実験計画法によるガラスの耐水性試験法の試験精度の検定 (第1報)

森谷太郎・境野照雄・福崎福七

(東京工業大学ガラス研究室)

Tests on the Accuracy of Measurements of Water Durability of Glass by Design of Experiments, (I)

by Taro MORIYA, Teruo SAKAINO, and Fukushichi FUKUZAKI

(Glass Laboratory, Tokyo Institute of Technology)

緒 論

現在、日本で行われているガラス製品の耐水性試験法には幾つかの種類があって、広く行われているものだけでも、表面法ではドイツガラス工業会法¹⁾、Mylius の試験法²⁾、Cauwood, English and Turner の試験法³⁾、旧日本薬局法によるアンブール試験法、大阪工業試験所法等、また、粉末法では Keppeler の試験法⁴⁾、ドイツガラス工業会の標準法⁵⁾、Dimbleby, Muirhead and Turner による方法⁶⁾、大阪工業試験所法、日本輸出品規格法、日本薬局法の A 型、B 型、C 型法、その他にアメリカの方法に準拠した真空管ガラス試験規格の方法等の数多くの方法が、何らの統一もなしに放置されていて、このために数々の不便を生じている。

そこで、これを統一し、規格化する目的で昭和27年に大阪工業試験所の田村氏より、一つの試案が規格委員会に提出された。しかし、これに用いられる容器が直径 60 mm という小形のフラスコであって、使用する水の量も 70 cc という少い量であったために、果して水浴上の加熱によるフラスコ内の自然の対流だけで十分な攪拌作用が行われるか否か、あるいはまた、1 比重グラムという少量のソーダ分の少い理化学用ガラスに対しても高い精度の測定結果が期待できるか否か等の事柄について疑問を抱く人々も多く、この試案は規格として採用されるに至らなかった。そこで、われわれは田村試案を中心として、容器の大きさ、用いる水の量、ガラス試料の量、あるいは容器の内部の攪拌効果に影響を与える可能性あるものとして、加熱の方法等を異にする 4 種の試験方法をえらび出し、またガラス試料としては、ソーダ含有量の異なる 3 種のガラスを用意して実験を重ね、ここに選んだすべての実験条件の因子が、耐水性試験の精度に対して、どのような影響を与えるかという点について検討した。

ただ、この場合、先に述べたように規格という性格

から、複雑な装置を必要とする攪拌装置などはこれを避け、単に直火による沸騰効果を利用するにとどめた。また装置を簡略化する意味で、冷却器とフラスコの結合部も、特にゴム栓を用いた装置も加えてみた。

さらに、ガラスを粉末試料として用いる際に、どの程度の粒度が最も好ましいのであるか、また水量の多少、および水量とガラス試料の割合はどの程度に選べばよいか、あるいは、これらの差異は測定精度に対して、どの程度の効果があるのか、という問題についても同じように研究をすすめた。

この場合、ガラスの耐水性の測定では、繰返えて測定された値は、ある一定の分散を持っている。したがって、この分散の小さいほど、測定の精度は優れていることになる。

このことを判定するために、実験計画法⁷⁾を用いることとした。そして先に述べた 4 種の方法による差異と、ソーダ含有量の異なる 3 種のガラス試料が、測定精度に与える影響の差異の検定に対しては二元配置の分散分析法を用い、またガラス試料の粒度、水量、および水量とガラス試料の割合の差異に関しては、実験回数を節約するために、ラテン方格法を用いて検定を行った。

I. 実 験

耐水性試験法の規格に用いられるという条件にしたがって、すべて簡単であることが要求されるので、耐水性試験法としては“粉末法”が採用された。

まず、適当な粒度にふるい分けられたガラス粉末 5 grs について無水アルコール 25 cc を使って 4 回洗滌し、125°C で 30 mins 乾燥する。このガラス試料の一定量を取り、予め加熱されたフラスコ内の蒸溜水中に投入し、還流冷却器を付けて加熱をつづけ、ガラス試料投入後 1 hr たってから加熱をやめ、フラスコの外部から冷水をかけて冷却する。フラスコ内の水を

25 cc とり出し、0.05 % のメチル・レッドのアルコール溶液を指示薬として、N/100 H_2SO_4 で滴定する。もちろん、あらかじめ盲試験を行い、本試験の滴定量から差引かれる。以上の実験に用いるフラスコと冷却器には石英ガラス、あるいはパイレックス級の理化学用ガラスを必要とするので、本実験に用いられた器具類にはすべて柴田化学器械工業株式会社の「パイロ」ガラスが用いられた。

A) 試験方法とガラス試料の種類を変えた実験

さて、先に述べた4種の装置を Fig. 1 に示す。この内、(A) に示す小形水浴法と名付けられた方法が田

Fig. 1 (A) Small-sized (Water bath),
(B) Small-sized (Direct heating),
(C) Large-sized (Water bath),
(D) Large-sized (Direct heating)

村試案である。順次説明しよう。

1) 小形水浴法……これは田村試案。内容約 100 cc の丸底フラスコに 70 cc の蒸留水を入れ、試料は 1 比重グラムを用いる。水浴加熱。冷却器とフラスコの結合部はスリ合わせ。

2) 小形直火法……田村試案の水浴加熱を直火に変えて対流による攪拌効果をねらったもの。他の条件はそのまま。内容約 100 cc の三角フラスコを用い、冷却器との結合はやはりスリ合わせ。水、試料の量は前者に同じ。

3) 大形水浴法……直径 86 mm 内容約 250 cc の丸形フラスコにゴム栓を介してリービッヒ冷却器を取りつけたもの。水は小形の倍量の 140 cc で、したがってガラス試料も 2 比重グラムを用いる。水浴による加熱。

4) 大形直火法……大形水浴法をそのまま三角フラスコに変えて直火による加熱としたもの。やはり沸騰による攪拌効果を目的とした方法。

以上の方法で、直火の場合は熱源を電気ヒーターとし、電圧を調整して適度の沸騰状態にした。

ガラス試料の3種類は次の3種を用いた。ただし、いずれも JIS に準ずる標準篩によって、40~60 メッシュの間 (0.40~0.25 mm) の粒度のものを採った。

1) パイロ・ガラス……柴田化学器械工業株式会社のパイレックス級の理化学用ガラスの、一つの坩堝からのカレット。 Na_2O として 4~5 % を含む。硼珪酸ガラス。比重 2.24。

2) 光学ガラス BK 3……小原光学ガラス製造所のもの。やはり硼珪酸ガラスで Na_2O の含有量 8~9 %。比重 2.33。

3) 板ガラス……旭硝子株式会社製品。ソーダ石灰ガラスで、 Na_2O の含有量 13~15 %。2.49。

比重以上述べた4種の方法と3種のガラス試料との12組の組合せについて、各組4回づつ耐水性試験の測定をくりかえして、その精度を求めた。くりかえしを4回と決めたのは、耐水性測定法が規格化された場合、測定精度を高める目的で測定をくりかえしても、

Table 1 Volume (cc $\times 10^3$) of N/100 H_2SO_4 solution for titration of the sample-solution (25 cc)

Glass	Method	Small-sized (Water bath)	Small-sized (Direct heating)	Large-sized (Water bath)	Large-sized (Direct heating)
Pyro	{	5.00	5.00	2.00	7.00
		3.15	5.10	3.15	9.25
		4.60	4.50	3.25	8.50
		4.60	4.35	3.25	6.75
BK-3	{	13.00	28.25	14.65	28.40
		14.25	26.00	15.30	27.30
		14.25	28.10	15.05	27.30
		14.85	*29.20	16.85	30.50
Drawn sheet	{	70.30	162.55	72.00	164.25
		72.20	155.25	65.10	160.50
		65.50	156.50	68.75	161.50
		67.25	158.75	*71.85	169.50

その回数はたかだか3回あるいは4回の程度を越えることはあるまいと考えたからである。測定結果を Table 1 にかかげる。

ただし、Table 1 の中で、*印の測定値は、他の測定値とは測定者と測定時期を異にしている。

B) 水量、試料採取率、および試料の粒度を変えた実験 記述の都合上、前述の実験の検定結果を先にいうと、4種の試験方法の間には測定精度に関して“有意差なし、”との結果が得られたので、この項の実験には、方法として大形水浴法を用い、試料ガラスとして BK-3 のみを探ることにした。これは大形水浴法が価格の点からも、また加熱操作の容易な点からも著しく有利であったからであり、試料に BK-3 をえらんだのは単に3種のガラスのうちで、ソーダ含有量が中位にあったからである。

また、ここに試料採取率とは、水量と試料ガラスの量との割合に関する量で、田村試案を標準にとった関係から、水量 70 cc に対して試料1比重グラムを1.0とし、水量 140 cc に試料1比重グラムをとれば試料採取率は 0.5、また水量 70 cc に対して試料2比重グラムを用いれば試料採取率は 2.0 となる勘定である。また、試料の粒度は3種としてそれぞれ 40~60, 120~150, 250~300 メッシュにえらんだ。表の中で、各メッシュの数字の頭の括弧中の数字は、たとえば上段の、(35) 40~60 メッシュとあれば、砕いたガラス試料をあらかじめ 35 メッシュの篩でふるい、それを通した試料のみについて、改めて 40~60 メッシュの間の粒度のものをふるい分けたことを意味する。

このB項の実験では、検定すべき要因が、水量、試料採取率、水量と3種あり、そのおのおのがまた3階級に分かれているので、分散分析法を用いると三元配置となり、 $3 \times 3 \times 3 = 27$ 組の実験を必要とするが、実験回数を節約するためにラテン方格法を用いて実験回数を 1/3 に減らすことにした。

このようにして、ラテン方格に配置された測定結果

Table 2 Volume (cc $\times 10^3$) of N/100 H₂SO₄ solution for titration of sample-solution (25 cc)
(By the large-sized with water-bath; sample, BK 3)

Volume of water		70 cc		140 cc		210 cc	
Ratio of amounts of sample and water							
Particle-size							
(35) 40~60 mesh	{	0.5	7.75	1.0	14.65	2.0	32.10
			6.70		15.30		32.95
			8.05		15.05		32.15
			5.77		16.85		33.85
(80) 120~150 mesh	{	1.0	26.25	2.0	62.50	0.5	26.00
			26.25		63.75		20.75
			27.50		63.60		24.75
			26.50		62.05		20.75
(220) 250~300 mesh	{	2.0	107.25	0.5	35.00	1.0	57.00
			95.60		38.00		59.00
			100.85		33.00		40.50
			82.50		37.30		57.00

は Table 2 のようになった。

II. 精度の検定

まず、第一に精度として、どんな量をとるかということを考える。ここに、分散 S^2 は標準偏差 S の二乗として、次のように定義されている。

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここに x_i は個々の測定値、 $\bar{x}$ はその平均値、 N は測定値の数である。しかし、Table をみて判るように4ヶ組の各測定値の群が、それぞれの平均値の間になり大きな差をもっていることは計算をまつまでもなく明らかである。そして平均値の非常に異なる標本間の分散を検定することは意味をもたない。また精度というものは、測定値の絶対的な大きさに無関係に定まるものでなければならない。

そこで変量として無名数 $(x_i - \bar{x})/\bar{x}$ をとることにする。そして標準偏差 S の代りに、その不偏推定値 σ を用いよう。

$$\sigma = \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2)$$

この変量 $(x_i - \bar{x})$ の代りに先の $(x_i - \bar{x})/\bar{x}$ を代入すると

$$\sigma/\bar{x} = \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2 / \bar{x}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここに、 $\sigma/\bar{x}$ が求める精度と関係する量となるが、これは一種の変動係数であって、精度とは逆比例的な関係をもっている。 $(x_i - \bar{x})/\bar{x}$ の平均値は、どの測定値の組についても零となるから、規格化された標準偏差 $\sigma/\bar{x}$ に対して統計的検定をすることができ

A) 試験方法とガラス試料による精度の差異の検定 Table 1 のそれぞれの樹から、(3) 式によって $\sigma/\bar{x}$ を求めると Table 3 のようになる。

Table 3 の各数値からそれぞれ8を減じて Table 4

Table 3 Values of $\sigma/\bar{x}(\times 10^2)$ calculated from Table 1

Method Glass	Small-sized (Water bath)	Small-sized (Direct heating)	Large-sized (Water bath)	Large-sized (Direct heating)
Pyro	18.75	7.77	20.62	15.22
BK-3	5.52	4.84	6.23	5.32
Sheet	4.51	2.02	4.64	2.46

に変換する。

Table 4 Values of $\sigma/\bar{x} \times 10^2 - 8$

Method Glass	Small-sized (Water bath)	Small-sized (Direct heating)	Large-sized (Water bath)	Large-sized (Direct heating)	Sum in row
Pyro	10.75	-0.23	12.62	7.22	30.36
BK-3	-2.48	-3.16	-1.77	-2.68	-10.09
Sheet	-3.49	-5.98	-3.32	-5.54	-18.33
Sum in column	4.78	-9.37	7.53	-1.00	

Table 4 の数値を使って Table 5 の分散分析表を作成する。

Table 5 Analysis of variance table

Factor	Variation	Degree of freedom	Unbiased variance	Ratio of variance, F_0
Between rows	339.57	(3-1)	169.79	21.50
Between columns	55.81	(4-1)	18.60	2.36
Due to error	47.41	(3-1)(4-1)	7.90	
Total variation	442.79	3×4-1		

さて、ここに得られた F_0 なる分散比が、このような条件の下に実現する確率は一般に F 分布として知られており、分散比と自由度を変数とする非常に複雑な函数なので、 $P_r\{F \geq F_0\}$ 、すなわち分散比が特定の値、 F_0 よりも大きな値をとる確率をパラメータとする数値表に作られていて、普通に F 表と呼ばれている。Table 5 の自由度を用いて F 表から F の実現確率を求めると次のようになる。

行間変動（ガラスの種類の差異にもとづく）の $F_0 = 21.50$ に対して、

$$F_0^2(0.005) = 14.54 < F_0 = 21.50$$

列間変動（試験方法の差異にもとづく）の $F_0 = 2.36$ に対して、

$$F_0^3(0.10) = 3.46 > F_0 = 2.36$$

となる。ただし、括弧内は確率を表わす。つまり行間変動に対しては 0.5% 以下の危険率で有意差があり、列間変動に対しては 10% 以上の危険率があるので、有意差がないと判断して差支えない。結論として、Table 3 に見られるような試料ガラスの差異は、耐水性試験の精度に対して影響があったが、4 種類の試験方法の差異は、精度に対して影響があったとはいえないことになる。

B) 水量、試料採取率と、試料の粒度の影響の検定

Table 2 の実験結果から前と同じように $\sigma/\bar{x}$ を計算すると Table 6 がえられる。

Table 6 Values of $\sigma/\bar{x}(\times 10^2)$ calculated from Table 2

Amount of water Ratio of amounts of sample and water Particle size of sample		70 cc		140 cc		210 cc	
(35) 40~60 mesh		0.5	14.95	1.0	6.23	2.0	2.47
(80) 120~150 "		1.0	2.23	2.0	1.32	0.5	11.79
(220) 250~300 "		2.0	10.88	0.5	6.36	1.0	16.18

Table 6 の数値に計算の便宜上、 10^2 を乗じ、7 を減じた結果について、計算して得られた分散分析表を Table 7 に示す。

前と同じように F 表から Table 7 の自由度を用いて F の値を求めると、 $P_r\{F \geq F_0\}$ の値を 0.20、すなわち 20% の危険率に対して 4.00 なる値が得られる。よって行間、および処理間の 3 種の変動のどれに

対しても 20% 以上の危険率があるので有意差がみとめられない。つまり大形水浴法を用い、BK-3 というガラス試料に対して行われた粉末法による耐水性試験の実験では、ガラス試料の粒度、用いる蒸溜水の量、およびそれに対するガラス試料の量の割合を、それぞれ Table 2 に示す範囲で変化させた程度では、耐水性試験の精度に有意差がないという結果になった。特

Table 7 Analysis of variance table

Factor	Variation	Degree of freedom	Unbiased variance	Ratio of variance, F_0
Between rows	57.12	(3—1)	28.56	1.78
Between columns	60.81	(3—1)	30.41	1.67
Between treatments	62.23	(3—1)	31.12	1.63
Error	101.61	(3—1)(3—2)	50.81	
Total variation	281.77	3^2-1		

別な交互作用のない限り、以上の結論は試験方法やガラス試料が変化しても一般性を失わないものと考えてよからう。

III. 検定結果

分散分析法による検定によって、3種のガラスの間に有意差がみとめられた。そこでソーダ含有量と精度との間の函数関係を推定することは原則としてできるが、おのおののガラスのソーダ含有量の正確な分析値が判からないことと、試料も3個だけしかないので、その代りに、個々のガラス試料の間の検定を次の不等式にしたがって行ってみよう。

$$|T - T'| \geq (2r\epsilon^2 F_0)^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

ここに T と T' はそれぞれ検定すべき行または列の和、 r は行また列の単位の数、 ϵ^2 は全体の残差不偏分散、 F_0 は自由度 n_1 を1に、 n_2 を残差不偏分散のそれにとった場合の、確率が $P_r\{F \geq F_0\}$ なる時の F_0 の値であって、(4) 式が成りたてば、この列または行の間に上記の危険率で有意差がみとめられる。

Table 4 と Table 5 から必要な値を(4)式に代入すると、両辺の値は次のように計算される。

左辺	パイロと BK-3 の間、	40.45
	パイロと板ガラスの間、	48.69
	BK-3 と板ガラスの間、	8.23
右辺	危険率 0.5% で、	33.3
	危険率 0.1% で、	46.3
	危険率 20% で、	11.4

よってパイロと他のガラスの間は有意、BK-3 と板ガラスの間は非有意という結果になった。これで、パイロのようにソーダ含量の少いガラス試料に対して、精度がやや落ちることが明らかになったが、例えBK-3 と板ガラスの間が非有意と出ても、精度の変化はソーダ含有量に対して連続的に変化すると考えるべきであらう。

また4種の試験方法は、ひとまず非有意という結果になったが、なお、これら個々の方法による精度の差異を仔細に検討すると、小形直火法と大形水浴法の間が5%の危険率では辛うじて非有意となる。しかし Table 4 の試料だけから、ただちにこのような断定を下すのは少し早急にすぎよう。全体として非有意と出た試験方法の個々の差異をこまかく追究するためには、さらに実験の回数を増し、検定の精度を高める必

要があらう。

ついでラテン方格法による検定結果について触れると、Table 7 の分散分析表にみられるとおり、不偏推定値を比較すると、残差変動のそれに対して行間、列間、および処理間変動のそれらの値は、いずれも小さい。残差変動は本来その実験の誤差にもとづくものであるから、このものの不偏推定値が他のものより大きいということは不自然である。したがって、あるいはこの残差変動のうちに、なお試験精度に影響を与えるべき要因が隠されているのか、または実験の条件がきわめて悪く、その結果として誤差項の変動が不自然に大きくなったかとも考えられる。いずれにせよ、ラテン方格法はこのような3行3列のものが最小であって検定精度も比較的落ちるので、これだけの材料からただちに以上の原因を断定するのはむずかしからう。

総 括

粉末法によるガラスの耐水性試験法を規格化するにあたって、試験法に関係するいろいろの実験条件が、試験精度に対してどのような影響をもつかということを、実験計画法にしたがって検定した。その結果 Fig. 1 にかかげた4種の方法の間には有意差がなく、また試料として用いたパイロ、BK-3 および板ガラスの間には有意差があつて、ソーダ含有量の少ないパイロは他の二者にくらべて精度が悪かった。ついで、ガラス試料の粒度、フラスコ内の水量、および試料採取率などの影響を調べた結果 Table 6 の程度の範囲では、すべて有意差がなかった。

最後に、この実験に用いた装置と試料に用いたガラスについて多大の便宜を与えられた柴田化学器械株式会社、株式会社小原光学製造所ならびに旭硝子株式会社の3社に深く感謝する次第である。

文 献

- 1) F. Späte, *Glastech. Ber.*, **6**, 639 (1929)
- 2) F. Mylius, *Glastech. Ber.*, **1**, 33 (1923)
- 3) J.D. Cauwood, S. English, and W.E.S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, **1** 153 (1917)
- 4) G. Keppeler and H. Ippach, *Sp echs.*, **60** 640 (1929)
- 5) F. Späte, *Glastech. Ber.*, **6**, 640 (1929)
- 6) V. Dimbleby, C.M.M. Muirhead and W.E.S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, **6** 101 (1922)
- 7) 日本規格協会, 実験計画法 I, II; スネデカー統計的方法; その他。