

遷移元素の酸化物を第3成分とするシリカ・ ソーダ系ガラスの化学的耐久性 (第1報)

—SiO₂ - Na₂O - V₂O₅ 系—

矢田部俊一*・美馬 敏晃**・今城 康臣***

The Chemical Durability of SiO₂-Na₂O-Oxide of Transition
Element System Glasses (1st Report)

—SiO₂-Na₂O-V₂O₅ System—

Shun-ichi YATABE, Toshiaki MIMA and Yasuomi IMAJYO

Abstract

The chemical durability of glasses to water was studied in this paper. Sixteen kinds of glasses in SiO₂-Na₂O-V₂O₅ system were fused in electric furnace.

The fused glasses were powdered into particles of 35—60 meshes and 2g of them were immersed in 50 cc water of 30, 50 and 70°C while being stirred during 10, 20, 40 and 80 minutes respectively. Then the amounts of vanadium dissolved into water were measured by chelatometric titration. The results were as follows.

- 1) The experimental data were tested by analysis of variance and it was proved that log of dissolved amounts was linear function of log of dissolving time and reciprocal of absolute temperature.
- 2) The dissolved amounts increased with increasing VO_{2.5} mol and decreased with increasing Na₂O mol in constant SiO₂ mol, and they increased with increasing Na₂O mol and decreased with increasing SiO₂ mol in constant VO_{2.5} mol.
- 3) In glasses of SiO₂ 60 and 65mol, there were minimum value of dissolved amounts at certain composition, and in VO_{2.5} 15 mol, there were also minimum value at certain composition.

1. 緒 言

シリカ・ソーダ系2成分に2価金属の酸化物を加えて作った3成分系ガラスの化学的耐久性と遷移元素の酸化物を加えて作った3成分系ガラスの化学的耐久性はおのずから相違することは予想される。遷移元素の酸化物で、シリカ・ソーダ2成分系に多量には広い範囲にわたるガラス化範囲をもつものの代表物としてV₂O₅, TiO₂があり、これらはまた原子番号がそれぞれ23, 22でその化学的性質が非常ににている元素の酸化物である。これらの酸化物をそれぞれシリカ・ソーダ2成分系に加えて V₂O₅-SiO₂-Na₂O 系, TiO₂-SiO₂-Na₂O 系ガラスを作り、それらの耐化学的性質

を考察することは興味あることと考えられる。よって、これら両系のガラスの化学的耐久性、とくにその基本的性質である耐水性を系統的に実験し、両系の耐水性を比較するために、下記の諸点を考察した。

- 1) ガラス中のバナジウムイオンあるいはチタンイオンの水中への溶出量と溶出時間との関係
- 2) ガラス中のバナジウムイオンあるいはチタンイオンの水中への溶出量と溶解温度との関係
- 3) ガラスより水中へ溶出したバナジウムあるいはチタンの溶出量と組成との関係
- 4) V₂O₅-SiO₂-Na₂O 系ガラス TiO₂-SiO₂-Na₂O 系ガラスとの耐水性との比較

本報においては、V₂O₅-SiO₂-Na₂O 系ガラスについて記し、次報においてTiO₂-SiO₂-Na₂O系ガラスに

* 山口大学工学部工業化学科

** セントラル硝子KK

*** 中国塗料KK

ついて報告し、さらにこれら両系の耐水性の相違について比較をおこなう。

2. 実験方法

1) 試料

- V_2O_5 : 固体粉末 (1級試薬)
 Na_2CO_3 : 固体粉末 (1級試薬)
 Al_2O_3 : 固体粉末 (1級試薬)
 SiO_2 : 酸洗い光学ガラス用珪砂

2) 調合

ガラス原料の調合計算は下記のごとくおこなった。

$$xVO_{2.5} - y SiO_2 - z Na_2O$$

$$x + y + z = 100 \text{ mol}$$

$$VO_{2.5} = \frac{x \times VO_{2.5}}{x \times VO_{2.5} + y \times SiO_2 + z \times Na_2CO_3} \times 100$$

$$SiO_2 = \frac{y \times SiO_2}{x \times VO_{2.5} + y \times SiO_2 + z \times Na_2CO_3} \times 100$$

$$Na_2O = \frac{z \times Na_2CO_3}{x \times VO_{2.5} + y \times SiO_2 + z \times Na_2CO_3} \times 100$$

なお高アルミナ質ルツボ (日本化学陶業 SSA ルツボ) を用いてガラスをとかすので、このルツボよりとけるかも知れないごく微量のアルミナの影響を無視しうるために、 $x + y + z = 100 \text{ mol}$ にたいして、いずれの原料にも Al_2O_3 1.5 mol を加えた。

上式における $VO_{2.5}$ 、 SiO_2 および Na_2CO_3 はそれぞれ $1/2 V_2O_5$ 、 SiO_2 および Na_2CO_3 の分子量を示す。

Table 1 Composition of glasses (mol)

Glass no.	$VO_{2.5}$	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3
1	18.2	50.0	31.8	1.5
2	18.5	56.8	25.0	1.5
3	18.2	59.1	22.7	1.5
4	15.0	50.0	35.0	1.5
5	14.0	58.1	27.9	1.5
6	15.0	65.0	20.0	1.5
7	10.0	55.0	35.0	1.5
8	10.0	60.0	30.0	1.5
9	10.0	65.0	25.0	1.5
10	10.0	70.0	20.0	1.5
11	15.0	55.0	30.0	1.5
12	10.0	50.0	40.0	1.5
13	5.0	60.0	35.0	1.5
14	15.0	60.0	25.0	1.5
15	5.0	55.0	40.0	1.5
15	5.0	65.0	30.0	1.5

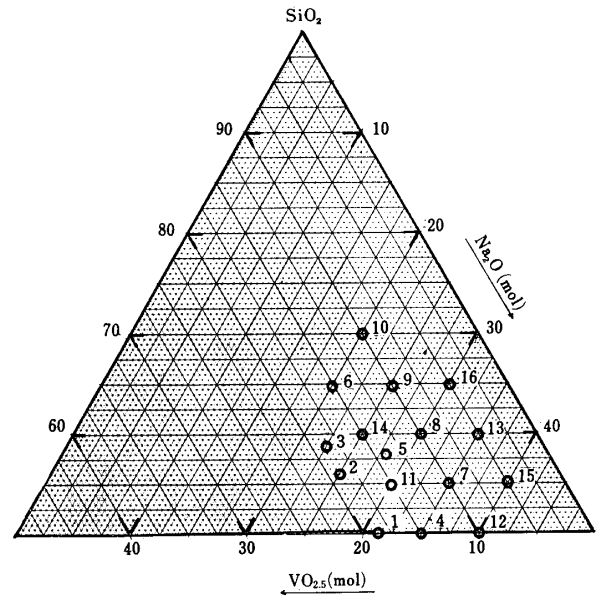


Fig. 1 Diagram of composition of glasses in $SiO_2-Na_2O-V_2O_5$ system

3) ガラスの組成

ガラスの組成を Table 1, Fig. 1 にしめす。

4) ガラスの溶融

ガラス原料約 90g を調合し、ガラス乳鉢で十分混合したのち高アルミナ質ルツボにいれ、炭化珪素発熱体使用の電気炉中で加熱溶融し、とけたガラスをステンレス板上に流しだしてガラス試料を作った。できたガラスの色はほとんど茶褐色であった。

5) 耐水性試験法

耐水性実験はガラスのアルカリ溶出試験法 JIS R 3501—1953 にならい。この容器に気密攪拌装置をつけたものを用いた。

とかけたガラスを鉄乳鉢で粉碎し、標準フルイで 35~60 mesh (Tyler) (420—250 μ) の粒度のガラス粉末にフルイ分け、これを測定試料とした。この試料 2g を純水 50cc とともに測定容器にいれ、水を 30°C、50°C および 70°C にたもち、水溶液をかきまぜながら、10分、20分、40分および 80分の間に水にとけてバナジウムイオンを下記の分析法で定量した。

6) 分析法

VO^{2+} の定量⁽¹⁾

VO^{2+} イオンはキレート滴定法により定量する。

バナジルイオン (VO^{2+}) の EDTA キレート化合物は $[(VO)Y]^{2-}$ であり Cu-PAN を指示薬として直接滴定をおこなった。

試薬

0.01M EDTA

Cu-PAN 指示薬 (1g を 50% ジオキサン 100ml にとかす)
 50% 酢酸および酢酸ナトリウム水溶液
 アスコルビン酸 (結晶)
 滴定条件
 酢酸-酢酸ナトリウム 緩衝液を加え, $3.5 < \text{pH} < 4.5$ にし, 100°C 位の温度で滴定をおこなった.
 操作
 バナジウムを含む試料溶液に酢酸-酢酸ナトリウム水溶液を加えて pH を 3.5~4.5 に調整し, これにアスコルビン酸を加えると溶液は青色になるので, これを加熱沸とうさせる. アスコルビン酸の添加量が十分な場合は, いったん青色になった溶液は加熱とともにしだいに青緑色になる. もし加熱してこの変化がおきない場合は, さらにアスコルビン酸を加えてバナジウムを十分還元する. 最後に Cu-PAN 指示薬を加え, 加熱しながら EDTA 標準液で滴定する.
 終点の変化 赤紫色 → 緑色
 計算
 0.01M EDTA 1 ml = 0.5095mg V.

3. 測定値

ガラス試料 1g より純水 50cc 中にとけてた V (mg) を Table 2 にしめす.

4. 溶出理論

ガラス中より純水中へのイオンの溶出量は, Douglas²⁾ が, ガラス中のアルカリが純水中にとけてた. 現象にたいしてあたえた式の類推より, 下記の式にしたがうものと仮定する.

すなわち溶解温度 T ($^\circ\text{K}$) において, ガラス粉末を純水中で t 時間 (min) かきまぜたとき, この純水中にとけてたバナジウムの量を Q (mg) とすれば

$$Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_0 \sqrt{Dt}$$

$$\therefore \log Q = a + 0.5 \log t \quad (1)$$

$$\text{いま } M = 0.01x M_{\text{VO}_{2.5}} + 0.01y M_{\text{SiO}_2} + 0.01z M_{\text{Na}_2\text{O}} \quad x + y + z = 100$$

とおく, ここに $M_{\text{VO}_{2.5}}$, M_{SiO_2} および $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ は, それぞれ $\text{VO}_{2.5}$, SiO_2 および Na_2O の分子量をしめす.

$$S = Q \times \frac{M}{0.01x} = Q \times 100 \times \frac{M}{x} = Q \times 100 \times l$$

ここに Q は溶解温度 T ($^\circ\text{K}$) において, 純水を一

Table 2 Dissolved amount Q (mg)/glass sample 1 g/H₂O 50 ml

Glass no.	Time (min)	10	20	40	80
	Temp.($^\circ\text{C}$)				
1	30	7.15	33.78	57.76	87.61
	50	67.79	83.13	118.23	126.77
	70	126.67	133.17	130.77	134.53
2	30	1.23	2.21	4.21	9.11
	50	8.30	13.64	28.31	45.11
	70	31.83	51.19	74.28	108.26
3	30	4.00	7.48	13.15	45.95
	50	17.31	31.64	49.86	70.07
	70	42.78	87.84	113.75	141.73
4	30	18.84	30.08	48.23	71.82
	50	51.85	87.05	103.74	106.86
	70	109.40	111.41	103.16	114.52
5	30	1.59	2.01	3.15	6.26
	50	4.50	9.10	16.78	27.33
	70	30.75	49.53	84.90	86.90
6	30	3.77	5.42	7.71	12.06
	50	8.51	18.72	29.59	15.73
	70	21.16	35.90	58.01	86.46
7	30	2.99	7.21	12.21	19.94
	50	17.47	24.95	45.15	61.87
	70	71.33	74.70	76.65	75.35
8	30	1.48	3.33	5.47	9.78
	50	7.47	14.33	35.44	41.96
	70	38.71	53.23	70.04	70.60
9	30	0.86	0.97	1.39	2.01
	50	1.57	2.72	4.94	9.37
	70	7.08	16.89	29.59	44.30
10	30	0.13	0.16	0.25	0.36
	50	0.28	0.46	0.65	0.99
	70	0.59	1.03	1.72	3.52
11	30	10.56	20.83	29.16	55.28
	50	27.12	51.51	83.65	94.26
	70	95.51	97.31	102.31	106.34
12	30	15.89	25.92	39.24	54.12
	50	36.98	48.09	66.70	67.22
	70	70.49	70.88	71.90	71.90
13	30	0.67	2.09	4.87	7.64
	50	4.21	15.26	14.41	23.82
	70	26.77	33.91	38.58	40.57
14	30	0.89	1.48	2.74	4.06
	50	3.15	6.42	11.40	26.52
	70	22.02	39.64	48.95	86.03
15	30	7.96	13.12	20.46	26.69
	50	15.28	27.78	15.66	—
	70	36.09	—	—	—
16	30	0.18	0.64	1.83	3.85
	50	2.45	5.33	9.92	16.40
	70	18.23	27.03	28.95	31.46

定時間かきまぜたとき, 1g のガラス試料より 50ml の純水に溶出したバナジウムの溶出量 V を mg でしめた値, すなわち Table 2 にしめた値である.

さらに S を Reduced Value, l を換算係数と名付ける.

このようにして定義された Reduced Value S は既

報³⁾にしめたように、ガラスの試料の表面積の大小、およびガラス中の VO_{2.5} の mol 数に無関係な値であるから、この値を用いてバナジウムの溶出現象を考察する。

この Reduced Value *S* は式(1)より下記の式にしたがう。

$$\log S = A + 0.5 \log t \quad (2)$$

さらに $D = D_0 e^{-E/RT}$ と仮定すれば

$$\log Q = a - \frac{b}{T}$$

同様に Reduced Value *S* を用いれば

$$\log S = A' - \frac{B}{T} \quad (3)$$

5. 考 察

考察をおこなうために Reduced Value *S* を Table 3 にしめす。

Table 3 Reduced value *S* (mg)/glass sample
1 g/H₂O 50 ml

Glass no.	Convevsion coefficient <i>l</i>	Time (min)	Temp. (°C)			
			10	20	40	80
1	3.52	30	60.4	118.9	203.3	308.4
		50	238.6	292.6	416.2	446.2
		70	445.9	468.8	460.3	473.5
2	3.54	30	4.5	7.8	14.9	32.2
		50	19.4	48.3	100.2	159.8
		70	112.7	181.2	263.0	383.2
3	3.55	30	14.2	26.6	46.7	92.1
		50	61.5	112.3	177.0	248.7
		70	151.9	311.2	403.8	503.2
4	4.29	30	78.9	129.1	202.1	300.9
		50	217.3	364.7	434.7	477.7
		70	458.3	466.8	474.1	479.8
5	4.50	30	7.2	9.0	14.2	28.2
		50	20.3	41.0	75.5	123.0
		70	138.4	222.9	382.1	391.1
6	4.25	30	15.9	23.0	32.8	51.3
		50	36.2	79.6	125.8	206.7
		70	95.9	162.3	262.2	390.8
7	6.14	30	18.4	42.3	75.0	122.4
		50	107.3	153.2	277.2	380.0
		70	438.0	458.7	470.6	462.4
8	6.16	30	9.1	20.5	33.7	60.2
		50	46.0	88.2	156.7	258.5
		70	238.0	321.7	431.4	434.9
9	6.19	30	5.3	6.0	8.6	12.4
		50	9.7	16.8	30.6	58.0
		70	43.8	104.5	183.2	274.2
10	6.21	30	0.8	1.0	1.6	2.2
		50	1.7	2.9	4.0	6.1
		70	3.7	6.4	10.7	21.9
11	4.21	30	44.5	87.7	122.8	232.7
		50	114.2	218.1	352.2	396.8
		70	102.1	409.7	430.7	447.7

12	6.11	30	97.1	158.4	239.8	330.7
		50	225.9	293.8	407.5	410.7
		70	490.7	433.1	439.3	439.3
13	11.97	30	8.0	25.0	58.3	91.5
		50	50.4	146.8	172.5	285.1
		70	320.4	405.9	461.8	485.7
14	4.25	30	3.9	6.7	12.4	28.4
		50	14.2	29.0	51.5	119.9
		70	99.5	179.2	221.3	388.9
15	11.92	30	94.9	156.4	243.9	318.1
		50	184.1	330.5	425.1	—
		70	430.2	—	—	—
16	12.02	30	2.2	7.7	22.0	46.3
		50	29.4	64.1	119.2	197.1
		70	219.1	324.9	348.0	378.1

1) バナジウム溶出式の検討

上記にしめたように、バナジウムイオンの溶出量は下記の式にしたがうものと仮定する。

$$\log S = A + 0.5 \log t \quad (2)$$

$$\log S = A' - \frac{B}{T} \quad (3)$$

上の2式はそれぞれ溶出量と溶出時間、溶出量と溶解温度との関係をしめす式であるからこれらの式を別々に検討する。

a) 溶出量と溶出時間との関係式

バナジウム溶出量と溶出時間との間には、下式が成立すると仮定する。

$$\log S = A + 0.5 \log t \quad (2)$$

上式が成立するか否かをみるために $\log S$ と $\log t$ との値を Fig. 2~5 にプロットして大略 $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立することをみとめることができるので実験値より実験式を下式のごとく展開する。

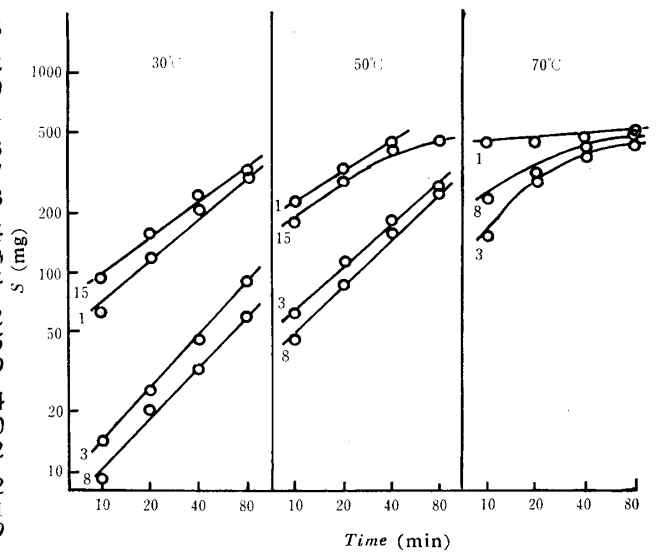


Fig. 2 Relation between reduced value *S* and time

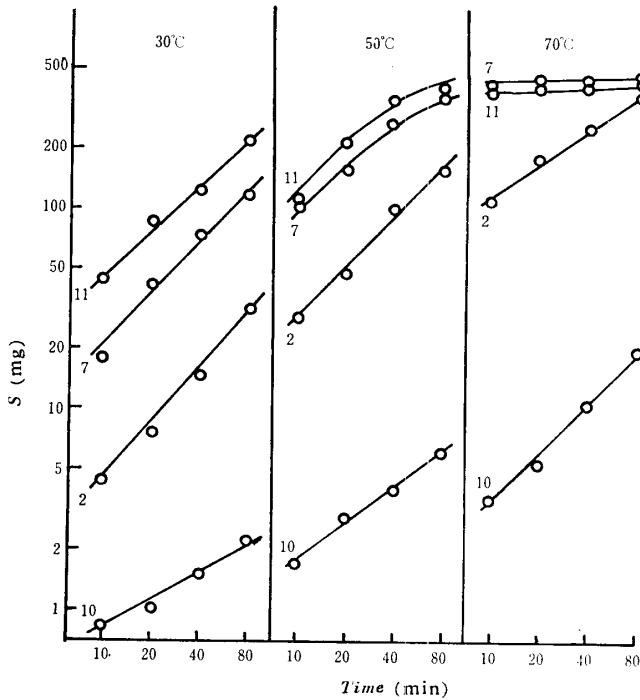


Fig. 3 Relation between reduced value S and time

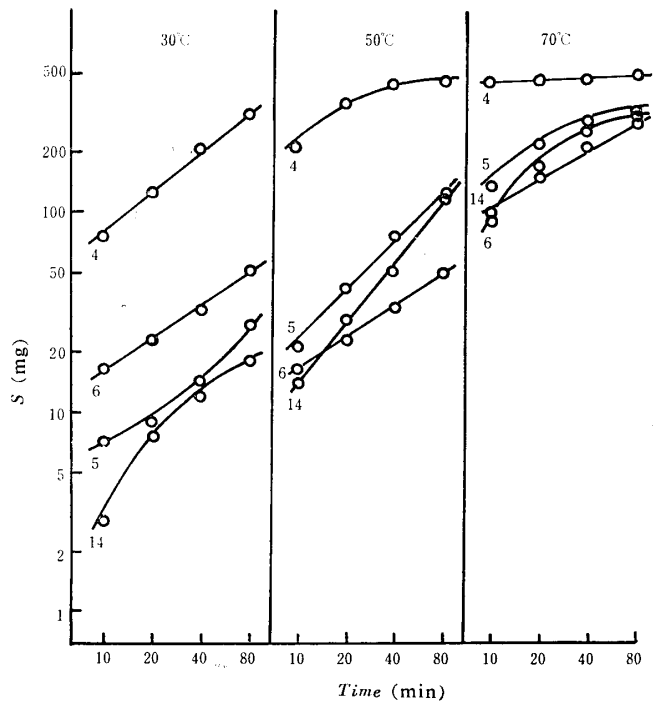


Fig. 4 Relation between reduced value S and time

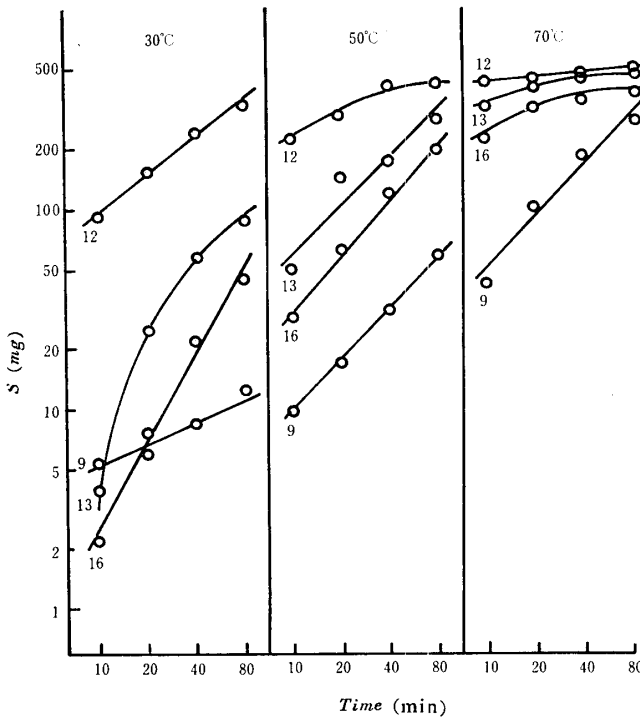


Fig. 5 Relation between reduced value S and time

$$\log S = A + b \log t + c(\log t)^2 + \dots \quad (4)$$

式(2)が成立するか否かを検討するために式(4)の何次の項まで有意であるかを検定する。すなわち2次以上の項が有意であるか、非有意であるかを、分散分析法を用いて検定し⁴⁾、もし2次以上の項が非有意であれば、 $\log S$ と $\log t$ とが1次関係にあることがわかり、

式(2)の成立することを検証できる。下に分散分析表(4)をしめす。

Table 4 Tab of analysis of variance

Temp. (°C)	30	50	70	
Factor				
Time M.S.	S_1	7.6981	3.2610	0.9370
	S_q	0.0325	0.0308	0.0175
	S_q/S_1	0.0042	0.0094	0.0186

上記の表より溶解温度がひくいほど $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係がよく成立することがわかるが、70°Cの場合も1次関係が成立すると考えてさしつかえない。上記の分散分析法により $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立することは十分みとめられるが、 b の値が理論値では0.5であるが、実験値より各々の場合を求めFig. 6~8にしめた。

これらの値より、溶解温度が30°C、50°Cおよび70°Cの場合の**b**のそれぞれの平均値は0.75、0.69および0.37で、いずれの場合も理論値0.5に一致しないが、大略理論式(2)が成立するとみとめる。しかし溶解温度70°Cの場合、Fig. 8よりわかるように理論値0.5に近い0.5~0.7の値をしめすものと、0.05より小さく、ほとんど0とみなしうる値をしめすガラス番号7、11、12、および14の2つの部分に明白に分かれる。この0に近い**b**の値をもつガラスは、溶出時間10分の

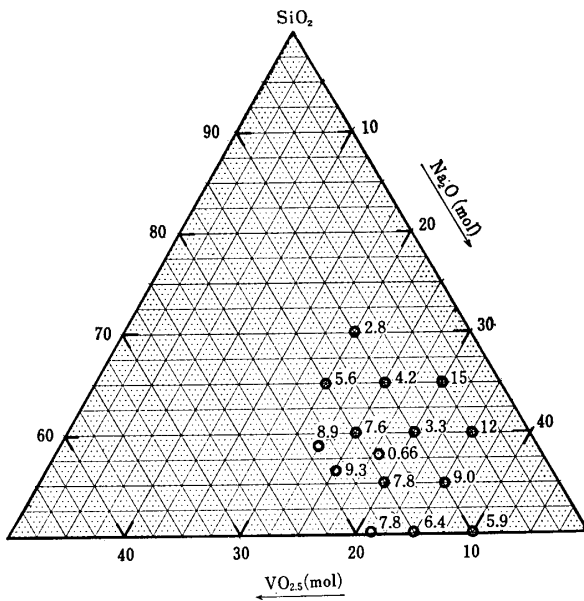


Fig. 6 Diagram of $b \times 10$ (30°C)

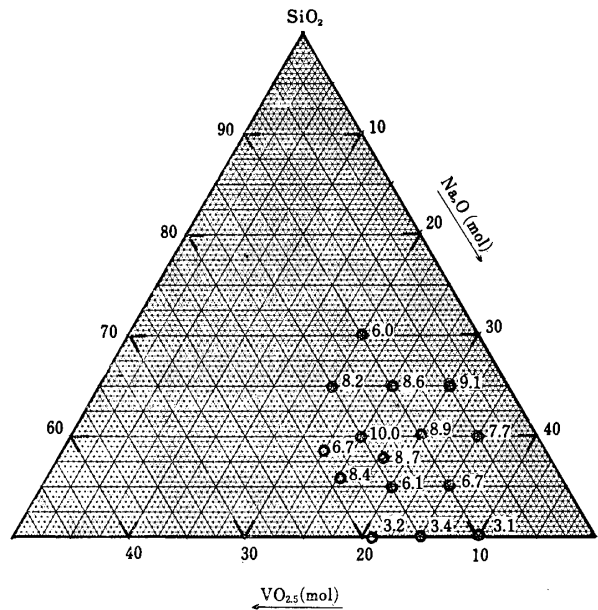


Fig. 7 Diagram of $b \times 10$ (50°C)

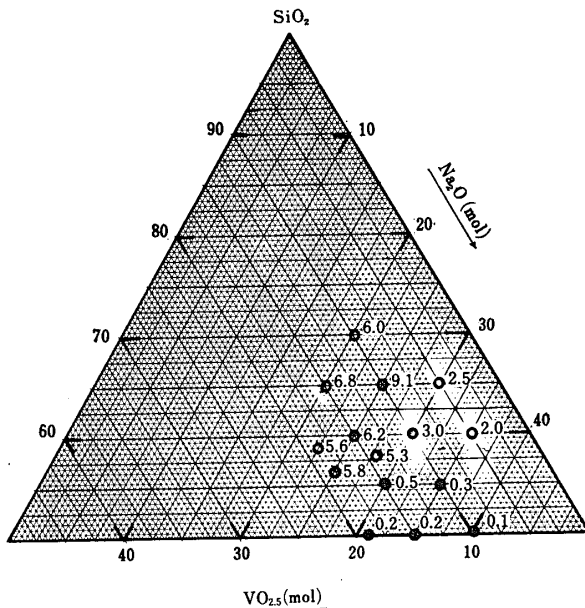


Fig. 8 Diagram of $b \times 10$ (70°C)

初期において、ガラス中よりバナジウムをほとんど溶出し、その後バナジウムを溶出ししない、すなわち耐水性の非常に弱いガラスである。このようにガラスの耐水性が不連続的な挙動をしめして、ガラス範囲が二分することは溶解温度が30°C、50°Cではおこらない特異な現象である。

b) 溶出量と溶解温度との関係式

溶出量と溶解温度との関係をしめす理論式を下のごとく仮定する。

$$\log S = A' - \frac{B}{T} \quad (3)$$

実験値より $\log S$ と $1/T$ との関係を知るために

$\log S$ と $1/T$ との値をFig. 9~12にプロットする。これらの図より大略 $\log S$ と $1/T$ との間に1次関係が成立することがわかるので実験値より実験式として、 $\log S$ を $1/T$ の関数として下式のように展開する。

$$\log S = A' + B/T + C(1/T)^2 + \dots \quad (5)$$

式(3)が成立するか否を検定するために式(5)の何次の項まで有意であるかを検定する。すなわち2次以上の項が有意であるか、非有意であるかを、分散分析法を用いて検定し、もし2次以上の項が非有意であれば、式(2)が成立するということができる。下に分散分析表(5)をしめす。

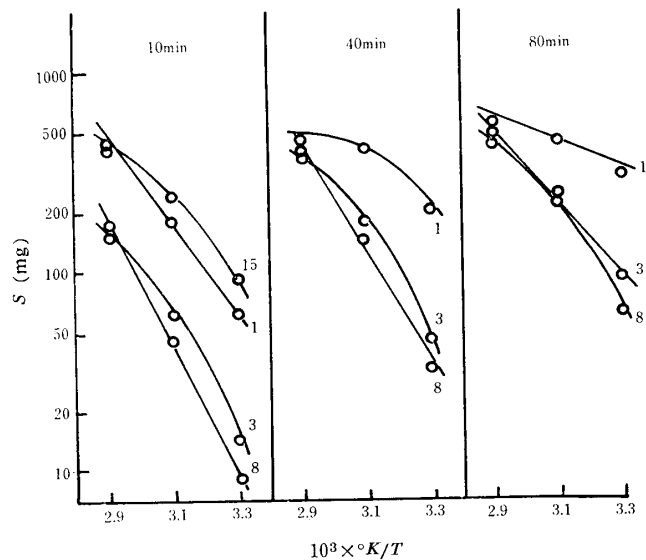


Fig. 9 Relation between reduced value S and temp.

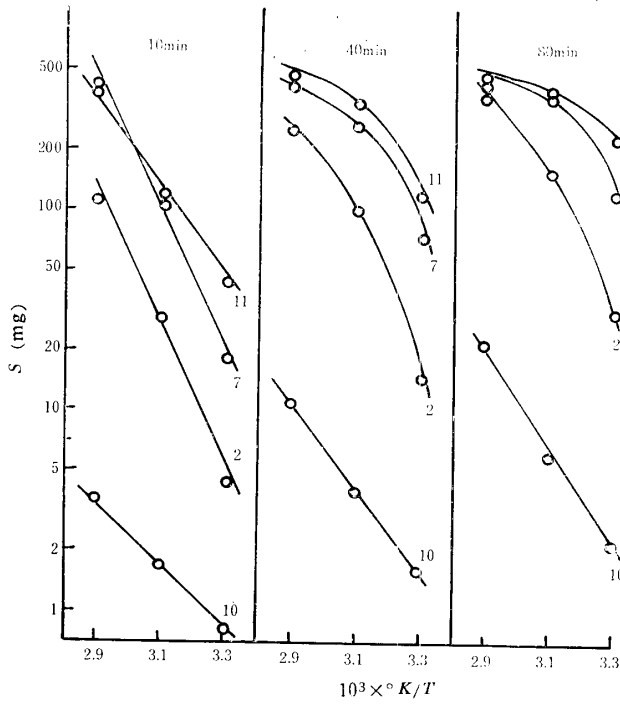


Fig. 10 Relation between reduced value S and temp.

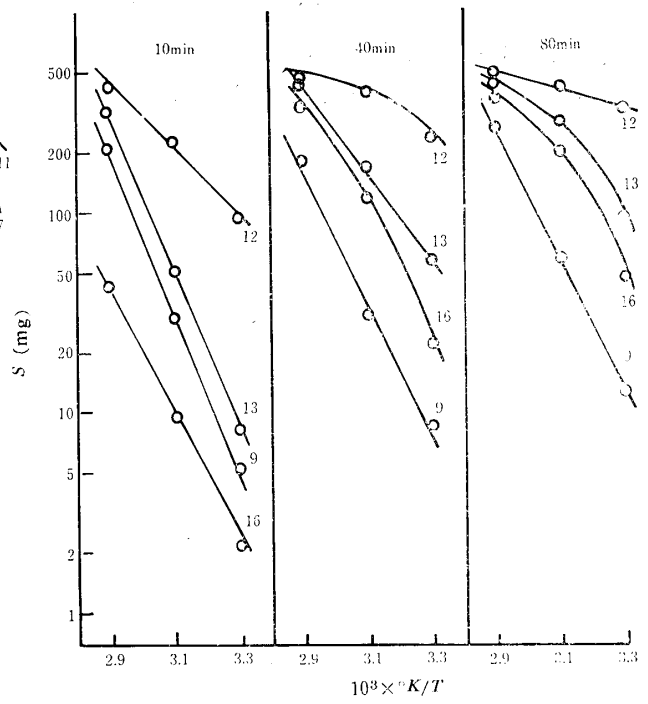


Fig. 11 Relation between reduced value S and temp.

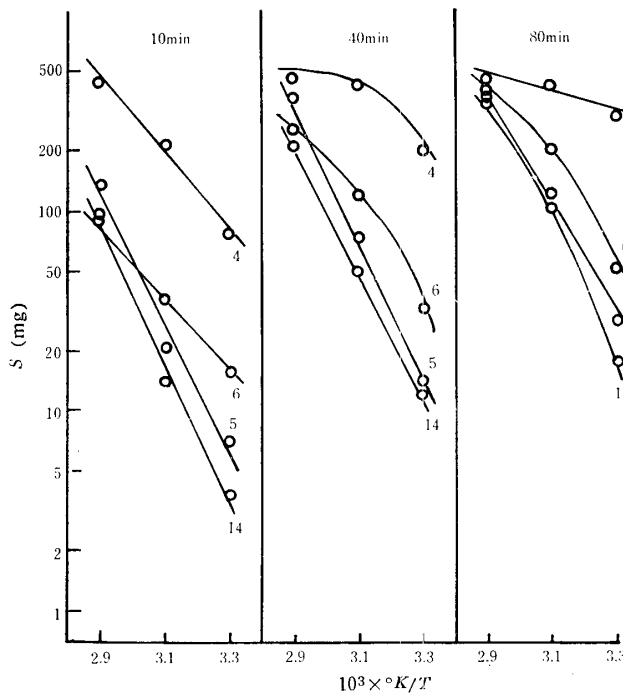


Fig. 12 Relation between reduced value S and temp.

Table 5 Tab of analysis of variance

Time (min)		10	20	40	80
Factor	Temp. M.S,				
	S_t	9.7497	7.9902	7.9288	4.3177
	S_q	0.0001	0.0291	0.2370	0.1029
	S_q/S_t	0.0000	0.0036	0.0298	0.0238

上記の表より、溶出時間が10分、20分の場合は $\log S$ と $1/T$ とはよい1次関係を満足することが分る。溶出時間が長くなり、40、80分の場合 $\log S$ と $1/T$ との1次関係の成立はやや不満足であるが、大略 $\log S$ と $1/T$ との間に1次関係が成立するとみなして、理論式(3)が成立することが検証できる。

2) バナジウム溶出量と組成との関係

a) SiO_2 mol を一定にした場合

SiO_2 mol 数を一定にした場合、バナジウムの溶出量は大体 $\text{VO}_{2.5}$ mol 数の増加とともに増加し、 Na_2O mol 数の増加とともに減少する。2価金属の酸化物を第3成分とするシリカ・ソーダ系ガラスでは、2価金属の酸化物の mol の増加とともに、アルカリ溶出量が減少する挙動⁵⁾と相違するのが、この系のガラスの溶出現象の特長である。上に記したようなバナジウム溶出量と組成との関係から、溶出量と $\text{VO}_{2.5}/\text{Na}_2\text{O}$ との関係を図.13~18に示した。

バナジウム溶出量と溶出時間との考察において記したように、ガラス番号7, 11, 12, 14は溶解温度70°Cにおいて、非常に耐水性が弱くFig.13,14よりわかるように SiO_2 60 mol, 65mlの場合とことなり、溶解温度30°C、溶出時間10分以外では、全部 $\text{VO}_{2.5}/\text{Na}_2\text{O}$ の値に無関係に溶出量がほとんど等しく、他のガラスと非常にことなる溶出挙動をしめす。これは耐水性が非常に弱いため、各条件において溶出すべきバナジウムを容易に全部溶出するためである。

SiO₂ 60mol, 65mol の場合Fig.15~18よりわかるように、バナジウム溶出量が VO_{2.5}/Na₂O のある定まった値において極小となる。そしてこの極小値の

谷は 溶解温度が低いほど深く、VO_{2.5}, Na₂O mol数 の影響の大きいことがわかる。

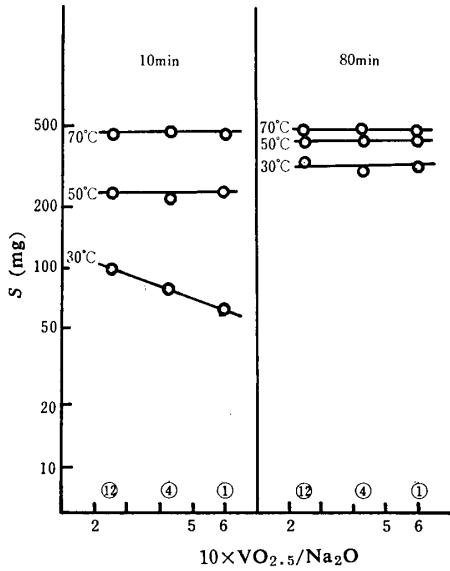


Fig. 13 Relation between reduced value S and composition in SiO₂ 50mol.

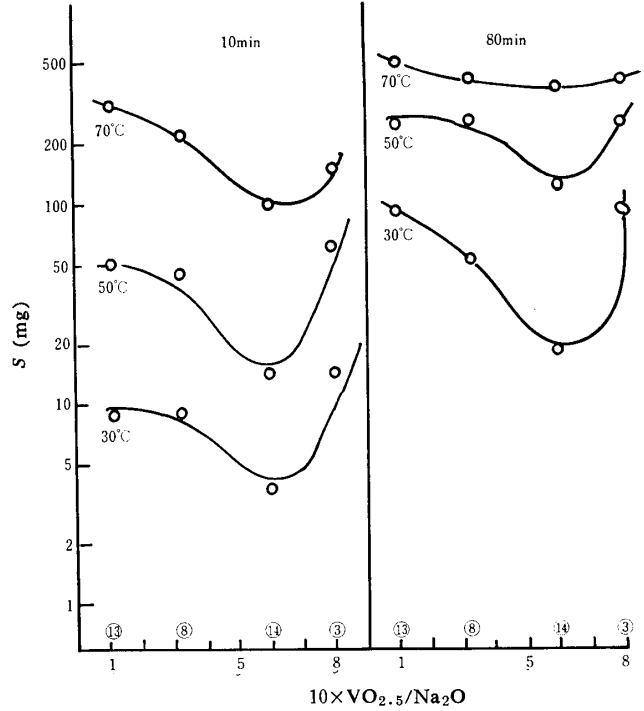


Fig. 15 Relation between reduced value S and composition in SiO₂ 60mol.

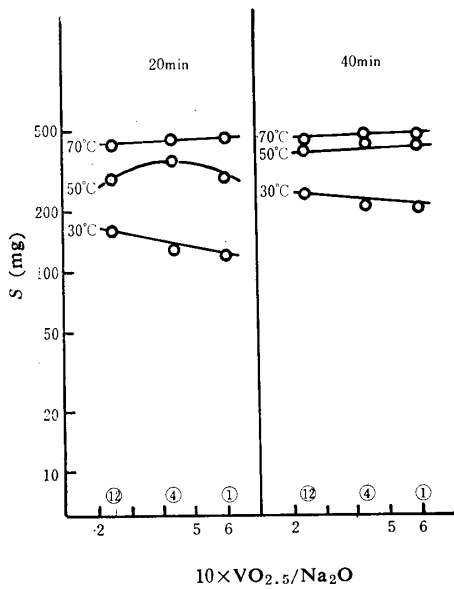


Fig. 14 Relation between reduced value S and composition in SiO₂ 50mol.

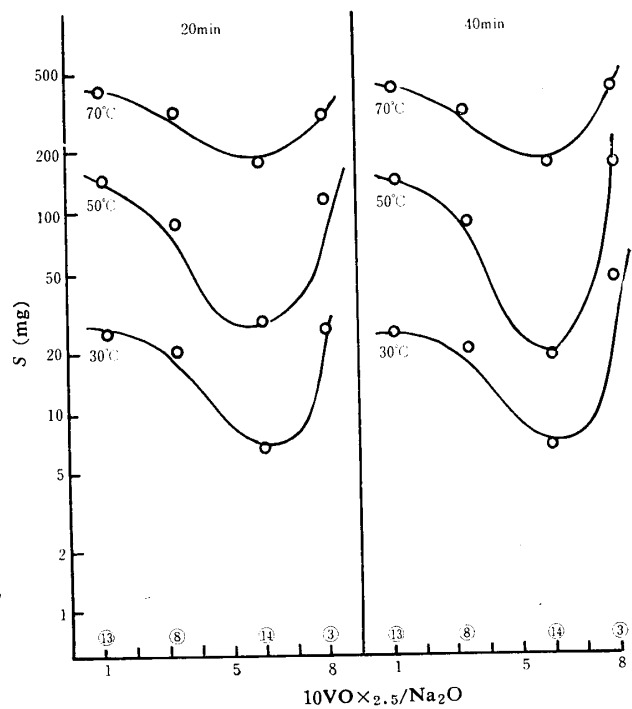


Fig. 16 Relation between reduced value S and composition in SiO₂ 60mol.

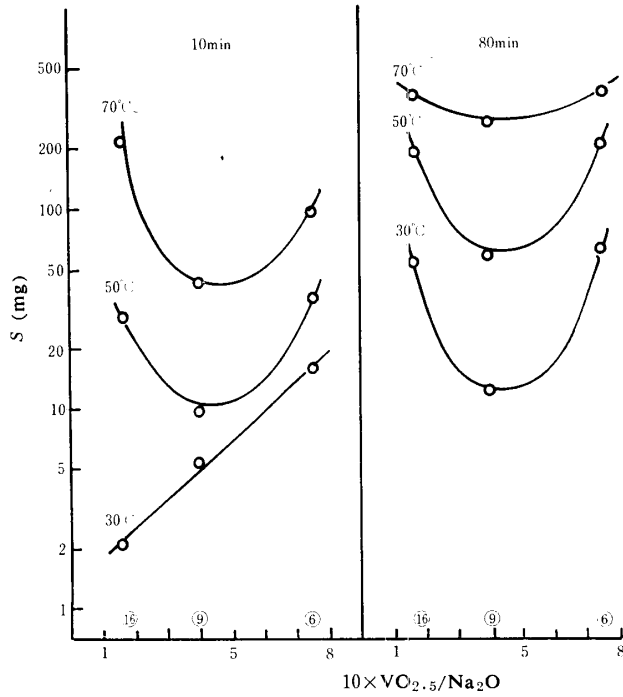


Fig. 17 Relation between reduced value S and composition in SiO_2 65mol.

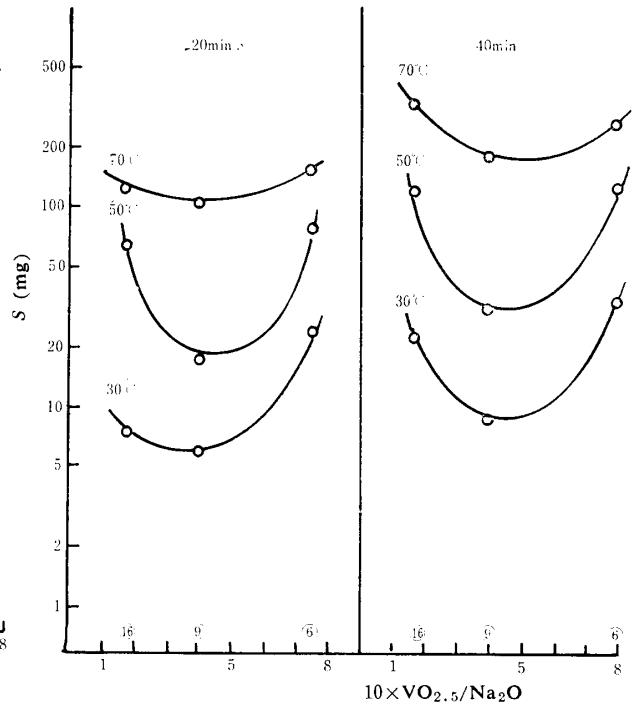


Fig. 18 Relation between reduced value S and composition in SiO_2 65mol.

b) $\text{VO}_{2.5}$ mol を一定にした場合

$\text{VO}_{2.5}$ mol 数を一定にした場合のバナジウム溶出量は大体 Na_2O mol 数の増加とともに増加し, SiO_2 mol 数の増加とともに減少する。それゆえバナジウ

ム溶出量と $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ との関係を図.19~22に示す。

$\text{VO}_{2.5}$ 10mol の場合Fig.19, 20よりわかるように, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が0.2~0.5の間ではバナジウム溶出量が

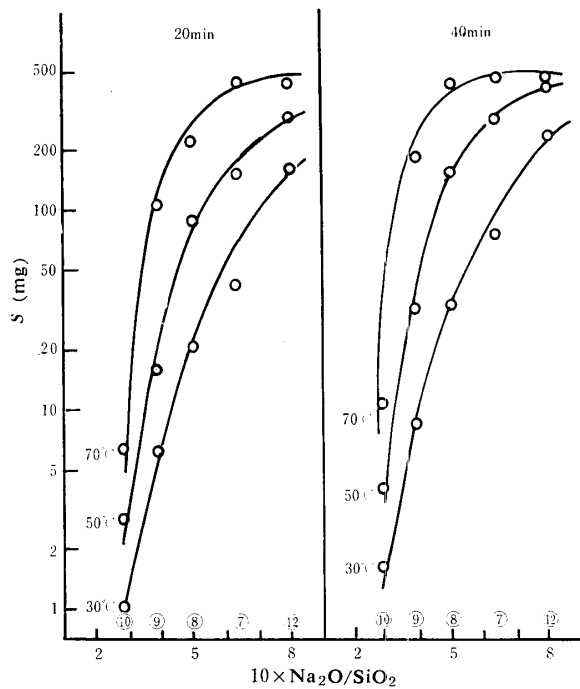


Fig. 19 Relation between reduced value S and composition in $\text{VO}_{2.5}$ 10 mol.

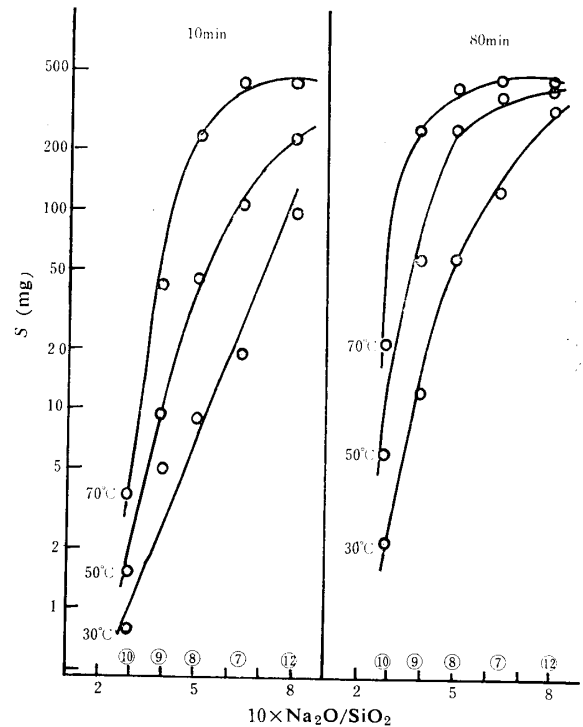


Fig. 20 Relation between reduced value S and composition in $\text{VO}_{2.5}$ 10 mol.

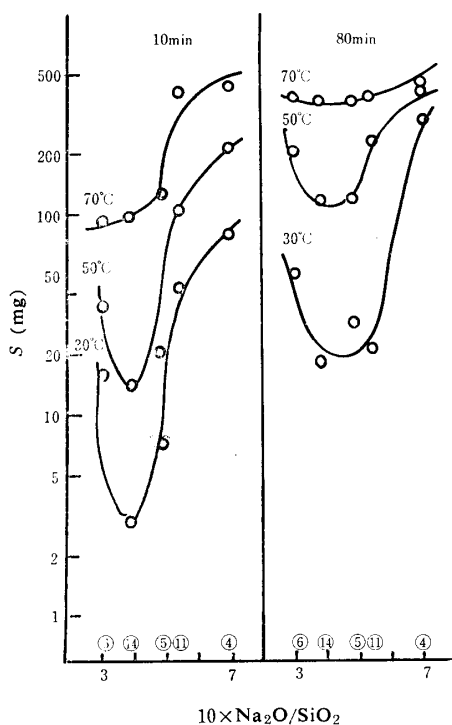


Fig. 21 Relation between reduced value S and composition in $VO_{2.5}$ 15 mol.

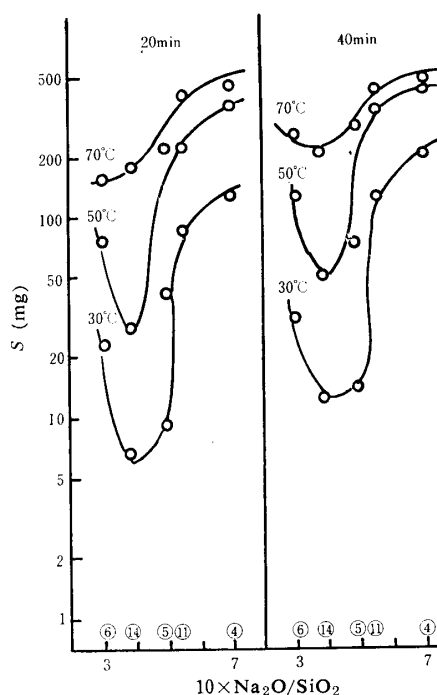


Fig. 22 Relation between reduced value S and composition in $VO_{2.5}$ 15 mol.

Na_2O/SiO_2 の値とともに急に増加し、とくに溶解温度がひくい場合は直線的に急な勾配で増加し、0.5~0.8の間では溶解温度がたかくなるとともに溶出量の増加はゆるやかになり、一定の飽和値に近づく。すなわち $VO_{2.5}$ mol 数の少ない場合、溶出量が Na_2O mol 数および SiO_2 mol 数の変化にたいして非常に影響されることをしめしている。しかし $VO_{2.5}$ 15mol の場合 Fig. 21, 22 より分るように $VO_{2.5}$ 10mol の場合と全くことなり SiO_2 60 mol, 65 mol の場合のようにある一定の Na_2O/SiO_2 の値において溶出量が極小をしめす。このように $VO_{2.5}$ mol 数が 10mol と 15mol の場合で、バナジウム溶出現象が全くことなるのはバナジウム溶出現象にたいして、 $VO_{2.5}$ mol 数の影響が大きいことをしめしている。

以上のことより SiO_2 mol あるいは $VO_{2.5}$ mol を一定にして、バナジウムの溶出現象をみるに、 SiO_2 mol 数の少ない。すなわち 50 mol の場合、 $VO_{2.5}$ mol 数の少ない、すなわち 10 mol の場合を除くと、本ガラス範囲において組成のある値において溶出量が極小となり、耐水性のよいものがあることがわかる。

3) 見掛けの溶出エネルギー

バナジウム溶出量と溶解温度との関係式(3)の $1/T$ の勾配より見掛けの溶出エネルギーを求め、Fig. 23 に示す。

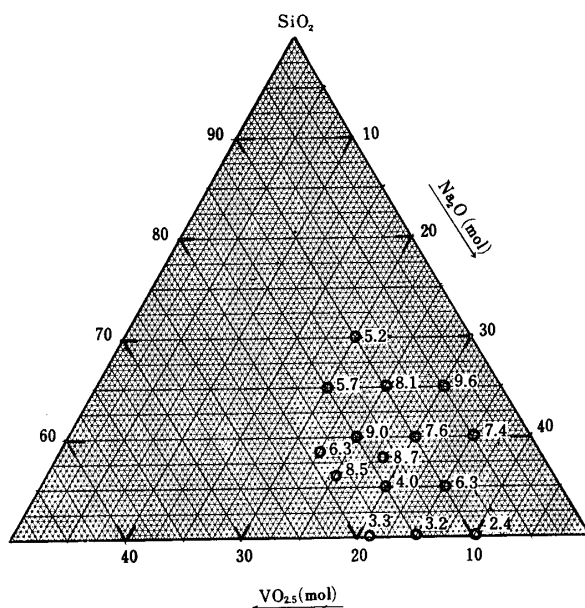


Fig. 23 Diagram of apparent energy of dissolution

耐水性の悪いガラス番号 7, 11, 12, 14 において、7 以外のものは溶出エネルギーも他のものに比べて、小さくこの3つのガラスが他のものと特にことなる溶出挙動をしめす。溶出エネルギーはバナジウム溶出量が組成により、非常にことなる値をしめすにかかわらず、あまり値が開かず大体 1.0~0.2 の間にある。このようなことは既報の $V_2O_5-P_2O_5$ 系および

V_2O_5 - P_2O_5 - Ba_2O 系ガラス⁶⁾, B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O 系ガラス⁷⁾の場合と同様である。

6. 結 言

ガラス中のイオンが水中にとけだす現象を考察するため、 SiO_2 - Na_2O - V_2O_5 系ガラス16種を作り、これらのガラスよりバナジウムイオンが水中にとけだす溶出現象を、バナジウムイオンをキレート滴定法により定量し、下記の結果をえた。

1) 溶出量の対数は溶出時間の対数および溶解温度逆数と1次関係にある。

2) 溶出量と組成との関係においてある特定の組成で溶出量に深い極小値が存在する。

3) ガラス番号1, 4, 7, 11, 12, 14は70°Cにおいて特に耐水性が悪い。

4) 溶出エネルギーは既報⁷⁾と同様に溶出量が組成により非常にことなるのにくらべて、ほとんど変化しない。

参 考 文 献

- 1) 上野景平：キレート滴定法，南江堂
- 2) Douglas, R. W. and Isard, J. O. : *J. Soc. Glass Tech.* **33** 289 (1954)
- 3) 矢田部俊一，岡田俊夫，杉本公人，森 正美：山口大学工学部研究報告，**19**, 11 (1968)
- 4) 田口玄一：実験計画法 下，丸善
- 5) 矢田部俊一：第4回ガラス部会討論会講演要旨集，39 (1968)
- 6) 前出 (3)
- 7) 矢田部俊一，山本恒夫：山口大学工学部研究報告，**20**, 17 (1969)

(昭和45年4月1日受理)