

21. 鉛, 錫及びその合金の熱容量について

森田 志 郎, 千 原 學

I. 緒 言 高温度に於ける金屬及び合金の熱容量を系統的に研究せんとする目的で, 新に考案設計した實驗装置と, これを用いて實驗せる純鉛, 純錫及び鉛-錫二元合金についての二三の實驗結果を報告する。

II. 實驗装置及び方法 試料加熱爐は内徑30耗, 高さ370耗の磁製管にニクロム線を巻いた電氣爐で, その熱量計に對する熱的影響を遮斷する爲, 外周及び爐底に水套を取付けた。試料の加熱温度を均一にするため, 爐管中央に純銅の均熱體(外徑28耗, 高さ10)耗, 内徑12耗のパイプで, 上部を蓋で密閉する)を置き, この中に試料を懸垂する。加熱爐は熱量計の試料落下口直上に, 爐管がある様に垂直に置く。

試料は外徑約10耗, 内徑約8耗, 長さ約60耗の硬質硝子管に眞空封入して, 均熱體の上蓋に細いカントル線で懸垂し, 容器と共に熱量計の中に落下させる。試料の温度は均熱體にアルメル-クロメル又は銅-コンスタン熱電對を挿入して間接的に測定し, 所定温度に30分間以上保持した後, 懸垂装置のカントル線を電流によつて切斷し熱量計内に落下させる。

熱量計は内筒, 外筒及び外體から成る。

内筒は徑110耗, 高さ140耗, 厚さ0.25耗の純銅板製で, これに鍍銀して表面を充分研磨して仕上げる。この中に純銅網に鍍銀した試料受, ニクロム線輪及び蒸溜水約1kgを入れ, 温度は上記線輪に電流を流して任意に調節し, 硝子製攪拌器で常に一定速度で攪拌しつつ, $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ 日盛水銀寒暖計で水温を, ベックマン寒暖計で温度變化を測定する。

外筒は徑135耗, 高さ220耗の眞鍮板製で内面を鍍銀しよく研磨仕上げしたもので, この中に内筒を木製圓錐體で保持する。

外體は徑250耗, 高さ295耗, 厚さ10耗の壓縮パルプ製で, 外面は防水塗裝した。

外筒と外體との間に水を充し, この中にニクロム線輪, 水銀繼電器を挿入して, 室温と略と等しく保持して, 内筒の最終水温と外筒の水温との差が $\pm\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ 以内となる様に實驗開始時の内筒水温を, 各測定毎に豫め調節して置く。内筒水の温度は試料落下前20分間5分毎に, 試料落下後は15秒毎に測定し, 此の上昇温度より試料及び硝子の熱容量(Q_t)を求め, 次式より試料の熱容量(Q_s)を算出する。 $Q_s = Q_t - Q_n$ 但し Q_n は硬質硝子の熱容量である。實驗結果の再現性は實驗誤差が平均値の $\pm 0.25\%$ 程度であつた。

III. 實驗結果及び考察 (1) Q_n は硬質硝子の熱容量を $100^{\circ}, 300^{\circ}, 500^{\circ}\text{C}$ (最終水温 19°C)にて測定し, これから計算して求めた次の比熱實驗式より算出した。

$$C_p = 0.1665 + 4.195 \cdot 10^{-4}t - 3.048 \cdot 10^{-7}t^2$$

(2) 電解錫の熱容量を 100°C , 融點以下 $100^{\circ}, 50^{\circ}\text{C}$, 融點上 $10^{\circ}, 50^{\circ}, 100^{\circ}\text{C}$ (最終水温 19°C)にて測定し, 次の比熱式を算出した。

$$C_p = 0.05285 + 5.354 \cdot 10^{-5}t - 1.162 \cdot 10^{-7}t^2 (0^{\circ} \sim 232^{\circ}\text{C})$$

$$C_p = 0.04752 + 1.360 \cdot 10^{-4}t + 6.666 \cdot 10^{-7}t^2 (232^{\circ} \sim 332^{\circ}\text{C})$$

之を従來の測定結果と比較すると、固態では、Jaeger 及び Bottma¹⁾ の測定結果と大略一致しているが、一定値を與えたる Wüst 等²⁾ の式と異なる。融態では比熱が固態より小で温度上昇に伴い減る Wüst 等の結果と異なり、温度上昇に伴い増す Pionchon³⁾ の結果と一致しているが、融點直上の比熱はやや小さい。

(3) 電解鉛の熱容量は錫の場合と同様の温度にて測定し、次の比熱式を算出した。

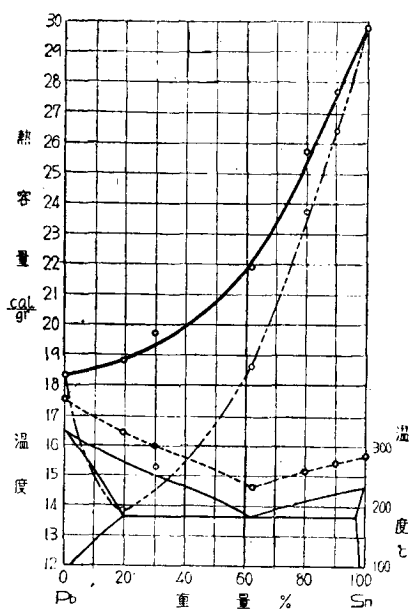
$$C_p = 0.0269_1 + 3.366 \cdot 10^{-5} t \quad (0 \sim 327^\circ\text{C})$$

$$C_p = 0.0422_7 - 1.044 \cdot 10^{-5} t \quad (327 \sim 427^\circ\text{C})$$

これを従來の比熱式と比較すると、固態では Naccari⁴⁾ の如く温度係数は正であるが、それが負である Wüst 等の式とは異なる。融態では Wüst 等の式と同様に温度係数は負であるが、絶対値は著者等の方が大である。

(4) Pb-Sn 系合金の熱容量は各合金の液相點上 50°C (最終水温 19°C) にて測定した。これらの結果をその状態圖と對照して第 1 圖に示す。

Pb-Sn 系合金の熱容量或いは混合熱については、H. Otto⁵⁾ 及び河上⁶⁾ 氏の研究がある。Otto は 500°C で混合法によつて合金の全熱量を測定して、成分金屬の熱容量の代數和との差を求めて之を混合熱とし、河上氏は直接法によつて混合熱を求めている。今かりに混合熱を Otto と同じ方法で求め、彼等の結果と比較すると次表の如く或る温度迄は混合熱は温度上昇に伴い小になる事が認められた。



第 1 圖 Pb-Sn 合金の熱容量

Sn %	H. Otto		河 上		森 田, 千 原	
	混合熱 Cal/gr	液相點迄の 温度差 °C	混合熱 Cal/gr	液相點迄の 温度差 °C	混合熱 Cal/gr	液相點迄の 温度差 °C
19.5	1.21	230	1.21	80	4.94	50
30.0	1.38	250	1.60	100	4.43	50
61.9	1.24	317	1.31	167	3.26	50
79.8	0.80	291	0.8)	141	2.04	50
90.0	0.47	280	0.47	130	1.30	50

(註) H. Otto, 河上の實驗結果は Cal/g-Atom を Cal/gr に換算したものである。

- 1) F. M. Jaeger & J. A. Bottema., Proc. Sect. Sci., Amsterdam, 35 (1932) 916.
- 2) Wüst, Meuthen & Dürrer; Iron Age, (1922) 218.
- 3) Pionchon, Ann. Chem. Phys., (6) 11 (1887) 33.
- 4) A. Naccari, Phy. Chem. Tabellen, (Landolt, Börnstein) 5. Anlage.
- 5) H. Otto, Zeit. Metallk. 28 (1936) 198.
- 6) 河上, 金屬の研究, 4 (昭和 2) 207.

(昭和 24 年 7 月 18 日 受理)