

# 硬さ試験によるコークスの強度評価

上坊 和弥\*・愛澤 禎典\*・吉田 周平\*

Strength Evaluation of Coke Structure by Hardness Test

Kazuya UEBO, Sadayoshi AIZAWA and Shuhei YOSHIDA

**Synopsis** : Hardness of coke texture and elemental structure including coke matrix and pore was measured by micro Vickers test and Brinell test respectively. Vickers hardness of coke depends only on coke texture. Isotropic and Mosaic texture, which are derived from reactive of low rank coal, have largest hardness and Leaflet texture, which is derived from reactive of high rank coal, has lowest hardness. Average hardness of coke texture is therefore lower for the high rank coal.

Brinell hardness was measured using an aluminum ball of 20 mm. The hardness was strongly influenced by porosity. Hardness of coke made from high rank coal tends to be lower than that made from low rank coal. Brinell hardness was well explained by porosity and coke texture hardness by micro Vickers test. Brinell hardness test was accompanied by the destruction of coke structure. The hardness was thought to stand for the resistance against destruction. Therefore strength of coke matrix is confirmed not to be weak even in case of coke made from low rank coal.

**Key words** : coke; hardness; strength; coke texture.

## 1. 緒言

近年の高炉操業は、高出銑比、低還元剤比、高微粉炭比と効率的な操業が追求されている。このような効率的な高炉操業を安定的に達成するためには、高炉内における通気性確保を担うコークスの役割がますます重要となり、投入されるコークスに要求される品質やその安定性も厳しくなっている。

一方、コークス製造の観点からすれば、高品質のコークスを製造するためには良質な石炭を多く使用することが必要になるが、良質な石炭は高価なためコークスコストの増加につながる。コストと品質を両立させるには、過剰なコークス品質を避けなければならない、そのために適正なコークス品質評価が重要な課題である。

高炉用コークスの品質として最も重要なものは強度であり、高炉用コークスの強度管理にはドラム指数が用いられている場合が多い。長年、所望のドラム指数をもつコークスを製造するための検討が加えられ、石炭配合技術が構築されてきた。最も基本的な考え方は、石炭化度と粘結性という二つの石炭性状のパラメータによりコークス強度が決まるというものである<sup>1)</sup>。しかし、このような石炭性状パラメータにより直接ドラム指数を推定する方法では、ドラム指数以外のコークスの特性に注意を払うことは少なかった。

西岡らはコークスの特性に着目して、コークスの特性と

ドラム指数との関係を解析して、石炭性状からコークス特性を介してドラム指数を推定する方法を開発した<sup>2,3)</sup>。この推定の特徴のひとつは回転強度指数であるドラム指数と物理的なコークス強度である間接引張強度とを結びつけた点である。さらにコークスを多孔質材料ととらえ、その強度をコークス基質の強度を表すマイクロ強度と気孔率によって表した。

多孔質材料の強度式において基質強度は本来気孔のない部分の強度を表すものである。しかし、マイクロ強度は1 mm前後に粉碎調整したコークスの粉化量を表したものであり、有馬<sup>4)</sup>が示しているように試験に供するコークスには多くの気孔が含まれている。そのため、基質部分そのものの強度を示しているとはいえないと考えられる。

最近では山岡らがコークス粒子の破壊接触理論に基づいた力学的なモデルにより、高炉内部および回転強度試験における機械的粉化挙動を解析している<sup>5,6)</sup>。高炉内レースウェイや回転強度試験でコークスが衝撃を受けた際に起こる破壊は引張り強度が支配する体積破壊よりも局所的な圧縮による衝撃破壊が支配的であることを示している。乾留されたコークスには多数の亀裂を含むため、初期の破壊においては体積破壊が無視できないと考えられるが、高炉下部を考えた場合には、搬送過程や高炉への投入における衝撃や高炉内の荷下がりにおける衝撃を受けるために、初期に含まれる亀裂による体積破壊の影響は少なくなると考えられる。したがって、高炉下部におけるコークス品質とい

う観点からは、局所的な圧縮に対する強度の評価が重要となる。

山岡らは局所的な圧縮に対する粉化を評価するコークス特性としてブリネル硬さを挙げている<sup>6)</sup>。コークスの硬さを測定した研究としては、白石らがコークスのヌープ硬さを測定し、高温における硬さの変化を明らかにしている<sup>7)</sup>が、気孔を含んだ構造としての硬さを測定した研究やコークス製造の観点から石炭と結びつけた研究は少ない。

本報告では、各種石炭を乾留したコークスに対して、気孔を含むコークスの基礎構造の硬さやその要素となるコークス組織の硬さについて基礎的な解析を行い、コークス強度の評価についての考察を実施した。

## 2. 実験方法

平均ピトリニット反射率（以下単に反射率、Ro）が0.65~1.5の範囲のおもに単味炭を、400 mm<sup>2</sup>×225 mmHの乾留容器に充填し、上面加熱炉<sup>8)</sup>を用いて炉温1250°Cで17時間乾留した。石炭の充填は水分6%、乾燥基準の嵩密度730 kg/m<sup>3</sup>を標準条件とした。乾留したコークスを窒素冷却した後、Fig. 1に示すように、最終加熱温度が1000°Cとなった加熱壁から80 mmの面より約20 mmの部分から、20~25 mm程度の直方体を切出して測定用試料とし、硬さの測定は1000°C加熱面に対して行った。

コークスはFig. 2に光学顕微鏡で観察した例を示すように、基質と気孔から構成されている。コークス基質、すなわち、気孔壁の大きさは数10 μm~100 μmのオーダーであり、気孔には1 mm程度のものもある。したがって、コークス基質の硬さを評価するには数10 μm以下の試験が必要であり、基質と気孔を含むコークスの基礎構造の硬さを評価するにはmmオーダーの試験が必要である。そこで、試験寸法の異なる2つの試験方法で基質および気孔を包含した基礎構造の硬さを測定した。

コークス基質の評価としてマイクロピッカース試験によりコークス組織に着目してピッカース硬さを測定した。切出した測定用試料の1000°C加熱面を研磨し、寸法1 mm弱のピッカース型のダイヤモンド製圧子を用いた明石製作所製のピッカース硬度計MVK-Eで測定した。

圧子の押し付け荷重については、荷重が小さいと圧痕も小さくなり判別しにくくなる一方、荷重が大きいとコークス組織そのものを破壊するために測定できなくなる。また、ピッカース硬さやヌープ硬さ等の測定は押し付け荷重には依存しないのが特長であるが、石炭のヌープ硬さ測定では荷重による差があるとの報告<sup>9)</sup>もあることから一定荷重での測定が望ましいと考えられた。これらのことから圧子の押し付け荷重は0.98 Nで測定した。この条件で観測された圧痕は10 μm~数10 μmで、基質コークス組織の硬さを求めるのに適当な圧痕大であった。

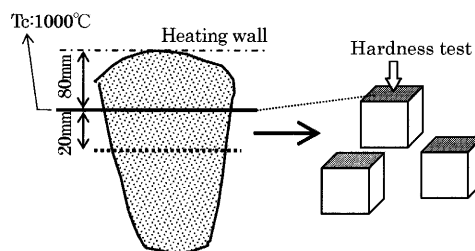


Fig. 1. Preparation of coke samples for hardness measurement.

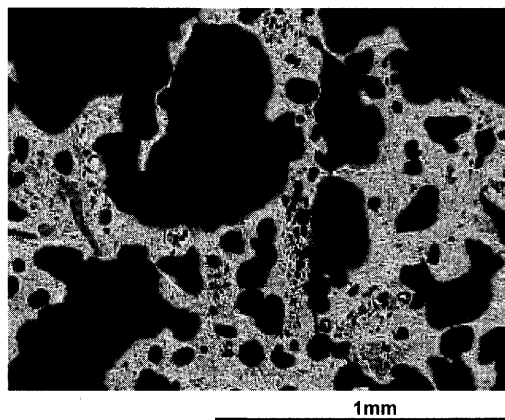


Fig. 2. An example of coke microstructure image.

測定によってはコークス組織が薄く、測定箇所直下に気孔が存在した場合など、圧子が組織を突き抜ける場合や、組織が崩壊した場合もあった。これらの場合を除き、同一組織について10点以上硬さを測定して平均値をその組織の硬さとして求めた。

また、コークス組織量は乾留したコークス塊から硬さ測定用に切出した試料と同様な部分を切り出し、これをさらに粉碎して、JIS-M8816と同様の手順にて顕微鏡で観察し、500点をポイントカウントしてその存在割合を求めた。

気孔を含むコークスの基礎構造としての硬さを、山岡ら<sup>6)</sup>と同様にブリネル試験で評価した。木屋式硬度計を用い、20 mmのアルミナ球を圧子として、試料片の1000°C加熱面に荷重294 Nで圧子を押し付けた後、アルミナ球についたコークスの痕跡から、次式で求められるマイヤ硬さとして求めた。

$$H_B = 4P / (\pi d^2) \dots \dots \dots (1)$$

ここで $H_B$ はブリネル硬さ(MPa)、 $P$ は荷重(294 N)、 $d$ は圧痕の直径(mm)である。観測された圧痕は2 mm~数mmで、気孔を包含したコークスの基礎構造を評価できる程度に大きい圧痕であった。

1個の試料片につき10点前後の測定を行い、平均してその試料片の測定値とした。1種のコークスに対しては数個~10個の試料片で測定を行い、その平均値を代表値とした。

また、ブリネル硬さを測定する試料の気孔率をJIS-

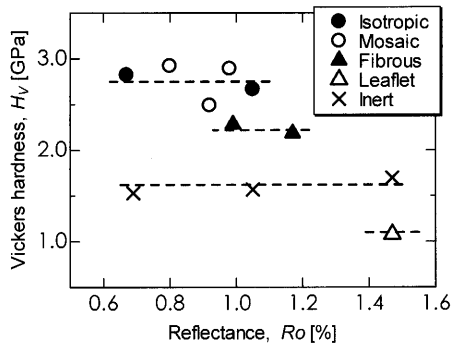


Fig. 3. Vickers hardness of coke texture.

K2151にしたがい、少量法により測定した見掛け比重と真比重とから算出した。

### 3. 結果

#### 3.1 コークス基質の硬さ

##### (1) コークス組織毎の硬さ

いくつかの単味炭乾留コークスに対して、コークス組織毎にビッカース硬さを測定した結果をFig. 3に示す。異なる反射率の石炭を乾留したコークスにおいても同じコークス組織のビッカース硬さは同等の値が得られたので、コークス組織の硬さは炭種によらずほぼ一定の値であると考えられた。

組織別では等方性組織とモザイク組織のビッカース硬さが最も高く、両者はほぼ同じ値であった。これらに比較して繊維状組織のビッカース硬さは若干低く、葉片状組織ではさらに低くなっている。これらの結果からみると異方性の大きく発達した組織のほうがより硬さが低くなる傾向がみられる。

イナート組織の硬さは繊維状組織の硬さと葉片状組織の硬さとの中間の値で、活性成分由来の等方性組織の硬さよりも低い。コークス中のイナート組織は、石炭のイナート組織が乾留時に軟化溶解せずにそのまま炭化したものと考えられ、内部にマイクロ気孔が多いことや接着性が悪いためにビッカース硬さは低いものと考えられる。

このように、ビッカース硬さは組織毎に異なるが、組織の硬さは炭種に依存せず、コークス全体の平均的な組織硬さはコークス組織の存在比率によって決定される。

##### (2) コークス組織の存在比率

石炭中の活性成分に由来するコークス組織の存在比率を各単味炭について調べた結果をFig. 4に示す。コークス組織は原料炭の反射率、すなわち、炭化度によってほぼ決まる。低反射率石炭の活性成分からは等方性コークス組織が多く生成し、石炭反射率が大きくなるにつれ、順にモザイク組織、繊維状組織が主体となり、平均反射率が約1.5%以上の高反射率石炭では、その活性成分の半分以上が葉片状組織となる。一方、全体の組織に対するコークスのイ

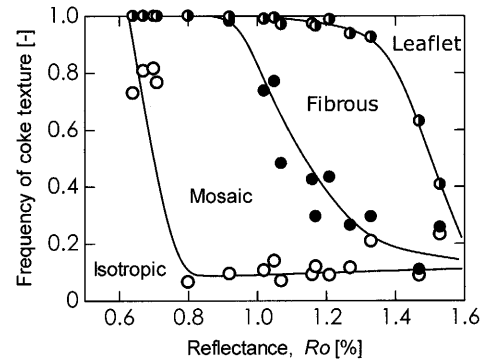


Fig. 4. Coke texture derived from reactives in coal.

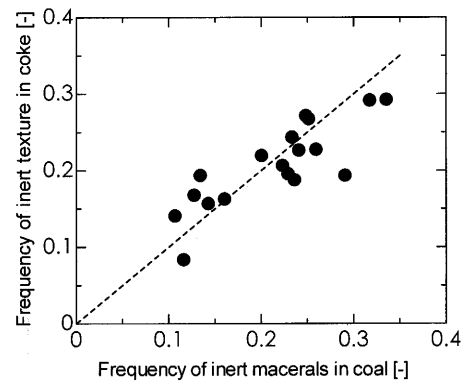


Fig. 5. Relationship between inert texture content in coke and inert content in origin coal.

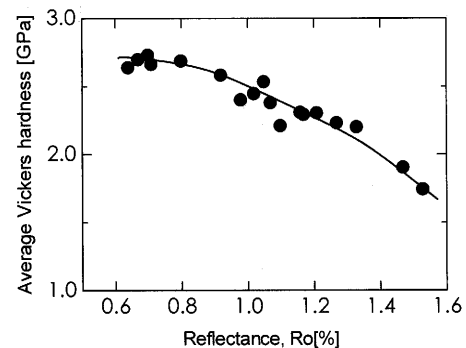


Fig. 6. Relationship between average Vickers hardness of coke texture and reflectance of origin coal.

ナー組織の比率は石炭のイナート存在量に比例した(Fig. 5)。

##### (3) コークスの平均組織硬さ

上述したコークス組織のビッカース硬さと各組織の存在割合から求めたコークス基質の平均ビッカース硬さをFig. 6に示す。低反射率石炭を乾留したコークスは活性成分由来の組織が硬さの高い等方性組織やモザイク組織から構成されるために平均組織硬さも高い。一方、高反射率炭を乾留したコークスでは逆に、硬さの低い葉片状組織が多くなり平均組織硬さは低くなる。

#### 3.2 コークス気孔構造体の硬さ

##### (1) 気孔率および組織強度の影響

ブリネル試験で測定される圧痕の大きさは数mmであ

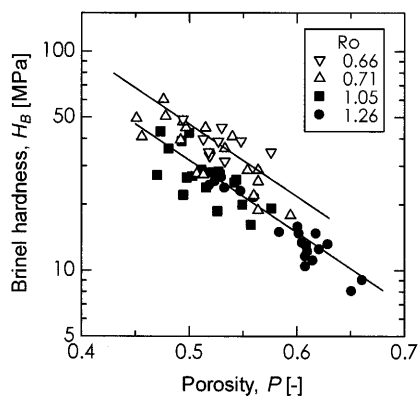


Fig. 7. Relationships between Brinel hardness and the porosity of coke samples.

り、この大きさは基質の厚みより十分大きく、測定した硬さは気孔を含んだコークスの構造体としての硬さを表したものと考えることができる。乾留時の装炭密度を変更して製造した、気孔率の大きく異なるコークスを切り出した個々の試料片について測定されたブリネル硬さとその気孔率との関係を Fig. 7 に示す。気孔率が大きくなるにしたがいブリネル硬さは小さくなる。気孔率は約 20 mm の厚みをもつ試料片全体の値であるのに対してブリネル試験はひとつの面上であることから生ずる誤差を考えれば、両者の間には強い相関があると言える。

この結果から、気孔率の影響を表す多孔体の強度評価式としてよく用いられる(1)式の関係がコークスの硬さに対しても成り立つことがわかる。

$$H_B = H_{B0} \exp(-c \cdot P) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $H_B$ : ブリネル硬さ,  $P$ : 気孔率[-],  $c$ : 定数を表す。

また、Fig. 7では反射率のより低い石炭からえられたコークスのブリネル硬さ (図中△▽印) のほうが同一気孔率では高い値が測定された。これは、前節で述べた組織の平均ピッカース硬さが高反射率石炭ほど低くなることを裏付けるものと考えられる。

Fig. 8は標準の装炭密度で乾留したコークスの炭種毎のブリネル硬さと気孔率の関係を示す。炭種毎にみてもコークスの気孔率の増加に対する硬さの低下はFig. 7と同様の関係が認められ、硬さに対して気孔率の影響が大きい。

Fig. 9には炭種毎のブリネル硬さを石炭反射率との関係で示した。気孔率の影響があるため低気孔率コークスの硬さは大きく、高気孔率コークスの硬さは小さい。気孔率が0.5~0.6の範囲のコークスでみると、石炭反射率が高い、すなわち、高炭化度の石炭から作られたコークスほどその硬さが小さくなる傾向が認められる。

(1)式において $H_{B0}$ は気孔の影響を除いたコークス基質のブリネル硬さを表している。 $H_{B0}$ を前節の平均ピッカース硬さと置き換え、定数 $c$ をFig. 7の傾きから求めた7.6と

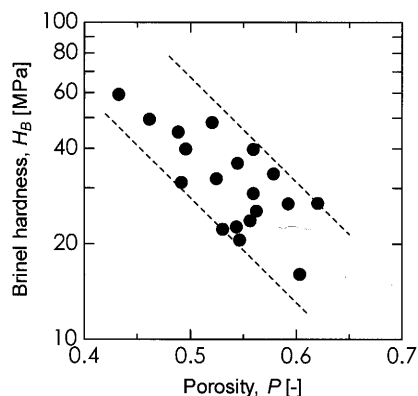


Fig. 8. Relationship between Brinel hardness of various kinds of coke and their porosity.

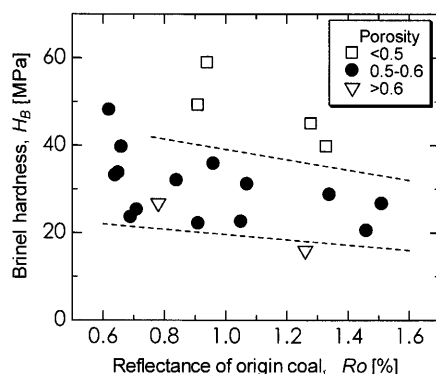


Fig. 9. Relationship between Brinel hardness of various kinds of coke and reflectance of their origin coal.

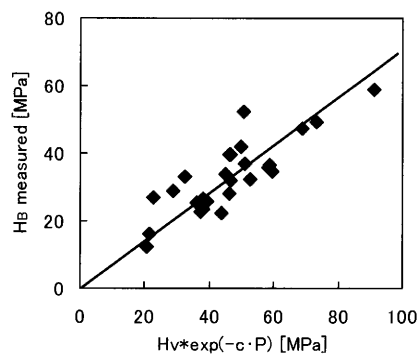


Fig. 10. Relationship between measured Brinel hardness,  $H_B$ , and its estimation by Vickers hardness of coke texture,  $H_v$ , and porosity,  $P$ .

して推定したブリネル硬さと実際の測定値との関係を Fig.10に示す。測定されたブリネル硬さは平均コークス組織硬さから推定した値に比例する。したがって、気孔率を含まない基質の硬さはコークス組織の硬さを反映したものであると考えられる。

(2) 粘結性の影響

一般的にコークス強度の発現には石炭の粘結性も重要な要素である。装入した石炭層中の空隙が石炭加熱時の膨張によっても十分に充填されない条件になると強度が大きく低下することを、西岡らは石炭の膨張による初期空隙の充填率 $F_v$ の考え方で<sup>3)</sup>、また、Nomuraらは膨張の比容積と

装炭密度の積という考え方<sup>10)</sup>で示している。ここではFvを指標として粘結性の影響を評価した。

Table 1に示すほぼ同じ反射率で膨張性が異なる2種の石炭を混合して、異なるFvの水準でコークス試料を作成してブリネル硬さを測定した結果をFig.11に示す。各試料で気孔率が異なったため、一定の気孔率0.5相当の硬さに補正している。Fvが十分大きい場合にはブリネル硬さはほとんど変わらないが、Fvが小さい場合のコークスでは十分に大きい場合のコークスに比べて硬さが低下しており、この考えを裏付ける傾向がみられた。

なお、今回の試験では強度が低下しはじめる空隙充填率Fvは1.0よりも大きく1.5程度と考えられた。Nomuraらの報告<sup>10)</sup>においても、この境界は比容積と装炭密度の積が1.0より大きな値であり、単に空隙を埋めるだけでは接着が不足で、十分な接着を得るためにある程度膨張を拘束す

Table 1. Properties of single coal used for blend coal with different Fv.

	Coal	Ro (%)	VM (%)	MF log(ddpm)	D (%)	Fv (-)
A	A-1	1.26	21.0	2.56	101	2.50
	A-2	1.28	20.4	1.96	14	0.95
B	B-1	1.00	24.9	3.54	199	4.20
	B-2	0.91	28.6	2.71	20	0.34

Ro: mean random reflectance of vitrinite  
MF: maximum fluidity, D: dilatation  
Fv: void filling ratio

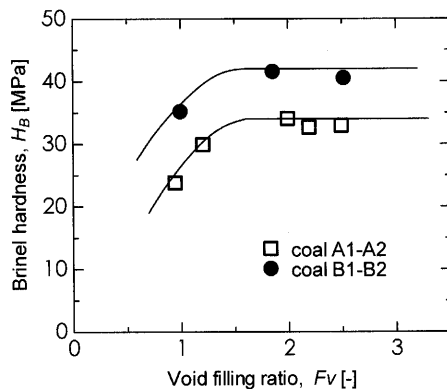


Fig. 11. Decrease in Brinel hardness by the lack of dilatation of origin coal. The hardness is converted to the value for the porosity of 0.5.

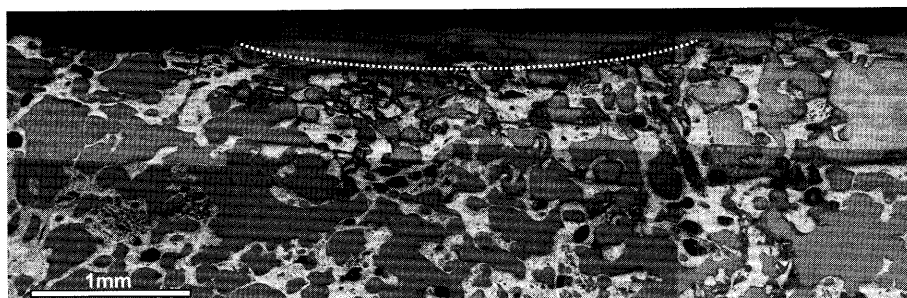


Fig. 12. Microscopic photograph of coke cross area perpendicular to indentation surface after Brinel hardness test.

ることが必要であると解釈される。

#### 4. 考察

ここでは、コークスの硬さと他の強度および強度指標との関係について考察を加えた。

##### 4.1 硬さ試験におけるコークスの破壊

圧子の押し込みによる硬さは、荷重を加えたときの材料の塑性変形のしやすさを表す。しかし、コークスのような脆性材料の場合には、塑性というよりは破壊を伴った変形と考えられる。

Fig.12はブリネル硬さ試験によって、圧子を押し付けた面に対して垂直方向の断面を観察した例を示す。押し付けた部分(図中点線)は円形に窪んでおり、その窪みの部分にはコークスの細かい断片が散らばっている様子を見ることが出来る。このように、ブリネル試験では圧子が押し付けたことにより、コークスの構造が破壊された状態を変形として測定していることがわかる。

ブリネル試験では一定荷重をかけた時に、圧痕の面積部分が破壊されたことを示している。すなわち、圧痕の面積にかかる平均応力でコークスの構造が破壊されたことになる。間接引張強度試験などの強度試験は試験材の破壊をともしない試験であるが、本研究で行ったブリネル試験も小さい領域ながら破壊をともしなっており、破壊に対する強度を表していると考えられる。また、破壊をともしなっているという点で、衝撃後の粉化量を示すドラム指数とも十分関連があるものと考えられる。

一方、ビッカース硬さ測定をした面の観察例をFig.13に示す。四角線で囲んだ部分が圧痕の大きさである。Fig.13(a)は活性成分由来の組織の例であるが、圧痕の中心部やその上側に亀裂をみることが出来る。また、Fig.13(b)はイナート由来の組織であるが、圧痕内の網目状のコークス壁の部分が歪み壊れている様子がわかる。このように圧痕に亀裂がみられることは少なくなかった。

マイクロビッカース試験では組織に残る圧痕を測定するため、破壊した断片が生成するほど、組織そのものを破壊するには至っていない。完全な破壊を伴っていない点で、ブリネル試験とは様相が異なるものである。しかし、マイ

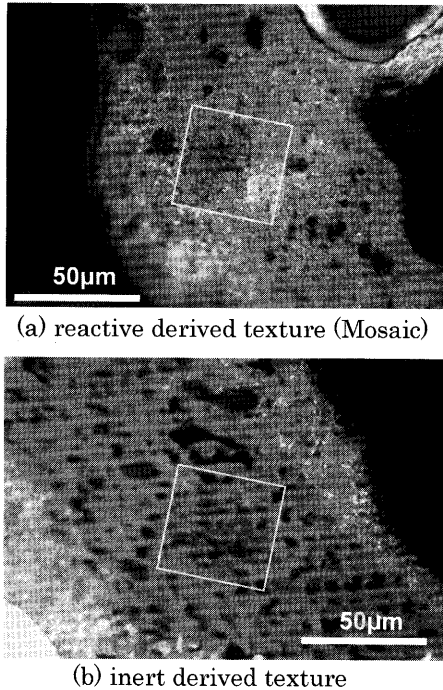


Fig. 13. Example of coke texture after Vickers hardness test

クロビッカース試験でも組織に亀裂がみられたことから、より微細な領域の破壊をとまなっていると考えられる。したがって、マイクロビッカース試験も一種の破壊しやすさを表したものであると考えることができる。このため、ブリネル硬さと組織のビッカース硬さとは同じように高反射率石炭で低くなる傾向があったものと考えられる。

なお、Fig.13(b)に示すように、イナータ組織では組織そのものが小さな気孔を含んでいるため、圧痕も微細気孔を含んだ領域に生じている。イナータ組織の硬さが等方性組織に比較して小さい値であったのは、この微細気孔を含んでいるためであると考えられる。

#### 4.2 コークス硬さと引張強度

コークスの物理強度の評価としては間接引張強度が用いられることが多い<sup>2,11)</sup>。ブリネル硬さを測定した試料から径17mmの円筒形を切り抜き、厚み8~10mmを切り出して間接引張強度を測定してブリネル硬さと比較した。

Fig.14に示すように、ブリネル硬さが大きいほど間接引張強度も大きくなる傾向にあるものの、同じブリネル硬さに対して間接引張強度が倍程度も異なる場合もありバラツキが大きい。これは、ブリネル硬さが圧痕径数mmの広さで垂直断面の観察からは測定面のごく近傍1mm以内の領域の圧縮破壊抵抗を現しているのに対して、間接引張強度では径17mm、厚み約10mmの断面の破壊であることから、内部に含まれる欠陥の影響を受けやすいものと思われる。したがって、間接引張強度は亀裂等の欠陥の影響をより強く受けた値であり、ブリネル硬さのほうは欠陥の影響が小さく、気孔とコークス基質からなるコークスの基本的基礎

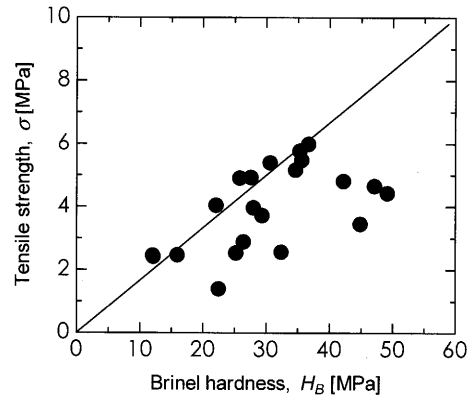


Fig. 14. Relationship between Brinell hardness and tensile strength.

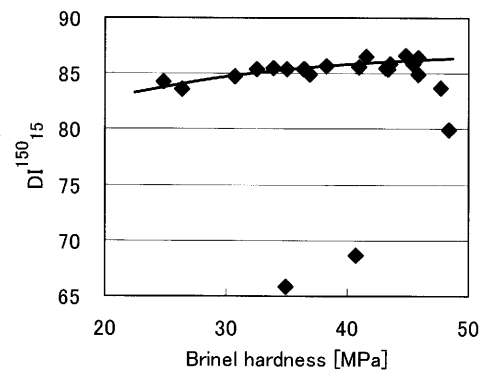


Fig. 15. Relationship between Brinell hardness and drum index.

構造としての強度を反映した値であると考えられる。

なお、Fig.14において間接引張強度が比較的高い点は欠陥の影響の少ない試料とみることができ。これらの点から間接引張強度とブリネル硬さの比を求めると約1/6と評価された。

#### 4.3 コークス硬さとドラム指数の関係

50kgの試験炉で乾留したコークスのドラム指数とブリネル硬さとの関係をFig.15に示す。ブリネル硬さの大きいコークスほど、ドラム指数も高くなる傾向がみられる。

ドラム指数が極端に低い点は、低炭化度の石炭や膨張性が小さい石炭である。このような石炭を乾留したコークスは、亀裂が多いことや粒子間接着が不十分なために欠陥が多いものと解釈される。コークス塊で試験するドラム指数のような強度指標には、コークス内の欠陥の影響が無視できないことを示すものである。

これらの点を除き図のようにコークスの硬さと150回転指数との間に対応がみられたことは、欠陥の影響の少ない範囲ではコークスの硬さが粉発生に関係があることを示唆している。硬さによる本評価に加え、コークス塊における欠陥の影響評価を実施すれば、コークスの強度管理としてのドラム指数の評価が可能になると期待される。

## 5. 結言

(1) コークス基質のビッカース硬さは組織による差異はあるが、同一組織では石炭による差異は認められなかった。等方性・モザイク組織の硬さが最も高く、葉片状組織の硬さは低かった。また、イナート組織の硬さは組織内にさらに微細な気孔を含んでいるために低かった。

(2) 活性成分由来のコークス組織は炭化度の上昇にしたがい、等方性、モザイク、流れ状、葉片状組織と変わる。そのため、コークス組織の平均硬さは高炭化度炭ほど低くなった。

(3) 基質と気孔を含むコークス基礎構造のブリネル硬さは試験片の気孔率に大きく影響をうけた。また、低炭化度炭の硬さのほうが高炭化度炭の硬さより大きく、組織のビッカース硬さと同様の傾向がみられた。その結果、ブリネル硬さは組織硬さと気孔率で大略推定できた。

(4) 硬さ試験ではコークスの破壊が起こっていることが確認された。とくにブリネル硬さ試験では、圧痕に破壊粉が観察され、圧縮力に対する破壊抵抗を示していると考えられた。

以上の結果から、コークスの基質強度は低炭化度炭でも大きく、十分な粒子間接着と低気孔率を達成することにより、低炭化度炭を多く使用して基質と気孔を含む基礎構造の強度の高いコークスを製造することが期待できる。

また、より寸法の大きい強度試験では基礎構造の強度に加え、亀裂や欠陥の影響をうけやすいことが示唆された。

## 文 献

- 1) Y.Miura: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **57** (1978), 384.
- 2) K.Nishioka and S.Yoshida: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 387.
- 3) K.Nishioka and S.Yoshida: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 475.
- 4) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 5) H.Yamaoka and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 36.
- 6) H.Yamaoka, S.Suyama and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 44.
- 7) M.Shiraishi, J.Kumai, H.Kimura and Y.Yoshida: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **46** (1967), 483.
- 8) K.Miura, K.Inoue, K.Takatani and K.Nishioka: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1243.
- 9) H.Sugimura, M.Shiwa and Y.Sanada: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **45** (1966), 884.
- 10) S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *Fuel*, **83** (2004), 1771.
- 11) T.Miyagawa and I.Fujishima: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **54** (1975), 983.