

MgOのAl熱還元反応のメカニズム

楊 健*・桑原 守*・劉 中柱*・浅野 貴史*・佐野 正道*²

Mechanism of Aluminothermic Reduction of MgO

Jian YANG, Mamoru KUWABARA, Zhongzhu LIU, Takashi ASANO and Masamichi SANO

Synopsis : Desulfurization and deoxidation of molten iron with magnesium vapor produced *in-situ* by aluminothermic reduction of magnesium oxide has been developed. In the present study, the mechanism of aluminothermic reduction of magnesium oxide by use of pellets composed of magnesium oxide and aluminum powders was discussed. SEM observation of the pellet at different reduction stages for various temperatures showed that fracture and disappearance of the alumina film on the aluminum particles were stimulated above 1473K, and thus the reduction of magnesium oxide was greatly accelerated.

From *in-situ* observation of the aluminothermic reduction of magnesium oxide using a high temperature optical microscope (HTOM), it is found that the reduction proceeded after the penetration of molten aluminum into the magnesium oxide phase. The penetration began at 1273K, and it was accelerated above 1373K. The reduction took place violently at 1473K. SEM observation and EDS analysis of the cooled sample revealed that the penetration took place only through cracks of the alumina film.

In-situ observation of the melting process of aluminum particles together with SEM observation of the cooled sample showed that the thermal stress could break up the alumina film and the outflow of molten aluminum did take place at the elevated temperature.

Key words : MgO; aluminothermic reduction; penetration of molten aluminum; alumina film; aluminum particles; Mg vapor; high temperature optical microscope; *in-situ* observation.

1. 緒言

著者らはMgOのAl熱還元反応によりその場製造したMg蒸気を利用した溶鉄の脱硫¹⁻⁴⁾、脱酸^{5,6)}の新しいプロセスを提案した。ペレットはMgOとAlパウダーを混合した後、冷間等方圧プレス(CIP)を用いて150MPa、1時間で成形した。ペレットを装入した耐火物管を溶鉄中に浸漬し、生成したMg蒸気をキャリアガスとともに直接溶鉄中に吹き込み、溶鉄の脱硫、脱酸実験を行った。また、MgOのAl非等温熱還元実験は熱天秤を用いて行い⁷⁾、MgOのAl熱還元反応は2段階で起こることを示した。すなわち、MgOはまず迅速に還元され、スピネルとMg蒸気を生成する。その後、スピネルはさらにAlにより還元され、Al₂O₃とMg蒸気を生成する。

近年、金属酸化物のAl熱還元が注目されている。MnO₂とFe₂O₃^{8,9)}、Cr₂O₃⁹⁻¹¹⁾、Nb₂O₅¹²⁾のAl熱還元反応速度が非等温実験方法で調べられ、還元生成物の組成がX線回折により同定された。また、TiO₂¹³⁾とZrO₂¹⁴⁾のAl熱還元反応が等温実験方法により、Alの溶融Ti中への溶解の検討、およびZrOの生成自由エネルギー変化の測定が行われた。しかし、Al熱還元におけるAl粒子の微視的な形態変化はまだ

明らかではなく、還元メカニズムについてさらに検討する必要がある。

一方、共焦点レーザー顕微鏡(CSLM)および高温光学顕微鏡(HTOM)を用いた微視的なその場観察方法を利用し、溶鋼表面¹⁵⁻¹⁷⁾、メタル-固体界面¹⁸⁾、メタル-スラグ界面^{17,19)}、および溶鋼の凝固過程²⁰⁾における介在物の挙動に関する研究が行われている。この観察方法を用いて、MnSのFe-Ni合金中への溶解度²¹⁾、 δ -ferrite/ γ -austenite界面の境界自由エネルギー²²⁾の測定、鉄の $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態のメカニズムの解明²³⁾が行われている。しかし、現在まで、CSLMとHTOMを利用した還元反応に関する研究はまだほとんど行われていない。

本報ではMgOのAl熱還元反応のメカニズムの解明を目的とする。各温度で等温還元実験を行い、温度が還元反応速度に与える影響を調査する。HTOMを用いて、還元過程をその場観察する。実験後の試料については走査電子顕微鏡(SEM)を使ってAl粒子の形態変化を観察し、エネルギー分散型X線分光器(EDS)を利用して試料表面における微視的な組成変化を測定する。

原著論文：ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 2, pp. 202-209

平成17年8月29日受付 平成17年11月28日受理 (Received on Aug. 29, 2005; Accepted on Nov. 28, 2005; originally published in ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 2, pp. 202-209)

* 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-8603)

* 2 名古屋大学大学院工学研究科 (現：名誉教授) (Graduate School of Engineering, Nagoya University)

2. MgOのAl熱還元反応

MgOのAl熱還元反応は2段階で起こる⁷⁾。第1段階では、次式によりMg蒸気とスピネルを生成する。



$$\Delta G_1^\circ = 465.6 - 0.287T \text{ (kJ/mol)}^{24)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

第2段階では、Alによるスピネルの還元反応が進行する。



$$\Delta G_3^\circ = 607.7 - 0.279T \text{ (kJ/mol)}^{24)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、MgOの還元率(η_R)を次式で定義する。

$$\eta_R = (\Delta W / W_0) \times 100 (\%) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 W_0 はペレット中の初期のMg重量、 ΔW は還元によるMgの重量減少である。AlはMgOより高価であるため、Alの利用効率を高める必要がある。本研究では、ペレットはMgOとAl粉末をモル比2:1で作成し、MgO粉末を過剰に添加した。したがって、反応(1)より、この場合のMgOの最大還元率は75%である。

3. MgOのAl等温熱還元反応実験

3.1 実験装置と方法

Fig. 1に実験装置の概略を示す。高周波炉(15kW, 100kHz)を用い、内径40mm、長さ100mmのグラファイト坩堝を加熱し、坩堝内に高温域を保持した。Arガス(流量 $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$)を流してグラファイト坩堝内は不活性雰囲気とした。内径11mm、外径15mm、長さ60mmのグラファイトチューブの下部に直径1.0mmの孔を5個開け、生成したMg蒸気とArキャリアガスの流出孔とした。チューブおよび坩堝内の温度は $W \cdot 5\% \text{ Re} - W \cdot 26\% \text{ Re}$ 熱電対を用いて測定した。

チューブに装入したペレットはMgO粉(平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ 、純度99.99%以上)とAl粉(粒径 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 、純度99.5%)をモル比4:2で混合した後、冷間等方圧プレス(CIP)を用いて150MPa、1時間で約直径3mm、長さ5mmに成形した。

グラファイト坩堝中が所定の温度に安定した後、ペレットを装入したグラファイトチューブを坩堝中の高温域に迅速に挿入して、還元実験を開始した。所定の時間後、チューブを反応炉上部の低温部にすばやく引き上げ、還元実験を終了した。チューブ内の温度は迅速に昇降するので、等温還元の実験条件がほぼ満足される。このことについて、他の論文²⁵⁾に詳しく説明する。

実験前のペレット質量は $0.5 \pm 0.01 \text{ g}$ 、還元反応によるペ

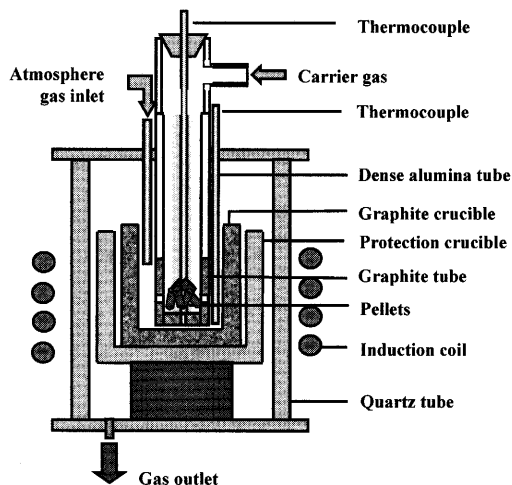


Fig. 1. Experimental apparatus.

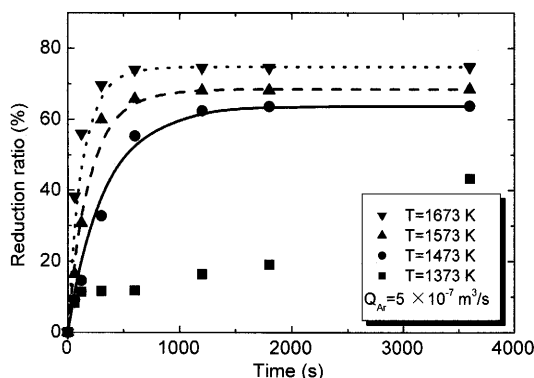


Fig. 2. Effect of temperature on reduction rate of magnesium oxide.

レットの質量変化は精度0.1mgの電子天秤で測定した。

3.2 実験結果と考察

Mgの沸点が 1363 K ²⁶⁾であるため、実験温度は1373, 1473, 1573, 1673Kとした。全ての実験温度がMgの沸点より高いため、生成したMg蒸気は容易に反応サイトから離脱できる。Fig. 2に、各温度におけるMgOの還元率の経時変化を示す。温度1673Kにおいて、MgOの還元率は最初迅速に上昇し、わずか600sで74.0%になり、実験終了時の還元率は74.6%で、最大還元率75%に非常に近く、還元反応はほぼ完了していることが分かる。実験温度が1573K, 1473Kに低下すると、還元速度は下がり、還元率は600sで各々65.8, 55.3%、実験終了時に69.1, 63.8%になった。

温度が1373Kに低下すると、還元反応の挙動は上述の高い温度における挙動と異なる。還元率は最初の120sで速く増加し、その後増加速度が減少し、1800s以後に再び還元反応が加速した。すなわち、還元反応速度は温度変化によってArrheniusの式で示したように連続的に変化しなかった。

Al熱還元反応のメカニズムを解明するため、各温度の還元段階ごとにMgO-AlペレットのSEM観察を行い、そ

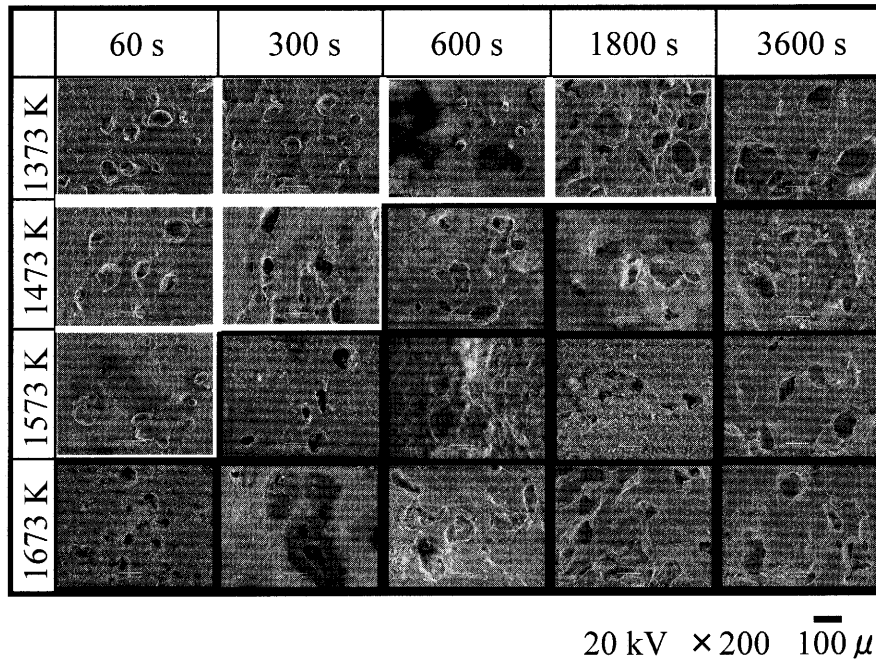
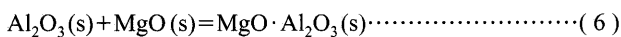


Fig. 3. SEM observation of pellets at different temperatures and reduction stages.

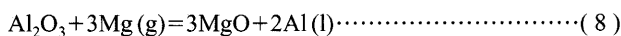
の写真をFig. 3に示す。写真において大きな粒子がAl、微細な粒子がMgOである。各温度の各還元段階において、Al粒子表面を覆っていたAl₂O₃皮膜が破壊されていることが分かる。白い線で囲まれた写真は低い温度の初期還元段階を示し、Al粒子表面を覆っていたAl₂O₃皮膜はまだ残留し、その形状を保っている。これに対して、黒い線で囲まれた写真にはより高い温度の後期還元段階を示し、Al₂O₃皮膜が破碎するか、消失している。

MgOのAl熱還元反応過程において、Al粒子表面におけるAl₂O₃皮膜はMgOあるいは生成したMg蒸気と反応する。Al₂O₃皮膜とMgOとの反応は次式で与えられる。



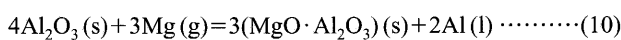
$$\Delta G_6^\circ = -20.790 - 0.0157T \text{ (kJ/mol)}^{27} \dots\dots\dots (7)$$

Al₂O₃皮膜と生成したMg蒸気との反応は次のように表される。



$$\Delta G_8^\circ = -508.740 + 0.29096T \text{ (kJ/mol)}^{28} \dots\dots\dots (9)$$

スピネルの生成も次式のように可能である。



$$\Delta G_{10}^\circ = -571.11 + 0.24386T \text{ (kJ/mol)}^{27,28} \dots\dots\dots (11)$$

すなわち、Al₂O₃皮膜はMgOあるいは生成したMg蒸気と反応して、破壊あるいは消失する。また、熱応力および相変化における密度変化で生じる応力によるAl₂O₃皮膜の破

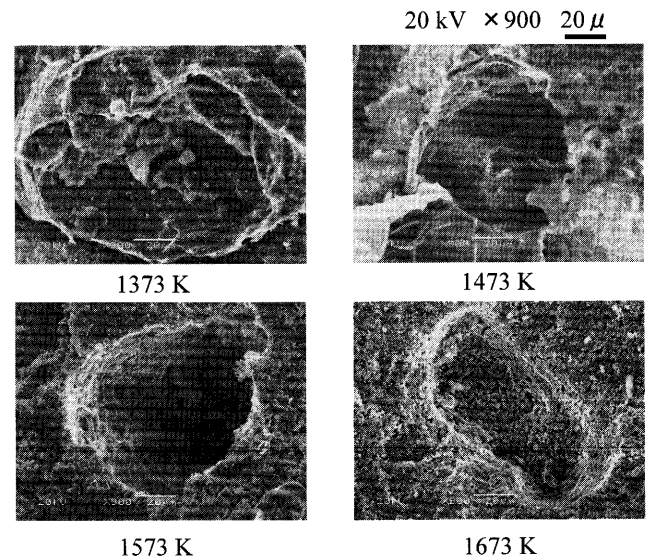


Fig. 4. SEM observation of pellets reduced for 300 s at various temperatures.

壊も起こるが、この点については後述する。

Fig. 4に、温度1373, 1473, 1573, 1673Kにおいて、300 s間還元反応を行った後のAl粒子の形態を示す。1373Kでは、Al粒子表面におけるAl₂O₃皮膜がそのままの形状を保っているため、熔融Alの流出が阻害され、熔融AlはAl₂O₃皮膜が破壊したところのみから流出してMgO層に浸透した。その結果、熔融AlとMgO粒子間の接触面積があまり増加せず、Al熱還元反応速度が遅い原因になると考えられる。温度が1473Kの場合、一部のAl₂O₃皮膜は消失したものの、多くのAl₂O₃皮膜はまだAlとMgO粒子の間に残留した。温度が1573Kになると、ほとんどのAl₂O₃皮膜が破碎され、MgOあるいはMg蒸気と反応して消失した。

温度 1673K では、 Al_2O_3 皮膜が完全に消失し、Al 粒子背面の微細な粒子がはっきり露出している。この場合、熔融 Al は MgO 層の各方向に浸透するため、MgO の Al 熱還元反応は非常に促進されると考えられる。図より、 Al_2O_3 皮膜が消失して熔融 Al が流出し、Al 粒子の箇所は空洞になることが分かる。

Fig. 3 より、温度が高いほど、Al 粒子表面を覆っていた Al_2O_3 皮膜の消失時間が短縮されることが分かる。温度 1373, 1473, 1573, 1673K において、その消失時間はそれぞれ 3600, 600, 300, 60s である。温度 1373K において、1800s まで還元速度がかなり遅かったのは、Al 粒子表面の Al_2O_3 皮膜が残留し、熔融 Al は Al_2O_3 皮膜が破裂したところのみから流出し、反応面積が増加しなかったことによる。1800s 以後に還元反応が促進されたのは、 Al_2O_3 皮膜が MgO あるいは生成した Mg 蒸気と反応して消失することによると考えられる。

4. 高温光学顕微鏡によるその場観察

4.1 実験装置と方法

Fig. 5 に高温光学顕微鏡の概略を示す。本装置は、実体顕微鏡、CCD カメラ、顕微鏡用真空加熱装置ホットステージ、モニター用温度表示装置、カラー TV モニターから構成されている。坩堝ホルダーは白金・サファイア製、B 型熱電対を備え、セルは白金抵抗線により加熱された。質量 0.01145g の MgO-Al ペレットを内径 5.8mm、高さ 4.0mm のグラファイト坩堝に入れ、MgO の Al 熱還元反応をその場観察した。

加熱前に、加熱チェンバーは拡散ポンプを用いて真空に引いた。その後、加熱した Mg チップ層、および水蒸気を除去できるガス洗浄系を通過した高純度 Ar ガスを使用して、チェンバー内は不活性雰囲気中に置換した。実験中には、この Ar ガスを保護ガスとして使用し、その流量は $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ であった。チェンバー上部の石英製の窓を通して試料の観察を行い、熱電対により測定した試料温度は光高温計により校正した。HTOM の観察後の試料は SEM によりさらに観察し、試料表面の微視的成分は EDS により分析した。

4.2 MgO の Al 熱還元反応のその場観察

温度の上昇パターンを Fig. 6 に示す。ペレットはまず昇温速度 10K/min で 733K まで予備加熱し、その温度において 20min 間保持し、その後 20K/min で 1473K まで昇温した。昇温の間に、温度 873, 1073, 1273K においてそれぞれ 10min 間保持し、1473K においては 5min 間保持した。

Fig. 7 には実験前後のペレット全体の光学顕微鏡写真を示す。実験前に、ペレットの直径は 3.0mm、高さは 0.7mm、質量は 0.01145g であった。写真中の白色の部分は微細な MgO、灰色の部分は Al である。実験前後のペ

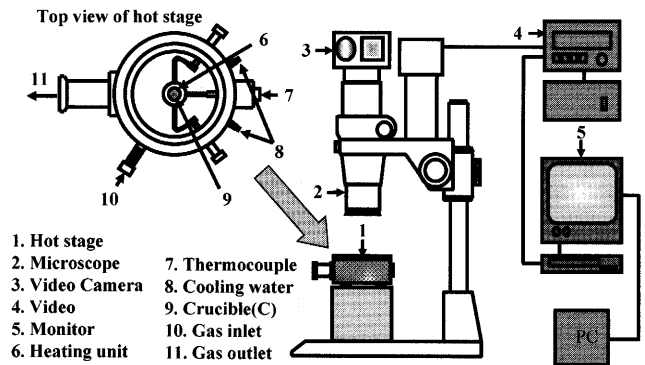


Fig. 5. Schematic diagram of high temperature optical microscope.

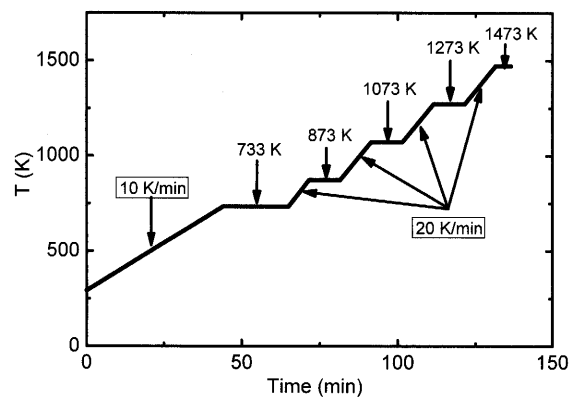


Fig. 6. Change in experimental temperature with time by use of high temperature optical microscope.

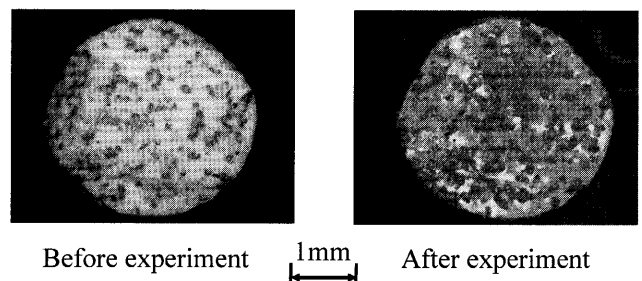


Fig. 7. Optical micrographs of pellet before and after experiment.

レットのサイズはほとんど変化しなかった。Al と反応した結果、白色の MgO の領域が一部灰色になった。実験後、ペレットの質量は 0.0092g に減少し、MgO の還元率は 44.3% であった。

Fig. 8 に、MgO の Al 熱還元反応をその場観察した結果を示す。フレームサイズは横 0.97mm、縦 0.73mm である。温度 733K 以下では、ペレットの形態変化が認められなかった。Al 粒子の溶解は 950K から観察された。この温度は Al の融点 933K より若干高い。写真では Al 粒子が溶解した部分は黒くなり、この黒い熔融 Al の領域は 1273K における保持段階ではゆっくりと広がった。1373K 以上では、この黒い領域が迅速に拡大し、熔融 Al が MgO 層内に浸透することが分かった。より高い 1473K で保持すると、黒い

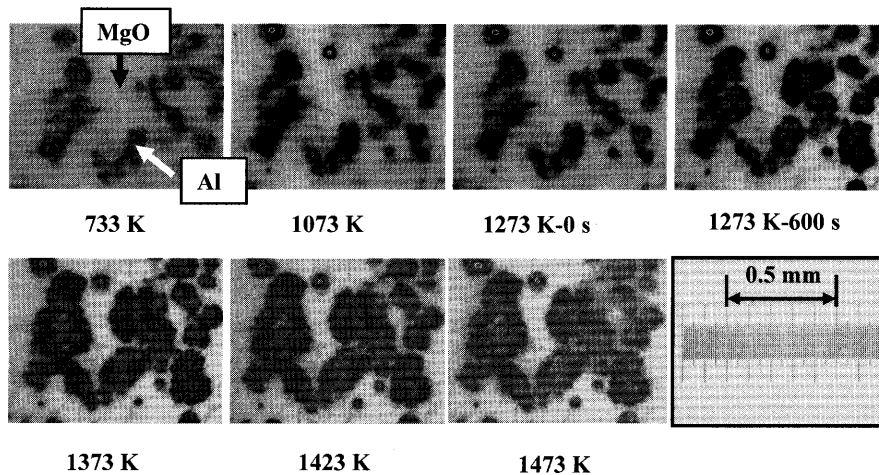


Fig. 8. Change in pellet morphology with temperature (MgO : Al=2 : 1, $\bar{d}_{\text{MgO}}=0.4 \mu\text{m}$, $\bar{d}_{\text{Al}}=110 \mu\text{m}$).

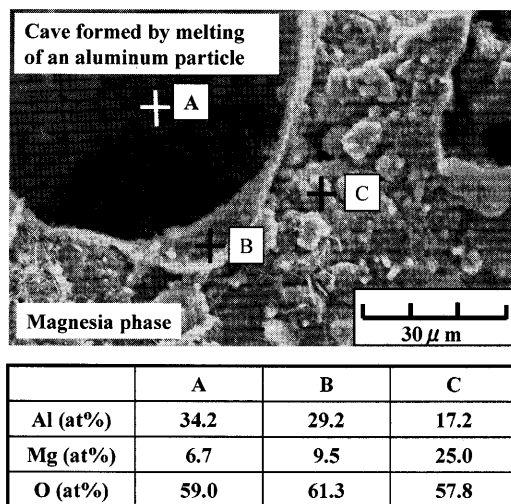


Fig. 9. SEM observation and EDX analysis of pellet after experiment.

領域はさらに速く広がり、また、大量の黒煙が急激に発生するため、明瞭な観察ができなくなった。この温度では5 min間保持した後、高温顕微鏡による観察は中止した。この黒煙は生成したMg蒸気であり、1473Kにおける大量の黒煙の生成は還元反応が迅速に進行することを意味する。これは、Fig. 2に示した還元反応速度に一致している。また、黒い領域の面積の増加とともに還元反応が進行するのは溶融AlがMgO層内に浸透した後MgOのAl熱還元反応が進行することを示す。

その場観察後のペレットについて、SEM観察とEDS分析を行った。Fig. 9~11にその結果を示す。Fig. 9の空隙の所は実験前にAl粒子が存在していたところであり、微細な粒子の領域はMgO層である。MgO層内のB, C箇所においてかなり高いAl濃度を検出された。これによって、Al粒子表面を覆っていたAl₂O₃皮膜が消失するとともに、溶融AlがMgO層内の各方向へ浸透することを確認した。浸透したAlはMgOと反応してMgO·Al₂O₃あるいはAl₂O₃

を生成した。

Fig.10には、Al粒子表面においてAl₂O₃皮膜が残留している場合を示す。MgO層内のC, D, E箇所において、かなり高いAl濃度が検出されるのは溶融Alが流出したことによると考えられる。また、MgO層内のH箇所においてAl濃度が非常に低いのは、溶融Alの流出がこの位置まで至っていないことを示す。これは、点Hの方向におけるAl₂O₃皮膜が破壊しなかったことによる。したがって、Al粒子表面のAl₂O₃皮膜が残留する場合、溶融Alの流出が抑制され、溶融AlとMgO粒子との反応面積の増加が抑制されると推察できる。これは、Fig. 3に示した結果と一致している。Al粒子表面におけるA, B, F, G箇所において、Mgが検出された。これはペレットの成形時に、MgO粒子がAl粒子の表面に付着したことによると考えられる。

Fig.11の左の写真に、試料の表面において、還元過程で形成された針状物が見られた。ビームスポットサイズ約2 μmのEDS分析により、この針状物の主成分はMgOと特定された。これは、MgOの還元により生成したMg蒸気が雰囲気中の微量な酸素により酸化され、生成したMgOの結晶成長によると推察される。また、EDS分析結果から、Fig.11の右の写真中のD点には溶融Alが浸透していないため、D点付近のMgOは還元されなかったと考えられる。

4・3 Al粒子の溶融過程のその場観察

上述の議論によって、MgOの還元にはAl粒子表面のAl₂O₃皮膜の破壊、および溶融AlのMgO層内への浸透が必要となる。Al₂O₃皮膜の破壊条件を検討するため、HTOMを用いて、Al粒子の溶融過程をその場観察した。Al粒子は直径5.0 mm、高さ2.5 mmのAl₂O₃坩堝に入れ、50K/minで1073Kまで昇温し、その後10K/minで1573Kまで昇温した。昇温の途中で、1273, 1373, 1473, 1573Kにおいて各々10 min間保持した。

Fig.12には、Al粒子の溶融過程をその場観察した光学顕微鏡の写真を示す。Al粒子の溶融は1000Kあたりから観

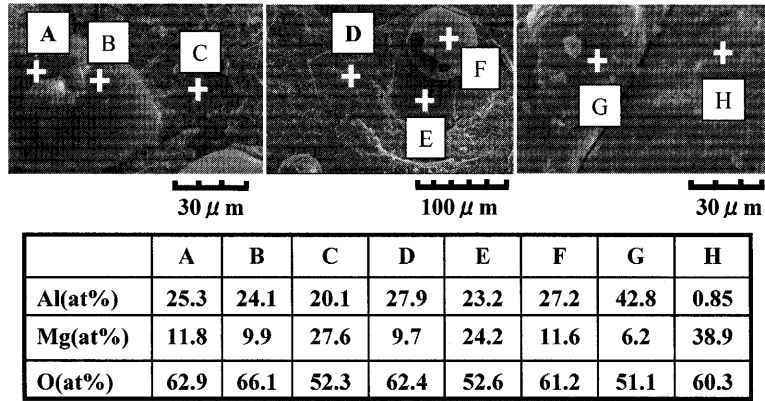


Fig. 10. SEM observation and EDX analysis of pellet after experiment.

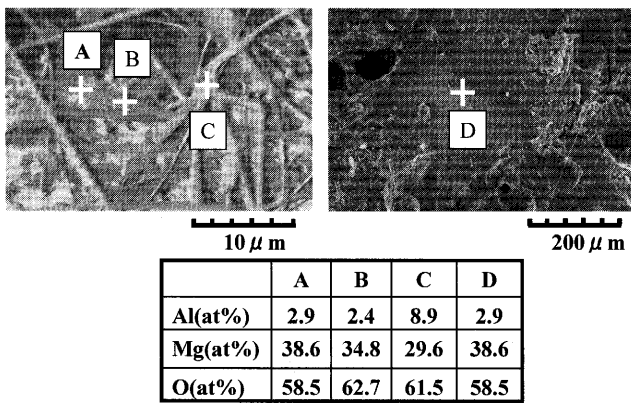


Fig. 11. SEM observation and EDX analysis of pellet after experiment.

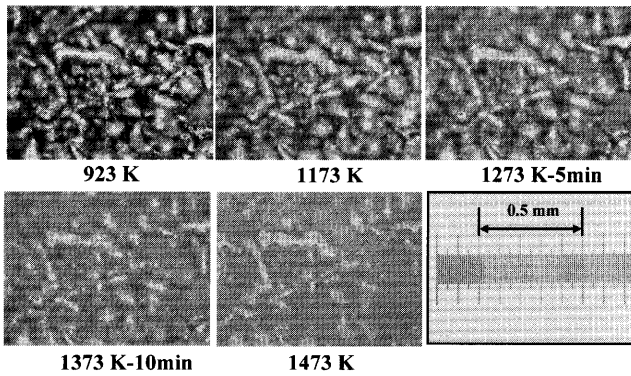


Fig. 12. Change in aluminum particle morphology with temperature.

察された。この温度は、MgOのAl熱還元反応におけるAlの溶融温度より若干高いが、昇温速度が速かったことによると考えられる。1373Kにおいて、溶融AlがAl₂O₃皮膜から流出した。この温度も、MgOのAl熱還元反応過程におけるAlの流出温度より高くなった。これは、Al溶融の場合、Al₂O₃皮膜とMgOおよび生成したMg蒸気との反応がなかったことによる。温度が1473, 1573Kになると、溶融Alは破壊されたAl₂O₃皮膜から完全に流出した。

Fig.13に、高温顕微鏡で観察した実験前後のAl粒子の全体写真を示す。実験前に、Al粒子は均一に坩堝底部に分

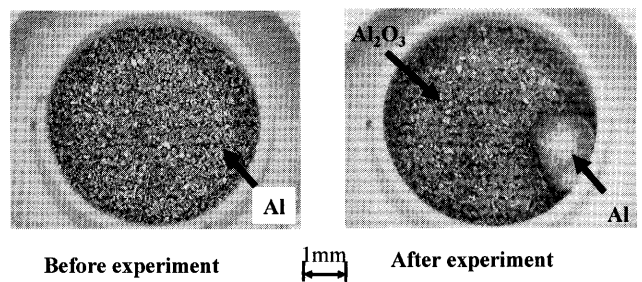


Fig. 13. Morphological change in aluminum particles before and after heating up to 1773K.

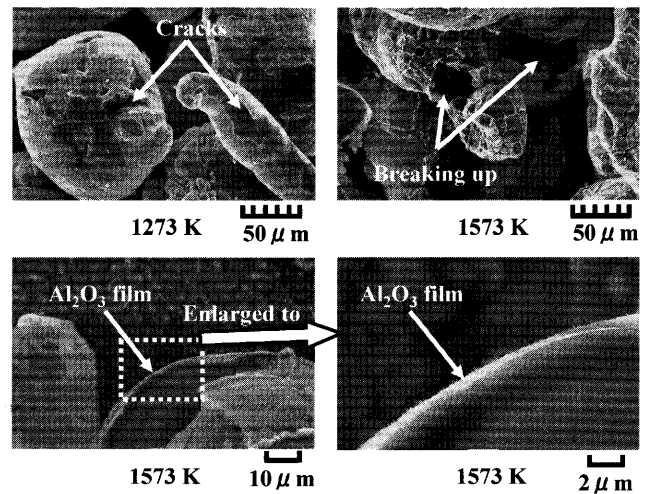


Fig. 14. SEM observation of aluminum particles after experiments.

散させた。実験後は、坩堝の右隅にはAlが溶融後に合体した凝固相が見られ、Al₂O₃皮膜は実験前の位置に残留していた。したがって、高い温度では、溶融したAlが確かに流出することを確認できた。

Fig.14にAl₂O₃皮膜のSEM写真を示す。1273Kに昇温すると、Al粒子表面におけるAl₂O₃皮膜に微小な亀裂が見られたが、HTOM観察では溶融Alの流出は認められなかった。温度が1573K以上になると、すべてのAl粒子におけるAl₂O₃皮膜が部分的に破壊され、溶融Alの流出が起こった。拡大観察によって、Al₂O₃皮膜の厚みは約0.7 μmで

あった。

Alの溶融過程のその場観察により、Al粒子表面を覆っていたAl₂O₃皮膜はMgOあるいは生成したMg蒸気と反応して破壊されるだけでなく、熱応力および相変化における密度変化で生じる応力によっても破壊される。また、Alの溶融過程においてAl₂O₃皮膜がその形状のまま残留するため、MgOのAl熱還元過程におけるAl₂O₃皮膜の破碎および消失は、MgOあるいは生成したMg蒸気と反応することによって起こると推察できる。

5. 結論

本研究は、MgOのAl熱還元反応のメカニズムを解明することを目的とした。高温光学顕微鏡(HTOM)を用いて、高温におけるMgOのAl熱還元反応およびAl粒子の溶融過程をその場観察し、冷却後の試料はさらにSEM観察とEDS分析を行った。以下の結論が得られた。

(1) 温度が1473K以上においては、Al粒子表面を覆っていたAl₂O₃皮膜がMgOあるいは生成したMg蒸気と反応して破碎、消失するため、MgOのAl熱還元反応は大きく促進される。

(2) HTOMを用いたMgOのAl熱還元反応のその場観察によって、還元反応は溶融AlがMgO層内に浸透して起こることが明らかになった。溶融AlのMgO層内への浸透は1273Kから開始し、1373K以上で加速され、還元反応は1473Kで急激に進行する。

(3) 実験後の試料のSEM観察およびEDS分析によって、溶融AlのMgO層内への浸透を確認した。Al₂O₃皮膜がAl粒子表面に残留する場合、溶融AlはAl₂O₃皮膜が破壊したところを通してのみ浸透するため、反応面積の増加速度は遅い。

(4) Al粒子の溶融過程について、HTOMを用いたその場観察および実験後の試料のSEM観察によって、Al₂O₃皮膜は熱応力および相変化過程における密度変化で生じる応力によっても破壊され、温度が1573K以上になると、溶融Alの流出が起こった。熱応力および相変化過程で生じる応力のみではAl₂O₃皮膜は破碎、消失しないため、MgOのAl熱還元過程におけるAl₂O₃皮膜の破碎、消失はMgOあるいは生成したMg蒸気と反応することによって起こると

考えられる。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(B)(2)16360372)により行われたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 965.
- 2) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 595.
- 3) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 685.
- 4) J.Yang, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Metall. Trans. B*, **34B** (2003), 619.
- 5) J.Y. Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 256.
- 6) J.Y. Shan, K.Okumura, M.Kuwabara and M.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 306.
- 7) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *Metall. Trans. B*, **30B** (1999), 1003.
- 8) B.Sarangi, A.Sarangi and H.S.Ray: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1135.
- 9) B.Sarangi, H.S.Ray and R.R.Dash: *Metall. Mater. Trans. B*, **29B** (1998), 1135.
- 10) H.S.Ray, B.Sarangi and A.Sarangi: *Scand. J. Metall.*, **25** (1996), 256.
- 11) O.M.Cintha, C.P.D.Lazzari and J.D.T.Capocchi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 781.
- 12) C.P.D.Lazzari, O.M.Cintha and J.D.T.Capocchi: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 19.
- 13) M.Maeda, T.Yahata, K.Mitugi and T.Ikeda: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 599.
- 14) Xiaoli Zhe, C.A.Dioka and A.Hendry: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** (2005), 695.
- 15) H.Yin, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 936.
- 16) H.Yin, H.Shibata, T.Emi and M.Suzuki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 946.
- 17) S.Vantilt, B.Coletti, B.Blanpain, J.Fransaer, P.Wollants and S.Sridhar: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1.
- 18) H.Shibata, H.Yin, S.Yoshinaga, T.Emi and M.Suzuki: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 149.
- 19) B.Coletti, S.Vantilt, B.Blanpain and S.Sridhar: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003), 533.
- 20) H.Shibata, D.R.Poirier and T.Emi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 339.
- 21) N.Yuki, H.Shibata and T.Emi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 317.
- 22) H.Yin, T.Emi and H.Shibata: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 794.
- 23) J.Lee, K.Shibata, K.Asakura and Y.Masumoto: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1135.
- 24) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press Inc., New York, (1980), 5.
- 25) J.Yang, M.Kuwabara, T.Sawada and M.Sano: to be published in *ISIJ Int.*
- 26) M.M.Avedesian and H.Baker: *ASM Special Handbook, Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, OH, (1999), 8.
- 27) K.Fujii, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1059.
- 28) *Handbook of Iron and Steel*, ed. by ISIJ, Maruzen, Tokyo, (1981), 14.