らびに塩化カリ液の電解の場合について行つた。条件は次のようである。

食塩水 NaCl 250g/l, 塩化カリ液 KCl 250g/l
 SO_3 6.8g/l, SO_3 6.5g/l

塩水温度 食塩水 43°C, 塩化カリ液 55°C

電流密度 両方とも 30A/dm²

通電時間 両方とも 200 hrs.

電解板の大きさは 20×50×10 mm とし, 20×50 の面を電極面とした。第2表からも, 比抵抗が小さいほど侵蝕量が少いことが明瞭に出ている。また塩化カリの場合は食塩に比し侵蝕量が多いことがわかつた。

次に Table 1 に示した結果より, 物理的性質のいずれが最も侵蝕量の大小に関係するかを統計的方法により検定するため, Table 1 のうちタール処理を行わない電極について行つた。比抵抗と侵蝕量の間には最小自乗法により $y = 0.0256x + 0.001$ (x : 比抵抗 10^{-5} Ω-cm, y : 1 AH 当り侵蝕量 mg) が成立し, 相関係数 r は 0.75 で 1% の危険率で有意である。真比重と侵蝕量との間には統計的には充分に有意な関係は認めら

れなかつた。

4. 結 言

以上の結果より食塩水电解, 塩化カリ液電解の場合には, 陽極黒鉛としては比抵抗小さく, 真比重大きいものが侵蝕量少く好ましいことがわかつた。すなわち黒鉛化度の高いものが必要であることを知つた。しかしながら以上の結果はまだ端的なものである。他に電極の性質におよぼす因子としては種々あるが最も明瞭なものとして黒鉛化度をあげることができる。以下の研究においてはこの点に特に着目して進めて行く方針である。

最後にこの研究の遂行にあたり, 旭硝子株式会社淀川工場の藤岡, 小林, 寺沢, 松田の諸氏に絶大なる御援助をいただいた。ここに厚く御禮申上げる次第である。またこの研究は文部省科学研究費の援助を得て行つたものである。ここに関係当局各位に御禮申上げる。

註: —

1) Arndt, Febe, Z. Elektrochem., 28, 376 (1922)

2) H. Thiele u. E. Weise, Z. Elektrochem., 55, 193 (1951)

黒鉛電極に関する研究 (第2報)*

人造黒鉛質の空気酸化について

岡田辰三** 吉沢四郎** 石川忠夫** 高木 清***

Studies on the Graphite Electrode

2. On the oxidation of artificial graphite with air

by Shinzo OKADA, Shiro YOSHIKAWA, Tadzio ISHIKAWA and Kiyoshi TAKAGI

This report describes the oxidation-test of artificial graphite, natural graphite, petroleum coke and pitch coke with dry air at 500°C.

We estimated their degrees of graphitization from combustibility (combustion curve).

The results of this test corresponded with the degree of graphitization estimated from physical properties (specific gravity, electrical resistance etc.) and practical test (corrosion by electrolysis of alkali chloride solution).

The Acheson graphite is manufactured from the Great Lake petroleum coke which has high combustibility, but its combustibility is lower than the product from pitch coke which has lower one than the Great Lake coke. Namely, on the combustibility, the relation of the raw material and its product is contrary.

1. 序 言

食塩水の電解に際し陽極材として使用される人造黒鉛(電解板)の品質の良否がもたらす影響は大きい。

* 原稿受付 昭和28年7月28日

** 正員 京都大学工学部工業化学教室

*** 京都大学工学部工業化学教室

人造黒鉛の品質の良否は一にかかつてその黒鉛化の進行程度，すなわち異鉛化度による。電極を購入し，または新しく使用するにさきだち，あらかじめその良否を検知することができれば実に好都合であることは論をまつまでもない。そのためにはまず黒鉛化度の簡易な判定法を必要とするが，その創案のためには種々の基礎的研究を行わねばならない。その第一段階として人造黒鉛質の乾式酸化を試みた。そして第1報で述べた食塩水の電解の際の電解板の耐蝕性と，本試験においての酸化消耗度，および従来から黒鉛化度の尺度として採用されている電気抵抗，比重を併せて検討した結果について報告する。

2. 理想燃燒曲線

いまもしほとんど黒鉛化しておらない試料(Ⅰ), 40%黒鉛化の進んだもの(Ⅱ), 80%まで黒鉛化した試料(Ⅲ)があるとき, 一定の温度, すなわち黒鉛は燃焼しな

Fig. 1 The Ideal Combustion Curve
(Conjectured)

いが黒鉛にまで達していない炭素質は燃焼するような特定の温度（一説に 570°C ）で処理すると、Fig.1 において $a_1, a_2, a_3 \cdots$ のような点が現われるであろう。0- a_1 はその温度では非常に燃焼しやすい炭素質の燃焼曲線を、 a_1-b_1 の部分は非常に安定な炭素質、すなわち黒鉛の燃焼曲線を示す。0- a_2, a_2-b_2 および、0- a_3, a_3-b_3 についても同じである。はじめは処理時間の経過とともに酸化消耗率は増し、曲線は上昇するが、非黒鉛質が燃焼しつくすと a_1, a_2, a_3-b_3 に達し、その後は時間が経過するも $a_1-b_1, a_2-b_2, a_3-b_3 \cdots$ のように一定であるだろう。非黒鉛質の多いもの、すなわち黒鉛化度の低位のものほど 0- a_1 の傾斜は急であるだろうことも予想できる。したがって相対的に各試料相互の黒鉛化度の比較は本乾式酸化試験によつてなし得るであろうと考えられる。

3. 實 驗

1) 試料 食塩水溶液の電解に使用した電解板のうち4種をとり、別に天然黒鉛(セイロン産ランプ)最近入手した米国アチュ ソングラファイト(電解板用特級品)および米国グレートレーク石油コークス、日本ピッチコークスについても試験した。いずれも粉碎して170 メッシュを通過した細粉を採つた。

2) 実験方法の概略 あらかじめ恒量を得てある磁製のポートに試料粉末 1g を精秤する。これをあらかじめ 500°C に保つた横筒式電気炉(第2図)の中央に装填する。ポートの装填により温度はやゝ降る。したがつて熱電対の計器の指針が若干移動する。しばらくして指針が元の位置に復してから、炉内の温度を 500°C に 30min 保つ。ポートを炉よりとりだしてデシケーター中で冷却後秤量して減量を求める。同様の操作をくり

Fig. 2 The Apparatus for Dry-Oxidation Test

かえす。

3) 処理温度 500°C の決定 実験にさきだち処理温度の決定をなさねばならない。はじめ 500°C 以上の温度として 800°C, 700°C, 650°C, 600°C, 550°C の各々で燃焼実験を試みたが, どの試料も非常に燃焼が速く, 曲線があまりにも接近して, 性質を判断するのに困難であり, また 450°C では燃焼が緩くて相当時間がかかり, 500°C で処理するのが最も適していると考えた。

4) また乾燥空気を送入しつつ (300 c.c./min) 処理してみたが, 別に変わった現象はみられず, たゞ空気を送入しない場合よりも燃焼が速く, 曲線の傾斜が急で, かつ互に接近するだけで性質の判断に特に参考になるものを得られなかった。

5) 実験装置 Fig. 2 は空気を送入する場合の装置で, 空気を送入せぬ場合は電気炉の両側の付属器具をとり除き, 石英管の両端を開ける。風の突入を防ぐために, 口の前にそれぞれ適当の衝立を置き, 極めて自然のままで操作することとした。

4. 実験結果および考察

1) 30 min ごとの酸化消耗率を Fig. 3 に示す。図からわかるように, さきに述べた理想曲線のように明瞭な限界点をみいだし得なかつたが, 燃焼性の難易が容易に判断できる。しかも最初の 30 min の処理のみで曲線を見ることにより燃焼性の難易をすることができ。試料の No. 1, No. 2, …… とあるのは, 電解試験に使用した電解板のうちから抽出した 4 種を, 電解に対する耐蝕性の良好 (消耗率の小) なものから, 1, 2, …… と序列をつけたものである。No. 4, air とあるのは No. 4 の試料を空気を通しながら処理した曲*

Fig. 3 Combustion Curve of Carbon at 500°C

*線で, No. 4 の空気を通じない場合よりも急速に燃焼している。送風した場合の例としてこの 1 つだけを書いておいた。他の試料も同様の燃焼状況であった。No. 3 after used の曲線は食塩水の電解試験に陽極として使用したものの燃焼曲線でこの試料は非常によく燃焼することがわかる。この原因は陽極反応による発生機の塩素, 不純物陰イオンの放電による発生機の酸素の作用, および膨潤現象により組織が変化していること, 加うるに吸着した食塩の触媒効果²⁾ などであらうと考えられる。他の試料についてもそれぞれ同様の現象を示した。例としてこの 1 つだけを書いておいた。

2) No. 1 のアチェソングラファイトを除けば, No. 2, No. 3, No. 4 の順に電解試験の耐蝕性順位とは一致している。物理的特性と併せて表にすると, Table 1 のとおりである (電解条件は第 1 報第 1 表参照)。一般に理想黒鉛に近づくほど真比重は大きく**

Table 1 Properties of Artificial Graphite

Sample No.	Resistibility to Dry Oxidation		Corrosion Resistance to Electrolysis of NaCl-Soln.		Specific Resistance $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{-5}$	Specific Gravity (Net)	Note
	Order Highest (1) → Lowest (4)	Rate of Oxidation-Loss in First-Treatment (30 min) %	Order Highest (1) → Lowest (4)	Rate of Corrosion-wt. per AH. mg *			
1	2	8.11	1	2.30	60	2.20 ₆	Acheson Graphite
2	1 (1)	4.75	2 (1)	3.06	80	2.18 ₂	
3	3 (2)	11.93	3 (2)	3.69	80	2.18 ₅	
4	4 (3)	22.99	4 (3)	4.53	98	2.15 ₀	

* See Table 1, Report 1.

**なり, 電気抵抗は小さくなる。対酸素反応性は減ずると考えられている。

3) 非黒鉛質の燃焼曲線についてみると, はじめの予想ではピッチコークスのそれは最上位にくるか, または少くとも相当上位にくるだろうと考えていたが, 実験の結果では, グレートレークコークス以外の本邦

コークスは Fig. 3 に示すとおりその曲線が相当下位にある。一方は石油系であり, 本邦のものは石炭系であることに注目すべきである。

4) 天然産のセイロン黒鉛の測定曲線は最下位にあるが, 天然黒鉛と人造黒鉛とは化学的, 物理的, 性質において全く一致しているとは言えないので, 典型的

天然黒鉛としてこのような燃焼性を示すことは当然であると思われる。

5) 従来の通念で物理特性から判断して人造黒鉛の基準として取扱われているアチェ ソングラファイトが本邦産電解板と較べて最も黒鉛化しているはずにもかかわらず、曲線の位置が中位にある(本邦産電解板のどれよりも下位にくると予想していたが)。この原因としては黒鉛の原料の相違が最も影響しているものと考えられる。i) 一方はグレートレークコークスを原料としており、本邦の電解板はグレートレークコークスとは相当性質の異なるピッチコークスを単独に使用しているか、またはグレートレークコークスを混用している。すなわち原料コークスの特性の問題、ii) 粘結剤に使用するピッチ、タールの性質、および両者の混合の割合、すなわち粘結剤の特性の問題、iii) ひいてはこれら特性の相違した原料から製造した人造黒鉛、(すなわちアチェ ソングラファイトと本邦電解板)の結晶構造の問題などは最も重要な因子としてとりあげらるべきであると思う。これら種々の問題については

検討をなしつつある。

5. 総 括

1) アチェ ソングラファイトを除いて、本邦人造黒鉛質については、本乾式酸化試験により試料相互間の黒鉛化度の順位を判断できる。燃焼曲線の下位のものほど黒鉛化度がより大きいと判断してよい。かつその判断は最初の 30 min の処理の酸化 消耗率を知ることによつてなし得る。

2) 燃焼性の大きいグレートレークコークスで製造したアチェ ソングラファイトは比較的燃焼性に乏しく、グレートレークコークスより燃焼性の乏しいピッチコークスで製造したグラファイト(本邦電解板)はアチェ ソングラファイトに較べて概して燃焼しやすい。すなわち燃焼性については原料と製品とは反対の性質を示している。

註：—

1) Newton Friend, a Text Book of Inorg. Chem., V, 40 (1917)

2) Saul Patai, E. Hoffmann, L. Rajbenbach, J. appl. chem., 2, June, 306 (1952)

塗料による歪測定の精度について (その 1)

西 原 利 夫** 平 修 二** 前 田 春 興***

On the Accuracy of Strain Determination by Brittle Coatings

(Report 1)

by Toshio NISHIHARA, Shūji TAIRA and Haruoki MAEDA

In quantitative measurement of strain by brittle coating, it is very important for explanation of reliability of this method to investigate the error of measurement. As the previous paper shows, the mean value of distances of cracks which appeared in the coating on the specimen subjected to uniform tensile strain decreases linearly with the increment of strain. However, the cracks do not appear in equidistant, but are scattered in some range. This scattering brings error for quantitative measurement of strain. Then, in measurement of the mean value of crack distances, investigated the relation between the measured number of crack distances and the reliability. As a result of this investigation, we may adopt the various method to elevate the accuracy of the strain determination.

1. 緒 言

歪塗料によつて歪を定量的に求めるに当つて、その歪の測定誤差を明らかにすることは、本測定法の信頼

性を論ずる上に極めて重要な事柄であるので、この点について検討した結果を報告する。

歪塗料を試片の表面に塗布し、乾燥後、その材料に引張歪を与えると、その試片の引張主歪に対して直角に龜裂を生ずる。この塗膜の龜裂模様によつて、試片の歪分布を一目瞭然に知ることができる。この場合、

* 原稿受付 昭和28年7月28日

** 正員 京都大学工学部機械工学教室

*** 正員 立命館大学理工学部