(4) と平行して少量だけが

ピッチカーボンの黒鉛化性^{*1,*2}

(昭和44年9月26日受理)

大谷 杉郎・大谷 朝男^{*3}

“ピッチカーボン”の特色の一つは、その性質を広範囲に変化させることができることである。しかし、性質を制御する方法の詳細はまだ確立していない。この研究はピッチカーボンの黒鉛化性を制御する方法をさらに発展させるために行なわれた。

検討した因子は次の三つである。

(1) 乾留時における雰囲気気を選択, (2) オゾン酸化, (3) AlCl_3 または S の乾留時における添加。

空気を吹き込みながらの乾留は最終的にえられる製品の黒鉛化性のある程度悪くするが、典型的な難黒鉛化性炭素は得られなかった。ピッチ原料のオゾン化は他の方法にくらべて煩雑であるが、最終製品の黒鉛化性を導入酸素量と原料ピッチの軟化点とによって広範囲に制御できた。乾留過程で固化した残留物に対するオゾン化によって酸素を導入することはできるが、最終製品の黒鉛化性の制御には効果なかった。 AlCl_3 または S の添加によって乾留時の残留物の固化温度は顕著に低下する。S の添加量によって最終製品の黒鉛化性は広く変化する。この方法はもっとも簡潔かつ再現性もある。一方、 AlCl_3 の添加はその量にかかわらず黒鉛化性には影響をもたなかった。

1 緒 言

ピッチに適当な前処理をほどこしたものの(変質ピッチ)だけをを用いた炭素材、いわゆるピッチカーボンはコールタールピッチという同一の出発原料を用いているにもかかわらず、前処理方法を変えることによって比重、硬度などの諸特性をかなり広範に変えることができた^{1,2)}。一方、黒鉛化性についても乾留時の雰囲気気を変えることによって易難両黒鉛化性のものを得ている^{1,2)}。このことは前処理の方法を適当に選択すれば得られるピッチカーボンの黒鉛化性を希望どおりに制御し得る可能性を示唆しているように思われる。

そこで本報では既報^{1,2)}の結果も含め、ピッチカーボンの前処理方法と黒鉛化性との関係について、さらに黒鉛化性を任意に制御することの可能性について述べる。検討した前処理条件は①乾留時の雰囲気気の選択、②オゾン酸化、③乾留時における S と AlCl_3 の添加である。

2 実 験

前処理方法を表1に示す。原料に用いたコールタールピッチはこれまでと同じ川鉄中ピッチである。

乾留時の雰囲気気を変えた A-1, 2 についてはすでに報告した^{1,2)}。両者は雰囲気気以外に乾留温度も異なっているが、乾留中にいずれのピッチも流動性を失い、生コークスに近い状態を呈したので、

考察の項で述べるように両者の黒鉛化性の差には乾留温度の相違はあまり関係していないと考えられる。また空気酸化の過程も流動性のなくなった状態では影響ないと思われる。なお、こうした生コークスに近い状態のものでも、粉碎後加圧成型物を窒素中で加熱すれば半融状態が発生し、若干ふくれ上りを生ずるものも認められた。しかしこれまでの方法¹⁾では軟化点は測定できなかった。

オゾン酸化の影響について検討した B のうち、B-1 についてはすでに報告した¹⁾。B では乾留温度の異なったピッチに同一条件

表1 ピッチの前処理方法

(A) 乾留雰囲気		(B) オゾン酸化		(C) オゾン酸化	
コールタールピッチ		コールタールピッチ		PVC	
乾 留		乾 留		乾 留	
400℃ 1.5 hr	500~550℃ 1.4 hr	460℃ 1.5 hr	420℃ 1.5 hr	450℃ 0.5 hr	380℃ 1.5 hr
空気	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素
空 気 酸 化		オ ズ ン 酸 化		オ ズ ン 酸 化	
200℃	180℃	20 hr 常温		0 hr	3 hr
—	1 hr			常 温	20 hr
A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2
SP 300<	300<	300<	300<	300<	300<
(D) S の添加		(E) AlCl_3 の添加			
コールタールピッチ		コールタールピッチ			
乾 留		乾 留			
400℃, 0.5 hr	300℃, 0 hr	400℃, 0.5 hr	400℃, 0 hr		
S 窒素 1%	S 窒素 5% 10% 20%	AlCl_3 窒素 0.5% 10% 20%			
空 気 酸 化		空 気 酸 化			
250℃, 1 hr		250℃, 1 hr			
D-1	D-2	E-1	E-2		
SP 90~103	131~150	115~130	210~260		
	170~208		209~255		
	165~200				

*1 この報文を「変質ピッチを原料とする炭素材(第4報)」とする。

*2 前報(第3報), 大谷杉郎, 大谷朝男, 中川 勇, 深堀孝夫, 工化, 72, 323 (1969)。

*3 Sugio ÔTANI, Asao ÔYA 群馬大学工学部: 桐生市天神町。

1) 大谷, 大谷, 深堀, 工化, 72, 317 (1969)。

2) 大谷, 大谷, 中川, 深堀, 工化, 72, 323 (1969)。

でオゾン酸化を行ない、得られた変質ピッチの軟化点と黒鉛化性の関係について検討したもので、乾留およびオゾン酸化の方法は既報¹⁾のものと同一である。

CはPVCピッチにオゾン酸化した場合である。呉羽化学製PVC重合物を用い、窒素気流中で450°C、30分間保持した。得られたものはすでに固化し、明らかな軟化点を示さない生コークス状のものであった。これをBと同じ方法で表1に示した各時間オゾン酸化した。

次にピッチ乾留時に添加物を加え、黒鉛化性を変えることを試みた。コールタールピッチに窒素ガスを吹き込みながら乾留したものから得られるピッチカーボンはもちろん易黒鉛化性を示す²⁾。そこである種の添加物を乾留時に加えて黒鉛化性を低下させ、黒鉛化性を広範に変えようとするものである。また添加という方法はこれまでのオゾン酸化などに比べ定量的な操作が容易である。Dでは黒鉛化性を低下させることが知られているS³⁾、ついでEではSと同様に水素引抜き作用を持つことから、黒鉛化性の低下が期待されるAlCl₃を用いた。雰囲気はいずれも窒素である。乾留装置は前述のもの¹⁾と同一であるが、SおよびAlCl₃の添加はピッチの粘度の低くなった220~230°Cで行なった。これは最初から添加するとピッチの粘度の大きいうちにガスが発生し、レトリットから流れ出すためである。またSおよびAlCl₃を20%添加した場合はピッチの流動性を認め難くなる温度(固化温度)の低下が大きいので、処理後のピッチの軟化点が他の添加量のものとはほぼ等しくなるように、前者は300°C、後者は400°Cまで加熱してただちに放冷した。その他はいずれも400°Cまで熱し30分間保持した。こうした処理をほどこしたもので成形成して窒素中で焼成すると若干ふくれ上りを生ずるものがみられたので、これを防止するためDとFの全試料についてあらかじめ空気中で1.5°C/minの昇温速度で250°Cまで加熱し、そのまま1時間保持した。空気中での焼成が軟化点を上昇させる効果のあることは前報²⁾で示した。

さて、表1のAからEまでの試料はいずれも50メッシュ以下に粉碎し、400 kg/cm²の成形圧で直径20 mm、厚さ数mmの円板に成形して焼成した。焼成はすべて窒素気流中で行ない、1200°C以下は炭化ケイ素発熱体を用いた電気炉を、1400°C以上はタンマン炉を用いた。1200°C以下の昇温速度は約9°C/min、各最終温度での保持時間は30分、最終温度が1400°C以上の時は1200°Cまでは約9°C/min、それ以上は約20°C/minで加熱した。保持時間は2600°C以上の時は10分、それ以下は20分間とした。

X線測定はすべて学振法に準じて行なった。また複合図形の分離は前報²⁾の方法によった。変質ピッチの軟化点の測定も既報¹⁾と同じ方法である。

3 結 果

3.1 乾留雰囲気およびオゾン処理時間と黒鉛化性

乾留雰囲気と黒鉛化性、およびオゾン酸化時間と黒鉛化性の関係についてはすでに報告したように^{1,2)}、空気を吹き込んで乾留した試料は難黒鉛化性を、窒素の場合は易黒鉛化性を示した。また窒素を吹き込みながらピッチが流動性を失うまで乾留したものに

最高20時間までの各時間オゾン酸化を行なっても黒鉛化性には差が表われず、いずれも易黒鉛化性を示した。

3.2 オゾン処理ピッチの黒鉛化性と乾留温度の関係

Bの変質ピッチのオゾン酸化前後の元素分析値を表2に示した。酸化処理後におけるC、H以外の割合の増加は主として導入された酸素によるものである³⁾。しかしこうした酸素がどのような形の官能基として導入されているか明らかでないが、IRスペクトルの結果では1700 cm⁻¹付近のカルボニルの吸収と、1200~1250 cm⁻¹付近のエーテル形酸素に基づくと思われる吸収とが増加する⁴⁾。オゾン酸化のうけ易さは原料ピッチを除けば乾留温度の低いものほど大きくなっている。

Bから作られたピッチカーボンの(002)回折線を図1に示した。乾留温度の低下につれて回折線の非対称性が強くなり黒鉛化性の低下を示している。また d_{002} 、 $L_c(002)$ の処理温度による変化を図2と3に示した。比較のため典型的な易黒鉛化性ピッチカーボンである²⁾A-2も一緒に示した。複合図形の高角側成分の割合が少ないので、これを除いて考えればB-3、4は難黒鉛化性、B-2は中間的な黒鉛化性を持つ。この黒鉛化性の順序は乾留温度に関係し、乾留温度の高いものほど黒鉛化性はよくなっている。一方、こうした分離方法によればA-2とB-1、B-2とB-3の高

表2 オゾン酸化によるコールタールピッチ組成の変化

a) オゾン酸化前				
	乾留温度 (°C)	C(%)	H(%)	その他 (%)
B-1	460	93.65	3.66	2.69
B-2	420	92.16	4.07	3.77
B-3	380	91.54	4.18	4.28
B-4	—	91.54	4.64	3.82
b) 20時間オゾン酸化後				
	乾留温度 (°C)	C(%)	H(%)	その他 (%)
B-1	460	80.57	3.53	15.90
B-2	420	74.58	3.64	21.78
B-3	380	72.71	3.58	23.71
B-4	—	74.76	3.66	21.58

図1 オゾン処理ピッチカーボンの(002)回折線と乾留温度の関係

3) J. I. Kipling, P. V. Shooter, R. N. Young, *Carbon*, 4, 333 (1966).

4) S. Ōtani, *Carbon*, 5, 219 (1967).

図 2 オゾン処理ピッチカーボンの黒鉛化性と乾留温度の関係

○: A-2, □: B-1, ■: B-2, △: B-3, ▲: B-4

図 3 オゾン処理ピッチカーボンの黒鉛化性と乾留温度の関係

○: A-2, □: B-1, ■: B-2, △: B-3, ▲: B-4

表 3 オゾン酸化による PVC ピッチ組成の変化

	オゾン酸化時間 (hr)	C(%)	H(%)	O _{diff} (%)
C-1	0	94.57	4.52	0.91
C-2	3	87.76	4.32	7.92
C-3	20	65.30	4.05	30.65

図 4 PVC ピッチからのピッチカーボンの黒鉛化性とオゾン酸化の関係

○: A-2, □: C-1, ■: C-2, △: C-3

図 5 PVC ピッチからのピッチカーボンの黒鉛化性とオゾン酸化の関係

○: A-2, □: C-1, ■: C-2, △: C-3

角側成分はほとんど同じ変化をしている。

$L_{c(002)}$ においても同様で易黒鉛化性の A-2, B-1 は熱処理前から 30 Å と難黒鉛化性の B-3, 4 の約 20 Å より大きい。そして A-2, B-1, 2 では処理温度の上昇につれて減少し, 1000 Å で極小を示すのに対し, B-3, 4 は 600°C まで増加の傾向を示してから 1000°C の極小を示している。1000°C 以上になると低角側成分も漸増するが, B-4 などは 2800°C においてもわずか 40 Å にすぎない。 d_{002} においてはこれら的高角側成分は易黒鉛化性のものとほぼ一致していたが, $L_{c(002)}$ の高角側成分は乾留温度の低下につれて減少し, d_{002} とは異なった関係を示す。また B-2 の高角側成分の値が A-2 や B-1 よりも大きいのは難黒鉛化性炭素中に表われる良黒鉛化性成分が易黒鉛化性のものよりすぐれた黒鉛化性を持つことを示している。

3.3 PVC ピッチにオゾン酸化した場合の黒鉛化性

PVC ピッチはピッチ化のための加熱分解温度を 410°C よりも高い 450°C に設定したため, ピッチ化中に固化し軟化点を示さなくなった。処理前後の元素分析値を表 3 に示した。ここでは 20 g ずつオゾン酸化したので 50 g ずつ行なった他系列とは条件が異なり, 両者の酸化のうけやすさは比較にならない。処

理時間によって表中のその他の割合, すなわち酸素の量に著しい差がみられるにもかかわらず, 図 4, 5 に示すように黒鉛化性には差がない。これは 460°C で乾留したコールタールピッチの場合と同じで, 得られた d_{002} , $L_{c(002)}$ の値は A-2 とほぼ一致している。これは加熱 (または乾留時) に固化してからではその後の処理によって黒鉛化性は変化しないことを示している。

3.4 乾留時に $AlCl_3$ または S を添加したピッチの黒鉛化性

$AlCl_3$ を添加した場合は添加量に関係なくいずれも易黒鉛化性を示す。図 6 に d_{002} , 図 7 に $L_{c(002)}$ の処理温度との関係を示した。 $AlCl_3$ の添加量によって 800°C 以下での d_{002} は差があるが, それ以上の温度では差がなくなり, その値は A-2 とまったく同じである。800°C における極小点および 1200°C における極大点を示すこともコールタールピッチを原料とする易黒鉛化性ピッチカーボンによくみられる傾向である。 $L_{c(002)}$ は添加量によって差が生じないが, A-2 と比較すると二, 三の点で差異がある。例えば A-2 が 800°C まで減少をつづけるのに対し, $AlCl_3$ を添加したものは 600°C に極大点を持つこと。1200°C から 2200°C 間

図 6 ビッチカーボンの黒鉛化性におよぼす AlCl_3 添加の影響

○: A-2, □: E-1, ■: E-2, △: E-3

図 7 ビッチカーボンの黒鉛化性におよぼす AlCl_3 添加の影響

○: A-2, □: E-1, ■: E-2, △: E-3

での成長が A-2 の方が小さいことなどである。2800°C ではいずれも 650 Å 以上の値を示し、典型的な易黒鉛化性の炭素材であることがわかる。

S を添加した場合の (002) 回折線の変化を図 8 に示した。S が 5% 以上になると図 1 で示したのと同じ形の複合図形がみられたので、前と同一の方法で 2 成分に分離した²⁾。得られた d_{002} および $L_{c(002)}$ の処理温度による変化を図 9, 10 に示した。 d_{002} の値をみると比較的低温域から添加の効果がみられ、添加量が増加するにしたがってその値も連続的に大きくなっている。また分離した低角側成分は二つのグループ、すなわち A-2, D-1 のグループと D-2, 3, 4 のグループに大別される。そして 2750°C における値は前者が 3.365 Å, 後者は 3.42 Å 程度である。オゾン酸化の時は図 2 の B-2 のように中間的なものがみられたが、S 添加においてはそういう種類のものは得られなかった。またこの分離法による高角側成分は A-2 よりも若干大きな値を示した。 $L_{c(002)}$ についても d_{002} の場合と同様に二つのグループに大別され、その差が明確になるのは 1400°C 程度以上からである。このように S 添加は 5% 以上とそれ以下では明確な差があるが、Kipling らの行なった mesophase に関する実験³⁾でも 5% のところに黒鉛化性の変化する一つの点が認められている。

図 8 ビッチカーボンの (002) 回折線におよぼす S 添加の影響

図 9 ビッチカーボンの黒鉛化性におよぼす S 添加の影響

○: A-2, □: D-1, ■: D-2, △: D-3, ▲: D-4

図 10 ビッチカーボンの黒鉛化性におよぼす S 添加の影響

○: A-2, □: D-1, ■: D-2, △: D-3, ▲: D-4

4 考 察

ピッチを加熱していくと次第に流動性がなくなって固化するが、これは加熱によってピッチを構成している分子が反応し、その結果分子量が増大して分子の易動度が失われる現象である。一般にピッチの黒鉛化性はこの固化した時の状態に大きく依存することが知られている。前報で S を添加したり²⁾、官能基を導入したりしても、黒鉛化性を変えることができなかったのは、ピッチが固化してから処理したためと推察されたが、今回の実験でさらにこの点が確証された。ピッチが固化する前の熔融状態では分子の易動度はまだ失われていない。したがってこの状態で適当な処理をほどこすことによって固化した時の分子の 3 次元的な配列状態をいろいろに制御し得る可能性がある。このことがより高温での熱処理によって表われる黒鉛化性の難易に影響することになるのであろう。本実験でも固化する前のピッチに適当な処理をほどこして黒鉛化性を制御しようと試みた。

本実験で用いたコールタールピッチは窒素ガスを吹き込んで乾留すれば易黒鉛化性を示すので、本実験での黒鉛化性の制御は主としてどの程度まで黒鉛化性の低下を制御できるかにある。たとえば最初に試みた雰囲気を変える方法は熔融状態のピッチに空気を吹き込んで脱水素反応を行なわせ、生コークスに近い状態にまで固化する。その時作られる架橋結合の状態によって芳香族分子の配向性や平面の成長のしやすさが影響をうけるわけである。現在までのところ素素¹⁾および空気吹き込み²⁾の場合以外には系統的な検討をしていないが、空気吹き込み乾留では B-4 や D-4 ほどではないが難黒鉛化性を示した。なお塩素ガスを吹き込みながら乾留した場合も難黒鉛化性を示すが、これについては後報する。さて、さらに黒鉛化性を低下させるためには吹き込むガスの酸素分圧、吹き込み時間および処理温度などの条件を検討する必要がある。しかし、こうした条件が相互に影響し合う場合、黒鉛化性との関係はかなり複雑になることが予想されるし、また酸素分圧の増加は引火爆発の危険もある。結局、黒鉛化性の制御という点からみれば、黒鉛化性を大きく低下させる場合にはあまり良い方法とはいえないようである。また A の実験においては A-1 と A-2 とでは乾留温度が異なっている。しかしいずれの場合もピッチが流動性を失うまで乾留をつづけた。したがってすでに 400°C でほとんど流動性のなくなった A-1 を A-2 の処理温度に合わせるために 500°C で処理したとしても、400°C で作られた分子の配向性が変わるなどの基本的な構造の変化は起こらないと考えて良いだろう。結局 A-1 と A-2 の差は乾留温度ではなく乾留雰囲気の差とみることができる。

次にオゾン酸化の場合である。この場合も酸素による架橋結合の生成をはかった点は A の場合と同じである。しかし A の空気酸化の場合と B のオゾン酸化の場合とでは反応機構が大いに異なる。その結果は前者は比較的高温を必要とし、処理後のピッチ中にはほとんど酸素の増加がみられないのに対し、後者は常温付近で反応が進行し、表 2 および表 3 に示したように多量の酸素が容易に導入される。著者らはすでに PVC ピッチを用いた炭素繊維についてオゾン酸化処理を行なった例を報告した³⁾。しかしオゾン酸化による架橋結合生成過程の詳細はまだ不明な点が多い。このオゾン酸化によって黒鉛化性を変える方法には二つ考えられ

る。その一つは同一のピッチを種々の条件でオゾン酸化し、導入酸素量を変えることであり、他はオゾン酸化の条件を一定にしてピッチの種類(オゾン酸化以前の処理条件)を変える方法である。前者の例は (C) についての表 3 および図 4 の結果である。オゾン処理時間により導入される酸素量は著しく変化しているにもかかわらず、その黒鉛化性は図 4 の結果から明らかなように相互に差が認められない。後者の例は (B) についての表 2 および図 1, 2, 3 である。この場合は明らかに差があり、乾留温度 460°C でオゾン化処理前に固化した試料では黒鉛化性に变化なく、乾留温度が低くなるにつれて難黒鉛化性に变化する。オゾン酸化はクロロホルム中に溶解した状態で行なうが、B-3, B-4 は数%の不溶解分を残すのみで、B-1 は逆に数%溶解するのみで懸濁状態になる。B-2 はその中間である。B シリーズについての結果は乾留温度が低く、溶解性のよいもののほど影響をうけやすく、すでに固化したものではほとんど影響はなくなることを示している。つまり乾留温度の低いピッチ中の分子はオゾン酸化をうける際に溶液内で分子またはそれに近い状態に分散し易動度も大きい。そのためオゾンは個々のピッチ構成分子に付加され、常温付近の温度ではひきつづく二次的変化で各種の含酸素官能基に変化をとらない、分子間結合の生成によって軟化点が上昇する。乾留温度の高い溶解度の小さいものは懸濁する粒子内ではピッチ分子がすでに配向性の大きい配列をしており、粒子表面に酸素の導入が行なわれても基本的な分子の配列には影響を与えないものと考えられる。(C) の場合に導入量の多少にかかわらず、黒鉛化性に差のないのも、オゾン酸化前のピッチの処理温度が高く、すでに層構造が形成されていることに原因すると考えられる。導入された官能基は成形後の熱処理でさらに変化するが、すでに層配列をとっているものでは基本的な影響はない。しかし半融状態を示すものはこの段階での架橋結合の増加によってさらに三次元的構造の生成が助長されることになろう。

このようなピッチの軟化点、導入酸素量と黒鉛化性の関係を求めることによって黒鉛化性を制御することは可能であるが、実際にはこの工程が繁雑なことからみて、実用上あまり有利な方法とは思われない。

さて、添加物によって黒鉛化性を制御しようとするのが D と E である。D では添加した S がピッチと脱水素反応して架橋結合を作り黒鉛化性を低下させる。しかし流動性を失ったものに S を添加した場合には黒鉛化性の变化はみられなかった。図 9, 10 をみると添加量 1% と 5% の間にはっきりとした差異がみられるが、さらに細かく添加量を変えれば、この間の黒鉛化性は連続的に変わることも期待できる。こうした添加による方法は定量化しやすいため再現性が良い以外に、添加量につれてピッチの固化温度も低下するので、処理温度が低くてすむという利点もある。

一方、 AlCl_3 は HCl の形で水素引き抜き反応を行なうので、S と同様のことが期待されたが、図 6, 7 に示したようにまったく黒鉛化性は低下していない。 HCl の発生、ピッチの固化温度の著しい低下から考えると興味ある現象であり、今後詳細に検討して報告したい。

さて、以上の結果から広範に黒鉛化性を変えることができたのは B と D であり、その中でも B は D よりも連続的に変えることができた。そこでその他の諸条件も考慮に入れて総括すると表 4 のようになる。B は工程が繁雑なため、あまり実用的な方法とはい

5) S. Ōtani, *Carbon*, 3, 213 (1965).

表 4 黒鉛化性制御方法の比較

制御方法	黒鉛化性の 変化	再現性	工程の簡易さ	ピッチの軟化 点上昇の効果
雰囲気	○	×	○	○
オゾン酸化	○	×	×	○
S の添加	○	○	○	○
AlCl ₃ の添加	×	○	○	○

い難い。一方、Dは全条件を満たしているが、添加量の少ない時はピッチの固化温度があまり大きく低下せず、したがって乾留温度も高くならざるを得ない。

結局、今回の実験では黒鉛化性を制御することの可能性は認められた。しかし実用性その他の点まで考慮し、一つの方法だけによるとすれば、いずれの方法にも問題が残された。

放電による繊維状窒化チタンの成長

(昭和44年9月18日受理)

高橋武彦・杉山幸三・伊藤秀章・鈴木喜博^{*1}

水素、アルゴン、窒素および四塩化チタン混合気からの交流放電による繊維状窒化チタンの成長について検討した。支配的な因子が放電電流であることがわかった。すなわち、高電流または低電流では窒化チタン繊維の径が増大する一方、成長速度は低下した。最適条件はつぎのように求められた。放電電流 0.7 mA, 反応器温度 500°C, アルゴン, 窒素, および四塩化チタン濃度それぞれ 20~40, 8, および 0.7~0.9%。この条件のもとで 30 mm/min に達する成長速度が得られ、繊維の直径の細さは 13 μ に達した。X線回折によって (111) 面の強度比が, ASTM カードの値に比して他の面より弱いことが認められたが, ラウエ模様から長距離秩序を確認することはできなかった。繊維の破断強度および直径の対数の間に直線関係が認められた。

1 緒 言

著者らはさきにチタンおよびジルコニウムの炭化物の気相成長について報告^{1,2)}したが、本報では繊維状迅速成長に放電法が適していることを見出したので報告する。チタンおよびジルコニウムの一連の繊維状窒化物、炭化物およびホウ化物の成長を検討する第一段階として本報では窒化チタンの成長をとり上げた。その理由は van Arkel 法の雰囲気を利用し、窒素原料に窒素ガスをを用いると生成物への不純物の夾雑が少なく、また四塩化チタンに水素を通じて飽和させる方法をとれば、ジルコニウムの場合に四塩化ジルコニウムを昇華させるのに比して装置を簡単にすることができるためである。

窒化チタンの気相成長についてはいくつかの報告³⁻⁶⁾が見られるが、すべてタンダステン、タンタル、白金などのフィラメントに通電して 1200~1600°C とし、この表面に四塩化チタン、窒素および水素から成る混合ガスを通ずる方法である。また Münster^{7,8)} は

(1)式の反応の熱力学的検討を行ない、500°C 以上で窒化チタンが鉄板上に析出し始めることを確認している。

従来、面状気相成長、プラズマ融解、帯融解などに放電を用いた例は多いが、繊維状成長を目的として放電を利用した報告は見られない。いわゆるパルプ金属の侵入型化合物は高融点で、電気抵抗も小さいから、放電電流の調節によって先端温度を融点以下に止めることは比較的容易であり、直径 10~20 μ の均一な円柱状繊維を毎分 10~30 mm

の速度で成長させることができる。

2 実験装置および方法

図1は実験装置の概要である。内径 27 mm の縦型石英管の上下から上下移動可能なすり合わせ石英細管を挿入し、細管中には先端に 0.1 mmφ のモリブデン線を接続したニッケル線を入れた。水素ガスは所定温度に保持された四塩化チタン飽和器を通過した後、アルゴンおよび窒素と混合して石英管上部から入り、下部から大気圧下へ放出した。放電に用いた電源の構成は低周波発振器、

図 1 装置

1: 高圧電極, 2: Ar, N₂, 3: H₂, 4: TiCl₄, 5: CA 熱電対, 6: ガス出口

*1 Takehiko TAKAHASHI, Kohzoh SUGIYAMA, Hideaki ITOH, Yoshihiro SUZUKI 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町。

- 1) T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1230 (1967).
- 2) 高橋武彦, 杉山幸三, 北川勝彦, *金属表面技術*, 19, 513 (1968).
- 3) A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 148, 345 (1925).
- 4) C. Agte, K. Moers, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 198, 243 (1931).
- 5) K. Becker, *Physikal. Z.*, 34, 185 (1933).
- 6) F. H. Pollard, P. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1709.
- 7) A. Münster, W. Ruppert, *Z. Electrochem.*, 57, 558 (1953).
- 8) A. Münster, G. Rinck, W. Ruppert, *Z. physik. Chem.*, 9, 228 (1956).