

# ガラスの表面漏洩抵抗

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社管球事業部)

## Surface Leakage Resistance of Glasses

By

Toru KISHII

(Lamp and Tube Manufacturing Dept., Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki City)

### Abstract

Glass rods for lamp and tube of about 4 mm in diameter were provided with two electrodes at the distance of 30~40 mm, and the apparent resistance, which is equivalent to the combination of volume and surface resistance connected parallel, were measured by the method of filament electrometer or direct deflection.

In the first series of the experiment the specimens were washed by laundry soap and city water. In the season of high humidity (summer) the apparent resistance has changed after the preparation of the specimens showing a clear correlation with relative humidity. After half a year, and in the season of low humidity (winter) some glasses showed comparatively high surface resistance, keeping the apparent resistance at a constant level, being very near to the volume resistance. In the glasses of higher volume resistance, however, the change of surface resistance due to the change of humidity was clearly observed. After a year a lot of specimens gave the apparent resistance of as high as 10~100 times under the same atmospheric conditions.

In the second series of the experiments the apparent resistance of the fresh specimen was compared with those aged a year and those treated with dilute hydrofluoric acid. It was observed that the apparent resistances of above three kinds of the specimens showed the similar trend of the change with the atmospheric conditions, and the initially quite different of numerical values came up to one and the same value with the laps of time.

In the last series of experiments the apparent resistance of the specimens washed with acid, alkali and salts was measured in the cell, to which, after evacuation, water vapour was introduced up to a certain saturation pressure. It was confirmed that the characteristic properties of apparent resistance vs. vapour pressure varied remarkably with the method of surface treatment.

[Received March 14, 1962]

### I. 緒 言

ガラスの表面が水分を吸着して電流を伝えるようになることはよく知られている<sup>1)~6)</sup>。ガラスの表面漏洩抵抗は、大気温度と湿度、ガラス試料の履歴、表面処理等の原因によって大きく変わるので、表面抵抗特性を明らかにするにはなお実験が必要だと思われる。ここでは、実用上の目的で管球ガラスについて調べた結果を報告する。

### II. 抵抗の測定法

この報告で述べる測定値は、ガラス棒上に設けた2個の電極間の抵抗で示した。すなわち IV, V 節の測定に用いた試料は、図-1 a) のように直径約 4 mm のガ

ラス棒で、その一端に近い部分とそれから 30 mm 離れた所とにニッケル線を巻き、その上から水を分散媒とした銀塗料を焼きつけて電極とした。そうして他端を木製の台に挿入し、上方から紙をかぶせて保存した。電極間の部分を他物に触れさせないように注意した。測定時には紙のおおいを除いた。また VI 節の測定に使ったものは、図-1 b) のように 40 mm の間隔で黄銅の帯を巻き、ねじでしめつけて電極としたものである。

電極間の抵抗値は、体積抵抗と表面抵抗とが並列になったものに相当する。この値が体積抵抗に比べて十分低ければ、これをそのまま表面抵抗と見なしてよい。しかし測定条件によっては表面抵抗の方が体積抵抗よりも大きくなり、この場合の測定値は体積抵抗に相当する。ガ

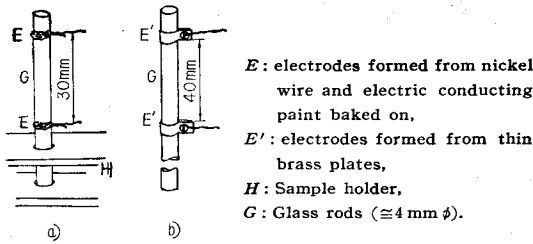


Fig. 1 Electrode assembly of glass samples

ラスの体積抵抗は図-2を参照して評価できる。  
電極間の抵抗が  $10^{10}\Omega$  以下の場合、 $2 \times 10^{-10} \text{A/mm}$  の感度を持つ検流計を試料と直列につなぎ、3Vの乾電

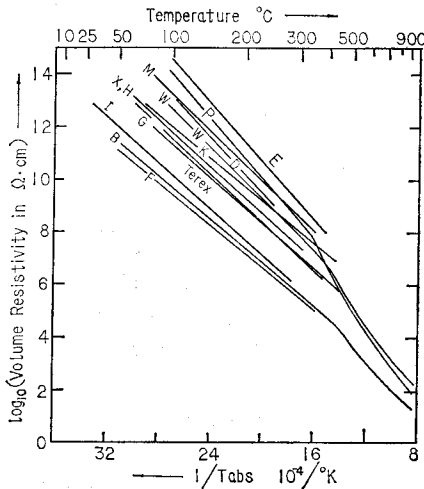


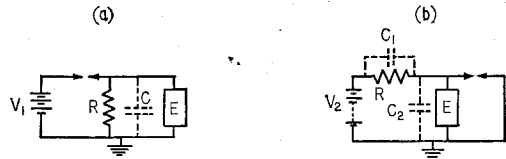
Fig. 2. Relation between temperature and volume resistivity of various glasses

池を電源として直偏法で測った。

抵抗が  $10^{11}\Omega$  以上の時は、理化学研究所製の繊維電位計で測った。

図-3 a) の回路において、矢印の所を閉じると回路の対地静電容量  $C$  が電源  $V_1$  (電圧  $v_1$  が約 6V の乾電池) によって充電される。つぎにここを開くと、充電された電荷は試料の抵抗  $R$  を通って放電し、 $C$  の両極間の電圧が減って行く。この電圧変化は電位計  $E$  によって測ることができる。電圧の半減期を  $t_1$  とすると  $R = t_1 / (0.7 \cdot C)$  によって試料の抵抗が求められる。この測定において、矢印の所を閉じてから開くまでの時間は1分としておき、抵抗の時間的変化と吸収電流の影響は考慮しなかった。 $C$  を  $Q$  メータで測ると  $8 \sim 12 \text{pF}$  の範囲の値が得られたので、 $C = 10^{-11} \text{F}$  として計算した。この方法で  $10^{11} \sim 10^{12}\Omega$  以上の抵抗が測れた。

図-3 b) の回路において、矢印の所を閉じたとき分布容量  $C_2$  および電位計  $E$  にかかる電圧はゼロである。つぎにここを開くと、電源  $V_2$  (電圧  $v_2$  が約 60V の



$R$ : resistance to be measured,  $E$ : electrometer,  
 $V_1$ : electric source (dry batteries, voltage  $v_1=6 \text{V}$ ),  
 $V_2$ : electric source (dry batteries, voltage  $v_2=60 \text{V}$ ),  
 $C$ : distribution capacity ( $\cong 10 \text{pF}$ ),  
 $C_1, C_2$ : distribution capacity ( $C_1+C_2 \cong 10 \text{pF}$ ).

Fig. 3. Methods for measuring electrical resistance of glass samples using filament electrometer.

乾電池) から試料の抵抗  $R$  を通って流れる電荷によって  $C_2$  が充電され、その電圧変化が電位計  $E$  で測られる。 $E$  が示す電圧が  $0$  から  $v$  まで変わるに要した時間を  $t_2$  とし、 $R$  に並列に入る分布容量を  $C_1$  とすると、試料の抵抗  $R$  は

$$R = \frac{0.43 t_2}{(C_1 + C_2) \log_{10} \left( \frac{v_2}{v_2 - v} \right)}$$

となる<sup>9)</sup>。 $C_1 + C_2$  はやはり  $10 \text{pF}$  前後であった。 $v_2 = 60 \text{V}$ 、 $v = 1 \text{V}$  として  $10^{12} \sim 10^{13}\Omega$  以上の抵抗を測ることができた。

測定しうる抵抗の上限は、電位計の内部抵抗と空気を通ずる配線間の漏洩とにより定まる。17°C、相対湿度 88% で内部抵抗を測った例では  $10^{15} \sim 10^{16}\Omega$  の値を示し、普通のもっと低湿度の状態では少くとも  $10^{15} \sim 10^{16}\Omega$  またはそれ以上であった。一応  $10^{15} \sim 10^{16}\Omega$  が信頼しうる測定値の上限だと思われる。

III. 試料ガラス

測定した試料は管球用ガラスである。代表的なものの組成を表-1に掲げ、その他のものを表-2に補った。これらの体積比抵抗を図-2に示した。体積比抵抗の測定法は別に報告した<sup>11)</sup>。

IV. 大気条件による表面抵抗の変化

4.1 1960年6月に試料を作り、その後試料の抵抗を測り続けた。試料はなままたガラス棒で、IIで述べたような方法で30mm隔てた2個の電極を設けた。電極の間にあるガラスの表面を、石けんを使いブラシでこすって洗い、水道水ですすいだ。石けんは洗濯用として市販されている固形のものであった。

Table 1. Composition (wt%) of glasses

	Terex	W-	P-	B-
SiO <sub>2</sub>	80	72	56	67
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	15	—	—
PbO	—	6	30	—
CaO	—	—	—	7
MgO	—	—	—	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	2	1	3
Na <sub>2</sub> O	4	4	5	17
K <sub>2</sub> O	0.5	1	8	2

Table 2. Specification of glass specimens

Hard glasses	
X-glass	Soda-borosilicate glass for bulbs and pressed ware (R <sub>2</sub> O=5%, α=38)
H-glass	Soda-borosilicate glass for lamp bulbs (R <sub>2</sub> O=5%, α=38)
K-glass	Kovar sealing boro-silicate glass containing considerable amounts of RO and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R <sub>2</sub> O=6%, α=48)
M-glass	Molybdenum sealing boro-silicate glass (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =26%, R <sub>2</sub> O=6%, α=48)
G-glass	Boro-silicate glass for germicidal lamp bulbs (RO=1%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =21%, R <sub>2</sub> O=7%, α=50)
Soft glasses	
I-glass	Lead glass for canes of incandescent lamps (PbO=23%, Na <sub>2</sub> O=12%, α=98)
E-glass	Barium-lead-potash-soda glass for stems of receiving tubes (R <sub>2</sub> O=13%, PbO=23%, α=99)
D-glass	Barium-potash-soda glass for kinescope bulbs (R <sub>2</sub> O=6%, α=97)
F-glass	Lead-soda-lime-magnesia glass for bulbs of fluorescent lamps (RO=9%, PbO=2%, α=103) Composition : wt%, α : thermal expansion coefficient between 100° and 300°C (10 <sup>-7</sup> /°C).

どのような洗剤、薬品を使った場合でも、洗われたガラスの表面ではこれらが吸着され、または反応し、あるいはガラスの成分が溶出されて、それぞれ特有のガラス表面構造を作ると考えられる。各種の洗い方の影響の検討は 6.2 にゆづった。石けんで洗った時には、恐らくその単分子層の残存は避けられないであろう<sup>10)</sup>。

測定結果を図-4に示す。縦軸は電極間の見かけの抵抗の常用対数である。抵抗の日々変化が著しかった。

相対湿度と抵抗との関係を図-5に示す。高湿度で抵抗が下る傾向が明瞭であり、特に軟質ガラスでは電位計では測れない位低くなった。

図-5を、水蒸気圧と抵抗との関係に書き換えると図

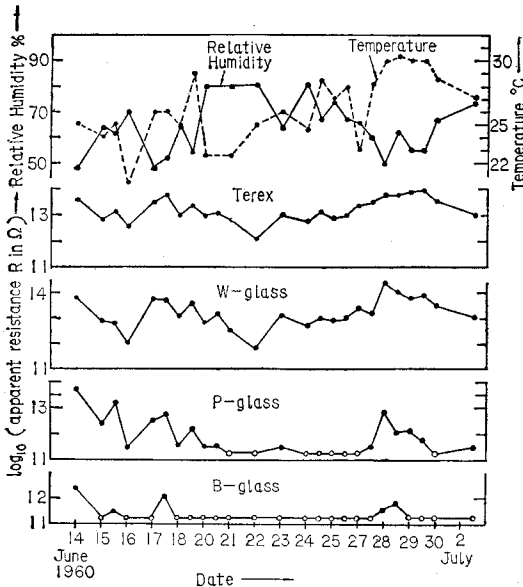


Fig. 4. Change of apparent resistance of glass samples with atmospheric condition during the period from June to July 1960. White circles show that resistance was lower than limit of measurement.

—6となった。打点の形によって温度を区別した。蒸気圧が同じならば温度が高い程抵抗が高いと言える。

他のガラスについて、相対湿度と抵抗との関係を調べた結果を図-7に示す。

4.2 同じ試料の抵抗を、1960年8月ないし12月

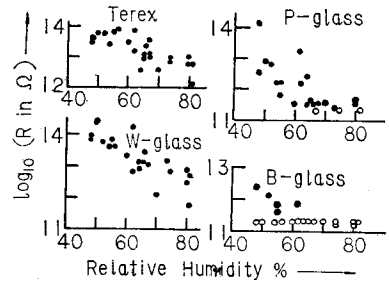
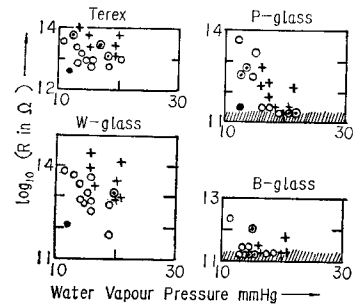
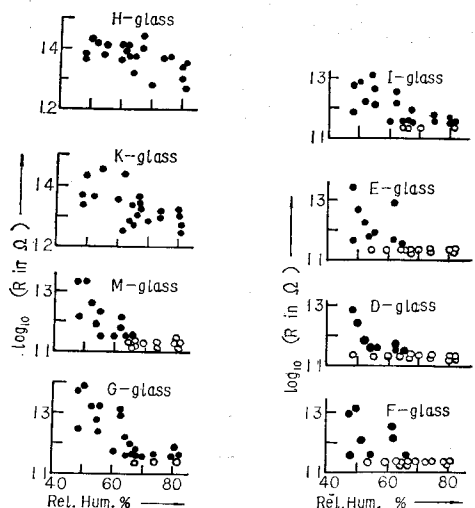


Fig. 5. Relation between relative humidity and apparent resistance of glass samples. Fig. 5 was derived from Fig. 4.



●: 20°-22°, ○: 23°-25°, ⊙: 26°-28°, +: >29°C.  
Fig. 6. Relation between water vapour pressure and apparent resistance of glass samples. Figure 6 was derived from figure 4. Shaded areas show that resistance was lower than limit of measurement.



a) hard borosilicate glasses b) soft glasses.  
Fig. 7. Relation between relative humidity and resistance of glass samples during the period from June to July 1960. Samples were prepared in June 1960. White circle: same as Fig. 4.

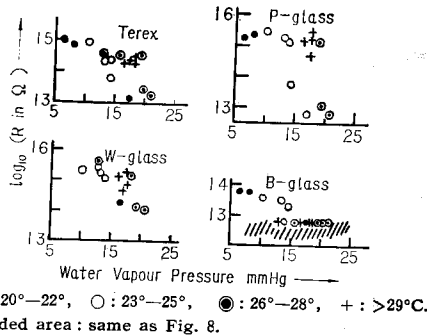


Fig. 11. Relation between water vapour pressure and resistance of glass samples during the period from April to May 1961. Samples were prepared in June 1960.

V. 表面状態の影響

5.1 1961年6月に、4.1で述べたと同じ方法で新しく試料を作りその抵抗を測った。同時に、1年前に作ってIVに記した測定を続けて来た古い試料の抵抗も測った。新および旧試料の抵抗をそれぞれ横軸、縦軸にとって各ガラスを打点とすると図-12となった。すべてのガラスにおいて古いものの方が抵抗が高く、特にC-, P-, H-, W-ガラスでは10<sup>4</sup>倍位もあった。これは4.4の結果を裏付けていた。

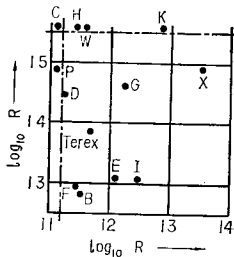


Fig. 12. Comparison of apparent resistance of glass samples newly (in July 1961; abscissa) and formerly (in June 1960; ordinate) prepared. Resistance was measured in July 1961 under atmospheric condition of 33°C, 56% relative humidity. Dotted lines: limits of measurements.

5.2 4.1の場合と同じ方法で試料を作り、水道水ですすいでから30分ないし1時間位室内で風乾して抵抗を測った。この値を図-13の横軸の1に相当する所に打点した。これからわかるように、洗ってからあまり時間が経たない間は、肉眼的には乾いていても表面抵抗は低い。つぎに表面を綿で拭いてから測った値を2に相当する所に記入した。いずれも1の値より抵抗が高かった。さらに表面を稀弗酸で洗い、水道水と純水でゆすいで風乾した後の値を3に記した。少数の例外を除けば抵抗はさらに高くなっていった。横軸の4に対応する値は、1年前に作った古い試料で、一般には3の値よりもっと抵抗が高かった。この結果も4.4で認めた事実と対応していた。

5.3 4.1の場合と同じ方法で作った新しい試料、

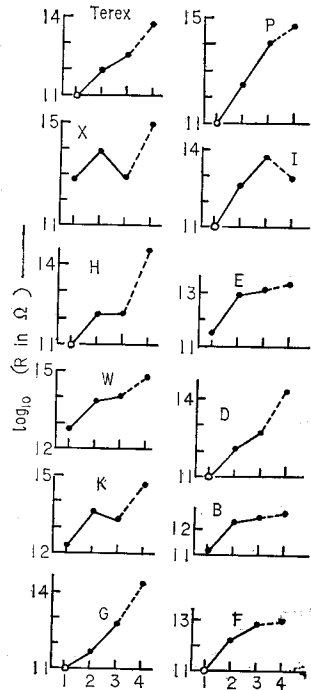


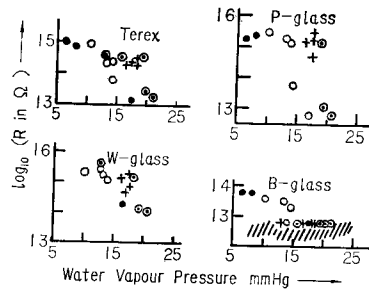
Fig. 13. Change of apparent resistance of glass samples by various treatments. Abscissa: 1; immediately after washing (with soap) and drying, 2; then wiped with absorbent cotton, 3; then washed with dilute hydrofluoric acid and rinsed with city water, 4; resistance of glass samples prepared about one year ago. Resistance was measured in July 1961 under atmospheric condition of 35°C, 55% relative humidity. White circles: same as Fig. 4.

表面を稀弗酸で洗い純水でゆすいだ試料および約1年前に作った古い試料の抵抗を、1961年7月ないし9月の期間に測って比べると図-14のようであった。新しい試料は抵抗が比較的低いまま、また古いものは高いままで、それぞれ湿度に応じて変化を繰り返していた。なお約半年経って12月になると、3種の試料の抵抗は大体同じ位の値に集まるような傾向を示した。

VI. 水蒸気槽による測定

6.1 ガラスの表面抵抗特性を別の面から調べるために、図-15のような装置を作った。試料ガラスを摺り合わせの蓋を持つ管形容器の中に入れ、内部を廻転ポンプで排気してから水蒸気を導入した。装置はW-ガラスで作られ、導入線は蓋に封着された。封着部を電球の輻射熱で温め、内部の水蒸気圧が高くなっても導入線間の漏洩電流は小さいようにした。水蒸気圧は比重0.87の拡散ポンプ油を使ったマンオメータで測った。

16°C および 22°C で導入線間の漏洩抵抗を測った例では、いずれも内部の蒸気圧が飽和圧の90%に達した時に10<sup>13.5</sup>Ω位まで下る程度で、以下の実験では無視し



●: 20°-22°, ○: 23°-25°, ⊙: 26°-28°, +: >29°C.  
Shaded area: same as Fig. 8.

Fig. 11. Relation between water vapour pressure and resistance of glass samples during the period from April to May 1961. Samples were prepared in June 1960.

V. 表面状態の影響

5.1 1961年6月に、4.1で述べたと同じ方法で新しく試料を作りその抵抗を測った。同時に、1年前に作ってIVに記した測定を続けて来た古い試料の抵抗も測った。新および旧試料の抵抗をそれぞれ横軸、縦軸にとって各ガラスを打点とすると図-12となった。すべてのガラスにおいて古いものの方が抵抗が高く、特にC-, P-, H-, W-ガラスでは10<sup>4</sup>倍位もあった。これは4.4の結果を裏付けていた。

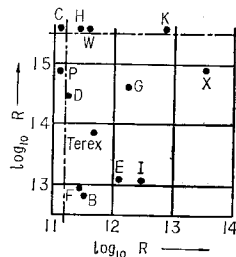


Fig. 12. Comparison of apparent resistance of glass samples newly (in July 1961; abscissa) and formerly (in June 1960; ordinate) prepared. Resistance was measured in July 1961 under atmospheric condition of 33°C, 56% relative humidity. Dotted lines: limits of measurements.

5.2 4.1の場合と同じ方法で試料を作り、水道水ですすいでから30分ないし1時間位室内で風乾して抵抗を測った。この値を図-13の横軸の1に相当する所に打点した。これからわかるように、洗ってからあまり時間が経たない間は、肉眼的には乾いていても表面抵抗は低い。つぎに表面を綿で拭いてから測った値を2に相当する所に記入した。いずれも1の値より抵抗が高かった。さらに表面を稀弗酸で洗い、水道水と純水でゆすいで風乾した後の値を3に記した。少数の例外を除けば抵抗はさらに高くなっていた。横軸の4に対応する値は、1年前に作った古い試料で、一般には3の値よりもっと抵抗が高かった。この結果も4.4で認めた事実と対応していた。

5.3 4.1の場合と同じ方法で作った新しい試料、

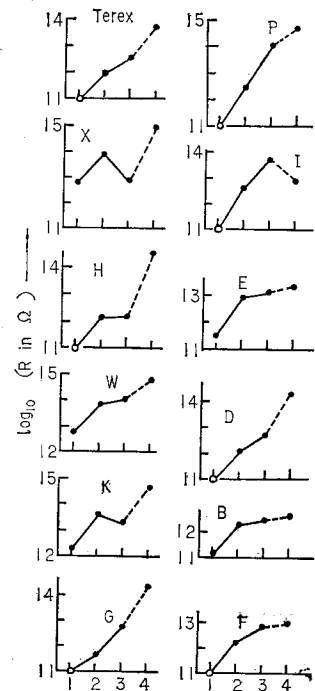


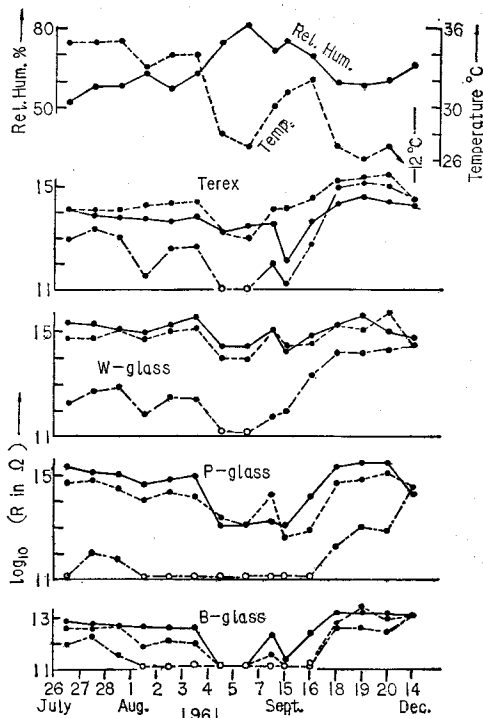
Fig. 13. Change of apparent resistance of glass samples by various treatments. Abscissa: 1; immediately after washing (with soap) and drying, 2; then wiped with absorbent cotton, 3; then washed with dilute hydrofluoric acid and rinsed with city water, 4; resistance of glass samples prepared about one year ago. Resistance was measured in July 1961 under atmospheric condition of 35°C, 55% relative humidity. White circles: same as Fig. 4.

表面を稀弗酸で洗い純水でゆすいだ試料および約1年前に作った古い試料の抵抗を、1961年7月ないし9月の期間に測って比べると図-14のようであった。新しい試料は抵抗が比較的低いまま、また古いものは高いままで、それぞれ湿度に応じて変化を繰り返かえていた。なお約半年経って12月になると、3種の試料の抵抗は大体同じ位の値に集まるような傾向を示した。

VI. 水蒸気槽による測定

6.1 ガラスの表面抵抗特性を別の面から調べるために、図-15のような装置を作った。試料ガラスを摺り合わせの蓋を持つ管形容器の中に入れ、内部を回転ポンプで排気してから水蒸気を導入した。装置はW-ガラスで作られ、導入線は蓋に封着された。封着部を電球の輻射熱で温め、内部の水蒸気圧が高くなっても導入線間の漏洩電流は小さいようにした。水蒸気圧は比重0.87の拡散ポンプ油を使ったマンオメータで測った。

16°Cおよび22°Cで導入線間の漏洩抵抗を測った例では、いずれも内部の蒸気圧が飽和圧の90%に達した時に10<sup>13.5</sup>Ω位まで下る程度で、以下の実験では無視し



— · — · : Samples prepared in July 1961, — — — : Samples prepared and treated by dilute hydrofluoric acid in July 1961, — — — : Samples prepared in June 1960. White circles: same as Fig. 4.

Fig. 14. Change of resistance of glass samples with atmospheric condition during the period from July to December 1961.

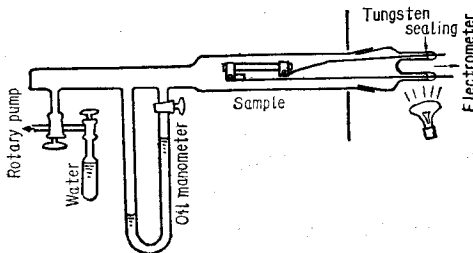


Fig. 15. Water vapour cell for measuring apparent resistance of glass samples under various vapour pressures.

てよかった。

**6.2** ガラスの棒に各種の表面処理をした後、両端に黄銅板の帯を巻きつけて電極とした。ガラスの直径は3.5~4.0 mm、電極間距離 40 mm で、ガラスはなまसानかった。これらの抵抗を、水蒸気槽中で蒸気圧を増しながら測って比べた結果が図-16 である。

表面処理法の影響は、恐らく表面状態の変わりやすさも原因してかなり複雑だが、一般的な傾向は次のようなものであろう。

貯蔵中に汚れたままの状態では抵抗は著しく低い。これを脱脂綿で拭くと軟質ガラスでは抵抗が高くなるが、硬質ガラスでは特に効果が認められない。AlCl<sub>3</sub> の濃厚

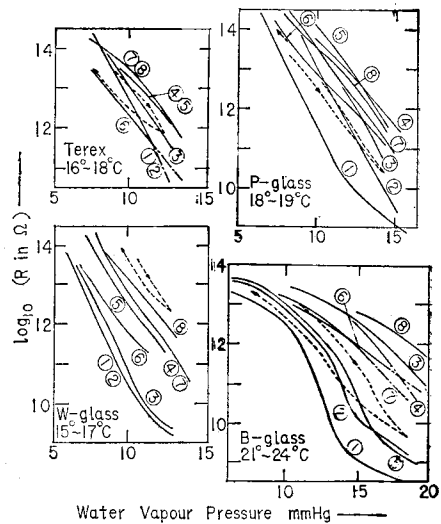


Fig. 16. Change of water vapour pressure-resistance characteristics of glasses treated under various conditions. 1 : as stored in dirty condition, 2 : then wiped with absorbent cotton, 3 : washed with soap and city water, 4 : treated with conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 : treated with 10% HF, 6 : treated with K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, 7 : treated with conc. NaOH solution, 8 : treated with conc. AlCl<sub>3</sub> solution, dashed lines: samples prepared about 1 1/2 year ago.

水溶液、濃硫酸、10%弗酸などによる処理は抵抗をかなり高める。ただし B-ガラスに対する弗酸の作用だけが例外で、抵抗は高くない。これは水に溶け難い弗化物が表面に残るとか、逆に表面が極端にきれいになるとかいろいろに解釈できるが確実なことはわからない。NaOHの濃厚溶液はこれらについて抵抗を高める。重クロム酸カリ-濃硫酸混液はそれ程抵抗を高くせず、むしろ石けん洗の方が抵抗が大きくなる。

1年以上前に作り、IV に記した測定を続けて来た試料は、水蒸気圧-抵抗曲線に履歴が著しくて、水蒸気の吸着、脱着に長時間かかることを示した。古い試料の表面は構造が複雑なのであろう。新しく洗い、または薬品で処理した試料についての予備実験の結果では、履歴はかなり小さいかまたは認められない位であった。

### VII. むすび

多種の管球用ガラスの見かけの抵抗の日々変化を観察した。ガラスの表面は石けんで洗った。その結果

1. 表面抵抗は大気中の湿度と明瞭な相関関係を持って変わる。すなわち高湿度ほど抵抗が低い。
2. 従って、同一水蒸気圧下では高温程抵抗が高い。
3. 冬期の低水蒸気圧の条件下では、あるガラスでは表面抵抗が体積抵抗より高くなり、抵抗の日々変化が見かけ上小さくなる。しかし体積抵抗が十分高いガラスでは、やはり表面抵抗の変化の影響が認められる。

4. 約1年経つと、表面抵抗が1~2桁高くなる。  
 などのことを見出した。なお別の実験から
5. 古い試料、新しく作った試料および表面を弗酸で  
 処理した試料が、たがいに表面抵抗を異にしながらそれ  
 ぞれ湿度とともに顕著な日々変化をする。  
 ことを確かめた。さらに水蒸気槽を使った実験で
6. ガラスを各種の薬品を使って洗うと、その水蒸気  
 圧-表面抵抗特性がかなり大きい範囲内で変わる。  
 ことを知った。

## 文 献

- 1) H.L. Curtis. *Bull. Bur. Standard*, 11, 359 (1914-

- 1915)  
 2) M. Fulda. *Sprechsaal*, 60, 789 (1922)  
 3) W.A. Yager, S.O. Morgan. *J. Phys. Chem.*, 35, 2026 (1931)  
 4) E. Seddon, J. Mitchell, W.E.S. Turner. *J. Soc. Glass Tech.*, 23, 197 (1939)  
 5) 川崎弘司. 電試, 19, 825(1955); 応物, 27, 216(1958); *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 223 (1958)  
 7) 山本滋. 電学誌, 77, 316 (1957)  
 8) W. Hinz, H. Havliček. *Glastech. Ber.*, 31, 422(1958)  
 9) 小川健男. 電学誌, 65, 108 (1945)  
 10) J. Strong. *Rev. Sci. Instr.*, 6, 97 (1935)  
 11) 岸井貫. 東芝レビュー, 14, 397 (1959)

(3/14/62 受付)