

# 鈦合金表面以氬鐸被覆碳化鎢粉末後之微結構 及磨耗行為研究

## Elucidation of Microstructure and Wear Behaviors of Ti-6Al-4V Alloy Clad Tungsten Carbide Powder by GTAW Method

林育奇<sup>1</sup>  
Yu Chi Lin

林原慶<sup>2</sup>  
Y. C. Lin

陳永傳<sup>1\*</sup>  
Y.C. Chen

### 摘要

本研究利用惰性氣體鎢極電弧鐸(GTAW)被覆方式將碳化鎢陶瓷粉末被覆在鈦合金(Ti-6Al-4V)表面,並成功地臨場合成碳化鈦(TiC)及鎢(W)強化相。

根據場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、電子微探儀(EPMA)以及 X-ray 繞射儀(XRD)等分析儀器一系列的分析結果,本研究推演出形成碳化鎢被覆層顯微形貌的機構及其主要的磨耗機制。

由實驗結果發現因為碳化鈦及鎢等強化相存在於被覆層,不僅大幅提升鈦合金的表面硬度,更提升其耐磨耗能力至少 10 倍以上。

關鍵字：惰性氣體鎢極電弧鐸、耐磨耗、鈦合金、碳化鎢、臨場合成

### Abstract

In this investigation, titanium carbide (TiC) and W phase reinforcements were synthesized in situ using a gas tungsten arc welding (GTAW) cladding process in which tungsten carbide (WC) powder was used to clad Ti-6Al-4V substrate. The evolution of the microstructure during cooling was elucidated and the relationship among the wear behavior of the clad layer, microstructures, and microhardness was studied. The experimental results reveal that the WC clad layer specimen under a dry sliding wear test condition exhibited much better wear resistance than that of the un-clad Ti-6Al-4V alloy specimen.

Keywords: Gas tungsten arc welding,  
Wear-resistance, Ti-6Al-4V alloy,  
Tungsten carbide clad layer,  
In situ synthesized

### 1. 前言

鈦合金具耐腐蝕、高強度、低密度、導熱性佳與熱膨脹係數低等特性。鈦合金依其合金

元素不同微結構也相異,其中 Ti-6Al-4V 具有  $\alpha + \beta$  混合相,佔所有鈦合金的使用量約為 70%,其拉伸強度至少可達到 900MPa,密度 4.5g/cm<sup>3</sup>。Ti-6Al-4V 因為其高強度與韌性且具有良好的抗蝕能力,廣泛地應用在航太工業、石化工業、航海工業與生化醫學等領域中,如噴射引擎葉片、渦輪機零件或醫療移植器具等。然而,純鈦或鈦合金皆具有較差的耐磨耗性(比 300 系列不鏽鋼要差),與相同材料或其他材料滑動接觸時呈現高摩擦係數、低的抗黏著磨耗(adhesive wear)等缺點<sup>(1-4)</sup>,因此限制其應用的範圍。

碳化鎢(WC)是一種由鎢和碳組成的化合物,碳化鎢的硬度極高,電阻亦低,粉末呈灰黑色,熔點為 2870°C。常被用做切削刀具材料,可切削不鏽鋼,或用來製造高硬度裝甲、穿甲彈彈芯或原子筆的筆尖圓珠,以及一些需要高硬度的運動器材零件等。2005 年 Ocelik 等人<sup>(5)</sup>利用雷射鐸接將 WC 粉末顆粒被覆在 Ti-6Al-4V 表面上。以 SEM 觀察到 WC 顆粒外圍會包覆著一層 W<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C 外又包著一層 TiC 的微觀結構。

目前鈦合金表面被覆技術研究主要以雷射硬面被覆為主<sup>(6-9)</sup>,而本研究則企圖利用鐸接硬面被覆的方式來改善鈦合金耐磨耗性能。以氬鐸(GTAW)進行表面被覆處理的原因,主要是因為不同材料的粉末對於雷射光吸收率各有不同,而氬鐸卻沒有這種問題,且在各種被覆粉末加熱過程中優先選擇性的問題較小。此外,其被覆區與基材的結合強度,可經由改變鐸接電流大小,控制被覆區的稀釋率。最後,由於電極的移動方式,可分為自動和手動的方式進給,因此適用於幾何形狀較複雜的表面被覆,並且具有現場加工能力及設備成本低等優勢。以雷射鐸接設備成本來說,一台雷射加工機至少要價 800 萬新台幣,而氬鐸設備卻只要 5 萬新台幣就左右。基於上述優點,本論文希望藉由實驗的方法配合各種分析技術,對鈦合金表面被覆處理利用氬鐸被覆的方式進行有

<sup>1</sup> 國立台灣大學機械工程學研究所

<sup>2</sup> 國立台灣科技大學機械工程學系

\* 連絡作者 e-mail:chen735@ntu.edu.tw

系統的研究，並期望能以最少的成本達到所需的目標。

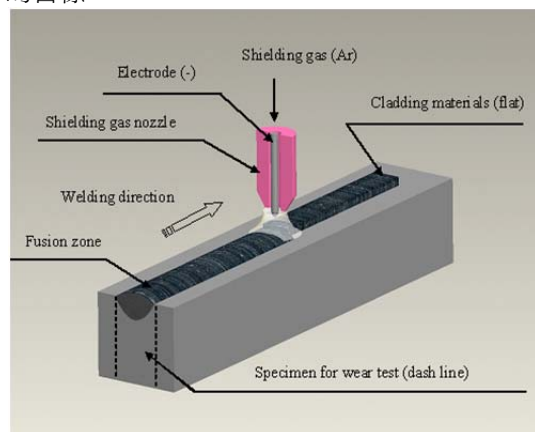


Fig. 1 Schematic illustration of the GTAW method.

## 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<sub>1.0</sub>。

本研究以固定體積的碳化鎢陶瓷粉末作為被覆材料，為避免氬銲後黏結劑殘留元素的影響，選用含 4% 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol) +96% 水作為粉末結合劑，碳化鎢陶瓷粉末與黏結劑充分調和後，在 Ti-6Al-4V 表面上預敷成 80mm×6mm×2mm (長×寬×高) 的銲條，隨後放入 60°C 的烤爐中，烘烤 24 小時，以確保銲條水份完全烘乾。

氬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，其銲接電壓  $V=17V$ ，銲接電流  $A=120A$  (DC)，銲接速度  $v=0.65 \times 10^{-3} m/s$ ，銲接過程中噴覆氬氣來保護銲件。

被覆層的顯微組織會影響被覆層的耐磨耗能力與機械性質，因此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%HNO<sub>3</sub> 及 51%H<sub>2</sub>O<sup>(10)</sup>。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) 的定量分析、面掃描 (Color mapping)

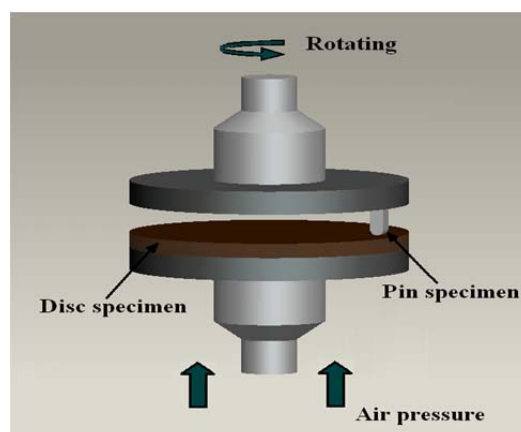


Fig. 2 Schematic illustration of the pin-on-disk wear test.

Table 1 The wear test conditions.

Sliding conditions	Dry sliding conditions
Load (N)	40
Sliding speed (m/s)	0.9
Sliding distance (m)	3257
Temperature (°C)	Room temperature

分析與背向電子影像 (BEI) 觀察，X-ray 繞射分析儀等，進行有系統地分析。

將被覆層橫截面試片經過鑲埋並拋光處理後，試片安置在微硬度試驗機上的虎鉗座，調整微硬度試驗機施加荷重為 1.0kg，開始進行被覆層硬度值的量測。從被覆層橫截面的頂端開始往基材內部量測，每間距 0.2mm 量測一點硬度，此量測所獲得的維克氏硬度值即為被覆層的整體硬度分佈。

本研究的磨耗試驗採用 Pin-on-Disk 的磨耗型式 (第 2 圖)，並在相同的磨耗條件下，評估被覆試片與 Ti-6Al-4V 基材的耐磨耗性，其磨耗參數如第 1 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，為了確保下試片表面粗度均約為  $Ra=0.06 \mu m$ 。

## 3. 結果與討論

### 3.1 碳化鎢被覆層顯微結構

第 3 圖 (a)~(c) 分別為典型的 WC 被覆層頂部、中部及底部橫斷面的顯微結構，大致上可觀察出被覆層顯微結構主要由白色組織、黑色

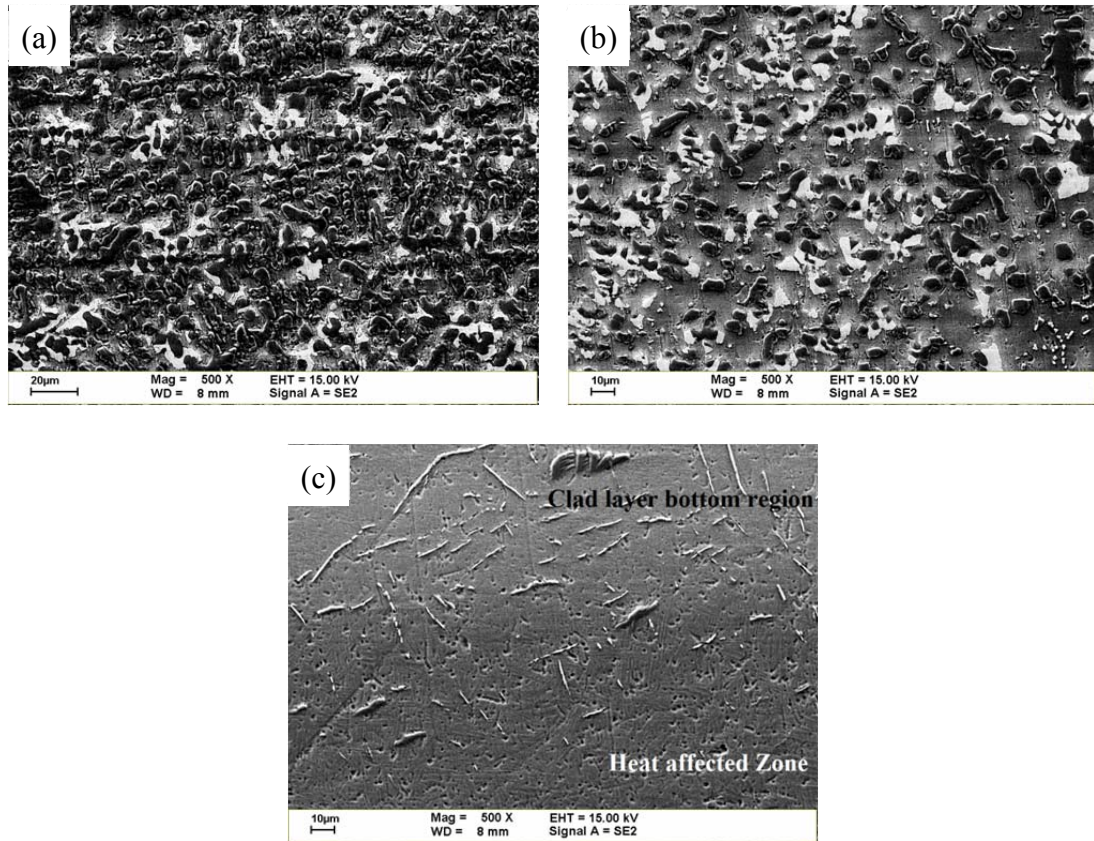


Fig. 3 SEM micrographs of (a) top region; (b) middle region; (c) bottom region and heat affected zone of WC clad layer after etching in Kroll's reagent for two hours.

組織所組成。比較第 3 圖被覆層各部位顯微結構可以發現其顯微形貌都不相同，這是因為在氬鎔過程中，因為冷卻速率、成份變異等不同因素的影響，造成被覆層頂、中、底部之微觀形貌會有所不同，以及熱影響區(heat-affected zone)與基地微觀形貌也不相同；除此之外因為加熱及冷卻時間較短，因此會使被覆顆粒溶解時，熔池內的局部區域之化學成份不均勻。

由於被覆層頂部的冷卻速率高於心部，因此可以觀察到組織有叢集的現象，而且組織的大小較細緻。被覆層中間區域的冷卻速率最慢，其組織較頂部粗大，且組織較少，組織與組織彼此之間間隔也較大。被覆層底部與基材間有著明顯的界面，而且被覆層底部的組織多為針狀，且寬度都小於  $1\mu\text{m}$ 。熱影響區中基地相呈現麻田散體組織形貌。

為了確認被覆層是由那些相所組成，因此進行更進一步分析，第 4 圖及第 5 圖分別為背向電子影像及面掃描的分析結果，其結果顯示白色組織在 W 的能量譜上都有顯示較高的能量強度，由此可以確認白色組織主要為 W 所組成；此外，白色組織外圍與基地相接處有包覆一層在 Ti 及 W 的能量譜上都有顯示偏高的能量反應，因此推測白色組織外圍有包覆一層由 Ti 與 W 所組成的相，而白色組織物與黑色

組織交接處在 W 及 C 的能量譜上都有顯示較高的能量強度，因此推測白色組織與黑色組織交接處有一層 W 與 C 所組成的 W-C 化合物。另外，顆粒狀及樹枝狀的黑色組織在 Ti 以及 C 的能量譜上都有顯示較高的能量強度，因此也推測顆粒狀及樹枝狀的黑色組織是由 Ti 及 C 所組成。此外由 EPMA 中的定量分析白色組織中各元素的比例，其分析結果(第 4 圖)顯示，白色組織外層 Ti 與 W 原子百分比比較高，因此推測白色組織外層有 Ti-W 化合物的包覆。最後利用 X-ray 繞射分析儀進一步分析被覆層表面的相組成，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 6 圖所示。WC 被覆層成份分析結果指出，WC 被覆層分別是由 Ti、W、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 、TiC 及 VC 等所組成。由以上的分析結果可知，出現在白色組織與黑色組織交接處的 W-C 化合物為  $\text{W}_2\text{C}$ ；而包覆在白色組織外層的 Ti-W 化合物為  $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ ，但是並沒有分析出 WC 相的存在，配合微觀金相圖也沒發現 WC 粉末顆粒的殘留，因此判定 WC 有可能幾乎完全分解並結合成新的相。



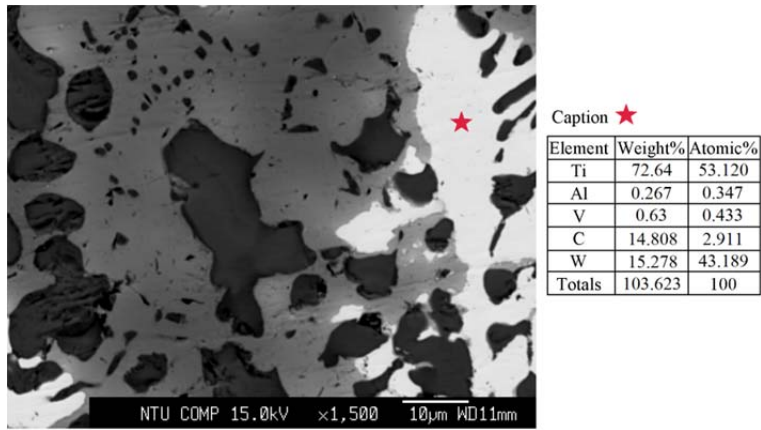


Fig. 4 Backscattered electron image of WC clad layer.

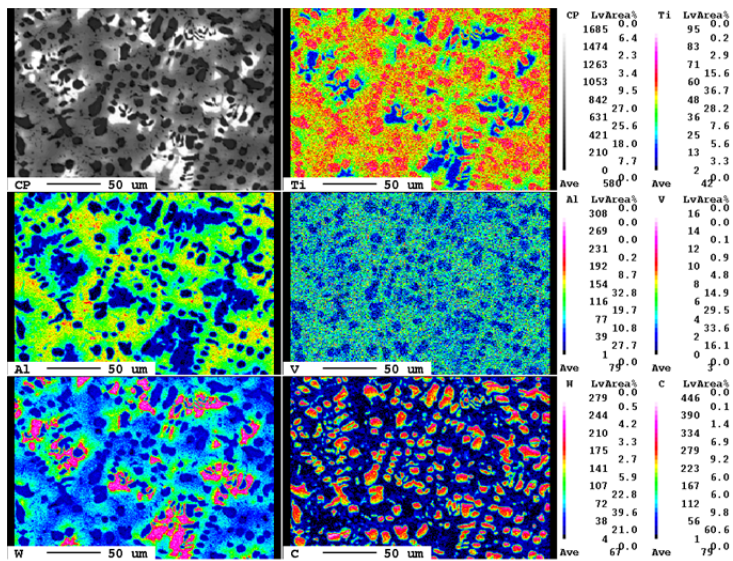


Fig. 5 EPMA elemental map of WC clad layer.

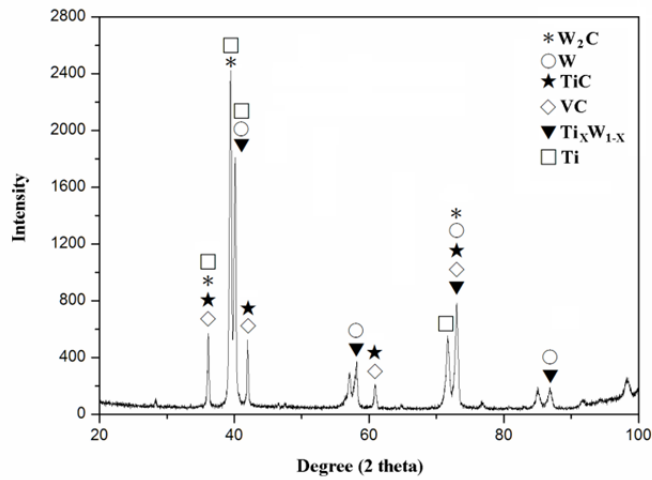


Fig. 6 X-ray diffraction spectra of WC clad layer.

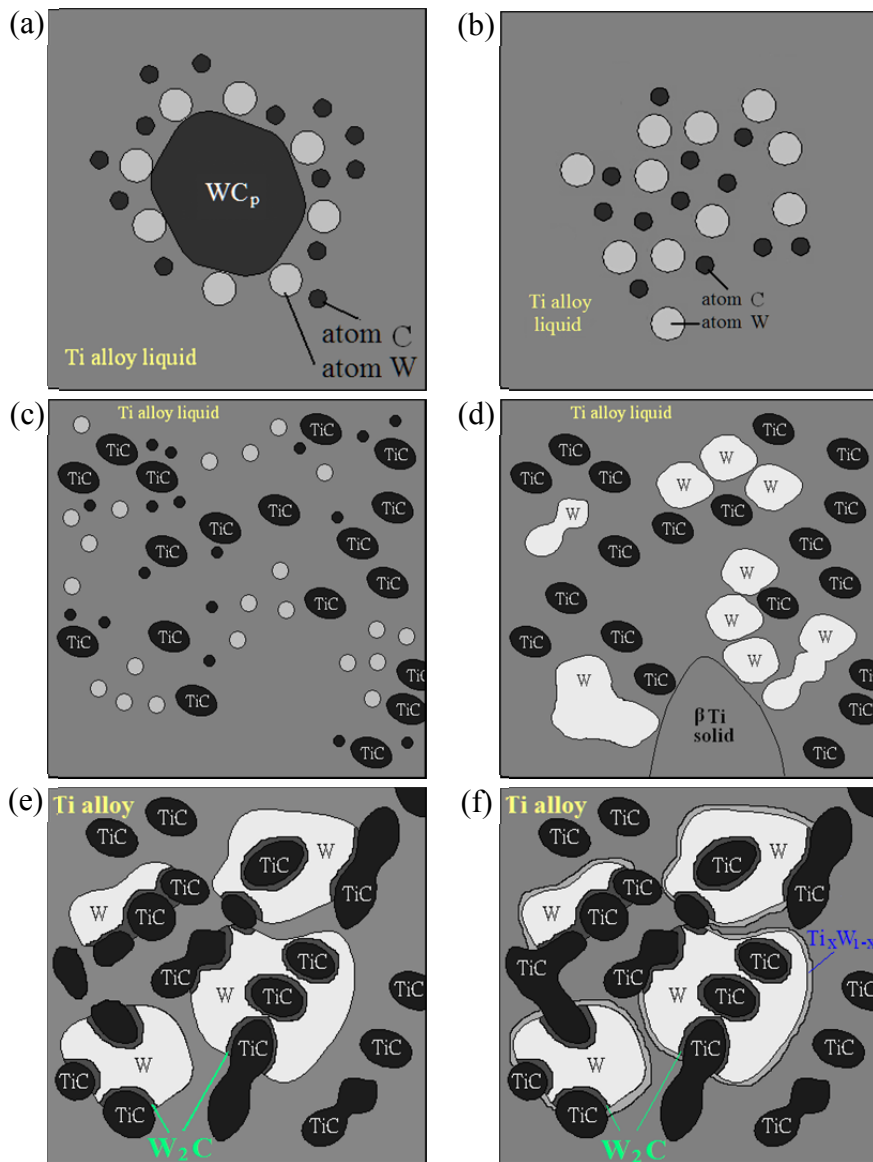


Fig. 7 The diagram illustration of microstructure how to form: (a)WC particle surface partially melted; (b) theWC particles were melting quickly and the atoms of W and C were agitated and distributed in the melted pool uniformly; (c) the TiC reinforcement was firstly formed from the melting pool; (d) then the W and oval TiC reinforcement was clustered together by the push effect of the solid-liquid interfaces during matrix solidification; (e) oval TiC reinforcement pushing each other together then form a dendrite and  $W_2C$  was formed by rich C and W phase; (f)there was  $Ti_xW_{1-x}$  surround W phase which was reacted by the matrix and W phase around.

綜合以上的各種分析結果，提出了 WC 被覆層組織形成機構如第 7 圖所表示。將 WC 粉末調製成漿狀後預置在 Ti-6Al-4V 基材表面上並烘乾後，利用 GTAW 被覆並熔解預置的 WC 粉末與基材(電弧溫度約  $6000^{\circ}C$ )。添加於預敷鉚條內的 WC 粉末，在被覆的過程中因高溫而熔化，在高溫中 WC 顆粒接受到高能量後，W 與 C 原子會從 WC 顆粒表面開始分解出來，而進入熔池，最後 WC 顆粒完全分解，如圖第 7 圖(a)、(b)所表示。凝固過程中，因為 Ti 與 C 的化學親和力比 W 與 C 的化學親和力強，故基材的 Ti 原子會與 WC 粉末分解出來的 C 原

子結合成 TiC 化合物。根據 Ti-C 雙相平衡圖<sup>(11)</sup>與 W-C 雙相平衡圖<sup>(11)</sup>，TiC 熔點 ( $3067^{\circ}C$ ) 較高因此在凝固過程中，Ti 原子與 C 原子先化合成 TiC，並造成 TiC 顆粒附近的熔池為富碳區，隨後由於 C 原子被 Ti 所攔取，熔點相近的 W 相 (約  $3000^{\circ}C$ )先開始沿著 TiC 顆粒附近凝固析出，當溫度下降至約  $2785\pm 10^{\circ}C$ 時，W 相與 TiC 相之間會因為 W 原子與 C 原子的成分百分比達到 2:1 的比例，因而在 W 相與 TiC 相之間會開始反應形成  $W_2C$  的相，而後形成  $W_2C$  相夾在 TiC 相與 W 相之間的微觀形貌。另外，由於液/固界面的推擠效應 TiC 相會將

彼此間界面結合，形成樹狀晶的結構，如第 7 圖(c)~(e)所表示。最後根據 Ti-W 雙相平衡圖<sup>(11)</sup> 熔池溫度持續下降時，W 相外圍會與基地中的 Ti 反應會形成一層  $Ti_xW_{1-x}$  包圍在 W 相外，當熔池完全冷卻後便形成如圖第 7 圖(f)所表示的被覆層微觀形貌。

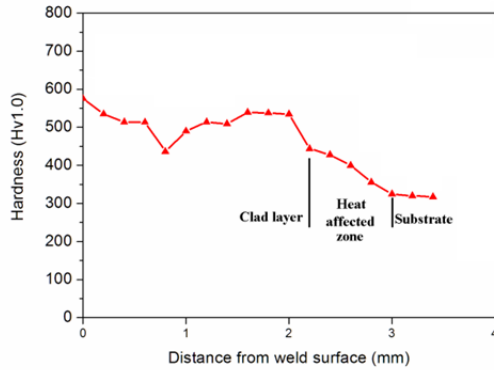


Fig. 8 Microhardness of the WC clad layer.

### 3.2 碳化鎢被覆層的耐磨性

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 8 圖為 WC 被覆層橫斷面硬度分佈圖，沿著 WC 被覆層表面至基材量測硬度，結果顯示 WC 被覆層硬度最高約為 580  $HV_{1.0}$ ，約為基材 1.7 倍，隨著深度下降至基材，硬度降至約 340  $HV_{1.0}$ 。這是因為 TiC 及 W 強化相的生成，提升了原本基材的強度。另外，從硬度分佈圖中也可以發現被覆層中間區域的硬度會較頂部低，配合上一節 WC 被覆層微觀結構分析就可以知道，這是因為 WC 被覆層頂部 TiC 及 W 強化相較多且有叢集的現象，因為這些強化相存在使被覆層頂部硬度會呈現較高，反觀 WC 被覆層中間區域，TiC 及 W 強化相間的距離較大且強化相較少，因此硬度就會較低。熱影響區中的硬度約為 400  $HV_{1.0}$ 。整體的 WC 被覆層厚度約 2.2mm。

將被覆 WC 的磨耗試片與 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 圖為被覆 WC 的磨耗試片與 Ti-6Al-4V 磨耗試片在滑動速度 0.9 m/s，滑動距離為 3257m 磨耗條件下之磨耗量。在這個結果中可以得知 Ti-6Al-4V 磨耗試片在滑動距離約 360m 左右就完全磨損，反觀被覆 WC 的磨耗試片滑動距離至少為 Ti-6Al-4V 磨耗試片 9 倍以上但磨耗量僅只有 Ti-6Al-4V 磨耗試片的 4.9%。

第 10 圖為被覆 WC 的磨耗試片與未被覆 WC 的 Ti-6Al-4V 試片在磨耗試驗的過程所記錄之摩擦係數，可以發現 Ti-6Al-4V 試片的摩擦係數較低，這是因為在磨耗過程中溫度隨著滑動距離增加，此時 Ti-6Al-4V 試片表面容易產生較多的氧化膜，由於這些氧化膜(oxide

film)的存在，因此使 Ti-6Al-4V 試片的摩擦係數較低，而被覆 WC 的磨耗試片其磨耗機制主要為二體刮磨磨耗，所以摩擦力較大，故摩擦係數較高。

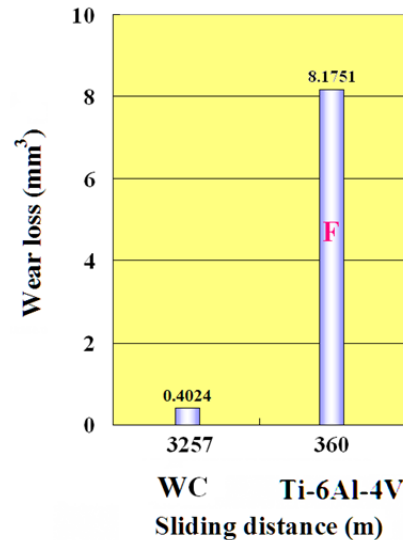


Fig. 9 Wear volume loss as a function of sliding distance (c.f.: F=failure).

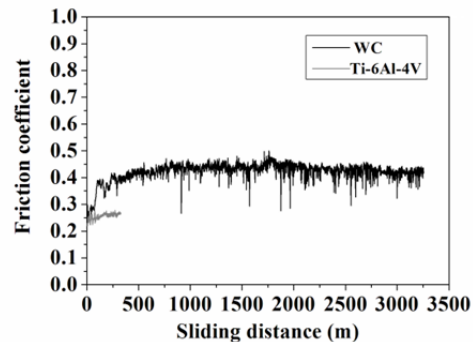


Fig. 10 The friction coefficient as a function of sliding distance.

第 11 圖及第 12 圖分別為被覆 WC 的磨耗試片與 Ti-6Al-4V 試片之磨耗表面，由第 11 圖可以發現被覆 WC 的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，而第 12 圖中 Ti-6Al-4V 試片的磨耗表面為大量的氧化磨耗(oxidation wear)伴隨著黏著磨耗(adhesive wear)。在磨耗過程中 Ti-6Al-4V 試片與對磨件相互對磨，而 Ti-6Al-4V 磨耗表面易形成粗糙的氧化膜，這些氧化膜的降伏應力較低較容易引發塑性變形，並與對磨件間產生冷焊現象形成接合點(junctions)，滑動過程中這些接合點受到剪切作用而破壞，使表面材料大量轉移到對磨件上，形成嚴重的黏著磨耗。

此外，第 11 圖中的磨耗表面上可以看到有強化相散佈在基地上，配合更大的倍率的電子影像與 EDS 分析(第 13 圖)，可知這些強化



相為 W 相及 TiC 強化相，也就是因為 WC 被覆層中存在有 W 強化相，且緊鄰於 TiC 強化相，由於 W 相的熔點較高，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，而能使 TiC 強化相存在於被覆層中不被移除，進而有效的提升其耐磨耗能力。

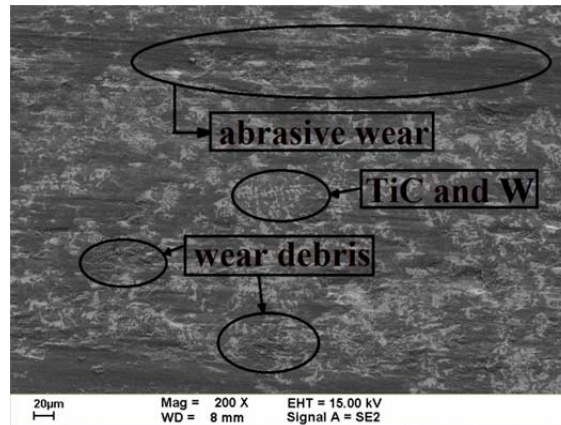


Fig. 11 Typical worn surface of the WC clad specimen.

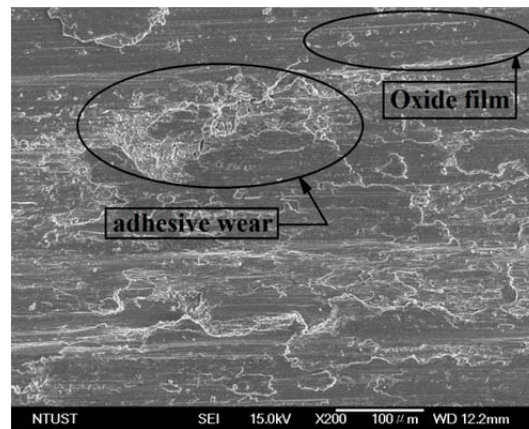


Fig. 12 Typical worn surface of the Ti-6Al-4V specimen.

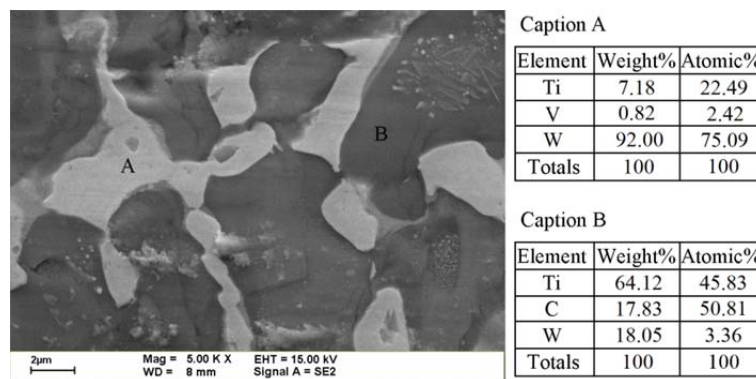


Fig. 13 Analysis results of the reinforcement on the worn surface.

#### 4. 結論

1. Ti-6Al-4V 試片在磨耗過程中易形成氧化膜，因而摩擦係數低，但這些氧化膜的降伏應力低，容易引發塑性變形而產生嚴重的黏著磨耗。因此，其摩擦係數雖低，但耐磨性不佳。
2. 以氬鐳將 WC 陶瓷粉末被覆在 Ti-6Al-4V 基材表面時，可在被覆層中臨場形成 W 及 TiC 強化相。

3. 由於 W 相的熔點較高，且緊鄰於高硬度的 TiC 強化相週圍，因此摩擦過程所引發的溫度上升，亦能使 TiC 相固著於被覆層中不被移除，因而能有效提升其耐磨耗能力。
4. 以氬鐳實施 Ti-6Al-4V 的碳化鎢粉末被覆處理，能使其表面硬度約提升 1.7 倍，而耐磨耗能力更提升了 10 倍以上。

## 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. 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.
2. 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.
3. Y. Wang, H.M. Wang, Wear resistance of laser clad  $Ti_2Ni_3Si$  reinforced intermetallic composite coatings on titanium alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 229, No. 1-4, pp. 81-86, 2004.
4. M.H. Wang, Y.F. Liu, L.X. Guo, S.L. Dong, Microstructure and wear resistance of laser clad  $Ti_5Si_3/NiTi_2$  intermetallic composite coating on titanium alloy, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 338, pp. 126-132, 2002.
5. V. Ocelik, D. Matthews, J.Th.M. De Hosson, Sliding wear resistance of metal matrix composite layers prepared by high power laser, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 197, pp. 303-315, 2005.
6. B.J. Kooi, Y.T. Pei, J.Th.M. De Hosson, The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating, *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 831-845, 2003.
7. 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.
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. 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.
10. George F. Vander Voort, *Metallography principles and practice*, McGraw-Hill, New York, USA, 1984.
11. ASM handbook, vol. 3, Alloy Phase Diagrams.