液相焼結した低酸素 TiC-ZrC-Mo 鍛造体の 結晶組織, 高温強度, および CO ガス放出特性[†]

青山 斉* 山本 慎一**
宮下 幸雄*** 武藤 睦治***

Microstructure, High Temperature Strength and CO-Gas Emission of Liquid-Phase Sintered and Forged Low Oxygen TiC-ZrC-Mo Alloy

by

Hitoshi AOYAMA*, Shinichi YAMAMOTO**, Yukio MIYASHITA*** and Yoshiharu MUTOH***

A new process for producing 0.5%Ti-0.07%Zr-Mo alloy with low-oxygen content and high strength at elevated temperature was successfully developed, where the mixed TiC, ZrC and Mo powders were liquid-sintered without addition of C or Mo₂C as aids for degassing of oxygen. The developed new TiZrC alloy indicated high strength at elevated temperature even under low forging rate compared to the conventional TiZrO alloy and commercial TZM alloy. Ti and Zr carbides with high melting points were precipitated along Mo grain boundaries in TiZrC alloy, while Ti and Zr combined oxide particles with low melting points were precipitated in Mo grain boundaries in TiZrO alloy. The high strength at elevated temperature in TiZrC alloy will result from the grain boundary precipitation of the carbides, which suppressed grain growth and were stable at elevated temperature. The amount of CO gas emission from the TiZrC alloy were almost equivalent to that from the conventional TiZrO alloy during heating in X ray tube.

Key words: Mo alloy, TiC-ZrC-Mo alloy, High temperature strength, CO gas emission, X ray tube anode

1 緒 言

Mo は W に次ぐ高融点材料であり, W に比べ延性・韌性に優れ, X 線管用回転陽極基板, ガラス熔融用電極, セラミック焼成用敷板などの超高温部材として用いられている. X 線管用回転陽極 Mo 基板においては, 使用中の温度が 1300 ~ 1400K に到達し, 高温変形の問題が起こりやすい. そこで, Mo 自体の高温強度を Ti を 0.5%, Zr を 0.07% 含有させることにより改善し, 用いている.¹⁾

現在, 実用化されている 0.5%Ti-0.07%Zr-Mo 合金は, Ti, Zr の酸化物で Mo を強化する酸化物強化型 Mo 合金²⁾と, C 又は Mo₂C を焼結時の脱酸剤として用い, Mo に Ti を固溶させながら, TiC や ZrO₂, Mo₂C で強化する炭化物強化型 Mo 合金³⁾の 2 つのタイプに分かれる. 前者は, 脱酸剤として C を使用しないため, 放電の原因となる CO ガス放出が少ないという利点があるが, 添加材は酸化物で融点が高いため高温での強度が劣る. 一方, 後者は, 融点の高い TiC で強化することと Ti の一部が Mo に固溶するため, 高温強度に優れるが, Mo に含有する熱的に不安定な Mo₂C が X 線管使用中の CO ガス放出に寄与する可能性がある.⁴⁾

以上のことから, C 又は Mo₂C を焼結時の脱酸剤として用いずに, 融点の高い TiC で Mo を強化することができれば, X 線管用回転陽極基板としては最適と期待される.

近年, C 又は Mo₂C を焼結時の脱酸剤として用いず,

直接 TiC, HfC, TaC, ZrC 等の炭化物を Mo 粉末に添加し, メカニカルアロイング (MA) 処理後, HIP 焼結や通電プラズマ焼結により, 塑性加工なしで高強度を得る試みもなされている.⁵⁾しかし, 焼結後に含有する合金全体の酸素量, 炭素量が共に多いために, X 線用の回転陽極に適用した場合, 使用中の CO ガス放出が多くなることが懸念されるが, その特性は必ずしも明らかとはなっていない.

そこで, 本研究では, C 又は Mo₂C を焼結時の脱酸剤として用いずに, 低酸素を維持しながら, TiC と Mo を液相焼結させることで, 低い塑性加工率でも高強度が得られる製造プロセスを開発し, 得られた素材の高温強度, 結晶組織, CO ガス放出特性について検討した.

2 実験方法

2・1 供試材

Mo 粉末, TiC 粉末, ZrC 粉末を出発原料として, Ti, Zr 添加量が Mo に対し, 0.5%, 0.07% になるように秤量, ボールミルで混合後, 196MPa で CIP 成形を行った. 焼結工程においては, Fig. 1 に TiC と Mo の 2 元状態図⁶⁾を示すが, 2373K 付近で 23.5%TiC-Mo の共晶点を持つことから, この温度より僅かに高温の 2423K で 8 時間, Ar 雰囲気で焼結を行った. 得られた焼結体を加熱温度 1473 ~ 1573K, ハンマーによる鍛造により, 断面積比率で 40% まで塑性加工し, φ30mm に仕上げた. 以下では, TiC, ZrC を添加し, 作製した Mo 合金を TiZrC 材と呼ぶ.

[†] 原稿受理 平成 17 年 11 月 9 日 Received Nov. 9, 2005

* 正 会 員 (株)ハリソン光技術研究所 〒794-8510 今治市旭町, Harison Optical Research Inc., Asahi-machi, Imabari, 794-8510

** 東芝マテリアル(株) 〒235-8522 横浜市磯子区新杉田, The Eng. Dep., Toshiba Materials Co., Ltd., Isogo-ku, Yokohama, 235-8522

*** 正 会 員 長岡技術科学大学機械系 〒940-2188 長岡市上富岡町, Dept. of Mech. Eng., Nagaoka Univ. of Tech., Kamitomioka-cho, Nagaoka, 940-2188

Fig. 1 Phase diagram of Mo-TiC.

比較材として、酸化物強化型 Mo 合金を作製するために、Mo 粉末、TiH₂ 粉末、ZrH₂ 粉末を出発原料として、同様の工程で混合、成形、焼結、鍛造したものを作製した。この合金は、焼結の昇温中 600 ~ 900K の間に、添加した TiH₂、ZrH₂ の分解が起こり、H₂ ガスを放出、その後、Mo 粉末中の酸素と Ti、Zr が結合し、酸化物強化型 Mo 合金となる。以下では、TiZrO 材と呼ぶ。

さらに、市販の 0.5%Ti-0.07%Zr-0.025%C-Mo の $\phi 30$ mm の鍛造加工した棒材も用意した。この素材は、焼結体を製造する際に脱酸剤を用いたもので、焼結後、加工率 80% 程度で鍛造されたものである。以下 TZM 材と呼ぶ。

Table 1 および 2 に TiZrC 材および TiZrO 材の製造に用いた原料粉末の化学成分を示す。また、Table 3 に 3 種類の鍛造棒材の化学成分の分析結果を示す。

これらの TiZrC 材および TiZrO 材を用い、X 線管用回転陽極を作製するために、10%Re-W 粉末とそれぞれの Mo 混合粉末を専用の金型に積層充填後、1 軸プレスで成形を行い、2423K で 8 時間、Ar 雰囲気中で焼結を行った。鍛造については、高加工率で塑性加工を行うと 10%Re-W と

Table 1 Chemical composition of Mo power used.

(wt%)

	Fe	C	O	Mo	Average particle size(μ m)
(a)Mo	0.001	0.002	0.07	Bal.	3 ~ 4

Table 2 Chemical composition of dope materials used.

(wt%)

	Fe	F.C.	T.C.	Average particle size(μ m)
(a)TiH ₂	<0.05	—	<0.02	5.0
(b)TiC	<0.20	<0.5	17	1.3
(c)ZrH ₂	<0.05	—	—	5.0
(d)ZrC	<0.05	<0.5	9.5	2.0

T.C. : Total Carbon
F.C. : Free Carbon

Table 3 Chemical composition of the bar samples used.

(wt%)

	O	C	Ti	Zr	Ni	Fe
(a)TiZrC	0.003	0.075	0.49	0.068	0.001	0.002
(b)TiZrO	0.080	0.003	0.49	0.079	0.001	0.002
(c)TZM	0.021	0.038	0.49	0.077	0.001	0.009

Mo 合金の界面よりクラックが発生しやすくなるため、加工率 20% 程度で高速鍛造機により鍛造を行い、その後機械加工により Fig. 2 に示す実際の X 線管用回転陽極の形状に仕上げた。

2・2 試験方法

2・2・1 硬さ、結晶組織の温度依存性 室温から 2073K の温度範囲で保持時間 1.8ks、水素雰囲気中で熱処理を行い、それらの熱処理材の室温における硬さの測定と結晶組織の観察を行った。硬さは、マイクロビッカース硬度計を用い、加圧力 4.9N、保持時間 15s の条件で行った。結晶組織は、金属顕微鏡により供試材中央部を観察した。

2・2・2 高温引張強さ 供試材の高温での引張強さを比較するため、Fig. 3 に示す試験片を用い、真空雰囲気 (1×10^{-2} Pa 以下) において、1273K で 300s 保持後、この温度で 0.0417mm/s の引張速度で高温引張試験を行った。部位による強度の違いも調べるために、供試材の $\phi 30$ mm の円形断面の中心部と外側の 2 箇所から試験片をワイヤカットで切出し、試験に供した。

2・2・3 X 線管用回転陽極 Mo 基材の曲げ強さ Fig. 4 の工程フローに示すように、組立工程中で真空処理工程 (処理温度: 1773 ~ 1873K) が最も高温になる。本工程においては、製品の自重、Re-W 層および Mo 合金層の熱膨張差による変形が想定される。そこで、どのような曲げ強さを示すか検討するため、Fig. 5 に示すように、

Fig. 2 X-ray Rotating Anode.

Fig. 3 Tensile test specimen.

製品より $5 \times 5 \times 40$ mm の試験片を切出し、室温および真空雰囲気 (1×10^{-2} Pa 以下) において、試験温度 1873K の条件で、3 点曲げ試験を行った。

2・2・4 X 線管回転陽極 Mo 基材の結晶組織と Ti, Zr 添加材の分散状態 結晶組織について、金属顕微鏡で観察するとともに、添加材の分散状態を調べるため X 線マイクロアナライザ (EPMA) により、広域元素分析 (カラーマップ分析) を行った。

2・2・5 X 線管回転陽極の CO ガス放出特性 X 線管の動作中に、回転陽極裏面は約 1373K まで上昇するので、この温度までの CO ガス放出特性を分圧計を用い測定した。測定条件は、室温から昇温速度 0.083K/s で 1373K まで昇温後、3.6ks 保持とした。なお、ここでは、CO ガスの分圧とするが、厳密には $\text{CO} + \text{N}_2$ の分圧である。これは、質量分析計の特性上、CO と N_2 を正確に分離できないためである。しかし、Mo, W から放出されるガスは CO ガスと H_2 ガスが大部分を占めるため、⁶⁾CO ガス分圧とした。CO ガス分圧の測定値をもとに、昇温中の一定の温度領域 (873 ~ 1373K) および 1373K 保持中の CO ガス放出量を求めた。CO ガス放出量の計算方法は、分圧計の取付けてある位置の排気速度 S と分圧計の測定値 (P_n) よりガス流量 ($Q = S \times P_n$) を求めた。この方法は絶対値自体に信頼性はないが、相対比較を目的としている本試験に対しては十分信頼性を有する。Fig. 6 に測定装置の構造を示す。

3 実験結果および考察

3・1 硬さ、結晶組織の温度依存性

Fig. 7 に硬さの変化を示す。TiZrC 材は、TZM 材、TiZrO 材と比較して、室温から 1673K まで高い値を示したが、1800K を超える温度領域では、3 つの素材ともにほぼ同じ値となった。これは、Fig. 8 の結晶組織に示すように、1673K 付近で鍛造の加工歪みが開放され、急激に緻密な等軸結晶へ変化するためと考えられる。TZM 材

Fig. 4 X-ray tube assembly process.

Fig. 5 Sampling part of bending test specimen.

も同様の变化を示し、Ti の炭化物による Mo の結晶のピン止め効果が、この温度を超えると急激に低下することがわかるが、室温から 1750K まで TiZrC 材が高い硬さを示すのは、TZM 材とは異なり、添加されている Ti の多くが、炭化物を形成し、結晶粒界を強化しているためと考えられる。

Ti, Zr 酸化物を含有した TiZrO 材は、すべての温度領域で、ほぼ同様の粗大な結晶組織のままであった。これは、塑性加工時の各工程毎の加熱温度である 1473 ~ 1573K で再結晶を起こすためと想定される。TiZrC 材、TiZrO 材ともに TZM 材よりも、結晶のアスペクト比が小さく、繊維状に加工組織が発達していないが、これは、塑性加工の加工率の差 (TiZrC 材、TiZrO 材: 40%, TZM 材: 80%) に基づいている。

3・2 高温引張強さ

1273K における引張試験の結果を Table 4 に示す。TiZrC 材は、TZM 材と比較して、若干低いものの良好な伸びを保持しつつ、引張強さは 500MPa 以上と非常に高い値を示した。同じ塑性加工率である TiZrO 材の引張強さは、357 ~ 367MPa であった。TiZrC 材はこの値よりも 40% 高くなっており、Ti, Zr の酸化物で Mo を強化するよりも、炭化物で強化する方が高温強度に優れていることを示している。塑性加工率 82% の TZM 合金について、973K における引張強さが報告されているが、⁷⁾その値は 400 ~ 428MPa と今回の供試材とほぼ同様であることから、TiZrC 材は、低い塑性加工率においても、非常に高い引張強さが得られていることがわかる。

3 種類の供試材とともに、中心部の方が外側よりも引張強さが高くなっているが、鍛造時の加熱の際に、外側よりも中心部の温度が上がりやすく、より低温で鍛造加工されるため引張強さが高くなっていると考えられ、特に

Fig. 6 Apparatus for measuring CO gas emission.

Fig. 7 Effect of annealing temperature on hardness.

Fig. 8 Microstructure of 0.5% Ti-0.07%Zr-Mo.

Table 4 Tensile strength at 1273K. (MPa)

	Part	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
(a)TiZrC	Center	520	14.0
	Edge	504	18.7
(b)TiZrO	Center	367	13.3
	Edge	357	19.3
(c)TZM	Center	443	26.0
	Edge	362	28.0

鍛造加工率の高い TZM 材で部位による顕著な違いが見られている。

X 線管用回転陽極は、Re-W 合金と Mo 合金の積層体で構成され、高い加工率で鍛造を行うと、両者の合金界面でクラックが入りやすくなることから、低い加工率で高強度の得られる TiZrC 材は、X 線管用回転陽極基板部材として優れているといえる。

3・3 X 線管用回転陽極 Mo 基材の曲げ強さ

Table 5 に実形状材（塑性加工率 20%）での TiZrC 材と TiZrO 材の室温および高温（1873K）での曲げ試験結果を示す。室温においては、TiZrC 材の方が TiZrO 材よりも 13%、1873K では 17% 高い曲げ強さを示し、塑性加工率 40% の供試材と同様に、さらに低塑性加工率である実形状材においても TiZrC 材は従来の TiZrO 材よりも高い曲げ強さを示すことがわかった。

3・4 X 線管用回転陽極 Mo 基材の結晶組織と Ti, Zr 添加材の分散状態

以上のように、TiZrC 材は、TiZrO 材よりも高温強度に優れていることがわかった。その組織的要因を検討するために、EPMA による元素分析を行った。Fig. 9 に結晶組織を、Fig. 10 および 11 に EPMA による広域元素分析（カラーマップ分析）結果を示す。TiZrC 材は、Ti, C が Mo の結晶粒界に沿って、分布している。これは、TiC-Mo の 2 元系状態図に示すように、2373K 付近で TiC と Mo は共晶反応を起こすため、焼結時に主に Mo の結晶粒界に沿って、液相焼結が進んだことによると考えられる。この液相層により、TiZrC 材の結晶の粒成長が抑えられ、また粒界に析出した炭化物が高温まで安定であることが考えられる。一方、TiZrO 材は、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Table 5 Bending strength of 0.5% Ti-0.07%Zr-Mo.

(MPa)

	R.T.	1873K
(a)TiZrC	850	151
(b)TiZrO	750	129

Fig. 9 Microstructures of 0.5%Ti-0.07%Zr-Mo alloys for X-Ray rotating anodes.

Fig. 10 EPMA analysis for TiZrC alloy.

Fig. 11 EPMA analysis for TiZrO alloy.

の2元系状態図⁸⁾より, 2050K付近で熔融し, ZrTiO_4 と TiO_2 の組成となるが, それらはMoとの濡れ性が悪く, 焼結時に主にMoの結晶粒界に球状に分布する. また, それらの融点も低く, Moに対する結晶粒の抑制効果も低いいため, 高温での強度が低くなったと考えられる.

3・5 X線管回転陽極部材のCOガス放出特性

X線管回転陽極使用時の温度領域(室温~1373K)での, COガス分圧の測定結果をFig. 12に示す. 縦軸はCOガス分圧, 横軸は測定時間であり, 測定時間と温度の関係も同時に示している. 図には, TiZrC材とTiZrO材および装置自体のバックグラウンド(試料を入れない状態)を示している.

この測定結果より求めた昇温時および高温保持時のガス放出量をTable 6に示す. TiZrC材は, TiZrO材よりも873~1373Kの昇温時のCOガスが少ないが, 昇温時のCOガスは主に表面の吸着ガス(800K, 900K, 1100Kにピークが見られる)によるものと考えられる. 1100K以降は, 一旦COガス放出が少なくなるが徐々に内部の吸蔵ガス放出が始まり, TiZrO材の方が多くCOガスが発生している. 1373K保持時のガス放出もTiZrC材は, TiZrO材とほぼ同等の良好な少ないCOガス放出レベルであることから, 低酸素に抑えたTiZrC材は, 低炭素に抑えたTiZrO材と同様, TiCや, Mo_2C と TiO_2 との反応でおこるCOガス放出も抑制できており, X線管用回転陽極基板として適しているといえる.

4 結 言

超高温複合部材であるX線管用回転陽極の0.5%Ti-0.07%Zr-Mo基材について, 低酸素を維持しながら, TiCとMoを液相焼結した新しい合金(TiZrC材)を作製した. 得られた素材の硬さ, 結晶組織, 高温強度, COガス

放出特性を従来材であるTi, Zrの酸化物で強化したMo合金(TiZrO材)および脱酸剤を用いたTi, Zrの炭化物強化型Mo合金(TZM材)と比較し, 以下の結論が得られた.

(1) TiZrC材の硬さは, 添加材の主成分であるTiの多くが, 炭化物を形成し, 結晶粒界を強化するため, TZM材, TiZrO材と比較して, 室温から1750Kの温度範囲にわたり高い値を示した.

(2) TiZrC材の1273Kにおける引張強さは, 504~520Mpaであり, TiZrO材よりも40%高く, 優れた高温強度を示した. さらに, 塑性加工率80%のTZM材と比較しても17%高く, 低い塑性加工率(40%)でもTiZrC材は高い引張強さを示すことがわかった.

(3) TiZrC材のTi, Zrは, 炭化物でMoの結晶粒界に沿って分布しているのに対し, TiZrO材は, 球状のTiとZrの複合酸化物で分布しており, この違いがTiZrC材の高温強度をもたらしていると考えられる.

(4) 実形状であるX線管回転陽極Mo基材から切り出した試験片(塑性加工率20%)の曲げ強さにおいてもTiZrC材の方がTiZrO材よりも室温で13%, 1873Kでは17%高い値を示した.

(5) X線管の管内ガスでもっとも問題になるCOガス放出量もTiZrC材は, TiZrO材とほぼ同等の少ないCOガス放出レベルであった.

参 考 文 献

- 1) T. Igarashi, "Strengthening and Toughening of Molybdenum by Carbide Particles", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.49, No.3, pp.163-171 (2002).
- 2) H. Aoyama and H. Koizumi, "X-ray tube rotary target and process for X-ray tube rotary target", JP.2002-170510 (2002).
- 3) M. G. Benz, M. R. Jackson, K. A. Lou and R. J. Zabala, "Suppression of Carbon Monoxide Formation in Oxide-Coated TZM Molybdenum X-Ray Rotating Anodes", Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, Vol.13, pp.327-336 (1995).
- 4) T. Takida and T. Igarashi, "Tensile Properties of Fine-Grained Sintered Molybdenum Alloy Dispersed with ZrC or TaC Particles", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.46, No.10, pp.1031-1036 (1999).
- 5) S. Hanada, N. Nomura and K. Yoshimi, "Deformation and fracture of TiC/Mo (Nb) In-Situ composites", Properties of Complex Inorganic Solids 2, pp.393-400 (2000).
- 6) The Japan Institute of Metals, "Metals for Electron Tube", pp.224-225 (1958) Maruzen.
- 7) J. Warren, "The 700°C tensile behavior of Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025C (TZM) extrude bar measured transverse and parallel to the billet extrusion", Int.J.of Refractory Metals & Hard Materials, Vol.16, pp.149-157 (1998).
- 8) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", p.143 (1964) The American Ceramic Society, Inc.

Fig. 12 CO partial gas pressure during heating of the TiZrO and TiZrC alloy.

Table 6 CO gas emission. (CO partial pressure)
 $\times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3$

	873 ~ 1373 K	1373 K $\times$ 3.6 ks
(a) TiZrC	67.6	125.3
(b) TiZrO	123.0	116.0
(c) B.G.	11.3	27.5