表2はこのようにして求めたイミドスルファミドとその塩の解離定数を示したものである。

これよりイミドスルファミドの解離定数は 6.86×10^{-2} , カリウム塩は 1.02, また銀塩では 2.25×10^{-2} であって, いずれも中程度の電解質と考えることができる。イミドスルファミドの銀塩については Kirsanov¹⁾ は銀とイミドスルファミドのアミノ基とが配位結合した環状構造 (A) を推定したが, 解離定数の値の小さいことから, このようなキレート性の結合を考えることができる。

表2 イミドスルファミドとその塩の水溶液中の解離定数 (25°C)

HN(SO ₂ NH ₂) ₂		KN(SO ₂ NH ₂) ₂		AgN(SO ₂ NH ₂) ₂	
C (mol. l ⁻¹)	K × 10 ²	C (mol. l ⁻¹)	K	C (mol. l ⁻¹)	K × 10 ²
0.04151	6.89	0.02816	1.02	0.00587	2.27
0.03476	7.17	0.02010	1.00	0.00293	2.27
0.02076	6.74	0.01408	1.03	0.00208	2.21
0.01738	6.87	0.00953	1.02	0.00146	2.26
0.01030	6.79	0.00704	1.04	0.00104	2.27
0.00869	6.81		1.02		2.25
0.00435	6.76				
	6.86				

カーボンブラックの疎充填状態電気抵抗の圧力依存性^{*1}

(昭和40年9月22日受理)

加藤悦朗・長谷川 勝^{*2}

カーボンブラックの非常に低い圧縮状態での抵抗の圧力依存性が, ファーネスブラック (FB), アセチレンブラック (AB), チャーネルブラック (CB), およびこれらの処理粉末について二通りの方法 (圧力範囲はそれぞれ, $0.36 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ および $0.002 \sim 0.57 \text{ kg/cm}^2$) によって検討された。FB および AB では, 測定圧力の全範囲に亘って $\rho \propto P^{-n}$ が成立し, 指数 n はほとんど正確に $1/2$ である。表面層の存在する CB でも, おおよそ 0.5 kg/cm^2 までの低圧では同様の関係が成立し, それ以上の圧力で n は表面層によって増大する。カーボンブラックの摩砕処理, ふるい処理および加熱処理は測定結果にそれぞれ特徴ある影響を与えるが, すべての場合に n はおおよそ $1/2$ である。低圧下では, 圧力は接触面積よりも, むしろ接触点の数を増大させると仮定し, Holm の理論から次式を誘導し, それによって実験結果が説明された。

$$\rho = K' \left(\rho' + \frac{\rho'' \delta}{a} \right) a^{\eta/2} P^{-1/2}$$

ここで K' は定数, ρ' および ρ'' は粒子物質および表面層 (厚さ: δ) の比抵抗, a は円形接触面積の半径, η は接触面積の変化が弾性的または塑性的であるかにより $1 \sim 0$ となる定数である。

1 緒 言

既報の実験結果から, カーボンブラック複合焼結体の電気抵抗は主として複合体中に分散するカーボンブラックの接触状態によって定まり¹⁾, しかもこれらの接触状態は単なる自由堆積状態の接触ではなく, 焼成収縮による圧縮の効果を伴うものであることが明らかとなった²⁾。

古くからカーボンブラック粉末の電気抵抗と圧力の関係については数多くの報告があり, $\rho = aP^{-n} + b$ (a, b は炭素の種類によって定まる定数) の一般的関係における指数として, $n=1$ ($P=11.8 \sim 162 \text{ kg/cm}^2$)³⁾, $n=1$ or 0.5 ($P=10 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$)⁴⁾, $n=$

$1.3 \sim 0.38$ ($P=3.5 \sim 420 \text{ kg/cm}^2$)⁵⁾ などが報告され, またその他の炭素粉に対しても同様の報告, $n=2$ ($P=400 \sim 2000 \text{ kg/cm}^2$)⁶⁾, $n=1 \sim 0.5$ ($P=555 \sim 2218 \text{ kg/cm}^2$)⁷⁾, および $n \approx 0.6$ ($P=3.5 \sim 510 \text{ kg/cm}^2$)⁸⁾ などがある。しかしこれらはいずれも比較的中位の圧力範囲 ($\log P=0.5 \sim 3.5$) のものであって, それ以下の低圧力領域についての測定は見られない。

カーボンブラック・カオリン複合焼結体等におけるカーボンブラック粒子相互の接触の圧力状態は不明であるが, 焼成温度 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 位までの焼結体では成形乾燥状態からの体積収縮率 ($\Delta V/V_0$) が大約 0.04% 未満であり, すべて多孔質で, 導電性を持つ程度のカーボンブラック量のものでは著しく脆弱であること等を考慮すると, 少なくとも $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 付近の焼成温度までは非常に小さい圧力状態にあるものと考えられる。複合焼結体の抵抗に及ぼす原料カーボンブラックの種類の影響等の研究に先立ち, まずカーボンブラック単味について, この低圧力状態付近における電気抵抗の挙動を理解することは, きわめて重要なことに思われる。

本報では, 前報まで複合焼結体原料として使用してきたファー

*1 本報を「カーボンブラック・カオリン複合焼結体の電気抵抗に関する研究 (第6報)」とする。

*2 Etsuro KATO, Masaru HASEGAWA 工業技術院名古屋工業技術試験所: 名古屋市北区平手町。

1) 加藤, 工化, 67, 2026 (1964)。

2) 加藤, 工化, 68, 442 (1965)。

3) 赤松, 井口, 日化, 70, 185 (1949); 井口, 遠井, 炭素, 5, 7 (1955)。

4) 高橋, 日化, 71, 361 (1950)。

5) S. Mrozowski, A. Chaberski, E. E. Loebner, H. T. Pinnick, Proc. 3rd Carbon Conf. Pergamon Press (1959) p. 211。

6) 本田, 大内, 豊田, 日化, 76, 364 (1955)。

7) 大谷, 工化, 60, 407 (1957)。

8) S. Mrozowski, Proc. 3rd Carbon Conf. Pergamon Press (1959) p. 495。

ネスブラックの他、典型的な他の2種について $0.002 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ ($\log P = 3.3 \sim 1.3$) の非常に低い圧力範囲に対し測定可能な方法を検討し、このような低圧力状態での粉末抵抗に及ぼす圧力の影響を測定し、それらの関係について理論的な考察を加える。

2 実験方法

2.1 試料

実験に用いたカーボンブラックは次の3種類（ファーンズブラック、アセチレンブラックおよびチャンネルブラック、以下それぞれに FB, AB および CB と略記する）で、その製造者側からの性質は表1に、またそれらの電子顕微鏡写真は図1に示すようである。粒径が CB, FB, AB の順に約2倍の割で大きくなっているが、写真での比較はそれ程顕著ではない。電気抵抗の見地からは、FB が高密度の団粒となっていること、AB が著しく低いかさ密度でいわゆるストラクチャーが高いこと、および CB が最も揮発分が多いこと等が特に注意される。

表1 カーボンブラック試料の性質

記号	FB	AB	CB
銘柄	シーストH	アセチレンブラック	Super carbovar
製造会社	東海電機	電気化学	CABOT
製造方法	オイルファーンズ法	ファーンズ法	チャンネル法
粒径 (μm)	35	60	14
水分 (%)	1.5	0.46	—
揮発分 (%)	2.0	1.4	5.0
形状	粒状	粉状	粉状
かさ比重 (g/ml)	0.30	0.034	0.15

実験にはこの他、これらのカーボンブラックを種々処理したものを用いた。処理方法および記号は表2に示す。なおすべての実験試料は、 120°C 、1時間乾燥しデシケータ中に貯えたものを使用した。

表2 カーボンブラックの処理

記号	処理方法
FB ₁ , AB ₁ CB ₁	各カーボンブラックをそれぞれ磁製乳鉢中で十分摩砕し、80 mesh のふるいを通す。
FB ₂	FB をメノウ乳鉢中で軽くほぐし、80 mesh のふるいを通す。
F-13, C-13, A-14	FB, CB および AB を、それぞれ炭素中で 1300°C および 1400°C で1時間加熱処理したもの。
F(-80), F(40~80), F(+20)	FB をふるい分けしたもの、それぞれ -80 mesh, -40~+80 mesh, +20 mesh を示す。

2.2 測定方法

2.2.1 概要 一般的に粉末抵抗に対する圧縮の研究では、絶縁性円管中に一定量の試料を充填してピストン等で加圧し、試料をそのままにして次第に圧力を増大し、種々な圧力値に対する試料密度と比抵抗とを求めてゆく方法^{9,5,6,8,9)}（一応連続的方法または簡単に SU 法と呼ぶ）と、管中に少量の試料を入れ、一定圧で圧縮し、再び少量の試料を追加して同一圧力で圧縮し、この充填と圧縮を繰り返すことによって、試料高さに対する測定値の傾斜から一圧力値に対する試料密度および比抵抗を求める方法^{4,7,10)}

9) A.I. Medalia, R.L. Sawyer, Proc. 5th Carbon Conf. Pergamon Press (1963) p. 563.

10) 野田, 加藤, 鷹巣, 大蔵, 稲垣, 第3回炭素基礎討論会講演集 (1965) p. 89.

図1 カーボンブラック試料の電子顕微鏡写真 ($\times 20000$)

（一応断続的方法または簡単に IN 法と呼ぶ）とが行なわれている。

この二つの方法の長短を考えると、連続的な SU 法では比較的少量の試料で一度に多くの測定圧力に対する測定値が求められる利点があるが、最初の試料高さを大きくすると試料と器壁との摩擦損のために、試料内部の圧力分布が不均質となり、また試料高さを小さくすれば、高さの測定誤差の ρ への影響の相対的増大、試料抵抗の減少による試料電極間接触抵抗の寄与の増大およびピストンと器壁間隙への試料損失による試料比容積 ($1/C$) の測定値の減少の相対的増大などを招く。このため、試料高さを比較的小さくすると同時にその精密な測定および接触抵抗に関する考慮などが最重要となる。一方、断続的な IN 法では、各測定結果（試料高さに対する試料重量ならびに抵抗値）の傾斜から $1/C$ および ρ を求めるので、試料重量損や接触抵抗等を考慮する必要はないが、充填加圧を繰り返すため実験に比較的時間がかかり、また低圧力状態ではきわめてわずかの振動で抵抗値が変化するから、同一圧力における繰り返しの加圧は、必ずしも同一条件を保証しない。

以上の諸点を考慮して、著者らは IN, SU 二通りの方法に試し、それぞれ次のような装置を試作して用いた。

2.2.2 断続的方法 (IN 法) これは小荷重に対する測定を容易にするため、図2において

押棒として直径 1.00 cm の真チウ棒の他、表面に銀焼付したガラス棒を用い、また絶縁性円管としては、外側を軟鋼で補強した内径 1.03 cm の硬質ガラス管を用いた。試料は1回の充填が、加圧後約 1 mm 位になるようにあらかじめ精秤し、管に入れ、押棒を静かに降ろし、一定荷重を加え、抵抗と高さを測定し再び同量の試料を追加し、この測定を繰り返して試料高さと重量および試料高さと抵抗の関係求めた。この測定結果は各荷重ごとにほぼ一定の直線関係を与えるから、その傾斜から各荷重に対する比抵抗 ρ および炭素かさ密度 C を

図2 粉末抵抗測定装置 (IN 法)

a: 押棒(上部電極), b: 導線, c: 試料, d: 硬質ガラス管 (10.3 mmφ), e: 金属台(下部電極), f: 目盛, g: 指針, h: 補強金棒, i: 頸部支持管, j: 底部支持具

図 4 粉末比抵抗の圧力依存性

○: SU 法 ●: IN 法 ×: 乳鉢摩砕処理 (IN 法)

点がきわめて特異である。

3・1・2 摩砕処理および団粒の影響 FBは高密度の団粒となっており、一方 AB はきわめてかさばっているが、これらを乳鉢で摩砕処理すると比容積は大きく変化し、FB のそれは増大、AB のそれは減少して両者は互に接近する¹²⁾。これらの変化にもかかわらず、一定圧力値に対する粉末の比抵抗値はいずれもほとんど変化せず、 $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係は CB_1 は CB と、 AB_1 は AB とほぼ同一位置、同一形状である。ただ FB_1 のみ変化がやや大きく、その関係曲線は AB_1 に一致する位置の方に移行した。なおこれらの摩砕ふり処理粉末は、初期の低圧縮状態 (SU 法) では、 $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係が彎曲し、傾斜 n が圧力の減少とともに増大する傾向を示すことがある (図 7, 9) が、これについては振動処理の影響以後で述べる。

FB_1 と AB_1 の $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係が重なるのは、これらが摩砕とふり処理によってほぼ類似した団粒分布を持つようになるためとも考えられるので、この団粒の影響として、高密度の FB の団粒をふり分けしたものについても測定した。その結果は図 5 のようである。細粒を除いた $F(40\sim 80)$ は低圧側 (SU 法) ではやや高い ρ を示すが、きれいな直線関係となり、傾斜はほとんど完全に 0.5 で FB と平行する。圧力が高くなると、団粒の崩壊と細粒の増大により n は若干増大し、圧力のそれ以上の増加に対し FB と一致するものと思われる。きわめて粗な $F(+20)$ もおおそ同じ挙動を示す。一方微細な $F(-80)$ では低圧側でも n が大きく、摩砕ふり処理粉末 (図 7, 9) と類似の傾向

12) この詳細は次報で発表予定。

図 5 抵抗・圧依存性に対する団粒粒度の効果

○: FB ●: F(-80) ⊙: F(40~80) ×: F(+20)
—: (SU 法) ---: (IN 法)

である。

3・1・3 加熱処理粉末 F-13, A-14 および C-13 に対する SU 法の測定結果は図 6 のようである。図 4 の FB , AB および CB の結果と比較すると、同一圧力に対する比抵抗は A-14 は AB とほとんど一致するが、F-13 は FB より多少低下し、C-13 は CB より著しく低下していることがわかる。この変化は表 1 に示した揮発分量と対応関係にあり、特に CB は表面層の存在とそれの加熱による除去によって大きく ρ が影響される^{5,9,13)}。加熱処理によるこれらの変化にもかかわらず、 $\log \rho$ 対 $\log P$ の関係はやはり約 1/2 である。結果は多少彎曲するので、図中には圧縮後期の太線部分の傾斜のみを数字で示した。C-13 の彎曲が最も顕

図 6 加熱処理粉末の抵抗・圧依存性 (SU 法)

n は太線部分の傾斜を示す。

- 13) W. D. Schaeffer, W. R. Smith, M. H. Polley, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1721 (1953).

著で、圧縮初期で傾斜は $1/2$ より大きく、圧縮後期では $1/2$ より小さい。

以上の実験結果に対して十分な説明を加え基礎的な関係を理論的に把握するため、次に、測定方法について二、三の吟味を行ない、考察で理論式を誘導してのち最後に理論とこれらの関係を論ずることとする。

3.2 測定結果の吟味

3.2.1 微振動による測定値の変化 自由堆積状態抵抗の測定の場合と同様、初期低圧力領域では ρ および比容積は振動によって影響される。前述したパイプレーターの微振動による ρ の変化は図 7 および図 8 に示すようである。図中黒点は振動を加えずに荷重のみを順次増大させた場合の測定値であり、他は荷重の変化と振動処理の前後を細線で結んで示した。

図 7 比抵抗の圧力依存性に及ぼす振動処理の効果

●: 振動処理を加えない場合 ○: 振動処理の前後 (振動処理時間は FB は 1 分, FB₂ は 2.5 秒)
⊗: 連続振動処理, 荷重後 10 分経過

FB では微振動により ρ は低下するが、低下の仕方が荷重により幾分異なり振動後の測定点を結ぶ曲線 (図中破線で示す) はやや直線的でない。しかし振動時間 1 分位までは、振動処理後次の荷重を加えた時の (したがって次の振動処理前の) ρ の値は全く振動を加えなかった場合の ρ とほとんど一致するか、あるいはかえってわずかに増大した。振動処理を連続的に加え、各荷重を加えて約 10 分経過後の測定では ρ はかなり大きく変化し、その傾斜もかなり小さくなる。比容積の変化はこれらにくらべるとさらに一層顕著である¹²⁾。CB も類似の傾向を示し、振動処理時間とともに ρ はほぼ同様の減少を示す。しかし AB では振動処理時間を増大させても ρ の値、 $\log \rho$ 対 $\log P$ の形状、傾斜等に大きな変化が現われない。むしろ振動処理によってその傾斜はほとんど完全に $1/2$ になる (図 8)。

これらの結果に対する説明は簡単でないが、定性的には ρ の減少は、充填密度の増大 (比容積の減少) に伴う接触点の増大によるものであると言える。充填密度の増大は第一に粒子の架橋構造の破壊によって起こるから、初期圧縮状態ほど振動処理に鋭敏である。この他、FB は高密度の団粒であり、多分 Van der Waals

図 8 比抵抗の圧力依存性に及ぼす振動処理の効果

(振動処理時間, CB および AB₁ は 2.5 秒, AB は 10 分)

記号は図 7 に同じ, ただし ⊗ は振動時間, 10 分。

力による 2 次集合粒であるから、長時間の振動は団粒の破壊もしくはその表面的摩耗の結果としても充填密度を増大させる。CB も類似の挙動が考えられる。しかし AB では比容積が甚だ大きい、高い chain like structure (1 次集合粒子) を持ち、その架橋構造は振動によって破壊され難い。また団粒または 2 次集合粒子は存在しないから、その破壊変形等の影響もないので、長時間の振動処理による影響が他に比して少ないものと考えられる。

振動処理による ρ の時間的減少の一部は、試料、器壁間等の摩擦による圧力伝達損の軽減によるものである。しかし、恐らくこれは、上述の影響に比べて、比較的短時間に起こると思われるから、非常に短時間の振動処理によって結果が一層規則的になる可能性がある。FB₂ は初期低圧力領域で $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係が圧力の小さい程高い抵抗値方向に彎曲するが、2.5 秒の振動処理により傾斜 $1/2$ の直線に接近する。CB および AB₁ についても同様のことが言える。ただしこれらは AB と異なり 2.5 秒でも振動後の測定値のプロットは完全には直線的でない。これは一つには摩擦処理により形成された、弱い二次集合粒子の変化の影響を避けることができないためと考えられる。

3.2.2 接触抵抗およびその他の測定誤差 以上の測定結果のうち、連続的な SU 法では、試料厚さが小さく、測定抵抗値が比較的低くなるので、試料と電極間の接触抵抗が測定結果に影響することが考えられる。また特に乳鉢摩砕処理をしたような粉末では $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係が圧縮の初期領域で彎曲したが、このような場合は振動処理の項で述べたように十分均質な圧力がかかっていないためのように思われる。これらの点をやや詳細に再検討する意味で $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係の彎曲の大きい FB₂ 試料に対し、試料重量が 0.05, 0.10 および 0.15 g の三通りの場合について、圧力と比抵抗の関係を同様に求めてみた。その結果は図 9 のようであり、また実際の測定値の一部を表 3 に示す。

図 9 試料採取量の差による SU 法測定結果の差異 (試料 FB₂)

●: 0.05 g ○: 0.10 g ◎: 0.15 g

表 3 試料の重量差による測定結果の差 (FB₂)

荷重 W (g)	試料重量 w (g)	試料柱の高さ h (mm)	高さの差 Δh (mm)	抵抗値 R (Ω)	抵抗差 ΔR (Ω)	単位長さ当りの抵抗 ΔR/Δh (Ω/mm)	平均的抵抗値 $\bar{R}$ (Ω)	偏差 R- $\bar{R}$ (Ω)
5	0.05	2.221	2.474	5.88	7.91	3.20	6.94	-1.06
	0.10	4.685	2.425	13.79	7.37	3.04	14.63	-0.84
	0.15	7.110		21.16			22.20	-1.04
20	0.05	1.940	2.126	2.252	2.54	1.20	2.72	-0.37
	0.10	4.066	2.147	4.792	2.94	1.37	5.21	-0.42
	0.15	6.213		7.732			7.96	-0.23
50	0.05	1.760	1.945	1.202	1.312	0.675	1.29	-0.09
	0.10	3.708	1.967	2.514	1.565	0.796	2.72	-0.21
	0.15	5.675		4.079			4.17	-0.09
450	0.05	1.320	1.473	0.290	0.282	0.191	0.269	+0.021
	0.10	2.793	1.527	0.572	0.330	0.216	0.570	+0.002
	0.15	4.320		0.902			0.881	+0.021

図は、測定曲線が既に述べたように彎曲するが、試料採取量によってほとんど顕著な影響を受けないことを示す。しかし詳細を見ると、試料重量が小さい程 $\log \rho$ 対 $\log P$ の傾斜は全体的に幾分緩やかであり、特に圧縮後期において、試料重量の少ないものの ρ が高い。これらのきわめてわずかな変化に試料電極間の接触抵抗が影響しているように思われる。

表 3 において Δh すなわち試料重量 0.05 g の増加に対する試料柱高さの増加は 0.10, 0.15 g の場合とも、最初の 0.05 g 充填の時の高さより、かなり大きくなっており、この増加は高さに比例的でない。これは最初の充填において秤取した試料の一部が押棒と管壁間のわずかな間隙中に逃げるためである。また表 3 に若干の計算結果を示したように、0.05~0.10 g 間と 0.10~0.15 g 間では $\Delta R/\Delta h$ は同じにならず、荷重 5 g の場合 (この場合は恐らく実験誤差と思われる) を除いてすべて 0.10~0.15 g 間の方が高く、試料中に圧力伝達の不完全さによる抵抗値勾配があることがわかる。したがって試料、電極間接触抵抗の精密な計算はこの方法ではできない。近似的に $\Delta R/\Delta h$ の二つの計算値の平均をとり、これを、各試料高さに掛けて、計算上の、ある平均値的な意味の抵抗値 $\bar{R}$ を求めると、この値と実測抵抗値 R との差 ($R-\bar{R}$) は低圧力領域では一般に負となって、接触抵抗そのものの影響よりも、むしろ試料高さの増大とともに圧力伝達損が増大することによる抵抗変化、もしくはそれによる底部電極におけ

る接触抵抗の変化の影響の方が大きいことを示す。 $(R-\bar{R})$ は 450 g 荷重で始めて正となり、接触抵抗そのものが結果に影響してくる。

以上の考察は、図 9 における $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係の試料重量の差によるきわめてわずかな相違をよく説明することができる。すなわち、試料重量が少ないほど、初期低圧力領域では、圧力伝達が均一になることによって ρ が低くなり、また圧縮の後期では測定抵抗値が非常に低く、試料が少ないほど測定抵抗値に対する接触抵抗の割合が増大することによって ρ が高くなるのである。

以上述べたように、SU 法の実験結果は絶対値的な意味では若干の誤差を含むものであるが、相対的には、図 9 に見られるように、測定結果の傾向に大きな変化はない。しかも本実験では既に述べたように、これらの影響をできるだけ一定とするため、測定値はすべて 2 g 荷重で試料高さ 4~5 mm になるように選んでおり (図 9 の FB₂ 試料の場合の 0.10 g 採取に相当)、実験結果はすべて以下の理論的な議論に十分対応できるものと考えられる。

4 考 察

4.1 粉末比抵抗と圧力の理論的關係

4.1.1 接触モデルによる理論式 Mrozowski⁹⁾ は炭素粉末 (コークス) の電気抵抗に対する圧力依存性を Holm の電気接触の理論から解析し、接触面積の変化が主要な寄与をなすものであることを報告した。カーボンブラックについても、同様に Mrozowski⁹⁾ は、Holm の理論式

$$r_c = \frac{\rho'}{\pi a} + \frac{\rho''\delta}{\pi a^2} \quad (1)$$

(ただし、 r_c は粒子間接触抵抗、 a は接触面積の半径、 ρ' は粒子物質の比抵抗、 ρ'' および δ は接触物質の表面層の比抵抗とその厚さ) に対応して、

$$\log(1/C) = -m \log P \quad (2)$$

の関係式 ($1/C$ は比容積) とともに

$$\rho = \frac{A\rho'}{P^{x+mk}} + \frac{B(\rho''\delta)}{r \cdot P^{2x-mq}} \quad (3)$$

の式を与えた。ここで A, B はカーボンブラックの硬度または弾性率で定まる定数、 r は粒子径、 x は圧力に対する単一接触面の直径の変化に相当し、 mk および mq は粉末の充填に相当するもので k, q はそれぞれ定数である。しかし各種カーボンブラックに対し $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係の傾斜として 0.33 から 1.2 にわたる多くの測定値を報告している。

しかしながら、本実験におけるような低圧力による圧縮領域では、圧縮率について (2) 式の関係は必ずしも成立しない (すなわち、 m は圧力の低下とともに減少し、また、低圧力領域では $\log P$ は $\log(1/C)$ よりもむしろ $1/C$ と直線関係となる)¹²⁾ から、(3) 式の関係そのものもやや不明確なものとなる。しかも低圧力領域では、本実験において測定した総べてのカーボンブラックにおいて、 $\log \rho$ 対 $\log P$ の傾斜はほとんど 1/2 であり、これは Mrozowski の式からは説明できない。すなわち以下に論ずるように、初期低圧力領域では Mrozowski の考察と異なり、圧力の変化に対応する比抵抗の変化に対し、接触面積よりもむしろ接触点の数の変化が、非常に重要な役割を持つようになると考えられる。

カーボンブラックはその 1 次粒子はほぼ球形であるが、ある充填状態において、すべての 1 次球形粒子が同一接触状態にある訳

ではない。これらは、生成過程で融着して 1 次集合粒子または、chain like structure を形成し、これはさらに Van der Waals 力で二次集合粒子を形成している。したがって、初期低圧縮状態のもとでは、抵抗は 1 次集合粒子 (structure) 間のまたはこれらと類似の集合粒子相互間の接触点によって決定され、またこれらの接触点の数はその粒子数に比例的で統計的には空間的にすべての方向に均等に分布していると考えてよい。これらの接触点の分布に等価なモデルとして、単位立方体中に N 個の接触点が 6 配位の立方的に規則正しく配列しており、圧力および比抵抗の測定方向もこの単位立方体の面の $N^{2/3}$ 個の接触点平面に垂直な方向にあるような最も単純な状態を想定する。この場合、これらの空間的に分布した接触点相互は、chain like structure またはそれと類似の粒子集合あるいは単一粒子自身によって短絡されるとすれば、抵抗に対し次式が成立する。

$$\rho = r_e \cdot \frac{N^{1/3}}{N^{2/3}} = r_e / N^{1/3} \quad (4)$$

(1) 式により、

$$\rho = \left(\rho' + \frac{\rho'' \delta}{a} \right) \pi a N^{1/3} \quad (5)$$

一方圧力 P と接触面積 πa^2 および接触点の数 N との関係は次のようである。半径 r なる 2 個の球の接触に対し、力 F と接触面積半径 a との関係は純粋に弾性的な変形に対しては $a = 1.11 (Fr/2E)^{1/3}$ 、また純粋に降伏の塑性変形に対しては $F = \pi a^2 H$ (E : 弾性率, H : 硬度) である⁸⁾。したがって、圧力 P は接触点の数と接触面積の積、および若干の弾性によって支えられると考え、次式を得る。

$$P = KN^{2/3} \cdot a^{2+\eta} \quad (6)$$

ここで K は硬度および弾性率に関する比例定数、また η はカーボンブラック粒子の圧縮による変形が純粋に降伏の塑性変形であれば $\eta = 0$ 、逆に純粋に弾性的のものであれば $\eta = 1$ である。

P の増大、すなわち圧縮の進行に伴う N と a の変化の相互関係は正確には知る手がかりはない。しかし少なくとも架橋構造のきわめて多い非常に疎な初期充填状態では P の増大に対し N はかなり自由に増大できると考えられる。そこで、 ρ と P の関係式として (5) と (6) 式とから N を消去すれば次式が導かれる。

$$\rho = K' \left(\rho' + \frac{\rho'' \delta}{a} \right) a^{7/2} \cdot P^{-1/2} \quad (7)$$

あるいは、

$$\log \rho = \log K + \log \left(\rho' + \frac{\rho'' \delta}{a} \right) + \frac{\eta}{2} \log a - \frac{1}{2} \log P \quad (8)$$

ここで、

$$K' = \sqrt{K} / \pi = \text{const.}$$

いま圧縮の初期において、 P の変化に対し、 N が主として変化し、 a の変化が比較的少ないと仮定すると、(7) 式において、

$$\left(\rho' + \frac{\rho'' \delta}{a} \right) a^{7/2} \div \text{const.} \quad (9)$$

の近似が成立するので、(8) 式は

$$\log \rho \div \text{const.} - \frac{1}{2} \log P \quad (10)$$

となる。圧力の増大と充填の進行によって、 a の変化がもはや (9) 式の近似を成立させないほどに増大し始めると、(8) 式右辺第 2 項は ρ を減少させる方向に、また第 3 項は ρ を増大させる方向に作用する。すなわち $\log \rho$ 対 $\log P$ 関係の傾斜 n は前

者によって $1/2$ より増大し、後者によって $1/2$ より低下する方向に作用される。さらに圧力が増大すれば (4) 式そのものが成立しなくなり、接触点分布と ρ の関係は、次第に Mrozowski の関係式 (3) に移行するであろう。

4.1.2 各種カーボンブラックへの理論式の適用 FB は圧縮の初期において既にかなり充填密度が高く、前項の理論式が適用できる程疎であるとは言えないかも知れない。しかしその場合には圧縮の始めから、Mrozowski⁹⁾ または Mrozowski ら⁵⁾ の説明ができると考えればよい。FB は高密度の団粒であり、(2) 式の m は低圧力領域で特に小さく¹²⁾、また粉末抵抗は主としてこの団粒間の接触抵抗によって決定され、団粒間接触面積の変化はほとんど塑性的で (3) 式における x は $1/2$ となり、しかもこの場合 ρ' は団粒の比抵抗で、1 次粒子の表面層の抵抗 ρ'' (もしわずかにあるとしても) は ρ' の中に含まれてしまうと考えるであろうから、結局 (3) 式は、 $\rho \div \rho' \cdot A / P^{1/2}$ となる。したがっていずれの機構にせよ、FB の $0.002 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ の広い圧力範囲にわたる $\log \rho$ 対 $\log P$ の $n=1/2$ の直線関係は説明可能である。

AB もまた同様の広範な直線性が認められる。しかしこの場合には、その著しく小さいかさ密度 (表 1, および次報¹²⁾) で明らかのように、低圧力領域における充填密度はきわめて疎であり、前項の理論すなわち (8) 式によってのみよく説明することができる。また AB には表面層は存在しないので、 a が変化し始めても (8) 式第 2 項は変化しない。実験結果から、 n はおおよそ $1/2$ であるから、 $\eta \div 0$ 、すなわちこの場合にも a は主として塑性的変形をするものと考えられる (なお、 n が $1/2$ よりやや大きくなることの説明は次項で行なう)。

CB は、表 1 における揮発分、図 4 における一定加圧下での比抵抗の高いこと等によって示されるとおり、顕著な表面層が存在し、特に $\rho'' \delta / a$ の項が重要な役割を果たすと考えられる試料であるが、(9) 式の近似またはその仮定によって、初期低圧縮状態では $\log \rho$ 対 $\log P$ の関係は直線的でありその傾斜はほぼ $1/2$ となる。しかし圧力が大約 $0.5 \sim 1 \text{ kg/cm}^2$ 付近まで増大すると、 a の変化はもはや (9) 式の近似を成立させないほどに増大し始める。この場合には弾性的変形 ((8) 式における $\eta/2 \cdot \log a$) が $\rho'' \delta / a$ の影響をどの程度相殺しているかは明らかでないにしても、 P の増大とともに $\rho'' \delta / a$ の項が減少する結果として ρ は低下し、 n は増大し始める (図 4)。

これらのカーボンブラックの加熱処理は当然 ρ' の減少と表面層の消失により ($\rho'' \delta \rightarrow 0$)、実験結果と (8) 式とを結びつける。しかしながら CB $\rightarrow$ C-13 の変化は非常に特異で、加熱処理により $\log \rho$ 対 $\log P$ が大きく彎曲する。これは ρ' および $\rho'' \delta$ の影響以外を考慮することなしには説明できない。この彎曲における初期低圧縮領域での n の増大については次項の説明が当てはまるが、圧力が 0.05 kg/cm^2 以上になると n が $1/2$ より小さくなり、(8) 式によってこれは接触面積の変化に弾性的変形の関与が増大する結果と考えられ、注目される。Mrozowski ら⁵⁾ は CB と類似のチャンネルブラック (Carbolac, CABOT) について、 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ に加熱処理した場合、その圧縮に対する弾性回復性が急増する特異な実験事実を報告した。この結果は C-13 の $\log \rho$ 対 $\log P$ の n の減少と関係があるように思われる。

なおこの考察において (7 式) は N を含まないから、カーボン

ブラックのこの程度の粒子径，ストラクチャーの程度，団粒等の差異は，それらが圧縮の過程で大きく変化しないなら直接傾斜 n に影響しない。実験結果もおおよそこれと一致する。しかしながら n は AB では 0.53~0.54 と 1/2 よりわずかながら大きく，また乳鉢摩砕ふるい処理物 (FB₂) や上述した C-13 等では，その関係が初期低圧力領域において直線関係からかなり大きく偏倚する。低圧力領域では圧力の測定に誤差が入り易いが，図 9 から明らかに単なる測定誤差とは言えないから，次に測定における圧力伝達損について二，三の考察を追加する。

4・2 圧力伝達損による理論式の補正項

(6) 式における P は，理論上均等に試料粉末各部にかかっていると考えた場合の圧力であるが，実際にはこの P は荷重を断面積で除して求めた実験値と同じでない。いま荷重から計算して求めた圧力を P' とし，この荷重によって試料中にある平均的な圧力 P が生じて，この P が (6) 式を満たすと考えた場合，その差 ΔP は圧力損として理論式からの偏倚の原因となる。

$$P = P' - \Delta P = P' \left(1 - \frac{\Delta P}{P'} \right) \quad (11)$$

$\Delta P/P' \ll 1$ とすれば，

$$\log P \doteq \log P' - 0.43 \frac{\Delta P}{P'} \quad (12)$$

したがって (8) 式は，

$$\log \rho \doteq f(a) - \frac{1}{2} \log P' + \frac{0.43}{2} \left(\frac{\Delta P}{P'} \right) \quad (13)$$

ここで $f(a)$ は a の関数を示し，(8) 式における第 1, 2 および 3 項の和である。この圧力損は一般には簡単に求めることができないので，次の比較的簡単な二つの場合について考える。

4・2・1 試料粉末と容器内壁との摩擦損 Medalia ら⁹⁾ は試料と器壁との摩擦損は，試料柱の高さのみの関数で，ストラクチャー，粒径，最初のかさ密度，試料重量などはあまり影響がなく，直径 1.13 in. のステンレス管中試料高さ 0.5 in. の場合約 25% の圧力損を実測し，しかもこれは押棒と試料の底との間の損失であるから，試料各部での圧力損は平均的にはもっと小さく約 10% 程度であることを報告している。したがってまず，

$$0.43 \Delta P/P' = k'h \quad (14)$$

(k' は比例定数， h は試料高さ) とおき，試料の圧縮率は実験的に圧縮の初期では $-\log P'$ が比容積と直線関係となる¹²⁾ から，さらに，

$$h = h_0 - m' \log P' \quad (15)$$

(h_0 は最疎充填状態の高さ， m' はカーボンブラックの種類等で定まる定数) とおけば，(13) 式は次のようになる。

$$\log \rho \doteq f(a) + \frac{k'h_0}{2} - \left(\frac{1+k'm'}{2} \right) \log P' \quad (16)$$

すなわちこの場合には $\log \rho$ 対 $\log P'$ は直線関係を保ち， $m' > 0$ であるからその傾斜は 1/2 より大きく $(1+k'm')/2$ となる。

ここで $k'm'$ の値を概算するために，本実験における圧力損を管径と試料高さとの割合から考えて Medalia らのそれとほぼ同じ大きさと仮定すると，(14) 式から $h=0.5 \sim 0.4$ cm のとき $k' \doteq 0.2 \sim 0.25$ となる。また (15) 式における傾斜 m' は実測値から容易に求まり，およそ AB (0.16)，AB₁ (0.12)，CB (0.07)，FB (0.04) 等である。これらを (16) 式に代入すれば，それぞれ $\log P'$ の係数として AB (0.516~0.520)，AB₁ (0.512~0.515)，CB (0.507~0.509)，FB (0.504~0.505) 等の値を得る。これは実験結果とおおよそ類似の大きさと傾向である。

4・2・2 押棒と容器内壁との摩擦損 これは明らかに試料高さおよび荷重と直接的な関係を持たない。すなわち簡単には $\Delta P \doteq \text{const.}$ と考えてよい。したがって (13) 式において， P' の増大とともに $0.43/2(\Delta P/P')$ の項は減少し， $\log \rho$ 対 $\log P'$ の傾斜は 1/2 に接近する。換言すれば P' が小さくなる程 $\log \rho$ 対 $\log P'$ は直線関係から偏倚して，高い抵抗値の方へ彎曲する。 ΔP は試料のない状態ではきわめて小さく，本実験のような低圧力領域でも十分無視できるが，押棒と管壁の間にカーボンブラックが入り込むことによって著しく増大する。したがって $\log \rho$ 対 $\log P'$ 関係は，FB 等の団粒または AB 等の高ストラクチャーの場合に直線的であり，FB₂ のように乳鉢でよくしふるい処理したような場合には押棒・壁間隙に試料が入り易く，特に低圧力領域で大きく彎曲する結果となる。

本研究に対し種々御指導を頂いた名古屋大学工学部野田稲吉教授に厚く謝意を表します。