

# 粉末法によるガラス溶解度測定の統計的考察

宮 城 精 吉\*

## The Statistical Consideration on the Chemical Durability of Glasses Tested with Pulverized Sample

By Seikichi Miyagi

Mobara Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

As it is well-known, the chemical durability of glass is determined by the two kinds of testing method : one is the powder-method and the other is the surface-method.

In the powder-method, the glass sample is crushed to particles and, after being immersed in solution, the loss of alkalinity per unit mass is determined. In the surface-method, the glass sample is a shape of vessel in which solution is poured in and, after keeping it for a long hour, the alkalinity dissolved from the unit surface is determined.

The writer pointed out that the relation between the powder-method and the surface-method was represented by the following formula.

$$c = \frac{\rho}{3} \left( \frac{\Delta w}{W} \right) r_e$$

where  $c$  : the solubility from unit surface,  $\rho$  : density of glass,  $\Delta w$  : the loss of alkalinity from mass  $W$  of pulverized glass and  $r_e$  : the effective radius.

The effective radius  $r_e$  is determined from the distribution,  $f(r)$ , of particle size of pulverized glass sample, its definition being as follows.

$$r_e = \frac{\int r^3 f(r) dr}{\int r^2 f(r) dr}$$

The writer experimented this relation with glasses for electric lamp bulbs and vacuum tube bulbs. He found that the above-mentioned relationship did not hold strictly, but could point out that by the application of the effective radius, the curves (solubility versus radius) became much more smooth than the case where accustomed radius was applied. *i.e.* mean radius or radius calculated from the opening of screens.

### [I] 緒 言

約9年前、筆者は學術振興會の研究依頼に應じてガラスせんいの化學的溶解性の問題を研究したが、その際、せんい群の溶解に寄與する有效半径の問題を統計的に論

\* 日立製作所茂原工場



じ、統計計算によつて算出された有効半徑を用いることによつて、ガラスせんいの化学的耐久性が測定し得ることを指摘したことがあつた。その結果の一部は既往の本誌<sup>(1)</sup>に記載したことがあつた。

ガラスせんいの溶解度の場合、直徑が或る度数分布に従う圓筒群の表面積を算定すると言ふ問題に歸し得るが、粉末状のガラスの溶解度の場合、直徑が或る分布を有つ球群の表面積を推算する問題となる。

本報告においては舊報と同様に初等的な統計計算法を溶解性の問題に適用し、ガラスの化学的耐久性試験の 2 つの別方法たる粉末法と表面法との關連を論じて見よう。

## [II] 溶解度測定のための表面溶解法と粉末溶解法

ガラスの化学的耐久性は通常、特定の溶媒に對する溶解性によつて測定せられるが、原則的な分類として表面法と粉末法とがあることは周知である。

表面法とは一定形状のガラス容器に液を充し、または一定寸法のガラス板を液中に懸吊し單位面積當りのガラスの溶出量を測定するものであり、粉末法とは可及的に粒度を揃えたガラス粉末の一定重量を採取し液中に懸垂して單位重量當りのガラスの溶出量を算出するものである。

この二大分類の中で、液の酸やアルカリの濃度、溶出量の表示法、温度や時間、液の攪拌の有無等について多様なモディフィケーションがあつて溶解度測定法、延いては化学的耐久性試験法は多種多様である。各國においては、ガラス製品の品種に應じ、各種の規格が出来ている。

さて、電球や真空管用のガラスにおいてはバルブ貯藏中の風化の問題、管球製品組立後の劣化の問題等に關連してガラスの化学的耐久性は重要であるが、過般制定の真空管材料規格 VMS にも、この試験法が設けられている<sup>(2)</sup>。

然し VMS 中の試験法は、いわゆる粉末法であつて實用的な簡易試験法ではない。ところが現場ではガラスバ

ルブに直接、稀鹽酸を充し一定の温度と時間加熱し溶出量を測定すると言ふ、いわば表面法を採用した方が便利である。

この簡易表面法を VMS の基準試験法と關連づけるためには表面法と粉末法との間の理論的な關連を見出しておかねばならない。本報告は、粉末法に對し統計的な觀點から算式と實驗とによつて大略の検討を加えたものである。

## [III] 溶解度に寄與する粒子の有効半徑

### [A] 粉末法による溶解量表示と表面法表示との關連

粉末法においては試料ガラスを粉碎して一定の篩にて篩分けを行うものであるが、ガラスの粉末を等しい直徑の粒子と假定せず、 $f(r)$  なる或る分布を有つた球群の集合と考へて見よう。

その粒度分布は

$$dn = f(r) dr \dots\dots\dots (1)$$

であつて、半徑が  $r$  と  $r+dr$  との間に存在する粒子の數  $dn$  は (1) 式で表わされるものとする。但し、粒度分布函数  $f(r)$  については先驗的に假定することは出来ない。

次にガラスの溶出重量、(例えば水に對するアルカリの溶出) を  $\Delta W$  とし、 $\Delta W$  はガラス粉末の全表面積  $A$  と單位表面積當りの溶出量  $c$  とに比例するものと假定すれば

$$\Delta W = c \int 4\pi r^2 f(r) dr \dots\dots\dots (2)$$

また、この試験に用いたガラスの全重量を  $W$ 、ガラスの密度を  $\rho$  とすれば

$$W = \int \frac{4}{3} \pi \rho r^3 f(r) dr \dots\dots\dots (3)$$

よつて (2) 式と (3) 式とより、粉末法によるガラスの單位重量當りの溶出量  $\Delta W/W$  は次のごとくなる。

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{3c}{\rho} \frac{\int r^2 f(r) dr}{\int r^3 f(r) dr} \dots\dots\dots (4)$$

すなわち、分布函数  $f(r)$  が既知ならば、粉末法による表示 ( $\Delta W/W$ ) と表面法による表示  $c$  との關連は (4)



式によつて得られる。

さて(4)式の右邊における積分全體は  $(r)^{-1}$  なる次元を有することが明かである。よつて

$$\frac{\int r^3 f(r) dr}{\int r^2 f(r) dr} = r_e \dots \dots \dots (5)$$

と置き、 $r_e$  を『溶解度に寄與する粒子の有効半徑』と呼ぶこととしよう。そうすると(4)式は次のごとくなる

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{3c}{\rho} \frac{1}{r_e} \dots \dots \dots (6)$$

或は

$$c = \frac{\rho}{3} \left( \frac{\Delta W}{W} \right) r_e \dots \dots \dots (6a)$$

粉末法による溶解量表示 ( $\Delta W/W$ ) と表面法による表示  $c$  との間の關連は、有効半徑  $r_e$  の算定法に關するものであることが明らかである。

**[B] 任意點  $R$  の周りのモーメントとしての有効半徑の表示**

統計の既習者に對しては今更、説明の要はないが有効半徑  $r_e$  を任意の點  $R$  の周りのモーメントとして表示する式を出しておくことは後述で明らかな通り、實際の粒度測定を基にして、 $r_e$  を求める場合に便利である。

(5) 式を再記して

$$r_e = \frac{\int r^3 f(r) dr}{\int r^2 f(r) dr} \dots \dots \dots (5)$$

つぎに重量  $W$  を構成する粒子の總數を  $N$  とすれば

$$N = \int f(r) dr \dots \dots \dots (7)$$

さて、記述的統計學の記法に従い<sup>(3)</sup>、任意の定點  $R$  の周りのモーメントを  $\nu_k$  で表わせば

$$\left. \begin{aligned} \nu_0 &= \frac{1}{N} \int f(r) dr \equiv 1 \\ \nu_1 &= \frac{1}{N} \int (r-R) f(r) dr \\ \nu_2 &= \frac{1}{N} \int (r-R)^2 f(r) dr \\ \nu_3 &= \frac{1}{N} \int (r-R)^3 f(r) dr \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

そうすると、定點  $R$  の周りのモーメント  $\nu_k$  を以て

原點の周りのモーメントを表わすことが出来るのは周知である。即ち

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{N} \int r f(r) dr &= R + \nu_1 = \bar{r} \text{ (平均)} \\ \frac{1}{N} \int r^2 f(r) dr &= R^2 + 2R\nu_1 + \nu_2 \\ \frac{1}{N} \int r^3 f(r) dr &= R^3 + 3R^2\nu_1 + 3R\nu_2 + \nu_3 \end{aligned} \right\} (9)$$

(9) 式を(5)式または(6a)式に代入すれば

$$r_e = \frac{R^3 + 3R^2\nu_1 + 3R\nu_2 + \nu_3}{R^2 + 2R\nu_1 + \nu_2} \dots \dots \dots (10)$$

或いは

$$c = \frac{\rho}{3} \left( \frac{\Delta W}{W} \right) \frac{R^3 + 3R^2\nu_1 + 3R\nu_2 + \nu_3}{R^2 + 2R\nu_1 + \nu_2} \quad (11)$$

いまもし、 $R$  なる定點を平均半徑  $\bar{r}$  に選んだとすれば周知の如く次の關係がある。

$$\left. \begin{aligned} R &= m \\ \nu_1 &= 0 \\ \nu_2 &= \sigma^2 \\ \nu_3 &= \alpha_3 \sigma^3 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

こゝに  $m$  は平均、 $\sigma$  は標準偏差  $\alpha_3$  は歪度であつて現實には統計量であるが母數の記法を代用した。

この關係を(10)または(11)式に代入すれば

$$\begin{aligned} c &= \frac{\rho}{3} \left( \frac{\Delta W}{W} \right) \frac{m^3 + 3m\sigma^2 + \alpha_3 \sigma^3}{m^2 + \sigma^2} \\ &= \frac{\rho}{3} \left( \frac{\Delta W}{W} \right) \frac{(\bar{r})^3 + 3\bar{r}\sigma^2 + \alpha_3 \sigma^3}{(\bar{r})^2 + \sigma^2} \\ &= \frac{\rho}{3} \left( \frac{\Delta W}{W} \right) r_e \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

粉末粒子の分布から  $m, \sigma, \alpha_3$  等の常數が判明すれば表面法の溶解度表示  $c$  と粉末法の表示 ( $\Delta W/W$ ) との關連が(13)式によつて正確に判る筈である。

またこゝに附言すべきは、 $r_e$  と  $\bar{r}(=m)$  との關連である。(13)式と同様に

$$r_e = \frac{(\bar{r})^3 + 3\bar{r}\sigma^2 + \alpha_3 \sigma^3}{(\bar{r})^2 + \sigma^2} \dots \dots \dots (14)$$

ところが分子の  $\alpha_3 \sigma^3$  項は一般に他の項に比し小さい故、これを省略すれば



$$r_e \approx \left(1 + \frac{2\sigma^2}{(\bar{r})^2 + \sigma^2}\right) \bar{r} \geq \bar{r} \dots\dots\dots (15)$$

ゆえに、一般に有効半径  $r_e$  は粒子の平均半径  $\bar{r}$  よりも大であることが判る。 $r_e = \bar{r}$  となるのは  $\sigma = 0$  の場合、即ち等しい半径の球群の場合である。

いま迄の所論で明らかな如く、粉末法と表面法とを関連づけるためには、兎に角、粒子の大きさを指定しなければならないが、粒子半径を指定するためには従来用いられているのは、粒度分布の平均半径  $\bar{r}$  を使う場合と、篩の目の開きから推算する場合とがある。すなわち粒度を揃えるために、サイズの異なる 2 枚の篩を用い兩者の間に残る粒子を採集するのであるが 2 枚の篩の目の幅  $s_1, s_2$  を折半して、

$$r_s = \frac{1}{4}(s_1 + s_2) \dots\dots\dots (16)$$

とするのである。

$r_e$  を用いず  $\bar{r}$  または  $r_s$  を用いた場合には、粉末法から算出された単位表面積當りの溶解量は (6a) 式と食い違つて来る筈であり

$$c' = \frac{\rho}{3} \left(\frac{4W}{W}\right) \bar{r} \dots\dots\dots (17)$$

$$c'' = \frac{\rho}{3} \left(\frac{4W}{W}\right) r_s \dots\dots\dots (18)$$

となる。

**[IV] ガラスのアルカリ溶出量の測定法**

上述の関係を實驗的に検討するために VMS のガラスの化學的耐久性試験法に準じ、粉末ガラスの溶出量を測定し、併せて同質のガラスの電球バルブをそのまま試料として表面法により溶出量を測定した。

**[A] ガラス試料**

ガラスはガラス工場の現場において電球および真空管のガラスを製作するための熔融物から 7 mmφ 程度の棒として採取し、粉末法の試料とした。

これを鐵乳鉢にて粉碎し、タイラーの標準篩にて篩い分けて、後述に示すごとく 4 級の粒度に分けた。

別に同時に熔融物から PS-55 型または PS-60 型と稱する電球ガラスバルブを吹製して表面法の試料とした。

ガラスの組成は調合より推算して次のごとくであつた。

第 1 表 ガラス組成の一例

Table 1 The Glass Composition under Test.

溶解 #	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
#52-K	19.1	2.8	4.9	1.8	1.0	0.1	71.5

このガラスの密度は 2.487g/cm<sup>3</sup> であつたが後述の計算では略近的に  $\rho = 2.5$  とした。

**[B] 粉末法による測定法**

測定は粉末法による VMS の化學的耐久性試験法に準ずるが VMS の大要は次のごとくである。

『日本標準規格第 408 號の標準試験篩の目の開き 0.40 ~ 0.25 mm を通過するように粉碎した ガラス試料を網目の開き 0.15 mm の銅網で作つた 33m<sup>3</sup> の籠に入れ蒸溜水中で 1 分間、アルコールで 1 分間、次にアルコールを取り變えて 1 分間ゆり動かして後 110°C にて加熱乾燥させ乾燥器中で 15~20 分間冷却する。この試料 10g を採り N/50 硫酸 50cc を入れた 200 cc の難溶性の三角フラスコに入れ、これを沸騰水で 3 hr, 加熱する。次にこれを冷水で冷却しフェノール・レッド指示薬を加え、炭酸ガスを含まない N/50-NaOH 溶液を中和點より約 1 cc 過剰に加えた後 N/50-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で逆滴定し溶解した酸化ソーダ (Na<sub>2</sub>O) の相當量 (%) を算出する。』

本報においては VMS に示された粒度以外の粒度を有つガラス粉末に対しても、試験を行つたが、粒径が細かい試料はアルカリ溶出量が多く實驗が不便となるため 10g 以下、例えば 5g とか 3g の試料を用いた。

**[C] 表面法による測定**

表面法の測定のためにはガラスバルブにそのまま蒸溜水を入れてアルカリ溶出量を求めた。ガラスバルブの PS-55 型とか 60 型とはその最大直径の寸法を示すものであり、また日立の電球は頂部より 90° 前後までは正しい半球をなしているので、ガラスの肉厚の 0.6 mm を差引いて半球の内容積を計算した。

即ち PS-55 型の場合は、内容積  $V$  は



$$V = \frac{1}{2 \times 8} \frac{4\pi}{3} (5.5 - 0.12)^3 = 41 \text{cm}^3 \dots (19)$$

バルブの中に、上記の容量の蒸留水を容れ、沸騰する湯煎上にて3時間加熱した。内容物の水は蒸発して體積減少するので10~20分毎に蒸留水を追加して當初の水面を保たしめるようにした。

3hr後バルブを湯煎より取外し、冷水にて外部から冷し、常温に復するに至つた後、フェノールレッドを指示薬として1/50N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で滴定した。

表面法には水を用い粉末法には稀硫酸を用いたのは一寸食い違いがあるが表面法は溶出量が少く、初めから酸性溶液とし逆滴定するとすれば誤差が大きくなるのを危惧したがためである。

[D] 粉末の粒度分布測定および計算法

溶解度測定に供したガラス粉末の一部を採り5倍の顯微鏡にて擴大寫眞を撮影し、更に乾板を20倍に擴大投影して1個1個スケールを當て、粒子の寸法を測定した。勿論粉末の形状は甚だ不規則であるが、最大最小徑を折半して粒子の直径と見做すと言う方法を探つた。

第2表 ガラス粉末の粒度分布のモーメント計算  
Table 2 Calculation of moments from the Distribution of Particle Size.

ガラス溶解番號：#52 K  
篩の番號：90~140 mesh  
篩の目の開き：0.160~0.102  
移動された原點：2R = (0.12+0.13)/2 = 0.125 mm  
交換された原點：D<sub>0</sub> = 0.125 mm / (0.02 mm) = 6.25

粒徑の級	中間値 2R mm	變換さ れた變 數 x	度數 f	xf	x <sup>2</sup> f	x <sup>3</sup> f
0.06~0.07	0.065	-3	2	-6	18	-54
0.08~0.09	0.085	-2	6	-12	24	-48
0.10~0.11	0.105	-1	23	-23	23	-23
0.12~0.13	0.125	0	31	0	0	
0.14~0.15	0.145	1	30	30	30	30
0.16~0.17	0.165	2	4	8	16	32
0.18~0.20	0.185	3	4	12	36	108
Σk			100	9	142	45
ν <sub>k</sub> = Σk/100				ν <sub>1</sub>	ν <sub>2</sub>	ν <sub>3</sub>
				0.09	1.42	0.45

粒子100個を測定して、これを或る級に分けて、一次から三次までのモーメントを求めた。計算に當つては勿論、座標を直線變換して行ふのであるが、かような方法は統計書に詳しいから省略し、計算例を一つ第2表に擧げておく。

第2表において粒徑の級の幅は0.02mmであり、略々0.125mmの點に平均があるので、原點を移動して、測定された座標Xと變換された座標xとの關係は次のごとくなる。

$$x = \frac{1}{0.02} [X - 0.125] = \frac{X}{0.02} - 6.25$$

すなわち新座標の定點Dは

$$D = 6.25$$

となる。

第2表より求めたν<sub>1</sub>等のモーメントを(10)式に入れて

$$r_e = \frac{0.02}{2} \left( \frac{D^3 + 3D^2\nu_1 + 3D\nu_2 + \nu_3}{D^2 + 2D\nu_1 + \nu_2} \right) = 0.0662 \text{ mm}$$

また同時に平均半径r̄を求めれば

$$\bar{r} = \frac{0.02}{2} (D + \nu_1) = 0.0634 \text{ mm}$$

次に篩目の開きから求めた半径r<sub>s</sub>は

$$r_s = \frac{1}{2} \left( \frac{0.160 + 0.102}{2} \right) = 0.0655 \text{ mm}$$

前述のごとくr̄ < r<sub>e</sub>である。

[V] 溶出量實驗結果

前節[C]項に説明した表面法による測定を行つた。ガラスはPS-55型バルブを用い5回の測定を行つた結果は次の如くである。

$$\text{溶出量 平均 } \bar{c}_0 = 4.15 \text{ mg Na}_2\text{O/dm}^2$$

$$\text{同 標準偏差 } s = 0.073 \text{ mg Na}_2\text{O/dm}^2$$

粉末法による測定は同様のガラスを粉碎して、標準篩にて4級の篩目の範圍に分ち、各々の粒子に對して、VMSに準じた方法を用いて溶出量を測定した。一方粒子を顯微鏡寫眞に撮影して粒度分布を算定し、有效半径r<sub>e</sub>を算出した。

各粒度に應ずる有效半径r<sub>e</sub>、溶解重量比(4W/W),



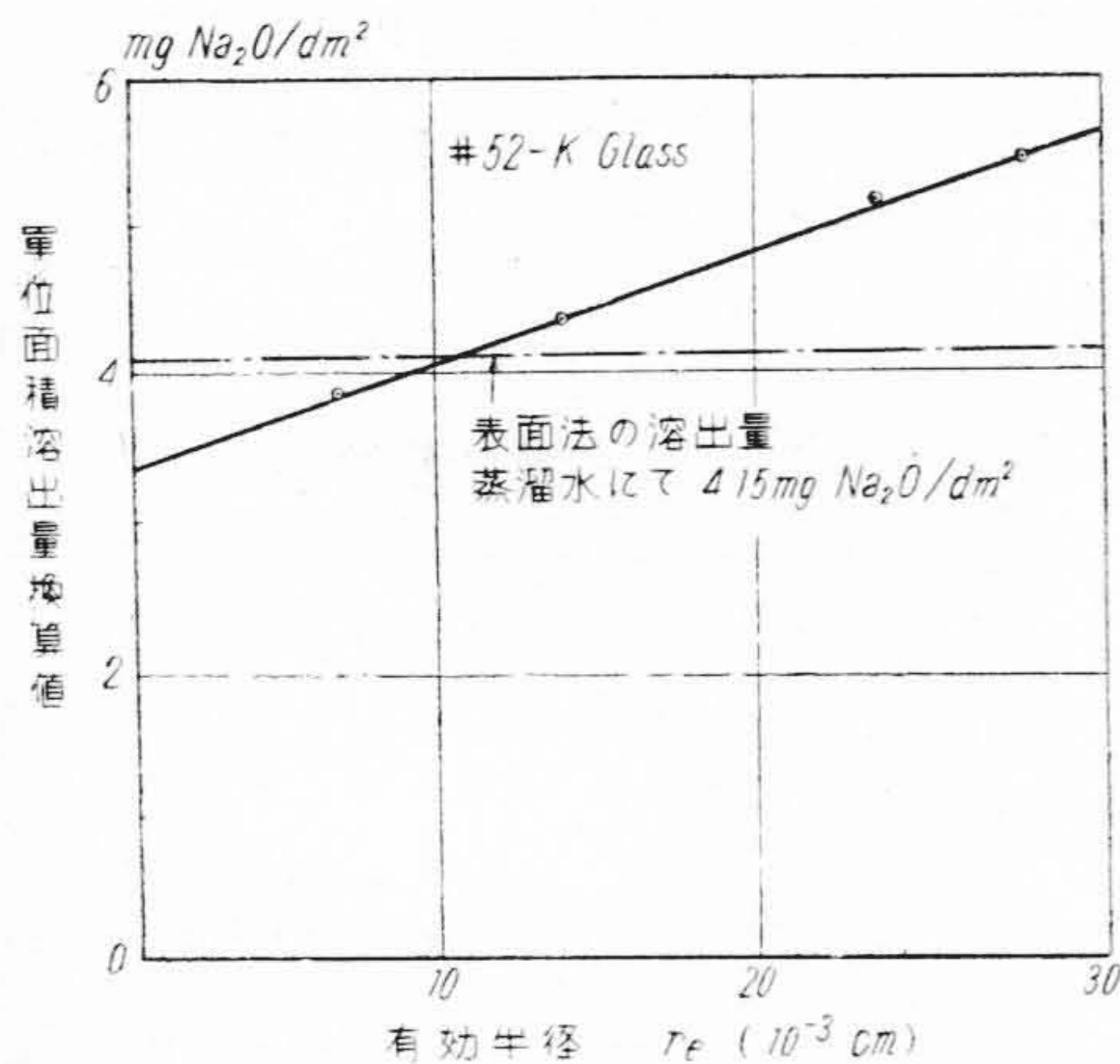
第 3 表 粉末法から算出した単位面積當り溶解量 (# 52-K ガラス)

Table 3 Alkalinity-Losses per Unit Surface determined by Powder-method.

粒度範圍 (メッシュ)	有效半径 $r_e$ $\times 10^3 \text{cm}$	試料採取 量 $W$ (g)	溶出比 $\Delta W/W$ %	單位溶出量 $c$ $\text{mg Na}_2\text{O}/\text{dm}^2$
90~140	6.62	5 5	0.69 0.70	3.82
60~80	13.8	10 5	0.32 0.39	4.50
42~60	24.2	10 10	0.27 0.25	5.20
30~42	27.6	5 5	0.25 0.25	5.54
表面法 (絶水)				4.15

單位面積當り溶解量  $c(\text{mg Na}_2\text{O}/\text{dm}^2)$  を示せば第 3 表のごとくである。

有效半径  $r_e$  を横軸に、單位面積溶出量  $c$  を縦軸にとつて點綴すれば第 1 圖の如くなる。すなわち溶出量は有效半径に對し、ほぼ直線的に増大していることが判る。



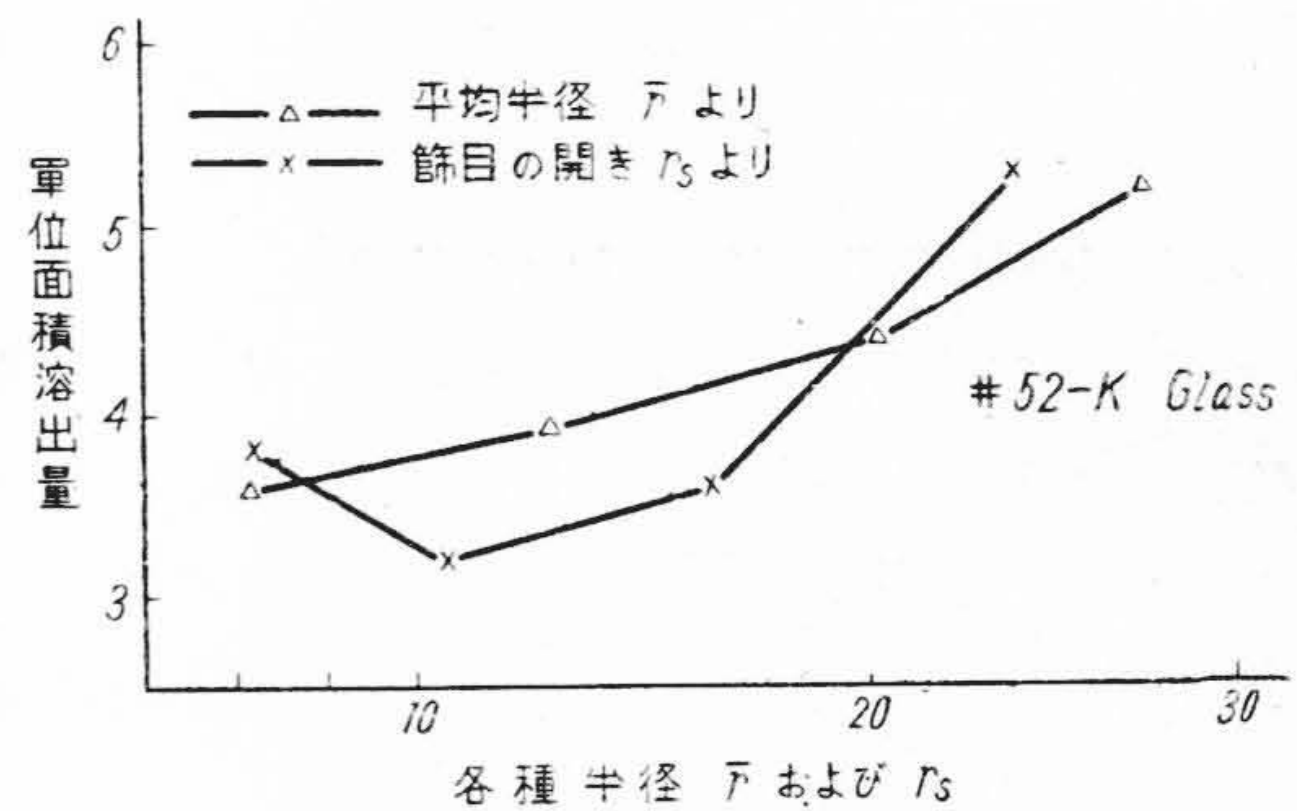
第 1 圖 有效半径  $r_e$  を横軸にとつた場合の半径と單位面積溶出量との關係

Fig. 1 The Relation between Particle-radius and Solubility of Glass. (Effective Radius was taken as Abscissa.)

ところが、有效半径  $r_e$  を用いず舊來の粒度に關する觀念に基き、平均半径  $\bar{r}$  または篩目の開きの平均  $r_s$  を

第 4 表  $\bar{r}$  および  $r_s$  より算出した單位溶出量  
Table 4 Alkalinity-Losses per Unit Surface calculated by  $\bar{r}$  or  $r_s$ .

粒度範圍 (メッシュ)	平均半径より		篩目の平均より	
	$\bar{r}$ $10^{-3}\text{cm}$	$c'$ $\text{mg Na}_2\text{O}/\text{dm}^2$	$r_s$ $10^{-3}\text{cm}$	$c''$ $\text{mg Na}_2\text{O}/\text{dm}^2$
90—100	6.34	3.64	6.55	3.78
60—80	13.0	3.90	10.7	3.17
42—60	20.0	4.32	16.2	3.52
30—42	26.6	5.54	25.0	5.20



第 2 圖 平均半径または篩目の開きの折半値を横軸にとつた場合の半径と單位面積溶出量との關係

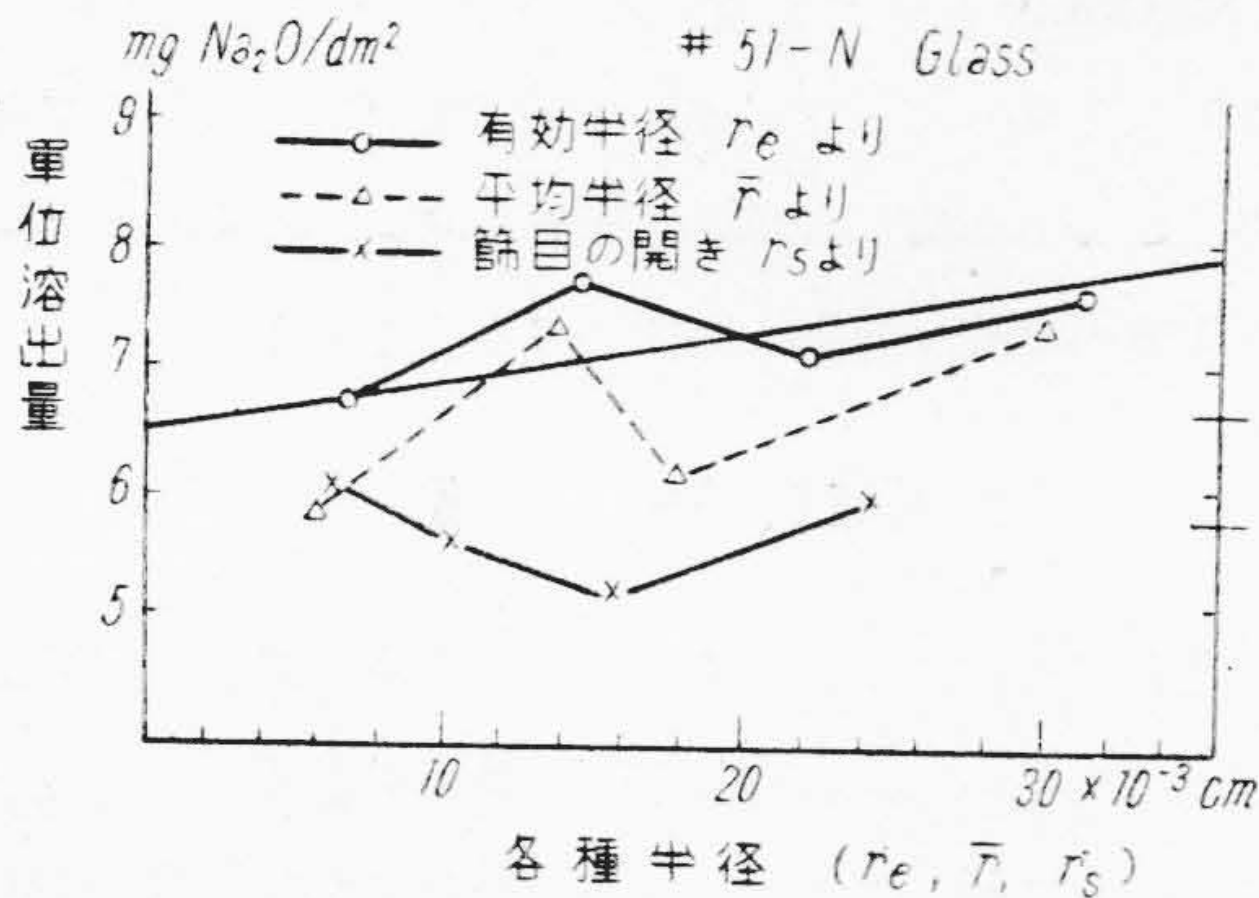
Fig. 2 The Relation between Particle-radius and Solubility of Glass. (Mean Radius or Mid-value of Opening of Sscreen-mesh was taken as Abscissa.)

算出し、それぞれ (17) 式および (18) 式によつて單位溶出量  $c'$  および  $c''$  を算出すれば第 4 表のごとくなる。

第 4 表の半径 ( $\bar{r}$  または  $r_s$ ) と單位溶出量 ( $c'$  または  $c''$ ) とを點綴すれば第 2 圖のごとくなる。第 1 圖において有效半径  $r_e$  とこれより出した單位溶出量  $c$  との關係を結んだ線は圓滑であるに反し、この場合は甚だしく不規となる。

前述に算出した有效半径  $r_e$  は必ずしも粉末の表面積を表示するための最も妥當なる量であると強調するわけではない。それは球ならざる粒子を球と假定する所に一應の無理があらう。然しながら舊來の慣習である所の粒度の表示を  $\bar{r}$  や  $r_s$  を以てすることに比較すれば  $r_e$  を用いることは理論的には、より妥當であり、また實驗的





第3圖 各種半径と溶出量  
Fig. 3 The Solubility Curves of Glass (#51-N) Calculated from Various Radius ( $r_e, \bar{r}, r_s$ ).

にもより妥當と見える結果が出るのである。それは第2圖の  $r_s$  の曲線でも明らかな如く、曲線は或る粒度で溶出量が極小値を示すように見えるのであるがガラスの溶出性の本質を考えると、こんなことは常識では考えられない。

念のため同様の実験を #51-N なる溶解番號の別のガラスについて行つた。 $r_e-c, \bar{r}-c',$  および  $r_s-c''$  の關係を點綴すれば第3圖のごとくなる。有効半径  $r_e$  と  $c$  との關係は第1圖のごとく直線にはならないが3種の關係のうち最も平滑であると見做すことが出来る。

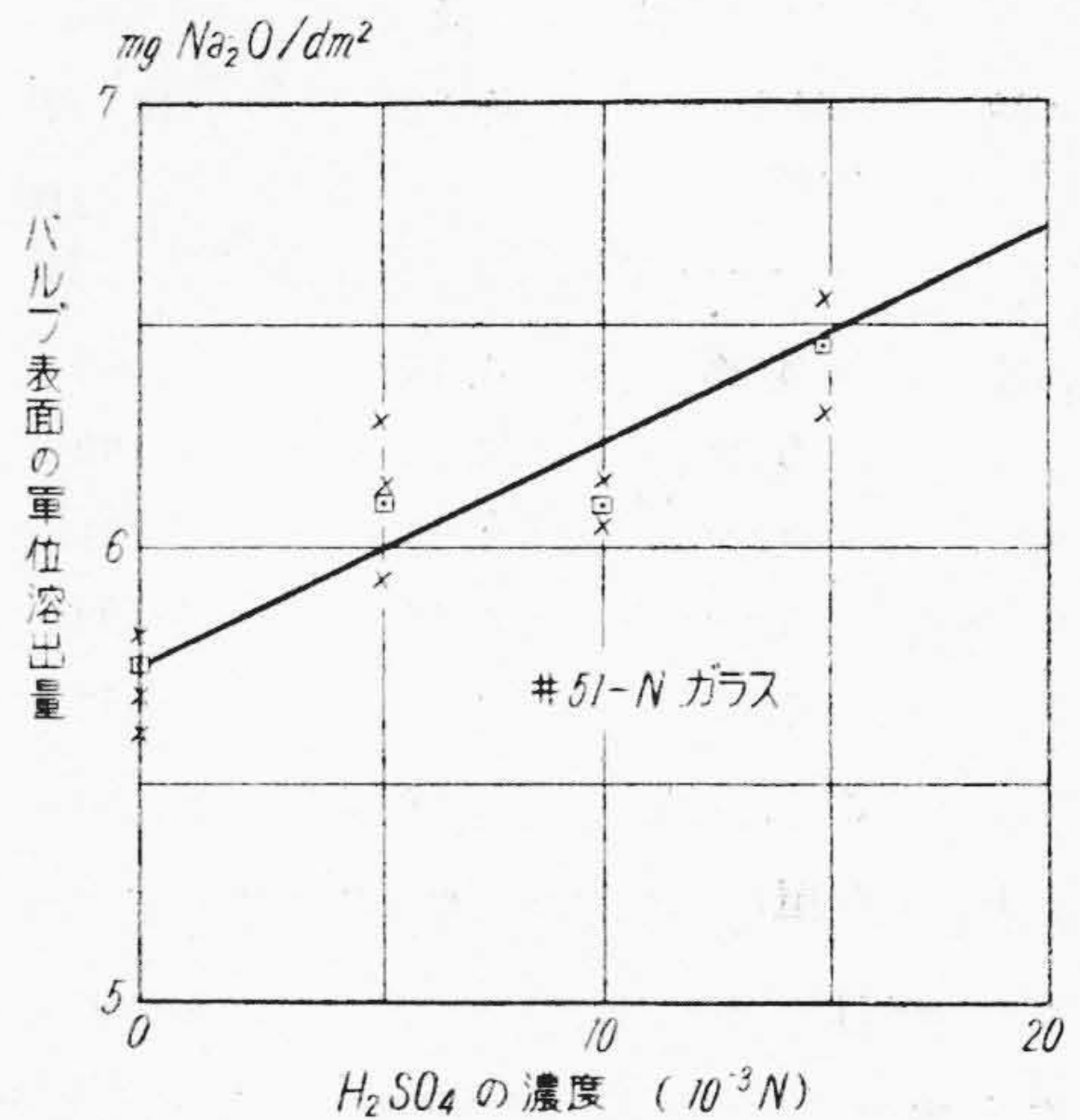
[VI] 結果の考察

[A] 前提の妥當性の検討

さて、前述の (6a) 式を顧みると単位表面積當りの溶出量  $c$  は粉末法の溶出量 ( $\Delta W/W$ ) より算出せられ、 $c$  がもしも  $r_e$  に對し恒常であるならば、この  $c$  は表面法で測定した単位溶出量と一致しなければならない。

然るに第2表で明かな如く、 $c$  は有効半径の函數として變化し恒常ではなく、また表面法で直接求めた単位溶出量は粉末法の變化する測定値の中間に在る。

単位溶出量  $c$  が何故に粒徑によつて變化するかと言うことは本報告の実験の範圍では明かにし得なかつたが、溶液の粉末中への擴散の難易、粉末粒子が粉碎の進捗による鋭角の喪失等種々推測される理由はある。更に大き



第4圖 酸の濃度と単位溶出量  
Fig. 4 Acidity of Solution and Solubility of  $\text{Na}_2\text{O}$  from Glass Surface.

な理由は粒度の異なる2種の粉末を同一重量だけ試料を採取し、同一容量の溶液に浸したとすれば粒度小なる粒子ほどアルカリ溶出量が多く、従つて酸をより多く中和してガラスの溶出を抑止するためとも考えられる。第4圖は #51-N ガラスについて溶液の酸濃度を變化せしめて溶出量を測定したものであるが酸濃度の増大と共に溶出量は増加しているのである。然しながら  $N/50\text{-H}_2\text{SO}_4$  の溶出量においても、なお粉末法から測定した単位溶出量より下廻つており、今後更に考究すべき問題が残されているのを感じる。

[B] 粉末法と表面法との實用的關連

以上の實驗結果は決定的な結論を下し得なかつたが兎に角粉末法の實體は或る程度まで解明せられたので VMS で規定する粉末法を實用的な表面法で置き代える見透しが付くのである。

VMS 試験法では 42~60 メッシュの粉末の使用を規定しているがこれによつて一定の有効半径を有つものと假定すれば、ガラスの密度はガラス種によつて大きな變化はないと假定して表面法と粉末法との溶出量の數値の比は次のごとく考えられよう。

$$c_0 / \left( \frac{\Delta W}{W} \right) \simeq \frac{\rho r_e}{3} \simeq k(\text{const}) \dots\dots\dots (20)$$



第 5 表

ガラス種	粉末法	表面法	比 率
	$(\Delta W/W)$	$c_0$	
	Na <sub>2</sub> O(%)	mg Na <sub>2</sub> O/dm <sup>2</sup>	$c_0 / \left( \frac{\Delta W}{W} \right)$
#52-K	0.26	4.15	160
#41-N	0.38	5.76	152
N-81	0.22	3.55	161
N-9	0.23	4.44	193
K-1	0.24	3.64	152

すなわち、この比率を一定のものに見れば、我々は煩鎖な粉末法を簡單なる表面法で置き代えることが出来るのである。數種のガラスについて、この比率を求めた結果は第 5 表のごとくなる。同表で明かな如く比率  $k$  は 150~200 の間と推定せられる。

さて、VMS の規格では、上述の粉末法を行つて、真空管バルブ用ガラスのアルカリ溶出量は 0.30% 以下と規定している。

よつて比率  $k$  を低く見積り  $k=150$  とすれば

$$0.30 \times 150 = 4.50 \text{ mg Na}_2\text{O/dm}^2 \dots \dots (21)$$

となる。

我々はガラスの品質管理において、この式を採用し生産者規格を内輪に見積り、表面法による溶出量は 3.00

mg Na<sub>2</sub>O/dm<sup>2</sup> として品質の監視をして來た。これは VMS の 0.30 (%) より遙か下廻る數値となり、生産者規格をこゝまで抑えておけばガラスバルブの風化やフロスト作業の事故は完全に抑止し得るのである。

### [VII] 結 言

本報告においては、ガラス粉末の溶液に対する溶解量を表示するためには、有效半径の算出が必要なることを指摘し、之に關して二三の實驗結果を示した。そして粉末法の代りに實用的な表面法を採用してガラス品質を管理すべきことを指摘した。

本研究の指導並びに發表許可をせられたる武内工場長久保副工場長に謝意を表する。また實驗は凡て向井良子氏の手になることを附記しその勞を謝する。

### 参 考 文 獻

- (1) 宮城精吉：ガラスせんいの溶解度測定の一方法  
日評、27, 277, (昭 17. 5)
- (2) VMS, 真空管材料規格、ガラス篇、31(7-4)  
真空管用ガラス試験法、(昭 23. 6)
- (3) 例えば、統計科學研究會：統計數値表、I. 河出  
5 頁 (昭 17)

## 日 立

第 13 卷 (5~6 月號) 第 3 號

- ◎ 新型 30 cm 扇風機に就いて
- ◎ 日立アルマー整流管 GH<sub>2</sub>-11 GH<sub>2</sub>-31
- ◎ 難燃性スタンドライト積層板 392 N
- ◎ 長距離用粉體空氣輸送機
- ◎ スーパ受信用日立 GT 管
- ◎ A4 小自動交換機
- ◎ MRS-25 型無線電信電話受信機
- ◎ 有極繼電器に就いて
- ◎ 40 回線 1 號 A 共電式交換機
- ◎ PH-111 型移動用無線電話裝置
- ◎ 音指 21 號指令裝置及び受令機
- ◎ 日立押鉛操作式ホイスト
- ◎ 新川排水揚軸流ポンプ

東京都品川区  
大井坂下町 2717

日 立 評 論 社

誌代 ¥ 30.00 千6.00  
六册 ¥ 200.00 (送料共)