

# ナノインデンテーション法を用いた コークスの基質強度評価

三橋 雅彦\*・副島 宗高\*<sup>2</sup>・朝熊 裕介\*<sup>2</sup>・山本 剛\*<sup>3</sup>・青木 秀之\*<sup>3</sup>  
三浦 隆利\*<sup>3</sup>・加藤 健次\*<sup>4</sup>・板垣 省三\*<sup>5</sup>

Evaluation of Matrix of Coke Strength by Nano-indentation Method

Masahiko MIHASHI, Munetaka SOEJIMA, Yusuke ASAKUMA, Tsuyoshi YAMAMOTO, Hideyuki AOKI,  
Takatoshi MIURA, Kenji KATO and Shozo ITAGAKI

**Synopsis :** Nano-indentation method is proposed to measure the elastic modulus of matrix of coke and to study the relativity of the elastic modulus to raw coal.

Coke strength is the most important qualities to retain the permeability in a blast furnace. Then coke strength must be clarified. Matrix of coke elastic modulus and its relation to raw coal are essential for theoretical approach based on Mechanics of Materials to reveal the fracture behavior of coke. Nano-indentation method, which couples the equation obtained by finite element analysis with the load-displacement curves in the microscopic region measured by ultra-micro-hardness tester, enables us to determine the elastic modulus of coke substrate except the effect of pores.

The matrix elastic modulus of cokes made from four kinds of coal are measured for each coke texture. Elastic modulus of flow texture, coarse mosaic texture and fine mosaic texture that are the texture originated in reactives are 17–18 GPa for every raw coal, so they can be regarded as same strength. The elastic modulus of inerts is higher than that of the textures organized in reactives, and increases as coal rank increases.

As a result it follows that matrix of coke is simplified to a composite material composed of two kinds of materials, reactives and inerts.

**Key words:** coke; coke strength; matrix of coke; elastic modulus; nano-indentation method.

## 1. 緒言

現在、コークス炉の平均炉齢が、かつて寿命とされた30年に近づいているが、老朽化による生産量の減少に対してPCIの増加によるコークス需要量の減少だけではコークスの需要量に対して供給量が不足すると考えられ、将来のコークス不足が懸念されている。また、製鉄業は日本におけるエネルギー消費の約13%を占めるなど、巨大なエネルギー資源を消費しており、地球環境および地域環境への影響が大きいことから、エネルギー消費量、環境負荷の顕著な削減が緊急課題である。以上のような生産性と環境面の要求から、老朽化しているコークス炉の炉体保持や延命対策、環境への対応が行われている。それとともに微粉炭の成型、室炉石炭の急速加熱技術による石炭の中温乾留および、CDQによるコークス焼成を骨格とする革新的な高生産性コークス製造技術“SCOPE21”の開発が進められている。この次世代コークス炉の操業技術基盤を構築する

ため、石炭事前処理技術や乾留反応制御などのコークスの基盤研究が行われ、今後微粉炭率の高い高炉産業に柔軟に対応するために、コークスの品質を妥当に評価することが必要不可欠となる。

山口らは、コークス品質を適正に設定するため高炉下部における粒度低下機構を明確化した。粒度低下を引き起こしている要因として、体積破壊、CO<sub>2</sub>ガス化、摩耗などがあるが、このなかでもいちばん影響が大きいのは体積破壊であり、気孔壁の厚さといった微視構造が深く関わっていると考察している<sup>1)</sup>。したがって、微視構造の影響を考慮しコークス塊の体積破壊のメカニズムを解明することが重要であると考えられる。一方で、コークスは不定形の微視気孔、さまざまな光学的組織成分が混在する複雑な微視構造を有することから、材料力学に基づく理論的な強度評価は敬遠されてきた。そこで著者らは従来の経験的な強度評価を脱却するため、均質化法、重合メッシュ法を用いてコークスの微視構造がその破壊現象に及ぼす影響を解析す

平成13年9月19日受付 平成13年12月21日受理 (Received on Sep. 19, 2001; Accepted on Dec. 21, 2001)

- \* 東北大学学生 (Student, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)
- \* 2 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)
- \* 3 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)
- \* 4 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- \* 5 NKK 総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

Table 1. Sample properties.

Sample	Coal properties			Coke properties			
	$\bar{R}_o$ [%]	TI[%]	MF[log(ddpm)]	DI <sub>15</sub> <sup>50</sup> [%]	DI <sub>6</sub> <sup>50</sup> [%]	MSI+0.21mm[%]	CSR <sub>+11.1</sub> [%]
Elkview	1.413	36.32	1.29	80.9	82.7	57.61	69.7
K-9	1.599	19.96	1.15	83.4	85.2	49.86	38.4
German Creek	1.477	33.05	2.32	83.8	86.1	57.64	69.5
Masco-hv	0.942	23.75	3.27	80.9	84.8	58.78	48.8

$\bar{R}_o$ : Mean reflectance TI: Total inert MF: Maximum fluidity DI: Drum index  
MSI: Micro strength index CSR: Coke strength after reaction

るモデルを開発し、コークスの強度評価を試みた<sup>2)</sup>。しかし、コークスの基質中に存在するさまざまな光学的組織成分の強度および強度の炭種依存性などの基礎物性値が未知であるため、コークスの強度評価法としては不完全であると考えられ、コークス基質強度の研究を行うことになった。

コークスの基質強度は従来から研究されており、原料炭の石炭化度 ( $\bar{R}_o$ ) によりコークス基質の微細構造が変化し、基質強度が変化すると考えられている。これは石炭化度の変化により、石炭の熔融温度が変化し、組織構造が異なることに基づいている<sup>3)</sup>。西岡らはマイクロ強度指数 (MSI) を測定し、得られた値と石炭化度との関係からドラム強度指数 (DI) を推算しているが、これは石炭化度によりコークスの基質強度が変化し、それとともにコークス自身の強度が変化するという考えに基づいたものである<sup>4)</sup>。現在、マイクロ強度指数はドラム強度指数、反応後強度 (CSR) とともにコークスの品質評価指数として定着しているが、マイクロ強度指数は0.6–1.2 mmのコークスをドラム試験機で回転して得られる強度指数であるため、気孔の影響を完全に排除できておらず、試験法の観点からは満足いく評価指数とは言いがたい。

微視構造内における破壊現象を把握するためには、力学的に明確な物性値である弾性係数が不可欠である。硬度より弾性係数を推算する方法<sup>5)</sup>があるが、硬度は材料の局所的な圧縮応力による永久的な変形度合いを表す物性値である。そのため硬度は圧子の押し込み領域での圧縮、せん断応力などを複合した擬似的な塑性変形に対する抵抗性という意味を持つため、物理的な意義が不明確である。このことより、硬度と弾性係数の相関は小さく、硬度から弾性係数を推算するのは不適切であると考えられる。それに対し近年、超微小硬度計により測定した微小領域での変位–荷重曲線に、有限要素法を用いて弾性係数を推算するナノインデンテーション法が開発され、半導体、LSI、セラミックス、ハードディスク、蒸着薄膜、コーティング薄層など、通常の試験機では対応できない微小領域における弾性係数や降伏応力の測定が可能となった<sup>6)</sup>。

そこで、本研究ではコークスの品質評価を目的とし、高炉下部における粒径低下の最大原因である体積破壊のメカニズムを解明するために必要不可欠な基質の弾性係数をナ

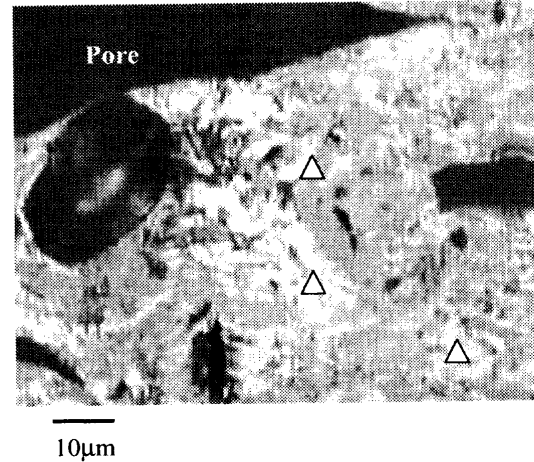


Fig. 1. Scale of contact area and coke microstructure.

ノインデンテーション法により測定し、コークス組織成分との関係を考察する。

## 2. 測定方法

用意した試料は German Creek, K-9, Elkview, Masco-hv の4つの原料炭より作成した単味炭コークスを包埋樹脂に埋め込み、表面を研磨したものである。各試料の石炭性状およびコークス性状を Table 1 に示す。また、コークス強度に影響を与えるデポジットカーボンの物性を測定するため、コークス炉壁に付着したカーボンをコークスと同様の試料とした。

測定装置は超微小硬度計を用いた。三角錐型の圧子を負荷速度 6.6 mN/s で最大変位が 1.5  $\mu\text{m}$  となるまで荷重を加え、その状態で荷重を 3 s 保持し、その後同じ速度で除荷する。1つの試料につき 100ヶ所、変位 ( $h$   $\mu\text{m}$ )–荷重 ( $F$  mN) 曲線を測定する。Fig. 1 にコークス微視構造と押し込み領域のスケールを示す。 $\Delta$  で示す押し込み領域は気孔に比べ非常に小さく、気孔から十分離れた領域に圧子を押し込んでおり、測定した変位–荷重曲線は気孔 (数 10~数 100  $\mu\text{m}$ ) の影響を受けていないと推測できる。また試料中におけるき裂が存在する領域は避けて測定を行う。ここで、変位 ( $h$   $\mu\text{m}$ )–荷重 ( $F$  mN) には有限要素法 FEM により得られた (1) 式<sup>7)</sup> の関係があることから、得られた曲線と (1) 式の偏

差が最小となるような弾性係数  $E$  GPa を最小二乗法により推算する (Fig. 2)。なお1ヶ所の測定点において出力されるデータは約650点であり、Fig. 2における◇は15点ごとの値を示す。

$$F = CEh^2 \tan \alpha \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $C=0.95$  は圧子の中心線と面がなす角度であり、三角錐型圧子の対稜角  $115^\circ$  より幾何的に求め  $\alpha=65^\circ$  である。また、圧子先端の曲率半径は0とする。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 微細構造

Fig. 3は4種類のコークスとデジットカーボンの偏光顕微鏡写真である。写真中に流れ状 (FT: Flow type) (別名

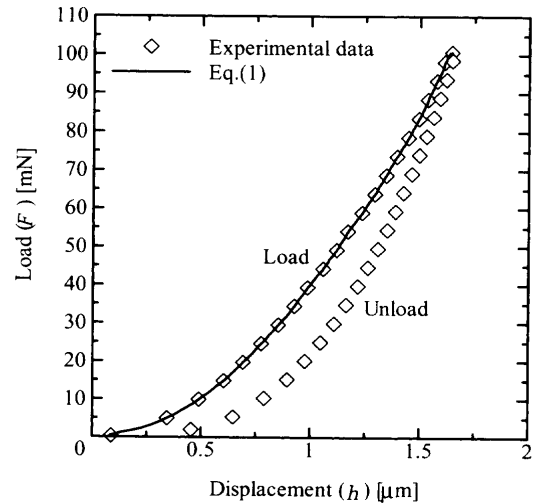
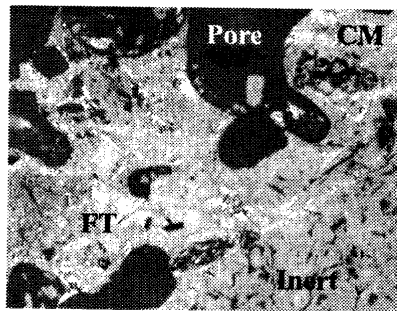
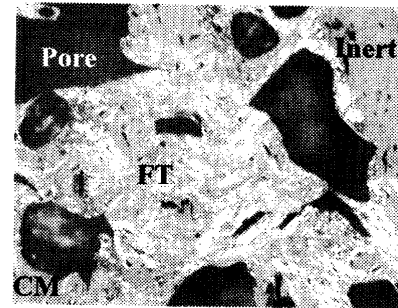


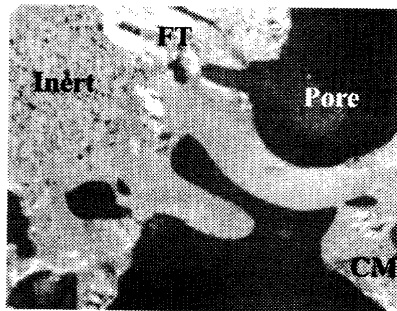
Fig. 2. Estimation of elastic modulus by using least squares method.



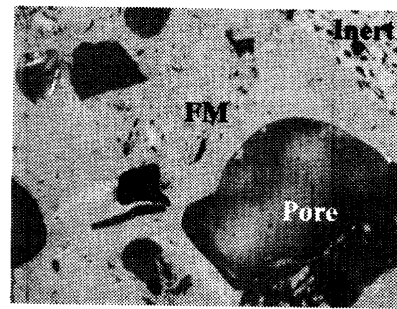
(a) Elkviev



(b) K-9



(c) German Creek



(d) Masco-hv



(e) Deposit carbon

100μm

Fig. 3. Optical microphotograph image of coke texture. (FT: Flow type, CM: Coarse mosaic, FM: Fine mosaic)

繊維状), 粗粒モザイク (CM: Coarse mosaic), 微粒モザイク (FM: Fine mosaic), イナート (Inert), それぞれの組織構造と部位を示す。色の濃い部位は気孔であり樹脂が存在する。

ここで, 流れ状, 粗粒モザイク, 微粒モザイクは石炭の活性成分由来の組織であり, イナートは不活性成分組織である。なお, 組織は異方性が発達している順に, 流れ状, 粗粒モザイク, 微粒モザイクであり, イナートは等方性組

織成分である。

Fig. 3(a) Elkview, (b) K-9, (c) German Creekにおいては流れ状, 粗粒モザイクが発達しているが, (d) Masco-hvにおいては異方性が低い微粒モザイクが発達している。これは石炭化度が上昇するとともに異方性が発達すること<sup>8)</sup>に起因し, Table 1で示した石炭化度の高いElkview, K-9, German Creekにおいて異方性の高い流れ状, 粗粒モザイクが発達し, 石炭化度の低いMasco-hvにおいて異方性の低い

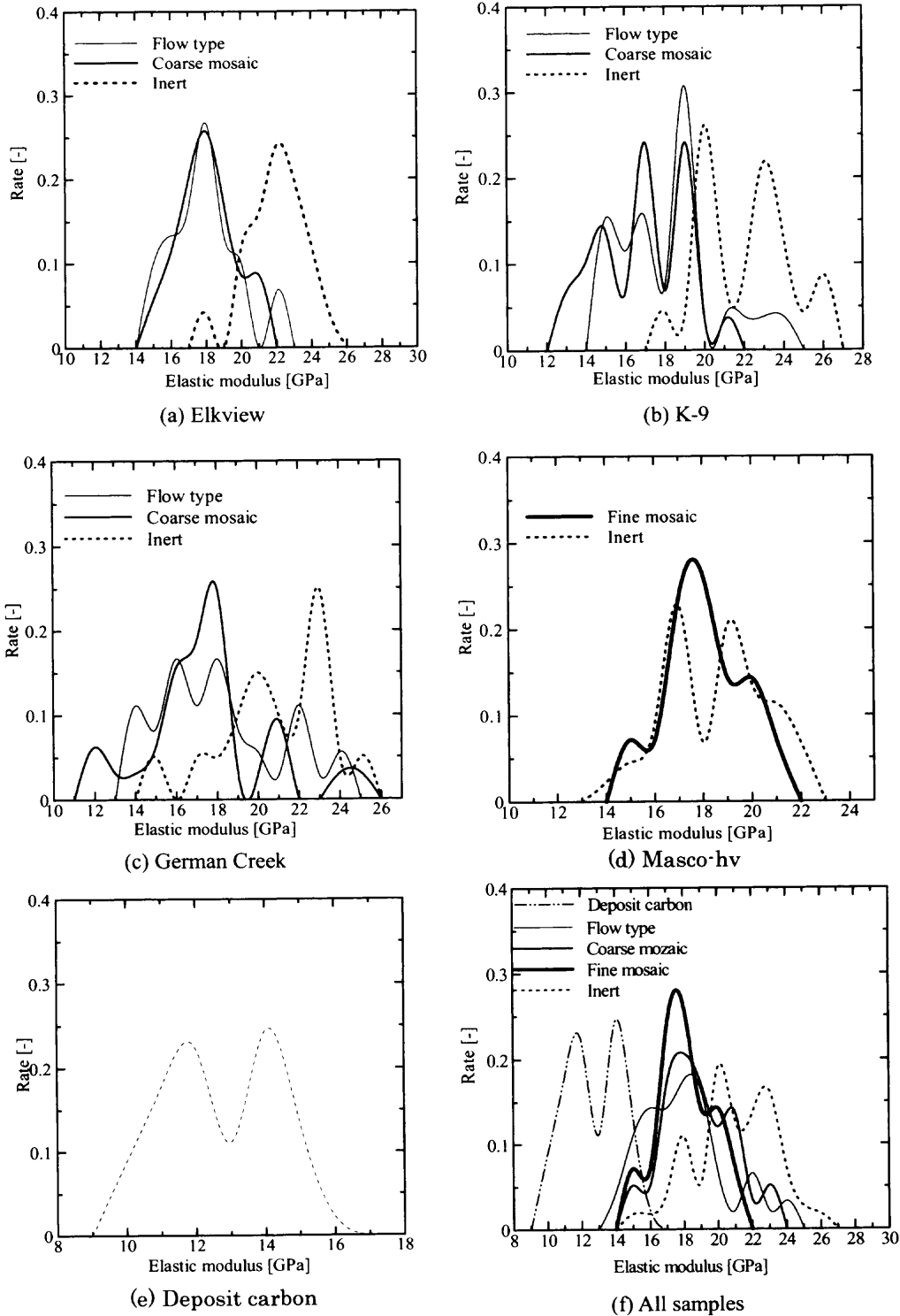


Fig. 4. Distribution of elastic modulus.

Table 2. Mean elastic modulus.

(a) Elkview		(b) K-9	
Matrix	Elastic modulus [GPa]	Matrix	Elastic modulus [GPa]
Flow type	17.75	Flow type	17.87
Coarse mosaic	17.97	Coarse mosaic	16.80
Fine mosaic	—	Fine mosaic	—
Inert	21.66	Inert	21.98

(c) German Creek		(d) Masco-hv	
Matrix	Elastic modulus [GPa]	Matrix	Elastic modulus [GPa]
Flow type	18.06	Flow type	—
Coarse mosaic	17.39	Coarse mosaic	—
Fine mosaic	—	Fine mosaic	17.68
Inert	20.45	Inert	18.52

微粒モザイクが発達したと考えられる。また、(e) のデポジットカーボンの結晶構造は明らかにコークスのものとは異なっていることが確認できる。

### 3.2 組織別弾性係数

各試料について、流れ状、粗粒モザイク、微粒モザイク、イナートとデポジットカーボンの(1)式より得られた弾性係数Eの分布をFig. 4(a)–(e)に示す。なお、デポジットカーボンにおいては任意に50ヶ所を選び測定を行った。また、樹脂で満たされた気孔部位に圧子を押込み、弾性係数を求めたところ約2GPaとなるため、本研究において測定した基質弾性係数は気孔の影響を受けていないことが確認できる。

Fig. 4(a) Elkview, (b) K-9, (c) German Creekにおいて、流れ状、粗粒モザイクの弾性係数は同様の値を示し、イナートの弾性係数はそれよりも高い値を示している。(d) Masco-hvでは微粒モザイクとイナートがほぼ同様の弾性係数を示している。ここで、Fig. 4(a)–(e)をまとめてFig. 4(f)に示す。これより活性成分由来の組織はそれぞれ似た傾向を示し、活性成分由来の組織と比較すると不活性成分組織であるイナートは高い値に、デポジットカーボンは低い値に分布していることがわかる。

各試料における組織の平均弾性係数をTable 2に示す。流れ状と粗粒モザイクの値はいずれの試料においても約17–18 GPa程度で大きな差異が見られず、またMasco-hvにおける微粒モザイクの値も17.68 GPaと同じ範囲の値を示している。以上のことから活性成分由来の組織の弾性係数はコークスの組織構造や原料炭に依存しないと考えられる。一方、不活性成分組織であるイナートはMasco-hv以外では弾性係数が20 GPa以上の値を示し、高い強度を持つことがわかる。したがって、活性成分由来の組織の強度は原料炭に依存せず一定であることを、イナートに関しては原料炭によって強度が異なることを考慮すると、コークスの基質は活性成分由来の組織とイナートの2種類の複合材

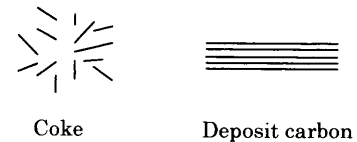


Fig. 5. Crystal model of coke and deposit carbon.

料と単純化して取り扱うことが可能である。

### 3.3 デポジットカーボン

デポジットカーボンの平均弾性係数を計算すると12.65 GPaとなり、コークスの基質に比べ低い値を示した。その原因としてデポジットカーボンとコークス基質の結晶構造の違いが考えられる。Fig. 5にコークスとデポジットカーボンの結晶構造モデルを示す<sup>9)</sup>。デポジットカーボンはグラファイトと同じ結晶構造をしており、結晶が規則的配列をしているため各結晶面間にミクロき裂が多く存在し<sup>10)</sup>、その結果として低強度となっていると考えられる。

Fig. 4(e)より、デポジットカーボンの弾性係数には、11 GPa, 14 GPa近傍に2つの同じ大きさのピークが存在する。この要因として、規則的配列をしている結晶面に対し垂直方向に圧子を押込む場合は、水平方向に圧子を押込む場合と比べて抵抗が大きくなり、比較的高い弾性係数となることが考えられる。よって、デポジットカーボンの低弾性係数側のピークは結晶の層に対し水平方向に、高弾性係数側のピークは垂直方向に圧子を押込んだ値であると考えられる。デポジットカーボンは気相炭素化により生成するため、規則的な配列をしており、以上のような考察が可能である。しかしコークス組織にみられる不連続な分布に対し明確な考察を与えることは、コークスの生成機構の複雑さや原料の不均一性を考慮すると困難である。

### 3.4 界面における強度

コンクリートにおけるセメントと砂利といった異種物質間の界面は脆弱であり、界面が剥離することで破壊が発生するという現象が見られるため、コークスにおいてもイ

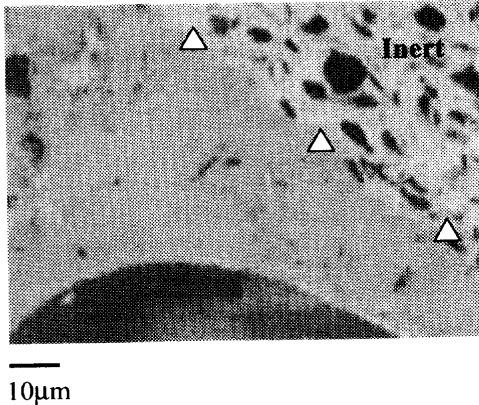


Fig. 6. Indent area to measure the strength of interface.

Table 3. Strength of interface.

Sample	Elastic modulus [GPa]		
Elkview	21.47	19.66	19.08
K-9	18.17	17.53	20.11
German Creek	21.81	24.18	25.38
Masco-hv	18.37	17.88	19.09

ナートと他の組織の界面における剥離が破壊発生の要因となっている可能性がある。そこで、Fig. 6に示すようにイナートと他の組織の界面に圧子(△)を押込み、界面における弾性係数の測定を各試料において3点行った。結果をTable 3に示す。本結果より、イナートと他の組織の界面における弾性係数は、Fig. 4の分布の範囲内の値である、イナートや組織、それぞれの弾性係数との差異が見られないことから、イナートと組織は十分接着していると思われる。コンクリートにおける砂利とは異なりイナートは多孔質体であり、乾留時に溶け出した活性成分がイナート内部に染み込み、界面の接着は強固になると考えられる。したがって、コークスの体積破壊の原因としてイナートと組織の界面における剥離は考えにくい。一方でイナートと他の組織との界面の接着は乾留過程における収縮率の違いにより剥離し、き裂が生じる場合もあり、解析時にはそのき裂の存在も考慮に入れ界面を評価する必要がある。体積破壊の原因として、高強度部位と低強度部位の界面における局所的な応力集中や気孔壁における応力集中などが挙げられるが、体積破壊における支配的な因子の解明に関しては今後の研究課題である。

### 3.5 基質強度と石炭化度との関係

原料炭と生成したコークスの強度との関係を把握するため石炭化度に注目し、その関係について考察する。

各試料における原料の石炭化度、基質の存在割合から推算した平均基質弾性係数、イナートの弾性係数、そしてコークスに対するイナートの存在割合をTable 4に示す。石炭の活性成分の一つ、ピトリニットの平均反射率である石炭化度が上昇すると異方性が発達することが知られてい

Table 4. Relationship between  $\overline{Ro}$  and strength.

Sample	$\overline{Ro}$ [%]	Mean elastic modulus of matrix[GPa]	Elastic modulus of inert [GPa]	Rate of inert existence [-]
Elkview	1.413	19.63	21.66	0.455
K-9	1.599	19.06	21.98	0.240
German Creek	1.477	19.27	21.46	0.414
Masco-hv	0.942	18.07	18.55	0.197

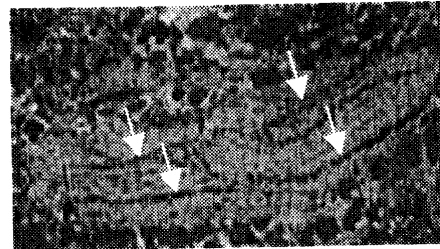


Fig. 7. Splits inside inert.

るが<sup>8)</sup>、3・2において言及したように、異方性が発達し組織の構造が変化しても組織の強度は変化しないため、石炭化度と組織強度との相関は小さいと考えられる。しかし一方で、今回用いた石炭の範囲においては石炭化度が高いコークスはイナートの強度が高いという結果が得られた。ここで石炭化度とは、太古の植物が堆積し、生物化学的作用や地熱、地圧による物理化学的作用を受けて脱水、脱炭酸、脱メタンなどの変化をとこなう分解、重縮合反応により石炭に転化した度合いである。そのため石炭化度が高ければ石炭は密になる。不活性成分であるイナートが石炭乾留前後で変化しないため、石炭化度が高いコークスのイナートは密なままであり、高い弾性係数を示すと考えられる。よって、石炭化度の増加にともないイナート強度が向上する、すなわちコークスの基質強度が上昇する。

Fig. 7に示すように、イナートには裂け目が存在し脆弱なものも見られるが、解析時に気孔を含めてモデル化するのでその影響を考慮することは可能である。

### 3.6 従来の強度指数との比較

本研究における平均基質弾性係数とTable 1におけるドラム強度指数、マイクロ強度指数との比較を行う。

平均基質弾性係数、すなわち基質強度とドラム強度指数との間に相関は認められない。前述したように原料炭により基質強度は異なり、それとともにコークス強度が変化する。しかしコークス強度を決定する因子は基質強度のみだけでなく、気孔の構造等が挙げられる。ドラム強度指数の場合、気孔構造や、基質強度、微視き裂がどのように影響しているか不明確であるが、本研究における弾性係数を用い破壊現象を解明することで、コークス強度の支配因子の解明につながると考えられる。

マイクロ強度指数は基質強度を評価するパラメータであ

るが、本結果の基質強度とマイクロ強度指数との間に相関は認められない。この原因として、マイクロ強度指数が気孔の影響を排除しきれていないのに対し、本研究における基質強度の測定は気孔の影響を完全に排除していることが挙げられる。以上のことから、気孔の影響を排除しコークスの基質強度を評価する方法としてナノインデンテーション法が適していると考えられる。

#### 4. 結言

コークスの品質を評価するためにナノインデンテーション法を用いて4種類のコークスの各基質とデポジットカーボンの弾性係数を測定し、原料炭や組織構造によりどのように弾性係数が変化するかを考察した結果、以下の結言を得た。

- (1) 活性成分由来の組織の弾性係数は組織構造や原料炭に依存しない。
- (2) 不活性成分組織であるイナートは活性成分由来の組織より高強度であり、石炭化度とともに上昇する。
- (3) デポジットカーボンは結晶構造の違いにより、コークス基質よりも低強度である。
- (4) イナートと他の組織の界面は十分密着している。

本結果より、活性成分由来の組織の強度は原料炭に依存せず一定であり、不活性成分組織のイナートに関しては強度が異なることを考慮すると、コークスの基質は活性成分由来の組織とイナートの2種類の複合材料と単純化して取り扱うことができる。また、イナート—他の組織界面では、剥離を考慮せず弾性係数の差に起因した局所的な応力集中

のみを議論すれば十分である。以上の考察を踏まえて、複雑なコークスの微視構造を単純化し、イナートの強度や割合、あるいは気孔形状が体積破壊に及ぼす影響を理論的に導くことが可能となることから、本成果が体積破壊のメカニズム解明の架け橋になると考えられる。

最後に、コークス試料を提供して下さった新日本製鐵鉄鋼研究所製鉄研究部、デポジットカーボン試料を提供して下さった住友金属工業総合技術研究所高温プロセス研究部、超微小硬度計を使用させて頂いた神奈川県産業技術総合研究所に深く感謝の意を表します。

また日本鉄鋼協会生産技術部門「石炭粒子の粘結機構解析研究会」の助成を受けました。ここに記し篤く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 11.
- 2) M.Soejima, Y.Asakuma, T.Mori, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, S.Tanioka and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 245.
- 3) H.Sugimura, M.Kumagai and H.Kimura: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **49** (1970), 522.
- 4) K.Nishioka and S.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1987), 351.
- 5) M.Kanari, J.Tanaka, S.Baba and M.Eto: *Carbon*, **35** (1997), 1429.
- 6) S.Matsuoka, K.Miyahara, N.Nagashima and K.Tanaka: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **62** (1996), 1732.
- 7) Y.Murakami, K.Tanaka, M.Itokazu and A.Shimamoto: *Philos. Mag. A*, **69** (1994), 1131.
- 8) H.Sugimura, M.Kumagai and H.Kimura: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **49** (1970), 744.
- 9) 稲垣道夫: 炭素材料工学, 日刊工業新聞社, 東京, (1985), 132.
- 10) M.Kitamura, S.Okamoto, K.Nakayama and Y.Nakahara: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 107.