破壊じん性値 K_{Ic} の室温から 1500°C までの値の変化を窒化ケイ素加圧焼結体 (HS 130, NC 132) 及び反応焼結体 (NC 350) のそれらと比較して図 11 に示す。サイアロン焼結体は約 3.2 の値であり, HS 130 及び NC 132 より低く, NC 350 より高い。また, 高温での変化が少ないのが特徴的である。 K_{Ic} の値については, すでに Claussen ら³⁾ が Si_3N_4 と Al_2O_3 より作った β -サイアロン焼結体 (X 相, α - Si_3N_4 を含む) が 1200°C まで約 4.2, 1200°C 以上でやや低下すること, これに ZrO_2 を添加して作った β -サイアロンは約 5.2 で 1500°C 付近までほぼ一定の値を示したことを報告しているが, 本実験の値はそれらより低いものであった。

4. 総 括

β -サイアロン ($Si_{3-z}Al_zO_2N_{8-z}$) の $z=1$ 組成の 6 ブロックの焼結体について切り出した試片について, それぞれ, 室温, 1200°C 及び 1400°C, 空気ふん囲気中の 4 点曲げ強度を測定し, ワイブルプロットを行いワイブル係数, m 値を求めた結果,

1) 室温における曲げ強度の最高値は約 450 MPa であり, ワイブル係数, $m=8.4$ であった。破壊は粒内破断であった。ワイブル係数, m は試片表面の加工傷の存在により大きく変動する

2) 1200°C では曲げ強度の最高値は約 450 MPa を示したが, ワイブル係数, m は 3.1 と室温の値より低下した。これは表面に発生したピットの分布状態が試片によって異なり, 強度に影響を及ぼしたものと考えられる。

3) 1400°C では全体に強度が低下したが, ワイブル係数, m は 4.0 と 1200°C に比べ増大した。強度の低下は粒界ガラス相の軟化により, m の増加は表面に一樣に発生したピットと酸化被膜が試片表面を均質化させたためと推定される。

4) 破壊じん性値, K_{Ic} は約 $3.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり, 室温から 1500°C までほぼ一定であった。

文 献

- 1) N. Claussen and C.P. Lahmann, *Powder Metallurgy International*, **7**, 133 (1975).
- 2) L.J. Gauckler, S. Prietzel, G. Bodemer and G. Petzow "Nitrogen Ceramics" Edited by F.L. Riley 529 (1977).
- 3) 三友 護, 長谷川安利, 板東義雄, 渡辺昭輝, 鈴木弘茂, 窯協, **88**, 298 (1980).
- 4) S. Dutta, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 623 (1980).
- 5) 梅林正気, 小林和夫, 片岡良平, 窯協, **88**, 469 (1980).
- 6) H. Tada, P.C. Paris and G.R. Irwin, "The Stress Analysis of Crack Hand Book" Del Reseach Corp., Hellertown, PA. (1973).

論 文・Paper

魔法びんの保温性能とその試験方法に関する考察

小牧 健男・後藤 淳博・赤木 三郎*

(財団法人 日本硝子製品検査協会)
* 大阪市立工業研究所

魔法びん内の熱湯の温度降下の過程を, 熱移動形態を考察することによって公式化した。この場合, 式中の係数は多くの種類の魔法びんについて行った温度試験のデータによって決定された。

熱湯の最初の温度を 95°C と仮定すると, 魔法びんの容量や口径の大きさに関係なく, τ 時間後の温度は次式で与えられる。

$$t_1 = \frac{20 + 27.5 \exp(-0.6 \beta \tau)}{1 - 0.5 \exp(-0.6 \beta \tau)}$$

ここに β は, 個々の魔法びんの持っている固有の断熱性因子であり, 数時間の温度を測定することで求められる。現在, 一般に, 魔法びんの保温効力の判定は JIS 法に基づいて行われており, 24 時間を必要としている。しかし, 上記の式を用いることによって, 同じ効果を数時間で求めることができ, 試験時間を著しく短縮することが可能となった。

(1981 年 1 月 9 日受付)

Studies on the Thermal Insulation of Thermos Bottles and Its Testing Method

Takeo KOMAKI, Kiyohiro GOTO and Saburo AKAGI*

(Japan Glass Ware Inspection Association
1-7-6, Nishimikuni, Yodogawa-ku, Osaka-shi 532)
* Osaka Municipal Technical Research Institute

The decrease in temperature of hot water in a thermos bottle has been formulated by considering the heat loss modes of the bottle.

The parameters for the equation have been determined by using the temperature test data from various kinds of thermos bottles.

The temperature of hot water in a thermos bottle at the time τ (h) is given by the following equation regardless of the capacity and the mouth size of the bottle, assuming that the initial temperature is 95°C:

$$t_1 = \frac{20 + 27.5 \exp(-0.6 \beta \tau)}{1 - 0.5 \exp(-0.6 \beta \tau)}$$

where β is the insulating factor characteristic of each thermos bottle, which is determined by measuring the temperature of hot water in the bottle for a few hours.

The insulating effect test of a thermos bottle is currently judged according to the JIS method, although 24 hours are required.

However, using the above equation, the insulating effect is estimated in a few hours and the test time is reduced significantly.

[Received January 9, 1981]

Key-words : Thermos bottle, Heat loss modes, Insulating effect test, Insulating factor

1. 緒 言

真空二重ガラスびん製魔法びん、すなわち、サーモスフラスコの保温効力については JIS^(1,2) で、各製品種(口径及び内容量による)ごとに一定水準以上の性能を保持しなければならないことが規定されている。また、輸出貨品の検査³⁾についてもロット別抜き取りで、JIS に準じた保温試験が課せられているが、これらの試験方法は、いずれも、日用品の検査としてはかなりの時間が必要である。すなわち、20°C の恒温室で沸騰水を満たし、内容液が 95°C になった時に栓を施して、24 時間放置後の温度を測定するように定められている。

以上のように、保温効力の判定には 24 時間後の温度が基準とされているため、検査には 2 日にわたる作業が必要で、特に輸出検査を受ける魔法びんについては、保温効力試験の結果が判明するまで倉庫に保管しておかねばならず、現行の試験方法が制定された当時とは比較にならぬほど、生産量、輸出量とも増加した現在では、物流の円滑化、経済性の点からも試験の迅速化が強く望まれている。一方、魔法びんの生産工場においても、品質管理の立場から、保温効力を短時間のうちに判定し、その結果を製造工程にフィードバックできる迅速な試験方法の確立が要望されている。

そこで、魔法びんの保温効力をその構造上の熱損失形態から理論的に解明するとともに、これに基づいて、迅速かつ、従来の 24 時間試験結果にも対応できる試験方

法について検討した。実験の結果、一応満足できる成果が得られたので報告する。

2. 魔法びんの熱損失に関する理論的取り扱い

2.1 本論文中で使用する記号とその意味

図 1 に魔法びん用中びん(以下、本文では真空二重ガラスびんを中びんといい、これを外装ケースに組み込んだ完成品を魔法びん製品といい、互いに区別する)の構造とその熱損失の形態を示す。また、本論文中で使用する主な記号は下記のとおりである。[] 中は単位である。

t_1 [°C], T_1 [K] 中びん内容液の温度

t_{ou} [°C], T_{ou} [K] 中びんの外表面温度

t_a [°C], T_a [K] ふん囲気温度

W [g] 内容液の重量, V [ml] 中びんの内容容量

S_G [cm²] 中びんの外表面積

d_m [cm] 中びんの口内径, D_m [cm] 口外径

d [cm] 真空二重壁の間隔, d_{AS} [cm] 石綿の直径

z [cm] ガラスの壁厚, b_s [cm] 栓厚み

D_b [cm] 中びん胴径

τ [h] 経過時間

ϵ [—] 銀の放射率, σ [cal/cm²·h·K⁴] ボルツマン定数

λ_g [cal/cm·h·°C] ガラスの熱伝導率

λ_s [cal/cm·h·°C] 栓の熱伝導率

λ_{AS} [cal/cm·h·°C] 石綿の熱伝導率

Fig. 1. The heat loss mode of a thermos bottle.

λ_a [cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C] 空気の熱伝導率

h_s [cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C] 栓表面-ふん囲気の熱伝達率

h [cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C] 中びん外表面-ふん囲気の熱伝達率

$-Q_s$ [cal] 栓からの熱損失

$-Q_m$ [cal] ガラス壁つなぎ部からの熱損失

$-Q_{AS}$ [cal] 石綿からの熱損失

$-Q_i$ [cal] 残存空気の伝導による熱損失

$-Q_R$ [cal] ふく射による熱損失

2.2 熱損失の形態

熱損失の形態を5項目に分けて検討し、中びんから逃げる総熱量を示す理論式を誘導した。

2.2.1 栓からの伝導損失

コルク又は類似の、断熱性密栓からの伝導による損失熱量は、栓の内容液側の表面温度が内容液温度 t_I に等しく、また中びんの口部内壁ガラスに密着する栓の、側面部からの熱の損失はほとんどないものとする、(1)式で示すことができる。

$$-4Q_s = \frac{(t_I - t_a)}{\left(\frac{b_s}{\lambda_s} + \frac{1}{h_s}\right)} \cdot \left(\frac{d_m}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot d\tau \quad (1)$$

2.2.2 内壁ガラスから外壁ガラスへの伝導損失

中びんの内壁ガラスと外壁ガラスは口部で融着されて

Fig. 2. Model for calculation of heat loss from the inner glass wall at the bottle mouth.

おり、したがって、この部分のみで互いにつながっている。高温の内容液に接する内壁から口部つなぎ部分を通り外壁に伝わる熱の径路には、ガラスと鍍銀膜（ガラス内面すなわち、真空空間側にある銀鏡膜）がある。ガラスの熱伝導率は $9.3 \text{ cal/cm}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$ で銀の熱伝導率 $3600 \text{ cal/cm}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$ のおよそ 2.6×10^{-3} 倍であるが、厚さではガラスは $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ で銀膜厚がミクロンのオーダーであるとされているのに比較するとおよそ 10^8 倍である。したがって、実際には、鍍銀膜の影響を無視するわけにはいかないけれども、本文ではガラス壁による伝導損失のみを要因として取り扱った。

口部の内壁ガラスの片面は真空に近い減圧空間にあり、他の面は断熱性の栓の側面部と接しており、この間でのガラスからの熱の損失は無視することができよう。同じように、口部つなぎガラス及び外壁ガラスの片面は減圧空間に接しており、断熱されているとみなし得るから、熱の損失はつなぎ部から肩部にかけてのガラス表面で起こる。数学的取り扱いを簡単にするために、このガラス表面部を片面のみ冷却されている円板状フィンとみなす(図2)。このフィンの内外半径をそれぞれ l_1, l_2 とすれば、この熱損失量はベッセル関数 (I_0, I_1, K_0, K_1) を用いて (2) 式のようになる⁴⁾。

ここで $\sqrt{r} = \sqrt{h/\lambda_g z}$, $l_1 = d_m/2$

また、保温効力試験中に表面温度計で中びんの外壁ガラスの表面温度を測ると、肩の部分では胴の部分とほぼ同じとみなしうる温度になっているので肩部から胴部に

$$-4Q_m = \frac{(t_I - t_a) \cdot d\tau}{\frac{1}{(2\pi)l_1 \cdot \pi \cdot z \cdot \lambda_g \sqrt{r} \cdot \left[\frac{I_1(l_2 \sqrt{r}) K_1(l_1 \sqrt{r}) - K_1(l_2 \sqrt{r}) I_1(l_1 \sqrt{r})}{I_1(l_2 \sqrt{r}) K_0(l_1 \sqrt{r}) + K_1(l_2 \sqrt{r}) I_0(l_1 \sqrt{r})} \right]} + \frac{b_s}{\lambda_g 2 l_1 \pi z}} \quad (2)$$

$$-4Q_m = \frac{(t_I - t_a) \cdot d\tau}{\frac{1}{2\pi \left(\frac{d_m}{2}\right) \cdot \pi \cdot z \cdot \lambda_g \cdot \sqrt{r} \cdot f(d_m \sqrt{r}, D_b \sqrt{r})} + \frac{b_s}{\lambda_g \cdot 2 \left(\frac{d_m}{2}\right) \pi z}} \quad (2-1)$$

かけては温度こう配はないとみなし、 $l_2 = D_b/2$ とする。

$f(d_m\sqrt{r}, D_b\sqrt{r})$ を $d_m\sqrt{r}$, $D_b\sqrt{r}$ で表される関数とすると (2) 式は結局 (2-1) 式となる。

2.2.3 石綿からの伝導損失

中びんの二重壁間には直径 5mm, 厚さ 5mm ほどの円板状の石綿があって、内壁ガラスびんを口部のつなぎ部とともに下部の三点で支持している。この石綿は、内外二重壁ガラスびんを口部で融着するときに、そのガラス壁間を一定の間隔に保つことをその本来の目的としているものである。

石綿を通して内壁ガラスから外壁ガラスに伝わる熱の流れにおいては、石綿の熱伝導率が支配的であり、(3) 式が導かれる。 n は石綿の数を表す。

$$-AQ_{AS} = \frac{(t_I - t_a)}{\frac{d}{\lambda_{AS}}} \cdot S_{AS} \cdot n \Delta \tau \quad (3)$$

2.2.4 二重壁ガラス空間部の残留空気による伝導損失

中びんの二重壁ガラス空間の真空度は 10^{-4} mmHg⁶⁾ であり、その残留空気の熱伝導率はおよそ 2.5×10^{-4} cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C⁶⁾ であるとされている。そして、排気不良の場合には中びんの保温効力が著しく低下することが一般によく知られている。便宜的に残留空気の熱伝導率を λ_a とすると、残留空気の伝導による熱損失は (4) 式で示される。

$$-AQ_a = \frac{(t_I - t_a)}{\frac{d}{\lambda_a} + \frac{1}{h}} \cdot S_G \cdot \Delta \tau \quad (4)$$

2.2.5 放射による損失

二重壁ガラスの内面はすべて鍍銀されている。この鍍銀面の放射率を ϵ とする。同心円筒状または球状で向かい合う高温壁と低温壁の間の熱交換は (5) 式で示される。

$$\begin{aligned} -AQ_R &= \epsilon_{1-2} \cdot \sigma \{ (T_1)^4 - (T_{ou})^4 \} \cdot S_G \cdot \Delta \tau \\ &\div \epsilon_{1-2} \cdot \sigma^1 \left\{ \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_a}{100} \right)^4 \right\} \cdot S_G \cdot \Delta \tau \end{aligned} \quad (5)$$

ここで $T_{ou} \div T_a$, $\sigma^1 = \sigma \cdot 10^8$ とする。また、同心円筒状及び球状の互に向き合った面の面積及び放射率をそれぞれ S_1 , S_2 , ϵ_1 , ϵ_2 とすると、 ϵ_{1-2} は次のようにして得られる。

$$\epsilon_{1-2} = \left(\frac{1}{\epsilon_1} \right) - \left(\frac{S_1}{S_2} \right) \left[\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right] \div \frac{1}{\epsilon} + (1) \left[\frac{1}{\epsilon} - 1 \right]$$

2.2.6 中びん内容液の総熱損失

温度 t_I にある内容液の中びんから単位時間に失われ

Table 1-1. Conditions for calculation.

Thermos bottle's dimensions and property values			
d : 0.5 cm	λ_g : 9.3 cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C	h_s : 1.2 cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C	t_a : 20 °C
d_{AS} : 0.5 cm	λ_s : 0.32 cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C	h : 1 cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C	ϵ_{1-2} : 0.01
b_s : 3.0 cm	λ_{AS} : 1.3 cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C	σ' : 0.49 cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C ⁴	n : 3
Z : 0.1 cm	λ_a : 2.5×10^{-4} cal/cm $\cdot$ h $\cdot$ °C		
Capacity			
	1.0 L	2.2 L	
W g	1,000	2,200	
S_{eq} cm ²	583	1,027	
d_m cm	4	4.5	
D_b cm	11.5	13.5	

Table 1-2. Values of constant coefficient A, B (the Equation (6)) and amounts of temperature decreased $-\Delta t$ (the Equation (12)).

Capacity		1.0 L	2.2 L
B	$-\frac{\Delta Q_s}{\Delta \tau} \frac{(\frac{d_m}{2})^2 \pi}{\frac{b_s}{\lambda_s} + \frac{1}{h_s}}$	1.2	1.6
	$-\frac{\Delta Q_m}{\Delta \tau} \frac{1}{\frac{1}{d_m^2 \lambda_g \sqrt{r}} f(\frac{d_m}{r}, \frac{D_b}{r}) + \frac{b_s}{d_m^2 \lambda_g}}$	3.6	4.0
	$-\frac{\Delta Q_{AS}}{\Delta \tau} \frac{\lambda_{AS} (\frac{d_{AS}}{2})^2 \pi n}{d}$	1.6	1.6
	$-\frac{\Delta Q_a}{\Delta \tau} \frac{S_{eq}}{\frac{d}{\lambda_a} + \frac{1}{h}}$	0.3	0.5
	total	6.6	7.7
$\frac{A}{\text{cal/h}^\circ\text{C}}$	$-\frac{\Delta Q_R}{\Delta \tau} \frac{1}{\epsilon_{1-2} \sigma' S_{eq}}$	2.9	5.0
	total	2.9	5.0
$-\Delta t$ °C ($t_I = 95^\circ\text{C}$)		0.8	0.5

る総熱量の割合は、(1)~(5) 式の各熱損失の和として (6) 式で示される。

ここで係数 A, B は各中びんに固有の定数とみなせる。

実際の中びんのディメンジョン、熱的係数などを表 1-1 に示す。これらの値を代入して求めた定数 A, B の値は表 1-2 に示す。この A, B の概算値を用いて、95°C から 1 時間に降下する内容液温を求めると、1.0L, 2.2L の中びんについてそれぞれ 0.8°C, 0.5°C となる。保温効力の良い中びんの実測値は 1.8°C, 0.8°C であった。

1.0L 中びんが 2.2L 中びんと比較して実測値が計算値より高くなる原因の一つには、メーカーでは容量の大

$$\begin{aligned}
-\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} &= -\frac{1}{\Delta \tau} \{ \Delta Q_s + \Delta Q_m + \Delta Q_{AS} + \Delta Q_\lambda + \Delta Q_R \} \\
&= \epsilon_{1-2} \cdot \sigma' \cdot S_G \left\{ \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_a}{100} \right)^4 \right\} + \left\{ \frac{\left(\frac{d_m}{2} \right)^2 \pi}{\frac{b_s}{\lambda_s} + \frac{1}{h_s}} + \frac{1}{\frac{1}{d_m \cdot \pi^2 \cdot z \cdot \lambda_g \cdot \sqrt{r} \cdot f(d_m \sqrt{r}, D_b \sqrt{r})} + \frac{1}{d_m \cdot \pi \cdot z \cdot \lambda_g}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\lambda_{AS} \left(\frac{d_{AS}}{2} \right)^2 \pi \cdot n}{d} + \frac{\lambda_a \cdot S_G}{d} \right\} (t_1 - t_a) = A \left\{ \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_a}{100} \right)^4 \right\} + B(t_1 - t_a) \quad (6)
\end{aligned}$$

きい中びんについてより排気に完全を期す傾向があり、残留空気による熱伝導率 λ_a は 1.0 l でやや大きく、したがって 1.0 l の B の値も大きくなるためであろうと思われる。

2.3 内容液の冷却過程

中びんの保温性能で問題にしている温度域は比較的狭い範囲に限定される。中びん内容液の時間経過に対する温度変化の様子を表す、簡単な形の近似式を導くために、次のように (6) 式の変形、近似を行った。

$$\begin{aligned}
-\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} &= B(t_1 - t_a) + A \left(\frac{1}{100} \right)^4 \\
&\quad \cdot (T_1 - T_a) (T_1^3 + T_1^2 T_a + T_1 T_a^2 + T_a^3) \\
&= (t_1 - t_a) \left\{ B + A \left(\frac{1}{100} \right)^4 [(T_1^3 - T_{70}^3) \right. \\
&\quad + (T_1^2 - T_{70}^2) T_a + (T_1 - T_{70}) T_a^2 \\
&\quad \left. + (T_{70}^3 + T_{70}^2 T_a + T_{70} T_a^2 + T_a^3) \right\} \\
&= (t_1 - t_a) \left\{ B + A \left(\frac{1}{100} \right)^4 \cdot (T_1 - T_{70}) [(T_1^2 \right. \\
&\quad + T_1 T_{70} + T_{70}^2) + (T_1 T_a + T_{70} T_a) + T_a^2] \right. \\
&\quad \left. + A \left(\frac{1}{100} \right)^4 [T_{70}^3 + T_{70}^2 T_a + T_{70} T_a^2 + T_a^3] \right\}
\end{aligned}$$

それゆえ、次の (7) 式を得る。

$$\begin{aligned}
-\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} &= (t_1 - t_a) \left[B + A \left(\frac{1}{100} \right)^4 (T_{70}^3 + T_a \cdot T_{70}^2 \right. \\
&\quad \left. + T_a^2 \cdot T_{70} + T_a^3) \right] \left\{ 1 + (t_1 - 70) \right. \\
&\quad \left. \cdot \frac{A \left(\frac{1}{100} \right)^4 (T_1^2 + T_1 \cdot T_{70} + T_{70}^2 + \right.}{B + A \left(\frac{1}{100} \right)^4} \cdot \\
&\quad \left. \frac{T_a \cdot T_1 + T_a \cdot T_{70} + T_a^2}{(T_{70}^3 + T_a \cdot T_{70}^2 + T_a^2 \cdot T_{70} + T_a^3)} \right\} \quad (7)
\end{aligned}$$

ここで、 $T_1[\text{K}] = t_1 + 273[^\circ\text{C}]$ 、 $T_a[\text{K}] = 20 + 273[^\circ\text{C}]$ 、 $T_{70}[\text{K}] = 70 + 273[^\circ\text{C}]$

(7) 式において、 $60 \leq t_1 \leq 95$ の範囲では

$$\left\{ \left(\frac{1}{100} \right)^4 \cdot (T_1^2 + T_1 \cdot T_{70} + T_{70}^2 + T_a \cdot T_1 \right.$$

$$\left. + T_a \cdot T_{70} + T_a^2) - 0.0065 \right\} < 0.0003 \quad (8)$$

また、

$$\left(\frac{1}{100} \right)^4 (T_{70}^3 + T_a \cdot T_{70}^2 + T_a^2 \cdot T_{70} + T_a^3) = 1.29 \quad (9)$$

(7), (8), (9) 式より、結局、(6) 式は次の (10) 式で近似しうる。

$$\begin{aligned}
-\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} &\div (B + 1.29 A) (t_1 - t_a) \\
&\quad \cdot \left\{ 1 + \frac{0.0065 A}{B + 1.29 A} (t_1 - 70) \right\} \quad (10)
\end{aligned}$$

中びんの熱収支を考えると、内容液の温度が $\Delta t[^\circ\text{C}]$ 低下すれば次の (11) 式が成立する。 C は水の比熱 $[\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}]$ である。

$$-\Delta Q = W \cdot C \cdot (-\Delta t) \quad (11)$$

$W \cdot C$ は本来、内容液の熱容量と中びん内壁ガラス及び栓の水当量との総和を意味するものであるが、この水当量は内容液の熱容量のおよそ 3% にすぎないので、以下の理論式の取り扱いにあつては、 W が単に内容液の重量を意味するものとしておいても大きな誤りはないであろう。

(11) 式を (10) 式に代入すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned}
-\Delta t &= \frac{(B + 1.29 A)}{W \cdot C} \cdot (t_1 - t_a) \\
&\quad \cdot \left\{ 1 + \frac{0.0065 A}{B + 1.29 A} (t_1 - 70) \right\} \cdot \Delta \tau \quad (10-1)
\end{aligned}$$

$\alpha = 0.0065 A / (B + 1.29 A)$ 、 $\beta = (B + 1.29 A) / W \cdot C$ とすれば、 A 、 B が各中びんに固有の定数であるから、 α 、 β もまた、各中びんに固有の定数であるとみなすことができる。表 1-1 で求めた A 、 B の値を用いて α 、 β の値を算出すれば、1.0 l、2.2 l の中びんについては次のようになる。

$$1.0 \text{ l 中びん} : \alpha = 0.0018, \beta = 0.010$$

$$2.2 \text{ l 中びん} : \alpha = 0.0023, \beta = 0.0064$$

α 、 β の定数項を用いれば、内容液温度 t_1 の中びんが単位時間 $\Delta \tau$ の間に低下する温度 $-\Delta t$ は次の (12) 式で表される。

$$-\Delta t = \beta (t_1 - t_a) \cdot [1 + \alpha (t_1 - 70)] \cdot \Delta \tau \quad (12)$$

以上は、中びんについての理論式の誘導であったが、この中びんを組み込んだ魔法びん製品については、この

理論式を一率に適用することはできない。その理由としては、通常の中びんより逃げる熱量は $1 \sim 2 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{h}$ 程度とわずかであり、外装ケースに組み込まれていても、熱損失の状態はほとんど影響を受けないと思われるが、魔法びん製品の栓については、それぞれの製品によって形状、構造、材質などが異なっているので、断熱性、気密性において中びんの密栓のようには一率な取り扱いができないからである。これら使用される栓の影響については別に報告する予定である。

初期温度 t_0 の内容液の τ 時間後の温度 t_1 は (12) 式を積分して得られる。

$$t_1 = \frac{t_a + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \left[\frac{t_0 - t_a}{t_0 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]}{1 - \left[\frac{t_0 - t_a}{t_0 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]^*} \cdot \frac{\exp \left\{ -\beta \cdot \alpha \left[t_a + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \right] \tau \right\}}{\exp \left\{ -\beta \cdot \alpha \left[t_a + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \right] \tau \right\}} \quad (13)$$

2 時間経過後の温度 t_2 及び α を用いて β を表すと

$$\beta = \frac{\ln \left\{ \frac{(t_2 - t_a) \left[t_0 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \right]}{(t_0 - t_a) \left[t_2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \right]} \right\}}{-\alpha \left[t_a + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \right] \cdot 2} \quad (13-1)$$

初期温度 t_0 の内容液の x 時間経過後、及び 24 時間経過後の温度 t_x , t_{24} の相互関係は次の (14) 式で表される。

$$t_{24} = \frac{t_a + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \left\{ \left[\frac{t_0 - t_a}{t_0 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]^{1-24/x} \cdot \left\{ 1 - \left[\frac{t_0 - t_a}{t_0 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]^{1-24/x} \right\} \right\}}{\left\{ \left[\frac{t_x - t_a}{t_x + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]^{24/x} \right\} \cdot \left\{ \left[\frac{t_x - t_a}{t_x + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]^{24/x} \right\}} \quad (14)$$

3. 実験

前述の (13) 式は初期温度 $t_0 [^\circ\text{C}]$ の中びん内容液の $\tau [\text{h}]$ 後の温度を表し、(14) 式は初期温度 t_0 の内容液の x 時間後の温度 t_x と、24 時間後の温度 t_{24} の相互関係を理論的に導いたものであった。

実際の中びんの、経過時間に対する降下温度の測定において、(13) 式または (14) 式の関係が成立していることが証明されれば、降下温度測定のために中びんを放置しておく時間を短縮しても、現在実施されている 24

時間放置後の温度を容易に算定することが可能となり、ここに魔法びん保温効力試験の迅速化を実現するための一つの方法を提案することができると思われる。

3.1.1 温度測定方法

中びんの口より約 3 cm の深さまで沸騰水を満たし、コルク栓、又はコルクをポリエチレンで包んだポリ栓を施し、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ に保った恒温室に放置する。

時間経過に伴う試料びん内容液の温度を読み取るために、口部ガラスと栓の密着部分に熱電対 (クロメル・アルメル 0.3 mm 径) をはさみ、その先端が内容液水面下約 7 cm になるようにした。予備実験の結果では、熱電対の先端を水面下 3 cm 以上に深くしておけば、測定位置による温度差は認められなかった。

中びんガラス自体の最初の温度が内容液の初期冷却の速度に影響しないように、沸騰水を入れてから、測温までに 15 分間の安定時間をとった。通常の測定条件下では、この程度の安定時間で測定温度には十分な再現性が認められた。

3.1.2 温度測定装置

前述の熱電対の端子を小型多点記録装置 (横河電気製作所製 YODAC-8) に接続し、中びん内容液の温度変化の時間経過を測定、記録した。この装置は設定した時間間隔ごとの温度を、 0.1°C までデジタルでプリント表示する。恒温室内で用いた時のこの装置の精度を $1/10^\circ\text{C}$ 目盛の二重管標準温度計を用いて求めたところ、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 内にあり、本実験における温度測定精度としては十分満足できるものであった。

3.2 試料

市販の魔法びん製品から外装部品のすべてを取り除いた中びんを試料としたが、保温効力の悪い試料としては魔法びん製造会社から、不合格品の提供を受けて実験に用いた。なお、現在一般に市販されている携帯用及び卓上型魔法びん製品の呼び容量は、500 mL, 750 mL, 1 L, 1.3 L, 1.6 L, 1.9 L, 2.2 L, 2.5 L などが主なものである。素地びんは各製造会社ともガラスメーカー N 社の同一品を用いており、二重びんに加工した後における容量についても各呼び容量ごとに、各社ともほぼ同じである。

4. 実験結果と考察

4.1 冷却曲線

各種中びん内容液の実際の温度降下の経過を、経過時間 (τ)-温度 (t) のグラフで図 3 に示す。

注湯時の温度が相違していても、同一中びんについては同一の冷却曲線をたどることが分っているので、グラフ上では、内容液の温度が 95°C になった時を冷却の起点 (0 h) としてある。

図 3 に示した各種呼び容量の中びんは、いずれもその保温効力が比較的良好とされているものである。いずれ

Fig. 3. Temperature-time history of hot water contained by various thermos bottles (room temp.; 20°C).

— : Measured

--- : Calculated by the Equation (13-2)

の冷却曲線のこう配も高温時にきつく、低温時にゆるやかになっている。以下、実験結果の記述を簡潔にするために、呼び容量が 1.0l, 2.2l の 2 種の中びんに限って、冷却曲線群を示す (図 4 (a), (b)). 表 2 は、これらのグラフ化された中びんの時間経過に伴う内容液の温度変化を詳細な数字でもって示したものである。

任意の二つの冷却曲線を比較した場合、一般に、正常な中びん (後述) では、経過時間の初期に上側に位置する曲線は時間が経過してもやはり上側に位置し、時間経過によってその上下が逆転することはない。

4.2 冷却過程を示す実験式

(14) 式に $t_0=95^{\circ}\text{C}$, $t_a=20^{\circ}\text{C}$, $x=2\text{ h}$ を代入する。2 時間及び 24 時間経過後の温度をそれぞれ t_2 , t_{24} とすれば、

$$t_{24} = \frac{20 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right) \left\{ \left[\frac{75}{25 + \frac{1}{\alpha}} \right]^{-11} \right\}}{\left\{ 1 - \left[\frac{75}{25 + \frac{1}{\alpha}} \right]^{-11} \right\} * \left[\frac{t_2 - 20}{t_2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]^{12}} * \left[\frac{t_2 - 20}{t_2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 70\right)} \right]^{12} \quad (14-1)$$

Fig. 4 (a). Temperature-time history of hot water contained by 1.0l thermos bottles (room temp.; 20°C).

— : Normal silvering

--- : Imperfect silvering

Fig. 4 (b). Temperature-time history of hot water contained by 2.2l thermos bottles (room temp.; 20°C).

— : Normal silvering

--- : Imperfect silvering

Table 2. Temperature-time history of hot water contained by various thermos bottles, 95°C at the beginning.

*: 24 h (temperature) difference between measured value and calculated one.
**: Sample numbers are same as the ones in Figs. 4 (a) and 4 (b).
***: Calculated by the Equation (13-2).
****: Imperfect silvering.

value		measured t °C			calculated*** $\hat{t}$ °C			
Keeping time		2 h	10 h	24 h	10 h	24 h	Δ^*	β
sample**								
1.0L	No. 1	91.9	81.0	67.1	81.2	67.4	0.4	0.018
	2	91.6	79.9	64.8	80.0	65.4	0.6	0.020
	3	91.2	78.4	62.5	78.5	63.0	0.5	0.022
	4	91.0	77.5	61.0	77.3	61.1	0.1	0.024
	5	90.3	75.0	57.1	74.9	57.6	0.5	0.028
	6	89.4	72.3	54.1	72.2	53.9	-0.2	0.033
	7	88.3	68.1	49.6	68.1	48.7	-0.9	0.041
	****8	90.4	77.2	61.2	-	-	-	-
sample**								
2.2L	No. 21	93.6	88.4	80.2	88.4	80.4	0.2	0.0078
	22	93.4	88.0	79.4	87.8	78.4	-0.7	0.0086
	23	93.0	85.6	74.6	85.7	75.4	0.8	0.011
	24	92.5	83.4	70.6	83.6	71.5	0.9	0.014
	25	91.9	81.0	66.4	81.1	67.1	0.7	0.018
	26	91.2	78.0	61.4	77.8	62.0	0.6	0.023
	27	90.6	76.3	59.1	76.3	59.7	0.6	0.025
	****28	90.0	86.2	63.0	-	-	-	-

Fig. 5. Relation between t_2 (temperature measured after 2 hours) and t_{24} (temperature measured after 24 hours). The sample numbers are same as the ones used in Figs. 4 (a) and 4 (b).

の関係となる。

(14-1) 式の α の値が 0.002, 0.008, 及び 0.022 のときの t_2 と t_{24} の関係を示せば、図 5 の実線の曲線となる。図 5 にはまた、 t_2 を横軸、 t_{24} を縦軸とした場合の、種々の試料（中びん）で実測された t_2 , t_{24} が点 (t_2 , t_{24}) として記入されている。これらの点は、 $\alpha=0.008$ の曲線に最もよく沿っている。

実測値より求めた α の値は前述の理論計算から求めた値, 0.0018 (1.0L), 0.0023 (2.2L) より大きい。この原因の一つは、2.2 節の熱損失の形態では取り上げなかった未知の熱損失として、栓と中びん口部との間げきなどから逸散する若干の水蒸気が関係するのではないかとと思われる。

したがって、 t_2 と t_{24} の間には $\alpha=0.008$ とした時の、(14-1) 式で近似できる関係があるとみてよいであろう。すなわち、2 時間経過後の温度 t_2 を測定すれば、24 時間後の温度 t_{24} をほぼ推定することができる。

t_2 を用いた計算により求めた 24 時間値 $\hat{t}_{24}$ と実測値 t_{24} の対比を表 2 に示す。この表から明らかなように、種々の呼び容量の中びんにおいて、容量、口径の相違にもかかわらず、 $\hat{t}_{24}$ と t_{24} は極めてよく一致している。

$\alpha=0.008$ である時、(13) 式は次式のようになる。

$$t_1 = \frac{20 + (55) [0.50] \exp \{-0.008 \beta (75) \tau\}}{1 - [0.50] \exp \{-0.008 \beta (75) \tau\}} \quad (13-2)$$

図 3 に見られる破線は、試料の実際の冷却曲線群に、 β をパラメーターとした (13-2) 式の関係を書き入れたものである。この結果から、中びんの冷却曲線は (13-2) 式で近似されうるとみなしてよいと思われる。

4.3 鍍銀不良の中びんにおける冷却曲線

魔法びんメーカーから出荷される中びんは、通常、選別機による全数検査を受けるために、良品とされたものでは比較的、その鍍銀状態は一定している。選別機とは、300°~500°C の加熱そう、あるいは水蒸気そうに密栓をした中びんを入れ、中びんの内部空気の上昇割合を、密栓部を通して入れた感温器で検知して、中びんの断熱性能の良否を短時間で判断するもので、その検出機構からみて、放射熱にはより鋭敏であると考えられる。

図 4 (a) 及び図 4 (b) には鍍銀状態が部分的に悪い中びんの冷却曲線を正常な中びんの冷却曲線と対比して示す。鍍銀状態の悪いものは高温で冷却こう配がきつく、鍍銀状態の正常な中びんの冷却曲線群の降下傾向とは相違しているので、冷却初期の数時間の経過をグラフにすれば、鍍銀状態の正常な中びんとは区別することができ

る。鍍銀状態の悪い中びんは、外表面を表面温度計や熱流計で測定すれば、局部的に温度の高い箇所があり、その部分の熱損失が多いことが確認できる。

メーカーの社内検査で不合格とされたものから、更に鍍銀状態の悪いものをえりだし、前述の、図5を用いて α を求めたのと同じ方法で、 t_2 , t_{24} の関係を求めたところ、 α の値は0.015~0.029の範囲にあった。鍍銀状態の悪い中びんについて、便宜的に α の値を0.022とすると、初期温度 t_0 °Cの内容液の τ 時間後の温度 t_I [°C]は(13)式に $\alpha=0.022$ を代入して求められるが、24時間後の推定温度 $\hat{t}_{24}$ には $\pm 2^\circ\text{C}$ の誤差を許容せねばならなかった。

4.4 保温効力の迅速測定方法

既に述べたように、JISの保温効力試験では、中びんに入れた95°Cの熱湯の24時間後の温度を測定し、その中びんの保温効力を判定している。

通常市販されている魔法びん製品に組み込まれている中びんでは、95°Cを初期温度とする内容液の2時間及び24時間後の温度 t_2 及び t_{24} の間には、容量、口径には無関係に次の(14-2)式が成立しているので、 t_2 を測定しさえすれば t_{24} を算定することができる。(14-2)式は、(14-1)式に $\alpha=0.008$ を代入して得られたものである。

$$t_{24} = \frac{20 + 113000 \left(\frac{t_2 - 20}{t_2 + 55} \right)^{12}}{1 - 2050 \left(\frac{t_2 - 20}{t_2 + 55} \right)^{12}} \quad (14-2)$$

5. 総 括

現在、JISや輸出検査基準で行われている魔法びんの、保温効力試験の迅速化を図ることを目的として、中びんの熱損失の形態、冷却の経過につき理論的考察を加えるとともに、中びんについての実際の冷却の経過を測定し、両者の関係から、現行の試験結果によく対応する迅速試験方法の条件を見いだすことができた。

理論的考察及び実験結果の概要は下記のとおりである。

(1) 中びんの冷却過程を示す理論的な近似式は次式で与えられる。ここに α , β は各中びんに固有の定数である。

$$-\frac{dt}{d\tau} = \beta(t_I - t_a) \{1 + \alpha(t_I - 70)\}$$

(2) 種々の呼び容量の中びんの冷却曲線を測定した結果、 α は中びんの容量、口径に関係なく0.008と便宜的に決めてもよく、95°Cを初期温度とする内容液の τ 時間後の温度は次式で表される。

$$t_I = \frac{20 + 27.5 \exp(-0.6\beta\tau)}{1 - 0.5 \exp(-0.6\beta\tau)}$$

ここで β を2時間経過後の温度 t_2 を用いて表せば、

$$\beta = \frac{-\ln \left\{ 2 \cdot \frac{(t_2 - 20)}{(t_2 + 55)} \right\}}{1.2}$$

となる。

(3) 現在、中びんの保温効力の試験では、24時間後の内容液温度を測定することになっているが、24時間後の温度と、2時間後の温度に、近似的に次の式の関係が成立しているから、保温効力試験を注湯後の数時間、例えば2時間で実施することも可能であると思われる。すなわち、

$$t_{24} = \frac{20 + 113000 \left(\frac{t_2 - 20}{t_2 + 55} \right)^{12}}{1 - 2050 \left(\frac{t_2 - 20}{t_2 + 55} \right)^{12}}$$

を用いて算出することが可能である。

文 献

- 1) JIS S-2005 まほうびん用中びん(1975)改正。
- 2) JIS S-2006 まほうびん(1975)改正。
- 3) 輸出検査基準“まほうびん及び中びん”通産省令第52号(1973)改正。
- 4) E.R.G. Eckert and Robert M. Drake, Jr. “Heat and Mass Transfer” 2nd Ed. McGraw-Hill, New York (1959) p. 56.
- 5) 高橋, 境野, 作花編“ガラスハンドブック”朝倉書店(1975) p. 263.
- 6) O. Schnabel, A. Krings, *Glastech. Ber.*, **10**, 431 (1962).