

マルチフェーズ脱リンスラグからの リン濃縮相の磁気分離

久保 裕也*¹・松八重(横山) 一代*²・長坂 徹也*²

Magnetic Separation of Phosphorus Enriched Phase from Multiphase Dephosphorization Slag

Hironari KUBO, Kazuyo MATSUBAE-YOKOYAMA and Tetsuya NAGASAKA

Synopsis : The authors have found that phosphorus exhibits remarkable segregation in the exhausted actual hot metal pretreatment slag (dephosphorization slag) and it exists as $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ solid solution together with $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ matrix. Since their magnetic properties are significantly different, it is possible to separate them with the aid of superconducting strong magnetic field. In order to investigate effects of magnetic field strength, particle size of slag and so on, the experiment of the magnetic separation has been carried out by using simulated dephosphorization slag ($18.1\text{Fe}_2\text{O}_3 - 45.9\text{CaO} - 20.3\text{SiO}_2 - 6.6\text{P}_2\text{O}_5 - 2.5\text{MnO} - 5.5\text{MgO}$ in mass%) and superconducting magnet with 0.5 to 2.5 T. At stronger magnetic field, the quality of the recovered slag becomes better due to smaller contamination of Fe_2O_3 matrix phase while its quantity becomes worse and the amount of recovered slag is smaller. However, the quantity of the recovered slag can be improved by repeating the magnetic separation procedure. In the present experiment, about 65% of phosphorus enriched slag can be recovered with less than 10% of Fe_2O_3 matrix phase contamination at the condition of 0.5 T, particle size of smaller than $35 \mu\text{m}$ and water/slag ratio of 32 with single procedure. P_2O_5 content in the recovered slag is very close to that in the phosphorus enriched phase in the initial slag and Fe_2O_3 content is markedly decreased with magnetic separation.

Key words: multiphase slag; dephosphorization slag; phosphorus recycling; calcium phosphate; magnetic separation.

1. 緒言

リンは動植物の成長に必須の栄養元素であり、窒素、カリウムとともに肥料の3大要素と呼ばれる重要な元素である。世界のリン酸肥料消費量は2004年ベースで約3700万ton- P_2O_5 強¹⁾であり、年数%の割合で増加している。その原因のひとつは、世界人口の増加による食料増産に伴う化学肥料需要の増加である。BRICs諸国の生活水準の改善によりリン酸消費量が高い食生活に変化すると考えられており、リン酸肥料の消費増加に拍車がかかると予想されている。もうひとつのリン酸肥料需要の増加要因は、バイオエタノールに代表されるエネルギー作物栽培量の急増である。例えば米国では、「エタノール特需」によりトウモロコシの価格が急騰しているが、原料穀物の種類によらず、バイオマスの栽培には肥料が必要であり、原料であるリン鉱石の確保が重要な戦略的課題となりつつある。バイオエタノール生産のため、全世界的に大豆からとうもろこしに作付けの転換がなされているが、とうもろこしは大豆よりリン肥料を大量に必要とする。ブラジルは世界第7位のリン鉱石産出国¹⁾であるが、バイオエタノールの増産のためにリン肥料の需用が増大し、米国などからリン肥料を輸入

するに至っている。これによって、リン肥料の需給バランスが益々危うくなりつつある^{2,3)}。

一方、鋼材にとってリンは最も有害な不純物のひとつである。高級鋼製造を志向する我が国においては、溶銑予備処理、製鋼工程では徹底的な脱リン処理がなされており、溶鉄中のリンは大部分が製鋼スラグ中に分配除去されている。前報⁴⁾で著者らは、リンの国内マテリアルフローを明らかにし、2002年ベースで高炉溶銑から製鋼スラグ中に分配除去されるリンの量は約97kton-Pに上ることを示した。この量は、リン資源として輸入されるリン鉱石中のリンの総量、約111kton-Pとほぼ同等である。鉄鉱石に由来して溶銑中に移行するリンは、溶銑予備処理によって製鋼スラグ(脱リンスラグ)中に約100倍程度にまで濃縮されることが保証されている。自然界や廃棄物中に希薄に存在するリンをここまで高度に濃縮するプロセスは、活性汚泥による下水処理と溶銑脱リンプロセス以外には見当たらない。従って、製鋼スラグ、特に溶銑脱リンスラグは、潜在的なリンの2次資源として極めて有望であることが定量的に示された。

溶銑脱リンスラグは典型的なマルチフェーズスラグである。Futatsukaら⁵⁾は、溶銑脱リンスラグ中のリンの存在形

平成20年11月10日受付 平成20年12月4日受理 (Received on Nov. 30, 2008; Accepted on Dec. 4, 2008)

* 東北大学大学院環境科学研究科 (現: アサヒプリテック) (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, now Asahi Pretec Corp., 1-6-3 Murotani Nishi-ku Kobe 651-2241)

* 2 東北大学大学院環境科学研究科 (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University)

態について詳細なEPMAによるマイクロ組織分析を行った結果、スラグの構成相は、①鉄をほとんど含まないリンが10%程度に濃縮されたCaO-SiO₂-P₂O₅相（リン濃縮相）、および②リンをほとんど含まないCaO-SiO₂-Fe₂O系（マトリックス相）、の2種類に大別できることを示した。この結果を踏まえ、著者らは前報⁴⁾において、スラグ中でリンと鉄が全く異なる相に存在しており、リンに富んだ相はリン鉱石とほぼ同等のリン含有量を持つ結晶相であるということから、強磁場勾配を利用することによって、冷却後のスラグから両者を磁気的に分離でき、人工リン資源が回収できる可能性が高いことを実験的に示した。本論文では、溶銑脱リン模擬スラグからのリン濃縮相の磁気分離効率に及ぼすスラグ粒度、磁場強度等の影響を系統的に明らかにし、リンの回収効率について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験スラグ組成

本研究は脱リンスラグ中に存在するリン濃縮相を高磁場勾配を利用した磁気分離によって回収することを目的としている。通常の溶銑脱リン条件では、スラグ中のリン濃縮相は、基本的に3CaO·P₂O₅（以下C₃Pと略記）と2CaO·SiO₂（以下C₂Sと略記）の固溶体（以下C₃P-C₂S_{ss}と略記）とみなせる⁵⁾。著者らが提案している磁気分離法では、原理的にリン濃縮相のP₂O₅濃度以上の回収物を得ることはできないため、P₂O₅濃度が高いリン濃縮相を有するスラグを作ることが高品質のリン回収物を得ることにつながる。

近年、固液共存スラグを積極的に活用して脱リン能の向上とスラグ排出量の削減を目指すマルチフェーズフラックス分野の研究が活発であり、固液間リン分配^{6,7)}や相平衡⁸⁾、熱力学的性質⁹⁾、あるいは固液反応機構¹⁰⁾などに関する報告が増えている。しかしながら、脱リンスラグは多数の固溶体に関与する複雑な系であるため、未だ不明な点が多く、リン濃縮相中のP₂O₅濃度を高くするためのスラグ組成や冷却条件等は、今後の研究が待たれる。そのため、本研究では以下のような観点から溶銑脱リン模擬スラグの組成を選択した。

Fig. 1は、国内高炉メーカーの現場脱リンスラグの組成範囲を1400°CにおけるFe₂O-CaO-SiO₂系等温断面図上に示したものである。1300~1400°Cの温度範囲で生成される現場溶銑予備処理スラグは、典型的なマルチフェーズフラックスである。すなわち、現場脱リンスラグの多くはC₂Sと液相の共存領域にあり、この領域では塩基度が高いほどC₂S中へリンが多く分配され、C₂S-C₃P_{ss}がスラグ中に形成されると報告されている⁵⁻⁷⁾。そこで、この領域でFig. 1中の黒丸で示す組成にP₂O₅を6mass%、MnOを3mass%加えた組成を模擬スラグとして選択した。

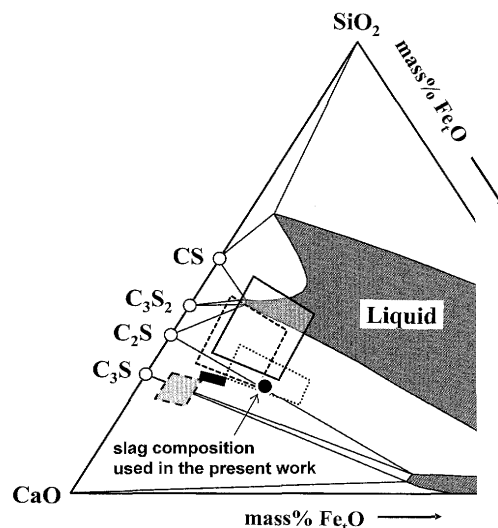


Fig. 1. Composition ranges of the industrial dephosphorization slag used in each major steelmaking company and the simulated slag prepared in the present work projected on the isothermal section of Fe₂O-CaO-SiO₂ phase diagram at 1400°C.

Table 1. Composition of simulated slag prepared in the present work (mass%).

	Fe ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	MnO	MgO
average	18.05	6.61	45.88	20.26	2.50	5.46
phosphorus enriched phase	0.57	11.77	60.45	26.70	0.24	0.26
matrix phase	40.45	0.20	27.21	12.00	5.70	12.46

2.2 溶銑脱リン模擬スラグの溶製

模擬スラグは、CaCO₃（高純度試薬、関東化学）、C₃P（化学用、和光純薬）、SiO₂（試薬特級、和光純薬）、MnO₂（試薬、和光純薬）、および試薬より合成したFe₂Oの粉末を適宜配合し、900°Cで予備焼成して粉碎した後、黒鉛サセプター内に設置したマグネシア坩堝に入れ、Ar雰囲気下で高周波加熱炉(3kHz,30kW)によって1600°Cに昇温、保持後、リン濃縮相の結晶粒径を粗大化するために1000°Cまで1.5°C/minに徐冷し、その後室温まで炉冷して作成した。スラグの溶製量は約0.8kgであった。

模擬スラグの平均組成およびEPMA分析結果をそれぞれTable 1, Fig. 2に示す。Fig. 2のEPMA分析結果を詳細に見ると、リンの存在が認められ、鉄がほとんど検出されていない部分は、P₂O₅濃度が約14mass%（P換算で約6.1mass%）の部分と約8mass%程度（P換算で約3.5mass%）の相が混在しており、鉄濃度が高く、リンが含まれていないマトリックス相もFe₂O濃度が約70mass%（Fe換算で約55mass%）のFe₂O-CaO-SiO₂系の相内に、ほぼ純粋なFe₂Oに近い相が分散した組織になっている。従って、厳密には本研究で用いた模擬スラグは4種類以上の結晶相より構成されていると考えられる。しかしながら、本研究では、ス

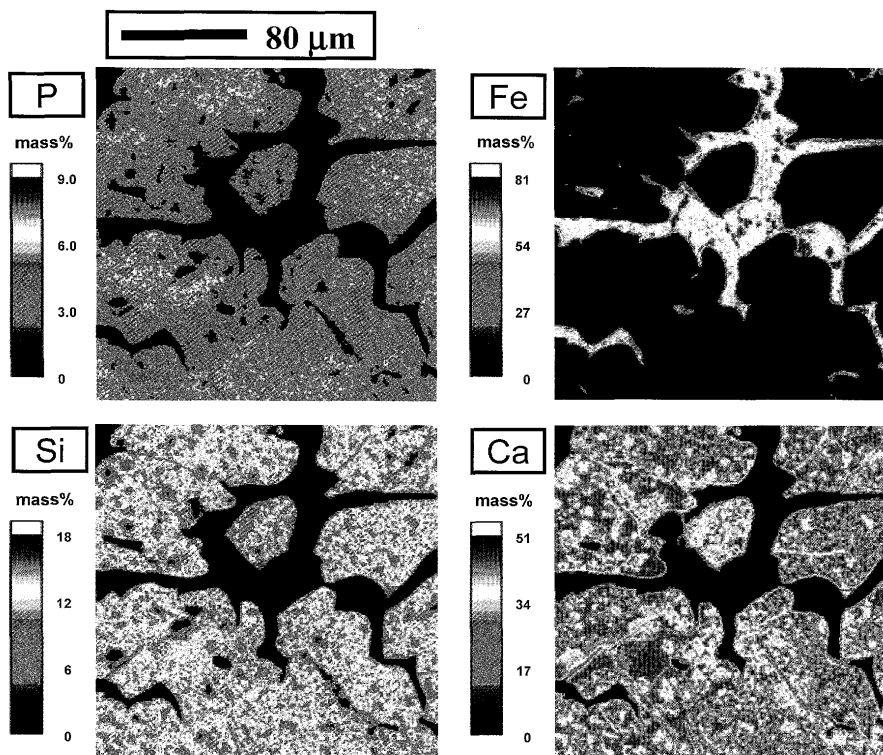


Fig. 2. EPMA mapping images of simulated slag prepared in the present work.

ラグは多くの現場スラグの観察結果⁵⁾と同様に、大略リン濃縮相とマトリックス相の2種類で構成されているとみなした。リン濃縮相の平均 P_2O_5 濃度は約12 mass% (P換算で約5.2 mass%)であり、50~200 μm 程度まで成長していることがわかる。リン濃縮相の平均粒径は、顕微鏡組織の画像解析より、約120 μm と見積もられた。このスラグを鉄乳鉢で $<32 \mu\text{m}$, $<53 \mu\text{m}$, 粗粉碎(10~300 μm)の3種類の粒度に粉碎して磁気分離実験に供した。

2・3 磁気分離実験

磁気分離実験に用いた装置の概略をFig. 3に示す。粉碎スラグ0.14 gをパイレックスセル($\phi 16.5 \text{ mm} \times 105 \text{ mm}$)に入れ、スラグ粒子の凝集を防止するために内部を2~7 mLのイオン交換水で満たした。このセルを木製のフレームに固定し、パイレックス製ノズル($\phi 0.7 \text{ mm}$)を液中に浸漬してエアポンプから空気を吹込み、液を連続的に攪拌してスラグ粒子の分散を促進した。吹込み空気流量はフローコントローラー (KOFLOC社製3910E)を用いて30 mL/minに調整した。

表面磁場強度0.5~2.5 Tを発生する単極の超伝導磁石¹¹⁾から1 mの位置にセルを保持し、空気吹込みを開始した。約30 s間保持してほぼ均一にスラグ粒子を分散させた後、セルを移動して磁石表面に接触させた。所定の磁場勾配中で20 s保持し、セルを磁石表面に接触させたまま傾倒して、非磁着物が懸濁した液のみを回収した。その後、セルを超伝導磁石から離して元の位置に戻し、磁着していたスラグ粒子を回収した。ガウスメーターを用いて測定した磁場勾

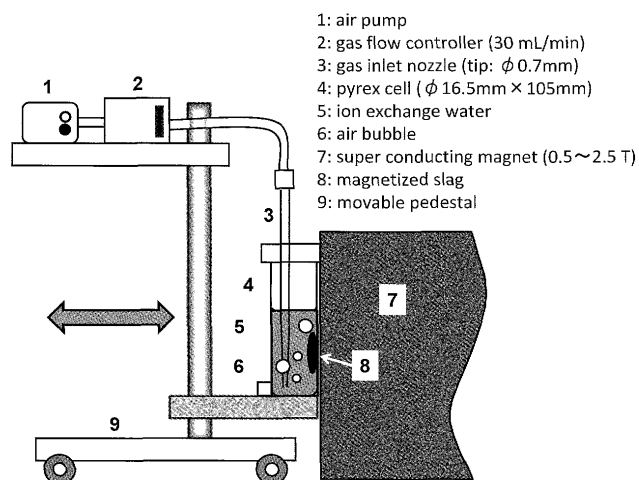


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for the magnetic separation of phosphorus enriched phase from slag.

配は、表面磁場が2.2 Tの時に約1.1 T/cmであった。

以上のような磁気分離操作によって、スラグからのリン回収率に及ぼす①スラグ粒子径、②固液比、③分離回数¹²⁾の各条件の影響を検討した。なお、分離回数とは、前述の磁気分離操作を1回として、磁着物を再び同量のイオン交換水に懸濁させ、同様に磁気分離を繰り返す回数とする。得られた非磁着物および磁着物は乾燥、秤量後、塩酸に溶解してICPによる組成分析を行った。その組成結果より、Table 1に示したスラグ中の各相の組成からリンの回収率を算出した。リン回収率は、スラグ中の初期リン含有総量に

対する回収リン量の割合（質量%）で表した。

3. 実験結果および考察

3.1 スラグ粒子径の影響

本研究では、粉碎処理後のスラグ粒子径を、 $<32\ \mu\text{m}$ 、 $<53\ \mu\text{m}$ 、粗破碎($10\sim 300\ \mu\text{m}$)の3種類に調整して実験を行った。それぞれのスラグ試料について、イオン交換水4.5 mL（固液比32）、分離回数1回の条件で磁気分離実験を行った。スラグから非磁着物として得られたリン回収率に及ぼす超電導磁石の表面磁場強度の影響を、粉碎粒子径をパラメーターとしてFig. 4に示す。いずれの粒子径においても、リン回収率は磁場強度の増加と共に低下する傾向が認められる。一方、磁場強度一定の下では、リン回収率は粒子径が小さいほど向上した。この理由は、次のように説明できる。すなわち、完全に単離したリン濃縮相は非磁着物に、マトリックス相は磁着物に入るが、実際の粉碎スラグでは両相が混在した粒子が多数存在するため、リン濃縮相が主体であってもマトリックス相を含む粒子は磁着されることになる。この傾向は、磁場強度が高いほど顕著になると考えられる。粒子径が大きい場合は単離した粒子が少ないため、リン回収率が低くなり、小さい場合は単離した粒子が多くなるためリン回収率が高くなると考えられる。Fig. 4の結果を踏まえ、以後の実験は $<32\ \mu\text{m}$ のスラグ試料を用いて行った。

3.2 固液比の影響

次に、スラグ試料を懸濁させるイオン交換水の量がリン回収率に及ぼす影響を検討した。スラグとイオン交換水の質量比を固液比と定義し、イオン交換水の量を2 mL（固液比14）、4.5 mL（固液比32）、7 mL（固液比50）の3レベルで変化させ、粒径 $<32\ \mu\text{m}$ 、分離回数1回の条件で磁気分離実験を行った。リン回収率に及ぼす超電導磁石の表面磁場強度の影響を、固液比をパラメーターとしてFig. 5に示す。固液比14ではスラグ粒子の分散が不十分なため、粒子同士の凝集が生じてリン回収率が低下したと考えられるが、固液比32、50ではほぼ同等のリン回収率が得られており、スラグ粒子は十分に分散しているとみなされた。磁気分離操作後のスラグの乾燥や精製、水処理などの後工程を考慮すると、固液比は低い方が好ましいと考えられるので、以下の実験は固液比32で行った。ただし、最適の固液比は、スラグ組成、平均粒子径、液攪拌条件などに依存すると思われる。

本研究で定義しているリン回収率は、スラグ中のリンのトータル存在量に対する回収された非磁着物中のリン存在量の割合である。従って、マトリックス相の混在量は考慮されておらず、リン回収物の質を表現できていない。すなわち、投入したスラグの全量が非磁着物として分離されたとしても、リン回収率は100%になる。そこで、Fig. 5に示

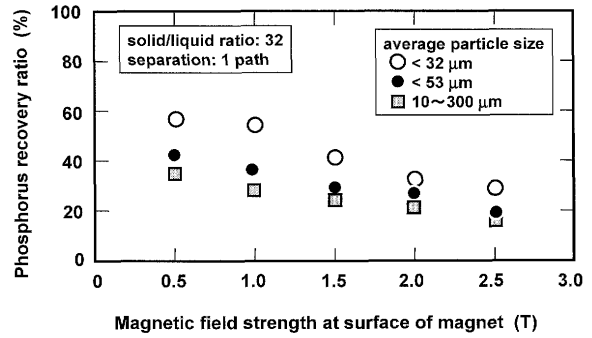


Fig. 4. Effect of magnetic field strength at the surface of super conducting magnet on the phosphorus recovery ratio at average slag particle size of <32 , <53 and $10\sim 300\ \mu\text{m}$.

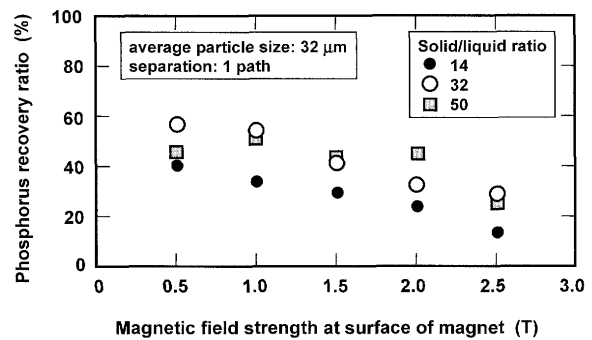


Fig. 5. Effect of magnetic field strength at the surface of super conducting magnet on the phosphorus recovery ratio at the mass ratio of slag and ionic water (solid/liquid ratio) of 14, 32 and 50.

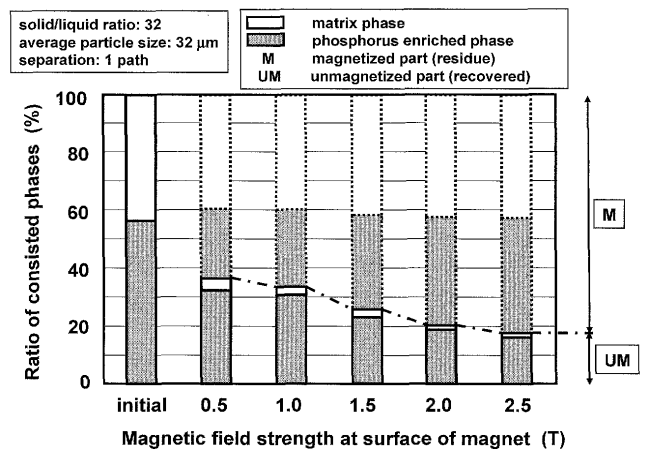


Fig. 6. Effect of magnetic field strength at the surface of super conducting magnet on the ratio of consisted phases in recovered (unmagnetized) and remained (magnetized) slag.

した結果を、磁気分離前後の構成相の割合で再整理を行った。結果をFig. 6に示す。左端が分離前のスラグ中におけるリン濃縮相とマトリックス相の存在割合を表しており、黒地がリン濃縮相、白地がマトリックス相の存在割合を示している。各磁場強度における磁気分離実験の結果では、実線枠内が非磁着物の構成、破線枠内が磁着物の構成を表

している。表面磁場強度が0.5Tや1Tと比較的弱い場合、非磁着物としてのリン濃縮相の量は多い半面、混入するマトリックス相の量も多く、資源として見た場合のリンの質は必ずしも十分とは言えない。一方、磁場強度が高くなると、リン回収率は低下するものの、マトリックス相の混入量が少なく、リン濃縮相の組成に近い回収物が得られている。粉碎後のスラグ粒子のうち、リン濃縮相とマトリックス相が混在した粒子は、磁場強度が強ければ磁着されるため、回収物にはリン濃縮相の割合が高くなる。一方、磁場強度が弱ければ、多くのリン濃縮相が非磁着物として残留するのでリン回収率は大きくなる反面、マトリックス相も混入量も多くなる。そのため、リン回収率と回収物の質は背反の関係にあると言える。

Fig. 6に示した実験結果について、リン回収物中の P_2O_5 及び Fe_2O_3 濃度としてFig. 7に再掲する。図中の破線はFig. 2に示した模擬スラグ中におけるリン濃縮相の P_2O_5 及び Fe_2O_3 の平均濃度を示している。本法では原理的に、リン濃縮相自身の P_2O_5 濃度以上にリン回収物のリン濃度を高めることはできない。従って、このリン濃縮相の P_2O_5 濃度が本実験におけるリン回収物の P_2O_5 濃度の限界値である。しかしFig. 7に見られるように、いずれの磁場強度においても、 Fe_2O_3 の混入が6~3.5mass%認められるものの、 P_2O_5 濃度は限界値に近い11mass%程度に達しており、十分な

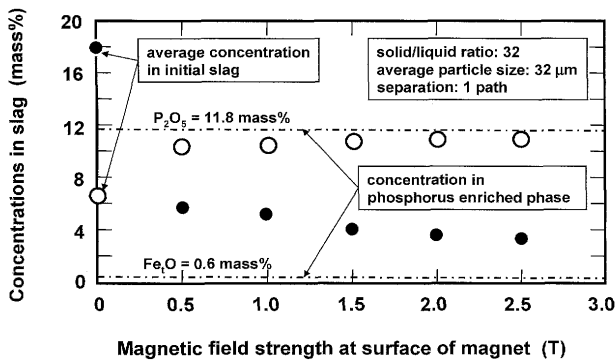


Fig. 7. Concentrations of P_2O_5 and Fe_2O_3 in recovered (unmagnetized) slag.

リンの分離回収が行われたと言える。

3.3 分離回数の影響

粒径 $<32\mu m$ 、固液比32の条件で、前節までに述べた手順にて1回磁気分離して非磁着物の懸濁液を回収した後、磁着物が残るセル内に同量のイオン交換水を投入し、同じ磁気分離操作を繰り返した。5回目以降では液中に非磁着物の懸濁がほぼ認められなくなったため、分離回数は最多で5回までとした。

表面磁場強度0.5Tおよび2.5Tにおけるリン回収物の構成に及ぼす分離回数の影響をFig. 8に示す。分離操作の回数を増やすことによってリン回収率は向上するが、マトリックス相の混入も増加する傾向が認められる。また、同じ分離操作回数で比較した場合、表面磁場強度が高いほどリン回収率は低い反面、マトリックス相の混入量は減少する。例えば0.5Tで5回分離操作を繰り返した場合、リン回収率は76.4%、回収物中の P_2O_5 濃度は10.0mass%であるが、 Fe_2O_3 濃度が6.9mass%検出されており、マトリックス相の混入がやや多い。一方、2.5Tの表面磁場強度においては、1回の分離操作では回収物中の P_2O_5 濃度はほぼリン濃縮相の組成とほぼ同じ11.0mass%であったが、リン回収率は29.0%と低く、この時の回収物中の Fe_2O_3 濃度の分析値は3.3mass%であった。しかしながら、2.5Tで分離操作を5回繰り返すことによって、 Fe_2O_3 濃度は4.6mass%に上昇したものの、リン回収率は62.0%、回収物中の P_2O_5 濃度は10.6mass%となった。従って、回収物のリン資源としての質を求めるなら強い磁場で1回、リン回収量を求めるなら弱い磁場で回数を重ねるのが適した条件であると言える。いずれの条件を選択するかは、リン資源としての回収物の用途やそれに応じた後段のプロセスがどの程度までマトリックス相の混入を許容できるかに依存する。リン回収率の向上は、磁着物中のリン濃度の低減と等価であり、残渣を焼結原料や溶処理用フラックスとしてリサイクルできる可能性があるため¹²⁾、鉄鋼メーカーにとっては更なるメリットが期待される。

現在我が国に輸入されているリン鉱石は、大略 P_2O_5 濃

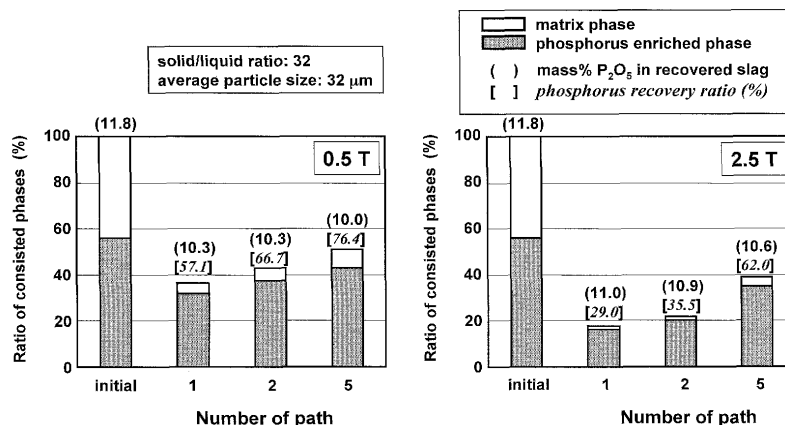


Fig. 8. Effect of number of path of magnetic separation process on the ratio of consisted phases in recovered (unmagnetized) slag.

度が20~30 mass%, Fe_2O_3 濃度が2~4 mass%の範囲にある。これと比較すると、本研究で得られたリン回収物は、 Fe_2O_3 濃度はリン鉱石とほぼ同等の濃度レベルであるが、 P_2O_5 濃度は低値である。しかしながら、資源としてのリンの用途は、液リンのように高純度の原料を要求するものから、土壤改良資材のように成分の許容幅が広いものまで多岐にわたる。従って、本研究結果のように、スラグ中のリンを数倍に濃縮することができれば、その用途は十分確保できると著者らは考えている。

一方、現場脱リンスラグのマイクロ組織分析を行ったFutatsukaら⁹⁾によると、冷却後のスラグには、ほぼ純粋な C_3P ($\text{P}_2\text{O}_5=45.8$ mass%)に近い P_2O_5 濃度のリン濃縮相がしばしば認められており、脱リン処理時のスラグ組成や冷却条件を制御することによって、リン濃縮相中の P_2O_5 濃度を更に高められる可能性は十分あると思われる。言うまでもなく、溶銑脱リン処理は、いかに高効率・低コストで溶銑からリンを除去するかが最も重要であって、スラグを製造することが目的のプロセスではない。すなわち、現場スラグの組成範囲は、Fig. 1に示したように比較的広汎にわたり、精錬の要求度やプロセスに依存して従属的に決まっている。著者らは、希少元素であるリンが製鋼スラグに高度に濃縮し、更にそれらが分離回収可能となれば、精錬の要求度を担保しつつ、リン回収を考慮して積極的にスラグを造り込む「スラグメイキングテクノロジー」の概念が必要になってくると考えている。

4. 結言

溶銑脱リンスラグからのリン回収の可能性を検討するために、18.1 Fe_2O_3 -45.9 CaO -20.3 SiO_2 -6.6 P_2O_5 -2.5 MnO -5.5 MgO (mass%)系模擬スラグを用い、表面磁場強度0.5~2.5 Tの範囲内で磁気分離実験を行った。本研究で得られた結論は以下のように要約される。

磁場強度一定の下では、粉碎したスラグの粒子径が大きくなるほどリン回収率は低下する。これは、スラグ中のリン濃縮相と Fe_2O_3 に富むマトリックス相の両相が混在した粒子が多数存在するためである。従って、単離したリン濃縮相が多いほど、リン回収率は向上する。

本実験条件範囲内においては、リン回収率は固液比が大

きくなるほど向上し、32程度以上でほぼ一定になる。

磁場強度が強いほど、マトリックス相の混入が少なくリン濃度の高いリン回収物が得られる。一方、磁場強度が弱い場合は、リン濃縮相の回収量は多くなるが、マトリックス相の混入量も多くなり、リン回収物の質が低下する。

リン濃縮相とマトリックス相の分離は、強い磁場強度で分離回数を増やすことで改善する。

スラグ粒径<32 μm 、固液比32、表面磁場強度2.5 T、分離回数5回の条件において、リン濃縮相(60.5 CaO -26.7 SiO_2 -11.8 P_2O_5)とほぼ同等の組成を持つスラグを62%の収率で分離・回収することができる。

有益な御助言を賜った日本鉄鋼協会マルチフェーズブラックス研究会(主査:月橋文孝東大教授)各位に深甚なる謝意を表します。また、多大なる御協力、ご助言を賜った岸本康夫博士、山口公治氏(JFEスチール)、廣田憲之博士(独立行政法人物質・材料研究機構、ナノセラミックスセンター)、入江章太氏(現東北大学大学院環境科学研究科修士課程)に深く感謝申し上げます。本研究の一部は(独)科学技術新興機構、戦略的創造研究推進事業・社会技術研究(公募型プログラム「循環型社会」)および平成18~20年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究B、課題番号18360433)の御援助を受けた。付記して謝意を表します。本研究成果を故竹内秀次氏に捧げる。

文 献

- 1) Web site of the U. S. Geological Survey (USGS): <http://minerals.usgs.gov/minerals/>.
- 2) P.H. Abelson: *Science*, **283** (1999), 2015.
- 3) K.Christen: *Environ. Sci. Technol.*, **41** (2007), 2078.
- 4) K.Yokoyama, H.Kubo, K.Mori, S.Takeuchi, and T.Nagasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 683.
- 5) T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 753.
- 6) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.
- 7) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 174.
- 8) M. Matsu-suye, M. Hasegawa, K. Fushi-tani and M. Iwase: *Steel Res. Int.*, **78** (2007), 465.
- 9) K.Fushi-tani, M.Matsu-suye, M.Hasegawa, M.Naito and M.Iwase: *Steel Res. Int.*, **78** (2007), 96.
- 10) 例えば、P.K. Son and Y.Kashiwaya: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 1165.
- 11) T.Oka, K.Yokoyama, Y.Itoh, Y.Yanagi, M.Yoshikawa, H.Ikuta, U.Mizutani, H.Okada and K.Noto: *Physica C*, **392-396** (2003), 709.
- 12) K.Matsubae-Yokoyama, H.Kubo and T.Nagasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 306.