



Title	溶融スラグ編ー8 性質を調べよう(4) 濡れ性
Author(s)	田中, 敏宏; 原, 茂太
Citation	金属. 1999, 69(9), p. 805-812
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26051">https://hdl.handle.net/11094/26051</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 溶融スラグ編－8

### 性質を調べよう(4) 一濡れ性

田中 敏宏, 原 茂太

#### 濡れ性とは

本シリーズの「表面張力」の稿<sup>1)</sup>でも述べたが、「濡れ性」は日常生活においてもよく目にする物理化学の現象のひとつである。固体の表面に液滴が付着すれば、その固体はその液体で濡れるということを我々は知っているし、また固体表面が液滴をはじけば、その固体はその液体で濡れにくいと考える。雪がたくさん降る地方では屋外のアンテナに雪が積もると様々な障害が生じる。そのためアンテナ表面が水をはじくことを期待し、アンテナ表面に特殊加工を施してこの種の問題に対処するなど、撥水加工処理の研究は盛んに行われている<sup>2)</sup>。

工業的なプロセスでは、はんだ合金やろう付け材を融かして接合部分に接触させる際、これらのろう付け材が滑らかに接合部分に広がって濡れることが望ましい。また金属とセラミックスの接合材料を設計する場合に液体金属を利用する際には、液体金属がセラミックスを濡らすことが第一条件となる。また、耐火物容器中の溶鋼・溶融スラグが耐火物と濡れるか濡れないかも大きな問題である。さらに溶鋼中の脱酸生成物が溶融スラグや連続铸造用パウダーに吸収される過程でも濡れ現象は重要な役割を果たしている。固体と液体の間の濡れに限らず、溶鋼と溶融スラグという2つの液体間に對しても濡れ現象は存在する。

本稿では、高温における濡れ現象の実験を筆者らの研究室で行っている研究例を通じて紹介したいと思う。まず、溶融合金と黒鉛基板の濡れ性を例にあげ、次に溶融スラグが関与する現象として溶鋼・

溶融スラグ間の界面張力の測定、溶融酸化物と固体酸化物の濡れ速度の測定について述べる。最後に最近の濡れ現象に関する話題を2、3紹介する。

#### 濡れ性はどのようにして評価するか？

固体表面を液体が濡らすかどうかは、固体の水平表面に液滴を置き、その液滴が固体表面上でどのような形状を示すかを測定することによって評価する<sup>3)4)</sup>。図1に示すように、液滴が接触している部分の角度を「接触角」と定義し、この角度が90°以下ならば固体表面はその液体で「濡れやすい」といい、90°よりも大きい場合には「濡れにくい」という。0°ならば完全に濡れることになり、180°ならば完全に濡れないことになる。この接触角の測定には、前回紹介した表面張力の測定方法

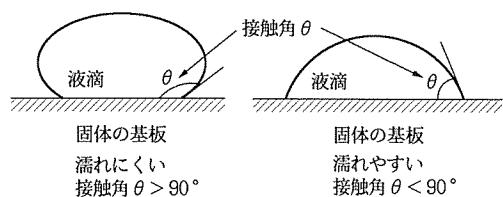


図1 固体基板上の液滴の濡れ性と接触角

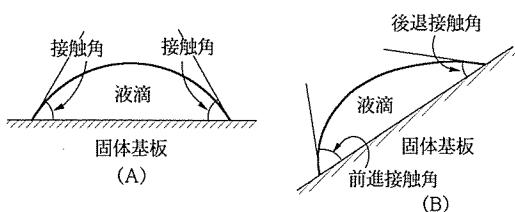


図2 前進接触角と後退接触角

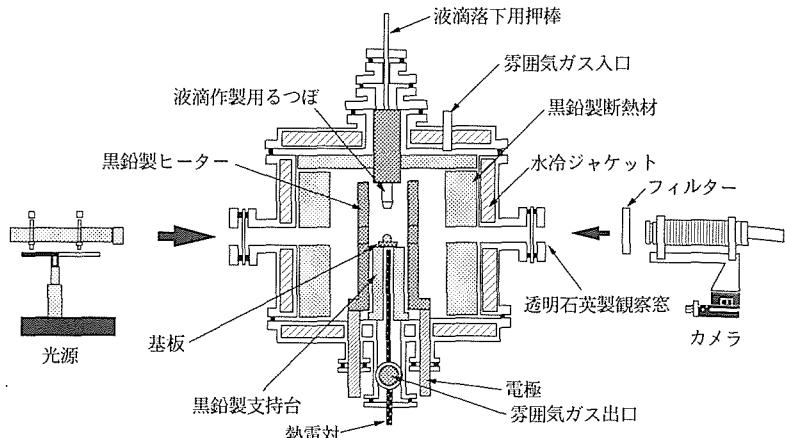


図3 静滴法の実験装置

のひとつである静滴法がよく用いられる。接触角の測定から濡れ性を評価する際に注意すべき点として「接触角の履歴」<sup>3,4)</sup>という問題がある。例えば図2に示すように、水平に置いた固体基板上に液滴が存在する時、この基板を徐々に傾けていくことを考える。液滴の付着力が比較的強い場合には、図2の(B)に示すように、液滴の上の部分と下の部分で接触角が異なってくる。下の部分では液滴が接触部よりもさらに前に進もうとしており、この接触角を「前進接触角」という。一方、上の部分は液滴が接触部から液滴側に後退しようとする部分であり、「後退接触角」という。このように接触角を評価する場合には、その液滴の動きと接触角は関係する。また、接触角を測定する場合に、基板が滑らかであるかどうかも大切な問題である。さらに、液滴と固体表面の間で化学反応が生じて界面に反応物質が生成することもある。この場合には、もはや最初に設定した固体基板と液体の接触とは条件が異なっていることに注意しなければならない。

### 高温液体の接触角の測定例

筆者らが利用している静滴法の装置<sup>5)</sup>を図3に示す。この装置では、試料を基板の上部に設置したるつぼの中で融解させ、押し棒を使ってその液滴をるつぼの底に開けた穴から基板上に落下させている。ここでは、黒鉛基板と炭素飽和溶融Fe-Cu合金の濡れ性を調べた実験<sup>5)</sup>を例にとって濡れ性の

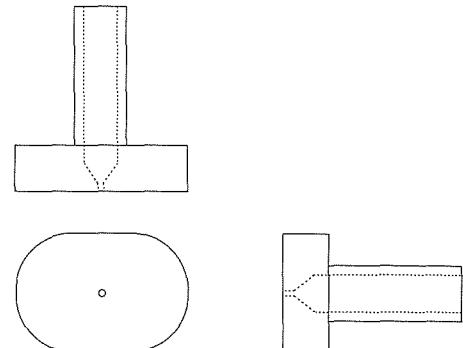


図4 前進・後退接触角測定用の黒鉛るつぼ

測定方法を紹介しよう。溶融Feは黒鉛と溶解度をもつが溶融Cu中の黒鉛の溶解度はきわめて小さいため、純Fe組成から純Cu組成まで徐々にCu濃度を変化させると途中で大きく濡れ性が変化する。実験に用いた黒鉛基板はエメリー紙を用いて研磨し、その後ダイアモンドペーストを用いてバフ研磨で鏡面に近い状態にまで仕上げ、最後に超音波洗浄によって表面に付着した研磨材を洗い落として使用した。この実験で用いたるつぼは黒鉛製で図4に示す形状をしており、1) るつぼ、2) 試料を滴下する漏斗、3) 試料を上から押さえ付ける基板の役割を果たしている。底に1mm径の穴があるが、約1.5mmの長さの細管部を持っているので試料が融解してもその表面張力でるつぼ内に試料はとどまっている。実験手順は以下の通りである。

炉内を脱水・脱酸したアルゴンガスで満たした

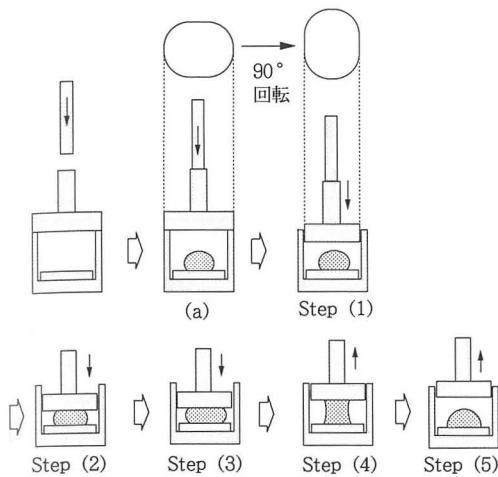


図5 前進・後退接触角測定手順

後、炉を1823 Kまで昇温し、30分後黒鉛製押し棒を押し込むことにより試料をるつぼから基板上に静かに滴下した。試料の形状の観察は炉の側面の石英ガラス窓から接写レンズを取り付けたカメラにより行った。液滴が静止したのを確認したのち直ちに側面の窓から試料形状を写真撮影した。現像したフィルムから滴の輪郭を読み取り、ラプラスの式を用いて表面張力を求めた。フィルム上の試料の大きさは試料の測定と同じ条件でスケールを撮影し倍率を求めた後決定した。さらに滴の左右の接触角を測り、平均の角度を接触角の測定値とした。

図5に前進・後退接触角の測定手順を示す。試料を基板上に滴下した後、黒鉛るつぼを90°回転させ、液滴を上から押さえることができる状態にする(Step(1))。その後、るつぼ底部で液滴をわずかに押さえ、上部接触角が前進接触角となる状態(Step(2))、さらに液滴を押さえ下部の接触角が前進接触角となる状態(Step(3))、るつぼを持ち上げて上部および下部の接触角が後退接触角となる状態(Step(4))、さらなるるつぼを引きあげ液滴上部がるつぼから完全に離れた状態(Step(5))を写真撮影し接触角を求めた。Step(1)～Step(5)に対する液滴の形状の代表的な写真を図6に示す。Cu濃度が低い炭素飽和液体Fe-Cu合金と黒鉛基板の間には滴下時の接触角(Step(1))、前進接触角(Step(3))、後退接触角(Step(4))、固液界面を

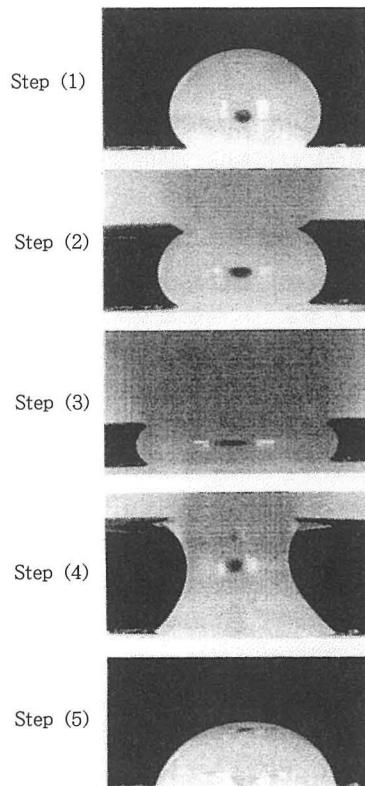


図6 黒鉛基板と炭素飽和液体Fe-Cu合金の前進・後退接触角の測定例

広げたあとの接触角(Step(5))のそれぞれに違いが見られ、履歴現象が認められる。しかしながら、純液体Cuと黒鉛の間にはStep(1)～(5)で接触角の変化が見られず履歴現象が生じなかったことがこの実験からわかった。

高温における濡れ性を評価する際、特に液滴が固体基板を濡らす場合には液滴が基板と「反応」する場合が非常に多い。ここで「反応」とは、化学反応によって液滴成分と固体基板成分から新たな反応生成物ができる場合や、両者が相互溶解度をもつ際に原子レベルで成分の移行が生じる場合などが含まれる。後者の場合には、液滴と固体基板が互いに飽和してマクロな観点からは反応が停止していても、高温の平衡状態では原子レベルで成分の相互移行が行われている可能性がある。したがって、液滴にしたい試料を実験開始時に固体の小さなブロックとして固体基板上に置いて昇温すると、その固相線温度から所定の温度までに反応

がすでに生じている場合がある。この問題を回避するには、著者らが用いている液滴を所定温度で滴下する方法はひとつの手段として有効である。この方法を用いても所定の温度で界面における反応が進行する場合には接触角の時間変化を詳細に追いかける必要がある。この点については後述する。

また、接触角の測定で難しいのは、基板の水平性の確保である。常温で基板を設置した際に基板の水平を確保するように基板とカメラの両方に水準器を置いて調整を行う。炉は底部を3点で支持し、高さを微調整できるようにしてある。ところが、昇温中に基板を支持している台が熱膨張して、この水平性が高温にまで保持できないことがある。前述の炉では、黒鉛製の台を用いているのでこの問題は回避できたが、アルミナ製の台では高温で高さが変化するので注意を要する。また、仮に下の基板を水平に保持できても、前進・後退接触角を前述の方法で測定するには、上から押さえる基板を水平に上下できるようにしなければならない。図4、5に示したようなつぼを作製し、液滴がこのるつぼの直下に落下すれば均一にこの液滴を上から押さえることができて理想的であるが、実際には直下に落ちることのほうが多い。原因は垂直に押し棒を作用させていなかったり、液滴が下の基板で跳ねたり、るつぼの底の穴の形状が真円からずれているためなど様々である。

さらに、上下の基板の水平が確保できても、液滴と固体基板の境界を真横から観察し接触角を決定するのが難しい。カメラの位置が基板よりもわずかに下では境界線は固体基板の縁に遮られて見えない。非常にわずかに上から見下ろす「角度」で観察すると、液滴の両端で固体基板との接触位置とその影が見え、それを基準にして水平の再調整や接触境界部の確認が可能となるが、このわずかな「角度」は用いている装置における液滴の見え具合に左右される。特に高温における測定では試料やその周りの装置の部品が自発光するため液滴の光り方や影の出き具合がそれぞれ異なる。

## 濡れと付着仕事

液体と固体との濡れ性を評価する際、接触角の大きさだけでは液体が固体表面にどれくらいの強

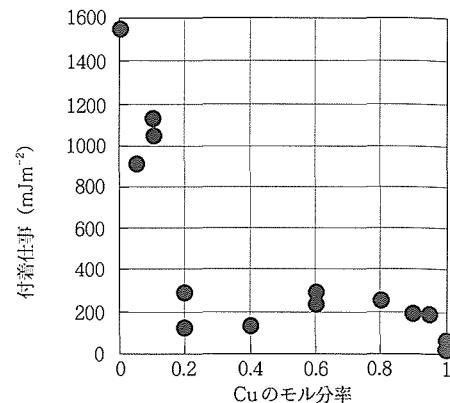


図7 黒鉛基板と炭素飽和液体Fe-Cu合金の付着仕事のCu濃度依存性

さで付着しているかはわからない。そこで、その付着性を評価するために次に述べる「付着仕事」<sup>3)4)5)</sup>を用いて濡れ性を評価することがよく行われる。付着仕事  $W_{ad}$  は実験で得られた表面張力および接触角から次((1)式)のヤング-デュプレの式を用いて評価できる。

$$W_{ad} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

ここで、 $\gamma_L$  は液滴の表面張力、 $\theta$  は接触角である。この付着仕事  $W_{ad}$  は、固体・液体界面を引き離して、新たな固体表面と液体表面を生成させるために必要な仕事として(2)式のように定義されている。この式はデュプレの式と呼ばれている。

$$W_{ad} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{LS} \quad (2)$$

ここで、 $\gamma_S$ 、 $\gamma_L$ 、 $\gamma_{LS}$  はそれぞれ、固体の表面張力、液体の表面張力、固体・液体間の界面張力である。さらに、次((3)式)のヤングの式と組み合わせることによって先の(1)式が得られる。

$$\gamma_{LS} + \gamma_L \cos \theta = \gamma_S \quad (3)$$

炭素飽和Fe-Cu液体合金と黒鉛基板とのStep (5)に対する付着仕事を求めた結果を図7に示す。同図から、Cuのモル分率が0.2程度で付着仕事は急激に低下し、純粋なCuの場合と同様に濡れにくく状態になることがわかる。

さて、筆者らは上記のような方法で液滴と固体基板との前進・後退接触角を測定しているが、この前進・後退接触角の測定方法には、上記のように上部から基板を押し付けたり、離したりする方法以外に、前園ら<sup>6)</sup>によって図8に示すように固体

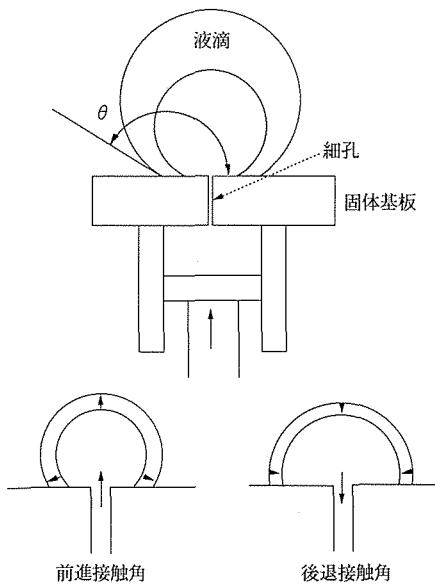


図8 前園らによる液滴押し出し法を用いた前進・後退接觸角の測定

基板下部に小さな穴をあけ、ここから液体試料を基板上部に押し出したり、吸い込んだりすることによって試料の量を調整しながら、前進・後退接觸角を測定する方法も提案され、微小重力下での液体と固体の接觸角の測定に利用されている。

なお、濡れ性の評価方法については上記の付着仕事に相当するエネルギーや付着力を直接測定する手法もある。例えば、前稿<sup>1)</sup>の「表面張力」の測定で紹介した「リング引き上げ法」の原理を用いて、液体中に濡れ性を評価したい円柱や板などを垂直に浸漬し、それを持ち上げる力を測定することによって濡れ性を評価する。これらの手法については、文献7)の“Interfacial Tensiometry”という本に詳しく記載されているので参考されたい。

### 溶鉄・溶融スラグ間の接觸角・界面張力の測定

前節で述べたのは固体基板と液体の濡れ測定であるが、液体同士の間の濡れ現象も勿論存在する。例えば、溶鉄・溶融スラグ間の濡れや界面張力の測定はその一例である。ここでは著者らの研究室で行っている溶鉄・溶融スラグ間の界面張力を測定する実験<sup>8,9)</sup>を紹介する。まず、溶鉄上に浮

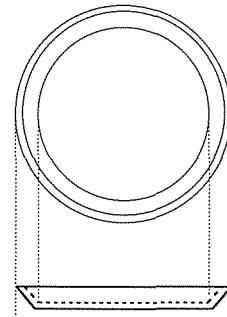


図9 溶鉄・溶融スラグ間の界面張力測定用るつぼ

遊する溶融スラグ液滴の接觸角を測定する実験<sup>7)</sup>から述べる。実験は前述の図3に示した装置を用いている。るつぼは図9に示す直径が約5cm、深さ5mmのアルミニナ製の平底るつぼを用いている。このるつぼ内で溶鉄を融解させると水平な溶鉄表面が得られる。この水平溶鉄試料の上部に、前述の底に穴を開けた黒鉛るつぼを設置し、装置の外部から必要量のスラグ粉末を高温でこのるつぼ中に投入し、融解後押し棒を使って、溶融スラグ滴を水平溶鉄表面に落下させる。この液滴を溶鉄表面に長時間とどめておくことは非常に難しいので、落ちた瞬間の状態をカメラに納めるか、あるいは落下中の状態をすべてビデオに納め、その映像を利用して溶融スラグ滴の形状を測定する。図10(a)に示すように、液滴の接觸角 $\alpha$ と $\beta$ を用いて次の(4)(5)式の力の釣り合いが成り立っていると考える。

$$\gamma_M - \gamma_S \cos \alpha = \gamma_{MS} \cos \beta \quad (4)$$

$$\gamma_S \sin \alpha = \gamma_{MS} \sin \beta \quad (5)$$

ここで、 $\gamma_M$ 、 $\gamma_S$ 、 $\gamma_{MS}$ はそれぞれ溶鉄の表面張力、溶融スラグの表面張力、溶鉄・溶融スラグ間の界面張力である。 $((4) \text{式})^2 - ((5) \text{式})^2$ から次式が得られる。

$$\gamma_M^2 - 2\gamma_M \gamma_S \cos \alpha + \gamma_S^2 = \gamma_{MS}^2 \quad (6)$$

上式から、接觸角 $\alpha$ 、溶鉄の表面張力 $\gamma_M$ 、溶融スラグの表面張力 $\gamma_S$ が既知の場合、溶鉄・溶融スラグ間の界面張力 $\gamma_{MS}$ が求められる。接觸角 $\alpha$ については、図10(b)に示すように溶融スラグ滴が小さい場合には、その円弧を真円の一部と仮定することによって、次の(7)~(9)式の関係から $x$ と $h$ を測定することによって決定できる。

$$\sin \alpha = x/R \quad (7)$$

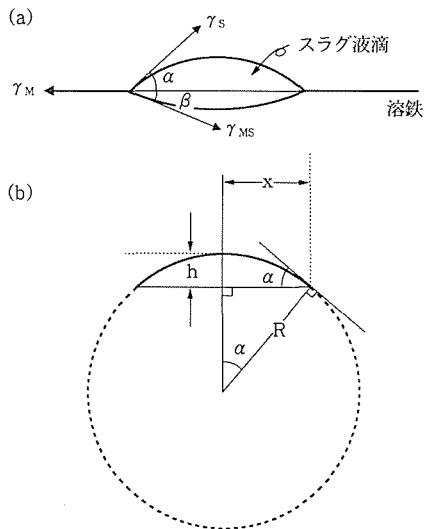


図10 溶鉄・溶融スラグ間の界面張力測定原理の説明図

$$R^2 = x^2 + (R - h)^2 \quad (8)$$

$$(8) \text{式より } R = (x^2 + h^2)/2h \text{ となり (7) 式から} \quad (9)$$

$$\sin \alpha = 2hx/(x^2 + h^2) \quad (9)$$

なお、溶鉄・溶融スラグ間の界面張力の測定には、図11に示すように溶融スラグで満たされたるつぼ内で溶鉄の液滴を作り、その形状をX線を利用して撮影する方法<sup>9)</sup>もよく用いられている。X線を用いるのは、るつぼ内に液滴が存在するため直接的な目視ができないからである。静滴法では液滴試料の輪郭の決定が測定値の精度を左右するため、試料の輪郭の測定に最も注意を払う必要があるが、X線は液滴周辺部ほど通過距離が短くなるためコントラストが徐々に不明瞭になるという問題がある点に留意すべきである。

### 溶融酸化物と固体酸化物の濡れ速度の測定

溶融スラグと耐火物との濡れ性や、溶鋼中の脱酸生成物であるアルミナや珪酸塩が溶融スラグや連続鋳造用パウダーに吸収される過程では、溶融酸化物と固体酸化物の濡れ性が問題となる。しかしながらこのような系を取り上げた研究例はきわめて少ない。筆者らのひとりは溶融酸化物による固体酸化物の濡れ現象の観察を行っている<sup>10)</sup>。用

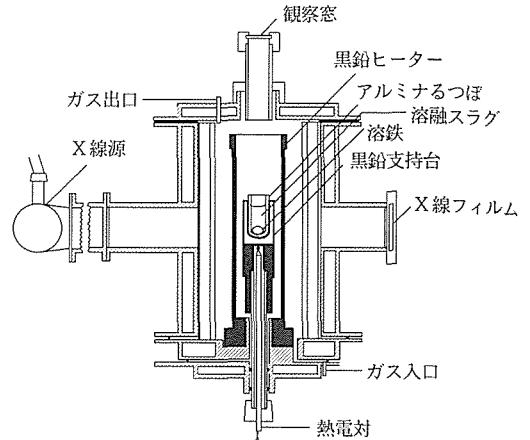


図11 X線利用による溶鉄・溶融スラグ間の界面張力測定装置

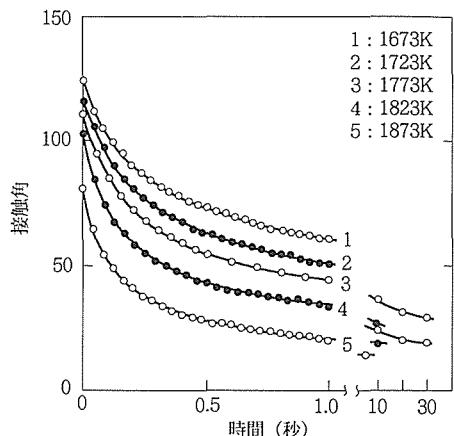


図12 アルミナ基板上の溶融CaO40%-SiO<sub>2</sub>40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20%スラグの濡れ速度に及ぼす温度の影響

いた測定装置は図3に示したものと同様である。水平に保持した固体酸化物基板上に、黒鉛製のるつぼ内で溶解した溶融酸化物を滴下し、基板上における液滴の形状をこの実験では16 mm高速(300コマ/秒)撮影機を用いてフィルム上に記録し、その形状から接触角を求めている。結果の一部を図12に示す。同図はアルミナ基板上の溶融CaO40%-SiO<sub>2</sub>40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20 mass %スラグの濡れ速度に及ぼす温度の影響を示している。SiO<sub>2</sub>の添加量を増加させた場合には濡れ速度が遅くなる結果も得られていることから、濡れ速度は液滴の粘性と密接な関係をもっていることがわかった。また、図13

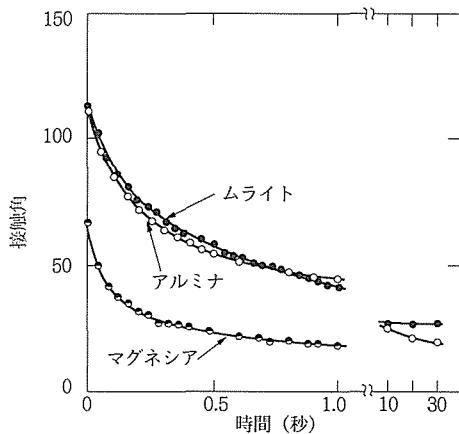


図13 ムライト、アルミナおよびマグネシア基板に対する溶融CaO40%-SiO<sub>2</sub>40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20%スラグの濡れ速度(1500°C)

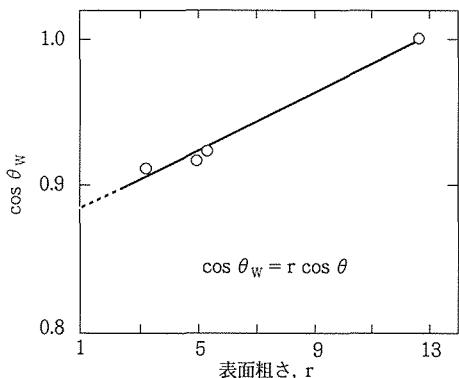


図14 アルミナ基板上の溶融CaO40%-SiO<sub>2</sub>40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20%スラグの濡れ速度に及ぼす表面粗さ(r)の関係

はムライト、アルミナおよびマグネシア基板に対する溶融CaO40%-SiO<sub>2</sub>40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20%スラグの濡れ速度(1500°C)の測定結果である。

さらに、この実験では固体基板表面の粗さを変化させた場合の濡れ速度も測定している。滑らかでない面の接触角について、例えばウエンゼルは見かけの滑らかな面の単位面積に対する実際の面積の割合をrとした時、ヤングの接触角θが次式(10)で表されることを示した。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (10)$$

このθ<sub>w</sub>を「ウエンゼルの接触角」<sup>3)</sup>という。上式から、固体表面が粗い場合にはrが大きくなるにつれて、θ<90°のときにはθ<sub>w</sub><θとなり一層濡れ

やすく、一方θ>90°の場合にはθ<sub>w</sub>>θとなり、ますます濡れにくくなる。すなわち、固体表面が粗い時には、滑らかな場合に比べて、濡れやすい表面はますます濡れやすくなり、濡れにくい場合にはますます濡れにくくなる。図14はアルミナ基板上の溶融CaO40%-SiO<sub>2</sub>40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20%スラグの濡れ速度に及ぼす表面粗さ(r)の関係(1500°C)を示したものである。ここで、rは(10)式の定義通り、(真の表面積/見かけの表面積)を表している。同図からほぼウエンゼルの関係を満たしていることがわかる。

また、固体表面が2種類の表面から成るときには、次の(11)式の「カッシーの接触角」θ<sub>C</sub><sup>3)</sup>を用いて評価する場合もある。

$$\cos \theta_C = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2 \quad (11)$$

ここで、θ<sub>1</sub>とθ<sub>2</sub>は固体1、2の滑らかな面に対するヤングの接触角で、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>は実際の表面を物質1、2が占める割合である。

## 濡れ現象と材料プロセス

界面現象で最も典型的なもののひとつに毛細管現象がある。この毛細管現象と濡れ性の関係は図15に示す通りである<sup>3)</sup>。すなわち、細管を液体が濡らす場合には、液体は細管上を吸いあがるが、濡れない場合には細管内の液体表面は周囲の液体表面よりも下に下がる。さらに液体表面の形状(メニスカス)は前者に対しては接触角が90°以下であるため下に凹み、一方、後者の場合には上に凸の形状となる。

耐火物と溶融スラグの濡れ性は、製鋼工程において耐火物の溶損と関係し重要な問題であり、さらにこの耐火物が多孔質である場合には上記の毛細管現象(浸透現象)に対する理解が大切となる。最近、向井らのグループは耐火物への溶融スラグの浸透現象をX線を用いて直接観察する研究を行っている<sup>11)</sup>。

固体を対象とする拡散や化学反応の進行は一般に速くないため、固体を化学反応に利用するプロセスの効率は良くないと考えられているが、上記の固体中への液体の浸透速度は拡散などに比べるとはるかに大きく、この現象を上手に利用すれば様々な材料開発プロセスを従来とは異なった観点

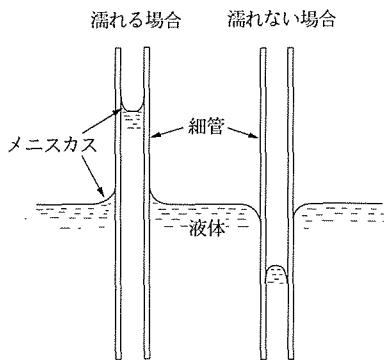


図15 毛細管現象

から見直すことができるであろう。

以上の濡れ性の話は、浸透現象を除けば固体表面近傍で液体が比較的ゆっくりした動きをしている場合である。ところが、容器中の液体の流動を検討する際、通常の流体力学では容器の表面を液体は完全に濡らして流動すると考えられている。ここでもしも、液体が濡れずに固体表面で滑って流動したらどうなるだろうか？ 井口らのグループは最近このような観点から液体に濡れる材質と濡れない材質の容器を用いた場合の様々な流動現象の研究を始めている<sup>12)13)</sup>。高温におけるプロセスにも将来適用されるであろう。

前稿<sup>1)</sup>でも述べたように表面張力は小さな力であるが、対象物が小さくなると濡れによる付着力を伴ってその威力はきわめて大きくなる。濡らして引っ付けた2枚の下敷きを引き剥がすにはたいへん大きな力が必要であることを我々は知っている。マイクロマシンが液体に濡れるか濡れないかでその駆動力は大きく変化するであろう<sup>14)</sup>。また、シリコン基板上にエッチングで非常に細かな回路を作製した際、その表面を通常の表面張力をもつ液体で洗浄すると回路の隙間に浸透した液体の表面張力で回路が破壊されるため、表面張力が無視できる超臨界流体で洗浄することによってこのようなトラブルを回避できることが最近報道されている<sup>15)</sup>。また、微小重力下における様々なプロセスでは濡れと表面張力・界面張力は大きな力となって現れる。濡れ性は、液体側の物性だけでなく、固体表面の状態にも大いに関係する。ウエンゼルの式で説明したように、濡れ性が悪い場合には、

固体表面が粗くなり、その表面積が大きくなるほどますます濡れにくくなるが、その目的のためにフラクタル構造の固体表面を作つて超撥水・撥油現象を追求している研究例<sup>16)</sup>もある。

高温における濡れ現象に関しては、まだまだ未知の世界が広がっている。実験の難しさに加えて、直接見ることのできない表面・界面の理解が不十分なことに原因がある。材料を作るプロセスが多岐にわたって展開されるにつれ、これまで考慮されていなかった上記の流動現象との関連、ミクロな観点、微小重力の利用などから、材料プロセスにおける濡れ現象に対する理解と精確な情報は今後これまで以上に求められるであろう。

#### 参考文献

- 1) 田中敏宏, 原 茂太: 金属, アグネ, 69 (1999), pp. 629-636.
- 2) 渡辺信淳: 溶融塩および高温化学, 35 (1992), No. 1, pp.18-30.
- 3) 小野 周: 表面張力, 共立出版, (1980).
- 4) 日本化学会編: 身近な現象の化学, 培風館, (1978), pp.143-168.
- 5) 田中敏宏, 原 茂太, 岡本雅司: 鉄と鋼, 84 (1998), pp.25-30.
- 6) 前園明一, 相良 宏, 津田勝美, 藤森義典, 依田真一, 高田吉昭: 金属, アグネ, 65 (1995), pp.143-148.
- 7) A.I. Rusanov and V.A. Prokhorov: Interfacial Tensiometry, Elsevier, (1996).
- 8) 原 茂太, 野城 清, 萩野和巳: 高温学会誌, 15 (1989), pp.71-78.
- 9) K. Ogino, S. Hara, T. Miwa and S. Kimoto: Trans. ISIJ, 24 (1984), pp.522-531.
- 10) 原 茂太: 岡山セラミックスセンター講習会資料, (1994).
- 11) 陶 再南, 向井楠宏, 後藤 潔, 高島利康: CAMP-ISIJ, 12 (1999), p.207.
- 12) 水野義照, 清水知之, 木内弘道, 井口 学: CAMP-ISIJ, 12 (1999), p.211.
- 13) 園山 希, 井口 学, 木内弘道, 佐々木康, 石井邦宜: CAMP-ISIJ, 12 (1999), p.213.
- 14) 那野比古: マイクロマシン, 講談社現代新書 (1993).
- 15) 朝日新聞大阪本社版 (平成11年6月4日)
- 16) 辻井 薫: 固体物理, 33 (1998), pp.404-413.

(たなか・としひろ, はら・しげた/  
大阪大学大学院工学研究科)