6 チタン酸カリウムウィスカと純アルミニウム および6061合金界面の微細組織

菅 沼 克 昭

防衛大学校材料物性工学教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 10 (1994), pp. 1213-1219

Interfacial Microstructures of Potassium Titanate Whiskers in Pure Aluminum and 6061 Alloy Matrix

Katsuaki Suganuma

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, Yokosuka

Potassium titanate whisker reinforced pure aluminum and 6061 aluminum matrix composites were fabricated both by powder metallurgy and squeeze casting and their reaction microstructures were evaluated by transmission electron microscopy. No differences in the basic reaction microstructures were observed between the two fabrication methods and between the two different whiskers. The whiskers reacted with pure aluminum and 6061 alloys in the temperature range between 600 and 800°C to form γ -alumina and TiO. TiO was formed inside the whiskers and the whiskers gradually changed their phase from potassium titanate to TiO as the reaction proceeded. γ -alumina was formed on the whiskers as a thin layer. Between the γ -alumina layer and whiskers, a thin inhomogeneous TiO layer with gaps was found. There are the following crystallographic orientation relationships among the whiskers and the reaction products:

$$\begin{aligned} \{100\}_{\text{TiO}} // \{301\}_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}}, \langle 010 \rangle_{\text{TiO}} // \langle 010 \rangle_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}} \\ \{100\}_{\text{TiO}} // \{100\}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}, \langle 010 \rangle_{\text{TiO}} // \langle 010 \rangle_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

(Received March 22, 1994)

Keywords: *composites, potassium titanate whisker, aluminum, interface, reaction, transmission electron microscopy*

I. 緒 言

6 チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$) ウィスカはセラミックス系ウィスカの中でも特に安価であることから、アルミニウム合金強化用のウィスカとしての適用が試みられている。複合化においてはマトリックスとの反応性が得られる複合材の機械的性質を大きく左右するが、このウィスカについてもアルミニウムとの反応性が古くから検討されている。福永らは、このウィスカを純アルミニウムと粉末冶金法で複合化し反応性を EPMA 観察で調べた結果、630°C まではほとんど反応が認められず、700°C 付近で反応が生じることを報告した⁽¹⁾。それによると、反応によりウィスカ中からカリウムが消失するとされている。したがって、複合化は十分低温で行うことが必要と指摘した。西田らは、粉末冶金法や高圧鋳造法により 6061 合金と複合化し、このウィスカによる強化が可能であることを示した⁽²⁾⁽³⁾。しかし、この時点のウィスカには実用合金に対する反応性の問題が完全には克服されておらず、複合化後の溶体化-時効処理により強度劣化が著しく生じた。一方著者らは、改良型のウィスカが高圧鋳造法により 6061 合金と良好に複合化でき、製造後の熱処理によっても反応は促進されず、この複合材の時効硬化が可能になることを報告した⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。透過型電子顕微鏡(以下、

TEM と称する)観察の結果、鋳造状態でウィスカ/マトリックス界面に数 nm のアモルファス状界面層が形成され、更にスピネル微粒子 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、または MgAl_2O_4) の生成を認めた⁽⁴⁾⁽⁶⁾。この界面組織は、その後の溶体化-時効処理によってもほとんど変化しない。最近、土取と福永は複合材の DTA 評価から 600°C 近傍に発熱反応の生じることを認め、この温度で熱処理した複合材では、ウィスカ表面に微細な粒子が生成されることを報告した⁽⁷⁾。X 線回折結果からは α 相のアルミナか TiO の生成が示唆されたが、微細析出がこのいずれであるかの確定には至っていない。1000°C の高温での反応では、明らかな α アルミナの生成を認めているが、この温度は複合材の製造における最高温度(約 800°C)よりはるかに高い温度である。この報告は、少なくとも著者の得たスピネルを生じた TEM 観察の結果と矛盾するものとなっている。スピネル微粒子の強化材表面への形成は、酸化物強化材に限らず、基本的に酸素を放出しない反応系を含めた多くの複合系で認められている⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。スピネルを生じる原因には、強化材自体の反応が関与する場合だけでなく、強化材表面の酸化膜の反応や、鋳造時に溶湯表面の酸化膜を巻き込む場合があることに注意をしなければならない。したがって、本複合系でも反応界面組織は未だに確定されておらず、反応メカニズムを正しく理解するためにはより詳細な解析が必要である。

この背景から、本研究では6チタン酸カリウムウィスカとアルミニウムとの反応界面組織を透過型電子顕微鏡観察により調べた。初めにウィスカと純アルミニウムを粉末冶金法および高圧鋳造法の2通りの方法で複合化し、その界面反応を明らかにする。更に実用アルミニウム合金の代表材料として6061合金を選び、高圧鋳造法で複合化した界面組織を明らかにする。6061合金は、シリコンとマグネシウムを合金元素として微量含んだ時効析出硬化型合金であり、複合材では特に強化材周囲へのマグネシウムの偏析が生じることが問題になっている。

II. 実験方法

1. 材料

6チタン酸カリウムウィスカには、前報⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾と同様にチタン工業(株)製のHT-300を用い、更に最近ウィスカの性質が改善されたHT-400を一部に用いた。マトリックスは、粉末冶金法(以下、P/M法と略称する)で作成する複合材に工業純度の純アルミニウム粉末を用い、鋳造用には市販の1050インゴット(99.5 mass%)と6061合成(Al-(0.8~1.2 mass%)Si-(0.8~0.9 mass%)Mg)のインゴットを用いた。純アルミニウム粉末は東洋アルミニウム(株)製AC2500であり、44 μm 以下の粒子径のものを用いた。原料粉末の化学組成をTable 1にまとめる。

2. 複合化および反応処理

純アルミニウム粉末とウィスカは、ウィスカの体積百分率が20%となるように配合し、エタノールを分散媒として24 h間の湿式混合を施した。混合粉末は、乾燥後、 5×10^{-4} Torr程度の真空中でホットプレスにより500°Cで30 min間、加圧力20 MPaの条件で焼結した。更にその後、同温度で押出比20で熱間押出を行った。得られた棒材は、直径が $\phi 10$ mmである。複合化および押出の温度を500°Cに設定したのは、土取らの同様の複合材のDTA評価結果⁽⁷⁾から、この温度ではほとんど反応が生じないと判断したことに基づく。得られた棒状複合材ではウィスカがほぼ押出方向に配列しており、TEM用試験片は押出方向に垂直方向に薄片を切り出し作成した。

高圧鋳造は大気中において行った。温度条件は、プリフォームと溶湯が800°C、金型が450°Cである。鋳造圧力は50 MPaとした。鋳造時のプリフォーム中の温度を計測した結果、この条件でウィスカは600°C以上の高温で約20 s間程度アルミニウムと接触することが分かった。プリフォームの作成には、一切のバインダーは用いていない。得られた複合材の一部は、 2×10^{-5} Torrの真空中で600~800°Cの温度範囲で、それぞれ1から6 h間の反応処理を施した。

3. 組織観察

製造直後の複合材および反応処理複合材のすべてについて、

Fig.1 Schematic illustration of potassium titanate whisker.

主としてTEMにより組織観察を行った。試料としては、複合材より板状試料を切り出し、電解研磨-イオンシニングの順で作成した薄膜を用いた。また、希塩酸水溶液によりマトリックスを溶解し、抽出ウィスカをメッシュに固定したものも準備し、この観察も行った。いずれの試料にも、TEM観察中の電荷チャージアップを防ぐため、薄いカーボン膜をコートした。用いたTEMは、日本電子製JEM200CX(加速電圧200 kV)である。TEMによるEDX分析は、STEMモードで行った。

6チタン酸カリウムウィスカの結晶構造は単斜晶系に属し格子定数は $a_0=1.559$ nm, $b_0=0.380$ nm, および $c_0=0.911$ nmであり、 $\beta=99.8^\circ$ と報告されている⁽¹²⁾。また、本研究の予備的観察により、ウィスカの断面形状は平板に近い四角柱状をしており、4つの側面は基本的に $\{100\}$ および $\{001\}$ 面で形成されることが分かった。その四隅の角には、 $\{101\}$ 面が現れた形状になる(Fig. 2やFig. 8のTEM写真を参照)。これを模式的に表すと、ウィスカはFig. 1のように描かれる。そこで、複合材中のウィスカの観察には、界面に平行に電子線を入射させるため、主にウィスカのb軸方向からの観察に統一した。また抽出ウィスカの場合には、形状の制約から側面からの観察に限られるため、電子線が透過し易いa軸方向からの観察に統一を行った。HREM観察における未知相の格子面間隔の測定では、マトリックス側とウィスカ側に現れる格子縞をスタンダードとし、有効数字2桁の値として求めた。また、この時電子線回折による測定も補助的に用いた。

抽出ウィスカに関しては、これらのTEM観察とは別にX線回折による評価を行った。

III. 実験結果と考察

1. P/M複合材中のウィスカの観察

Fig. 2には、P/M複合材中のウィスカ/マトリックス界面

Table 1 Chemical compositions of pure aluminum.

Elements	Al	Fe	Cu	Si	Mn	Ti
mass%	99.41	0.42	0.02	0.12	0.01	0.01

Fig. 2 TEM photographs of potassium titanate whisker reinforced pure aluminum composites fabricated by P/M method. Both whiskers were viewed along the b-axis of the whiskers. (A) As-extruded and (B) heat-treated at 800°C for 1 h.

組織を示す。未反応複合材では、ウィスカ/マトリックス界面に反応の痕跡はほとんど認められない。したがって、500°Cにおける複合化および熱間押出加工では、このウィスカがアルミニウム中に安定に存在することが確認されたと言える。これに対し、反応処理を行った複合材ではウィスカ表面に十数 nm の厚さの反応層が明確に認められる。また、この反応層はウィスカに対して完全に密着するものではなく、部分的に亀裂状に見える隙間を持ち生成している。この亀裂状欠陥は、後述する高圧鋳造状態の複合材よりの抽出ウィスカの写真で、より明確に現れている (Fig. 9(A) 参照)。

反応処理の有無に関わらず、ウィスカ内の組織は均一ではない。積層欠陥状の面欠陥がほぼ{001}面上に高密度に存在し (Fig. 6(A) の電子線回折像でもストリークとして現れている)、またボイド状の欠陥が{100}面方向に分散していることが認められる。また、ウィスカの表面も平滑ではなく、数十 nm の大きさのステップが形成されていることが分かる。

Fig. 3 は、押出材のウィスカ/マトリックス界面組織の HREM 像である。界面に生成物はほとんど認められず、両相がほぼ直接界面を形成している。これに対し、反応処理後は Fig. 4 に示されるように、十数 nm の厚さの反応層が認められる。格子縞の変化から、この反応相は図中に A, B で示される 2 層の構造を持っていることが分かる。外側の A 層では、

Fig. 3 HREM photograph of the interface between potassium titanate whisker and pure aluminum in the as-extruded P/M composite viewed nearly along the b-axis of the whisker.

Fig. 4 HREM photograph of the interface between potassium titanate whisker and pure aluminum in the P/M composite heat-treated at 800°C for 1 h viewed along the b-axis of the whisker.

面間隔が約 0.28 nm の互いに直交する格子縞が観察される。内側の B 層では約 0.21 nm 間隔の格子縞が認められ、この格子面は A 層中の格子面にほぼ 45° の角度を為している。また、観察条件によって B 層中の格子に更にもう 1 面の直交する等間隔の格子縞が現れた。B 層中の格子は、ウィスカ内部まで連

続している。B 層中の直交する格子縞は、ウィスカの{602}面および{404}面とほとんど重なっていた。ちなみに、これらの2つの面間隔は、{602}面が0.208 nmで{404}面が0.210 nmであり、B 層中の格子縞の面間隔とはほぼ等しい。

Fig. 5 は、P/M 複合化直後のウィスカ、P/M 複合材を800°C-6 h 間反応させた場合のウィスカとマトリックスから得られたEDX プロファイルを示す。それぞれのウィスカ中の分析点はウィスカのほぼ中央であり、マトリックスの影響をできるだけ少なくしている。P/M 複合化直後のウィスカは、入手状態のウィスカと比較すると、ほとんど変化は認められなかった。これが、反応処理を施すことによってカリウムの減少が認められ、800°C-6 h 間の条件で厳しく反応させた後は、著しく消失していることが分かる。すなわち、このウィスカはアルミニウムとの反応により、カリウムがウィスカから消失する反応を起こすといえる。この結果は、福永らのEPMA 分析によるマクロな観察報告の結果と一致するものである⁽¹⁾。ただし、反応後もチタンやカリウムのマトリックス中への固溶の様子は認められない。

カリウムのウィスカからの消失に伴い、ウィスカから得られる電子線回折像にも著しい変化が現れた。Fig. 6 は、未処理 P/M 複合材と800°C-6 h 間処理後の P/M 複合材のウィスカから得られた電子線回折像を比較して示した。Fig. 6(C)は、6 チタン酸カリウムの原子配列⁽¹²⁾⁽¹³⁾を基に構造因子の効果を考慮に入れて、期待される電子線回折像を示したものである。この結晶の特徴的な強い反射である{602}面と{404}面からの反射は、マトリックスとの反応に伴い他の反射が徐々に弱くなるのに対し強いまま残り、最終的にはほとんどこの反射のみになっている。また、明らかにこれらの反射が、Fig. 4 の反応層 B およびウィスカ中に観察された0.21 nm 間隔の格子縞を励起していると考えられ、実際にこの電子線回折図形との方位関係が一致した。反応後のウィスカが、重元素としてほとんどチタンのみで形成されること、酸素があまり系外に放出された様子がないこと(もし、ウィスカを構成している酸素が放出される

Fig. 5 EDX profiles obtained from the P/M composites. (A) In the whisker in the as-extruded P/M composite, (B) in the whisker and (C) in the matrix in the composite heat-treated at 800°C for 6 h.

Fig. 6 Electron diffraction pattern obtained from the whiskers along the $\langle 010 \rangle$ axis. (A) In the as-extruded P/M composite, (B) in the P/M composite heat-treated at 800°C for 6 h and (C) schematic interpretation of the diffraction pattern viewed along the b-axis of potassium titanate.

とすれば、マトリックスと反応して多量のアルミナを形成すると考えられる)、更に得られた電子線回折像から総合すると、反応後のウィスカはほぼTiO(立方晶系のB1型構造、格子定数: $a_0=0.418$ nm)になると結論された。したがって、ウィスカ軸方向から観察される結晶方位(Fig. 6(C))は、TiOの $\langle 100 \rangle$ 方位となる。この結果から導かれる6チタン酸カリウムとTiOの結晶方位関係は、次の式で与えられる。

$$\{100\}_{\text{TiO}} // \{301\}_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}} \quad \langle 010 \rangle_{\text{TiO}} // \langle 010 \rangle_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}} \quad (1)$$

TiOの{200}面間隔は0.209 nmであるから、前記した6チタン酸カリウムの面間隔を考慮して、この方位関係で与えられる $(00\bar{2})_{\text{TiO}}/(40\bar{4})_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}}$ と $(200)_{\text{TiO}}/(602)_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}}$ の面間隔ミスマッチは、それぞれ-0.8%および+0.1%となり、極めて小さな値になる。したがって、6チタン酸カリウム結晶の内部にTiOが整合性良く生成されたものと考えられる。前に反応層Bと定義した層は、このTiOが6チタン酸カリウムの結晶からマトリックス側にはみ出した部分になる。

反応前後の抽出ウィスカのX線回折図形を比較してFig. 7に示した。反応の進行に従い、6チタン酸カリウムの特徴的なピークが減少し、代わりに37°付近と43°付近のピークが成長している。これらはTiOの(111)面と(200)面の反射に相当するものである。このほかに微弱ではあるが、46°付近に新たなピークが認められる。面間隔にするとこれは約0.19 nmになるが、Fig. 4のHREM像で与えられた直交する0.28 nmの格子を有する反応層Aがこのピークを与える相であるとすれば、反応層Aはスピネル構造を持つ γ 相のアルミナであると推測される。すなわち、0.28 nmの面間隔を与えた面は、スピネル

Fig. 7 X-ray diffraction patterns obtained from the as-received whiskers and those extracted from the P/M composites.

の{220}面に相当し(面間隔 0.280 nm), これは直交する 2 面を与える. X 線回折図で 46° を与えるピークは面間隔 0.198 nm の{400}面であり, これがスピネルの最も強い反射強度を与える. また, これと同じ反射強度を与える{440}面のピーク($2\theta=67^\circ$)も Fig. 7 の示す範囲からは外れるが確認された.

ここで得られた結果から, スピネルと TiO 間の方位関係は次のように表される.

$$\{100\}_{\text{TiO}} // \{100\}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}, \langle 010 \rangle_{\text{TiO}} // \langle 010 \rangle_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

2. 高圧鋳造複合材の組織

Fig. 8 には, 原料ウィスカ, 高圧鋳造で製造した複合材より抽出したウィスカ, およびこれを各熱処理条件で処理した複合材より抽出したウィスカの X 線回折図をまとめて示した. 鋳造状態ではほぼ原料ウィスカと同様のパターンを示すが, 全体にピーク高さが減少し, 反対に 44° 付近の(404)のピークが隣の(403)のピークを包含するように変化している. この変化は, 鋳造によりわずかにウィスカとマトリックス間の反応が生じていることを示唆するものである. 反応処理を行うことによりこの変化が更に顕著になり, 6 チタン酸カリウムを示すピークの高さが全体に低下し, 代わりに(404)反射の位置のピークが大きく成長するとともに, 新たな幾つかのピークが現れた.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns obtained from the whiskers extracted from the squeeze cast composites heat-treated by various conditions.

Fig. 9 Microstructure of the whisker extracted from the as-cast composite. (A) Macroscopic view and (B) HREM image of the surface viewed along the a-axis of the whisker.

高圧鋳造複合材においても P/M 複合材と同様の反応が起こると推測されるから, (404)の反射ピークの成長は, 正しくは TiO の(200)反射が強くなると解釈すべきである. 新たに現れたピークも基本的には TiO と前節で述べた γ アルミナのピークに当てはまった.

Fig. 9 は, 高圧鋳造状態の複合材から抽出したウィスカを $\langle 100 \rangle$ 方位から観察したものである. したがって(B)では, ウィスカ/マトリックス界面は edge-on 状態になっている. 高圧鋳造直後でも, ウィスカ表面を覆うような γ アルミナの生成が生じている. したがって, ウィスカが 600°C 以上の高温のアルミニウムに接している時間は十数 s と短いにもかかわらず, ウィスカの表面近傍では著しい反応が生じることは明らかである. 一方, 図に見られる層の厚さは約 10 nm であるが, これは反応処理が長時間におよび, また高温側で著しく反応させた場合でもほとんど変化しなかった. したがって, このウィスカとアルミニウムとの反応では, γ アルミナ層が表面に一端形成されるとほとんど成長せず, ウィスカの内部はカリウムが消失し TiO へと変化するものといえる. 更に特徴的なこととしては, γ アルミナ層とウィスカ表面との間には部分的に隙間が観察され, 両相間の結合は十分なものではないことが推測される. したがって, この反応はマトリックスとウィスカの界面結合を劣化させ, 複合材の機械的性質に悪影響を及ぼすことが考えられる.

土取と福永は, $600\sim 800^\circ\text{C}$ の低温度範囲で反応した複合材

から抽出した残渣を X 線回折により調べたが、反応生成物から得られる回折ピークが微弱であるため、相を確定するには至らなかった⁽⁷⁾。特に 1000°C の高温で反応させた場合にのみ、 α アルミナと TiAl_3 の生成を認めている。本研究により、実際に複合化の行われる温度範囲においては、6 チタン酸カリウムウィスカはアルミニウムと反応し、ウィスカ表面に γ アルミナの薄い層を形成し、ウィスカ内部は徐々に TiO となることが明らかになった。

3. 高圧鋳造された 6061 アルミニウム合金基複合材の組織

最近、原田らによりアルミニウムとの反応性を一層改善されたウィスカ (HT-400) が報告されたが⁽¹⁴⁾、ここではその複合材組織を従来のウィスカ (HT-300) と比較して調べた。

まず、HT-300 の 6061 合金との複合材組織を Fig. 10 に示す。図はウィスカ軸 (b 軸) 方向から観察したものであるが、ウィスカの表面全体に 10 nm オーダーの厚さの反応層が認められる。観察の結果、これが純アルミニウムマトリックスの場合と同様のスピネルであることが判明した。抽出ウィスカの表面近傍の EDX 分析を Fig. 11 に示すが、反応層近傍から得られる組成には明らかなマグネシウムとシリコンの偏析が認められる。前報⁽⁴⁾でも複合材中のウィスカ/マトリックス界面の EDX 分析によりマグネシウムの偏析を認めたが、今回マトリックスを除いたウィスカのみの分析でこれら 2 つの元素の偏析が認められたことから、マグネシウムとシリコンの偏析はマトリックス中に固溶しているものではなく、反応層のスピネルに固溶するものであると結論される。このようなアルミニウム合金基複合材で反応で生成するスピネル中へのマグネシウムの固溶は、過去にも様々の系で数多く報告されており⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾、界面近傍に酸素供給源がある場合には一般的な反応であると言える。また、今回新たにスピネル中へのシリコンの偏析が明らかになった。

Fig. 12 は、複合材から抽出された HT-400 の組織を示す。このウィスカは、原田らによるとほとんどマグネシウムの偏析も生じず、合金と反応しないと考えられているが、図のように HT-300 と同様の反応組織が得られた。Fig. 12(B) には、抽出ウィスカの HREM 像を示す。この観察では明らかにスピネル

Fig. 10 TEM photograph of the as-cast 6061 matrix composite reinforced with HT-300 viewed along the b-axis of the whisker.

Fig. 11 EDX profiles obtained from the extracted whiskers of the as-cast 6061 matrix composites reinforced with HT-300 and HT-400.

Fig. 12 Microstructure of the whisker (HT-400) extracted from the as-cast 6061 matrix composite. (A) Macroscopic view and (B) HREM image of the whisker surface viewed along the a-axis of the whisker.

粒子の生成が認められる。ただし、このウィスカの場合には、HT-300 の場合のようにウィスカの全面を覆うものではなく、部分的に生じていることが分かった。すなわち、アルミニウム合金との反応性としては、HT-400 は HT-300 よりもやや低いものと考えられる。反応層近傍の EDX 分析では、やはりマグネシウムとシリコンの偏析が認められた (Fig. 11(B))。また、ウィスカ表面近くにひずみコントラストが明瞭に現れていることも特徴的である。

4. 6 チタン酸カリウムウィスカとアルミニウムとの反応

前節までの結果より, 6 チタン酸カリウムウィスカは, P/M 法あるいは高圧鋳造法の違いによらず, 純アルミニウムあるいはアルミニウム合金との間に基本的に次の反応を生じることが分かった。

6 チタン酸カリウムの標準生成自由エネルギーに関するデータが報告されていないため, この反応が600~800°Cの範囲で生じることの熱力学的検証はできないが, 実験的には γ アルミナとTiOの生成が確認された。

γ アルミナはウィスカの表面に形成されるが, TiOはウィスカの内部から表面までほとんど連続的に生じた。ウィスカ内部の組織に関しては, 6 チタン酸カリウム相とTiO相との境界はHREM観察によっても不明確であり, したがってTiO相は数原子層程度の大きさで生じているものと考えられる。既に考察したように, 両相が特定の方位関係を持ち格子のミスマッチも少ないことから, 界面での両相の整合性は極めて良いものと考えられる。ウィスカの表面近くでは, 6 チタン酸カリウムの格子縞が観察されない薄い層が不均一に生じており, この層ではカリウムがほぼ消失して元来の6 チタン酸カリウムの格子がTiOへ変化したことを示唆している。また, TiOとアルミニウムが接する場合, 熱力学的には600~800°Cの温度範囲で次の反応を生じると期待される。

ただし, アルミニウムの融点直下においても, チタンのアルミニウム中への固溶度は1 at%程度であり極めて小さい⁽¹⁵⁾。したがって, むしろTiAl₃等の金属間化合物を生成するものと考えられる(この場合の ΔG^0 は-400 kJ/molになる)。しかし, 本研究の範囲では上記した以外の反応生成物は確認されなかった。この原因の一つには, TiOに部分的に変化したウィスカの周りを安定相であるアルミナが覆うことにより, TiOとアルミニウムの直接の接触を妨げている事実が挙げられる。より高温における反応では元素の拡散が活性化され, これらの反応が進行すると期待されるが, 実際に1000°Cを超える温度領域では金属間化合物の生成も報告されている⁽⁷⁾。一方, 反応で放出されたカリウムは, マトリックスが固相液相にかかわらず固溶は期待されない⁽¹⁵⁾。TEM観察より複合材中ではウィスカ内を除いてカリウムが検出できなかったことから, これは系外へ消失したものと考えられる。

最後に, γ アルミナとウィスカとの特定の方位関係が成立したことを考察する。6 チタン酸カリウムと γ アルミナとは, 前者の{602}/[404]面と γ アルミナの{200}面とが界面において並行になる関係を持つ。前者の面間隔は約0.21 nmで後者が0.395 nmであるから, 前者の2倍の面間隔が後者に対し約+6.3%のミスフィットで対応することになる。しかし, アルミナ相と6 チタン酸カリウム相との間にTiOを挟んだギャップが存在することから, むしろ γ アルミナはTiOとの整合関係から生じるものとするのが妥当だろう。これら2つの相の関係は, 界面で後者の{100}面が前者の{200}面と約+5.4%

のミスフィットを持って対応することになる。このミスフィットは比較的大きな値であるが, ウィスカ中の表面近傍に観察されるひずみコントラスト(Fig. 12 参照)の一因になっているものと思われる。

IV. 結 論

本研究では, 6 チタン酸カリウムウィスカと純アルミニウムおよび6061合金をP/M法および高圧鋳造法で複合化し, その反応組織を主にTEMにより観察した結果, 次の事柄が明らかになった。

(1) 6 チタン酸カリウムウィスカは, 純アルミニウムおよび6061合金と600~800°Cの温度範囲で反応し, γ アルミナとTiOを生成する。

(2) TiOはウィスカ内部に生成し, 6 チタン酸カリウム相と混在する。また, ウィスカ表面近くは不均一な組織でTiOのみの層が形成される。

(3) γ アルミナは, ウィスカを覆う形で微細粒子の薄い層として形成される。反応の進行によっても, この層の著しい成長はない。

(4) それぞれの相の間には, 次の方位関係が存在する。

$$\{100\}_{\text{TiO}} // \{301\}_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}} \langle 010 \rangle_{\text{TiO}} // \langle 010 \rangle_{\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}}$$

$$\{100\}_{\text{TiO}} // \{100\}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \langle 010 \rangle_{\text{TiO}} // \langle 010 \rangle_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

(5) ウィスカの種類による反応の相違は, 基本的には認められない。

本研究は, アルミニウム粉末冶金技術研究組合の研究補助の基に行われた。研究の遂行に当たり, 一部のウィスカのX線回折測定を行っていただいた(株)理学電機 東京分析センターの諸氏に感謝いたします。

文 献

- (1) 福永秀春, 武市通文, 太田進啓: 日本複合材料学会誌, 8(1982), 66.
- (2) T. Imai, Y. Nishida, M. Yamada, I. Shirayanagi and M. Matsubara: J. Mater. Sci. Letters, 6(1987), 343.
- (3) 西田義則, 今井恒道, 山田 守, 松原宏美, 白柳 格: 軽金属, 38(1988), 515.
- (4) K. Suganuma, T. Fujita, K. Niihara and N. Suzuki: J. Mater. Sci. Letters, 8(1989), 808.
- (5) 菅沼克昭, 藤田輝昭, 新原皓一, 鈴木信幸: 鉄と鋼, 75(1989), 1534.
- (6) 菅沼克昭, 藤田輝昭, 新原皓一: 日本金属学会誌, 54(1990), 1422.
- (7) 土取 功, 福永秀春: 日本金属学会誌, 56(1992), 333.
- (8) X. G. Ning, H. G. Hu, H. Q. Ye, J. Zhu, K. Y. Hu, Y. X. Lu and J. Bi: Phil. Mag. A, 63(1991), 727.
- (9) K. Suganuma, T. Okamoto, T. Hayami, Y. Oku and N. Suzuki: J. Mater. Sci., 23(1988), 1317.
- (10) 菅沼克昭, 佐々木 元, 藤田輝昭, 鈴木信幸: 軽金属, 41(1991), 297.
- (11) K. Suganuma: J. Mater. Res., 8(1993), 2569.
- (12) H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger: Z. Kristall., 117(1962), 411.
- (13) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Cryst., 15(1962), 194.
- (14) 原田秀文, 工藤幸嗣, 井上保雄, 土取 功: 日本金属学会誌, 58(1994), 69.
- (15) H. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, (1958).