石炭中イナーート組織の収縮挙動および その周辺のクラックの生成機構

窪田 征弘^{1)*}・池田 耕一¹⁾・有馬 孝¹⁾・野村 誠治¹⁾・相原 洋一²⁾

Contraction Behavior of Inertinite in Coal and Formation Mechanism of Crack around Inertinite Texture in Coke

Yukihiro KUBOTA, Koichi IKEDA, Takashi ARIMA, Seiji NOMURA and Yoichi AIHARA

Synopsis : Coke strength is mainly determined by pores and cracks that cause the fracture of cokes. Cracks around inertinite textures form in the contracting process after re-solidification. In this study, inertinite and reactive concentrated coals were prepared by the density fractionation and the differences in contraction behaviors of them were measured. Moreover, by the use of the measurement results, the thermal stress and the thermal strain energy around inertinite textures were calculated and the formation mechanism of cracks was investigated. The results were follows.

- (1) The contraction rate of inertinite is found to be 5-6 points lower than that of reactive (vitrinite and exinite) within the extent of coking or semi-soft coking coal usually used in coke making plants.
- (2) At the boundary of inertinite and reactive textures, the maximum tensile stress is generated in the tangential direction.
- (3) It is estimated that the critical inertinite size that cracks may form around inertinite textures is about 0.1mm when the temperature reaches 950°C.

Key words : coke; coal; crack; inertinite; contraction; thermal stress.

1. 緒言

近年、原料炭価格の高騰が続く中で、コークス強度向上技術の開発は、安価な非微粘結炭増使用によるコークス製造コスト削減および高炉の低還元材比操業を両立させるといふ点で重要な課題となっている。

コークスのような多孔質脆性材料の強度は、基質物性と欠陥の2つの因子によって支配されると考えられる¹⁾。基質物性については、基質の弾性係数を測定した例が報告されており、石炭化度の高い粘結炭由来のコークスと石炭化度の低い非微粘結炭由来のコークスで大差ないことが示されている^{2,3)}。しかしながら、コークス強度は、通常、粘結炭から製造したコークスの方が高いので、コークス強度は主に欠陥によって支配される。

コークス中に存在する欠陥の一つとして、再固化後の収縮挙動の差によって生成するイナーチニット組織（以下、イナーート組織）周辺のクラックが挙げられる。著者らは、イナーート組織のサイズとコークス強度の関係について調べ、ミリメートルオーダーのイナーート組織の細粒化によりクラックの寸法が低下しコークス強度が向上すること、イナーート組織を細粒化してもコークス強度の向上しない粒

度（臨界イナーート径）が約1.5mmであることを明らかにした⁴⁾。しかし、イナーート組織周辺のクラックの生成機構については、イナーート組織の収縮率を評価した例⁵⁾が少なく、評価方法も確立していないため、現状では十分明らかになってない。

そこで、本報告では、石炭の比重分離によりイナーート組織およびリアクティブ組織（ビトリニットおよびエクジニット）の濃縮度の高い試料を作成し、それらの再固化以降の収縮挙動を測定した。さらに、イナーート組織およびリアクティブ組織の収縮挙動の測定結果から、イナーート組織周囲に生成する熱応力および熱歪みエネルギーを計算し、イナーート組織周辺のクラックの生成機構を検討した。

2. 実験方法

2・1 石炭試料

Table 1に実験に使用した原炭およびイナーート濃縮炭の性状を示す。原炭には、通常コークス用原料炭として使用する石炭化度の範囲のものをを用いた。Coal Aは、VMが37.1mass%の高揮発分の非微粘結炭である。Coal B～Dは、VMが20.4～25.6mass%の強粘結炭である。イナーート濃縮

平成24年5月12日受付 平成24年10月15日受理 (Received on May 12, 2012; Accepted on Oct. 15, 2012)

1) 新日鐵住金(株)プロセス研究センター (Process Reserch Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

2) 新日鐵住金(株)君津製鐵所(現:新日鐵住金化学(株)九州製造所) (Kimitsu Works, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, now Kyushu Works, Nippon Steel & Sumikin Chemical Corporation)

* Corresponding author : E-mail : kubota.q58.yukihiro@jp.nssmc.com

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.175>

炭とは、原炭を3mm以下75%に粉碎した試料の6mm篩上試料である（以降、イナー特濃縮炭についてはCoal A'のように「'」を付記する）。この表に示すように、いずれの炭種も、原炭に比べてイナー特濃縮炭はトータルイナー [%]が高いことが分かる。

2・2 比重分離炭の作成

さらにイナー特組織の濃縮度の高い試料を作成するため、比重分離によるイナー特組織の濃縮を行った。Fig.1に比重分離のフローを示す。イナー特濃縮炭を全量75 μm 未満に微粉碎し、粉碎後試料0.8gを比重1.35g/cm³の重液40mlに投入した。重液には石炭が溶解しない塩化亜鉛水溶液を用い、石炭試料の分散剤として界面活性剤（Polyoxyethylene (23) Lauryl Ether）を0.8g/l添加した。石炭試料の入った重液を攪拌および超音波分散を行った後、遠心分離器を用いて比重分離を行った。遠心分離器の回転数は20,000rpm、分離時間は30分とした。沈降物については、比重1.45g/cm³の重液を用いて、同様の方法により比重分離を行った。さらに沈降物は比重1.55g/cm³の重液を用いて分離を行い、最終的に1.35g/cm³未満、1.35～1.45g/cm³、1.45～1.55g/cm³および1.55g/cm³以上の4つのフラクションの比重分離炭を得た。比重分離炭は蒸留水で10分×3回の超音波洗浄後、常温で12時間以上減圧乾燥を行った。

2・3 比重分離炭の分析

比重分離炭の組織成分比率の測定は、JIS M 8816に従い、光学顕微鏡を用いたポイントカウント法にて行った。試料の粒径が75 μm 未満と微細であるため、倍率1000倍にて観察した。組織形態のみでの分類が困難な場合は、反射率の

Fig. 1. Procedure of the density fractionation.

差によりエクジニット、ビトリニット、セミフジニット、イナーチニット、鉱物質の各組織に分類した。ポイントカウント数は1000とした。

工業分析値（灰分、揮発分）の測定は、JIS M 8812に従った。元素分析値（炭素、水素および酸素）の測定は、JIS M 8813に従った。

固体NMR (¹³C CP/MAS) の測定には、Varian/Chemagnetics CMX-300を用い、磁場強度7.0T、共鳴周波数75.4MHzで測定した。測定温度は室温で、4mm ϕ のジルコニア製試料管に試料を詰めて測定した。繰返し時間を5secに設定し、積算回数は5000回程度とした。得られたスペクトルの波形分離には、JEOL 社製の波形分離ソフトを使用した。

2・4 比重分離炭の収縮挙動の測定

収縮挙動の測定には、Fig.2に示す高温ディラトメーターを用いた。通常石炭の膨張性を評価するディラトメーター（JIS M 8801）との違いは下記の通りである。

- ①通常のディラトメーターでは550℃付近までしか昇温しないが、高温ディラトメーターはセミコークスの収縮挙動を測定するため、950℃まで昇温した。
- ②レトリットは、外部細管と内部細管の二重構造であり、内部細管（内径8mm、外径14.5mm）の周囲には、細孔を開けている。細孔から軟化溶融時に発生するガスを排出して石炭の膨張を抑制し、ピストンと内部細管の隙間に溶融石炭が入り込み、再固化後にピストンの移

Fig. 2. Schematic diagram of the high temperature dilatometer.

Table 1. Characteristics of the raw coals and inertinite concentrated coals.

			Raw coal				Inertinite concentrated coal			
			Coal A	Coal B	Coal C	Coal D	Coal A'	Coal B'	Coal C'	Coal D'
Proximate analysis	ASH	[mass%, dry]	8.2	9.3	9.0	10.3	11.7	10.5	13.7	12.8
	VM	[mass%, dry]	37.1	25.6	25.4	20.4	36.0	23.3	20.9	19.6
Ultimate analysis	C	[mass%, d.a.f.]	83.6	89.5	90.2	91.5	84.0	89.3	88.9	90.2
	H	[mass%, d.a.f.]	5.9	5.1	5.2	4.9	5.9	5.0	5.0	4.9
	N	[mass%, d.a.f.]	2.0	1.3	2.0	1.5	2.0	1.3	1.9	1.6
	Odor	[mass%, d.a.f.]	7.5	3.5	5.4	1.7	8.6	5.8	5.9	4.1
	H/C	[-]	0.834	0.674	0.680	0.642	0.833	0.672	0.667	0.649
	O/C	[-]	0.067	0.030	0.045	0.014	0.077	0.049	0.050	0.034
Total inert			18.1	29.8	34.8	39.2	25.4	44.4	50.6	46.8

動が拘束されることを防いでいる。これにより、最固化直後の一次収縮挙動の測定が可能になった。

- ③本装置ではピストンが熱膨張するため、変位量は真のコールス収縮量よりも小さく測定される。そこで、ピストンの熱膨張の影響をblankでの実測値を元に温度の関数として求め、この影響を補正して試料高さを求めた。

内部細管に75 μ m未満の石炭試料を約1g装入し、試料の入った内部細管を外部細管に装入した後、内部細管の試料上面にピストンを装着した。Fig.3に石炭試料の昇温パターンを示す。軟化熔融領域での急激な膨張を抑制するため、300~500 $^{\circ}$ Cの昇温速度は1 $^{\circ}$ C/minとした。それ以外の昇温速度は5 $^{\circ}$ C/minとした。

3. 実験結果および考察

3.1 比重分離炭の分析結果

Table 2に炭種毎の比重分離炭の組織分析値、工業分析値および元素分析値を示す。いずれの炭種も高比重のフラクションほどトータルイナートが増加していることが分かる。Fig.4 (a) および (b) にトータルイナートと揮発分およびH/Cの関係を示す。なお1.55g/cm³以上のフラクションに

ついては、灰分が約50mass%と著しく高いため、プロットから除外した。Fig.4より、いずれの炭種もトータルイナートが高いほど揮発分およびH/Cが低いことが分かる。また、Fig.4 (a) において、揮発分が最も高いCoal A'と最も低いCoal D'についてトータルイナートと揮発分の関係を外挿すると、トータルイナート100%での揮発分の炭種差は、トータルイナート0% (リアクティブ組織100%) でのそれに比べて、小さいことが分かる。この点から、イナート組織は、石炭化度が異なる炭種間でも、揮発分の差が小さいと推察される。同様の傾向は、Fig.4 (b) のH/Cについても

Fig. 3. Heating pattern of the high temperature dilatometer.

Fig. 4. Relationship between total inert of density fractionated coals and (a) Volatile matter, (b) H/C.

Table 2. Characteristics of the density fractionated coals.

Coal		Coal A'				Coal B'				Coal C'				Coal D'			
Density (g/cm ³)		-1.35	1.35-1.45	1.45-1.55	+1.55	-1.35	1.35-1.45	1.45-1.55	+1.55	-1.35	1.35-1.45	1.45-1.55	+1.55	-1.35	1.35-1.45	1.45-1.55	+1.55
Yield (mass%)		57.8	21.7	9.3	11.2	55.3	23.2	9.7	11.8	40.2	29.3	14.2	16.3	41.3	29.6	13.6	15.5
Maceral analysis (%)	Exinite	5.9	3.1	3.9	1.4	1.0	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
	Vitrinite	77.5	61.5	47.6	32.6	62.0	41.8	32.2	24.7	57.9	36.0	25.2	19.3	51.7	33.1	29.5	21.3
	Semi-Fusinite	5.6	11.3	16.8	8.7	14.7	16.8	17.6	10.1	15.1	17.5	19.1	17.1	24.2	31.0	26.1	19.2
	Inertinite	11.0	23.8	30.8	37.1	22.3	40.0	48.1	42.5	26.1	45.0	53.2	48.5	24.0	35.7	43.3	38.5
	Mineral matter	0.0	0.3	0.9	20.2	0.0	0.4	1.4	22.0	0.4	0.9	2.2	15.0	0.1	0.2	1.1	21.0
Total inert*		16.6	35.4	48.5	66.0	37.0	57.2	67.1	74.6	41.5	63.4	74.4	80.5	48.3	66.9	70.5	78.7
Proximate analysis (mass%, dry)	Ash	5.2	8.0	13.6	54.4	3.4	7.3	13.2	49.7	3.8	8.6	15.9	48.9	4.0	8.1	14.2	50.2
	Volatile matter	39.9	36.0	31.9	20.8	25.2	22.8	21.1	17.3	23.9	21.1	19.2	16.2	20.5	18.9	18.4	17.3
Ultimate analysis (mass%, d.a.f.)	C	84.8	84.7	84.9	70.7	89.4	88.2	88.3	77.1	90.0	89.7	89.1	78.1	91.2	88.0	90.1	76.9
	H	6.1	5.9	5.7	5.9	5.1	4.9	5.0	5.4	5.2	4.9	4.9	5.5	4.9	4.7	4.8	5.2
	N	2.0	2.0	1.9	1.5	1.3	1.2	1.2	1.1	1.9	1.9	1.8	1.8	1.6	1.6	1.6	1.6
	Odir **	8.0	7.7	8.4	16.5	5.4	5.7	6.3	15.4	5.2	5.4	5.9	11.9	3.2	3.7	4.3	15.1

*Total inert = Semi-Fusinite + Inertinite + Mineral matter, **Odir : direct analysis of oxygen

見られる。このように炭種間でイナート組織の性状差が小さいことは、過去に Dormans *ら*⁶⁾ によっても報告されており、今回作成した試料でも同様の傾向であった。

Fig.5a) およびb) に Coal A' および Coal C' の比重分離前試料, 比重分離炭の固体 ^{13}C CP/MAS によるスペクトル解析結果を示す。脂肪族炭素のピークは 14~48ppm, 芳香族炭素のピークは 120~167ppm に観測される。Fig.5 より, Coal A' および Coal C' のいずれも, 高比重になるにつれて芳香族炭素比率 f_a が増加する。この結果からイナート組織は, リアクティブ組織に比べて芳香族炭素の比率が高く, 縮合度が高い構造であると推測される。この点に関して, Retcofsky and Vanderhart⁷⁾ も, イナート組織はリアクティブ組織に比べて芳香族炭素比率が高いことを述べており, 今回の結果も同じ傾向であった。

3・2 比重分離炭の収縮挙動

Fig.6a) およびb) に, 測定結果の一例として Coal A' の $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 未満と $1.45\sim 1.55\text{g}/\text{cm}^3$ の試料の収縮挙動を示す。Fig.6a) より, リアクティブ組織が濃縮した $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の試料では, 温度の上昇とともに収縮, 膨張して最大膨張度に達し, その後収縮が起こる。一方 Fig.6b) より, イナー

ト組織が濃縮した $1.45\sim 1.55\text{g}/\text{cm}^3$ の試料は, 温度の上昇とともに収縮のみが進行する。石炭組織間の収縮挙動の違いに起因する熱応力は, 石炭が再固化した時点から発生しはじめると考えられる。そこで, 石炭が再固化する温度としてギーセラープラストメーターの再固化温度を採用し, 再固化温度以降の比重分離炭の収縮挙動を評価した。その結果を Fig.7a) ~d) に示す。なお, 基準となる試料の高さはギーセラープラストメーターの再固化温度における試料の高さとした。Fig.7に示すように, いずれの炭種についても, トータルイナートの高い高比重フラクションほど低収縮率であることが分かる。Fig.8に Coal A' ~D' の各炭種の比重分離炭の収縮係数を示す。いずれの炭種についても, 過去の報告⁸⁾ と同様, 熱分解反応が盛んな再固化直後に $3\sim 7\times 10^{-4} [1/\text{K}]$ の高い収縮係数を示し, $700\sim 750^\circ\text{C}$ の水素発生ピーク付近で $4\times 10^{-4} [1/\text{K}]$ 程度の収縮係数のピークを示した。

再固化直後の収縮係数に着目すると, 高揮発分の Coal A' が最も高い収縮係数を示した。高揮発分の石炭は, 低揮発分の石炭に比べて $400\sim 500^\circ\text{C}$ における熱分解反応に伴う質量減少率が高い⁹⁾。また, 一般的に, 低揮発分の石炭に比

Fig. 5. Integrated ^{13}C CP/MAS intensities on (a) Coal A' and (b) Coal C'.

Fig. 6. Height of samples of (a) Coal A', (b) Coal B' in the high temperature dilatometer during carbonization.

べて再固化温度が低い⁹⁾。これらの理由により、高揮発分のCoal A'炭は、再固化した時点での熱分解反応による質量減少率が高く、そのため再固化以降において急速に収縮すると考えられる。

次に700~750℃の収縮係数のピークに着目すると、炭種間では大きな差は認められない。一方、同一炭種内で比較すると、高比重フラクションほど700~750℃のピークが小さい傾向がある。

700~750℃のピークは主に脱水素反応に起因する⁸⁾。このピークに関して炭種間の差が小さい理由は、400~500℃の熱分解反応による重量減少率の炭種差と比較して、700~750℃の脱水素反応による重量減少率の炭種差の方が小さいためと考えられる。一方、同一炭種内で比較した場合、高比重フラクションほど700~750℃のピークが小さい理由は、3・1節で述べたように、イナーート組織はリアクティブ組織に比べて揮発分およびH/Cが低く、芳香族炭素比率

が高く縮合度の高い構造であるためと考えられる。なおNishimura and Asada⁵⁾は、700~1000℃の温度域では炭種間の収縮量差よりも、同一炭種内における組織成分間の収縮量差の方が大きいことを報告しており、今回得られた結果はこの傾向と一致する。

次に、再固化温度から収縮係数が最小となる550℃までの収縮率を一次収縮率、550℃~950℃の収縮率を二次収縮率と定義し、それぞれの収縮率とトータルイナーートとの関係を調べた。その結果をFig.9a) およびb) に示す。

Fig.9a) およびb) に示すように、同一炭種内では、一次収縮率と二次収縮率のいずれも、トータルイナーートが高いほど収縮率が低いことが分かる。この結果から、イナーート組織の一次収縮率および二次収縮率は、リアクティブ組織に比べて低いと考えられる。

また炭種間で比較すると、一次収縮率については、高揮発分のCoal A'の方が低揮発分のCoal B'~D'に比べて明ら

Fig. 7. Contraction behaviors of (a) Coal A', (b) Coal B', (c) Coal C' and (d) Coal D'.

Fig. 8. Contraction coefficients of (a) Coal A', (b) Coal B', (c) Coal C' and (d) Coal D'.

Fig. 9. Relationship between total inert and the contraction rate at (a) 550°C, (b) 550 °C - 950°C.

かに高く、二次収縮率については、Coal A'~D'の炭種間の差が小さいことがわかる。

3・3 イナート組織およびリアクティブ組織の収縮率

イナート組織およびリアクティブ組織の収縮率を評価するため、両組織の収縮率には加成性が成り立つと仮定し、Fig.9(a) および(b) の関係を外挿することによって、トータルイナート 0% (リアクティブ組織 100%) およびトータルイナート 100% (イナート組織 100%) での一次収縮率、二次収縮率を推算した。なお、イナート組織およびリアクティブ組織の収縮率に加成性が成り立つと仮定した理由は、下記の通りである。

Fukada ら¹⁰⁾ は、石炭に不活性原料 (コークス、無煙炭、ディレドオイルコークス (DOC)) を添加した場合、石炭と収縮率差が大きな不活性原料 (コークス > 無煙炭 > DOC) を添加するほど、収縮率の実測値と計算値 (各々の収縮率の加重平均値) の差が大きくなり、加成性が成り立たないことを述べている。具体的には、収縮率差が大きいコークスを 10% 添加した場合、収縮率の実測値と計算値の差は約 9 ポイント、収縮率差が小さい DOC を 10% 添加した場合、実測値と計算値の差は約 0.8 ポイントと報告している。さらに Fukada ら¹⁰⁾ は、不活性原料の粒径の増加にともない収縮率は減少し、実測値と計算値の差が拡大することを報告している。

Fig.9 (a) より、今回の評価対象であるイナート組織は一次収縮が存在すると考えられ、一次収縮の存在しない DOC に比べて、石炭の収縮挙動に近いと推定される。さらに、今回は試料を 75 μ m 未満に微粉碎しているため、Fukada ら¹⁰⁾ が指摘している不活性原料の粒度が収縮率に及ぼす影響も小さいと考えられる。

以上より、イナート組織およびリアクティブ組織の収縮率には加成性が成り立つと仮定し、トータルイナート 0% (リアクティブ組織 100%) およびトータルイナート 100% (イナート組織 100%) での一次収縮率、二次収縮率を推算した。

・一次収縮率の推算

Fig.9(a) に示すように、高揮発分の Coal A' の一次収縮率は低揮発分の Coal B'~D' のそれに比べて明らかに高い。また、低揮発分の Coal B'~D' の一次収縮率は炭種間の差が小さい。そこで、Coal A' と Coal B'~D' の 2 つのグループに分けて、各々についてトータルイナートと一次収縮率の関係を最小二乗法により求め、これらの関係の外挿によって、トータルイナート 0% (リアクティブ組織 100%) およ

びトータルイナート 100% (イナート組織 100%) の一次収縮率を推算した。

・二次収縮率の推算

Fig.9(b) に示すように、二次収縮率については Coal A'~D' の炭種間の差が小さい。そこで、特に炭種別に分けることなく、トータルイナートと二次収縮率の関係を最小二乗法により求め、外挿によりトータルイナート 0% (リアクティブ組織 100%) およびトータルイナート 100% (イナート組織 100%) の二次収縮率を推算した。

Table 3 に、推算したリアクティブ組織およびイナート組織の一次収縮率、二次収縮率および 950°C までの合計収縮率を示す。Table 3 より、今回使用した炭種では、イナート組織の合計収縮率は 10.1~11.3%，リアクティブ組織の合計収縮率は 15.1~17.2% と推算され、同一炭種内ではイナート組織はリアクティブ組織に比べて収縮率が 5.0~5.9 ポイント低いことが分かった。さらに炭種間で比較すると、イナート組織の一次収縮率は Coal B'~D' が 1.3%，Coal A' が 2.5% であり、その差は 1.2 ポイントであった。リアクティブ組織の一次収縮率は、Coal B'~D' が 2.1%，Coal A' が 4.2% であり、その差は 2.1 ポイントであった。したがって、イナート組織の一次収縮率の炭種差は、リアクティブ組織のそれに比べて小さいことが分かった。二次収縮率については、イナート組織およびリアクティブ組織の炭種差が認められず、イナート組織では 8.8%，リアクティブ組織では 13.0% であった。従って、イナート組織の合計収縮率の差は 1.2 ポイント、リアクティブ組織の合計収縮率の差は 2.1 ポイントであり、収縮率に関しても、イナート組織はリアクティブ組織に比べて炭種間の差が小さいことが分かった。この傾向は、3・1 節で述べた炭種間でイナート組織の揮発分および H/C の差が小さいことと矛盾しない。

3・4 イナート組織周辺のクラックの生成機構

本節では、イナート組織およびリアクティブ組織の収縮挙動の測定結果から、イナート組織周辺に生成する熱応力および熱歪みエネルギーを計算し、イナート組織周辺のクラックの生成機構を検討した。

3・4・1 リアクティブ組織およびイナート組織の収縮率

Fig.10 (a), (b) に今回の計算に用いたリアクティブ組織およびイナート組織の収縮係数および収縮率を示す。両組織の収縮係数は、Fig.8 の比重分離炭の収縮係数の曲線および Table 3 の Coal B'~D' のリアクティブ組織とイナート組織の収縮率から算出した。

Table 3. Contraction rates of reactive and inertinite.

	Inertinite			Reactive			Difference between maceral	
	Coal B'~D'	Coal A'	Difference	Coal B'~D'	Coal A'	Difference	Coal B'~D'	Coal A'
Contraction rate at 550°C [%]	1.3	2.5	1.2	2.1	4.2	2.1	0.8	1.7
Contraction rate from 550°C to 950°C [%]	8.8	8.8	0	13.0	13.0	0	4.2	4.2
Contraction rate at 950°C [%]	10.1	11.3	1.2	15.1	17.2	2.1	5.0	5.9

3・4・2 リアクティブ組織およびイナーート組織の物性値

Fig.11a) およびb) にリアクティブ組織およびイナーート組織の見かけヤング率 Y_m , Y_i [N/m²] を示す。各組織の熱間見かけヤング率は、乾留過程におけるセミコークスのヤング率上昇挙動^{3,11)}、イナーート組織およびリアクティブ組織のヤング率の差³⁾、最終的なコークスの見かけ冷間ヤング率¹²⁾、およびヤング率の冷間と熱間での測定差¹³⁾を考慮して求めた。なお、リアクティブ組織およびイナーート組織のポアソン比 ν_m , ν_i [-] は、ポアソン比がコークスの剛

性に与える影響は小さいとの報告¹⁴⁾があるため、いずれの組織も0.3一定とした。

Fig.12にリアクティブ組織の破壊靱性値 K [Pa・m^{1/2}]、Fig.13にリアクティブ組織の単位面積当たりの有効表面エネルギー γ [N/m] を示す。リアクティブ組織の熱間破壊靱性値は、常温におけるコークスの破壊靱性値¹⁵⁾、破壊靱性値の冷間と熱間の測定差¹⁶⁾から算出した。乾留過程における破壊靱性値の上昇挙動は不明であったため、ヤング率の上昇挙動に比例するとした。 γ [N/m] は、Griffithの破壊条

Fig. 10. (a) Contraction behaviors and (b) contraction coefficients of inertinite and reactive used for stress calculation.

Fig. 11. Young's modulus of (a) reactive and (b) inertinite in relation to the temperature.

Fig. 12. Fracture toughness of reactive per unit area in relation to temperature.

Fig. 13. Effective surface energy of reactive in relation to temperature.

件式¹⁷⁾を変形し、(1)式により算出した。

$$\gamma = \frac{K^2}{2Y_m} \dots\dots\dots (1)$$

3・4・3 イナート組織周辺に生成する熱応力、熱歪みエネルギー

ここでは、均質なリアクティブ組織（以下、マトリックス）の中に球体のイナート組織が存在したケースを仮定し、イナート組織周囲に生成する熱応力および熱歪みエネルギーを推算した。なお、リアクティブ組織の粘結性は十分高く、再固化時点で両者の界面は接着していると仮定した。

Davidge and Green¹⁸⁾によると、マトリックスと球体の収縮係数が異なる場合、両者の境界に生成する熱応力 P [N] は(2)式で表される。

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{(1+\nu_m)/2Y_m + (1-2\nu_i)/Y_i} \dots\dots\dots (2)$$

$\Delta\alpha$ [1/K] はマトリックスと球体の収縮係数差、 ΔT [K] は基準温度からある到達温度までの温度差であり、 $\Delta\alpha\Delta T$ は収縮率差 [—] に相当する。球体の収縮係数がマトリックスよりも小さい場合、球体の内部は均一な圧縮応力 $-P$ が作用し、マトリックスの径方向には圧縮応力 $-PR^3/r$ 、接線方向には引張応力 $+PR^3/2r$ が作用することが報告されている¹⁸⁾。ここで、 R [m] は球体（イナート組織）の半径、 r [m] は球体の中心からの距離である。(2)式に示すとおり、マトリックスと球体の境界に生成する熱応力は、球体すなわちイナート組織の大きさに依存しないことが分かる。

Fig.14 (a) に(2)式に $\Delta\alpha\Delta T$ 、 Y_m 、 Y_i 、 ν_m および ν_i を代入し、イナート組織とマトリックスの境界（マトリックス側）に発生する熱応力を計算した結果を示す。Fig.14 (a) に示すように、乾留温度の上昇にともない、接線方向では引

張応力が上昇し、径方向では圧縮応力が上昇する。Fig.14 (b) に950℃到達時点での径方向の熱応力分布を示す。なお、ここでは球体の半径を0.5mmとして表示した。Fig.14 (b) より、接線方向の引張応力はマトリックスとイナート組織の境界で最大となり、境界から離れるにつれて減少する。

Fig.15に、950℃到達時点での単位体積あたりの熱歪みエネルギーの分布を示す。なお、単位体積あたりのマトリックスおよびイナート組織の熱歪みエネルギー U_m 、 U_i [N/m²] は、下式で表される¹⁸⁾。

$$U_m = \frac{3P^2(1+\nu_m)}{4Y_m} \frac{R^6}{r^6} \dots\dots\dots (3)$$

$$U_i = \frac{3P^2(1-2\nu_i)}{2Y_i} \dots\dots\dots (4)$$

Fig.15に示すように、単位体積あたりのマトリックスの熱歪みエネルギーはイナート組織の周辺で非常に高く、 $r=R$ から $r=2R$ の範囲に7/8が集中している。

Fig. 15. Distribution of thermal strain energy per unit volume at 950°C.

Fig. 14. (a) Radial and tangential stress at the boundary of matrix and inertinite during carbonization, (b) radial and tangential stress distribution at 950°C.

次に、 U_m を $r=R$ から ∞ まで積分し、 U_i をイナートの体積で積分すると、熱歪みエネルギーの総和 U_t [N・m] は (5) 式で表される¹⁸⁾。

$$U_t = P^2 \pi R^3 \left\{ \frac{(1+\nu_m)}{Y_m} + \frac{2(1-2\nu_i)}{Y_i} \right\} \quad (5)$$

3・4・4 クラック生成が始まる臨界イナート径

乾留過程でイナート組織周辺にクラックが生成するためには、熱歪みエネルギーが新しい表面を作るためのエネルギー、すなわち表面エネルギーを上回ることが必要条件となる¹⁸⁾。よって、クラック生成の必要条件は下式で表される。

$$U_t \geq 2\gamma A \quad (6)$$

γ [N/m] は、コークス単位面積当たりの有効表面エネルギーであり、Fig.13に示したとおりである。 A [m²] はクラック生成によって新たに形成された面の表面積である。

ここで、イナート組織周辺にはイナート組織のサイズの半分程度のクラックが生成しているという顕微鏡観察結果⁴⁾に基づき、Fig.16に示すようにイナート組織周辺には長さ R 、面積 $2R^2$ のクラックが生成すると仮定した。

組織間の収縮挙動の差によって生成した熱歪みエネルギーの100%が、面積 $2R^2$ のクラックの生成によって開放されると考えると、(7) 式が成り立つ。

$$P^2 \pi R^3 \left\{ \frac{(1+\nu_m)}{Y_m} + \frac{2(1-2\nu_i)}{Y_i} \right\} = 4\gamma R^2 \quad (7)$$

熱歪みエネルギーは R の3乗に比例し、有効表面エネルギーは R の2乗に比例するため、(7) 式を変型することにより、乾留過程でクラック生成が始まる臨界イナート径 $2R_c$ [mm] を (8) 式で表すことができる。

Fig. 16. Assumption of crack that is generated around the spherical inertinite texture.

$$2R_c = \frac{8\gamma}{P^2 \pi \left\{ \frac{(1+\nu_m)}{Y_m} + \frac{2(1-2\nu_i)}{Y_i} \right\}} \quad (8)$$

Fig.17に、式 (8) に各種物性値を代入し、乾留過程における臨界イナート径 $2R_c$ の推移を計算した結果を示す。なおFig.17中には、熱歪みエネルギー U_t が100%開放されたケースとともに、50%および25%開放されたケースも併記する。Fig.17より、乾留温度の上昇にともない、クラック生成が始まる臨界イナート径は低下していき、950℃到達時において少なくとも100 μ m以上のイナート組織の周辺にクラックが生成すると推算される。なお、今回の推算では球形のイナート組織を想定したが、実際のイナート組織の形状は扁平であり¹⁹⁾、扁平な部分の先端には熱歪みエネルギーが集中すると考えられる。よって、実際のイナート組織では、クラック生成が始まる臨界イナート径はさらに小さくなる可能性がある。

Fig.18に100 μ mオーダーのイナート組織周辺に生成するクラックの一例を示す。クラックはイナート組織周辺に三次元的に生成するため、二次元断面では定性的な観察しかできないが、一部の100 μ mオーダーのイナート組織周辺に見受けられた。このことから、今回のクラック生成が始ま

Fig. 17. Critical inertinite size that cracks are generated around inertinite textures in relation to the temperature.

Fig. 18. Cracks developing around inertinite textures.

Fig. 19. Relationship between scale of inertinite size and crack generation during carbonization, crack propagation in JIS drum tester.

る臨界イナーテ径の推算結果は、おおよそ妥当であると考えられる。

しかし、二次元断面の観察では、すべての100 μ mオーダーのイナーテ組織周辺にクラックを確認することはできなかった。今後の課題として、推算の妥当性を検証するために、イナーテ組織周辺のクラック生成状況の三次元的な把握が挙げられる。

最後に、乾留過程でクラック生成が始まる臨界イナーテ径と以前著者ら⁴⁾が報告したドラム試験機内でクラック進展が始まる臨界イナーテ径との対比をFig.19に示す。乾留過程では、石炭組織間の収縮挙動に起因する熱歪みエネルギーによって、少なくとも100 μ m以上のイナーテ組織の周囲にクラックが生成すると推算される。イナーテ組織の形状が扁平であれば、より小さなイナーテ組織周辺にもクラックが生成する可能性がある。一方、ドラム試験機内の落下衝撃では、鉄板とコークスとの接触面近傍における局所的な引張応力により、約1.5mm以上のイナーテ組織周辺に生成したクラックが進展すると考えられる⁴⁾。すなわち、今回推算した乾留過程でクラック生成が始まる臨界イナーテ径は、ドラム試験機内でクラックが進展する臨界イナーテ径に比べて、1桁小さい。

以上の結果をまとめると、100 μ m～1.5mm程度のイナーテ組織周辺には乾留過程でクラックが生成するものの、そのクラックがドラム試験機内の落下衝撃によって進展する確率は低い。そのため、1.5mm未満のイナーテ組織はコークス強度DI¹⁵⁰₁₅への悪影響が小さいと考えられる。

4. 結言

石炭の比重分離によりイナーテ組織の濃縮度の高い試料およびリアクティブ組織の濃縮度の高い試料を作成し、それらの再固化以降の収縮挙動を測定した。さらに、イナーテ組織およびリアクティブ組織の収縮挙動の測定結果から、イナーテ組織周辺に生成する熱応力および熱歪みエネルギーを計算し、イナーテ組織周辺のクラックの生成機構を検討した。その結果、以下の結言を得た。

(1) 今回使用したコークス用原料炭の石炭化度の範囲で

は、同一炭種内においてイナーテ組織はリアクティブ組織に比べて収縮率が5.0～5.9ポイント低い。炭種間で比較すると、一次収縮率(再固化温度～550℃)については、イナーテ組織はリアクティブ組織に比べて炭種差が小さい。二次収縮率(550～950℃)については、イナーテ組織とリアクティブ組織のいずれも、炭種差はほとんど認められない。

(2) イナーテ組織を球体と仮定した場合、イナーテ組織とリアクティブ組織の境界において、接線方向には引張応力、径方向には圧縮応力が作用する。熱歪みエネルギーは、 $r=R$ (境界) から $r=2R$ の範囲に7/8が集中する。

(3) 950℃到達時において、少なくとも100 μ m以上のイナーテ組織の周辺にクラックが生成すると推算される。このクラック生成が始まる臨界イナーテ径は、コークス強度DI¹⁵⁰₁₅に悪影響を及ぼし始める臨界イナーテ径1.5mm程度に比べて、1桁小さい。

(4) 100 μ m～1.5mm程度のイナーテ組織周辺には乾留過程でクラックが生成するものの、そのクラックがドラム試験機内の落下衝撃によって進展する確率は低い。そのため、約1.5mm未満のイナーテ組織はコークス強度DI¹⁵⁰₁₅への悪影響が小さいと考えられる。

文 献

- 1) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 2) M.Mihashi, M.Soejima, A.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.
- 3) T.Ogata, K.Ueoka, Y.Morozumi, H.Aoki, T.Miura, K.Uebo and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 171.
- 4) Y.Kubota, S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 833.
- 5) M.Nishimura and S.Asada: *Coke Circ.*, **43** (1994), 133.
- 6) H.N.M. Dormans, F.J. Huntjens and D.W. van Krevelen: *Fuel*, **35** (1956), 321.
- 7) H.L.Retcofsky and D.L.Vanderhart: *Fuel*, **57** (1978), 421.
- 8) R.Loison, P.Foch and A.Boyer: *Coke: Quality and Production*, Butterworths, London, (1989), 115.
- 9) D.W.Van Krevelen: *Coal Typology - Chemistry - Physics - Constitution*, Elsevier, Amsterdam (1961), 265.
- 10) K.Fukada, T.Yamamoto, I.Shimoyama, T.Anyashiki, H.Fujimoto and H.Sumii: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 438.
- 11) N.S.Gryaznov, Y.A.Nechaev and A.I.Zolotukhin: *Coke Chem.USSR*, **2** (1972), 20.
- 12) M.Sakai, R.Nishimura, M.Nishimura and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 164.
- 13) J.Patrick and H.C.Wilkinson: *Coke Oven Managers' Year-book*, (1977), 245.
- 14) K.Ueoka, T.Ogata, Y.Matsushita, H.Aoki, T.Miura, K.Fukada and K.Matsudaira: *J. Jpn. Inst. Energy*, **87** (2008), 455.
- 15) 佐藤千之助, 車田亮, 川又光久, 工藤裕, 塩田哲夫: 茨城大学工学部研究集報, **35**, 水戸, (1987), 133.
- 16) 佐藤千之助, 車田亮: 日本機械学会日立地方講演会論文集, **808**, 東京, (1980), 203.
- 17) C.R.Barrett, W.D.Nix, A.S.Tetelman 著, 岡村弘之, 井形直弘, 堂山昌男 訳: 材料科学2, 培風館, 東京, (1980), 98.
- 18) R.W.Davidge and T.J.Green: *J. Mater. Sci.*, **3** (1968), 629.
- 19) K.Fukada, I.Shimoyama, T.Anyashiki, H.Fujimoto, T.Yamamoto and H.Sumii: *Proc. Coal Sci. conf. Jpn.*, **44** (2007), 128.