

# ナノインデンテーション法による製鉄用コークスの 微視組織の機械的性質評価

尾形 知輝\*・上岡 健太\*・両角 仁夫\*<sup>2</sup>・青木 秀之\*<sup>2</sup>  
三浦 隆利\*<sup>2</sup>・上坊 和弥\*<sup>3</sup>・福田 耕一\*<sup>4</sup>

Evaluation of Mechanical Property in Matrix of Metallurgical Coke by Nano-indentation Method

Tomoki OGATA, Kenta UEOKA, Yoshio MOROZUMI, Hideyuki AOKI, Takatoshi MIURA, Kazuya UEBO and Koichi FUKUDA

**Synopsis** : The elastic modulus of coke matrix is measured with a nano-indentation method to investigate the effect of coal brands, blending conditions, coking temperature and holding time at the final coking temperature on the mechanical property.

The elastic moduli of active component and inert carbonized at 880°C are 26–28 GPa and 45–48 GPa, respectively, regardless of coal brands and blending conditions.

The rise in the final coking temperature increases the elastic moduli of both active component and inert. In addition, the elastic moduli of active component are smaller than those of inert.

Until the final coking temperature reaches 850°C, the elastic modulus of active component and inert increases with an increase in the holding time. On the other hand, if the final coking temperature is above 850°C, the elastic modulus is hardly dependent on holding time.

The elastic modulus of matrix of fusinite is smaller than that of isotropic inert because fusinite has a large amount of small pores. The true elastic modulus of matrix of fusinite is almost equal to that of isotropic inert.

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

## 1. 緒言

高炉法は還元ガスを炉内に通気することで鉄鉱石を還元し、銑鉄を得るプロセスである。高炉内においてコークスが果たす役割は主に、熱源供給、還元剤であるCOの発生源、炉内の通気・通液性を確保するためのスペーサ、溶銑生成のための浸炭源の4つである。その中でも特に、炉内の還元ガスの通気および溶融物の通液性を確保するためのスペーサとしての役割が、高炉の安定操業において、最も重要であるとされている<sup>1)</sup>。そのため、コークスは高強度なものほど高品質であるとされている。

コークスの強度に影響を与える因子としては、乾留温度や乾留時間などの熱処理条件や劣質な非微粘結炭の配合量など原料に関するもの等、様々なものが考えられる。

近年、石炭価格は高騰しており、コークス製造に主に使用される強粘結炭にいたっては、2005年度における価格は前年度の2倍程度にまで達している<sup>2)</sup>。それゆえ、コークスの安定供給および生産コスト削減の点から、強粘結炭に安価な非微粘結炭を多量に配合することが望まれている。しかし、非微粘結炭の配合量を増加させることは、

コークスの品質低下につながってしまう。そこで品質を保持しつつ、配合比を増加させる技術の開発が行われており、事前または事後処理等の工夫を施すことで配合比は60%程度とすることが可能となっているが<sup>3)</sup>、配合比のさらなる増加が望まれる。

この問題を解決し、高炉操業を効率化するためには、コークス生成過程において、粘結炭および非微粘結炭がどのように変化し、強度が発現するのかを明確にすることが重要である。そのためには、コークスの微視構造を考慮した強度評価が不可欠である。しかし、従来のコークス強度評価は、経験則に基づく巨視的評価が主なものであり、気孔や基質の微視構造が強度因子に及ぼす影響を明確に示すことが困難である。近年、均質化法や重合メッシュ法を用いてコークスの微視構造を考慮した強度評価がなされている<sup>4)</sup>。このような微視構造を考慮した強度評価にはコークス基質の機械的性質、特に弾性係数を測定することが必要不可欠である。しかし、コークスは気孔率が大きいいため、弾性係数の測定において、気孔の影響を排除する必要がある。

近年、サブミクロンオーダーの微小領域の機械的性質を

平成17年7月1日受付 平成17年9月18日受理 (Received on July 1, 2005; Accepted on Sep.18, 2005)

\* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, 6-6-07 Aoba Aaramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

\* 2 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

\* 3 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate R&D Labs., Sumitomo Metal Industries Ltd.)

\* 4 新日本製鐵 (株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

測定することが可能なナノインデンテーション法が発達し、この手法により半導体、セラミックス、薄膜等の硬度および弾性係数を微小領域において測定することが可能となっている<sup>9)</sup>。この手法を用いることによって、気孔の影響を排除したコークス基質の弾性係数測定が可能である。三橋ら<sup>6)</sup>はナノインデンテーション法を用いてコークス基質の弾性係数の測定を行っており、コークス基質は活性成分由来の組織と、不活性成分由来の組織の2種類の複合材料に単純化して取り扱うことができ、不活性成分由来の組織の弾性係数は、石炭化度とともに増加すると報告している。また、Andriopoulosら<sup>7)</sup>は同様にナノインデンテーション法を用いてコークス基質の弾性係数および硬度を測定し、三橋らと同様の結論を得ている。しかし、これら既往の研究における測定対象は、単味炭コークスに限られており、また、乾留温度や最終到達温度での保持時間等の熱処理条件の影響は検討されていない。さらにコークスの不活性成分由来の組織は破片状組織とフジニットがあり、フジニットは非常に小さい気孔を多数含んだ構造をしているため、弾性係数の測定が困難であるが、それについての検討もなされていない。

そこで、本研究では配合炭から作成されたコークス、乾留時の最終到達温度および最終到達温度における保持時間の異なるコークスの弾性係数をナノインデンテーション法により測定し、石炭の配合比、乾留時間、最終到達温度での保持時間がコークス基質の弾性係数に与える影響を検討し、さらにフジニットの弾性係数についても検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 測定試料

Fig. 1にコークスの顕微鏡写真を示す。コークス中には石炭乾留時に軟化溶解現象を示す活性成分由来の組織(Active component)、軟化溶解現象を示さない不活性成分由来の組織(Inert)および気孔(Pore)が存在する。これらの組織は輝度により見分けることが可能であり、白色の領域が活性成分由来の組織、灰色の領域が不活性成分由来の組織、黒色の領域が気孔を示している。既往の研究より、コークス基質は活性成分由来の組織と不活性成分由来の組織の2種類の複合材料に単純化して取り扱うことが可能であることが報告されているため<sup>6)</sup>、本実験では主にこの2種類の組織の弾性係数を測定した。

各試料の作製に用いた単味炭の性状をTable 1に示す。さらに、Table 2, 3およびTable 4に本実験で用いたコークス試料の作製条件を示す。Table 2に示したコークス試料は石炭の配合比を変更したもので、粘結炭であるK-9炭、Goonyella炭と非粘結炭であるEnshu炭およびそれらの配合炭を試験コークス炉で乾留して作製した。いずれの試料

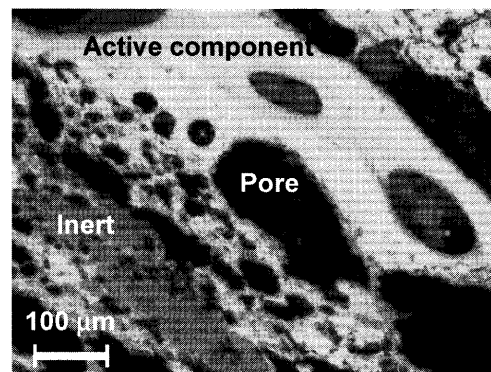


Fig. 1. Microstructure of coke.

Table 1. Properties of single coal.

Samples	Ash	VM	FC	R <sub>o</sub> [%]	MF [log(ddpm)]	TI [%]
	[mass%, dry base]					
K-9	9.1	17.2	73.7	1.51	0.9	18.7
Goonyella	8.7	24.4	66.9	1.1	3.0	24.6
Enshu	8.7	35.7	55.6	0.7	1.4	22.8

VM: Volatile matter FC: Fixed carbon R<sub>o</sub>: Mean random reflectance of vitrinite  
MF: Maximum fluidity TI: Total inert content

Table 2. Blending conditions of coal.

Coke samples	Blending ratio of coal [mass%]		
	K-9	Goonyella	Enshu
K	100	0	0
G	0	100	0
EN	0	0	100
G3E7	0	30	70
G5E5	0	50	50

Table 3. Temperature conditions and collection positions.

	Final coking temperature [°C] (Distance from heated wall [mm])			
	720(220)	770(180)	870(110)	950(20)
K-9				
Goonyella	580(130)	820(70)	920(20)	
Enshu	700(100)	820(70)	920(20)	

Table 4. Holding time at final temperature.

Final coking temperature [°C]	Holding time at final coking temperature
650	
750	
850	5min, 60min, 240min
950	

もコークス塊の胴部から採取したもので、乾留時の最終到達温度は880°Cである。Table 3に示したコークス試料は、試験コークス炉(400×400×225 mm)で乾留した際、乾留の途中で排出して作製した。コークスは試験コークス炉内の異なる位置から採取した最終到達温度の異なる試料である。最終到達温度での保持時間は、K-9においては加熱壁から180 mm付近まで、GoonyellaおよびEnshuにおいては壁から70 mm付近までの点で採取した試料では5 hr程度であり、それ以上加熱壁から離れた点で採取した試料ではほぼ0 hrである。また、Table 4に示したコークス試料は、Goonyella炭を原料炭とし、るつぼを用いて昇温速度を3°C/minとして乾留した単味炭コークスで、乾留時の最終

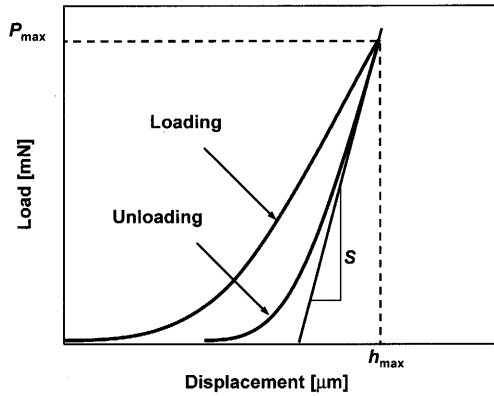


Fig. 2. Load versus displacement curve for the loading and unloading in indentation process.

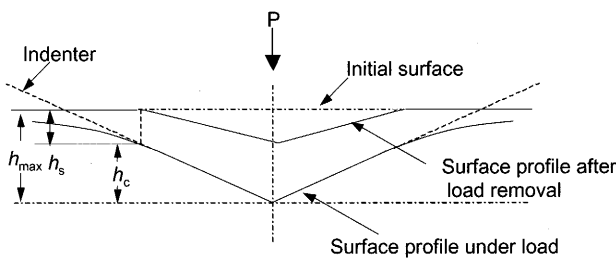


Fig. 3. Schematic representation of a section through an indentation.

到達温度および最終到達温度での保持時間を変更して作製した。

作製したコークス試料を樹脂埋めし、十分に表面を研磨したものを測定試料としている。

2.2 測定原理および方法

ナノインデンテーション法とは、超微小硬度計を用いて圧子を深さ nm および荷重  $\mu\text{N}$  の精度で試料表面に押し込み、得られた変位-荷重曲線から試料の微小領域における機械的性質を測定するものである。Fig. 2 に圧子の負荷-除荷試験において得られる、変位-荷重曲線の例を示す。また、Fig. 3 に試験時の圧子と試料表面の様子を表した概略図を示す。Fig. 2 の変位-荷重曲線において、 $P_{\text{max}}$  は最大荷重、 $h_{\text{max}}$  は最大変位、 $S$  は接触剛性を示している。変位-除荷曲線から以下に示す Oliver らの方法<sup>8)</sup>に従って弾性係数を算出する。

本実験で用いた稜間角  $115^\circ$  の三角錐型 Berkovich 圧子においては、以下の式(1)から(5)が成立する。

$$h_s = 0.75 \frac{P_{\text{max}}}{S} \dots\dots\dots (1)$$

$$h_c = h_{\text{max}} - h_s \dots\dots\dots (2)$$

$$A \approx 23.97 h_c^2 \dots\dots\dots (3)$$

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{\text{eff}} \sqrt{A} \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots\dots\dots (5)$$

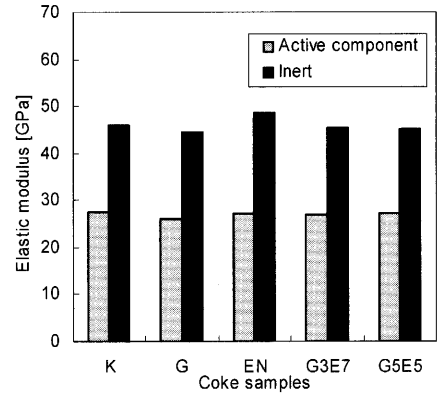


Fig. 4. Elastic modulus of active component and inert.

ここで、 $h_s$  は接触面の境界での表面変位、 $h_c$  は押し込み深さ、 $A$  は接触面積、 $E_{\text{eff}}$  は試料と圧子の有効弾性係数、 $E$  は試料の弾性係数、 $E_i$  は圧子の弾性係数、 $\nu$  は試料のポアソン比、 $\nu_i$  は圧子のポアソン比である。実験により、接触剛性  $S$  を除荷曲線の最大荷重における接線の勾配から算出し、式(1)から(5)を用いて試料の弾性係数を算出する。本実験で算出される弾性係数は試料のポアソン比を含んだ弾性係数  $(E/(1-\nu^2))$ 、すなわち平面ひずみ状態における一般化弾性係数である。

本実験では、圧子の負荷速度を  $3.3 \text{ mN/s}$  とし、最大荷重が  $100 \text{ mN}$  となるまで荷重を加え、最大荷重において  $2 \text{ s}$  保持した。その後、負荷速度と同じ速度で除荷を行いつつ変位を測定する。目視により気孔が周辺に存在しないと考えられる領域を選定し、基質領域において変位-荷重曲線の測定を行う。1つの試料につき  $50$  回の測定を行い、算出した弾性係数の平均値を基質の弾性係数とする。また、不活性成分由来の組織の弾性係数はフジニットの弾性係数を含まない、破片状組織のみの平均値である。

3. 結果および考察

3.1 単味炭コークスと配合炭コークスの比較

Fig. 4 に単味炭コークスおよび配合炭コークスの活性成分由来の組織および不活性成分由来の組織における弾性係数を示す。活性成分由来の組織における弾性係数は  $26$  から  $28 \text{ GPa}$  程度であった。一方、不活性成分由来の組織における弾性係数は  $45$  から  $48 \text{ GPa}$  程度であり、活性成分由来の組織の弾性係数に比べ大きな値であった。各試料間でいずれの組織の弾性係数にも差異は見られなかった。この結果は単味炭コークスにおいて基質の弾性係数は炭種に依存しないことを示しており、この傾向は既往の研究<sup>9)</sup>と同様の傾向を示している。さらに、本実験結果から、石炭の配合比を変化させてもコークス基質の弾性係数はほとんど変化しないと考えられる。本実験で得た弾性係数は既往の研究結果より  $10$  から  $30 \text{ GPa}$  程度大きい値となっている。これは、既往の研究では弾性係数を負荷曲線から算出して

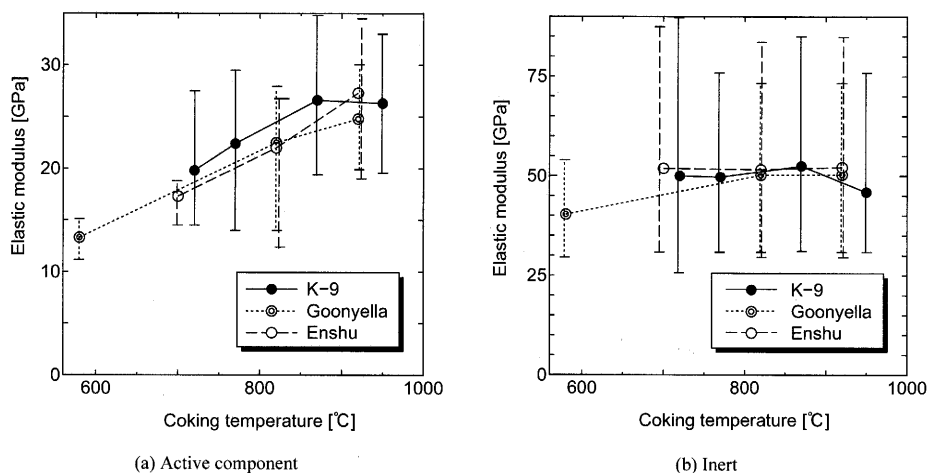


Fig. 5. Relationship between elastic modulus of matrix and coking temperature.

おり、弾性変形に加え塑性変形の影響も含まれているのに対し、本実験では除荷曲線から弾性係数を算出していること、さらに本実験で算出している弾性係数はポアソン比を含んだ値であることに起因している。本実験で得た弾性係数の値は弾性変形のみを挙動から算出したものであるため、より精度がよいと考えられる。

従来使用されている強度指数であるドラム指数を比較すると、K-9炭やGoonyella炭などの粘結炭からなるコークスのドラム指数はEnshu炭などの非微粘結炭からなるコークスよりも大きいことが知られている。このことと、前述の結果を踏まえると、コークスのドラム指数は基質の剛性よりも気孔、亀裂および基質同士の接着等の影響の方が大きいことが示唆される。

### 3.2 乾留時の最終到達温度と弾性係数

各単味炭コークスにおける、乾留時の最終到達温度と活性成分由来の組織および不活性成分由来の組織における弾性係数の関係をFig. 5に示す。活性成分由来の組織においては、いずれの炭種においても乾留時の最終到達温度の上昇とともに、弾性係数は増加している。西岡ら<sup>9)</sup>は、石炭の熱分解挙動において、600°C以上の温度領域では、芳香環の水素が脱離し、C-C結合を形成する芳香環縮合反応が起きていると報告している。本実験における最終到達温度はこの温度領域と等しく、最終到達温度の上昇に伴って活性成分由来の組織における芳香環の水素の脱離に伴うC-C結合の形成が進行することで、基質の弾性係数が増加していると考えられる。したがって、より高温になり芳香環縮合反応が完了に近づく、基質の弾性係数の増加率は小さくなると考えられる。

不活性成分由来の組織においては、600~700°C付近では最終到達温度の増加とともに弾性係数は増加する傾向がみられるものの、700~1000°C付近の温度領域では、基質の弾性係数は最終到達温度の増加によらずほぼ一定の値となっている。石炭の組織成分においては活性成分(Vitrinite)に比べ、不活性成分(Inert)は芳香環が多く、す

に芳香環は十分に縮合していることが既往の研究より示されている<sup>10)</sup>。したがって、コークスにおいても不活性成分由来の組織は活性成分由来の組織に比べ、すでに芳香環は十分に縮合していると考えられる。それゆえ、より低温で芳香環縮合反応によるC-C結合の形成は完了し、約700°C以上では基質の弾性係数はほとんど増加しないものと考えられる。

### 3.3 最終到達温度での保持時間と弾性係数

Goonyella炭コークスにおける、最終到達温度での保持時間と活性成分由来の組織および不活性成分由来の組織における弾性係数の関係をFig. 6に示す。活性成分由来の組織においては、650~850°Cでは保持時間の増加に伴って基質の弾性係数は増加している。これは、最終到達温度を保つことで、前述したC-C結合の形成が進行するためであると考えられる。まず、芳香環縮合反応によりC-C結合が形成し、基質の弾性係数は急激に増加するが、保持時間の経過とともに芳香環縮合反応がほぼ完了し、C-C結合が十分に形成されるため、基質の弾性係数は一定値に漸近するものと考えられる。950°Cにおいては、保持時間の変化にかかわらず、基質の弾性係数はほぼ一定の値を示した。これは、昇温の過程において芳香環縮合反応がほぼ完了したためであると考えられる。

不活性成分由来の組織においても保持時間の増加に伴って弾性係数が増加する傾向が得られたが、750~950°C付近では活性成分由来の組織ほど最終到達温度の違いによる弾性係数の差異は見られなかった。これは石炭組織成分において不活性成分(Inert)は活性成分(Vitrinite)に比べてC-C結合が十分に発達しており、芳香環縮合反応がより低温で完了するためであると考えられる。この結果は、前述の最終到達温度との関係から得られた、芳香環縮合反応に伴いC-C結合が形成されることで、基質の弾性係数が増加するという知見と一致する。

### 3.4 フジニットの弾性係数

既往の研究<sup>6)</sup>において、活性成分由来の流れ状組織

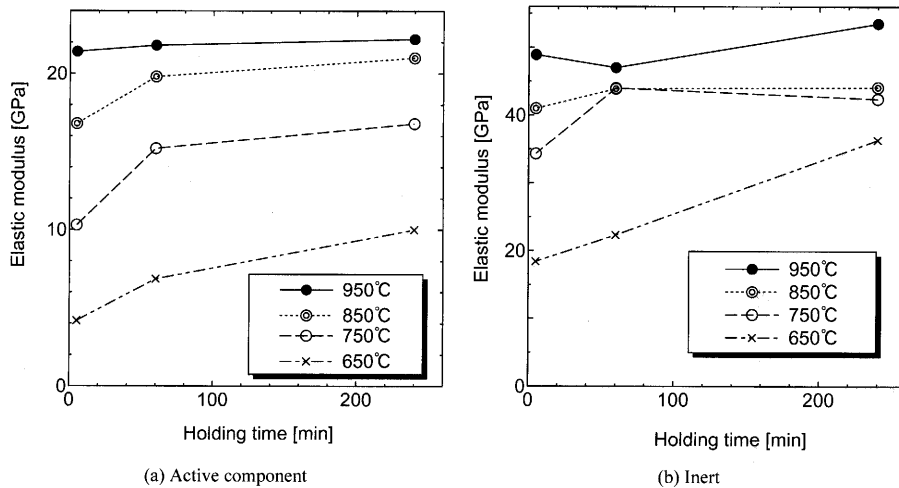


Fig. 6. Relationship between elastic modulus of matrix and holding time at final coke temperature.

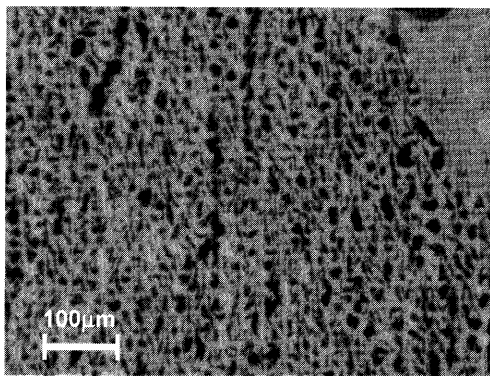


Fig. 7. Microstructure of fusinite in coke.

(Flow type), 粗粒モザイク組織(Coarse mosaic), 微粒モザイク組織(Fine mosaic)の弾性係数の測定結果から、基質の弾性係数は組織には依存しないことが示されている。しかし、不活性成分由来の組織においては、破片状組織においてのみ測定が行われている。そこで、不活性成分由来の組織の中で、特徴的な構造を有するフジニットに対して測定を行った。

Fig. 7にコークス中のフジニット組織の顕微鏡写真を示す。フジニットは木質繊維状組織であり、組織中には非常に多くの気孔が存在する。したがって、弾性係数の測定値は気孔の影響を強く受けると考えられる。そこで、多孔体を統計的に均質な2相分散系と仮定し、多孔体における弾性係数の気孔率依存性に関する理論式<sup>11)</sup>を用いて、弾性係数の測定値から気孔の影響を排除した基質の弾性係数を算出した。

多孔体における弾性係数の気孔率依存性に関する理論式を以下に示す。

$$E_p = E_{base} \frac{1-\epsilon}{1 + \frac{(11K_{base} + 5E_{base})(9K_{base} - E_{base})}{4K_{base}(27K_{base} + 5E_{base})} \epsilon} \dots\dots\dots(6)$$

ここで $E_p$ は気孔を含んだ多孔体の弾性係数、 $E_{base}$ および

Table 5. Elastic modulus of fusinite.

Samples	$E_{exp}$ [GPa]	$\epsilon$ [-]	$E_{matrix}$ [GPa]	$E_{inert}$ [GPa]
K-9	14.4	0.51	44.3	46.1
Goonyella	16.5	0.42	40.2	44.6
Enshu	19.4	0.42	47.1	48.6

$K_{base}$  は気孔を排除した基質の弾性係数および体積弾性係数、 $\epsilon$  は気孔率を示している。さらに、体積弾性係数 $K_{base}$  は $E_{base}$  およびポアソン比 $\nu_{base}$ を用いて次式で表される。

$$K_{base} = \frac{E_{base}}{3(1-2\nu_{base})} \dots\dots\dots(7)$$

測定により得られる気孔を含んだ多孔体の弾性係数と式(6)および(7)から、気孔を排除した基質の弾性係数を算出することができる。そこで、上式を用いてフジニットの弾性係数の測定値および気孔率からフジニット基質の弾性係数を算出した。気孔率は顕微鏡写真から算出し、ポアソン比は磯部らの研究結果<sup>12)</sup>より0.21としたが、 $0 < \nu < 0.5$ の範囲でポアソン比を変化させた場合においてもフジニット基質の弾性係数 $E_{matrix}$ の値は2%程度しか変化しなかった。

Table 5にフジニットの弾性係数の測定値 $E_{exp}$ 、気孔率、気孔を排除したフジニット基質の弾性係数 $E_{matrix}$  および破片状組織の弾性係数 $E_{inert}$ を示す。この結果から、フジニットの気孔を排除した基質の弾性係数は大きい、多くの気孔を含むその構造が非常に脆弱であるため、フジニットの弾性係数の測定値は破片状組織よりも小さいことが示された。また、気孔を排除したフジニットの基質の弾性係数は40から47 GPaであり、破片状組織の基質の弾性係数とほぼ同じ値が得られた。

#### 4. 結言

ナノインデンテーション法を用いて、単味炭および配合炭から作製されたコークスの弾性係数を測定し、石炭の配

合条件，乾留時の最終到達温度および保持時間がコークス基質の弾性係数に与える影響を考察した。その結果，以下の知見が得られた。

(1) 活性成分由来の組織の弾性係数は不活性成分由来の組織の弾性係数よりも小さく，それらは炭種や石炭の配合に依存しない。

(2) コークス基質の弾性係数は，乾留時の最終到達温度の上昇とともに増加するが，増加率は小さくなる。

(3) 最終到達温度での保持時間を増加することで，コークス基質の弾性係数は増加するが，最終到達温度が高い場合は保持時間が弾性係数の増加に与える影響は小さくなる。

(4) フジニット基質の弾性係数の測定値は基質に多数の気孔が存在するため構造が脆弱となり，破片状組織よりも小さな値となるが，理論式から算出される気孔を排除したフジニット基質の弾性係数は破片状組織の基質とほぼ同じ値となる。

本研究は劣質炭対応型コークス化技術研究会（平成14～16年，日本鉄鋼協会，主査：三浦孝一教授（京都大））における研究成果をまとめたものであり，謝意を表す。

## 記号

$E$	: 試料の弾性係数 [GPa]
$E_{\text{eff}}$	: 有効弾性係数 [GPa]
$h_c$	: 押し込み深さ [ $\mu\text{m}$ ]
$h_{\text{max}}$	: 最大変位 [ $\mu\text{m}$ ]
$h_s$	: 表面変位 [ $\mu\text{m}$ ]

$K$	: 体積弾性係数 [GPa]
$P_{\text{max}}$	: 最大荷重 [mN]
$S$	: 接触剛性 [mN/ $\mu\text{m}$ ]

ギリシャ文字

$\varepsilon$	: 気孔率 [-]
$\nu$	: 試料のポアソン比 [-]

添え字

base	: 多孔体の母材
exp	: フジニットの実験値
$i$	: 圧子
inert	: 破片状組織
matrix	: フジニット基質
$p$	: 多孔体

## 文献

- 1) 山口一良：高炉を支えた操業技術と原燃料，東北大学出版会，仙台，(2001)
- 2) 毎日新聞，2004年12月14日
- 3) 板垣省三：第179回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(2003)，37.
- 4) Y.Asakuma, M.Soejima, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 685.
- 5) M.Suganuma: *J. JSNDI*, **47** (1998), 358.
- 6) M.Mihashi, M.Soejima, Y.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.
- 7) N.Andriopoulos, C.E.Loo, R.Dukino and S.J.Mcguire: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1528.
- 8) W.C.Oliver and G.M.Pharr: *Mater. Res. Soc.*, **7** (1992), 1564.
- 9) 西岡邦彦：太陽の化石：石炭，アグネ技術センター，東京，(1990).
- 10) M.M.Roy: *Economic Geology*, **58** (1963), 347.
- 11) 近藤連一：多孔材料：性質と利用，技報堂，東京，(1973)，177.
- 12) M.Isobe, K.Suzuki, M.Tate and H.Kitagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 307.