以發現 Ti-6Al-4V 試片的摩擦係數較低（約 0.3~0.4），TiN 被覆層磨耗試片摩擦係數較高（約 0.5）。這是因為 Ti-6Al-4V 試片表面較軟，容易產生塑性流動(Plastic flow)，此外，磨耗表面溫度隨著滑動距離增

加，引發的溫度上升效應，使 Ti-6Al-4V 試片表面有明顯的軟化現象，減小了對磨表面間的阻力，因此 Ti-6Al-4V 試片摩擦係數較低；反觀 TiN 被覆層磨耗試片因為表面上存在著許多較硬的 TiN 化合物，而且 TiN 化合物與基地相的結合性良好，因此在磨耗過程中不易脫落，也不易磨損，故磨耗機制主要為二體刮磨磨耗。也因為二體刮磨的發生使與 TiN 被覆層對磨件間摩擦力較大，導致 TiN 被覆層磨耗試片摩擦係數較高。

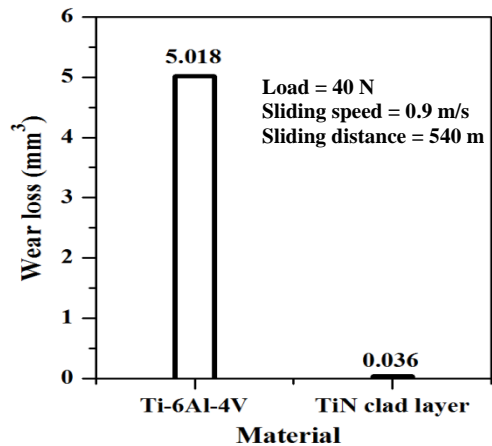


Fig. 9 Wear volume of the Ti-6Al-4V and TiN clad layer at the same wear test conditions.

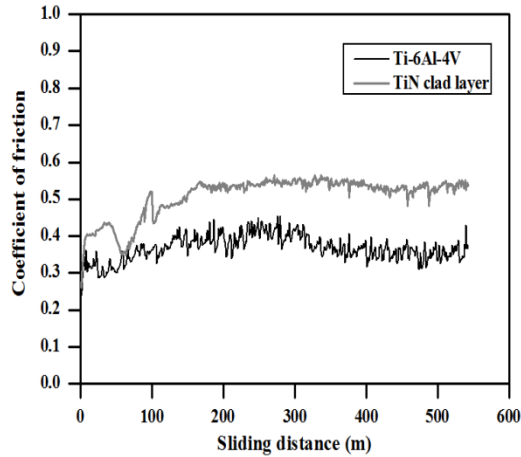


Fig. 10 The friction coefficient as a function of sliding distance.

Table 3 The hardness of the phases in the clad layer.

Area	Hardness
TiN	3940 HV _{0.025}
matrix	1106 HV _{0.025}
HAZ	1061 HV _{0.025}

第 11 圖及第 12 圖分別為 TiN 被覆層磨耗試片與 Ti-6Al-4V 試片之磨耗表面。由第 11 圖可以發現 TiN 被覆層磨耗試片磨耗表面有一些磨屑黏著，整體磨耗特徵以較淺的刮磨磨耗(Abrasive wear)及磨屑堆積的特徵為主。由第 11 圖中的磨耗表面上可以明顯看到有堅硬的 TiN 化合物散佈在基地上，配合更大的倍率的電子影像可以發現磨耗表面上並沒有因為 TiN 化合物脫落而留下的凹坑，這也更說明了 TiN 化合物與基地間有著非常緊密的結合。此外，TiN 化合物的熔點較高，因此摩擦過程所引發的溫度上升效應，不足以使其有明顯的軟化現象，基於以上因素 TiN 化合物能有效的提升被覆層耐磨耗能力。

第 12 圖中 Ti-6Al-4V 試片的磨耗表面呈現嚴重的刮磨磨耗，試片表面存在著許多較深的刮痕。在磨耗過程中 Ti-6Al-4V 試片與對磨件相互對磨，因為 Ti-6Al-4V 磨耗表面的降伏應力較低較容易引發塑性變形，而且滑動過程中表面溫度上升，使表面更容易軟化。因此，對磨件上的硬顆粒能輕易的將材料刮除，並留下較深的刮痕。

4. 結論

1. 本研究成功地以 N₂ 氣體鎢極電弧鍍在鈦合金 Ti-6Al-4V 基材表面快速形成硬度極高且

沒有裂縫的被覆層，被覆層中主要的相為 TiN 化合物。

2. 在多種被覆入熱量的比較下，入熱量為 7.2 kJ/cm 時，能夠形成較厚且表面較佳的被覆層，其厚度約 2.3 mm，表面粗度約 Ra=2.13 μm。
3. 由金相觀察及相成份分析結果可知，TiN 化合物隨著入熱量的增加而有較多的機會凝聚並長成較粗大的樹狀晶結構。
4. 由於堅硬的 TiN 化合物不但熔點高，與基地間的結合能力也非常好，因此摩擦過程所引發的溫度上升，亦能使 TiN 化合物固著於被覆層中不被移除，因而能有效提升其耐磨耗能力。
5. 由實驗結果得知，以 N₂ 氣體鎢極電弧鍍處理，能使 Ti-6Al-4V 基材表面硬度顯著增高，而使其耐磨耗能力提升百倍以上。

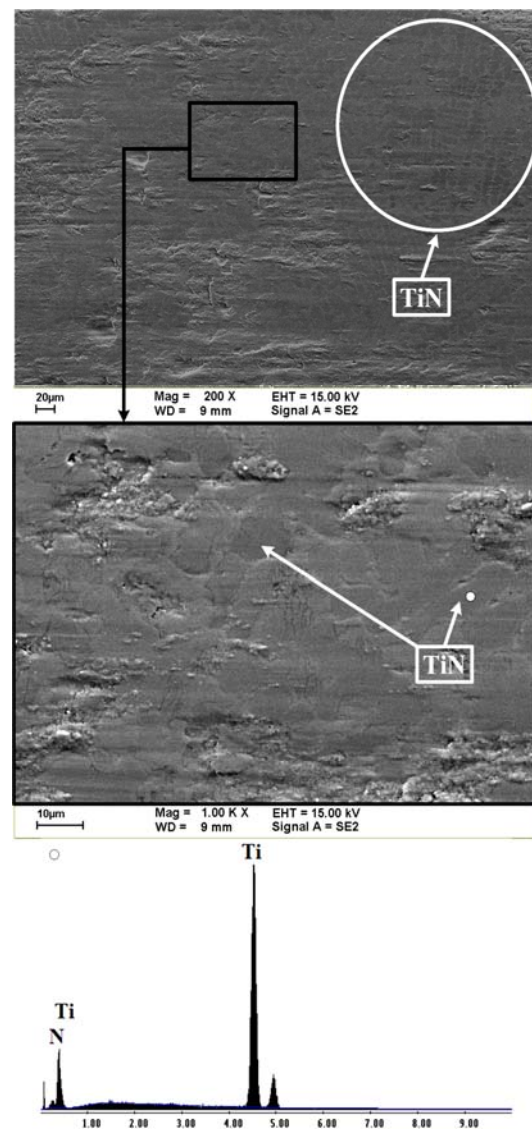


Fig. 11 Typical worn surface of the TiN clad specimen.

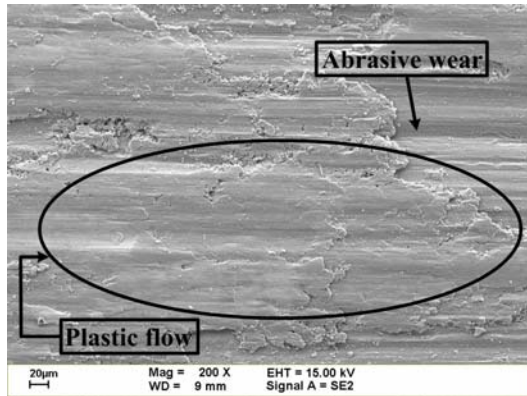


Fig. 12 Typical worn surface of the Ti-6Al-4V specimen.

誌謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會計畫 (NSC100-2221-E-002-047-MY3) 的經費補助，在此深表感謝。

參考文獻

1. K. Holmberg, A. Mathewa, *Coatings Tribology*, Elsevier, New York, pp. 1-6, 1994.
2. R. Hanzell, *Metal progress*, Vol. 65, pp. 81-89, 1954.
3. R.A. Rowntree, 2nd Eur Space Mechanisms and Tribology Symp, Conf Proc, J.L. Murray, Ed., Meersburg, pp. 167-171, 1985.
4. E. Mitchell, P. Brotherton, *Surface Treatments for Improving the Wear-Resistance and Friction Properties of Titanium and its Alloy*, *Journal of the Institute of Metals*, Vol. 93, pp. 381-386, 1964.
5. J.A. Davidson and A.K. Mishra: *Surface Modification Technologies V*, Conf. Proc., T.S. Sudarshan and J.F. Braza, eds., Institute of Materials, Birmingham, 1992, p. 1
6. P. Jiang, X.L. He, X.X. Li, L.G. Yu, H.M. Wang, *Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy*, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 130, pp. 24-28, 2000.
7. M.H. Wang, Y.F. Liu, L.X. Guo, S.L. Dong, *Microstructure and wear resistance of laser clad Ti₅Si₃/NiTi₂ intermetallic composite coating on titanium alloy*, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 338, pp. 126-132, 2002.
8. D. Galvan, V. Ocelik, Y. Pei, B.J. Kooi, Jeff T.M. De Hosson, E. Ramous, *Microstructure and properties of TiB/ Ti-6Al-4V coatings produced with laser treatments*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 13, No. 4, pp. 406-412, 2004.
9. Y.S. Tian, C.Z. Chen, L.X. Chen, Q.H. Huo, *Microstructures and wear properties of composite coatings produced by laser alloying of Ti-6Al-4V with graphite and silicon mixed powders*, *Material Letters*, Vol. 60, No. 1, pp. 109-113, 2006.
10. P. Jiang, X.L. He, X.X. Li, L.G. Yu, H.M. Wang, *Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy*, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 130, pp. 24-28, 2000.
11. Y. S. Tina, C.Z. Chen, L.X. Chen, Q. H. Huo, *Crack-free wear resistance coatings produced on pure titanium and Ti-6Al-4V by laser nitriding*, *Surface Review and Letters*, Vol. 12, pp. 741-744, 2005.
12. J.J. Dai, S.Q. Hou, *Laser gas nitriding of titanium and titanium alloys*, *Surface Review and Letters*, Vol. 16, pp. 789-796, 2009.
13. H. Xin, S. Mridha, T. N. Baker, *The effect of laser surface nitriding with a spinning laser beam on the wear resistance of commercial purity titanium*, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 20-30, 1996.
14. V.M. Weerasinghe, D.R.F. West, J. de Damborenea, *Laser surface nitriding of titanium and a titanium alloy*, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 58, pp. 79-86, 1996.
15. F. Karimzadeh, M. Heidarbeigy, A. Saatchi, *Effect of heat treatment on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldments*, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 206, pp. 388-394, 2008.
16. M. Balasubramanian, V. Jayabalan and V. Balasubramanian, *Optimizing the pulsed current GTAW parameters to attain maximum impact toughness*, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 23, pp. 69-73, 2008.
17. Y.C. Lin, Y.C. Lin, *Elucidation of microstructure and wear behaviors of Ti-6Al-4V cladding using tungsten boride powder by the GTAW method*, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 8, pp. 247-253, 2011.
18. A.S. Rao, G. M. Reddy, K. S. Prasad, *Microstructure and tensile properties of dissimilar metal gas tungsten arc welding of aluminium to titanium alloy*, *Materials Science and Technology*, Vol. 27, pp. 65-70, 2011.
19. George F. Vander Voort, *Metallography principles and practice*, McGraw-Hill, New York, USA, 1984.
20. ASM handbook, vol. 3, Alloy Phase.