

B₂O₃-TiO₂-BaO 系ガラスより水中へ溶出する チタンイオンおよびバリウムイオンの挙動

矢田部俊一*・杉原 一**・道租 和義***・関谷 信男****

The Dissolving Behavior of Titanium and Barium Ions Dissolved
into Water from The Glasses of B₂O₃-TiO₂-BaO System

Shunich YATABE, Hajime SUGIHARA, Kazuyoshi DOSO and
Nobuo SEKITANI

Abstract

The dissolving behavior of titanium and barium ions dissolved into water from glasses of B₂O₃-TiO₂-BaO system was studied in this paper. Twenty eight kinds of glasses in this system were melted in electric furnace, about 1300°C, four hours.

The melted glasses were crushed to particles of 35—60 meshes and 2g 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 titanium and barium ions dissolved into water were measured by chelometric 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 $t^{\frac{1}{4}}$ and apparent average dissolving energy is $1.27 \times 10^3 K$ for titanium ions and the dissolving amounts are proportional to $t^{\frac{3}{5}}$ and dissolving energy is $1.87 \times 10^3 K$ for barium ions.

- 2) There are no special regularity between the behavior of dissolving ions and composition of glasses and chemical properties of glasses of no. 18, 23 and 24 are very good.

1. 緒 言

V₂O₅, M₂O₃, WO₃ または UO₂ を多量に含有するガラスが高い電気伝導度¹⁾を有することは、すでに早くから知られており、また B₂O₃-V₂O₅, B₂O₃-TiO₂, P₂O₅-C₂O₃, B₂O₃-C₂O₃, B₂O₃-CaO 2成分を多量に含むガラスは高い電気伝導度をもっていることも知られている²⁾。著者らは、このような性質をもつガラスに興味をもち、このような性質をもつガラス

系のうちから B₂O₃-TiO₂-BaO 系ガラスを選んで、このガラス系より水中へ溶出するチタンイオンおよびバリウムイオンの溶出挙動を考察する。特に下記の諸点を考察の対象とする。

- 1) ガラスより水中へ溶出するチタンの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係
- 2) ガラスより水中へ溶出するバリウムの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係
- 3) チタンおよびバリウムの溶出量と組成との関係

以上3点について考察を行い、さらにチタンイオン

* 山口大学工学部工業化学科

** 広島市役所

*** 大阪パッキングKK

**** 宇部サイコンKK

とバリウムイオンとの溶出挙動の比較をも行った。

2. 実験方法

2.1 試料

- H₃BO₃ : 固体粉末 (1級試薬)
- TiO₂ : 固体粉末 (1級試薬)
- BaCO₃ : 固体粉末 (1級試薬)
- Al₂O₃ : 固体粉末 (1級試薬)

2.2 ガラスの組成

ガラスの組成を表1および図1に示す。

図1で○印の番号の成分はガラス化しなかったものである。したがって曲線の内部が大体のガラス化範囲と考えられる。ガラスになったものは無色透明で適当な硬度をもっていたが、ガラスにならなかつたものは失透現象を起こしたり、また透明であっても極度にもろかったり、光沢がなかったりした。

◎印の番号の成分はガラスにはなつたが、溶出量が非常に大きく、本実験の定量法では定量不可能であった。

Table 1 Composition of glasses (mol %)

Glass No.	B ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃
1	50	20	30	1.5
2	50	10	40	1.5
3	50	5	45	1.5
4	40	30	30	1.5
5	40	20	40	1.5
6	30	40	30	1.5
7	30	30	40	1.5
8	30	20	50	1.5
9	40	15	45	1.5
10	70	5	25	1.5
11	60	15	25	1.5
12	25	40	35	1.5
13	25	25	50	1.5
14	40	10	50	1.5
15	60	5	35	1.5
16	50	15	35	1.5
17	40	25	35	1.5
18	20	35	35	1.5
19	30	25	45	1.5
20	70	10	20	1.5
21	50	25	25	1.5
22	30	15	55	1.5
23	25	35	40	1.5
24	35	30	35	1.5
25	40	5	55	1.5
26	35	35	30	1.5
27	80	5	15	1.5
28	20	35	45	1.5
29	30	10	60	1.5
30	25	20	55	1.5

31	25	15	60	1.5
32	35	5	60	1.5
33	20	30	50	1.5
34	65	15	20	1.5
35	55	20	25	1.5
36	35	25	40	1.5
37	25	30	45	1.5
38	45	25	30	1.5
39	35	20	45	1.5
40	45	20	35	1.5
41	75	10	15	1.5
42	45	15	40	1.5
43	35	15	50	1.5
44	20	40	40	1.5
45	45	10	45	1.5
46	45	5	50	1.5
47	55	15	30	1.5
48	55	10	35	1.5
49	55	5	40	1.5
50	65	10	25	1.5
51	65	5	30	1.5
52	75	5	20	1.5
53	35	10	55	1.5
54	15	45	40	1.5
55	60	10	30	1.5

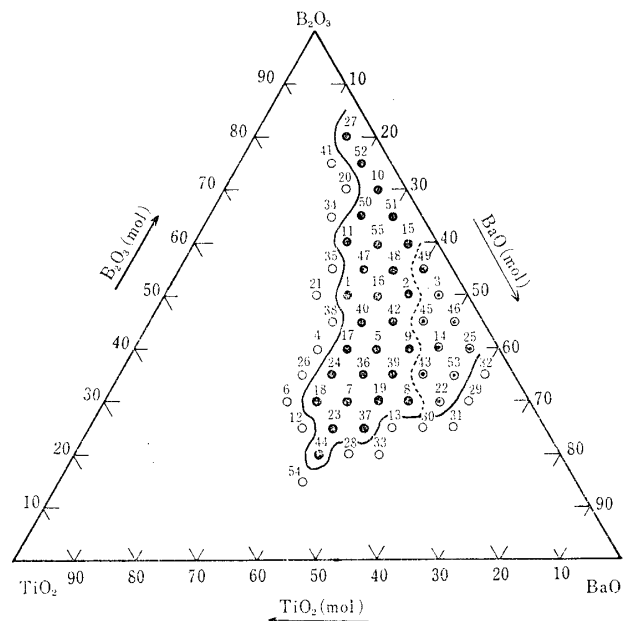


Fig. 1 Diagram of composition of glasses

2.3 ガラス原料の調査

$$x\text{B}_2\text{O}_3 - y\text{TiO}_2 - z\text{BaO} \quad (x+y+z=100 \text{ mol})$$

なお $x+y+z=100 \text{ mol}$ に対していずれの調合原料にも 1.5 mol の Al_2O_3 を加えた。これは高アルミナ質ルツボ (日本化学陶業 SSA-H ルツボ) を用いてガラスを作るので、このルツボより溶け出すかもしれない微量のアルミナの影響を一様化するためである。この 1.5 mol のアルミナが、イオンの溶出挙動に影響をあたえるかも知れないが、本研究の目的が溶出式の関

数型を求めることおよび溶出挙動と組成との関係を知ること、アルミナの影響は(7)式の常数をわずかに移動させるのみであるから、この1.5 molのアルミナの影響を無視することができる。

ガラス原料の調合は下記の重量%による

$$M_0 = 2x H_3BO_3 + y TiO_2 + z BaCO_3 + 1.5 Al_2O_3$$

$$B_2O_3 = \frac{2x H_3BO_3}{M_0} \times 100$$

$$TiO_2 = \frac{y TiO_2}{M_0} \times 100$$

$$BaCO_2 = \frac{z BaCO_2}{M_0} \times 100$$

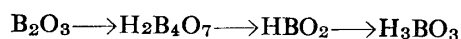
$$Al_2O_3 = \frac{1.5 Al_2O_3}{M_0} \times 100$$

2.4 ガラスの熔融

ガラス原料約80gを調合しガラス乳鉢で十分混合した後、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、熔けたガラスをステンレス板上に流してガラス試料を作る。

ここで、ガラスの保存は

ガラスが湿気を吸って



の変化を起こすので注意する。

熔融温度約1,300°C, 熔融時間4時間以上, 水分泡切れの状態とした。

2.5 溶出条件

ガラス試料を鉄乳鉢で粉碎し、標準フルイで35~60 mesh (Tyler) (250~420μ) の粒度のガラス粉末にふるい分け、この試料2gを純水50mlとともに測定容器に入れ、水を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分の間に水に溶出したイオンの量を下記の分析法で定量した。

2.6 分析法³⁾

2.6.1 Ti⁴⁺イオンの定量法

試薬

0.05M EDTA 標準液

0.05M ZnCl₂ 標準液

BT 指示薬

緩衝液 ビリジン

操作

25 mg 以下の Ti⁴⁺ を含む試料溶液に小過剰の EDTA 標準液をピペットを用いて正確に加えたのち、200 ml に希釈し、ビリジン 3~10 ml と BT 指示薬数滴を加え pH 7~8 に調整する。未反応溶液は青色を呈するので ZnCl₂ 標準液で逆滴定する。終点の変色は青色から紫色にかわる。

計算

最初に加えた EDTA 標準液の量、逆滴定に消費した ZnCl₂ 標準液の量をそれぞれ A ml, B ml とすれば、

$$T_i = (A - B) \times 2.3950 \text{ mg}$$

2.6.2 Ba²⁺イオンの定量法

試薬

0.01M EDTA 標準液

PC 指示薬

緩衝液 濃 NH₃ 水

メタノール

操作

試料溶液中の Ba²⁺ の濃度は 100 ml 中 0.5~10 mg を含むのを限度とし、試料溶液は必要なき NaOH で中和し、100 ml につき濃 NH₃ 水 5~10 ml を加え、pH 11 附近に調整する。P.C 指示薬数滴を加えると溶液は赤紫色を示すので、直ちに EDTA 標準液で滴定するが、終点近くでメタノール 100 ml を加えると終点に近づくにしたがって、溶液の赤色が薄くなり、終点で急に脱色してほとんど無色になる。

計算

測定試料に加えた EDTA の量を A ml とすれば、

$$Ba = A \times 1.3736 \text{ mg}$$

3. 測定値

ガラス試料 1 g より純水 50 ml に溶出したチタンの量 Q₁(mg) およびバリウムの量 Q₂(mg) を表 2.1 および表 2.2 に示す。

Table 2.1 Dissolved amount of Ti Q₁/mg/
glass sample 1g/H₂O 50 ml

Glass No.	Time (min) Temp (°C)	10	20	40	80
1	30	2.5	2.6	2.7	2.9
	50	4.0	4.3	4.5	4.7
	70	6.4	6.9	7.5	8.2
2	30	3.5	4.7	6.4	7.2
	50	9.6	16.3	33.0	29.9
	70	17.5	24.0	30.6	40.7
5	30	9.5	10.7	12.1	13.2
	50	16.0	18.8	21.9	25.1
	70	31.7	35.4	41.8	49.3
7	30	2.0	3.1	4.7	5.9
	50	6.3	8.1	10.8	14.3
	70	12.0	16.4	20.5	23.8
8	30	35.0	57.8	82.7	104.5
	50	48.2	76.3	101.4	138.0
	70	66.5	87.3	116.3	163.8

9	30	6.7	9.9	13.7	18.0
	50	15.6	22.3	27.4	33.4
	70	26.4	34.0	43.8	56.5
10	30	3.0	3.2	3.4	3.5
	50	4.6	4.9	5.1	5.4
	70	6.1	6.5	6.9	7.3
11	30	1.0	1.3	1.5	1.8
	50	2.0	3.2	4.3	5.5
	70	8.1	9.0	9.6	10.8
15	30	3.5	3.8	4.5	5.2
	50	8.2	9.2	10.4	11.7
	70	17.0	19.0	21.0	23.8
16	30	4.2	5.5	6.7	8.3
	50	6.9	8.7	11.1	13.7
	70	15.0	16.9	19.8	22.1
17	30	0.8	1.2	1.7	2.3
	50	2.3	3.2	4.4	5.7
	70	4.8	6.0	7.4	8.6
18	30	1.3	1.5	1.7	1.9
	50	2.1	2.3	2.5	2.8
	70	2.9	3.3	3.7	4.1
19	30	4.7	4.8	5.1	5.2
	50	6.2	6.7	7.4	8.0
	70	8.5	9.6	10.6	11.1
23	30	1.4	1.5	1.6	1.7
	50	2.0	2.4	3.0	3.4
	70	2.5	3.2	4.3	4.9
24	30	0.9	1.1	1.5	1.9
	50	2.2	3.1	4.2	5.8
	70	5.0	5.9	7.5	9.3
27	30	4.3	4.4	4.6	4.6
	50	4.8	4.9	5.0	5.1
	70	5.2	5.2	5.3	5.5
36	30	2.8	3.0	3.3	4.0
	50	4.0	4.6	5.2	5.9
	70	5.1	5.8	6.5	7.1
37	30	3.0	3.7	4.3	5.2
	50	5.8	6.5	7.2	8.3
	70	8.4	9.2	9.8	10.3
39	30	4.1	5.4	7.5	8.9
	50	8.5	11.2	14.3	17.2
	70	17.4	23.7	29.7	38.5
40	30	0.9	1.4	2.0	2.6
	50	4.3	4.8	5.4	6.1
	70	7.7	8.4	9.3	9.8
42	30	2.2	3.2	4.4	6.4
	50	5.4	7.5	9.7	13.8
	70	11.9	16.0	20.7	27.6
44	30	1.1	1.3	1.6	1.8
	50	2.4	2.5	2.5	2.7
	70	2.8	3.2	3.6	4.1
47	30	2.4	2.7	3.1	3.4
	50	4.0	5.5	6.3	7.8
	70	8.7	11.1	12.9	15.4

48	30	3.6	4.3	5.2	6.4
	50	9.0	10.4	11.9	13.7
	70	17.5	19.3	20.8	21.6
50	30	3.9	4.5	5.0	5.9
	50	6.0	8.3	10.4	12.1
	70	9.9	15.1	17.1	19.5
51	30	4.3	5.0	5.7	6.4
	50	8.2	8.5	9.0	9.6
	70	10.5	11.1	11.9	13.1
52	30	2.8	3.4	3.7	4.1
	50	4.0	4.6	4.9	5.2
	70	5.9	6.5	6.8	7.1
55	30	3.8	4.6	5.0	5.6
	50	5.5	7.5	9.6	12.0
	70	11.9	13.8	15.9	18.0

Table 2・2 Dissolved amount of Ba Q₂
1 mg/glass sample 1 g/H₂O 50 ml

Glass No.	Time (min) Temp (°C)	10	20	40	80
1	30	1.7	2.7	3.4	4.8
	50	4.5	6.5	8.9	15.1
	70	8.6	14.1	16.1	22.0
2	30	4.5	7.9	9.3	13.0
	50	13.0	19.2	26.4	32.3
	70	21.3	34.7	42.9	59.6
5	30	1.9	3.1	4.1	5.9
	50	5.1	8.9	11.0	15.1
	70	9.3	18.2	23.3	28.1
7	30	1.0	1.7	2.1	2.4
	50	2.4	4.1	5.5	8.9
	70	4.1	7.6	12.3	17.1
8	30	3.4	4.5	5.5	8.6
	50	12.0	18.0	25.8	34.3
	70	27.5	49.8	63.5	82.4
9	30	8.2	12.7	17.1	26.1
	50	18.6	23.0	37.1	53.6
	70	29.5	49.8	61.8	78.9
10	30	4.8	6.9	12.0	16.1
	50	14.8	20.6	29.5	37.1
	70	19.2	26.8	35.7	43.3
11	30	1.4	2.2	4.5	6.5
	50	4.1	7.4	12.7	16.1
	70	11.2	17.2	22.3	30.9
15	30	6.9	8.9	15.8	22.7
	50	17.2	26.4	37.1	48.0
	70	24.7	39.5	55.6	69.4
16	30	2.4	3.8	5.5	8.2
	50	6.5	10.0	15.5	20.6
	70	13.7	20.3	28.2	32.3
17	30	0.7	1.0	1.7	2.4
	50	1.7	2.7	3.4	7.2
	70	2.7	5.2	10.3	14.1

18	30	0.3	0.5	0.9	1.0
	50	0.9	1.2	2.7	3.4
	70	2.1	2.7	4.5	7.2
19	30	3.8	4.8	5.8	7.9
	50	7.6	18.5	27.5	40.5
	70	17.9	35.0	42.6	52.9
23	40	0.7	1.2	1.4	2.4
	50	1.7	2.7	3.4	6.2
	70	4.1	6.5	8.2	12.7
24	30	0.3	0.5	0.9	1.4
	50	1.0	2.1	2.7	4.5
	70	2.4	4.5	5.8	9.3
27	30	4.5	7.6	13.7	24.0
	50	12.4	20.6	27.5	37.8
	70	21.3	34.3	44.6	54.9
36	30	0.3	0.9	1.7	3.4
	50	2.4	5.5	7.6	11.0
	70	6.2	11.7	15.1	22.0
37	30	0.7	3.4	4.8	7.6
	50	5.5	8.9	14.4	19.9
	70	8.9	13.7	27.5	41.2
39	30	2.7	4.1	6.2	10.3
	50	8.2	12.4	17.2	30.9
	70	14.4	25.9	41.2	51.5
40	30	0.5	1.7	2.7	4.1
	50	2.7	4.8	7.6	12.0
	70	6.2	8.9	14.4	24.0
42	30	1.7	3.1	4.8	8.2
	50	4.1	7.6	13.0	19.2
	70	11.0	18.9	27.5	37.8
44	30	0.3	0.5	1.2	1.7
	50	1.0	1.7	2.7	4.1
	70	2.1	3.4	6.2	9.3
47	30	1.4	2.4	3.4	4.5
	50	3.4	6.2	8.9	12.7
	70	8.2	15.5	21.6	27.5
48	30	2.7	5.5	6.5	11.7
	50	7.6	12.7	20.6	29.5
	70	17.2	24.0	37.8	51.5
50	30	2.1	3.1	5.5	8.2
	50	6.2	9.6	14.4	21.3
	70	13.7	21.5	29.2	36.1
51	30	3.4	8.2	11.7	15.8
	50	12.9	20.6	29.2	41.2
	70	22.3	32.6	41.2	57.7
52	30	4.1	5.5	11.7	18.2
	50	11.0	15.5	27.5	37.8
	70	23.4	34.3	44.6	51.5
55	30	2.4	4.1	7.6	11.0
	50	6.9	13.0	17.9	25.8
	70	9.6	15.5	34.3	45.3

4. 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 B₂O₃-TiO₂-BaO 系ガラス粉末より純水中へ溶出したチタンの溶出量を Q_1 (mg) とする。いまこのガラスの密度を d_1 (g·cm⁻³) とすれば、 $Q_1' = Q_1 \cdot d_1$ はガラス試料の密度の相違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 $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2 \cdot z\text{BaO}$ ($x+y+z=100$ mol) とし、 $M_{\text{B}_2\text{O}_3}$, M_{TiO_2} , M_{BaO} および $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ をそれぞれ B₂O₃, TiO₂, BaO および Al₂O₃ 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。

$$M = 0.01xM_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.01yM_{\text{TiO}_2} + 0.01zM_{\text{BaO}} + 0.015M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

しかるとき

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

は既報⁴⁾に述べたようにガラス試料 1 cm³ あたり、かつその中の TiO₂ 1 mol あたりの溶出量である。チタンの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 cm² 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 cm³ あたりの値を 1 cm² 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 TiO₂ mol に無関係な値となる。

よって

$$S_{Ti} = Q_1 \cdot \ell_{Ti} \quad (3)$$

で定義される S_{Ti} がしたがう、溶出時間 t および溶出温度 T の関数、すなわちチタン溶出式を求める。

同様に、溶出時間 t (min) および溶出温度 T (K) において、一定量の B₂O₃-TiO₂-BaO 系ガラス粉末より、水中へ溶出するバリウムの溶出量を Q_2 (mg) とすれば、

$$Q_{20} = 100 \cdot Q_2 \cdot \frac{M}{z} = 100 \cdot Q_2 \cdot \ell_{Ba} \quad (4)$$

は、ガラスの表面積および BaO mol に無関係な値となる。よって

$$S_{Ba} = Q_2 \cdot \ell_{Ba} \quad (5)$$

で定義される S_{Ba} がしたがう溶出時間 t および溶出温度 T の関数すなわちバリ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侵入し、この拡散層を拡散した後、溶液相内へ移動する。即ち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れる。(R: ガス定数) よって溶出速度式として下式が得られる。

$$\frac{dS}{dt} \propto e^{\frac{-E_h}{RT}} D_s D_a \frac{C_s - C_b}{\delta} \quad (6)$$

ここに D_s はガラス表面より拡散層へのイオンの侵入係数で、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侵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_a 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 は拡散層の粘度に対する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{Dat} 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、 $C_s - C_b \approx C_s$ 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。

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

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

故に(6)式は下であらわされる。

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &\propto e^{\frac{-E_h}{RT}} D_s D_a \frac{t^p}{\sqrt{Dat}} \\ &= e^{\frac{-E_h}{RT}} D_s \sqrt{D_a} t^{p-1/2} \\ \therefore S &= K e^{\frac{-(E_h + E_s + 0.5E_d)}{RT}} t^b \\ S &= K e^{\frac{-E}{RT}} t^b \end{aligned} \quad (7)$$

両辺の対数をとれば

$$\begin{aligned} \ln S &= \ln k - \frac{E}{RT} + b \ln t \\ \therefore \log S &= a - \frac{B}{T} + b \log t \end{aligned} \quad (8)$$

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

$$E = E_h + E_s + 0.5E_d = 4.6B \text{ (cal mol}^{-1}\text{)}$$

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。

(8)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 は下の(9)式のように展開できる。

$$\begin{aligned} Z &= b_{00} + b_{10}(x - \bar{x}) + b_{01}(y - \bar{y}) \\ &+ b_{20}\left[(x - \bar{x})^2 - \frac{j^2 - 1}{12} h^2\right] \\ &+ b_{02}\left[(y - \bar{y})^2 - \frac{j^2 - 1}{12} k^2\right] + b_{11}(x - \bar{x})(y - \bar{y}) \end{aligned} \quad (9)$$

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(9)式の如く展開できる。

このことを行うために、 B_2O_3 - TiO_2 - BaO 系ガラス試料 1g より、50 ml の純水中へ溶出したチタンの量 Q_1 (mg) より S_{Ti} (mg) を求め、表 3・1 に示し、同様にバリウムの量 Q_2 (mg) より S_{Ba} (mg) を求め、表 3・2 に示す。

Table 3・1 S_{Ti} /mg/glass sample 1g/ H_2O 50 ml

Glass No.	Conversion Coefficient t_{Ti}	Time (min) Temp (°C)	10	20	40	80
			1	4.84	30 50 70	11.9 19.4 31.0
2	10.40	30 50 70	36.7 99.8 182.0	48.6 169.5 249.6	66.7 239.2 318.2	74.8 310.9 423.2
5	5.26	30 50 70	10.7 33.1 63.1	16.4 42.5 86.3	24.6 56.8 107.8	31.2 75.2 125.2
7	3.54	30 50 70	8.1 16.1 32.2	10.4 18.7 37.2	12.3 21.2 42.5	14.2 24.6 45.7
8	5.68	30 50 70	198.7 273.7 377.7	328.3 433.4 495.9	469.7 576.0 660.6	593.6 783.8 930.4

9	7.26	30 50 70	48.3 113.3 191.7	72.2 161.9 246.8	99.5 198.9 318.0	130.7 242.4 410.2	48	9.99	30 50 70	35.9 89.7 174.8	43.1 103.9 192.8	51.4 118.9 207.8	63.4 136.9 215.8
10	18.20	30 50 70	54.6 83.9 111.0	58.8 88.3 118.3	61.0 92.6 125.6	63.2 98.1 132.9	50	9.16	30 50 70	35.7 55.0 90.7	41.2 76.0 138.3	45.8 95.3 156.6	54.0 110.8 178.6
11	6.14	30 50 70	6.3 12.5 50.0	7.7 19.8 55.1	9.2 26.5 58.8	11.1 33.8 66.3	51	1.90	30 50 70	81.7 155.8 199.5	95.0 161.5 210.9	108.3 171.0 226.1	121.6 182.4 248.9
15	19.90	30 50 70	70.2 163.1 338.3	76.2 183.1 378.1	89.4 207.0 417.9	103.5 232.8 473.6	52	17.4	30 50 70	48.7 69.6 102.6	59.2 80.0 113.1	64.4 85.3 118.3	71.3 90.5 123.5
16	6.70	30 50 70	28.1 46.2 100.5	36.5 58.6 113.2	45.0 74.4 132.7	55.3 91.8 148.1	55	9.58	30 50 70	36.7 52.8 114.0	43.6 71.7 132.2	48.2 92.4 152.3	53.4 115.0 172.4
17	4.06	30 50 70	4.8 12.4 33.6	6.0 18.7 39.6	7.7 23.1 47.0	10.1 28.8 55.6	Table 3・2 S _{Ba} /mg/glass sample 1g/H ₂ O 50ml						
18	2.93	30 50 70	3.9 6.2 8.4	4.4 6.7 9.6	5.1 7.4 10.9	5.6 8.1 12.1							Glass No.
19	4.39	30 50 70	20.5 27.1 37.3	21.0 29.2 42.1	22.3 32.3 46.5	22.6 35.2 48.7	1	3.23	30 50 70	5.5 14.4 27.7	8.9 21.1 45.4	11.1 28.8 52.1	15.5 48.8 70.9
23	3.05	30 50 70	4.4 6.0 7.7	4.6 7.3 9.6	5.0 9.1 13.0	5.3 10.2 15.0	2	2.60	30 50 70	11.6 34.0 55.4	20.6 50.1 90.3	24.1 68.8 111.8	34.0 84.0 155.0
24	3.40	30 50 70	3.1 7.6 17.1	3.9 10.4 20.0	5.1 14.2 25.4	6.5 19.6 31.8	5	2.63	30 50 70	5.1 13.5 24.4	8.1 23.5 47.9	10.8 28.9 61.4	15.4 39.7 74.0
27	16.50	30 50 70	71.1 79.0 86.0	73.1 80.6 86.0	75.1 83.0 86.0	76.1 84.2 89.9	7	2.66	30 50 70	2.7 6.4 10.9	4.6 10.9 20.1	5.5 14.6 32.8	6.4 23.7 45.6
36	4.23	30 50 70	11.6 17.0 29.0	12.6 19.2 32.2	13.9 22.0 36.1	16.7 24.8 40.8	8	2.27	30 50 70	7.8 27.3 62.4	10.1 40.9 113.1	12.5 58.5 144.3	19.5 78.0 187.2
37	3.68	30 50 70	11.0 21.3 30.9	13.6 23.9 33.9	15.8 26.5 36.1	19.1 30.5 37.9	9	2.42	30 50 70	19.9 44.9 71.4	30.7 55.7 120.4	41.5 89.7 149.5	63.1 129.6 191.0
39	5.47	30 50 70	22.4 46.5 95.2	29.5 61.3 130.0	41.0 78.2 162.5	48.7 94.1 211.6	10	3.64	30 50 70	17.5 53.8 70.0	25.0 75.1 97.6	43.8 107.6 130.0	58.8 135.1 157.6
40	5.05	30 50 70	4.55 21.5 39.0	6.97 24.2 42.3	10.5 27.2 46.9	13.3 30.9 49.6	11	3.68	30 50 70	5.1 15.2 41.1	8.2 27.2 63.3	16.4 46.8 82.2	24.0 59.5 113.9
42	6.98	30 50 70	15.5 37.6 83.1	22.1 52.2 111.7	30.5 67.7 144.5	44.3 96.3 192.6	15	2.84	30 50 70	19.5 48.8 70.3	25.4 75.1 112.2	44.9 105.4 158.1	64.4 136.6 197.1
44	2.68	30 50 70	3.1 4.8 7.4	3.5 5.5 8.7	4.3 6.3 9.6	4.8 7.2 11.1	16	2.87	30 50 70	6.9 18.7 39.4	10.8 28.6 58.2	15.8 44.4 80.8	23.7 59.1 92.7
47	6.42	30 50 70	15.4 25.4 56.1	17.3 35.0 71.3	19.6 40.4 82.8	21.5 49.9 98.9	17	2.90	30 50 70	2.0 5.0 8.0	3.0 8.0 14.9	5.0 10.0 29.9	7.0 20.9 40.8

18	2.93	30 50 70	1.0 2.5 6.0	1.5 3.5 8.0	2.5 8.0 13.1	3.0 10.1 21.1
19	2.44	30 50 70	9.2 18.4 43.7	11.7 45.3 85.5	14.3 67.1 104.0	19.3 98.9 129.1
23	2.67	30 50 70	1.8 4.6 11.0	3.2 7.3 17.4	3.7 9.2 22.0	6.4 16.5 33.9
24	2.91	30 50 70	1.0 3.0 7.0	1.5 6.0 13.0	2.5 8.0 17.0	4.0 13.0 27.0
27	5.51	30 50 70	24.6 68.7 117.4	41.7 113.6 189.4	75.7 151.5 246.2	132.5 208.3 303.0
36	2.64	30 50 70	0.9 6.4 16.3	2.3 14.5 30.9	4.5 20.0 40.0	9.1 29.0 58.1
37	2.45	30 50 70	1.7 13.5 21.9	8.4 21.9 33.7	11.8 35.4 67.4	18.5 48.9 101.1
39	2.43	30 50 70	6.7 20.0 35.1	10.0 30.0 62.6	15.0 41.7 100.1	25.0 75.1 125.2
40	2.89	30 50 70	1.5 7.9 17.8	5.0 13.9 25.8	7.9 21.8 41.6	11.9 34.7 69.4
42	2.62	30 50 70	4.5 10.8 28.8	8.1 19.8 49.4	12.6 34.1 71.9	21.6 50.3 98.8
44	2.68	30 50 70	0.9 2.8 5.5	1.4 4.6 9.2	3.2 7.4 16.6	4.6 11.0 24.9
47	3.21	30 50 70	4.4 11.0 26.5	7.7 19.8 49.6	11.0 28.7 69.4	14.3 40.8 88.2
48	2.86	30 50 70	7.8 21.6 49.0	15.7 36.3 68.7	18.6 58.8 107.9	33.3 84.4 147.1
50	3.66	30 50 70	7.5 22.6 50.3	11.3 35.2 78.6	20.1 52.8 106.9	30.2 78.0 132.1
51	3.18	30 50 70	10.9 40.9 70.9	26.2 65.4 103.6	37.1 92.7 130.9	50.2 130.9 183.2
52	4.34	30 50 70	17.9 47.7 101.5	23.9 67.1 149.2	50.7 119.4 194.0	79.1 164.1 223.8
55	3.19	30 50 70	7.7 21.9 30.7	13.2 41.7 49.3	24.1 57.0 109.6	35.1 82.2 144.7

表3・1および表3・2に示した S_{Ti} および S_{Ba} を下の(10)式の如く展開する。

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

上の(10)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、(8)式すなわち(7)式が成立する。

以上のことは(10)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(11)式の如く展開する。

$$S \cdot S = S(t_i) + S(t_q) + S(T_i) + S(T_q) + S(t_i \cdot T_i) \quad (11)$$

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。(11)式の各項の自由度はそれぞれ1であるから、(11)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次以上の項を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、 $T^{-1} \log t$ 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。

S_{Ti} および S_{Ba} より求めた分散分析表を表4・1および表4・2にそれぞれ示す。

Table 4 Analysis of variance

Table 4-1 T_i

Glass No.	S(t _l)	S(t _q)	S(t _g)/ (t _l)	b	S(T _l)	S(T _q)	S(T _g)/ S(T _l)	10 ⁻³ B/K	S(t _l · T _l)	S(t _l · T _l)/ √S(t _l) · S(T _l)
1	0.0113	0.0000	0.0014	0.09	0.3824	0.0000	0.0000	1.09	0.0005	0.0442
2	0.2535	0.0034	0.0134	0.43	1.0062	0.0893	0.0887△	1.77	0.0005	0.0020
5	0.2350	0.0016	0.0069	0.42	0.9384	0.0132	0.0140	1.71	0.0032	0.0136
7	0.0618	0.0005	0.0081	0.21	0.6045	0.0009	0.0014	1.37	0.0021	0.0340
8	0.3189	0.0019	0.0060	0.48	0.0267	0.0008	0.0290	0.50	0.0020	0.0749△
9	0.2182	0.0013	0.0059	0.40	0.5691	0.0083	0.0146	1.33	0.0028	0.0128
10	0.0080	0.0003	9.0030	0.08	0.1948	0.0021	0.0106	0.78	0.0001	0.0130
11	0.1156	0.0007	0.0059	0.29	1.3613	0.0000	0.0000	2.09	0.0044	0.0381
15	0.0413	0.0024	0.0001	0.17	0.9171	0.0020	0.0022	1.69	0.0002	0.0048
16	0.1080	0.0001	0.0012	0.28	0.4741	0.0021	0.0044	1.22	0.0040	0.0370
17	0.1499	0.0003	0.0020	0.33	1.2728	0.0098	0.0077	1.99	0.0030	0.0200
18	0.0354	0.0000	0.0008	0.16	0.2232	0.0002	0.0011	0.84	0.0000	0.0000
19	0.0144	0.0009	0.0081	0.10	0.1844	0.0000	0.0001	0.76	0.0014	0.0972△
23	0.0711	0.0003	0.0047	0.23	0.2553	0.0045	0.0178	0.89	0.0130	0.1828△
24	0.1885	0.0008	0.0043	0.37	1.0069	0.0172	0.0171	1.77	0.0010	0.0053
27	0.0011	0.0000	0.0009	0.03	0.1051	0.0002	0.0016	0.18	0.0000	0.0000
36	0.0407	0.0002	0.0053	0.17	0.3232	0.0012	0.0036	1.00	0.0000	0.0000
37	0.0421	0.0000	0.0006	0.18	0.2819	0.0037	0.0258	0.94	0.0060	0.0380
39	0.1828	0.0009	0.0050	0.37	0.7850	0.0004	0.0006	1.57	0.0000	0.0000
40	0.1006	0.0008	0.0062	0.27	1.0788	0.0460	0.0427	1.84	0.0371	0.3688△
42	0.2744	0.0000	0.0001	0.45	0.9405	0.0008	0.0009	1.71	0.0023	0.0045
44	0.0550	0.0000	0.0003	0.20	0.2761	0.0000	0.0001	1.93	0.0002	0.0016
47	0.0832	0.0006	0.0072	0.24	0.7596	0.0001	0.0002	1.54	0.0025	0.0099
48	0.0486	0.0000	0.0001	0.19	0.7722	0.0092	0.0120	1.55	0.0065	0.0336
50	0.1027	0.0028	0.0273	0.27	0.4774	0.0019	0.0040	1.22	0.0031	0.0310
51	0.0210	0.0000	0.0009	0.12	0.2329	0.0069	0.0295	0.85	0.0016	0.0229
52	0.0226	0.0008	0.0358	0.13	0.1533	0.0003	0.0020	0.69	0.0019	0.0324
55	0.0849	0.0005	0.0061	0.25	0.4913	0.0000	0.0000	1.23	0.0001	0.0005

Table 4-2 B_a

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	0.3291	0.0005	0.0015	0.49	0.9391	0.0183	0.0195	1.71	0.0006	0.0018
2	0.3107	0.0053	0.0169	0.47	0.8744	0.0238	0.0272	1.66	0.0000	0.0001
5	0.3529	0.0097	0.0274	0.51	1.0396	0.0112	0.0010	1.80	0.0000	0.0000
7	0.4319	0.0074	0.0172	0.56	1.0350	0.0155	0.0150	1.80	0.0198	0.0458
8	0.3144	0.0011	0.0036	0.48	1.9958	0.0302	0.0151	2.50	0.0016	0.0020
9	0.3537	0.0002	0.0006	0.51	0.5912	0.0048	0.0081	1.36	0.0015	0.0033
10	0.3195	0.0015	0.0046	0.48	0.5481	0.0703	0.1283△	1.30	0.0102	0.0244
11	0.5522	0.0053	0.0095	0.64	1.2484	0.0116	0.0093	1.98	0.0212	0.0255
15	0.3815	0.0016	0.0042	0.53	0.9346	0.0066	0.0071	1.40	0.0024	0.0040
16	0.3701	0.0030	0.0030	0.52	0.9725	0.0157	0.0162	1.74	0.0066	0.0110
17	0.6514	0.0002	0.0003	0.69	1.0130	0.0053	0.0053	1.78	0.0083	0.0102
18	0.5379	0.0003	0.0006	0.63	1.1828	0.0109	0.0092	1.92	0.0010	0.0013
19	0.4004	0.0128	0.0320	0.54	1.3015	0.0025	0.0019	2.02	0.0050	0.0070
23	0.4208	0.0001	0.0003	0.56	1.1354	0.0006	0.0005	1.88	0.0004	0.0005
24	0.5879	0.0014	0.0024	0.66	1.4836	0.0233	0.0157	2.15	0.0006	0.0006
27	0.4723	0.0036	0.0075	0.59	0.6087	0.0132	0.0217	1.38	0.0304	0.0561△
ε6	0.8603	0.0138	0.0160	0.80	2.1481	0.0888	0.0413	2.59	0.0590	0.0434
37	0.9251	0.0282	0.0305	0.85	1.2879	0.0623	0.0484	2.01	0.0239	0.0219
39	0.5274	0.0001	0.0001	0.62	1.1543	0.0211	0.0183	1.90	0.0000	0.0000
40	0.5627	0.0089	0.0157	0.64	1.3458	0.0319	0.0237	2.05	0.0219	0.0251
42	0.6513	0.0038	0.0058	0.69	1.1328	0.0007	0.0006	1.88	0.0051	0.0060
44	0.7459	0.0011	0.0014	0.74	1.1597	0.0078	0.0067	1.90	0.0016	0.0017
47	0.4628	0.0134	0.0289	0.58	1.2602	0.0013	0.0010	1.98	0.0000	0.0000
48	0.4627	0.0014	0.0030	0.58	1.0110	0.0134	0.0132	1.78	0.0028	0.0040
50	0.4566	0.0013	0.0028	0.58	1.1487	0.0136	0.0118	1.89	0.0111	0.0153
51	0.4412	0.0086	0.0195	0.57	0.7941	0.0461	0.0581△	1.58	0.0160	0.0271
52	0.4623	0.0002	0.0004	0.58	0.8342	0.0123	0.0148	1.61	0.0312	0.0503△
55	0.6974	0.0064	0.0091	0.72	0.7498	0.0377	0.0503△	1.53	0.0004	0.0005

△ : 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

5. 考 察

1) チタン溶出量と溶出時間および溶出温度との関係 $\log S_{Ti}$ と $\log t$ および $1/T$ との値を図2および図3にプロットすると大略 $\log S_{Ti}$ と $\log t$ および $1/T$ との間には1次関係が成立することを認めることができる。さらに表4・1からわかるように、 $S(t_l \cdot T_l)/\sqrt{S(t_l) \cdot S(T_l)} > 0.05$ であるのは、28例中4例で、 $S_{Ti} = f(t)g(T)$ が成立すると見なしてよい。そして、 $S(t_q)/S(t_l) > 0.05$ なる例は1つもないから、 $\log S_{Ti}$ と $\log t$ とは1次関係にあり、その勾配 b の標本平均値は、0.25、標本標準偏差は0.120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(12)式で与えられる。

$$\bar{b} - t(\phi, 0.05) \frac{s(b)}{\sqrt{n-1}} < b < \bar{b} + t(\phi, 0.05) \frac{s(b)}{\sqrt{n-1}} \quad (12)$$

ここに $t(27, 0.05) = 2.052$, $b = 0.25$, $s(b) = 0.120$, $n = 28$ であるから、 $0.20 < b < 0.30$ が得られ、 b は大略一定値0.25と見なして溶出温度一定のとき、チタン溶出式として、 $S_{Ti} \propto t^{1/4}$ が得られる。

また $S(T_q)/S(T_l) > 0.05$ なる例は28例中1例のみであるから、 $\log S_{Ti}$ と $1/T$ とは1次関係にあり、この1例を除いた勾配 B の標本平均値は $1.27 \times 10^3 K$ 、標本標準偏差は $0.485 \times 10^3 K$ が得られる。そして B の95%の信頼区間として b の場合と同様にして、 $1.07 \times 10^3 K < B < 1.47 \times 10^3 K$ が得られ、 B は少しばらつき一定値とは見なし難い。 B_2O_3 - TiO_2 - BaO 系ガラスの粉末より水中へ溶出するチタンイオンの量より求めた $\log S_{Ti}$ は $\log t$ および $1/T$ との1次式であらわされる。

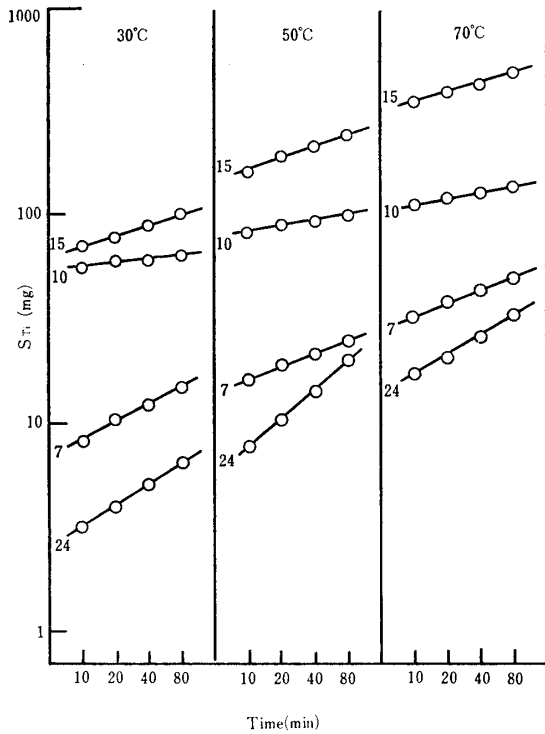


Fig. 2 Relation between S_{Ti} and time

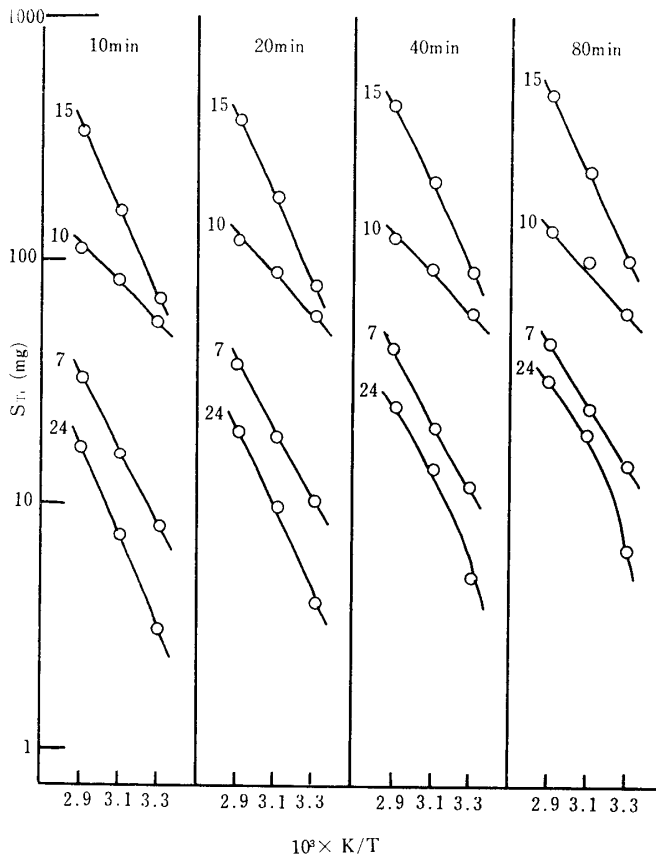


Fig. 3 Relation between S_{Ti} and temp

2) バリウム溶出量と溶出時間および溶出温度との関係

$\log S_{Ba}$ と $\log t$ および $1/T$ との値を図4および図5にプロットすると大略 $\log S_{Ba}$ と $\log t$ および $1/T$ との間には1次関係が成立することを認めることができる。

さらに表4・2からわかるように、 $S(t_i \cdot T_i) / \sqrt{S(t_i) \cdot S(T_i)} > 0.05$ であるのは28例中4例だけで、 $S_{Ba} = f(t)g(T)$ が成立する。そして $S(t_q) / S(t_i) > 0.05$ なる例は1つもないから、 $\log S_{Ba}$ と $\log t$ は1次関係にあり、その勾配 b の標本平均値は0.60、標本標準偏差は、0.096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(13)式で与えられる。

$$\bar{b} - t(\phi, 0.05) \frac{s(b)}{\sqrt{n-1}} < b < \bar{b} + t(\phi, 0.05) \frac{s(b)}{\sqrt{n-1}} \quad (13)$$

ここに $t(27, 0.05) = 2.052$, $b = 0.60$, $s(b) = 0.096$, $n = 28$ であるから、 $0.56 < b < 0.64$ が得られ、 b は大略一定値0.60と見なして溶出温度一定のとき、バリウム溶出式として $S_{Ba} \propto t^{0.6}$ が得られる。

また $S(T_q) / S(T_i) > 0.05$ なる例は28例中3例あるが、 $\log S_{Ba}$ と $1/T$ とは近似的に1次関係にあると見なして、この3例を除いた勾配 B の標本平均値は $1.87 \times 10^3 K$ 、標本標準偏差は $0.283 \times$

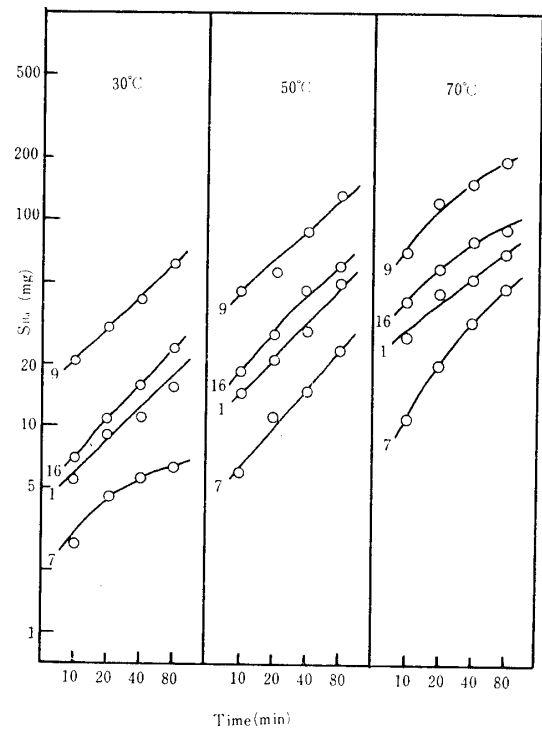


Fig. 4 Relation between S_{Ca} and time

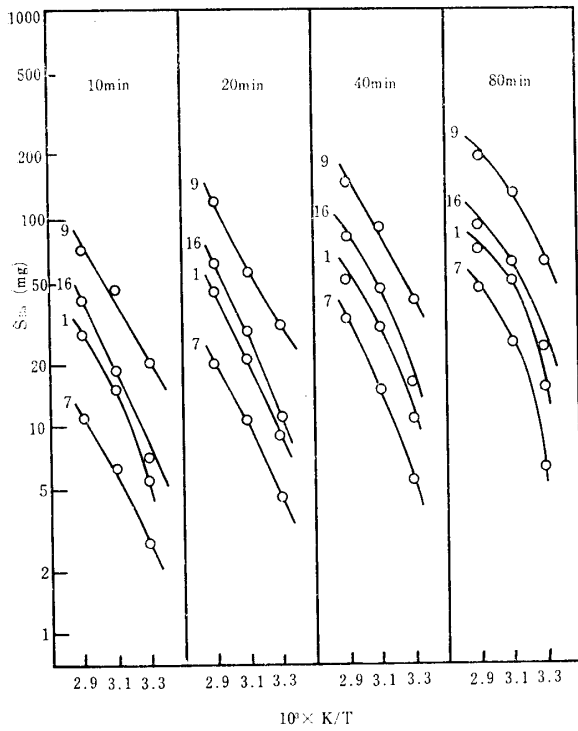


Fig. 5 Relation between S_{Ba} and temp

$10^3 K$ が得られる. そして B の 95% の信頼区間として b の場合と同様にして $1.75 \times 10^3 K < B < 1.98 \times 10^3 K$ が得られ, B は大略一定値 $1.87 \times 10^3 K$ である. B_2O_3 - TiO_2 - BoO 系ガラスの粉末より水中へ溶出するバリウムイオンの量より求めた $\log S_{Ba}$ は $\log t$ および $1/T$ との 1 次式であたえられることがわかる.

3) 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

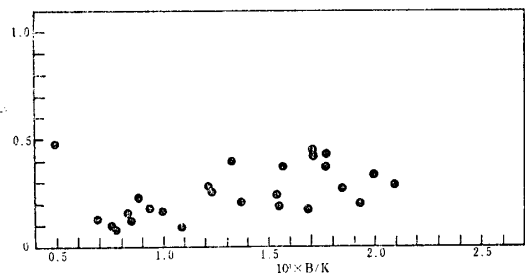


Fig. 6-1 Relation between b and B of Ti ion

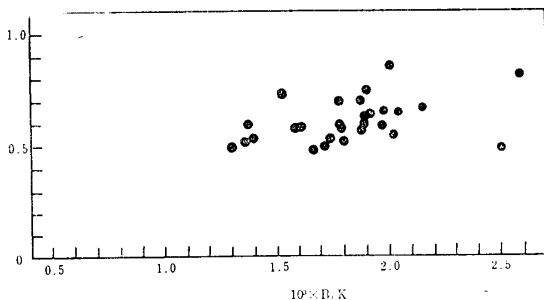


Fig. 6-2 Relation between b and B of Ba ion

は B で示されるから, b および B との関係を知るために, チタンおよびバリウムの値を図 6・1 および図 6・2 にプロットする. 図 6・1 よりチタンは $0 < b < 0.5$, $0.5 \times 10^3 K < B < 2.1 \times 10^3 K$ の範囲に散在し, B の方が b よりばらつきが大きく, 横に長い形をしている. 一方バリウムは図 6・2 より $0.4 < b < 0.8$, $1.3 \times 10^3 K < B < 2.6 \times 10^3 K$ の範囲に点在し, チタンと比べて b の値が大きく, 割合にまとまっている. これはチタンと比べてバリウムの方が, 組成の相違によって余り b および B が変わらないことを示している. またチタンよりバリウムの方が溶出速度が大きく

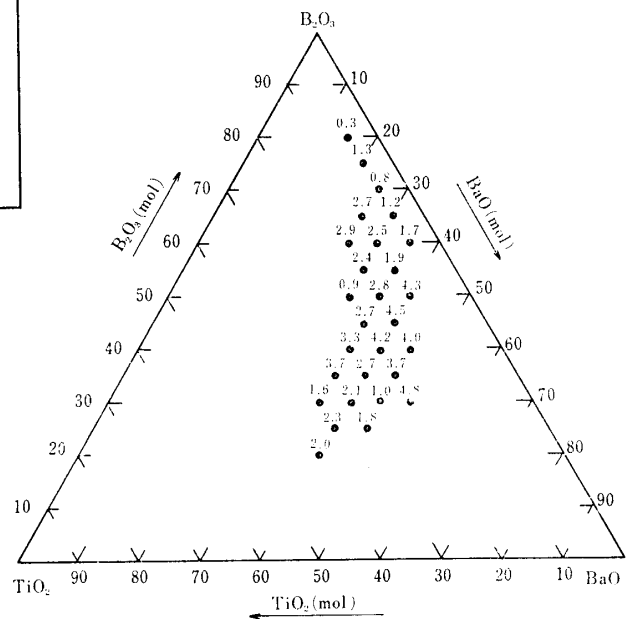


Fig. 7-1 Diagram of $b \times 10$ of Ti ion

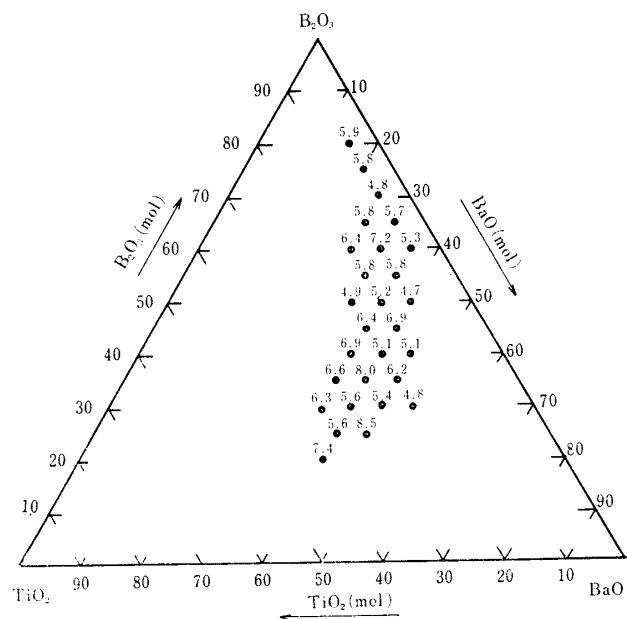


Fig. 7-2 Diagram of $b \times 10$ of Ba ion

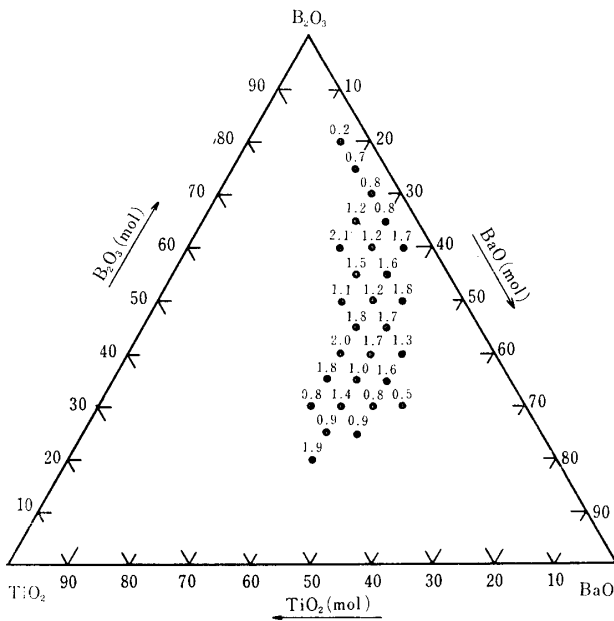


Fig. 8-1 Diagram of apparent energy of dissolution of Ti ion

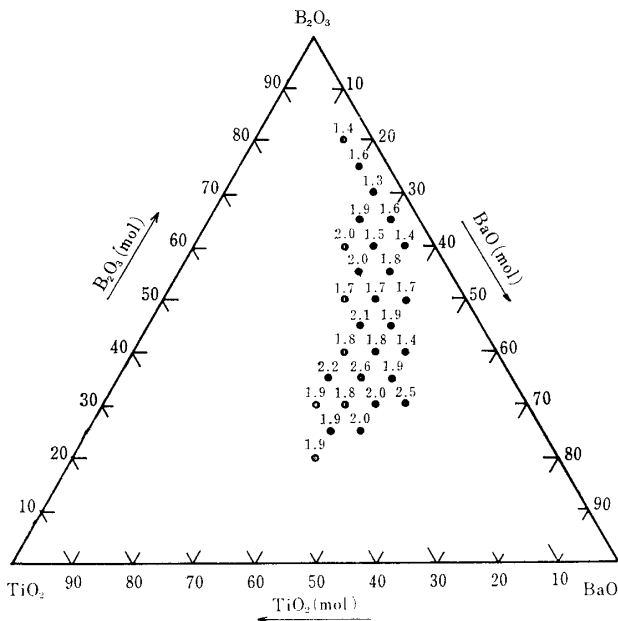


Fig. 8-2 Diagram of apparent wergy of dissolution of Ba ion

溶出エネルギーも大略大きいことがわかる。よってこの系のガラス中のチタンおよびバリウムは、まったく異なった状態にあると考えられる。

次に *b* および *B* と組成との関係を知るために、チタンおよびバリウムの *b* の値を図 7・1 および図 7・2 に、チタンおよびバリウムの *B* の値を図 8・1 および図 8・2 に示す。図 7・1 よりチタンの *b* は BaO

を多く含む組成において値が大きく、B₂O₃, TiO₂ を多く含む組成において少し小さな値となっている。しかしガラス全体について平均値は0.25である。一方図 7・2 よりバリウムの *b* は no 36, no 37, no 44 および no 55 のガラスを除けば、組成の違いによっても大きな差がなく、組成との関連性は見あたらず、平均値は0.60である。

図 8・1 よりチタンの *B* は組成の違いによって大きな差があるが、組成との関連性は見あたらぬ。一方、図 8・2 よりバリウムの *B* は、B₂O₃ が多く、TiO₂ が少ない組成において少し小さな値をとっているが、チタンと同様に顕著な組成との関連性は見あたらぬ。

4) チタンおよびバリウムの溶出量と組成との関係

a) BaO を一定にした場合

BaO を一定にした場合、チタンおよびバリウムの溶出量と B₂O₃ との関係を図 9・1 および図 9・2 に示す。図 9・1 および図 9・2 より、チタンもバリウムも両方、溶出量は B₂O₃ の mol 数の増加とともに急激に増加し、TiO₂ の mol 数の増加とともに急激に減少している。これは TiO₂ が Net work former⁷⁾ で耐水性を良くする効果があることを示している。したがって、BaO を一定に保った場合、TiO₂ の方が B₂O₃ より耐水性を増すのに良い効果を及ぼ

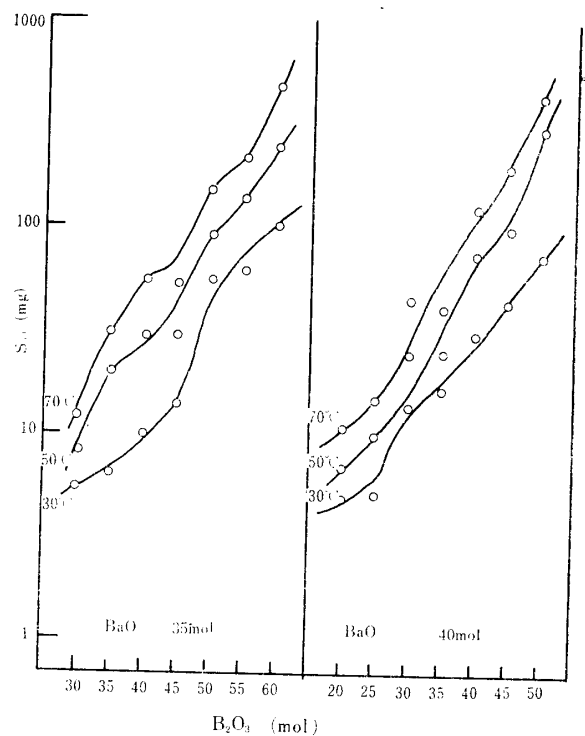
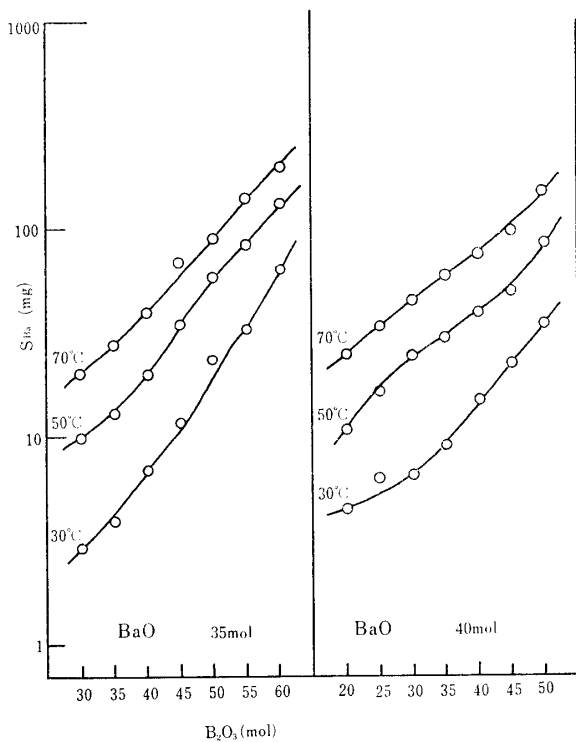
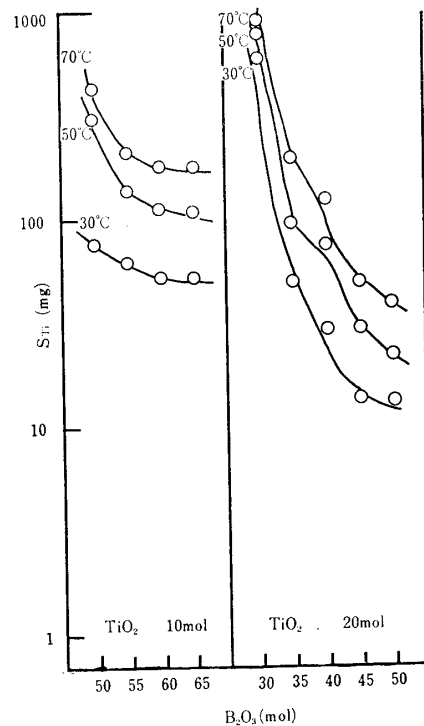


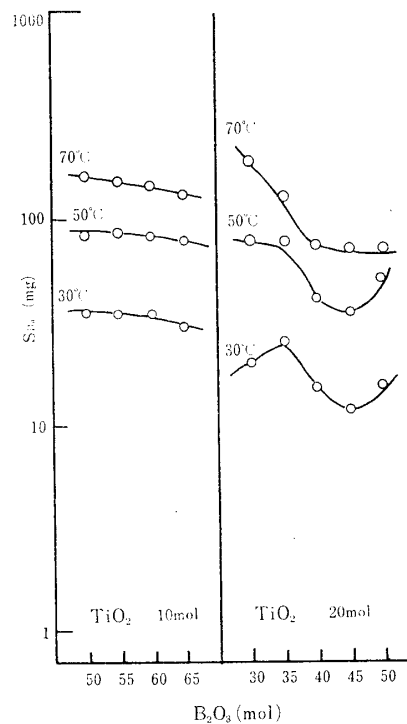
Fig. 9-1 Relation between S_{Ti} and mol of B₂O₃

Fig. 9-2 Relation between S_{Ba} and mol of B_2O_3 Fig. 10-1 Relation between S_{Ti} and mol of B_2O_3

すと考えられる。

b) TiO₂ を一定にした場合

TiO₂ を一定にした場合、チタンおよびバリウムの溶出量と B₂O₃ との関係を図10・1および図10・2に示す。図10・1からわかるように、チタン溶出量は TiO₂ 20 mol の場合、B₂O₃ の mol 数の増加とともに急激に減少し、BaO の mol 数の増加とともに急激に増加している。TiO₂ が 10 mol の場合も同様であるが、B₂O₃ の mol 数の増加に対する溶出量の減少量が少なくなっている。これは TiO₂ の mol 数が 10 mol と小さいため、TiO₂ の耐水性効果が十分に発揮されていないためと思われる。一方、図10・2を見ると、バリウム溶出量は、TiO₂ が 10 mol の場合、B₂O₃ の mol 数の増加とともにごくわずかに減少している。これも TiO₂ の mol 数が小さいためと思われる。TiO₂ が 20 mol の場合、バリウム溶出量は各温度において、それぞれ B₂O₃ 45 mol に極小値があり、30°C においては B₂O₃ 35 mol に極大値がある。このように温度によって少し異なった変化をしているが、バリウム溶出量は、大略 B₂O₃ の mol 数の増加とともに減少し、BaO の mol 数の増加とともに増加しているといえる。したがって TiO₂ を一定に保った場合、B₂O₃ の方が BaO より耐水性を増すのに良い効果を及ぼすと考えられる。

Fig. 10-2 Relation between S_{Ba} and mol of B_2O_3

c) log S

溶出挙動を全体的にながめてみるために、溶出時間 80分、溶出温度 30°C および 70°C におけるチタンおよびバリウムの log S の値を図 11・1、図 11・2、図 11・3 および図 11・4 にそれぞれ示す。図 11・1～11・4 からわかるように、チタンおよびバリウムの log S は B₂O₃ と BaO の mol 数が増えるにしたがって大きくなっている。反対に TiO₂ が多くかつ適当に B₂O₃ が含まれている組成においては小さな値をとっている。よって no 18, no 23, no 24 および no 44 の組成のガラスは、耐水性に秀れ安定したガラスと

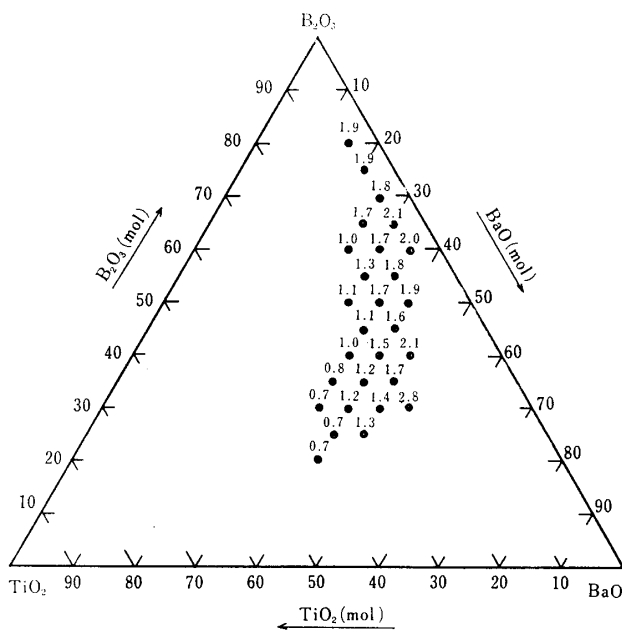


Fig. 11-1 Diagram of log S_{Ti} (30°C, 80 min)

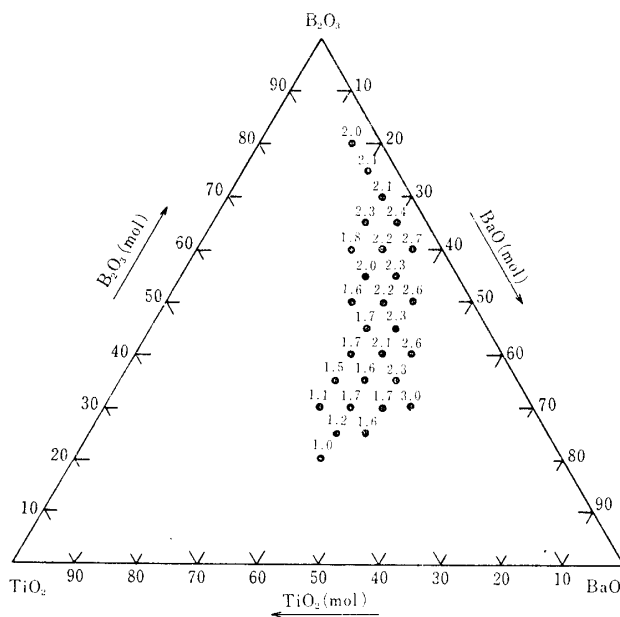


Fig. 11-2 Diagram of log S_{Ti} (70°C, 80 min)

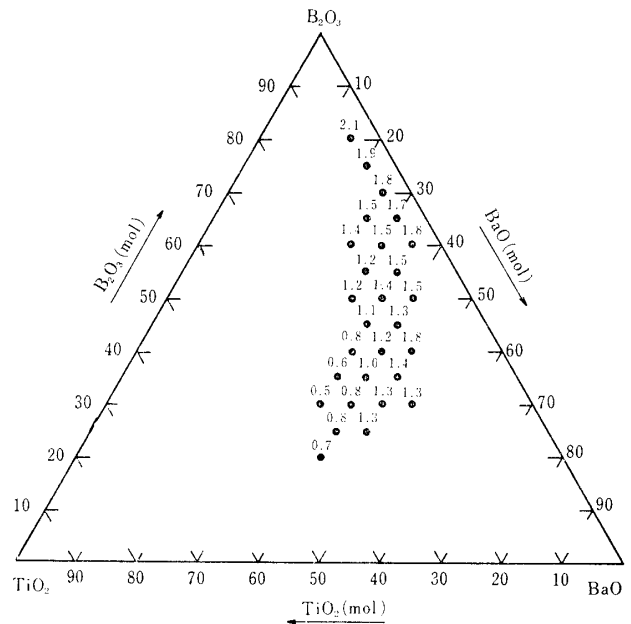


Fig. 11-3 Diagram of log S_{Ba} (30°C, 80 min)

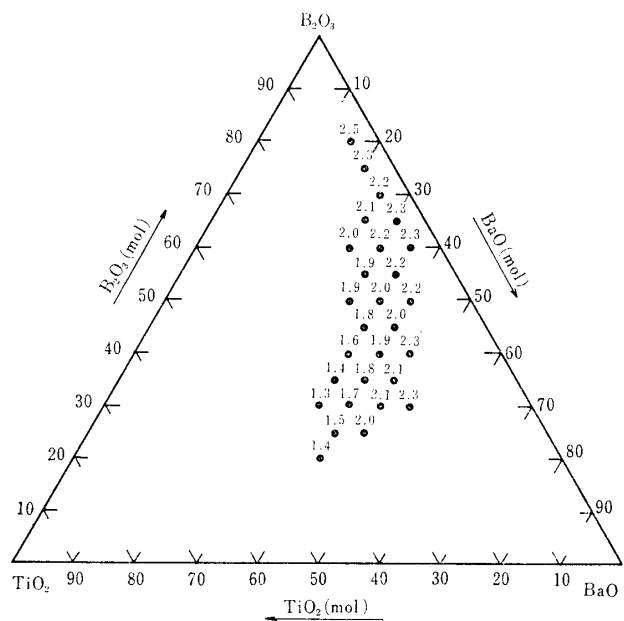


Fig. 11-4 Diagram of log S_{Ba} (70°C, 80 min)

いえる。これは Ti⁴⁺ イオンが Net work former である B³⁺ イオンと強く結合しあって安定したガラスを形成しているためと思われる。したがって B³⁺ イオンは純然たる N.W.F であるが、Ti⁴⁺ イオンも N.W.F であるといえる。また Ba²⁺ イオンは Net work modifier⁶⁾ であり、このガラスにおいて耐水性を増す効果をもたらしていない。

d) 4S

同じ組成におけるチタンとバリウムの溶出量の違い

を知るために、溶出時間80分、溶出温度 30°C および 70°C におけるチタン溶出量とバリウム溶出量との差、すなわち $\Delta S = S_{Ti} - S_{Ba}$ を図12・1および図12・2に示す。図12・1からわかるように 30°C、80分ではガラス化範囲の中央部分においてチタン溶出量の方がバリウム溶出量よりも大きく、 B_2O_3 の mol 数が少ない組成においては ΔS が小さくなっている。また B_2O_3 の mol 数がきわめて多い組成ではバリウム溶出量の方がチタン溶出量よりも大きくなっている。図

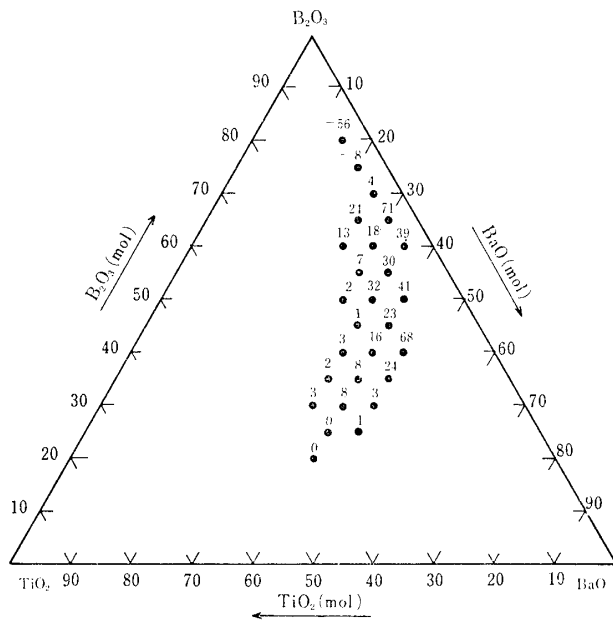


Fig. 12-1 Diagram of ΔS (30°C, 80 min)

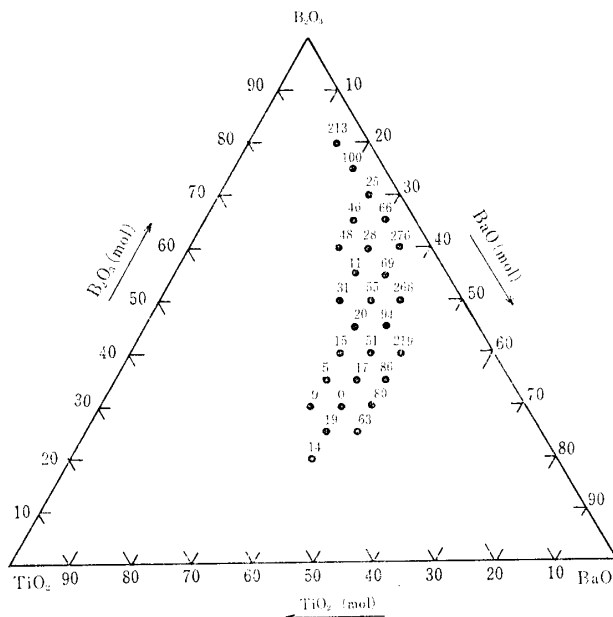


Fig. 12-2 Diagram of ΔS (70°C, 80 min)

12・2からわかるように70°C、80分では、チタン溶出量がバリウム溶出量よりも大きい範囲が30°C、80分の場合より狭くなっている。また、 B_2O_3 の mol 数が多い組成および少ない組成においては、バリウム溶出量の方がチタン溶出量よりも大きくなっている。大略溶出温度が低いときはチタン溶出量の方がバリウム溶出量よりも大きく、溶出温度が高くなるとバリウム溶出量の方がチタン溶出量よりも大きくなる傾向があるといえる。

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 - TiO_2 - BaO 系ガラスを作り、これらのガラスより水中に溶出するチタンイオンおよびバリ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) チタン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、チタンイオン溶出式を次のように定めることができる。

$$S_{Ti} \propto t^{\frac{1}{4}}$$

またチタン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、組成により少しばらつきがあるが、平均値として $1.27 \times 10^3 K$ である。

2) バリ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、バリウムイオン溶出式を次のように定めることができる。

$$S_{Ba} \propto t^{\frac{3}{5}}$$

またバリ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、ガラス全体について大体一定で $1.87 \times 10^3 K$ である。

3) B_2O_3 - TiO_2 - BaO 系ガラスより水中へ溶出するチタンイオンおよびバリウムイオンの b および B はかなり異なり、この系のガラス中のチタンおよびバリウムはまったく異なった状態にある。またチタンイオンおよびバリウムイオンの b および B と組成との関連性は見あたらない。

4) B_2O_3 - TiO_2 - BaO 系ガラスの耐水性に最も良い効果を及ぼすのは TiO_2 であり、 B_2O_3 がこれ

B_2O_3 - TiO_2 - BaO 系ガラスより水中へ溶出するチタンイオンおよびバリウムイオンの挙動 (75) 75

に次ぎ, BaO が最も効果が悪い.

5) B_2O_3 - TiO_2 - BaO 系ガラスにおいて, ガラス番号18, 23, 24および44のガラスは耐水性がすぐれている.

参 考 文 献

1) P. L. Baynton: Am. Electrochem. Soc., 104, 24

(1967)

2) J. D. Makenzie.: J. Am. Ceram. Soc., 47, 211 (1964)

3) 上野景平: キレート滴定法, 南江堂 (1969)

4) 矢田部俊一: 窒協 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

(昭和48年4月2日受理)