第4章 ポテンシャルダイヤグラム

東京大学 岡部 徹

関西大学 大石 敏雄

4.1 はじめに

金属の製錬をはじめとして、材料の溶解、乾式精製、熱間加工といった高温工程で は材料は必ず空気、SO₂、H₂O、COなどのガスと接触している。真空といえども我々 が現場で作り出せる程度の真空度では濃度に違いはあってもこのことに変わりはな い。これらの雰囲気ガスは我々が必要に応じて導入するものと、材料自体が発生する ものとがあるが、特に前者の雰囲気ガスは材料と反応してその中に溶け込み、あるい は酸化物、炭化物等の化合物を生成し最終製品としての材料の性能に大きく影響を与 えることは論を待たない。

素材の製造工程においてガスは"切っても切れぬ仲"であるなら、ガスを邪魔なものと見るより自由に制御し、利用するのが現場をあずかる技術者の重要な仕事であろう。そのためには材料とガス成分との高温化学反応に関する基礎的な知識の習得とそれを的確に応用できる力を身につけることが必要である。

本章では、以上のような観点からポテンシャルダイヤグラム(ポテンシャル図)の 読み方、描き方に焦点を絞り適宜例をあげて解説する。ポテンシャル図を理解する上 で相律(自由度)および化学ポテンシャル(本章では酸素分圧 *p*₀₂, SO₂分圧 *p*_{SO2} な ど、各ガス種の分圧として取り扱う)に関する知識が必要であるので、これらについ てまず解説し、続いて様々な種類のポテンシャル図について述べる。

4.2 Gibbs の相律

相律は系全体の定性的な関係を知るための有力な手段である。複雑な不均一系反応 を取り扱う場合にはまず相律により自由度(F)を求め、我々が考えている条件で<u>系</u> の平衡状態が決定され得るものかどうかを調べてみる必要がある。ここでは Prigogine と Defay⁽¹⁾の説明に従って Gibbs の相律について説明する。

系が温度 T、圧力 P で c 個の成分、 φ 個の相より成り、相間の成分の移動反応を除 き、r 個の独立した化学反応*が関与している場合、どれだけの示強変数**を固定す れば系の状態(示強量)を完全に決定できるかを考えてみる。相律では各相に存在す る各成分の量は問題とせず、ただ示強変数のみを問題にするから、変数の総和は温度 と圧力、そして各相中の各成分の和となる。

* 成分の間にいくつかの化学反応が考えられるとき、独立な反応とは他の 2 つ以上の反応の加減 によって決して求められない反応をいう。例えば、C, CO, CO₂, O₂の間には C + O₂ = CO₂, C + 1/2 O₂ = CO, CO + 1/2 O₂ = CO₂, C + CO₂ = 2 CO の 4 つの反応が考えられるが、このうちの 2 つは他の反応式から導出できるため上記 4 成分間の独立な化学反応の数は r=2 となる。

** 温度、圧力、成分 *i* のモル分率 x_i 、化学ポテンシャル μ_i のような変数を示強変数 (intensive variable) とよぶ。これはその大きさが系内の物質の量に依存しないからである。これに対して質量、モル数、体積、エンタルピー、自由エネルギーのような系内の物質の量に依存する変数を<u>示量変数</u> (extensive variable)とよぶ。

$$P, T, x_1^{\ 1} \cdots x_c^{\ 1} \cdots x_l^{\ \varphi} \cdots x_c^{\ \varphi} \tag{4.1}$$

但し x_1^{φ} は相 φ 中における成分1のモル分率を表す。式 (4.1)で示される示強変数の合計 (2+ $c\varphi$) 個の値すべてを知れば系の状態は完全に決定されるが、すべては独立ではなく、以下に示す関係により互いに制約をうけるため、もっと少ない示強変数を決めるだけで系の状態は完全に決定できるはずである。これからそれらの関係式を順次示し、最後に(2+ $c\varphi$)から差し引くことにする。

まず各相中のモル分率の和は常に1であることから、

$$\sum x_i^{\alpha} = 1 \quad (\alpha = 1, \cdots, \varphi) \tag{4.2}$$

この関係は全部でφ個ある。

つぎに μ_i^{α} を α 相中の成分 *i* の化学ポテンシャルとすれば、系が平衡しているとき各 相中の成分 *i* の化学ポテンシャルは等しいから、

$$\mu_i^{\ 1} = \mu_i^{\ 2} = \dots = \mu_i^{\ \varphi} \tag{4.3}$$

これは *i* 成分に対して (*q*-1) 個の等式を与える。成分は全部で *c* 個あるので *c*(*q*-1) 個 の制約条件となる。

さらに、系内でおこる r 個の化学反応に対する平衡の条件を考える。すなわち r 個の化学反応のギブスエネルギー変化を $\Delta G_1, \dots, \Delta G_r$ とすれば平衡の条件

$$\Delta G_1 = 0, \Delta G_2 = 0, \cdots, \Delta G_r = 0 \tag{4.4}$$

が*r* 個加わる。

したがって $(2 + c\varphi)$ 個の示強変数の間の関係式は、式(4.2) から φ 個、式(4.3)から $c(\varphi-1)$ 個、式(4.4)からr 個となり、合わせて $\varphi + c(\varphi-1) + r$ である。したがって独立 な示強変数の数は、

$$2 + c\varphi - \{ \varphi + c(\varphi - 1) + r \}$$
(4.5)

となり、この数だけ示強変数が決まれば系の状態(示強量)は完全に決定される。言い換えればこの数は我々が自由に変えられる示強変数の数であり、自由度 (*F*: number of degree of freedom) とよばれる。

$$F = 2 + (c - r) - \varphi \tag{4.6}$$

これが Gibbs の相律である。成分の数よりそれらの間に成り立つ反応式の数を引いた もの (c - r) を特に独立成分とよび、これをc'で表すと、

$$F = 2 + c' - \varphi \tag{4.7}$$

となる。

このように Gibbs の相律そのものは極めて明快であるが実際の系に適用するとき 種々の問題が生じることが多々ある。

以下、実例に沿って解説していく。

例 1. Cu(l)中への酸素ガスの溶解

この場合、成分 c は Cu (l)と O (in Cu (l))と O₂(g)の 3 つである。独立した化学反応の数 r = 1 {1/2 O₂(g) = O (in Cu (l))}であるから独立成分は 2 となる。相の数 φ は Cu (l) 相とガス相の 2、ゆえに F = 2 + 2 - 2 = 2 となる。したがって系の状態を決定するには、例えば温度と酸素分圧、あるいは温度と Cu 中の酸素濃度が決まれば良い。言い換えれば、温度を一定にしても我々はまだ酸素分圧あるいは酸素濃度を自由に変え得るということである。

例 2. Cu (*l*)と Cu₂O (s or *l*)が共存している場合

c=3 {Cu, Cu₂O, O₂}、r=1 {2 Cu (*l*) + 1/2 O₂ (*g*) = Cu₂O (*s* or *l*)}、 $\varphi=3$ {Cu (*l*), Cu₂O (*s* or *l*), gas} となり、F=(3-1)+2-3=1。この場合温度を決めれば系の状態は決まる。つまり温度を一定にすれば Cu (*l*)中の酸素濃度、平衡酸素分圧は決まってしまい、自由に変えることができない。

我々は通常、実験を行う場合に不活性ガスであるアルゴン(Ar)を系内に導入するこ とが多い。この場合自由度はどうなるであろうか。これには2つの考え方がある。一 つはArは平衡反応に関与しないので無視する。この場合、上と同様 F=1となる。他 の1つはArを成分の一つに加える。このように考えると F=2となりArを考えなか った場合に比べ自由度は一つ増加する。つまりArの分圧を決めないことには全圧も 決まらない。したがって自由度が1と考えても2と考えても良いわけで、その違いは Arを成分に加えるかどうかによる。つまり大切なことは自由度の値そのものなので はなく、我々が実験を行う場合に設定する条件が知りたいデータを得るのに正しい条 件であるかどうかということなのである。

例 3. 水蒸気の解離 H₂O (g) = H₂ (g) + 1/2 O₂ (g)

c=3 {H₂O, H₂, O₂}、r=1 {H₂O (g) = H₂ (g) + 1/2 O₂ (g)}、 $\varphi=1$ {gas} であるが、こ の場合はさらにもう 1 つの制約条件が加わる。上記反応式は H₂O (g) の解離反応であ るから、系内に H₂O のみを入れて昇温する場合にあたる。つまり、最初は H₂ も O₂ も全くなく、昇温後に H₂O の解離により生じる。したがって、H₂ と O₂のモル比は常 に 2:1 となり、これが制約条件となる。したがって F=(3-1)+2-1-1=2 となり、 温度と全圧、温度と水蒸気分圧(p_{H_2O})、温度と水素分圧(p_{H_2})等の 2 つの示強変数を固 定すれば系の平衡状態が完全に決定されることが容易に理解できよう。CO₂の解離反 応も同じ考え方でやはり自由度は 2 である。

今は解離と断ったが、そのような条件はなく、ただ、系内に H_2O , H_2 , O_2 の3種の ガスが存在するときの自由度を求めよという問題に対しては $H_2/O_2 = 2/1$ という制 約条件はつかないためF=3となる。我々は、実験で一定の酸素分圧(p_{O_2})を得るため に CO/CO₂, H_2/H_2O などの混合ガスを用いるが、この場合、温度とガス比を決めるだ けで決まるが全圧までは決定されないのでやはりF=3である。

例 4. Pb-Cu (1)と PbO-Cu₂O-SiO₂ (1)が平衡しているとき

c = 6 {Pb, Cu, PbO, Cu₂O, SiO₂, O₂}、r = 2 {Pb + 1/2 O₂ = PbO, 2 Cu + 1/2 O₂ = Cu₂O}, $\varphi = 3$ {Pb-Cu (*l*), PbO-Cu₂O-SiO₂ (*l*), gas}、したがって F = 3。この場合、一定温度で溶 融珪酸塩中の例えば $x_{PbO} \ge x_{Cu_2O} \ge \xi$)、めるか(酸化物中のモル分率の和は 1 であるか ら x_{SiO_2} も決まり、結局、溶融珪酸塩の組成を固定していることになる)、または金属 相中の x_{Pb} または x_{Cu} (合金の組成を固定していることになる)と珪酸塩中の x_{PbO} , x_{Cu_2O} , x_{SiO_2} の中のどれか一つ、または x_{PbO} / x_{SiO_2} あるは x_{Cu_2O} / x_{SiO_2} などの組成比を決めれば 平衡状態が決定され、一定の酸素分圧を与えることを示す。また、Cu-Pb 合金が 2 液 相に分離する場合は相の数が 1 つ増えるから $F = 2 \ge x$ る。

ところで Cu-Pb 合金中に Si が少し溶け込んでいると考え、c=7 とした場合、自由 度はどうなるであろうか。この場合は Si, O₂, SiO₂の間に Si + O₂ = SiO₂の平衡反応が 1 つ加わり r=3 となるため、やはり F=3 である。合金中に溶解した酸素(O)を考える 場合にはどうなるか各自考えていただきたい。

以上ここでは紙面の都合上例題を多く取り上げなかったが、Gibbs の相律の理解を 深めるためには種々の実例に適用して学習することが大切である。1981 年 3 月の本講 習会のテキストで幸塚⁽²⁾が適切な多くの実例を挙げて解説しているのでぜひ参照され たい。

4.3 化学ポテンシャル

力学的エネルギーでは重力場の位置エネルギーがポテンシャルエネルギーであり、 電気的エネルギーでは電位がポテンシャルエネルギーであるように、種々の形態のエ ネルギーにポテンシャルエネルギーが存在する。ポテンシャルには"潜在的な能力" の概念があり示強因子である。化学的エネルギーにも化学ポテンシャルがあり、それ はつぎのように定義される。

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_j} \tag{4.8}$$

ここで、µ*i* は成分*i*の化学ポテンシャル、*G*はギブスエネルギー(定圧自由エネルギー, Gibbs 自由エネルギー)、*n* は成分*i*のモル数を表す。式(4.8)よりµ*i*はギブスエネルギ ーに対する部分モル量であることがわかる。

(4.9)

(4.10)

成分iの活量を a_i とすると、

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

となる。ここで μ_i は一定温度、圧力の下で $a_i = 1$ のときの状態、すなわち標準状態に おける化学ポテンシャル(標準化学ポテンシャル)である。標準状態には任意の状態 を選ぶことができる。つまり純粋な $i \ ea_i = 1$ としても、ある溶媒に例えば10%溶 け込んだ状態を $a_i = 1$ としてもかまわない(標準状態の選び方により活量 a_i は変わる が、 μ_i は変化しない)。要するに、便利な標準状態のとり方をすれば良いのであるが、 ある程度の統一的な規約が望ましい。そのため固体と液体では1気圧下における純物 質を、気体の場合には1気圧(1 atm = 10235 Pa)の純粋ガスを標準状態にとるのが慣例 であったが、最近は気体の標準状態を1 bar = 10⁵ Pa = 0.9869 atm に取る場合も多い。 一方、鉄鋼製錬ではしばしば鉄中のi成分の仮想的1 wt%(mass%)を標準状態にとっ ている。これはヘンリーの1 mass%基準と一般によばれ、スラグーメタル間の不純物 の分配平衡を考察する場合、実用上便利である。純物質を標準状態にとるラウール基 準とヘンリーの1 mass%基準の変換方法については第2章で詳細に解説されている。 また、参考書も参照にされたい⁽³⁾⁽⁴⁾。

考えている成分 i がガスの場合は、式(4.9)の a_i の代わりに分圧 p_i を用いる。例えば酸素の場合には

$$\mu_{\rm O_2} = \mu_{\rm O_2}^{\circ} + RT \ln p_{\rm O_2}$$

となる。ここで、 O_2 ガスの標準状態を 1 気圧の純粋酸素ガスにとると p_{O_2} には atm で 表した値を用いることになる。

いま次のような反応式を考えてみる。

$$M (s \text{ or } l) + 1/2 O_2 (g) = MO (s \text{ or } l)$$
(4.11)

ここで

$$\mu_{\rm M} = \mu_{\rm M}^{\circ} + RT \ln a_{\rm M} \tag{4.12}$$

$$\mu_{\rm O_2} = \mu_{\rm O_2}^{\circ} + RT \ln p_{\rm O_2} \tag{4.13}$$

$$\mu_{\rm MO} = \mu_{\rm MO}^{\circ} + RT \ln a_{\rm MO} \tag{4.14}$$

および

より

$$\mu_{\rm MO} - (\mu_{\rm M} + 1/2\mu_{\rm O_2}) = \mu_{\rm MO}^{\circ} - (\mu_{\rm M}^{\circ} + 1/2\mu_{\rm O_2}^{\circ}) + RT \ln\{a_{\rm MO}/(a_{\rm M} \cdot p_{\rm O_2}^{-1/2})\}$$

$$(4.15)$$

$$\Delta G = \Delta \mu = \mu_{\rm MO} - (\mu_{\rm M} + 1/2\mu_{\rm O_2})$$

$$(4.16)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta \mu^{\circ} = \mu_{\rm MO}^{\circ} - (\mu_{\rm M}^{\circ} + 1/2\mu_{\rm O_2})$$

$$(4.17)$$

$$\Delta G = \Delta G + RT \ln \{ a_{\rm MO} / (a_{\rm M} \cdot p_{\rm O_2}^{-1/2}) \}$$
(4.18)

と書き表される。ここで ΔG を反応のギブスエネルギー変化、 ΔG を標準反応ギブス エネルギーという。式(4.18)の活量の項を反応商 Q で置き換えると、 ΔG は以下の式で 表現でき、化学平衡が成立しているときは $\Delta G = 0$ となり、Q は平衡定数 K となる。

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \tag{4.19}$$

4.4 ポテンシャル図

4.4.1 エリンガム図

Ellingham は種々の金属の酸化、硫化反応の $\Delta G^2 - T$ 図を作成した⁽⁵⁾。ここでは酸化物のエリンガム図を例にとり解説する。酸化物のエリンガム図は種々の酸化物の安定性をその平衡酸素分圧, p_{0_2} 、と関連させて表すものであるから、反応式は次のように酸素ガス1モル当たりで統一するなど、軸とするパラメータを統一しなければならない。

$$2 M + O_2 = 2 MO$$
 (4.20)

$$4/3 \text{ M} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ M}_2\text{O}_3 \tag{4.21}$$

金属と酸化物が標準状態にあるとすると、

$$K = 1 / p_{O_2}$$
 (4.22)

となり、平衡状態($\Delta G = 0, \Delta G^{\circ} = -RT \ln K$)では式(4.19)より

 $\Delta G^{\circ} = RT \ln p_{O_2}$

(4.23)

と表せる。式(4.23)は、仮に M を平衡 po2より低い酸素分圧下におくと M は酸化されず、高い酸素分圧下ではすべて酸化物になることを意味する。

図 4.1 に酸化物のエリンガム図を示す⁽⁵⁾⁽⁶⁾。ここで各々の線の勾配は $-\Delta S^\circ$ を示す。 ($d\Delta G^\circ/dT = -\Delta S^\circ$) これらの線は実際にはほとんど直線とみなせる。つまり、反応物 (反応式の左辺) と生成物 (反応式の右辺)の熱容量の差 ΔC_p を 0 と見なしている ためである。また直線の折点は金属やその酸化物の相変態(融点、沸点など)を表し ている。



図 4.1 酸化物のエリンガム図.

 $C+O_2 = CO_2$ の線は、ほとんど水平線になっているが、これは1モルの CO_2 のエントロピーが1モルの C と1モルの O_2 のエントロピーの和とほとんど等しいためである。2C+O_2=2CO の線はこれに対して大きな負の勾配をもつ。ここで注意しなければならないことは、式(4.23)の導出過程からもわかるように、これら両反応とも COおよび CO_2 は1気圧(標準状態)として計算されていることである。

今、このエリンガム図よりおおよその酸素分圧を知りたい場合には次のような操作 を行う。例えば Ni-NiO 平衡の 1200 °C (1473 K)における酸素分圧を知りたい場合には 左上隅の O (原点) と 2 Ni + O₂ = 2 NiO の線の 1200 °C との交点を結び、その延長線 が図の右枠の p_{O_2} の線と交わった点($p_{O_2} \approx 10^{-8}$ atm)を読みとれば良い。その理由は、原 点 O は 0 K の点であるので RT ln p_{O_2} は常に 0 であり、 p_{O_2} が一定の直線は原点 O より R ln p_{O_2} の勾配をもち放射線状に広がるためである。右枠の p_{O_2} の目盛りはこの放射線 状に出た p_{O_2} が一定の直線との交点によって目盛ったものである。同様に金属とその 酸化物が平衡しているときの p_{H_2}/p_{H_2O} , p_{CO}/p_{CO_2} 比を直接知りたい場合には 0 K の縦 軸上の 2 点 H と C を利用することができる。これらの点の位置がどのようにして決 定されたのかについても各自考えていただきたい。

図 4.1 のエリンガム図にはこれまでに知られているすべての元素のデータを挙げて いないが、この図からは酸化物が最も安定な金属はカルシウムであることが容易に読 み取れる。

これまでに述べてきたものは、M および MO がすべて標準状態、つまり活量が 1 として取り扱ってきた。では活量が1として取り扱えない場合はどうなるであろうか。

いま 1100°C (1373 K) において液体 Cu 中に少量の Ni が溶け込んでいる場合にどち らが酸化されやすいかを考えてみる。両金属がどちらも純粋な場合には図 4.1 より Ni の方が低い酸素分圧で酸化されることは明らかであるが(この場合熱力学的に酸化さ れ易いという)、合金の場合には様子が違ってくる。但し両金属の酸化物 NiO, Cu₂O は互いに溶け合わない、つまり a_{NiO} および a_{Cu_2O} は常に 1 であると仮定し、ここで は MKS 単位系ではない古いエネルギー単位 cal (1 cal = 4.184 J)を用いて話を進める。

 $2 \operatorname{Ni}(s) + O_{2} = 2 \operatorname{NiO}(s) \qquad (4.24)$ $2 \Delta G^{\circ}_{\operatorname{NiO}} = -RT \ln \{a_{\operatorname{NiO}}^{2} / (a_{\operatorname{Ni}}^{2} \cdot p_{O_{2}})\} = -112280 + 40.84 T \quad [cal]$ $4 \operatorname{Cu}(l) + O_{2} = 2 \operatorname{Cu}_{2}O(s) \qquad (4.25)$ $2 \Delta G^{\circ}_{\operatorname{Cu}_{2}O} = -RT \ln \{a_{\operatorname{Cu}_{2}O}^{2} / (a_{\operatorname{Cu}}^{4} \cdot p_{O_{2}})\} = -77580 + 32.89 T \quad [cal]$ $\cup \not \subset \not \supset^{5} \supset \checkmark \checkmark$ $2 \operatorname{Cu}(l) + \operatorname{NiO}(s) = \operatorname{Ni}(s) + \operatorname{Cu}_{2}O(s)$ $\Delta G^{\circ} = 17350 - 3.975T \quad [cal] \qquad (4.26)$

より1373 K において

 $a_{\rm Ni} / a_{\rm Cu}^2 = 1.279 \text{ x } 10^{-2}$ (4.27)

つまり、 p_{O_2} が一定で、 $a_{NiO} = 1$, $a_{Cu_2O} = 1$ のとき、平衡論的には式 (4.27)の活量差が 生じる。言い変えれば、Ni と Cu の活量に式 (4.27)で示す違いがあるとき、Cu と Ni は同時に酸化されることが熱力学的に予測できる。図 4.2 にこの関係を示した。



図 4.2 Cu と Ni がそれぞれの酸化物と平衡するときの酸素分圧の比較.

ただし図 4.2 の縦軸は ΔG° ではなく、 $RT \ln p_{O_2}$ で表されていることに注意してほしい。 1373 K において Cu (*l*)中の Ni の固体標準の活量係数を4 とおくと x_{Ni} =0.0029 となる。 つまり溶銅中の Ni が 0.29 mol% (at%)以上では Ni が優先的に酸化され、0.29 mol%以 下では Cu が優先的に酸化されることになる。酸化物が溶体(互いに溶け合う)をつ くる場合には NiO, Cu₂O とも合金の場合と同様、もはや標準状態(活量が 1)にはな く、それぞれの酸化物の活量も考慮しなければならなくなる。

4.4.2 C-O 系

C-O 二成分系では C (s), O₂ (g), CO (g), CO₂ (g)の間の反応を考える。

$$2 \operatorname{CO}(g) = \operatorname{C}(s) + \operatorname{CO}_2(g)$$
 (4.28)

平衡定数は

$$K_1 = p_{\rm CO_2} \cdot a_{\rm C} / p_{\rm CO}^2 \tag{4.29}$$

また

 $2 \operatorname{CO}_{2}(g) = 2 \operatorname{CO}(g) + \operatorname{O}_{2}(g)$ (4.30)

より

$$K_2 = p_{\rm CO}^2 \cdot p_{\rm O_2} / p_{\rm CO_2}^2 \tag{4.31}$$

式 (4.28), (4.30) の2つの化学反応が独立な反応の数 rである。(4.2節の"独立した化学反応"を参照せよ)

自由度はC(s)が存在しているときは

$$F = (4-2) + 2 - 2 = 2 \tag{4.32}$$

となり、例えば温度と全圧を決めれば系のすべての示強変数は決まる。(図 4.3 の+印の曲線がこれを表す。この曲線をブードアー (Boudouard)曲線とよぶ。)また C (*s*)が存在していないときは相の数はガス相のみの1であるから

 $F = (4-2) + 2 - 1 = 3 \tag{4.33}$

となり、この場合には温度と全圧の他にもう一つ、例えば、*p*co、*p*co₂ あるいは *p*o₂ のうちの一つ、またはこれら二つの間の比を選択するならば自由度は0となり分圧は すべて決まる。図 4.3 のブードアー曲線の上部の斜線を引いていない部分がそれであ る。斜線部は C (*s*)が析出するため平衡論的には実現が不可能な領域を示す。

これを $RT \ln p_{O_2} - T$ 図で表せば図4.4のようになる。ブードアー曲線(C + CO₂ = 2 CO) は全圧により変化する。すなわち全圧が低くなると C 析出が起こり難くなる。



4.4.3 H-O 系

H-O 系に存在する平衡関係は高温では凝縮相が存在しないので C-O 系の場合より 単純である。

$$2 H_2 O(g) = 2 H_2(g) + O_2(g)$$
(4.34)

平衡定数*K*は

 $K = p_{\rm H_2}^2 \cdot p_{\rm O_2} / p_{\rm H_2O}^2 \tag{4.35}$

で表される。全圧 1 atm の関係を図 4.5 に示す⁽⁷⁾。 H_2O/H_2 の混合比に対して得られる p_{O_2} の値はかなり小さいので図の右上端を除いて H_2O/H_2 比は実質的に室温時の混合 比と同一であると考えてよい。図 4.6 に Cu, Cr および Ti の酸化物のエリンガム図を示 した。同図には種々の H_2O/H_2 混合ガスが示す酸素ポテンシャルも示している。

この図から Cu₂O は水素により容易に還元されるが、TiO の水素ガスによる還元は 事実上不可能であることがわかる。また、Cr₂O₃ は、高純度水素ガスにより高温での み還元が可能であろう。

ではCrまたはTiが溶銅中に溶け込んでいる場合はどうであろうか。4.4.1節のCu-Ni 系ですでに述べたように、この関係を図示するためには



図 4.5 H-O系の H₂O / H₂ 混合比と酸素分圧 p₀,の関係.



図 4.6 Cu-O, Cr-O, Ti-O 系の酸素ポテンシャル-温度図(RT ln po,-T 図).

$$4/3 \text{ Cr} + O_2 = 2/3 \text{ Cr}_2O_3$$
(4.36)
Ti + O_2 = 2 TiO (4.37)

の反応において Cr および Ti の溶銅における活量が必要になる。 Cr を例にとって考えてみると

$$4/3 \operatorname{Cr} + \operatorname{O}_2 = 2/3 \operatorname{Cr}_2 \operatorname{O}_3$$

$$2/3 \Delta G^{\circ}_{\operatorname{Cr}_2 \operatorname{O}_3} = -RT \ln \{a_{\operatorname{Cr}_2 \operatorname{O}_3}^{2/3} / (a_{\operatorname{Cr}}^{4/3} \cdot p_{\operatorname{O}_2})\}$$
(4.38)

ここで a_{Cr₂O₃=1とおくと、}

$$RT \ln p_{\rm O_2} = 2/3 \,\Delta G^{\circ}_{\rm Cr_2O_3} - 4/3 \,RT \ln a_{\rm Cr} \tag{4.39}$$

となる。図中の 1473 K における〇印は溶銅中の Cr および Ti の活量係数をそれぞれ 39 および 0.2 として描いたものである。この図より Cr, Ti ともに活量が低くなること により還元され易くなることがわかる。例えば溶銅中に 1 mass% 溶け込んでいる Cr は $H_2/H_2O>100$ の混合ガスを用いれば 1473 K では酸化されない。一方、Ti の場合は、 Ti の活量 a_{Ti} が下がり還元され易くなったとはいえ、0.1 mass%Ti の合金でも Ti の酸 化を防ぐためには $H_2/H_2O>10^5$ のガスが必要である。

4.4.4 Fe-O 系

Fe-O 系の場合の自由度は独立成分が2であるから $F = 4 - \varphi$ となる。したがって1 凝縮相の場合はF = 2、2凝縮相の場合はF = 1、3凝縮相の場合はF = 0である。

図 4.7 に Fe–O 系の相図を示した⁽⁷⁾。同図には p_{O_2} (atm)の値が書き込まれているが、 Fe– "FeO", "FeO"–Fe₃O₄, Fe₃O₄–Fe₂O₃等のように 2 凝縮相平衡の場合は、自由度が 1 であるので温度を決めれば酸素分圧も決まり、等酸素分圧線は横軸に平行な直線で表 される。



また、"FeO", Fe₂O₃ あるいは Fe–O 融体のように凝縮相 1 相の場合は F = 2 である から温度を決めただけでは p_{O_2} や相内の組成は定まらない。この場合、温度の他に p_{O_2} を決めると相内の組成が完全に固定される。あるいは温度の他に組成を決めると p_{O_2} が決まる。

この図を温度-log p_{O_2} の関係に書き直してみると図 4.8 のようになる⁽⁷⁾。この図では F=2 の領域は面で、F=1 の領域は線で、F=0 は点で表されている。図 4.7 および 4.8 から、1273 K で"FeO"-Fe₃O₄の平衡酸素分圧 p_{O_2} は 10⁻¹³ atm, Fe₃O₄-Fe₂O₃ 平衡の p_{O_2} は 10⁻⁵ atm 近傍にあることがわかる。つまり、1273 K では 10⁻¹³ < p_{O_2} < 10⁻⁵ atm の領域 で Fe₃O₄ 1 相が安定ということになる。

図 4.7 からわかるように、この組成領域は非常に狭いため 1273 K で Fe₃O₄ を製造し ようとする場合、Fe と Fe₂O₃ を混合して作るよりもポテンシャル制御により製造する 方が容易であることがわかる。例えば、H₂O / H₂混合ガスにより p_{O_2} を制御する場合、 図 4.5 からおよそ 1.0 < log (p_{H_2O} / p_{H_2}) < 5.0 の範囲にあれば Fe₃O₄ 単相が製造できるこ とがわかる。



図 4.8 Fe-O 系の各相の安定領域と 温度の関係(*T*-log *p*₀,図).

4.4.5 Be-C-O 系

3成分系のポテンシャル図の描き方を Be-C-O 系を例にとって解説する。

3 成分系の場合には自由度は F=5-(相の数)で表されるから、F=3(1 凝縮相)、2(2 凝縮相),1(3 凝縮相)となる。

ポテンシャル図を描く場合は縦軸、横軸の取り方としていくつか考えられるが、ここでは縦軸に $RT \ln p_{O_2}$ 、横軸に Tをとって考えてみる。このように相関係を平面で表す場合には F=1 が線で、 F=2 が面で表されるから F=3 は表示できない。そこでつつ制約条件を付けると、 F=1 (3 凝縮相)が点で、 F=2 (2 凝縮相)が線で、 F=3 (1 凝縮相)が面で表されることになる。ここでは $p_{CO}+p_{CO_2}$ が一定(今、考えようとしている領域では p_{O_2} が非常に低いためこの条件は全圧が一定という条件と同じと考えてよい)という制約条件を付けて自由度を一つ減らすことにする。

つぎにポテンシャル図を描くためのデータを示す^(8,9)。

Be : m.p. 1556 K , b.p. 2744 K

BeO: m.p. 2820 K

Be₂C : m.p. 2400 K

したがって凝縮相としては Be (*s*, *l*), BeO (*s*, *l*), Be₂C (*s*, *l*) および C (*s*)を、ガス相として は Be (*g*), CO, CO₂, O₂ を考える。

BeO および Be₂C の標準生成ギブスエネルギーは

~1556 K	Be $(s) + 1/2 O_2 = BeO(s)$	$\Delta G = -142470 + 22.85 T [cal]$	(4.40)
1556~2325 K	Be $(l) + 1/2 O_2 = BeO(s)$	$\Delta G^{\circ} = -145100 + 24.55 T \text{ [cal]}$	(4.41)
(2325 K は BeO	の変態点)		
2325~2744 K	Be $(l) + 1/2 O_2 = BeO(s)$	$\Delta G^{\circ} = -143750 + 23.96 T \text{ [cal]}$	(4.42)
2744~2820 K	Be $(g) + 1/2 O_2 = BeO (s$	$\Delta G^{\circ} = -214440 + 49.72 T \text{ [cal]}$	(4.43)
2820 K~	Be $(g) + 1/2 O_2 = BeO (l)$	$\Delta G^{\circ} = -198220 + 43.97 T \text{ [cal]}$	(4.44)
~1556 K	$2 \operatorname{Be}(s) + C = \operatorname{Be}_2 C(s)$	$\Delta G^{\circ} = -31135 + 6.25 T \text{ [cal]}$	(4.45)
1556~2400 K	$2 \operatorname{Be}(l) + C = \operatorname{Be}_2 C(s)$	$\Delta G^{\circ} = -40280 + 12.17 T \text{ [cal]}$	(4.46)
2400~2744 K	2 Be (l) + C = Be ₂ C (l)	$\Delta G^{\circ} = -22310 + 4.69 T \text{ [cal]}$	(4.47)
2744 K~	2 Be (g) + C = Be ₂ C (l)	$\Delta G^{\circ} = -163480 + 56.14 T \text{ [cal]}$	(4.48)

さらに(10)

$$C + 1/2 O_2 = CO \qquad \Delta G^{\circ} = -26700 - 20.95 T [cal] \qquad (4.49)$$

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta G^{\circ} = -94200 - 0.2 T [cal] \qquad (4.50)$$

また、純粋 Beの蒸気圧は

 $\log p_{\text{Be}} = -17000 / T - 0.775 \log T + 11.9 \text{ (mmHg, } 1557 \sim 2670 \text{ K)}$ (4.51)

実際にこれらのデータを組み合わせて 1 atm のポテンシャル図を次の手順により描いてみる。

1) C, O が関与する反応の場合、まずブードアー反応を考えなければならない。

式 (4.49)より

$$RT \ln p_{O_2} = 2 RT \ln p_{CO} - 53400 - 41.90 T [cal]$$
 (4.52)
式 (4.50)より

$$RT \ln p_{\rm O_2} = RT \ln p_{\rm CO_2} - 94200 - 0.2 T \,[\text{cal}] \tag{4.53}$$



図 4.9 Be-C-O 系の BeO (s) の安定領域の作成例.

2) 次に BeO(s)の安定領域を捜してみる。1 凝縮相は面で表されるから、2 凝縮相平衡の線で囲まれる領域を見つけ出せばよい。

まず BeO-Be₂C 平衡について

~2400 K	BeO (s)–Be ₂ C (s)
2400~2820 K	BeO (s)–Be ₂ C (l)
2820K~	BeO (l) -Be ₂ C (l)

の3つの温度領域で

 $2/3 \text{ Be}_2\text{C} + \text{O}_2 = 4/3 \text{ BeO} + 2/3 \text{ CO}$ (4.54)

の平衡反応を考える(CO₂ガスが無視できる領域である)。ここで、 $p_{CO} = 1$ また BeO と Be₂C は互いに溶け合わないと仮定すると、 $a_{BeO} = 1, a_{Be_2O} = 1$ 。したがって、

$RT \ln p_{\rm O_2} = -184400 + 10.65 \ T$	(~2400 K)	(4.55)
$RT \ln p_{\rm O_2} = -194600 + 14.85 \ T$	(2400~2820 K)	(4.56)
$RT\ln p_{\rm O_2} = -173100 + 7.233 \ T$	(2820 K~)	(4.57)

となり図4.9中のBe₂C-BeO平衡に対する折れ線となりBeOの安定領域はこの線の上 側となる。(下側の不安定領域に斜線を入れた)

つぎに Be-BeO 平衡について

~1556 K	Be (s) -BeO (s)	
1556~2744 K	Be (l) -BeO (s)	(2325 K に BeC(s)の変態点あり)
2744~2820 K	Be (g) -BeO (s)	
2820~	Be (g) -BeO (l)	

のそれぞれの平衡に対して 2 Be + O_2 = 2 BeO の平衡反応を考え、BeO-Be₂C 平衡の場 合と同様の手法で $RT \ln p_{O_2}$ を温度の関数で表し図示すると、図 4.9 中の Be-BeO 平衡 に対する折れ線が求まる。Be-BeO 平衡の場合は CO 分圧が関与してこないため全圧 に関係せず同じ値が得られる。BeO の安定領域はこの線の上側にある。(下側の不安 定領域に斜線を入れた)

つぎに BeO の融点は 2820 K であるが、これは *p*₀₂に影響を受けないと考えてよいので縦軸に平行な直線で近似できる。BeO (*s*)の安定領域はこの直線の左側にある。(直線の右側(BeO (*l*)が安定)の不安定領域に斜線を入れた)

以上の操作により得られた空白部分が BeO (*s*)の安定領域である。また、Be (*s*), Be₂C (*s*)の安定領域はブードアー曲線の下側に位置するため $p_{CO_2}=1$ atm の条件では 安定に存在し得ないこともこれまでの結果からわかる。

このような操作をBeO (*l*), Be₂C (*l*), Be (*l*), Be (*g*)について行っていくと図4.10を得る。 図にはBe (*g*)の安定領域が示されているが、これは $p_{Be}=1$ atm の条件で得たものであ るため全圧は2気圧を少し越えていることになる。また、Be (*l*) の安定領域が図には 現れていないが、Be (*l*) に対して上述の操作を行ったところ空白部分が存在しなかっ たことによる。

図 4.11 は $p_{\rm CO} + p_{\rm CO_2} = 10^{-5}$ atm におけるポテンシャル図である。図 4.10 に比べると ブードアー曲線は下方に移動し Be (*I*)の安定領域が現れてくることが特徴的である。



図 4.10 Be-C-O 系の相の安定領域. (p_{CO}+p_{CO2}=1 atm)

図 4.11 Be-C-O 系の相の安定領域. (p_{CO} + p_{CO2} = 10⁻⁵ atm)

4.4.6 Cr-C-O 系

 Cr_2O_3 の水素還元の可能性については 4.4.3 節ですでに述べたが、高温でさらに還元 力の強い炭素を用いた場合の安定性についてポテンシャル図より検討してみよう。図 4.12 に $P_{Total} = 9.87 \times 10^{-6}$ atm (1 Pa)におけるポテンシャル図を示した。この図は各元素、 各化合物間に相互溶解度がないものとして標準ギブスエネルギー変化より求めたも のである。また、Cr をはじめとするすべての凝縮相の蒸気圧を無視している。したが って、 $P_{Total} = p_{CO} + p_{CO_2}$ と考えることができる。図には、細線で Cr の等活量線を描い たが、 a_{Cr} が小さくなってくると金属相安定領域が増大している。いまグラファイト るつぼを用いた場合を考えると酸素分圧が十分に低いため、 Cr_2O_3 の生成は問題にし なくてよいが、 $a_C = 1$ であるため炭化物の生成が問題となってくる。図より純粋 Cr は グラファイトと反応して Cr_3C_2 を生成することが明らかである。ところが $a_{Cr} = 0.05$ の合金を考えると図 4.13 に示したように Cr_4C , Cr_7C_3 等の炭化物の安定領域はなくな り極めて簡単な相図となる。つまり、 $a_C = 1$ の条件で 1573 K において Cr_3C_2 は消失し ており $a_{Cr} = 0.05$ の Cr 合金をグラファイトるつぼで溶解する場合、1573 K 以上に保持 しておけば Cr の炭化物の析出は生じないことが読み取れる。



4.4.7 Cu-S-O 系

これまでポテンシャル図として *RT* ln p_{0_2} -*T* 図を描いたが log p_{0_2} -1/*T* 図も文献等 で比較的よく見かける。ここでは Cu-S-O 系を例にとり log p_{0_2} -1/*T* のポテンシャル 図を紹介する。図 4.14 は p_{SO_2} =1 atm、図 4.15 は p_{SO_2} =0.01 atm における Cu-S-O 系 のポテンシャル図を表している。この図で便利なことは等酸素分圧線が横軸に平行な 直線として表現されることである。両図を比較すると p_{SO_2} が下がると CuO, Cu の安定 領域が低温の方に大きく張り出してきていることがわかる。図 4.16 に示したように一 定温度における log p_{O_2} - log p_{S_2} の関係を描き、図 4.14, 4.15 と対応させてながめると 安定相領域の関係がより明瞭に理解できる。

図 4.17 は、1473 K における Cu-S-O 系のポテンシャル図である。この図では溶銅 領域内に酸素及びイオウの等濃度線を入れたが、この図を描くためにはこれまで用い てきた化合物の標準生成ギブスエネルギーのデータ以外に酸素及びイオウの活量係 数、酸素とイオウの相互作用係数の値が必要であるが計算の詳細は省略する。この図 を参考にして大石らは溶銅からの脱硫について研究を行った⁽¹¹⁾。





図 4.16 1000 K における Cu-S-O 系の $\log p_{O_2} - \log p_{S_2}$ 図.



図 4.17 1473 K における Cu-S-O 系の $\log p_{O_2} - \log p_{S_2}$ 図.

4.4.8 Cu-Rh-O 系

ポテンシャル図として $RT \ln p_{O_2} - T$ 図、 $\log p_{O_2} - 1/T$ 図、 $\log p_{O_2} - \log p_{S_2}$ 図など、任意の示強変数を2つ選んで、2次元平面に描写するポテンシャル図について説明してきたが、本節ではより拡張性のあるポテンシャル図の描き方を簡単に解説する。最近は、表計算ソフトなどを使って逆行列を求める計算などが簡単に行えるようになったため、ここでは手計算ではなくパソコンを使って化学ポテンシャルの計算を行ういくつかの手法を紹介する。

一般に、A-B2元系において、AB(s)、AB₂(s)、AB₃(s)の3つの金属間化合物の存
 在を仮定するとき、以下の3つの化学平衡を考慮する必要がある。

$$A(s) + B(s) = AB(s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{AB} = -RT \ln \{a_{AB} / (a_A \cdot a_B)\}$$

$$A(s) + 2 B(s) = AB_2(s)$$
(4.58)

$$\Delta G^{\circ}_{AB_2} = -RT \ln \{a_{AB_2} / (a_A \cdot a_B^2)\}$$
(4.59)

$$A(s) + 3 B(s) = AB_{3}(s)$$

$$\Delta G_{AB_{3}}^{\circ} = -RT \ln \{a_{AB_{3}} / (a_{A} \cdot a_{B}^{3})\}$$
(4.60)

ここで、ある一定温度 *T*において AB (*s*) / AB₂ (*s*) 2 相平衡 ($a_{AB} = 1, a_{AB_2} = 1$) が成り 立つと仮定し(自由度 0)、 a_A 、 a_B 、 a_{AB_3} を算出する場合、以下の行列式を解けばよ い。

$$\begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \log a_{\rm A} \\ \log a_{\rm B} \\ \log a_{\rm AB} \\ \log a_{\rm AB_2} \\ \log a_{\rm AB_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Delta G^{*}_{\rm AB}/2.303 \, RT \\ -\Delta G^{*}_{\rm AB_2}/2.303 \, RT \\ -\Delta G^{*}_{\rm AB_3}/2.303 \, RT \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$
(4.61)

上記行列式は、式 (4.58)~(4.60) の3式に加え、AB(s)/AB₂(s)2相平衡 ($a_{AB} = 1, a_{AB_2} = 1$)の条件を数式として与えるため、log $a_{AB} = 0, \log a_{AB_2} = 0$ の2つの式を行列に加えたものである。この場合、温度が一定ならば系の自由度は0となり、左辺第1項正方行列をA、第2項をX、右辺をBとすると、求める a_A, a_B, a_{AB_3} は以下の式で表せる。

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{A}^{-1} \cdot \boldsymbol{B} \tag{4.62}$$

Aの逆行列 A^{-1} 、Bの値とそれらの積は、表計算ソフト等を用いれば容易に計算できるので、温度 Tにおける AB (s) / AB₂ (s) 2 相平衡の化学ポテンシャル計算は式 (4.62) により簡単に行うことができる。本計算にあたり注意すべき点は、行列 A の最後の 2 行は、それぞれ log $a_{AB}=0$, log $a_{AB_2}=0$ の条件を設定している「条件式」であり、この条件式は相平衡条件などによって任意に設定できる。

上記の A-B 2 元系の計算では、以下の図 4.18 における点②の化学ポテンシャルを計 算したことになり、この場合は手計算でもすぐに解が求められるが、行列式を使って 化学ポテンシャルの計算をする場合の利点は、拡張性が高いことである。例えば、行 列 A の最後の 2 行を修正して、log $a_{AB} = 0$, log $a_{AB_3} = 0$ の条件を入力すれば、仮想的な AB (s) / AB₃ (s) 2 相平衡の化学ポテンシャルの計算結果が出力される。この計算結果 は、図 4.18 における点⑤の化学ポテンシャルに対応する。行列式を使った n 元系のポ テンシャル計算は、n 元空間内における束縛条件での交点を求めていることになる。 計算結果の中で、仮に log a_{AB_2} が正の値を示せば、 a_{AB_2} が 1 を超えていることになり、 このことは、熱力学的には AB (s) / AB₃ (s) 2 相平衡は成立せず、AB (s) + AB₃ (s) → 2 AB₂ (s) の反応が進行し AB₂ (s)が生成することを意味する。このように、行列式を用 いてすべての示強変数を等価に扱って化学ポテンシャルの計算を行う場合、活量の値 から化学平衡が成立しているかの判定も同時に行えるという利点もある。



図 4.18 A-B2 元系の状態図と一定温度におけるポテンシャル図.

さて、1273 K における Cu-Rh-O のポテンシャル計算を行う場合、この温度では Rh₂O₃ (*s*)、CuO (*s*)、Cu₂O (*s*)、CuRhO₂ (*s*)、CuRh₂O₄ (*s*)の存在とこれらの化合物の熱 力学的なデータが報告されているので、以下の5個の式を考慮する必要がある。

2 Rh (s) + 3/2 O₂ (g) = Rh₂O₃ (s)

$$\Delta G^{\circ}_{Rh_2O_3} = -RT \ln \{a_{Rh_2O_3} / (a_{Rh}^2 \cdot p_{O_2}^{3/2})\}$$
(4.63)

$$Cu(s) + 1/2 O_2(g) = CuO(s)$$

$$\Delta G_{\rm CuO} = -RT \ln \{ a_{\rm CuO} / (a_{\rm Cu} \cdot p_{\rm O_2}^{-1/2}) \}$$
(4.64)

2 Cu (s) + 1/2 O₂ (g) = Cu₂O (s)

$$\Delta G^{\circ}_{Cu_2O} = -RT \ln \{a_{Cu_2O} / (a_{Cu}^2 \cdot p_{O_2}^{-1/2})\}$$
(4.65)

$$\operatorname{Cu}(s) + \operatorname{Rh}(s) + \operatorname{O}_{2}(g) = \operatorname{Cu}\operatorname{RhO}_{2}(s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\operatorname{Cu}\operatorname{RhO}_{2}} = -RT \ln \left\{ a_{\operatorname{Cu}\operatorname{RhO}_{2}} / \left(a_{\operatorname{Cu}} \cdot a_{\operatorname{Rh}} \cdot p_{\operatorname{O}_{2}} \right) \right\}$$
(4.66)

Cu (s) + 2 Rh (s) + 2 O₂ (g) = CuRh₂O₄ (s)

$$\Delta G^{\circ}_{CuRh_2O_4} = -RT \ln \{a_{CuRh_2O_4} / (a_{Cu} \cdot a_{Rh}^2 \cdot p_{O_2}^2)\}$$
(4.67)

温度が一定の条件下では、これらの5個の式の中で、変数の数は8個(a_{Cu}, a_{Rh}, p_{O2}, *a*_{Rh₂O₃, *a*_{CuO}, *a*_{Cu2O}, *a*_{CuRhO₂}, *a*_{CuRh₂O₄) あるので、3 つの束縛条件を与えれば解がある正方}} 行列(8元連立方程式)を組むことができる。

図 4.19 は 1273 K における Cu-Rh-O 系の平衡状態図であるが、一例として、CuO (s) / Cu₂O (s) / CuRhO₂ (s) 3 相平衡の化学ポテンシャル計算をしてみよう。この 3 相平衡 が成立している場合、 $a_{CuO} = 1$, $a_{Cu_{2O}} = 1$, $a_{CuRhO_2} = 1$ の3つの条件が新たに加わるので、 以下の行列式を解けばよいことがわかる。

$$\begin{pmatrix} 0 & -2 & -3/2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1/2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & -1/2 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & -2 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \log a_{\mathrm{Cu}} \\ \log a_{\mathrm{Cu}} \\ \log a_{\mathrm{Cu}} \\ \log a_{\mathrm{Cu}Rh_2} \\ \log a_{\mathrm{Cu}Rh_2} \\ \log a_{\mathrm{Cu}Rh_2} \\ \log a_{\mathrm{Cu}Rh_2} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Delta G_{\mathrm{Cu}}^{\circ} / 2.303 \, RT \\ -\Delta G_{\mathrm{Cu}Rh_2}^{\circ} / 2.303 \, RT \\ -\Delta G_{\mathrm{Cu}Rh_2}^{\circ} / 2.303 \, RT \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(4.68)

上記行列式の左辺第1項の最後の3行は log a_{Cu0} = 0, log a_{Cu20} = 0, log a_{Cu20} = 0 と いう条件を設定しているが、これは3元系における3相平衡(自由度1)という条件 で計算を行うことを意味し、温度を固定すれば自由度は0となる。この最後の3行は 必ずしも活量が1の状態(安定相の存在)を指定する必要はなく、例えばlog po,=-4 なる条件とさらに2相の存在(たとえば、 $\log a_{Rh} = 0$, $\log a_{Cu_2O} = 0$)を指定してもよ い。この場合、酸素分圧が 10⁻⁴ atm の条件下で Rh (s) および Cu₂O (s)の 2 相が共存す る条件における化学ポテンシャルが計算でき、他の変数(log a_i)の符号判定により、 これらの相が安定相として存在し得るかの判定も同時にできる。

図 4.20 は、1273 K における Cu-Rh-O 系の 3 次元化学ポテンシャル図である。温度 が固定されている条件では、 $\log a_{Cu}$ 、 $\log a_{Rh}$ 、 $\log p_{O_2}$ の3つの示強変数を独立軸にと った3元系の等温化学ポテンシャル空間においては、すべての化合物の安定領域は3 次元空間内の「面」(自由度2)として記述される。すなわち、このポテンシャル空間 では2相平衡は「面」と「面」が交わる「線」(自由度1)として、また、3相平衡は 3つの「面」が交わる「点」(自由度0)として表現される。ここで興味深い点は、図 4.19 に示すような組成軸で表される3元系の等温状態図では、逆に3相平衡が「面」 として、2相平衡が「線」として、化合物が「点」として表現されることである。図 4.19は、図 4.20 で示されるポテンシャル空間における相平衡を組成空間に投影したも のと考えることもできるが、当然ながらこれらを見比べてわかるように軸の取り方は 全く異なっていても相平衡関係は完全に一致している。図 4.21 は、縦軸に化学ポテン シャル (log po,)、横軸に組成(ここでは金属成分のモル分率)をとったポテンシャ ル図 (p-X図) である。この p-X 図は、図 4.20 における log po,軸との任意の垂直断 面における相平衡関係を考え、図 4.19 の組成(および溶解度)を考慮しながらプロットすると得られる。図 4.20 の 3 次元ポテンシャル図(3D-p 図)を1つの軸方向から2次元平面に投影すれば図 4.16 のような2次元の p-p ポテンシャル図が容易に作成できるが、これについては各自考えていただきたい。



図 4.19 1273 K における Cu-Rh-O 系の平衡状態図.



4.4.9 多元系ポテンシャル図

これまでに3元系の*p*-*T*図、*p*-*p*図、*p*-*X*図などについて学び、これらの2次元ポ テンシャル図と3次元の*p*-*p*-*p*図(3D-*p*図)との関係について説明した。図4.22、4.23、 4.24 は Nd-Ir-O 系の状態図とそれに対応する各種ポテンシャル図の一例であるが、こ れらの図も一見複雑ではあるものの、パソコン上で行列式の操作ができれば、前節で 述べた手法を拡張するだけで容易に作成できる。図4.21の*p*-*X*図と図4.24の*p*-*T*-*X* 図の相関についても各自考察されたい。



図 4.22 1200 K における Nd-Ir-O 系の平衡状態図.





図 4.24 Nd-Ir-O 系の *p*-*T*-*X* 図.

4元系以上の多元系のポテンシャル図を考える場合でも、前節で紹介した行列式を 用いて化学平衡を記述し、同時に自由度を0にする数の拘束条件も式に組み込むこと により化学ポテンシャルの計算が可能となる。ただし、4元系以上の場合は、2次元 平面にポテンシャル図を投影する際、2個以上の変数を省略しなくてはならないため その表現方法には工夫が必要である。

4.4.10 電位--pH 図

多元系のポテンシャル図として特に有用なものとして、電位--pH図(*E*--pH図)が あげられる。この*E*--pH図は、水溶液中の化学反応について考察する際に不可欠であ り、Pourbaix らにより系統的に作成されたものがすぐに利用できる⁽¹²⁾。また、*E*--pH 図の作成方法については、いくつかの優れた解説が存在する⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。最近は、元素や 条件をパソコンに入力するだけで、目的の*E*--pH図が得られるようになったが、ここ ではこれらの化学ポテンシャル計算がどのように解かれているのかについて理解す ることを目的として、以下に*E*--pH図の作成方法を簡潔に述べる。

水溶液中のイオンを含む化学反応を考える場合、これまでのポテンシャル計算とは 異なり、水中の化学種がイオンとして水溶液中に溶解するときのギブスエネルギー変 化やこれらのイオンの酸化還元電位を考慮しなくてはならない。ここでは、水溶液中 のイオンの活量の定義などの詳細については省略するが、仮想的な元素 A が水溶液中 に2価のイオンとして溶解する反応を考えると、以下の反応式が与えられる。

$$A(s) = A^{2+}(aq.) + 2 e^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} a_{A}^{2+}(aq.) = -RT \ln \{ a_{A}^{2+}(aq.) \cdot a_{e}^{-2} / a_{A(s)} \}$$
(4.69)

ここで、 a_e - は電子の仮想的な活量であるが、 $RT \ln a_e$ - を電子のポテンシャルと考え、 ファラデー定数、F (=96485 C)を用いて以下の式を定義することにより、電位 E とし て定量的に取り扱うことができる。

$$E \cdot F = -RT \ln a_{\rm e} \tag{4.70}$$

また、水素イオンの活量が1でかつ水素ガスの分圧が1 atm のときの系内の平衡電位 $E_{\text{H}^+/\text{H}}$,は定義上0であるため、以下の式が与えられる。

1/2 H₂ (g) = H⁺(aq.) + e⁻

$$\Delta G^{\circ} a_{\mathrm{H}^{+}(aq.)} = -RT \ln \{ a_{\mathrm{H}^{+}(aq.)} \cdot a_{\mathrm{e}^{-}} / p_{\mathrm{H}_{2}(\mathrm{g})}^{1/2} \} = 0$$
(4.71)

さて、一例として *E*-pH 図における A (*s*) / A²⁺(*aq.*) / AO (*s*) の 3 相平衡における *E* および pH を求める場合は、以下の式 (4.72)を解けばよい。ここで、変数が 10 個であるのに対し、化学反応式が 6 個であるため、log $a_{A(s)} = 1$, log $a_{A^{2+}(aq.)} = 1$, log $a_{AO(s)} = 1$ の 3 個の条件式を加え、温度を固定した条件下でも自由度が 1 となる。このため、A-H₂O系の *E*-pH 図では、A (*s*) / A²⁺(*aq.*) / AO (*s*)の三相平衡の条件では、例えば水の活量, $a_{H_2O(t)}$,を固定するなど、もう一つの条件を加えないとポテンシャル計算はできない。そこで、以下の式では、 $a_{H_2O(t)} = 1$ として計算している。

(1	0	0	-1	-1/2	0	0	0	0	0)	$(\log a_{\rm Hor})$		$\left(-\Delta G_{\rm H,O(I)}^{\circ}/2.303RT\right)$
	0	1	0	-1/2	-1/2	0	_1	0	0	0	$\log a$		$-\Delta G_{1}^{H_2O(l)}/2.303 RT$
	0	0	1	-1/2	0	0	1	0	0	0	$\log a_{OH^-(aq.)}$		$\left -\Lambda G^{\circ} \right - \Lambda G^{\circ} \left 2.303 RT \right $
	0	0	0	-1	-1/2	1	0	0	0	0	$\log a_{\mathrm{H}^+(aq.)}$		$-\Lambda G^{\circ}$ /2 303 RT
	0	0	0	0	0	0	2	_1	1	0	$\log a_{\mathrm{H}_2(g)}$		$\begin{bmatrix} \Delta G_{H_2O(g)} / 2.303 RT \\ - \Delta G^{\circ} / 2.303 RT \end{bmatrix}$
	0	0	0	0	-1/2	0	0	_1	0	1	$\log a_{O_2(g)}$	=	$-\Delta O_{a_{A^{2+}(aq.)}}/2.303 \text{ KI}$
	1	0	0	0	0	0	0	0	0		$\log a_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}(g)}$		$-\Delta G_{a_{AO(s)}}/2.303 RT$
	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	$\log a_{e^-}$		0
	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	$\log a_{A(s)}$		0
	0	0	0	0	0	0	0	0	1		$\begin{bmatrix} \log a_{A^{2+}(aq.)} \\ \log a \end{bmatrix}$		0
l	U	U	0	0	U	U	0	0	0	1)	$(105^{u}AO(s))$		(0)

(4.72)

式 (4.72)の計算では、変数として水蒸気分圧 $p_{H_2O(g)}$ も変数として加え計算している が、 $\Delta G_{H_2O(g)}$ を含む式を無視して変数 $p_{H_2O(g)}$ を削除しても同一の結果が得られる。ま た、上記ポテンシャル計算において新たに水酸化物 A(OH)₂の存在を考慮する場合は、 その活量 $a_{A(OH)_{2}(s)}$ を考慮しなければならないため変数が一つ増えるが、同時にこの化 合物の標準生成ギブスエネルギー, $\Delta G_{A(OH)_{2}(s)}$,を含む式も一つ増えるので、上記行列 式に一行一列加えて同様の方法で解くことができる。

図 4.25 には仮想的な元素 A の E-pH 図の模式図を示す。図には安定相の境界にお ける化学反応もあわせて示したが、図中の A(s) / A²⁺(aq.) / AO (s)の三相平衡点(点 X) は式 (4.72)の解に対応することが理解できよう。一般に、E-pH 図を描く場合は、酸 化還元反応や酸塩基反応を分けて解く場合が多いが、ここでは、電位や pH も反応化 学種の活量と同じ示強変数として扱うことができる点を強調したい。

前節でも述べたように、式 (4.72) の最後の 3 行についても必ずしも活量が 1 の状態 (安定相の存在)を指定する必要はなく、例えば電位が一定 (log $a_{e^-} = -E \cdot F/2.303$ *RT*) の条件と、さらに 2 相の存在 (たとえば、log $a_{A(s)} = 0$, log $a_{AO(s)} = 0$)を指定して もよい。この場合、一定電位 *E* の条件下で A (*s*)および AO (*s*)の2 相が共存する水 溶液の化学ポテンシャルが算出され、他の反応化学種の活量変数 (log a_i)の符号判定 により、これらの相が安定相として存在し得るかの判定ができる。同様に、pH が一 定 (pH = $-\log a_{H^+(aq,i)}$)の条件で A (*s*)および AO (*s*)の2 相が共存する水溶液のポテ ンシャル計算もできるが、これについては各自考えていただきたい。



図 4.25 仮想的な元素 A-H₂O 系の E-pH 図 (模式図).

なお、本稿で扱った *E*-pH 図の計算手法は、計算機の使用を前提としているが、特定の示強変数を抽出して *E*-pH 図を作成する手法については増子ら⁽¹³⁾や粟倉ら⁽¹⁴⁾の解説を参考にされたい。また、一連の行列計算を行う表計算のサンプルファイルについては、著者らのホームページ⁽¹⁵⁾からダウンロードできるので興味がある方は利用されたい。

さらに詳しく材料熱力学やポテンシャル図について勉強する場合は、香山⁽³⁾や山口 ら⁽¹⁶⁾による参考書や横川による解説⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾も有用であるのでぜひ参照されたい。

演習問題

問題 1. SiO₂ るつぼ中で Cu (*l*)と液体 Cu₂O-SiO₂ との 2 相が平衡している。相律を適用して自由度を求め、さらに次の文章の中から正しいものを選べ。

(a)この平衡はただ一つの温度でしか存在しない。

(b)温度を決めれば Cu_2O -SiO₂の組成、 p_{O_2} などすべての示強変数が決まる。

(c)温度とCu₂O-SiO₂の組成を決めれば、すべての示強変数が決まる。

(d)温度、Cu₂O-SiO₂の組成および p_{O_2} を決めれば、系のすべての示強変数が決まる。 (e)温度と Cu (*l*)中の酸素濃度を決めれば Cu₂O-SiO₂の組成、 p_{O_2} などすべての示強変数 が決まる。

問題 2. MnO を炭素により Mn に還元する。MnO, Mn および C が共存しているとき の自由度を求めよ。この還元反応を 1273 K で行わせた場合、平衡する CO, CO₂, O₂ の 分圧を求めよ。さらに p_{CO}/p_{CO_2} 求め、図 4.1 から読みとった p_{CO}/p_{CO_2} と比較せよ。

データ :

MnO (s) = Mn (s) + $1/2$ O ₂	$\Delta G^{\circ} =$	91950 – 17.4 <i>T</i> [cal]
$C(s) + O_2(g) = CO(g)$	$\Delta G^{\circ} =$	-94200 - 0.20 <i>T</i> [cal]
$2 C (s) + O_2 (g) = 2 CO (g)$	$\Delta G^{\circ} =$	-53400 - 41.9 <i>T</i> [cal]

問題 3. Ni-S-O 系の log p_{SO_2} -log p_{O_2} 図を 1150 K において描きたい。この温度で考え られる凝縮相は Ni, NiO, NiS, Ni₃S₂, NiSO₄ である。下記のデータを用いて縦軸に log p_{SO_2} (-10~+8)、横軸に log p_{O_2} (-20~0)をとり相図を完成させよ。但し、それぞれの凝縮 相平衡点の p_{SO_2} , p_{O_2} をそれぞれ求めよ。 $p_{S_2} = 1, 10^{-5}, 10^{-10}, 10^{-15}, 10^{-20}$ atm の線を図上に 点線で書き込め。

データ :

	log <i>K</i> (1150 K)
$Ni + 1/2 O_2 = NiO$	6.045
$2 Ni + S_2 = 2 NiS$	5.775
$3Ni + S_2 = Ni_3S_2$	6.533
$NiO + SO_2 + 1/2 O_2 = NiSO_4$	0.519
$1/2 S_2 + O_2 = SO_2$	12.630

ヒント:上記の5つの凝縮相(Ni, NiO, NiS, Ni₃S₂, NiSO₄)の間につぎの7つの2凝縮相 平衡が存在する。

Ni + $1/2 O_2 = NiO$ Ni₃S₂ + 2 O₂ = 3 Ni + 2SO₂ 3 NiS + O₂ = Ni₃S₂ + SO₂ NiS + $3/2 O_2 = NiO + SO_2$ $NiS + 2 O_2 = NiSO_4$ $NiO + SO_2 + 1/2O_2 = NiSO_4$ $Ni_3S_2 + 7/2 O_2 = 3NiO + 2SO_2$

これらの平衡反応の log K を求め、各凝縮相に対して安定領域を求め、図示すれば3 相平衡点も得られる。

問題 4. 式 (4.68)の例にならい、図 4.22 の Nd-Ir-O 系 3 元等温状態図における Nd₂O₃ (*s*) / Nd₆ Ir₂O₇ (*s*) / Ir (*s*) 3 相平衡の化学ポテンシャル計算を行う行列式を作れ。さらに、 この 3 相平衡が図 4.23 の Nd-Ir-O 系 3 次元化学ポテンシャル図や図 4.24 の Nd-Ir-O 系 *p*-*T*-*X* 図のどの点に対応するか示せ。

問題 5. 以下の Li-Mg-N 3 元系状態図および 3 次元ポテンシャル図(3D-p 図)が正 しいと仮定し、次頁の *p*-X 図を完成させよ。さらに、次頁の 3 つの *p*-*p* 図を完成させ LiMgN の安定領域をハッチング(斜線引き)で示せ。

Li-Mg-N 系の3次元化学ポテンシャル図は、以下のデータを用いて作成した。

$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{LiMgN}(S)} = -RT \ln \left\{ a_{\mathrm{LiMgN}(S)} / (a_{\mathrm{Li}(l)} \cdot a_{\mathrm{Mg}(s)} \cdot p_{\mathrm{N}_{2}}^{1/2}) \right\}$	=	–121 kJ
$\Delta G^{\circ}_{\text{Li}_{3}\text{N}(S)} = -RT \ln \{ a_{\text{Li}_{3}\text{N}(S)} / (a_{\text{Li}(l)}^{3} \cdot p_{\text{N}_{2}}^{1/2}) \}$	=	–44.9 kJ
$\Delta G^{\circ}_{Mg_{3}N_{2}(S)} = -RT \ln \{a_{Mg_{3}N_{2}(S)} / (a_{Mg(s)}^{3} \cdot p_{N_{2}})\}$	=	–279.1 kJ

上記の変数および数値を用いて、Mg₃N₂(*s*) / LiMgN (*s*) / N₂(*g*) 3 相平衡(図中②)の 化学ポテンシャルを計算する行列式を作成せよ。また、900 K において LiMgN が存在 する場合の、窒素、リチウム、マグネシウムの活量の範囲をそれぞれ示し (e.g.? <*p*_{N₂} <?,? <*a*_{Li}<?,? <*a*_{Mg}<?,)、LiMgN の合成方法を考察せよ。



図 4.26 Li-Mg-N 系 3 元状態図.

図 4.27 Li-Mg-N 系 3 次元化学ポテ ンシャル図(3D-p 図).



図 4.28 答案用の Li-Mg-N 系 p-X図.

図 4.29 答案用の Li-Mg-N 系 p-p 図.

問題 6. Cu-H₂O 系の *E*-pH 図における Cu (*s*) / Cu²⁺(*aq*.) / Cu₂O (*s*) 三相平衡を計算す る行列式を作成せよ。ただし変数として、以下の 11 個の変数を考慮せよ。

 $p_{H_2(g)}, p_{O_2(g)}, a_{H_2O(l)}, a_{OH^-(aq.)}, a_{H^+(aq.)}, a_{e^-},$ $a_{Cu(s)}, a_{Cu_2O(s)}, a_{CuO(s)},$ $a_{Cu^{2+}(aq.)}, a_{CuO_2^{2-}(aq.)}$

また、Cu-H₂O系の *E*-pH 図において、電位と pH を固定した条件下で、どの反応化学種が系内で安定であるかを判定する方法について考察せよ。



表 4.1 *E*-pH 図作成用のデータ表⁽¹³⁾.

参考文献

- (1) I. Prigogine and R. Defay: "化学熱力学", 妹尾学訳, みすず書房 (1966).
- (2) "非鉄金属の乾式製錬における熱力学と反応速度論",日本鉱業会関西支部,(1981).
- (3) 香山滉一郎: "材料系学生の化学熱力学", アグネ技術センター, 東京, (1998).
- (4) D. R. Gaskell: "*Introduction to Metallurgical Thermodynamics*", McGraw-Hill, New York, (1973, 1981).
- (5) H. T. T. Ellingham: J. Soc. Chem. Ind. [London] 63 (1944), p.125.
- (6) "金属物理化学",(社)日本金属学会編, 平成4年, p.73.
- (7) A. Muan and E. F. Osborn: "製銑製鋼における酸化物の相平衡", 宗宮重行訳, 技報堂 (1965).
- I. Barin and O. Knacke: "Thermochemical properties of inorganic substances", Springer–Verlag, (1973).
- (9) I. Barin, O. Knache and O. Kubaschewski: "Thermochemical properties of inorganic substances, Supplement", Springer–Verlag, (1977).
- (10) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., Pergamon Press, (1979).
- (11) 大石敏雄, 西隆之, 近藤康裕, 小野勝敏: 日本金属学会誌, 53(1989), p.593.
- (12) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria (1966) Pergamon press.
- (13) 久松敬弘、増子昇:電位-pH図の応用(I)(II)(III)、金属, 29 (1959) pp. 213-216, pp. 283-288, pp. 385-390.
- (14) 芝田隼次、粟倉泰弘、福島久哲:"非鉄金属の湿式製錬における物理化学の基礎",資源素材学会関西支部 (1994).
- (15) http://okabe.iis.u-tokyo.ac.jp(岡部研ホームページの「講義・演習」→「熱力学 と反応速度論の基礎と応用:2004年3月」のサイトから講義で用いた OHP 資料、関連情報、行列計算のための作業ファイルなどがダウンロードできる。).
- (16)"固体電気化学--実験法入門--",水田進,脇原將孝編,講談社 (2001).
- (17) 横川晴美: "一般化された化学ポテンシャル図の基礎から応用まで", まてりあ, 35 (1996), p. 1025, p. 1133, p.1250, p.1345.
- (18) 横川晴美: Denki Kagaku, 58 (1990), pp. 341-348.
- (19) 横川晴美: Denki Kagaku, 56 (1988), pp. 751-756.