

コークスの表面破壊強度への欠陥の影響

有馬 孝*

The Effect of Defects on Surface-breakage Strength of Coke

Takashi ARIMA

Synopsis : Single coals were carbonized at different bulk densities in a pilot coke oven. DI_{15}^{150} , micro-strength indices and porosities of cokes were measured and polished coke samples were observed under a low magnification microscope. It is shown that the strength of coke matrix does not depend on the rank of parent coal and that the surface-breakage strength of coke is determined by defects such as non-adhesion grain boundaries and connected pores. The formation mechanism of these defects are discussed.

Key words : coke strength; porosity; defect; dilatation.

1. 緒言

高炉用コークスの品質として最も重要視されているのは強度である。現在、我国の高炉用コークスの強度管理には、ドラム150回転後の15mm以上の百分率で表す DI_{15}^{150} などの回転強度指数が用いられている。従来、これらの指数はほぼ表面破壊強度あるいは摩耗強度を表していると思われてきた。

DI_{15}^{150} は石炭化度と粘結性により支配されていると考えられ、この二つのパラメーターによる DI_{15}^{150} 推定技術が検討されてきた。その結果、現在おおまかな強度レベルは推定可能であるが、石炭配合の個々のケースについて必ずしも十分な精度でコークス強度を予測できる技術が確立されているとはいえない。

その原因は、検討内容が石炭化度と粘結性のパラメーター選定に関するものが多く、コークス強度を支配するコークスの構造や物性あるいはそれらが形成される乾留機構などのコークス強度そのものの基礎検討が十分でなかったことにある。

西岡らは、石炭の特性からコークスの特性を介してコークス強度を推定する方法を開発している¹⁾。すなわち、石炭の石炭化度からコークスのマイクロストレングス指数MSIを、また、石炭の膨脹性からコークスの気孔率を推定し、MSIと気孔率とからコークス強度指数 DI_{15}^{30} を推定する方法を提案している。

これは従来の石炭の特性を直接コークス強度に結びつける方法とは一線を画すものである。しかし、 DI_{15}^{30} は体積破壊の影響を受けており²⁾、気孔だけでなく亀裂も考慮することが必要である。また、多孔材料の強度理論を適用して

気孔率によりコークス強度が支配されているとしている点については、コークスの場合気孔率が50%前後と高く、気孔率が変化する際に気孔の寸法や形状が変化して強度が変化していないか検討の余地がある。

そこで、コークス強度を考えるに当たって二つの視点を導入した。第一は表面破壊と体積破壊を分離すること、第二はコークスの表面破壊の原因となる欠陥は何かということである。

第一の表面破壊と体積破壊の分離は、 DI_{15}^{150} は表面破壊の影響を強く受けているが、体積破壊の影響も含んでおり、両者を分離して評価する必要があるということである。すなわち、この指数の測定において発生する15mm以下の粉コークスの大部分は表面破壊により生じたものであるが、一部は体積破壊による生成粉である。ドラム試験の供試コークスの平均粒度は50~60mmであり、ドラム試験で発生する粉コークスのうち、6mm以下は表面破壊生成物で6mm以上は体積破壊生成物とみなせるが、15%前後発生する15mm以下の粉コークスのうち、体積破壊により発生した6~15mmのものが1~5%程度含まれている²⁾。かつ、体積破壊生成粉の割合は一定ではなく、原料石炭や乾留条件により変化する。

第二のコークスの破壊の原因となる欠陥の問題については従来議論されることが少なかった。コークスは脆性破壊を起すと考えられているので当然欠陥が問題となると考えられるが、むしろ μm オーダーの寸法の光学的異方性組織、あるいはnmオーダーの黒鉛結晶構造が主として議論され、欠陥よりも基質の物性に目が向けられてきた。

このように考えられるようになった原因は、石炭化度の低い石炭を使用すると粘結性は十分高い場合でも DI_{15}^{150} あ

るいはDI₁₅⁵⁰が低下することの解釈にある。これらの指数は表面破壊強度と考えられていたので、コークスの亀裂増加がその低下の原因とはみなされなかった。また、粘結性がある程度以上であれば粘結性支配領域となることから³⁾、コークス中の欠陥については検討されることがなかった。そして低石炭化度炭からのコークスは光学的異方性組織が発達せず、また、黒鉛化度が低いという特徴があるため、これらにより基質強度が低いためドラム強度指数が低いと理解されるようになった。

一方で、多孔質物質の強度理論を適用し、気孔率とコークス強度を関係づけようとする研究も行われるようになってきた。この場合、低石炭化度炭からのコークスの強度が低いのは、低石炭化度炭はコークス収率が低く石炭嵩密度を一定とすると単位体積内に生成するコークス量が少ないため気孔率が高くなるからであると解釈される。しかし、コークスの場合、一般に強度の気孔率依存性が大きく、そのため気孔率0に外挿した強度の値が非常に大きくなる場合が多い。気孔率の変化に伴って気孔の寸法や形状の変化も起こっている可能性がある。

現在のコークス強度に関する考え方をまとめると、弱粘結炭以上の粘結性の高い石炭を使用してコークスを製造した場合、石炭粒子は十分接着しており、またコークスの気孔の寸法や形状に大きな差異はなく、コークスのドラム強度指数はコークスの基質強度と気孔率により支配されているということになる。

しかし、コークス中の欠陥について実際に検討された例はほとんどない。コークスは平均粒度1mm前後、最大粒径10~20mm程度の石炭から製造されており、石炭粒径程度の寸法の気孔が存在しており欠陥として作用している可能性は十分ある。このような拡大鏡レベルの構造に対して、従来専ら高倍率の顕微鏡でコークスを観察してきたためこのような寸法の欠陥の存在が議論されたことは少ない。

そこで、種々のコークスの表面破壊強度を測定するとともに、基質強度の測定と低倍率の顕微鏡観察を行い、コークスの表面破壊の原因となる欠陥とその生成機構について検討した。

2. 実験方法

コークスはいわゆる脆性破壊を起すと考えられている。脆性体の強度に関して、例えば、長さ2cの亀裂が存在する場合の、平面応力状態におけるGriffithの破壊条件式は次式で与えられている⁴⁾。

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、σは破壊応力、γは単位面積あたりの表面エネルギー、Eはヤング率、cは亀裂半長をそれぞれ表す。

この式から、強度は、表面エネルギーやヤング率などの物性の項と欠陥の項との積で表されるといえる。コークス物性は原料石炭と加熱条件により決まるので、これらを一定にして、石炭の嵩密度や粒度などを変化させてコークスを製造すれば、コークス物性は一定で構造のみ異なるコークスを製造することができる。

ここでは、まず気孔率の影響から検討するため、単味石炭を粒度は一定として嵩密度を変更し、加熱条件と最終コークス温度は一定条件で、コークスを製造してその強度と構造を調べた。

使用した石炭の特性をTable 1に示す。石炭嵩密度は0.7, 0.8, 0.9t/m³の3段階に変化させた。乾留試験炉は、炉幅430mm、炭化室有効内容積0.11m³の電気加熱炉を用いた⁵⁾。

コークスは、窒素気流中で乾式消火後JIS K 2151のドラム強度指数を測定した。強度指数としては体積破壊の影響の少ない指数として150回転後の6mm以上の百分率DI₆⁵⁰を用いた²⁾。

さらに、コークス強度変化とコークス構造変化との関係を知るため、コークスの気孔率(JIS K 2151)の測定とコークス組織の低倍率顕微鏡による観察を行った。気孔率は炉幅方向に分布があるので、塊コークスの炉壁側の幅40mmの部分、炭化室中心付近側から幅40mmの部分および両者の中間部分の幅40mmの部分の3部分を切出して、それぞれの気孔率を測定した。

Table 1. Coal properties.

Coal	Abbreviation	Ash (%) (dry basis)	Volatile matter (%) (dry basis)	Total sulfur (%) (dry basis)	Mean reflectance in oil (%)	Maximum dilatation (%)	Maximum fluidity (ddpm)
K9	K9	9.7	18.5	0.19	1.55	42	51
Gregg River	GR	9.6	20.9	0.32	1.42	5	28
Blue Creek	BC	9.0	25.8	0.94	1.20	235	6918
Eagle	EA	8.0	25.7	0.67	1.11	81	339
Peabody	PB	6.9	34.4	0.92	0.89	163	20417
Peko	PE	9.7	36.4	0.83	0.76	45	372
Newcastle Blend	NB	10.2	36.1	0.67	0.74	-11	91
NC-SCC	NS	10.4	36.6	0.56	0.72	8	245

また、コークス基質の特性として、MSI (Micro-strength Index: マイクロ強度指数) を測定した。測定法はBlaydenら⁶⁾の方法に倣い、コークス試料2gを直径7.9mmの鋼鉄球12個とともに内径24.2mm、長さ300mmの円筒形ドラムに装入し、25rpmで800回転処理後、0.21mm以上の収率の百分率を強度指数とした。供試試料粒度は0.6~1.18mmとした。試料は気孔率測定用に切出した3部分を用いた。MSI供試試料の気孔率もJIS K 2151に準ずる方法で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 気孔率と表面破壊強度の関係

コークスは多孔質材料であり、まず、気孔率とドラム強度指数の関係を検討した。

西岡らはドラム強度指数 DI_{15}^{30} と気孔率の関係を表す(4)式を以下のようにして得ている⁷⁾。まず、ドラム強度指数 DI_{15}^{30} と引張強度 σ [Pa]の関係を調べ、次の実験式を得ている。

$$DI_{15}^{30} = 100 \exp(-a\sigma^{-b}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a [Pa^{-b}]、 b [-]は定数である。また、引張強度 σ と気孔率 P [-]の関係として、従来よりよく用いられている σ_0 と c を定数とする次式を使用した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-cP) \dots\dots\dots (3)$$

(3)式を(2)式に代入し、 $DI_{15}^{30}/100$ を D で表すと、(4)式が得られる。

$$D = \exp\{-a\sigma_0^{-b} \exp(bcP)\} \dots\dots\dots (4)$$

(4)式の両辺の対数を2回とると(5)式が得られる。

$$\ln(-\ln D) = \ln(a\sigma_0^{-b}) + bcP \dots\dots\dots (5)$$

したがって、気孔率 P に対して $\ln(-\ln D)$ をプロットすることにより直線が得られ、その傾きから定数 bc が得られることになる。

DI_{15}^{30} は体積破壊の影響を含んでおり、大きな亀裂の影響のない試料で測定した引張強度と関係づけることには問題がある。そこで、ここではより表面破壊強度に近い指数である DI_6^{150} (ドラム強度指数の一種でドラム150回転処理後の6mm以上の歩留; 6mm以下は大部分表面破壊により生成したものとみなせる)を用い、次式で定義される D により検討した。

$$D = DI_6^{150}/100 \dots\dots\dots (6)$$

今回の実験結果をプロットした結果をFig. 1に示す。乾留時の石炭嵩密度を上昇させてコークス気孔率が低下するとコークス強度は向上している (Fig. 1の縦軸の値が小さく

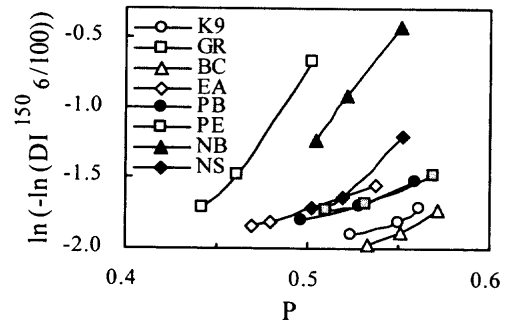


Fig. 1. Relation between DI and porosity P .

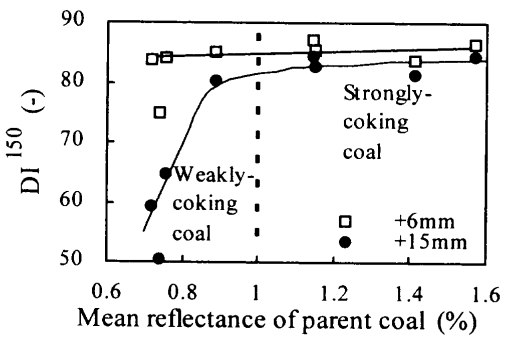


Fig. 2. Relation between DI and the rank of parent coal.

なっている)。しかし、各石炭についての DI_6^{150} と気孔率の関係は必ずしも直線にはならず、強度の低い領域では傾きが大きく、強度の高い領域では傾きが小さくなっている。また、NB (Newcastle Blend)のように強度が低い場合には全領域で傾きが大きいの。

多孔質材料はマトリックス部分と気孔の部分からなる2相材料で、気孔の部分は弾性率が0と考えることができる。したがって、気孔率が上昇すると有効弾性率が低下するので強度が低下する。強度の高い領域での気孔率によるコークス強度の変化はこのような機構で低下したものと解釈できるが、低強度領域では気孔率変化の強度への影響が大きく、別の機構の影響も表れていると考えるべきである。この場合、コークスの最終温度は一定でコークス物性は一定であるので、欠陥の変化、すなわち、気孔の寸法や形状の変化が起こっていると推察される。

また、気孔率とコークス強度の関係が炭種によって異なっており、K9やBC (Blue Creek)など石炭化度の高い石炭のコークスは気孔率の高い割に高強度となっている。これはコークスの物性あるいは気孔構造の差異によるものと考えられる。この点について次に検討する。

なお、PE (Peko), NS (NC-SCC)などは低石炭化度弱粘結炭であるが比較的粘結性が高く、高嵩密度で乾留した場合、Fig. 2に示すように、 DI_6^{150} は強粘結炭からのコークスに近い値となっている。しかし DI_{15}^{150} は60~70程度しかなく強粘結炭からのコークスが85前後であるのと比較すると15~20ポイントも低い。これはコークス中に縦亀裂 (加熱

壁に垂直な亀裂)が多く、ドラム試験により短径10~25 mm程度の細長い小塊が多量に発生するためである。従来これらの石炭が「弱粘結炭」と呼ばれてきたのは、ドラム試験の15mm指数が低く、かつその原因がコークスの基質特性にあると考えられたからであるが、表面破壊強度を表す6mm指数で見ると、石炭の「粘結性」が高ければ強粘結炭に遜色ない値を示している。

3.2 石炭化度のコークスの基質強度および気孔構造への影響

(1) 基質強度

低石炭化度弱粘結炭のコークスも、表面破壊強度では強粘結炭のコークスに遜色ない値を示した。そこで、従来からいわれている低石炭化度炭のコークスは基質物性が劣っているのではないかという点について検討するため、MSIを測定した。

嵩密度0.8t/m³で乾留したコークスの炉壁側と炭化室中心側との中間部の試料のMSIの原料石炭の反射率との関係をFig. 3に示す。MSIは原料石炭の石炭化度上昇により上昇する傾向は見られない。反射率0.7%程度の低石炭化度炭については、MSIの低いものもあるが、1炭種(Peko)については強粘結炭と同等の50程度の値となっている。また、反射率0.89%の弱粘結炭PeabodyのコークスのMSIは60程度と強粘結炭よりも高い値を示している。これにつ

いてMSI測定試料を顕微鏡で観察した例をFig. 4に示すが、比較として示した強粘結炭Gregg Riverの場合よりも気孔率が低くまた気孔壁が厚い傾向がある。なお、写真で白い部分がコークスで色の濃い部分は空隙(実際は充填された樹脂)の部分である。Peabody炭のコークスは大きな気孔が発達しているが、それが破碎により除かれてMSI測定用試料の孔率は低くなっている。

Fig. 5はMSIを測定した試料の気孔率とMSIの関係を示したものである。MSI測定試料は0.6~1.18mmに粉碎されてはいるがまだ20~40%の気孔を含んでおり、気孔率が低いほどMSIが高い傾向がある。すなわち、MSIによりコークスのマトリックスの性質が測られているのではなく、気孔を含んだ粒子の強度が測られているといえる。また、図中最も気孔率が低いのは平均反射率0.89%のPeabody炭のコークスであり、最も気孔率が高いのは平均反射率1.55%のK9炭のコークスである。したがって、MSIは原料石炭の石炭化度には依存せず、測定試料の気孔率によりほぼ決定されているといえる。これはコークスマトリックスの強度は原料の石炭化度によらずほぼ一定であることを示唆していると考えられる。

図中黒丸で示した弱粘結炭(weakly-coking coal)の一部は気孔率の割にMSIが低い。これらの場合、MSI測定試料を顕微鏡で観察すると、Fig. 6に示すように、いくつかの石

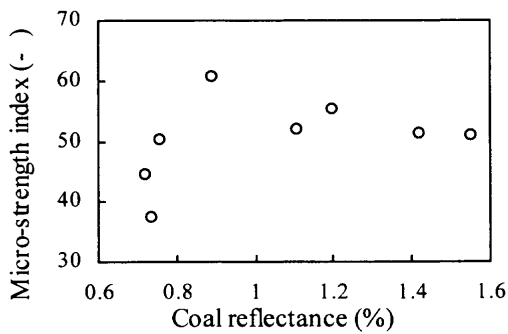


Fig. 3. Relation between micro-strength index and the rank of parent coal.

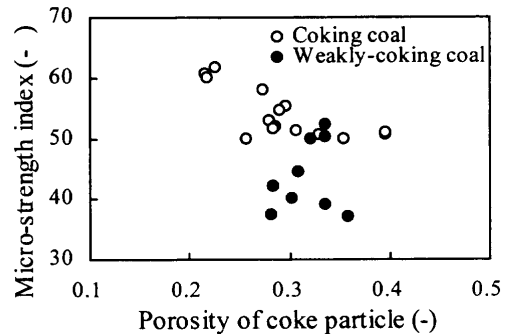
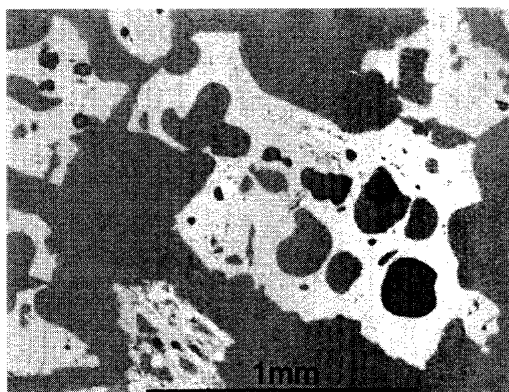
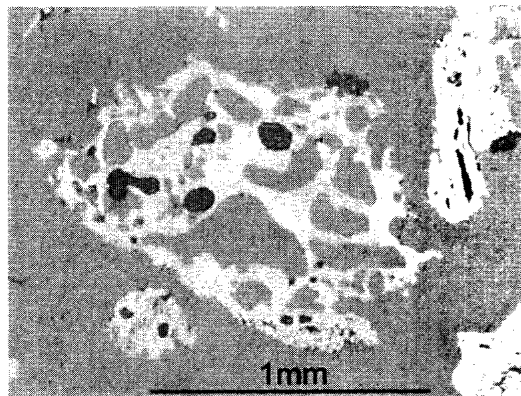


Fig. 5. Relation between micro-strength index and porosity of coke particles for MSI measurement.



(a) Peabody (MSI 60.7)



(b) Gregg River (MSI 51.3)

Fig. 4. Photomicrographs of coke particles for MSI measurement.

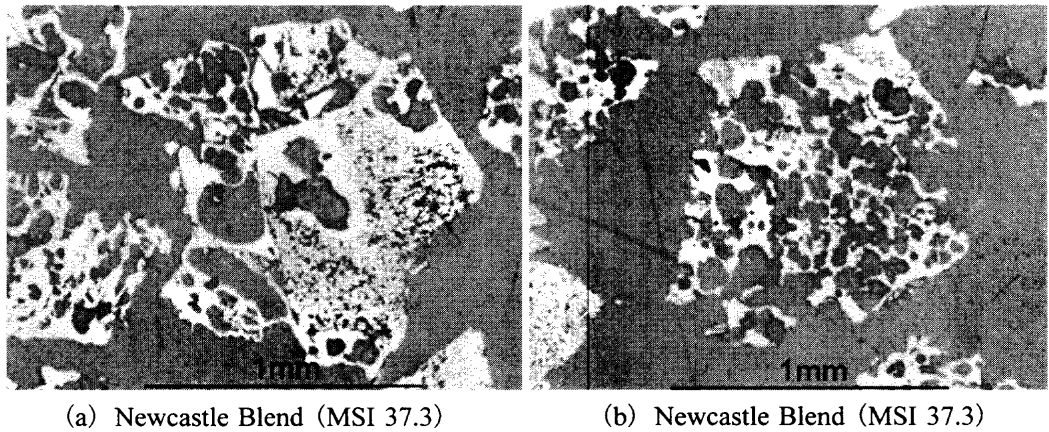


Fig. 6. Photomicrographs of coke particle for MSI measurement.

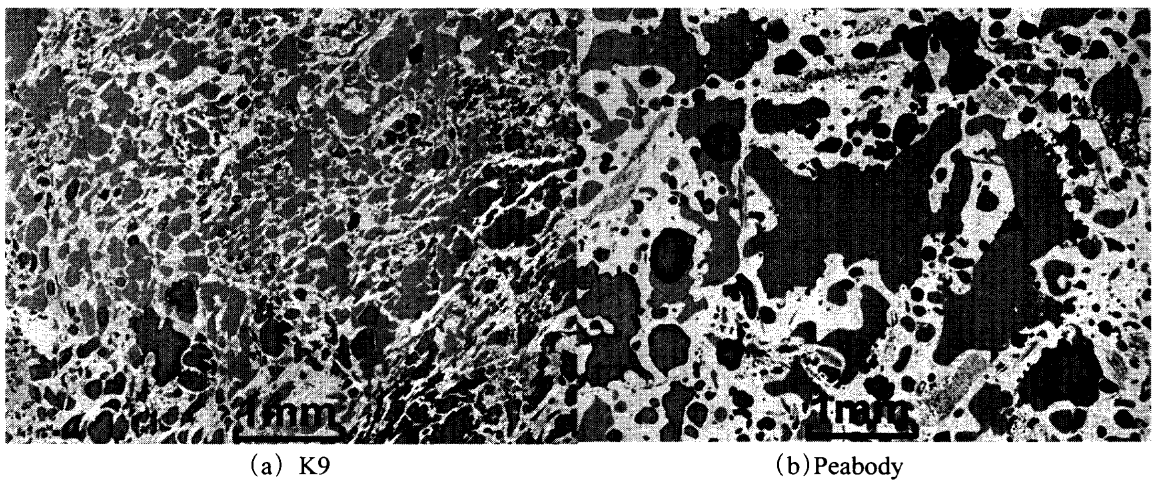


Fig. 7. Photomicrographs of coke.

炭粒子が接着して1粒子が構成されている場合に元の石炭粒子間の接着が不良であったり、自由膨脹して気泡が破裂した構造であったりするものが見られた。このような欠陥の多い構造がMSIの低い原因であると考えられる。同程度の石炭化度でも膨脹率の高い石炭のコークスは強粘結炭コークスと同レベルのMSIを示していることと考えあわせると、これらの低石炭化度炭のコークスのMSIが低いのは、マトリックスの性質が異なっているからではなく、石炭の膨脹率が低いためコークスに欠陥が多いからであると判断される。

(2) 気孔構造

石炭化度によりコークスマトリックスの強度は変化しないとすると、高強度領域で高石炭化度炭からのコークスの方が気孔率の割に表面破壊強度が高い原因はコークスの気孔構造にあると考えられる。そこで、原料石炭の石炭化度によるコークス構造の変化を調べた。

Fig. 7に石炭化度の異なる石炭からのコークスの顕微鏡写真の例を示す。石炭化度の高い石炭からのコークスは気孔径が小さく、石炭化度の低下とともにコークスの気孔径

が増大する傾向がある。気孔の形状が一定であれば大きな気孔の方がより応力集中を生じ破壊強度を低下させる。したがって、この気孔径の相違が石炭化度によるコークス強度の差の原因のひとつと考えられる。

3.3 コークス中の欠陥

以上の結果から、原料炭種が異なってもコークスマトリックスの物性の変化は小さく、炭種による気孔率と強度の関係の差異はコークス中の欠陥、すなわち気孔構造の違いによるものと推察される。また、コークス強度の低い領域では気孔率によるコークス強度の変化が大きく、これは気孔率変化に伴って気孔の寸法や形状が変化しているためと考えられる。

次式は(1)式と等価で、破壊靱性 K_I を用いた表現である⁸⁾。

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c} \dots\dots\dots(7)$$

この式において、コークスの破壊靱性の値として0.25 MPa $m^{1/2}$ を⁹⁾、破壊強度の値として引張強度の値5 MPaを¹⁰⁾代入すると、亀裂半長 c は約0.8 mmとなる。すなわち、コー

クスの引張強度試験の場合、1mmオーダーの寸法の欠陥が破壊に関与しているといえる。ドラム強度試験における表面破壊は、落下衝撃による局部的な引張応力により起こっていると考えられ¹¹⁾、引張試験同様に1mmオーダーの欠陥が関与している可能性がある。

そこで、コークスの気孔構造を低倍率顕微鏡により観察した。

(1) 非接着粒界

高強度コークスでは、Fig. 7に例を示したように、石炭粒子は相互に融着しており、粒界は顕微鏡では識別できない。また気孔は、三次元的にはどこかで繋っている可能性はあるが、二次元観察では孤立している。これに対して低強度コークスの場合、Fig. 8に例を示したように、周囲の粒子と部分的にしか接触しておらず輪郭がはっきりと認識できる粒子が見られる。この場合、粒子内の気孔壁は薄く、二次元観察では不連続に見え、気孔が逆に連続化している。

非接着粒界の寸法は、石炭粒子寸法に依存し、大きいものはmmオーダーに達しており、一部は5mm程度のもの

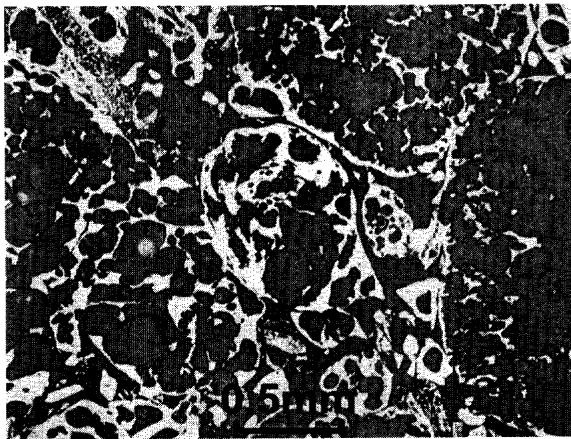


Fig. 8. Photomicrographs of coke showing non-adhesion grain boundaries.

も存在している。体積破壊の原因となるような亀裂を除けばコークス構造中で最も大きな欠陥であり、表面破壊の起点になると考えられる。

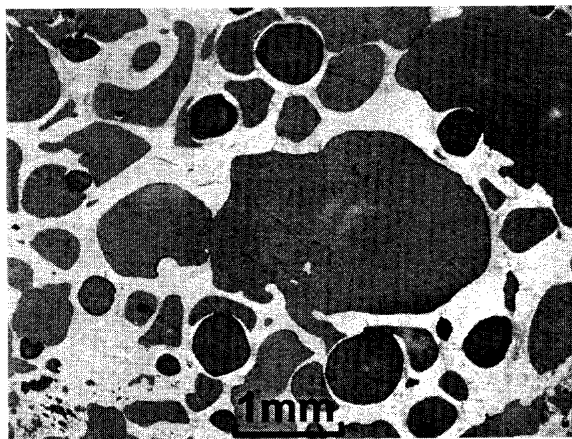
このような非接着粒界は石炭の膨脹率がコークス炉に充填された際の空隙率に対して不足している場合に生成する。粒子が周囲の空隙を完全に充填するほどの膨脹率を持たない場合、粒子周囲に空隙が残ってしまうと考えられる。

またコークス中には数mmから5mm以上にも達する大きな気孔が一部見られる。特に低強度コークスでは多い。これらは大きな粒子が膨脹して粒子内にできた場合と、粒子間の空隙が残った場合とがある。大きな粒子は発生ガスの拡散距離が長いので粒子内滞留ガス量が多くなり膨脹率が高い。全体としての膨脹率が低い場合、周囲の粒子の膨脹率が低く膨脹できる空隙が大きいので、膨脹率の高い大きな粒子が極端に膨脹して大きな気泡が生成すると推察される。この場合、Fig. 9(a)に例を示したように大気孔の周囲のコークスが連続的でまた類似した組織からなっている。これに対し、Fig. 9(b)のように気孔周辺のコークスがいくつかの粒子からなっている場合があり、この場合は粒子間空隙が残ったものであると判断される。

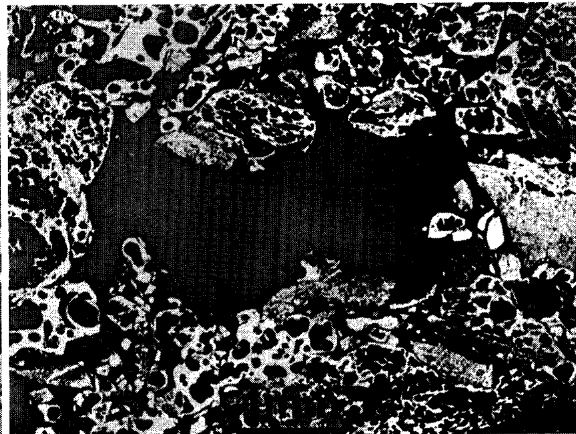
(2) 連結気孔

非接着粒界では粒子の輪郭が認識できるが、その場合、粒子内の気孔壁が薄く不連続になっており、逆に気孔が連続している。非接着粒界のように粒子の輪郭を認識できるほど粒子間接着の悪い部分は極端に低強度コークス以外では少ない。しかし、粒子の輪郭は認識できないが、気孔壁が薄く不連続で、逆に気孔がいくつか連結している部分が高強度コークスでも存在している。

Fig.10にその例を示す。気孔壁が不連続な部分では気孔壁の先端が薄くなり尖っているため、全体に角張った印象を受ける。また、気孔も円形でなく不規則な形状になっている。このような構造は低強度コークスに多く、高強度に



(a) Gregg River



(b) Newcastle Blend

Fig. 9. Photomicrographs of coke showing large pores.

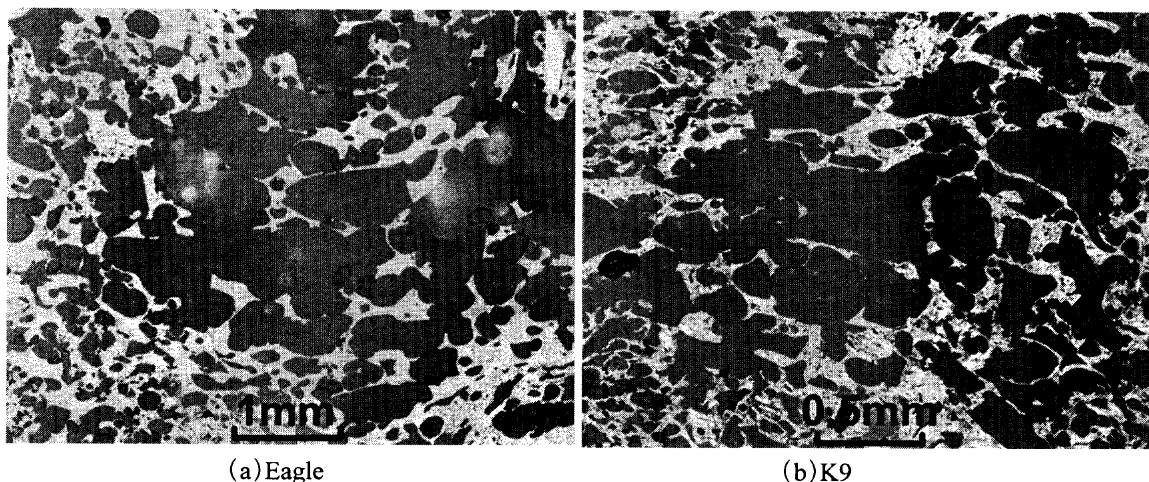


Fig. 10. Photomicrographs of coke showing connected pores.

なるにしたがって減少するが、 DI_{50}^{50} が85以上の高強度コークスでも、あるいはBlue Creek炭のように非常に膨脹率の高い石炭からのコークスでも、一部見られた。

このような気孔が連結している部分の寸法は、大きいものはmmオーダーである。連結気孔は、全体がひとつの大きな気孔として作用して破壊の起点になると考えられる。またこの部分は気孔率も部分的に高い。

この構造は、非接着粒界の場合と同様に膨脹率不足のため生成していると考えられる。ただ、膨脹率の不足がそれほど大きくはなく、粒子表面が周囲の粒子と接触する程度には膨脹して、顕微鏡観察では粒界が判別できなくなっている場合であると考えられる。膨脹性の非常に高い石炭を使用した場合でもこのような構造が一部形成されるのは、石炭粒子ごとの膨脹性のばらつきおよび石炭の充填嵩密度のばらつきが存在するためと推察される。

(3) 非接着粒界と連結気孔の生成機構

コークスの気孔構造の形成過程を模式的にFig.11に示す。石炭は粒度分布を持ち、実際には大きな粒子の間の空隙をより微細な粒子が充填しているが、この図においては、簡略化のため微細粒子は省略し、平均的な寸法の石炭粒子のみとして示した。なお、コークス炉装入炭の平均粒径は通常1mm程度である。

Fig.11 (1) に示す石炭を炭化室に装入した時点では、空隙率が、嵩密度により異なるが、50%前後あり、石炭粒子同士は部分的に接触しているのみである。ただし、偏析により空隙率は場所によりばらつきがある。

400°C前後の温度になると石炭は軟化し、熱分解ガスの発生速度と拡散速度の競合の結果、粒子内ガス濃度が限界を超えると気泡が発生する。気泡の成長により石炭粒子の膨脹が起こるが、Reifenstein¹²⁾が述べているように、石炭粒子は粒子間空隙に膨脹していくと考えられる。これは、炭化室に装入された石炭層全体の膨脹は生成するコークス層により拘束されているため、軟化層は自由に膨脹できな

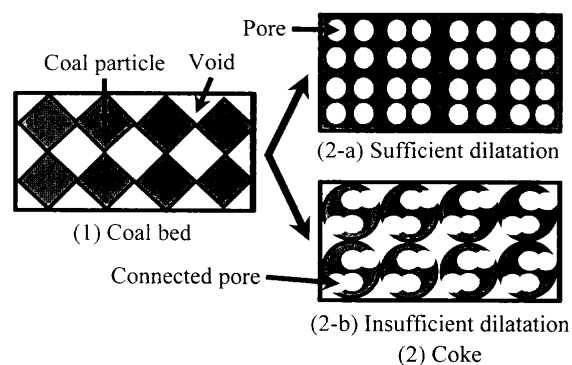


Fig. 11. Process of coke pore formation.

いからである。わずかに、軟化層のより低温部分と粉炭層とを圧縮してできる体積と、コークス層の収縮によりできる体積とにのみ、軟化層は膨脹できる。

石炭粒子間の空隙率よりも石炭粒子の膨脹率の方が低い場合は、石炭粒子は自由膨脹状態となり、気泡膜の一部が破れて気泡が維持できなくなるまで膨脹する（最大膨脹率は気泡膜の延性の限界での破損により決定される）。

気泡の破裂により気泡が粒子間空隙と連続になって、発生ガスの拡散が容易になり、気泡の再生成が起こりにくくなり、その結果、破裂した際の形のまま固化してしまうことになる。このようにして、連結した気孔が形成される[Fig. 11 (2-b)]。コークスのこのような部分の気孔は不規則な形状をしているが、よく見ると球形の気孔がいくつか連結した形状をしている場合がある。

石炭粒子間の空隙率よりも石炭粒子の膨脹率の方が大きい場合は、石炭粒子同士が全表面で接触した時点で膨脹できなくなる。すなわち、気泡径は拡大できなくなる。このため、自由膨脹時のように気泡膜が薄くなって破裂する現象は起こらない。膨脹できないため気泡内ガス圧が上昇する。発生ガスは粒子間空隙を通過して系外に排出されるが、この場合、石炭粒子間の空隙が非常に狭くなっているため

通気抵抗が大きく粒子間ガス圧も上昇する。この圧力が炉壁に伝わって膨脹圧となる。

気泡は連結せず独立で球形に近い形になる（実際には再固化時に隣接する軟化層の圧力により圧縮されてつぶれた形状になる場合が多い¹³⁾）。

この場合 Fig.11 (2-a) のようなコークス構造になる。図では元の粒子の外形を点線で示しているが、実際には、組織が異なる粒子間の境界以外は、顕微鏡で粒界は識別できない。

石炭粒子間の空隙率と石炭粒子の膨脹率がほぼ等しい場合は、石炭粒子同士の全表面での接触は起こるが、石炭粒子の膨脹の拘束が比較的小さく気泡が自由膨脹に近い状態まで膨脹することになる。この場合は、粒子の輪郭は認識できないが、連結気孔が生成することになる。

逆説的であるが、空隙率に対して石炭の膨脹率が高いと石炭粒子は十分膨脹できず、膨脹率が低いと、相対的に空隙が十分あるため、石炭粒子は自由に膨脹する。自由膨脹すると、気泡が破裂し、連結気孔や非接着粒界が生成して脆弱なコークスになる。

石炭粒子は粒子ごとに膨脹率が異なるため、コークスの構造はばらつきを生じる。例えば、石炭粒子ごとにマセラル組成が異なるため膨脹率が異なっている。また、組成が同一であれば粒径の大きい粒子の方が発生ガスの拡散距離が長く粒子内滞留ガス量が多くなるため膨脹率が大きい。さらに、石炭の充填にもばらつきがあり、空隙率が炭化室内の位置により異なっていることもコークス構造のばらつき発生を助長している。

なお、膨脹の拘束は、炭化室内にできる筒状のコークスシェルにより起こる。石炭がコークス炉炭化室で乾留される場合、コークスのシェルが炉壁部、炉底部および炉頂部にできて筒状になっている。軟化層はこのシェルに囲まれているため、軟化層全体としては膨脹できない。

4. 結論

コークスには非接着粒界と連結気孔が存在し、その寸法は石炭粒径程度で大きいものはmmオーダーである。これらが表面破壊を起こす欠陥となっていると考えられる。

非接着粒界や連結気孔の生成は石炭粒子の膨脹による空隙充填能により支配されている。石炭の空隙率に対して膨脹率が十分高く空隙を完全に充填できればこれらの欠陥は生成しない。空隙をちょうど充填できても膨脹の拘束度が低ければ、石炭粒子が自由膨脹し連結気孔が発生する。空隙を完全に充填できなければさらに非接着粒界が発生する。

低石炭化度炭のコークスの場合、石炭の膨脹率が低い場合は、非接着粒界や連結気孔が生成し、MSIも低い。しかし、低石炭化度炭でも膨脹率が十分高ければ欠陥の生成は少なく、コークスの表面破壊強度、MSIともに高いので、強粘結炭コークスとの基質物性の違いは小さいと考えられる。

文 献

- 1) K.Nishioka, S.Yoshida and M.Hariki: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 358.
- 2) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 3) T.Miyazu, Y.Okuyama, N.Suzuki, T.Fukuyama and T.Mori: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **67** (1975), 125.
- 4) J.F. Knott 著, 宮本 博訳: 破壊力学の基礎, 培風館, 東京, (1977), 107.
- 5) K.Shiraishi, T.Yamaguchi, T.Nishi and T.Arima: *Coke Circular*, **30** (1981), 239.
- 6) H.E. Blyden, W.Noble and H.L. Riley: *J. Iron Steel Inst.*, **36** (1937), 47.
- 7) K.Nishioka and S.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 343.
- 8) J.F.Knott 著, 宮本 博訳: 破壊力学の基礎, 培風館, 東京, (1977), 117.
- 9) S.Sato, A.Kurumada, M.Kawamata, H.Kudo and T.Shioda: *Ibaraki Daigaku Kogakubu Kenkyu Shuho*, **35** (1987), 133.
- 10) J.W.Patrick and A.E.Stacey: *Fuel*, **51** (1972), 81.
- 11) J.G.Bennett and R.L.Brown: *J. Inst. Fuel*, **14** (1941), 135.
- 12) A.P. Reifenstein: *Cokemaking Int.*, **9** (1997), 45.
- 13) A.Nishimura, S.Tanaka and T.Arima: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 123.