大気中でのTi-6Al-4V合金の高温酸化とその速度論的考察

高橋 知司*・南埜 宜俊**
平澤 英之*・大内 忠司*Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 6 (2016), 306–311
© 2016 The Japan Institute of Light MetalsHigh-temperature oxidation and its kinetics study
of Ti-6Al-4V alloys in airTomoshi TAKAHASHI*, Yoritoshi MINAMINO**
Hideyuki HIRAZAWA* and Tadashi OUCHI*

The high-temperature oxidation behavior of Ti-6mass%Al-4mass%V alloys have been investigated in temperature ranges of 773 to 973 K, and 1123 to 1273 K, in air. A kinetic study of the oxidation has been also carried out in Ti-6mass%Al-4mass%V alloy. The oxidation products have been examined by X-ray diffraction (XRD), electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The banded Al_2O_3 layer is probably formed in the oxides of the Ti-6mass%Al-4mass%V alloy by means of EPMA, although the rutile TiO_2 is mostly detected by means of XRD in the oxides of surface layer in the alloy at 1273 K. Furthermore, the TiO_2 and Al_2O_3 are observed by XPS in surface of the above alloy at 1123 K for 3.6 ks, but the V_2O_5 is not observed. It is found that the apparent activation energy for the isothermal oxidation in the Ti-6mass%Al-4mass%V alloys is $Q_i=223$ kJ/mol, and the activation energy for the non-isothermal oxidation (TG experiment) at a constant heating rate is $Q_a=209$ kJ/mol in the present alloys.

(Received December 10, 2015 Accepted February 28, 2016)

Keywords: high-temperature oxidation, Ti-6Al-4V alloys, kinetic study

1. 緒 言

筆者らは前報¹⁾においてTi-AlおよびTi-V合金の高温酸化に関する研究を報告し、Ti-V合金の酸化物の成長速度は、Ti-Al合金のそれに比較してかなり大きいことを示した。また、Ti-V合金の高温酸化中においては、 TiO_2 の成長を促進させるVOの生成の可能性を示唆した。

Ti-6Al-4V合金はすぐれた強度と延性の組み合わせを有し、中高温での機械的性質にも優れていることから航空機用エンジン部材として使用されている^{2)~5)}。このため、これまでTi-6Al-4V合金についての材料組織ならびに材料強度に関する研究は多く行われている^{6)~8)}。しかし、Ti-Al-V合金において、Ti-V合金にAlを添加したことによる酸化挙動の変化、すなわち、Vの選択的酸化やV酸化物の生成挙動については明らかでない。さらに前報¹⁾においてTi-6%Al合金およびTi-4%V合金における見掛けの酸化の活性化エネルギーが報告されているが、Ti-6Al-4V合金のその値は報告されていない。

このように、本合金の高温酸化とその速度的研究⁵⁾はまだ少ないので、それらの研究結果を報告する。

2. 実験方法

純度99.7mass%のTi（以下mass%は%と略記）、99.99%Alおよび99.9%Vの純金属試料を用いて、Ti-6%Al-4%Vの組成で配合した全量30gからアルゴンアーク溶解炉を用いてボタンインゴットを作製した。このボタンインゴットから差動型示差熱天秤（TG）測定用として2.5mm×2.5mm×2mmの試片、電気炉での等温酸化実験用として7mm×5mm×3mmの試片に切り出し、エメリー紙で#4/0まで研磨した後、アセトン脱脂して酸化実験に供した。高温酸化実験はすべて大気中で行い、中高温域の773~973 K（86.4~2592 ks）と高温域の1123~1273 K（3.6~172.8 ks）での等温酸化実験およびTGによる室温から1273 Kまでの等速酸化実験（加熱速度：2~30 K/min）を行った。空冷後、各種合金の酸化増量、すなわち単位面積あたりの酸化重量を測定した。酸化表面は走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、一部の酸化試料についてはX線回折（XRD）実験および光電子分光法（XPS）測定を行った。試料表面および断面の観察にはX線マイクロアナライザ（EPMA）を用いた。

*新居浜工業高等専門学校環境材料工学科（〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町7-1） Department of Environmental Materials Engineering, Institute of Niihama National College of Technology (7-1 Yagumo-cho, Niihama-shi, Ehime 792-8580) E-mail: ttaka@mat.niihama-nct.ac.jp

**大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻（吹田市） Department of Adaptive Machine systems, Graduate School of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka)

3. 結果および考察

3.1 Ti-6Al-4V合金の高温酸化の組織学的結果と考察

3.1.1 等温酸化

Fig. 1は中高温域の773~973 Kでの本合金の酸化増量と時間($\sqrt{t}$)との関係である。Fig. 2(a), (b) および (c)は、それぞれ、(a) 773 K, (b) 873 K および (c) 973 Kで2592 ks (30日)の大気中暴露試験での酸化表面をSEMで観察したものである。Fig. 1より明らかであるように、酸化増量は時間の平方根と共にほぼ直線的に増加しているが、773 Kおよび873 Kでの酸化量と973 Kでの酸化量を比較すると、973 Kの酸化量は約8倍程度大きい。Fig. 2に示すように、各温度での2592 ks (30日)表面の酸化物の形状は、773 Kおよび873 Kの表面形状は大きな塊状のものと針状の酸化物により覆われているが、一方、973 Kでの表面形状は数 μm 程度の粒径の酸化物、もしくは柱状の酸化物に均一に覆われている。これは前報¹⁾で報告したように、 V_2O_5 の融点が943 Kであり、この V_2O_5 の生成・溶融が高温酸化現象に大きな影響を与え密接に関係していると考えられる。

Fig. 3には高温領域の1273 K, 172.8 ksでの等温酸化後、Ti-6Al-4V合金から剥離・採取した酸化皮膜のX線回折図形を示す。なお、Fig. 3には比較のため前報¹⁾で報告した純Ti, Ti-6AlおよびTi-4V合金の表面酸化皮膜のXRD結果も示し

Fig. 1 Relation between mass gain and square root of oxidation time in Ti-6Al-4V alloys at temperatures from 773 to 973 K.

た。Ti-6Al-4V合金において、ルチル型 TiO_2 と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ピークが観察されたが、低圧酸素下において702~1087 Kで検出されたVの酸化物⁹⁾、すなわち VO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} および V_2O_3 は本合金においても検出されなかった。これらのことから、前報¹⁾のTi-V合金と同様、Ti-6Al-4V合金においても V_2O_5 の蒸発・消失が示唆される。なお、Fig. 3中のTi-6Al合金¹⁾と同様、Ti-6Al-4V合金においても剥離・採取していない酸化表面のみのXRD結果では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ピークは検出されなかった。

Fig. 4は大気中で1123 K (3.6 ks), 等温酸化実験したTi-6Al-4V合金の表面酸化皮膜のEPMA観察結果であり、Fig. 5は1273 K (172.8 ks)での本合金の酸化皮膜断面のEPMA観察結果である。Fig. 4とFig. 5において、それぞれ、(a) 2次電子像 (SEM像), (b) 組成像 (CP像), (c) $\text{AlK}\alpha$ 線像, (d) $\text{TiK}\alpha$ 線像, (e) $\text{VK}\alpha$ 線像および (f) $\text{O}\alpha$ 線像である。Fig. 4(c)~(f)のX線像から判断して、Fig. 4(a)のSEM像の粒状あるいは針状、ウスカ状の酸化物はルチル型 TiO_2 , 2~3 μm 程度の塊状の酸化物は α -アルミナと考えられる。このように本合金の1123 Kでの比較的短時間 (3.6 ks) 酸化では、その表面酸化皮膜に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ も存在する。しかし、Fig. 5は、Fig. 4に比べて高温 (1273 K) でしかも長時間 (172.8 ks) 酸化であり、Fig. 5(c)~(f)のTi, Al, Vおよび $\text{OK}\alpha$ のX線像から判断されるように、本系合金の断面・酸化物層は、大部分、ルチル型 TiO_2 相であり、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相は、酸化表面ではなく酸化物相内部に帯状に存在する。また、Fig. 5(e)において、酸化物層とTi-6Al-4V合金との境界でV元素濃度の比較的多

Fig. 3 X-ray diffraction patterns obtained from surfaces of scales in 99.7%Ti¹⁾, Ti-6%Al¹⁾, Ti-4%V¹⁾ and Ti-6Al-4V alloys oxidized at 1273 K for 172.8 ks.

Fig. 2 SEM photographs showing surface morphologies of the Ti-6Al-4V alloys (a) at 773 K for 30 d, (b) at 873 K for 30 d and (c) at 973 K for 30 d.

い領域が存在している。

Fig. 6(a)~(c) は, Fig. 4 と同条件の中高温 (1123 K) で短時間 (3.6 ks), 等温酸化した本合金の表面酸化皮膜をX線光電子分光法 (XPS) により測定した強度と結合エネルギーとの関係である。ここで, 記号の Ar1 は1分間 Ar イオンエッチングにより表面をクリーニングしたこと, Ar2 はさらに1分間表面をクリーニングしたこと, Ar3~Ar8 はそれぞれ5分ごとと総時間30分までエッチングを行った後の測定を意味する。Fig. 6 に示すように, 最表層の酸化物において (a) TiO_2 , (b) Al_2O_3 が検出されている。この結果は Fig. 4 の EPMA 結果と矛盾しない。なお, Fig. 6(a) において, 表面より数十 nm では金属 Ti らしきピークも現われている。前報¹⁾ の Fig. 4 において示したように, Ti-6Al-4V 合金は 973 K 付近から酸化が始まっており, エリンガム図¹⁰⁾ によれば, たとえば 973 K において Al_2O_3 生成の酸素ポテンシャル ($P_{\text{O}_2}=8.5 \times 10^{-50}$ atm) は TiO_2 のそれ ($P_{\text{O}_2}=5.9 \times 10^{-42}$ atm) に比べてかなり小であるので, 973 K 付近での本合金の中高温酸化において, 平衡論的にはまず Al_2O_3 が形成することがわかる。このように, 中高温・短時間酸化では, 酸化表面近傍に Al_2O_3 が存在することになる。Fig. 6(c) において明瞭な

Fig. 4 EPMA photographs of the oxidized surface of Ti-6Al-4V alloy at 1123 K for 3.6 ks in air, (a) SEM image, (b) composition image, characteristic X-ray images of (c) AlK α , (d) TiK α , (e) VK α and (f) OK α .

Fig. 5 Cross-sections of the oxidized surface of Ti-6Al-4V alloy at 1273 K for 172.8 ks in air, (a) SEM image, (b) composition image, characteristic X-ray images of (c) AlK α , (d) TiK α , (e) VK α and (f) OK α .

V_2O_5 中の V のピークは観察されなかったが, Ti-4%V 合金の場合¹⁾ と同様, V_2O_5 中の V のピークよりもむしろ V_2O_3 に相当する V ピークが, 微弱ではあるが観察される¹¹⁾。

3.1.2 等速 (非等温) 酸化

Fig. 7(a) は TG を用い, 大気中, 室温から 1273 K まで加熱速度 (2~30) K/min で加熱した場合の本合金の等速高温酸化実験結果である。酸化増量は, 加熱速度に大きく依存し, 加熱速度が遅いと酸化量は多い。しかしながら, 2 K/min と 20 K/min を比較すると, 1273 K の温度に達するには, 10 倍の時間が経過しているにもかかわらず 3 倍程度の酸化量であ

Fig. 6 Successive XPS spectra of (a) Ti2p (Ti in TiO_2), (b) Al2p (Al in Al_2O_3) and (c) V2p (V in V_2O_5) taken from Ti-6Al-4V alloy oxidized at 1123 K for 3.6 ks in air.

Fig. 7(a) TG curves at various heating rates of Ti-6%Al-4%V alloys in air.

Fig. 7(b) $d\Delta M/dT$ - T curves at various heating rates of Ti-6%Al-4%V alloys in air.

(a) 2K/min

(b) 20K/min

Fig. 8 SEM photographs of the oxidized surface of Ti-6%Al-4%V alloys after TG experiments at heating rates of (a) 2 K/min and (b) 20 K/min in air (R.T.~1273 K).

る。これは、Fig. 1で時間の平方根と酸化量が関係していたことから、時間の平方根で考えると3倍程度となり、大まかには時間の平方根、すなわち拡散律速が支配しているようである。

Fig. 7(b)は、Fig. 7(a)における加熱速度(2~30)K/minでの酸化増量(ΔM)を温度 T で微分した($d\Delta M/dT$)- T 曲線である。各加熱速度において加熱温度が943 K付近までは、 $d\Delta M/dT$ がほぼ一定であるが、それ以上の温度においてはそれらが増加している。すなわち、943 K付近で V_2O_5 のs(固体)→l(液体)反応の遷移温度が存在し、 V_2O_5 の溶融がTG曲線データに影響を与えている。

Fig. 8(a)および(b)はTG実験(R.T.~1000°C)後における加熱速度(a) 2 K/minおよび(b) 20 K/minの場合の本合金の表面酸化皮膜のSEM写真である。両者において微細な針状の酸化物、また加熱速度の違い(a) 2 K/minにおいては針状の粗い酸化物と合体・成長した比較的大きい、平滑な酸化物も観察される。Fig. 8(a)および(b)との表面酸化物形状の違いは、溶融温度範囲を短時間で通過したか、ゆっくり通過したかによると考えられる。

3.2 高温酸化の速度論的考察

3.2.1 等温酸化実験による酸化量

ある温度で恒温保持し酸化させた時間 Δt に対して、単位面積当たりの酸化増量 ΔM ($=\Delta m)/(S)$ が放物線則に従う、すなわち、酸化反応が拡散律速であると仮定し、かつ酸化表面積が酸化に伴って変化しないと仮定すれば、

$$\frac{\Delta m}{S} = k_m \sqrt{\Delta t} \quad (1)$$

となる。ここで Δm は酸化実験前後の重量変化、 S は酸化表面積、 k_m は酸化速度定数、 Δt は酸化時間($\Delta t = t - t_0$)であり、 $t_0 = 0$ なら t となる。したがって、 Δt はある一定温度において等温状態で保持して酸化を行わせた時間であることに注意しなくてはならない。

等温酸化に対する見掛けの活性化エネルギーを Q_i (i =isothermal)とすれば、 k_m^2 の温度依存性は次式で表される。

$$k_m^2 = B \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで, B, R および T は, それぞれ, 頻度因子, 気体定数, および絶対温度である。

3.2.2 等速加熱酸化実験による酸化量 (TG 実験による解析, Ozawa 法¹²⁾ の検討)

Ozawa 法とは TG 実験において加熱速度を変化させ, 各加熱速度において, ある一定の“反応率”に達する温度を測定・解析して反応の活性化エネルギーを求める方法である。Ozawa 法は (a) 単一素過程の場合¹³⁾ に適用される信頼性のある手法であるが, 小澤はさらに並進反応, 続発反応などの (b) 複数素過程^{12), 14), 15)} の場合についても報告している。

本系合金の高温酸化では, いくつかの化学反応が関与しており, 今後さらに, 本研究において複数素過程 (反応の条件による場合分け) を考慮した等速酸化の速度論についても検討すべきではあるが, ただ現段階では, 本合金中において 670°C (943 K) 付近で V_2O_5 が溶融・蒸発し, その後 Al の酸化が進行し, 約 820°C 以上 (後述 Fig. 11 参照) では Ti の酸化が優先的に起こると考え, 本系合金の高温酸化反応が単一素過程に極めて近いと仮定した。したがって, 本研究では“反応率”を, “ある一定量に到達する酸化増量”と考えて Ozawa 法を適用してみた。

いま, ある高温酸化反応において酸化物量 (酸化増量) を x とし, 下に示す速度式に従い, アレニウスの法則が成り立つとすれば

$$\frac{dx}{dt} = k_a f(x) \quad (3)$$

$$k_a = A \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (4)$$

となる¹²⁾。ここで t, k, A および Q_a (a =athermal) は, それぞれ, 昇温開始後からの時間, 反応速度定数, 頻度因子, 等速酸化に対する見掛けの活性化エネルギーである。

TG においては, 通常, 定速昇温 (降温) 下で行うから, 定速 $\phi = dT/dt$ を式 (3) に代入して整理して $x=0$ から x まで積分すると

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right) dT \quad (5)$$

式 (5) の左辺を $F(x)$ とし, Doyle の p 関数^{16), 17)} を導入すれば

$$F(x) = \frac{AQ_a}{\phi R} p\left(\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Fig. 7(a) のような TG 実験で昇温速度, 2, 5, 10, 20, 30 K/min などの実験を行い, 一定の変化率, たとえば一定の酸化率や酸化増量においては, 左辺は一定値となる。左辺を C とし, 対数をとると

$$\log C = \log \frac{AQ_a}{\phi R} + \log p\left(\frac{Q_a}{RT}\right) \quad (7)$$

Doyle の近似式^{16), 17)}, $\log p(y) \cong -2.315 - 0.4567y$ を用い, 式 (7) を整理すると以下のような Ozawa 法^{12), 17), 18)} の式が得られる。

$$\log \phi = D - 0.4567 \left(\frac{Q_a}{RT} \right) \quad (8)$$

ここで

$$D = \left(\log \frac{AQ_a}{R} - \log C - 2.315 \right).$$

したがって, 各試料の TG 実験 (酸化実験) において加熱速度 ϕ を変化させ, ある一定の酸化増量における温度 T を求めることにより, 式 (8) から等速酸化の活性化エネルギーが得られる。

3.2.3 高温酸化の活性化エネルギー

Fig. 9 は高温域での 1173~1273 K での本合金の酸化増量と時間 ($\sqrt{t}$) との関係であり, 酸化増量は時間のルート則にのっている。Fig. 10 は等温酸化実験解析 (式 (2)) による本系合金の等温酸化の活性化エネルギー Q_i を求めるために k_m^2 の対数と酸化温度の逆数との関係を Ti-6%Al 合金の結果¹⁾ とともに示したものである。本系合金における等温酸化の活性化エネルギーは $Q_i = 223$ kJ/mol であり, Ti-6Al 合金の $Q_i = 253$ kJ/mol よりも小さいことがわかった。

Fig. 11 は, Ozawa 法 (式 (8))^{12), 17), 18)} による本合金の等

Fig. 9 Relation between mass gain and square root of oxidation time in Ti-6%Al-4%V alloys at temperatures from 1173 to 1273 K.

Fig. 10 Temperature dependence of $\ln k_m^2$ in Ti-6%Al-4%V alloys. (isothermal oxidation experiments)

Fig. 11 Relation between $\log \phi$ and $1/T$ (TG experiments, heating rate (2~30) K/min).

速酸化での見掛けの酸化の活性化エネルギーを求めるため、Fig. 7(a)において加熱速度 ϕ : (2~30) K/minで、ある一定の酸化増量 (10, 13, 15, 20 g/m²) に到達する温度を求めた $\log \phi$ と $1/T$ との関係である。Ozawa法による本合金の酸化の活性化エネルギー、 $Q_a=209$ kJ/molを得た。この値は前述した本合金の等温酸化の活性化エネルギー ($Q_i=223$ kJ/mol) よりも少し小さいが、近い値であった。

Ti(β) 中における Al, V および O の拡散の活性化エネルギー $Q_{Al}^{(\beta)}$, $Q_V^{(\beta)}$ および $Q_O^{(\beta)}$ は $Q_{Al}^{(\beta)}=148$ kJ/mol,¹⁹⁾ $Q_V^{(\beta)}=168$ kJ/mol²⁰⁾ および $Q_O^{(\beta)}=246$ kJ/mol²¹⁾, また TiO₂ 中の (O or Ti) の拡散の活性化エネルギー $Q_{O(TiO_2)}$, $Q_{Ti(TiO_2)} \approx 250$ kJ/mol^{22), 23)} である。本研究の Ti-6Al-4V 合金における見掛けの酸化の活性化エネルギーは Ti 中の Al, V の拡散の活性化エネルギーよりも大きく、Ti あるいは TiO₂ 中の (O or Ti) の拡散の活性化エネルギー値に近いことより、酸化物中の拡散現象が重要な役割を果たしていることがわかる。

4. 結 言

Ti-6%Al-4%V 合金を 773~973 K および 1123~1273 K の大気中で酸化させ、酸化皮膜と酸化機構についての調査およびその速度論的考察を行い、以下のような結果を得た。

(1) 773 K および 873 K での大気中暴露試験では 2592 ks (30 日) 熱処理してもあまり酸化されないが、973 K では時間と共に顕著に酸化される。この高温酸化は V₂O₅ の生成・溶融

が関係している。

(2) 本合金の表面酸化物の形状は、加熱温度・時間と共に、微細な針状酸化物から粒状酸化物へと成長する。

(3) XRD および EPMA 結果によれば、1273 K での本合金の断面・酸化物層は、大部分、ルチル型 TiO₂ 相であり、 α -アルミナ相は、酸化表面ではなく酸化物相内部に帯状に存在する。しかし、1123 K での本合金の XPS 結果によれば酸化物の最表層には TiO₂ 相だけでなく Al₂O₃ も存在する。

(4) 本合金における等温酸化における見掛けの酸化活性化エネルギーは、 $Q_i=223$ kJ/mol であり、等速酸化 (Ozawa 法) の活性化エネルギーは、 $Q_a=209$ kJ/mol である。

参 考 文 献

- 1) T. Takahashi, Y. Minamino, H. Hirasawa and T. Ouchi: Mater. Trans., **55** (2015), 290-297.
- 2) 草道英武: 鉄と鋼, **72** (1986), 538-546.
- 3) M. J. Donachie, Jr.: 岸 輝雄監修, 鈴木洋夫・原田健一郎訳, 内田老鶴圃, (1993), 1-85.
- 4) 井上道雄, 原 基, 中川時子, 品田 豊: 日本金属学会誌, **61** (1997), 511-518.
- 5) 原 基, 井上道雄, 中川時子: 日本金属学会誌, **62** (1998), 691-700.
- 6) E. Sarathkumar and R. Krishnan: J. Mater. Sci., **18** (1983), 375-381.
- 7) 和泉 修: 非鉄材料, 日本金属学会, (1987), 118-142.
- 8) 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井 清: 軽金属, **44** (1994), 432-438.
- 9) 山脇道夫, 五十嵐孝雄, 米岡俊明, 菅野昌義: 日本金属学会誌, **44** (1980), 425-430.
- 10) 萬谷志郎編: 金属物理化学, 日本金属学会, (1996), 81, 197-210.
- 11) 表面分析技術選書—X線光電子分光法, 日本表面科学会編, 丸善, (1998), 218.
- 12) 小澤丈夫: 日本金属学会会報, **24** (1985), 797-804.
- 13) 小澤丈夫: 熱測定, **31** (2004), 125-132.
- 14) T. Ozawa: Polymer (London), **12** (1971), 150-158.
- 15) 小澤丈夫: 熱測定, **31** (2004), 194-199.
- 16) C. D. Doyle: Nature, **207** (1965), 290-291.
- 17) 神戸博太郎, 小澤丈夫編: 新版 熱分析, 講談社サイエンティフィク, (1992), 57-86.
- 18) 小澤丈夫, 吉田博久編: 最新 熱分析, 講談社サイエンティフィク, (2005), 88-112.
- 19) 高橋知司, 松田信之, 久保周二, 日野孝紀, 小松正雄, 久幸晃二: 軽金属, **54** (2004), 280-286.
- 20) 高橋知司, 南埜宜俊, 小松正雄: 日本金属学会誌, **72** (2008), 1044-1051.
- 21) C. J. Rosa: Metall. Trans., **1** (1970), 2517-2522.
- 22) R. Haul and G. Dümbgen: J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965), 1-10.
- 23) D. L. Venkatu and L. E. Poteat: Mater. Sci. Eng., **5** (1969/70), 258-262.