

# ガラスの重量による密度測定

間宮精一

筑波大学数理物質科学等技術室 (物性・分子工学専攻)

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

## 概要

物理定数表を見ると必ず密度の項がある。それは密度が物理量としていかに重要であるかを示す指標である。その定義は、体積に対する質量の比で示される。一般的には一立方センチメートル当たりの質量として ( $\text{gcm}^{-3} = 10^3 \text{kgm}^{-3}$ ) で表される。

そこで、我々はアルカリ金属濃度に対するホウ酸塩ガラスの密度を求める方法について考察した。まず、思い浮かぶのはアルキメデスの原理を利用したアルキメデス法である。これは、工夫することによりバルクガラス ( $w > 1 \text{g}$ ) だけでなく、中位のサイズのガラス ( $1 \text{g} \geq w \geq 100 \text{mg}$ ) にも適用できる ( $w$  はガラスの重量を表す)。しかし、ガラス ( $w < 100 \text{mg}$ ) は、もはやアルキメデス法ではサイズが小さ過ぎて測定できず、他の方法を用いることとした。それは、液体中に浮遊する固体は液体と同じ密度をもつことを利用して測定する浮遊法である。

ここでは、バルクガラスの密度測定について、説明し後者の2つの方法についてその最適な手順を決定することを目的とする。

**キーワード:** アルカリ金属、ホウ酸塩ガラス、アルキメデス法、アルキメデスの原理、浮遊法。

## 1. はじめに

密度は物質の性質を定めるために重要な量である。それは、体積に対する質量の比として定義される。一般的には、一立方センチメートル当たりの質量として ( $\text{gcm}^{-3} = 10^3 \text{kgm}^{-3}$ ) で与えられる。その値は通常  $20^\circ\text{C}$  または  $25^\circ\text{C}$  で測定される。

密度はその物質固有の定数の1つであるから、それは特徴または同一性を与える。例えば同位体組成の変化、その物質の化学的純度または結晶欠陥は、密度測定により判断される。また密度は、他の性質、すなわちモル屈折、モル体積、分子量、双極子モーメントと相互に関係している。これらの定数は密度さえ分かれば計算できる。さらに、密度は基本的物理定数 (アボガドロ数) 決定における重要なパラメーターである。

密度の正確な測定により、結晶中の原子の侵入、空孔または転位の存在の判別も可能である。したがって、密度を測定することにより微視的構造についても評価できることになる<sup>[1]</sup>。

## 2. 目的

我々はすでに数種類かのガラスを作製し、研究に用いてきた。しかし、密度の測定は行ってこなかっ

た。そこで大きなバルクガラスから中位のサイズのガラス、比較的小さいサイズのガラスの密度測定法を確立しようと考えた。特に板間急冷ガラスは非常に小さなサイズであるので、一般的アルキメデス法では密度は測定できない。そのため、浮遊法で測定を行い、測定値の妥当性を評価する。妥当であれば、3成分系ホウ酸塩ガラスに適用する。

## 3. 密度測定

### 3.1 アルキメデス法 (バルクガラス : $w > 1 \text{g}$ )

アルキメデス法はアルキメデスの原理による液体中の浮力から、固体の体積を求め密度を決定する方法である<sup>[2]</sup>。液体中で物体の受けた浮力は近似的に

$$f = (W - W')g \quad (1)$$

である。ここで

$f$  : 物体の受けている浮力

$W$  : 物体の空气中で秤量したとき、つりあう質量

$W'$  : 物体が液体中にあるとき、つりあう質量

$g$  : 重力加速度

である。また、物体の受けている浮力はアルキメデスの原理により

$$f = V \cdot d_l \cdot g \quad (2)$$

ここで、

$V$  : 物質の体積,  $d_l$  : 液体の密度

である。(1)と(2)式から、物体の体積は

$$V = \frac{W - W'}{d_l} \quad (3)$$

物体の密度は

$$d_s = \frac{W}{W - W'} \cdot d_l \quad (4)$$

である。

この最後の(4)式を用いて、固体の密度あるいは液体の密度を求める。

次に、 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス (ここで  $x$  は  $\text{Li}_2\text{O}$  の mol%濃度を表す) を用いて  $x$  に対する密度測定を行った。測定は次の手順で行った。

(1) 浸液シクロヘキサンの密度の Si 単結晶による校正

- (2) 浸液シクロヘキサンを用いて  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの  $x$  についての密度測定

これから (1), (2) について具体的に詳しく説明する。

- (1) 浸液シクロヘキサンの密度の Si 単結晶による校正

密度標準として Si 単結晶を使用した<sup>[3]</sup>。その理由は、Si 単結晶は固体であるため、不純物による内部汚染もなく、非常に高い密度安定性をもつ。また単結晶の純度も高く、一様性に優れているので、たとえ一部欠けても全体の密度はほとんど変化しない。さらに結晶表面は酸化膜に覆われて化学的に安定しているが、酸化膜の密度も結晶内部の密度に非常に近いので、表面酸化の進行による影響もほとんどない。また液体に比べて熱膨張係数が小さいので、温度の制御や測定が容易である。このように Si 単結晶は、理想的な安定性を有し、密度標準として最適である。

この Si 単結晶をダイヤモンドカッターで切断し研磨し円柱状に加工した。

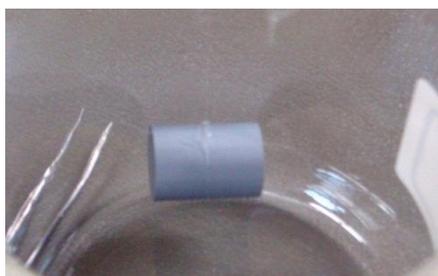


図 1. 加工した Si 単結晶

次にその測定方法について述べる。

[注意事項]

- 1) 天秤の動作を安定にするために、空調、換気扇はあらかじめ止めておくこと。
- 2) 天秤の下側に吊り具を取り付けた状態で天秤の校正と秤量が可能である(下方秤量のため。吊り具を取り付けない内部秤量の場合と同一の秤量値が得られる)。
- 3) 浸液は常に高純度に保たなければならない。水、油、手垢などが絶対に入らないように気を付けなければならない。
- 4) Si 単結晶は直接手で触ってはいけない。シリコンチューブを装着したピンセットで操作する。長時間放置した Si 単結晶はあらかじめ浸液で洗浄しておくこと。洗浄に使用する浸液は秤量する浸液とは異なり、それぞれ別の容器に入っているため、両者を混同しないように気を付ける。洗浄に多数回使用して汚れた浸液は所定の廃液容器に捨てること。
- 5) 浸液温度を調節するために water bath (ポリプロピレン容器) を用いる。次の方法で浸液温度を調節する。

所定の温度(例として  $40^\circ\text{C}$ )の水を water bath に入れて、自然冷却により  $35^\circ\text{C}$  から室温まで徐々に温度を下げて測定する。 $15^\circ\text{C}$  程に冷却した水を water bath に入れて、室温まで徐々に昇温して測定する。

一定の温度(例として  $20^\circ\text{C}$ )の水を water bath に入れて、定温の状態ですべて測定する。

[準備]

- 1) ポットに水を入れる。
- 2) 天秤の下側に吊り具を取り付ける。
- 3) 天秤の左右の風防を 5 分ほど開けて、天秤内部の空気温度を室内温度と同一にする。
- 4) 風防を閉じてから天秤の電源スイッチを ON にし、2 分間後に天秤の校正(calibration)を行う。天秤の校正は CAL スイッチを押して行う。
- 5) Si 単結晶の質量( $M_s$ )を測る。天秤の風防を閉じた後天秤の指示値が  $\pm 0.0000\text{ g}$  であることを確かめる。天秤の指示値が  $\pm 0.0001\text{ g}$  以内に収まっていないときは、再度天秤の校正を行った後 Si 単結晶の質量を測る。測定シートに  $M_s$  の数値を記入する。
- 6) Si 単結晶とワイヤー(釣り糸)の質量( $M_{sw}$ )を測る。天秤の風防を閉じた後天秤の指示値が  $\pm 0.0001\text{ g}$  以内であることを確かめる。天秤の指示値が  $\pm 0.0001\text{ g}$  以内に収まっていないときは、再度天秤の校正を行った後  $M_{sw}$  を測る。測定シートに  $M_{sw}$  の数値を記入する。
- 7) 500 ml ビーカーに磁気攪拌子を入れた後、浸液を約 400 ml 入れる。
- 8) デジタル温度計のセンサー部分を浸液に入れて固定する。
- 9) デジタル温度計の電源を ON にする。
- 10) Si 単結晶に釣り糸を取り付けた後浸液中に入れる。このとき Si 単結晶や糸に泡が付かないようになんとか Si 単結晶を浸液から引き揚げ再び浸ける。そして、釣り糸の針をビーカーの縁に引っ掛けて浸液の温度と同じにする。
- 11) water bath に所定温度の水を入れる。水の液面高さは浸液の液面高さと同じ程度にする。
- 12) 浸液を入れたビーカーを water bath の中に入れる。

[浸液密度の測定:  $T$  と  $M_1$  の測定]

- 1) 天秤の校正を行う。天秤の校正を行ったことを記録に残すため、測定シートの CAL を ○ で囲む。
- 2) ピンセットで釣り糸の針を天秤の吊り具に装着する。
- 3) 磁気攪拌子を 2 分間回転させて、浸液の温度を均一にする。回転の程度は Magnetic Stirrer 目盛の 1 に位置する。
- 4) 攪拌を止めてから 20 秒後に温度  $T$  の測定を行い、その数値をシートの  $T$  の箇所に記録する。
- 5) 攪拌を止めてから 40~60 秒後の間に  $M_1$  を秤量し、その数値を測定シートの  $M_1$  の箇所に記録する。
- 6) ピンセットで釣り糸の針を天秤吊り具から外し、ビーカーの縁に引っ掛ける。天秤の値が  $\pm 0.0001\text{ g}$  以内であることを確かめる。また、このときの天秤の指示値を測定シートの  $M_1$  の箇所の ( ) 内に記録する。
- 7) 天秤の指示値が  $\pm 0.0001\text{ g}$  以内に収まっていないときは、正確な測定が行われなかったと判断する。このときは再度 1) から始める。

◎ 以上の 1)~7) 操作を繰り返して  $T$  と  $M_1$  を測定する。

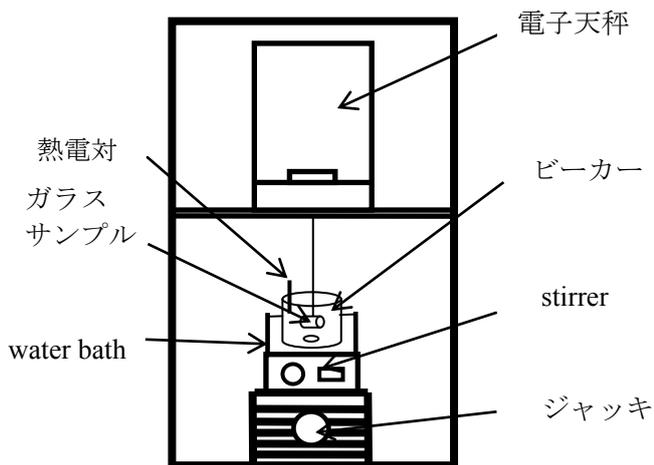


図 2.バルク 密度測定装置

[浸液シクロヘキサンの温度に対する回帰直線]

Si 単結晶の密度  $\rho_s=2.3290 \text{ gcm}^{-3}$   $M_s=8.8499 \text{ g}$   
 浸液の密度計算式  $\rho_l=\rho_s(M_{sw}-M_l)/M_s$   $M_{sw}=8.8681 \text{ g}$

表 1. 温度下降時の浸液シクロヘキサンの密度測定

CAL 確認	浸液温度 /°C	浸液中での秤量値 $M_l$ /g	$M_l$ 秤量後の天秤の指示値/g	浸液の密度 / $\text{gcm}^{-3}$
CAL	34.8	5.9626	(0.0000)	0.7646312
CAL	33.5	5.9586	(0.0000)	0.7656839
CAL	32.5	5.9550	(0.0000)	0.7666312
CAL	31.5	5.9512	(0.0000)	0.7676313
CAL	30.2	5.9466	(0.0000)	0.7688419
CAL	29.3	5.9431	(0.0000)	0.7697629
CAL	28.3	5.9398	(0.0000)	0.7706314
CAL	27.4	5.9360	(0.0000)	0.7716314
CAL	26.6	5.9329	(0.0000)	0.7724472
CAL	25.9	5.9306	(0.0000)	0.7730525
CAL	24.2	5.9252	(0.0000)	0.7744736
CAL	23.2	5.9215	(0.0000)	0.7754473
CAL	22.4	5.9185	(0.0000)	0.7762368
CAL	21.5	5.9153	(0.0000)	0.7770790
CAL	20.1	5.9110	(0.0000)	0.7782106
CAL	18.9	5.9069	(0.0000)	0.7792896
CAL	17.3	5.9004	(0.0000)	0.7810002
CAL	16.6	5.8970	(0.0000)	0.7818949
CAL	15.8	5.8934	(0.0000)	0.7828423
CAL	14.4	5.8888	(0.0000)	0.7840529

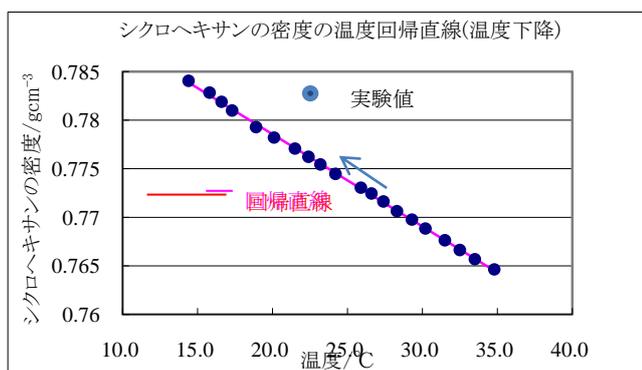


図 3. シクロヘキサンの温度に対する回帰直線

回帰直線  $\rho_l=-0.000950133T+0.797560896$

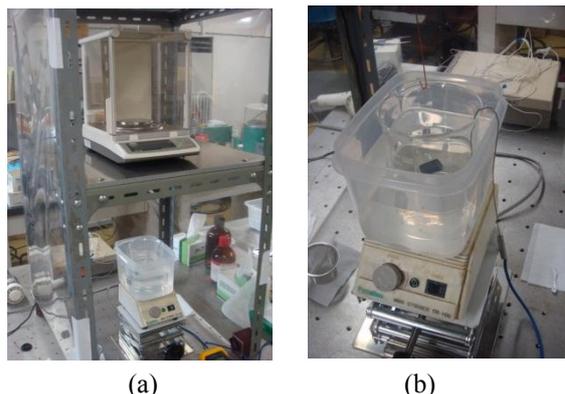


図 4.(a) 密度測定装置の写真 (b)Si 単結晶により浸液シクロヘキサンの密度を較正している。

(2) 浸液シクロヘキサンを用いて  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの Li mol%濃度に対する密度測定。

較正した浸液シクロヘキサン密度直線を用いて  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの x に対する密度を測定する。

[注意事項]は、浸液較正のときと同じである。  
 [準備]と[ガラスサンプルの密度測定: T と  $M_l$  の測定]も浸液較正のときと殆ど同じであるが、念のため再び掲載する。

- [準備]
- 1) ポットに氷を入れる。
  - 2) 天秤の下側に吊り具を取り付ける。
  - 3) 天秤の左右の風防を 5 分ほど開けて、天秤内部の空気温度を室内温度と同一にする。
  - 4) 風防を閉じてから天秤の電源スイッチを ON にし、2 分間後に天秤の較正 (calibration) を行う。天秤の較正は CAL スイッチを押して行う。
  - 5) ガラスサンプルの質量 ( $M_s$ ) を測る。天秤の風防を閉じた後天秤の指示値が  $\pm 0.0000 \text{ g}$  であることを確かめる。天秤の指示値が  $\pm 0.0001 \text{ g}$  以内に収まっていないときは、再度天秤の較正を行った後ガラスサンプルの質量を測る。測定シートに  $M_s$  の数値を記入する。
  - 6) ガラスサンプルとワイヤー (釣り糸) の質量 ( $M_{sw}$ ) を測る。天秤の風防を閉じた後天秤の指示値が  $\pm 0.0001 \text{ g}$  以内であることを確かめる。天秤の指示値が  $\pm 0.0001 \text{ g}$  以内に収まっていないときは、再度天秤の較正を行った後  $M_{sw}$  を測る。測定シートに  $M_{sw}$  の数値を記入する。
  - 7) 500 ml ビーカーに磁気攪拌子を入れた後、浸液を約 400 ml 入れる。
  - 8) デジタル温度計のセンサー部分を浸液に入れて固定する。
  - 9) デジタル温度計の電源を ON にする。
  - 10) ガラスサンプルに釣り糸を取り付けた後、浸液中に入れる。このときサンプルや糸に泡が付かないように何度かサンプルを浸液から引き揚げ再び浸ける。そして、釣り糸の針をビーカーの縁に引っ掛けて浸液の温度と同じにする。
  - 11) water bath に所定温度の水を入れる。水の液面高さは浸液の液面高さと同じ程度にする。

12) 浸液を入れたビーカーを water bath の中に入れる。

[ガラスサンプルの密度測定:  $T$  と  $M_1$  の測定]

- 1) 天秤の較正を行う。天秤の較正を行ったことを記録に残すため、測定シートの CAL を○で囲む。
  - 2) ピンセットで釣り糸の針を天秤の吊り具に装着する。
  - 3) 磁気攪拌子を 2 分間回転させて、浸液の温度を均一にする。回転の程度は Magnetic Stirrer 目盛 1 の位置にする。
  - 4) 攪拌を止めてから 20 秒後に温度  $T$  の測定を行い、その数値をシートの  $T$  の箇所に記録する。
  - 5) 攪拌を止めてから 40~60 秒後の間に  $M_1$  を秤量し、その数値を測定シートの  $M_1$  の箇所に記録する。
  - 6) ピンセットで釣り糸の針を天秤吊り具から外し、ビーカーの縁に引っ掛ける。天秤の値が  $\pm 0.0001$  g 以内であることを確かめる。また、このときの天秤の指示値を測定シートの  $M_1$  の箇所の( )内に記録する。
  - 7) 天秤の指示値が  $\pm 0.0001$  g 以内に収まっていないときは、正確な測定が行われなかったと判断する。このときは再度 1) から始める。
- ◎ 以上の 1)~7) 操作を繰り返して  $T$  と  $M_1$  を測定する。

[ガラスサンプルの測定結果]

$2\text{Li}_2\text{O} \cdot 98\text{B}_2\text{O}_3$  について  $M_s = 3.9558$  g  
 $M_{sw} = 3.9739$  g  
 ガラスの密度式  $\rho_s = \rho_l M_s / (M_{sw} - M_l)$  で表される。

表 2.  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 98\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの密度測定表

CAL 確認	浸液温度 / °C	浸液中での秤量値 $M_1$ / g	$M_1$ 秤量後の天秤の指示値/g	ガラスの密度 / $\text{gcm}^{-3}$
○CAL	20.5	2.3343	(0.0000)	1.8775950
○CAL	20.6	2.3349	(0.0003)	1.8777093
○CAL	20.6	2.3348	(0.0000)	1.8775947
○CAL	20.5	2.3346	(0.0003)	1.8775950
○CAL	20.4	2.3344	(0.0000)	1.8775952
○CAL	20.3	2.3343	(0.0003)	1.8777099
○CAL	20.2	2.3342	(0.0003)	1.8778246
○CAL	20.2	2.3339	(0.0000)	1.8774811
○CAL	20.2	2.3339	(0.0000)	1.8774811
平均	20.38			1.878

黄色で塗りつぶした行は正確に測定されなかった。  
 各  $\text{Li}_2\text{O}$  mol% 濃度に対して上の表のように密度を求め、図 5 を得る。

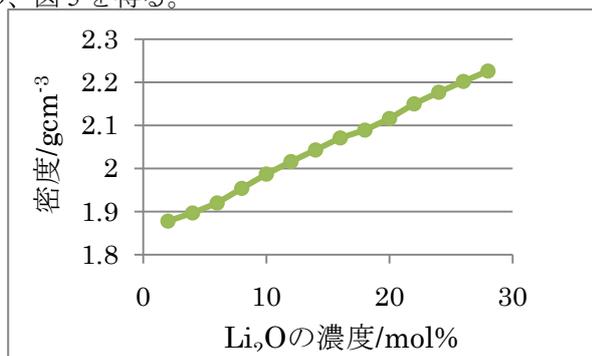


図 5.  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの密度

図 5 から分かることは、 $\text{Li}_2\text{O}$  mol% 濃度が 6 から 16 まで密度は上に凸な曲線を取り、16 から 22 まで下に凸な曲線となる。このことは  $\text{Li}_2\text{O}$  mol% 濃度が 6 から 16 と 16 から 22 で構造の変化が起こっていることが読み取れる。

このように密度を正確に測り、その変化を見ることにより微小構造の変化まで推測することができる。ゆえに、物質の密度を正確に測定することは重要であることが分かる。

### 3.2 アルキメデス法 ( $1 \text{ g} \geq w \geq 100 \text{ mg}$ )

大きなバルクガラスは比較的簡単に吊るし易い形状に加工できるが、このような小さなサイズのガラスを加工すると更に小さくなり密度測定が困難になる。そこで一工夫しもって浸液の中に籠状のガラスサンプル受けを吊るして置き、その中にサンプルを入れて液中重量を測る方法を考えた。詳細は図 6 のようになる。

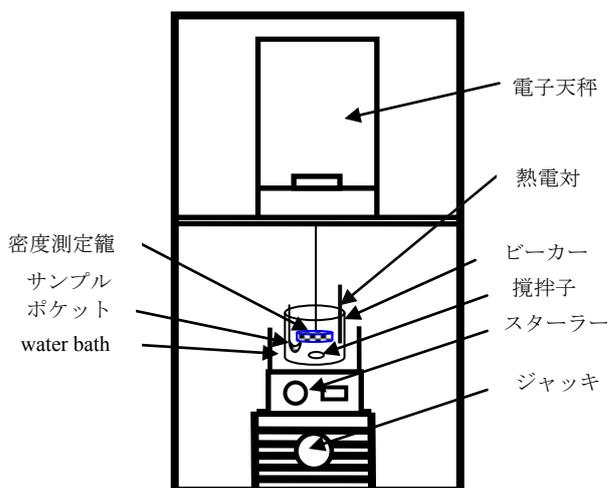


図 6. 小サイズの密度測定装置

まず、この方式がどの程度の精度で密度を測定できるかを標準 Si 単結晶で調べてみた。Si 単結晶も重量が  $1 \text{ g} \geq w \geq 100 \text{ mg}$  の範囲に入るようにダイヤモンドカッターで切断し、測定中に割れたり欠けたりし難いように研磨したところ、図 7 のような形状となった。その重量は  $0.6754 \text{ g}$  であった。



図 7. 中位のサイズの Si 単結晶

較正した浸液シクロヘキサン密度直線を用いて Si 単結晶の密度を測定し、その結果から、この方法の評価を行う。

[注意事項]

- 1) 天秤の動作を安定にするために、空調、換気扇はあらかじめ止めておくこと。
- 2) 天秤の下側に吊り具を取り付けた状態で天秤の較正と秤量を行う(下方秤量のため。吊り具を取り付けない内部秤量の場合と同一の秤量値が得られる)。吊り具の数は少ないほど良い、数が多いと多重振り子状態となり正確な秤量はできない。ここでは、1本とした。
- 3) 浸液は常に高純度に保たなければならない。水、油、手垢などが絶対に入らないように気を付けなければならない。
- 4) ガラスサンプルは直接手で触ってはいけない。シリコンチューブを装着したピンセットで操作する。長時間放置したガラスサンプルはあらかじめ浸液で洗浄しておくこと。洗浄に使用する浸液は秤量する浸液とは異なり、それぞれ別の容器に入っているのを、両者を混同しないように気を付ける。洗浄に多数回使用して汚れた浸液は所定の廃液容器に捨てること。
- 5) 浸液温度を調節するために water bath (ポリプロピレン容器) を用いる。次の方法で浸液温度を調節する。

所定の温度(例として 40°C)の水を water bath に入れて、自然冷却により 35°C から室温まで徐々に温度を下げて測定する。  
15°C 程に冷却した水を water bath に入れて、室温まで徐々に昇温して測定する。  
一定の温度(例として 20°C)の水を water bath に入れて、定温の状態での測定する。

[準備]

- 1) ポットに氷を入れる。
- 2) 天秤の下側に吊り具を取り付ける。
- 3) 天秤の左右の風防を 5 分ほど開けて、天秤内部の空気温度を室内温度と同一にする。
- 4) 風防を閉じてから天秤の電源スイッチを ON にし、2 分間後に天秤の較正(calibration)を行う。天秤の較正は CAL スイッチを押して行う。
- 5) ガラスサンプルの質量 ( $M_s$ ) を測る。天秤の風防を閉じた後天秤の指示値が  $\pm 0.0000$  g であることを確かめる。天秤の指示値が  $\pm 0.0001$  g 以内に収まっていないときは、再度天秤の較正を行った後ガラスサンプルの質量を測る。測定シートに  $M_s$  の数値を記入する。
- 6) 500 ml ビーカーに磁気攪拌子を入れた後、浸液を約 400 ml 入れる。
- 7) デジタル温度計のセンサー部分を浸液に入れて固定する。
- 8) デジタル温度計の電源を ON にする。
- 9) 密度測定籠に釣り糸を取り付けた後、浸液中に入れる。泡が付くのを防ぐため密度測定籠を浸液中から引き揚げ再び浸液中に入れる。密度測定籠はビーカーの中心に置かなければならない。そのためには密度測定籠を吊るしている釣り糸がビーカーの中心にくるようにすれば良い。Si 単結晶をサンプルポケットに入れ、浸液の温度と同じになるようにビーカーの縁に引っ掛ける。
- 10) water bath に所定温度の水を入れる。水の液面高さは浸液の液面高さと同じ程度にする。

- 11) 浸液を入れたビーカーを water bath の中に入れる。

[Si 単結晶の密度の測定:  $T$  と  $M_1$  の測定]

- 1) 磁気攪拌子を 2 分間回転させて、その後止め 40 秒後に天秤の較正を行う。天秤の較正を行ったことを記録に残すため、測定シートの CAL を ○ で囲む。
- 2) ピンセットでサンプルポケット中の Si 単結晶をサンプル測定籠の中心に静かに置く。
- 3) すぐに浸液中重量  $M_1$  と温度  $T$  の測定を行い、その数値を記録する。
- 4) ピンセットで密度測定籠から Si 単結晶を取り出しサンプルポケットに静かに置く。天秤の値が  $\pm 0.0001$  g 以内であることを確かめる。また、このときの天秤の指示値を測定シートの  $M_1$  の箇所の ( ) 内に記録する。
- 5) 天秤の指示値が  $\pm 0.0001$  g 以内に収まっていないときは、正確な測定が行われなかったと判断する。このときは再度 1) から始める。

◎ 以上の 1)~5) の操作を繰り返して  $T$  と  $M_1$  を測定する。

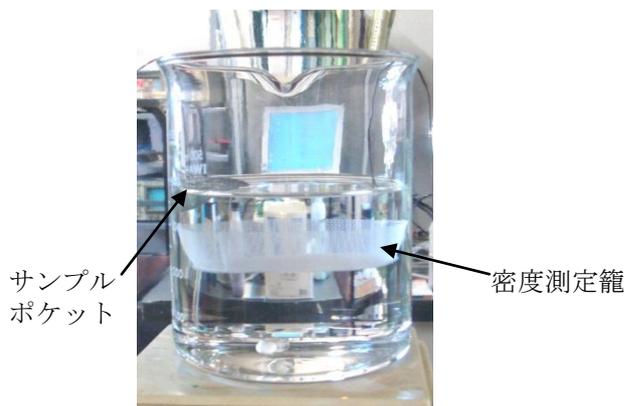


図 8. 密度測定籠とサンプルポケット

溶液のレンズ効果により実際より拡大されている。

[Si 単結晶の密度の測定結果]

標準 Si 単結晶の密度  $\rho_s = 2.3290 \text{ gcm}^{-3}$  である。

Si 単結晶の密度式は  $\rho_s = \rho_l M_s / (M_{sw} - M_l)$  で表される。

Si 単結晶の質量  $M_s = 0.6754$  g

表 3. 籠密度測定法による Si 単結晶の密度測定

CAL	浸液温度 / °C	浸液中での秤量値 $M_1$ / g	$M_1$ 秤量後の天秤の指示値 / g	Si 単結晶の密度 / $\text{gcm}^{-3}$
○CAL	20.4	0.5886	(-0.0008)	6.0550869
○CAL	20.4	0.4502	(0.0000)	2.3338434
○CAL	20.2	0.4495	(0.0000)	2.3271797
○CAL	20.2	0.4501	(0.0000)	2.3333772
○CAL	20.1	0.4493	(0.0000)	2.3254050
○CAL	20.0	0.4495	(0.0000)	2.3277478
○CAL	20.0	0.4497	(0.0000)	2.3298105
○CAL	19.9	0.5235	(-0.0005)	3.4621620
○CAL	19.9	0.4502	(0.0000)	2.3352682

平均 20.11

2.3304

平均温度 20.11°C で Si 単結晶の密度は  $2.3304 \text{ gcm}^{-3}$  となり、誤差は 0.060 % であった。

$x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの密度測定の準備段階として、Si 単結晶の真の密度と比較すると 0.060 %

であった。実際に測定してみてもさらに改善するための問題点を考察してみた。

1. まず、測定籠の直径が 57 mm と大きく慣性率も大きくなるので、一旦回転力が加わると、その減衰に時間がかかるということである。また、直径が大きいのでピーカーやサンプルポケットに接触することである。
2. 次に籠の中央にサンプルを静かに置く必要があるが、液体中であるし、サンプルの形も掴みやすいもの掴み難いもの様々であるのでかなりの熟練を要する。サンプルを掴み損ねて落としたのが表中の黄色いマークの所である。

問題はあっても、これでガラスの密度を求めるには十分な精度を有していると考える。ゆえに、 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの密度の測定を行う。ガラスサンプルの中から、100 mg~1 g の範囲に入るガラスを選び、そのガラスサンプルの表面を清浄にして測定に備える。

[注意事項]は Si 単結晶の実験と同じである。  
[準備]と[ガラスサンプルの測定： $T$  と  $M_1$  の測定]も Si 単結晶のところをガラスサンプルに替ればよい。

[ガラスサンプルの密度の測定結果]  
ガラス密度式は  $\rho_s = \rho_l M_s / (M_{sw} - M_l)$  で表される。  
まず、 $\text{Li}_2\text{O}$  濃度 2 mol% のガラスの密度を測る。  
ガラスの質量  $M_s = 0.3956$  g

表 4. 籠密度測定法によるガラスの密度測定

CAL 確認	浸液温度 / °C	浸液中での秤量値 $M_1$ / g	$M_1$ 秤量後の天秤の指示値/g	ガラスの密度 / $\text{gcm}^{-3}$
CAD	20.0	0.2697	(-0.0007)	2.4463672
CAD	20.0	0.2285	(0.0000)	1.8431933
CAD	20.0	0.3024	(-0.0003)	3.3046957
CAD	20.0	0.2294	(0.0005)	1.8531747
CAD	20.0	0.2282	(0.0000)	1.8398903
CAD	20.1	0.2290	(0.0000)	1.8484997
CAD	20.1	0.2283	(0.0000)	1.8407654
CAD	20.1	0.2287	(-0.0009)	1.8451771
平均	20.05			1.843

上の結果より  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 98\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの温度 20.05°C の密度は  $1.843 \text{ gcm}^{-3}$  となった。同じような測定を各  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度について行い図 9 を得る。

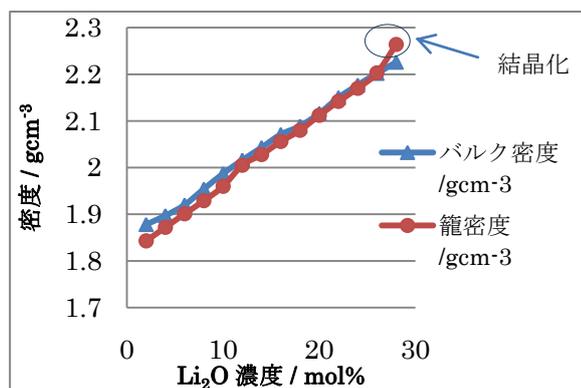


図 9. バルク密度と籠による密度の比較

この図から、バルク ( $W > 1$  g) の密度に近い良い値が得られた。ここで、気が付くことは  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度 10 mol%以下において、バルク密度より少し隔たった値であることが分かる。12 mol%以上では相対誤差が 1%未満で殆ど値は一致している。28 mol%の大きく外れた値は結晶化して密度が大きくなったと考えられる。 $\text{Li}_2\text{O}$  濃度が 10 mol%以下においてバルク密度と隔たっているのは小さなサイズのガラスの方がエイジングにより影響を受け易いことを示している。また、マイクロ構造の違いによりこのような密度の隔たりができたものと考えられる。

### 3.3 浮遊法 (100 mg > w)

100 mg 以上の重量のガラスの密度測定は、上に述べたような方法で行われる。それでは、100 mg より軽い小さなガラスの密度はいかに測定するのか、文献によると比重ピンを用いた方法、浮遊法などがある。ここで、SPT (Sodium Polytungstate) (ポリタングステン酸ナトリウム) を使って浮遊法で行うことに決定した。

従来使用されてきた重液は一般に毒物や劇物に指定され、広く利用されるブロモホルムなどは強い発がん性物質でもある<sup>[4]</sup>。ドイツで開発された SPT は無毒であり非常に安定した不揮発性物質である。取り扱いを間違えない限り作業面および環境への安全性という点では既存の重液に勝っている。SPT の性質は次のとおりである。

- (1) 水を溶媒とする可溶性の無機化合物 (化学式:  $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )。
- (2) 中性で pH 2~14 の溶媒中で安定である。
- (3) 最大比重 3.11 である。
- (4) 蒸留水の希釈か蒸発で密度は 1.0~3.1 の間で自由に調節できる。
- (5) 高比重液ほど粘性が高くなる。
- (6) 水溶液は透明で比重が増すと黄色味を帯びる。化学的に安定、光で分解しない。
- (7) 回収率が高い。

そこで、40 g の蒸留水に SPT 粉末を所定の量加えて SPT 重量%が 70, 60, 50 の溶液を調製した。この溶液の密度を標準 Si 単結晶を用いてアルキメデス法で決定した。70%の溶液は標準 Si 単結晶が完全に浮いてしまうので、測定不能であり  $2.3290 \text{ gcm}^{-3}$  より密度が大きいことが分かった。50%の溶液の密度は  $1.69 \text{ gcm}^{-3}$  であった。測定するガラスの密度の範囲は 1.85~2.3 以下なのでもう少し SPT 濃度の大きい溶液を作る必要があった。結果として、表 5 に示すような SPT%の溶液と密度を得た。

表 5. SPT 溶液の密度

SPT 公称重量%	SPT 実際の重量%	密度 $\text{gcm}^{-3}$
68.0	67.9662	2.237
67.0	66.9963	2.199
65.0	64.9735	2.125
62.5	62.4872	2.046
60.0	59.9826	1.960
57.5	57.4968	1.886
55.0	54.9957	1.815

次に SPT 溶液の密度の較正曲線を求める。

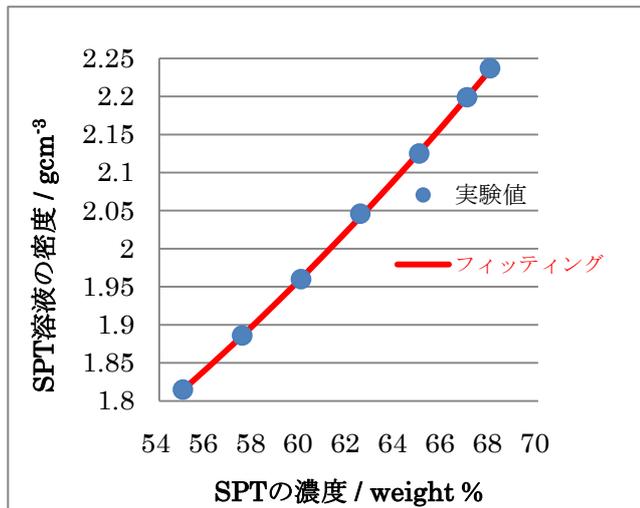


図 10. SPT 溶液の 2 次関数によるフィッティング  
 $y=1.44822-0.01416x+0.000378584x^2$   
 $y$ : SPT 溶液の密度/gcm<sup>-3</sup>  
 $x$ : SPT の濃度/weight%

図 10 のようにフィッティングにより較正曲線の式が求まった。

次に実際にガラスサンプルを軽液 (サンプルより密度の小さい溶液) に沈めて SPT 粉末を加えて、何グラムで液体中を浮遊するかを調べる。

まず、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 98\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの密度を浮遊法で測る。SPT 公称重量 55% 溶液 (密度  $1.815 \text{ gcm}^{-3}$ ) の 1/4 を 50 ml ビーカーに入れ、59.5 mg のサンプルを溶液の中に入れる。当然、サンプルの密度 ( $1.843 \text{ gcm}^{-3}$ ) が大きいので沈む。計算では SPT を約 1160 mg 入れると浮遊するはずであったが、SPT の量約 472.9 mg で完全に浮かんでしまった。そしてサンプルを取り出してみるとずいぶんサイズが小さくなっている。重さを量ると 43.6 mg で 15.9 mg も減少していた。すなわち水に溶けてしまったということである。溶けた分 SPT 溶液の濃度が増し計算値を超えてしまったのかもしれない。

アルキメデス法でガラスは水に溶けるから浸液にシクロヘキサンを使ったのに、SPT を水に溶かした溶液を使ったのは大きな盲点であった。これによって、SPT 溶液を用いた浮遊法による密度の測定は失敗に終わった。この方法は水を使わずガラス不溶性溶液でしかも SPT と安定に混合する溶液を探す必要がある。その溶液が安全でなければ意味がない。

今回、SPT 水溶液を使った浮遊法は失敗という結果となったが、次回は比重ビンを使った方法で行いたいと思う。

#### 4. まとめ

アルキメデス法によるバルクガラスの密度測定はマニュアルのとおり行った。結果は図 5 に示したようになった。次のアルキメデス法による 1 g から 100 mg のガラスの密度測定は籠にサンプルを入れて量る方法をとった。この方法は、マニュアルどおり行うとビーカーの中の籠の存在により複雑な対流が生じどこで天秤の指示値が安定したのか判断できない。そこで、スターラーの回転は、キャリブレーションの前だけ行って、後は素早くサンプルを静かに籠の中央に載せて浸液中の重量とその温度を測ることにした。するとその精度は表 3 で示したように、相対誤差 0.1 % 以下となった。この方法は、他のホウ酸塩ガラスまたはゲルマニウム酸塩ガラスの密度の測定に有効だと思われる。最後の浮遊法による重さ 100 mg 未満のガラスの密度の測定は思わぬ結果で終わってしまった。しかし、これは実験にはつきもので、SPT 水溶液では、直接ガラスの密度は測定できないことが分かっただけでも意味がある実験と考えるべきである。

これからは、100 mg 未満の小さなガラスの密度測定についての方法を確立していきたいと考える。とりあえずは、比重ビンを用いた方法で行いたい。

#### 謝辞

本報告を行うにあたり、数々のご指導を頂きました筑波大学数理物質科学研究科、小島誠治教授、小玉正雄研究員、小島研究室ガラス班の皆様には深く感謝します。特に小玉正雄研究員には、密度測定の方法を懇切丁寧に教えて頂き、いろいろアイデアを示唆して頂き、さらに先生が作製され提供して下さいました  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  ガラス<sup>[5]</sup> また標準 Si 単結晶があればこそ、このような実験が短期間でできました。そして、筑波大学数理物質科学等技術室、伊藤伸一技術専門職員には、いつも壁にぶつかる度に、適切なアドバイスを頂き、そのおかげでこのような報告書を書くことができました。改めて、深く感謝します。

#### 参考文献

- [1] K. Lark-Horovitz & Vivian A. Johnson, Solid State Physics In: Method of experimental physics, Eds. L.Marton & C. Marton, Academic Press 6 (1959) 282-291.
- [2] 箕輪善蔵, 改訂 密度および濃度, コロナ社 3 (1983) 10-11.
- [3] 増井良平, 竹中正美, 応用物理, 第 55 巻 第 10 号 (1986) 934-942.
- [4] 樞原徹, 岩野英樹, 糟谷正雄, 山下透, 角井朝昭, 地質ニュース, 455 号 (1992) 31-36.
- [5] M. Kodama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 2570.

## Measurements of density of light weight glass

Seichi Mamiya

Technical Service Office for Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki,  
305-8573 Japan

When you look at a physical constant table, there is always a section of density in it. It is the indicator that shows how important the density is as a physical quantity. The definition of the density is indicated by the ratio of mass to volume, in general, it is given by mass per one cubic centi-meters ( $\text{gcm}^{-3} = 10^3 \text{kgm}^{-3}$ ).

Therefore, we discuss the method to measure the densities of alkali metal borate glasses depending on alkali metal content. First, we think the Archimedean method using the Archimedean principle. This method can be applied for not only the bulk glasses ( $W > 1 \text{ g}$ ) but also the middle-size glasses ( $1 \text{ g} \geq W \geq 100 \text{ mg}$ ) by figuring out the method a good way. ( $W$  indicates the weight of glass.) However, the glasses ( $W < 100 \text{ mg}$ ) are too small to measure their densities using the Archimedean method, we decide to employ the other method. It is a flotation method. That is the measurement using the property that a solid floating in a liquid has the same density as the liquid's. This is the purpose to explain the density measurement of the bulk glasses and decide the optimal procedure of the latter two methods.

**Keywords:** alkali metal, borate glass, Archimedean method, Archimedean principle, flotation method.