論文

アルミニウム合金補強材用六チタン酸 カリウム繊維の合成と評価

原田秀文*・井上保雄*・島 徹史**

Synthesis and Evaluation of Potassium Hexatitanate Fibers Useful
as a Reinforcing Material for Aluminum Alloys

Hidefumi HARADA*, Yasuo INOUE* and Hiromi SHIMA**

Abstract: A conversion process from potassium tetratitanate fibers into potassium hexatitanate fibers was investigated to develop potassium hexatitanate fibers which are usable as a filler for fiber-reinforced aluminum alloys. Calcined potassium tetratitanate fibers were dispersed in water. By titrating the above mentioned suspension with an aqueous HCl solution to adjust the pH value at 9.0, the fibers with $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio=6.02 was obtained. The product thus obtained was heated at 1000°C for 30min, then highly crystallized potassium hexatitanate fibers having a crystallite size of 76nm were obtained.

An AC4C aluminum alloy matrix composite reinforced with the obtained potassium hexatitanate fibers was fabricated by squeeze casting. Mechanical properties were examined on the obtained composites. The hardness of the composite was uniform at any locations. The mechanical properties of the composites increased by the T6 heat treatment.

1. 緒 言

六チタン酸カリウム繊維($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)は安価なアルミニウム合金の強化材として注目され、純アルミニウム、6061、AC4CおよびAC8A合金等との複合化例^{1)~7)}が報告されている。従来、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維は粉末冶金法では純アルミニウムとの複合化が可能であるが、アルミニウム合金溶湯と接触した場合には反応が激しく、高圧鋳造法を複合材の製造法として利用することは困難であるとされていた⁸⁾。

西田等²⁾は溶湯との接触時間が非常に短くてすむ状態での複合化を試み、高圧鋳造法によっても複合材の製造

が可能であると報告したが、高圧鋳造時にプリフォームが圧縮されて複合材の繊維体積率(以下 V_f と略す)が60%近くまで高くなり、この複合材にT6熱処理を施すと強度が低下した。

四チタン酸カリウム($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)繊維からの変換法で合成された $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維は、高圧鋳造法によっても比較的良好に複合化できることが筆者等により判明した³⁾が、この繊維とAC4C合金の複合材には、表層部にMgの富化部が生成して、複合材の表面部と内部とで硬さ値が異なること、およびT6熱処理を施すと強度が低下する等の現象が認められた。

本研究では、AC4C合金の強化材として有用な $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維を開発することを目的にして、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維から $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維への変換条件と複合材のT6熱処理効果の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維の合成

出発原料として、チタン工業製アナターゼ型 TiO_2 KA-10

1996年6月8日受理

* チタン工業株式会社 研究開発部

R & D Department, Titan Kogyo K.K., 1978-25, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755, Japan

**山口大学工学部機能材料工学科

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2557, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755, Japan

(純度99.6wt%)および工業試薬として市販の炭酸カリウム(K_2CO_3)を使用した。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維を合成するために必要な化学量論比の TiO_2 と K_2CO_3 を混合し、これをアルミナるつぽに入れ1050℃で3h加熱して $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維の塊状生成物とした。

2.2 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維への変換処理

前記の塊状生成物を、水中に固体濃度が135g/lになるように浸漬して液温を60℃に調節し、単一繊維に分散した。この際の分散液のpHは12.5であった。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維の層間の K^+ イオンを抽出して $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比で6.0の組成の繊維を得る目的で、この分散液に2mol/lの塩酸を滴下して、11.5～6.0の所定pH値に調整した。所定pH値に到達後濾過、水洗して得られた水和物繊維の結晶構造を、層状構造からトンネル構造に変換する目的で200～1000℃に30min加熱した。

2.3 試料の分析

合成試料および $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比を6.0に調整した水和物繊維を200～1000℃に加熱して得た試料を粉末X線回折法で同定した。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維および $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維の結晶系は単斜晶系であり、繊維軸はともにb軸とされ、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維からの変換法で得られた $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維はb軸に水平な方向に積層欠陥の面欠陥を持つことが報告されている⁹⁾。従って、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維からの変換法で得られた $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維の結晶性を調べるにはb軸に垂直な方向の結晶子径を調べることが有効と考えられる。そこで、(200)面回折線の半価幅を測定し、石英の回折線の半価幅でWarrenの補正をしたScherrerの式¹⁰⁾により結晶子径を算出した。同定相の格子定数は外部標準物質として高純度Si(NIST-640b)を使用して測定し、最小自乗法により計算した。組成変換試料の $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比は、試料を濃硫酸で加熱溶解して、カリウムは日本ジャーレルアッシュ製高周波プラズマ発光分光分析装置ICAP-575により分析し、チタンは重量分析法で分析して決定した。一方、繊維の観察には日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-T200を用いた。

2.4 カリウムの塩酸溶出試験

アルミニウム合金の溶湯と $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維を接触させると、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維から脱 K^+ イオン現象が起り、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維が分解すると報告されている⁸⁾。 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の構造中の K^+ イオンの溶出のされ易さを評価する目的で試料の K^+ イオン塩酸溶出試験を以下の手順で行った。加熱試料0.8gを1mol/lの塩酸80mlに浸漬し、160回/minで2h振蕩した後、溶液中の K^+ イオン濃度を前記の高周波プラズマ発光分光分析装置により分析した。

2.5 プリフォームの作製およびAC4C合金との複合化変換処理により得られた $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維を水中に分散さ

Fig. 1 Schematic illustration of set up for squeeze casting.

せ、ポリビニルアルコールを添加した後、35mm×100mm×150 mmの型枠に注ぎ、吸引成形後、加圧することにより V_f を25%に調整した。成形体を型枠より取り出し電気炉中で、900℃において1h焼成して複合用のプリフォームとした。ポリビニルアルコールは焼成により完全に燃えてしまうために、プリフォーム中に残存していない。

$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維とマトリックス合金は、Fig. 1に模式的に示す50 t 万能試験機を利用した加圧装置³⁾を使用し、高圧鋳造法によって複合させた。すなわちまず、金型を環状の電気炉で約450℃に予熱し、その金型に別の電気炉で約800℃に予熱したプリフォーム(35mm×32mm×100mm)を図のように長手方向に立てて型内にセットし、約800℃のアルミニウム合金溶湯を型内へ注ぎ、加圧パンチを挿入後、クロスヘッドに取り付けたロッドを降下させるとともに、加圧ラムを上昇させてプリフォーム内に合金溶湯を浸透させた。

マトリックス合金として用いたAC4C合金は熱処理により高い強度とじん性のある鋳物が得られることを特徴とするAl-Si-Mg系のアルミニウム合金であり、その組成は、Si: 7.4wt%, Mg: 0.33wt%, Cu: 0.02wt%, Fe: 0.23 wt%, Ca: 0.002wt%, 残部Alである。

なお、比較のため、AC4C合金単独の試料を前記複合材と同様にして作製し供試した。

2.6 強度試験

複合材料の強度を評価する為、硬さ試験、曲げ試験および引張試験の3種類の強度試験を行った。複合材料を機械加工して、Fig. 2に示すような曲げ試験片および引張試験片を作製した。AC4C合金は Mg_2Si の析出過程で硬

Fig. 2 Orientation of specimens and specimens for the bending test (a) and the tensile test (b). unit: mm

化が見られる時効硬化型合金である¹¹⁾。そこで、強度に及ぼす熱処理の影響を検討する目的で、T6熱処理¹²⁾(525℃×4hの溶体化処理→水中急冷→170℃×10hの時効処理)を施した試験片も作製した。硬さ試験には、島津微小硬度計M型マイクロビッカース硬度計を用い、負荷荷重1.96N、負荷時間0.5minで測定を行った。曲げ試験は3点曲げ試験法を用いて行った。繊維強化アルミニウム基複合材料は破断歪みが比較的小さく伸びの小さい材料なので、JIS R1601 ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法¹³⁾に準拠し、インストロン型万能試験機を用いて支点間距離3 cm、試験速度0.05cm/minで測定を行った。試験本数は10本である。また引張試験は、前述した万能試験機を用い、クロスヘッド速度0.1cm/minで試験した。

複合材料の組織観察には光学顕微鏡を用い、さらに必要に応じEPMAによる局所分析やX線回折による同定を行った。一方、複合材からの繊維の抽出は、10%水酸化ナトリウム水溶液によりマトリックス合金を溶解して行った。

3. 実験結果および考察

3.1 $K_2Ti_4O_9$ 繊維の合成

$K_2Ti_4O_9$ 繊維の合成に見合うように TiO_2 と K_2CO_3 を化学量論的に混合して得られた加熱物は塊状を呈したが、水中に分散することにより単一繊維に容易に分離することができ

Fig. 3 SEM photographs of synthesized potassium tetratitanate fibers.

た。Fig. 3のSEM写真に示すように、生成した繊維は、長さ5~60 μm、径0.1~1.0 μmであった。焼成物はX線回折により、 $K_2Ti_4O_9$ の単独相であることを確認した。なお、合成された $K_2Ti_4O_9$ の格子定数は、 $a=1.8220$ nm、 $b=0.3781$ nm、 $c=1.2009$ nm、 $\beta=106.43^\circ$ であり、Dion等¹⁴⁾の報告値($a=1.825$ nm、 $b=0.3791$ nm、 $c=1.201$ nm、 $\beta=106.4^\circ$)と良い一致を示した。

3.2 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維への変換過程

合成 $K_2Ti_4O_9$ 繊維の各種pH値の分散液中の固形分を濾過、水洗いした試料の粉末X線回折図をFig. 4に示す。図中には各試料の分散液のpH値および TiO_2/K_2O モル比(以下モル比と略記する)を併記した。図に明らかのように、pH=12.5の分散液を濾過して得られた試料は、 $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ と同定され、pHを6.8に調整して得られた分散液から得られた試料は $KHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ の単一相であった。 $2\theta=8\sim10^\circ$ の範囲には水和物相の基本骨格構造に対応する(200)面回折線のみが観察されると報告されている¹⁵⁾。従って、Fig. 4には、上記の水和物相以外に、 $2\theta=8.4$ 、 8.8 および 9.2° の回折線を有する3種の水和物相が観察され、モル比が6.02の試料は $2\theta=8.8^\circ$ ($d=1.00$ nm)の回折線を持つ水和物の単一相であることが分かる。モル比6.02

Fig. 4 The change of powder X-ray diffraction patterns with the change in pH value of potassium tetratitanate suspension.

の水和物相は分散液のpHが9.0で得られた。

佐々木等¹⁵⁾は、結晶質チタン酸繊維においては K^+/H^+ イオン交換反応が段階的に進行するとして、前述した2種の水和物相以外に、 $K_{1.5}H_{0.5}Ti_4O_9 \cdot 1.2H_2O$ と $K_{0.5}H_{1.5}Ti_4O_9 \cdot 0.6H_2O$ の2種のチタン酸カリウムの水和物相の存在を報告した。本研究の水和物相の中で、モル比6.02の試料は、 $K_{1.5}H_{0.5}Ti_4O_9 \cdot 1.2H_2O$ ($d=0.98nm$)に近い層間距離を有している。しかし、 $K_{1.5}H_{0.5}Ti_4O_9 \cdot 1.2H_2O$ のモル比は5.33であり、 $2\theta=8.8^\circ$ の試料のモル比とは異なること、さらに $K_{1.5}H_{0.5}Ti_4O_9 \cdot 1.2H_2O$ よりも大きいモル比を有するモル比5.58および5.84の試料が、 $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ (モル比4.0)と $2\theta=8.8^\circ$ の水和物の2相混合物であること等から、 $2\theta=8.8^\circ$ の水和物は $K_{1.5}H_{0.5}Ti_4O_9 \cdot 1.2H_2O$ とは異なる相と考えた方が妥当と思われる。

繊維の組成がモル比で6.02の濾過、水洗試料の加熱過程の相変化を調べた結果をFig. 5に示す。濾過、水洗試料の $2\theta=8.8^\circ$ の回折線は、加熱温度の上昇とともに高角度側に移行し、500℃では 10.7° まで変化する。加熱試料の

Fig. 5 Powder X-ray diffraction patterns after heat-treatments at various temperatures of the hydrous potassium titanate fibers whose TiO_2/K_2O molar ratio is 6.02.

重量減少が500℃まで確認されたことから、上記の加熱過程での回折線の位置の変化は水和物の脱水に伴う層間距離の縮小に対応すると考えられる。

Tournoux等¹⁶⁾は、 $K_2Ti_4O_9$ の加水分解生成物を500℃に加熱することで $K_2Ti_4O_9$ と八チタン酸カリウム($K_2Ti_8O_{17}$)のハイブリッド($K_{2-x}Ti_4O_{9-x/2}$, $0 < x < 1$)が形成されること、 $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_8O_{17}$ はともにC-底面心単斜格子(C2/m)を持つのにに対しハイブリッドは単純単斜格子(P2/m)を持つこと、およびハイブリッドのb値とc値は構成成分である $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_8O_{17}$ の割合により特に変化せず、a値は構成成分のa値のベクトル和に一致すること等を報告した。

$2\theta=8.8^\circ$ の水和物の500℃での加熱生成物の格子定数は、Tournoux等¹⁶⁾の報告値($a=1.651nm$, $b=0.3771nm$, $c=1.193nm$, $\beta=95.5^\circ$)と略同等の、 $a=1.654nm$, $b=0.3777nm$, $c=1.193nm$, $\beta=95.3^\circ$ であり、粉末X線回折パターンは単純単斜格子を持っているとして指数付けできた。以上の結果は、上記の加熱生成物がTournoux等が報告したハイブリッドと同様な構造を有していることを示唆している。 $K_2Ti_8O_{17}$ は $KHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ を500℃に加熱することによ

Fig. 6 The crystal-lite size of (200) spacing versus heating temperature and percent of potassium leached, using potassium hexatitanate fibers whose $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio is 6.02.

り生成すると報告されている¹⁷⁾。以上のことより、 $2\theta = 8.8^\circ$ の水和物は、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{KHTi}_4\text{O}_9 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ で構成されるハイブリッドである可能性が考えられる。

$2\theta = 10.7^\circ$ に主回折線を有する中間相は 700°C で $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ に転移し始め、 800°C で転移が完了する。転移完了後、温度の上昇とともに $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の回折線強度が高くなる。

$\text{K}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ は、 350°C への加熱で $\text{K}_6\text{Ti}_{16}\text{O}_{35}$ に変化した後、 530°C で $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ に分解する¹⁸⁾とされ、上記した $2\theta = 8.8^\circ$ の水和物の加熱過程での相変化とは明らかに異なる。この結果も、 $2\theta = 8.8^\circ$ の水和物が $\text{K}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ とは異なる相であることを示唆している。

3.3 合成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維の評価

Fig. 6に、モル比6.02の試料の加熱温度、ならびに1mol/l塩酸によるカリウム溶出率と $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (200)面より求めた結晶子径の関係を示す。この図に明かなように、加熱温度が高くなるに連れて結晶子径が大きくなり、結晶子径が大きくなるとカリウム溶出率が小さくなる。すなわち、カリウム溶出率を小さくするには加熱温度を高くして結晶子径を大きくすればよいことが分かる。

なお、 1000°C 加熱試料は、76nmの結晶子径と約1%の低いカリウム溶出率値を示すことが分かる。

850および 1000°C 加熱試料の繊維軸に垂直な方向の切断面のTEM写真をFig. 7に示す。850 $^\circ\text{C}$ に加熱した試料には欠陥構造が多く観察されるのに対し、 1000°C 加熱試料では欠陥構造が明らかに減少しており、結晶子径の大きい繊維には欠陥構造が少ないことが分かる。

Fig. 7 TEM photographs of potassium hexatitanate fibers obtained by heating hydrous potassium titanate fibers whose molar ratio is 6.02 at 850°C (a) and 1000°C (b).

Table 1 Physical properties of potassium hexatitanate fibers

Properties	Sample A	Sample B
Appearance	White acicular crystal	
Length(μm)	5 ~ 60	
Diameter(μm)	0.2 ~ 1.0	
Specific gravity	3.5	
Bulk density(g/cm^3)	0.28	
Moisture(wt%)	0.15	
Specific surface area(m^2/g)	2.8	4.2
Crystallite size(nm)	76	63

850および 1000°C で加熱して得た $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維の諸物性をTable 1に示し、SEM写真をFig. 8に示す。SEM写真に見られるように、双方の繊維ともに分散性に優れ、焼結した繊維は特に認められない。なお、以後、 1000°C および 850°C に加熱して得た $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維を各々、試料A、試料Bと称し、AC4C合金への補強効果を比較検討した。

試料AおよびBの格子定数の測定値はそれぞれ、 $a = 1.5591\text{nm}$ 、 $b = 0.3801\text{nm}$ 、 $c = 0.9108\text{nm}$ 、 $\beta = 99.78^\circ$ および $a =$

Fig. 8 SEM photographs of potassium hexatitanate fibers obtained by heating hydrous potassium titanate fibers whose molar ratio is 6.02 at 850°C (a) and 1000°C (a).

1.5585nm, $b = 0.3796\text{nm}$, $c = 0.9110\text{nm}$, $\beta = 99.76^\circ$ であり、両試料間で特に差は認められなかった。なお、これらの試料の格子定数の測定値は清水等¹⁹⁾の報告値($a = 1.55878\text{nm}$, $b = 0.37989\text{nm}$, $c = 0.9113\text{nm}$, $\beta = 99.75^\circ$)と良い一致を示した。

3.4 AC4C合金との複合化結果

3.4.1 複合材のX線回折および示差熱分析

複合化による試料Bの $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維の変質の有無を調べることを目的として試料B/AC4C合金複合材をX線回折により調べた結果をFig. 9に示す。合金成分であるAlおよびSiと強化材である $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が観察される。 V_f 25%の複合材なので回折線強度は全体的に低下しているが、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の回折線のパターンには特に変化は認められない。

従って、本研究の複合化条件では、塩酸溶出性カリウ

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of potassium hexatitanate fibers (sample B)/AC4C composite and potassium hexatitanate. $\circ$ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\triangle$ Al, $\square$ Si.

Fig. 10 DTA curves of AC4C alloy and potassium hexatitanate fibers (sample B)/AC4C composite.

ムを多く含み、かつ小さい結晶子径を有する試料Bの $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維を補強材として使用した場合においても、マトリックス合金のAC4C合金への $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維からのカリウムの溶出は特に生じていないものと考えられる。もし、そうであるなら、この複合材をAC4C合金の溶融温度よりも高い温度に加熱することにより合金と $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維とが反応を起こす可能性が高く、その確認のため複合材の示差熱分析を行った結果をFig. 10に示す。

試料B/AC4C合金複合材ではAC4C合金の溶融に起因する吸熱が560°C付近から起こりはじめ、600°Cにピークがみられる。吸熱反応が終了する640°C付近での発熱ピーク、および850°C付近から始まり940°Cにピークを有する発熱がみられ、何らかの反応が生じていることが考えられる。示差熱分析の結果に基づき、複合材を640°Cおよび940°Cで1h加熱保持した。複合材の組織をFig. 11に示す。

示差熱分析の結果からは640°Cで反応が生じていると

Fig. 11 Optical micrographs of potassium titanate fibers (sample B)/AC4C composites after heat treatment.
(a) as cast (b) 640°C × 1 h (c) 940°C × 1 h

判断されるにも係わらず、光学顕微鏡観察においてはなんの変化も観察されない。一方、940°C × 1 hの加熱ではマトリックス合金に中間色の反応生成物と思われる相が現れている。中間色部分をエネルギー分散型分析装置により分析したところAlとTiが検出され、OとKは検出されなかった。従って、中間色を示す相は合金と $K_2Ti_6O_{13}$ の反応生成物であり、940°Cに加熱することで合金による還元反応が起こり、 $K_2Ti_6O_{13}$ が分解してAl-Ti系金属間化合物が生成することが分かる。

Fig. 12 SEM photographs of extracted fibers from potassium hexatitanate fibers (sample B)/AC4C composites.
(a) as synthesized (b) 640°C × 1 h (c) 940°C × 1 h

640および940°Cで1h加熱した複合材のマトリックス合金を10wt%水酸化ナトリウム水溶液で溶解して繊維を抽出し、観察した結果をFig. 12に示し、粉末X線回折図をFig. 13に示す。

(a)の素材の繊維表面は滑らかであるのに対し、(b)の640°Cで加熱処理した複合材から抽出した繊維表面には小さい点状のものが認められるが、X線回折図には反応生成物に該当する回折線は特に見あたらない。また、(c)

Fig. 13 Powder X-ray diffraction patterns of potassium hexatitanate fibers (sample B)/AC4C composites.
(a) as cast (b) 640°C × 1 h (c) 940°C × 1 h

の940°Cに加熱保持した複合材から抽出した繊維表面には明らかに反応生成物と思われる粒状物が認められ、X線回折パターンには $K_2Ti_6O_{13}$ の回折線は殆ど消え、 $2\theta = 43^\circ$ 付近($d=2.085\text{nm}$)に幅の広い回折線が現れてきている。これは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の主回折線の位置であると同時にTiOの主回折線の位置でもある。

土取等²⁰⁾は $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維/純Al複合材の1000°Cで1h加熱した試料に同様な組織を観察し、反応生成物として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Al_3Ti を同定した。さらに、600°Cに1h加熱保持した場合においても、

の反応により繊維表面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成すると推察したが、生成物を特定するまでには到らなかった。また、菅沼⁹⁾は、Al-Mg-Si系合金である6061合金と $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維の高圧鋳造法によって作製された複合材の鋳放し材において、 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維の表面に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成を認めた。上記のSEM観察およびX線回折の結果からは、示差熱分析による640°Cおよび940°C付近の各々の発熱ピークに対応する反応を特定することができなかったが、土取等の報告した各々の反応に対応しているものと推察される。

3.4.2 複合材表面部のEPMAによる分析結果

AC4C合金は Mg_2Si の析出過程で硬化が見られる時効硬化型合金¹¹⁾であり、 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維は高圧鋳造時にMgと反応することが報告されている³⁾。そこで、試料AおよびBの $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維で強化したAC4C合金複合材の鋳放し材の合金部と複合部の境界近傍のMgの濃度分布を調べた。分析結果をFig. 14に示す。試料B/AC4C合金複合材では、Mgの複合材表面近傍への著しい偏析が認められるが、試

Fig. 14 Mg concentrations in the boundary between matrix metal(AC4C) and potassium hexatitanate fibers/AC4C composites.

(a) sample A/AC4C composite (b) sample B/AC4C composite

料A/AC4C合金複合材については、合金部と複合部の界面部分のMg濃度が高くなってはいるものの、偏析の程度は試料B/AC4C合金複合材と比較して明らかに小さく、大きい結晶子径を有する $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維はMgとの反応性が小さいと考えられる。Table 1に示したように、試料Aと試料Bとでは比表面積値に差があり、試料Aの方の比表面積が小さい。また、試料Aの方の欠陥構造が少ない。試料間のこれらの物性差により、Mgとの反応性に違いが生じたものと考えられる。

3.4.3 硬さ

試料A/AC4C合金複合材および試料B/AC4C合金複合材の鋳放し材の硬さの測定結果をFig. 15に示す。試料A/AC4C合金複合材においては、アルミニウム合金部が $Hv \approx 50$ なのに対し、複合部のそれは $Hv \approx 130$ であり、複合部の方が高い値を示す。また、複合材の表面層と内部とで硬さに特に差はない。これに対し、試料B/AC4C合金複合材の硬さは、複合材の表面部で高くなり、それ以後

Fig. 15 Distribution of vickers hardness across AC4C-composite boundary ($V_f=25\%$).

(a) sample A/AC4C composite (b) sample B/AC4C composite

1.5mmまで徐々に低下し、これより内部では一定の値の $H_v \approx 100$ を示す。ちなみに、表面部の硬さは、試料Aで強化された複合材のそれとほぼ同等である。

$K_2Ti_6O_{13}$ のヴィッカース硬さ H_v は415～598とされること²¹⁾から、複合材の合金部と複合部との硬さの差には $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維配合が大きく影響しているが、光学顕微鏡による観察では $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維は複合材中に均一に分散していた。従って、試料B/AC4C合金複合材の表面部と内部とで硬さに差が生じたのは、AC4C合金の硬さに影響を及ぼすとされるMgが複合材中で偏析した為と考えられる。

3.4.4 強度

複合材の曲げ強度および引張強度の測定値をTable 2に示す。鑄放し材およびT6熱処理材ともに、試料Aで強化されたAC4C合金の強度の方が試料Bで強化されたそれよりも高く、試料Aの方の補強効果が試料Bのそれよりも大きいことが分かる。試料A/AC4C合金複合材は熱処理により強度が高くなるのに対し、試料B/AC4C合金複合材は熱処理により逆に強度が低下している。このため熱処理材では、両複合材の強度差が鑄放し材よりもさらに拡大する。

AC4C合金単独の鑄放し材とT6熱処理材の強度差、すなわち熱処理による強度の増大は曲げ強度および引張強度ともに90MPaなのに対し、試料A/AC4C合金複合材では、曲げ強度で40MPa、引張強度で20MPa高くなるに過ぎない。強度の向上に対する寄与が大きいとされるMgが複合材の界面部に偏析していることから、複合材の中心部より切り出して作製した試験片のMg濃度はAC4C合金よりも小さく、このため熱処理の効果が低下したものと考えられる。

複合材表面部にMgの明らかな偏析が認められた試料

Table 2 Bending strength and tensile strength for potassium hexatitanate fibers/AC4C composites ($V_f=25\%$)

Mechanical properties (MPa)	AC4C		Sample A /AC4C		Sample B /AC4C	
	as cast	T6	as cast	T6	as cast	T6
Bending strength	260	350	470	510	350	320
Tensile strength	200	260	370	390	270	240

B/AC4C合金複合材の強度が熱処理により低下した理由として、①熱処理により合金とチタン酸カリウム繊維との反応が進行して繊維が劣化し繊維の強度が低下した②試料Bのチタン酸カリウム繊維に多く含まれる溶出性カリウムの影響でチタン酸カリウム繊維と合金との界面の接着強度が低下した。等が考えられるが、 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維/アルミニウム合金複合材においては熱処理程度の加熱では反応相が特に成長しないと報告されている⁴⁹⁾ことから、②の方の影響が大きいものと推察される。

4. 結 言

アルミニウム合金の補強材として有用な六チタン酸カリウム繊維を開発することを目的として、四チタン酸カリウム繊維から六チタン酸カリウム繊維への変換過程について検討するとともに、合成した六チタン酸カリウム繊維のAC4C合金への補強効果について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 四チタン酸カリウム繊維の分散液に塩酸を滴下して分散液のpHを9.0に調整して得た TiO_2/K_2O モル比6.02の水和物繊維を、1000℃に加熱することにより塩酸溶出性カリウムの含有量が少なく、結晶性の高い六チタン酸カリウム繊維を得た。
- (2) 六チタン酸カリウム繊維の塩酸溶出性カリウム量と結晶子径とは関係があり、塩酸溶出性カリウムの少ない六チタン酸カリウム繊維は大きい結晶子径を有する。
- (3) AC4C合金成分のMgと六チタン酸カリウム繊維の反応性は、六チタン酸カリウム繊維の性質により異なり、塩酸溶出性カリウムが少なく、大きい結晶子径を有する六チタン酸カリウム繊維はMgとの反応性が小さい。これは、大きい結晶子径を有する六チタン酸カリウム繊維が小さい比表面積を持ち、かつ欠陥構造が少ないためと考えられる。
- (4) 塩酸溶出性カリウムが少なく、大きい結晶子径を有する六チタン酸カリウム繊維で強化されたAC4C合金複合材では、繊維とMgとの反応性が小さいため複合材表面部へのMgの偏析の程度が小さい。このため複合材の表面部と内部とで硬さ値に差が生じず、T6熱処理により強度が向上した。

文 献

- 1) 福永秀春, 合田公一, 田畑伸雄(1985): ウィスカー強化アルミニウム複合材料の調製と機械的性質. 材料, **34**, 64-69.
- 2) 西田義則, 今井常道, 山田 守, 松原弘美, 白柳 格(1988): チタン酸カリウムウィスカー/アルミニウム複合材料の作製と諸性質. 軽金属, **38**, 515-521.
- 3) 土取 功, 新田 明, 原 信彦, 原田秀文(1989): チタン酸カリウムウィスカー強化アルミニウム合金(AC4C)複合材料の製造と二, 三の性質. 鉄と鋼, **9**, 1526-1533.
- 4) K. Suganuma, T. Fujita and K. Niihara(1989): AA6061 composite reinforced with potassium titanate whisker. J. Mater. Sci. Lett., **6**, 808-810.
- 5) 菅沼克昭, 藤田輝昭, 新原皓一(1990): 六チタン酸カリウムウィスカー強化アルミニウム合金の高圧鑄造による作製とウィスカー/マトリックス界面組織. 日本金属学会誌, **54**, 1422-1431.
- 6) 菅沼克昭, 松永耕二, 佐々木 元, 藤田輝昭, 新原皓一, 中平 敦, 原田秀文, 鈴木信幸(1990): 高圧鑄造法によるチタン酸カリウムウィスカー強化アルミニウム合金の製造. 粉体及び粉末冶金, **37**, 984-986.
- 7) 原田秀文, 工藤幸嗣, 井上保雄, 土取 功(1994): チタン酸カリウムウィスカー強化AC8A合金複合材料の調製と機械的性質. 日本金属学会誌, **58**, 69-77.
- 8) 福永秀春, 武市通文, 太田 啓(1982): チタン酸カリウム繊維の金属母地複合材料への適用性に関する研究. 日本複合材料学会誌, **8**, 66-72.
- 9) 菅沼克明(1994): 6 チタン酸カリウムウィスカーと純アルミニウムおよび6061合金界面の微細組織. 日本金属学会誌, **58**, 1213-1219.
- 10) H. P. Klug, L. E. Alexander: X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John & Wiley (1984) pp.491
- 11) 日本金属学会(1982): 金属便覧, 丸善, pp.938.
- 12) 日本工業規格(1992): JIS H 5202 アルミニウム合金鑄物.
- 13) 日本工業規格(1989): JIS R 1601 ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法.
- 14) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux (1978): The tetra-titanates $M_2Ti_4O_9$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$), J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 917-918.
- 15) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Komatsu and Y. Fujiki (1985): Layered Hydrated Titanium Dioxide; Potassium Ion Exchange and Structural Characterization. Inorg. Chem., **24**, 2265-2271.
- 16) M. Tournoux, R. Marchand and L. Brohan (1986): Layered $K_2Ti_4O_9$ and the open metastable $TiO_2(B)$ structure. Prog. Solid State Chem., **17**, 33-52.
- 17) T. Sasaki and Y. Fujiki (1989): Synthesis and Characterization of Fibrous Octatitanate $M_2Ti_8O_{17}$ ($M=K, Rb$). J. Solid State Chem., **83**, 45-51.
- 18) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Fujiki and Y. Kitami (1994): Synthesis, Structural Characterizations, and Some Chemical Properties of a Fibrous Titanate with a Novel Layer/Tunnel Intergrown Structure. Chem. Mater. **6**, 1749-1756.
- 19) 清水紀夫, 森田徹紀, 柳田博明, 橋本甲四郎(1977): 六チタン酸カリウムの結晶学的研究. Yogyo-Kyokai-Shi, **85**, 42-45.
- 20) 土取 功, 福永秀春(1992): チタン酸カリウムウィスカーとAl合金との反応性. 日本金属学会誌, **56**, 333-341.
- 21) 科学技術庁無機材質研究所(1982): チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究. **34**, pp.28.