論文・Paper

セメントと Ca_3SiO_5 の初期水和反応速度に及ぼす
脂肪族カルボン酸ナトリウムの影響

坂井悦郎・大門正機・近藤連

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

セメント水和反応速度への有機化合物の親水基と疎水基のバランスの影響を研究するため、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ より親水性の弱い $-\text{COONa}$ の疎水基鎖長を変化させ、芳香族スルホン酸ナトリウムと比較して検討を加えた。セメント水和はコンダクションカロリメーターにより、ぬれは浸透速度法により求め、TOC により測定した吸着量と関連させ考察した。

脂肪族カルボン酸ナトリウムでは芳香族スルホン酸ナトリウムの場合と異なり、疎水基鎖長を長くすると、ぬれにくくなり、注水直後の反応は若干遅らせるがエーライトの水和反応をほとんど遅らせていなかった。これは最初ふりつもった不溶性カルシウム塩がはく離し、スカムを形成したためと考えられる。

したがって同一分子構造の遅延作用においては親水基と疎水基のバランスが重要であることが明らかとなった。

(1978 年 9 月 28 日受付)

Influence of Sodium Aliphatic Carboxylic Acids on the
Hydration of Cement and Ca_3SiO_5

Etsuro SAKAI, Masaki DAIMON and Renichi KONDO

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152)

The influence of sodium aliphatic carboxylic acids, having different hydrophobic chains, on the hydration of alite and portland cement was studied by means of conduction calorimeter (see Fig. 3, Table 3). And the wettability of cement with sodium carboxylic acid was discussed by means of the rate of capillary rise (see Fig. 4, 5). Amount of compound adsorbed on cement was determined by Total Organic Carbon analyser (see Table 5).

Sodium aliphatic carboxylic acids consisting of long hydrophobic chains slightly retarded the very early stage of hydration (see Fig. 3) but the hydration of alite or the main hydration of cement was less affected as compared with sodium aromatic sulfonate addition (see Table 3).

The hydrophilic properties of $-\text{COONa}$ and $-\text{SO}_3\text{Na}$ were different each other. $-\text{COONa}$ was less hydrophilic than $-\text{SO}_3\text{Na}$. Sodium aliphatic carboxylic acids having long hydrophobic chains formed insoluble calcium salts. The very early hydration of cement was retarded and the wettability of cement decreased due to the precipitation of these calcium salts on cement particle (see Fig. 5). But as the time proceeded, these precipitates separated out from cement to form scum. Therefore, sodium carboxylic acids having long hydrophobic chains unappreciably retarded t_1 .

Consequently, the balance between hydrophobic and hydrophilic properties plays an important role in the retarding mechanism by organic compounds. [Received September 28, 1978]

Key-words : Influence of sodium aliphatic carboxylic acids, Hydration, Wetting, Retarding mechanism, Adsorption, Precipitation, Formation of scum

1. 緒 言

前報¹⁾において各種芳香族スルホン酸ナトリウムがセ

メントの初期水和反応に及ぼす影響を検討し、疎水基鎖長の長いものは遅延作用が著しいこと、また、分子構造

によりその遅らせ方が異なることを報告した。

本研究では、親水基と疎水基のバランスが遅延作用において重要な役割を果たすと考え、スルホン酸ナトリウムより親水性が弱いカルボン酸ナトリウムを用いセメントの初期水和反応への影響を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

C₃S は Yamaguchi らの組成に基づいて電気炉中 1500℃ で X 線回折で free-CaO が観察されなくなるまで繰り返し焼成し、合成した。X 線回折では M (monoclinic) 相に相当するものでありエーライトとも呼ばれている。アルミナのボールミルで Blaine 比表面積 4100 cm²/g まで粉碎し試料とした。用いた C₃S とポルトランドセメントの化学組成を表 1 に示した。また、C₃S の free-CaO は 0.02% であった。

脂肪族カルボン酸塩としては酢酸ナトリウム (以下 R₁COONa と略記)、プロピオン酸ナトリウム (R₂COONa)、酪酸ナトリウム (R₃COONa)、カプロン酸ナトリウム (R₅COONa)、エナント酸ナトリウム (R₆COONa) 及びカプリン酸ナトリウム (R₉COONa) を使用した。なお、いずれも東京化成工業製試薬である。

2.2 水和反応速度の測定

水和反応速度の測定には多点式コンダクションカロリメーター²⁾を用いた。コンダクションカロリメーターにより得られる発熱速度曲線を図 1 に示した。t_f と t_i はそれぞれ第 1 ピーク、第 2 ピークの最大発熱速度を示す時間である。また、第 1 ピークの t_i までの発熱量を q とした。この t_f(h), t_i(h), q(cal/g) を用いて水和反応速度に及ぼす影響を検討した。

水-固体比は 0.5 とし添加量は固体に対し 0.5~2% とし、あらかじめ適当な濃度の水溶液を調製し使用し、

Fig. 1. Characteristics of the heat liberation.

実験温度は 20℃ とした。

2.3 浸透速度の測定

セメント 2 g をひょう量し、400 kg/cm² で予備成形したものを 1000 kg/cm² で静水圧プレスをし円柱状の試料を作製した。この試料の重量及び高さ、直径を測定し空げき率を求めた。すべての試料の高さはほぼ 0.93 cm、直径は 1.08 cm であり空げき率は 0.33~0.34 であった。

Poiseuille flow に対するぬれの式は (1) 式が知られている³⁾。

$$l^2 = \frac{r \gamma_{G/L} \cos \theta}{2 \eta} \cdot t \tag{1}$$

l は t 時間後に液体が浸透した高さ、r は毛細管の平均半径、η は液体の粘度、γ_{G/L} は液体の表面張力、θ は接触角である。

l²-t は直線関数関係にあるものとし図 2 のようにサンプルを上下微動計で液面につけた瞬間より一番上まで浸透していく時間を測定し l²/t をもって浸透速度とした。結果は 3 回の平均値を求めた。更に粘度を測定し (1) 式より rγ_{G/L} cos θ を求めた。なお、比較のため p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (12 N) についても検討を加えた。

2.4 吸着量の測定

代表的な炭素鎖数を有する R₂COONa, R₅COONa, R₉COONa についてセメント及びエーライトに対する吸着量を求めた。所定の濃度の溶液を固体に対して 10 倍加え、回転恒温槽内で 1 時間吸着させた後、遠心分離し溶液を抽出した。溶液の濃度を全有機炭素分析計 102 型 (TOC-102, 東芝ベックマン製) により測定し吸着量を

Fig. 2. Apparatus for capillary rise measurement.

Table 1. Chemical composition (%).

	Specific surface area		Ig.loss	In.sol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Total
	Blaine's method	Kr sorption										
Portland cement	3000 cm ² /g	7530 cm ² /g	0.4	0.1	21.5	5.1	3.1	65.0	1.5	1.6	0.84	99.14
Alite	4100 cm ² /g	5420 cm ² /g			25.8	1.2		72.0	1.0			100.0

求めた。なお、実験温度はすべて 20℃ とした。

2.5 表面張力と粘度の測定

20℃における 1%, 4% 溶液の表面張力を滴溶法により求め、また、粘度を Ubellode 型粘度計を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1 セメント及びエーライトの水和反応に及ぼす脂肪酸カルボン酸ナトリウムの影響

表 2 に脂肪酸カルボン酸ナトリウムをポルトランドセメントに添加した場合の発熱量 q を示した。 q はほとんど変化していない。なお、 R_3COONa の 2% 添加は無

Table 2. Influence of sodium salt of fatty acids on the early hydration of portland cement.

Additives (%)		q (cal/g)
No add.		3.3
R_3COONa	0.5	2.7
	2.0	3.3
R_3COONa	0.5	3.3
	2.0	3.4
R_5COONa	0.5	3.8
	2.0	3.0
R_6COONa	0.5	3.4
	2.0	3.6
R_9COONa	0.5	3.1
	2.0	4.3

Table 3. Influence of sodium salt of fatty acids on the hydration of portland cement and alite.

Additives (%)		t_1 (h)	
		Portland cement	Alite
No add.		9.7	11.2
R_1COONa	0.5	10.4	12.8
	1.0	10.9	13.7
	2.0	11.4	15.2
R_2COONa	0.5	10.5	12.5
	1.0	11.5	13.5
	2.0	11.8	15.2
R_3COONa	0.5	11.2	12.7
	1.0	12.7	14.2
	2.0	14.5	16.5
R_5COONa	0.5	10.5	12.7
	1.0	11.0	14.0
	2.0	11.3	15.6
R_6COONa	0.5	10.7	12.3
	1.0	10.7	13.0
	2.0	10.7	12.0
R_9COONa	0.5	10.7	11.8
	0.7	10.7	13.5
	0.8	10.9	15.2
	0.9	11.3	15.5
	1.0	11.5	13.5
	2.0	10.7	9.5

Fig. 3. Influence of R_3COONa on the early hydration of portland cement.

Fig. 4. Rate of capillary rise of R_nCOONa aqueous solution in cement.

添加より大きくなっている。しかし、図 3 に示したように t_1 は 2% 添加でわずかに遅れている。

t_1 についてはエーライトの場合も含めて表 3 に示した。 R_1COONa , R_2COONa , R_3COONa は添加量の増加とともに、また、疎水基鎖長の増加とともに t_1 を遅らせている。しかし、それ以上疎水基鎖長を長くしても t_1 は遅れなくなり R_9COONa などでは 1% 以上の添加において t_1 はむしろ速くなっている。

3.2 セメントの脂肪酸カルボン酸ナトリウム溶液による“ぬれ”

図 4 に浸透速度 (l^2/t) の結果を示した。溶液濃度の増

加及び炭素鎖数の増加に伴い浸透速度が減少している。4% R_9COONa 溶液では浸透速度が大きくなっているのは測定中に試料円柱の底に沈殿を析出したことによると思われる。これは底で R_9COONa が不溶性のカルシウム塩となって析出してしまい実際には希

Table 4. Viscosity of sodium salt of fatty acids solutions (cp).

H_2O	1.005
R_2COONa 1%	1.007
4%	1.183
R_3COONa 1%	1.048
4%	1.181
R_5COONa 1%	1.021
4%	1.167
R_6COONa 1%	1.043
4%	1.198
R_9COONa 1%	1.054
4%	1.237
12N 1%	1.107

薄な溶液が浸透していったことによるのであろう。スルホン酸塩の 12N はカルボン酸塩に比べて炭素鎖数の長い割には浸透速度は大きい。

久野ら⁴⁾に従って (1) 式により図 4 の l^2/t と表 4 の粘度を用いて $r\gamma_{G/L} \cos \theta$ を算出した。その結果を図 5 に示した。細孔半径 r を決定することにより $r\gamma_{G/L} \cos \theta$ を求めることができる。浸透速度を測定する前の成形した円柱の試料の細孔径分布を水銀圧入法で測定すると図 6 のようになり正確に決定することはできなかった。また、水和の進行とともに細孔径分布は変化していくものと思われる。したがってぬれの評価法としては、 r はすべての試料について同一と考え $r\gamma_{G/L} \cos \theta$ をそのまま用いた。

カルボン酸ナトリウムでは図 5 から明らかなように、疎水基鎖長の増加とともに $r\gamma_{G/L} \cos \theta$ は小さくなりぬれにくくなる傾向を示している。しかし、12N では炭素鎖の長い割に、ぬれにくくなっていない。

3.3 セメント及びエーライトへの R_2COONa , R_5COONa , R_9COONa の吸着

表 5 に R_2COONa , R_5COONa , R_9COONa のセメント及びエーライトの吸着量を示した。添加濃度及び炭素鎖数の増加とともに吸着量は増大している。 R_2COONa , R_5COONa に比べて R_9COONa の吸着量が異常に高くなっている。 R_9COONa の場合には吸着実験中に大量の白色固形物が浮遊していたが、吸着量は残存濃度の測定

Fig. 5. Relation between $r\gamma_{G/L} \cos \theta$ and carbon numbers of sodium aliphatic carboxylic acids.

Fig. 6. Pore size distribution of molded portland cement.

Table 5. Amount of sodium aliphatic carboxylic acids adsorbed on the portland cement and alite (W/S=10, at 20°C, after 1 h).

Additives	Initial conc. (%)	Equilibrium conc. (%)	Amount of adsorbed (mg/g·solid)
Alite	R_2COONa 0.05	0.044	0.6
	0.10	0.091	0.9
	0.20	0.187	1.3
	R_5COONa 0.05	0.047	0.3
	0.10	0.091	0.9
	0.20	0.176	2.4
	R_9COONa^* 0.05	0.007	4.3
	0.10	0.010	9.0
	0.20	0.012	18.8
Portland cement	R_2COONa 0.05	0.045	0.5
	0.10	0.090	1.0
	0.20	0.187	1.3
	R_5COONa 0.05	0.145	0.5
	0.10	0.086	1.4
	0.20	0.166	3.4
	R_9COONa^* 0.05	0.011	3.9
	0.10	0.008	9.2
	0.20	0.011	18.9

* The equilibrium concentration is low because of scum formation.

から算出しているもので、このような白色固形物も吸着量となってしまう。

4. 考 察

脂肪族カルボン酸ナトリウムは芳香族スルホン酸ナトリウムの場合と異なり疎水基鎖長を長くしても急激な水和反応の遅延は観察されなかった。炭素鎖数の増加とともに遅延効果が鈍くなり R_6COONa , R_9COONa では添加量とともに t_1 は小さくなり遅延効果は減少している。また、脂肪族カルボン酸ナトリウムは炭素鎖数の増大とともにセメントをぬらしにくくしている。しかし、12N では疎水基鎖長の割にはぬれにくくしていない。 R_9COONa の2%添加では図3のように12Nと同様に初期水和反応を遅らせている。しかし、 R_6COONa や R_9COONa は t_1 を12Nに比べてほとんど遅らせていない。

12Nの影響の場合には次のような高エネルギー面に対する界面活性剤のぬれの考え方で説明が可能である。

高エネルギー面に対する界面活性剤水溶液のぬれについては一般に Young の式と Gibbs の吸着式より次の関係式が導かれている⁹⁾。

$$\tau_{G/L} \sin \theta \frac{d\theta}{d \ln C} = RT(\Gamma_{G/S} - \Gamma_{L/S} - \Gamma_{G/L} \cos \theta) \quad (2)$$

(2) 式において $\tau_{G/L}$ は溶液の表面張力、 θ は接触角であり、 C は溶液の濃度であり、 $\Gamma_{G/S}$, $\Gamma_{L/S}$, $\Gamma_{G/L}$ はそれぞれ気-固、固-液、気-液界面における界面活性剤の表面過剰量である。また、 R は気体定数、 T は絶対温度である。(2) 式において $\tau_{G/L}$, $\sin \theta$ は正であるから $d\theta/d \ln C$ と $(\Gamma_{G/S} - \Gamma_{L/S} - \Gamma_{G/L} \cos \theta)$ の符号は一致し、 $\ln C$ と θ は図7のような関係になることが知られている⁹⁾。

事実、マイカやシリカの界面活性剤溶液に対するぬれは、純溶媒では良くぬれていた面がある濃度以上でぬれにくくなり、更に濃度を増すとぬれるようになることが報告されている⁹⁾。また、Ruch ら⁷⁾は単分子吸着層が形

Fig. 7. Schematic curves of contact angle as a function of concentration of surfactant.

成される濃度で接触角が最大となり、2分子吸着層の形成により接触角は減少するとしている。したがって12Nの固体への吸着量の増加($\Gamma_{L/S}$ の増加)あるいは2分子吸着膜が形成されるために1%12N溶液はセメントをよくぬらす。また、この吸着膜形成により12Nはある添加濃度から t_1 及び t_2 を急激に遅らせ、強力な遅延作用を示したことは既に報告した¹⁾。

それに対し、 R_9COONa 溶液では表5に示すようにかなり高い吸着量が測定されているにもかかわらず、12Nとは異なりぬれにくくなっていて、しかも t_1 をほとんど遅らせていない。したがって長鎖のカルボン酸ナトリウムの場合には前述の界面活性剤のぬれに関する説明では適当でないことが分る。

R_9COONa は、まず最初に不溶性のカルシウム塩をセメント粒子表面上に生成する。この被膜のため図3に示したように t_1 は遅れる。そして、この被膜のため自己疎液現象⁸⁾と同様の現象によりぬれにくくなっていると考えられる。図8に各々の溶液の表面張力を示した。濃度、炭素鎖数の増加とともに表面張力は低くなっている。長鎖のカルボン酸ナトリウムでは不溶性カルシウム塩の被膜を形成することにより固体の表面張力が低下し、4% R_6COONa の62.3 dyne/cmや4% R_9COONa の39.4 dyne/cmより低い値となりぬれにくくなっていると考えられる。

しかし、この被膜は混練中に時間とともに離れてしまい図9のようなスカム(逆ミセル)を形成すると考えられる。これが吸着実験中に観察された白色浮遊物であ

Fig. 8. Surface tension of R_nCOONa aqueous solution at 20°C.

* 側鎖を有する純粋な液体に高エネルギー面の物質を浸すとある一定の接触角を示す。つまり固体表面が液体分子の吸着膜で覆われてしまい、そのために固体の表面張力は液体の表面張力よりも低くなる結果、ぬれなくなる。

Fig. 9. Illustration of scum.

り遠心分離によって固相に移るものであるが、実際には固-液界面に有効に働いていない。したがって $R_n\text{COO}^-$ Na では吸着量が異常に高くなっているにもかかわらずスカムを形成してしまうために n_1 に対してはほとんど影響を与えず遅延効果を示していない。

なお、浸透速度法によりぬれを測定しているので細孔内に不溶性物質が析出して浸透を遅らせる効果も考えられるが、実際に混練した場合にも長鎖の脂肪酸カルボン酸ナトリウム溶液とセメントのなじみは悪かった。

Wolstenholme ら⁹⁾ は脂肪酸が金属表面へ多分子吸着する時、塩基性セッケン (RCOOMOH) は化学吸着をするが中性セッケン ($(\text{RCOO})_2\text{M}$) は沈殿膜を生成するとしている。ただし、M は金属を表す。また、Fuertenau ら¹⁰⁾ は石英に対して脂肪酸を吸着させるには Ca^{2+} イオンなどで活性にしておく必要があり $\text{Ca}(\text{OH})(\text{RCOO})_{aq}$ なる塩基性錯体が石英表面の水和した OH と縮合して吸着するとしている。

したがって 12 N は図 10 (a) のような錯体を形成し化学吸着するか、あるいは、直接固体表面に化学吸着をし吸着膜を形成する。しかし、 $R_n\text{COONa}$ や $R_n\text{COONa}$ では図 10 (b) のような不溶性の塩となり被膜を形成するが、この被膜はスカムとなってはく離してしまうと考えられる。

なお、吸着形態と関連して、ごく初期のセメントの水和反応に及ぼす有機物の影響については今後更に詳しい検討を加える必要がある。

以上のように親水基を $-\text{SO}_3\text{Na}$ から $-\text{COONa}$ に変えることによりセメントの水和反応に及ぼす影響は大きく異なっていた。 $-\text{SO}_3\text{Na}$ は親水性が大きいため疎水基鎖長が短い場合には遅延作用を示さず、疎水基鎖長を長くすると遅延作用を示した。 $-\text{COONa}$ では $-\text{SO}_3\text{Na}$ に比して親水性が弱くなるため、疎水基鎖長を長くすると前述のごとく、あまり遅延効果が現れなかった。したがって同一分子構造の有機物の遅延作用を検討する場合には親水基と疎水基のバランスが重要であることが明らかとなった。

また、セメントの水和反応において難溶性の被膜を形成するものは遅延作用を示すことが知られている^{11), 12)}。しかし、Ca 塩の溶解度は遅延剤を選択する一つの目安

Fig. 10. Schematic illustration of adsorption.

にはなりうるが前述のとおり長鎖のカルボン酸ナトリウムのようにスカムを形成することがあるので遅延剤を選択する場合には注意をする必要があろう。

5. 総 括

脂肪酸カルボン酸ナトリウムのセメント水和反応への影響について芳香族スルホン酸ナトリウムと比較して検討を加え次の結果を得た。

(1) 脂肪酸カルボン酸ナトリウムでは疎水基鎖長を長くしても遅延効果は見られなかった。

(2) 12 N に比べて疎水基鎖長の長い脂肪酸カルボン酸ナトリウムではセメントに対するぬれが悪くなっていた。

(3) 上記のように親水基を $-\text{SO}_3\text{Na}$ より親水性の弱い $-\text{COONa}$ にして疎水基鎖長を変化させると芳香族スルホン酸ナトリウムの場合と異なった結果が得られた。したがって有機物の遅延作用については親水基と疎水基のバランスが重要であることが分った。

謝 辞 本研究費の一部は大倉親記念財団の研究助成金によった。ここに深く感謝致します。また、本研究に当たり有益な助言を賜った東京理科大学 薬学部 小石真純教授、TOC の利用に便宜をいただいた花王石鹸 (株) 服部健一博士、梶田文八博士に感謝します。

文 献

- 1) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日化, 208-13 (1977).
- 2) G. Yamaguchi and S. Takagi, *Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cement, Tokyo*, 1, 181-225 (1968).
- 3) 小石真純, 角田光雄, “粉体の表面化学” 日刊工業新聞社 (1975) p. 59.
- 4) 久野 洋, 阿部竜二, 工化, 61, 1445-48 (1958).
- 5) R.E. Johnson and R.H. Dettre, “Surface and Colloid Science” Vol. II, E. Matejević ed., Wiley-Interscience (1969) p. 140-42.
- 6) D.J. O'Connor and J.V. Sanders, *J. Colloid Sci.*, 11, 158-66 (1956).
- 7) R.J. Ruch and L.S. Bartell, *J. Phys. Chem.*, 64, 513-19 (1960).
- 8) E.F. Hare and W.A. Zismann, *J. Phys. Chem.*, 59, 335-40 (1955).
- 9) G.A. Wolstenholme and J.H. Schulman, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 475-87 (1950).
- 10) M.C. Fuerstenau and W.F. Cummins, *Trans. A.I.*

- M.E., **238**, 196-200 (1967).
- 11) 村上恵一, 田中弘文, 佐藤健朗, 橋本邦男, 市村一彦,
窯協, **76**, 253-63 (1968).
- 12) R. Kondo, M. Daimon, E. Sakai and H. Ushiyama,
J. Appl. Chem. and Biotechnol., **27**, 191-97 (1977).

論文・Paper

耐火物の Acoustic Emission 特性に及ぼす 熱衝撃条件及び材質の影響

(耐火物の熱衝撃による破壊現象の研究, 第2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)

耐火物の熱衝撃による破壊挙動を解明するために, 著者らは先に AE 法を導入し, パネルスパーリング試験法と組み合わせて検討を進めた。

本報でも同じ装置を用いて, 熱衝撃条件や耐火物の材質が AE 特性に及ぼす影響について検討した。

その結果, (1) マグネシア質耐火物では, 加熱速度, 試験片形状又は試験片への拘束力が大きくなるにつれて, AE 特性, すなわちき裂の伝ば挙動が変わり, き裂が不安定的に伝ばする傾向が顕著となる。(2) マグネシア・ドロマイト質耐火物では, 試験条件を変えても, AE 特性, すなわちき裂の伝ば様式には顕著な差は認められなかった。(3) 材質による損傷過程の違いを反映して, 耐火物の AE 特性には顕著な差が認められ, 本報では五つのパターンに分類できた。(4) マグネシア・ドロマイト質耐火物では, AE 計数総数と実炉における成績及び熱衝撃損傷パラメーター R_{st} の間によい相関が認められ, AE 計数総数の多少によって耐熱衝撃性を判定できる。

(1978 年 10 月 31 日受付)

Effects of Thermal Shock Conditions and Properties of Refractories on the Acoustic Emission Characteristics

(Studies on Fracture Behavior of Refractories under
Thermal Shock Conditions, Part 2)

Masato KUMAGAI, Ryoji UCHIMURA and Tatsuo KAWAKAMI*

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

Thermal stress fracture behavior of various refractories was studied using an acoustic emission technique and a panel spalling method. Effects of thermal shock conditions such as heating rate on acoustic emission characteristics, that is, on crack propagation process were also studied.

As heating rate, specimen dimension or restraining force increased, magnesia refractory exhibited more and more unstable crack propagation. On the other hand, magnesia-dolomite refractories exhibited stable crack propagation and the propagation behavior was scarcely affected by the difference of the thermal shock conditions.

Measurements on magnesia, magnesia-dolomite, magnesia-chromite and high-alumina refractories have demonstrated that each specimen material exhibited different acoustic emission characteristics corresponding to the difference of thermal shock damage behavior. These acoustic emission characteristics were classified into five patterns in the present study.