

特別講演

□ 第155回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演
(平成20年3月26日)

界面が発達した世界 The Fascinating World of Interfaces

向井楠宏 九州工業大学 名誉教授
Kusuhiro Mukai



* 1脚注に略歴

1 はじめに

このたびは、日本鉄鋼協会の栄えある学会賞を賜り、身に余る光栄と存じ、心から感謝致しています。

ところで、本日の講演題目である“界面が発達した世界”という表現は1997年の湯川正夫記念講演¹⁾のなかで使用して以来、何度か使ってきたもので、体積に対する表(界)*²面積の割合、すなわち比表面積が異常に大きくなった世界(熱力学での系)という意味であり、そこでは表面の寄与が無視できなくなって、それに起因する界面現象が顕著に現われることになります。系によっては、大きな表面張力、強い表面活性成分を持つものもあり、そこでは比表面積がそれほど大きくななくても、表面の寄与は大きくなりますし、また後述のマランゴニ効果の発現のように、表面張力の局所的变化の状況次第で表面近傍に界面現象が顕著に現われるものもあります。そこで本講演ではこれらの系を全て含めた世界を“界面が発達した世界”という意味で用いることにします。

鉄鋼製錬プロセスでは、高温融体への粉末やアルゴンガスなどの吹き込みが多様な形で行われており、それによって、ガースラゲーマタルの3相よりなる分散系が生じます。そのうえ、これら融体の表面張力は、例えば水の表面張力に比して数倍以上大きく、しかも酸素や硫黄などの非常に強い表面活性成分が不可避免的に含まれていますので、鉄鋼製錬プロセスでは、界面現象が顕在化しやすく、“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ものと考えられます。

私達は、これまでに鉄鋼製錬プロセスだけでなく、広く高温融体が関わる材料プロセス工学と界面現象との関わりに焦点をあて、両者の関連、技術的課題の解明をめざして研究を

進めてきました。その結果、この分野において界面現象が深く関わっていることが具体的に明らかになってきました。研究結果の概要は、昨年発刊の「高温融体の界面物理化学」²⁾の第4章にまとめて述べました。

本講演ではまず、鉄鋼製錬プロセスでの界面現象の解明に重要と考えられる、鉄を溶媒とする多成分系低濃度合金の表面張力の見積もり法についての新しい研究結果³⁾を紹介し、ついで、上記の本のなかの、マランゴニ効果によって誘起される微細粒子の運動、および気泡の挙動の鉄鋼製錬プロセスへの関与について、国内での未発表の結果⁴⁾を交えて紹介することになります。

2 界面が発達した世界 —その1、平衡状態

熱力学的平衡状態にあるこの世界の二つの例を次に紹介します。

2.1 相律

Gibbsの相律として知られている次式(1)は、界面の寄与が無視できる系に対して導出されたものです。

$$f = c + 2 - \nu - q \dots\dots\dots (1)$$

f は系の自由度の数、 c は系の成分の数、 ν は相の数、 q は独立な化学反応の数。(詳細は例えば文献5)参照)。

一方界面の寄与が無視できないすなわち、界面が発達した世界での相律は次式(2)で表わされます。

$$f = c + 1 - q \dots\dots\dots (2)$$

* 1 昭和43年3月名大大学院工学研究科博士課程単位取得満期退学、同年12月工学博士、44年10月九工大助教授、61年4月同大教授、平成16年同大定年退職、現在に至る。他に、昭和60年 Univ. of Toronto、平成17年 Imperial College と Royal Inst. of Tech. の客員教授となる。

* 2 以後、慣用的に用いられている呼称、界面現象、比表面積などは表面、界面の使い分けにこだわらずにそのまま用いることにします。

水-水蒸気系を例にとって考えた場合、式 (1) では $f=1$ であり、式 (2) では $f=2$ となります。式 (1) が適用できる世界では、例えば温度 T を決めれば、その温度での水の蒸気圧 p_0 は一つの値を持ち、この系の示強性の状態はすべて決まってしまう。一方水滴が小さくなり表面の寄与が無視できなくなると、式 (2) を適用しなければならなくなり、 $f=2$ となります。

すなわち、この世界ではたとえ T が与えられても、もう一つの示強性の性質、例えば水滴の半径 r を指定しないと系の蒸気圧 p_r は決まらないことになります。この関係は具体的にはよく知られている次式 (3) のケルビン式で表わされます。

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma}{r} \frac{v^1}{RT} \dots\dots\dots (3)$$

σ は水の表面張力、 v^1 は水のモル体積

同様に、溶液中の固相粒子の溶解度は粒子半径 r に依存し、その関係はフロイントリヒーオストワルト (Freundlich-Ostwald) の式で表わされます。この式を用いることによって、合金の組織形成に深く関与するオストワルト成長 (Ostwald-ripening) を基本的に説明することができます。

2.2 多成分系溶液の表面張力

多成分系溶液の表面張力を温度、成分濃度の関数として表わすことは、学問的にも、実用的にも興味深く、また重要なテーマであると考えられます。このテーマの研究は Met. Mater. Trans. に投稿中³⁾ のものですが、その概要をここに紹介します。

出発点は、多成分溶液系の全ヘルムホルツエネルギー F を表面の寄与分を考慮に入れて表わした次式 (4) がもとになります。

$$F(T, V, A, n_i) = -p^1 V + \sigma A + \sum_{i=1} \mu_i n_i \dots\dots\dots (4)$$

V は体積、 A は表面積、 n_i は成分 i のモル数、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャル、添字 1 は液相の諸量に対応。

式 (4) から出発しますと、表面張力は、液相 (巨容相) と表面を含めた系の各成分 i の活量係数と、巨容相のみの成分 i の活量係数の対数の差として表わせることがわかりました。活量係数の対数を温度、濃度の関数として表わすことは、すでに行われております。その関数を用いて 2 成分系、希薄多成分系溶液の表面張力を、まず、濃度の関数として表わすことを試みました。

その結果、得られた式をもとにして、2 成分系では、活量が正に偏倚する Fe-Cu 系、負に偏倚する Fe-Si 系の表面張力を、一方の成分濃度の 4 乗までの多項式関数でよく記述できることが明らかになりました。

次に希薄多成分系溶液ですが、鋼精錬プロセスでは、鉄を

溶媒とする多成分系低濃度合金を扱いますので、この系の表面張力の値が重要になります。しかし、このような希薄多成分系溶液の表面張力を見積もる方法で、実用に耐えうるものは未だ開発されておらず、その都度測定しなければならないのが現状です。

ところで、多成分系低濃度合金の溶質成分の活量係数の見積り法としては、すでに相互作用母 (助) 係数を用いて、溶質成分の濃度の多項式関数として表わす方法が広く用いられています。活量係数の対数をこの方法で表わすことによって、鉄を溶媒とする多成分系低濃度合金の表面張力を溶質濃度の多項式関数で表わすことができました。その式を用いて Fe-O-N 系、Fe-O-S 系の表面張力を表わしたのがそれぞれ式 (5), (6) です。Fig.1 には Fe-O-N 系の結果を示しました。

$$\sigma_{\text{Fe-O-N}} = 1927 - 1.977 \times 10^4 w_0 - 5273 w_N + 1.512 \times 10^5 w_0^2 - 7452 w_N^2 + 6.591 \times 10^4 w_0 w_N \dots (5)$$

$$\sigma_{\text{Fe-O-S}} = 1902 - 5.749 \times 10^4 w_0 - 3.374 \times 10^4 w_S + 1.186 \times 10^6 w_0^2 + 4.695 \times 10^5 w_S^2 + 1.124 \times 10^6 w_0 w_S \dots\dots\dots (6)$$

式 (5)、(6) で計算した値と実測値との差は、それぞれ 53 mN/m、25 mN/m 以下で、測定値の誤差を考えればよく記述できることがわかります。それゆえ、酸素、チッ素、硫黄の他に、必要な溶質成分についても鉄を溶媒とするそれら溶質成分を含む 3 成分系の表面張力を測定し、 w_i , w_i^2 , $w_i w_j$ 項の係数を蓄積していくことによって、鉄を溶媒とする多成分系低濃度合金の表面張力の信頼できる値を見積もることができるようになります。鉄鋼製錬プロセスの界面現象の解析に役立つことが期待されます。さらにその係数の値は導出された一般式³⁾ と対応させることによって、熱力学的に意味づけることが可能になります。

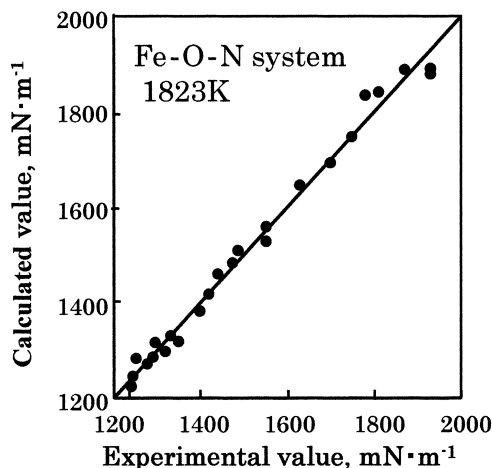


Fig.1 Comparison of the experimental and calculated values of the surface tension of molten Fe-O-N alloys

3 界面が発達した世界 —その2、非平衡状態

非平衡状態にある界面現象の代表例としてはマランゴニ効果をあげることができます。

3.1 マランゴニ効果

液相表面あるいは液相/液相界面の表面張力あるいは界面張力に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、液相の運動に変化が生じます。このような場合の表(界)面張力の局所的変化をマランゴニ効果と呼んでいます。マランゴニ効果によって発生する流れ、すなわち、マランゴニ流 (Mrangoni flow)^{*3}、マランゴニ対流 (Mrangoni convection)^{*3}は、一般に界面での激しい攪乱運動、すなわち、界面攪乱となり、界面近傍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りますので、物質移動速度を著しく増大させます。

3.1.1 鉄鋼製錬プロセスにおける不均一系反応速度

鉄鋼製錬プロセスにおける各種不均一系の反応速度は一般に物質移動律速の場合が多いので、マランゴニ対流はこれら不均一系の反応速度を増大させる方向に作用します。そしてこの不均一系反応速度へのマランゴニ対流の関わり方は、材料プロセッシングの現実と深く結びついています。私達の研究グループは、ガス-メタル、スラグ-メタル、ガス-スラグ-耐火物、スラグ-メタル-耐火物の各反応系へのマランゴニ対流の関わり方を研究してきましたが、その結果、マランゴニ効果がこれら不均一系の反応速度に関与している状態が具体的に明らかになってきました。とりわけ、ガス-スラ

グ-耐火物、スラグ-メタル-耐火物反応系へのマランゴニ効果の関与は、耐火物の局部溶損の主因となっていることが明らかになりました。詳細は紙面の都合もあり省略しますが、前述の「高温融体の界面物理化学」²⁾の第4章を参照下さればありがたいと思います。

3.1.2 気泡の挙動⁴⁾

気泡の表面に沿って表面張力勾配が存在する場合も、その状態に応じてマランゴニ流が発生し、溶液中の気泡の挙動に影響を与えます。その例を2つ紹介します。

1) 1mm径のオリフィス板から発生、浮上する気泡

テフロン板の1mm径オリフィスから、アルゴンガスを、管内流速5 m/sで3 mass %エーテル水溶液中に吹き込みますと、先に発生し上昇する気泡と次に発生した気泡は合体せずに、両気泡間の距離を増す形で互いに分離したまま上昇してゆきます。この様子は高速カメラで明瞭に観察されます。一方、25℃でエーテル中を通過させたアルゴンガスを同じオリフィスから同一流速で純水中に吹き込みますと、先に発生し上昇する気泡に次に発生した気泡が合体する様子がはっきりと観察されます。そして、純水中にアルゴンガスを同一吹き込み条件のもとで吹き込んだ場合には両気泡間の距離はほとんど変わらないまま、分離した状態で上昇してゆきます。この現象は、Fig.2をもとにして、両気泡近くの気泡表面に沿って発生するマランゴニ流に起因するとして説明できます。すなわち、アルゴンガス-3 mass %エーテル水溶液 (Fig.2 (a)) の場合、水溶液中のエーテルは気泡表面のA, B領域から気泡中に蒸発してゆきます。蒸発速度が液相におけるエーテル成分の拡散律速である場合、両気泡表面の距離が拡散層の厚さ以下にまで近づくと、A領域のエーテル濃度は、

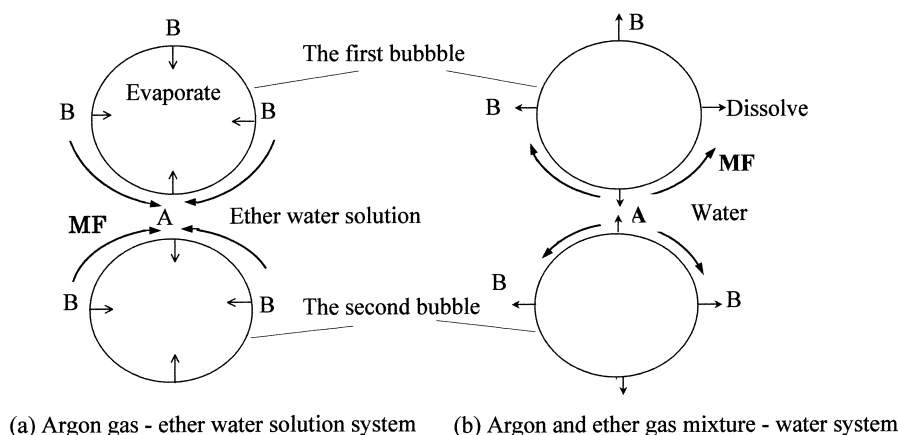


Fig.2 Marangoni flow around the zone A between the first bubble and the second bubble

*3 マランゴニ流とマランゴニ対流は特に区別することなく同じ意味に用いることにします。

B領域より低くなります。エーテルは水に対する強い表面活性成分ですので、A領域の表面張力はB領域の表面張力より高くなります。その結果、矢印の方向にマランゴニ流 (MF) が発生し、両気泡間に水溶液が供給されて両気泡の合体を妨げることになります。一方エーテル含有アルゴンガス—純水の場合 (Fig.2 (b))、気泡中のエーテルガスは水中に溶解してゆきます。溶解速度が (a) と同様にエーテルの液相中拡散律速であれば、A領域の気泡表面のエーテル濃度はBのそれより高くなり、従って表面張力は低下します。その結果、MFが矢印の方向に発生し、A領域、すなわち、両気泡間にある水が排出され、両気泡の合体が促進されることになります。硫黄、酸素、チッ素は溶鉄に対する強い表面活性成分です。それゆえ、溶鋼へのアルゴンガス吹き込みにおいて、上記表面活性成分の気泡表面をとおしての移行がある場合、MFが気泡間の合体の促進、妨害に影響を与える可能性が十分に考えられます。

2) 凝固界面前面の気泡

表面活性成分 $C_8H_{17}SO_3Na$ (110ppm) を含む水溶液を、垂直に平行な2 mmの間隔のガラス板セルに入れ、下部から上

方に向けて一方向凝固させてゆきます。その凝固界面の前面に、外径0.5 mmの注射針の先端に約1 mm径の気泡を発生させ固定しておきます。その気泡の挙動を高速度マイクロビデオカメラで観察しますと、Fig.3に示すように、気泡の下端が突然下って凝固界面に近づいたあと、再び上昇してもとの位置近くまでもどるという振動挙動をくり返ししながら、凝固界面との距離を縮めてゆく様子が明瞭に観察されます。上下振動の時間は0.1秒程度です。上下動の際にはFig.4 (a)に示すようなマランゴニ流の生起が、水溶液に懸濁させた数 μm 径のポリスチレン球をマーカーにしてははっきりと観察できます。一方、NaCl 250ppm水溶液では上記の現象は、全く観察されません。

この振動現象もFig.4をもとにして、気泡下端付近に発生するマランゴニ流に起因するとして説明できます。すなわち、凝固の進行に伴って凝固界面前面に形成される表面活性成分の濃度境界層内に気泡の下端が入りますと、Fig.4 (a)に示すようなマランゴニ流が生じ、気泡—凝固界面間の排液が促進されます。その結果、気泡は下方に延びて膨張しますが、それとともに、気泡下端—凝固界面間水溶液の圧力が下がり

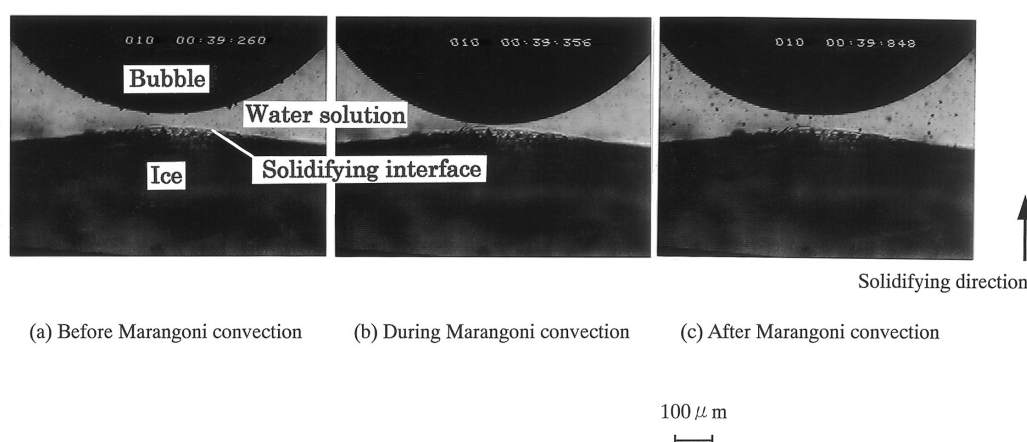


Fig.3 Oscillation of bubble induced by Marangoni convection between the bubble and solidifying interface of the surfactant water solution

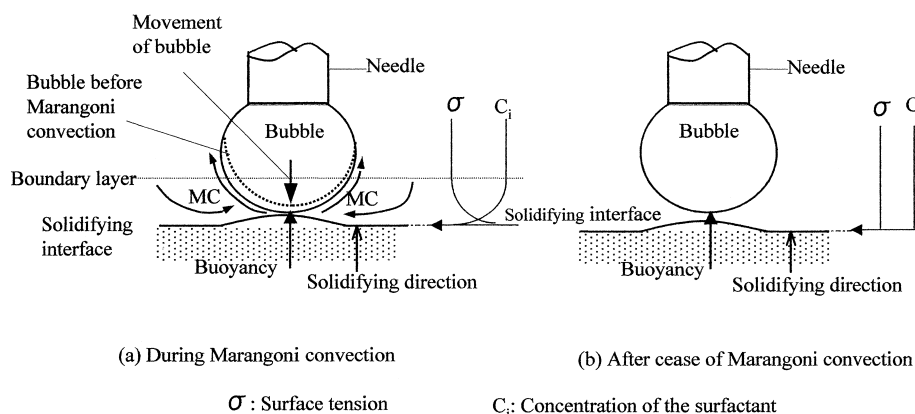


Fig.4 Oscillation of bubble in relation to the Marangoni convection in Fig.3

ますので、気泡の左右の巨容相付近から溶液が供給されて、気泡下端部が縮んで上昇することになります。このマランゴニ流によって、濃度境界層は破壊されるか、層厚が減少して (Fig.4 (b) 参照)、しばらくの間気泡は振動を停止します。時間が経ち、凝固の進行とともに濃度境界層が再び発達し、気泡が界面に近づいてその下端が濃度境界層に到達しますと、再び振動をはじめることになります。NaClは水の表面張力をほとんど変化させませんので、NaCl水溶液では、上記の気泡の振動は生じません。マグネシア・クロム質 (マグクロ) れんがに発生する孔食状の溶損は、上記気泡と同様の運動がもとになって生じるとして説明できます⁶⁾。れんがが試料下端の孔食状溶損部近傍には気泡が存在し、気泡と耐火物の間にはスラグフィルムが介在します。スラグフィルムの表面張力には、耐火物からの溶解成分によって局所的な変化が生じます。そのことによって誘起されるマランゴニ流と気泡の浮力との相互作用がもとになって、気泡の上下運動が生じます。この運動によって、気泡—耐火物間のスラグフィルムに溶解した耐火物成分の物質移動が促進されて、その領域の溶損が優先的に進行し、孔食状溶損が生じることとなります。それゆえ、孔食状溶損のメカニズムをもとにすれば、溶損の抑制対策としては、マグクロれんが表面に気泡をトラップしないような方策、例えば築炉設計を工夫する等の可能性が考えられます。

3.2 液体中微粒子の界面張力勾配駆動型運動

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しますと、気泡は表面張力の高い方から低い方に向かって運動します。このことを $C_{18}H_{29}SO_3Na$ 水溶液を用いた地上での直接観察実験によって明らかにしました⁷⁾。さらに、ジェット機を用いた放物線飛行による無重力状態のもと、マッハツェンダー干渉計を用いた実験によっても、微細気泡は表面活性成分の濃度勾配が検出される領域、すなわち表面張力勾配が存在する領域においてのみ、表面張力の低い方向に向かって運動することを明確に確認することができました⁸⁾。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²⁾をもとに導出し、式 (7) を得ました。

$$V_1 = -4rK/9\eta \quad \dots\dots\dots (7)$$

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

この現象は液体が運動するマランゴニ流とは異なり、かわりに粒子が運動する形をとりますが、界面張力勾配により引き起こされるという意味では、広義のマランゴニ効果と称し

てよいように思います。

このような微細気泡の運動は、気泡だけでなく液滴、固体粒子でも同様であるとみなせますので、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ります。以下に2つの例を簡単に示します。

3.2.1 溶鋼の凝固界面による気泡、介在物の捕捉

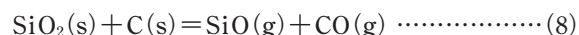
水溶液の凝固界面前面での微細気泡の挙動の直接観察を行った結果、表面活性成分 $C_8H_{17}SO_3Na$ を微量に含む水溶液の凝固界面前面の水素気泡は界面に $100\mu m$ 程度まで近づくと、垂直に浮上していた軌跡を瞬時に変え、凝固界面に向かって水平に素早く移動し捕捉されることを見出しました⁹⁾。この現象はさらに、ジェット機を用いた放物線飛行による無重力状態のもとでも明確に確かめることができました⁸⁾。そしてこのような水素気泡の挙動は、式 (7) と、凝固界面の水溶液中の表面活性成分の濃度分布とを組み合わせた式で基本的に記述できることがわかりました。

さらに実操業での SUS430¹⁰⁾、低炭素鋼¹¹⁾ 中残留気泡^{10, 11)}、介在物¹¹⁾ と、酸素、硫黄、チッ素等界面活性成分濃度との関係を式 (7) 等を用いて定式化^{10, 11)} し、それを用いて合理的に記述することができました。これらの結果から、気泡・介在物の少ない健全な鋼を得るための一つの指針が見出せたのではないかと考えています。

3.2.2 浸漬ノズルの閉塞

連铸浸漬ノズルの閉塞現象にも界面張力勾配駆動型運動が深く関わっている可能性があります。

多用されているアルミナ—グラファイト系ノズル材—溶鋼界面では、次式 (8) 等で示されるノズル内反応によって生成した SiO 、 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ます。



いずれの成分も Al_2O_3 —溶鋼間の界面張力を低下させますので、Fig.5 に示しますように、介在物は界面に吸い寄せられることになります。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しみますと、 SiO 、 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はずで、そこでノズル材中で発生する SiO 、 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てみました (Fig.6 (a))。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

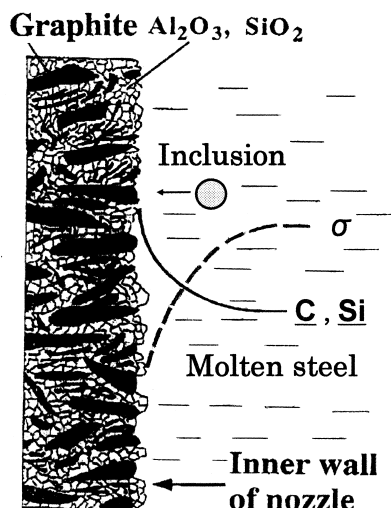
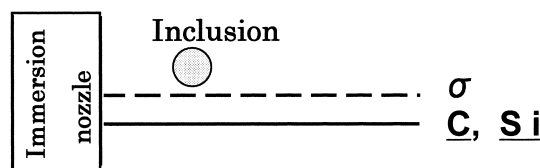


Fig.5 Motion of inclusion in the concentration boundary layer of molten steel in the vicinity of inner wall of alumina- graphite nozzle

操業でも良好な結果が得られました¹⁰⁾。

上記の考えをより積極的に応用することによって、次のようなノズル材の開発が可能になると考えられます。例えば、介在物（おもに Al_2O_3 ）がノズル内壁より遠ざかるにつれて、界面張力が小さくなるような状態、すなわち、Fig.5と反対方向の界面張力勾配を与えるようなノズル材です（Fig.6 (b)）。私はノズル材の酸化物成分として、 Al_2O_3 に替えて、ドロマイトを使用することを提案してきました。ドロマイトは脱硫能が高く、溶鋼中硫黄 S を吸収する、すなわち脱硫材として作用しえます。それゆえ、もしこの脱硫反応速度が S の拡散律速であれば、 S 濃度が内壁から離れるに従って増大するという形の濃度勾配をもつ領域が形成されます。その場合、この領域内の介在物は界面張力勾配により、内壁から遠ざかる方向への力を受けることになり、より積極的に介在物付着を防止できることになります。最近になって、実用に耐えうるドロマイトーグラファイト系ノズル材が開発され¹⁴⁾、実操業において、非常に良好な結果が得られています。Fig.6 (b) の状態を現出させる別の方法として、最近、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) および/またはマグネシアを含む MgO 含有材料を含有する耐火材料に、 Al , Ti などの強い還元作用を持つ金属とグラファイトを加えたノズル材の開発が報告されています¹⁵⁾。添加金属と MgO との反応で発生する Mg ガスが溶鋼に移行して、界面前面の硫黄を MgS として固定することにより、Fig.6 (b) に示す S の濃度勾配を形成させるという方法です。実験室規模の実験および実機テストでもこの材質のアルミナ難付着性が確認されています。

(a) High alumina materials ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$)



(b) Materials with desulphurization function

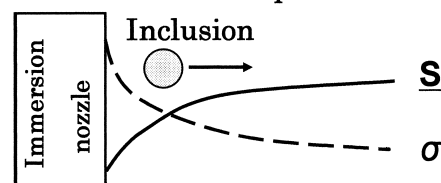


Fig.6 Behaviors of inclusions in the vicinity of inner wall of immersion nozzles for suppressing nozzle clogging

4 おわりに

私が研究をはじめた名古屋大学時代の40年あまり前においても、すでに鉄鋼製錬プロセスへの界面現象の関わり的重要性は指摘されていました。しかし、その関わりは、実験的、具体的に十分明らかにされてはいませんでした。その後、九工大へ奉職の身となりましたが、日本の中央から地理的に遠く離れた地で、トピックスを追う余裕もなく、しばらくは地味な界面性質の測定などを余儀なくされていました。転機になったと思えるのは、1980年代のはじめに、地元の耐火物企業から、その研究所の創立記念講演会に招かれ、講演のあと、研究所の所長から、耐火物がスラゲーメタル界面で“異常溶損”（当時そのように呼ばれていました）した試料を見せられた時でした。それを見て私は胸の高鳴るのを抑えることはできませんでした。この分野に残された数少ない興味あるテーマの一つと思い定め、この現象のメカニズムを何とか解明したいものと、溢れんばかりの意欲と希望を抱いて研究をスタートさせました。幸い耐火物会社の多大な人的、物的ご支援と、研究室に配属された研究熱心な卒研究生、大学院生、中国からの留学生、研究者に恵まれて研究を順調に進めることができました。研究をとおして、マランゴニ効果がこの現象に深く関わっていることがわかり、その観点から、それ以外的高温材料プロセッシング、特に鉄鋼製錬プロセスの技術的課題と界面現象との関わりについても次々に研究できる幸運に恵まれました。その過程で、鉄鋼企業、他大学、公的研究機関、他の民間企業の研究所と研究者との間の共同研究が広がってゆきました。それらの研究結果については、すでに述べましたように「高温融体の界面物理化学」²⁾の第4章をご参照下さればありがたいと思います。ここに改めて、こ

これらの研究に関わって下さった多くの皆様方に深甚の謝意を表する次第です。

参考文献

- 1) 向井楠宏：第54回湯川正夫記念講演，(1997年3月，於新日鉄八幡)
- 2) 向井楠宏：高温融体の界面物理化学，アグネ技術センター，(2007)
- 3) K. Mukai, T. Matsushita, K.C. Mills, Seshadri Seetharaman and F. Furuzono：Met. Mater. Trans. に掲載決定
- 4) K. Mukai, Z.X. Lei, H. Segawa, Z. Wang and D. Izu：Proc. Mills Symposium, Metals, Slags, Glasses, ed. by R.E. Aune and S. Sridhar, The Institute of Materials, London, (2002), 145.
- 5) 向井楠宏：化学熱力学の使い方，共立出版，(1992)，138.
- 6) 陶再南，向井楠宏，吉永周一郎，小形昌徳：耐火物，50 (1998)，316.
- 7) 向井楠宏，林煒：鉄と鋼，80 (1994)，527.
- 8) 向井楠宏，古川義純，瀬川英生，横山悦郎：未発表資料，小牧空港で実施，(2001年12月)
- 9) Z. Wang, K. Mukai and I.J. Lee：ISIJ Int., 39 (1999)，553.
- 10) K. Mukai and M. Zeze：steel research, 74 (2003)，131.
- 11) K. Mukai, L. Zhong and M. Zeze：ISIJ Int., 46 (2006)，1810.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) 緒方浩二，天野次朗，森川勝美，吉富丈記，浅野敬輔：耐火材料，152 (2004)，24.
- 15) 鈴木幹雄，淡路谷浩，鈴木真：発明の名称：鋼の連続鑄造法，公開番号：特開2003-290886 (P2003-290886A)，(2002)

(2008年4月4日受付)