

(91) クヌードセン・セルと質量分析計による溶融PbO-SiO<sub>2</sub>系の活量測定

早稲田大学 理工学部 ○大内 義昭  
工博 加藤 崇一

**I. 緒言** スラッグ中の成分の活量測定には、いくつかの方法が用いられてきたが、それぞれ問題点がある。そのひとつとして、ほとんどの方法がスラッグ相と金属相との平衡を利用するためこの両相のいずれとも反応しない容器を必要とし、その結果、測定温度上限が低いことがあげられる。本研究はKnudsen-Cellと質量分析計を組合せた方法によりスラッグの活量の測定を試みたものである。この方法ではスラッグ相と蒸気相との平衡を利用するため、容器もなわちセルはスラッグ相にのみ耐えうる材料であればよい。この方法の適用の可否を検討するために、ほかの方法による測定値の多いPbO-SiO<sub>2</sub>系におけるPbOの活量の測定を行なった。

**II. 実験方法および測定原理** セルの材料は、白金および安定化ジルコニアであり、加熱はタングステン線による抵抗加熱であった。使用した質量分析計は日立RM-6Kであった。

PbO凝縮相と平衡する主要蒸気相は、PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>3</sub>そしてPb<sub>4</sub>O<sub>4</sub>でありほかにPb<sub>5</sub>O<sub>5</sub>, Pb<sub>6</sub>O<sub>6</sub>も存在することがDrowartら<sup>(1)</sup>によって報告されている。そこでPbO-SiO<sub>2</sub>系におけるPbOの活量 $a_{PbO}$ は次式のように示される。

$$a_{PbO} = \frac{(P_{PbO})_{sol.} (P_{Pb_2O_2}/P_{PbO})_{sol.} (I_{Pb_2O_2^+}/I_{PbO^+})_{sol.}}{(P_{PbO})_{Pure} (P_{Pb_2O_2}/P_{PbO})_{Pure} (I_{Pb_2O_2^+}/I_{PbO^+})_{Pure}}$$

式中、 $P$ はおのおのの平衡蒸気分圧を示し、 $I_{Pb_2O_2^+}$ ,  $I_{PbO^+}$ はおのおのPb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PbO分子のみから生じたPb<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, PbO<sup>+</sup>のイオン強度である。本実験にはこの関係を適用した。分子のイオン化のための電子加速電圧は、PbO量の少ない試料の場合にも十分なイオン強度を得る必要上、15.5Vとした。

**III. 実験結果および考察** 900°Cにおいて得られた活量値を図1に従来の研究者による900°Cおよび1000°Cの結果とともに示した。本実験の結果は固体電解質を用いた起電力測定によった幸塚らの結果とよい一致をみた。ところで、上式の関係を適用する際には測定されるイオン強度 $I_{Pb_2O_2^+}$ ,  $I_{PbO^+}$ がともにおのおのPb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PbO以外の多量体分子(Pb<sub>n</sub>O<sub>n</sub>, n=2~6)のフラグメントイオン(fragment ion)による寄与を含んでいないことが重要である。同様の問題がSb-Pb系に関してBeltonら<sup>(3)</sup>によって指摘されている。図2には上式最右辺で与えられる $a_{PbO}$ に相当する測定値と電子加速電圧との関係を示した。PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のイオン化電圧はおのおの9.0±0.5, 8.8±0.5 eVで報告されている<sup>(2)</sup>。したがって本実験で用いた電子加速電圧15.5 Vによる結果はフラグメントイオンの影響を受けていないと考えられた。

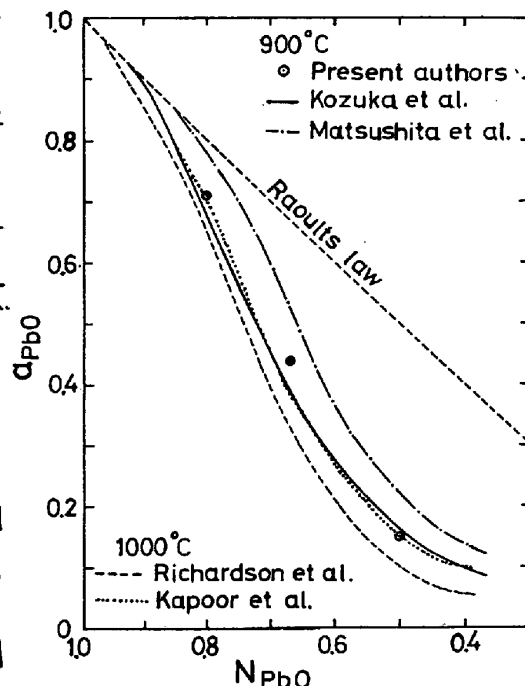


図1 PbO-SiO<sub>2</sub>融体中のPbOの活量

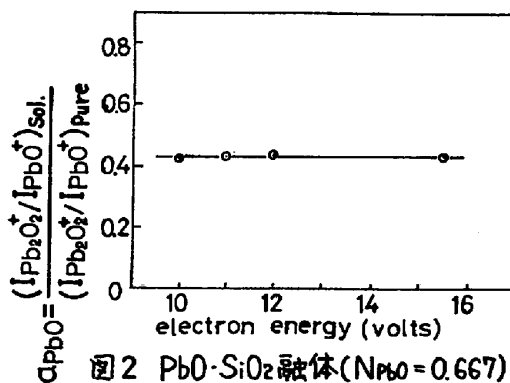


図2 PbO-SiO<sub>2</sub>融体(N<sub>PbO</sub>=0.667)中のPbOの活量測定値にほぼ等しい電子加速電圧の影響(880°C)

(1) Drowart et al., Trans., Faraday Soc., 61 (1965) 1376  
(2) Kozuka et al., Met., Trans., 1 (1970) 871  
(3) Belton et al., Met., Trans., 2 (1970) 291