め、組織が緻密になり、食塩自体が抵抗体となって拡散が阻止されるものと考えられる。したがって食塩含有率 50% の混合物では珪砂の粒度配合が変わっても、大きな変化は認められなくなる。珪砂微粒および食塩含有率が小さい荒い組織では、気孔率が大となると拡散恒数が増す。

V. 総 括

不溶性物質（珪砂粉）と溶解性物質（食塩粉）の混合物の水に対する溶出現象を研究して次の結果を得た。

(1) 未溶解率 $(M_{\infty} - M_t)/M_{\infty}$ の対数値は時間と共に直線的に減少し、溶出現象が拡散過程として近似的に取扱うことができることを示した。

(2) 不溶性物質の粒度配合組織によって拡散恒数は異なり微粒が増すと空隙が緻密となって拡散恒数は著しく低下する。溶解性物質含有量が低い程この傾向は強い。

(3) 溶解性物質の含有量を増すと、それ自体が抵抗体となって拡散恒数が低下する。しかも不溶性物質の粒

度配合による影響が減ずる。

(4) 溶解性物質の含有量および不溶性物質の微粒含有量が少ない混合物は比較的荒い組織を有し、この場合は拡散恒数に対する気孔率の依存性が強く、気孔率を増す程拡散恒数は大となる。

以上混合物の溶解現象をある程度明らかにしたが、混合度の溶解過程に対する影響、および時間経過に対する混合物組織の変化さらに拡散恒数と微細空隙組織との関係等は今後の研究にまたなければならない。

本研究を行うにあたり、境野照雄助教授並びに実験の一部を援助下さった神田浩氏、小出健二氏、木村脩七氏および秋田育男氏に謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 森谷太郎、赤尾洋二、田丸貞美、溶解度の異なる混合物の溶解過程（粉体混合物の諸性質に関する研究、第1報）化学関係学会連合、秋季研究発表大会講演要旨集（1958）、p. 14

(12/8/60 受付)

溶解度の異なる粉体から成る混合物 (珪砂—炭酸ソーダ系) の溶解過程 粉体混合物の溶解現象に関する研究 (第2報)

森 谷 太 郎・矢 田 部 俊 一
(東京工業大学・山口大学工学部)

The Dissolving Process into Water for the Mixture of Powdered Substances with Different Solubilities (SiO_2 - Na_2CO_3 System)

The Studies on the Dissolving Phenomena of Powdered Mixture, Part II

By Taro MORIYA, Shun-ichi YATABE

(Tokyo Institute of Technology) (The Faculty of Engineering, Yamaguchi University)

Abstract

A dissolving phenomenon of the mixed system (SiO_2 - Na_2CO_3 system) has been studied in this experiment. Thirty two kinds of mixed system were prepared by mixing the fixed amounts, e.g. Ag ($A=2, 4, 6, 8$), of Na_2CO_3 (Anhydrous) of constant meshes (40~80, 120~150 mesh) with (10-A) g of SiO_2 of constant meshes (20~30, 35~60, 60~80, 80~120 mesh). Each mixture in the state of complete mixing was put into water in a special vessel. The amounts of Na_2CO_3 which dissolved into 1 l H_2O at a constant temperature, 40°C, for fixed times, 1, 2, 3 and 4 minutes, were determined by titrating with 0.01 N HCl.

As described in the previous paper¹⁾, the relation between the amounts of dissolved Na_2CO_3 and the time was expressed by the following experimental formula,

$$\log(1 - M_t/M_{\infty}) = Bt,$$

M_t : Amounts of dissolved Na_2CO_3 at time t ,

M_{∞} : Amounts of Na_2CO_3 which is able to dissolve.

An agreement of the experimental results with this formula was examined by the analysis of variance. It was found that the dissolving phenomenon can be considered as a diffusion process with an apparent diffusion constant.

As $-B$ in the formula is regarded as a diffusion rate of Na_2CO_3 , it can be used as

a measure of the dissolving phenomenon. The relations between $-B$ and the weights of Na_2CO_3 in the mixed system are shown in Fig. 1 and Fig. 2, which show that the dissolving rate of Na_2CO_3 decreases with increasing the weights of Na_2CO_3 .

Eight experimental formulae showing the relations among $-B$, the volume percentage of each constituent, and the porosity of the mixture were obtained by the regression analysis, and from these equations it was found that the volume percentage of Na_2CO_3 gives a negative factor but the porosity a positive factor to the dissolving rate, and the volume percentage of SiO_2 gives a negative factor, with the exception of the case of SiO_2 20~30 mesh.

The value of B calculated by the use of Eq. (4.3.4) and the observed value of B were found to be in good agreement (Table 10 and 11). From this results, it was ascertained that $-B$ satisfies the additivity relationship in reference to the volume percentage of Na_2CO_3 , the volume percentage of SiO_2 and the porosity as follows;

$$-B = L[\text{Na}_2\text{CO}_3] \text{ volume}\% + N[\text{SiO}_2] \text{ volume}\% + L[\text{Porosity}]$$

$$L = 0.0648 - 0.00250x - 0.000392y + 0.0000138xy$$

$$N = 0.0380 - 0.00104x - 0.000247y + 0.0000064xy$$

$$M = -0.0226 + 0.00085x + 0.000169y - 0.0000051xy$$

$$x: \text{mean SiO}_2 \text{ mesh}, y: \text{mean Na}_2\text{CO}_3 \text{ mesh.}$$

(1) Taro MORIYA, Yoji AKAO and Sadami TAMARU, *J. Ceram. Assoc. Japan*,

69 [7] 202-208 (1961)

I. 緒 言

前報¹⁾にのべたように、粉体の混合系の種々の性質を研究することは、多くの窯業材料が粉体の混合物であるということから見て重要な問題である。本研究では、混合系の溶出現象を研究するために、難溶性物質として、珪砂を、易溶性物質として、無水炭酸ソーダを用い、珪砂および炭酸ソーダの粒度、重量を変化させて 32 種の混合系を作り、これらのおのおのを完全混合状態になるように一定容器に入れ、この混合系より 40°C に保たれた水への、炭酸ソーダの溶出現象の実験を行った。

そしてこの溶出現象が、拡散過程として近似的に取扱いうることが前報¹⁾に示されているが、本報では 3 元配置分割法の溶出実験を計画し、結果を分散分析法を用いて検討して上のことを確認し、さらに混合系の溶出速度が、構成物質の体積百分率および気孔率の 3 成分に関して加成性の成立することを明らかにした。

II. 実験方法と実験結果

32 種の混合系を一定粒度 (40~80, 120~150 メッシュ) (以下メッシュは Tyler System とする) の Na_2CO_3 (無水) ag ($a=2, 4, 6, 8$) と一定粒度 (20~30, 35~60, 60~80, 80~120 メッシュ) の SiO_2 $(10-a)g$ とより作った。そして混合系の性質は、混合状態に非常に影響されるので、これらの混合系のおのおのを出来るだけ完全混合状態になるように、前報¹⁾図一 2 に示したような外径 3.00 cm, 内径 2.63 cm, 高さ約 20 cm で、底面に、120 メッシュの金網のはられたガラス筒に入れ、40°C に保たれた 1 l の H_2O の満されているビーカー中に、ガラス筒を水面に垂直に、かつ混合系の上面が水面に一致するように挿入し、 H_2O をかきまぜながら挿入後、1, 2, 3, 4 分ごとに毎回約 3 cc の液体をビーカーより取

り出し、この 2 cc を 0.01 N HCl でメチルオレンジを指示薬として、 H_2O へ溶出する Na_2CO_3 を滴定により定量した。約 3 cc を 4 回 1 l の液体より取り出す程度では液量の変化を無視することにする。そして本研究では Na_2CO_3 重量 (P) を一次因子とし、 SiO_2 粒度 (Q) を二次因子とし、時間 (R) を三次因子とする。繰返し 2 回の三元配置分割法として実験を行った。さらに Na_2CO_3 (40~80, 120~150 メッシュ) 10 g のみの均一系の場合も同様な実験を繰返し 3 回行った。以上の実験結果を表一に示す。

Table 1. Dissolved Na_2CO_3 weight(g)/1000 cc H_2O .
(I) Na_2CO_3 40~80 mesh + SiO_2

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 2 g + SiO ₂ 8 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	1.267	1.323	1.042	0.986	0.429	0.901	0.141	0.169
2	1.605	1.661	1.382	1.323	1.238	1.182	0.310	0.282
3	1.718	1.774	1.605	1.548	1.408	1.380	0.451	0.422
4	1.830	1.887	1.690	1.690	1.521	1.492	0.563	0.507

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 4 g + SiO ₂ 6 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	1.548	1.521	1.408	1.464	0.957	0.986	0.676	0.704
2	2.111	2.168	1.971	2.056	1.547	1.605	1.014	1.042
3	2.506	2.619	2.281	2.393	1.830	1.915	1.239	1.295
4	2.815	3.097	2.534	2.760	2.112	2.168	1.380	1.464

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 6 g + SiO ₂ 4 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	1.633	1.661	1.549	1.605	1.239	1.183	0.986	0.957
2	2.393	2.422	2.112	2.196	1.690	1.633	1.267	1.295
3	2.872	2.985	2.591	2.647	2.084	1.999	1.408	1.436
4	3.351	3.435	2.957	3.041	2.337	2.253	1.521	1.577

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 8 g + SiO ₂ 2 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	1.915	1.917	1.774	1.718	1.380	1.408	0.788	0.760
2	2.534	2.619	2.309	2.337	1.830	1.887	1.380	1.436
3	3.041	3.154	2.816	2.900	2.253	2.309	1.830	1.858
4	3.379	3.520	3.154	3.210	2.534	2.619	2.027	2.084

Time(min)	Na ₂ CO ₃ 10 g		
	1	2	3
1	1.943	1.971	1.999
2	3.689	3.520	3.632
3	4.871	4.956	5.069
4	6.050	5.913	6.195

(II) Na₂CO₃ 120~150 mesh+SiO₂

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 2 g+SiO ₂ 8 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	0.957	0.986	0.845	0.873	0.563	0.563	0.422	0.394
2	1.295	1.323	1.154	1.126	0.845	0.873	0.788	0.732
3	1.521	1.577	1.352	1.380	1.042	1.014	1.014	0.985
4	1.689	1.774	1.464	1.492	1.183	1.211	1.126	1.098

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 4g+SiO ₂ 6 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	1.520	1.549	1.014	1.042	0.619	0.591	0.591	0.563
2	2.393	2.422	1.521	1.577	0.873	0.901	0.788	0.817
3	2.872	2.900	1.971	2.084	1.042	1.098	0.901	0.957
4	3.238	3.295	2.253	2.337	1.155	1.211	0.986	1.014

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 6 g+SiO ₂ 4 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	1.802	1.858	1.323	1.295	0.760	0.788	0.648	0.676
2	2.731	2.788	1.999	1.971	0.986	0.957	0.901	0.929
3	3.801	3.830	2.619	2.564	1.155	1.211	1.042	1.014
4	4.224	4.421	3.097	2.957	1.267	1.323	1.126	1.211

SiO ₂ mesh Time(min)	Na ₂ CO ₃ 8 g+SiO ₂ 2 g							
	20~30		35~60		60~80		80~120	
1	2.112	2.084	1.436	1.492	1.295	1.267	1.070	1.126
2	3.435	3.464	2.393	2.450	1.830	1.887	1.492	1.549
3	4.562	4.618	3.097	3.182	2.196	2.225	1.690	1.746
4	5.042	5.153	3.492	3.576	2.393	2.478	1.802	1.887

Time(min.)	Na ₂ CO ₃ 10 g		
	1	2	3
1	3.661	3.942	3.801
2	5.660	5.660	5.744
3	7.265	7.321	7.349
4	8.110	8.391	8.166

また以上の結果を補正するために、上記の混合系の構成物質中Na₂CO₃ (40~80, 120~150 メッシュ) をそれぞれ SiO₂ (40~80, 120~150 メッシュ) で置きかえ、これと SiO₂ (20~30, 35~60, 60~80, 80~120メッシュ) との混合系のおのおのを外径 1.68 cm, 内径 1.41 cm, 高さ約 20 cm で、底面に 120 メッシュの金網のはられた、上と同様なガラス筒に出来るだけ完全混合状態になるように入れて、飽和 Na₂CO₃ 水溶液(比重 1.233 g/cc) を混合系全体がちょうど湿されるようになるまで (約 3~4 cc) 入れて、上と同様に 40°C に保たれた 1 l の H₂O へ溶出する Na₂CO₃ を、ガラス筒を 1 l のビーカーに上の場合と同様に挿入した後 0.5, 1, 1.5, 2 分ごとに滴定により定量した。しかしこの場合は実験の範囲を狭くした。以上の実験結果を表一2に示す。

Table 2. Dissolved Na₂CO₃ weight(g)/1000 cc H₂O

SiO ₂ 40~80 mesh, 2 g								
+SiO ₂ 8 g, mesh	20~30		35~60		60~80		80~120	
+Na ₂ CO ₃ aq. soln. (1.233 g/cc)cc	3.0		3.8		3.6		3.4	
Time(min)								
0.5	0.162	0.134	0.189	0.216	0.081	0.109	0.079	0.105
1.0	0.242	0.215	0.269	0.296	0.135	0.135	0.134	0.134
1.5	0.323	0.350	0.323	0.377	0.135	0.161	0.135	0.159
2.0	0.377	0.404	0.350	0.404	0.162	0.189	0.160	0.187
SiO ₂ 40~80 mesh, 8 g								
+SiO ₂ 2 g, mesh	20~30		35~60		60~80		80~120	
+Na ₂ CO ₃ aq. soln. (1.233 g/cc)cc	2.3		4.3		3.0		3.2	
Time(min)								
0.5	0.081	0.108	0.135	0.108	0.108	0.081	0.105	0.075
1.0	0.162	0.162	0.189	0.216	0.162	0.162	0.161	0.163
1.5	0.189	0.216	0.243	0.269	0.189	0.216	0.187	0.212
2.0	0.216	0.216	0.269	0.269	0.189	0.243	0.188	0.240
SiO ₂ 120~150 mesh, 2 g								
+SiO ₂ 8 g mesh	20~30		35~60		60~80		80~120	
+Na ₂ CO ₃ aq. soln. (1.233 g/cc)cc	2.6		3.5		3.8		3.9	
Time(min)								
0.5	0.162	0.135	0.162	0.162	0.135	0.108	0.134	0.109
1.0	0.189	0.189	0.162	0.189	0.189	0.162	0.185	0.161
1.5	0.189	0.216	0.189	0.216	0.189	0.162	0.187	0.162
2.0	0.216	0.243	0.243	0.216	0.216	0.243	0.214	0.240
SiO ₂ 120~150 mesh, 8 g								
+SiO ₂ 2 g mesh	20~30		35~60		60~80		80~100	
+Na ₂ CO ₃ aq. soln. (1.233 g/cc)cc	3.3		4.0		3.5		3.6	
Time(min)								
0.0	0.162	0.162	0.189	0.162	0.108	0.081	0.108	0.082
1.0	0.162	0.189	0.216	0.162	0.135	0.135	0.134	0.134
1.5	0.189	0.189	0.216	0.189	0.135	0.162	0.132	0.160
2.0	0.189	0.216	0.242	0.269	0.125	0.162	0.135	0.161

以上の混合系より、Na₂CO₃ の H₂O への溶出現象は混合系の構成物質の粒度、重量百分率により定められると考えるよりも構成物質、すなわち Na₂CO₃, SiO₂ の体積百分率および気孔率により定められると考える方がより適当と思われるので、上記の混合系 10 g の体積を測定し、測定値を表一3に示し、Na₂CO₃ の比重 2.53 g/cc, 珪砂の比重 2.65 g/cc より求めた。Na₂CO₃, 珪砂体積百分率および気孔率を表一4に示す。

Table 3. Volume of mixed system 10 g (cc)

(I) Na ₂ CO ₃ 40~80 mesh+SiO ₂				
Na ₂ CO ₃ weight g	2	4	6	8
SiO ₂ mesh				
20~30	8.3	9.6	11.4	13.9
35~60	8.6	10.2	12.0	14.0
60~80	9.0	10.7	12.4	14.2
80~120	9.5	11.1	13.0	14.4
(II) Na ₂ CO ₃ 120~150 mesh+SiO ₂				
Na ₂ CO ₃ weight g	2	4	6	8
SiO ₂ mesh				
20~30	7.6	9.0	11.1	13.7
35~60	8.3	9.6	11.5	14.0
60~80	8.7	10.2	12.0	14.3
80~120	9.0	10.6	12.6	14.6

Table 4. Volume % and porosity of mixed system.
 $[Na]$: Na_2CO_3 volume%, $[Si]$: SiO_2 volume %, $[P]$: Porosity

(I) Na_2CO_3 40~80 mesh+ SiO_2									
SiO ₂ mesh	20~30			35~60			60~80		
	$[Na]$	$[Si]$	$[P]$	$[Na]$	$[Si]$	$[P]$	$[Na]$	$[Si]$	$[P]$
Na ₂ CO ₃ weight g									
2	9.5	36.3	54.1	9.2	35.1	55.7	8.7	33.5	57.6
4	16.5	23.6	59.9	15.5	22.2	62.3	14.8	21.5	63.8
6	20.8	13.2	66.0	19.8	13.5	66.2	19.1	12.1	67.8
8	22.7	5.4	71.8	22.6	5.4	72.0	22.3	5.3	72.4
(II) Na_2CO_3 120~150 mesh+ SiO_2									
SiO ₂ mesh	20~30			35~60			60~80		
	$[Na]$	$[Si]$	$[P]$	$[Na]$	$[Si]$	$[P]$	$[Na]$	$[Si]$	$[P]$
Na ₂ CO ₃ weight g									
2	10.3	39.7	49.9	9.5	36.4	54.1	9.1	34.7	56.2
4	17.6	25.1	57.3	16.5	23.6	59.9	15.5	22.2	62.3
6	22.0	13.6	64.4	21.5	13.5	65.0	19.8	12.6	67.7
8	23.1	5.5	71.4	22.6	5.4	72.0	22.1	5.3	72.6

III. Na_2CO_3 の溶出量の理論的及び数理

統計的解析

1) Na_2CO_3 の溶出量と時間との関係式 Na_2CO_3 と SiO_2 との混合系から, Na_2CO_3 の H_2O への溶出量と時間との間に前報¹⁾ 式 (7) に示されるような次の近似式が成立する.

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} l^2 D m t \dots \dots \dots (3.1.1)$$

ここに M_t : 時間 t における溶出量

M_∞ : 溶出可能な量

D : 拡散恒数

$$m = \frac{\pi^2}{4 l^2}$$

l : 試料の高さ

$$\therefore \log \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = A + Bt$$

ここに $A = \log \frac{8}{\pi^2}$

$$B = -\frac{\pi^2}{2.3 \times 4 l^2 D}$$

A の値は約 -0.091 であるが, 上式は前報¹⁾ に示したようなモデルと仮定よりえられた近似式であるから, $t=0$ のとき $M_t=0$ という明白な条件を用いて, A の値をあらたに求めるべきであると考えて, 上の条件よりあらたに $A=0$ をうる.

$$\therefore \log \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = Bt \dots \dots \dots (3.1.2)$$

がえられる (前報¹⁾ では $-B$ を B で示した).

2) Na_2CO_3 の溶出量の数理統計的解析 (分散分析)

Na_2CO_3 (無水) ag ($a=2, 4, 6, 8$) と $SiO_2(10-a)g$ の混合系より, Na_2CO_3 が $40^\circ C$ に保たれた H_2O $1l$ 中に, 時間の経過とともにとけ出る量を yg とすれば,

式 (3.1.2) より

$$\log \left(1 - \frac{y}{a} \right) = Bt \dots \dots \dots (3.2.1)$$

が成立すると, 前報¹⁾ と同様に予想される. 一方実験値

より $\log(1-y/a)$ を t の関数として展開すると,

$$\log \left(1 - \frac{y}{a} \right) = A + Bt + Ct^2 + \dots \dots \dots (3.2.2)$$

となるので, Na_2CO_3 の重量 (P) を一次因子, SiO_2 粒度 (Q) を二次因子, 時間 (R) を三次因子とする. $\log(1-y/a)$ の分散分析を, 各 Na_2CO_3 粒度ごとに混合系, 均一系にわけて行い, 結果を表-5, 6 に示す.

Table 5. Table of analysis of variance of mixed system

Factor	(I) Na_2CO_3 40~80 mesh+ SiO_2			(II) Na_2CO_3 120~150 mesh+ SiO_2		
	S.S.	d.f.	M.S.	S.S.	d.f.	M.S.
$P(Na_2CO_3 \text{ weight})$	2.181	3	0.727**	0.858	3	0.286**
$Q(SiO_2 \text{ mesh})$	1.599	3	0.533**	1.782	3	0.594**
$P \times Q$	1.023	9	0.114**	0.0988	9	0.0110**
e_2	0.0394	16	0.00246	0.0097	16	0.000606
$R(\text{time}) \begin{cases} l \\ q \\ c \end{cases}$	0.885	1	0.885**	0.9344	1	0.9344
	0.00273	1	0.00273	0.00247	1	0.00247
	0.000517	1	0.000517	0.000145	1	0.000145
$P \times R_l$	0.2519	3	0.0839**	0.1106	3	0.0369**
$Q \times R_l$	0.1716	3	0.0572**	0.3660	3	0.1220**
e_1	0.0519	64	0.00081	0.02823	64	0.00044

Table 6. Table of analysis of variance of single system

	(I) Na_2CO_3 40~80 mesh			(II) Na_2CO_3 120~150 mesh		
	S.S.	d.f.	M.S.	S.S.	d.f.	M.S.
l	0.1587	1	0.1587**	0.5064	1	0.5064**
res	0.000048	2	0.000024	0.001279	2	0.000640
e	0.000744	8	0.000093	0.00306	8	0.00038

IV. 考 察

1) Na_2CO_3 の溶出量と時間との関係 表-5, 6 より, 式 (3.2.2) における t の二次以上の項が非有意であることがわかる. また式 (3.2.2) の A の値を評価するために A の値を各 Na_2CO_3 重量, 各 SiO_2 粒度ごとに求めて, 表-7 に示す.

表-7 から 2, 3 の例外を除き A の値は $|A| < 0.1$ を満足するから, $A=0$ と見なして混合系, 均一系いずれも式 (3.1.2) を満足することがわかる. すなわち Na_2CO_3 は時間の経過とともに, 式 (3.1.2) に従って溶出するので, Na_2CO_3 の溶出現象を前報¹⁾ と同様に近似的に拡散過程として取扱いうることがわかる. そして時間の一次の勾配は $P \times R_l$ (Na_2CO_3 の重量と時間の一次傾

Table 7. Value of A^*

SiO ₂ mesh Na ₂ CO ₃ weight(g)	Na ₂ CO ₃ 40~80 mesh				Na ₂ CO ₃ 120~150 mesh			
	20~30	35~60	60~80	80~120	20~30	35~60	60~80	80~120
2	-0.243	-0.150	-0.165	-0.002	-0.080	-0.135	-0.067	-0.027
4	-0.080	-0.108	-0.076	-0.052	-0.041	-0.050	-0.059	-0.060
6	-0.069	-0.079	-0.062	-0.065	-0.015	-0.040	-0.040	-0.042
8	-0.082	-0.072	-0.055	-0.023	-0.034	-0.014	-0.054	-0.054
10		+0.009				-0.014		

【* A is constant term in eq. (3.2.2)】

Table 8. Value of $B^*(\text{min}^{-1})$

SiO ₂ mesh Na ₂ CO ₃ weight g	(I) Na ₂ CO ₃ 40~80 mesh + SiO ₂				(II) Na ₂ CO ₃ 120~150 mesh + SiO ₂			
	20~30	35~60	60~80	80~120	20~30	35~60	60~80	80~120
2	-0.228	-0.169	-0.114	-0.034	-0.196	-0.115	-0.083	-0.085
4	-0.126	-0.092	-0.064	-0.036	-0.174	-0.082	-0.027	-0.020
6	-0.074	-0.056	-0.038	-0.017	-0.136	-0.067	-0.016	-0.014
8	-0.042	-0.038	-0.029	-0.028	-0.105	-0.063	-0.027	-0.016
10		-0.103				-0.184		

* B is coefficient of t in eq. (3.2.2)

Table 9. Value of $B_0^*(\text{min}^{-1})$

SiO ₂ 8 g, mesh	SiO ₂ 40~80 mesh, 2 g				SiO ₂ 120~150 mesh, 2 g			
	20~30	35~60	60~80	80~120	20~30	35~60	60~80	80~120
	-0.021	-0.012	-0.005	-0.004	-0.008	-0.005	-0.006	-0.005
SiO ₂ 2 g, mesh	SiO ₂ 40~80 mesh				SiO ₂ 120~150 mesh, 2 g			
	20~30	35~60	60~80	80~120	20~30	35~60	60~80	80~120
	-0.013	-0.008	-0.008	-0.008	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004

* B_0 is coefficient of t in eq. (3.2.2)

向との交互作用), $Q \times R_i$ が有意であるから, Na_2CO_3 の重量, SiO_2 の粒度により異なる. すなわち溶出過程の様子が 32 種の混合系のおおのについて異なる.

2) $-B$ と Na_2CO_3 重量及び SiO_2 粒度との関係

いま溶出量が, 溶出可能な量の $1/2$ となる時間を $t_{1/2}$ とすれば式 (3.1.2) より

$$t_{1/2} = 0.693 / (-B) \dots \dots \dots (4.2.1)$$

であるから, $-B$ が大きいほど $t_{1/2}$ が小になる. すなわち, 溶出速度が大きいから, 前報¹⁾と同様に見掛けの拡散恒数 $-B$ を混合系より Na_2CO_3 の H_2O への溶出現象の尺度に用いることが出来る. そして表-5 より B の値は $P \times R_i$, $Q \times R_i$ が有意であるから, Na_2CO_3 の重量 (P), SiO_2 粒度 (Q) により異なるので, 直交分解により B の値をおおの Na_2CO_3 重量, 各 SiO_2 粒度ごとに求め, 表-8 に示す. さらに, 混合系の B の値を補正するために表-2 に示した実験値より求めた B_0 を, 表-9 に示す (B_0 の値は, B の値に比べて小で値も大体等しい. B_0 の値は, 32 種の混合系に全部えられていないので, 補正には平均値を用いた). 表-8 に示した $-B$ と Na_2CO_3 の重量および SiO_2 粒度との関係を知るために Na_2CO_3 60~80 メッシュ, Na_2CO_3 120~150 メッシュごとに, SiO_2 粒度をパラメーターとして, $-B$ と Na_2CO_3 の重量との関係を図-1, 図-2 に示す.

この図より同じ粒度の Na_2CO_3 , , 同じ粒度の SiO_2 では, 混合系の Na_2CO_3 の重量増加とともに大体 $-B$

が小になっている. また同じ粒度の Na_2CO_3 , 同じ重量の Na_2CO_3 では SiO_2 粒度が小になるほど $-B$ が小になる. すなわち溶出速度がおそくなっていることがわかる. また Na_2CO_3 40~80 メッシュ, Na_2CO_3 120~150 メッシュいずれの場合も, Na_2CO_3 の重量が小であるほど各 SiO_2 粒度ごとの $-B$ の値の相異が大きく Na_2CO_3 の重量増加とともにそれらの相異が小になる. すなわち, Na_2CO_3 の重量が少く SiO_2 の重量が多いほど溶出速度にたいする SiO_2 の粒度の影響が大きく, Na_2CO_3 の重量が多く, SiO_2 の重量の少ないほど SiO_2 の粒度の影響が小さくなる. 特に Na_2CO_3 40~80 メッシュの場合は, Na_2CO_3 の重量が 8 g になると各 SiO_2 粒度ごとの $-B$ が大体一致してくる. すなわちこの場合は, 溶出速度にたいする SiO_2 の粒度の影響がほとんどなくなる.

3) $-B$ と構成物質の体積百分率, 気孔率との関係

混合系の溶出現象を支配するのは, 構成物質の重量百分率よりも, 構成物質の体積百分率および気孔率である

Fig.1. Relation between $-B(\text{min}^{-1})$ and Na_2CO_3 weight(g) in the case of Na_2CO_3 40~80 mesh.

Fig.2. Relation between $-B(\text{min}^{-1})$ and Na_2CO_3 weight(g) in the case of Na_2CO_3 120~150 mesh.

と考えるのがより適当であると思われるので、 $-B$ と体積百分率、気孔率との関係を考察する。この場合、 B より B_0 を引いて補正した値を B とする。

$-B$ は、 Na_2CO_3 体積百分率、 SiO_2 体積百分率および気孔率に関して加成性が成立つと予想して、次式により示されると考える。

$$-B = L[\text{Na}_2\text{CO}_3]\text{volume}\% + M[\text{SiO}_2]\text{volume}\% + N[\text{Porosity}] \quad (4.3.1)$$

一方

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]\text{volume}\% + [\text{SiO}_2]\text{volume}\% + [\text{Porosity}] = 100$$

であるから (4.3.1) は

$$-B = 100N + (L - N)[\text{Na}_2\text{CO}_3]\text{volume}\% + (M - N)[\text{SiO}_2]\text{volume}\%$$

となる。ゆえに補正した B の値と表-4の体積百分率の値を用いて、 $-B$ を Na_2CO_3 体積百分率および SiO_2 体積百分率の一次式として重回帰分析により求め、 SiO_2 粒度、 Na_2CO_3 粒度ごとに、次のような8個の実験式(4.3.2)と(4.3.3)をえた。

$$\begin{aligned} & \text{I. } \text{Na}_2\text{CO}_3(40\sim 80 \text{ mesh}) + \text{SiO}_2 \\ & \left. \begin{aligned} 20\sim 30 \text{ mesh} : -B &= -0.008 [\text{Na}] \\ &+ 0.004 [\text{Si}] + 0.003 [\text{P}] \\ 35\sim 60 \text{ mesh} : -B &= -0.020 [\text{Na}] \\ &- 0.001 [\text{Si}] + 0.007 [\text{P}] \\ 60\sim 80 \text{ mesh} : -B &= -0.099 [\text{Na}] \\ &- 0.027 [\text{Si}] + 0.033 [\text{P}] \\ 80\sim 120 \text{ mesh} : -B &= -0.121 [\text{Na}] \\ &- 0.042 [\text{Si}] + 0.040 [\text{P}] \end{aligned} \right\} \quad (4.3.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{II. } \text{Na}_2\text{CO}_3(120\sim 150 \text{ mesh}) + \text{SiO}_2 \\ & \left. \begin{aligned} 20\sim 30 \text{ mesh} : -B &= -0.005 [\text{Na}] \\ &+ 0.001 [\text{Si}] + 0.004 [\text{P}] \\ 35\sim 60 \text{ mesh} : -B &= -0.018 [\text{Na}] \\ &+ 0.004 [\text{Si}] + 0.008 [\text{P}] \\ 60\sim 80 \text{ mesh} : -B &= -0.041 [\text{Na}] \\ &- 0.009 [\text{Si}] + 0.014 [\text{P}] \\ 80\sim 120 \text{ mesh} : -B &= -0.050 [\text{Na}] \\ &- 0.012 [\text{Si}] + 0.016 [\text{P}] \end{aligned} \right\} \quad (4.3.3) \\ & [\text{Na}] : \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ volume}\% \\ & [\text{Si}] : \text{SiO}_2 \text{ volume}\%, [\text{P}] : \text{Porosity} \end{aligned}$$

これらの実験式より、気孔率はつねに $-B$ が大きくなるように働く。すなわち気孔率が増すほど溶出速度が大になる。 Na_2CO_3 の体積百分率はつねに $-B$ が小になるように働く。すなわち Na_2CO_3 の体積百分率が増すと溶出速度が小になる。そして気孔率の作用も Na_2CO_3 の体積百分率の作用も、 SiO_2 粒度が小になるほど大きくなる。一方 SiO_2 の体積百分率は、 SiO_2 20~30メッシュのときのみ、 $-B$ を大きくするように働くが、それ以外では Na_2CO_3 の体積百分率と同様に $-B$ を小にするように働き、その作用の大きさは SiO_2 粒度が小

になるほど大きくなる。さらに、式(4.3.2)および式(4.3.3)の $[\text{Na}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{P}]$ の各係数を平均 SiO_2 粒度、および平均 Na_2CO_3 粒度の関数として直交分解により求め、1つの実験式(4.3.4)にまとめた。

$$\begin{aligned} -B &= (0.0648 - 0.00250x - 0.000392y \\ &+ 0.0000138xy) [\text{Na}] \\ &+ (0.0380 - 0.00104x - 0.000247y \\ &+ 0.0000064xy) [\text{Si}] \\ &+ (-0.0226 + 0.00085x + 0.000169y \\ &- 0.0000051xy) [\text{P}] \\ &\dots\dots\dots (4.3.4) \end{aligned}$$

ここに x : 平均 SiO_2 粒度, y : 平均 Na_2CO_3 粒度
 $[\text{Na}]$: Na_2CO_3 容積百分率, $[\text{Si}]$: SiO_2 容積百分率, $[\text{P}]$: 気孔率

図-3~8に Na_2CO_3 40~80メッシュ、 Na_2CO_3 120~150メッシュごとに、式(4.3.2)、式(4.3.3)の Na_2CO_3 体積百分率の係数(L)、 SiO_2 体積百分率の係数(M)、気孔率の係数(N)と、 SiO_2 平均粒度との関係を示す。図中の直線は式(4.3.4)より求めた各係数と SiO_2 粒度との関係を示す直線である。これらの図より式(4.3.2)式(4.3.3)の各係数と、式(4.3.4)よりえた直線とがかなりよく一致していることがわかる。また式(4.3.4)より各 SiO_2 粒度、各 Na_2CO_3 粒度ごとに計算した B の値を表-10に、補正した B の値を表-11に示す。

表-10より、式(4.3.4)よりの計算値と実測値が32種の混合系全体にわたり大体一致していることがわかる。これより混合系の溶出現象の尺度となりうる $-B$ が Na_2CO_3 体積百分率、 SiO_2 体積百分率、気孔率の3成分に関して、式(4.3.1)で示されるような加成性を満

Fig. 3. Relation between coefficient Na_2CO_3 volume % (L) and SiO_2 mean mesh in the case of Na_2CO_3 40~80 mesh. The straight line is calculated from eq. (4.3.4)

Fig. 4. Relation between coefficient of Na_2CO_3 volume % (L) and SiO_2 mean mesh in the case of Na_2CO_3 120~150 mesh. The straight line is calculated from eq. (4.3.4)

Fig. 5 Relation between coefficient of SiO_2 volume per cent (M) and SiO_2 mean mesh in the case of Na_2CO_3 40~80 mesh. The straight line is calculated from eq. (4.3.4)

Fig. 6 Relation between coefficient of SiO_2 volume per cent (M) and SiO_2 mean mesh in the case of Na_2CO_3 120~150 mesh. The straight line is calculated from eq. (4.3.4)

Fig. 7 Relation between coefficient of Porosity (N) and SiO_2 mean mesh in the case of Na_2CO_3 40~80. The straight line is calculated from eq. (4.3.4)

Fig. 8 Relation between coefficient of porosity (N) and SiO_2 mean mesh in the case of Na_2CO_3 120~150 mesh. The straight line is calculated from eq. (4.3.4)

Table 10. Calculated value of B from Eq. (4.3.4) (min^{-1})

Na_2CO_3 weight (g)	SiO_2 mesh			
	20~30	35~60	60~80	80~120
1	-0.344	-0.192	-0.142	-0.082
2	-0.270	-0.148	-0.126	-0.072
3	-0.212	-0.108	-0.107	-0.046
4	-0.158	-0.081	-0.064	-0.037
5	-0.113	-0.063	-0.061	-0.029
6	-0.075	-0.040	-0.059	-0.028
7	-0.046	-0.031	-0.054	-0.020
8	-0.021	-0.024	-0.048	-0.020

Na_2CO_3 weight (g)	SiO_2 mesh			
	20~30	35~60	60~80	80~120
1	-0.171	-0.140	-0.125	-0.103
2	-0.150	-0.116	-0.078	-0.053
3	-0.143	-0.120	-0.070	-0.046
4	-0.137	-0.088	-0.028	-0.036
5	-0.132	-0.083	-0.026	-0.030
6	-0.130	-0.079	-0.022	-0.031
7	-0.126	-0.074	-0.020	-0.025
8	-0.120	-0.069	-0.018	-0.004

Table 11. Observed value of B corrected by table 9 (min^{-1}).

Na_2CO_3 weight (g)	SiO_2 mesh			
	20~30	35~60	60~80	80~120
2	-0.207	-0.157	-0.109	-0.034
4	-0.119	-0.082	-0.058	-0.036
6	-0.057	-0.046	-0.031	-0.017
8	-0.029	-0.028	-0.021	-0.028

Na_2CO_3 weight (g)	SiO_2 mesh			
	20~30	35~60	60~80	80~120
2	-0.188	-0.110	-0.076	-0.079
4	-0.168	-0.077	-0.022	-0.015
6	-0.132	-0.063	-0.012	-0.010
8	-0.051	-0.059	-0.023	-0.012

足していると結論出来る。そしてそれら3成分の各係数 L, M, N は, SiO_2 の平均粒度 (x), Na_2CO_3 の平均粒度 (y) の一次項とそれらの交互作用を示す xy の項より成っており, この交互作用を無視することは出来ない。

また表-10, 11 に示した補正值 B と, 計算値 B とを Na_2CO_3 60~80 メッシュ, Na_2CO_3 80~120 メッシュごとに Na_2CO_3 体積百分率, SiO_2 体積百分率, 気孔率を3成分とする三角図を図-9~12 に示す。そして図-11, 12 に近似的な等- B 曲線を示す。

これらの等- B 曲線は, Na_2CO_3 40~80 メッシュ Na_2CO_3 120~150 メッシュいずれの場合も直線よりわずかに偏っているゆるやかな上方に凹な曲線で, $-B$ の加成性が近似的に成立していることを示している。そして各曲線

Fig. 9