

NMR (核磁気共鳴) 法の鉄鋼プロセス・材料解析への応用

Industrial Application of NMR Techniques to Steel Making Process and Related Materials

齋藤公児
Koji Saito

新日本製鐵(株) 先端技術研究所
解析科学研究部 主幹研究員

はじめに

NMR (Nuclear Magnetic Resonance: 核磁気共鳴) 法はその名の通り、N (核)、M (磁気/磁場) R (共鳴) で説明できる。材料は非常に好都合に核スピン保有しており、それらは幸運なことにほとんどがNMR測定の対象(感度の善し悪しはあるが)となる。NMR法は簡単には、N (核) をM (磁場) 中に置くと、エネルギー分裂が生じ、その分裂の大きさに合わせて、R (共鳴: そのエネルギーに合わせてラジオ波で共鳴) を起こさせる方法である。得られる情報は、化学シフトと呼ばれる化学構造に依存した横軸で、隣にどのような化学構造があるかに強く依存して、その共鳴位置が異なる。よって、X線と比較して、化学構造の短距離情報に敏感であるため、高分子化学や有機材料科学の分野で広く利用されている。なお、この方法については、東北大の前川¹⁾によって、本誌にその原理や利点等が非常にわかりやすく解説されているので、是非ご一読いただき、その後本稿に目を通して頂くと有り難い。日本にNMR実験の装置は約3000台(ちなみに、NMR法と同じ原理で画像を取得でき、臨床に利用されているMRI装置も約3000台日本で稼働している)あり、鉄鋼業に関わる企業でもあまり知られていないが、各社1台程度は保有している。しかし10年くらい前までは、鉄鋼に関する実用材料解析にNMR法が非常に有効であったという報告例はあまり多くなく、それも対象は有機系材料であった²⁾。これは、この手法が鉄鋼業に関わる実用材料に対してあまり有効な情報を与えない(与えることができない)と考えられていた結果と思われる。

鉄鋼プロセス・その周辺材料の分野では、無機材料は重要な材料系であり、触媒やスラグ、セラミックス等は機能性材料の中核である。また資源として利用している石炭や鉄鉱石等にも似たような化学種が含まれている。このような材料系の構造解析には、従来はX線回折や電子顕微鏡等が利用され

てきたが、それらから得られる情報量には限りがあった。対して、最近固体NMR法の発展に伴い、実用無機系材料への固体NMR法の応用が盛んになってきた³⁻⁵⁾。NMR法の特徴は非破壊計測であることは勿論、X線回折が長周期構造を持つ材料系の解析に有効であるのに対して、周期構造がないアモルファス系材料や短周期構造材料の解析に有効である点である。よって、X線回折等と相補的に利用することで、材料解析の有用な一手法となっている。更に特筆すべき特徴は、NMR法が原理的に原子周辺のマイクロ領域のナノレベルの局所構造に関する情報を与える点である。例えば、アルミノ珪酸塩の場合、SiとAlがメインの原子である。NMR法にとっては、両方の核も測定対象となることから、Si周りとAl周りの化学構造情報を詳細に得ることが可能である。対して、X線回折の場合、SiとAl原子のX線散乱の断面積はほぼ等しいことから、SiとAlの化学構造情報をX線から直接得ることはできない。よって、SiやAlを多く含むアルミノ珪酸塩やゼオライト等の触媒の化学構造解析には、固体NMR法が非常に有効である。ここでは、まず鉄鋼プロセス及びその周辺の無機材料での固体NMR法の有効性⁶⁻¹²⁾を、NMR法の特徴である化学シフトから得られる化学構造の観点で述べたい。

更にNMR法から得られる特筆すべき情報は、核磁気緩和(relaxation)時間である。緩和は他の分光法でも観測される現象であるが、核磁気緩和は「その時間(緩和時間)が簡単に測定できるくらいに十分遅い」ことが特徴である。つまり、この緩和時間は μsec 程度以上に遅く且つ化学構造やその存在状態に敏感で、様々な物質や材料の特性と良く相関している場合が多い。その緩和時間をコントラストのベースに利用したNMRイメージング法¹³⁾は、今や脳ドック、血流計測を含めて医療での臨床分野では欠かすことの出来ない非破壊検査法となっている。最近高い磁場勾配の実現等のハード面の進歩によって、NMRイメージング法は実用材料への応用が

広がって来ている¹⁴⁾。本手法は、緩和時間が劣化等の材料内部構造の情報を反映し且つ加熱等による経時的な変化と敏感に関係していることから、それらを非破壊で観測できるため、今後の発展が強く期待されている。特に鉄鋼プロセスや周辺材料系は不均一な材料が多く、分布や化学変化等の情報が必要な場合が多い。そこで本稿では筆者らが行った様々な鉄鋼プロセス及びその周辺材料に関して、NMR法のもう一つの特徴である緩和時間を基本原理として利用されているNMRイメージング法の応用例^{16)・22)}も解説する。

2 固体NMR法による 実用プロセス・材料解析

固体NMR法の有効性をアルミノ珪酸塩を実例に説明したい。アルミノ珪酸塩は無機系材料で重要な材料系であり、鉄鋼でも石炭中の灰分¹¹⁾や鉄鉱石、不定形耐火物、層間化合物⁸⁾にも含まれているし、スラグもある意味では似た化学構造をしている。鉄鋼業で身近な材料は、鉄鉱石中に含まれ、造粒性に関与すると考えられているカオリン⁶⁾である。SiとAl等の骨格構造を保有するので、²⁹Siと²⁷AlがNMRの測定対象となり、その他含まれていれば、他の核種、例えば、²³Na等の測定も可能である。環境調和型触媒として有名なゼオライトの²⁹Si-MASの結果²³⁾でFig.1に説明する。ゼオライトはアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノ珪酸塩で、最小の基本構造単位はSiO₄の四面体で、一部にSiがAlに置換されている。この組み合わせで、2次構造が存在し、更にそれらの組み合わせで対称性の高い多面体構造が形成される。その結果、3次元的な多孔体構造ができ、それが分子篩い作用を示し、触媒としての重要な機能を担っている。またゼオライトの触媒機能を考えるときに、骨格のSi/Alの比は非常に重要で、それは先の3次元的な多孔体構造でAlの存在部分に電荷のアンバランスを補う目的で、他のカチオンが存在し、それがHと置き換わることで、固体酸触媒機能を示すからである。Si/Alの比を決定するのは他の方法では非

常に難しいが、Fig.1のようにSiにAlが置き換わることで高磁場シフトするので、容易にそれらの存在量を定量することができ、²⁹Si-MASは化学構造解析に非常に有効である。ところが、同様にゼオライト中のもう一方の重要な元素であるAlについてはどうであろうか？実はAl、O、Ca等の核種はNMRでは四極子核種と呼ばれ、固体NMR法の通常の方法では四極子相互作用を受けて線幅が広幅化し正確な化学シフトが得られず、化学構造情報が利用できない。そこでAl等の直接化学情報を得るためには、四極子相互作用を消去する特別な方法が必要となる。筆者らは1995年にFrydmanら²⁴⁾から発表されたMQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning) 法に着目し、その手法確立に取り組み⁹⁾、四極子核の固体NMR法の実用材料適用を進めている。この方法は、Fig.2に示すように、多量子遷移を用い、コヒーレンスをうまく選択し、条件の最適化をすることから、四極子相互作用を消去した信号のみを抽出する方法であり、核種に合わせて3量子と5量子の励起・選択の方法を使用する。以下に本手法の鉄鋼プロセスやその周辺材料への応用例を述べたい。

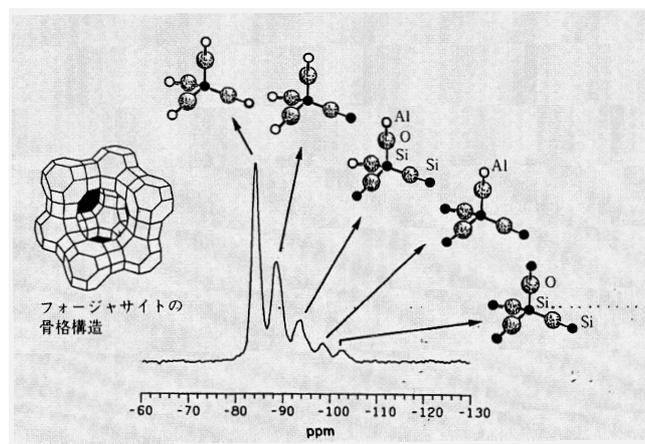


Fig.2 種々Al存在型ゼオライトの²⁹Si-MASスペクトル
6.7T装置、測定周波数53.67MHz、試料回転数4.0kHz、
積算回数4000回、パルス繰り返し時間7秒

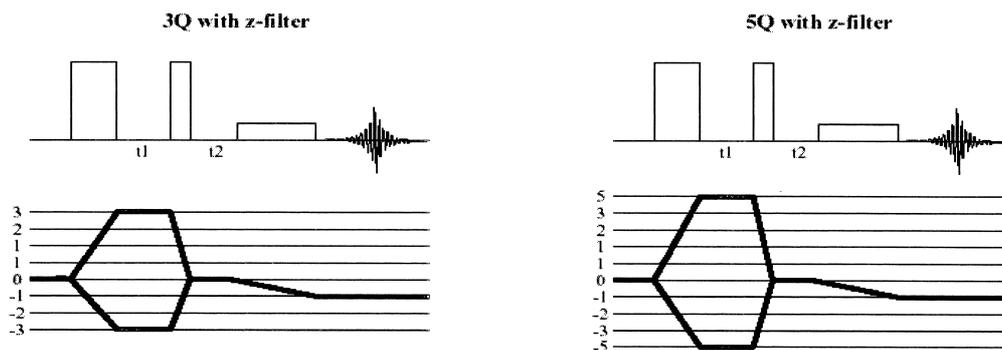


Fig.1 MQMAS測定のパルスシーケンス (左側が3量子遷移を利用する3QMAS、右側が5量子遷移を利用する5QMAS)

〈鉄鋼プロセス及びその周辺材料の解析例〉

Fig.3⁷⁾に製鋼プロセスで利用されている転炉材の不定形耐火物の解析例を示す。5量子遷移を利用した5QMASの結果を示す。従来、このような複雑な実用材料のAl核には固体NMR法は不適であったが、MQMAS法の適用で四極子相互作用を消去でき、高分解能を達成できた結果、化学構造情報の抽出を可能にしている。2次元チャートの上側に位置するスペクトルが通常の方法での結果で、メインに2本の吸収線(4配位と6配位由来)しか得られていない。対して、2次元展開した投影スペクトルである右側のスペクトルでは、5本の吸収が得られ、それがまさにMQMAS法による高分解能スペクトルで、この結果から5種類の化学構造が存在することを特定できた。Alの化学構造は水和・乾燥と密接に関係があり、このような不定形材料の化学構造解析結果は、乾燥を支配する材料の特定とプロセス・材料設計へと反映させることを可能とした例である。

最近、固体NMR法でも磁石の高磁場化が盛んである。無機系固体材料を念頭に置いた場合、以下の3点、①分解能向上、②感度向上、③実用測定対象の増加が高磁場化のメリットである。Fig.4¹²⁾にガラス系材料であるスラグの²⁷Al-3QMASの結果を、磁場の大きさが7Tと16.4Tの比較で、更に5QMASでの16.4Tでの結果を示す。従来方法ではこのようなガラス系材料解析はX線回折でもほとんど情報が得られず、単純な元素分析での組成のみの情報で物性と議論がなされてきた。NMRでも7Tでの3QMASではほとんど化学種の一種類のように観測できる。6配位が主成分ではあるが、なにも他の情報は得られない。また16.4Tでもいくつかの化学種の存在がわかるが、あまり大きな変化はない。しかし

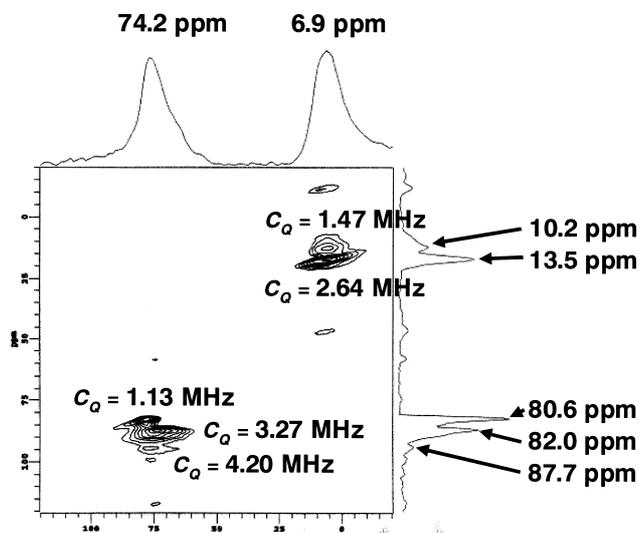


Fig.3 不定形耐火物の²⁷Al-5QMASスペクトル
7.0T装置、測定周波数78.30MHz、試料回転数17.0kHz、
積算回数48回、パルス繰り返し時間5秒

16.4Tの高磁場化で先述の②の効果でNMR感度が向上し、同時に①の効果の四極子相互作用が低下して分解能が向上しているの、見かけの感度は非常に高くなっている。その結果実用材料では手法としての感度が大幅に低下する5QMAS法が、Alの存在量がわずか数%程度の材料へも適用可能となり、最終的には11種類の化学種特定ができ、スラグの化学構造解析への新たな展開へとつながりつつある。このように、固体無機材料系では、高磁場固体NMRとMQMASの組み合わせが、非常に重要な知見を与えることを示しており、今後更にこの手法の適用例が増加すると思われる。

〈エネルギー・環境関係触媒の解析例〉

酸素は多くの化合物に含まれる重要な元素であるが、NMR法にとっては低感度で四極子相互作用の影響も強く、あまり相性の良くない核種である。しかし¹⁷Oでの10%程度同位体レベルができれば、四極子はMQMAS法で克服できる。自分たちで合成した環境触媒として有名なアモルファスAlPO₄の結果をFig.5に示す。先のAlの場合と同様なチャートの見方から、MQMAS法で酸素の化学構造サイトが2種類であることがはじめて特定できた。鉄鋼周辺の無機材料は酸化物が多いので、ラベル化できれば非常に多くの情報が得られるので、今後ラベル化技術は非常に重要な手法になると思われる。また固体無機系酸化物材料は酸素を基点として、様々な核種と結合しているパターンが多い。それらの結合状態や相手は主に化学シフト等を利用して解析されているが、

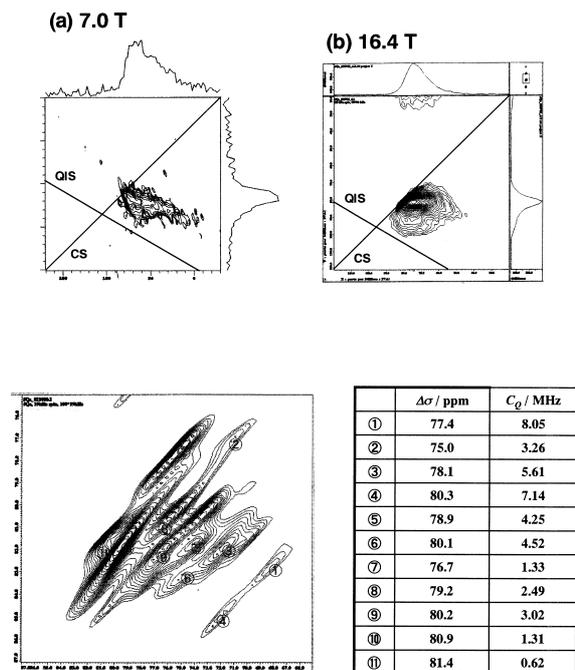


Fig.4 スラグの7.0T及び16.4Tでの3QMASスペクトルと16.4Tでの5QMASスペクトル
7.0T装置、測定周波数78.3MHz、試料回転数17.0kHz、
積算回数2400回、パルス繰り返し時間1秒

明確でない場合も多いのが実際である。結合連鎖構造を知ることができれば、飛躍的に当該分野でのNMR法の有効性を拡大できると思われるし、特に全く未解明なスラグの構造解析等、産業的にも非常に重要な知見を与える可能性が高い。結合連鎖情報を得るためのアプローチにはいくつか考えられるが、筆者らはCP (Cross Polarization) 法を利用する方法²⁵⁾で、先程の環境触媒であるアモルファス AlPO_4 の系へ

の適用を検討した。四極子核でのCP条件は通常の場合と多少異なり次のように示される²⁶⁾。

- Spin Lock Efficiency : $a = n_{IS} / n_Q n_r$ $a \ll 1$
 - CP Condition : $(I + 1/2)n_{II} = (S + 1/2)n_{IS} + nn_r$
- n_{II} : rf frequency of I spin
 n_{IS} : rf frequency of S spin
 I : I spin number
 S : S spin number
 n_Q : quadrupolar frequency
 n_r : spinning rate
 n : integer

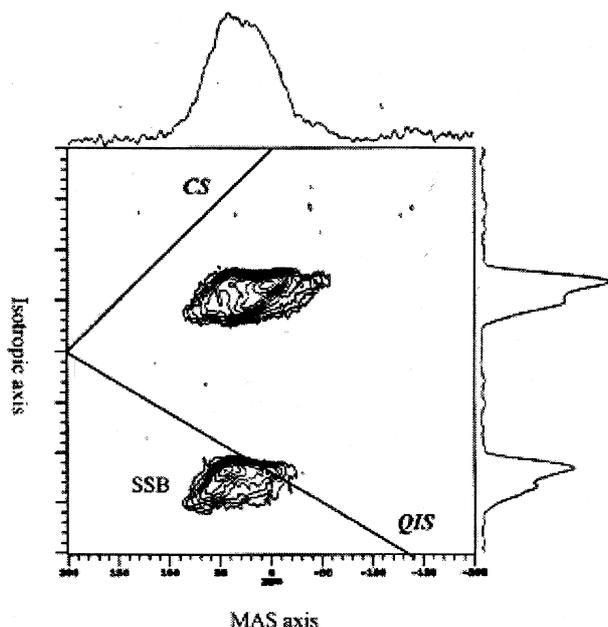


Fig.5 アモルファス系 AlPO_4 の ^{17}O -3QMASスペクトル
 11.7T装置、測定周波数67.80MHz、試料回転数12.5kHz、
 積算回数4800回、パルス繰り返し時間0.3秒

筆者らは条件を最適化することで、異種核間でCPを生じさせ、まず $^{31}\text{P} \rightarrow ^{17}\text{O}$ でのCP実験、次に逆の $^{17}\text{O} \rightarrow ^{31}\text{P}$ のCP実験を行った。その結果をFig.6¹⁰⁾に示す。両方の実験(相互実験 Mutual-CP)を行うことで、隣接核種の特特定が可能となり、従来得ることの難しかった無機系材料の化学構造決定と結合連鎖に関する情報を得ることができた。今後これらの結果に計算科学の手法を組み合わせれば、スラグ等の無機材料の3次元立体構造の解明へとつながるとと思われる。

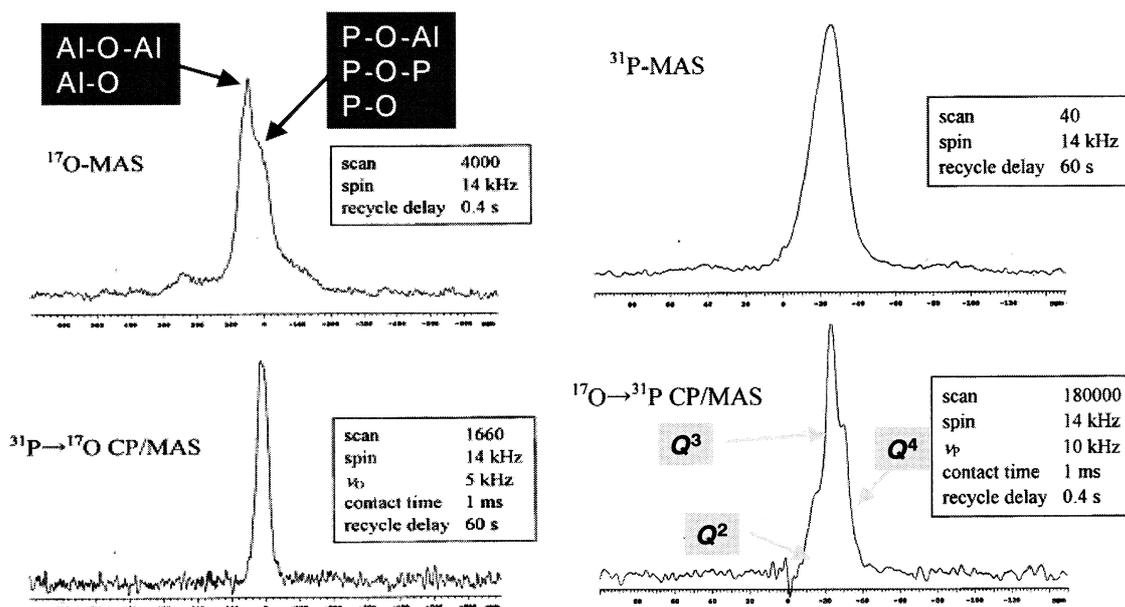


Fig.6 アモルファス系 AlPO_4 での $^{31}\text{P} \rightarrow ^{17}\text{O}$ CP/MAS and $^{17}\text{O} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP/MAS実験結果
 $^{31}\text{P} \rightarrow ^{17}\text{O}$ CP/MAS : 11.7T装置、測定周波数67.80MHz、試料回転数14.0kHz、積算回数1660回、パルス繰り返し時間60秒
 $^{17}\text{O} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP/MAS : 11.7T装置、測定周波数202.30MHz、試料回転数14.0kHz、積算回数1000000回、パルス繰り返し時間0.4秒

3 NMRイメージング法による 実用プロセス・材料解析

NMRイメージングの原理をFig.7に示す。基本的にNMRで使用される静磁場中に試料を置いた場合、試料が感じる磁場強度は同じなので、Fig.7中での■と●の区別はできない。しかし、外部から傾斜磁場を与えてやると、■と●の感じる磁場強度がわずかに異なるので、それを位置情報に転換することで、画像化が可能となる。画像化には、信号強度以外にもNMRの持つ緩和時間をコントラストパラメータとして利用し、濃淡をつけることができる。本手法の特徴は次の通りで、①非破壊3次元内部計測手法、②様々なコントラストが利用できる、③変化や流れの測定が可能である。必要な装置は基本となる磁石や分光計という通常のNMRに必須な装置以外には、Fig.8に示すように磁場勾配を発生する電源と磁場勾配コイル、検出するためのプローブで、特にプローブは対象材料に応じて、様々な形態が存在している。測定後はフーリエ変換等で、画像化をする。基本的にNMRの原理から、検出感度は高いとは言えず、また空間分解能も $1\ \mu\text{m}$ 以下にならない。検出感度の関係上、測定対象核はHが圧倒

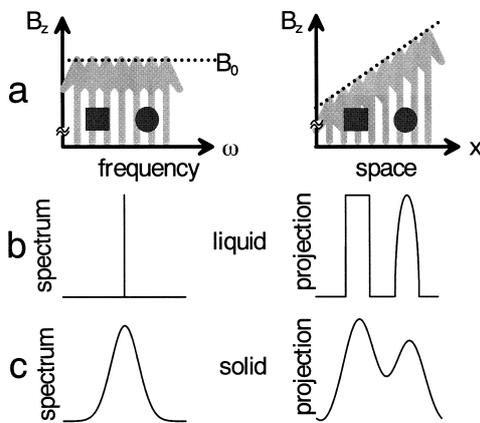


Fig.7 NMRイメージング法の原理

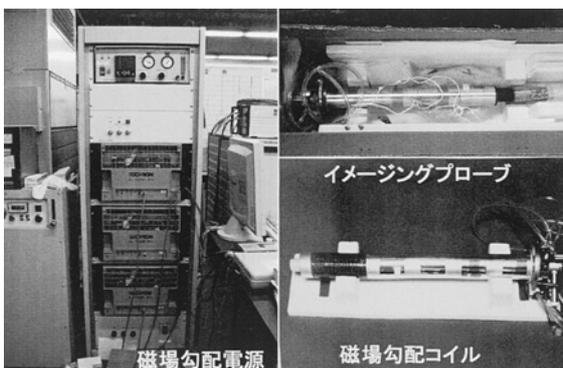


Fig.8 NMRイメージング法に必須となる磁場勾配電源および磁場勾配コイルと検出プローブ

的に多く、FやNa、Al、Pに関していくつかの報告¹⁴⁾がある。ただ、コントラストパラメータが多様なので、条件の最適化ができれば、非破壊性を活かして材料内部の変化や流れ場計測等に利用される。実用材料への応用は歴史もせいぜい10年程度であり、ゴムや高分子材料の非破壊内部解析から、材料中の流体流れ解析等、様々な分野への適用が拡大している。特に鉄鋼製造に関わるプロセスや材料には、不均一材料が多く存在し、その非破壊計測法を利用した解析の果たす役割は大きい。本手法での加熱時の変化過程の解析や連続定点点観測・解析等によって、鉄鋼製造プロセスにおいて利用されている材料の新しい知見を得ることができ、プロセス制御へと展開している。

＜多孔質材料の空隙の解析例＞

鉄鋼業には多くの多孔材料が利用されている。その代表的なものは、耐火物レンガであり、コークスである。耐火物の物性を支配している空隙の観測は主に水銀ポロシメータが利用されているが、空隙部分に観測するための媒体（気体でも液体でも可能）を入れて、それを測定すると、空隙の分布を3次元的にも捉えることが可能である。従来水銀ポロシメータでは測定しにくい $100\ \mu\text{m}$ 以上の空隙が多数存在していることがわかった¹⁵⁾。コークスも同様で、高炉炉内反応模擬条件下で、コークスが反応して気孔が3次元的にどのように成長したかを追跡するために、基本となるコークスにガスを媒体にして、気孔に入れて、そのガスの存在を本手法で測定した。熱処理を実施する毎に同様の測定を定点で行い、得られた結果を気孔の3次元画像に再構築した例¹⁸⁾をFig.9に示す。コークスが化学反応を受けて、気孔が増大している様子が明らかで、その気孔成長過程がコークスの部位や気孔径によって、異なることが明らかとなった。このような多孔質材料の空隙や気孔の非破壊観測と分布情報取得には、本手法

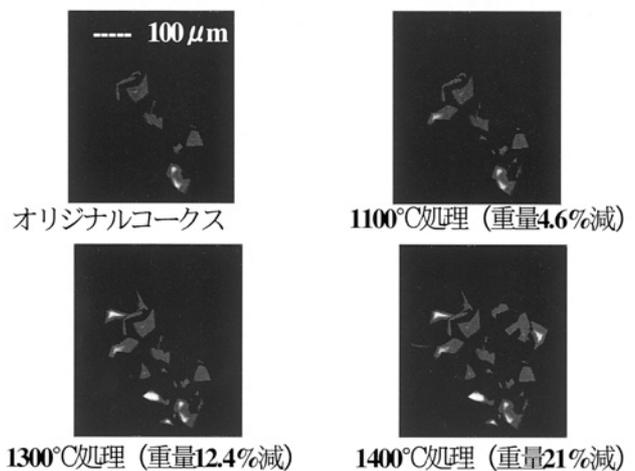


Fig.9 コークスの3次元気孔の成長（9.4Tの装置 気孔径は約200ミクロン、3次元気孔データからレンダリングして作成）

は非常に有効な手法で、その他岩石や触媒等への応用が期待される。

〈材料の加熱過程での変化解析例〉

石炭は非常に不均一な材料であるが、鉄鋼業においては非常に重要で、多量に使用する資源である。石炭は加熱過程で軟化溶解することは知られていたが、そのメカニズム等不明な点が多く、また従来の軟化溶解性を評価するギーセラープラストメータ法では、粘結性を評価できない炭種等があり、問題点が多かった。そこで、そのメカニズム等を明らかにする目的で、高温加熱下でin-situ観測できるシステムを構築した²⁰⁾。高温in-situ条件で石炭が軟化溶解する過程を観測した例をFig.10に示す。石炭中のmobile成分が、加熱によって増加し、粒内全体を徐々に被っているのがわかる。この結果から次世代コークスでの急速加熱の改質効果解明^{19,22)}や得られた情報を利用して、石炭の軟化溶解性を定量評価する手法を確立し、粘結炭から非微粘結炭まで広く利用できる石炭の性状を示すマップ²¹⁾を構築した。また、先に固体NMR法で説明した不定形耐火物での乾燥も、同じ加熱過程での材料変化を捉えることができ、材料中の自由水と結合水の位置毎での挙動やそれから得られる拡散係数の差等から、乾燥におけるメカニズムを解析することができた⁷⁾。鉄鋼プロセスには、加熱によってその化学構造や状態を変えるものが多数存在するので、この手法は色々な応用先があると考えられる。

〈屋外での劣化状況の診断例〉

最近実際に現場で使用されている材料をその場で診断したいというニーズが出てきている。つまり、従来実験室を中心とした分析研究者もフィールドワークをする必要があり、屋外で活用できる分析・診断法の確立が急務となりつつある。従来NMR法は実験室レベルでは高分子皮膜の劣化解析に有効であったが、屋外での使用は不可能であった。NMR-

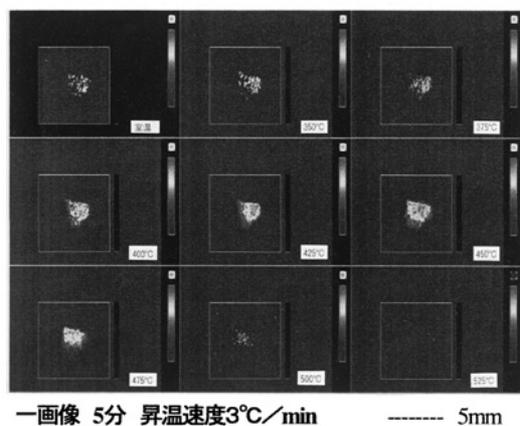


Fig.10 石炭の軟化溶解過程 (9.4Tの装置 1画像約5分間の測定時間 試料サイズは約3mm)

MOUSE法¹⁷⁾はイメージングの原理を導入した簡易型装置で、その磁石の大きさがコンパクトであるため、屋外でNMR情報の抽出の可能性があり、非常に注目されている新しい測定手法である。そこでNMR-MOUSE法 (Fig.11参照)の測定条件を確立し、屋外で高分子皮膜の劣化診断を可能にしたと同時に、いくつかの工夫によって鉄板上の高分子皮膜でも測定・解析を可能にした。実用材料として使用されている500 μ m厚のPVC膜を材料として、UV照射での劣化促進試験前後での試料の緩和時間測定を行った。結果として、劣化前後で T_2 が(横緩和時間)明らかに異なっていることがわかった¹⁶⁾。この結果は、従来の固体NMR装置で、鉄板から皮膜部分をはがして行った測定結果と一致した。更に、従来のNMR装置では絶対に測定できない実際に屋外で使用されている鉄板上にコートされたPVC膜についてもFig.10に示すように本手法で直接測定し、同様の結果を得ることができた。また劣化処理試験の時間が長くなるにつれて横緩和時間は減少した。よって、本手法は屋外で使用されている鉄板上にコートされた高分子皮膜の劣化判定等に活用できるとともに、最近問題となっている屋外でのコンクリート内部劣化診断にも応用可能と思われる。

4 まとめ

最近の固体NMR法及びNMRイメージング手法に関して、筆者らが行った鉄鋼関係の実用プロセス及びその周辺材料への応用例を中心に解説した。NMR法自身は毎年のように新しい手法が開発され発表されており、いわば発展途上の手法である。例えば、筆者が学生の時には、四極子核は多くの材料に含まれているが、その固体NMR法を測定することは不可能として諦めていた核種であった。それを克服する手段が登場するNMR法が、まだまだ発展の余地のある手法である

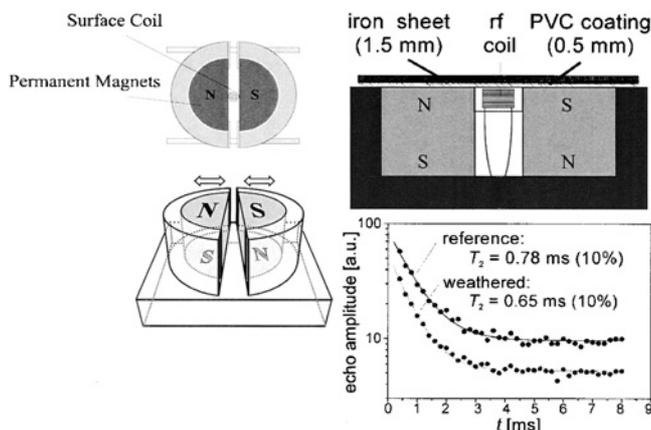


Fig.11 NMR-MOUSE法の磁石部と測定結果 (共鳴周波数 21.4MHz、1試料約10分間の測定時間)

証明であろう。また臨床分野では汎用であるNMRイメージング法も、その材料への応用はまだ始まったばかりと言っても過言でない。しかしNMRイメージング法は、従来の他の手法にない、化学構造やその状態に敏感であり、様々な物質や材料の特性と良く相関している緩和時間をコントラストのベースに利用している。同時に非破壊で材料内部構造の情報が得られ且つ経時的な変化を観測できるため、今後の材料への応用発展が強く期待されている。更にNMR実験に必須な磁石を支える線材材料開発も進んでおり、それによって最近920 MHzの世界最高の磁場を保有するNMRが開発された²⁷⁾。鉄鋼に関わる固体材料やイメージングにおいても、先に述べた高磁場化のメリットを享受できるので、今後は明らかに従来無理と思われていた材料系 (Ti, S, Ca, Cl, Mg 等) でのNMR解析が可能と期待される。

プロセスや材料の分析や解析に携わる研究者として、①従来観測できなかった情報が得られる、②情報を得る時間が大幅に短縮できる、③研究の対象外と思っていた分野が対象領域に入るという3点が、研究の動機づけになる。NMRは高価な装置であり且つ発展途上の手法のため、条件の最適化等も困難な場合もあり、更に得られた結果の解釈等も難しい場合が多い。よって、単に測定チャートを得るだけの装置ならば、企業で保有し、研究する意義は低い。逆に言えば、研究者のやるべきことは、装置を利用し・手法開発をして、如何にプロセス・材料設計者にフィードバックできる指針、利用できる提案を提示するか? であり、それが努力すれば実現できる所にNMR法の面白さがある。材料の開発には、必ずそれを観測・解析する手法が必須であり、NMR法の特徴を活かした応用が益々進み、材料のマクロ (NMRイメージング)・ミクロ (NMRイメージングと固体NMR)・ナノ (固体NMR) 的な性質との相関解明ができれば、更に新たなプロセス・材料創出へと繋がると期待される。筆者らは今後もこの発展するNMR法を実業に役立てて行きたいと考えている。

参考文献

- 1) 前川英巳：ふえらむ, 7 (2002), 9.
- 2) 豆塚廣章：Tetsu-to-Hagane, 77 (1991), 2179.
- 3) 齋藤肇, 森島績編：高分解能NMR 基礎と新しい展開, 東京化学同人, (1987)
- 4) 林繁信, 中田真一編：チャートでみる材料の固体NMR, 講談社サイエンティフィック, (1993)
- 5) J.F.Stebbins：Mineral Physics and Crystallography, American Geophysical Union, (1995)
- 6) K.Saito, K.Kanehashi and I.Komaki：Annu. Report. on NMR Spectroscopy, 44 (2001), 23.
- 7) K.Saito, K.Kanehashi, Y.Saito and J.Godward：App.Magn.Reson., 22 (2002), 257.
- 8) T.Ohkubo, K.Kanehashi, K.Saito and Y.Ikeda：Cray & Cray Mineral, 51 (2003) 5, 513.
- 9) K.Kanehashi and K.Saito：J.Mol.Struct.602-603 (2002), 105.
- 10) K.Kanehashi and K.Saito：Chem.Lett., 7 (2002), 668.
- 11) K.Kanehashi and K.Saito：Tetsu-to-Hagane, 87 (2002), 103.
- 12) K.Kanehashi, T.Matsumiya and K.Saito：Tetsu-to-Hagane, (2003), in press
- 13) P.C.Lauterbur：Nature, 242 (1973), 190.
- 14) B.Blumich, P.Blumler and K.Saito：in Solid State NMR of Polymers, ed. by I.Ando and T.Asakura, Elsevier, (1998), 123.
- 15) 齋藤公児：耐火物の組織評価と使用特性評価への試み, 日本鉄鋼協会 耐火物の組織評価研究会編, (1999), 86.
- 16) K.Saito, G.Zimmer, P.Blumler and B.Blumich：Adv.Mater., 9 (1997), 987.
- 17) B.Blumich, P.Blumler, G.Eidmann, A.Guthausen, K.Saito and G.Zimmer：Magn.Reson.Imaging, 16 (1998), 479.
- 18) K.Saito, K.Kunitomo, K.Fukuda and K.Kato：Tetsu-to-Hagane, 88 (2002), 145.
- 19) K.Saito, I.Komaki and K.Katoh：Tetsu-to-Hagane, 86 (2000), 111.
- 20) K.Saito, I.Komaki, K.Hasegawa and H.Tsuno：Fuel, 79 (2000), 405.
- 21) K.Saito, I.Komaki and K.Katoh：Energy & Fuel, 16 (2002), 575.
- 22) K.Saito, M.Hatakeyama, I. Komaki and K.Katoh：J.Mol.Struct., 602-603 (2002), 89.
- 23) 中田真一, 浅岡佐知夫, 瀬川幸一：日化, (1989), 795.
- 24) L.Frydman and J.S.Hawood：J.Am.Chem.Soc, 117 (1995), 5367.
- 25) S.P.Brown and S.Wimperis：J.Magn.Reson, 128 (1997), 42.
- 26) M.Pruski, A.Baillym D.P.Lang, J-P. Amoureux and C.Fernandez：Chem.Phys.Lett., 307 (1999), 35.
- 27) K.Hashi, S.Shimizu, A.Goto, T.Kiyoshi, S.Matsumoto, H.Wada, and S.Hayashi：J.Magn.Reson., 156 (2002), 318.

(2003年7月3日受付)