
乾式および湿式消化コークスの冷間強度差の解明

Investigation of Strength Difference between Dry Quenched and Wet Quenched Coke

宮川 亜夫(Tsugio Miyagawa) 伊藤 俊治(Shunji Ito)

要旨：

コークスを脆性材料の一種とみなして、その破壊挙動から乾式および湿式コークスの強度差について検討した。消化方式を除いては同一条件で製造したコークスで(1)粒度間の強度差を知るための回転強度試験、(2)微細亀裂など微細構造欠陥のための円板試料による圧裂度試験、および(3)マクロ的亀裂評価のための不整形塊コークス圧裂強度試験、を行った。本実験の測定対象にならない大きな開放亀裂を除けば、塊コークスの破壊を支配する比較的大きな Griffith クラックの質ならびに分布状態には、両コークス間に大きな差はない。しかし、一旦衝撃を受けると、両コークス間で強度差が生ずる。この理由は、衝撃によってミクロ亀裂がマクロ亀裂に移行するためで、微細構造欠陥の多い湿式コークスで影響が大きかったと推定される。したがって、乾式消化による強度向上は、主に微細構造欠陥の少ないことによると結論づけられる。

Synopsis：

This paper deals with an explanation of strength difference between dry quenched (DQ) and wet quenched (WQ) coke on the basis of breakage behavior by viewing coke as one of the brittle materials. DQ and WQ coke, produced under the same conditions except for the quenching process, were used in the following experiments: (1)the revolving drum test to measure strength difference between size fractions, (2)the static loading test with disc-shaped specimens to evaluate structural microdefects such as microfissure and (3)the compressive fracture strength test on irregular-shaped lump coke to estimate macrofissures. Except for large open fissures not assessed in these experiments, there is practically no difference in the quality and the distribution of relatively large Griffith-type cracks, which control the breakage of lump coke in the static loading test, between the two types of coke. Once the cokes are subjected to impact forces, however, a difference in strength occurs between them. This implies a propagation of macrocracks originated from microdefects by the impact, therefore, WQ coke containing the more structural microdefects seems to be considerably affected in the breakage strength. It is concluded that the strength improvement by coke dry quenching is mainly attributable to the fact that it contains less structural microdefects in coke.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

乾式および湿式消火コークスの冷間強度差の解明*1

川崎製鉄技報

15(1983)3.177-184

宮川 亜夫*2 伊藤 俊治*3

Investigation of Strength Difference between Dry Quenched and Wet Quenched Coke

Tsugio Miyagawa, Shunji Ito

要旨

コークスを脆性材料の一種とみなして、その破壊挙動から乾式および湿式コークスの強度差について検討した。

消火方式を除いては同一条件で製造したコークスで①粒度間の強度差を知るための回転強度試験、②微細亀裂など微細構造欠陥評価のための円板試料による圧裂度試験、および③マクロ的亀裂評価のための不整形塊コークス圧裂強度試験を行った。本実験の測定対象にならない大きな開放亀裂を除けば、塊コークスの破壊を支配する比較的大きなGriffithクラックの質ならびに分布状態には、両コークス間に大きな差はない。しかし、一旦衝撃を受けると、両コークス間で強度差が生ずる。この理由は、衝撃によってミクロ亀裂がマクロ亀裂に移行するため、微細構造欠陥の多い湿式コークスで影響が大きかったと推定される。したがって、乾式消火による強度向上は、主に微細構造欠陥の少ないことによると結論づけられる。

Synopsis:

This paper deals with an explanation of strength difference between dry quenched (DQ) and wet quenched (WQ) coke on the basis of breakage behavior by viewing coke as one of the brittle materials. DQ and WQ coke, produced under the same conditions except for the quenching process, were used in the following experiments: ① the revolving drum test to measure strength difference between size fractions, ② the static loading test with disc-shaped specimens to evaluate structural microdefects such as microfissure and ③ the compressive fracture strength test on irregular-shaped lump coke to estimate macrofissures. Except for large open fissures not assessed in these experiments, there is practically no difference in the quality and the distribution of relatively large Griffith-type cracks, which control the breakage of lump coke in the static loading test, between the two types of coke. Once the cokes are subjected to impact forces, however, a difference in strength occurs between them. This implies a propagation of macrocracks originated from microdefects by the impact, therefore, WQ coke containing the more structural microdefects seems to be considerably affected in the breakage strength. It is concluded that the strength improvement by coke dry quenching is mainly attributable to the fact that it contains less structural microdefects in coke.

1. 緒 言

近年、コークス乾式消火設備 (CDQ) が普及し、当社千葉製鉄所においても高炉に使用されるコークスのうち約95%がCDQ処理コークスである。CDQ設置の主目的は省エネルギー対策にあるが、コークス品質も向上し、高炉操業の安定化に寄与している。

CDQ処理によるコークス品質への効果について既に報告¹⁾があるが、高炉操業上でとくに重要なコークス強度の向上要因についてはまだ明確でない。乾式徐冷は湿式消火(注水による急冷)に比較してコークス塊内の内部亀裂ならびに残留歪の減少を予想させる。これらの強度向上要因はコークス化過程でのコークス強度支配因子²⁾と共通の要素をもち、CDQを原料炭コスト削減対策の一つの手段として活用する必要がある。そのためにはスタビライズ効果と称される機械的外的衝撃力の履歴差に起因する強度向上とは分離し、徐冷による効果を明確にする必要がある。

本報は強度向上要因を直接把握する目的で、コークスを多孔質脆性材料の一種とみなし、材料力学的な観点から湿式ならびに乾式消火コークスについて検討した結果である。

2. 実 験

2・1 試 料

千葉 No. 6 コークス炉の湿式消火コークス(以下WQコークスと略称、ワーフ前サンプリング)と乾式消火コークス(以下DQコークスと略称、No. 1 CDQ 切り出し直下でサンプリング)を各々350 kg採取した。両コークスとも消火方式を除いては同一条件で製造されたものである。Table 1 に装入炭品位を示した。

全量をふるいで+75 mm, 75~50 mm, 50~40 mm, 40~30 mm, 30~20 mm, -20 mmの6区分に粒度分けし、主に30 mm以上の試料を強度試験の対象とした。Fig. 1 に両コークス試料の粒径分布を単位粒径幅分布で示した。Table 2 に各粒度区分コークスの工業分析値、真比重、JIS反応性を示した。各粒度区分コークスを3分割し、以下の実験に供した。

2・2 実験方法

本実験はCDQの徐冷効果で期待されるコークスマトリックス内の内部亀裂減少の効果を定量的に把握するのが主目的であ

*1 昭和58年2月8日原稿受付

*2 技術研究所第1研究部資源・エネルギー研究室主任研究員(課長)・工博

*3 技術研究所第1研究部資源・エネルギー研究室室長(部長)・工博

Table 1 Properties of coal charge

Blending ratio of coal charge(%)			Proximate analysis(%)			Gieseler fluidity DDPM	Degree of crushing (-3mm%)
Coking coal	Soft coking coal	Caking coal	Ash	Volatile matter	Total sulfur		
60.5	23.5	16.0	8.4	29.1	0.59	411	81.4

Table 2 Analyses of sieved coke

Coke size(mm)	Proximate analysis		True density	JIS reactivity ($\frac{CO}{CO_2 + CO}$ %)
	Volatile matter(%)	Ash(%)		
WQ coke 20~30	0.7	11.0	1.95	17.5
30~40	0.9	11.0	1.94	16.1
40~50	0.7	11.5	1.94	16.8
50~75	0.7	11.5	1.94	17.0
75~	0.8	12.2	1.94	22.0
DQ coke 20~30	0.8	11.6	1.95	14.2
30~40	0.6	11.8	1.94	13.5
40~50	0.6	11.4	1.95	14.0
50~75	0.5	11.0	1.95	16.5
75~	0.5	11.5	1.95	16.1

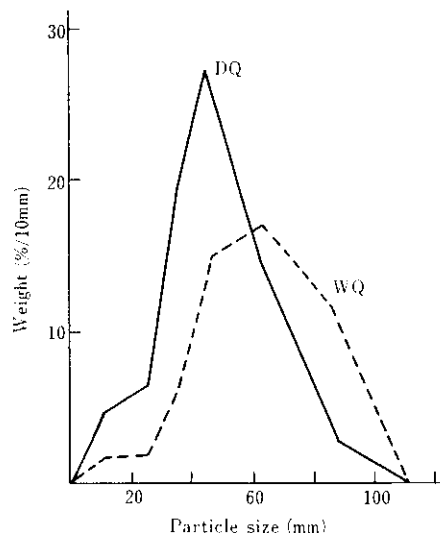


Fig. 1 Coke size distribution

る。Fig. 2 に試験目的と実験手順の概略を示した。

2・2・1 ドラム試験

粒度間の回転強度差の把握を目的に前記 1 分割分の試料を用いてドラム強度試験を行った。ドラム試験機はドラム長さが 500 mm, その他の仕様は JISK-2151 のとおりで, 1 回の測定試料は 3 kg とした。

初期粒度の異なる試料間の強度を比較するために, (1) 式に示すようにドラム試験測定前後の平均粒径変化率 K で強度を評価した³⁾。

$$K = \frac{D_n}{D_0} \times 100 \quad \text{.....(1)}$$

D_0 : 測定前の平均粒径

D_n : n 回転後の平均粒径

ただし, 回転試験後の -6 mm 粉は平均粒径算出に際して除外した。

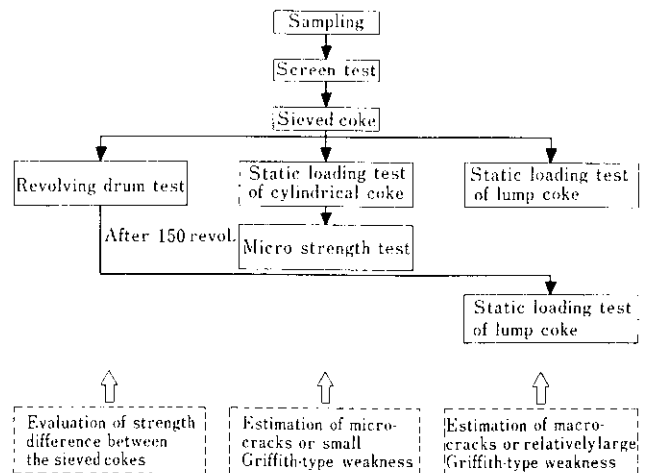


Fig. 2 Purpose and scheme of experiments

2・2・2 円板試験片の圧裂強度試験

微小クラックなどマトリックス内微細構造欠陥への影響を直接把握する目的で, コークス塊より切り出した円板の圧裂強度から引張強度を算出する間接的引張強度試験を行った。

1 分割分の試料を用い, 各粒度区分より 50 個以上の測定試料を得ることを目標にして円板試料を切り出した。試料調整ならびに測定法は既報に準拠した⁴⁾。ただし, 円板試験片の厚さは内在クラックの評価も考慮して既報の 5 mm から 10 mm とした。同時に, 強度試験後の試料を用いてマイクロストレングス試験を行った。測定は常法に準拠し, +28 メッシュと +65 メッシュのふるい上重量%をもって強度とした。

2・2・3 塊コークスの圧裂強度試験

マクロ的な構造欠陥を主とする塊内亀裂への影響を知る目的で, 塊コークスを非整形試験片のままに圧裂強度を測定した。平松らは岩石の非整形試験片圧裂強度から引張り強さを迅速に測定する方法を提案し⁵⁾, 神田らは各種脆性材料に適用してこの手法が有効であることを確認している⁶⁾。この手法の詳細は文献を参照されたいが, Fig. 3 (a) に示す球形試験片での破壊強度 P (kgf) から (2) 式によって求まる引張強度 S (kgf/cm²) が, Fig. 3 (b) の非整形試験片にもほぼ適用可能であり, 粒径は截荷点間距離 $2r$ で代表できるという簡易試験法である。

$$S = \frac{1.4P}{2\pi r^2} \quad \text{.....(2)}$$

まず, 予備的に粒径の異なる試料 20 個を選び, 圧裂試験を実

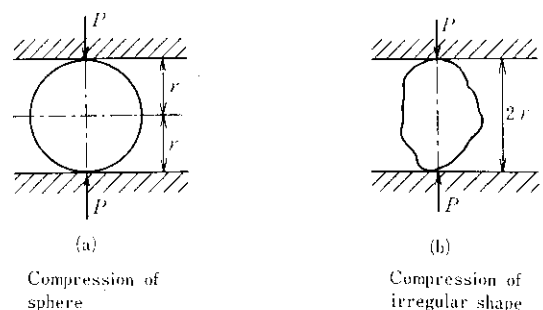


Fig. 3 Loading test of lump coke

施した。試験機は最大荷重10 tの簡易型圧縮荷重試験機(吉田製作所製, 荷重-変位曲線はX-Yレコーダで記録)で, 10 mm/minの荷重速度で行った。コークス塊への荷重方向は幅方向になるようにした。一部ポーラスな試料で潰れるものもあったが, ほとんどの試料で荷重点の部分からはほぼ垂直な面で割れ, 圧縮方向に対して直角方向の引張応力によって破砕が生じていることが観察され, 円板試験片の圧裂に類似した破砕現象が確認された。X-Yレコーダで記録された応力-変位曲線の1例を Fig. 4 に示した。

試料は前記1分割分の粒度区分コークスならびにスタビライズを受けた試料としてドラム強度試験後のものも測定に供した。強度値のばらつきが予想されたので, できるだけ測定数を多くするように留意した。測定試料は非整形を原則としたが, 強度測定に際して不適当と考えられる塊は大きな衝撃を与えないで球状に近づくように切断ならびにサンドペーパーによる研磨で調製した。コークス塊の荷重点間距離 $2r$ をノギスで正確に測定し, 塊重量を秤量後, 圧裂強度試験に供した。塊の体積は $2 \times 2 \times 2$ で測定した平均見掛け比重と重量から算出した。

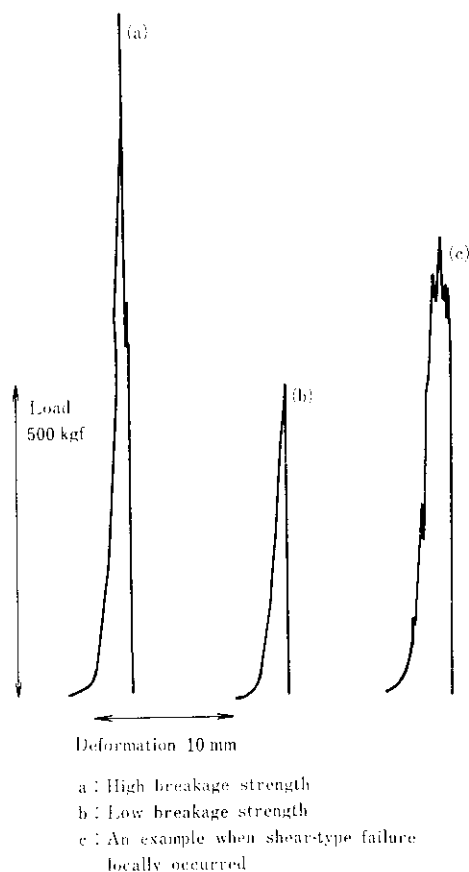


Fig. 4 Examples of load-deformation curves of lump coke

3. 結果および考察

3.1 粒度区分コークスのドラム強度

Fig. 5 に各粒度区分コークスのドラム強度を従来の強度指数で示した。いずれの粒度区分においても DQ コークスで強度値は高い。また, 両コークスとも小粒区分ほど強度は高く, 回転

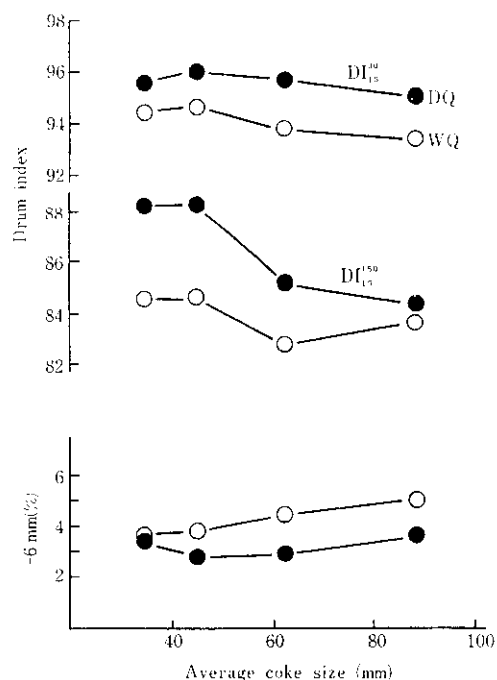


Fig. 5 Drum strength of sieved coke

数の増加とともに両者間の強度差は大きくなる傾向がある。

初期粒度の異なる試料間の強度を, +15 mm のふるい上歩留りから単純に比較するのは疑問も多いので, 強度値に整合性をもたせるために(1)式で示した測定前後の平均粒径変化率(K 値)による評価を試みた。Stepanov らは粒子の体積変化を表現する重量平均粒径の変化率を耐砕性, 比表面積変化を表現する調和平均粒径の変化率を耐摩耗性とする見方を提案している³⁾。ドラム内におけるコークスの破壊機構が明確でない現時点でこのような強度表示法の是非は判断できないが, 初期粒度の異なる試料を比較する上では一つの方法と考えられる。

Fig. 6 に K 値を初期粒度区分コークスの平均粒径との関係で示した。DQ コークス, WQ コークスいずれも粒径の小さいものほど K 値は高く, また, 両コークスの差は初期粒径の大きいものほど拡大する。平均粒径を重量平均粒径と調和平均粒径で算出した結果の間に大きな差はないが, 回転数が増加した場合, 後者で両コークス間の差が大きくなる傾向にある。

以上の結果をまとめると次のようである。

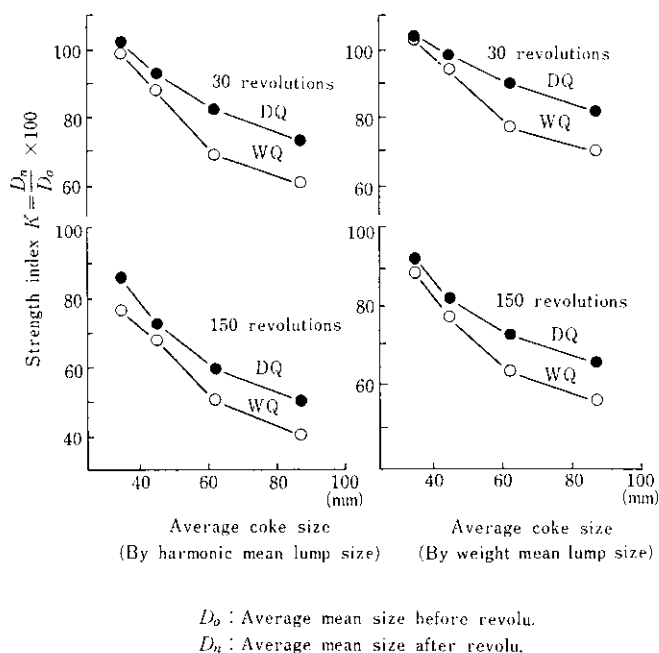
- (1) いずれの粒度区分でも DQ コークスの方が WQ コークスよりも強度は高い。
- (2) 両コークスとも小粒区分ほど強度は高い。

3.2 間接的引張強度による微細亀裂の評価

微細亀裂の評価に適合するように, 円板圧裂強度の測定に際しては, 肉眼観察で亀裂と判断されるような欠陥を含んだ試料は測定対象から除外した。このような操作を加えても, 既報⁴⁾での結果と同様に引張強度値のばらつきは大きかった。これは脆性材料に共通した性質で, データ解析にあたってはセラミック材料試験で行われているような強度を破壊確率として扱える手法を適用した。

3.2.1 粒度区分コークスの引張強度

見掛け比重ならびに引張強度値を粒度区分コークスの平均粒径

Fig. 6 Evaluation of coke strength by K value of sieved coke

との関係で Fig. 7 に示した。矢印は確率95%信頼限界での区間推定値で、測定数 n を図中に付記した。WQ コークスでは粒径が大きいほど強度は低く、前述の回転強度の傾向と対応する。DQ コークスではこのような一定した傾向はなく、50~75 mm の粒度区分で極大をもつ曲線関係が得られた。DQ コークスにおけるこの現象は CDQ 内で衝撃により大塊コークスの脆弱部分が小塊側に移行したのが一因と考えられる。

Fig. 8 に引張強度試験後の試料を用いてマイクロ強度を測定した結果を示す。Fig. 7 の見掛け比重の傾向と強度値は対応した。真比重に差はないので (Table 2), 基質強度を表現するマイクロ強度

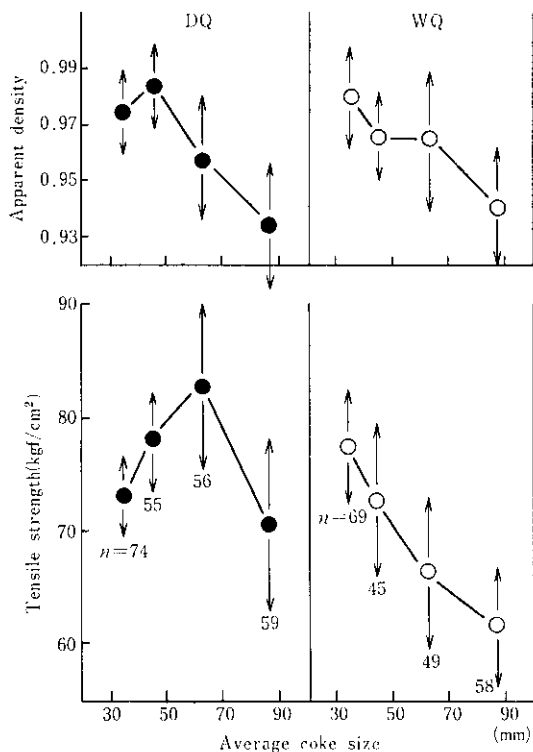


Fig. 7 Apparent density and tensile strength of cylindrical pieces of sieved coke

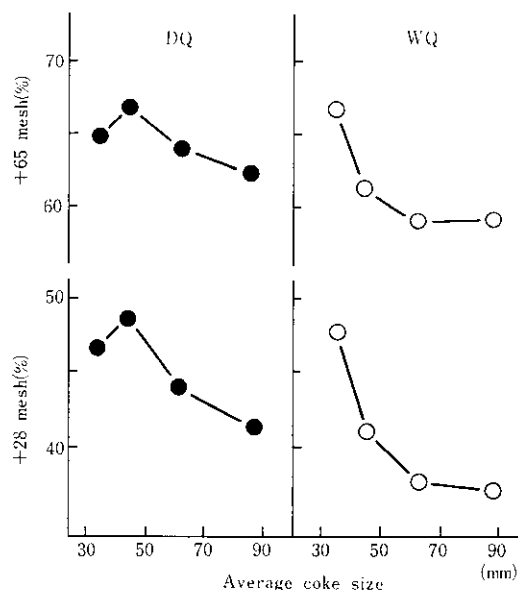


Fig. 8 Micro strength of sieved coke

は気孔率に依存することになる。Fig. 8 の結果から前述の DQ コークスにおける脆弱部の小塊側への移行は必ずしもコークス基質部の脆弱さに起因するのではないといえよう。

以上、粒度を区分して両コークスの引張強度を示したが、次節では消火方式の強度に及ぼす全体像を把握するために各粒度区分をプールして考察を加えた。

3.2.2 Weibull パラメータによる評価

各粒度区分をプールして計算した平均値は見掛け比重、引張強度 (kgf/cm^2) それぞれ、DQ コークスで 0.963 ± 0.009 , 75.6 ± 3.0 ($n=244$), WQ コークスで 0.963 ± 0.010 , 69.8 ± 3.0 ($n=221$) であり、有意差検定の結果、見掛け比重は有意差なし、引張強度差は 1% 有意であった。両コークス間で真比重に差はないので (Table 2) 気孔率に有意差はなく、また、装入炭品位ならびに乾留条件も同一であるので、引張強度差は微小亀裂を含めたコークスマトリックス内の微細構造欠陥に由来すると考えられる。

一般に脆性材料の破壊は最弱リンク説に基いた Weibull 分布に従い、累積破壊確率 F は次式で与えられる⁷⁾。

$$F = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{S - S_u}{S_0} \right)^m \right] \quad \dots \dots \dots (3)$$

S_u , S_0 は実験的に求まる定数で、 S_u は可能な最低強度、 S_0 はスケールパラメータ (規格化因子) で物質固有の強度尺度とみられる。 m は物質の均質性に関連するパラメータ (Weibull パラメータ) でこの数値の大きいものほど均質性が高いと解釈される。 J を全測定数、 j を j 番目の強度として測定値を強度の順序に配列してプロットしたのが Fig. 9 である。(3)式を書き直すと(4)式となる。Fig. 9 より $S_u = 10 \text{ kgf/cm}^2$ が得られるので

$$\ln \ln \frac{1}{1-F} = m \ln \frac{S - S_u}{S_0} + \ln V \quad \dots \dots \dots (4)$$

$\ln \ln [1/(1-F)]$ と $\ln(S - S_u)$ の関係をプロットすると Fig. 10 が得られる。ほぼ直線関係にあるので (単相関係数は DQ コークスで $r = 0.985$, WQ コークスで $r = 0.993$), (4)式に従って計算した Weibull パラメータ m および S_0 を図中に示した。ただ

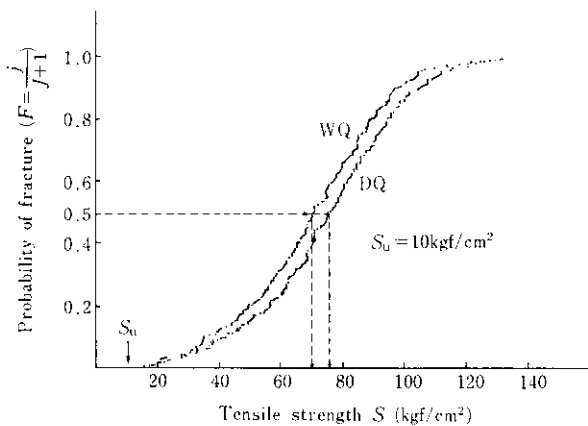


Fig. 9 Distribution curve of tensile strength of cylindrical coke

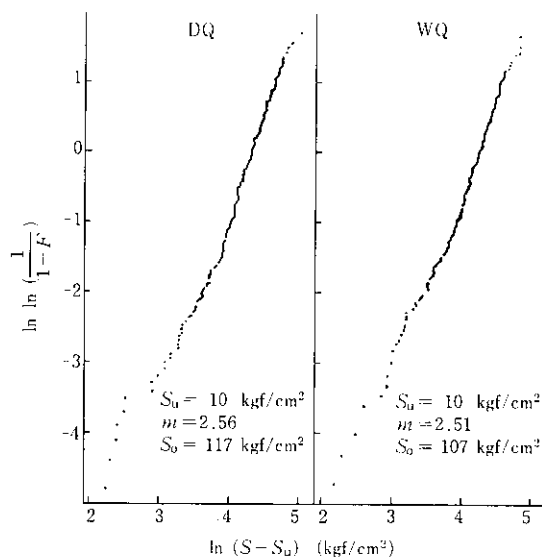


Fig. 10 Weibull plot of tensile strength of cylindrical coke

し V は円板状試料の体積を用いた。これらの統計手法によった結果からも前述の引張強度と同様、パラメータ S_0 で表現される強度差は両コークス間で明らかである。これが微細構造欠陥数という量的な理由なのか、あるいは最弱リンク理論による欠陥自体の構造的(質的)な理由なのか明らかでない。しかし、微細構造欠陥に起因する破壊強度のばらつきは両コークス間で大差ないといえよう。

3・2・3 微細構造欠陥の定量化の試み

前節でコークスを多孔体脆性材料の観点から Weibull 統計手法で解析を試みた。不規則な内部構造をもったランダム不均一材料とみなされているセラミック系脆性材料に同様の解析手法を適用した例をみても通常 $m > 6$ の値を有する^{8,9)}。前述の値と比較するとマクロ的な亀裂を除外してもコークスは複雑な内部構造をもち、ばらつきの非常に大きなものである。このような理由から従来多孔材料に適用されている破壊理論がコークスにも適用可能かどうかという前提が問題となる。しかし、この点に関しては今後の研究に委ねるとして、コークスも統計的に均一性を有すると仮定して論を進める。

多孔体のモデルとしては解析を容易にするためにしばしば分散媒と分散質の2相分散系が採用される。コークスの場合に翻訳すれば気孔壁(分散質)と気孔(分散媒)になる。本実験でのDQコークスとWQコークスの比較では原料炭品位と乾留条件は同じであるから分散質の物性値は同じとみてよい。また、分散媒の重要な要因である気孔率は前述のように同じとみなせる。このように整理していくと、両コークスの破壊強度の差はクラックの発生・成長に影響を及ぼす微細な欠陥構造の相違に起因する構造敏感性の差によると考えられる¹⁰⁾。

破壊強度の気孔率依存性について多数の実験式が提案されているが、ここでは実験式として応用が広いとされる(5)式で示す Ryshkewich の式を適用して検討した¹¹⁾。 S は強度、 S_h は気孔率 $\phi = 0$ と仮定したときの基質強度、 α は定数である。

$$S = S_h \exp(-\alpha \cdot \phi) \quad \text{.....(5)}$$

(5)式を書き換えた $\ln S = \ln S_h - \alpha \cdot \phi$ の式で計算した結果を Table 3 に示す。有意差検定では平均気孔率に差はなく、 α 値は10%有意であった。 α は気孔の強度に及ぼす影響度、すなわち気孔率に差がない場合は構造敏感性を示す尺度となる。両コークスの実験式から、微細構造欠陥の気孔率換算による定量化が可能である。従来の湿式消火で得られる平均気孔率50%のコークスは乾式除冷を行うことで平均気孔率47.5%のWQコークスに相当する強度品位を保持できると試算される。すなわち、CDQによって2.5%の気孔率を下げる効果があることが強度品位でいえることになる。

脆性破壊について、Griffithによれば材料に内在する微小クラックなどの構造欠陥が応力集中点として作用すると強度低下が生じ、そのクラックの長さを $2C$ とした場合、破壊強度 σ は(6)式で示される¹²⁾。

$$\sigma \approx \sqrt{\gamma \cdot E / C} \quad \text{.....(6)}$$

γ は表面エネルギー、 E はヤング率である。両コークス間で基質強度 S_h に差はない (Table 3 参照) ので、 γ 、 E などの物性値に差はなく、 σ を平均引張強度とみなす粗い近似でクラックの相対的な大きさを試算すると、CDQは湿式消火に比較して微小クラックのサイズを平均15%程度減少させる効果があるとの結果を得た。

以上微細構造欠陥の定量化を試みたが、これらの妥当性については今後の研究に待つところが大きい。しかし、いずれにせよ乾式除冷によって構造欠陥の減少がもたらされたことは明らかである。

3・3 不規則形状粒子の圧裂強度試験による塊コークス亀裂の評価

前節では微細亀裂に焦点をあてて両コークスを比較検討した。しかし、コークス強度の何の要素が高炉操業を規定しているか

Table 3 Calculated values obtained by eq.(5)

Sample	S_h (kgf/cm ²)	ϕ_m (%)	α	Correlation coefficient r
DQ coke	1470	50.6	5.8	0.62**($n=244$)
WQ coke	1490	50.5	6.2	0.65**($n=221$)

S_h : A hypothetical strength on the assumption of $\phi=0$

ϕ_m : Mean value of porosity ϕ

α : An empirical constant (In this analysis, it is assumed that α shows the microstructural features which acts as the Griffith flaws because the ϕ_m of two coke is same)

いまだ明確でないものの、従来の回転強度で管理されている指標はマクロ亀裂がかなり支配的であるとの考え方が一般的である。本節ではこれらマクロ亀裂などの構造欠陥を含んだ塊コークスを直接対象にして圧裂強度試験を実施し、乾式徐冷のコークス強度に及ぼす影響について検討した。

最弱なリンク仮説によれば試料の破壊は最も弱い部分の破壊強度に支配される。したがって、多数の構成要素からなる巨視的試料の破壊強度分布は最小値分布を表現することになる。また、測定対象試料である塊コークスが大きくなるほど破壊の根源となる潜在クラックの総数は多くなるから破壊強度は相対的に低くなる傾向にある。すなわち、この試験における破壊強度は試料の体積に関連し、両コークスの比較は粒度毎の把握が必要となる。強度 S の試験片体積依存性は体積を V とすると Weibull より(7)式のように表現され、Weibull の均一性係数 m は強度の体積依存性から評価できる。

$$S \propto V^{-1/m} \quad \dots\dots\dots (7)$$

理論の詳細は文献^{13,14)}を参照されたいが、本節では以上のような考え方をコークスに適用して検討した。

3.3.1 粒度区分試料の塊コークス引張強度

Fig. 11 に塊コークス引張強度を試験片体積との関係で示した。図作成の都合上横軸は対数目盛で表示した。矢印は確率95%信頼限界での区間推定値で、測定試料数 n を図中に記した。両コークスとも粒度が大きいほど破壊強度は低い。有意差検定の結果、平均体積 20 cm^3 の小塊コークスで5%有意となった他は有意差なしと判定された。

S と V の関係を両対数目盛でプロットすると、Fig. 12 に示すように一つの直線があらわれる。両コークスともほぼ一直線上にのり、勾配から m を算出すると1.88で、前節の m 値と比較するとより低い値である。マクロ的構造欠陥を包含したコークス塊は非常に不均質な多孔体といえよう。

3.3.2 回転強度試験後の塊コークス引張強度

3.1節のドラム強度試験後(150回転後)の試料を用いて圧裂強度試験を行った結果を Fig. 13 に示した。いずれの体積区分においても DQ コークスの強度が高い。前節と同様の手法で m 値を算出すると、DQ コークスで3.26、WQ コークスで2.80の値が得られた。

Fig. 11 の結果と比較すると、両コークスとも強度値が低く、

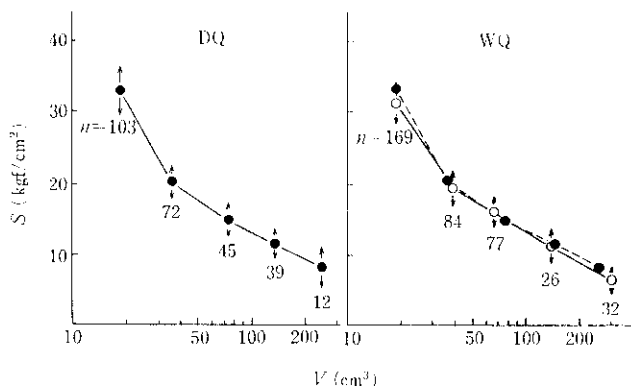


Fig. 11 Relation between tensile strength, S , and volume, V , of lump coke

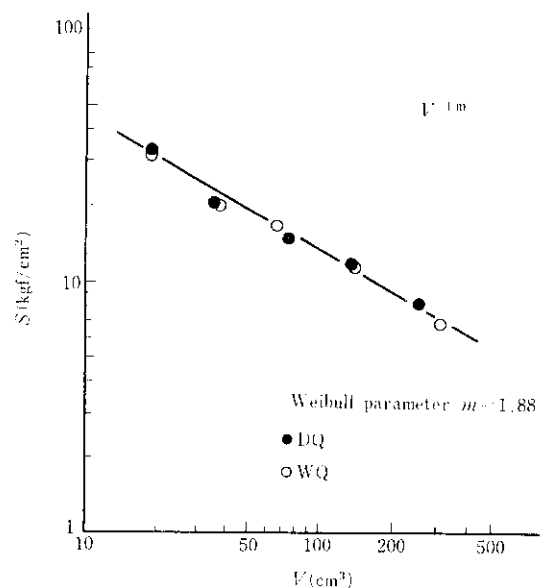


Fig. 12 Volume dependency of tensile strength of lump coke ($S \propto V^{-1/m}$)

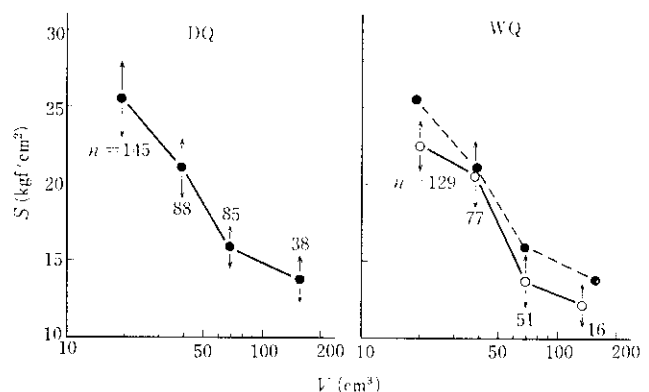


Fig. 13 Tensile strength of lump coke after drum test

かつ、強度差が生じていることがわかる。破壊強度の低下は、ドラム試験器内での衝撃によって、破壊を支配する内在クラック(以下Griffithクラックと称す)が塊コークス中に発生したためと解釈される。したがって、両コークス間の強度差は耐衝撃性の差を意味する。従来からいわれているスタビライズ化によるコークス強度向上は、開放亀裂の安定化という向上要因はあるものの、本質的なマトリックス強度の向上にはつながらず、むしろ、破壊強度の低下(構造欠陥の増大)をもたらしていることが明確となった。

m 値はドラム試験前試料に比較して大きな値を示した。これは破壊強度のばらつきをもたらしマクロ的な開放亀裂が、回転衝撃によって消失したためと推測される。また、DQ コークスで m 値が大きいのは、後述のように、耐衝撃性が高いためにマクロ的なGriffithクラックが発生しにくいことに起因すると考えられる。

3.3.3 塊コークス圧裂強度試験からみた両コークスの強度差

圧裂強度試験結果から両コークスの強度差について次のことがいえよう。本実験では測定対象とはならないような大塊コーク

クス中の大きな開放亀裂などを除けば、破壊強度を支配するマクロ的な Griffith クラックの量ならびにその分布には両コークス間で大きな差はない。しかし、一旦コークスに衝撃力が加えられると両コークス間でマクロ的な欠陥構造の量ならびにその分布に差が生ずる。この現象は微細構造欠陥であるミクロ的な Griffith クラックが成長してマクロ的な Griffith クラックに移行し、微細構造欠陥の多い WQ コークスで顕著に現れたためと解釈される。すなわち、WQ コークスに比較して DQ コークスは耐衝撃性が大きいマトリックス構造を有し、乾式徐冷はコークス構造体の本質的な強度向上をもたらしていると判断される。

3.4 圧裂強度と回転強度との関係

本報では主としてコークスを脆性材料の立場から DQ コークスと WQ コークスとの強度差を把えることを試みた。この手法は最弱リンク理論を基盤にした静的な破壊確率で、主に Griffith クラックなど構造欠陥の分布特性に影響を受ける静的な破壊強度にすぎない。従来から使用されている回転強度は、動的な要素が多分に包含された強度であり、同じように材料力学的な立場からこれを把えるには、クラックの発生速度や成長時の伝播速度など時間的(動的)な要因を考慮した理論の適用が必要である。したがって、本実験のデータで両者間の対応関係をみるのは必ずしも適切ではなく、回転強度に影響する一要素をみているにすぎないが、両者の関わり合いを知るために若干の検討を加える。

JIS ドラム試験機によるコークスの破壊機構は明らかでないが、他の回転強度試験法に比較して衝撃力による破壊が支配的であるとされている¹⁵⁾。Fig. 13 の破壊強度は衝撃履歴を受けて動的要素がある程度加味された強度とみなせる。Fig. 6 の K 値(調和平均)との関係をプロットしたのが Fig. 14 で、比較的明確な対応関係がみられる。限られた試料範囲内での結果であるが、今後コークス強度の本質を明らかにするための研究方向を示唆していると考えられる。

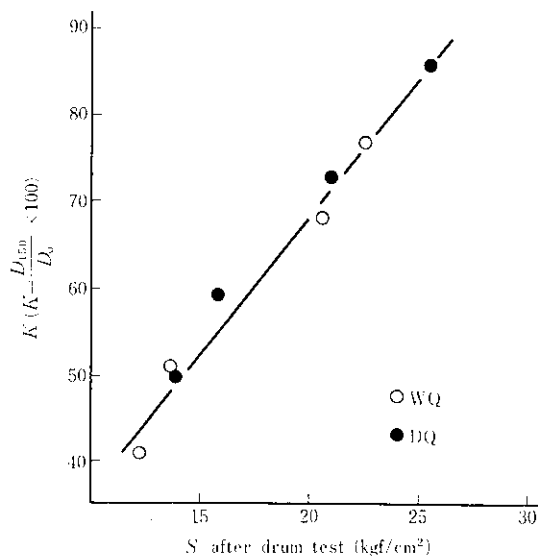


Fig. 14 Relation between K value at drum test and tensile strength, S , of lump coke after 150 revolution

3.5 乾式消火コークスの強度向上要因

乾式消火コークスの強度向上要因について、ドラム試験結果からの報告がある¹⁾。それによれば、乾式徐冷による熱的効果は潰裂性を表現する DI_{150}^{30} で大きく、摩耗強度の寄与が大きいとされる DI_{150}^{30} の向上は機械的履歴効果(スタビライズ効果)が主要因であると結論づけている。塊コークスの表面と内部の温度差に伴って生ずる熱歪応力に起因する亀裂の発生は湿式消火では 68 mm 以上、乾式消火では 91 mm 以上の塊で起こるとの試算結果もある¹⁶⁾ように、潰裂性を支配する開放亀裂発生抑制効果が乾式徐冷にあると推測できる。しかし、これらの大きな亀裂の多少は Fig. 15 のドラム強度に 1 例を示したように、送散工程でスタビライズ化され、本質的な強度向上にはあまり寄与しないのではないかと考えられる。むしろ本報で指摘したミクロ的な Griffith クラックの減少こそが乾式消火による品質向上の本質的な要因で、Fig. 15 のタンブラー強度の例で明らかなる送散工程でスタビライズされるものの両コークス間の強度差が保持されている原因をなすものと判断される。また、高炉内でのコークス劣化の一因をなすと一般的に考えられている熱衝撃による細粒化も、DQ コークスでは微細構造欠陥の減少効果で改良されているのではないかと推測される。

4. 結 論

- (1) CDQ はコークスマトリックス中のミクロ的構造欠陥量の減少効果をもつ。
- (2) 上記効果は衝撃によって生じられるマクロ的亀裂発生を抑

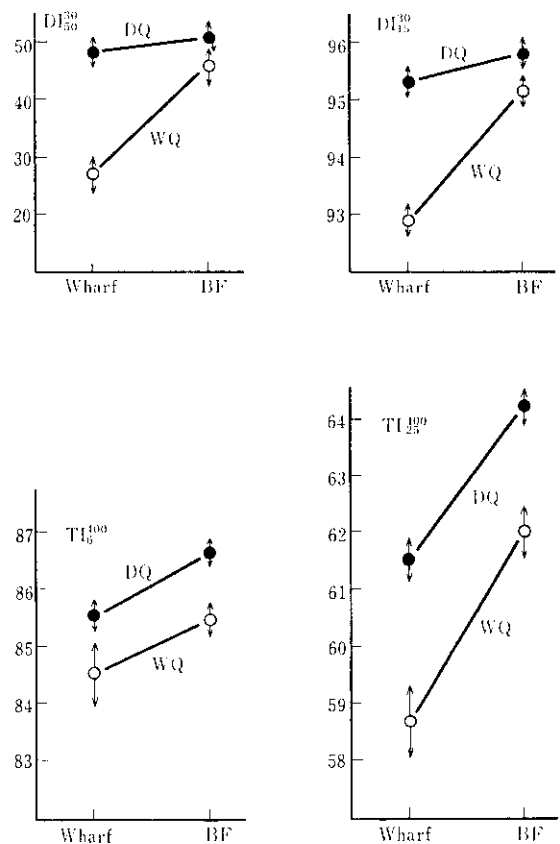


Fig. 15 Change of coke strength while carrying from wharf to blast furnace

制効果となり、DQ コークスの強度向上に寄与する。すなわち、WQ コークスに比較して DQ コークスは耐衝撃性の大き

いマトリックス構造を有するといえる。

(3) CDQ は耐摩耗性の向上にも大きい効果をもつ。

参 考 文 献

- 1) 美浦, 原口, 西, 古牧, 小串:「乾式消火コークスの品質向上要因」, 鉄と鋼, **66** (1980) 9, 1277-1286
- 2) 杉辺, 宮川, 堀越, 安倍, 滝沢, 伊神, 笠岡, 青山:「新しいコークス強度推定法の開発」, 川崎製鉄技報, **13** (1981) 2, 87-96
- 3) Yu. V. Stepanov *et al.*: "Strength Criteria for Coke", Coke & Chem. USSR (1970) 1, 8-11, N. S. Gryaznov *et al.*: "The Breakage of Coke and its Strength Indices" (1973) 11, 16-19
- 4) 宮川, 藤島:「間接的引張強度試験法によるコークス強度の検討」, 燃料協会誌, **54** (1975) 12, 983-993
- 5) 平松, 岡, 木山:「非整形試験片による岩石の引張り強きの迅速試験」, 日本鉱業会誌, **81** (1965) 932, 1024-1030
- 6) 神田, 八嶋, 下飯坂:「不規則形状粒子の破砕における寸法効果とエネルギー法則」, 日本鉱業会誌 **86** (1970) 992, 847-851
- 7) I. B. Mason: "The Strength of Commercial Graphite", Proc. 5th Conf. Carbon, **2** (1963), 597-610
- 8) 米屋, 橋本:「機械的性質とセラミックス」, セラミックス, **11** (1976) 10, 935-942
- 9) 神田, 八嶋, 下飯坂:「単一円板形粒子の破砕における寸法効果とエネルギー法則」, 日本鉱業会誌, **86** (1970) 6, 435-440
- 10) 堀:「多孔材料(近藤連一編集)」, (1973), 168, [技報堂]
- 11) *ibid.* p.170
- 12) 堀:「固体の破壊現象」, 化学工学, **29** (1965) 8, 631-636
- 13) 八嶋, 諸橋, 栗野, 神田:「常連荷重下における単粒子の破砕」, 化学工学, **34** (1970) 2, 210-219
- 14) 岡村, 板垣:「強度の統計的取扱」, (1979) 137 [培風館]
- 15) S. Rogan *et al.*: "A Critique of Industrial Methods of Measurement of Strength of Metallurgical Coke" J. Phys. D: Appl Phys., **13** (1980), 983-993
- 16) Yu, Ya Filonenko *et al.*: "The Thermal Breakdown of Coke in the Cooling Process", Solid Fuel Chem. USSR, **10** (1976) 1, 50-53