Fig. 1 Heat Evolution Velocity of Various Cements.

和作用による発熱量の少ないことを要する Mass-concrete 用セメントは近時その需要量が急激に増大しつつあるが、従来のポルトランドセメント系のは必ずしも完全なものではなく、また既往幾多の低熱セメントの研究があるが、いずれもいろいろの事情のため工業化されていない。

特殊低熱セメントとしてのセメント化学上最も注目すべきベリットの性質を利用したベリットセメントはその加工原料のベリット素地をあらかじめ製造することにより任意の発熱量を有する低熱セメント（場合によつてはこの素地を利用して耐火煉瓦をも製造し得る）は容易にしかも経済的安価に製造しうる Mass-concrete 用セメントであり、極めて興味あるセメン

トと云いうる。

セメント工業は単純化された大規模大量工業であり、1 種あるいは 2 種程度のセメントを製造販売するのが常で、かようにして生産費の低下と品質の向上に努めているのであるから、普通ポルトランドセメントあるいは高級ポルトランドセメントのほかに低熱セメント、中庸熱セメント、高酸化鉄型、その他特殊ポルトランドセメントに区別して製造販売することは繁雑であり、価格も高くならざるをえない。

以上の観点から一種の混合セメントであるベリットセメントは経営上多大の将来性を持つているように思われる。

注：—

- 1) 第 2 回国際大塚 提会議提出 国内研究論文集, 世界動力会議大塚 提国際委員会, 日本国内委員会 (昭和 11 年 12 月)
- 2) 浅野セメント K. K., 浅野 マスコン・セメントに就て (昭和 9 年 7 月)
- 3) R. H. Bogue, Ind. Eng. Chem., Analytical Edition, No. 4 (1929-1)
- 4) 永井彰一郎, セメント化学の二, 三の研究問題 (其二, 其三), セメント界彙報, 第 308 号および第 311 号
- 5) 永井彰一郎, 大塚用低熱セメントに関する私見, セメント界彙報, 第 317 号
- 6) H. Woods, H. H. Steiner & H. R. Storke, Ind. Eng. Chem., 24, 1207 (1932). Eng. News-Records, 109, 404 (1932)
- 7) 永井彰一郎, 高酸化鉄型ポルトランドセメントの研究 (第 1 報—第 3 報), 工業化学雑誌, 34, 134, 286, 421 (1930)
- 8) 高田成夫, 長野藤蔵, 花城清文, 日本材料試験協会誌, 第 2 巻, 第 5 号

電 気 湿 度 計*

齋 藤 幸 男** 芹 澤 龍 之 介***

Electric Hygrometer

by Yukio SAITO and Ryunosuke SERIZAWA

Electrical measurement of humidity has hitherto been done by several methods, but we have hardly been satisfied with the results brought about by them for many purposes.

A moisture-sensitive element of a hygrometer should have the following characters: it should have no time-lag in humidity indication, no hysteresis phenomena and also no aging. For those characters, we are going to show a moisture-sensitive element of a hygrometer adopting the electric conduction of a thin film of selenium in humidity environment, and its application on some measurements of humidity.

1. 緒 言

湿度を電気的に計測できれば基礎的な研究分野のみでなく各種の産業に利用され、製品の向上にも裨益す

* 原稿受付 昭和 28 年 11 月 19 日

** 正員 東京工業大学

*** 新潟大学工学部

るところが大きいと考えられる。

電気湿度計を得ようとする試みは古くからあつて、P. W. Burbide, N. S. Alexander¹⁾の木綿片の吸湿と電気抵抗の変化を利用した電気湿度計は歴史的に名がある。この後、有機質の吸湿性を利用して電気湿度計とする考え方が多く行われたが、吸湿過程と脱湿過程の同一湿度における吸湿量に差異があつて、これに伴う電気抵抗値に再現性がないことが致命的な難点とされた。

しかしながら、近年になつて F. W. Dunmore²⁾は絶縁物ポリスチロール上の電極間に、適当に鹼化した醋酸ビニールに少量の塩化リチウムを混合し、この薄膜を電極間に形成させて湿気の履歴現象をほとんど克服し、現在アメリカでゾンデ用電気湿度計として実用されている。わが国においても小林氏³⁾はこれと同様の物質構成で電気湿度計を作り、さらに電気学会湿度特性委員会において久保内、高橋両氏⁴⁾により検討を加えられている。

上記のような、有機質あるいは電解質のイオン電導を感湿要素とする考え方に対し、筆者の一人齋藤⁵⁾はかつて金の薄膜のうち薄膜構造の特殊のものは湿度に対して電気抵抗が顕著に変化することを見出し、現在改めて感湿要素としての検討を行つている。さらにまた、川崎、加納両氏⁶⁾はゲルマニウム薄膜の湿度特性に関するデータを詳細に発表している。

筆者らは、先年から半導体物質セレン薄膜が湿気に対応して著しくその電気抵抗を変化することに着目し、この暗特性を利用できる感湿要素を試作してすでに二三のデータ⁷⁾⁸⁾⁹⁾を公けにしている。本文はこの感湿要素の作り方、使用法、ならびに特性の二三について述べ、あわせて電気絶縁物および包装材料などの透湿試験に都合のよい電気湿度計について紹介する。

2. 感湿要素の作り方

電気湿度計では感湿物質の抵抗変化を利用するものが一般的で、また感度のよいものが得られやすいが、容量変化や誘導変化を利用するものでも感湿要素の完成は電気湿度計の完成とみなしてよからう。われわれの感湿要素は湿気による電気抵抗の変化を利用するのであるから、このほかの電気常数の変化を利用するものに対して電気抵抗湿度計用と言うべきであろうか。

長さ 37mm, 径 8.5mm の碍管(使用の対象によつてはこれより大きくても小さくてもよい)の面を水およびアルコールで洗滌し、十分に乾燥する (Fig. 1 (a)).

Fig. 1 Construction of Moisture-sensitive Element.

次に碍管の面に塩化白金のコロイド液を塗布し、電気炉中で $550^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ で約15分間焼付け、これを徐冷する (Fig. 1 (b)). このようにして作った碍管面上の白金膜に幅約 1mm, 深さ約 0.5mm の狭くて長い間隙を螺旋状に穿刻し、この間隙をもつて相対する白金電極とする (Fig. 1 (c)).

さて、この白金電極間にセレンの薄膜を形成するのであるが、その方法について述べると、セレンを入れた蒸発皿上に上記白金電極を吊し、これを Fig. 2 に示す加熱装置をもつた真空鐘内におき、この中を 1~30 mm Hg 程度に減圧、続いて蒸発皿中のセレンを $120^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ に加熱蒸発させる。こ

Fig. 2 Apparatus of Evaporation.

れでセレンは白金電極間に蒸着し薄膜を形成する(実際には電極間のみでなく白金膜上に一様にセレンが蒸着することはいうまでもないが、電極間以外に附着したセレンは特性に影響がないので、端子部分だけあらかじめ金属箔などでカバーしておけばよい)。これで一応感湿要素の形態 (Fig. 1 (d)) をなしたのであるが、蒸着あるいは凝集の不完全な部分を除いて特性の安定化を図る必要がある。

感湿要素の特性に十分な安定性をもたせるために、電極間で不安定に附着した部分、ならびにセレン相互

間の凝集が完全でない個所の強化ないしは除去の処理をする。この特性の安定化措置として—(イ) 試料の温度を適当な範囲内で昇降しつつ、これに、感湿要素の使用電圧にくらべて十分に高い直流あるいは交流電圧を断続的に印加する。(ロ) 適当な波高値のインパルスを通じる。(ハ) 熱処理によつて変態(セレンには無定形、 α 単斜晶形、 β 単斜晶形、六方晶形の変態がある)を形成する—などを採用している。

Fig. 3 は安定化措置(イ)の方法による感湿要素の特性の変化の模様を示すものである。すなわち感湿要

Fig. 3 Temperature-Current Characteristics at Artificial Aging.

素の温度を恒温槽中で $30^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 間にて昇降を繰返しつつ、同時に断続的に直流 100 ボルトを印加し、この電流が温度の昇降ともに同一曲線上にプロットされたとき(図の A 曲線のごとく)安定化措置を完了とする。

Fig. 4 はこのようにして得た感湿要素の湿度特性である。この図について述べると、横軸の相対湿度は硫酸を用いて調湿したものであり、縦軸は 1.5×10^{-10} A/mm 感度の検流計の振れを 1 V 当りに換算した値である。

特性曲線のうち実線は点線にくらべて湿度の感応度が著しいが、これはセレン変態のうち無定形セレンが多く、これに α 単斜セレンが混在すると見られ、点線の要素中には金属セレンが多く、これに β 単斜セレンが混在する微結晶構成と思われる。

Fig. 4 Characteristics of Hygrometer Elements (Full Line: Amorphous Selenium, Dotted Line: Metallic Selenium).

3. セレン変態の湿度特性

前節でセレン変態に触れたが、ここでは安定化措置(ハ)の方法で得たセレン変態の湿度特性について、試料の扱い方と煩雑を避けてその実験結果の一部を述べる。

試料は感湿要素の形態とし、セレンの蒸着条件は $20 \sim 30$ mm Hg の減圧下で温度は $200^{\circ}\sim 250^{\circ}\text{C}$ である。

(A) 無定形セレン これは 60°C 以下であれば十分に安定である。したがって試料を室温から 60°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{時}$ の速度で温度の昇降を 480 時間くり返した。ただし、ここでいう無定形セレンとは凝集すれば硝子状セレンとなつて同質のものであるが、湿度特性では吸着面の状態がその特性に影響するので、見掛け上粉体の集合のごとき無定形セレンと光沢の見られる硝子状セレンとは区別するのが妥当と思われ、またこの無定形セレンをもつて基準となし、硝子状セレンを含めた以後の変態への処理を施すので、あえて硝子状セレンと区別した。

(B) α 単斜晶形セレン 無定形セレンを $100^{\circ}\sim$

110°C の温度で長時間保つと α 単斜晶形に転移する。この温度間で約500時間処理し、8°~110°Cまで前述の温度昇降速度で200時間のくり返しをなした。

(C) β 単斜晶形セレン 無定形セレンまたは α 単斜セレンを125°~135°C間で長時間保つときは β 単斜晶形が得られる。この温度間で960時間保ち、のちこれを徐冷した。

(D) 硝子状セレン 無定形セレンの温度を225°Cとしてこれを熔融し、空気中にて気冷、さらに8°~60°C間で150時間処理した。

(E) 金属セレン これは無定形セレンを熔融点(217°C)に近づけて長時間保ては得られる。無定形セレンを200°~207°C間で48時間保ち、さらに207°Cから室温まで24時間かけて徐冷した。

以上の各試料に対して、各温度に対応する相対湿度を硫酸で調湿した装置中にそれぞれ8時間放置後の特性を得たが、Fig. 5は無定形セレンのそれである。いま各温度に対して0% R. H. の電導度を基準にとり、これを1として表示すると次のTable 1のごとくなる。

Table 1に見るように一般に高湿度になるにつれて電導度は著しく増大し、特に無定形セレンと硝子状セレンははなはだしい。また金属セレンは比較的に小さい。

Fig. 5 Temperature Compensation of Hygrometer Element (Amorphous Selenium).

Table 1 Conduction of Selenium Modified.

Modification	humidity	25%	50%	75%
	temp.			
amorphous	25	2.08	6.23	30.2
	30	2.25	8.00	70.0
	40	2.50	12.50	382.0
α -monoclinic	50	1.66	3.72	9.45
	70	1.93	4.05	11.7
	90	1.83	3.95	10.6
β -monoclinic	40	2.08	6.36	38.6
	60	2.34	8.05	54.8
	80	2.18	7.27	60.8
vitreous	30	3.03	12.7	96.5
	40	3.44	16.8	147.0
	50	4.00	22.1	228.0
metallic	30	1.27	2.53	7.72
	60	1.77	3.86	12.4
	90	1.75	4.95	17.4

Fig. 6 Aging of Hygrometer Element (Full Line: Amorphous Selenium, Dotted Line: Metallic Selenium).

Fig. 6は無定形セレン(実線)と金属セレン(点線)の経年変化を示す。測定条件は40°C, 50% R. H. で、縦軸は電流変化のパーセント、横軸は経過月数である。この図から6ヶ月後の無定形セレンの変化は-5%弱、金属セレンは-3%強であることがわかるが、この程度であれば、月1回程度の較正で十分に湿度測定のためにそいえると思われる。

4. 湿気応答速度

湿度計の特性として主要なものの一つに湿気応答速度がある。既述のごとくセレン感湿要素は著しい感湿性を有するが、ここで湿気応答の程度について実験結果を述べよう。

排気孔と水蒸気拡散孔とを設けたベルジョア内に、感湿要素と毛髪湿度計(あらかじめ100% R. H. で較

正)を適当に位置せしめ、まず水蒸気をベルジュア内に拡散し、100% R. H. とする。この状態で水蒸気拡散孔を閉じ、真空ポンプを動作して排気孔を開き、ベルジュア内の湿気を除去しつつ感湿要素ならびに毛髪湿度計の指示を一定時間ごとに読み取る。次に、このままの状態で約3時間後、すなわち毛髪湿度計の指示が一定値になるのを待って排気孔を閉じ、水蒸気拡散孔を開いて上述と同様に両者の特性を定時間ごとにプロットする。

Fig. 7 Comparison of Selenium Element and Hair Type Hygrometer on Responding Velocity of Humidity.

Fig. 7 はこのようにして得た両者の特性 (10°C) である。縦軸の相対湿度は、感湿要素の場合はその電流値を対応する湿度に換算したもので、また横軸の時間は排気孔および水蒸気拡散孔の開放より直ちに測った値である。この図から感湿要素は約10分でそれぞれ0%および100% R. H. の雰囲気に対応する指示を与えている。そして真空ポンプの排気速度ならびに湿気拡散速度を考慮に入れると真の応答時間はさらに短縮されることは明らかである。これに対して毛髪湿度計は100% R. H. 対応に80分強、0%対応には放湿時間80分で20% R. H. の指示である。

Fig. 8 は同じく感湿要素 (径 5 mm, 長さ 18 mm の小型の試料) の湿気応答速度を示すもので、この場合は 40°C の恒温中の 40% から 80% へ、およびその逆に湿度の雰囲気急変した特性である。縦軸の比電流は電流の最小値 (40% R. H. 対応) を 1, 最大値 (80% 対応) を 100 としている。

この実験装置について一言すると、内部容積の比較的大きい硫酸調湿の恒温槽 (80% R. H.) 中に感湿要素を懸垂した試験管 (40% R. H.) を入れ、ともに所定の雰囲気になるまでの時間経過後、外部より試験管に衝撃を与えて破壊し、湿度の急変を行った。80% から 40% への湿気転換は上述の恒温槽と試験管の雰囲気を交換してなされた。

Fig. 8 Humidity Response of Selenium Element.

さて Fig. 8 で、40% から 80% およびその逆の湿気応答は、真空による放湿および真空中への水蒸気拡散にくらべて湿気平衡におくれが見られるが、それでも比電流で 90 までは約 5 分、40% → 80% は約 25 分、80% → 40% は約 15 分は満足すべき値と思われる。

5. 湿度補償

セレン薄膜は半導体物質の著しい特性の一つである温度依存性がある。したがって感湿要素の恒温測定以外での使用には温度補償の必要がある。

Fig. 9 のブリッジの 2 辺 P と Q を温度ならびに湿度を変化できる装置に入れる。このうち P は温度と湿度の両方に感応し、また Q は温度のみによって抵抗を変化するとしよう。一般に P の電流 I は電圧を一定とし、 t, h をそれぞれパラメータ温度ならびに湿度とすれば

$$I(t, h) = I_1(t) + I_2(h)$$

しかるに R の電流は温度のみの函数であるから、これを $i(t)$ と書き、平衡をとれば

Fig. 9 Circuit of Temperature Compensation.

$$I_2(h) = i(t) \frac{S}{Q} - I_1(t)$$

i および I_1 はあらかじめ温度特性を得ておけば各湿度における湿度の特性のみを知ることができる。

実験はこの図の P および R 感湿要素を用い、その中1本すなわち R には、感湿要素を硝子管内に封入し管内を絶乾としたものを用いた。このようにして P , Q 箇所の両試料を硫酸で調湿した恒湿槽に入れ、さらにこれを恒温槽に安置した。このようにすれば P 試料は温度と湿度の両方に、また R 試料は温度のみの影響を受ける。

Fig. 10 は測定結果で、試料の変態は β 単斜晶形セ

Fig. 10 Humidity Characteristics of an Element having Temperature Compensation (β -Monoclinic Selenium).

レンである。縦軸は抵抗変化を電流変化に換算し、1 V当りの検流計の振れとして表現した。

この図の0% R. H. にみるように温度効果はほぼ完全に補償されている。しかし湿気の雰囲気では温度上昇につれて電導は大きくなり、あたかも蒸気圧に対応するがのような特性を示している。この傾向は他の変態にも共通している。

いまこの図の特性で30°Cを基準として $\pm 5^\circ\text{C}$ の温度変化に対する湿度指示の誤差を求めると、25% R. H. で $\pm 1.25\%$, 50%で $\pm 1.10\%$, 75%で 0.5% 程度である。

Fig. 11 は感湿要素の温度効果を補償して、筆者の研究室の朝8時から夜8時までの湿度変化を毛髪湿度計と比較して測定した結果である。図中の H_s は感湿要素、 H_h は毛髪湿度計の特性で、 T は室温である。

Fig. 11 Comparison of Selenium Element and Hair Type Hygrometer for Room Humidity.

6. 透湿測定用湿度計

既述の感湿要素を利用して電気絶縁物あるいは包装材料などの透湿特性を測定するのに都合がよいと思われる電気湿度計を試作した。Fig. 12 はこの縦断面図である。

Fig. 12 Electric Hygrometer for Measuring Diffusion of Water through Materials.

これは試料物質 8 を境として乾室(上室)と湿室(下室)に分けられ、乾室にはあらかじめ湿度特性を得た感湿要素 1、感湿要素を外部の電気回路に接続する端子 2、乾室を測定 of 当初において絶乾とするための乾燥空気置換用の接続パイプ 3、およびこの部分の含湿空気を除く真空ポンプあるいはアスピレータへの接続パイプ 4 とが取り付けられ、他方湿室には湿度を定湿度とするための水または硫酸を用意する容器 5 がある。また乾室と湿室の境界にフランジ 6 およびゴムパッキン 7 を介して試料 8 を挿入するようになっている。

この湿度計を用いて試料の透湿特性を得ようとする扱い方について述べると、5 に水を入れ、あらかじめ乾燥した試料を挿入して乾室と湿室を緊結する。次に乾室には常湿を取り込むため 3 と 4 によりこの部分の空気を乾燥空気に置換する。そして 2 を外部電気回路に接続し、湿度計を定湿度の恒温槽内に安置すればよい。電気回路はブリッジ方式で感湿要素の抵抗変化を求めても、また直偏法によって検流計の振れすなわち電流の変化を求めてもよい。

さて、このようにすれば湿室の湿気は試料を透過し、乾室に侵入する。すなわち乾室の湿度変化を定時間ごとに測定すれば試料の透湿特性を得ることができる。

Fig. 13 Characteristics of Diffusion of Water through Materials.

Fig. 13 はこのようにして測定した二三の絶縁塗料および合成樹脂の透湿特性である。図の縦軸は湿度計の乾室の湿度、横軸は測定開始からの経過時間である。図中の符号は 1 塩化ビニール (0.07 mm 厚さ)、2 塩化ビニール醋酸ビニール共重合体 (0.02 mm)、3 W 25号ワニス (0.1 mm)、4 W 28号ワニス (0.1 mm)、5 ポリエチレン (0.02mm)、6 ポリエチレン (0.09 mm)、7 サラン (0.02 mm) である。これらの特性についての検討は本文の主意ではないので、例示して

おくにとどめる。

7. 結 言

感湿要素の作り方は比較的簡単で、使用対象により大きくも小さくも作りうる。またセレン変態のうち金属セレンを除いては常温絶乾状態では絶縁体に近い固有抵抗を持つが、これも電極間のピッチを多くとれば普通級の検流計で十分に測定できる。

安定化措置は十分に時間をかけて変態を完成するに越したことはないが、拙速手段としての本文の(イ)の方法によつても十分使用に耐える。

変態のうち無定形と硝子状セレンは低湿度の測定に向いてをり、高湿度ではさらに著しい感湿性をもつが、電流変化があまり著しくない方がぐあいのよい場合がある。このようなとき比較的高湿度の測定には α 単斜、 β 単斜、および金属セレンがその向きによつて使用される。

湿気応答速度は薄膜の厚さに関係があり、この実験で使った要素の膜の厚さは大体 4×10^{-4} cm 程度である。

温度補償は温度の変る環境での要素の使用には欠くことはできないが、気温の変化の少い季節の比較的短期間であれば温度補償はなくとも毛髪湿度計よりは精度がよい。

透湿測定用として試作した電気湿度計は他の類器にくらべて短時間に、また簡単に特性が得られて便利であると思われる。筆者らはこれを利用してすでに若干のデータを発表^{10) 11)}している。

以上はセレン感湿要素の直流暗特性ならびにその一応用について述べた。交流特性に関しても若干のデータを得ているが、これは他の機会を得たい。

終りに、本文のデータの一部は東京工業大学建築材料研究所工学博士西藤一郎ならびに宮野秋彦両氏によつて得られ、また齋藤研究室員松下顕君は終始この実験に協力している。併記して深謝する次第である。

注：—

- 1) P. W. Burbide, N. S. Alexander, Proc. Phys. Soc., 40, 149 (1927)
- 2) F. W. Dunmore, Nat. Bur. Stand., 23, 701 (1939)
- 3) 電気学会湿度特性専門委員会資料, OH 3-5 (1953)
- 4) 同上, OH 6-2, 6-3, 8-1, (1953)
- 5) 齋藤, 電学誌, 54, 542 (昭10)
- 6) 川崎, 加納, 電試, 17, 241 (昭28)
- 7) 齋藤, 芹澤, 電学誌, 70, 174 (昭25)
- 8) 齋藤, 芹澤, 高木, 電気三学会講演予稿, 3-37 (昭26-5月)
- 9) 芹澤, 本山, 電気三学会講演予稿, 3-27 (昭27-10月)
- 10) 芹澤, 電学誌, 71, 214 (昭26)
- 11) 芹澤, 電学誌, 73, 399 (昭28)