

1 章 緒論

1-1 本研究の背景

現在、数値シミュレーションは、流体力学の分野に関して、工学上あるいは自然現象の中に現れるさまざまな流体现象を解明することに用いられている。また、材料力学の分野に関して、数値シミュレーションは分子や結晶の構造解析・安全性解析などのような実験不可能な自然現象の解明に、精度・時間・経済性の面から大変威力を発揮している。最近では、数値シミュレーションは従来の実験による方法に比べ同程度あるいはそれ以上に有効であると認識されるようになった。その結果、シミュレーション技術の高度化は化学プロセスの設計、運転や材料プロセスにおける新規材料の開発に関して重要な役割を果たしている。さらに、最近のコンピュータの発展に伴いその研究領域は、これらの流体や材料力学だけでなく、あらゆる分野に拡大している。しかし、実際のプロセスは複雑であり、精密なモデルを作成するとモデルが複雑になりすぎ、現象の把握が困難になることがある。また、反対に簡単すぎるモデルはプロセスの特性を正確に表現できないことが起こる。そこで、このようなプロセスを取り扱う場合、物理的・化学的な現象は多種多様となるが、この異種分野間の情報交換が可能な媒体が重要であると考えた。

さらに、材料の劣化を数値解析する場合、ミクロな組織変化、転位への影響、さらに、材料のマクロな特性の変化をすべて考慮する必要がある。つまり、原子・分子レベル（ミクロ領域）の転移、結晶レベル（メソ領域）の微視亀裂の発生、巨視レベル（マクロ領域）の亀裂発生・破断等が複雑に連成するマルチスケール現象の解明のために、固体の損傷、破壊問題に対する新しい解析法を構築、確立する必要がある。そのために、幅広い領域が解析可能なマルチスケール解析が重要であると考えた。

上記のように、化学工学から材料工学の異分野間にわたる解析や異なるスケール間の相互評価のために、マルチスケール解析の導入が必要であると考えた。そこで、このマルチスケール解析を展開するにあたり、その応用と評価法に関する研究を水素吸蔵合金とコークスに関して行う。

まず、水素吸蔵合金に関して、従来の数値シミュレーションの位置づけは、Fig.1-1 に示すように装置レベル(Macro level)及び原子・分子レベル(Molecular level)から、それぞれ独立に研究が行われていた。装置レベルにおける充填層内の温度や圧力分布等¹⁾の解析から、最適操作条件としてシステムの安定性や高機能化、高効率化²⁾が検討される。これによっ

て、実験の低減や、制御法の確立等が図られている。一方、原子・分子レベルでは、結晶構造や電子状態³⁾が計算され、構造の安定性からの原子レベルでの吸放出特性⁴⁾により、高機能性材料の探索が行われている。しかし、この装置レベルから原子・分子レベルでのスケール比は大きいため、情報の精度が悪く、その情報伝達が不十分であった。そこで、この欠点を補うために、この中間領域である微視領域(1~100 μm 程度)が重要であると考えた。この微視領域(Micro level)において各領域から得られた情報を用いて、さらに、微視特性として表面被毒や微粉化等の劣化機構・高機能化機構⁵⁾を評価しながら解析を行う。このように、スケール間の情報伝達媒体や微視の構造評価法としてマルチスケール解析を水素吸蔵合金に導入することが有効であると考えた。

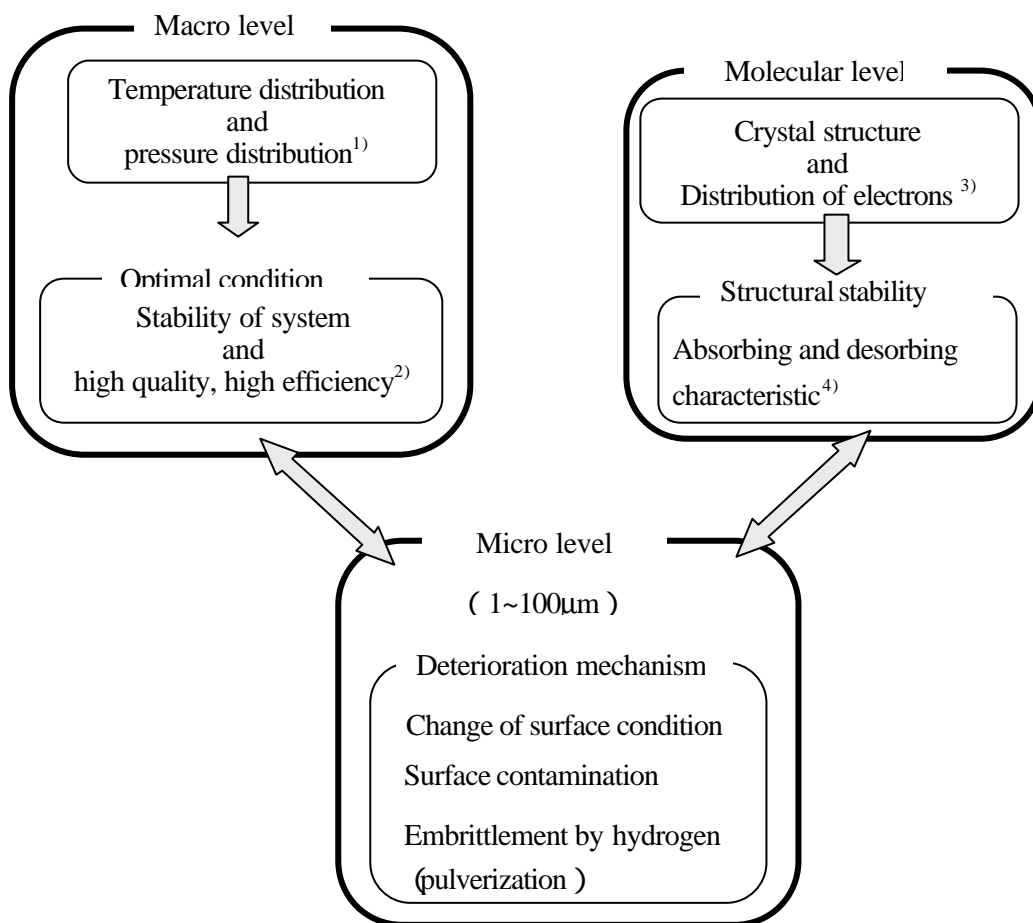


Fig.1-1 Multi scale analysis of metal hydride

次に、従来のコークスに関する研究は、Fig.1-2 に示すように、コークス粒子レベル(Particle level)及び高炉、コークス炉レベル(Blast furnace or coke oven level)が中心であった。特に、粒子レベルでは、気孔率⁶⁾、ドラム強度指数⁷⁾、反応後強度⁸⁻¹⁰⁾、引張強度¹¹⁻¹³⁾といった経験的な指標を用いて、磨砕や磨耗メカニズムを検討している。また、高炉、コークス炉レベルでは、炉内の温度分布や圧力分布等を解析し通気、通液性^{14,15)}の検討をしている。より詳細な高炉の解析のためには、磨砕や磨耗の情報が必要であり、これはコークスの気孔構造や微視亀裂等の微視構造に大きく依存する。そこで、微視領域において、内部応力分布や亀裂進展解析から破壊判定を行うことが求められる。そのために、コークスの強度評価に関して、マルチスケール解析を導入し、微視構造から高炉レベルまで強度に関する情報を伝達することが重要であると考えた。

以上のように、マルチスケール解析に関する研究は始められたばかりである。さらに、応用と評価法に関する報告例は皆無であり、シミュレーションモデルがまだ確立されていないのが現状である。

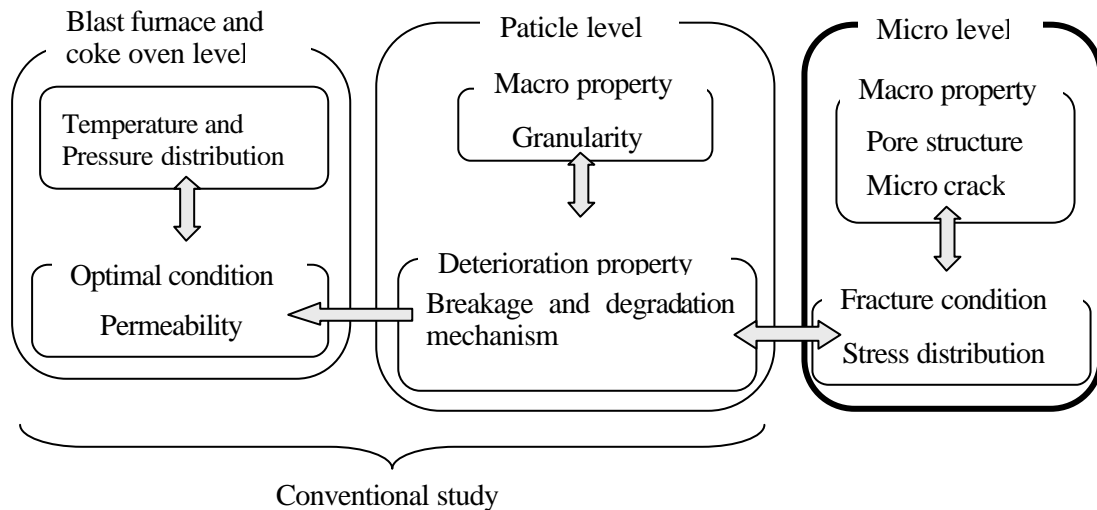


Fig.1-2 Multi scale analysis of coke

1-2 本研究の目的

本研究では、マルチスケール解析である均質化法や重合メッシュ法の有効性を示すために、水素吸蔵合金及びコークスを対象とし、その応用と評価法に関する検討を行った。まず、水素吸蔵合金では、均質化法を用いて合金の粒子レベルから詳細な検討をし、微視構造の変化に対応した充填層内の熱伝導解析を行う。さらに、合金の吸放出反応や劣化反応に対して、均質化拡散係数を算出することによって、律速段階の遷移機構の解明や劣化機構の予測を行う。

コークスに関しては、重合メッシュ法から気孔やイナート（不活性物質）等の微視構造を評価し、この微視構造が亀裂進展に及ぼす影響を詳細に評価する。さらに、気孔構造や微視亀裂の位置関係が強度に与える影響を把握するため、均質化法を用いて、微視領域における応力集中、緩和現象や機械強度の推算を行い、コークス微視構造と強度に関する考察から、強度発現機構の解明を行う。

1-3 本論文の概要

本論文は6章よりなる。

第1章においては、研究の背景及び目的について述べ、本研究に関する既往の研究を示した。

第2章においては、水素吸蔵合金層内熱伝導解析を均質化法によって行い、有効熱伝導率から Bi 数、粒子径、接触率等の支配因子の影響を検討し、実験値との比較から各種パラメータの予測を行った。

第3章においては、水素吸蔵合金の吸放出機構を均質化法によって解析し、均質化拡散係数から律速段階の遷移に関する考察を行い、さらに、放出機構を予測した。また、微粉化や酸化膜、偏析反応による劣化機構の影響を予測した。

第4章においては、コークス破壊機構を重合メッシュ法によって解析し、気孔（気孔率、形状、数密度）、イナート（イナート面積率、形状、数密度）、デポジットカーボン等の微視構造が巨視的な亀裂進展に及ぼす影響を応力拡大係数から考察した。

第5章においては、コークス強度発現機構を均質化法によって解析し、微視亀裂や気孔の位置関係を変更し、応力拡大係数や均質化弾性係数から微視領域における応力集中、緩和現象が生じる条件を解析した。さらに、デポジットカーボンの付着したコークスの強度が向上するメカニズムを明らかにした。

第6章は、本論文の考察である。

1-4 既往の研究

本研究の既往の研究に関して、マルチスケール解析、水素吸蔵合金の充填層内解析及び反応速度、コークス劣化機構及び強度と分類し説明する。

1-4-1 マルチスケール解析に関する研究

マルチスケール解析のスケール領域と分野に関する概略図を Fig.1-3 に示す¹⁶⁾。マルチスケール解析で重要になるのはどの領域にあり、どの分野になるかである。この領域 10^{-13} ~ 10^0 m は、注目する場所により、それぞれ量子力学、分子動力学、構造力学に分類される。これを数値解析で扱う場合、計算化学、計算材料化学、計算力学となり、大きくなるほど定量的予測に、小さいほど定性的予測で評価される。なお、本論文で対象とする領域は、 10^{-6} ~ 10^{-4} m 程度である。ここで、マルチスケール解析とはグローバルな解析とローカルな解析を組み合わせた解析のことであり、大きく以下の3つに分類することができる。

- 1、グローバル解析を行った後に、その結果を基に、ローカル解析を行う
- 2、ローカル解析を行った後に、その結果を基に、グローバル解析を行う
- 3、グローバル解析とローカル解析を同時に行う

現実にはグローバルな挙動とローカルな挙動は互いに影響を及ぼしあう。つまり、ローカルな解析により、グローバル構造のモデルは正確になるが、それによって、ローカル解析を行うための境界条件も変わる。そこで、より正確な解析にはローカル解析とローカル解析を連動させることが望ましい。ここでは、単純な1や2の一方通行である解析モデルは精度の点からは完全とは言えない。

本論文では2を展開した均質化法及び3に分類される重合メッシュ法を用いる。どのマルチスケール解析を選択するかについては、要素数の増大による計算時間、解析モデルの作成の手間、得られる情報を考慮しなければならない。そこで、各解析においてこれらの特徴を吟味し、最適な解析手法を選ぶことが重要である。

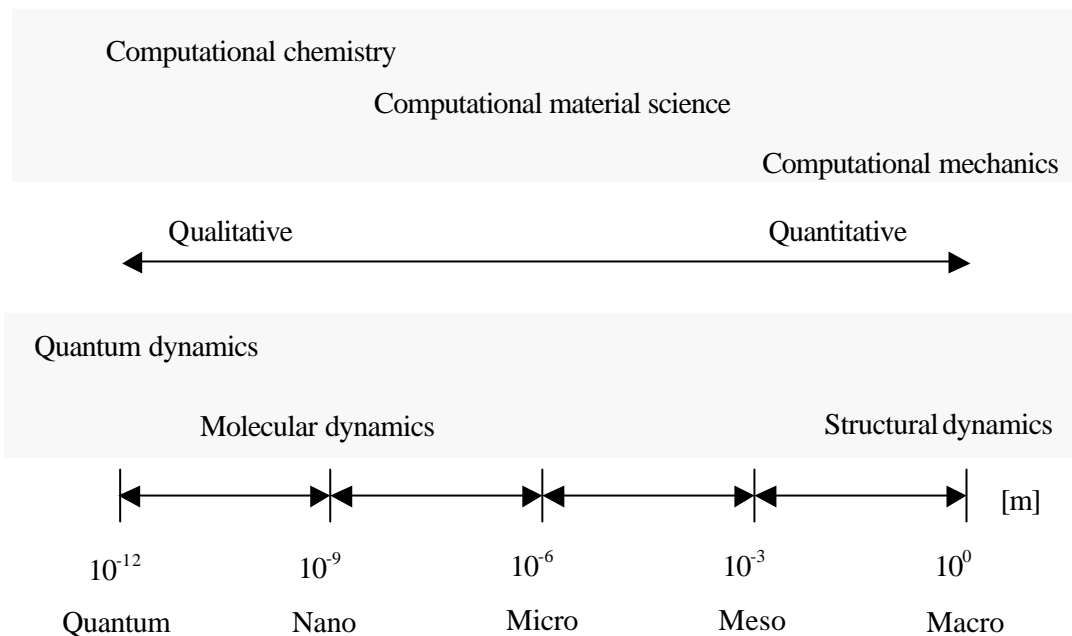


Fig.1-3 Multi scale modeling

(a)均質化法

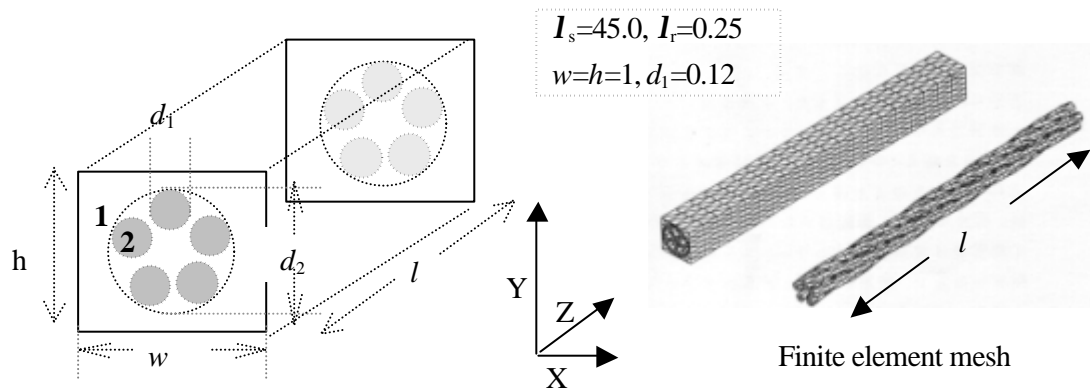
均質化法は巨視スケールと微視スケールというオーダーがはるかに異なる2つのスケール間の相互作用を考慮しつつ、両スケールにおける挙動を記述するための理論である。近年、均質化法は有限要素解析理論とともに展開し¹⁷⁾、工学の分野で普及している。以下にその研究例を示す。

- 1、弾性¹⁸⁻²¹⁾、粘弾性解析²²⁾
- 2、微視亀裂を含む強度解析^{23,24)}
- 3、熱応力解析、熱弾塑性解析²⁵⁻²⁷⁾
- 4、熱伝導解析²⁸⁻³³⁾
- 5、浸透流解析³⁴⁻³⁹⁾

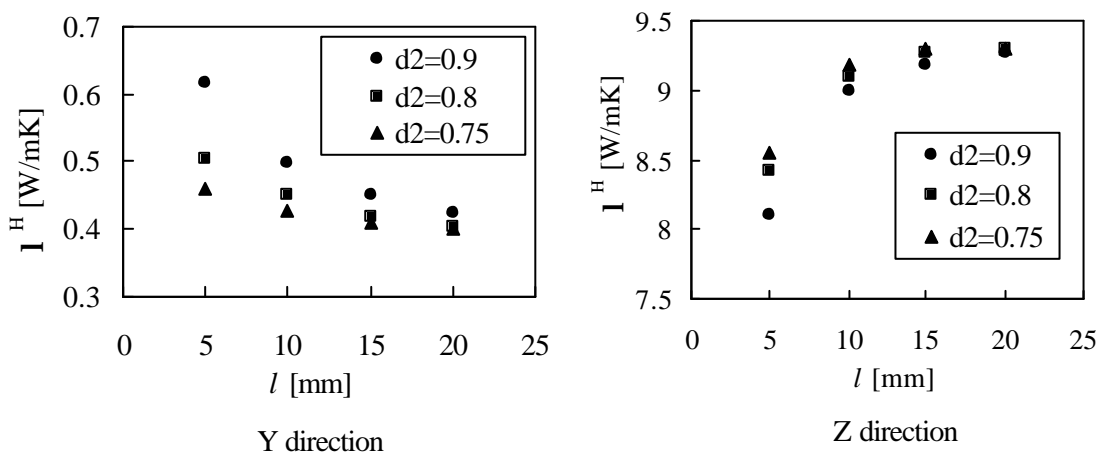
実際の構造物や材料では、微視構造の挙動が微視の物性値として巨視のスケールでの挙動に影響する相関関係にある。巨視スケールと微視スケールの相関を考慮した厳密な力学理論であることが均質化法の最大の利点である。スケール間の相関がさらに問題になる非線形領域においても、均質化法は過去の履歴に反映させることができるため、非線形問題

にも対応している^{40,41)}。また、均質化法では周期性を仮定するという制約があるものの、実際の複合材料や自然界の物質は不均一であり、不規則性を有している。この時、メッシュ分割の複雑さによってモデル化が困難になる。しかし、周期性がなりたたない場合でも、理論的考察及び領域分割の精度から周期性を仮定することができることを示している。

次に、解析例としてコード・ゴム複合体の熱伝導率を示す²⁵⁾。この複合体は Fig.1-4(a) に示されるように複数のコードをねじり合わせた構造をしており、熱特性は製品性能の予測だけでなく製造工程における熱伝導率や熱収縮においても重要である。そこで、図のような有限要素メッシュを用い、ピッチ長さ l を変更し、それぞれ Y 方向、Z 方向の均質化熱伝導率解析を行った(Fig.1-4(b))。ここで、ピッチ長さ l とは 1 回ねじる距離である。異方向性を表現し、幾何学的パラメータが熱伝導率に与える影響を明らかにしている。



(a) Composite of steel and rubber



(b) Homogenized thermal conductivity

Fig.1-4 Thermal conductivity analysis by homogenization method

(b) 重合メッシュ法

大きな構造物に対して有限要素法による解析を行う場合、全構造を詳細に表現したモデルで解析を行うことは非現実的である。しかし、破壊や疲労等を評価するためには、詳細な部分においても応力集中を評価する必要がある。このような場合、粗いメッシュで作成したグローバルモデルと、詳細な応力を知りたい場所に細かいメッシュ分割を行ったローカルモデルを組み合わせる重合メッシュ法⁴²⁻⁴⁶⁾が有効である。また、ローカル領域は重ねるグローバル領域の形状を満たせばよいので、フレキシブルな解析が可能であり、建造物等の解析で周期性の仮定を置くことができない場合などで広く用いられている。最近では、破壊力学解析にも応用され、亀裂進展の解析⁴⁷⁾にも応用されている。Fig.1-4 に示すように亀裂周囲にローカルメッシュを配置し、亀裂進展するにつれて、重ね合わせるローカルメッシュを大きくする。これにより亀裂先端で詳細な解析ができ、変位や応力分布から亀裂進展条件や進展速度が解析できるようになる。

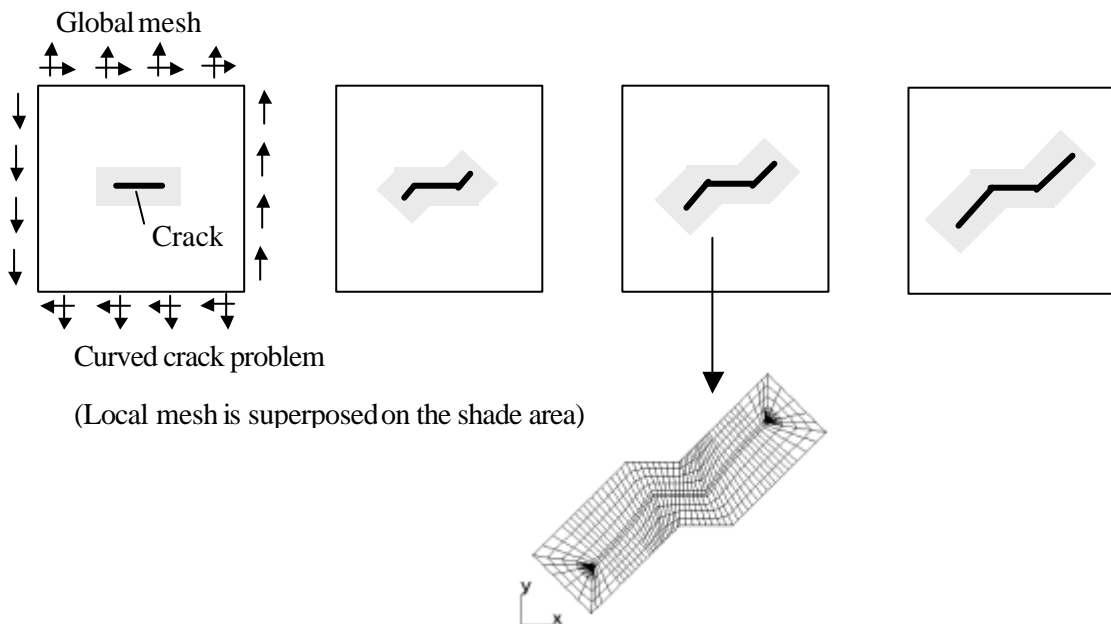


Fig.1-5 Overlaying mesh analysis

1-4-2 水素吸蔵合金の充填層内熱伝導に関する研究

水素吸蔵合金を水素貯蔵材料として利用する上での課題 1 つに熱伝導特性の向上が挙げられる。吸蔵時に発熱をとめない、高温になるほど平衡圧が増大することから吸蔵反応の進行を阻害することになる。この時、 LaNi_5 の場合の有効熱伝導率は $0.1\sim 0.75 \text{ W/mK}$ 程度となり、反応熱の除去は大変遅くなる。また、吸蔵反応に伴い合金は $20\sim 25\%$ 程度の体積が膨張する。これにより、充填層内の内部圧力が容器を変形させ、水素吸蔵における水素密度の低下や熱伝達能力の低下を引き起こす。以上より、合金充填層内において熱伝導率に関する研究が多数行われている。Table 1-1 に、各種合金の有効熱伝導率を示す⁴⁸⁻⁵⁰⁾。 $0.1\sim 1.5 \text{ W/mK}$ 程度の値が得られている。しかし、実用化のために要求される制御応答に関して、この値では不十分であり、充填層にアルミナ粒子を混合したり、アルミ板を挿入したりする方法により、伝熱特性の向上を図っている。

Table 1-1 Effective thermal conductivity of alloy

Alloy	λ_{eff} [W/mK]
$\text{Ti}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{H}_x$	0.25
$\text{MmNi}_{1.4}\text{FeH}_x$	0.8
Mg_2NiH_x	0.65
LaNi_5H_x	$0.1\sim 0.75$
MgH_x	1.2
TiFeH_x	1.5

合金充填層内熱伝導解析⁵¹⁻⁵⁵⁾についても数多く行われている。Fig.1-6(a)のような経路 1~3 をもつ充填構造は、粒子形状が考慮され(b)のように単純化される。この時、形状パラメータ e を用いて有効熱伝導率は次式で表される。

$$I_{eff} = [1 - 4/p(1-e)]I_g + \frac{4/p(1-e)(1-\tan q_0)}{\frac{p/4 - \tan q_0}{(1-\tan q_0)I_s} + \frac{1-p/4}{(1-\tan q_0)I_g} + 0.215r_0h} + 4/p(1-e)\tan q_0 I_s \quad (1-1)$$

$$h = 0.2269[p/(2-p)](T/100)^3 \quad (1-2)$$

しかし、これらは単一方向のみを考慮しており、より複雑な形状や微粉化による粒子径の変化を扱えないといった問題点がある。

次に、モデル化に関する研究例を示す。有効熱伝導率は、同一物質でも空隙率、吸蔵量等で変化することがある^{48, 56, 57)}。そこで、定常法により有効熱伝導率を測定し、経験的に組成 F の関数で表している。それぞれ合金 $\text{TiMn}_{1.5}$ ⁴⁸⁾、 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ ⁵⁷⁾ の測定結果より式(1-3)、式(1-4)を導出した。

$$I_{eff} = 0.56 + 0.19 \ln p + 6.0 \times 10^{-3} (\ln p)^2 - 5.2 \times 10^{-3} (\ln p)^3 + 0.46F \quad (1-3)$$

$$I_{eff} = 0.17 + 5.27F + \frac{0.1061p}{0.389 + p} + \frac{22.744p + 70.5064Fp}{99.26 + 307.71F + 56.1p + 171.47Fp} \quad (1-4)$$

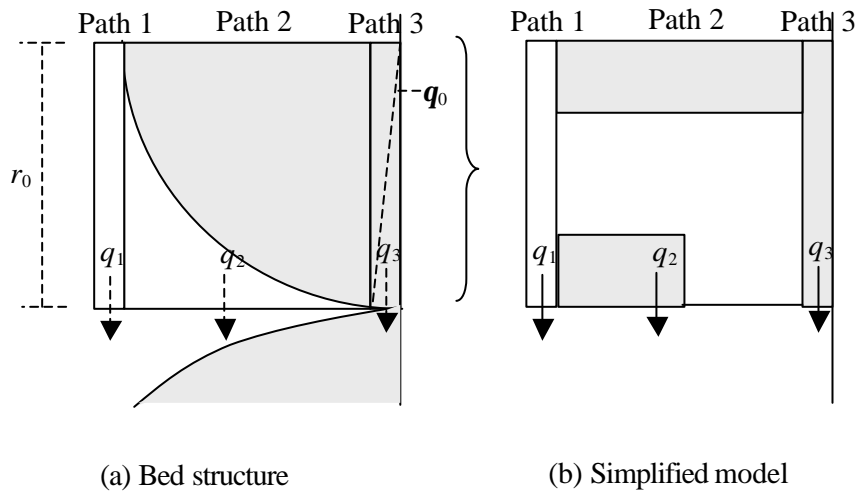


Fig.1-6 Simplified model of metal hydride bed

1-4-3 水素吸蔵合金の反応速度に関する研究

水素吸蔵合金の反応速度に関する研究は、充填層内の現象を把握するため、多くの研究が測定やモデル化⁵⁸⁻⁶¹⁾に関して行われている。水素吸蔵合金の吸蔵速度 R は水素圧 p 、温度 T 、組成 F の関数として表現される ($R = f(p, T, F)$)。一般には温度一定条件で理論的に計算され、Fig.1-7 のような単純な連続境界モデルとして扱う場合、(1)合金表面への化学吸着、(2) 内部への水素原子の拡散、(3) α - β 界面における化学反応、(4) β 相の核生成、成長反応の4段階で表現できる。ここで、それぞれの異なる4つの反応速度は以下ようになる。

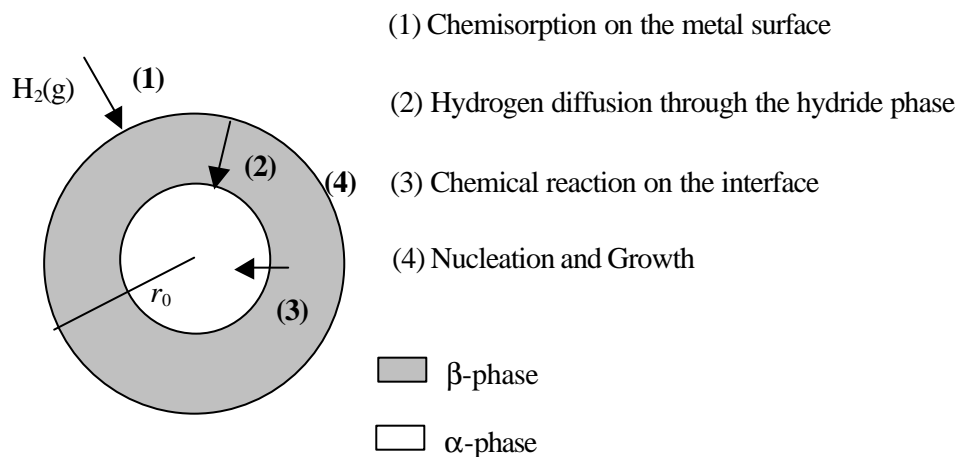


Fig.1-7 Hydriding kinetic model for continuous moving boundary

(1) 合金表面への化学吸着

$$R_1 = K_1(p_0 - p_{eq})$$

$$K_1 = \frac{4pr_0^2 K_0 K_{f1} K_{b1}}{\left(\sqrt{K_{b1}} + \sqrt{K_{f1} p_{eq}}\right)^2} \quad (1-5)$$

ここで p_0 , p_{eq} は制御圧及び平衡圧を示す。

(2) 内部への水素原子の拡散

$$R_2 = \frac{dF}{dt} = \frac{1}{2t_f} \left\{ (1-F)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\}^{-1} \quad (1-6)$$

ここで t_f は反応終了までの時間であり、合金内部の水素原子の拡散係数 D に依存する。

(3) α - β 界面における化学反応

$$R_3 = \frac{dF}{dt} = K_3 (1-F)^{\frac{2}{3}} \quad (1-7)$$

(4) β 相の核生成、成長反応

$$R_4 = \frac{dF}{dt} = K_4^{\frac{1}{3}} n (1-F) \left\{ -\ln(1-F) \right\}^{\frac{(n-1)}{n}} \quad (1-8)$$

ここで n は、律速段階及び次元で変化する定数である。この式(1-8)は Johnson-Mehl-Avrami 式⁷²⁾と言われ、核生成、成長段階を律速段階として核同士の重なりを考慮している。

上記の4段階をグラフで示すと Fig.1-8 に示すようなる⁶⁰⁾。反応初期では核生成、成長反応が、反応後期では水素原子の合金内への拡散が律速段階であることを示している。このような水素反応速度のモデル化や測定に関する研究は数多く行われているが、結果は測定者によって異なり、モデルに対しても差異が見られる。また、この律速段階の遷移は、合金の種類、制御圧や温度、合金の劣化による性状の変化でも大きく変わり、より詳細なモデルの構築が望まれている。

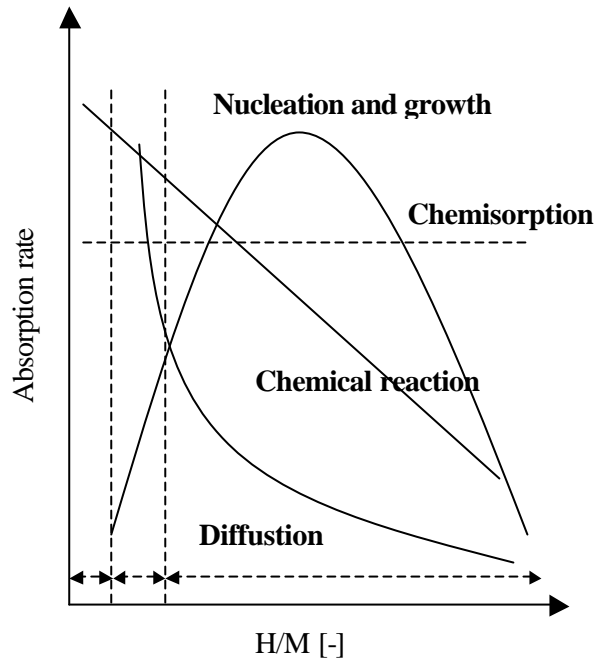


Fig. 1-8 Hydrogen Absorption rate

1-4-4 水素吸蔵合金の劣化に関する研究

水素吸蔵合金の実用化のためには、合金の吸放出特性とともに、吸放出サイクルによる劣化が重要となる。劣化には水素に含まれる不純物ガスによる外的要因と内部歪み等による内的要因がある。外的要因の特徴として以下の3つが挙げられる⁷³⁾。

- 1、被毒(poisoning)
- 2、妨害(retardation)
- 3、反応(reaction)

1の被毒は急激な吸蔵能力の低下を引き起こし、2の妨害は急激な反応速度の低下を引き起こす。一方、3の反応は、ゆっくりと侵食して吸蔵能力、反応速度の低下に至る。被毒や妨害は再活性化により回復可能であるが、反応は困難である。Fig.1-9に表面が劣化した場合のLaNi₅の表面状態を示す⁷⁴⁾。合金薄層部分(5~10nm)を調べると、La₂O₃、La(OH)₃が共存しており、その隙間がNiの単体によって埋められ、その下部にLaNi₅が存在する。

合金内部に関する劣化は、合金自体の金属組成構造に起因するものであり、以下の2種類に大別される。

- 1．結晶構造の不可逆的な歪みの発生による劣化
- 2．水素化分解やアモルファス化の進行による劣化

前者は水素吸放出の際に合金が体積膨張するため、格子欠陥が増大し合金が硬化するために、不安定で大きな体積変化を伴う水素化物の形成が困難になる^{75,76)}。後者は金属間化合物からなる合金で、構成元素のうち水素化物相を生成しやすい金属のみと水素化物を生成することにより金属間化合物が分解するため、吸蔵が可能な合金が減少する^{77,78)}。これらの内的要因による劣化には多元化が有効であると考えられている⁷⁸⁾。

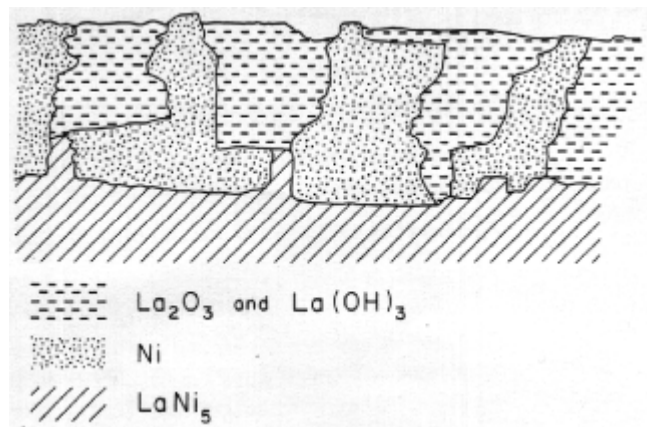


Fig.1-9 Surface condition of LaNi₅

1-4-5 コークス劣化機構に関する研究

高炉内に装入されたコークスが降下とともにどのような変化をたどるのか、高炉内コークスの挙動について、概念図を Fig.1-10 に示す⁷⁹⁾。

(a)の層頂部(Top zone)から(b)の塊状部(Solid zone)にかけては強度、粒径ともほぼ一定であり、コークスはほとんど劣化していない。次に塊状部の下部および(c)の融着帯内部(Cohesive zone)の高温域に入ると、ソリューション反応($C+CO_2 \rightarrow 2CO$)が発生し、表面層から粉化が始まり、強度は低下する。しかし、高炉内を降下する際の摩擦力や衝撃力が小さいために粒径低下は起こらない⁸⁰⁾。

さらに融着帯を通過し、(d)の滴下帯(Dropping zone)から(e)の炉芯部(Deadman)に入ると1400-1800 の高温域での熱的劣化を受ける。この熱的劣化はコークスの炭素質と灰分の反

応、黒鉛化に伴う微視気孔、微視亀裂の増加により、激しく粉化が起こる。また、(f)の燃焼帯(Combustion zone)ではレースウェイ内での燃焼粉化により、発生したコークス粉は炉芯部や上部の融着帯に侵入し、通気、通液性の低下を引き起こす。このように、高炉内におけるコークスの劣化領域は滴下帯とレースウェイ内であり、滴下帯においては体積破壊(Breakage)、レースウェイ部においては表面破壊(Surface abrasion)が激しく起きている⁸⁰⁾。

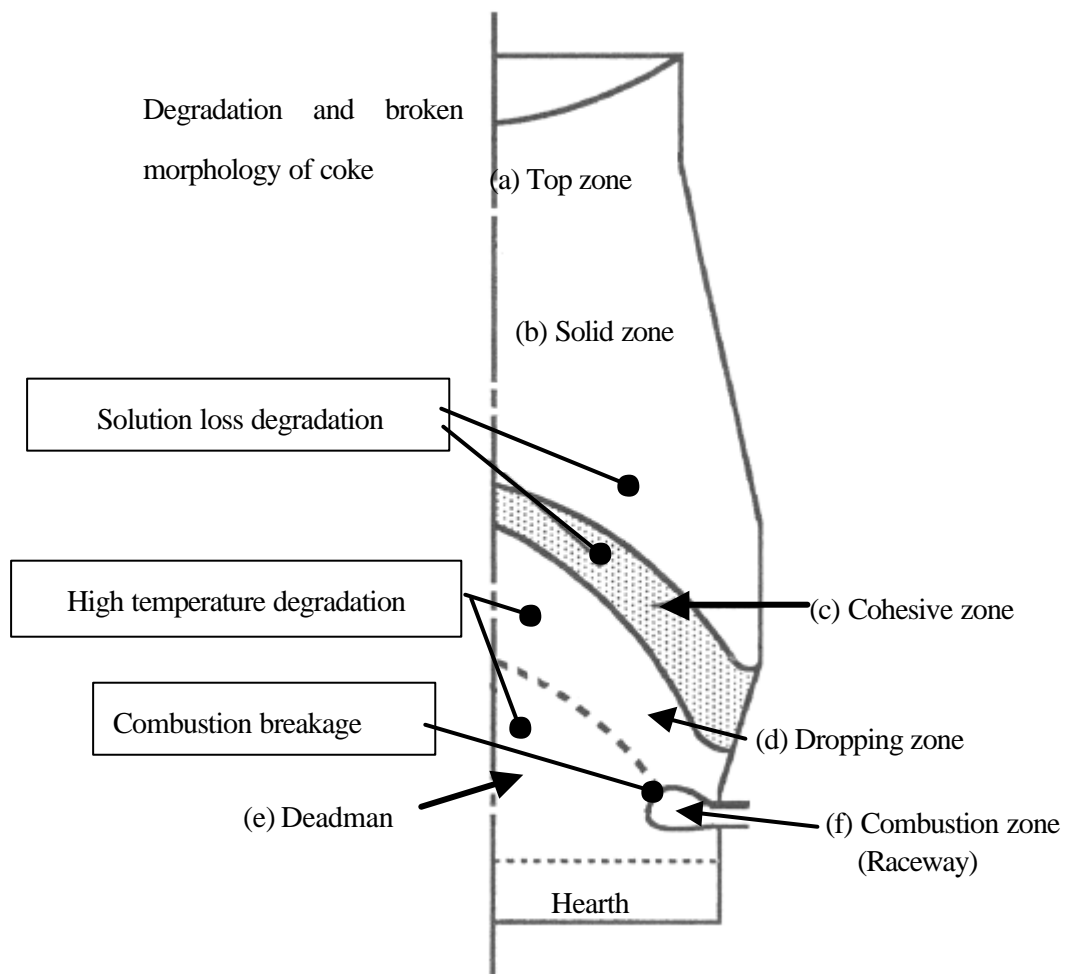


Fig.1-10 Behavior of coke in the blast furnace

1-4-6 コークス強度に関する研究

これまでコークスに関して従来から多くの研究がなされ⁸¹⁻⁸³⁾、多くの研究成果が得られている。しかし、依然として慣例的なドラム強度指数が代表特性として使われている。この強度試験法は Table1-2 に示すように、試験機や測定条件によって様々な方法がある⁷⁾。

Table 1-2 Drum testers of coke

試験法		ドラム			供試料		ドラムの回転		表示法
名称	規格	内径 (mm)	長 (mm)	羽根 (枚)	粒度 (mm)	量 (kg)	速度 (rpm)	回転数 (rev)	
ドラム 試験	JIS K 2151-1977	1500	1500	6	> 50	10	15	30 150	DI ₁₅ ¹³⁰ , DI ₁₅ ¹⁵⁰
ダンブラー 試験	JIS K 2151-1977	914	457	2	50~75	10	24	1400	II ₆ , II ₂₅
	ASTM D 3402-81	36 in	18 in	2	2~3 in	22 lb	24	1400	>1 in stability factor >1/4 in hardness factor
マイカム 試験	ISO 556-1980 DIN 51717-1-1967 NF M 03-020-1959 GOST 8929-75	1000	1000	4	>60 (ISO>20)	50	25	100	M ₄₀ , M ₂₀ , M ₁₀
ハーフマイカム 試験	BS1016, Pt13:1980 ISO 556-1980	1000	500	4	>60 (ISO>20)	25	25	100	M ₄₀ , M ₂₀ , M ₁₀
イルシッド 試験	NF M 03-023-1962 ISO 556-1980	1000	1000	4	>20	50	25	500	I ₄₀ , I ₂₀ , I ₁₀

ドラム試験機でのコークスの粒度分布の変化については多くの研究があり、体積破壊速度は回転を始めた初期の段階で大きいですが、回転数の増加とともに次第に低下し、回転数の多い領域では表面破壊が主となる。ここで、体積破壊は巨視亀裂が原因となる破壊で、表面破壊は微小な欠陥が影響する破壊である。ドラム強度指数については詳細な実験的検討がおこなわれてきたが、体積破壊生成物と表面破壊生成物とが混在しているものを一括して取り扱うことに無理があり、統計的解析の域を脱しきれていない。また、原料炭の石炭化度($\overline{R_o}$)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ため、ドラム強度指数は石炭化度と粘結性という石炭特性により決まると考えられている⁸⁴⁾。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。西岡らはマイクロ強度指数(MSD)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⁸⁵⁾。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。しかしながら、依然として微視構造と体積破壊及び表面破壊の因果関係は、気孔の影響を排除しきれておらず、従来の試験機が

らでは限界があり、これらの測定結果と数値解析を組み合わせたことが有効であると考えられている。そのために、コークスの基質強度を求め、コークスの微視構造を正確に表現する必要がある。

近年、コークス基質強度の測定に関して、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⁸⁶⁻⁸⁹⁾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。これにより、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ノインデンテーション法により評価している。Table1-3 に各コークス(K-9, Elkview, German Creek, Masco-hv)における組織毎の弾性係数を示す。これにより活性成分由来の組織である流れ状(Flow type)、粗粒モザイク(Coarse mosaic)、微粒モザイク(Fine mosaic)は原料炭によらずほぼ一定となり、不活性成分であるイナートは高い値になることを明らかにした。そこで、詳細な微視領域からの破壊メカニズムの検討を行うとき、活性成分組織及びイナートの2種類の複合材料として単純化できることが報告されている。

Table 1-2 Data of mean elastic modulus

	Elastic modulus (GPa)			
	K-9	Elkview	German Creek	Masco-hv
Flow type	17.7	18.1	17.9	
Coarse mosaic	18.0	17.4	16.8	
Fine mosaic		-		17.7
Inert	21.7	20.4	22.0	18.5

Nomenclature

d_1	diameter of steel	[m]
d_2	covered diameter of steel	[m]
D	diffusion coefficient	[m ² /s]
F	reacted fraction	[-]
h	heat transfer coefficient	[W/m ² K]
h	length of Y direction	[m]
K	rate constant	
l	length of Z direction	[m]
n	exponent depending on nucleation rate and growth	
p	pressure	[atm]
R	Reaction rate	
r_0	Particle radius	[m]
T	temperature	[K]
t	time	[s]
t_f	time to complete reaction	[s]
w	length of X direction	[m]
e	shape function	[-]
l	dimensional thermal conductivity	[W/(mK)]
q_0	contact angle between solid particle	[deg.]

Subscripts

0	supplied
1	Chemisorption
2	Hydrogen diffusion
3	Chemical reaction
4	Nucleation and Growth
b	backward
eff	effective
f	forward
eq	equilibrium

g gas

r rubber

s solid

s steel

Superscripts

H Homogenized parameter