

I 緒言 鉄 Whisker は塩化鉄の水素還元によって作られ、その成長機構は FeCl_2 と H_2 の反応によって生成した気相 Fe のラセン転位への蒸着、あるいは FeCl_2 が蒸着してから反応を行なうことが考えられている。しかし、 FeCl_2 が H_2 と反応する領域への FeCl_2 の移動、 FeCl_2 と H_2 の反応など速度論的考察はこれまで行なわれていない。成長機構を速度論からも考察する基礎的研究として、まず固相 FeCl_2 の Ar 中への蒸発速度を実験的に求め、固相と気相の界面、 FeCl_2 の気相中の拡散を考察する。

II 実験 図1に実験装置を示した。試料を約0.1 g 一定断面積の石英バケツにスタンプして反応管内に設置後、管内を十分に Ar で置換、圧力を一定に保持し、所定の温度で数時間、 FeCl_2 を蒸発させ、実験前後のバケツ中の FeCl_2 の重量差を求めた。蒸発した FeCl_2 は固体面から x の距離にある銅の冷却板に蒸着する。この場合、蒸着量は蒸発量に等しいことを確認している。

III 結果と解析 A種分子の気体中へB種分子が固体から気化して拡散によって移動していく場合に問題になるのは、B種分子が固相と気相の界面でA種の気体に飽和された蒸気圧になっているか否かであろう。飽和されたときの FeCl_2 の蒸気圧を P とすれば、¹⁾ 実際の蒸気圧は $\alpha(P, 0 < \alpha < 1)$ を係数として αP となり、界面の FeCl_2 の蒸気密度 C は $C = m \cdot \alpha P / R \cdot T$ となる。ここで、 m : FeCl_2 の質量、 R : Boltzmann 定数、 T : 絶対温度。界面で蒸気密度 C をもつ FeCl_2 は蒸気密度の低い部分へ拡散し銅の冷却板に蒸着する。定常状態の物質流 J はバケツからの蒸発速度に等しく、拡散の式 $J = -D \cdot dC/dx$ に従う。ここで、 dC/dx は蒸発部と蒸着部の間の濃度勾配、 D は相互拡散係数。上述の α を1として、飽和蒸気圧 P から C を求め、これから距離 x および蒸発速度 J を拡散の式に代入して得られた D は全圧 P_0 での $\alpha=1$ としたときの相互拡散係数である。一方、相互拡散係数は

$$D = 2.6280 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2} / (P_0 \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega)$$

によって与えられ、²⁾ ここで、 M_1, M_2 は1と2の分子種の分子量、 σ_{12} は1と2の分子種の直径を σ_1, σ_2 としたとき $\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ で表わされる平均分子直径、 Ω は衝突積分であるが剛体球では1になる。得られた D を1気圧に換算して図2に示した。さらに D を上式に代入して、 $\Omega=1$ とし、 FeCl_2 の分子直径を求めると妥当な値である $\sim 4.45 \text{ \AA}$ が得られ、上に仮定した $\alpha=1$ 、すなわち FeCl_2 の固相と気相の界面では蒸気圧がほぼ平衡に達していることが結論される。

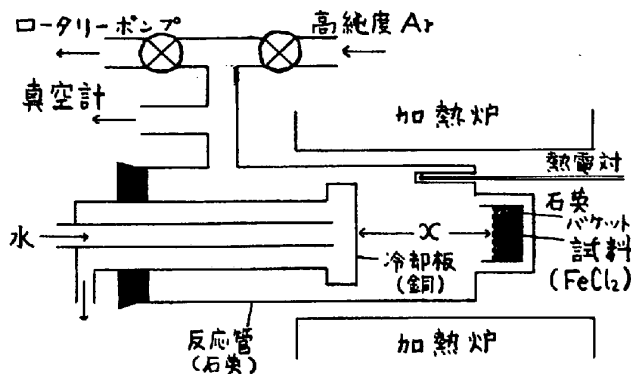


図1 実験装置

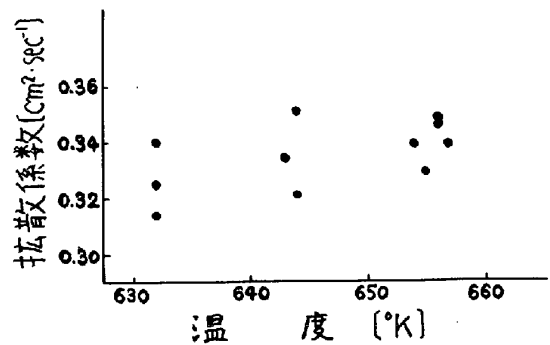


図2 温度と拡散係数の関係

文献

1) Schoonmaker and Porter: J. Chem. Phys. 29 (1958) 116

2) Hirschfelder et al: Molecular Theory of Gases and Liquids (1967) Chap. 8