



入門講座

専門用語-鉄鋼プロセス編-1

エリンガム図と化学ポテンシャル状態図

佐野信雄

Nobuo Sano

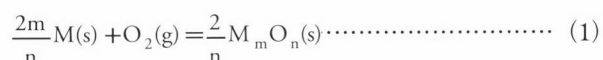
東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻 教授

Ellingham Diagram and Chemical Potential Diagram

1 エリンガム図

1.1 エリンガム図の定義

エリンガム図は温度と (1) 式の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° (標準状態、ここでは1気圧で純粋なM(s)と酸素ガスが反応して純粋なMmOn(s)が生成する際の自由エネルギー変化) の関係を図示したものである。純物質M, MmOnと雰囲気中の酸素 (分圧= P_{O_2}) が平衡しているときは (1') 式が成立する。



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{1}{P_{O_2}} \right) = 0 \quad (1')$$

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2)$$

(R: 気体定数、8.314 J/mol·K)

ΔH° : 標準エンタルピー変化、 ΔS° : 標準エントロピー変化

(1) 式を変形した (2) 式に従って ΔG° の値が与えられれば、上記の P_{O_2} の値すなわち平衡酸素分圧を求めることができる。このためにエリンガム図の左側の縦軸は $RT \ln P_{O_2}$ と示されている。具体例を図1に示す。元素Mの種類が異なってもほとんど同じ傾斜で、切片のみが異なる直線群で表されていることに気が付かれよう。(2) 式によれば ΔH° 、 ΔS° が温度によらなければ直線の勾配は $-\Delta S^\circ$ なので、その値がMの種類によらないということである。(1) 式の ΔS° は (3) 式で表されるが、凝縮相であるMmOn, Mの S°_{MmOn} , S°_M は気相の酸素の $S^\circ_{O_2}$ に比べてはるかに小さい。

$$\Delta S^\circ = \frac{2}{n} S^\circ_{MmOn} - \left(\frac{2m}{n} S^\circ_M + S^\circ_{O_2} \right) \quad (3)$$

すなわち (1) 式では1モルの気体酸素が消失することに対応して $\Delta S^\circ \approx -S^\circ_{O_2}$ と近似され、 ΔS° がMの種類によらないことになる。事実19種類のMについての (3) 式の ΔS°_{298}

(298Kにおける ΔS°) は -194 ± 12 J/mol·Kである。これは、気体のエントロピー値に対して気体分子が自由に運動できることが大きく寄与しているために、気体分子1モルのエントロピー値は気体の種類にあまりよらないからである。

同様に $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ の場合は $\Delta S^\circ = S^\circ_{CO_2} - (S^\circ_C + S^\circ_{O_2}) \approx S^\circ_{CO_2} - S^\circ_{O_2} \approx 0$ すなわち気相である CO_2 と O_2 の S° があらっぽく近似して同じとすれば、 ΔG° の値はTに対して水平な直線で表される。 $2C(s) + O_2 = 2CO(g)$ の場合は (1) 式と逆に、1モルの気体が生成するので (2モルのCOが生成し、1モルの O_2 が消滅する)、(1) 式と絶対値がほぼ同じ勾配で、右下がりの直線となる。(1) 式ではM, MmOnを固相としたが、例えばMgの沸点 (1363K) よりも高い温度では、 $2Mg(g) + O_2 = MgO(s)$ の反応で3モル (2モルのMg(g) と1モルの $O_2(g)$) の気体が消失するので沸点を境として勾配は3倍になる。図1では、Mgの蒸気圧が1気圧の場合が図示されている。(2) 式の勾配である ΔH° について付言すれば、(1) 式は酸化反応なので、反応に際し発熱し、 $\Delta H^\circ < 0$ である。酸素との親和力が大きいものほどその絶対値は大きく、エリンガム図では下方に位置する。

エリンガム状態図は標準状態の物質を対象にしているので、(1) 式においてMmOn, Mの活量、 a_{MmOn} , a_M は1としている。合金、スラグ等を扱う場合は、活量を含めて (2) 式を書き直すと (4) 式が得られる。

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ + RT \left(\frac{2}{n} \ln a_{MmOn} - \frac{2m}{n} \ln a_M \right) \\ = \Delta H^\circ + \left[\frac{2RT}{n} (\ln a_{MmOn} - m \ln a_M) - \Delta S^\circ \right] \cdot T \quad (4)$$

これを模式的に表せば、図1の ΔG° の0Kにおける切片を中心にして ΔG° の直線を $a_M < 1$ の場合は反時計回りに、 $a_{MmOn} < 1$ の場合は時計回りに回転することになる (図2)。すなわち、同じ温度では、 $a_M < 1$ では P_{O_2} は $a_M = 1$ の時よりも上昇し、 $a_{MmOn} < 1$ では逆に低下する。 a_{MmOn} , a_M の値を与えれば定量的に図を描くことができる。

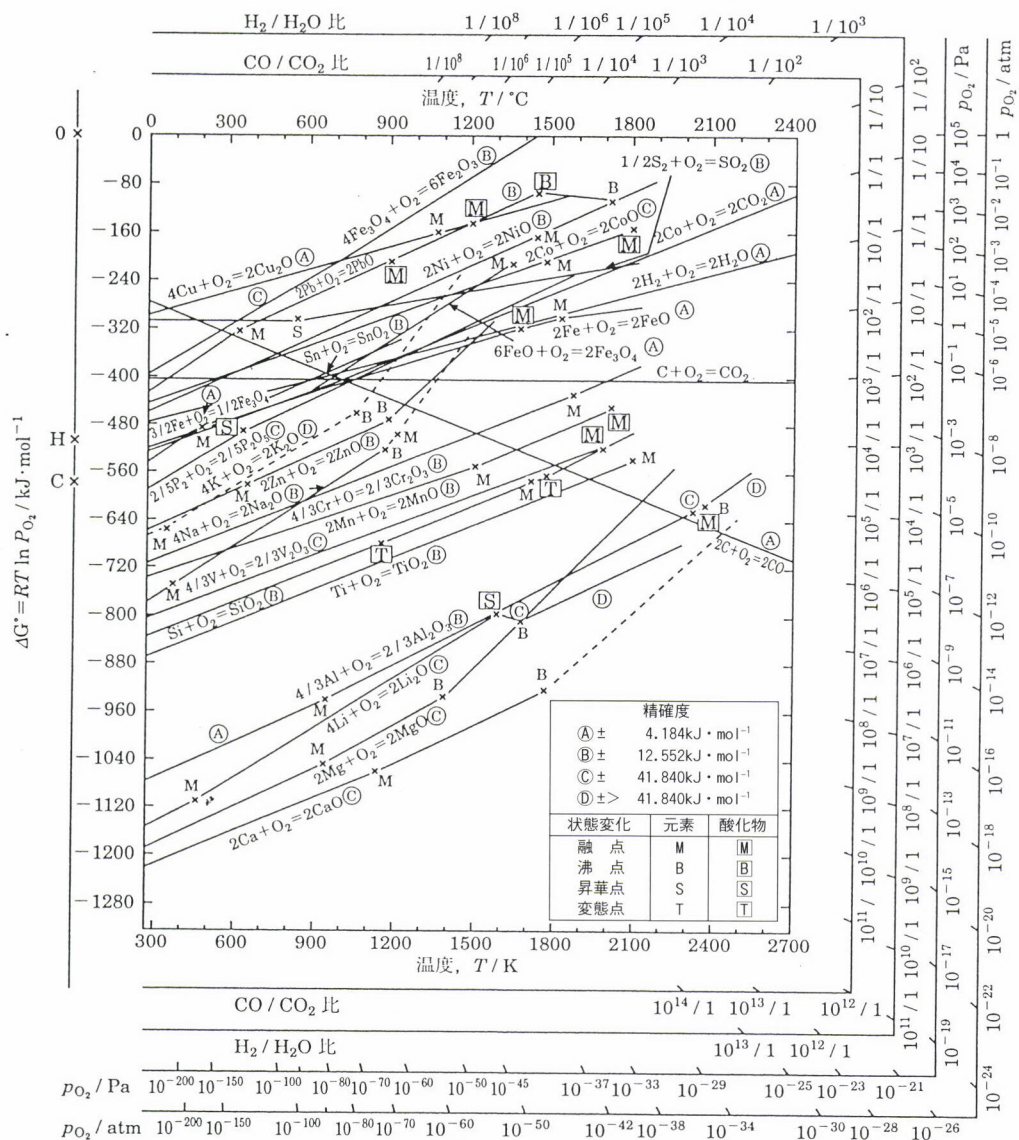


図1 酸化物のエリンガム図

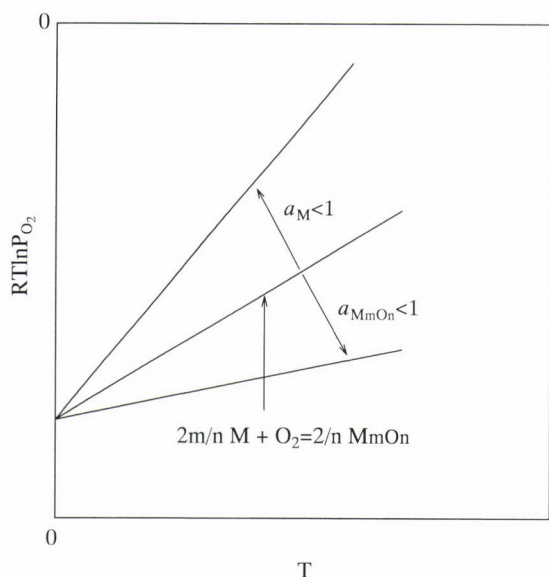


図2 活量変化を伴うエリンガム図

1.2 エリンガム図の使い方

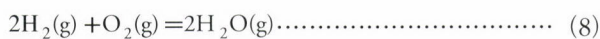
次にエリンガム状態図の利用の仕方について説明しよう。図3右の縦軸 P_{O_2} から、ある温度での P_{O_2} (atm) の値が直接読みとれる。例えば $2Fe_{0.945}(s) + O_2 = 2Fe_{0.945}O(s)$ (図5に示すようにFeOという化学量論的化合物 (FeとOの原子比が1:1) は存在しないためである。) の1000Kの P_{O_2} は図左上のO点 (酸素の元素記号) とa点を結ぶ直線、 $\Delta G^0 = 2.3 (R \log P_{O_2}) \cdot T$ が軸に交わった点Aの座標を $10^{-20.8}$ と読みとればよい。縦軸には色々な勾配としての P_{O_2} 値が書かれている。その P_{O_2} がCO-CO₂混合ガスの組成とどのように対応するかを示すのが、C点とa点を結ぶ直線の延長線上の点B点であり、この点から P_{CO}/P_{CO_2} 比0.7が読みとれる。C-B線は次のように描かれたものである。



$$\Delta G^{\circ} = -589,000 + 174T \left[\text{J/mol} \cdot \text{O}_2 \right] \dots\dots\dots (6)$$

$$\begin{aligned} RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{atm}) &= 2RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) - 589,000 + 174T \\ &= -562,000 + \left(170 - 4.6R \log \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \right) \right) \cdot T \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

従って $T=0\text{K}$ で -562kJ の切片を通り、右の縦軸 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ の値をパラメーターとした種々の勾配 $(170 - 4.6R \log (P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}))$ の直線群を描くことができる。同様に $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 混合ガスにおいては



$$\Delta G^{\circ} = -495,000 + 112T \left[\text{J/mol} \cdot \text{O}_2 \right] \dots\dots\dots (9)$$

$$\begin{aligned} RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{atm}) &= 2RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - 495,000 + 112T \\ &= -495,000 + \left(112 - 4.6R \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right) \cdot T \dots\dots (10) \end{aligned}$$

と表されるので、左縦軸 (0K) のH点から放射状に出る $(112 - 4.6R \log (P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}))$ の勾配をもつ直線群の中、a点を通る直線の $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ の値が右の軸 (D点) から0.4と読みとることができる。

1.3 状態図としてのエリンガム図

エリンガム図のもうひとつの側面は、これが状態図の性質を持つことである。先に述べたように、(1) 式のギブス

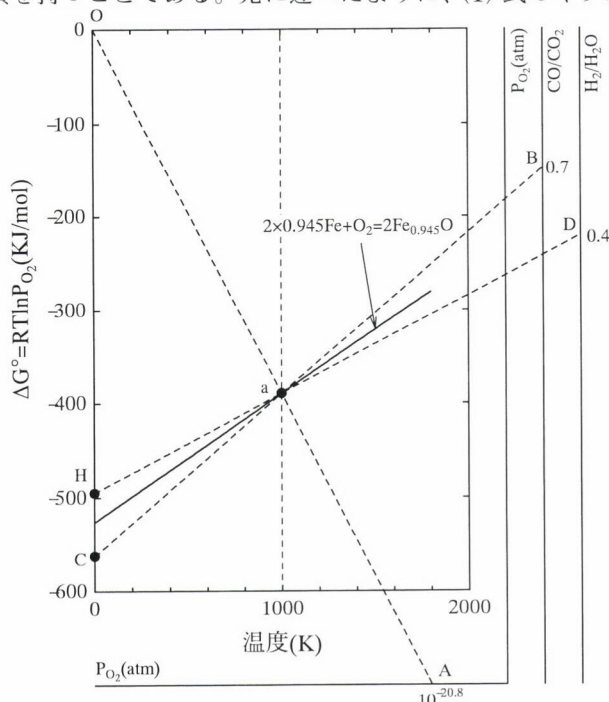
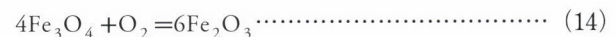
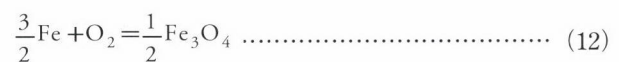
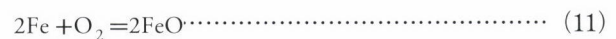


図3 エリンガム図の使い方

エネルギー変化が図示されている訳であるが、そのことはその直線のより下の温度、酸素分圧の条件ではMが、上の場合にはMmOnが安定相であることを意味している。したがって図の中の直線が上に位置するものほど、MがMmOnに比べてより安定、あるいはMが酸化しにくく、MmOnが還元しやすいといえる。例えば1000KではまずCuが最も安定であり、Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Mn, V, Si, Ti, Al, Li, Mg, Caの順に次第に金属が不安定になる。原理的に、この順序の前にある金属酸化物は、後にある金属で還元できることになる。MgやCaが優れた還元剤であるのはよく知られた事実であるが、これらの金属が酸化しやすい性質を利用したものである。

次にFeを例にしてエリンガム図 (図4) を書く。



Feの酸化物は、図に示すように $\text{Fe}_{0.945}\text{O}$ (ここでは便宜上FeOと書く)(ウィスタイト、W)、 Fe_3O_4 (マグネタイト、M)、 Fe_2O_3 (ヘマタイト、H) の3種が存在するため、(11)、(12)、(13) 式は $T=833\text{K}$ で交わっている。 $T>833\text{K}$ の場合については

- a: (11) 式よりも下ではFe、上ではFeOが安定
- b: (12) 式よりも下ではFe、上では Fe_3O_4 が安定
- c: (13) 式よりも下ではFeO、上では Fe_3O_4 が安定
- d: (14) 式よりも下では Fe_3O_4 、上では Fe_2O_3 が安定

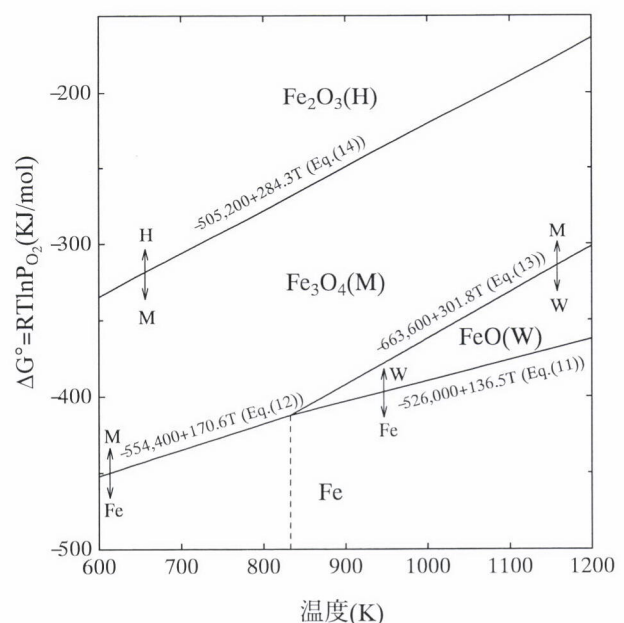
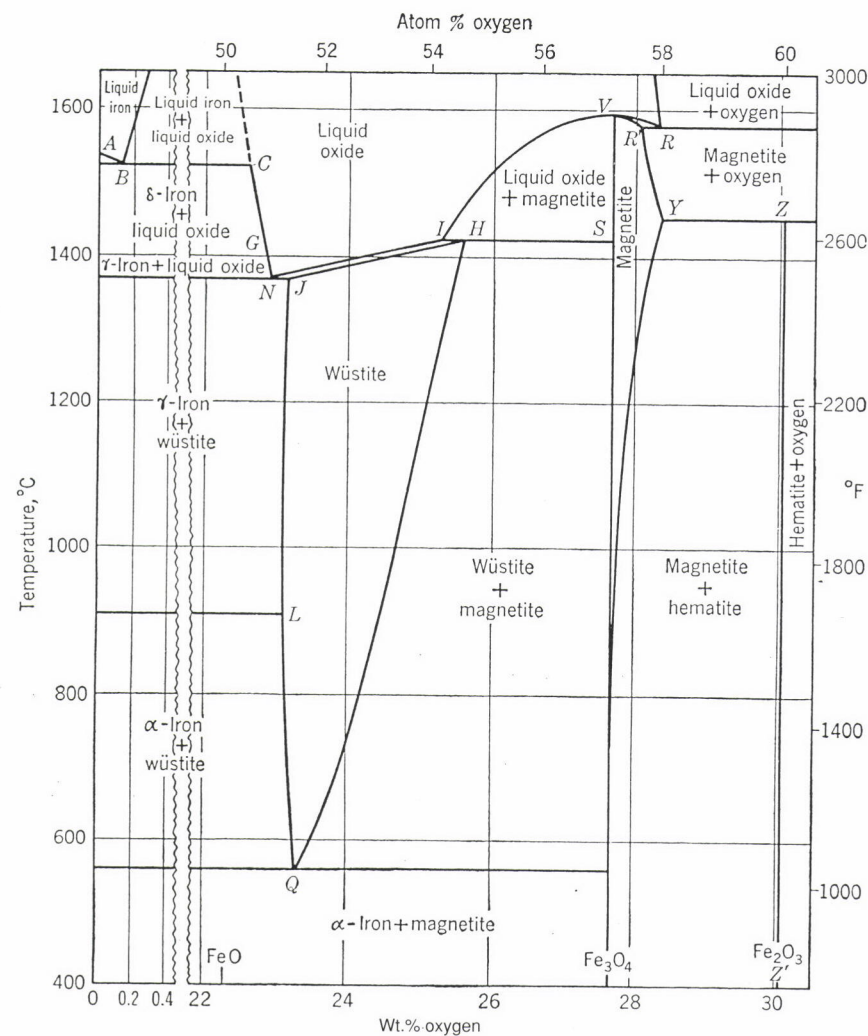


図4 状態図として見たFe-O系のエリンガム図



Point	°C	% O	pco ₂ /pco	Point	°C	% O	pco ₂ /pco	p _{o₂} (atm)
A.....	1539			Q.....	560	23.26	1.05	
B.....	1528	0.16	0.209	R.....	1583	28.30		1
C.....	1528	22.60	0.209	R'.....	1583	28.07		1
G.....	1400*	22.84	0.263	S.....	1424	27.64	16.2	
H.....	1424	25.60	16.2	V.....	1597	27.64		0.0575
I.....	1424	25.31	16.2	Y.....	1457	28.36		1
J.....	1371	23.16	0.282	Z.....	1457	30.04		1
L.....	911*	23.10	0.447	Z'.....		30.06		
N.....	1371	22.91	0.282					

*Values for pure iron.

図5 Fe-O二元系状態図

である。図に示すように、Feに関してはaとbの条件を同時に満足する必要から、(11) 式よりも下の領域で安定ということになる。FeOについては、aとcの条件から (11)、(13) 式に挟まれた領域で安定、Fe₃O₄はb,cの条件に従って、(13) 式よりも上の領域で安定ということになる。T<833Kでは、aとcの条件を同時に満足することはできない。すなわちFeOは不安定で、FeとFe₃O₄相のみが (12) 式によって分けへだてられた安定相である。Fe₂O₃の安定条件は (14) 式に従い、どの温度でも安定領域が存在する。これらのことは図5のFe-O系状態図と完全に一致しており、

図中のFeOに関する共析温度が前述のT=833Kに対応している。エリンガム図では、Fe₃O₄の領域はFe-O状態図の低温で、ほとんど直線で表された領域に対応している。すなわちFe₃O₄のわずかな組成変動 (Fe_{3-x}O₄と表されるマグネタイトのxの変動) によって、平衡酸素分圧が大きく変化することが、エリンガム状態図では明瞭に見ることができる。この点は次の化学ポテンシャル図でより明らかになる。このように、エリンガム図は表し方の異なる状態図の一つであることがわかっていく。換言すれば、いわゆる状態図はエリンガム状態図と表裏一体のものであり、これから熱力

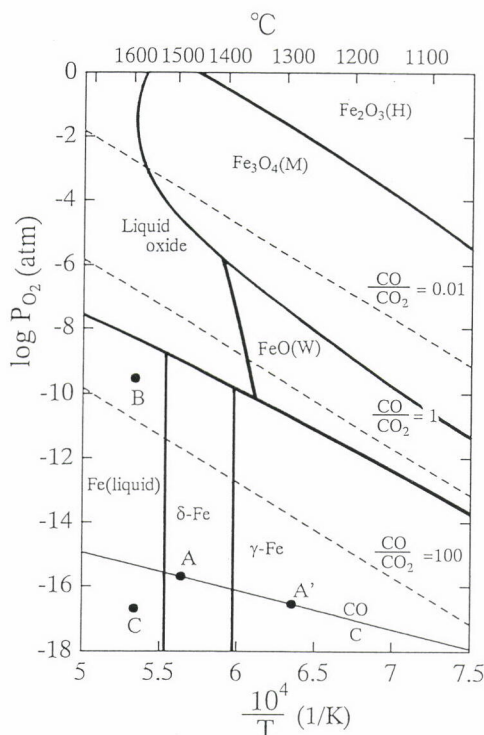


図6 Fe-O系の化学ポテンシャル状態図

学データが抽出できるし、またデータがわかれば状態図を描くことができる。

2 化学ポテンシャル状態図

2.1 化学ポテンシャル状態図の定義

エリンガム状態図は、前述のように各相の安定領域を示すことができるが、縦軸 $RT \ln P_{O_2}$ ($= \Delta G^0$) に P_{O_2} と T の二つの変数が同時に含まれているために読みにくい。このため、 P_{O_2} と T を分けて別々の軸で見やすく表したものが化学ポテンシャル状態図である。(一般に化学ポテンシャル図は、環境を示す示強変数相互の関係を図示したものを指す。電位-PH図もこの一種である。) すなわち (2) 式を変形すれば (15) 式が得られるので、縦軸を $\log P_{O_2}$ 、横軸を $1/T$ にとれば上記の目的が果たせる。

$$\log P_{O_2} = \frac{\Delta H^0}{2.3R} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta S^0}{2.3R} \dots \dots \dots (15)$$

以前に述べたように ΔS^0 , ΔH^0 が温度によらず、特に ΔS^0 が M の種類にもよらないと近似すれば

$$-\frac{\Delta S^0}{2.3R} \approx \frac{194}{2.3 \times 8.314} = 10.1 \pm 0.6$$

を共通の切片とし、勾配である $\Delta H^0/2.3R$ が異なる直線群が得られる。 $(\Delta H^0 < 0$ であるから右下がりである) エリンガム図で下方にあるものほど、化学ポテンシャル図では勾配がきつい。(図7参照)

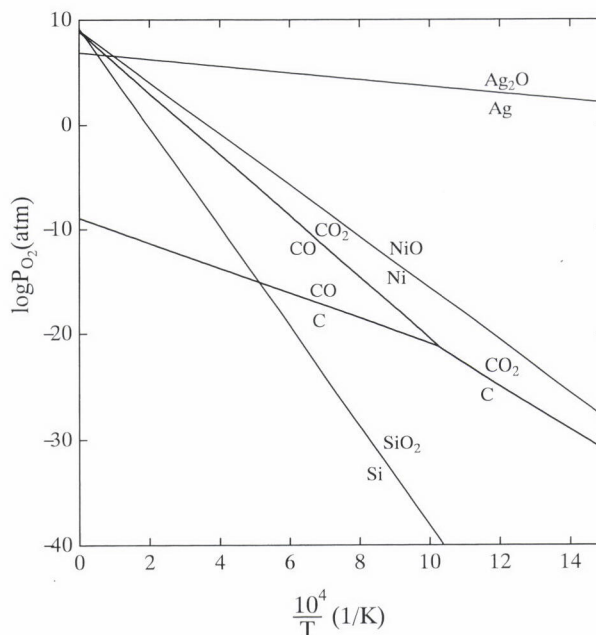


図7 CないしCOによる各種酸化物の還元

2.2 Fe-O系の化学ポテンシャル状態図

図6はFe-O系について描いた化学ポテンシャル状態図である。 T と P_{O_2} を与えれば安定相が何であるかが図5よりもはっきりわかる。したがって図6も表現を変えた状態図であるといえよう。この中には (7) 式から求まる温度と $\log P_{O_2}$ の関係 ((16) 式) を $P_{CO}/P_{CO_2}=0.01, 1, 100$ の場合について併示してある。

$$\log P_{O_2}(\text{atm}) = -\frac{29,400}{T} + \left(8.88 - 2 \log \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) \right) \dots \dots \dots (16)$$

1473Kにおいて Fe_3O_4 と FeO が共存するときは、エリンガム図 (図1) からは $\log P_{O_2}=2 \times 10^{-10} \text{atm}$ ($\log P_{O_2}=-9.7$)、 $P_{CO}/P_{CO_2}=0.2$ と読みとれるが、同じ値が化学ポテンシャル図 (図6) からも、特に P_{O_2} の値はより簡単に読みとれる。

$CO(g) + MO(s) = M(s) + CO_2(g)$ の還元の場合

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} = \eta$$

として、COの理論的な還元利用率が定義されている。(したがって $P_{CO}/P_{CO_2}=1/\eta - 1$ である) この意味は、純粋な $CO(g)$ と $MO(s)$ を反応させても、熱力学的にある量の CO_2 が発生した段階で反応が停止してしまい、与えたCOのすべてが反応するわけではないことを考慮したものである。例えば $\eta=0.99$ とはCO中の99%が CO_2 まで変換し、1%のCOが残留するので、反応率は比較的高い。一方 $\eta=0.01$ の場合は、COの中僅かに1%だけが CO_2 になった段階で反応は停止することを意味し、事実上還元は困難である。無理にこの反応を進行させるには、ガスを循環させ反応した1% CO_2 を取り除いた上で利用しなければならない。(16)

式を η を含むように書き直せば

$$\log P_{O_2}(\text{atm}) = \frac{29,400}{T} + 8.88 - 2 \log \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) \dots\dots\dots (17)$$

$\eta = 0.99, 0.5, 0.01$ にほぼ相当するのが図に示した $P_{Co}/P_{Co_2} = 0.01, 1, 100$ である。これから明らかなように、 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元利用率はかなり大きい、 Fe_3O_4 から FeO へのそれはあまり大きくない。固、液相を問わず Fe 安定領域が常に C のそれに含まれているので、 C での酸化鉄の還元があらゆる温度で可能であることを示している。

鉄鋼製錬で遭遇する P_{O_2}, T の条件を図6中に記入した。高炉炉底部は $P_{Co} = 1 \text{ atm}$ 、炭素飽和すなわち炭素の活量 $a_C = 1$ 、 1773 K として図のA点で近似できる。転炉終点ではスラグの組成から $P_{O_2} = 2 \times 10^{-16} \text{ atm}$, $a_{FeO} = 0.4$, $T = 1873 \text{ K}$ とすれば(図のB点)、 $a_{FeO} = 1$ の時に図から読みとれる $P_{O_2} = 2 \times 10^{-9} \text{ atm}$ から換算して、 $P_{O_2} \propto a_{FeO}^2$ を使い $2 \times 10^{-9} \times 0.4^2 \approx 3 \times 10^{-10} \text{ atm}$ 程度である。従って製鋼工程では、A' 点(転炉に溶銑を挿入したときは炭素飽和を保ちつつA点より温度低下している)からB点まで温度、酸素分圧条件が変化している。アルミニウム脱酸の状況は、 $4/3Al + O_2 = 2/3Al_2O_3$ の線を図中に挿入すれば読みとることが可能であるが、煩雑さを避けるためにここでは以下のように推算する。 $Al = 0.01 \text{ mass\%}$ として $a_{Al} = \gamma_{Al} \cdot X_{Al}$ (γ_{Al} は溶銑中 Al のヘンリー規準活量係数で 0.049 , X_{Al} は Al のモル分率, $M_{Fe} = 55.85$, $M_{Al} = 27$) $= 0.049 \times (0.01 \times 55.85) / (27 \times 100) \approx 10^{-5}$ を考慮すると、脱酸は $P_{O_2} = 3 \times 10^{-10} \text{ atm}$ (B点) から $P_{O_2} = 2 \times 10^{-17} \text{ atm}$ (C点) となるまで酸素分圧を大幅に下げる工程であることがわかる。このように、現行の鉄鋼一貫プロセスは溶銑の $2 \times 10^{-16} \text{ atm}$ から、製鋼工程終了時で $3 \times 10^{-10} \text{ atm}$ まで上がり、再び脱酸により $2 \times 10^{-17} \text{ atm}$ に下がるという酸素分圧の大きな変動を伴い、熱力学的には一見不合理ともいえる。

2.3 酸化物の炭素還元

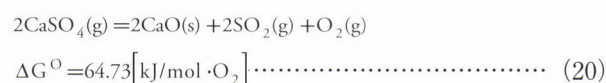
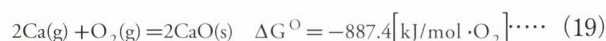
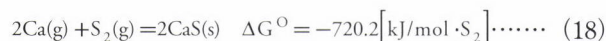
図7は $C-O$ 系の化学ポテンシャル状態図を再掲し、その中に ΔH° の異なる次の3種類の酸化物系のそれを挿入したものである。すなわち (I) $\Delta H^\circ < -562 \text{ kJ/mol}$ 、(II) $-562 < \Delta H^\circ < -395$ 、(III) $\Delta H^\circ > -395 \text{ kJ/mol}$ 、ここで -562 kJ/mol は CO/CO_2 線の ΔH° 、 -395 kJ/mol は $C-CO$ 線の ΔH° を意味する。(I) の例として Si/SiO_2 系をあげたが、 $\Delta H^\circ = -229 \text{ kJ/mol}$ の C/CO 線と交わる温度 (1951 K) 以上で C 安定領域に入る。すなわち $P_{Co} = 1 \text{ atm}$ の場合、 C による還元を進行させるには、この温度以上にしなければならない。もちろん $P_{Co} < 1 \text{ atm}$ にすれば、この臨界温度を下げるができるが、いずれの条件下でも還元に必要な最低温度が存在する。高温下でも Si/SiO_2 線は常に

CO/CO_2 線よりも下になるので、 P_{Co}/P_{Co_2} が1以下の P_{Co_2} を含むガスとの平衡はあり得ない。すなわち $\eta = 0.5$ が理論上の最大値である。(II) の場合の Ni/NiO 線が平衡から、すなわち CO/CO_2 線、 C/CO_2 線の両者から最も遠い温度は、両線の交差する温度 974 K なので、熱力学的にはこの温度で還元の駆動力が最大になる。(III) の場合は Ag/Ag_2O 線を例示した。どの温度でも還元が可能であるが、熱力学的には低温のほうが有利である。

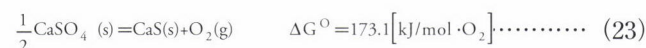
2.4 三元系の化学ポテンシャル状態図

次に三元系化学ポテンシャル状態図の例として、 $Ca-O-S$ 系を取り上げる。二次元の図で表示するために、温度を 1800 K と一定にし、縦軸を $\log P_{S_2}$ 、横軸を $\log P_{O_2}$ とする。

次に図の書き方を具体的に説明しよう。まず、 1800 K での安定凝縮相は $CaS(s)$ 、 $CaO(s)$ 、 $CaSO_4(s)$ である。



が与えられている。ここで $Ca(g)$ としたのは、 1800 K が Ca の沸点 1765 K を越えているからである。平面上に各相の安定領域を描くためには、隣り合う2相が含まれる式を作らなければならない。上の (18) ~ (20) 式以外に、次の式が (21) ~ (23) 式から合成される。



(21) 式を例にとれば $\Delta G^\circ = RT \ln K$ より、 $158,700 = -2.303 \times 8.314 \times 1800 \cdot \log (P_{O_2}/P_{S_2})$ すなわち (24) 式が得られる。同様に (18), (19), (22), (23) 式に対応して、(25), (26), (27), (28) 式が求まる。ここで圧力の単位は気圧である。

$$\log P_{S_2} = 4.60 + \log P_{O_2} \quad (CaO - CaS \text{ 境界}) \dots\dots\dots (24)$$

$$\log P_{S_2} = -20.90 \quad (1 \text{ 気圧の } Ca(g) - CaS \text{ 境界}) \dots\dots\dots (25)$$

$$\log P_{O_2} = -25.75 \quad (1 \text{ 気圧の } Ca(g) - CaO \text{ 境界}) \dots\dots\dots (26)$$

$$\log P_{S_2} = -15.49 - 3 \log P_{O_2} \quad (CaSO_4 - CaO \text{ 境界}) \dots\dots\dots (27)$$

$$\log P_{O_2} = -5.02 \quad (CaSO_4 - CaS \text{ 境界}) \dots\dots\dots (28)$$

$S-O$ 系の気体としては、 SO , SO_2 , SO_3 が存在し、それぞれ

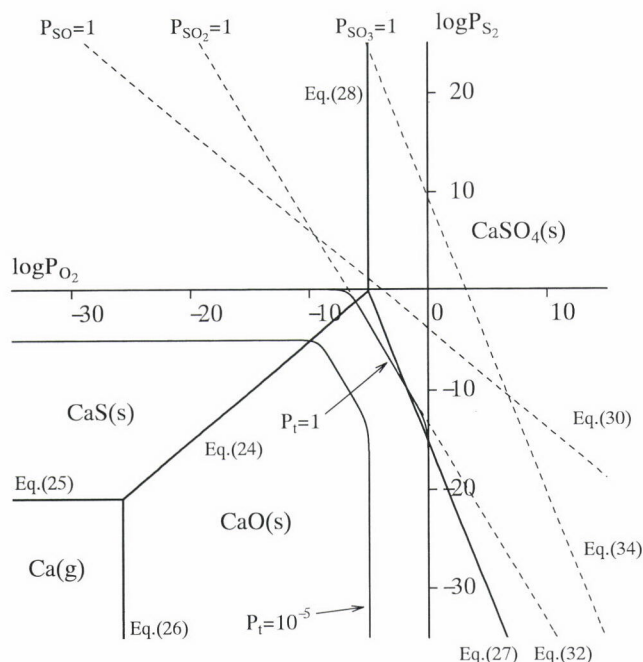


図8 Ca-O-S系の1800Kにおける化学ポテンシャル状態図 (圧力単位は気圧)

について (30)、(32)、(34) 式が得られる。

$$\frac{1}{2}S_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO(g) \quad \Delta G^\circ = -66.74 [kJ/mol \cdot SO] \cdots (29)$$

$$\log P_{S_2} = -3.87 - \log P_{O_2} + \log P_{SO} \cdots (30)$$

$$\frac{1}{2}S_2(g) + O_2(g) = SO_2(g) \quad \Delta G^\circ = -230.8 [kJ/mol \cdot SO_2] \cdots (31)$$

$$\log P_{S_2} = -13.39 - 2\log P_{O_2} + 2\log P_{SO_2} \cdots (32)$$

$$\frac{1}{2}S_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) = SO_3(g) \quad \Delta G^\circ = -163.9 [kJ/mol \cdot SO_3] \cdots (33)$$

$$\log P_{S_2} = 9.51 - 3\log P_{O_2} + \log P_{SO_3} \cdots (34)$$

これらの情報から例えばCaS (s) の安定領域を書いてみよう。まずCaSが安定であるためには、すなわち (21) 式が右に進むためには、(24) 式の境界線よりも P_{S_2} が大きく、従って線の上側になければならない。次に (18) 式からの要請で (25) 式の $\log P_{S_2} = -20.90$ よりも P_{S_2} は大きくなければならない。第3の条件は (23) 式から決まる (28) 式の $\log P_{O_2} = -5.02$ の直線よりも P_{O_2} は低く、すなわち線の左側になければならない。従って上記3つの条件を満足するために、3つの直線で囲まれた領域でCaS安定である。

CaO, CaSO₄, Caについても同様にして安定領域が求まり、全体の図8が出来上がる。

この図から色々のことが読みとれる。前に述べたように、製鋼過程での P_{O_2} は 3×10^{-9} atm、製鉄過程では 2×10^{-16} atm程度なので、溶鉄または溶鋼が存在する限り、 P_{O_2} はCaSO₄とCaS境界での $10^{-5.02}$ 気圧よりもかなり低く、このためにスラグ中硫黄はCaSO₄又はSO₄²⁻ではなくCaS又はS²⁻として存在することがわかる。このスラグをこの温度で空気中で酸化すれば、 $P_{SO_2} = 1$ atmの線の位置から明らかなように、大部分の硫黄がSO₂として気散し、一部がCaSO₄として残留し得る。一方 $P_{Ca} = 1$ atmのCa蒸気又は金属Caを生成するには、 $P_{O_2} < 10^{-25.75}$ atm、 $P_{S_2} < 10^{-20.90}$ atmという非常に還元性の強い条件を要する。換言すれば、Caは強力な脱酸、脱硫力を兼ね備えている。

この図に全圧1気圧の線を実線で示した。例えばCaSを純酸素中で処理するとき、点線左上から右下へたどることを考えればよい。CaSの表面にCaSO₄、さらにその表面にCaOが生成し、最後に全てがCaOに変化することがわかる。全圧を 10^{-9} atmにすれば、実線はCaSO₄の領域を通らないので、中間相としてのCaSO₄は生成しないと予測される。この図から天然のCaSO₃中に一部存在するCaSO₄が残留しないように仮焼する条件や、排煙脱硫剤のCaOからCaSO₄を作る条件が推定される等色々の応用が展開される。

このように必要な系について化学ポテンシャル図を描けば、プロセス設計する上で、大変有用であるので、読者がこれに習熟されることをお奨めする。

著者に与えられたテーマの中特にエリンガム図はどの教科書にもとり上げられており、本解説を含めて、大同小異の説明がされているので詳しくはそれらを見て頂きたい。化学ポテンシャル状態図の方は、千葉工業大学増子昇教授が書かれた「化学ポテンシャル状態図の作り方、使い方」、電気化学, vol.38 (1970) No.2-4を参考にさせていただいた。著者が講義テキストとして利用させていただいた名著であり、参考にされることを強くお奨めするとともに同教授に厚く感謝する。又、本稿の準備に協力していただいた谷口剛教、森満美子、伊藤真紀さんにお礼を申し上げる。

(1996年9月4日受付)