

# タングステン繊維強化チタン複合材料のX線3軸応力評価

西田真之\* 羽子岡督祥\*\*

## Tri-axial Stress Measurement of Tungsten Fiber Reinforced Titanium Composite by X-ray Diffraction

Masayuki NISHIDA\* Masashi HANEOKA\*\*

### ABSTRACT

The tungsten fiber reinforced titanium composite (W/Ti) was produced by the spot welding method. This manufacturing method used only a simple spot welding system, and it did not need a vacuum chamber and a high temperature furnace such as existing common methods. The arranged tungsten fibers were held between titanium plates (thickness 0.5mm) and fixed by the spot welding. Therefore, this W/Ti composite produced by the spot welding did not joint in the whole position between the tungsten fiber and the titanium matrix because of the partial welding in the spot welding point. The coverage, a rate of welding area to the whole plate area, became in 150% for the sample in this study, because it should make up for the partial welding by this method. Thermal stresses of the W/Ti composite were measured by x-ray stress measurement. Furthermore, the tri-axial stress state in W/Ti composite was measured by the tri-axial x-ray stress measurement technique. These results were discussed from the viewpoint of the thermal expansion coefficient mismatch between fiber and matrix.

*Keywords* : W/Ti composite, thermal residual stresses, x-ray stress measurement, nitrogen quenching

### 1. はじめに

繊維強化材料は、近年適応分野の開拓と新素材の開発からその重要性を増している。しかしながら、これらの材料には一般的に繊維と母材間の熱膨張係数の差から熱誘起型の残留応力<sup>(1)</sup>が生じ、性能の低下につながる事が大きな問題となっている。

本研究では、チタン母材を長繊維のタングステン繊維で強化したタングステン繊維強化チタン複合材料（以下 W/Ti 複合材）のスポット溶接法による製作およびX線応力測定法による3軸応力解析を行った。

チタンは耐熱性、耐食性、耐細菌性、比強度の大きさなどで優れた材料であり、その利用分野は強度部材としての機械、自動車などの分野はもとより、医療、航空、宇宙開発など広範囲となっている。

一方、チタンの繊維強化材はその製造方法の難しさおよびチタンが工業用材料として用いられた歴史が短

いことから、製造技術と信頼性の両面からの研究が今後重要である。

チタンの成型は鍛造が主流であるが、繊維強化材の場合は繊維の断線を避けるために、鑄造法もしくはHIPなどが用いられる。鑄造の場合、チタンは高温での酸化が激しいことから、大型の真空チャンバー内部に高温炉を設置して鑄型に流し込むことが多い。さらに、チタンは融点が純チタンで1668℃と高い上に熔融状態での活性が極めて高いことから、強化繊維として挿入される金属中に拡散または化合して繊維そのもの消失させてしまう場合が多い。一方HIPなどの方法で製作する場合は、複合材料の大きさが限られたものとなる点が問題である。

本研究では、これらの問題点を克服するために、一般的に用いられる電気抵抗式スポット溶接機（以下、スポット溶接）を用いてW/Ti複合材を製作した。この手法により大型のチャンバーや高温炉を用いずにW/Ti複合材料の製作が可能となった。その後、製作したW/Ti複合材料の残留応力をX線応力測定法を用い

\* 機械工学科 教授

\*\* 専攻科 機械システム工学専攻

て3軸応力状態を評価した。

## 2. W/Ti 複合材料の製作

今回、スポット溶接を用いてW/Ti複合材料の製作を行った。この繊維強化材料は繊維に純度99.99%のタングステン繊維を使用し、母材には板厚0.5mmの工業用純チタンを使用している。Table.1に本研究で使用したチタン材の成分を示す。

Table 1 Contents of titanium plate.

	C	H	O	N	Fe
Chemical composition in %	0.0	0.003	0.06	0.0	0.06

今回用いたタングステン繊維の直径は100 $\mu$ mであり、通常このような細い繊維を溶融したチタンに入れると、タングステン繊維はチタンとの拡散反応によって簡単に消失してしまう。そのため、チタンの溶融を伴わないスポット溶接を用いた製作方法が有効である。

Fig. 1(a), (b)にスポット溶接を用いたW/Ti複合材の製作手順を示し、その際の溶接条件をTable 2に示す。本研究では厚さ0.5mmのチタン板にタングステン繊維を均等に巻き付け、両側から同じ厚さのチタン板材で挟んだ状態でスポット溶接を行った。

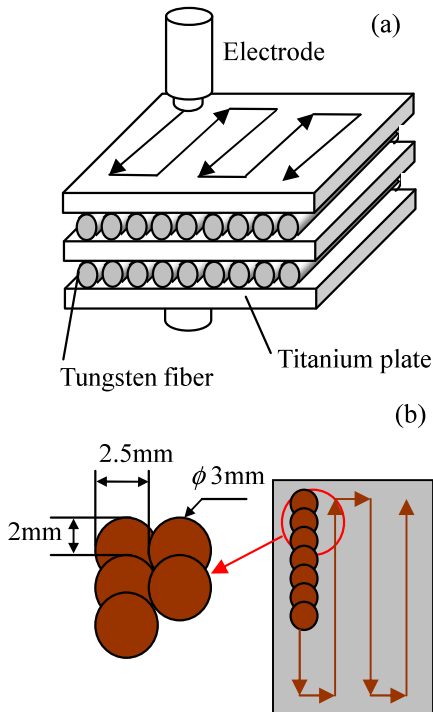


Fig. 1 Schematic diagram of: (a) the manufacturing procedure by the spot welding method, (b) the spot welding positions which define the coverage for W/Ti composite.

Table 2 Conditions of spot welding.

Welding voltage & current	200V, 7.8A
Welding pressure	1.9kN
Holding time	200msec.
Diameter of electrode	11mm

スポット溶接は局所的な溶接であり、広い面積を均一に溶接接合するには不向きである。そのため、試料の全面を埋め尽くす形でスポット溶接を繰り返しおこない、試料全面の溶接を行った。Fig.1(b)はスポット溶接による溶接位置を示している。直径約3mmの溶接痕となるスポット溶接をFig.1(b)に示す重なりを繰り返しながら全面に施した。この際のカバレッジ(試料表面に対する総溶接面積)は約150%となった。試料作成後、X線応力測定用に試料を切り出し、一方の面を繊維が露出するまでエメリー研磨を行った。最終的には1500番のエメリー紙で仕上げ、測定面とした。X線応力測定に用いた試料の最終寸法は30mm × 30mm, 厚さ1.2mmとなった。また、最終的に試料全体に対するタングステン繊維の体積割合は約5%となった。

## 3. X線3軸応力測定

Fig.2に今回測定したサンプルの座標系および角度 $\phi$ ,  $\psi$ を示す。繊維長手方向を $x_1$ 軸方向と定義し、Fig.2に示す $x_2, x_3$ 軸を定義する。 $x_3$ 軸は試料表面法線方向と一致する。試料表面および内部の応力状態はほぼ繊維方向に沿った主応力状態であることが既に報告されていることから<sup>(2)</sup>、せん断応力はゼロと仮定し応力測定は繊維長手方向と繊維直交方向の測定を行った。

弾性論を用いて角度 $\phi$ ,  $\psi$ で定義される任意方向OPのひずみ $\epsilon_{\phi\psi}$ を現すと次式となる。

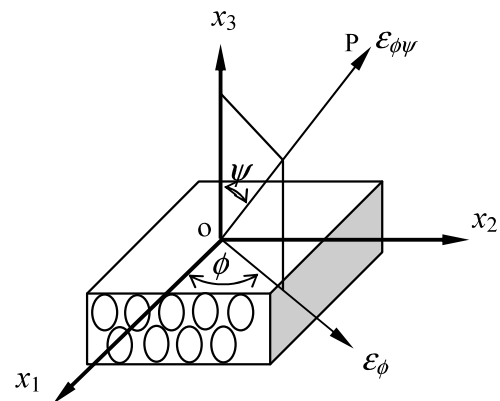


Fig. 2 Coordinate system and definition of the  $\psi$  and  $\phi$  angles.

$$\begin{aligned} \epsilon_{\phi\psi} = & \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi - \sigma_{33}) \sin^2 \psi \\ & + \frac{1+\nu}{E} \sigma_{33} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ & + \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{23} \sin \phi + \sigma_{31} \cos \phi) \sin 2\psi, \end{aligned} \quad (1)$$

ここで  $E$  はヤング率,  $\nu$  はポアソン比である.

通常, X 線応力測定の場合は, X 線の侵入深さが小さいことから, 平面応力状態が仮定される. しかしながら, 繊維強化材料において繊維相が表面に露出している場合には試料法線方向応力  $\sigma_{33}$  が無視できなくなる場合がある.

式(1)において  $\psi$  の正と負の傾き角に対する平均ひずみは  $\sin^2\psi$  に対して線形に分布する. また, 本研究における繊維強化材の場合は前述の通り, せん断応力がほとんど存在しないことが知られているので, せん断応力をゼロと仮定してもよい. ここで, 応力方向が  $\phi = 0^\circ$  および  $\phi = 90^\circ$  の場合, 式(1)は次式となる.

$$\begin{aligned} \phi = 0^\circ: \\ \varepsilon_{\phi=0,\psi} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11} - \sigma_{33})\sin^2\psi + \frac{1}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22}), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \phi = 90^\circ: \\ \varepsilon_{\phi=90,\psi} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11} - \sigma_{22})\sin^2\psi + \frac{1}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22}). \end{aligned}$$

これらの式より, 試料法線方向応力  $\sigma_{33}$  が存在する場合には  $\sin^2\psi$  法<sup>(3)</sup>, つまり  $\sin^2\psi$  線図の傾きから得られる応力値は  $\sigma_{11} - \sigma_{33}$  および  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$  の応力差となる. これらの応力差で得られる値をそれぞれの応力成分に分離するために, 試料表面の法線方向からの傾き角度が  $\psi = 0^\circ$  の場合を考える. この場合, 面内の方位  $\phi$  の影響がなくなり添字  $\phi$  を省略して次式となる.

$$\varepsilon_{\psi=0} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{33}). \quad (3)$$

この式における試料表面法線方向のひずみ  $\varepsilon_{\psi=0}$  を正確に測定すれば式(2)より  $\sin^2\psi$  線図の傾きから得られた応力値と連立に解くことでそれぞれの応力成分を分離することができる.

次式で示されるひずみ  $\varepsilon_{\psi=0}$  は試料表面からの傾きが  $\psi = 0^\circ$  の格子面間隔  $d_{\psi=0}$ , 無ひずみ状態の格子面間隔  $d_0$  を用いて求めることができ, また, X 線の回折角度  $2\theta$  を用いて求めることもできる.

$$\varepsilon_{\psi=0} = \frac{d_{\psi=0} - d_0}{d_0} = -(\theta_{\psi=0} - \theta_0) \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180}. \quad (4)$$

また, これらの式で用いられる  $E$  および  $\nu$  は X 線応力測定の場合, 回折面に依存することからタングステンの場合は Kroener モデルの計算から, また, チタンの場合は実験的に求めた X 線の弾性定数を使用した.

無ひずみの格子面間隔  $d_0$  の測定にはタングステンの場合, 純度99.99%, 粒子径1 $\mu\text{m}$ のタングステン粉末を用いて測

定し, チタンの場合は繊維強化材に使用したのと同じ工業用純チタン板材から細目の金属用やすりで粉末を削り出し, そのチタン粉末を真空炉中で650 $^\circ\text{C}$ 2時間の焼きなまし処理および炉中冷却を行った試料を用いて測定した.

#### 4. 熱処理と X 線応力測定条件

Fig.3に本研究で行った一連の熱処理の流れを示す. 本研究における応力測定はエメリー研磨した表面に対して行い, 電解研磨などの表面処理行っていない. そのため, 初期状態ではエメリー研磨の際に発生した加工残留応力が存在する. これらの初期残留応力を除去するために, 真空炉中で600 $^\circ\text{C}$ , 2時間のひずみ取り焼鈍を行い, エメリー研磨による残留応力を除去した. この試料のチタン母材およびタングステン繊維についてそれぞれX線3軸応力解析を行った. その後, 試料を液体窒素に10分間浸して冷却による残留応力の変化を調べた.

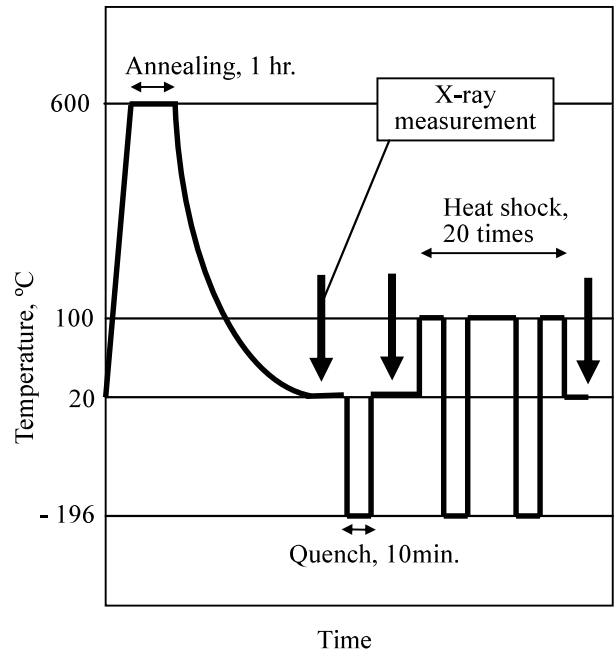


Fig.3 Temperature programs of the treatment of annealing, quench and heat shock in W/Ti composite.

さらに試料を100 $^\circ\text{C}$ の沸騰水と液体窒素に交互に浸し, 約300 $^\circ\text{C}$ の温度差における熱衝撃を20回繰り返し加えた後に同様の応力評価を行った. なお, Fig.3の矢印部分はX線応力測定を行った箇所である.

また, 一連の熱処理による試料表面の酸化は焼鈍時に表面の変色が変わりに肉眼で観察できる程度に発生した. 測定には特に支障がないことから酸化膜の除去は行わずに測定を行った. さらに, 液体窒素による急冷や熱衝撃では試料表面の酸化は進行しなかった.

X 線応力測定は  $\text{CuK}\alpha$  特性 X 線を用いて並傾法で行った. タングステン繊維の応力測定には  $2\theta = 131.1^\circ$  に出現する W 321 回折線を, また, チタン母材には  $2\theta = 139.3^\circ$  に出

現する Ti 213 回折線を用いた。

チタン応力測定の場合、回折線ピークにはチタンからの蛍光 X 線が含まれるためにバックグラウンドが非常に高くなる。そのため、測定精度を維持するためにステップスキャンの保持時間を長く取ることでカウント数を増やし測定した。その結果、タングステンの場合 1 ステップ 30sec, チタン母材の場合は 60sec とした。Table 3 に X 線応力測定条件を示す。

Table 3 conditions of stress measurement.

Characteristic x-rays	CuK $\alpha$
Method	$\Omega$ -diffractometer method
X-ray optics	Parallel beam
Tube voltage	40 kV
Tube current	25 mA
$\sin^2 \psi$	0 ~ 0.5, 6 points
hkl plane & Diffraction angle	W 321, $2\theta=131.1^\circ$ Ti 213, $2\theta=139.3^\circ$
$2\theta$ step angle & fixed time	W: $0.1^\circ$ , 30sec. Ti: $0.1^\circ$ , 60sec.
Filter	Nikkel
Irradiated area	10 $\times$ 5 mm
Peak deciding method	FWHM method

## 5. 結果と考察

**5.1 W/Ti 複合材の断面観察** Fig.4(a)にスポット溶接した試料表面の様子を示す。スポット溶接により表面が荒れていることが分かる。また、溶接時に発生するジュール熱による熱膨張で試料は若干湾曲するが、この湾曲はバイスで固定することで防いだ。Fig.4(b)は繊維長手方向に垂直な断面で切断した表面の光学顕微鏡による観察結果である。タングステン繊維がチタン板材の板厚0.5mmを保って配列していることが確認できる。しかし、同じ並びにおいて繊維配列は当初0.3mm間隔で巻きつけられていたが、溶接後は均等ではない。これは、溶接時にタングステン繊維が若干動いたためと考えられる。Fig.4(c)はエメリー研磨した表面の顕微鏡写真である。この表面をX線を用いて応力測定を行うが、この時点で既にエメリー研磨による残留応力が存在していることになる。

また、タングステン繊維とチタン母材の間には隙間や境界上の凹凸などは確認されなかった、さらに、電子顕微鏡観察の結果からもタングステン繊維とチタン母材の接合界面での剥離などは確認されなかったことから、両者は隙間なく十分な強度で接合されていることが推察できる。本論文では紙面の関係上示すことができなかったが、W/Ti 複合材の引張り試験の結果からも繊維と母材の良好な接合が確認されている<sup>(4)</sup>。

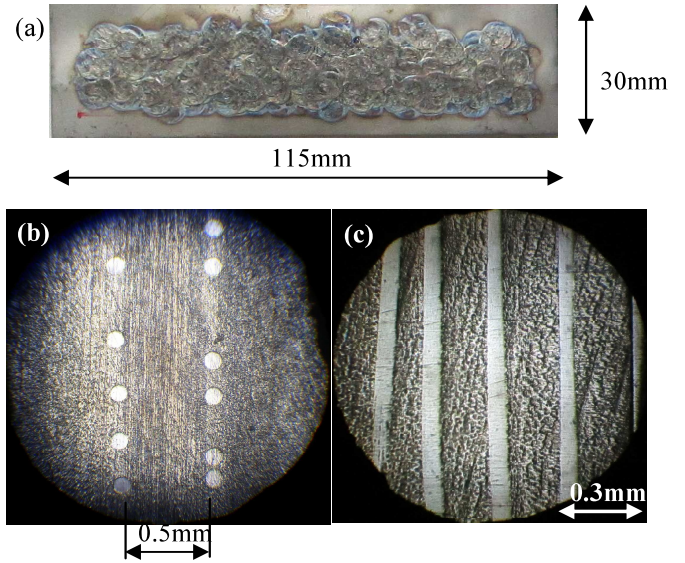


Fig. 4 Photographs of the W/Ti composite; (a) a lot of indentations by the spot welding were observed on the sample surface, (b) a microphotograph of the cross section of W/Ti composite, (c) the specimen surface polished by #1500 emery paper.

**5.2 W/Ti 複合材の X 線 3 軸応力測定** Fig.5(a), (b) はチタン母材およびタングステン繊維における、エメリー研磨をおこなった初期の状態と応力除去焼鈍を行った後の応力測定結果を  $2\theta - \sin^2 \psi$  線図で示したものである。図中の黒塗りマークはエメリー研磨後の初期状態、中抜きマークは応力除去焼鈍後の結果を示し、さらに繊維長手方向の測定結果を L で、繊維直交方向の結果を P で表している。また、Table 4 に Fig.5(a), (b) の  $2\theta - \sin^2 \psi$  線図より求めた残留応力値を示す。Table 4 には式(2), (3), (4)より計算した応力値を L( $\sigma_{11}$ ), P( $\sigma_{22}$ ) および  $\sigma_{33}$  で示している。

Fig.5(a), (b)の双方において  $2\theta - \sin^2 \psi$  線図は良好な直線性を示すことから、測定精度には問題ないと考えられる。Fig.5(a)のチタン母材において初期状態は、繊維長手方向および繊維直交方向においてほぼ同じ圧縮の応力値を示し、試料表面法線方向応力  $\sigma_{33}$  は引張の残留応力で 31MPa となった。 $\sigma_{33}$  の応力値は繊維長手方向応力の約 20%程度の大きさとなっている。

応力除去焼鈍後には繊維長手方向は引張の残留応力状態となり、繊維直交方向は圧縮残留応力となる。残留応力の値は繊維長手方向の引張応力は約 25MPa の小さな引張残留応力であることに対して、繊維直交方向は約 100MPa の大きな圧縮残留応力となっている。なお  $\sigma_{33}$  は 3MPa となりほぼゼロの応力値となった。

一方、タングステン繊維において初期状態は繊維長手方向と繊維直交方向でそれぞれ -894MPa および -553MPa で共に大きな圧縮応力となっており、繊維長手方向の応力値が大きくなっている。応力除去焼鈍後は長手方向と直

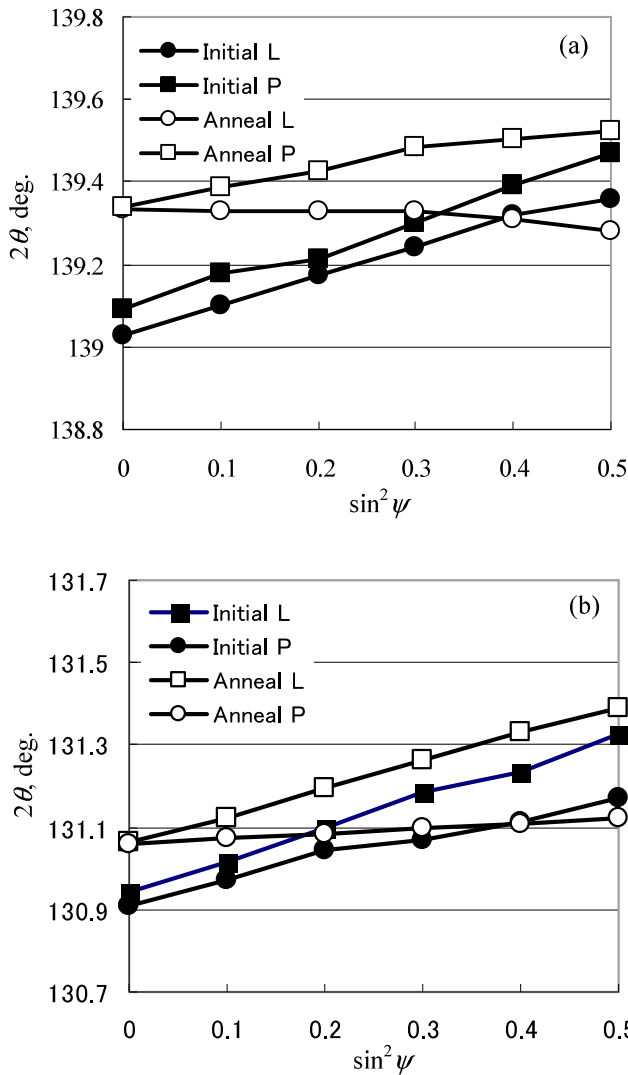


Fig.5  $2\theta - \sin^2\psi$  diagram of the initial state by emery polishing and the after annealing treatment; (a) titanium matrix, (b) tungsten fiber. The symbol L means longitudinal fiber direction, The P is perpendicular to the fiber direction.

Table 4 Results of X-ray stress measurement for the emery polishing and the stress relief annealing in W/Ti composite.

Material & Direction	Residual stresses, MPa	
	Initial by emery polishing	After annealing
Titanium, L( $\sigma_{11}$ )	-155	28
Titanium, P( $\sigma_{22}$ )	-174	-102
Titanium, $\sigma_{33}$	31	3
Tungsten, L( $\sigma_{11}$ )	-894	-829
Tungsten, P( $\sigma_{22}$ )	-553	-124
Tungsten, $\sigma_{33}$	93	35

交方向の応力はそれぞれ、 $-829\text{MPa}$  および $-124\text{MPa}$  となり繊維直交方向の応力が約 1/4 程度に減少している。 $\sigma_{33}$ は  $93\text{MPa}$  から  $35\text{MPa}$  へと減少した。初期の $\sigma_{33}$ は長手方向応力の約 10%程度の大きさであることから、チタン母材と比較してもほぼ同じオーダーの試料表面法線方向の残留応力が存在し、応力除去焼鈍後はほぼゼロに近い値となる傾向も同じである。

Table 5 に応力除去焼鈍し、液体窒素に浸した急冷処理および液体窒素と  $100^\circ\text{C}$ の沸騰水の間で行った熱衝撃試験による応力変化を示す。この表には比較のため、Table 4 に示した応力除去焼鈍後の応力値を示している。

これらの結果より、液体窒素による急冷および熱衝撃試験において W/Ti 繊維材の残留応力はチタン母相およびタングステン繊維相において大きな変化が発生しないことが確認できる。これは冷却過程でチタン母材側に塑性変形が発生しないことを示唆しており、W/Al 繊維材や W/Cu 繊維材には見られない現象である<sup>(2)</sup>。

Table 5 Results of X-ray stress measurement for the cooling quench in liquid nitrogen and the heat shock treatment between boiling water and liquid nitrogen in W/Ti composite.

Material & Direction	Residual stresses, MPa		
	After annealing	Cooling quench	Heat shock
Ti, L( $\sigma_{11}$ )	28	55	36
Ti, P( $\sigma_{22}$ )	-102	-47	-64
Ti, $\sigma_{33}$	-3	26	2
W, L( $\sigma_{11}$ )	-829	-876	-777
W, P( $\sigma_{22}$ )	-124	-171	-153
W, $\sigma_{33}$	35	-12	20

Fig.6 は温度変化により発生する母材相の繊維長手方向応力の変化を表現したモデルである。繊維強化材中の熱応力は主に繊維と母材間の熱膨張係数の違いから発生し、このモデルの場合簡略化のために繊維は降伏せずに母材だけが降伏するとしている。

まず①の初期応力状態にあった試料が加熱され、降伏点の A 点まで応力が上昇する、A 点で降伏が発生し、応力値は横ばいとなる。その後、冷却過程で応力は圧縮方向に転じ、初期温度まで低下すると①の点よりも圧縮側にシフトした②の応力値となる。さらに冷却すると圧縮側の降伏点である B 点まで応力は低下し、その後横ばいとなる。この時点で温度が上昇し、初期温度まで達すると残留応力は③の引張側にシフトすることになる。しかしながら、母材側に降伏が発生しない場合、応力は温度と共に図の破線上を動き、加熱および冷却後も応力値は①の値へ戻ってくる。このような考察から、本研究で使用した W/Ti 複合

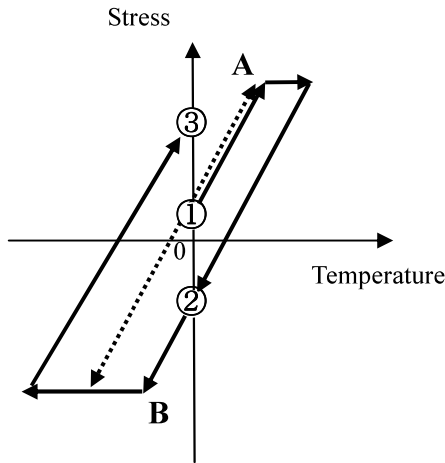


Fig.6 Schematic diagram of the stress alteration by temperature changes.

材料は液体窒素の $-196^{\circ}\text{C}$ から  $100^{\circ}\text{C}$ までの温度変化では Ti 母材中に塑性変形を生じないことが推測される。

次に、繊維と母材の熱膨張係数差による熱誘起型の残留応力は繊維長手方向が主応力方向となり、最大値を示すと考えられる。本研究における W/Ti 複合材料の場合はチタンとタングステンの熱膨張係数の関係から、チタン母材に大きな引張の残留応力が発生するはずである。しかしながら、本研究の測定結果においては繊維長手方向の引張応力は  $28\text{MPa}\sim 55\text{MPa}$  と小さい。また、繊維直交方向の応力はチタン母材およびタングステン繊維共に大きな圧縮応力を示しており、チタン母材とタングステン繊維の残留応力は相互にバランスしていないことになる。これらの原因として Fig.7 に示すモデルを考察する。

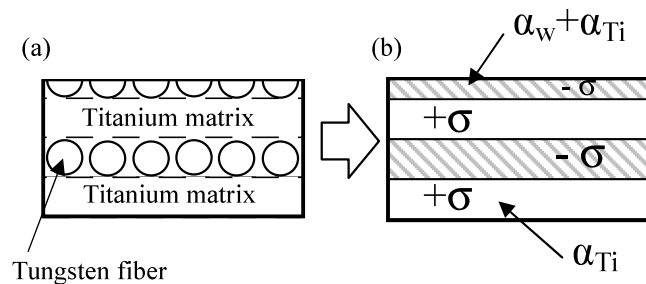


Fig.7 Schematic diagram of stress distribution of W/Ti composite; (a) tungsten fibers are arranged in neat rows, (b) thermal residual stresses are generated from the difference of the average thermal expansion coefficient.

本研究における W/Ti 複合材料は製作方法の特性からタングステン繊維がチタン母材内部において、Fig.7(a)に示されるような配列で整然と並んでいる。ここで、チタンが配列された部分においてはタングステンとチタンの体積割合に比例した平均的な熱膨張係数を持つ一つの層として働き、残留応力を発生させる。その際の残留応力はチタンだけで構成されたチタン母材部分とタングステンが配列さ

れた“チタンとタングステンの混合層”との間で応力がバランスすると考えられる。その結果、チタンだけの母材層が引張残留応力を分担し、チタンとタングステンの混合層は圧縮の残留応力を分担する。さらに、圧縮残留応力を分担したチタンとタングステンの混合層内部でさらにチタン相およびタングステン繊維相で応力が再分配されることになる。つまり、X 線による応力測定はこの表面に露出した“チタンとタングステンの混合層”の応力を測定していることになり、全体的に圧縮側にシフトした応力値を示したと考えられる。

## 6. 結論

- 1) スポット溶接を用いたタングステン繊維強化チタン複合材料の製作に成功した。
- 2) W/Ti 複合材において、エメリー研磨した初期状態の表面層には、タングステン繊維およびチタン母材ともに圧縮の残留応力が発生していた。
- 3) 応力除去焼鈍により初期応力は変化し、タングステン繊維は圧縮残留応力に、チタン母材は引張残留応力に変化した。
- 4) 液体窒素による急冷熱処理では残留応力の変化はほとんど確認できなかった。

## 参考文献

- (1) Y. Ikeuchi, T. Matsue and T. Hanabusa, Proc. 5th Int. Conf. on Residual Stresses, Vol. 2(1997), pp. 958-963.
- (2) Y. Ikeuchi, K. Iga and T. Hanabusa, J. Soc. Mat. Sci., Japan, 1994, 43: pp. 792-798.
- (3) The Society of Materials Science Japan ed. *Standard Method for X-Ray Stress Measurement*, (2005), ISBN 4-901381-27-X, The Society of Materials Science Japan.
- (4) Masashi Haneoka, Masayuki Nishida, Ryoji Hirai, Proc. The 12th World Conference on Titanium, (2011), pp.1095-1099.

本研究は平成 22 年度、23 年度、24 年度科学研究費補助金（基盤研究（C）課題番号 22560096）の助成を受け行われたものである。