

本書は、エリンガム図について熱力学データの視点から調べる。

エリンガム図 (Ellingham) は 1944 年に導入された。

詳しくは文献(1)(2)を参照されるとよい。金属データブック改訂 3 版 (丸善) では、「エリンガム図」でなく、「酸化物の標準生成自由エネルギー—温度図」と呼んでいる。縦軸は ΔG [cal/mol O₂]、横軸は温度 [°C] である。一方、文献(1)の縦軸は ΔG [kcal]、横軸は温度 [°C] であり、文献(2)の縦軸は ΔG [kJ]、横軸は温度 [°C] である。縦軸は $\Delta G = RT \ln(P(O_2))$ 、1 気圧における 1 モルの酸素(O₂)と反応する酸化物の Gibbs 自由エネルギー変化である。本書では温度は絶対温度[K] を用いる。この理由は、図の右側の補助軸を正しく理解するためである。

CaTCalc はエリンガム図を作る機能を持っていない。しかし基礎となる熱力学データを標準装備している。そこで本書では表計算ソフト等を利用してエリンガム図を作成する。

エリンガム図に対する初心者の疑問は、「縦軸の負値は、化学式 $2Fe + O_2 = 2FeO$ の左辺—右辺の値なのか、右辺—左辺の値なのか?」、「縦軸の負値は FeO 酸化物そのものの標準生成自由エネルギーなのか?」「縦軸 $RT \ln(P(O_2))$ と $P(CO)/P(CO_2)$ は全く同じ図なのか? 相似形で同じ図なのか?」「平衡計算で求まる図なのか?」などが挙げられる。本書でこれらの疑問を解決していこう。

第 1 章 基礎データ

酸化物の線が (相変態がなければ) ほぼ直線なので、文献(2)では $\Delta G = A + B \cdot T$ と温度の 1 次式で表し、 $2CO(gas) + O_2(gas) = 2CO_2(gas)$ の反応を $\Delta G = -564800 + 173.62 \cdot T$ と表現している。一方、CaTCalc は熱力学データを、各物質の 273[K] から 3000[K] までの温度の多項式で表現し、この自由エネルギー式を蓄積 (データベースファイル) 化している。ガス相 (ガス種) や化合物の自由エネルギーを独自のデータとして標準装備している。なお純元素の自由エネルギーは文献(3)でも公表されている。

化学式 $2Fe + O_2 = 2FeO$ を例にする。

FeO は文献(4),(5) より

$$G = -279318 + 252.848 \cdot T - 46.12826 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.0057402984 \cdot T^2 \quad T \text{ は絶対温度}$$

Fe (α -Bcc 相、磁気項なし) は文献(3) より

$$G = +1224.83 + 124.134 \cdot T - 23.5143 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.00439752 \cdot T^2 - 0.0000000589269 \cdot T^3 + 77358.5 \cdot T^{-1}$$

酸素 O₂ は文献(3) より [O] を 2 倍し

$$G = -6961.74451 - 51.0057202 \cdot T - 22.2710136 \cdot T \cdot \ln(T) - 0.0101977469 \cdot T^2$$

$$+ 0.00000132369208 \cdot T^3 - 76729.7484 \cdot T^{-1} \quad (\text{但しこの式は } T < 1000 \text{ K の場合})$$

を得る。エリンガム図上では酸素分圧を指定し、例えば $P(O_2) = 10^{(-15)}$ とし、 $\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(P(O_2))$ の補助線を引ける。化学式 $2Fe + O_2 = 2(FeO)$ の「右辺—左辺」の値を計算してみよう。

第2章 エリンガム図を作成

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		1					-83743		2(FeO)-2(Fe)-1(O2)				RTln(P(O2))
2		300	G値		G値		G値		G値		G値		
3		温度 T(K)	FeO		Fe _α		O2_gas		(ΔG)		ΔG		P(O2)=-15
4													
5		500	-297664		-10726		-104205		-469670		-469670		-143585
6		600	-306723		-16013		-126558		-454862		-454862		-172302
7		700	-316670		-21777		-149448		-440339		-440339		-201018
8		800	-327393		-27963		-172810		-426050		-426050		-229735
9		900	-338809		-34532		-196594		-411960		-411960		-258452
10		1000	-350853		-41451		-220761		-398043		-398043		-287169
11		1100	-363474		-48696		-245277		-384278		-384278		-315886
12		1200	-376630		-56246		-270115		-370653		-370653		-344603
13		1300	-390285		-64083		-295249		-357155		-357155		-373320
14		1400	-404411		-72193		-320661		-343775		-343775		-402037
15		1500	-418981		-80564		-346331		-330503		-330503		-430754
16		1600	-433973		-89184		-372246		-317333		-317333		-459471
17		1700	-449369		-98044		-398391		-304259		-304259		-488188
18		1800	-465152		-107137		-424754		-291275		-291275		-516905
19		1900	-481305		-116454		-451324		-278377		-278377		-545621
20		2000	-497816		-125990		-478093		-265560		-265560		-574338

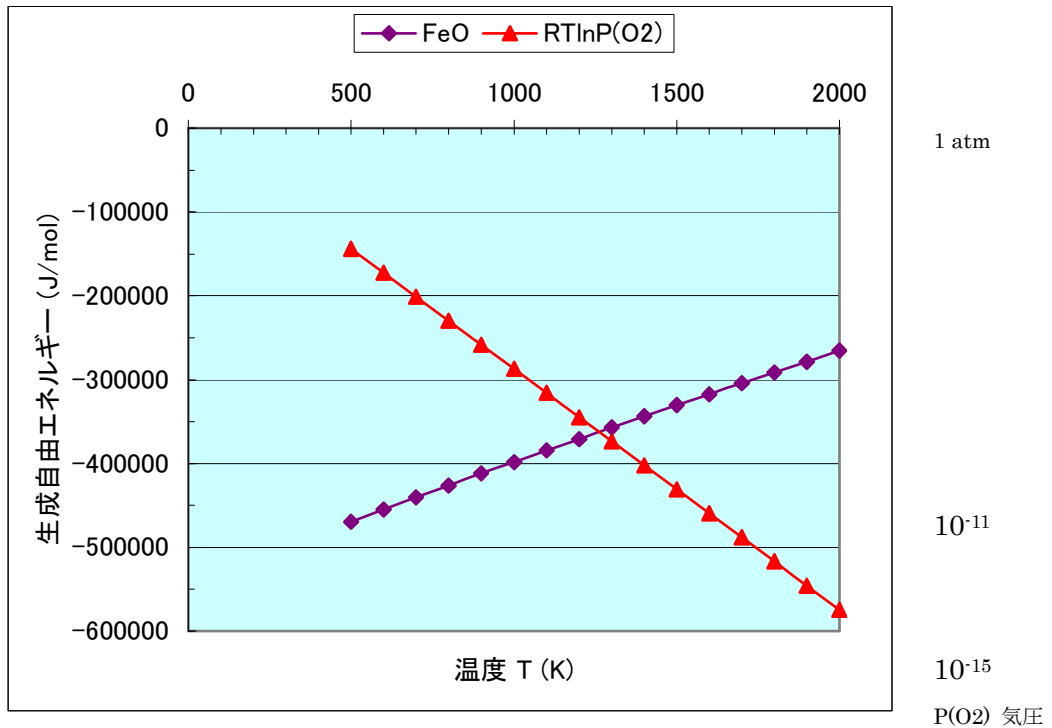


図1 2Fe+O2=2(FeO) の「右辺-左辺」値の図

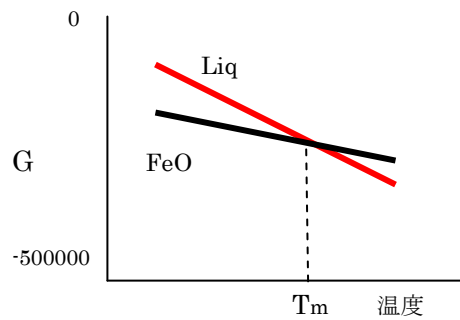
紫線はB列とK列をプロットしたものである。

酸素(O2) 1モルが純元素と反応して酸化物を生成するときの標準自由エネルギーの変化を示す。赤線は $\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(P(O_2))$ であり、左上の0点を支点とした直線となる。酸素圧を下げると時計回り、酸素圧を上げると反時計回りに動く。

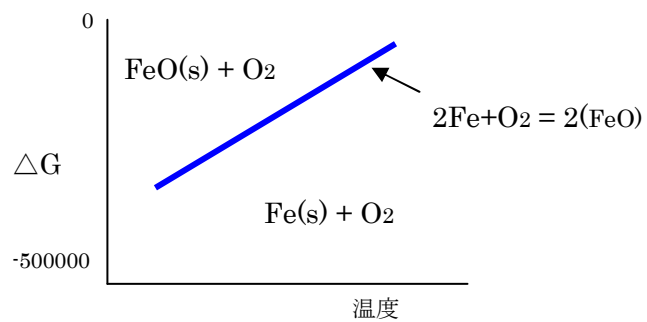
FeO の線と $RT \ln P(O_2)$ の線に注目すると、温度 $1000^\circ\text{C} = 1273\text{K}$ における酸素圧は図 1 における交点より求まる。約 10^{-15} と読み取れる。

表計算ソフト等を利用して 1273K における ΔG を計算し、 $RT \ln(P(O_2))$ より酸素圧を計算できる。

一般に物質そのものの自由エネルギー値は、図 1 上の C 列や E 列の通り、温度とともに負値が大きくなる。液相と比較すると模式的に下図のようになり、液相が安定に変わる点が融点 (T_m) である。この場合の縦軸は物質そのものの自由エネルギーであり、反応式の差ではない。

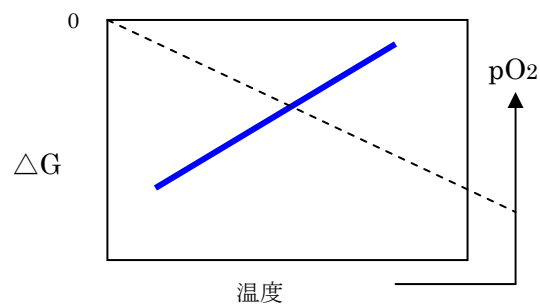


エリンガム図は、反応式の「右辺-左辺」の自由エネルギー差を縦軸として表現するために、縦軸を ΔG と表記している。



エリンガム図

エリンガム図の右側には酸素分圧値の補助軸がある。



第3章 2CO+O₂ = 2CO₂ その1

	A	B	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
1		1		1.174E+10		-280307			-173789			-129294	
2		300				-457646			-169833				
3		温度 T(K)		C<graphite>	C<gas>	CO2	C+O2=CO2		CO	2C+O2=2CO		2CO+O2=2CO2	
4				ok	bad								
5		500		-3465	636455	-502652	-394982		-211023	-310911		-479054	
6		600		-4775	619375	-526569	-395236		-232588	-329068		-461405	
7		700		-6366	601949	-551278	-395464		-254663	-347146		-443782	
8		800		-8222	584227	-576695	-395664		-277184	-365115		-426212	
9		900		-10325	566245	-602756	-395837		-300105	-382967		-408708	
10		1000		-12659	548034	-629407	-395987		-323389	-400699		-391276	
11		1100		-15209	529617	-656602	-396116		-347004	-418314		-373917	
12		1200		-17960	511013	-684300	-396225		-370927	-435818		-356633	
13		1300		-20901	492238	-712469	-396318		-395134	-453216		-339421	
14		1400		-24021	473305	-741077	-396396		-419607	-470513		-322279	
15		1500		-27309	454227	-770099	-396459		-444330	-487712		-305205	
16		1600		-30755	435012	-799509	-396508		-469288	-504820		-288197	
17		1700		-34354	415671	-829288	-396544		-494468	-521838		-271250	
18		1800		-38096	396210	-859416	-396567		-519858	-538771		-254364	
19		1900		-41975	376636	-889876	-396577		-545447	-555621		-237534	
20		2000		-45985	356956	-920652	-396575		-571226	-572391		-220758	
21													

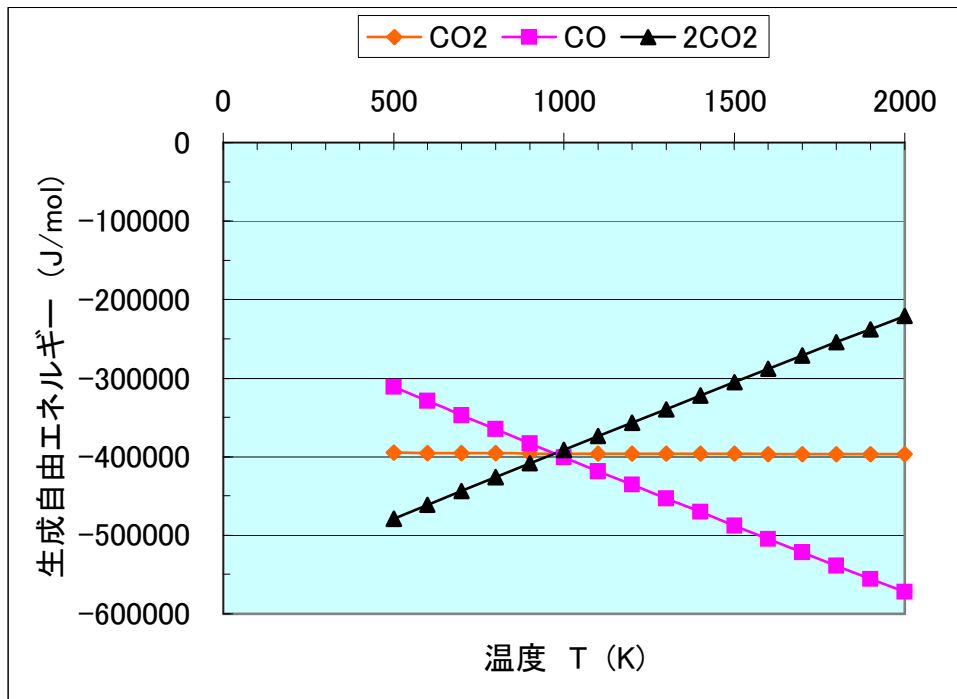


図2 C (固相) + O₂ (gas, 1atm) = CO₂ (gas, 1atm) ◆
 2C (固相) + O₂ (gas, 1atm) = 2CO (gas, 1atm) ■
 2CO (gas,1atm) +O₂ (gas, 1atm) = 2CO₂ (gas, 1atm) ▲の図

CaTCalc のガス種 (CO と CO₂) 基礎データは

$$G = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + d/T + e \cdot T^{**2} + f \cdot T^{**3} + g \cdot T^{**4} + h \cdot T^{**5} + i \cdot \ln(T)$$

多項式を利用している。

第4章 2CO+O₂ = 2CO₂ その2

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1		温度 T(K)		2CO+O ₂ = 2CO ₂		pCO ₂ /pCO	pCO ₂ /pCO	pCO ₂ /pCO	pCO ₂ /pCO	pCO ₂ /pCO
2						100	10	1	0.1	0.01
3		1		-564626		-564550	-564588	-564626	-564665	-564703
4		300		-512714		-489740	-501227	-512714	-524201	-535688
5		500		-477990		-439701	-458845	-477990	-497135	-516279
6		600		-460628		-414681	-437654	-460628	-483602	-506575
7		700		-443266		-389661	-416464	-443266	-470068	-496871
8		800		-425904		-364641	-395273	-425904	-456535	-487167
9		900		-408542		-339621	-374082	-408542	-443002	-477463
10		1000		-391180		-314602	-352891	-391180	-429469	-467758
11		1100		-373818		-289582	-331700	-373818	-415936	-458054
12		1200		-356456		-264562	-310509	-356456	-402403	-448350
13		1300		-339094		-239542	-289318	-339094	-388870	-438646
14		1400		-321732		-214522	-268127	-321732	-375337	-428942
15		1500		-304370		-189502	-246936	-304370	-361804	-419238
16		1600		-287008		-164482	-225745	-287008	-348271	-409534
17		1700		-269646		-139463	-204554	-269646	-334738	-399829
18		1800		-252284		-114443	-183363	-252284	-321205	-390125
19		1900		-234922		-89423	-162172	-234922	-307672	-380421
20		2000		-217560		-64403	-140982	-217560	-294138	-370717

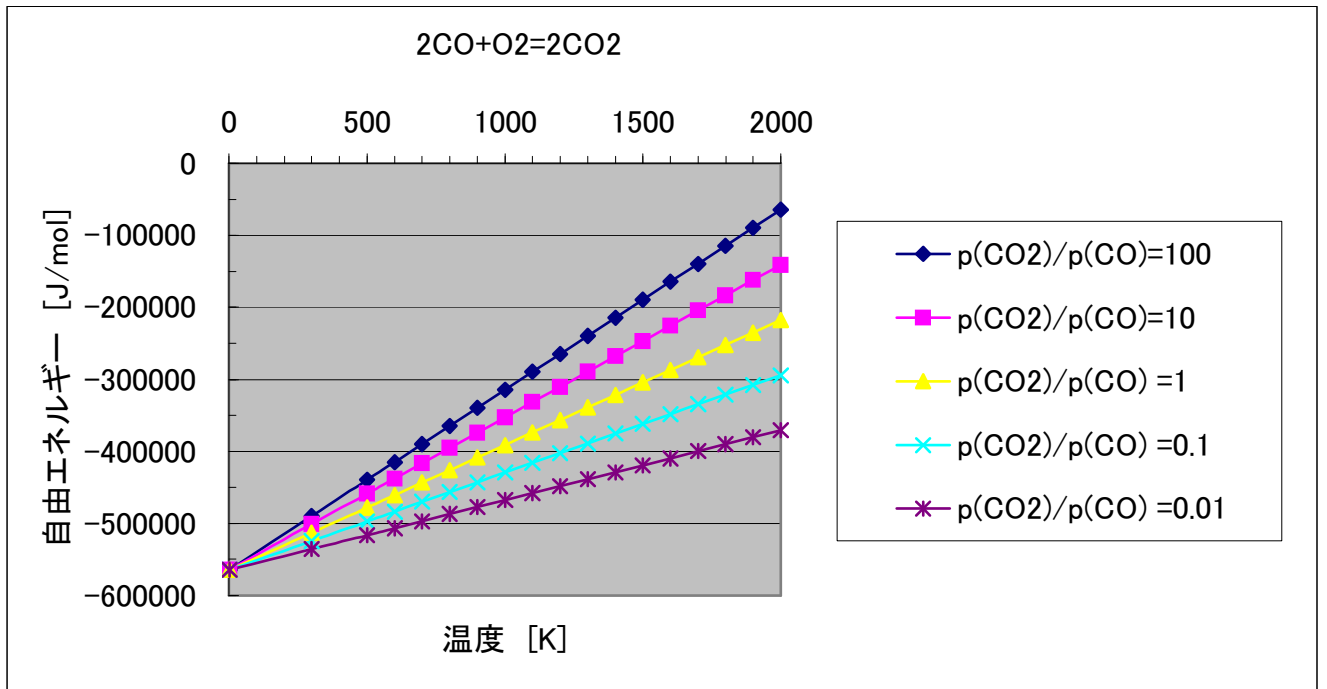


図3 文献(2)を利用して

$$\Delta G = -564800 + 173.62 \cdot T + 2RT \ln(P) \text{ をプロットした図}$$

第5章 平衡計算結果との比較

CaTCalc は Fe-O 2元系状態図を計算できます。
これは1気圧の平衡計算です。

Phase	Synonym	This database
FeO	Wustite	Halite
Fe3O4	Magnetite	Spinel
Fe2O3	Hematite	Corundum

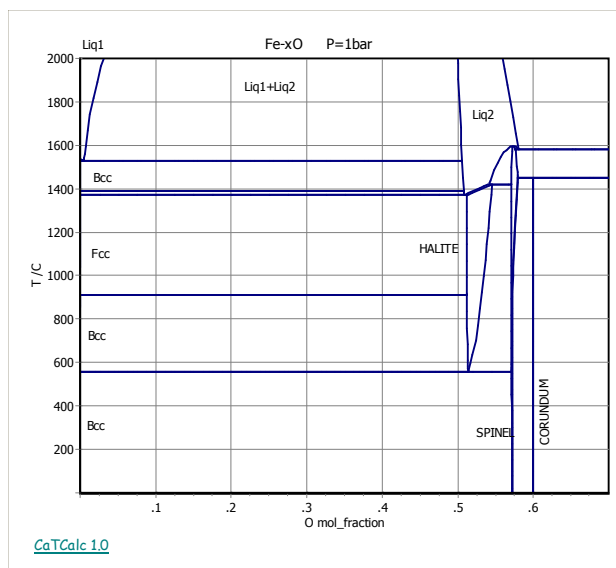


図4 Fe-O 2元系状態図 データは文献(4)(5)

CaTCalc は 1000°Cにける
Fe-O₂-SO₂ のポテンシャル図を計算できます。
これは1気圧の平衡計算です。

図1より 1000°Cにおける FeO の反応は、
酸素分圧 $10^{**(-15)}$ と読み取れた。

図5からも 1000°Cにおける
Fe(s) と FeO の境界は $10^{**(-15)}$ となる。

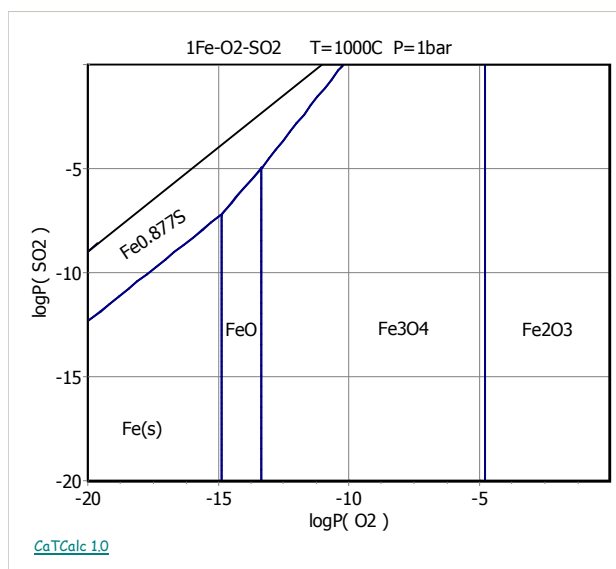
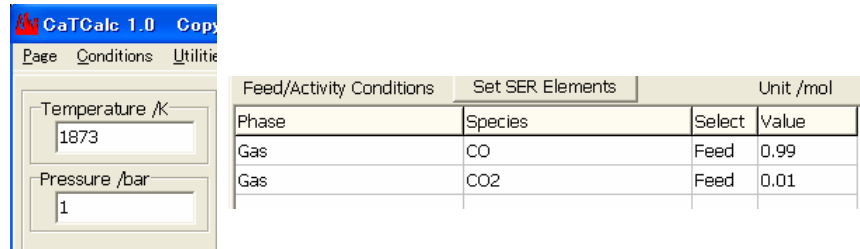


図5 Fe-O₂-SO₂ ポテンシャル図

CaTCalc は1点平衡計算ができます。

一酸化炭素ガス 0.99 モル、二酸化炭素ガス 0.01 モル、温度 $T=1873\text{K}$ 、1 気圧の条件下の

計算指示画面



計算結果は、平衡相はガス相のみであり、

平衡ガス種の構成比率は

CO	0.99
CO2	0.009999999
O2	1.8×10^{-11}

となる。 $G = -542822 \text{ J}$

別紙にてさらに縦軸 $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ の図を調べる。

以上

(本書は印刷不可に設定)

文献

- (1) F.D.Richardson, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol.2, Acad. Press., (1974)
- (2) D.R.Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill, (1973)
D.R.Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of Materials, 3rd Edition, Taylor&Francis, (1995)
- (3) A.T. Dinsdale, CALPHAD, 15 No.4 (1991), 317-425.
SGTE Unary
- (4) A reassessment of the Ca-Fe-O system.
M.Selleby, B.Sundman, CALPHAD, 20 (1996), 381-392.
- (5) A Thermodynamic Assessment of the Cr-Fe-O System.
J.R.Taylor, A.T.Dinsdale, Z. Metallkd. 84 (1993), 335-345.

(全 7 枚)