

# コークスガス化反応のその場観察と灰分の挙動

高丸 広毅\*・柏谷 悦章\*<sup>2</sup>・石井 邦宜\*<sup>2</sup>

*In Situ* Observation of Coke Gasification and Behavior of Ash

Hiroki TAKAMARU, Yoshiaki KASHIWAYA and Kuniyoshi ISHII

**Synopsis** : On the basis of the structure of pore distribution, the texture was classified into two regions, one was a dense structure originated from the inerts texture of coal, and the other was a foamed structure originated from the reactives. To clarify the gasification reaction and the high temperature behavior of ash in coke, the direct observation of the structures was carried out by high temperature laser microscope,  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XRD. The results were interpreted to explain the high temperature behavior of coke from the viewpoint of the macroscopic and microscopic scale.

The composition of ash was different according to the structures. The main components in ash of the dense structure were  $\text{SiO}_2$ , CaO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On the other hand in the foamed structure, S and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were main components. From the result of the direct observation of coke reaction in Ar atmosphere, some pore filled with a melted ash in the foamed structure was observed around 1000°C. While in 30% $\text{CO}_2$ -Ar atmosphere, the melting behavior of ash was not observed in the foamed structure, however, the dense structure was covered by a melted ash. The morphology of the ash observed after gasification reaction was the plate type in one of the dense area, the spherical slags were also observed in the foamed structure and the part of the dense structure. Using  $\mu$ -XRD, the crystalline size of graphite for the different structure was estimated by Sherrer's equation. The mechanism of growing of graphite crystal in high temperature was proposed.

**Key words** : coke; pore structure; ash distribution; inerts; crystalline size; gasification.

## 1. 緒言

コークスは高炉において、熱源、還元剤、浸炭源、通気・通液媒体など、重要な役割を果たしている。しかし、近年、微粉炭吹込み (PCI) 操業に伴う高炉内でのコークスの磨耗やガス化反応による劣化で、コークスの粉化、炉下部における粉の蓄積などにより、ガス流れや液流れを阻害することが問題となっている。これらのことから、コークスの粉化挙動の重要性が認識されるようになり、多くの研究者らによって様々な視点からコークスの粉化挙動が研究されている<sup>1-26)</sup>。しかしコークスは、原料炭の種類とその配合によって、複雑に組織、気孔構造および灰分分布が変化するため、高炉内の挙動を明確にとらえることが非常に困難な状況にある。

著者らはこれまで、コークスの粉化挙動に対して、炭素基質の性状 (反応性、強度) だけでなく、気孔構造も重要であるとし、その気孔構造が反応前後でどのように変化するのか調査した<sup>27)</sup>。これには蛍光塗料を添加した樹脂を真空下で浸透させ、紫外線下で、顕微鏡観察することで気孔

構造を明確にする手法を開発し、ガス化反応前後のコークスの組織変化、気孔径分布の変化を明らかにした。その中で、高温反応後のコークスでは、周囲に比べ比較的密度が高く、1~5 mm 程度の矩形の緻密な組織が反応後も残留していることを発見し、コークスの強度変化や粉化挙動に大きく関係していることを示した。またさらに、前報<sup>28)</sup>においては、直径 10  $\mu\text{m}$  以下の微細気孔がこの緻密組織<sup>†</sup>に偏在していることも明らかにした。このような微細気孔は、外部から孤立した閉気孔が多く、ガス化反応後も残留しており、反応に何ら寄与しないことがわかった。

これらのことを背景に、本研究の目的はガス化反応を含めたコークスの高温挙動が、この緻密組織と周囲の発泡組織 (100  $\mu\text{m}$  以上の気孔が多く存在するリアクティブ由来組織: 詳細は後述) とでどのように異なるかを明らかにすることと、灰分の存在がコークスの反応にどのような影響を持っているかを明らかにすることである。本実験では、高温レーザー顕微鏡を用い、コークスの高温挙動を直接観察し、高温域での組織の違いによるコークスの反応挙動と灰分の影響を調査した。

平成 16 年 2 月 9 日受付 平成 16 年 3 月 17 日受理 (Received on Feb. 9, 2004; Accepted on Mar. 17, 2004)

\* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

\* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, North 13 West 8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

† 前報<sup>28)</sup>では、「黒鉛化領域」と表現したが、この表現を訂正し「緻密組織」という表現に改める。これは、イナート由来の組織であり、確かに 1400°C 以上の高温では、黒鉛化の度合いも大きくなるが、前報でその中身が (Mosaic, Fibrous, Leaflet texture など) としたのは誤った表現である。この組織は、低温で黒鉛化度は低い、高温になると a-b 面の成長度合は、他の組織より顕著である。しかし、マクロ的には大きな層状 (1~5 mm 角) をとっているにもかかわらず、その層間には灰分が多いため、[002] 方向 (Lc) には成長しにくい。

Table 1. Chemical composition of ash and physical properties of coke.

Ash Constituents	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Composition (mass%)	2.61	59.96	28.87	1.22	1.65	0.93	4.78	0.94	0.43

CSR	DI <sub>15</sub> <sup>150</sup>	CRI	JIS-RI
57.6%	84.2%	30.3%	38.8%

## 2. 実験および方法

### 2.1 試料

本実験で用いたコークスは、通常製の鉄用コークスである。灰分の化学組成と、各種試験の値を Table 1 に示す。試料はコークス塊を直径約 5 mmφ、高さ約 5 mm の円柱状に削り出したものを用いた。

試料中の組織の分類は、これまで主に偏光顕微鏡を用いて、その光学異方性組織と等方性組織の形状と分布の違いから分類されてきた<sup>29)</sup>。本研究では、組織内に分布する気孔の大きさに着目し、コークス内の組織を大きく 2 種類に分類した。この分類手法は、著者らが開発した、蛍光塗料入りの樹脂を用いて、気孔構造とその分布を詳細に観察して初めて明らかになったものであり、これまでの偏光顕微鏡による観察は、炭素基質の性質に着目したのに対して、本研究では気孔に着目した分類法と言える。

本研究では、コークスの組織を緻密組織（イナート由来組織）と発泡組織（熔融状態を経て固化し、ガス発生に伴う 100 μm 以上の大きな気泡が存在する組織）の 2 つに分類した。

Fig. 1 に本実験に用いたコークスの顕微鏡写真と、組織の分類を示す。緻密組織(Dense structure)は 10 μm 以下のマイクロ気孔を多く含み、異方性イナート・フジ状・破片状組織といったイナート由来組織からなる低流動性組織であり、Fig. 1 の模式図に示したように層状を呈した組織である。一方、発泡組織(Foamed Structure)は主に 100 μm 以上の大きな気孔を含み、等方性組織、モザイク状組織などのリアクティブ由来組織で、コークス化過程において高流動性を示した組織である。

実験用試料は、これら 2 つの典型的な組織が、直径 5 mmφ の領域に入るように選定し、円柱状に削り出した。この試料を、5 mmφ×4 mmH の白金ルツボに入れ、観察用の試料とした。観察面は、SiC 研磨紙で、1500 番まで研磨した。また、コークスの気孔内に研磨材が残らないように、研磨後アルコール中で超音波洗浄した。

### 2.2 高温レーザー顕微鏡による直接観察

レーザー顕微鏡装置の概略図を Fig. 2 に示した。観察はレーザー顕微鏡に付属の赤外線イメージ炉で昇温しながら行なった。その際、試料の観察は、特徴的な定点を選定し、

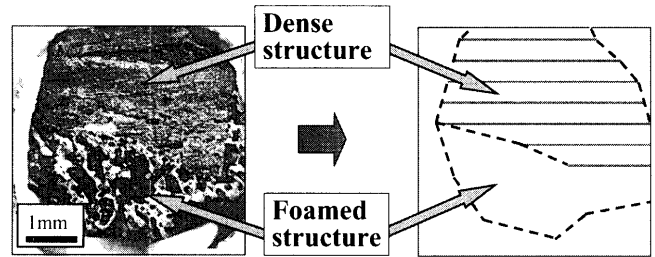


Fig. 1. Classification of the microstructure in the coke.

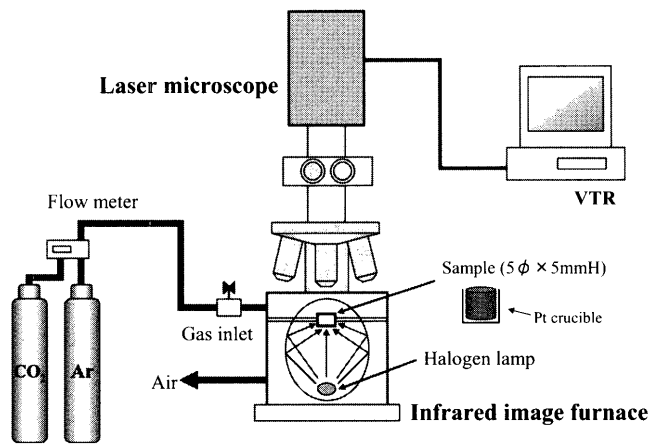


Fig. 2. High temperature laser microscope.

昇温時の膨張による場所のずれを補正しながら、定位置で行なった。

実験の種類は、以下の 2 種類である。

(1) 不活性ガス(Ar)中におけるコークスの高温挙動  
あらかじめ炉内を Ar ガスで置換した後、流量 500 cm<sup>3</sup>/min (STP) のアルゴン (>99.9999 以上) を流した。室温から 1500°C まで 5 min (300°C/min) で昇温し、15 min 保持し、観察を行った。

(2) CO<sub>2</sub> によるガス化実験

次に、コークスガス化反応のその場観察を行なった。(1)と同様に昇温前に Ar 置換し、同様のアルゴン気流中で、室温から 1200°C まで 4 min (300°C/min) で昇温し、1200°C 到達後、3 分間温度を安定させた後、30%CO<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを 500 cm<sup>3</sup>/min (STP) 導入し反応を起こさせ、20 min 間観察した。

反応ガスの線速度は、16.6 cm/s で、試料上部約 5 mm の

ところに設置されている，石英ガラスの穴（直径8mmφ）を通して，試料上面に吹き付けられる。反応後のガスは，イメージ炉下部の排気口から系外に排出される。

2.3 各組織の結晶子測定と灰分の分布測定

灰分の分布はマイクロフォーカス蛍光X線分析装置(μ-XRF)を用い試料表面全体の元素マッピングを行った。照射X線のビーム径は，100μmで，X線ターゲットはRhである（加速電圧50kV，1000μA）。

また微小領域X線回折装置(μ-XRD)により反応前後における，コークス炭素の黒鉛化挙動，灰分中の鉱物相の変化を組織ごとに調査した。μ-XRDを用いる場合，以下の3種類の測定方法で行った。

- (a) ある方向からX線を照射し，試料を揺動(fluctuation)させながら測定。
- (b) 層状の緻密組織に対し層方向と垂直にX線を照射し，試料を揺動させずに測定。
- (c) 層状の緻密組織に対し層方向と平行にX線を照射し，試料を揺動させずに測定。

(a)の場合，X線ビーム径に対して，結晶サイズが比較的大きい場合に，粉末X線回折と同様の平均的な結果が得られる。また，発泡組織では，結晶サイズが小さくランダムな方位をとっているため，揺動の有無の影響は無い。(b)，(c)においては，結晶方位が特定の方向にそろった場合に，X線の入射方向によって検出されたり，されなかったりするようになる。これらの方法により得られた回折結果から，ピークの半値幅を基にグラファイトの結晶子の大きさをScherrerの式によって求め，熱処理およびガス化反応前後での緻密組織および発泡組織における結晶子の変化，灰分の変化を調査した。

3. 結果と考察

3.1 レーザー顕微鏡観察結果

(1) Ar雰囲気下での熱処理

Fig. 3にAr雰囲気下で1500°Cまで昇温した場合の観察結果を示す。昇温に伴い観察位置に若干のずれが見られるが，それぞれの画像の左下の気孔に着目すると，気孔内の様子が大きく変化していることがわかる。これは，約1000°Cでコークス中の灰分が溶け出し，気孔内を充填した様子が観察されたものである。このような挙動により高温域では100μm以上の比較的大きな気孔でも反応に寄与しない可能性があることがわかった。しかし，これはAr雰囲気の場合の低酸素分圧における条件での灰分の挙動であり，ガス化反応が進行する酸化性の雰囲気では異なる（詳細は後述）。

(2) CO<sub>2</sub>によるガス化反応

ガス化反応中のコークス組織の挙動を明らかにするため，Fig. 4に示す3カ所（A，B，C）を選び，それぞれの

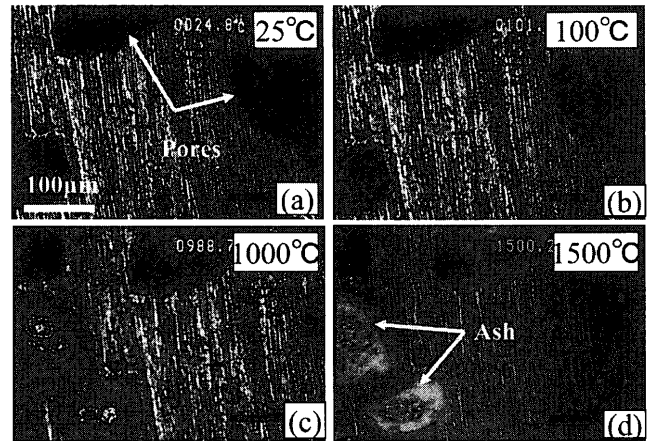


Fig. 3. In situ observation of high temperature coke behavior in Ar atmosphere (Foamed structure). (a) 0s, 25°C, (b) 15s, 100°C, (c) 85s, 1000°C, (d) 1300s, 1500°C.

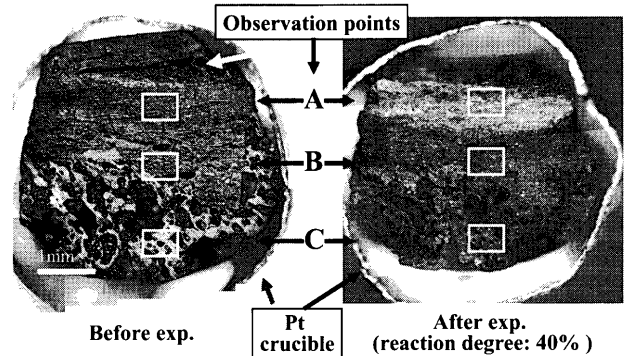


Fig. 4. Sample surface of coke before and after experiment (30%CO<sub>2</sub>-Ar, 1200°C, 30 min).

Table 2. Weight change of coke and reaction degree of coke.

	Weight( mg)	Reaction degree(%)
before exp.	44.1	-
after exp.	26.0	41.04

領域を詳細に観察した。図中観察点A，Bは，緻密性組織に位置し，観察点Cは，発泡性組織に存在する点である。反応後の試料では，上部が欠け落ちているが，これは反応前に矢印（Fig. 4左図：Before exp.）で示される部分に，反応性の高い発泡組織が存在していたためである。上下から挟むように存在していた反応性の低い緻密組織が，重量測定の際に欠け落ちたものであり，反応により消失した部分ではない。また，本実験での質量減少及びそこから得られた反応率（揮発分，灰分を含めた見かけの値）をTable 2に示す。実験後の反応率は41%であった。Fig. 4の右図の実験後の組織からわかるように，緻密組織では，ほとんど反応が進行していない。したがって，発泡組織だけに着目した場合には，反応率が非常に高いものと考えられる。緻密組織と発泡組織のそれぞれにおいて，ガス化反応の進行

がどのように違うのか明らかにするため、本研究では、まず反応前のコークス試料において灰分構成元素の分布を $\mu$ -XRFによって調べた。つぎに、観察点A, B, Cにおいてレーザー顕微鏡によるその場観察を行なった。

あらかじめ行なった $\mu$ -XRFによる元素マッピングの結果をFig. 5 (CCD画像と $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , S,  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ ,  $\text{Ca}(\text{CaO})$ の各元素(化合物)に対する分布図: 白く見える部分が各元素を多く含む領域)に示す。組織によって、存

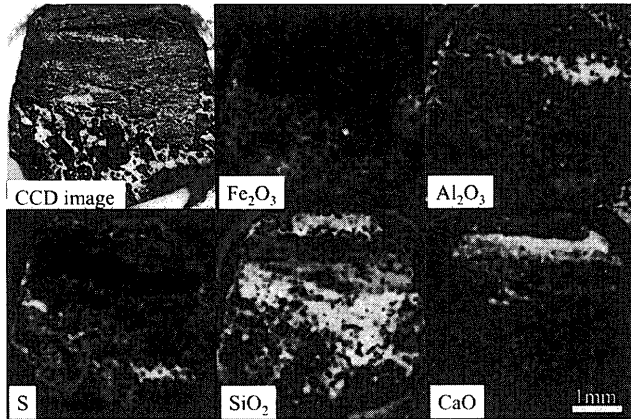


Fig. 5. Distributions of elements in coke analyzed by  $\mu$ -XRF.

在する元素が大きく異なることがわかる。Table 1に示されている元素全てについて分析したが、この領域で顕著な元素だけを、Fig. 5にまとめている。各領域において分布が大きく異なるため、平均組成からだけでは、灰分の挙動を論じられないことがわかる。試料上側の緻密組織では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ を主に含み、発泡組織ではS,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が多く含まれている。

レーザー顕微鏡によるその場観察の結果をFig. 6, Fig. 7, Fig. 8に示し、それぞれの領域における、反応後のSEM観察結果をFig. 9に示す。観察点A, B, Cの3点のうち、まずA点(緻密組織,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ リッチ領域)における観察結果をFig. 6に示す。Ar中で、反応温度 $1200^\circ\text{C}$ まで昇温する過程では、約 $1000^\circ\text{C}$ 以上で若干灰分が溶け出し表面が濡れてきたのが観察されたが、その他にこの領域では、大きな灰分の動きは観察されなかった。しかし、反応温度 $1200^\circ\text{C}$ に到達後、 $\text{CO}_2$ ガスに切り替えるとすぐ、表面に灰分が白く現れてくるのが観察された。さらに、ガス化反応の進行に伴い、灰分は(この観察領域に於いて)表面を完全に覆ってしまった。これは、雰囲気酸素分圧によって、灰分の挙動が大きく異なることを意味する。 $\text{CO}_2$ 導入によって、酸素分圧が上がり、灰分の融点および粘性が大きく低下したものと考えられる。また、これらの挙動は、そ

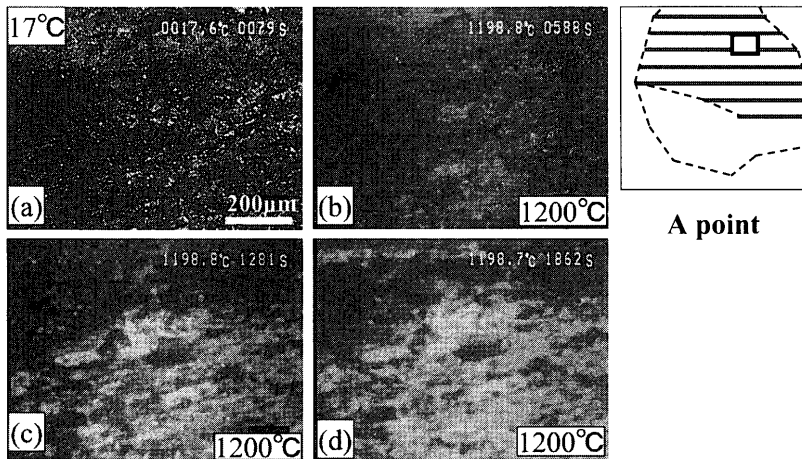


Fig. 6. Observation of Laser microscope at  $1200^\circ\text{C}$  in  $30\%\text{CO}_2$ -Ar atmosphere at the dense structure (A point). (a) Before exp., (b) 0 s, (c) 700 s, (d) 1280 s.

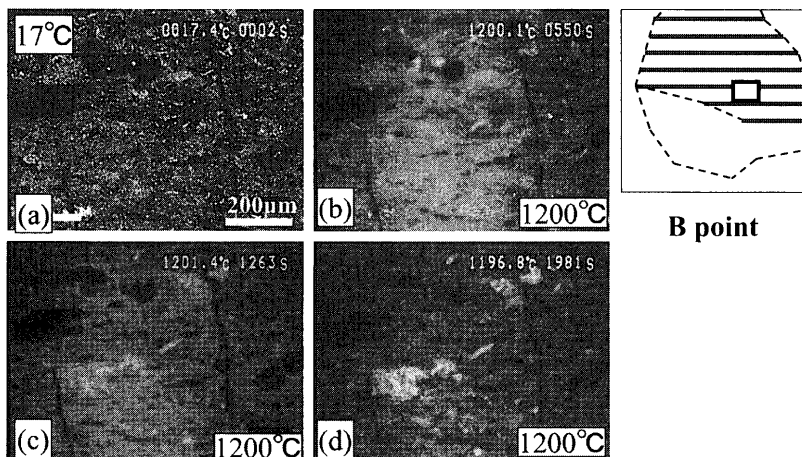


Fig. 7. Observation of Laser microscope at  $1200^\circ\text{C}$  in  $30\%\text{CO}_2$ -Ar atmosphere at the dense structure (B point). (a) Before exp., (b) 0 s, (c) 700 s, (d) 1400 s.

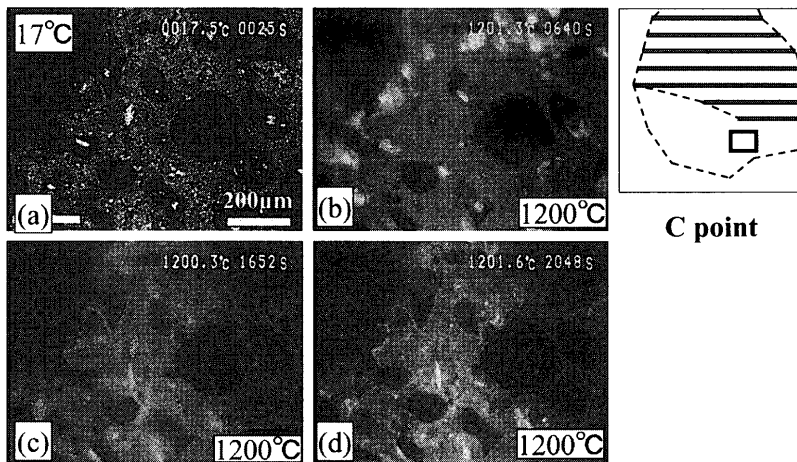


Fig. 8. Observation of Laser microscope at 1200°C in 30%CO<sub>2</sub>-Ar atmosphere at the foamed structure (C point). (a) Before exp., (b) 0 s, (c) 700 s, (d) 1400 s.

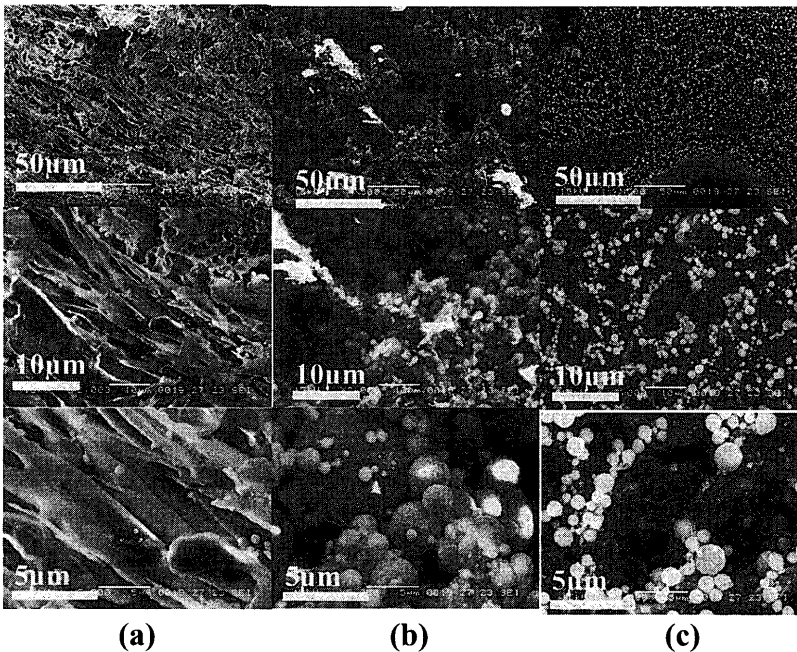


Fig. 9. Results of SEM observation at different points after experiment. (a) A point, (b) B point, (c) C point.

の場所の灰分の組成によって異なるものと考えられる。たとえば、スラグ中に鉄が多い場合には、雰囲気酸素分圧によって、FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (または、Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>) の割合が変化し、融点が大きく変化する<sup>30)</sup>。コークスの場合にはさらに複雑で、表面が酸化性雰囲気であっても、ガス化反応が進行する場合には、CO雰囲気となりうるため、内部では還元性となる可能性がある。そのため、表面と内部で灰分の挙動が異なることは十分考えられる。

A点の位置をSEM観察したものがFig. 9(a)である。この観察点では表面のほとんどを板状のスラグが覆っていることがわかる。また、Fig. 5のμ-XRFの結果と比較してわかるように、この位置は灰分として主にCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む領域であることがわかる。詳細は後述するμ-XRDの結果から、ここでは、Wollastonite (CaO·SiO<sub>2</sub>), Gehlenite (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>)が主な鉱物相であると考えられる。コークスのカルシウムは、平均値としては低いですが、本研究でいう緻密組織に偏在しており、そこではカルシウム

濃度の高い化合物を作っている。

次に試料中央の観察点Bの結果をFig. 7に示す。この点も上部の観察点と同様に緻密組織であるが、A点に比較して、SiO<sub>2</sub>が多い領域である。この観察点でも一部で、ガス化反応の進行に伴い灰分が表面を白く覆う挙動が観察されている。しかし、SEM観察の結果(Fig. 9(b))では、球状のスラグによって覆われていることがわかった。また、このスラグは、コークス基質との濡れ性が悪いため、球状になり、周りの炭素が反応によって消失した後も表面に残留したのと考えられる。これらのスラグは、後述するμ-XRDの結果から、Quartzが主な鉱物相であることがわかった。

Fig. 8に試料の観察点Cにおける結果を示した。この位置は発泡組織である。緻密組織とは異なり、灰分が表面に浮き出る挙動はほとんど観察されなかった。しかしながら、上述のアルゴン雰囲気下での観察結果では、灰分が約1000°Cで溶融し、気孔を閉塞しているのが観察された。この場所はμ-XRFの分析によると、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSが多い領域

である。基本的な組成としては、FeSと鉄酸化物系が存在し、低酸素分圧の場合には、FeO-FeS系の融点の低い化合物（共晶点940°C）が生成し、溶融したと思われる。しかし、酸素分圧があがると、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-FeS系に移行し、融液が生成しにくくなるものと思われる。

ガス化反応は、表面の一部や気孔内壁から進行し、気孔が大きくなるとともに連結するような挙動が観察された。反応がこの領域全体で進行し、非常に反応性の高い領域であることがわかる。同様にFig. 9(c)にSEM観察の結果を示す。ミクロな球状のスラグが試料表面に残留していることが確認できる。そのサイズは、B点におけるスラグ球よりも小さく、全体量も少ない。もともと発泡領域には、灰分が少ないためであると考えられる。

### 3.2 微小領域X線回折結果(μ-XRD)

#### (1) 灰分中の鉱物相の同定

μ-XRF分析およびレーザー顕微鏡によるガス化反応の直接観察を行なった試料に対し、ガス化反応前後で、上記観察点A, B, Cの領域においてμ-XRD分析を行なった。反応前の試料に対する、観察点A, B, Cのそれぞれの位置における回折パターンをFig.10に示す。図中のGraphite002, Graphite10と示した位置にあるブロードなピークは、それぞれグラファイト(002)面、(10) ((100)と(101)の重なった)面のピークである。またコークス中の灰分としては、Quartz, Tri-calcium silicate (3CaO·SiO<sub>2</sub>), Wollastonite (CaO·SiO<sub>2</sub>), Mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)が存在し、それぞれ図中でQ, T, W, Mと表記した。発泡組織ではグラファイトのピークに加えて、微量のQuartzのピークが現れ、灰分が相対的に少ないことがわかる。緻密組織では観察位置B, Cにおいて、灰分の組成に対応し、鉱物相も異なっていることがわかる。位置Bでは主にQuartz、位置Cでは、Tri-calcium Silicate, Wollastonite, Mulliteが存在している。これらの結果は、Fig. 5に示される、μ-XRFの結果とよく一致している。

次に、ガス化反応後試料のμ-XRDの結果をFig.11に示す。ガス化反応により、コークス表面に灰分が残留し、表面を覆った部分では、グラファイトのピークは検出されなかった。また、反応前と反応後では、異なった鉱物相がそれぞれの位置で存在しているが、これは一度灰分が溶解し、表面で組成の違うもの同士が融合しているためであると考えられる。しかし、基本的には、大きな差は、反応前後でないものと思われる。大きく異なっていたのは、観察点Bにおけるスラグ相で、反応後には、Wollastoniteのピークが顕著に観察される。

以下の節で、グラファイト結晶の大きさを計測する場合には、フッ化水素酸水溶液で表面のスラグを除去し、X線回折を行った。この手法によって、反応後のグラファイト結晶のピークは明確に検出された。

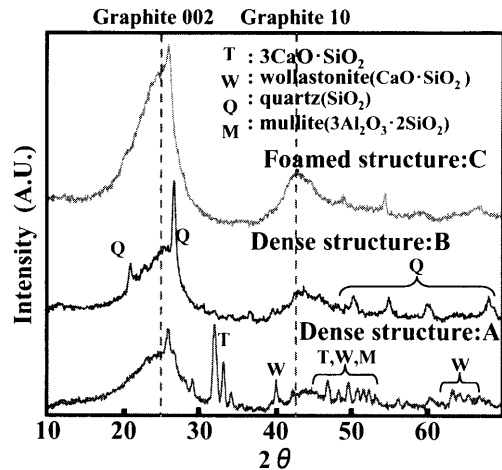


Fig. 10. Results of μ-XRD for different structures in coke before experiment.

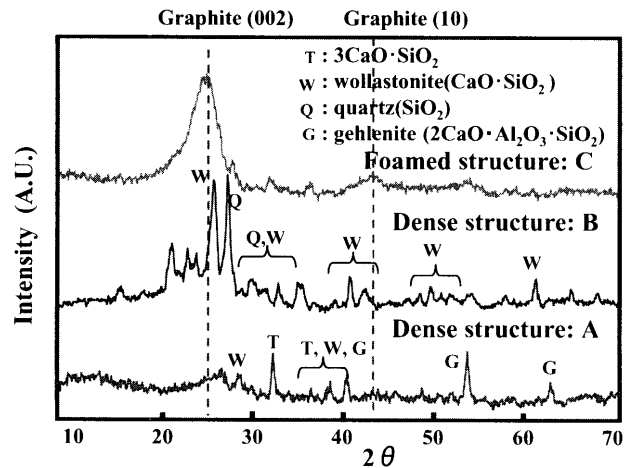


Fig. 11. Results of μ-XRD for different structures in coke after experiment.

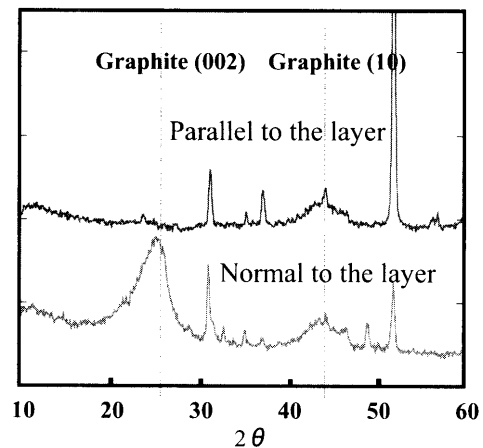


Fig. 12. μ-XRD analysis for the different direction on the dense layer (1400°C, Ar atmosphere). (No fluctuation measurement.)

#### (2) 熱処理によるグラファイト結晶の大きさの変化

1000°C, 1200°C, 1400°Cで15 min, Ar中で熱処理を行なった試料および未処理試料に対して、2.3節で述べた3つの測定方法でμ-XRDを行ない、それぞれの領域におけ

るグラファイト結晶の大きさを測定した。Fig.12は、1400°Cで熱処理した試料の緻密組織の回折パターンである。層状の組織に対して垂直にX線を照射した場合(Normal to the layer), (002)の回折パターンは明瞭に現れている。これに対して平行にX線を照射したもの(Parallel to the layer)は、グラファイト(002)のピークが現れておらず、(10)面のみが現れている。

ここでは、揺動させず一方向からのみX線を照射している為、照射領域で照射方向と平行に配列している結晶のエッジ面がX線入射方向に対して平行な場合は、検出されない。つまり、この緻密組織はX線の照射領域で、グラファイト002面が試料表面にエッジを向ける形で層状を呈しているものと思われる。また、未処理試料および1000°C、1200°C熱処理試料では、このような現象は現れなかったことから、高温(1400°C)の熱処理により002面の結晶化、再配列が層内において進んだものと思われる。

グラファイトの結晶子の大きさ( $L_c$ ,  $L_a$ )は、Scherrerの式によって評価出来る<sup>31-33</sup>)。Fig.13(a), (b)に熱処理に伴う結晶子の大きさ $L_c$ の変化を示す。揺動(Fluctuation)させて測ると、上述のようにX線が照射されている領域の平均的な値が得られる(粉末X線回折と同様の結果)。Fig.13(a)から、緻密組織における $L_c$ の大きさは、熱処理温度が上昇するにしたがい成長していることがわかる。一方、このような緻密組織に対して、マクロな意味での層方向に対して平行に測定した場合には、002面のピークは検出されていないが、垂直に測定した場合には、揺動の場合に比較して大きな値となっている。これは、1400°Cの熱処理の結果、マクロな領域で層の方位が揃い、厚さ方向にもある程度成長したことを示している。これに比較して、発泡領域のグラファイト結晶の $L_c$ は、1200°Cから急激に成長しており、約30 Åから60 Å (1400°C)になっている。また、発泡組織では、揺動の有無にかかわらず結晶子の大きさは同じであった。これは、等方性組織に点在する光学異方性組織の結晶方位がランダムであることを意味する。

Fig.13(c) (d)は、 $L_a$ の変化である。Fig.13(c)は緻密組織の $L_a$ の変化であり、1200°C、1400°Cの熱処理により大きく成長していることがわかる。発泡組織(Fig.13(d))に比較すると、熱処理前では、40 Åと小さいが、1200°C以上の熱処理によりa-b軸方向に大きく成長していることがわかる。これに対して、発泡組織では、もともと、90 Åと大きく熱処理後も100 Å程度とほとんど成長出来ないことがわかる。このa-b軸方向の成長度合いは、石炭の種類によって大きく異なり、黒鉛化性の良いものに対しては、発泡組織においても成長するものがあるものと思われる。

これらの、結果を緻密組織、発泡組織に分けてマクロからミクロの組織変化の機構を、それぞれFig.14およびFig.15にまとめた。イナート由来の緻密組織はマクロ的には、1~5mmの矩形に近い形であるが、1000°C前後ではX

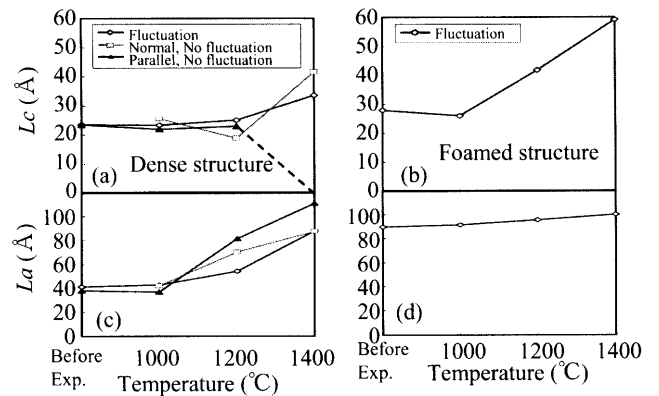


Fig. 13. Variation of crystalline size ( $L_c$ : thickness of (002),  $L_a$ : width of (10) in different structure.

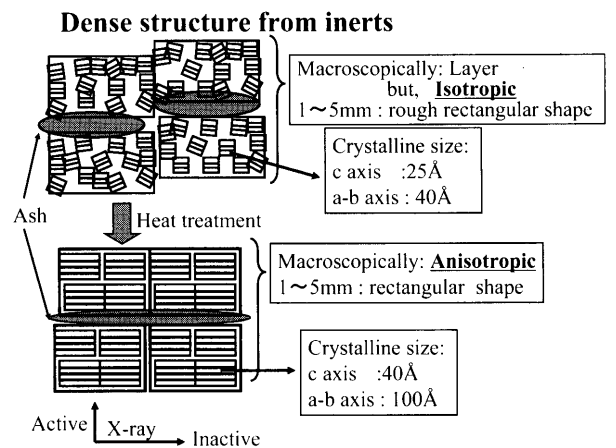


Fig. 14. Growing model of crystalline size of the dense structure in coke.

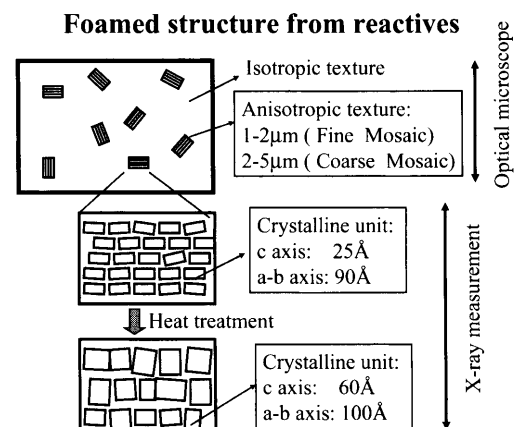


Fig. 15. Growing model of crystalline size of the foamed structure in coke.

線的には等方性に近い組織となる。つまり、(002)面の配向度は低く、結晶サイズは、 $L_c$ : 20 Å,  $L_a$ : 40 Å程度である。これらを1400°Cまで熱処理すると、 $L_c$ : 40 Å,  $L_a$ : 100 Å程度まで成長する。これらの値は $L_c$ 方向の成長度合いが比較的lowく、 $L_a$ 方向の成長度合いは大きいと言える。これは、マクロな領域において、灰分が層間に挟まれているため、 $L_c$ 方向に成長しにくく、 $L_a$ 方向に成長しやすいもの

となっていると考えられる。この緻密組織は、1~5mmと大きく、見掛け上黒鉛化が発達したように見えるのが特徴である。

これに対して、発泡組織は、これまでの偏光顕微鏡観察でもよく報告されているように<sup>29)</sup>、等方性組織の中に異方性組織が存在(点在)する構造をとっている。その形態の特徴から、モザイク(Fine Mosaic, Coarse Mosaic)やLeaflet, Fibrousなどと分類されている (Fig.15はモザイクをモデル化)。モザイク組織の中の一つの異方性組織に注目した場合には、1000°C前後で、 $L_c$ : 25 Å,  $L_a$ : 90 Åと、緻密組織に比較して、 $L_a$ がかなり大きい構造をしている。しかし、熱処理の過程では、 $L_a$ はほとんど成長せず、 $L_c$ のみが大きくなっている。

このように、緻密組織と発泡組織はかなり異なった挙動と反応性を示す。コークスの全体的な強度としては、この緻密組織の存在が大きいものと思われる。なぜなら、コークス基質のマトリックスといえる部分は、発泡組織が中心であるが、その中で異なった構造の緻密組織が点在しているからである。反応前においては、発泡組織と緻密組織の密着性が重要となるものと考えられる。反応が進行すると、発泡組織が優先的に消費され、緻密組織は残留する。このような場合にコークスにかかる応力の集中が起きやすくなり、破壊の起点になりやすいものと考えられる。

今後、この緻密組織の成因と制御方法などの研究が進めば、コークスの強度は大きく向上するものと考えられる。

#### 4. 結果

コークスの組織を気孔構造をもとに、緻密組織と発泡組織に分類した。これらの組織に対して、高温レーザー顕微鏡、 $\mu$ -XRFおよび $\mu$ -XRDを用いて、コークスの高温反応挙動を直接観察し、灰分の挙動とあわせて、マクロからミクロスケールにおいて調査した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 灰分の組成は、緻密組織と発泡組織で大きく異なり、前者は、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が主成分で、後者は、 $\text{S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。

(2) レーザー顕微鏡によるその場観察の結果、 $\text{Ar}$ 雰囲気では、発泡組織において灰分が約1000°Cで溶け出し気孔を閉塞した。しかし、 $\text{CO}_2$ 雰囲気では、緻密組織において、灰分が表面を覆う現象が観察された。

(3) 反応後の表面には、緻密組織では板状と球状、発泡組織では球状の灰分が残留し、その量は、緻密組織において多い。

(4)  $\mu$ -XRDによる、結晶子サイズの測定では、緻密組織において、 $L_c$ は、20 Åから40 Å,  $L_a$ は、40 Åから100 Å

へと、 $L_c$ より $L_a$ の方が、昇温に伴い大きく成長した。また、マクロな層構造は、この緻密性組織で大きく発達し、肉眼でも識別できる1~5mm程度の矩形となる。発泡組織では、 $L_a$ は、もともと約90 Åと比較的大きいが、熱処理によってもそれほど成長しなかった。これに対して、発泡組織の $L_c$ は、25 Åから50 Åと大きく成長した。

(5) 緻密組織、発泡組織の高温挙動を明らかにし、両組織の結晶成長モデルを提出した。

#### 文 献

- 1) Y.Niwa, T.Sumigama, A.Maki, S.Nagano, A.Sakai and M.Sakurai: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 337.
- 2) A.Kasai, H.Iwakiri, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 551.
- 3) A.Kasai, J.Kiguchi, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 697.
- 4) K.Saito, K.Kunitomo, K.Fukuda, K.Katoh and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 34.
- 5) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 578.
- 6) M.Sato, R.Murai, T.Ariyama, A.Maki, A.Shimomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 717.
- 7) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 11.
- 8) H.Yamaoka and K.Nakano: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 733.
- 9) S.Watakabe, K.Takeda and K.Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 8.
- 10) I.Naruse, K.Nakayama, A.Higuchi and Khairil: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 744.
- 11) J.K.Chung and N.S.Hur: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 119.
- 12) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 675.
- 13) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 14) T.Kamijo, H.Iwakiri, J.Kiguchi, T.Yabata, H.Tanaka, M.Kitamura and H.Noma: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1109.
- 15) N.Suzuki, S.Itagaki, S.Mitani, S.Sato, T.Suzuki and T.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1116.
- 16) H.Iwakiri: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1314.
- 17) M.Nishimura, K.Matsudaira and S.Asada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 431.
- 18) K.Yamaguchi, T.Uno, T.Yamamoto, H.Ueno, N.Kon-no and S.Matsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 641.
- 19) I.Komaki, K.Yamaguchi, M.Ichida, K.Kunitomo, T.Yamamoto, Y.Korizane and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 12.
- 20) Kasai, K.Miyagawa, T.Kamijo, J.Kiguchi and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 239.
- 21) M.Kawakami, K.Murayama, M.Shibata, T.Takenaka and H.Toda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 252.
- 22) K.Fukada, S.Itagaki, I.Shimoyama and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 267.
- 23) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 24) M.Mitsuhashi, M.Soejima, Y.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.
- 25) H.Yamaoka, S.Suyama and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 44.
- 26) H.Yamaoka and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 36.
- 27) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M.Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 259.
- 28) Y.Kashiwaya, H.Takamaru and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 819.
- 29) M.Sakawa, I.Komaki and K.Yamaguchi: *Coal and Coke, ISIJ Tokyo*, (2002).
- 30) H.Kimura, F.Tsukihashi and S.Endo: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 800.
- 31) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 32) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1305.
- 33) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1311.