

B₂O₃-V₂O₅-CaO 系ガラスより水中へ溶出する バナジウムイオンおよびカルシウムイオンの挙動

矢田部俊一*・斎藤 雄治**・三好 修平***・飯田 実****

The Dissolving Behavior of Vanadium and Calcium Ion Dissolved
into Water from The Glasses of B₂O₃-V₂O₅-CaO System

Shunichi YATABE, Yuji SAITO, Shuhei MIYOSHI and Minoru IIDA

Abstract

The dissolving behavior of vanadium and calcium ions dissolved into water from glasses of B₂O₃-V₂O₅-CaO system was studied in this paper. Nineteen kinds of glasses in this system were melted in electric furnace, about 1300°C, four hours.

The melted glasses were powdered into particles of 35—60 meshes and 2 g of them were immersed in 50 ml water of 30, 50 and 70°C while being stirred for 10, 20, 40 and 80 minutes respectively.

Then the amounts of vanadium and calcium ions dissolved into water were measured by chelatometric titration.

The results are as follows.

- 1) The experimental data were tested by analysis of variance and it is found that log of dissolved amounts was linear function of log of dissolving time and reciprocal of dissolving temperature and has no interaction term of time and temperature.

That is, the dissolving amounts are proportional to $t^{\frac{1}{2}}$ and apparent average dissolving energy is $1.60 \times 10^8 \text{K}$ for vanadium ion and the dissolving amounts are proportional to $t^{\frac{1}{2}}$ and dissolving energy is $1.51 \times 10^8 \text{K}$ for calcium ion.

- 2) The glass of 40 B₂O₃-20 V₂O₅-40 CaO (mol %) was the most durable one and 30 B₂O₃-50 V₂O₅-20 CaO (mol %) was the weakest in this system and roughly the composition of good resistant glasses was in the center of this system.

1. 緒 言

V₂O₅, MoO₂, WO₂およびUO₂を多量に含むガラスは高い電気伝導度¹⁾を持つことが知られている。また B₂O₃-V₂O₅, B₂O₃-TiO₂, P₂O₅-CoO, B₂O₃-CoO, B₂O₃-CaO などの2成分を多量に含有するガラスも高い電気伝導度²⁾を持つことが知られている。このような高い伝導度を有するガラスのうち本報においては B₂O₃-V₂O₅-CaO 系ガラスの化学的耐久性, 特にそのうちの最も基本的な性質である耐水性について下記

の諸点について考察した。

- 1) バナジウム溶出理論式およびカルシウム溶出理論式すなわち, ガラスより水中へ溶出するバナジウム溶出量およびカルシウム溶出量と溶出時間および溶出温度との関係式。
- 2) バナジウム溶出量と組成およびカルシウム溶出量と組成との関係
- 3) バナジウム溶出挙動とカルシウム溶出挙動との比較検討

2. 実験方法

1) 試 料

* 山口大学工学部工業化学科

** セントラル硝子KK

*** 西部ガスKK

**** 三興製紙KK

V₂O₅, CaCO₃, H₃BO₃ および Al₂O₃ : いずれも固体粉末, 1級試薬

2) ガラスの組成

ガラスの組成を Table 1 および Fig. 1 に示す. 組成番号15, 16, 17, 20などの酸化カルシウムを多

く含むものは, 他のものに比べて色が薄く茶褐色で, 他は黒色であった. また組成番号6, 13, 14, 18, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 30はガラス化しなかったものでこのことよりFig. 1 に示した曲線の内部が大体のガラス化範囲と考えられる.

3) ガラス原料の調合

Table 1 に示したガラス組成 $x\text{B}_2\text{O}_3 - y\text{VO}_{2.5} - z\text{CaO}$ ($x+y+z=100 \text{ mol}$) の原料 H₃BO₃, V₂O₅ および CaCO₃ の重量百分率を下式で求め調合する.

$$M_0 = 2x \times H_3BO_3 + \frac{y}{2} \times V_2O_5 + z \times CaCO_3 + 1.5Al_2O_3$$

$$H_3BO_3 = 200xH_3BO_3 / M_0$$

$$V_2O_5 = \frac{100y}{2} V_2O_5 / M_0$$

$$CaCO_3 = 100zCaCO_3 / M_0$$

なお高アルミナ質ルツボを用いるので $x+y+z=100 \text{ mol}$ に対していずれの調合原料にも 1.5 mol の Al₂O₃ を加え, アルミナ質ルツボより出るかもしれない微量のアルミナの影響を一様化した.

4) ガラスの熔融

ガラス原料約 80 g 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入れ炭化珪素発熱体使用の電気炉中で加熱熔融し, 溶けたガラスをステンレス板上に流し出してガラス試料を作った. 熔融温度約 1,300°C, 熔融時間 4 時間以上, 十分泡切れの状態とした. 熔融したガラスは放冷した.

5) 溶出条件

溶かしたガラスを鉄乳鉢で粉碎し標準フルイで 35~60 mesh (250~420 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 2 g を純水 50 ml とともに測定容器に入れ水溶液を 30°C, 50°C および 70°C に保ち, 水溶液をかきまぜながら, 10分, 20分, 40分および80分の間に水溶液に溶出したカルシウムイオンおよびバナジウムイオンを下記の分析法で定量した.

6) 分析法³⁾

6・1 Ca²⁺ の定量

Ca²⁺ はキレート滴定法により定量する³⁾.

試薬

0.01M EDTA 標準液, NN希釈粉末指示薬
8 N KOH

操作

カルシウムを含む試料溶液に緩衝剤として 8 N KOH を加え pH 13 以上になるように調節する. と きどき攪拌しながら 3~5 分間放置し, NN 希釈粉

Table 1 Composition of glasses (mol %)

Glass No.	VO _{2.5}	B ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
1	20	40	40	1.5
2	35	45	20	1.5
3	45	35	20	1.5
4	50	30	20	1.5
5	30	50	20	1.5
7	30	40	30	1.5
8	20	50	30	1.5
9	40	30	30	1.5
10	30	30	40	1.5
11	40	40	20	1.5
12	20	60	20	1.5
15	10	40	50	1.5
16	20	30	50	1.5
17	10	30	60	1.5
19	10	60	30	1.5
20	10	50	40	1.5
21	50	20	30	1.5
23	40	20	40	1.5
24	30	20	50	1.5

VO_{2.5} は V₂O₅ の 1/2 mol を意味する.

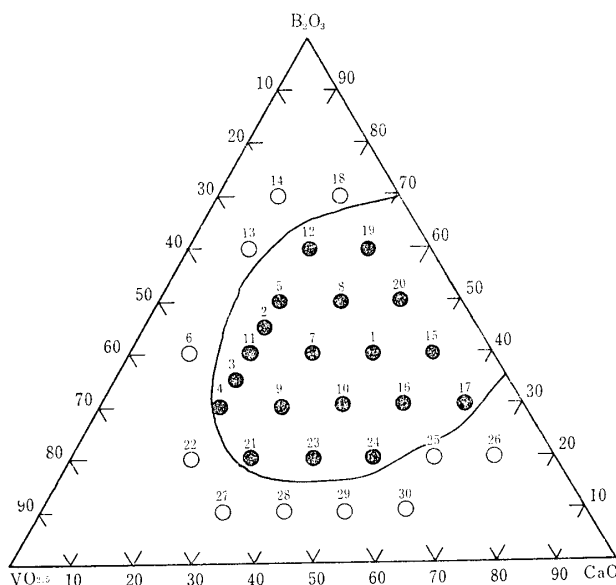


Fig. 1 Diagram of composition of glasses

末約0.1g 添加した後 EDTA 標準液で滴定する。
終点の変色は赤から青である。

計算

$$\text{カルシウム溶出量} = A \times 0.4008 \text{ (mg)}$$

ただし A は滴定に要した EDTA の ml 数である。

6・2 VO²⁺ の定量

VO²⁺ はキレート滴定法により定量する¹³⁾

バナジウムイオン (VO²⁺) の EDTA キレート化合物は [VO]Y²⁻ であり, Cu-PAN を指示薬として直接滴定により定量する。

試薬

0.01 M EDTA 標準液, Cu-PAN 指示薬 (1g を50%ジオキサン 100 ml にとかす) 50%酢酸, 酢酸ナトリウム水溶液およびアスコルビン酸 (結晶)

滴定条件

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を加え, 3.5 < pH < 4.5 にし, 100°C 位の温度で滴定する。

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。もし加熱しても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

$$\text{バナジウム溶出量} = B \times 0.5095 \text{ (mg)}$$

ただし B は滴定に要した EDTA の ml 数である。

3. 測定値

ガラス試料 1g より純水 50 ml 中に溶出したバナジウム溶出量 Q_v およびカルシウム溶出量 Q_{Ca} をそれぞれ Table 2-1 と Table 2-2 に示す。

Table 2-1 Dissolved amount of V
Q₁/mg/glass sample 1g/H₂O 50ml

Glass No.	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)			
			10	20	40	80
1	30	30	0.49	0.73	0.85	1.54
	50	50	1.86	2.43	3.37	3.77
	70	70	2.29	3.73	5.23	7.13

2	30	0.71	1.08	1.26	1.93
	50	1.93	2.96	4.47	7.05
	70	4.32	6.21	9.76	16.54
3	30	1.47	1.96	2.68	4.88
	50	4.35	8.14	13.89	20.12
	70	8.60	21.35	33.35	45.83
4	30	0.84	1.75	2.47	4.16
	50	2.83	5.69	9.35	13.52
	70	5.27	14.13	27.36	60.61
5	30	2.38	3.81	5.74	9.44
	50	4.83	7.46	10.74	16.68
	70	7.79	14.10	21.32	35.16
7	30	3.92	6.81	13.96	22.17
	50	5.52	16.11	25.44	39.79
	70	23.43	37.70	54.44	71.42
8	30	2.27	2.96	5.71	8.40
	50	4.24	7.27	15.01	18.77
	70	8.49	13.30	19.10	29.00
9	30	2.61	3.87	6.23	10.43
	50	7.29	13.92	23.24	37.63
	70	16.00	27.84	44.12	80.97
10	30	1.97	3.13	4.53	7.53
	50	5.91	8.40	11.55	15.83
	70	8.98	13.50	17.47	27.11
11	30	0.63	0.90	1.25	1.80
	50	1.65	2.57	3.58	5.23
	70	3.20	5.05	7.57	11.01
12	30	0.18	0.37	0.45	0.46
	50	0.63	1.08	1.30	1.64
	70	1.21	1.59	2.41	3.57
15	30	1.63	2.43	3.26	3.89
	50	3.31	4.30	5.32	6.40
	70	3.49	4.58	5.71	6.90
16	30	2.40	3.13	3.76	4.09
	50	3.60	5.29	5.61	6.38
	70	5.83	6.60	8.02	6.20
17	30	1.38	1.83	2.25	2.97
	50	3.25	4.08	4.39	4.76
	70	4.98	6.03	6.71	7.19
19	30	1.25	1.87	2.54	3.29
	50	3.24	4.52	5.35	6.73
	70	3.86	5.88	7.02	9.36
20	30	0.86	1.16	1.57	1.92
	50	2.38	3.32	3.77	4.47
	70	2.78	4.37	5.71	6.21
21	30	2.37	4.26	7.14	10.15
	50	6.05	10.12	15.54	20.99
	70	11.87	20.72	31.91	44.87
23	30	7.54	10.78	18.13	32.39
	50	18.08	31.54	44.73	73.18
	70	30.29	58.89	81.70	129.91
24	30	5.04	7.54	9.04	13.99
	50	10.57	12.85	15.28	18.15
	70	11.67	14.46	18.10	22.64

Table 2-2 Dissolved amount of Ca Q₂/mg/
glass sample 1 g/ H₂O 50 ml

Glass No.	Temp. (°C)	Time (mfn)			
		10	20	40	80
1	30	0.85	1.38	1.89	2.51
	50	2.29	2.81	3.74	4.64
	70	3.71	5.11	5.50	5.89
2	30	0.60	1.03	1.65	2.25
	50	1.58	2.30	3.32	5.80
	70	3.41	4.52	6.65	9.52
3	30	0.85	1.49	2.51	4.23
	50	2.00	4.83	8.32	14.60
	70	6.91	12.27	23.05	39.48
4	30	2.59	4.02	7.37	12.78
	50	6.71	15.03	24.70	41.08
	70	21.99	38.83	58.62	76.90
5	30	1.32	2.40	4.03	6.49
	50	2.91	4.83	7.72	14.01
	70	7.60	8.22	16.13	25.75
7	30	0.74	1.10	1.60	3.01
	50	1.71	2.61	3.86	5.11
	70	2.38	5.01	11.82	17.03
8	30	0.75	1.16	1.77	2.73
	50	1.70	3.36	3.69	5.03
	70	3.60	4.41	6.56	9.27
9	30	0.82	1.42	2.20	2.80
	50	1.69	2.14	4.28	5.75
	70	2.48	4.41	6.91	11.23
10	30	1.05	1.51	2.68	3.21
	50	2.45	3.37	4.41	5.71
	70	3.39	4.55	5.41	8.72
11	30	0.61	0.80	1.26	1.63
	50	1.48	1.83	3.07	4.72
	70	3.31	5.41	7.58	9.53
12	30	1.73	2.38	3.22	4.49
	50	4.30	6.57	10.14	13.78
	70	7.79	10.67	18.34	27.05
15	30	2.78	3.59	4.24	7.21
	50	5.02	6.35	10.12	11.62
	70	7.36	10.12	10.81	12.32
16	30	3.01	4.10	4.71	6.86
	50	4.40	6.16	7.53	9.07
	70	6.89	8.02	9.83	11.02
17	30	4.20	5.36	7.14	8.72
	50	6.09	7.93	8.89	10.52
	70	6.76	8.52	9.57	12.47
19	30	0.65	1.05	1.41	2.04
	50	2.00	2.91	3.71	4.36
	70	3.24	4.57	5.84	6.71
20	30	0.77	1.24	2.10	3.07
	50	2.30	3.31	4.63	5.51
	70	4.42	6.36	8.12	9.37

21	30	1.05	1.70	2.39	4.14
	50	2.56	4.04	6.30	8.77
	70	5.85	8.08	10.87	16.88
23	30	1.64	2.47	3.38	4.73
	50	2.97	3.87	5.71	7.21
	70	4.59	6.04	8.42	10.82
24	30	2.00	2.61	3.42	4.51
	50	3.30	4.45	5.48	5.89
	70	5.01	5.33	6.21	6.71

4. 溶出理論

溶出時間 t (min) および溶出温度 T (K) において一定量の $B_2O_3-V_2O_5-CaO$ 系ガラス粉末より水中へ溶出したカルシウムの溶出量を Q_1 (mg) とする。いまこのガラスの密度を d_1 ($g \cdot cm^{-3}$) とすれば、 $Q_1 d_1$ はガラス試料の密度の違異に無関係な同一体積よりの溶出量である。

ガラスの組成を $x B_2O_3 - y VO_{2.5} - z CaO$ ($x+y+z=100$ mol) とし、 $M_{B_2O_3}$, $M_{VO_{2.5}}$, M_{CaO} および $M_{Al_2O_3}$ をそれぞれ B_2O_3 , $VO_{2.5}$, CaO および Al_2O_3 の分子量とすればガラスの見掛けの分子量 M は下の(1)式で定義される。

$$M = 0.01x M_{B_2O_3} + 0.01y M_{VO_{2.5}} + 0.01z M_{CaO} + 0.015 M_{Al_2O_3} \quad (1)$$

しかるとき

$$Q_{10} = Q_1' / \left(\frac{0.01y}{M} \right) \quad d_1 = 100 \cdot Q_1 \cdot M / y \\ = 100 \cdot Q_1 \cdot l v \quad (2)$$

Q_{10} は既報⁴⁾に述べたようにガラス試料 1 cm^3 あたり、かつその中の $VO_{2.5}$ 1 mol あたりの溶出量である。溶出量はガラスの表面積により、主として定まると考えられるので Q_{10} の値を 1 cm^2 あたりの値に換算しなければならないが、密度のばらつきが小さく粒度を一定に定めてあるから 1 cm^3 あたりの値を 1 cm^2 あたりの値に近似的に等しいと見なせば、 Q_{10} はガラスの表面積および $VO_{2.5}$ mol に無関係な値となる。よって

$$S_{Ca} = Q_1 \cdot l v \quad (3)$$

で定義される S_v が従う溶出時間 t および溶出温度 T との関数すなわちカルシウム溶出式を求める。

同様にカルシウムの溶出量を Q_2 (mg) とする。

$$Q_{20} = 100 \cdot Q_2 \cdot M / z = 100 \cdot Q_2 \cdot l c a$$

とし、

$$S_{Ca} = Q_2 \cdot l c a \quad (2)'$$

で定義される S_{Ca} が従う溶出時間 t および溶出温度 T の関数すなわちカルシウム溶出式を求める。

ガラス粉末より水中へのイオンの溶出は、表面化学

変化あるいは表面現象と考えられる。すなわち表面の近傍にある深さ E_h のポテンシャルの穴の中に存在するイオンが表面に現われ、このイオンがガラス表面より拡散層へ浸入し、この拡散層の中のイオンが溶液相内部へ移動する。そしてガラス表面の近傍にあるポテンシャルの穴の中に存在するイオンは、溶出温度 T(K) のとき $e^{\frac{-E}{RT}}$ に比例する確率で、ポテンシャルの穴よりはなれてガラス表面に現われる。(R: ガス定数) よって溶出速度式として下式が成立する。

$$\frac{dS}{dt} \propto e^{\frac{-E_h}{RT}} D_s D_d \frac{C_s - C_b}{\delta} \quad (4)$$

ここに D_s はガラス表面より拡散層へのイオンの浸入係数で、溶出温度 T(K) において $e^{\frac{-E_s}{RT}}$ に比例する。

E_s はガラス表面にあるイオンが拡散層へ浸入するために持たなければならないエネルギーである。

D_d は拡散層中のイオンの拡散係数で、溶出温度 T(K) において $e^{\frac{-E_d}{RT}}$ に比例する。

E_d は拡散層よりの粘度に対するイオンの活性化エネルギーである。

δ は拡散層の厚さで、イオンの拡散を非定常線型と仮定すれば溶出時間 t (min) において $\sqrt{D_d t}$ に比例する。

C_s はガラス粉末の表面のイオンの濃度で、C_b は溶液相内部の濃度で、溶出速度に対する寄与に関しては C_b は C_s に対して無視できるほど小さいから、C_s - C_b ≃ C_s とおける。そしてガラス表面に存在するイオンの濃度 C_s の増加速度は溶出時間 t (min) とともにゆっくり減少するから下式が成立する。

$$\frac{dC_s}{dt} \propto \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (q > 0)$$

$$\therefore C_s \propto t^p$$

ゆえに(4)式は下式であらわされる。

$$\frac{dS}{dt} \propto e^{\frac{-E_h}{RT}} D_s D_d \frac{t^p}{\sqrt{D_d t}} = e^{\frac{-E_h}{RT}} D_s \sqrt{D_d} t^{p-\frac{1}{2}}$$

$$\therefore S = K e^{\frac{-(E_h + E_s + 0.5E_d)}{RT}} t^b$$

$$\therefore S = K e^{\frac{-E}{RT}} t^b \quad \dots \dots \dots (5)$$

両辺の対数をとれば

$$\ln S = \ln K - \frac{E}{RT} + b \ln t$$

$$\therefore \log S = a - \frac{B}{T} + b \log t \quad (6)$$

$$\text{ここに } B = \frac{E}{2.3 \times R} = \frac{E}{4.6}$$

$$E = E_h + E_s + E_d = 4.6B (\text{cal mol}^{-1})$$

上式の E はガラス粉末よりイオンが水中へ溶出するために持たなければならないエネルギーで溶出エネルギーと記し、B を見掛けの溶出エネルギーと記す。

(6)式は log S が log t および 1/T の 1 次式で現われ、log t および 1/T の積の項 T⁻¹ log t を含まないことを示している。よって下式が成立する。

$$S = g(T) f(t)$$

ここに g(T) は溶出温度 T(K) のみの関数で、f(t) は溶出時間 t (min) のみの関数である。

いま等間隔な測定点 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(7)式のように展開できる。

$$z = b_{00} + b_{10}(x - \bar{x}) + b_{01}(y - \bar{y}) + b_{20}[(x - \bar{x})^2 - (i^2 - 1) \cdot h^2 / 12] + b_{02}[(y - \bar{y})^2 - (j^2 - 1) \cdot k^2 / 12] + b_{11}(x - \bar{x})(y - \bar{y}) \quad (7)$$

上式のように展開すれば、係数 b₁₀, b₀₁, b₂₀, b₀₂ および b₁₁ が有意であるか否かは分散分析⁵⁾で容易に検定できる。

x = log t とおけば log 10, log 20, log 40 および log 80 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(7)式のごとく展開できる。

このことを行なうために、B₂O₃-V₂O₅-CaO 系ガラス試料 1g より 50 ml の純水中へ溶出したカルシウムの溶出量 Q₂(mg) より S_{Ca}(mg) を求め Table 3-2 に示し、既報⁷⁾より得た S_V(mg) を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 S_V/mg/glass sample 1g/H₂O 50 ml

Glass No.	t _{Ca}	Time (min)	Temp. (°C)			
			10	20	40	80
1	3.42	30	1.7	2.5	2.9	5.3
		50	6.4	8.3	11.6	12.9
		70	7.8	12.8	17.9	24.4
2	2.13	30	1.5	2.3	2.7	4.1
		50	4.1	6.3	9.5	14.9
		70	9.2	13.2	20.7	30.9
3	1.70	30	2.5	3.3	4.6	8.3
		50	7.4	13.8	23.6	34.2
		70	14.6	36.3	56.7	77.2
4	1.55	30	1.5	2.7	3.8	6.5
		50	4.4	8.8	14.5	20.9
		70	9.4	21.9	42.5	94.1
5	2.44	30	5.8	9.3	14.3	23.1
		50	11.8	18.2	26.2	40.7
		70	19.0	34.4	52.1	85.8

7	2.39	30	9.4	16.3	33.5	53.2
		50	22.8	38.5	60.8	95.1
		70	56.0	90.1	130.1	170.7
8	3.49	30	7.9	10.3	19.9	29.3
		50	14.8	25.4	52.4	65.5
		70	29.7	46.4	66.7	101.2
9	1.85	30	4.8	7.2	11.5	19.3
		50	13.5	25.8	43.1	69.7
		70	29.6	51.5	81.7	149.8
10	2.35	30	4.6	7.4	10.7	17.7
		50	13.9	19.8	27.2	37.2
		70	21.1	31.8	41.1	63.7
11	1.89	30	1.2	1.7	2.4	3.4
		50	3.1	4.9	6.7	9.9
		70	6.0	9.5	14.3	20.8
12	3.56	30	0.7	1.3	1.6	1.6
		50	2.2	3.8	4.6	5.8
		70	4.3	5.6	8.6	12.7
15	7.20	30	11.7	17.5	23.4	28.0
		50	23.8	30.9	38.3	46.1
		70	25.2	33.0	41.1	49.7
16	3.36	30	8.0	10.5	12.6	13.7
		50	12.1	17.8	18.8	21.4
		70	19.6	2.12	26.9	30.9
17	6.36	30	8.8	11.6	14.3	18.9
		50	20.7	26.0	27.9	30.3
		70	31.7	38.4	42.7	45.7
19	6.77	30	8.5	12.7	17.2	22.3
		50	21.9	30.6	36.2	45.6
		70	26.2	39.8	47.5	63.4
20	6.64	30	5.7	7.7	10.4	12.7
		50	15.8	22.0	25.0	29.7
		70	22.5	29.0	35.3	41.2
21	1.52	30	3.6	6.5	10.9	15.5
		50	9.2	15.4	23.7	31.9
		70	18.1	31.6	48.2	68.2
23	1.82	30	13.7	20.0	32.9	58.9
		50	32.9	57.4	81.4	133.1
		70	55.1	99.9	148.6	236.2
24	2.31	30	11.6	17.4	20.6	32.3
		50	24.4	29.7	35.3	41.9
		70	27.0	33.4	41.8	52.3

Table 3-2 S_{Ca}/mg/glass sample 1g/H₂O 50ml

Glass No.	ℓ	Temp. (°C)	Time (min)			
			10	20	40	80
1	1.73	30	1.5	2.4	3.3	4.3
		50	4.0	4.9	6.5	8.0
		70	6.4	8.8	9.5	10.2
2	3.74	30	2.2	3.8	6.2	8.4
		50	5.9	8.6	12.4	21.7
		70	12.7	16.9	24.9	35.6

3	3.85	30	3.3	5.7	9.6	16.3
		50	7.7	18.6	32.0	56.1
		70	26.6	47.2	88.6	151.8
4	3.90	30	10.1	15.7	28.8	49.8
		50	26.2	58.6	96.3	160.2
		70	85.7	151.4	228.5	299.8
5	3.69	30	4.9	8.9	14.8	23.9
		50	10.7	17.8	28.4	51.6
		70	28.0	30.3	59.5	94.9
7	2.42	30	1.8	2.7	3.9	7.3
		50	4.1	6.3	9.3	12.4
		70	5.8	12.1	28.6	41.2
8	2.35	30	1.8	2.7	4.2	6.4
		50	4.0	7.9	8.7	11.8
		70	8.4	11.1	15.4	21.8
9	2.49	30	2.0	3.5	5.5	7.0
		50	4.2	5.3	10.7	14.3
		70	6.2	11.0	17.2	28.0
10	1.79	30	1.9	2.7	4.9	5.7
		50	4.4	6.0	7.9	10.2
		70	6.0	8.1	11.4	15.6
11	3.79	30	2.3	3.0	4.8	6.2
		50	5.6	7.0	11.6	17.9
		70	12.5	20.5	28.7	36.2
12	3.58	30	6.3	8.5	11.5	16.1
		50	15.4	23.5	36.3	49.3
		70	27.9	38.2	65.6	96.8
15	1.50	30	4.2	5.4	6.4	10.8
		50	7.5	9.5	15.2	17.5
		70	11.1	15.2	16.2	18.5
16	1.36	30	4.1	5.6	6.4	9.4
		50	6.0	8.4	10.3	12.4
		70	9.4	10.9	13.4	15.0
17	1.08	30	4.5	5.8	7.7	9.4
		50	6.6	8.6	9.6	11.4
		70	7.3	9.7	10.3	13.5
19	2.28	30	1.5	2.4	3.2	4.6
		50	4.6	6.6	8.4	9.9
		70	7.4	10.4	13.3	15.3
20	1.68	30	1.3	2.1	3.5	5.1
		50	3.9	5.5	7.8	9.2
		70	7.4	10.7	13.6	15.7
21	2.56	30	2.7	4.3	6.1	10.6
		50	6.5	10.3	16.1	22.5
		70	15.0	20.7	27.8	43.2
23	1.84	30	3.0	4.5	6.2	8.7
		50	5.5	7.1	10.5	13.3
		70	8.4	11.1	15.5	19.9
24	1.40	30	2.8	3.7	4.8	6.3
		50	4.6	6.3	7.7	8.3
		70	7.0	7.5	8.7	9.4

Table 3-1および3-2に示した S_vおよび S_{Ca}を下の(8)式のように展開する。

$$\log S = a + b(\log t - 0.1452) + c[(\log t - 0.1452)^2 - \frac{5}{4}(0.3010)^2] - B\left(\frac{1}{T} - 3.1 \times 10^{-3}\right) + C\left[\left(\frac{1}{T} - 3.1 \times 10^{-3}\right)^2 - \frac{2}{3}(0.2 \times 10^{-3})^2\right] + D(\log t - 0.1452) \times \left(\frac{1}{T} - 3.2 \times 10^{-3}\right) \quad (8)$$

上の(8)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次以上の項も無視することができ、さらに $T^{-1} \cdot \log t$ の項が無視できれば(6)式が成立する。

以上のことは(8)式の各係数の有意性を分散分析により検定することにより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⁵⁾により下の(9)式のごとく展開する。

$$S \cdot S = S(t_i) + S(t_q) + S(T_i) + S(T_q) + S(t_i T_i) \quad (9)$$

ここに $S(t_i)$ 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、 $S(T_i)$ 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、 $S(t_i \cdot T_i)$ は効果 $t \cdot T$ の平方和の1次の項である。(9)式の各項の自由度はそれぞれ1であるから(9)式の各項はそれぞれの効果の平均平方に等しい。

よってもし $S(t_q)/S(t_i) \leq 0.05$ であれば $\log t$ の2次以上の項を無視することができ、 $S(T_q)/S(T_i) \leq 0.05$ であれば $1/T$ の2項以上の項も無視することができ、さらに $S(t_i \cdot T_i)/\sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} \leq 0.05$ であれば $T^{-1} \cdot \log t$ の項をも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 を求めることができ、 $1/T$ の2項以上の項が無視できれば $1/T$ の勾配 B も求めることができる。

S_V および S_{Ca} より求めた分散分析表を Table 4-1 および Table 4-2 にそれぞれ示す。

Table 4 Analysis of variance

Table 4-1 V

Glass No.	$S(t_i)$	$S(t_q)$	$S(t_q)/S(t_i)$	b	$S(T_i)$	$S(T_q)$	$S(T_q)/S(T_i)$	$10^{-3} B/K$	$S(t_i \cdot T_i)$	$S(t_i \cdot T_i)/\sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)}$
1	0.2991	0.0000	0.0008	0.47	0.9969	0.0758	0.0710△	1.77	0.0002	0.0004
2	0.4195	0.0000	0.0001	0.56	1.3682	0.0178	0.0130	2.07	0.0039	0.0051
3	0.6612	0.0046	0.0070	0.70	1.9162	0.0001	0.0011	2.45	0.0106	0.0094
4	1.2312	0.0552	0.0448	0.95	1.8694	0.0391	0.0209	2.42	0.0033	0.0021
5	0.5824	0.0001	0.0002	0.66	0.6132	0.0000	0.0000	1.38	0.0006	0.0010
7	0.6471	0.0018	0.0027	0.69	0.8625	0.0002	0.0002	1.64	0.0230	0.0307
8	0.5996	0.0008	0.0013	0.66	0.6564	0.0139	0.0212	1.43	0.0017	0.0027
9	0.7466	0.0000	0.0000	0.74	1.0084	0.0047	0.0047	1.78	0.0022	0.0027
10	0.3990	0.0000	0.0000	0.54	0.7413	0.0291	0.0392	1.52	0.0033	0.0061
11	0.3913	0.0022	0.0056	0.54	1.1310	0.0129	0.0114	1.88	0.0005	0.0008
12	0.2818	0.0103	0.0364	0.46	1.1649	0.0344	0.0295	1.91	0.0046	0.0080
15	0.1708	0.0023	0.0137	0.36	0.1528	0.0313	0.2045△	0.69	0.0020	0.0124
16	0.0825	0.0029	0.0346	0.25	0.2434	0.0100	0.0043	0.87	0.0003	0.0021
17	0.0823	0.0012	0.0152	0.24	0.4665	0.0101	0.0216	1.21	0.0080	0.0413
19	0.2205	0.0018	0.0082	0.40	0.4434	0.0378	0.0852△	1.18	0.0006	0.0019
20	0.1163	0.0159	0.1367△	0.29	0.6130	0.0486	0.0793△	1.38	0.0023	0.0086
21	0.5671	0.0066	0.0116	0.65	0.8962	0.0012	0.0014	1.67	0.0012	0.0017
23	0.6318	0.0000	0.0000	0.68	0.4333	0.0714	0.1648△	1.64	0.0001	0.0002
24	0.1656	0.0000	0.0000	0.35	0.1683	0.0166	0.0987△	0.73	0.0052	0.0311

Table 4-2 Ca

Glass No.	S(t _i)	S(t _q)	S(t _q)/S(t _i)	b	S(T _i)	S(T _q)	S(T _q)/S(T _i)	10 ⁻³ B/K	S(t _i · T _i)	S(t _i · T _i)/ √S(t _i) · S(T _i)
1	0.1736	0.0030	0.0173	0.36	0.5210	0.2129	0.4086△	1.28	0.0207	0.0690
2	0.4660	0.0000	0.0000	0.59	0.8636	0.0048	0.0056	1.64	0.0045	0.0070
3	0.9833	0.0024	0.0024	0.85	1.7651	0.0006	0.0004	2.35	0.0013	0.0010
4	0.7546	0.0037	0.0049	0.75	1.6153	0.0824	0.0051	2.25	0.0072	0.0065
5	0.6896	0.0021	0.0029	0.71	0.7774	0.0000	0.0000	1.56	0.0043	0.0058
7	0.7083	0.0013	0.0018	0.72	0.9704	0.0003	0.0004	1.74	0.0375	0.0452
8	0.3667	0.0014	0.0039	0.52	0.7125	0.0071	0.0099	1.49	0.0059	0.0115
9	0.5705	0.0018	0.0032	0.65	0.5389	0.0006	0.0011	1.30	0.0033	0.0060
10	0.3080	0.0009	0.0028	0.48	0.4046	0.0133	0.0329	1.12	0.0026	0.0072
11	0.3734	0.0001	0.0001	0.52	1.2082	0.0003	0.0002	1.94	0.0001	0.0001
12	0.4060	0.0000	0.0000	0.54	1.0069	0.0600	0.0596△	1.77	0.0059	0.0092
15	0.1828	0.0000	0.0000	0.37	0.2865	0.0186	0.0649△	0.94	0.0095	0.0417
16	0.1369	0.0002	0.0017	0.32	0.1732	0.0010	0.0059	0.73	0.0047	0.0308
17	0.1202	0.0002	0.0014	0.30	0.0595	0.0044	0.0741△	0.43	0.0013	0.0152
19	0.2394	0.0044	0.0183	0.42	0.7614	0.0329	0.0432	1.54	0.0078	0.0182
20	0.3219	0.0040	0.0124	0.49	0.8066	0.0087	0.0108	1.59	0.0226	0.0444
21	0.4592	0.0188	0.0409	0.58	0.9065	0.0045	0.0050	1.68	0.0046	0.0071
23	0.2809	0.0003	0.0009	0.45	0.3167	0.0008	0.0024	0.99	0.0016	0.0055
24	0.1016	0.0006	0.0062	0.27	0.1627	0.0066	0.0404	0.71	0.0132	0.1029△

△ : S(t_q)/S(t_i) > 0.05, S(T_q)/S(T_i) > 0.05, S(t_i · T_i)/√S(t_i) · S(T_i) > 0.05

5. 考 察

5-1 溶 出 式

5-1-1 バナジウム溶出式

Table 4-1 からわかるように S(t_i · T_i)/√S(t_i) · S(T_i) > 0.05 であるものはないから、S_V = g(T) · f(t) 成立する。また S(t_q)/S(t_i) > 0.05 なる例は 1 例しかないから log S_V と log t とは 1 次関係にあると認められ、その 1 例を除いた勾配 b の標本平均値は 0.53、標本標準偏差は 0.181 である。いま b の 95% の信頼区間は Student の t-分布を用いれば下の (10) 式で与えられる。

$$\bar{b} - t(\phi, 0.05) \frac{s(b)}{\sqrt{n-1}} < b < \bar{b} + t(\phi, 0.05) \frac{s(b)}{\sqrt{n-1}} \quad (10)$$

ここに t(18, 0.05) = 2.093, $\bar{b} = 0.53$, s(b) = 0.181, n = 19 であるから、0.48 < b < 0.58 が得られ近似的に一定直 0.50 とみなして溶出温度一定のときバナジウム溶出式として、S_V ∝ t^{1/2} が得られる。また S(T_q)/S(T_i) > 0.05 なる例は 6 例あるが大体 log S と 1/T とは近似的に 1 次関係にあると見なして、この 4 例を除いた勾配 B の標本平均値は 1.60 × 10³ K、標本標準偏差は 0.470 × 10³ K が得られる。そして B の 95% の信頼区間として 1.34 × 10³ K < B < 1.86 × 10³ K が得られる。

る。

5-1-2 カルシウム溶出式

Table 4-2 からわかるように S(t_i · T_i)/√S(t_i) · S(T_i) > 0.05 であるものは 2 例のみであるから S_{Ca} = g(T) · f(t) が成立すると認めることができる。そして S(t_q)/S(t_i) > 0.05 なる例は 1 つもないから log S_{Ca} と log t とは 1 次関係にあり、その勾配 b の標本平均値は 0.49 標本標準偏差は 0.169 である。そして b の 95% の信頼区間を (10) 式で求める。ただし t(18, 0.05) = 2.101, b = 0.49, s(b) = 0.170, n = 19 であるから、0.41 < 0.57 が得られ近似的に一定値 0.50 とみなして、溶出温度一定のときカルシウム溶出式として S_{Ca} ∝ t^{1/2} が得られる。また S(T_q)/S(T_i) > 0.05 なる例は 4 例あるが log S と 1/T とは近似的に 1 次関係にあると見なして、この 4 例を除いた勾配 B の標本平均値は 1.51 × 10³ K、標本標準偏差は 0.685 × 10³ K が得られる。そして B の 95% の信頼区間として 1.11 × 10³ K < B < 1.70 × 10³ K が得られる。

よって B₂O₃-V₂O₅-CaO 系ガラス粉末より水中へ溶出するバナジウムイオンの量およびカルシウムイオンの量より求めた log S_V および log S_{Ca} は、いずれも log t および 1/T との 1 次式であたえられる。以上のことは log S_{Ca} を log t および 1/T に対して

それぞれプロットした Fig. 2 および Fig. 3 より容易に確かめることができる。

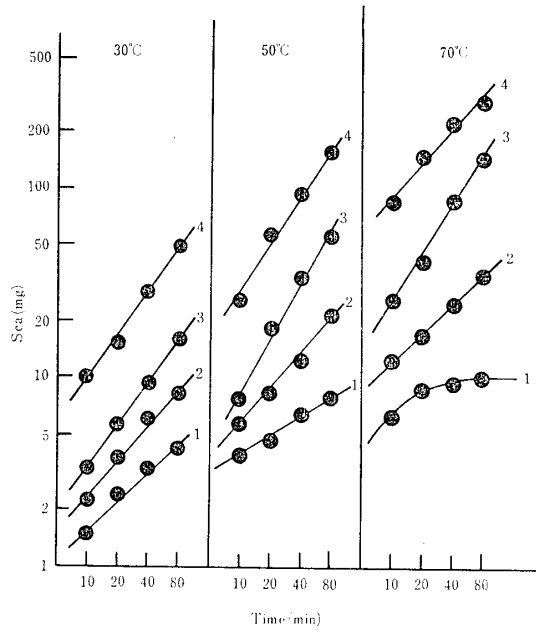


Fig. 2 Relation between S_{Ca} and time

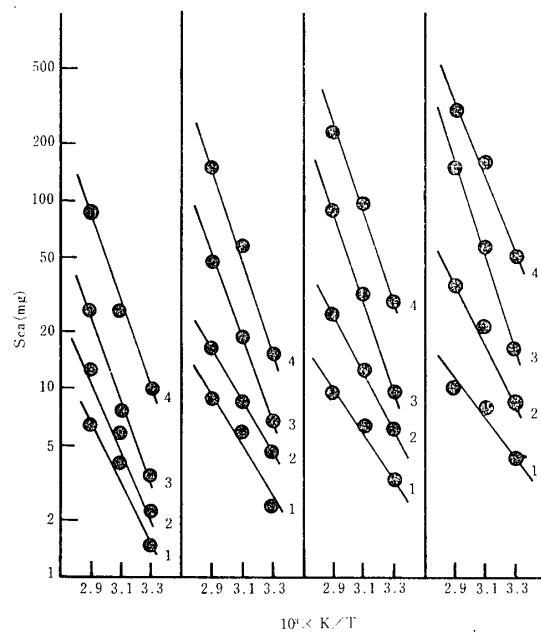


Fig. 3 Relation between S_{Ca} and temp

5・2 b および B との関係

溶出速度の大小は b で定まり、溶出エネルギーの大小は B で示されるから b および B との関係を知るために Fig. 4-1 および Fig. 4-2 にバナジウムおよびカルシウムの b 、および B の値それぞれをプロットする。

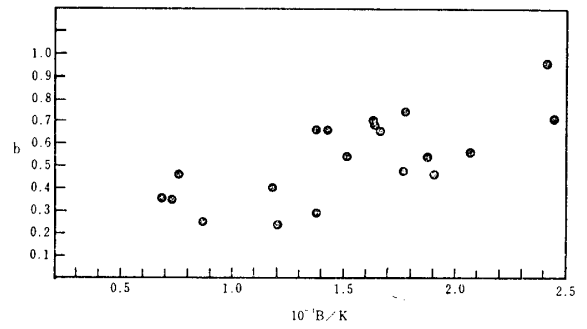


Fig. 4-1 Relation between b and B of V ion

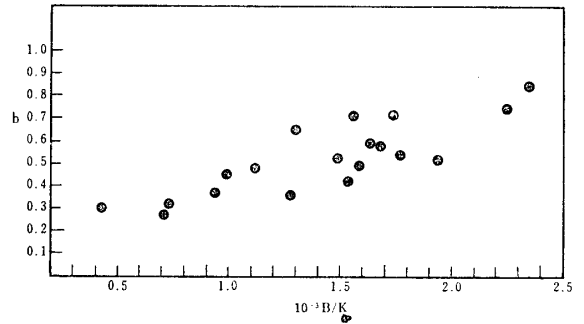


Fig. 4-2 Relation between b and B of Ca ion

Fig. 4 によれば b が大きくなれば B も大きくなるから溶出エネルギーと溶出速度は相関関係にあると思われる。そして B₂O₃-V₂O₅-CaO 系ガラスより溶出するバナジウムイオンおよびカルシウムイオンの b および B は大体等しいから 2 つのイオンは同じ溶出挙動を示すものと考えられ、かつこのことよりこの系のガラス中のバナジウムとカルシウムとは似た状態にあるものと思われる。

次に b および B と組成との関係を知るためにバナジウムイオンの b と B を Fig. 5-1, Fig. 5-2 に、

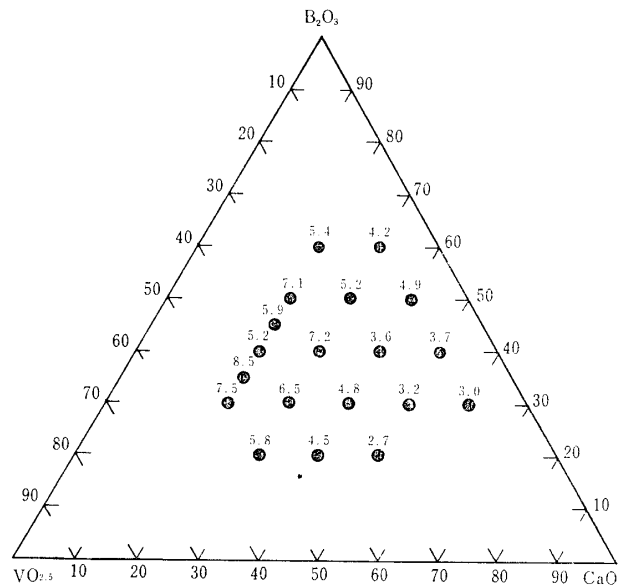


Fig. 5-1 Diagram of $b \times 10$ of V ion

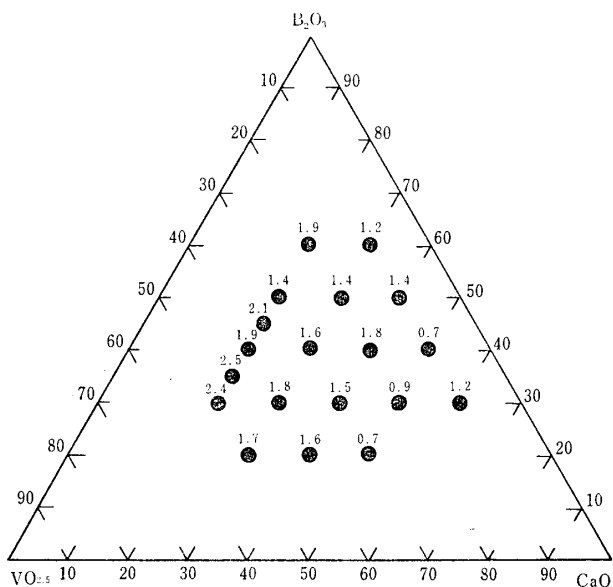


Fig. 5-2 Diagram of B of V ion

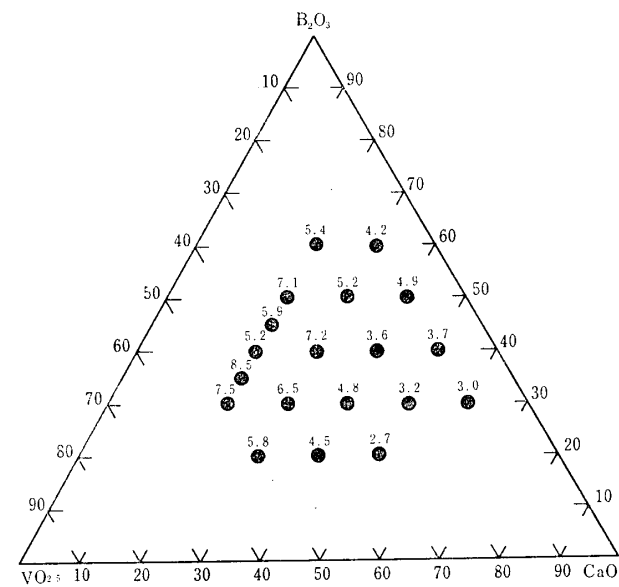


Fig. 5-3 Diagram of $b \times 10$ of Ca ion

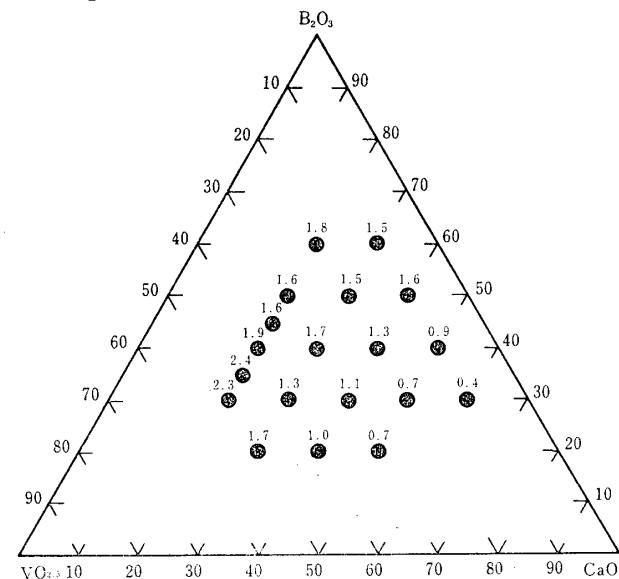


Fig. 5-4 Diagram of B of Ca ion

カルシウムイオンの b と B を Fig. 5-3, Fig. 5-4 に示す。Fig. 5 によればバナジウムイオンの場合もカルシウムイオンの場合も組成中のカルシウムの mol 数が多くなるにつれて b の値も B の値もともに小さくなる。このことよりこの系のガラスではカルシウムが重要な役割を持っていると思われる。

5-3 カルシウム溶出量と組成との関係

カルシウム溶出量と組成との関係を知るために、 30°C , 80 min と 70°C , 80 min における $\log S$ を Fig. 6-1 と Fig. 6-2 に示す。

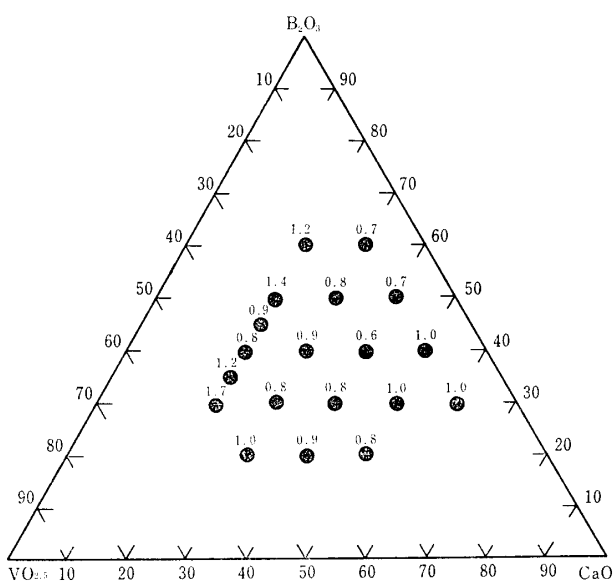


Fig. 6-1 Diagram of $\log S_{\text{Ca}}(30^\circ\text{C}, 80 \text{ min})$

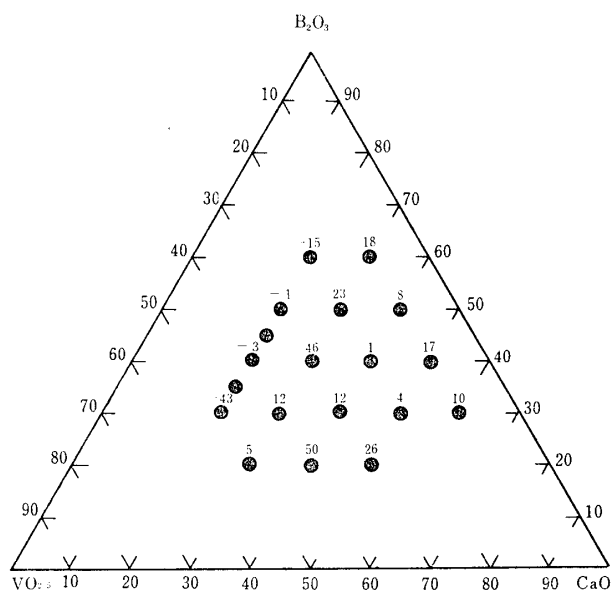


Fig. 6-2 Diagram of $\log S_{\text{Ca}}(70^\circ\text{C}, 80 \text{ min})$

Fig. 6 からあきらかなように耐水性の良いガラスはガラス化範囲の中央部であり, 40B₂O₃-20V₂O₅-40CaO (mol %) 組成のガラスが最も耐水性が良く, またカルシウムを 20 mol しか含まない時が耐水性が一様に悪く 30B₂O₃-50V₂O₅-20CaO (mol%) 組成のガラスが最も耐水性が悪い.

a) CaO mol を一定にした場合

CaO mol 数を一定にした場合のカルシウムイオンの溶出量は V₂O₅ mol 数の増加とともに増加し,

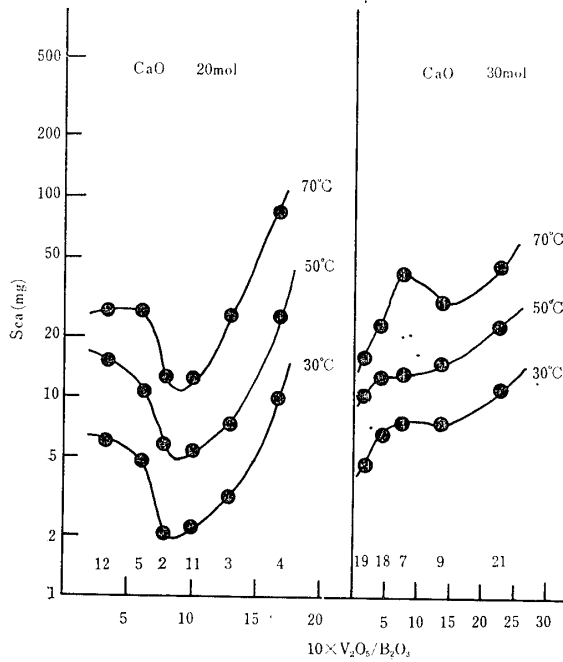


Fig. 7 - 1 Relation between S_{Ca} and ratio V₂O₅/B₂O₃

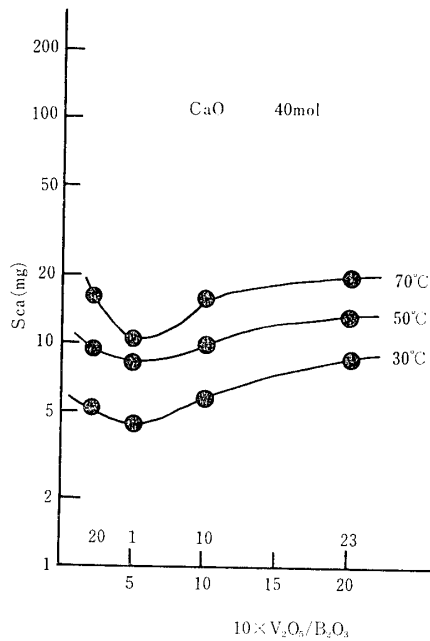


Fig. 7 - 2 Relation between S_{Ca} and ratio V₂O₅/B₂O₃

B₂O₃ mol 数の増加とともに減少してゆく. ここに溶出量と V₂O₅/B₂O₃ との関係を図 7 に示す.

Fig. 7 によれば一般にグラフは凹型で Ca mol 数が 20, 30, 40 と増加してゆくに従い溶出量の極小値が, それぞれ V₂O₅/B₂O₃ 0.85, 0.75, 0.5 と変化する.

b) V₂O₅ mol を一定にした場合

V₂O₅ mol 数を一定にした場合のカルシウムイオンの溶出量は CaO mol 数の増加とともに減少し, B₂O₃ mol 数の増加とともに増加する. ここに溶出量と CaO/B₂O₃ との関係を図 8 に示す.

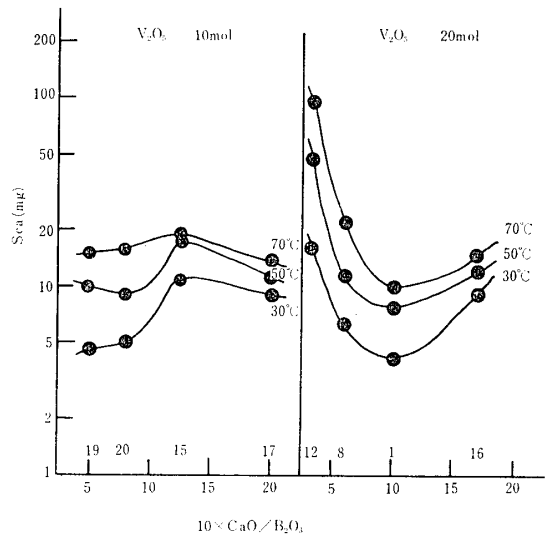


Fig. 8 - 1 Relation between S_{Ca} and ratio CaO/B₂O₃

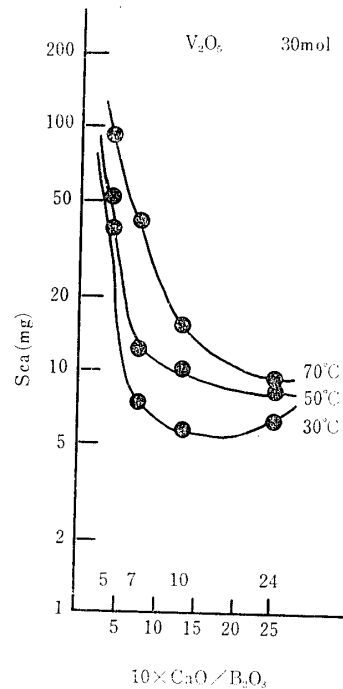


Fig. 8 - 2 Relation between S_{Ca} and ratio CaO/B₂O₃

Fig. 8によれば、カルシウムイオンの溶出量の相違は V_2O_5 mol 数が10, 20, 30と多くなるにしたがい激しくなり溶出量が大きく変化する。

5・1 4S

同じ組成におけるバナジウムとカルシウムとの溶出量の違いを知るために、溶出時間 80分、溶出温度 30°C および 70°C におけるバナジウム溶出量とカルシウム溶出量との差、すなわち $\Delta S = S_V - S_{Ca}$ を Fig. 9 に示す。

Fig. 9 からわかるように CaO mol 数が 20 mol の時のみ、カルシウム溶出量がバナジウム溶出量より大きく、CaO mol 数がそれ以上になればその差は逆転する。また Ca mol 数が 30 mol のとき ΔS の値が極大値を持ち、それ以上の所では大体ばらつきが小さいという興味深い結論を得た。

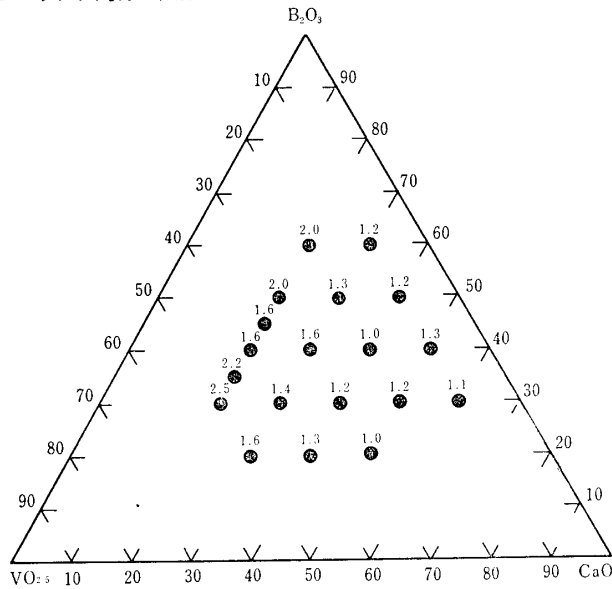


Fig. 9-1 Diagram of ΔS (30°C , 80 min)

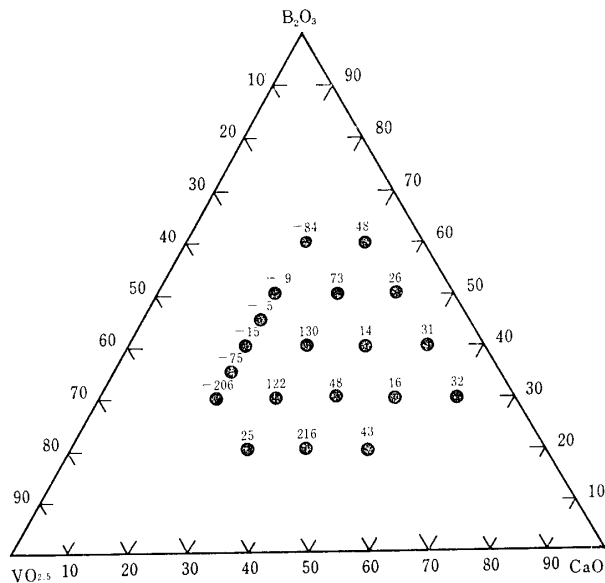


Fig. 9-2 Diagram of ΔS (70°C , 80 min)

Vol.24 No.1 (1973)

6. 結 言

ガラス中のイオンが水中に溶出する現象を考察するため、 $B_2O_3-V_2O_5-CaO$ 系ガラスを作り、これらのガラスより水中へ溶出するバナジウムイオンおよびカルシウムイオンの溶出量を、キレート滴定法により定量し下記の結果を得た、

- 1) バナジウムイオンの溶出量の対数は溶出温度一定のとき、溶出時間の対数と1次関係にあり、この直線の傾きから、バナジウムイオン溶出式を次のように定めることができる。

$$S_V \propto t^{\frac{1}{2}}$$

またバナジウムイオンの溶出量の対数は溶出時間一定のとき、溶出温度の逆数と1次関係にあり、この直線の傾きから求められる見掛けの溶出エネルギーは、組成により多少ばらつきが見られるが、平均値として $1.60 \times 10^3 K$ が得られる。

- 2) カルシウムイオンの溶出量の対数は溶出温度一定のとき、溶出時間の対数と1次関係にあり、この直線の傾きから、カルシウムイオン溶出式を次のように定めることができる。

$$S_{Ca} \propto t^{\frac{1}{2}}$$

またカルシウムイオンの溶出量の対数は溶出時間一定のとき、溶出温度の逆数と1次関係にあり、この直線の傾きから求められる見掛けの溶出エネルギーは組成による変化は余りなく、平均値として、 $1.51 \times 10^3 K$ が得られる。

- 3) 溶出量と組成との関係については、CaO mol 数の多い範囲と少ない範囲とでは溶出現象にあきらかな違いがあり、カルシウムがこの系のガラスの溶出量に対して特に大きな効果を与える。
- 4) 全体のガラス中、最も耐水性の良いものは、 $40B_2O_3-20V_2O_5-40CaO$ (mol %) で、一般にガラス化範囲の中央部に耐水性の良いガラスがある。また最も耐水性の悪いものは、 $30B_2O_3-50V_2O_5-20CaO$ (mol %) である。

参 考 文 献

- 1) P.L. Baynton : Am Electrochem Soc, 104, 24 (1967)
- 2) J.D. Makenzie : J. Am, Ceram, Soc, 47, 211
- 3) 上野景平 : キレート滴定法, 南江堂 (1969)
- 4) 矢田部俊一 : 窯協 80, 442 (1972)
- 5) 田口玄一 : 実験計画法下, 丸善
- 6) 成瀬省 : ガラス工学, P 207, 共立
- 7) 矢田部俊一, 斉藤雄治, 三好修平 : 山大工学部学報22, 1 (1971)

(昭和48年4月8日受理)