前駆体法による C-SiC-TiC 系複合繊維の合成

下尾聡夫・武村 守*・成澤雅紀・岡村清人・倉地育夫**

大阪府立大学工学部材料工学科, 593 堺市学園町 1-1

*大阪府立産業技術総合研究所, 550 大阪市西区江之子島 2-1-53

**コニカ(株)感性生産本部, 191 日野市さくら町 1

Synthesis of C-SiC-TiC Composite Fiber by Precursor Method

Toshio SHIMOO, Mamoru TAKEMURA*, Masaki NARISAWA,
Kiyohito OKAMURA and Yasuo KURACHI**

Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

*Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, 2-1-53, Enokojima, Nishi-ku, Osaka-shi 550

**Photographic Products Manufacturing Headquarters, Konica Co., 1, Sakura-machi, Hino-shi 191

[Received October 31, 1994; Accepted January 19, 1995]

A C-SiC-TiC composite fiber was obtained by heating a C-SiO₂-TiO₂ precursor, which was prepared from the carbon fiber (Kynol) impregnated with a mixed solution of ethylsilicate and titanium tetraisopropoxide. The reduction mechanism of the precursor has been investigated. The reduction rate was determined by means of a thermobalance in an atmosphere of Ar at temperatures from 1673 to 1973 K. The reaction products were examined by X-ray diffraction, SEM observation and chemical analysis. The precursor hydrolyzed in air was uniform and smooth in appearance, and had a microstructure of intermixed amorphous silica, anatase and carbon. The reduction of TiO₂ preceded that of SiO₂. Ti₂O₃ and Ti₂O were transiently formed until TiO₂ was fully reduced to TiC. The atomic ratio of Ti to C in titanium carbide was smaller than unity. The reduction products of SiO₂ were SiC and SiO. The carbon core was surrounded by the reduction layer, in which the crystals of SiC and TiC were finely mixed. The reaction mechanism of the precursor changed with reduction time.

Key-words: C-SiC-TiC composite fiber, Ethyl silicate, Titanium tetraisopropoxide, Kynol fiber, C-SiO₂-TiO₂ precursor, Heat treatment, TG, Reaction mechanism

1. 緒 言

炭素繊維は高性能複合材料の強化繊維として広い分野で使用されている。しかし、酸化性雰囲気中で約 800 K 以上に加熱されると、激しく酸化消耗するという欠点を有している。したがって、耐酸化性の改善方法についての研究が数多くなされている。改善策の一つとして、耐酸化性に優れた SiC 層で被覆する方法が挙げられる。

著者ら¹⁾はエチルシリケート溶液を含浸させたフェノール系のカイノール繊維を焼成して、C-SiC 系複合繊維の合成を行った。SiC で被覆されていない炭素繊維と比較して、この繊維の耐酸化性はかなり改善され、初期の目的を達成した²⁾。

ところで、TiC はその高硬度と良導電性による用途が注目されている。したがって、C-SiC-TiC 複合繊維は複

合材料の強化繊維以外の機能的な用途も期待される。なお、TiC は耐酸化性に劣るために、当然ながら複合繊維中の TiC 量については制約がある。この観点から、少量の TiC が混在した SiC-TiC 層で被覆された炭素繊維の合成を試みた。

複合繊維の合成方法は二つの段階からなっている。すなわち、①エチルシリケートとチタンテトライソプロポキシドの混合溶液を用いて C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維を合成する段階と、②前駆体繊維を高温で焼成して C-SiC-TiC 系複合繊維へと転換する段階である。本研究では、①と②の両段階について種々の観点から詳細に検討した。とくに、②の段階では、SiO₂ と TiO₂ の炭素熱還元が進行して SiC と TiC が生成される。この還元反応について熱力学的及び速度論的に考察して、その反応機構の解明を行った。

2. 実験方法

C-SiC-TiC 系複合繊維の合成法のフローチャートを図 1 に示す。まず、フェノール樹脂系繊維（商品名：カイノール繊維、日本カイノール製、平均直径：20 μm、平均長さ：200 μm）にエチルシリケート（コロコート社製、Si(OC₂H₅)₄）とチタンテトライソプロポキシド（和光純薬工業製、Ti[OCH(CH₃)₂]₄）の混合溶液を含浸させたものを 1273 K で焼成して、C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維を合成した。本実験に用いた前駆体繊維の組成を表 1 に示す。ここに、繊維-a 及び繊維-f はそれぞれエチルシリケート溶液のみ及びチタンテトライソプロポキシド溶液のみを含浸させて合成したものである。

Ar 気流中、1673~1973 K において、これらの前駆体繊維を還元して、C-SiC-TiC 系複合繊維を得た。この還元過程においては、前駆体繊維を等温加熱して、熱重量測定 (TG) を行った。本研究では、2 系列の還元実験を行った。

①種々の組成の前駆体繊維を 1873 K で還元する実験

②32.9C-60.1SiO₂-7.0TiO₂ (in mass%) の前駆体繊維（繊維-d）を 1673~1973 K の各温度で還元する実験

Table 1. Chemical Composition of Precursor Fibers

Fiber	mass%C	mass%SiO ₂	mass%TiO ₂
a	39.8	60.2	0
b	59.6	39.7	0.7
c	48.0	49.0	3.0
d	32.9	60.1	7.0
e	34.2	46.3	19.5
f	57.6	0	42.4

Table 2. Precursor Fibers Prepared by Hydrolyzing in Air and in Water

Hydrolyzation condition	Mass ratio of ES* to TTIP**	Composition (mass%) C SiO ₂ TiO ₂	Oxide yield (%)	Mass ratio of SiO ₂ to TiO ₂
Air	89.0 : 11.0	32.9 60.1 7.0	81.3	89.6 : 10.4
Water	89.0 : 11.0	36.5 54.6 8.9	49.2	86.0 : 14.0

* Ethyl silicate

** Titanium tetraisopropoxide

Fig. 1. Flow chart for preparation of C-SiC-TiC fiber.

TG 測定に用いた熱天秤はアナログ式の床下秤量型自動記録天秤 (秤量: 100 g, 感量: 0.1 mg) と炭素を発熱体とするタンマン炉からなっている。

1 g の前駆体繊維を装入した黒鉛のつば (内径: 26 mm, 深さ: 50 mm) を天秤に接続して, 所定の温度に調整した炉の均熱部につす。以後, 系の質量減少量を連続測定した。雰囲気は Ar であり, 炉底から $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の流量で流通させた。測定終了後, るつばを炉の低温域に引き上げて急冷した。焼成して得られた C-SiC-TiC 系複合繊維を前駆体繊維とともに X 線回折及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察に供した。

3. 実験結果

3.1 C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維の合成

3.1.1 走査型電子顕微鏡観察

加水分解処理を水中及び空気中で行った C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維の SEM 写真を図 2 に示す。これらの繊維の組成は表 2 に示した。水中では, 加水分解が急速にかつ不均一に進行するために, 繊維表面への SiO₂-TiO₂ 層の付着状況にむらと凹凸が認められる。一方, 空気中では, 加水分解が穏やかに進行して, 均一で滑らかな SiO₂-TiO₂

Fig. 2. SEM photographs of precursor fiber-c (A, B) and fiber-d (C, D) hydrolyzed in air (A, C) and in water (B, D).

層が形成されている。したがって, 以後の加水分解処理は空气中に一日放置することによって行った。また, エチルシリケートとチタンテトライソプロポキシドの混合比を変化させることによって, SiO₂/TiO₂ 比の異なる前駆体繊維を合成した。このようにして合成した前駆体繊維の組成は表 1 に示したとおりである。

3.1.2 X 線回折

図 3 は前駆体繊維の X 線回折結果を示す。繊維-a はエチルシリケートのみを含浸させて合成したものであり, シリカのブロードな回折パターンが現れている (A)。一方, 繊維-f はチタンテトライソプロポキシドのみを含浸させたものであり, 結晶質のルチルのシャープな回折パターンが認められる (E)。繊維-e はブロードなアナタースの回折パターンを示している (D)。繊維-c 及び繊維-d では, $2\theta \approx 22^\circ$ におけるシリカの回折ピークが強く現れている

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of precursor fiber-a (A), fiber-b (B), fiber-c (C), fiber-d (D) and fiber-f (E). ○ rutile, ● anatase, ⊙ silica.

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4. FT-IR spectra of Kynol fiber (A), precursor fiber-d (B), fiber-e (C) and fiber-f (D).

Fig. 5. Mass loss of C-SiO₂-TiO₂ precursor fibers heated at 1873 K.

(A) fiber-b, (B) fiber-c, (C) fiber-d, (D) fiber-e.

Fig. 6. Mass loss of precursor fiber-d heated at various temperatures.

が、アナタースの回折パターンは微弱である (B, C). なお, SiO₂ 及び TiO₂ と比較して炭素の回折強度が小さいために, 芯部の炭素の回折ピークは確認できなかった.

3.1.3 IR スペクトル

カイノール繊維及び前駆体繊維の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す. ここで, 1070 cm⁻¹ における吸収スペクトルは Si-O 結合に基づいている. また, 620 cm⁻¹ には, Ti-O 結合の吸収スペクトルが存在する. ところで, 960 cm⁻¹ の吸収スペクトルは Si-O-Ti 結合あるいは Si-OH 結合によるものである. しかし, 673 K に加熱すると, 3500 cm⁻¹ 付近の OH 基による吸収ピークが非常に弱くなったが, 960 cm⁻¹ のピークはほとんど変化しなかった. したがって, 960 cm⁻¹ のピークは Si-O-Ti 結合に基づくものであり, アルコキシドによる架橋反応が進行していることを意味している³⁾.

3.1.4 化学分析結果

空气中及び水中で加水分解して合成された前駆体繊維の化学分析結果を表 2 に示す. 空气中で加水分解処理を行った場合, 前駆体繊維の SiO₂ と TiO₂ の比は混合液中のエチルシリケートとチタンテトライソプロポキシドの比とほぼ等しい. これは両者の加水分解が同時に起こっていることを示唆している. 一方, 水中で加水分解処理を行った場合, チタンテトライソプロポキシドの加水分解が優先的に進行するために, TiO₂ の比率が大きくなっている. また, 水中での加水分解において, SiO₂ と TiO₂ の収率は著しく低下している.

3.2 C-SiC-TiC 系複合繊維の合成

3.2.1 TG 曲線

表 1 に示した組成の前駆体繊維を Ar 気流中, 1873 K において加熱・焼成した. 熱天秤で測定した質量減少率 $100 \cdot \Delta W / W_0$ の経時変化を図 5 に示す. ここに, W_0 及び ΔW はそれぞれ前駆体繊維の初期質量及び質量減少量である. 後述するように, この質量減少は SiC と TiC の生

成による CO 発生及び SiO の揮散に基づいている. TiO₂ 含有量が多いほど, 初期の質量減少速度が遅くなっている. 多量の SiO₂ を含有している繊維-d において, 最終的な質量減少量をもっとも多くなっている. 同程度の SiO₂ であれば, TiO₂ 含有量が多いほど, 最終質量減少率が大きくなっている.

図 6 は 1673~1973 K の温度域での TG 曲線を示す. これは繊維-d (32.9C-60.1SiO₂-7.0TiO₂ (in mass%)) を用いて測定した結果である. 高温であるほど, 質量減少は活発になり, 反応も早期に終了している.

3.2.2 X 線回折

種々の組成の前駆体繊維を 1873 K で焼成して得られた複合繊維の X 線回折結果を図 7 に示す. ここに, $2\theta \approx 26^\circ, 43^\circ$ 及び 79° に炭素のブロードな回折パターンが存在している. 繊維-b から繊維-e へと, 前駆体繊維中の酸化物濃度が高くなると, 炭素のピークが弱くなっている. 多数存在するシャープな回折ピークは β -SiC と TiC によるものである. TiC のピークはいずれも SiC のピークよりも僅かに広角度側に存在している. 繊維-b では TiC 生

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of C-SiC-TiC composite fibers synthesized by heating precursor fiber-b (A), fiber-c (B), fiber-d (C) and fiber-e (D) at 1873 K. ○ SiC, ● TiC.

成量が少ないので、TiC の回折ピークは弱く、 β -SiC の回折パターンのみが認められる。TiC 生成量が多くなると、 β -SiC と TiC の回折ピークが明瞭に分離している。繊維-e では、 β -SiC のピークが TiC よりも低くなっている。

1673~1973 K の各温度で前駆体繊維-d を焼成して得られた複合繊維の X 線回折結果を図 8 に示す。すべての焼成温度において、 β -SiC と TiC の生成が確認できた。なお、1673 K では、酸化物相として、クリストバライト及び Ti_3O_5 が存在している。1773 K になると、TiC のピークが明瞭に確認できる。また、クリストバライトと Ti_2O_3 が残留している。1823 K 以上になると、酸化物相は消滅して、 β -SiC と TiC のピークがシャープに現れている。この結果は TG 曲線と良く対応していて、 SiO_2 と TiO_2 の還元が終了している。

図 9 は 1873 K における前駆体繊維-d の還元を種々の還元率 (R)% で中断した試料の X 線回折結果を示す。 $R=25\%$ では、 TiO_2 の還元のみが進行していて、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 及び TiC が生成している。 $R=50\%$ では、 SiO_2 も還元されていて、 Ti_2O_3 と TiC 以外に SiC も生成している。しかし、TiC と比較して、SiC の回折ピークはかなり

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of C-SiC-TiC composite fibers synthesized by heating precursor fiber-d at various temperatures. A : precursor, B : 1673 K, C : 1773 K, D : 1823 K, E : 1873 K, F : 1973 K.

○ SiC, ● TiC, ⊕ SiO_2 , ⊙ Ti_2O_3 , ⊖ Ti_3O_5 .

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of precursor fiber-d with reduction degree of 25% (A), 50% (B), 75% (C) and 100% (D) at 1873 K.

○ SiC, ● TiC, ⊕ SiO_2 , ⊙ Ti_2O_3 , ⊖ Ti_3O_5 .

低い。すなわち、 TiO_2 の還元が優先的に起こっている。 $R \geq 75\%$ になると、 Ti_2O_3 のピークは消滅するとともに、TiC と SiC の回折パターンが著しくシャープになっている。

3.2.3 走査型電子顕微鏡観察

図 10 は焼成後の繊維の SEM 写真を示す。1673 及び 1773 K では、繊維表面がガラス状を呈していた。これは焼成が不十分で、表面にクリストバライト、 Ti_3O_5 及び

Fig. 10. SEM photographs of C-SiC-TiC composite fiber synthesized by heating precursor fiber-d at 1673 K (A), 1773 K (B), 1823 K (C), 1873 K (D) and 1973 K (E).

Fig. 11. TEM photographs of C-SiC-TiC composite fiber synthesized by heating precursor fiber-d at 1873 K. (A) bright field image, (B) dark field image.

Ti₂O₃ の酸化物相が残留するためであると考えられる。1823 K 以上では、還元が100%達成されていて、繊維表面は粒状の SiC と TiC からなっている。焼成温度が高くなると、SiC と TiC 粒の成長・粗大化が起こっている。

3.2.4 透過型電子顕微鏡観察

1873 K において前駆体繊維-d を焼成して得られた C-SiC-TiC 系複合繊維の TEM 写真及び電子線回折パターンを図11に示す。電子線回折によると、SiC と TiC は回折スポット及び回折パターンの両者において確認された。暗視野像には、約 5 nm の微細結晶粒が分布している。したがって、繊維中の SiC と TiC は微細に混在していると考えられる。

4. 考 察

エチルシリケートとチタンテトライソプロポキシドの混合溶液を含浸したカイノール繊維の加水分解過程は C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維ひいては C-SiC-TiC 系複合繊維の性状に大きな影響を及ぼすことが分かった (図2, 表2)。空気中では、エチルシリケート溶液の加水分解は数ヵ月間を要する一方で、チタンテトライソプロポキシドとの混合溶液の加水分解は数日間で完了することが知られている⁴⁾。本実験で前駆体繊維を合成する場合には、空気中で1日間の加水分解処理で十分であった。

1273 K での加熱処理によって得られた前駆体繊維はシリカ-アナターズ混合層が炭素芯を被覆した状態になっている (図3)。ところで TiO₂ の同素体として、ルチルとアナターズが存在していて、約1200 K を境にして、高温においてルチルが安定である⁵⁾。前駆体繊維の合成温度では、アナターズからルチルへの相転移が完了していることになる。SiO₂ を含まない C-TiO₂ 系前駆体繊維は結晶質のルチル構造であったが、C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維は結晶性の悪いアナターズ構造であった (図3)。これは SiO₂ が TiO₂ の相転移を抑制するためであり、SiO₂ が TiO₂ の自由表面積あるいは TiO₂ 同士の接触面積を減少させるモデルによって説明されている⁶⁾。

C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維を高温に加熱すると、次の反応によって TiC 及び SiC が生成する。

C と TiO₂ 及び C と SiO₂ の接触点において、それぞれ(1)式及び(2)式の固体還元反応が開始される。いったん、CO ガスが生成されると、(3)式及び(4)式のガス還元反応が進行するようになる。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 27740 + 176.44 T/\text{K}^{(7)}$$

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 104310 + 173.59 T/\text{K}^{(7)}$$

CO₂ は(5)式のソーリュション・ロス反応によって CO に再生される。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 166570 - 171.00 T/\text{K}^{(7)}$$

ところで、1673 K 及び1773 K で熱処理した試料中に、それぞれ Ti₃O₅ 及び Ti₂O₃ が生成されていた (図8)。また、1873 K における還元途中でも、Ti₃O₅ と Ti₂O₃ が生成されていた (図9)。このことは TiO₂ が Ti₃O₅ 及び Ti₂O₃ の段階を経て TiC まで還元されることを示唆している。これらの中間生成物及び TiO の生成反応と標準自由エネルギー変化⁷⁾は以下のとおりである。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 25550 - 6.45 T/\text{K}$$

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 23650 - 2.83 T/\text{K}$$

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 34750 - 4.37 T/\text{K}$$

(3)~(8) 式の反応の平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比と温度との関係を図12に示す。それぞれ $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 101 \text{ kPa}$ (約 1 気圧) 及び 10.1 kPa (約 0.1 気圧) の両者の場合について図示した。なお、(6)~(8) 式の反応の平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比は雰囲気気的全圧に依存しないので、 $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 101 \text{ kPa}$ の場合のみを示した。Ti₃O₅、Ti₂O₃、TiO、TiC 及び SiC 生成反応の順に、平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比が低くなっている。すなわち、SiO₂ と比較して、TiO₂ は易還元性である。その結果、TiO₂ の還元が先行している (図9)。TiO₂ の還元段階 (特に、Ti₃O₅ 及び Ti₂O₃ の生成段階) では、繊維中の $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比は高く設定されていて、SiO₂ は還元され難い。TiO₂ が還元されると、 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比は低下して、SiO₂ が還元されるようになる。ところで還元途中の段階では、Ti₃O₅、Ti₂O₃ 及び TiC が共存していた。これは各酸化物の還元段階での平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比を維持しながら、TiO₂→Ti₃O₅→Ti₂O₃→TiO→TiC へと順を追って還元が画然と進行するのではないことを意味している。すなわち、固体炭素が共存しているので、還元の進行中においても、雰囲気気の $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比はかなり低く維持されていると考えられる。したがって、種々の還元段階の生成物が共存していた。最終的に、繊維中の $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比は(5)式の反応によって規定される値まで低下するので、TiO₂ 及び SiO₂ がそれぞれ TiC 及び SiC まで還元されうる。図12によると、 $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 101 \text{ kPa}$ (1 気圧) では、1570 K 以上において TiC が生成さ

Fig. 12. $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ vs. temperature diagram for Reactions (3)~(8).

れる．Ar 気流中では $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} < 101 \text{ kPa}$ であるので，TiC の生成温度は更に低温側へずれる．ちなみに， $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 10.1 \text{ kPa}$ (0.1 気圧) では，1400 K において TiC が生成される．一方，SiC は 1790 K ($p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 101 \text{ kPa}$) 及び 1610 K ($p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 10.1 \text{ kPa}$) 以上の温度域で生成する．ところで，本実験温度は，TiO₂ 還元の間中生成物として，Ti₃O₅ と Ti₂O₃ が必ず生成される．しかし，TiO を経ないで TiC が生成される温度域が存在する．すなわち， $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 101 \text{ kPa}$ 及び 10.1 kPa では，それぞれ 1760 及び 1630 K 以下の温度域である．なお本実験では，この温度以上でも，TiO の生成が確認できなかった．後述するように，これは TiO が TiC と固溶体を形成しているためと考えられる (図13)．

以上の熱力学的検討及び実験結果から，C-SiO₂-TiO₂ 系繊維の焼成時において，TiO₂ の還元が先行することは明らかである．なお，炭素の存在によって雰囲気中の $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比が十分に低く設定されるために，TiO₂ の 100% 還元が達成される前に，SiO₂ の還元も開始している．

SiO₂ からの SiC への還元の間中生成物は SiO である．TiO₂ 還元の間中生成物と異なり，SiO は気体である．SiC の生成は SiO を介した機構によって進行する．

なお，(9) 式の反応によって生成した SiO のすべてが前駆体中の C と反応して SiC を生成するのではなく，その一部はそのまま外部へ揮散する．すなわち，図 5 及び図 6 に示した系の質量減少は SiC と TiC の生成による CO 発生と SiO の揮散によっている．ちなみに，前駆体繊維-d (32.9C-60.1SiO₂-7.0TiO₂ (in mass%)) が 100% 還元されて C-SiC-TiC 系複合繊維となった場合の質量減少率は反応の化学量論より $100 \cdot \Delta W / W_0 = 61.0$ と計算される．TG 測定結果によると， $100 \cdot \Delta W / W_0 = 67$ であり (図 6)，計算値よりかなり大きい．このことは必然的に SiO ガスが系外へ揮散していることを意味している．

最終的な還元生成物である Ti の炭化物は等原子比の TiC ではない．Ti-C 系状態図⁸⁾によれば，1673 K における炭化物 (TiC_x) の原子比は $x = 0.53 \sim 1.00$ である． x の値が異なると，炭化物の格子定数も相違する．図 8 の X 線回折結果より求めた TiC の格子定数 a_0 を図 13 に示す．図中の $a_0 = 0.4372 \text{ nm}$ は TiC ($x = 1$) の格子定数⁹⁾である．この値と比較して，1673 K での焼成による TiC の a_0 はかなり小さい．焼成温度が高くなると， a_0 は $x = 1$ の格子定数に接近している．ところで， a_0 が小さい理由として，炭素よりも原子半径が小さい酸素が炭化チタン中に固溶していることも挙げられる．この結果として，TiO の X 線回折パターンが認められなかったと考えられる (図 8, 9)．いずれにせよ，本合成法で得られた被覆層中の Ti 炭化物は $x < 1$ である．ちなみに，同図中に示した SiC の a_0 の値から，Si の炭化物における Si と C の原子比はほぼ 1 である¹⁰⁾．

図 6 の TG 曲線の初期領域に (11) 式の直線則を近似適

Fig. 13. Lattice parameters of TiC and SiC in composite fiber synthesized by heating precursor fiber-d.

Fig. 14. Arrhenius plots for linear rate constant k .

用して，前駆体繊維の還元の速度定数 k を求めた．

$$\Delta W / W_0 = k \cdot t \quad (11)$$

図 14 は k の温度依存性を示す．図中に，前報¹⁾で検討した 25.0SiO₂ (in mass%) の C-SiO₂ 系前駆体繊維の k も併示した．C-SiO₂ 系繊維と比較して，C-SiO₂-TiO₂ 系繊維の酸化物含有量 (60.1SiO₂-7.0TiO₂ (in mass%)) が多いにもかかわらず， k の値が小さい．これは k を求めた反応初期における還元生成物が異なり，反応機構が異なるためである．すなわち，C-SiO₂ 系では，SiO₂ の CO 還元と炭素表面での SiC 生成反応とが進行する．炭素が SiC 層で被覆されていない反応初期では，後者の界面反応過程が律速段階である¹¹⁾．C-SiO₂-TiO₂ 系では，TiO₂ の還元が専ら進行して (図 9)，CO 還元とソリュージョン・ロス反応とが進行する．金属酸化物の炭素還元の研究では，ソリュージョン・ロス反応が律速段階とされ，約 300 kJ·mol⁻¹ の活性化エネルギーが報告されている¹²⁾．ちなみに，TiO₂ 還元の見掛けの活性化エネルギーを見積もると，349 kJ·mol⁻¹ が得られた．すなわち，C-SiO₂-TiO₂ 前駆体繊維の初期還元速度 (TiO₂ の還元速度) もソリュージョン・ロス反応によって支配されていると推定される．TiO₂ の還元がほぼ終了した時点で，SiO₂ が還元されるようになる．SiO との反応によって炭素の周囲に SiC 層が生成されると，SiC 層を通しての拡散過程が律速段階となる¹⁾．

5. 結 言

エチルシリケートとチタンテトライソプロポキシドの混合溶液を炭素繊維（カイノール）に含浸させて得られた C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維を焼成して C-SiC-TiC 系複合繊維を合成した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維

空气中で加水分解を行うことによって、均一で滑らかな SiO₂-TiO₂ 被覆層が得られた。前駆体繊維は結晶性の悪いシリカ、アナターズ及び炭素からなっていた。なお前駆体繊維中には、Si-O 及び Ti-O 結合以外に、Si-Ti-O 結合も存在していた。

(2) C-SiC-TiC 系複合繊維

C-SiO₂-TiO₂ 系前駆体繊維の焼成過程において、TiO₂ の還元が先行した。還元途中の段階では、Ti₃O₅、Ti₂O₃ 及び TiC が共存していた。最終的には、非晶質の SiO₂ 及び TiO₂ はそれぞれ結晶質の SiC 粒及び TiC 粒へと還元され、これらが微細に混在した被覆層を形成した。

文 献

- 1) 下尾聰夫, 武村 守, 岡村清人, 倉地育夫, 梶原鳴雪, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 880-86 (1994).
- 2) 下尾聰夫, 武村 守, 岡村清人, 倉地育夫, 梶原鳴雪, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103** [5] (1995) 印刷中.
- 3) A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2217-22 (1990).
- 4) 神谷寛一, 作花済夫, 伊藤 敏, 窯協, **85**, 599-605 (1977).
- 5) R. D. Shannon and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391-98 (1965).
- 6) 陶山容子, 加藤昭夫, 窯協, **86**, 119-25 (1978).
- 7) E. T. Turkdogan, "Physical Chemistry of High Temperature Technology", Academic Press, New York (1980) pp. 5-26.
- 8) 日本金属学会編, "金属データブック", 丸善 (1993) p. 505.
- 9) JCPDS, 32-1383
- 10) JCPDS, 29-1129
- 11) 下尾聰夫, 水滝房吾, 安藤 繁, 木村 弘, 日本金属学会誌, **52**, 945-53 (1988).
- 12) 片山 博, 徳田昌則, 鉄と鋼, **71**, 1094-101 (1985).