

W/Ti 複合材料の極低温から高温領域にかけての X 線応力評価

西田真之* 土居 泰成**

In-situ Stress Measurement of Fiber Reinforced Composite from Low Temperature to High Temperature State by X-ray Diffraction

Masayuki NISHIDA* Taisei DOI**

ABSTRACT

The tungsten fiber reinforced titanium composite (W/Ti composite) 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 thermal residual stress alteration of W/Ti composite was estimated by the x-ray diffraction with the cryogenic cooling system. Residual stress alterations were measured by the in-situ x-ray stress measurement technique under the cooling cycles from 25 °C to -250 °C. Residual stresses in tungsten-fiber were investigated at several temperatures. In the longitudinal fiber direction, the initial thermal residual stress generated in the manufacturing process was -810MPa. These thermal residual stresses change to the maximum value of -1000MPa in the lowest temperature at -250°C. It is assumed that these results depend on the thermal expansion mismatch between the titanium-matrix and the tungsten-fiber. The calculated results of the simple elastic model consisting of the thermal expansion mismatch and the volume fraction agreed with the experimental results of in-situ thermal stress measurement qualitatively. Furthermore, these results of the thermal stress alteration were discussed with the other results in the high temperature state which has been reported by same author.

Keywords : X-ray stress measurement, high-low temperature, composite material, tungsten fiber

1. はじめに

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。

チタンの成型は現在鍛造と切削加工の組み合わせが主流であるが、繊維強化材の場合は繊維の断線を避けるために、鋳造法もしくは HIP などが用いられる。鋳造の場合、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鋳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 1895K (1662°C) 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。筆者らはこれまでに、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）を製作することに成功している⁽¹⁾。また、繊維強化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が生じ、機械的特性への影響評価が重要となることから、製作した W/Ti 複合材をインドネシア原子力研究所（BATAN）に設置された中性子回折装置と 2 次元検出器を組み合わせ、低温熱サイクル下における試料内部の熱残留応力を中性子その場応力測定法を用いて評価した⁽¹⁾。

本報告では同じ W/Ti 複合材において、中性子応力測定と同様に極低温における X 線回折を用いたその場応力測定を行う。そのために、クライオポンプを改良し

* 機械工学科 教授

** 専攻科 機械システム工学専攻

た極低温冷却装置を製作し、神戸高専既存の X 線応力測定専用装置と組み合わせることで低温熱サイクル下の X 線によるその場熱残留応力評価を可能とした。

2. W/Ti 複合材料の製作

本研究では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, %	0.0	0.003	0.06	0.0	0.06

本研究で用いたタングステン繊維の直径は 100 μ 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。

Table 2 Conditions of spot welding.

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

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、両側から厚さ 0.2mm のチタン板材で挟んだ状態でスポット溶接を行った。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% となり、本研究での W/Ti 複合材料はタングステン繊維が 7 層までの複合材の製作に成功した。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。本研究ではこの 7 層の W/Ti 複合材を測定試料として使用している。

試料作成後、X 線応力測定の際にクライオスタットに試料をセットすることを考慮し、ファインカッターで試料を切り出した。最終寸法は 12mm \times 12mm、厚さ 7mm とした。Fig. 2 に製作した W/Ti 複合材の断面および X 線応力測定のためにタングステン繊維を露出させた表面の光学顕微鏡による観察結果を示す。

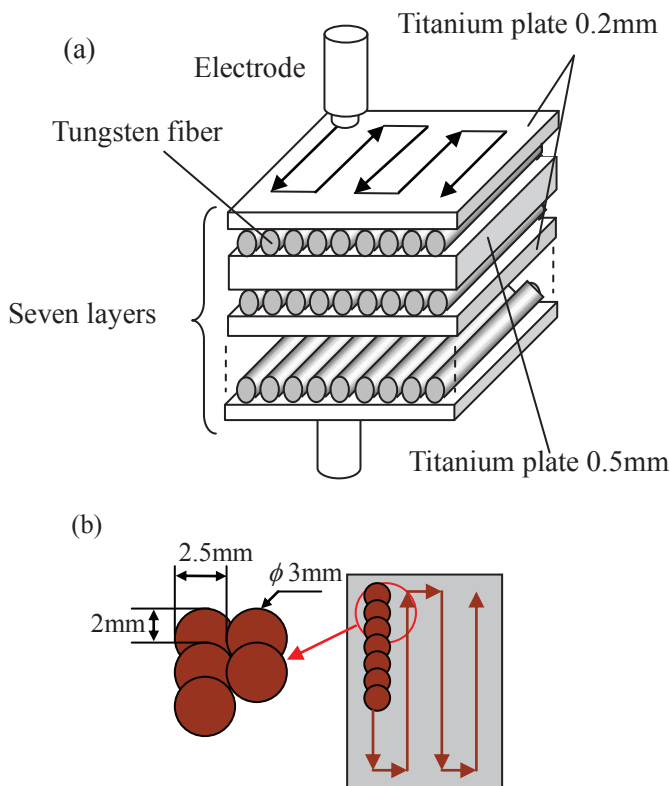


Fig. 1 Schematic diagram of: (a) the manufacturing procedure by the spot welding method, (b) the spot welding positions which define the coverage for W/Ti composite.

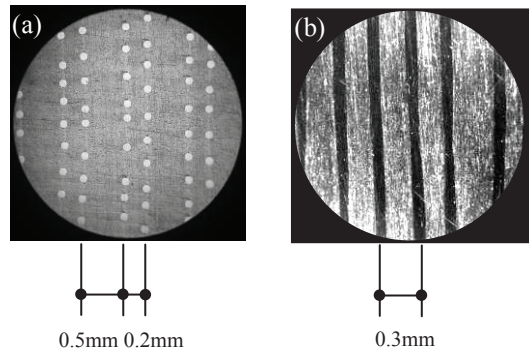


Fig. 2 Photographs of the W/Ti composite; (a) a microphotograph of the cross section of the W/Ti composite, (b) the specimen surface polished by emery paper #1500.

3. X 線応力測定法の原理

本研究で用いた W/Ti 複合材を X 線応力測定法で測定する際の座標を定義するモデル図を Fig. 3 に示す。この図において x_1 軸と x_2 軸は試料上の測定表面に対して平行であり x_1 軸が繊維の長手方向となる。また、 x_3 軸は試料表面の法線方向に一致している。X 線回折を用いて測定されるのは特定の hkl 回折面の法線方向ひずみ $\epsilon_{\phi\psi}$ であり、その方向は図中の ψ と ϕ の表記角で示されている。材料が等方弾性体であることを仮定す

ると弾性論によりこの座標系における応力とひずみの関係式は式(1)で表記される。

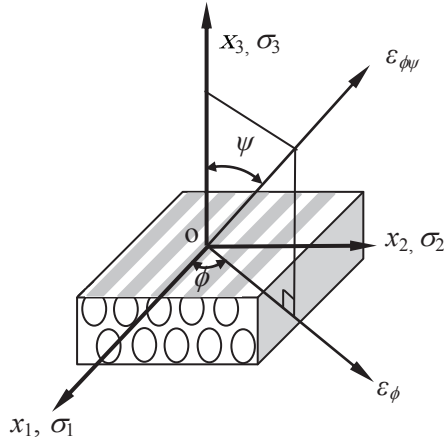


Fig. 3 Coordinate system and definition of the ψ and ϕ angles.

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

ここで、 E はヤング率、 ν はポアソンである。タンゲステン繊維に対する長手方向応力 σ_1 を測定する場合には ϕ 角はゼロと定義される。また、過去の報告から長繊維の複合材料の場合はせん断応力もゼロであることが知られている⁽²⁾。さらに X 線による応力測定は試料表面近傍であることから法線方向応力もゼロと仮定できる。ことから、 $\phi = 0^\circ$ および $\sigma_3 = 0$ として方向をあらわす添え字を省略形で表すと式(1)を式(2)で表記することができる。

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_1 \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2). \quad (2)$$

この式より、 ε_{ψ} と $\sin^2 \psi$ は直線関係にあることがわかり、繊維長手方向の応力 σ_1 は ε_{ψ} - $\sin^2 \psi$ 線図の傾きで表現されることになる。このことから、いくつかの ψ 角度におけるひずみを測定し、 ε_{ψ} - $\sin^2 \psi$ 線図を描くことで応力を評価することができる。また、 ε_{ψ} は X 線による回折角度 $2\theta_{\psi}$ からも式(3)を用いて計算することができる。

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = -(\theta_{\psi} - \theta_0) \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180}, \quad (3)$$

ここで θ_0 は材料の無応力状態で得られる回折角度である。この 2θ - $\sin^2 \psi$ 線図はいくつかの ψ 角度における回折角度 2θ の値を直接使用することができることから、日本における応力測定の標準的な測定方法となっている⁽³⁾。式(3)を式(2)に代入すると次式(4)が得られる。本研究ではこの式(4)を用いて応力測定を行った。

$$\sigma_1 = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\partial(2\theta_{\psi})}{\partial(\sin^2 \psi)} \cdot \frac{\pi}{180}. \quad (4)$$

4. 実験方法および測定準備

極低温測定にはクライオポンプの冷却機を利用した試料冷却装置を準備した。クライオポンプは真空容器内に極低温面を設置し、これに容器内の気体分子を凝縮または吸着させて排気するポンプである。本研究ではポンプ内の吸着パネルやバップルなどをすべて取り外し、冷却ヘッドを露出させた状態にした。さらに、冷却ヘッドの上にヒーターを巻いた試料台を設置して温度調節を可能とした。測定可能温度範囲は室温から-250°Cまでの任意温度である。

X 線応力測定装置は粉末回折装置を使用する予定であったが、クライオポンプのチャンバーが大型かつ重量があり、ゴニオメータ上に設置することができなかった。このため、本研究ではクライオポンプの真空チャンバーの口を上を向く方向に設置し、樹脂製製の応力測定専用装置(MSF-2M)で測定を行うこととした。X 線応力測定の諸条件を Table3 に示す。

Table 3 conditions of x-ray stress measurement.

Characteristic x-rays	CrK α
X-ray optics	Parallel beam
Measurement method	2θ - $\sin^2 \psi$ and fixed ψ_0 method
Tube voltage [kV] and current [mA]	8, 25
$\sin^2 \psi$	0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
hkl plane & diffraction angle [deg.]	W 211, $2\theta=125.1^\circ$,
2θ step angle [deg.] & fixed time [sec]	W: 0.1° , 10sec.
Filter	Vanadium
Irradiated area [mm]	10 \times 5
Peak deciding method	FWHM method
Young's modulus: E [GPa] & Poisson's ratio: ν	W: $E=417.7$, $\nu=0.278$

特性 X 線は CrK α を用い、 $2\theta=125.1^\circ$ に出現する 211 回折面からのピークプロファイルを測定した。この装置での X 線応力測定法は 2θ - $\sin^2 \psi$ 法による ψ_0 一定法⁽³⁾となるため

$\sin^2\psi = 0$ の位置は測定できない。X 線の弾性定数およびポアソン比は日本材料学会 X 線材料強度部門委員会のホームページ⁽⁴⁾上の Kroener モデルでの計算結果を使用した。また、応力測定専用装置の測定範囲は $2\theta=170^\circ$ から 140° までなので、低角側への測定範囲を 25° 分だけシフトさせる拡張治具を製作し測定を可能とした。Fig.4 に測定装置に角度の拡張アタッチメントを装着し応力測定を行っている様子を示す。

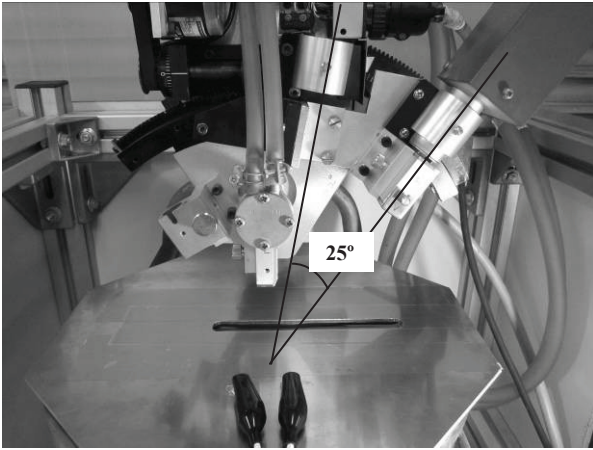


Fig.4 X-ray stress measurement system with 2θ angle extension attachment.

試料は Fig.2(b)に示すとおり、試料表面にタングステン繊維を露出させ測定した。表面は#2000 のエメリー研磨し、真空炉で 630°C 、2 時間のひずみ取り焼なまし処理を行った。試料は冷却ヘッド上に取り付けた試料台に取り付けるが、試料台との接触面を増やす目的でインジウム薄膜を挟みこんでねじ止めし、温度測定用の熱伝対は測定する試料表面に接触させている。測定方向はタングステン繊維長手方向の応力を $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 法を用いて測定した。冷却装置に試料をセットした状況を Fig5 に示す。冷却測定の場合には測定中にチャンバー外周に結露が発生し、外気温度の変化で試料温度が不安定になる現象を防ぐ必要がある。

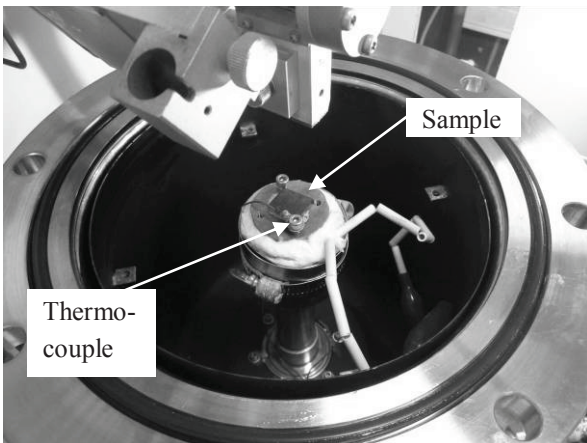


Fig.5 Sample setting and thermocouple.

本研究では、測定に際してはこのチャンバー上にアルミ板のカバーをかけ、真空ポンプで真空引きをして外気温から断熱した状態で測定を行った。X 線はポリプロピレンで遮蔽されたアルミ板のカバーにあけた窓から透過し試料に照射され測定が行われた。

Fig.6に本研究で低温その場測定に用いた温度プログラムを示す。最高冷却温度は -250°C である。熱サイクルは 25°C (室温) $\sim -250^\circ\text{C}$ の間を 50°C ごとに測定した。冷却および加熱速度は約 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ であり、目標温度に到達してから10分間保持した後に測定を開始した。

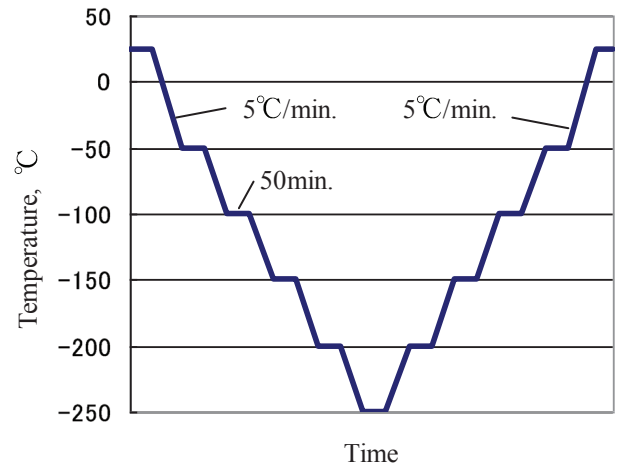


Fig.6 Schematic diagram of temperature vs. time program for in-situ stress measurement of W/Ti composite.

5. 測定結果と考察

本研究の測定ではタングステン繊維の結晶優先配向などは確認されず、すべての ψ 角度で測定が可能であった。各測定温度においても $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図の直線性は良好であり、十分な測定精度が得られた。

Fig.7に代表的な温度における $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図を示す。この結果より、良好な直線性および温度が低下すると共に 2θ 回折角度が高角側にシフトしているのが確認できる。

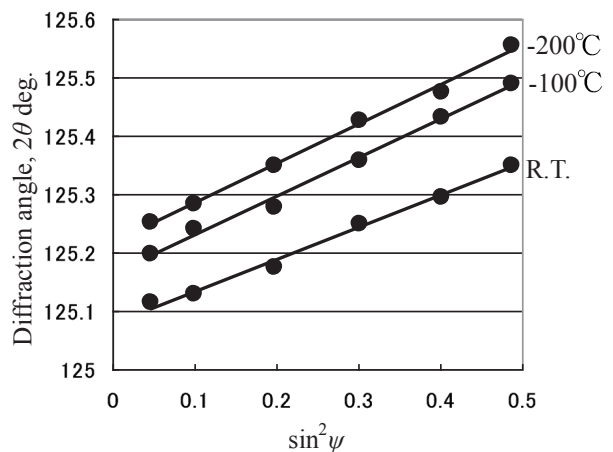


Fig.7 $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ diagram of several temperature.

これまでの調査結果より、W/Ti複合材料中のタングステン繊維は強い110配向を示すことが確認されているが⁽¹⁾、本実験ではそのような配向性は確認されなかった。これはタングステンを露出させるためのエメリー研磨の影響で、タングステン繊維表面の結晶状態が変化したためと考えられる。

Fig.8はタングステン繊維における極低温その場測定の測定結果である。測定方向はタングステン繊維長手方向の応力を示している。また、温度上昇時と降下時での経路は図中に矢印で示している。

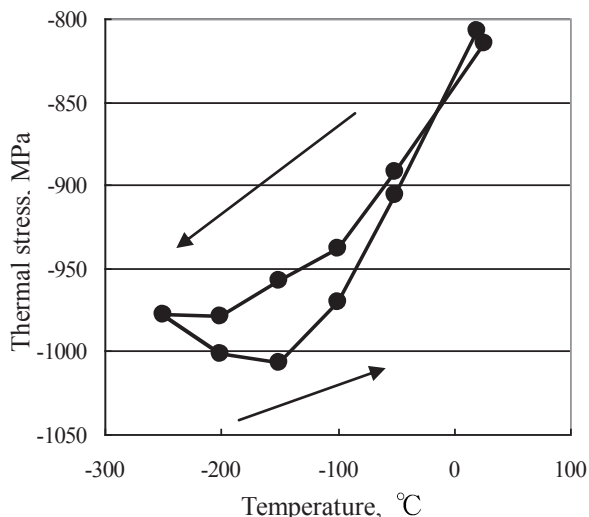


Fig.8 Results of in-situ stress measurement in low temperature.

初期残留応力は約810MPaの圧縮残留応力となっている。このサンプルは630°Cでひずみ取り焼なましを行っていることから、この初期残留応力はチタン母材とタングステン繊維の熱膨張係数の差から発生した熱誘起型の残留応力であると推察できる。温度の降下と共に圧縮の残留応力は増加し、-250°Cで約980MPaの圧縮残留応力値となる。なお、-250°Cでの測定の場合、クライオポンプの原理と同様の現象が発生し、試料表面に固体化した窒素や酸素と推察される霜状の析出物が吸着した。このためタングステン繊維からの回折線強度が極めて小さくなった。温度降下時の-200°Cと-250°Cの応力値にはあまり差が確認されないが、これは、-250°Cでの応力測定の精度が低下したため、測定結果がそれまでの温度降下時との傾向からずれたと考えている。さらに、温度上昇時には温度降下時と異なった経路を通して圧縮残留応力が徐々に減少し、最終的に室温ではスタート時点とほぼ同じ応力値を示している。このように熱膨張による残留応力の変化は温度の降下・上昇の際に異なった経路を通るヒステリシスループを描く傾向を示す。ここで、一般的に繊維強化材の母材側の塑性変形によるヒステリシスも似たような形の傾向を示すが、ヒステリシスの発生するルートが逆方向となることから、本測定におけるこのヒステリシスの原因は塑性変形ではなく、他の原

因があると考えられる。Fig.9は過去に報告した、同じサンプルに対して同様の極低温その場測定を中性子を用いて行った結果である⁽¹⁾。図中には繊維直交方向応力を σ_N 、繊維長手方向応力を σ_L 、また、数値計算結果を σ_{cal} としてプロットしている。X線および中性子で測定される領域はW/Ti繊維強化材料のそれぞれ表面数 μm と内部全体である。ここで繊維長手方向の応力変化について、Fig.8とFig.9を比較した場合、両者の室温から-250°Cまでの応力変化は約-800MPaから-1000MPaの間で変化し、同様のヒステリシスを描いていることが確認できる。両者の測定結果はきわめて似た結果となっており、ヒステリシスを描く方向も一致している。

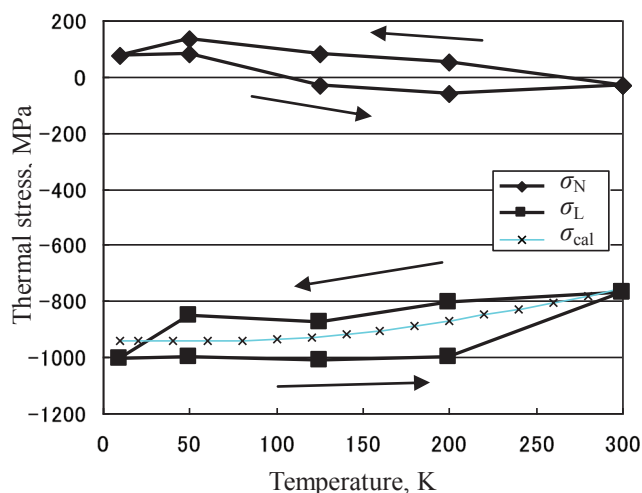


Fig.9 Result of the neutron in-situ thermal residual stress measurement in tungsten-fiber.

また同じ報告から、チタン母材の応力値を測定した結果と文献値からチタンの各温度での耐力を考えた結果、チタン母材は降伏していないことが確認されている。したがって、タングステン繊維の測定結果において、温度上昇時と降下時の応力値が異なるのは塑性変形に伴うヒステリシスではなく他に原因があると考えるのが妥当だといえるが、詳細については今後調査を進めたい。

一方、高温領域の応力状態については、ゴニオメータ上にセッティングした高温炉を用いることで測定が可能であり、その結果は既に筆者らにより報告されている⁽⁵⁾。これらの結果と本研究の測定結果を比較した結果をFig.10に示す。図中(a)の領域は本研究で測定した低温領域の測定結果であり、(b)の領域は既に報告されている室温から高温領域にかけての応力変化を測定した結果である。ここで、(a)および(b)の測定結果は共にタングステン繊維の応力測定結果である。高温領域の(b)において、図中の破線は初期状態から最初の昇温過程を示し、その後の昇温・降温過程は実線で示している。タングステン繊維の初期残留応力は約-810MPaの圧縮状態であり、低温測定(a)の室温の応力値とほぼ一致する。初期残留応力は温度上昇とともに圧縮応力が減少し、600°Cでほぼゼロとなり700°Cま

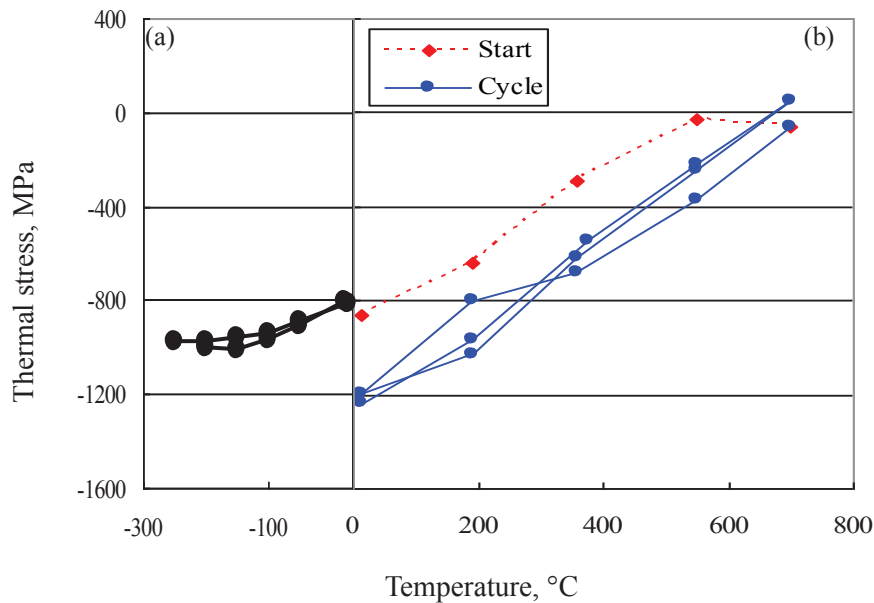


Fig.10 Combination results of the in-situ x-ray stress measurement technique ;(a) in the cryogenic region, (b) the high temperature region. These combination techniques will make it possible to estimate of the thermal stress estimation in the low-high temperature state.

で応力ゼロの状態を保持する。その後の温度降下で再び圧縮へと移行し、室温では-1200MPaの大きな圧縮応力となっている。その後の熱サイクル過程では昇温過程および降温過程ともにほぼ同じ経路を直線的に往復することが確認できる。この現象はエメリー研磨によって発生した圧縮の初期残留応力が過熱により600°Cで完全にキャンセルされ、700°Cからの降温過程ではタングステン繊維とチタン母材の熱膨張係数差に起因する熱応力が支配的になると考えられる。その結果、その後の熱サイクルにおいて熱応力はほぼ同じ経路を往復すると考えられる。

ここで(a)および(b)における室温での応力値が両者で完全に一致しない理由として、両者で使用したサンプルが異なることがその原因と考えられる。両者のサンプルは同じスポット溶接法で、同じ製作条件の下で製作されたが、製作時にはスポット溶接の溶接位置が手送りであることから、溶接部分のオーバーラップ部分や、製作時の温度履歴が若干異なるためこのような初期残留応力の値の違いが生じたものと考えられる。また、(b)の高温領域ではエメリー研磨によって生じた残留応力は約600°Cで緩和されるが、(a)の低温領域ではエメリー研磨によって生じた残留応力が緩和されない。その初期残留応力に、冷却によって生じる熱応力が重畳された応力変化が測定されていることが確認できる。この結果より、700°Cの高温領域から-250°Cの極低温領域に至る広範囲の温度領域をX線応力測定を用いて非破壊で評価できる体制が整ったことになる。

5. 結論

1) クライオポンプを改良した極低温試料冷却装置を用いて極低温その場測定を可能とした。

2) 極低温熱サイクルにおいてその場測定の結果、W/Ti複合材料中のタングステン繊維には熱誘起型の残留応力が発生し、その値は低温側で大きくなる。

3) 熱サイクル下における温度変化はヒステリシスループを描くがその原因は、一般的な母材の塑性変形とは異なる。

謝 辞

本研究はJSPS 科研費 25420037の助成を受けたものです。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- (1)W/Ti複合材料の極低温サイクルにおける中性子応力測定(2報)、西田真之ほか、第48回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集、2014.07.24-25、pp.103-106.
- (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) http://x-ray.jsms.jp/x_database/index.html より.
- (5)MASAYUKI Nishida, MASASHI Haneoka, TATSUYA Matsue, Tian Jing and TAKAO Hanabusa, Thermal Stress Estimation of Tungsten Fiber Reinforced Titanium Composite by In-situ X-ray Diffraction Method, Materials Science Forum Vols. 768-769 (2014) pp 335-342, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.335).