鉄鉱石の配合によるコークスの微視構造変化が 鉄内装型コークスの引張強度に及ぼす影響

山崎 義昭*・林崎 秀幸*・上岡 健太*・平木 健一*
松下 洋介*・青木 秀之*・三浦 隆利*

The Effect of Variation of the Coke Microstructure with Addition of Iron Ore on the Tensile Strength of Ferrous Coke

Yoshiaki YAMAZAKI, Hideyuki HAYASHIZAKI, Kenta UEOKA, Kenichi HIRAKI,
Yohsuke MATSUSHITA, Hideyuki AOKI and Takatoshi MIURA

Synopsis : The effect of variation of the coke microstructure with the addition of iron ore on the tensile strength of ferrous coke was investigated. To make ferrous coke, pressed mixture of Donaldson slightly coking coal, Copabella semi-anthracite coal and MBR iron ore were used. The tensile strength and elastic modulus of the ferrous coke were measured by diametral-compression test. Moreover, the homogenized elastic modulus was estimated by homogenization method using the cross sectional digital images of the ferrous coke. Both of the experimental and analytical results were compared, and the image analyses for the digital images were used to quantify the micro-properties and to investigate their effect on the tensile strength. The results were concluded as follows: (1) The tensile strength of the ferrous coke decreases with the addition of MBR iron ore when maximum fluidity of the raw materials is under 22 ddpm and swelling behavior does not develop, and the adhesion between coal particles is weak. (2) The tensile strength of the ferrous coke increases by variation of coke microstructure with the addition of MBR iron ore when maximum fluidity of the raw materials is greater than 22 ddpm and swelling behavior develops. It seems that the number of coarse-pores which behaves fracture origin decreases and the number of fine-pores which has minor influence on degradation of stiffness of the ferrous coke increases by the addition of MBR iron ore.

Key words: ferrous coke; coke strength; coke microstructure; homogenization method; image analysis.

1. 緒言

製鉄用原料価格の高騰ならびに地球温暖化対策への積極的対応が求められる近年の世界的情勢において、エネルギー大量消費型産業である鉄鋼業にとって直近の問題は還元材ならびにエネルギー源である炭素消費量の削減である。とくに、製鉄プロセスの中でも高炉操業がエネルギー・炭素消費量の大半を占めるため、高炉の操業効率を向上させることによりエネルギー・炭素消費量を大幅に削減できる。さらに、コスト削減の観点から、使用する原料は安価な劣質原料を使用することが求められる。

高炉操業効率を向上させる方法はいくつか存在するが、最も効果的なアプローチの1つがソリューションロス反応の高速化による熱保存帯温度の低下である^{1,2)}。コークスにソリューションロス反応を促進する触媒を添加し、コークスの高強度と高反応性を両立させることで炭素消費量(還元材比)の大幅な削減が期待される。触媒として代表的なものはNaなどのアルカリ金属、Caなどのアルカリ土類金属、Feなどの遷移金属と多岐にわたる³⁾。特に既存の

製鉄用原料である鉄鉱石と石炭を混合し乾留することで低コストで高反応性コークスの製造が実現できるため、この方法が高反応性コークスの工業的製造方法として有望視されている。しかしながら、鉄鉱石中に存在する酸素が乾留時における膨張現象を化学的に阻害することが知られており⁴⁾、単純に鉄鉱石の添加量を増大させることで高強度かつ高反応性を両立したコークスを製造できるわけではない。

このことから、Nomura *et al.*⁴⁾は室炉コークス炉において実高炉で使用可能な強度レベルの高反応性コークスを製造することを目的として、石炭と触媒の事前混合法⁵⁾において鉄鉱石の添加がコークス強度に及ぼす影響について検討している。これによれば、鉄鉱石の添加量の増大に伴い原料の膨張性は大きく低下するため、高強度・高反応性コークスを製造するためには原料の装入密度に応じて膨張性が十分高い配合炭を用いる必要があると結論づけている。しかしながら、鉄鉱石の添加によるコークスの微視構造の変化は検討しておらず、鉄鉱石の添加によるコークス強度変化の要因を根本的に明らかにしているとはいえないが

い。鉄内装型コークスの強度の支配因子を明らかにするためには、鉄鉱石の添加に伴う微視構造変化と鉄内装型コークスの強度変化の関係を明らかにすることが必要である。

一方、高反応性でない通常のコークス微視構造と強度の関係を検討した研究については、近年数多く行われている。Asakuma *et al.*⁸⁾は均質化法を用いてコークスの微視構造がコークスの剛性に及ぼす影響を検討し、微視構造中の応力集中が大きいと均質化弾性係数 E^H は低下しコークスの剛性は低下することを示した。また、Ueoka *et al.*⁶⁻⁷⁾は同じく均質化法を用いて気孔の配置および気孔形状がコークスの剛性に及ぼす影響を検討し、応力集中に伴い均質化弾性係数 E^H が低下する要因としては、気孔の配置よりも気孔形状による影響の方が大きく、気孔円形度が0.6より小さい気孔が増大するとコークスの剛性は大きく減少することを示した。Kubota *et al.*⁹⁾は円形度0.2以下の気孔量がコークス表面破壊強度の低下に大きく影響を及ぼすという知見を与えた。Arima¹⁰⁾によれば、体積破壊を支配する10mmオーダーの欠陥を除いたコークスの微視構造は、1mmオーダーの気孔の周りにコークス基質が取り囲み、さらにコークス基質内に0.1mmオーダーの気孔が分散しているフラクタル的な構造であり、1mmオーダーの気孔が表面破壊によるコークス粉の生成量を支配していると考察している。しかしながら、ドラム試験により測定される表面破壊強度は高炉操業上有用なパラメータを与えるが、複雑な破壊形態を経たあとの生成粉量によって規定されるパラメータであるため、微視構造との関係を検討することは困難である。コークス微視構造とコークス強度の関係を検討するためには、まず基礎的な強度物性である引張強度と微視構造の関係を検討する必要がある。Yamamoto *et al.*¹¹⁾はコークスの引張強度に影響を及ぼす気孔径を検討しており、気孔径が10~100 μm の気孔量が増大すると引張強度は向上し、気孔径100 μm 以上の気孔量が増大すると引張強度は低下することを示した。

本研究では、鉄鉱石の添加に伴う微視的構造変化が鉄内装型コークスの引張強度に及ぼす影響を検討することを目的とした。鉄内装型コークスの原料として、石炭には粘結炭と比較して安価で劣質なドナルドソン非微粘結炭およびコパベラ半無煙炭を用い、鉄鉱石にはMBR鉱を用いた。割裂引張試験により石炭配合割合ならびにMBR鉱の配合割合を変化させた種々の鉄内装型コークスの引張強度を測定し、MBR鉱の配合割合と引張強度の関係を検討した。さらに、割裂引張試験における鉄内装型コークスの応力-ひずみ曲線より弾性係数 E を算出し、引張強度との相関を検討した。また、割裂引張試験で用いた試料のデジタル顕微鏡写真を解析対象として、均質化法による数値解析を用いて均質化弾性係数 E^H を算出し、MBR鉱の配合割合と均質化弾性係数 E^H の関係を検討した。さらに、鉄鉱石の配合割合と割裂引張試験より得られた弾性係数 E の関係との

比較を行い、微視構造中に鉄内装型コークスの強度変化に影響を及ぼす因子が内包されているかを検討した。均質化法で用いた画像を対象として、気孔率、気孔径および気孔円形度を画像解析により算出し、それらが原料配合割合の変化に伴う強度変化に及ぼす影響を検討した。

2. 割裂引張試験および均質化解析用試料

2・1 鉄内装型コークス製造条件

鉄内装型コークスは事前混合法⁵⁾により製造した。Table 1にドナルドソン炭、コパベラ炭ならびにグニエラ炭の灰分、揮発分、固定炭素分および元素分析値を、Table 2にMBR鉱の組成を示す。石炭の粒径は全て3mm以下、鉄鉱石の粒径は全て0.250mm以下である。また、グニエラ炭は鉄内装型コークスと引張強度の比較を行うための強粘結炭単味炭コークスの原料として用いた。Table 3にSample A~Gの原料混合比を示す。Sample A~Dは石炭にドナルドソン炭のみを用い、Sample E~Gは石炭にドナルドソン炭およびコパベラ炭をそれぞれ重量比70:30で混合したものをを用いた。MBR鉱の添加による強度の変化への影響を幅広く検討するため、石炭とMBR鉱の比率を100:0から50:50もしくは70:30へと変化させた。また、成形試料の補強材としてすべての試料に α -デンプンならびにASPをそれぞれ1.5mass%および2.0mass%添加した。

以上のように配合した原料を圧力294MPaで直径 ϕ 20mm、高さ60mmの円柱状に成形した。成形に供した原料の総重量はMBR鉱の配合割合に対して一定ではなく、MBR鉱の配合割合増大に伴い原料の密度は増大した。MBR鉱の密度を5000kg/m³と仮定して乾留前試料の石炭のみに着目した密度を算出したところ、Sample Aでは1120kg/m³であり、また鉄鉱石を添加したほかのSampleにおいてもほぼ同様の値であった。通常の室炉法における石炭の密度はおよそ750kg/m³であるので、それよりおよそ1.5倍大きい値となった。原料を加圧成形したため石炭の密度が向上したと考えられる。成形した原料を粉コークスを充填した容器内に埋め込み、炉壁温度1000℃で6時間乾留し、鉄内装型コークスを製造した。Fig. 1に乾留前後における円柱状試料の写真を示す。

2・2 試料の粘結性パラメータ測定

乾留前のSample A~Gについて、コークス化性の指標である最高流動度(MF)ならびに最大膨張率(TD)をそれぞれ

Table 1. Proximate and ultimate analysis of coals.

Brand	Ash [db. %]	VM [db. %]	Fixed C [db. %]	Ultimate analysis [daf. %]			
				C	H	N	O
Donaldson	8.4	36.1	55.5	82.3	5.8	1.9	9.1
Copabella	8.6	11.2	80.2	80.4	3.5	1.5	2.8
Goonyella	8.8	25.0	66.2	89.5	5.3	2.0	6.4

Table 2. Major component in MBR iron ore [mass%].

T-Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P	S	Na	K	TiO ₂	Mn	Zn
67.5	0.21	1.31	0.01	0.73	0.01	0.033	0.010	0.01	0.01	0.07	0.11	0.003

Table 3. Material blending ratio of each sample.

Sample	Material blending ratio [mass%]		
	Donaldson	Copabella	MBR iron ore
A	100	0	0
B	90	0	10
C	70	0	30
D	50	0	50
E	70	30	0
F	63	27	10
G	49	21	30

Fig. 1. The photograph of samples.

れギーセラープラストメータならびにジラトメータを用いて測定した。

2・3 測定試料の調製

乾留後の円柱状試料を厚さ 6 mm 程度の円盤に切断し、割裂引張試験用の試験片とした。また、この円盤を樹脂埋めし、円盤断面を研磨および丸本ストルアスダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨し、顕微鏡写真撮影用の試験片とした。

3. 割裂引張試験による鉄内装型コークスの強度測定

3・1 実験装置

治具を円盤状試料の径方向に挟み、島津製作所 S-100-C 万能試験機を用いて荷重 P を付加した。試料の切断面に水平方向のひずみ ϵ を測定するため共和 1 軸ひずみゲージ（ゲージ長 5 mm）を貼り付けた。荷重 P の測定には島津製作所 RCT-1KN ロードセルを用いた。万能試験機およびひずみゲージを共和 PCD-300A 測定ユニットを介してデータ処理用 PC に接続した。

3・2 割裂引張試験の原理

Fig. 2 に割裂引張試験の測定原理を図示する。円盤状試料の上下から y 方向の荷重 P を加えることで、円盤内に x

Fig. 2. The schematic diagram of diametral-compression test.

Fig. 3. Stress-strain curve of ferrous coke.

方向の応力 σ が発生する。応力 σ は、荷重 P を用いて以下の関係式から求めることができる。

$$\sigma = \frac{2P}{\pi dl} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 l および d はそれぞれ円盤状試料の厚さならびに直径である。

また、荷重 P をかけたときに生じる水平方向のひずみ ϵ を横軸に、式 (1) で算出した応力 σ を縦軸にプロットすることで、測定サンプルの応力-ひずみ曲線が得られる。Fig. 3 に応力-ひずみ曲線の一例として、Sample B ($d=5.5$ mm, $l=19.3$ mm, $P=1005$ N) の応力-ひずみ曲線を示す。試料が破壊に達するまでは応力 σ とひずみ ϵ の関係は線形であったため、鉄内装型コークスの破断は脆性破壊挙動であると判断できる。このことより、破断した時点での応力 σ を引張破壊強度 σ_t とした。また、破断前の応力-ひずみ曲線の傾きを弾性係数 E とした。なお、Sample D についてはひずみゲージの接着が十分に行えなかったため、弾性係数 E を応力-ひずみ曲線から求めることができなかった。ひずみゲージを十分に接着できなかった理由としては、石炭粒子の軟化溶融が不十分であったため試料断面の凹凸が大きく、ひずみゲージと試料が密着しなかったためである。

3・3 鉄内装型コークスの引張強度の測定手順

試料が破壊するまでの荷重 P およびひずみ ε を測定し、引張強度 σ_t ならびに弾性係数 E を算出した。Sample A~Gのほかに強粘結炭コークスとの強度の比較を行うため、グニエラ単味炭コークス（装入密度 800 kg/m^3 、炉壁温度 1250°C 、乾留時間 18.5 h ）の炉壁から 100 mm の部位のコアボーリング試料についても引張強度 σ_t を測定した。また、ハイスピードカメラ（ 1000 fps ）を用いて鉄内装型コークスの破壊の様子を撮影した。

4. 均質化法を用いた鉄内装型コークスの微視構造を解析対象とするマルチスケール強度解析

4・1 均質化法による均質化弾性係数 E^H 算出の概要

均質化法は、微視的に非均質な材料の微視構造と巨視的材料特性を関連づけるための理論であり、巨視的構造物の物性を特徴づける十分な大きさの微視構造が周期構造をとると仮定したときの巨視的な物性を算出する理論として応用されている。本解析では、Terada *et al.*¹⁴⁾の方法に準じて2次元の非均質弾性体の静的つりあい問題に対して均質化法を適用し、巨視的な等価物性である均質化弾性係数 E_{ijkl}^H を算出した。Fig. 4に均質化法を用いたマルチスケール強度解析の概要を示す。均質化法の定式化および具体的な計算手法については既報⁶⁻⁸⁾において行っているので詳述しないが、均質化弾性係数 E_{ijkl}^H は次式のように表される。

$$E_{ijkh}^H = \frac{1}{|Y|} \int_Y \left(E_{ijkh} - E_{ijmn} \frac{\partial \chi_m^{kh}}{\partial y_n} \right) dY \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 E は微視領域中の弾性係数、 $|Y|$ は微小領域のユニットセルの体積、 y_n はミクロスケールの座標、 χ は特性変位である。本解析では鉄内装型コークスの微視構造変化が巨視的強度変化に及ぼす影響を検討するため、微視構造から特性変位 χ を算出し、 χ を用いて均質化弾性係数 E^H を算出した。

4・2 解析対象

本解析では大きさ $3.14 \text{ mm} \times 2.35 \text{ mm}$ で撮影された鉄内装型コークスのデジタル顕微鏡写真を3値化処理し、1画素

Fig. 4. Analytical procedure of homogenization analysis

Fig. 5. A digital image of ferrous coke microstructure ($3.14 \text{ mm} \times 2.35 \text{ mm}$).

Fig. 6. A procedure of producing a ternary image.

を1有限要素とすることで解析対象とした。

ニコン LV-100-POL 光学顕微鏡を用いて2・3節で述べた樹脂埋め試料研磨面のデジタル顕微鏡写真を解像度 $1280 \times 960 \text{ pixels}$ を用いて取得した。対物レンズの倍率を10倍、接眼レンズの倍率を5倍とし、大きさ $3.14 \text{ mm} \times 2.35 \text{ mm}$ の画像を撮影した。撮影枚数はSample A~Gの各試料で5枚とし、撮影部位は試料研磨面上の任意の部位とした。

Fig. 5に撮影した顕微鏡写真の一例として、Sample Cにおける大きさ $3.14 \text{ mm} \times 2.35 \text{ mm}$ の顕微鏡写真を示す。鉄内装型コークスの微視構造は非均質であり、気孔、基質および鉄粒子よりなっている。本解析ではピクセルの輝度にしきい値を設定し、画像を3値化処理することにより気孔、基質および金属鉄の3種類に判別した。Fig. 6に3値化処理の概要を示す。まず、各画像についてミタニコーポレーション画像処理ソフトWinroofを用いて(i)気孔と基質および(ii)基質と鉄粒子を区別するしきい値を設定し、それぞれの2値化画像を作成した。なお、しきい値の決定にはWinroofに搭載されている判別分析法を用い人為性を排除

Table 4. Analytical conditions of homogenization analyses for ferrous coke.

Elastic modulus [GPa]	Coke matrix	30.0
	Pore	1.0×10^{-3}
	Iron particle	200 (Case 1)
		1.0×10^{-3} (Case 2)
Region of analyses		3.14 mm $\times$ 2.35 mm
Resolution [pixels]		1280 $\times$ 960

している。また、画像中のノイズを除去する目的で孤立した明および暗ピクセルに対して除去操作を行った。各画像について得られた2種類の2値化画像からPython Image Libraryによる自作コードにより3値化画像を構築した。3値化画像を、1画素を1有限要素とすることで解析対象とした。

4・3 解析条件

Table 4に本解析の条件を示す。境界条件には周期境界条件を適用した¹⁴⁾。解析対象中の各ピクセルに与える弾性係数は、物質ごとに以下のとおりとした。Ogata *et al.*¹³⁾によりナノインデンテーション法によるコークス基質の実測値が報告されている。これによれば、炭種による弾性係数の差異は小さく乾留温度700°C以上ではおおむね25~30 GPaの範囲にあるので、本研究では基質の弾性係数は30 GPaとした。気孔に与える弾性係数をコークス基質の弾性係数より 10^{-4} 倍⁷⁾以上小さい 10^{-3} GPaとした。鉄粒子に与える弾性係数については、鉄粒子が鉄内装型コークスの引張強度にどのように影響を及ぼすかで与えるべき物性値が異なる。鉄粒子が基質と強く接着する場合、鉄粒子の弾性係数は鉄内装型コークスの引張強度に直接影響すると考えられるので、鉄粒子に与える弾性係数を金属鉄の弾性係数である200 GPaとする。この条件をCase 1とした。一方、鉄粒子と基質の接着力が十分でない場合、鉄粒子の存在が引張強度に及ぼす影響は無視しうると考えられる。その場合、鉄粒子の存在を無視するため、鉄粒子に与える弾性係数を気孔と同様の 10^{-3} GPaとする。この条件をCase 2とした。

4・4 画像解析

微視構造中の基質および気孔の構造が鉄内装型コークスの強度に及ぼす影響を検討するため、Sample A~Gについて鉄粒子を気孔とみなした3値化画像を対象として画像解析を行い、気孔率、気孔総数、気孔径ならびに気孔円形度を算出した。

5. 結果と考察

5・1 割裂引張試験の結果

5・1・1 引張破壊の挙動

Fig. 7にハイスピードカメラによる破壊挙動の観察例を示す。Sample A, B, CおよびEではき裂が縦方向に入り、速やかに破断した。また、Sample D, FおよびGではき裂

(a) A tensile fracture behavior in low blending ratio of iron ore

(b) A tensile fracture behavior in high blending ratio of iron ore

Fig. 7. An observation of tensile fracture behavior in diametral-compression test by use of high-speed camera.

Fig. 8. Relationship between tensile strength and blending ratio of MBR iron ore.

が複数入り、粉が多量に発生した。このことより、Sample D, FおよびGは石炭粒子相互が十分に接着していないと考えられる。

5・1・2 鉄鉱石の添加による引張強度変化

Fig. 8に原料中のMBR鉄配合割合と引張強度 σ_t の関係およびグニエラ炭コークスの引張強度を示す。なお、プロットは平均値、エラーバーは標準偏差を表しており、以後エラーバーを描画した全ての図においてこのように表記する。強粘結炭であるグニエラ単味炭コークスの平均引張強度は4.46 MPaである一方、ドナルドソン炭単味のコークスであるSample Aの引張強度は4.44 MPaであり、Sample Aは通常の室炉コークスと同程度の強度を示した。ドナルドソン炭にMBR鉄を配合割合10 mass%で加えた場合(Sample B)、引張強度 σ_t がSample Aより向上し極大を示した。一方、コパベラ炭を配合した場合であるSample E~G

Fig. 9. Relationship between MF and blending ratio of MBR iron ore.

Table 5. Total dilatation (TD) of material of each sample.

Sample	TD [%]
A	39.4
B	20.3
C	0.0
D	0.0
E	0.0
F	0.0
G	0.0

では、MBR 鉄の添加により引張強度 σ_t が向上することはなく、配合割合が増大するに伴い引張強度 σ_t は単調に減少した。Fig. 9 に各試料の MBR 鉄の配合割合と最高流動度 (MF) の関係を、Table 5 に各試料の最大膨張率 (TD) を示す。MF は MBR 鉄の配合割合が増大するに伴い減少する傾向を示した。TD は Sample A および B 以外では 0 であった。MBR 鉄の配合割合が増大するに伴い MF および TD は低下するので、MBR 鉄の配合割合が増大するに伴い強度は単調に減少すると予想されるが、それに反し、Sample A に対して MBR 鉄を配合することで強度は一旦増大した。この原因について考察する。Fig. 8 と Fig. 9 を比較すると、Sample A~D および Sample E~G とともに MF が 22 ddpm を下回る試料において (Sample B~D および E~G) 配合割合の増大に伴い強度が低下している。このことは、石炭粒子の流動性が保たれ、粒子相互の接着が強固であるうちは強度は低下しないが、MF が 22 ddpm を下回った時点で粒子相互の接着が脆弱となり鉄鉱石の添加により強度が低下することを示唆している。このことから、Sample A および B のように石炭粒子同士の接着性が強固であるうちは、鉄鉱石添加による石炭粒子膨張性および発泡性の抑制に起因する気孔構造の変化が強度を向上させる方向へと影響したと考えられる。一方、Sample E~G で MBR 鉄の配合割合が増大するに伴い引張強度 σ_t は単調に減少したのは、石炭の 30 mass% をコパベラ炭に置き換えたことにより流動性が不十分となり石炭粒子相互が強固に融着しなかったため⁴⁾であ

Fig. 10. Relationship between elastic modulus and blending ratio of MBR iron ore.

Fig. 11. Relationship between Young's modulus and tensile strength.

ると考えられる。

5・1・3 鉄内装型コークスの引張強度と弾性係数の関係

一般に、脆性材料においては弾性係数 E と引張強度 σ_t の関係は正の相関を持つ。Fig. 10 に MBR 鉄配合割合と弾性係数 E の関係を示す。Fig. 8 と比較すると、MBR 鉄の配合に伴う弾性係数 E の変化は引張強度 σ_t と同様の傾向を示した。このことより、鉄内装型コークスの引張強度 σ_t は弾性係数 E と相関をもつことが示唆された。Fig. 11 に鉄内装型コークスの弾性係数 E と引張強度 σ_t の関係を示す。相関係数 r は 0.727 であり、両者は正の相関関係をもつ。この結果より、本研究では実験および数値解析で結果を比較する際、弾性係数 E を用いて強度を評価した。

5・2 均質化法による均質化弾性係数算出の結果

Fig. 12(a) および (b) に MBR 鉄の配合割合と均質化法により算出した均質化弾性係数 E^H の関係を、それぞれ Case 1 および Case 2 について示す。Case 1 では、Sample A~D のみならず Sample E~G においても MBR 鉄の配合割合が 10 mass% において極大値を示している。そのため、Case 1 では強度変化の傾向を適切に再現しているとはいいがたい。一方、鉄粒子の存在を気孔とみなした Case 2 では、Sample

Fig. 12. Relationship between homogenized elastic modulus E^H_{2222} and blending ratio of MBR iron ore (unit cell size 3.14 mm $\times$ 2.35 mm).

A~DではMBR鉄配合率10mass%において均質化弾性係数 E^H が極大を示しており、割裂引張試験の傾向と一致している。またSample E~GにおいてはMBR鉄の配合に伴って均質化弾性係数 E^H は単調に減少しており、こちらも割裂引張試験の傾向と一致している。したがって、鉄粒子を気孔として扱うことで、鉄鉱石の添加による鉄内装型コークスの強度変化を支配する微視構造因子を再現することができる。なお、均質化弾性係数 E^H がSample A~DとE~Gの間に差異がほとんどない点で割裂引張試験の結果と異なるが、このことは本解析では画像中でピクセルが連続していれば両者は完全に接着していると見なしているため、石炭粒子界面の接着力低下に起因する強度低下を再現できなかったためであると考えられる。

5・3 画像解析の結果

5・3・1 気孔率の測定結果

Fig.13にMBR鉄の配合割合と画像解析より求めた気孔率の関係を示す。ここで、鉄粒子についてはCase 2と同様に気孔として扱った。Sample A~DおよびSample E~GどちらにおいてもMBR鉄の配合割合が0および10mass%では気孔率の大きな変化はないが、配合割合30mass%では配合割合0および10mass%と比較して気孔率が大幅に増大した。MBR鉄の配合割合が10mass%以上においては、均質化弾性係数 E^H や引張強度 σ_t はSample Bと比較して大幅

Fig. 13. Relationship between porosity measured by image analysis without iron particle and blending ratio of MBR iron ore.

に減少している。コークスのような多孔質体において、気孔率の増減は試料断面の材料実断面積の増減に直接関連しているため、気孔率の相違が多孔質体の破壊強度に大きく影響を及ぼすと考えられる。したがって、MBR鉄の配合割合が大きくなると、鉄内装型コークスの強度低下は5・1・2項において示した流動性ならびに膨張性の低下のほか、気孔率の大幅な上昇に起因すると考えられる。鉄鉱石の添加に伴い気孔率が大幅に上昇したのは、鉄鉱石中の酸素が軟化熔融状態の石炭由来の成分と反応したため、乾留生成物の基質が大幅に減少したと考えられる。一方、MBR鉄の配合割合が0および10mass%の範囲においては、Sample A~B間ならびにSample E~F間では気孔率はほとんど変化していないが、Fig.12(b)に示すようにMBR鉄配合割合0および10mass%において均質化弾性係数 E^H には変化が生じている。このことは、MBR鉄の配合割合が0および10mass%の強度変化は気孔率の変化による影響よりも、気孔径および気孔形状などの形状因子による影響の方がより強く作用していると考えられる。

5・3・2 気孔総数の測定結果

Fig.14にMBR鉄の配合割合と画像中の気孔総数の関係を示す。Sample A~DならびにSample E~GともにMBR鉄の配合割合が10mass%のときに気孔数は極大を示し、配合割合30mass%においては大幅に減少した。Fig.13において配合割合0および10mass%の気孔率はほとんど変化していないにもかかわらず、MBR鉄の配合割合10mass%における気孔総数は配合割合0mass%における気孔総数と比較して増大していることから、鉄鉱石を10mass%添加することで粗大な気孔が減少し微小な気孔が増大したと考えられる。

5・3・3 気孔径および気孔円形度の測定結果

Fig.15 (a) および (b) にそれぞれSample AおよびBの画像中における気孔径と気孔数の関係を示す。Sample Bでは、Sample Aと比較すると20 μ m以下の気孔数が613から753

Fig. 14. Relationship between the total number of pores in a digital image and blending ratio of MBR iron ore.

Fig. 15. Relationship between pore diameter and the number of pores in a digital image in samples.

へと増大し、一方で100~1500 μm の気孔数が166から151へと減少した。Takizawa *et al.*¹⁶⁾は粘結炭および非微粘結炭に対して石炭単一粒子の加熱膨張実験を行っており、膨張性の低い非微粘結炭の方が粘結炭と比較して粗大気孔の生成が抑制され、一方で微小な気孔が増大し気孔壁が厚くなる観察結果を示した。Table 5よりSample Bの最大膨張率(TD)はSample Aよりも半分に低下している。MBR鉄の添加により膨張性は低下していることから、鉄内装型コークスの気孔成長挙動もTakizawa *et al.*の観察と同様の傾向を示すと考えられる。すなわち、MBR鉄の添加により粗大気孔の生成が抑制され微小な気孔が増大したと考えられる。材料の強度は材料中に内在する欠陥の寸法により支配される。コークスのように気孔率が50%程度の材料では石炭粒子間に生じる非接着もしくは接着不良部位やき裂に加え気孔が欠陥のようにふるまい引張強度に影響を及ぼすと考えられる。そのため、気孔径は強度に大きく影響すると思われる。多孔質脆性材料の気孔径が引張強度に及ぼす影響を検討した既往の研究例として、Yoshida *et al.*¹⁵⁾が気孔率40%程度の多孔質セラミックスを対象として気孔径が強度に及ぼす影響を検討している。これによれば、気孔も欠陥と同様にサイズが大きいほうがより破壊の起点としてふるまいやすくなるため、気孔径の大きな気孔が減少するほど強度が大きくなると報告している。鉄内装型

Fig. 16. Relationship between pore roundness and the number of pores in a digital image in samples.

コークスも、セラミックスと同様に破壊の起点となりやすい粗大気孔が減少したためSample BはSample Aと比較して強度が向上したと考えられる。

Fig.16(a) および (b) にSample AおよびBの画像中における気孔円形度と気孔数の関係を示す。両者とも円形度約0.6でピークを示している。Sample BではSample Aよりもピークが高くなっている。円形度約0.6の気孔の増大量はFig.14におけるSample A~B間の気孔数の増大量とほぼ等しく、MBR鉄の添加により円形度約0.6の気孔が増大したと考えられる。円形度0.6の気孔は正三角形に相当する。Ueoka *et al.*⁶⁾は低円形度気孔の増大量が剛性に及ぼす影響を検討している。円形度が0.2程度まで小さくなればその気孔が増大することによって剛性が著しく低下するが、円形度約0.6の気孔は円形度0.2の気孔と比較して剛性の低下に及ぼす影響は小さい⁷⁾。MBR鉄の添加により増大した気孔は微小であることに加え、気孔の円形度が約0.6であることが、Sample BがSample Aと比較して強度が向上したことに寄与していると考えられる。

5.4 鉄鉱石の添加が強度に及ぼす影響のまとめ

鉄鉱石の添加が鉄内装型コークスの引張強度に及ぼす影響は、引張強度を低下させる効果および向上させる効果の両方が存在する。このことより、MBR鉄の配合割合に対して強度が極大を示したと考えられる。鉄鉱石の添加により石炭粒子相互の接着が不十分となったり基質が消失したりすることで、鉄内装型コークスの引張強度は低下する。一方で、十分な原料流動度・膨張性を確保したうえで鉄鉱石を適切な量だけ添加すれば、鉄鉱石を添加しない場合と比較して粗大な気孔が減少し、引張強度が向上すると考えられる。また、石炭や鉄鉱石の銘柄が異なっても、以上の知見をふまえて適切な原料配合割合を探索すれば、ドナルドソン-コパベラ-MBR系と同様に、鉄鉱石の配合割合に対して強度は極大を示すと考えられる。

6. 結言

鉄内装型コークスの引張強度に影響を及ぼす微視的構造因子を解明することを目的として、ドナルドソン炭、コパ

ベラ炭ならびにMBR 鋳を加圧成形して製造した鉄内装型コークスの引張強度および弾性係数を割裂引張試験により測定し、鉄内装型コークスのデジタル顕微鏡写真を対象として均質化法による均質化弾性係数 E^H の算出および画像解析を行った。結果は以下のように集約される。

(1) 石炭にドナルドソン炭のみを用いた場合、MBR 鋳の配合割合に対して弾性係数 E および引張強度 σ_t が極大を示した。鉄鋳石の添加が鉄内装型コークスの引張強度に及ぼす影響は、引張強度を低下させる効果および向上させる効果の両方が存在することが示された。

(2) 原料の最高流動度が22 ddpm以上でかつ膨張挙動を示す場合、MBR 鋳の添加に伴い引張強度が増大した。石炭粒子相互の接着は十分強く、石炭単一粒子の膨張に起因する気孔構造の変化が強度に強く影響したと考えられる。鉄鋳石の添加に伴う弾性係数 E および引張強度 σ_t の増大は、破壊の起点となりやすい粗大な気孔の減少に起因すると考えられる。

(3) 原料の最高流動度が22 ddpm未満でかつ膨張挙動を示さない場合、MBR 鋳の添加に伴い引張強度が減少した。このことは石炭粒子相互の接着が不十分となったためであると考えられる。また、MBR 鋳の配合割合が10 mass%以上においては、鉄鋳石の添加に伴い弾性係数 E および引張強度 σ_t は大幅に増大し、それと同時に気孔率は大幅に増大した。MBR 鋳の配合割合が大きいと、気孔率の大幅な上昇も鉄内装型コークスの強度低下に起因すると考えられる。

(4) 石炭や鉄鋳石の銘柄が異なっても、以上の知見をふまえて適切な原料配合割合を探索すれば、ドナルドソン-コパベラ-MBR系と同様に鉄鋳石の配合割合に対して強度は極大を示すと考えられる。

本研究は、財団法人金属系材料研究開発センター(JRCM)が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの業務委託により実施する「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究」の研究成果であることを記し、謝辞を表します。

記 号

d	: Diameter of specimen [mm]
E	: Elastic modulus in unit-cell [GPa]
E^H	: Homogenized elastic modulus [GPa]
l	: Thickness of specimen [mm]
P	: Load [N]
Y	: Region of unit-cell
$ Y $	: Volume of unit-cell
y, y	: Coordinate of microscopic scale
σ	: Tensile stress [MPa]
σ_t	: Tensile strength [MPa]
χ	: Characteristic displacement

参 考 文 献

- 1) T.Ariyama, M.Sato, T.Sato, S.Watakabe and R.Murai: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 114.
- 2) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 3) J.Lahaye and P.Ehrburger (Eds.): *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, (1991), 383.
- 4) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 823.
- 5) S.Nomura, H.Ayukawa, H.Kitaguchi, T.Tahara, S.Matsuzaki, M.Naito, S.Koizumi, Y.Ogata, T.Nakayama and T.Abe: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 316.
- 6) K.Ueoka, T.Ogata, Y.Morozumi, H.Aoki, T.Miura, K.Uebo and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 184.
- 7) K.Ueoka, T.Ogata, Y.Matsushita, H.Aoki, T.Miura, K.Fukuda and K.Matsudaira: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 728.
- 8) Y.Asakuma, M.Soejima, T.Yamamoto, H.Aoki and T.Miura: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1151.
- 9) M.Kubota, S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 90.
- 10) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 106.
- 11) T.Yamamoto, K.Hanaoka, S.Sakamoto, I.Shimoyama, K.Igawa and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 206.
- 12) M.Mihashi, M.Soejima, U.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.
- 13) T.Ogata, K.Ueoka, Y.Morozumi, H.Aoki, T.Miura, K.Uebo and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 171.
- 14) 寺田賢二郎, 菊池 昇: 均質化法入門, 日本計算工学会編, 丸善, 東京, (2003)
- 15) K.Yoshida, H.Tsukidate, A.Murakami and H.Miyata: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **72** (2006), 1511.
- 16) Y.Takizawa, T.Kimura, K.Higuchi, Y.Morozumi, H.Aoki, T.Miura, K.Uebo and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 198.