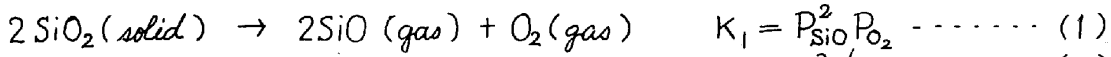


(5) SiO<sub>2</sub>の高温における分解圧

北大・理

長井修一朗・新明正弘・横川敏雄・  
丹羽貴知蔵

1. 緒言 SiO<sub>2</sub> (β-クリストバライト) は高温において、その気相と次の様な化学平衡が成立すると考えられる。



本研究の目的は、Knudsen cell を用いて、その重量変化より (1) の反応の平衡定数及び反応熱の測定を行うことにある。又、Knudsen cell のオリフスの面積を変えることによって、蒸発係数の測定も合わせて行った。

2. 実験方法 Knudsen cell は、Mo に Pt 又は Pt-Rh (40%) を内張りしたものと、及び ZrO<sub>2</sub>-CaO (15%) 中に Pt-Rh (40%) ルツボを入れた二種を使用した。重量減少は、応科工業の熱天秤 (感度 10 μg) を用いて測定した。炉は、W-割円筒型ヒーターを用いた。温度測定は Pt の融点で補正した。W-Re (5-26) を用いた。オリフスの面積は Hg の蒸気圧を用いて補正した。試料は α-クリストバライト及び石英を使用した。

3. 結果及び考察 蒸発係数は次の式を用いて計算した。

$$J_m (1 + f/\alpha_v) = J_{eq} \quad \text{----- (3)}$$

ここで、J は単位面積、単位時間あたりの重量変化でサフィクス m は測定値、eq. は平衡状態の時の重量変化、f は試料とオリフスの面積の比、α<sub>v</sub> は蒸発係数である。1650°C での f と J<sub>m</sub> の関係を図 1 に示す。これより α<sub>v</sub> は 3(±50%) × 10<sup>2</sup> である。f が 1.2 × 10<sup>-2</sup> 以下の測定値は、f = 0 への外挿値と誤差の範囲で一致するので、この領域の測定値は平衡蒸気圧を測定しているとみなして、Langmuir-Knudsen の式より、次の様に計算できる。

$$dw/dt = [A/\sqrt{2\pi RT}] (P_{\text{SiO}} \sqrt{M_{\text{SiO}}} + P_{\text{O}_2} \sqrt{M_{\text{O}_2}} + P_{\text{O}} \sqrt{M_{\text{O}}}) \quad \text{----- (4)}$$

ここで、A はオリフスの面積、R は気体定数、T は絶対温度、P は個々の分圧、M は分子量である。又 (1)、(2) の反応によって固相の化学量論組成が変化しないと考えて良いので、

$$n_{\text{SiO}} = 2n_{\text{O}_2} + n_{\text{O}} \quad \text{よって} \quad P_{\text{SiO}}/\sqrt{M_{\text{SiO}}} = 2P_{\text{O}_2}/\sqrt{M_{\text{O}_2}} + P_{\text{O}}/\sqrt{M_{\text{O}}} \quad \text{--- (5)}$$

$$(1), (2), (4), (5) \text{ より } (\sqrt{2\pi RT}/A) \times dw/dt = [2\sqrt{M_{\text{SiO}}^2/M_{\text{O}_2}} + \sqrt{M_{\text{O}_2}}] P_{\text{O}_2} + (M_{\text{SiO}}\sqrt{K_2/M_{\text{O}}} + \sqrt{K_2 M_{\text{O}}}) \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

となりこの方程式を解くことにより P<sub>O<sub>2</sub></sub> が求まり、それより P<sub>O</sub>, P<sub>SiO</sub> K<sub>1</sub> が求まる。それより標準自由エネルギー変化は、

$$\Delta G^\circ = 364,120 - 116.58 T (\pm 3,000) \text{ cal}$$

文献

(1) L. Yang et al, *The Physical Chemistry of Steelmaking* (1958), 63.

(2) Ramstad et al. *Trans. AIME*, 221 (1961), 1021.

(3) Hildenbrand et al, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969), 807.

