電話送話器用炭素粉の感度

久保田 精司*

Study on the Response of Granular Carbon for Use of Telephone Transmitter

by Seiji Kubota

(Fundamental Research Laboratory, Nippon Electric Company Ltd, Kawasaki, Japan)

Various kinds of carbon powders for telephone transmitter use having apparent specific resistivity in the range $30\sim 500\Omega$ are prepared from Hongé anthracite. The parameters varied in the preparation are (i) particle size of the anthracite, (ii) temperature and time of the roasting and (iii) admixture of organic vapor or CO_2 in the roasting atmosphere. One of the samples which seems to be suitable for telephone transmitter is life tested under severe conditions, viz. oxidation at high temperature, immersion in water, adsorption of water. The influences of electrical and mechanical shocks are also studied. These factors give rise to appreciable increase of apparent resistivity of carbon powders and also to deterioration in the response expressed in efficiency.

The electric properties, microscopic features and the angle of repose of the life tested samples are compared with those of the original carbon powders. From the results it is concluded that the response of the powders is decreased with the increases of (i) the defects in the surfaces of the powders caused by mechanical shocks, (ii) surface roughness caused by oxidation and (iii) adhesion of soot to the surfaces. The response also deteriorates due to the existence of surface layers composed of adsorbed water, of oxides of metals such as iron and of other contaminations.

1. 緒 言

電話送話器用炭素粉は直流電圧印加の下で、入力音声に応じて電氣的出力を発生するものであるから、単位直流入力に対する感度、すなわち能率感度¹⁾の大小は炭素粉の品質を表わす重要な要素となる。

先に炭素粉表面の汚れが能率感度に大きな影響を与えることを報告²⁾したが、さらに製造および使用面からみた諸因子と能率感度との関係を明らかにすることが出来たので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

測定試料としては製造条件および焼成後の処理条件を種々変えたものを次のように準備した。

(1) 基準試料：処理条件の感度に対する影響をしらべる基準試料はホンゲイ無煙炭を選別、粉碎、篩別、水洗、酸洗等の行程を経て $50\sim 80$ メッシュの原料炭粉とし、これを内径 50 mm の石英管を有する電気炉中で、 700°C の変成炉を通して変成した都市ガスを $150\sim 170\text{ c.c./分}$ の割合で流しながら 980°C で 3 時間焼成した。

(2) 抵抗値の違う炭素粉：基準試料と同じ方法で最高保持温度だけ 700°C より 1150°C まで変えて焼成、抵抗値の違う試料とした。

(3) 粒度の違う炭素粉：原料炭の粒度を $10\sim 30$, $30\sim 60$, $60\sim 100$, $100\sim 150$, $150\sim 200$ メッシュとし、基準試料と同じ焼成法で試作した。

(4) 有機物蒸気を混入焼成した炭素粉：基準焼成方法によるが、最高保持温度で 3 時間保持のときだけ 700°C 変成後のガスをベンゾール液中を通して有機物蒸気を含ませ、これを焼成雰囲気とした。ベンゾールの外にアセトン、四塩化炭素、エチルアルコールについても実験し、またベンゾールの液を通す時間を 30 分に短縮するなど、いろいろの試料をつくった。

(5) 炭酸ガスを混合焼成した炭素粉：最高温度保持中炭酸ガスを 50 c.c./分 の割合で通して都市ガスと炭酸ガスの混合雰囲気中で焼成した。

(6) 焼成時間の違う炭素粉：最高温度保持時間だけ 1, 3, 5, 8, 10 時間に変えた。

(7) 汚れの違う炭素粉：炭素粉は焼成方法により、特に着炭成分を含むガスを使用すると炭素粉の表面へ煤状の微粉が付着し、この炭素粉をアルコール液に浸漬振盪すると液が濁ることがある。その程度の違う炭素粉を

* 日本電気(株)基礎研究所

感度測定用として準備した。

(8) 酸化した炭素粉：一定量の炭素粉を環状炉に入れ、両端には緩い遮蔽板だけ入れ、空気が流通出来る状態で $200\sim 900^{\circ}\text{C}$ で 30 分加熱し、灰化した部分は除き測定試料とした。

(9) 機械的、電気的衝撃を与えた炭素粉：炭素粉は機械的衝撃に極めて弱く抵抗上昇する。機械的衝撃の与え方としては、第一に 120 メッシュの標準篩に炭素粉を 5 g 入れ、1 秒間に 1 振動の割合で 1~5 分間の衝撃を与えた。また第二の方法としては劣化試験機で回転だけ与えた場合と、電流を重量した場合につき、1~20 時間の衝撃を与えた。

(10) 吸湿した炭素粉：炭素粉は主として焼成方法および置かれる雰囲気によって、その吸湿量がことなる。本実験では吸湿の影響を明確にするため、吸湿率のやや大きい炭素粉を使用した。吸湿は湿度の違う雰囲気、すなわち乾燥したシリカゲル、硝酸マグネシウムならびに塩化アンモンの飽和溶液を入れたデシケータ中に入れ、10、20 時間の 2 種類の吸湿試料をつくった。

(11) 浸水した炭素粉：炭素粉 1 c.c を純水 5 c.c に浸漬し、4 時間から 7 日間経過後濾別し、 110°C で 1 時間乾燥した試料。

2. 2 測定

2.1 で準備した試料を感度測定器で感度および抵抗を測定した。炭素粉の感度は普通電力感度で示され、 $20 \log_{10} e/\xi\sqrt{r}$ で示される。ここで ξ は可動電極に与えられる変位 (cm), e は一定電流を流し変位を与えたとき電極間に誘起する電圧 (V), r はこのときの炭素粉の抵抗 (Ω) である。

しかし電力感度では抵抗の違う炭素粉の感度の比較が出来ないので、単位変位、単位供給電力によって得られる交流の最大出力の 4 倍の $10 \log$ をとった量、すなわち $20 \log_{10} e/\xi\sqrt{r} - 10 \log_{10} W$ であらわす方法が能率として提案されている¹⁾。この方法では抵抗の違う炭素粉の品質が比較出来るので、筆者もこの方法を採用した。また感度の裏付の為の実験として顕微鏡観察を初めとする若干の測定を加えた。

3. 実験結果並に考察

3.1 抵抗値の影響：抵抗値の違う炭素粉の感度および抵抗を測定し、感度は電力感度と能率感度の双方であらわし、これを Fig. 1 に示した。図より電力感度は抵抗値の大きい試料程大きい、能率感度で示すと略々一定値となり、同種類の抵抗の違う炭素粉の能率感度は測定誤差程度で略々一定と見做すことができる。

3.2 粒度の影響：粒度との関係を Fig. 2 に示し

Fig. 1. Resistance~Response~Efficiency

Fig. 2. Effect of Granular Size on Efficiency.

た。

図より粒度が粗なもの程能率感度が大きい。10~30 メッシュで若干悪くなっているが、これは炭素室の割に粒度が粗で、与えられる変位に対して円滑な変化ができないためと考える。細くなると粉末は一般に粘性を増し、粉体群として働き、また個々の粒子の摩擦抵抗も増大するため感度が低下すると考えられる。特に 150~200 メッシュで抵抗が低く感度が悪いのはこの影響が顕著にあらわれたものと思える。この関係を知る手段として粒度と静止角の関係を測定しこれを Table 1. に示す。

Table 1. Relation between Granular Size and Angle of Repose.

Size	10~30	30~60	60~100	100~150	150~200
θ	$16^{\circ}10'$	$21^{\circ}30'$	$25^{\circ}35'$	$27^{\circ}51'$	$31^{\circ}31'$

すなわち粒度の細かいもの程静止角が大きく、摩擦抵抗が大きいことを示しており、これより感度が低下することも了解される。

3.3 有機物蒸気混入焼成の影響：変成都市ガスにベンゾール等の蒸気を含ませた雰囲気中で焼成した炭素粉の感度の測定結果を Table 2 に示した。

これらの試料のうちベンゾール混入のものは外観は銀白色を呈しており、着炭の進んでいることが推察出来

Table 2. Effect of Organic Vapor on Efficiency

	Benzol	Aceton	Carbon Tetra-chloride	Ethyl Alcohol	Benzol (Short Time)
db	84.1	84.2	89.1	90.9	90.9

る感度と光沢度の関係は本実験による着炭試料では光沢の大なるもの程感度低下が大である。この低下の原因は後で述べる汚れの影響と考える。

3. 4 炭酸ガス混入焼成の影響：酸化性ガスである炭酸ガスを混入した雰囲気中で焼成した炭素粉は予想されたことであるが、能率感度 86 db であり、その吸湿率は約 10% となり、相当酸化されていることが明らかである。従って感度の面から見て酸化性ガスの混入は好ましくないことが明らかとなった。

3. 5 焼成時間の影響：基準焼成法で最高温度保持時間を変えた試料の能率感度を Table 3 に示した。

Table 3. Effect of Roasting Time on Efficiency.

Hr	1	3	5	8	10
db	91.2	91.6	89.7	89.2	89.0

時間が長くなると抵抗がさがると共に能率感度が低下している。この場合の感度低下は主として炭素粉表面の汚れの増大の影響と考える。従って必要以上の長時間焼成は思わしくない。

3. 6 汚れの影響：この関係については前報³⁾で述べたので詳細は省略するが、汚れの大きいものは感度が低く、摩擦抵抗も大きい。汚れを除くと感度は向上する。

3. 7 酸化の影響：空气中で酸化させた試料の酸化温度と抵抗及び能率感度との関係を Fig. 3 に示す。

Fig. 3. Effect of Oxidation on Efficiency.

図より抵抗値は 600°C 付近で最大となり、その上下で低く出ている。能率感度は抵抗値が高くなったものほど低く出ており、劣化の進んだもの程感度低下が大きいことを示している。Photo. 1 (a) は焼成後未処理、(b) は 600°C 酸化、(c) は 900°C 酸化炭素粉の顕微鏡写真

である。この写真で 600°C 酸化のものは表面が非常に凹凸を増し、光沢が失われている。このことから接触角の増大、感度低下、抵抗増大現象が明らかに推定される。これに対し 900°C 酸化のものは灰化したものもあるがその他のものは 600°C もより光沢、形共によい。これらの結果からして炭素粉が空气中で酸化されるときは酸化温度によりその表面状態が違った状態となり、600°C 付近の酸化が最も抵抗の増大を来し、従って感度低下も最も大きいことが明らかになった。

3. 8 機械的衝撃の影響：節による衝撃で作用させた時間と抵抗及び能率感度との関係を Fig. 4. 劣化試験機による同じ関係を Fig. 5 に示す。節による衝撃は非常に抵抗を増大せしめ、その上昇割合に比例して能率感度は低下する。ただし劣化試験機による衝撃では節による場合より衝撃が緩かな為抵抗上昇がすくなく感度低下もすくない。何れにせよ炭素粉は機械的衝撃に非常に弱く、抵抗上昇を来しその上昇程度に応じて感度が低下することが明らかになった。

Fig. 4. Effect of mechanical Shock on Efficiency **Fig. 5.** Effect of Mechanical Shock by Test Machine on Efficiency

3. 9 機械的、電氣的衝撃重量の影響：前項の劣化試験機による機械的衝撃に電流を添加したときの時間と抵抗および感度との関係を Fig. 6 に示した。この場合の抵抗上昇は大きく、感度も機械的衝撃のみの場合の 2db に対し 3.5 db の低下で電流により非常に促進されてい

ることがわかる。また感度測定に際し 16 時間以上の処理を行なった試料は測定中抵抗値および感度に不安定性が認められ、表面が相当劣化が進んでいることを示した。

Fig. 6 Effects of Mechanical and Electrical Schocks by Test Machine on Efficiency.

3. 10 吸湿の影響: 2.1 (10) により準備した吸湿量の違う炭素粉の能率感度を測定した結果を Fig. 7 に示す。図中感度の指示点に示した数字は吸湿水分量 (%) であり、吸湿水分量が多くなるに従い能率感度は低下している。これは水分によって粒体同志が付着し合い、粒体は大きな塊の集合となって摩擦が大きくなるからである³⁾。

Fig. 7 Effect of Absorbed Water on Efficiency

3. 1 1 浸水の影響: 水に浸漬した炭素粉を濾過乾燥した炭素粉の能率感度と浸漬時間の関係を図 9 に示した。図より浸漬時間の長い試料程抵抗が増大し、それと共に感度が低下しているが、抵抗増大の割合に感度の低下はすくなく 1 週間で約 1.5 db であった。浸水による抵抗上昇は不純物の付着による影響が大で組織

の破壊はすくないため極端な低下は超らない。しかしこの場合も表面の劣化の進展と共に感度低下を来していることは他の場合と同じである。

Fig. 8. Effect of Immersion in Water on Efficiency.

3. 12 顕微鏡による表面観察: 3.7 では酸化した炭素粉の表面の顕微鏡写真を示したが、別に感度低下の大きい代表的試料の電子顕微鏡写真を Photo. 2 に示した。(a) はベンゾール蒸気を含ませて焼成した炭素粉の表面で着炭が相当進み、凸起状のものを生じたり、煤状のものがついているのが認められる。写真では明らかなが多量に着炭すると樹枝状または糸状に付着しているのが認められた³⁾。(b) は炭酸ガスを混入した雰囲気中で焼成したもので Photo. 1 の (b)(c) に相当するもので、酸化のため極端に凹凸を増している。また (c) は外国製の炭素粉で感度が極端に悪いものであるが、その表面は酸化した試料に似て凹凸が大きく、それに加えて表面の付着物も認められるので感度が極端に悪いであろう。

Photo. 1 Micrographs of Oxidized Carbon (×50)

Photo. 2 The Electron Micrographs of the Carbon Surface (×2600)

4. 結 言

以上述べたように電話機用炭素粉として最も適当と思われる焼成法による試料、焼成条件を変えた試料および種々の寿命試験を行なった試料について感度、抵抗値、接触角、顕微鏡による表面状態等について比較検討した結果 (i) 機械的衝撃及び電気的衝撃により生じた欠陥 (ii) 酸化及び煤状炭素の付着による凹凸 (iii) 水分の吸着、浸水その他により生じた不純物による表面層等々の増大は炭素粉の感度をいちじるしく低下させる。

換言すると炭素粉は動き易い粒度、形であると共に細かくみると表面は緻密平滑で清浄であることが良感度で

あるための必要条件であることが明らかになった。

終りに御指導を賜った名古屋大学野田稲吉教授並びに当社、小林正次専務、石川義興基礎研究所長、麻生進基礎研究所長代理の諸博士および実験に協力下された根本末吉、平野一郎、渡辺寛の諸氏に感謝致します。

文 献

- 1) 伊藤、杉本、山崎：研究実用化報告 Vol. 3, No. 1, 1954
- 2) 久保田：炭素, Vol. 8, No. 1, 1960
- 3) 植松：日本機械学会誌, Jan. 1953

(37-12-12)

書 評

A.R. Ubbelohde and F.A. Lewis: GRAPHITE AND ITS CRYSTAL COMPOUNDS
Oxford University Press 1960, 217 pages, 35 s.

炭素材料の研究は科学のいろいろな分野とつながりがあるので unique な著書をつくることは仲々むづかしい。Old carbon men には Mantel の Industrial Carbon が一般向の手引書として親しまれて来たが既に版も古く、basic な事柄については食い足りない感じを抱かれる向も少なくないであろう。その点本書は問題を一応表題のように限定した上で、ガッチリと書き上げた基礎科学の本である。しかし却ってその故に、生産現場で活動している人々にも適当な刺げきと最新の知見を供給するかつ好な良書となっているように思う。

著者 Ubbelohde 教授は英国の著名な化学者の1人であるが、Carbon Science の分野でも多くの業績があり、その快偉な風采と共に一方の旗頭として知られている。内容は九つの章から成り、第5章までが黒鉛、以下がその結晶化合物という仕分けで、どちらかというと広い意味で電子の干与する物性一般（化学的問題もふくめて）とその解釈に力点がおかれている。これは 1950 年以降

の one decade に著しく発展した分野で、著者自身も最も得意とする領域であってみれば当然の結果であろう。記述は至って平易で徒らにこむづかしい話が入って来ない。扱われている問題は近代的なものであるが、200 頁足らずの本文中に図表、写真を多く挿入して、誰にものみこめるようによく工夫して書かれている。多少難をいえば Mechanical properties に関する部分は簡略に過ぎるくらいでもないではないが、これは microscopic な機構の解釈がほとんど目鼻のついていない状況なので、余り著者の興味をひきつけなかったのかも知れない。

英文も平易であるし、邦貨で 2000 円足らずという価格も好感が持てる。なるべく多くの方に、一つラクな気持ちで先ずひもといて見られるようにおすすめしたい。又赤松教授を始め相当数の日本人の論文が方々に refer されていることも、つけ加えておいてよいことであろう。

(日大理工 都竹卓郎)