硬度よりみた石炭のレオロジー的性質

—昭和35年10月10日受理—

資源技術試験所 真 田 雄 三
持 田 直 之
本 田 英 昌

要旨：一各種石炭についてビッカース硬度ならびにマイクロビッカース硬度を室温において測定し、硬度と荷重との関係から、弾性変形、塑性変形ならびに両者の中間領域の変形について考察した。硬度と荷重との関係から石炭が外力をうけて変形流動する単位の分布度を表わすパラメーターを導びいた。このパラメーターと石炭化度との関係は、C80~83%に極小値を、C85~87%に極大値を有する曲線で、熱分解範囲と石炭化度との関係と同じ傾向を有することを明らかにした。

またマイクロビッカース硬度と荷重時間との関係から、機械的な緩和時間に相応するパラメーターを求めた。このパラメーターと石炭化度との関係は硬度或はヤング率と石炭化度との関係と同じような傾向にあつた。それゆえ内部粘性と石炭化度との関係も上に述べた関係と同様な傾向であることが推定される。

I. 緒 言

石炭の構造は非常に複雑で、化学的な画分的な構造の研究は極めて困難である。石炭の有する平均的な性質を採り上げる方法も研究の進め方の一つであつて、物理的な方法はこのような線に沿つたものといえよう。

物質の変形と流動に関する諸性質を究明する科学にレオロジー（流動学 Rheology）がある。ここでわれわれの特に興味のある点は、対象物質のレオロジー的性質と内部結合力、ひいては化学的組成との関係である。近來このような見地に立つて合成高分子物質ならびに蛋白質、セルローズなどの天然有機高分子物質の研究に華々しい成果が生れつつある。

石炭について、結合状態の差に着目し、弾性率、内部粘性、機械的強度などレオロジー的性質を化学的性質と対比したのが、前駆的な研究を遂行した井上らの立場であるといえよう²⁾。

著者らは前述のような物質の内部的な力の研究に硬度（かたさ）を採り上げた。そして硬度の測定結果が石炭の物理構造像の把握に有力な手がかりを与えてくれるものであることを明らかにし³⁾⁴⁾、また石炭類の硬度試験法について検討を加えたが⁵⁾、本報では石炭の硬度を上記述べたような立場からさらに検討し考察

を行う。

II. 試料ならびに実験方法

実験に供した試料は第1表にあげる13炭種で何れもベンゼン—4塩化炭素比重液（1.30）により浮選し、ビトリットに富んだ部分を前報³⁾⁵⁾どおりの方法によりビッカース硬度ならびにマイクロビッカース硬度を測定した。

第1表 試料炭の元素分析値

試 料 名	a. d. f. %		
	C	H	O+N+S
ホ ン ゲ イ	93.0	3.3	3.7
鹿 町	88.8	4.7	6.5
矢 岳	88.7	4.4	6.9
ア メ リ カ	87.7	4.8	7.5
端 島	86.6	5.6	7.8
大 夕 張	84.8	6.2	9.0
三 池 宮 浦	84.5	6.1	9.4
夕 張	82.9	6.0	11.1
美 唄	80.9	5.9	13.2
高 松	79.0	5.0	16.0
綴	77.6	5.4	17.0
天 北 目 無	69.8	4.9	25.3
大 平 (炭質)	65.1	5.0	29.9

Ⅲ. 結果ならびに考察

硬度* を理解するため対象物体と圧子との接触の機構を考える。

Holm らは一般に接触の機構をつぎのように考察した⁶⁾。

(a) 弾性変形領域の接触

平面と球とが接触した場合、球の半径 r 、荷重を W 、接触面半径 a 、球および平面の従弾性係数を E_1 および E_2 とすると次式が成立する。

$$a = 1.11 \left[\frac{Wr}{2} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) \right]^{\frac{1}{3}}$$

球が平面より硬い場合は $E_1 > E_2$ となり

$$a = 1.11 \left(\frac{Wr}{2E} \right)^{\frac{1}{3}}$$

となる。ただし E は平面材質のヤング率である。上式は Hertz の弾性変形の式であり、接触面積は $W^{\frac{2}{3}}$ に比例する。

(b) 塑性変形領域の接触

接触面の圧力がある限界をこえると、接触面は塑性変形を生ずる。この領域では材料はある応力以上で限りなく流動し始めるから、この流動圧力を f とすれば次式が成立する。

$$W = f\pi a^2$$

または

$$a = \left(\frac{W}{f\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

すなわち接触面積は荷重に比例する。

しかし接触面の变形特性は両者の中間において簡単ではない。すなわち接触面の最高圧力がその物質の弾性限に到達しないうちに、その近傍の物質内部の剪断応力最大の個所がまず弾性限に達し、その影響が接触面の变形におよぼされるものであつて、接触面の圧力は十分弾性限内にあつても、接触部としてはすでに塑性変形領域に部分的にいるわけである。この剪断応力最大の個所は球と平面においては平面の内部において球触面より接触面半径の約半分の深部にある⁷⁾。またこのときの平均接触圧力 p_m は、材料の弾性限を Y とすれば

$$p_m \approx 1.1Y$$

である。

荷重が増すと塑性変形領域は剪断応力最大の個所のまわりに次第に発達するが、もしもこの塑性変形領域がある程度発達した時において荷重を除くと、たとえ

第 1 図 接触平均圧力と荷重との関係(模型図)

第 2 図 タ張炭のビッカース硬度と荷重の関係

接触面応力が弾性限内にあつても、接触部にある永久変形が残り、またこの時期における接触面積はいわゆる弾性変形、塑性変形両特性の中間を示す。荷重がさらに増してこの塑性変形領域がついに表面の接触面を完全につつまに到ると変形は急激に増大し、いわゆる塑性変形領域にはいるが、このときの平均接触応力 p_m は理論的にも⁸⁾、実験的⁹⁾にもほぼ次式で示される。

$$p_m \approx 3Y$$

したがって接触面の平均圧力 p_m と荷重との関係は第 1 図のようになり^{9), 10)} $p_m \approx 1.1Y$ の点で変形は弾性曲線から偏位し、約 $3Y$ の点以上で p_m はほとんど荷重に無関係になる。

よつて押込硬度とは前記平均接触圧力を求めることにほかならない。ビッカース硬度計の圧子は角錐面角度 136° であるが、之は圧子が球であるブリネル硬度の最近似をとつたものであり、角錐と平面との接触は球と平面との接触と同様に考えられるから³⁾ 第 1 と図

* 石炭の硬度の値そのものについては既述の報告³⁾を参照されたい。

類似の曲線形を与えるはずである。第2図に夕張炭の H_V - W 曲線を示したが、予想されたとおりの形を与える。曲線の形を近似的に双曲線形

$$H_V = \frac{W}{A + BW} \quad (A, B \text{ は定数})$$

とすれば、漸近線 $1/B = H_V$ となる。この関係式よりわかるように弾性変形領域から遷移領域での曲線の形は (特に荷重の小さい範囲では) 主に A に規制される。

またマイクロビッカース硬度 H_{MV} と荷重との関係も、原理的には H_V - W 曲線と同様にならなければならないが、 H_{MV} - W 曲線は第3図に示したとおり H_V - W 曲線と同形を与えない。これは荷重機構、荷重時間、圧子の慣性力、摩擦などの差異、また試料表面の極めてわずかの汚染の影響のためなどが原因と考

第3図 天北目無炭のヌープ硬度と荷重との関係

第4図 流動単位分布のパラメーターとしての $A, \Delta W$ と石炭化度との関係

第5図 単原子よりなる無定形固体の原子のポテンシャルシ(模型図)

えられる。しかし荷重が充分大きくなれば $H_{MV} \approx p_m \approx \text{const.}$ となる。 H_{MV} が一定になるまでに要する荷重を ΔW とすれば ΔW は A と同じ内容の性質をもつたものと考えてよいだろう。

第4図に $A, \Delta W$ について石炭化度との関係を示した。亜炭、褐炭では $A, \Delta W$ とともに大きいが石炭化度とともに次第に減少し A は C80% 付近、 ΔW は C83% 付近に極小値を示す。さらに石炭化度が進むと $A, \Delta W$ は増大し A は C85% 付近、 ΔW は C87% 付近にて極大値を与え、次で $A, \Delta W$ とともに減少する。

一般に物体に外力を加えて変形を行わせしめた場合分子の配向、形状の変化ならびに分子間の距離の変化が考えられる。前者は弾性的でエントロピーの変化を後者は塑性変形をきたし内部エネルギーの変化を意味する。石炭のような無定形巨大分子は之を構成する分子の運動範囲が結晶におけるほど窮屈でなく、又気体分子程自由でもなく、両者の中間に位する。そうしてこのような巨大分子は或る形態から他の形態に移るには活性化エネルギーが必要でその遷移確率は $\exp(-e/kT)$ に比例する。ただし e はポテンシャルの谷の深さに相当するエネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。そしてこのような活性化エネルギーは巨大分子の構造によって種々の大きさのものが共存しうる。換言すれば一分子中のすべての原子が同時に深さが零のポテンシャルの谷に存する可能性は非常に少なく、しかもその可能性は分子の表面積が大なれば大なるほど少いだろう。例えば第5図に示した単原子組成の無定形固体のポテンシャル模型図のように種々のポテンシャルのものが共存する。

また流動の場合もその限界点是一点ではなくいくつかの限界点を越えて逐次全体として流動が行われると考えられる。その様子は次のように模型的に理解されるだろう¹¹⁾。試料中の各ミセル間のポテンシャルの分布をみると第6図のごとくミセル I に対してはその周囲との関係において e_1 なるポテンシャルの谷が存するとすればこのミセルが周囲に対して流動を起し始めるときの流動限界 f_1 は e_1 ならびにそのミセルの表

第 6 図 ミセルのポテンシャルの深さの分布状態(模型図)

面積の大きさに関係する。かくしてまたそのミセルと異なる表面積をもち、かつ他のポテンシャルの谷 e_2 に存在するミセル II は f_1 とは異なる流動限界 f_2 をもつ。それ故に外力が充分大きくなって f_1 の値を越えるときはミセル I は既に流動しうがそれより大なる流動限界をもつミセル II その他は未だ流動しえない。かかるミセルは単に弾性的変形を示すのみである。外力を増すにしたがつて流動に導かれるミセルの数は当然増加する。そしてこれ以上外力を増しても流動ミセルの数が増加しないようになったときが流動上限値 f_m である。(f_m は総てのミセルがそれぞれの周囲にたいして流動しなくても、互に副原子価力によって結合している幾個かのミセルが一つの大きな集団となつて流動してもよい。) $A, \Delta W$ はこのような流動単位の分布度を示すパラメーターと考えられる。この考え方を側面的に支援するものとして第 7 図¹²⁾に示した熱分解時の分解温度範囲の指標となる半値巾 ΔT と $C\%$ の関係が考えられる。半値巾 ΔT は熱分解範囲を示すパラメーターであつて^{12), 13)} ΔT と石炭化度との関係が $A, \Delta W$ と石炭化度との関係と同じ傾向を有することを指摘したい。機械的な流動単位の分布度と熱によつて

第 7 図 熱分解半値幅と石炭化度との関係¹²⁾

第 8 図 平衡硬度に達するまでの時間と石炭化度との関係

切断される単位の分布度は同じものと推定される。

第 8 図に十分に塑性変形を起させるに足る荷重を加えたときマイクロビッカース硬度数が平衡に達するまでの時間 t と $C\%$ との関係を示す。 t は硬度 $-C\%$ と全く同じ傾向を有している。

一般に無定形物質に外力を加えて変形させた場合、変形がそのときの外部条件に応じた平衡状態(弾性変形)或は定常状態(塑性変形)に沿つて直ちに実現することは極めて稀であつて、外部条件が変化した場合に、新しい外部条件の下に可能な平衡状態または定常状態に相応したストレス・ストレイン分布へ移行してゆくには時間がかかる。この時間を緩和時間と呼ぶ。

無定形物体は結晶に比べて一般に緩和時間が長い。前述のようにポテンシャル分布があるように緩和時間にも分布を考えねばならないが、 t は平均的な緩和時間に相応するパラメーターと考えられる。緩和時間 λ は Maxwell 模型¹⁾にしたがえば

$$\lambda = \eta / E$$

で示される。 E は弾性率、 η は固体の粘性で液体の場合と同様内部摩擦に相当するものである。したがつて

$$t \propto \lambda = \eta / E$$

となり、一方既に説明した様に $E \propto H^{2/3}$ であるから η と石炭化度との関係も t や E と同じく $C 80\%$ および $C 90\%$ 付近にそれぞれ極大値、極小値を有する曲線が得られることが考えられ、井上らの結果⁹⁾とも矛盾しない。

文 献

- 1) たとえば R. Houwink, "Elasticity Plasticity and Structure of Matter" Cambridge Univ. Press, London (1954).
- 2) 井上勝也, "石炭科学の進歩" 第1集 (馬場有政 篇) 白亜書房, 東京, p. 191 (1956).
- 3) H. Honda & Y. Sanada, *Fuel*, **35**, 451 (1956); **36**, 403 (1957); **37**, 141 (1958).
- 4) Y. Sanada, N. Mochida & H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1479 (1960).
- 5) 真田雄三, 持田直之, 本田英昌, 本誌, **39**, 873 (1960).
- 6) R. Holm, "Electric Contacts", Uppsala (1946).
- 7) S. Timosenko, "Theory of Elasticity" New York, p. 344 (1934).
- 8) H. Hencky, *ZAMM*, **3**, 241 (1923).
- 9) F. P. Bowden & D. Tabor, "The Friction and Lubrication of Solids", London, p. 13 (1950).
- 10) 曾田範宗, "摩擦と潤滑", 岩波, 東京, p. 197 (1954).
- 11) 山口文之助, "塑性変形の理論と応用", (東大理工研篇) コロナ, 東京, p. 182 (1953).
- 12) 本田英昌, 持田直之, 真田雄三, 資技試報告 No. 44, p. 7 (1958).
- 13) D. W. van Krevelen, C. van Heerden & F. J. Huntjens, *Fuel*, **30**, 253 (1951).

Rheological Behaviour of Coal at Room Temperature from a Standpoint of Indentation Hardness

by Yuzo Sanada, Naoyuki Mochida & Hidemasa Honda

(Resources Research Institute)

SYNOPSIS:—Elastic deformation, plastic deformation and deformation in their transitional region of coal at room temperature have been discussed from the relation between Vickers hardness or micro-Vickers hardness and load.

From the above relations, a parameter of the distribution of flow units in coal has been deduced. The relation between this parameter and rank of coal is related to that between thermal decomposition range and rank of coal.

A parameter corresponding to the mechanical relaxation time has been deduced from the relation between micro-Vickers hardness and loading time. The relation between this time parameter and rank of coal is similar to that between hardness member or Young's modulus and rank of coal. Therefore it is supposed that the relation between internal viscosity and rank of coal is similar to the above one.