

ニッケルおよびコバルトに溶解する炭素飽和溶解度 および第3元素の影響*

小島 康**・佐野 幸吉***

The Solubility of Graphite in Nickel and Cobalt and Effects of Alloying Elements.

Yasushi KOJIMA and Kokichi SANO

Synopsis:

(1) The solubility of graphite in pure cobalt and nickel was determined at various temperatures. Temperature dependence of graphite solubility in nickel and cobalt was as follows:

a) Nickel $\log N_C = -875/T - 0.521$

b) Cobalt $\log N_C = -1050/T - 0.265$

(2) The solubility of graphite in nickel-cobalt solutions was also determined at 1400°C. From these data, excess partial molar free energy was calculated to be about -300 cal/gram atom, and it showed that the solution of this alloy was not an ideal.

(3) Effects of alloying elements such as Si, Mn, Cr, V and Mo on the solubility of graphite in liquid Ni and Co were investigated at 1400°C. The interaction parameter of Wagner $\epsilon_C^X = -(\partial \ln N_C^X / \partial N_X)$ was calculated and found comparable with that of liquid iron.

(4) With the systems Ni-Cr-Mn-C and Co-Cr-Mn-C the solubilities of graphite were determined at 1400°C. The experimental results were in good agreement with calculations from the ternary systems in dilute solution.

I. 結 言

熔融 Ni, Co 中の炭素飽和溶解度およびそれによらば第3元素の影響については、従来あまり研究されていない。熔鉄中の炭素飽和溶解度およびそれによらば第3元素の影響については、多くの研究がなされており溶液論的にも、熱力学的にも興味ある理論が提出されている。鉄溶液中における第3元素のおよぼす炭素飽和溶解度の影響は第3元素の原子番号に関係があると、三本木、大谷¹⁾が発表して以来、実験的に多くの研究^{2)~5)}が発表された。また、WAGNER⁶⁾の相互作用係数の実験値の多元系溶液への展開により複雑な多元系溶液もかなりその性質が明確になつてきている。従来の研究が添加元素をいろいろ取扱い、その炭素飽和溶解度におよぼす影響を研究してきたが、本研究は溶液を変えることにより、どのような変化が WAGNER の相互作用係数に現われるかを検討した。周期率表から考えると Fe, Co, Ni の3元素は、最外殻電子が4P軌道を充し、3d軌道においてそれぞれ6, 7, 8と異なっているのみであつて、したがつて化学的性質はよく似ている。これら3元素の炭素に対する挙動や第3元素の影響などを研究して比較することをもまた、溶液論的に意義深いことである。

本研究においては Ni, Co のいろいろの温度における炭素溶解度、Ni-Co 合金溶液の 1400°C における炭素飽和溶解度、Si, Mn, Cr, V, Mo の添加による Ni, Co 溶液の炭素飽和溶解度の影響および相互作用係数 $\epsilon_C^X = -(\partial \ln N_C^X / \partial N_X)$ の3種溶液の比較、4元溶液における炭素飽和溶解度測定値と3元溶液の炭素溶解度測定値からの計算値との比較を行なつた。

II. 実 験 装 置

実験装置は Fig. 1 のごとくである。蟻酸を熱濃硫酸によつて脱水し、得られた一酸化炭素を濃硫酸、40%苛性カリ、アルカリピロガロール、濃硫酸、シリカゲルと順次洗滌し、反応炉内に導入した。

洗滌された一酸化炭素を内径 14mm の石英管で炉内に導入し、メタル面上 10mm 上方からメタル溶液表面に吹きつけた。実験に使用した黒鉛ルツボは高純度アルミナ保護ルツボによつておおわれている。黒鉛ルツボの外径は、28mm で高さが 40mm で直径 18mm 深さ

* 昭和35年5月東海支部講演会にて発表

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 理博

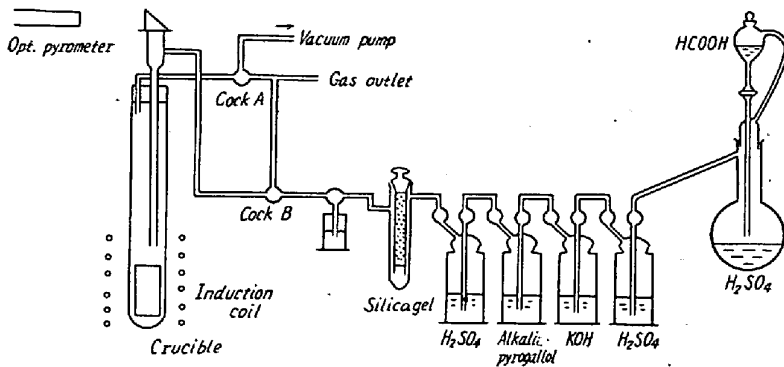


Fig. 1. Apparatus.

36mm および直径 4mm 深さ 34mm の 2 コの穴があけてある。前者にメタル 40~50g を入れ溶解し、後者の底を補正された光高温計で一酸化炭素導入石英管の上部に取りつけられた直角プリズムをとおして、温度を測定した。Fig. 1 の三方コック A, B を切替えることによりガス発生中においても、反応炉内を低圧 10^{-3} mmHg にすることができる。

III. 実験方法

本実験に用いた諸金属の純度はつぎのとおりである。

Co; 99.99%, Ni; (Ni+Co), 99.9%, Si; 99.9%,

Cr; 99.99%, Mn; 99.9%, V; 99.5%, Mo; 99.9%

反応炉は内径 36mm の一端封じの石英管である。高純度アルミナで保護された黒鉛ルツボに所定の金属を入れ、炉内にセットする。前述の方法で発生させた一酸化炭素を約 $300\text{cm}^3/\text{mn}$ で 30 分間炉内を完全に置換し、7kVA の高周波発振器に通電し、高周波炉を働かせた。挿入金属が溶解後一酸化炭素の流量を $30\text{cm}^3/\text{mn}$ に下げて、常に炉内に導入し、2 時間所定の温度に保持した。試料採取直前にふたたび流量を $300\text{cm}^3/\text{mn}$ に増加し、内径 3mm の石英管で吸上げ、すばやく水中で急冷した。試料を鉄乳鉢で碎き 35~65 メッシュの中間の粒度のものを、燃焼容量法によつて、炭素含有量を分析した。

IV. 温度補正について

Co-C, Ni-C のそれぞれの共晶点温度は 1309°C ⁷⁾, 1318°C ⁸⁾ である。熱電対の先端を石英管で保護し、熔融メタル底から 4mm 上方の所に位置するようにした場合の指示温度とメタル表面を光高温計で測定した場合の熱分析の結果は、共晶点において 5~8°C の差異が認められた。

この実験の場合のように、メタル量が比較的少ない溶解において、また炉内の温度勾配が大きい場合にお

いては、メタルの内部の方が表面より数度高いことを意味している。また共晶点より温度を高温にした場合にメタル自体のわずかの温度勾配や実験中の温度の変動によつて、グラファイトの析出は止むを得ないとしても、それによつて表面の一定の輝度を妨げ、光高温計の温度測定を誤らしめる原因となる。したがつて熔融メタル表面の光高温計による温度測定の再現性や、精度は低くなる。

本実験においては、したがつて黒鉛ルツボの内部一完全黒体に近い一を熱電対温度計によつて補正された光高温計によつて温度を測定した。この場合の再現性および精度は、 $\pm 3^\circ\text{C}$ で信頼度は高かつた。

V. 炭素飽和到達時間について

黒鉛ルツボから熔融メタル中への炭素の溶解速度は、溶解保持時間と炭素濃度との関係を調べ測定した。1/2 時間から 8 時間の間の炭素濃度の分析結果は、1 時間においてすでに飽和に達していることを示した。したがつて 2 時間本実験においては所定の温度を保持し、その炭素濃度が飽和溶解度を示すものとした。また高温から低温へ温度を下げた場合、すなわち過飽和の状態の炭素濃度から炭素を析出し飽和に達するまでに要する時間は、Ni や Co の溶液の場合も、添加元素を加えた溶液の場合も、10 分間で充分であつた。このことから温度降下にとまらぬ過飽和から飽和状態への到達時間が短いので、所定の温度に 30 分間保持すればその温度の炭素飽和溶解度が得られることを示している。

実験中一定の温度を保持した場合と、あらかじめ高温で飽和させたのち、温度を下げた場合の炭素飽和溶解度は絶対誤差 $\pm 0.01\%$ (重量) 以内で一致した。

VI. 炭素含量分析について

炭素の分析は、上述のごとく燃焼容量法で分析した。Co や Ni の酸化物の融点が高いので助燃剤を使用した。助燃剤としては Pb_3O_4 を用い、 500°C で酸素気流中にて、1 時間空焼し、炭素がまったく無いことを予備実験で確かめてから使用した。

石英管で採取した試料の表面をみがき、上部、中部、下部とそれぞれ分析した。溶解中析出したグラファイトが試料採取のさいに混入し炭素の分析値を不確実にする恐れがあつたからである。

分析結果は炭素の偏析をまったく示さなかつた。また粒度に関係なく分析した結果も分析値は、絶対誤差 $\pm 0.01\%$ 以内で同一試料について一致した。

VII. 実験結果

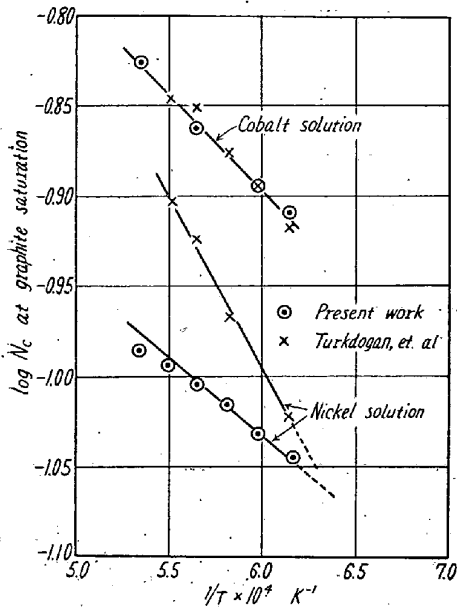


Fig. 2. Solubility of graphite in Ni and Co solutions.

つぎの関係式で示される。

Ni; $\log N_c = -875/T - 0.521$

Co; $\log N_c = -1050/T - 0.265$

ここでT: 絶対温度, N_c : 炭素飽和濃度のモル分率を表わす。図中に示したごとく×印は TURKDOGAN⁹⁾らのデータからのものであり, Co 溶液においてはよく一致しているが Ni 溶液の場合は非常に異なっている。金属 Ni に含まれる微量元素の分析は分光分析によつた

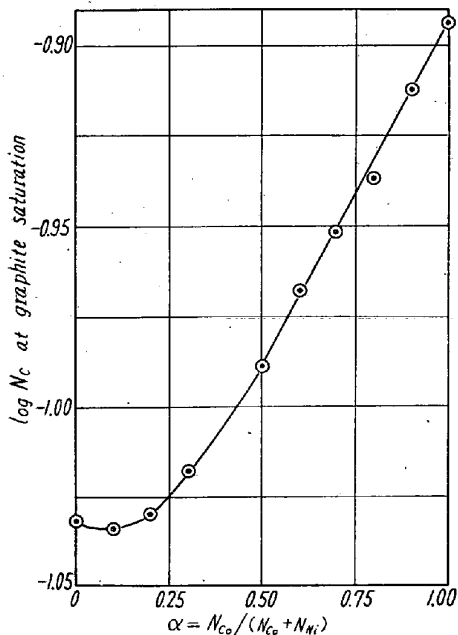


Fig. 3. Solubility of graphite in Ni-Co solutions at 1400°C.

2元系について, 熔融純 Ni および Co 溶液の炭素飽和溶解度と温度との関係を Fig. 2 に示した。炭素飽和濃度のモル分率の対数値と絶対温度の逆数との関係を図示したものである。この図から炭素飽和溶解度の温度依存性は,

が, 炭素の溶解度に影響をおよぼすと考えられる元素はなかつた。原因ははつきり指摘できない。Ni 溶液の炭素の溶解度は温度が上昇するにつれてわずかに上記の直線から下にはずれる。1600°C を越すとこの差はますますはつきりして

くる。これはこの溶液が温度上昇とともに粘性がいちじるしくへり, 試料採取が困難であつたことと, 温度降下にともなつて, 炭素の析出が短時間に行なわれることから考えて, 試料採取時の誤差と考えられる。

Ni-Co-C 系について, Ni-Co 合金溶液全域に渡つて 1400°C における炭素溶解度を Fig. 3 に示した。炭素溶解度と合金元素との関係式を求めた。

$$\log N_c = 0.206\alpha^2 - 0.015\alpha - 1.033 \quad 0 \leq \alpha \leq 0.5$$

$$\log N_c = 0.188\alpha - 1.083 \quad 0.5 \leq \alpha \leq 1$$

ここで $\alpha = N_{Co} / (N_{Ni} + N_{Co})$ である。

一般に Ni-Co 溶液は状態図から判断して理想溶液に非常に近いと考えられている。理想溶液にどれだけ近いかを示す函数として excess partial molar free energy⁹⁾(過剰微分分子自由エネルギー) を計算した。

一般に溶液中の i 成分の excess partial molar free energy は, $\bar{F}_i^{xs} = RT \ln \gamma_i$ と定義される。ここで γ_i は i 元素のその溶液における活量係数である。Ni-Co-C 系の場合はつぎのごとく書かれる。

$$F_{(Co-Ni)}^{xs} = -\bar{F}_{C(Nc \rightarrow 0)}^{xs} + N_{Co} \cdot \bar{F}_{C(N_{Co}=1)}^{xs}$$

$$+ N_{Ni} \cdot \bar{F}_{C(N_{Ni}=1)}^{xs}$$

炭素の溶解度が小さい場合近似的に

$$F_{(Co-Ni)}^{xs} = RT [\ln N_c - N_{Co} \cdot \ln N_{C(N_{Co}=1)}$$

$$- N_{Ni} \cdot \ln N_{C(N_{Ni}=1)}]$$

上式にしたがつて 1400°C における excess partial molar free energy を計算すると, $\alpha = 0.4 \sim 0.5$ において最大になり, -300 cal/g atom になつた。希薄溶液理論から本実験における炭素溶解度のように, 炭素濃度の高い

場合に拡張してみることは正しくないかもしれないが, しかし, 近似値から判断して Ni-Co 溶液は理想溶液にかなり近いことが理解できた。

Ni-C-X 系について 1400°C における Ni 溶液に添加元素を加え

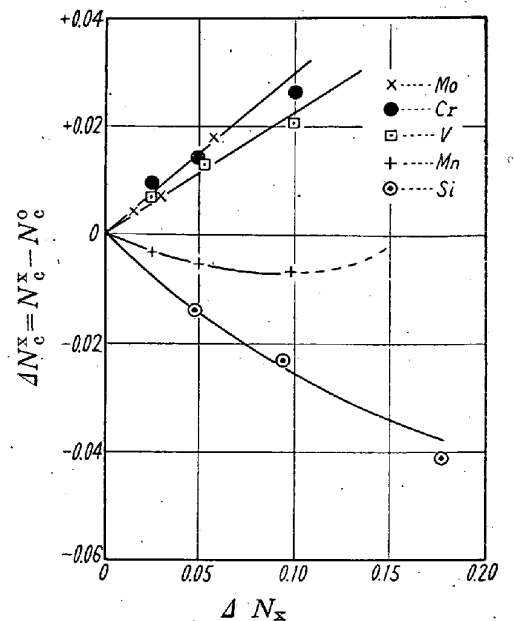


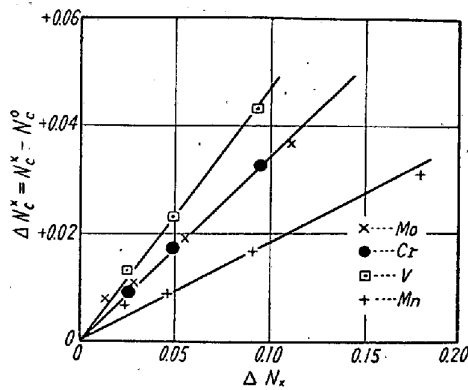
Fig. 4. Effect of alloying elements on the solubility of graphite in liquid nickel at 1400°C.

た場合の炭素飽和溶解度の変化を Fig. 4 に示した. 添加元素としては V, Cr, Mn, Mo, Si を選んだ.

純 Ni 溶液に溶解する炭素の濃度を N_C^0 とし, 各添加元素を加えた場合の炭素の濃度を N_C^X と表わし, $\Delta N_C^X = N_C^X - N_C^0$, と添加元素の濃度との関係を図示した. この関係を数式に表わすとつぎのごとくなる.

Si; $\Delta N_C^{Si} = 0.720N_{Si}^2 - 0.33N_{Si}$
 Mn; $\Delta N_C^{Mn} = 0.630N_{Mn}^2 - 0.123N_{Mn}$
 Cr, (Mo); $\Delta N_C^{Cr(Mo)} = 0.289N_{Cr(Mo)}$
 V; $\Delta N_C^V = 0.218N_V$

ここで Cr, Mo は周期率表において, とともに VI_a 族であり炭素溶解度におよぼす影響の強さはまったく等しいので同一式に表わした.



Co-C-X 系について

Fig. 5 は 1400 °C における Co 溶液に添加元素を加えた場合の炭素の溶解度の変化を Ni 溶液の場合と同様に図示したものである. 添加元素と炭素飽和溶解度の変化の関係式は, つぎのごとく表わすことができる.

Mn; $\Delta N_C^{Mn} = 0.170N_{Mn}$
 Cr(Mo); $\Delta N_C^{Cr(Mo)} = 0.356N_{Cr(Mo)}$
 V; $\Delta N_C^V = 0.463N_V$

Ni-C-X 溶液の場合と同様に, 本溶液の場合も, Cr, Mo は炭素の溶解度の変化におよぼす影響力は等しいので同一関係式に表わした.

以上の結果を $\log N_C^X - N_X$ につき直角座標をとれば勾配から $(\partial \log N_C^X / \partial N_X)_{a_C=1}$ が求められる. WAGNER によつて定義された $\epsilon_C^X = -(\partial \ln N_C^X / \partial N_X)_{a_C=1}$ をこれから求め, 従来の研究⁵⁾から Fe-C-X 系の ϵ_C^X と比較してみると Table 1 のごとくなる.

Table 1 から明らかなように, Ni, Co, Fe のそれぞれの溶液における添加元素の影響は Si の場合はほとんど等しく, Cr, Mo の場合には溶液が同じであれば ϵ_C^{Cr}

Table 1. Interaction parameter ϵ_C^X in Ni, Co and Fe solutions.

Alloying element X	Si	Mn	Cr (Mo)	V	Co	Ni
ϵ_C^X in Ni	+3.45	+1.24	-2.74	-2.12	+0.04	0
ϵ_C^X in Co	—	-1.31	-2.42	-3.13	0	+0.41
ϵ_C^X in Fe ⁵⁾	+3.52	-0.52	-1.07	-2.08	+0.52	+0.99

= ϵ_C^{Mo} となる. しかし Mn の場合において ϵ_C^{Mn} は, Ni 溶液の場合は正になり, Co, Fe 両溶液の場合には負となり, 正負が逆になつている. その他の添加元素の場合には, 規則性は見出されなかつた.

従来考えられてきたように, 最外殻電子数と ϵ_C^X の関連性があるとすればこの3種の溶液の間においても ϵ_C^X の関連性がなければならぬ. もつとも母溶液と添加元素の間の全域において, 炭素の溶解度が理想溶液における挙動を示すならば, この3溶液の間には必ず関連性が存在するはずである. Ni-Co 合金溶液においてすら, 理想溶液に非常に近いけれども非理想溶液として挙動し, 他の溶液においてはさらに遠く理想溶液から離れるものと考えられる. その結果として本研究においては ϵ_C^X の関連性は認められなかつた. ϵ_C^X は母合金溶液と炭素との化学的親和力の大きさを示唆するものと考えられる.

Ni-Cr-Mn-C 系および Co-Cr-Mn-C 系について 溶液が添加元素 X, Y の2元素による合金溶液の場合には, 炭素飽和溶解度は添加元素 X および添加元素 Y から成る2元素合金溶液系の炭素飽和溶解度からつぎのごとく計算により求められる. 添加元素が希薄な場合にはつぎの関係式が成立する.

$$r_C^{(X+Y)} = r_C^0 \cdot r_C^{(X)} \cdot r_C^{(Y)}$$

ここで r_C^0 は純溶液における, $r_C^{(X)}$, $r_C^{(Y)}$ は添加元素 X あるいは Y が溶液中に加わつた場合, $r_C^{(X+Y)}$ は添加元素 X, Y が同時に溶液中に加わつた場合の, それぞれ炭素の活量係数である.

活量と活量係数との関係式 $a_C = r_C N_C$ は一般に成立する. 炭素濃度が飽和であるので活量は1となる. したがつて, $r_C = 1/N_C$ となりこの関係式を上式に代入し整理すると,

$$\ln N_C^{(X+Y)} = \ln N_C^0 + \ln N_C^X / N_C^0 + \ln N_C^Y / N_C^0$$

ここで N_C^0 は純溶液の, $N_C^{(X)}$, $N_C^{(Y)}$, $N_C^{(X+Y)}$ はそれぞれ X, Y, X+Y の添加元素が加つた合金溶液の炭素飽和濃度である.

添加元素X, Yの添加による炭素濃度の変化は, したがって, 次式により計算することができる.

$$\Delta \ln N_C^{(X+Y)} = \Delta \ln N_C^X + \Delta \ln N_C^Y$$

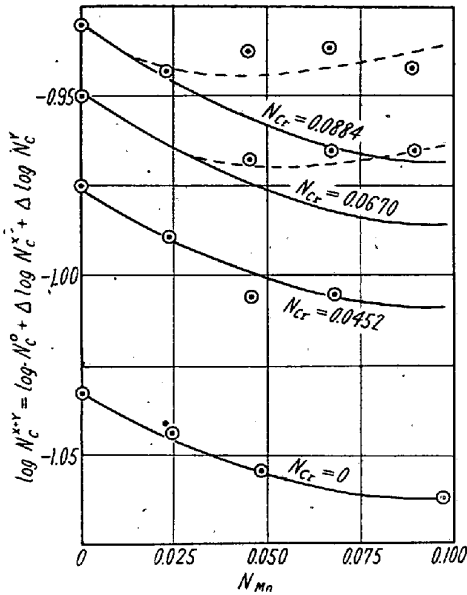


Fig. 6. Solubility of graphite in Ni-Cr-Mn solution at 1400°C. Broken line curves are experimental.

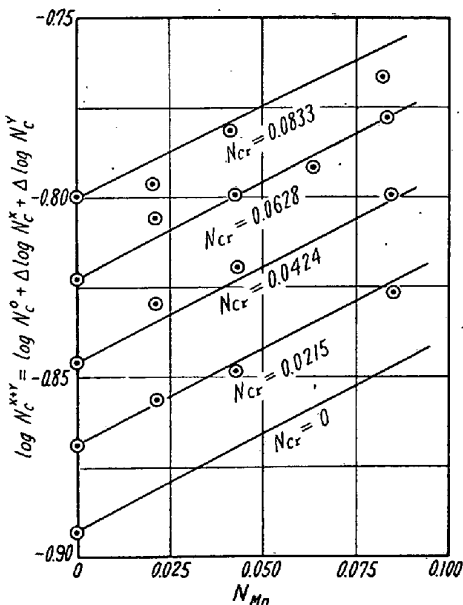


Fig. 7. Solubility of graphite in Co-Cr-Mn solution at 1400°C.

Fig. 7は 1400°Cにおける Co-Cr-Mn-C系における炭素の溶解度を図示したものである. Co 溶液においては, 実験範囲内で, 炭素飽和溶解度の計算値と実測値とはよく一致した.

両溶液を比較してみると, Ni 溶液が計算値と実測値とが同じ添加元素を加えて一致しない理由としては, つぎのごとく考えられる. さきにふれたように, ϵ_C^{Mn} が

Fig. 6は 1400°Cにおける Ni-Cr-Mn-C系における炭素の溶解度を図示したものである. 図中の実線は, 上式にしたがい, Fig. 4中の Ni-Cr-C および Ni-Mn-Cから計算により求めたものである.

$N_{Cr} = 0.0670$ においては, $N_{Mn} = 0.030$ より, また, $N_{Cr} = 0.0884$ においては $N_{Mn} = 0.018$ より実験値は計算値より離れ点線のごとく溶解度は高くなつた. Ni 溶液においては, 計算値と実測値とはこのように比較的濃度から一致しな

Ni 溶液のみ正で Co, Fe 両溶液においては負であつた: Mn 溶液の炭素飽和溶解度が 1400°Cにおいて7.55 wt%⁴⁾である. したがって Mn, Fe, Co, Ni 溶液のそれぞれの炭素の溶解度の間にはつぎの関係が存在する.

$$N_C^0(Mn) > N_C^0(Fe) > N_C^0(Co) > N_C^0(Ni)$$

Ni-Mn-C系が理想溶液に近ければ, ϵ_C^{Mn} は負になり, つぎの関係が成立しなければならない.

$$0 > \epsilon_C^{Mn}(Fe) > \epsilon_C^{Mn}(Co) > \epsilon_C^{Mn}(Ni)$$

したがって, $\epsilon_C^{Mn}(Ni)$ が正の値であることは, Co-Mn-C系や Fe-Mn-C系に比し, Ni-Mn-C系が非理想溶液としての挙動を強く示すものと考えられる. 3元系から4元系の炭素溶解度を計算する場合に使用した関係式が理想溶液あるいはそれに近い溶液に成立するのであるから, Ni-Mn-C系のように強く非理想溶液としての性質を示す溶液においては, 計算値は低濃度, すなわち理想溶液に近い状態において実験値と一致する.

VIII. 結 言

純 Ni および純 Co 溶液に溶解する炭素の飽和溶解度を調べ温度との関係を求めた. Co 溶液の場合には過去の研究と一致したが, Ni 溶液の場合には一致しなかつた. この原因は, Ni 溶液の試料採取による誤差と考えられる.

Ni-Co 合金溶液の炭素飽和溶解度を 1400°Cにおいて調べこれから過剰微分分子自由エネルギーを計算した結果 -300 cal/g atom であつた.

添加元素を Ni, Co 溶液にいろいろ加えることにより求めた, WAGNER の parameter ϵ_C^X を鉄溶液のそれと比較した結果, Ni, Co, Fe 3 溶液の間には関連性はなかつた.

1400°Cにおいて4元系溶液における炭素飽和溶解度を実験的に求めさきに求めた3元系のそれからの計算値との比較において, Co 溶液の場合実験範囲内ではよく一致した. また Ni 溶液の場合には添加元素の濃度が希薄である場合には一致したが, 濃度が高くなるにしたがい計算値と一致しなかつた.

本研究に多大の御協力をいただきました愛知製鋼の浅野雅男, 川口勝清両氏に深く感謝致します.

(昭和 36 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 42 (1956) p. 169~171
- 2) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 533~540

- 3) 不破祐, 藤倉正国, 的場幸雄: 鉄と鋼, 46(1960) p. 235~237
- 4) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK and S. I. HERLITZ: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 182 (1956) p. 274~277
- 5) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477~483
- 6) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys" (1952), p. 51
- 7) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys" (1958), p. 349~351
- 8) M. HANSEN: "Constitution of Binary Alloys" (1958), p. 374~376
- 9) L. S. DARKEN: J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950), p. 2909~2914

出鋼前溶鋼のガス含有量について*

(溶鋼中のガス量におよぼす大気中水蒸気圧の影響—II)

阿 部 吉 彦**

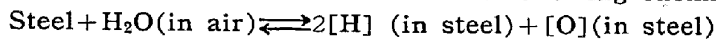
On Gas Contents in Molten Steel Just before Tap.

(Influence of water-vapor pressure in air on gas contents in molten steel—II)

Yoshihiko ABE

Synopsis:

The molten steel in contact with air has the following chemical reaction:



$$K = [\text{H}]^2 \cdot [\text{O}] / P_{\text{H}_2\text{O}}$$

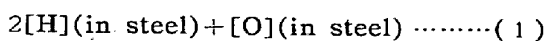
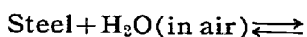
Therefore, if the distribution of each gas in the air-slag-steel phase will be constant, the relation between $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in air and the gas contents in molten steel of steelmaking practice could explained only by the above equation. But the author presumed in this paper that the $[\text{H}]^2 \cdot [\text{O}]$ value just before tap in steelmaking process with a basic electric arc furnace was not proportional to $P_{\text{H}_2\text{O}}$ in air, because the hydrogen and the oxygen in molten steel in the steelmaking practice were controlled by each of the following phenomena:

(1) As the movement of the hydrogen in the air-slag-steel phase was controlled by the velocity of diffusion in slag, which changed with CaO/SiO₂ ratio of and temperature of slag, the hydrogen content ($[\text{H}]$) in molten steel in contact with molten slag will be effected by CaO/SiO₂ ratio of and the temperature of slag.

(2) As the molten steel and the molten slag were not in an ideal state, the ratio between the oxygen content ($[\text{O}]$) in molten steel and the $\Sigma(\text{FeO})$ content in molten slag would change with the component of steel, the CaO/SiO₂ ratio of slag and the bath temperature.

I. 結 言

溶鋼が大気中の H₂O と直接反応する場合には



の反応式が成立して平衡恒数 K は

$$K = [\text{H}]^2 \cdot [\text{O}] / P_{\text{H}_2\text{O}} \dots\dots\dots (2)$$

となるので, この場合には $[\text{H}]^2 \cdot [\text{O}]$ 値が大気中 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ と相関するとともに $[\text{H}]$ と $[\text{O}]$ とが溶鋼中で互いに溶解度を抑制し合うことも考えられる。

所で上記の関係は大気と溶鋼との間に溶滓が介在していても少なくとも平衡条件下では成立する筈であるが,

実際の溶解操業は時間的に制約されていて出鋼時でも大気—溶滓—溶鋼系内のガスが平衡状態に必ずしも達しているとは限らない。また平衡時の溶滓中水素量 ((H)) は大気と溶滓間に炉内雰囲気ガスが介在する溶解操業下でも大気中 $P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ と相関するが, 滓の組成 (CaO/SiO₂比) が異なると値もまた変ることを筆者はすでに前報¹⁾で認めている。したがって出鋼時の溶鋼中ガス量と大気中 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ との関係の説明するためには操業過程での大気—溶滓—溶鋼系内のガス分配比の推移を調べて, 出鋼時の

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表

** 三菱鋼材株式会社大島製作所