

Ti-6Al-4V合金在500°C-700°C 熱空氣中短暫氧化行爲

黃教祺* 吳臺一** 吳建國*

The Oxidation Behaviour of Ti-6Al-4V Alloy between 500 and 700°C for a short period in Air

J. C. Huang T. I. Wu and J. K. Wu

摘 要

Ti-6Al-4V合金在500°C-700°C熱空氣短暫氧化行爲中主要為氧離子往內擴散，鋁原子往外擴散，在600°C以上發現鈦原子往外擴散較明顯，鋁有往外堆積(pile up)的現象。鈦在700°C以上有明顯氧化現象並且有加速鈦氧化的作用，使得氧化膜快速成長。在氧化層與基材之界面鋁無法氧化。最內層氧化物為緊臨並且平行基材生長的TiO，中間層主要為較厚並且垂直基材生長之TiO₂為主與Al₂O₃的複合型氧化層，最外層則是較薄且平行基材生長的TiO₂。

關鍵字:Ti-6Al-4V合金、氧化、空氣、複合型氧化層。

ABSTRACT

Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy was studied in the temperature range between 500-700°C for a short period. Oxygen ions diffuse inward and aluminum atoms diffuse outward. Significant pile-up of titanium and aluminum near the oxide/substrate interface and outermost surface respectively were observed above 600°C. Oxidation of vanadium was observed above 700°C. The existence of vanadium in titanium accelerates oxidation rate and thus increases the thickness of oxide scale. Alumina was never found at the oxide/substrate interface. TiO was always found at oxide/substrate interface and grew parallel to the interface. The external air/oxide interface was always occupied by parallel thinner TiO₂ whilst thicker mixed oxide scale formed on the TiO₂/ TiO interface.

Key Words: Ti-6Al-4V alloy; oxidation; air; oxide scale.

一、前言

以鈦為母材的鈦鋁合金，由於具有高強度一重量比 (strength-to-weight ratio) 及優越的韌

性，而且具有良好的抗蝕性⁽¹⁾，因此被廣泛應用在航空器、壓力容器、渦輪葉片等結構材料上⁽²⁾。此外，鈦鋁合金跟人體有良好的適應性，在近年來也被利用在生醫用途，例如：人工關節、

* 國立海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, Nation Taiwan Ocean University

* 大同工學院材料工程研究所

Department of Materials Engineering, Tatung Institute of Technology

表 1 原材化學成份分析表 (重量百分比)
Table 1 Chemical composition of the as-received sheets (wt %)

A l	V	F e	C	O	N	Y	H	T i
6.00	3.90	0.18	0.01	0.13	0.01	50ppm	43ppm	bal

骨格等。

由於暴露在外科移植組織大氣中的鈦極容易與氧氣和氫氣反應形成氧化物及氫化物，因而限制了它的用途。TiO₂ (rutile)一般被認為是防止鈦持續氧化的保護層且為 n 型半導體，因此在氧化層裡，是氧離子移動主導或是鈦離子移動主導，還是鈦、氧離子移動同時貢獻則各有報導。依 Kofstad 等人⁽³⁾所作的鈦氧化的白金指標試驗結果指出，在 900 °C 以下的擴散是由氧離子主導，而在更高溫則不能忽略鈦離子的擴散。在 400 °C 至 600 °C 的溫度範圍內，鈦的氧化動力學呈反立方型，僅是由對數氧化 (logarithmic oxidation) 行爲轉變到拋物線氧化 (parabolic oxidation) 的過度階段而已。500 °C 以下生成的氧化物，Markali⁽⁴⁾ 指出其晶界面積佔總面積的 5-10%，此時氧的擴散路徑是以晶界擴散為主。當溫度由 600 °C 昇至 1100 °C 時，氧化機構從拋物線型轉變到線性型氧化機構。600 °C 至 700 °C 的拋物線氧化，包含氧化層的成長及氧的固溶兩種機制。此時晶粒大小隨溫度增加而變大，體擴散也隨之變得重要。在 650 °C 至 700 °C 範圍內，氧會大量固溶進入基材，氧化層與基材界面的氧濃度可高達 14-15 at.%，因此形成化合物 Ti₆O⁽⁵⁾，並發生了有序-無序變態 (order-disorder transformations)。在 800 °C 以上，鈦的氧化行爲轉變線性行爲 (linear oxidation)。根據 Wallwork 和 Jenkins⁽⁶⁾之報告，由於氧化膜不斷地反覆剝落，且在金屬外層氧濃度過飽和的部份會快速的轉變為二氧化鈦 (rutile) 致使此時所成長的氧化膜並不具保護性。Kofstad⁽³⁾量測鈦在 900 °C 氧化時，基材與氧化物之間界面的 Ti-O 固溶體的

濃度約為 TiO_{0.35}；又 Andersson 等人⁽⁷⁾指出當氧濃度高達 25 at.% 固溶量將從散亂排列 TiO_{0+x} 轉變到有序排列之 Ti₂O_{1-y}，且形成 Ti₃O。此時因晶格常數變大，造成基材產生大量的應力及應變，使得氧化層破裂而不斷地氧化。

雖然許多文獻已針對鈦基合金的氧化行爲做了探討，但其中仍然有許多爭論的地方。諸如 Menzies 和 Strafford⁽⁸⁾在 1000 °C、二氧化碳 (CO₂) 的氣氛中發現 Ti-5wt.%Al 的氧化速率比純鈦來的快。然而 Jenkins⁽⁹⁾指出 Ti-3wt.%Al 暴露在 750 °C 至 900 °C 純氧的氣氛下，其氧化速率較純鈦慢。兩者差異的癥結點在於保護性的氧化鋁是否優先形成。其他作者⁽¹⁰⁻¹³⁾則基於 α -Al₂O₃ 層在靠進外表面的部分被發現，認為在 700 °C 下由於鋁的添加阻止了氧溶解到 α -Ti。

為了增加外氧化鋁層以阻止氧的固溶侵入，添加第三元素的研究便因運而起，報告顯示對於有正面影響的元素有 Ta、Ag、W^(14, 15, 16)、Re、Mo 和 Cr^(15, 16)。然而在 Ti-Al 合金中會因為添加 V 的濃度與氧化條件的不同而使氧化速率變快⁽¹⁶⁾或是變慢^(15, 17)。

基於此，本研究選用 Ti-6Al-4V 合金，在 500 °C-700 °C 空氣爐中做短時間氧化 30 分鐘爐冷至室溫，探討其初期之氧化行爲以及鈦、鋁、氧、鈮之交互作用。

二、實驗步驟

本實驗採用的材料為軋延-退火狀態之 Ti-6Al-4V (IMI Titanium 318) 合金板，厚度為 1mm，其成份分析列於表 1，經加工切割成 20

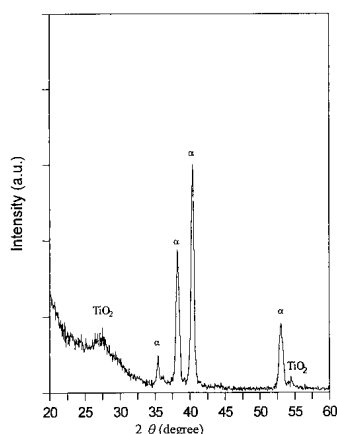


圖 1 Ti-6Al-4V 於空氣爐中加熱 30 分鐘後爐冷至室溫表面 XRD 繞射圖

Fig.1 XRD pattern of the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 600 °C

× 14 × 1 (mm) 後，研磨至 600 號砂紙，以去除表面氧化層(0.5 μ m 以下)，隨即放入丙酮中以超音波振盪五分鐘，取出試片以去離子水沖洗乾淨，再將試片風乾使試片完全乾燥。

將經過前處理過後的試片暴露在大氣下 48 小時，及放置於 500 °C、600 °C、700 °C 空氣爐中加熱 30 分後爐冷至室溫做氧化處理。

利用歐傑電子光譜儀(Auger electron spectroscopy, AES, PHI 670)探討陰陽離子及原子的擴散行為，Ar⁺槍濺射速率分別為 2.5 nm/min 及 6nm/min(偵測 SiO₂ 速率)操作電壓為 3kV 及 4kV。氧化產物的結晶結構與成份則利用 X 光繞射分析(X-ray diffractometer, XRD, SIEMENS D5000)操作電壓及電流分別為 40kV 跟 30mA，X 光入射角度為 27° 及 1.78°。使用 X 光光電子光譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI1600)分析之，光電子能譜採 Mg 靶 K α 輻射，操作電壓為 2、3 及 4kV，Ar⁺槍濺射速率分別為 1 nm/min、3 nm/min 及 6 nm/min(偵測 SiO₂ 速率)，操作電壓及電流分別為 40kV 及 30mA；含蓋面積 1.5×1.5mm²。

三、實驗

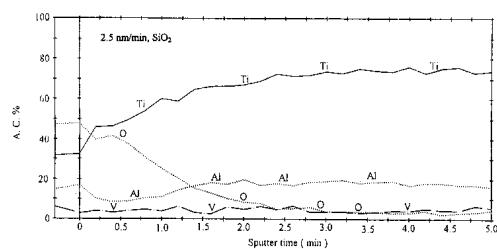


圖 2 Ti-6Al-4V 磨光後之 AES 縱深的成份分佈圖
Fig.2 AES depth profile of the oxide scale of the polished Ti-6Al-4V alloy

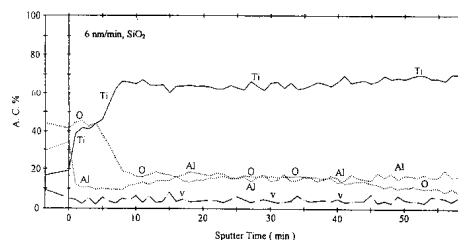


圖 3 Ti-6Al-4V 經 500 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 AES 縱深的成份分佈圖
Fig.3 AES depth profile of the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 500 °C

700 °C 持溫 30 分鐘爐冷試片經 X 光繞射分析，鑑定其已生成 TiO₂，其它試片則由於氧化層太薄以至於沒有發現到氧化物之繞射峰。為此，將 X 光之入射角由 27° 變小為 1.78° 後，如圖 1 所示，經過 600 °C 之試片亦有 TiO₂ 之生成。經過前處理後的試片，暴露在大氣下 48 小時及放置於 500 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘後爐冷至室溫的試片，由於氧化層太薄於 X 光繞射圖形中均無法鑑測出氧化物的繞射峰。

經過前處理過後並暴露在大氣下 48 小時試片之 AES 分析結果，如圖 2 所見，氧離子往內擴散顯示氧已固溶於基材，鈦、鋁不動，外層為相對於鋁較高鈦含量的氧化層。圖 3~5 各為 500 °C、600 °C、700 °C 氧化試片之 AES 縱深分析。三式溫度氧化後表層皆形成富鋁的氧化層，次表面層為鈦含量較高的氧化層，其內表層鋁含量甚至比基材的含量貧乏。且如圖 5 所見在 700 °C 空氣爐氧化時，鈦開始有往外擴散的現象，並且氧化膜厚度遠大於 500 °C、600 °C 空氣爐氧化時所

Ti-6Al-4V 合金在 500 °C-700 °C 熱空氣中短暫氧化行爲

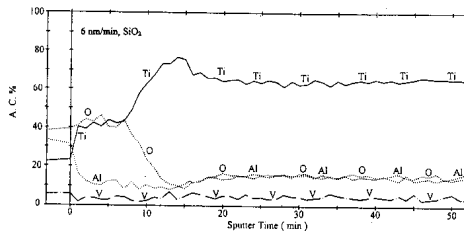


圖 4 Ti-6Al-4V 經 600 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 AES 縱深的成份分佈圖

Fig.4 AES depth profile of the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 600 °C

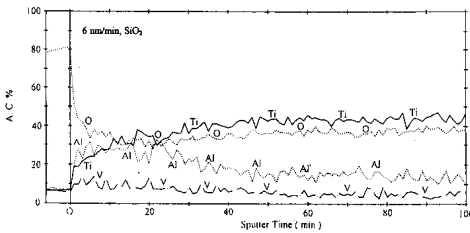


圖 5 Ti-6Al-4V 經 700 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 AES 縱深的成份分佈圖

Fig.4 AES depth profile of the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 700 °C

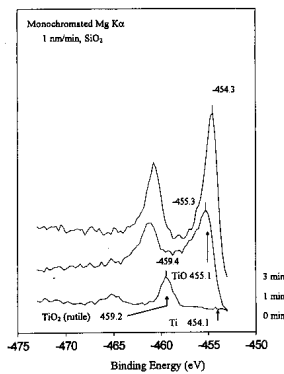


圖 6 Ti-6Al-4V 原材磨光後 XPS 分析，鈦(Ti 2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.6 XPS spectra in the Ti 2p region obtained from the oxide scale of the polished Ti-6Al-4V alloy
長的氧化層。磨光後暴露大氣 48 小時的試片 XPS 的量測結果，如圖 6~9 所示。利用表 2⁽¹⁸⁾化合物與元素的認定資料分析，得知表層有 TiO₂ 及鋁，濺射 1 分鐘後出現 TiO 及鋁，鋁隨即在第三分鐘濺射後消失，且出現純鈦、純鋁、純鈦的訊號，即此時已達基材了。

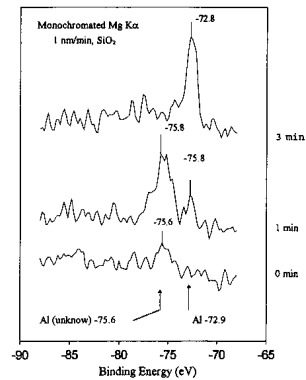


圖 7 Ti-6Al-4V 原材磨光後 XPS 分析，鋁(Al 2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.7 XPS spectra in the Al 2p region obtained from the oxide scale of the polished Ti-6Al-4V alloy

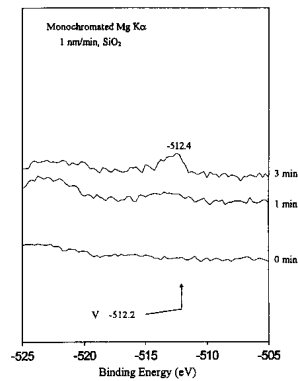


圖 8 Ti-6Al-4V 磨光後 XPS 分析，鈦(V 2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.8 XPS spectra in the V 2p region obtained from the oxide scale of the polished Ti-6Al-4V alloy

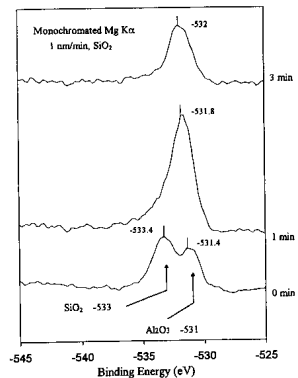


圖 9 Ti-6Al-4V 原材磨光後 XPS 分析，氧 (O 1s)之特性光譜分佈比較圖

Fig.9 XPS spectra in the O 1s region obtained from the oxide scale of the polished Ti-6Al-4V alloy

表 2 XPS 認定的能量訊號⁽¹⁹⁾Table 2 XPS peak energy assignments⁽¹⁹⁾

元素	化合物	鍵結能(eV)
Ti2p _{3/2}	pure	454.1
	TiO	455.1
	TiO ₂	459.2
Al2p	pure	72.9
	Al ₂ O ₃	74.4
V2p _{3/2}	pure	512.2
	VO ₂	513.3
	V ₂ O ₅	517.4
O1s	Al ₂ O ₃	53.3
	SiO ₂	533
	TiO ₂	529.2

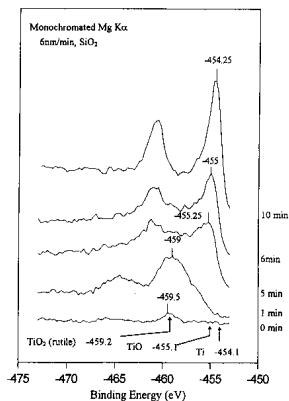


圖 10 Ti-6Al-4V 經 500 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 XPS 分析，鈦(Ti 2p)之特性光譜分佈比較圖

Fig.10 XPS spectra in the Ti 2p region obtained from the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 500 °C

500 °C 試片之 XPS 的分析，如圖 10~13 所見，表面為 TiO₂ 及鋁的能譜，濺射 1 分鐘後出現複合型的氧化鈦層(以 TiO₂ 為主)及鋁的能譜，濺射 5 分鐘後出現複合型的氧化鈦層(以 TiO 為主)及微弱的鋁之能譜，濺射 10 分鐘後就達基材了。600 °C 試片，表面為 TiO₂ 及 Al₂O₃，濺射 1 分鐘後出現複合型的氧化鈦層(以 TiO₂ 為主)及鋁的能譜，濺射 7 分鐘後出現複合型的氧化鈦層(以 TiO 為主)及微弱的鋁之能譜，濺射 13 分鐘後幾乎到達基材不過還是出現了 TiO 此時鋁不再

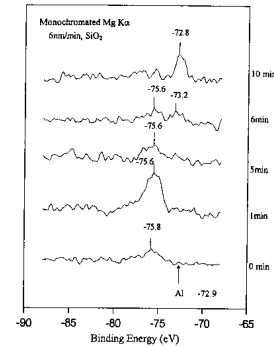


圖 11 Ti-6Al-4V 經 500 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 XPS 分析，鋁 (Al 2p) 之特性光譜分佈比較圖

Fig.11 XPS spectra in the Al 2p region obtained from the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 500 °C

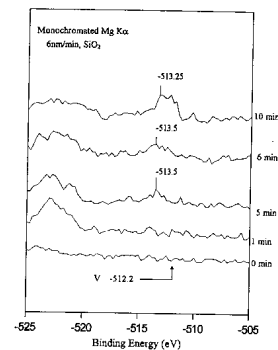


圖 12 Ti-6Al-4V 經 500 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 XPS 分析，氧 (O 1s) 之特性光譜分佈比較圖

Fig.12 XPS spectra in the O 1s region obtained from the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 500 °C

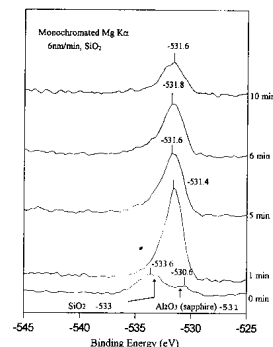


圖 13 Ti-6Al-4V 經 500 °C 空氣爐中加熱 30 分鐘爐冷至室溫之 XPS 分析，氧 (O 1s) 之特性光譜分佈比較圖

Fig.13 XPS spectra in the O 1s region obtained from the oxide scale of the air-oxidized Ti-6Al-4V alloy at 500 °C

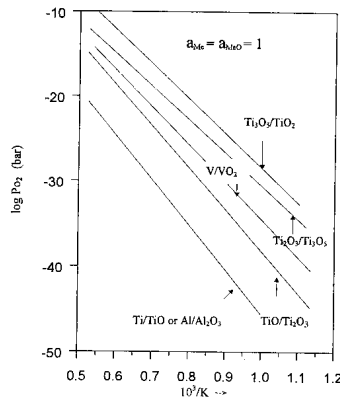


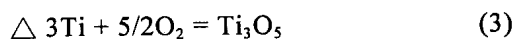
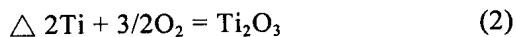
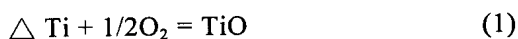
圖 14 Ti-O、Al-O 和 V-O 系統之氧平衡分壓
Fig.14 Oxygen equilibrium in the Ti-O, Al-O and V-O systems

出現。700 °C 試片之 XPS 分析，顯示表層為 TiO_2 及 Al_2O_3 層，濺射 1 分鐘後出現明顯的複合型的氧化鈦層（以 TiO_2 為主）、鋁及氧化鈮，濺射 2 分鐘後為明顯的複合型的氧化鈦層（以 TiO_2 為主）、鋁及鈮，濺射 28 分鐘後，相同地，亦為複合型氧化鈦層（以 TiO_2 為主）、鋁及鈮。

由上述的 XPS 分析，可知氧化膜的成長順續為緊臨基材的 TiO ，外層為較厚的複合型氧化層（以 TiO_2 為主的複合形氧化鈦 + Al），最外層是薄薄的 TiO_2 （在 600 °C、700 °C 為 $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ）。鋁存在於鈦的氧化膜上，700 °C 有氧化鈮的生成。

四、討論

鈦的可能的氧化物有 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 TiO 。其反應式如下：



依熱力學資料⁽¹⁹⁾標準自由能(J mol^{-1})與絕對溫度(T in Kelvin)的關係式各如(5)~(8)式所示。經計算其氧平衡解離壓，其結果繪示於圖 14。

$$\Delta G_{1,T} = -511,214 + 89T \quad (5)$$

$$\Delta G_{2,T} = -1,499,575 + 258T \quad (6)$$

$$\Delta G_{3,T} = -2,434,328 + 428T \quad (7)$$

$$\Delta G_{4,T} = -913,141 + 174T \quad (8)$$

但是 Ti-6Al-4V 合金除了鈦之外還有鋁、鈮有可能氧化，如圖 14 所見，儘管 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 與 Ti/TiO 的氧平衡解離壓幾乎相同。但是根據 Spencer⁽²⁰⁾之報告，對 Ti-10 at.%Al 在 700 °C 中 $a_{\text{Al}} = 5.3 \times 10^{-5}$ 、 $a_{\text{Ti}} = 0.815$ ，因此本研究假設 Ti-6Al-4V 中 a_{Ti} 必定大於 a_{Al} 四個級數以上。當然 a_{Ti} 比 a_{V} 又更大許多，且如圖 14 所見， V/VO_2 又比 Ti/TiO 的氧平衡分壓高出數個指數。因此 Ti-6Al-4V 優先氧化的將會是鈦且生成最低氧化數的 TiO ，鋁、鈮則於氧化開始之初將不會氧化。所以我們在各個不同條件下所氧化的 Ti-6Al-4V，其氧化層與基材間的界面均發現有 TiO 的存在。

如圖 14 所見，在任意溫度之高氧壓下 TiO_2 為穩定之氧化物，隨著氧化層之深入氧分壓遞減，其穩定之氧化物依序為 TiO_2 、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO 。由於本研究各氧化處理氣氛氧壓都接近大氣氣氛的氧分壓 0.21atm，以致於在 XPS 的觀察，試片表面都有 TiO_2 的生成。

由 AES 的結果顯示 500 °C、600 °C、700 °C 空氣爐熱氧化處理的試片鋁原子有往外堆積的現象，據此可確定 -75.6(eV) 鋁 2p 的訊號是固溶在 TiO_2 的 Al_2O_3 之訊號。

Ti-6Al-4V 在 25 °C 下暴露於大氣下 48 小時，大氣與氧化層的界面尚且發現固溶在 TiO_2 的 Al_2O_3 訊號，然而鋁的活性比鈦小很多，理論上在單純的氧化反應中，鋁不應該氧化。但由於試片是暴露在常溫之大氣，因此水氣的作用不應予以忽略。假設在完全乾燥的大氣中，因為氧化膜成長機構尚且還是在成核、成長階段，氧原子的化學吸覆會在表面最高能量之位置以獲得最

表 3 在氧分壓 (P_{O_2}) 為 0.21atm 溫度在 500 °C ~700 °C 生成 Al_2O_3 和 TiO_2 鋁 (Al)、鈦 (Ti) 的最小活性 ($a_{min Al}$, $a_{min Ti}$)

Table3 The calculated minimum values of a_{Al} and $a_{min Al}$ for the formation of Al_2O_3 and TiO_2 between 500 °C and 700 °C

	500 °C	600 °C	700 °C
$a_{min Al}$	1.18×10^{-48}	3.55×10^{-42}	4.9×10^{-37}
$a_{min Ti}$	1.66×10^{-52}	1.84×10^{-45}	7.2×10^{-40}

表 4 在 500 °C~700 °C $a_{Al}=5.3 \times 10^{-5}$ 、 $a_{Ti}=0.815$ 生成 Al_2O_3 、 TiO_2 和 TiO 的氧平衡解離壓 (dissociation partial pressure)

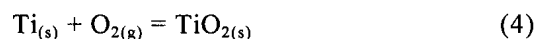
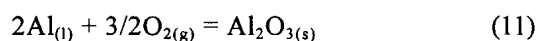
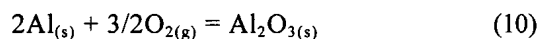
Table4 As $a_{Al}=5.3 \times 10^{-5}$ and $a_{Ti}=0.815$ between 500 °C and 700 °C, the value of the oxygen dissociation partial pressure for formation of Al_2O_3 , TiO_2 and TiO at the oxide/substrate interface

	500 °C	600 °C	700 °C
$P_{O_2 \text{ diss (Al}_2\text{O}_3)}$	1.3×10^{-59}	5.7×10^{-51}	4.1×10^{-44}
$P_{O_2 \text{ diss (TiO}_2)}$	9.3×10^{-51}	4.7×10^{-46}	1.877×10^{-40}
$P_{O_2 \text{ diss (TiO)}}$	2.4×10^{-60}	3.9×10^{-51}	7.5×10^{-45}

大的自由能降，例如：不純物、晶界、差排均為優先非均質成核點，或是當吸附的氧原子達到飽和量，此時會開始均質成核及成長。所以當氧原子化學吸附在 Ti-6Al-4V 合金表面上的最密堆積平面達到飽和量時，氧化鈦開始成核成長，經過 48 小時後成長為連續的氧化膜但氧化反應機構尚無法進行擴散。另一方面又 α -Ti 上的(0001)平面是其最密堆積平面，鋁又大部分固溶在 α -Ti，鈦大部分固溶在 β -Ti。所以當把水氣的問題加以考慮後，由於鋁的氧化電位比鈦、鈦要高，所以鋁以電化學方式氧化，使得 Ti-6Al-4V

合金由於在 25 °C 下暴露於大氣下 48 小時所得到的 XPS 分析，最表面沒有鈦但有 TiO_2 ，且可發現固溶在 TiO_2 的 Al_2O_3 訊號。再者氧的 XPS 分析 O 1s，如圖 12，當 Ar^+ 濺射三分鐘後氧的訊號在 O 1s -253.2(eV) 相當強，但是這時只有純鋁、純鈦和純鈦的訊號，可以很確定此時已經到達 Ti-6Al-4V 合金的基材了；O 1s -532.2(eV) 是氧固溶在 Ti-6Al-4V 合金的鍵結能，它並沒有和鋁、鈦和鈦鍵結。500 °C、600 °C、700 °C 空氣爐熱氧化處理的結果；表面除了有 TiO_2 並且發現 Al_2O_3 的訊號，內層複合型態的氧化鈦層仍然有固溶在 TiO_2 的 Al_2O_3 之訊號。

據 Datta⁽²¹⁾ 等人提出的說法解釋，預測有三個氧化反應在 Ti-6Al-4V 合金表面發生。



(10)、(11)兩式的標準自由能($J \text{ mol}^{-1}$)與溫度(T in Kelvin)的關係式可由下列三式獲得⁽²²⁾⁽²³⁾。

$$\Delta G_{10,T}^\circ = -1,694,432 - 65.61T \log T + 9.12 \times 10^{-3}T^2 + 16.46 \times 10^5 \times T^{-1} + 517.3T \quad (\text{Range, } 25-650^\circ\text{C}) \quad (12)$$

$$\Delta G_{11,T}^\circ = -1,676,000 + 320T \quad (\text{Range, } 650-1527^\circ\text{C}) \quad (13)$$

所以：

$$\Delta G_{10,11,T} = -RT \ln K_1 = -RT \ln \left\{ \frac{a_{Al_2O_3}}{(a_{Al})_2 \cdot (P_{O_2})^{3/2}} \right\} \quad (14)$$

$$\Delta G_{4,T} = -RT \ln K_2 = -RT \ln \left\{ \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} \cdot P_{O_2}} \right\} \quad (15)$$

K_1 、 K_2 為平衡常數。假設 TiO_2 、 Al_2O_3 的 activity 為 1，氧分壓(P_{O_2})則接進大氣氣氛約：0.21 atm。所以下列兩式的推理是合理的。

$$a_{Al} = (P_{O_2})^{-3/4} \times \exp(\Delta G_{10,11,T}^\circ / 2RT) \quad (16)$$

$$a_{Ti} = (P_{O_2})^{-1} \times \exp(\Delta G_{4,T}^\circ / RT) \quad (17)$$

據此算出欲生成 Al_2O_3 及 TiO_2 之最小活性 $a_{min Al}$ 、 $a_{min Ti}$ ，如表 3 所示。因 Ti-6Al-4V 中的 a_{Ti} 大於 a_{Al} 四個級數以上，所以當 Ti-6Al-4V 暴

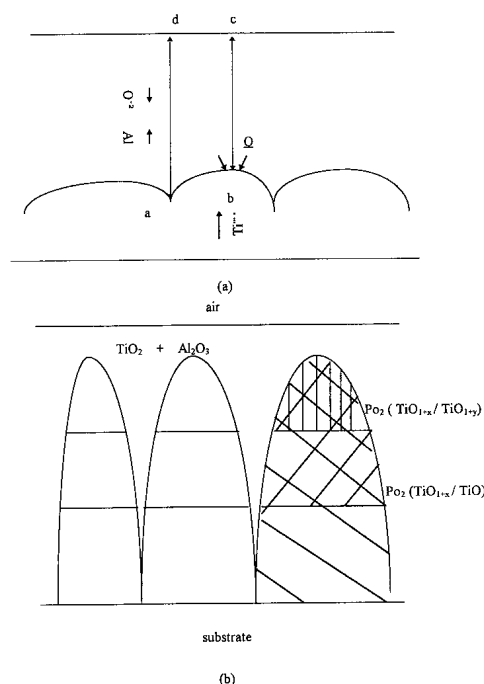


圖 15 聚集薄層生長模型

Fig.15 modal for the growth of lamellar-aggregate product morphologies

露在氧化的氣氛下鈦將優先氧化形成 TiO_2 ，此時基材與外界隔離，氧分壓將會在氧化鈦層中遞減直到 TiO_2 氧平衡解離壓 (dissociation pressure)。表 4 為以 $a_{\text{Ti}} = 0.815$ 、 $a_{\text{Al}} = 5.3 \times 10^{-5}$ ，計算各溫度 Al_2O_3 、 TiO_2 及 TiO 之氧平衡解離壓。反應式(1)之 TiO 的氧平衡解離壓計算如式(18)、(19)所示。

$$\Delta G_{\text{I,T}}^\circ = -RT \ln K_3 = -RT \ln \left\{ \frac{a_{\text{TiO}_2}}{a_{\text{Ti}} \cdot (\text{Po}_2)^{1/2}} \right\} \quad (18)$$

$$\text{得 } \text{Po}_2 = (a_{\text{Ti}})^{-2} \times \exp(2 \Delta G/RT) \quad (19)$$

如表 4 所見在各個溫度鋁要氧化成 TiO 的最小氧溶解分壓比 Al_2O_3 小一個指數，所以 TiO 在氧化層與基材之間的界面 (oxide/substrate) 生成。再者，鈦(V)會抑止 Al_2O_3 的生長⁽¹⁷⁾，即鈦降低了鋁在 Ti-6Al-4V 的活性，且由 AES 分析得知基材內的鋁會往外氧化層擴散，使得氧化層與基材之間的界面上的鋁之活性下降。因此 Al_2O_3 將無法在 TiO_2 與基材之間的界面形成，次氧化

鈦，例如： Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO ，則隨著擴散深入的氧而有可能存在。

在氧化層與大氣之間的界面，隨著氧壓的增加形成氧化鋁的鋁之最小活性($a_{\text{min Al}}$)與形成氧化鈦的鈦之最小活性($a_{\text{min Ti}}$)將隨之減少到如表 4 所示。因此鋁、鈦會由基材往外擴散至表層，由於 TiO 箝制鈦的擴散，所以表層富鋁，即鋁有往外堆積(pile up)的現象且鋁活性增加進而氧化。隨著溫度的增加，鋁往外堆積(pile up)的越明顯，所以在 600 °C 和 700 °C 熱氧化時大氣與氧化層之間的界面(gas/oxide)有 Al_2O_3 生成。

整個氧化過程中，氧不斷的往內擴散並且通過氧化層與基材間的界面與基材形成 TiO ，隨 TiO 厚度的增加阻止鈦的氧化擴散。

對於鈦之作用，Andersson⁽²⁴⁾認為由於 $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x \leq 0.1$) 的產生使原本因該為五價的鈦離子變成了 4 價，再根據電荷平衡原理氧離子空孔必須增加，因而限制了 V_2O_5 的成長。但由於氧離子空孔增加，卻也進而造成了加速氧化，並且由於溫度的升高，鈦的反應速率也隨之增加，此時 TiO 已無法阻止鈦的往外擴散。所以 700 °C 空氣爐氧化時，氧化膜快速成長，氧化膜厚度遠大於 500 °C、600 °C 空氣爐氧化時所長的氧化膜。

由 AES 的結果來看 Ti-6Al-4V 合金之氧化機構主要是由氧離子擴散主導，鋁原子會快速的往外擴散，在基材的部份會固溶大量的氧原子；鈦原子擴散速率則相當慢，Kofstad⁽²⁵⁾更計算出當氧化層與基材氧固溶量達 30%；氧在 $\alpha\text{-Ti}$ 的擴散係數。由 Robert⁽²⁶⁾ 根據 Wagner⁽²⁷⁾ 所提出的聚集排列(aggregate arrangement)的模型，畫出聚集薄層生長模型圖 15，由於鋁快速往外擴散，Dbc 距離比 Dad 較短使得 b 點位置的鈦濃度高過 a 點，同時氧到達 b 點位置比 a 點快，所以 b 點位置的氧化鈦會長的比較快而因此生成針狀形的

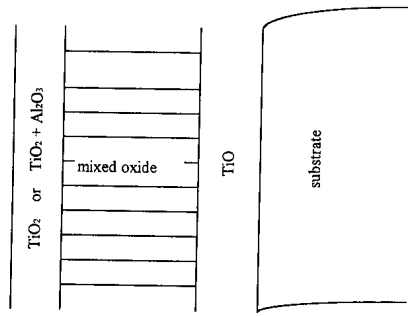


圖 16 Ti-6Al-4V 合金在 500 °C~700 °C 熱空氣短暫氧化所長出的氧化層

Fig.16 Oxide scale on Ti-6Al-4V alloy after air oxidation at temperatures in the range between 500 and 700 °C for a time

氧化鈦。由二維空間擴展成三維空間；此針狀形的氧化鈦將會彼此交錯生長成複合型氧化鈦。所以由 XPS 的結果發現氧化層的中間層為最厚的垂直基材生長之複合型的氧化鈦，外層為最薄的平行基材生長之 TiO_2 ，內層為平行基材生長之 TiO 層。其示意圖如圖 16。

五、結論

Ti-6Al-4V 合金暴露在大氣之下鈦、鋁都會氧化。在 500 °C-700 °C 氧化行為中主要為氧離子往內擴散，氧原子會固溶在氧化層及基材上，鋁原子往外擴散鈦在 600 °C 以上發現鋁原子比較明顯往外擴散並且有往外堆積(pile up)的現象。

氧化層的厚度隨溫度的增高而增厚。鈦在 700 °C 開始有氧化現象並且有加速氧化的行為，始得氧化膜快速成長。

氧會固溶在 Ti-6Al-4V 合金，並且不會和鈦、鋁和鈦鍵結。

氧化膜的成長順續為緊臨並且平行基材生長的 TiO ，接下來為較厚並且垂直基材生長以 TiO_2 為主的複合型氧化層(mixed oxide scale)最外層是較薄平行基材生長的 TiO_2 。

參考文獻

1. M. J. Donachie, Jr. "Titanium, A Technical Guide", ASM International, p. 31, 1989.
2. T. Kawaabata, T. Kanai and O. Izumi, *Acta Metall.*, **33** (1985) 1355.
3. P. Kofstad, P. B. Anderson, and O. J. Krudtaa, *J. Less-Common Metals*, **3** (1961), 89.
4. J. Markali, 5th Intern. Congr. on Eletron Microscopy, Academic Press, New Yourk, 1962.
5. M. Hoch, *Phy. Chem. Solids*, **24** (1963) 157.
6. G. R. Wallwork and A. E. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959) 10.
7. S. Andersson, B. Collen, V. Kuylensstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **11** (1957) 1641.
8. I. A. Menzies and K. N. Strafford, *J. Less-Common Met.*, **12** (1967) 85.
9. A. E. Jekins, *J. Inst. Met.*, **84** (1955-1956) 1.
10. S. Anitov and S. A. Gorbunov, *J. Appl. Chem. USSR*, **34** (1961) 703.
11. B. Champin, L. Graff, M. Armand, G. Beranger, and C. Coddet, *J. Less-Common Met.*, **69** (1980) 163.
12. A. Grossley, *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969) 1963.
13. A. M. Chaze and C. Coddet, *J. Less-Common Met.*, **157**, 55 (1990).
14. N. S. Choudhury, H. G. Graham, and J.W. Hinze, in *Properties of High-temperature Alloy with Emphasis on Envirmental Effects*, Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, eds. (The Electrochemical Society, Princeton, 1976), p. 668.
15. R. A. Perkins, K.T. Chiang, G. H. Meir, *Scripta Metall.*, **21** (1987) 1505.
16. R. A. Perkins, K.T. Chiang, G. H. Meir, and R.

- Miller, in *Oxidation of High-Temperature Intermetallics* (The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendal, 1988), p. 157.
16. M. J. Bennett and A. T. Tuson, Poster paper at the Conference on High Temperature Intermetallics, The Institute of Metals. London, April 30-May 1, 1991.
 17. C. D. Wagner, W. M. Riggs, I. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, Eden Prairie, MN, 1979).
 18. 中國鋼鐵, "鋼鐵冶金學", 第 1-45 頁(1986)。
 19. A. Rahmel and P. J. Spencer, *Oxid. Metals*, **35** (1990) 53.
 20. H. L. Du. P. K. Datta. B. Lewis. and J. S. Burnell-Gray. *Corros. Sci.*, **36** (1994) 631.
 21. O. Kubaschewski C. B. Alcock and P. J. Spencer, "Materials Thermochemistry", B. B. P. C. Wheatons, 6th, p.21, 1993.
 22. D. R. GASKELL, in "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", Hemisphere Publishing Corporation, 2nd, pp.585~586, 1981.
 23. A. ANDERSSON and S. L. T. ANDERSSON, in "Solid State Chemistry in Catalysis", R. K. Grasselli and J. F. Brazdil eds. (American Chemical Society Symposium Series 279 Washington, DC, 1983) p. 121.
 24. P. Kofstad, *J. Less-Common Met.*, **12** (1967) 449.
 25. Gregory J. Yurek, Robert A. Rapp, and John P. Hirth. *Metallurgical Transactions*, **4** (1973) 1293.
 26. C. Wagner: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **236** (1938) 320-338.