石炭の炭化初期段階に関する研究 (VI)

—石炭および加熱炭の Knoop Hardness—

—昭和41年12月12日 石炭科学会議講演—

石炭技術研究所 杉 村 秀 彦
紫 波 正 史
資源技術試験所 真 田 雄 三

I. 緒 言

石炭および炭化物の硬さの研究は、これらの構造解析の有力な手がかりを与えるのみならず、石炭の採掘、輸送、成型、乾留、燃焼などの実用面においても重要な意義を持つている。

石炭の硬さが石炭化度によって変化することは Heywood¹⁾, van Krerelen²⁾, Alpern³⁾, 本田ら⁴⁾⁻⁶⁾ 真田⁷⁾ などにより示された。また炭化物の硬さが熱処理温度 (HTT) によってどのように変化するかは、Koch-Holm⁸⁾, Alpenrn⁹⁾, 本田ら⁹⁾⁻¹⁰⁾ により明らかにされた。しかし HTT 500°C 附近までの炭化初期段階における硬さの変化についてはまだ充分明らかにされていない。

本報ではグループ研究の共通試料として用意された各種石炭化度の石炭および加熱炭のヌープ硬度を測定し、石炭化度および HTT による硬さの変化に関し考察を加える。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

実験試料としては石炭化度の異なる日本炭12炭種および外国粘結炭5炭種を含む合計17炭種の輝炭、さらにこれらを HTT 200°C から 50°C 間隔で HTT 500°C まで加熱処理した加熱炭を使用した。

これらの炭種名、調製法、工業分析値および元素分析値は前報(I)¹¹⁾および前報(III)¹²⁾に示すとおりである。

ヌープ硬度測定には、試料の厚さが圧こん長軸対角線の長さの1.5倍以上であること、試料面は平滑であることが要求される。したがって塊状試料の場合には堆積層に直角に切り出した vitrite 層を含む塊炭を適当な大きさに切り出したものを用い、粉末試料の場合にはアンプルから取り出した 28~60mesh の試料を直径 25mm、高さ 10mm の円筒状成型枠に入れ溶融したイ

オウを流しこんで成型した成型試料を用いた。これらを組織分析用試料¹¹⁾と同様に研磨したのち、塩化カルシウム・デシケーター中に一昼夜以上放置乾燥したものを硬度測定用試料とした。

2. ヌープ硬度測定法

ヌープ硬度測定装置は明石製作所製 Model-MVK 微小硬度計を使用した。装置の概要ならびにヌープ圧子の形状を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

操作は測定しようとする vitrite の部分を 200 倍の顕微鏡下でさがし出し、この点を所定荷重を載せたヌー

Fig. 1 Apparatus used for measuring Knoop hardness

(a) The diamond indenter used in Knoop hardness measurements,
(b) the indentation formed.

$l : s = 7 : 1$, depth of indentation; $l/30$

Fig. 2 Knoop indenter

プ圧子の真下に移動し、試料台を上昇して所定時間荷重をかけたのちにふたたび顕微鏡下にもどして、マイクロメーターで圧こんの長軸対角線の長さを測定する。測定した対角線の長さから次式によってスूप硬度 (H_K) を算出した。

$$H_K = \frac{\text{Applied load [kg]}}{\text{Projected area of indentation [mm}^2\text{]}}$$

$$= \frac{W}{7.028 \times l^2} \times 10^5 \text{ [kg/mm}^2\text{]}$$

H_K ; Knoop hardness number [kg/mm²]
 W ; Load [g]
 l ; Long diagonal of indentation [μ]

なお、マイクロメーター最目少盛は 1 μ であり、ゼロ点は 20°C で調整してある。10°C の温度変化によるゼロ点の変動は約 0.2 μ である。

Table 1 Knoop hardness of vitrite by different loads

Takamatsu			Yūbari	
load	coal		coal	
W	H_K	σ	H_K	σ
25	39.8	1.56	27.7	1.27
50	37.4	0.59	25.7	1.17
100	36.1	0.20	25.5	1.86
200	34.8	1.36	25.2	0.66
300	32.6	0.20	23.6	0.52
500	31.1	0.62	22.6	0.81

loading time; 30sec
 measuring temp.; 20°C
 σ ; standard deviation

3. 測定条件

スूप硬度は、一般に、荷重には無関係に一定であるはずであるが、石炭の場合、荷重を小さくすると H_K は大となる¹³⁾¹⁴⁾⁷⁾。また、同一炭種の vitrite でも H_K 測定値はかなりばらつきを示す。したがってつきのような予備試験を行ない、測定条件を決めた。

高松炭および夕張炭について H_K と荷重との関係を試験した。この結果を Table 1 および Fig. 3 に示す。

同じ試料について H_K と荷重時間との関係を試験した結果を Fig. 4 に示す。なお、これらの試験には均一 vitrite 面積の広い塊状試料を用いた。

Fig. 3 から、荷重を小さくすれば H_K が増加し、 H_K の大なる石炭は平衡硬度に達する荷重が大であることがわかる。また Table 1 では、石炭の H_K が大きくなるほど、荷重が小さくなるほど測定値のばらつき

Fig. 3 Relation between Knoop hardness and load for original coals

Fig. 4 Relation between Knoop hardness and loading time for original coals

が大きくなることを示しており、結局、平衡硬度に達すれば測定値のばらつきが小さくなることがわかる。

一方、Fig. 4 から荷重を一定にした場合、平衡硬度を得るには約 20sec 以上の荷重時間を要することがわかる。

以上の予備試験結果から測定条件として

荷 重 ; 200 g または 100 g

荷重時間 ; 30sec

測定温度 ; 室温 (実際は 19~26°C)

と定めて、スूप硬度測定を行なった。

なお、硬度測定用試料は粉末であるため、同一試料の硬度測定個数は実際上 10 点位が可能である、測定は 10 点以上について実施することとし、これらの平均値をもって H_K 値とした。

Ⅲ. 実 験 結 果

石炭および加熱炭のスूप硬度測定結果を Table 2 に示す。

Table 2 Knoop hardness of vitrite by different original coals and heat-treated coals

Coal No.	Coal Name	C d. a. f. %	original coals		heat-treated coals							
			load		200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	
			200 g	100 g								
1	Tempoku	72.7	23.1	31.8	22.4*	30.8*	30.5*	34.7*	39.4*	40.2*	—	
2	Chikubetsu	76.8	26.9	33.4	29.9	28.8	32.0	35.0	31.7	34.2	42.5	
3	Taiheiyō	77.8	30.0	31.9	30.1	30.7	32.2	33.9	32.9	35.7	48.9	
4	Kashima	78.1	27.0	31.1	32.0	32.4	31.5	34.1	28.1	30.9	39.6	
5	Takamatsu	79.8	35.2	37.8	33.6	32.6	32.7	33.2	31.6	39.5	48.7	
6	Bibai	81.1	34.9	36.0	36.9	34.5	34.7	31.6	30.9	32.9	47.0	
7	Akabira	83.4	29.7	30.9	27.8	27.5	26.9	28.9	20.3	17.5	40.7	
8	Miike	84.5	25.4	26.5	25.8	26.3	25.6	26.2	22.5	22.9	43.5	
9	Yūbari	86.2	25.1	25.3	24.9	24.1	22.8	22.6	20.0	20.4	29.7	
10	Southern Bell	86.6	27.3	27.0	26.3	25.9	25.9	25.5	24.7	20.6	36.4	
11	Hashima	87.2	22.3	23.0	23.1	23.0	24.4	22.4	20.5	21.8	30.6	
12	Moura	87.6	22.7	24.3	22.9	22.4	22.1	22.6	22.0	24.9	33.4	
13	Michel	88.4	22.2	23.8	23.1	22.5	22.2	22.3	20.2	25.9	27.6	
14	New River	89.0	23.2	24.8	21.4	23.3	23.0	22.7	18.4	19.5	24.5	
14'	Nishikawachi	89.8	19.2	20.8	19.0	21.0	19.0	21.4	18.1	17.0**	22.1**	
15	Itmann	90.7	20.1	21.4	20.6	20.4	20.2	20.1	18.5	16.6	18.0	
16	Ōmine	93.2	44.4	43.7	44.7*	45.9*	45.6*	45.8*	45.2*	45.6*	49.4*	

load; 100 g
* 200 g
** 25 g
loading time; 30sec
Measuring temp.; 19~26°C

Vitrite のヌープ硬度 (荷重200 g) と石炭化度との関係を Fig. 5 に示す。石炭の H_K は天北炭 (72.7% C) から褐炭, 非粘結炭と石炭化度が進むとともに増加し, 約 80% C で極大を示す。約 80% C 以上では弱粘炭, 粘着炭, 強粘炭と石炭化度の進むとともに H_K は減少し, 約 90% C で極小となる。さらに石炭化度が進み無煙炭になるとともに H_K は再び急激に増加する。外国炭は日本炭にくらべて若干 H_K の値が大である傾向を示す。これらの結果は本田および真田²⁾ によるヌープ硬度測定の結果とよく一致し, また van Krevelen²⁾ による micro vickers 硬度測定の結果とも大体一致している。

加熱炭のヌープ硬度と HTT の関係を代表的な石炭について示すと Fig. 6 のようになる。ただし, 天北炭 (72.7% C) および大嶺炭 (93.2% C) は荷重 200 g の値を用いた。

天北炭 (72.7% C), 大平洋炭 (77.8% C) のような

Fig. 5 Relation between Knoop hardness and carbon content of original coals

Fig. 6 Relation between knoop hardness and heat treatment temperature by different coals

褐炭の H_K はある HTT まではほとんど一定であり、その温度を越えると急激に増加する。美唄炭 (81.1% C)、夕張炭 (86.2% C)、西川内炭 (89.8% C) などの瀝青炭の H_K は HTT 300°C 程度までほとんど一定であり、それ以上の HTT で減少して極小を示したのち、HTT の増加とともに急激に増加する。大嶺炭のような無煙炭になると H_K は約 HTT 450°C まで一定であり、それ以上で急激に増加する。

このように約 HTT 500°C 以上で硬度が急激に増加することは、すでに、本田および真田³⁾ によつて示されているが、原料石炭の石炭化度により、 H_K の HTT による変化は複雑であることが明らかにされた。

外国炭を含めた粘結炭 (84.5% C ~ 90.7% C) のヌープ硬度と HTT との関係を Fig. 7 に示す。これらはいずれも Fig. 6 で述べた夕張炭あるいは西川内炭と同じような傾向を示し、日本炭と外国炭の差異はほとんどみられず、 H_K が極小を示す HTT は石炭化度の進むとともに高温側に存在することがわかる。

Fig. 7 Relation between Knoop hardness and heat treatment temperature for heat-treated coking coals

IV. 考 察

1. 石炭のヌープ硬度

Vitrite の H_K は石炭化度の進行とともに増加し、約 80% C で極大を示し、以後減少して約 90% C で極小を示し、無煙炭になるとともに再び H_K は急激に増加する。

この原因として石炭の凝集エネルギー密度を考えれば、約 85~90% C の石炭でエネルギー密度がもつとも低く、約 90% C 以上および約 85% C 以下では、いずれもエネルギー密度が高くなる。約 85% C 以下

で分子間力が増大する傾向にあるにもかかわらず、硬度が減少するのは、その発達した細孔構造 (texture) によるものと考えられる⁷⁾。

一方、石炭の全酸素のうち、活性基として存在する OH 基, COOH 基, C=O 基ならびに活性基以外の酸素を一〇一型酸素として考え¹⁵⁾、これらの存在割合と石炭化度との関係を示すと Fig. 8 のようになる¹⁶⁾。

Fig. 8 Relation between oxygen distribution and carbon content of original Japanese coals¹⁶⁾

すなわち約 80% C 以下の石炭では石炭化度の進むとともに OH 型, COOH 型, C=O 型の酸素が減少し、一方、一〇一型の酸素が増加する傾向がみられる。

このことから約 80% C 以下の石炭では石炭化度の低下とともに細孔構造が増大するため硬度が低下するとも考えられるが、石炭化度の増大とともに一〇一型の酸素が増大し、酸素架橋構造の発達によって硬度が増加するとも考えられる。

2. 加熱炭のヌーブ硬度

約 73~78% C 石炭の加熱炭の H_K は約 HTT 200~300°C 程度まではほぼ一定であり、硬度一定領域は石炭化度の進むとともに HTT の高温側に移行する。そしてある HTT 以上で H_K は急激に上昇する。

これらの石炭は COOH 基, OH 基, C=O 基および一〇一型酸素が多く、酸素原子を含む脂肪族炭化水素鎖の中に芳香族核が分散しているといった一種のセルロースあるいはリグニンに似た結合をしている高分子と考えられ、加熱処理によって軟化溶解することなく、主として脱水反応により加熱炭を生ずると考えられる。したがって硬度もある HTT まではほぼ一定であり、それ以上の HTT で急激に架橋構造を増し、硬度が増加するものと考えられる。

約 78~81% C 石炭の加熱炭の H_K は HTT 300°C 程度まではほぼ一定であり、それ以上の HTT で減少し、約 HTT 400°C で極小を示し、以後 HTT の増加とともに急激に上昇する。これらの石炭は COOH 基を有せず、石炭化度の進むとともに OH 基, C=O 基および一〇一型酸素を減少する。また脂肪族水素は増大する¹⁷⁾。すなわち低分子物¹⁸⁾あるいは一次タールの存在が考えられる。したがって加熱処理により低分子物の融解と、融解した低分子物中への一部高分子部分の溶解がおこり、熱軟化現象をおこして HTT 400°C 近辺で硬度の極小を示すものと考えられる。

約 83~87% C 石炭の加熱炭の硬度は HTT 300°C 程度から減少し、HTT 400~450°C 近辺で極小を示し、以後 HTT の増加とともに急激に増大する。これらの石炭は、石炭化度の進むとともに一〇一型酸素量はほとんど一定であるが、OH 基を急激に減少する。また、脂肪族水素は約 85% C 石炭で極大を示す¹⁷⁾。すなわち低分子物の量は¹⁹⁾大となり、加熱処理による低分子物の融解と、融解した低分子物中の高分子部分の溶解がさかんととなり、全体として熱軟化、溶解現象をおこし、HTT 400~450°C 附近で硬度の極小を示すものと考えられる。

約 90% C 石炭の加熱炭の硬度は約 83~87% C 石炭の場合と同じような変化を示して極小点はさらに HTT の高温側に移行し、 H_K の極小を示す谷は浅くなる。これは約 85% C 以上の石炭で低分子物および脂肪族水素が減少し、芳香族性¹¹⁾²⁰⁾、縮合芳香族核²⁰⁾が増大しはじめることによると考えられる。

このような加熱炭の硬度の変化は、約 87~91% C の外国粘結炭においても全く同様であり (Fig. 7), 84.7% C 石炭の加熱炭の Hardgrove 粉砕性試験と Pomeroy 衝撃を行なった Callcott²¹⁾の結果ともよく一致する。

なお、Fig. 9 に示すように、これら粘結炭の H_K 極小点または Gieseler 粘度計の最高流動点¹⁹⁾と石炭化度との関係はよく一致し、これらの点が石炭化度の進むとともに HTT の高温側に移行していることがわかる。

Fig. 9 Relation between maximum fluidity point by Gieseler plastometer¹⁹⁾ or min hardness point and carbon content of original coals

約 93% C 石炭の加熱炭の H_K は HTT 450°C 付近までほとんど一定であり、それ以上の HTT で HTT の増加とともに増大する。約 90% C 以上の無煙炭になると酸素は非常に少なくなり、低分子物もほとんどなくなつて、縮合芳香族核は急激に大きくなるとともに核間の三次元的架橋構造も発達しているため、加熱処理により軟化溶解することなく、主として脱水素反応により加熱炭を生ずと考えられ、したがって H_K もある HTT までほとんど一定であり、それ以上の HTT で急激に架橋構造、芳香族性および環縮合度を増し、 H_K を増すと考えられる。

V. 総 括

硬度測定は石炭および加熱炭のレオロジー的性質の解明手段として有効である。本実験では硬度測定法のうち、もつとも物理的意義の明確な量として求められる静的押込硬度のうちでもすぐれた方法であるヌーブ硬度により、石炭および加熱炭の石炭化度ならびに HTT による硬度の変化を明らかにした。

石炭の硬度と石炭化度との関係は多くの人々の報告と全く同様な結果を得た。また、同一石炭化度の石炭で、外国炭は日本炭よりいくらか硬度が高い傾向を示した。これは、これら石炭化度の外国炭が日本炭に比較して芳香族性大²⁰⁾であることによるものと考えられる。約 80% C 附近の石炭では、水素結合が硬度に重要な影響を与えることが知られているが、約 80% C 以下の低石炭化度炭では—O—型酸素の存在も硬度上重要な影響を与えと考えられる。

加熱炭の硬度と HTT との関係は原料石炭の石炭化度と密接な関係がある。

すなわち、約 80% C 以下の低石炭化度炭ではある HTT まで硬度がほぼ一定であり、その HTT 以上で硬度が急激に増加する。

約 80~90% C の石炭では HTT 300°C 程度から硬度が低下して約 HTT 400~450°C で極小を示し、以後、HTT の増加とともに急激に硬度を増す。すなわち、この範囲の石炭の加熱炭の硬度は、石炭中の低分子物、石炭の熱軟化、溶解性と密接な関係を有している。

約 90% C 以上の無煙炭になると、硬度は HTT 450°C 付近までほとんど一定であり、それ以上の HTT で増加する。

加熱炭の硬度がある HTT または硬度の極小を示す HTT 以上で急激に上昇するのは、加熱炭の架橋構造、芳香族性、環縮合度の発達と密接な関係があると考えられる。

終りに、本研究に関し御指導、御協力を賜った資源技術試験所石炭部の本部長はじめ各位ならびに早稲田大学藤井修治教授および石炭技術研究所浮間試験場所員特に試料研磨を担当した熊谷光照君に対し深く感謝致します。

文 献

- 1) H. Heywood, *J. Inst. Fucl*, **9**, 94 (1935)
- 2) D. W. van Krevelen, *Brennstoff-Chem.*, **34**, 167 (1953)
- 3) B. Alpern, *Compt. rend.*, **242**, 653 (1956)
- 4) H. Honda and Y. Sanada, *Fuel*, **35**, 451 (1956)
- 5) H. Honda and Y. Sanada, *Fuel*, **36**, 403 (1957)
- 6) H. Honda and Y. Sanada, *Fuel*, **37**, 141 (1958)
- 7) 真田雄三, 資源試報告, No. 60 (1965) 「(1927)
- 8) E. Koch-Holm, *Wiss. Veröff. Siemens*, **6**, 188
- 9) 本田英昌, 持田直之, 真田雄三, 資源試報告, No. 44 (1958) 「3, 421 (1966)
- 10) H. Honda, Y. Sanada and T. Furuta, *Carbon*,
- 11) 杉村秀彦, 大沢祥拉, 畑見正男, 佐藤春三, 本田英昌, 燃協誌, **45**, 199 (1966)
- 12) 杉村秀彦, 大沢祥拉, 畑見正男, 佐藤春三, 本田英昌, 燃協誌, **45**, 618 (1966)
- 13) 真田雄三, 持田直之, 本田英昌, 燃協誌, **39**, 873 (1960) 「(1961)
- 14) 真田雄三, 持田直之, 本田英昌, 燃協誌, **40**, 120
- 15) J. N. Bhaumik, A. K. Mukherjee, P. N. Mukherjee and A. Lahiri, *Fuel*, **41**, 443 (1962)
- 16) 畑見正男, 未発表
- 17) 藤井修治, 横山不二子, 燃協誌, **37**, 643 (1958)
- 18) 大内公耳, 本田英昌, 燃協誌, **40**, 845 (1961)

19) 杉村秀彦, 未発表

[(1966)]

21) T. G. Callcott, *Fuel*, **43**, 203 (1964)20) 藤井修治, 戸叶浩敬, 新畑俊治, 燃協誌, **45**, 434

討 論

座長 鳥飼直親 (横浜国大)

吉田(資源試) Fig. 9 で fluidity point は石炭化度とともに増加している。先程のスライドによれば赤平炭 (83.4% C) の加熱炭の H_K は約 450°C で極小を示している。したがって Fig. 9 の点線は 85% C 附近で極小値をもつと考えてよいですか。

紫波(石技研) Fig. 9 は 85% C 以上の部分で比較したものです。

吉田 石炭の場合には弾性回復があり測定し得ないという意味から, Vickers でなく Knoop hardness を採用したと思う。かたさの変化は Texture の発達している低石炭化度炭, 温度をかけると熔融する高石炭化度炭および無煙炭クラスの三つの category にわけることができると思うが, それぞれについて短軸方向の回復の違いについて観察しましたか。

紫波 圧こんの長軸は回復しないといわれているが短軸は回復する。したがって回復する前の短軸の長さは理論的に算出できるので, 短軸の長さを測定すればヤング率も求められる。大嶺炭ではほとんど直線しかみえない状態でした。

吉田 たとえばゴムの場合は完全に回復して圧こんは残らない。圧こんの回復についてどう考えますか。

本田(資源試) Vickers でかたいものを測定すると回復があり, おそらく cross しか出ないであろう。Knoop では短軸は回復しても長軸はこのころ。やわらかいものでは問題ないが, 無煙炭および 1,000~1,200°C で処理した炭化物などかたいものでは測定が困難になる。したがって Knoop hardness では長軸の値を用いることになる。ゴムのようなものでは問題があるが, たとえばガラスのようなものでは, Vickers では出ないが Knoop では出る。コークスの場合でも同じだと思います。

都竹(日大) 硬度だけでは物理的に definite な量ではないと思う。definite な量と比較したものはないか。たとえば Stress-Strain curve のようなものをかいてみたら物理量とのつながりがわかるのではないですか。

本田 硬度と物理量とは密接な関係がある。これら Rheology 的性質に関する仕事は以前に行なつたことがある。参考文献 4) 5) に発表しています。

西田(北炭化成) 80% C 以下の石炭のかたさは一〇一結合に関係あると述べている。これは興味ある考え方と思うが根拠は Fig. 8 によるものですか。

紫波 Fig. 8 である。外国の文献に約 80~90% C 石炭の O_{other} に相当する酸素の 50~60% が一〇一結合であるとの報告がある。約 80% C 以下の石炭では酸素の絶対量が多いのでこのような考え方も可能であろうということであるが, 検討の余地はあると考えます。

西田 Fig. 6 で天北炭のかたさが熱処理温度とともに増加するのは含酸素官能基がとれるということか。

紫波 含酸素官能基が脱水して架橋構造に関与する一〇一が増加することも考えられるが, 種々の factor があり単にかたさの変化からでは詳細を論じ得ません。

横川(京大) Fig. 6 では天北炭は 250°C 附近から顕著な変化は示しているが, 藤井氏の Helium density ではこの附近の変化がない。この違いをどう説明しますか。

杉村(石炭技研) 平衡水分は 200°C 附近でかなり減少しており物理的な変化はあると考えます。

坂部(資源試) 藤井氏のデータにおいて, 天北炭の f_a は 200~300°C で増加しているので矛盾はないと思います。

神谷(東大) 200~400°C におけるかたさの変化を分子構造変化と結びつけるにはそれ相応の分析が必要で, たとえば COOH, OHなどを測定すればわかると思う。また, 軟化して分子の配列が変わるといった物性的な変化も関係あるのではないですか。

杉村 OH 基の定量では, 天北炭の場合 250°C 附近から減少し始めるが, 美唄炭クラスでは約 350°C まで変化がなく, 400°C 附近で減少してくる。

和田(東北大) コロイド化学的条件が関与しているように考えられるが, この点についても検討したらどうですか。

Chemical Structure and Properties of Heat Treated Coal in the Early State of Carbonization (VI)

—Knoop Hardness of Originals and Heat Treated Coals—

by Hidehiko Sugimura, Masahito Shiwa and *Yuzo Sanada

(Coal Mining Research Center, *Resources Research Institute)

SYNOPSIS:— The measurements of hardness are a very available mean in the study of rheological properties of coal. It is well known that the hardness of coal changes with rank and that the hardness of heat-treated coals has a maximum at heat treatment temperature (HTT) of about 1,200°C. It appears, however, that very few detailed investigations of hardness of heat-treated coals in the early state of carbonization have yet been made. The present authors measured the Knoop hardness of 17 coals of every rank and that of coals heat-treated over the range from HTT 200°C to HTT 500°C.

The relation between Knoop hardness number of original coals and rank shows in Fig. 5. The cohesive energy density of coals has a minimum at about 85~90% C. It is supposed, therefore, that the hardness of coals shows a minimum at about 90%C. Although the intermolecular forces tend to increase below about 85%C, the hardness shows a maximum at about 80%C and decreases with the decrease of rank. This phenomenon may be explained by the increase of micro-pore structure or texture in the lower rank coals. On the other hand, the unreactive oxygen has a maximum at about 80%C (Fig. 8). Assuming that the major part of the unreactive oxygen is an ether-type, it is supposed that the other-type oxygen in coals increases with rank up to about 80%C. It may be said, therefore, that the oxygen bridge in coals increases and the hardness of coals increases with rank in the range of about 70%C to about 80%C.

The Knoop hardness number of heat-treated non-caking coals below about 80%C is almost the same as that of original coals over the range of HTT about 200~250°C and then increases suddenly with the increase of HTT. It seems that this sudden increase of hardness depends on the chemical change of constitution in original coals caused mainly by dehydration.

The Knoop hardness number of heat-treated caking coals in the range of about 80% C to about 90%C is almost the same as that of original coals up to HTT about 300°C, gradually decreases with the increase of HTT, reaches a minimum at HTT about 400~450°C, and then suddenly increases with HTT. It is seen that the Knoop hardness of heat-treated caking coals is closely related to the lower molecular substances in original coals and to the thermal softening and thermal fusing properties of original coals.

The Knoop hardness number of heat-treated anthracite above about 90%C is almost the same as that of original coal up to HTT about 450°C and then increases with HTT. It is suggested that the sudden increase of Knoop hardness in heat-treated coals above a certain HTT depending on the rank of original coals has an intimate relation with the development of cross-linking, aromaticity and ring condensation in heat-treated coals.