

コークスのCO₂との反応性と反応後強度の評価

川上 正博*・村山 賢悟*²・柴田 将寛*²・竹中 俊英*・戸田 裕之*

Reactivity of Coke with CO₂ and Evaluation of Strength after Reaction

Masahiro KAWAKAMI, Kengo MURAYAMA, Masahiro SHIBATA, Toshihide TAKENAKA and Hiroyuki TODA

Synopsis : For the investigation on coke degradation in the blast furnace, reactivity of coke with CO₂, the morphological change after reaction and the change in its strength were examined. Five kinds of cokes were used. They were machined in the spherical form of 20 mm ϕ and reacted with pure CO₂ at 1073 to 1673K. After the reaction, the specimen were visually observed and the porosity distribution was estimated. Further, they were pressed by universal test machine to estimate the strength after reaction.

The reaction mode changed at 1373K. At lower temperature, the reaction proceeded homogeneously throughout the specimen, while restricted near the surface at higher temperature. The porosity was almost uniform at lower temperature, but increased near the surface at higher temperature. The tensile strength was estimated indirectly from the results of compression test. The tensile strength was 0.85 to 1.77 MPa before the reaction. It decreased to 0.51 MPa after 50% reaction at 1273K. At 1573K, however, the strength did not decrease so much for the blast furnace coke and highly reactive coke. The strength of formed coke increased after 25% reaction. These changes in strength at 1573K can be attributed to the reaction mode where the reaction did not proceed to the core of specimen, and the crystallization proceeded in the core at higher temperature. The fracture energy, which might show the strength of matrix, decreased by the reaction in all cases.

Key words: reaction mode; two temperature range; porosity distribution; spherical specimen; homogeneous reaction; unreacted core; compression test; maximum load; tensile strength; fracture energy.

1. 緒言

高炉の安定操業の阻害要因として、コークスの劣化による粉生成が考えられる。その生成場所は炉下部から羽口前面の間と考えられている¹⁾。この間、コークスはCO₂と反応しており、粉発生を考えると、コークスのCO₂との反応性と反応後強度が重要な因子となると考えられる。CO₂との反応性については古くから多くの研究がある。小林と大森は、化学反応律速となる条件下に実験を行い、反応速度パラメータを決定し従来の報告値と比較検討を行っている²⁾。柏谷と石井はコークスの結晶化度の反応速度への影響を明らかにしている³⁾。さらに、柏谷らはガス化反応に及ぼす鉄触媒の効果を明らかにしている⁴⁾。しかし、これらの報告では反応後のコークスの形態変化には言及していない。劣化挙動については、高炉内および高炉内をシミュレートした条件下での劣化等多くの報告があるが⁵⁻¹⁵⁾、これらはいずれも粉の発生量などを問題にしており、物理的強度劣化を明確にしたものは少ない。一方、コークスの強度評価に通常用いられる冷間強度DI、反応後強度CSRは管理指標であって、それらの物理的意味は必ずしも明らかではない。コークスの物理的強度の評価は円柱状^{16,17,19)}や球状¹⁷⁾あるいは円盤状¹⁸⁾試片の圧壊試験から間接的に引っ張り強度を求める方法が試みられている。また、これらの方

法では得られた結果のばらつきが大きいことから、引っ張り試験片状にコークスを製造し、引っ張り強度を求めた研究もある²⁰⁾。しかし、CO₂との反応後の強度を求めたものは上条らのもの¹⁸⁾のみであり、十分に明らかにされたとは言えない。

本研究では、DI, CSR, CRI既知のコークスを用い1072~1673Kの温度範囲において純CO₂との反応速度と反応に伴う微細構造の変化を調べた。また、低温域と高温域で一定の反応率まで反応させた試片につき、圧縮試験を行い、反応に伴う強度の変化を調べた。

2. 実験方法

2.1 実験試料

使用したコークスは5種類である。それらの管理指標はTable 1に示した。No. 1からNo. 3は通常の高炉用コークスで、反応性の評価にのみ用いたもので、ほぼ同質である。No. 4は高反応性コークス、No. 5は成形コークスである。コークスには深い亀裂が多く見られたが、できるだけそれらを避け、なるべく均質と見られる部分を乾式ダイヤモンドカッターで約20 mm角の立方体に切り出した。それを直径20.0~20.5 mmの球形にグラインダーで加工した。なお、各コークスを粉碎し、空气中1273Kで恒量になるまで加熱

平成12年9月11日受付 平成12年11月13日受理 (Received on Sep. 11, 2000; Accepted on Nov. 13, 2000)

* 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Aza-Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441-8580)

* 2 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology)

Table 1. DI, CRI, CSR and ash content of coke specimen.

| Kind | Ash (mass%) | DI | CRI | CSR |
|------|-------------|------|------|------|
| No.1 | 11.6 | 85.5 | 24.9 | 62.4 |
| No.2 | 13.0 | 85.1 | 26.7 | 59.5 |
| No.3 | 11.5 | 86.4 | 26.1 | 60.4 |
| No.4 | 12.6 | 84.2 | 30.3 | 57.6 |
| No.5 | 9.9 | 84.5 | 34.2 | 55.8 |

し、残渣より灰分率を求め、Table 1に示した。強度評価に用いたのはNo. 2, No. 4, No. 5であり、番号が大きいほどCRIが大きく、高反応性のものである。

2.2 実験装置

反応性評価には通常の熱天秤を用いた。加熱炉はSiCを発熱体とする抵抗炉で、約1800Kまで加熱可能である。反応管はムライト製で、内径50mm、長さ1000mmのものを用いた。N₂あるいはCO₂は無処理のまま流量計を通し、反応管底部より導入した。反応管の下半分には直径8mmのアルミナボールを充填し、ガスを予熱した。熱電対を炉底部より挿入し、試料の直下8mmの温度を測定し、実験温度とした。試料は試料ホルダーに入れて反応管上部より吊した。試料重量は電子天秤により測定した。電子天秤はRC-232Cでパソコンに接続し、自動計測を行った。試料ホルダーは白金線で作ったが、COガスで脆化するので、高純度アルミナ(SSA-S)の絶縁管で被覆し、繋ぎ目は耐熱性無機接着剤で覆った。

圧縮試験に用いた試験機はインストロン型万能試験機で、最大荷重1トンのものである。

2.3 実験操作

初期重量を測定した試料を熱天秤にセットし、反応管内にN₂ガスを8.33×10⁻⁵ m³/s (STP)の流量で流しながら所定温度まで加熱した。所定温度に到達したら、反応ガスのCO₂と同じ流量でN₂ガスを流し、天秤の浮力補正を行った。その後、ガスをCO₂に切り替え反応を開始した。反応中は連続的に重量を測定記録した。所定量だけ反応させた後、再びN₂ガスを流し、冷却した。炉内温度が700K以下になってから、試料を取り出した。取り出した試料は外観を観察し、必要に応じて写真撮影を行った。一部の試料は半裁し、断面を光学顕微鏡またはSEMで観察した。また、後述の方法で見かけ密度分布および気孔率分布の測定を行った。

圧縮試験では、一定変位速度の条件で圧縮し、荷重と変位を記録した。試料は圧子と基盤の間で圧縮されるが、破壊した破片が飛び散らないように圧子の外側にはカバーを付けた。破壊が起こっても構わず、圧子と基盤間の間隔が5mmになるまで圧縮を続けた。この試験は反応前、1273Kおよび1573Kにおいて反応率25%および50%のものについて行った。

2.4 反応速度の算出

CO₂ガスとの反応率X(%)は次式より求めた。

$$X = \{(W_0 - W_t) / W_c\} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

ここに、W₀, W_tは昇温完了時および反応時間tにおける試料重量であり、W_cはW₀から灰分を差し引いて求めた初期炭素量である。反応速度k (1/s)は反応率を時間に対してプロットした時のグラフの傾き、dX/dt,より求めた。

2.5 嵩密度および気孔率の求め方

嵩密度および気孔率の測定は、JIS Z2505に準拠した水を用いた簡便法により行った。多孔体試料を熱湯中で十分煮沸すると、気孔内の空気はすべて追い出され、気孔は水で充満されると考えられる。そこで、煮沸後取り出した試料の表面を覆っている水を吸水紙で吸い取り、ちょうど気孔にのみ水が充満している状態とする。この時の重量を測定し、W₁とする。その後、これをガラスシリンダー中に満たされた蒸留水の中に沈め、シリンダー内の蒸留水の水位の上昇分より、水の充満した状態の体積V₁を求める。次いで、試料を取り出し、恒量になるまで加熱乾燥する。その時の重量を測定し、W₂とする。嵩密度ρ (g/cm³)は

$$\rho = W_2 / V_1 \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。気孔体積はW₁-W₂から求められるので、気孔率ε (%)は

$$\epsilon = (W_1 - W_2) / (\rho_w \cdot V_1) \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。ここに、ρ_wは水の密度である。

3. 実験結果および考察

3.1 反応性の評価

3.1.1 反応速度に及ぼすCO₂ガス流量の影響

高温ではガス側境膜内の拡散律速ということも考えられるので、最高実験温度の1673Kにおいてガス流量を変えた実験を行った。ガス流量は3.33×10⁻⁵, 6.67×10⁻⁵, 1.33×10⁻⁴ m³/s (STP)とした。しかし、1673Kにおいてもガス流量の影響は認められなかった。以後、ガス流量は、1373K以上の実験では1.33×10⁻⁴ m³/s (STP), 1273K以下では6.67×10⁻⁵ m³/s (STP)とした。

3.1.2 反応速度に及ぼす温度と炭種の影響

No. 2コークスを用いた実験の重量減少の例をFig. 1に示す。いずれの温度でも、重量は時間と共にほぼ直線的に減少している。このデータを(1)式にしたがって処理し反応率Xを求めたところ、時間に対して直線的に変化した。このことはすべての試料に当てはまった。その直線の傾きより反応速度を算出した。

No. 1からNo. 3のコークスにつき、反応速度の温度依存性をアウレニウスプロットの形にまとめたのがFig. 2である。同一温度におけるプロットは複数回の測定がある場合にはその平均値である。いずれの炭種においても、1373K

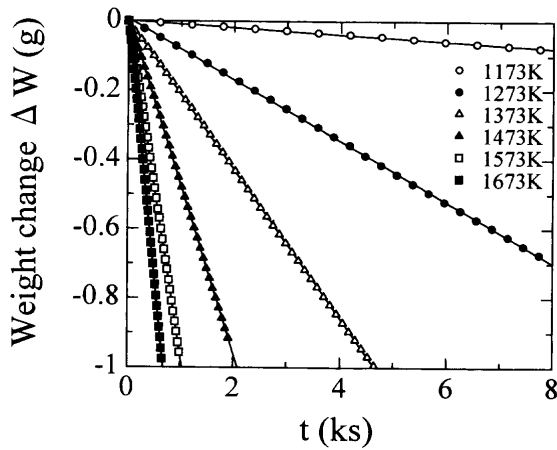


Fig. 1. Weight change at different temperature.

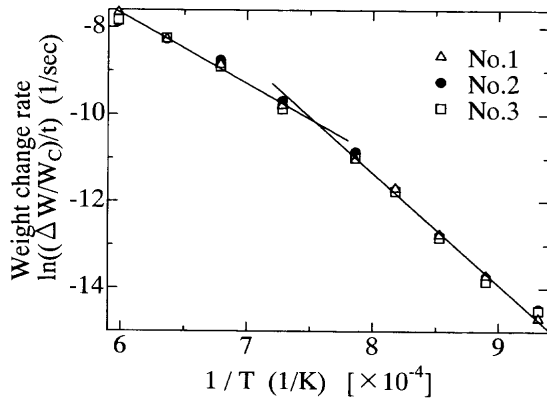


Fig. 2. Arrhenius plot of reaction rate constant with No. 1 to No. 3 cokes.

を境に2本の直線で表されることがわかる。低温側、高温側共に No. 1~No. 3 の試料間の違いはほとんど認められない。No. 2, No. 4, No. 5 についてのアウレニウスプロットを Fig. 3 に示す。この図も 1373K を境に2本の直線で表されている。低温域では CRI の大きいものほど反応速度が大きい、高温域ではその傾向が逆転している。これらの直線の傾きより、見かけの活性化エネルギーを求め、Table 2 に示した。No. 1 と No. 3 のコークスでは、ほぼ一定の見かけの活性化エネルギーが得られたと考えられる。また、CRI の大きな No. 4, No. 5 と比較すると、いずれの温度域でも、前者の方が活性化エネルギーは大きくなっている。

3.1.3 CRI との比較

CRI は粒度 20±1 mm のコークス 200 g を 1100°C で 8.33×10⁻⁵ m³/s (STP) の CO₂ 気流中で 2 時間反応させた後の重量減少率である。したがって、本実験の 1373K の実験条件とほぼ対応している。本実験で求めた反応速度より 2 時間の反応率を計算すると、No. 1 コークスで 40.4%, No. 2 コークスで 44.6%, No. 3 コークスで 37.1% となった。これは Table 1 に示した CRI と比べ、かなり大きな値である。本実験では 1 個のコークス (約 4g) に対し 1.33×10⁻⁴ m³/s (STP) の CO₂ を供給したが、CRI の操作では 200 g のコークスに対し

Table 2. The apparent activation energy for the reaction with CO₂.

| Kind | Low temp | High temp |
|------|--------------|--------------|
| No.1 | 204.1 kJ/mol | 133.7 kJ/mol |
| No.2 | 203.6 kJ/mol | 114 kJ/mol |
| No.3 | 198.6 kJ/mol | 130.4 kJ/mol |
| No.4 | 189.7 kJ/mol | 119.3 kJ/mol |
| No.5 | 167.9 kJ/mol | 96.5 kJ/mol |

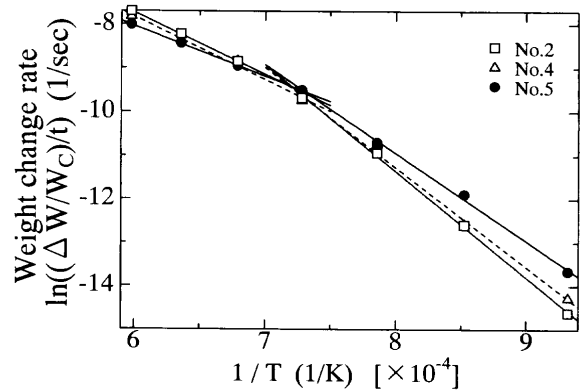


Fig. 3. Arrhenius plot of reaction rate constant with No. 2, No. 4 and No. 5 cokes.

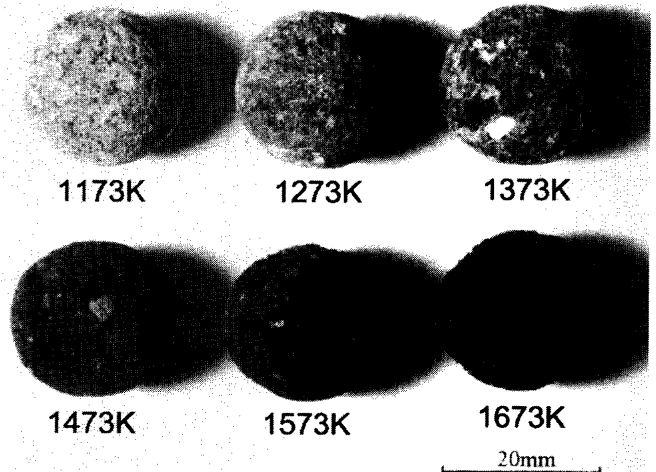


Fig. 4. Appearance of No. 1 coke after 50% reaction at different temperature.

8.33×10⁻⁵ m³/s (STP) の CO₂ しか供給していない。したがって、CO₂ の供給不足のために小さな値となったと考えられる。また、1373K での反応速度のばらつきは他の温度と比較して大きかったこと、Fig. 3 に示されるように、この温度における反応速度の差が小さいこと等から、CRI の測定条件には検討の余地があると考えられる。

3.1.4 CO₂ との反応後の観察結果

(1) 表面の外観

No. 1 コークスを各温度で反応率 50% まで反応させた後の外観写真を Fig. 4 に示す。1373K 以下の温度では、表面は薄い灰褐色をしており、灰分が表面を覆っている様子が窺える。これに対し、1473K 以上の温度では、一部灰分粒子の残存も見られるが、全体的に表面は真っ黒であった。このように反応速度と同様に、外観においても 1373K を境

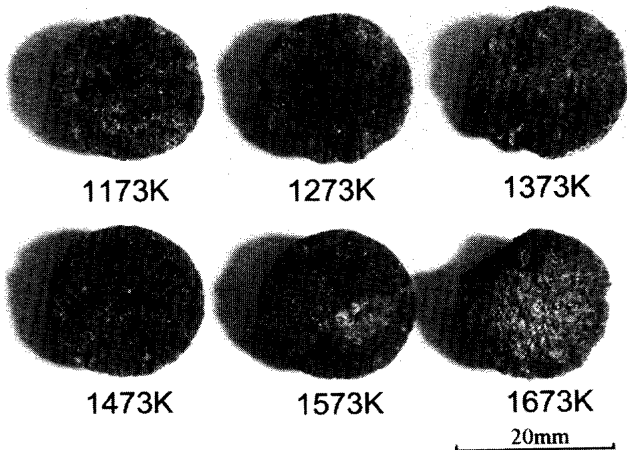


Fig. 5. Cross section of No. 1 coke after 25% reaction at different temperature.

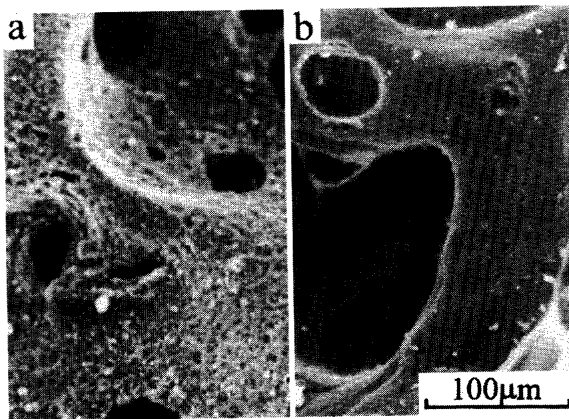


Fig. 6. SEM image of cross section of No. 1 coke after 25% reaction at 1573K: a) near surface of specimen, b) core part of specimen.

に明確な違いが現れた。これはN₂気流中での加熱でも見られたような灰分と炭素との直接反応が起こったためと考えられる。したがって、1473K以上の温度における重量減少量の中には灰分との反応分も含まれると考えられる。

(2) 断面の様子

No. 1 コークスを各温度で反応率25%まで反応させた後の断面写真をFig. 5に示す。1573および1673Kで反応させた試料では、中心部は緻密であり、未反応核が残った。表面付近には比較的色の黒い反応層が見られた。しかし、それ以下の温度では明確な反応層は見られなかった。

(3) 気孔表面の電顕観察

1573Kで25%反応させたNo. 1コークスの気孔表面SEM写真をFig. 6に示す。a)は表面近傍の気孔表面であり、微細な凹凸が一面に見らる。これはCO₂との反応の痕跡と考えられる。一方、b)は中心付近の気孔表面であり、比較的平坦でCO₂との反応はなかったものと考えられる。1173Kで25%反応させたNo. 1コークスの中心部の気孔表面のSEM写真をFig. 7に示す。微細な孔がまばらに見られ、Fig. 6のa)とb)の中間の様相を呈していた。この試料の表

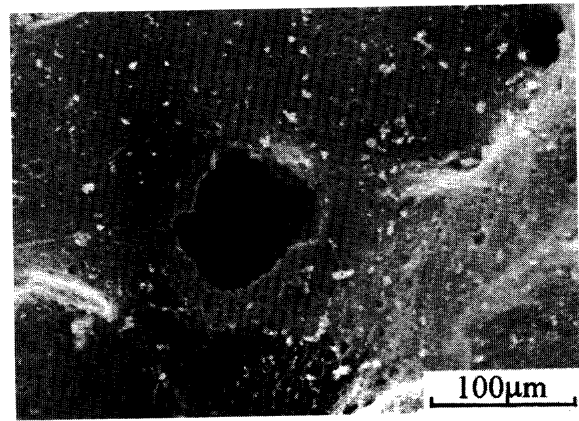


Fig. 7. SEM image of cross section of No. 1 coke after 25% reaction at 1173K.

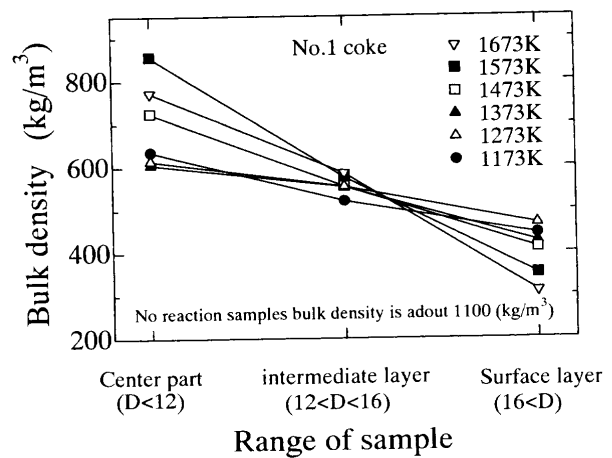


Fig. 8. Distribution of bulk density in radial direction of specimen.

面付近の気孔表面もほぼ同様の様相を呈しており、反応は表面と中心で同じように起こっていたと考えられる。

3・1・5 反応後試料の見かけ密度および気孔率の分布

(1) 見かけ密度分布

反応率50%まで反応させた試料につき見かけ密度分布を求めた。反応後の試料全体の見かけ密度を求めた後、直径を16mmまで削り、同様の操作で見かけ密度を求めた。全体の値との差し引きで直径16mmと表面の間の表面層の見かけ密度を求めた。さらに、直径12mmまで削り、同様に中間層および中心部の見かけ密度を求めた。その結果をFig. 8に示す。なお、反応前の見かけ密度は平均で0.98 kg/m³であった。いずれの温度でも、中心部の見かけ密度が大きく、表面に向かって減少する傾向であったが、その傾向は高温で反応させたものほど顕著であった。ただし、1673Kで反応させたものは中心部の値が1573Kで反応させたものより小さかった。これは、中心部での灰分との反応量が多かったためと考えられる。

(2) 気孔率分布

見かけ密度の分布と同様の方法で気孔率分布を求めた。その結果をFig. 9に示す。1373K以下の温度では表面層の

気孔率が多少高い傾向であったが、ほぼ70~75%で一定と見せた。しかし、1473K以上の温度では、中心から表面に向かって気孔率は直線的に上昇した。中心部の気孔率は55~60%であったが、表面層では85%以上にもなった。反応に伴うコークス粒内の変質については、西ら¹⁷⁾および上条ら¹⁸⁾によっても報告されているが、彼らは粉の発生率等により評価している。最近、柏谷と石井²¹⁾は反応後のコークスを薄片とし、色素を含浸させて画像処理により気孔率の分布を求める方法を提案しているが、多くのデータを出すには至っていない。

3.2 圧縮試験

3.2.1 荷重変位曲線

各条件における代表的な荷重変位曲線をFig.10に示す。曲線はマイクロクラックの発生と思われる鋸歯状の凹凸を示しながら上昇し、最高点に達したところで大きく破壊し、荷重がゼロに戻った。反応前の試料と1273Kの試料では、荷重はほぼ原点から変位と共に増加したが、1573Kの試料では、ある変位を過ぎて荷重の増加が始まった。これは表面に多孔質の反応層ができているためで、反応層にはほとんど強度のないことがわかる。この図より、評価因子として、(1)破壊前の最大荷重、(2)間接的引っ張り強度、(3)

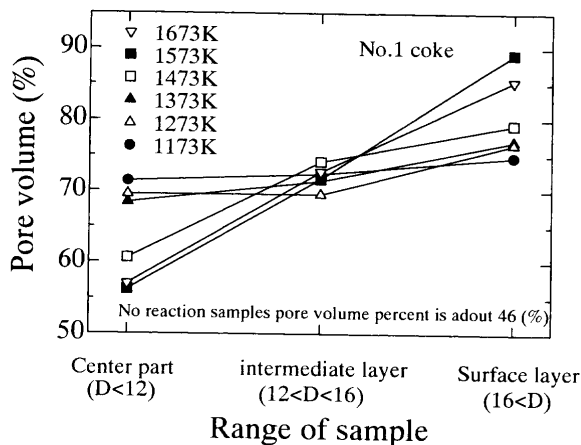


Fig. 9. Distribution of porosity in radial direction of specimen.

曲線で囲まれる面積である破壊エネルギーを考えた。いずれの因子も非常にバラツキが大きいので、ワイブルプロットを行った。その直線の傾きであるワイブル係数によりバラツキの程度を評価し、最適の評価因子とすることを試みた。なお、ワイブル統計としては平均ランク法によった²²⁾。

3.2.2 最大荷重
Fig.11に最大荷重 P_{max} のワイブルプロットを示す。各条件における P_{max} のワイブル係数および期待値と分散をTable 3に示す。ワイブル係数は値が大きいほどバラツキが少ないことを意味するが、未反応および1573K、反応率

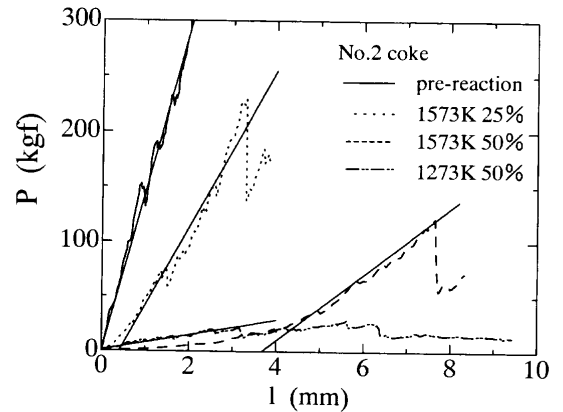


Fig. 10. Load-displacement curve of compression test.

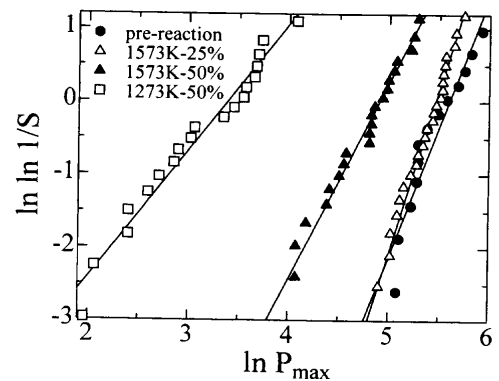


Fig. 11. Weibull plot of the maximum load with No. 2 coke.

Table 3. Summary of results of compression test: expectation, standard deviation and Weibull coefficient for the maximum load, tensile strength and fraction energy.

| Pmax | No.2 | | | | No.4 | | No.5 | |
|--------------------------|--------------|------------|------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| | pre-reaction | 1573K, 25% | 1573K, 50% | 1273K, 50% | pre-reaction | 1573K, 25% | pre-reaction | 1573K, 25% |
| Expectation (kgf) | 269.1 | 214.5 | 119.4 | 26.4 | 176.5 | 160.5 | 364.8 | 404.9 |
| Standard deviation (kgf) | 78.8 | 53.0 | 47.6 | 15.7 | 44.1 | 42.9 | 93.4 | 98.0 |
| Weibull coefficient | 3.81 | 4.60 | 2.71 | 1.73 | 4.54 | 3.21 | 4.42 | 4.71 |
| tensile strength | pre-reaction | 1573K, 25% | 1573K, 50% | 1273K, 50% | pre-reaction | 1573K, 25% | pre-reaction | 1573K, 25% |
| Expectation (MPa) | 1.18 | 1.20 | 0.84 | 0.51 | 0.85 | 0.92 | 1.77 | 2.48 |
| Standard deviation (MPa) | 0.37 | 0.30 | 0.34 | 0.30 | 0.21 | 0.34 | 0.45 | 0.60 |
| Weibull coefficient | 3.56 | 4.60 | 2.71 | 1.73 | 4.54 | 2.92 | 4.42 | 4.71 |
| fracture energy | pre-reaction | 1573K, 25% | 1573K, 50% | 1273K, 50% | pre-reaction | 1573K, 25% | pre-reaction | 1573K, 25% |
| Expectation (Nm) | - | 9.12 | 4.88 | 1.73 | - | 6.97 | - | 7.72 |
| Standard deviation (Nm) | - | 2.01 | 1.92 | 0.81 | - | 2.26 | - | 2.29 |
| Weibull coefficient | - | 5.23 | 2.75 | 2.26 | - | 3.41 | - | 3.77 |

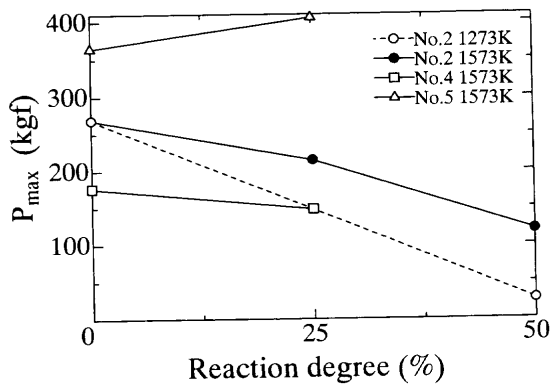


Fig. 12. Change in maximum load with reaction degree.

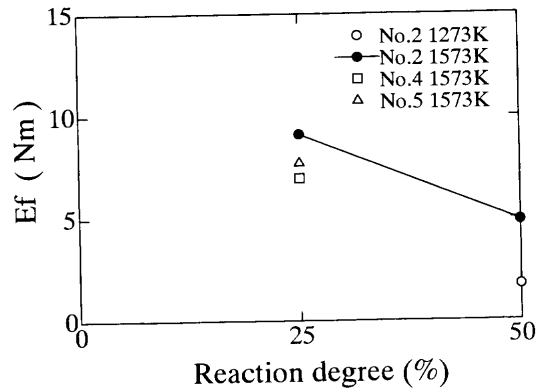


Fig. 14. Change in fracture energy with reaction degree.

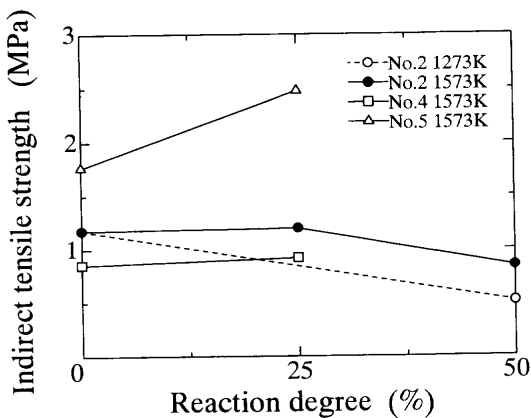


Fig. 13. Change in tensile strength with reaction degree.

25%の試料では約4であった。この値はエンジニアリングセラミックス(SiC)の値とほぼ同じであり²³⁾、期待値の信頼性はほぼ満足できるものと考えられる。Fig.12にP_{max}の反応率による変化を示す。No. 2とNo. 4コークスでは、反応の進行に伴い、P_{max}は低下する傾向があった。No. 5コークスでは、反応率25%で、むしろ上昇した。また、低温で反応させたものの方がバラツキも大きく、強度低下は著しく、期待値も未反応のもの10分の1まで低下した。

3.2.3 間接的引っ張り強度

対向集中荷重を受ける球の中心における応力σ (MPa)は

$$\sigma \cong 0.62P/(\pi a^2) \times 9806650 \dots \dots \dots (4)$$

で与えられる²⁴⁾。ここに、Pは荷重(kgf)、aは球の半径(mm)である。Pに最大荷重をとって計算したσを間接的引っ張り強度とした。なお、1573Kの試料では、荷重のかからない表面層があるため、荷重-変位曲線を荷重ゼロに外挿した変位の2分の1を表面層厚さとして球の半径を補正した。得られた間接的引っ張り強度のワイブル係数、期待値と分散をTable 3に示す。ワイブル係数は、No. 2コークスの反応率50%およびNo. 4コークスの反応率25%を除き、ほぼ4という値であった。各コークスの反応による強度変化をFig.13に示す。No. 2コークスの反応率50%では

多少下がるものの、No. 2およびNo. 4コークスでは反応率25%までは強度は変わらなかった。また、No. 5コークスでは反応後強度は上がった。これは1573Kでは反応は表面近傍で起こり、内部は高温に保持されたことにより結晶化が促進し³⁾、強度が増したためと考えられる。コークス間で比較すると、高反応性コークスのNo. 4は通常コークスのNo. 2より強度は低い、成形コークスのNo. 5は反応性が高いにも拘わらず、強度も高いことがわかった。反応前の間接的引っ張り強度のデータは文献¹⁶⁻¹⁹⁾に報告されている。それらは1~10 MPaにあり、本実験結果もその範囲内であった。ただし、本実験結果は多少小さ目であったが、本報告の(4)式の係数が八嶋と橋本の用いた平松の式²⁵⁾の0.7より小さかったことも一因と考えられる。上条ら¹⁸⁾は間接的引っ張り強度が反応率により低下し、Knudsen型の式に乗ることを示したが、彼らのデータは1173Kと低温でのデータである。本研究での1273Kのデータを彼らのデータと比較すると、前者の方が反応前強度は1.18 MPaと小さいにも拘わらず、反応率50%では0.51MPaと大き目であった。なお、低温では反応により強度が低下するが、高温ではあまり低下しないことは西ら⁷⁾によっても示されている。

3.2.4 破壊エネルギーEf

コークス中には多くのクラックがあるため、引っ張り強度はばらつきが大きいと考えられる。一方、一度割れたものにさらに荷重を加えて破壊し、それを繰り返すことにより、そのエネルギーを求めれば、生地の強さが反映され、ばらつきが小さくなるのではないかと考えた。ただし、未反応試料では、荷重が途中で装置限界の1トンを超えてしまったので、破壊エネルギーは求められなかった。反応後の試料のワイブル係数、期待値および分散をTable 3に示す。ワイブル係数は1573K、反応率25%の試料では5.23と最大であったが、その他はあまり大きくなかった。期待値もこの試料がいちばん大きく、9.12 Nmであった。Efの反応率による変化をFig.14に示す。反応前の値はスケールアウトしていると考えられるので、いずれのコークスでも反

応率と共にEfは低下した。また、温度は1273Kの方が低下が顕著であった。

ワイブル係数は最大荷重、引っ張り強度と比べ必ずしも大きいとは言えなかった。当初の期待はかなえられなかった。しかし、反応により強度が低下することはこの評価因子が顕著に示していると考えられる。

4. 結言

反応形態は1373Kを境に異なった。低温側では試料全体で反応が進行するが、高温側では表面に反応層を形成し、中心部では未反応核が残った。すなわち、低温側では、完全に化学反応律速であるが、高温側では、気孔内拡散の寄与も無視できないことがわかった。1373K以上の温度では灰分との反応が起こり、そのための劣化が無視できなかった。見かけの活性化エネルギーは低温側で167~204 kJ/mol、高温側で96.5~134 kJ/molと高温側の方が小さな値であった。CRIの大きな高反応性と考えられるコークスでは、高温側低温側共に、見かけの活性化エネルギーは小さかった。なお、1373K、2時間の反応量とCRIを比較したところ、後者は前者の6割程度であった。

反応前後のコークス強度の評価因子として、(1)破壊前の最大荷重、(2)引っ張り強度、(3)破壊エネルギーの三つをワイブル分布をとることにより比較検討した。ばらつきの指標であるワイブル係数は最大で5程度であり、いずれの因子にも有意な差は認められなかった。引っ張り強度は、反応前で0.85~1.8 MPaであった。1273Kでは、反応率50%で1.18 MPaから0.51 MPaまで低下したが、1573Kでは反応率25%までは強度低下は見られなかった。むしろ、成形コークスでは強度は増加した。破壊エネルギーは生地力の強さの指標と考えられるが、いずれのコークスにおいても、反応により低下した。

本実験に使用したコークスは新日本製鐵(株)より提供

を受けた。また、本研究の一部は、日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成資金により行われた。ここに記して、謝意を表す。

文 献

- 1) H.Haraguchi, T.Nishi, Y.Miura, M.Ushikubo and T.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2216.
- 2) S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1081.
- 3) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 4) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
- 5) K.Takatani and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 189.
- 6) H.Shimizu, K.Sato, M.Kojima, Y.Aminaga, F.Nakamura and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 195.
- 7) T.Nishi, H.Haraguchi and Y.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 8) Y.Iwanaga and K.Takatani: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 624.
- 9) M.Kojima, A.Koike, H.Shibatomi, M.Ohnishi, A.Ogawa, T.Yokoi and Y.Iwanaga: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 2.
- 10) Y.Kishimoto, K.Ishii, T.Sumigama, M.Sakurai and S.Itagaki: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 6.
- 11) K.Takeda, K.Igawa, S.Taguchi, M.Kiguchi, Y.Senoo and S.Tamura: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 10.
- 12) K.Nozaawa, K.Miyagawa, R.Ono, T.Kamijo and M.Shimizu: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 961.
- 13) K.Yamaguchi, T.Uno, T.Yamamoto, H.Ueno, N.Kon-no and S.Matsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 641.
- 14) K.Takeda: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 793.
- 15) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 578.
- 16) T.Miyagawa and I.Fujishima: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **54** (1975), 983.
- 17) 八嶋三郎, 橋本 等: 私信, (1985).
- 18) T.Kamijo, H.Iwakiri, J.Kiguchi, T.Yabata, H.Tanaka and M.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2012.
- 19) K.Igawa, S.Kasaoka and H.Ohshima: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1093.
- 20) J.Fukai, T.Hashida, K.Suzuki, T.Miura and S.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2209.
- 21) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 22.
- 22) 松尾陽太郎: JME材料科学 セラミックスの寿命と破壊ーワイブル統計の利用ー, 内田老鶴圃, 東京, (1989), 32.
- 23) N.Lissart and J.Lamon: *J. Mater. Sci.*, **32** (1997), 6107.
- 24) 中原一郎: 応用弾性学, 実教出版, 東京, (1977), 163.
- 25) Y.Hiramatsu, Y.Oka and H.Kiyama: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **81** (1965), 1024.