論文・Paper

ケイ石耐火物の熱サイクル下における機械的挙動

——AE 法による解明——

荒堀 忠久・鈴木 隆夫・藤沢 和夫*

(住友金属工業(株) 中央技術研究所)
(* 住友金属工業(株) 制御技術センター)

ケイ石耐火物の主成分であるシリカ (SiO_2) には、石英、トリジマイト、クリストバライトがあり、各鉱物とも低温域に α - β 転移を有しており、使用上問題となっていた。したがって、ケイ石耐火物について、熱サイクルによる性状変化の影響を調査することは重要である。

本研究に使用した耐火物にはトリジマイト (転移温度 117°C , 163°C) とクリストバライト (200°C ~ 275°C) を含有しており、熱サイクルに伴う耐火物の機械的性質及び微構造変化を AE、音速、高温顕微鏡等を使用して調査した。

この結果、熱サイクル処理後の試験片では、AE で測定した破壊開始点及び音速は、転移温度を含むような低温条件で熱サイクルを処理した試料ほど低く、強度測定結果と対応することが判明した。また、チェッカー煉瓦では、転移を含む条件で、第 1 サイクルにクラックが発生し、その後徐々に進展する状況が、AE 及び高温顕微鏡で確認できた。転移を含まない条件でも、低温域では強度、超音波の低下が認められ、これはマイクロクラックの発生によるものと推定される。

(1985 年 1 月 22 日受付)

Mechanical Behavior of Silica Refractories under Thermal Cycle

——Elucidation by Acoustic Emission——

Tadahisa ARAHORI, Takao SUZUKI and Kazuo FUJISAWA *

(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
1-3, Nishinagasu-hondori, Amagasaki-shi, Hyogo 660
* Instrumentation Control Technology Center, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

It is generally mentioned that there are α - β type transformations at the low temperature range in tridymite, cristobalite and quartz of silica. Therefore, it is important to study the influence of thermal cycle on the mechanical properties of silica refractories for effective use. Mineral compositions of the used silica refractory were tridymite (transformation temperature : 117°C and 163°C) and cristobalite (200°C - 275°C). The change of properties of refractories was investigated with acoustic emission, ultrasonic velocity measurement and high temperature microscopy. It was found that there were some relationships among the fracture initiation strength detected by AE, the ultrasonic velocity and the bending strength of the thermal cycled specimen. On the other hand, it was observed by AE and high temperature microscopy that fractures occurred at the first cycle in the range including the transformation temperature. Even in the range except the transformation temperature, the strength and ultrasonic velocity decreased without visible fractures with decreasing temperature. It is considered that this phenomenon was caused by microcracks in the microstructure. [Received January 22, 1985]

Key-words : Silica refractory, Tridymite, Cristobalite, Transformation, Acoustic emission, Ultrasonic velocity

1. 緒 言

ケイ石耐火物は、高温における容積安定性、耐クリー

プ性に優れているため、電気炉、熱風炉、コークス炉、ガラス溶解窯などに広く使用されている。しかしながら、

ケイ石耐火物の主構成鉱物であるシリカ (SiO_2) には、石英、トリジマイト、クリストバライトがあり、各鉱物とも低温域 (石英: 573°C , トリジマイト: 117°C , 163°C ; クリストバライト: $200^\circ\text{C} \sim 275^\circ\text{C}$)¹¹⁾ に α - β 転移を有するため、低温域での使用には特に注意を要する。

通常、耐火物を使用している炉体で、常に一定の温度に保持されている例は少なく、温度変動を伴う場合が多い。特に、高炉に付属している熱風炉では、燃焼-送風を繰り返すために、耐火物には定常的な熱サイクルが負荷され、この熱サイクルの耐火物に及ぼす影響について調査することは重要である。

耐火物のスポーリング性については、Hasselman²⁾ など多くの報告があり、耐火物の熱衝撃試験法³⁾ では、急熱水冷を繰り返し、目視でクラックの発生状況を観察することによって材料の耐スポーリング性の評価が行われている。通常の耐火物は、熱間線膨脹曲線が、温度に対し直線的に増加するため、このような急熱急冷実験である程度の熱サイクル特性が評価できる。しかし、ケイ石耐火物のような低温で転移を有する材料は、この方法での検討は困難である。また、熱サイクル中の挙動を調査する熱間計測手法も必要となってくる。

そこで、筆者らは、熱間における Acoustic Emission (以下 AE と略す) 計測法を開発し⁴⁾、ケイ石耐火物の転移及び熱サイクル下での挙動について検討した^{5)~7)}。更に、超音波及び高温偏光顕微鏡にて、熱サイクルの組織への影響について調査したので、これらの結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で使用したケイ石耐火物は、一般に熱風炉で使用されているものであり、この密度及び化学組成、鉱物組成の分析結果を表 1 に示す。X 線分析 (対陰極 Co) では、 α -トリジマイト (単斜晶系: $a_0=10.04 \text{ \AA}$, $b_0=17.28 \text{ \AA}$, $c_0=8.20 \text{ \AA}$, $\beta=91^\circ 50'$) と α -クリストバライト (正方晶系: $a_0=4.971 \text{ \AA}$, $c_0=6.918 \text{ \AA}$) が検出され⁸⁾、石英は検出されなかった。熱風炉で使ったケイ石耐火物は、耐火物内部がトリジマイト、表面部がク

リストバライトに転移している場合が多いが⁹⁾、この試料は未使用であるので、両者が均一に混在した状態である。

試験片は矩形状耐火物からダイヤモンドカッター (ダイヤモンドホイール SD 50 N 70) で切り出した。3 点曲げ強度試験片形状は、平滑試験片では、破壊起点が一定でなくクラック進展距離が異なり、AE カウントに影響する恐れがあるため、 $30 \times 30 \times 120 \text{ mm}$ で、破壊起点が一定になるようにノッチ (ダイヤモンドホイールで深さ 5 mm , 幅 3 mm) を入れた。チェッカー煉瓦は、熱風炉に使用されている 7 孔フライン形 (対辺距離 230 mm , 高さ 150 mm) を使用した。

2.2 熱サイクル

試料の熱サイクルに使用した装置を図 1 に示す。高温炉 (max. 1300°C) 及び低温炉 (max. 800°C) から構成されて、試料台を昇降 (60 秒/ストローク) させることにより、試料に熱サイクルを負荷させた。温度は $100^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で各 1 時間保持し、50~500 サイクルまで実施した。この熱サイクル後の試料について、密度、音速、曲げ試験時の AE を測定した。

チェッカー煉瓦の熱サイクルの場合は、熱サイクル中に AE を測定するために、高温炉に試料を保持し、 SiC 発熱体を電気制御することにより熱サイクルを負荷した。炉の保持温度制度は $\pm 5^\circ\text{C}$ であった。この熱サイク

Fig. 1. Furnace used for thermal cycle test.

Table 2. Conditions of thermal cycle test.

Temp. Range ($^\circ\text{C}$)	Heating Rate	200 $^\circ\text{C/hr}$
100 $\longleftrightarrow$ 300	Cooling Rate	200 $^\circ\text{C/hr}$
200 $\longleftrightarrow$ 400	Cycle Number	50 cycle
300 $\longleftrightarrow$ 500	Heat Pattern
400 $\longleftrightarrow$ 600		
500 $\longleftrightarrow$ 700		
600 $\longleftrightarrow$ 800		

Table 1. Properties of silica brick.

Apparent Porosity (%)		20.2
Bulk Density		1.86
Chemical Composition (wt. %)	SiO_2	95.6
	CaO	1.6
	Fe_2O_3	0.9
	Al_2O_3	0.7
Mineral Composition (wt. %)	Tridymite	72
	Cristobalite	28

ル実験条件を表2に示す。熱サイクル後の試料について、音速、強度等を測定した。

2.3 AEによる測定

AE法は、材料内部の変形、破壊、転移等の変化に際し放出される弾性波を検出する方法である。したがって、材料内部の構造的な変化を調査するためにAE信号を検出することは有効である。このAE計測技術及びAEの特性については、金属材料の分野で急速に進展しつつあり、既に大型構造物等での破壊の前駆現象としてのAEの監視技術への応用が試みられている。耐火物への適用においては、熱間で計測できることが重要であり、著者らの報告⁴⁾も含め、数例^{10)~12)}ある程度である。

熱サイクル後の試料の曲げ試験時におけるAE測定には、図2に示すブロックダイアグラムのAE計測装置を用いて行った。AEカウンtrate(カウント/秒)及びAEイベントカウンtrate(カウント/秒)を計算機に連続して入力し、その後プリンターを使用してカウンtrate、トータルカウントの変化として作図させた。このAE測定条件を表3に示す。また、熱サイクルを负荷させた試験片は、内部にマイクロクラックの発生が予想されるので、音響伝達特性が変化してくる。したがって、AEは主としてノッチ部周辺から発生すると考えられるので、受信センサーと同一のセンサー(140 kHz)をグリースを介してノッチ部の上に置き、一定出力の電気パルスで励振し、1秒間のAEカウントがほぼ同等となるように感度校正した。

一方、チェッカー煉瓦の熱サイクルに際しては、熱間でAEを測定した。このブロックダイアグラムを図3に示す。本ダイアグラムの特徴は、試料に温度変化を与えると、膨張-収縮の体積変化が生じ、アルミナ製ウェー

Fig. 2. Block diagram of AE measuring system.

Fig. 3. Block diagram of AE monitoring system.

Table 3. Condition of acoustic emission measurement.

AE Sensor	Resonant frequency of 140 kHz
Threshold Level	0.3 V
Band Pass Filter	100 ~ 300 kHz
Gain	Varies due to condition of specimen

Table 4. The conditions of AE measurement.

Sensor	140 kHz resonant frequency (7.5 mm Dia.) Lead Zirconium Titanate
Total gain	70 dB
Threshold level	0.3 V
Measuring frequency band	100 ~ 300 kHz (36 dB/oct)

Amplitude (A) and time (T) of received signal are respectively used for measurement of ultrasonic attenuation and velocity in the specimen.

Fig. 4. Method for measurement of ultrasonic velocity and attenuation of specimen.

ブガイドと試料の間にすべりによる摩擦音が生じるため、この防止策としてAND回路を設けていることである。すなわち、2本のウェーブガイドから受けた信号A、Bを $\sqrt{A \times B}$ と処理する方法で、摩擦偶発的にAのみまたはBのみの信号では処理せず、AB同時にAEが発生したときのみ処理してノイズを防止できる。この場合も、AEカウンtrate(カウント/100秒)を計算機に連続入力して処理した。また、この測定条件を表4に示す。

2.4 超音波透過法による音速の測定

熱サイクル负荷を施した試験片の微構造変化状況を調査するため、図4に示す方法で音速測定を行った。音速測定試料は、曲げ試験後切り出したものを測定し、チェッカー煉瓦は、熱サイクル负荷後の試料の水平方向及び垂直方向の音速を測定した。なお、超音波探触子には、100 kHzのものを使用した。

3. 実験結果

3.1 熱サイクルによる単純形状試料の特性変化

200サイクル熱負荷後の試料の見掛け気孔率と3点曲げ強度、音速測定結果と熱サイクル温度との関係を図5に示す。いずれの試料も、目視的にはき裂は発生していなかった。しかしながら、転移温度を含む $100^{\circ} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の条件では、強度、音速とも低下し、気孔率が上昇して、物性的に劣化していることを示している。

次に曲げ試験時の代表的なAE測定結果を図6に示す。図には、AEトータルカウントの変化を曲げ荷重とともに示す。AEの発生状況を見ると、AEは荷重の増加とともに、ほぼ一定の率で増加し始め、AEトータル

カウントでみると直線的に増加している。この段階では、試験片と加圧ロード間の摩擦による雑音も含まれてい

Fig. 5. Properties of specimen after 200 cycles.

Fig. 6. Acoustic emission pattern during bending test (200 cycles).

Fig. 7. Relation between fracture initiation stress estimated by AE and bending strength.

る。しかし、ある荷重点より AE 増加率が增大する。この直線からはずれる点を破壊開始点とした。この破壊開始点と曲げ強度の関係は、図 7 に示すように、直線的な対応がある。

また、熱サイクルの経時変化を調査するために、100° ~ 300°C, 300° ~ 500°C の条件における強度変化を測定した結果を図 8 に示す。この結果 100° ~ 300°C では強度が連続的に低下しており、200 サイクル以上でも更に進行すると予想される。これに対し、300° ~ 500°C では、ほとんど強度低下が認められない。次に、100° ~ 300°C の熱サイクルを施した試料の曲げ強度と音速の関係を図 9 に示す。この領域では、両者はほぼ直線関係にある。このことから、音速を測定することにより耐火物の強度劣化を非破壊的に検査できることが分る。

試験片形状の熱サイクル試験後の微構造観察を行った結果を図 10 に示す。転移を含む 100° ~ 300°C の条件では、骨材にクラックが貫通している状況が分る。

3.2 熱サイクルによる複雑形状試料の特性変化

3.1 節の実験では、転移温度を含む熱サイクル温度条件で強度低下が著しかったが、実際にケイ石耐火物を使用する場合は、形状も大きくなるため、転移以外に耐火物内の温度こう配によって生ずる熱応力による損傷が重要となる。したがって、比較的複雑な形状の例として、

Fig. 8. Change of bending strength by thermal cycles.

Fig. 9. Relation between ultrasonic velocity and bending strength.

Fig. 10. Microstructure of specimen after thermal cycle.

Fig. 11. Acoustic emission of transformation in silica refractory.

Fig. 12. Properties of checker bricks after various heat cycles.

熱風炉に使用しているチェッカー煉瓦の熱サイクル特性について検討した。

まず、昇温時の AE 測定結果を図 11 に示す。トリジマイト及びクリストバライトの α - β 転移が明確に確認することができる。次に熱サイクル処理後のチェッカー煉瓦の側面圧縮強度と音速を測定した結果を図 12 に示す。100°～300°C、200°～400°C の 50 サイクル後の各試料には、図 13 に示すような目視できる縦方向の割れが入っていた。したがって、この条件の強度は、ほとんどないか、かなり低下している状態である。500°C 以上の条件では、強度的にほとんど変化ない

が、300°～500°C、400°～600°C の条件では、約 10% の強度低下が認められる。音速は、試料の垂直方向と水平方向について各々 6 か所測定し、この平均値を示している。ただし、100°～300°C の試料は損傷が著しく、音速の測定ができなかった。全体に水平方向の音速は、垂直

Fig. 13. Silica checker brick after 200°-400°C thermal cycle.

Fig. 14. Acoustic emission during thermal cycles.

方向に比較して低くなっているが、これは形状因子によるものと考えられる。傾向としては、強度と同じであるが、水平方向の音速が、500°C以上の条件でも変化が生じている。これは図13の割れの状況からも、縦方向にクラックが発生する傾向にあるため、水平方向の測定値が敏感に反応するものと考えられる。

200°~400°Cの条件におけるAEの経時変化を図14に示す。AEカウントから、割れは第1サイクルから数回にわたり発生しており、その後割れが発生していない。100°~300°Cの条件も同様であった。各条件における1サイクル当たりのAEカウントを図15に示す。200°~400°Cの条件では、AEの発生量が多く、50サイクル以後も性状が変化する傾向にある。しかし、500°~700°Cの条件では、AEの発生量も非常に少なく、約30サイクルからほとんど発生せず、これ以上熱サイクルを継続しても性状変化はないものと考えられる。

3.3 熱サイクルによる煉瓦の微構造変化

転移による耐火物の組織変化を調べるために、高温偏光顕微鏡観察を実施した。顕微鏡は、加熱炉中の直径4mmの穴のあいたTa発熱体を有し、このうえに薄片試料を載せ観察する。雰囲気は、真空排気(10⁻⁶Torr)

Fig. 15. Total counts of acoustic emission in each thermal cycle.

した後、Arガスで置換した。試料に100°~300°Cの熱サイクルを施した結果を図16に示す。初期にクラックが発生し、その後徐々にクラックが進展している。これは、初期のクラック発生で応力が解放され、その後は大きなクラック発生がないというAEで得た結果と対応している。

4. 考 察

4.1 シリカの転移

シリカの α - β 転移は、[SiO₄] 4面体のSi-O-Si結合角が可逆的に変化して生じるものとされている。この転移温度には数々の報告がある。例えば、Levin¹⁾は、トリジマイトの転移温度は117°~163°C、クリストバライトは200°~275°Cとしているが、Kingery¹³⁾は、トリジマイトが105°~160°C、クリストバライトが200°~270°C、吉木¹⁴⁾は、トリジマイトが117°~163°C、クリストバライトが180°~270°C、Sosman¹⁵⁾は、トリジマイトが64°C, 117°C, 163°C, 210°C, 475°C、クリストバライトが272°Cと研究者によって異なっている。本研究で使用したケイ石耐火物は、DTA測定から117°Cにトリジマイト、240°C付近にクリストバライトの転移による吸熱ピークが存在し、他のピークは検出できなかった。また、図11のAEからも同様の結果を得た。したがって、これらの転移が熱サイクル中の試料に影響を及ぼしていると考えられる。

これらの転移に伴う寸法変化は、トリジマイトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転移で+0.17% (長さ), +0.50% (容積)、クリストバライトの転移で、+1.00% (長さ), +2.00~2.80% (容積)と報告¹⁶⁾されており、特にクリストバライトの変化が顕著である。石英ではc軸に垂直、平行の方向で膨張係数が異なるという膨張の異方性の報告もある¹⁷⁾。

Fig. 16. Microstructure of specimen during thermal cycle (100°-300°C) by high temperature microscope.

また、Wright¹⁸⁾は、クリストパライトを繰り返し昇降温して膨張特性の変化を調査し、昇温時と降温時の転移により急激に膨張変化する温度は、昇温時の方が高く、熱サイクルを受けると組織の破壊によって、膨張特性が不可逆になるとしている。

この転移は、与えられた熱エネルギーによって生じ、これに伴い体積変化して、一部は音エネルギーとなる。したがって図 11 に示すように、昇温過程の AE からトリジマイト及びクリストパライトの転移は明白であり、これらは転移エネルギーと対応していると考えられる。

このように、ケイ石耐火物は転移による複雑な影響を熱サイクル中に受けるのであるが、高温顕微鏡観察からもクラックの発生及び進展状況が確認できた。また、クリストパライトは瞬間的に転移する状況が観察できたが、トリジマイトは変化が小さいため、転移はあまり明確に観察できなかった。したがって、このことから、クリストパライトの存在が耐火物組織に与える影響が大きいことが分る。

4.2 破壊と AE

AE の検出により、耐火物内部の構造変化の情報を得ることができるが、この中には組織の破壊のほか、転移、膨張による粒子間の摩擦等がある。転移による AE は、本試料の場合図 11 に示すように、 6×10^4 カウントレート程度である。一方、クラックの発生による AE は、かなり大きく、図 14 では約 2×10^6 カウントレートまで達している。また、AE パルスから、破壊時には突発型 AE パルスが発生するが、転移、膨張による粒子間の摩擦では連続型 AE パルスが発生するので区分できる。つまり、熱サイクル中の破壊は、AE カウントレートの強さと AE パルスの観察により判別できる。

一方、曲げ試験時の AE カウントは、図 6 に示すように破壊開始点以後滑らかに増加していることから、破壊は安定的に進展していると考えられる。転移温度を含む $100^\circ \sim 300^\circ \text{C}$ の熱サイクル負荷を施した結果は、破壊開始点が低荷重側に移動している点は異なるが、AE 発生状況そのものにはあまり変化のないことが分かる。曲げ試験時のノイズは、試験片と加圧ロッド間の摩擦に起因しており、破壊開始点からは、まず粒子間等の組織的に弱い部分からのクラックの発生、進展、粒子のずれなどの損傷が進み、更には粒子内破断で、試料が折れると考えられる。図 7 より、破壊開始点と強度の比は、熱サイクル条件の厳しい低強度の試料で約 50%、高強度試料で約 80% と上昇している。低強度試料で破壊開始点が低いのは、既にマイクロクラックが試料内に発生しており、粒子間のずれなどが生じやすかったものと推定できる。このように、耐火物の AE を測定することにより、破壊を予知することも可能である。

4.3 熱サイクルと組織変化

熱サイクル負荷後の強度、音速測定結果 (図 5, 図 12) から、強度、音速が熱サイクル条件にほぼ対応しており、図 9 より曲げ強度と音速がほぼ直線関係にあることを確認した。一般に音速は次式で表されている¹⁹⁾。

$$V = \sqrt{E(1-\sigma)/\rho(1-2\sigma)(1+\sigma)} \quad (1)$$

ここで、 V : 音速、 E : ヤング率、 σ : ポアッソン比、 ρ : 比重である。しかしながら、この材質の領域では、図 9 の結果から強度と音速がほぼ直線関係になることを示している。また、この傾きから音速は強度よりむしろ構造変化に敏感であるため、音速測定による耐火物の非破壊検査は有効と言える。

熱サイクルで発生するクラックは、初期に多い。図 14 に示すように第 1 サイクルのしかも昇温過程に発生している。したがって、初期に発生した熱応力で耐火物組織に欠陥が生じて応力が解放され、その後は大きなクラックの発生は生じないものと考えられる。転移を含む条件では、各サイクルごとに構造変化が生じているため、劣化状況は著しく、図 8, 図 15 に示すように、本実験範囲では、性状劣化が直線的に進んでいる。これに対し、転移を含まない条件では、単に熱応力による影響だけであるので、応力解放後は、図 15 に示すように AE の発生量も定常状態に達し、これ以上変化しないことを示している。渋野ら²⁰⁾は、塩基性煉瓦の相変化の存在しない $700^\circ \sim 1000^\circ \text{C}$ で、160 サイクルの熱サイクルで発生したクラックは 500 サイクルまで継続しても変化しないことを報告している。したがって、転移を含まない熱応力による損傷では線膨張係数の特性に影響されるであろう。

セラミックスの熱疲労の寿命に関しては、次の近似式が報告されている²¹⁾。

$$M/M' = (\Delta T'/\Delta T)^N \quad (2)$$

ここで M , M' : 寿命、 ΔT , $\Delta T'$: 温度差

Hasselmann や Amman らのガラス及び窒化ケイ素焼結体のデータも、この関係が成立することを立証している。この式は、線膨張特性が温度に対して直線的に変化する材料に関して成立するもので、ケイ石耐火物にはこのまま適用できない。 ΔT は線変化を示す因子であるので、熱サイクル温度に相当する膨張係数に置き換え、寿命の代わりに耐火物の損傷程度を示す超音波音速をプロットすると、図 17 に示すように、転移を含まない熱応力依存温度域で直線関係が得られた。したがって、基本的には (2) 式に基づいているといえる。

高温温度の熱サイクルでは、そのほかの相変化が生じる。例えば、 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 系では、 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の相変化でぜい化することが知られている。ケイ石耐火物では既に報告しているように⁴⁾、 400°C の昇温では、組織劣化により冷却中に発生する AE が昇温中より少なくなるが 1000°C までの昇温では、冷却時の方が昇温時より

Fig. 17. Relation between strain and ultrasonic velocity.

Fig. 18. Acoustic emission during thermal cycles.

AEの発生が多い現象が生じた。チェッカー煉瓦の熱サイクルでも、低温側の条件では各サイクルごとに、AEの発生量が少なくなっているが、600°~800°Cの条件では図18に示すように冷却時のみAEが高くなっている。これらの状況は800°C付近からケイ石耐火物の曲げ強度が低くなることなどから、マトリックス部のガラス質が高温で軟化して、ミクロクラックが修復されて、冷却時に再びクラックが入る現象のためと推定されるが、組織観察等の立証が必要である。

5. 総 括

ケイ石耐火物の熱サイクル下の特性を調査し、以下の結果を得た。

(1) 曲げ試験時のAE測定から、AEが急増する破壊開始点は、熱サイクルの厳しい条件では、強度の約50%で、劣化の少ない試料は約80%と強度に対し直線的に変化する。

(2) 曲げ強度試験片の熱サイクルを负荷した試料では、転移温度を含む条件で、強度低下、超音波音速低下が著しい。この音速と曲げ強度には直線的な相関性がある。

る。

(3) チェッカー煉瓦の熱サイクルで、転移温度を含む条件では、第1サイクル中にクラックが発生することが、AEで検出できた。

(4) 転移温度を含まない条件では、目視的なクラックは発生しないが、熱応力に伴い強度、音速の低下が認められる。この変化は、AE計測から、熱サイクルの初期に生じると推定できる。また、音速と熱サイクル条件の膨張係数には指数関数関係が得られた。

(5) 500°C以下の条件では、昇温時のAEは冷却時より多いが、600°~800°Cでは逆に冷却時のAEが多くなっている。

(6) 高温顕微鏡観察から、100°~300°Cの熱サイクル初期に骨材を貫通するクラックが発生し、その後徐々にクラックの進展が観察できた。

謝 辞 終始御指導頂いた住友金属工業(株)中央技術研究所長 西岡邦夫博士、並びに同研究所次長 池田隆果博士、制御技術センター主任部員 山口久雄氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) E. M. Levin, H. F. McMurdie and F. P. Hall, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society (1956) p. 35.
- 2) D. P. H. Hasselman, *Bull. Soc. Fran. Ceram.*, No. 117, 19-29 (1977).
- 3) DIN 51068.
- 4) T. Shiraiwa, Y. Sakamoto, H. Yamaguchi, T. Suzuki, K. Fujisawa and T. Arahori, *Proceedings of the 4th Acoustic Emission Symposium Tokyo* (1978) 7-1-20.
- 5) 白岩俊男, 阪本喜保, 鈴木隆夫, 藤沢和夫, 荒堀忠久, 鉄と鋼, 日本鉄鋼協会講演概要集, 65, 93 (1979).
- 6) 白岩俊男, 山口久雄, 鈴木隆夫, 藤沢和夫, 荒堀忠久, 鉄と鋼, 日本鉄鋼協会講演概要集, 66, 122, (1980).
- 7) 鈴木隆夫, 荒堀忠久, 山口久雄, 藤沢和夫, 日本鉄鋼協会講演概要集, 69, 97 (1983).
- 8) ASTMカード, 11-695, 18-1170.
- 9) 鈴木隆夫, 荒堀忠久, 窯協, 89, 637-42 (1981).
- 10) R. S. Williams and E. M. Anderson, *ASNT, Fall Meeting* (1977) p. 3-18.
- 11) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男, 窯協, 87, 259-67 (1979).
- 12) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男, 窯協, 87, 307-17 (1979).
- 13) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman, "Introduction to Ceramics, Second Edition", John Wiley & Sons (1976) P. 87.
- 14) 吉本文平, "鋳物工学" 技報堂 (1963) p. 141.
- 15) R. B. Sosman, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 43, 213 (1964).
- 16) F. Harders and S. Kienow, "Feuerfestkunde", Springer-Verlag (1960) p. 171.
- 17) J. H. Chesters, "Refractories", The Iron and Steel Institute (1973) p. 69.
- 18) A. F. Wright, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, 718-23 (1977).
- 19) 例えば, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, "超音波探傷法", 日刊工業新聞社 (1977) p. 745.
- 20) 洪野正雄, 中島 淳, 藤原慎一, 品川技報, No. 17, 23-34 (1971).
- 21) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, "セラミックスの機械的性質" 窯業協会 (1979) p. 160.