

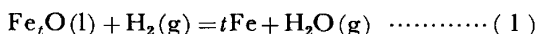
誌 上 討 論

(論文) Fe_tO-SiO_2-MnO 系スラグ成分の活量
萬谷志郎・日野光兀・湯下憲吉
鉄と鋼, 71 (1985) 7, pp. 853~860

【意見】

北海道大学理学部 横川敏雄

著者らはスラグの活量に関する一連の研究を進めているが、酸化鉄については



$$K = \frac{1}{a_{Fe_tO}} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \dots\dots\dots (2)$$

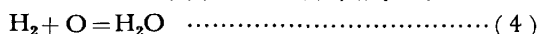
に基づいて Fe_tO の活量を論じている。この取扱いは誤解を生みやすく、生産的でもないことを示したい。

平衡定数の定義によれば(2)式の K は次式で示される内容をもっている。

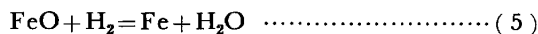
$$-RT \ln K = \Delta G_{t1}^\circ, \\ = t\mu_{Fe}^\circ + \mu_{H_2O}^\circ - \mu_{Fe_tO}^\circ - \mu_{H_2}^\circ \dots\dots\dots (3)$$

ここに μ_i° は成分 i の標準自由エネルギーである。(3)式によれば、スラグ組成や酸素分圧によつて t が変化する時でも K が一定に保たれるかどうかは疑問である。

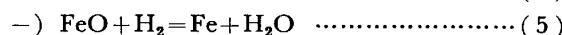
他方 H_2-H_2O の平衡はこの場合次式でも示され



P_{H_2O}/P_{H_2} は系の酸素ポテンシャルを示すことはまぎれもない。さらに



を考え合わせると、著者らが a_{Fe_tO} に比例するとしている P_{H_2O}/P_{H_2} は a_{FeO} に比例する量であることがわかる。(実際原報 Fig. 5 によれば a_{Fe_tO} は a_{FeO} に比例している。) すなわち(2)式で $K = \text{一定} (0.8126)$ とする限り a_{Fe_tO} は a_{FeO} に比例する。(1)式と(5)式の差をとると



(6)式を得る。これの標準自由エネルギー ΔG_{t6}° が加味されてはじめて(1)式の a_{Fe_tO} は(5)式の a_{FeO} と異なる物理的意味を持つ。 ΔG_{t6}° は当然 t に依存する。

著者らは主張するであろう。純鉄に接した純酸化鉄 (Fe_tO) で 1 に規格した a_{Fe_tO} は a_{FeO} と異なり意義があると。しかし上述のように実は「純鉄に接した純氧化物 (Fe_tO) において 1 になるように定義した FeO の活量」である。このことは著者らの a_{Fe_tO} は $Fe^{3+} (Fe_2O_3)$ の関与する部分を含んでおらず、例えばスラグに対する酸化鉄 (Fe^{2+} および Fe^{3+}) の溶解度はこの項だけでは記述しきれないことを意味する。

筆者は Fe_tO の活量として新しい概念を含むものを工夫する必要があると考える。

【回答】

東北大学工学部 萬谷志郎, 日野光兀
東北大学大学院 湯下憲吉

化学熱力学で用いる活量は本来相対的な値であるから、活量の基準と標準状態 (P, T 一定で $a_i=1$ の所) を設定しない限りこれを求めることができない。ところで溶融酸化鉄は、 $Fe-O$ 平衡状態図によれば、金属鉄飽和の組成 (最も化学量論的 FeO に近い組成) から Fe_2O_3 まで均一溶体を作る。従つて化学量論的 FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 の標準生成自由エネルギーの値がわかっているれば、その値を基にして各成分の活量 $a_{FeO}, a_{Fe_3O_4}, a_{Fe_2O_3}$ を定義し求めることができる。しかし、 $Fe-O$ 平衡状態図からもわかるように、酸化鉄には化学量論的 $FeO (Fe:O=1:1, \text{モル比})$ なる酸化物は存在しない。例えば金属鉄と平衡する純溶融ウスタイトは 10% 前後の Fe_2O_3 を含む $FeO-Fe_2O_3$ 二元系均一溶体である。このようにウスタイトには化学量論的 FeO は存在しないにもかかわらず、従来よりその標準生成自由エネルギーとして次式の値を用いてきた。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln P_{O_2}^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

上記(2)式の意味は、一定温度で金属鉄と平衡する純ウスタイトの活量を 1 と決めたことになつており、化学量論的純 FeO の活量を 1 としたことはなっていない。このことは従来よりよく知られており、これを $FeO, 'FeO', Fe_xO, Fe_TO, Fe_tO, Fe_{1-y}O$ などと表示してきた。現在金属鉄と平衡するウスタイトの表示法が世界的に統一されていない状況で、著者らがこれを Fe_tO で表示するのは好みの問題で、熱力学的に矛盾するものではない。

一方溶融スラグの熱力学的性質をより厳密に取り扱うには Fe^{2+} と Fe^{3+} を区別して表示することが必要であり、また実用上も便利な場合がある。そのような場合には現実には存在しない仮想的な化学量論的純 FeO を基準にして活量を表示する。しかし、化学量論的 FeO は存在しないから、その標準生成自由エネルギーを実測によつて求めることは不可能であり、何らかの仮定を設けて決める。著者らの論文では正則溶液の仮定により決めた値を基にしている。このような活量基準の相違を明らかにするため、著者らの論文では前者を a_{Fe_tO} 、後者を a_{FeO} で表示しており、これらの活量の変換の標準自由エネルギー (質問中の(6)式と ΔG_{t6}° に対応) は論文中(25)~(27)式に明記してある。

また溶融酸化鉄やスラグ中には、現実には Fe_tO なる分子種は存在していないが、標準状態の熱力学的数値が確定していれば、その値を基にして活量値を定義することは熱力学的に何らの矛盾もない。 Fe_tO の t の値は、金属鉄と純ウスタイトが平衡している時は、相律によれば温度のみの関数で、温度一定では一定の値で変化しな

い。添加酸化物のある場合には、温度と系の酸素ポテンシャルが一定でも添加酸化物の種類により t の値は変化するが、この場合 $a_{Fe_2O_3}$ とは、金属鉄と平衡する純ウスタイトを活量の基準とした値であることを意味し、 t の変化量については何ら定量的取扱いはしていない。

以上のように $a_{Fe_2O_3}$ は、従来から使用されていたウスタイトの活量を $a_{Fe_2O_3}$ で表示し、化学量論的 FeO を基準とするものを a_{FeO} で表示しているもので、特に新し

い概念を提案したものでないことを付記する。

本件に関する誌上討論を歓迎いたします。
 日本鉄鋼協会編集委員会
 和文会誌分科会
 原稿送付先 〒100 東京都千代田区大手町1-9-4
 経団連会館3階
 日本鉄鋼協会 編集課
 電話 (03) 279-6021

誌 上 討 論

(論文) 高炉内におけるコークスの劣化機構
 に関する 2~3 の検討

原口 博・西 徹・美浦義明
 牛窪美義・野田多美夫

鉄と鋼, 70 (1984) 16, pp. 2216~2223

【質問】

(株) 神戸製鋼所技術開発本部鉄鋼技術センター
 北村 雅司

高炉内におけるコークスの劣化機構を解明することは高炉操業上のコークス品質の管理目標の設定やコークス製造面における品質設計のために重要である。本論文では大型高炉でしかも N_2 冷却という特徴を持つ解体調査結果からコークスの劣化機構の究明に迫っており、貴重な知見を提供している。

さて、本論文中、p. 2220 の 4.2 項の炉内温度からみたコークスの劣化機構の考察の個所について誌上討論を試みたい。その内容は Fig. 8 において推定炉内温度と平均粒度および強度の関係について触れた個所である。コークスが高炉内を降下する過程の平均粒度と強度の変化を炉内温度の上昇と対比して、 $1000^\circ C$ まで、 $1000\sim 1400^\circ C$ 、 $1400\sim 1600^\circ C$ に 3 区分して説明している。しかし、実際の各位置のコークスは、同時に装入されたものではなく、装入時にすでに粒度変動を伴ったコークスが、つぎつぎと装入されていると考えた方が妥当である。したがって、装入時のコークスの粒度変動を十分考慮して、炉内の粒度、強度変化を説明する必要がある。Fig. 8 において、 $1000^\circ C$ までの粒度変化の理由は不明としているが、装入時の粒度変動を考慮すると、 $1000^\circ C$ までは平均粒度はほとんど変化なしとみた方がよいのではないかと。 $1000\sim 1400^\circ C$ では、ソリュショノロス反応による強度の大幅な低下に対し、平均粒度はほとんど変化しないとしているが、たとえば、粒度の大きいコークスが一時的に装入された場合、実際には粒度低下が若干起こつていても、見掛け上、粒度変化が

現れないことも考えられる。御意見をお聞きしたい。

また、 $1400\sim 1600^\circ C$ で、コークス強度 (DI_{150}^{150}) が上昇することを述べ、その理由に、高温処理によるマイクロストレングスの上昇をあげている。コークスを高温に加熱すると黒鉛化が進み、マイクロストレングスが上昇するのは間違いないが、ミクロの強度向上が、ドラム指数のようなマクロの強度向上に直接結びつけるのは無理があるのではないだろうか。むしろ、カーボンの黒鉛化の進行が微細クラックを発生させ、 DI_{150}^{150} が低下するのではないかと考えられるがいかがであろうか。御意見をお聞きしたい。

【回答】

新日本製鉄(株)製鉄研究センター

原口 博, 西 徹

(1) 高炉内での $1000^\circ C$ までの粒度変化について
 高炉内の各位置のコークスは、同時に装入されたものではなく、装入時にすでに粒度変動を伴ったコークスが、つぎつぎと装入されているので、装入時の粒度変動を考慮すると、 $1000^\circ C$ までの平均粒度はほとんど変化なしとみた方がよいのではないかと御意見である。

まず、装入コークスの粒度変動についてであるが、装入コークスは粒度管理されており、吹き止め前約 1 カ月間の装入コークスの平均粒度のばらつきは $\sigma=0.09$ (相対値) であつた。装入コークスの平均粒度は約 55 mm であり、名古屋第一高炉の $1000^\circ C$ 位置での平均粒度は約 45 mm と 10 mm の粒度変化をしていた。この粒度変化は炉頂から数 m の範囲の炉壁部で -10 mm コークスが 20 数%存在したことにもよるが、-10 mm コークスが数%しか存在しない中間部、中心部でも炉内降下に伴い粒度低下が認められた。宮津^らによると、シャフト部におけるコークスの破碎度は JIS ドラム試験機で約 100 回転程度と思われ、そのうち約半分が物理的応力のみによる細粒化であるとしている。

このことより、高炉内における $1000^\circ C$ までの平均粒度の変化要因としては、装入時の粒度変動と炉内降下に伴う物理力による変化も考えられるが、この両者から