熱衝撃条件下の耐火物に発生するき裂の Acoustic Emission 法による検出

(耐火物の熱衝撃による破壊現象の研究, 第1報)

熊谷正人・内村良治・川上辰男*

(川崎製鉄(株)技術研究所)
(* 川崎炉材(株)技術研究所)

金属精錬炉等に使用される耐火物は、急激な温度変動にさらされる場合が多いが、このような熱衝撃による損傷過程については未解明な点も多い。

本報では、マグネシア質、マグネシア・ドロマイト質、アルミナ質の3種の耐火物について、直方体形状の耐火物を積み上げたパネルを片面から加熱する、いわゆるパネルスポーリング試験の際の AE 特性を調べ、熱衝撃後耐火物の損傷状態との対応を検討した。

その結果、(1) AE 特性と耐火物の損傷状態の間に良好な対応がみられ、AE 法を用いることによって、耐火物中でのき裂の発生や伝ばを高感度に検出できる。(2) 3種の耐火物は、全く異なった AE 特性、すなわちき裂の伝ば挙動を示す。この伝ば挙動の違いは、それぞれの耐火物の結合様式等を考慮することによって、ある程度説明できる。

以上のように、AE 法によればこれまでの非破壊試験法とは全く異なった情報が得られ、今後耐火物をはじめ無機材料の破壊挙動の解明や種々の評価方法への応用が広く期待できることが明らかになった。

(1978年10月31日受付)

Detection of Crack in Refractory Caused by Thermal Shock Using an Acoustic Emission Technique

(Studies on Fracture Behavior of Refractories under
Thermal Shock Condition, Part 1)

Masato KUMAGAI, Ryoji UCHIMURA and Tatsuo KAWAKAMI*

(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Chiba-shi 260)
(* Research Laboratories, Kawasaki Refractories Corp., Ako-shi 678-02)

When refractories used in metal refining processes are subjected to temperature cycling, thermal spalling is often observed.

The present study was performed in order to clarify the thermal stress fracture behavior of magnesia, magnesia-dolomite and high-alumina refractories when heated from one end by using an acoustic emission technique and a panel spalling method.

Extraneous noise caused by heating apparatus or by cracking of the surrounding refractories of a specimen was low level as compared to burst signals from micro and macro cracking of the specimen.

It has been shown that acoustic emission data are highly sensitive to both specimen material and cracking activity. Quite different acoustic emission characteristics were obtained for three kinds of refractories, reflecting the difference of their crack propagation processes. This difference can be accounted for to some extent by considering bonding characteristics of them.

It is concluded that the acoustic emission technique offers a unique method to evaluate the crack initiation-propagation mechanism in various refractories under thermal shock conditions.

[Received October 31, 1978]

Key-words : Acoustic emission, Panel spalling, Refractory, Thermal stress fracture, Detection of crack

1. 緒 言

金属精錬炉や溶融金属容器に使用される耐火物は、急激な温度変動にさらされる場合が多い。その結果として、不均一な温度こう配により、内部に大きな熱応力が発生し、耐火物のぜい性とあわせて大きな損傷を引き起こす。

この熱応力による耐火物の破壊は一般に複雑で、既に多くの研究対象とされているものの、なお今後の解明に待つ点も多い。すなわち、現象論的な取り扱いとしては、熱応力によるき裂発生現象の目視観察に始まり、き裂の進展による破壊の程度を耐火物の材質と試験条件との対応でとらえながら、多くの検討が進められている¹⁾。一方、理論的な解析としては、耐火物の物理的性質と環境条件から、その熱応力を表現し、き裂の発生、損傷を記述する試みが進められ、ことに最近では大きな進展をみせている²⁾。

このような現状にあって、熱応力による破壊現象を更に解明するためには、熱応力の解析や機械的な性質をはじめとする耐火物物性の詳細な調査を行うとともに、何らかの方法で熱衝撃条件下におけるき裂の発生と伝播の過程を、直接かつ連続的に追跡することが必要となってくる。

以上のような観点から、著者らはアコースティックエミッション法 (Acoustic Emission 法、以下 AE 法と略記する) を用い、片面を急速加熱した耐火物について、き裂の発生、伝播過程の追跡を試みた。

AE 法は、近年、金属をはじめ種々の材料の破壊挙動の解明や原子炉、压力容器など大型構造物の安全性のモニタリング等に広範囲に応用されてきている計測手段である³⁾。セラミックスについても AE 法を用いた幾つかの研究が行われていて、例えば、焼成過程のモニタリング手法としての予備的な検討⁴⁾、曲げ試験時における破壊挙動の解明^{5), 6)}、応力腐食環境下におけるき裂の検出⁷⁾ などの応用例がみられる。しかし、そのほとんどが密質のセラミックスを対象として取り扱ったものであり、実用の耐火物について検討した例は少なく、更に実炉での損傷過程の解明を念頭においたものは文献 8) にみられる程度である。

この手法を実用耐火物に適用した場合、それが耐火物内のき裂の発生、伝播過程を高感度に反映するものであれば、耐火物の損傷過程や破壊挙動の解明や耐熱衝撃性の評価に役立つだけでなく、耐火物焼成過程の制御や使用現場における予熱条件の設定等極めて広い範囲での応用が期待できるであろう。

2. 実 験

2.1 試 料

本実験に用いた 3 種の耐火物の物理的、化学的性質を表 1 に示す。この表で、M は、海水マグネシアクリンカーを適当に粒度配合、混練した後、成形、焼成して得られた通常のマグネシア耐火物である。D はマグネシアを富化したドロマイト耐火物で、海水マグネシアクリンカーと合成ドロマイトクリンカーを所定の割合で配合、混練した後、成形、焼成して得られたものである。A は電融アルミナ粒に粘土を数 % 加えて混練、成形、焼成して得られた市販のアルミナ質耐火物である。M と A は $65 \times 114 \times 230$ mm の直方体形状 (以下、この形状を並形形状と記す) のものをそのまま実験に使い、D はタール含浸した大型耐火物から並形形状の試験片を採取したのち、SiC 発熱体の電気炉を用い、大気中で加熱・脱炭して使用した。脱炭処理は、昇降温速度: $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 、保持温度: 1000°C 、保持時間: 7 h の条件で行った。

2.2 AE 計測法の概要

AE 法とは、材料内部の組織、構造変化、すなわち、塑性変形、き裂の成長、変態などに伴い、局所的に貯えられていた弾性エネルギーが急速に解放され、弾性波を発生する現象である。したがって、エネルギーの解放される機構に応じて、パターンの異なった弾性波が観測されることになり、これが材料内の動的な構造変化を知る有力な手がかりとなる⁹⁾。観測される AE 信号には、大きく分けて連続型と突発型の 2 種類がある。前者は塑性変形に関するものとみられ、周波数の高い、低振幅のパルスである。後者は、き裂の発生、伝ばや変形双晶などに伴って生ずるもので、比較的大きな振幅を持つ減衰型

Table 1. Typical properties of refractories.

Property	Sample			
	M	D	A	
Porosity (%)	13.8	15.0	16.4	
Specific gravity	3.01	2.96	3.24	
Compressive strength ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	545	263	1580	
Modulus of rupture, S ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R. T.	215	119	310
	800°C	160	86	—
	1100°C	57	58	—
Modulus of elasticity, E ($10^4 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	121	75	130	
Chemical composition (wt%)	MgO	94	90.5	—
	CaO	0.8	8.1	—
	SiO ₂	2.6	1.3*	4.21
	Al ₂ O ₃	0.6	—	92.3
	Cr ₂ O ₃	—	—	2.81
	Fe ₂ O ₃	0.5	—	—

* SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃

のパルスである¹⁰⁾。また、取り扱う周波数範囲も可聴周波数以上の超音波が大部分であって、50 kHz~4 MHzの周波数が通常計測される。AE を使用する際の利点としては、(1) 試験片ないしは構造物全体を少数の変換子によって観測できる。(2) 時間差の計測から AE 発生源の位置を標定できる。(3) 高感度である、(4) 記録性が良い、(5) 計測器が可搬である、(6) 複合材料の場合は、繊維と母材それぞれの破壊及び接着の破壊を分離して測定できる、などの点が挙げられる¹¹⁾。反面、以下の欠点も挙げられる。すなわち、(1) 非接触測定は不可能である、(2) 試験片に応力をかけることが必要で、しかも履歴現象がある、(3) 雑音、特に機械的雑音の少ない環境が必要とされる、(4) 一般に軟らかい材料では AE が出にくい。ガラスのような材料では、ぜい性破壊の直前に AE が出る、(5) AE の発生機構がまだ定量的に解明されていない、(6) 現状では定量的なデータの比較、蓄積が困難である¹¹⁾。したがって、耐火物の熱応力による破壊にこの AE 法を適用する場合にも、上記の特徴を十分に考慮しておく必要がある。

ところで、材料の AE 特性を調べる上で最も重要な要素は、AE 現象がどのような時間頻度で発生するかをみることである。一般には、単位時間当たりの AE の発生数としての発生率 (count rate) 及びその発生数を累積計数した計数総数 (total count) が広く利用されている。AE 発生数の計数方式には幾つかの方式があるが、一つは、図 1 (a) のように増幅器出力の振動波形について所定のしきい値を越えるものをすべて数えることであり、この方法によれば、一般に大振幅の AE は計

数も多くなる傾向にあり、振幅による一種の重みづけがなされる。これはリングダウン計数と呼ばれ、本実験でもこの計数方式を採用している。今一つの方法は、AE の発生数を知ろうとするもので、図 1 (b) のように、包絡線検波した AE 信号のうち、しきい値を越えたものを 1 カウントとして計数するもので、イベント計数と呼ばれている。

2.3 実験装置

本実験に用いた AE 計測装置のブロックダイアグラムを図 2 に示す。試験片から放出された弾性波はウェーブガイドを通してセンサーで電気的信号に変換される。センサーの出力はプリアンプ、バンドパスフィルター、メインアンプを経て、所定のしきい値以上のものが計数され、計数率、計数総数、AE エネルギーの総和がプリンター又は記録計に記録される。なお、メインアンプ出力をモニター用としてオシロスコープに接続するとともに、実効値電圧計を通して記録計に記録するようになっている。センサーはチタン酸ジルコン酸鉛圧電素子からなり、シングルエンド型で、共振周波数は約 140 kHz である。また、プリアンプ及びメインアンプの増幅度はそれぞれ 40 dB 及び 30 dB であり、バンドパスフィルターは周波数帯域 100 kHz~1.3 MHz とした。AE 計数のしきい電圧は 1 V である。なお、本実験に用いた AE 装置は主に東京計器製のものであるが、一部の測定にはダネガン・エンデプロ社製の装置を用いている。

一方、耐火物試料に熱衝撃を与える方法としては、いわゆるパネルスポーリング試験¹²⁾の方法を転用した。パ

Fig. 1. Types of counting acoustic emission signal.

(a) : Ringdown count.
(b) : Event count.

Fig. 2. Block diagram of acoustic emission measurement system.

Fig. 3. Schematic illustration of panel spalling apparatus.

ネルスポーリング試験に用いた装置を図3に示す。この装置は鋼製の枠内に並形形状の耐火物を積み上げたパネル部と、このパネルを片面から加熱する電気炉部からなっている。パネルは次のような構成になっている。すなわち、試験片及び試験片と同種の測温用耐火物をパネルの中心部に配置し、一方向加熱の条件を満足させるために、周囲には同種の耐火物又は同程度の熱伝導率を有する耐火物を配置する。なお、加熱面は並形形状の 65×114 mm 面であり、230 mm 方向に温度こう配をもつように配置してある。測温は、測温用耐火物の中心軸付近で、加熱面から 10, 20, 30, 50, 100, 200 mm の位置に埋め込んだ熱電対によって行った。電気炉は平面的な熱源となるように SiC 発熱体を近接して2列に配したもので、自動温度制御装置により加熱速度を制御することができる。

2.4 実験方法

実験には、以上のような装置を用い、試験片の加熱面近傍にセットした Pt-Pt•Rh 13% 熱電対の温度を基準にして、試験片表面を所定の速度で加熱し、所定温度に達したのち、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で低温域まで徐冷するという温度スケジュールで行った。加熱速度は、試料 M の場合 $13.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、D, A の場合 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。なお、この実験を通じ試験片の温度はこの表面温度をもって代表している。加熱、冷却の過程を通じ、試験片の冷端側に密着させたステンレス製のウェーブガイドを通して、試験片内から放出される弾性波を AE 信号として測定した。なお、ウェーブガイドは、ガーゼを巻いて電氣的及び機械的に絶縁しクランプによって架台に取り付け、試験片との接触面には高温用グリスを塗布し、試験片の冷端側に押し当てて密着させた。測定は、AE の計数率と計数総数について行われている。

また、パネルスポーリング試験で、所定の温度まで加熱、徐冷した耐火物について、その損傷状況と AE 特性の対応を調べるため、以下の点について検討した。す

なわち、試験片の内部に発生した加熱面に平行及び垂直なき裂の状態を調べるために、動弾性率と曲げ強度の測定を行った。動弾性率は、超音波透過法（使用周波数：100 kHz）を用い、図4(a)の y , z 方向については加熱面から 20, 30, 50, 70, 100, 150 mm の各位置、 x 方向については試験片の中心と両面近傍の3位置、いずれも相対する面の中心線上で測定を行った。曲げ強度は、図4(b), (c)のように 20 mm 角の角柱状試験片を切り出し、ミハエリス二重てこ式曲げ試験機で測定した。この時のスパンは 50 mm である。

3. 実験結果

3.1 試験片の周囲の耐火物からの影響

実験時には、同時に急速加熱される試験片周囲の耐火物の割れあるいは熱膨張による耐火物同士の擦れ等によって弾性波が発生する可能性がある。この弾性波が測定にどの程度影響するかを検討する意味で、耐熱衝撃性が高く、本実験条件下では AE 発生数の少ない粘土質耐火物 N を試験片として、周囲に同種の N を配置した場合と、耐熱衝撃性が低く、AE 発生数の多いマグネシア質耐火物 M を周囲に配置した場合の二通りについて、加熱速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で同じ測定条件下で AE 測定を行った。その結果によれば、周囲に N を配した場合、 1300°C における AE 計数総数は 1×10^4 程度であり、これに対して周囲に M を配置した場合には 1.5×10^4 程度であった。同条件の下で M を試験片とした場合には、 1300°C での AE 計数総数が 50×10^4 程度であることから、周囲の耐火物の割れ等に基づく弾性波が測定に及ぼす影響はほとんど無視できることになる。実際の測定では、1回以上パネルスポーリング試験に用いて AE 活動度が低くなった耐火物を試験片周囲に配置しているから、周囲の耐火物からの弾性波が測定に及ぼす影響は更に小さくなっている。

3.2 誘導電流の影響

ここでは大出力の電気炉を試験片の加熱に使用しているので、AE 信号に対し誘導電流等による雑音が心配されたが、オシロスコープ上で観察する限り、その影響はほとんど認められない。ただ、炭素含有量の高い耐火物等の測定の際にはスパイク状の雑音が高レベルで、計数される場合もある。

3.3 耐火物の AE 特性

耐火物 M について、AE 出力の実効値電圧と表面温度との関係を図5に、20 s 当たりの AE 計数率と表面温度との関係を図6に、また、M, D, A の3種の試料について AE 計数総数と表面温度の関係を図7に示す。

M の場合には、加熱過程で、 500°C 付近から図8に示したような突発型の AE 信号がオシロスコープ上

Fig. 4. Original specimen and specimen configuration for bending strength determination.
(a): Original specimen.
(b): Preparation of specimens for bending strength in x direction.
(c): Preparation of specimens for bending strength in y direction.

Fig. 5 Acoustic emission signal for magnesia refractory M.

Fig. 6. Acoustic emission count rate for magnesia refractory M (heating rate: 13.3°C/min).

Fig. 7. Total ringdown count during heating of magnesia (M), magnesia dolomite (D) and high-alumina (A) refractories (heating rate; M: 13.3°C/min, D, A: 10°C/min).

Fig. 8. Acoustic emission signal for magnesia refractory M.

で観測されるようになり、温度上昇につれて、発生頻度が次第に高くなるとともに、発生する AE 波の振幅も大きくなる。そして、800°C 付近で AE 計数の急増が観測される。この様子は、図 5, 6 から明らかである。更に加熱すると、計数率が高くなっていくだけでなく、幾つかの温度域で AE 計数の急増が観測され、結局、図 7 のような AE 特性が得られる。なお、AE 波の全エネルギーの温度変化も幾つかの場合について測定したが、ここでも計数総数の温度変化と同様の変化が認められた。

D の場合には、M と同様に 500°C 付近から突発型の AE 信号が観測されるようになり、温度上昇につれて発生頻度、振幅とも大きくなっていく。1000~1200°C で AE 計数率は最も高くなるが、より高温域では小さくなる。しかし、M の場合にみられるような AE 計数の急増は 1400°C まで観測されず、M とは全く異なった AE 特性が得られている。

A の場合には、600°C 付近から突発型の AE 信号が観測されるようになり、温度上昇につれて発生頻度、振幅とも大きくなっていき、900°C 付近で AE 計数の急増が観測される。しかし、より高温域では AE 計数率はほぼ一定になり、M にみられるような数回にわたる急増は認められなかった。なお、A では、M あるいは D に比べて 1 個の AE 波の持続時間が長く、AE 計数総数もほぼ 1 けた大きい。以上のように 3 種の耐火物の AE 特性には顕著な違いが認められる。

3.4 試験後耐火物の調査

試験後の外観観察によれば、1300°C から徐冷した試験片では、加熱面から 50 mm 付近に加熱面に平行なき裂が認められたが、より低温から徐冷した試験片では外観上き裂は認められなかった。試料 M の場合、それぞれ 800°, 850°, 1000°, 1060°, 1300°C まで加熱速度 13.3°C/min で加熱後徐冷した試験片について、弾性率及び曲げ強度を求め、その低下の様子を図 9, 10 に示した。これらの結果から、加熱過程で最初に AE が急増する

Fig. 9. Ratio of elastic moduli of specimen subjected to thermal shock (heated at the rate of 13.3°C/min up to temperatures given above and cooled down slowly) to elastic moduli of original specimen for magnesia refractory M.

Fig. 10. Residual bending strength of specimen subjected to thermal shock (heated at the rate of 13.3°C/min up to temperatures given above and cooled down slowly) for magnesia refractory M.

(a) : In x direction, see Fig. 4 (b).
 (b) : In y direction, see Fig. 4 (c).

温度（～800°C）の直前から徐冷した試験片では、 x , y , z 方向とも弾性率の低下はほとんど認められない。一方、曲げ強度については、図 10 の中心付近の試験片で加熱面から深さ約 50 mm の位置にいくらか低下が認められるが、他の試験片及び位置では強度低下はない。AE 計数が最初に急増した温度の直後（～850°C）から徐冷した試験片では、弾性率は x 方向で 3～5% 低下しているほか、 y , z 方向でも加熱面から 50 mm 付近を中心に低下が認められる。曲げ強度も加熱面に平行なき裂の発生によって加熱面から 50 mm 付近で、中心部の試験片を始め、低下が著しい。AE 計数が 2 回目に急増する温度の直下（～1000°C）から徐冷した試験片では、850°C から徐冷した試験片よりいずれの方向とも弾性率の低下は大きくなるが、図 4 (c) のように切り出した曲げ試験片の強度に大きな低下は認められない（図 10 (b)）。AE 計数が 2 回目に急増した直後（～1060°C）から徐冷した試験片では、1000°C から徐冷した試験片に比べて、 y 方向の弾性率の低下がより大きいほか、図 4 (c) のように切り出した曲げ試験片の強度低下も著しい。1300°C から徐冷した試験片では、 x , y , z 方向とも弾性率が更に低下し、曲げ試験片の残存強度は、図 4 (b), (c) のいずれの採取方法の場合とも 0 に近い。

試料 D について、それぞれ 900°, 1000°, 1100°, 1300°C まで加熱後徐冷した場合の弾性率及び図 4 (b) のように採取した曲げ試験片の残存強度を 図 11, 12 に示した。D の場合、 x , y , z 各方向の弾性率及び加熱面に平行なき裂を含む試験片の曲げ強度は、高温から徐冷したものほど低下が大きい。

試料 A の場合、それぞれ 880°, 900°, 1300°C まで加熱後徐冷した試験片の弾性率及び図 4 (b) のように採取した曲げ試験片の残存強度を 図 13, 14 に示した。AE 計数総数が急増する温度の直下（～880°C）から徐冷した試験片でも既に x 方向の弾性率が 0～8% 低下してお

Fig. 11. Ratio of elastic moduli of specimen subjected to thermal shock (heated at the rate of 10°C/min up to temperatures given above and cooled down slowly) to elastic moduli of original specimen for magnesia-dolomite refractory D.

900°C	64	15	77	—	61
	22	83	—	—	—
	11	26	—	—	—

1000°C	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	116	33	40	30	—

1100°C	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—

kg-cm²

Fig. 12. Residual bending strength of specimen subjected to thermal shock (heated at the rate of 10°C/min up to temperatures given above and cooled down slowly) for magnesia-dolomite refractory D. In x direction, see Fig. 4 (b).

Fig. 13. Ratio of elastic moduli of specimen subjected to thermal shock (heated at the rate of 10°C/min up to temperatures given above and cooled down slowly) to elastic moduli of original specimen for high-alumina refractory A.

880°C	385	330	290	301	287
	369	337	272	347	306
	335	345	289	304	350
900°C	266	69	37	27	319
	259	24	29	41	317
	318	35	59	49	198
1300°C	59	16	14	15	26
	46	—	12	27	14
	123	12	—	18	35

kg·cm²

Fig. 14. Residual bending strength of specimen subjected to thermal shock (heated at the rate of 10°C/min up to temperatures given above and cooled down slowly) for high-alumina refractory A. In x direction, see Fig. 4 (b).

り、曲げ強度も試験片中心部を始めとして低下する傾向にある。AE 計数が急増した直後から徐冷した試験片では、 x 方向で弾性率が 10~20% 低下し、曲げ強度も試験片中心部を始め、低下が著しい。1300°C から徐冷した試験片では、 x 方向の弾性率の低下が更に大きくなり、加熱面に平行なき裂を含む曲げ試験片の残存強度は小さくなっている。なお、1300°C から徐冷した試験片で、加熱面から 40 mm 付近に加熱面に平行なき裂が認められたほかは、いずれの試験片とも外観ではき裂は認められなかった。また、A では、いずれの試験片でも y , z 方向では弾性率の低下が認められなかった。

4. 考 察

4.1 AE の検出について

AE 信号に対する雑音は、ここで対象としている耐火物材質の場合、誘導電気ノイズの形では発生せず、また、隣接する耐火物に由来する雑音もほとんど問題になっていない。また、センサーはウェーブガイドを介して試験片と接触しているが、この結合は多少の温度上昇があるにもかかわらず極めて安定したものである。したがって、この実験で捕そくされた AE 信号は試験片の微視的な構造変化を正確に表しているものとみることができる。

4.2 AE 信号の内容

本実験では、試験片の内部構造変化を調べるために、弾性率と曲げ強度の測定を行っている。弾性率は、応力が耐火物中の構成粒子をいかに変位させるかということ

の尺度になっているのであるから、一般に粒子間の結合、粒子間の空孔、き裂の度を反映するものといつてよい^{2b), 13)}。更に、曲げ強度は、試験片中で引張り応力の働く領域に存在するき裂を敏感に反映する。したがって、これらの両性質が低下することは、試験片の内部におけるき裂の発生と伝ばを反映していることになる。本実験では、所定温度まで急速加熱した試験片を徐冷して、弾性率と曲げ強度の測定に供している。徐冷過程におけるき裂の発生を皆無とする保証はないが、その可能性は小さくなっているはずであるから、本実験で観測した AE の急増はき裂の発生と伝ばに対応していることが推察される。また、試験片の観察結果をあわせて考えると、AE は目視できないような微小き裂の存在を敏感に反映しているといえる。

4.3 耐火物の AE 特性とき裂の発生、伝ば過程の対応

実験結果を総合すると、各試料の AE 特性とき裂の発生、伝ば過程は次の対応をとっている。

試料 M の場合には、AE 計数が急増する前後の温度で曲げ強度等に大きな変化がみられることから、次のような損傷過程が考えられる。温度上昇につれて、加熱面から約 50 mm の深さの位置に微小き裂が発生し、試験片の表面温度が 800°C 付近に達すると加熱面に平行なき裂が急激に伝ばする。更に高温になると、このき裂は徐々に進展するが、1050°C 付近で今度は加熱面から 10~40 mm 位置で加熱面に垂直なき裂が急激に伝ばする。加熱が続けられると、これらのき裂や z 軸に垂直な面内のき裂等が安定伝ばあるいは不安定伝ばを繰り返し、耐火物の損傷が進んでいく。

また、D の場合には、温度上昇に伴って AE 計数が増加し、それに対応して試験後耐火物の弾性率及び曲げ強度とも低下している。 x 方向の弾性率及び加熱面に平行なき裂によるとみられる曲げ強度の低下は、1000°C で既に著しいが、 y , z 方向の弾性率の低下は小さいことから、1000°C 以下の AE 信号は、加熱面に平行なき裂の発生や伝ばに起因するものが多いと考えられる。1000°C 以上で計数率が高くなっているのは、加熱面に平行なき裂に加えて、 y , z 方向の応力によるき裂も発生、伝ばし始めることに対応するものであろう。いずれにしても、AE 特性からみて、D では、M の場合にみられるようなき裂の不安定な伝ばは起きていないと判断され、M と D ではき裂の伝ば様式に大きな違いのあることが推察される。

A の場合には、温度上昇につれて、加熱面から 40 mm 付近に微小き裂が発生したのち、表面温度 900°C 付近で加熱面に平行なき裂が急激に伝ばする。更に加熱を続けると、このき裂は不安定伝ばを繰り返すことなく、徐々に伝ばしていく。A の場合には、高温から徐冷した試

験片でも, y, z 方向の弾性率が低下していないことから, AE 特性は加熱面に平行なき裂を直接反映しているものと考えられる. 以上のように, 3種の耐火物の AE 特性とき裂の発生, 伝ば, ひいては耐火物の損傷の間にはよい対応が認められ, AE 法が耐火物内のき裂の挙動を調べる上で有力な手段であることを示している.

ところで, M と A では, き裂が最初に急激に進展するかなり前から微小き裂の発生を思わせる AE が多数観測されたが, この場合, 曲げ強度あるいは弾性率はあまり低下していない. このことは, 発生したき裂が極めて小さいことを示唆しており, AE 法によってそのようなき裂でも十分検出されることが分る. ただ, 現段階では, 一つの AE 波がどのようなき裂に対応するかという点, すなわち, AE 発生の素過程が解明されていないこと, 耐火物内の AE 波の減衰の影響を正確に見積もれないこと及び AE の絶対測定がなされていないことなどのために, AE 信号の定量的な解析は困難である. 例えば, A の計数総数が M, D に比べてほぼ1けた大きいのは, A の場合 AE 波の減衰が小さいことだけでなく, AE の機構そのものにも違いがあることを示すものとみられるが, 現時点では明らかでない.

4.4 耐火物の微構造とき裂の伝ば様式について

試料 A と M は, いずれもある温度域でき裂の不安定伝ばを起こす点で共通しているが, 詳細に検討すると不安定伝ばの様式にも違いがあると考えられる. 例えば, M では AE 計数の急増がほぼ瞬間的に起こるのに対して, A では急増とは言っても 10~15 s を要する場合が多い. この違いは, ペリクレーズとコランダムの間に介在してその結合にあずかっているケイ酸塩相の性質によるものであろうが, 詳細な解析は今後に残されている.

また, Dではマグネシアクリンカーとマグ・ドロクリンカーという2種のクリンカーを用いているため, これらの間の熱膨張の差によって微小き裂が多数発生し, そのため急速加熱時にき裂が安定的に伝ばしたと考えられる.

4.5 AE 法の 2, 3 の応用について

本報の結果を更に拡張して, 耐火物の評価等に対する AE 法の適用について若干論ずる.

試料 M あるいは A で認められたように, 耐火物の場合には, ガラスなどとは異なり, き裂が不安定的に伝ばするかなり前から微小き裂の発生に対応するとみられる AE が多数検出される. しかも, 不安定に伝ばするき裂が進展し始めた時点においても, 加熱を停止すればその進展は抑制される場合が多い. これは実験室的にいわゆる subcritical crack growth 現象⁷⁾として興味深いだけでなく, AE 法を実炉等で耐火物のモニタリング手段として用いうることを示すものであろう.

また, Hasselman 理論¹⁴⁾に基づいてき裂の伝ば様式

Fig. 15. Bending strength behavior of refractories subjected to thermal shock.

M: Magnesia refractory.

A: High-alumina refractory.

N: Fireclay refractory.

を調べる試験法¹⁵⁾, すなわち, 急熱 (又は急冷) 温度差と残存曲げ強度の関係を調べる方法を用い, 本実験の各試料について得た結果を図 15 に示したが, この結果によれば A の場合き裂の不安定伝ばが認められ, AE 法での結果と一致するのに対し, M の場合き裂は安定的に伝ばしていることになり, 本報の AE 法での結果と一致しない. これは試験片形状や温度条件等試験条件によってき裂の発生, 伝ば様式が異なることを示唆するものとみられ, 今後耐熱衝撃性の評価に Hasselman 理論を適用する際にはその材料の使用条件に沿ってき裂の伝ば様式のチェックを行う必要があり¹⁶⁾, その際にも AE 法が有用であることを示すものと言えよう.

5. 結 論

マグネシア質, マグネシア・ドロマイト質及びアルミナ質の 3種の耐火物について, パネルスポーリング試験の際の AE 特性を調べ, 更にその損傷状態との対応を検討することによって, 次の点を明らかにした.

(1) AE 法を用いることによって, 耐火物中でのき裂発生や伝ばを高感度に検出できる.

(2) 3種の耐火物は, 全く異なった AE 特性, すなわちき裂の伝ば様式を示す. この伝ば様式の違いは, それぞれの耐火物の原料特性, 結合様式を考慮することによってかなりの程度説明できる.

(3) AE 法によれば, これまでの非破壊試験法とは全く異なった情報が得られ, 今後, 耐火物をはじめ無機材料の破壊挙動の解明や種々の評価方法への応用が広く期待される.

(4) AE 機構の定量的な解明や, AE 計測系の校正等は今後の課題である.

謝 辞 本研究を遂行するに当たり, 種々の有益な助言をいただいた川崎製鉄 (株) 技術研究所の佐野謙一, 佐々木晃史の両氏に深く感謝いたします.

文 献

- 1) 例えば, F.G. Hicks, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **68**, 165-72 (1969).
- 2) 例えば,
 - a) D.P.H. Hasselman, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 1033-37 (1970).
 - b) 功刀雅長編, “無機材料科学” 誠文堂新光社 (1971) p. 282.
- 3) 尾上守夫他, “アコースティックエミッション法の基礎と応用” コロナ社 (1977).
- 4) P. Jax, “AE Proc. 3rd Meeting of European Working Group”, Italy (1974) p. 55-86.
- 5) J.J. Schuldies, *Mater. Eval.*, [10] 209-13 (1973).
- 6) A.G. Evans and M. Linzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 575-81 (1973).
- 7) S.M. Wiederhorn, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Vol. 2 (Ed. E.R. Bradt et al.) Plenum Press (1973) p. 613-46.
- 8) R.S. Williams and E.M. Anderson, ASNT, Fall Meeting, (1977) p. 3-18.
- 9) 岸, 栗林, 金属, **47** [5] 16-27 (1977).
- 10) 岡田, 材料科学, **13**, 24-28 (1976).
- 11) 尾上, 材料科学, **13**, 1 (1976).
- 12) ASTM 規格 C 38-68.
- 13) M.J. Sinnott, “固体物理” 丸善 (1972) p. 267.
- 14) D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 600-04 (1969).
- 15) J. Nakayama, “Fracture Mechanics of Ceramics”, Vol. 2 (Ed. E.R. Bradt et al.) Plenum Press (1973) p. 759-78.
- 16) D.P.H. Hasselman, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 59-65 (1975).

実験・技術・調査報告・Report

廃びんガラスを用いたクロムスラッジ 処理に関する研究

吉 尾 哲 夫・高 橋 克 明*

(岡山大学 工学部 非結晶材料研究施設)
 (* 岡山大学 工学部 工業化学科)

本研究は、廃びんガラスを用いて、クロムスラッジを廃棄し得るガラス固化体にする方法を開発することを目的とした。一連の予備実験の後、スラッジ、ガラス及び粘土の種々の比率の混合物を 1200°C で 2 時間焼成した。

この固体からのクロムイオンの水への溶出量を原子吸光装置を用いて測定し、結晶相を X 線回折法により同定した。

機械的強度が高く、ガラス光沢を有するガラス固化体を得る最適な組成は、スラッジ-ガラス-粘土系でそれぞれ 44, 28 及び 28 wt% であった。この固化体からのクロムイオンの溶出量は全クロムで 0.15 ppm であり、環境庁によって規定されているクロムスラッジに対する最大許容量の 1/10 であった。

上記のクロムイオンの溶出量の抑制は、ガラス固化体中で Cr_2O_3 あるいは uvarovite が生成することとガラスの密封効果とに起因する。

(1978 年 9 月 11 日受付)

A Study on Treatment of Chromium-containing Sludge by Using Waste Bottle-glass

Tetsuo YOSHIO and Katsuaki TAKAHASHI*

(Research Institute for Non-Crystalline Material, School of Engineering, Okayama University, Okayama-shi 700)
 (* Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University, Okayama-shi 700)

The purpose of the present work is to develop the method for converting the chromium-containing sludge into disposable glass-fixed bodies by using waste bottle-glass.

After a series of pre-experiments the mixtures of sludge, glass and clay in various ratios