チタン酸カリウムウィスカーと Al 合金との反応*

土 取 功** 福 永 秀 春***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 3 (1992), pp. 333-341

Reactivity of Potassium Titanate Whiskers with Al Alloys*

Isao Tsuchitori** and Hideharu Fukunaga***

The reactivity of the improved potassium titanate whisker with aluminum alloys was investigated by differential thermal analysis (DTA) by using their composites which was fabricated by squeeze casting in low-temperature processing. It was found that the exothermic reaction occurred at two different temperatures by DTA, that is, at near 883 K and at 1223 K. The reaction at the lower temperature was not affected by the elements in the matrix Al alloys. After heat treatment of 883 K-1 h for stimulation, the surface of extracted whisker from the composite was covered with particulated reactants which were considered as α - Al_2O_3 . The apparent activation energy of the reaction at near 883 K was calculated about 277 kJ/mol from DTA data. On the other hands, the reaction at the higher temperature was affected by the elements in the matrix Al alloys, and the reactants on the whisker surface identified as Al_3Ti and α - Al_2O_3 . In the case of matrix Al alloys containing Mg, the DTA found the exothermic reaction undefined, and the fan shaped reactant was observed on the whisker surface extracted from the composites after heat treatment of 883 K-1 h.

(Received April 19, 1991)

Keywords: metal matrix composite, fiber reinforced metal, potassium titanate whisker, aluminum alloys, reactivity, differential thermal analysis, Al_3Ti , α - Al_2O_3

I. 緒 言

チタン酸カリウムウィスカー[†]はその性質から広い用途(断熱材, 耐火塗料, 濾過材, 触媒担体……)が考えられているが, 複合材料の強化材料としても期待され, FRPの一部にはその使用が開始されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾. また, このチタン酸カリウムウィスカーは他のウィスカーに比べ比較的低価格で供給されることが期待されている. このようなことから当初, 金属基複合材料に向けてウィスカーと数種類の金属との適合性について検討が行われ, 中でも Al に対しては Al の溶融点以上の温度で何らかの反応, あるいは変化が生じることが示された⁽⁴⁾. その後, より高温安定性を向上させた 6 チタン酸カリウムウィスカー[†]だけからなる繊維が開発されるに及んで再び金属基複合材料の強化材料として注目されている.

我々はチタン酸カリウムウィスカー/Al 合金複合材料の工業的実用化を図ることを目的にこの複合材料の製造技術(ブリフォームの作製方法, 複合化方法とその条件等)やその強度特性の評価を行ってきた⁽⁵⁾. 本研究はこの高温安定

性を向上させた 6 チタン酸カリウムウィスカーとの反応性を主に熱分析法を用いて実験的に検討したものである.

II. 実 験 方 法

1. 供試材

強化材であるチタン酸カリウムウィスカーはチタン工業(株)製の HT-300 で構造式は $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ であらわされ, その組成を Table 1 に示す. この 6 チタン酸カリウムは Ti 原子に O 原子が 6 配位した 8 面体が連なり, トンネル構造を形成して内部に K が固定されている. 一方, マトリックスとなる Al 合金は実用鋳物合金(JIS)で一般機械用として広く用いられている Al-Si-Mg 系の AC4C と同じ系であるが共晶 Si で低熱膨張とし, かつ高温強度を高め,

Table 1 Chemical composition (wt%) of $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ whisker.

TiO_2	K_2O	Na	Ca	S	Nb
83.29	16.37	0.044	0.078	0.02	0.22

* 1990年4月日本金属学会春期大会に発表

** 広島県立西部工業技術センター(Industrial Research Institute Hiroshima Prefecture West, Kure)

*** 広島大学工学部(Faculty of Engineering, Hiroshima University, Higashihiroshima)

† チタン酸カリウム繊維の場合, 繊維径が 0.4~1.5 μm , 長さが 10~100 μm 位であるため, 一般的呼称としてチタン酸カリウムウィスカーと呼ばれており, 本文でもこの通称を用いることにする.

Table 2 Chemical composition (wt%) of matrix Al alloys.

	Cu	Si	Mg	Fe	Mn	Ni	Ti	Ca	Al
Al	0.001	0.003	—	0.002	—	—	—	—	bal.
AC4C	0.003	7.28	0.36	0.22	—	—	—	—	bal.
AC8A	1.1	11.3	1.3	0.24	0.01	1.2	0.1	0.001	bal.
AC7A	0.03	0.09	5.0	0.13	0.6	—	—	—	bal.

ピストン用として多く用いられている AC8A を用いた。さらにこれらの反応性を調べるため、比較材として純 Al (99.99%) と Mg との反応をみるため実用合金の AC7A を用いた。なお、Mg に注目するのは以前の報告⁽⁵⁾において反応の兆候がみられたためである。これらの組成を **Table 2** に示す。

2. 複合材料の作製方法

高圧凝固鑄造法による複合化手順を **Fig. 1** に示す。プリフォームの作製はウィスカーを水中に攪拌・分散させて所定の型内で吸引成形した後、乾燥・焼成 (1073 K・1 h) し、さらに表層を研磨除去して角柱状のプリフォーム (32 mm × 35 mm × h100 mm) とした。この時点でウィスカーの体積率は約 15% である。そして今回はウィスカー成形のための粘結材等は一切用いなかった。そのため、次に述べる複合化時にプリフォームは若干、圧縮変形を受け複合化された。高圧凝固鑄造法における加圧は 50 ton 万能試験機を使用し、複合化はつぎの手順で行った。金型、プリフォームとも所定温度に加熱した後、これも所定温度の Al 合金溶湯を金型内へ注湯し、直ちに加圧パンチを挿入してクロスヘッドに取付けたロッドを降下 (450 mm/min) させると同時にプレステーブルを上昇 (200 mm/min) させた。加圧が始まるとクロスヘッドを固定させ、プレステーブルに油圧をかけて約 100 MPa の圧力を加えた状態で 3 分間保持した。その後バックアップ型から複合材を分割型

ごと抜き出し、強制空冷後、複合材を取出した。複合化条件はできるだけ低温で行うこととし、予備実験の結果からプリフォーム予熱温度、金型温度とも 473~523 K とし、注湯温度は 973 K 直下の条件で複合化を行った。

3. 示差熱分析

得られた複合材料から $\phi 4$ mm × h3~4 mm 程度の試料を切り出し、熱分析装置 (株式会社リガク製 Thermoflex 8100) で TG-DTA 測定を行った。標準試料には高純度 α -Al₂O₃ を用い、試料ホルダーも α -Al₂O₃ 製ルツボとした。測定は高純度 Ar (99.999%) 気流中 (200 ml/min) で常温から 1473 K の範囲で行った。なお、加熱速度は通常は 10 K/min としたが、一部では活性化エネルギーを求めるため、2, 5, 20 K/min でも測定した。なおこれらの測定はその再現性を確認するため 2~3 回繰返し測定した。

このように複合化時に熱履歴を受けた複合材料を用いて熱分析する理由は、このウィスカーと Al 粉末を単に混合しただけの試料を熱分析したが反応は起こらなかったこと、また真空ホットプレス (2.66×10^{-2} Pa) にて 773 K で加圧・焼結した試料でも熱分析すると非常にノイズの多い結果しか得られなかったためである。これはこの程度の雰囲気では加熱時における接触界面で Al の酸化を防止できないことを示しているものと思われる。

4. 組織観察、分析および機械的試験

複合材料の複合化の状態および各温度での組織変化、ならびに反応生成物を同定するため、熱分析とは別に複合材料の試料 (10 mm × 10 mm × 5~8 mm 程度) を用意し、これを各反応温度段階ごとに再加熱してその試料の内部断面を光学顕微鏡 (ユニオン光学製 Versamet)、走査電子顕

Fig. 1 Schematic illustration of preparing preform and experimental setup for squeeze casting.

微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析装置(日本電子(株)製 JSM-820 およびトレイコノーズン(株)製 EDS-421J, 以下 SEM-EDX と呼ぶ), EPMA(島津(株)製 EPM-810Q), X 線回折(株リガク製)で観察・分析を行った。さらに反応後の複合材料の強度変化をみるため, 3 点曲げ試験(スパン 30 mm, 支点部および先端部半径 3 mm, 試験片: 3 mm×4 mm×40 mm)を行った。また他の試料の一部では 10~30%NaOH 水溶液で Al 合金マトリックスを溶解し, 繊維表面を SEM-EDX で観察・分析するとともに X 線回折, 光電子分光分析(島津(株) ESCA750; 以下 ESCA と呼ぶ)で化合物の形態を分析した。また一部の化合物をマイクロビッカース硬さ試験機(明石製作所(株) MVK-G2)で測定した。

III. 実験結果

1. 示差熱分析

示差熱分析の結果をそれぞれのマトリックス合金だけの場合と比較して, まとめて Fig. 2 に示す(以下, 複合材の場合マトリックスの違いにより $K_2O \cdot 6TiO_2/Al$ のように表記する)。まず純 Al(a) の場合, 複合材では 933 K の溶解に伴う大きな吸熱の前後に二つの発熱ピークがみられる。一つは溶解の直前の 883 K 付近(以下, 低温部と呼ぶ)に小さなコブのような発熱ピークがみられ, 他のは 1213 K 付近(以下, 高温部と呼ぶ)をピークとする大き

な発熱ピークが見られる。著者の一人らは以前, このチタン酸カリウムウィスカーと AC4C との複合材料を作製し, 強度試験を行った際, 併せて両者がどの程度の温度で反応するかを熱分析で調べ AC4C では 1206 K をピークとする発熱がみられ, 少なくとも 1123 K 付近までは両者は反応しないと報告した⁽⁵⁾。その時の結果と同じものが Fig. 2(b)である。これだけを見ると一見, 複合材は高温での発熱だけがみられるようであるが, よくみると吸熱のプロファイルの高温側の肩部がやや盛り上がっており, この部分を(a)の純 Al の複合材に重ね合わせると点線で示しているように, この部分に発熱が隠れていることが推測される。すなわち, 純 Al マトリックス複合材の 883 K の小さな発熱は AC4C マトリックス複合材の場合, 融点と重なり明瞭にあらわれていなかったわけである。このことは AC8A マトリックス複合材でみると, その組成の違いによる融点のわずかな変化から, より一層明瞭にピークが隠されていた様子を知ることができる。このようにこの低温部(883 K 付近)の発熱反応はあまりその反応温度が合金元素の影響を受けていないことが判明した。しかし AC7A マトリックス複合材についてはこの反応はあまりはっきりしていない。一方高温部での複合材の発熱は Fig. 2(a)では 1219 K, (b)は 1206 K, (c)は 1136 K, (d)は 1093 および 1438 K をピークとする発熱反応であり, その反応温度および発熱プロファイルはそれぞれ異なっていて明らかにこの高温部の発熱反応はマトリックスの合金元素の影響を受

Fig. 2 Differential thermal analysis curves of $K_2O \cdot 6TiO_2/Al$ alloys composites.

けていることが推察される。またこれらの熱分析を加熱時だけでなく冷却時について行ったとき、Al 合金の凝固時の発熱以外は何ら変化が観察されなかったので加熱時の Al 合金の吸熱をはさむ低温部と高温部の発熱反応は非可逆的なものであることが認められた。

これらの 6 チタン酸カリウムウィスカーと Al 合金との反応については製造メーカーによる差も考えられるため、他メーカーの 6 チタン酸カリウムウィスカーを用いて純 Al マトリックス複合材で示差熱分析した結果が(e)である。融点以上の高温部での発熱反応は(a), (b)の場合とかなり異なっているが、低温部の 883 K 付近の小さな発熱は同様にみられる。以上のことから、この 883 K 付近の発熱反応は 6 チタン酸カリウムウィスカーと Al との反応による結果と思われる。

2. 複合材断面組織と繊維表面の変化および曲げ強さ

以上の示差熱分析の結果に基づき、4 種類の複合材料を 873 K-1 h と 1273 K-5 min および 1 h の熱処理を行った。その中の代表例として $K_2O \cdot 6TiO_2/Al$ の組織を Fig. 3 に示す。示差熱分析の結果から 883 K においては反応が生じているにもかかわらず光学顕微鏡観察ではなんの変化もみられない。一方、高温での反応が終了している 1273 K-

5 min ではマトリックスに中間色の反応生成物と思われる相があらわれている。さらにこれを 1 時間保持すると Fig. 4 に示すように反応は進み、全体として領域 A の組織 (Fig. 4(a)) と部分的な領域 B (Fig. 4(b)) が隣接してあらわれた。(a) は 5 分間保持と類似の組織であり、一方 (b) は特徴的な針状または板状の反応生成物相があらわれている。複合材料を 1273 K に加熱した場合、Fig. 3(c) にみられるように一見、ウィスカー形状は維持されているように観察されるが、SEM で拡大観察すれば as cast の複合材あるいは 883 K に加熱した複合材の場合と異なり、ウィスカー部に変化が起きていることが容易に認められる。この Fig. 4 の組織を EDX で分析すると (a) の中間色の塊状部は Al と Ti が、(a) の針状の形を残しているところでは Al, O, K が検出され、マトリックスは Al であった。(b) でもマトリックスは Al であり、針状部を定量分析 (EDX) すると at% で Al/Ti=3/1 となり、 Al_3Ti の組成であることが分かった。この部分の硬さを測定したのが (c) で Hv230~240 の硬さであったが、他の測定例⁽⁶⁾に比べると Al_3Ti とすればやや低いのではないと思われる。

Fig. 3 を観察した試料のマトリックスを 10 wt% NaOH 水溶液で溶解してウィスカーを抽出し、観察・分析した結果を Fig. 5 に示す。(a) の素材のウィスカー表面はなめら

Fig. 3 Optical microphotograph of $K_2O \cdot 6TiO_2/Al$ composites after heat treatment. (a) as cast, (b) 873 K-1 h, (c) 1273 K-5 min.

Fig. 4 Microstructure by SEM-EDX of $K_2O \cdot 6TiO_2/Al$ composites after heat treatment of 1273 K-1 h. (a) region A, (b) region B (compo. image), (c) region B (hardness, OM).

かであるのに対し、(b)の as cast 材から抽出したウィスカーの繊維表面は非常に小さな点状のものが認められ、これが as cast 後複合材を 873 K に 1 時間加熱保持するとそれから抽出したウィスカーは(c)のような $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の粒状の反応生成物と思われるものが繊維上に一面にあらわれてきている。EDX 分析では Al および O が認められることから Al_2O_3 が生成していることが推察されるが、未溶解の Al ということも考えられるため、これだけでは確定することはできない。次に Fig. 6 にマトリックスが AC4C, AC8A, AC7A の場合の 873 K-1 h の熱処理後、抽出した繊維表面の状態を EDX 分析とともに示す。as cast 材から抽出したウィスカーではそれぞれ純 Al の場合と同様に点状のものが観察される程度であったが、熱処理後はそれがより明確となっているものの、AC4C および AC8A では純 Al に比べて粒状の反応物の生成量は少ないようである。そしてまた、AC7A では粒状の反応生成物と異なり特徴的な扇型板状の反応生成物が観察される。マトリックスが Al-Mg 系の AC7A の場合には他の場合と異なり、その繊維表面上の反応生成物に合金元素である Mg の影響があらわれているようである。一般に Mg は酸化に対しては Al より活性であり、Mg が添加された Al 合金においてもその酸化には Mg がなんらかの関与⁽⁷⁾をす

ることが考えられるが、この複合材料中のウィスカーとマトリックスである Al およびその合金元素の Mg との関係を検討する必要がある。しかし、これらの反応生成物の観察から分かるように反応は繊維表面での現象と思われる。

これらの反応の強度への影響をみるため $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2/\text{Al}$ について as cast 材と 873 K-1 h 処理材の場合の曲げ強さ(3 回の平均値)を Table 3 に示す。やはり反応後は強度低下をきたし、約 80 MPa の低下を示している。

3. X 線回折および ESCA 分析

このような複合材料の低温(883 K)および高温(1213 K 付近)にあらわれた反応を特定するため各温度段階に熱処理した試料の断面とそれから抽出した繊維の X 線回折結果を Fig. 7 に示す。 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2/\text{Al}$ の as cast 材ではウィスカーの各線がよく対応しているが、883 K-1 h 熱処理後の複合材の断面ではウィスカーの線がほとんど消え、 2θ が 43° 付近($d=2.085$)に幅の広い線があらわれてきている。ここは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の主ピークの位置であると同時に TiO の主ピーク位置でもあり、1173 K-1 h の熱処理後でも他のピークが明確でなく判然としない。これが 1273 K-1 h の熱処理後では、はっきりと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の Al_3Ti があらわれてきている。一方、複合化後抽出したウィスカーを

Fig. 5 SEM photograph and EDX analysis of extracted whisker from $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2/\text{Al}$ composites after heat treatment. (a) as received, (b) as cast, (c) 873 K-1 h.

Fig. 6 SEM photograph and EDX analysis of extracted whisker from $K_2O \cdot 6TiO_2/Al$ alloys composites after heat treatment of 873 K-1 h. Matrix alloy: (a) AC4C, (b) AC8A, (c) AC7A.

Table 3 Bending strength (3-point) of the composites (after heat treatment).

Condition	MPa
as cast	356
873 K-1 h	274

X線回折すると素材のウィスカーと殆ど同じであるが、さらに 873 K-1 h の熱処理後抽出したウィスカーでは複合材料断面と同様に 2θ が 43° 付近 ($d=2.085$) に幅の広い線があらわれている。このように高温部での反応生成物は $\alpha-Al_2O_3$ と Al_3Ti であることが分かったが、低温部での反応生成物は $\alpha-Al_2O_3$ と思われるものの確定するには至らない。そこでこれらの熱処理後抽出したウィスカーを ESCA で分析したのが Fig. 8 である。Al および O の結合エネルギーの化学シフトから Fig. 5(c) でみられた反応生成物はほぼ Al_2O_3 であると同定できる。

4. 活性化エネルギー

883 K 付近にあらわれた発熱反応について活性化エネルギーを求めるため、示差熱分析における昇温速度を変えて、発熱ピークのシフトを測定した。DTA 測定から反応の活性化エネルギーを求める方法は Kissinger の提唱する

方法がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。この方法は反応次数が分かっていなければならないが、反応次数についてもそのピーク形状から求めている。Fig. 2(a) の 883 K の反応ピーク形状を拡大して検討するとほぼ対称に近いので反応次数はほぼ 1 に近いと考えられ、次式により発熱反応のみかけの活性化エネルギーを求めた。

$$d\{\ln(\phi/T_m^2)\}/d(1/T_m) = -E/R$$

ϕ : 昇温速度, T_m : 発熱ピーク温度,

E : 活性化エネルギー, R : 気体定数

Fig. 9 は $\ln(\phi/T_m^2)$ を $1/T_m$ に対してプロットしたものである。回帰直線の傾きから活性化エネルギーを求め、277 kJ/mol を得た。Al および Al を含む鉄系材料では酸化によって $\alpha-Al_2O_3$ の皮膜が形成され、この場合被膜中の酸素の拡散が反応の律速段階になると考えられており、みかけの活性化エネルギーがいくつか求められている。一例として 284 kJ/mol⁽¹⁰⁾, 264 kJ/mol⁽¹¹⁾, 241 kJ/mol⁽¹²⁾ などが得られており、本結果もこれらとほぼ一致したオーダーであった。

IV. 考 察

6 チタン酸カリウムウィスカーは 1 個の Ti 原子に O が

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of $K_2O \cdot 6TiO_2/Al$ composites and the extracted whisker from the composites.

Fig. 8 ESCA curve of extracted whisker surface from the composites.

6 個配位したいいわゆる TiO_6 の八面体が 3 つ連なり、この 3 個の八面体が b 軸方向にトンネルを形成し、その中に K が存在して、 b 軸が繊維軸となっていることが知られている。この TiO_6 の八面体は TiO_2 と類似の構造(八面体のゆがみの程度が異なる。)と考えられ、したがって示差熱分析における 883 K 付近の発熱反応は繊維表面部での反応であることからウィスカーの TiO_2 部分と Al 合金との反応であると考えられる。しかも AC4C および AC8A の場合でもその反応温度は純 Al の場合と変化がな

Fig. 9 Plots for activation energy by DTA analysis.

く、合金元素の影響がみられないことから、この 883 K 付近の反応は次のような反応式が考えられる。

また、883 K において $\Delta G^\circ = -41.2$ kcal/mol となり、この反応は進行することが考えられる。

反応を促進させたと思われる試料(873 K-1 h 熱処理)で X 線回折結果に反応生成物である Al_2O_3 が明瞭にあらわれないのは Fig. 5(c)にみられるようにこれが非常に微粒であるためか⁽¹³⁾、あるいは非晶質成分のためか⁽¹⁴⁾どちらかの理由によるものと思われる。

一方、上式の反応が起きたとすれば遊離の Ti あるいは Ti-Al 金属間化合物が生成するはずであるが、今回の界面での分析では検出できなかった。そこで遊離あるいは固溶した Ti が存在すれば 883 K での発熱反応に続いて Al 溶解でその吸熱プロファイルの形あるいはピーク温度に変化があらわれる可能性があると考えられる。マトリックスが純 Al の場合についても最も遅い加熱速度(2 K/min)の複合材料の熱分析から溶解の吸熱ピークを測定した結果を Fig. 10 に示す。純 Al だけの場合のピーク温度との差をとり ΔT として図中に示した。この ΔT にばらつきが認められるものの 4~7 K 程度の吸熱ピーク温度の上昇が認められる。また吸熱のプロファイルの形では 3 回測定のうち 2 回、主ピークのわずか手前に小さなピーク(矢印部)が明瞭にあらわれた。Al-Ti 状態図⁽¹⁵⁾では低 Ti 側で包晶反応があり、この包晶線温度は 938 K で純 Al の溶融点より 5 K 高くなっている。このことにより複合材料のマトリックスの溶融点が高くなったものであり、また吸熱ピークに枝分かれが生じた原因と考えられる。すなわち、上式の反応が 883 K 付近をピークとする発熱反応で生じ

たものと思われる。

つぎにウィスカー表面の反応生成物についてはマトリックスが純 Al の場合は Al_2O_3 であることはほぼ特定され、X 線回折からは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ である可能性が高いが、これらについては AC4C および AC8A でも同じ結果が得られた。最近、 SiO_2 バインダーを含んだこのウィスカーの複合材で X 線回折から $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が析出していることが報告されたが⁽¹⁶⁾、今回の実験では検出されなかった。AC7A については Fig. 6(c)にみられるような特徴的な反応生成物であるが、その化合物を今回の実験では特定できなかった。Al 合金マトリックスの複合材料において、その合金元素の中でも Mg はしばしば問題となっている⁽¹⁷⁾。それは熱処理で Mg_2Si を析出させることによって強度を高めようとするような Al 合金(本実験では AC4C, AC8A がこれに当たる。)で複合材料にすると熱処理しても強度が上昇しないという現象となってあらわれる。これはプリフォームを作製するときに用いるバインダーが原因であることも多いが、本実験ではそのような添加物は一切用いておらず、このウィスカーと Al 合金との反応によって生じる結果と思われる。すなわち、本実験でも AC4C および AC8A のマトリックスの複合材料では T6 熱処理によって硬さの上昇がみられなかった。それでは Fig. 6 で AC4C と AC8A のマトリックスの複合材ではそのウィスカー表面の反応生成物は純 Al の場合に近く、なぜ AC7A のマトリックスの場合と同じような反応生成物ができないかという疑問を生じる。そこで複合材料の複合化時の浸透表面から内部へ EPMA で線分析を行った結果を Fig. 11 に示す。Mg の

濃度レベルに注目するとバインダーを含んだ複合材では複合部表面で高くなり、表面から 1.5 mm で母材の濃度レベル(破線部)に達し、それより内部では母材の濃度レベル以下になっているのが分かる。一方バインダーを全く含まない複合材ではその距離が 3.8 mm と 2 倍以上に伸び、両者の反応性は低下しているが、しかし、本質的にこのウィスカーと Al 合金中の Mg は反応する傾向があることが分かる。これらのことから複合化時にこのウィスカーと Al 合金中の Mg が何らかの反応を起こし、ウィスカーのプリフォーム表層部で濾過的作用を受けたことが考えられる。

Fig. 6 で用いた試料は複合材最表面部ではなく表面より 10 mm 前後の位置から採取したものであり、したがって、AC4C, AC8A の場合は Mg がほとんど含まれていない複合材の繊維を抽出したことになったものと思われる。一方、AC7A の Mg 含有量は AC4C, AC8A に比べて高く、複合材の複合部表面で約 9.6% (EDX による定量分析)であり、表面から 10 mm の位置でも約 3.8% であった。このように表層で富化されても Mg の濃度は複合材内部まで及んでおり、試料採取位置でも反応に十分な Mg 濃度が存在していた。また、これらのことから AC8A で複合材最表面部ウィスカーを抽出したところ、Fig. 6(c)と類似の析出物が確認できた。

このように 883 K をピークとする発熱反応はウィスカー表面で TiO_2 部分と Al が反応し、 Al_2O_3 が生じることが明らかとなったが、マトリックスが Al 合金で Mg を含有しているとその反応は影響を受け、何らかの Mg を含んだ反応生成物を生じることが考えられる。またもう一つ注目される Fig. 6 の熱処理後の反応生成物で、純 Al に比べ AC4C, AC8A ではその量が少なくなっている。これは Al 合金中に合金元素量(AC4C, AC8A では主に Si)が多くなれば Al の活量は低下するため、反応は抑制される⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾と思われるがこれだけが原因かどうかは現段階では不明である。

一方、高温部での反応はウィスカーの Al 合金による分解反応であるから、そのため当然、Al 合金中の合金元素の影響を受ける。

チタン酸カリウムウィスカーと Al 合金は 883 K 付近の比較的低温で反応を生じることが明らかとなった。しかし高圧凝固鑄造による複合化では反応はわずかであり、また実用合金においては 808 K 以上の熱処理は工業的にはないことから、複合化を短時間、あるいは低温で行うプロセスにおいてこの影響は少ないものと考えられる。

V. 結 論

高温安定性を改善したチタン酸カリウムウィスカーと Al 合金との反応性を調べるため、その複合材料をできるだけ低温の条件で作製し、その後の熱分析によってその反応挙動を明らかにしようとした。得られた結果をまとめる

Fig. 10 Change of endothermic peak temperature and shape on melting point of Al.

Fig. 11 Distributions of Mg, Si and K concentration from infiltration surface of $K_2O \cdot 6TiO_2/AC4C$ composites by EPMA.

と次のようである。

(1) チタン酸カリウムウィスカー/Al 合金複合材料を示差熱分析すると 883 K 付近と 1223 K 前後の 2 個所で発熱反応がみられた。

(2) 883 K 付近の発熱反応は合金元素の影響がほとんどみられず、ほぼ一定の温度であり、繊維表面に Al_2O_3 と思われる粒状の反応生成物が生じていた。そしてこの反応のみかけの活性化エネルギーは約 227 kJ/mol であった。

(3) 高温部での発熱反応はその反応のピーク温度および形状に合金元素の影響がみられ、ウィスカーが分解するとともに Al_3Ti と Al_2O_3 の生成が同定された。

(4) Mg を含む Al 合金のマトリックスでは 883 K 付近の発熱反応が不明瞭となり、873 K-1 h の熱処理後は繊維表面上に扇型板状の反応生成物を生じていた。

このように高温安定性を向上させたといわれる 6 チタン酸カリウムウィスカーは分解反応の温度はかなり高いものの 883 K 付近の比較的低温で Al と繊維表面上で反応することが明らかとなった。しかしこの反応は複合化をすみやかに完了するような高圧凝固製造過程を選択することにより、軽微に抑制することができる。

文 献

(1) 浜野健也編：ファインセラミックスハンドブック，朝倉書店，(1988)，605。

- (2) ファインセラミックス辞典，技報堂，(1987)，328。
- (3) 藤木良規：新材料ハンドブック，アグネ，(1975)，328。
- (4) 福永秀春，武市通文，太田進啓：日本複合材料学会，8(1982)，66。
- (5) 土取 功，新田 明，原 信彦，原田秀文：鉄と鋼，75(1989)，1526。
- (6) 金属材料開発センター(財)：耐熱構造材料に関する調査報告書，2(1990)，163。
- (7) G. M. Scaman and E. P. Butler: Metall. Trans. A, 6A(1975)，2055。
- (8) H. E. Kissinger: J. Research Natl. Bureau Stands., 57(1956)，217。
- (9) H. E. Kissinger: Anal. Chem., 29(1957)，1702。
- (10) 岡部 廣：日本金属学会誌，49(1985)，891。
- (11) 天野忠昭，矢島聖使，斎藤安俊：日本金属学会誌，41(1977)，1074。
- (12) Y. Oishi and W. D. Kingery: J. Chem. Phys., 33(1960)，480。
- (13) B. D. カリティ：X 線解説要論，アグネ，(1976)，263。
- (14) 菅沼克昭，藤田輝昭，新原皓一，鈴木信幸：鉄と鋼，75(1989)，1534。
- (15) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Butter Worths & Co., (1976)，386。
- (16) 菅沼克昭，藤田輝昭，新原皓一：日本金属学会誌，54(1990)，1422。
- (17) D. L. Baty, B. G. Coleman and J. P. Price: SME, EM87-573(1987)。
- (18) 幸塚善作，八杉誠二郎，中島 恒，森山徐一郎：電気化学，34(1959)，35。
- (19) 三谷裕康，永井 宏：日本金属学会誌，31(1967)，1296。