

SiO₂(B₂O₃)-La₂O₃(CeO₂)-Li₂O 系ガラスの溶出現象

矢田部 俊 一*・田 坂 洋**

The Dissolving Phenomenon of SiO₂ (B₂O₃)-La₂O₃(CeO₂)-Li₂O System Glasses.

Shun-ichi YATABE and Hiroshi TASAKA

Abstract

The dissolving phenomenon of SiO₂(B₂O₃)-La₂O₃(CeO₂)-Li₂O system glasses were studied in this paper.

The fused glasses were powdered into particles of 35-60 meshes and 1g of them were immered in 50ccwater of 30,50 and 70°C and agitated for 10,20,40 and 80 min..

Then the amount of Li ion dissolved in water was measured by 0.01 N HCl.

The results were as follows.

- (1) Log of amount of Li ion dissolved in water was linear function of log dissolving time and the reciprocal of dissolving temperature.
- (2) The amount of Li ion dissolved in water did not depend on La₂O₃ mole in glasses.
- (3) The amount of Li ion dissolved in water was a little in SiO₂- system and the amount of Li ion was much in B₂O₃- system.

1. 緒 言

種々のガラスの化学的耐久性を報告^{1)~15)}したが、本報にて、SiO₂-La₂O₃-Li₂O 系 (I), B₂O₃-La₂O₃-Li₂O 系 (II), SiO₂-CeO₂-Li₂O 系 (III) および B₂O₃-CeO₂-Li₂O 系 (IV) について考察した。すなわち、これらのガラス中に含まれているリチウムイオンが一定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) リチウム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リチウムイオンの溶出量と溶出時間および溶出温度との関係。
- 2) リチウムイオンの溶出量と組成との関係。

2. 実験方法

2.1 ガラスの組成図 を Fig1-1, 1-2 に示す。また組成表を Table 1-1, 1-2 に示す。

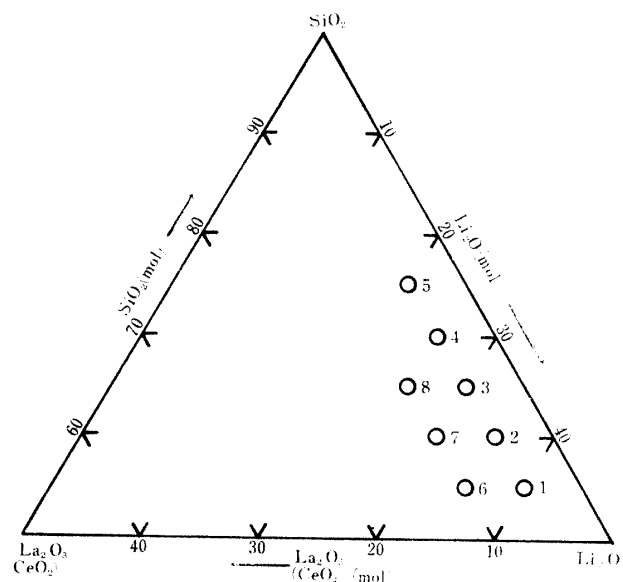


Fig 1-1 Diagram of composition of glasses.

* 工業化学科

** 福山ゴムK.K

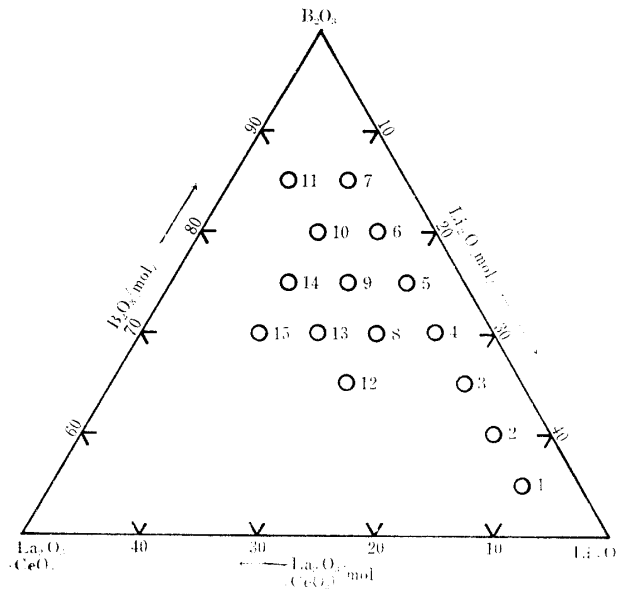


Fig 1 — 2 Diagram of composition of glasses.

Table 1 — 1 Composition of glasses in SiO₂-La₂O₃ (CeO₂)-Li₂O system (mol%)

Glass No.	SiO ₂	La ₂ O ₃ (CeO ₂)	Li ₂ O
1	55	5	40
2	60	5	35
3	65	5	30
4	70	5	25
5	75	5	20
6	55	10	35
7	60	10	30
8	65	10	25

Table 1 — 2 Composition of glasses in B₂O₃-La₂O₃(CeO₂)-Li₂O system (mol%)

Glass NO.	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃ (CeO ₂)	Li ₂ O
1	55	5	40
2	60	5	35
3	65	5	30
4	70	5	25
5	75	5	20
6	80	5	15
7	85	5	10
8	70	10	20
9	75	10	15
10	80	10	10
11	85	10	5
12	65	15	20
13	70	15	15
14	75	15	10
15	70	20	10

2.2 ガラスの溶出試験法

溶出温度30, 50および70°C, 溶出時間10分, 20分, 40分および80分, ガラス粉末粒度 35-60mesh, 一定攪拌

2.3 分析法

リチウムイオンの定量

試薬

0.01N HCl 水溶液

ブロム・チモール・ブルー指示薬

操作

溶液に指示薬数滴を加えて, HCl 水溶液で中和滴定を行う。

終点の変化 青色→黄色

計算

$$Li(mg) = 6.94 \times \text{塩酸規定度} \times l_{HCl} \times 50 / l_{Li^+}$$

l_{HCl} : HCl 滴定量, l_{Li^+} : Li⁺ 水溶液採取量

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, 系 (I), 系 (II), 系 (III) および系 (IV) ガラス粉末より水中へ溶出したリチウムイオンの溶出量 Q₁ (mg) とする。いまこのガラス密度を d (g · cm⁻³) とすれば, Q'₁ = Q · 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 xSiO₂(B₂O₃) - y La₂O₃(CeO₂) - zLi₂O. (x + y + z = 100mol) として, (M_{SiO₂}, M_{B₂O₃}, M_{La₂O₃}, M_{CeO₂} および M_{Li₂O}) をそれぞれ, SiO₂, B₂O₃, La₂O₃ CeO₂ および Li₂O の分子量とすれば, ガラスの見かけの分子量 M は下式で定義される。

$$M = 0.01 (xM_{SiO_2(B_2O_2)} + yM_{La_2O_3(CeO_2)} + zM_{Li_2O})$$

しかるとき

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

$$= 100 \cdot Q_1 \cdot l$$

はガラス試料 1cm³ あたり, かつその中の Li₂O の 1mol あたりの溶出量である。リチウムイオンの溶出量は, 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, Q₁₀ 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, Q₁₀ はガラス表面積および Li₂O mol 数に無関係な値となる。よって, S = Q₁ · l で定義される S が従う溶出理論式を求める。

イオンの律速段階は表面拡散と仮定すると

$$ds/dt \propto D, c_s - c_b / \delta \quad (1 \cdot 1)$$

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,

$$\begin{cases} D \propto e^{-E/RT} \\ \delta \propto \sqrt{Dt}, c_s - c_b \propto c_s \\ c_s \propto t^m \end{cases}$$

より

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

ここに, R はガラス定数, E はリチウム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。

温度一定にして (1・2) 式の対数をとれば下式が得られる。

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

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。

$$\log S = A - B/T \quad (1 \cdot 4)$$

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 1g より純水 50cc 中にとけてたリチウムイオン (mg) の値より求めた溶出量 S (mg) の値を Table 2 ~ 5 に示す。

Table 2 Reduced value S_{Li⁺}(mg) /glass sample 1g /H₂O 50ml in SiO₂-La₂O₃-Li₂O system

Glass NO.	Comversive coefficient	Time (min) Temp (°C)	10	20	40	80
1	1.571	30	0.769	0.958	1.115	1.288
		50	1.398	1.665	2.105	2.576
		70	2.247	2.592	3.252	4.037
2	1.838	30	0.515	0.607	0.754	0.845
		50	0.956	1.139	1.305	1.728
		70	1.379	1.893	2.536	3.327
3	2.195	30	0.165	0.182	0.191	0.222
		50	0.198	0.233	0.288	0.318
		70	0.257	0.299	0.498	0.544
4	2.694	30	0.197	0.239	0.291	0.342
		50	0.309	0.372	0.550	0.671
		70	0.765	0.865	0.951	0.997
6	2.218	30	0.555	0.643	0.732	0.954
		50	0.887	0.932	1.131	1.508
		70	1.597	1.841	2.795	2.883
7	2.638	30	0.195	0.245	0.372	0.390
		50	0.467	0.565	0.786	0.834
		70	0.615	0.712	0.860	1.031
8	3.225	30	0.142	0.171	0.194	0.255
		50	0.374	0.445	0.658	0.803
		70	0.916	1.032	1.138	1.193

Table 3 . Reduced value S_{Li⁺}(mg)/g^{lass} sample 1g/H₂O 50ml in/B₂O₃-La₂O₃-Li₂O system

Glass NO.	Com versive coefficient	Time (min) Temp (°C)	10	20	40	80
1	1.702	30	3.298	4.877	7.338	10.512
		50	8.968	11.928	18.941	25.526
		70	16.369	24.460	30.481	34.520
2	2.001	30	0.790	1.452	2.243	3.070
		50	2.408	3.622	5.129	11.613
		70	3.162	7.629	11.196	22.012
3	2.401	30	0.335	0.782	1.192	1.786
		50	1.429	2.054	3.684	5.895
		70	3.251	5.201	8.820	13.465
4	2.961	30	0.330	0.688	1.294	2.010
		50	1.459	1.828	3.277	6.334
		70	3.238	4.819	7.903	13.186
5	3.801	30	0.886	1.379	2.086	2.298
		50	1.695	2.516	4.364	6.317
		70	4.113	6.602	10.791	11.817
6	5.200	30	0.503	0.725	1.402	2.273
		50	1.624	2.108	3.830	6.142
		70	3.627	5.387	8.656	13.928
7	7.999	30	0.762	1.246	2.078	2.978
		50	1.939	3.256	4.503	5.889
		70	4.821	8.894	15.932	24.157
8	4.440	30	0.206	0.231	0.248	0.413
		50	0.264	0.619	0.702	1.123
		70	0.661	1.148	1.693	2.932
9	6.054	30	0.507	0.553	0.908	1.119
		50	0.767	0.993	1.913	2.165
		70	1.328	1.853	2.740	4.030
10	9.780	30	0.343	0.409	0.455	0.637
		50	0.511	0.946	1.182	1.910
		70	1.000	1.546	2.092	3.365
11	18.957	30	0.485	0.665	0.696	1.045
		50	0.696	0.870	1.217	1.566
		70	1.217	1.566	2.263	4.178
12	5.082	30	0.159	0.212	0.277	0.348
		50	0.283	0.402	0.587	0.804
		70	0.598	0.804	1.316	1.859
13	6.908	30	0.394	0.450	0.616	1.542
		50	0.873	1.799	2.506	3.212
		70	1.863	3.662	4.369	4.818
14	10.561	30	0.440	0.643	0.779	0.948
		50	0.813	0.926	1.164	1.683
		70	1.186	1.672	2.474	3.480
15	11.842	30	0.249	0.302	0.341	0.618
		50	0.459	0.821	0.855	1.350
		70	0.618	0.911	1.432	2.313

Table 4. Reduced value S_{Li^+} (mg)/8^{lass} sample
1g/H₂O 50ml in SiO₂-CeO₂-Li₂O system

Glass No.	Comversive coefficient I	Time (min) Temp (°C)	Time			
			10	20	40	80
3	1.939	30	0.321	0.357	0.457	0.589
		50	0.518	0.589	0.768	0.946
		70	0.982	1.125	1.357	1.464
6	1.779	30	0.410	0.492	0.672	0.770
		50	0.754	0.868	1.065	1.294
		70	1.130	1.360	1.671	2.277

Table 5. Reduced S_{Li^+} (mg)/8^{lass} sample
1g/H₂O 50ml in B₂O₃-CeO₂-Li₂O system

Glass No.	Comversive coeffi cient I	Time (min) Temp (°C)	Time			
			10	20	40	80
5	3.416	30	0.818	2.203	3.335	3.964
		50	2.958	4.625	7.772	12.901
		70	5.349	9.030	16.110	24.731
8	3.673	30	1.150	2.232	3.585	4.803
		50	4.059	6.291	10.215	15.357
		70	6.900	11.162	21.445	34.840

考 察

5・1 溶出式の検討

1) 系 (I) のリチウムイオンの溶出式の検討
log S と log t との関係を Fig 2 に, log S と T⁻¹ との関係を Fig 3 に示した.

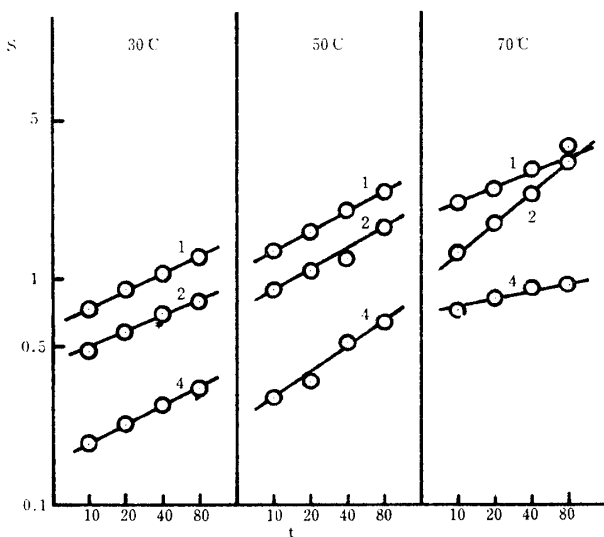


Fig. 2 Relation between S and Time.

これより, log S は log t および T⁻¹ との一次式として表わされる.

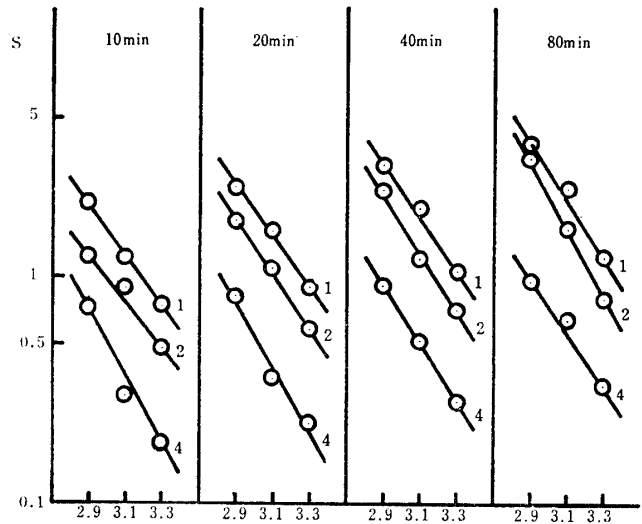


Fig. 3 Relation between S and 1/T.

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 0.273 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 $S \propto t^{0.273}$ 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, 1.2 kcal/mol となる.

2), 系 (II) のリチウムイオンの溶出式の検討
log S と log t および T⁻¹ との関係をj知るために, Fig. 2 および Fig. 3 と同じようなグラフを書き, これより, log S は, log t および T⁻¹ との一次式として表わされる.

また, log S と log t とのグラフより溶出速度を求めると, その平均値は 0.622 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 $S \propto t^{0.622}$ 得られる. log S と T⁻¹ のグラフより, 溶出エネルギーを求めると, その平均値は, 1.8 kcal/mol となる.

3) 系 (III) および系 (IV) のリチウムイオンの溶出式の検討

log S と log t および T⁻¹ との関係をj知るために, Fig. 2 および Fig. 3 と同じようなグラフを書き, これより, log S は log t および T⁻¹ との一次式として表わされる.

また, log S と log t とのグラフより, 溶出速度を求めると, その平均値は前者 0.291, 後者 0.776 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, $S \propto t^{0.291}$ $S \propto t^{0.776}$ が得られる. log S と T⁻¹ とのグラフより, 溶出エネルギーを求めると, その平均値は, 1.1 kcal/mol, 1.9 kcal/mol

したがってアルカリ溶出速度式より、速度の大きい順は下記の通りである。

系(IV) > 系(II) > 系(III) > 系(I)

5.2 溶出量と組成との関係

La₂O₃ mol 数を一定にして、リチウムイオンの溶出量と SiO₂ および B₂O₃ mol 数との関係を Fig. 4 と Fig. 5 に示した。

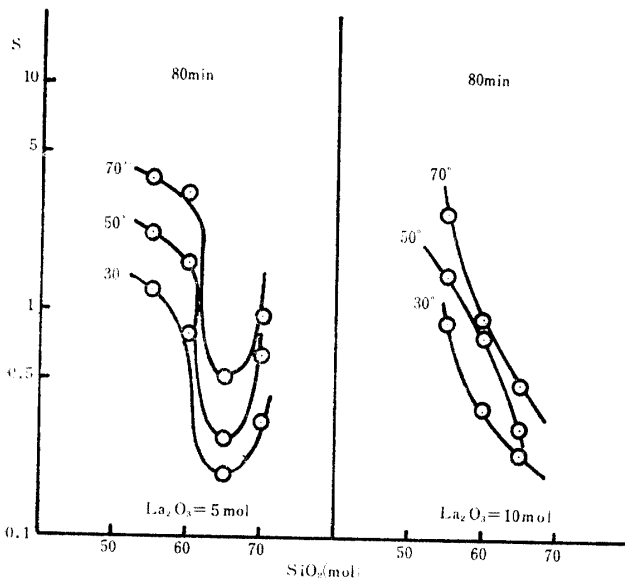


Fig. 4 Relation between S and SiO₂.

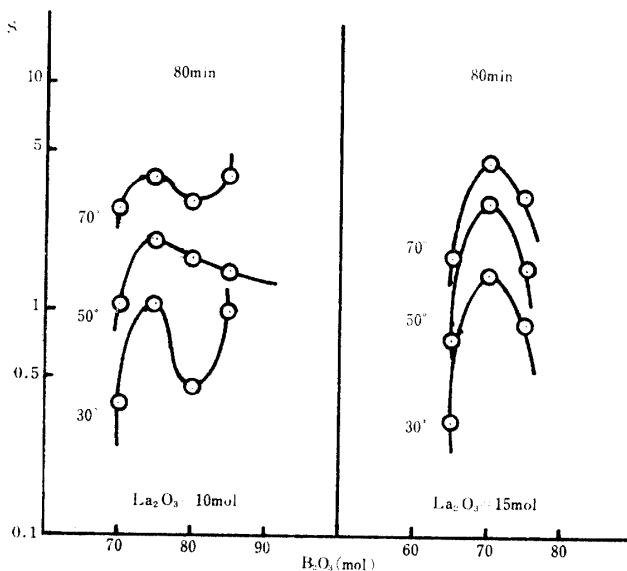


Fig. 5 Relation between S and B₂O₃.

1) 系(I) のリチウムイオンの溶出量と組成の関係は、Fig 4 に示したように、La₂O₃ 5 mol の場合、各溶出時間について、いずれも SiO₂ mol 数65でそれぞれ極小値を示している。La₂O₃ 10mol の場合、各溶出時間について、極

大、極小値がない。

2) 系(II) のリチウムイオンの溶出量と組成の関係は、Fig. 5 に示したように、La₂O₃ 10mol の場合、各溶出時間において、極大、極小値が明確に現われている。また、La₂O₃ 15mol の場合、各溶出時間において、B₂O₃ mol 数 70 で明確なる極大値が現われている。

3) Fig. 6 には、溶出量と Li₂O (mol) との関係を示した。

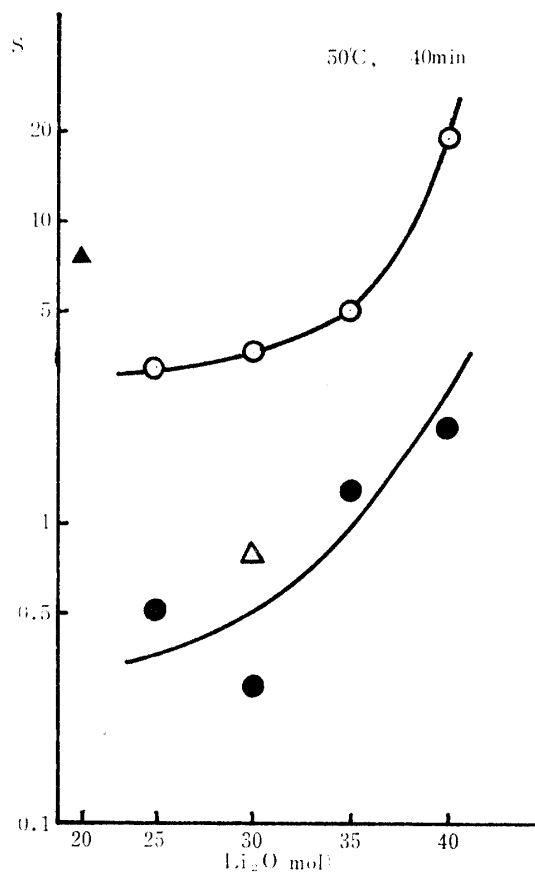


Fig. 6 Relation between S and Li₂O.

- : B₂O₃—La₂O₃—Li₂O system
- : SiO₂—La₂O₃—Li₂O system
- ▲ : B₂O₃—CeO₂—Li₂O system
- △ : SiO₂—CeO₂—Li₂O system

これより B₂O₃ 系の方が、SiO₂ 系よりも、リチウムイオンの溶出量が多い。

6. 結 言

1) リチウムイオンの溶出について、log S は log t および T⁻¹ で一次式として表わされる。温度一定の時、リチウムイオンの溶出式は、次のよ

うになる。

- a) $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系 $S_{\infty f}^{0.273}$
 b) $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系 $S_{\infty f}^{0.622}$
 c) $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系 $S_{\infty f}^{0.291}$
 d) $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系 $S_{\infty f}^{0.776}$

さらに、溶出エネルギーの平均値は、上記のガラス系の順に、1.2, 1.8, 1.1および 1.9kcal/mol である

2) 溶出量と組成の関係は、 La_2O_3 を一定 mol 数にして関係を見ると、それぞれ、 Li_2O mol 数の増加により、極大、極小値が現われる。

文 献

- 1) 矢田部, 窯協, **80**, 442 (1972)
- 2) " , " , **80**, 463 (1972)
- 3) 矢田部, 岡田, 杉本, 森, 山工工学部学報, **19**, 11 (1968)
- 4) 矢田部, 岡田, 杉本, 森, " , **21**, 23 (1970)
- 5) 矢田部, 佐藤, 橋本, " , **20**, 1 (1969)
- 6) 矢田部, 山本, " , **20**, 17 (1969)
- 7) 矢田部, 美馬, 今城, " , **21**, 1 (1972)
- 8) 矢田部, 川崎, 前岡, " , **21**, 13 (1972)
- 9) 矢田部, 齊藤, 三好, " , **22**, 131 (1971)
- 10) 矢田部, 伊達, 原田, " , **22**, 121 (1973)
- 11) 矢田部, 井手, 寺司, " , **23**, 111 (1972)
- 12) 矢田部, " , **23**, 179 (1973)
- 13) 矢田部, 齊藤, 三好, 飯田, " , **24**, 47 (1973)
- 14) 矢田部, 杉原, 道祖, 関谷, " , **24**, 59 (1973)
- 15) 矢田部, 中村, 広末, 平野, 横道, " , **25**, 31 (1974)

(昭和50年9月15日受理)