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).

低周波増幅器およびネオントランスから成り、出力電流の調節は発振器出力の調整で行なった。

繊維の成長状態はのぞき穴から観察し、上下電極を移動させて極間距離を約 2 mm に保持しつつ成長速度を測定した。成長した繊維は電圧を断って電極にわずかな衝撃を与えると石英受器中に落ちる。顕微鏡観察に先立って繊維を逆王水で煮洗し、乾燥した。

3 実験結果および考察

3.1 放電電流の影響

図2は 60 Hz, 0.2~5.0 mA の放電電流のもとでの成長速度の変化を示したもので、四塩化チタン飽和器は 20°C に保持した。図2から水素流速の大小にかかわらず放電電流 0.7~1.0 mA の間に成長速度の最大が認められる。0.5 mA 以下では成長速度が遅く、5 mA 以上の高電流の時はさらに遅い。高電流側で成長した繊維は融解状態を経過するものと考えられ、しばしば樹枝状となった。先端温度の測定は行なわなかったが、低電流側では熱電子放射による加熱温度が低いために成長速度が低下するものと考えられる。したがって、0.7~1.0 mA では先端が窒化チタンの融点以下の高温に保持される条件と考えられる。

成長速度と生成する繊維の直径には密接な関係があり、成長速度が速いほど細くなる傾向が認められた。図3はこの関係を示し

図2 放電電流と成長速度

○: 1.1 ml/sec } H_2
□: 2.5 " } N_2 : 0.4 ml/sec, Ar: 1.2 ml/sec, 500°C, 60 Hz
△: 4.9 " }

図3 放電電流と繊維の直径

○: 1.1 ml/sec } H_2
□: 2.5 " } N_2 : 0.4 ml/sec, Ar: 1.2 ml/sec, 500°C, 60 Hz
△: 4.9 " }

たもので、成長速度の速い 0.7 mA 付近で直径は最小となり、12~15 μm に達するが、電流が大きくなると急速に太くなることを示している。両極先端の放電加熱による成長は長さ方向と半径方向に向って同時に起こるものと考えられる。成長の速い 0.7~1.0 mA ではまず陰極サイクルで紡すい型の先端が形成されるが、この電流のもとでは先端温度が十分高いために、先端面の長さ方向の成長が半径方向のそれに比して著しく大きくなると考えられる。このようにいったん細い繊維の成長が開始すると太い繊維に比べて先端面積が狭いために、放電加熱点は狭い部分に限られ、また伝導による熱損失も太い繊維に比して小さいため、さらに高温側へ移り、迅速な成長を持続するものと考えられる。

3.2 線流速、原料ガス組成と成長速度との関係

図4に線流速の影響を示した。線流速の算出は入口ガス流量から理想気体法則を仮定し、反応による容積変化を無視して求めた。図4から低アルゴン濃度の曲線 b の方が成長速度は速いが、いずれも線流速の影響は小さく、低流速領域で若干速くなる傾向が認められるに過ぎない。このように線流速の影響が小さい点は炭化物成長の場合と対照的であり、高温の炉内で滞留時間が長くなっても原料成分の変化に乏しいことがわかるが、また放電ビーム内を通過するガスの割合が増大しても窒素の活性化など成長を促進する反応を期待できないことがわかる。

図5は水素流量と成長速度との関係を示したものである。アルゴンおよび窒素流量はそれぞれ 1.2 または 2.4 および 0.4 ml/sec に保持した。本実験では水素を四塩化チタンのキャリアガスとしたから、飽和器温度を変えないかぎり水素と四塩化チタン

図4 線流速と成長速度との関係

H_2 N_2 Ar
a: 55% 4% 41% }
b: 67% 4% 29% } 500°C, 0.7 mA, 60 Hz

図5 水素流速と成長速度との関係

○: 1 mA } Ar: 1.2 ml/sec } N_2 : 0.4 ml/sec, 500°C, 60 Hz
△: 0.7 " } Ar: 2.2 ml/sec }
●: 1 " }
▲: 0.7 " }

の分圧の比はほとんど変わらないが、水素流量の増大によって水素および四塩化チタン分圧が上昇し、逆に窒素およびアルゴン分圧は低下することになる。図4において線流速の影響が小さいことから、線流速を考慮外におくと図5の2 ml/sec までにおける成長速度の上昇は水素または四塩化チタン分圧の上昇によるもので、アルゴン流量の小さい場合の水素3 ml/sec 以上の領域での成長速度の低下は窒素分圧の低下による影響と考えることができる。

しかしながら、放電の媒体として働くアルゴンの濃度の影響は極めて大きく、図5の曲線は水素-アルゴン比の影響と考えた方がよい。図6は水素およびアルゴンの総流量を一定とし、また窒素流量も一定として水素とアルゴンの比を変えた場合の成長速度の変化を示したものである。放電電流0.7 mA ではアルゴン濃度20~40% の範囲に台地状の成長の速い領域が存在する。放電電流が大きくなるとアルゴン20~35% の範囲に成長速度の山が見られるがもはや台地状ではない。一般に高アルゴン濃度では熱電子放射型の放電は困難となり、窒化チタンの成長も極めて遅くなる。逆に低アルゴン濃度では低電流での持続放電を得難く、2 mA 以上のような大電流のもとでのみ持続放電する。この理由はアルゴンと水素の熱伝導率の違いによるものと考えられ、水素に富む雰囲気では1サイクルの中で放電しない時間の間に冷却が進み、次のサイクルで放電が開始するのに高電圧を要するが、本実験で用いた出力調節方法では高電流放電に調節して放電が止まった時高電圧を生ずるため持続放電するものと考えられる。

図7は窒素流量の影響を示したもので、水素およびアルゴン流量はそれぞれ1.1 および1.2 ml/sec、また放電電流は0.3、0.7

図6 アルゴン濃度と成長速度との関係

□: 0.7 mA, ○: 1.0 mA, △: 2.0 mA
500°C, 60 Hz

図7 窒素流量と成長速度との関係

○: 0.3 mA, □: 0.7 mA, △: 1.0 mA
H₂: 1.1 ml/sec, Ar: 1.2 ml/sec, 500°C, 60 Hz

および1 mA である。放電電流の大小を問わず、成長速度は窒素流量0.2 ml/sec (濃度8%) まで急速に増大するが、それ以後の影響は小さい。この混合気中の四塩化チタン濃度は約0.7% であるから、窒素流量0.2 ml/sec における送入ガス中でのチタンと窒素の原子比は1:23 であり、窒素の高濃度側でさらに緩慢な成長速度の上昇を示していることから、この反応における窒素は極めて不活性な成分であると考えられる。したがって、下式⁹⁾ の二塩化チタンの不均化によるチタン析出を経て窒化チタンが生成することは考え難い。

それは(5)式の反応がバルブ金属によるゲッター反応であり、微量の窒素まで迅速に除去できることが知られているからである。同じチタンの侵入型化合物である炭化チタンは希薄な炭化水素濃度のもとでも十分生成するが、上述の窒化チタンの反応と比較して見ると、炭化チタンの場合は炭化水素の熱分解の中間生成物が活性な炭素源として働くのに対して、窒化チタンの場合はその表面における窒素分子の解離が遅いために窒素を高濃度にする必要があるものと考えられる。

3.3 反応器温度の影響

図8は反応器温度と成長速度との関係を示したものである。Münster ら^{7,8)} によれば(1)式の反応は500°C 以上で徐々に起こり、650°C 以上で速くなるとされている。図8において500~600°C の間に成長速度の最大が認められるが、600°C 以上で成長が遅くなっているのは器壁への析出が始まるため、反応成分濃度が低下するためと考えられる。器壁への析出によって放電電極と器壁との絶縁性が劣化するから、できるだけ低温側を選ぶことが望ましい。また300°C 以下になると繊維の側面にチタンの低級塩化物や、黄色の窒化チタンの附着が著しく、良好な繊維は得難くなる。繊維の直径は成長速度の速い500~600°C において最小を示した。

3.4 周波数の影響

直線放電では陰極側で融解を経過する窒化チタンの析出が認め

図8 反応器温度と成長速度との関係

H₂ N₂
●: 2.5 ml/sec 0.4 ml/sec, 1000 Hz } Ar: 1.2 ml/sec
○: 1.2 " 0.2 " 60 Hz }

- 9) W. Klemm et al, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 198 (1942); V. Gutmann et al, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 279, 78 (1955).

図 9 放電周波数と成長速度および繊維の直径との関係

H_2 Ar
 $\bigcirc$: 2.5 ml/sec $\square$: 1.2 ml/sec
 $\bullet$: 3.5 $\blacksquare$: 2.2
 $\triangle$: 5.0 $\blacksquare$: 2.2 } N_2 : 0.4 ml/sec, 500°C, 0.5 mA

られるが、陽極側ではチタンの低級塩化物などの樹枝状析出が起こり、安定した繊維の成長は見られなかった。図 9 は交流放電における周波数と成長速度との関係を示したもので、100 Hz 付近までは急激に成長速度が増大するが、それ以上では緩慢な上昇を示し、さらに 1000 Hz 以上で急速な上昇を示している。1300 Hz における成長速度は 60 Hz におけるその 2~3 倍に達している。このような周波数の影響は繊維先端における消弧、再点弧間の冷却が高周波数側で少なくなるためと考えられるが、放電の安定度は事実上高周波側で落ちてくるから、さらに周波数の高い領域を検討するには反応器の構造および電源の改造を要する。

図 9 には周波数変化に伴う繊維の太さの変化も示した。100 Hz 以下では周波数の増大とともに細くなるが、100 Hz 以上ではほとんど影響が見られない。

3.5 繊維の外観と X 線回折

窒化チタン繊維の顕微鏡写真を図 10 に示した。a および b 図はともに 0.7 mA の放電電流で得られたもので黒色を呈している。b 図では逆水煮沸洗の際の食像が明らかであるが不規則模様となっている。c 図は 5 mA 放電の時の生成物で、その成長過程で融解状態を経過したものと推察される。

X 線回折の結果窒化チタンのピークが確認された。微量のケイ素粉を塗布して 2θ 角の較正を行ない、三つの主ピークの 2θ 値とピーク面積による強度比を比較したところ、ASTM カード¹⁰⁾の強度比に比して、(111) 面がかなり弱く、(200) 面が逆に強いことがわかった。表 1 はその比較値を示したものである。さらに著者らは気相成長法による炭化チタン単結晶の成長方向が [111] であることを報告¹¹⁾した。窒化チタンが炭化チタンと同じく食塩型構造をとること、および本実験で粉末用試料ホルダーに繊維を横に並べて回折させたことを考慮すると、繊維軸に直角な方向における (111) 面回折強度が弱いことから、本実験で得た窒化チタン繊維もその成長方向が [111] に近いと考えてよいが、(220) 面の回折強度が十分強くなかったことから不規則度も大きいと考えられる。なお、多数のラウエ写真をとった結果、斑点は明らかに認められたが、対称なスポットを得ることはできなかった。した

図 10 TiN 繊維の顕微鏡写真

a, b: 0.7 mA, c: 5 mA

表 1 窒化チタン繊維の X 線回折結果 ($\text{CoK}_{\alpha 1}$)

面指数	実験結果		ASTM	
	2θ	I/I_0	2θ	I/I_0
200	49.90	100	49.91	100
111	42.87	33	43.01	77
220	73.21	73	73.22	56

がって長距離秩序を持つ結晶ではないと考えられた。この種の規則性は成長条件によって左右されるものと考えられるが、この対応関係については今後の研究にまきたい。

3.6 常温引張強度

浮秤式破断張力計を自作し、常温引張強度を測定した。装置は目盛付浮子を水槽中に吊し、0.1 mmφ のタングステン線により滑車を経て試料支持金具に連絡したものである。試料を二つの支持金具にエポキシ樹脂接着し、水槽の水位をゆっくり下げながら

図 11 繊維の直径と引張強度との関係

10) J. V. Smith et al, "Inorganic Index to the Powder Diffraction File", American Society for Testing Materials, Philadelphia (1968), Card No. 6-0642.

11) 高橋武彦, 杉山幸三, 伊藤秀章, 日本化学会第 22 年会予稿集 758 頁, *J. Electrochem. Soc.*, 投稿中.

浮子の目盛を読み続け、試料が破断して浮子が落下する直前の読みから、検定曲線で荷重を求めた。別に切断位置の繊維の直径を顕微鏡で測定して引張強度を求めた。図 11 は直径と引張強度の間の関係を示したもので、両者の対数の間に直線関係が認められ、繊維の径が 13μ の時 21 kg/cm^2 となっている。元素窒化チタ

ンの引張強度が比較的小さいため、高強度のものは得られなかったが、曲りやくびれなどの不規則部分の存在によっても弱い値が得られたと考えられる。さらに高強度の繊維を得るために炭化物およびホウ化物について実験中であるが後報にゆずりたい。

イオン交換濃縮-高周波ポーラログラフによる水中微量銅の定量^{*1,*2}

(昭和 44 年 7 月 11 日 受理)

水 野 孝 之^{*3}・長谷川 慎告^{*4}・高 木 伸 司^{*3}

ボイラー用水中の銅イオンの挙動を究明するためには ppb 程度のきわめて微量の銅イオンを精度よく測定することが必要である。著者らは細かいキレート型イオン交換樹脂を用いてこのような ppb 程度の銅イオンを ppm の濃度まで濃縮した後、塩化カリウムを含む硝酸を支持電解質として、ポーラログラフで分析することにより、ppb 程度の銅イオンを精度よく定量できることを見い出した。まず Dowex A-1 (H 型, 100~325 メッシュ) 約 1 ml をつめたカラムにポンプを用いて試料水 1 l を 30~40 分で通し、試料水中の銅イオンを吸着させる。その後 0.04 N 塩化カリウムを含む 3 N 硝酸と精製水を用い約 20 分で溶離、洗浄を行ない、銅イオンを流出させた。流出液について高周波ポーラログラフにより頂点電位 -0.15 V における波高を求め、銅イオンを定量した。標準試料水を本法で分析すると 1~20 ppb の場合の標準偏差は 0.04~1.3 ppb であった。妨害イオンについても問題ないことを確かめ、実際に約 1 ppb のボイラー用水に適用した。その結果標準偏差 0.06 ppb で定量できた。

1 はじめに

新鋭の火力発電所のボイラー用水中には数 ppb の銅が溶解している。これらの銅はボイラー蒸発管の内面およびタービン翼に析出するので、それに伴うボイラー運転上の障害の発生が懸念されている。そのためこれらの銅の挙動を究明し、それに基づく対策が要望されている。この場合 ppb 程度の銅を精度よく分析することが必要である。銅の分析法として一般に JIS のネオクプロイン法¹⁾が使用されている。しかし JIS 法では ppb 程度の銅を精度よく分析することは困難であるため、ジコン法²⁾、バソクプロイン法^{3,4)}、ジエチルジチオカルバミン酸カドミウム法⁵⁾などの分析法が研究されている。イオン交換樹脂による濃縮法として Heitman⁶⁾、Cranston⁷⁾、および Biechler⁸⁾ らの研究があるが、濃縮時間、定量濃度範囲などの諸点でボイラー用水の分析に適用するには難点が多い。

著者らは細かいキレート型イオン交換樹脂を用いた濃縮法により ppb 程度の銅を定量することを試みた。その結果 100 倍に濃縮することが可能であり、また濃縮後は高周波ポーラログラフ法により、簡単に分析できることが判明したので、支持電解質、濃縮条件、精度および共存イオンの影響などについて検討した。

2 実験および結果

2.1 濃縮された銅イオンの定量

後で述べる濃縮法によって得られる ppm 程度の濃度の銅イオンの定量は次に述べるような高周波ポーラログラフ法によった。

2.1.1 試薬および装置

精製水：井戸水をフラスコで蒸留した後、泥床型イオン交換装置で脱塩し、さらに石英製の赤外線蒸留装置で蒸留し、精製水を作った。

硝酸：市販の特級品を 2 回蒸留して使用した。

銅イオン標準溶液：特級硫酸銅 0.3927 g を 10 ml の硝酸を含む水に溶解して 1 l とし、 0.1 mg Cu/ml の原液を調製した。この原液を必要に応じて適当な溶液で希釈して使用した。

その他の試薬はすべて特級品をそのまま使用した。

ポーラログラフ：柳本製作所製 PE 500 型を使用した。重量電圧： 5 mV 、周波数 455 kc 、電極特性：無加電圧で $t=3.60\text{ 秒}$ 、 $m=1.59\text{ mg/sec}$ 、温度： $25\pm0.5^\circ\text{C}$ 、電極間距離： $5\sim10\text{ mm}$ 。

2.1.2 支持電解質の選定 ポーラログラムは次のようにして測定した。濃縮後の試料約 2 ml を電解ビンに取り、5 分間窒素ガスで脱酸素した後、頂点電位をはさんで $\pm0.2\text{ V}$ の間でポーラログラムを記録させた。

定量すべき銅イオンは溶離液である硝酸中に溶解しているので、支持電解質として硝酸単独系および硝酸-塩化カリウム、硝酸-硫酸ナトリウム、硝酸-硝酸カリウム、硝酸-過塩素酸ナトリウムおよび硝酸カリウム-塩化カリウムの複合系について検討した。銅

*1 この報文を「ボイラー用水中の微量成分の分析に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報)、水野孝之、工化、71、835 (1968)。

*3 Takayuki MIZUNO, Shinji TAKAGI 電力中央研究所：東京都北多摩郡狛江町岩戸。

*4 Yoshitsugu HASEGAWA 電力中央研究所、現在東京教育大学理学部：東京都文京区大塚。

1) JIS B 8224-1961、ボイラーの給水およびボイラー水の試験方法、3.19。

2) 丹野和夫、工化、67、1200 (1964)。

3) 高木伸司、電力中研技研所報、14、43 (1964)。

4) 富沢 利、電力中研技研報告、No. 68041 (1968)。

5) 園 欣弥、光上義道、中島辰夫、渡辺寛人、分析化学、14、1127 (1965)。

6) H. G. Heitman, G. Donath, Vom Wasser, 30, 293 (1963)。

7) H. A. Cranston, J. B. Thompson, Ind. Eng. Chem., 18, 323 (1946)。

8) D. G. Biechler, Anal. Chem., 37, 1054 (1965)。