

チタン酸カリウム繊維の  
合成に関する研究

(昭和54～56年度無機材質特別研究)



1982

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第34号

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

# 目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の概要	1
1.3 研究構成員および執筆分担	2
2. 繊維の合成に関する研究	3
2.1 フラックス法による四チタン酸カリウム繊維の合成	3
2.2 メルト法による二チタン酸カリウム繊維の合成	6
2.3 徐冷焼成法による混合相繊維の合成	13
3. 繊維状誘導体の合成に関する研究	18
3.1 四チタン酸カリウム繊維からの誘導体	18
3.2 四チタン酸カリウム繊維の製造履歴と誘導体の化学的性質への影響	18
3.3 二チタン酸カリウム繊維からの誘導体	22
3.4 四および二チタン酸カリウム混合相繊維からの誘導体	24
4. 材料特性に関する研究	27
4.1 結晶学的性質	27
4.2 化学的性質	27
4.3 機械的強度	28
4.4 熱 特 性	30
4.5 吸 音 率	32
5. 実用材料への展望	34
5.1 プラスチック補強材	34
5.2 ブレーキライニング材	34
5.3 フィルターおよび隔膜材	35
5.4 耐熱・断熱材	35
5.5 イオン吸着材	35
5.6 その他の工業材料	36
6. 研究 成 果	37
6.1 発 表 論 文	37
6.2 特 許 出 願	37

# 1. 研究概要および構成

## 1.1 はじめに

本報告は、昭和54年4月から昭和57年3月迄の3年間に行った特別研究“チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究”の成果の概要である。

本課題は第7研究グループが昭和49年4月から昭和54年3月迄研究した“酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )に関する研究”の過程の中で、偶然に合成されたチタン酸カリウム繊維の材料特性に興味をもち、当時関連研究として行っていたものを再評価し、更に工業材料として発展さすべく重要材料であると考へ、特別研究として取り上げたものである。従って、本特別研究はグループ研究の基礎研究から発芽していたものを苗木まで育成することを一つの目標とした。研究の方法としては種々な組織・体制が考へられたが、本課題遂行は短期間であることも考へし、グループを超越して研究者それぞれが専門の立場で取り組み相互協力して行うことにした。

チタン酸カリウムは一般式  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$  で示し、現在までに実際に合成及び構造が明らかにされているものは  $n$  が 1, 2, 4, 6, 8 の5種類である。この組成範囲の中で  $n$  が 1 は食塩型構造、2 と 4 は層状構造、6 と 8 はトンネル構造に大別される。本研究では  $n = 2$  の二チタン酸カリウム ( $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ )、 $n = 4$  の四チタン酸カリウム ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ )、 $n = 6$  の六チタン酸カリウム ( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) を代表的材料として取り上げた。

チタン酸カリウム繊維は1958年頃米国デュポン社がフラックス法で六チタン酸カリウム繊維の製造に成功し企業化した。主にプラスチック補強材としての用途開発が行われ、約10年間繰業の後生産を中止した背景がある。当時より六チタン酸カリウムは断熱性に抜群に優れていると云われながら真の断熱材としての用途は発展しなかった。その原因は繊維が数100 $\mu\text{m}$ であまりにも小さいためであった。そこで、少くともマクロな繊維が合成できれば断熱材に供せられると考へたのが研究の始りであった。

研究の目標は企業化を想定し新しい連続的合成法の研究と長繊維化を検討すると共に、合成した材料の特性を明らかにし工業材料として位置づけをし、さらに新材料及び新用途を開拓することとして努力した。

研究成果の多くは既に学会誌に発表しているので、詳細な情報はそれぞれの論文を参照して頂きたい。本報ではそれらの研究の要点をまとめることと、さらに未発表の資料を加えて今後の研究の参考になることを願った。なお、本特別研究の成果の一つとして新しく確立した製造技術が新技術開発事業団の協力を経て民間企業へ技術移転し1980年企業化に成功し、現在断熱材、摩擦材、プラスチック補強材及びイオン吸着材として生産され、発展しつつあることは幸運であった。

最後に本研究推進に際し、山口成人前所長、田中廣吉所長、客員研究官の関根達也先生(東京理大)、大鉢忠先生(同志社大)、永長久彦先生(筑波大)をはじめ多くの方々から御指導、御協力を頂いた。ここに深謝申し上げる。

## 1.2 研究の概要

研究の前半期は2つの目標を設定した。その一つの目標はフラックス溶融液中の成長反応を明らかにし、その反応機構に基づいて長繊維化を試みるとともに、合成した繊維の化学的特性を把握し、それを利用して二次的に種々誘導体を合成する。他の目標はフラックスを全く使用しない製造法としてメルトからの直接合成法を開発することであった。

フラックス法合成では四チタン酸カリウム繊維の成長反応である解離-会合反応におけるフラックス溶融液の触媒性を明らかにし、最低必要量を検討した。繊維の長さや品質の良さはフラックス量と比例的であるが、フラックスの触媒性から使用量は微量でも速い徐冷速度で解離-会合反応を繰り返すことによりある程度まで成長させることが可能であることを明らかにした。

メルト法では二チタン酸カリウム繊維が最も容

易に結晶化し、長繊維化が可能であり水和処理で繊維分離ができることを明らかにした。

誘導体の合成では四チタン酸カリウム繊維も二チタン酸カリウム繊維も層状構造であることから両繊維ともカリウムの溶出を制御し熱処理を施すことにより六チタン酸カリウム繊維を合成する技術、さらに組成の全カリウムを溶出して結晶質チタン酸繊維の陽イオン吸着材を合成する技術を確認した。

研究の後半期も2つの目標を設定した。その一つの目標は繊維の製造法の改良であり、フラックスを使用せず成長反応機構を応用して低コスト、良品質の繊維の合成法を開発することと、他の一つの目標は六チタン酸カリウム及びその繊維の物理特性、特に機械的強度、熱定数を測定して、材料としての位置付けを明らかにして、新しい用途の開発に供することであった。

新しい合成法として、フラックスを全く使用しない手法を開発した。これを“徐冷焼成法”と名付けた。この方法によって四チタン酸カリウムと二チタン酸カリウムの混合相繊維を育成する技術を確認した。さらに、二次処理を施すことにより誘導体として六チタン酸カリウム繊維及び結晶質チタン酸繊維を合成することができる。フラックス法に比較して製造工程を著しく簡略化した。

物性測定では六チタン酸カリウムの焼結体と単

結晶繊維の機械的強度、焼結体の熱膨張率、熱伝導率を測定した結果、予想通り断熱性に優れた材料であるとともに、アルミナ等の耐熱高強度材料とコーディエライト等の耐熱衝撃材料との中間的な材料として位置付けできることを明らかにした。

最後に実用材料への展望として既に利用され始めたプラスチック補強材としての特性や開発研究が進んでいる摩擦材、隔膜材、断熱マット、イオン吸着材などの状況を述べて用途の多様性を展望した。

### 1.3 研究構成員および執筆分担

本報告は各研究者が執筆分担し、全体を藤木が統一的に整理したものである。

- 第1章 藤木良規
- 第2章 2.1 藤木良規  
2.2 長谷川泰, 藤木良規  
2.3 藤木良規
- 第3章 藤木良規
- 第4章 4.1~4.2 藤木良規  
4.3 田中英彦  
4.4 三橋武文  
4.5 藤木良規
- 第5章 藤木良規
- 第6章 藤木良規

## 2. 繊維の合成に関する研究

### 2.1 フラックス法による四チタン酸カリウム繊維の合成

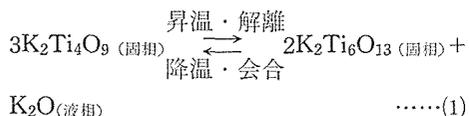
#### 2.1.1 はじめに

チタン酸カリウム繊維の合成にはフラックス法<sup>1),2),3),4)</sup>, 水熱法<sup>5),6)</sup>, KDC法<sup>7)</sup>, ディスク法<sup>8)</sup>, 熔融法<sup>3),9)</sup>などが報告されている。それぞれ一長一短があるが、単結晶的で細くて長繊維化し最高の品質の繊維はなんといってもフラックス法に優るものはない。

本節ではフラックス法に注目し、以下に述べるように特異なフラックス反応の機構を解明しその反応を技術的に更に発展させることである。

フラックスとしては筆者らは $K_2MoO_4$ を使用しており、本フラックスは従来のハロゲン化物よりも低蒸気圧、ほう酸塩よりも低粘性、易溶性であり、無公害で回収可能な利点を有する。しかし、高価であり洗浄設備、回収設備などを要し、製造工程がそれだけ複雑になる。そこで製造コストを低げるためにはフラックス使用量をできるだけ少くして有効に作用させることが重要である。そのためにはフラックス熔融液の作用と繊維の成長反応との相関性を求明して特異な成長機構を明らかにしなければならない。

今までの研究から $K_2MoO_4$ をフラックス熔融液中では六チタン酸カリウム繊維を直接に育成することは容易でないが、これに比較して四チタン酸カリウム繊維の方が育成しやすいことを既に報告<sup>2)</sup>している。フラックス熔融液中での四チタン酸カリウム繊維の成長反応は次式に従う解離-会合反応であろうと述べてきた<sup>2),10)</sup>。



本反応式に従えば、四チタン酸カリウムは高温で六チタン酸カリウム固相と液相に分解溶解するが、その状態から徐冷することにより熔融液相中の $K_2O$ 成分と会合反応して四チタン酸カリウム繊

維が著しく成長する。その成長の秘密はどこにあるのかを解明することが目的である。

#### 2.1.2 実験方法

原料は99.9%二酸化チタン(ルチル)、特級炭酸カリウムと一級無水モリブデン酸カリウムである。出発原料の繊維組成を表示するのに1モルの $TiO_2$ に対し、加えた $K_2O$ のモル数を $x$ として便宜的に $(K_2O)_x \cdot TiO_2$ 式を用いることにする。通常は100ml白金ルツボを使用し、炭化けい素発熱体電気炉で合成した。繊維の分離は冷水でフラックスを溶解して行った。繊維の同定はX線粉末回折法で行った。

#### 2.1.3 フラックスの触媒性

上記(1)式に従う成長反応は溶解-析出反応ではない。そして反応成分である液相は原料組成に由来するものである。従って、フラックスの役割は従来使用されているような溶剤としてではなく、かつ反応成分でもない。しかし液相として固-液界面反応に関与し、成長反応を促進しているものと思われる。一種の触媒的作用である。その最低使用量を2種類の出発組成について検討した結果が表1である。表1は出発繊維組成が $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$ の場合の四チタン酸カリウム繊維の成長状態は徐冷開始温度が一定ならば使用フラックス量に殆んど影響されていないことを示している。一方、出発繊維組成が $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$ の場合は使用フラックス量に著しく影響されている。両出発組成で四チタン酸カリウム繊維の成長状態が異なる原因については徐冷開始温度(解離温度)における $K_2Ti_6O_{13}$ 相と液相の量比関係が重要な要因と思われる。フラックス量が充分多い場合は解離した $K_2Ti_6O_{13}$ 相の量が多い方が四チタン酸カリウム繊維の成長に寄与する。

フラックス量が70モル%の場合の両出発組成の比較で $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$ 組成による四チタン酸カリウム繊維の長繊維化は解離した $K_2Ti_6O_{13}$ 相が多いことが原因と思われる。フラックス量が少い場合には $K_2Ti_6O_{13}$ 相の量よりもこれと会合反応に関与する $K_2O$ 成分の液相量が重要な要因になっている

表1 解離-会合反応に対する原料組成及びフラックス量の影響

$(\text{K}_2\text{O})_{1/3} \cdot \text{TiO}_2$ (mol%)	$(\text{K}_2\text{O})_{1/4} \cdot \text{TiO}_2$ (mol%)	$\text{K}_2\text{MoO}_4$ (mol%)	徐冷開始 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	徐冷速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )	徐冷停止 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	合成相*	平均 繊維長 (mm)
30	—	70	1150	16	950	4T	0.7
90	—	10	1150	16	950	4T>2T	0.7
95	—	5	1150	16	950	4T>2T	0.7
97.5	—	2.5	1150	16	950	4T>2T	0.7
100.0	—	0	1150	16	950	4T>2T	0.7
—	30	70	1150	16	950	4T	2.5
—	90	10	1150	16	950	4T	0.5
—	95	5	1150	16	950	4T	0.5
—	97.5	2.5	1150	16	950	4T	0.5
—	100	0	1150	16	950	4T>>6T	0.5

\*4T=四チタン酸カリウム, 6T=六チタン酸カリウム

ものと解せられる。両出発組成ともフラックス量が多いほど繊維の結晶的品質は良い。結果として $\text{K}_2\text{MoO}_4$ フラックスを多量に使用する合成では $(\text{K}_2\text{O})_{1/4} \cdot \text{TiO}_2$ 繊維組成が有効である。一方、 $(\text{K}_2\text{O})_{1/3} \cdot \text{TiO}_2$ 出発組成ではフラックスを全く使用せずとも四チタン酸カリウム単独相繊維がある程度まで成長することが判明した。 $(\text{K}_2\text{O})_{1/4} \cdot \text{TiO}_2$ 出発組成の場合はフラックスを使用しなければ、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相との混合相となり、繊維の成長は特に小さい。

四チタン酸カリウム繊維の成長反応の特異性は、どうも原料が高温で解離した時に生ずる液相の存在に鍵があると思われる。その液相の正体は急冷相の同定から二チタン酸カリウム相を生成することが明らかとなった。このことは解離-会合反応

の本質の問題と思われる。 $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系の状態図から液相の検討が必要である。そこで、この問題は3.3節で詳しく検討する。

#### 2.1.4 解離-会合反応の応用技術

既に述べてきた(1)式のような解離-会合反応式は出発組成により異なることが予想される。一方、このような反応式は昇温-降温操作をくり返すことによりリサイクルさせることができる。会合反応が成長反応であればリサイクルにより原理的に四チタン酸カリウム繊維は成長するはずである。それを確認するために行った実験結果を表2に示す。表2は $(\text{K}_2\text{O})_{1/3} \cdot \text{TiO}_2$ と $(\text{K}_2\text{O})_{1/4} \cdot \text{TiO}_2$ の両出発繊維組成についてフラックス量の相違、徐冷速度の相違に対して解離-会合反応を3回くり返し、成長に対する効果を調べたものである。重要

表2 種々原料組成による解離-会合反応の3回くり返しと徐冷速度の影響  
(徐冷開始温度1130 $^{\circ}\text{C}$ , 保持時間4時間, 徐冷停止温度950 $^{\circ}\text{C}$ )

徐冷速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )	$(\text{K}_2\text{O})_{1/4} \cdot \text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{MoO}_4$ $\text{O}_4=30:70$ (モル%)		$(\text{K}_2\text{O})_{1/3} \cdot \text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{MoO}_4$ $\text{O}_4=30:70$ (モル%)		$(\text{K}_2\text{O})_{1/4} \cdot \text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{MoO}_4$ $\text{O}_4=90:10$ (モル%)		$(\text{K}_2\text{O})_{1/3} \cdot \text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{MoO}_4$ $\text{O}_4=90:10$ (モル%)	
	生成相*	繊維長**	生成相	繊維長	生成相	繊維長	生成相	繊維長
4	4T	2.5(mm)	4T	3.0(mm)	4T>>6T	1.0(mm)	4T	1.5(mm)
8	4T	2.0	4T	2.5	4T>6T	1.0	4T	1.5
16	4T>>6T	2.0	4T>>6T	3.0	4T>6T	1.5	4T>>6T	2.0
32	4T>6T	2.0	4T>>6T	3.0	4T>6T	1.0	4T>>6T	1.5
50	4T>6T	1.0	4T>>6T	2.0	4T>6T	1.0	4T>>6T	1.5
66	4T>6T	0.5	4T>>6T	1.0	4T>6T	0.5	4T>6T	1.0

\* 4T=四チタン酸カリウム, 6T=六チタン酸カリウム

\*\* 繊維長は平均値

表3 解離-会合反応の同一反応時間内での1回と3回のくり返し効果の比較

くり返し数 (回)	$(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$ (mol %)	$K_2MoO_4$ (mol %)	解離温度 ( $^{\circ}C$ )	保持時間 (h)	徐冷速度 ( $^{\circ}C/h$ )	停止温度 ( $^{\circ}C$ )	反応時間 (h)	生成相*	平均繊維長 (mm)
1	90	10	1130	4	8	950	26.5	4T	0.7
3	90	10	1130	4	32	950	28.8	4T>6T	1.5
1	90	10	1130	4	16	950	15.3	4T	0.7
3	90	10	1130	4	66	950	14.2	4T>6T	0.7

\* 4T=四チタン酸カリウム 6T=六チタン酸カリウム



図1 解離-会合反応を3回くり返した後のチタン酸カリウム繊維  
(出発原料は  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2 : K_2MoO_4 = 30 : 70$  モル%, 徐冷速度  $16^{\circ}C/h$ , (A)は実体顕微鏡写真, (B)は透過顕微鏡写真)

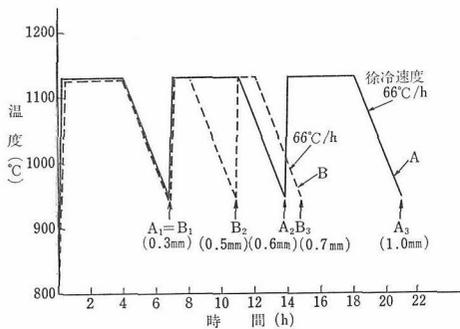


図2 解離反応時間が異なるくり返し反応の比較  
(出発原料は  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2 : K_2MoO_4 = 90 : 10$  モル%, 徐冷速度  $66^{\circ}C/h$ )

な結果は、まずフラックス量に対しては多くても少くとも  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発組成の方が顕著に成

長する。両出発組成ともフラックス量の多い方が繊維長が明らかに長い。徐冷速度に対しては両組成とも同様な影響を受けており、徐冷速度が速いほど繊維長は短く、六チタン酸カリウム相の生成量が多くなる傾向を示す。これは会合反応が不十分になるためであろう。特に3回くり返しの場合は  $10^{\circ}C/h$  の徐冷速度以下でないと四チタン酸カリウム単独相繊維は得られない。表1と表2の中で  $16^{\circ}C/h$  の同一徐冷速度を比較して分るように、両

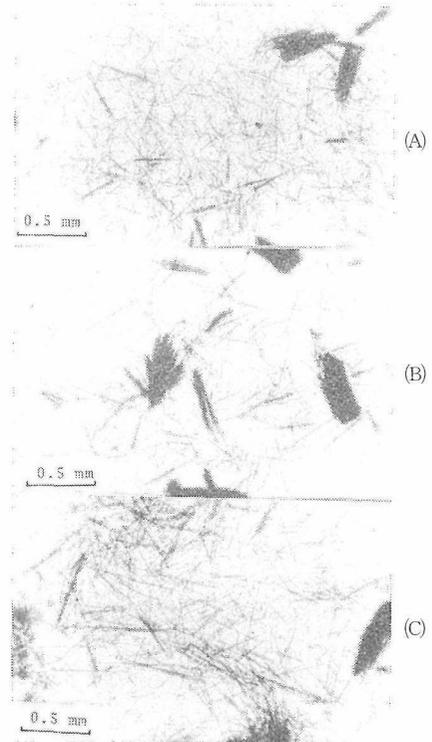


図3 図2のAコースに従うくり返し成長反応による四チタン酸カリウム繊維の育成。  
(A)は1回、(B)は2回及び(C)は3回くり返した結果である。

組成とも1回より繊維長が長くなっており、くり返し効果が明瞭である。図1は $(K_2O)_{1/3}TiO_2$ 組成の3回くり返して成長させた結果で1回目は約0.7mmの繊維長が3回目は約3mmまで成長した。

表3は同一反応時間内で成長の効率を上げる観点から徐冷速度及びくり返し、成長反応の影響を検討した結果である。徐冷速度が $8\text{ }^\circ\text{C/h}$ では反応時間に26.5時間を要するが、ほぼ同一反応時間内で $32\text{ }^\circ\text{C/h}$ の徐冷速度では3回くり返すことができる。その結果は明らかなように六チタン酸カリウム相が混在するけれども、平均繊維長は2倍以上になる。一方、徐冷速度が $16\text{ }^\circ\text{C/h}$ で1回の反応と $66\text{ }^\circ\text{C/h}$ で3回のくり返し反応の比較ではほとんど効果が認められない。これは会合反応が不十分なためと思われる。

図2は3回の昇温-保持(解離)-徐冷(会合)操作のくり返し過程の中で特に保持(解離)時間の影響を調べた結果である。この結果では解離時間の短い方が平均繊維長が短いことを示している。図3は図2のAコースの標準的なくり返し反応の結果である。明らかに繊維の成長が分る。

### 参 考 文 献

- 1) Y. Fujiki and N. Ohta, *Yogyo-Kyokai-Shi* 87, 58(1979)
- 2) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, 88, 111(1980)
- 3) K. L. Berry, et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 231(1960)
- 4) 齊藤 肇, 田草川信雄, 北大工学部研究報告, 37, 19(1965)
- 5) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明, 窯業協会誌, 83, 305(1975)
- 6) 武藤文夫, 国富 稔, 工業化学, 65, 1755(1963)
- 7) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯業協会誌, 86, 339(1978)
- 8) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 西川泰男, 88, 84(1980)
- 9) H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.*, 117, 441(1962)
- 10) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, 87, 168(1979)

## 2.2 メルト法による二チタン酸カリウム繊維の合成

### 2.2.1 はじめに

チタン酸カリウム、繊維の長繊維化の一つの方

法はメルトから直接合成することである。メルトからの合成ではガラス繊維の合成も研究の目標とすべきかも知れないが本報では別の機会にゆづり結晶性繊維に重点を置いた。その理由は別章で詳述するように用途の面から結晶性繊維が重要だからである。四チタン酸カリウム繊維と同様に層状構造を有する結晶性チタン酸カリウム繊維がメルト法で長繊維に合成できれば、次章で述べるように多種類の製品が誘導体として得られるからである。メルト法では調和溶解することが重要であり、四チタン酸カリウムは分解溶解のため対象外となり、二チタン酸カリウムが最も有効であることが判明した。

### 2.2.2 短繊維の合成<sup>1)</sup>

最も簡単な合成法は二酸化チタンとルチルの粉末を用いて二チタン酸カリウムに相当する化学量論比組成物を白金ルツボに入れ $1100\text{ }^\circ\text{C}$ で30分程度溶解し、その融体を急冷すれば繊維状に結晶化する。結晶化の際に繊維の成長方位を揃えるため放熱方法に工夫が必要である。実際には底面を水冷している他の金属容器中に流し出すか、またはルツボの底面だけを冷却してその中で結晶化させた。問題は結晶化した繊維の集合体から繊維を分離することであるが、これは水中に浸漬すると2時間程度で容易に分離した(図4)。図5は二チ

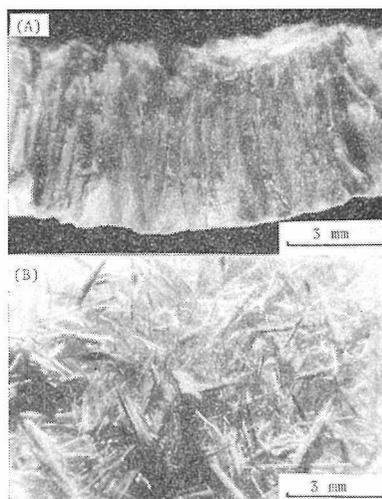


図4 メルト法で急冷結晶化した二チタン酸カリウム繊維

(A): 繊維集合体の断面図, 上方に向かって成長した。

(B): (A)試料を水中に浸漬して分離した繊維

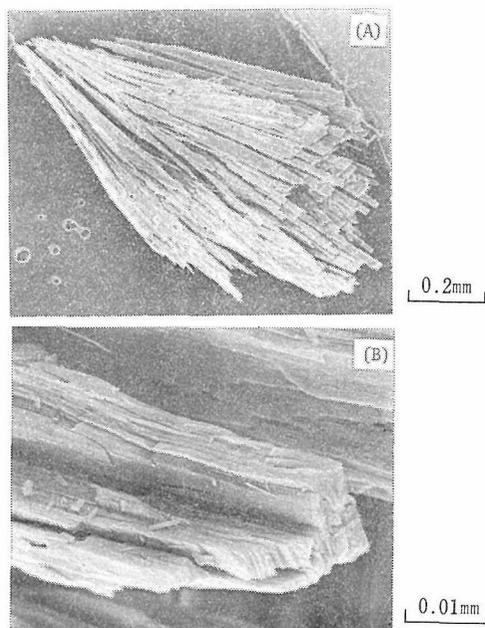


図5 二チタン酸カリウム繊維の形態  
(B)は(A)の一部を拡大したもの(SEM像)

タン酸カリウム繊維の形態を示しているが束状に集合しており、一本の繊維は丸い断面を有する針状ではなくタンザク状を呈し、剝離状に裂開して細くなる。繊維軸は結晶構造の層面及び $b$ 軸と平行している。メルト法で合成した二チタン酸カリウム繊維はフラックス法からの四チタン酸カリウム繊維と比較して機械的強度は柔軟性に欠け相当もろいようである。

### 2.2.3 長繊維の合成

本節では二チタン酸カリウムの長繊維を合成することが目的である。なぜならば、工業材料として重要な六チタン酸カリウム長繊維<sup>2)</sup>は3.3節で述べるようにアルカリ処理<sup>3)</sup>と熱処理により二チタン酸カリウムの長繊維の誘導体として合成できるからである<sup>1),4),5)</sup>。そこで、二チタン酸カリウムの長繊維化条件を知るために、結晶化条件、容器の冷却方法や容器の材質と形状などについて検討した。

#### 試料の作成

合成原料としては試薬特級の $K_2CO_3$ と純度99.9

表4 二チタン酸カリウム繊維の融液からの合成に伴う冷却方法、成長場所及び容器の型

冷却方法	成長場所	容器の形状及び寸法(mm)
一方向冷却	豎形管状電気炉内 (1050℃~1100℃)	a) アルミナ製タンマン管 20φ×100
		b) アルミナC型ルツボ 任意
		c) 軟鋼 24φ×70
		d) 不銹鋼 24φ×70
		e) シリカガラス 30φ×70
自然放冷	大気中	a) 分割型黒鉛筒 20φ×100及び40φ×40
		b) 分割型角形黒鉛ルツボ 任意
		c) アルミナc型ルツボ 任意
		d) 分割型軟鋼 24φ×70
		e) 分割型不銹鋼 24φ×70

%のアナターゼ型  $TiO_2$  を使用した。1回の熔融には100gの $K_2Ti_2O_5$ 組成に相当する混合原料を10%Rhを含むPt-ルツボ内で酸化雰囲気下に1200℃で2時間以上熔融し、 $CO_2$ を充分除いた後に<sup>2)</sup>、融液を黒鉛製容器に流しこみ、棒状の素材を作製した。約3kgのこれら素材を適宜切断し、白金ルツボ内で所要量を1100℃で再熔融して結晶化実験に供した。

十分に熔融した素材ならびそれより得た結晶化体は室内で著しい吸湿性を示さなかった。結晶化方法は融体の冷却方法で一方向冷却と自然放冷で

行い、その具体的内容は表4にまとめた。

一方向冷却による結晶化は1050~1100℃に保持した豎形管状電気炉内に円筒容器状の表1に示す各種の型の容器をおき、ノズル付Pt-ルツボ内で再熔融した素材融液をそのノズルを通して型に流しこむ。流しこみ完了と同時に電気炉底部に設けたノズルより圧縮空気を流出させて型の底部を冷却し始める。電気炉の加熱電流も炉内の温度を看視しながら調節し、型の内容物の温度が底部から上部に向って、その断面内で均一に降下するように努め、容器の上部温度が700℃近傍に達する

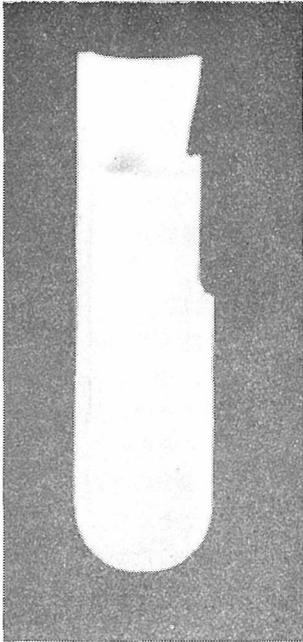


図6 一方向冷却による結晶化試料の縦断面図  
型容器：99.5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，内径：20mm  
結晶化試料の長さ：65mm

までこの操作を続ける。電気炉内で常温まで放冷させた容器は炉外に取り出し容器ごと縦方向に切断した。

自然放冷による結晶化は一般的な鋳込み成形と同様に融液を常温の容器に流し込み、自然放冷により結晶固化させた。容器は表4の通りである。

#### 実験結果、試料の観察と考察

一方向冷却法でタンマン管による結晶化試料の縦断面の例を図6に示す。底部から約 $\frac{1}{4}$ の高さまで平行し立上る形で伸長した結晶がそれより上部では中心先行型となり、周縁部分の冷却がおくれたことを示している。一番上部では周縁部分より中心に向かって伸長するパターンを示している。中心部分の伸長繊維状結晶の長さは約65mmである。

C型ルツボでは高さが低いためか、比較的良好的な結晶の伸長パターンが得られた。

シリカガラス容器による結晶化では容器からの分離性が不良であった。またシリカガラス容器で

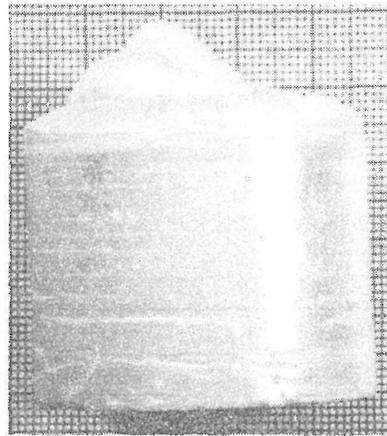


図7 自然放冷による結晶化試料の外観図  
使用容器：黒鉛製

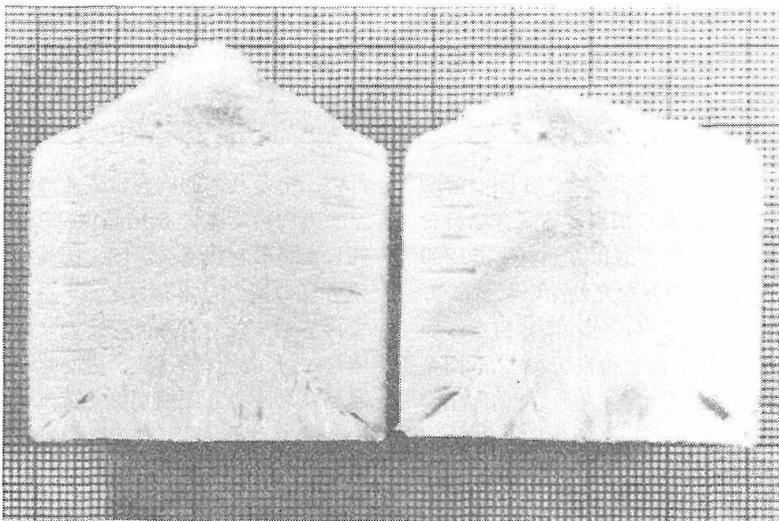


図8 図7の試料切断断面図

は融液による容器の侵蝕が著しかった。

軟鋼ならびに不銹鋼容器による結晶化は容器との分離性が不良な上に、予熱段階で容器の内外面が酸化され、内壁面の酸化膜が融液流入時に剥れて融液内に混入した。この傾向は軟鋼製容器の場合に著しかった。

これらの結晶化試料を脱アルカリ処理と熱処理を行い安定な  $K_2Ti_6O_{13}$  としたものについての化学分析結果から99.5%  $Al_2O_3$  の容器によるものでは0.16~0.21%の  $Al_2O_3$  が、95.4%  $Al_2O_3$  の容器によるものでは0.36%の  $Al_2O_3$  の存在が認められた。また不透明シリカガラス容器によるものでは0.1%  $Al_2O_3$ 、1.28%  $SiO_2$  の存在が認められた。短時間でも1100℃では容器材料と融液間にそれぞ

れのおかれた条件に応じた反応を生じ、その生成物の一部が融液中に混入したものと見られる。

自然放冷冷却法ではまず図2と3に黒鉛容器による円筒形結晶化試料の例を示す。図7は全体を、図8は切断面を示す。背景の方眼目盛は1mm間隔である。繊維状結晶は壁面から内部に垂直に伸び、放冷時における型の壁面を通しての試料内部における温度降下の模様を如実に示している。側壁と底面から伸びた結晶は側壁と底面のなす角の2等分線上に育成界面を形成している。上部でのこの関係は不明瞭である。底面より伸長した結晶の長さのパターンは円錐形となり、その頂点の高さは円筒の半径を  $r$  とすれば、ほぼ  $\frac{2}{3}r$  である。また側壁面より伸びた結晶の長さも、底面

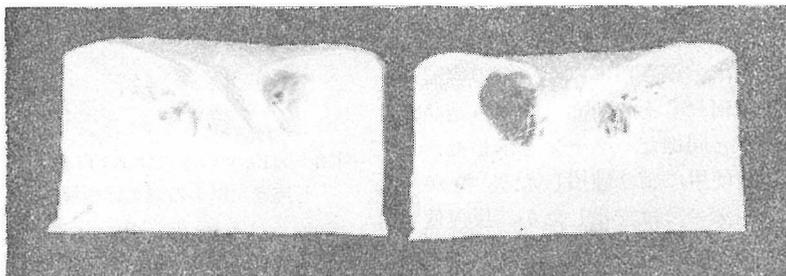


図9 直方体容器による結晶化試料の切断面図  
使用した型：黒鉛製 底辺の長さ：50mm

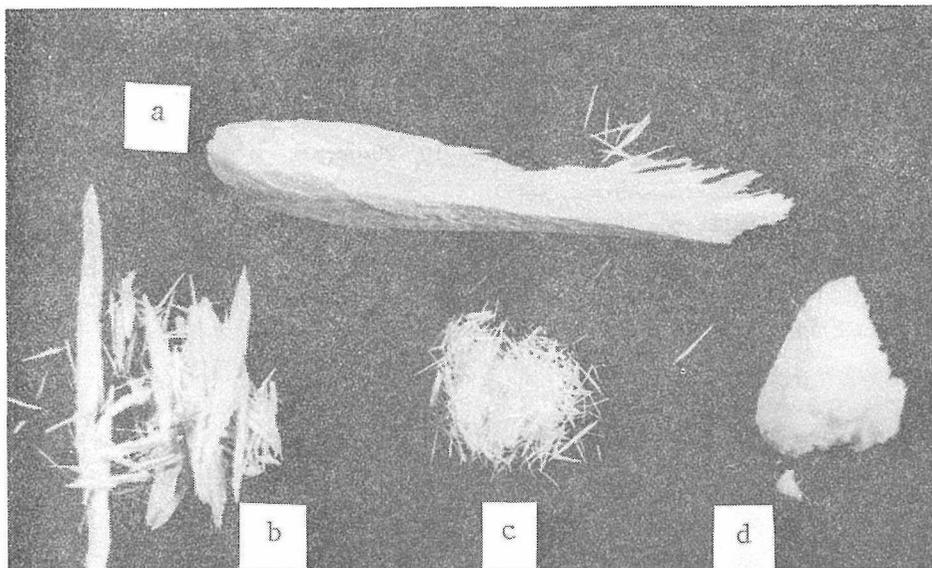


図10 繊維状試料の比較

- aとb：図1に示す試料を脱アルカリ処理を、aは30分、bは後半段階で中止したもの  
c：図2と3に示す試料を完全に処理したもの  
d：フラックス法<sup>7)</sup>による試料を完全に処理したもの

より伸びた結晶にその伸びを阻害されない部分では  $\frac{2}{3}r$  である。円筒形容器により均等な長さの繊維状結晶よりなる試料を得るには、上記の上部と底部よりの結晶の伸びが阻害された部分を除けばよい。その均等な長さをもつ部分の長さを  $l$ 、成形体の高さを  $h$  とすれば  $l = h - \frac{4}{3}r$  であり、収率を増すためには  $h \geq r$  (背の高い試料) が条件となる。

立方体容器での結晶化試料では繊維状結晶の長さが融液と接する各面を底面とする4角錐形のパターンとなるため、均等な長さの繊維状結晶を揃える場合には不適當である。図9には立方体容器試料の切断面を示す。結晶が側面と底面より直角に伸長している状態がわかる。

黒鉛製の容器は分離性も良い上に反復使用に対しても何等の支障も生じなかった。

円筒形のアルミナ、軟鋼さらには不銹鋼の容器による結晶化試料は何れもその断面における結晶の伸びが黒鉛の場合と同様なパターンを示した。アルミナ容器は反復使用により破損したものがあつた。軟鋼と不銹鋼の型は酸化したが、反復使用時には内面の清浄化を行えば分離性も良く、試料への汚染も認められなかった。

図10に一方向冷却による結晶化体よりの試料、aとb、自然放冷による結晶化体試料、c、さらにフラックス法<sup>7)</sup>による試料、d、を比較のためまとめて示す。aは脱アルカリ処理の初期段階で、bは最終段階前で止めたものである。cとdは脱アルカリと熱処理により六チタン酸カリウムへ移行したものである。融液の冷却方法と容器の形状選択などにより比較的長い繊維状試料の得られることを示している。

図11と12に上記cとdのマクロ写真を示す。背景の方眼目盛は1mm間隔である、dが太さ10 $\mu$ m



図11 図10, cのマクロ写真  
背景の方眼は1mm間隔



図12 図10, dのマクロ写真  
背景の方眼は1mm間隔

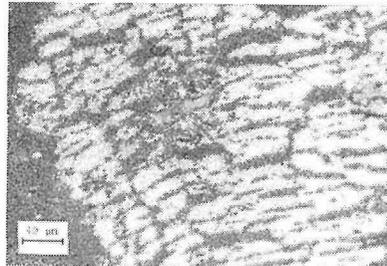


図13 図10, cの繊維状  $K_2Ti_6O_{13}$  の横断面薄片を透過光による偏光顕微鏡での観察図

前後の針状とすれば、cは太さ100~200 $\mu$ mの棒状である。脱アルカリ処理のみすませた試料は外觀が若干異なり、柁目の板をひき裂いたような形状を示す。

図13は太めの繊維状試料を切断し、薄片としたものを直交ニコル下の透過光により観察した写真を示す。図は全体の一部を示し、断面の幅が10~20 $\mu$ m、長さが20~50 $\mu$ m前後の細長い形をした部分が構成単位となっている。これはマクロ写真で観察した繊維状結晶の構成単位であり、針状結晶の集合したものである、この部分は単独のものや、隣同志が部分的に連結したものなどその形状に若干の相違はあるものの、たてながの方向に一樣に平行なまま重なりあっており、全体としては積層構造の断面を示すものと見ることが出来る。この点は藤木<sup>8)</sup>によるSEM像の観察結果と一致する。写真に示された針状結晶の集合した部分の断面に見られる多くの明るい点は針状結晶の断面によるもので、その太さは1 $\mu$ m以下のものから2~3 $\mu$ mに至るものまでである。この部分が一樣に明るくならないのは集合した針状結晶の配向が一樣でないことを示す。

図14は繊維の縦断面を薄片とし、これを透過光

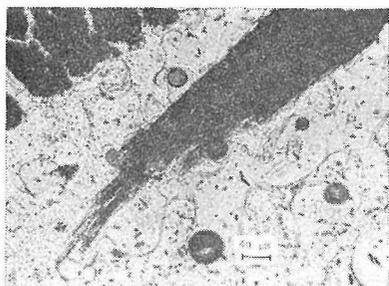


図14 図10, cの繊維状 $K_2Ti_6O_{13}$ の縦断面薄片を透過光による位相差顕微鏡での観察図

により位相差顕微鏡で観察したものである。積層構造の薄層化した部分では針状結晶が黒色の線状に示されている。図13における針状結晶の集合したものの断面の長さに対応した幅に並んだ結晶は薄片の加工時における外力で部分的に折れ、削りとられ、階段状に伸びている。

図13と14, さらには別個の試料に見られたヒゲ状の単結晶縦断面の観察結果などから繊維状結晶を構成する針状結晶横断面の太さは $1\mu m$ 前後と見られ, Berryらの値<sup>2)</sup>と同じ大きさである。

これらの観察結果をまとめると,  $K_2Ti_6O_{13}$ の繊維状結晶では太さ約 $1\mu m$ の針状単結晶が不均一な配向のまま集合して, 断面が $(10\sim 20)\times(20\sim 50)\mu m^2$ の細長い板状となっており, これらがたてながの方向に揃ってならば, 断面が積層構造を示す細長い形状, すなわち繊維状になっている。針状単結晶が不均一な配向のまま集合している点から見て本研究で得た繊維状試料は多結晶体と見なされる。

#### 2.2.4 水和反応と繊維分離<sup>1)</sup>

層状構造チタン酸アルカリ金属化合物は身近な組成で四チタン酸カリウム及び三チタン酸ナトリウム( $Na_2Ti_3O_7$ )があり, これらのメルトからの固化結晶体も同様な繊維集合体となるが, 水や温水, 更に酸処理しても繊維を分離することは容易でない。なぜ二チタン酸カリウム繊維だけが水和反応で簡単に分離するのかその原因について検討した。

図15は繊維分離の際の水和過程をX線粉末回折図で調べた結果である。水和反応の経時変化とともに $a$ 面( $2\theta=13.6^\circ$ )の最強線は水和膨潤により低角度側へシフトする。水和過程は2段階に進行し, 最初は $2\theta=11^\circ$ 付近に回折線が出現するが, 反応の進行に伴いこの回折線は衰退し次の段階と

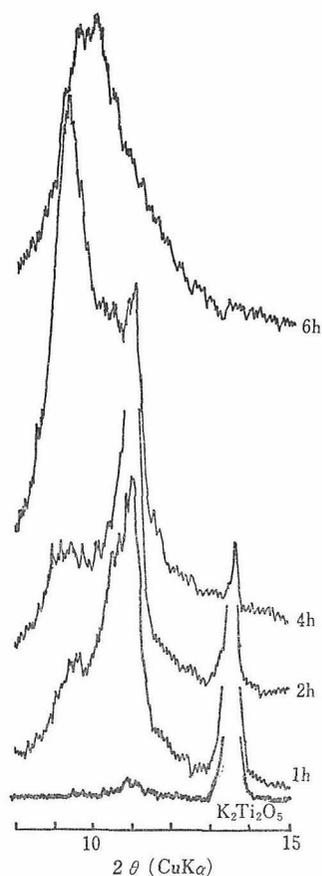


図15 二チタン酸カリウム繊維の水和過程を示したX線粉末回折図(時間は水中の浸漬時間を示す)

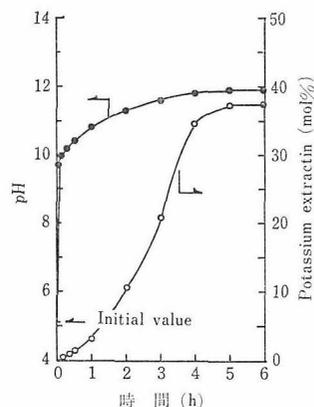


図16 二チタン酸カリウム繊維の室温における水和反応時間とpH変化(0.254g試料を100ml蒸留水に浸漬)

して  $2\theta=9^\circ\sim 10^\circ$  付近に回折線が出現する。従って水和により  $a$  面は約  $2.5\text{\AA}$  膨潤することになる。図16は水和反応に伴う pH 変化を測定した結果である。この変化は  $K^+$  イオンの溶出のためである。勿論、溶出量は種々条件により異なる。二チタン酸カリウム繊維は大気中でも吸湿性を示して  $2\theta=11^\circ$  付近に回折線を示す。これらのことから1段階目の水和は層間水、2段階目の水和は  $K^+$  イオンの空席などを占有する結合水に関係しているものと推定される。図17は二チタン酸カリウム

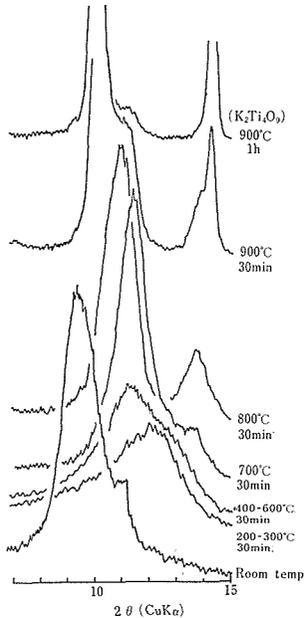
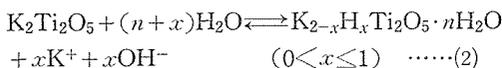


図17 二チタン酸カリウム繊維水和相の脱水過程を示したX線粉末回折図(熱処理温度と焼成時間を示す)

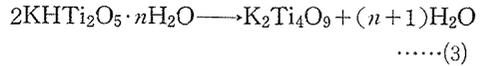
繊維水和相の脱水過程の特徴的なX線粉末回折図である。水和相は  $600^\circ\text{C}$  以下の熱処理ではまず  $2\theta=9^\circ\sim 10^\circ$  付近の回折線がブロードになって  $2\theta=11^\circ\sim 12^\circ$  付近までシフトして中間相を形成するが、更に熱処理温度を増大して行くと漸次四チタン酸カリウム相へ移行して行くことが明白である。

以上の結果から水和反応は次式に従って進行する

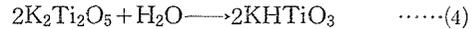


理想的には  $x=1$  の反応で水和相  $KHTi_2O_5 \cdot nH_2O$

を形成する。水和相の脱水反応は中間相を形成するが、最終的には次式に従う。



一方、二チタン酸カリウムの水和反応はAndersson ら<sup>9),10)</sup>により構造的な観点から基本構造である  $TiO_5$  三角両錐体配位から  $TiO_6$  八面体配位に移行し次式に従うペロブスカイト型構造になると推定した。



水和相中のTiの配位状態を明らかにするためにラマン散乱スペクトルで観測した結果が図18であ

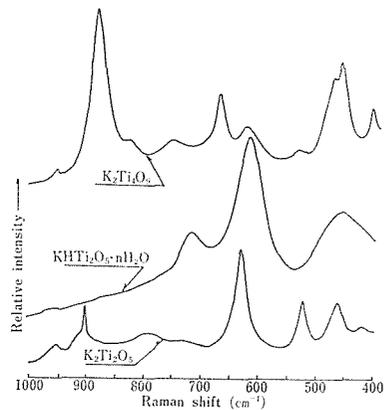


図18 二チタン酸カリウム、二チタン酸カリウム水和相、四チタン酸カリウムのラマンシフトの比較

る。水和相の  $620\text{cm}^{-1}$  付近のTi-O伸縮振動に帰属される散乱スペクトルの比較から、 $TiO_6$  八面体配位の  $K_2Ti_4O_9$  相とは明瞭に異り初生相の二チタン酸カリウム相に類似することから水和相も  $TiO_5$  配位であると結論した。

以上の結果からメルト法による二チタン酸カリウム固化体である結晶繊維集合体の水和反応による繊維分離は、 $K^+$  イオンの溶出を伴い水和相を形成することにより膨潤性を有し、母相からはく離するものと解せられる。チタンが5配位の特異な結晶構造が水和反応を促進しているものと思われる。

#### 参考文献

- 1) 藤木良規, 大坂俊明, 窯業協会誌, 90, 28(1982)
- 2) K. L. Berry et al., J. Inorg. Nucl. chem., 14, 231(1960)

- 3) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. Syst. Nr. 22 Titan, 8 Aufl. S. 393 Verlag Chemie (1951)
- 4) A. J. Easteal, D. J. Udy, Higr Temp. Sci., 4, 487(1972)
- 5) 清水紀夫, 柳田博明, 橋本甲四郎, 窯業協会誌, 85, 567(1977)
- 6) U. Nishioka, Sci. Rept., Tohoku, I, 23, 259 (1934)
- 7) 藤木良規, 泉富士夫, 窯業協会誌, 85, 155(1977)
- 8) 藤木良規, 日本複合材料学会誌, 7, 131(1981)
- 9) S. Andersson. and A. D. Wadsley, Nature, 187, 499(1960)
- 10) S. Andersson. and A. D. Wadsley, Acta. Chem. Scand., 15, 663(1961)

ることが判明した。この現象を説明することが非常に重要であり、解離-会合反応の機構と本質的に関係していることが推定される。

まず上述のフラックスなしの成長現象を利用して新しい育成技術を開発した。それを“徐冷焼成法”と呼ぶことにする。徐冷焼成法とは特定組成の原料を高温から低温へ徐冷しながら焼成して繊維を育成する方法である。具体的には高温で固相と液相に分解溶解させ、それを分解溶解温度以下まで徐冷することによりその固相と液相を会合させて繊維を育成する方法である。

徐冷焼成法で育成した繊維はフラックス法よりは短いけれどもメルト法よりは比較的繊維が細く、柔軟性があり、品質の上ではフラックス法で育成した繊維に類似する。

また、製造コストの面でもフラックス法より原料費が安くなり洗浄水の減少及び回収工程の不要等で低減できる。

## 2.3 徐冷焼成法による混合相繊維の合成

### 2.3.1 はじめに

本節ではフラックス法で研究した解離-会合成長反応を応用した新しい繊維の育成技術を開発することを目的とした。2.1節でフラックスの触媒性の検討から、フラックスを全く使用しなくても四チタン酸カリウム繊維がある程度まで成長す

### 2.3.2 出発原料組成の影響

表5は $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発原料組成について、種々な分解溶解温度と種々徐冷速度について検討した結果である。本組成では分解温度と徐冷速

表5  $(K_2O)_{1/3}TiO_2$  組成の分解溶解-会合反応

分解温度 (°C)	保持時間 (h)	徐冷速度 (°C/h)	徐冷停止温度 (°C)	生成相	平均繊維長 (mm)
1150	4	8	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.7
1150	4	16	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.7
1150	4	32	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.7
1150	4	66	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.5
1150	—	16	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.7
( 1150	15	—	—	$K_2Ti_6O_{13} > K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.2 )
1100	4	8	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.3
1100	4	16	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.3
1100	4	66	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.3
1100	—	16	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.3
( 1100	15	—	—	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.3 )
( 1000	15	—	—	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_2O_5$	0.1 )

度の影響が明白である。最適条件は1150°Cで分解後、20°C/h程度の速度で950°C付近まで徐冷することである。合成相は四チタン酸カリウムと二チタン酸カリウムの混合相繊維である。分解温度は後述するように四チタン酸カリウムの分解溶解温度1114°C以上であり徐冷はその分解溶解温度以

下まで行わなければならない。徐冷速度は66°C/hのように速や過ぎると繊維長が短い。出発原料組成により合成相が異なるが、 $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  組成では四チタン酸カリウムと二チタン酸カリウムの混合相繊維であるが、1150°Cにおける分解焼成だけで、徐冷しなければ多量の六チタン酸カリウムが

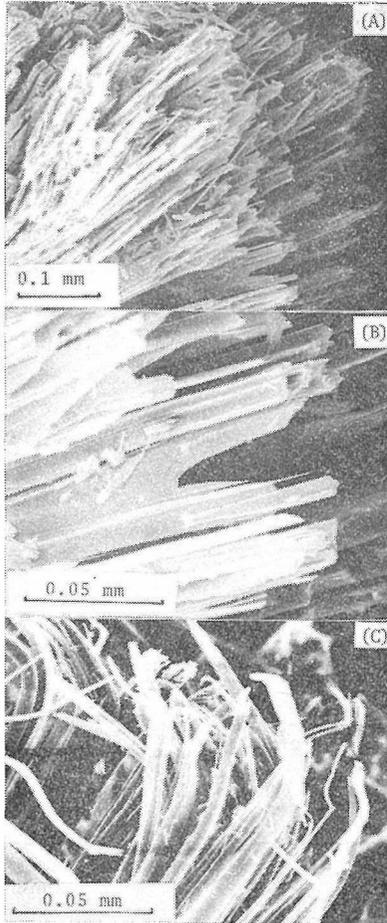


図19 徐冷焼成法で得られた四チタン酸カリウムと二チタン酸カリウムの混合相繊維  
(出発原料組成： $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$ ，分解温度： $1150^\circ C$ ，徐冷速度： $16^\circ C/h$ )

生成し，合成相が異なるので注意を要する．分解温度が四チタン酸カリウムの分解溶融温度以下では繊維があまり成長しない．合成物は容積が約  $2/3$  程度に縮小し，繊維状の集合体となるが，水に浸漬するだけで繊維は容易に分離する．図19に  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発原料組成で得られた混合相繊維を示す．

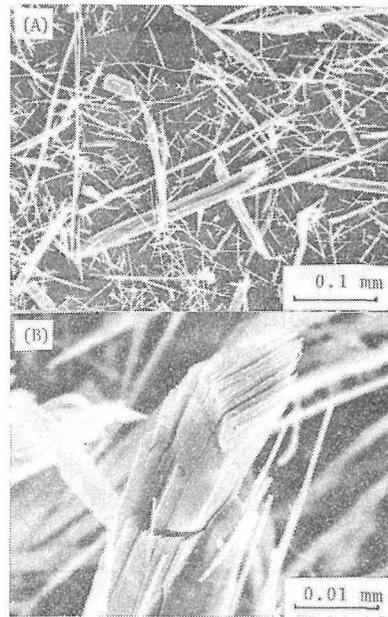


図20 徐冷焼成法で得られた四チタン酸カリウム単独相繊維  
(出発原料組成： $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$ ，分解温度： $1200^\circ C$ ，徐冷速度： $16^\circ C/h$ )

表6  $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$ 組成の分解溶融—会合反応

分解温度 ( $^\circ C$ )	保持時間 (h)	徐冷速度 ( $^\circ C/h$ )	徐冷停止温度 ( $^\circ C$ )	生成相	平均繊維長 (mm)
1200	4	8	950	$K_2Ti_4O_9$	0.3
1200	4	16	950	$K_2Ti_4O_9$	0.3
1200	4	32	950	$K_2Ti_4O_9$	0.2
1200	4	66	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.1
1200	—	16	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.3
( 1200	15	—	—	$K_2Ti_6O_{13} \gg K_2Ti_4O_9$	( 0.1 )
1150	4	8	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.5
1150	4	16	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.5
1150	4	66	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.2
1150	—	16	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.2
( 1150	15	—	—	$K_2Ti_6O_{13} > K_2Ti_4O_9$	( 0.2 )
1100	4	16	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.1
1100	4	66	950	$K_2Ti_4O_9 \gg K_2Ti_6O_{13}$	0.1

表6は $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$  出発原料組成について分解温度と徐冷速度について検討した結果である。分解温度が $1200^\circ C$ で徐冷速度が $32^\circ C/h$ より小さい条件では四チタン酸カリウム単独相であるが、 $66^\circ C/h$ と大きくすると六チタン酸カリウムが混在する。分解温度での保持時間も六チタン酸カリウム相の混在に影響がありそうだ。分解焼成だけで徐冷しなければ熱力学的な安定関係で六チタン酸カリウムが優勢である。分解温度が $1150^\circ C$ の場合は徐冷速度に関係なく全て四チタン酸カリウムと六チタン酸カリウムの混合相繊維である。本出発原料組成で得られた繊維の繊維長は比較的小さい。図20は $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$  の出発原料組成で得られた四チタン酸カリウム単独相繊維である。

表7は $(K_2O)_{1/5} \cdot TiO_2$  出発原料組成について、分解温度と徐冷速度について検討した結果である。本出発組成では六チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムの混合相繊維である。分解温度が $1300^\circ C$ から $1150^\circ C$ の間では低い程そして徐冷速度が遅い程四チタン酸カリウム相の割合が多くなる傾向がある。六チタン酸カリウムが非常に繊維として成長しないため、生成物の平均繊維長は短い。図21は $(K_2O)_{1/5} \cdot TiO_2$  出発原料組成で得られた六チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムとの混合相繊維を示している。

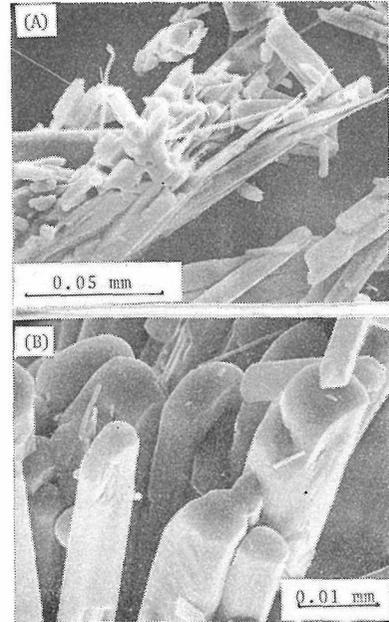


図21 徐冷焼成法で得られた六チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムの混合相繊維

A : 混合相繊維, B : 主として六チタン酸カリウム繊維  
(出発原料組成:  $(K_2O)_{1/5} \cdot TiO_2$ , 分解温度:  $1200^\circ C$ , 徐冷速度:  $16^\circ C/h$ )

表7  $(K_2O)_{1/5} \cdot TiO_2$  組成の分解溶融—会合反応

分解温度 ( $^\circ C$ )	保持時間 (h)	徐冷速度 ( $^\circ C/h$ )	徐冷停止温度 ( $^\circ C$ )	生成相	平均繊維長 (mm)
1300	4	8	950	$K_2Ti_6O_{13} \approx K_2Ti_4O_9$	0.2
1300	4	16	950	$K_2Ti_6O_{13} > K_2Ti_4O_9$	0.1
1300	4	32	950	$K_2Ti_6O_{13} > K_2Ti_4O_9$	0.1
1300	4	66	950	$K_2Ti_6O_{13} > K_2Ti_4O_9$	0.1
( 1300	15	—	—	$K_2Ti_6O_{13} \gg K_2Ti_4O_9$	( 0.1 )
1250	4	16	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_6O_{13}$	0.1
1250	4	66	950	$K_2Ti_6O_{13} \gg K_2Ti_4O_9$	<0.1
( 1250	15	—	—	$K_2Ti_6O_{13} \gg K_2Ti_4O_9$	( 0.1 )
1200	4	16	950	$K_2Ti_6O_{13} > K_2Ti_4O_9$	0.2
1200	4	66	950	$K_2Ti_6O_{13} > K_2Ti_4O_9$	0.1
( 1200	15	—	—	$K_2Ti_6O_{13} \gg K_2Ti_4O_9$	<0.1 )
1150	4	8	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_6O_{13}$	0.2
1150	4	16	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_6O_{13}$	0.1
1150	4	66	950	$K_2Ti_4O_9 > K_2Ti_6O_{13}$	<0.1
( 1150	15	—	—	$K_2Ti_6O_{13} \gg K_2Ti_4O_9$	( 0.1 )

以上で、 $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$ 、 $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$  及び  $(K_2O)_{1/5} \cdot TiO_2$  の3種類の出発原料組成について徐冷焼成法を検討した結果、 $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発組成の場合が最も長く繊維が成長し、しかも、四チタン酸カリウムと二チタン酸カリウムのいずれも層状構造を有する混合相繊維であるため、別章で詳述するように種々な誘導体が合成可能な初生物質であり、特に重要性がある。

### 2.3.3 $K_2Ti_2O_5$ - $K_2Ti_6O_{13}$ 系状態図<sup>1)</sup>

フラックス溶融体中の解離-会合反応におけるフラックスの触媒性を検討している過程で本章2.1節中の表1で示すようにフラックスが全くなくても四チタン酸カリウム繊維が成長することが判明した。要するに、フラックスは使用しないけれども解離-会合反応による育成と同じ手法で四チタン酸カリウム繊維が成長することになる。この成長反応系の中にフラックス溶融液と同じ作用するものの存在が推定される。これを理解するためには少なくとも出発原料組成の熱力学的な安定関係を知る必要がある。そこで  $K_2O$ - $TiO_2$ 系の中で必要な組成領域である  $K_2Ti_2O_5$ - $K_2Ti_6O_{13}$  系の状態図を作成した。実験は試料封入白金管を用いて反応後は氷水の中へ急冷する方法で行った。その結果を図22に示す。

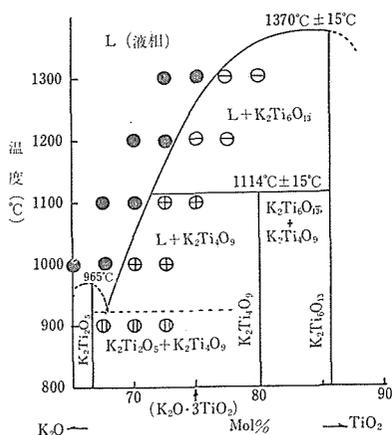


図22  $K_2Ti_2O_5$ - $K_2Ti_6O_{13}$ 系状態図

本状態図の中で四チタン酸カリウムが1114°Cで分解溶融することが非常に重要な意味を持っている。六チタン酸カリウムは1370°Cで調和溶融<sup>2)</sup>するが、二チタン酸カリウムについては若干不明な点もあるが、965°C付近で調和溶融<sup>3)</sup>するものと

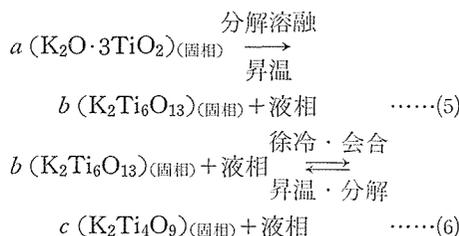
理解している。

### 2.3.4 成長反応機構

図22の状態図から成長反応機構を考察することができる。 $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発原料組成について考察すると、まず1150°Cに加熱して液相と  $K_2Ti_6O_{13}$  固相に分解させる。次にこの状態から徐冷する。その徐冷過程で1114°Cに達すると液相と  $K_2Ti_6O_{13}$  固相が会合反応して  $K_2Ti_4O_9$  固相を生成し始める。この温度よりもさらに降下すると液相と  $K_2Ti_4O_9$  相が共存する安定領域に到達するが、さらに徐冷を続けると暫次  $K_2Ti_4O_9$  相が生成し、液相の組成は  $K_2Ti_2O_5$  に近づくことになる。

非常に重要なことは徐冷により液相と  $K_2Ti_6O_{13}$  固相が1114°C以下で会合反応し非平衡状態で徐冷を続けるため暫次  $K_2Ti_4O_9$  相を生成することである。この会合反応で四チタン酸カリウムが繊維として成長する。換言すれば徐冷操作により相の熱力学的な安定関係を非平衡的に変化させるが、その変化が固-液間の会合反応を通じて起るところに重要な意義がある。液相の存在が四チタン酸カリウム繊維を成長させるのに重要な役割をはたしているように思われる。現象的にこの成長反応は分解溶融-会合反応である。

反応式で示すと次のようになる。



ここで  $a$ 、 $b$ 、 $c$  は任意係数である。液相の組成を  $K_2O \cdot nTiO_2$  式で示すと  $n$  は  $2 \leq n \leq 3$  の範囲内にあり、温度により変化する。950°C付近で徐冷を停止し、るつぼを大気中に取り出して放冷するとこの液相の大部分は二チタン酸カリウム繊維として結晶化する。その結果生成物は四チタン酸カリウムと二チタン酸カリウムの混合相繊維となる。二チタン酸カリウム繊維の生成は2.2節で述べたメルトからの結晶化過程と全く同様である。

図23に  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発原料組成を用いた徐冷焼成過程上で急冷法により成長の挙動を調べた結果である。16°C/hの徐冷速度では1050°Cまで殆んど会合反応が終了していることがわかる。

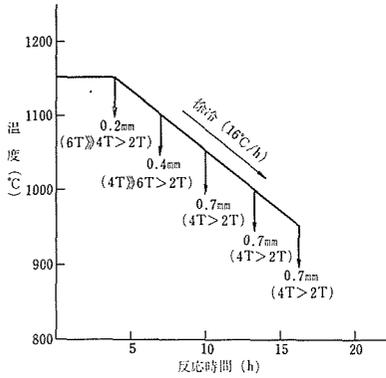
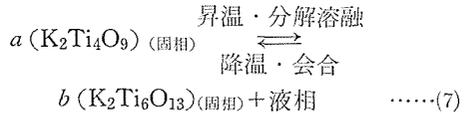


図23  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発原料組成を用いた徐冷焼成過程上の成長挙動  
(6T :  $K_2Ti_6O_{13}$ , 4T =  $K_2Ti_4O_9$ , 2T =  $K_2Ti_2O_5$ )

次に出発原料組成が  $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$  の場合の徐冷焼成法は平衡状態で徐冷すれば四チタン酸カリウム単相繊維が得られる筈であるが、実際には非平衡状態で徐冷するため六チタン酸カリウム相が混在する。表2で示したように分解温度が1200°Cで比較的徐冷速度が遅い時に四チタン酸カリウム単相繊維が生成するのは、分解温度が1150°Cの場合と比較して分解生成物の中で固相に対して液相量が多いので液相が会合反応に充分関与するためと推測される。四チタン酸カリウム繊維長が短いのは  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  組成と比較して会合反応に関与する液相量が少いためと思われる。

結局、 $K_2MoO_4$  フラックス溶融液中での四チタン酸カリウム繊維の成長反応として述べてきた解離-会合反応の本質は上述した四チタン酸カリウムの分解溶融-会合反応であろう。2.1節で示した(1)式は正しくは次のようになる。



ここで、 $a, b$  は任意係数である。液相の組成は  $K_2O \cdot nTiO_2$  式で示すと  $n$  は  $2 \leq n \leq 4$  の範囲内にあり、温度により変化する。この液相の存在のためにフラックスが無くても会合反応が進行し成長するのである。

出発原料組成が  $(K_2O)_{1/5} \cdot TiO_2$  の場合の徐冷焼成法は全ての条件で六チタン酸カリウムと四チタン酸カリウムの混合相繊維となるが、これは状態図からも明らかである。1114°Cの分解溶融温度以下では非平衡状態であっても液相が全く関与しないので会合反応が成立しないため繊維も成長しない。

### 2.3.5 分解溶融-会合反応の応用技術

前項の(6)式で示すように、徐冷焼成反応つまり分解溶融-会合反応はくり返すことができる。フラックス溶融液中の解離-会合反応と本質的には同じであるので、徐冷焼成反応が最も有効な  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  出発原料組成について種々徐冷速

表8  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  組成による分解溶融-会合反応のくり返しと徐冷速度の影響

くり返し数 (回)	分解温度 (°C)	保持時間 (h)	徐冷速度 (°C/h)	停止温度 (°C)	生成相	平均繊維長 (mm)
2	1150	4	4	950	4T	1.0
2	1150	4	8	950	4T	1.0
2	1150	4	16	950	4T >>> 6T	1.0
2	1150	4	32	950	4T >>> 6T	1.0
2	1150	4	66	950	4T >> 6T	1.0

度で2回くり返した結果を表8に示す。表1のくり返さない場合と比較すると、平均繊維長は長くなっているが、徐冷速度が早い場合に六チタン酸カリウム相が生成し易くなっている。会合反応が繊維の成長とともに不充分になるので、くり返す場合は徐冷速度を可変にし、後になる程遅くする

必要がありそうだ。

### 参考文献

- 1) 藤木良規, 窯業協会誌, 90, [10], 68(1982)
- 2) K. L. Berry, et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 231(1960)
- 3) 藤木良規, 大坂俊明, 窯業協会誌, 90, 28(1982)

### 3. 繊維状誘導体の合成に関する研究

合成研究の大きな成果の一つは工業材料として有用なトンネル構造の六チタン酸カリウム繊維を長繊維化することは容易でないが、層状構造の四チタン酸カリウムや二チタン酸カリウムならば、長繊維化が比較的容易であることを明らかにした。そこで本章ではフラックス法で育成した四チタン酸カリウム繊維、メルト法で合成した二チタン酸カリウム繊維及び徐冷焼成法で得られた四チタン酸カリウムと二チタン酸カリウムの混合相繊維などから二次的に処理して初生相と同じ繊維長のまま有用工業材料である六チタン酸カリウム繊維、チタン酸繊維及びアナターゼ繊維を合成することが目的である。また、誘導体合成に関連した重要な問題も検討した。

#### 3.1 四チタン酸カリウム繊維からの誘導体<sup>1)</sup>

四チタン酸カリウムの長繊維はフラックス法が最も適しているので、その合成と引続く各種誘導体への処理過程を図1に示す。四チタン酸カリウム繊維合成後は水にフラックスを溶解して繊維を分離する。分離後水洗して得られた繊維は沸とう水処理か希薄酸水溶液で処理し、水洗後約1000~1200℃で熱処理すれば六チタン酸カリウム繊維が合成される。この処理過程では $K^+$ イオンの溶出量を制御することが重要で、沸とう水処理が最も適当であるが、酸処理の場合は酸類の中で最も $K^+$ イオンの溶出力の小さい酢酸の希薄水溶液が適する<sup>1)</sup>。六チタン酸カリウム繊維は優れた断熱特性を有する耐熱材料である。一方、四チタン酸カリウム繊維中の全 $K^+$ イオンを酸処理で溶出することができる。この場合は酸類の中で最も $K^+$ イオンの溶出力の大きい塩酸水溶液が効果的である<sup>1)</sup>。酸処理後は良く水洗することが重要である。これにより結晶質チタン酸繊維が合成される。本チタン酸繊維は優れたイオン交換特性を有する新材料である。得られた結晶質チタン酸繊維を700℃付近で熱処理すればアナターゼ繊維となる。アナターゼ繊維は優れた特性を有する絶縁材

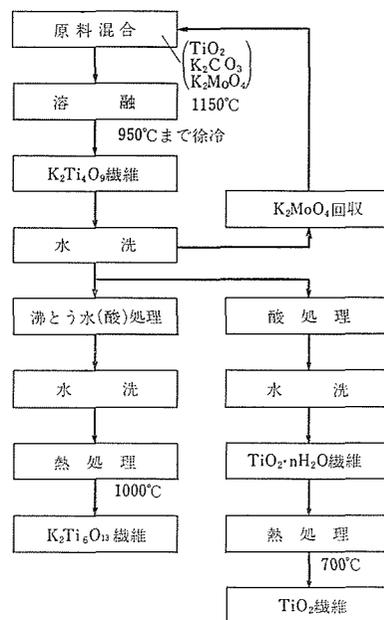


図1 フラックス法による四チタン酸カリウム繊維の合成とさらに六チタン酸カリウム繊維、チタン酸繊維及びアナターゼ繊維など各種誘導体合成への処理過程

料である。

#### 3.2 四チタン酸カリウム繊維の製造履歴と誘導体の化学的性質への影響<sup>2)</sup>

フラックス法による四チタン酸カリウム繊維の製造履歴の相違がそれを初生相として二次的に合成する誘導体の化学的性質にどのように影響するかを調べる。とくに、誘導体の一種である結晶質チタン酸繊維のイオン吸着材を合成する場合には非常に重要なことである。

##### 3.2.1 試料の調製

合成方法は、 $(K_2O)_x \cdot TiO_2 : K_2MoO_4 = 30 : 70$ の一定のモル百分率混合比に調合して出発原料とし、すべて徐冷法で育成した。出発繊維組成は $x = 1/4$ と $1/3$ の2種類とした。徐冷開始温度は種々と異なるが、徐冷速度は4℃/h及び徐冷停止温度

表1 フラックス法製造履歴の異なる四チタン酸カリウム繊維の合成条件, 繊維長及び化学組成

出発繊維組成	徐冷開始温度 (°C)	平均繊維長 (μm)	平均繊維径 (μm)	K <sub>2</sub> O (wt%)	TiO <sub>2</sub> (wt%)	H <sub>2</sub> O (wt%)	組成
(K <sub>2</sub> O) <sub>1/4</sub> ·TiO <sub>2</sub>	1100	2500	8.0	21.7	75.8	3.5	(K <sub>2</sub> O) <sub>0.97</sub> ·4TiO <sub>2</sub>
	1000	100	0.5	22.5	77.0	1.3	(K <sub>2</sub> O) <sub>0.99</sub> ·4TiO <sub>2</sub>
(K <sub>2</sub> O) <sub>1/3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	1200	1000	20.0	22.5	72.1	5.4	(K <sub>2</sub> O) <sub>1.06</sub> ·4TiO <sub>2</sub>
	1100	500	3.0	23.4	70.9	5.7	(K <sub>2</sub> O) <sub>1.12</sub> ·4TiO <sub>2</sub>
	1000	300	1.0	22.0	73.9	4.1	(K <sub>2</sub> O) <sub>1.02</sub> ·4TiO <sub>2</sub>

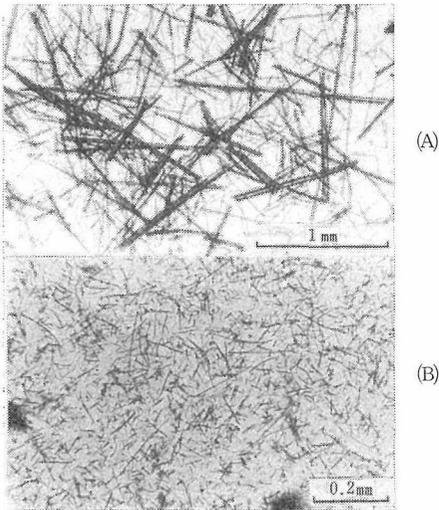


図2 (K<sub>2</sub>O)<sub>1/4</sub>·TiO<sub>2</sub> 出発繊維組成を用いて異なる徐冷開始温度で合成された四チタン酸カリウム繊維: (A) 1100°C, (B) 1000°C

は大体 850°C と一定であった。生成物は水でフラックスを溶解して分離し、水洗後風乾して得た四チタン酸カリウム繊維を供試料とした。供試料の合成条件, 繊維長, 化学組成は表1に示し, 形態については図2と3に示す。

### 3.2.2 吸湿性

経時変化に対する吸湿挙動を図4に示す。吸湿挙動は出発繊維組成及び徐冷速度により差異を生じている。

2種類の出発繊維組成とも約100時間を境にして吸湿挙動が逆転し, 徐冷開始温度の高い順に吸湿量が增大する。吸湿過程と吸湿量の順序は繊維の大きさと相関性があり, 特に繊維径の大きいものほど初期段階は徐々に吸湿量が增大して小さいが長期段階では大きくなる。特に, (K<sub>2</sub>O)<sub>1/4</sub>·

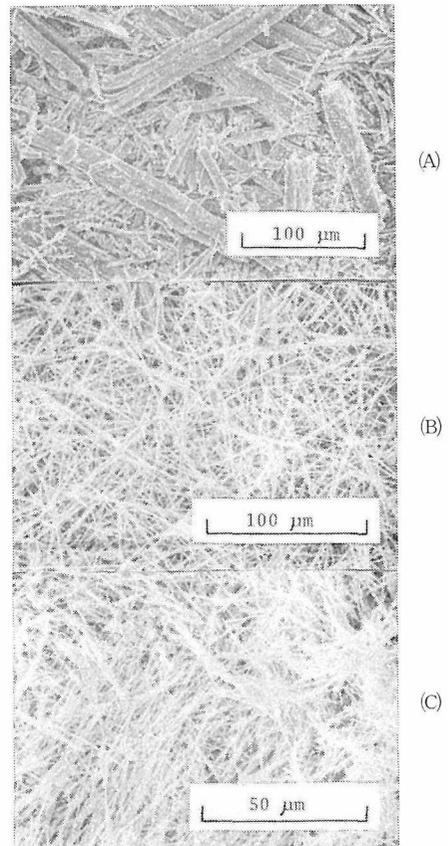


図3 (K<sub>2</sub>O)<sub>1/3</sub>·TiO<sub>2</sub> 出発繊維組成を用いて種々異なる徐冷開始温度で合成された四チタン酸カリウム繊維 (SEM像): (A) 1200°C, (B) 1100°C, (C) 1000°C

TiO<sub>2</sub> 出発繊維組成からの試料は徐冷開始温度の差が長期段階で極端な吸湿量の相違を示している。繊維径は徐冷開始温度が高いほど大きい傾向があり, 結晶性の良さとも関係がありそうだ。

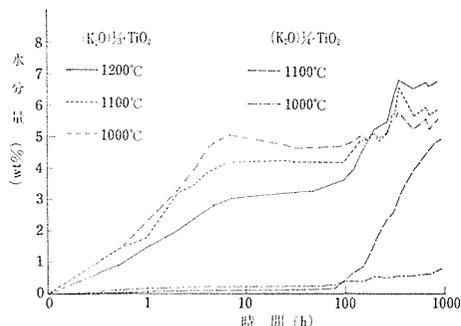


図4 種々な条件で合成した四チタン酸カリウム繊維の大気中における吸湿曲線

### 3.2.3 K<sup>+</sup>イオン溶出性

製造履歴と結晶中のK<sup>+</sup>イオンの溶出性の相関性について検討した結果を図5に示す。K<sup>+</sup>イオ

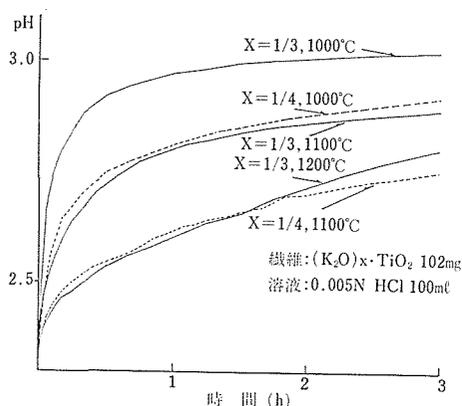
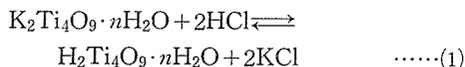


図5 種々な合成条件で得られた四チタン酸カリウム繊維のK<sup>+</sup>イオン溶出に関係したpH変化曲線、各温度は徐冷開始温度、xは出発繊維組成式(K<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>·TiO<sub>2</sub>中のx値

ンの溶出反応は次式に従いpH値が増大する。



K<sup>+</sup>イオン溶出量は2種類の出発繊維組成とも合成時の徐冷開始温度に近いほど大きい傾向を示す。結局は繊維の大きさ、特に比表面積と相関性があり、繊維が小さい程溶出量が多い。

### 3.2.4 TG-DTA

製造履歴の異なる誘導体の初生相である四チタン酸カリウム繊維の熱的挙動をTG-DTAで検討した結果を図6と7に示す。x=1/4系組成試料の

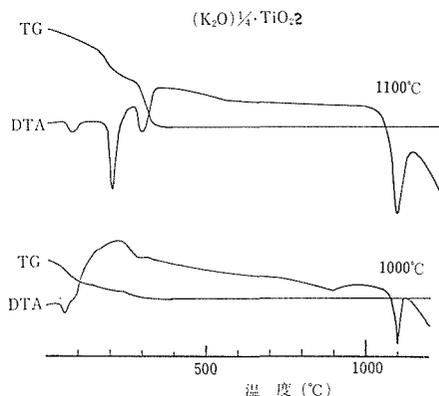


図6 (K<sub>2</sub>O)<sub>1/4</sub>·TiO<sub>2</sub>出発繊維組成を用いて合成した四チタン酸カリウム繊維のTG-DTA曲線(曲線上の温度は徐冷開始温度)

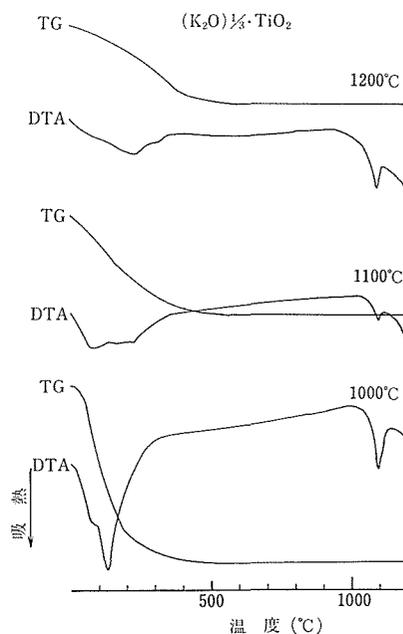


図7 (K<sub>2</sub>O)<sub>1/3</sub>·TiO<sub>2</sub>出発繊維組成を用いて合成した四チタン酸カリウム繊維のTG-DTA曲線(曲線上の温度は徐冷開始温度)

徐冷開始温度が1100°Cの場合は明瞭な3層水(1層間水, 2結合水)<sup>3)</sup>の脱水と分解溶融に関係した1114°C付近の吸熱反応を示す。徐冷開始温度が1000°Cの場合は脱水量が少く、脱水過程が明瞭でない。x=1/3系試料では脱水過程に共通性があり、TG曲線は明瞭な段階性を示さない。DTA≡

線では徐冷開始温度が高いほど脱水の吸熱ピークは高温側へシフトすることから高温で脱水する、換言すれば結合水の脱水量が多くなる。繊維の形態からみると両系試料とも繊維が大きいほど脱水の温度領域は高温側へ広がっている。

### 3.2.5 チタン酸繊維のTG-DTA

初生相四チタン酸カリウム繊維の製造履歴により化学的性質（吸湿性，K溶出性，熱的挙動）の相違が誘導体のチタン酸繊維にどのように影響するかをTG-DTAで検討した。その結果を図8と9に示す。

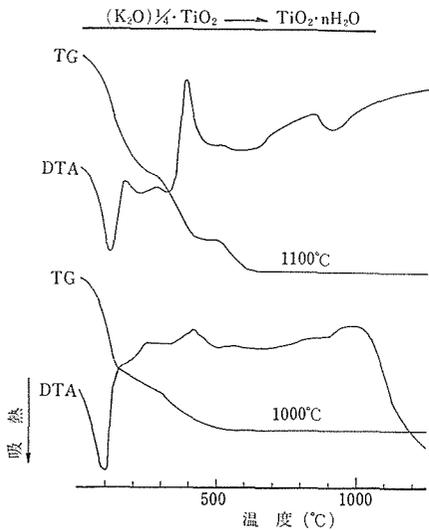


図8 図6で用いた四チタン酸カリウム繊維より誘導体として合成したチタン酸繊維のTG-DTA曲線

$x = 1/4$  系試料の徐冷開始温度が1100°Cで合成した初生相の四チタン酸カリウム繊維から誘導体として合成したチタン酸繊維のTG-DTAについては既に報告<sup>1)</sup>した。その中で、4段階の減量に伴う吸熱反応ピークと3つの発熱ピークについて説明し、特に400°C付近の発熱反応と500~600°C間の脱水現象を問題にした。この400°C付近の発熱反応はチタン酸からアナターゼ相へ転移する過程の中で中間相への転移に起因すると解釈した。以上の結果と図8、9の結果を比較しながら次のように要約することができる。

$x = 1/4$  系試料では初生相の四チタン酸カリウム繊維合成時の徐冷開始温度が1000°Cの場合と、 $x = 1/3$  系試料では徐冷開始温度と無関係に、誘

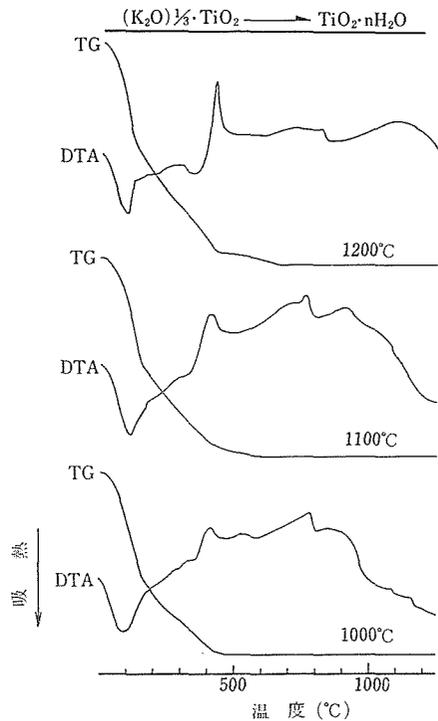


図9 図7で用いた四チタン酸カリウム繊維より誘導体として合成したチタン酸繊維のTG-DTA曲線

導体のチタン酸繊維の脱水挙動はすべて3段階である。両系試料に共通して層間水の脱水量は徐冷開始温度が低いほど多く、結合水の脱水温度領域は徐冷開始温度に比例して高温側に広がる。400°C付近の中間相生成に関係した発熱ピークは徐冷開始温度が高いほどシャープである。要するに、初生相の四チタン酸カリウム繊維の製造履歴の相違がその誘導体であるチタン酸繊維の熱的挙動にまで明らかに影響を及ぼしており、特に脱水挙動は初生相のそれと良く類似している。

### 3.2.6 チタン酸繊維の熱処理

チタン酸繊維のDTAから初生相の製造履歴の影響が中間相の生成状態に良く現れていることが判明したので、500°C、30分間熱処理した中間相のX線粉末回折図を図10に示す。結果は初生相の合成時の徐冷開始温度が高いほどアナターゼ相の結晶化が進行していることがわかる。形態からは良く成長した大きい結晶ほどアナターゼ相への転移温度が低い傾向が観測される。

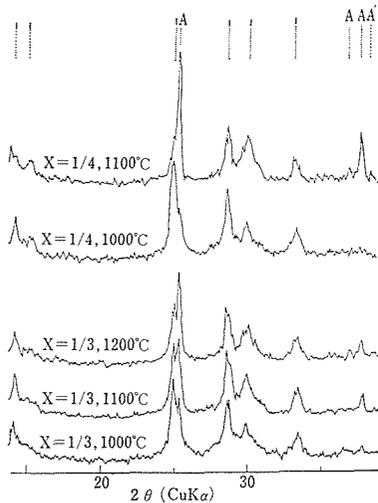


図10 製造履歴の異なるチタン酸繊維を500°C, 30分間熱処理して作成した中間相のX線粉末回折図 (Xは出発繊維組成式  $(K_2O)_x \cdot TiO_2$  中の  $x$  値, 温度は徐冷開始温度, A=アナターゼ, I=中間相)

### 3.2.7 製造履歴と化学的性質の相違

フラックス法で合成した四チタン酸カリウム繊維の形態, 吸湿性, K溶出性, 熱的挙動などの化学的性質は製造履歴により異なり, その性質の差異は二次的に処理して作成した誘導体であるチタン酸繊維にまで影響していることを明らかにした。製造履歴の中で最も重要な要因は徐冷開始温度であった。この徐冷開始温度は繊維の成長反応である解離-会合反応の温度依存性<sup>4)</sup>を反映するものであるから結局繊維の成長状態の相違が根本的な要因である。上記の結果を踏まえて成長状態と化学的性質の相違の関連性を考察すると大体次の二つの要因が重要と思われる。第一の要因は繊維の大きさ, 特に繊維径の相違である。繊維径が大きいと初期の吸湿速度が遅く, K溶出速度も小さい。更に脱水温度領域が高温側へ広がっているがこれはそのために拡散反応が遅いこと, 表面積が小さいことなどの影響と考えられる。

チタン酸繊維から中間相への転移の発熱反応が結晶の大きさと相関しており, 結晶が大きいほどシャープであることを述べたが, これについては次のように考えている。含水相を安定化しているのは結晶水であるが, 結晶が大きいほど脱水温度

領域が高温側に広いが, そのために高温まで中間相の生成を妨害しており, 転移が始まると急激に反応が進行するため反応ピークがシャープになると解せられる。一方, 繊維が大きいと吸湿量が多いこと, 特に  $x=1/4$  系試料では大差があった。また, アナターゼ相への転移開始温度が低いことなどは繊維径の相違では説明できない。第2の要因は結晶の不完全性である。一般に高い過飽和状態から結晶が早く成長すると品質的には良くない結晶になる。溶解-析出反応では一般に樹枝状, ホロークリスタル, クラックの発生, 格子欠損及びこれらの生成に基づく溶媒含有物, 組成の不均一性など不完全性の大きい結晶が生成する<sup>5)</sup>。解離-会合反応では高温から徐冷により会合反応の寄与が大きい結晶であり, 外形は大きな束状, 裂開性の大きい繊維となる。

これが吸湿量を増大する原因とも推定される。結晶の品質的な悪さは誘導体にも反映しているため比較的活性であり, 加熱処理により構造歪が容易に起りアナターゼ相への転移開始温度が低いと考えられる。

### 参考文献

- 1) 太田進啓, 藤木良規, 窯業協会誌, 88, 9 (1980)
- 2) 太田進啓, 藤木良規, 窯業協会誌, 89, 134 (1981)
- 3) 藤木良規, 泉富士夫, 大坂俊明, 渡辺遼, 窯業協会誌, 85, 475 (1977)
- 4) 藤木良規, 太田進啓, 窯業協会誌, 88, 111 (1980)
- 5) D. Elwell. "Crystal Growth" ed. B. R. Pamplin, p. 211, Pergamon Press, Oxford(1975)

### 3.3 二チタン酸カリウム繊維からの誘導体

二チタン酸カリウム繊維は2.2節で詳述したようにメルト法で短繊維でも長繊維でも容易に合成し容易に繊維分離をすることができる。二チタン酸カリウム繊維は4.1節で示すように四チタン酸カリウムと同様な層状構造を有する。四チタン酸カリウムは  $TiO_6$  八面体の連鎖で層面を形成するが二チタン酸カリウムは  $TiO_5$  三角両錐体の連鎖で層面を形成している。いずれも層間は  $K^+$  イオンが占有し  $b$  軸(繊維軸)と平行している。従って層間の  $K^+$  イオンの溶出を制御し, あるいは更に熱処理を施すことにより組成変換及び構造変換す

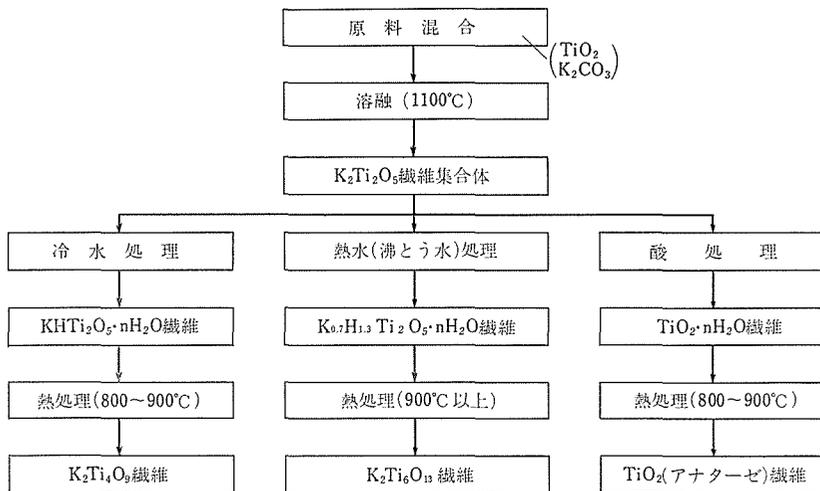


図11 メルト法による二チタン酸カリウム繊維の合成とさらに四チタン酸カリウム繊維，六チタン酸カリウム繊維，チタン酸繊維及びアナターゼ繊維など各種誘導体への処理過程

ることができるので、四チタン酸カリウムと同様に種々な誘導体を合成することが可能である。二チタン酸カリウム繊維の合成と引続く各種誘導体への処理過程を図11に示す。

二チタン酸カリウム繊維の冷水処理については繊維分離処理と密接な関係があり、2.2節で述べたように冷水処理後熱処理を施せば  $KHTi_2O_5 \cdot nH_2O$  組成の中間相を経て四チタン酸カリウム繊維を合成することができる。冷水処理の代わりに沸とう水で処理、この場合試料 1 g 当り 200 ml 程度の沸とう水で 1~2 時間処理して水洗後 900°C 以上で熱処理すれば六チタン酸カリウム繊維が合成される。図12はその形態を示している。次に冷水処理の代わりに酸水溶液で処理して全カリウム成分を溶出すればチタン酸繊維が合成される。この場合試料 1 g 当り 0.5N 塩酸水溶液で10時間処理して得られた。図13は初生相の二チタン酸カリウム繊維と誘導体の結晶質チタン酸繊維のX線粉末回折図である。図14はチタン酸繊維の形態を示している。得られたチタン酸繊維を800~900°Cで熱処理するとアナターゼ繊維が合成される。アナターゼ相までは繊維の形態は保持されているが、さらに加熱してルチル相へ相転移すると繊維はこわれてしまう。

上記方法で誘導体として得られた六チタン酸カリウム繊維及び結晶質チタン酸繊維の機械的強度

はフラックス法起源で四チタン酸カリウム繊維の誘導体として得られたこれらの繊維よりも見掛上柔軟性に乏しくもろいようである。

### 3.3.1 結晶質チタン酸の比表面積

イオン吸着材として結晶質チタン酸繊維を使用する場合にその特性として比表面積が問題となる。BET 多点法による比表面積の測定結果を表2に示す。表2ではフラックス法から四チタン酸

表2 結晶質チタン酸繊維の形態と比表面積

初 生 相	結晶質チタン酸繊維		比表面積 ( $cm^2 \cdot g^{-1}$ )
	平均繊維長 (mm)	平均繊維径 (mm)	
四チタン酸カリウム繊維	1.0	0.01	$5.6 \times 10^4$
二チタン酸カリウム繊維	0.5	0.03	$3.4 \times 10^5$

カリウム繊維を合成し、その誘導体として得られた結晶質チタン酸繊維と比較している。初生相の異なる2種のチタン酸繊維の大きな差は比表面積にあり、特に二チタン酸カリウム繊維の誘導体として合成したものは四チタン酸カリウム繊維からの誘導体より約7倍も大きい。図12と14の形態を比較してもわかるように、 $K^+$ イオンを溶出することによって比表面積が著しく増大している。比表面積の差は勿論形態にも関係するが初生相のK含

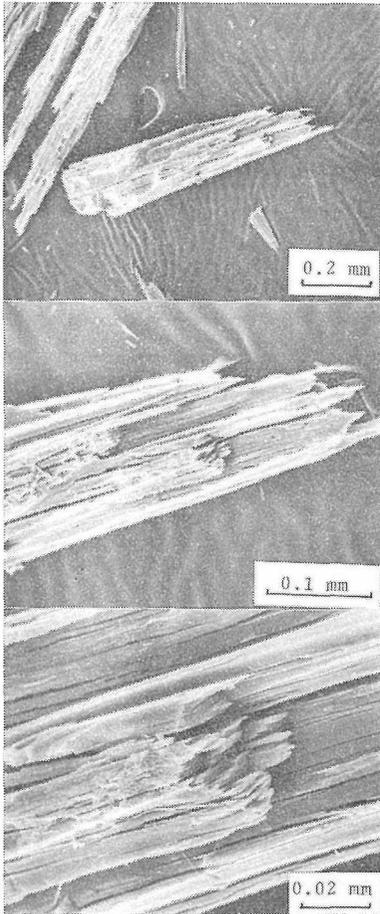


図12 メルト法で合成した二チタン酸カリウム繊維から誘導体として合成した六チタン酸カリウム繊維 (SEM像)

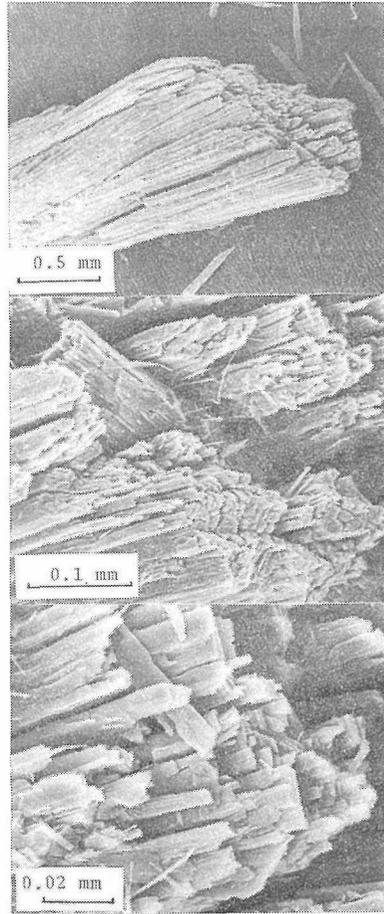


図14 メルト法で合成した二チタン酸カリウム繊維から誘導体として合成した結晶質チタン酸繊維 (SEM像)

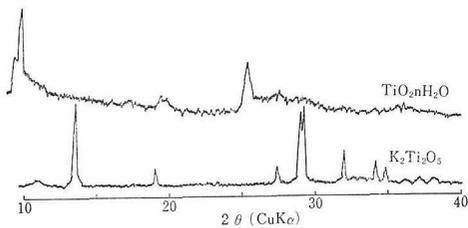


図13 初生相二チタン酸カリウム繊維と誘導体である結晶質チタン酸繊維のX線粉末回折図

量とも関係し、つまり  $K^+$  イオンの溶出量の多い方が大きいように思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) 藤木良規, 大坂俊明, 窯協誌, 90, 27 (1982)

### 3.4 四および二チタン酸カリウム混合相繊維からの誘導体

新しく開発した徐冷焼成法によれば出発原料組成として  $(K_2O)_{1/3} \cdot TiO_2$  を用いた場合に合成される繊維は四及び二チタン酸カリウム混合相繊維であり、最も長く成長することを2.3節で詳しく述べた。結局、本混合相繊維はいずれも層状構造を有する繊維であるところに大きな特異性があり、 $K^+$  イオンの溶出処理及び熱処理を施すことにより前節で述べたと同様に種々な誘導体を合成する

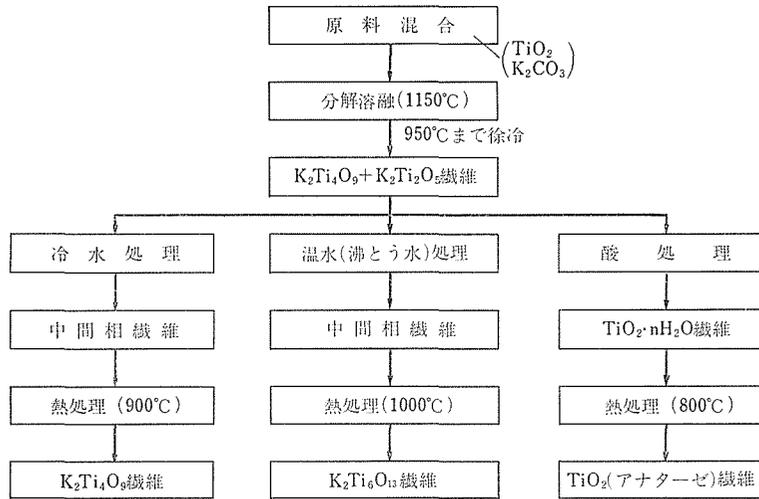


図15 徐冷焼成法による四及び二チタン酸カリウム混合相繊維の合成とさらに六チタン酸カリウム繊維，結晶質チタン酸繊維及びアナターゼ繊維など各種誘導体への処理過程

ことができる。図15は徐冷焼成法による混合相繊維の合成とそれに引続く各種誘導体への処理過程を示している。この二次的な処理方法は二チタン酸カリウム繊維の場合と同様に行えばよい。まず、得られた混合相繊維の集合体を冷水に浸漬して繊維分離を行うが、 $K^+$ イオンの溶出を伴い水和相(中間相)となる。これを100°Cで脱水処理すると結晶性が相当悪くなるが、800°C～

1000°Cの温度で焼成すれば結晶性の良い四チタン酸カリウム単独相となる。その過程を図16に示す。次に冷水処理の代わりに沸とう水で $K^+$ イオンの溶出処理を行うと一層 $K_2O$ 成分の少ない中間相を生成する。この場合に試料1g当り50ml以上の沸とう水で2時間程度処理することが必要である。水洗後1000°Cで熱処理すれば結晶性のよい六チタン酸カリウム繊維となる。その過程を図17に示す。なお、冷水処理の代わりに酸処理を行うと全 $K^+$ イオンが溶出されてチタン酸繊維となる。この

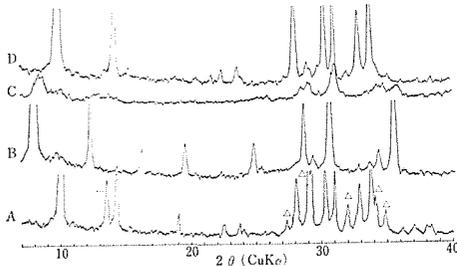


図16 徐冷焼成法で得られた四及び二チタン酸カリウム混合相繊維の冷水処理と熱処理により中間相を経て四チタン酸カリウム単独相繊維への生成過程を示したX線粉末回折図  
A：混合相繊維で△印は二チタン酸カリウム相，無印は四チタン酸カリウム相  
B：繊維分離した中間相(水和相)  
C：中間相を100°Cで乾燥処理したもの  
D：水和相を1000°Cで熱処理して生成した四チタン酸カリウム相

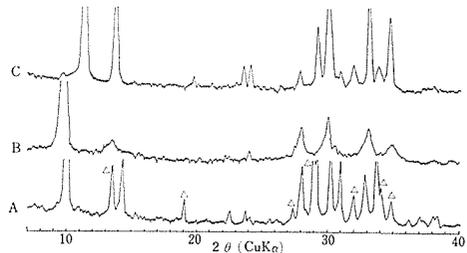


図17 徐冷法で得られた四及び二チタン酸カリウム混合相繊維の沸騰水処理と熱処理により中間相を経て六チタン酸カリウム繊維への生成過程を示したX線粉末回折図  
A：混合相繊維(記号は図16と同じ)  
B：中間相  
C：中間相を1000°Cで熱処理して生成した六チタン酸カリウム相

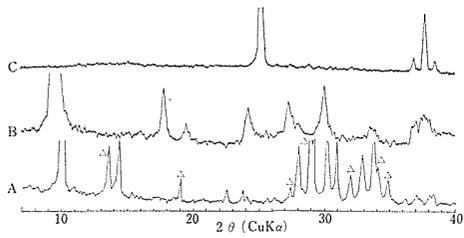


図18 徐冷焼成法で得られた四及び二チタン酸カリウム混合相繊維の酸処理と熱処理によりチタン酸相を経てアナターゼ相への生成過程を示したX線粉末回折図  
 A：混合相繊維（記号は図16と同じ）  
 B：チタン酸相  
 C：チタン酸相を800℃で熱処理して生成したアナターゼ相

場合に、試料1g当り100mℓの1N塩酸水溶液で15時間程度の浸漬が必要である。全カリウムの溶出を簡単に確認する方法はチタン酸繊維を800～900℃で焼成して $K_2Ti_6O_{13}$ 相の生成がX線粉末回折法で同定できなければよい。この場合もし残存カリウムがあれば $K_2Ti_6O_{13}$ 相を生成する。残存カリウムがなければアナターゼ相、1000℃以上ではルチル相へ転移する。繊維形はアナターゼ相までは保持される。図18にこの過程を示す。

## 4. 材料特性に関する研究

特に六チタン酸カリウム焼結体及び単結晶の諸特性を明らかにして工業材料としての位置付けを行い適切な利用と新しい用途開発に寄与することが目的である。

### 4.1 結晶学的性質

二チタン酸カリウムの結晶構造<sup>1)</sup>はTiが5配位

のためTiO<sub>5</sub>三角両錐体構造を示しその連鎖が層状構造を形成する。カリウムイオンは層間を占有し、層面と繊維軸(*b*軸)は平行する(図1(a))。四チタン酸カリウムの結晶構造<sup>2)</sup>はTiO<sub>6</sub>八面体の稜および角を共有してくる連鎖が層状構造を形成し、カリウムイオンは層間を占有する層面と繊維軸(*b*軸)は平行する(図1(b))。六チタン酸カリウム

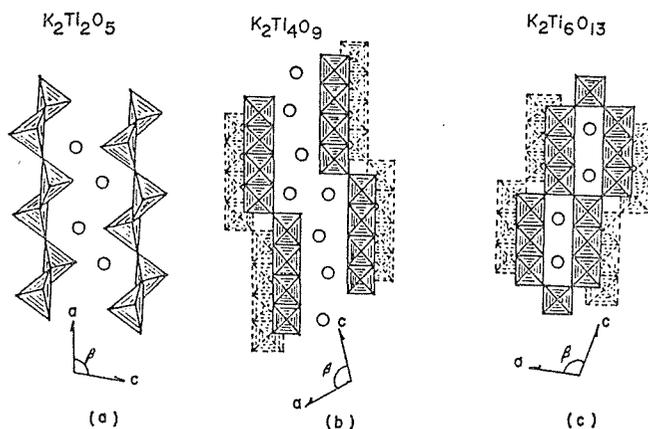


図1 主要なチタン酸カリウムの結晶構造

(a) K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, (c) K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>

表1 K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> および K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> の結晶学的性質

性質	物質		
	K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> <sup>2)</sup>	K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> <sup>3)</sup>
結晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系
空間群	C2/m	C2/m	C2/m
格子定数	<i>a</i> = 11.37 Å <i>b</i> = 3.80 Å <i>c</i> = 6.62 Å β = 1001.1°	<i>a</i> = 18.25 Å <i>b</i> = 3.791 Å <i>c</i> = 12.01 Å β = 106.4°	<i>a</i> = 15.582 Å <i>b</i> = 3.82 Å <i>c</i> = 9.112 Å β = 99.764°
単位格子中の分子数( <i>z</i> )	2	4	2

の結晶構造<sup>3)</sup>はTiO<sub>6</sub>八面体の連鎖がトンネル構造を形成し、カリウムイオンはトンネル中を占有する。トンネル軸と繊維軸(*b*軸)は平行する(図

1(c))。これら3種類の物質の結晶学的性質は表1に示す。

### 4.2 化学的性質

六チタン酸カリウム繊維は最も化学的に安定で耐酸性耐アルカリ性を示す。一方、四チタン酸カリウム繊維は層状構造としての結晶学的な原因もあるが、化学的に不安定である。二チタン酸カリウム繊維については明らかでないが、四チタン酸カリウム繊維よりも一層化学的に不安定である。とくに層状構造を有する四及び二チタン酸カリウム繊維は陽イオン交換性に優れた性質を示す。また、3章で述べたように全カリウムを溶出すればH型チタン酸繊維となり、さらに重いイオン交換性を示す。表2に現在までに知られている化学的性質について示した。

表2 チタン酸カリウム繊維の化学的性質

K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> 繊維	
カリウム溶出性 <sup>4)</sup>	沸騰水中 18 週間でも不可, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と 500°C で溶融すると 4 h で 88% 抽出
分解性 <sup>4)</sup>	HF, 熱 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O 溶液および 6NHCl で数日間煮沸などにより分解
吸湿性 <sup>5)</sup>	湿度 47% で 0.34, 90% で 1.7%
K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> 繊維	
カリウム溶出性 <sup>6)</sup>	室温, 蒸留水中 68 h で 70.9% 抽出. 酸類の希薄溶液で簡単に 100% 抽出
分解性	濃 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> と (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の熱混液で分解
吸湿性	室温大気中で 20 h で 3.5%, 700 h で 9.0%
イオン交換性	陽イオン交換性に富む

4.3 機械的強度<sup>7)</sup>

六チタン酸カリウム繊維に関する僅かの物性値が報告<sup>5)</sup>されており表3の如くである. フラックス

表3 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 繊維の性質<sup>5)</sup>

分散後の繊維長 (mm)	0.5~1.0
平均繊維径 (μm)	1
溶融温度 (°C)	1,371
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	11
理論密度 (g/ml)	3.2
計算比熱 (cal/g·K)	0.22
モース硬度	4

クス法で育成した六チタン酸カリウム単結晶の{100}面上のヴッカーズ硬度を測定した結果  $H_V = 415 \sim 598 \text{ kgf/mm}^2$  であった. また, 繊維を水に分散させて真空沓過すると結合剤なしで紙状成形体を作成することができるが, このような成形体は表4で示すように高い赤外線反射率, 高絶縁性および誘電性を示す<sup>5)</sup>.

表4 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 繊維の紙状成形体の性質<sup>5)</sup>

1) 赤外線透過率 (波長 0.9~2.4 μm)		
厚さ	0.25 (mm)	8.40 (%)
	0.46	5.25
	1.73	3.45
2) 電気抵抗 (室温)		10 <sup>10</sup> (Ω·cm)
3) 誘電定数 (100kHz)		3.5

六チタン酸カリウム焼結体の機械的強度の測定結果<sup>7)</sup>を他の酸化物, 例えばマグネシア (MgO), ジルコニア (Zr, Ca)O<sub>2</sub>, アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の各焼結体で代表される耐熱高強度材料及びコーディエライト (2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>), β-スボジューメン (Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>) の各焼結体で代表される耐熱衝撃材料の特性値<sup>8-9)</sup>と比較して表5に示す. チタン酸カリウム焼結体 A と B は焼成法で合成したもの. C はフラックス法で合成した繊維を粉砕したものについていずれもホットプレス法により焼結体を作成した. この場合, A の焼結温度は 1000°C で焼結密度は理論密度の 96.5%, B と C

表5 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 焼結体の物理的性質と耐熱高強度材および耐熱衝撃材との比較

各種焼結体	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )			ヤング率 (10 <sup>8</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	熱膨脹係数 (10 <sup>-7</sup> /°C)	熱伝導率 (kcal/m·h°C)	最高使用温度 (°C)
	室温	800°C	1,200°C				
チタン酸カリウム	A*	1,500	997	—	1.0	—	1,200
	B	1,820	713	—	—	68 4.6(25°C) 1.5(760°C)	1,200
	C	1,900	—	—	—	—	1,200
マグネシア	1,000	—	—	2.1	140	11.0	2,200
ジルコニア	2,000	—	—	1.5	105	2.0	2,100
アルミナ	3,000	—	2,000	3.9	88	7.0	1,700
コーディエライト	780	—	320	0.3	20	1.4	1,400
β-スボジューメン	350	—	15	0.2	10	1.5	1,250

\* チタン酸カリウム焼結体 A と B は焼成法合成試料, C はフラックス法合成繊維を摩砕した試料.

の焼結温度は1100℃でその密度は理論値の99%に達した。焼結性は比較的良好な材料に属する。

チタン酸カリウム焼結体の曲げ強度は耐熱高強度材料に相当し、ヤング率と熱膨張係数については耐熱高強度材料と耐熱衝撃材料との中間的な値を示す。

次にチタン酸カリウム繊維（単結晶）の強度で

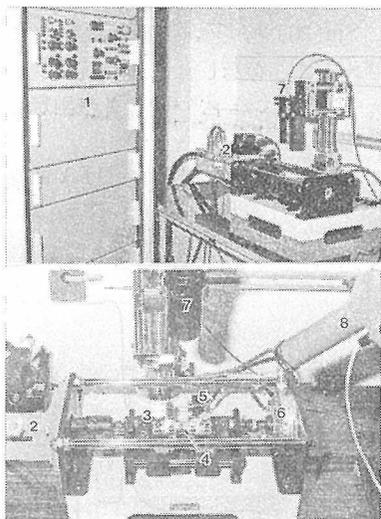


図2 繊維引張強度試験機

- 1. 試験機制御部 2. 応力発生器 3. 試料治具
- 4. 試料 5. 伸び検出器 6. 応力検出器
- 7. レーザー集光加熱レンズ 8. 光高温計

あるが、約7～8mmの長さの繊維を選び出し、その引張り強度を測定した。このために試作した試験機を図2に示した、治具に取り付けた試料に油圧で荷重を与え、その破断荷重を応力検出器で測定するものである。またレーザー集光レンズにより試料を加熱し、800℃の強度を測定した。結果を図3に示す。横軸に繊維の断面積をとって強度を表した。○印が室温、□印が800℃の値である。繊維の強度は断面積が $10^{-8} \text{m}^2$ （直径で約 $56 \mu\text{m}$ ）より細いもので、約 $150 \text{MPa}$ （ $1500 \text{kg/cm}^2$ ）の値を示した。強度の最高値は $192 \text{MPa}$ であった。これを超えて太くなると強度は低下した。図4に試験後の破断面を示した。試料No. a～dは図3中

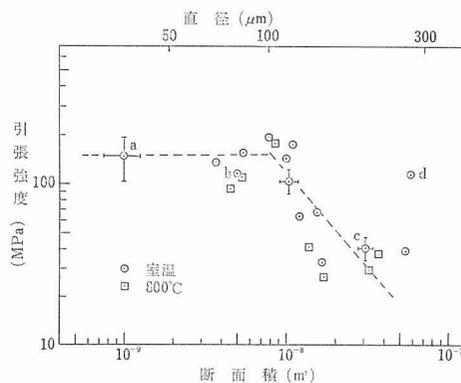


図3 六チタン酸カリウム繊維の引張強度

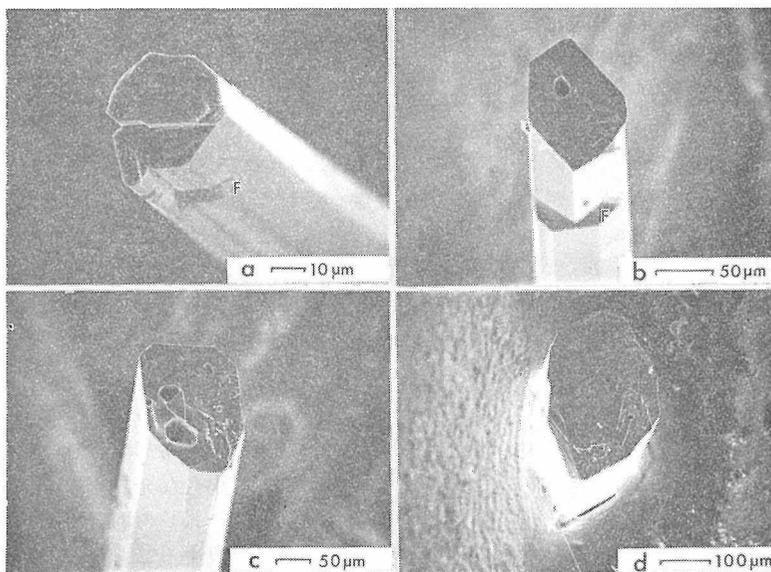


図4 強度試験後の繊維 Fは表面に認められるきづ

の符号に対応する。断面積の小さい試料 a, b では試料内部に大きなきづを含むことが少なく、強度が大きく測定される。一方、断面積の大きい試料は内部に柱状の気孔を含むことが多い。その例が試料 c で、気孔が破断のクラックとして作用したことが推察できる。断面積の大きい試料で強度が低下するのはこれが原因である。試料 d は断面積が大きくかつ気孔を含まない例外的なものである。その強度は大きく測定され、上記のことと矛盾しない。

繊維の高温強度は図 3 中の□印で示したようであり、室温の値と異なることはなかった。チタン酸カリウム繊維の強度は 800℃ で低下することはないと判断される。表 5 でチタン酸カリウム焼結体の強度を示したが、高温で強度が低下している。繊維の測定結果を比較して考えると、これは主に焼結体の粒界が高温で弱くなったためと思われる。

また、実験結果は繊維の強度が焼結体の強度と大きく異なることを示している。同一の材質であれば焼結体より繊維の強度が著しく大きいのが一般的で、典型的な例がアルミナホイスキーに認められている<sup>8)9)</sup>。ホイスキーは完全な結晶に近く、表面や内部にきづを含まないことが高強度の理由である。ここで検討した繊維はホイスキーと異なり、若干の欠陥を含むものであった。断面積の大きい繊維は内部に気孔をとり込みやすく、小さいものでは表面にきづが観察された。図 4 の試料 a, c においても、表面にきづを認めることができる。これらは破壊の原点として作用すると考えられる。より強度特性の優れたチタン酸カリウム繊維を作るには、繊維径を小さくして内部に気孔をとり込まないように注意し、かつ表面を平滑にする必要がある。

## 4.4 熱特性

### 4.4.1 試料と実験方法

Na, K 及び Rb の炭酸塩（和光純薬製、特級）と TiO<sub>2</sub> 粉末（山中化学製、99.9%）をモル比で 1 : 6 に混合し、1150~1450K で数回仮焼を行なった。得られた粉末を、高結晶質単一相であることを X 線粉末法で確認後に、黒鉛ルツボに充填し、1320~1370K の焼結温度と 100kg·cm<sup>-2</sup> の加圧下でホットプレスを行ない、厚み 1.5~5 mm、径 8 mm

の円板状焼結体を作成した。1250~1450K でアニールしたものを熱容量及び熱拡散率測定用の試料とした。得られた試料の密度( $\rho$ )は六チタン酸ナトリウム(NT) : 3.38g·cm<sup>-3</sup>(気孔率 : 3.8%)、六チタン酸カリウム(KT) : 3.32(5.3%)、六チタン酸ルビジウム(RT) : 3.36(17.4%) であった。KT の発光分光分析の結果は、主な不純物として、Li(<300ppm)、Bi(100)、Na(30)、Ca(30)、Si(<30)、Sm(30)を、又、不純物含有量は 0.1 wt% 以下であることを示した。熱容量及び熱拡散率はレーザーフラッシュ法<sup>9),10)</sup>により測定した。

### 4.4.2 融点

図 5 に、NT, KT 及び RT の DTA 曲線を示し

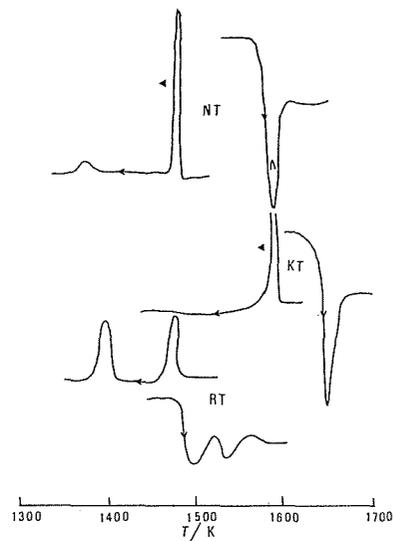


図 5 六チタン酸アルカリ金属の DTA 曲線

た。それぞれの融点は 1578±10K(NT)、1643±10K(KT)、及び 1495±10K(RT) で KT が最高の融点を示した。図から明らかなように、NT と KT は単調な融解現象を示し、調和融融することを示している。一方、RT は 1544±10K にも吸熱ピークを示し、高温側のピークの方が温度幅が広いので、分解融融と推定される。したがって、1495K が RT の分解融融点と判断される。なお、冷却 DTA 曲線(10K/min)は、NT は約 100K、又、KT は約 60K ほどの過冷却現象を示した。この際 NT は 1350 付近に小さな発熱をピークが観察された。このピークは、KT の場合でも、融解-凝固をくり返すと、出現することから、アルカリ成分の蒸発にともない六チタン酸塩以外の化合物が生成す

るためと思われる。

#### 4.4.3 熱容量

定圧熱容量  $C_p$  の実測値を図6に示す。測定

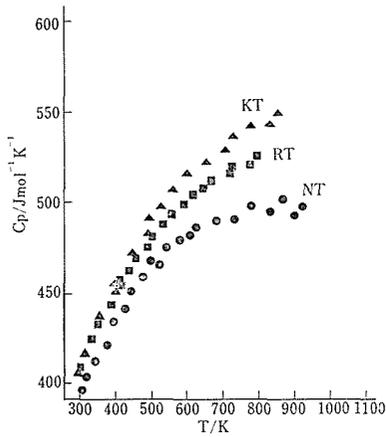


図6 六チタン酸アルカリ金属のモル熱容量

再現性は $\pm 3\%$ 以内であった。800~870Kを越えると、試料表面と塗布した黒鉛膜がレーザー光の照射時に剥離しやすく、信頼できるデータが得られなかった。測定値の確度は、基準試料として用いたアルミナ単結晶の測定値が、rt~1200K間で、 $\pm 0.5 \sim \pm 1\%$ 以内でNBS値と一致したことから判断して、 $\pm 4\%$ 以内と考えられる。室温付近では、NT、KT及びRTの熱容量は互いに4%以内で一致したが、高温になるにつれ、 $KT > RT > NT$ の順で相対的に大きくなった。KTとRTに関しては、文献値はまだ報告されていない。NTについては、Belyaevら<sup>11)</sup>による文献値と比較すると、300Kでは、互いに、1%以内で一致したが、800Kでは、我々の値の方が数%ほど小さい値を示した。なお、組成と熱容量の間には系統的關係は見い出されなかった。

#### 4.4.4 熱拡散率

熱拡散率 $\alpha$ の測定結果を図7に示す。ここで、熱リークの影響はHeekmanの表<sup>12)</sup>を用いて補正した。データの再現性は $\pm 3\%$ 以内で、確度は、アルミナ焼結体に関する実測値と文献値<sup>13)</sup>の平均値との比較から $\pm 7\%$ 以内と推定された。図に示されているように、熱拡散率は300~1100K間で、NT: 0.009~0.005 $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ , KT: 0.0145~0.0053, RT: 0.012~0.0053のように温度の上昇と共に一様に減少した。三者の中ではKTが最高の値と、比較的大きな温度依存性を示し、NTが一番小

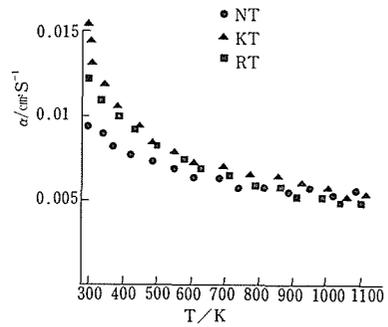


図7 六チタン酸アルカリ金属の熱拡散率

な値を示したが、互いに、それほど顕著な差はなかった。

#### 4.4.5 熱伝導率

$\kappa = \rho\alpha C_p$ の關係から求められた熱伝導率の値を図8に示した。空孔率の影響はMaxwell-Euc-

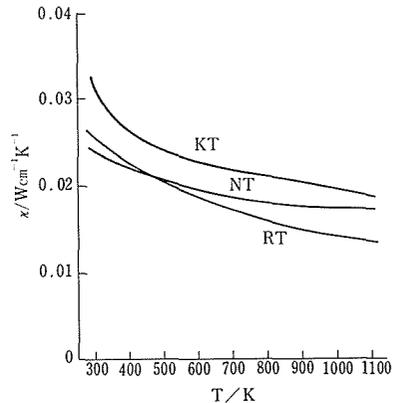


図8 六チタン酸アルカリ金属の熱伝導率

kenの式を用いて補正した。ここで、 $\alpha$ と $C_p$ には、図2及び3のデータの平滑値及びその外挿値を用いた。求められた値の確度は $\alpha$ と $C_p$ の確度から判断して、 $\pm 10 \sim \pm 15\%$ 以内と推定される。これらの300Kにおける値は、0.023~0.037 $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、800Kでは0.016~0.022 $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、温度の上昇と共に一様に減少している。三者の比較では、KTは全温度領域で一番大きな値を示し、高温域ではRTが最小の値を示している。これらの値はアルミナ焼結体の熱伝導率の大きさの10~15%、又、典型的な低熱伝導セラミックスの一つであるムライト焼結体のその30~50%程度の大きさであり、ここで調べられた六チタン酸アルカリはいずれも本質的に優れた断熱特性を

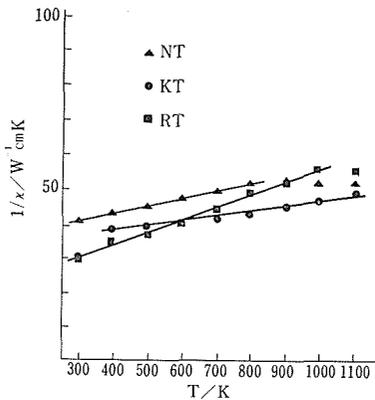


図9 六チタン酸アルカリ金属の熱抵抗

持っていると言える。

$1/\kappa$  の温度依存性を図9に示した。NTは800K以下、KTは400K以上、及びRTは300~1000Kで、良い直線関係が成立している。 $1/\kappa$ の温度係数及び定数項( )内の値として、NT:  $0.021 \text{ W}^{-1}\text{cm}$  ( $35 \text{ W}^{-1}\text{cmK}$ ), KT:  $0.021$  (28), 及びRT:  $0.035$  (20)が得られた。通常の化学量論的セラミックと比較した場合、ここで求められた定数項は非常に大きいことが特徴的である。一方、温度係数は、Keyesの式( $1/\kappa = \{ \bar{M}^{7/6} / 10.015 \times T_m^{3/2} \times \rho^{2/3} \} \times T$ : ここで、 $T_m$ : 融点(K),  $\bar{M}$ : 平均原子量)から計算することができる。それぞれの計算値は、NT:  $0.02 \text{ W}^{-1}\text{cm}$ , KT:  $0.02$ , となり、実測値から求められた値と良い一致を示すことが注目される。一般に、高対称性結晶の場合、 $1/\kappa$ の温度の一次項はフォノンのUmklapp過程による散乱、又、定数項は何らかの構造欠陥や不純物との相互作用によるフォノンの散乱に対応している。しかし、KTの場合、音速のデータから計算されたフォノンの平均自由行程は $8.4 \text{ \AA}$ (室温)である。この値は、粒界(粒径:  $>0.5 \mu\text{m}$ )や不純物(含有量:  $<0.1 \text{ wt}\%$ )との相互作用から仮定されるフォノンの平均行程より、はるかに短い。したがって、チタン酸アルカリの示す大きな定数項、したがって、低い熱伝導率はこれらの化合物に特徴的なb軸方向のトンネル構造に起因しているものと推定される。これらの事柄から、単結晶の熱伝導率は著しい異方性を示すと予想されるので、KTの単結晶の熱伝導率の測定を試みた。b軸方向では焼結体の値より大き

めの値を示したが、結晶が小さすぎることと、ルビーレーザー光に対し結晶が透明に近いため単結晶に関する研究は今後の課題として残された。

#### 4.5 吸音率

六チタン酸カリウム繊維の吸音率特性の測定を試みた。六チタン酸カリウム繊維(大塚化学製Tismo-D)に結合剤としてアルカリ樹脂5%を用いて厚さ7mmの板状に成形した。この成形体の密度は $0.4 \text{ g/cm}^3$ であった。

垂直入射法で測定した室温での吸音率の結果を図10に示す。本結果の吸音率はあまり良くなくて

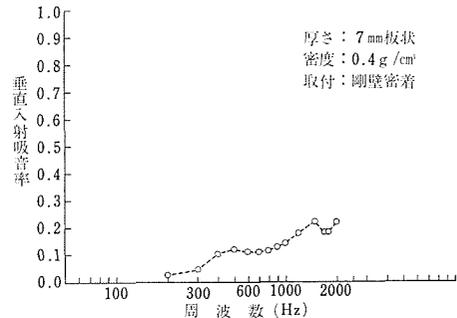


図10 六チタン酸カリウム繊維成形体の吸音率 (結合剤としてアルカリ樹脂5%を使用)

2000Hzで約22%であった。これは成形体の厚さを大きく、密度を小さくする成形技術の開発でもっと改善できる見込みである。繊維の耐熱性からみて将来は1200℃までの高温下での吸音材に利用できる見通しである。

#### 参考文献

- 1) S. Andersson and A. D. Wadsley, Acta Chem. Scand., 15, 663(1961)
- 2) M. Dion, Y. Piffard and M. T. Tournoux, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 917(1978)
- 3) H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger, Z. Kristallogr., 117, 411(1962)
- 4) K. L. Beny, et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 231(1960)
- 5) H. C. Gullledge, Ind. Eng. Chem., 52, 117(1960)
- 6) 太田進啓, 藤木良規, 窯業協会誌, 88, 9(1980)
- 7) H. Tanaka, N. Ohta and Y. Fujiki, Yogyo Kyokai Shi. 89, 275(1981)

チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究

- 8) 編集委員会編, セラミックス材料技術集成, 産業技術センター, 8-a)1044, 8-b) 753(1979)
- 9) 無機材質研究所研究報告書, No. 16, p. 67(1979)
- 10) 高橋洋一, 熱・温度測定と熱分析, p. 45(1974)
- 11) E. K. Belyaev, N. Sh. Safiullin, and N. M. Panasenko, *Inorg. Mat.*, 4, 78(1968)
- 12) R. C. Heckman, *J. Appl. Phys.*, 44, 1455(1973)
- 13) Y. S. Touloukian et al. (ed), *Thermal diffusivity*, TPRC Data Series, vol. 10, p. 378 (1973)
- 14) R. W. Keyes, *Phys. Rev.*, 115, 564(1959)

## 5. 実用材料への展望

### 5.1 プラスチック補強材

六チタン酸カリウムウイスカーは4.1節で詳述したような特性を有し極めて強靱な機械的強度を有し、アスペクト比(繊維長/繊維径)も大きいためプラスチック、セラミックス、金属等の強化性複合材料素材として有効である。特に熱可塑性プラスチックへの強化材として添加した場合には弾性率、引張強度、曲げ強度などが向上し、更に寸法安定性や耐熱性、耐摩耗性、表面の平滑性

表1 六チタン酸カリウム繊維強化熱可塑性樹脂の特徴

特徴	実用例
耐摩耗性の向上	摺動部品, 摩擦部品
等方性強化	寸法精度を要求する部品
表面平滑性の向上	外観重視部品, メッキ部品
マイクロ補強性(均一補強性)	精密部品
耐熱性の向上	耐熱性機械部品

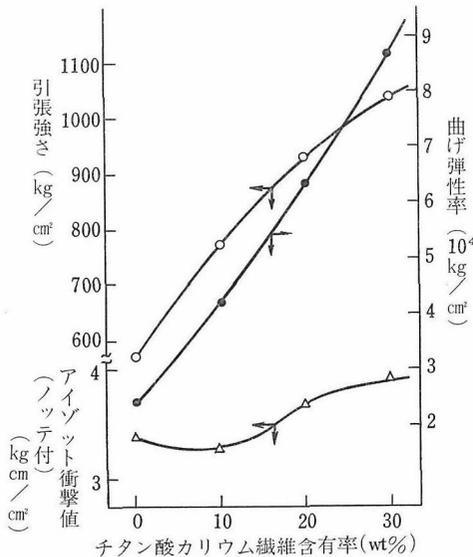


図1 六チタン酸カリウム繊維強化POMの力学特性 (POMはポリアセタールの略称)

およびプラスチックメッキへの下地特性改良などの秀れた諸特性が表われてくる(表1)。図1はポリアセタールを六チタン酸カリウム繊維で補強した場合の1例を示す<sup>1)</sup>。図2は6-ナイロンを約

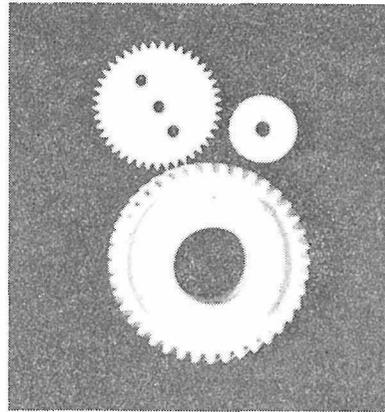


図2 約30%の六チタン酸カリウム繊維で補強した6-ナイロン製機械部品

30%の六チタン酸カリウム繊維で補強し、市販している機械部品の一部である。

### 5.2 ブレーキライニング材

自動車のブレーキライニング材の中でアスベストの一部を六チタン酸カリウム繊維で置換することにより摩擦と摩耗に対する性能改善が達成されている<sup>2)</sup>。この性能改善は六チタン酸カリウム繊維とアスベストの置換比率と結合剤であるフェノール樹脂量の関数とみなすことができる。代表的な例を図3に示す。最適複合組成では345℃まで一定の摩擦係数を示し、その平均係数は0.34であった。摩耗は低温ではアスベスト使用の場合と変化がないが、205~345℃の温度域では46%よくなる。また、六チタン酸カリウム繊維の摩擦材への適用にはモース硬度が3~4であることも見逃せない重要な因子である。結局、従来アスベスト単独使用のブレーキライニング材ではアスベストの熱的安定性が低いため摩擦係数が急に減少する。いわゆるフェード現象が起る温度が約230℃

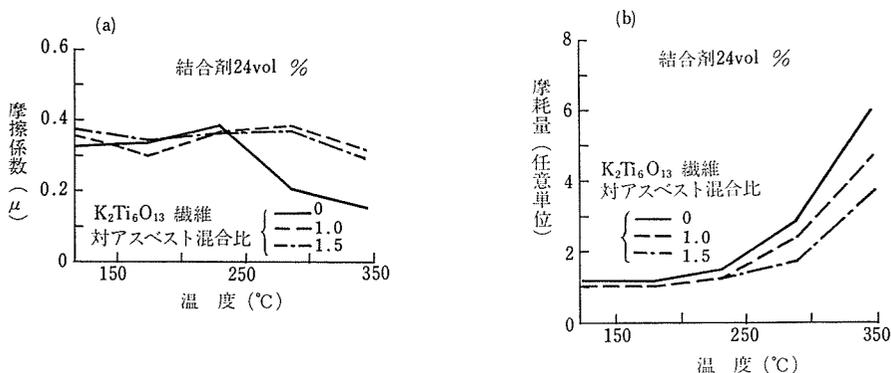


図3 フェノール樹脂結合剤 24vol %を使用したブレーキライニング材のなかで $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維とアスベストの種々混合比に対する (a)摩擦係数と温度の相関性, (b)摩耗量と温度の相関性

であったが、50%以上本繊維で置換してやれば350℃以上になる。特に重車両の長い坂道のブレーキ操作ではフェード現象が出現し、以前より改善の必要が望まれている。さらに本繊維を使用することにより吸湿性がなく、水と反応しないためにブレーキの異常効きやウォータリカバリーが改善され、不純物混入によるブレーキノイズも減少する。

本繊維の発がん性に対しては完全に評価されていないが、不活性物質として信じられている<sup>3)</sup>。

### 5.3 フィルターおよび隔膜材

六チタン酸カリウム繊維は親水性であるが、表面処理を行えば親油性にすることもできる。微細な繊維径のために薄く緻密で透過圧が低く透過率の良いフィルターの素材として使用されている。酸やアルカリや種々な薬品の溶液に対しても有害な成分の溶出がないので飲料や医薬品用フィルターにも有効である。

一般に有機繊維は親水性が弱く、無機繊維は耐アルカリ性が弱い。六チタン酸カリウム繊維はこれらの欠点がなく、アルカリバッテリーの隔膜や電解隔膜の素材に適している<sup>3)</sup>。特に、ニッケル-亜鉛アルカリバッテリーに用いた場合には通常発生する有害な亜鉛 dendrite が発生しなくなると云う副次的効果もある。

### 5.4 耐熱・断熱材

米国航空宇宙局では六チタン酸カリウム繊維とけい酸ゾルを主原料とした耐熱・断熱材を開発し

た経緯があり初期のサターンロケットのロケットノズルの断熱材として使用している<sup>4)</sup>。同じく米国では可燃性危険物の輸送容器、貯蔵容器などに表面コーティング材の素材として使用している。例えばデソート社のLPGタンク車の防爆試験で吹き付けによる表面コーティングを施すことにより、無コーティングの場合より約60分以上爆発までの時間を延長させたという報告がある。

なお、耐熱・断熱材料の利用は省エネルギーと安全対策の立場から重要であり、塗料の他にもシート、マット状に成形加工すれば用途は益々発展することが期待される。

### 5.5 イオン吸着材

層状構造を有する二チタン酸カリウム繊維及び四チタン酸カリウム繊維の誘導体として合成した結晶質チタン酸繊維はセシウムやストロンチウムイオンを選択的に吸着することが明らかにされており、高レベル放射性廃液処理材として有効である。さらに、吸着体を焼成処理することにより化学的に安定なチタン酸塩として鉱物固化することができる。例えばセシウムイオンは吸着体にアルミナを添加して1000℃以上で焼成すればオーランド型<sup>5)</sup>の鉱物プリデライト( $Cs_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ,  $1.5 < x < 2$ )の結晶格子の中に、ストロンチウムイオン吸着体を焼成するだけでストロンチウムペロブスカイト( $SrTiO_3$ )の結晶格子の中にそれぞれ閉じ込めることができる。

また、結晶質チタン酸は高レベル放射性廃棄物固定化体の地層処分の際に不可欠である人工バリ

ヤー材としても大いに期待されている。

本イオン吸着材は以上のような特殊な用途の他にも一般の工場廃液の浄化材，有用微量金属の回収材などをはじめ広い分野での利用が期待されている。

## 5.6 その他の工業材料

六チタン酸カリウム繊維の耐熱・断熱性を応用する用途は将来益々発展して行くことと思われるが，その一つ4.5節で述べた耐熱吸音材としてもオートバイや自動車部材に利用できそうである。自動車排ガス浄化用触媒の担体にも利用が期待される。一方，電線などの被覆材料としても耐熱・断熱性が要求されるので長繊維の応用に適している。仕様は異なるが建材の鉄骨被覆等も従来よりアスベスト素材が使用されているが，表面コーティング技術の開発とともにアスベストに代って充分断熱性能を向上させて応用できそうである。

将来の問題点は耐熱性及び断熱性の原因がどこにあるのかを究明し，現在の溶融点(1370℃)より

更に高い耐熱性材料をチタン酸カリウム繊維の関連材料として創造したいものである。

## 参 考 文 献

- 1) 千々和史郎，R&Dレポート，No. 20，シーエムシー，118(1981)
- 2) J. A. Mansfield, M. L. Halberstadt, S. R. Riccitiello and S. K. Rbee, NASA-TN-D 8363(1976)
- 3) NASA, Technology Utilization Program Report 1974, sp-5120 44(1975)
- 4) V.F. Seitzinger, NASA, x-63267(1965), NASA, x-53646(1967)
- 5) Y. Fujiki, Y. Komatsu. and N. Ohta, Chem. Lett. (1980)1023
- 6) Y. Komatsu and Y. Fujiki, Chem. Lett., (1980)1525
- 7) T. Sasaki, Y. Komatsu. and Y. Fujiki, Chem. Lett. (1981)957
- 8) 藤木良規，小松優，佐々木高義，太田進啓，日本化学会誌，(1981)1656

## 6. 研究成果

### 6.1 発表論文

藤木良規, 千々和史郎, 坂根講二, “工業材料としてのチタン酸カリウム繊維” 工業材料, 27, 51 (1979)

太田進啓, 藤木良規, “四チタン酸カリウム繊維から六チタン酸カリウム繊維及びアナターゼ繊維への変換過程” 窯業協会誌, 88, 1, (1980)

藤木良規, 太田進啓, “四チタン酸カリウム繊維の成長反応” 窯業協会誌, 88, 111 (1980)

藤木良規, “チタン酸カリウム繊維の自動車への適用” 自動車技術, 34, 874 (1980)

太田進啓, 藤木良規, “四チタン酸カリウム繊維の製造履歴と化学的性質の相関性” 窯業協会誌, 89, 34 (1981)

Y. Fujiki, “Application of Potassium Hexatitanate Fibers to Automotive Materials”, JSAE Review, Nov., 91 (1981)

H. Tanaka, N. Ohta and Y. Fujiki, “Strength of Sintered Potassium Hexatitanate”, Yogyo-Kyokai-Shi, 89, 275 (1981)

藤木良規, “チタン酸カリウム繊維とその誘導体”, 日本複合材料学会誌, 7, 131 (1981)

藤木良規, 大坂俊明, “二チタン酸カリウム繊維の水和と誘導体”, 窯業協会誌, 90, 27(1982)

### 6.2 特許出願

#### 6.2.1 国内

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
56. 10. 16	56-165358	繊維状チタン酸カリウムの製造法	藤 木 良 規

#### 6.2.2 国外

出 願 国	出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
米 国	57. 2. 25	352217	Process for Manufacturing Fibrous Potassium Titanate	藤 木 良 規

---

発行日 昭和57年11月18日

無機材質研究所研究報告書第34号

チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
筑波研究学園都市  
電話 0298-51-3351

---