

Fe-Ti ならびに Fe-V 合金における酸化物介在物の研究*

70614

岩本 信也**・吉田 英雄***・足立 彰**

Study of the Oxide Inclusions in Fe-Ti and Fe-V Alloys

Nobuya IWAMOTO, Hideo YOSHIDA, and Akira ADACHI

Synopsis:

Deoxidation products in Fe-Ti alloys were investigated. It was determined that inclusions formed varied their structure to liquid oxide (it's structure is spinel $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ or ilmenite $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), solid solution of Ti_3O_5 and $\text{FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$ and Ti_2O_3 with an increase of the amounts of titanium added.

Isothermal phase diagram of Fe-Ti-O ternary system at 1500°C was established and the following results were obtained.

1) Pseudobrookite and anosovite can form pseudobinary system and they are able to dissolve completely each other.

2) Ti_2O_3 is able to equilibrate with the metallic phase containing titanium up to 27% and this fact agrees with the result of deoxidation products.

As for deoxidation products of vanadium, it was verified that they appear as spinel $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$, V_2O_3 and VO with an increase of the amounts of vanadium added. Moreover, $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ changes an amounts of wustite dissolved owing to oxygen partial pressure equilibrated.

(Received Dec. 5, 1969)

1. 緒 言

Ti 化合物の生成自由エネルギーを検討すれば、Ti は酸素、窒素ならびに炭素などと強い親和力をもつことがわかる。この性質は溶鋼の脱酸、脱窒反応に、また、鋼中での炭化物や金属間化合物の析出などの冶金反応に応用されている。一般に Ti はその脱酸力、脱窒力が Zr, Al とならぶ強い元素である。溶鉄中の酸素と Ti との反応ならびに脱酸生成物については、いままでに H. WENTRUP and G. HIEBER の顕微鏡による生成物の研究¹⁾、E. EVANS and H. SLOMAN の X 線による生成物の研究²⁾、R. HADLEY and G. DERGE による Fe-Ti-O 系状態図³⁾、J. CHIPMAN⁴⁾、瀬川・千野・中村・常富⁵⁾による平衡論的研究がある。

従来の研究における脱酸生成物の概略はつぎのようである。

WENTRUP and HIEBER¹⁾: Ti 添加量の増加にともなう FeO, $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$, Ti_2O_3 が生成する。

EVANS and SLOMAN²⁾: 残留 Ti 濃度が約 0.2% 以上では Ti_2O_3 , TiO を生成し、減少するにつれて Ti_3O_5 (anosovite), TiO_2 酸素過剰になると $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$, スピネル, Fe_3O_4 が生成する。

HADLEY and DERGE³⁾: 0.5% Ti 以下の場合—FeO-TiO₂ 融体, 0.5~1.0%Ti—FeO を含む固体 TiO₂ 還

元相, 1.0~5.0%Ti— Ti_2O_3 , 5%Ti 以上—TiO

瀬川・千野・中村・常富⁵⁾: 0.2% Ti 以下の場合— Ti_3O_5 (anosovite), 2.0%Ti までの場合— α - Ti_2O_3 , 5.0%Ti 以上の場合—TiO

鈴木・大森・三本木⁶⁾: 0.31%Ti 以下の場合— Ti_3O_5 , 0.5~5%Ti までの場合— Ti_2O_3 , 1.69% Ti の場合— Ti_2O_3 と低温形 Ti_3O_5

上述のごとく諸家の結果に一致をみないのみならず、生成物の組成の詳細についても明らかではない。その原因として Ti の比重が小さく溶鉄中で十分均一に拡散しにくいという、溶鉄中において Ti 原子と Fe 原子の間の相互作用が強く、高 Ti% を添加した場合には溶解が困難であること、さらに Ti, Fe とともに遷移金属元素であつて、それぞれが種々の酸化物形態をとり、またそれらの間に複雑な酸化物を形成することなどがあげられる。

V も Ti と同様に鋼中において、酸素・窒素・炭素との親和力が強く、化合物を形成する。V は最近注目されている元素の一つであり、添加することにより鋼に良好な性質をもたらすことがわかつている。その脱酸力はそれほど強いものではなく、一般には Si と Mn のほぼ中間程度とされている。溶鉄中での酸素との反応に関して

* 昭和44年12月5日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 日本冶金工業(株)川崎製造所

は, J. CHIPMAN and M. DASTUR⁷⁾, A. SAMARIN⁸⁾, 成田⁹⁾の研究があるが, それらはおもに平衡論の観点からなされたものであつて, 脱酸生成物についてはいまだ詳しい研究がなされていない. いずれの研究も V 添加量の増加にともなつて Fe₂V₂O₄, V₂O₃ および VO 相が平衡するとのべている.

Ti ならびに V の脱酸にさいして生成する酸化物についての詳細な研究はいまだ十分ではない. 本論文では溶鉄における Ti ならびに V の脱酸生成物に検討を加え, さらに Fe-Ti-O 系, Fe-V-O 系に生ずる酸化物の組成固溶性さらに金属相との関係を追求するために, 高温における状態図を検討した.

2. Fe-Ti-O 系ならびに Fe-V-O 系溶鉄に生成する酸化物

2.1 実験方法

溶解は高周波真空溶解炉 (15KVP) あるいは縦型電気抵抗炉を用いて行なつた. 高周波炉の場合は 10⁻³ mm Hg にした後, 約 1 atm のアルゴン下でマグネシア・ルツボを用いて純鉄を溶解した. 溶鉄中に上部添加装置からスポンジ・チタン (純度 99.5%) あるいは金属バナジウム粒 (純度 99.5%) を添加し, 15 min 保持後, 水冷銅鑄型に急冷凝固せしめ, 総量約 400 g の試料を得た. しかし, 4% Ti 以上の高 Ti% 添加の場合は添加とともに溶鉄は凝固するため, 30 min の保持後電源を切断

しルツボごと水冷した. 電気抵抗炉の場合はアルミナ質ルツボを用い, モリブデン線により保持し, アルゴン気流中で 25 g の電解鉄を溶解, 上部よりスポンジ・チタンあるいは金属バナジウム粒を添加後, 15 min 保持し, ただちにルツボごと水冷凝固したもので, 実験は 1600°C にて行なつた. アルゴンは 500°C に加熱したスポンジ・チタンならびに金属銅, 五酸化リン, 活性アルミナ, 濃硫酸を通し, 脱酸素, 脱水精製したものである.

得られた試料は生成物を同定するために約 1 cm³ の大きさに試片を切り出し, 表面を清浄にした後, ヨウ素アルコール法, 臭素アルコール法あるいは 10% 塩酸アルコール電解法¹⁰⁾により介在物の抽出分離を行なつた. V 添加の場合は以上 3 種の抽出法がいずれも可能であつたが, Ti 添加の場合はヨウ素法では試料は十分溶解されずヨウ化物と思われる沈殿物を生じ, 良好な結果は得られなかつた. 抽出物は洗浄, 乾燥後 X 線回折 (Debye-Scherrer 法 C_r K_α による) によつて解析した.

一部供試片の Ti あるいは V の分析は光電比色法により行なつた.

2.2 実験結果ならびに検討

Ti 添加の実験結果を添加 Ti%, 分析 Ti%, X 線回折結果に対比して Table 1, V 添加の場合を Table 2 に示した. Fig. 1(a), 1(b)に略図的に Fe-Ti-O 系¹¹⁾, Fe-V-O 系¹²⁾酸化物の状態図を説明のために示した.

Ti 添加の場合, 低 Ti 添加にさいして, ulvospinel

Table 1. X-ray analysis results of inclusions extracted from Fe-Ti alloys.

Nominal wt% Ti	Chemical analysis wt% Ti	X-ray analysis
0.1	—	FeO·TiO ₂ , *
0.2	—	2FeO·TiO ₂ (a ₀ =8.534Å), w FeO·TiO ₂
0.5	0.22	α-Ti ₂ O ₃ , w ortho.
1.5	0.87	α-Ti ₂ O ₃ , w ortho.
4.0	2.38	α-Ti ₂ O ₃ , *
6.0	—	α-Ti ₂ O ₃ , w ortho.
10.0	7.85	α-Ti ₂ O ₃ ,
30.0	—	α-Ti ₂ O ₃ , Fe ₂ Ti

w : weak

* : weak unknown lines

Table 2. X-ray analysis results of inclusions extracted from Fe-V alloys.

Nominal wt% Vi	Chemical analysis wt% Vi	X-ray analysis
0.05	0.02	FeO·V ₂ O ₃ (a ₀ =8.45Å)
0.1	0.03	FeO·V ₂ O ₃ (a ₀ =8.45Å), w V ₂ O ₃
0.5	0.23	FeO·V ₂ O ₃ (a ₀ =8.45Å), m V ₂ O ₃
1.0	—	V ₂ O ₃ , w FeO·V ₂ O ₃ (a ₀ =8.455Å)
5.0	4.88	VO(a ₀ =4.132Å), m V ₂ O ₃
10.0	—	VO(a ₀ =4.136Å), m V ₂ O ₃

w : weak

m : medium

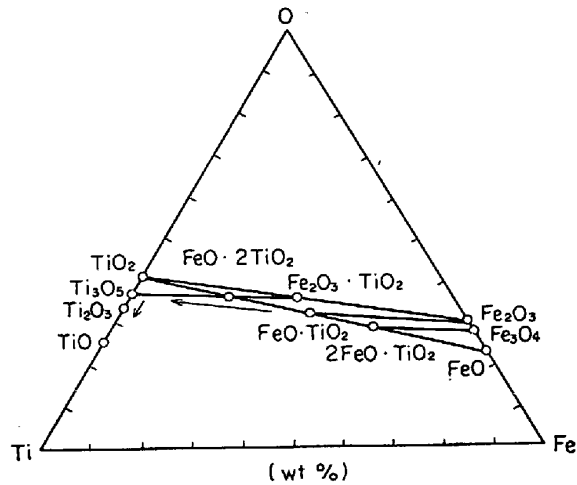


Fig. 1(a) Schematic representation diagram of oxides on Fe-Ti-O system.

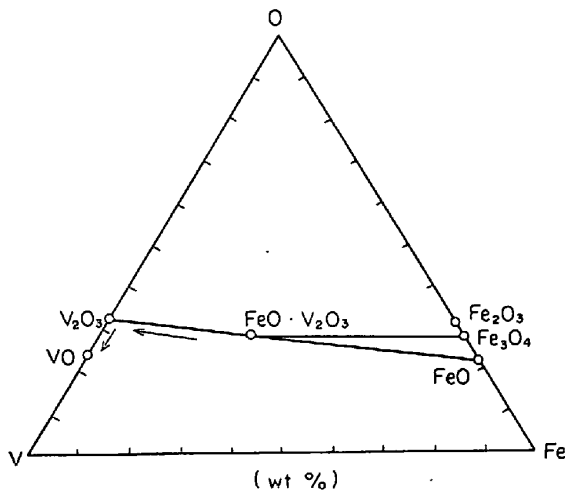


Fig. 1(b) Schematic representation diagram of oxides on Fe-V-O system.

Table 3. X-ray diffraction values of inclusions from 0.5 Ti-Fe alloy.

d (Å)	I/I_0	Phases ($h k l$)
3.743	30	Ti_2O_3 (102)
3.504	20	ortho. (110)
3.011	20	
2.701	40	Ti_2O_3 (014), ortho. (203)
2.570	100	Ti_2O_3 (110)
2.256	30	Ti_2O_3 (113)
1.937	10	ortho. (403)
1.862	30	Ti_2O_3 (204), ortho. (020)
1.702	80	Ti_2O_3 (116)
1.639	30	Ti_2O_3 (212), ortho. (006)
1.505	50	Ti_2O_3 (214)
1.486	20	Ti_2O_3 (300)

($2FeO \cdot TiO_2$), ilmenite ($FeO \cdot TiO_2$) が認められることから Fig. 1(a) にあらわされている wustite (FeO)-rutile (TiO_2) 擬 2 元系に相当する組成の酸化物融体が溶鉄中に生成されるとみなされる. この擬 2 元系については J. MACCHESNEY and A. MUAN の状態図的研究¹²⁾があり, FeO から TiO_2 の増加にともなつて ulvospinel $2FeO \cdot TiO_2$ (面心立方晶構造), ilmenite $FeO \cdot TiO_2$ (六方晶構造)ならびに pseudobrookite $FeO \cdot 2TiO_2$ (斜方晶構造)なる化合物形態をとると報告されている. $1600^\circ C$ 溶鉄中では酸化物融体となるが, 溶鉄と平衡する条件下では Ti 濃度および溶存酸素量で決まる組成をもち, 凝固過程においてその組成に相当する上記いずれかの酸化物形態をとるものである. われわれの実験で確認された spinel 相はその格子定数から ulvospinel $2FeO \cdot TiO_2$ 相と考えられ, EVANS and SLOMAN²⁾による組成未定の $a_0=8.43 \sim 8.44 \text{ \AA}$ の spinel 相ではない. ilmenite $FeO \cdot TiO_2$ は ASTM X 線データとよく一致する.

Table 4. X-ray diffraction values of the various orthorhombic oxides.

Ti_3O_5 (Anosovite)		$FeO \cdot 2TiO_2$ (Pseudobrookite)		Ti_3O_5 ASTM		$(Fe_{0.5}Ti_{2.5})O_5 + Al_2O_3 \cdot TiO_2$		$(h k l)$
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	
3.534	100	3.498	100	3.46	100	3.468	100	110
		3.242	15					003
3.151	10							103
2.777	20	2.767	80	2.70	100	2.743	70	203
2.726	15							302
2.476	15	2.456	25	2.42	60	2.446	20	310
2.425	10	2.421	20	2.37	40	2.379	20	113
2.221	15	2.236	20	2.17	60	2.191	40	213
2.188	20	2.198	25	2.14	20			402
2.102	20							
		1.975	40	1.93	80	1.967	20	403
1.896	25	1.873	30	1.85	100	1.861	20	020
		1.862	10	1.81	40	1.846	20	205
		1.760	20	1.73	60			314
		1.677	10	1.65	80			006
1.664	25	1.640	25	1.62	80			600

pseudobrookite 相はこれまでの研究結果において全く見いだされていないが、 Ti_3O_5 相は多く認められ、その X線データは ZHDANOV and RUSAKOV のデータ¹²⁾による ASTM X線データの高温型 Ti_3O_5 すなわち anosovite とよく一致している。われわれの実験においても 0.5, 1.5 ならびに 6.0% Ti 試料から ZHDANOV and RUSAKOV のデータに相当する回折線が Ti_2O_3 とともに見いだされた。その一例を Table 3 に示す。しかし Table 4 に示すごとく (3) において人工合成した Ti_3O_5 と $FeO \cdot 2TiO_2$ の回折値に大きな差はなく、ともに斜方晶構造をとるが ZHDANOV and RUSAKOV の値とは大きな差が見られる。(3) にのべるとく Ti_3O_5 と $FeO \cdot 2TiO_2$ とは完全固溶するが、この結果溶鉄中に生ずる、従来 anosovite とされていた斜方晶酸化物は純 $Ti_3O_5-FeO \cdot 2TiO_2$ 固溶体ではなく、Table 4 に 1 例を示すごとくルツボなどから固溶する Al_2O_3 などの不純物をかなり含んだ組成のものとなされる。ZHDANOV and RUSAKOV の anosovite は slag から取り出されたものであり、不純物が多いであろう。これらのことから従来の研究において pseudobrookite 相が生成されなかつた理由、また鋼中生成物としての anosovite と人工合成した anosovite との X線データの不一致を説明することができる。このように不純物の影響が大きいのは Ti をふくむ溶鉄がルツボなどの酸化物と反応しやすい性質をもつからであろう。したがって Table 1 にはこの相を ortho. とししてした。rutile 型 TiO_2 を生じないのは後述 (3)(4) の実験により金属鉄相と平衡する酸化物相が酸素分圧の低下すなわち添加 Ti 量の増加にともなつて $FeO \cdot 2TiO_2$ から TiO_2 に進むのではなく Ti_3O_5 の方向に組成が変わることが明らかになつた。 Ti_2O_3 は六方晶構造をとり融点は $1830^\circ C$ である。 $200^\circ C$ 付近に変態点があり、組成的には $TiO_{1.49} \sim TiO_{1.51}$ で単相であるが結晶形に大きな変化はない。溶鉄とは高温相 $\alpha-Ti_2O_3$ が平衡するが、得られた格子定数に関する結果も ASTM X線データとよく一致する。この Ti_2O_3 は凝固相が金属間化合物 Fe_2Ti 相の組成に相当する 30%Ti 添加の場合にもみられ、従来の研究においては TiO 相が低 Ti²⁾や 5%Ti 以上³⁾の添加にさいして生ずるとされているが、われわれの結果では Ti_2O_3 が平衡する Ti 濃度の範囲はきわめて広く、TiO 相を生ずる濃度はさらに高い Ti 添加領域を考える必要がある。

V 添加の場合、V 添加量の増大にともない spinel 型 $FeO \cdot V_2O_3$, V_2O_3 さらに VO 相が平衡生成することは前述の研究結果⁷⁾と一致する。spinel 相は Table 2 に示されているごとく、いずれも格子定数 $a_0 = 8.45 \text{ \AA}$ を

有し、また、この spinel 相とともに V_2O_3 相も生じている。W. JÄGER, A. RAHMEI, and R. KORN¹⁴⁾によれば spinel 相は FeO を固溶することにより $a_0 = 8.42 \text{ \AA}$ まで格子定数が減少するという報告があるが、われわれの得た spinel 相はその格子定数からほぼ $FeO : V_2O_3 = 1 : 1$ からなる組成のものとなしてよいであろう。 V_2O_3 相は六方晶構造を有し、得られた面間隔値は従来提出されている X線データとよく一致する。VO 相は NaCl 型構造の典型的な不定比化合物であつて S. WESTMAN and C. NORDMARK¹⁵⁾によると $800^\circ C$ において $VO_{0.9}$, $a_0 = 4.062 \text{ \AA}$ から $VO_{1.2}$, $a_0 = 4.125 \text{ \AA}$ に酸素の増加にともなつて格子定数が直線的に増加すると報告されているが、われわれが 5.0%V 以上の添加にさいして得た VO 相はその格子定数が $a_0 = 4.13 \text{ \AA}$ の値を有することからも、またこの相とともに V_2O_3 相をとることもからも酸素量最大近くの組成の VO 相であると推定される。これら 3 酸化物はいずれも $1600^\circ C$ では固相であると考えられる。

以上の結果を総括すれば、Ti あるいは V 添加の場合に生成される酸化物相は Ti あるいは V 添加量の増加にともなつて Fig. 1(a)あるいは (b) に示す矢印のごとくその酸化物形態をとるものとみなされる。なお (a) には A. MUAN and E. OSBORN の状態図¹¹⁾ に次章の実験によつて得られた結果を加えた。

3. 低酸素分圧領域での Fe-Ti-O 系酸化物について

従来の研究において脱酸生成物の解明にさいして不一致な点が多いのは、解釈の基礎となる十分に詳細な状態図がないことによる。すなわち脱酸反応温度に近い高温における Fe-Ti-O 系の金属相と平衡する酸化物相の関係が確立されていないことである。介在物に関連ある Fe-Ti-O 系状態図としては R. HADLEY and DERGE による $1600^\circ C$ の概略的なもの³⁾があるが、チタニア・ルツボと Ti をふくむ溶鉄との間に生成する酸化物相を調べたもので、十分に詳細な解釈がなされていない。しかしこの研究にさいしては実験領域が酸化物-金属にまたがらねばならないと、液相を生ずる温度が低いこと、さらに高温において Ti はきわめて反応性が強いなどの実験上の困難がともなう。

われわれは主たる目的としてつぎの点に留意した。

- 1) J. CHIPMAN らによる rutile (TiO_2) 生成を報告している説²⁾が多いが、その X 線データは rutile の標準値にあわない。rutile TiO_2 相の平衡生成の可否について
- 2) 状態図的に考えられる pseudobrookite が全く見い

Table 5. Standard free energy and equilibrium oxygen partial pressure of Ti-O system.²⁰⁾

Reaction	ΔG_T (cal)	$\log P_{O_2}$ at 1773°K
$TiO = Ti + 1/2O_2$	$122\,300 - 21.3T$	-20.84
$Ti_2O_3 = 2TiO + 1/2O_2$	$114\,150 - 19.05T$	-19.82
$2Ti_3O_5 = 3Ti_2O_3 + 1/2O_2$	$88\,500 - 19.7T$	-13.21
$3TiO_2 = Ti_3O_5 + 1/2O_2$	$73\,000 - 23.0T$	-7.94

だされていない

3) 種々の酸化物と平衡する Ti をふくむ金属相との関係を確立する。

この Fe-Ti-O 三元系を構成する Fe-O 系については L. DARKEN and R. GURNEY の結果¹⁶⁾¹⁷⁾を, Ti-O 系については最近確立された P. WAHLBECK and P. GILLES の状態図を¹⁸⁾, Fe-Ti 系は村上, 木村, 西村の結果¹⁹⁾を参照した。2の結果ならびに従来の研究から Fe-Ti-O 系を大別して, 高 Ti 添加にさいして生成する主として Ti 酸化物からなる固相酸化物領域と, 低 Ti 添加にさいして生成するおもに FeO-TiO₂ 擬二元系の液相酸化物領域にわけ, この章においては前者をとりあつかう。実験温度は試料の反応性, ルツボなど耐火物の制約などから全域にわたり 1500°C に統一した。

3.1 実験方法

まず重要な問題はいかなる手段により種々の Ti の低級酸化物を生ぜしめるかである。種々の Ti 酸化物反応に関する熱力学データを検討した結果²⁰⁾を Table 5 に示すが, 実際に TiO₂ を 1500°C において精製純水素で還元しても Ti₃O₅ 相にまでしか還元されえなかつた。したがって通常使用されている H₂, CO などの還元性ガスによる種々の酸素分圧下処理では目的とする反応を進行せしめることができない。固体カーボンを使うことも考えられるが Ti は特に炭化物を作りやすく, また試料中にカーボンが残るやすい欠点がある。そこで本実験では一般に非常に安定な酸化物をふくむ状態図作成に使用されており, また Ti-O 系の低級酸化物を得る方法とされている高真空合成法²¹⁾を Fe-Ti-O 系酸化物製造に応用し, 急冷法を併用した。この方法は平衡酸素分圧を考慮することなく, また試料の組成がほとんど変わらないという利点がある。この高真空中での反応により, 混合された種々の出発物質として加える。また反応過程にて形成される安定な金属あるいは酸化物が還元剤として働き Fe/Ti/O の組成比で決まる平衡相を生ずるものである。実験装置としては縦型電気抵抗炉を用い, 20φのアルミナ質反応管は 1500°C, 10⁻³ atm 程度の真空度に十分耐えた。上部ガラス製のぞき窓横を排気装置に接続し, 反応終了後試料が下部の水冷鉄製冷却装置で十分

に冷却されるまで絶えず真空を保持した。圧粉した試料は加熱前にジルコニア・ルツボ (12φ×20) に入れた。ルツボはモリブデン線で保持され, 目的の真空度に達してから 10°C/min の速度で室温より昇温し 1500°C で 1 hr 保持した後急冷した。この実験において生ずる酸化物相は固相として得られ, (2, 3 の場合に金属液相を生じたが) ルツボとの反応は認められなかつた。

出発物質はすべて粉末で, TiO₂ 粉, 金属 Ti 粉 (325 mesh, 99.5%Ti), 電解鉄粉 (325 mesh, 99.5% Fe), 蔭酸第一鉄を焼成して得た hematite (Fe₂O₃) 粉, ならびに hematite をガス還元して得た wustite (FeO)* を使用した。これらの所定量を秤量, 十分に混合後, 圧縮成型して実験に供した。

実験にさいして考慮した点は次の事項である。

1) 試料が反応過程でどの程度酸化されるか。2) 高温で試料中の酸素が気相となることによる成分移動をきたさないこと, および試料の蒸気圧, 3) 酸化物間の反応により鉄酸化物, Ti 酸化物の activity の低下から準安定相が形成され高温にもちきたされることがないこと。

1) については Table 6 No 51~55 に示すように Ti-O 系の実験結果から試料のごく表面をのぞけば, 内部においては酸化は問題にならなかつた。2) については Fe₂O₃ を使用した場合 1450°C 付近での熱分解反応

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 1/2O_2$$

ならびに TiO₂ のわずかの酸素放出が考えられるため, 低温での反応時間を十分にとることにより防いだ。10⁻³ atm 程度の真空中における種々の相の蒸気圧は蒸気圧データ²²⁾を参照して無視された。3) はいずれの結果も理論的に考える反応により説明され問題とはならなかつた。得られた試料は 200 mesh の粉末として X 線ディフラクトメーター (Co-K_α) を用いて相の解析を行なつた。

* 1200°C, CO₂/H₂=1 の条件下で hematite Fe₂O₃ を還元して得たもの。X線により wustite 単相であることを確認, その溶融点は 1423°C であることより DARKEN & GURNEY のデータを参照して組成を Fe_{0.85}O と見なし以下の実験に供した。

Table 6. X-ray analysis results of oxides on Fe-Ti-O system made from "in vacuo"-quenching method at 1500°C.

No	Starting materials (mol ratio)	Nominal composition Fe : Ti : O (Atomic %)	Phases determined by X-ray
51	Ti(1) + TiO ₂ (5)	0 : 37.5 : 62.5	Ti ₃ O ₅ (high temp.)
52	Ti(1) + TiO ₂ (3)	0 : 40.0 : 60.0	Ti ₂ O ₃
53	Ti(1) + TiO ₂ (1.5)	0 : 45.5 : 54.5	TiO _{1.2} (a ₀ =4.167Å)
54	Ti(1) + TiO ₂ (1)	0 : 50.0 : 50.0	TiO _{1.0} (a ₀ =4.178Å)
55	Ti(1.5) + TiO ₂ (1)	0 : 55.5 : 44.5	TiO _{0.8} (a ₀ =4.186Å)
1	Fe(1) + Ti(1.5) + TiO ₂ (1)	18.2 : 45.4 : 36.4	TiO(m. a ₀ =4.165Å), Fe ₂ Ti(w), *
2	Fe(4) + Ti(6) + Fe ₂ O ₃ (1)	40.0 : 40.0 : 20.0	TiO(m. a ₀ =4.179Å), Fe ₂ Ti(m), *
3	Fe(1.9) + Ti(2.1) + Fe ₂ O ₃ (0.4)	45.0 : 35.0 : 20.0	TiO(s. a ₀ =4.172Å), Fe ₂ Ti(m)
4	FeO(2) + Ti(3) + TiO ₂ (1)	18.9 : 39.3 : 41.8	TiO(s. a ₀ =4.170Å), Fe ₂ Ti(m)
6	Fe(1) + Ti(1) + TiO ₂ (1)	20.0 : 40.0 : 40.0	TiO((m. a ₀ =4.172Å), Ti ₂ O ₃ (s), Fe ₂ Ti(m)
11	Fe(5.5) + Ti(4.5) + Fe ₂ O ₃ (1)	50.0 : 30.0 : 20.0	Ti ₂ O ₃ (m), Fe ₂ Ti(s)
12	Fe(2.5) + Ti(1.5) + Fe ₂ O ₃ (0.4)	55.0 : 25.0 : 20.0	Ti ₂ O ₃ (m), α-Fe(s), Fe ₂ Ti(w)
13	Fe(7) + Ti(3) + Fe ₂ O ₃ (1)	60.0 : 20.0 : 20.0	Ti ₂ O ₃ (m), α-Fe(s)
14	Fe(3.1) + Ti(0.9) + Fe ₂ O ₃ (0.4)	65.0 : 15.0 : 20.0	Ti ₂ O ₃ (m), α-Fe(s)
15	FeO(1) + Ti(1) + TiO ₂ (1)	15.8 : 32.8 : 51.4	Ti ₂ O ₃ (m), Ti ₃ O ₅ (w), α-Fe(s)
16	Fe(1) + Ti(1) + TiO ₂ (3)	9.1 : 36.4 : 54.5	Ti ₂ O ₃ (m), Ti ₃ O ₅ (w), α-Fe(s)
21	FeO(0.5) + Ti(1) + TiO ₂ (5)	3.0 : 36.4 : 60.6	Ortho.(Ti ₃ O ₅ -FeO·2TiO ₂ solid soln.)
22	Fe(1) + Ti(1) + TiO ₂ (5)	5.9 : 35.3 : 58.8	Ortho.(m), α-Fe(w)
23	Fe ₂ O ₃ (0.2) + Ti(0.7) + TiO ₂ (2.1)	5.0 : 35.0 : 60.0	Ortho.(m), α-Fe(m)
26	FeO(1) + Ti(1) + TiO ₂ (3)	7.9 : 33.1 : 59.0	Ortho.(s), α-Fe(s), *
31	FeO(7) + Ti(4)	36.1 : 21.5 : 42.4	Ortho.(m), α-Fe(s)
32	Fe ₂ O ₃ (0.2) + Fe(1.7) + Ti(0.3)	70.0 : 10.0 : 20.0	Ortho.(m), α-Fe(s)
33	Fe ₂ O ₃ (0.2) + TiO ₂ (0.9) + Ti(0.3)	10.0 : 30.0 : 60.0	Ortho.(s), α-Fe(s)
34	FeO(1) + Ti ₂ O ₃ (1)	13.5 : 28.2 : 58.3	Ortho.(s), α-Fe(s)

s : strong, m : medium, w : weak, * unknown/lines

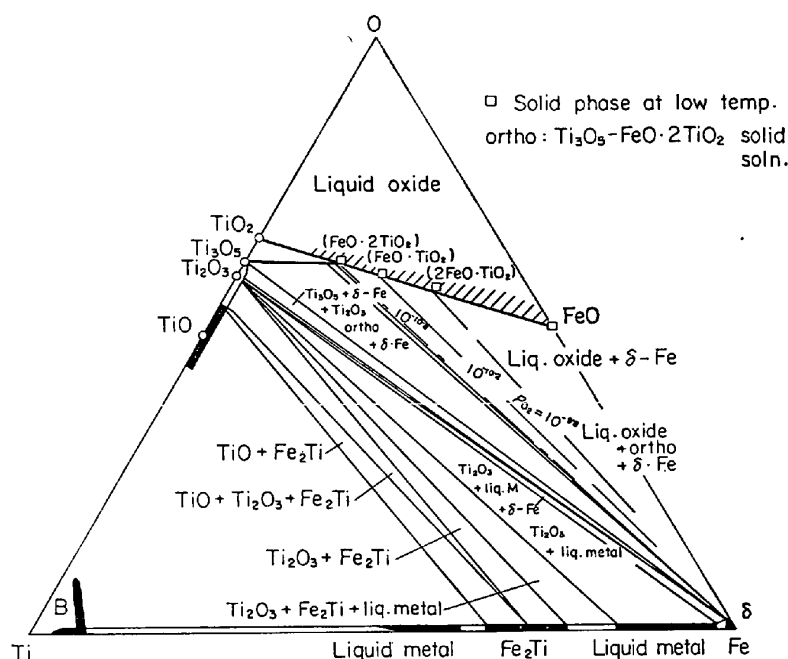


Fig. 2. Isothermal phase diagram of Fe-Ti-O system at 1500°C.

3.2 実験結果ならびに検討

1500°Cにおける高真空-急冷法による結果を、出発物質の割合、試料の組成とX線回折結果とを対比してTable 6に示す。この結果を用いて作成したFe-Ti-O系1500°C等温断面状態図をFig. 2に示す。

真空処理で平衡相が生ずる過程を考察すると、一例としてNo 15の場合には試料中の金属Tiは温度が上昇するにしたがい活性となりTiO₂ならびにFeOを還元する一方、それ自身は酸素と結びついて酸化物となる。その場合、Ti⁴⁺イオンからなるTiO₂の一部がTi³⁺イオンとなつてTi₂O₃ならびにTi₃O₅相を形成する。FeOはTiO₂に比して還元されやすいためFe²⁺イオンは大部分が金属Feにまで還元される。一部はFeOに留まりFe²⁺イオンの形でTi₃O₅相のTi位置に置き換わる。また、金属Feは微量の金属Tiを固溶して金属相を形成する。その結果、試料の配合組成から、Ti₂O₃、Ti₃O₅ならびに金属相の3相共存となると考えられる。

Table 6, Fig. 2よりその結果を検討すれば、TiO相はいずれの場合にも金属間化合物Fe₂Tiと平衡し、No 1, No 2においては未知の相との3相共存を、No 6においてはTi₂O₃との3相共存で終わっている。このことからTiO相はTi%が約27%以上の金属相、すなわち定比組成のFe₂Ti相よりもTi richな金属相と平衡することがわかる。従来の約5% Ti以

上の添加の場合に TiO 相が平衡生成するとの説とは一致せず、むしろ本実験の生成介在物結果とよく対応するものである。TiO 相は NaCl 型の不定比化合物であり S. ANDERSSON ら²³⁾によれば TiO_x として表示すると 800°C において $x=0.64$, $a_0=4.20\text{Å}$ から $x=1.26$, $a_0=4.17\text{Å}$ まで x の値の増加とともに直線的に格子定数 a_0 が減少する。この傾向は Table 6 No 53~55 の結果からも認められる。No 1~4, および 6 に生じた TiO 相はいずれも $a_0=4.17\text{Å}$ 近くの大さきのものであり $x=1.2$ に近い酸素量を有し定比より酸素過剰の組成を有するであろう。

Ti_2O_3 相は、No 11 においては Fe_2Ti 相と No 12 においては Fe_2Ti 相、金属相との 3 相平衡、No 13 および 14 における金属鉄相との 2 相平衡にいたる。酸化物相について No 15 および 16 の Ti_3O_5 相との共存にいたる。これを Fig. 2 の状態図で考えれば約 27% Ti の相から液相の金属相を経て低 Ti 濃度の金属鉄相にわたる広い Ti 濃度範囲において Ti_2O_3 相が平衡生成されることになる。 Ti_3O_5 相はさらに低い Ti 濃度の金属鉄相と平衡する。 Ti_2O_3 相の生ずる領域も脱酸実験の結果と十分に一致するもので、脱酸実験により Ti_2O_3 相とともに一部斜方晶酸化物が見られるのはそれが凝固過程で生じた 2 次介在物として生じたものか、ルツボとの反応により成分が 4 になるため酸化物相が 2 相平衡生成したとも考えられる。

金属間化合物 Fe_2Ti 相については村上、木村、西村の研究¹⁹⁾があつて六方晶構造をとり、融点が 1530°C であることからその定比組成に近いものは本実験においては固相であると考えられる。 Fe_2Ti は定比組成では $a_0=4.78\text{Å}$, $c_0=7.81\text{Å}$ であるが、Fe 側に固溶幅をもち、1200°C において 68.5~76% Fe にわたつて単相である。76% Fe の場合 $a_0=4.77\text{Å}$, $c_0=7.80\text{Å}$ であり Fe 量の増加とともに結晶が小さくなるとしている。1500°C においてもほぼ同様の固溶量をもつことが実験結果から認められる。この Fe_2Ti 相は TiO 相、 Ti_2O_3 相と

のみ平衡することがわかつた。

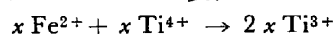
Ti_3O_5 の結晶構造は S. ANDERSSON and A. MAGNÉLLI²³⁾, S. ÅSBRINK²⁴⁾ ならびに ZHDANOV and RUSAKOV¹⁸⁾ (ASTM X線データ) によつて決定されているがいずれも異なつている。S. ANDERSSON らは Ti_3O_5 が単斜晶構造で $a=9.757\text{Å}$, $b=3.802\text{Å}$, $c=9.452\text{Å}$, $\beta=93.11^\circ$ としている。S. ÅSBRINK は高温型 Ti_3O_5 (anosovite) として変態点約 120°C よりやや高い温度で斜方晶構造からわずかに変形した単斜晶構造をとるとして $a=9.82\text{Å}$, $b=3.78\text{Å}$, $c=9.97\text{Å}$, $\beta=91.0^\circ$ を与えており、さらに温度が高くなると β は徐々に 90° すなわち斜方晶構造になること、そのうえ、 Ti_3O_5 相はわずかの Fe 原子を Ti 原子と置換することによつて高温相は常温まで安定化される。さらに Fe 置換量を増し ($Ti_{0.92}Fe_{0.08}O_5$) O_5 になると β は 90° になると報告している。Table 7 にしめすように 1500°C で合成した Ti_3O_5 は S. ÅSBRINK の格子定数に近いものであつた。以上のことから S. ANDERSSON のデータは低温型 Ti_3O_5 であり、従来、鋼中生成物と考えられてきた ZHDANOV and RUSAKOV の高温型 Ti_3O_5 の斜方晶 $a=9.474\text{Å}$, $b=3.754\text{Å}$, $c=9.734\text{Å}$, $\beta=90^\circ$ は純 Ti_3O_5 ではないことが明らかになつた。格子面間隔値の比較を Table 4 に示した。上記 Ti_3O_5 の Fe 原子による置換は組成的に近い $FeO \cdot 2TiO_2$ が斜方晶構造であるから $FeO \cdot 2TiO_2$ の固溶とみなすことが考えられた。そこで anosovite と pseudobrookite を両端成分としてその間の相関係を調べた。 Ti_3O_5 の変態速度は変態点前後で 0.5hr に保持することから安定相が生ずるとされているが、1500°C からの急冷により斜方晶を室温にもちきたすことが可能であつた。Table 4 に示すごとくこの Ti_3O_5 と $FeO \cdot 2TiO_2$ の主要部の d 値はよく類似している。この Ti_3O_5 と $FeO \cdot 2TiO_2$ を種々の比に混合し、1500°C 高真空処理した結果を Table 7 に示す。これから、 Ti_3O_5 と $FeO \cdot 2TiO_2$ は擬 2 元系を形成し、その全域にわたつたがいに固溶することがわかる。つぎの 4 の結果からも明らか

Table 7. Lattice parameters of solid solutions between Ti_3O_5 and $FeO \cdot 2TiO_2$.

No	Materials mol ratio	Experimental conditions	Composition	Lattice parameter of orthorhombic structure (Å)
1	$Fe_2O_3 : TiO_2 = 1 : 4$	$CO_2/H_2 = 1/4, 1200^\circ C$ in vacuo quench $1500^\circ C$	$FeO \cdot 2TiO_2$	$a = 9.84$ $b = 3.74_5$ $c = 10.06_5$
2	PB : A* = 3 : 1		$(Fe_{0.75} \cdot Ti_{2.25})O_5$	$a = 9.85$ $b = 3.80$ $c = 10.06_5$
3	PB : A = 1 : 1		$(Fe_{0.5} \cdot Ti_{1.5})O_5$	$a = 9.85_5$ $b = 3.78$ $c = 10.03$
4	PB : A = 1 : 3		$(Fe_{0.25} \cdot Ti_{0.75})O_5$	$a = 9.89_5$ $b = 3.79_5$ $c = 9.99$
5	PB : A = 1 : 4		$(Fe_{0.2} \cdot Ti_{0.8})O_5$	$a = 9.90_5$ $b = 3.79$ $c = 9.99$
6	PB : A = 0.09 : 0.91		$(Fe_{0.09} \cdot Ti_{0.91})O_5$	$a = 9.89$ $b = 3.78$ $c = 9.99_5$
7	Ti : $TiO_2 = 1 : 5$		Ti_3O_5 (high temp.)	$a = 9.80_5$ $b = 3.79$ $c = 9.98_5$

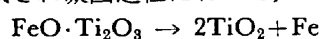
* PB=pseudobrookite $FeO \cdot 2TiO_2$, A : anosovite Ti_3O_5

なように、高温においては $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ は酸素分圧の低下により rutile を生ぜず、金属 Fe を放することから Ti rich になりながら Ti_3O_5 の組成に近づいていくことを暗示している。この場合の結晶構造としてはすべて斜方晶構造をとりその格子定数は $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ から Ti_3O_5 に近づくにしが a が増加し c が減少する傾向を有するようである。 Ti_3O_5 近傍の $(\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{2.8})\text{O}_5$ から Ti_3O_5 に至るまでは anosovite の特長を示すパターンが見られる。この斜方晶酸化物相で酸素原子数/金属原子数 = 5/3 が保たれるとすると、その端成分のイオン構成は $\text{Ti}_3\text{O}_5 = [\text{Ti}_2^{3+} \cdot \text{Ti}^{4+}] \text{O}_5^{2-}$ 、 $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2 = [\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Ti}_2^{4+}] \text{O}_5^{2-}$ であるので固溶体中の Ti_3O_5 のモル分率を x とすれば固溶体のイオン構成は $[\text{Fe}_x^{2+} \cdot \text{Ti}_{3-x}^{4+}] \text{O}_5^{2-}$ であらわされる。イオンの変化は

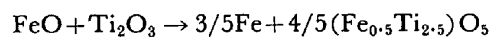


であらわされる。したがってこの固溶体中への 2 個の Ti^{3+} イオンの導入は Fe^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンをおのおの 1 個ずつ減らすことになる。この結果にもとづくと Table 6 の No 21~23, No 26, No 31~34 に示す ortho. がこの斜方晶酸化物に相当し、いずれも非常に低い Ti 濃度の金属鉄相と平衡する。また No 21~23 は anosovite 特有の回折パターンを示す。

HALLA²⁵⁾によれば spinel 相 ($\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$) の存在が報告され、その格子定数として $a = 8.47 \text{ \AA}$ が与えられている。また、EVANS and SLOMAN²⁾により鋼中にこの相が生成され凝固過程において、



なる反応により rutile を与えるとしているが、No 34 の結果からこのような複合酸化物は存在せず、また熱力学的に考えても FeO と Ti_2O_3 はそれぞれの存在酸素分圧がきわめて異なっており高温ではつぎの反応により pseudobrookite 相と金属鉄相となると考えられる。



なお、Fig. 2 の状態図中の Ti-O 系酸化物中の Fe ならびに Ti-Fe 系金属相中の酸素は従来の研究結果から無視できると考え、特に考慮して示してはいない。

4. 1500°C において融体酸化物を生ずる領域での Fe-Ti-O 系酸化物について

ここでは実験 2 において低 Ti 添加の場合に生成される、おもに $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ 擬二元系に相当する液相酸化物をとりあつかう。この領域に関する研究としては J. MACCHESNEY and A. MUAN¹²⁾ による液相に至るまでの $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ 系、A. WEBSTER and N. BRIGHT¹⁶⁾ による $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{TiO}_2$ 系に関するものなどがある。J. MAC-

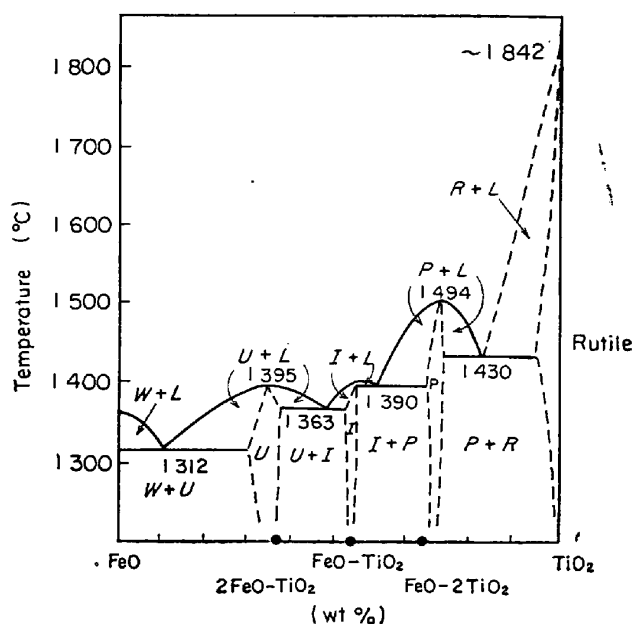


Fig. 3. Phase relations on the system $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ ¹⁰⁾.

CHESNEY and A. MUAN の状態図を Fig. 3 に示す。彼らは Fe-FeO の平衡する酸素分圧下において 3 種の ulvospinel ($2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), ilmenite ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), pseudobrookite ($\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$) の各相を確認している。いずれも 1500°C では融体であり $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ 融体 1 相となる。上記の条件下では、ulvospinel 相は定組成よりも Fe に富むが Fe は Fe^{3+} イオンで存在する。また、pseudobrookite 相は定組成よりも Ti に富みそれは Ti^{3+} イオンの形で存在することが化学分析により決定されている。このように不定比性であることまた wustite (FeO) そのものも不定比化合物であることから、これらの系も正確には 3 元系平面であらわされねばならず、彼らの研究は Fe-FeO 共存の温度で決まる一定の酸素分圧でのみなされたものである。介在物と関連する立場から、われわれは金属鉄相と平衡する酸化物融体の組成(凝固相としていかなる酸化物相を形成するか)と平衡酸素分圧の関係を明らかにすること、また酸素分圧の低下により TiO_2 を生ずるのか Ti_3O_5 へ移動するのかを知る目的でこの研究を実施した。3 における実験と関連させるため、また実験的困難から実験温度を 1500°C とした。さらに酸化物相の組成を明確にするために 1300°C で固相の還元重量変化を測定した。

4.1 実験方法

液相酸化物を生ずる実験はルツボその他実験上の制限をうける。酸化物製ルツボは反応するし、Ptルツボは還元性雰囲気では使用に耐えない。しかし、好都合なことに本実験では 1500°C で、金属鉄相と平衡する $\text{Fe}-\text{Ti}-\text{O}$ 系液相酸化物をあつかうものであり、前述 2 および 3 の

結果から FeO-TiO₂ 擬 2 元液相酸化物はほぼ純金属鉄相と平衡することがわかっている。また鉄は 1500°C で固相であることから純鉄製ルツボを使用することが理想的であると考えた。

平衡は種々の比に混合した CO₂-H₂ ガスにより酸素分圧を規定し、還元反応により実現した。混合比と酸素分圧の関係は A. MUAN and E. OSBORN¹⁰⁾ によつて与えられた式にもとづいて計算した。鉄ルツボ使用のため、液相 wustite を生ずる近傍の酸素分圧での実験はルツボ表面に液相酸化物を生ずるため不可能であつた。

純鉄ルツボ (10φ×20) はジルコニア・ルツボ (15φ×20) に入れ、加熱は縦型電気抵抗炉により、下部から所定の CO₂/H₂ 比のガス (20~30cc/sec) を吹き込み、1500°C にて 1 hr 保持後水銀中へ急冷した。試料が液相であるかどうかは凝固時の試料の状態変化ならびに凝固相の観察によつた。

出発物質はチタニア (TiO₂) 粉と礬酸第一鉄を焼成して得た hematite (Fe₂O₃) 粉を用い、かなり大きな CO₂/H₂ 比を用いる場合はモル比で TiO₂:Fe₂O₃=2:3 に、小さな CO₂/H₂ 比を用いる場合は 1:1 によく混合し、1250°C アルゴン気流中で 2 hr 保持し、前もつて焼結して試料とした。得られた試料はその凝固酸化物相を決定するために X 線ディフラクトメーター (Co K_α 線) を用いて解析を行なつた。

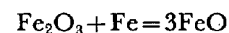
さらに還元のさいに生ずる酸化物相の組成を決定し、不定比性を知る目的、また還元時に TiO₂ を生ずるかどうかわかる目的をもつて、熱天秤を用い 1300°C における CO₂-H₂ 混合ガスによる Fe₂O₃-TiO₂ 混合試料の還元時の重量変化を測定しその挙動を検討した。この場合試料は固相であるためモリブデンルツボ (10×10×10) を使用した。その組成はモル比 TiO₂:Fe₂O₃=1:1 (FT-

300) ならびに TiO₂:Fe₂O₃=4:1 (FT-100) で、これを精秤し、空气中で 1250°C にて 2 hr 熱処理したものである。重量減少は CO₂/H₂ ガスの酸素分圧の変化と関連させて求められた。

4.2 実験結果ならびに検討

1500°C においては鉄ルツボは δ-鉄 (体心立方晶) であり、この δ-鉄と平衡する融体酸化物を急冷することにより種々の酸化物を得ることができた。なお、FeO-TiO₂ 擬 2 元系上では、rutile TiO₂ 近傍の固相をのぞいては液相として 1 相だけが得られることが一般に認められている。金属鉄と平衡しているゆえ、この液相酸化物相を構成する Fe の活量 a_{Fe} はいずれの場合もすべて 1 と考えることができる。金相学的にはこの反応系は Fe, Ti, O の 3 成分、相は δ-Fe, 液相酸化物ならびに気相の 3 相であり、したがつて自由度は 2 となる。温度は 1500°C 一定であり、圧力はほぼ 1 atm 一定である。この条件下で金属鉄相と液相酸化物との共存領域が存在し、CO₂/H₂ ガスにより酸素分圧を規定することにより平衡液相酸化物の酸素量すなわち組成を変化させることができ、凝固した場合に種々の酸化物形態をとるものである。

主たる反応は Fe₂O₃ の FeO を経て金属 Fe にいたる還元、すなわち Fe³⁺ イオンから Fe²⁺ イオン、金属鉄への変化である。ガスによる還元反応だけでなく、ルツボとの反応



から、ルツボ内壁への酸化物相の侵入が起こるものと考えられる。FeO ならびに TiO₂ は FeO-TiO₂ 融体を形成することにより、それぞれの活量 a_{FeO} , a_{TiO_2} を低下するもので、Fe²⁺ イオンおよび Ti⁴⁺ イオンをそれぞれが単独で存在する場合よりもより低い酸素分圧下にま

Table 8. Solidified phases from liquidus Fe-Ti-O system.

Starting materials	P_{CO_2}/P_{H_2}	P_{O_2} (atm)	Phases determined by X-ray
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ =3/2	1/3	10 ^{-9.59}	Ulvospinel 2FeO·TiO ₂ ($a_0=8.556\text{\AA}$), +α-Fe
	1/4	10 ^{-9.88}	Ulvospinel ($a_0=8.536\text{\AA}$), +α-Fe
	1/5	10 ^{-10.10}	Ilmenite FeO·TiO ₂ +α-Fe
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ =1/1	1/6	10 ^{-10.27}	Ilmenite +α-Fe
	1/7	10 ^{-10.41}	} Ilmenite (s) } + pseudobrookite FeO·2TiO ₂ (w) +α-Fe
	1/8	10 ^{-10.54}	} Ilmenite (m) } + pseudobrookite (m) +α-Fe
	1/9	10 ^{-10.65}	} Ilmenite (w) } + pseudobrookite (m) +α-Fe
	1/10	10 ^{-10.75}	Pseudobrookite +α-Fe
	1/15	10 ^{-11.12}	Pseudobrookite +α-Fe
	Pure H ₂		Pseudobrookite +α-Fe

w : weak, m : medium, s : strong

で安定に存在させ、被還元性を低下させる。

得られた凝固相を酸素分圧と対比させた結果を Table 8 に示す。はじめ実験は高温部に試料をもちきたすと液相を生ずる直前に試料が吹き出して失敗した。これは試料中の hematite Fe_2O_3 が 1450°C 付近で気相酸素を放出するためと考えられた。この現象は液相を生ずる温度以下で、大なる CO_2/H_2 比の雰囲気を用いてあらかじめ Fe_2O_3 を還元しておくことによつて防ぐことができた。

δ -Fe 相と平衡する酸化物融体の組成は高酸素分圧 $10^{-9.6}$ atm から、酸素分圧の低下にしたがい鉄量を減少し、凝固したさいに ulvospinel を生ずる組成から ilmenite さらに pseudobrookite へと変化している。酸化物から還元された鉄は金属鉄相となり試料中に細かく分散しているのが見られる。この結果だけでは定量的な組成変化はわからないが、 FeO-TiO_2 融体中の FeO は pseudobrookite に相当する組成できわめて安定でありおそらく酸素分圧の低下とともにその量が減少し Ti^{3+} イオンを増加して Ti_3O_5 組成に近づいてゆき純 H_2 中においても還元されず、rutile の形成は不可能と考えられる。すなわち同一温度での rutile, pseudobrookite の平衡酸素分圧は $\text{Ti}_3\text{O}_5\text{-FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$ 固溶体の存在酸素分圧よりも高いものである。平衡酸素分圧と液相組成との関係を Fig. 2 に示す。

つぎに、 1300°C において上記と同一系の固相での還元時の重量変化を熱天秤で測定し、3つの酸化物相の組成を考察した。この実験に関する原理、解釈の仕方については R. RICHARDS and J. WHITE²⁷⁾ の報告がある。3成分系を考えてみた場合、3固相1気相なるときは一定温度では一定の酸素分圧下でしか共存しえないゆえにこの領域前後の2固相領域の間で、重量変化を縦軸に、酸素分圧を横軸にとればほぼ垂直線となつてあらわれる。2固相1気相領域では平衡酸素分圧の変化とともに平衡する2固相の組成が変化するため傾斜を有する曲線をえがく。1固相1気相ではほとんど重量変化せずにかなり広い酸素分圧範囲を有するのでほぼ水平線をえがく。ただし不定比化合物では相成変化があるためわずかの重量変化をみる。このように酸素分圧の変化とともに平衡する相の数が増えるため、重量変化をあらわす曲線の勾配に急激な変化が現われ組成の推定が可能となる。測定結果を Fig. 4 に示す。縦軸は $O/M (= \text{Fe} + \text{Ti})$ とし、横軸は $\log P_{\text{O}_2}$ を用いて酸素分圧を表示した。試料 FT-100 の水平部は pseudobrookite 1相でその $O/M = 0.523$ はその化学量論値 0.527 にほぼ一致する。これに続く傾斜部は酸素分圧の低下ともなつて $\text{FeO}\cdot 2$

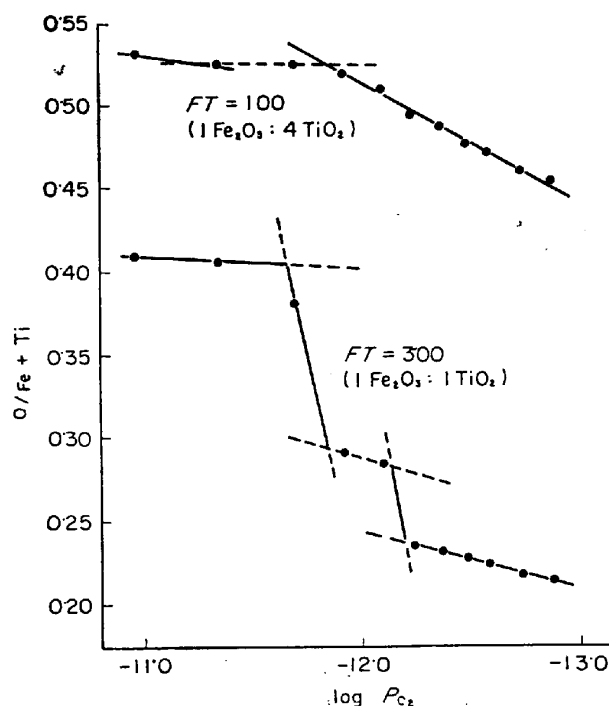


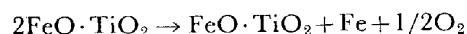
Fig. 4. Thermo-gravimetric analysis results.

TiO_2 から金属 Fe を放出し、相が Ti に富む前述の $\text{Ti}_3\text{O}_5\text{-FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$ 固溶体の領域でこの斜方晶酸化物の $O/M = 5/3$ が維持されるとすれば x モルの Fe の放出は

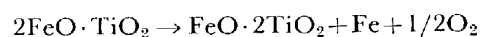
$$\text{FeO}\cdot 2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_5 - 5/3x + x\text{Fe} + 5/6x\text{O}_2$$

であらわされる Ti_3O_5 方向への組成の変化してゆく過程である。 $\log P_{\text{O}_2} = -12.9$ において得られた $O/M = 0.453$ はその斜方晶の組成として $\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{2.6}\text{O}_5$ を意味する。

試料 FT-300 にあらわれる上部水平部は ulvospinel 単相である。この場合測定値 $O/M = 0.407$ は化学量論値 0.388 より大きく。すなわちこの相が化学量論よりも酸素量が多いことを示すもので J. MACCHESNEY and A. MUAN の報告する¹²⁾ Fe^{3+} イオンの存在の結果とすると金属鉄と平衡する ulvospinel 相の組成をイオン式で示せば $[\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}\text{Ti}_2\text{O}_5] \text{O}_{7.5}$ ということになる。続く垂直部は酸素分圧の低下ともない ulvospinel が金属鉄と ilmenite へ分解する次式で示される3相共存状態を意味する。



この反応の終了点すなわち ilmenite と金属 Fe との2相共存で $O/M = 0.29$ は理論値 0.291 によく一致し、わずかの酸素分圧領域をもつが ilmenite はほぼ定比の組成で金属鉄と平衡するものとみなされる。次の垂直部は ilmenite が金属鉄と pseudobrookite に分解する。



なる3相領域を経て次の傾斜部で pseudobrookite の金

属鉄との 2 相平衡領域に達する. pseudobrookite 相は酸素分圧の低下にもない金属鉄を放出し FT100 と同じ経過をたどる. ここで注目されることはこの ilmenite の分解で生ずる pseudobrookite の組成である. その $O/M=0.235$ は $FeO \cdot 2TiO_2$ 定比組成で金属鉄と平衡すると考えた場合の値 0.243 より小さいことである. このことは ilmenite の分解で生ずる pseudobrookite はもはや定比の組成ではなく前述した Ti に富んだ組成のものであることを意味する. これは酸素分圧 $\log P_{O_2} = -12.25$ が FT 100 の pseudobrookite+金属鉄の傾斜部に位置することからも明らかである. これを J. MAC-CHESNEY and A. MUAN の Ti^{3+} イオンの存在でもつて説明すれば $[Fe_{0.936}^{2+} \cdot Ti_{0.128}^{3+} \cdot Ti_{0.936}^{3+}]O_5^{2-}$ なる構成であると考えられる. この還元挙動は $1500^\circ C$ の融体の場合にもあてはまるであろう.

5. $1500^\circ C$ における Ti 窒化物と Fe-Ti-O 系酸化物との関係について

Fe-Ti-N 系平衡論的研究から Ti はすぐれた脱窒能を有し, そして溶鉄中においてその溶解度積 $[Ti\%][N\%]$ から大部分の窒化物が生成してしまうことが一般に認められている. 溶鉄が窒素を含む場合, 大気との接触, 酸化物ルツボとの反応などから一般には酸素をも含むものであつて窒化物と酸化物の生成挙動が同じであることから, 金属相と関連する窒化物-酸化物間の平衡関係を知ることは Ti 添加溶鋼に生成する複雑な非金属介在物の解明への基礎となるであろう.

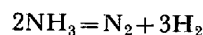
Ti-N 系の研究から一般に認められる窒化物は立方晶 NaCl 型の TiN で A. PALTU, H. MARGOSLIN and J. NIELSEN²⁸⁾によれば $TiN_{0.42}$ から $TiN_{1.052}$ に至る広範囲な N 量をもつ不定比化合物であり, その格子定数は $a_0 = 4.22 \sim 4.24 \text{ \AA}$ に変化するとしている. 同一結晶形の酸化物 TiO がイオン結晶で酸素の作る八面体の中心に Ti^{2+} イオンが存在するに対し, TiN は侵入型化合物であり Ti 原子の間隙に N 原子が入るものである. しかし

両者の間には Otto SCHMIDT²⁹⁾によつて完全固溶の関係がなりたつことが見いだされている.

本論文 3 および 4 において介在物に関連する Fe-Ti-O 系を確定したことにもつづき, TiN との間の相関係を検討することは, 従来このような研究がなされておらず有意義と思われる.

5.1 実験方法

窒素の分圧規定法としては現在 N_2 ガスを不活性ガスにより稀釈するか, または NH_3 ガスを利用することが一般に使用されている. しかし Ti 窒化物はきわめて安定であつて Ti 窒化物の生成をうんぬんする窒素分圧 P_{N_2} は熱力学データからきわめて低い値であつて, N_2 ガス稀釈では実現できず, アンモニアガスも $1000^\circ C$ 以上の高温では熱力学データから



なる反応はほとんど右に進み完全に分解すると見なしえこれからも低 P_{N_2} を得ることはできない. したがつて窒化物-酸化物共存を実現する手段としてその分圧を利用することは不可能である. そこで本実験では 3 の $1500^\circ C$ での "in vacuo"-quenching 法を Fe-Ti-O 系にさらにあらかじめ作成しておいた TiN を加えることにより Fe-Ti-O-N 4 元の平衡を実現した. 方法は 3 と同じである.

TiN の作成は粉末金属 Ti (325 mesh, 99.5%) を低温より十分精製した N_2 ガス気流中で加熱 $1300^\circ C$ に 2 hr 保持して得たものである. なお, Ti の窒化反応は強い発熱反応であるため Ti 粉末を $1000^\circ C$ 以上の温度で急激に窒化せしめると Ti 粉末が溶融し金属 Ti 塊になってしまう.

出発物質には, チタニア TiO_2 ならびに鉄酸化物を用いると TiN を酸化し N_2 を放出, 共存しえないため使用できず, あらかじめ作成した Ti 低級酸化物, 金属 Ti 粉, 金属 Fe 粉などを用いた. 反応生成物は X 線ディフラクトメータ ($Co K_\alpha$) により相の解析を行なつた.

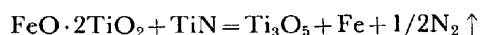
Table 9. Phase relation of Fe-Ti-O-N system at $1500^\circ C$.

No	Starting materials mol ratio	Composition Fe : Ti : O : N (atom %)	Phases determined by X-ray
1	$FeO \cdot 2TiO_2$ (1) + TiN (2)	9 : 1 : 36.4 : 45.4 : 9.1	Ti_3O_5 (m), TiN ($m, a_0 = 4.238 \text{ \AA}$), α -Fe (m)
2	$(Fe_{0.75} \cdot Ti_{2.25})O_5$ (1) + TiN (1)	8 : 1 : 35.1 : 54.1 : 2.7	Ti_3O_5 (m), TiN (vw, $a_0 = 4.239 \text{ \AA}$), α -Fe (m)
3	Ti_3O_5 (1) + TiN (1)	—	Ti_3O_5 (s), Ti_2O_3 (m), TiN (m, $a_0 = 4.237 \text{ \AA}$)
4	Ti_2O_3 (1) + TiN (1)	0 : 42.9 : 42.9 : 14.2	Ti_2O_3 (s), TiN (s, $a_0 = 4.247 \text{ \AA}$)
5	TiO (1) + TiN (1)	0 : 50.0 : 25.0 : 25.0	Ti (O, N) ($a_0 = 4.247 \text{ \AA}$)
6	TiN (1) + Fe (2) + Ti (1)	40.0 : 40.0 : 0 : 20.0	TiN (m, $a_0 = 4.241 \text{ \AA}$), Fe_2Ti (m)
7	TiN (1) + Ti_2O_3 (1) + Fe (1)	12.5 : 37.5 : 37.5 : 12.5	TiN (m, $a_0 = 4.241 \text{ \AA}$), Ti_2O_3 (m), α -Fe (s)

vw : very weak, w : weak, m : medium, s : strong

5.2 実験結果ならびに検討

Fe-Ti-O 系は 3, 4 の結果を引用する. 実験結果を出発物質組成, 反応後の推定組成, X線回折結果として Table 9 に示す. 1500°C における TiN 生成の標準自由エネルギーは求められておらず Fe-Ti-O-N 系固相の熱力学的検討はできない. Otto SCHMITZ らにより TiO-TiN 定比組成間の完全固溶の関係を見出しているが Table 9 中の TiN 相については TiO, TiN とともに不定比化合物であるため格子定数の変化のみで組成を判断することはできない. Fe-Ti-O 系で鉄酸化物がもつとも低酸素分圧まで安定であるのは pseudobrookite 中においてであるが, 1, 2 の結果より TiN はこの pseudobrookite 中の鉄酸化物とほぼ完全に反応し還元することがわかる. その反応は



であらわされる. このことから溶鉄中において平衡的に FeO-TiO₂ 擬二元系液相酸化物とは共存しえないことになる. No 3 より Ti₃O₅ と TiN も 1 部反応し Ti₂O₃ を生ずることがわかる. No 4 より Ti₂O₃ とは外見上反応が認められない. TiN 相は金属 Fe から金属間化合物 Fe₂Ti にわたり広範囲に存在する. 表中に見られる TiN 相は Ti(O, N) である可能性もあり, その不定比性とともさらに追求されねばならない. 次に Table 9 の結果から推定される Fe-Ti-O-N 系の固相関係を Ti 量の増加により順次示した.

Ti increase →

Oxide	FeO · 2TiO ₂ = Ti ₃ O ₅		Ti ₃ O ₅ Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	
Nitride		TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN=TiO
Metal	Metallic Fe	Metallic Fe	Metallic Fe Fe ₂ ^{1/2} Ti	Metallic Fe	Metallic Fe	Fe ₂ Ti	Fe ₂ Ti
Phase No	2	3	4	3	4	3	2

=solid solution

6. 介在物に関連する Fe-V-O 系酸化物について

2 に記載した V 脱酸生成物実験より, V 添加量の増加とともに FeO · V₂O₃, V₂O₃, VO 相が生成することが認められた.

介在物に関連ある V-O 系酸化物状態図はいまだ完全なものがない状態である. Fe-V-O 系酸化物については W. JÄGER, A. RAHMEL and R. KORN による V をふくむ鋼の高温酸化の研究³⁰⁾, さらに人工酸化物による各種酸

化物の固溶性, 結晶変化などの研究¹⁴⁾があるが真に三元系の解釈はほとんどなされていない.

鉄-バナジウムスピネルについては H. RICHARDSON, F. BALL and R. RIGBY により正スピネルである³¹⁾ことが解明されている. 興味ある現象としては FeO · V₂O₃ に FeO の固溶が可能であり, ほぼ 2FeO · V₂O₃ の組成に至るまで spinel 相であることが見出されている. この wustite 固溶がもたらす格子定数の変化についてはまだ確定されておらず, 一説には W. JÄGER らによれば 50 mol/0 FeO-50 mol/0 V₂O₃ の a₀=8.46 Å から 70 mol/0 FeO-30 mol/0 V₂O₃ の a₀=8.42 Å に至るまで wustite の固溶量が増すにしたがって格子定数が漸減する報告¹⁴⁾と, 一説には FeO を固溶しても a₀ が変わらず 8.45 Å あるいは 8.468 Å を与えているものがある. 鉄-バナジウムスピネルにはさらに 2FeO · VO₂ が認められている³¹⁾. FeO · V₂O₃ が V³⁺ イオンからなるに対し V⁴⁺ イオンからなる. 本論文では FeO 自体も不定比化合物であるところから, FeO-FeO · V₂O₃ 固溶の事実を介在物の場合に関連せしめるために酸素分圧とスピネル存在領域との関係を研究した.

V₂O₃ 相はコランダム型で hematite (Fe₂O₃) とは全域に固溶するが格子定数にはほとんど変化がないとされている. Fe₂O₃, Al₂O₃ などと同様不定比性は存在しない.

VO 相は TiO 相と同様 NaCl 型立方晶で不定比化合

化物である. この VO 相はきわめて低い酸素分圧で安定に存在するのであり, 鋼中に生ずる VO 相との関連は明確にされていない.

6.1 実験方法

出発物質としては市販の三・二酸化バナジウム粉 (V₂O₃ 純度 99.0%) ならびに礬酸第一鉄より作成した hematite 粉, 金属 V (純度 99.5%) を用いた. 最初 Fe₂O₃-V₂O₃ 固溶体から出発することを試みたが, この固溶体は 1300°C 近くで液相となるため Fe₂O₃ はあらかじめ CO₂/H₂=1 の還元ガスにて 1200°C で還元,

Fe_{0.85}O として V₂O₃ と結びつけた。種々のモル比の wustite と V₂O₃ を 1250°C にて 2 hr 気流中で反応せしめた後、1550°C にて CO₂/H₂ の規定する種々の酸素分圧下で 1 hr 反応させ、水銀中に急冷した。実験はモリブデン・ルツボ (10×10×10m/m) に入れておこなった。金属鉄は液相となるが、少量のため粉末中に分散しルツボの影響はないと思われる。得られた試料は X線ディフラクトメータ (Co K_α) により相の決定を行なった。もう一つの 2FeO·VO₂相の合成は V₂O₃+V₂O₅=4VO₂ の反応を利用し 600°C Ar 気流中で十分に反応させた後、1200°C にもちきたし VO₂ を得、wustite と反応させた。

VO 相の合成はつぎの 2 種の方法で行なった。一つは V₂O₃ 粉をモリブデンルツボに入れ高周波炉にて純 H₂ 気流中 1800°C にて 0.5hr 還元した。一つは金属 V 塊を純 H₂ 気流中で 1500°C にて 2 hr 反応させた後、温度を 800°C まで徐々に降下させ冷却した。その間の重量増加から V の水素化物 VH_{0.54} を得た。これを 200mesh の粉末とし、加熱により脱水素後、前述 Fe-Ti-O 系と同じく真空処理により V+V₂O₃=3VO なる反応を 1500°C で行なった。なお V₂O₃ は 1500°C 純 H₂ 中での還元でもそのまま安定であった。

5.2 実験結果と検討

鉄-バナジウムスピネルの均一存在領域を金属の原子分率 ξ (この場合は V/(Fe+V)×100) と酸素分圧 log P_{O₂} の関係によつて表示し Fig. 5 に示す。スピネル相におけるその存在領域の log P_{O₂} vs ξ 表示による欠陥構造の研究については H. SCHMALZRIED の解説³³⁾がある。Fig. 6 より本実験から得られた結果を検討すれば、スピネルと V₂O₃+スピネルの存在境界線から、鉄バナジウムスピネルは FeO·V₂O₃ 相への V₂O₃ の固溶がほとんどみられず、またほぼ酸素分圧に依存しないのに対し、左のスピネルとスピネル+金属 Fe (液相) との存在境界線は FeO·V₂O₃ 相への FeO の固溶を示し、その固溶量は酸素分圧に依存し酸素分圧の低下とともに固溶 FeO 量が減少することをあらわす。この曲線は $\xi = 0$

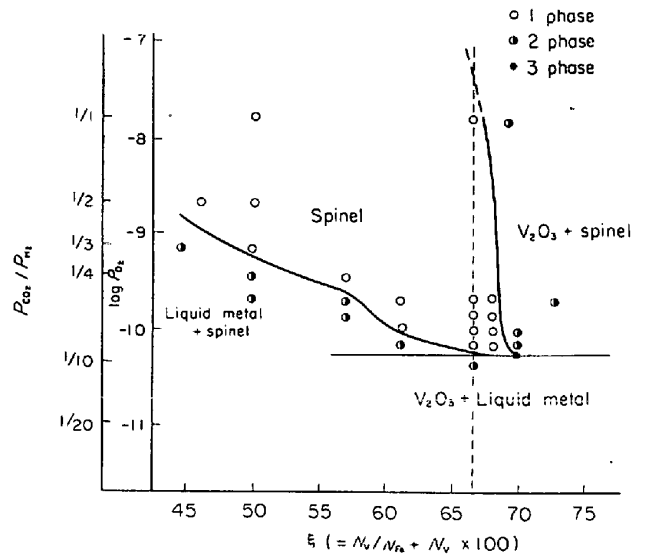


Fig. 5. ξ -log P_{O₂} phase diagram in related to Fe-V spinel at 1550°C.

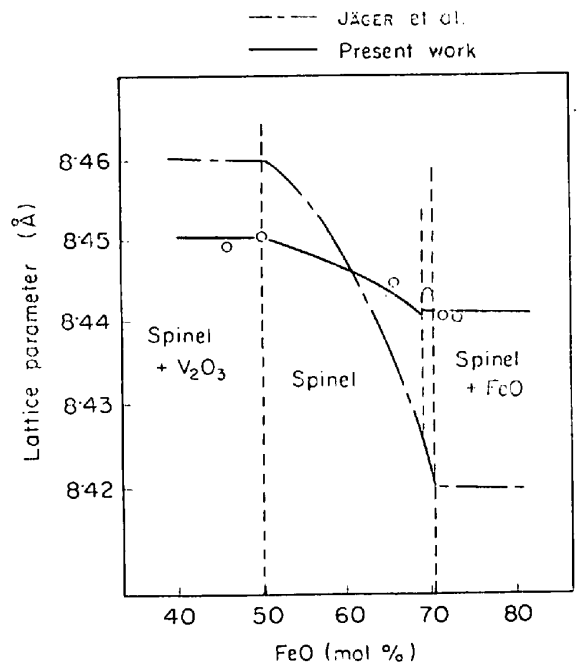


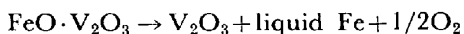
Fig. 6. Relationship between lattice parameter and iron-vanadin spinel composition.

すなわち Fe 側では magnetite に行きつく。結果とし

Table 10. Variation of lattice parameters about iron-vanadium spinel.

No	Starting materials (mol ratio)	Experimental conditions	Products determined
1	0.8FeO+V ₂ O ₃	At 1250°C 2hr and At 1550°C 1hr in Ar	Spinel (a ₀ =8.450Å), V ₂ O ₃
2	FeO+V ₂ O ₃		Spinel (a ₀ =8.453Å)
3	2FeO+V ₂ O ₃		Spinel (a ₀ =8.447Å)
4	7/3FeO+V ₂ O ₃		Spinel (a ₀ =8.445Å), FeO
5	2.4FeO+V ₂ O ₃		Spinel (a ₀ =8.442Å), FeO
6	2.5FeO+V ₂ O ₃		Spinel (a ₀ =8.441Å), FeO

てほぼ $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ 組成のものが最低酸素分圧下 (1550°C $\log P_{\text{O}_2} = -10.2$) で安定であることがわかる. さらに分圧が低下すれば



なる反応の3相共存を経て V_2O_3 を liquid Fe に分解, その領域になる.

この結果とは別に Ar 気流中で 1550°C で wustite と V_2O_3 を種々の比に反応させた場合に生ずる相, ならびに spinel 相の格子定数の変化を X線 (CrK_α) により得た結果 Table 10 ならびに Fig. 6 に W. JÄGER らの結果と対比して示した. 格子定数の変化は W. JÄGER らほど大きい変化は見られなかつた. これは彼らの実験が 200hr N_2 中で反応させたものでありこの間に N_2 中の O_2 による酸化で固溶体中に magnetite ($a_0 = 8.39\text{Å}$) を固溶したものになっている可能性がある. 合成 $2\text{FeO} \cdot \text{VO}_2$ 相はこれら $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ - FeO 固溶体よりはるかに小さな格子定数 $a_0 = 8.403\text{Å}$ を示した. 介在物としてみとめられたスピネル相の格子定数 $a_0 = 8.45\text{Å}$ は合成による $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ に近く, また V_2O_3 相とも共存することから, 組成は $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ に近いものと考えられる.

VO 相は2種の方法によつて得られたが, いずれも黒色の光沢を有し, 真空処理により得た VO にわずかの V_2O_3 をふくんでいたが格子定数 $a_0 = 4.130\text{Å}$ であり, 水素還元による VO 相の格子定数 $a_0 = 4.136\text{Å}$ である. 介在物 VO 相の格子定数 $a_0 = 4.13\text{Å}$ とともに V_2O_3 相ともなっていることから, S. WESTMAN and C. NORDMARK の結果¹⁵⁾との対応から酸素量最大の $\text{VO}_{1.20}$ に近い組成を有するものと思われる.

7. 結 言

本研究において Ti, V の溶鉄脱酸生成物とそれに関連する Fe-Ti-O 系ならびに Fe-V-O 系酸化物に種々の検討を加えた.

1. 溶鉄の Ti 脱酸生成物は低 Ti 添加の場合 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 系融体酸化物 (凝固相として $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ならびに $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), 30% Ti まで Ti_2O_3 ならびに一部において斜方晶酸化物 (Ti_3O_5 - $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ 固溶体にかなり多量の不純物酸化物を固溶したものと考えられる) を得た. V 脱酸では V 添加量の増加にしたがつて $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, V_2O_3 ならびに VO 相を認めた.

2. 介在物と関連ある Fe-Ti-O 系酸化物-金属相の関係を検討したところ, 液相 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 酸化物ならびに Ti_3O_5 - $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ 固溶相は低 Ti 濃度の金属鉄相と平衡すること, Ti_2O_3 相は約 27%Ti の金属相まで広い範囲に平衡すること, TiO 相は金属間化合物 Fe_2Ti 相

に相当する Ti 濃度以上の金属相とともに生ずること, rutile (TiO_2) が直接溶鉄と平衡生成しないことは, 状態図研究結果と介在物結果のよい一致を示した.

3. anosovite (Ti_3O_5) と pseudobrookite ($\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$) とは擬2元系を形成し, 全域に固溶して斜方晶構造をとる. その結果, 高温型 Ti_3O_5 は従来の ZHDANOV and RUSAKOV による anosovite 型と異なることがわかつた.

4. 1500°C での $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 擬2元系液相酸化物と金属鉄との平衡を調べた結果, 酸素分圧の低下とともに ulvospinel ($2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), ilmenite ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), ならびに pseudobrookite ($\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$) を擬固相として生じた. この系の固相の還元量変化実験から金属鉄と平衡する ulvospinel 相は定比組成より酸素過剰からなり, pseudobrookite 相は Ti に富む組成であることが認められた.

5. 2の結果をもとに TiN と Fe-Ti-O 系固相との平衡相の関係を検討したところ, TiN は鉄・チタン酸化物 ($\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$) とは共存しえず, 酸化物は Ti_3O_5 から TiO まで, 金属相は鉄相から Fe_2Ti 相に至るものとの共存が可能である.

6. 鉄-バナジウムスピネル相の酸素分圧に依存する領域を決定し, この相への wustite (FeO) 固溶量は酸素分圧の低下とともに減少する. 格子定数の変化は $a_0 = 8.45 \sim 8.44\text{Å}$ でわずかであつた.

おわりにチタンならびにバナジウム分析にご援助をいただいた住友金属中央研究所新見主任研究員に深く感謝の意を表します.

文 献

- 1) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939), p. 69
- 2) E. EVANS and H. SLOMAN: J. Iron Steel Inst., 174(1953), p. 318
- 3) R. HADLEY and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 203(1955), p. 55
- 4) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 670 AIME
- 5) 瀬川, 千野, 中村, 常富: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 959
- 6) 鈴木, 大森, 三本木: 東北大選研報告, 23(1967) p. 137
- 7) J. CHIPMAN and M. DASTUR: Trans. Met. Soc. AIME, 191 (1951), p. 111
- 8) A. SAMARIN: 鋼の脱酸の物理化学的原理(1956), Akad. Nauk
- 9) 成田貴一: 日本化学雑誌, 79 (1958), p. 866
- 10) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼化学分析全書, 8 (1963), p. 138, 日刊工業新聞社
- 11) A. MUAN and E. OSBORN: Phase Equilibria

- among Oxides in Steelmaking (1965), p. 172
Addison-Wesley
- 12) J. MACCHESNEY and A. MUAN: Amer. Miner., 46 (1961), p. 576
 - 13) ZHDANOV and KUSAKOV: Trudy Inst. Krist., Akad. Nauk, 9 (1954) p. 165
 - 14) W. TÄGER, A. RAHMEL, and R. KORN: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 291
 - 15) S. WESTMAN and C. NORDMARK: Acta Chem., 14(1960), p. 465
 - 16) L. DARKEN and R. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945), p. 1398
 - 17) L. DARKEN and R. GURRY: *ibid.*, 68 (1946), p. 798
 - 18) P. WAHLBECK and P. GILLES: J. Amer. Ceram. Soc., 49(1966), p. 180
 - 19) 村上, 木村, 西村: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 665
 - 20) KUBASCHEWOKI, E. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, (1958) [Pergamon Press]
 - 21) 日本化学会編: 実験化学講座, 9 (1958) [丸善]
 - 22) J. BERKOWITZ: J. Phys. Chem., 27 (1957), p. 1569
 - 23) S. ANDERSSON, B. COLLÉN, U. KUYLENSTIERNA and A. MAGNÉLLI: Acta Chem. Scand., 11 (1957), p. 1641
 - 24) S. ÅSBRINK and A. MAGNÉLLI: Acta Cryst., 12(1959), p. 575
 - 25) F. HALLA: Z. Anorg. Allge. Chem., 184(1929), p. 426
 - 26) A. WEBSTER and N. BRIGHT: J. Amer. Ceram. Soc., 44(1961), p. 110
 - 27) R. RICHARDS and J. WHITE: Trans. Brit. Ceram. Soc., 53 (1954), p. 233
 - 28) A. PALTU, H. MARGOLIN and J. NIELSEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 46(1954), p. 312
 - 29) O. SCHMITZ, W. HOBENSTEIN: Zur Frage der Mischkristallbildung von Nitriden, Phosphidern and Arseniden der Übergangselemente mit entsprechenden Chalkogeniden, (1966), p. 10 Westdeutscher Verlag
 - 30) A. RAHMEL, W. TÄGER, and R. KORN: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 279
 - 31) H. RICHARDSON, F. BALL, and R. RIGBY: Trans. Brit. Ceram. Soc., 53 (1954), p. 376
 - 32) A. WOLD, D. ROGERS, R. ARNOTT, and N. MENYUK: J. Appl. Phys., 33 (1962), p. 1208
 - 33) H. REIS: Progress in Solid Chemistry State vol 2 (1965), p. 265 [Peryamor Press]