

地部の溶銑侵入が考えられる。これには①煉瓦の焼成温度不足、使用原料不適正などによつておこる使用中の焼結収縮、②使用中の炭素の黒鉛化による収縮、③使用目地材の材質不良が考えられるので、煉瓦材質、目地材の品質を充分研究する必要がある。

4.4 摩 耗

溶銑の出銑時の流動による摩耗が考えられるが、貯留銑の底部および周辺部は冷却により温度が低く粘性が高いためと、出銑口レベルは炉底部より築造時でも 700~1000 mm 高い位置にあるため (Fig. 3 参照)、炭素煉瓦接触面での流動摩耗は小さいものと考えられる。ただ出銑口底部は流動銑による摩耗が考えられる。

5. 結 言

八幡製鉄所は昭和 26 年わが国で最初に炭素煉瓦炉底構造を実施し、以後全高炉に逐次採用しているが、安定した操業により長寿命を保っている。現在まで 6 基の炭素炉底高炉を改修したが、その際解体煉瓦性状を調査し炭素煉瓦材質の検討を行ない、昭和 40 年冶金コークスペースの炭素煉瓦から、容積安定性、アルカリ抵抗性のすぐれた無煙炭ベース煉瓦に切りかえた。解体煉瓦の性状調査結果から、炭素煉瓦の侵食機構を検討した結果、溶銑加炭、酸化、浮上、摩耗がその主要因であり、した

がつて今後煉瓦製造者、設計者、築炉者、操業者、研究者が共同して高炉用炭素煉瓦の損耗防止を研究すべきであると考えられる。

文 献

- 1) 大庭, 平櫛, 田中: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 290
- 2) 大庭, 平櫛: 製鉄研究, (1966) 252, p. 41
- 3) 大庭, 平櫛, 田中: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1207
- 4) 大庭, 平櫛, 松尾: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1389
- 5) R. B. SNOW et al.: Proc. B.F., Co. Ov. & Raw Material AIME, (1962)
- 6) 田中: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1599
- 7) OLSSAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) 4, p. 426
- 8) K. W. COWLING: Refractories J., 40 (1964) 2, p. 46
- 9) R. WALTSMANN, H. MERTES and V. STEINECKE: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 7, p. 357
- 10) V. PASCHKIS and T. J. MIRSEPASSI: Iron and Steel Eng., 33 (1956) 6, p. 116
- 11) D. Q. KERN and C. R. BRUMETT: J. Metals, 19 (1967) 5, p. 66
- 12) H. NIES and G. SCHNEGELSBERG: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 10, p. 598
- 13) L. E. BACON: Extractive Met. Div. AIME, (1966)

溶融滓の粘性測定値におよぼす黒鉛の影響について*

加 藤 誠**・蓑 輪 晋***

On Graphite Parts in Viscometers at Elevated Temperature

Makoto KATO and Susumu MINOWA

Synopsis:

Some times, graphite are used for the rotor of viscometers and for the crucible, in which slag is melted, for the viscosity measurement.

The slip between graphite rotor and molten slag was negligibly small in this work with the circumferential velocity of the rotor of about 0.1-2cm/sec. However, the slip may not be negligible, when the rotor velocity increased in highly viscous flow.

The viscosity was decreased by addition of graphite powder and the activation energy for viscous flow was increased at higher temperature range.

Therefore, it should be avoided to use graphite for the detecting parts of viscometers or for the crucible when graphite reacts chemically with molten slag or may be dispersed in slag as suspended particles.

(Received July 14, 1967)

1. 緒 言

溶融滓の粘性測定実験において、黒鉛製の容器あるいは回転体を使用されることがある。これは黒鉛が比較的

* 昭和42年4月本会講演大会にて発表

昭和42年7月14日受付

** 名古屋工業技術試験所

*** 名古屋工業技術試験所 工博

高温での測定に耐え、材料としても安価に入手され、かつ加工も容易だからである。しかし粘性測定における黒鉛の使用については多くの問題があり、黒鉛を使用して測定された粘性値に対して疑問を表明している文献^{1)~3)}もみうけられる。

このような粘性測定実験における黒鉛材料使用の問題点は、i) 測定時における黒鉛—溶融滓間の流体力学的な問題、ii) 黒鉛による溶融滓の性状変化（化学反応および単なる黒鉛の分散効果も含めて）の問題、の2つにしばることができる。

i) の具体的な現象としては、一般に黒鉛は溶融滓に対して濡れ難いので、回転法による粘性測定において黒鉛回転体を用いた場合には、回転体と溶融滓間でのすべりが予想される。そこで回転粘度計の一種であるブルックフィールド粘度計（以下B型粘度計と記す）を用いて、白金、アルミナおよび黒鉛の3種の回転体を使用してすべりの有無を比較、検討することとした。ii) については回転法による検討も必要と思われるが、i) の点から黒鉛回転体の使用は不適當であり、白金やアルミナも黒鉛を含む溶融滓に対して不活性とは考えられないためにB型粘度計による検討は行わず、測定条件についてはすでに検討済み¹³⁾の球体引上げ法を適用して検討することとした。

2. 回転法による“粘性測定時における回転体—溶融滓間の流体力学的な問題”についての検討

2.1 すべりの可能性について

固体あるいは液体の凝集仕事（work of cohesion）および固体—液体間の粘着仕事（work of adhesion）は、よく知られているように、以下の各式で表わされる。

$$W_C^S = 2\gamma_S \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$W_C^L = 2\gamma_L \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$W_a^{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 W_C^S 、 W_C^L ：固体および液体の凝集仕事

W_a^{SL} ：固体—液体間の粘着仕事

γ_S 、 γ_L ：固体および液体の表面張力

γ_{SL} ：固体—液体間の界面張力

W_a^{SL} と接触角 θ との間には YOUNG-DUPRÉ の式として知られる式（4）が成立する。

$$W_a^{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad \dots\dots\dots (4)$$

したがって回転法による粘性測定の場合、上記の各式の關係を用いてそれぞれの仕事量を求めれば、その値の大小から回転数をあげた場合にどの部分ですべるかを推測することが可能と思われる。すなわち、一般に固体の表面張力は、温度が高くなれば表面自由エネルギー値で近似されるが、その値は大きく（1000 ergs/cm² 程度、あるいはそれ以上）⁴⁾、固体内でのすべりはまず考えられない。ところが溶融滓の表面張力は大概 100~500 ergs/cm² 程度⁵⁾で固体よりは小さく、液体内ですべる可能性はあるが、式（4）によれば常に $W_C^L \geq W_a^{SL}$ であつて、液体内より先に固体—液体間ですべるものと考えられる。とくに液体が固体に濡れ難い場合には $W_C^L \gg W_a^{SL}$ となり、比較的小さなすべり速度を与えた場合でも固体—液体間ですべる可能性を有する。

上述のごとく回転体と濡れ難い液体において、固体—液体間でのすべりが起こりやすいわけであるから、固体—液体間の濡れ性の良否を知る必要がある。そこで次節で述べる実験で用いた溶融滓—回転体材料間の接触角を sessile drop method で測定することとした。測定結果は Table 1 に示すようで、黒鉛は溶融滓と濡れ難く、黒鉛回転体を使用する場合にはすべりが起こる可能性が存在する。

なお Table 1 の結果において、測定に供した plate は後述の粘性測定における回転体とほぼ同様な表面状態となるように仕上げられたものである。すなわち Pt は 0.5 mm 厚の白金板で平滑面と考えられるが、Al₂O₃ はアランジット焼結板であり、graphite は黒鉛電極を旋盤加工したものであつて完全な平滑面とは考え難い。この点濡れ性を考察する場合に留意する必要がある。すなわち前述の（3）および（4）式も厳密には固体表面が平滑な場合に成立するもので、固体表面に凹凸がある場合

Table 1. Contact angle of slag on the graphite, Pt or Al₂O₃ (by sessile drop method).

Slag	Plate	Temperature	Contact angle
CaO (27)—SiO ₂ (58)—Al ₂ O ₃ (15)	graphite	1300°C	135°
[CaO (27)—SiO ₂ (58)—Al ₂ O ₃ (15)]—MgO (10)	graphite	1300	128
[CaO (27)—SiO ₂ (58)—Al ₂ O ₃ (15)]—CaF ₂ (6)	graphite	1300	135
〃	Al ₂ O ₃	〃	20
〃	Pt	〃	<10

には、表面粗さの因子 (roughness factor) R を導入して補正する必要がある⁴⁾。すなわち、

$$W_a^{SL} = R(\gamma_S - \gamma_{SL}) + \gamma_L \quad \dots\dots\dots (5)$$

したがって、

$$\cos \theta = R(\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L \quad \dots\dots\dots (6)$$

この式 (6) によると、 $\theta < 90^\circ$ のときは R が大きいほど (固体表面が粗雑なほど) θ は小さくなり、濡れやすくなる。 $\theta > 90^\circ$ のときは R の大きいほど θ は大きくなり、濡れ難くなる。したがって本実験のごとく濡れやすい ($\theta \ll 90^\circ$) 白金やアルミナと、濡れ難い ($\theta > 90^\circ$) 黒鉛との比較を行なう場合には、roughness factor を導

入しない前述の考察で十分傾向は推測できることになり、本実験程度の表面仕上げの差異は、考慮に入れずに検討を加えることができるものと思われる。

そこで今少し議論を進め、どの程度のずれ速度を与えた場合にすべりが起こるかを推測してみよう。今、液体中で回転体が Fig. 1 のごとき配置で回転するものとして、ジャーナル軸受の理論解析で行なつた PETROFF の扱い⁶⁾を導入する。

液体の流れが円運動であることに基づく遠心力の効果および底面の影響を無視

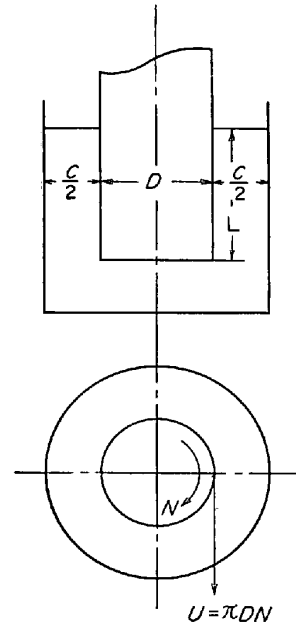


Fig. 1. Construction of detecting part.

し、検出部の構成を以下のごとく表わすものとする。

D : 回転円筒 (内筒) の直径 (2・2・1 項では $D = 2R_1$)

C : 内筒と外筒のスキ間 (内筒と外筒の直径差、

$$C = 2(R_1 - R_2))$$

N : 単位時間における内筒の回転数

U : 内筒の周速度

L : 液中にある内筒の深さ ($L = h$)

液体内の流れの速度分布は回転円筒の外周で $U = \pi DN$,

容器内面で速度零、その中間は平行二面間の流体膜の剪断と同じく直線分布であると考えて NEWTON の式を導入すれば、

$$\begin{aligned} \tau &= \eta (du/dy) = \eta (U/C/2) \\ &= 2\pi \eta (D/C) N \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

ここで、 τ : 単位面積当たりの剪断力

(du/dy) : 速度勾配

η : 粘性係数

また全剪断面積は $A = \pi DL$ であるから回転円筒の回転に抵抗する摩擦力 F は

$$\begin{aligned} F &= \tau A = 2\pi \eta (D/C) UL \\ &= 2\pi^2 (D/C) (L/D) \eta ND^2 \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

したがって摩擦によつて回転円筒の受けるモーメントは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} T &= (1/2) DF = \pi^2 (D/C) (L/D) \eta ND^3 \\ &= \pi (D/C) (L/D) \eta D^2 U \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

このモーメント T が回転体—液体間の粘着仕事より大きい場合に回転体—液体間ですべりが起こるものと考えれば、 $(T/A) = W_a^{SL}$ となるとき U は回転体の限界周速度を与えることになる。そこで (4) および (9) 式を適用して、次節の実験で使用する回転体の限界周速度の推算を行なつてみる。計算に必要な数値として、 θ は前述の実測値を、 γ_L としては $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における概略値 300 ergs/cm^2 ⁵⁾ を、また回転体などの寸法は Fig. 2 から引用した。推算結果を Table 2 に示す。

Table 2 からすれば、すべりの現象が現われるのは数百 rpm で黒鉛回転体を回転した場合であり、本実験で採用する B 型粘度計は最高 60 rpm であつてすべりの確認には適していないことになる。しかしこの計算はあくまで推算であつて、推算式の導入にあつては多くの仮定や単純化がなされている。したがって、すべりの現象は実験的に確認されねばならない。使用できる装置は B 型粘度計のみに限定されているが、一応すべりの検討を行なうこととする。

2・2 B 型粘度計による“黒鉛回転体—熔融滓間におけるすべり”の検討

2・2・1 装置および方法

Table 2. Estimated circumferential velocity limit of the rotor (calculated with the equation (4) and (9)).

Rotor	$\eta = 1 \text{ poise}$ $V_c (\text{cm/sec}), N_c (\text{rpm})$		$\eta = 10$ $V_c \quad N_c$		$\eta = 50$ $U_c \quad N_c$	
Pt	6000	400000	600	40000	120	8000
Al ₂ O ₃	3200	120000	320	12000	65	2400
Graphite	520	17000	52	1700	10.4	340

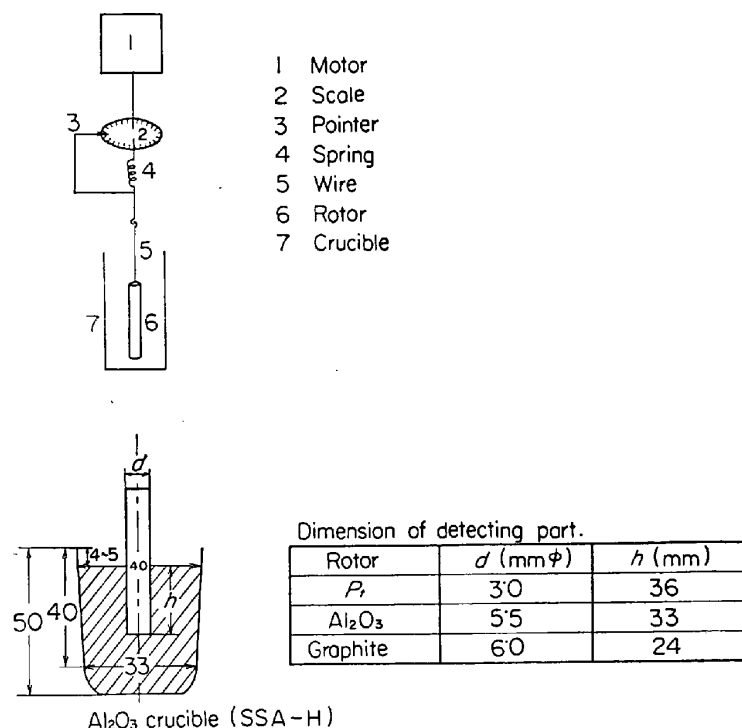


Fig. 2. Diagram of B-type viscometer and details of detecting part.

装置の原理図とルツボおよび回転体の構成をFig. 2に示す。この装置による粘性測定は回転円筒法の内筒回転の場合に相当するので、粘性係数は次式で求められる。

$$\eta = \left[\frac{M}{4\pi R_1^2} \right] \left(R_1^2 - R_2^2 \right) / h R_2^2 (\theta_M / \omega) \quad (10)$$

$$\equiv k k' \theta_M / \omega'$$

ここで、 η ：粘性係数、 h ：液中に没している内筒の高さ、 M ：ねじれ定数、 θ_M ：ねじれ角、 R_1 ：外筒半径、 ω ：内筒の回転角速度、 R_2 ：内筒半径、 ω' ：内筒の回転数(6, 12, 30, 60rpm)

また k は装置固有の定数であり、 k' は外筒ルツボと内筒回転体の幾何学的配置によって決まる定数である。したがって、もし黒鉛回転体を使用した場合にすべりが起こるならば、粘性係数既知の溶融滓を用いた測定において k が他の白金あるいはアルミナ回転体の場合とは異なり、一定値とならず ω' の関数となるはずである。そこで粘性係数既知の溶融滓を用いて粘性測定実験を行ない、 k の値からすべりの有無を検討することとした。

2.2.2 測定操作および粘性係数の標準液

まず高アルミナ質ルツボ (SSA-H) を堅型テコランダム炉に入れて昇温する。温度が滓の溶融点以上になったら滓をルツボに投入して溶解し、所定の温度に約30 min 保持してから回転体を溶融滓中に浸漬し、各回転数におけるねじれ角 θ_M を読みとつた。温度は Pt-Pt-Rh (13%) 熱電対の先端を直接溶融滓中に浸漬して測定した。

粘性係数の標準融体としては、化学便覧⁹⁾ の値を引用した溶融硼砂 (820~840°C) と、白金球引上げ法によつて測定された CaO(27)-SiO₂(58)-Al₂O₃(15) およびこれに MgO を 10% 加えた溶融滓 (1450°C) を用いた。

2.2.3 結果と考察

Fig. 3 に粘性係数とねじれ角の関係を示す。 η と θ_M は直線関係にあり、この測定結果を用いてすべりの検討を行なうことができる。またFig. 4 には θ_M と回転数との関係を示す。図中の白金およびアルミナ回転体を用いての測定結果から考えて、融体は Newton 流動を示しているものと考えられる。もし黒鉛回転体の場合にすべりが起こっているならば、この θ_M - ω' 関係は直線性を示さなければならないが、一応直線性を示しているすべりの影響は現われていないようである。この点を詳しく検討するために式 (10) を用いて算出した k と ω' との関係を Fig. 5 に示す。なお k は同一温度において 5~7 回測定した θ_M を用いて算出した値の平均値であり、公算誤差を付記した。また図の範囲は求めた k の最大と最小を示すものである。

白金あるいはアルミナ回転体に比べて黒鉛回転体は、わずかに k のばらつきが大となり、回転数 60 rpm では

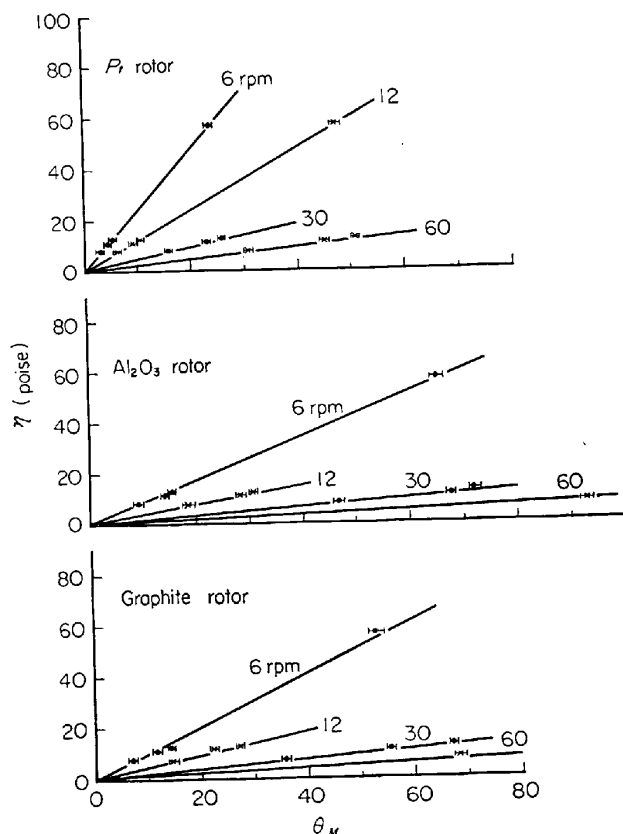
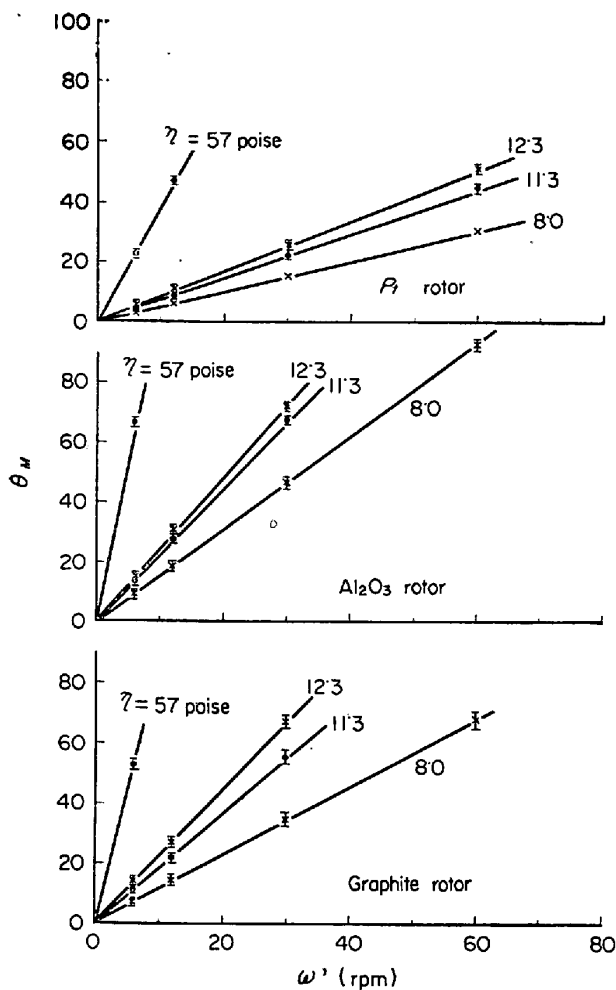


Fig. 3. Relation between η and θ_M .

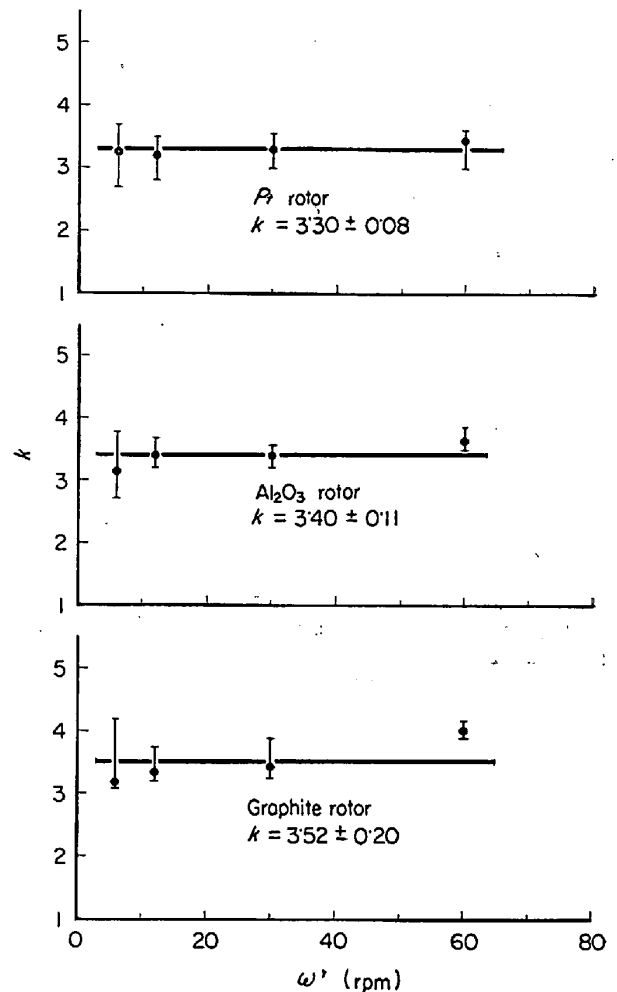
Fig. 4. Relation between θ_M and ω' .

k の値も大きく、測定誤差範囲からすれば有意な差異を示しているものと思われるが、より高い回転数での検討ができないのですべりの影響と断定することはできない。しかし先の推算においても数百 rpm ではすべる可能性が考えられており、さらに回転数をあげた場合には一応すべりの影響を考慮する必要がある。本実験で用いた範囲の回転数では、黒鉛回転体を用いてもとくにすべりの現象を確認するには至らなかった。より高い回転数での検討が望まれるものである。

3. “黒鉛による溶融滓の性状変化の問題” についての検討

Table 3. The rate of increase of silicon in carbon saturated iron melts contacted with molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($N_{\text{SiO}_2}=0.45$) (by YOSHII and TANIMURA)¹²⁾.

Temperature (°C)	1700	1650	1600	1550
$(d[\text{Si}]/dt) \times 10^{-2}$, (wt%/min)	2.8	1.7	1.3	0.7

Fig. 5. Relation between ω' and k .

3.1 黒鉛と滓との反応性について

耐火材料としての金属酸化物と黒鉛との反応性に関しては、筆者ら⁹⁾、KROLL¹⁰⁾、KOMOREK¹¹⁾など多くの報告があり、固体の SiO_2 は 1200°C 付近、 Al_2O_3 は 1300°C 付近で黒鉛と反応を開始するものと考えられている。また溶融滓の炭素飽和溶鉄による還元実験も行なわれていて、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓が炭素飽和溶鉄により還元される場合についての吉井ら¹²⁾の実験結果の一部を引用して Table 3 に示す。

溶融滓と黒鉛との直接の反応性に関する報告はみあたらないようであるが、下表の結果あるいはガラスの溶融において炭素が還元剤として使用されていることなどを考慮すれば、普通の silicate slag は黒鉛と 1500°C 以



Photo. 1. CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slag after measurement with graphite rotor.

下の比較的低い温度で反応を開始することが予想される。したがって、通常の溶融滓に対して黒鉛は完全に不活性な材料であるとは考えられず、溶融滓の粘性測定において検出部を構成する材料としては問題を有する。

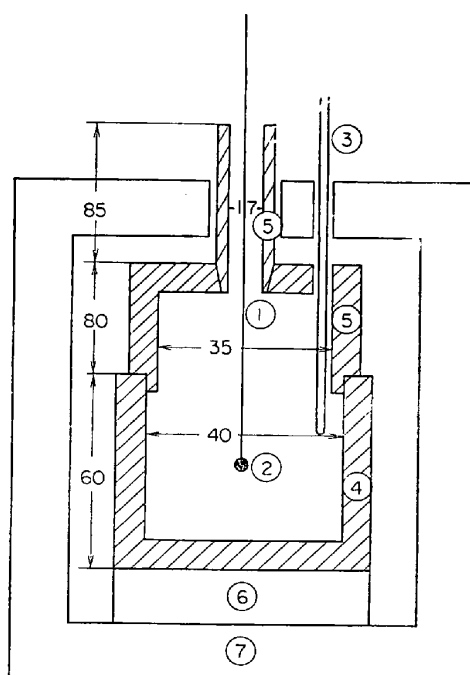
(工業的見地から、あるいは黒鉛を含有する滓を研究対象として黒鉛材料を採用する場合は別問題である)。

また黒鉛ルツボを使用して滓を溶融した場合に、しばしば滓が茶または黒灰色に着色していることを観察する。これは Carbon によるものと考えられているが、滓が化学的に黒鉛と反応し難い場合であつても、滓中で黒鉛棒を回転するような場合には黒鉛が機械的に滓中に分散することも考えられる。2・2 項の実験で、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系溶融滓に黒鉛回転体を浸漬して粘性測定を行なった後、回転体を引上げて滓をルツボ中で冷却した状態を Photo. 1 に示す。写真ほぼ中央部の黒色の

部分は黒鉛回転体から分散した黒鉛によるものと思われる。このように滓中に黒鉛が混入すれば、液体中に固体粒子を分散させた場合と同様に、滓の流動状況が変化するであろう。

上述のように、化学反応が起こる場合はもちろん、起こらない場合であつても、滓中に黒鉛が混入すれば溶融滓の粘性流動に対してはかなり影響することが予想される。そこで以下の実験を行ない、溶融滓中に混入した黒鉛の影響について検討を加えることにした。

3・2 球体引上げ法による“溶融滓中における黒鉛の影響”についての検討



- ① 0.2mmφ W wire
- ② 8mmφ W sphere
- ③ Alumina tube for thermocouple protection
- ④ Graphite crucible
- ⑤ Graphite cap
- ⑥ Alumina supporter
- ⑦ Furnace

Fig. 6. Detecting part for slags containing carbon.

Table 4. The chemical composition of slags. (%)

Slag No	I			II			III		
	Carbon free	Carbon add. Before meas., After meas.		Carbon free	Carbon add. Before meas., After meas.		Carbon free	Carbon add. Before meas., After meas.	
CaO	27.0	26.0	27.2	24.8	24.1	24.9	27.5	24.9	27.5
SiO ₂	56.7	55.4	56.5	52.5	54.3	53.3	52.9	56.1	53.2
Al ₂ O ₃	13.9	14.0	12.6	12.8	12.3	11.8	9.5	10.7	12.8
				MgO			CaF ₂		
				9.9	9.6	9.8	5.5	5.3	5.3
C		0.07	0.01		0.01	tr.		0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.5	0.31	0.33	0.33	0.45	0.37	0.33	0.33	0.31
Total	98.1	95.79	96.64	100.33	100.76	100.17	95.73	97.34	99.12

3.2.1 装置および方法

黒鉛粉を添加した溶融滓の粘性測定の場合には、黒鉛ルツボ、タングステン球およびタングステン線から成る Fig. 6 のごとく検出部を構成した。測定の操作および条件は前報¹³⁾の白金ルツボ、白金球の場合とまったく同様である。黒鉛粉を添加しない場合の粘性検出部の構成は前報¹³⁾と同様であるが、温度は黒鉛粉添加の場合にあわせて熱電対をアルミナ保護管中に入れて測定した。

3.2.2 供試鉱滓

粘性測定実験終了後の滓について行なった分析の結果を Table 4 に示す。分析法は分光分析法であり、炭素のみは燃焼法によった。なお Slag No II および III は、No I を原試料滓としてこれに MgO および CaF_2 を添加したものである。また表中の before meas. は、黒鉛ルツボ中に黒鉛粉 (約 270mesh) を約 0.8% 配合した滓を入れて炉中にセットし、溶融後約 $1400^{\circ}C$ に至ったところで石英管を用いて吸引採取して水中に急冷した滓についての分析結果であり、after meas は粘性測定実験終了後の滓を水中に急冷したものについての分析結果である。

3.2.3 結果と考察

Fig. 7 に測定した粘性係数の温度依存性を示す。図のごとく黒鉛粉を添加することにより、高温域域ではいずれの系においても粘性は顕著に低下しており、黒鉛は粘性低下の効果を有する。しかしながら MgO を含有する系では、比較的溫度の低いところでは黒鉛粉を添加した

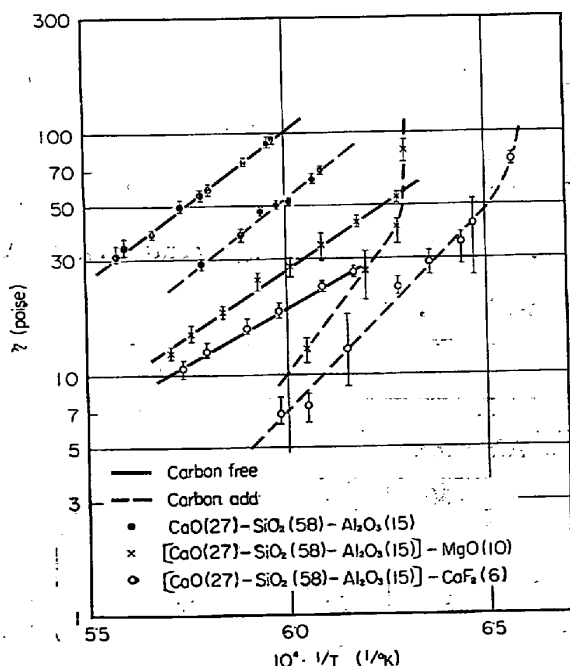
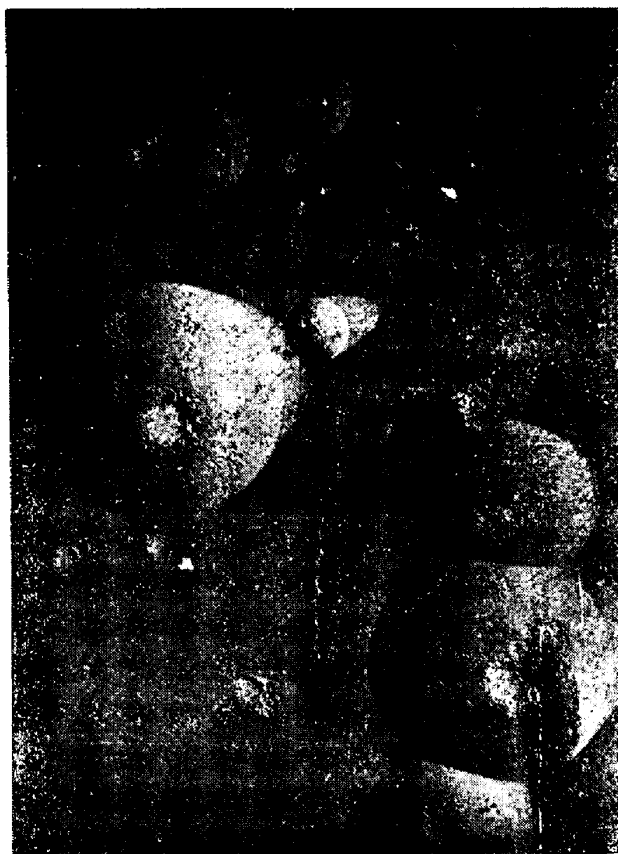


Fig. 7. Temperature dependence of viscosity of slags containing carbon or not.



×1000 (7/11)

Etchant : HF,
Acetylcellulose-Carbon replica (Cr shadowing)

Photo. 2. Electronmicroscopic photograph of the surface of slag No 1 (after measurement).

滓のほうが粘性が高くなるような傾向を示している。これは液体中に固体粒子を分散させた場合における粘性流動の変化状況と類似して、滓中における黒鉛の分散効果とも考えられる。

高温域域における滓中の黒鉛は、前述のごとく滓と化学的に反応するものと考えられる。したがって黒鉛による滓の還元反応が進行すれば、溶融滓の網目構造は切断されて流動単位は小さくなり、粘性が低下し、粘性流動の活性化エネルギーが大きく変化する。また黒鉛による滓の還元反応は CO あるいは CO_2 といった気相生成反応であり、反応により生成した気体が気泡となつて溶融滓中に分散すれば、当然溶融滓の粘性は低下するであろう。Photo. 2 に実験終了後の滓の破面の電子顕微鏡写真の 1 例を示す。黒鉛を添加した滓の破面には半球状と思われる凹面が認められ、 CO あるいは CO_2 による気泡の跡と考えられる。したがって溶融滓の粘性におよぼす黒鉛の影響は、高温域域においては還元反応による流動単位の縮小と反応により生成した気泡に起因し、低温域域においては主として黒鉛の分散効果によるものと推察

Table 5. E_η and A_η for viscous flow.

Slag No	Carbon free		Carbon add.	
	E_η (kcal/mol)	A_η (poise)	E_η (kcal/mol)	A_η (poise)
I	55.5	5.18×10^{-6}	58.3	1.20×10^{-6}
II	50.7	6.04×10^{-6}	98.6	1.16×10^{-12}
III	41.5	6.82×10^{-5}	80.0	2.18×10^{-10}

される。

高温度域において、Arrhenius plot が成立する範囲で求めた粘性流動の活性化エネルギー E_η および頻度係数 A_η を Table 5 に示す。表のごとく slag No I の基本三元系については黒鉛粉を添加した場合としない場合とで E_η および A_η の差は比較的少ないのであるが、MgO あるいは CaF_2 を含有する No II および III では顕著な差異が認められる。これはそれぞれの滓の黒鉛による還元の程度に差異があるからであろう。

以上のごとく溶融滓中に黒鉛粉を添加した場合の影響は大きく、粘性流動の活性化エネルギー変化も特異であることから、黒鉛材料を粘性測定における検出部に使用する場合には、黒鉛が滓中に入らない（不活性であると同時に機械的にも混入しない）ことを確認する必要がある。また Table 4 に示すごとく、滓中に残存する carbon 量はきわめて少量にもかかわらずその影響はきわめて大きく、滓中の carbon がどのような形体で存在するかは興味あることがらである。

4. 結 言

溶融滓の粘性測定において黒鉛材料を使用する場合に起こる問題点について、B型粘度計および球体引上げ法による粘性測定装置を用いて検討を加えた。

一般の溶融滓が黒鉛と濡れ難いということから推察される。回転法による粘性測定の場合における黒鉛回転体と溶融滓間のすべりについては、本実験範囲の回転体周速度（約 $0.1 \sim 2 \text{ cm/sec}$ ）ではその影響を確認するには至らなかった。しかし高粘性溶融滓を濡れ難い回転体を使用して、高い回転速度で測定する場合にはすべりの可能性があり、注意を要する。

溶融滓中に黒鉛粉を添加した場合にはその影響は大きく、高温度域においては滓の粘性を低下するとともに粘性流動の活性化エネルギーを増大せしめる。したがって粘性測定実験において滓と接触する部分を構成する材料として黒鉛を使用する場合には、滓と黒鉛が化学的に反応しないことはもちろん、機械的にも黒鉛が滓中に混入しないことを確認しておく必要がある。

付記 滓の分析にあたっては三菱製鋼(株)、電子顕微鏡写真撮影にあたっては日本電子(株)のご協力を得た。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1039
- 2) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: Ceramic Bulletin, 39 (1960) 11, p. 682
- 3) J. O'M. BOCKRIS and D. C. LOWE: Proc. Roy. Soc. A, 226 (1954), p. 423
- 4) 久保, 水渡, 中川, 早川編: 粉体(理論と応用), (1962), p. 348, [丸善]
- 5) J. ELLIOTT, M. GLEISER and U. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, 11 (1963), p. 654, [Pergamon press]
- 6) 桜井, 岡部: 潤滑・潤滑油(工業化学全書48), (1962), p. 18 [日刊工業]
- 7) 川田: 粘度, (1961), p. 77, [コロナ社]
- 8) 日本化学会編: 化学便覧, (1958), p. 486, [丸善]
- 9) 蓑輪, 加藤, 水田: 名工試報告, 10 (1961) 3, p. 152
- 10) W. J. KROLL: Trans. Electrochem. Soc., 93 (1948), p. 247
- 11) K. L. KOMAREK, A. COUCOULAS and N. KLINGER: J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 7, p. 783
- 12) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1823
- 13) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1846