

脱りんプロセスにおける $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体の生成反応機構の解明

研究代表者 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 教授 月橋文孝

1. 緒言

鋼中りん濃度の低減は鉄鋼製錬における重要課題の一つであり、近年では溶銑脱りんプロセスの開発が積極的に進められてきた。脱りん反応はスラグがより塩基性で、より酸化性雰囲気、またより低温で進行する。そのため塩基性、安定供給可能、かつ安価な CaO 系フラックスが脱りんプロセスに使用されてきた。酸化剤として酸素ガスや酸化鉄が用いられるため、脱りんスラグの基本組成は $\text{FeO}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ 系となるが、溶銑予備処理は 1573 K 付近の比較的低温で行われるために、 CaO のスラグへの溶解度は高くなく、実際のスラグは均一な液相ではなく、固体 CaO と液相スラグが共存するマルチフェーズフラックスとなっている操業が行われている。固体 CaO がスラグ中に残存する状態で脱りん反応に有効に寄与しなければ CaO の脱りん効率が低下するため、現状では多量の CaO を使用しており、スラグ発生量増加の一因となっている。従来、未溶解 CaO を減らすために溶剤として CaF_2 が添加されていたが、使用後のスラグからのフッ素の溶出による環境汚染から、生態系に悪影響を及ぼす懸念があるため、環境調和型プロセス構築の観点から CaF_2 の使用は制限されている。今後は CaF_2 の添加を制限しつつ、さらに製鋼スラグ排出量を削減する必要がある。

溶融スラグへの CaO の溶解挙動についてはこれまでに多くの報告がある。Schlitt ら¹⁾は $\text{FeO}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2$ スラグ中の FeO 濃度の増加によって CaO 溶解速度が著しく大きくなることを報告している。また、溶解速度は CaF_2 、 CaCl_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 などの添加剤²⁾や CaO 粒子径³⁾によって変化する。以前より、凝固後の製鋼スラグ中で P_2O_5 は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相に濃化していることが多く報告されている^{4,5)}。伊藤ら⁶⁾および広沢ら⁷⁾は溶銑処理温度において $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $\text{FeO}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ スラグ間のりんの平衡分配を測定した。Inoue ら⁵⁾は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和スラグから $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子への P_2O_5 の物質移動は速く、均一な $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ 固相が 5 s 以内に形成することを報告している。 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 擬二元系状態図⁸⁾によると 1573 K 付近では広い固溶体領域があり、また、シリコカーノタイト ($5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) やナーゲルシュミッタイト ($7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) などの化合物が形成する。したがって、溶融スラグ中の P_2O_5 を $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相に濃縮することができれば、固体 CaO を含むマルチフェーズフラックスによる効果的な溶銑脱りんプロセスが可能となる。

本研究では脱りんプロセスにおける $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体の生成反応機構を明らかにするために、(1) CaO 、および $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相と $\text{FeO}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ 系溶融スラグの反応挙動、(2) $\text{FeO}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグでの $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 系固溶体と液相間の平衡、の 2 点について研究を行った。

2. 実験方法

2.1. $\text{CaO}/2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相 - $\text{FeO}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ 系溶融スラグの反応挙動

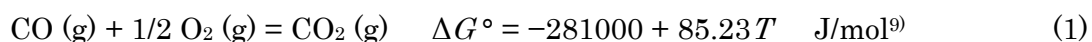
SiC 発熱体電気抵抗炉にムライト製反応管 (外径 70 mm、内径 63 mm、長さ 1000 mm)

を設置した。スラグ試料はあらかじめ作製した FeO、CaO、および試薬特級の SiO₂ および 3CaO·P₂O₅ より作製した。固体 CaO 試料は緻密質の高純度 CaO 坩堝（純度 99.9 %、密度 3.3×10³ kg/m³）から約 12 mm × 7 mm × 3 mm に切り出した。また、固体 2CaO·SiO₂ 試料は以下の方法により作製した。CaO と SiO₂ をモル比で 2:1 になるように秤量・混合し、さらに冷却時の試料の粉化を防ぐために約 1 mass% の 3CaO·P₂O₅ を混合した粉末を作製し、大気雰囲気下、白金坩堝中で 24 h 焼成した。焼成後、再度よく粉末を混合して直径 10 mm の金型に入れて 50 MPa で圧粉成型し、厚さ約 1 mm のペレットを作製した。ペレットを再び大気雰囲気下、白金坩堝で 24 h 焼成し、固体 2CaO·SiO₂ 試料とした。いずれの固体試料も浸漬実験前に反応面を十分に研磨して、平滑面を得た。

所定組成になるように各酸化物を秤量・混合したスラグ試料約 10 g をアルミナ坩堝（外径 38 mm、内径 34 mm、高さ 45 mm）に入れ、所定温度に昇温した反応管内に挿入した。熔融したスラグは CO-CO₂ 雰囲気（CO/CO₂=100/1）、もしくは電解鉄 3 g をスラグ内に浸漬して Ar 雰囲気中で 1 時間保持して低酸素分圧雰囲気を模擬した。その後、ムライト管（外径 6 mm、内径 4 mm、長さ 1000 mm）の先端にアルミナセメントを用いて接着した固体試料を坩堝直上まで挿入した。120 s 保持し、熱平衡到達後スラグ内に固体試料のみを浸漬した。所定の反応時間経過後、スラグの付着した固体試料をすばやく炉外に引き抜いて取り出し、Ar ガスを吹き付けて、もしくは液体窒素内に浸漬して急冷した。その後、ポリエステル樹脂に埋め込み、固体試料-スラグ界面の断面を SiC 研磨紙で研磨し、13 nm の Au 膜蒸着後、SEM (JEOL JSM-6060LV)・EDS (JEOL EX-54175JMU) で反応界面を観察、分析した。EDS による元素分析値からスラグ組成を求める際には、Fe、Ca、Si、P、Al のスラグ中での存在形態をそれぞれ FeO、CaO、SiO₂、P₂O₅、Al₂O₃ と仮定した。EDS 分析時のスポット径は約 2 μm である。

2.2. FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系スラグでの 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 系固溶体-液相間平衡

MoSi₂ 発熱体電気抵抗炉に、アルミナ製反応管（外径 60 mm、内径 50 mm、長さ 1000 mm）を設置した。実験試料は白金坩堝（外径 5.1 mm、内径 4.9 mm、高さ 5.0 mm）に入れた。電気炉を 1923 K に昇温、反応管内を Ar 雰囲気に置換したのちに、FeO、CaO、SiO₂、3CaO·P₂O₅ を秤量・混合して準備した酸化物試料約 0.1 g を入れた白金坩堝を Pt 線（φ 0.5 mm）で吊るして均熱帯に挿入し加熱した。試料を 1 h 保持して予備熔融したのちに、温度を 6 K/min の速さで 1673 K まで下げ、その後 CO/CO₂ ガス（CO/CO₂ = 5/1）を約 200 cm³/min で導入して 5 h 保持した。このとき、酸素分圧は(1)式の反応により 9.1×10⁻¹¹ atm に保持される。保持時間が経過後試料をすばやく反応管上部まで引き上げて反応管内で Ar ガスを吹き付けて冷却した。試料が冷却された後に炉外に取り出し、樹脂込めしたのち、SiC 研磨紙で #1200 まで、さらにダイヤモンド研磨液（エタノール）で 1 μm まで研磨した。乾燥後、C を蒸着し、2.1. と同様に SEM・EDS で分析した。一部の試料では凝固組織が観察されたため、EDS による面組成分析を 300 s 行なった。各実験について 5~30 箇所の分析を行い、その平均を各相の組成とした。



3. 実験結果および考察

3.1. CaO/2CaO·SiO₂固相-FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅系溶融スラグの反応挙動

(a) CaO-スラグ間反応¹⁰⁾

Fig. 1(a)~(d)に25mass%FeO-31%CaO-33%SiO₂-11%P₂O₅スラグをCaOと1573 Kで2~30 s反応させたときの界面近傍のSEM像を示す。図中の各点の組成分析を行った。浸漬したCaOの隣にCaO-FeO相、さらに2CaO·SiO₂およびCaO-SiO₂-P₂O₅系固相と高濃度FeOを含むFeO-CaO-SiO₂液相の共存領域、そしてバルクスラッグが観察された。CaO-FeO相のSiO₂は5 mass%以下であり、CaOとFeOはモル比でおよそ1:1であった。CaO-SiO₂-P₂O₅系固相は1~10 mass%のP₂O₅を含有しており、その組成は2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅二元系であった。2CaO·SiO₂と3CaO·P₂O₅は幅広い組成領域で固溶体を形成する⁸⁾。したがって、液相スラグ中P₂O₅は2CaO·SiO₂に3CaO·P₂O₅として取り込まれたと考えられる。

EDS分析結果をFig. 2のFeO-CaO-(SiO₂+P₂O₅)擬三元系状態図上に示す。図中の曲線は1573 K、固体鉄共存での液相線である¹¹⁾。観察組成は固体CaO、CaO-FeO系スラグ、2CaO·SiO₂、高濃度FeOを含むFeO-CaO-SiO₂液相、および2CaO·SiO₂飽和相であった。高FeO濃度のFeO-CaO-SiO₂液相は2CaO·SiO₂飽和液相線近傍であり、浸漬したCaO周辺の液相中CaO濃度が増加したため2CaO·SiO₂が析出し、CaO、SiO₂の減少に伴ってFeO濃度が増加したと考えられる。

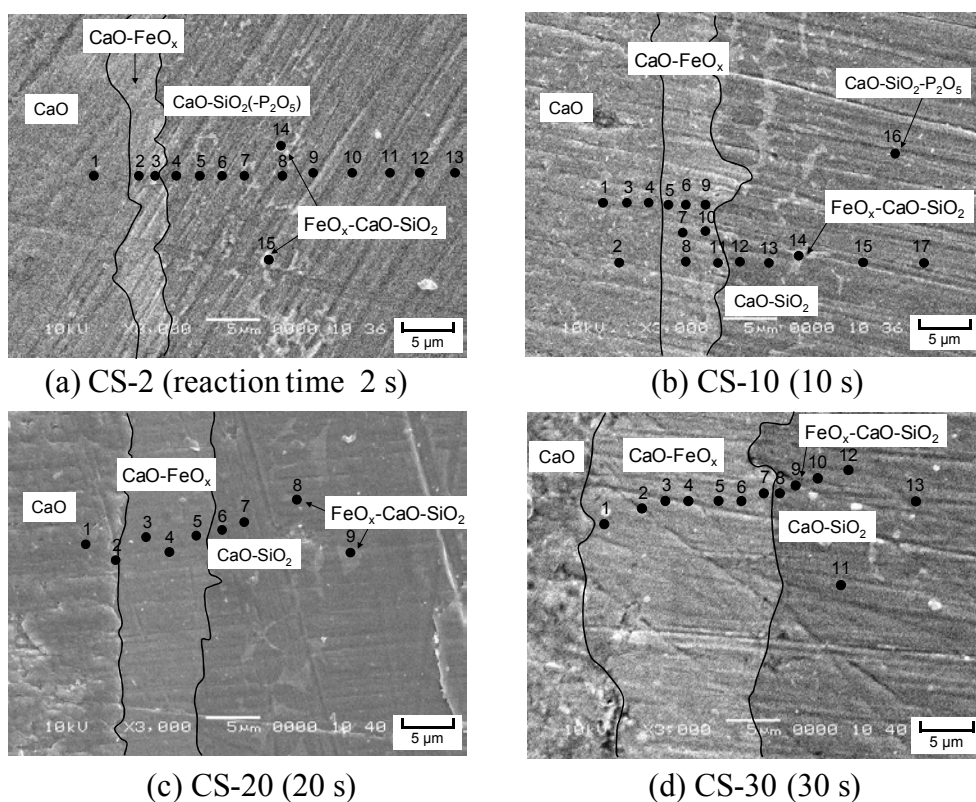


Figure 1 SEM images at the interface between solid CaO and molten slag at 1573 K.

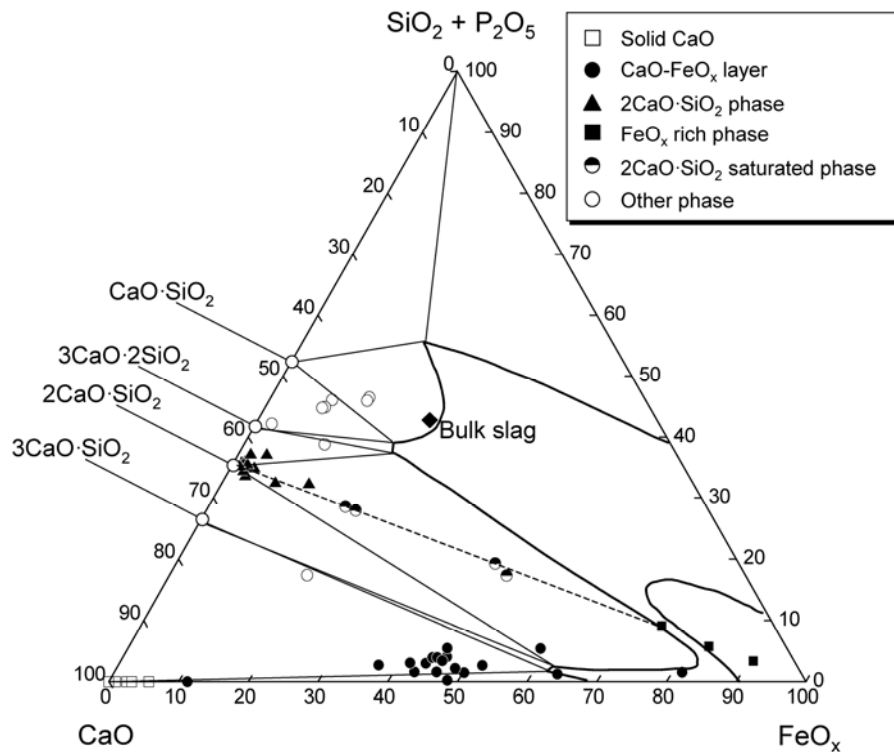


Figure 2 Projection of the chemical compositions analyzed by EDS for the FeO-CaO-(SiO₂+P₂O₅) system at 1573 K.

液相スラグと固体 CaO 間の反応機構を検討するため、CaO-FeO 二元系の FeO と CaO の活量を武田ら¹²⁾の報告から求め、2CaO·SiO₂ 飽和液相の FeO と CaO の活量を正則溶液モデル¹³⁾より見積もった。2CaO·SiO₂ 飽和液相の FeO 活量は初期スラグおよび CaO-FeO 系スラグより大きく、2CaO·SiO₂ 飽和液相の FeO は初期スラグ側、CaO-FeO 系スラグ側に向かって拡散する。一方で、CaO 活量は、固体 CaO、CaO-FeO 系スラグ、2CaO·SiO₂ 飽和液相、初期スラグの順に小さくなり、CaO は固体からバルクスラグに溶解・拡散する。

以上より、CaO 固相と FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系溶融スラグ間の反応は、(1)CaO の溶解による固体 CaO 近傍のスラグ中 CaO 濃度の増加 (Fig. 3(a))、(2)2CaO·SiO₂ の生成および FeO 濃度の増加 (Fig. 3(b))、(3)FeO の拡散 (Fig. 3(c))、(4)CaO 固相-溶融スラグ界面で CaO-FeO 相の形成 (Fig. 3(d))、(5)CaO の連続的な溶解 (Fig. 3(e))、により進行する。

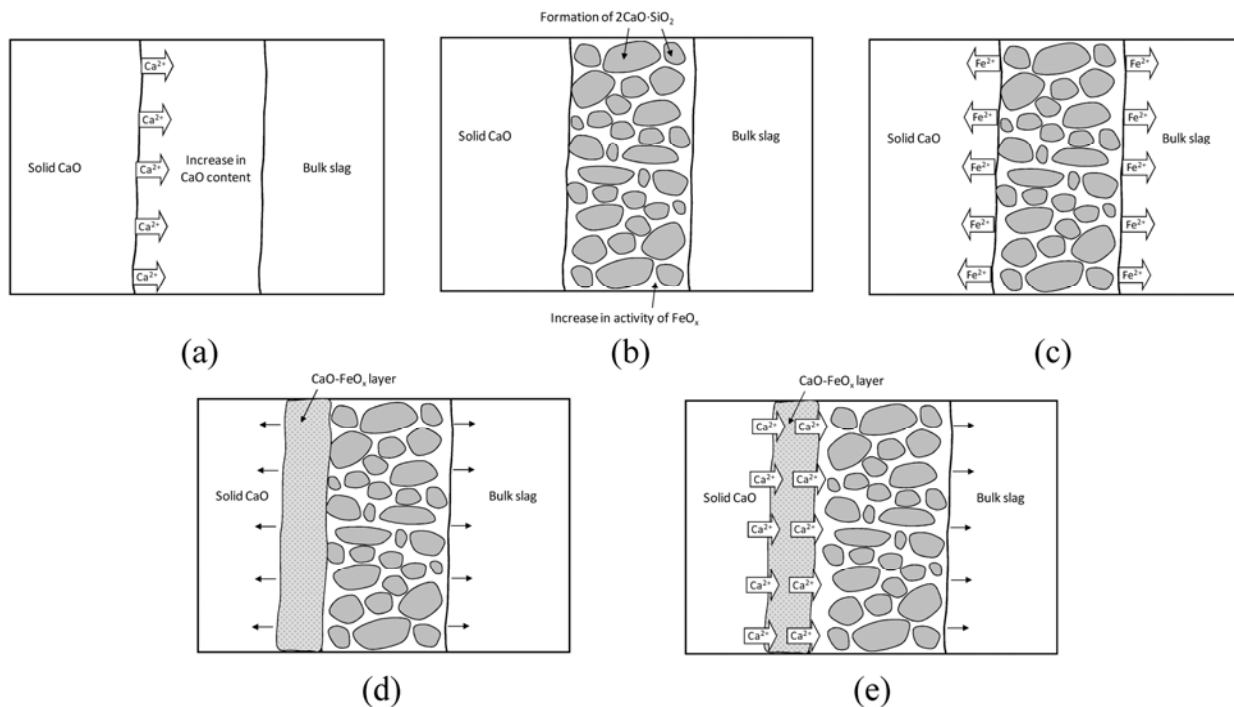


Figure 3 Schematics of reaction mechanisms.

Fig. 4 に、25 mass%FeO-36%CaO-29%SiO₂-10%P₂O₅ スラグに CaO を 1673 K で 2~10 s 浸漬したときの 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 固相中 P₂O₅ 濃度と CaO-スラグ界面からの距離の関係を示す。P₂O₅ 濃度は CaO-スラグ界面から徐々に大きくなり、また、時間の経過にしたがって大きくなった。以上より、2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 固相は反応初期に溶融スラグから析出し、析出した固相にさらに P₂O₅ が 3CaO·P₂O₅ として取り込まれると考えられる。

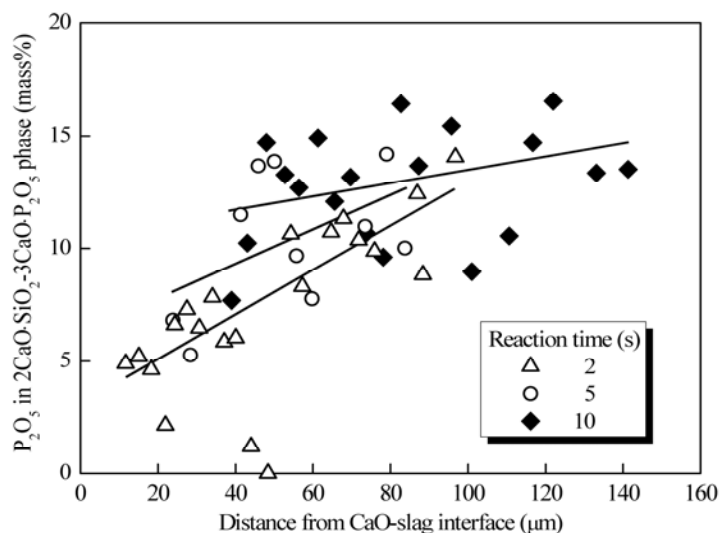


Figure 4 Relationship between P₂O₅ content in 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase and the distance from CaO-slag interface to 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase at 1673 K.

(b) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ –スラグ間反応^{14,17)}

Fig. 5 に $20 \text{ mass}\%\text{FeO}\text{-}38\%\text{CaO}\text{-}32\%\text{SiO}_2\text{-}10\%\text{P}_2\text{O}_5$ スラグと $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を 1673 K 、反応時間 60 s での界面の SEM 像を示す。図の左側が固相 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、右側がバルクスラグである。作製した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ペレットが多孔質であり、熔融スラグがペレットに浸透して明確な界面が見られなかった。EDS によって分析し各点の組成を Fig. 6 の $\text{FeO}\text{-CaO}\text{-}(\text{SiO}_2\text{+P}_2\text{O}_5)$ 擬三元系状態図上に示す。図中の曲線は 1673 K 、固体鉄共存での液相線である¹¹⁾。全ての組成は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と初期スラグ組成を結ぶ線上にあり、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和液相スラグ、固液共存相のいずれかに分類された。

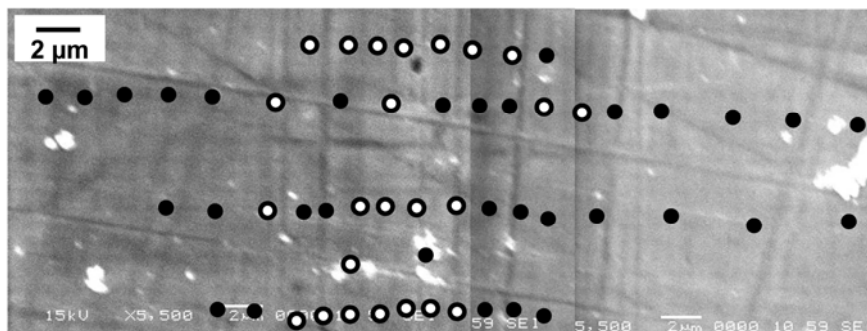


Figure 5 SEM image around the interface between solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{FeO}\text{-CaO}\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ slag at 1673 K .

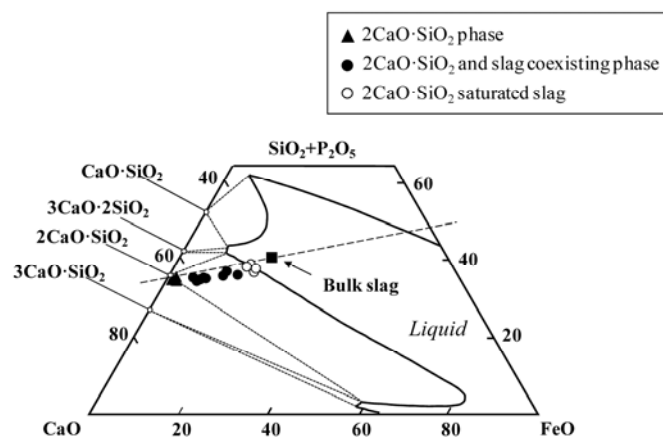


Figure 6 Phase distribution around the interface between solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and the bulk slag at 1673 K .

各酸化物の組成を Fig. 7 に示す。図中、SEM 像の左端を位置の原点とした。CaO 濃度は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ からバルクスラグに向かって減少する一方、FeO 濃度は増加した。また、 SiO_2 はほぼ一定であった。Fig. 5 で示した高 P_2O_5 濃度の点を白印で示す。 P_2O_5 濃化相は CaO および FeO 濃度が増加する位置で観察された。

FeO 濃度分布より、低 FeO 濃度領域が $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相、FeO 濃度増加領域が $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相への液相スラグ浸透領域、高 FeO 濃度領域が液相スラグ領域にそれぞれ対応していると考えられることから、反応初期の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相–液相スラグ界面は FeO 濃度増加領域と

高 FeO 濃度領域の界面近傍にあると考えられる。P₂O₅ 濃化相である 2CaO·SiO₂·3CaO·P₂O₅ はこの固相-液相界面近傍に観察された。2CaO·SiO₂·3CaO·P₂O₅ 相は 1 s の実験においても観察されており、相形成は速いと考えられる。P₂O₅ 濃化相の量は CaO-スラグ間反応の場合に比べて少なく、また、濃化相中 P₂O₅ 濃度は小さかった。

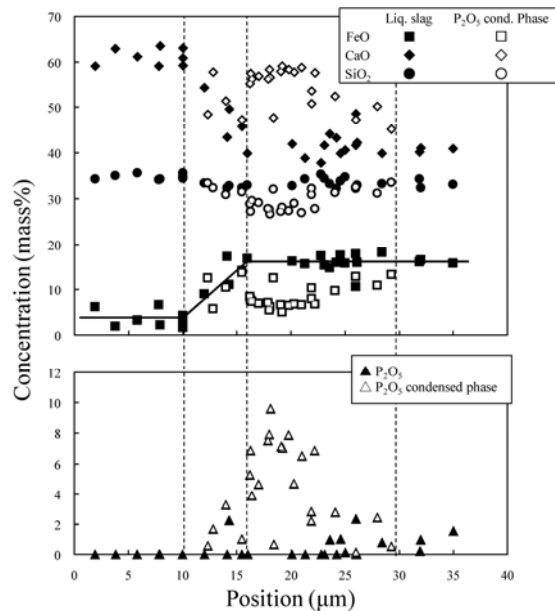


Figure 7 Concentration of oxides around the interface as a function of position after 60 s reaction at 1673 K.

以上の結果より、2CaO·SiO₂ 固相と FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系溶融スラグの反応は、(1)2CaO·SiO₂ は液相スラグに溶解し、同時に液相スラグは 2CaO·SiO₂ に浸透する (Fig. 8(a))、(2)固体 2CaO·SiO₂ の辺縁部はマルチフェーズ領域になるとともに、液相スラグ側は 2CaO·SiO₂ 飽和になる (Fig. 8(b))、(3)マルチフェーズ領域では 2CaO·SiO₂ とスラグ中 P₂O₅ が反応して P₂O₅ 濃化相が形成される (Fig. 8(c))、(4)2CaO·SiO₂ 溶解の進行によってマルチフェーズ領域は 2CaO·SiO₂ 側に広がる (Fig. 8(d))、(5)一旦形成した 2CaO·SiO₂·3CaO·P₂O₅ 固相は初期スラグ組成・温度によって、未溶解 (Fig. 8(e1))、完全再溶解 (Fig. 8(e2))、部分再溶解 (Fig. 8(e3)) の 3 通りに分かれる。

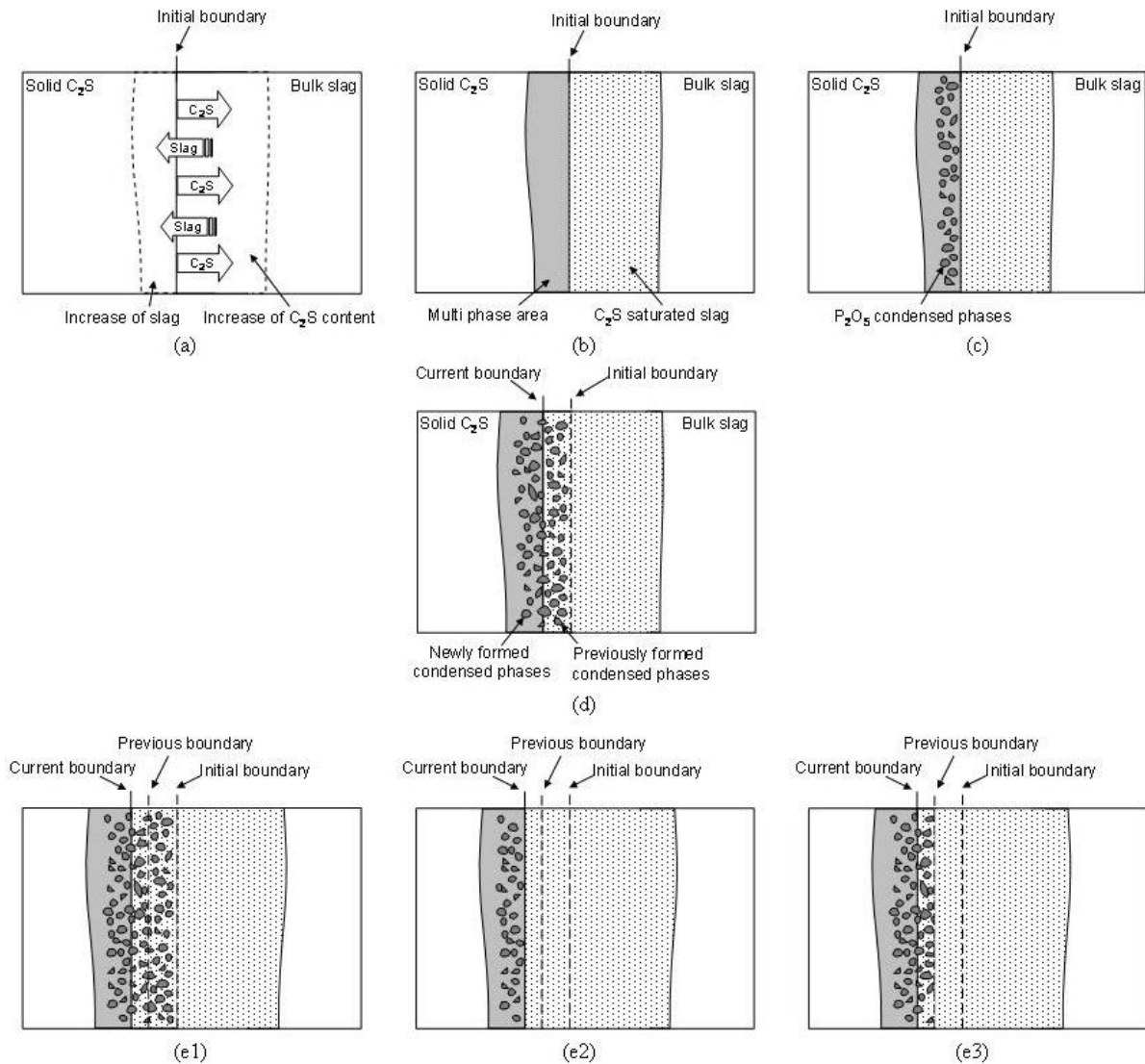


Figure 8 Reaction behavior of phosphorous at the interface between $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{FeO}\text{-CaO}\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ slag. C_2S is short for $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

3.2. $\text{FeO}\text{-CaO}\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグでの $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 系固溶体-液相間平衡^{18,19)}

1673 K で測定した液相線組成を固体鉄共存での液相線¹¹⁾とともに Fig. 9 に示す。固相には液相に比べて P_2O_5 が著しく濃化しており、固液相間のりん分配比は大きい。EDS 分析による固相組成は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 系固溶体であった。固相組成は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ より CaO 側へシフトしており、これは P_2O_5 濃化によって CaO/SiO_2 比が 2 より大きくなるためである。また、明確な傾向が見られないものの固相に FeO が固溶しており、 Ca^{2+} の一部は Fe^{2+} で置換されていると考えられる。液相の P_2O_5 濃度は小さいため、測定された液相線と固体鉄共存での液相線との差は酸素分圧の影響によるものと考えられる。

また、Fig. 9 に以前に測定した 1573 K、酸素分圧 1.8×10^{-8} atm における $\text{FeO}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ 系スラグの液相線²⁰⁾を示す。 FeO 濃度が 20~60 mass% の領域では温度や酸素分圧が異なるにもかかわらず液相線は近接している一方で、高 FeO 濃度側で著しく影響を受けている。 $\text{FeO}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ 系スラグでの測定では、酸素分圧の低下によって高 FeO 濃度側で液相域が広

がることを明らかにしており、さらに酸素分圧の低い本研究では($\%Fe^{3+}$)/($\%Fe^{2+}$)比の低下によってよりいっそうの液相領域の拡大が予想された。しかし、高 FeO 濃度領域においては液相領域の縮小が観察された。酸素分圧が Fe-FeO 平衡に極めて近く、そのために一部 FeO が還元されて金属 Fe が生成し、その微細金属粒によってスラグ中 Fe 濃度が EDS 分析で過大評価された可能性がある。

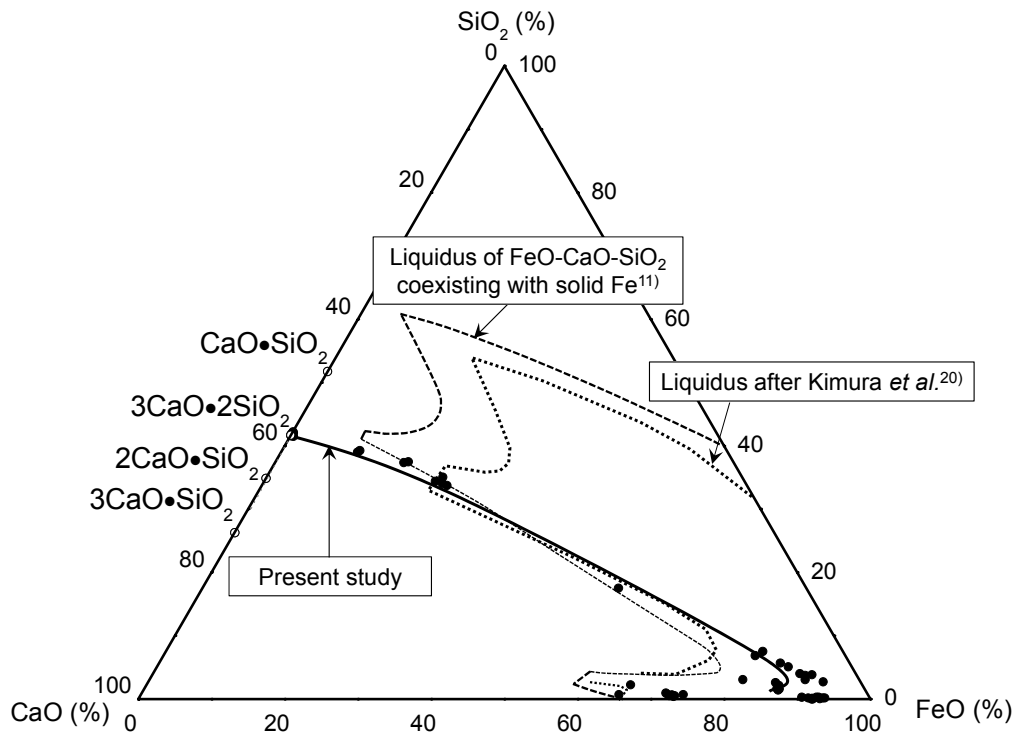


Figure 9 Measured liquidus for the FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ system saturated with solid 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ at 1673 K with $P_{O_2} = 9.1 \times 10^{-11}$ atm, together with the liquidus for the FeO-CaO-SiO₂ system equilibrated with solid iron at 1673 K,¹¹⁾ and that with $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-8}$ atm at 1573 K.²⁰⁾

4. 結言

溶銑脱りんプロセスの高効率化において重要となる FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系スラグ中での 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 固溶体の生成反応機構を解明するため、固体 CaO/2CaO·SiO₂ と FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系溶融スラグとの反応挙動を観察し、また 1673 K、 $P_{O_2} = 9.1 \times 10^{-11}$ atm で FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系における 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 固相-液相間の平衡を測定した。

CaO/2CaO·SiO₂ を、P₂O₅ を含む溶融スラグに浸漬するとその界面近傍において 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 固溶体が生成し、その生成速度は大きいと推定された。P₂O₅ を固相に濃化することにより、液相中 P₂O₅ の増加を抑えて、効率的かつ持続的に脱りん反応を進行させることが可能であることがわかった。観察結果より CaO/2CaO·SiO₂ と液相スラグ界面における反応機構を明らかにした。

FeO-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系で 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 飽和液相線を測定した。固相-液相平衡

で P_2O_5 は固相に多く分配し、その分配比は FeO 濃度が大きいほど大きい。

謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の 2009 年度技術研究助成によって行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

文献

- 1) W. J. Schlitt and G. W. Healy: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50** (1971), 954.
- 2) T. Hamano, M. Horibe and K. Ito: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 263.
- 3) J. Yang, M. Kuwabara, T. Asano, A. Chuma and J. Du: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1401.
- 4) H. Suito, Y. Hayashida and Y. Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1252.
- 5) R. Inoue and H. Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 174.
- 6) K. Ito, M. Yanagisawa and N. Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.
- 7) S. Hirose, K. Mori and T. Nagasaka: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 868.
- 8) W. Fix, H. Heymann and R. Heinke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 346.
- 9) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 7.
- 10) R. Saito, H. Matsuura, K. Nakase, X. Yang and F. Tsukihashi: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 258.
- 11) E. F. Osborn and A. Muan: *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*, the American Ceramic Society and the Edward Orton Jr., Columbus, Ohio, (1960), Plate 7.
- 12) Y. Takeda and A. Yazawa: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **96** (1980), 901.
- 13) S. Ban-ya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.
- 14) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 268.
- 15) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **49** (2009), 1298.
- 16) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **50** (2010), 702.
- 17) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Mater. Trans.*, **51** (2010), 1094.
- 18) X. GaO, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *CAMP-ISIJ*, **23** (2010), 951.
- 19) X. GaO, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *Proc. Fourth Baosteel Biennial Academic Conference*, (2010), B12.
- 20) H. Kimura, S. Endo, K. Yajima and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2040.