電話機用炭素粉の研究 — 無煙炭の熱分解 (II) —

久保田 精司*

Studies on Carbon Powders for Telephone Transmitter — Thermal Decomposition of Anthracite: Part II —

by Seiji Kubota

Fundamental Research Laboratory, Nippon Electric Co. Ltd.,
Kawasaki, Japan

For the purpose to clarify the effects of roasting atmospheres on the properties of carbon powders for telephone transmitter, powders (50~80 mesh) of purified anthracite are roasted in various atmospheres, viz., nitrogen, hydrogen, town gas, charcoal gas liberated from anthracite itself and vacuum.

Electrical, physical and chemical properties of the carbon powders thus obtained are investigated.

It is found that the powders obtained by roasting anthracite powders in the atmosphere of town gas are very stable against humidity and that they are most excellent as carbon powders for telephone transmitter.

1. 緒 言

電話機用炭素粉の焼成条件とその特性の関係については前報¹⁾で主として無煙炭の熱分解および焼成温度と特性の関係をのべたが、この他に炭素粉の性質に大きな影響を与えると思われる条件に焼成雰囲気がある。そこで筆者は利用出来るいろいろの雰囲気、すなわち窒素、水素、自己分解ガス、真空、特に都市ガスおよびその変成ガスによる焼成を行ない、その性質をしらべたところ、雰囲気炭素粉の性質に及ぼす影響がほぼ明らかになったので報告する。

2. 各種雰囲気焼成炭の特徴

炭素粉は非酸化性雰囲気で良質の無煙炭を熱分解することによって得られるが、既に前報で報告したとおり、非常に多量の分解ガスが発生するので焼成中の雰囲気を厳密に調整することはほとんど不可能である。雰囲気に関係する事項としては導入する非酸化性ガスの量、排気速度を初めとし、焼成試料の量、焼成温度、温度上昇速度等がすべて関係するので、これらの点を考慮して解析をせねばならぬ。筆者が検討した主な雰囲気は水素、窒素、真空、自己分解ガス、一酸化炭素、都市ガス、木炭

ガス等であり、これらの雰囲気焼成した炭素粉の性質の特徴を次にあげる。

2.1 水素 還元性ガスの代表的のものである水素は活性ガスで酸素、炭素などと、その温度に応じて反応する。

この雰囲気での焼成炭は一般に活性となり易い。1000℃以上の高温で十分焼成したものは特性が安定しているが、低温焼成のものは活性が大で、従って炭素粉の性質のうちで最も重要視されている吸湿率が大きくなり、その結果寿命も短い。また同じ水素雰囲気でも水素に多く触れる程、反応性が大きくなる傾向がある。

2.2 窒素 窒素ガス雰囲気焼成炭については前報でも述べたが性質は略々水素雰囲気のものに準じている。窒素は高温ではいろいろの元素と化合物をつくるが低温では比較的に不活性で、しかも炭素との反応性は小さい。従って生成した炭素粉は水素焼のものよりやや安定で、吸湿率もすくなく感度も安定している。

2.3 真空 酸化を防ぎ発生ガスを早急に除く点からは効果的である。この雰囲気での焼成炭は比較的の不活性であるが焼成温度の割に静抵抗が低く出る傾向がある。焼成温度と静抵抗の関係を温度上昇速度 300℃/h、最高温度保持 3 時間の条件で得られた炭素粉について示すと、Table 1 のとおりである。参考のため窒素雰囲気

* 日本電気(株)基礎研究所

Table 1 Typical properties of carbon powders roasted in vacuum or nitrogen.

	700°C	800°C	900°C	1,000°C	1,100°C	1,150°C
Static resistance (vacuum) (Ω)	160	95	79	70	60	
Adsorption of water (vacuum) (weight %)	4.96	2.20	0.48	0.07	0.07	
Static resistance (N_2) (Ω)	1,000	390	180	130	80	70

Table 2 Effects of the heating rate in the roasting process in vacuum on the properties of carbon powders.

	50°C /h	100°C /h	300°C /h	500°C /h
Static resistance (Ω)	115	110	75	48
Adsorption of water (weight %)	0.10	0.15	0.07	0.07

のものを併記した。また他の焼成法についてもいえることであるが、抵抗値は温度上昇速度に関係が深く、最高温度を1,000°Cとし速度を4段階に分けたときの結果を **Table 2** に示した。

石炭の熱分解に関しては前報でのべたように熱分解温度により分解状態が変わり、発生するガスの組成が変わる。

ホンゲイ無煙炭では低温では相当量の炭化水素類を発生するが高温になると炭化水素類は減少し、大部分は水素である。これらのガスは相互に、また石炭表面と反応しその性質を変えらると思われる。真空焼成炭も高温焼成のものは炭素粉特性が優れているので低抵抗用として有望である。

2.4 都市ガス 2.3 までのべた水素、窒素、真空焼成では雰囲気調整用に外部から送り込まれるガス中には炭化水素類が含まれていないため高温焼成炭になると面常に似かよった性質を示した。しかし都市ガスはメタンを主とする炭化水素類、窒素、水素、一酸化炭素および少量である酸化性ガスである炭酸ガスや酸素を含んでいる。したがって炉内は焼成時に温度に応じて極めて複雑な反応を起こしていることが予想される。事実この焼成炭は特異な性質を示す。その主な特徴は非常に活性が小さく、しかも種々の物理的、化学的、電気的の試験に対し平均した特性を示すことであるが、詳細は次節で記述する。

2.5 その他 以上のべた雰囲気の外に筆者の実験したものに酸化成分を取除いた木炭ガスおよび自己分解ガスがある。木炭ガスはそのままでは酸化性のガスを含むので不適当であるが精製すれば窒素ガス雰囲気のものと同様同等な性質の炭素粉が得られ、木炭ガスの発生が比較的容易であることを考えると注目に値する。

また従来最も多く使われた方法である炭素をまわりに詰め酸化を防ぎながら焼成する自己分解ガス焼成は簡易な方法であるが、焼成量、炉の大きさ、構造、温度上昇速度等により性質が相当変化する。一般に活性が大きくなり勝ちである。

この他にアルゴンや一酸化炭素も用い得るわけであるが一般的でないので省略した。

3. 都市ガス雰囲気焼成²³⁾²⁴⁾

都市ガスは混合ガスでその組成は複雑であり、しかも用途からして発熱量を重点にした管理が行なわれているので、その組成の細部については相当の変動が考えられる。しかし実際に生ガスを使って焼成した炭素粉の性質は他の焼成雰囲気のものに比較し安定している。例えばこの方法による50試料の平均値は静抵抗139 Ω 、吸湿度0.05%でその偏差も小さく全数良品であった点を考慮すると実用的には十分使用出来ることが明らかとなった。しかし細かくみると多量の炭化水素類と酸化を促進する酸素炭酸ガスを含むため、ガスを変成したり送入量を変えると炭素粉としての性質を種々変えることが出来る。ガス組成と炭素粉の性質との関係については次の実験により概ね明らかになったのでそれらについてのべる。

3.1 都市ガスの加熱変成

都市ガスは常温では各種成分からなる混合ガスであるが加熱すると熱分解や相互反応を起こし、その組成が変

Table 3 Typical compositions of town gas heated at various temperatures in the range 400~1000°C.

	Original	400°C	600°C	800°C	900°C	1,000°C
CO ₂	5.2	6.4	6.4	6.0	6.6	5.0
C _m H _n	2.4	2.1	2.0	2.0	0.8	0.0
O ₂	2.8	1.9	0.4	0.4	0.4	0.6
CO	14.4	16.2	14.4	14.8	16.8	16.2
H ₂	31.2	29.5	29.4	29.0	32.2	35.7
CH ₄	15.9	15.7	16.8	17.2	15.2	13.7
N ₂	28.1	28.2	30.6	30.6	28.0	28.8

わる。

Table 3 は加熱部 150mm, 石英管の内径 33mm の電気炉に都市ガスを 200~250 cc/min 流し, 炉温を 400~1,000°C の各温度に保持したときのガスを逐次ヘンペル法により分析した結果である。表から重炭化水素, 酸素は高温になるに従い減少し, メタンも相当高温になって熱分解し始めて減少している。これに対し水素, 一酸化炭素は高温で次第に増加している。

3. 2 酸素, 炭酸ガス, 水分の除去

都市ガス焼成で炭素粉の性質に最も影響すると思われる酸素, 炭酸ガス, 水分の除去に関して検討した。

3.2.1 酸素, 炭酸ガスの除去 酸素, 炭酸ガスは焼成時炭素粉を酸化して活性を増すと考えられる。したがってこれらの酸化成分は変成又は除去する必要がある。

Table 3 で既に加熱による各成分の変化状況を示したが以下に更に酸素の含量が比較的にかつた都市ガスにつ

Table 4 Variation of O₂ and CO₂ contents in town gas (containing an abnormally large amount of O₂) caused by heat-treatments at various temperature.

	Original	300°C	400°C	550°C	600°C	800°C	1,000°C
O ₂	9.00	9.30	9.80	0.91	0.29	0.15	0.07
CO ₂	1.50	1.95	1.80	2.85	3.20	2.63	2.48

Table 5 Variation of O₂ and CO₂ contents in town gas heat-treated at various temperatures by flowing through a furnace filled with carbon.

	Original	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	1,000°C
O ₂	6.30	6.36	1.82	0.20	0.00	0.00	0.00
CO ₂	2.80	2.91	4.20	4.58	3.87	3.29	2.92

Table 6 Variation of O₂ and CO₂ contents in town gas caused by passing through (KOH+a pyrogallol) solution.

	Original	Pyrogallol
O ₂	6.0	3.4
CO ₂	2.6	0.03

Table 7 Contents of O₂ and CO₂ in town gas heated at 500~800°C and then passed through solid KOH tower

	500°C	600°C	800°C
O ₂	1.80	0.36	0
CO ₂	0	0	0

いて特に酸素と炭酸ガスに注目して変成結果をながめてみる。その一例を **Table 4** に示す。表から酸素含量が相当多い場合でも 550°C の加熱で大部分が変成されている。これに対し炭酸ガスは若干増加している。

次に変成炉の中に高温焼成済の炭素粉を入れ, 前と同様加熱変成したときの酸素, 炭酸ガスの変化状況を **Table 5** に示した。**Table 5** でも 600°C で酸素の含量は非常にすくなくなり, 700°C 以上ではほとんど認められなかった。炭酸ガスは前の結果もほぼ同じで中間で若干増加し, より高温になると低下している。いずれにせよ炭素の間を通した効果は明らかにあらわれている。

次に変成と吸収剤を併用する場合に対処して吸収剤の効果を調べた。酸素の吸収剤は焦性没食子酸のアルカリ液が用いられるが, この液を 100 cc 宛 2 個の洗気瓶に入れ, この中を 300cc/min で都市ガスを通したとき変成の前後のガスの酸素と炭酸ガスの含量を **Table 6** に示した。また炭酸ガスを吸収するために加熱変成した都市ガスを苛性カリの 20cm の固体層を通過させたときの酸素, 炭酸ガスの含量を **Table 7** に示した。

これらの結果より酸素を多量に含む都市ガスよりピロガロールによる酸素の除去は完全でないが, 炭酸ガスは固体, 液体を問わず苛性カリでほぼ完全に吸収出来る。

3.2.3 水分の除去 都市ガスは相当量の湿気を含むことは容易に考えられることであるが, 大きなベルに一定量のガスを流し, その中に乾湿球度計ならびに毛髪湿度計を入れて関係湿度を測定した結果は約60%であり, 秤量瓶による吸収法による結果は65%であった。次に吸収剤としてアドソール (50φ×200 mm 2 本), アドソール+五酸化磷 (35 φ×350 mm), 及びシリカゲル (30 φ×400 mm) に流速 500 cc/min の都市ガスを流したときの湿度は30分後それぞれ35, 20, 38%でやや不十分であるが相当脱湿されていることが明らかになった。

3. 3 ガス変成の炭素粉特性への影響

3.2 で変成した各種ガスを使って焼成した炭素粉の特性を **Table 8**, **Table 9**, に示す。**Table 8** は **Table 3** のガスによる焼成炭の特性で, (a) 静抵抗は 800°C 付近を境として高温のものが高い。(b) 耐水, 劣化試験結果はやはり変成温度の高いガスのものが悪い。(c) 吸湿率はさほど差がないが 1,000°C のように高い変成温度のものは急に大きくなっている。**Table 9** の結果は **Table 4, 5, 6** のガスより更に苛性カリで炭酸ガスを除いたガスおよび無処理ガスにより焼成した炭素粉の試験結果である。この表から無処理ガスは耐水, 劣化試験は良好であるが吸湿率がやや大きい。**Table 8** では吸湿率が比較的小さいが無処理でも酸素量がすくないことがあるのでこの影響による差と考える。これに対し加熱変成したもの

Table 8 Properties of carbon powders roasted at 1000°C in town gas heat-treated at various temperatures.

	Original	400°C	600°C	800°C	1000°C
Initial static resistance (Ω)	139	137	132	140	167
Static resistance after the immersion test in water (Ω)	172	175	262	288	432
Static resistance after the test of forced electric current and stirring (Ω)	255	292	260	325	363
Adsorption of water (weight %)	0.06	0.01	0.06	0.07	0.21

Table 9 Properties of carbon powders roasted in town gas purified by heat-treatments or by passing through the pyrogallol solution.

	Original	800°C (Carbon)	800°C	pyrogallol
Initial static resistance (Ω)	106	101	109	106
Static resistance after the immersion test in water (Ω)	186	255	264	140
Static resistance after the test of forced electric current and stirring (Ω)	156	125	182	225
Adsorption of water (weight %)	0.24	0.03	0.04	0.12

Table 10 Properties of carbon powders roasted in town gas containing vapors of various organic substances.

	Benzol	Ethyl-alcohol	Aceton	Carbon-tetra-chloride	Methyl-alcohol
Initial static resistance (Ω)	102	115	103	112	107
Static resistance after the immersion test in water (Ω)	127	197	127	135	201
Static resistance after the test of forced electric current and stirring (Ω)	145	215	131	130	256
Adsorption of water (weight %)	0.02	0.05	0.16	0.07	0.16
Catalytic activity (cc)	0.96	1.08	1.87	0.62	1.29
Response (db)	+5.0	+0.2	-3.0	-1.4	+0.6

は何れも吸湿率は小さいが耐水劣化試験はやや悪くなっている。これに対し焦性没食子酸によるものは無処理ガスのものに準じているが吸湿率はやや改善されている。

また既に報告したことであるが加熱変成したガスを用いて焼成した炭素粉は耐水試験で口紙の赤変、磁選時の付着物の増大、静抵抗の増大、光沢の減少が認められる。

これらの実験事実を総合して考えると、加熱すると都市ガスに含まれる炭化水素類が減少し、または付着し難い状態に変るため炭素粉表面の被覆作用が減少したこと起因していると思われる。また 700~800°C の変成では炭化水素類の変化は比較的少く酸素や炭酸ガスの除去は比較的完全に行なわれるので吸湿率が小さく特性も安定しているものと考えられる。これに対し変成温度が高くなると酸素や炭酸ガスの除去は比較的完全であるが着炭現象の減少が大きく関係し特性がやや低下する。

次に都市ガスに水分が多く含まれていると、焼成した

炭素粉の吸湿率が大きく、過酸化水素分解力もまた大きい。またこのときは焼成炉内の汚損が大きくなるなど好ましくない影響があらわれるので除去する必要がある。

3. 4 都市ガスに有機物蒸気混入の影響

加熱変成した都市ガスを使って焼成した炭素粉は吸湿率は小さくなるが耐水試験が悪くなり過酸化水素分解力が大きくなる。これに酸化成分の除去効果と炭化水素類減少による影響のあらわれと考える。そこで炭化水素類を添加するため 900~1,000°C で加熱変成した都市ガスをベンゼン等の有機溶剤の中を通し炭化水素の蒸気を含有させ、このガスを使って焼成した炭素粉の特性を **Table 10** に示した。表よりベンゾール、アセトン、四塩化炭素を含有させたものは耐水、劣化特性が大きく改善され、吸湿率も小さくなっている。これらのものは耐水試験で口紙の変色は認められず、特にベンゾール含有のものは着炭のため光沢が大きくなり銀白色を呈した。これに対しエチルアルコール、メチルアルコール含有の

ものは耐水、劣化特性がさほど改善されていない、沱紙が若干変色しているのが認められ、感度はほとんど低下していないことは着炭があまり進んでいない証拠と考える。またこの炭素粉の特徴の一つは過酸化水素分解力が非常に小さいことであり、これらの物質は活性の減殺作用があると認められる。

3.5 焼成温度と特性

都市ガスの組成の炭素粉特性への影響は前項までで概ね理解出来たので比較的良好な条件と思われる次の方法で炭素粉を焼成、焼成温度と特性の関係をしらべた。すなわち精選した石炭粉 (50~80メッシュ) 20 g を長さ 100 mm のニッケルボートに入れ、内径約 35 mm の石英管を有する電気炉に入れ、一端より 700°C (炭素) で変成したのち乾燥剤、吸収剤を通した都市ガスを 150 cc/分で流し、電気炉は 100°C/h で温度をあげ、最高温度で 3 時間保持した後冷却した。この方法で各種抵抗値の試料をつくり、試験を行なった。その結果を Fig. 1 より Fig. 6 までに示した。

なお試験は炭素粉材料仕様書⁵⁾に準拠した。

3.5.1 静抵抗 焼成温度と静抵抗の関係は Fig. 1 に示すとおり他の焼成雰囲気準ずるがやや急激に抵抗が減少している。これは炭素粉表面への着炭の影響と考えられる。

Fig. 1 Relation between static resistance and the roasting temperature

3.5.2 耐水試験 一定時間水に浸漬したのち乾燥して静抵抗をはかる本試験では不純物の影響が大きいようであるが、都市ガス焼のものは Fig. 2 に示すように水素焼のものにくらべ抵抗変化が少なく安定である。これは不純物の溶出がおさえられ表面へ抵抗の高い皮膜の形成が起こらなかったためと考えられ、都市ガス焼の大きな特徴である。

Fig. 2 Variation of static resistance caused by the immersion test in water as a function of original static resistance.

Fig. 3 Relation between original static resistance and static resistance after the deterioration test of forced electric current and stirring.

3.5.3 劣化試験 機械的、電気的衝撃を 4 時間与える本試験の結果は Fig. 3 に示すとおり抵抗値により若干の相違はあるが約 70% の抵抗増大が認められ、他の雰囲気と特別変わったところは認められなかった。

3.5.4 感度 炭素粉の感度はパイロメーターを使って測定するが、その結果は水素雰囲気焼成品と大差なく、能率感度では略々一定値を示すことは Fig. 4 に示す通りである。ここで低抵抗品がやや悪いのは高温焼成のために過度の着炭を起こしたための感度低下と考える。

3.5.5 雑音 Fig. 5 に抵抗値と雑音の関係を示したが、これでは水素や窒素雰囲気のものと特に変わっていない。しかし着炭が進んだものは化学的に不活性で吸湿による影響はうけにくく、その他の影響も加わって総体的に見ると若干良好である。

3.5.6 吸湿率 水素雰囲気焼成炭では吸湿率を 1% 以下にさげるには相当高温で極めて注意深く焼成する必要があるが、都市ガスでは Fig. 6 からわかるように 750

Fig. 4 Relation between response and original electric resistance of carbon powders. The values of efficiency is estimated from the values of response and resistance measured by a vibrometer.

Fig. 5 Relation between noise and original static resistance.

°C 以上の高温で焼成すれば吸湿率は非常にすくなくなり、前にのべたように過酸化水素分解力もほとんどなく、極めて安定な炭素粉といえる。

以上都市ガス雰囲気焼成炭の抵抗値と諸特性の関係について検討したが、要するに都市ガスは混合ガスでしかも炭化水素類を相当多量に含んでいるのでその影響が大きく出る。低温に於ける炭化水素類の吸着、中温に於ける着炭と吸着、高温に於ける着炭速度の増大が起こり、その結果として静抵抗の急激な変化、耐水試験成績の向上、劣化試験の良特性、感度や雑音に対する微妙な影響、吸湿性の減少等はこれらの結果としてあらわれたものと思われ極めて興味あるものである。

Fig. 6 Relation between roasting temperature and adsorption of water.

4. 結 言

以上各種焼成雰囲気炭素粉特性への影響に関して検討したが、電話機用炭素粉は粉体の接触抵抗を利用して、雰囲気炭素の僅かの差により生じた表面状態の変化は特性として大きな差としてあらわれる。

炭素粉の焼成は石炭の熱分解であり、自から多量のガスを発生するので雰囲気調整用のガスを送入しても、その雰囲気は両者の合成となり、炉内は非常に複雑な状態を呈することになり、各雰囲気と称しても調整用ガスと自己分解ガスの相互関係に十分留意しなければならない。

しかも最も鋭敏に特性に係する要因は酸化成分と分解して炭素を生ずる炭化水素類にあることが判明した。

都市ガスは非常に複雑な雰囲気であるが、これを變成することによって焼成炭の特性を変えることが出来る。

またこの雰囲気焼成法は水素雰囲気によるものが比較的に化学的に活性であるのに対し、非常に不活性であり、その上都市ガスは安価であること、どこでも入手出来ること、危険性が水素より少ないことと共に製品は電話機用としての特性が全般的に良好で量産用として興味ある焼成雰囲気である。

終りに臨み御指導を賜った名古屋大学教授野田稲吉博士、当社小林正次顧問、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、並びに実験に協力された部品工場の根本末吉、平野一郎の両氏に感謝致します。

文 献

- 1) 久保田：炭素投稿中
- 2) 麻生、久保田：電気化学協会 第 21 回大会 講演会予稿、昭29.4.26
- 3) 麻生、久保田：特許、No. 209686
- 4) 久保田：炭素材料研究会 第 5 回学術講演会 講演要旨、昭29.10.15
- 5) 電電公社：材仕12号 2 版、Feb.1955、材仕12号(暫)(昭和 39.2.25 受理)