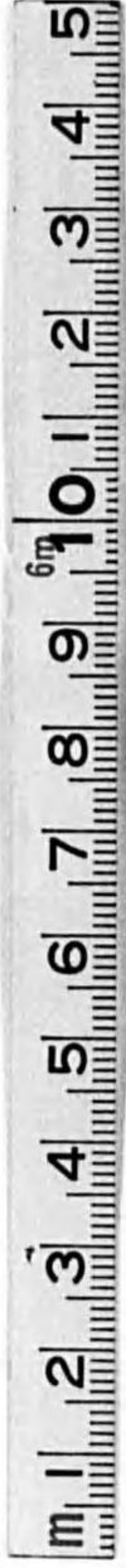




始



日本製鐵株式會社八幡製鐵所編
日鐵八幡製鐵所研究所研究九報告 第二十二卷 第二號
ピツ午の高温に於ける比熱と比重に就て 海野三朗

14.5
131

176
日鉄八幡製鉄所研究所

研 究 報 告

Vol. XXII No. 2

ピッチの高温に於ける比熱と比重に就て

日本製鉄株式会社 理事 理学博士 海野三朗

昭和十七年二月

八幡製鉄所

福岡縣八幡市

14.5
131

Vol. XXII No. 2 正誤表

頁	行	誤	正
2	下ヨリ9行目	n_{C_1}	n_{C_1}



ピッチの高温に於ける比熱と比重に就て

目 次

1 緒 言	1
2 試 料	1
3 測定状況	1
4 測定結果	3
(i) 比 熱	3
(ii) 比 重	6
(iii) 加熱及び冷却曲線	7
5 結 論	7



ピッチの高温に於ける比熱と比重に就て

日本製鉄株式会社 理事 理学博士

海野三朗

1. 緒言

ピッチの比熱及び比重はその成分に依りて一定せざる可く、従てそれ等に就ては未だ測定者の報告あるを聞かない。依て著者は一二のピッチにつき各温度に於ける比熱、従てその際の含有熱量を常温一気壓の下に於ける比重を測定し、それ等の近似値を求め以て熱的性質追求上の参考に資せんを企てたものである。

2. 試料

コールタールを蒸溜罐にて蒸溜し、アンモニア水、軽油、中油、重油、アントラセン油等の油分を溜出分離せしめたる後、罐中に残留せるものを普通にピッチ（タールピッチ）と稱してゐる。この物質中融点攝氏 60~70° のものを1號ピッチとし、75~85° のものを2號ピッチと稱してゐる。試料に供せられたるものはこの1號及び2號のピッチであつて、嚴密にはその都度成分に於ては多少の變化は免れないが長期に亘りての平均成分を示せば第1表の如くである。茲に1年間の平均は1年間に生産する各ピッチの平均値を云ふ意味である。

第1表 ピッチの平均成分（1年間の平均）

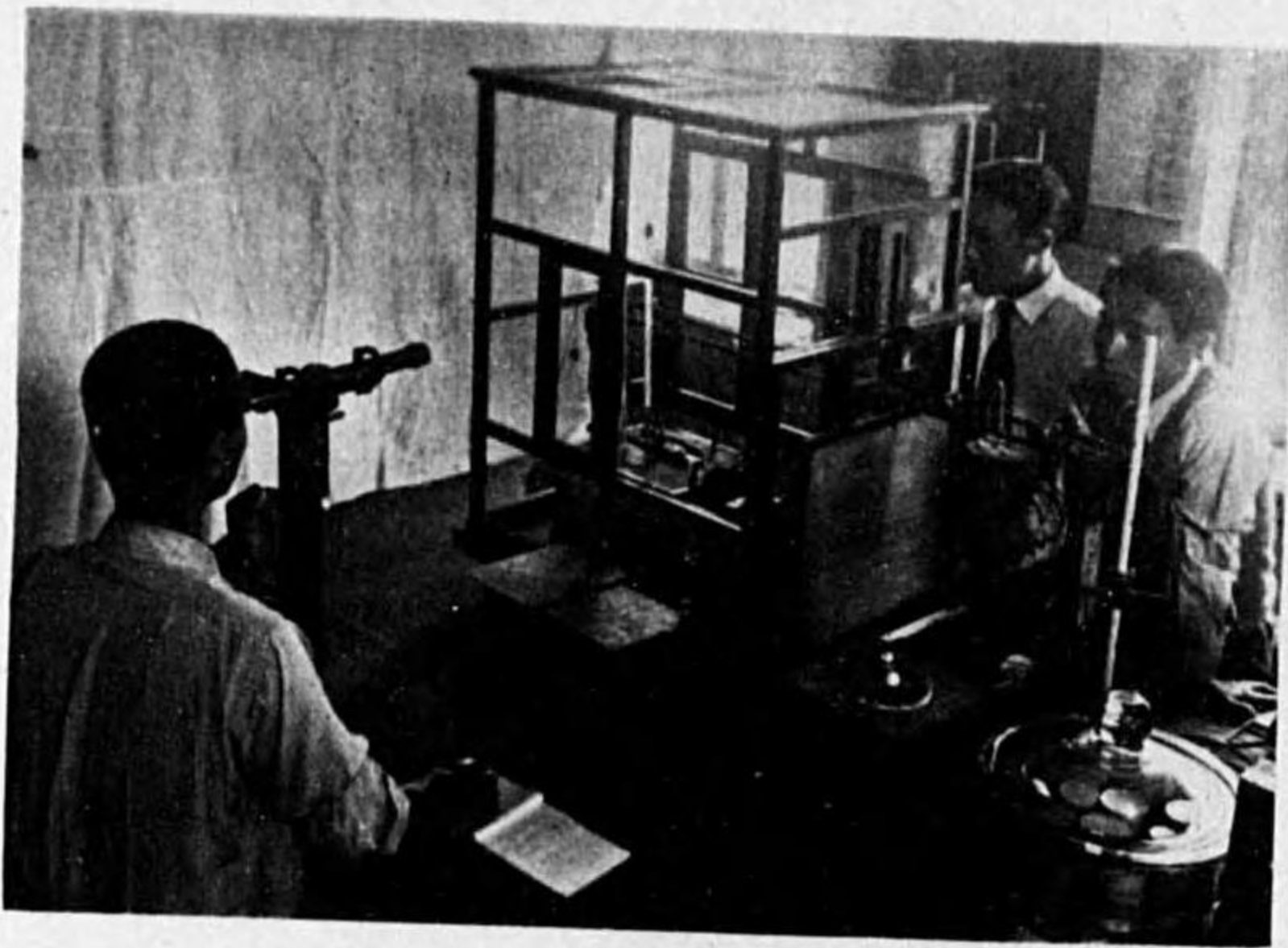
種別	比重	揮發分 wt %	灰分 wt %	固定炭分 wt %	遊離炭素 wt %	瀝青分 wt %	水銀法	
							軟化點	熔點
1號	1.267	55.24 %	0.09 %	44.67 %	19.22 %	80.69 %	63.6°C	64.2°C
2號	1.279	46.11 "	0.10 "	53.79 "	25.22 "	74.63 "	80.7 "	81.3 "

3. 測定状況

比熱測定は著者が既に發表せる混合法に依つた、その測定状況を第1圖に示した、試料の加熱は電氣炉に依り、又カロリメーターの温度の上昇はベックマン氏寒暖計によつた事は凡て前と同様である、軟化點低く温度の上昇に従ひ次第に粘着性を増すが故に、試料をニッケル製の容器内にて加熱し、その儘水中に投入して熱量計の温度の上昇を讀んだ、この際容器はそれに依りて何等の影響

(1) 海野, 製鉄所研究所研究報告, 5 (1925) No. 2; 13 (1934), No. 2; 理科報告 23 (1935), 665

第 1 圖 比 熱 測 定 装 置



なきを確め且つ容器の含有熱量は前以て精密に算出しビッチの比熱計算に補正を施した。加熱温度上昇するに従て益々溜出する成分は異なるから是を常温に持ち來せるべきの比重は是に應じて變化すべきである、依て熱量計内に落下せる各温度の試料の常温に於ける比重をも併せて測定した。次

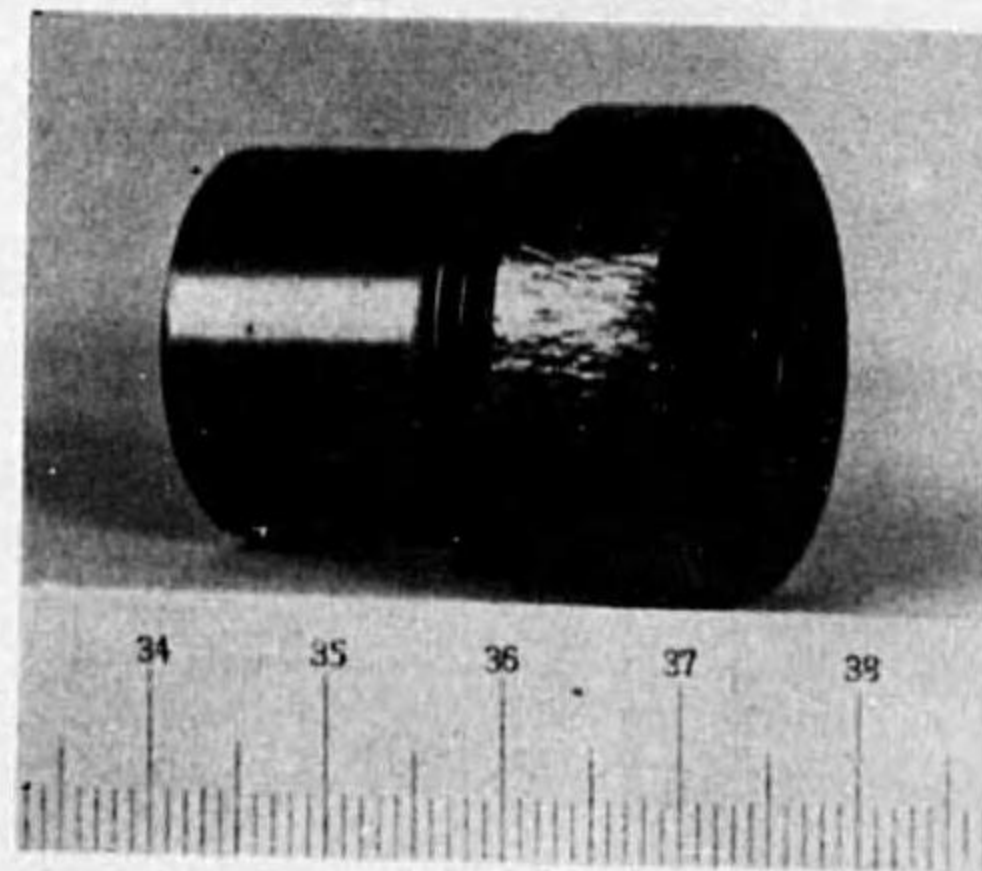
式はビッチの比熱の算出に用ひたる式である。硝子製の容器を用ひたる際は容器に接近して熱電對を電気炉中に挿入してその試料の温度をさし、この際にはその容器の比熱を考慮して補正を施せる事は勿論である。

ニッケル製の容器を用ひたる際は蓋の中央部には凹部を作りて熱電對を挿入した。高温の場合には硝子製の容器を用ひ、外界を遮断せざる事が大切である。これは溜出する蒸氣の比熱の影響を避くる事が最も大切であるからである。ニッケル製の容器の外観を第 2 圖に示した。

$$C = \frac{(W+w)(t_2-t_0) - nC_n W_n (t_1-t_2)}{m(t_1-t_2)}$$

- 茲に C = 加熱温度に於けるビッチの比熱
 nC_n = 加熱温度に於けるニッケルの比熱
 W = 熱量計の水の重量
 w = 熱量計の水當量
 W_n = ニッケル容器の重量
 m = 試料の投下後に於ける重量
 t_0 = 熱量計内の初めの水の温度
 t_1 = 試料の加熱温度
 t_2 = 試料によりて上昇せる熱量計の水の温度

第 2 圖 ニッケル製の容器



(1) 同上報告 6 (1926), No. 5

試料の成分はその原料によりて各々多少相異なるを以て各温度に數分間保たれたる後に於て、是を水中に投じ、その際の比重を測定した。若し加熱時間が各々異なればそれに應じて比重は多少相違すべきであらうが、本測定に於ては何れも殆んご同時間保持する事に勉めた。この際に於ては加熱温度によりて如何に比重が變化するかを知る事が出来る。次式は比重測定に用ひたる式である。

$$P_t = \frac{W}{W-W_1} S_w$$

- 茲に P_t = ビッチの t° に於ける比重
 W = 同試料の空氣中に於ける重量
 W_1 = 同試料の水中に於ける重量
 S_w = 測定温度に於ける水の比重

P_t は攝氏 4° の水に比較しての t° に於ける試料の比重である。本測定の場合に於ける t° は攝氏 $20 \sim 24^\circ$ の間であつた。

4 測 定 結 果

(i) 比 熱

斯くして行へる比熱測定結果の一部を第 2 表に示した。

第 2 表 測 定 結 果 の 一 部 (2 號)

m	t_1	t_0	t_2	t_2-t_0	$(W+w)(t_2-t_0)$
4.8144	200	24.401	26.601	2.200	1136.3000
$n C t_1$	W_n	$W_n(t_1-t_2)n C t_1$	$m(t_1-t_2)C$	C	$C t_1$
0.1097	45.5504	866.4401	269.8599	0.3232	64.64

同様にして得られたる結果を比重を集むれば第 3 表の如くである。測定に供せられたる試料の重量は 5~8 瓦前後のものである。

(1) 海野、製鉄所研究所研究報告 8 (1928) No. 4

第 3 表 測 定 結 果 (1 號)

加熱温度 (°C)	比 熱	比熱の平均値	含有熱量	比 重	比重の平均値
40	0.3214	0.3215	12.862	1.2639	1.2650
"	0.3194				
"	0.3239				
50	0.3247	0.3235	16.175	1.2652	1.2650
"	0.3209				
"	0.3249				
100	0.3435	0.3414	34.14	1.2678	1.2681
"	0.3394				
150	0.3510	0.3540	53.10	1.2810	1.2804
"	0.3570				
200	0.3681	0.3645	72.90	1.2915	1.2912
"	0.3610				
250	0.3687	0.3647	91.175	1.3023	1.3021
"	0.3608				
300	0.3690	0.3685	110.55	1.3089	1.3091
"	0.3680				

(2 號)

40	0.2786	0.2779	11.116	1.3010	1.3012
"	0.2781				
"	0.2772				
50	0.2800	0.2795	13.975	1.3020	1.3012
"	0.2788				
"	0.2799				
100	0.2911	0.2939	29.39	1.3056	1.3051
"	0.2968				
150	0.3028	0.3045	45.682	1.3164	1.3161
"	0.3063				
200	0.3159	0.3133	62.560	1.3271	1.3267
"	0.3097				
250	0.3177	0.3154	78.862	1.3361	1.3356
"	0.3132				
300	0.3154	0.3161	94.830	1.3410	1.3414
"	0.3168				

含有熱量

含有熱量と温度との關係を第 3 圖に示した。是によれば 1 號及び 2 號ピッチの 1 瓦が各温度に於て含有する熱量は温度に比例して増加し何れも直線を以て表はされる。1 號ピッチの含有熱量は 2 號のそれよりも常に大である。今 1 號ピッチの真比熱を $(\frac{dQ}{dt})_1$ 、2 號ピッチのそれを $(\frac{dQ}{dt})_2$ とすれば第 3 圖の直線よりして夫々

$$(\frac{dQ}{dt})_1 = \frac{94.375}{250} = 0.377$$

$$(\frac{dQ}{dt})_2 = \frac{80.855}{250} = 0.323$$

0.377 及び 0.323 を得る。純金属の融解後に於ける真比熱は常に夫々一定であるが、測定温度の範囲内に於てはこの場合に於ても真比熱は同様に夫々一定である。而して 1 號ピッチの真比熱は 2 號のそれよりも

$$0.377 - 0.323 = 0.054$$

各温度に於て 0.054 だけ大である事が分かる。著者が既に求めたるスラッグの含有熱量に比すればピッチの含有熱量は約 1.7 倍に近い。

平均比熱、平均比熱と温度との關係を第 4 圖に示した。

是によれば 1 號ピッチの平均比熱は 2 號のそれよりも常に大である。含有熱量、平均比熱を夫々 Q 及び C_m とし温度を t とすれば含有熱量 Q は $C_m t$ に等しいから

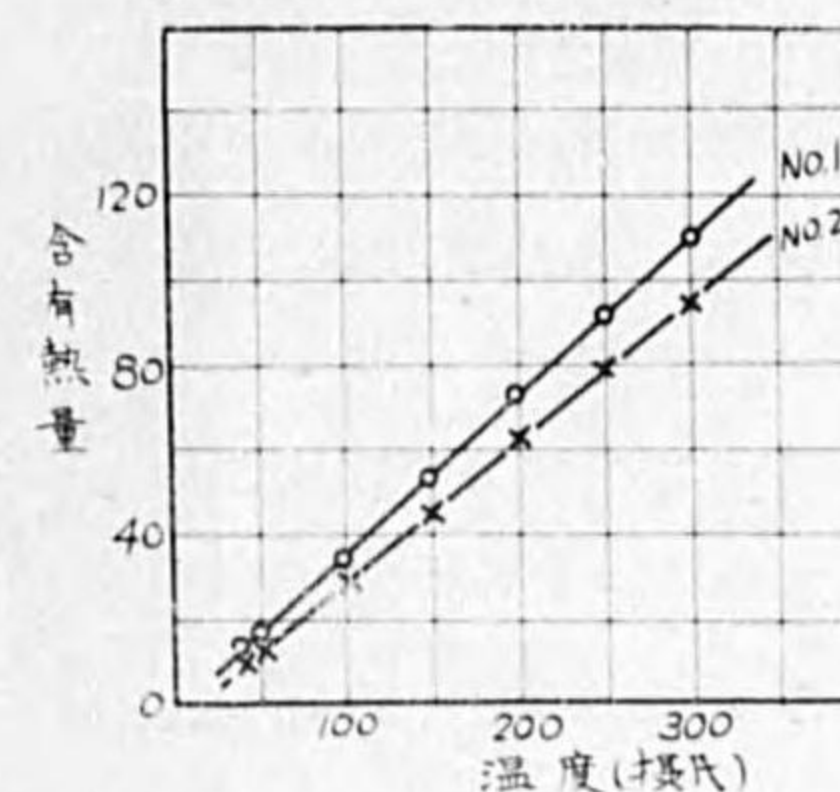
$$Q = C_m t$$

故に
$$\frac{dQ}{dt} = t \frac{dC_m}{dt} + C_m = K \text{ (一定)}$$

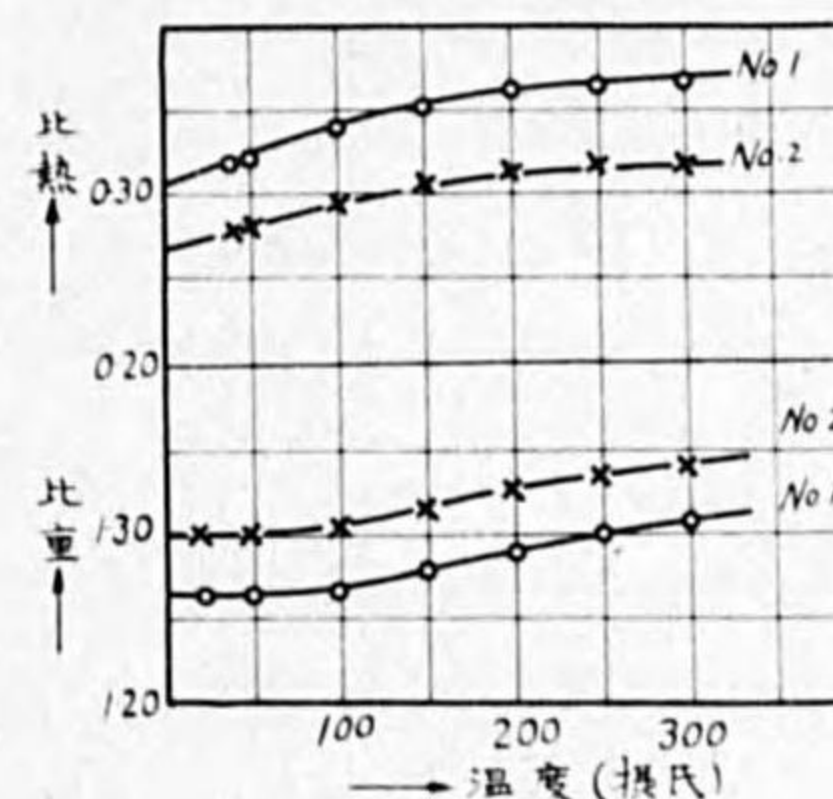
故に
$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{K - C_m}{t}$$

温度上昇すれば C_m は増加してゐる。それ故に $\frac{dC_m}{dt}$ を考ふるに t が増せばこの値はそれに従つて減じて行く。即ち平均比熱は温度上昇に従つてその増加する割合が減じて行く事が知られる。著者が求めたる高温に於ける炭の比熱の 100~300°C に於ける値を求むるに、この 1 號及び 2 號ピッチの比熱の間に来る事が知られる。又この平均比熱對温度曲線よりしてそれ等が零度に於ける平均

第 3 圖 含有熱量



第 4 圖 平均比熱と比重



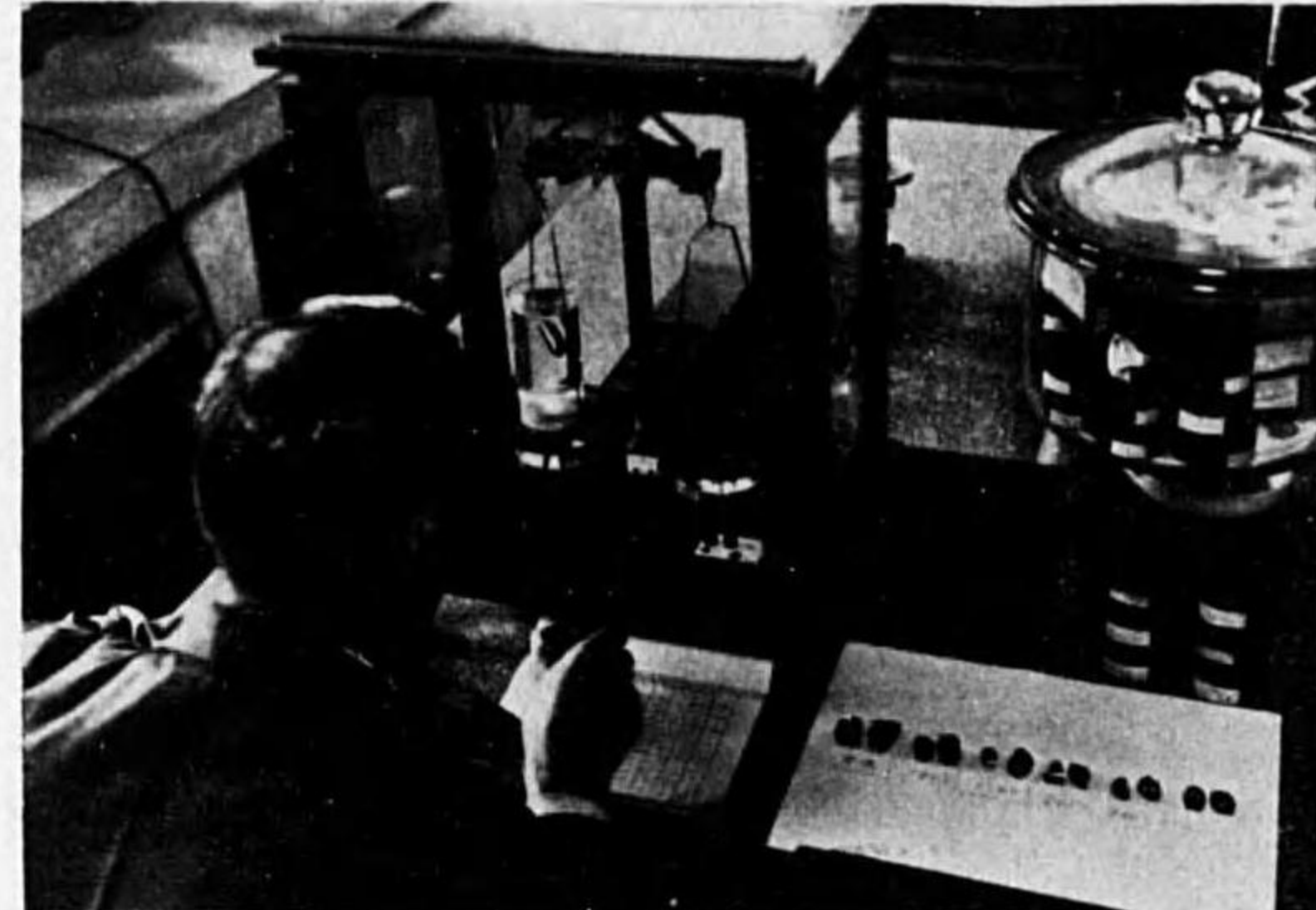
(1) 海野、理科報告
 (2) 海野、製鉄所研究所研究報告 7 (1927) No. 8
 (3) 海野、日鉄八幡製鉄所研究所研究報告 17 (1938) No. 4

比熱を曲線の延長より求めれば1号及び2号ピッチの比熱として夫々 0.306 及び 0.267 の値を得る。

(ii) 比 重

第 5 圖 比 重 測 定 状 況

比重測定の状態を第 5 圖に示した、1号及び2号ピッチの常温例へば攝氏 23~24° に於ける比重として夫々 1.2652 及び 1.3016 を得た。この結果を併せて第 4 圖に示した。是に依れば熔融し始むる 70~80° 附近迄はそれ等の比重は殆んど一定にして増減を認め難い。



併し熔融後試料を水中に投入して得たる試料の常温に於ける比重を求めれば、加熱温度の上昇に従って順次その比重は増加の傾向が認められる。加熱のために各温度に於て揮發し蒸溜せらるゝ結果益々比重が増加するものも考へられる。實驗毎に試料を更めたるは勿論である。ピッチの膨脹係数が知られていないが零度に於ける比重を知れば計算によりて求むる事が出来る。今第 4 圖に示せる比重對温度の曲線よりして零度に於ける比重を曲線の延長より求めれば1号及び2号ピッチの値は夫々 1.3023 及び 1.2660 を得る。依て次式よりしてピッチの線膨脹係数を算出してその概略の程度を示す事とした。零度及び t° に於ける比重を夫々 D₀ 及び D_t としピッチの線膨脹係数を x とすれば

$$D_0 = D_t (1 + 3xt)$$

なる關係がある。然るにこの際に於ては平均として t = 22 であり且つ次の値であるので

$$\begin{array}{l} \text{1号ピッチ} \begin{cases} 0^\circ & \dots\dots\dots 1.3023 \\ t^\circ & \dots\dots\dots 1.3016 \end{cases} \\ \text{2号ピッチ} \begin{cases} 0^\circ & \dots\dots\dots 1.2660 \\ t^\circ & \dots\dots\dots 1.2652 \end{cases} \end{array}$$

是より1号及び2号ピッチの線膨脹係数を夫々 x₁ 及び x₂ とすれば上式に比重の値を適用する事によりて

$$x_1 = 0.0000082 = 8.2 \times 10^{-6}$$

$$x_2 = 0.0000093 = 9.3 \times 10^{-6}$$

即ちピッチの線膨脹係数は 8.2 × 10⁻⁶ ~ 9.3 × 10⁻⁶ の範圍であり鉄の線膨脹係数に比すれば桁が一

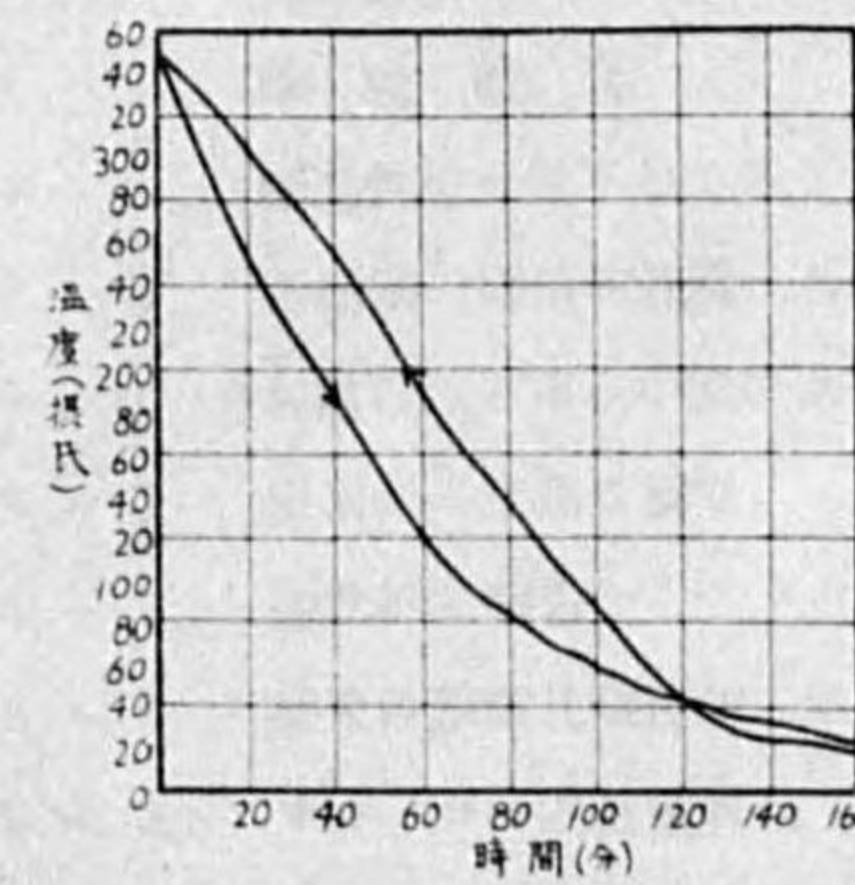
(1) 海野, 製鉄所研究所研究報告 7 (1927) No. 9

つ下であるから更に小さいものである。従て熔融に至る迄は著しき膨脹を認められざる性質である事が分かる。又1号ピッチは2号ピッチの比重よりも各温度に加熱せるものゝ値は常に小であつて大體に於て兩曲線は平行であり、平均比熱は反對になつてゐる。ピッチの常温に於ける比重は 1.2652~1.3016 であるから 炭炭の真比重⁽¹⁾ 1.7343 に比すれば平均として約 0.445 程小である。

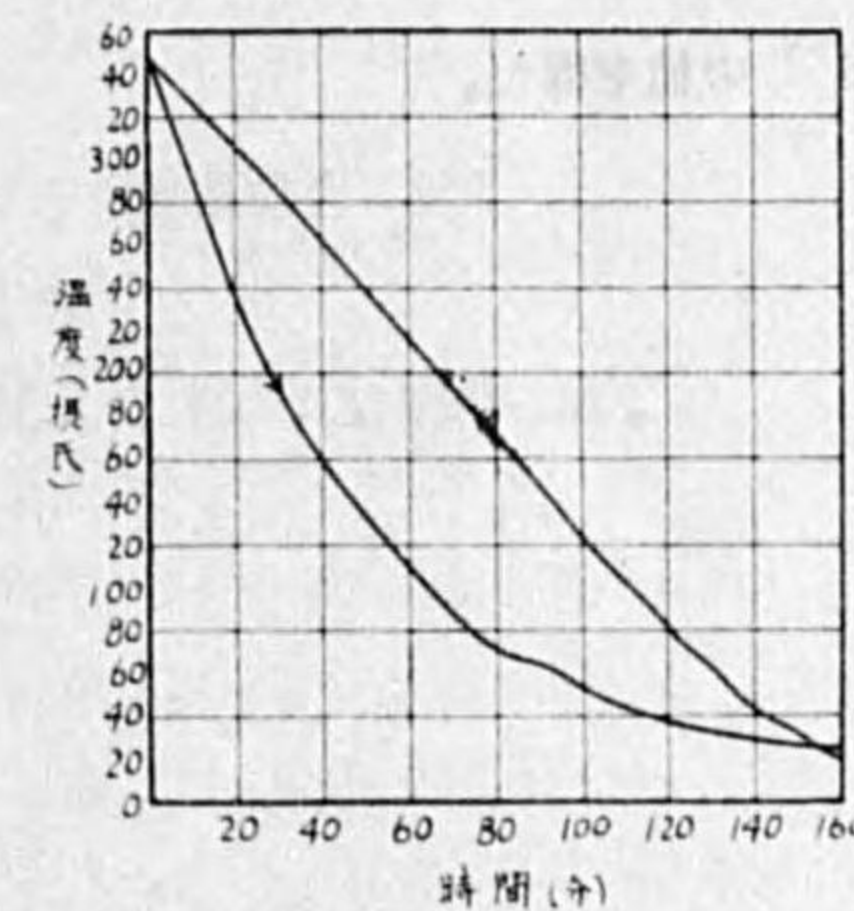
(iii) 加熱及び冷却曲線

試料約 20 瓦を硝子の試験管に入れ、その中に硝子管にて包める熱電對を挿入して之を電氣炉中に納め徐々に加熱して 350° に到り、之より又徐々に炉中にて冷却を行ひ、加熱及び冷却曲線を得た。温度は毎分読みを採つた。その結果を第 6~7 圖に示した。之によれば第 6 圖に示せる1号ピッチに於ては冷却に際しては 54° 及び 64° 附近に於て、又加熱に於ては 78° 附近に於ては多少の停止點を覺しきを認め得るも甚だ微弱にして總じて滑かなる曲線である。又第 7 圖の2号ピッチに於ては冷却では 64° に於て又加熱にては 74° に於て微弱なる停止點を覺しきものを認め得るも總じて曲線は1号の場合と同様滑かである。この滑かである事云ふ事は、純金屬の場合の如くに一定の

第 6 圖 加熱及冷却曲線 (1号)



第 7 圖 加熱及冷却曲線 (2号)



温度に於て熔融するものでない事を示してゐる。即ち温度の上昇に従て徐々に軟化し始むるものであり、含有熱量對温度の關係より知らるゝ如く、熔融に際しては普通の物質の融解の如くに特別の熱量を要しない事云ふ事である。それ故に液體より固化するに際しては又特別に熱の放散が無い。従て外界の温度降下するに従ひ、順次に冷却してその温度は降下するものである事云ふ事が知られる。即ちピッチに於ては融解熱は認められない事云ふ事である。

5. 結 論

(1) 1号及び2号ピッチの比熱を混合法によりて 300°C 迄求め、且つ各温度に保てる試料の常

(1) 海野, 製鉄所研究所研究報告 17 (1938) No. 4

温に於ける比重を測定した。

(2) 加熱温度上昇するに従ひ、それ等の平均比熱は増加するが温度上昇すれば順次その増加の割合は減少する。

(3) 含有熱量對温度の關係は1號及び2號ピッチ共に直線的である。従て眞比熱は常温より300°迄は夫々一定で0.377及び0.323なる値を有する。

(4) 常温より70~80°附近迄は比重の變化は極めて小であるが、之より300°迄は加熱温度の上昇に従て順次その値を増加する。

(5) 加熱及び冷却曲線よりしても融解點に於ては著しき變化を認められない。之は液化及び固化に際しては更に熱の吸収及び放散は認め難い程小であること云ふ事で、平均比熱及び含有熱量に於て變化を認められない事實とよく一致する。

(6) ピッチの液化及び固化の現象は、温度の函數と見るべきで時間の函數と考へる事は出来ない。純金屬等の場合は全く相違せる現象である事が知られる。

(7) 零度及び1°に於ける比重よりして1號及び2號ピッチの線膨脹係數として 8.2×10^{-6} ~ 9.3×10^{-6} の値を得た。



八幡製鉄所研究所既刊研究報告目次

卷 號	研 究 事 項
1 - 1	一、發 刊 の 辭 二、フェロマンガニース電氣冶金研究報告 三、各種耐火物並に岩石の熱傳導率、比熱、密度及膨脹率の決定に就て
2 - 1	一、高温度に於ける耐火物の熱的性質に就て 二、各種鉄鑄物並に合金の「シュリンケージ」に就て 三、第3及第4焙鑛炉吹卸調査及其内容物研究報告
3 - 1	一、ランタナムの原子量測定 二、石炭中に含有せらるる硫黄化合物の研究 三、炭素鋼4種に對する熱間硬度試験 四、鉄線の電氣抵抗と其不純物との關係に就て 五、壓延中ロールの温度分布に就て
4 - 1	鋼 塊 研 究
4 - 2	鹽基性耐火材としての「マグネサイト」の加熱變化に就て
4 - 3	各種鋼の機械的性質に及ぼす温度の影響
5 - 1	加熱に因る珪石の膨脹曲線と珪石煉瓦2,3種の試験結果に就て
5 - 2	炭素鋼の比熱に就て
6 - 1	砂鉄研究報告
6 - 2	變質砂鉄磁化焙燒並に磁選別研究
6 - 3	チルドロール材質研究(第一)
6 - 4	熱的方面より見たる2,3の作業狀況
6 - 5	一、テルリウムの融解熱並に變態熱量測定 二、ニッケル及コバルトの變態熱に就て 三、數種の金屬の融解熱並に高温に於ける比熱に就て 四、數種の金屬の融解熱並に變態熱量に就て
6 - 6	築炉用保温煉瓦の熱絶縁力に就て
6 - 7	副産物捕集式瓦斯發生炉に關する研究報告
6 - 8	各種骸炭反應率測定報告
7 - 1	一、低速瓦斯流量測定に就て 二、筑豊石炭の灰分と發熱量との關係に就て

- 7-2 煉瓦焼成に就ての 2, 3 の考察
- 7-3 一、D 鋼材研究
二、冷間加工を受けし鋼線及鋼板の靱熱弾性
- 7-4 一、新設第 2 瓦斯送風機 (1,800 馬力) 並に餘熱回収装置の
試験報告 (其一)
二、同上 (其二、瓦斯ホルダーに就て)
- 7-5 壓延中チルドロールの内部温度分布及膨脹に就て
- 7-6 珪化物炭素定量法に就て
- 7-7 チルドロール材質研究 (第二)
(チルドロール及セミチルドロール比較研究)
- 7-8 一、2, 3 の工具鋼及特殊鋼の比重測定
二、2, 3 のスラッグの高温に於ける含有熱量並に比熱に就て
- 7-9 一、純鉄に於ける A_4 變態熱量に就て
二、炭素鋼の拉伸に依る比重の變化並に他の 1, 2 の性質に就て
三、燃料經濟より見たる鋼塊の冷却に就て
- 8-1 銅の鋼に及ぼす影響に就て
第一章 軟鋼に及ぼす銅の影響の探究
第二章 銅鋼材の熱脆性の成因研究
- 8-2 鉄及鋼中に於ける窒素に関する研究
- 8-3 石炭の着火温度と蒸發倍數との關係に就て
鏡豐石炭の灰分と發熱量との關係に就て
- 8-4 2, 3 の工具鋼及特殊鋼の比重に就て
- 2-5 反射炉の熱能率に就て
- 8-6 小形工場加熱炉の熱能率とその熱的考察に就て
- 8-7 2, 3 の硬度數に就て
- 8-8 純鉄の高温に於ける比熱に就て
- 8-9 鋼片の加熱速度に就て
- 9-1 鉄及鋼中に於ける窒素に関する研究
(I) 純鉄の窒化機構に就て
- 9-2 各種珪石の變態熱量と變態膨脹の決定
- 9-3 骸炭用石炭の熱的諸性質に関する研究

- 9-4 壓延工場に於ける 2, 3 の加熱炉の熱能率に就て
- 9-5 デューコール鋼研究
- 10-1 チルドロール材質研究 (第三)
(基本的諸性質の研究)
- 10-2 軌條横裂の研究
- 10-3 平炉の熱能率及び精煉に就て
- 10-4 加熱炉の熱能率と炉幅に就て
- 10-5 廢棄瓦斯の利用に就て
- 10-6 鑄鉄製ロールの熱處理に就て
- 10-7 鉄及鋼の窒化に関する研究
(炭素鋼の窒化機構に就て)
- 11-1 熔鑄炉瓦斯の利用及び配布に就て
- 11-2 半軟鋼質特殊管材の材質研究
- 11-3 鑄鉄製ロールに及ぼす製造状況の影響
- 11-4 高張力鋼板のプリスターに就て
- 11-5 製鉄製鋼用原料の熱量分析及その品位に就て
- 11-6 製鋼用各種「ドロマイト」の品位の判定と其應用結果に就て
- 12-1 外輪の材質研究
- 12-2 珪素鋼板の電磁氣其他の性質に及ぼす壓延の影響及び焼鈍の効果に就て
- 12-3 チルドロール材質研究 (第四)
(合金チルドロールの研究)
- 13-1 金屬鉄と共存する酸化鉄の分離定量法に就て
- 13-2 鉄炭素系合金の高温に於ける比熱並に相の變化に伴ふ熱量の變化に就て
- 14-1 高炉セメント及び鑄滓パラスの性質に就て
- 14-2 高温度に於ける鉄鋼の酸化並にスケールの構造に就て
- 14-3 球狀「セメントタイト」組織を呈する高炭素鋼の窒化に就て
- 15-1 合金「チルドロール」の研究
- 16-1 縁付鋼塊の研究
- 16-2 鋼材工場に於ける熱經濟の數例に就て
- 16-3 鉄、セメントタイトの酸化及び酸化鉄の二三の性質に就て
- 16-4 鋼材工場に於ける熱經濟並に焼減りに就ての考察

八幡製鉄所研究所既刊研究報告目次

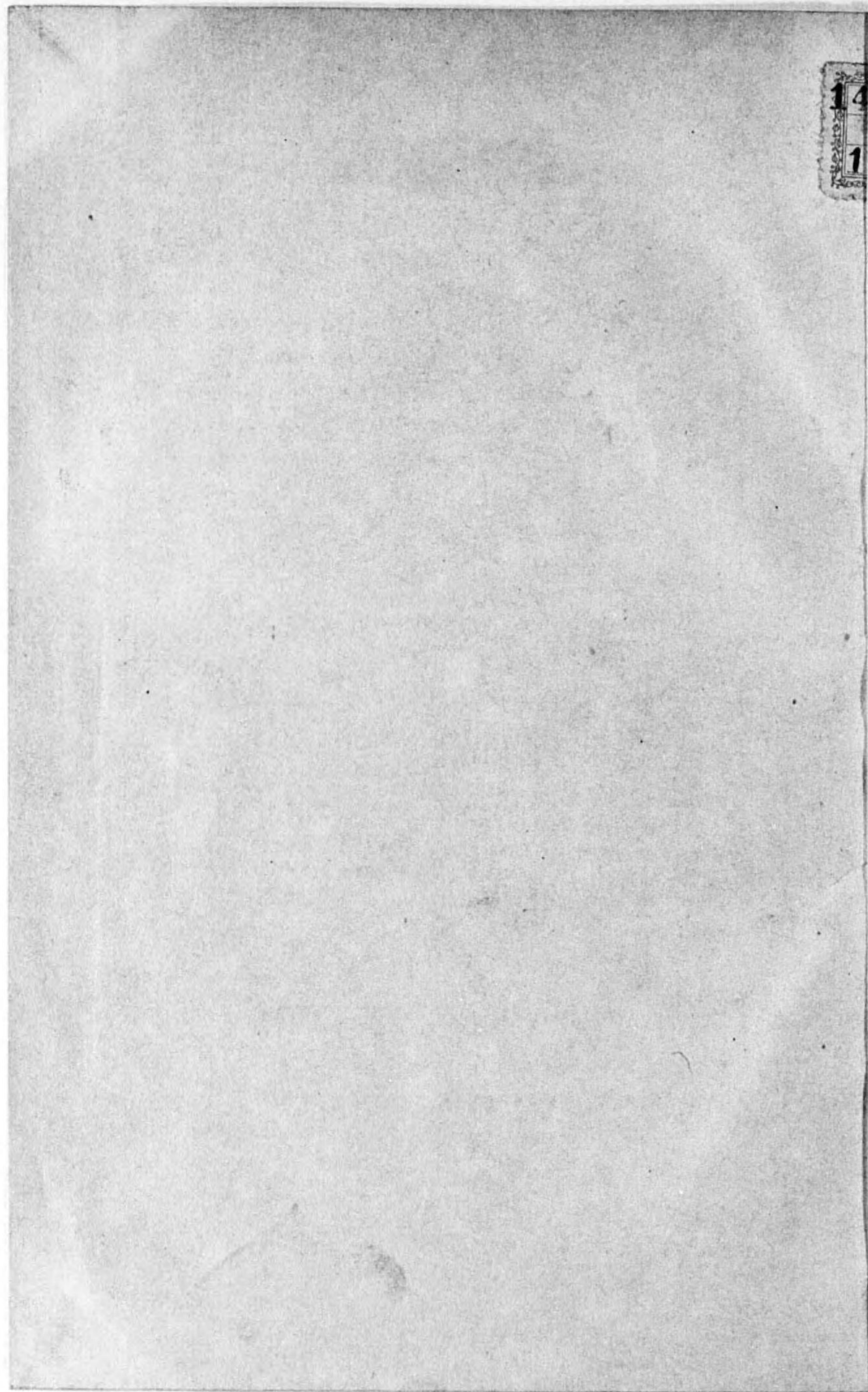
- 17 - 1 製鋼工場に於ける Emissivity に就て
- 17 - 2 熔鑪送風機用瓦斯機關のピストン棒の腐蝕疲勞に關する研究
- 17 - 3 鉄の加熱による酸化並に酸化鉄の還元の機構に關する X線的研究
- 17 - 4 高温に於ける散炭の比熱
- 17 - 5 熱間に於ける鋼の瓦斯通氣性及青熱脆性の本性に就て
- 17 - 6 鍍滓綿其の他各種工業用斷熱材料の比較研究
第一報 低温度用斷熱材料數種の圓壩式方法に依る熱傳導率測定結果報告
- 18 - 1 鍍滓綿其の他各種工業用斷熱材料の比較研究
第二報 保温材數種の圓壩式方法に依る熱傳導率測定結果報告
- 18 - 2 各地製鉄所熔鑪、熱風炉用耐火煉瓦比較試験
- 18 - 3 二三の合金の高温に於ける冷却速度及びその比重に就て
- 19 - 1 鉄鋼の酸化過程とその性質に關する二三の研究
- 19 - 2 製鋼燃料に就て
- 20 - 1 鍍滓綿其の他各種工業用斷熱材料の比較研究
第三報 低温度用 (300°C 以下) 中温度用 (800°C 迄) 及び
高温度用 (1400°C 迄) 各種斷熱材料の熱的傳導率
及び熱容量測定結果報告
- 20 - 2 セメント析出機構に關する一考察
- 20 - 3 軟鋼用熔接棒心線の適當な化學成分
- 20 - 4 高周波電氣熔鑪の温度測定に就て
- 21 - 1 構造用高張力鋼板の試作研究
- 21 - 2 構造用低滿俺鋼の疲勞強さに關する研究
- 21 - 3 出鉄温度の測定結果に就て
- 22 - 1 酸化鉄の高温に於ける比熱に就て

昭和十七年二月十五日印刷
昭和十七年二月二十二日發行

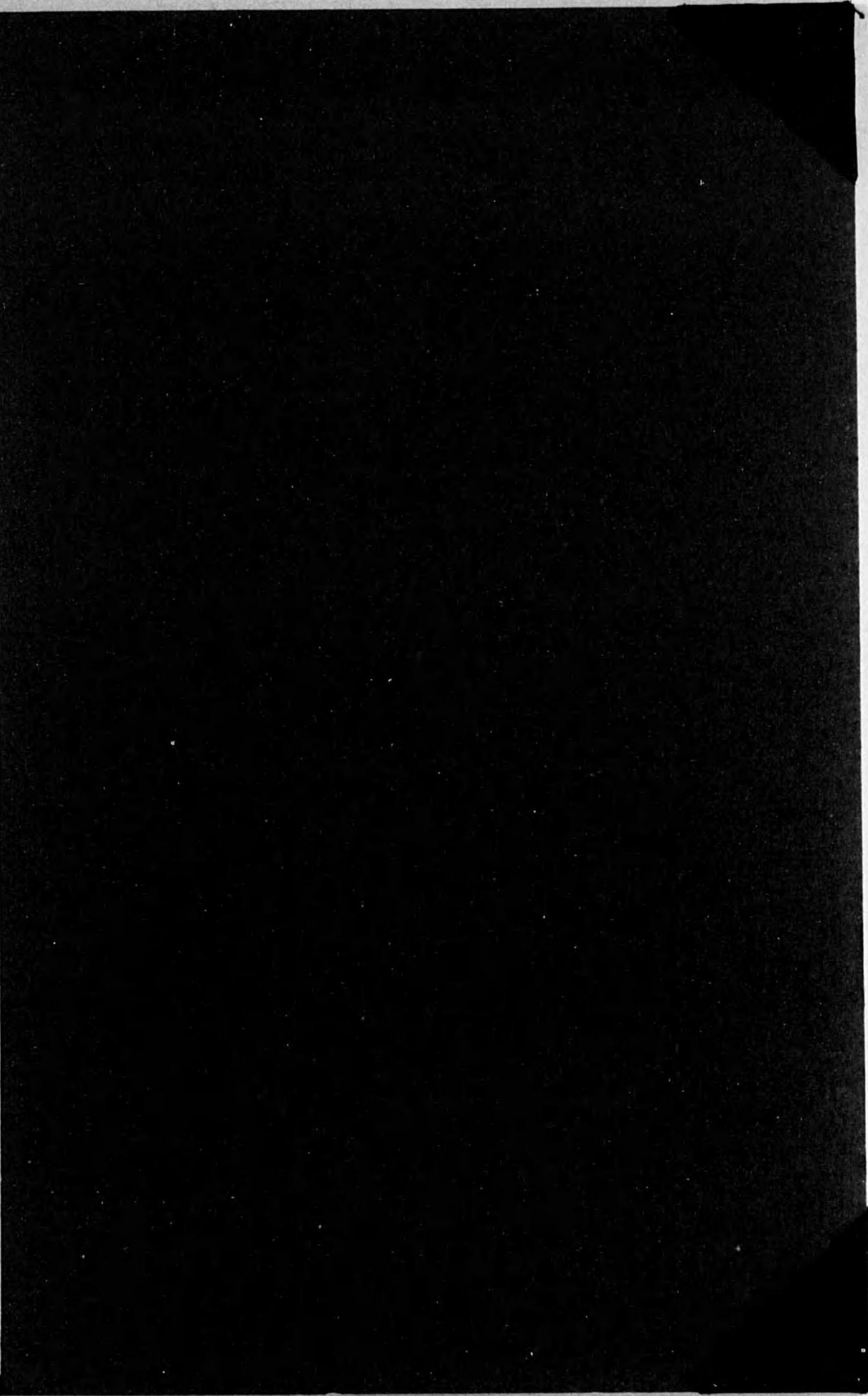
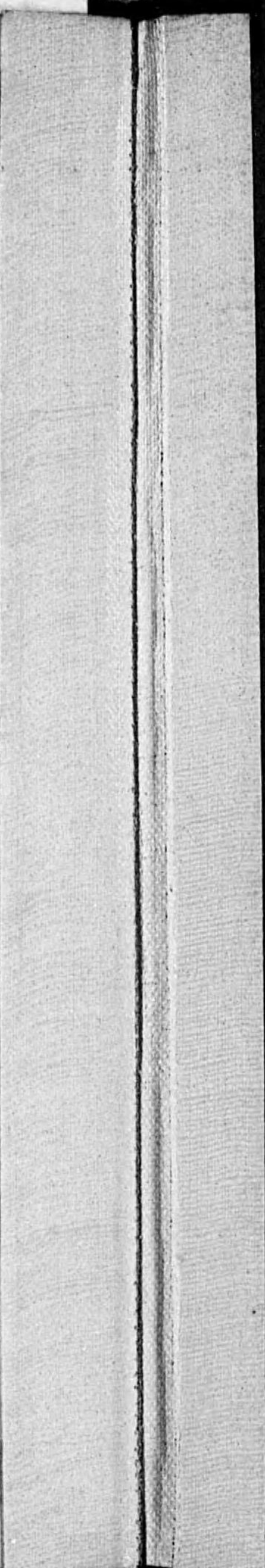
(非賣品)

編輯兼發行者 日本製鉄株式會社八幡製鉄所
福岡縣八幡市大字枝光八百十四番地ノ一

印刷者 日本製鉄株式會社
福岡縣八幡市大字枝光二千五十一番地ノ四
古賀干城



14
1



14. 5-131



1200501214468

145

131

終