

Title	製鉄用酸化物-黒鉛系耐火物の温度変動下における高温熱的機械的特性と熱応力破壊に関する研究
Author(s)	内田, 茂樹
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3161874">https://doi.org/10.11501/3161874</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

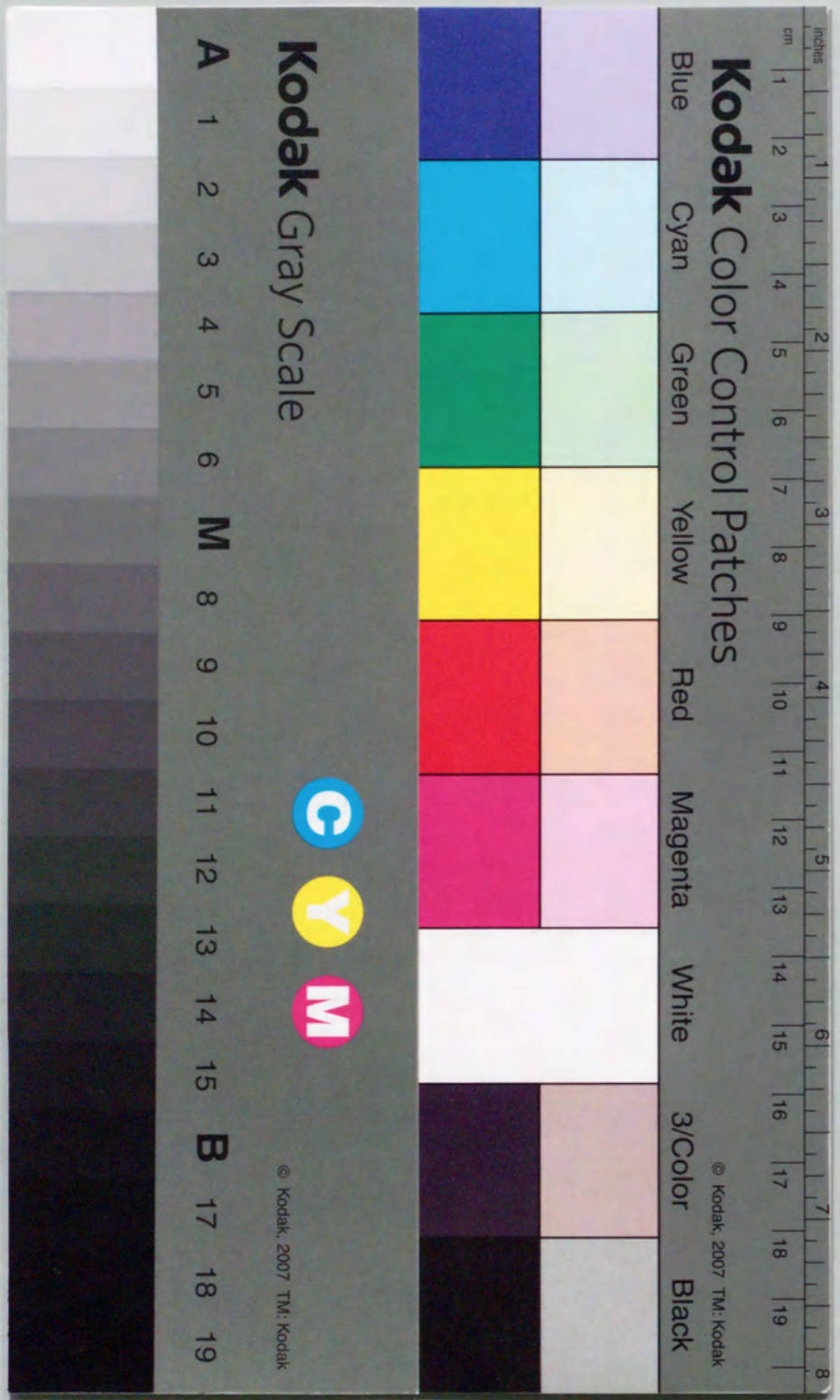
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

製鉄用酸化物—黒鉛系耐火物の温度変動下  
における高温熱的機械的特性と熱応力破壊  
に関する研究

1999年

内田茂樹



# 製鉄用酸化物－黒鉛系耐火物の温度変動下 における高温熱的機械的特性と熱応力破壊 に関する研究

Study on Thermomechanical Properties and Thermal Stress Fractures  
of Oxides-Graphite Refractories for High Temperature Steelmaking  
Process with Temperature Transition.

1999年

内田茂樹

# 目次

第1章 緒論	1
文献	10
第2章 熱衝撃下の煉瓦評価パラメーターの検討	13
第1節 はじめに	13
文献	15
第2節 弾性率の検討及び発生熱応力の計算とAE測定	16
1. 緒言	16
2. 熱応力発生原理と弾性率の寄与	16
3. 弾性率及びその他の特性値の測定	18
3.1 試料	18
3.2 測定方法	18
3.2.1 各種弾性率の測定方法	18
3.2.2 熱伝導率と熱間線膨張率の測定	24
4. 弾性率測定及び熱応力計算の結果	25
4.1 応力-歪曲線と弾性率	25
4.2 熱応力計算結果	25
5. 高温における亀裂発生の直接測定	29
5.1 AE波測定方法	29
5.2 予備実験	31
5.3 AE波測定と温度測定の結果	34
6. 考察	34
7. まとめ	36
文献	37
第3節 亀裂進展抵抗性と破壊エネルギーの測定	38
1. 緒言	38
2. 亀裂進展抵抗性に関する材料評価パラメーター	38
3. 実験	40
2.1 試料	40
2.2 有効破壊エネルギー測定	40
2.3 その他の特性値の測定	42
4. 結果	42
4.1 有効破壊エネルギーの測定結果	42
4.2 静弾性率の測定結果	44

4.3 引張強度の測定結果	45
5. クラック安定係数と熱衝撃損傷抵抗係数	45
6. 考察	47
7. まとめ	49
文献	49
第4節 クラック安定係数 $R_{s1}$ の微構造設計への適用	51
1. 緒言	51
2. 従来ノズル煉瓦の微構造	51
2.1 ノズル煉瓦材料の作成	51
2.2 従来ノズル煉瓦材料の熱間 $R_{s1}$	53
2.3 従来材料の亀裂進展挙動	53
3. 新規ノズル煉瓦の微構造設計方針	54
3.1 有効破壊エネルギーの向上	54
3.2 新規ノズル煉瓦材料の作成	54
3.3 新規ノズル煉瓦材料の微構造	54
3.4 新規ノズル煉瓦材料の熱間 $R_{s1}$	55
4. バインダーの炭素化性状と微構造についての考察	56
5. まとめ	57
文献	57
第5節 まとめ	58
第3章 熱変動下の構造体用煉瓦の特性と材料設計・構造体設計の検討	59
第1節 はじめに	59
文献	62
第2節 熱変動下におけるMgO-C煉瓦の微構造及び特性の変化	64
1. 緒言	64
2. 実験	65
2.1 試料	65
2.2 熱間の曲げ強度と静弾性率	65
2.3 熱膨張率	66
2.4 微構造	66
3. 結果	67
3.1 熱間曲げ強度	67
3.2 熱間静弾性率	68
3.3 熱膨張率	69
3.4 反応生成物	70
3.5 見掛け気孔率と気孔径分布	71

3.6 微構造	72
4. 考察	78
4.1 500°Cでの熱的機械的特性	78
4.2 800°Cと1000°Cでの熱的機械的特性	79
4.3 1300°Cでの熱的機械的特性	80
4.4 総括的なモデル	81
5. 結論	82
文献	82
第3節 転炉内張用MgO-C煉瓦内の温度・応力分布推移の数値シミュレーション	89
1. 緒言	89
2. 実験方法および計算方法	89
2.1 実験	89
2.1.1 試料の作成	89
2.1.2 MgO-C煉瓦の熱的機械的特性値測定	90
2.2 計算用煉瓦モデルと計算条件	90
3. 結果および考察	91
3.1 計算用データ	91
3.2 温度分布の推移	96
3.3 発生熱応力の推移	99
3.3.1 サイクル数の影響	100
3.3.2 定常状態到達時の煉瓦長さの影響	102
3.3.3 再加熱時に発生する応力	103
3.3.4 発生熱応力値と煉瓦強度との比較	104
4. 結論	106
文献	106
第4節 負荷荷重下(拘束下)のMgO-C煉瓦特性	108
1. 緒言	108
2. 実験	108
3. 結果	109
3.1 荷重下膨張率	109
3.2 無荷重下膨張率	112
3.3 静弾性率	115
3.4 微構造観察と重量変化率	116
4. 考察	118
4.1 ベーキング処理後試料の荷重下及び無荷重下膨張率	118
4.2 1000°C加熱処理後試料の荷重下及び無荷重下膨張率	121

4.3 金属添加の効果	123
4.4 カーボンボンドの微構造モデル	123
5. まとめ	124
文献	125
第5節 MgO-C煉瓦の新組織概念と材料・構造体設計	126
第6節 実炉で生じた亀裂の発生要因と構造体設計の一例	128
1. 緒言	128
2. 計算条件	129
2.1 計算用材料特性値	129
2.2 計算用モデルと境界条件	129
3. 結果	130
3.1 発生熱応力	130
3.2 発生熱応力の推移	130
4. 考察	133
4.1 2つの応力の極大値	133
4.2 亀裂の発生	133
4.3 MgO-C煉瓦に生じた亀裂の発生要因と構造体の設計対策	134
5. まとめ	135
文献	135
第7節 まとめ	136
第4章 総括	138

## 謝辞

## 著者発表の論文リスト

# 第1章 緒論

製鉄用耐火物は、一貫製鉄所において、製品品質、製造コストに与える影響がきわめて大きい重要な設備部材である[1][2]。図1.1に、一貫製鉄所の製鉄プロセス及び本研究で扱った耐火物とそれが使用される窯炉を示した。大きく分類すると、高炉とその周辺の炉に使用される煉瓦は、建設用耐火物と呼ばれ、転炉とその周辺に使用される煉瓦は作業用耐火物、下工程の連続鑄造に使用される煉瓦は機能性耐火物と呼ばれることがある[3-5]。高炉用などの建設用耐火物は、火入れ直後(1~3ヶ月)の操業が安定せず、温度バランスが崩れやすい時期に、耐火物のスポーリング損傷が起きやすい。しかし、その後の熱的安定期ではほとんどスポーリング損傷を考慮しなくて良くなる。近年、これらの耐火物は、20年を越える長期に渡った耐用を示すようになった[6]。作業用耐火物の代表である転炉用耐火物は、約36チャージ(サイクル)/dayの精錬処理を受け、およそ数ヶ月間に渡って使用される[7]。一般に、作業用耐火物は、精錬処理作用に伴い、温度の高い溶鋼による熱衝撃と繰り返し加熱の熱疲労に晒され、強攪拌と処理剤との反応を受ける。さらに、操業時の温度(熱)変動に伴って煉瓦が膨張収縮を繰り返し、そのたびに構造体を形成する各煉瓦は互いに拘束(負荷)荷重を及ぼし合うことになる。このように、作業用耐火物は過酷な条件下で使用される耐火物である。機能性耐火物の1つである浸漬ノズル煉瓦、ロングノズル煉瓦は、厚さ数十mmの肉厚で溶鋼と外気とを遮断している。ここで起こるトラブルは最終製品に近いこともあり、甚大な損害と被害を与える。通常、ロングノズル等は、数チャージから30チャージ程度使用して交換され(1チャージは約1時間の鑄造時間に相当)、寿命のきわめて短い部材である[8]。

以上のように、下工程で使用される製鉄用耐火物ほど、最も過酷な条件下にあり、上工程のそれは、相対的に緩やかな条件下にあると考えられる。すなわち、下工程で使用される耐火物ほど技術的に重要な課題が多く存在していると考えられる。

上記は製鉄プロセスから製鉄用耐火物(以下では、耐火物、耐火煉瓦、煉瓦の何れも同意語として扱う)を見た場合であるが、炉の構造から見れば、製鉄用耐火物は、1400~1700°C程度の熔融鉄を受ける容器部材と言える。容器部材の観点から煉瓦を大きく分けると図1.2に示すように、1個1個の煉瓦を積み上げて構成される構造体と単独で用いられる(単体使用の)煉瓦とがある。前者の一例として、MgO-C煉瓦があり、後者の一例として浸漬ノズル煉瓦がある。

また、耐火煉瓦は、セラミックスに分類される(Old Ceramics または Traditional Ceramicsと言われる)が、図1.3に示すように同じセラミックスであるファインセラミック

スとは全く異なる特徴を持っている。複雑・不均質・多相である煉瓦は高い気孔率を持っている。この気孔は欠陥にもなるが、同時に耐熱衝撃性を高くもしている。一方、均質・単相のファインセラミックスは気孔率をゼロにし、強度増大を指向している。また、両者の用いられ方も、煉瓦は亀裂が生じて割れ（剥落し）なければ使用に耐え得るが、ファインセラミックスは亀裂の生成は許されない。さらに、ファインセラミックスは焼結によって保形され、各種の特性を示すが、煉瓦には焼結以外に不焼成によっても保形される。すなわち、樹脂で固めてそのまま使用に供される不焼成煉瓦が存在することも大きな特徴である。

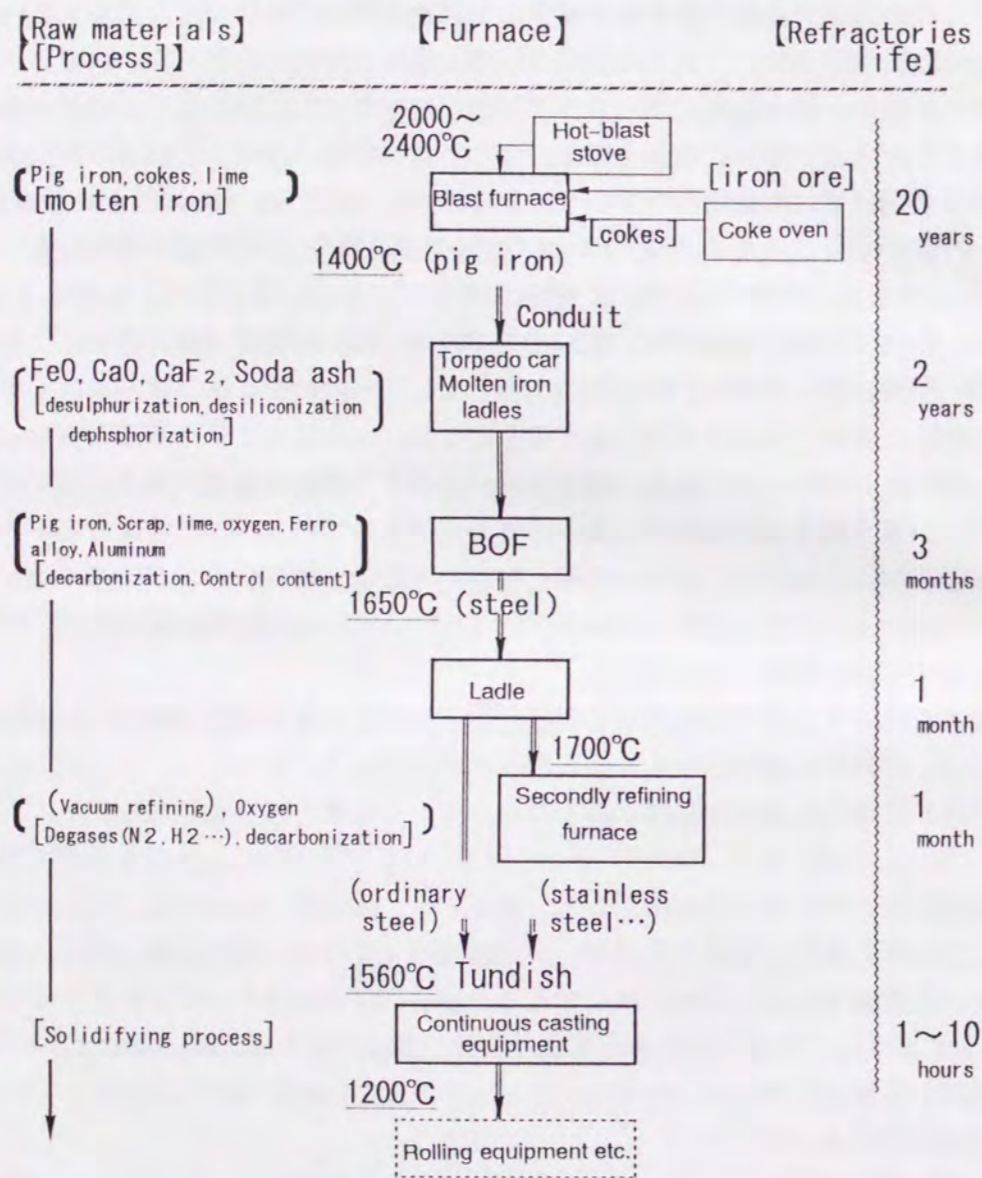


Figure 1.1 Steel making process and main furnaces for which refractories are applied.

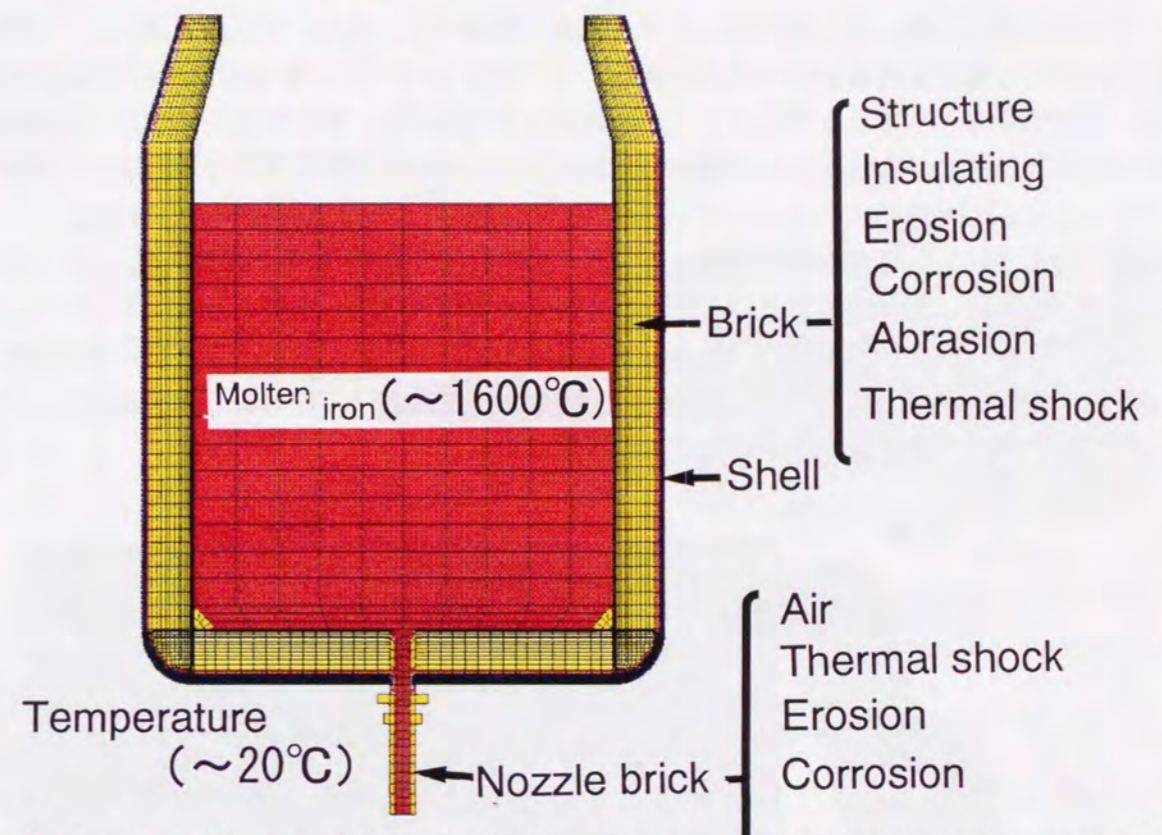


Figure 1.2 Refractory bricks applied to structures and those used as an one-piece.

Ceramics		
<Refractory Bricks>		<Fine Ceramics>
1000 μm	1 μm	
• Unhomogeneity: Complex & Multi	Texture: Phase	• Homogeneity: Simple
• < ~mm	(Grain) Size	• < ~μm
• Low	Pure	• High
• Irregular	Shape	• Regular
• Many	Defect	• Little
• Burned (sintering, bonding)	(Material)	• Sintering
• Unburned		
• Large product	(Size)	• Small product
• High	(Property) Thermal shock	• Low
• Low	Strength	• High
• 1 ~ 30 %	Porosity	• ~0 %
• Low	(Cost)	• High
• Accept small cracks except for breaking off	(Reliability)	• Not accept any cracks

Figure 1.3 Comparison between refractory bricks and fine ceramics.

ここで、煉瓦が割れるとはどのようなことかを概説する。煉瓦に生じる亀裂には、稼働面に略平行な亀裂と略垂直な亀裂とがある。図1.4に示すように、稼働面に平行に亀裂が生じ、その亀裂が進展すると煉瓦を2分する剥落損傷が起こる。すなわち、稼働面に垂直に生じる亀裂に比べ、稼働面に平行に生じる亀裂は相対的に被害が甚大になる。原子レベルで考えるなら、材料の固有強度（原子結合力） $\sigma_m$ を越える外応力が材料に負荷されると、原子結合を切断する亀裂が生じることになる（図1.5）。一方、煉瓦においては、基本原理は同じであるが、元々煉瓦内に存在している種々の欠陥（気孔、格子欠陥、粒界）の影響が大きく、煉瓦固有の強度は原子結合力よりもはるかに小さい。また、煉瓦では亀裂が生じて、それが進展し割れなければ、使用上問題にはならない。すなわち、煉瓦では、亀裂の発生と進展とを分けて評価することが必要になる。

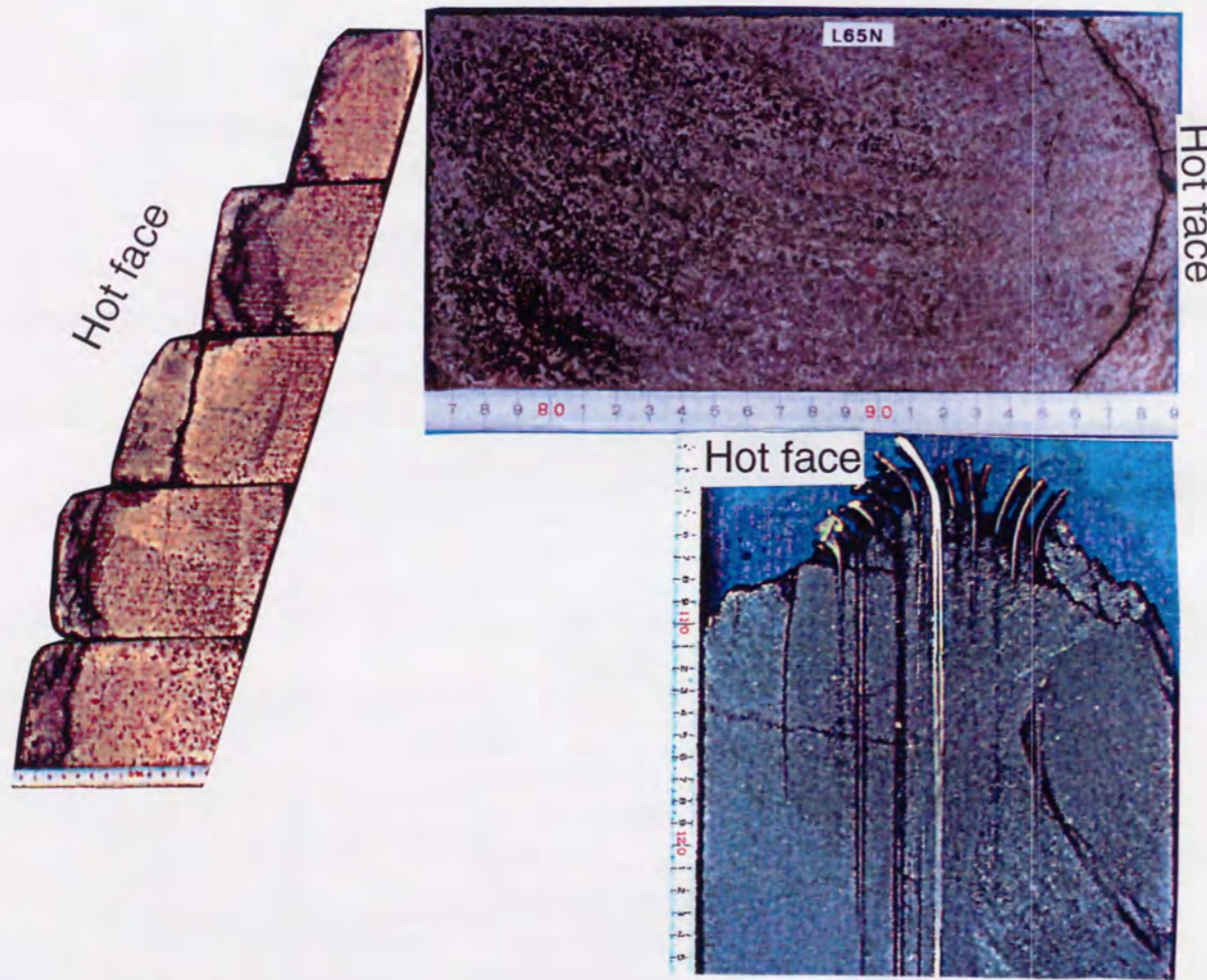


Figure 1.4 Cracks generated in refractory bricks.

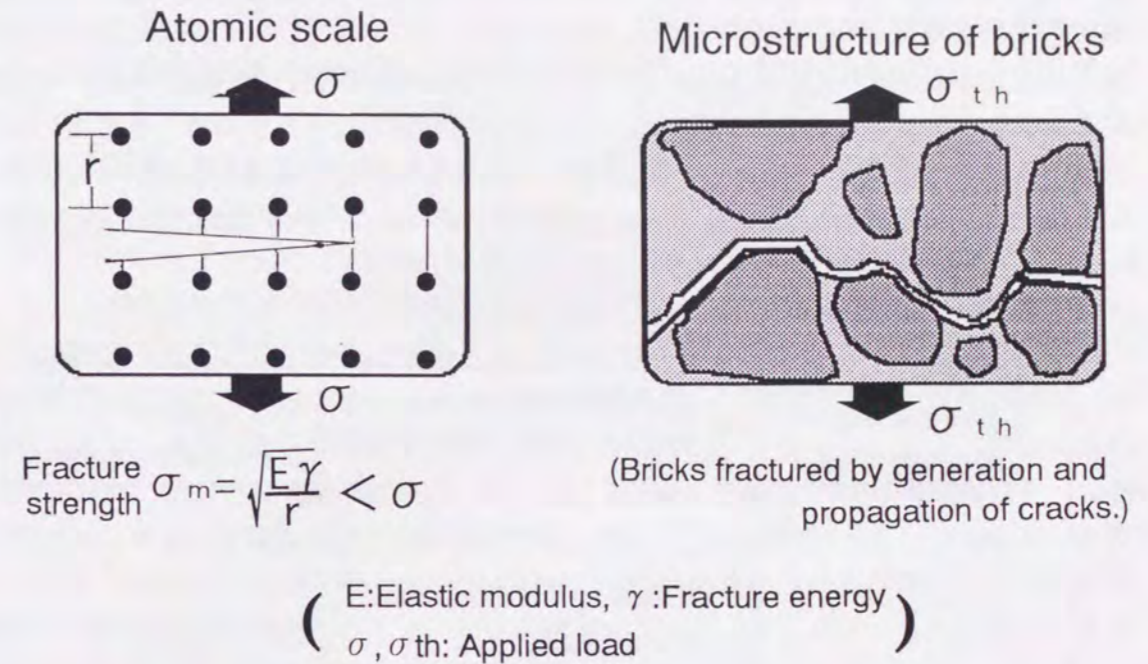


Figure 1.5 Fracture strength and fracture of bricks.

ところで、耐火物の寿命に大きな影響を与える要因には、スポーリングによる割れ損傷、化学的侵食による損傷や磨耗による損傷等の化学的侵食作用と物理的破壊応力がある[9]。このうち、侵食や磨耗による損傷は、稼働面から徐々に進むので、使用する耐火物原料によって寿命予測がある程度可能である。しかし、スポーリングによる損傷は、一度に数十mmから場合によっては100mmを越える剥落損傷が起き、耐火物寿命を一気に縮める予測困難な要因になっている[10][11]。したがって、耐火物のスポーリング性を研究することはきわめて重要な課題と考えられる。

図1.6に耐火物の耐スポーリング性に関連すると考えられる、実炉から見た要因と材料から見た要因を示す。一般に、スポーリングには、熱的スポーリング、機械的スポーリング、構造的スポーリングの分類がある[12]。熱的スポーリングは、熱衝撃、熱疲労等によって煉瓦に生じる熱応力に起因したスポーリングであり、機械的スポーリングは、窯炉に築炉した煉瓦の稼働面付近と内部との膨張差が大きくなる等の機械的圧力の不均一によって生じるスポーリング、構造的スポーリングは、熱の作用やスラグ等の影響により煉瓦稼働面付近に内部とは異なる組織構造、成分、鉱物相が生じるために起こるスポーリングである。



これらのスポーリング特性の検討では、以下の諸点が重要と考えられる。例えば、熱的スポーリングを検討する場合、実炉の加熱条件に関する知見とその条件に対応した材料特性の評価が重要である。また、機械的スポーリングを検討する場合、耐火物が構造体の一部として使用されるか、単体煉瓦として使用されるかに応じて、特性評価方法を適切に選定することが重要である。構造的スポーリングを検討する場合、それは、スラグや熔融金属の耐火物への浸透またはそれらの成分と耐火物との反応により生じることが多いので、それらの成分の選定と浸透量、反応量の設定を考慮した評価が重要である。すなわち、図1.6に示した各種要因の連関の中で、耐火物の耐スポーリング性が議論されるべきである。

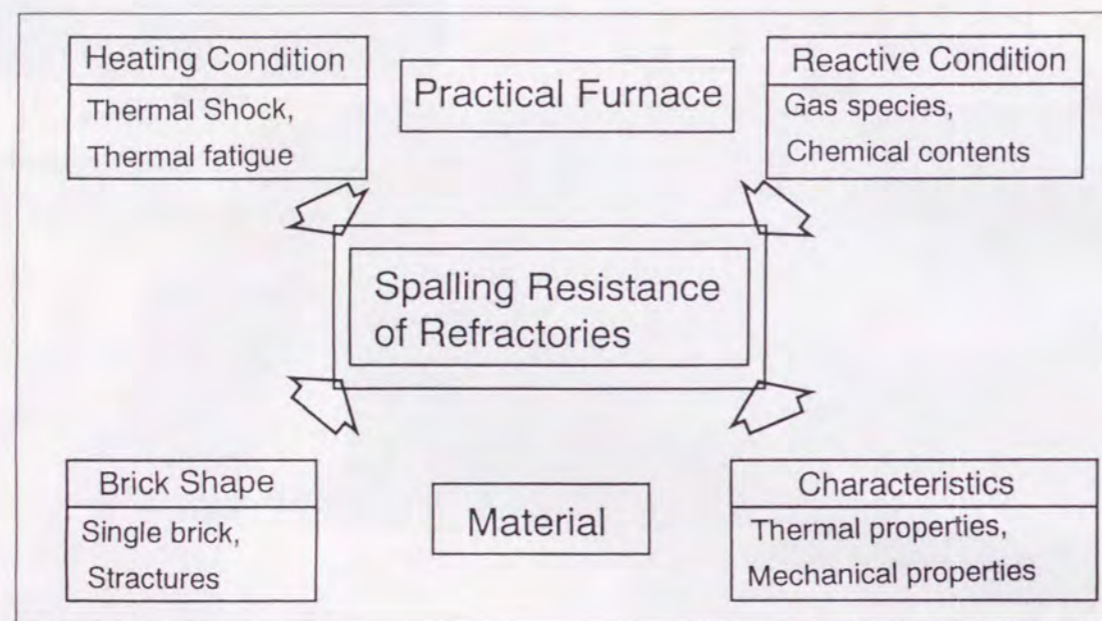


Figure 1.6 Factors which affect to spalling resistance of refractories.

一般に、煉瓦の耐スポーリング性を評価する方法には、シミュレーション試験による方法、材料の物理的な特性値の組み合わせで表す理論的な熱衝撃抵抗係数（材料評価パラメータ）を利用する方法[13][14]、シミュレーション計算による方法がある[15][16]。

シミュレーション試験には、パネルスポーリングテスト、水冷または空冷のクエンチングテスト、輻射急熱テスト、熔融金属中への浸漬テスト等の各種方法がある[17]-[19]。これらの試験によって、材料間の相対比較が可能になる。しかし、実炉条件（熱衝撃条件、実機煉瓦形状、煉瓦拘束条件等）を十分に考慮した実験条件が設定されない場合、得られた結果から実炉での耐用性を推定することができない。例えば、材料間の相対比較によって、優劣が判定されても、実炉では何れの方法も耐用しないこともあり得る。また、黒鉛を多く配合した煉瓦の耐スポーリング性は一般に高いので、スポーリングテストによってそれらの煉瓦の違いを検証しにくいという問題もある。

熱衝撃抵抗係数には、亀裂の発生または強度の低下を問題にする熱衝撃破壊抵抗係数と、亀裂の進展性を問題にする熱衝撃損傷抵抗係数がある[20]。これらの係数は、材料特性値から導出されるので、材料特性値が判っていれば、材料が持つ耐スポーリング性の定量的評価が可能になる。例えば、高い耐スポーリング性を示す黒鉛系煉瓦の評価も可能になる。しかし、現状では、煉瓦の特性値、特に実炉条件を考慮した熱間での特性値が十分に把握されていない。したがって、妥当な抵抗係数がほとんど得られていないと考えられる。また、抵抗係数は材料が本来持つ特性値を示すが、実機形状を考慮した評価も別に必要になる。

シミュレーション計算による方法は、近年発達してきた評価法である[21-28]。この方法によって、材料の特性値データを使用して、実炉の諸条件（熱衝撃の程度、熱変化の頻度、拘束荷重の大きさ）および煉瓦の形状条件（煉瓦の幾何学的形状、大きさ等）に応じた応力値を算出できる。この応力値と材料強度値との比較から、亀裂の発生しにくい材料、亀裂の発生条件、亀裂の発生時期等が推定できる。すなわち、シミュレーション計算による方法は、実炉に使用される煉瓦の亀裂発生に関する評価に有効な方法と考えられる。しかし、現状は、計算に必要な煉瓦の特性値データ、特に、実炉条件を考慮した熱間データがほとんど無いために、十分定量的な検討ができていない。また、その方法によって、亀裂の発生に関する評価は可能になるが、亀裂の進展に関するシミュレーション計算は、耐火煉瓦ではほとんど行われていないのが実情である。

以上のように、それぞれの耐スポーリング性の評価方法には、長所、短所がある。これらの評価方法に共通していることは、実炉の操作条件、煉瓦の使用条件を考慮したシミュレーション実験結果や材料特性値データが、必ずしも得られていないことである。特に、熱間で精度高く測定された耐スポーリング性評価用またはシミュレーション計算用の煉瓦特性値データがほとんど無いのが実状である。

本研究は、実炉の熱衝撃条件、加熱冷却の熱変化条件、単体煉瓦としてまたは構造体の一部を構成する煉瓦としての使用条件等を考慮して、耐火物内に生じる亀裂の発生または進展に対する材料の耐スポーリング性の評価またはシミュレーション計算に重要になる、煉瓦の熱的・機械的的特性値を得ること、煉瓦破壊損傷に関する定量的な評価を行い、材料設計・構造体設計上の重要課題を明らかにすることを主な目的とした。

本研究は以下の各章の内容に沿って進められた。

## 第1章 緒論

製鉄用煉瓦について概説し、本研究の目的と意義、ならびに各章の内容について述べた。

## 第2章 熱衝撃下の煉瓦評価パラメーターの検討

本章では、連続铸造用焼成耐火煉瓦である浸漬ノズル、ロングノズル等の焼成煉瓦の熱衝撃時における亀裂の発生、進展に関する妥当な材料特性、材料評価パラメーターの選定及び選定されたパラメーターを材料設計に役立たせることを主な目的にした。

この方面に関する従来の研究は、耐熱衝撃性の高いアルミナー黒鉛系ノズル煉瓦の材料間の比較を行うためのシミュレーション実験では、特別な熱衝撃試験装置を考案した実験[29]であったり、実機形状ノズルを溶鋼浸漬させる実験[30]等であった。しかし、これらの実験では、試験中の黒鉛材料の酸化への配慮が必要であり、また実炉の熱衝撃に対応した定量的な検討が容易ではなかった。一方、耐熱衝撃性材料評価パラメーターを利用する方法では、熱的機械的特性値を別に測定しておくことが必要になる[13][16]。しかし、従来これらの特性値が実機の使用条件を考慮して、検討されることはほとんどなく、特に、熱間での定量的な検討が不足していた。

本研究は、前者のシミュレーション実験を取り入れながら、後者の研究の精度を高め、さらに展開を図った内容になっている。

まず、浸漬ノズルの稼働初期の軸方向に入る亀裂発生に重要な煉瓦特性値の検討を行った。ここでは弾性率の測定方法・条件が重要になった。種々の方法で得られた弾性率のうちどれが妥当かを調べるため、弾性率データを使用した有限要素法のシミュレーション計算を行い熱応力を求めた。得られた熱応力値が材料の強度を越える時期が亀裂発生の時期であるが、実際にいつの時点で亀裂が発生したかを調べるために、シミュレーション計算に対応した熱衝撃実験を行った。この実験用に、任意温度に設定できる熔融金属（スズ、アルミニウム、等）利用の熱衝撃装置とAE波測定装置を組み合わせた、高温における亀裂発生の直接測定が可能な実験装置を開発した。実験で得られた亀裂発生時期に対応する計算結果を与える弾性率が妥当なデータと考察できる。

つぎに、亀裂の進展抵抗性を示す材料評価パラメーターの検討を行った。すなわち、提案されている各種パラメーターのうち、どのパラメーターが妥当であるかを調べた。ここでは、新たに有効破壊エネルギーの測定が必要になったので、レーザー光線利用の熱間荷重-変位測定装置及び測定手法の開発を行った。実機で、耐熱衝撃性の成績が判明している2種類の浸漬ノズル煉瓦を対象に、有効破壊エネルギー及び前述で判明した妥当な弾性率データ等を用い、いくつかの材料評価パラメーターを算出した。2種類のノズル煉瓦の材料評価パラメーターを比較することにより、妥当な材料評価パラメーター及びその算出条件を明らかにした。

最後に、以上の実機条件を考慮した測定条件下で得られる上記材料評価パラメーターを材料開発に適用し、材料設計指針の妥当性を検討した。ここでは、同じアルミナー黒鉛系配合原料にバインダーがフェノール樹脂またはピッチ・フェノール混合樹脂の2種類の材料評価パラメーターの比較を行い、耐熱衝撃性の改善が得られるかどうかの判定を行った。

## 第3章 熱変動下の構造体用煉瓦の特性と材料設計・構造体設計の検討

本章では、熱（温度）変動下の構造体（転炉）用不焼成MgO-C煉瓦の特性把握、材料設計・構造体設計上の重要課題を解明することを目的にした。

不焼成MgO-C煉瓦が転炉に使用されるようになってから、転炉寿命が大幅に伸びるようになった。現在では、転炉炉体を構成するウェア煉瓦はほとんど全てMgO-C煉瓦になっている。転炉用MgO-C煉瓦が開発されてからおよそ20年になり、その特性把握は終わったかの観が見え、使用中の煉瓦内の温度帯域ごとにみたMgO-C煉瓦の組織概念と特性が提出されている。しかし、ポストMgO-C煉瓦が言及され、MgO-C煉瓦に取って替わる煉瓦が求められているにも関わらず、その課題が明瞭になっていないのが現状である。この理由の一つは、まだまだその特性が十分に研究把握されているとは言い難いことにあると考えられる。

転炉用不焼成MgO-C煉瓦は、実炉では1個1個の煉瓦を積み上げて大きな構造体をなしており、なおかつ操業温度変動の影響を受けている。本章では、従来あまり考慮されることの無かったこのような条件下の実験により、MgO-C煉瓦に関する新たな知見を得ることにした。

一般に、MgO-C煉瓦には微量の金属粉末（Al、Si等）が添加され、不焼成煉瓦として使用される特徴を持つ[31-33]。それ故、実炉の加熱条件、荷重条件の変動とともに、MgO-C煉瓦の熱的機械的特性が変化することが予想される[34-37]。しかし、そのような特性の変動についての研究はほとんど検討されていない[38-40]。また、MgO-C煉瓦の熱的機械的特性の変動のメカニズムをその微構造の変化から検討することも、いまだ十分には行われていない。そこで、まず、MgO-C煉瓦に加熱冷却の熱変化を与えたときの熱間曲げ強度、熱間静弾性率、熱膨張率等の変化と組織、反応生成物等の微構造の変化との関連を調べた。

以上の微構造変化を考慮した特性の変化を把握した上で、妥当と考えられるデータを選定し、実炉の操業温度変化をMgO-C煉瓦に与えたときの煉瓦内の温度変動、発生応力変動をシミュレーション計算によって検討した。これらの検討結果は膨張代のクッション特性が効かず、拘束荷重が無視できる場合に有効な知見を与えることになる。

つぎに、構造体として使用されるMgO-C煉瓦を想定して、熱変化を受けたMgO-C煉瓦の荷重下膨張率、無荷重下膨張率、静弾性率の変化を検討し、マクロ特性と微構造との関係を検討した。

以上の知見を基に、従来考えられていた組織概念・特性概念に替わる新たな組織概念・特性概念を提案し、材料設計・構造体設計上の重要課題を明らかにした。

最後に、新組織概念・特性概念を実機に適用し、実炉で生じている未解明の現象について、その要因を突き止め、対策としての構造体設計指針を提出した。

## 第5章 総括

本研究の主要な成果を述べた。

## 文献

- [1]杉田清；「製鉄・製鋼用耐火物」地人書館、1995年6月23日 初版第1刷発行
- [2]S. Kataoka、UNITECR' 95、1-27(1995)  
R. J. Reintjes、UNITECR' 95、28-35(1995)  
N. Bannenberg、UNITECR' 95、36-59(1995)  
P. R. H. M. Bittencourt、UNITECR' 95、60-74(1995)  
X. C. Zhong、UNITECR' 95、75-85(1995)  
R. Jhunjhunwala、UNITECR' 95、86-96(1995)
- [3]T. Hayashi、1st Int. Conf. Refract. 1983、"Recent development of refractories technology in Japan"
- [4]J. M. Bauer、TAIKABUTSU、43[10]、515-528(1991)
- [5]田村信一、セラミックス、30[10]、911-913(1995)
- [6]早瀬鑑一、耐火物、43[10]、492-504(1991)
- [7]王寺睦満、鉄と鋼、78[11]、1625-1634(1992)
- [8]塚本昇、倉科幸信、飯田栄司、柳川浩洋、品川技法、37、55-60(1994)
- [9]「耐火物の損傷」特集、耐火物、44、167-323(1992)
- [10]熊谷正人、内村良治、川上辰男、窯業協会誌、87[1007]、356-364(1979)
- [11]内山昭一、耐火物、32、539-547(1980)
- [12]耐火物技術協会発行、「耐火物手帳」、1981年版第1刷発行
- [13]S. A. Franklin and B. J. S. Tucker、Br. Ceram. Trans.、94[4]151-156(1995)
- [14]中山淳、セラミックス、12[2]、150-155(1977)
- [15]Richard C. Bradt、TAIKABUTSU、40、14-18(1988)
- [16]西尾英昭、日本鉄鋼協会西山記念講座、1992年11月26日(第145回)
- [17]中山淳、セラミックス、8[5]、343-349(1973)
- [18]原田力、耐火物、41[5]、262-269(1989)
- [19]西尾英明、内田茂樹、品川技報、1986年、No. 30
- [20]D. P. H. Hasselman、J. Am. Ceram. Soc.、52[11]、600-604(1969)
- [21]飯山真人、小山保二郎、島田信郎、板岡隆、鉄と鋼、65、(1979)、S113
- [22]En-SHENG CHEN, JOSEF P. KNAUDER and ROLAND C. RATHNER, J. Am. Ceram. Bull.、71[1]、77-84(1992)
- [23]R. Rathner, J. Knauder and H. Weissenstein、UNITECR' 91、12-18(1991)
- [24]F. BRANDLEY, A. C. D. CHAKLADER and A. MITCHELL、METALLURGICAL TRANSACTIONS B、18B、355-363(1987)
- [25]熊谷正人、内村良治、川上辰男、窯業協会誌、87、(1979)、p. 356
- [26]内田茂樹、市川健治、松尾晃、三好俊三、耐火物、41、179-188(1989)
- [27]溝部有人、原田正博、鹿野弘、寺島英俊、耐火材料、(1991)、p. 55
- [28]市川健治、西尾英昭、内田茂樹、耐火物誌、44[10]、594-595(1992)
- [29]川上辰男、田中征二郎、広田哲生、武下繁行、耐火物、37、756-759(1985)
- [30]山中広明、池田順一、西谷輝行、中村幸弘、耐火物、36、331-335(1984)
- [31]P. O. R. C. Brant and B. Rand、UNITECR' 91、247-250(1991)
- [32]林聡、高橋宏邦、渡辺明、尾坂明義、三浦嘉也、J. Ceram. Soc. Japan、102、476-481(1994)

- [33]C. Taffin and J. Poirier, *Interceram*, **43**[5], 354-358(1994)
- [34]N. C. LUBABA, B. RAND and N. H. BRETT, *Br. Ceram. Trans. J.*, **87**, 158-163(1989)
- [35]N. C. LUBABA, B. RAND and N. H. BRETT, *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 164-167(1989)
- [36]N. C. LUBABA, B. RAND and N. H. BRETT, *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 47-54(1989)
- [37]内田茂樹、市川健治、山村隆、*材料とプロセス*, **8**, p. 944(1995)
- [38]市川健治、*セラミックス*, **30**[10], 906-910(1995)
- [39]Robert E. Moore, Jeffrey D. Smith and Masa Karakus, *UNITERCR' 95*, 124-131(1995)
- [40]C. Baudin and C. Alvarez, *UNITERCR' 95*, 84-91(1995)

## 第2章

### 熱衝撃下の煉瓦評価パラメータの検討

#### 第1節 はじめに

連続铸造用耐火物は製鋼プロセスの下工程で使用されている。各種連続铸造用耐火物のうち、浸漬ノズル、ロングノズル等の耐火物は肉厚数十mm(約30mm)の円筒形状の煉瓦である(図2.1)。これらの煉瓦は単体として使用され、その円筒の内部には約1600°Cの溶鋼が流れるので、特に稼働初期には非常に大きな熱衝撃を耐火物が受けることになる。そのため、ノズル煉瓦に亀裂が発生し、煉瓦の折損等の危険性が増す。数十mmの肉厚によって、外気と溶鋼とが遮断されているので、亀裂が発生すれば、吸気による製品品質の低下、製造のストップによるコストアップになるばかりではなく、災害事故につながる危険もある。したがって、これらの連続铸造用耐火物の熱衝撃破壊に関する研究は非常に重要である。

一般に、浸漬ノズル、ロングノズル等の製造に使用される原料は低熱膨張性の溶融シリカ質原料、あるいは高熱伝導率の酸化物(アルミナ、ジルコニア等)と黒鉛を主体にした原料である。近年は、アルミナ-黒鉛系ノズル煉瓦が多用されている。この煉瓦は、およそ1100°Cで焼成された焼成煉瓦である。焼成によって得られる結合力は、バインダーとして用いられたフェノール樹脂の残炭(樹脂炭)によって形成されるカーボンボンド(カーボン結合)の力である。このカーボンボンド力により、ノズル煉瓦は保形され、また、各種の特性を示すことになる。しかし、焼成煉瓦であるため、使用中の特性変化は後述の不焼成煉瓦に比べ小さい。

以上の特徴を持つノズル煉瓦の耐熱衝撃性を評価する方法には、耐熱衝撃性試験による方法と耐熱衝撃性パラメータの利用による方法とがある。耐熱衝撃性試験には、円心炉急熱水冷繰り返し法、浸漬法、テルミット法、アーク法、高周波誘導加熱法等がある[1]-[3]。これらの試験法では、材料間の耐熱衝撃性について定性的な比較が可能であるが、もともと高い耐熱衝撃性を示すアルミナ-黒鉛系煉瓦間には有意な差が付きにくい。また、試験中の黒鉛材料の酸化への配慮が必要であり、実炉の熱衝撃に対応した定量的な検討が容易ではない。また、耐熱衝撃性パラメータを利用する方法では、パラメータを求めるための煉瓦の弾性率、熱膨張係数、破壊エネルギー等の熱的機械的特性値を別に測定しておくことが必要になる[4][5]。しかし、従来これらの特性値が実機の使用条件を考慮して検討されることはほとんどなく、特に、熱間で精度良くそれらのデータが測定されていなかった[6]-[8]。むしろ、実炉使用条件とは関係ない室温での測定値であった。したがって、それらのデータから求められた耐熱衝撃性パラメータの妥当性に疑問が残り、材料評価、材料開発に有効な知見を得ることができなかった。

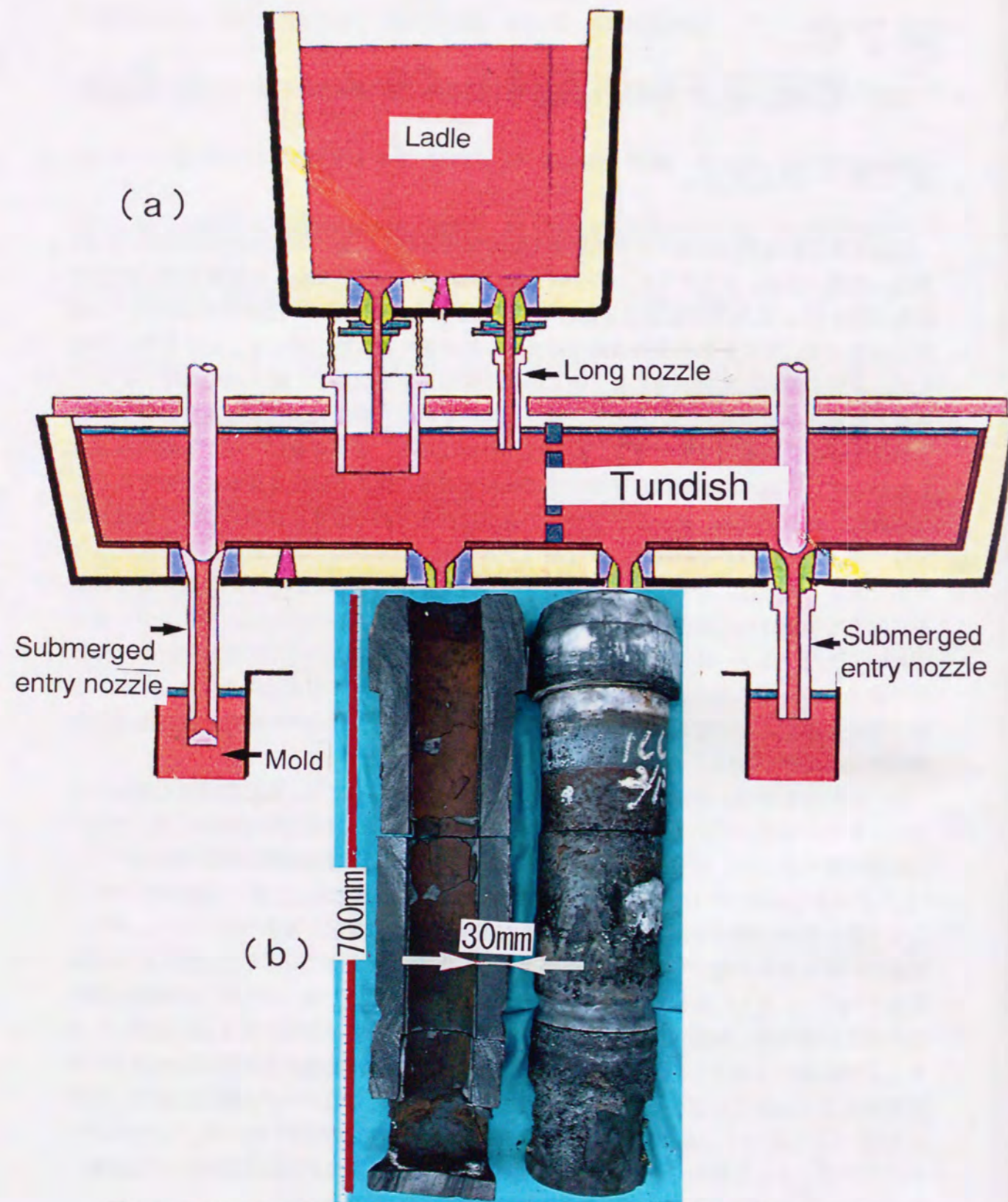


Figure 2.1 Continuous casting equipment (a) and a submerged entry nozzle used in an actual furnace (b).

以上のように、従来の研究には定量化の検討や高温における熱的機械的特性データがまだまだ不足している。本章では、新たに開発した装置を使って、熱衝撃時の単体ノズル煉瓦の亀裂発生、進展に関する妥当な高温のデータを得ること、材料評価パラメーターの選定及び選定されたパラメーターを材料設計に役立たせることを主目的にした。

## 文 献

- [1] 山中広明、池田順一、西谷輝行、中村幸弘、耐火物、**36**、331-335(1984)
- [2] 池田順一、倉田浩輔、中村幸弘、西谷輝行、耐火物、**37**、486-490(1985)
- [3] 川上辰男、田中征二郎、広田哲生、武下繁行、耐火物、**37**、756-759(1985)
- [4] D. P. H. Hasselman、J. Am. Ceram. Soc.、**52**、600-604(1969)
- [5] 中山淳、セラミックス、**8**[5]、343-349(1973)
- [6] 川口健美、朝田引一、川村和夫、耐火物、**36**、215-217(1984)
- [7] 川上辰男、新谷宏隆、長谷川晋、岡本剛、耐火物、**37**、79-84(1985)
- [8] 武下繁行、長谷川晋、新谷宏隆、川上辰男、耐火物、**38**、782-784(1986)

## 第2節

### 弾性率の検討及び発生熱応力の計算とAE測定

#### 1. 緒言

本節では、割れ現象について、特に、稼働初期の軸方向に入る亀裂に關与する熱応力値を算出するために妥当と考えられる測定データを明らかにすることを目的に、以下の手順で検討を行った。

- 1) ノズル煉瓦の特性データを得る。特に、弾性率は各種測定法を用いて得る。
- 2) ノズル試料を熔融金属中に急熱的に浸漬したときの熱応力を、1)項で得られた特性データと有限要素法を用いたシミュレーション計算によって求める。
- 3) 別にシミュレーション計算と同条件の急熱浸漬実験を行い、発生するAE (Acoustic Emission) 波を観測する。
- 4) AE波の観測結果から亀裂の発生時刻を求める。
- 5) AE波を観測した4)項の時刻に対応する発生熱応力値を2)項から見積もる。
- 6) 得られた5)項の熱応力値とれんがの引張強度値とを比較し、亀裂発生の可能性を検討する
- 7) 以上の2)~6)項の検討を、異なった試験法によって求められた弾性率データを用いて行い、妥当と考えられる弾性率データとそれを求める試験法を明らかにする。

#### 2. 熱応力発生原理と弾性率の寄与

一般に、応力は(2-1)式のように表され、第1項が機械的応力、第2項が熱応力である。応力が煉瓦の固有強度を越えれば亀裂が生じる。大きな熱衝撃を受けるノズル煉瓦では、(2-1)式中の熱応力が支配的な応力になっている。

$$\sigma = E \varepsilon - E \alpha \Delta T = E \{ \varepsilon - \alpha \Delta T \} \quad (2-1)$$

ここで、 $\sigma$  : 応力、 $E$  : 弾性率、 $\alpha$  : 熱膨張係数、 $\varepsilon$  : 歪み、 $\Delta T$  : 温度差である。

熱応力の発生原理は次のように説明できる。図2.2で、棒の温度が $T_0$ から $T$ に均等に上がると、棒には $\alpha(T-T_0) = \alpha \Delta T$ の熱歪みが生じる。しかし、この熱歪みが抑制されなければ、棒には熱応力は発生しない。仮に、棒の両端を完全に固定すると $E \alpha \Delta T$ の熱応力が発生する。すなわち、熱応力は、膨張が抑制されることによって生じる応力である。なお、圧縮の方向(材料の内側に向かう方向)をマイナスと定義しているため、(2-1)式でマイナスが付いている。また、膨張の抑制方法には、図2.2のように外力によって抑制する方法と、図

2.3に示す材料内の温度勾配による方法とがある。簡単の為に、仮に材料を2分し、一方が温度 $T_0$ から $T_1$ に上昇し、もう一方が $T_0$ から $T_2$ に上昇したとすると( $T_2 > T_1$ とする)、(2-1)式より、それぞれに(2-2)、(2-3)式の応力が生じる。全体の応力はゼロであるので、(2-2)、(2-3)式はそれぞれ書き換えられ、(2-2)'、(2-3)'式になる。すなわち、温度の高い部分( $T_2$ )には圧縮応力が生じ、温度の低い部分( $T_1$ )には引張応力が生じることになる。一般に、煉瓦の引張強度は圧縮強度の1/10程度であり、多くの場合、煉瓦は引張応力に弱い。すなわち、煉瓦の引張強度を越える引張応力が生じたときに、煉瓦に亀裂が生じることになる。以降では、断りのない限り、引張強度を煉瓦の強度と称する。

$$\sigma_1 = E \varepsilon - E \alpha \Delta T = E \{ \varepsilon - \alpha (T_1 - T_0) \} \quad (2-2)$$

$$= E \alpha (T_2 - T_1) / 2 \quad (2-2)'$$

$$\sigma_2 = E \varepsilon - E \alpha \Delta T = E \{ \varepsilon - \alpha (T_2 - T_0) \} \quad (2-3)$$

$$= -E \alpha (T_2 - T_1) / 2 \quad (2-3)'$$

ここで、 $\sigma_1 + \sigma_2 = 0$ 、 $T_2 > T_1$  である。

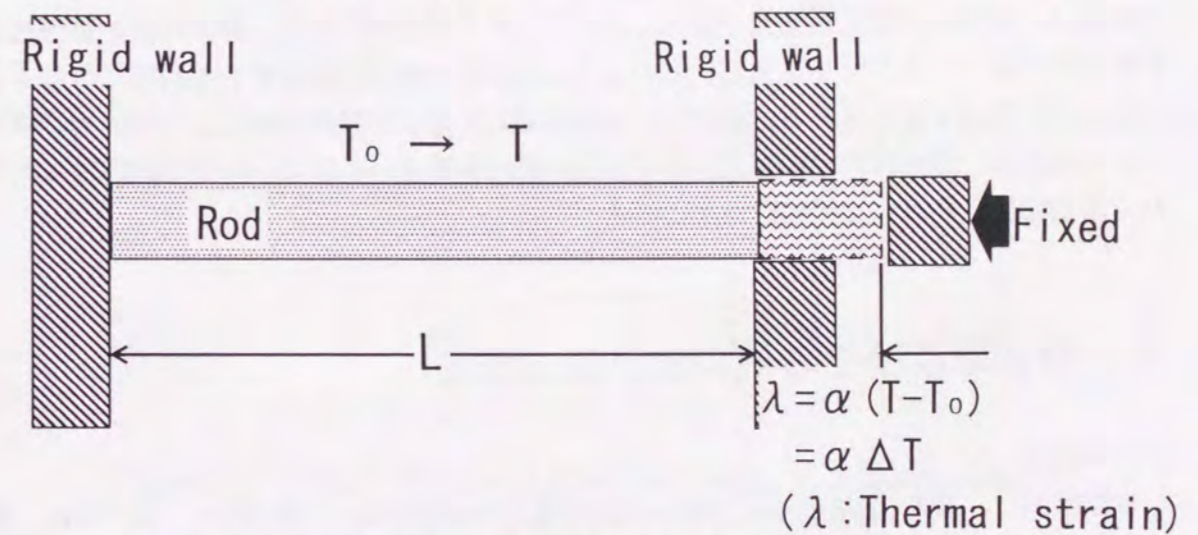


Figure 2.2 Eaplanation about thermal stress.

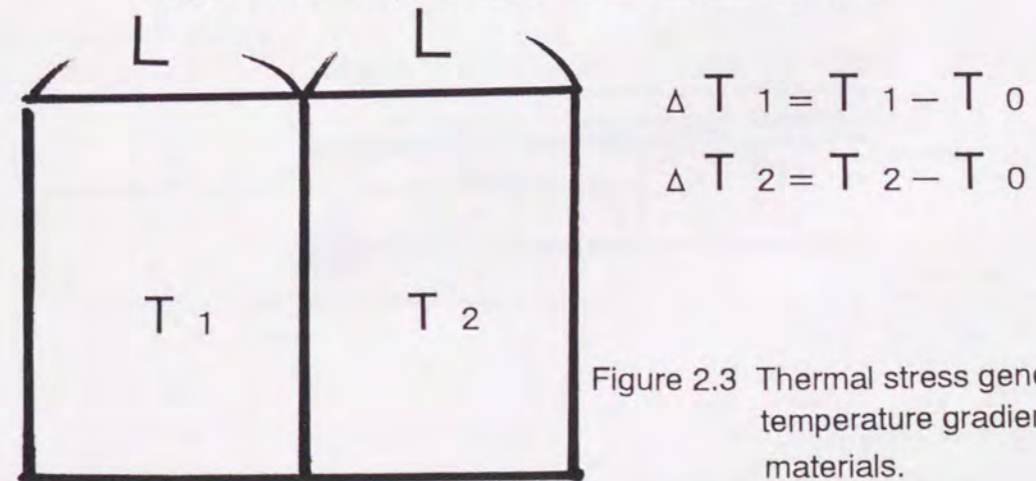


Figure 2.3 Thermal stress generated by temperature gradient in materials.

以上の(2-1)~(2-3)式から、応力には弾性率が直接効いていることがわかる。すなわち、弾性率データは重要な特性値と考えられる。ところで、弾性率にはその測定方法により、断熱的条件下で測定される動弾性率と等温的条件下で測定される静弾性率とがある。多くのファインセラミックス、金属では、室温で両方の弾性率に差がほとんどない。しかし、高温では、その差が大きくなると予想され、例えば、アルミニウムは300°Cで30%の差になると報告されている[1]。一方、煉瓦のそれらの差は、室温で大きいことが知られている。また、高温ではさらにその差が大きくなると予想されるが、詳細なデータは示されていない。

$$1/E_{iso} - 1/E_{adi} = (T \cdot \alpha^2) / (\rho \cdot C_p) \quad (2-4)$$

ここで、 $E_{iso}$ : 静弾性率、 $E_{adi}$ : 動弾性率、 $T$ : 温度、 $\alpha$ : 熱膨張係数、 $\rho$ : 密度、 $C_p$ : 定圧比熱である。

通常提示される煉瓦の弾性率は、室温の動弾性率が多い。室温動弾性率が主に用いられる理由は、室温での測定が比較的簡単に行われるからであり、また、静弾性率と動弾性率のそれぞれのデータが何を意味し、どのように利用すれば良いか必ずしも明確にはなっていないためと考えられる。しかし、近年発達してきた有限要素法による熱応力計算を行うにあたり、静弾性率と動弾性率のどちらのデータを用いればよいか問題になってきた。本節では、両者の比較検討が主になる。

### 3. 弾性率及びその他の特性値の測定

#### 3.1 試料

供試試料は、表2.1の組成をもつZrO<sub>2</sub>-C系浸漬ノズルであり、外径145mm、内径85mm、長さ500mmのストレート円筒形状とした。

Table 2.1 Chemical composition of samples.

Chemical Composition	Weight [%]
ZrO <sub>2</sub>	72
C	24

#### 3.2 測定方法

##### 3.2.1 各種弾性率の測定方法

###### (1) 動弾性率の測定

浸漬ノズル試料より動弾性率測定用として、W20xH20xL80mmの試験片を切り出し(図2.4)、図2.5の機械的駆動法[2]、にて動弾性率の測定を行った。ハンマーで試料を軽く叩いたときに発生する、試料中を走る音波の振動数を、試料に押し当てたセンサーでキャッチし、振動数の逆数を測定器の読みとして表示する(図2.5)。ここで、サンプル数は3であった。弾性率は、計算式(2-5)式から求められる。

$$E(\text{GPa}) = 0.0098x(\rho aL^2)/R^2 \quad (2-5)$$

ここで、 $\rho$ : カサ比重、 $a=22.635+3.932(L/H)^2$ 、 $H$ : 試験片厚み(mm)、 $R$ : 測定器の読み( $\mu\text{sec}$ )、 $L$ : 試験片長さ(mm)である。

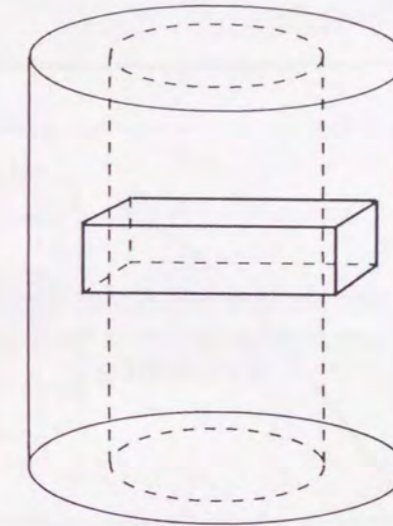


Figure 2.4 Specimens cut off from submerged nozzle samples for measurement of dynamic elastic modulus.

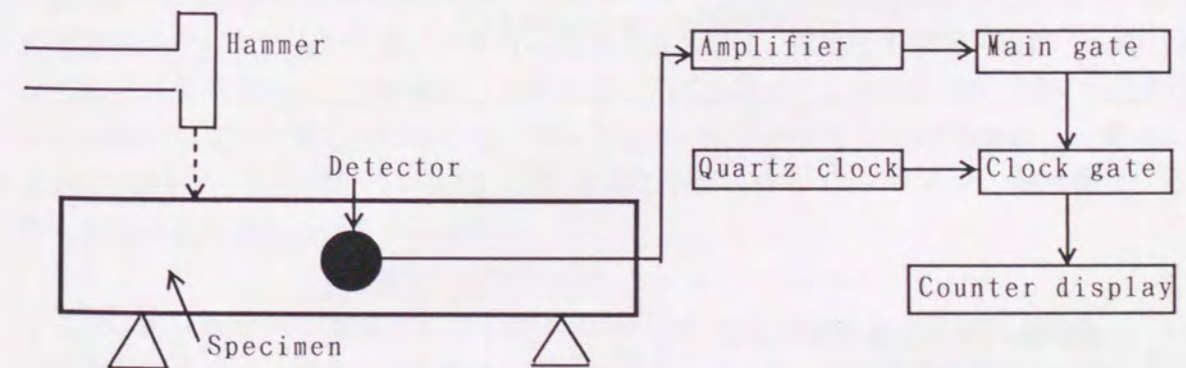


Figure 2.5 Block diagram for measurement of dynamic elastic modulus.

(2) 単純引張試験による静弾性率の測定

図2.6のように、静弾性率測定用の試験片をノズル試料から切り出し、W30xH30xL150mmの試験片の中央部に半径5mmの切り欠きを入れた。また、長さ10mmの歪みゲージを、試験片の中央部に貼り付けた。測定は、チャッキングされた試験片の上下両端面を、上下に引き離すように荷重を増していくことによって行われた。試験片中央部が破断するまで、荷重を増加させた。得られた荷重値を破断面の投影断面積で割った値を応力値とし、応力-歪み曲線を作成した。弾性率は、応力-歪み曲線の傾きから求めた。

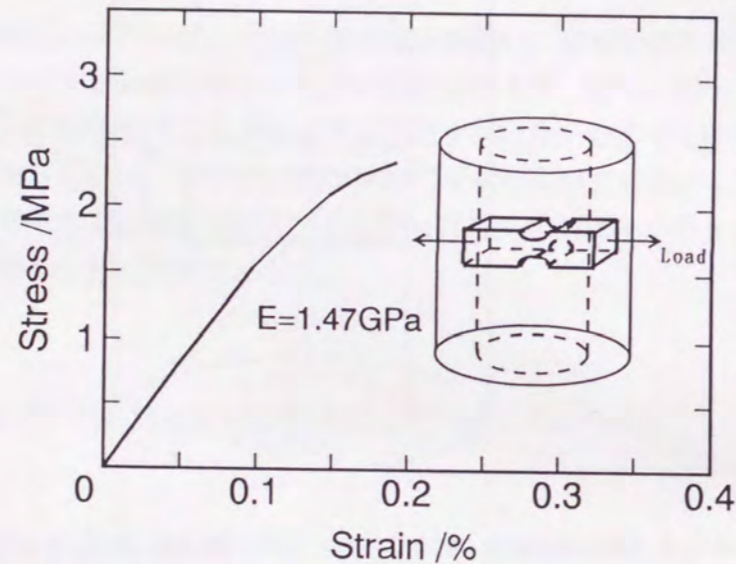


Figure 2.6 Stress-strain curve of submerged nozzles obtained by tensile test.

(3) 圧縮試験による静弾性率の測定

図2.7のように、25mmのサイコロ形状の試験片をノズル試料から切り出し、長さ6mmの歪みゲージを荷重方向とそれに垂直な方向の2方向に貼り付けた。弾性率は、荷重値を25mm x 25mmの面積で割って得た応力値をもとに作成した、応力-歪み曲線の傾きから求めた。また、縦歪みに対する横歪みの割合よりポアソン比を求めた。

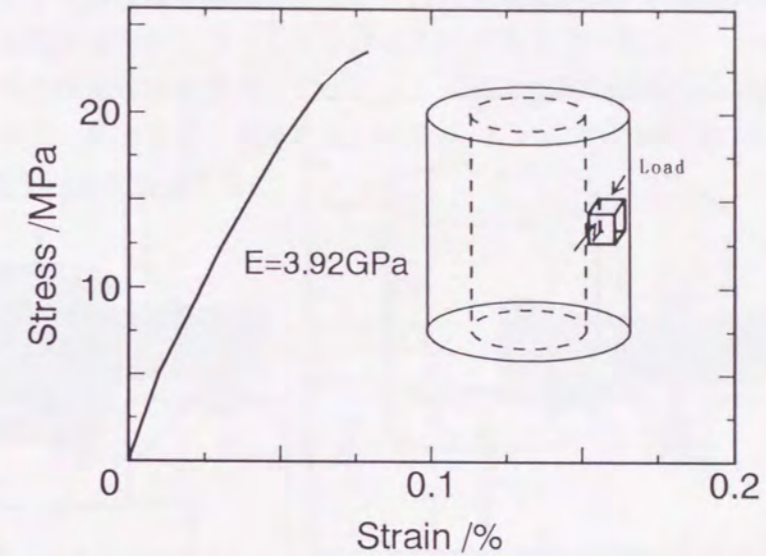


Figure 2.7 Stress-strain curve of submerged nozzles obtained by compression test.

(4) ディスク試験[3]による静弾性率の測定

図2.8のように、φ20xL20mmの試験片を切り出し、浸漬ノズルの径方向に相当する方向に圧縮荷重をかけた。このとき、試験片に発生する亀裂は、試験片中央部(円の中心部)から圧縮荷重方向に上下に進む。この亀裂は、圧縮荷重の方向に垂直な方向の引張応力が、試験片中央部に働く為に生じる。そのときの引張応力は(2-6)式で表される。また、長さ6mmの歪みゲージを試験片中央部、圧縮荷重に垂直な方向に貼り付けた。弾性率は、得られる応力-歪み曲線の傾きから求めた。

$$\sigma_t(\text{MPa}) = (2P) / (\pi LD) \quad (2-6)$$

ここで、P; 圧縮方向の荷重(N)、L; 試験片の長さ(mm)、D; 試験片の直径(mm)である。

この試験方法は、試料に圧縮荷重を掛けることによって、圧縮方向と垂直な方向に引張応力が働き、その引張応力によって亀裂が圧縮荷重方向に生じる二軸応力場下の測定である。したがって、この試験では、圧縮荷重による破壊も生じる恐れがある。特に、試料と治具の接点では、集中荷重が働きやすく、その接点が破壊の原点や座屈の原点になること



もある[3]。したがって、円弧型圧子を使うことにした。しかし、この場合、拘束力を生じないように、予備実験によって円弧型=50mmを本研究では選ぶことにした。また、測定が妥当に行われたかどうかを、試料に生じた亀裂の原点が試料中央部で圧縮荷重方向に存在すること、治具と試料との接点に座屈が見られないことでチェックした。

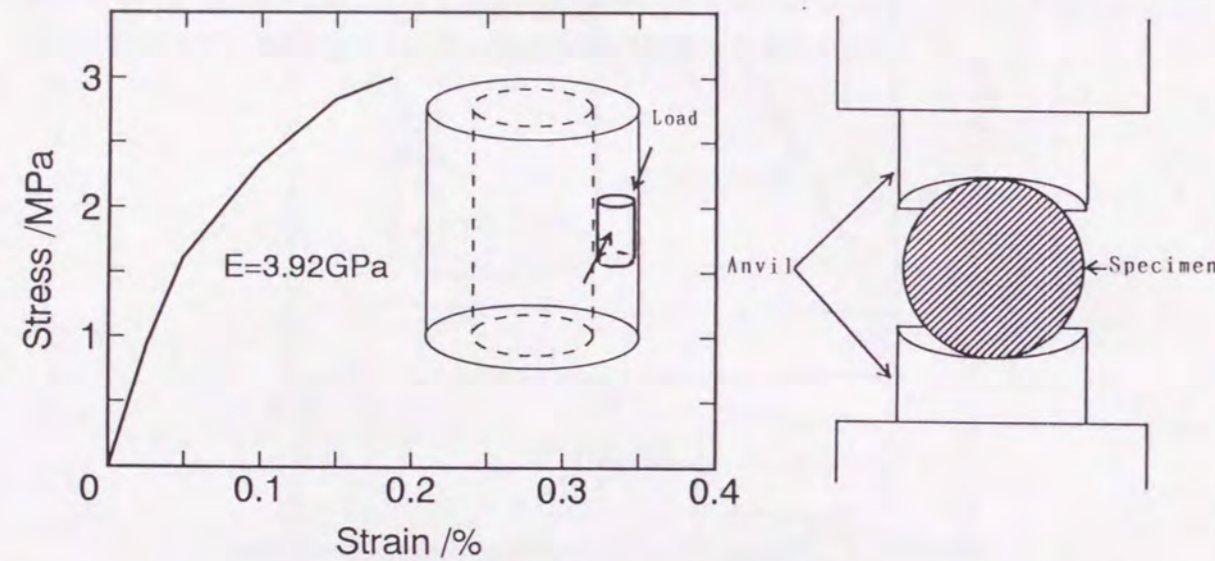


Figure 2.8 Stress-strain curve of submerged nozzles obtained by disk test.

(5) 曲げ試験（たわみ法）による静弾性率の測定

図2.9に示すように、3点曲げ方式で（スパンは100mm）、荷重印加時における試料の変位をレーザー光線利用の非接触法で測定した。得られた荷重-変位曲線の一例を図2.10に示す。この装置は本研究のために開発した装置であり、高温における高精度測定が可能になっている。試料には、予め平面研削を施し、H27~30xW35xL150mm形状にして実験に供した。なお、静弾性率Eは以下の計算式から求められる。

$$E = [L^3 / (4W \cdot H^3)] \times [(P_2 - P_1) / (y_2 - y_1)] \quad (2-7)$$

ここで、Pは荷重、yは変位、Wは試料の幅、Hは試料の厚み、Lはスパンである。

荷重-変位の熱間測定が可能の本開発装置の概要は次のようになっている。総荷重200 tonの高剛性フレームを持つサーボ式試験機にSiC発熱体を内蔵する電気炉をセットし、試料の変位をレーザー光線を利用した非接触の直視法で測定する。レーザー直視法による寸法測定系の測定精度は、室温で±1.0 μmである。また、荷重系は自動制御機構を持つサーボ油圧式である（鷺宮製作所製）。

本装置は、変位速度制御、荷重制御が可能である。荷重測定には4.9kNロードセルを用い

た。荷重系では炉外に鋼を、炉内にSiC治具を採用した。温度の測定及び制御は測定サンプル中央部のサンプル近傍（5mm以内）に熱電対をセットして行われた。電気炉内雰囲気は真空ポンプで脱気後導入される純度99.99%のアルゴンガス雰囲気である。

ここで、レーザー測定器の原理は、次のようになっている。出力1mWのヘリウムネオンレーザー光線を超高速回転ミラーとレンズを用いて等速平行走査ビームに変換させる。この平行ビーム中に測定物体を置き、影になって受光できない時間を計測部内でクロックパルスを数え、寸法に換算する。測定範囲1~55mm、ビームの走査回数は300回/secであり、400~4000回の平均値を表示する。

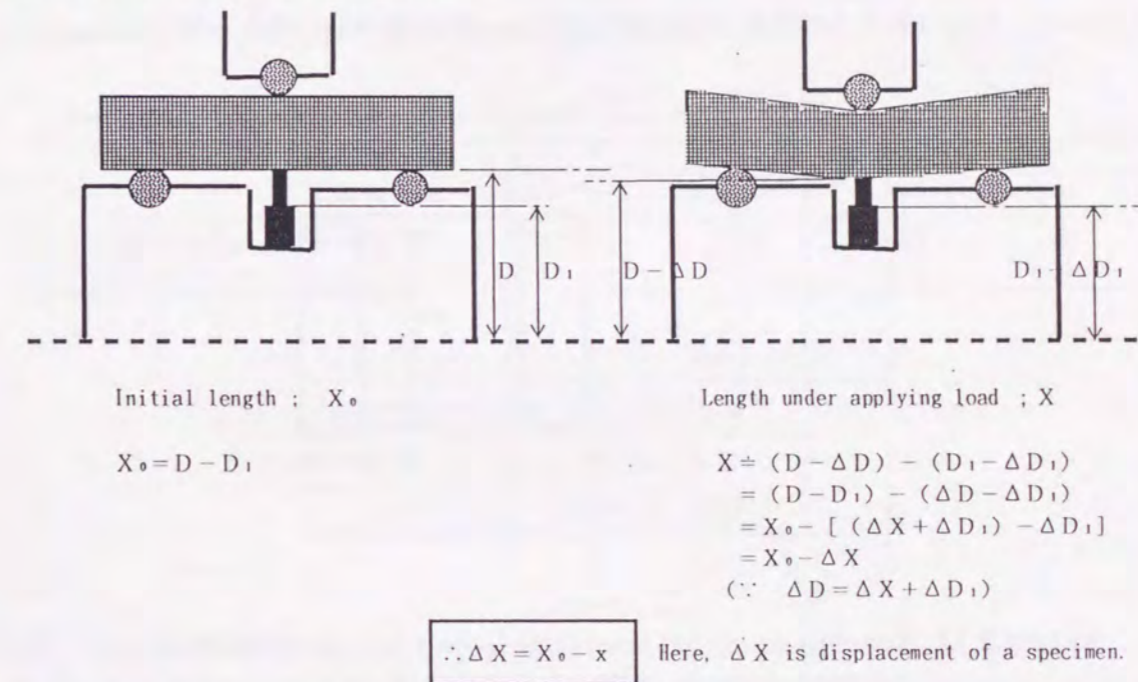


Figure 2.9 Outline of measuring displacement by a laser method, for static elastic modulus.

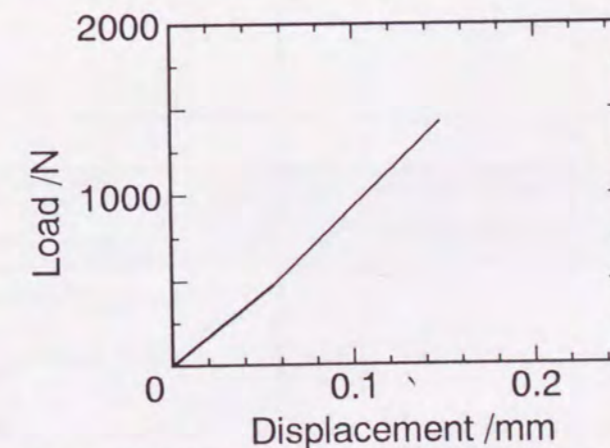


Figure 2.10 Displacement-load curve by three point bending method.

### 3.2.2 熱伝導率と熱間線膨張率の測定

熱伝導率は、図2.11に示した試験片を用いて、熱流法（JIS R 2616-79）によって測定した。熱流法とは、試料の上面より加熱し、試料の上下面の温度差及び下面に取り付けているカロリメーターにより、試料内を通過した熱量を測定することにより熱伝導率を求める方法である。

熱間線膨張率は、図2.12に示した試験片を用いて、光学的直視装置[4]にて測定した。この方法は、試料の背面より照明装置で試料を照明し、受光素子の面に試料のエッジ部を投影し、試料によって光が遮られた暗部と光が直接届く明部の比より変位を測定し、おのおの（左右の）2台のカメラの変位を合わせて演算し、熱膨張率を求める方法である。

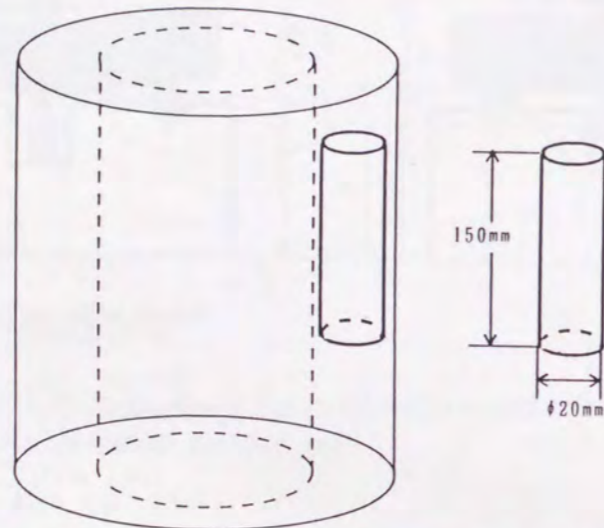


Figure 2.11 Specimens cut off from submerged nozzle samples for measurement of thermal conductivity.

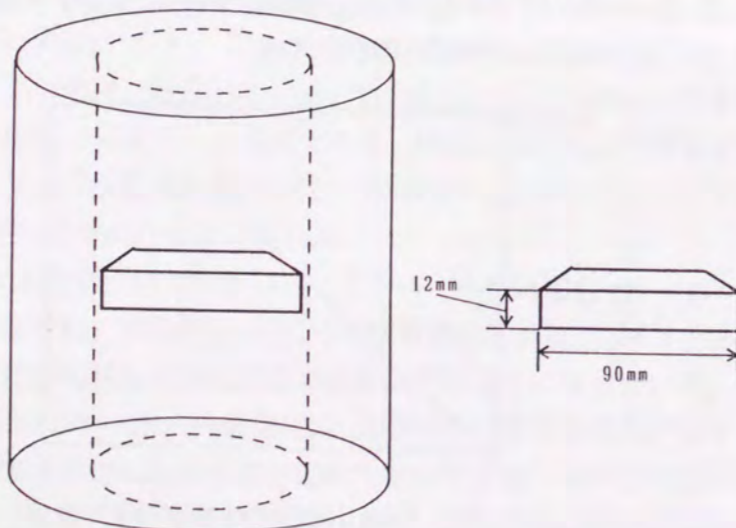


Figure 2.12 Specimens cut off from submerged nozzle samples for measurement of thermal expansion.

## 4. 弾性率測定及び熱応力計算の結果

### 4.1 応力-歪曲線と弾性率

一例として、単純引張試験時の引張応力-歪曲線（図2.6）、圧縮試験時の圧縮応力-歪曲線（図2.7）、ディスク試験時の引張応力-歪曲線（図2.8）、曲げ試験時の応力-歪み曲線（図2.10）を示した。各図から、低歪域では応力-歪曲線に直線性があるので、この直線の傾きから、弾性率の値を算出した（表2.2）。表2.2中には、動弾性率の値と各試験法による強度値も示した。表2.3に、圧縮試験時のポアソン比を示す。これらの弾性率、ポアソン比のデータは、後で行う熱応力計算に用いられた。

Table 2.2 Elastic modulus and strength measured by different method.

	Dynamic method	Tensile test method	Compression test method	Disk test method	Bending test method
Elastic modulus[GPa]	8.33	1.47	3.92	3.92	4.00
Strength[MPa]	—	2.16	24.5	2.94	5.25

Table 2.3 Poisson's ratio under compressive load

Compression [MPa]	Poisson's ratio
4.9	0.1
9.8	0.13

### 4.2 熱応力計算結果

急加熱浸漬実験を想定したときの煉瓦内に発生する熱応力値を求めるために、図2.13に示す浸漬ノズル試料のモデルを作成した。モデルは、実機形状の対称性を利用した2次元軸対称モデルであり、要素数は200である[7]。

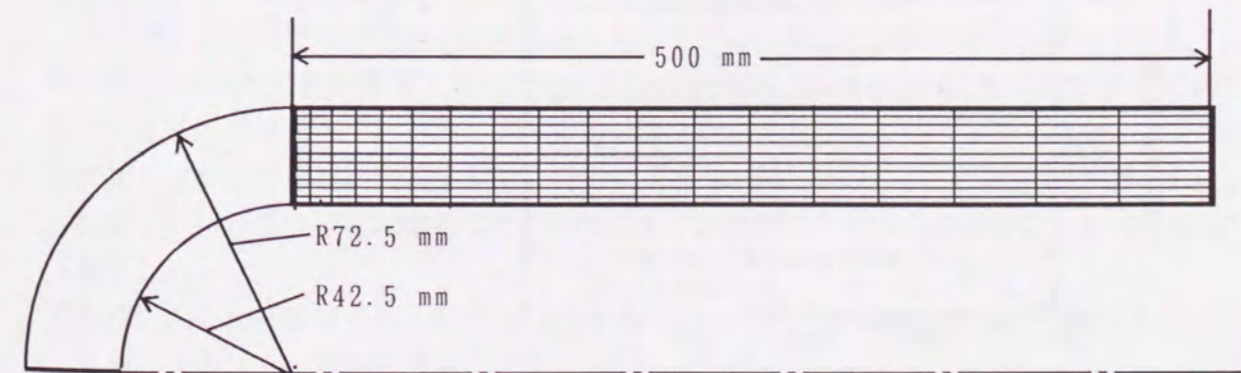


Figure 2.13 Mesh graph for thermal stress calculation of submerged samples.

(1) 温度分布計算と熱伝達率

伝熱計算および熱応力計算に用いたデータを表2.4に示す。表中、ノズル試料の比熱の値は、ZrO<sub>2</sub>とCのそれぞれの比熱と密度及び表1の配合割合を用いて、(2-8)式から求めた推定値であるが、他は実測値である。

$$C_p = \frac{1}{(W_z \rho_c + W_c \rho_z)} \{ \rho_c W_z C_z + \rho_z W_c C_c \} \quad (2-8)$$

ここで、C<sub>p</sub>は比熱の推定値、W<sub>z</sub>, W<sub>c</sub>はそれぞれZrO<sub>2</sub>, Cの配合量(72%, 24%)、ρ<sub>z</sub>, ρ<sub>c</sub>はそれぞれZrO<sub>2</sub>, Cの密度(4.33, 2.0)[8][9]、C<sub>z</sub>, C<sub>c</sub>はそれぞれZrO<sub>2</sub>, Cの比熱(0.67kJ/(kg・K), 1.47kJ/(kg・K))[8][9]である。

また、ノズル試料に次の境界条件を設定した。溶融金属が接触するノズル試料の内壁表面には、図2.14の溶融金属の温度(980℃)とパラメーターとした熱伝達率を設定し、溶融金属が接触しないノズル試料内壁表面とファイバブランケットを巻いていないノズル試料外壁表面には、大気雰囲気中の20℃の温度と11.6W/(m<sup>2</sup>・K)の熱伝達率を設定した。なお、ファイバブランケットを巻いた部分は、断熱状態(境界条件の設定はなし)とした。

図2.15は、表2.4の値を使って、図2.14の実測温度分布を再現するようにパラメーターにした熱伝達率値を種々変えて行った伝熱計算の結果である。溶融金属と接触する部分の熱伝達率の値を1163W/(m<sup>2</sup>・K)とする事により、図2.14と図2.15の対応は良好になり、特に、0~60secの範囲は、良く一致した。

Table 2.4 Data applied to calculation of heat transfer and therm stress

Bulk density	3.40
Thermal Conductivity [W/(m・K)]	18.5 at 300℃ 18.1 at 700℃
Thermal expansion ratio [%]	0.05 at 300℃
Poisson's ratio	0.22 at 700℃
Specific heat [KJ/(Kg・K)]	1.00
Elastic modulus [GPa]	8.33 or 3.92 or 1.47

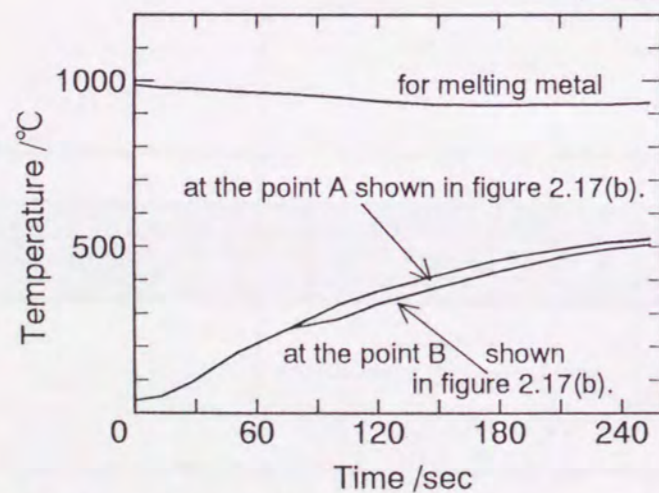


Figure 2.14 Measured temperature, when a submerged nozzle was heated in melting metal (aluminum).

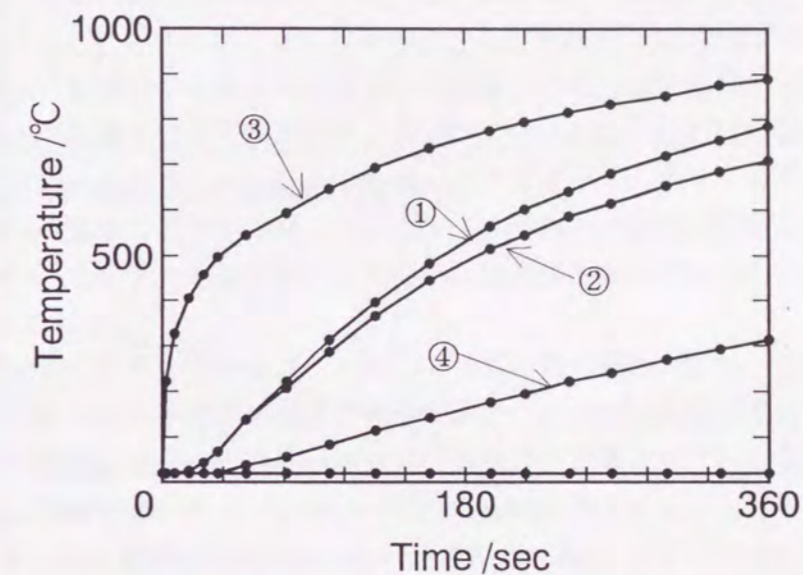
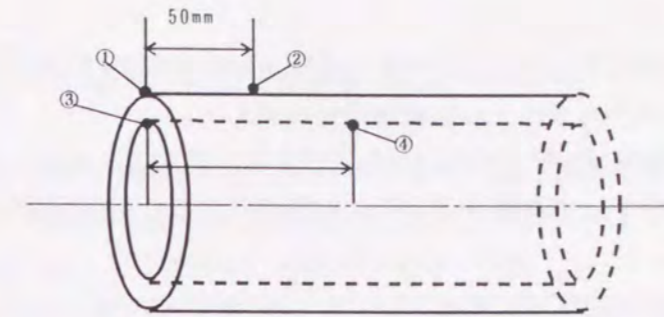


Figure 2.15 Temperatures calculated by FEM using data shown in table 2.4, for points ①, ②, ③ and ④.

(2) 熱応力計算値

各時刻で最も大きな引張応力値を示した部位は、ノズルの最下端(図2.15の①の位置)であり、また、その方向はノズルの円周方向であった。

そこで、その大きな応力値を時間経過に対してプロットした結果が図2.16である。ここで、実線は700℃の熱衝撃をノズルに与えたときの結果、破線は1000℃の熱衝撃をノズルに与えたときの結果である。また、単純引張試験法から得られた材料の引張強度値とディスクテスト法から得られた引張強度値も図中に示した。図2.16から、以下の結果が得られた。

- 1) 計算に用いた弾性率値に関係なく、いずれも、加熱開始から30~60秒後に大きな応力値を示した。
- 2) 計算に用いた弾性率値が1.47GPaのときに得られた発生応力値は、2種の引張強度値よりもかなり小さく、亀裂の発生は推定できなかった。
- 3) 計算に用いた弾性率値が3.92GPaのときに得られた発生応力値は、700℃の熱衝撃を受けたときには、2種の引張強度値よりも低く、亀裂発生は推定できなかった。しかし、10

00°Cの熱衝撃を受けたときには、約20秒後に単純引張試験による引張強度値を越え、約40秒後にディスクテストによる引張強度値を越えた。

4)計算に用いた弾性率値が8.33GPaのときに得られた発生応力値は、700°C及び1000°Cの熱衝撃の何れの場合も、熱衝撃を受けてから20秒以内に2種の引張強度を越えた。

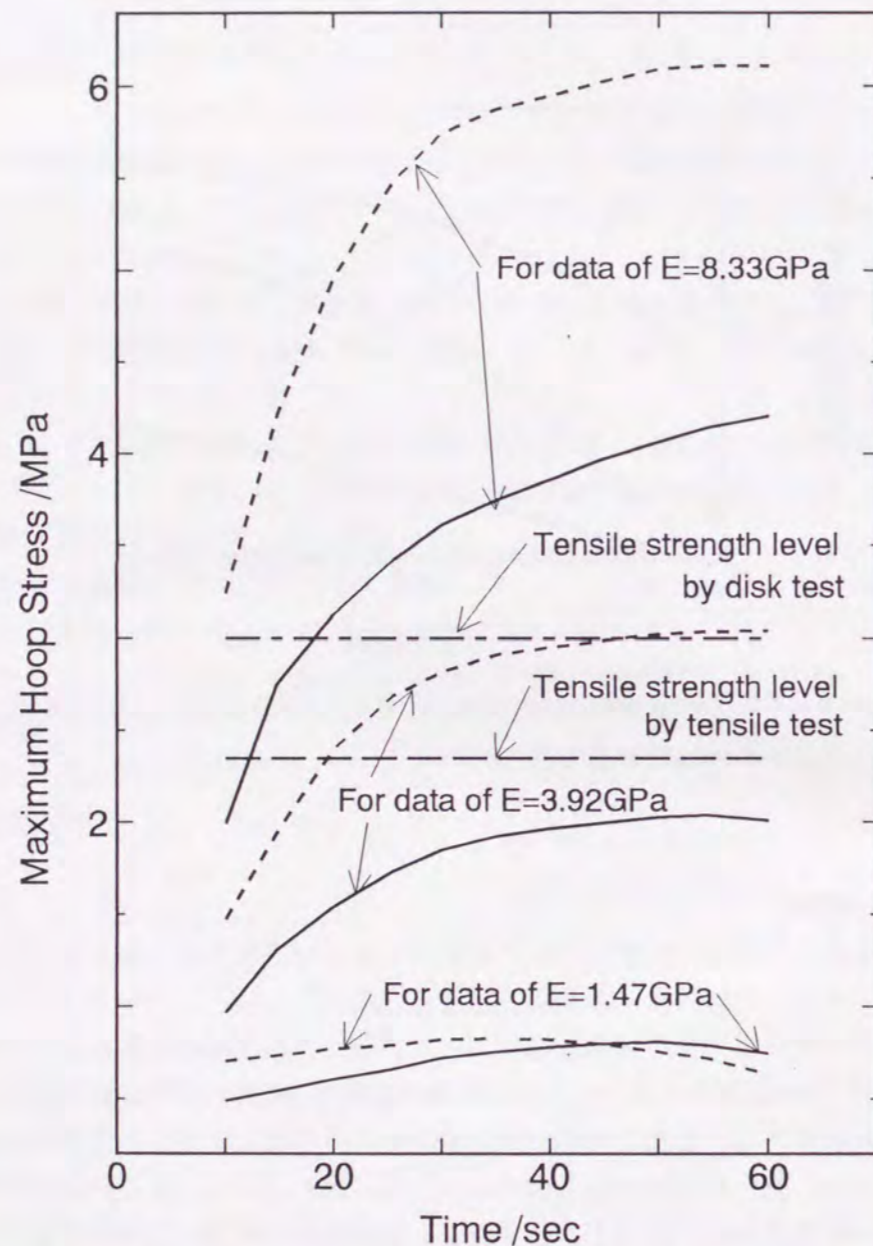


Figure 2.16 Thermal stress calculated for different elastic modulus data, when inner surface of test samples had thermal shock at 700°C (solid line) or at 1000°C (dashed line).

## 5. 高温における亀裂発生 の直接測定

前項で得られた種々の発生熱応力値の是非を検討するため、実機に近い大きな熱衝撃を与えることができる熔融金属を使った急加熱浸漬実験とAE波の測定を行った[5],[6]。

AE法とは、図2.17(a)に示すように、材料内で生じる亀裂、あるいは、変形、破壊に伴って解放される弾性エネルギーの一部である弾性波(超音波)を観測する手段である[10]。弾性波には、発生源におけるエネルギー解放量、解放時間、速度、割れモードなどの情報が含まれていると言われる[10]。通常、弾性波として数kHz~1MHz程度の超音波が材料の変形、破壊に伴って材料内から発生するので、この種の波を圧電共振型センサーでキャッチ及び電気信号への変換を行って測定する。測定には、AE波を事象毎に調べるイベント法と、電気パルスが一定のスレッシュホールドを越えるAE波を調べるリングダウン法とがある。AE波の発生位置の評定や振幅、エネルギー分布などの定量的問題を扱うときにはイベント法で行い、AE波の個数を調べる定性的問題ではリングダウン法で行うのが適切と言われている[11]。

以上の特性を持つAE法は、金属、セラミックスなどの材料の変形、破壊の研究手段、原子炉、圧力容器などの構造物の破壊の予知、防止のための非破壊検査の手法として用いられている[10][11]。近年、AE法を耐火物にも適用する研究が行われるようになった[12]~[15]。白岩らは、珪石れんがを加熱冷却したときに発生するAE波を測定し、亀裂との対応性を実験室及び熱風炉除冷中において検討した[12]。一方、熊谷らは、マグネシア質耐火物、マグネシア・ドロマイト耐火物、アルミナ質耐火物にAE法を適用し、材質によってまたは加熱速度、試験片形状、拘束力等の条件によって、耐火物が示すAE特性が異なることを報告し[13][14]、AE法によって得られた結果と有限要素法による熱応力計算の結果との対比を行っている[15]。

### 5.1 AE波測定方法

本実験は、亀裂発生に対応すると考えられるAE波が観測される時刻、及びそのときのノズル試料の温度を計測する為の実験である。実際には、AE波測定は次のようにして行った(図2.17(b))。

セラミックファイバーブランケットをノズル試料の外周および下端面に設置し、それぞれの部位を断熱状態にした。その後、浸漬ノズル試料を室温から700°Cまたは1000°Cの熔融金属中に100mm浸けて急加熱を行い、AE波の発生状況を熔融金属の影響を受けないノズル試料の上部に取り付けたAEセンサーで調べた。総合利得96dB、スレッシュホールド2V、周波数帯域100~500kHzにて、リングダウン計数法でAE波測定を行った。この方法によると、亀裂発生などの規模の大きい現象が耐火物内に起こったときに瞬時に増加するAE波を観測することができる。したがって、得られたAE特性からAE波の個数の増加傾向を調べることにより耐火物内の現象を推定できる。温度測定を試料の外表面下端の位置(図2.17

(b)中のA点)と下端50mmの位置(図2.17(b)中のB点)で、CA熱電対を使って行った。

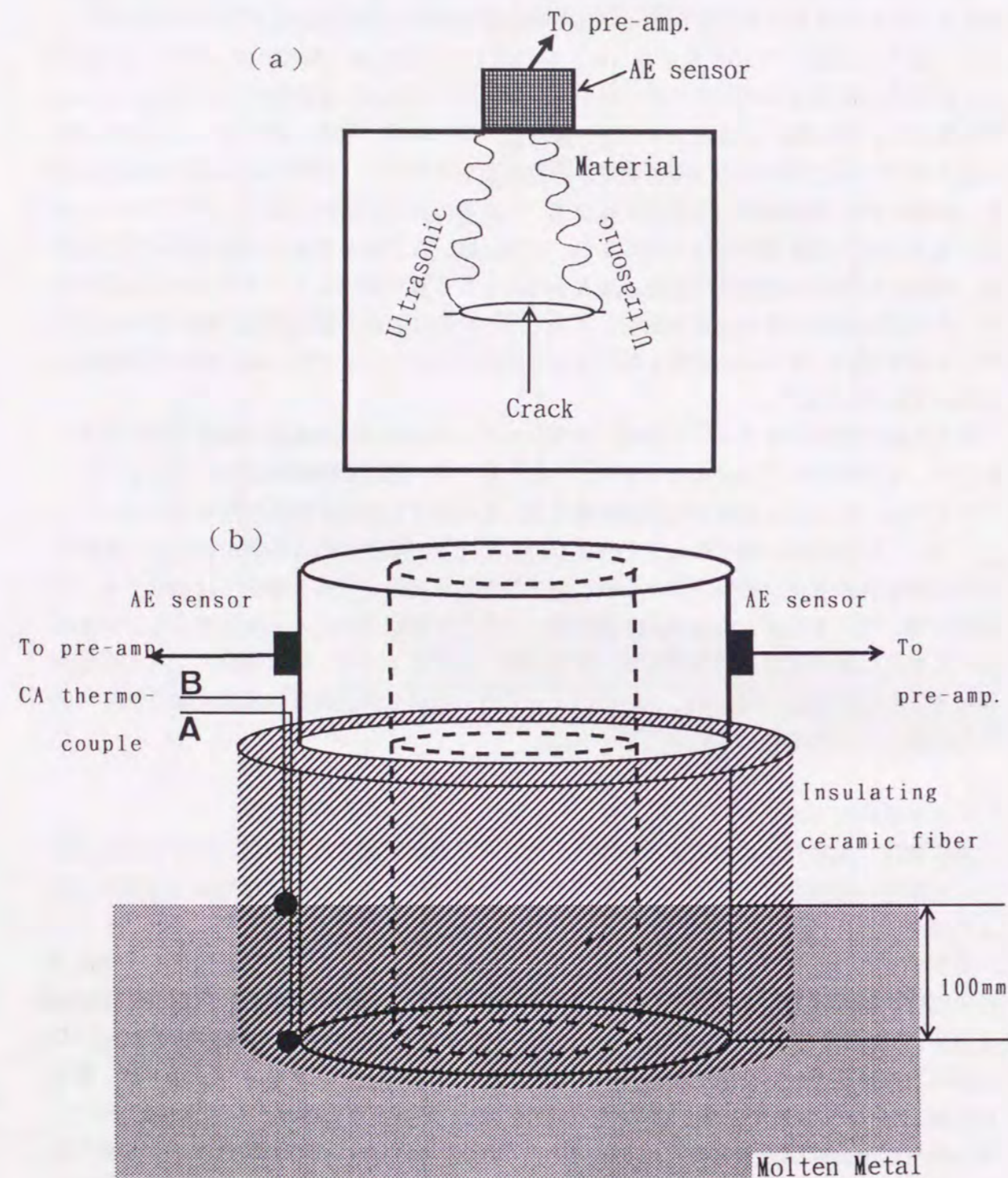


Figure 2.17 Acoustic emission (AE) radiated in materials (a) and apparatus for AE method (b).

## 5.2 予備実験

AE波には、突発型AE波と連続型AE波とがある。それぞれのAE波が煉瓦中のどのような現象に対応しているのかを調べた。

本来なら、浸漬ノズル煉瓦を用いて、それらの違いを調べるのが妥当であるが、浸漬ノズル煉瓦は急加熱を行っても容易には割れないため、詳細な検討が難しい。そこで、別の煉瓦でAE波の型を検討した。

供試試料の配合を表2.5に、実験方法の概略図を図2.18に示す。煉瓦の片面を制御して加熱できるようにしている。

Table 2.5 Chemical composition and properties of dolomite bricks.

CaO [wt%]	35.5
MgO [wt%]	56.0
Density [Kg/m <sup>3</sup> ]	3140
Thermal expansion ratio [%]	0.2 at 200°C 1.3 at 1400°C
Dynamic Elastic modulus [GPa]	127.4 at 20°C
Thermal conductivity [W/(m·hr·K)]	11.6 at 100°C 5.8 at 1000°C
Specific heat [KJ/(Kg·K)]	0.84
Poisson's ratio	0.25

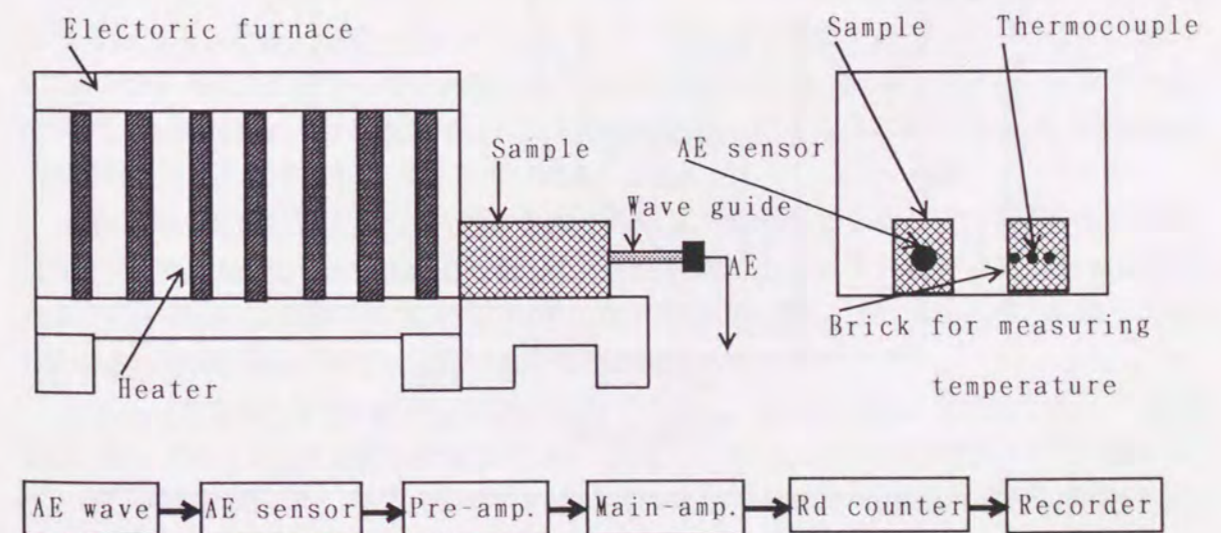


Figure 2.18 Outline of experimental apparatus and block diagram.

図2.19に、試料の典型的なAE特性を示す。図2.19は、試料のHot Face 付近を平均10°C/minで昇温したときのAE特性である。この図には、突発型AEと連続型AEとが繰り返し出現し、突発型AEと連続型AEとの間にAE休止期が存在している。ここで、突発型AEは、それが出現したとき、瞬時に急増するAE波を単発的に出すという特徴を持ち、一方、連続型AEは、それが出現したとき、比較的少ない単位のAE波を連続的に出すという特徴を持っている。

これらのAE波を観測した後に、AE波が出現ないように試料を室温まで徐冷した。その後、試料をHot Face に垂直な面で切断したところ、図2.19の場合で、内部にHot Face から約60mmと約115mmの位置にHot Face に平行な亀裂面が存在した(図2.20)。

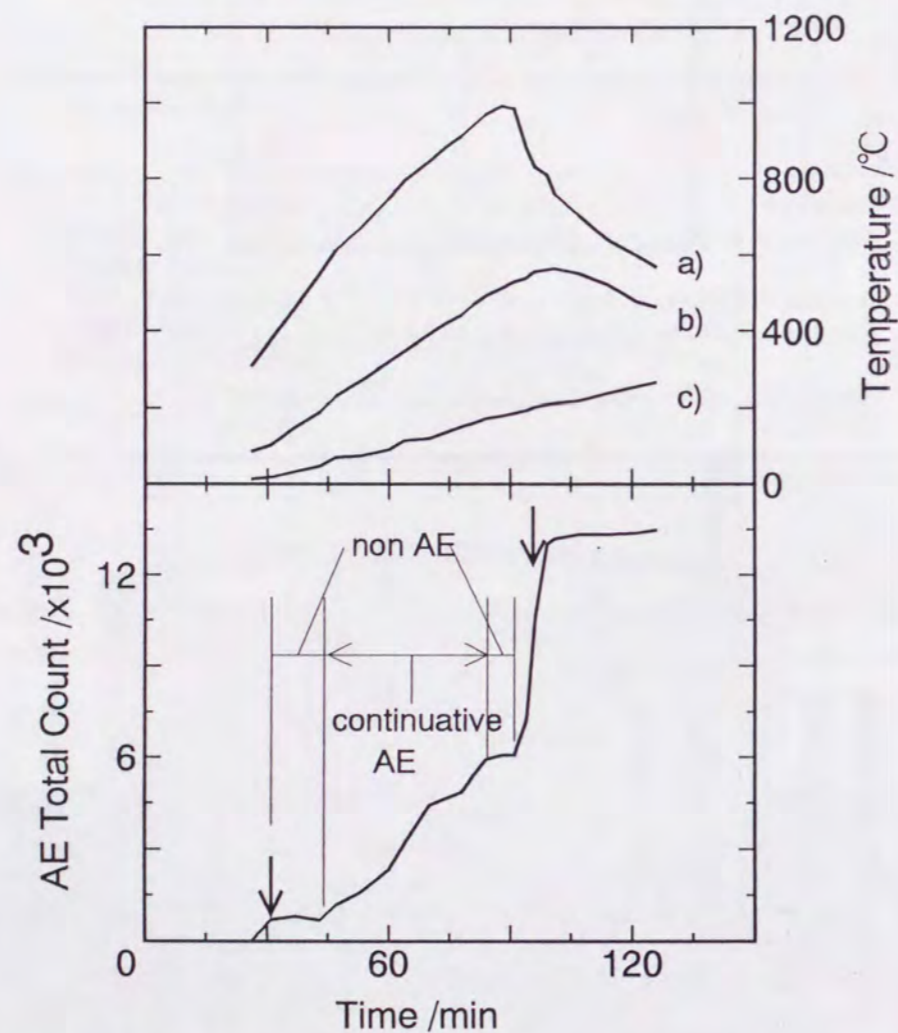


Figure 2.19 AE total count and temperature versus time. ( a); temperature of atmosphere near hot face, b); temperature of brick at 60mm from hot face, c); temperature at cold face. Arrow denotes single AE wave.)

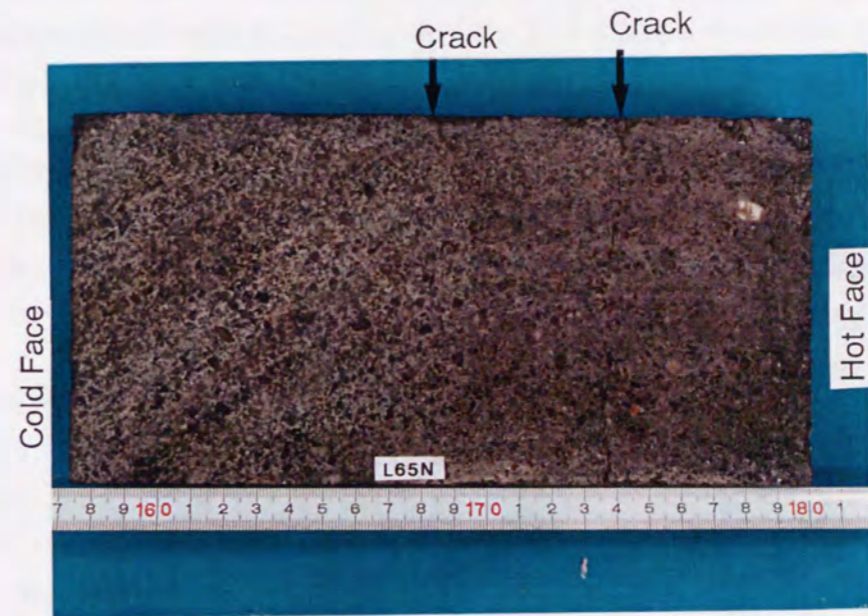


Figure 2.20 Cross section of samples after test shown in figure 2.19.

つぎに、上記で示したAE特性が試料内のどのような現象に対応するかを調べた。突発型AEが出現した後、再度AE波が出ないように試料を室温まで徐冷した。ここで、試料のHot Face を370°Cまで平均昇温速度14°C/minで昇温した後、5~0.2°C/minで室温まで徐冷した。AE測定後、試料を切断面に垂直な面で切断したところ、Hot Face から約45mmの位置にHot Face に平行な小さな亀裂が認められた。

同様に、連続型AEが出現した後、試料を室温まで徐冷した。ここで、試料のHot Face を590°Cまで平均6°C/minで昇温した後、AE波が出ないように平均6.5~0.2°C/minで徐冷した。Hot Face に垂直な面で試料を切断したときの切断面に、Hot Face から約30mmと約60mmの間に脆化層が認められたが、亀裂は認められなかった。

さらに、突発型AEと連続型AEとが出現した後、試料を室温まで徐冷した。ここで、試料のHot Face を540°Cまで平均13°C/minで昇温し、その後AE波が出ないように38~0.2°C/minで室温まで徐冷した。Hot Face から約50mmの位置にHot Face に平行な亀裂が生じていた。

以上より、亀裂の発生時に突発型AEが、亀裂の進展時及び脆化層の形成に連続型AEがより深く関連していることが推定できた。

### 5.3 AE波測定と温度測定の結果

図2.21に、1000°Cの溶融金属中に浸漬ノズル試料を急加熱したときのAE波の出現個数を測定時間(sec)に対して示した。急加熱開始40sec後に最初の急増する突発型AE波を観測した。ノズルを5分間溶融金属に浸けた後、すみやかにそこから取り出して、自然放冷させたとき、AE波は検出されなかった。一方、700°Cの溶融金属への急加熱実験ではAE波は全く観測できなかった。このことから、700°Cの溶融金属中にノズル試料を急加熱しても、ノズル試料内には、亀裂に結びつくような現象は起こらなかったと言える。一方、1000°Cの急加熱では、浸漬40秒後にノズル試料内に変形、亀裂発生等の何らかの現象が生じたが、すぐに、それは安定した状態になった。したがって、図2.14に示した、1000°Cの溶融金属中に浸漬ノズルを急加熱したときの40秒後の温度測定結果は、亀裂発生時の温度分布を与えることになる。

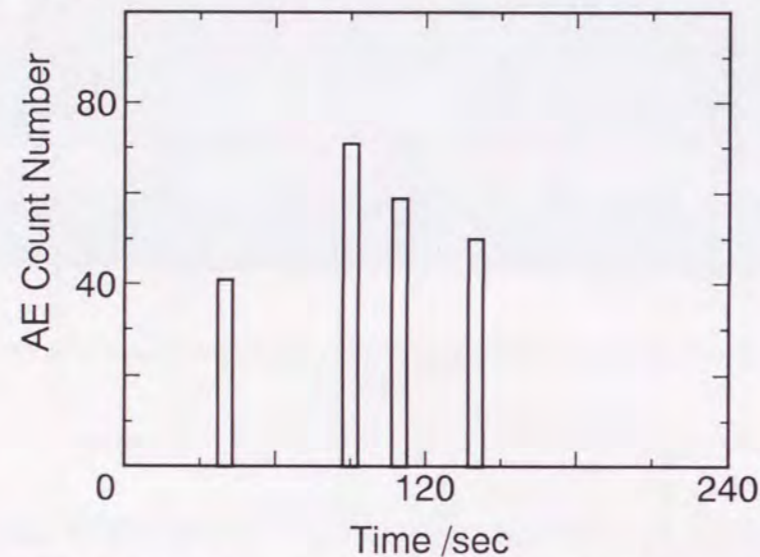


Figure 2.21 AE count number for nozzles submerged in molten metal at 1000°C.

## 6. 考察

本研究は、浸漬ノズルの稼働初期に、ノズル先端から軸方向に入る亀裂現象について検討するために、熱応力計算に必要な基礎データの実測とAE測定とを行ったものである。特に、基礎データのうち、弾性率の値は、測定法による差が大きいので詳細な検討を加えた。

熱応力によって軸方向に入る亀裂は、周方向の引張応力に起因すると考えられるので、基礎データの実測は、方向性に注意して、浸漬ノズル試料から試験片を採取して行った。

また、AE波測定の際、吐出孔を取り除いた浸漬ノズル試料で実験を行ったのは、吐出孔の影響を除いて実験をクリアーにするためであり、本研究では、ノズル試料の先端の外

表面に生じる周方向の引張応力に着目しているからである。また、急加熱実験に溶融金属を利用したのは、任意温度が設定でき、しかも輻射急熱に比べて1桁以上高い熱伝達率の値を得ることができるので、それだけ条件のきびしい急加熱実験ができ、さらに比較的簡単に実験が行えるからである。

熱応力によって、耐火物内に発生する亀裂は、引張応力によると考えられるが、表2.2に示したように、単純引張試験から測定した引張強度とディスク試験から測定した引張強度とは異なった値になった。単純引張試験では、作用する引張荷重値の倍近い引張応力が切り欠き部分に集中し、これによって試料が破断している可能性が高い。一方、ディスク試験では、引張応力は中央部で最大で、周辺部に向かって漸的に小さくなり、応力の集中が見られない。すなわち、ディスク試験による方法は、本実験で使用した形状での単純引張試験に比べて、引張強度値として妥当な値を与えると考えられる。

AE波測定結果(図2.21)と熱応力計算結果(図2.16)とを比較してみる。AE波測定で、700°Cの溶融金属中への急加熱実験では、AE波は観測できなかったが、1000°Cの場合、約40sec後にAE波がわずかながら観測できた。したがって、1000°Cの溶融金属中への急加熱実験により、浸漬ノズル試料にわずかながら亀裂を発生させ得たと推定できる。

700°Cの熱衝撃では亀裂発生がなく、1000°Cの熱衝撃で約40秒後に亀裂発生を起こさせる組み合わせは、図2.16から、弾性率値に3.92GPaを使用し、引張強度値にディスク試験法による引張強度値(約2.94MPa)を適用した場合になる。

それ以外の組み合わせで、 $E=3.92\text{GPa}$ に対して、単純引張試験の引張強度値(2.16MPa)を採用すると、AE波は20秒後程度に観測されてよいが、実際の40秒後とは合わない。すなわち、単純引張試験による強度値の妥当性に疑問が残る。一方、 $E=8.33\text{GPa}$ のときの熱応力計算値は非常に高いので、700°Cの溶融金属中への急加熱実験でもAE波が観測されてもよいはずだが、実際にはそうになっていない。 $E=1.03\text{GPa}$ のときは、逆に熱応力計算値は小さく、1000°Cの溶融金属中への急加熱実験で、AE波は観測されないはずであり、実験に合わない。

以上より、弾性率の値としては、圧縮試験またはディスク試験または曲げ試験から求められる値を計算に用いるのが妥当であり、また、引張強度値にはディスク試験から求められる値が妥当であることが判った。特に、動弾性率を採用すると、計算値が非常に大きくなり、現実に合わない結果をもたらすことが判った。

なお、図2.15で、40秒後に亀裂が発生すると考えられる部位(図2.15の①)の温度は約150°C、図2.15の③の位置でも600°C以下であった。これらは比較的低温であるので、本研究で得られた室温の静弾性率を用いても、熱応力計算結果に大きな違いはもたらさなかったと考えられる。しかし、浸漬ノズル煉瓦を実機で使用する場合には、1000°C程度に予熱した後、1600°C程度の溶鋼を急激に受けるので、ノズル煉瓦の温度は数十秒も経てば、かなり高くなると考えられる。そこで、次に必要になるのが、高温での静弾性率データである。そのために、本研究で開発したレーザー光線利用の荷重-変位測定装置が威力を発揮

することになる。

## 7. まとめ

浸漬ノズルの軸方向に発生する亀裂について検討するために、基礎データの測定、特に弾性率の種々の条件下での測定とそれらのデータを用いた熱応力計算およびAE波測定を行った。その結果、つぎのことが判明した。

- (1)  $ZrO_2$ -C質の浸漬ノズルの引張強度値として、単純引張試験による値よりもディスク試験による値の方が妥当であった。
- (2) 熔融金属を利用した急加熱実験は、実験の簡便さと、任意の温度を得られることにより、良好な実験方法であり、AE波測定と組み合わせることにより、割れにくい材料の評価試験法になり得ると考えられる。
- (3) 熱応力値を算定するための弾性率の値として、動弾性率の値よりも圧縮試験やディスク試験、曲げ試験から求められる静弾性率の値を採用することにより、実験結果を説明できる計算結果を与えることがわかった。

## 文 献

- [1]西田俊彦、安田栄一編著：「セラミックスの力学的特性評価」日刊工業新聞社 1986年初版1刷、
- [2]三村歳貞：品川技報、26、47- (1982)
- [3]三好俊三：品川技報、26、29- (1982)  
淡路英夫、佐藤千之助、炭素、96、2-(1979)
- [4]三村歳貞：セラミックス、25、393- (1985)
- [5]京田洋、西尾英昭、内田茂樹：耐火物、7、377- (1985)
- [6]西尾英昭、三好俊三、内田茂樹：品川技報、30、23- (1986)
- [7]MARC K3<sup>ハ</sup>-<sup>シ</sup>ョソ
- [8]「セラミックス工学特性データ集」(株)坂越研究所 1969年11月20日発行
- [9]浜野健也：「ファインセラミックスハンドブック」(株)朝倉書店 1984年2月10日発行
- [10]大平貴規、岸輝雄：鉄と鋼、第70年(1984)第16号 pp. 2188-2195
- [11]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)
- [12]白岩俊男、阪本喜保、山口久雄、鈴木隆夫、藤沢和夫、荒堀忠久：鉄と鋼、Vol. 65, No. 11, '79, S607, p. 93
- [13]熊谷正人、内村良治、川上辰男：窯業協会誌、87 [5] 259-267(1979)
- [14]熊谷正人、内村良治、川上辰男：窯業協会誌、87 [6] 307-317(1979)
- [15]熊谷正人、内村良治、川上辰男：窯業協会誌、87 [7] 356-364(1979)



### 第3節

#### 亀裂進展抵抗性と破壊エネルギーの測定

##### 1. 緒言

前節で、我々は浸漬ノズルの稼働初期を想定して、AE波測定による急加熱実験の結果と、弾性率等の測定値から求められた熱応力計算の結果とから、動弾性率の値よりも静弾性率の値の方が、浸漬ノズルの亀裂発生との対応性が高いことを示した[1]-[3]。しかし、実際の浸漬ノズルには気孔が多く、microcrackのような内在亀裂も多く存在し、亀裂の成長(進展)という点から浸漬ノズルの破壊抵抗性を捉えることも重要である。また、前節では、主に室温で得られたデータを用いたが、実機のノズル煉瓦は高温になることを考慮し、熱間での特性データの把握が重要になる。

そこで、本節では、熱間における亀裂進展抵抗性を評価できる材料評価パラメータの選定を目的とした。そのために、高温において、有効破壊エネルギーと静弾性率値、及びディスク試験法による引張強度を測定した。それらのデータを使って、熱間での各種材料評価パラメータを算出し、その妥当性を検討した。

##### 2. 亀裂進展抵抗性に関する材料評価パラメータ

材料中に生じた亀裂の進展抵抗性を評価するパラメータは各種提案されているが[4]、代表的な2種の評価パラメータについて、適用の妥当性について検討を行った。

$$R_{st} = [(\gamma_{eff} \cdot (1 - \nu^2) / (E \cdot \alpha^2))]^{1/2} \quad (2-9)$$

$$R^* = E \cdot \gamma_{eff} / (S^2 \cdot (1 - \nu)) \quad (2-10)$$

ここで、 $\nu$ : ポアソン比、 $\alpha$ : 線熱膨張係数、 $E$ : 弾性率、 $\gamma_{eff}$ : 有効破壊エネルギー、 $S$ : 強度である。

$R_{st}$ はクラック安定係数と呼ばれ、比較的長いクラックの進展抵抗性を評価できるパラメータであり、 $R^*$ は熱衝撃損傷抵抗係数と呼ばれ、短いクラック(グリフィスのクラック)の進展抵抗性を評価できるパラメータである。従来、これらのパラメータを求めるために使用されてきたデータは、ほとんどが室温で得られたデータであり、また、弾性率の値も動弾性率を適用するケースが多かった。そのために、それぞれは適切な評価パラメータになっていなかった。

(2-9)、(2-10)式で、新たに有効破壊エネルギーの測定が必要になった。有効破壊エネルギーは試験片を準静的に破断させるのに必要な仕事量(W)を破断面の投影面積の2倍で割った値として定義されている。図2-22(a)に示したように、一般に、試料の分断に、外部から

試料に加えられる仕事量 $\Omega$ が、正味、破断面の生成に使用される場合(安定破壊)と、破断面の生成以外にも消費される場合(不安定破壊)とがある。 $\Omega$ を求めるには、安定破壊が必要になる。そこで、考案されているのが、CN(Chevron Notch)試験片(図2.22(b))を用いて、準静的に試料を分断できる試験法である[4]。

本研究では、この試験片を用いた熱間測定可能な装置及び熱間測定手法を開発した。図2.23はその概略図である。この装置及び測定手法の特徴は、試料近くの荷重点変位をレーザー光線を用いて高精度に測定していることである。

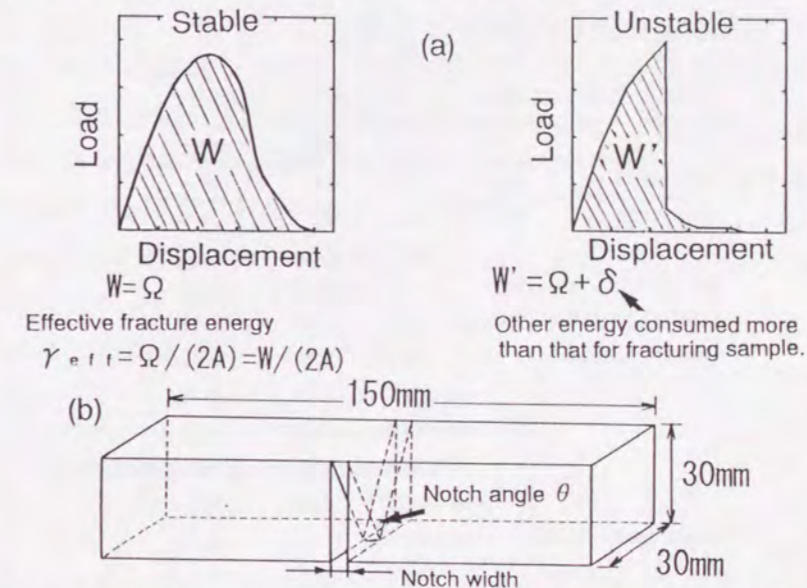


Figure 2.22 Stable and unstable fracture behavior (a) and CN (Chevron Notch) specimen (b).

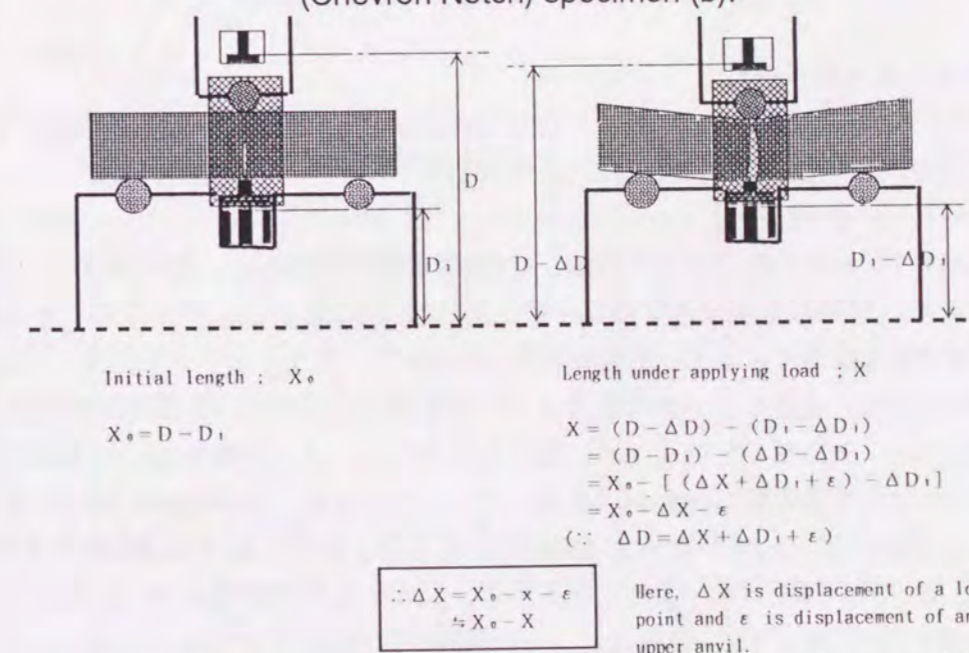


Figure 2.23 Outline of measuring displacement by a laser method, for effective fracture energy.

### 3. 実験

#### 2.1 試料

表2.6に示すSample AとSample Bの2種類のアルミナーグラファイト系の材料を使用した。ここで、実炉の実績で、Sample Aが比較的耐熱衝撃性の高い材料、Sample Bが比較的耐熱衝撃性の低い材料であることがわかっている。表2.6には、各々の特性値も併せて示した。表中、比熱の値は化学成分比から見積もった推定値であり、ポアソン比は室温で試料に歪ゲージを貼り付けて圧縮試験によって得た値である。

Table 2.6 Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C nozzle.

		Sample A	Sample B
Chemical composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	50	80
	C [wt%]	30	20
	Fused SiO <sub>2</sub> [wt%]	20	
Bulk specific gravity		2.35	2.67
Modulus of dynamic elasticity [GPa]		10.98	17.93
Thermal expansion [%]	at 500°C	0.15	0.15
	at 1000°C	0.30	0.40
	at 1200°C	0.43	0.50
	at 1400°C	0.50	0.73
	at 1500°C	0.59	0.91
Thermal conductivity [W/(m·K)]	at 300°C	17.4	16.3
	at 700°C	14.0	12.8
Specific heat [KJ/(kg·K)]		1.00	1.00
Poisson's ratio		0.1	0.1

#### 2.2 有効破壊エネルギー測定

有効破壊エネルギーの測定は、Work of Fracture法[4]によった。上スパン40mm、下スパン120mmの4点曲げ方式で、(2-11)式に従い有効破壊エネルギー $\gamma_{eff}$ を求めた。

$$\gamma_{eff} = \Omega / (2 \cdot A) = W / (2 \cdot A) \quad (2-11)$$

ここで、Wは図2.22(a)から得られる仕事量、Aは投影破断面積である。試料形状は、H35xW35xL150mmであり、試料に平面研削を施した後、図2.22(b)に示すシェブロンノッチを導入した。試験機の剛性は高く、また、治具にはSiCのファインセラミックスを使用した。

本実験に先立って、適切なノッチ角度とノッチ幅を設定するための予備実験を室温で行った。図2.22のノッチ角度 $\theta$ を60°、90°、120°の3水準と、ノッチ幅を1mm、0.5mmの2水準とを組み合わせた予備実験をSample Aを用いて行った。また、Crosshead Speedを0.005mm/minにし、荷重-変位曲線が滑らかな曲線を描くこと、即ち、安定破壊が得られていることに注意した。図2.24に荷重-変位曲線を示す。いずれも安定破壊が得られた。

$\gamma_{eff}$ の値を表2.7に示す。 $\gamma_{eff}$ の値は、ノッチ角度には依存していない。しかし、ノッチ幅が1mmの場合の $\gamma_{eff}$ の値は、ノッチ幅が0.5mmの場合よりも1.5~2倍大きくなり、ノッチ

幅の影響を受けることがわかる。図2.24からわかるように、ノッチ幅が1mmの場合と0.5mmの場合のいずれも最大荷重は各ノッチ角度でほぼ同じであった。しかし、変位は、ノッチ幅が1mmの場合の方が大きくなっていた。この変位の違いが、 $\gamma_{eff}$ の値の違いになったと考えられる。これは、ノッチ幅が小さいほど応力集中しやすいので、小さな変位量でも負荷荷重が大きくなってしまふ為と考えられる。そこで、実際のノズル煉瓦に相応した応力集中を実現することが必要になる。

ノズル煉瓦に生じる亀裂は、一般に、図2.25に示すように、粒と粒の間を通過して進展して行く。すなわち、カーボンボンドを切りながら進んで行く。このような亀裂進展挙動を示す同様の煉瓦の有効破壊エネルギーの測定条件について、別途検討した結果[5]、最大粒径程度のノッチ幅の適用が妥当であることが考察された。本研究に使用したノズル煉瓦の最大粒径は0.3mm程度であるので、ノッチ幅0.5mmの測定結果がより適切な結果を与えると考えられる。そこで、以下の有効破壊エネルギーの測定では、ノッチ幅を0.5mmにした。

Table 2.7  $\gamma_{eff}$  under the condition of various notch angle and various notch widths.

notch width : t /mm	notch angle : $\theta^\circ$		
	120°	90°	60°
1.0	6.0	5.9	6.5
0.5	3.5	3.8	4.0

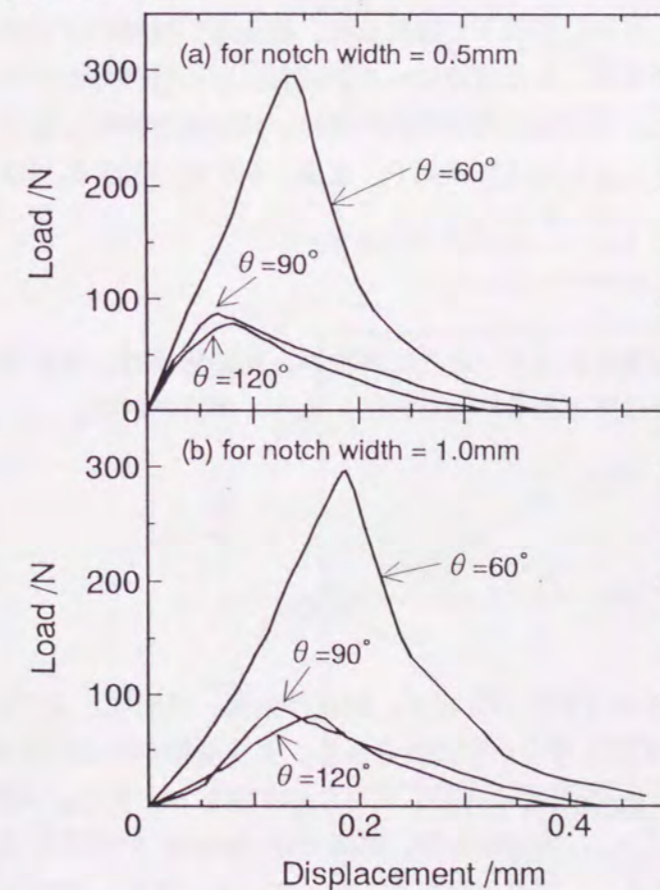


Figure 2.24 Displacement-load curve for chevron notch samples with various notch angles.

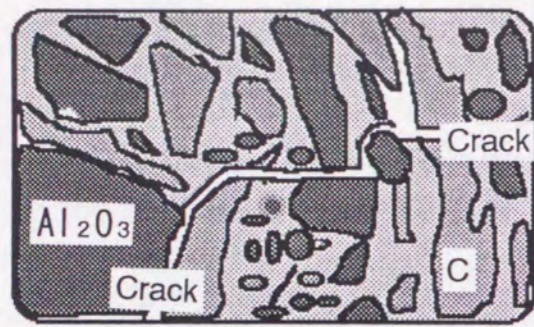


Figure 2.25 Crack propagation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C nozzle bricks.

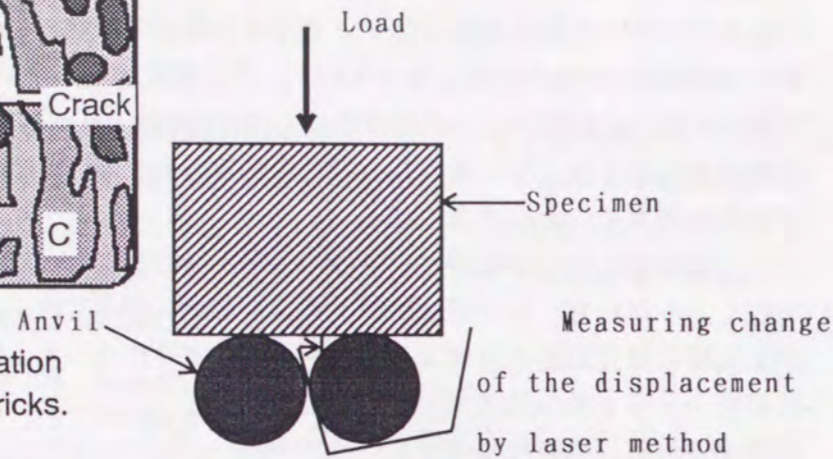


Figure 2.26 Measurement of distortion of a specimen pushed in contact parts with supporting rods.

また、ノッチ角度は $90^\circ$ 、 $120^\circ$ では荷重が小さく、特に $120^\circ$ のように”皮一枚残す[6]”のような角度では誤差を含みやすいので、 $\theta=60^\circ$ を以下で採用した。補正は、試料の下部治具について、予めその荷重-変位曲線を求め、また支持ロールが試料にどの程度埋没するかを図2.26のようにして調べた。しかし、本研究の荷重範囲内では、ほとんど無視し得るものであった。なお、熱間での測定はアルゴンガス雰囲気中で、室温、 $800^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$ の各温度、 $N=2\sim 3$ で行った。

### 2.3 その他の特性値の測定

(2-9)式、(2-10)式の導出には、有効破壊エネルギー以外に弾性率、熱膨張係数、強度等の測定が必要であるが、これらの特性値は第2節で示した方法によって測定された。

## 4. 結果

### 4.1 有効破壊エネルギーの測定結果

Sample A と Sample B の変位-荷重曲線を図2.27に示す。図には室温、 $1200^\circ\text{C}$ 、及び $1500^\circ\text{C}$ の熱間での測定結果を示した。いずれも滑らかな曲線を示し、安定破壊が得られたと考えられる。これらの測定結果から、 $\gamma_{\text{eff}}$ を温度に対して求めたのが図2.28である。室温では、Sample A と Sample B はほぼ同じ $\gamma_{\text{eff}}$ 値であるが、熱間では Sample A の方が Sample B よりも高かった。しかも、両方とも、室温よりも高くなっている。また、 $1200^\circ\text{C}$ 付近で両試料とも極大値を持ち、特に、Sample A では顕著であった。

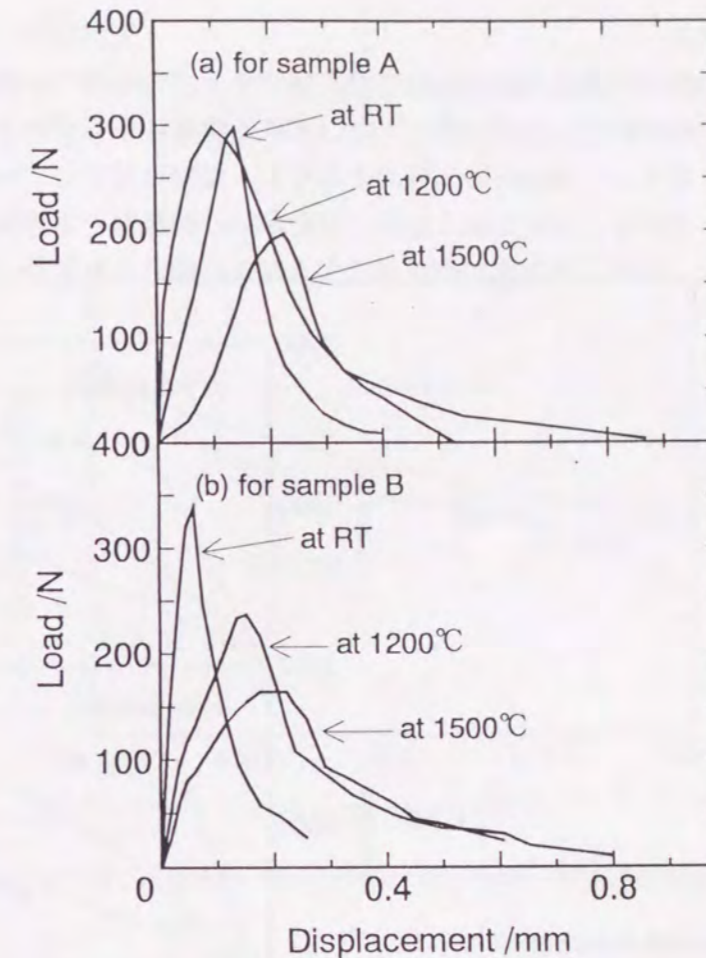


Figure 2.27 Displacement-load curve to calculate fracture energy.

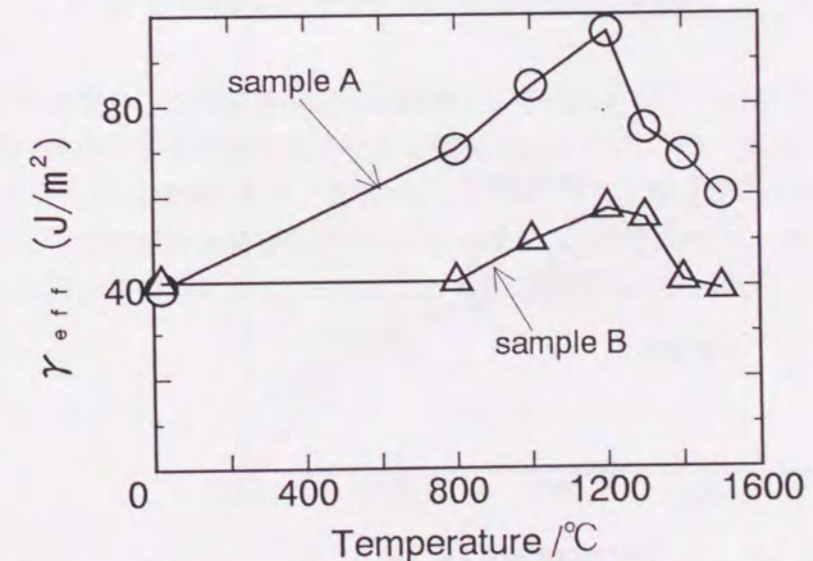


Figure 2.28 Fracture energy calculated by displacement-load curve shown in figure 2.27.

#### 4.2 静弾性率の測定結果

たわみ法によって測定した変位-荷重曲線を図2.29に示す。Sample A、Sample Bとも室温では比較的線形性が保たれているが、熱間ではいずれも線形性が保たれない傾向にあった。原点付近の曲線の傾きをもって試料の静弾性率とみなし、温度に対してプロットした結果を図2.30に示す。図2.30から、温度が高くなるにしたがい、両試料とも静弾性率の値が小さくなる傾向があった。また、各温度で両試料に大きな差は認められなかった。

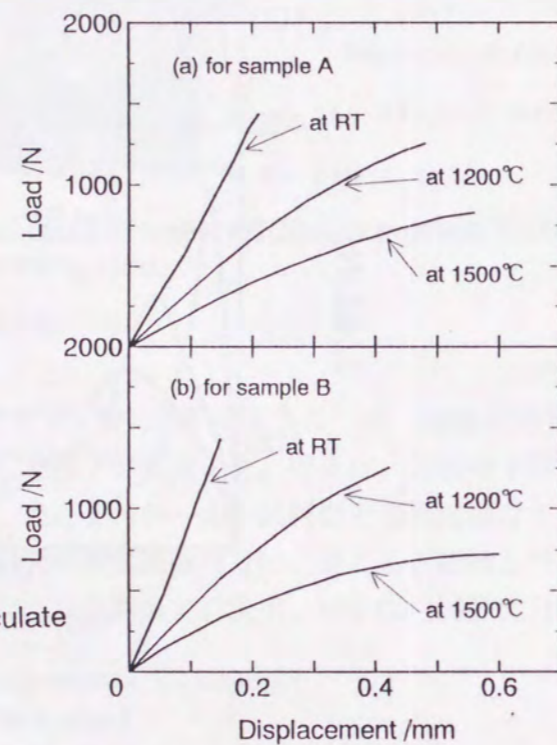


Figure 2.29 Displacement-load curve to calculate elastic modulus.

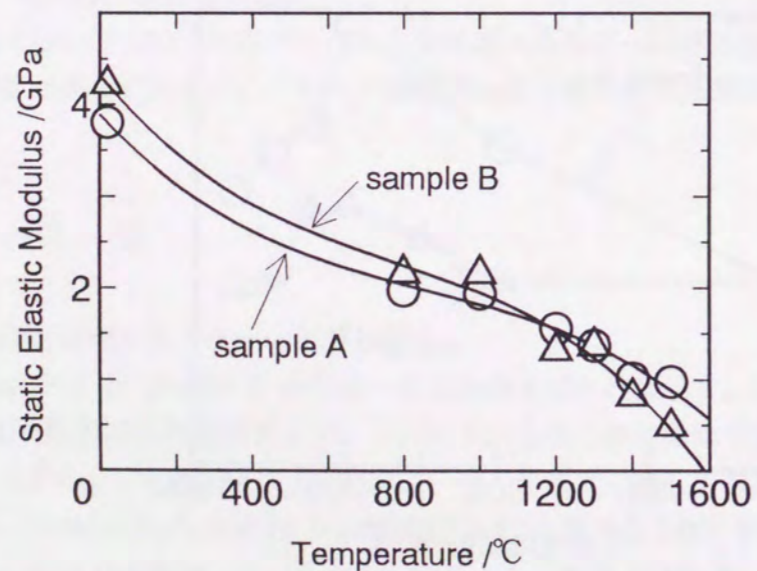


Figure 2.30 Static elastic modulus at elevated temperatures by four point bending technique.

#### 4.3 引張強度の測定結果

図2.31に、熱間での引張強度値を示す。室温で両試料とも2.94MPa強の値を示したが、温度が高くなるにしたがい徐々に下がり、1500°CでSample Aで1.96MPa、Sample Bで1.47MPa程度であった。

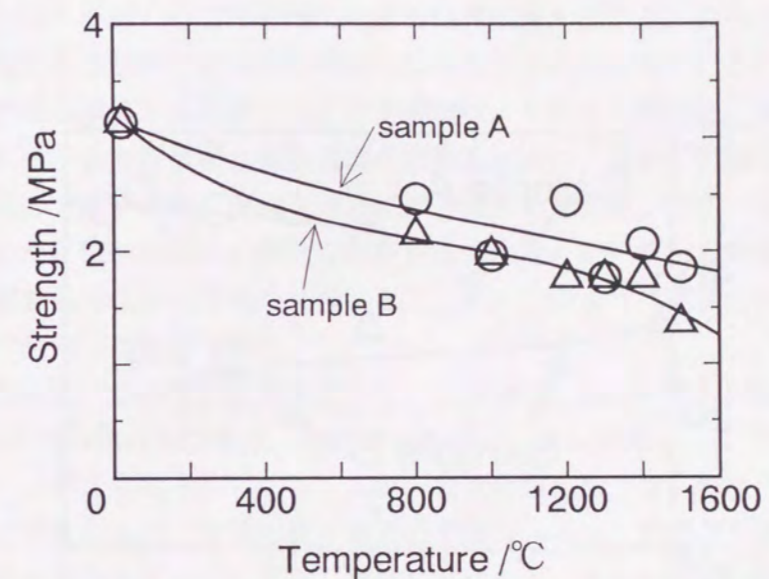


Figure 2.31 Tensile strength at elevated temperatures by disk test.

#### 5. クラック安定係数と熱衝撃損傷抵抗係数

クラック安定係数 $R_{s,t}$ と熱衝撃損傷抵抗係数 $R''$ の結果を図2.32に示す。Sample Aは、室温から熱間に向かってその値が大きくなる傾向にあり、 $R_{s,t}=40\sim50$  ( $m^{1/2}\cdot^\circ C$ )、Sample Bは小さくなる傾向にあり、 $R_{s,t}=35\sim20$  ( $m^{1/2}\cdot^\circ C$ )程度であった。一方、熱衝撃損傷抵抗係数 $R''$ は両試料とも室温では $R_{s,t}$ と同様にほぼ同じであり、熱間では、1000°Cで、Sample Aの方が多少大きくなっていましたが、全般に大差はなかった。

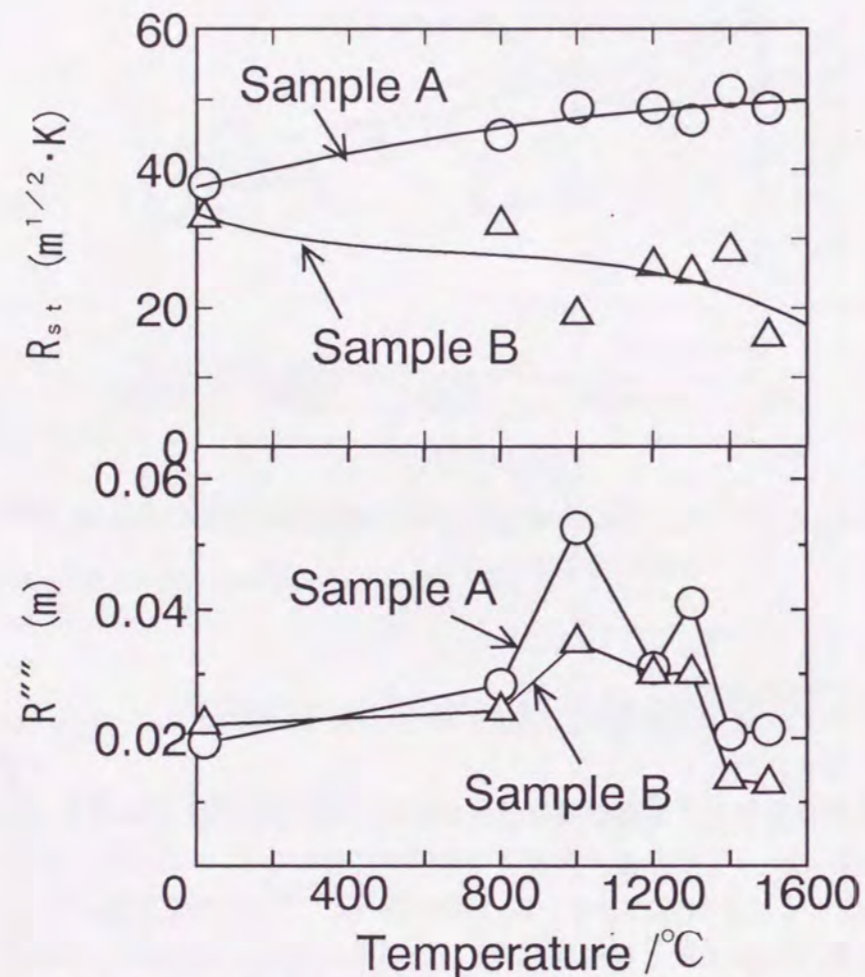


Figure 2.32 Crack stable parameter  $R_{st}$  and thermal shock damage resistance  $R'''$  at elevated temperature.

## 6. 考察

破壊エネルギーは、通常、Crosshead の変位と荷重を測定することによって求められる。この方法では、試料に亀裂が入り、最大荷重を通過して荷重が低下するにしたがい亀裂の伝搬が急激に生じ、試料と荷重系とが遊離してしまう可能性がある。それを防止するために、Crosshead Speed を遅くして準静的に荷重を試料に加えることにより、Crosshead の変位と亀裂の進展による試料の変位がほぼ同じになるようにとられているのが一般的である。変位-荷重曲線が滑らかな曲線を描く安定破壊は、この点を間接的に保証していると考えられる。我々は、より直接的な安定破壊を求めるために、荷重に急激な変化がないようにしつつ、上述の方法により、亀裂の進展に伴う試料の変位をレーザー光線を使用した非接触法で測定した。Crosshead の変位を測定する方法と、レーザー光線を使用した非接触法で変位を測定する方法との結果を比較すると、図2.33のような変位-荷重曲線が得られる。これは室温で測定した結果である。

図は、治具の変位を補正した結果であり、Crosshead Speed を0.005mm/minにして行った。両者の  $\gamma_{crit}$  の差は2%以内であり、測定方法の違いによる問題は、このCrosshead Speed では出ていないと考えられる。しかし、変位-荷重曲線の形では、最大荷重に達するまでに両者の曲線にずれがあり、荷重の掛かり初めではCrosshead 変位が大きめに測定された。これは、予め治具の補正を行っても、実際に試料をセットしたとき、治具から試料に滑らかに荷重がかかっていないためと考えられる。最大荷重直前の両者のずれは見掛け上のものであり、荷重の掛かり初めでのずれが回復してきたものと考えられる。つぎに、最大荷重を通過してからのずれは、試料の破断直前の約9.8Nから大きくなっている。これは、試料と荷重系とが遊離しているためと考えられる。

以上の問題は、Crosshead Speed 及び試料のセットのしかたに依存することと考えられる。特に、Crosshead Speed が適切に選ばれていない場合、Crosshead 変位-荷重曲線が滑らかで安定破壊が実現されているように見えても、実際には不安定性を含んでいる可能性がある。特に、変位-荷重曲線の形を問題にするとき、例えば、コンプライアンスを求めるときなど注意が必要である。

また、本研究で開発したレーザー光線利用の変位測定法以外の上述のCrosshead変位を測定する方法、試料に押し棒を押し当てて測定する方法等は、熱間での測定精度が悪くなることが知られている[7]。Crosshead変位を利用する方法では、Blankテストにより予め治具の変位を測定しておき、その補正が必要になる。しかし、熱間で長時間に渡った測定が必要な本研究の有効破壊エネルギー測定法では、時間経過とともに治具の膨張量が増加するので、治具補正が困難になる。押し棒方式では、熱間で押し棒と試料との反応による測定精度低下が考えられる。

ところで、図2.28で、特に、Sample A の  $\gamma_{crit}$  が1200°C付近にピークを持った。これは、FS (熔融シリカ) の効果と考えられる。即ち、FSに起因した結晶転移によるmicrocrack の

生成により、亀裂の枝分かれ等が起こり、 $\gamma_{crit}$ が増加したものと考えられる。しかし、さらに高温にすると $\gamma_{crit}$ が低下した。これは各粒子の熱膨張が進行し、粒の間隔が広がるので、microcrackの効果が低減したためと考えられる。

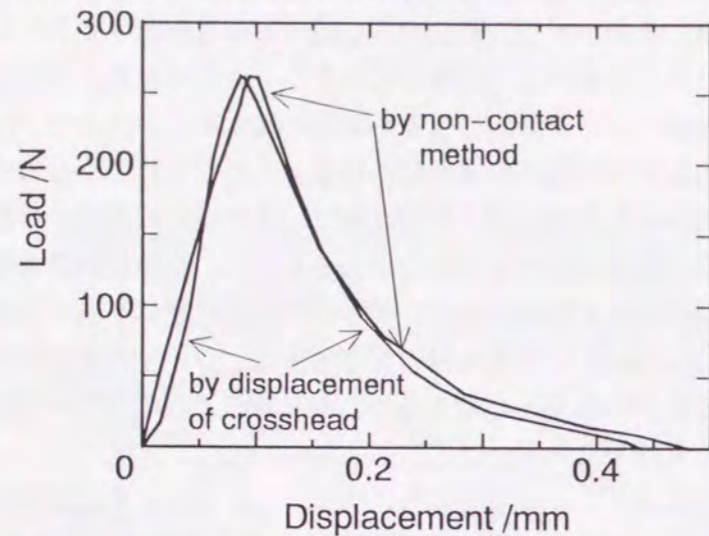


Figure 2.33 Displacement-load curve obtained by the two different measuring methods.

本研究で得られた基礎データを使って求めた材料評価パラメーターが図2.32である[8]。ここで、クラック安定係数 $R_{st}$ と熱衝撃損傷抵抗係数 $R''$ とのどちらが妥当かを検討する[9]~[11]。

実機の実績では、Sample Aは比較的耐熱衝撃性の高い材料、Sample Bは耐熱衝撃性の低い材料である。室温の $R_{st}$ 、 $R''$ は、何れを用いても、両試料に差が無く、実機を反映した評価ができない。また、熱間の $R''$ も同様に、実機を反映した評価にならない。一方、熱間の $R_{st}$ は明らかにSample Aの方がSample Bよりも大きく、実機を反映している。すなわち、熱間の $R_{st}$ が適切な材料評価パラメーターになると考えられる。

$R_{st}$ として、熱間の値を用いることの妥当性は次のように考察できる。例えば、実機使用直前に予熱される浸漬ノズルの内壁温度は800~1000°C程度になる。1550°C程度の溶鋼が内孔を通過すると、浸漬ノズル内には0~750°C程度の温度差が急激に発生する。この温度差をれんがが室温から受けるか、あるいは熱間の所定の温度から受けるかでれんがの初期条件が異なるので、れんがは異なった熱衝撃抵抗性を示すと考えられる。実機を考慮すれば、熱間の $R_{st}$ を求めることが重要と考えられる。

ところで、再度クラック安定係数を用いて評価すると、Sample Aは温度を上げていくに従い $R_{st}$ が大きくなり、高温での耐熱衝撃性が高くなっている。一方、Sample Bは温度を上げて行くに従い $R_{st}$ が小さくなり、逆に高温ほど耐熱衝撃性は、室温よりも低くなっている。すなわち、アルミナ-グラファイト系ノズル煉瓦では、クラック安定係数 $R_{st}$ の臨界値は30~40( $m^{1/2} \cdot ^\circ C$ )と推定できる。この臨界値を越えるノズル煉瓦なら、耐熱衝撃性が高く、実機使用に耐えられると推定できる。

## 7. まとめ

本研究では、熱間における有効破壊エネルギー、静弾性率、引張強度等の基礎データをもとに、ノズル煉瓦の亀裂進展抵抗性に関する妥当な評価パラメーターの検討を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 定量的な評価を試みることによって、定性的な議論からはあまり問題にならない試験方法、試験条件の検討が大切であった。例えば、有効破壊エネルギーの測定では、安定破壊を得ること、妥当なデータを得るためには、ノッチ幅の問題や変位測定の方法とCrosshead Speedの問題が詳しく検討されなければならなかった。
- 2) 熱間における基礎データの信頼性を検討し、得られたデータから耐熱衝撃抵抗性に関する材料評価パラメーターを算出比較した結果、熱間の値として求められたクラック安定係数 $R_{st}$ が妥当な評価パラメーターであった。また、本研究で扱ったノズル煉瓦の $R_{st}$ の臨界値は30~40( $m^{1/2} \cdot ^\circ C$ )程度であり、この臨界値を越える熱間 $R_{st}$ を持つ材料なら、耐熱衝撃性が高いと推定できた。

## 文献

- [1]川口健美、朝田引一、川村和夫、耐火物、**36**、215-(1984)
- [2]川上辰男、新谷宏隆、長谷川晋、岡本剛、耐火物、**37**、79-(1985)
- [3]田畑勝弘、内田茂樹、松尾晃、三村歳貞、三好俊三、耐火物、**39**、681-687(1987)
- [4]中山淳、セラミックス、**8**[5]、343-349(1973)  
J. NAKAYAMA, J. Appl. Phys., **3**、422-(1964)
- [5]Shigeki Uchida, Kenji Ichikawa and Hideaki Nishio: Fracture Energy of  $Al_2O_3$ -SiC-C Bricks at High Temperature, UNITECR' 91 PROCEEDING, pp187-192 (1991)
- [6]西田俊彦、西川友三、窯業協会誌、**89**、28-(1981)
- [7]三村歳貞:セラミックス、**25**、393-(1985)
- [8]D. P. HASSELMAN, J. Am. Ceram. Soc., **52**、600-(1969)

[9] B. MCENANY and B. RAND, Br. Ceram. Trans. J., 84, 193-(1985)

[10] 武下繁行、長谷川晋、新谷宏隆、川上辰男、耐火物、38、44-(1986)

[11] 内田茂樹、未発表「浸漬ノズルの輻射急熱実験」

## 第4節

### クラック安定係数 $R_{s,i}$ の微構造設計への適用

#### 1. 緒言

本節では、材料の耐熱衝撃性に関連した微構造設計指針の有効性を明らかにすることを目的とした。前節までに得られた熱間におけるノズル煉瓦の熱的機械的特性の測定条件を考慮し、従来のアルミナーグラファイト系ノズル煉瓦の割れの要因を調査し、材料評価パラメーターを高くする微構造設計指針を検討した。この点、従来は、種々の目的（例えば、耐溶損性向上を図った煉瓦等）で開発されたノズル煉瓦が割れ難いかどうかを判定するために、溶鋼中にノズル煉瓦を直接浸漬させ、割れるかどうかで判定していた。この判定法で割れなくても、どの程度の耐熱衝撃性を保持しているのか不明のため、実際の使用時のちょっとした条件変化でも割れる場合があり、有効な対策をとることができなかった。例えば、耐溶損性を図って開発されたノズル煉瓦が割れたため、耐溶損性を犠牲にして、過度に耐熱衝撃性向上を図った改善がなされたら、本来の開発目的からはずれたことになる。このとき、最初に開発されたノズル煉瓦の耐熱衝撃性が定量的に評価できているなら、耐溶損性を犠牲にするような過度の改善は避けられる可能性がある。このような考えの基に、以下の手順にしたがって、材料設計指針の有効性の検討を進めた。

- (1) まず、材料評価パラメーターである熱間 $R_{s,i}$ を調べ、その数値レベルが前節で得られた臨界値に対して、どの程度に位置づけられるかを明らかにする。
- (2) 次に、微構造中の亀裂の進展挙動を調べ、どのような微構造設計をすべきか検討する。
- (3) 微構造設計方針の基で得られた新たなノズル煉瓦材料の微構造を調べ、設計通りの微構造が得られたかどうかを検討する。
- (4) 最終的な判定として、新規ノズル煉瓦材料の熱間 $R_{s,i}$ を調べ、従来材料及び $R_{s,i}$ の臨界値と比較し、微構造設計指針の有効性を解明する。

#### 2. 従来ノズル煉瓦の微構造

##### 2.1 ノズル煉瓦材料の作成

表2.8に示す配合を用いて、図2.34に示す手順でノズル煉瓦試料を作成した。成形は形状L160xW100xH50mm、一軸成形法、118MPaとした。同一充填性という意味で、室温動弾性率が13.7GPaとなるように、バインダー量を調整した。さらに、カーボンブリーズ中に試料を入れ、1200°Cで3時間の還元焼成を行った。表2.8に試料特性値も示す。

Table 2.8 Properties of Samples A.

Chemical composition [wt%]	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50
C	30
SiO <sub>2</sub> (fused silica)	20
Type of binder	Phenol resin
Quantity of binder	5
Apparent porosity of samples [%]	
	13.3
Bulk specific gravity of samples	
	2.43
Thermal expansion ratio	
at 500°C	0.08
[%]	
at 1000°C	0.20
at 1500°C	0.49
Thermal conductivity	
at 500°C	17.4
[W/(m <sup>2</sup> ·hr·K)]	
at 1000°C	16.3
at 1500°C	14.0
Specific heat [KJ/(Kg·K)]	
	1.0
Poisson's ratio	
	0.1

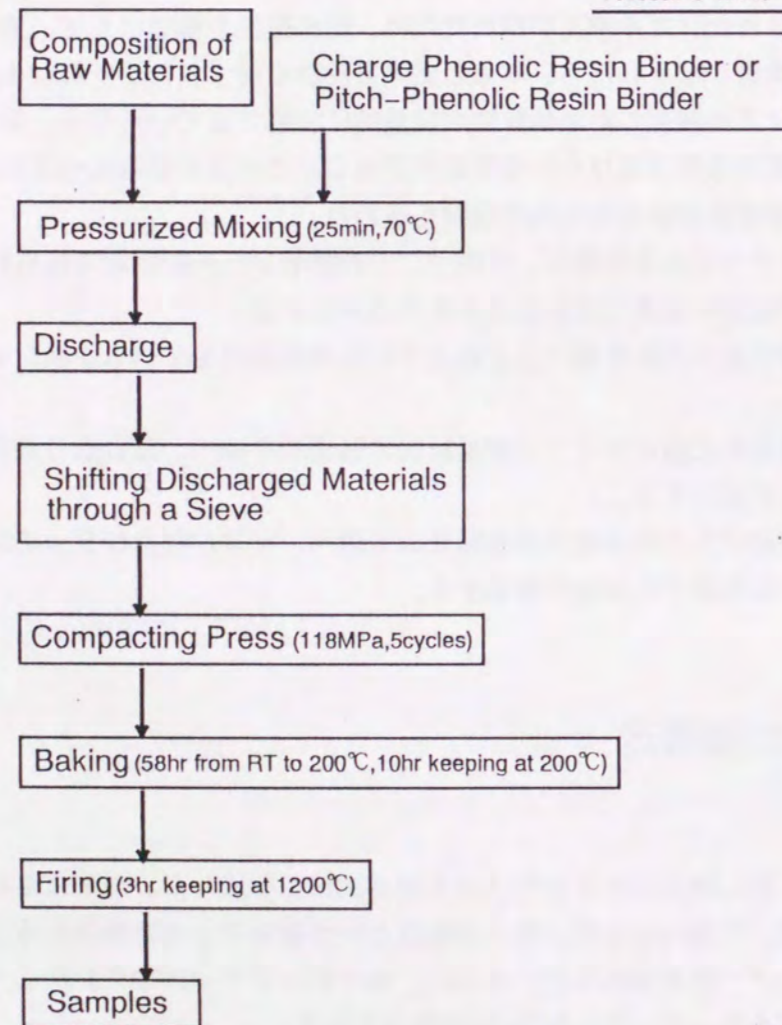


Figure 2.34 Production procedure of samples.

## 2.2 従来ノズル煉瓦材料の熱間 $R_{st}$

熱間 $R_{st}$ を求めるために、熱間の有効破壊エネルギー、静弾性率を測定した。結果を表2.9に示す。表からわかるように、 $R_{st}$ は1200°Cで39~41[m<sup>1/2</sup>·K]にあり、前節で求めた $R_{st}$ の臨界値30~40[m<sup>1/2</sup>·K]程度の値になっている。すなわち、従来のノズル煉瓦材料は、割れに対してやや危険なレベルにあることがわかる。

Figure 2.9 Effective fracture energy ( $\gamma_{eff}$ ), static elastic modulus(E) and crack stability parameter ( $R_{st}$ ) for Sample A.

Temp. [°C]	$\gamma_{eff}$ [J/m <sup>2</sup> ]	E[GPa]	$R_{st}$ [m <sup>1/2</sup> ·K]
RT	60	3.8	83
1200	150	2.5	41
1500	80	1.6	39

## 2.3 従来材料の亀裂進展挙動

ノズル煉瓦は焼成煉瓦であり、第1節で述べたように、カーボンボンドの力で構成原料どうしが結合され、材料として保形されている。このノズル煉瓦内に生じた亀裂の進展挙動を調べると、図2.25に示したように、粒と粒の間を進展していることがわかった。すなわち、カーボンボンドを切り離して亀裂が進展している。さらに、詳細に検討するため、作成後ノズル煉瓦の粒間の微構造観察を行った。図2.35に示すように、フェノール樹脂が炭素化してできた樹脂炭部分に多数の微亀裂が生成されていた。すなわち、亀裂は、このような微亀裂を通して容易に進展することがわかった。

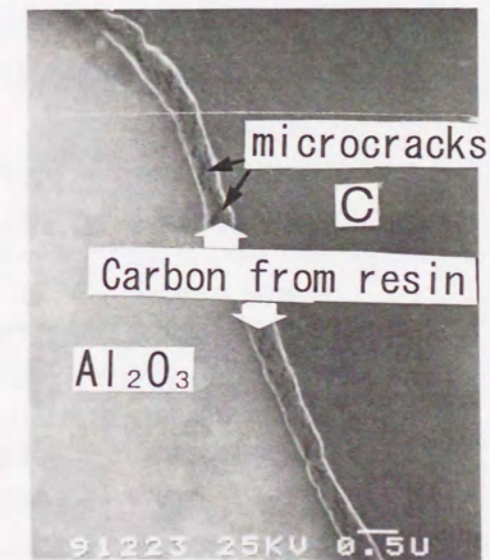


Figure 2.35 Many microcracks in carbon from phenol resin.



### 3. 新規ノズル煉瓦の微構造設計方針

#### 3.1 有効破壊エネルギーの向上

前項より、有効破壊エネルギーを高めるためには、カーボンボンド（樹脂炭）中に微亀裂を生成しないバインダーの選択が重要と考えた。これにより、有効破壊エネルギーを高めることができると考えられる。

すなわち、

粒間結合の強化による  $\gamma_{eff}$  の向上  
 ⇒ 微亀裂を生成しない樹脂炭（カーボンボンドの強化）  
 ⇒ 適切バインダーの選択

を微構造設計指針とした。

#### 3.2 新規ノズル煉瓦材料の作成

バインダーの種類のみを変えて、図2.34と同じ手順で新規ノズル煉瓦試料を作成した。新たなバインダー系（ピッチ・フェノール混合バインダー系）で得られた試料の配合割合、各種特性を表2.10に示す。2.1項と同様に、ここでも室温動弾性率が13.7GPaとなるようにバインダー量を調整した。

Table 2.10 Properties of Samples B.

Chemical composition [wt%]		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		50
C		30
SiO <sub>2</sub> (fused silica)		20
Type of binder	Phenol resin and Pitch	
Quantity of binder	6	
Apparent porosity of samples [%]		13.3
Bulk specific gravity of samples		2.39
Thermal expansion ratio at 500°C		0.08
	[%] at 1000°C	0.18
	at 1500°C	0.46
Thermal conductivity at 500°C		17.4
	[W/(m <sup>2</sup> ·hr·K)] at 1000°C	16.3
	at 1500°C	14.0
Specific heat [KJ/(Kg·K)]		1.0
Poisson's ratio		0.1

#### 3.3 新規ノズル煉瓦材料の微構造

得られた材料が当初目論んだ通りの微構造になっているかどうかを検討した。図2.35に微構造観察の結果を示す。図2.36からわかるように、カーボンボンド（樹脂炭）中の微亀裂はかなり減っていた。

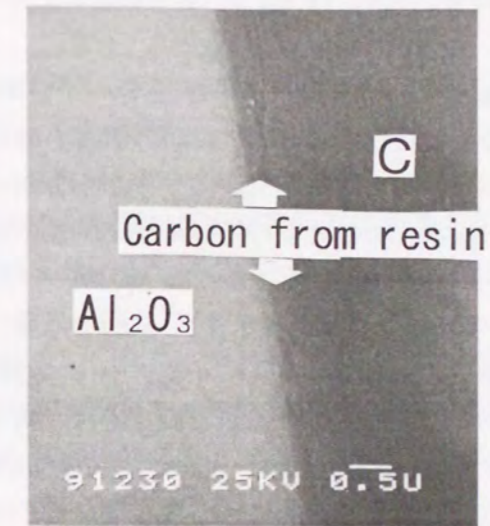


Figure 2.36 Carbon from phenol resin and pitch mixture binder.

#### 3.4 新規ノズル煉瓦材料の熱間R<sub>st</sub>

表2.11に新規ノズル煉瓦材料の有効破壊エネルギー、静弾性率、クラック安定係数を示す。R<sub>st</sub>は1200°C以上で41~47[m<sup>1/2</sup>·K]であり、従来ノズルよりも5%~15%高く、また、R<sub>st</sub>の臨界値30~40[m<sup>1/2</sup>·K]を越える値であった。また、使用初期の熱衝撃によりノズル煉瓦に亀裂が発生する場合の、その位置の温度は1200°C以下であるので、1200°C程度で比較するならば、新規ノズル煉瓦の改善効果は大きいことがわかる。

Figure 2.11 Effective fracture energy ( $\gamma_{eff}$ ), static elastic modulus(E) and crack stability parameter (R<sub>st</sub>) for Sample B.

Temp. [°C]	$\gamma_{eff}$ [J/m <sup>2</sup> ]	E [GPa]	R <sub>st</sub> [m <sup>1/2</sup> ·K]
RT	70	4.5	81
1200	180	3.0	47
1500	100	1.7	41

#### 4. バインダーの炭素化性状と微構造についての考察

フェノールバインダー(a)、ピッチ・フェノール混合バインダー(b)単味の温度-時間による線変化、重量変化を表2.12に示す。なお、試料形状は、5x10x40mmであった。明らかに、ピッチ・フェノール混合バインダーの方が重量減少率が小さかった。これは、ピッチ・フェノール混合バインダーの炭素化過程における収縮率が小さいことを意味している。

バインダー(a)、バインダー(b)を用いたサンプルA、サンプルBの1200°C焼成後の気孔径分布を図2.37に示す。バインダー(a)とバインダー(b)では径1μm以下の気孔において、形態が異なった。図2.35からわかるように、バインダー(a)の炭化収縮によって亀裂がバインダーのカーボンボンド内に生成されていた。このことは、気孔径分布の1μm以下の分布に対応している。バインダー(a)においては、炭化時に大きな収縮によって緻密質のカーボンボンドを形成するが、周囲のブロックしている粒が動かないので、亀裂を生成したと推定できる。一方、バインダー(b)においては、収縮がバインダー(a)よりも小さい、または、発泡しているため、ボンド内での亀裂発生確率は少ないと考えられる。実際、図2.37で、1μm以下の気孔は少なく、対応が見られるが、1μm以上に硬化時にできたと推定できるピークが得られた。バインダーボンドとして、単味では強度があるが、微構造内では切断されている前者の場合と強度はそれほどなくとも切断されない後者の場合との比較例として2つのバインダー系は興味深い。

Table 2.12 Characteristics of binders.

	Phenol resin binder	Phenol resin and pitch mixture binder
Volume change [%]		
after 24hr at 200°C	-53.1	-34.9
after 3hr at 1000°C	-73.6	-58.8
after 3hr at 1500°C	-72.0	-55.7
Weight change [%]		
after 24hr at 200°C	-46.9	-17.1
after 3hr at 1000°C	-78.4	-59.7
after 3hr at 1500°C	-78.4	-59.7

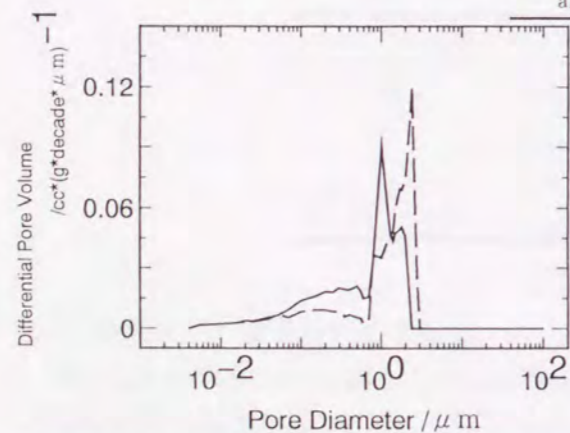


Figure 2.37 Distribution of pore diameter for samples with phenol resin (—) and for samples with pitch and phenol mixing resin (---) after heat-treatment at 1200°C.

#### 5. まとめ

本節では、熱間のクラック安定係数 $R_{ss}$ を求めることにより、ノズル煉瓦材料の耐熱衝撃性に関連した微構造設計指針の有効性を明らかにした。

- (1)従来のノズル煉瓦に生じる亀裂は粒間を容易に進展することが判明した。粒間の結合力を担うカーボンボンドに多数の微亀裂が元々生成していたために、容易に亀裂が進展した。
- (2)このときの熱間 $R_{ss}$ は39~41[m<sup>1/2</sup>・K]であり、 $R_{ss}$ の臨界値レベル30~40[m<sup>1/2</sup>・K]に入っていた。すなわち、亀裂が進展しやすいことがわかった。
- (3)熱間 $R_{ss}$ を向上させるための微構造設計指針は、微亀裂の生成しにくいカーボンボンドが得られる適切なバインダーの選択であった。
- (4)選択されたピッチ・フェノール混合バインダーを用いることにより、微亀裂の少ないカーボンボンドが得られた。
- (5)新規ノズル煉瓦材料の熱間 $R_{ss}$ は41~47[m<sup>1/2</sup>・K]であり、特に、割れの発生場所の1200°C近辺以下では、従来ノズル煉瓦よりも15%以上高い $R_{ss}$ であり、また、 $R_{ss}$ の臨界値レベルも越えた値であった。すなわち、割れ難いノズル煉瓦を開発できた。
- (6)焼成後の微構造を観察すると、両者の炭素化挙動は明らかに異なった。ピッチ・フェノール混合バインダー品では硬化時に発生したと考えられる径1~3μmの気孔が多く存在しているのに対して、フェノールバインダー品では炭素化時の収縮によって生じたと考えられる1μm以下の微細気孔が多く存在していた。

#### 文献

- [1]内田茂樹、松尾晃、耐火物、41、179-188(1989)
- [2]石橋種三、耐火物、35、526(1983)
- [3]I. Ogawa, M. Sakai, and M. Inagaki, J. Mater. Sci. 20、17-22(1985)
- [4]S. Kimura, K. Tasuda, E. Yasuda, and Y. Tanabe, Tanso, 128、30(1987)
- [5]D. P. H. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc., 52[11]、600(1969)
- [6]B. McEnany and Rand, Br. Ceram. Trans. J., 84、193(1985)

## 第5節 まとめ

本章では、連続铸造用焼成耐火煉瓦である浸漬ノズル煉瓦、ロングノズル煉瓦の耐熱衝撃性に関連する熱的・機械的特性を高温で検討した。

対象としたノズル煉瓦は、実炉では単体として使用されるため、周囲からの拘束力（負荷荷重）を無視でき、また、焼成煉瓦であるため、使用中の特性変化は小さいという特徴を持っている。また、ノズル煉瓦の割れは、使用初期の大きな熱衝撃時に発生するが多い。

このような実炉の使用条件を考慮して、①亀裂発生時に重要になる特性データ、②亀裂進展時に重要になる特性データと材料の亀裂進展抵抗性を表すことが可能な妥当な評価パラメーターの選択、③評価パラメーター適用の一例として、材料の微構造設計指針の有効性を明らかにした。

以下に本章で得られた結果を示す。

- (1) 熱衝撃時にノズル煉瓦内に生じる熱応力の算出には、熱間で測定された静弾性率が重要な特性データであった。このデータを用いて算出された熱応力と、材料強度との定量的な比較が可能になり、亀裂発生の有無を判定できるようになった。
- (2) ノズル煉瓦が割れるときは、亀裂の発生とその後の進展が伴う。亀裂進展抵抗性の評価パラメーターを算出するために重要な特性値は熱間の有効破壊エネルギーであった。この熱間有効破壊エネルギーと(1)項の熱間静弾性率、その他の特性値を用いて算出できる材料評価パラメーターのうち、熱間のクラック安定係数 $R_{s,i}$ がノズル煉瓦の亀裂進展抵抗性を評価できることを解明した。
- (3) 本研究で扱った $Al_2O_3$ -C系ノズル煉瓦の $R_{s,i}$ の臨界値は $30\sim 40(m^{1/2}\cdot^\circ C)$ 程度であり、この臨界値を越える熱間 $R_{s,i}$ を持つノズル煉瓦なら、割れ難い煉瓦と推定できた。
- (4) 一例として、熱間 $R_{s,i}$ を材料設計に適用した。従来の $Al_2O_3$ -C系ノズル煉瓦には、粒間結合を担うカーボンボンド中に多数の微亀裂が存在していた。この微亀裂を少なくできるピッチ・フェノール混合バインダーを用いることにより、従来よりも5~15%高い $41\sim 47[m^{1/2}\cdot K]$ の熱間 $R_{s,i}$ を得ることができた。特に、割れの発生場所の $1200^\circ C$ 近辺以下では、従来のノズル煉瓦よりも15%以上高い $R_{s,i}$ であり、また、 $R_{s,i}$ の臨界値レベルも越えた値であった。すなわち、開発したノズル煉瓦は割れ難いノズルであることが解明できた。

## 第3章

### 熱変動下の構造体用煉瓦の特性と材料設計・構造体設計の検討

#### 第1節 はじめに

本章では、主精錬工程である転炉法に使用されるMgO-C煉瓦の熱的及び機械的特性とその適用を検討した。転炉の一例を図3.Aに示す。

主精錬工程において、上吹き転炉法から上底吹き転炉法への変化と、連続化に伴う出鋼温度の上昇に対応すべく、1970年代後半から1980年代前半に精錬用MgO-C煉瓦（通称、マグカーボン）が開発された[1]-[4]。MgO-C煉瓦は不焼成煉瓦（約 $200^\circ C$ 以下のベーキング処理（樹脂の硬化）のみを行った煉瓦）として使用されるという製造上の特長を有しているとともに、優れた耐熱スポーリング性と耐食性を示すという使用上の特長を有している。

MgO-C煉瓦が開発されて以来、その特性について多方面から研究が行われてきた[5]-[10]。しかし、いまだ、その優れた特性が十分に解明されたとはいえない[11]。例えば、MgO-C煉瓦は優れた耐熱スポーリング性を示すが、実炉において依然としてスポーリングによって数十mm単位で煉瓦の剥落を起こすことがある[12]。

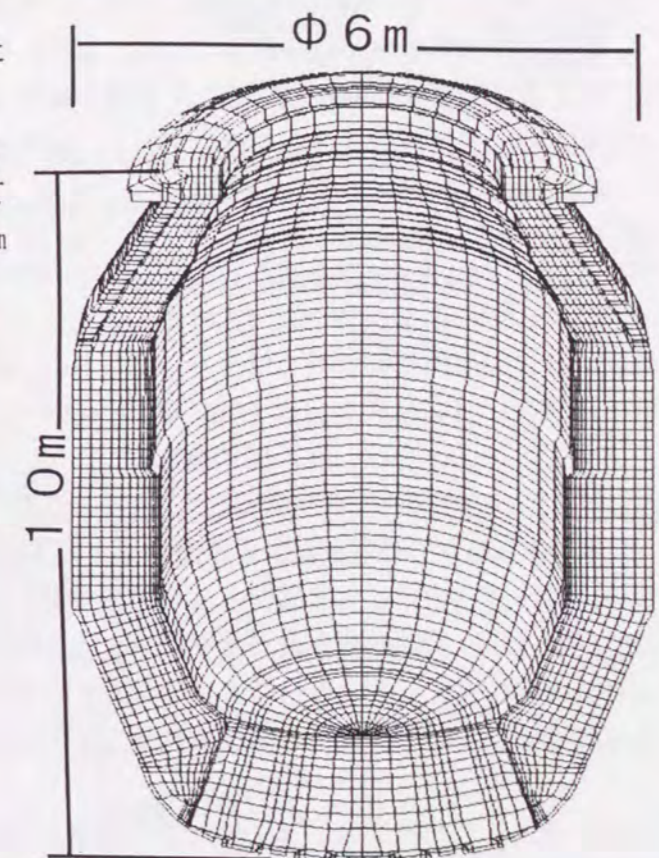


Figure 3.A Basic oxygen furnace (BOF)

MgO-C煉瓦の実炉における使用条件の一例を列挙すると次のようになる。

- (1)大きな熱衝撃を受ける。稼働初期に、コークス等を炉内で燃焼させ、室温から1000℃まで熱伝達率数百W/(m<sup>2</sup>・K)程度で予熱された後、煉瓦は最初の溶鋼を急激に受ける。このとき、溶鋼温度は1600℃を越え、また、熱伝達率は数千W/(m<sup>2</sup>・K)になる。また、稼働中期でも、炉体の補修や作業要因により炉体を室温まで下げることがあり、再度稼働するとき、同様の熱衝撃を受ける。
- (2)拘束荷重を受ける。転炉構造体の一部であるので周囲の煉瓦や鉄皮から荷重を受ける。図3. Bに円周方向及び鉄皮から受ける拘束荷重を示した。使用中の煉瓦稼働面温度はその背面よりも高いので、稼働面側の膨張力により煉瓦は互いに拘束しあい同時に背面側に移動する。しかし、背面には鉄皮があるため、逆に鉄皮から拘束（負荷）荷重を受けることになる。
- (3)熱サイクルを受ける。1サイクル当たり約40～60分、1200℃から1600℃を越える温度範囲の加熱冷却サイクルを定常的に受ける。一例として、図3. Cに示すように、1つのサイクルには、(スラップ装入)→(溶銑装入)→(吹錬)→(出鋼)→(スラグ排さい)→(点検)→(石灰投入・コーティング)→(待機)→の作業、操作が含まれている。各作業・操作の各段階で程度の異なった熱衝撃が煉瓦に負荷される。
- (4)寸法が変化する。稼働が進むにしたがい、スポーリングや浸食作用により煉瓦稼働面側の部位が剥落損傷し、煉瓦長さが短くなる。なお、初期煉瓦寸法は数百mmから1000mmを越えるものまで多様だが、概して大型の煉瓦である。
- (5)煉瓦内に大きな温度分布を生じている。稼働面から背面に向かって1本の煉瓦内に大きな温度差(例、1650℃～200℃)が生じている。
- (6)以上の要因が複合化して生じている。例えば、寸法の変化と熱サイクルまたは熱衝撃の複合化、及び温度分布の変化が生じる。

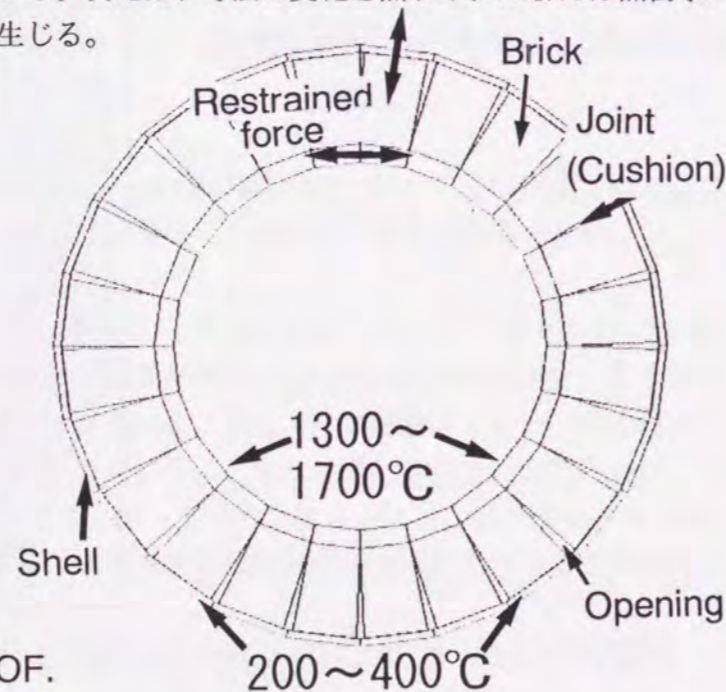


Figure 3.B Top of view in BOF.

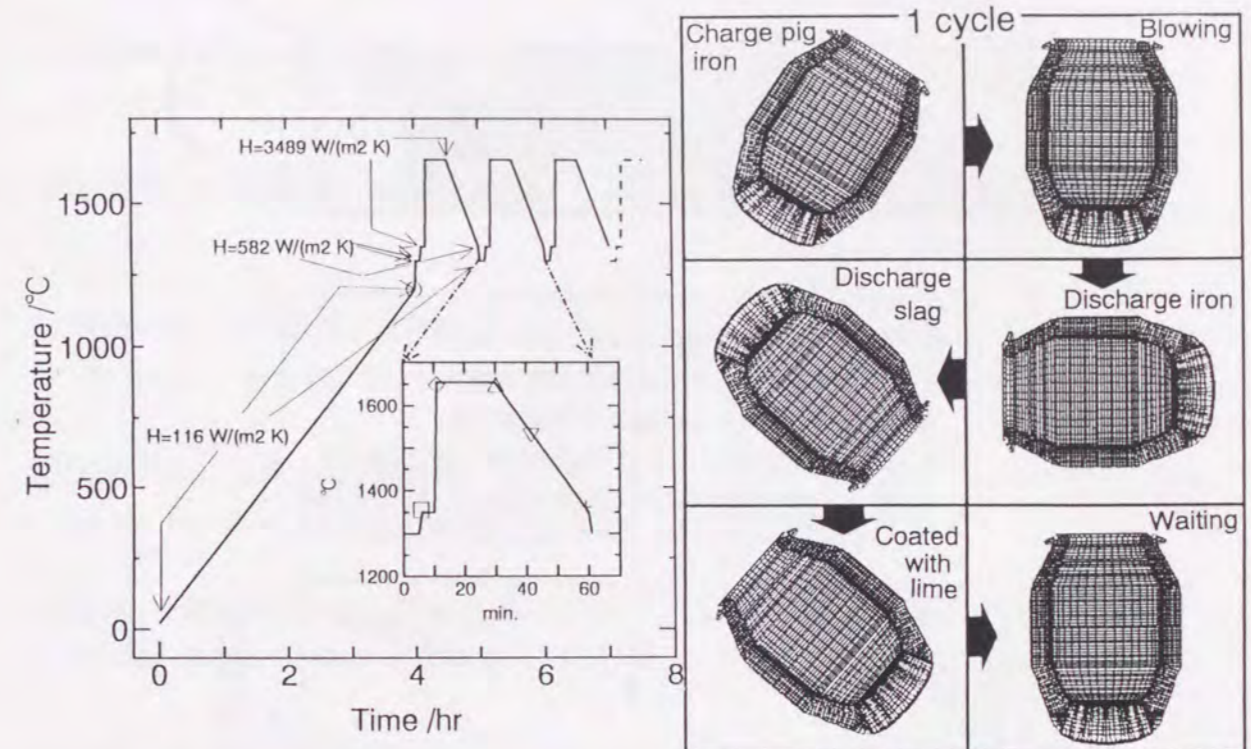


Figure 3.C Example of operating temperature applied to BOF. Thermal stress calculated in chapter 3 in point of ○, □, ◇, △, ▽ and +.

従来の研究は、上記(1)～(6)の実炉条件を考慮した煉瓦特性の把握には必ずしもなっておらず、特に、熱サイクルの影響およびこれと他の影響との複合化による特性の変化としての把握がほとんどなされていなかった。多くは、ベーキング処理後試料を使用した熱間測定、または、ベーキング処理後試料を一回高温で熱処理した後の室温測定であり、また、拘束荷重の影響を考慮しない単体煉瓦としての特性把握であった[13]-[16]。

一例として、従来の研究結果の基で考察されているMgO-C煉瓦の組織概念[17]及び特性を図3. Dに示す。特徴的なことは、1個の煉瓦内部には使用中に高温領域から低温領域に渡る広い温度領域が生じ、各温度領域に応じた特性を示すことである。したがって、使用中の稼働面側の損傷により、煉瓦長さが短くなると、それまでは低温領域にあった部位が、高温領域に移行し、それに応じた特性を示すようになることである。上記の実炉条件を考慮したとき、果たして、このような組織概念、特性がそのまま妥当になるのかどうか不明である。

本研究は、その点を検討した内容になっている。すなわち、①熱変動・拘束の影響を考慮した不焼成MgO-C煉瓦の特性の把握、②MgO-C煉瓦の新組織概念の提出、③材料設計・構造体設計上の重要事項の解明を主目的にした。

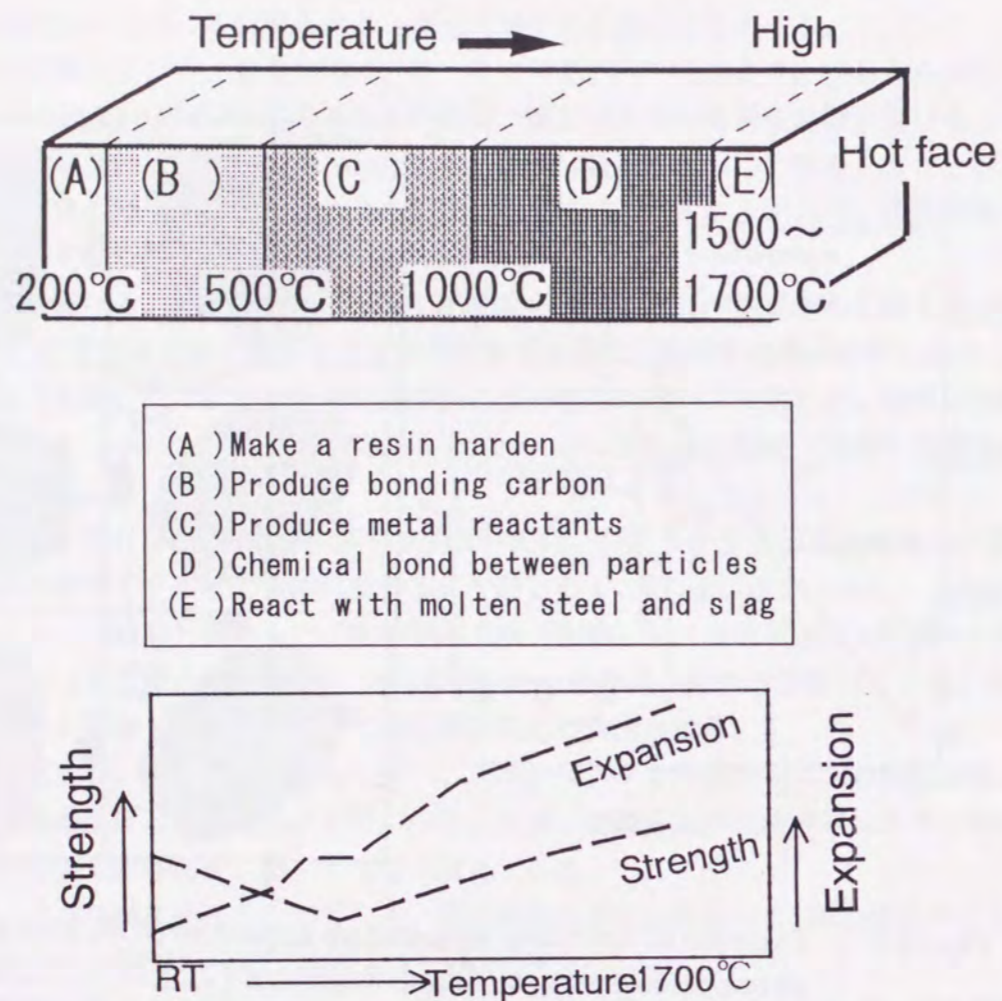


Figure 3.D Ordinary concept for microstructure, texture and property in unburned MgO-C bricks.

## 文献

- [1]王寺睦満; "The Recent Trends of Steelmaking Process with Special Attention to Refractory Technology" 鉄と鋼、78[11]1625-1634(1992)
- [2]森本忠志、針田彬; "Refractories for Q-BOP at Chiba Works KSC" 耐火物、31、pp. 440-445(1979)
- [3]江波戸紘一、吉野成雄、京田洋、西尾英昭; "The application of MgO-Carbon brick for LD converter" 耐火物、32、pp. 144-148(1980)

- [4]渡辺明、岡村武雄、佐々木重夫; "Magnesia-Carbon Brick for LD-Converter(Part I)" 耐火物、32、pp. 570-577(1980)
- [5]古海宏一、八木琢夫、阿部雅夫; "Wear mechanism of magnesia-carbon bricks in B-OF linkgs" 耐火物、32、pp. 556-562(1980)
- [6]渡辺明、木原誠治; "Thermal spalling in MgO-C brick" 耐火物、32、pp. 684-690(1980)
- [7]平橋敬資、福岡弘美、井戸勝利; "Some studies on hot strength of Magnesia Carbon bricks" 耐火物、33、pp. 265-270(1981)
- [8]池末明夫、吉富丈記、鹿野弘; "Dynamic Wearing Test for Magnesia-Carbon Refractories Using Induction Furnace" 鉄と鋼、77[3]391-397(1991)
- [9]B. DE BENEDETTI and G. ACQUARONE BURLANDO; "Corrosion Resistance of Resin-Bonded Magnesia-Carbon Refractories" Br. Ceram. Trans. J. 88, 55-57(1989)
- [10]熊谷正人、内村良治、江美俊彦; "Behavior of metal powder added to MgO-C brick in high temperature" 鉄と鋼、S997(1982)
- [11]市川健治、セラミックス、30[10]、906-910(1995)
- [12]市川健治、伊東克則、斉藤敬治、星山泰宏、耐火物、43[8]、415-416(1991)
- [13]京田洋、西尾英昭、伊東克則、堀田修三、耐火物、38[4]、242-250(1986)
- [14]遠藤勇、川上辰男、高橋弘、土屋一郎、石井宏昌、耐火物、38[3]、178-180(1986)
- [15]林聡、高橋宏邦、渡辺明、尾坂明義、三浦嘉也、J. Ceram. Soc. of Japan、102[5]、476-481(1994)
- [16]S. A. Franklin and B. J. S. Tucker、Br. Ceram. Trans.、94[4]、151-156(1995)
- [17]市川健治; セラミックス、30[10]、906-910(1995)
- [18]渡辺明、高橋宏邦、松木俊幸、高橋政成、耐火物、36[2]、11-13(1984)

## 第2節

### 温度変動下におけるMgO-C煉瓦の微構造及び特性の変化

#### 1. 緒言

転炉用MgO-C煉瓦が開発されて既に10数年が経つ[1-3]。それ以前のドロマイト煉瓦を主体に高純度、高温焼成煉瓦の適用からMgO-C煉瓦の適用により、出鋼温度が高くなったにも関わらず、その寿命が倍以上伸びた[4]。また、MgO-C煉瓦は通常の煉瓦と異なり焼成の工程が不要であるので、比較的製造しやすいという特徴も有している。このような長所を持つMgO-C煉瓦の耐スポーリング性や耐食性についての研究は多くなされている[5-12]。その一方で、MgO-C煉瓦は酸化され易いという欠点を有している。この欠点を解消する手段として、煉瓦組織を緻密にすること、また酸化防止剤を添加することが検討された[13-35]。

酸化防止剤としては、各種金属、とりわけ金属アルミニウム粉や金属シリコン粉がよく使用され、これによりMgO-C煉瓦の酸化防止が図られるようになった。例えば、煉瓦に添加されたアルミニウム金属はCO(g)をC(s)に還元し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になることにより、炭素の酸化抑制剤として機能する。同時に、この反応による固相の体積膨張により、組織の緻密化が生じ、酸化防止が図られると指摘されている[16, 36]。また、金属の添加によりMgO-C煉瓦の熱間強度の向上がもたらされるようになった[13, 34, 37]。熱間強度増大により耐摩耗性が高まった[29]。

しかし、一方で、金属粉を添加したMgO-C煉瓦は、未添加のMgO-C煉瓦に比べて耐熱スポーリング性が劣るという報告もあり[38, 39]、また、実炉の経験でも、操業中に一度に数十mm単位で煉瓦が割れ落ちるという現象が多々確認されてもいる。したがって、MgO-C煉瓦内における金属の熱間挙動を調べ、煉瓦特性値との関係を明らかにすることは重要である。

ところで、実炉で使用するような大きな煉瓦(例えば、<sup>1</sup>1000×<sup>h</sup>200×<sup>w</sup>200 mm)の温度は、稼働面で1600℃程度、それよりも奥100mmの箇所では1300℃程度、煉瓦の背面で300℃程度であり、大きな温度分布を示している[40-45]。しかも、煉瓦内部の各部位は繰り返し熱変化を受けているのが一般的である。したがって、そのような繰り返し加熱の現象を考慮した実験による煉瓦の機械的特性の検討が重要になる。従来報告されているMgO-C煉瓦の特性は、そのような熱変化に応じた特性の変化としては把握されていなかった。特に、前記したようにスポーリングによって煉瓦が欠落する場合、亀裂の発生する箇所の温度はせいぜい1300℃程度の中間温度域である[42]。したがって、このような中間温度域での金属の熱間挙動が非常に重要になってくる。

以上の観点から、われわれは次のような検討を行った。繰り返しの熱変化を煉瓦が受けたときに、強度、弾性率、膨張率等の煉瓦特性値がどのように変化するかを検討、及び、そのときの煉瓦特性値の変化に影響を与える微構造の変化も検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

表3.1に、作成したMgO-C煉瓦の構成原料と粒度を示す。表3.1の原料を使って混練工程、成形圧力196MPaの成形工程、200℃のベーキング工程を経て、形状<sup>h</sup>75×<sup>w</sup>90×<sup>l</sup>300mmのMgO-C煉瓦を得た。ついで、作成したMgO-C煉瓦試料から形状<sup>h</sup>35×<sup>w</sup>30×<sup>l</sup>150mmの試験片を厚み方向が成形方向になるように切り出し加工し、そのまま測定に供する熱処理のない試験片、一度所定温度で熱処理を行ってから測定に供する試験片、二度同じ所定温度で熱処理を行ってから測定に供する試験片を作成した。

熱処理の方法は、アルミナのサヤの中に試験片を入れ、試験片の周りに黒鉛粉末を充填し、サヤごと電気炉にて昇温速度300℃/h rで昇温し、そのまま所定温度に2時間保持後、自然冷却することによって熱処理を施した試験片を得る方法である。ここで、熱処理を行うときの所定温度として、500℃、800℃、1000℃、1300℃の4水準を選んだ。

Table 3.1 Composition of MgO-C bricks

Material	Purity[%]	Particle size[mm]	Content[wt%]
Magnesia	>98.0	3.35 ~ 1.0	45
Magnesia	>98.0	< 1.0	35
Graphite	>96.0	< 0.19	20
Aluminium	>99.0	< 0.074	3
Silicon	>99.0	< 0.074	0.7
Phenolic resin	—	—	3

### 2.2 熱間の曲げ強度と静弾性率

熱間曲げ強度の測定は、熱処理のない試験片の測定については、室温、500℃、800℃、1000℃、1300℃の5点を測定温度として選び、熱処理回数1回と、熱処理回数2回の試験片については500℃、800℃、1000℃、1300℃の4点の温度を選んだ。それぞれ熱間曲げ強度測定用電気炉に試験片をセットした後、脱気し、続いてアルゴンガスを2(l/min.)の流量で流し、測定温度まで12℃/minの昇温速度で昇温し、測定温度で20分間保持後にクロスヘッドスピード0.225mm/minの3点曲げ法で熱間曲げ強度の測定を行った。

曲げ強度測定中、変位をコンピュータにつながったNe-Heレーザーシステムを使って測定した。4.9KNのロードセルを使用して荷重を加えながら、精度1.0μmのレーザーを使用して試験片の変位を測定した[46-48]。レーザー光線を使った撓み変位は試験片中央部とその直下の治具上に置いた基準レベルとの距離の差として検出される。静弾性率は荷重-変位曲線の直線部分から計算で求めた。

### 2.3 熱膨張率

(1) 項のMgO-C煉瓦試料から形状 $15 \times 20 \times 80$  mmの試験片を厚み方向が成形方向になるように切り出し加工し、試験片の長さ方向の線膨張率を昇降温させながらレーザー方式で測定した[49]。線膨張率 $\Delta L$ は、(1)式から求めた。

$$\Delta L(\%) = 100 \times (L_1 - L_0) / L_0 \quad (1)$$

ここで、 $L_0$ は試験片の最初の長さ、 $L_1$ は試験片が所定の温度に達したときの長さである。試験片を電気炉中にセットし、脱気後、アルゴンガスを流量 $2(\text{l/min.})$ で流し、所定の温度まで昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、所定の温度で2時間保持後、室温まで同じく降温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、さらに昇降温を繰り返して併せて3回の昇降温を行なった。なお、所定の温度として、 $500^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ を選んだ。

### 2.4 微構造

熱処理によって生成される鉱物の組成を知るために、X線回折を行った。試料は、熱間曲げ強度の測定を行った試験片から破断面を避けて採取した。

熱間曲げ強度の測定後、破断面を避けて試験片の端面近くから採取した約 $30 \times 30 \times 30$ の試料について、JIS R 2205-74に準拠して、ケロシンオイルを使用したアルキメデス法によって見掛け気孔率の測定を行った。同様にして採取した約 $10 \times 10 \times 15$ の試料について、島津製の水銀ポロシメーターを使って気孔径分布の測定を行った。

熱処理を行っていない試料、熱処理を1回または3回行った試料について、同様にして採取した試料の琢磨片を作成し、反射顕微鏡、SEM、EPMAによる微構造観察を行った。

## 3. 結果

### 3.1 熱間曲げ強度

図3.1に熱間曲げ強度の測定結果を示す。熱処理をしていない試料の強度は、 $500^\circ\text{C}$ で測定範囲中最も低くなり、測定温度が高くなるに従い強度は増加し、 $1300^\circ\text{C}$ では室温のときの強度とほぼ同等になった。熱処理1回行った後の試料の強度は、熱処理をしていない試料のそれと同様の温度依存性を示したが、 $1300^\circ\text{C}$ のときの強度は $1000^\circ\text{C}$ のときの強度よりも低くなった。熱処理を2回行った後の試料では、 $500^\circ\text{C}$ のときの強度と $800^\circ\text{C}$ のときの強度とがほぼ同じであり、それらの強度は測定温度中最も低く、 $1000^\circ\text{C}$ 以上でわずかに強度増大を示した。

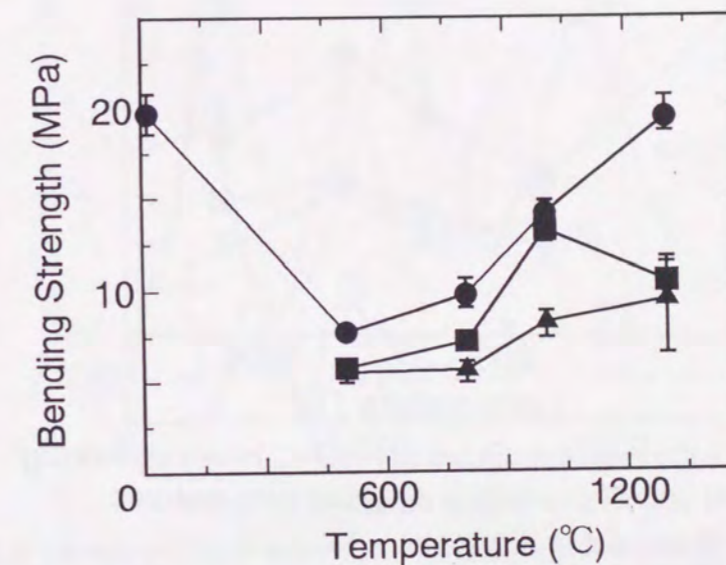


Figure 3.1 Bending strength of MgO-C bricks containing Al and Si powders at selected temperatures.  
●; without heat treatment,  
■; after one heat treatment at measured temperatures,  
▲; after two heat treatments at measured temperatures.

### 3.2 熱間静弾性率

図3.2は、所定温度における静弾性率である。熱処理をしていない試料の静弾性率値は、室温で最大値(11GPa)を示し、500°Cで5.1GPaまで減少した。ついで、1000°Cでは増加して9.1GPaになり、1300°Cでは減少して6.3GPaになった。1回または2回の熱処理を行った試料では、減少率、増加率は異なるものの、強度と同様の温度依存性が見られた。

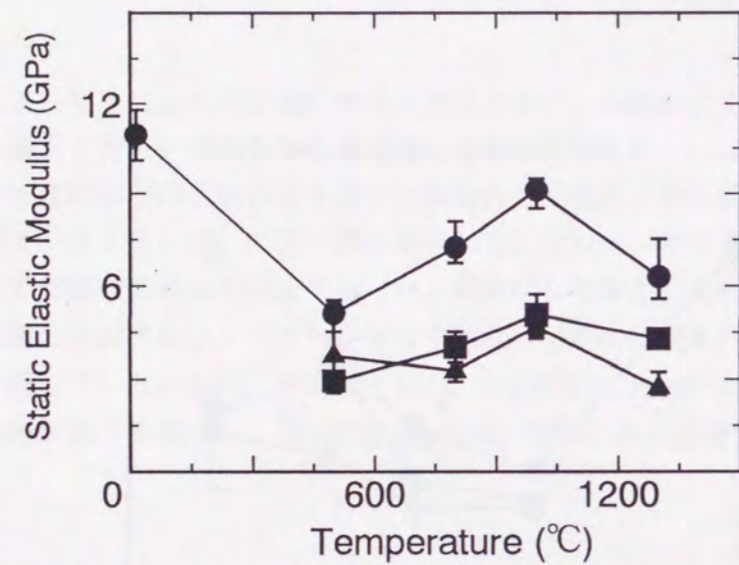


Figure 3.2 Static elastic modulus of MgO-C bricks containing Al and Si powders at selected temperatures.

- ; without heat treatment,
- ; after one heat treatment at measured temperatures,
- ▲; after two heat treatments at measured temperatures.

### 3.3 熱膨張率

図3.3に線熱膨張率の結果を示す。室温から1000°Cまたは1300°Cまでの最初の加熱途中、およそ500~600°Cの温度域で、熱膨張率が一定値を示した。しかし、他の温度域では一様に増加した。500°Cまたは1300°Cの保持時に、熱膨張率はわずかに減少したが、1000°Cの保持時には増加した。また、1000°Cまたは1300°Cで1回加熱した後には大きな残留膨張率を示した。2回目の加熱処理からは、それはわずかに増加する傾向を示した。しかし、500°Cで1回熱処理した後は、残留収縮になり、2回目の熱処理からは新たな収縮と膨張は示さなかった。

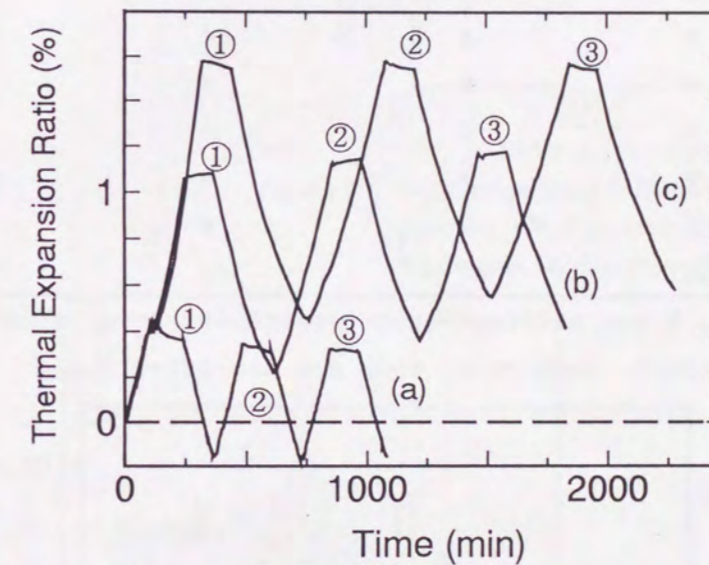


Figure 3.3 Linear thermal expansion ratio of MgO-C bricks containing Al and Si powders when the heating and cooling at 4°C/min were repeated three times from RT to 500°C(a), 1000°C(b) and 1300°C(c) and two hours keep at selected temperatures was done in each run. The ①, ② and ③ indicate the thermal expansion behavior in first, second and third cycle.



### 3.4 反応生成物

表3.2にX線回折によって同定された鉱物相を示し、図3.4に金属及び金属反応物についてのX線強度比を示す。熱処理の温度と熱処理回数が増加すると、Alの強度比は低下した。1000℃または1300℃での熱処理数が増える毎に $Al_4C_3$ の強度比は低下する傾向を示し、 $MgAl_2O_4$ の強度比は高くなった。Siの強度比は、1000℃で3回加熱処理した後に最も強くなったが、SiCの強度比は低下した。1300℃で3回熱処理をしたとき、 $Mg_2SiO_4$ が初めて確認された。

	at 1000°C		at 1300°C	
	after 1 heat	after 3 heats	after 1 heat	after 3 heats
Periclase	vs	vs	vs	vs
Graphite	vs	vs	vs	vs
Aluminium	w	w	nd	nd
$Al_4C_3$	w	w	w	w
$MgAl_2O_4$	m	m	m	m
Silicon	w	m	w	nd
SiC	m	w	m	m
$Mg_2SiO_4$	nd	nd	nd	w

Rank of intensity in X-ray diffraction ; respectively, vs, m, w, vw and nd show very strong, middle, weak, very weak and non-detective.

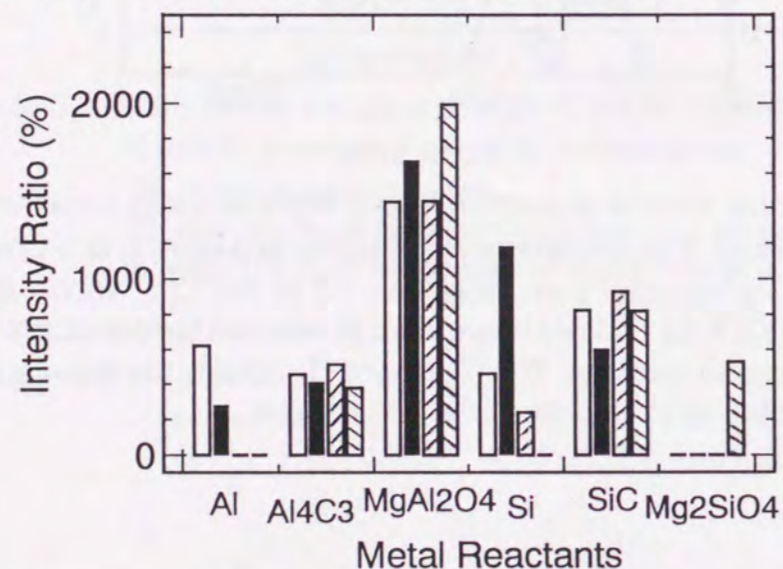


Figure 3.4 Intensity of reaction products confirmed by X-ray diffraction. (□; after one heat treatment at 1000°C, ■; after three heat treatments at 1000°C, ▨; after one heat treatment at 1300°C, ▩; after three heat treatments at 1300°C)

### 3.5 見掛け気孔率と気孔径分布

図3.5に見掛け気孔率の結果を示す。熱処理温度と熱処理回数を増やすと、見掛け気孔率は高くなった。図3.6に熱処理をしていない試料と500℃または1000℃で1回または3回熱処理を行った試料の気孔径分布測定の結果を示す。800℃、1300℃でも1000℃で同じ傾向であった。800℃、1000℃、1300℃のいずれかの温度で熱処理回数を変えたどの試料も、熱処理をしていない試料が示す気孔径領域とほぼ同じ気孔径領域であった。しかし、500℃熱処理試料からは、2~5μmの気孔径領域が消失していた。一方、気孔の量は、熱処理温度が高くなると増加した。また、任意の温度で熱処理回数を増やすと、気孔の量は増加する傾向を示した。

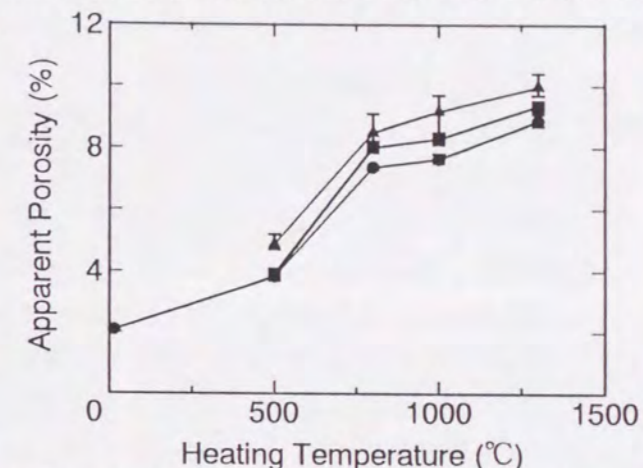


Figure 3.5 Apparent porosity of MgO-C bricks containing Al and Si powders. (●; after one heat treatment, ■; after two heat treatments, ▲; after three heat treatments.)

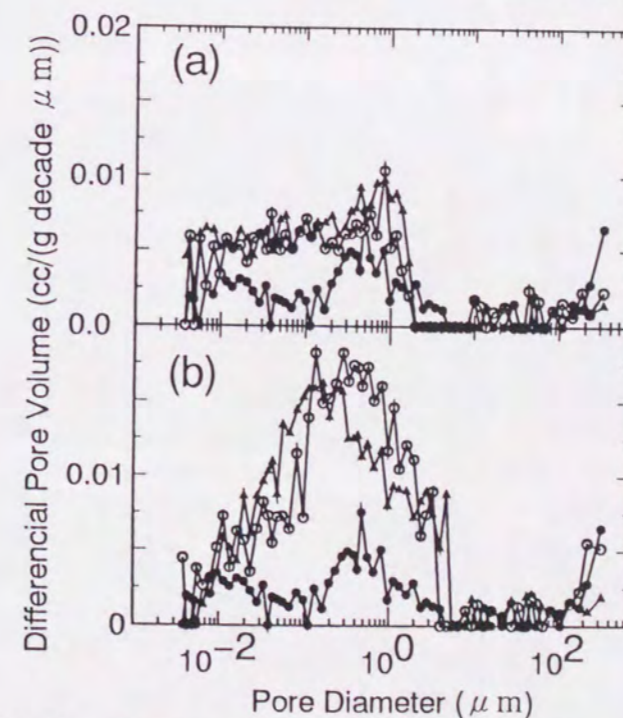


Figure 3.6 Pore diameter of MgO-C bricks containing Al and Si powders. (●; without heat treatment, ○; after one heat treatment at 500°C (a), or 1000°C (b), ▲; after three heat treatments at 500°C (a), or 1000°C (b).)

### 3.6 微構造

図3.7に反射顕微鏡下で得られた微構造写真を示す。図3.8~図3.11には、SEM像とEPMAで同定された相を示した。1回または3回、500°Cで熱処理を行った後の試料（図3.7 b-1, b-2）の微構造は、熱処理をしていない試料（図3.7 a）のそれとほとんど同じであった。800°Cで1回熱処理を行った試料（図3.7 c-1）では、小さな金属粉が少量減少しているように見えた。800°Cで3回熱処理を行った試料（図3.7 c-2）では、ほとんどの金属粉が失われ、多くの気孔が生成された。その気孔の周囲には金属らしき物質が見られた。金属粉に近いマグネシア粒の表面には変質層が認められた。

1000°Cで1回または3回熱処理した試料の微構造（図3.7 d-1, d-2）は、ほとんど800°Cで3回熱処理した試料のそれと同じであった。しかし、マグネシア粒の表面の変質層はマグネシア粒から分離しているように見えた。金属粉が存在した気孔をEMPAで調べた（図3.8、図3.9）。1回熱処理した試料では、気孔の中にAlとSiが混合状態になった金属が存在した。

（図3.8）。図3.8から、金属は気孔の周囲に広がっていないことが判った。また、金属反応物の存在は判然としなかった。一方、図3.9から判るように、気孔の中に何の物質も存在しなかった。しかし、AlとSiが、その気孔からその近くにあるマグネシア粒まで移動しているように見えた。かなり変質したマグネシア粒が認められ、その変質層からAlが確認された。

1300°Cで1回または3回熱処理を行った試料の微構造（図3.7 e-1, e-2）は、1000°Cで1回または3回熱処理を行った試料のそれ（図3.7 d-1, d-2）とほとんど同じであった。さらに、1300°Cで1回熱処理を行った試料（図3.10）の気孔とその周囲は1000°Cで3回熱処理を行った試料のそれら（図3.9）とほとんど同じであった。図3.11は金属粉の近くにマグネシア粒が存在しない場合のEPMA写真である。金属粉は黒鉛の厚い層に覆われている。気孔の一部は空孔であり、他の部分はAlとSiの混合状態である。しかし、AlとSiは気孔周囲の黒鉛粒の中には確認できなかった。その気孔と黒鉛粒によって隔てられたマグネシア粒の表面には、図3.11のEPMA写真に示すように金属も変質層も認められなかった。また、図3.11の気孔の右上側部分には、Si, Mg, Cからなる反応層らしき領域が見られた。

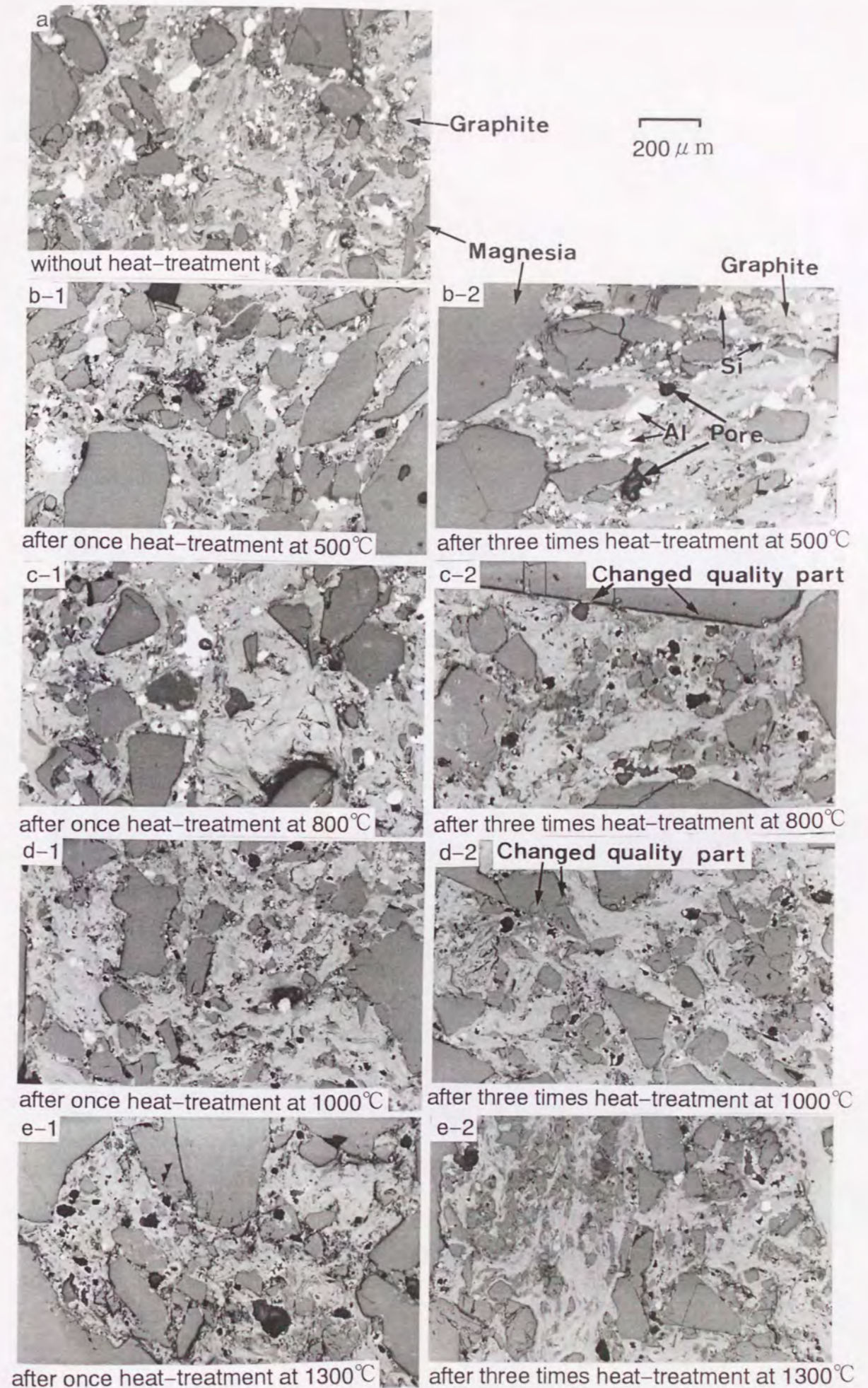


Figure 3.7 Microstructure of MgO-C bricks containing Al and Si powders.

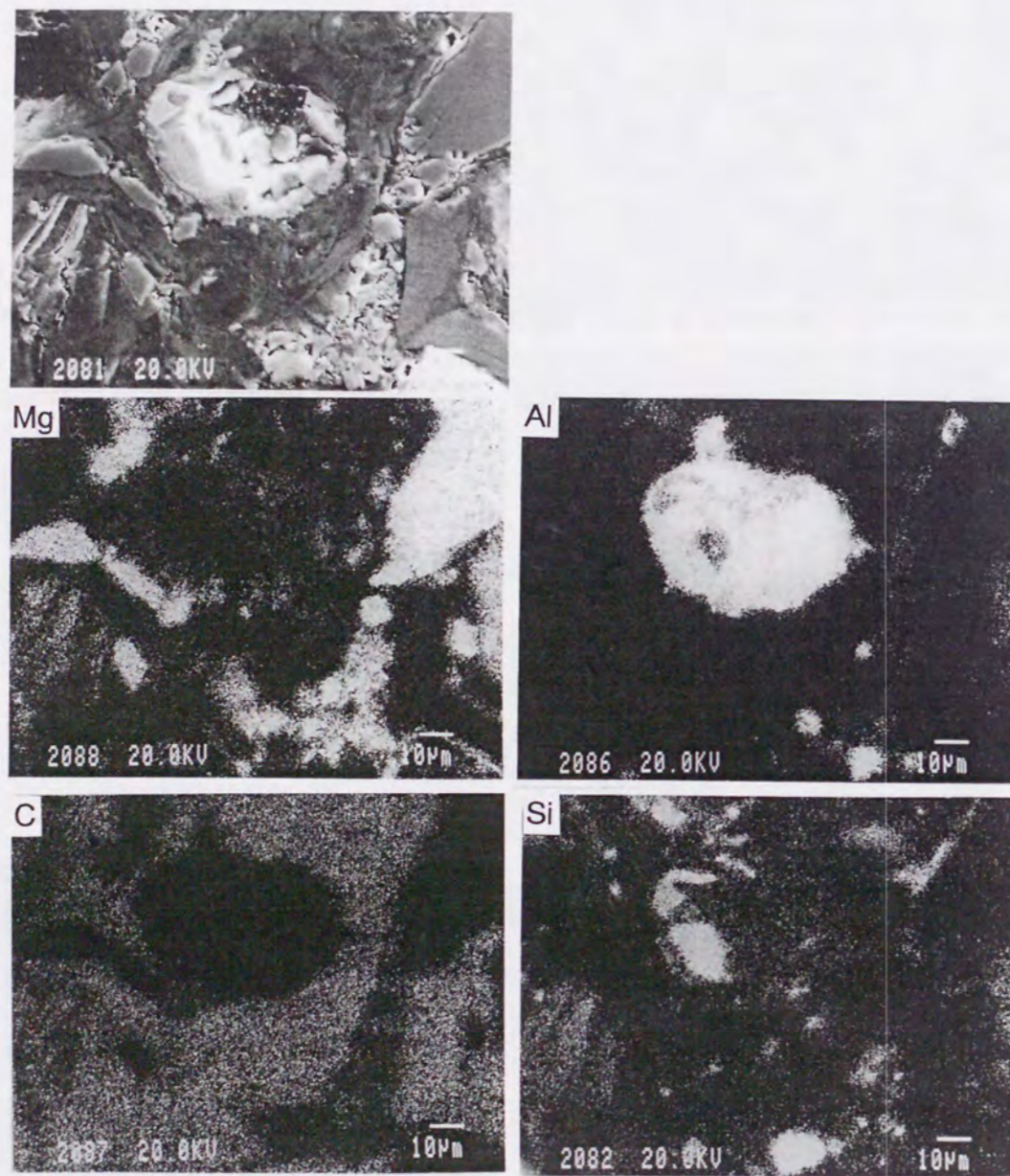


Figure 3.8 SEM images and EPMA micrographs of MgO-C bricks containing Al and Si powders after once heat-treatment at 1000°C.

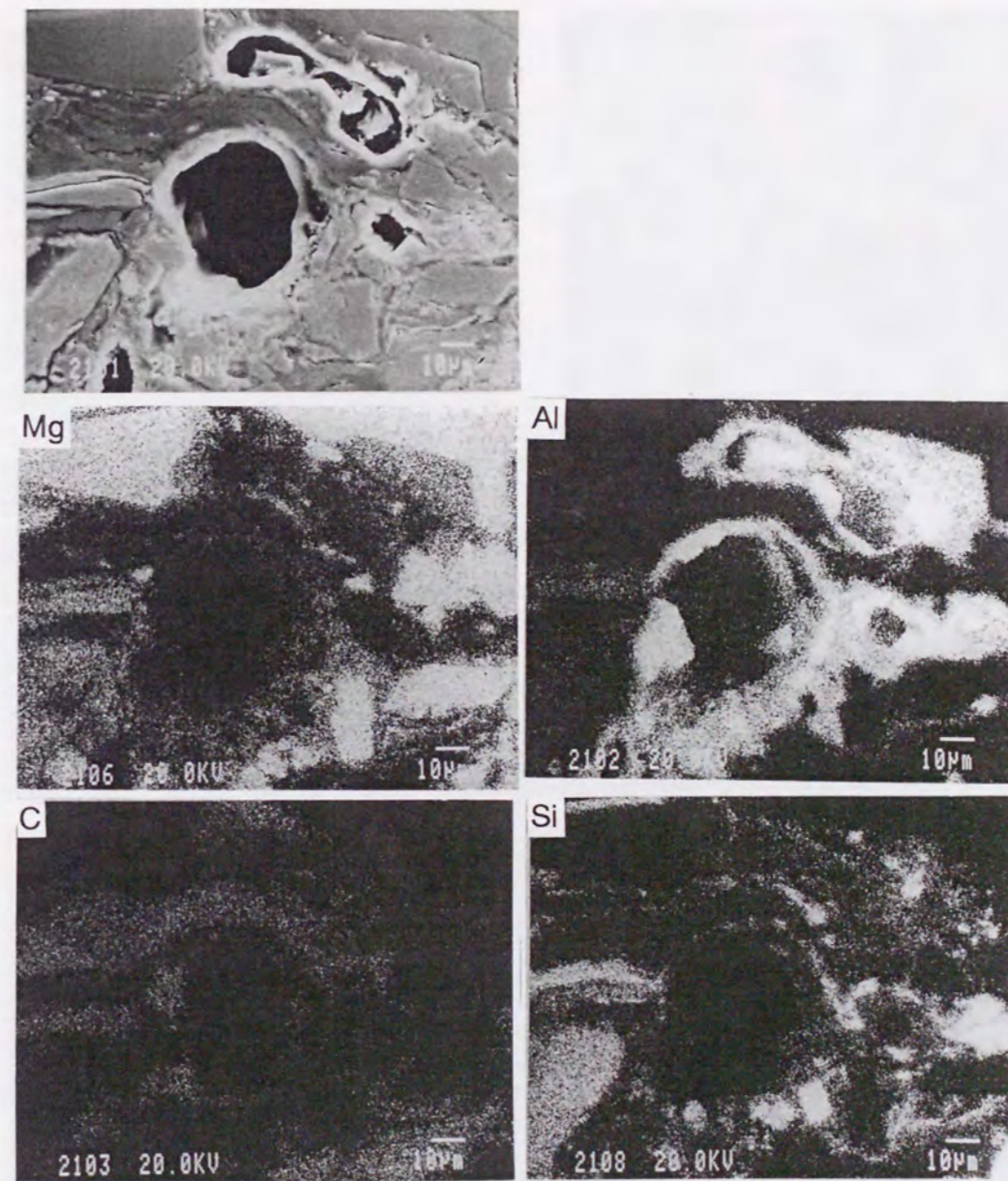


Figure 3.9 SEM images and EPMA micrographs of MgO-C bricks containing Al and Si powders after three times heat-treatment at 1000°C.

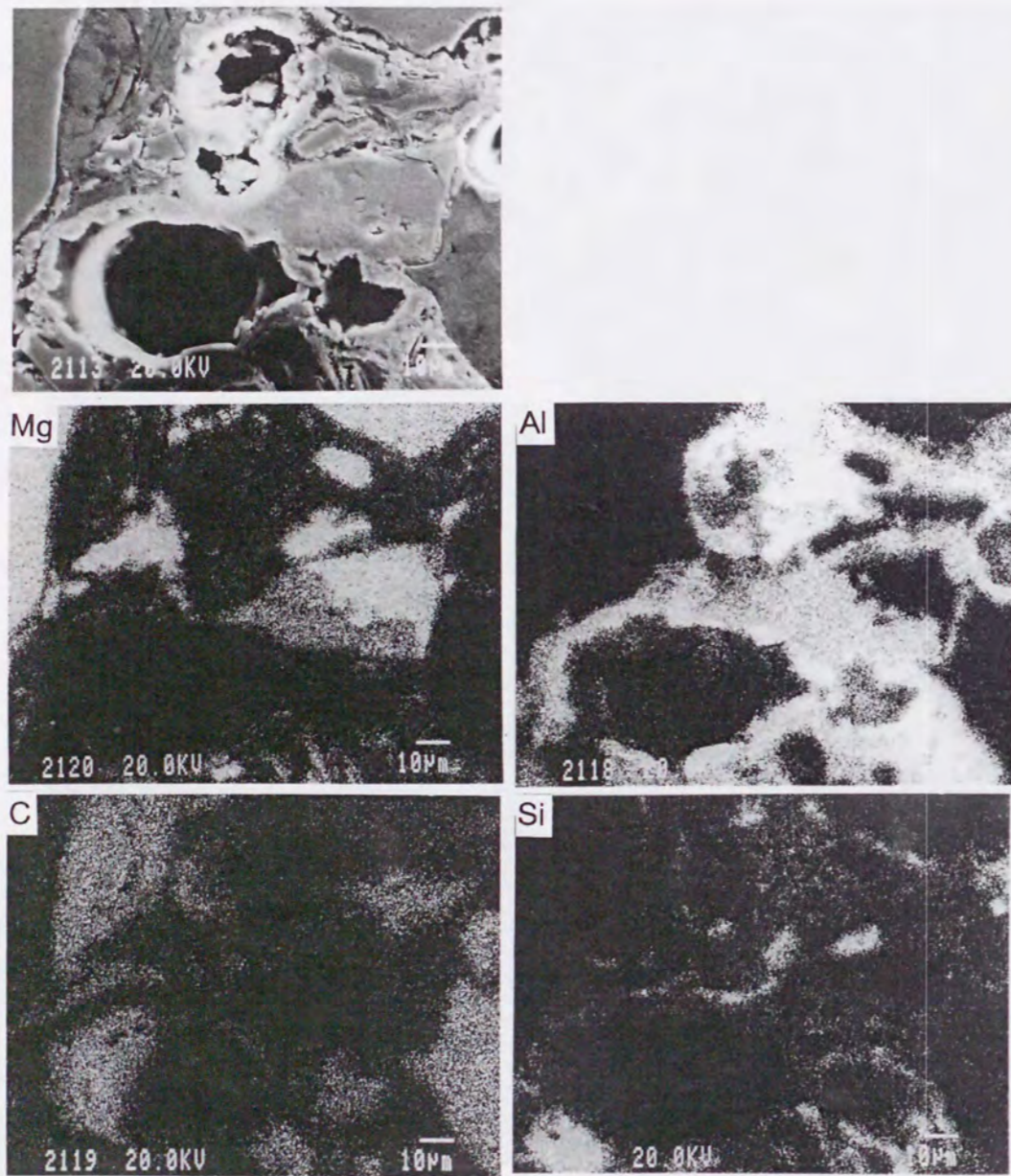


Figure 3.10 SEM images and EPMA micrographs of MgO-C bricks containing Al and Si powders after once heat-treatment at 1300°C.

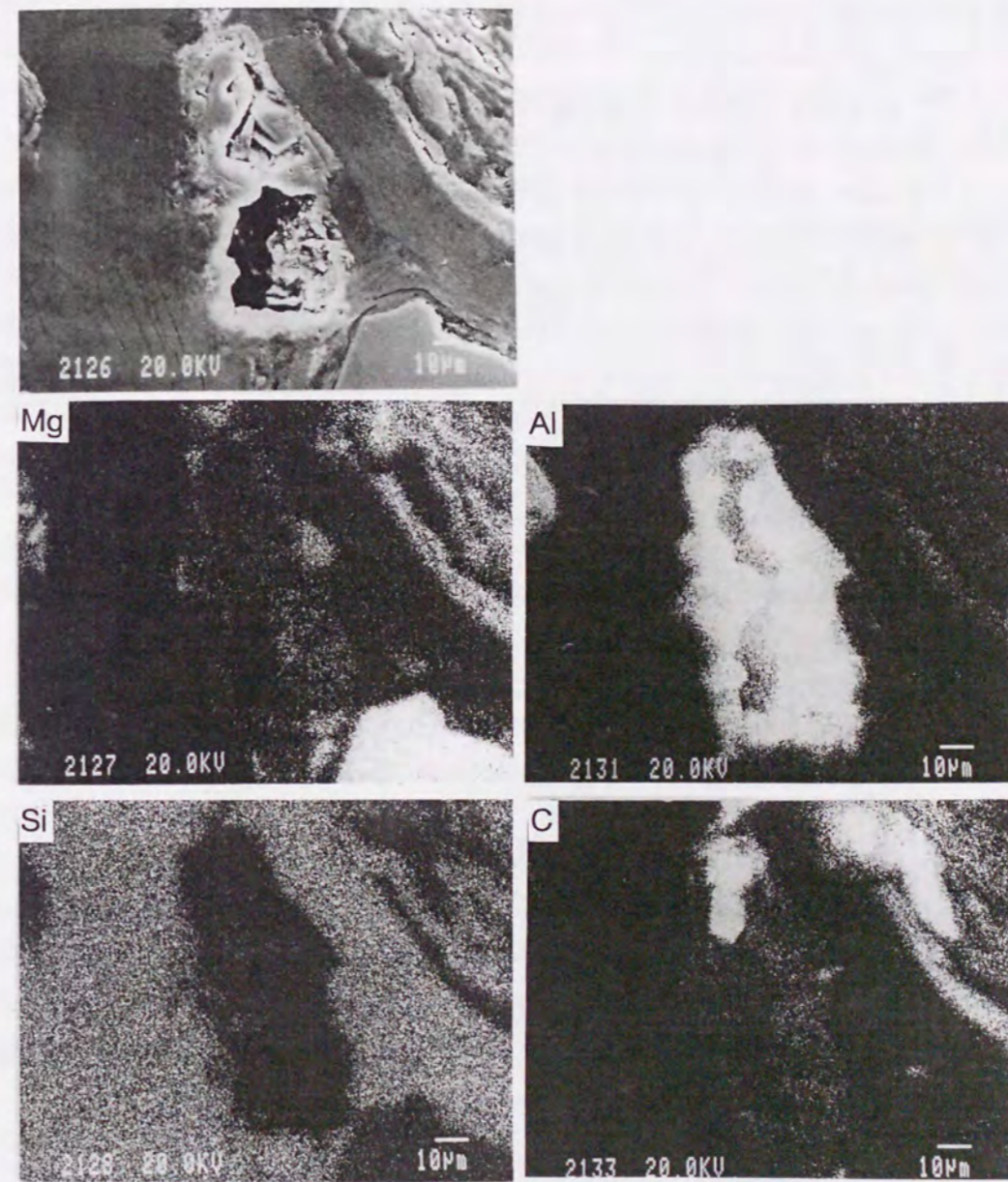


Figure 3.11 SEM images and EPMA micrographs of MgO-C bricks containing Al and Si powders after three times heat-treatment at 1300°C.

## 4. 考察

### 4.1 500°Cでの熱的機械的特性

図3.1、図3.2に示したように、500°Cでの曲げ強度と弾性率は熱処理していない試料の室温での値よりも小さくなった。これは図3.5から分かるように、気孔率が増加したためである。室温と500°Cの曲げ強度(S)は(2)式[50]を使って気孔率(P)から説明できた。

$$S = S_0 \cdot \text{EXP}(-b \cdot P) \quad \dots (2)$$

ここで、 $S_0=56.5$ 、 $b=0.51$ であり、相関係数=0.97であった。

ところで、熱重量分析(TG)を行ったところ(図3.12)、試料の重量減少量は約400°Cから大きくなること判った[51]。また、図3.3で、500°Cで保持したときに試料の熱膨張率が減少した。その減少率と室温における残存膨張率はほぼ同じ約0.15%であった。これらの現象は、約500°Cで多くの揮発分の放出と収縮を起こすフェノール樹脂に起因している[52, 53]。一方、図3.6(a)で、気孔径の領域が熱処理をしていない試料のそれよりも小さい側にシフトしたのはフェノール樹脂の収縮のためである。また、その気孔径領域に相当する気孔量が増加したのは、除去されたフェノール樹脂の揮発分のためである。

したがって、もし、500°Cで生じる全ての揮発分が無くなれば、試料の収縮は止まり、曲げ強度、静弾性率、膨張率は一定の値に収束すると推定できる。

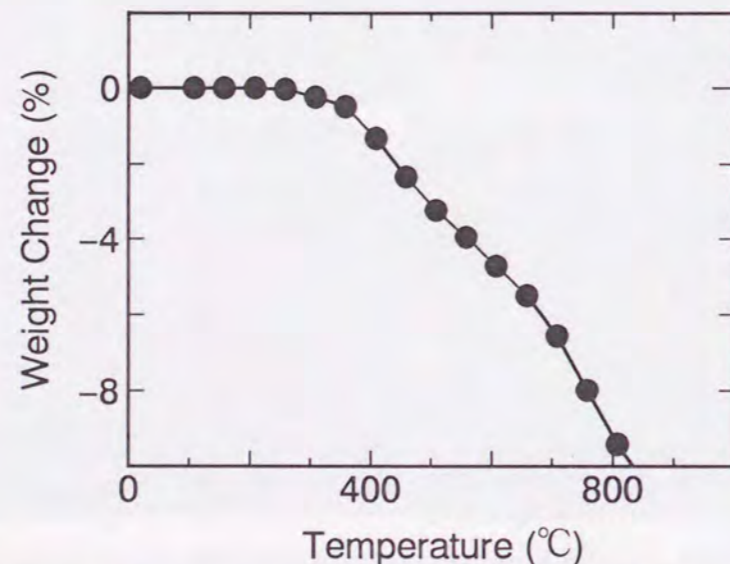
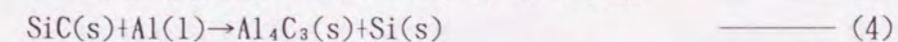
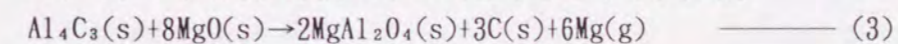


Figure 3.12 Thermogravimetry analysis (TGA) of MgO-C bricks containing Al and Si powders.

### 4.2 800°Cと1000°Cでの熱的機械的特性

図3.5の結果から、800°C、1000°C熱処理後の気孔率は、500°C熱処理後の気孔率よりも高くなった。気孔率の増加により、強度、弾性率の低下が期待されたが、図3.1、図3.2に示したように、500°Cよりも800°C、1000°Cで曲げ強度、弾性率が高くなった。これらの機械的特性の増加は、生成された金属反応物が関与している[18, 23, 34, 54-57]。機械的特性の増大と $\text{Al}_4\text{C}_3$ の生成は、およそ650°Cより始まると考えられている[34]。強度増大を説明するために、金属反応物の生成にともない体積膨張し、気孔が充填され、強度の向上が生じると言う指摘がある[29, 30, 58]。これは大気中のCOガスとMgO-C煉瓦内の金属とが反応するときには正しい。しかし、本研究のArガス中では生じない現象である。実際、図3.6(b)から、1000°Cで熱処理した試料の気孔径領域は無処理試料と同じであったことから、気孔が充填された様子がない。一方、図3.4、図3.7、図3.8、図3.9の1000°C熱処理の結果から、周囲に広がった金属が、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SiC}$ の金属反応物を生成することが判った。図3.3を基にした、1000°Cでの熱膨張率と残存膨張率の関係を図3.13に示す。図3.13には、金属を添加していない試料の結果も示した。金属粉添加試料と無添加試料の1000°Cの熱膨張率はほぼ同等であったが、金属粉を添加した試料の残存膨張率は金属粉無添加の試料のそれよりも小さかった。これは金属反応物が骨材粒同士を結合したためと考えられる。Arガス中で得られる反応相の結合効果は大気中で行われた今までの研究から得られた推定と一致する[14, 58, 59]。

熱処理を繰り返す毎に、800°Cまたは1000°Cでの強度と弾性率は低下した(図3.1、図3.2)。図3.5から、気孔率が増加したためにそれらの特性値が低下したと考えられる。また、図3.4から、1000°Cで熱処理を繰り返すと、 $\text{Al}$ 、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{SiC}$ の減少と $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Si}$ の増加が観察された。これは次の反応によって生じると考えられる。



すなわち、(3)、(4)式の反応により、 $6\text{Mg}(\text{g})$ が煉瓦外に放出されれば、気孔率の増大が生じ、強度と弾性率の低下が起こる。また、図3.7、図3.8、図3.9に示した変質層はマグネシア粒中に生成された $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (図3.4)であるが、この変質層はマグネシア粒を破壊している。これは熱処理の繰り返しにより、膨張率の異なる $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ と $\text{MgO}$ が分離した為である。このように生成された欠陥によっても強度、弾性率が低下すると考えられる。

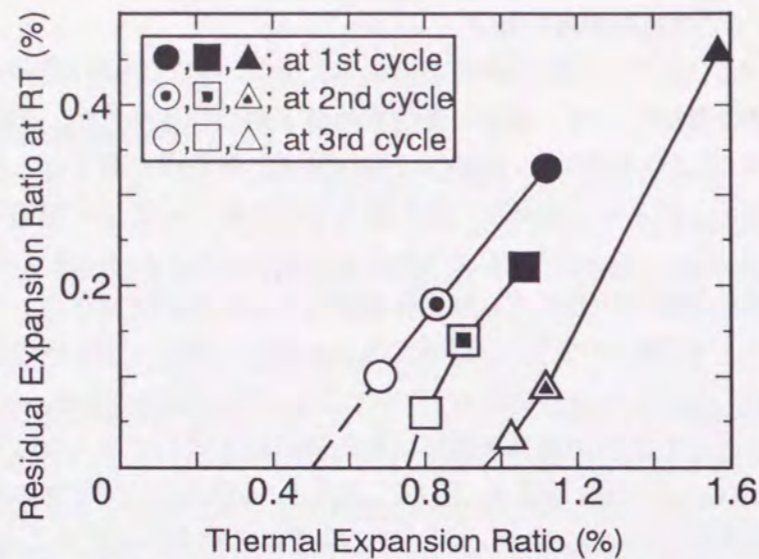
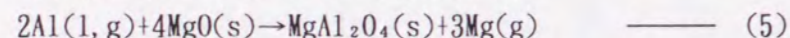


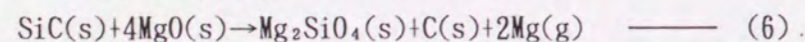
Figure 3.13 Linear thermal expansion ratio versus residual expansion ratio at RT every heat cycle. (●, ⊙, ○; for samples without metal powders in heat cycles RT to 1000°C, ■, ◻, ◻; for samples containing Al and Si powders under heat cycles RT to 1000°C, ▲, △, △; for samples containing Al and Si powders under heat cycles RT to 1300°C.)

#### 4.3 1300°Cでの熱的機械的特性

加熱1回目の1300°Cの強度が1000°Cの強度よりも高くなった(図3.1)。これは $Al_4C_3$ とSiCの金属反応物が多くなったからである(図3.4)。また、 $MgAl_2O_4$ の量は1000°Cのときとほぼ同量であった。1000°Cと1300°Cの加熱1回目の $MgAl_2O_4$ の生成反応は(3)式は顕著ではなく、(5)式が主になったと考えられる。



しかし、1回加熱処理を行った後の1300°Cの強度は急激に低下し、2回加熱処理後の1300°Cの強度とほぼ同等になった。この結果は気孔率の増加からだけでは説明できないようである(図3.1、図3.5)。図3.13の、1300°Cの1サイクル目から2サイクル目にかけて残存膨張率が急激に低下した。これが強度の急激な低下に強く影響していると考えられる。(3)式及び(6)式の反応(図3.4)によって生成された $MgAl_2O_4$ と $Mg_2SiO_4$ はMgO粒から分離し、上記で述べたMgO粒の崩壊と欠陥をもたらす。すなわち、反応物による結合効果が失われ、急激に強度が低下したと考えられる。



一方、加熱1回目の1300°Cの弾性率が1000°Cよりも小さかった(図3.2)。これは1300°Cの変位量が大きくなったからである。図3.14に加熱1回目の1000°Cと1300°Cの荷重-変位曲線を示す。1000°Cのときは試料の破断まで比較的直線性が高かったが、1300°Cのときには、破断直前に直線性がなくなった。1300°Cでは塑性的影響が現れたと考えられる[60]。1300°Cにおける弾性率値は見掛けの値と見なすべきであろう。

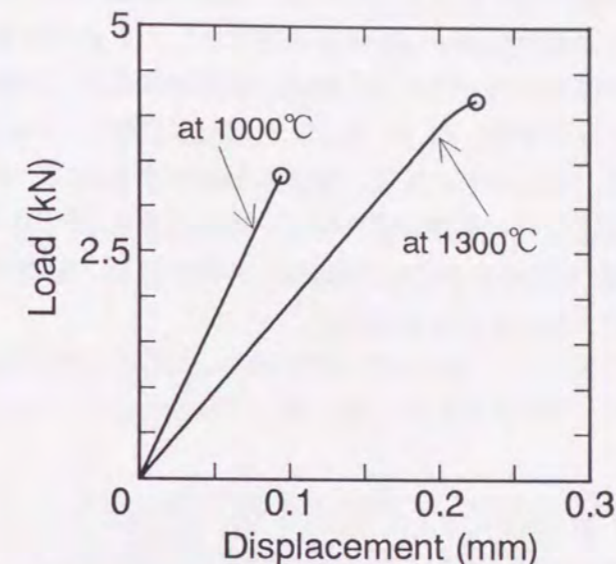


Figure 3.14 Load-displacement curve of MgO-C bricks containing Al and Si powders without heat treatments.

#### 4.4 総合的なモデル

本研究から以下のモデルが想定される。

加熱冷却の熱変化の初期、金属粉を添加した不焼成MgO-Cれんが内では、反応相、微構造の変化を生じる。

— 低温度領域(約650°C以下)では、温度が高くなるほど、強度、弾性率は室温のそれらよりも低くなった。そのとき気孔径の小さい気孔が多く生じ、熱膨張が抑制されるが、これらの現象は、多くの揮発分を含み、非常に大きな収縮を起こす結合材のフェノール樹脂に起因する。

— 高温領域(650~1300°C)では、温度が高くなるにしたがい、 $Al_4C_3$ 、SiC、 $MgAl_2O_4$ の反応物の量が増加する。低温度域(例えば、500°C)よりも高温域で、MgO-Cれんがの強度、弾性率はいっそう高くなる。また、熱処理後の残存膨張率は小さいが、これは反応物の結合効果に起因すると考えられる。さらに、1300°Cでは塑性変形も起こり始める。

膨張率の抑制や塑性的変形は、実炉の稼働初期の熱衝撃を緩和するのに有効になると推定される[42, 61]。

熱変化がある程度進むと、反応相や微構造は安定した状態になる。

— 低温度域で熱処理が繰り返されると、強度、弾性率は低下し、見かけ気孔率は増加する。フェノール樹脂中の揮発分がすっかり除去されると、それらの値は一定値になる。

— 高温度域で熱処理が繰り返されると、強度、弾性率は低下し、最終的には一定値になる。同時に、熱平衡になるまで、Al, Si,  $Al_4C_3$ , SiCの量は減少し、 $MgAl_2O_3$ ,  $Mg_2SiO_4$ は増加し続ける。機械的特性、すなわち、強度、弾性率が減少するのは、気孔率の増加及び反応相、微構造の変化に関連して生成されるクラックに起因する。

MgO-Cれんがの機械的特性を維持するには、MgO粒とAl, Si,  $Al_4C_3$ , SiCとの反応を抑制する微構造の最適設計が必要であると考えられる[62]。

## 5. 結論

AlとSi粉末を添加した不焼成MgO-C煉瓦について、500°C、800°C、1000°C、1300°Cで繰り返し加熱を行ったときの熱的機械的特性、反応相、微構造の変化を調べた。MgO-Cは低温度域(約650°C以下)で熱変化を受けたとき、多量の揮発分を含むフェノール樹脂の影響による微構造の変化が止まるまで、熱的機械的特性を変化させる。高温度域(650~1300°C)では、反応相と微構造の変化が止まるまで、それらの特性は変化する。両温度域で熱変化が繰り返されると共に、それらの特性は減少し、やがて一定になる。本研究から、MgO-Cれんがは添加金属とMgO粒間に生成される反応相を最も少なくできたとき、高温で高い強度を維持することが推定できる。

## 文献

- [1] 森本忠志、針田彬；"Refractories for Q-BOP at Chiba Works KSC" 耐火物、**31**、pp. 440-445(1979)
- [2] 江波戸紘一、吉野成雄、京田洋、西尾英昭；"The application of MgO-Carbon brick for LD converter" 耐火物、**32**、pp. 144-148(1980)
- [3] 渡辺明、岡村武雄、佐々木重夫；"Magnesia-Carbon Brick for LD-Converter(Part 1)" 耐火物、**32**、pp. 570-577(1980)
- [4] 王寺睦満；"The Recent Trends of Steelmaking Process with Special Attention to Refractory Technology" 鉄と鋼、**78**[11]1625-1634(1992)
- [5] 古海宏一、八木琢夫、阿部雅夫；"Wear mechanism of magnesia-carbon bricks in BOF linkgs" 耐火物、**32**、pp. 556-562(1980)
- [6] 渡辺明、木原誠治；"Thermal spalling in MgO-C brick" 耐火物、**32**、pp. 684-690(1980)
- [7] 平櫛敬資、福岡弘美、井戸勝利；"Some studies on hot strength of Magnesia Carbon bricks" 耐火物、**33**、pp. 265-270(1981)
- [8] 池末明夫、吉富丈記、鹿野弘；"Dynamic Wearing Test for Magnesia-Carbon Refractories Using Induction Furnace" 鉄と鋼、**77**[3]391-397(1991)
- [9] B. DE BENEDETTI and G. ACQUARONE BURLANDO；"Corrosion Resistance of Resin-Bonded Magnesia-Carbon Refractories" Br. Ceram. Trans. J. **88**, 55-57(1989)
- [10] P. L. Smith, J. Liddle and J. White, "Equilibrium Relationships of Carbon-Metal Oxide Refractories"; Br. Ceram. Trans. J., **84**, 62-69, 1985
- [11] Robert E. Moore, Jeffrey D. Smith and Musa Karakus, "Evaluation of Magnesia-Graphite-Metal Bricks Subjected to Thermal Gradient"; UNITECR'95 Conference Proceedings, 124-131(1995)
- [12] Heinz Barthel and Erich Kaltner, "The Effect of Carbon in Carbon-Containing Magnesia Bricks on The Wear in Basic Oxygen Furnaces"; Preprint of 1st Int. Conf. on Ref., 91-104, (Tokyo, Technical Association of Refractories, 1983)
- [13] 熊谷正人、内村良治、江美俊彦；"Behavior of metal powder added to MgO-C brick in high temperature" 鉄と鋼、S997(1982)
- [14] 大石泉、小笠原一紀、山口智弘、川上辰男、田中征二郎、土屋一郎、石井宏昌；"Influence of some Properties of Magnesia-Carbon Bricks on the Lining Durability of LD Converter" 耐火物、**34** [6] 318-323 (1982)
- [15] 山口明良；"Control of Oxidation-Reduction Reactions in MgO-C Refractories" 耐火物、**35** [7] 365-370 (1983)
- [16] 山口明良；"Behavior of SiC and Al added to Carbon-containing Refractories"

耐火物、35 [11] 617-622 (1983)

[17]渡辺明、高橋宏邦、松木俊幸、国岡悟志、中谷二三男；"Effect of Magnesium Addition on the Properties of Magnesita-Carbon Bricks" 耐火物、36 [1] 24-29 (1984)

[18]渡辺明、高橋宏邦、松木俊幸、高橋政成；"Effects of Metallic Elements Addition on the Properties of Magnesita Carbon Bricks" 耐火物、36 [2] 83-85 (1984)

[19]鳥谷博信、川上辰男、高橋弘、土屋一郎、石井宏昌；"Effect of Metallic Additives on the Oxidation-Reduction Reaction of Magnesita-Carbon Brick" 耐火物、36 [11] 629-635 (1984)

[20]渡辺明、高橋宏邦、松木俊幸、高橋政成；"Some Properties of Magnesita-Carbon Bricks Containing Mg and Al" 耐火物、36 [12] 680-685 (1984)

[21]永井敏、村松龍雄、宇都重俊、磯部利弘、大崎博右；"Behavior of Magnesita Carbon Brick Containing Aluminium under Vacuum at High Temperature" 耐火物、37 [11] 683-688 (1985)

[22]京田洋、西尾英昭、伊東克則、堀田修三；"Behavior of Metals Added to Carbon Containing Refractories" 耐火物、38 [4] 242-250 (1986)

[23]山口明良；"Thermochemical Analysis for Reaction Processes of Aluminium-compounds in Carbon-containing Refractories" 耐火物、38 [8] 506-512 (1986)

[24]平櫛敬資、鹿野弘、掘誠、上田希安；"Effect of Metallic Additives on the Properties of Magnesita-Carbon Bricks" 耐火物、38 [9] 601-603 (1986)

[25]渡辺明、高橋宏邦、高長茂幸、後藤伸男、阿南健二、内田峯夫；"Behavior of Different Metals Added to MgO-C Bricks" 耐火物、38 [11] 740-746 (1986)

[26]N. C. LUBABA, B. RAND, and N. H. BRETT；"Microstructure and Strength of MgO-Carbon Composite Refractory Materials" Br. Ceram. Trans. J. 88 47-54 (1989)

[27]林聡、小塩祐典、高長茂幸、高橋宏邦、渡辺明；"Effect of Metal Additives on

Strength of  $Al_2O_3$ -C and MgO-C Bricks" 耐火物、42 [11] 681 (1990)

[28]山口明良；"Thermochemistry of Non-oxide in Carbon-Containing High Temperature Materials" ニューセラミックス [10] 59-62 (1991)

[29]花桐誠司、原田俊哉、麻生誠二、藤原茂、安井宏、高長茂幸、高橋宏邦、渡辺明；"Effects of the Addition of Metal and CaB<sub>6</sub> to Magnesita Carbon Bricks for Converter" 耐火物、44 [9] 490-498 (1992)

[30]栗原健郎、藤井幸一郎、古家後啓太、駿河俊博、吉富丈記、古里功、規工川昭二；"Effect of Mg-B Material Addition to MgO-C bricks" 耐火物、45 [8] 476-477 (1993)

[31]廣木伸好、内田政彦、三木隆、佐藤千之助、車田亮、遠藤文隆；"Influence of Aluminium Addition on Thermal Shock Resistance of MgO-C Bricks" 耐火物、45 [8] 478 (1993)

[32]市川健治、西尾英昭、野村修、星山泰宏；"Behavior of Metals Added to MgO-C Bricks" 耐火物、45 [8] 479-480 (1993)

[33]Chen Zhengshi and Du Huimin, "The Application of Magnesita-Carbon Bricks in BOF Vessels"; Am. Ceram. Soc. Bull., 66, [7] 1112-15 (1987)

[34]A. Watanabe, H. Takahashi, T. Matsuki and M. Takahashi, "Effects of Metallic Elements Addition on the Properties of Magnesita Carbon Bricks"; Reprint 1st Int. Conf. Ref., 15-18, (Tokyo, Technical Association of Refractories, 1983)

[35]Rasto and Charles E. Semler, "Oxidation and Diffusion in Selected Pitch-Bonded Magnesita Refractories"; J. Am. Ceram. Soc., 67, [7] 480-483, 1984

[36]P. O. R. C. Brant and B. Rand, "Reaction of Silicon and Aluminium in MgO-Graphite Composites: I-Effects on Porosity and Microstructure"; UNITECR' 91 Conference Proceedings, 2nd edition, 247-250 (1991)

[37]C. Baudin and C. Alvarez, "Thermal History and Mechanical Behavior of MgO-C Based Refractories"; UNITECR' 95 Conference Proceedings, 84-91 (1995)



- [38]大石泉、小笠原一紀、山口智弘、横井誠; "Consideration in wear mechanism of Magnesia Carbon bricks using in LD converter" 耐火物、**33** [9] 517-520 (1981)
- [39]市川健治、伊東克則、斉藤敬治、星山泰宏; "Thermal Spalling Test of MgO-C Brick (2nd report)" 耐火物、**43** [8] 415-416 (1991)
- [40]久保吉一、八木重器、丹野良紀、佐藤光信、森明義; 鉄と鋼、S155 (1986)
- [41]EN-SHENG CHEN, JOSEF P. KNAUDER and ROLAND C. RATHNER; "Geometry Optimaizat ion of a BOF Lining" J. Am. Ceram. Bull. **71** [1] 77-84 (1992)
- [42]内田茂樹、市川健治、山村隆、中村良介; " Numerical Simulation of Change of Temperature and Thermal Stress Generated in MgO-C Bricks Applied to BOF"; Tetsu-to-Hagane, **82**, [11]881-886(1996)
- [43]K. N. Singh, C. R. Beechan, T. J. Russo and W. S. Howanski, "Thermomechanical Stresses in BOF Linings"; UNITECR' 95 Conference Proceedings, 440-447(1995)
- [44]R. Rathner, J. Knauder and H. Weissensteiner, "Thermomechanical Behavior of Refractory Linings with Special Emphasis on BOF-Vessels"; UNITECR' 91 Conference Proceedings 2nd edition, 12-18(1991)
- [45]Alexander Patuzzi, "Influence of Refractory Lining on The Construction of Converter Vessels" Stahl u. Eisen **99**, 340-346(1979)
- [46]内田茂樹、松尾晃、三村歳貞、; "熱間変位一荷重測定システム" 特許登録 No. 2578994 平成8年11月7日
- [47]内田茂樹、市川健治、松尾晃、三好俊三; "Fracture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Submerged Nozzle" 耐火物、**41** [4] 179-188 (1989)  
S. UCHIDA, K. ICHIKAWA, A. MATSUO, S. MIYOSHI; TAIKABUTSU OVERSEAS **10** [2] 74-84 (1989)
- [48]S. UCHIDA, K. ICHIKAWA, A. NISHIO; "Fracture Energy of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Bricks at High Temperature" UNITECR' 91 CONGRESS proceeding, PP. 187-192 (1991)
- [49]藤原禎一、三村歳貞; "セラミックスの熱間変位測定のLA化" セラミックス誌、**25** [5] 393 (1985)  
三村歳貞; "Laser System to Determine Thermal Linear Expansion Coefficient" Shinagawa Technical Report, No. 34, 153-156(1991)
- [50]K. Hamano, "Microstructure and mechanical properties of ceramics"; pp. 25-47, Vol. 6, Mechanical Properties of Ceramics. Edited by T. Hanazawa, S. Udagawa, K. Toda, K. Ko,eya, H. Abe. Ceramic Society of Japan, 1986
- [51]N. C. Lubaba, B. Rand and N. H. Brett, "Effect of Carbon Binders on the Development of Porosity in MgO-C-Graphite Composite Refractories"; Br. Ceram. Trans. J., **87**, 164-167, 1988
- [52]Y. YAMASHITA, K. OUCHI; "A STUDY ON CARBONIZATION OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN LABELLED WITH DEUTERIUM AND <sup>13</sup>C" Carbon **19** [2] 89-94 (1981)
- [53]R. W. Seibold; Soc. Adv. Mat. Process Eng. (USA) **20** 327 (1975)
- [54]遠藤勇、川上辰男、高橋弘、土屋一郎、石井宏昌; "Mechanical Properties of Metallic Aluminium Added MgO-C Brick" 耐火物、**38** [3] 178-180 (1986)
- [55]S. Hayashi, H. Takahashi, A. Watanabe, A. Osaka, Y. Miura; "Influence of Heat-Treatment Conditions on the Properties of MgO-C Bricks Containing Aluminum" J. Ceram. Soc. Japan **102** [5] 476-481 (1994)
- [56]Aloyso O. Figueiredo, Denis A. Brosnan, Cliff C. Fain and H. David Keigh, "Determinaion of Selected Properties of Magnesia-Carbon Bricks after Firing at Intermediate Temperatures"; UNITECR' 95 CONGRESS proceeding, 92-99(1995)
- [57]A. M. Fitchett and B. Wilshire, "Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia III. Resin-Bonded Magnesia and Magnesia-Graphite"; Br. Ceram. Trans. J., **83**, 73-76, 1984
- [58]J. Yu, A. Yamaguchi; "Behavior of Al on Microstructure and Properties of MgO-C-Al Refractories" J. Ceram. Soc. Japan **101** [4] 475-479 (1993)
- [59]S. Sakamoto and T. Yukinawa, "Improvement of MgO-C Brick for Steel Making and Development of it's Evaluation Technique"; UNITECR' 89 Conference Proceedings,

- [60]D. T. Evans, M. Frith and I. Strawbridge, "The Application of Thermo-Mechanical Modelling to Carbon Bonded Refractory Structures"; UNITECR' 95 Conference Proceedings, 365-372
- [61]S. Uchida, K. Ichikawa, T. Yamamura and R. Nakamura, "Change of Physical Properties of Unburned MgO-C Bricks under Various Heating Condition"; J. Ceram. Soc. Japan, 104, [8] 723-728(1996)
- [62]S. Uchida and R. Nakamura; Patent pending in Japan(No. 261385), September 30, 1994

### 第3節

#### 転炉内張用MgO-C煉瓦内の温度・応力分布推移の数値シミュレーション

##### 1. 緒言

前節では、不焼成MgO-C煉瓦の熱変動下の特性変化、微構造変化を検討した。本節では、得られた特性値を用いて、実炉の操業温度をMgO-C煉瓦に負荷したときの、煉瓦内に生じる温度・応力を検討した。ただし、本節は、拘束荷重が無視できる条件下の検討である。

従来、煉瓦寸法と操業温度変動（数千サイクルに渡った温度変動）の関係、温度変動と煉瓦特性値の関係の検討はほとんど行われていなかった[1]。また、操業中の煉瓦内部の温度がどのように変化するかを報告した実測例、計算例はほとんど無いのが現状である[2]-[4]。

そこで、以下では、転炉の操業温度の一例（溶鋼温度=1655°Cと仮定）を単体のMgO-C煉瓦に適用したときに、稼働開始から稼働が進むに従い煉瓦内部の温度分布の変化、発生熱応力分布の変化がどのようになるかを計算によって検討した。すなわち、煉瓦長さを1080mm, 540mm, 270mmの3水準にしたとき、熱的定常状態が得られるのは何フェーズからか、熱的応答性が一定になる領域と熱的定常状態の領域との境目はどのように変化するか、対応する熱応力の変化はどのようになるか等を検討した。

##### 2. 実験方法および計算方法

###### 2.1 実験

###### 2.1.1 試料の作成

表3.3に示す2種類の試料（金属無添加MgO-C煉瓦試料と金属添加MgO-C煉瓦）を作成した。表中、電融マグネシア原料はタテホ化学工業製（純度99%）、黒鉛原料は中国産鱗状黒鉛（純度99%）、アルミニウムは湊アルミニウム社製（純度99%）、レジンバインダーは住友デュレス社製のレゾール型フェノール樹脂である。試料作成の手順は以下である。まず、原料配合後、40(kg/バッチ)のハイスピードミキサーを使用して20分間混練、混練物を1軸式真空オイルプレスにて196(MPa)の成形圧力で10回成形し、L230×W114×H70mmの成形体を得た。その後、200°Cで24時間のベーキング処理を行い試料を得た。さらに、この試料から測定に使用する試験片を切り出し加工し、平面研削を施し各種測定用試料を得た。

Table 3.3 Chemical composition and properties of MgO-C bricks.

Raw material	Particle size (mm)	Non-metal MgO-C	Metal additives MgO-C
Magnesia	3-1	50 wt%	50 wt%
"	< 1	30 wt%	30 wt%
Graphite	< 0.3	20 wt%	20 wt%
Aluminum	< 0.074	—	3 wt%
Resin Binder		3 wt%	3 wt%
Thermal conductivity		17.4	W/m <sup>2</sup> ·K
Specific heat		1.05	KJ/Kg·K
Density		2900	Kg/m <sup>3</sup>
Poisson's Ratio		0.3	

### 2.1.2 MgO-C煉瓦の熱的機械的特性値測定

以下、各種特性値の測定方法を記す。

熱伝導率：定常平行熱流法、試験片形状φ20×L150mm、室温から700℃の測定温度。

比熱：液中投下法、1000℃に加熱した形状W30×H30×L30mmの試料。

かさ比重：JIS R2205-74に準拠、1000℃で加熱処理した後の形状W30×H30×L30mmの試料。

熱膨張係数[5]：アルゴンガス雰囲気下でのレーザー方式、形状H15×L85×W20mmの試料の成形方向に垂直な方向（試験片の長手Lの方向）を測定、昇温速度4℃/min、所定温度で1時間保持後、室温（RT）まで冷却するパターンを3回繰り返す測定、600℃、1000℃、1300℃の3水準の所定温度を選択。

静弾性率[6]：アルゴンガス雰囲気下での3点曲げ方式、試料中央部の変位量をレーザー方式で測定し、(3-1)式から導出、ベーキング処理後と測定温度で2回加熱処理した後の形状φ30×L30mmの試料を使用、RT（室温）、600℃、1000℃、1300℃の測定温度を選択。

$$E = L^3 \cdot (P_2 - P_1) / [4 \cdot W \cdot H^3 \cdot (y_2 - y_1)] \quad (3-1)$$

ここで、 $P_2, P_1$ ：それぞれ直線上の点2、点1における荷重値、 $y_2, y_1$ ：それぞれ直線上の点2、点1における変位値。曲げ強度：アルゴンガス雰囲気下での3点曲げ方式、ベーキング処理後と測定温度で2回加熱処理した後の形状H30×W30×L120mmの試料を使用、RT、600℃、1000℃、1300℃の測定温度を選択。

なお、ポアソン比は、推定値を使用した。

### 2.2 計算用煉瓦モデルと計算条件

計算対象の煉瓦寸法は、①長さ1080×厚さ145×（稼働面側の幅100、背面側の幅200）mm、②長さ540×厚さ145×（稼働面側の幅100、背面側の幅150）mm、③長さ270×厚さ145×（稼働面側の幅100、背面側の幅125mm）の3種類である。ただし、形状対称性を利用して、図3.15に示す長手方向の面で切断した1/4の3次元モデルを使用し、①は要素数700、節点数10

80、②は要素数460、節点数720、③は要素数300、節点数480である。

温度境界条件として、煉瓦の稼働面側と背面側にのみ熱の授受があり、煉瓦の側面からの熱の出入りは見かけしないものとした。また、煉瓦の稼働面側には、図3.Cに示した転炉操業条件の一例として得た雰囲気温度と熱伝達係数の値を適用し、煉瓦の背面側の雰囲気温度は20℃一定、熱伝達係数は116W/(m<sup>2</sup>·K)一定とした。

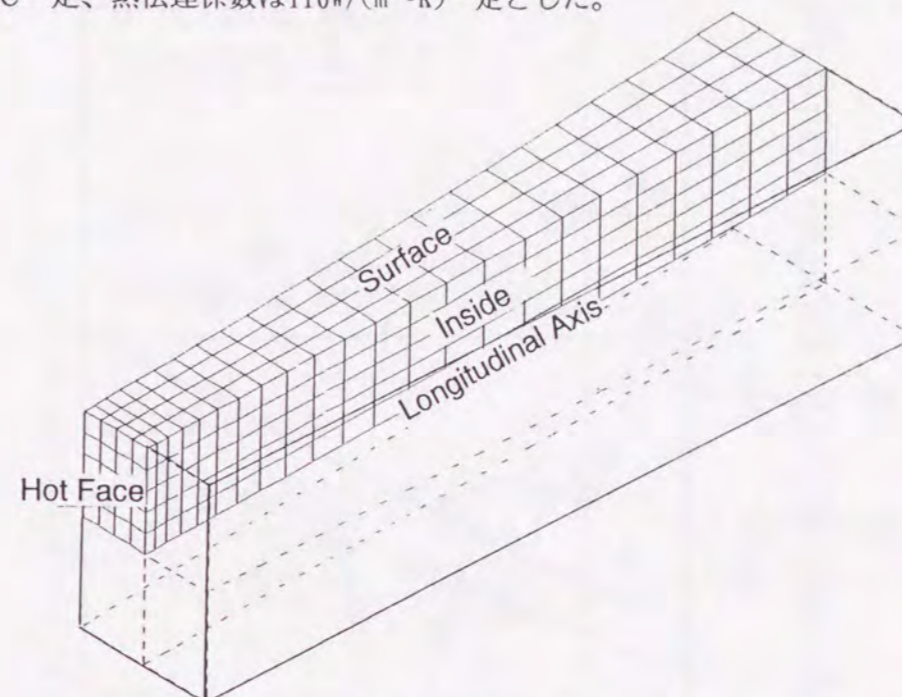


Figure 3.15 MgO-C brick model used for FEM (Finite Element Method) calculation, which is one-fourth model for a symmetrical geometry to the longitudinal.

## 3. 結果および考察

### 3.1 計算用データ

測定で得られた熱伝導率、比熱、かさ比重の値を表3.8に示す。これらの値は、測定温度範囲で、ほぼ一定であった。計算には、表3.8のデータを使用した。

図3.16に、600℃、1000℃、1300℃における熱膨張率と昇熱後の室温における（繰り返しの加熱冷却によって）新たに生じた残存膨張率との関係を示す。主要な知見をまとめると次のようになる。(1)RTから600℃までの加熱冷却の繰り返しでは、2サイクル目以降に残存膨張率がほぼゼロになり、以後一定の熱膨張率を示すと推定された。(2)RTから1000℃とRTから1300℃までの加熱冷却の繰り返しの傾向は、ほぼ同じであった。(3)すなわち、アルミニウム添加試料と金属無添加試料の残存膨張率は、加熱冷却を繰り返す毎にゼロに近づくと推定され、3サイクル目でほぼ収束値に近い値を示した。(4)しかし、金属添加の有無によって、残存膨張率がゼロに近づいたときの熱膨張率の収束値は、異なることが推定された。

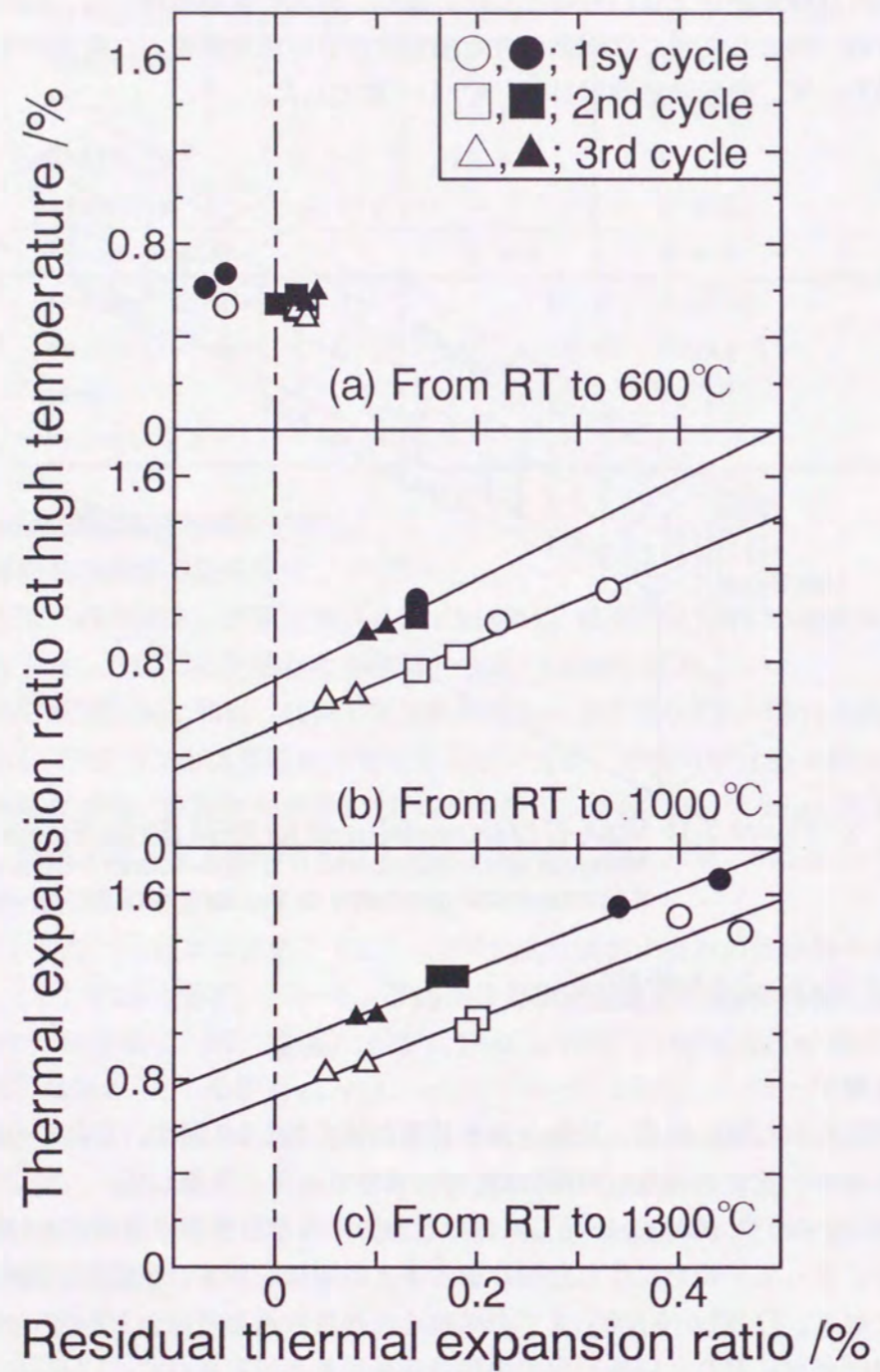


Figure 3.16 Relationship between thermal expansion ratio and residual thermal expansion ratio, for samples without metal (○, □, △) and for samples with 3% Al (●, ■, ▲).

以上の図3.16の検討結果から、計算用に使用する熱膨張係数データを図3.17に示す。以後の計算に、稼働初期を想定する場合には、1サイクル目のデータであるベーキング処理後試料の測定結果を適用（図3.17の○, ●印）し、稼働が進んだ時期を想定する場合には、3サイクル目のデータ（図3.17の△, ▲印）を適用した。なお、図3.17で、1300°C~1600°Cの値は推定値である。

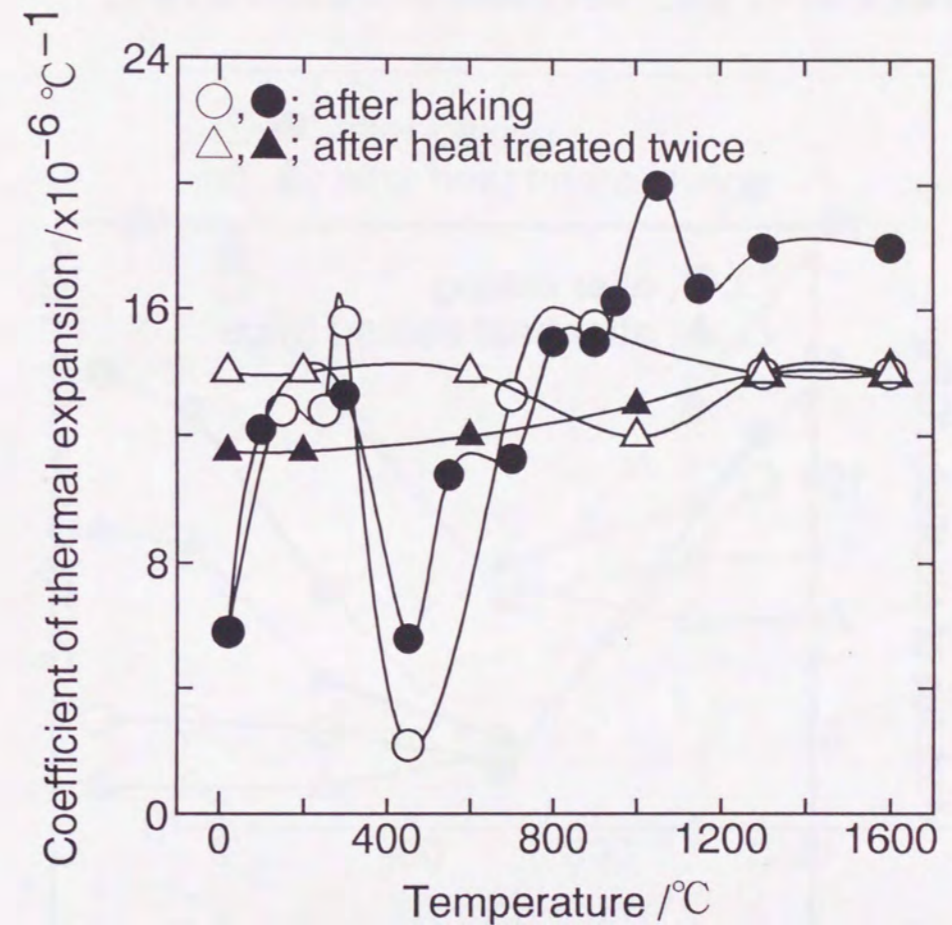


Figure 3.17 Data of thermal expansion coefficient used for thermal stress calculation, for samples without metal (○, △) and for samples with 3% Al (●, ▲).

図3.18に静弾性率の測定結果を示した。主要な知見は次のようになる。(1)600°Cの静弾性率値は室温の値よりも小さくなった。600°C以上に昇温すると、アルミニウム添加試料ではその値は大きくなる傾向を示し、金属無添加試料では600°Cの値とほとんど変わらない値を示した。(2)測定温度で熱処理を繰り返した後の熱間静弾性率値は、ベーキング処理後試料で得られた値よりも小さくなる傾向を示した。

したがって、稼働初期を想定した計算では、ベーキング処理後試料から得られた熱間静弾性率値を適用し、稼働が進んだ時期を想定した計算では、熱処理によって低下した熱間静弾性率値を適用した。なお、1500°Cの熱間静弾性率値は推定値である。

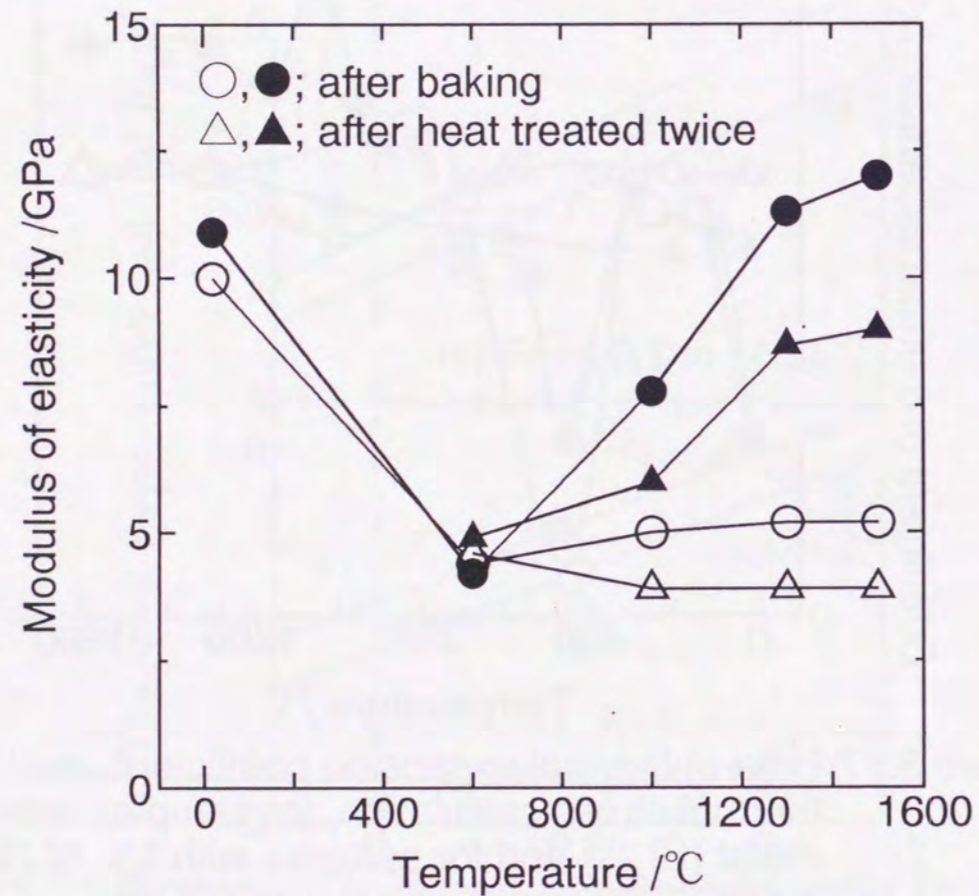


Figure 3.18 Data of modulus of elasticity used for thermal stress calculation, for samples without metal (○,△) and for samples with 3% Al (●,▲).

図3.19に熱間曲げ強度の測定結果を示す。傾向は、熱間静弾性率値の測定結果と同じであった。後で、図3.19の結果を参考にして、計算で得られる発生応力値を評価する。

なお、Alを添加したMgO-C煉瓦の強度、弾性率が、800°C以上で向上している現象(図3.18、図3.19参照)は、AlがMgO、C等と反応して生成される $Al_4C_3$ 、 $MgAl_2O_4$ の金属反応物に左右されると一般に考えられている[7][8]。

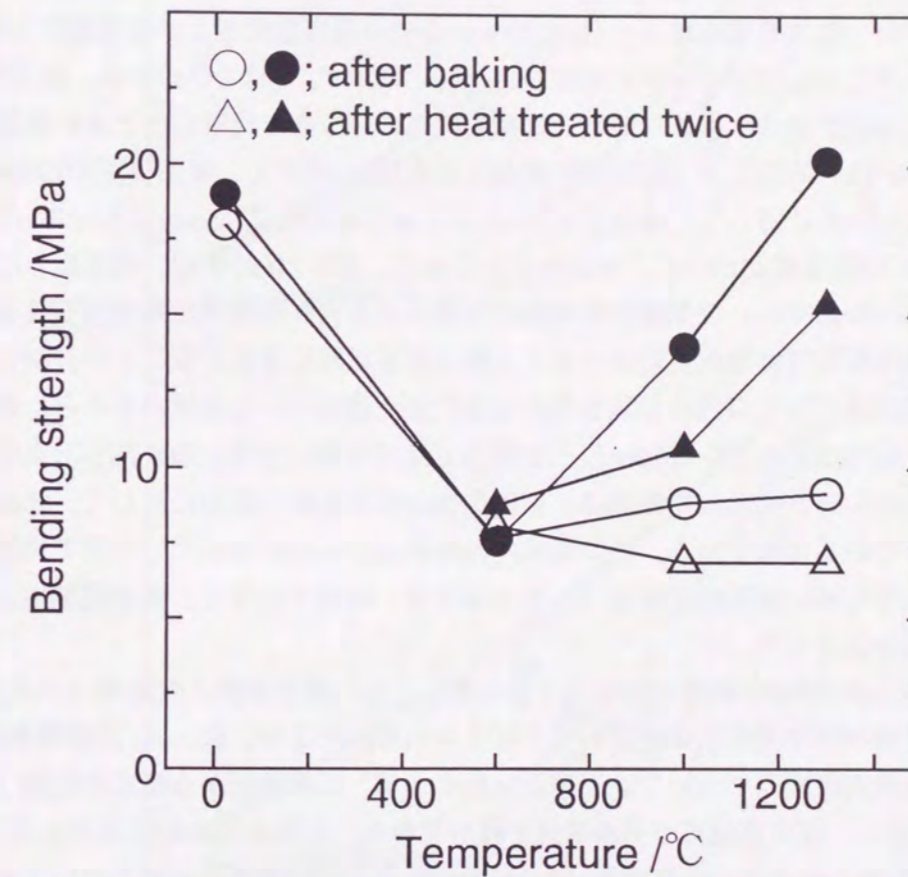


Figure 3.19 Bending strength at high temperature, for samples without metal (○,△) and for samples with 3% Al (●,▲).

### 3.2 温度分布の推移

煉瓦長さが1080mmの場合について、稼働面側の雰囲気温度が1655°Cになった時点の煉瓦内温度分布（図3.20(a)）、精錬、出鋼後に雰囲気温度が1350°Cまで下がった時点の煉瓦内温度分布（図3.20(b)）を示す。図3.20(a)(b)から判るように30チャージ以降に煉瓦内温度分布が一定の状態になった。同様に、煉瓦長さが540mmの場合には、10チャージ以降、煉瓦長さが270mmの場合には、4～5チャージ以降に煉瓦内温度分布が一定の状態になった。煉瓦長さが長いほど煉瓦内温度分布が一定の状態になるまでに要する時間（チャージ数）が増加した。ただし、煉瓦内温度分布が一定の状態になっても、図3.20に示すように、作業温度の変動につれて稼働面付近の煉瓦内部の温度も変動する事が推定できる。そこで、煉瓦内温度分布が一定の状態になった1回のチャージ中の最高温度および最高温度と最低温度の差を煉瓦長さに対してプロットして図3.21(a)(b)に示す。図3.21(a)から、煉瓦長さが短いほど煉瓦内の温度差が大きくなること、煉瓦内部の各位置で比較したときの最高温度は煉瓦長さが長いほど高いこと（例えば、稼働面から100mm位置で、煉瓦長さが1080mmのときの最高温度約1350°Cに対して、煉瓦長さ270mmのときの最高温度は約1150°Cであった。すなわち、約200°Cの温度差がついた）が分かった。また、図3.21(b)から、煉瓦長さに関係なく、稼働面に近い部位では、作業温度の変動の影響による大きな温度変動がみられるが、稼働面から離れた部位では温度変動は小さく、熱的定常状態に接近することが分かった。ここで、最大温度差が25°C以内の領域を熱的定常状態に達している領域とすると、煉瓦長さに関係なく、稼働面から150～160mm以上の深部ではほぼ熱的定常状態にあると見なせる。一方、稼働面から150～160mmの範囲は、稼働面側の作業温度の変動に対して、熱的応答性が一定になっている領域である。この領域内の稼働面からの距離が同じ位置で比較したとき、長い煉瓦よりも短い煉瓦の変動幅（=最大温度差）はやや大きく、また稼働面に近いほどその変動幅が大きくなった。

稼働面から約160mmの範囲では煉瓦寸法に関わらず、煉瓦位置と変動幅（=最大温度差）の曲線の挙動がほぼ同じになっていると考えられる。そこで、図3.21(b)の稼働面から160mm範囲内の最大温度差について、稼働面を起点（=0）に稼働面から任意の位置（x）を160mmで規格化し、直交多項式モデルを当てはめてみた。分散分析の結果を表3.4に示す。表3.4から、3次成分までが有意水準1%で有意であり、4次成分は有意でないことが分かる。したがって、下記の直交多項式を当てはめることができる。

$$\Delta T(X) = 346.2 + 33.6(X/160)^{1/2} - 875.3(X/160)^{2/2} + 518.4(X/160)^{3/2} \quad (3-2)$$

但し、この直交多項式モデルは煉瓦寸法が270～1080mmの場合に当てはめることができるモデルである。また、図3.21(b)から、残差（稼働面から任意の位置において、計算温度差と(3-2)式の値との差）の出方に傾向がある（稼働面ほど残差が大きい）ので、数学的に(3-2)式のモデルが正しいとは言えないが、270～1080mmの寸法に対して最大±25°C（稼働面で）であるので、実用的に適用できるモデルと考えられる。

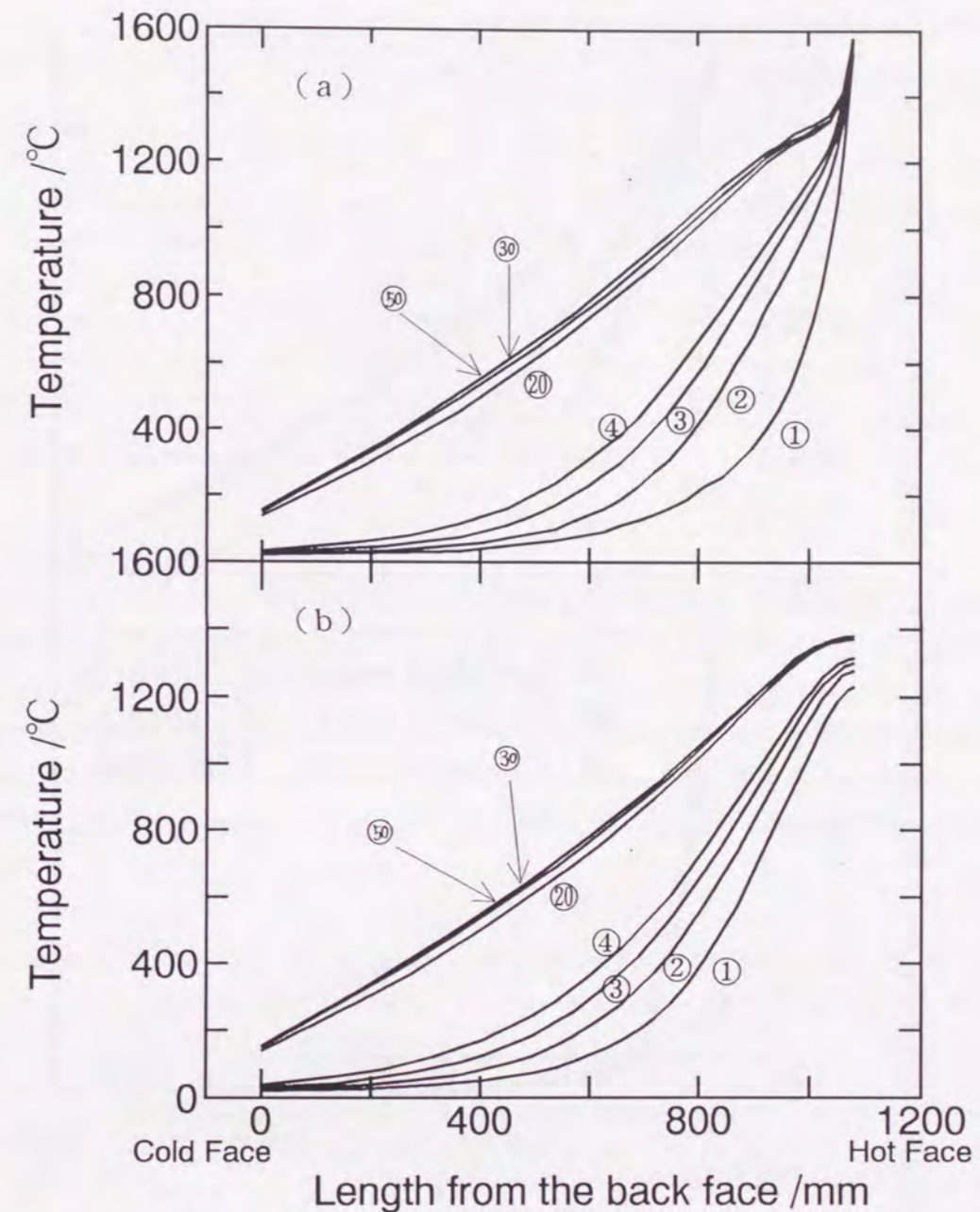


Figure 3.20 Maximum temperature (a) and minimum temperature (b) in each operating cycle, for brick length of 1080mm. ①～⑤⑩: cycle number

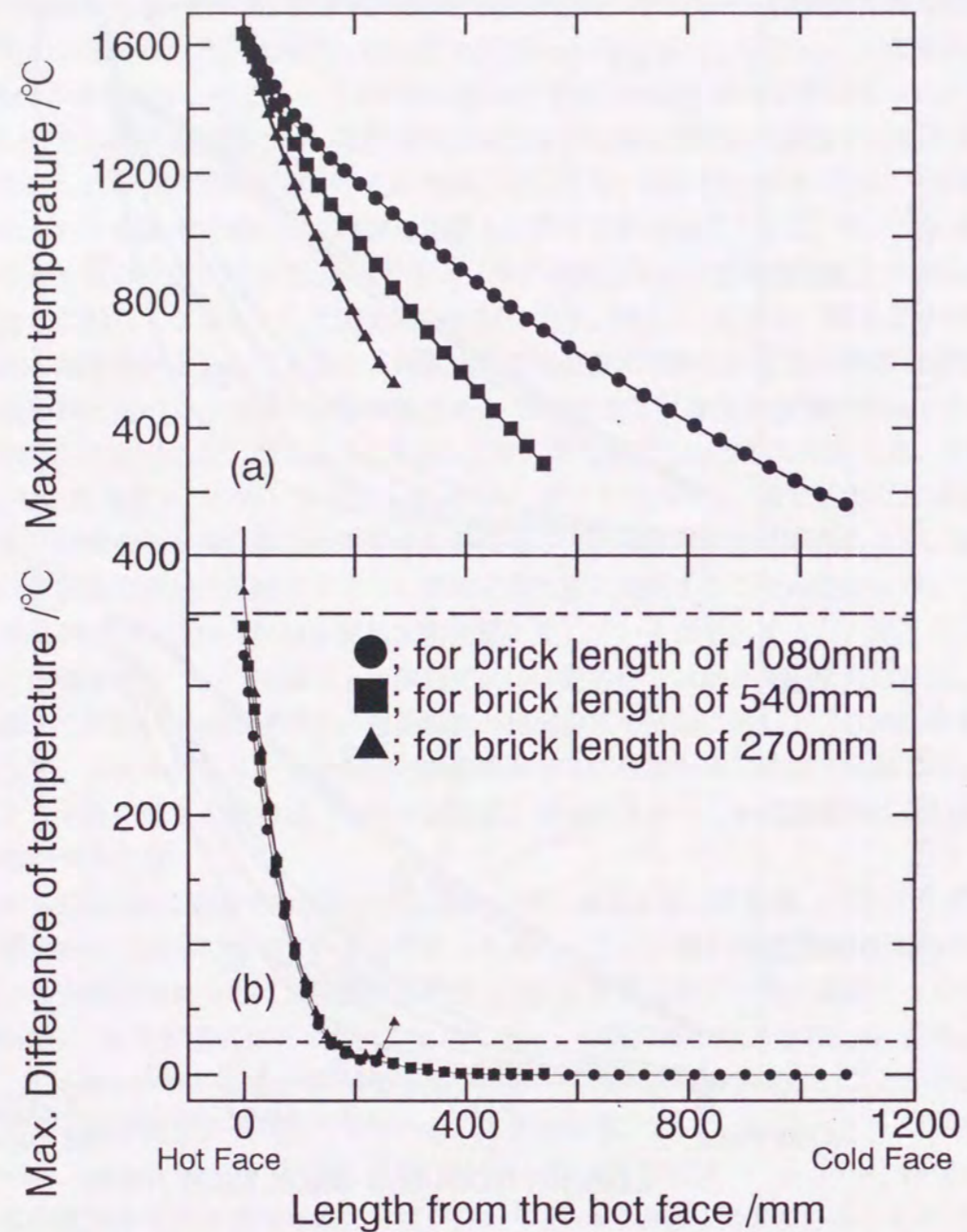


Figure 3.21 Maximum temperature (a) and difference between maximum and minimum temperature (b) during one cycle under normalized change of temperature distribution.

Table 3.4 Analysis of variance to each component of an orthogonal polynomial model which explains a difference between maximum and minimum temperature by length from hot face, for brick length of 270mm, 540mm and 1080mm. \*\*: A significant level is less than 1%.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Unbiased variance(V)	F	Test
1 order component	384863.312	1	384863.312	2785.54	**
2 order component	2632.969	1	2632.969	19.06	**
3 order component	4928.842	1	4928.842	35.67	**
4 order component	2.726	1	2.726	0.02	
Residuals	3592.281	26	138.165	0.34	**
Between-class variant	396020.125	30	13200.671	32.66	
Within-class variant	1212.719	3	404.240		
Total	397232.843	33			

### 3.3 発生熱応力の推移

表3.5、表3.6に各サイクル中の煉瓦内部と煉瓦表面部に発生した最大主応力値を示す。煉瓦長さや金属添加の有無に関係なく、また、いずれのサイクルにおいても、煉瓦表面部よりも煉瓦内部に大きな応力が発生した。ただし、大きな応力の発生する時期は、煉瓦中心部では昇温時、煉瓦表面部では降温時であった。以後では、主に金属無添加試料の煉瓦内部について検討を行った。ただし、アルミニウム添加試料に発生した応力値は、金属無添加試料に発生した応力値よりも大きい(表3.5、表3.6参照)、傾向は両者とも同じであった。

Table 3.5 Thermal stress which is generated in MgO-C bricks without metal by an operating cycle, for bricks length of 1080, 540 and 270mm. \*1 shows 1st cycle in reheating.

	Brick length /mm	1080				540		270	
		1st	4th	50th	*1st	20	*1st	15	*1st
Inside of brick	Max. thermal stress /MPa	8.9	8.0	3.0	5.0	2.9	4.6	3.2	5.1
	Distance from hot face /mm	72	28	28	72	28	72	32	74
	Temperature /°C	725	1330	1380	760	1330	718	1250	717
Surface of brick	Max. thermal stress /MPa	2.9	1.5	1.3	1.6	1.4	1.2	1.7	1.7
	Distance from hot face /mm	56	56	56	41	56	56	59	45
	Temperature /°C	835	1200	1330	1150	1260	1107	1170	1130

Table 3.6 Thermal stress which is generated in MgO-C bricks with 3% Al by an operating cycle, for brick length of 1080, 540 and 270mm. \*1 shows 1st cycle in reheating.

Brick length /mm cycle number	1080				540		270	
	1st	4th	50th	*1st	20	*1st	15	*1st
Inside of brick								
Max. thermal stress /MPa	16.3	7.2	7.4	8.3	7.0	8.7	7.2	8.8
Distance from hot face /mm	41	119	119	56	28	17	32	32
Temperature /°C	958	1051	1270	885	1361	1215	1289	1090
Surface of brick								
Max. thermal stress /MPa	6.3	3.4	3.0	3.2	4.2	2.5	3.8	3.3
Distance from hot face /mm	41	179	209	41	56	41	59	45
Temperature /°C	958	905	1160	1150	1286	1152	1188	1130

### 3.3.1 サイクル数の影響

図3.22に、長さ1080mmの煉瓦の1, 4, 50の各サイクル毎に発生した最大主応力値を示す。図3.22は、煉瓦の中心軸に沿って発生した応力であり、その方向は煉瓦長手の中心軸に沿った方向であった。図3.22から次の知見を得ることができる。(1)1サイクル中に発生する引張り熱応力(図3.22のY軸のプラス側)の極大値の位置は、時間の進展とともに稼働面近傍から深部へと変化した。また、1サイクル中で最も大きな熱応力が発生するのは、1655°Cの熱衝撃(図3.C参照)を受けたときであった。(2)比較的大きな熱応力は、1サイクル目では稼働面から煉瓦半ばまでの範囲に生じ、サイクル数が進んだときには、ほぼ稼働面~160mmの範囲に生じた。それらより深部の背面に向かった位置では、ほとんど応力の発生は認められなかった。サイクル数が進んだときの応力の発生範囲は温度変動を示す領域にほぼ一致し、温度変動が応力発生の原因と考えられる。(3)1サイクル目に発生した大きな熱応力値は約9MPaであり、4, 50サイクル目の値の約3倍であった。それは煉瓦が1655°Cの急熱を受けたときに生じ、稼働面から約70mmの深部に発生した。一方、1サイクル目の温度分布データを使用し、計算用データに稼働中期を想定したデータを使用したときに発生する応力値は約5MPaであった。したがって、1サイクル目の大きな応力発生は、煉瓦内温度分布がまだ定常状態になっていないこと、および、計算用煉瓦特性値の影響と考えられる。(4)4サイクル目と50サイクル目の結果はほぼ同じであった。しかし、50サイクル目のとき、背面に比較的大きな引張りの熱応力が定常的に生じていた。背面温度は、それぞれ約40°Cと約160°Cであるので、この温度域で特性値に大差はない。すなわち、温度分布の影響と考えられ、サイクル数が進んだ時期では、背面からの冷却効果によって、背面に定常的に熱応力が発生していると考えられる。

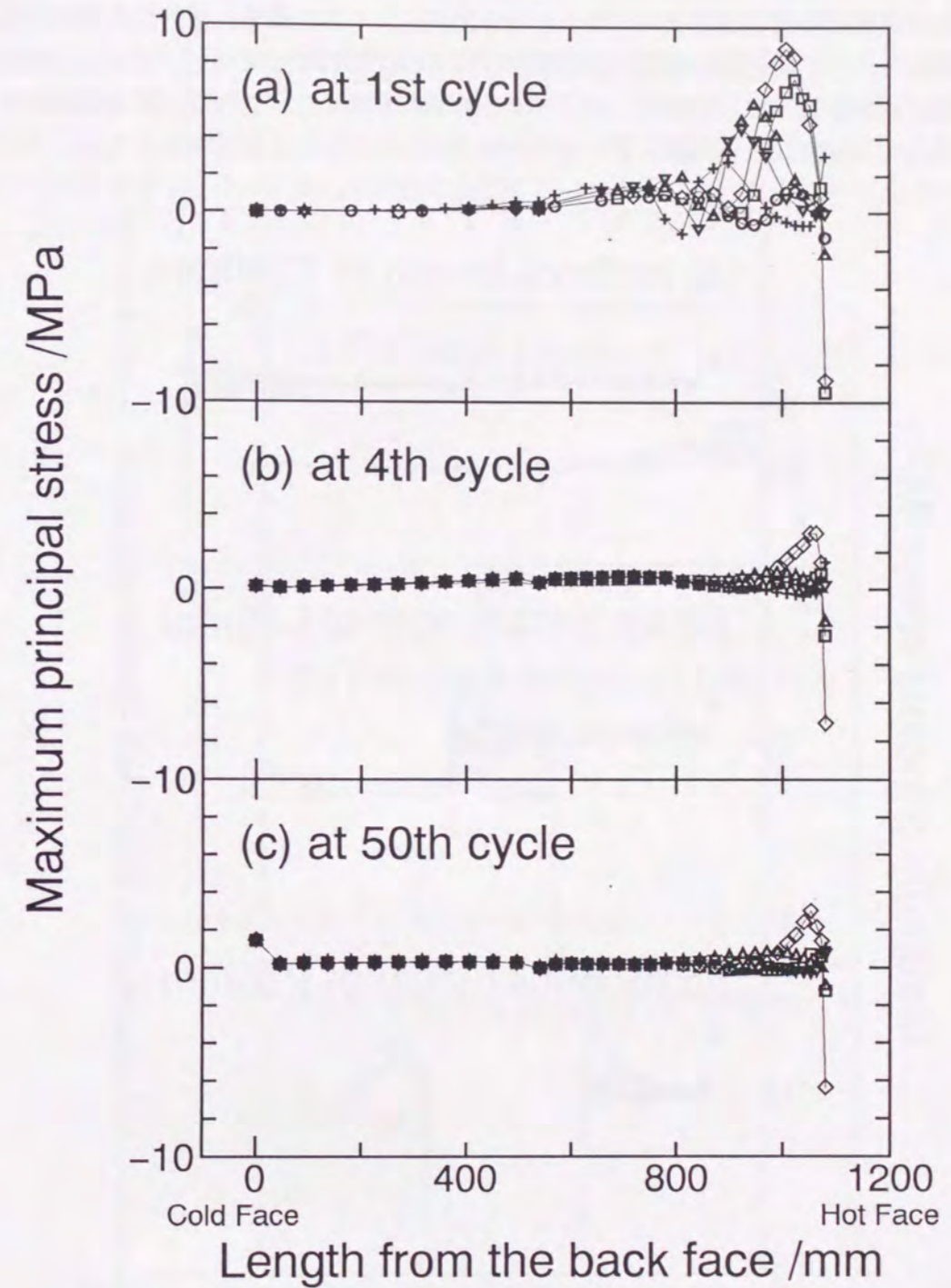


Figure 3.22 Maximum principal stress generated in samples without metal. The operation proceeds in order of  $\circ, \square, \diamond, \triangle, \nabla, +$ .



### 3.3.2 定常状態到達時の煉瓦長さの影響

煉瓦内部の温度分布が定常状態になったときに得られる応力値を、図3.23に示す。煉瓦長さが異なっても、図3.22で得られた特徴がほぼそのまま当てはまった。さらに、熱応力の極大値は、煉瓦長さに依存せず、ほぼ一定の約3MPaであった。これは、稼働面近傍の煉瓦内の温度変動が煉瓦長さに依らずにほぼ一定であったことによると考えられる。

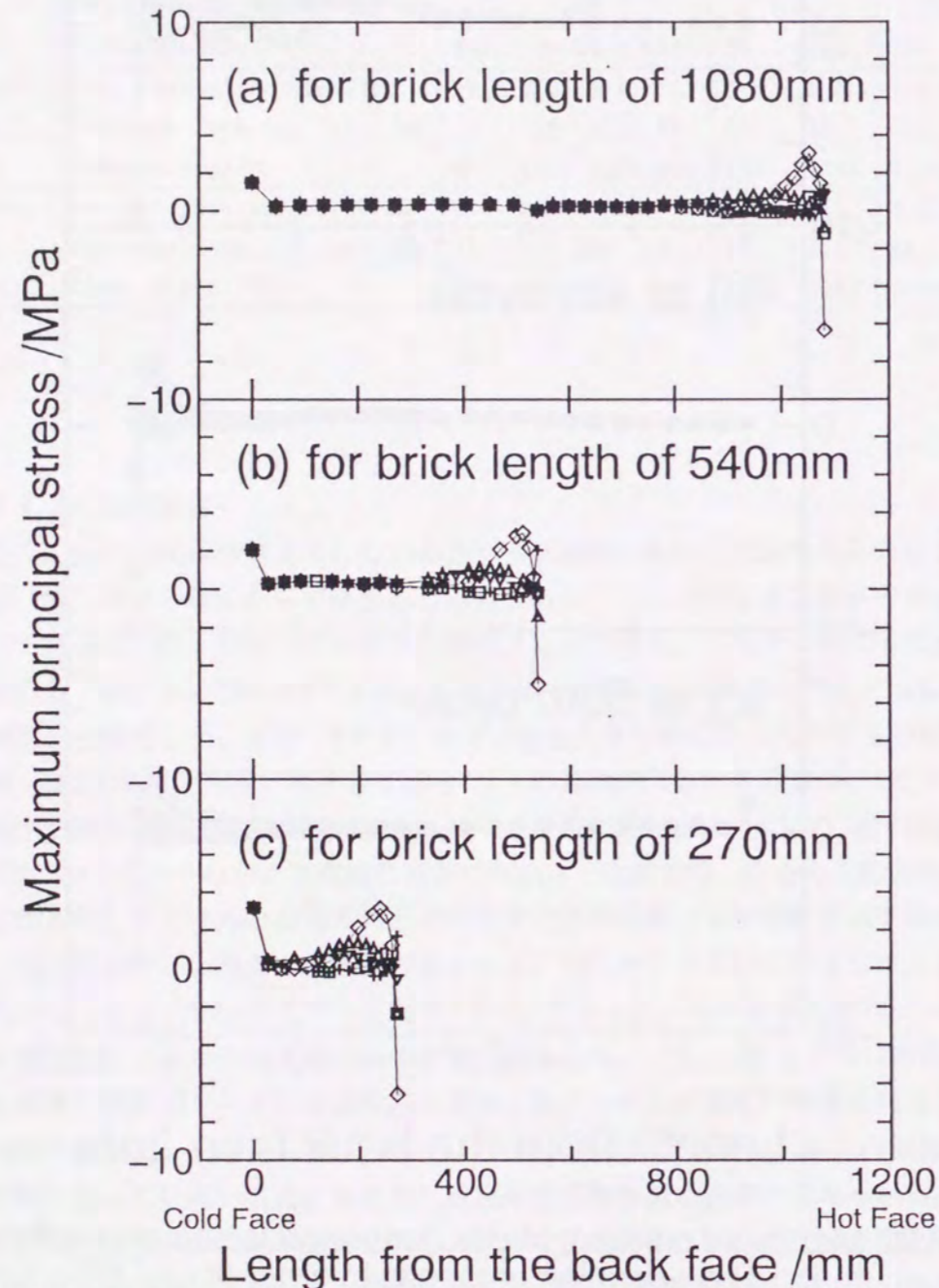


Figure 3.23 Maximum principal stress generated in samples without metal during one cycle under normalized change of temperature distribution. The operation proceeds in order of  $\square, \diamond, \triangle, \nabla, +$ .

### 3.3.3 再加熱時に発生する応力

間欠操業を想定し、計算用データには稼働が進んだ時期の煉瓦特性値を適用し、温度データには1サイクル目のそれを使用したときに発生する熱応力値を図3.24に示す。傾向はほぼ3.3.1項と同じであった。1655°Cの熱衝撃を受けたときに発生した大きな熱応力値は、煉瓦長さにほとんど関係なくほぼ同じ約5MPaであった(表3.5参照)。この値は、1サイクル目に生じた値よりも小さいが、定常的な状態になったときに生じた値よりも大きい(図3.23、表3.5参照)。

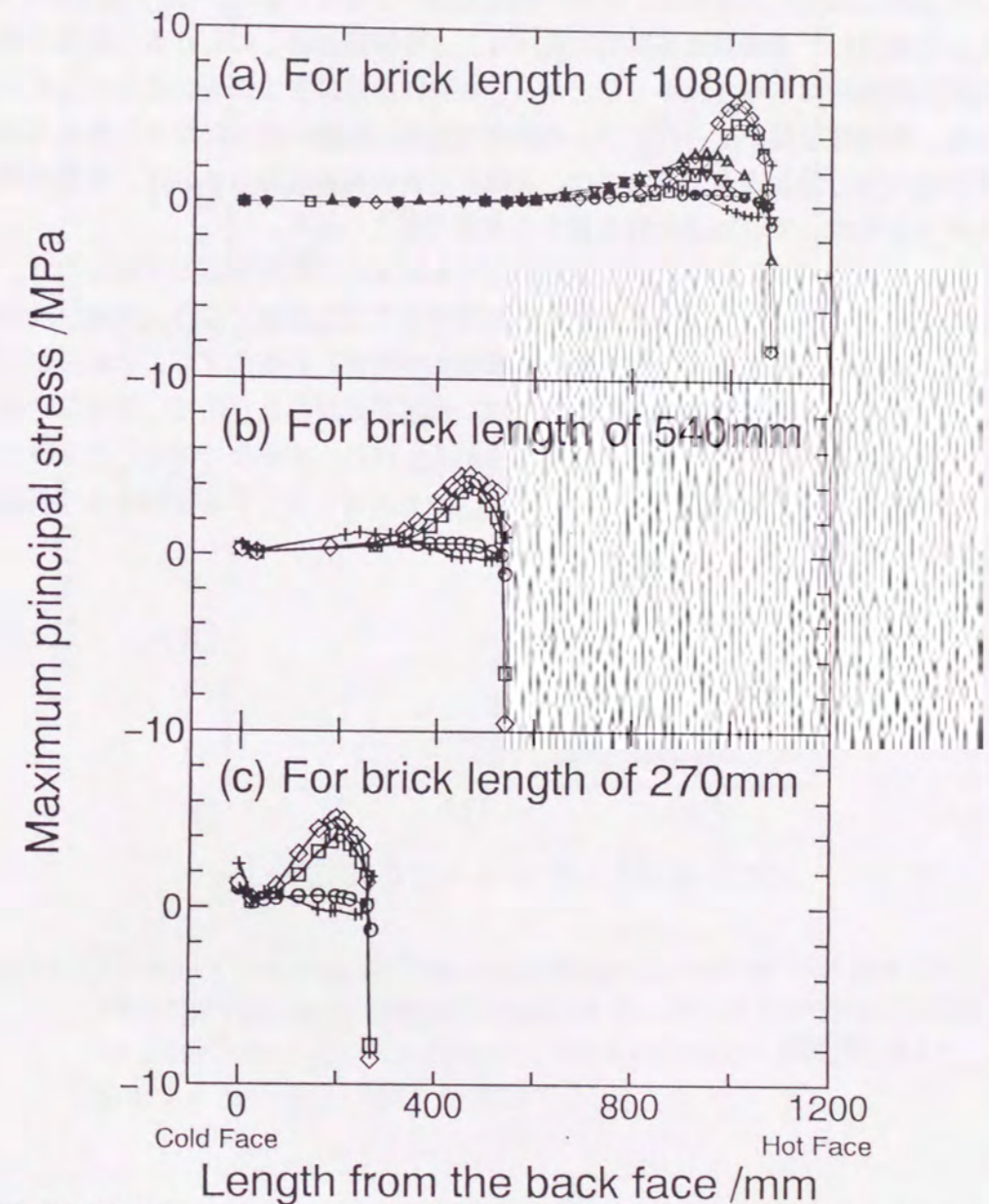


Figure 3.24 Maximum principal stress generated in samples without metal at 1st cycle in reheating. The operation proceeds in order of  $\circ, \square, \diamond, \triangle, \nabla, +$ .

### 3.3.4 発生熱応力値と煉瓦強度との比較

発生熱応力値が煉瓦の引張強度を越えると、亀裂の発生が考えられる。そこで、図3.19、表3.5、表3.6を参考に、引張強度を曲げ強度の半分と仮定し[7][8]、発生熱応力値と曲げ強度の半分値との比を求めた。結果を図3.25に示す。ただし、発生熱応力値と比較できる曲げ強度の値の適用には、金属添加の有無、熱処理条件、および熱応力の生じた位置における温度等を考慮した。図3.25(a)で、比率が100%を越えたとき、亀裂発生の可能性が高くなる。図3.25から次のことが分かる。(1)稼働初期や再稼働時には、亀裂発生の可能性が高く、定常的になったときには、その可能性は低いと推定できた。(2)アルミニウム添加試料に生じる亀裂は、金属無添加試料に比べて、より稼働面近くに生じると推定できた。この推定は再稼働時にも当てはまることから、静弾性率値に主な原因があると考えられる。すなわち、静弾性率値が大きければ、亀裂発生位置は稼働面寄りになると考えられる。なお、金属添加有無と煉瓦寿命との関係は、亀裂生成後の亀裂進展あるいは、複数の亀裂生成のしやすさを考慮して、別途検討を要する事項と考えられる。

なお、本研究では、単体煉瓦の特性値とそれを基にした発生応力を検討した。実炉では、煉瓦集合構造内張としての煉瓦特性値を考慮することも必要になる。実際、拘束荷重が掛かると、稼働初期の煉瓦特性値（特に、機械的特性値）が変化することが分かっている[11]。したがって、本研究結果が有効なのは、拘束荷重があまり問題にならない場合、あるいは、稼働の進んだ時期についてと考えられる。特に、本研究で検討したように、稼働が進んだ時期に、間欠的な操業を行うことは、煉瓦寿命を短くする要因になり得るので、注意が必要である。

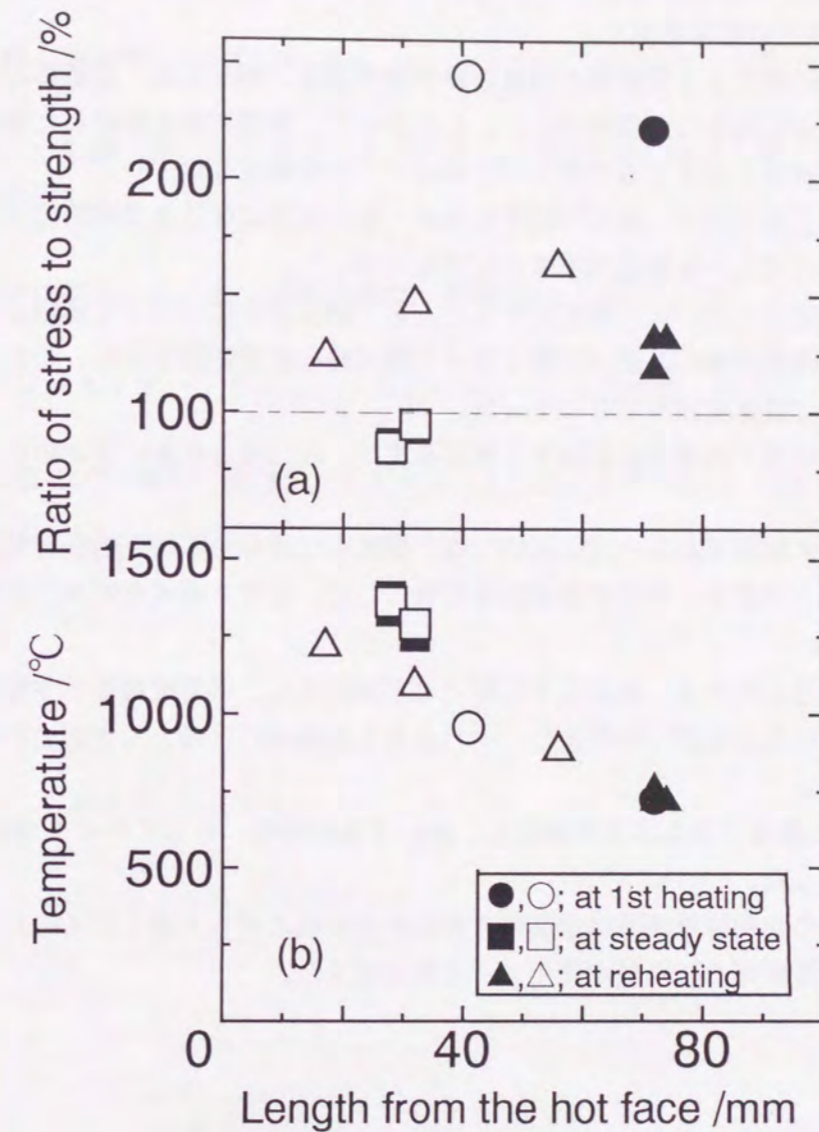


Figure 3.25 Ratio of maximum thermal stress to half of the bending strength (a) and temperature at the point corresponded to the stress (b), for sample without metal (●, ■, ▲) and for samples with metal (○, □, △).

#### 4. 結言

転炉操業温度の一例（溶鋼温度=1655°Cと仮定）を適用して、転炉用MgO-C煉瓦内部の温度分布と発生熱応力の変動を検討した。煉瓦の長さ方向の寸法を270, 540, 1080mmで変えたときについて、以下の知見を得た。

- (1) 計算用データに使用する熱膨張係数値と静弾性率値は、測定温度、金属添加の有無、熱処理条件によって異なった値を示した。したがって、稼働初期を想定した場合と稼働中期を想定した場合に使用するそれらの計算用データは異なった。
- (2) 煉瓦長さが短くなるほど、煉瓦内温度分布が一定の状態になるまでの時間は短くなり、煉瓦の長さ方向で比べた煉瓦内温度差は大きくなった。
- (3) 煉瓦内部の温度分布が一定の状態になったとき、煉瓦長さに関係なく稼働面から一定の範囲内では、操業温度の変動の影響を受けて規則的な温度変動を示し、それよりも背面側ではほとんど温度変動を示さなかった。
- (4) 煉瓦内の任意位置で操業中に到達する最高温度は、煉瓦長さが長い方が短い方よりも高かった。
- (5) 温度変動を示す稼働面から一定の範囲では、操業中に得られる煉瓦内任意位置の最高温度と最低温度との差を、その位置を説明変数にして、直交多項式モデルで実用的に表すことができた。
- (6) サイクル数が進んだとき、煉瓦長さにほとんど関係なく、温度変動を示す稼働面からほぼ一定の範囲に大きな応力が発生し、それよりも深部側にはほとんど応力の発生は認められなかった。
- (7) 1サイクル目に最も大きな応力が発生し、次いで再加熱時、そしてサイクル数の進んだ時期の順であった。
- (8) 金属添加試料の熱間弾性率値は金属無添加試料のそれよりも大きく、そのため前者では後者よりも稼働面寄りに亀裂が発生すると推定できた。

#### 文献

- [1] 内田茂樹、市川健治、山村隆、材料とプロセス、8(1995)、944
- [2] 北野嘉久、反町健一、久我正昭、中田謹司、鈴木文仁：鉄と鋼、70(1984)、S949
- [3] 久保吉一、八木重器、丹野良紀、佐藤光信、森明義：鉄と鋼、72(1986)、S155
- [4] 内田裕之、山村和人、丹野仁：新日鉄技報、342(1991)、63

[5] 三村歳貞：品川技報、34(1991)、153

[6] 内田茂樹、市川健治、松尾晃、三好俊三：耐火物、41(1989)、179

[7] 山口明良：耐火物、21(1986)、506

[8] 大石泉、小笠原一紀、山口智弘、川上辰男、田中征二郎、土屋一郎、石井宏昌：耐火物、34(1982)、318

[9] 炭素と黒鉛製品、武井武、河嶋千尋編、金原出版、(1967)、25

[10] セラミックス工学ハンドブック、日本セラミックス協会編、技法堂、(1989)、1083

[11] 内田茂樹、市川健治、山村隆、中村良介：J. Ceram. Soc. Japan、106(1996)、

## 第4節

### 負荷荷重下（拘束下）のMgO-C煉瓦特性

#### 1. 緒言

前節までは、単体煉瓦と見なせる条件下のMgO-C煉瓦の特性把握、操業温度の一例を用いたときの煉瓦内の温度変動・応力変動の解析結果であった。本節では、構造体としてMgO-C煉瓦が熱変化を受けたときの、その熱的機械的特性の変化についての検討を行った。

図3.2に示したように、煉瓦を積み上げて構造体（炉体）をつくる場合、煉瓦の膨張による迫り割れを防止するために、通常、煉瓦数個に1枚の割合で数mm厚みの膨張代を設定する。膨張代の材料は、MgOまたはMgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主原料にした可縮率数十%のクッション性の材料である。煉瓦何個ごとに何mm厚みの膨張代をとるか、また、どの程度のクッション性を持った材料を適用するかの膨張代に関する知見、あるいは、煉瓦の施行仕様（積み上げ方）をどのように設定したらよいかは、現場での経験と勘に頼っている。その意味で、炉体構造の設計が科学的基盤に立脚していないと言える。そのために、時として、膨張代が効きすぎて、操業中にかなりの数の煉瓦が抜け落ちるトラブルを生じたり、あるいは、膨張代材料中に溶鋼が浸透し、煉瓦の割れや抜け落ちを助長したり、逆に、膨張代が効かずに、煉瓦の迫り割れが激しく、れんがの割れによる脱落を生じたりする。また、そのような現象も、操業の初期、中期、末期と不確定な時期に起こっている。

この要因の1つは、施行する煉瓦の構造体を組んだときの特性が十分に把握されていないことによる。そこで、本報告では、1000°C以下の熱変化をMgO-C煉瓦に与え、また、外部（負荷）荷重を与えたときに、熱的機械的特性及び微構造の変化を調べ、MgO-C煉瓦を使用した炉体構造設計のための指針を得ることにした。即ち、MgO-C煉瓦の実炉を想定した荷重下膨張率、無荷重下膨張率、静弾性率について調べた。

#### 2. 実験

試料作成に用いた原料と配合は、粒径3~0.3mm及び粒径0.3mm以下の電融マグネシア（タテホ化学工業社製、純度99%）をそれぞれ65%、15%、粒径0.19mm以上の鱗状黒鉛（中国製、純度99%）20%、レゾール型フェノール樹脂バインダー3.5%（住友デュレス製）である。これに、金属添加のMgO-C試料を作成する場合には、粒径0.074mm以下の金属アルミニウム（湊アルミニウム製、純度99%）を3%添加した。即ち、金属無添加のMgO-C試料と金属Al添加のMgO-C試料を作成した。試料の作成方法は、次のようにした。まず、ハイスピードミ

キサーにて配合物を混練後、1軸の真空オイルプレスを使用し196MPaの10回締めで、長さ230x幅114x厚さ70mmの大きさに成形、その後、成形体を200°Cで24時間加熱することによってベーキング処理（バインダーの硬化処理）を行った。ここで、煉瓦の厚み方向は加圧方向に一致している。次に、作成した煉瓦から、直径(φ)30x長さ(L)30mmの円柱状の試料をボーリングマシーンを使って切り出した後、円柱の上下面を平面研削し、これを試験片とした。その際、試験片の長さ方向が加圧方向に垂直になるように切り出した。

測定に先立ち、試験片に加熱処理を施した。加熱処理条件は以下である。(1)新たに加熱処理を施さず、ベーキング処理のみの場合（これをベーキング処理後試料と称す）、(2)ベーキング処理後の試験片をカーボンブリーズ中に入れ、昇温速度4°C/minでTc (=500°C, 600°C, 700°C, 1000°Cのいずれかの温度)まで昇熱後、3時間保持し、その後室温(RT)まで自然冷却するサイクルを2回繰り返した場合（これをTc-2回加熱処理後試料と称す）であった。

無荷重下膨張率、荷重下膨張率、静弾性率の測定を、何れも上記(1)と(2)の両方の場合について、アルゴンガス雰囲気中、昇温速度7°C/minの条件下で行った。まず、無荷重下膨張率の測定では、500°C、600°C、700°C、1000°Cのいずれかの温度まで加熱しているときの、荷重下膨張率の測定では、試験片の上下面に4MPaの一定荷重を加え、1000°Cまで加熱しているときの試験片の長さ方向の変位量をレーザー光線にて直接測定した。また、静弾性率の測定では、500°C、600°C、700°C、1000°Cのいずれかの温度まで昇熱後、30分保持した後に、試験片の長さ方向に変位速度0.1mm/minの圧縮荷重を加え、同時に試験片の長さ方向の変位量をレーザー光線を使用して直接測定した。なお、荷重下膨張率、静弾性率の測定の際、直径50x厚さ10mmで中央に深さ3mmの溝を片面のみに設けたSiCのセラミックス治具を試験片の上下面に置き、その溝をレーザー光線が通るようにした。したがって、別に、SiCのセラミックス治具の変位量の測定も行い、それを補正值として用いた。

微構造観察を行うため、ベーキング処理後の試料、ベーキング処理後試料を使って1000°Cまでの無荷重下膨張率測定を行った後の試料、ベーキング処理後試料を使って1000°Cまでの荷重下膨張率測定を行った後の試料の3試料から小片を切り出した。それらの小片を樹脂に鋳込んだ後、樹脂とともに研磨を行い、微構造観察用試料を作成した。微構造の観察を反射顕微鏡下で行った。また、ベーキング処理または1000°C-2回加熱処理を行った後に無荷重下または荷重下で膨張率測定を行った試料の膨張率測定前後の重量を測定した。

#### 3. 結果

##### 3.1 荷重下膨張率

荷重下膨張率の測定結果を図3.26、図3.27に示す。ベーキング処理後試料の荷重下膨張挙動（図3.26）と1000°C-2回加熱処理後試料のそれ（図3.27）とは全く異なる挙動を示した。しかし、金属無添加MgO-C煉瓦（試料名NON-0）と金属添加MgO-C煉瓦（試料名AL-0）と

で大きな違いは認められなかった。ベーキング処理後試料の場合、500~700°Cで膨張率が約0.4%低下し、1000°Cまで加熱された後室温にまで冷却されると、大きな残収縮が認められた。一方、1000°C-2回加熱処理後試料の場合、室温(RT)~400°Cで膨張率をほとんど示さず、1000°Cに達した時点の膨張率はベーキング処理後試料の場合よりも約1.7倍高かった。加熱後室温にまで冷却されると、残収縮を示した。

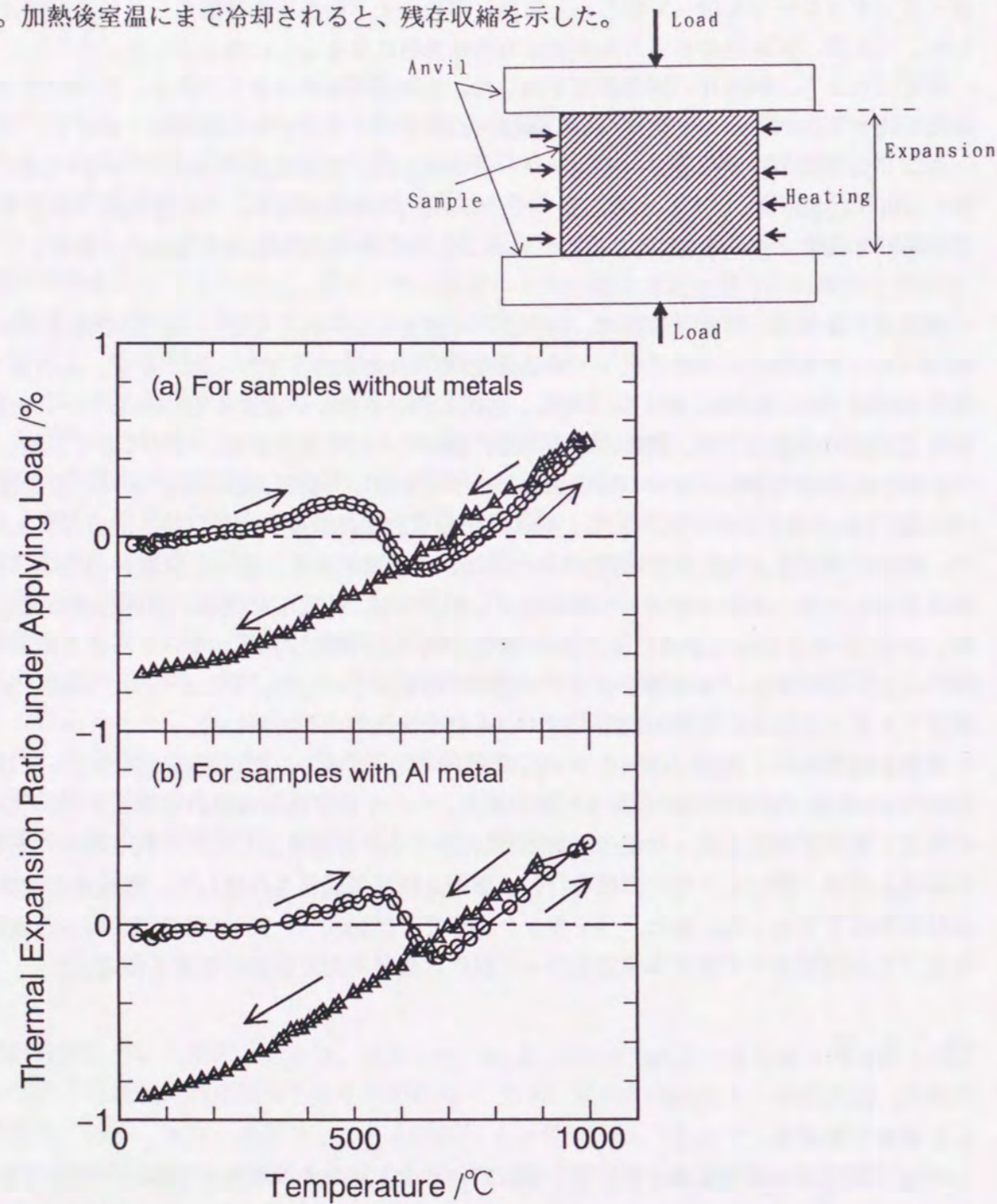


Figure 3.26 Thermal expansion ratio under applying load of 4MPa, for MgO-C bricks after baking.

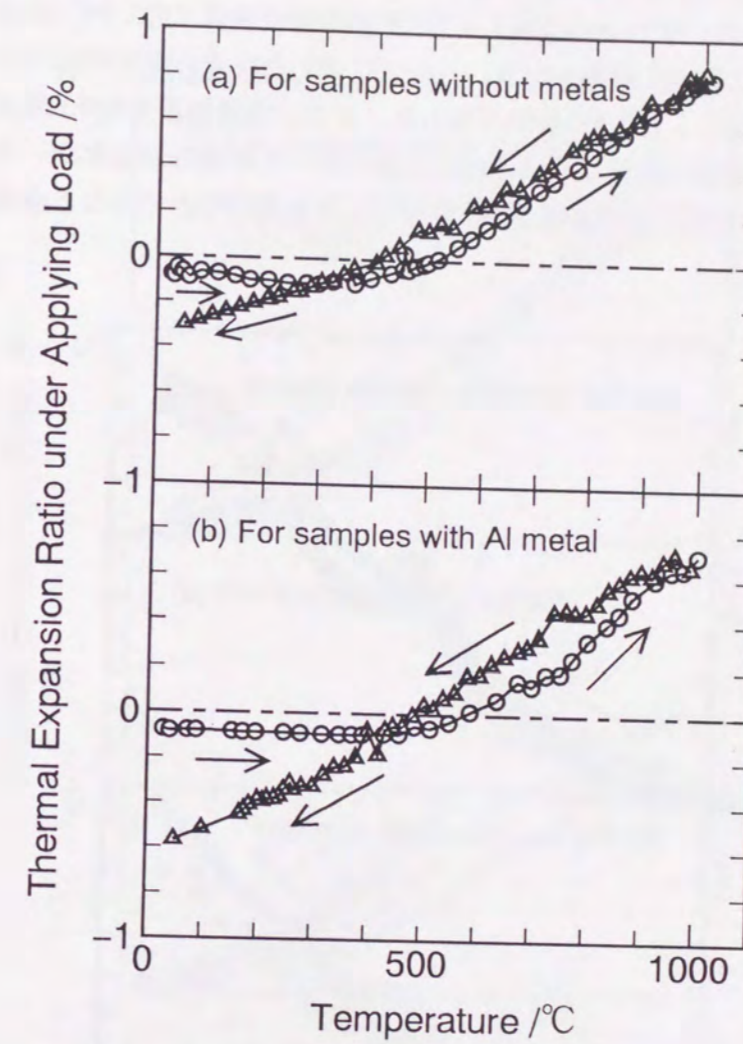


Figure 3.27 Thermal expansion ratio under applying load of 4MPa, for MgO-C bricks after twice heat-treatment at 1000°C.

### 3.2 無荷重下膨張率

無荷重下膨張率の昇温時の測定結果を図3.28、図3.29に示す。ベーキング処理後試料(図3.28)の場合、金属添加の有無に関係なくほぼ同様の挙動を示した。500~700°Cで膨張率がほぼ一定、1000°Cに達した時点の膨張率は約1.1%であった。一方、 $T_c$ (=500°C、600°C、700°C、1000°Cのいずれかの温度)一2回加熱処理後試料(図3.29)の場合、膨張率が一定になる温度域は存在しなかったが、1000°Cに達した時点の膨張率はベーキング処理後試料の場合よりも低く、約0.8~0.9%であった。また、金属無添加MgO-C煉瓦では(図3.29(a))、加熱処理温度に関係なくほぼ同じ曲線に沿った膨張を示したが、金属添加MgO-C煉瓦では(図3.29(b))、加熱処理温度が700°C以下と1000°Cとで異なる曲線に沿った膨張挙動を示した。

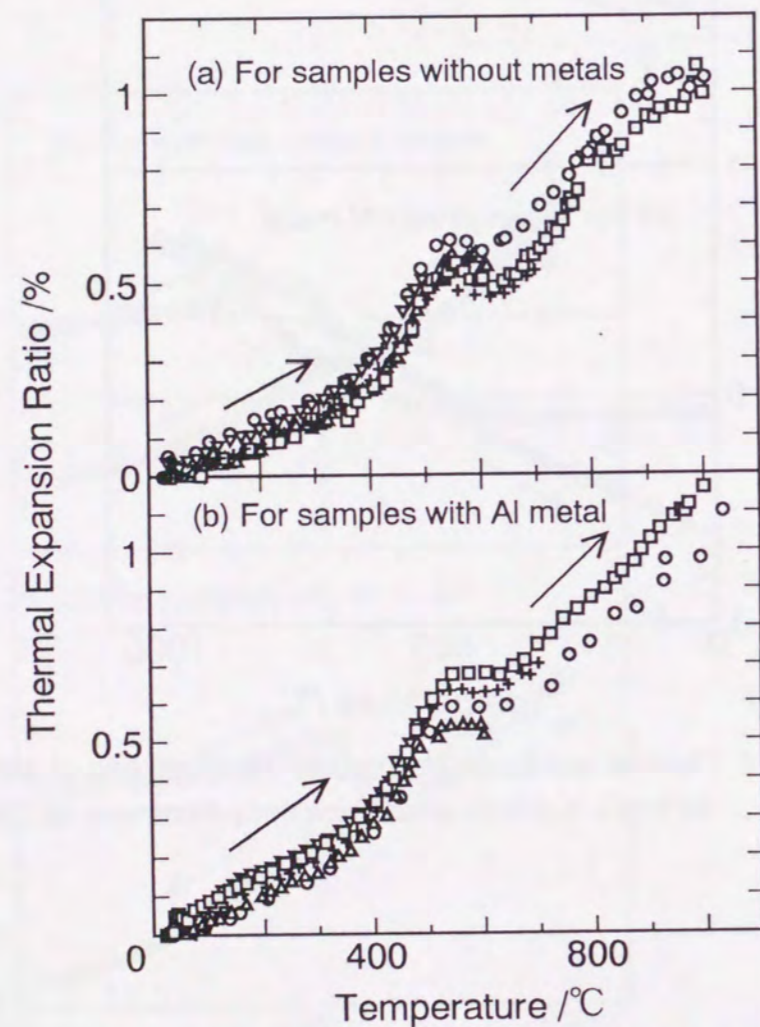


Figure 3.28 Thermal expansion ratio under free load, for MgO-C bricks after baking, from room temperature to 1000°C (○, □), to 700°C(+), to 600°C(△) and to 500°C(▽).

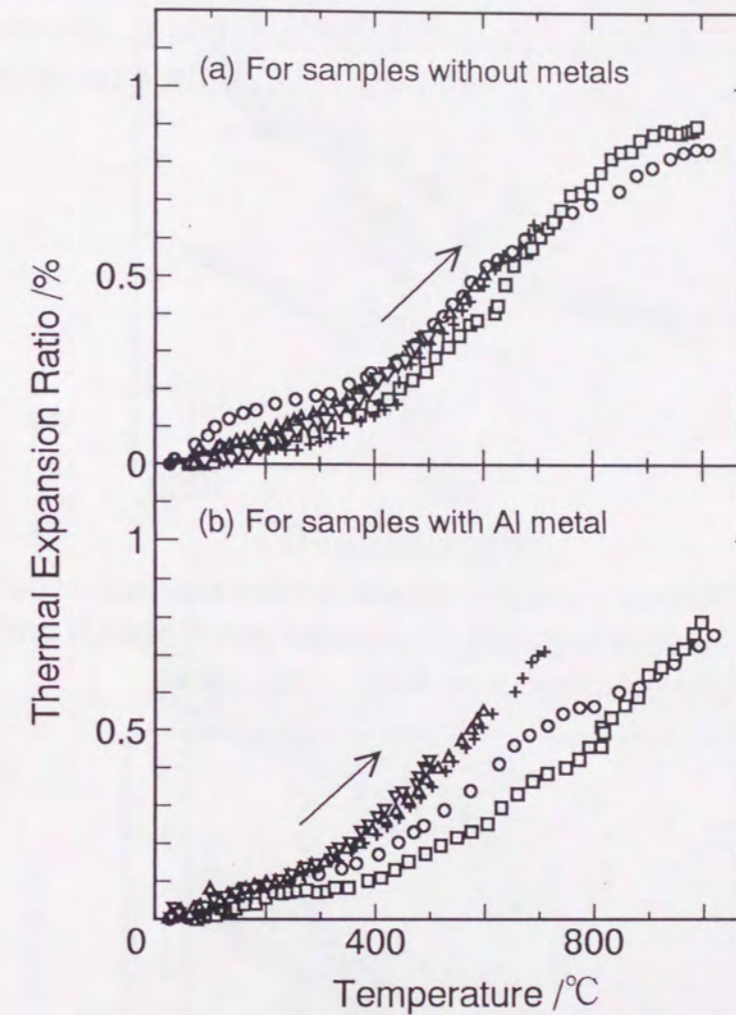


Figure 3.29 Thermal expansion ratio under free load, for MgO-C bricks after twice heat-treatment at 1000°C(○, □), at 700°C(+), at 600°C(△) and at 500°C(▽).

図3.30と図3.31は、各々ベーキング処理後試料と1000°C-2回加熱処理後試料の降温時の無荷重下膨張率曲線である。図3.30の場合、温度の降下とともに膨張率が徐々に低下し、室温に戻ったときに、約0.3~0.4%の残存膨張率を示した。一方、図3.31の場合、1000°Cから室温まで、ほぼ直線的に膨張率は低下し、室温に戻ったときに、残存膨張、残存収縮のいずれもほとんど示さなかった。

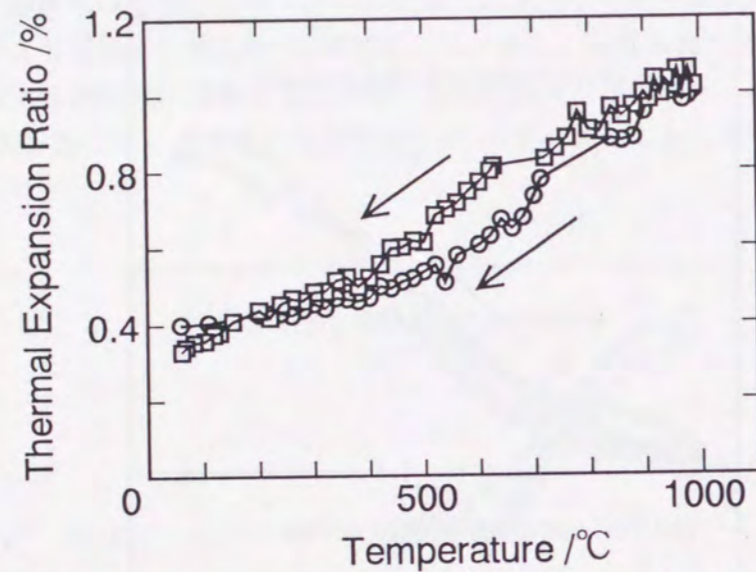


Figure 3.30 Thermal expansion ratio under free load from 1000°C to room temperature, for samples with Al of 3(○) and for samples without metals(□), after baking.

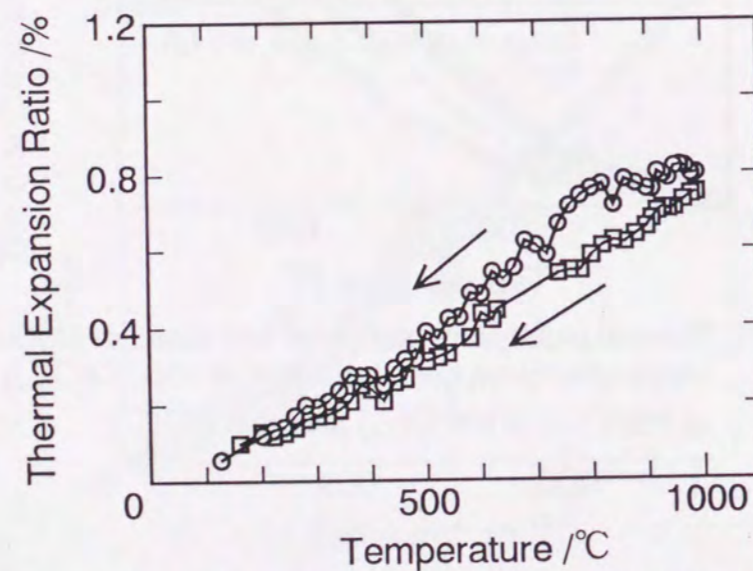


Figure 3.31 Thermal expansion ratio under free load from 1000°C to room temperature for samples with Al of 3(○) and for samples without metals(□), after twice heat-treatment at 1000°C.

### 3.3 静弾性率

試料名NONのベーキング処理後試料とTc-2回加熱処理後試料の荷重-歪曲線を図3.32に示す。何れの曲線も荷重の増加とともにほぼ直線的に変化し、亀裂発生の直前に直線から外れていた。荷重下膨張率の測定で加えた荷重4MPaの範囲では、直線性があり、その傾きから静弾性率値を求めた。結果を表3.7に示す。ベーキング処理後試料の熱間静弾性率には温度依存性が認められ、Tc (=500°C、600°C、700°C、1000°Cのいずれかの温度)-2回加熱処理後試料では、温度にほとんど依存せず、ほぼ一定であった。また、金属添加MgO-C煉瓦の熱間静弾性率は金属無添加MgO-C煉瓦のそれよりも高かった。

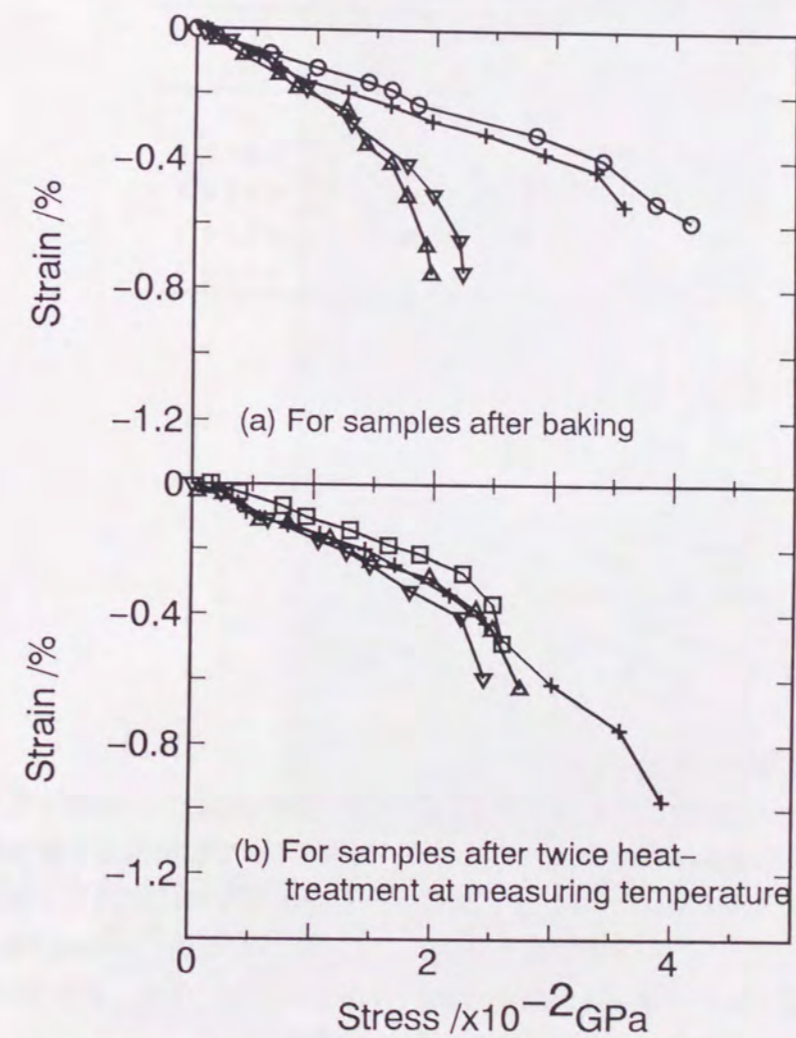


Figure 3.32 Stress-strain curve under compression, for MgO-C bricks with Al of 3 at room temperature (○), at 500°C (□), at 600°C(△), at 700°C(▽) and at 1000°C(+).

Table 3.7 Elastic modulus of MgO-C bricks at high temperature, for samples without metals after baking (NON-0), for samples with aluminum after baking (AL-0), for samples without metals after twice heat-treatments at Tc (NON-2), and for samples with aluminum after twice heat-treatments Tc (AL-2).

Tc	NON-0	AL-0	NON-2	AL-2
[°C]	[GPa]	[GPa]	[GPa]	[GPa]
20	8.9±0.5	8.7±0.5	—	—
500	2.2±0.5	—	4.2±0.5	7.0±0.6
600	4.0±0.5	4.2±0.5	—	6.5±0.5
700	—	4.8±0.5	4.2±0.5	6.5±0.5
1000	4.0±0.5	6.5±0.6	4.2±0.5	6.5±0.5

### 3.4 微構造観察と重量変化率

図3.33に、ベーキング処理後試料の微構造観察結果(図3.33(a))、1000°Cまでの荷重下膨張率測定後試料の微構造観察結果(図3.33(b))、1000°Cまでの無荷重下膨張率測定後試料の微構造観察結果(図3.33(c))を示す。無荷重下膨張率測定後の試料で、粗粒のマグネシア粒とマトリックスとの間に隙間が認められた。このような隙間(opening)は、ベーキング処理後試料と荷重下膨張率測定後試料には認められなかった。なお、図3.33で、黒く見える部分は気孔(pore)であり、これは何れの試料にも認められた。

図3.34に、膨張率測定前後の重量変化率を示す。ベーキング処理後試料を使用して膨張率を測定したとき、測定前に比べ測定後の重量が減少していた。しかも、測定温度が高いほど重量減少率が大きくなる傾向を示した。しかし、1000°C-2回加熱処理後試料を使用した場合、測定前後の重量変化はほとんどなかった。

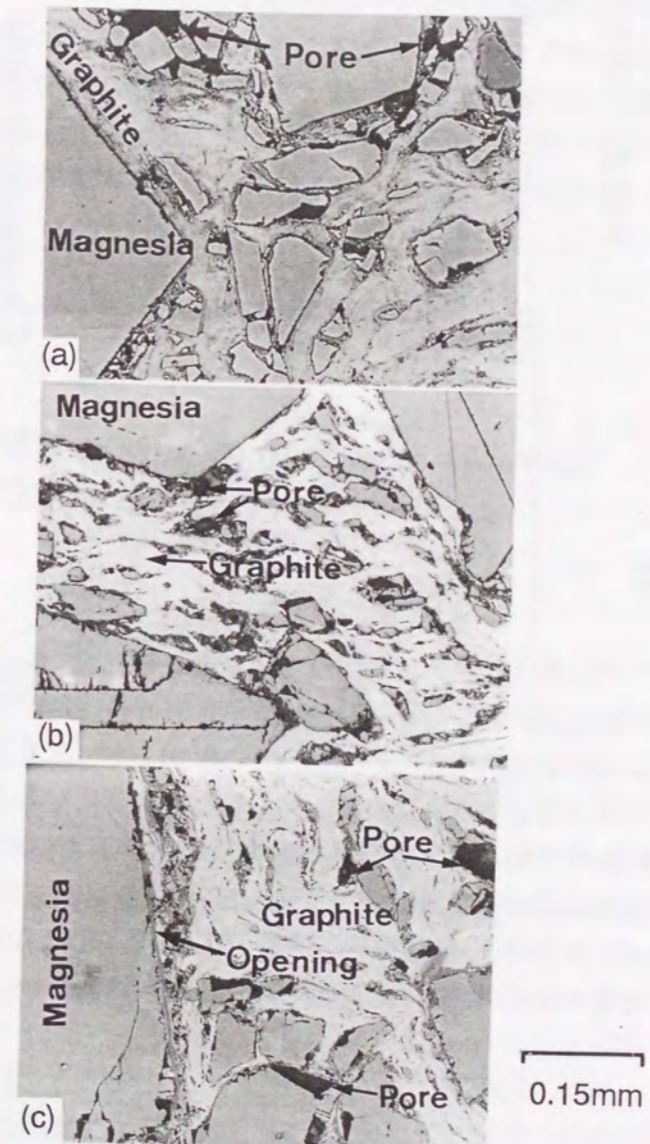


Figure 3.33 Microstructure of MgO-C bricks without metals, after baking (a), after measuring thermal expansion ratio under applying load of 4MPa (b) and after measuring therm expansion ratio under free load (c).



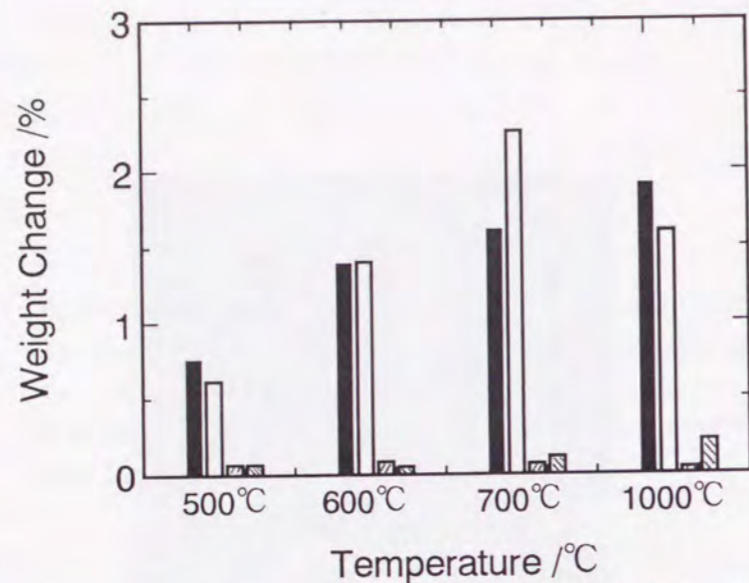


Figure 3.34 Weight change, for NON-0(■), for AL-0(□), for NON-2(▨) and for AL-2(▩), after measuring thermal expansion ratio.

#### 4. 考察

##### 4.1 ベーキング処理後試料の荷重下及び無荷重下膨張率

作業中の実炉において、各煉瓦は炉の外側にある鉄皮及び他の煉瓦の重みによって、周囲から様々の大きさの荷重を受けている。したがって、荷重下膨張率を無荷重下膨張率と静弾性率から推定できるならば、構造体の設計が容易になると考えられる。そこで、ベーキング処理後試料の無荷重下膨張率の値(図3.28(a))と熱間静弾性率の値(表3.7)を使用して、昇熱時の荷重下膨張率の値(図3.26(a))をシミュレーション計算によって検討した。すなわち、任意の温度 $T$ における荷重下膨張率 $\varepsilon(T)$ は、無荷重下の膨張係数 $\alpha(T)$ と静弾性率 $E(T)$ を使って、(3-3)式のように表されるとする。

$$\varepsilon(T) = \alpha(T) \cdot \Delta T - \sigma_0 / E(T) + \varepsilon(T - \Delta T) \quad (3-3)$$

ここで、 $\sigma_0 = 4\text{MPa}$ 、 $T_0 = 20^\circ\text{C}$ のとき $\varepsilon(T_0) = -\sigma_0 / E(T_0)$ である。 $\alpha(T)$ と $E(T)$ とは温度 $T$ に依存した値であり、図3.28及び表3.7で得られた値である。この計算を有限要素法を使って行った。まず、有限要素モデルの周囲の雰囲気を実験と同じ昇温速度で任意の温度 $T$ まで昇熱する伝熱計算を行い、モデル内部の温度を求める。次に、モデル内部の温度を室温から伝熱計算で求めた温度まで逐次昇温させ、各ステップで $\sigma_0$ 、 $\alpha(T)$ 、 $E(T)$ のデータからモデルの膨張量を求め、それらの積算として温度 $T$ における膨張量を計算した。その積算膨張量をモデルの当初長さで割って膨張率を算出した。なお、計算には、円柱状試験片に対応した要素数100、節点数121の軸対称有限要素モデルを使用した[10]。また、計算条件を、実験と同じ昇温速度( $7^\circ\text{C}/\text{min}$ )、荷重(4MPa)にした。さらに、伝熱計算の境界条件として、モデルとその周囲雰囲気との熱伝達率を $116\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ とした。無荷重下膨張率値、静弾

性率値以外に使用したデータは密度 $2970\text{Kg}/\text{m}^3$ 、比熱 $0.84\text{KJ}/(\text{Kg} \cdot \text{K})$ 、熱伝導率 $23.3\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 、ポアソン比0.3であった。図3.35(□印)に示すように、計算結果と実験結果とが全く異なった。仮に、無荷重下膨張率の値は正しいとして、計算結果を実験結果に合わせると(図3.35●印)、 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ の熱間静弾性率値は表3.7の値よりも1桁小さい表3.8の値になった。この値は、4MPaの荷重に対して、約0.8%の変形量に相当するが、図3.32(a)の荷重-歪曲線の0~4MPaの荷重範囲で0.8%の変形量を予想することはできない。即ち、無荷重で昇熱した後、所定の温度で荷重を加えたときの変形量と、4MPaの荷重下で所定の温度まで昇熱したときの変形量とは異なるので、ベーキング後試料を弾性的に扱うことができないと考えられる。

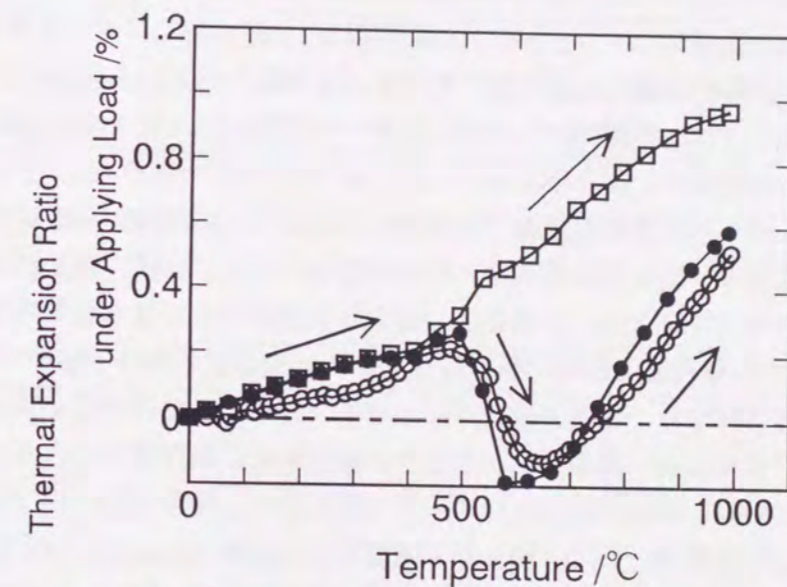


Figure 3.35 Thermal expansion ratio under applying load of 4MPa by experiment data (○), by estimating from NON-0 in table 3.12(□) and by estimating from table 3.13(●).

Table 3.8 Elastic-like modulus to simulate measured thermal expansion ratio under applying load of 4MPa.

NON-0	
[°C]	[GPa]
20	10.5
500	0.5
700	0.5
1000	0.8

構成原料であるマグネシア、黒鉛、金属アルミニウムのカサ比重(各々、3.4、2.0、2.69)、熱膨張係数(各々、 $13.8 \times 10^{-6}$ 、 $1.5-5.0 \times 10^{-6}$ 、 $23 \times 10^{-6}$ ) [11]から試料の熱膨張係数を概算すると、試料名NONの場合で、熱膨張係数は $10.1-11.2 \times 10^{-6}$  (1/K)、試料名A13の場合で、熱膨張係数は $10.5-11.6 \times 10^{-6}$  (1/K)になる。一方、図3.28から平均熱膨張係数を求めると表3.9になる。室温~1000°Cの平均熱膨張係数は、ほぼ概算値と一致しているが、各温度域では概算値と明らかに異なった。特に、400~500°Cの平均熱膨張係数は概算値の約2倍、500~700°Cのそれは逆に概算値の約1/2である。一方、荷重下膨張率の測定では、400~500°Cの熱膨張係数は、無荷重下膨張率から求められるその1/6~1/7、500~700°Cではマイナスの値になった(表3.9)。昇熱に伴い、主に、400~700°Cで起こる現象が荷重下膨張率と無荷重下膨張率の大きな違いをもたらしたと考えられる。

結合剤として使用された樹脂バインダーは、1000°C以下、特に500°C付近で多量の揮発分を生成し、バインダー自体の収縮と強度の低下を示すことが知られている[12]-[14]。ベーキング処理後試料においては、昇熱時にこのバインダーの影響が現れたと考えられる。図3.28の約500~700°Cの温度域で、膨張率がほぼ一定になったのは、主にバインダーの影響と考えられる。一方、図3.26の該当温度域では膨張から収縮さらに収縮から膨張に転じている。仮に、この温度域で、図3.28と同様に一定の膨張を示すとすれば、図3.26の1000°Cにおける膨張率は0.8~0.9%になる。この値は、図3.28の1000°Cにおける膨張率約1.1%の約3割減である。すなわち無荷重下膨張で現れるバインダーの影響と荷重下膨張で現れるバインダーの影響の程度は異なり、荷重下膨張では、バインダーの収縮率が強く現れると考えられる。ところで、昇降温後、室温に戻ったときの膨張率は、無荷重下のときプラス(図3.30)、即ち残存膨張、荷重下のときマイナス(図3.26)、即ち残存収縮であった。この残存膨張をもたらす微構造として、図3.33で確認された隙間(opening)が考えられる。すなわち、1000°Cの無荷重下膨張率測定後の試料には(図3.33(c))比較的大きなマグネシア粒の周りに隙間(opening)が認められ、他の試料にはこのような隙間が見られなかったことから、この隙間が残存膨張に関連していると考えられる。また、1000°Cから室温までの降温時の膨張率の変化量は、図3.30と図3.31とで略同等であることから、その隙間は主に、ベーキング処理後試料を1000°Cに加熱した後の降温時に生成されたと推定できる。ベーキング処理後試料を1000°Cまで加熱したときには、マグネシア粒と黒鉛粒が互いに突っ張り、上記の概算値程度の平均熱膨張係数を示した。しかし、1000°Cから室温までの降温時、各粒の結合はなく、粒の規則的な配列もなく(図3.33)、さらにマグネシア粒と黒鉛粒の熱膨張係数[11]は異なっているので、それぞれの粒が独立に収縮する過程で隙間が形成され、結果として、残存膨張を示したと考えられる。特に、大きなマグネシア粒とマトリックス中の粒とは膨張量に大きな差があるので、その周りに隙間が現れやすいと考えられる。一方、荷重下膨張率の測定では、試料を拘束することになるので、隙間を形成しにくかったと考えられる。さらに、加熱時にバインダーからの揮発ガスの発生とともにバインダーの収縮が生じるので[12]-[14]、荷重下膨張率の測定では、その収縮が促進されたと推定される。したがって、荷重下膨張率の測定途中で、収縮挙動が現れたと考えられる。

なお、図3.33で認められた気孔(pore)は、粒の径と形に起因した(図3.33)成形時の粒間に生成された気孔、バインダーの揮発分が抜けた後に生成された気孔、粒間の結合強度が小さいために微構造観察用試料作成の研磨時に粒が抜けることで生成された気孔と考えられる。

以上より、ベーキング処理後MgO-C煉瓦の無荷重下膨張率、荷重下膨張率、静弾性率の測定データは、応力解析用または構造体の設計用に採用するのは妥当ではないと考えられる。

Table 3.9 Mean coefficient of thermal expansion for samples after baking.

Temperature Range [°C]	under free load		under applying load of 4MPa	
	NON-0	AL-0	NON-0	AL-0
	[ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	[ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	[ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]	[ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ]
20~400	7.0	8.0	4.7	3.1
400~500	23.1	25.4	3.4	4.9
500~700	4.7	6.9	-14.2	-9.8
700~1000	15.1	12.4	20.7	19.6
20~1000	10.6	10.9	5.1	4.6

#### 4.2 1000°C加熱処理後試料の荷重下及び無荷重下膨張率

図3.34から、1000°C-2回加熱処理後試料には、新たに発生するバインダー揮発分はほとんどなく、バインダーは遊離炭素のみになっている[12]と考えられる。また、室温に戻ったときの残存膨張率(収縮率)がほとんどゼロであることから(図3.31)、バインダーの揮発分を伴う収縮作用は、1000°C-2回加熱処理時に除かれたと考えられる。それ故、図3.29または図3.31における1000°Cでの無荷重下膨張率と図3.30で得られた残存膨張率を併せた値(約1.0~1.2%)が、図3.28の1000°Cでの無荷重下膨張率値とほぼ同じになったと考えられる。また、熱変化を十分に受けた後には、1000°Cにおける無荷重下膨張率値は、概算値よりも小さいほぼ一定値に収束していると推定された。一方、1000°C-2回加熱処理後試料の荷重下膨張率の測定では、RT~約400°Cで膨張をほとんど示さず、1000°Cで無荷重下膨張率と同程度の値を示した(図3.27と図3.29)。また、図3.27で、室温に戻ったときの新たな収縮率は、約0.3~0.4%であった。この値は、図3.30で得た残存膨張率に相当し、1000°C加熱処理後試料に4MPaの荷重を加え、室温から約400°Cまで昇熱したときの膨張を吸

収する量と考えられる。RT~約400°Cで、荷重下膨張率を示さなかったのは、バインダーからの遊離炭素が何らかの緩衝的役割を果たしたためと考えられる。膨張吸収作用によって得られる400°Cでの擬似的な弾性率を、上記数値から求められる1.3~1.0GPaと仮定し、表3.12のデータを使って、昇熱時の荷重下膨張率を無荷重下膨張率と静弾性率から求めた。図3.36に示すように、計算結果と実験結果とは、概ね一致した。1000°C加熱処理後試料の無荷重下膨張率には、バインダーの影響は認められないが、荷重を印加することによって、その遊離炭素の影響が膨張吸収作用として出現することが推定される。しかし、室温に戻ったときは、元に戻らず残収縮を示したので(図3.27)、その作用は一過性であると考えられる。したがって、バインダーの遊離炭素の影響が残っている間だけ、擬似的な弾性率を設定できると考えられる。

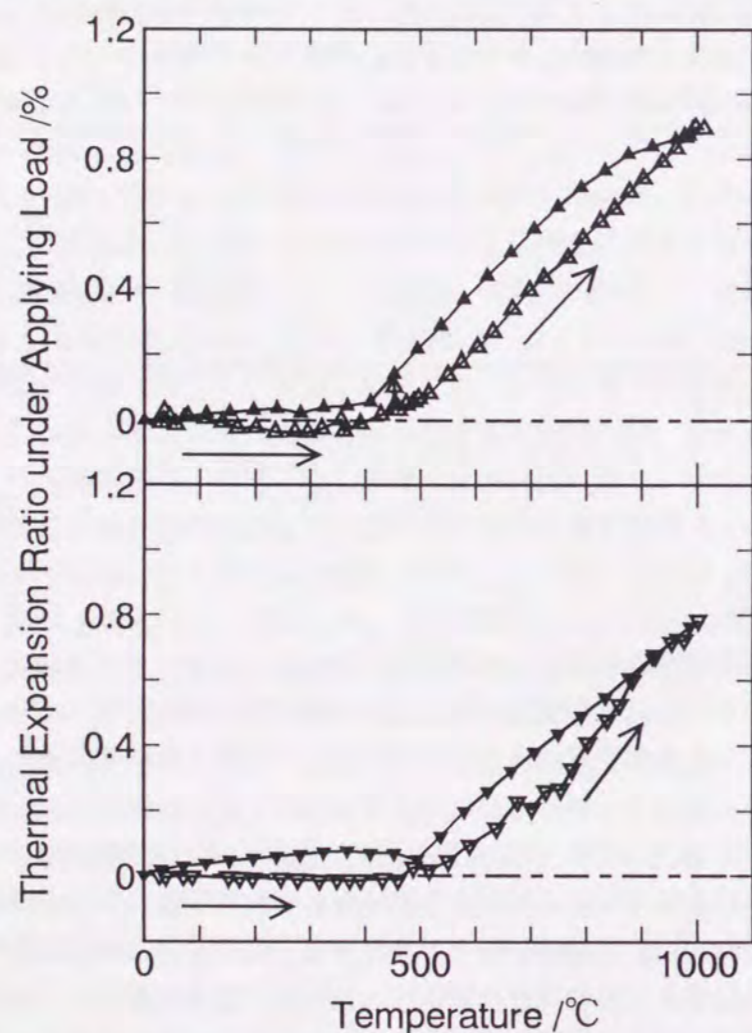


Figure 3.36 Thermal expansion ratio under applying load of 4MPa by experiment data(▲,▼) and by estimating from NON-2(▲) and AL-2(▼) in table 3.12, and elastic modulus of 1.3GPa at 400°C.

1000°C-2回加熱処理後試料の1000°Cにおける荷重下膨張率(図3.27)は、ベーキング処理後試料(図3.26)のそれよりも高かった。しかし、何れの熱処理条件下でも、1000°C~室温の降温時の荷重下膨張率の変化量は、構成原料から概算される値にほぼ近い約1.1~1.3%であった。即ち、荷重を加えて室温から1000°Cまで加熱することによって、バインダーの揮発分が関与する収縮作用とバインダーの遊離炭素が関与する膨張吸収作用を取り除くことができると考えられる。したがって、その後は、一様な膨張率にしたがって推移するので、その条件下で測定した膨張率データ、弾性率データが構造体の設計等に採用できると考えられる。

#### 4.3 金属添加の効果

表3.7に示したように、Al添加MgO-C煉瓦の熱間静弾性率は金属無添加のそれよりも高かった。一般に、Al添加MgO-C煉瓦は、700~800°C程度から $Al_4C_3$ 、 $MgAl_2O_4$ の金属反応物を生成し、熱間で強度の向上を示すことが知られている[15][16]。ベーキング処理後試料の熱間静弾性率の向上には、金属反応物の効果が考えられる。しかし、Tc(500,600°C)-2回加熱処理後試料では、金属反応物の効果は無視できるので、他の要因(バインダー揮発分が抜けた後の微構造の変化、金属自体の影響等)が考えられる。また、添加した金属Alは少量であったので、4.1項の概算値で示したように、Al単独の膨張効果はそれほど顕著には現れないと考えられる。一方、金属Al添加MgO-C煉瓦の降温時の荷重下膨張率の変化量(約1.3%)は、金属無添加MgO-C煉瓦のそれ(約1.1%)よりもやや高く、また概算値よりも高めになった(図3.26, 図3.27)。Arガス中の金属反応物の生成反応による体積膨張[15]及び金属反応物の熱膨張率[9]の影響は無視できるので、金属反応物が関与した構成原料どうしの結合が荷重下膨張率を高めにしたと考えられる。

#### 4.4 カーボンボンドの微構造モデル

本節では、加熱処理した試料と加熱処理していない試料の膨張率を、荷重下または無荷重下で測定した。この点、従来の検討は、ほとんどが加熱処理していない試料の無荷重下膨張率測定であり、わずかに、同試料の荷重下膨張率測定があるのみであった。

上記に示したように、従来の研究との大きな違いは、約600°C以下の膨張挙動である。この領域はフェノール樹脂またはそれから生成される樹脂炭の影響が出ている領域に相当する。加熱処理した試料を荷重下または無荷重下で測定することにより、従来の一義的な測定結果からは想定できないカーボンボンド(樹脂炭によって形成されるボンド)の微構造モデルが考察できる。図3.26~図3.29の各膨張特性は、図3.37のモデルとプロセスを経ると想定される。特に、樹脂が炭素化する過程では、樹脂部分の収縮が大きい。その際に、負荷荷重をどの段階で受けるかで、その後に生成されるカーボンボンドの構造(図2.34, 図2.35に示したように、主には気孔の形態と推定される)と機能が異なってくると考えられる。

すなわち、構造体として使用されるMgO-C煉瓦では、カーボンボンドの微構造が煉瓦のマクロ特性に大きな影響を与えることがわかった。したがって、カーボンボンドの微構造に

どのような形態（気孔量、気孔の形等）と機能（骨格部の強度、柔軟性等）を持たせよいかは、非常に重要な課題と考えられる。

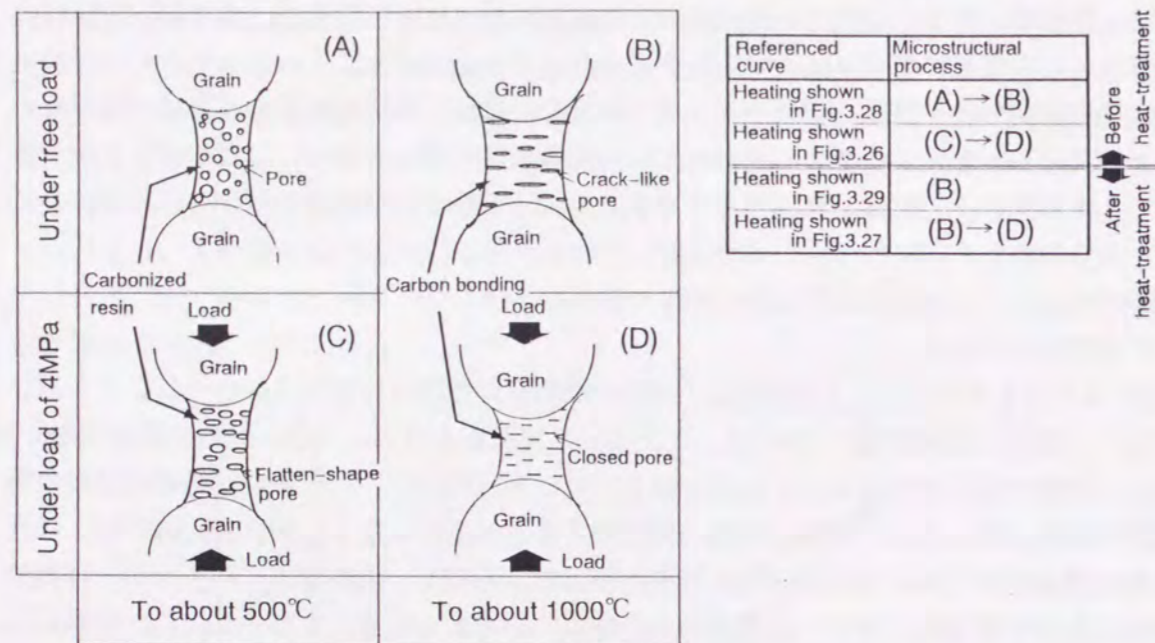


Figure 3.37 Microstructure of a carbonized resin and a bonding carbon.

## 5. まとめ

構造体として使用される不焼成MgO-C煉瓦に加えられる熱変動と拘束（負荷）荷重が煉瓦特性に与える影響を検討し、微構造の変化について考察した。

- (1) 熱変動、拘束荷重を考慮した実験から、従来得られなかった膨張特性が得られた。
- (2) マクロの膨張特性には、熱変動及び拘束荷重の影響を受けた、樹脂の炭素化過程または炭素化後における、いわゆるカーボンボンドの微構造が影響すると推定でき、本研究からカーボンボンドモデルの一例を提出できた。
- (3) 構造体として使用されるMgO-C煉瓦の重要課題の一つとして、カーボンボンドの微構造の設計（どのような形態（気孔量、気孔の形等）と機能（骨格部の強度、柔軟性等））が非常に重要な課題と考察された。
- (4) 拘束荷重が無視できない条件下で、実機の稼働初期では、ベーキング処理後MgO-C煉瓦から得られる無荷重下膨張率値と静弾性率値をそのまま応力解析用、構造体の設計用に採用できないことがわかった。しかし、バインダーの影響を考慮した擬似的な静弾性率を設定すれば、それが可能になると推定された。
- (5) 拘束荷重が無視できない条件下で、バインダーの揮発分及び遊離炭素の影響がなくなる実機の稼働の進んだ時期では、無荷重下膨張率値と静弾性率値を使って、応力解析、構造体の設計が可能であり、荷重下膨張率のデータは必要でないことがわかった。

## 文献

- [1] 森本忠志, 針田彬, 耐火物, 31, 440-445(1979)
- [2] 渡辺明, 岡村武雄, 佐々木重夫, 耐火物, 32, 570-576 (1980)
- [3] 井上晃: 耐火物, 38, 146-147(1986)
- [4] 大石泉, 小笠原一紀, 山口智弘, 横井誠, 耐火物, 33, 517-520(1981)
- [5] 渡辺明, 木原誠治, 耐火物, 32, 684-690(1980)
- [6] 市川健治, 伊東克則, 斉藤敬治, 星山泰宏, 耐火物, 43, 415, (1991)
- [7] 滑石直幸: 耐火物, 32, 583-587(1980)
- [8] 熊谷正人, 内村良治, 江見俊彦, 鉄と鋼, S997(1982)
- [9] 浜本不二夫, 小田中真一郎, 中島紀久雄, 福山学, 耐火物, 28, 473-474(1976)
- [10] 日本MARC社; MARC K4バージョン
- [11] 浜野健也 編者, " ファインセラミックスハンドブック ", P. 613-614, 朝倉書店, 1984年, エス・ヴェ・シュ レポフ著, " 炭素黒鉛材料の物性 ", 日・ソ通信社, P. 118~133, 1974年, 東京天文台編纂, " 理科年表 ", P. 432, P. 463, 1985年
- [12] Y. YAMASHITA, K. OUCHI, Carbon, 19, 89-94(1981)
- [13] 船引恭平, 中村昌之, 釣谷雅明, 熱硬化性樹脂, 2, 220-235(1981)
- [14] R. W. Seibold; Soc. Adv. Mat. Process Eng. (USA) 20 327 (1975)
- [15] 山口明良, 耐火物, 38, 506-512(1986)
- [16] 渡辺明, 高橋宏邦, 高長茂幸, 後藤伸男, 阿南健二, 内田峯夫, 耐火物, 38, 740-746 (1986)

第5節

MgO-C煉瓦の新組織概念と材料・構造体設計

前節までの結果から、従来考察されていた不焼成MgO-C煉瓦の組織概念は図3.38(a)のように変更され、それに合わせ、特性変化も図3.38(b)のようになり、また、材料設計・構造体設計上の重要事項が明らかになった(図3.38(c))。

従来の(B)カーボンボンドの生成のみが注目された領域は、(B')カーボンボンド構造の形成と崩壊領域になる。従来の研究は構造体として重要な拘束荷重がカーボンボンド構造を壊し、マクロの膨張特性を変えることを考慮できなかった。本研究により、拘束荷重が不焼成MgO-C煉瓦に負荷されると、MgO-C煉瓦の熱変動履歴に応じ、マクロの膨張特性が複雑に変化することがわかった。しかも、1つの煉瓦の稼働面から背面に向かって生じている温度勾配により、1つの煉瓦の各部位でもその置かれている環境により、膨張特性が異なると推定される。かくして、生成されるカーボンボンドにどのような機能・役割を課すかにより、求められる材料設計指針が異なる。また、得られるカーボンボンドによりマクロ特性もかなり異なると予想されるので、それに応じ構造体設計指針も変える必要がある。いずれにしても、カーボンボンドの微構造設計は今後非常に重要な研究課題になると考えられる。

つぎに、(C)生成された金属反応物に変化しないと考えられた領域は、(C')金属反応物生成と分解領域に変更される。従来の研究は熱変動の影響をほとんど考慮していなかった。したがって、生成された金属反応物の変化とマクロ特性、特に、強度特性・弾性率特性の変化との関連は把握されていなかった。本研究により、両者には密接な関連があることがわかった。不焼成MgO-C煉瓦に添加される金属粉には、MgO-C煉瓦の構成原料であるカーボンやバインダーから生成される炭素の酸化抑制機能が求められ、同時に、熱間で生成される金属反応物による強度向上、すなわち微構造組織強化が担わされていた。このとき、金属粉はMgO-C煉瓦中に均等に分散添加されるように(むしろ、特に意識されることなく)作成されるのが一般的であった。しかし、本研究により、金属粉はMgOと反応させるのではなく、カーボンに接するように添加されるのが良く、積極的にカーボンと反応させ、炭化物を生成させるのが良い。炭化物は、酸化性ガス(O<sub>2</sub>, COなど)が煉瓦をアタックしたときに容易にそれらと反応し、金属酸化物とカーボンを生成するからである。かくして、金属粉をMgO-C煉瓦微構造中のどこに配置させるか、また、どのようなプロセスを用いて配置させるかは材料設計上の重要な研究課題になると考えられる。

さらに、設計された材料の特性と密接に関連がある構造体設計については、特に、膨張代の設計(主には、煉瓦いくつごとにどの程度の膨張代を取るか)が重要になる。前節でも述べたが、従来は、経験と勘によって膨張代が取られていたが、熱変動、拘束荷重の影響下で変化する煉瓦特性を考慮して、稼働の各段階に応じた構造体設計が今後の重要な研究課題になると考えられる。

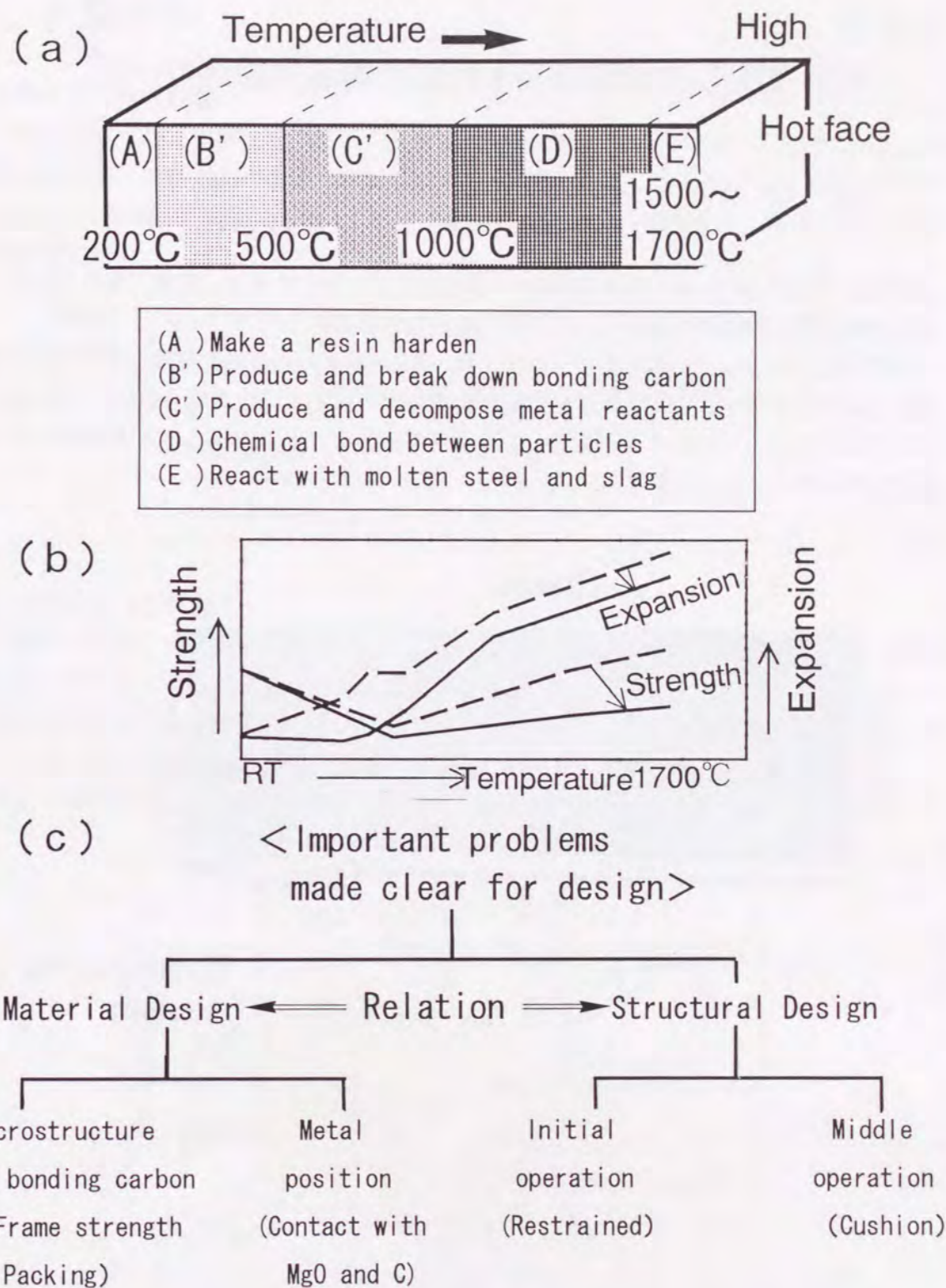


Figure 3.38 New concept of microstructure, texture (a) and properties (b) in unburned MgO-C bricks and important problems (c) which must be made clear for material and structural design.

## 第6節

### 実炉で生じた亀裂の発生要因と構造体設計の一例

#### 1. 緒言

前節までに得られた転炉用不焼成MgO-C煉瓦に関する知見を基に、実炉でMgO-C煉瓦に生じた亀裂の発生要因と対策としての構造体設計指針を検討した。

実炉では、時として、図3.39に示すように、MgO-C煉瓦の内部に稼働面に略平行な亀裂が、複数本ほぼ等間隔で、しかもほぼ同じ長さの亀裂が生成する現象が見られた。これらの亀裂が進展すれば、一気に煉瓦が損傷、脱落する事になる。そこで、この要因を解明し、有効な対策を立てることを検討した[1]-[3]。

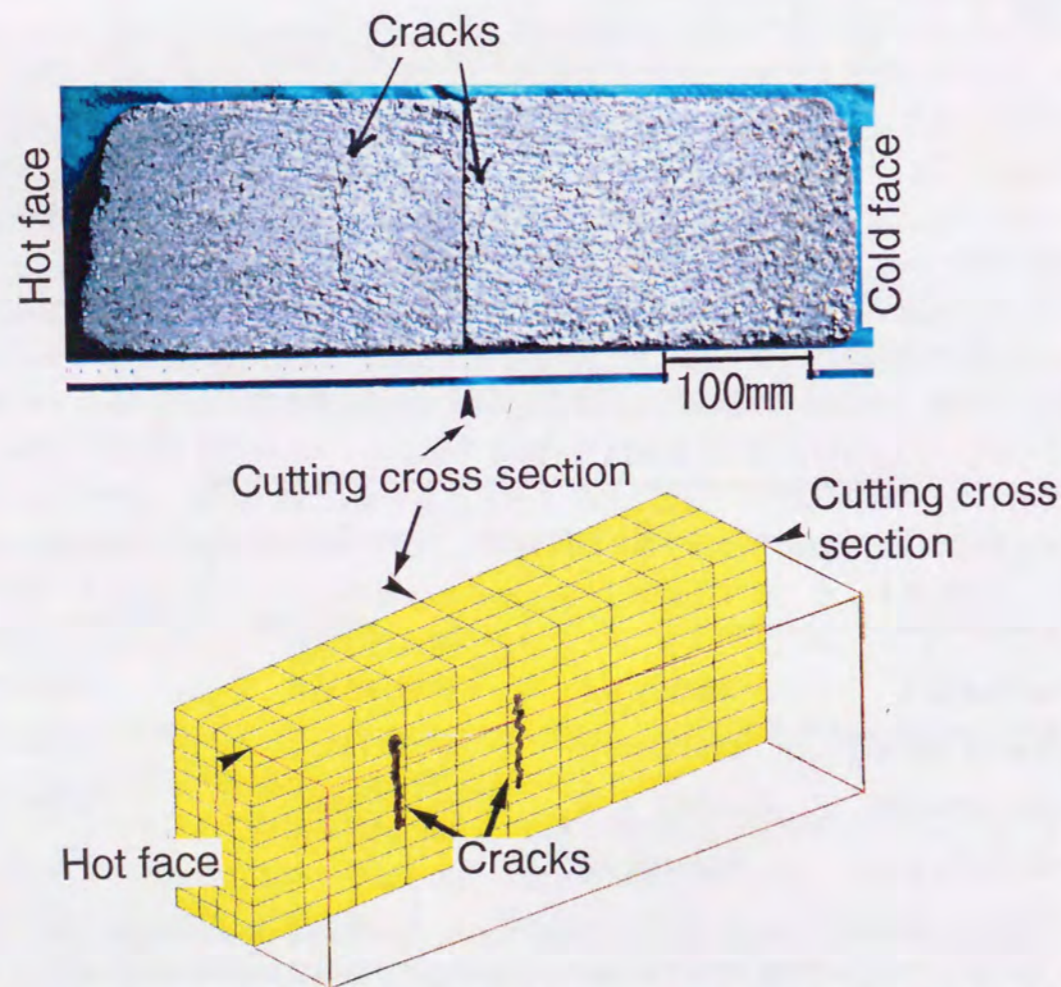


Figure 3.39 Cracks generated in MgO-C bricks used in an actual furnace.

## 2. 計算条件

### 2.1 計算用材料特性値

不焼成MgO-C煉瓦と酸化物系焼成煉瓦の熱伝導率値を表3.10に示す。両者には1桁近い差があった。そこで、熱伝導率値 $\lambda$ に、0.116, 1.16, 5.82, 11.6, 23.3, 34.9, 58.2[W/(m·K)]の7つのデータを適用し、以下の計算を行った。計算に用いる他の特性値は、前節までに得られた値を用いた。

Table 3.10 Thermal conductivity of MgO-C bricks and oxide bricks.

	Thermal conductivity[W/(m·K)]
MgO-C bricks	20 ~ 35
Oxides bricks	4 ~ 6

### 2.2 計算用モデルと境界条件

計算用モデルは、長さ1080mm×厚さ145mm×幅100mm（稼働面側）—200mm（背面側）の煉瓦の対称性を利用し、稼働面に垂直な長さ方向の断面で1/4に分割した単体の煉瓦モデルとした。稼働面側の温度条件を図3.40に示す。大小の熱衝撃が数度に渡って加わるようになっている。煉瓦背面側は、温度20°C、熱伝達率値116[W/(m²·K)]の雰囲気とした。また、拘束荷重が無視できる条件を採用した。

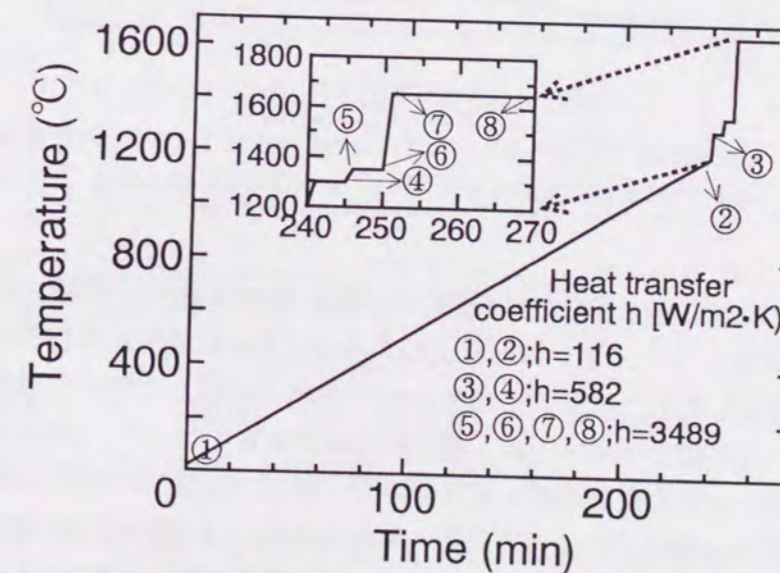


Figure 3.40 Example of operating temperature applied to BOF.

### 3. 結果

#### 3.1 発生熱応力

図3.40⑦時点の発生応力を図3.41に示す。図に示した発生応力値は、煉瓦長手に沿って出現した応力値であり、その方向は、煉瓦長手方向であった。したがって、亀裂の方向は稼働面に平行になる。以下に、特徴を示す。

(1)使用した熱伝導率値にほとんど関係なく、応力は稼働面から約180mmの範囲に発生した。それよりも奥では、応力の発生はほとんど認められなかった。(2)熱伝導率値が小さいほど、発生応力値は大きくなった。(3)発生応力の極大値が2ヶ所認められた。熱伝導率値の小さい場合、稼働面近くに生じた極大値の方が大きく、熱伝導率値の大きい場合、2つの極大値はほぼ同等であった。(4)熱伝導率値が大きくなるとともに、2つの極大値の発生位置はいずれも煉瓦背面側にずれた。

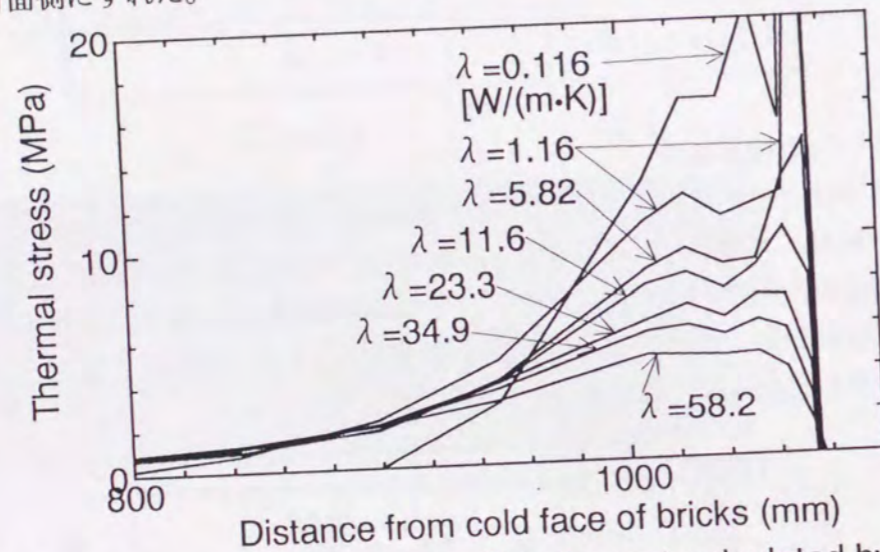


Figure 3.41 Thermal stress at point ⑦ in figure 1 calculated by using the thermal conductivities  $\lambda = 0.116$  to  $58.2$  [W/(m · K)].

#### 3.2 発生熱応力の推移

昇温途中に、煉瓦内に発生した応力を図3.42、図3.43に示す。以下の特徴が得られた。(1)昇温中のどの時点においても、2MPa以上の大きな応力が稼働面から180mm範囲に生じた。それより奥側に発生した応力はゼロに近かった。(2)昇温が進むに従い、発生応力値は増大した。また、熱伝導率値の小さい方が、発生応力値が大きくなった。(3)図3.40②までの比較的昇温速度の遅いときに生じる応力値は小さく、極大値の数は1つであった。また、大きな熱伝導率値の場合、稼働面より速くに極大値を生じた。(4)図3.40②以後の比較的大きな急加熱を受けたとき(図3.42及び図3.43③、⑤、⑦とその直前)、2つの大きな応力の極大値が生じた。また、極大値の発生位置は、②までに生じた極大値の位置よりも稼働面寄りであった。

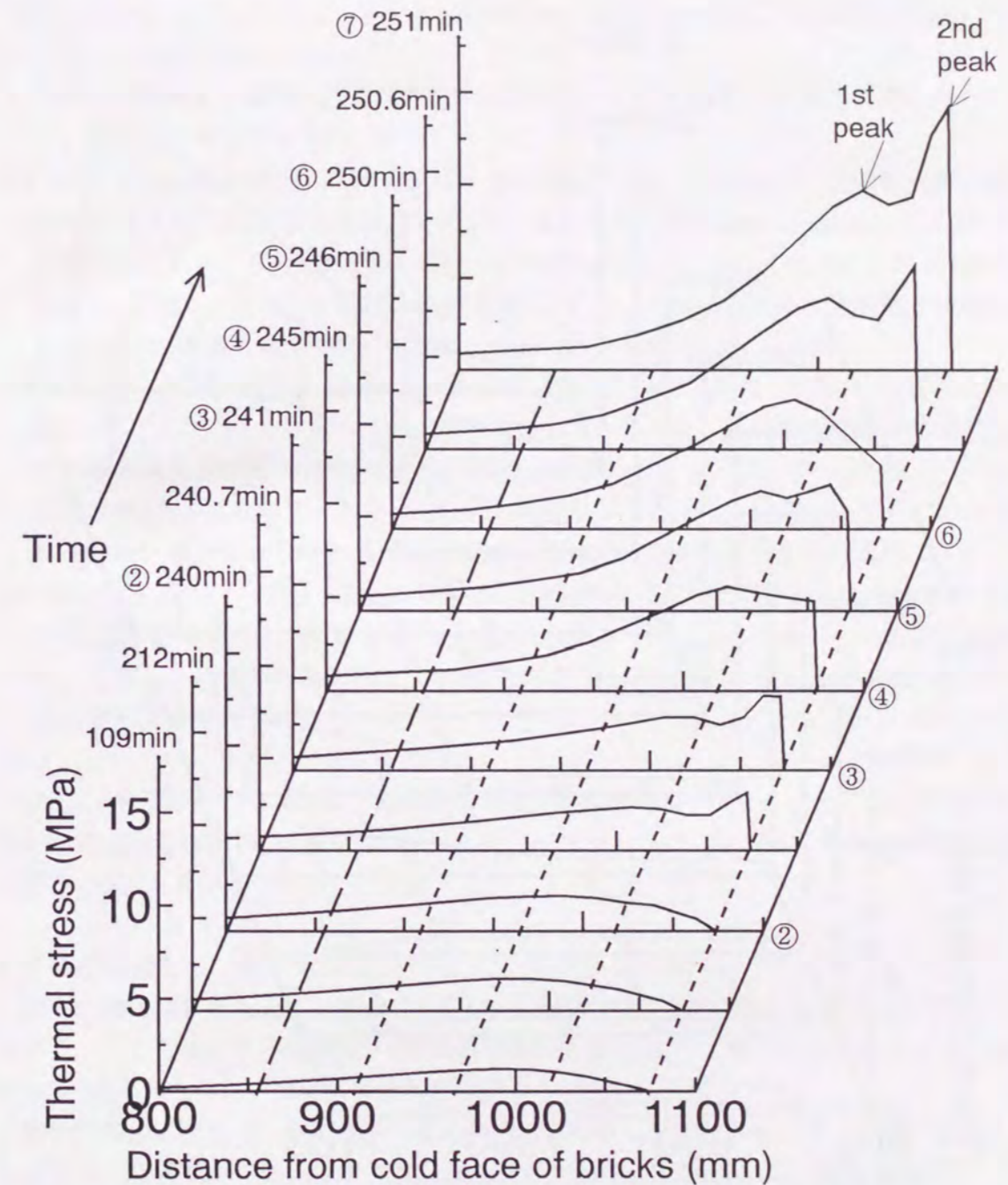


Figure 3.42 Thermal stress calculated by using  $\lambda = 5.82$  [W/(m · K)].

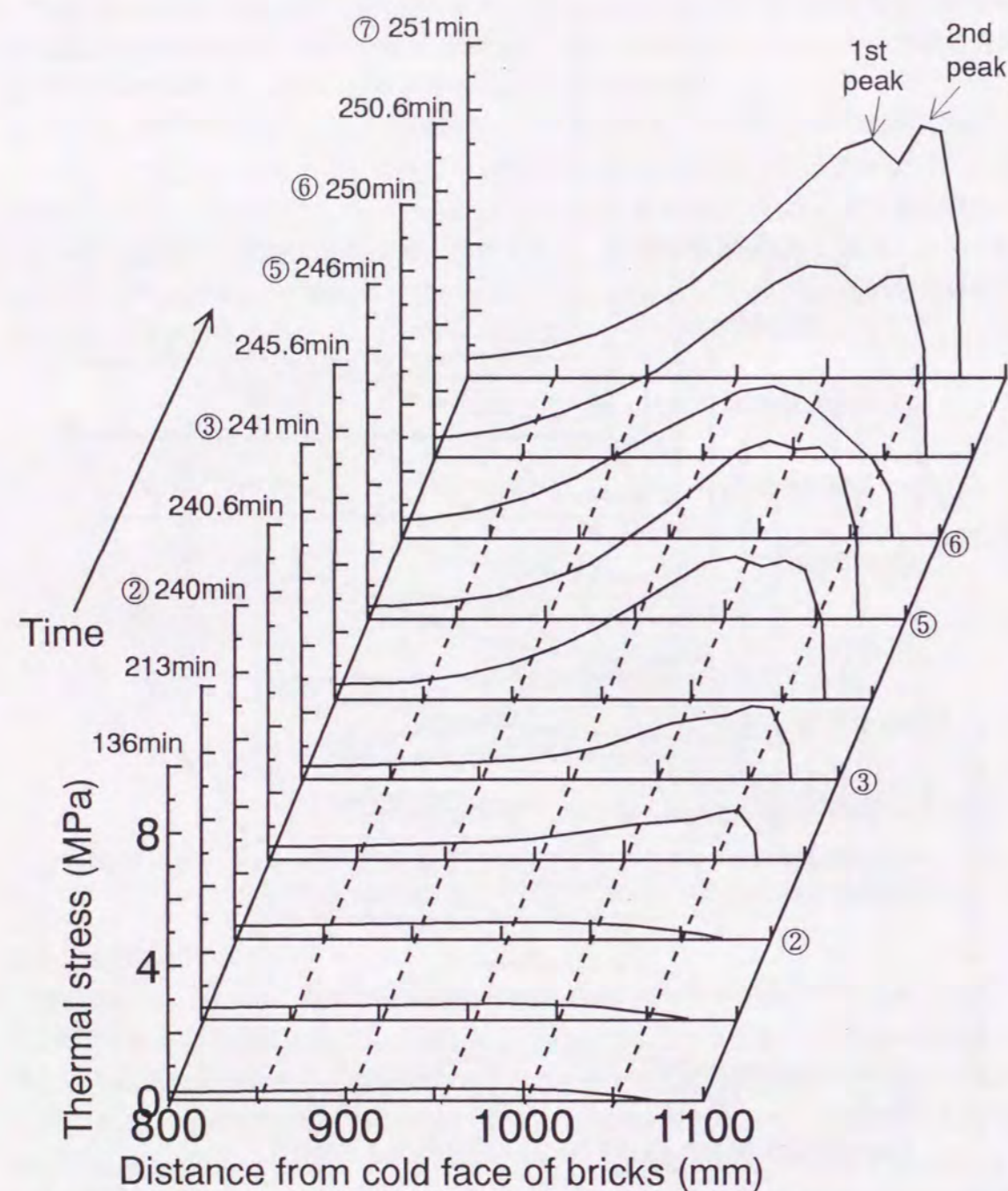


Figure 3.43 Thermal stress calculated by using  $\lambda = 23.2$  [W/(m · K)].

## 4. 考察

### 4.1 2つの応力の極大値

図3.42、図3.43に示したように、発生応力の極大値が2つ生じた。この現象は次のプロセスを通して生じたと考えられる。

- (1) 0min~240min の範囲 (図3.40の①~②の範囲) : 極大値は1つ。昇温が進むにしたがい、応力値が大きくなる。
- (2) 240min~241minの範囲 (図3.40の②~③の範囲) : 煉瓦背面側に1つ目の極大値、煉瓦稼働面近傍に2つ目の極大値が生じた。1つ目の極大値は稼働0min~240minのときに生じた極大値であり、2つ目の極大値は240~241minの急加熱によって生じたと考えられる。ただし、Fig.6の場合、熱伝導率値が大きく、また、それほど大きな急加熱ではなかったため、2つの極大値が明確には出現しなかったと考えられる。
- (3) 241min~246minの範囲 (図3.40の③~⑤の範囲) : 極大値が2つから1つになり、さらに2つになった。まず、③~④の温度を保持しているとき、熱が煉瓦背面側に伝わるので、稼働面付近にあった極大値は煉瓦奥側に移動した。それ故、②~③時に生じた2つの極大値が1つになって、より大きな応力値になったと考えられる。つぎに、④~⑤の急加熱時、稼働面近傍に2つ目の極大値が新たに生成されたと考えられる。
- (4) 246min~251minの範囲 (図3.40の⑤~⑦の範囲) : (3)項と同様に、極大値が2つから1つになり、さらに2つになった。すなわち、(3)項で説明した内容がそのまま当てはまる。なお、この範囲の急加熱は、それ以前の2つの急加熱よりも大きいので、発生した応力値も大きくなった。

以上、(2)項に述べたように、急加熱の程度、熱伝導率値の大小によっては、2つの極大値が明確にならない場合もあるが、概ね、(1)~(4)によって2つの極大値の生成現象を説明できると考えられる。

### 4.2 亀裂の発生

以上の検討結果をもとに、不焼成MgO-C煉瓦と酸化物系焼成煉瓦の亀裂発生の可能性を検討する。ここで用いた不焼成MgO-C煉瓦の引張強度は6~8MPa、酸化物系焼成煉瓦の引張強度は5~7MPaであった。発生応力と引張強度との関係を図3.44に示す。

酸化物系焼成煉瓦は、図3.40③~⑤の範囲で、亀裂発生の可能性が高くなっている。1本の亀裂が稼働面から56mm位置に生じると推定できる。なお、1つ目の亀裂発生後、図3.40⑦のような大きな急加熱が生じれば、先に生じた亀裂の進展、急加熱により稼働面極近傍に新たな亀裂の発生が十分に予想される。図3.41、図3.42から予想されるように、いずれにしても、熱伝導率の低い煉瓦には、複数の亀裂が稼働面からほぼ等間隔に生じる可能性は少なく、また、亀裂の長さも、稼働面に近い側の方が長くなると考えられる。



一方、不焼成MgO-C煉瓦は図3.40⑦の急加熱時に亀裂発生の可能性が高い。図3.40⑦の急加熱時に、もしMgO-C煉瓦に亀裂が発生するとしたら、稼働面から28mm及び稼働面から56mmの2ヶ所から同時に発生することになる。すなわち、稼働面から等間隔に2本の亀裂が生じる。また、図3.41からわかるように、熱伝導率値が大きいほど、亀裂はより煉瓦奥側に発生すると予想されるので、表3.10に示したMgO-C煉瓦の熱伝導率範囲内で、高熱伝導率を示す(カーボン量が多いMgO-C煉瓦、または、より緻密に作られたMgO-C煉瓦ほど高熱伝導率を示す)MgO-C煉瓦ほど亀裂が煉瓦の奥側に生じる可能性が高くなる。しかし、一方で、MgO-C煉瓦の高熱伝導率値を持つMgO-C煉瓦ほど、発生応力値は小さく、亀裂発生の可能性は低くなると考えられる。

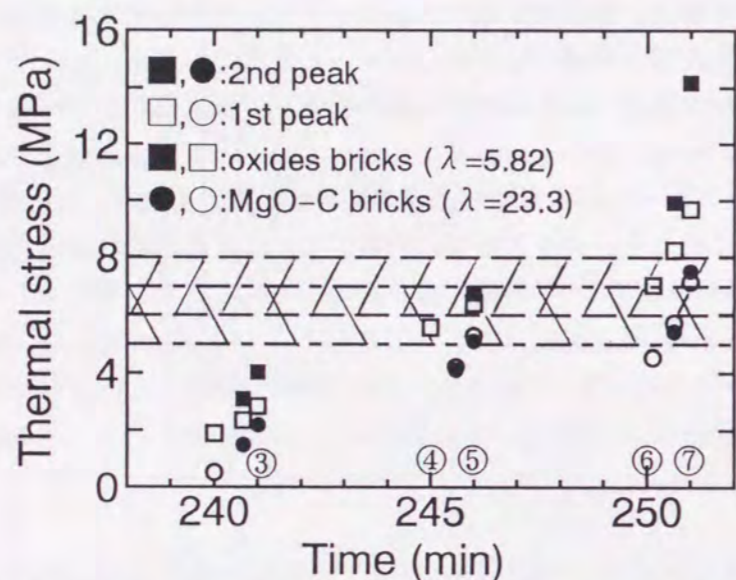


Figure 3.44 Comparison of thermal stress with tensile strength of MgO-C bricks (//) and oxide bricks (\\).

#### 4.3 MgO-C煉瓦に生じた亀裂の発生要因と構造体の設計対策

本研究では、拘束荷重が無視できる条件を採用した。別に、煉瓦同士の接触による拘束荷重が効いている条件で検討した結果では、煉瓦特性値に関係なく、煉瓦同士の接触する部位(煉瓦の側面)から亀裂が生じることがわかっている[4]。すなわち、煉瓦内部に亀裂が生じる現象では拘束荷重の影響が無視できると考えられる。

また、本研究で明らかになったように、複数の亀裂が生じるには、熱衝撃が連続的に複数回煉瓦に加わることが要因になっている(図3.43)。

さらに、煉瓦特性値から見ると、今回の現象には、煉瓦の高熱伝導性が効いている。十

分に高熱伝導性なら、亀裂は生じない。また、低熱伝導性なら今回のような亀裂の発生の仕方とは異なる可能性が高い。すなわち、MgO-C煉瓦が保有する程度の熱伝導率では、今回のような亀裂発生が予想されることになる。

以上より、今回のような亀裂の発生要因は、①緩い拘束、②複数の熱衝撃、③MgO-C煉瓦の持つ高熱伝導特性と考えられる。

これに対する構造体設計上の対策は、次のように示される。①膨張代を減らし、拘束を強める。これにより、発生応力に対向する外部荷重が負荷され、発生応力が減じられる。②煉瓦稼働面へのコーティングを強化する。操業過程において、煉瓦稼働面に石灰をコーティングする作業が組まれている。現状は、この作業が不十分の為に、大きな熱衝撃が煉瓦に負荷されていると考えられる。

## 5. まとめ

実炉で使用されたMgO-C煉瓦の内部に、稼働面に略平行で、稼働面からほぼ等間隔の複数本の、ほぼ同じ長さの亀裂が見られた。これら亀裂の発生要因の解明を行った。

- (1) MgO-C煉瓦のように比較的高熱伝導性を示す煉瓦では、発生応力の極大値は小さいが、その極大値は稼働面よりも奥側に生じることがわかった。
- (2) 急加熱を連続的に数度受けると、2つの応力の極大値が煉瓦内に生成し、急加熱と次の急加熱の間に極大値の数が1つになった。また、熱伝導率値が大きいMgO-C煉瓦ほど、2つの極大値はほぼ同等の大きさと煉瓦奥側に生じた。
- (3) 今回実炉で見られた亀裂は、①MgO-C煉瓦に負荷される拘束荷重が緩かったこと、②複数回の急加熱が連続的に煉瓦に負荷されたこと、③MgO-C煉瓦の高熱伝導特性の影響によることが要因になっていると判明した。

## 文献

- 1) K. Ichikawa, K. Itoh, K. Saito and Y. Hoshiyama; TAIKABUTSU 43 [8] 415-416 (1991)
- 2) H. Nishio; Nishiyama-Kinen-Gijutu-Koza by The Iron and Steel Institute of Japan, No. 145, 242-261 (1992)
- 3) S. Uchida, K. Ichikawa, T. Yamamura and R. Nakamura; Tetsu-to-Hagane, 82 No. 11 881-886 (1996)
- 4) S. Uchida; not publication

## 第6節 まとめ

本章では、構造体用（転炉用）不焼成煉瓦であるMgO-C煉瓦の熱的機械的特性を、実炉の使用条件を考慮して熱変動下・拘束荷重下で検討した。

対象としたMgO-C煉瓦は、実炉では構造体の一部を形成している。通常は、煉瓦間にクッション特性を持った厚みの薄いMgO系材料が膨張代として設けられ、拘束力の緩和が図られている。しかし、実際には、拘束力を全くゼロにはできず、程度の差こそあれ、ある程度の拘束力を受けている。また、操業に従い、煉瓦には40～60分サイクルの熱変動が加わるようになっている。このような条件下で使用されるMgO-C煉瓦は不焼成であるため、使用中に特性が変化することが予想される。

以上の実炉の使用条件を考慮して、①熱変動・拘束の影響を考慮した不焼成MgO-C煉瓦の特性の把握、②MgO-C煉瓦の新組織概念の提出、③材料設計・構造体設計上の重要事項の解明を主目的にした。また、得られた特性データを用い、膨張代が効き拘束力が無視できるときの、操業時の煉瓦内の温度変動・応力変動の検討を行い、さらに、本研究で得られた知見を基に、実炉で煉瓦内に生じる亀裂の発生要因の解明を行った。

以下に本章で得られた結果を示す。

- (1)不焼成MgO-C煉瓦は、不焼成として樹脂で固めて用いられること、及び、微量（3wt%程度）の金属粉を添加していることにより、使用時の温度履歴・拘束荷重履歴に応じ、微構造が変化し、それに関連した強度、静弾性率、熱膨張率等の熱的・機械的特性が変化することが明らかになった。
- (2)強度、弾性率は、熱間で金属反応物の生成により向上することが知られているが、熱変動を受けると、気孔の増大、一度生成された金属反応物が分解し微構造内に欠陥を生成すること、また、金属反応物が膨張差によりMgO粒を壊すなどにより、それらの特性は熱変動とともに低下することが初めて明らかになった。
- (3)樹脂は昇熱とともに炭素化してカーボンボンドを形成することが知られているが、熱変動・拘束荷重の影響を受けると、カーボンボンドが壊されることが推定され、それにより主には膨張特性が大きく変わることが解明できた。また、本研究の特性把握により、カーボンボンドモデルが初めて考案された。

- (4)本研究により把握された特性データを基に、操業温度の一例を不焼成MgO-C適用したときの煉瓦内の温度変動・応力変動は、煉瓦長さに関係なく煉瓦の稼働面から一定の範囲内に生じることを初めて明らかにした。また、亀裂発生に結びつく大きな熱応力は、稼働初期及び再稼働初期であることを定量的に明らかにした。

- (5)さらに、以上の知見を基に得られる不焼成MgO-C煉瓦の新組織概念は、従来以上にダイナミックに変動し得る特性を基盤に構築された。構築された新組織概念から、提案される材料設計上の重要課題は、①カーボンボンドの骨格構造の設計課題、②原料内での金属粉配置の設計課題であり、構造体設計上の重要課題は、①MgO-C煉瓦の特性を考慮したときの稼働の各段階に応じた膨張代に関する設計課題であることを明らかにした。

- (7)最後に、実炉の使用後のMgO-C煉瓦内に、稼働面から等間隔に複数個の亀裂が見られる現象について、解明を行い、①MgO-C煉瓦の高熱伝導性、②煉瓦に連続的に加えられる複数の熱衝撃、③膨張代が効いて拘束荷重が緩くなったことが要因であることを解明した。また、これに対する構造体設計上の対策案を提出した。

## 第4章 総括

本論文は、①耐火煉瓦内に生じる亀裂の発生または進展に対する材料の耐スポーリング性の評価またはシミュレーション計算に重要になる、煉瓦の熱的・機械的特性値を得ること、②煉瓦破壊損傷に関する定量的な評価を行い、③材料設計・構造体設計上の重要課題を明らかにすることを主な目的とした。また、一例として、本研究で得られた知見を材料設計指針、構造体設計指針へ活用する検討も行った。その際、実炉の熱衝撃条件、加熱冷却の熱変動条件、単体煉瓦としてまたは構造体の一部を構成する煉瓦としての拘束（負荷）荷重の有無の使用条件等を特に考慮し、また、煉瓦の微構造と特性との関連性を明らかにすることに努めた。

以下に、本論文で得られた成果をまとめる。

第2章では、連続铸造用焼成耐火煉瓦である $Al_2O_3$ -C系及び $ZrO_2$ -C系の浸漬ノズル煉瓦、ロングノズル煉瓦の耐熱衝撃性に関連する熱的・機械的高温特性及び微構造の検討を行った。

対象としたノズル煉瓦は、実炉では単体として使用されるため、周囲からの拘束力（負荷荷重）を無視でき、また、焼成煉瓦であるため、使用中の特性変化は小さいという特徴を持っている。また、ノズル煉瓦の割れは、使用初期の大きな熱衝撃時に発生するケースが多い。

このような実炉の使用条件を考慮して、亀裂発生時に重要になる特性データ、亀裂進展時に重要になる特性データと材料の亀裂進展抵抗性を表すことが可能な妥当な評価パラメーターの選択、評価パラメーター適用の一例として、材料の微構造設計指針の有効性を明らかにした。また、本研究を進めるにあたり、熱間で精度良く変位測定が可能なレーザー光線利用の熱間荷重-変位測定装置及びA E (Acoustic Emission)法と熔融金属による急熱衝撃を組み合わせることで利用できる高温亀裂発生直接測定装置を開発した。

(1)熱衝撃時にノズル煉瓦内に生じる熱応力の算出には、熱間で測定された静弾性率が重要な特性データであった。このデータを用いて算出された熱応力と、材料強度との定量的な比較が可能になり、亀裂発生の有無を判定できるようになった。

(2)ノズル煉瓦が割れるときは、亀裂の発生とその後の進展が重要である。亀裂進展抵抗性

の評価パラメーターを算出するために重要な特性値は熱間の有効破壊エネルギーであった。この熱間有効破壊エネルギーと(1)項の熱間静弾性率、その他の特性値を用いて算出できる材料評価パラメーターのうち、熱間のクラック安定係数 $R_{s1}$ がノズル煉瓦の亀裂進展抵抗性を評価できることを解明した。

(3)本論文で扱った $Al_2O_3$ -C系ノズル煉瓦の亀裂進展抵抗性を示すクラック安定係数 $R_{s1}$ の臨界値は $30\sim 40(m^{1/2}\cdot^\circ C)$ 程度であり、この臨界値を越える熱間 $R_{s1}$ を持つノズル煉瓦なら、割れ難い煉瓦と推定できた。

(4)一例として、熱間 $R_{s1}$ を材料設計に適用した。従来の $Al_2O_3$ -C系ノズル煉瓦には、粒間結合を担うカーボンボンド中に多数の微亀裂が存在していた。この微亀裂を少なくできるピッチ・フェノール混合バインダーを用いることにより、従来よりも5~15%高い $41\sim 47[m^{1/2}\cdot K]$ の熱間 $R_{s1}$ を得ることができた。特に、割れの発生場所の $1200^\circ C$ 近辺以下では、従来のノズル煉瓦よりも15%以上高い $R_{s1}$ であり、また、開発した材料の熱間 $R_{s1}$ は、その臨界値レベルも越えた値であった。すなわち、開発したノズル煉瓦は割れ難いノズル煉瓦であることを定量的に明らかにした。

第3章では、構造体用（転炉用）不焼成煉瓦である $MgO$ -C煉瓦の熱的機械的特性を、実炉の使用条件を考慮して熱変動下・拘束荷重下で検討した。

対象とした $MgO$ -C煉瓦は、実炉では構造体の一部を形成している。通常は、煉瓦間にクッション特性を持った材料が膨張吸収代として設けられ、拘束力の緩和が図られている。しかし、実際には、拘束力を全くゼロにはできず、程度の差こそあれ、ある程度の拘束力を受けている。また、操業により、煉瓦には40~60分サイクルの熱変動が常時加わるようになっている。このような条件下で使用される $MgO$ -C煉瓦は不焼成であるため、使用中に特性が変化することが予想される。

以上の実炉の使用条件を考慮して、熱変動・拘束の影響を考慮した不焼成 $MgO$ -C煉瓦の特性把握、 $MgO$ -C煉瓦の新組織概念の提出、材料設計・構造体設計上の重要事項の解明を主目的にした。また、得られた特性データを用い、膨張吸収代が大きく拘束力が無視できるときの、操業時の煉瓦内の温度変動・応力変動の検討を行い、さらに、本研究で得られた知見を、実炉で煉瓦内に生じる亀裂の発生要因の解明に活用した。

(1)不焼成 $MgO$ -C煉瓦は、樹脂で固めて用いられること、及び、微量の金属粉を添加していることにより、使用時の温度履歴・拘束荷重履歴に応じ、それらの微構造が変化し、それに関連したマクロ特性である強度、静弾性率、熱膨張率等の熱的・機械的特性が変化することが明らかになった。

- (2)強度、弾性率は、熱間で金属反応物の生成により向上することが知られているが、熱変動を受けると、気孔の増大、一度生成された金属反応物が分解し微構造内に欠陥を生成すること、また、MgO粒上でMgOと反応して生成される金属反応物は、MgOとの膨張差のため、熱変動につれMgO粒を壊すことなどの微構造変化が要因になって、強度・弾性率特性は熱変動とともに低下することを初めて明らかにした。
- (3)樹脂は昇熱とともに炭素化してカーボンボンドを形成することが知られているが、熱変動・拘束荷重の影響を受けると、カーボンボンドが壊されることが推定され、それにより主には膨張特性が大きく変わることが解明できた。また、本研究の特性把握により、カーボンボンドモデルが初めて考案された。
- (4)本研究により把握された特性データを基に、操業温度の一例を不焼成MgO-C煉瓦に適用したときの煉瓦内の温度変動・応力変動は、煉瓦長さに関係なく煉瓦の稼働面から一定の範囲内に生じることを初めて明らかにした。また、亀裂発生に結びつく大きな熱応力は、稼働初期及び再稼働初期であることを定量的に明らかにした。
- (5)さらに、以上の知見を基に得られる不焼成MgO-C煉瓦の新組織概念が考察された。この概念は、従来以上にダイナミックに変動し得るMgO-C煉瓦の特性を基盤に構築された。構築された新組織概念から、提案される材料設計上の重要課題は、カーボンボンドの骨格構造の設計課題、原料内での金属粉配置の設計課題であり、構造体設計上の重要課題は、MgO-C煉瓦の特性を考慮したときの稼働の各段階に応じた膨張代に関する設計課題であることを明らかにした。
- (7)最後に、実炉の使用後のMgO-C煉瓦内に、稼働面から等間隔に複数個の亀裂が見られる現象について、解明を行い、MgO-C煉瓦の高熱伝導性、煉瓦に連続的に加えられる複数の熱衝撃、膨張代が効いて拘束荷重が緩くなったことが要因であることを解明した。また、これに対する構造体設計上の対策案を提出した。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始ご親切なご指導とご激励を賜りました大阪大学産業科学研究所 新原皓一教授に心から謝意を表しお礼を申し上げます。さらに、ご指導とご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻 足立吟也教授、大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻 原茂太教授に厚く感謝致します。また、ご親切な援助を賜りました新原研究室の方々、とりわけ、関野徹助教授、左容昊助手に感謝致します。

本論文は、品川白煉瓦株式会社技術研究所での研究成果をまとめさせていただいたもので、寄田栄一専務取締役、市川健治取締役、宮本明取締役研究所長には、本論文を学位論文として申請することに快諾をいただき、多大なるご理解とご支援をいただきました。さらに、浅野貞元専務、田畑勝弘前専務、西尾英昭STC取締役には、ご激励とご援助を賜りました。謝意を表する次第です。

また、本研究を進めるにあたり、品川白煉瓦株式会社技術研究所の野村修耐火物研究グループ長はじめ研究員の方々には、多大なるご理解とご支援をいただきました。ここに厚くお礼を申し上げます。

## 著者発表の論文リスト

### 学位申請に用いた論文

### 本論文における所在

1. 浸漬ノズルの熱応力に関する考察 (第1報) 第2章・第2節  
田畑勝弘、内田茂樹、松尾晃、三村歳貞、三好俊三  
耐火物, Vol. 39, No. 12 (1987) pp. 681-687
2. Investigation of Reasonable Preheating for Dolomite Brick 第2章・第2節  
Hiroshi Kyoden, Hideaki Nishio and Shigeki Uchida  
Taikabutsu Overseas, Vol. 6, No. 2 (1986) pp. 37-42
3. 発生応力低減に有効な多層構成浸漬ノズルの層厚み 第2章・第2節  
吉川道徳、大谷武雄、市川健治、中村良介、内田茂樹  
耐火物, Vol. 49, No. 10 (1997) pp. 563-567
4. Fracture of  $Al_2O_3$ -C Submerged Nozzle 第2章・第2, 3節  
Shigeki Uchida, Kenji Ichikawa, Akira Matsuo and Shunzo Miyoshi  
Taikabutsu Overseas, Vol. 10, No. 2 (1990) pp. 74-84
5. Fracture Energy of  $Al_2O_3$ -SiC-C Bricks at High Temperature 第2章・第3節  
Shigeki Uchida, Kenji Ichikawa and Hideaki Nishio  
UNITECR' 91 PROCEEDING, pp. 187-192
6. Fracture of Submerged Nozzle 第2章・第4節  
Akira Matsuo, Kenji Ichikawa, Shigeki Uchida and Nobuhiko Imai  
Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 69, No. 7, 1168-1170 (1990)
7. High Temperature Properties of Unburned MgO-C Bricks 第3章・第2節  
Containing Al and Si Powders  
Shigeki Uchida, Kenji Ichikawa and Koichi Niihara  
J. Am. Ceram. Soc., 81[11] 2910-16(1998)
8. 転炉内張用MgO-C煉瓦内の温度・応力分布推移の数値シミュレーション 第3章・第3節  
内田茂樹、市川健治、山村隆、中村良介  
鉄と鋼, 82[11]881-886(1996)

9. 不焼成MgO-C煉瓦の加熱時の物理的特性変化 第3章・第4節  
内田茂樹、市川健治、山村隆、中村良介  
J. Ceram. Soc. Jpn., 104[8]723-728(1996)
10. Effect of Thermal Conductivity on Thermal Stress Generated in MgO-C Bricks 第3章・第6節  
for BOF(Basic Oxygen Furnace)  
S. Uchida, O. Nomura and R. Nakamura  
Key Engineering Materials Vols. 161-163, pp. 637-640 (1998)

その他 (参考論文)

11. MgO-C煉瓦のAE測定  
西尾英明、内田茂樹  
品川技報, 1986年, No. 30
12. 溶銑鍋鉄皮亀裂に関する計算機実験  
市川健治、西尾英昭、内田茂樹  
耐火物, Vol. 44, No. 10 (1992) pp. 594-595
13. 耐火物の熱間静弾性率測定 第2章・第4節  
内田茂樹, 松尾晃  
研究発表, 講演会要旨集 (日本セラミックス協会, 京都, 大阪, 中国四国支部合同講演会, 1988年11月2日)
14. Simulation and Mechanism of Unburned MgO-C Bricks 第3章・第3節  
Containing Al and Si Powders  
Shigeki Uchida, Kenji Ichikawa and Koichi Niihara  
未発表
15. 熱間変位-荷重測定システム  
内田茂樹, 松尾晃, 三村歳貞  
日本国特許登録 No. 2578994 平成8年11月7日
16. 圧着力と振動力を考慮したロングノズルの3次元FEM解析  
中村良介、内田茂樹、吉川道徳  
品川技報 第40号 (1997年) p. 41-50  
耐火物, Vol. 49, No. 12 (1997) p. 693  
耐火物技術協会铸造用耐火物専門委員会本委員会・分科会報告書  
Vol. 79th-58th pp. 117-125(1997)
17. 転炉用れんがの熱伝導率と発生熱応力  
野村修、中村良介、内田茂樹  
品川技報 第41号 (1998年) p. 65-74
18. 熱的、機械的負荷を受けたローリ-キル内張りれんがの応力・変位の数値解析  
太田明則、内田茂樹、杉山浩、佐藤光邦  
耐火物, Vol. 49, No. 2 (1997) p. 95  
耐火物技術協会セメント用耐火物研究会報告集, Vol. 12th pp. 77-85(1996)
19. セメントキル用スピルれんがにおけるク-フ°特性の耐用性への影響  
太田明則、内田茂樹、伊東克則  
耐火物, Vol. 50, No. 2 (1998) pp. 95-96  
耐火物技術協会セメント用耐火物研究会報告集, Vol. 13th pp. 38-46(1997)
20. 転炉羽口周囲れんがの目地開きとMgO-Cれんがの特性  
内田茂樹、野村修、林煒  
材料とプロセス Vol. 11(1998) p. 809

