と 68φ とでは定性的には大差なく略同様の特性であつた。

結 論

直径 68 耗厚さ 1 耗のものと、直径 48 耗厚さ 0.8 耗の二種類のパイルを用い $R-P$ 特性に及ぼす温度の影響を調べた、その結果は

1. 常温以上においては $R-P$ 曲線は両対数目盛のグラフ上では曲線の形状を不変の儘温度変化と共に上下に並行移動移動し、温度上昇は R を減少せしめる ($10^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲)。
2. 低温においては (-30°C 迄測定) 抵抗値が常温の場合に比してまちまちの値となり P の小さくなるにつれてバラツクが甚しくなる。
3. $R-P$ 曲線の傾斜を示す m が常温で 0.72

~ 0.73 であつたものが -20°C で且小さい圧縮力の所で 1 に近くなる事はパイルの接触点は plastic 変形をしており且低温においては表面に氷の薄層が生成しているものと思われる。

4. 低温においては P の小さい範囲では履歴現象が常温及高温に比して遙かに大きい。

本実験は当実験室の伊藤英俊、高橋民清両君の大なる助力に依つて行つた、茲にその労を謝す。

文 献

1. 一木利信: 日立評論 昭 28 年 9 月 p. 75
2. J. F. Archard: Contact and Rubbing of flat surfaces, pp. 981—988, No. 8 Vol. 24 1953 App. Phys.

炭 素 粉 の 吸 湿 性 に つ い て

日本電信電話公社
電気通信研究所

平林 久雄・豊田 博夫・柴田 宏之

On the Hygroscopicity of Carbon Powder

Hisao Hirabayashi, Hiroo Toyoda, Hiroyuki Shibata

(The Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation)

Abstract

Hygroscopicity of microphone carbon powder was measured by weight increase, after 4 hours' exposure at 30°C to moist air having 80% relative humidity. Experiments were made on the effect of pretreatment of anthracite by acid, temperature of heat treatment, and atmospheric gas. Carbon powder baked in hydrogen atmosphere, was found more hygroscopic than the one baked in nitrogen and in hydrocarbon gas, and this may be due to the reaction of hydrogen with carbon to form methane.

1. 緒 言

送話器用炭素粉の劣化には吸湿率が大きな関係を持つている。例えば各種の炭素粉を T-4 号送話器につめ、過負荷で 13 ヶ月試験した場合の抵抗増加を炭素粉の吸湿率について見ると第 1 図の如くで、吸湿率の大きいほど劣化の大きい事が結論された。¹⁾それ故吸湿率を如何に低減させるかは炭素粉焼成法のまず第一の問題である。

2. 吸湿率の測定法と諸因子の影響

以下に記す諸因子の影響を考慮し吸湿率は次の測定法によつた。

炭素粉 1 cc を内径 3 cm, 蓋までの高さ約 5 mm の秤量瓶にとり、 $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥後、 30°C 相対湿度 80% の容器中に 4 時間放置した場合の重量増加率を以て吸湿率を表わす。

1) 秤量瓶の形

秤量瓶の温度を充分室温と平衡させて秤量しても、瓶内の水蒸気の空気との置換及び凝縮にもとづく誤差がある。はじめ秤量の際瓶内は乾燥空気であるに対し、吸湿時 30°C 80% の含湿空気となり、冷却の際室温が低いと水蒸気の一部が凝縮し、冷却収縮分と凝縮分に相当するだけ室温 80%

第 1 図 炭素粉の吸湿率と1日当りの抵抗上昇値

の空気が瓶内に入る。気体密度を考えて計算すると、測定室温 0°C 、 30°C に対して各々 $+0.017$ 、 -0.017 mg が秤量瓶容積 1 cc につき誤差として生ずることが分る。それ故これを天秤の秤量誤差以下にするため容積は 5 cc 以下にする必要がある。

一方炭素粉層の厚さの吸湿率測定値に及ぼす影響を見ると厚さが 1.5 mm 以上であると吸湿の減少が現われる。吸湿率を 0.1% の桁まで正しく求めるに必要な試料の量 $1\text{ g} \div 1\text{ cc}$ と上の2条件から秤量瓶は前記の形が最適となる。

2) 乾燥温度

長時間吸湿させた炭素粉を熱天秤を用いて温度

第 2 図 乾燥温度と水蒸気脱着量

と重量減の関係をしらべた。第2図の結果を見ると 110°C では水蒸気は充分脱着していない、然らば一度吸湿した試料の吸湿試験結果は極めて過少の値となり、正しい値を得るためにはもつと高温の乾燥が必要の如くに思われる。それを確かめるため、長時間吸湿したものと焼成後五酸化リン上に保存したものを 110° 、 150° 、 200°C で同時に乾燥し、それについて吸湿試験を行つてみた。若し上に考えた如くならば第1表は $A=B=C=c>b>a$ になる筈であるのに、結果はABCに対し b 、 c が大きな値となつてゐる。これより見ると一旦吸湿した試料を 150°C 以上に加熱すると、水蒸気の脱着に伴い炭素粉の吸湿性そのものが変化すると考えられる。

又温度が更に高くなると酸化により吸湿性が著増する危険もある²。これらの点から考えて乾燥はやはり 110°C で行うのが吸湿率測定に適當している。

3) 吸湿時間

30°C 相対湿度 80% 中に試料を種々の時間放置して吸湿の時間的变化をしらべた結果を第3図に示す。大部分のものは吸湿率が4時間で略飽和

第 3 図 吸湿率の時間的变化

第 1 表 保存条件乾燥温度の吸湿率に対する影響

保 存 条 件	五 酸 化 磷 上			塩化アンモン飽和溶液上		
記 号	A	B	C	a	b	c
乾 燥 温 度 $^{\circ}\text{C}$	110	150	200	110	150	200
吸 湿 率 $\%$ (4 時間)	2.88	2.89	2.98	2.78	3.11	3.10

第 2 表 処理条件と吸湿率

	る つ ぼ			ボ ー ト		
焼成温度 (°C)	850	900	950	800	900	950
原 料 水 洗	4.24%	2.61	1.13	4.52	2.88	1.50
原 料 酸 洗	4.43	3.12	1.75	5.05	3.41	2.03

に近づくが、吸湿絶対量の大きなもの、或は表面に炭素皮膜をつけたもの等は長時間にわたり吸湿量が飽和しない傾向がある。しかし余り長時間になるのは操作の不便、外界温度の変化による誤差等の問題があるばかりでなく、接触抵抗で問題になるのは粒の最外層であつて、その点からはむしろ短時間の吸湿率を問題にすべきであるので、前述のように4時間を標準にとつた。

3. 焼成条件と炭素粉の吸湿率

上記の吸湿率が炭素粉の焼成法により如何に変わるかについて実験した結果を次に記すが、炭素粉の特性は原料無煙炭、その選炭、粉砕法、粒度等により異り、又焼成時の充填量、ガス流速其他の条件、炉より出してから取扱い等によつても異なるから、以下に示したものは之等を或一定に近い条件にした時の種々の因子の影響を見んとするもので条件によつては絶対値はかなり異なる事もあり得る事を注意する必要がある。

1) 焼成温度

ホンゲイ無煙炭を水素气流中に加熱し最高温度で3時間焼成した60~100メツシのものにつき、

第 4 図 焼成温度と吸湿率

吸湿率と温度との関係を第4図に示した。約800°Cに極大があらわれ、それ以上では温度と共に吸湿率が下り1100°Cで0.3%以下になる。尙第4図のみは約20時間吸湿させた値を記したものである。

2) 原料と其処理

原料としては無煙炭が最も少い吸湿率を与える。有機化合物の炭化生成物はこれに比べて吸湿率が大きく、例えばフェノールレジン炭化したものは1050°C焼成で1.6~3.8%の吸湿率であつた。

無煙炭を水洗だけしたものと、40%の硝酸で処理したものとその焼成品の吸湿率を比較した結果、第2表に記した如く酸洗により吸湿率の増す事が確められた。実用上この影響を更に大きくするのは酸洗原料を焼成した炭素粉の抵抗が低い事で、そのため吸湿率と静抵抗³⁾の関係で見ると第5図の如く、酸洗の悪影響が極めて大きい事が分る。

第 5 図 静抵抗と吸湿率

3) 雰囲気

酸素、水蒸気、炭酸ガス等の酸化性雰囲気が炭素粉の焼成に禁物なのは勿論であり、これらは吸

湿率にも著しい影響を与える事は前に報告した²⁾。その影響を除くため電解水素を熱した白金アスベスト、五酸化磷によつて精製したが、なお表面層にある炭素粉に対する影響があるらしい。これを確かめるため無煙炭をニッケルボートに薄い層にして入れたものと、黒鉛るつぼに入れたものとを上記の如く精製した水素を流しながら焼成しその吸湿率を測定した。結果は前掲第2表に示したが、検定の結果高度の有意差が結論された。それ故焼成は黒鉛るつぼ中で行う事がのぞましい。

次に水素と窒素の比較を行うために、黒鉛るつぼ中に粉碎水洗した無煙炭を詰め、上記のように精製した水素と、ピログロール、五酸化磷で精製した窒素を流しながら焼成した。結果は900°C以下の焼成では余り差がないのに、1000~1100°Cでは第6図の如く大きな差があらわれた。両者を比較した場合 O₂, H₂O 等の混入ガスは窒素の方が多し筈であるから、上の様な事実は水素が炭素表面と反応したためではないかと考えられる。即ち

第6図 水蒸気の吸湿率に対する影響

の反応の平衡恒数 $\log K_p = \log (p_{CH_4}/p_{H_2}^2)$ は Landolt の表によれば 900°, 1000°, 1100°C で各々 -1.41, -1.69, -1.93 であるから平衡状態では気体中のメタンの量は約 4, 2, 1% あることになる。実験の結果 1000°C 以上で差が顕著なのは低

温では反応速度が遅く平衡状態に遠いためと考えられよう。なお水素焼成、窒素焼成、を行つたものについて、炭素粉の抵抗その他の特性には差が殆どないから、上の差異は無煙炭の熱分解に対して雰囲気の影響するのではなく、炭化したものと雰囲気との二次的の反応と考えるべきものと思う。

上の逆反応を利用したのが炭素粉をメタン、⁴⁾ベンゾール、都市ガス⁵⁾等の中で焼成する方法で、これらの炭化水素から遊離した炭素が、炭素粉表面に皮膜を形成し、その結果出来たものは吸湿率少く劣化も比較的少い。しかしこの方法でも芯に炭素粉の吸湿性が大きいと長時間のうちに段々吸湿量を増す傾向があり、これは炭素皮膜の間隙から水蒸気が徐々に侵入することによるものと思われる。

結 び

以上の如く処理方法に検討を加えた結果 T-4 号送話器に使用する抵抗のもとで吸湿率 0.2% 以下のものを容易に得ることが出来るようになり、吸湿率の測定もそれ以下の微少の差異を論ずるに充分な程度に ($\pm 0.02\%$) 低減させることが出来た。これにより送話器の寿命の改良が相当期される訳であるが、第1図に見る如く吸湿率の少ないものでもその劣化にはかなりの差異があり、更に別の特性が追求さるべきであろう。即ち吸湿率の低減は炭素粉寿命改良の必要条件ではあるが充分条件ではない。

文 献

- 1) 平林, 豊田, 柴田: 電気三学会連合大会 (1954) 予稿 145
- 2) 平林, 豊田: 炭素 4, 2 (1954)
- 3) 平林, 豊田, 柴田: 炭素 3, 81 (1953)
- 4) R. O. Grisdale: J. Appl. Phys. 24 1082 (1953)
- 5) 麻生: NEC, No. 22, 15 (1954)

好評新刊 (学振)

学振第103委員会編

窯 炉 お よ び 炉 材 B 5 335頁
定価 500円

原爆災害調査報告書刊行委員会編

原子爆弾災害調査報告集 B 5 1,642頁
定価 2,200円

學術雑誌総合目録

自 然 科 学 欧 文 編	B 5 543頁 定価 1,200円
人 文 科 学 欧 文 編	B 5 215頁 定価 500円
自 然 科 学 和 文 編	B 5 297頁 定価 630円
人 文 科 学 和 文 編	B 5 250頁 定価 540円