円筒状耐火物の熱衝撃条件下における き裂の伝ば挙動と耐熱衝撃性

(耐火物の熱衝撃による破壊現象の研究, 第5報)

熊谷 正人・内村 良治・岸 高 寿

(川崎製鉄(株)技術研究所)

アルミナ-シリカ質を中心とした耐火物の耐熱衝撃性に関連して、円筒状耐火物の熱衝撃試験時の AE 特性と破壊エネルギー、気孔径分布を始めとする種々の物性値との対応を検討した。

その結果、

(1) AE 法によって求めた、き裂の不安定伝ばの難易と破壊エネルギー γ_{WOF} 、熱衝撃損傷パラメーター R'''' との間にはよい相関が認められ、円筒法によって耐熱衝撃性を評価できると考えられる。

(2) 本報における検討範囲内では、破壊エネルギー γ_{WOF} と単位面積のき裂進展による解放ひずみエネルギーの計算値 γ_{CAL} の比が $\gamma_{WOF}/\gamma_{CAL}=0.4\sim0.6$ となる肉厚で、き裂の伝ば挙動が安定から不安定へ遷移する場合が多かった。

(3) 気孔径分布が小さい気孔径の方に偏っている耐火物ほど、き裂は不安定伝ばしにくく、耐熱衝撃性に優れる傾向にある。

(4) 粗粒と微粉部の融着が進んでいない耐火物は耐熱衝撃性に優れる場合が多い。

(5) 弾性率の温度変化で、中間温度域での上昇の程度と耐熱衝撃性の関連については、上記(1)、(3)、(4)の場合ほど明確な傾向は認められなかった。

(1979年12月15日受付)

Relation between Crack Propagation Behavior and Thermal Shock Resistance of Cylindrical Refractories under Thermal Shock Conditions

(Studies on Fracture Behavior of Refractories under
Thermal Shock Conditions, Part 5)

Masato KUMAGAI, Ryoji UCHIMURA and Hisashi KISHIDAKA

(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Kawasaki-cho, Chiba-shi 260)

It has been found that crack propagation behaviors of hollow cylindrical refractories are greatly influenced by the wall thickness and refractory materials examined. As a result, transition wall thickness from stable to unstable crack propagation can be determined and it may be applied as an index of thermal shock resistance. The purpose of this study is to investigate the relations between the transition wall thickness and thermal shock resistance of refractories in order to confirm this cylindrical method can be used for evaluating thermal shock resistance of refractories. Fracture surface energy by work of fracture method, thermal shock resistance parameter and pore size distribution, etc. were measured and compared with the transition wall thickness on Al_2O_3 - SiO_2 and ZrO_2 - SiO_2 refractories.

Results obtained are as follows:

(1) Good correlation was obtained between the transition wall thickness and fracture surface energy as well as between the transition wall thickness and thermal shock damage

resistance parameter R'''' . It was confirmed that the cylindrical method is effective for evaluating thermal shock resistance of refractories.

(2) Ratio of fracture surface energy γ_{WOF} to calculated elastic strain energy released by crack propagation of unit crack area γ_{CAL} , decreased with increasing the wall thickness. Within this study, the $\gamma_{WOF}/\gamma_{CAL}$ values at the transition wall thickness are equal to 0.4~0.6 for many of the refractories examined.

(3) Refractories which have a larger portion of fine pores resulted in excellent resistance to thermal shock damage.

(4) Refractories which have well-bonded structure between coarse grains and matrix resulted in poor resistance to thermal shock damage.

(5) Relation between the temperature dependence of modulus of elasticity and thermal shock resistance of refractories is not so clear as the relations given above.

[Received December 15, 1979]

Key-words : Spalling, Thermal shock resistance, Crack propagation, AE, Work of fracture, Cylindrical method

1. 緒 言

著者らは、第1報から第3報において、耐火物の熱衝撃破壊挙動の解明や耐熱衝撃性の評価に対してパネル-AE法が有効であることを示した^{1)~3)}。パネル法では、多くの耐火物について、実使用条件に近い温度、拘束条件下における試験を通じて、損傷挙動や損傷程度を把握できる利点がある。ただ、特殊な場合を除いて、AE出力の絶対値によって耐火物の損傷程度、ひいては耐熱衝撃性を評価するためには、AE発生機構及び伝ば、検出特性に関する定量的な把握が必要であるにもかかわらず、現時点ではこの点に関する知見を得ることには幾つかの困難がある⁴⁾。このため、AEの絶対計測を進める一方で、AE出力の絶対値ではなく、AE発生パターンに基づいて耐熱衝撃性を評価することを検討していく必要がある。現実には、ある一つの熱衝撃条件下における測定では類似のAE特性となり、材質間の優劣をつけることが難しい材質も多い⁵⁾。このため、熱衝撃条件を変えた試験を行うことによって材質間の耐熱衝撃性の差を明確にする必要が生じ、試験片形状や加熱速度によってAE発生パターン、すなわち、き裂の伝ば挙動が敏感に変化するかどうか試験法としての優劣を決定すると考えられる。パネル法では、き裂の伝ば挙動の変化は熱衝撃条件に対して比較的鈍感であり、設定可能な加熱速度あるいは入手可能な試験片形状の範囲では、AE特性がほとんど変化しない耐火物もあり、AE発生パターンの変化に基づいて決定するき裂の不安定伝ばの難易から耐熱衝撃性を評価する場合の問題点の一つとなっている⁶⁾。

この問題点を解決する意味で、本報では、第4報⁷⁾で明らかにした円筒の熱衝撃破壊挙動を利用した耐熱衝撃性の評価方法について検討した。

第4報での結果によれば、円筒状耐火物を内面から加熱すると、円筒の軸方向及び周方向とも内面寄りでは圧

縮応力、外面寄りでは引張り応力が発生し、周方向の引張り応力によりまず軸方向のき裂が進展し、次いで軸方向の引張り応力により周方向のき裂が進展して損傷が進む。その際のき裂の伝ば挙動は円筒の肉厚によって異なり、薄肉の場合には安定的であるが、厚肉になるにつれて不安定的となりカスτροφックな破壊が引き起こされる。耐火物の評価という観点からみると、円筒の損傷挙動では、き裂の伝ば挙動が安定から不安定へ変わる遷移肉厚が材質によって異なるだけでなく、パネル法などに比べて試験片形状によってき裂伝ば挙動が敏感に変化するという特徴がある。

本報では、耐火物の耐熱衝撃性という観点から遷移肉厚に着目し、第4報で円筒-AE法によって決定した遷移肉厚と耐火物の微構造、破壊エネルギーあるいは熱衝撃損傷パラメーター等との対応を調べ、円筒法によって耐熱衝撃性を評価することの妥当性について検討するとともに、その適用に際しての問題点についても考察した。

2. 実 験

第4報の熱衝撃実験に用いた11種類のアルミナ-シリカ質及びジルコン質耐火物について、以下の各項に示す測定を行った(表1)。

2.1 破壊エネルギー⁸⁾

耐火物の熱衝撃損傷抵抗に対応する破壊エネルギーを測定するためには、種々の方法が考えられるが、いずれの方法でも試験中にき裂を安定的に伝ばさせる必要がある。3点曲げ試験機を用いる場合には、図1のように逆V字型の切り欠きを入れて行う方法(Work of fracture法、以下、WOF法と記す)が有効であり、切り欠きが深いほどき裂は安定伝ばしやすい。ここでは、WOF法によって、3点曲げ試験時の荷重-荷重点変位曲線下の面積に相当するエネルギー W から次式によって破壊エ

Table 1. Typical properties of refractories.

Sample	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	AD	Z
Apparent porosity (%)	16.4	15.2	15.8	12.3	18.2	19.8	20.1	14.4	13.6	5.8	20.3
Bulk density (g.cm ⁻³)	3.24	2.79	2.62	2.98	2.59	2.55	2.30	2.44	2.30	3.61	3.48
Thermal expansion (%) 0 ~ 1000°C	0.56	0.42	0.50	0.52	0.49	0.56	0.44	0.46	0.54	0.81	0.38
Modulus of rupture R.T. 800°C	310	167	213	176	151	107	105	227	108	585	230
Modulus of rupture (kg.cm ⁻²) 1200°C	402	168	223	229	173	138	132	213	150	506	297
Modulus of elasticity (10 ⁴ kg.cm ⁻²)	90	167	151	223	41	34	114	162	121	317	87
Chemical composition (wt%) Al ₂ O ₃	102	42	58	45	42	30	29	51	24	245	53
SiO ₂	92.3	81.6	80	76.1	74.5	72	62	60	44	98.4	63*
	4.21	17.7	18	13.0	23.2	20	37	47	53	0.5	35.1

*: ZrO₂

Fig. 1. Specimen configuration for work of fracture method.

エネルギー γ_{WOF} を求めた。

$$\gamma_{WOF} = W/2A$$

ただし、 A は図 1 の斜線部の面積である。なお、図 1 で $H=b=35$ mm, $d/H=0.4$ とした。測定は既報⁷⁾と同じアムスラー型万能試験機を用い、スパン 80 mm, 荷重速度は毎分約 $10 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で行った。いずれの試料とも 4~5 本の試験片について測定し、平均値を求めた。

2.2 気孔径分布

気孔径分布の測定は、島津製作所製 Model 913-1 を用い、水銀圧入法によって行った。ここでは、気孔径 d を水銀圧 P と水銀の表面張力 σ 及び水銀と耐火物の接触角 θ から次式により求めた⁸⁾。

$$d = -\frac{4}{P} \sigma \cos \theta$$

ここで、 $\sigma=4.8 \times 10^6 \text{ dyn/cm}$, $\theta=141^\circ$ とした。

2.3 熱間弾性率

既報⁹⁾の超音波伝ば法により、常温から 1400°C の範囲で昇温過程について測定した。昇温速度は 200°C/h である。

2.4 微構造観察

従来の光学顕微鏡観察では、一般に倍率が高すぎて微構造の特徴をとらえることが難しかったため、ここでは投影機を用いて倍率 10 倍で供試耐火物の微構造観察を行った。

3. 結 果

3.1 破壊エネルギー

破壊エネルギー γ_{WOF} の測定値

を表 2 に示す。この表によれば、 γ_{WOF} は Z が $2.85 \times 10^4 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で最も小さく、 $A-4$ が $16.7 \times 10^4 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で最も大きい。ただし、表 2 の測定値のうち、 $A-1$, $A-8$, AD , Z では試験時に semi-stable なき裂の伝ば状態であったため、他の試料に比べて見掛け上やや大きな破壊エネルギー値になっていると思われる。

また、以下に示すパラメーターの値も同時に表 2 に示した。

γ_{CAL} : 第 4 報⁹⁾で熱衝撃試験時に円筒の軸方向のき裂が単位面積だけ進展する際に解放されるエネルギーとして計算した弾性ひずみエネルギー。ここでは、直線温度分布の場合だけを示した。表 2 のように、同一試料では円筒の肉厚とともに大きくなる。

$\gamma_{WOF}/\gamma_{CAL}$: γ_{WOF} と γ_{CAL} の比

R''' : Hasselman¹⁰⁾ によって導かれた熱衝撃損傷パラメーターで、熱衝撃時に不安定伝ばしたき裂の長さの逆数に比例し、材料の物性値から次式によって求められる。

$$R''' = \frac{E\gamma_{WOF}}{S^2}$$

R_{st} : Hasselman¹⁰⁾ によって導かれた熱衝撃損傷パラメーターで、材料中に存在する安定き裂の進展のしにくさを表し、材料の物性値から次式によって求められる。

$$R_{st} = \left(\frac{\gamma_{WOF}}{\alpha^2 E} \right)^{1/2}$$

ただし、 E : 材料のヤング率

α : 材料の線膨張係数

S : 材料の引張り強度（ここでは曲げ強度で代用した）

なお、ポアソン比の項は無視して考えており、物性値は常温における値を用いた。

W_c : 円筒の遷移肉厚。第 4 報で、円筒状の試験片において熱衝撃時のき裂伝ば挙動が安定から不安定へ遷移する肉厚として AE 特性から決定した。例えば、ある

Table 2. Room temperature physical properties of refractories.

Sample	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	AD	Z
Fracture surface energy γ_{WOF} ($10^4 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	6.29	9.22	10.7	16.7	12.9	6.50	4.96	3.77	8.47	9.34	2.85
Elastic strain energy, γ_{CAL} ($10^4 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$) linear temp gradient											
Wall thickness 10 (mm)	21	15	17	16	12	8.7	8.7	24	11	33	23
27.5	33	23	26	24	19	13	13	36	17	51	35
60	50	35	40	37	28	20	20	57	27	77	53
$\gamma_{WOF}/\gamma_{CAL}$											
Wall thickness 10 (mm)	0.30	0.61	0.63	1.0	1.1	0.75	0.57	0.16	0.77	0.28	0.12
27.5	0.19	0.40	0.41	0.69	0.68	0.50	0.38	0.10	0.50	0.18	0.081
60	0.13	0.26	0.27	0.45	0.46	0.33	0.25	0.066	0.31	0.12	0.054
R''' (cm)	0.67	1.39	1.37	2.43	2.38	1.70	1.30	0.37	1.74	0.67	0.29
R_{st} ($^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{1/2}$)	44.3	113	86.9	117	113	83.4	94.0	59.1	110	24.1	61.0
W_c (mm)	15	20	35	60	35	27.5	27.5	10	20	—	10

材質で肉厚 20 mm 以下の試験片では連続的な AE 特性であるが、肉厚 27.5 mm 以上の場合に段階状の AE 特性になったとすれば、その材質の $W_c=27.5$ mm とした。ただ、A-8, Z ではここで実験した最小の肉厚 10 mm の試験片でも段階状の AE 特性となったため、 $W_c=10$ mm とした。更に、A-1 では肉厚 10 mm で中間的な AE 特性であり、肉厚 20 mm では階段状であったため、 $W_c=15$ mm とした。

3.2 気孔径分布

Carsswell¹¹⁾の方法に従い、気孔径の大きい側から気孔の体積パーセントを積算した曲線として気孔径分布を示したのが図 2 である。供試耐火物の気孔径はほとんど 1~30 μm の範囲にあるが、気孔径分布は試料によって大きく異なる。A-3, A-4, A-5 の気孔径分布は 10 μm 以下に偏っており、特に 5 μm 以下の気孔が多い。A-7, A-8, Z では大きな径の気孔が相対的に多く存在し、5 μm 以下の気孔は少ない。A-1, A-2, A-6 は上記の 2 群の中間的な分布となっていて、5 μm 以下の径の気孔も 10~30% 存在しているが、10 μm 以上のものも 30~50% に達している。なお、A-5, Z では、ほとんどの気孔がそれぞれ 5 μm , 12 μm 付近に集中していることが特徴的である。

Fig. 2. Cumulative pore size distribution of various refractories.

Fig. 3. Variation of modulus of elasticity with temperature for various refractories.

3.3 熱間弾性率

供試耐火物の弾性率の温度変化を図 3 に示す。多くの耐火物の弾性率は、温度上昇につれて常温の値のままかあるいは若干低下し、800~1200°C で上昇に転じたのち、更に高温域では低下する傾向にある。ここでの供試試料の弾性率で特徴的な点としては次の 2 点が挙げられる。1 点は、800~1200°C における弾性率の上昇の程度が試料によって大きく異なるということである。上昇の程度が最も大きい A-4 では、1200°C での弾性率が常温測定値の約 2 倍となっているが、A-3, AD などでは中間温度域での上昇は小さい。他の 1 点は、 SiO_2 含有量の高い A-9 では、低温域で相変態に起因すると思われる弾性率の異常が認められることである。

3.4 微 構 造

代表的な耐火物の微構造写真を図 4 に示す。各試料の微構造は以下のように特徴づけられる。A-1, A-3, A-6, A-7 は粘土質あるいは高アルミナ質耐火物で通常よくみられる粒度構成、焼結程度を示している。ただし、A-1 では電融アルミナ粒が主体である。A-2 は粗粒~細粒に電融ムライト粒を使用していること、全体的に粗粒の粒径が小さいことが特徴的である。A-4, A-5 では、粗粒部と微粉部がそれほど強固に固着しておらず、粗粒の周囲には微小き裂に相当するようなすき間状の気孔が認められる。A-8, A-9 の粗粒は微粉部と融着しており、粗粒の周囲にはガラス状物質が存在する。A-8 と A-9 の間では、A-8 の方にこの傾向が顕著にみられる。一方、AD は上記の通常の耐火物と全く異なる微構造を示しており、微粉の集合体からなる 2 次粒子とその粒界面からなっている。また、Z は最大でも 500 μm 程度のほぼ同一粒径のジルコン粒と微粉部が結合した比較的均一な組織となっている。耐火物の微構造が耐熱衝撃性を始めとする種々の機械的な性質に及ぼす影響は定量的な関係で示すことが難しい。ここでは、粗粒と微粉部の融着程度から、アルミナ-シリカ系耐火物間の比較をとってみると、

A-4, A-5 < A-1, A-2, A-3, A-6, A-7 $\leq$ A-9 < A-8 の順序となる。

4. 考 察

4.1 き裂の伝ば挙動と破壊エネルギー、熱衝撃損傷パラメーター等との対応

第 4 報で得られた、円筒状試験片が熱衝撃によって不安定破壊するようになる遷移肉厚 W_c が、き裂の不安定伝ばの難易を示すパラメーターとして意味を持つかどうかを検討するために、破壊エネルギー、熱衝撃損傷パラメーター等と W_c との対応性を以下に考察する。

まず、破壊エネルギー γ_{wof} と円筒の遷移肉厚 W_c との関係は図 5 のようになる。この図では、クリストバ

Fig. 4. Microstructure of various refractories.

Fig. 5. Relation between fracture energy γ_{wof} and transition wall thickness W_c of cylindrical refractories.

ライト等の変態による異常膨張によって破壊が引き起こされる A-9, 及び密質であり, AE 振幅分布の結果⁹⁾ からみても通常の耐火物とは破壊機構が異なると考えられる AD は除外した. 以下の図でも同様である. 図 5 で明らかなように, γ_{wof} が大きい耐火物ほど W_c も大きくなる傾向にある. γ_{wof} がき裂の伝ばに要するエネルギーであることを考えると, 肉厚による AE 特性の変化から決定した W_c がき裂の不安定伝ばのしにくさを表していると考えるのが妥当であることが分る. なお, 除外した A-9 及び AD のデータを含めても γ_{wof} と W_c の間には強い正の相関が認められる. このことは, W_c がき裂の不安定伝ばの難易を表す量として, ほぼ同様な組成, 組織を持つアルミナ-シリカ系耐火物の間だけでなく, 他の組成, 組織の耐火物にも一般的に適用できるのではないかということを示唆している.

次に, 耐火物の耐熱衝撃性を表すパラメーターとして重要と考えられている熱衝撃損傷パラメーター R''' 及び R_{st} と W_c の関係を図 6, 7 に示した. 図 6 では, γ_{wof} と W_c の関係と同様に, R''' が大きい耐火物ほど W_c も大きくなる傾向にあり, W_c はき裂が不安定伝ばするような材質間の耐熱衝撃性を示すパラメーターとして妥当なことを示している. しかも, R''' は不安定伝ばしたき裂の進展距離の逆数に比例する量であるから, W_c が大きく, き裂が不安定伝ばしにくい耐火物では, たとえき裂が不安定伝ばを開始するような熱衝撃条件でもき裂の進展距離は短いことが推察される. Hasselman ら¹²⁾ は, 小さい棒状試験片についての熱衝撃後の残存強度の測定から R''' とき裂の進展長さとの関係を実験的に確認しているが, 本実験のように比較的大きい試験片の場合にもき裂進展長さ R''' あるいは W_c の関係が確認されれば耐熱衝撃性を示すパラメーターとしての W_c の有効性はより確固としたものになる. 一方, 図 7 では, R_{st} と W_c の間にある程度正の相関が認められるが, R''' と W_c の場合ほど強い相関ではない. このことは, き裂の不安定伝ばのしにくさというパラメーターとき裂が安定的に伝ばする場合の耐熱衝撃性とが必ずしも一致しない場合があることを示しているが, この理由については更に検討が必要と考えている.

ところで, 第 4 報における計算過程からも明らかなように, $\gamma_{wof}/\gamma_{cal}$ は $E\gamma_{wof}/S^2$ に対応し, R''' に比

Fig. 6. Relation between thermal shock damage resistance parameter R''' and transition wall thickness W_c of cylindrical refractories.

Fig. 7. Relation between thermal shock resistance parameter R_{st} and transition wall thickness W_c of cylindrical refractories.

例する量になる。したがって、ある一定の肉厚について計算した γ_{CAL} を用いた $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}}$ と W_c の関係は図8のようになり、 R''' と W_c の場合の関係(図6)と同様になる。表2に示したように、 γ_{CAL} は同一材質でも肉厚によって異なるため、図8では肉厚が27.5 mmの場合を示したが、他の肉厚でも同様の関係が得られる。次に、各試料の遷移肉厚 W_c における γ_{CAL} を用いて計算した $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}}$ と W_c の関係をプロットすると図9が得られる。一般に、円筒では薄肉の場合にはき裂の伝ばに要するエネルギーがき裂の伝ばに伴って解放される弾性ひずみエネルギーより大きいために、き裂は安定的に伝ばするが、厚肉になるにつれて、き裂伝ばに伴って解放されるひずみエネルギーが大きくなり、き裂伝ばに要するエネルギーを上回るときき裂は不安定的に伝ばすることになる。そこで、本来なら、WOF 法によって求めた破壊エネルギー γ_{WOF} と解放ひずみエネルギーの計算値が等しくなる肉厚、すなわち、 $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}} = 1$ となる γ_{CAL} を与える肉厚が遷移肉厚となるはずである。ところが、図9のように、遷移肉厚における $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}}$ はいずれの試料でも $(\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}})_{\text{at } W_c} < 1$ となっている。ここでの γ_{CAL} の計算では、蓄えられた弾

Fig. 8. Relation between $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}}$ and transition wall thickness W_c of cylindrical refractories.

γ_{CAL} : Calculated elastic strain energy stored in cylindrical refractories. Wall thickness is equal to 27.5 mm.

Fig. 9. Relation between $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}}$ and transition wall thickness W_c of cylindrical refractories.

γ_{CAL} : Calculated elastic strain energy stored in cylindrical refractories. Wall thickness is equal to transition wall thickness W_c .

性ひずみエネルギーがき裂伝ばに伴ってすべて解放されること、及び実際の温度分布を直線温度分布に置き換えていることなどのために、 $(\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}})_{\text{at } W_c}$ が1からはずれていると解釈できる。ただ、いずれの試料でも $(\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}})_{\text{at } W_c} < 1$ であるにもかかわらず、多くの試料では $(\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}})_{\text{at } W_c} = 0.4 \sim 0.6$ であることは注目される。しかも、上式の範囲からはずれている試料 A-1, A-8, Z は、いずれも W_c 値が小さいだけでなく、 $(\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}})_{\text{at } W_c}$ の値が上式の範囲より一様に小さい方にずれている。このことから、第4報で計算した γ_{CAL} を用いる場合には、 $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}} \approx 0.5$ となる肉厚が遷移肉厚 W_c に相当していると考えられ、A-1, A-8, Z では W_c が実際には 10 mm よりかなり小さい値であるにもかかわらず、試験片採取上の制約から本実験では 10 mm 以下の肉厚について測定していないために $(\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}})_{\text{at } W_c}$ が 0.5 より小さくなっていると考えられる。上記の推察が妥当であるとすれば、個々の材質について γ_{WOF} を測定し、ある温度条件下における円筒肉厚と γ_{CAL} の関係が求められれば、 $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{CAL}}$

≈ 0.5 となる円筒肉厚が求められ、AE 計測によらずとも W_c が推定できることになるが、この点については今後更に検討していく必要がある。

以上の考察から、円筒法を用い、き裂の不安定伝ばの難易から耐火物の耐熱衝撃性を評価することの妥当性はある程度確認された。ただ、 W_c と R_{st} の相関がいま一つであること、特異な破壊挙動を示す A-9, AD をここでの考察から除外していること、更には AE 特性を“ステップ型”と“連続型”の二つに大別しているだけで詳細な差を無視していることなどに関連して、本法の適用限界についてはなお不明確な点も残されている。以上のような問題点を更に解明するためには、円筒法、パネル法を始めとする種々の熱衝撃条件下における耐火物の破壊挙動をより明確にすること、その破壊挙動と各種物性値との関連を様々な角度から検討することが必要である。また、それらの結果と耐火物を実際に使用した際の熱衝撃損傷との対応を集積、整理していくことによってより精度の高い評価が可能になると考えられる。

4.2 き裂の伝ば挙動と他の物性値との対応

4.1 節で、破壊エネルギーに関連した物性値がき裂の不安定伝ばの難易と密接に関連することが確認されたが、ここでは気孔径分布、弾性率の温度変化及び微構造とき裂の伝ば挙動の関連について考察する。

Carswell¹¹⁾ は、気孔径分布が小さい気孔側に偏っている耐火物ほど耐熱衝撃性に優れる傾向にあるとしているが、本報でも図 2 から同様の傾向が認められる。例えば、径が $5\mu\text{m}$ 以下の気孔の体積が全体の気孔体積に占める割合と遷移肉厚 W_c の関係を示したのが図 10 である。 W_c が大きいものほど $5\mu\text{m}$ 以下の気孔の体積比率が大きくなる傾向にある。気孔径を $5\mu\text{m}$ でなく、 $10\mu\text{m}$ に設定しても図 10 と同様の関係が得られる。Hasselman 理論¹⁰⁾によれば、き裂の密度が高く、長さが長いほど、き裂は安定伝ばしやすい。耐火物のように不均一組織をもつ材料では、気孔とき裂の区分は困難であるが、微細気孔を一種のき裂と考えれば、微細気孔が

多い材質ほどき裂の伝ばが阻止されやすいことになり、図 10 に示す関係は定性的に理解できる。しかし特定の径の付近に気孔径が偏在している場合、気孔径が広範囲に分布している場合など、全体としての気孔径分布パターンと耐熱衝撃性の関連は明確でない。

弾性率の温度変化をみると、A-4 のようにき裂が不安定伝ばしにくく、耐熱衝撃性に優れると考えられる耐火物では、 $800^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ の中間温度域での弾性率の増大が顕著な場合が多い¹³⁾。一般に、中間温度域での弾性率の増大は、常温で存在する微小き裂が温度上昇につれて閉じる過程を反映していると考えられ、微小き裂の密度や耐熱衝撃性とも深く関連するであろう。ただ、ここでの結果では、A-4 以外の試料においては、中間温度域での弾性率の増大が大きくてもき裂が不安定伝ばしやすい場合（例えば、A-2）や、中間温度域での増大が小さいにもかかわらず比較的安定伝ばしにくい場合（例えば、A-3）もあって、弾性率のデータだけから耐熱衝撃性を論ずるのは危険であると考えられる。

微構造とき裂伝ば挙動の関連については次の点が挙げられる。まず、き裂が不安定伝ばしにくく、耐熱衝撃性に優れると考えられる耐火物 A-4, A-5 などでは、一般に粗粒と微粉部の融着の程度が小さいのに対して、A-8 のように融着の進んだものではき裂が不安定伝ばしやすい傾向がみられる。また、A-2 や Z では粒度が全体に細かいこともき裂が不安定伝ばしやすいことにつながっていると考えられる。

5. 結 論

アルミナ-シリカ質を中心とした耐火物の耐熱衝撃性に関連して、円筒状耐火物の熱衝撃試験時の AE 特性と破壊エネルギー、気孔径分布を始めとする種々の物性値との対応を検討し、次の点を明らかにした。

(1) AE 法によって求めたき裂の不安定伝ばの難易と破壊エネルギー γ_{WOF} 、熱衝撃損傷パラメーター R''' との間にはよい相関が認められ、円筒法によって耐熱衝撃性を評価できると考えられる。ただ、その適用限界については今後の検討に待つ点も多い。

(2) 本報における検討範囲内では、Work of fracture 法によって求めた破壊エネルギー γ_{WOF} と、線形弾性体を仮定して計算した、単位面積のき裂の進展による解放ひずみエネルギー γ_{CAL} の比が、 $\gamma_{WOF}/\gamma_{CAL} = 0.4\sim 0.6$ となる肉厚でき裂の伝ば挙動が安定から不安定へ遷移する場合が多かった。

(3) 気孔径分布が小さい気孔径の方に偏っている耐火物ほどき裂は不安定伝ばしにくく、耐熱衝撃性に優れる傾向にある。

(4) 粗粒と微粉部の融着が進んでいない耐火物は耐熱衝撃性に優れる場合が多い。

Fig. 10. Relation between percent of pores less than $5\mu\text{m}$ and transition wall thickness W_c of cylindrical refractories.

(5) 弾性率の温度変化で、中間温度域での上昇の程度と耐熱衝撃性の関連については、上記 (1), (3), (4) の場合ほど明確な傾向は認められなかった。

文 献

- 1) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男, 窯協, **87**, 259-67 (1979).
- 2) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男, 窯協, **87**, 307-17 (1979).
- 3) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男, 窯協, **87**, 356-64 (1979).
- 4) 岸 輝雄, 第 46, 47 回西山記念技術講座テキスト, 日本鉄鋼協会 (1977) p. 155-56.
- 5) 熊谷正人, 内村良治, 岸高 寿, 窯協, **88**, 595-603 (1980).
- 6) 例えば, A.G. Evans, "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol. 1, edited by R.C. Bradt et al., Plenum Press (1973) p. 17-48.
- 7) 熊谷正人, 内村良治, 岸高 寿, 窯協, **88**, 248-57 (1980).
- 8) 例えば, J. Heinrich and G. Streb, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2083-90 (1979).
- 9) 川上辰男, 内村良治, 熊谷正人, 耐火物, **30**, 374-82 (1978).
- 10) D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 600-04 (1969).
- 11) G.P. Carswell, *Refractories J.*, [6], 11-19 (1977).
- 12) D.R. Larson and D.P.H. Hasselman, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 59-65 (1975).
- 13) 川上辰男, 内村良治, 熊谷正人, 耐火物, **30**, 569-73 (1978).

論文・Paper

ケイ酸塩ガラスの耐アルカリ性に及ぼす ZrO_2 の作用

井上 耕三・松田 応作*・大門 正機**・近藤 連一**

(九州工業技術試験所
* 佐賀大学 理工学部 工業化学科
** 東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

ケイ酸塩ガラスの耐アルカリ性に及ぼす ZrO_2 の作用を明らかにすることを目的として、 SiO_2 ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス及び $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスについてアルカリ侵食時の活性化エネルギーの測定、侵食後の表面分析及びアルカリ溶液に ZrOCl_2 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, Na_2SiO_3 を添加した時の侵食量の測定を行い、ガラス組成と侵食機構の関係について検討した。 SiO_2 ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス及び $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスいずれもアルカリ侵食の速度式は $S^n = kt$ (S : 侵食厚さ, n : 定数, k : 速度定数, t : 時間) で表され、侵食時の見掛けの活性化エネルギーはいずれも約 20 kcal/mol であった。 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスがアルカリ侵食を受ける場合、 ZrO_2 , TiO_2 の侵食表面への残留率は類似していた。これらのことより 3 種類のガラスのアルカリ侵食機構は類似したものと考えられる。従来 ZrO_2 含有ケイ酸塩ガラス耐アルカリ性発現は主として保護膜生成によるとされているが、本実験条件下では保護膜の生成は認められなかった。 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスはアルカリ溶液中のジルコニウム存在により侵食速度が著しく低下した。このことより ZrO_2 含有ケイ酸塩ガラスの耐アルカリ性発現原因の一つとしてジルコニウム含有化合物のガラス表面への吸着が考えられた。(1979年12月18日受付)

Study on Alkali Corrosion of ZrO_2 Containing Silicate Glass

Kouzo INOUE, Osaku MATSUDA*, Masaki DAIMON** and Renich KONDO**

(Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi Tosu-shi 841
* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University
** Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

Mechanisms of alkali corrosion for three types of glass, i.e. SiO_2 glass, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glass and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glass were discussed based on the apparent activation energy for alkali corrosion, the chemical analysis of reaction product on glass surface and corrosion behavior in alkali solutions containing additive compounds such as ZrOCl_2 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ and Na_2SiO_3 . The experiments were carried out by using the powder glass sample.