

ガラスより水中へ溶出するアルカリ・イオンの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係式 (第2報)

矢田 部 俊 一*

The Formulas of Alkali Ion Dissolved into Water as a Function of Dissolving Time and Temperature for the Glasses (The 2nd Report)

Shun-ichi YATABE

Abstract

This paper is further study of previous one.

It is assumed that log of dissolving amounts of ions is lineaa function of log of dissolving time and reciprosd of dissolving temperature and this hypothesis is examined by analysis of variance.

1. 緒 言

既報¹⁾において $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-RO}$ 系ガラス, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系ガラス, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ 系ガラス, $65\text{SiO}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}[(15-x)\text{RO}+x\text{R}'\text{O}]$ 系ガラス, $60\text{SiO}_2\text{-}25\text{Na}_2\text{O-}[(15-x)\text{RO}+x\text{R}'\text{O}]$ 系ガラス, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスおよび $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス粉末より水中へ溶出するアルカリイオンの量を中和滴定により定量し, アルカリイオンの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係式(アルカリ溶出式)を求めたが, 既報¹⁾においては溶出量が溶出時間のみ関数と溶出温度のみ関数の積で表わされ, 溶出時間と溶出温度との積の項を含まないとしたが, 本報においてはこのことを分散分析により検定する。

2. アルカリ溶出式

溶出時間 t/min および溶出温度 T/K において一定量のガラス粉末より溶出したアルカリイオンの溶出量 Q/mg より, 既報¹⁾に述べたように S/mg を求めれば, S はガラスの表面積およびガラス中のイオンの mol に無関係な値である。緒言に述べたようなガラス系より溶出するアルカリイオンの溶出量より求めた S は, 溶出時間 t および溶出温度 T の関数であるから $S(t \cdot T)$ と書けば, $S(t \cdot T)$ は t のみの関数 $f(t)$ および T のみの関数 $g(T)$ の積で表わされ, $t \cdot T$ の項は含まないものとする。すなわち

$$S(t \cdot T) = g(T) \cdot f(t) \quad (1)$$

で表わされ, そして $t(t)$ は t^m に比例し, $g(T)$ は

$e^{-\frac{E}{RT}}$ に比例すると仮定する。ここに R はガス定数, E はアルカリイオンが水中へ溶出するために持たなければならない最低のエネルギーである。ゆえに

$$S = Ke^{\frac{-E}{RT}} t^m \quad (2)$$

上式の対数をとれば下の(3)式が得られる。

$$\begin{aligned} \log S &= a_0 + b_0 \log t - \frac{E}{RT} \\ &= a_0 + b_0 \log t - \frac{B_0}{T} \end{aligned} \quad (3)$$

b_0 および B_0 はそれぞれ溶出速度および溶出エネルギーの尺度である。

3. 結果および考察

3・1 いま等間隔の測定点 $x_i (x_i - x_{i-1} = h)$ および $y_j (y_j - y_{j-1} = k)$ において測定した値 Z_{ij} の母平均 Z は, 下の(4)式のように展開できる。

$$\begin{aligned} Z &= b_{00} + b_{10}(x - \bar{x}) + b_{01}(y - \bar{y}) \\ &+ b_{20} \left[(x - \bar{x})^2 - \frac{j^2 - 1}{12} h^2 \right] + b_{02} \left[(y - \bar{y})^2 - \frac{j^2 - 1}{12} k^2 \right] + b_{11}(x - \bar{x})(y - \bar{y}) \end{aligned} \quad (14)$$

上式のように展開すれば, 係数 b_{10} , b_{01} , b_{20} , b_{02} および b_{11} が有意であるか否かは分散分析で容易に検定できる。よって $x = \log t$ とおけば, $\log 10$, $\log 20$, $\log 40$, $\log 80$ および $\log 160$ は等間隔であり, $y = 1/T$ とおけば, $1/303$, $1/323$ および $1/343$ は非常によい近似で等間隔であるから, $Z = \log S$ とおけば $\log S$ は(4)式のごとく展開できる。既報¹⁾に示したの値を各ガ

* 工業化学科

ラス試料ごとに下の(5)式のように展開する。

$$\begin{aligned} \log S = & a + b(\log t - 1.602) + c[(\log t - 1.602)^2 \\ & - 2 \times (0.3010)^2] - B \left[\frac{1}{T} - 3.1 \times 10^{-3} \right] \\ & + C \left[\left(\frac{1}{T} - 3.1 \times 10^{-3} \right) - \frac{2}{3} (0.2 \times 10^{-3})^2 \right] \\ & + D (\log t - 1.602) \left(\frac{1}{T} - 3.2 \times 10^{-3} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

上の(5)式において、 $\log t$ の2次以上の項を無視することができ、 $1/T$ の2次以上の項が無視でき、さらに $T^{-1} \log t$ の項が無視できれば、(3)式すなわち(2)式が成立する。以上のことは(5)式の各係数の有意性を分散分析により検定することで容易に確かめられる。このため要因 t および要因 T の効果に対する平方和 $S \cdot S$ を直交分解により下の(6)式のごとく展開する。

$$S \cdot S = S(t_t) + S(t_q) + S(T_t) + S(T_p) + S(t_t \cdot T_t) \quad (6)$$

ここに $S(t_t)$ および $S(t_q)$ はそれぞれ効果 t の平方和の1次および2次の項であり、 $S(T_t)$ および $S(T_q)$ はそれぞれ効果 T の平方和の1次および2次の項であり、 $S(t_t \cdot T_t)$ は効果 $t \cdot T$ の平方和の1次の項である。(6)式の各項の自由度はそれぞれ1であるから、(6)式の各項はそれぞれの効果の平均平方(不偏分散)に等し

い。よってもし、 $S(t_q)/S(t_t) \leq 0.005$ であれば、 $\log t$ の2次以上の項を無視することができ、 $S(T_q)/S(T_t) \leq 0.05$ であれば $1/T$ の2次以上の項を無視することができ、さらに $S(t_t \cdot T_t)/\sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} \leq 0.05$ であれば $T^{-1} \log t$ の項を無視することができる。そして $\log t$ の2次以上の項が無視できれば、 $\log t$ の勾配 b を求め $1/T$ の2次以上の項が無視できれば $1/T$ の勾配 B を求める。そして b の95%の信頼区間は Student の t -分布を用いて下の(7)式で示される。

$$\begin{aligned} \bar{b} - \frac{t(\phi=n-1, 0.05)}{\sqrt{n-1}} s(b) < b < \bar{b} \\ + \frac{t(\phi=n-1, 0.05)}{\sqrt{n-1}} s(b) \end{aligned} \quad (7)$$

\bar{b} は b の標本平均値、 $s(b)$ は b の標本標準偏差、 $t(\phi=n-1, 0.05)$ は自由度 $n-1$ で、 $P(|t| > |t_0|) = 0.05$ を満足する t_0 の値である。 B の95%の信頼区間は同様に下の(8)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{B} - \frac{t(\phi=n-1, 0.05)}{\sqrt{n-1}} s(B) < B < \bar{B} \\ + \frac{t(\phi=n-1, 0.05)}{\sqrt{n-1}} s(B) \end{aligned} \quad (8)$$

分散分析表を表一に示す。

Table 1 Analysis of variance

(2)(a) SiO₂-Na₂O-CaO system

Glass No	S(t _t)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _t)	b	S(T _t)	S(T _q)	S(t _q)/S(T _t)	10 ^{-ε} B/K	S(t _t ·T _t)	S(t _t ·T _t)/ √S(t _t)S(T _t)
2	1.8747	0.0084	0.0045	0.64	1.4272	0.0105	0.0073	2.00	0.0052	0.0032
3	1.8713	0.0111	0.0059	0.64	1.3306	0.0245	0.0184	1.63	0.0000	0.0000
6	1.7376	0.0619	0.0356	0.62	1.2702	0.0152	0.0120	1.59	0.0005	0.0003
7	2.1981	0.0274	0.0125	0.70	1.6778	0.0202	0.0112	1.83	0.0006	0.0003

(2)(b) SiO₂-Na₂O-ZnO system

Glass No.	S(t _t)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _t)	b	S(T _t)	S(T _q)	S(T _t)	10 ⁻³ B/K	S(t _t ·T _t)	S(t _t ·T _t)/ √S(t _t)·S(T _t)
2	1.3428	0.0322	0.0239	0.54	1.1599	0.0069	0.0060	1.53	0.0000	0.0000
3	1.0901	0.0160	0.0147	0.49	4.7813	0.1909	0.0399	3.09	0.0009	0.0039
5	1.1318	0.0080	0.0071	0.50	1.4455	0.0139	0.0096	1.70	0.0003	0.0002
6	1.2392	0.0370	0.0298	0.52	1.2191	0.0000	0.0000	1.56	0.0010	0.0008
9	1.0581	0.0068	0.0065	0.48	1.3221	0.0002	0.0001	1.63	0.0005	0.0004

(3)(a) 65SiO₂ 20 Na₂O [(15-x) RO+xR'O]

15-x RO	x R'O		S(t _l)	S(t _q)	S(t _q)/ S(t _l)	b	S(T _l)	S(T _q)	S(T _q)/ S(T _l)	10 ⁻³ B /K	S(t _l ·T _l)	S(t _l ·T _l)/ √S(t _l)·S(T _l)
15MgO		H	0.7659	0.0131	0.0172	0.46	0.2964	0.0039	0.0133	1.08	0.0010	0.0021
		Q	0.7740	0.0140	0.0140	0.46	0.2959	0.0056	0.0189	1.08	0.0004	0.0008
11.25MgO	3.75BaO	H	0.2495	0.0008	0.0003	0.37	0.2035	0.0047	0.0229	1.01	0.0002	0.0009
		Q	0.2397	0.0009	0.0036	0.36	0.1698	0.0044	0.0259	0.92	0.0009	0.0045
7.56MgO	7.50BaO	H	0.2014	0.0003	0.0001	0.39	—	—	—	—	—	—
		Q	0.1938	0.0015	0.0077	0.38	—	—	—	—	—	—
3.75MgO	11.25BaO	H	0.2333	0.0002	0.0010	0.41	—	—	—	—	—	—
		Q	0.2498	0.0002	0.0010	0.43	—	—	—	—	—	—
	15BaO	H	0.9531	0.0099	0.0104	0.46	0.6464	0.0006	0.0009	1.14	0.0004	0.0005
		Q	1.0639	0.0326	0.0306	0.49	0.5969	0.0009	0.0020	1.09	0.0021	0.0026
15ZnO		H	0.2503	0.0000	0.0001	0.53	—	—	—	—	—	—
		Q	0.2590	0.0011	0.0042	0.54	—	—	—	—	—	—
11.25ZnO	3.75PbO	H	0.2494	0.0017	0.0068	0.43	—	—	—	—	—	—
		Q	0.2680	0.0010	0.0036	0.44	—	—	—	—	—	—
7.50ZnO	7.50PbO	H	0.3040	0.0001	0.0004	0.47	—	—	—	—	—	—
		Q	0.2484	0.0000	0.0000	0.43	—	—	—	—	—	—
3.75ZnO	11.25PbO	H	0.2813	0.0016	0.0057	0.46	—	—	—	—	—	—
		Q	0.2856	0.0002	0.0006	0.46	—	—	—	—	—	—
	15PbO	H	0.3700	0.0053	0.0143	0.45	—	—	—	—	—	—
		Q	0.4122	0.0053	0.0129	0.48	—	—	—	—	—	—
11.25MgO	3.75PbO	H	0.3128	0.0027	0.0069	0.42	—	—	—	—	—	—
		Q	0.3548	0.0013	0.0036	0.44	—	—	—	—	—	—
7.50MgO	7.50PbO	H	0.1744	0.0025	0.0144	0.36	—	—	—	—	—	—
		Q	0.2174	0.0001	0.0007	0.40	—	—	—	—	—	—
3.75MgO	11.25PbO	H	0.2653	0.0013	0.0051	0.42	—	—	—	—	—	—
		Q	0.2728	0.0013	0.0049	0.45	—	—	—	—	—	—

(3)(b) 60 SiO₂ · 25 Na₂O [(15-x)RO+xR'O] system

15-x RO	x R'O		S(t _l)	S(t _q)	S(t _q)/ S(t _l)	b	S(T _l)	S(T _l)	S(T _q)/ S(T _l)	10 ⁻³ B /K	S(t _l ·T _l)	S(t _l ·T _l)/ √S(t _l)·S(T _l)
15MgO		H	1.0758	0.0280	0.0261	0.49	0.5952	0.0003	0.0006	1.09	0.0033	0.0041
		Q	1.1504	0.0280	0.0243	0.50	0.4641	0.0001	0.0002	0.96	0.0053	0.0073
11.25MgO	3.75BaO	H	1.0965	0.0186	0.0170	0.49	0.7328	0.0239	0.0325	1.21	0.0010	0.0011
		Q	1.1865	0.0283	0.0239	0.51	0.6848	0.0345	0.0503△	1.17	0.0007	0.0008
7.50MgO	7.50BaO	H	1.1039	0.0186	0.0169	0.49	0.6297	0.0285	0.0453	1.33	0.0044	0.0053
		Q	1.2581	0.0263	0.0209	0.53	0.8301	0.0170	0.0204	1.29	0.0001	0.0001
3.75MgO	11.25BaO	H	1.1098	0.0416	0.0375	0.50	0.6463	0.0039	0.0060	1.14	0.0008	0.0009
		Q	1.2904	0.0571	0.0442	0.53	0.6561	0.0050	0.0076	1.15	0.0000	0.0000
	15BaO	H	1.1160	0.0176	0.0158	0.51	0.6886	0.0120	0.0175	1.17	0.0000	0.0000
		Q	1.3026	0.0208	0.0150	0.54	0.5491	0.0061	0.0111	1.05	0.0010	0.0012
15ZnO		H	1.1955	0.0190	0.0159	0.51	1.1790	0.0202	0.0171	1.53	0.0067	0.0056
		Q	1.1476	0.0187	0.0167	0.50	1.1056	0.0245	0.0221	1.49	0.0082	0.0074
11.25ZnO	3.75PbO	H	1.1283	0.0233	0.0207	0.50	0.7335	0.0005	0.0007	1.21	0.0014	0.0015
		Q	1.1717	0.0159	0.0161	0.51	0.6977	0.0137	0.0197	1.18	0.0020	0.0022
7.50ZnO	7.50PbO	H	1.2341	0.0180	0.0146	0.52	0.6028	0.0095	0.0158	1.10	0.0030	0.0035
		Q	1.2647	0.0126	0.0100	0.53	0.7676	0.0000	0.0000	1.24	0.0019	0.0019

$15-x$ RO	x R'O		$S(t_l)$	$S(t_q)$	$S(t_q)/S(t_l)$	b	$S(T_l)$	$S(T_q)$	$S(T_q)/S(T_l)$	$10^{-3}B/K$	$S(t_l \cdot T_l)$	$S(t_l \cdot T_l)/\sqrt{S(t_l) \cdot S(T_l)}$
3.75ZnO	11.25PbO	H	1.1368	0.0183	0.0161	0.50	0.7444	0.0215	0.0289	1.22	0.0055	0.0060
		Q	1.2234	0.0328	0.0268	0.52	0.7986	0.0158	0.0198	1.26	0.0005	0.0005
	15PbO	H	1.2524	0.0283	0.0226	0.53	0.9270	0.0168	0.0181	1.36	0.0152	0.0141
		Q	1.2026	0.0365	0.0295	0.52	0.9674	0.0144	0.0149	1.39	0.0254	0.0235
11.25MoO	3.75PbO	H	1.0299	0.0239	0.0229	0.48	0.6257	0.0201	0.0321	1.12	0.0071	0.0088
		Q	1.1310	0.0402	0.0356	0.50	0.5566	0.0158	0.0284	1.06	0.0039	0.0049
7.50MgO	7.50PbO	H	1.0382	0.0134	0.0129	0.48	0.6995	0.0635	0.0908 Δ	1.18	0.0033	0.0039
		Q	1.1175	0.0166	0.0148	0.50	0.6709	0.0273	0.0407	1.16	0.0030	0.0035
3.75MgO	11.25PbO	H	1.1074	0.0306	0.0285	0.49	0.8158	0.0702	0.0861 Δ	1.28	0.0077	0.0081
		Q	1.1534	0.0207	0.0180	0.51	0.7604	0.0437	0.0575 Δ	1.23	0.0117	0.0125

(4)(a) SiO₂-TiO₂-Na₂O system

Glass No.	$S(t_l)$	$S(t_q)$	$S(t_q)/S(t_l)$	b	$S(T_l)$	$S(T_q)$	$S(T_q)/S(T_l)$	$10^{-3}B/K$	$S(t_l \cdot T_l)$	$S(t_l \cdot T_l)/\sqrt{S(t_l) \cdot S(T_l)}$
1	0.2140	0.0003	0.0016	0.59	0.0796	0.0034	0.0437	0.89	0.0145	0.1111 Δ
1'	0.4344	0.0004	0.0009	0.34	0.3326	0.0006	0.0017	0.82	0.0068	0.0179
1''	0.2298	0.0001	0.0041	0.29	0.2649	0.0006	0.0023	1.63	0.0006	0.0024
2	0.5187	0.0006	0.0012	0.44	0.2177	0.0052	0.0237	1.48	0.0027	0.0080
2'	0.5696	0.0024	0.0042	0.46	0.2357	0.0006	0.0017	1.82	0.0098	0.0267
2''	0.5064	0.0012	0.0023	0.43	0.2352	0.0027	0.0114	1.53	0.0127	0.0368
3	0.6728	0.0002	0.0004	0.50	—	—	—	—	—	—
3'	0.4748	0.0045	0.0094	0.51	—	—	—	—	—	—
3''	0.3449	0.0000	0.0001	0.36	—	—	—	—	—	—
4	0.4235	0.0000	0.0000	0.40	0.1843	0.0066	0.0356	1.36	0.0010	0.0036
4'	0.4583	0.0000	0.0000	0.41	0.1494	0.0004	0.0024	1.22	0.0056	0.0214
4''	0.4904	0.0007	0.0015	0.42	0.3414	0.0056	0.0164	1.85	0.0084	0.0205
5	0.4971	0.0007	0.0015	0.43	0.3452	0.0019	0.0053	1.86	0.0004	0.0010
5'	0.7302	0.0029	0.0040	0.52	0.3040	0.0073	0.0241	1.74	0.0084	0.0178
5''	0.3913	0.0042	0.0109	0.38	0.4237	0.0032	0.0076	2.05	0.0071	0.0174
6	0.5999	0.0052	0.0031	0.47	0.2413	0.0052	0.0264	1.54	0.0009	0.0024
6'	0.3192	0.0014	0.0045	0.34	0.3597	0.0144	0.0402	1.90	0.0020	0.0059
6''	0.3969	0.0009	0.0022	0.38	0.4538	0.0046	0.0102	2.13	0.0005	0.0012
7	0.6479	0.0061	0.0095	0.49	0.2881	0.0244	0.0848 Δ	1.70	0.0018	0.0042
7'	0.4664	0.0022	0.0047	0.41	0.2819	0.0035	0.0106	1.68	0.0004	0.0011
7''	0.4481	0.0010	0.0022	0.41	0.3813	0.0159	0.0418	1.95	0.0017	0.0041
8	0.3794	0.0074	0.0195	0.37	0.2371	0.0000	0.0000	1.54	0.0198	0.0660 Δ
8'	0.3923	0.0000	0.0000	0.38	0.2723	0.2008	0.0026	1.65	0.0003	0.0009
8''	0.4395	0.0013	0.0030	0.40	0.5210	0.0200	0.0389	2.83	0.0016	0.0033
9	0.3328	0.0005	0.0015	0.43	—	—	—	—	—	—
9'	0.4332	0.0098	0.0226	0.49	—	—	—	—	—	—
9''	0.4266	0.0069	0.0162	0.40	—	—	—	—	—	—
10	0.2493	0.0003	0.0011	0.37	—	—	—	—	—	—
10'	0.3227	0.0012	0.0004	0.60	—	—	—	—	—	—
10''	0.0932	0.0004	0.0047	0.32	—	—	—	—	—	—
13	0.6323	0.0038	0.0061	0.48	0.3547	0.0014	0.0039	1.88	0.0217	0.0458
13'	0.5311	0.0019	0.0036	0.44	0.4399	0.0006	0.0015	2.10	0.0014	0.0029
13''	0.4952	0.0001	0.0001	0.43	0.2736	0.0019	0.0068	1.65	0.0025	0.0068
14	0.3902	0.0006	0.0015	0.38	0.5516	0.0005	0.0001	2.35	0.0397	0.0856 Δ
14'	0.6197	0.0054	0.0087	0.48	0.3428	0.0030	0.0089	1.85	0.0130	0.0282
14''	0.4520	0.0001	0.0002	0.41	0.4193	0.0013	0.0031	2.05	0.0009	0.0021

(4)(b) SiO₂-V₂O₅-Na₂O

Glass No.	S(t _l)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _l)	b	S(T _l)	S(T _q)	S(T _q)/S(T _l)	10 ⁻³ B/K	S(t _l ·T _l)	S(t _l ·T _l)/ √S(t _l)·S(T _l)
1	0.4474	0.0028	0.0063	0.41	0.1186	0.0005	0.0038	1.09	0.0067	0.0291
1'	0.5086	0.0015	0.0028	0.43	0.1493	0.0004	0.0013	1.22	0.0454	0.1648△
1''	0.4499	0.0012	0.0026	0.41	0.0649	0.0000	0.0000	0.81	0.0137	0.0802△
2	0.7743	0.0209	0.0270	0.53	0.1645	0.0001	0.0006	1.28	0.0465	0.1303△
2'	0.9496	0.0055	0.0057	0.59	0.1837	0.0032	0.0174	1.36	0.0001	0.0003
2''	0.6365	0.0094	0.0147	0.48	0.1715	0.0007	0.0041	1.31	0.0145	0.0439
3	0.7093	0.0189	0.0267	0.51	0.0342	0.0010	0.0307	0.58	0.0008	0.0051
3'	0.4226	0.0015	0.0036	0.39	0.0634	0.0000	0.0000	0.25	0.0281	0.1717△
3''	0.5959	0.0016	0.0026	0.47	0.0770	0.0013	0.0169	0.88	0.0097	0.0453
4	0.5448	0.0026	0.0048	0.45	0.0886	0.0008	0.0094	0.94	0.0290	0.1320△
4'	0.4827	0.0006	0.0013	0.42	0.0758	0.0020	0.0264	0.87	0.0023	0.0120
4''	0.4023	0.0072	0.0204	0.39	0.0345	0.0058	0.0002	0.59	0.0118	0.1002△
5	0.5591	0.0225	0.0402	0.45	0.1543	0.0028	0.0190	1.24	0.0134	0.0456
5'	0.3362	0.0015	0.0046	0.35	0.1387	0.0005	0.0039	1.18	0.0507	0.2348△
5''	0.4569	0.0000	0.0001	0.41	0.0874	0.0353	0.0001	0.95	0.0119	0.0596△
6	0.4445	0.0033	0.0073	0.40	0.2185	0.0037	0.0170	1.48	0.0215	0.0488
6'	0.4096	0.0012	0.0029	0.39	0.1715	0.0000	0.0001	1.31	0.0288	0.1087△
6''	0.2923	0.0036	0.0125	0.33	0.1495	0.0001	0.0008	1.22	0.0192	0.0918△
7	0.2902	0.0037	0.0127	0.33	0.6787	0.0001	0.0002	2.61	0.0474	0.0107
7'	0.3273	0.0068	0.0208	0.35	0.3730	0.0014	0.0037	1.93	0.0091	0.0260
7''	0.3044	0.0008	0.0025	0.33	0.1946	0.0263	0.1352△	1.40	0.0183	0.0752△
8	0.2306	0.0030	0.0132	0.29	0.5486	0.0021	0.0039	2.34	0.0711	0.1999△
8'	0.2075	0.0030	0.0145	0.28	0.5180	0.0040	0.0078	2.28	0.0344	0.1049△
8''	0.2667	0.0233	0.0875△	0.31	0.1976	0.0013	0.0066	1.63	0.0140	0.0610△
9	0.5696	0.0000	0.0000	0.46	0.4023	0.0006	0.0016	2.01	0.0119	0.0248
9'	0.5339	0.0004	0.0008	0.44	0.2349	0.0003	0.0014	1.53	0.0060	0.0169
9''	0.5999	0.0017	0.0029	0.47	0.2680	0.0060	0.0224	1.51	0.0202	0.0466
10	0.5521	0.0005	0.0008	0.45	0.1874	0.0017	0.0090	1.37	0.0014	0.0044
10'	0.4279	0.0005	0.0011	0.40	0.1252	0.0007	0.0055	1.12	0.0076	0.0328
10''	0.3475	0.0006	0.0016	0.36	0.1446	0.0001	0.0007	1.20	0.0066	0.0294
11	0.2952	0.0015	0.0050	0.33	0.3850	0.0002	0.0006	1.96	0.0023	0.0068
11'	0.4892	0.0001	0.0000	0.42	0.3178	0.0104	0.0326	1.78	0.0030	0.0076
11''	0.4235	0.0058	0.0137	0.40	0.3953	0.0121	0.0307	1.99	0.0209	0.0511△
12	0.4911	0.0062	0.0126	0.43	0.4555	0.0001	0.0002	2.13	0.0063	0.0133
12'	0.5633	0.0011	0.0020	0.46	0.4580	0.0002	0.0004	2.14	0.0199	0.0392
12''	0.3508	0.0009	0.0025	0.36	0.2955	0.0003	0.0011	1.72	0.0086	0.0267
13	0.5217	0.0118	0.0226	0.44	0.7935	0.0080	0.0101	2.82	0.0000	0.0000
13'	0.2761	0.0001	0.0004	0.32	0.9473	0.0252	0.0266	2.08	0.0077	0.0151
13''	0.3365	0.0035	0.0104	0.35	0.4309	0.0008	0.0180	2.08	0.0055	0.0144
14	0.2582	0.0003	0.0013	0.31	0.4721	0.0385	0.0816△	2.17	0.0021	0.0060
14'	0.4053	0.0018	0.0045	0.39	0.9026	0.0584	0.0646△	3.00	0.0010	0.0017
14''	0.4561	0.0020	0.0043	0.41	0.3001	0.0000	0.0000	0.73	0.0003	0.0008
15	0.3501	0.0070	0.0201	0.36	0.5525	0.0611	0.1111△	2.35	0.0059	0.0134
15'	0.3776	0.0020	0.0054	0.37	0.4663	0.0584	0.1253△	2.10	0.0030	0.0071
15''	0.4022	0.0025	0.0061	0.39	0.5143	0.0152	0.0295	2.69	0.0244	0.0537△
16	0.3771	0.0062	0.0163	0.37	0.4268	0.0195	0.0458	2.06	0.0023	0.0057
16'	0.4104	0.0016	0.0039	0.39	0.3682	0.0002	0.0006	1.92	0.0003	0.0005
16''	0.4099	0.0001	0.0002	0.39	0.2110	0.0019	0.0092	1.45	0.0002	0.0007

△ : S(t_q)/S(t_l) > 0.05, S(t_q)/S(T_l) > 0.05, S(t_l·T_l)/√S(t_l)S(T_l) > 0.05

また \bar{b} , $s(b)$, \bar{B} , $s(B)$, b および B の 95% 信頼区間の値を表 2 に, b と B との関係を図 1 ~ 4 に, b と B との関係を図 5 に示す.

Table 2 Sample mean value of b and B , sample standard variance of b and B and 95% Confidence interval of b and B

			\bar{b}	$s(b)$	$10^{-3}\bar{B}/K$	$10^{-3}s(B)/K$
1	SiO ₂ -Na ₂ O-RO	{ H	0.434	0.0484	—	—
		{ Q	0.454	0.0625	—	—
2 (a)	SiO ₂ -Na ₂ O-CaO		0.650	0.0300	1.793	0.1645
2 (b)	SiO ₂ -Na ₂ O-ZnO		0.505	0.0215	1.902	0.5969
3 (a)	65 SiO ₂ 20Na ₂ O [(15-x) RO+xR'O]	{ H	0.433	0.0441	1.077	0.0531
		{ Q	0.343	0.0453	1.030	0.0786
3 (b)	60 SiO ₂ -25Na ₂ O [(15-x)RO+xR'O]	{ H	0.499	0.0144	1.266	0.1197
		{ Q	0.515	0.0133	3.202	0.1343
4 (a)	SiO ₂ -TiO ₂ -Na ₂ O	{ /	0.446	0.0618	1.613	0.6233
		{ /	0.448	0.0741	1.753	0.2262
		{ //	0.386	0.0417	1.952	0.3710
4 (b)	SiO ₂ -V ₂ O ₅ -Na ₂ O	{ /	0.407	0.0681	1.708	0.6391
		{ /	0.394	0.0661	1.498	0.5435
		{ //	0.397	0.0463	1.451	0.5337
			Confidence interval of b		confidence interval of $10^{-3}B/K$	
4 (a)	SiO ₂ -TiO ₂ -Na ₂ O	{ /	0.41~0.49		1.056~1.699	
		{ /	0.40~0.50		1.569~1.937	
		{ //	0.36~0.41		1.650~2.255	
4 (b)	SiO ₂ -V ₂ O ₅ -Na ₂ O	{ /	0.37~0.45		1.325~2.091	
		{ /	0.36~0.43		1.172~1.824	
		{ //	0.37~0.42		1.145~1.257	

Fig. 1 ~ 7 Relation between b and B

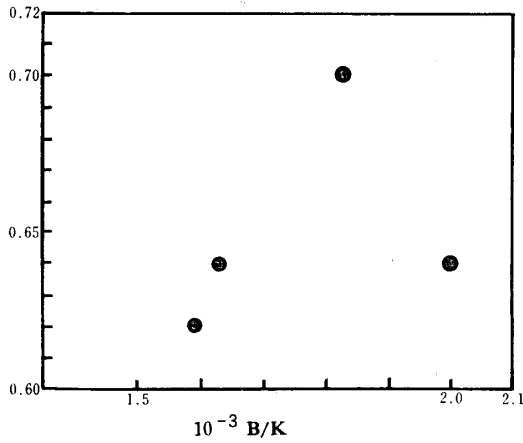


Fig. 1 SiO₂-Na₂O-CaO system

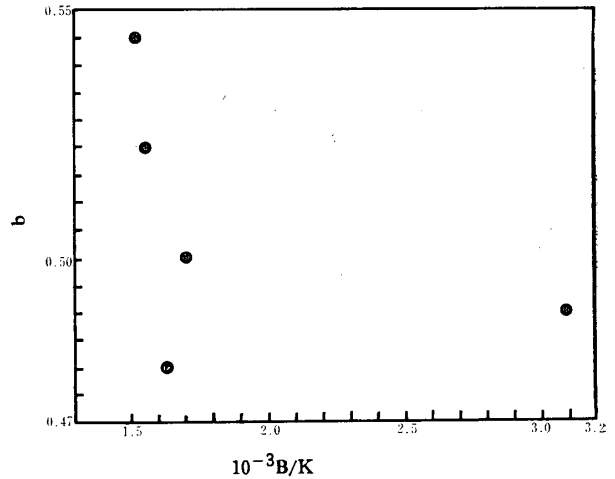


Fig. 2 SiO₂-Na₂O-ZnO system

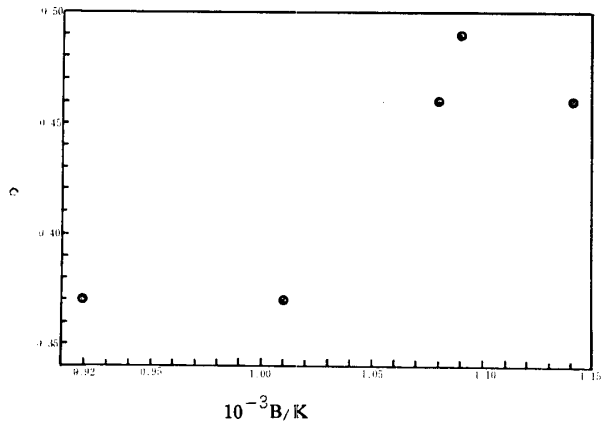


Fig. 3 65 SiO₂ 20 Na₂O [(15-x)RO+xR'O] system

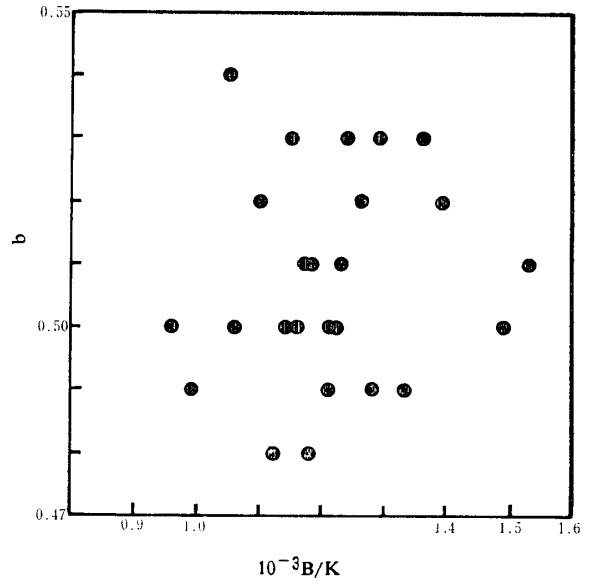


Fig. 4 60 SiO₂ 25 Na₂O [(15-x)RO+xR'O] system

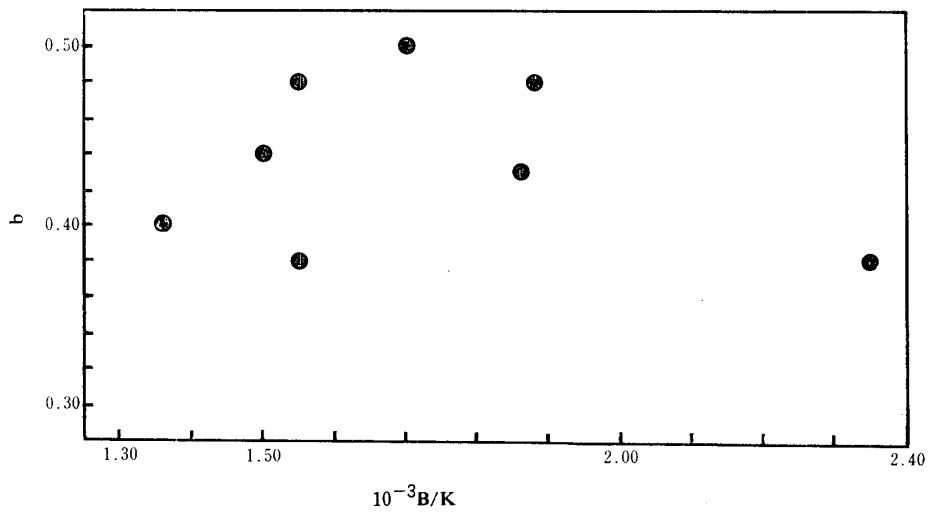


Fig. 5 SiO₂-TiO₂-Na₂O system (N-Glass)

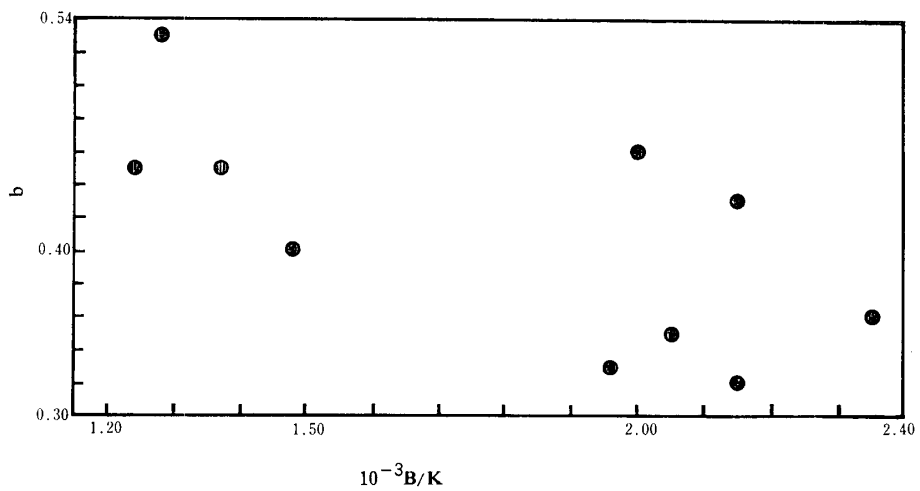


Fig. 6 SiO₂-V₂O₅-Na₂O system (N-Glass)

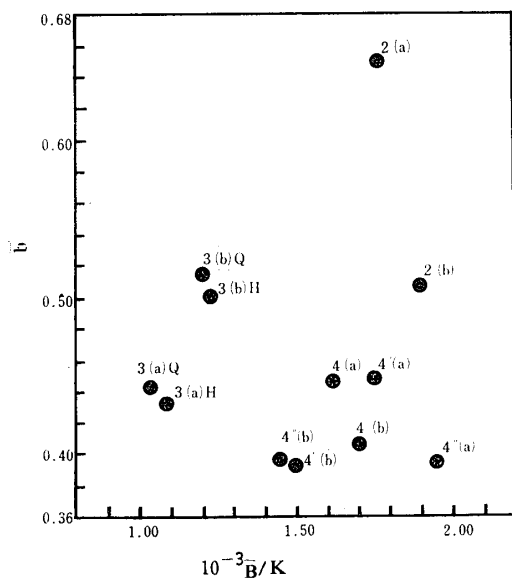


Fig. 8 Relation between \bar{b} and \bar{B}
Q : quench
H : heat treatment

3・2 (a) $\text{BiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 系

表1-(2)-(a)よりわかるように, $S(t_t \cdot T_t) / \sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} > 0.05$ なる例はなく, $S = g(t)f(t)$ なる仮定は成立する. そして $S(t_q)/S(t) > 0.05$ なる例もなく, $\log S$ と $\log t$ とは1次関係にあり, b の標本平均値は 0.650 , 標本標準偏差は 0.0300 である. また $S(t_q)/S(T_t) > 0.05$ なる例もなく, $\log S$ と $1/T$ とは1次関係にあり, B の標本平均は $1.763 \times 10^3/K$ 標本標準偏差は $0.167 \times 10^3/K$ である.

3・2 (b) $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ 系

表1-(2)-(b)よりわかるように, $S(t_t \cdot T_t) / \sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} > 0.05$ なる例はなく, $S = g(T)f(t)$ なる仮定が成立する. そして $S(t_q)/S(t) > 0.05$ なる例もなく, $\log S$ と $\log t$ とは1次関係にあり, b の標本平均値は 0.506 , 標本標準偏差は 0.0215 である. また $S(t_q)/S(T_t) > 0.05$ なる例もなく, $\log S$ と $1/T$ とは1次関係にあり, B の標本平均値は $1.902 \times 10^3/K$ 標本標準偏差は $0.597 \times 10^3/K$ である.

3・3 (a) $65\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}[(15-x)\text{RO} + x\text{R}'\text{O}]$ 系

表1-(3)-(a)からわかるように, $S(t_t \cdot T_t) / \sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} > 0.05$ なる例はなく, $S = g(T)f(t)$ なる仮定が成立する. そして $S(t_q)/S(t) > 0.05$ なる例もなく, $\log S$ と $\log t$ とは1次関係にあり, b の標本平均は, 熱処理ガラスで 0.433 , 急冷ガラスで 0.443 で大略同じであり, 標本標準偏差はそれぞれ 0.441 , 0.441 , 0.453 である. また $S(t_q)/S(T_t) > 0.05$ なる例もなく, $\log S$ と $1/T$ とは1次関係にあり, B の

標本平均値は, 熱処理ガラスで $1.077 \times 10^3/K$, 急冷ガラスで $1.030 \times 10^3/K$, 標本標準偏差はそれぞれ $0.0531 \times 10^3/K$, $0.786 \times 10^3/K$ である.

3・3 (b) $60\text{SiO}_2\text{25Na}_2\text{O}[(15-x)\text{RO} + x\text{R}'\text{O}]$ 系

表1-(3)-(b)からわかるように, $S(t_t \cdot T_t) / \sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} > 0.05$ なる例はなく, $S = g(T)f(t)$ なる仮定が成立する. そして $S(t_q)/S(t) > 0.05$ なる例もなく, $\log S$ と $\log t$ とは1次関係にあり, b の標本平均値は熱処理ガラスで 0.499 , 急冷ガラスで 0.515 で大略同じであり, 標本標準偏差はそれぞれ 0.0144 , 0.0133 である. また $S(t_q)/S(T_t) > 0.05$ なる例は26例中, 熱処理ガラスで2例, 急冷ガラスで2例, 計4例のみで, $\log S$ と $1/T$ とは1次関係にあり, B の標本平均値は, これらの例を除き, 熱処理ガラスで $1.226 \times 10^3/K$, 急冷ガラスで $1.202 \times 10^3/K$, 標本標準偏差はそれぞれ $0.1197 \times 10^3/K$, $0.1343 \times 10^3/K$ である.

3・4 (a) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系

表1-(4)-(a)よりわかるように, $S(t_t \cdot T_t) / \sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} > 0.05$ であるのは, 27例中3例で $S = g(T) \cdot f(t)$ なる仮定が成立する. そして $S(t_q)/S(t) > 0.05$ なる例は27例中1例もないから, $\log S$ と $\log t$ とは1次関係にあり, b の標本平均値は N-ガラスでは 0.45 , O-ガラスでは 0.45 , R-ガラスでは 0.39 そして b の標本標準偏差は N-ガラス O-ガラスでは 0.074 , R-ガラスでは $0.41 \sim 0.49$, O-ガラスでは $0.10 \sim 0.50$, R-ガラスでは $0.36 \sim 0.41$ である. また $S(t_q)/S(T_t) > 0.05$ であるのは16例中1例で, $\log S$ と $1/T$ とは1次関係にあり, B の標本平均値は N-ガラスでは $1.61 \times 10^3/K$, O-ガラスでは $1.75 \times 10^3/K$, R-ガラスでは $1.95 \times 10^3/K$ で, B の標本標準偏差は N-ガラスでは, $0.623 \times 10^3/K$ R, O-ガラスでは $0.226 \times 10^3/K$, R-ガラスでは $0.371 \times 10^3/K$ で, B の95% の信頼区間は, N-ガラスで $(1.06 \sim 1.70) \times 10^3/K$, O-ガラスで $(1.57 \sim 1.94) \times 10^3/K$, R-ガラスでは $1.65 \sim 2.26) \times 10^3/K$ である. そして見掛けの溶出エネルギーが大きい程, 溶出速度は小さい.

3・4 (b) $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系

表1-(4)-(b)からわかるように, $S(t_t \cdot T_t) / \sqrt{S(t_t) \cdot S(T_t)} > 0.05$ であるのは48例中16例で, あるいは近似で $S = g(T) \cdot f(t)$ なる仮定が成立する. そして $S(t_q)/S(t) > 0.95$ であるのは48例中1例で, $\log S$ と $\log t$ とは1次関係にあり, b の標本平均値は N-ガラスで 0.41 , O-ガラスで 0.39 , R-ガラスでは $S(t) / S(t) > 0.05$ である1例を除いて 0.40 である. そして

b の標本標準偏差は N-ガラスで 0.068, O-ガラスで 0.066, R-ガラスで 0.046 である。また b の 95% の信頼区間は N-ガラスで 0.37~0.5, O-ガラスで 0.36~0.43, R-ガラスで 0.37~0.42 である。 $S(T_q)/S(T_l) > 0.05$ であるのは 48 例中 5 例で, $\log S$ と $1/T$ ととは 1 次関係にあり, B の標本平均値は N-ガラスでは, $S(T_q)/S(T_l) > 0.05$ である 2 例を除いて $1.71 \times 10^3/K$, Q-ガラスでは 2 例を除いて $1.50 \times 10^3/K$, R-ガラスでは 1 例を除いて $1.45 \times 10^3/K$ である。また B の標本標準偏差は N-ガラスで $0.639 \times 10^3/K$, O-ガラスで $0.544 \times 10^3/K$, R-ガラスで $0.534 \times 10^3/K$ である。さらに B の 95% の信頼区間は N-ガラスで $(1.33 \sim 2.09) \times 10^3/K$, O-ガラスで $(1.17 \sim 1.82) \times 10^3/K$, R-ガラスで $(1.15 \sim 1.76) \times 10^3/K$ である。そして見掛けの溶出エネルギーが大きい程, わずかに溶出速度が大きい。

4. 結 言

緒言に記したようなシリカ・ソーダ系ガラスの粉末

より水中へ溶出するアルカリイオンの量を測定し, 下記の結論を得た。

- 1) $S = g(T) \cdot f(t)$ なる仮定は $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス以外では成立するが, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスに対してはあまり近似でしか成立しない。
- 2) 溶出温度一定の時, $\log S$ と $\log t$ との間に 1 次関係が全系のガラスに対して成立する。
- 3) 溶出時間一定の時, $\log S$ と $1/T$ との間に 1 次関係が全系のガラスに対して成立する。
- 4) かくしてこれらの系のガラスに対して,
$$S = Ke^{\frac{-E}{RT}} t^m$$
 なるアルカリ溶出式が成立する。

参 考 文 献

- 1) 矢田部 登一, 窯協 80, 442 (1972)

(昭和 47 年 12 月 13 日 受理)