# 講義ノート

## 金属製錬の熱力学(第3回)

#### 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

$$\mu_{\rm A}^l = \mu_{\rm A}^{\circ l} + RT \ln a_{\rm A}^l \tag{122}$$

と固相のAの化学ポテンシャル  

$$\mu_{A}^{\circ} = \mu_{A}^{\circ} + RT \ln a_{A}^{\circ} = \mu_{A}^{\circ}$$
(固相純物質 $a_{A}^{\circ} = 1$ ) (123)  
は等しい.

$$\mu_{\rm A}^l = \mu_{\rm A}^s \tag{124}$$

$$RT \ln a_{\rm A}^{l} = -(\mu_{\rm A}^{\circ l} - \mu_{\rm A}^{\circ s})$$
  
= -[( $H_{\rm A}^{\circ l} - H_{\rm A}^{\circ s}$ ) - T( $S_{\rm A}^{\circ l} - S_{\rm A}^{\circ s}$ )]  
= -[ $\Delta H_{\rm Af}^{\circ} - T\Delta S_{\rm Af}^{\circ}$ ] (125)



月

橋

文

孝\*

ここで $\Delta H_{A_f}^{\circ}$ はAの溶融熱, $\Delta S_{A_f}^{\circ}$ 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

$$T_{\rm Am} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\rm Af}}{\Delta S^{\circ}_{\rm Af}} \tag{126}$$

であるので,

$$RT\ln a_{\rm A}^{l} = -\Delta H_{\rm Af}^{\circ} \left( 1 - \frac{T}{T_{\rm Am}} \right) \tag{127}$$

となる.理想溶液を仮定すれば(y<sub>A</sub>=1),

$$RT\ln x_{\rm A}^{l} = -\Delta H_{\rm Af}^{\circ} \left(1 - \frac{T}{T_{\rm Am}}\right) \tag{128}$$

となる. 純物質 A の溶融熱と融点から,液相の A の組成  $x_A^t$  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

$$RT\ln x_{\rm B}^l = -\Delta H_{\rm Bf}^{\circ} \left(1 - \frac{T}{T_{\rm Bm}}\right) \tag{129}$$

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 $(x_{\rm B}^{\rm l}+x_{\rm B}^{\rm s}=1)$ . 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

Thermodynamics of Metal Smelting (III); Fumitaka Tsukihashi (Emeritus Professor, The University of Tokyo, Tokyo) Keywords: thermodynamics metal smelting chamical potential equilibrium activity solution blass diagram chemical potential

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]

よって,

<sup>\*</sup> 東京大学名誉教授



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

$$\gamma_{\rm A}(T_{\rm I})\left(=\frac{a^l_{\rm A}(T_{\rm I})}{x_k}\right)$$

を求められる.

温度  $T_{II}$  での活量  $a_{A}^{i}(T_{II})$ 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  $y_{A}(T_{I})$ を温度  $T_{II}$  での 活量係数  $y_{A}(T_{II})$ に換算し,活量  $a_{A}^{i}(T_{II})$ を得る.

 $\bar{H}_{A}^{M} = RT_{I} \ln \gamma_{A}(T_{I}) = RT_{I} \ln \gamma_{A}(T_{I})$  (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  $a_{A}^{i}(T_{II})$ 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 成分の活量を得る.

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

 $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \dots + \nu_r A_r = 0$  (131) とする.  $A_i$ を化学種,  $\nu_i$ 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

$$\Delta \mu = \sum_{i=1}^{r} (\nu_i \,\mu_i) \tag{132}$$

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,

$$\Delta \mu = \sum_{i=1}^{r} (\nu_i \, \mu_i) = 0 \tag{133}$$

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,  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  (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,

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

となる.ここで,

 $\sum_{i=1}^{r} (\mathbf{v}_i \, \boldsymbol{\mu}_i) \, (= \Delta \boldsymbol{\mu})$ 

は反応による化学ポテンシャルの変化,  $\sum_{r}^{r} (v_{i} \mu_{i}^{\circ}) (= \Delta \mu^{\circ})$ 

は純物質の反応による化学ポテンシャルの変化である.

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

は平衡定数 K(T, P)で表されるので,

$$\Delta \mu = \Delta \mu^{\circ} + RT \ln K \tag{135}$$

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  $\Delta G^{\circ}$ の値は Gibbs エネルギーで なく、単位物質量あたりの Gibbs エネルギー(単位 J/mol)で あることに注意する必要がある.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K \tag{136}$$

において、化学平衡の条件  $\Delta \mu = \Delta G = 0$  (1

では

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \tag{138}$$

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  $\Delta G^{\circ}$ ではなく  $\Delta G$  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.  $\Delta G^{\circ}$ 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

(137)

Hoff 式が得られる.
$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{T^{2}}$$
(139)

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$
(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  $\Delta G$  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 与する化合物の 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って いれば、反応の平衡定数を求めることができ、各成分の平衡 組成、平衡分圧の見積もりに用いられる.

### 13. 化学ポテンシャル状態図

酸化反応

を考えると, 
$$\frac{2x}{y}$$
 M+O<sub>2</sub>(g) →  $\frac{2}{y}$  M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (141)

$$\Delta \mu^{\circ} = \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -RT \ln K$$
$$= -RT \ln \left( \frac{a_{M,O_{\gamma}}^{2/y}}{a_{M}^{2/y} \cdot P_{O_{\gamma}}} \right)$$
(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 🗵

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 $1 \mod OO_2$ 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

$$\Delta \mu^{\circ} = \Delta G^{\circ} = -RT \ln \left( \frac{a_{M,O_y}^{2/y}}{a_{M}^{2M'y} \cdot P_{O_2}} \right) = RT \ln P_{O_2}$$
(143)

となる. ここで M, M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> は純物質でその活量基準を純物質 とする.

 $RT \ln P_{0_2}$ を酸素ポテンシャルという.酸素ポテンシャル は $RT \ln P_{0_2}$ ,酸素分圧は $P_{0_2}$ であり、異なる量であるが、 しばしば両者を混用して $P_{0_2}$ を酸素ポテンシャルと呼んでい ることがあるので、用語の間違いのないように注意が必要で ある.

Δμ°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<sup>(1)</sup>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.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \tag{144}$$

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、反応のエンタルピー変化 *ΔH*<sup>o</sup>,エントロピー変 化 *ΔS*<sup>o</sup>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<sub>2</sub> 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に、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0Kである.式(144)より,各線 と0Kでの縦軸との交点は反応のエンタルピー変化 *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

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

では  $1 \mod 0$ 気体  $O_2$  が  $1 \mod 0$ 気体  $CO_2$  となるため, 直線 の傾きはほぼ 0 となる.

反応

$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$
 (146)

(145)

では  $1 \mod 0$ 気体  $O_2$  が  $2 \mod 0$ 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  $1 \mod 0$ 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 $P_{0_2}$ 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.

0K 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℃でのSiとSiO<sub>2</sub>の反応Si+O<sub>2</sub>(g)→SiO<sub>2</sub> の平衡酸素分圧を求めるには、Si+O<sub>2</sub>(g)→SiO<sub>2</sub>の線上の 1200℃の点と左側の絶対温度0K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<sup>-22</sup>と読み取れる.

金属製錬では還元剤として H<sub>2</sub>, CO ガスが用いられ,反応は式(147),(148)で表される.

$$\frac{x}{y}\mathbf{M} + \mathbf{H}_2\mathbf{O}(\mathbf{g}) \longrightarrow \frac{1}{y}\mathbf{M}_x\mathbf{O}_y + \mathbf{H}_2(\mathbf{g})$$
(147)



$$\frac{x}{y} \mathbf{M} + \mathbf{CO}_2(\mathbf{g}) \longrightarrow \frac{1}{y} \mathbf{M}_x \mathbf{O}_y + \mathbf{CO}(\mathbf{g})$$
(148)

図11の Ellingham 図上では、反応が平衡になる  $H_2/H_2O$  比、 CO/CO<sub>2</sub> 比を読み取ることができるように、 $H_2/H_2O$  比、 CO/CO<sub>2</sub> 比の軸も図の周りに示されている.  $H_2/H_2O$  比、 CO/CO<sub>2</sub> 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 値を読めばよい.

同様に、CO/CO<sub>2</sub>比を求めるには、0Kの左側の軸上のC
 点を起点として直線を引き、CO/CO<sub>2</sub>比の軸との交点の値を
 読めばよい。
 H点、C点は

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \tag{149}$$

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

$$2\mathrm{H}_{2}(\mathrm{g}) + \mathrm{O}_{2}(\mathrm{g}) \longrightarrow 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}(\mathrm{g}) \tag{151}$$

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

の反応の線の0K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.

$$\Delta \mu^{\circ} = \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -RT \ln \left( \frac{a_{M,O_{\gamma}}^{2M'}}{a_{M}^{2m'} \cdot P_{O_{2}}} \right)$$
(142)

より

$$RT\ln P_{O_2} = \Delta H^\circ + T\left(\frac{2R}{y}\ln a_{M_xO_y} - \frac{2Rx}{y}\ln a_M - \Delta S^\circ\right)$$
(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<sup>(2)</sup>に破線で示した  $Al - Al_2O_3$ の平衡の線は,純 Al ~ c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)<sup>(2)</sup>,窒化物(図16)<sup>(2)</sup>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1atm). 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

$$\log P_{0_2} = -\frac{\Delta S^{\circ}}{2.303R} + \frac{\Delta H^{\circ}}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$
(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<sup>(2)</sup>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<sub>CO</sub>/(P<sub>CO</sub>+ P<sub>CO<sub>2</sub></sub>)比,横軸は温度の化学ポテンシャル状態図である. 反応

$$\begin{split} & 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) \\ & \Delta G^\circ = -562000 + 171T \text{ J/mol} \end{split} \tag{155}$$
から、 $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2})$ 比は酸素分圧 $P_{\text{O}_2}$ に換算できる.

0 3 CaSO<sub>4</sub>(s) -10 CaS(s) log P<sub>S2</sub> (atm) -20 (5 (4) -30 (2) CaO(s) -40 (1) Ca(I) -50 -40 -20 -10 -30 -50 log P<sub>O2</sub> (atm)

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1atm での図である.全圧が増加した場合,

 $2CO(g) \longrightarrow C(s) + CO_2(g)$  (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.

ー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.

- (1)  $2Ca(1) + O_2(g) = 2CaO(s)$   $\Delta G^\circ = -1280000 + 217T \text{ J/mol}$  (157) (2)  $2Ca(1) + S_2(g) = 2CaS(s)$
- $\Delta G^{\circ} = -1096000 + 207T \,\text{J/mol}$ (158)
- (3)  $CaSO_4(s) = CaS(s) + 2O_2(g)$  $\Delta G^\circ = 915500 - 315.2T J/mol$  (159)
- (4)  $2CaO(s) + S_2(g) = 2CaS(s) + O_2(g)$  (160)
- (5)  $2CaSO_4(s) = 2CaO(s) + 3O_2(g) + S_2(g)$  (161)

式(160), (161)の $\Delta G^{\circ}$ は,式(157)-(159)式の $\Delta G^{\circ}$ 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

$$2CaO(s) + S_2(g) = 2CaS(s) + O_2(g)$$
(160)

の平衡定数は

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

である. CaO, CaS はそれぞれ固相で存在するので活量を1 とする. ある温度で平衡定数は一定であるので( $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ ),

$$\log P_{\rm S_2} = \log P_{\rm O_2} + \text{constant} \tag{163}$$

となり、図18では  $\log P_{S_2} - \log P_{O_2}$ 平面上で傾き1の直線④ で表される. 定数値は  $\Delta G^{\circ}$ の値から求められる. このよう にして、図18の  $P_{O_2} - P_{S_2}$ 系化学ポテンシャル状態図が得ら れる. Ca-S-O系では  $P_{O_2}, P_{S_2}$ 分圧が大きくなると硫酸カル シウムが安定相になることがわかる.

熱力学データベースソフトウェアーを用いれば元素と温度 を指定して化学ポテンシャル状態図を容易に描くことができ る. (つづく)

#### 文 献

- (1)日本金属学会,金属化学入門シリーズ1金属物理化学, (1996),81.
- (2)日本鉄鋼協会,鉄鋼便覧 第3版,第1巻 基礎,丸善, (1981),図1.2,図1.3,図2.7,図2.8,図3.26,図3.38.
- (3)日本金属学会,講座・現代の金属学製錬編2非鉄金属製錬, (1980), 84.
- [本稿で熱力学データを引用した文献]
- 本稿中で使用した熱力学データは、下記文献より引用した.
- Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking(日本 学術振興会製鋼第19委員会), Gordon and Breach Science Publishers (1988).
- (2) E. T. Turkdogan: Physicalchemistry of High Temperature Technology, Academic Press (1980).
- [参考書:本稿の執筆に当たり参考にさせていただいた]
- J. G. Kirkwood, I. Oppenheim(関 集三, 菅 宏訳):化学熱 力学, 東京化学同人(1965).
- (2) I. プリゴジース, R. デュフェイ(妹尾 学訳):化学熱力学1,
   2,みすず書房(1966).
- (3) 久保亮五:大学演習熱学統計力学, 裳華房(1998).
- (4)松下幸雄,盛利貞,不破祐,館充,森一美,瀬川 清:冶金物理化学,丸善(1970).
- (5) 増子 曻:化学ポテンシャル状態図の作り方,使い方,電気 化学,38(1970),153,236,307.
- (6) 大谷正康:鉄冶金熱力学,日刊工業新聞社(1971).
- (7) F. D. Richardson, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, vol. 1,2, Academic Press (1973).
- (8)大谷正康,水渡英昭,早稲田嘉夫:冶金物理化学演習,丸善 (1975).
- (9) C. H. Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, North-Holland (1983).
- (10) O. Kubaschewski, C. B. Alcook and P. J. Spencer: Materials Thermochemisty 6th edition, Pergamon Press (1993).
- (11) E. T. Turkdogan: Fundamentals of Steelmaking, The Institute of Materials (1996).
- (12) 佐野信雄:エリンガム図と化学ポテンシャル状態図、ふぇらむ, 1(1996), 847.

- (13) N. Sano, W. Lu, P. V. Riboud and M. Maeda: Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, Academic Press (1997).
- (14) H. Lee: Chemical Thermodynamics for Metals and Materials, Imperial College Press, (1999).
- (15) 伊藤公久:マテリアルサイエンスの基礎 熱力学,八千代出版(2000).
- (16) イリヤ・プリゴジン,ディリプ・コンデプディ:現代熱力学,朝倉書店(2001).
- (17) D. askell: Introduction to the Thermodynamics of Materials, Fifth Edition, Taylor & Francis (2008).
- (18) 早稲田嘉夫,大藏隆彦,森 芳秋,岡部 徹,宇田哲也編: 矢澤彬の熱力学問題集,内田老鶴圃(2011).
- (19) P. Atkins, J. de Paula 著, 中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆訳, アトキンス物理化学(上)第10版, 東京化学同人 (2017).
- (20) 伊藤公久,平田秋彦,山本知之:基礎材料科学,コロナ社 (2020).

[熱力学データ集]

- (1) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna, Thermochemistry for Steelmaking, Pergamon Press (1963).
- (2) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, Am. Soc. Metal. (1973).
- (3) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary alloys, Am. Soc. Metal. (1973).
- (4) G. K. Sigworth and J. F. Elliott: Metal Science, 8(1974), 298.
- (5) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances Second Edition, Springer Verlag (1977).
- (6) NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No.9, American Institute of Physics and American Chemical Society, (1998).
- (7) Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking(日本 学術振興会製鋼第19委員会), Gordon and Breach Science Publishers (1988).
- (8) Y. Kawai and Y. Shiraishi: Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, Iron Stel Inst. Japan (1988).
- (9) S. Ban-ya and M. Hino: Chemical Properties of Molten Slags, Iron Stel Inst. Japan (1991).
- (10) I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1993).
- (11) M. Hino and K. Ito: Thermodynamic data for steelmaking, Tohoku University Press (2010).



\*\*\*\*\*