

# 電漿氮化表面改質TiN超硬鍍膜佈層對鈦合金 氫脆化研究：破壞力學特性

## Hydrogen Embrittlement of Titanium Alloy with Plasma Nitriding Surface Modification of TiN Hard Coating: (II) Fracture Mechanics Characteristics

計畫編號：NSC 83-0405-E-036-004

執行期限：82/08/01-83/07/31

主持人：李深智 大同工學院教授

### 一、中文摘要

(關鍵詞：氫脆，破裂韌性，充氫)

本篇在研究氫脆對不同表面改質的鈦合金其破裂韌性值之影響，將圓片形的試片鍍不同之鍍膜，然後再用電化學的方法充氫至鈦合金底材。利用DGS, SEM和X-ray分析表面性質。結果顯示隨著充氫時間的增加，破裂性質會降低。電漿離子氮化和離子植入TiN的試片經充氫後破裂韌性值下降了，而具CrN膜之試片經144小時充氫後，破裂韌性值依然維持不變。CrN鍍膜雖遭侵蝕但卻很有效的阻止了氫之滲透進入基材。

### 英文摘要

(Keyword: Hydrogen embrittlement, Fracture toughness, Hydrogen charging)

The effect of hydrogen embrittlement on the fracture toughness of titanium alloy with different surface modifications was investigated. Disk shape compact tension specimens were first treated with different hard layers, then hydrogen charged into the substrate by electro-

chemical method. GDS, SEM, and X-ray diffractometry were applied to analyze the surface characteristics. The results revealed that as-received titanium alloy decreased with the increase of hydrogen charging time. Fracture toughness of the alloy after plasma nitriding or ion implantation decreased as well after cathodic charging, but alloy coated with CrN film, fracture toughness retained even after hydrogen charging for 144 hours. Obviously, hydrogen permeation was effectively retarded by the CrN film, but was at the sacrifice of the CrN film itself.

### 二、計畫緣由與目的

對鈦合金而言，已有許多的文獻報告證明氫對其機械性質之影響<sup>(1-6)</sup>，以chevron notched short bar (CNSB)為標準之試片所得之破裂韌性值顯示出它和鈦合金中之氫濃度有極密切的相關性。在工業應用上如何降低氫在鈦合金中之濃度，是一重要之課題。目前已有眾多學者<sup>(7,8)</sup>提出許多降低氫脆和氫害之方法。在表層產生一個防

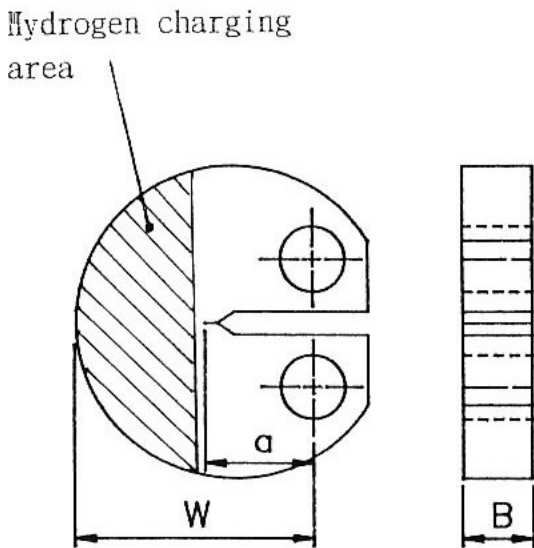


圖 1 試片形狀

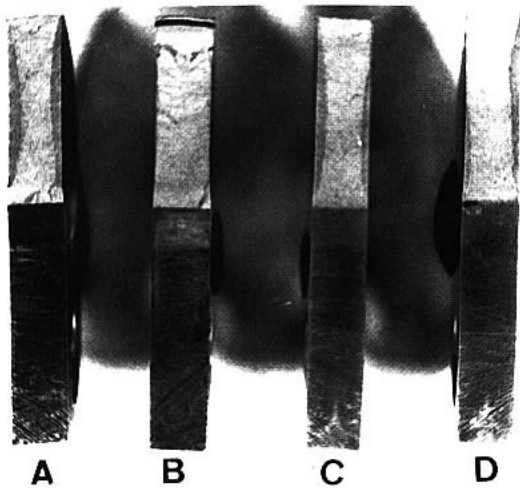


圖 2 不同處理之試片破斷面具觀照片  
 (A)原材試片  
 (B)原材經144小時充氫試片  
 (C)具CrN鍍膜試片  
 (D)具CrN鍍膜經144小時充氫試片

氫滲透膜之表面改質方法，被視為是一種符合經濟效益而且可控制性質之一種方法。電漿氮化<sup>(1)</sup>及物理蒸鍍方法<sup>(2)</sup>在鈦合金表層形成一TiN膜，可以很有效的增加表面的硬度、耐磨耗以及耐蝕性，上述的方法會使得鈦合金之表層產生變化使得基材因氫滲透而造成之破裂韌性和氫脆性質有

明顯之改變，而這些卻沒有被討論過。本實驗將以三種方法對鈦合金做表面改質，用以討論對改善破裂韌性和材料防氫脆之可行性如何。

### 三、實驗方法

#### 3.1 實驗材料

本實驗所用之Ti-6Al-4V為商業級之40mm直徑之圓棒，試片由棒材加工成圓盤形狀之(CT)試片，如圖 1 所示。

#### 3.2 試片製做

試片之表層先經過拋光以去除氧化物或氫化物。

試片將分成電漿離子氮化、離子植入、物理蒸鍍三種表面改質之方式處理。

以電化學之方法在0.1N HNO<sub>3</sub>的溶液中，進行陰極充氫，溶液中加入1g/L之硫尿為氫離子重新鍵結之抑制劑。

#### 3.3 測試

破裂韌性質以25噸之MTS測試機做量測。GDS，XRD和SEM在此實驗中用來分析表層微結構及形態。

### 四、結果與討論

原材未鍍CrN之試片其破裂韌性值K<sub>IC</sub>從100 MPa√m降到83MPa√m，鍍CrN未充氫處理的試片相對於原材其K<sub>IC</sub>值降為93MPa√m，然而經過充氫之後其K<sub>IC</sub>值維持不變。圖 2，未鍍之原材未充氫處理試片，其巨觀斷面有明顯的剪唇，而經過充氫後，剪唇已經不明顯，相對的鍍CrN鈦合金經充氫後，其巨觀破斷面上依然清晰的觀察到剪唇。這個結果很清楚的指出鈦合金原材經過充氫之後，所造成的脆性破斷性質。圖 3，未鍍CrN之鈦合金經過充氫之後其充氫部份金相圖，可發現β相由未充到氫之連續β相變成不連

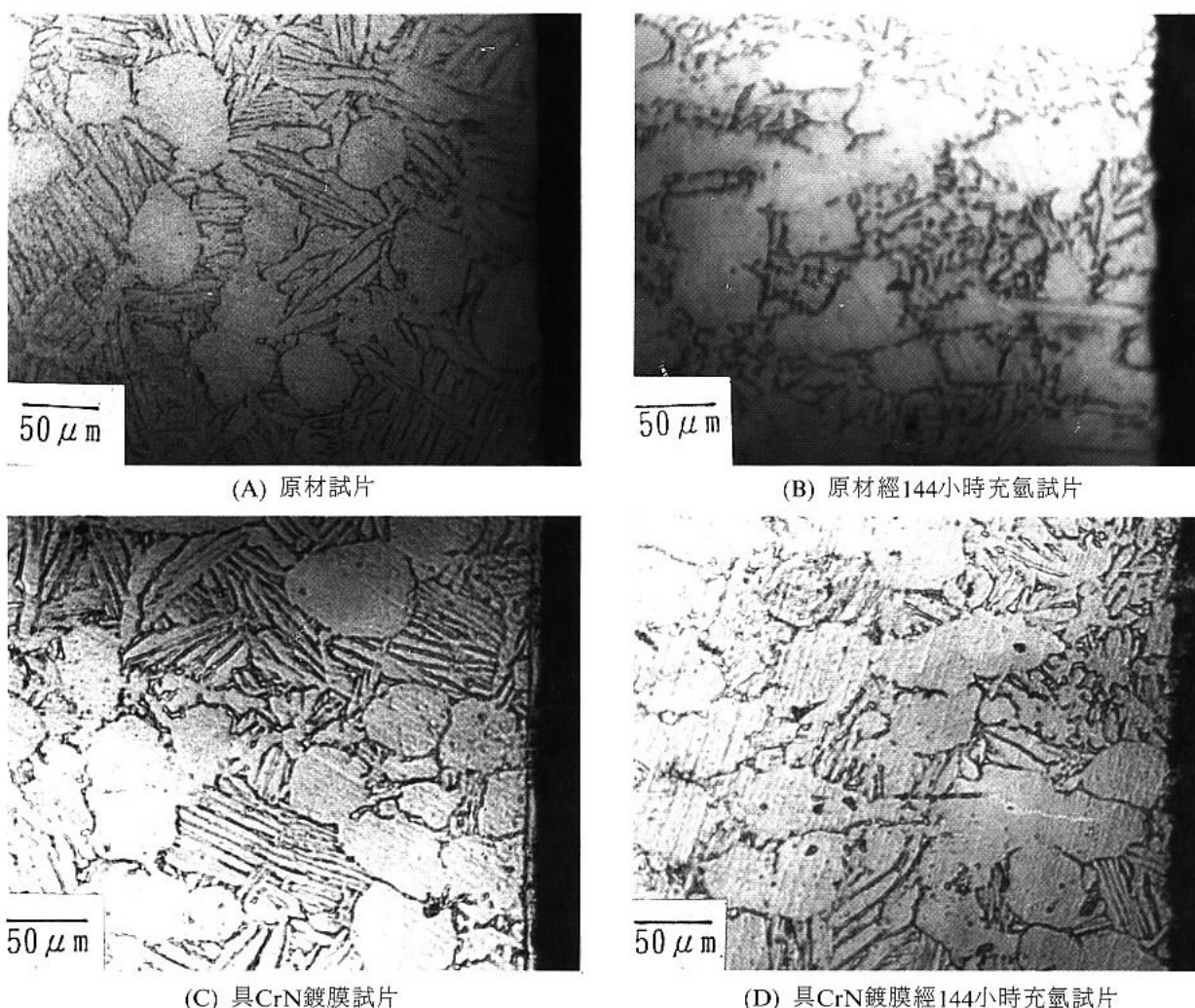


圖 3 不同處理之試片金相顯微照片

續之 $\beta$ 相。相反的鍍CrN之鈦合金顯示雖然在試片表層經充氫後，出現和未鍍試片相同的不連續 $\beta$ 相，但表層處之外的 $\beta$ 相依然和未充氫狀況下試片之 $\beta$ 相一樣為連續相。圖中亦顯示出原來所鍍的CrN層幾乎已經剝落不見，這個結果指出在0.1N HNO<sub>3</sub>充氫溶液中，CrN會因充氫而漸漸剝離，但是它卻減緩氫滲進入基材的速率。

除了具有CrN鍍膜之試片外，可發現其它處理、經過充氫的試片其K<sub>IC</sub>值都明顯下降，電漿離子氮化之試片其K<sub>IC</sub>在充氫之後減少10%左右，而離子植入之試片其K<sub>IC</sub>值大約減少7%。離子植入以及電漿離子氮化的試片在充氫後同樣的

K<sub>IC</sub>值皆降低，但是它們的減低量遠小於原材充氫後K<sub>IC</sub>值的減低量。具CrN鍍膜之試片，相對原材試片其K<sub>IC</sub>值在充氫之後，可以說幾乎不變，這可歸究於CrN鍍膜有4 $\mu$ m之厚，它可抵抗更長的充氫時間。

### 參考文獻

1. D.A. Meyn, Metallurgical Transactions, 5, 1974, p.2405-2414.
2. H. Margolin, Metallurgical Transactions, A, 7A, 1976, P.1233-1235.
3. K.A. Peterson, J.C. Schwanebeck and W.W. Gerberich, Metallurgical Transactions, A, 9A,

- 1978, P.1169-1172.
4. G.A. Lenning, C.M. Craigheak and R.I. Jaffee, Hydrogen Damage, ed. C.D. Beachem, pub. ASM, 1979, p.100-109.
  5. G.Y. Gao and S.C. Dexter, Metallurgical Transactions, A, 18A, 1987, p.1125-1130.
  6. J.P. Lucas, Hydrogen Effects on Material, ed. by N.R. Moody and A.W. Thompson, pub. TMS, 1990, p.871-880.
  7. J.P. Hirth and H.H. Johnson, Corrosion-NACE, Vol.32. No.1, 1976, p.3-15. 666.
  8. P. Bruzzoni and R. Garavaglia, Corrosion Science, Vol.33, 1992, p.1797-1807.
  9. K.T. Kembaiyan, R.D. Doherty, R.P. Singh and R. Verma, Ion Nitriding and Ion Carburizing, ed. T. Spalvins and W. L. Kovacs, pub. ASM, 1990, p.119-129.
  10. T.M. Muraleedharan and E.I. Meletis, Thin Solid Films, 221, 1992, p.104-113.
  11. Y. Massiani, P. Gravier, J.P. Crousier L. fedrizzi, M. Dapor, V. Micheli and L. Roux, Surface and Coatings Technology, 52, 1992, p.159-167.