

《解説》

チタン酸カリウムウイスキー

成田 祐喜, 近内 秀文

川鉄鋳業株式会社技術研究所

チタン酸カリウム ($K_2O \cdot nTiO_2$) ウイスキーは n が 2~4 の組成範囲で層状構造を, n がこれより大きくなるとトンネル構造をもつ。

n が 6 のトンネル構造の六チタン酸カリウムウイスキーは高強度, 高じん性, 高アスペクト比を有し, かつ, 酸・アルカリに対して耐性である。したがってエンジニアリングプラスチックなどの強化材, 摩擦材, 化学工業材料などの応用ですぐれた特性を発揮している。

また, 層状構造の二, 四チタン酸カリウムウイスキーからホスト・ゲスト反応によって誘導される材料は, 新たな機能性 (触媒, イオン交換など) が予測され期待がもたれている。

本報では, これらの材料に関する結晶構造, 合成プロセス, 基本物性と用途展開について総説したものである。

1. はじめに

ウイスキーは, 理論値に近いといわれる機械的強度と耐熱性, 耐摩耗性, 耐薬品性などの特性を生かして, WRP (Whisker Reinforced Plastics), WRM (Whisker Reinforced Metals), WRC (Whisker Reinforced Ceramics) などの複合材料用に期待されている。商品化されているウイスキーは, 研究段階のものも含めると 20 種類近くにもなる。

中でもチタン酸アルカリ金属化合物 ($M_2O \cdot nTiO_2$; M はアルカリ金属) 系列中のチタン酸カリウムウイスキー ($K_2O \cdot nTiO_2$) は 1958 年, Du Pont 社の特許公開によって人工鋳物繊維として世に知られるようになってから活発に研究されるようになった。この材料は n が 2~4 の組成範囲で層状構造を, n がこれより大きくなるとトンネル構造に移行し, 前述の補強効果以外にもイオン交換などの特性をもつため広く利用され, 現在年間数千 t の規模にまでなっている。

又, 最近では M_2O と TiO_2 からなる 2 元素において, 組成と結晶構造を軸にした一連の誘導体のホストゲスト反応は, 材料創製の新しい概念として注目されている。

本報では, チタン酸カリウムの構造, 合成法及びその用途に関して総説する。

2. チタン酸カリウムの種類と結晶構造

チタン酸カリウムには何種類かの物質が知られているが, それらの代表的な物質に関して表 1 に結晶学的性質, 図 1 に結晶構造, 図 2 に K_2O - TiO_2 系状態図¹⁾ を示した。

2.1 二, 四チタン酸カリウムと水和チタン酸カリウム

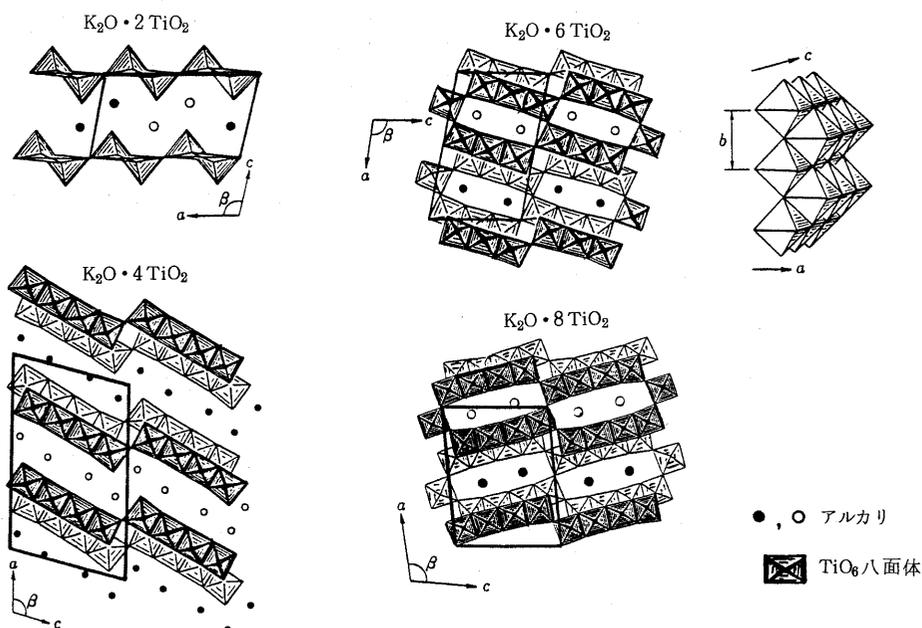
二チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 2TiO_2$)¹⁾ は TiO_6 六面体が連鎖してつくる層状構造で, 層間のカリウムは溶出しやすく水和反応をおこす。融点は 965°C である。

四チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 4TiO_2$)²⁾ は TiO_6 八面体 4 個による連なりが, 短冊状の骨格構造をもち, 層間にカリウムが存在している。ウイスキー状をとりやすく, その成長方向は紙面に垂直な方向である。層間のカリウムは移動しやすく, 水や酸に浸けると容易に溶出し, 水和物を作る。四チタン酸カリウムの比重は 3.45 で, 融点は 1114°C とされている。

水和チタン酸カリウムには, 現在 7 相考えられており, $X_I (2K_2O \cdot 11TiO_2 \cdot 3H_2O) \sim X_{VII} (2TiO_2 \cdot H_2O)$ 相³⁾ と呼んでいる。それらの X 線回折パターンを図 3 に示す。相の番号が大きくなるほど水和が進み, カリウムが減り, 水和量が増大する。 X_I 相および X_{VII} 相に代表される水和チタン酸カリウムは, 四チタン酸カリウムや六チタン酸カリウムに比べ反応性が高く, 触媒担体, イオン交換体, イオン吸着

表1 チタン酸カリウムの結晶学的性質

性 質	物 質			
	$K_2O \cdot 2TiO_2$ ¹⁾	$K_2O \cdot 4TiO_2$ ²⁾	$K_2O \cdot 6TiO_2$ ⁵⁾	$K_2O \cdot 8TiO_2$ ⁶⁾
結 晶 系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系
空 間 群	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m
格子定数	a (Å)	11.37	18.25	15.582
	b (Å)	3.80	3.791	3.82
	c (Å)	6.62	12.01	9.112
	β (°)	100.1	106.4	99.764
単位格子中の分子数 Z	2	4	2	2
密 度 (計算値) g/cm ³ (実測値) g/cm ³	2.998	3.45 ⁹⁾	3.581	3.45
	—	3.39	3.579 ¹⁰⁾	—
融 点 °C	965	1114	1370	760 (分解)

図1 チタン酸カリウムの結晶構造^{1,2,5,6)}

体などのホストゲスト反応に応用される。さらに、この高い反応性を利用して、チタニアウィスカーやチタン酸バリウムウィスカー、チタン酸ストロンチウムウィスカーなどを合成する出発原料としても有用である。

現在工業生産されている六チタン酸カリウムウィスカーのほとんどがこの四チタン酸カリウムの中間相を経て作られている。

2.2 六チタン酸カリウム

六チタン酸カリウム($K_2O \cdot 6TiO_2$)⁵⁾では、 TiO_6 八面体が3個ずつ連なってできたb軸方向のトンネル骨格構造にカリウムが存在している。四チタン酸

カリウム同様ウィスカー状をとりやすく、その成長方向は紙面に垂直な方向でトンネル軸と平行である。このトンネル内のカリウムは安定で溶出しにくく、 K_2O - TiO_2 系で最も化学的に安定な化合物である。比重は3.58で、融点は1370°Cである。

2.3 八チタン酸カリウム

八チタン酸カリウム($K_2O \cdot 8TiO_2$)は最近確認された物質⁶⁾で、 TiO_6 八面体が4個連なったトンネル構造と考えられている。不安定で760°C程度で六チタン酸カリウムとアナターゼに熱分解する。カリウムの移動性も比較的高く、六チタン酸カリウムより安定性に欠ける。その特性に関しては不明な点が多

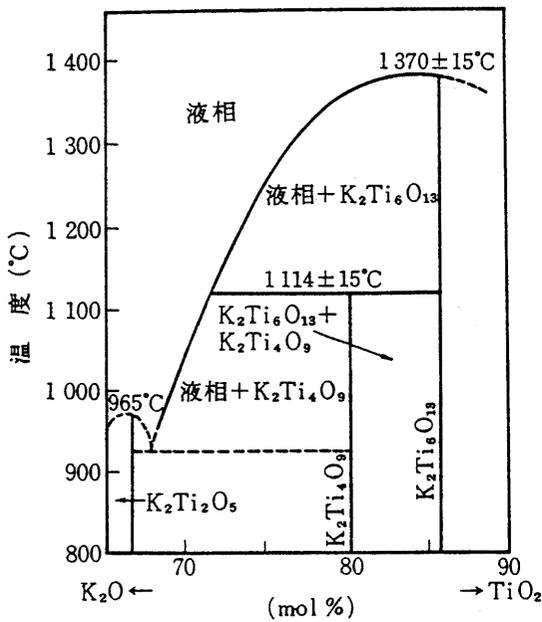


図2 K_2O - TiO_2 系状態図⁴⁾

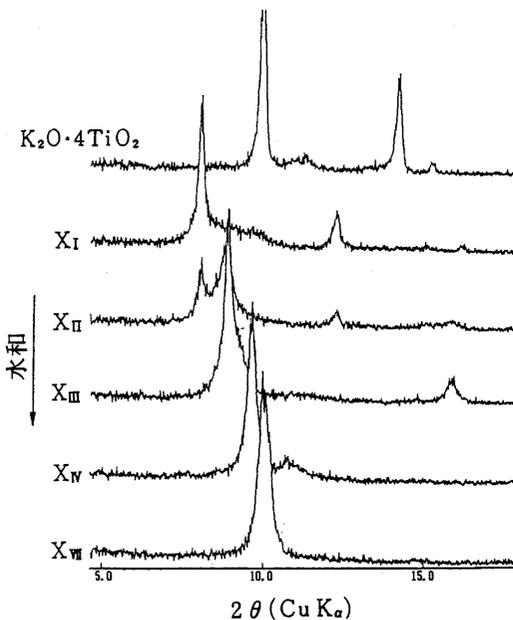


図3 四チタン酸カリウム誘導水和物のX線回折パターン(30°C乾燥物)⁹⁾

く、研究の余地が残されている物質である。

3. チタン酸カリウムウイスカーの合成法

3.1 水熱合成法

チタン酸カリウムウイスカーの合成法としては古

典的かつ基本的合成方法で、オートクレーブを使用するため生産コストは高いが、合成される六チタン酸カリウムウイスカーの性状は合成法中最も優れているといわれている。

二酸化チタン(あるいは水酸化チタン)と水酸化カリウム(あるいは炭酸カリウム)を原料に、オートクレーブ内で300~700°C、数百~数千気圧下での水熱合成⁷⁾が基本になる。カリウム原料の濃度は高い程生成速度が速いので、二酸化チタンの3倍~10倍モルの濃度が使用される。

一方、反応性を高める目的で、反応によって生じる水を脱水するために、4価より原子価の低いチタン化合物または金属チタンを出発原料中に添加するか、あるいは亜鉛を反応容器内に反応系とは離して置く改良法⁸⁾がある。

さらに、液体のカリウム原料を用いる代わりに、 K_2O - TiO_2 系のガラス(K_2O/TiO_2 モル比が約1.5)を作り予備反応を行い、反応液として水またはカリウム溶液で行う改良法⁹⁾もある。

これらの水熱合成法は、高圧、高濃度アルカリ中での反応であるため、生産性とコストの問題が多く、実用化はされていない。チタン酸カリウムウイスカーが注目され、工業材料としての地位を確保するためには、図4に示す日本を中心とした安価な合成プロセスの開発が大きな役割をはたした。

3.2 フラックス法(融剤法)

フラックス(KCl , $KCl-KF$, $K_2O-B_2O_3$, K_2O-MoO_3 など)を溶融させ、その中で二酸化チタンと炭酸カリウムを反応させる方法。フラックスを変えれば他のチタン酸アルカリも合成できる。

基本的には、二酸化チタンと炭酸カリウムを K_2O/TiO_2 モル比で1/2~1/8になるように調整した混合物を、溶融したフラックス中に飽和するまで溶解させた後、フラックスを蒸発させるか、あるいは冷却させることにより過飽和状態とし、チタン酸カリウムウイスカーを析出させる。残留するフラックスは水などによって溶出除去され回収、再利用される。

KCl , $KCl-KF$ 系フラックスを用いる場合¹⁰⁾には、出発原料に対してフラックスを90倍モル以上を必要とし、1100°C~1200°Cで溶融し、795~1100°Cでウイスカーを析出させ、その後徐冷する。フラックスは温水で除去する。ウイスカー析出温度が高い場合は六チタン酸カリウムが、 KF を用いた場合にはフッ素を含んだ四チタン酸カリウム($K_2Ti_4O_9-xF_{2x}$)が得られる。フラックスが安価で、分離

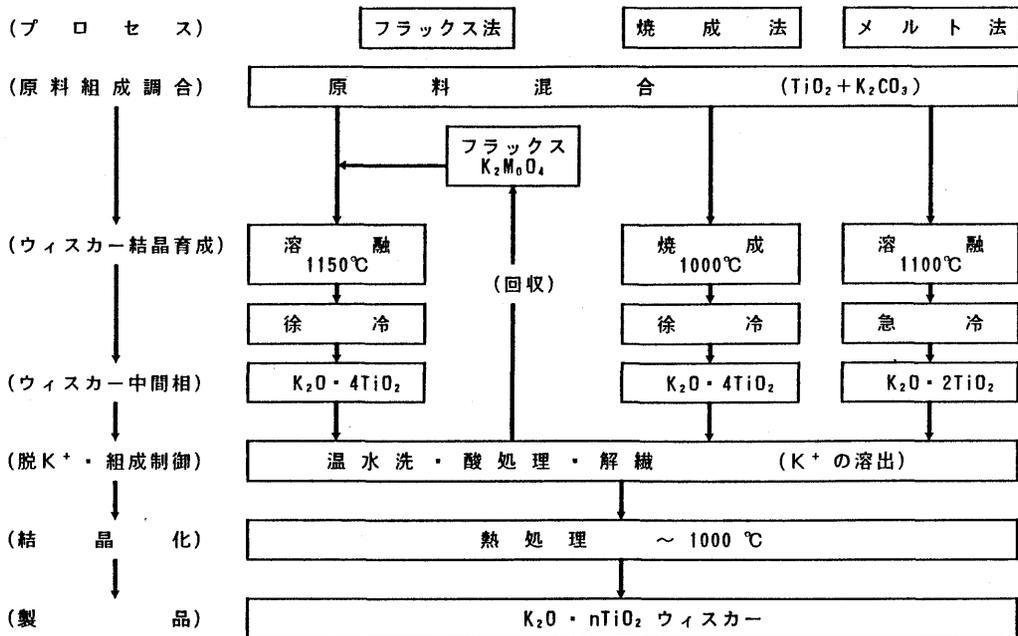


図4 チタン酸カリウム whisker の工業プロセス

も容易であるが、フラックス量が多くまた揮発性であるため実用的には問題が多い。Du Pont 社の“TIPERSUL”の製法と推定されている。

K₂O-B₂O₃系フラックス法¹¹⁾は、フラックス(K₂O/B₂O₃モル比1~1/3)が出発原料の0.5モル以上と比較的少ないが、水に溶けにくいフラックスであるため whisker を分離回収するのが困難であり実用化されていない。

前述した問題の多いフラックス法に対して、昭和52年、科学技術庁無機材質研究所の藤木等が、フラックスとしてK₂MoO₄またはK₂WO₄を用い、生産性の良い合成法を開発した^{12,13)}。合成法を図4に示す。フラックスは出発原料の2~3倍モルで、原料のK₂O/TiO₂のモル比が約1/6以上になると四チタン酸カリウムの生成量が多くなる。フラックスと原料を約1150°Cで溶融し、その後約950°Cで数時間放置後、室温まで徐冷することにより whisker が析出する。得られる whisker は四チタン酸カリウムで、酸洗、水洗によりカリウムを溶出させ、六チタン酸カリウムに組成を合せた後約1000°Cで熱処理し最終製品とする。フラックスの揮発がなく、フラックスの分離回収がやすく、長い whisker が得られやすいことを特徴とするが、フラックスの価格が高いのが欠点である。

3.3 焼成法 (固体反応法)

基本的には、炭酸カリウム (あるいは水酸化カリウム) と二酸化チタン (あるいは水酸化チタン) を K₂O/TiO₂モル比で1/4~1/6で混合したものを、600~1100°Cで焼成し、得られた焼成体を粉碎、洗浄しチタン酸カリウム whisker を得る方法である。whisker の収率を上げるため KCl などの第三成分を添加する場合¹⁴⁾もある。この方法は連続操業が可能で、大量生産に適しているが、whisker の長さが比較的短い(数μm~十数μm)欠点がある。

Du Pont 社の“Fybex”はこれに近い方法で製造されたものと推定されている。

一方、より長い whisker を安定して生産するため四チタン酸カリウムの中間相を経て合成する新合成法の研究が国内において活発に行われた。千葉工業大学の清水等¹⁵⁾は焼成前の原料調整に工夫をし、whisker が長く成長しやすく、しかも単繊維にほぐしやすい四チタン酸カリウムを、中間相として得て、脱カリウム後熱処理にて六チタン酸カリウム whisker を合成する方法を開発した。原料混合K₂O/TiO₂モル比(1/2.5~1/6)-Kneading(25wt% H₂O)-Drying(80°C 3日間)-Calcination(1000°C, 100時間)の一連の特徴的原料調整法よりKDC法といわれている。さらに、この複雑な原料調整工程を省略する方法として、原料混合粉体をプレス成型し

て焼成するディスク法¹⁶⁾も考案された。

さらに、藤木等¹⁷⁾は図2の K_2O-TiO_2 系状態図にも示されるように、 $K_2O \cdot 4TiO_2$ が $1114^\circ C$ で分解し、 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 固相と液相になることに着目した合成法(徐冷焼成法)を開発した。出発原料を $1150^\circ C$ で分解溶解し、その後で $950^\circ C$ まで徐冷することにより $K_2O \cdot 4TiO_2$ と液相の急冷相である $K_2O \cdot 2TiO_2$ の混合相ウイスカーを得て、酸洗・水洗などにより脱カリウムし、六チタン酸カリウムの平均組成のウイスカーを合成する。長いウイスカーは得られにくいとされているが、生産性は高い。

3.4 メルト法(溶融法)

清水等の開発した方法で、 K_2O/TiO_2 モル比を1/2にした原料($K_2O \cdot 2TiO_2$ の融点は $985^\circ C$)を $1100^\circ C$ で溶融し、急冷後二チタン酸カリウムウイスカーの集合体(固化物)を得て、脱カリウムをした後、六チタン酸カリウムのウイスカーを合成する。この方法は、二チタン酸カリウムウイスカーが水処理によって容易にほぐれる点を利用している。ウイスカーの生成を助長するため KCl 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 などの第三成分を添加すると効果的であることが知られているが、ウイスカー形状としてはアスペクト比が小さくまだ十分とはいえない。

4. チタン酸カリウムウイスカーの特徴

4.1 物理的性質

チタン酸カリウムウイスカーの代表的物質は六チタン酸カリウムで、表2にその物理的性質^{18,19)}を示す。

最大の特徴は引張強度が 700 kgf/mm^2 と理論強度に近い値になっている点である。

写真1は工業的に生産されているウイスカー(川鉄鉱業製:製品名TIBREX)で、写真2はWRPでの補強効果を損なうことなく、ノーバインダーでウイスカーを特殊造粒したもののSEM像である。この造粒品は、表3に示すように、ハンドリング性と流動性を向上させながらも、プラスチックマトリックス中への分散性を維持することができるため、生産性の向上と作業環境の改善が、素材の機能を失わ

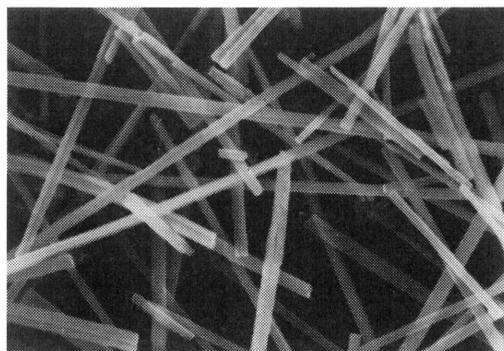
表2 チタン酸カリウムウイスカー(川鉄鉱業製TIBREX)の物理的性質

項目		物性値
一般物性	化学組成	$K_2O \cdot 6TiO_2$ ($K_2Ti_6O_{13}$)
	色相・形状	白色針状結晶
	平均繊維長	10~20 μm
	平均繊維径	0.3~0.5 μm
	真比重	3.5
	かさ比重	0.05~0.15
	含水率	0.3%以下
	pH(水中分散)	7~9
比表面積	4~6 m^2/g	

(文献値)

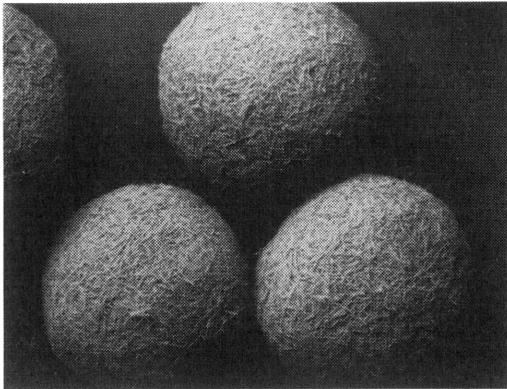
力学物性	モース硬度 ¹⁸⁾	4
	引張強度 ¹⁹⁾	700 kgf/mm^2
	引張弾性率 ¹⁹⁾	28,000 kgf/mm^2
熱物性	融点 ¹⁸⁾	1370±15 $^\circ C$
	熱膨張係数 ⁴¹⁾	$6.8 \times 10^{-6}/^\circ C$
	熱伝導率 ⁴¹⁾	1.5 $\text{kcal/m.h.}^\circ C$ (760 $^\circ C$)
	比熱 ¹⁸⁾	0.22 $\text{cal/g.}^\circ C$
	最高使用温度 ¹⁹⁾	空気 : 1204 $^\circ C$ 不活性ガス : 1204 $^\circ C$ 水素 : 538 $^\circ C$ 水素(75%)窒素(25%) : 954 $^\circ C$ 減圧(10^{-5} Torr) : 982 $^\circ C$
電気物性	電気抵抗 ¹⁹⁾	$3.3 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ (25 $^\circ C$) $3.4 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ (300 $^\circ C$)
	誘電特性 ¹⁹⁾ (100 KHz)	ϵ : 3.5~3.7
		$\tan \delta$: 0.06~0.09

* 粉体70%充てん率



1 μm

写真1 工業的に生産されているチタン酸カリウムウイスカー(川鉄鉱業製TIBREX)



100 μm

写真2 チタン酸カリウムウイスカーの造粒子
(川鉄鉱業製 TIBREX-G)

表3 チタン酸カリウムウイスカー
(川鉄鉱業製TIBREX)造粒子
の物性

形態	物 性		
	かさ比重	安息角(度)	流動時間(sec)*
粉状品	0.05~0.15	55~65	閉そく
造粒子	0.3 ~0.5	38~42	1~2

* 84mmφ×35mmφ×78mmHのコーン型シュートからの排出時間(sec)

ずに行えるのが特色となっている。

現在商品化され、また研究開発の対象になっているウイスカー群の中でのチタン酸カリウムウイスカーの位置付を示したのが表4²⁰⁾である。

チタン酸カリウムウイスカーは価格が安いので、ウイスカーの中では生産量が最も多く、ウイスカー市場の7割程度を占めているとみられる。チタン酸カリウムウイスカーのメーカーとしては現在7社あり、その製品の性状は表5²⁰⁾のようになっている。

4.2 化学的性質

六チタン酸カリウムウイスカーは表6²¹⁾に示すように化学的に安定で、耐酸性、耐アルカリ性を示す。一方、四チタン酸カリウムウイスカーは層状構造に起因する陽イオン交換性に優れた性質を示し、それらより誘導される物質は次に述べるようにその応用面に期待がもたれている。

5. チタン酸カリウムウイスカーの用途とその可能性

チタン酸カリウムウイスカーは、マイクロな充填補強性を生かしたエンジニアリングプラスチックの強化以外にも、耐摩耗性を生かした摩擦材、耐熱性や低熱伝導率を利用した断熱材料などの複合材料に多く利用されている。また、電気絶縁材料やウイスカー表面に導電性を付与した導電材料などの電気電子材料とイオン交換性を生かしたホストゲスト反応材料にも利用されまた多くの研究が現在も活発に行われている。その用途展開を図5に示す。

5.1 複合材料

(1) 強化複合材料

エンジニアリングプラスチックを利用した工業材料の軽量・高機能化において、ウイスカーをマトリックスに複合化(WRP)させる技術は一般的なものとなりつつある。

ウイスカーを複合化させた材料の力学的特性(強度と弾性率)は次式の複合則によって予測²²⁾できる。

$$\delta_c = \delta_f \cdot V_f + \delta_m (1 - V_f) \quad (1)$$

δ_c : 複合材料の強度, δ_f : ウイスカーの破断応力, δ_m : マトリックスの破断応力, V_f : ウイスカーの体積率である。

ウイスカーの長さ l が十分長いとき、すなわち臨界長 $l_c (= \delta_f \cdot r / \tau)$ より十分長いとき δ_c は次式のように示される²³⁾。

$$\begin{aligned} \delta_c &= \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) \delta_f \cdot V_f + \delta_m (1 - V_f) \\ &= \left(1 - \frac{\delta_f \cdot r}{2\tau l}\right) \delta_f \cdot V_f + \delta_m (1 - V_f) \end{aligned} \quad (2)$$

r : ウイスカーの半径, τ : ウイスカーのマトリックスからの引抜抵抗力

この(2)式に示されるように、 δ_f が 700 kgf/mm² と高いチタン酸カリウムウイスカーでは、アスペクト比 ($l/2r$) の高い材料(ウイスカー形状)であれば、小さい充填率 (V_f) でも高機能化が図れることがわかる。弾性率についても同様に示される。図6にPA-6(6-ナイロン)、図7にPBT(ポリブチレンテレフタレート)におけるチタン酸カリウムウイスカー(TIBREX)の補強効果の結果を示す。

チタン酸カリウムウイスカーは、以上のマイクロ補強性以外にも低摩擦性、寸法精度の安定性、図8に示す表面平滑性、図9の耐熱性などにおいて優れた特性を備えているため、表7²⁴⁾のように小型車車な

表4 ウィスカカーの種類と一般物性²⁰⁾

物質名と化学組成	比重	直径 μm	長さ μm	引張強度 kgf/mm ²	弾性率 kgf/mm ²	モース 硬度	融点 ℃	耐熱性 ℃	市販品の価格 円/kg
チタン酸カリウム	3.3	0.1 ~ 1.5	10 ~ 100	700	28,000	4	1,370	1,200	1,000 ~ 2,000
炭化珪素	3.18	0.05 ~ 7	5 ~ 200	2,100	49,000	9	2,690	1,600	3万 ~ 10万
窒化珪素	3.18	0.1 ~ 0.6	5 ~ 200	1,400	39,000	9	1,900		10万
硼酸アルミニウム	2.93	0.5 ~ 1.0	10 ~ 30	800	40,000	7	1,440	1,200	2,200 ~ 3,500
マグネシウムパイロボレート	2.9	0.5 ~ 2	20 ~ 400	> 400	27,000	5.5	1,340	1,000	
マグネシア	3.58	0.5 ~ 5	200 ~ 2000	100 ~ 800			2,800	1,600	
塩基性硫酸マグネシウム	2.3	< 1.0	10 ~ 100					250	600
酸化亜鉛	5.78	5	2 ~ 300	1,000	35,000	4			1,500 ~ 2,000
サファイヤ	3.96	1.0		2,100	43,000	9	2,040	1,600	
ムライト	0.5 ~ 1								
硫酸カルシウム (石膏)	2.96	0.1 ~ 2	20 ~ 150	210	18,000	3	1,450	1,000	
酸化チタン	4.2	0.05 ~ 0.15	3 ~ 12						
二硼化チタン	4.48	< 1	~ 50 ~						
カーボン (グラファイト)	2.25	~ 2.0	~ 200	700 ~ 2,100					5万 ~ 10万
ポリオキシメチレン	1.49	1 ~ 3	~ 150		10,000				
ポリ (P-オキシベンゾイル)		1 ~ 2	50 ~ 70		5,000 以上				

表5 チタン酸カリウムウィスカーのメーカーと性質²⁰⁾

メーカーと商品名		色相・形状	化学組成	平均径 μm	平均長 μm	比重	pH (水中分散)
川鉄鉱業	タイブックス	白色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.3~0.5	10~20	3.5	7~9
大塚化学	ティスモD	白色針状	$K_2O \cdot 8TiO_2$	0.2~0.5	10~20	~3.3	7~9
	ティスモL	白色針状	$K_2O \cdot 8TiO_2$ $1/2H_2O$	0.2~0.5	10~20	~3.3 3.	8~11
	ティスモN	白色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.2~0.5	10~20	~3.3	7~8
日本ウィスカー	トフィカY	淡黄色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.3~1.0	10~20	~3.3	8~10
	” N	淡黄色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.3~1.0	10~20	~3.3	7~8
	” 1B	黒色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.3~1.0	10~20	~3.3	8~10
九州耐火煉瓦 クボタ	キスパック	白色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.8~1.2	30~50	3.28	6~8
	ティーザクス	乳白色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.5~2.0	10~30	3.53	
チタン工業	HT-300	白色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.4~0.6	20~40	3.3	6~8
	HT-30	白色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$	0.3~0.5	10~20	3.3	6~8
イソライト工業	KTファイバー	白色針状 淡黄色針状	$K_2O \cdot 6TiO_2$				

表6 チタン酸カリウムの化学的性質²¹⁾

	$K_2O \cdot 6TiO_2$	$K_2O \cdot 4TiO_2$
カリウム溶出性	<ul style="list-style-type: none"> ・沸騰水18時間でも不可 ・B_2O_3と500℃で熔融すると4時間で88%抽出 	<ul style="list-style-type: none"> ・室温蒸留水中63時間で70.9%抽出 ・希薄酸溶液で簡単に100%抽出
分解性	<ul style="list-style-type: none"> ・HF, 熱H_2SO_4, $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 溶液および6N HClで数日間の煮沸で分解 ・30%アルカリ溶液に沸点で安定 	<ul style="list-style-type: none"> ・濃H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$の熱混液で分解
吸湿性	<ul style="list-style-type: none"> ・湿度47%で0.34%, 90%で1.7% 	<ul style="list-style-type: none"> ・室温大気中で20時間で3.5%, 700時間で9.0%
イオン交換性	—	<ul style="list-style-type: none"> ・陽イオン交換性に富む4μmのウィスカーでCa^{2+}に対して0.25 meq/gの対実容量

どの精密部品に多く使用されている。

金属の強化複合材料(WRM)では, Al, Ni, Ti, $Cu^{20)}$, Al合金(AC8A, AC4C, 6061^{26,27)} についての研究があり, 図10のような強度向上が得られている。

無機材料の強化(WRC)では, クラックの伝播距離が延び, かつウィスカーの引き抜き抵抗による強じん化(破壊靱性値(K_{IC})の向上)が最大の狙いであるが融点が低いので研究例は少ないが, グラスライニングの強化に使用されつつある。

また, アスベストの代替として他の強化材と混ぜて建材用に使用することが可能であり, 応用が進められている²⁸⁾。

(2) プラスチック・メッキ用基材

従来, プラスチックへのメッキはABS樹脂にし

かできなかったが, 高密度ポリエチレン(HDPE)にチタン酸カリウムウィスカーを複合させたWRPでもメッキが施せるようになった²⁹⁾。方法は, サンドブラストでWRPの表面に傷をつけてウィスカーを露出させ, 塩化スズでセンシタイジングし, さらに銀を固着させ, 無電解銅メッキさらに電気ニッケルメッキを施すものである。これにより, ほとんどのプラスチックにメッキできるようになる。

(3) 摩擦材料

米国航空宇宙局(NASA)での研究³⁰⁾によると, アスベスト系摩擦材料が190℃で効果がなくなる(フェード現象)のに対して, チタン酸カリウムウィスカーは350℃まで性能を維持し, かつ摩擦力が約50%向上し, 摩擦量が約32%減少するとの結果が報告されている。現在この特性を生かし, 自動車用

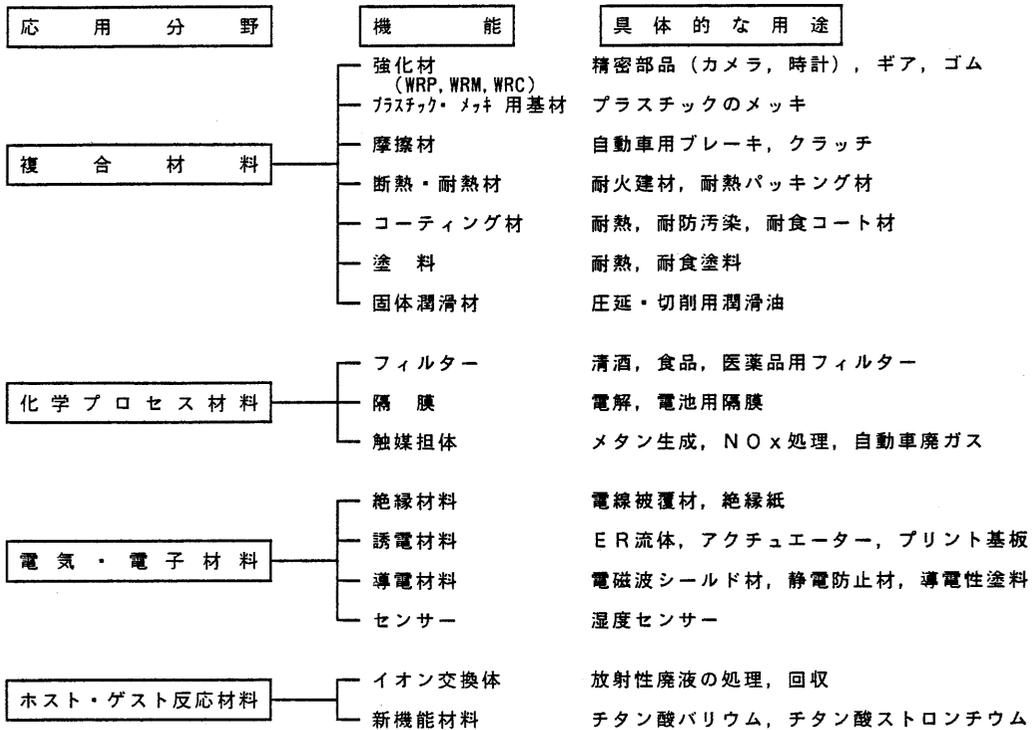


図5 チタン酸カリウムウイスカーの応用分野

のブレーキライニング, ディスクパッド, クラッチフェージング等にアスベストの代替として使用されている。

(4) 断熱・耐熱材料

もともとチタン酸カリウムウイスカーは高耐熱, 低熱伝導率, 高赤外線反射率 (0.9~2.4 μm 赤外線の透過率は3.4%, チタン酸カリウムウイスカー不織布1.73mm厚) を特徴とした航空宇宙用の耐熱材料として開発され, シリカゾルと複合し, ロケットノズルの断熱材としてNASAが使用した。ブロック状の断熱材, 耐火材での研究⁸¹⁾でも, 1300℃以下では熱ショックに強い結果が得られている。

(5) コーティング材, その他

断熱・耐熱特性, 耐薬品性, 耐摩耗性を利用し, シリコン樹脂やシリコン塗料と組み合わせたコーティング材や塗料が開発され, 防食, 耐熱, 耐候などの分野で使用されている。無機バインダーと組み合わせたコーティング材は建材, 産業機器の耐食性向上用としても利用されている。

例えば図11のコーティング材の表面平滑性に示されるように, タイルに匹敵する表面粗度が得られており美観, 耐熱性と耐汚染性でも優れるため, 多

く利用されている。

さらに, 圧延, 切削加工, プレス加工などに利用される潤滑油の高温 (100~450℃) 域での焼付 (ヒートスクラッチ) 防止用に, 固体潤滑材としても開発⁸²⁾されている。

吸音材としての利用では, アルカリ樹脂5%との7mm厚複合成形体 (密度0.4 g/cm³) で, 2000Hzの吸音率 (垂直入射法) が約22%に達しており, さらに改良が進められている。

5.2 化学プロセス材料

(1) フィルター

チタン酸カリウムウイスカーは真比重が3.5と高いにもかかわらず, 繊維上であるため, かさ比重が0.1~0.2と非常に小さい繊維集合体になる。これをフィルターに使用すると, 接液面積が大きいかかわらざる過抵抗が小さい優れた助材になる。現在, 清酒製造工程でもろみ分離後のデキストリン, 酵母, 細菌を除去する清澄化工程のろ過助材に使用されている。有機溶媒のフィルターに使用する場合は, ウイスカーを表面処理することで, 親油性にし対応できる。

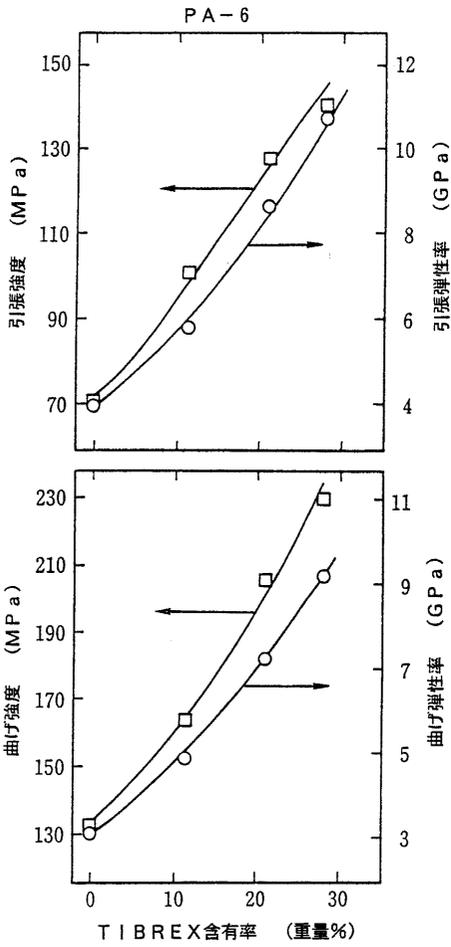


図6 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)添加によるPA-6の補強効果

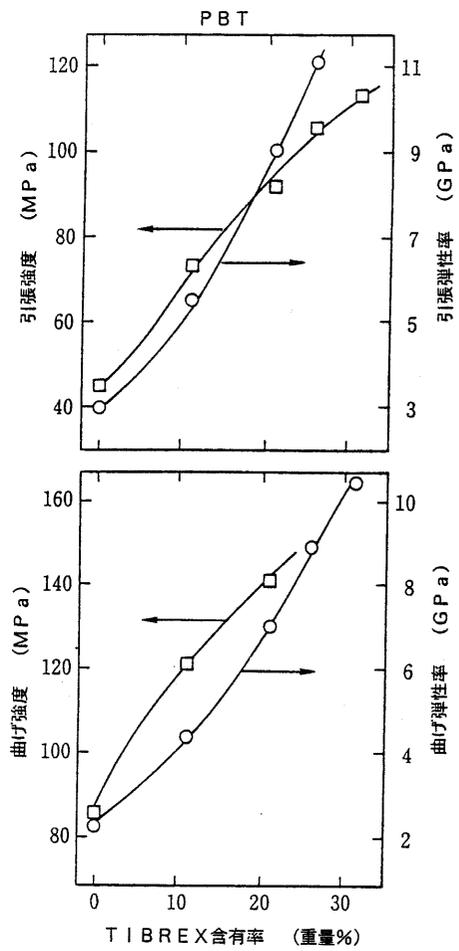


図7 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)添加によるPBTの補強効果

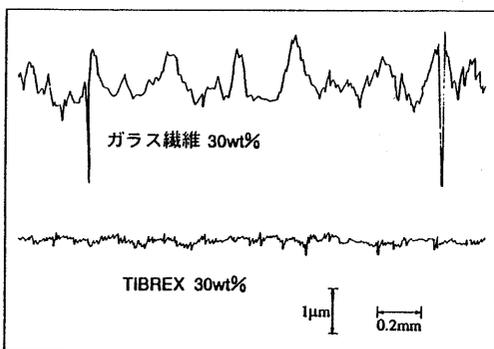


図8 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)強化プラスチック(PBT)の表面平滑性

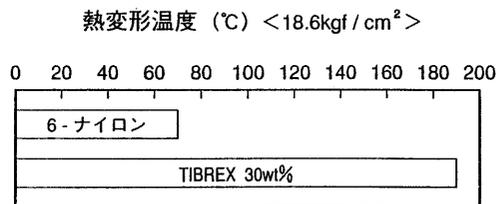


図9 チタン酸カリウムウィスカー(TIBREX)強化プラスチック(PBT)の耐熱性

表7 チタン酸カリウムウイスカー繊維補強による熱可塑性樹脂の用途例²⁴⁾

補強樹脂	代表的 実用 部品
POM	腕時計ギア, カメラギア, マイクロモーターギア, テープレコーダー部品
PBT	キースイッチ, コネクター, モーター部品, リレー, カム, プラグ
6,6-ナイロン	軸受け, カム, ギア, コイルボビン, プーリー, ベアリング, リテーナー
6-ナイロン	軸受け, ギア, 工業用ファスナー, ドアーチェック, ボビン, ボタン
ABS	複写機内部機構部品, めっき部品, ランプハウジング, 時計
PVC	パールシート

POM: ポリアセタール, PBT: ポリブチレンフタレート, ABS: アクリルニトリルブタジェンスチレン, PVC: ポリビニールクロライド

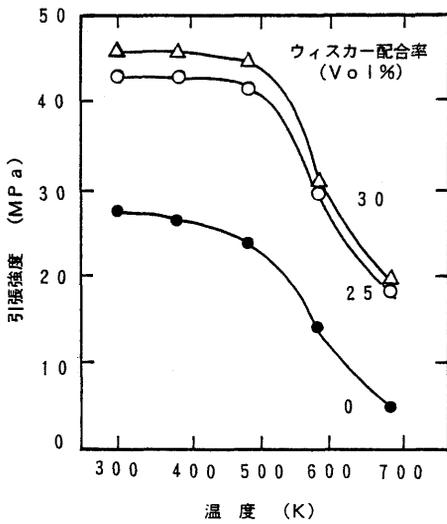


図10 チタン酸カリウムウイスカー強化アルミ合金(AC8C)の強度²⁶⁾

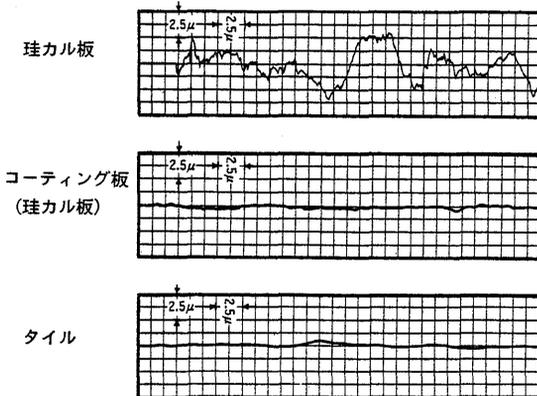


図11 コーティング材にチタン酸カリウムウイスカー(TIBREX)を複合化した場合の表面平滑性

(2) 隔膜

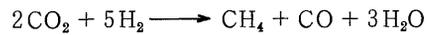
耐薬品性の強いチタン酸カリウムウイスカーを、多孔質含フッ素重合体(四弗化エチレン樹脂 PTFE 他)の空隙部に充填し電解用などの隔膜として応用されている^{33,34)}。

例えば、ソーダ電解装置、クロム酸液電解再生装置、水素燃料発生装置、食塩電解装置などである。

ニッケル-亜鉛系のバッテリーのセパレーターにチタン酸カリウムウイスカーを使用すると、有害な亜鉛デンドライトの発生を抑制することが NASA により報告されている。

(3) 触媒担体

2.1 で述べたカリウムをほとんど含まない水和チタン酸カリウムの X_{VI} 相を加熱脱水して得られるアナターゼ型のチタニアウイスカーは Pt や Rh を担持させると



の反応において、CH₄生成の選択率が、表⁸⁾に示すように他の担体よりも優れていることがわかっていいる。他にも NO_x還元用に V₂O₅ を担持させた触媒も研究されている。このウイスカーは破壊強度が通

表8 メタン生成反応におけるアナターゼウイスカーの触媒効果³⁵⁾

触 媒	Pt-Wt %	転化率(%)	選択率
Pt-SiO ₂	1.5	17.8	0
Pt-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.0	83.9	19.4
Pt-γAl ₂ O ₃	1.54	90.2	82.9
Pt-TiO ₂ 繊維 (Anatase)	1.54	94.7	79.5
Pt-TiO ₂ 繊維 (Rutile)	1.54	23.9	2.1

723 K 1.5 Hr

常の担体よりも大きく、しかも比表面積が小さい(十数 m^2/g)にもかかわらず活性が強い特徴をもっているため、今後の展開が期待されている。

5.3 電気・電子材料

絶縁性と耐熱性を利用し、電気絶縁紙、電線被覆などに使用されているが、最近ウィスカー状の誘電体という特徴を生かしたウィスカー型電界応答性流体(ER流体)の研究報告³⁶⁾があり、応答速度が数msecと速くアクチュエーターなどの制御機器に應用されるものと期待されている。電界強度と粘性の関係(Winslow効果)を図12に示す。

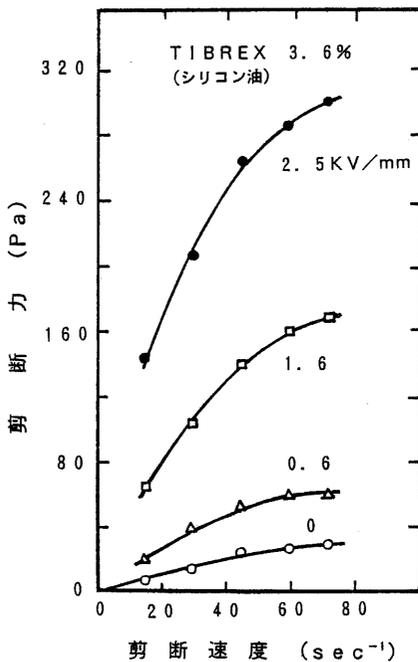


図12 ウィスカー型電界応答性流体のウィズロー効果³⁶⁾

チタン酸カリウムが湿度に敏感であるため、リン酸系ガラス粉末との複合焼結体で、抵抗式湿度センサーができることがわかっている³⁷⁾。ガラス中の添加物(TeO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3 , MoO_3)を変えることにより特性を制御できる。

チタン酸カリウムウィスカーの表面を Sb/SnO_2 や金属(Ag , Cu , Ni)で被覆したり、還元焼成して酸素原子を一部抜いて導電性を付与したのも開発されており、導電性化合物や導電性塗料に利用されている。

二、四チタン酸カリウムのイオン交換性を利用し、

誘導される(ホストゲスト反応)、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛の各ウィスカーは配向性をもつ電気物性が期待され研究がはじまっている。又、スピネル構造を有する LiTiO_4 は超伝導体($T_c=13.7\text{K}$)としても知られている。

5.4 ホスト・ゲスト反応材料

ホスト・ゲスト反応とは、図13³⁸⁾に示すイオン交換、インターカレーション、デインターカレーションなどの反応の総称である。図1の結晶構造にも示したように、二チタン酸カリウムや四チタン酸カリウムの層状構造はホストとして、層間を占有している K^+ はゲストとしてイオン交換や新機能材料の開発に有効に活用できることが知られている。

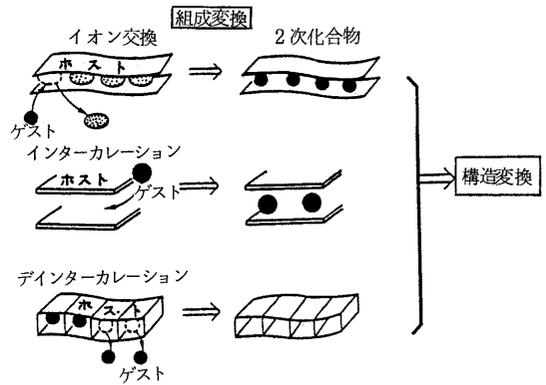


図13 ホスト・ゲスト反応の活用と組成変換³⁸⁾

(1) イオン交換体

四チタン酸カリウムから作った水和チタン酸カリウム($\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)ウィスカーのアルカリ金属、アルカリ土類金属及び2価の遷移金属イオンの交換特性を示したのが図14、図15³⁹⁾である。いずれも pH と $\log K_d$ (分配係数)との関係は直線的で、理想的な交換反応が行われている。イオン吸着の選択性が何に起因しているのかは、これからの研究課題である。応用としては、セシウムやストロンチウムを含む高レベル放射性廃液の処理が考えられている。セシウムに対しては、イオン吸着後(交換容量 5.0meq/g)アルミナとルチルを添加し 1000°C で焼成することによりホーランド型鉱物のプリデライト $\text{Cs}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ ($1.5 < x < 2$)の結晶に固定化する。一方、ストロンチウムについては、吸着体(交換容量 4.5meq/g)をそのまま焼成することにより、ペロブスカイト型鉱物のチタン酸ストロンチウム($\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$)とルチルの混合相に固定化できる。

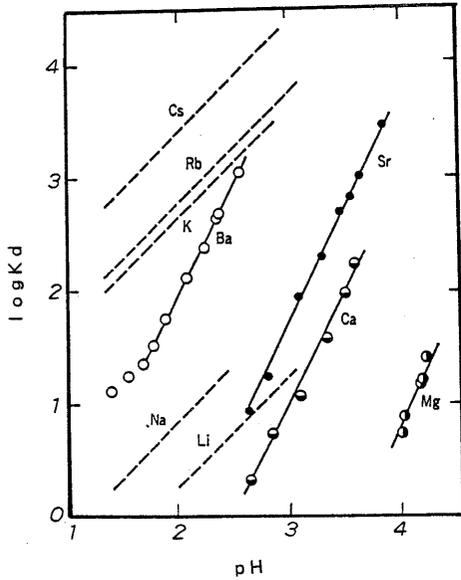


図14 層状構造のチタン酸繊維($M_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$)のアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンに対する吸着挙動 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の各イオン濃度の塩酸水溶液中の 25°C 条件)³⁹⁾

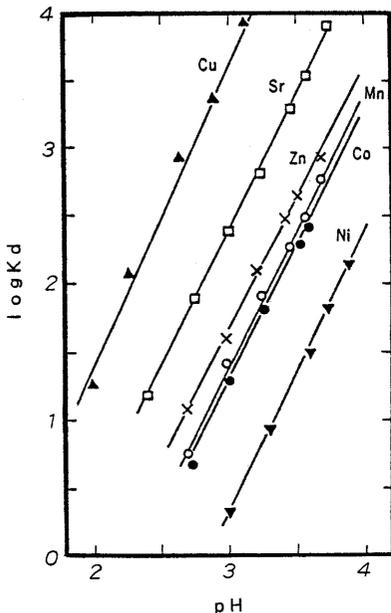


図15 層状構造のチタン酸($H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$)繊維の2価遷移金属イオンに対する吸着挙動 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の各イオン濃度の硝酸水溶液中の 25°C 条件)³⁹⁾

いずれの固定化体も、さらに加圧 (50 MPa), 焼成 (1000°C) して安定化するが、このときの各イオンの浸出率は大気圧化で $5 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$ とガラス固化体の $1/100 \sim 1/1000$ と小さい。しかし、セシウムに対しては 1000 気圧, 800°C の水熱条件下で浸出率が 1000 倍に増えるので検討が必要とされている。

(2) 新機能材料

二、四チタン酸カリウムのイオン交換性を積極的に活用 (図 13) し、ゲストイオンとしてストロンチウムやバリウムを用いて異方性をもつ強誘電体ウィスカーを作ることができる。チタン酸バリウムウィスカーは、水熱条件下での水酸化バリウムとの反応⁴⁰⁾で得られ、針状方向が *c* 軸方向に揃っており、その焼結体は、セラミックスでありながら単結晶の特徴である異方性をもつ。また前述したように K^+ をデインターカレーションすることにより強い触媒活性を持つチタニアウィスカーを誘導することもできる。

このような、チタン酸カリウムウィスカーを新機能材料の出発原料とする研究は現在進行中 (平成 2 年度～新機能性材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究：科学技術振興調整費) で、今後の展開においてもっとも期待される応用分野の一つである。

6. おわりに

チタン酸カリウムウィスカーは Du Pont 社の発明より約 35 年を経過した。特に、過去 10 年間の日本での合成プロセスの開発と生産は、ウィスカーの中でも数少ない工業材料として使用できるまでのコストを達成し多岐にわたる応用分野を拓いてきた。

しかしながら、その物性と変化に富む結晶構造あるいはホストゲスト反応による誘導体の合成や、優れた触媒活性など未知の領域も多く、研究が進行中の魅力あるものとなっている。この材料が今後日本のみならず世界的な規模で、基礎から応用までさらに研究され発展することを期待したい。

参考文献

- 1) S. Andersson and A. D. Wodsley: Acta chem. scand, **15**, 663 (1961)
- 2) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux: J. Inorg. nucl. chem., **40**, 917 (1977)
- 3) フェインセラミックス事典, 技報堂出版(株), p.331 (1987)

- 4) A. Verbare et al.: Dopovidi Akad. Nauk, Ukr. R. SR, 374 (1956)
- 5) H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger: Z. Krist., **117**, 411 (1962)
- 6) T. Sasaki, et al.: J. of Solid State chem., **92**, 537 (1991)
- 7) USP 2833602 (1958)
- 8) 公開特許公報, 特開昭 50-64526 (1975)
- 9) 清水他: 窯協, **83**, 305 (1975)
- 10) USP 2841470 (1958)
- 11) A. J. Easteal et al.: J. Mat. Sci., **8**, 1171 (1973)
- 12) 藤木他: 窯協, **85**, 475 (1977)
- 13) 太田他: 窯協, **88**, 9 (1980)
- 14) USP 3328117 (1967)
- 15) 清水他: 窯協, **85**, 567 (1977)
- 16) 清水他: 窯協, **87**, 493 (1979)
- 17) 藤木: 窯協, **91**, 189 (1983)
- 18) H. C. Gullledge: Ind. Eng. Chem., **52**, 117 (1960)
- 19) Du Pont 社 Fybex カタログ
- 20) 化学工業時報 (1992. 2. 15)
- 21) 藤木: 日本複合材料学会誌, **7**, 4 (1981)
- 22) A. Kelly: Fiber Strength Materials, John Wiley & Sons Co. (1979)
- 23) A. P. Levitt: Whiskers Technology, John Wiley & Sons Co. (1979)
- 24) 竹中: 機能性材料, **6**, 31 (1983)
- 25) 福永他: 日本複合材料学会誌, **8**, 2 (1982)
- 26) 土取他: 鉄と鋼, **75**, 9 (1989)
- 27) 菅沼他: 鉄と鋼, **75**, 9 (1989)
- 28) 渡辺他: Boundary, 1 (1987)
- 29) 清水他: 日本セラミック協会年会, 3B14 (1991)
- 30) J. A. Mansfield et al.: NASA-TN-D8363 (1976)
- 31) H. C. Gullledge: I&EC, 52 (2)
- 32) 特許公開平 2-28296
- 33) 特許公開昭 52-127479
- 34) 特許公開昭 53-23871
- 35) 正井: 日化第 40 秋季年会, 4Q23 (1979)
- 36) 藤田: Stable Electrorheological Fluid Accumulating Whisker, ISEM '92
- 37) 大阪工業技術試験所季報, **37**, (1)(1986)
- 38) 藤木: '91 セラミックデータブック
- 39) 藤木: セラミックス, 19 (1984) No. 2
- 40) 清水他: 窯協, **87**, 500 (1979)
- 41) 藤木: セラミックス, 19 (1984) No. 3

Potassium Titanate Whisker

Yuuki NARITA and Hidefumi KONNAI
Kawatetsu Mining Co., LTD.

Crystals of potassium titanate ($K_2O \cdot nTiO_2$) whisker have layered structure at $n=2\sim 4$ and tunnel-structure at $n=6\sim 8$.

Potassium hexatitanate ($K_2O \cdot 6TiO_2$) whisker has high strength, high stiffness, high aspect ratio and acid and alkali resistance. And therefore, that has excellent advantages on Whisker Reinforcing Materials (plastics, metals and ceramics), frictional materials and chemical processing materials.

New materials made from potassium dititanate ($K_2O \cdot 2TiO_2$) and tetratitanate ($K_2O \cdot 4TiO_2$) whisker according to host-guest reaction are expected new properties such as ion exchanging, catalytic and electrical characteristics.

In this paper the outline of the crystal structure, the synthetic process, the physical and chemical properties on various kinds of potassium titanates whisker are described.