したのち、蒸留水で一定量に希釈し、残存塩素量を定量した結果、PBP モル比2の重合体の残存量は 9.35%，OBP モル比1の重合体の残存量は 23.59% であることがわかった。赤外線吸収スペクトルおよび化学分析などの結果から、未置換の塩素を含む重合体の耐水性は P-O-P 結合の生成によるものであることがわかった。

4 総 括

(PNCI_2)₃ と PBP とを (PNCI_2)₃ の融液中で反応させ、この反応によって発生するガスをしらべた結果、主反応は脱塩化水素反応であることがわかった。またこの方法では、反応率は約 40～45% で、これ以上の反応率は、温度を高くしたときにも、ほとんど変化しなかった。つぎに、(PNCI_2)₃ と PBP とを四種類の溶媒を用いて反応させた結果、発生する塩化水素によって、生成物は分解され、予想した生成物はえられなかった。そこで PBP をナトリウムフェノレートとし、(PNCI_2)₃ と反応させた結果、予想した生成物がえられた。また OBP も PBP と同様にフェノレートとし反応させた結果、この系からも、予想した生成物がえられた。また、(PNCI_2)₃ 中の塩素が PBP あるいは OBP の分子で置換さ

図 7 重合体の赤外線吸収スペクトル

(1): PBP モル比2の重合体 (2): OBP モル比1の重合体

れる量が多くなると、えられた置換体の融点は、高くなることがわかった。つぎにえられた置換体を 300°C の温度で8時間加熱した結果、樹脂状の重合体をえた。この重合体の性質をしらべた結果、この重合体は耐熱性および耐水性の良い重合体であることがわかった。

(昭和 44 年 3 月，日日本化学会第 22 年会講演)

29) R. W. Mooney, S. Z. Toma, J. Brunvoll, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1541 (1967).

30) 日本化学会編，“実験化学講座(第15巻)”(1958) p. 165.

放電法による繊維状ホウ化ジルコニウムの成長

(昭和 45 年 2 月 24 日 受理)

杉 山 幸 三・高 橋 武 彦^{*1}

二ホウ化ジルコニウム繊維を四塩化ジルコニウム，三塩化ホウ素，水素およびアルゴン混合ガスから成長させる条件について検討した。放電電流および交流周波数はそれぞれ 0.2～5 mA および 20～400 Hz とした。繊維の成長に伴ない，極間距離が一定となるように調節した。成長速度は主として放電電流に関係し，0.5～1.0 mA のとき成長速度は最大となり，繊維の直径は最小となった。これにつぐ因子は雰囲気温度であって，成長速度の最大は 400～500°C の間で得られた。混合ガス中のアルゴン濃度が高いほど，成長速度も大きくなったが，四塩化ジルコニウム濃度については 0.6% のとき最高速度を示した。さらに三塩化ホウ素濃度が增大するにしたがって成長速度も徐々に上昇した。X線回折によって，成長した繊維の構造は二ホウ化ジルコニウムと同定されたが，この場合(001)回折強度は比較的弱かった。断面の顕微鏡観察から繊維の成長は熔融状態の中心部の形成と，それに続く半径方向への成長との二段階で起ることが推定された。両対数目盛で繊維の直径と張力とをプロットした曲線は直線関係を示し，直径 9 μ のとき最高の強度 210 kg/mm² に達した。

1 緒 言

著者らはさきに放電法による窒化チタンおよび炭化ジルコニウム繊維の成長について報告した^{1,2)}。これらの Nb 族窒化物および炭化物は食塩型構造をとり，放電による成長においてもホイスカーの気相成長の場合³⁾と同じく [111] 方向への成長が起り易い。同じ Nb 族のホウ化物は炭化物，窒化物と異なり，六方晶

系であって，繊維状成長に当ってその c 軸方向が繊維軸方向となるか否かは興味深いところである。本報では三塩化ホウ素，四塩化ジルコニウム，水素，アルゴン混合ガス中で放電させて二ホウ化ジルコニウム繊維が 14 mm/min に達する成長速度で得られ，X線回折によれば状態図⁴⁾に見られる一ホウ化ジルコニウムおよび十二ホウ化ジルコニウム (ZrB₁₂) は認められず，またその繊維側面は (100) 面にある程度の配向性をもつことがわかったので報告する。

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

1) 高橋武彦，杉山幸三，伊藤秀章，鈴木喜博，工化，73，498 (1970)。
2) 杉山幸三，高橋武彦，工化投稿中；日本化学会第22年会予稿集 757 (1969)。

3) T. Takahashi, K. Sugiyama, H. Itoh, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 541 (1970)

4) チタニウム懇話会編，“チタン，ジルコニウム，ハフニウム”，アグネ，東京 (1965) p. 336.

2 実験装置および方法

実験装置の主要部分は前報¹⁾と類似であるが、前報の窒素流の代りに三塩化ホウ素を流すための付加装置を設けた。この部分は、0.3~5 mm 粒径の炭化ホウ素を充填した石英管で、これを 600~730°C に加熱したのち三塩化ホウ素流速に対応する塩素を送入すると、数分後から定常的に三塩化ホウ素が流出した。生成した三塩化ホウ素流と水素流とを混合して反応管の内管に通じ、別のアルゴン、塩素流をスポンジジルコニウム層に通じて四塩化ジルコニウムとし、両ガス流を放電部の直上部で混合した。電極および炉体の構造、および操作方法は前報¹⁾と同一である。

3 実験結果および考察

3.1 放電電流の影響

図1は 450°C, 60 Hz 交流放電の場合の放電電流の大きさと成長速度および繊維の直径との関係を示したものである。成長速度は 0.5~1.0 mA の間で最大を示し、約 12 mm/min に達するが、1 mA 以上では急激に低下している。この傾向は、窒化チタン、炭化ジルコニウムの場合と類似であるが、成長速度の最大が炭化ジルコニウムの 2 分の 1 程度である点、および高電流側での成長速度の低下が 1.5 mA のような低い電流値ですでに著しい点などが特徴的である。高電流側での成長速度の鈍化は融解によるものであるから、ホウ化ジルコニウムの状態図⁴⁾に見られる融点 2680°C の ZrB₁₂ およびこれとホウ素との共融点 1860°C などが融解を容易にしているためと考えられる。

図1 放電電流の影響

60 Hz, 450°C, H₂: 13%, Ar: 84%, BCl₃: 1.9%, Cl₂: 0.8%
総流量 2.48 ml/sec (室温)

他方、繊維の直径は 0.5 mA 以下の放電では 10~12 μ であるが、0.5 mA 以上では急激に太くなっている。窒化物、炭化物では 10 μ 以下の繊維を得ることは困難であったが、ホウ化ジルコニウムでは 7 μ 程度の繊維まで得られた。

繊維の直径と放電電流との関係は加熱電力が主として繊維軸方向の成長に使われるか、または太さ方向への成長に使われるかを示すもので、大電流のもとでは電極先端のみでなく、先端から数 mm の範囲が成長温度 (1000°C 以上と考えられ、2000°C 以上では極めて速い) に保持されるために太さ方向の成長が著しいものと考えられる。

3.2 放電周波数の影響

図2は 40~600 Hz における成長速度および繊維の直径の変化を示したものである。ホウ化ジルコニウムの場合は窒化チタンお

図2 放電周波数の影響

450°C, 0.5 mA

ガス組成 (%)

	H ₂	Ar	BCl ₃	Cl ₂
a	44	53	1.6	1.4
b	13	84	1.9	0.8

よび炭化ジルコニウムの場合と著しく異なり、アルゴン濃度 53% (a) および 83% (b) のいずれも 60 Hz 以上で徐々に成長速度が低下することを示しており、周波数が高くなると、曲線 a および b に対してそれぞれ 600 Hz および 200 Hz 以上で放電が不安定となり事実上成長しなくなる。繊維の直径は曲線 b の 200 Hz 付近で 7 μ 前後であり、窒化チタンおよび炭化ジルコニウムも含めて放電法で得られた繊維のなかで最も細いものである。窒化チタンおよび炭化ジルコニウムなどの場合は放電周波数の増大に伴って成長速度が増大する傾向が明瞭に見られ、しかも 1000 Hz 程度まで安定な放電が得られた。

放電の不安定性は熱陰極型放電から、冷陰極型放電への移行に対応するもので、冷陰極型放電では、繊維の先端から 5 mm 付近迄青色アークが分散し、先端は集中的加熱が起らないためまったく輝度を失う。以上のホウ化ジルコニウム成長の場合の特異性は、後述の繊維断面の中心に見られる溶融部分の存在に関連するものと考えられる。

3.3 雰囲気温度の影響

アークの周辺を避けて置いた熱電対による雰囲気温度と成長速度および繊維の直径との関係を図3に示した。アルゴン濃度 84% および 53% のいずれの場合も 430~460°C に成長速度の最大があり、繊維の直径もこの温度領域で最小を示している。高温側では器壁への均一析出が起るため、反応原料濃度が低下して成長速度の低下を招くのみならず、電極を支持する絶縁材料上へも

図3 雰囲気温度の影響

60 Hz, 0.5 mA, ガス組成: 図1に同じ

析出するためリークが起り易くなり、電極間の安定な放電は望めなくなる。他方、低温側では繊維の既成長部分への四塩化ジルコニウム、あるいはその低級塩化物の析出が起って表面状態を悪化することとなる。さらに、本実験で用いた装置のように同一反応管中でジルコニウムの塩素化を行なう場合は、四塩化ジルコニウムの生成が不十分になることなども低温側でのマイナス因子となる。図3の結果は上述のような高温側および、低温側での負因子によって 430~460°C に、成長速度の山ができたものと考えられる。

3.4 ガス組成の影響

図4はアルゴン濃度の影響を示すものであるが、アルゴンを除けば、ガス組成の主部分が主として水素であることから、アルゴン-水素比の影響を示すものと考えてよい。図4から、測定されたアルゴン濃度範囲 40~85% の間ではアルゴン濃度が大きい程成長速度も大きいことがわかる。前報の窒化チタンおよび炭化ジルコニウムの場合に、アルゴン濃度 40~70% の間に最大が見られたのと同対照的である。90% 以上の濃度では反応に必要な水素が欠乏すると考えられ、成長速度の低下がみられる管であるが、事実上放電が不安定となって測定し難かった。アルゴンの熱伝導率は水素のその 10 分の 1 に過ぎないから、高アルゴン濃度のもとでは、同一加熱電力でも加熱効率がよくなると考えられる。他方、Nottingham の式⁹⁾においてアルゴンの定数が小さいことからわかるように、アルゴンを放電媒体とすると放電通路の電気抵抗が小さいために、熱電子放射型の放電から、冷陰極型放電への移行が起り易いものと考えられる。ホウ化ジルコニウムの場合に、高いアルゴン濃度迄熱電子放射型の放電が持続するのは、後述の繊維断面観察で見られる繊維中心軸の融解部分によるものと考えられる。

図4 アルゴン濃度の影響

60 Hz, 450°C
(H₂+Ar): 2.4 ml/sec, BCl₃: 0.08 ml/sec, Cl₂: 0.035 ml/sec

図5は三塩化ホウ素の影響を示すもので、測定範囲内で三塩化ホウ素濃度 15% に至るまで、成長速度は徐々に増大している。したがって、ホウ化物の生成する反応では三塩化ホウ素の反応性がかかなり悪いものと考えられ、窒化チタン成長の場合の窒素の挙動に類似である。しかしながら、三塩化ホウ素濃度が高くなるにつれて、生成した繊維の表面は悪化し、金属状の光沢も失なわれる。

これは三塩化ホウ素の熱分解または水素還元によるホウ素析出によるものと考えられる。したがって、良好な繊維を得るには 4

図5 三塩化ホウ素濃度の影響

60 Hz, 0.5 mA, 450°C, H₂: Ar: Cl₂(容積比)=13.4: 85.8: 0.8

% 以下の濃度を選ぶのが適当と考えられた。図5において、繊維の直径が三塩化ホウ素濃度が増大しても、ほとんど変化していない点は興味深い。

図6は四塩化ジルコニウム濃度と成長速度との関係を示したもので、成長速度は四塩化ジルコニウム濃度 0.6% 付近で最大を示している。この場合の三塩化ホウ素濃度は 1.9% であるから、化学量論的な二ホウ化ジルコニウムの生成に対応する四塩化ジルコニウム濃度は 0.85% であるが、図5に見られるように三塩化ホウ素の反応性が悪いために、四塩化ジルコニウム濃度 0.6% で最大を示したものと考えられ、0.6% 以下では四塩化ジルコニウムの不足のために、成長が抑制されていると考えられる。これに対し、0.6% 以上の領域は四塩化ジルコニウム過剰領域に相当するから、図5の三塩化ホウ素の場合と同様に成長速度の緩慢な上昇が期待されるが、結果は逆に低下している。この点はさきに窒化チタンおよび炭化ジルコニウムの成長の際にも見られたが、四塩化チタンおよび四塩化ジルコニウムが放電のアーキ中で電子を捕獲する傾向が大きいために、これら四塩化物濃度が大きくなるにつれて放電状態が悪化するためと考えられる。他方、繊維の直径が成長速度の影響をほとんど受けない点も図5の結果と類似であり、放電電流の影響が成長速度と繊維の直径との間で明確に見られたのと同対照的である。

図6 四塩化ジルコニウム濃度の影響

60 Hz, 0.5 mA, 450°C
組成(容積比) H₂: Ar: BCl₃=13: 84: 1.9

3.5 開路電圧の影響

本実験においては、放電成長の途中で印加電圧を正確に測定することは困難であった。これは、電圧測定中も繊維が急速に成長しつつあるため、極間距離を一定に保持する条件がくずれることと、放電が停止したときの計器の安全性を考慮すると 2000 V 程

図 7 開路電圧の影響

60 Hz, 450°C, H₂: 13%, Ar: 84%, BCl₃: 1.9%, Cl₂: 0.8%
a: 0.5 mA, b: 0.3 mA

度の交流電圧計を使う必要があり、この場合は放電中の電圧の読みとりが不正確となるからである。このため、図7では開路電圧を決めたのち、極間距離を調節して 0.3 mA または 0.5 mA の定電流で成長速度を測定した。極間距離は 700 V のとき約 0.5 mm, 1,800 V のとき 5~13 mm であった。図7において、成長速度は 0.3 mA, 0.5 mA のいずれも 1,200~1,600 V で最大を示している。2, 3 の測定によれば開路電圧 1,400 V, 放電電流 0.5 mA, 極間距離 2~3 mm のときの放電中の電圧は 500~600 V であった。このような開路電圧の影響は装置内のトランス性能に影響されるところも大きいと考えられるが、反応器内ではつぎのような因子が関与するものと考えられる。第1に開路電圧が高いほど、消弧後の再点弧電圧に達する時間が短縮されるから加熱効率がよくなる。しかしながら、再点弧後の電流を一定にするようにあらかじめ極間距離が調節されているために、再点弧電圧そのものも開路電圧に関係するためその関係は簡単ではない。さらに、開路電圧がかなり大きいとき、極間距離も大きくされて、アークのふらつきが増大し、極の先端部分以外への放電も起るために成長速度が低下する。また、平均電流は一定であっても点弧時間内の電流は開路電圧および極間距離によって当然異なる筈であって、例えば図7bの曲線の示す繊維の直径の推移が図2の放電電流の高電流側の推移と類似していることから、高い開路電圧では点弧時間内の電流はかなり大きいものと考えられる。さらにアーク内に入る三塩化ホウ素または四塩化ジルコニウムなどの成分が還元を受けたり、イオン化して繊維の成長を促進することも考えられる。開路電圧が高く、長い極間距離の場合は、アーク内に入るガス量が増大するから、この影響が見られる筈であるが、本実験結果では明らかではない。

3・6 X線回折および顕微鏡的検討

図8は 400~500°C, 0.5 mA の放電で得られた試料の CuK α による回折図である。粉末試料用の浅型ホルダーの中心部に繊維を 10 本程度並べてのり付けしたものである。ASTM カード⁶⁾によれば、図8eのピークは左端からそれぞれ二ホウ化ジルコニウムの (001), (100), (101), (110), (102) および (200) 面の回折に相当し、それらの強度比は 44, 65, 100, 19, 22 および 10 とされている。これに対して図8a, b, c はそれぞれ 400°C,

450°C および 500°C の雰囲気温度で得られたもので、a では ASTM カードの強度比に近いが、雰囲気温度が高くなるにつれて b, c のように (001) のピークは弱くなり、(100) のピークが若干強くなる傾向を示している。同様な傾向は図8dに示したような 450°C で、高い三塩化ホウ素濃度のもとで得られた試料にも見られる。これらの結果は試料繊維がホルダー表面に平行に並べられたことを考慮すると c, d 図などの条件では繊維側面が不完全ながら (100) 面に揃う傾向があると考えられる。また、高い三塩化ホウ素濃度のもとで得られた試料は前述のように表面状態が悪く、後述のように引張強度も小さい場合が多く、熱分解または水素還元によるホウ素の析出が考えられるが、X線回折図ではホウ素の透過係数が大きいためかホウ素および十二ホウ化ジルコニウムのピークは見られず、二ホウ化ジルコニウム繊維側面の (100) 面への配向性はむしろ良好な結果となっている。

ラウエ写真によれば、ほぼ黒色環状模様となったが、環を構成

図 8 X線回折図

試料製造条件

a: 400°C, b: 450°C, c: 500°C,
d: 高 BCl₃ 濃度, e: ASTM カード

図 9 生成物の顕微鏡写真

a: 標準条件で生成した繊維 b: 低 BCl₃ 濃度で生成した繊維
c: 標準条件で生成した繊維の断面

6) A.V. Smith et al, Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1968) p. 594; Card No 6-0610.

する黒点の数は十数個の結晶に相当するものであり、X線ビームの太さは試料位置で 0.5 mm 前後であることから結晶1個あたり数十ミクロンであると推察される。このような結晶性と成長条件との関係については、さらに今後検討の必要があると考えられる。

図 9 a, b, c は繊維の側面と断面の顕微鏡写真である。a は図 5 の条件のもとで三塩化ホウ素 1.9% のとき得られたもので直径 9μ 、長さ $25\sim 30\text{ mm}$ のものの一部である。表面は金属光沢を示している。

図 9 b は低アルゴン濃度 (37%) で 0.5 mA の放電電流で得られた繊維である。その成長速度は $1\sim 2\text{ mm/min}$ で極めて遅いがロープ状の捩れが見られ、その中間で、巻き方向が逆転している。この試料の構造についてはまだ検討していないが、遅い成長速度の際に起こることから興味深く今後の検討にまちたい。図 9 c は後述の引張試験で切れた繊維の断面を示すものであって、中心部分の黒色部から半径方向へ向う条痕が明瞭に見られる。多数の切断試料を調べた結果、中央の黒色部は数ミクロン深さの陥没または突出部であることが確認された。組成については未検討であるが、ともかく成長が二段に進行したのと考えてよい。陥没または突出部が切断の際にできたことから、X線的に確認された外周部の二ホウ化ジルコニウムと熱膨張係数を異にする化合物であり、その表面が不規則な断面を示すことから溶融体の急冷によって生じたものと考えられる。従って、放電に際して陰極点として溶融温度以上に達し、その伝熱による加熱で周辺部への二ホウ化ジルコニウムが成長したものと考えられる。Powell ら⁷⁾によれば三塩化ホウ素の水素還元は 1000°C 以上で起り、高温減圧下では水素が存在しなくても熱分解でホウ素が遊離する。このような点から、中心部は二ホウ化ジルコニウムまたはホウ素と考えら

7) C.F.Powell, J.H.Oxley, J.M.Blocher, Vapor Deposition, John Wiley & Sons, New York (1966) p. 346.

図 10 抗張力と繊維の直径との関係

○: 60 Hz , 450°C , 0.5 mA

H_2 : 13% , Ar : 84% , BCl_3 : 1.9% , ZrCl_4 : 0.85%

れる。

3.7 繊維の引張強度

諸種の条件のもとで得られた試料を前報¹⁾で述べた浮標型の引張試験機にかけて、その断面の直径と抗張力とを両対数目盛で示したのが図 10 である。図 10 では丸印の標準試料については、抗張力と繊維の直径との間に直線性が見られる。 $9\sim 12\mu$ で 210 kg/mm^2 程度に達し、 17μ でも 180 kg/mm^2 に達するものが見られた。ホットプレスされた試料の引張強度は 28 kg/mm^2 と報告⁴⁾されているから、図 10 で得られた結果は良好なものであり、機械的電極移動装置を使用することによってさらに均一な試料が得られれば、強度もさらに向上させうるものと考えられる。