

(6) モリブデン及びタングステンとシリカとの高温における反応

北大・理・長井修一朗・新明正弘・横川敏雄  
丹羽貴知蔵

1. 緒言 前報において、 $\text{SiO}_2$ の分解反応の平衡定数、反応熱を報告したがこの測定値は、現在まで報告されている値とかなりの差異が見られる。そこで、前報の測定値の妥当性を検討するために、Mo及びWのKnudsen cellを用いて、それらと $\text{SiO}_2$ の反応によって作られるMo及びWの気体状酸化物による重量減少とMo及びWとの気体状酸化物の生成の標準自由エネルギーより理論的に予測される重量減少の比較を行った。

2. 測定原理 Mo及びWをMで表わすと、Knudsen cell 中では次の平衡が成立しよう。



一方蒸発に伴う重量減少はLangmuir-Knudsenの式より

$$(\sqrt{2\pi RT/A}) \cdot dw/dt = P_{\text{SiO}} \sqrt{m_{\text{SiO}}} + P_{\text{O}_2} \sqrt{m_{\text{O}_2}} + P_{\text{O}} \sqrt{m_{\text{O}}} + P_{\text{MO}} \sqrt{m_{\text{MO}}} + P_{\text{MO}_2} \sqrt{m_{\text{MO}_2}} + P_{\text{MO}_3} \sqrt{m_{\text{MO}_3}} \quad (6)$$

ここで、 $dw/dt$ は重量減少速度、 $A$ はorifice area Clausing factorの積、 $m$ はそれぞれの分子量、 $P$ はそれぞれの分子の分圧、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度。又、(1)によって生成する酸素の消費に関する

$$\text{Mass Balance から } P_{\text{SiO}} / \sqrt{m_{\text{SiO}}} = 2P_{\text{O}_2} / \sqrt{m_{\text{O}_2}} + P_{\text{O}} / \sqrt{m_{\text{O}}} + P_{\text{MO}} / \sqrt{m_{\text{MO}}} + P_{\text{MO}_2} / \sqrt{m_{\text{MO}_2}} + P_{\text{MO}_3} / \sqrt{m_{\text{MO}_3}} \quad (7)$$

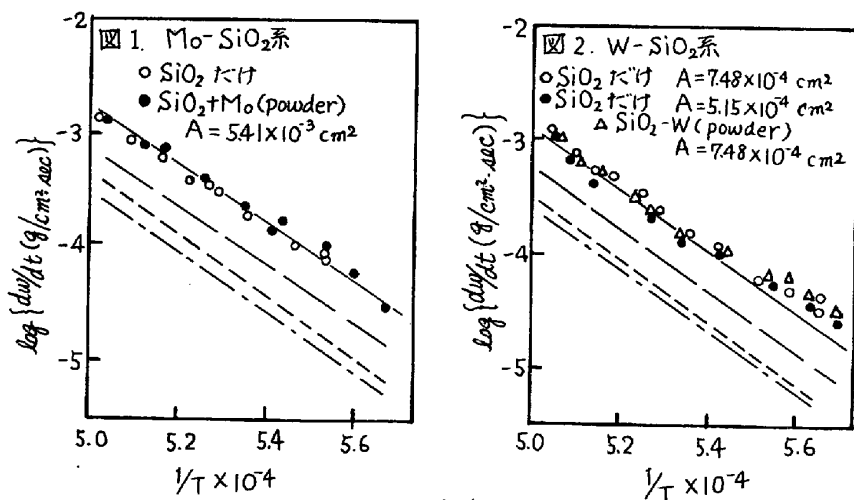
以上により $P_{\text{SiO}}$ に関する4次方程式が導出される。

$$P_{\text{SiO}}^4 / \sqrt{m_{\text{SiO}}} - (\sqrt{K_1 K_2 / m_{\text{O}}} + K_3 / \sqrt{m_{\text{MO}}}) P_{\text{SiO}}^2 - 2(K_1 / \sqrt{m_{\text{O}_2}} + K_4 / \sqrt{m_{\text{MO}_2}}) P_{\text{SiO}} - 3K_5 \sqrt{m_{\text{MO}_3}} = 0 \quad (8)$$

これを解いて、 $P_{\text{SiO}}$ を求め、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)より $P_{\text{O}}$ 、 $P_{\text{O}_2}$ 、 $P_{\text{MO}}$ 、 $P_{\text{MO}_2}$ 、 $P_{\text{MO}_3}$ が求まる。それを(6)に代入すると、理論的に予測される重量減少速度が求まる。

3. 実験 Mo及びWのKnudsen cellに $\text{SiO}_2$ 又は $\text{SiO}_2$ とMo(W)の混合物を入れ、重量減少の速度の測定を行った。他は前報と同様である。

4. 結果 Mo及びWの気体状酸化物の生成自由エネルギーはDeMaria et al<sup>(1)</sup>の報告している値を用い(1)の平衡定数は前報の四種の測定値を使用した。計算結果及び測定値を図1、図2に示す。測定値は(1)の平衡定数として、前報で報告した値を使用した場合に良く一致していることがわかる。



(1) DeMaria et al, J. Chem. Phys., 32(1960), 1373.

— Ramstad et al.  
- - - Yang et al.  
... Hildenbrand et al.  
- · - 前報