

B₂O₃-Fe₂O₃-RO (R=Ba, Sr, Ca, Zn) 系 ガラスの溶出現象

矢田部俊一*・中村 秀樹**・廣末 孝行***
平野 泰隆****・横道 正克*****

The Dissolving Phenomenon of B₂O₃-Fe₂O₃-RO (R=Ba, Sr,
Ca, Zn) System Glasses

Shun-ichi YATABE, Hideki NAKAMURA, Takayuki HIROSUE,
Yasutaka HIRANO and Masakatsu YOKOMICHI

Abstract

The dissolving phenomenon of B₂O₃-Fe₂O₃-RO (R=Ba, Sr, Ca, Zn) system glasses were studied in this paper.

The fused glasses were powdered into particles of 35—60 meshes and 1g of them were immersed in 50 cc water of 30°C, 50°C and 70°C under constant agitation of 10, 20, 40 and 80 min., respectively.

Then the amounts of Ba, Sr, Ca and Zn ions dissolved in water were measured by chelatmetric titration and Fe ions were measured by potassium permanganate titration.

(1) Log of the amounts of Ba, Sr, Ca, Zn and Fe ions dissolved in water was linear function of log of dissolving time and the reciprocal of dissolving temperature.

(2) The amounts of Ba, Sr, Ca and Zn ions dissolved in water did not depend on Fe₂O₃ mol in glasses and the amounts of Fe₂ ions depended on Fe₂O₃ mol in glasses.

(3) The amounts of Zn and Fe ions dissolved in water were a little and the amounts of Ba and Sr ions were much.

1. 緒 言

鉄を含むガラスは磁性をもちまた電気伝導も大きく興味あるガラス¹⁾である。このようなガラスとして、B₂O₃-Fe₂O₃-RO (R=Ba, Sr, Ca, Zn) 系をえらび、この系のガラスの物性の一つとして水に対する化学的耐久性を考察した。すなわちこれらのガラス中に含まれている各種イオンが一定の条件のもとで、水中へ溶出する現象を下記の2点について考察した。

- 1) 各種イオンの溶出理論式の検討において、ガラスより水中へ溶出する各種イオンの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係

- 2) 各種イオンの溶出量と組成との関係。

2. 実験方法

2.1 ガラスの組成

ガラスの組成を表1に示す。

Table 1—1 Composition of glasses in B₂O₃-Fe₂O₃-BaO (CaO) system (mol %)

| Glass No. | B ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | BaO(CaO) |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|----------|
| 1 | 75 | 5 | 20 |
| 2 | 70 | 5 | 25 |
| 3 | 65 | 5 | 30 |
| 4 | 60 | 5 | 35 |
| 5 | 55 | 5 | 40 |
| 6 | 70 | 10 | 20 |
| 7 | 65 | 10 | 25 |
| 8 | 60 | 10 | 30 |
| 9 | 55 | 10 | 35 |
| 10 | 50 | 10 | 40 |

* 工業化学科
** 早川ゴムKK
*** 山口県庁
**** 月星化成KK
***** 新出光石油KK

Table 1-2 Composition of glasses in B_2O_3 - Fe_2O_3 - SrO system (mol %)

| Glass No. | B_2O_3 | Fe_2O_3 | SrO |
|-----------|----------|-----------|-------|
| 1 | 75 | 5 | 20 |
| 2 | 60 | 5 | 35 |
| 3 | 55 | 5 | 40 |
| 4 | 70 | 10 | 20 |
| 5 | 55 | 10 | 35 |
| 6 | 50 | 10 | 40 |

Table 1-3 Composition of glasses in B_2O_3 - Fe_2O_3 - ZnO system (mol %)

| Glass No. | B_2O_3 | Fe_2O_3 | ZnO |
|-----------|----------|-----------|-------|
| 1 | 65 | 5 | 30 |
| 2 | 60 | 5 | 35 |
| 3 | 55 | 5 | 40 |
| 4 | 55 | 10 | 35 |
| 5 | 50 | 10 | 40 |
| 6 | 45 | 10 | 45 |

2・2 ガラスの溶出試験法

溶出温度 $30^{\circ}C$ 、 $50^{\circ}C$ および $70^{\circ}C$ 、溶出時間10分、20分、40分および80分、ガラス粉末粒度35-60 mesh、一定攪拌²⁾³⁾

2・3 分析法⁴⁾⁵⁾

各種イオンの分析法を下記に示す

1) Ba^{2+} および Sr^{2+} の定量⁴⁾

試薬

0.01 M EDTA 標準液

PC 指示薬溶液

濃アンモニア水

メタノール

操作

中性の試料溶液に緩衝剤として濃アンモニア水 2~3 ml を加えて、pH 10.5~11.5 に調節し PC 指示薬溶液数滴を加えて直ちに EDTA 標準液で滴定するが、終点近くでメタノール 5~10 ml を加えると終点が明瞭となる。

終点の変化 赤紫色→無色

計算 0.01 M EDTA 1 ml = 1.3736 mg Ba
= 0.8763 mg Sr

2) Ca^{2+} の定量⁴⁾

Ca^{2+} はキレート滴定法により定量し、NN 指示薬を用いて直接滴定を行なった。

試薬

Vol.25 No.1 (1974)

0.01 M EDTA 標準液

NN 指示薬希釈粉末

約 8 N KOH 溶液 (緩衝液)

トリエタノールアミン (いんべい液)

操作

中性の試料溶液に緩衝液として 8 N KOH 約 4 ml を加えて約 pH 13 に調整し、妨害重金属 (Fe, Al) のいんべい剤として、トリエタノールアミン数滴と NN 指示薬希釈粉末約 0.1 g を添加し、EDTA 標準液で滴定する。

終点の変化 赤紫色→青色

計算 0.01 M EDTA 1 ml = 0.4008 mg Ca

3) Zn^{2+} の定量⁴⁾

試薬

0.01 M EDTA 標準液

液状ユニバーサル BT (緩衝剤含む)

アンモニア水

操作

共存する Al^{3+} 、 Fe^{3+} はあらかじめ水酸化物として、沈殿除去しておき、液状ユニバーサル BT 数滴を加え、EDTA 標準液で滴定する。約 pH

10.

終点の変化 赤色→青色

計算 0.01 M EDTA 1 ml = 0.6538 mg Zn

4) Fe^{2+} の定量⁵⁾

Fe^{2+} は過マンガン酸カリウム法により滴定した。

試薬

$5 \times 10^{-3} N$ $KMnO_4$ 溶液

H_2SO_4 (1 : 1)

操作

試料溶液に硫酸 (1 : 1) を加えて硫酸酸性とし、ウォーターバスによって、 $60 \sim 70^{\circ}C$ に加温しておき、よく振とうしながら $KMnO_4$ 溶液に滴定し、少なくとも 1 分以上 $KMnO_4$ の着色が消えない状態に達したところを終点とする。なお、 $KMnO_4$ の標定は、 $Na_2C_2O_4$ にて行なった。

終点の変化 無色→淡い赤紫色

計算 $5 \times 10^{-3} N$ $KMnO_4$ 1 ml = 0.2791 mg Fe

3. 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 - Fe_2O_3 - RO ($R = Ba, Sr, Ca, Zn$) 系ガラス粉末より水中へ溶出した R イオンの溶出量を Q_1 (mg) とする。いまこのガラスの密度を d

(g cm⁻³) とすれば、 $Q_1' = Q_1 \cdot d$ はガラス試料の密度の差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 $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{RO}$ ($x+y+z=100$ mol) として $M_{\text{B}_2\text{O}_3}$, $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ および M_{RO} をそれぞれ B_2O_3 , Fe_2O_3 および RO の分子量とすれば、ガラスの見かけの分子量 M は下の式で定義される。

$$M = 0.01(xM_{\text{B}_2\text{O}_3} + yM_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + zM_{\text{RO}}) \quad \text{しかるとき}$$

$$Q_{10} = Q_1 / (0.01z/M) \cdot d = 100 \cdot Q_1 \cdot \frac{M}{z} = 100 \cdot Q_1 \cdot l_R$$

はガラス試料 1 cm³ あたりかつその中の RO の 1 mol あたりの溶出量である²⁾³⁾。R イオ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ぬが、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 RO mol に無関係な値となる。よって、

$$S_R = Q_1 \cdot l_R$$

で定義される S_R が従う溶出式を求める。同様にして、一定量の B₂O₃-Fe₂O₃-RO 系ガラス粉末より水中へ溶出した Fe²⁺ イオンの溶出量を Q_2 (mg) とすれば、R イオンと同じようにして、 $S_{\text{Fe}^{2+}}$ が従う溶出式を求める。

イオンの律速段階は表面拡散と仮定すると、

$$dS/dt \propto D \cdot (C_s - C_b) / \delta \quad (1 \cdot 1)$$

ここに、 δ は拡散層の厚さ、 C_s はガラス表面の濃度 C_b は水溶液内部の濃度、 D は拡散係数である。また、

$$\begin{cases} D \propto e^{-E/RT} \\ \delta \propto \sqrt{Dt}, C_s - C_b \approx C_s \\ C_s \propto t^p \end{cases}$$

より、

$$S = K e^{-E/2RT} \cdot t^m \quad (1 \cdot 2)$$

ここに、 R はガス定数、 E は各種イオンが水中へ溶出するために持たなければならない最低のエネルギーすなわち活性化エネルギーである。(以後溶出エネルギーと言う) 温度一定にして、上式の対数をとれば、下式が得られる。

$$\log S = a + b \log t \quad (1 \cdot 3)$$

ここに、 b は溶出速度である。

また、溶出時間 t を一定にして、(1・2) 式の対数をとれば、下式が得られる。

$$\log S = A - BT^{-1} \quad (1 \cdot 4)$$

ここに、 B は溶出エネルギーである。

4. 実験結果

ガラス試料 1 g より純水 50 cc 中にとけて R イオン (mg) および Fe²⁺ イオン (mg) の値より求めた溶出量 S (mg) の値を Table 2~6 に示す。

Table 2 Reduced value $S_{\text{Ba}^{2+}}$ (mg)/glass sample 1 g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient l | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|----------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 4.55 | 30 | 27.5 | 45.3 | 65.5 | 90.6 |
| | | 50 | 76.9 | 118.3 | 167.4 | 227.5 |
| | | 70 | 186.1 | 237.1 | 325.3 | 370.4 |
| 2 | 3.81 | 30 | 32.0 | 48.4 | 75.8 | 114.3 |
| | | 50 | 76.2 | 123.1 | 182.1 | 257.2 |
| | | 70 | 190.5 | 274.3 | 353.6 | 416.4 |
| 3 | 3.31 | 30 | 35.4 | 40.1 | 66.5 | 133.7 |
| | | 50 | 72.5 | 121.2 | 213.5 | 225.7 |
| | | 70 | 154.6 | 236.0 | 288.9 | 381.9 |
| 4 | 2.96 | 30 | 31.7 | 50.6 | 71.3 | 108.9 |
| | | 50 | 101.5 | 135.9 | 209.6 | 246.9 |
| | | 70 | 204.2 | 278.5 | 348.7 | 396.1 |
| 5 | 2.69 | 30 | 24.6 | 40.1 | 58.6 | 93.9 |
| | | 50 | 51.7 | 116.5 | 171.9 | 222.5 |
| | | 70 | 136.7 | 195.3 | 299.9 | 332.8 |
| 6 | 4.78 | 30 | 18.4 | 25.0 | 44.4 | 70.7 |
| | | 50 | 51.2 | 77.0 | 123.3 | 163.5 |
| | | 70 | 117.1 | 175.4 | 247.1 | 285.8 |
| 7 | 3.99 | 30 | 11.3 | 15.9 | 22.7 | 46.7 |
| | | 50 | 29.2 | 47.1 | 68.6 | 102.9 |
| | | 70 | 71.4 | 105.7 | 157.6 | 207.1 |
| 8 | 3.46 | 30 | 24.0 | 35.6 | 54.0 | 77.9 |
| | | 50 | 89.3 | 97.9 | 156.7 | 190.0 |
| | | 70 | 156.7 | 232.5 | 287.5 | 378.2 |
| 9 | 3.09 | 30 | 26.7 | 46.7 | 67.7 | 93.3 |
| | | 50 | 82.2 | 125.8 | 181.1 | 243.2 |
| | | 70 | 171.8 | 238.9 | 314.6 | 395.5 |
| 10 | 2.81 | 30 | 29.2 | 43.0 | 76.2 | 105.4 |
| | | 50 | 83.5 | 142.8 | 186.9 | 247.3 |
| | | 70 | 163.5 | 242.2 | 382.2 | 418.9 |

Table 3 Reduced value $S_{Sr^{2+}}$ (mg)/glass
sample 1g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient I | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|--------------------------|-------------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 4.08 | 30 | 10.8 | 18.8 | 25.3 | 36.1 |
| | | 50 | 28.2 | 39.3 | 66.1 | 88.4 |
| | | 70 | 66.5 | 82.2 | 128.7 | 177.1 |
| 2 | 2.49 | 30 | 12.1 | 20.3 | 33.1 | 39.8 |
| | | 50 | 29.5 | 48.1 | 77.4 | 106.7 |
| | | 70 | 64.2 | 92.8 | 154.4 | 199.3 |
| 3 | 2.22 | 30 | 10.7 | 15.5 | 20.4 | 30.4 |
| | | 50 | 28.4 | 38.1 | 62.5 | 82.5 |
| | | 70 | 51.4 | 84.7 | 121.4 | 153.5 |
| 4 | 4.30 | 30 | 10.5 | 17.0 | 26.0 | 37.6 |
| | | 50 | 29.2 | 40.4 | 66.4 | 89.0 |
| | | 70 | 66.7 | 83.3 | 130.7 | 177.2 |
| 5 | 2.61 | 30 | 10.7 | 16.7 | 27.3 | 39.7 |
| | | 50 | 27.5 | 49.1 | 72.3 | 98.9 |
| | | 70 | 64.6 | 101.9 | 143.3 | 184.9 |
| 6 | 2.33 | 30 | 14.6 | 23.9 | 37.2 | 61.3 |
| | | 50 | 39.3 | 75.3 | 110.2 | 132.5 |
| | | 70 | 71.8 | 135.5 | 178.0 | 224.9 |

Table 4 Reduced value $S_{Ca^{2+}}$ (mg)/glass
sample 1g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient I | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|--------------------------|-------------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 3.58 | 30 | 5.37 | 8.99 | 12.92 | 16.50 |
| | | 50 | 14.36 | 25.81 | 34.08 | 46.65 |
| | | 70 | 33.01 | 49.51 | 62.44 | 86.85 |
| 2 | 2.84 | 30 | 3.41 | 5.71 | 9.12 | 16.15 |
| | | 50 | 10.54 | 17.10 | 25.90 | 35.87 |
| | | 70 | 24.48 | 35.02 | 49.53 | 60.35 |
| 3 | 2.34 | 30 | 2.57 | 4.21 | 6.34 | 9.62 |
| | | 50 | 8.45 | 12.66 | 17.36 | 25.58 |
| | | 70 | 15.96 | 26.75 | 36.60 | 46.92 |
| 4 | 1.99 | 30 | 2.39 | 3.58 | 5.99 | 8.58 |
| | | 50 | 8.58 | 11.56 | 16.16 | 22.33 |
| | | 70 | 16.95 | 25.13 | 32.52 | 44.50 |
| 5 | 1.72 | 30 | 2.24 | 3.61 | 5.17 | 7.24 |
| | | 50 | 7.24 | 10.17 | 12.09 | 20.16 |
| | | 70 | 15.34 | 21.90 | 30.68 | 41.35 |
| 6 | 3.80 | 30 | 2.66 | 3.19 | 4.43 | 4.94 |
| | | 50 | 6.08 | 9.12 | 13.72 | 18.28 |
| | | 70 | 14.48 | 20.57 | 28.96 | 37.32 |
| 7 | 3.02 | 30 | 2.11 | 2.42 | 3.32 | 4.23 |
| | | 50 | 5.13 | 7.88 | 10.90 | 14.83 |
| | | 70 | 11.81 | 18.45 | 25.43 | 33.28 |
| 8 | 2.49 | 30 | 2.49 | 3.74 | 4.98 | 8.74 |
| | | 50 | 7.99 | 11.73 | 16.96 | 23.46 |
| | | 70 | 15.46 | 25.45 | 34.93 | 42.43 |

| | | | | | | |
|----|------|----|-------|-------|-------|-------|
| 9 | 2.12 | 30 | 1.91 | 3.18 | 4.66 | 6.17 |
| | | 50 | 5.53 | 9.35 | 12.74 | 17.85 |
| | | 70 | 13.37 | 20.82 | 27.62 | 34.41 |
| 10 | 1.83 | 30 | 1.46 | 2.75 | 4.03 | 5.87 |
| | | 50 | 5.33 | 8.44 | 12.10 | 16.51 |
| | | 70 | 13.19 | 19.07 | 24.58 | 34.48 |

Table 5 Reduced value $S_{Zn^{2+}}$ (mg)/glass
sample 1g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient I | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|--------------------------|-------------------------|------------|------|------|------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 2.59 | 30 | 0.85 | 0.93 | 1.09 | 1.79 |
| | | 50 | 1.68 | 1.94 | 2.54 | 3.73 |
| | | 70 | 2.54 | 3.13 | 4.14 | 5.41 |
| 2 | 2.24 | 30 | 0.81 | 1.10 | 1.52 | 2.20 |
| | | 50 | 1.61 | 1.68 | 1.75 | 2.26 |
| | | 70 | 1.84 | 2.55 | 2.84 | 3.00 |
| 3 | 1.97 | 30 | 0.41 | 0.55 | 0.81 | 1.16 |
| | | 50 | 0.43 | 0.65 | 0.97 | 1.36 |
| | | 70 | 0.51 | 0.75 | 1.10 | 1.62 |
| 4 | 2.37 | 30 | 0.28 | 0.36 | 0.45 | 0.66 |
| | | 50 | 0.50 | 0.62 | 0.76 | 1.00 |
| | | 70 | 1.23 | 1.37 | 1.47 | 1.59 |
| 5 | 2.09 | 30 | 0.54 | 0.75 | 0.96 | 1.30 |
| | | 50 | 0.75 | 1.02 | 1.36 | 1.57 |
| | | 70 | 0.96 | 1.13 | 1.40 | 1.63 |
| 6 | 1.87 | 30 | 0.62 | 0.71 | 0.77 | 0.92 |
| | | 50 | 0.49 | 0.62 | 0.92 | 1.35 |
| | | 70 | 0.86 | 0.92 | 1.16 | 1.35 |

Table 6-1 Reduced value $S_{Fe^{2+}}$ (mg) in
B₂O₃-Fe₂O₃-BaO System/glass sample 1g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient I | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|--------------------------|-------------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 18.20 | 30 | 2.384 | 2.650 | 2.808 | 2.966 |
| | | 50 | 2.703 | 2.914 | 3.180 | 3.443 |
| | | 70 | 1.312 | 3.842 | 3.920 | 4.053 |
| 2 | 19.04 | 30 | 1.879 | 2.080 | 2.218 | 2.494 |
| | | 50 | 1.940 | 2.199 | 2.498 | 2.827 |
| | | 70 | 2.132 | 2.494 | 2.799 | 3.187 |
| 3 | 19.88 | 30 | 1.408 | 1.630 | 1.908 | 2.046 |
| | | 50 | 1.557 | 1.749 | 2.031 | 2.741 |
| | | 70 | 1.614 | 2.075 | 2.469 | 2.964 |
| 4 | 20.72 | 30 | 1.508 | 1.622 | 2.321 | 2.859 |
| | | 50 | 1.699 | 2.200 | 2.652 | 3.025 |
| | | 70 | 1.852 | 3.108 | 4.434 | 5.428 |
| 5 | 21.55 | 30 | 2.618 | 2.651 | 2.737 | 2.866 |
| | | 50 | 2.737 | 2.866 | 3.060 | 3.254 |
| | | 70 | 2.737 | 2.888 | 3.254 | 3.491 |

| | | | | | | |
|----|-------|----|-------|-------|-------|-------|
| 6 | 9.55 | 30 | 1.389 | 1.531 | 1.719 | 1.993 |
| | | 50 | 1.748 | 1.815 | 1.944 | 2.269 |
| | | 70 | 1.977 | 2.111 | 2.327 | 2.491 |
| 7 | 9.97 | 30 | 1.152 | 1.226 | 1.360 | 1.375 |
| | | 50 | 1.375 | 1.523 | 1.560 | 1.665 |
| | | 70 | 1.523 | 1.665 | 1.858 | 2.007 |
| 8 | 10.39 | 30 | 1.085 | 1.162 | 1.240 | 1.320 |
| | | 50 | 1.123 | 1.240 | 1.355 | 1.456 |
| | | 70 | 1.162 | 1.278 | 1.433 | 1.511 |
| 9 | 10.81 | 30 | 1.129 | 1.209 | 1.129 | 1.290 |
| | | 50 | 1.169 | 1.290 | 1.451 | 1.507 |
| | | 70 | 1.209 | 1.330 | 1.531 | 1.839 |
| 10 | 11.23 | 30 | 1.297 | 1.340 | 1.398 | 1.464 |
| | | 50 | 1.340 | 1.381 | 1.464 | 1.549 |
| | | 70 | 1.423 | 1.507 | 1.590 | 1.674 |

Table 6-2 Reduced value $S_{Fe^{2+}}$ (mg) in B₂O₃-Fe₂O₃-SrO System/glass sample 1 g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient l | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|----------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 16.31 | 30 | 1.819 | 2.080 | 2.267 | 2.340 |
| | | 50 | 1.843 | 2.104 | 2.292 | 2.447 |
| | | 70 | 1.982 | 2.373 | 2.504 | 2.553 |
| 2 | 17.40 | 30 | 2.245 | 2.471 | 2.697 | 2.975 |
| | | 50 | 2.393 | 2.532 | 2.723 | 3.089 |
| | | 70 | 2.810 | 3.010 | 3.289 | 3.515 |
| 3 | 17.77 | 30 | 1.866 | 2.008 | 2.150 | 2.292 |
| | | 50 | 2.008 | 2.124 | 2.292 | 3.012 |
| | | 70 | 2.292 | 2.408 | 2.586 | 3.296 |
| 4 | 8.61 | 30 | 0.917 | 0.973 | 1.042 | 1.128 |
| | | 50 | 1.042 | 1.111 | 1.197 | 1.253 |
| | | 70 | 1.141 | 1.253 | 1.335 | 1.460 |
| 5 | 9.15 | 30 | 1.153 | 1.226 | 1.272 | 1.331 |
| | | 50 | 1.272 | 1.331 | 1.432 | 1.583 |
| | | 70 | 1.373 | 1.491 | 1.597 | 1.684 |
| 6 | 9.33 | 30 | 1.120 | 1.283 | 1.358 | 1.493 |
| | | 50 | 1.283 | 1.432 | 1.581 | 1.703 |
| | | 70 | 1.460 | 1.731 | 1.885 | 2.183 |

Table 6-3 Reduced value $S_{Fe^{2+}}$ (mg) in B₂O₃-Fe₂O₃-CaO system/glass sample 1 g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient l | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|----------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 14.31 | 30 | 1.706 | 2.031 | 2.232 | 2.436 |
| | | 50 | 2.031 | 2.477 | 2.679 | 2.537 |
| | | 70 | 2.436 | 2.537 | 3.350 | 4.060 |
| 2 | 14.18 | 30 | 1.025 | 1.509 | 1.850 | 2.514 |
| | | 50 | 1.529 | 1.850 | 2.012 | 2.413 |
| | | 70 | 1.911 | 2.514 | 3.259 | 4.224 |
| 3 | 14.04 | 30 | 1.214 | 1.314 | 1.537 | 1.674 |
| | | 50 | 1.594 | 1.609 | 1.752 | 1.992 |
| | | 70 | 1.594 | 1.832 | 2.223 | 2.470 |

| | | | | | | |
|----|-------|----|-------|-------|-------|-------|
| 4 | 13.91 | 30 | 1.263 | 2.170 | 1.480 | 1.875 |
| | | 50 | 1.342 | 1.579 | 1.579 | 1.635 |
| | | 70 | 0.887 | 1.796 | 2.565 | 2.763 |
| 5 | 13.77 | 30 | 1.172 | 1.289 | 1.367 | 1.563 |
| | | 50 | 1.289 | 1.367 | 1.465 | 1.601 |
| | | 70 | 1.406 | 1.758 | 2.012 | 2.578 |
| 6 | 7.61 | 30 | 0.540 | 0.993 | 0.664 | 0.758 |
| | | 50 | 0.648 | 0.540 | 0.864 | 0.842 |
| | | 70 | 0.756 | 0.758 | 0.768 | 0.772 |
| 7 | 7.54 | 30 | 0.611 | 0.390 | 0.681 | 0.587 |
| | | 50 | 0.657 | 0.657 | 0.798 | 0.939 |
| | | 70 | 1.549 | 0.798 | 0.854 | 1.291 |
| 8 | 7.47 | 30 | 0.512 | 0.605 | 0.698 | 0.791 |
| | | 50 | 0.651 | 0.742 | 0.791 | 0.930 |
| | | 70 | 0.791 | 0.884 | 0.977 | 1.023 |
| 9 | 7.40 | 30 | 0.714 | 0.737 | 0.770 | 0.802 |
| | | 50 | 0.770 | 0.784 | 0.802 | 0.830 |
| | | 70 | 0.838 | 0.898 | 0.945 | 1.152 |
| 10 | 7.34 | 30 | 0.777 | 0.800 | 0.818 | 0.864 |
| | | 50 | 0.804 | 0.846 | 0.873 | 0.928 |
| | | 70 | 0.937 | 1.106 | 1.340 | 1.586 |

Table 6-4 Reduced value $S_{Fe^{2+}}$ (mg) in B₂O₃-Fe₂O₃-ZnO system/glass sample 1 g/H₂O 50 ml

| Glass No. | Conversion coefficient l | Time (min) Temp (°C) | Time (min) | | | |
|-----------|----------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 20 | 40 | 80 |
| 1 | 15.56 | 30 | 0.636 | 0.822 | 1.190 | 1.663 |
| | | 50 | 0.719 | 1.027 | 1.478 | 2.054 |
| | | 70 | 0.985 | 1.438 | 1.849 | 2.485 |
| 2 | 15.68 | 30 | 0.931 | 1.406 | 1.552 | 1.924 |
| | | 50 | 1.035 | 1.469 | 1.676 | 2.462 |
| | | 70 | 1.656 | 2.111 | 2.484 | 2.898 |
| 3 | 15.80 | 30 | 1.248 | 1.356 | 1.501 | 1.668 |
| | | 50 | 1.710 | 1.773 | 1.877 | 2.063 |
| | | 70 | 1.877 | 1.939 | 2.002 | 2.440 |
| 4 | 8.29 | 30 | 0.547 | 0.613 | 0.744 | 0.930 |
| | | 50 | 0.657 | 0.744 | 0.865 | 1.040 |
| | | 70 | 0.766 | 0.842 | 0.941 | 1.094 |
| 5 | 8.35 | 30 | 0.639 | 0.727 | 0.832 | 1.036 |
| | | 50 | 0.761 | 0.903 | 1.025 | 1.157 |
| | | 70 | 0.882 | 0.981 | 1.080 | 1.212 |
| 6 | 8.41 | 30 | 0.666 | 0.777 | 0.888 | 1.099 |
| | | 50 | 0.777 | 0.922 | 1.044 | 1.266 |
| | | 70 | 0.888 | 1.076 | 1.187 | 1.366 |

5. 考 察

5.1 溶出式の検討

1) Ba²⁺ イオンの溶出式の検討

log S と log t との関係を Fig. 1 に, log S と T⁻¹ との関係を Fig. 2 に示した.

これより, log S と log t および T⁻¹ との間に非常

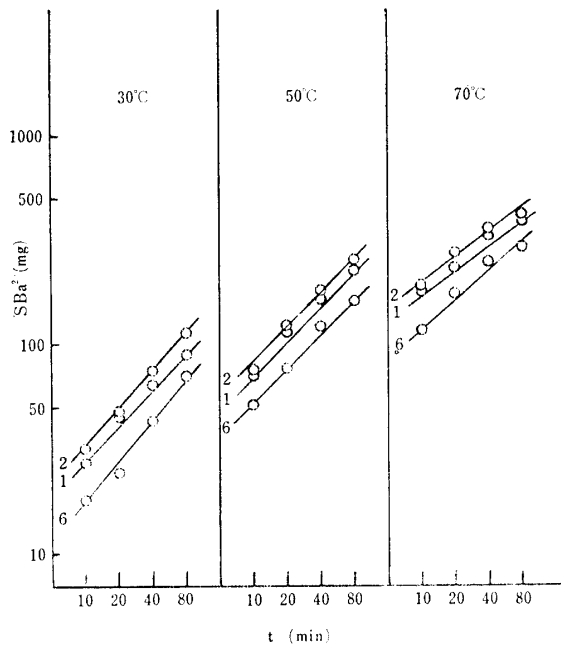


Fig. 1 Relation between $S_{Ba^{2+}}$ and time

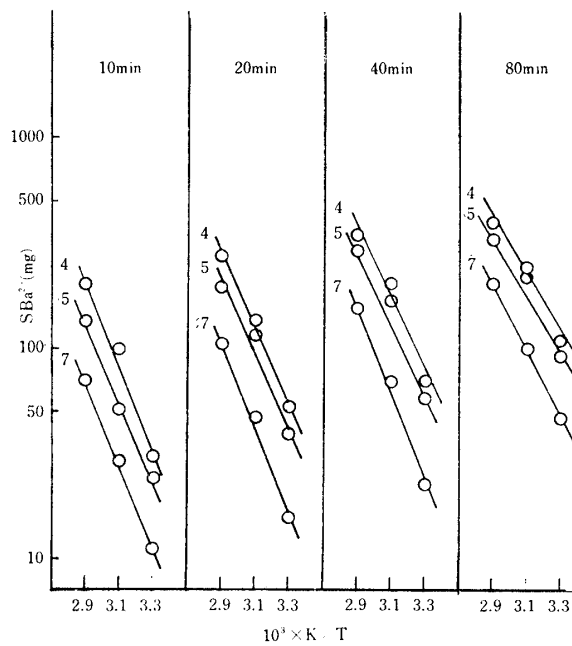


Fig. 2 Relation between $S_{Ba^{2+}}$ and temp.

によい一次関係が成立することがわかる。また、 $\log S$ と $\log t$ とのグラフより、溶出速度 b を求めると、その平均値は0.41となった。よって溶出温度一定の時アルカリ溶出式として $S \propto t^{0.41}$ が得られる。 $\log S$ と T^{-1} のグラフより、溶出エネルギー B を求めると、その平均値は3.3 kcal/mol となる。

2) Sr^{2+} イオンの溶出式の検討

$\log S$ と $\log t$ および T^{-1} との間に大略一次関係が成立している。

すべての場合直線性を示さないで、大略の近似を求め、溶出速度 b を求めると、その平均値は、0.39となり、 $S \propto t^{0.39}$ が得られる。また、溶出エネルギー B の平均値は3.2 kcal/mol となる。

3) Ca^{2+} イオンの溶出式の検討

$\log S$ と $\log t$ および T^{-1} との間に非常によい一次関係が成立する。 Ca^{2+} イオンの場合はすべて直線性を示しており、これより溶出速度 b を求めると、その平均値は0.34となり、 $S \propto t^{0.34}$ が得られる。また、溶出エネルギーの平均値は3.6 kcal/mol となる。

4) Zn^{2+} イオンの溶出式の検討

$\log S$ と $\log t$ および T^{-1} との間に大略一次関係が成立している。 Zn^{2+} イオンの場合すべては直線性を示さないで、大略の近似を求め、これより溶出速度 b を求めると、その平均値は0.28となり、 $S \propto t^{0.28}$ が得られる。また、溶出エネルギーの平均値は1.6 kcal/mol となる。

5) Fe^{2+} イオンの溶出式の検討

$\log S$ と $\log t$ との関係を Fig. 3 に、 $\log S$ と T^{-1} との関係を Fig. 4 に示した。これらの図より、 $\log S$ と $\log t$ および T^{-1} との間に、 R イオンほどではないが、大略一次関係が成立する。

溶出速度の平均値は0.16となり、 $S \propto t^{0.16}$ が得られ、溶出エネルギーの平均値は0.6 kcal/mol である。

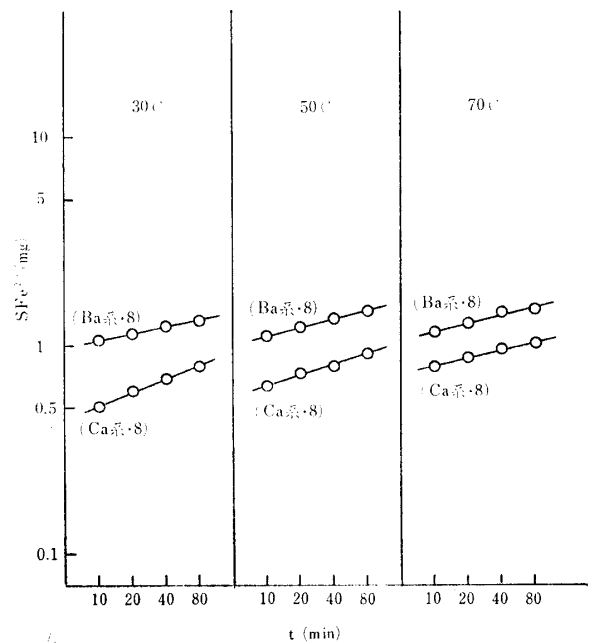


Fig. 3 Relation between $S_{Fe^{2+}}$ and time

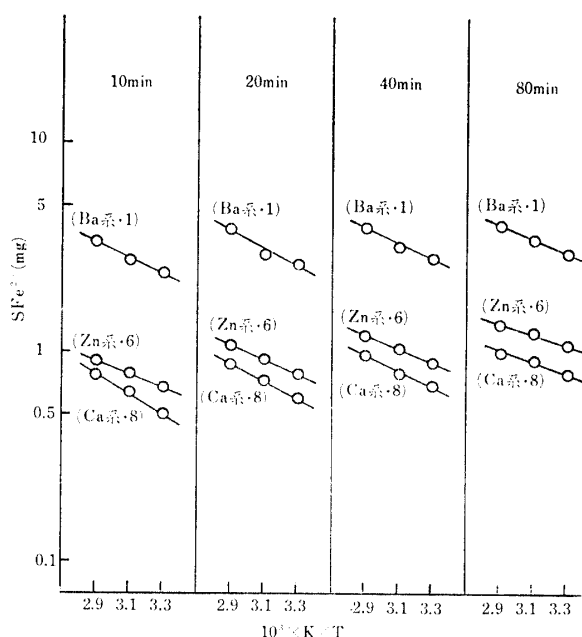


Fig. 4 Relation between $S_{Fe^{2+}}$ and temp

5・2 溶出量と組成との関係

Fe₂O₃ mol を一定にして, Ba²⁺ イオンおよびCa²⁺ イオンの溶出量と B₂O₃ mol との関係を図. 5, 図. 6 に示した.

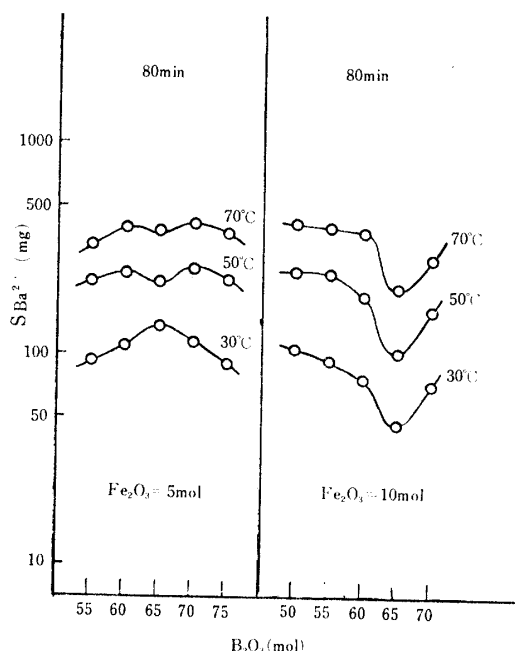


Fig. 5 Relation between $S_{Ba^{2+}}$ and B₂O₃ mol

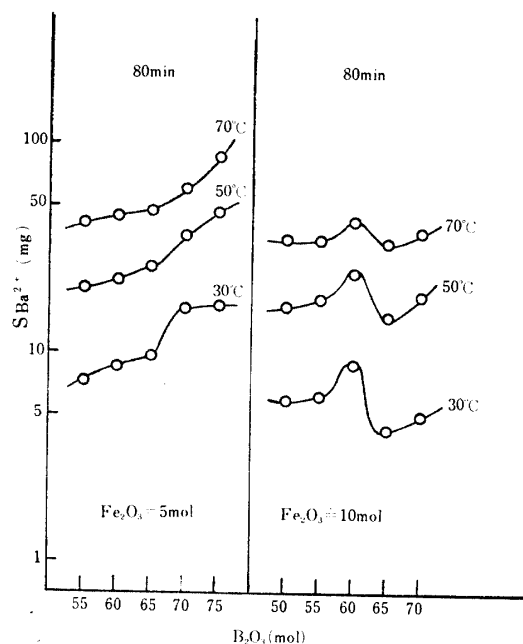


Fig. 6 Relation between $S_{Ca^{2+}}$ and B₂O₃ mol

1) Ba²⁺ イオンと組成との関係

Fig. 11に示したように, Fe₂O₃ 5 mol の場合, B₂O₃ mol に関係なくほぼ一定値を示している. Fe₂O₃ 10 mol の場合, 各溶出時間および溶出温度について, いずれも B₂O₃ 65 mol 付近で Ba²⁺ 溶出量は極小値を示している. Fe₂O₃ 5 mol の場合と異なるところは明瞭な極小値をもっていることである.

2) Ca²⁺ イオンと組成との関係

Fig. 12に示したように, Fe₂O₃ 5 mol の場合, 明瞭な極大値, 極小値は見られないが, B₂O₃ 65 mol 以上で Ca²⁺ イオンの溶出量は急激に増加し, 65mol 以下でゆるやかに減少しているのが特徴である. Fe₂O₃ 10 mol の場合, 各溶出時間および溶出温度について, いずれも B₂O₃ 65 mol で極小値を, B₂O₃ 60 mol で極大値を示しているのが特徴である.

また, Fe²⁺ イオンとの比較において, R イオンは Fe₂O₃ の mol に関係なく数値的にはほぼ同じ溶出量であるが, Fe²⁺ イオンの場合, Fe₂O₃ 5 mol の時に比べて Fe₂O₃ 10 mol の時の溶出量が著しく少ないのが特徴である.

6. 結 言

- (1) R イオンについては, log S と log t および T⁻¹ との間に非常によい一次関係が成立する. また, Fe²⁺ イオンについても, R イオンほどではない

が大略一次関係が成立する。そして温度一定の時、各種イオンの溶出式は次のようになる。

$$S_{Ba^{2+}} \propto t^{0.41}, S_{Sr^{2+}} \propto t^{0.39}, S_{Ca^{2+}} \propto t^{0.34},$$

$$S_{Zn^{2+}} \propto t^{0.28}, S_{Fe^{2+}} \propto t^{0.16}$$

さらに溶出エネルギーの平均値は、 Ba^{2+} は3.3, Sr^{2+} は3.2, Ca^{2+} は3.6, Zn^{2+} は1.6, Fe^{2+} は0.6 kcal/mol である。

- (2) 溶出量と組成との関係は、R イオンの場合は溶出量が Fe_2O_3 の含有量にかかわらず、ほとんど変わらないことが判り、 Fe^{2+} イオンの場合はガラス組成中の Fe_2O_3 が5 mol の場合と10 mol の場合とで異なることが分った。

- (3) Zn^{2+} イオンおよび Fe^{2+} イオンの溶出量は少なく、 Ba^{2+} イオンおよび Sr^{2+} イオンの溶出量は多いことが分った。

参 考 文 献

- 1) 成瀬省：ガラス工学，共立（1969）
- 2) 矢田部俊一：窯協 80, 442（1972）
- 3) ibid：80, 463（1972）
- 4) 上野景平：キレート滴定法，東京，南江堂（1955）
- 5) 西田伝五郎：定量分析実習指針，丸善（1953）

（昭和49年3月26日受理）