

特別講演

□学術功績賞受賞記念

鉄鋼製錬プロセスにおける界面物理化学的研究の現状と今後の展開

Present Study on Interfacial Physical Chemistry of Iron and Steelmaking
Process and Its Future Development

向井楠宏

九州工業大学 工学部 物質工学科 教授

Kusuhiro Mukai

1 はじめに

鉄鋼製錬プロセスの合理的な制御あるいは改良、開発を目指すうえで、系の物理化学的特性をよく把握し、正確な記述、予測を可能にすることが、正統的なまた重要なアプローチの一つであることに異論はないであろう。歴史的には、すでにガス、スラグ、メタル等の巨容相(bulk phase)およびそれらの相からなる不均一系を、熱力学、移動現象論、最近では電磁気学を用いて記述し制御することにおいて、確かな成果が得られている。今後更なる発展を目指すには、界面の理解、具体的には界面現象の関わりを明らかにすることが一つの重要な課題となるであろう。このことの重要性は、以前からも指摘されてきてはいた。しかし最近に至るまで、その関わりの程度は具体的、実験的に十分明らかにされてきたとはいえない。本稿では、主に著者らがここ10年余りの間に行った界面現象と製錬プロセスとの関連についての研究、すなわち界面物理化学的研究結果を紹介し、その問題点と、今後興味深いと思われる事項について簡単に述べてみたい。なお、ここで用いる界面物理化学とは界面が関与する現象を、おもに界面化学、熱力学、移動現象論を用いて取扱う学問分野という意味である。

2 界面が発達した世界

ガモフの「不思議の国のトムキンス」¹⁾を読まれた方は多いと思うが、量子力学や相対性理論の効果が顕著に現れる世界では、我々の日常世界とは異なる不思議な現象の生じることが興味深く描かれている。

コロイド系や薄膜等、比表(界)面積が非常に大きくなった系すなわち“界面が発達した世界”でも日常世界とは異なる不思議な現象が生じる。最近になって、次に述べるようないくつかの新しい現象も見出されている。たとえば、

i) スラグフィルム(薄膜)が耐火物表面を重力に逆らってはいあがったり、ii) 液体中の微細気泡の表面に沿って上下方向に表面張力勾配が存在すると、気泡は浮力に抗して沈んでいく、などの現象である。しかもこれらの現象は現在の工学的問題に関わる重要な興味深い現象でもあることが明らかになってきている。すなわち、i) は後述のマランゴニ効果に基づく液体フィルムの運動がもとになって生じるもので、耐火物の局部溶損等、高温異相間反応に界面現象が本質的役割を果たす例である。ii) は、過剰のヘルムホルツエネルギーの緩和プロセスに関わるものであり、非金属介在物や気泡の凝固界面への捕捉、あるいは、連铸用浸漬ノズルの介在物による閉塞現象に密接に関与している。

3 鉄鋼製錬プロセスにおける界面現象

溶鋼、溶滓等、製錬プロセスで扱う融体の表面張力、界面張力はたとえば、水の表面張力と比較すると5~20倍以上も大きい。そのうえ、鉄鋼製錬プロセスに不可避免的に存在する酸素や硫黄などの溶質は非常に強力な表面活性成分であるので、製錬プロセスでは2章で述べた界面現象が顕在化しやすい状態にある。

最近では、溶鋼へのアルゴンガスや粉末の吹き込みが多様な形で行われており、それによって生じるメタルスラグ-気相の3相よりなる分散系、すなわち界面が発達した世界は、プロセスのいたるところで現出すると考えられる。また、強制脱酸における非金属介在物の生成、除去プロセスは、核生成とそれに続く微粒子の凝集、合体、分離の過程を経るので、界面現象そのものが深く関わる。さらに、スラグフィルム、および後述のガスフィルム等の生成とそのコントロールも精錬プロセスにおけるこれからの重要なテーマになる可能性がある。

4 マランゴニ効果

液体表面あるいは液体-液体界面の表面張力あるいは界面張力に何らかの原因で局所的変化が生じると、その差に相当する接線力の作用のため、液体の運動に変化が生じる。このような場合の表面張力あるいは界面張力の局所的変化をマランゴニ効果と呼んでいる²⁾。

界面張力の局所的変化は温度か界面活性な溶質の濃度の局所的変化、場合によっては電気化学的要因によって生じる。

マランゴニ対流の特徴は、最大流速が界面にあり、また、重力場で生じる密度対流と比べた場合、体積が小さくなるほどあるいは、液膜のような薄い液体になるほど生じやすいことである。このことは、マランゴニ対流生起の目安とされるマランゴニ数に含まれる代表長さ L の項が1乗であるのに対して、密度対流生起の目安となるレイリー数には L^3 の項が含まれていることから理解できる。このようにして、自然発生的に生じるマランゴニ対流は、一般に界面で激しいかく乱運動の様相を呈する。この状態を普通界面かく乱と呼んでいる。界面かく乱による運動は、界面に形成される濃度境界層を含む界面付近で最も活発になるので、物質移動速度を著しく増大させることになる。

4.1 耐火物の局部溶損とマランゴニ効果

鉄鋼製錬用耐火物が、スラグ-メタル界面、スラグ-ガス界面で局所的に溶損されること(局部溶損)はよく知られている。耐火物の局部溶損は耐火物の寿命を左右する重要な問題であり、これに対する効果的な対策が待ち望まれている。この局部溶損に、マランゴニ効果が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。以下にその概要を述べる。なお詳細は、拙著レビュー³⁻⁶⁾を参照されたい。

酸化物系耐火物の局部溶損は、上記の界面付近で耐火物表面に形成されるスラグフィルムあるいはスラグメニスカスがマランゴニ効果により活発に運動することにより、耐火物からの溶解成分の物質移動が、“拡散層を破る”ともいえる効果的な形で促進されて生じるものであることが実験と理論とにより明らかにされた。

溶解成分がスラグの表面張力を増大させる $\text{SiO}_2(\text{s})-(\text{PbO}-\text{SiO}_2)$ スラグ系では、垂直浸漬円柱 SiO_2 試料の表面において、スラグフィルムが基本的には幅の広い上昇流帯と、幅の狭い下降流帯よりなるフローパターンを描く。この系の局部溶損部のくびれは上下方向に比較的長く、角柱状試料の局部溶損部の水平断面の形は溶損の進行とともに、もとの四角形から円形に近づく。このような表(界)面張力を増大させる系としては他にも、マグネシア・クロム質耐火物-

スラグ系、 $\text{SiO}_2(\text{s})-(\text{PbO}-\text{SiO}_2)$ スラグ- $\text{Pb}(\text{l})$ 系、高炉出鉄種材-スラグ-溶鉄系、がある。

溶解成分がスラグの表面張力を減少させる $\text{SiO}_2(\text{s})-(\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2)$ スラグ系では、スラグメニスカスは、ちょうど横波が岸壁を洗うように円柱試料表面に沿って回転したり、あるいは浜辺に波が打寄せるように、全体としての上下運動をくり返す。それとともに、メニスカス表面には、試料から遠ざかる方向への活発なマランゴニ対流が観察される。この系の局部溶損によるくびれは鋭く、上下方向の幅は狭い。しかも、角柱状試料の局部溶損部の水平断面はもとの四角形を保ったまま溶損が進行する。このような表(界)面張力を減少させる系としては、他に、種材-スラグ系、マグネシア・クロム質耐火物-スラグ-溶鋼系、がある。

近年鉄鋼製錬用耐火物の材質に大きな変化、すなわち、従来の伝統的な酸化物系耐火物から、酸化物にグラファイト等の非酸化物を加えた複合耐火物への変化が起きている。しかし、このような複合耐火物にも、スラグ-メタルあるいはスラグ-ガス界面、特にスラグ-メタル界面に顕著な局部溶損が生じる。

この系のスラグ-メタル界面における局部溶損は、耐火物中の Al_2O_3 、 MgO 等の酸化物およびグラファイトに対するスラグおよびメタルの、それぞれの溶解度とぬれ性の相違により、耐火物-スラグ-メタル3相境界が周期的に上下運動を行うことにより生じる。3相境界の下降期には、酸化物系耐火物のスラグ-メタル界面での局部溶損と同様、スラグフィルム等のマランゴニ対流により酸化物成分がフィルム中に溶解し、上昇期にはグラファイトがメタル中に溶解するプロセスを繰返ししながら、局部溶損が進行する。本系では、また、局部溶損部の耐火物-スラグ-メタル3相境界付近から気泡が活発に発生する。気泡の発生は、耐火物中のグラファイト含有量およびスラグ中の酸化鉄濃度が高くなるとますます活発になり、ついには耐火物-スラグ間にガスカーテンといえるガス層を形成する。このガスカーテンは耐火物の保護層の役目を果たし、局部溶損速度を減少させる⁷⁾。実用系としては、浸漬ノズル-パウダー(スラグ)-溶鋼系、マグネシア・カーボン質耐火物-スラグ-溶鋼系、などがある。

耐火物の局部溶損の本質は、このように、マランゴニ効果、濡れなどが重要な役割を果たす界面現象とみなすことができる。まさに“恐るべき表面張力の作用”が、局部溶損の研究を通して具体的に明らかになったといえよう。例えば、 $\text{SiO}_2(\text{s})-(\text{PbO}-\text{SiO}_2)$ スラグ系のように、固体酸化物の溶解成分がスラグの表面張力を増大させる系では、ワインの涙⁸⁾と同様の機構に基づいて局部溶損が生じる。科学

者Thomson⁹⁾の目がとらえた日常の何気ない現象が、実は百余年後に工学上の重要問題となる課題を解決する鍵を握っていたと言えそうである。すでに、金属の湿腐食のメカニズムは局部電池の概念に基づいてよく説明されているが、本稿に述べたように、酸化物あるいは酸化物を構成成分の1つとする耐火材料の局部溶損についても学問的体系づけが着実になされつつある。これらの成果は実用的には、耐火材料の開発、改良に際して、その出発点を確実に前に進めるとともに、それ自身高温の界面物理化学の発展にも貢献するものである。実用の観点からは今後さらに、マランゴニ対流に起因する局部溶損の速度を実操業の条件も考慮に入れて定量的に記述することを通して、局部溶損防止のためのより効果的な対策を究明することが一つの重要な課題であると考えられる。

4.2 ガス－メタル、スラグ－メタル間反応速度とマランゴニ効果

これまでのいくつかの研究により、ガス－メタル、スラグ－メタル界面を通して界面活性成分の移行がある場合、反応(物質移動)速度が変化する(多くの場合増大する)ことがあり、そのとき表(界)面にマランゴニ対流と考えられる運動の存在すること、あるいはその可能性のあることが指摘されている¹⁰⁾。しかし、溶融鉄合金を含む系に関してはこれまで、マランゴニ対流の存在そのものの実証的確認が十分にはなされていなかったし、マランゴニ対流の反応速度への関与の具体的な形も明らかにされていない。

窒素は溶鉄に対して強い表面活性を示す^{11,12)}。それゆえ、溶鉄－窒素ガス間反応の際に、溶鉄表面に窒素の濃度差が生じればマランゴニ対流が生起し、反応速度に影響を与えるはずである。電気抵抗加熱炉中、溶鉄表面への窒素ガス吹付け^{13,14)}あるいはアルゴンガス吹付け¹⁵⁾により測定される溶鉄－窒素ガス間反応速度にマランゴニ対流の関与していることが明らかになった。しかも、酸素がその反応速度を遅くするというよく知られている効果についても、マランゴニ対流の観点から合理的に説明できた^{14,15)}。窒素ガス吸収速度のシミュレーション¹⁶⁾からは、メタル表面近傍の流れに逆転層の形成、すなわち濃度境界層が反対方向の二つの流れの層からなることが示唆される。これらの結果は、従来の実験室的測定結果の実操業への応用にあたって的確な評価、取扱いのための基本指針になりうる。今後さらに、酸素、硫黄、窒素等、表(界)面活性元素の移行を伴うガス－メタル、スラグ－メタル間反応速度のより正確な理解、とりわけ、濃度境界層の理解にとって、このマランゴニ対流の関与の解明は重要な研究課題になると考えられる。

5 界面張力勾配下での液体中微粒子の挙動

溶鋼中に分散した非金属介在物や気泡などの微粒子が凝固時、鋼中に取り込まれると、その状態が鋼材の特性に密接に影響する。このような、溶鋼中での微粒子の挙動に、界面の性質が重要な影響を与えることが明らかになりつつある。

すなわち、微細な気泡、固体粒子は界面張力勾配のもとで、界面張力の大きい方から小さい方へ運動する。このことが、界面活性成分の濃度勾配が存在する精錬の各プロセス、例えば、連铸用浸漬ノズル内壁近傍の溶鋼中、あるいは凝固界面前面の溶鋼中などでは、微粒子の挙動を支配する主要因になり得るとするものである。

粒子の運動の駆動力は、Laplaceの式(1)で示される圧力勾配に起因する。

$$P^p - P^l = 2\sigma/R \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここで P^p 、 P^l はそれぞれ粒子内、液相中の圧力、 σ は界面張力、 R は粒子(球)の半径。

Kaptayら¹⁷⁾はこの力をMukai and Linの論文¹⁸⁾から F_{ML} と称したが、式(1)に基づくLaplace効果といえるものでもあるので、もし呼称をつけるとすれば“MLL効果”がより適切であろう。

この現象は液体が運動するマランゴニ対流とは異なり、かわりに粒子が運動する形をとる。しかし、界面張力勾配により引起されるという意味では、広義のマランゴニ効果と称してよいであろう。

5.1 表面張力勾配下水溶液中微細気泡の運動¹⁸⁾

水溶液中の微細水素気泡の表面に沿って、表面活性成分 $C_{18}H_{29}SO_3Na$ の濃度勾配に基づく表面張力勾配が存在すると、気泡は表面張力の高い方から低い方に向かって運動する。このことを直接観察によって明らかにした。また、微細気泡が剛体粒子(球)とみなせる条件のもとでの粒子の運動速度(終速)を、Laplaceの式(1)をもとに導出し、次式を得た。

$$V_1 = -4RK_g/9\eta \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

ここで V_1 は粒子の速度、 K_g は運動方向に沿う表面張力勾配、 η は液体の粘度である。

式(2)を用いて直径 $100\mu m$ 以下の気泡の運動速度の測定結果を記述することができた。垂直方向の表面張力勾配(上方ほど大)が $0.157Pa(N/m^2)$ のもとでは、気泡の直径が $70\mu m$ 以下になると、気泡は浮力に打ち克って沈むという奇妙な現象が明確に観察される。

上記微細気泡の運動は、気泡だけでなく液滴、固体粒子でも同様であるとみなせるので気泡、介在物を含む製錬プロセスの各種素過程に深く関わっている可能性がある。

5.2 浸漬ノズルの閉塞^{19,20)}

ノズル材-溶鋼界面では、次式(3)等で示されるノズル内反応により生成したSiO₂、COガスが溶鋼に溶解する過程で、界面にSi、Cの濃度勾配が形成される。



いずれの成分もAl₂O₃-溶鋼間の界面張力を低下させるので、介在物は界面に吸い寄せられる。界面近傍に近づいた溶鋼中介在物が、ノズル壁面まで移行する過程が介在物付着のプロセスに支配的役割を果たしているとするれば、SiO₂、COガスを生成しない、あるいはそれらのガスを溶鋼に供給しないようなノズル材を用いれば、介在物の付着は少なくなる筈である。そこでノズル材中で発生するSiO₂、COガスの溶鋼への移行経路を断ち、ノズル内壁近傍のSi、Cの濃度勾配に基づく介在物-溶鋼間界面張力勾配を抑制する目的で、高純度アルミナ層をノズル内壁に取り付けた。その結果、介在物付着が著しく減少し、ノズル閉塞が抑えられ、実操業でも良好な結果が得られた。連铸操業上、吹込みアルゴンガスの量はできるだけ少なくすることが望ましいが、高純度Al₂O₃材の使用で注目されるのは、吹込みアルゴンガス量を少なくしても、介在物付着が著しく少ないことである²¹⁾。

5.3 凝固界面での微粒子の捕捉、押出し

液相中の微粒子が凝固進行中の固液界面に捕捉されるか、押出されるかの問題は、鉄鋼製錬に限らず、広く工学の問題に関わる重要な現象である。この研究の詳細については、拙著レビューを参照されたい²²⁾。よく知られているように、凝固進行中の液相側には一般に凝固の進行に伴って吐き出される溶質が蓄積され、溶質の濃度勾配が形成される。したがって溶質が界面活性成分の場合、粒子はこの濃度勾配に基づく界面張力勾配により固液界面に吸い寄せられて捕捉されやすくなるはずである。しかし、上記のレビュー²²⁾でも指摘したように、従来の研究にはこの濃度勾配の効果がまったく考慮に入られていない。

この現象の解明のため、水溶液の凝固界面前面での微細気泡の挙動の直接観察を行った²³⁾。その結果、表面活性剤C₁₇H₃₅SO₃Naを微量に含む水溶液の凝固界面前面の水素気泡は界面に100μm程度まで近づくと、垂直に浮上していた軌跡を瞬時に変え、凝固界面に向かって水平に素速く移動し捕捉される。そして氷の中が気泡だらけのいわゆる“汚ない氷”になる。しかし、水の表面張力をほとんど変化させ

ないNaClを上記表面活性剤と同程度の濃度加えた水溶液では、水素気泡は垂直に浮上するだけで全く捕捉されず、気泡を含まない“きれいな氷”となる。上記水素気泡の挙動は、式(2)と、凝固界面の水溶液中の表面活性成分の濃度分布とを組合せた式で基本的に記述できる²³⁾。

すでに、溶鉄の凝固界面による気泡、介在物の捕捉、押出しについては、上述の濃度勾配の効果を考慮に入れた解析を行って、溶質成分としてO、S、Ti等が存在する場合、気泡、介在物は凝固界面に速やかに吸い寄せられる可能性のあることを指摘してはいたが²⁴⁾、上記水モデル系の実験と解析は改めてその可能性を証拠づける結果となった。

このような、界面張力勾配のもとでの微粒子の挙動の解明は学問的には、化学ポテンシャルと流体力学との関わり、すなわちphysicochemical hydrodynamicsの新しい分野を広げるものである。さらに、この現象は鉄鋼製錬に限らず、自然科学全般の広い範囲に及ぶ重要現象である可能性が強い。

6 濡れ

濡れは、最もよく知られた界面性質の一つとして、これまでも鉄鋼製錬プロセスとの関連が論じられてきた。この濡れ性が連铸プロセスで吹き込まれるアルゴンガスの挙動にも深く関係していることがわかってきた。さらに、濡れ性が本質的役割を果たすと考えられる耐火物へのスラグ、メタルの浸透、浸入挙動が、X線透過装置を用いることにより直接観察の可能なことが明らかにされた。以下にそれらの結果をごく簡単に紹介する。

6.1 連铸プロセスにおける吹込みアルゴンガスの挙動^{23,25,26)}

浸漬ノズル内壁のポーラス煉瓦からアルゴンガスを吹き込むと、4.1の複合耐火物の局部溶損で述べたのと同様、内壁-溶鋼間にガスカーテンが生成し、ガスカーテンの下端が不規則にちぎれることにより溶鋼流が不安定になることを水モデル実験で明らかにした。ガスカーテンは、耐火物-溶鋼間の濡れ性の悪さに起因するもので、濡れ性を良くすると消滅し、均一な安定した気泡が生成する。ガスカーテンは、溶鋼中介在物の内壁面への付着を防止する効果はあるが、溶鋼流の乱れ、不均一気泡の生成によるモールドフラックスの巻き込み、あるいは溶鋼の凝固界面での気泡の捕捉を助長する。今後、上記観点を踏まえての溶鋼-耐火物系の系統的研究を通して、吹き込みアルゴンガスの挙動をより深く理解し、その合理的利用と制御の究明が進むことを期待したい。

6.2 スラグ、メタルの耐火物への浸透、浸入挙動

X線透過装置を用いることにより、スラグ²⁷⁾、メタル^{28,29)}の耐火物への浸透、浸入挙動のその場観察が可能なことを明らかにした。耐火物の使用特性、すなわち耐火物のスラグによる溶損、ポーラスレンガへの溶鋼浸入に起因する損耗等に大きな影響を与えるこれら両液体の浸透、浸入挙動を、耐火物組織、耐火物と両液相との濡れ性、反応性等との関連において解明していくうえで、本法は今後貴重な武器になるものと期待される。

7 溶鋼のアルミニウム脱酸過程におけるアルミナの核生成

溶鋼のアルミニウム脱酸においても、よくわからないことが依然として残されている。たとえば、脱酸の初期に観察される非平衡相としての γ 、 δ 相等のアルミナ³⁰⁾の生因である。また、アルミニウムと酸素の脱酸平衡を実験的に測定すると、過飽和現象の生じることが報告されている³¹⁾、その現象についても合理的説明はなされていない。

過飽和状態の溶鉄からの非平衡アルミナ相の生因については、オストワルドのステップルルールと古典的核生成理論(速度)を組合せることにより、 γ 、 δ アルミナ相だけでなく、液相アルミナの生成の可能性が予測できる³²⁾。脱酸初期に観察される球状の微細アルミナは、酸化鉄等低融点成分を含む液体状アルミナ系介在物の生成の観点から説明されることが多いが、液相アルミナの生成が可能であれば、実験で観察される各種現象をより合理的に説明できる³²⁾。このような、過飽和状態から核生成を経て、非平衡相が生成するプロセスはダイヤモンドの気相合成過程と同様の現象³³⁾とみなすことができ、実用的にも、学問的にも興味深い重要な現象と考えられる。

アルミニウム脱酸時の過飽和現象は、上記古典的核生成理論に、核生成反応に伴って生じる母相の自由エネルギー変化の寄与を加えることにより説明できる³⁴⁾。過飽和現象の一つの形は、核生成反応が進行した場合、系の全体の自由エネルギーは増加するばかりとなり、もともと反応が熱力学的に進行しえない状態にある、すなわち実質的な過飽和状態である。もう一つは、核生成反応の進行とともに系の自由エネルギーは減少していくが、核がある大きさまで成長すると自由エネルギーは最小値に到達し、それ以上成長すれば自由エネルギーが増加に転じるため、核がそれ以上成長できなくなるという場合である。自由エネルギーの最小状態に対応する核の大きさは理論、実験とも数nm径であり、この大きさの微粒 Al_2O_3 が懸濁することにより、みか

け上の過飽和状態が観測されるというものである。すでに溶融アルミニウム中の水素の過飽和現象について、Popelら³⁵⁾は、後者の説明、すなわち微細水素気泡の分散の見地からの説明を行っている。鋼精錬において、アルミニウム以外のCa、Zr、Ti、Si等他の脱酸元素に対しても同様の取扱いを行い、上記核生成と過飽和との関連を系統的に整理できれば、理論、実用の両面で興味深いものになるであろう。

8 おわりに

以上に述べたいいくつかの例に示されるように、界面物理化学の視点から現象を見ることによって、今まで見えなかったものが見えるようになり、製錬プロセスとの関わりが明らかになり、プロセスの開発、改良の基本的方向、具体的な対策を見出せる、あるいはその可能性のあることがご理解頂けたのではないかと思う。本稿においてもこれからの研究課題を述べているが、それらを含めた今後の研究によって、さらに新しい成果の追加される可能性があり、またそのことを期待したい。

新しい現象の発見やそれに基づくプロセスの開発、改良には、強い情熱に加えて自信とか信念のようなものが重要なことはよく指摘される。この信念とか自信を支える具体的なものは何かと考えてみると、著者のささやかな体験からは次のようなことが指摘できると思う。まず、現象の本質を正確に把握しているかどうか、また正確に把握するための科学的な道筋を踏んでいるかどうかである。現象の正確な把握には、実験装置、方法を開発、工夫し、くり返し注意深い実験を行うことが重要であり、そして得られた結果を科学の言葉を用いて矛盾なく記述し、裏付ける必要がある。ここでいう科学とはおもに、界面化学、熱力学、移動現象論であり、これらの学問は、今日ではその適用範囲を間違えない限り、ほとんど絶対に誤りのないものである。新しい技術の開発にあたっては、その開発が、把握された現象の特性、今はやりの個性を十分に伸ばす、あるいは合理的に利用する方向のものであれば、そのこと自身、技術者、研究者に対して大きな自信を与えるものになるであろう。

参考文献

- 1) G. Gamov著、伏見康治、山崎純平訳：不思議の国のトムキンス、白揚社、(1959)
- 2) R. Brückner : Glastechn. Ber., 143(1980), 77.
- 3) 向井楠宏：日本金属学会会報, 26(1987), 16.
- 4) K. Mukai : Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 356(1998), 1015.

- 5) K. Mukai and Z. Tao : Recent Res. Devel. In Metallurg. and Materials Sci., 2 (1998), 17.
- 6) 向井楠宏：セラミックデータブック'99, 工業製品技術協会(テクノプラザ), 149.
- 7) Z. Li, K. Mukai and Z. Tao : ISIJ Int., 40(2000), Supplement, S 101.
- 8) 向井楠宏：バウンダリー, 4 (1988), 52.
- 9) J. Thomson : Phil. Mag., Ser., 4, 10(1855), 330.
- 10) 向井楠宏：鉄と鋼, 71(1985), 1435.
- 11) G. S. Ershov and V. M. Bychev : Russ.Metall., 4(1975), 45.
- 12) Z. Jun and K. Mukai : ISIJ Int., 38(1998), 1039.
- 13) N. Hirashima, R. T. C. Choo, J. M. Toguri and K. Mukai : Metallurgical and Materials Trans. B, 26 B(1995), 971.
- 14) Z. Jun and K. Mukai : ISIJ Int., 38(1998), 220.
- 15) Z. Jun and K. Mukai : ISIJ Int., 39(1999), 219.
- 16) Z. Jun, F. Shi, K. Mukai and H. Tsukamoto : ISIJ Int., 39(1999), 409.
- 17) G. Kaptay and K. Kelemen : ISIJ Int., (Note)に投稿中.
- 18) 向井楠宏, 林 煒：鉄と鋼, 80(1994), 527.
- 19) 向井楠宏, 辻野良二, 沢田郁夫, 瀬々昌文, 溝口庄三：鉄と鋼, 85(1999), 307.
- 20) 辻野良二, 向井楠宏, 山田 亘, 瀬々昌文, 溝口庄三：鉄と鋼, 85(1999), 362.
- 21) 稲田知光, 西原良治, 田中宏幸, 松井泰次郎, 榑 澄夫, 坂口庄一, 瀬々昌文：材料とプロセス, 9 (1996), 196.
- 22) 向井楠宏：鉄と鋼, 82(1996), 8.
- 23) Z. Wang, K. Mukai and I. J. Lee : ISIJ Int., 39(1999), 553.
- 24) 向井楠宏, 林 煒：鉄と鋼, 80(1994), 533.
- 25) Z. Wang, K. Mukai and D. Izu : ISIJ Int., 39(1999), 154.
- 26) Z. Wang, K. Mukai, Z. Ma, M. Nishi, H. Tsukamoto and F. Shi : ISIJ Int., 39(1999), 795.
- 27) 向井楠宏, ウィンボ, 陶 再南, 後藤 潔, 高島利康：耐火物, 51(1999), 596.
- 28) 李 祖樹, 向井楠宏, 陶 再南, 大内龍哉, 佐坂勲穂, 飯塚祥治, 浅野敬輔：耐火物, 51(1999), 594.
- 29) 李 祖樹, 向井楠宏, 大内龍哉, 佐坂勲穂, 飯塚祥治, 浅野敬輔：耐火物, 51(1999), 595.
- 30) 大久保益太, 宮下芳雄, 今井僚一郎：鉄と鋼, 54(1968), S59.
- 31) H. Suito, H. Inoue and R. Inoue : ISIJ. Int., 31(1991), 1381.
- 32) 和才京子, 向井楠宏：超清浄鋼研究会最終報告書「超清浄鋼研究の最近の展開」No. 9511, (社)日本鉄鋼協会 高温プロセス部会 超清浄鋼研究会, (1999), 3.
- 33) 新宮秀夫, 石原慶一：日本金属学会会報, 25(1986), 16.
- 34) K. Wasai and K. Mukai : Metallurgical and Materials Trans. B, 30B(1999), 1065.
- 35) P. S. Popel and S. N. Kuzin : Proc. High Temperature Capillarity Int. Conf.(HTC-97), N. Eustathopoulos and N. Sobezak, eds., Foundry Research Institute, Cracow, Poland, (1998), 334.

(2000年5月22日受付)