

金属製錬の熱力学(第3回)

月橋 文孝*

11. 平衡状態図

金属製錬反応の考察には、温度と相の間の平衡関係を示す平衡状態図が不可欠である。多くの反応は大気圧下(大気圧近傍)で起こるので、報告されている多くの状態図は、1 atmでの、温度と組成の平面図中に安定相が示されている。平衡状態図上では、平衡状態の物質の相関係が示されているので、そこに表される相関係は、相律をはじめ熱力学の法則に従っていなければならない。状態図を読み取るには、どの相とどの相が平衡しているかを見いだすと理解しやすくなる。

熱力学データが十分に測定されていれば、状態図を作製することができる。逆に、平衡状態図は、熱力学データを集大成して図示したものであるから、測定された平衡状態図から熱力学データを推定することが可能である。近年、計算状態図の分野は非常に発展している。

非常に単純な二元共晶系状態図を例として説明する。複雑な状態図でも、また三元系等の成分が増えた場合でも、相の間の化学ポテンシャルが等しいということに基づいた考え方は同じである。

図9で表される非常に単純なA-B二元共晶系を考える。共晶温度以上で、純物質固相であるAまたはBと液相Lが平衡しているとする。純物質固相Aと液相が温度Tで平衡しているので、液相のAの化学ポテンシャル

$$\mu_A^l = \mu_A^o + RT \ln a_A^l \quad (122)$$

と固相のAの化学ポテンシャル

$$\mu_A^s = \mu_A^{os} + RT \ln a_A^s = \mu_A^{os} \quad (\text{固相純物質 } a_A^s = 1) \quad (123)$$

は等しい。

$$\mu_A^l = \mu_A^s \quad (124)$$

よって、

$$\begin{aligned} RT \ln a_A^l &= -(\mu_A^o - \mu_A^{os}) \\ &= -[(H_A^o - H_A^s) - T(S_A^o - S_A^s)] \\ &= -[\Delta H_{Af} - T\Delta S_{Af}] \end{aligned} \quad (125)$$

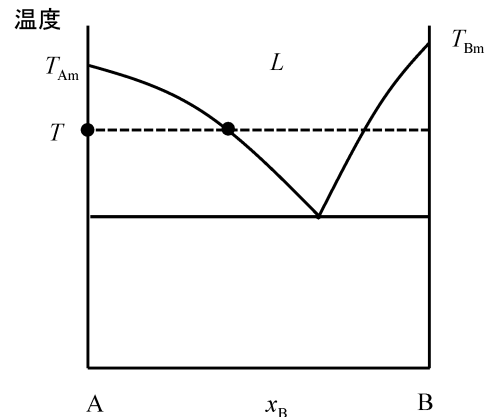


図9 単純化した二元共晶系状態図。

ここで ΔH_{Af} は A の溶融熱、 ΔS_{Af} は A の溶融のエントロピー変化である。A の融点 T_{Am} では

$$T_{Am} = \frac{\Delta H_{Af}^o}{\Delta S_{Af}^o} \quad (126)$$

であるので、

$$RT \ln a_A^l = -\Delta H_{Af}^o \left(1 - \frac{T}{T_{Am}}\right) \quad (127)$$

となる。理想溶液を仮定すれば ($\gamma_A^l = 1$),

$$RT \ln x_A^l = -\Delta H_{Af}^o \left(1 - \frac{T}{T_{Am}}\right) \quad (128)$$

となる。純物質 A の溶融熱と融点から、液相の A の組成 x_A^l と温度 T の関係、すなわち液相線が推算できる。成分 B についても同様の関係

$$RT \ln x_B^l = -\Delta H_{Bf}^o \left(1 - \frac{T}{T_{Bm}}\right) \quad (129)$$

が得られ、成分 B 側の液相線が得られる。両者の交点から、共晶組成と共晶温度が推定できる ($x_B^l + x_B^s = 1$)。これは理想溶液を仮定し液相線のみを考慮した推算であるので、実測の平衡状態図からのずれがある。逆にいえば、実測の状態

* 東京大学名誉教授

Thermodynamics of Metal Smelting(III); Fumitaka Tsukihashi (Emeritus Professor, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: thermodynamics, metal smelting, chemical potential, equilibrium, activity, solution, phase diagram, chemical potential diagram, basicity, capacity of slag

2020年10月16日受理[doi:10.2320/materia.60.572]

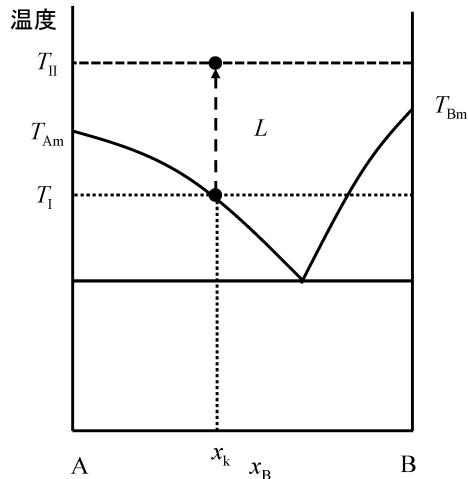


図10 正則溶液近似による異なる温度での活量の推算.

図とのずれは理想溶液からのずれを表すので、状態図から活量を推算できる。

図10の液相線から、均一液相となっている温度 T_{II} での活量を推定する方法を説明する。式(127)から、Aの液相線上で組成 x_k での液相線温度 T_I から、温度 T_I 、組成 x_k での液相の活量 $a_A^l(T_I)$ を求めることができ、そのときの活量係数

$$\gamma_A(T_I) \left(= \frac{a_A^l(T_I)}{x_k} \right)$$

を求められる。

温度 T_{II} での活量 $a_A^l(T_{II})$ を組成の関数として求めるには、通常 \bar{H}_A^M が測定されていないので、式(130)の正則溶液近似により、温度 T_I での活量係数 $\gamma_A(T_I)$ を温度 T_{II} での活量係数 $\gamma_A(T_{II})$ に換算し、活量 $a_A^l(T_{II})$ を得る。

$$\bar{H}_A^M = RT_I \ln \gamma_A(T_I) = RT_{II} \ln \gamma_A(T_{II}) \quad (130)$$

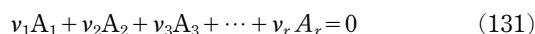
同様にAの液相線上で共晶組成までの組成範囲で温度 T_{II} でのAの活量 $a_A^l(T_{II})$ を求めることができる。

共晶組成よりB成分側では、同様に式(129)により温度 T_{II} でのB成分の活量係数を組成の関数として求める。Gibbs-Duhemの関係を用いて、B成分の活量係数からA成分の活量係数を求め、A成分の活量を求める。

純A組成から共晶組成までと、共晶組成から純B組成までの両者の活量を合わせて、全組成範囲での活量を推算することができる。

12. 均一液相内および不均一相間の化学反応

一般に化学反応を



とする。 A_i を化学種、 v_i を化学量論係数とする。反応系の化学量論係数を負、生成系の化学量論係数を正として、反応系を左辺、生成系を右辺にまとめれば、通常の化学反応式の形となる。生成系から反応系へ変化したときの系の化学ポテンシャル変化は

$$\Delta\mu = \sum_{i=1}^r (v_i \mu_i) \quad (132)$$

となる。化学平衡となる条件は、反応系と生成系の化学ポテンシャルが等しいことであるので、

$$\Delta\mu = \sum_{i=1}^r (v_i \mu_i) = 0 \quad (133)$$

が条件である。第 i 成分の化学ポテンシャルは前述のように、

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (43)$$

により成分の純物質基準の活量で書き換えることができる。

これを上式に代入すると、

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^r (v_i \mu_i) &= \sum_{i=1}^r (v_i \mu_i^\circ) + RT \sum_{i=1}^r \ln a_i^{v_i} \\ &= \sum_{i=1}^r (v_i \mu_i^\circ) + RT \ln \prod_{i=1}^r a_i^{v_i} \end{aligned} \quad (134)$$

となる。ここで、

$$\sum_{i=1}^r (v_i \mu_i) (= \Delta\mu)$$

は反応による化学ポテンシャルの変化、

$$\sum_{i=1}^r (v_i \mu_i^\circ) (= \Delta\mu^\circ)$$

は純物質の反応による化学ポテンシャルの変化である。

$$RT \ln \prod_{i=1}^r a_i^{v_i} (= RT \ln K(T, P))$$

は平衡定数 $K(T, P)$ で表されるので、

$$\Delta\mu = \Delta\mu^\circ + RT \ln K \quad (135)$$

である。ここで $\Delta\mu^\circ = \Delta G^\circ$ と表し、反応の標準 Gibbs エネルギー変化という。ここで ΔG° の値は Gibbs エネルギーでなく、単位物質あたりの Gibbs エネルギー(単位 J/mol)であることを注意する必要がある。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (136)$$

において、化学平衡の条件

$$\Delta\mu = \Delta G = 0 \quad (137)$$

では

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (138)$$

が得られる。この関係式により、金属製錬反応を含め種々の化学反応で反応の標準 Gibbs エネルギー変化から平衡定数を求めることができ、製錬プロセスの解析で実用的に大変重要な式である。

金属製錬反応で生じる金属液相とスラグ液相の間の反応の平衡を取り扱うには、異なる相間の化学ポテンシャルが等しいこと(式(121))を利用して、同一相内にあるものとして取り扱うことで、式(138)を利用して平衡状態を予測することができる。

化学反応が右向きに進行するか、左向きに進行するかは ΔG° ではなく ΔG の値で判断する。 $\Delta G < 0$ であれば反応は正反応の向きに、 $\Delta G > 0$ であれば逆反応の向きに反応は進行する。 ΔG° は標準状態にある化合物の反応が進行するかの指標であり、 $\Delta G^\circ > 0$ であっても、活量係数比の項を小さくして $\Delta G < 0$ とする条件を整えることにより、反応を進行させることができる。

Gibbs-Helmholtz の式(式(139))から、式(140)の van't

Hoff 式が得られる。

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad (139)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (140)$$

この式より吸熱反応 ($\Delta H^\circ > 0$) では、温度の上昇に伴い平衡定数は大きくなり反応は進行する。発熱反応 ($\Delta H^\circ < 0$) では、温度の上昇に伴い平衡定数は小さくなり反応は進まなくなる。このことはルシャトリエの原理に対応している。

先に述べたように Gibbs エネルギー変化 ΔG は、1 mol あたりのエネルギーである示強性状態量 (単位は J/mol) であり、示量性状態量である Gibbs エネルギー (単位は J) と異なる。

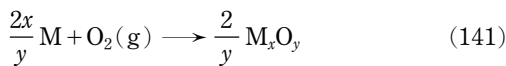
同じ記号で示強性状態量と示量性状態量を混用して用いている場合があるので、注意が必要である。

Gibbs エネルギーの値は、比熱やエンタルピー、エントロピー値のデータから求めることができるが、データ集には Gibbs エネルギーの値も載っているので、求めたい反応に関する化合物の Gibbs エネルギーから計算することができる。

標準生成 Gibbs エネルギーは多くの化合物について測定されデータ集にまとめられているので、化合物の生成反応を組み合わせて、求めたい反応の Gibbs エネルギー変化を計算できる。また、反応の Gibbs エネルギー変化がわかれば、反応の平衡定数を求めることができ、各成分の平衡組成、平衡分圧の見積りに用いられる。

13. 化学ポテンシャル状態図

酸化反応



を考えると、

$$\begin{aligned} \Delta\mu^\circ &= \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \\ &= -RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} \cdot P_{O_2}} \right) \end{aligned} \quad (142)$$

の関係から、成分の化学ポテンシャルと温度をパラメータとして、共存する相の安定領域を示す図をつくることができる。相の安定領域が温度、雰囲気を変数として図上でわかるので、反応プロセスの解析に非常に有用である。組成と温度で表される通常の状態図と基本的に同じであり、状態図を別の切り口から眺めたものと考えればよい。

(1) Ellingham 図

金属製錬では原料が酸化物であることが多いので酸化物を例として説明する。単体、化合物の M が 1 mol の O_2 ガスと反応して酸化物 M_xO_y が生成する反応は式(141)で表される。

平衡状態では式(142)より、反応の標準 Gibbs エネルギー

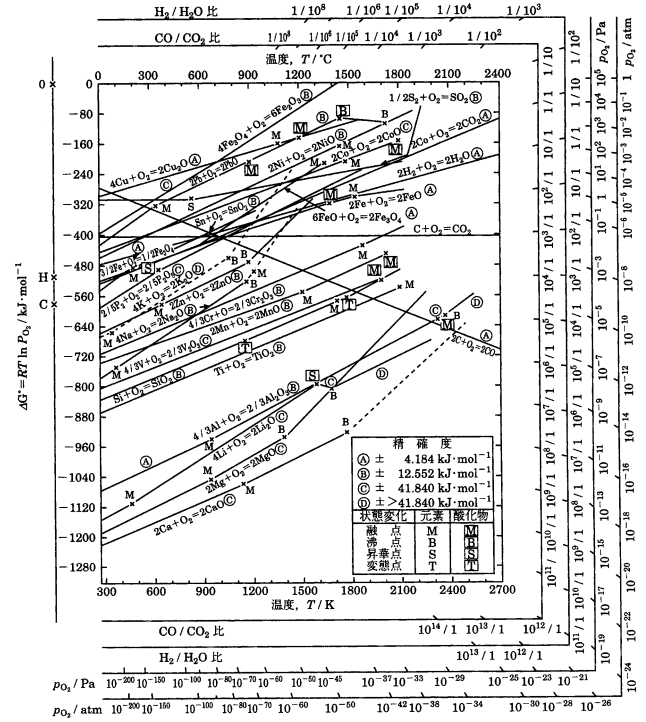


図11 酸化物の標準生成 Gibbs エネルギーと温度の関係 (Ellingham 図)。

変化は

$$\Delta\mu^\circ = \Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} \cdot P_{O_2}} \right) = RT \ln P_{O_2} \quad (143)$$

となる。ここで M, M_xO_y は純物質でその活量基準を純物質とする。

$RT \ln P_{O_2}$ を酸素ポテンシャルという。酸素ポテンシャルは $RT \ln P_{O_2}$ 、酸素分圧は P_{O_2} であり、異なる量であるが、しばしば両者を混用して P_{O_2} を酸素ポテンシャルと呼んでいることがあるので、用語の間違ひのないように注意が必要である。

$\Delta\mu^\circ$ は温度の関数であるので、各種物質について測定されている酸素ポテンシャルと温度の関係を示す Ellingham 図とよばれる図11(1)が得られる。

ここに示される標準 Gibbs エネルギー変化は、式(141)のように酸化物が生成するときの酸素 O_2 1 mol あたりの値である。この図は各種酸化物の安定性を示しており、図11の線の上側では酸化物 M_xO_y が安定、下側では M が安定相である。下方にある反応ほど酸素ポテンシャルが小さく、酸化物が安定に存在する。いいかえれば下方にある物質 M は酸素との親和力が大きく、上方にある酸化物を還元することができる。

鉄鋼製錬の製鋼反応で、溶鋼中に含まれる酸素を取り除く脱酸プロセスの脱酸材として用いられる Ca, Mg, Al, Ti の線は、図11の下方にあり、酸素との親和力が大きいため脱酸材として用いられることがわかる。

反応(141)の Gibbs エネルギー変化は式(144)のように表

される。

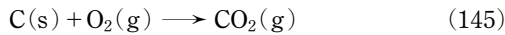
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (144)$$

図11の各線は、相変態のない温度範囲で、標準 Gibbs エネルギー変化は元素の種類に関わらずほぼ直線で表されていることから、反応のエントルピー変化 ΔH° 、エントロピー変化 ΔS° の温度による変化が非常に小さいことがわかる。式(144)より、図の直線の傾きは反応のエントロピー変化にマイナスの符号をつけた値になる。線の傾きはほぼ等しいことから、反応によるエントロピー変化がほぼ等しいことを示している。それぞれの線の表す反応が 1 mol の気体 O_2 が消滅する反応であり、気相のエントロピーが固相、液相のエントロピーに比べ非常に大きいため、気相のエントロピー変化が反応のエントロピー変化に大きく寄与していることを表している。

図の温度範囲で反応物が気相に変態する Ca, Mg では、沸点以上で気体として反応するために、エントロピーの減少変化量が大きくなり、線の傾きは大きくなる。

図11の左側の縦軸は温度 0 K である。式(144)より、各線と 0 K の縦軸との交点は反応のエントルピー変化 ΔH° となる。図11からわかるように、各反応の ΔH° の値は負の値となっており、反応は発熱反応である。各反応の酸化反応が発熱反応であることと一致する。

反応



では 1 mol の気体 O_2 が 1 mol の気体 CO_2 となるため、直線の傾きはほぼ 0 となる。

反応



では 1 mol の気体 O_2 が 2 mol の気体 CO となるため、エントロピーは増加し、図11では負の傾きで示される。傾きの大きさの絶対値は 1 mol の気体 O_2 が消滅する反応の線の傾きとほぼ同じである。

反応の酸素ポテンシャルは式(143)で表されるので、金属および酸化物の活量を 1 と仮定すると、標準 Gibbs エネルギー変化から各温度での反応の平衡酸素分圧 P_{O_2} を計算できる。Ellingham 図では周囲に酸素分圧の軸が書かれており、酸素分圧を図から直接、読みとることができる。

0 K での O 点(左上)は酸素ポテンシャル $\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}$ が 0 であるので、O 点を通る直線上では酸素分圧 P_{O_2} が一定となる。その酸素分圧の値が、図の外側の P_{O_2} の軸として示されている。

例えば、1200°Cでの Si と SiO_2 の反応 $Si + O_2(g) \rightarrow SiO_2$ の平衡酸素分圧を求めるには、 $Si + O_2(g) \rightarrow SiO_2$ の線上の 1200°Cの点と左側の絶対温度 0 K の軸上の O 点を結び、延長して酸素分圧の軸との交点の値を読みとればよい。図12に読み取り方を示す。酸素分圧はおおよそ 10^{-22} と読み取れる。

金属製錬では還元剤として H_2 , CO ガスが用いられ、反応は式(147), (148)で表される。

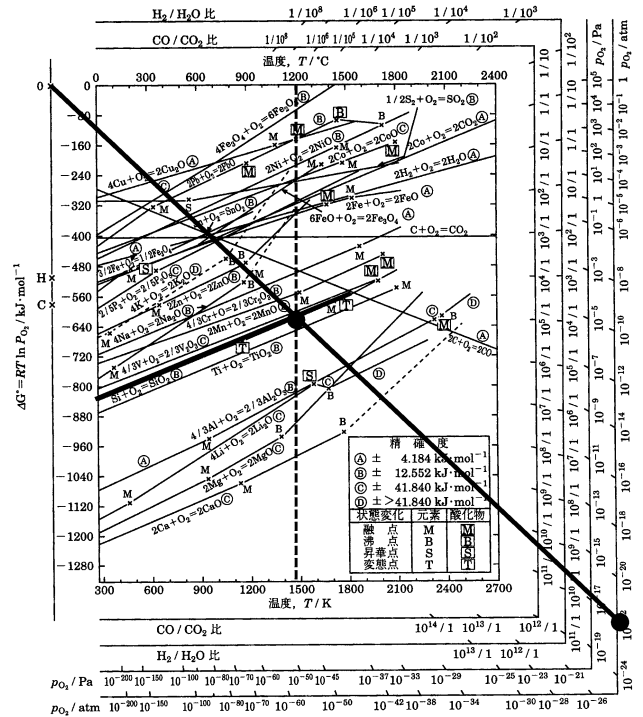
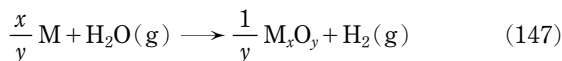


図12 酸素分圧の読み取り方法。

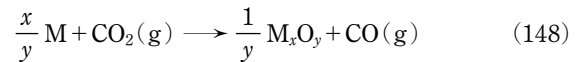


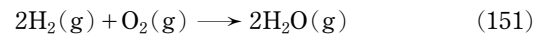
図11の Ellingham 図上では、反応が平衡になる H_2/H_2O 比, CO/CO_2 比を読み取ることができるように、 H_2/H_2O 比, CO/CO_2 比の軸も図の周りに示されている。 H_2/H_2O 比, CO/CO_2 比の読みとり方は酸素分圧の場合と同様であり、 H_2/H_2O 比を求めるには 0 K の左側の軸上の H 点と図上の反応のある温度での点を結んで、 H_2/H_2O 比の軸との交点の値を読みとればよい。

同様に、 CO/CO_2 比を求めるには、0 K の左側の軸上の C 点を起点として直線を引き、 CO/CO_2 比の軸との交点の値を読みとればよい。

H 点, C 点は



$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ - 2 RT \ln \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) \quad (150)$$



$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ - 2 RT \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (152)$$

の反応の線の 0 K の左側の軸との交点である。

ただし、ここで得られた酸素分圧は、反応物および酸化物が純物質で、それらの活量が 1 という条件での値であり、合金やスラグ中の酸化物などのように、成分によりその活量が 1 より小さい場合にはその補正が必要である。

$$\Delta \mu^\circ = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}^{2x/y}}{a_M^{2x/y} \cdot P_{O_2}} \right) \quad (142)$$

より

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta H^\circ + T \left(\frac{2R}{y} \ln a_{M_xO_y} - \frac{2Rx}{y} \ln a_M - \Delta S^\circ \right) \quad (153)$$

となるので、図13に示すようにMの活量が1より小さくなる場合は線の傾きが大きくなり、 M_xO_y の活量が1より小さくなる場合には線の傾きが小さくなる。実操業の解析を行うときには、メタル、スラグの成分を考慮して、Ellingham 図上の線に活量の影響を考慮した線で考える必要がある。

図14⁽²⁾に破線で示したAl-Al₂O₃の平衡の線は、純Alではなく、溶鉄中のAl濃度のAlと平衡するように換算した線である。純Alの線に比べて、Alの活量が小さくなり、線の傾きが大きくなる。

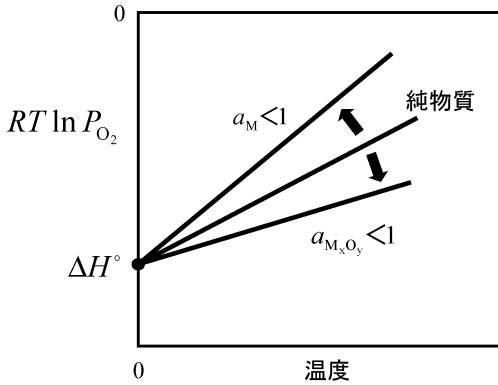


図13 線の傾きに及ぼす活量変化の影響。

酸化物だけでなく、硫化物(図15)⁽²⁾、窒化物(図16)⁽²⁾などの化合物についても同様の線図があり、金属製錬反応の考察に利用されている。

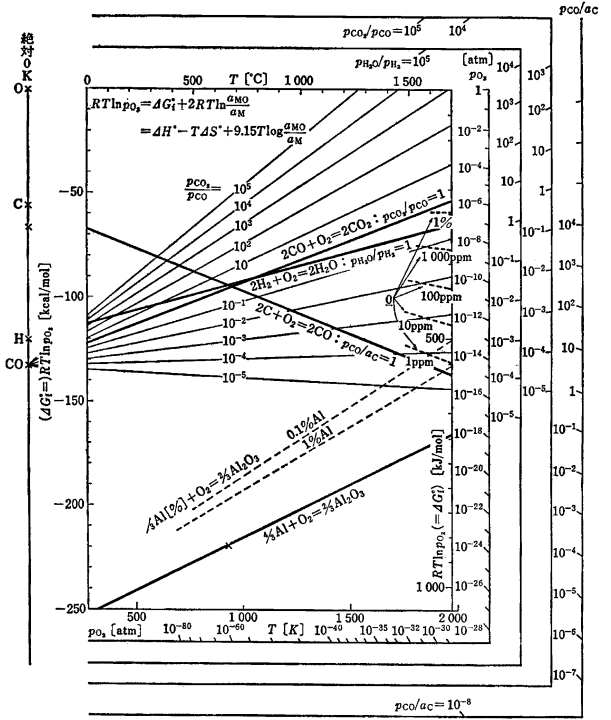


図14 Ellingham 図の応用。鉄鋼便覧 第3版, 第1巻基礎 図2.7.

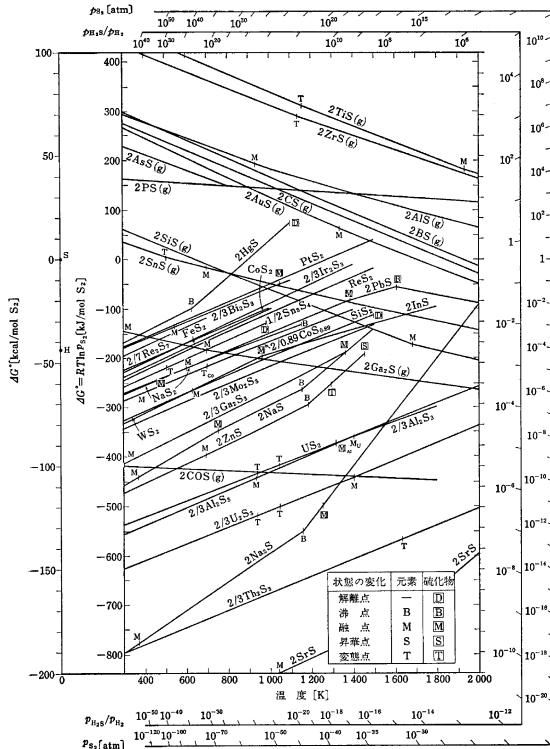
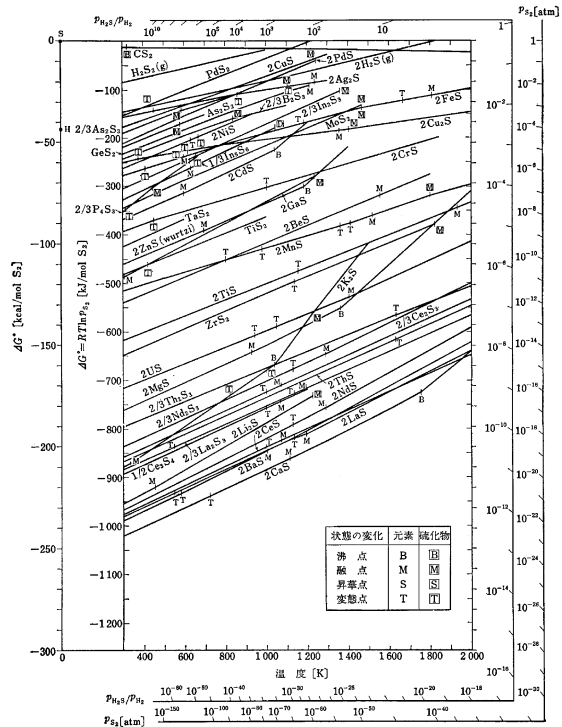


図15 硫化物の標準生成 Gibbs エネルギーと温度の関係。鉄鋼便覧 第3版, 第1巻基礎 図1.3.



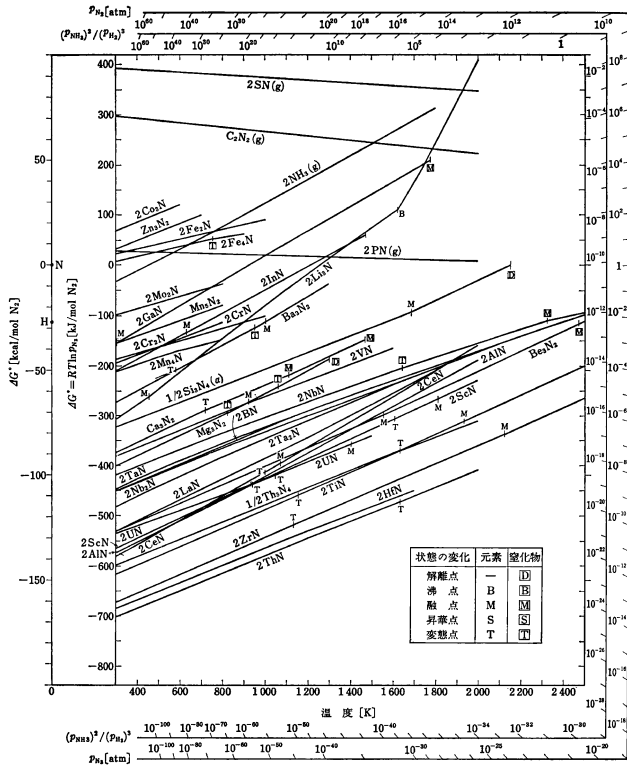


図16 窒化物の標準生成 Gibbs エネルギーと温度の関係. 鉄鋼便覧 第3版, 第1巻基礎 図1.2.

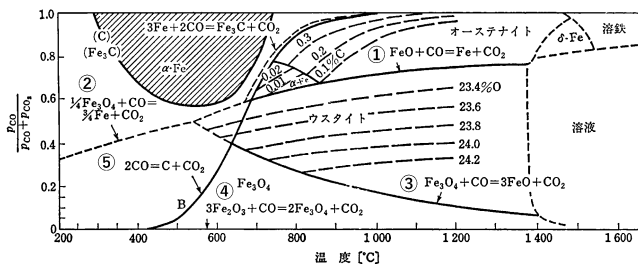


図17 Fe-C-O系の還元平衡図(全圧1 atm). 鉄鋼便覧 第3版, 第1巻基礎 図2.8.

(2) 化学ポテンシャル状態図

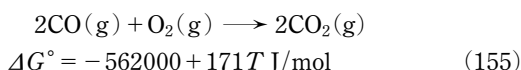
式(142)より

$$\log P_{O_2} = -\frac{\Delta S^\circ}{2.303R} + \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (154)$$

の関係が得られる. Ellingham 図では酸素ポテンシャル $RT \ln P_{O_2}$ と温度 T の関係が示されている. 酸素分圧と温度とに分けて $\log P_{O_2}$ と温度 ($1/T$) の関係を示すのが化学ポテンシャル状態図である. 安定な相が領域として示される.

図17⁽²⁾は鉄鋼製錬における酸化鉄の還元反応で用いられる Fe-C-O 系の酸化還元平衡図である. 縦軸は $P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2})$ 比, 横軸は温度の化学ポテンシャル状態図である.

反応



から, $P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2})$ 比は酸素分圧 P_{O_2} に換算できる.

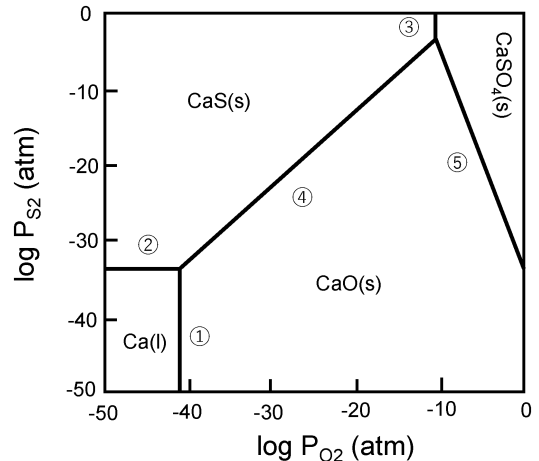


図18 1273 K での Ca-S-O 系化学ポテンシャル図.

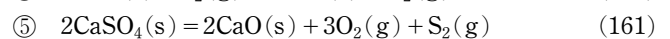
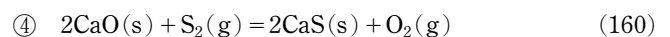
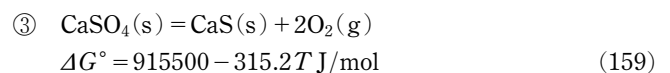
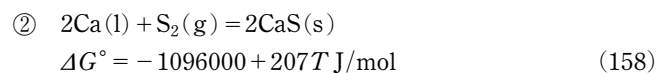
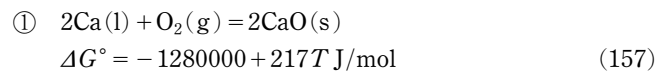
この図は全圧が 1 atm での図である. 全圧が増加した場合, $2CO(g) \longrightarrow C(s) + CO_2(g) \quad (156)$

の平衡反応を表す線は, ルシャトリエの平衡移動の法則から, 全圧の増加を緩和する方向, すなわち右向きの反応が起こるので, 図17上で線は右側に移動する.

酸化物と硫化物が共存するような場合, 二つの成分(酸素と硫黄)のポテンシャルをパラメータとして安定領域を示す化学ポテンシャル状態図を書くことができる.

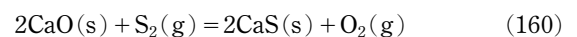
一成分系は温度と成分分圧を軸とする二次元の平面で表せるが, 二成分系になると温度と二成分の三次元の立体となるので, 立体的に理解するのは難しくなる. そこで一定の温度断面での, 二成分の分圧を縦軸と横軸として平面上で安定相を表す化学ポテンシャル状態図が用いられる.

例として Ca の化合物として酸化物, 硫化物, 硫酸化物の存在する Ca-S-O 系を示す. 温度 1273 K での化学ポテンシャル状態図は図18となる. 図中の各直線①-⑤はそれぞれ式(157)-(161)の反応を表しており, 安定相の境界を示している.



式(160), (161)の ΔG° は, 式(157)-(159)式の ΔG° から求めることができる.

各線を表す式は, 反応の Gibbs エネルギーデータから求めることができる. 例えば直線④の反応



の平衡定数は

$$K = \frac{a_{CaS}^2 \cdot P_{O_2}}{a_{CaO}^2 \cdot P_{S_2}} = \frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \quad (162)$$

