

V₂O₅-P₂O₅ 系および V₂O₅-P₂O₅-BaO 系 ガラスの化学的耐久性 (続報)

矢田部俊一*・岡田 俊夫**・杉本 公人***・森 正美*

The Chemical Durability of V₂O₅-P₂O₅ System and V₂O₅-P₂O₅-BaO System Glasses (Continued Report)

Shun-ichi YATABE, Toshio OKADA, Kōjin SUGIMOTO and Masami MORI

Abstract

This report is a further study on the previous report.

In the previous report, it was assumed that the dissolving phenomena of various ions in glasses into the water followed Moriya's theoretical equation, and the data was examined quantitatively.

In this report, it is assumed that the dissolving phenomena follow Douglas' equation, and they are tested by analysis variance.

The conclusions are as follows.

1) The dissolving phenomena of P conform accurately to the theoretical equation, that is, log of the dissolving amounts of P vary linearly with log of the dissolving time and they are linear function of reciprocal of absolute temperature.

2) The dissolving phenomena of V and Ba are not in accordance with the theoretical equation as a whole, but they obey approximately the equation in some case, and in several case they obey exactly the equation.

3) Log of concentration of H ion in aqueous solution containing various ions dissolved from glasses varies linearly with log of stirring time and reciprocal of absolute temperature in the case of VO_{2.5} 40 mol.

4) Generally theoretical equations give the exact description of dissolving phenomena in the case of VO_{2.5} 40mol.

1. 緒 言

前報¹⁾において、V₂O₅-P₂O₅系および V₂O₅-P₂O₅-BaO 系ガラスの化学的耐久性について、ガラス中のアルカリイオンが水中にとけ出す現象に対して与えた森谷²⁾の式の類推より、ガラス中の各種イオンが一定温度の水中にとけ出す挙動に対して下に示す

$$y = at + b(1 - e^{-at})$$

y : イオンの溶出量 (mg)

t : 溶出時間 (min)

を仮定し、定性的に溶出現象を考察したが、本報においては、ガラス中のアルカリイオンが一定の溶出温度において水中にとけ出す挙動に対して Douglas³⁾が

与えた式の類推より、ガラス中の各種イオンが水中にとけ出す現象に対して下に示す。

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

Q : 各種イオンの溶出量 (mg)

t : 溶出時間 (min)

D : 各種イオンの拡散係数

を仮定し、上式が V₂O₅-P₂O₅ 系および V₂O₅-P₂O₅-BaO 系ガラス中のバナジウム、リンおよびバリウムイオンが水中にとけ出す現象に対してあてはまるか否かを、分散分析法を用いて厳密に検定し、仮定した式が成立するか否かを考察した。

さらに、ガラス中よりとけ出した各種イオンをふくむ水溶液中の水素イオン濃度とさまざま時間および溶出温度との間にも Douglas の式より類推した理論式

* 山口大学工学部工業化学科

** 三新化学KK

*** 稲畑産業KK

を仮定し、分散分析法を用いて検定し、仮定した式が成立するか否かを考察した。

2. 溶出理論

ガラス粉末を一定温度 T (°K) の水中にて、一定時間 t (min) かきまぜたとき、ガラス中の各種イオンが水中にとけ出す量を Q (mg) とすれば、Douglas⁴⁾ がガラス中のアルカリが水中にとけ出す挙動にあてえた式の類推より、下式が成立するものと仮定する。

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

すなわち、 $\log Q = a + 0.5 \log t$ (1)

であるから、溶出温度 T (°K) において、溶出量 Q (mg) と溶出時間 t (min) との間には下式が成立すると仮定する。

$$\log Q = a + b \log t$$
 (2)

さらに各種イオンの拡散係数 D と溶出温度 T (°K) との間

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

が成立するとすれば

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

が成立する。

前報³⁾ に示したように、Reduced Value S (mg) を用いれば、ガラス中の各種イオンが水中へとけ出す現象に対して下式が成立する。

$$\log S = A + 0.5 \log t$$
 (4)

$$\log S = A' - \frac{B}{T}$$
 (5)

しかしガラス中の各種イオンの水中への溶出現象は複雑であるから式(4)をゆりめて式(2)を援用して、式(4)のかわりに

$$\log S = A + b \log t$$
 (6)

が成立するものとし、式(5)、(6)が本実験の結果を記述しうる溶出式であるか否かを、分散分析法をもちいて検定し、上の2式の成立が証明されれば、上の2式を用いて各種イオンの溶出現象を定量的に考察する。

3. 考察

式(5)、(6)が成立するか否かを考察するために前報³⁾ の測定値 (Table 1 ~ 3) および換算係数 (Table 5) より、各種イオンの Reduced Value を求め Table 1 に示す。

ガラス中のバナジウム、リンおよびバリウムイオンの水中への溶出現象が式(5)、(6)にしたがうか否かを考察するために、各ガラス種ごとに因子を溶出時間、溶出温度とし、前者の水準を溶出温度、後者の水準を溶出時間として分散分析を行ないその結果を分散分析表

(2)に示す。

Table 1 Reduced value (mg)/lg glass sample/50ml H₂O

V
40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO

x	I _v	Time (min)					
		10	20	40	80	160	
		Temp. (°C)					
0	1.37	30	0.69	1.14	1.56	1.66	2.97
		50	1.32	2.74	2.62	6.88	10.06
		70	2.89	6.88	10.44	15.55	26.82
5	1.53	30	0.66	0.35	0.58	0.80	1.51
		50	0.57	0.80	0.93	1.15	1.71
		70	1.13	1.56	1.79	2.02	2.63
15	1.83	30	0.11	0.37	0.46	0.66	0.93
		50	0.26	0.53	0.59	1.04	1.26
		70	0.46	0.95	1.87	2.62	2.93
25	1.14	30	0.13	0.19	0.28	0.28	0.36
		50	0.28	0.28	0.41	0.66	0.77
		70	0.54	0.71	0.96	1.18	1.99
95	2.45	30	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		50	0.15	0.15	0.15	0.17	0.22
		70	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32

P
60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-xBaO

x	I _p	Time (min)					
		10	20	40	80	160	
		Temp. (°C)					
0	1.11	30	3.70	13.32	15.32	17.54	25.89
		50	15.32	18.54	20.09	29.42	41.51
		70	20.65	26.53	37.30	43.07	48.40
5	1.22	30	0.39	0.61	0.74	2.22	3.11
		50	1.17	1.77	2.95	8.70	17.32
		70	1.21	3.16	9.04	24.03	30.99
15	1.42	30	0.09	0.14	0.18	0.61	1.11
		50	0.31	0.64	0.18	2.20	4.87
		70	0.64	1.08	3.44	7.60	9.40
25	1.63	30	0.098	0.21	0.31	0.46	0.46
		50	0.23	0.37	0.46	0.70	0.85
		70	0.62	0.78	0.91	1.56	2.36
35	1.84	30	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
		50	0.18	0.26	0.26	0.26	0.26
		70	0.26	0.31	0.31	0.31	0.35

P
40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO

x	I _p	Time (min)					
		10	20	40	80	160	
		Temp. (°C)					
0	0.92	30	2.43	3.53	5.57	6.92	9.75
		50	3.96	6.73	7.48	10.67	21.44
		70	11.59	16.10	19.96	37.17	46.46
5	1.11	30	2.53	2.53	8.08	8.23	9.85
		50	3.05	3.86	8.90	11.99	15.10
		70	8.77	11.54	12.21	13.21	19.87
15	1.63	30	6.44	8.97	9.71	10.79	11.87
		50	10.73	11.49	12.00	13.76	16.04
		70	12.24	14.83	19.56	22.66	27.22
25	2.44	30	1.98	8.22	9.93	11.91	15.79
		50	5.95	11.20	12.76	13.52	18.23
		70	8.88	11.52	14.93	17.76	24.38
35	3.91	30	—	—	—	—	—
		50	—	—	—	—	—
		70	6.06	12.86	18.18	28.15	35.27

60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO

0 1.67	{	30	33.07	81.50	131.93	212.09	226.93
		50	57.11	89.85	158.48	230.30	310.45
		70	80.83	128.09	195.22	273.55	350.53
5 2.09	{	30	11.41	13.19	15.13	24.45	39.29
		50	10.68	20.88	30.72	42.01	71.27
		70	23.03	37.83	75.45	93.00	118.92
15 3.41	{	30	13.47	15.86	17.80	34.10	41.60
		50	18.21	19.95	25.61	28.27	61.38
		70	22.44	—	27.08	51.83	89.68
25 6.50	{	30	18.14	28.15	23.22	42.32	45.83
		50	28.67	39.26	46.35	51.29	74.10
		70	44.33	47.05	58.89	60.91	100.75
35 22.0	{	30	28.82	44.22	59.62	75.02	94.60
		50	69.96	80.08	91.96	99.66	109.12
		70	102.30	108.24	112.42	129.58	140.58

Ba

40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO

x	I _{Ba}	Time(min)					
		10	20	40	80	160	
15 4.89	{	30	0.83	1.86	1.86	5.04	5.04
		50	1.66	1.86	1.86	5.87	5.87
		70	2.49	3.03	0.03	7.38	16.19
25 3.42	{	30	0.58	0.53	0.58	1.78	2.12
		50	0.58	1.20	1.22	3.04	4.92
		70	1.16	1.78	2.12	3.79	6.33
35 2.79	{	30	0.47	0.47	0.47	0.95	0.98
		50	0.47	0.47	0.59	1.00	1.93
		70	0.47	0.47	0.75	1.93	2.03

60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO

15 5.69	{	30	0.97	0.97	0.97	3.53	11.10
		50	0.97	0.97	1.93	5.86	16.79
		70	0.97	2.33	7.80	26.97	39.09
25 3.90	{	30	0.66	0.69	1.33	1.33	1.33
		50	1.33	1.99	1.99	1.99	1.99
		70	1.99	2.69	5.61	5.61	6.05
35 3.14	{	30	0.44	0.44	0.44	1.07	1.63
		50	0.53	1.07	1.07	1.51	1.95
		70	0.75	1.07	1.29	2.17	2.17

1) バナジウム溶出現象

a) バナジウム溶出量と溶出時間との関係

Fig. 1, 2 からわかるように, ある溶出温度において, 溶出量の対数と溶出時間の対数とがよい1次関係を満足することがわかる. 分散分析表(2)より明らかのように, 溶出温度50°Cの場合, バナジウム溶出現象は式(6)にしたがうことがわかる. しかし溶出温度30°C, 50°Cの場合分散分析表(2)より式(6)が成立するとは認めがたい. それ故, バナジウム溶出現象が式(6)にしたがうと, 考えることはできない. 溶出温度50°Cの場合は式(6)にしたがうので, 式(6)の勾配 *b* を求め Fig. 3 に示す.

これらの値より, 勾配は VO_{2.5} 60mol, BaO

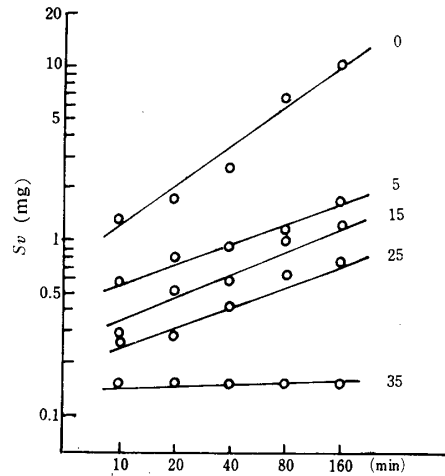


Fig. 1 Relation between reduced value and time in system 40V (50°C)

40V : abbr. of 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO

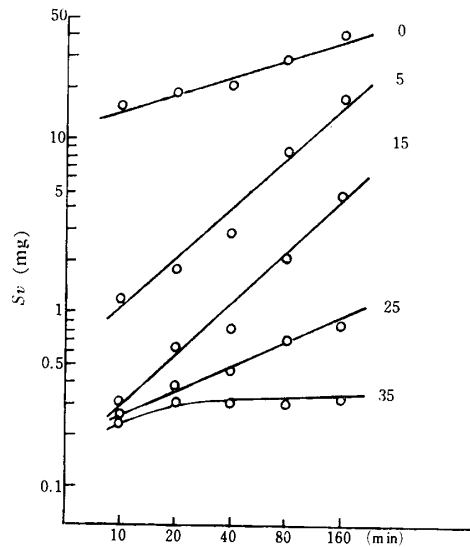


Fig. 2 Relation between reduced value and time in system 60V (50°C)

60V : abbr. of 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-xBaO

0 mol, 5 mol および15molの場合がとくに大きく, 溶出量が溶出時間に非常に影響される. 一方 VO_{2.5} 60mol, BaO 35mol の場合, 勾配の値が0.05より小で, 0とみなしうる. このことは溶出量が時間の経過とともにほとんど増加せず, 耐化学的性の強いことを示している.

VO_{2.5} 40mol の場合は BaO mol の増加とともに次第に勾配が小になる. しかし勾配の値はいずれも式(4)で与えられる0.5とくらべて, 最も大きいものでも約

Table 2 Table of analysis of variance (V, P and Ba)

Factor (Time)	V						P		
	40VO _{2.5} -(60-x)PO _{2.5} -x BaO			60VO _{2.5} -(40-x)PO _{2.5} -x BaO			40VO _{2.5} -(60-P)PO _{2.5} -xBaO		
	M. S.			M. S			M. S		
Temp. (°C)	S ₁	S _q	S _q /S ₁	S ₁	S _q	S _q /S ₁	S ₁	S _q	S _q /S ₁
30	1.6438	0.0783	0.0476*	1.5061	0.2038	0.1353**	0.8322	0.0490	0.0583**
50	1.0885	0.0210	0.0192	1.5342	0.0061	0.0039	0.6324	0.0046	0.0005
70	0.3520	0.0318	0.0903**	1.7815	0.0583	0.0178*	0.7611	0.0009	0.0800
Factor(Temp)	S ₁	S _q	S _q /S ₁	S ₁	S _q	S _q /S ₁	S ₁	S _q	S _q /S ₁
Time. (min)									
10	1.6004	0.0539	0.0374*	0.9483	0.0315	0.0332*	0.5753	0.0010	0.0017
20	0.7511	0.0337	0.0443*	0.7457	0.0436	0.0584**	0.3527	0.0029	0.0082
40	0.1059	0.0228	0.2152**	1.2137	0.0017	0.0014	0.1839	0.0103	0.0560**
80	0.2231	0.0005	0.0022	1.0470	0.1113	0.1014**	0.2588	0.0070	0.0270
160	0.2165	0.0355	0.1639**	1.0042	0.0390	0.0388*	1.1864	0.0004	0.0003

* follow approximately theoretical equation

** do not follow theoretical equation

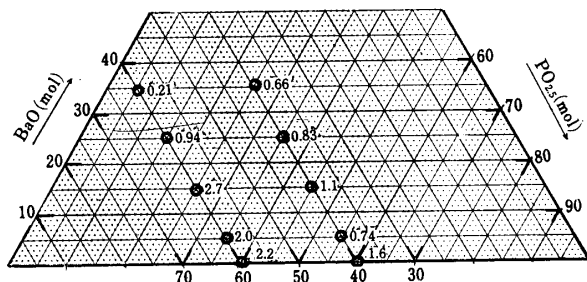


Fig. 3 Diagram of b x 10 (V, 50°C)

1/2で式(6)は成立するが、より正確な式(4)が成立するとは思われない。

b) バナジウム溶出量と溶出温度との関係

Fig. 4 からわかるようにバナジウム溶出量の対数と溶出温度の逆数との間に1次関係が成立する場合がいくつかあるが、分析分散表(2)からわかるように、式(5)が成立するとみとめうるのは VO_{2.5} 40mol 溶出時間80分, VO_{2.5} 60mol 溶出時間40分の場合で、大略式(5)が成立する場合もあるが、全体として式(5)が成立するとは認めがたい。

2) リン溶出現象

a) リン溶出量と溶出時間との関係

Fig. 5~9 よりわかるように、リンの溶出量の対数と溶出時間の対数との間には、よい1次関係が成立し、分散分析表(2)より式(6)がVO_{2.5} 40mol, 溶出温度50°Cの場合をのぞいて、よく成立することがわかる。した

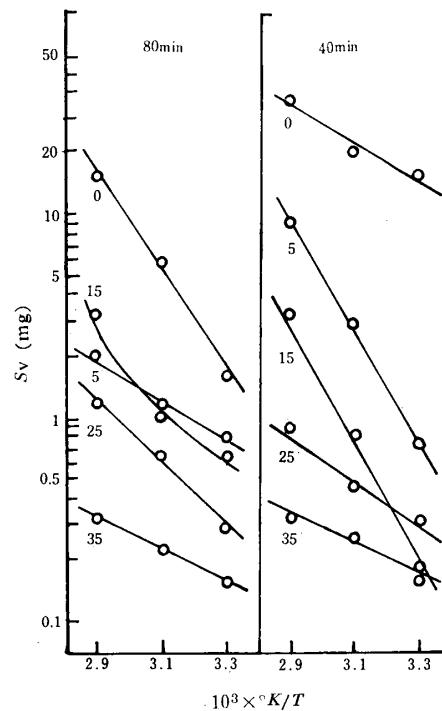


Fig. 4 Relation between reduced value and temp. in system 40 V

がって式(6)より勾配 b をもとめFig.10~12に示す。

これらの勾配 b の値より VO_{2.5} 40mol, 60mol いずれの場合も、BaO mol の少ないもの、あるいはBaO を含まないものの勾配が大きく、溶出量が溶出

Table 2

P			Ba					
60VO _{2.5} -(40-x)PO _{2.5-x} BaO			40VO _{2.5} -(60-x)PO _{2.5-x} BaO			60VO _{2.5} -(40-x)PO _{2.5-x} BaO		
M. S			M. S			M. S		
S _l	S _q	S _q /S _l	S _l	S _q	S _q /S _l	S _l	S _q	S _q /S _l
0.9746	0.0005	0.0000	0.4059	0.0026	0.0064	0.8750	0.0946	0.1081**
0.8334	0.0098	0.0116	0.5759	0.0033	0.0033	0.5961	0.0325	0.0545**
0.7517	0.0017	0.0022	0.0914	0.0420	0.0384*	1.5366	0.0290	0.0189
S _l	S _q	S _q /S _l	S _l	S _p	S _q /S _l	S _l	S _q	S _q /S _l
0.3422	0.0000	0.0000	0.0982	0.0019	0.0193	0.0853	0.0283	0.3317**
0.2113	0.0000	0.0000	0.0814	0.0002	0.0024	0.3159	0.0069	0.0218
0.2991	0.0038	0.0127	0.0250	0.0017	0.0680*	0.9950	0.0042	0.0063
0.1611	0.0075	0.0465*	0.2526	0.0042	0.0166	0.5495	0.0293	0.0533**
0.2301	0.0007	0.0030	0.2915	0.0012	0.0041	0.2944	0.0119	0.0404*

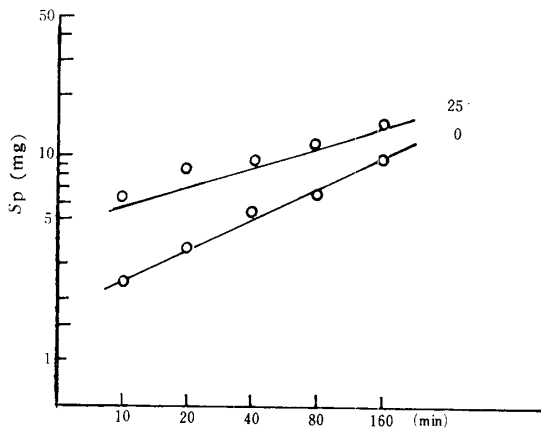


Fig. 5 Relation between reduced value and time in system 40V (30°C)

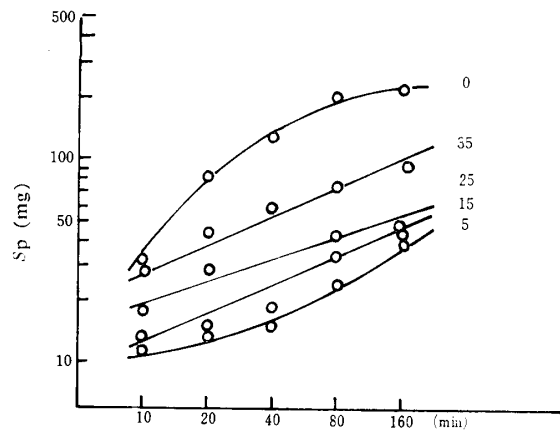


Fig. 7 Relation between reduced value and time in system 60V (30°C)

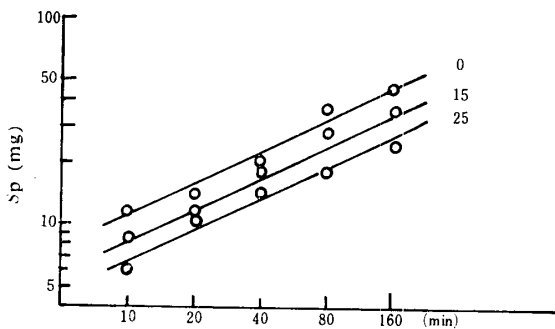


Fig. 6 Relation between reduced value and time in system 40V (70°C)

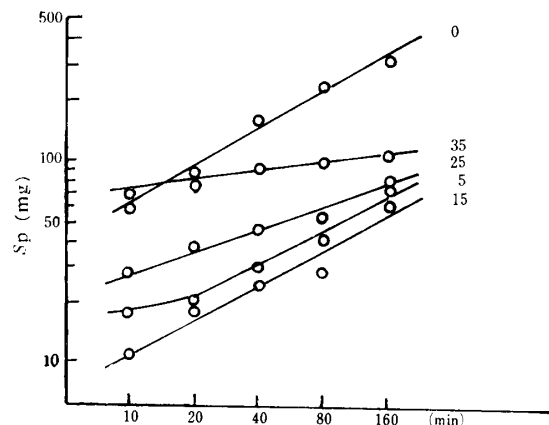


Fig. 8 Relation between reduced value and time in system 60V (50°C)

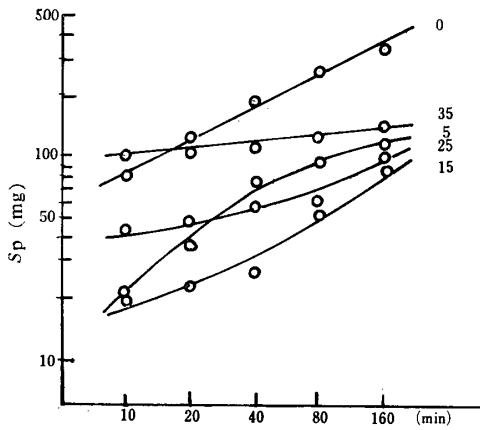


Fig. 9 Relation between reduced value and time in system 60V (70°C)

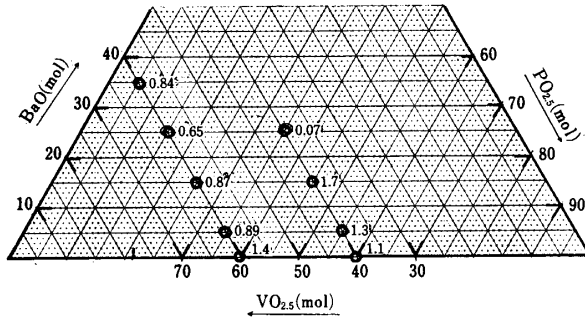


Fig. 10 Diagram of $b \times 10$ (P, 30°C)

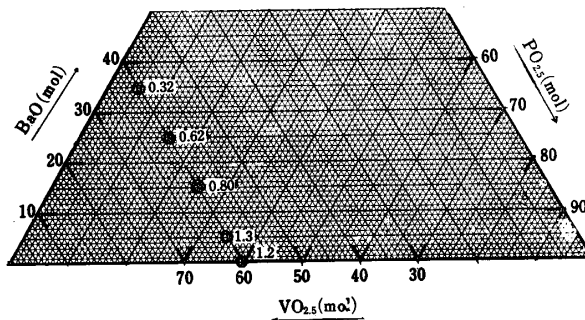


Fig. 11 Diagram of $b \times 10$ (P, 50°C)

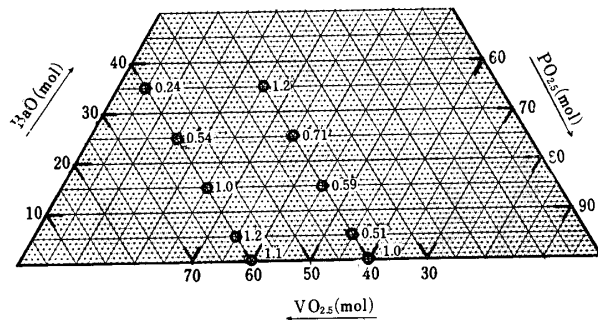


Fig. 12 Diagram of $b \times 10$ (P, 70°C)

時間に非常に影響されることがわかる。一方溶出温度が30°Cのような低温の場合を除いて VO_{2.5} 60mol, BaO 35mol の場合の勾配の値が0.05より小で、0とみなしえて、溶出量が時間の経過とともにほとんど増加しない、すなわち耐化学的性質の強いことを示している。

b) リン溶出量と溶出温度との関係

Fig. 13, 14からわかるように溶出量の対数と溶出温度の逆数との間にはよい1次関係が成立することがわかる。分散分析表(2)よりも式(5)の成立することをみとめることができる。リンの場合式(6), (5)がいずれも成立するが勾配の値は最大のもでも0.5の約1/3でより厳密な式(4)は成立しない。

しかし本実験でとりあつかったような複雑なガラス中より水中へとけだすリンの溶出現象が式(6), (5)のよ

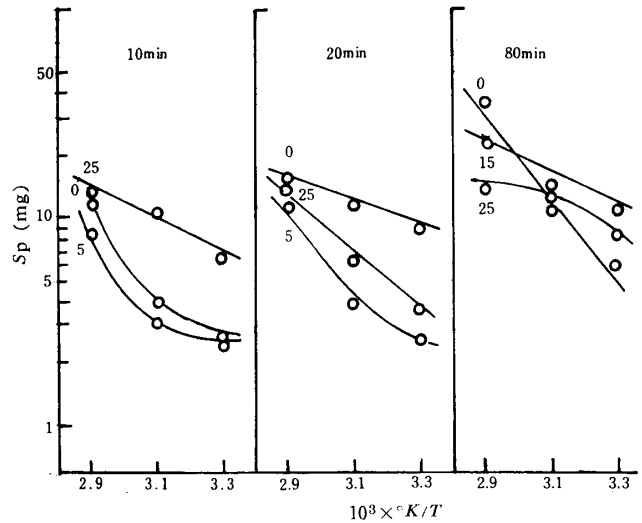


Fig. 13 Relation between reduced value and temp. in system 40V

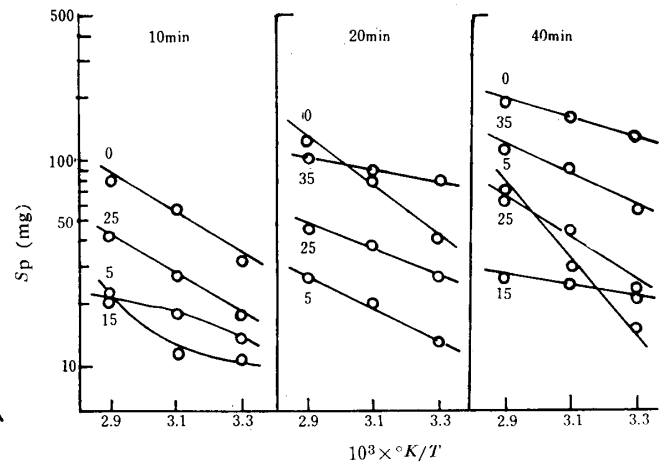


Fig 14 Relation between reduced value and temp. in system 60V

うな非常に単純な式で記述できることは重要な結論である。

3) バリウム溶出現象

a) バリウム溶出量と溶出時間との関係

Fig. 15, 16からわかるように, バリウム溶出量の対数と溶出時間の対数との間に, 1次関係の成立するものもあるが, 分散分析表(2)よりわかるように全体としては, 式(6)が成立しない, 式(6)が成立するものの勾配 b をもとめ Fig. 17に示す。

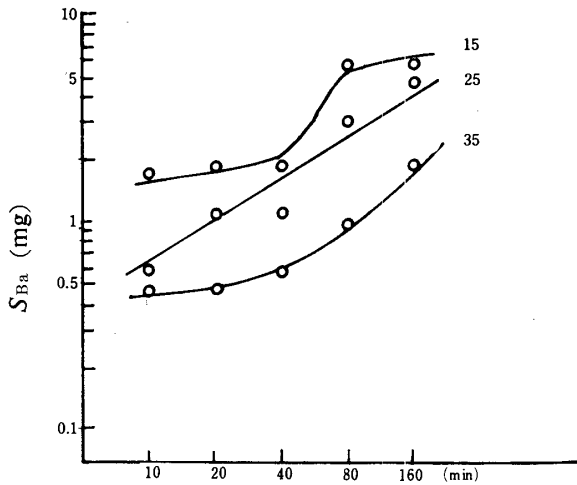


Fig. 15 Relation between reduced value and time in system 40V (50°C)

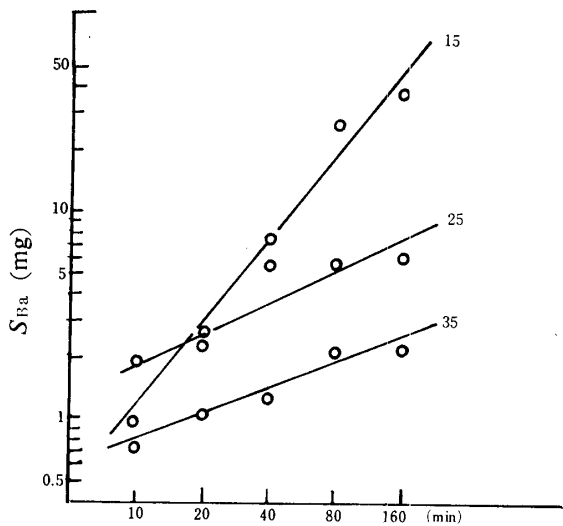


Fig. 16 Relation between reduced value and time in system 60V (70°C)

Fig. 17 より 30°C VO_{2.5} 40mol BaO 35mol の場合, 勾配は0.05より小で0とみなしうる。すなわち溶出量が時間の経過とともにほとんど増加しない。

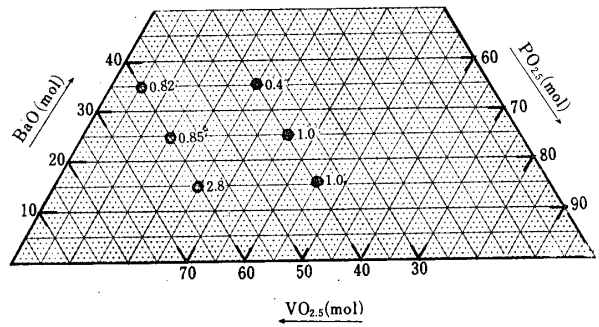


Fig. 17 Diagram of $b \times 10$ (Ba, 30°, 70°C)

バナジウム, リンおよびバリウム溶出現象の全般的傾向として, いずれも VO_{2.5} 40mol BaO 35mol および VO_{2.5} 60mol BaO 35mol の場合の勾配は0.05より小で, 溶出量が時間の経過とともにほとんど増加せず, 耐化学的性質が非常によい。一方VO_{2.5} 40mol, VO_{2.5} 60mol に BaO が全然ふくまれていない場合の勾配は全体として他のものより大で, 溶出量が時間の経過とともに非常に増加し, 耐化学的性質の弱いことを示している。

b) バリウム溶出量と溶出温度との関係

Fig. 18よりわかるように, 溶出量の対数と溶出温度の逆数との間に, 1次関係の成立するものがある。分散分析表(2)より VO_{2.5} 40mol の場合式(5)が成立するとみなすことができるが, VO_{2.5} 60mol の場合式(5)が成立するとみなすことはできない。

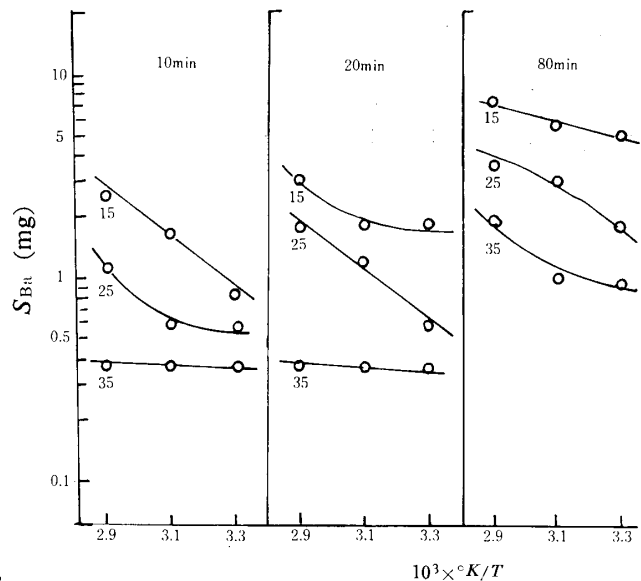


Fig. 18 Relation between reduced value and temp. in system 40V

4) 水素イオン濃度

ガラス耐水性実験にもちいた水溶液中の水素イオン

Table 3 Table of analysis of variance (H)

Factor (Time)	40VO _{2.5} -(60-x)PO _{2.5} -z BaO			60VO _{2.5} -(40-x)PO _{2.5} -x BaO		
	M. S.			M. S.		
Temp. (°C)	S ₁	S _p	S _q /S ₁	S ₁	S _q	S _q /S ₁
30	2.1198	0.0003	3.0001	1.7743	0.0000	0.0000
50	1.9215	0.0048	0.0024	2.7701	0.1074	0.0387*
70	2.0472	0.0291	0.0142	1.7377	0.0551	0.0317*
Factor (Temp.)	S ₁	S _q	S _q /S ₁	S ₁	S _q	S _q /S ₁
Time (min)						
10	1.1685	0.0038	0.0032	0.9287	0.0006	0.0001
20	0.8254	0.0003	0.0000	0.8376	0.0751	0.0908**
40	1.1875	0.0032	0.0026	1.3115	0.0609	0.0457*
80	0.6836	0.0002	0.0000	0.4148	0.0871	0.2101**
160	1.1961	0.0000	0.0000	1.1751	0.0162	0.0137

*, ** ; see table 2

濃度とかきませ時間との間には式(2)が成立すると仮定する, また水素イオン濃度と溶出温度との間には式(3)が成立すると仮定する. 上の2つの仮定が成立するか否かを検定するために前報¹⁷⁾の実験値 (Table 4) を用いて分散分析表(3)を求める.

a) 水素イオン濃度とかきませ時間との関係

Fig. 19~24からわかるように水素イオン濃度の対数とかきませ時間の対数の間には, かなりよい1次関係が成立することがわかる. 分散分析表(3)よりVO_{2.5} 40 mol の場合式(2)が正確に成立するが, VO_{2.5} 60mol の場合は溶出温度が30°C 以外は近似的にしか成立し

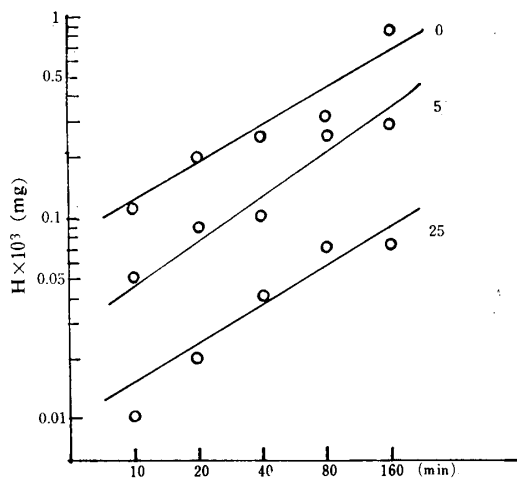


Fig. 19 Relation between H and time in system 40 V (30°C)

ないことがわかる. しかし全体として式(2)が成立するとかんがえてよいと思われるので式(2)の勾配 *b* を求めFig. 25~27に示す.

勾配の値は式(1)で与えられる0.5にひとしいものは少ないが, 0.3~0.7の間にあるものはいくつかあり, 厳密な理論式(1)にしたがうとみとめられるものもかなり

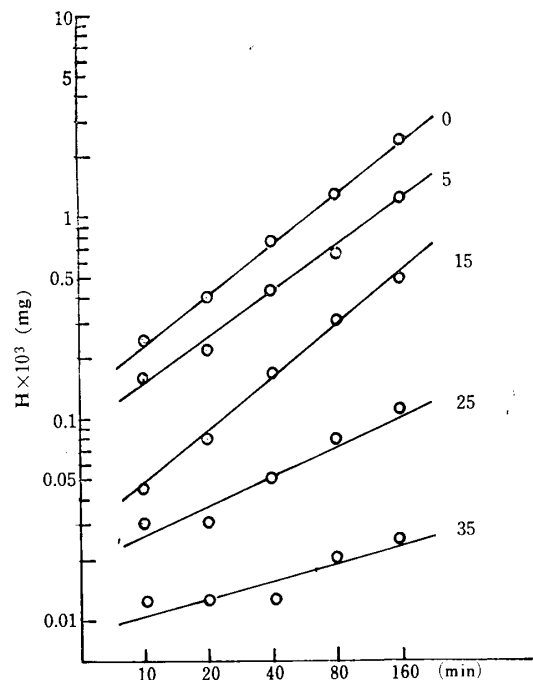


Fig. 20 Relation between H and time in system 40V (50°C)

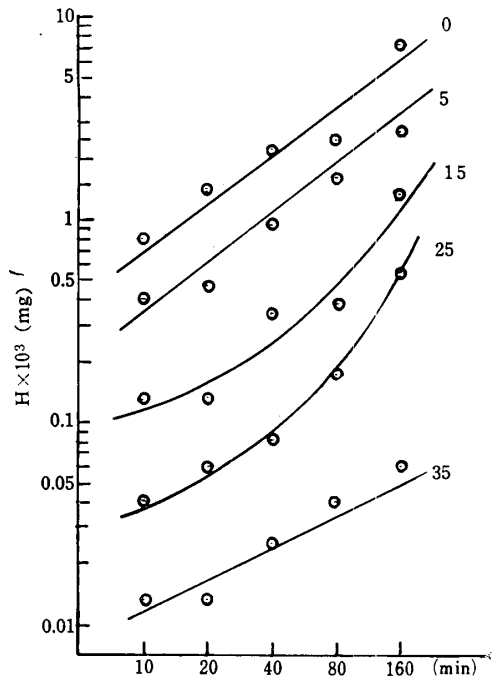


Fig. 21 Relation between H and time in system 40V (70°C)

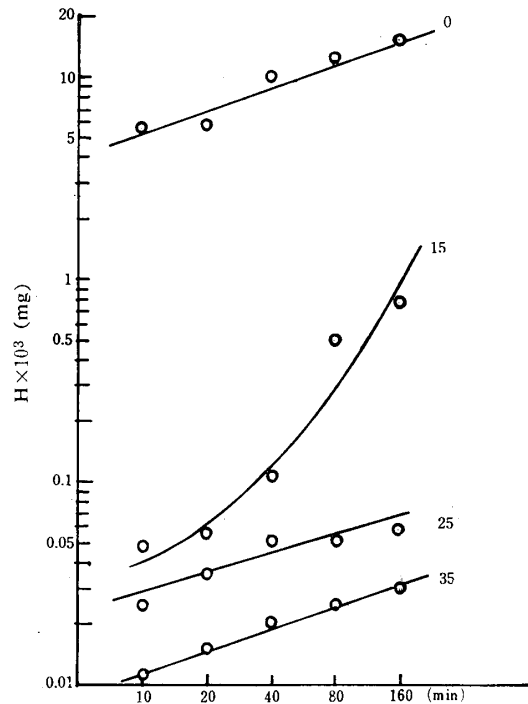


Fig. 23 Relation between H and time in system 60V (50°C)

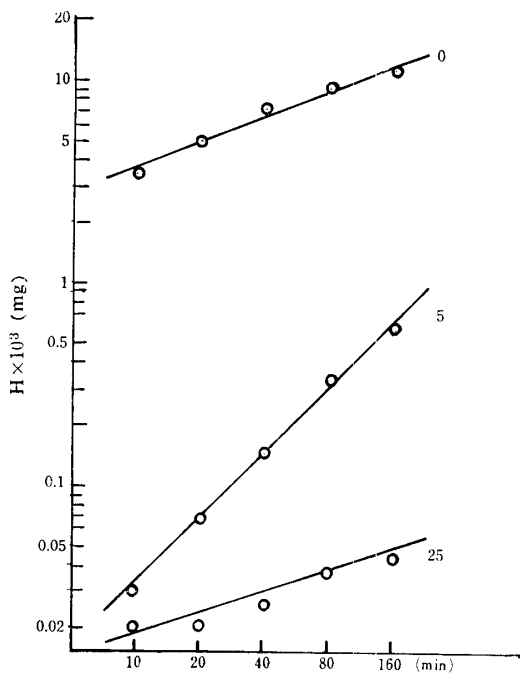


Fig. 22 Relation between H and time in system 60V (30°C)

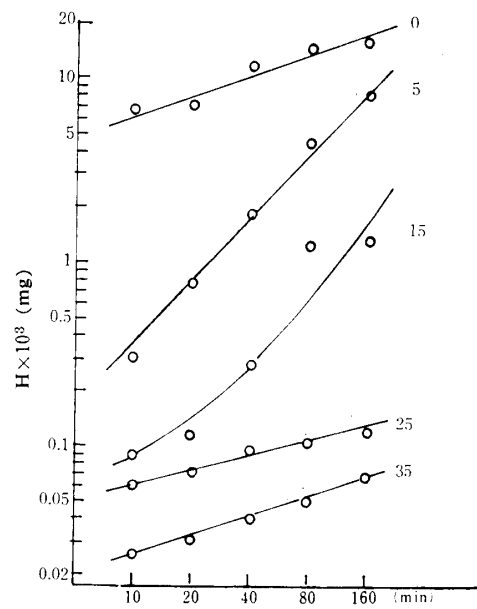


Fig. 24 Relation between H and time in system 60V (70°C)

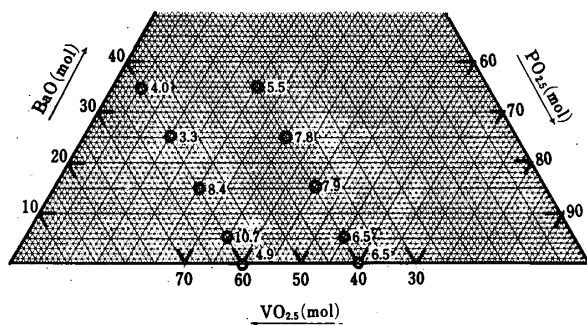


Fig. 25 Diagram of $x \times b$ 10 (H, 30°C)

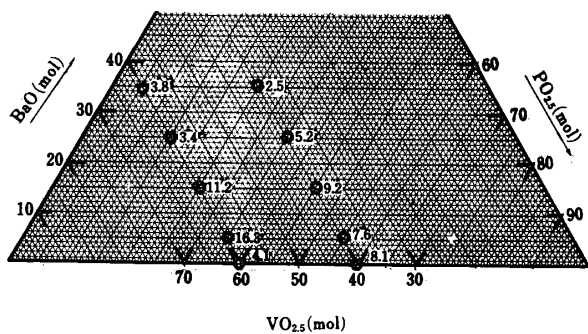


Fig. 26 Diagram of $b \times 10$ (H, 50°C)

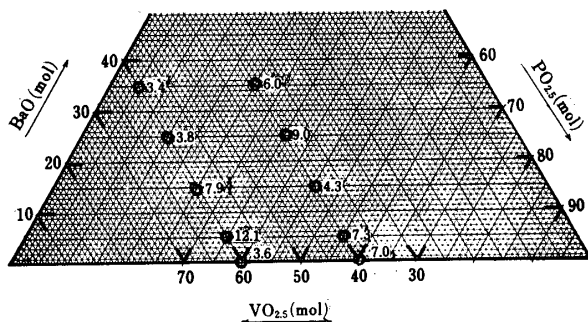


Fig. 27 Diagram of $b \times 10$ (H, 70°C)

あり、このことはバナジウム、リンおよびバリウムイオンの溶出現象と全くことなる点である。溶出温度に関係なく、VO_{2.5} 60mol BaO 5 mol の場合の勾配の値が特別に大きく特異な現象である。

b) 水素イオン濃度と溶出温度との関係

Fig. 28, 29 からわかるように水素イオン濃度の対数と溶出温度の逆数との間には1次関係の成立するものがかなりある。分散分析表(3)より VO_{2.5} 40mol の場合は1次関係が成立し、式(3)があてはまると認めることができるが、VO_{2.5} 60mol の場合は、かき混ぜ時間により式(3)が成立する場合と近似的に成立するものと成立しない場合があり、全体として式(3)が成立するとみなしがたい。

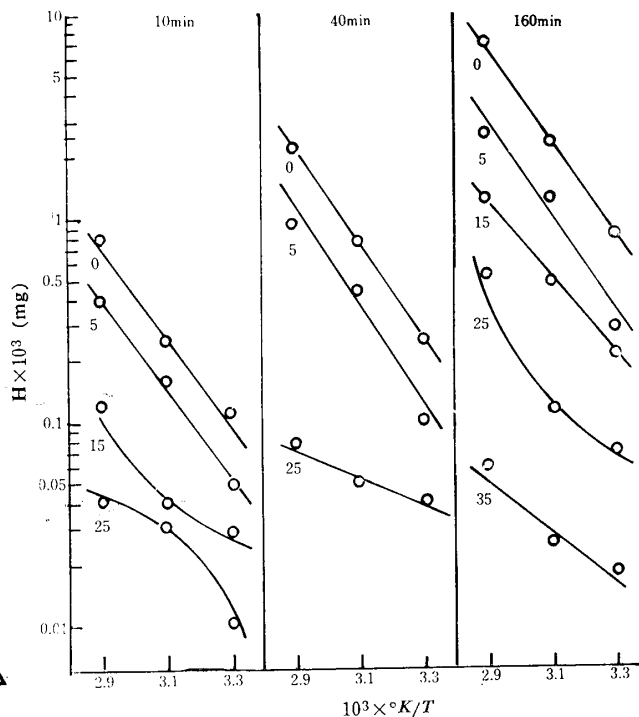


Fig. 28 Relation between H and temp. in system 40V

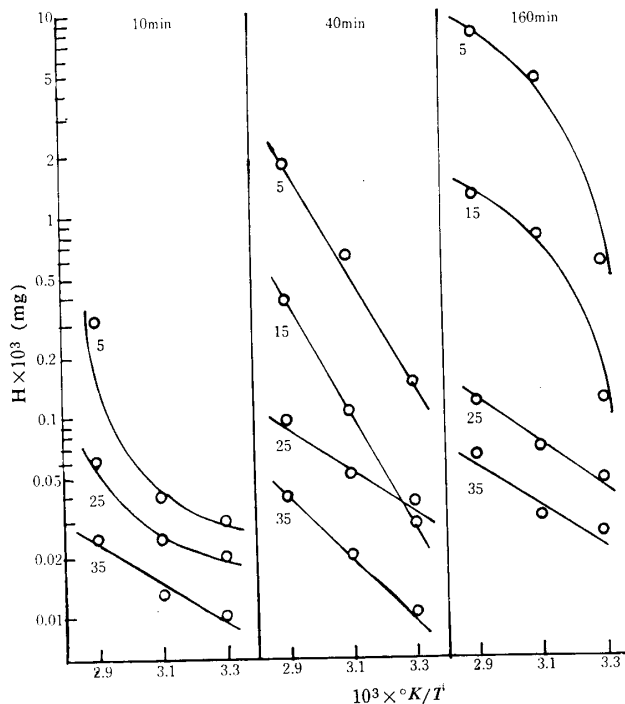


Fig. 29 Relation between H and temp. in system 60V

以上のことより VO_{2.5} 40mol の場合は式(2)式(3)が成立するといえるが、VO_{2.5} 60mol の場合は式(2)が近似的に成立し、式(3)は成立しないことがわかる。

4. 結 言

前報³⁾において、溶出現象が森谷の式にしたがうものと仮定し定性的な考案を行なったが、本報においては、Douglas の式の類推よりバナジウム、リンおよびバリウムイオンの溶出現象にたいしては式(5)、(6)が成立すると仮定し、さらに水素イオン濃度に対しては式(2)、(3)が成立すると仮定し、これらの式が成立するか否かを分散分析法を用いて詳しく検定を行ない下記の結果をえた。

1) リンの溶出現象に対しては式(5)(6)がともに非常によく成立する。

2) バナジウムの溶出現象に対しては式(6)が溶出温度50°C の場合のみ成立し、全体としては成立しない。また式(5)は成立しない。

3) バリウムの溶出現象に対しては式(6)は VO_{2.5} 40mol の場合溶出温度 30°C、50°C の場合成立し、70°C の場合近似的にしか成立しないが、全体として VO_{2.5} mol の場合は式(6)が成立すると考えてよい。しかし VO_{2.5} 60mol の場合は式(6)は成立しない。

式(5)は VO_{2.5} 40mol の場合は成立するが VO_{2.5}

60mol の場合は成立しない。

4) 水素イオン濃度に対しては、VO_{2.5} 40mol の場合式(2)、(3)がともに非常によく成立し、かつ式(1)を満足する場合もいくつかある、一方 VO_{2.5} 60mol の場合式(2)は近似的に成立するが、式(3)は成立しない。

以上1)～4)の結果を総括すれば、VO_{2.5} 40mol の場合理論式が成立し、VO_{2.5} 60mol の場合、リンの場合を除き成立しないことが多い。

参 考 文 献

- 1) 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 (1958)
- 2) 森谷太郎: 工化, **513**, 884 (1940)
- 3) Douglas, R. W. and Isard, J. O.: J. Soc. Glass Tech., **33**, 289 (1954)
- 4) Douglas: 前出 (3)
- 5) 矢田部俊一: 前出 (1)
- 6) 矢田部俊一: 前出 (1)
- 7) 矢田部俊一: 前出 (1)
- 8) 矢田部俊一: 前出 (1)

(昭和45年5月2日受理)