

## 論 文

MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系  
スラグ-溶鉄間のバナジウムの分配井 上 亮\*・水 渡 英 昭\*<sup>2</sup>Distribution of Vanadium between Liquid Iron and MgO-saturated  
Slags of the System CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>

Ryo INOUE and Hideaki SURTO

## Synopsis:

Experiments have been made to study the vanadium distribution between liquid iron and the CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> slag equilibrated in a magnesia crucible in the temperature range from 1 550° to 1 650°C. The vanadium distribution ratios were about an order of magnitude higher and their dependence of slag composition and temperature was found to be smaller compared with the phosphorus distribution ratios. A linear relationship was observed between logarithm of  $(V)/([V][O]^n)$  ( $n=2$  or  $2.5$ ) and CaO/SiO<sub>2</sub> ratio. The  $V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$  ratio decreased with increasing CaO/SiO<sub>2</sub> ratio, while V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup> ions were observed in the slag compositions of CaO/SiO<sub>2</sub><1. Phosphorus, silicon, and vanadium distribution ratios between slag and carbon saturated iron melt was obtained at 1 350°C by use of the distribution ratios between slag and liquid iron at a high temperature and interaction parameters.

## 1. 緒 言

鉄鉱石中のバナジウムはりんと同様に高炉で還元されて溶鉄中に含まれる。近年我が国で注目されているソーダ灰精錬プロセス<sup>1)2)</sup>ではバナジウムはりん、硫黄とともに除かれ<sup>3)4)</sup>スラグから回収<sup>5)6)</sup>される。有価金属のバナジウムを回収することはソーダ灰精錬プロセスの特徴の一つであり、資源の有効利用の立場からも重要である。ソーダ灰精錬に限らず、石灰系フラックスを用いる溶鉄予備脱りんにおいても、フラックス原単位を下げるために脱珪処理は不可欠なプロセスであると考えられている。脱珪中にバナジウムが酸化損失しても、脱珪スラグは全量、焼結に戻されるので、ソーダ灰精錬では鉱石中のバナジウムは全量回収されることになる。溶鉄中の炭素、シリコン、りん等と比較して、バナジウムがどの程度、脱珪処理中に酸化されるかをスラグ組成の関数として求めることは意義あることと思われる。

本研究では著者らが前報<sup>7)</sup>で MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん分配を求めたのと同様の手法によりバナジウムの分配比を求め両者の比較検討を行った。

バナジウムを含む溶鉄を転炉または取鍋で酸化し、得

られたバナジウムを含むスラグをソーダ灰で酸化培焼することにより titaniferous magnetite 鉱から V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をつくるプロセスがある。本研究で得られたバナジウムの分配に関する基礎データは上記プロセスのバナジウム回収率のスラグ組成依存性について有益な知見を平衡論的立場から与えるものとする。

## 2. 実験方法

用いた実験装置および方法はりんの分配を求めた先の実験<sup>7)</sup>と同じであるので省略する。スラグ中に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 特級試薬を添加してスラグ側からバナジウムを平衡に到達させたが、いくつかの実験 (実験番号 191, 192, 193, 201, Table 2 参照) ではメタル中に Fe-V (51%) 合金を添加してバナジウムをメタル側から平衡に到達させた。実験後のスラグ中の全バナジウム濃度は約 1.5% とした。1 600°C の実験の一部では 0.5% のバナジウム濃度を用いた。実験温度は 1 550°C, 1 600°C, 1 650°C を選び実験時間はスラグ組成、温度に応じて 3~5 h とした。スラグ、メタルの各成分の分析は以下のとおりである。

全スラグ試料について磁選を行い金属鉄を除去した。しかし CaO 飽和近傍または FeO 濃度の高いスラグ試

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 9 月 4 日受付 (Received Sept. 4, 1981)

\* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

\*<sup>2</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

料では金属鉄が多く磁選だけでは完全に除去できなかった。これらのスラグ試料については金属鉄定量法 (JIS-M-8713) によつて金属鉄を分析した。金属鉄の存在は二価鉄の定量 (JIS-M-8213) に誤差を生じさせる。しかし金属鉄を含む試料の二価鉄の定量法 (JIS-M-8713) を金属鉄をまったく含まない試料について用いたところ、分析操作中に二価鉄の酸化が起こり低値を示した。従つて金属鉄を含む試料については二価鉄の分析値に次の補正を行つた。金属鉄をまったく含まないスラグ試料に純鉄粉を所定量加え、各金属鉄濃度での二価鉄濃度を JIS-M-8213 で定量した。その結果得られた二価鉄濃度の増加分と金属鉄濃度との関係から検量線を作り補正した。CaO は 3% 以上の試料では EDTA 直接滴定法 (JIS-M-8221), 3% 以下の試料については原子吸光分析法 (JIS-M-8204) により定量した。SiO<sub>2</sub> は重量法 (JIS-M-8214), 全鉄は EDTA 直接滴定法<sup>8)</sup>, MgO は EDTA 間接滴定法 (JIS-M-8222), バナジウムは N-BPHA 吸光光度法 (JIS-M-8225) によつて定量した。メタル中の酸素は熱伝導度測定法によつて定量した。

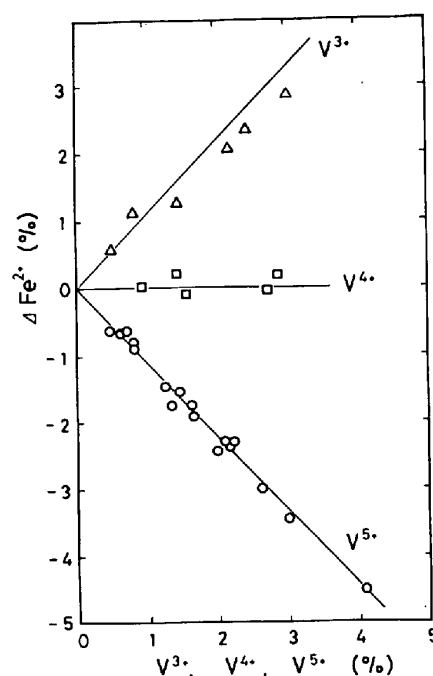
本実験におけるメタル中のバナジウム濃度は著しく低いため、通常の鉄鋼分析で用いられる方法では感度不足である。極微量のバナジウム定量法はいずれも多量の鉄共存下では大きな誤差を含み、酸濃度の制限がきびしい。鉄とバナジウムを分離する必要が認められたので、MIBK 抽出分離<sup>9)~11)</sup> を用いた。メタル試料を塩酸+過酸化水素または塩酸+硝酸+過塩素酸で溶解後、硫酸第一鉄アンモニウム溶液で V<sup>5+</sup> を V<sup>4+</sup> とし (JIS-G-1221), MIBK で 2 回抽出分離した。この際、酸濃度、液温、振盪時間・強さは常にほぼ一定とした。その水相について pH を調節してバナジウムをわずかに残留している鉄と共沈<sup>12)~14)</sup> させ、ろ過した後希塩酸で溶解し過塩素酸処理を行つた。試料溶液について N-BPHA 抽出吸光光度法によつてバナジウムを定量した。MIBK を用いた場合、Fe<sup>3+</sup> は 99.9% 以上、V<sup>5+</sup> は 87%, V<sup>4+</sup> は 2% 程度抽出されるという報告がある<sup>10)11)</sup>。本法の鉄の抽出率は 99.6±0.3%, バナジウム標準液および鉄鋼の標準試料を用いて得たバナジウムの残留率は 95.4±1.6% であり、分析値についてはこの残留率で補正を行つた。JIS 法では共存元素の影響を考慮して発色時の分取率を 1/10 に規定しているが、本法では 1/1~1/2.5 の分取率が可能となる。Table 1 に標準試料および本実験試料について、従来の JIS 法による定量値と本法によるものとを比較して示す。表中本実験試料番号 (151, 156, 176) は Table 2 中の同一試料番号に対応する。分析精度は以下のとおりである。

Table 1. Comparison of various method for vanadium analysis.

	Standard value	JIS Method		This Method	
		N-BPHA*	A. A. S. M**		
JSS 150-7	0.006	0.0065 0.0063	0.0056	0.00647, 0.00645	0.00637
JSS 110-5	0.010	0.0104 0.0101	0.0099 0.0100	0.0106, 0.0104	0.0106
# 151	—	0.0018 0.0018	0.0017 0.0018	0.00182, 0.00180	0.00184
# 156	—	0.0004 0.0004	0.0005 0.0004	0.00034, 0.00038	0.00039
# 176	—	0.0007 0.0007	0.0006 0.0005	0.00073, 0.00069	0.00068

\* N-BPHA Extraction Absorptiometry

\*\* Atomic Absorption Spectrochemical Method

Fig. 1. Change in ferrous ion for the addition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V), VOSO<sub>4</sub> (V<sup>4+</sup>), and VCl<sub>3</sub> (V<sup>3+</sup>).

CaO : ±0.06%, SiO<sub>2</sub> : ±0.05%, MgO : ±0.06%,  
FeO : ±0.04%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ±0.04%, (V) : ±0.002%,  
O : ±0.002%, [V] : ±0.00003%

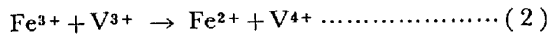
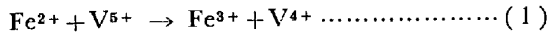
バナジウムを含むスラグの二価鉄を定量する場合、スラグ中のバナジウムの価数によつて、定量値が影響されることが予想される。金属鉄、バナジウムを含まず二価鉄濃度が既知のスラグ試料について、試薬特級の五酸化バナジウム (V<sup>5+</sup>), 硫酸バナジル (V<sup>4+</sup>), 三塩化バナジウム (V<sup>3+</sup>) をそれぞれ混合し、二価鉄を JIS 法に従つて分析し、定量値におよぼす V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> の影響を調べた。その結果を Fig. 1 に示す。図中直線は (1) 式で表される V<sup>5+</sup> と Fe<sup>2+</sup> との反応による理論変化量、

Table 2. Equilibrium slag and metal composition.

(1 650°C)												
No.	$\frac{V}{(\times 10^{-4})}$	$\frac{O}{\text{O}}$	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	V	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\frac{V^{5+}}{V^{4+}}$	$\frac{V^{3+}}{V^{4+}}$
253	31.7	0.134	26.70	28.34	20.92	2.48	18.97	1.30	2.0	0.53	0.35	
254	18.5	0.168	18.85	22.46	36.18	3.87	16.23	1.39	3.1	0.85	0.64	
255	13.7	0.170	28.55	15.49	36.30	6.37	10.28	1.49	5.2	1.33	1.32	
256	15.4	0.201	7.59	12.53	51.75	3.82	21.52	1.31	3.7	0.21	0.11	
257	10.0	0.173	24.77	6.98	46.51	10.69	7.99	1.51	9.0	1.97	4.98	
258	10.7	0.186	16.67	3.37	57.55	12.40	7.24	1.54	11	1.70	2.41	
259	11.9	0.203	1.19	3.59	71.05	6.41	15.76	1.36	7.0	-0.45		0.27
260	17.0	0.205	0.84	14.94	49.76	2.89	29.34	1.20	3.2	-0.23		0.14
261	24.9	0.157	18.92	27.86	28.60	2.22	20.39	1.30	2.3	0	0	
262	19.3	0.166	28.44	21.57	30.40	4.27	12.53	1.47	3.5	0.87	0.61	
263	13.2	0.132	36.59	14.15	30.84	7.65	8.26	1.55	6.3	1.51	1.64	
264	16.1	0.181	20.51	13.44	46.22	6.10	11.26	1.51	4.5	1.71	2.60	
265	10.3	0.138	30.62	6.91	39.50	12.93	6.98	1.54	9.2	4.00	$\infty$	
266	16.2	0.233	0.34	0.56	82.31	6.41	7.94	1.63	7.5	-0.91		0.55
267	14.1	0.210	0.84	7.20	71.31	4.58	14.33	1.27	5.0	-0.33		0.20
(1 600°C)												
No.	$\frac{V}{(\times 10^{-4})}$	$\frac{O}{\text{O}}$	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	V	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\frac{V^{5+}}{V^{4+}}$	$\frac{V^{3+}}{V^{4+}}$
151	18.2	0.072	35.21	33.18	11.76	1.66	17.14	0.457	0.82	0.85	$\infty$	
152	7.4	0.113	28.66	29.70	21.68	2.34	16.33	0.439	1.5	0.86	$\infty$	
154	4.2	0.136	30.14	22.23	30.82	4.23	11.32	0.473	3.3	0.97	$\infty$	
155	4.9	0.143	20.82	21.86	36.09	3.62	16.51	0.463	2.8	0.85	$\infty$	
156	3.7	0.129	30.61	14.01	39.03	7.51	7.64	0.493	5.3	2.27	$\infty$	
157	4.2	0.160	20.93	13.68	47.16	6.83	10.35	0.455	5.0	1.88	$\infty$	
158	3.4	0.119	26.58	4.95	48.05	13.48	5.68	0.499	10	3.60	$\infty$	
160	3.6	0.185	8.51	4.68	68.46	8.18	9.52	0.463	6.5	1.72	$\infty$	
161	3.0	0.144	18.42	1.04	59.92	14.21	5.20	0.488	11	3.34	$\infty$	
163	3.9	0.172	0.32	0.44	81.54	8.75	7.97	0.457	9.1	-0.26		0.57
172	18.9	0.132	20.99	27.45	28.01	2.66	18.48	1.31	2.0	0.71	0.53	
173	15.0	0.146	9.44	20.76	43.61	2.52	21.56	1.25	3.0	-0.42		0.27
174	9.9	0.117	38.75	14.68	27.91	9.20	6.78	1.52	6.5	2.87	$\infty$	
175	12.6	0.172	8.27	11.85	57.71	4.90	15.34	1.33	4.5	0.49	0.31	
176	7.0	0.110	33.82	6.80	37.67	13.45	5.55	1.54	11	2.74	$\infty$	
177	18.3	0.182	0.72	14.67	56.25	3.59	22.16	1.27	3.7	0	0	
178	12.2	0.194	0.66	7.58	69.71	4.20	15.96	1.32	5.0	-0.71		0.52
181	58.2	0.073	34.11	32.18	11.74	1.38	17.97	1.35	0.80	0.60	0.40	
182	22.9	0.113	27.57	28.76	21.70	2.96	16.40	1.42	1.9	1.11	0.99	
183	15.4	0.135	28.88	22.08	30.57	4.60	11.10	1.50	3.3	1.39	1.45	
184	13.0	0.147	20.45	17.35	42.87	4.91	11.92	1.45	4.2	0.82	0.56	
185	11.5	0.139	29.68	13.62	39.44	7.13	7.33	1.53	5.5	1.79	2.94	
186	15.4	0.192	8.90	5.06	69.64	7.34	6.58	1.54	6.5	1.00	0.71	
187	11.4	0.152	16.63	0.32	61.31	14.14	5.04	1.57	10	4.39	$\infty$	
188	12.7	0.187	0.22	0.34	82.75	6.97	7.55	1.43	9.0	-1.84		4.55
191	10.1	0.156	32.63	9.80	37.21	10.86	6.75	1.57	8.0	3.08	$\infty$	
192	13.7	0.195	7.29	0.42	73.00	9.54	6.97	1.69	9.3	0.50	0.23	
193	13.4	0.209	0.15	0.36	83.02	6.92	7.56	1.45	9.0	-1.9C		5.00
(1 550°C)												
No.	$\frac{V}{(\times 10^{-4})}$	$\frac{O}{\text{O}}$	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	V	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\frac{V^{5+}}{V^{4+}}$	$\frac{V^{3+}}{V^{4+}}$
200	43.3	0.059	34.99	32.99	11.57	1.18	16.54	1.37	0.9	0.30	0.16	
201	86.0	0.048	38.92	33.96	7.73	1.84	15.38	1.47	0.4	1.45	1.69	
202	20.7	0.092	25.38	29.86	22.14	2.48	17.54	1.34	2.1	0.44	0.26	
203	10.5	0.113	18.25	20.83	37.15	4.06	17.21	1.36	3.5	0.64	0.43	
204	12.9	0.110	20.40	22.50	33.78	3.82	16.85	1.37	3.2	0.61	0.40	
205	9.0	0.115	27.80	15.53	36.63	6.90	10.04	1.54	5.9	1.18	0.96	
206	10.0	0.118	7.97	13.35	53.66	4.65	18.09	1.35	4.5	0.26	0.14	
207	7.7	0.115	23.86	6.98	48.29	9.98	8.36	1.49	9.0	1.21	1.07	
208	8.9	0.141	16.17	3.31	59.03	11.76	6.74	1.57	9.5	1.57	1.78	
209	10.3	0.177	1.18	3.93	74.18	6.60	11.44	1.45	7.8	-0.99		0.77
210	12.1	0.149	0.82	17.70	55.18	3.97	20.02	1.32	3.0	1.04	1.01	
211	16.0	0.108	19.40	28.84	28.84	2.79	18.33	1.30	2.3	0.53	0.35	
212	13.5	0.106	29.18	22.51	30.82	4.37	10.60	1.52	3.5	0.96	0.67	
213	11.2	0.105	35.12	14.89	32.90	7.72	6.23	1.55	6.5	1.42	1.41	
214	10.0	0.136	21.60	13.86	46.49	6.28	9.26	1.55	5.2	1.21	0.99	
215	10.6	0.158	9.08	5.24	69.24	7.68	6.59	1.51	7.8	0	0	
216	12.2	0.140	2.99	10.99	67.74	4.67	11.39	1.33	4.0	0.76	0.80	
217	12.2	0.190	0.63	0.89	81.67	7.00	7.37	1.47	8.3	-1.09		0.90

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the slags without vanadium

および(2)式で表される V<sup>3+</sup>とFe<sup>3+</sup>との反応による理論変化量である。



V<sup>3+</sup>とFe<sup>3+</sup>との反応についての分析点はその理論変化量よりも低値を示しているが、これは試薬の三塩化バナジウムが若干酸化していたためと考えられる。二価鉄の分析において V<sup>4+</sup>が安定であり V<sup>5+</sup>, V<sup>3+</sup> はそれぞれ(1)式, (2)式に従って定量値に影響をおよぼすことがわかる。

このことを利用してスラグ中の V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> の存在割合を以下に述べる方法で求めた。溶融スラグ状態では約 1.5% バナジウムを含む CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub> 系スラグの Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>比がバナジウムを含まない(りんを 0.04~0.4%含む)スラグの同一組成での Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>比<sup>7)</sup>と同じであり、スラグ中では V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> の三種類のイオンが共存するのではなく、スラグ組成によって V<sup>5+</sup>と V<sup>4+</sup>, または V<sup>4+</sup>と V<sup>3+</sup>のいずれかのイオン対で存在すると仮定する。前者の仮定はスラグ組成および酸素分圧が全く同じ条件で両方の実験を行ったことを意味する(これらの仮定については 3.3 項で検討する)。バナジウムを含むスラグ中の Fe<sup>3+</sup> の定量値がバナジウムを含まない同一組成スラグ中の Fe<sup>3+</sup> 定量値よりも大きい場合には化学分析操作時に(1)式の反応が起こったと考える。よって V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 濃度比はバナジウムを含むスラグと含まないスラグの Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の差 ΔFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt%) から(3)式によって求められる。

$$\begin{aligned} \text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} &= 0.638 \Delta\text{Fe}_2\text{O}_3 / \\ &[\text{Total V}\% - 0.638 \Delta\text{Fe}_2\text{O}_3] \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

同様にバナジウムを含む系の Fe<sup>3+</sup> 定量値がバナジウムを含まない系の Fe<sup>3+</sup> 定量値よりも小さい場合には化学分析操作時に(2)式の反応が起こったと考え、V<sup>3+</sup>/V<sup>4+</sup>比は(4)式で求められる。

$$\begin{aligned} \text{V}^{3+}/\text{V}^{4+} &= 0.638 \Delta\text{Fe}_2\text{O}_3 / \\ &[\text{Total V}\% - 0.638 \Delta\text{Fe}_2\text{O}_3] \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

### 3. 結果および考察

#### 3.1 バナジウムの分配比 (V)/[V]

Table 2 に実験後のスラグおよびメタル組成を与える。スラグ中にバナジウムが約 1.5%含まれる(1600°Cの実験の一部では 0.5%バナジウムを含む)ので、りん分配比 (P)/[P] の結果と比較するためにバナジウム(またはりん)を除く 5成分を 100%に換算した (CaO'+MgO')-(FeO'+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>')-(SiO<sub>2</sub>')擬 3成分系にバナジウムおよびりんの分配比を図示した。Fig. 2 にそれ

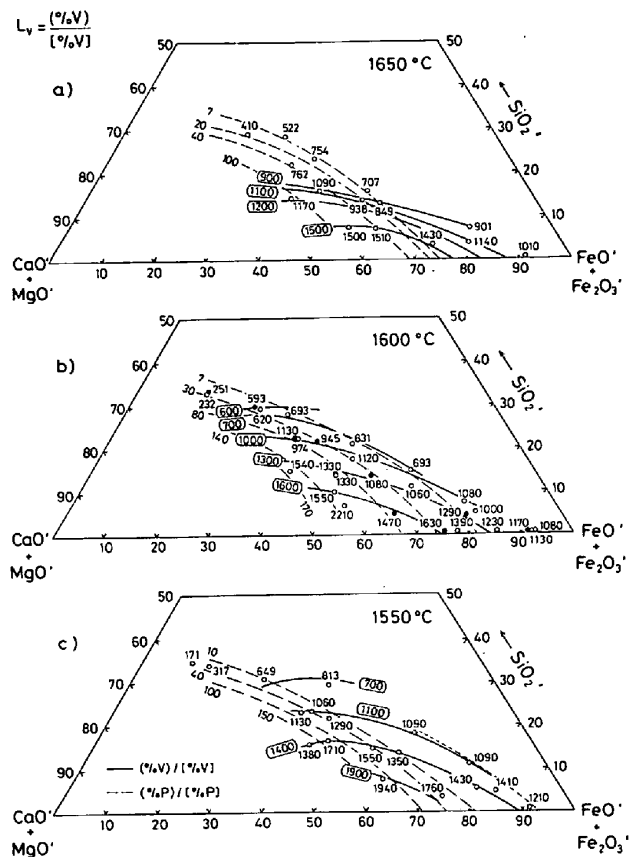


Fig. 2. Vanadium and phosphorus distribution ratios  $L_V = (V)/[V]$ ,  $L_P = (P)/[P]$  for (CaO'+MgO')-(FeO'+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>')-SiO<sub>2</sub>' system at (a) 1650°C, (b) 1600°C, and (c) 1550°C plotted on a weight percent basis.

らの結果を示す。(V)/[V]比は(P)/[P]比よりも約一桁以上大きく、両分配比のスラグ組成依存性はそれぞれ異なっていることが Fig. 2 からわかる。(V)/[V]比の極大点は CaO-magnesiowustite 二重飽和近傍にある。

(V)/[V]比および(P)/[P]比のスラグ組成、温度依存性を比較するために log(V)/[V] および log(P)/[P] と {CaO(wt%) + 0.3MgO(wt%)} / SiO<sub>2</sub>(wt%) 比との関係を FeO 濃度 (wt%) の関数として Fig. 3 に図示した。横軸に (CaO + 0.3MgO) / SiO<sub>2</sub> 比を取った理由は前報<sup>7)</sup> のりん分配の実験結果によるが CaO / SiO<sub>2</sub> 比または (CaO+MgO) / SiO<sub>2</sub> 比を取っても傾向に大きな差は認められなかった。Fig. 3 から明らかのように、(CaO+0.3MgO) / SiO<sub>2</sub> 比が 1 以下では (V) / [V] 比は (P) / [P] 比よりも 2 桁程大きくなり、またその比が増加するにつれてその差は小さくなり約 1 桁くらいになる。分配比のスラグ組成依存性はバナジウムの方が小さい。また FeO 濃度が高い方が (V) / [V] 比, (P) / [P] 比の各値が大きいという明らかな傾向は

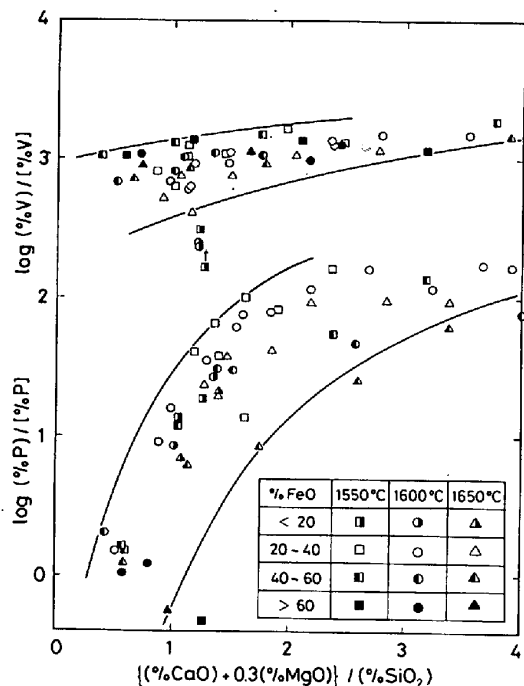
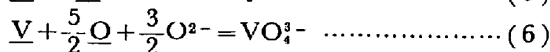
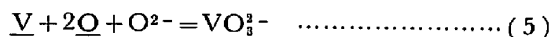


Fig. 3. Relationship between logarithms of (V)/[V] and (P)/[P] and (CaO+0.3MgO)/SiO<sub>2</sub> ratio as a function of FeO content.

Fig. 3 からは認められない。

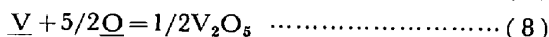
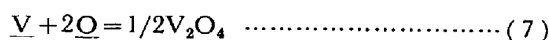
3.2 スラグ-メタル間の脱バナジウム関係式

スラグ-メタル間のバナジウムの分配平衡について、りんの場合<sup>7)</sup>と同様に、分子論およびイオン論による関係式が考えられる。りんの取り扱いと異なる点はスラグ中には V(V), V(IV), V(III) を含むイオンが存在することである。この点については次の 3.3 項で論じる。さらにバナジウムのスラグ-メタル間のイオン反応式を考える場合、スラグ中のバナジウム酸イオンの形態を明らかにする必要がある。V<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> イオンはイオンポテンシャルが大きいのでこれらの裸のイオンの存在は考えにくい。一方水溶液では VO<sup>+</sup>, VO<sup>2+</sup>, VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> のバナジウム酸イオンが存在することが確かめられている<sup>15)</sup>。3CaO · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の高融点化合物が CaOV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系状態<sup>16)</sup>で存在することから PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> と同様に VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> イオンの存在も考えられるが、加藤ら<sup>17)</sup>は酸性スラグにおいて VO<sub>2</sub><sup>+</sup>(V), VO<sup>2+</sup>(N) のバナジウム酸イオンを実験的に求めている。本研究の溶鉄と平衡する MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中のバナジウム酸イオンの形態については明らかではないが VO<sup>2+</sup>, VO<sub>2</sub><sup>+</sup> のバナジウム酸イオンを考えるとスラグ-メタル間のイオン反応式は次式で与えられる： $\underline{V} + 2\underline{O} = \text{VO}^{2+} + \text{O}^{2-}$  および  $\underline{V} + \frac{5}{2}\underline{O} = \text{VO}_2^+ + \frac{1}{2}\text{O}^{2-}$ 。しかし本研究の塩基性スラグ領域ではりんの場合と同じく、次式を考えた。



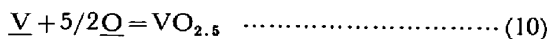
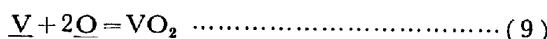
スラグ融体のイオン種の活量はある仮定のもとでしか求められないために(5), (6)式を熱力学的に取り扱うことはできない。このイオン式固有の欠点はあるが、スラグ-メタル間の脱バナジウム反応式は分子式ではなくイオン式でのみ正しく表示できるという点は本質的に重要なことである。(5), (6)式よりバナジウムの分配比 (V)/[V] の酸素ポテンシャル (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) 依存性はそれぞれ P<sub>O<sub>2</sub></sub> および P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>5/4</sup> となる。

一方、分子論によるスラグ-メタル間の反応式として(7), (8)式を考える。



(7), (8)式のバナジウムの分配比は (V)<sup>1/2</sup>/[V] で表され、(5), (6)式のそれらと異なる。熱力学的な取り扱いとはどんな分子式を考えても可能であるが、スラグ-メタル間の分子式としてはその反応式であるイオン式と同じ分配比 (V)/[V] および酸素ポテンシャル依存性をもつ必要がある。りん、シリコン、バナジウム等はスラグ中で重合イオンをつくるためにイオン種はそれらの濃度および塩基度、すなわちスラグ組成に依存する。しかし、りん、シリコンの場合、それらの濃度が低く、塩基度が高い場合には monomer ion である PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> イオンのみが存在する。イオン式を導出する場合にはこれらの点を実験的に確かめねばならない。

(5), (6)式で与えたバナジウム酸イオンがスラグ中の唯一の考えられるイオンとするならば、分子式としては先に述べた理由により(9), (10)式を考えるべきである。



(9), (10)式のバナジウムの分配比 (V)/[V] の酸素ポテンシャル (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) 依存性は(5), (6)式と同じである。(6), (10)式より vanadate capacity C<sub>V</sub> を C<sub>V</sub> = (V)/{[V][O]<sup>2.5</sup>} と定義することができるが(8)式からは C<sub>V</sub> = (V)<sup>0.5</sup>/{[V][O]<sup>2.5</sup>} となる。

(7), (8)式および Fe + O = FeO の反応式からバナジウムの見掛けの平衡定数すなわち平衡濃度比 log (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/{[V]<sup>2</sup>(FeO)<sup>5</sup>}, log (V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/{[V]<sup>2</sup>(FeO)<sup>4</sup>} を求め CaO (wt%) + 0.3MgO (wt%) に対して図示したのが Fig. 4 である。著者らが先に求めたりんの平衡濃度比 log (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/{[P]<sup>2</sup>(FeO)<sup>5</sup>} は Fig. 4 に示すごとく CaO + 0.3MgO に対してよい直線関係がありまた温度依存性も明確に求められている。これに対してバナジウムの平

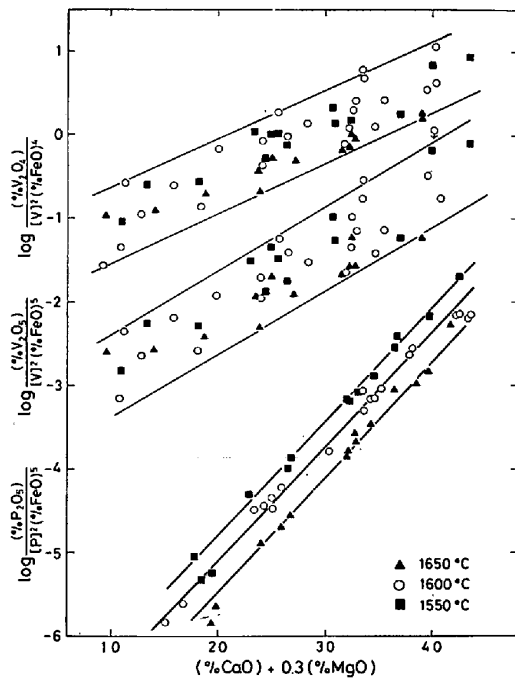


Fig. 4. Logarithms of equilibrium quotients for  $(V_2O_4)/\{[V]^2(FeO)^4\}$ ,  $(V_2O_5)/\{[V]^2(FeO)^5\}$  and  $(P_2O_5)/\{[P]^2(FeO)^5\}$  plotted against  $(CaO+0.3MgO)$  content as a function of temperature.

平衡濃度比とはよい直線関係が認められず、温度依存性も明らかでない。りんの場合に認められた直線関係がバナジウムで認められなかった理由はスラグ中の全バナジウムを  $V_2O_5$  または  $V_2O_4$  と考えたことよりも、 $\log \gamma_{P_2O_5}/\gamma_{FeO} - (CaO+0.3MgO)$  プロットでは実験的に直線関係が認められたが  $\log \gamma_{V_2O_5}/\gamma_{FeO}$  または  $\log \gamma_{V_2O_4}/\gamma_{FeO}$  は  $CaO+0.3MgO$  スラグ組成に対して直線関係にないということにすぎない。このことは Fig. 2 の擬3成分系で図示した  $(V)/[V]$  または  $(P)/[P]$  の各分配比のスラグ組成依存性が異なっているということからもわかる。バナジウムの平衡濃度比は  $CaO+0.7MgO-0.05FeO$  との間比較的よい直線関係が得られた。

$\log(V)/\{[V][O]^2\}$  および  $\log(V)/\{[V][O]^{2.5}\}$  の値を  $CaO/SiO_2$  比 (wt%) に対して図示したのが Fig. 5 である。これらの各値は (5), (6) 式および (9), (10) 式の平衡濃度比に対応する。これらの値は、もしスラグ中のバナジウムイオンが monomer ion として存在するならば vanadate capacity  $C_V$  に対応し、スラグ組成、温度のみの関数である。りんについての phosphate capacity  $C_P = (P)/\{[P][O]^{2.5}\}$  は  $CaO/SiO_2$  比に対して直線関係が得られなかったが Fig. 4 とは逆にバナジウムに関しては比較的よい直線関係が各温度について認められた。 $\log(V)/\{[V][O]^2\}$  および  $\log(V)/\{[V][O]^{2.5}\}$  は  $(CaO + MgO)/SiO_2$ ,  $(CaO + 0.3MgO)/$

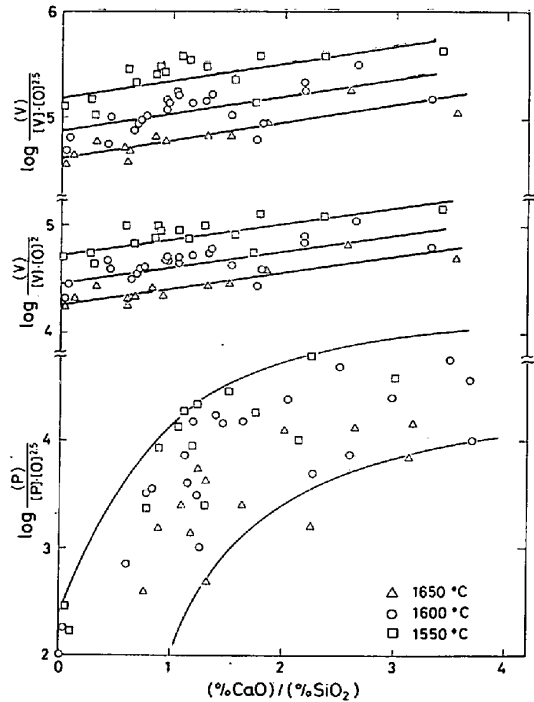


Fig. 5. Logarithms of equilibrium quotients for  $(V)/\{[V][O]^2\}$ ,  $(V)/\{[V][O]^{2.5}\}$ , and  $(P)/\{[P][O]^{2.5}\}$  plotted against  $CaO/SiO_2$  ratio as a function of temperature.

$SiO_2$ ,  $CaO + 0.3MgO - 0.05FeO$  等との関係よりも  $CaO/SiO_2$  に対して最もよい直線関係が得られた。Fig. 5 より最小二乗法により (11), (12) 式を求めた。

$$\log(V)/[V] = 0.151(CaO/SiO_2) + 2 \log a_O + 16150/T - 3.967 \dots \dots \dots (11)$$

$$\log(V)/[V] = 0.166(CaO/SiO_2) + 2.5 \log a_O + 19530/T - 5.542 \dots \dots \dots (12)$$

### 3.3 V(V), V(IV), V(III) の存在割合

スラグ中の  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  の存在割合は分析の項で述べた方法により求めた。バナジウムを約 1.5% 含むスラグとバナジウムを含まないスラグとでは熔融状態の  $Fe^{2+}/Fe^3$  比が同一スラグ組成で同じであるという仮定はスラグ中の  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  の活量係数比およびメタル中の酸素の活量が両スラグにおいて等しいことを意味する。さらにスラグ中では  $V^{5+}$  と  $V^{4+}$  または  $V^{4+}$  と  $V^{3+}$  が共存するが、 $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  の三種類のイオンが同時には存在しないと仮定した<sup>18)</sup>。Table 2 に与えた  $\Delta Fe_2O_3$  の値を (3), (4) 式に代入して求めた  $V^{5+}/V^{4+}$ ,  $V^{3+}/V^{4+}$  の各値を Table 2 に与える。 $(CaO' + MgO') - (FeO' + Fe_2O_3') - SiO_2'$  擬3成分系における  $V^{5+}/V^{4+}$ ,  $V^{3+}/V^{4+}$  のスラグ組成依存性を Fig. 6 に示す。本実験から求めた  $V^{5+}/V^{4+}$ ,  $V^{3+}/V^{4+}$  の各値は  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  の分析誤差により、また上記仮定を含むために精度

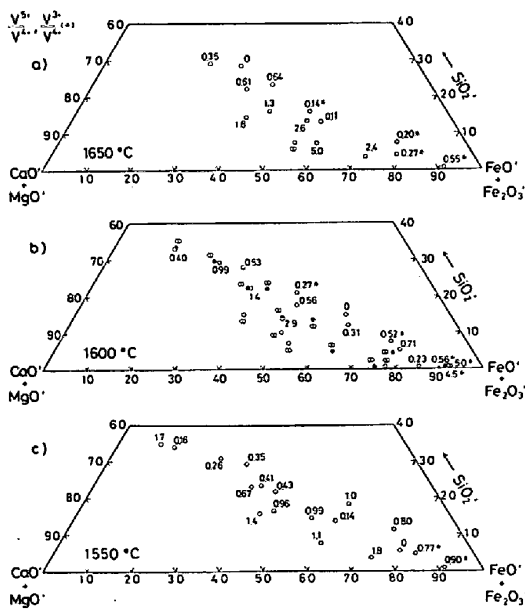


Fig. 6. Variation of redox ratios for  $V^{5+}/V^{4+}$  and  $V^{3+}/V^{4+}$  in the  $(CaO' + MgO')-(FeO' + Fe_2O_3)-SiO_2$  system at (a) 1650°C, (b) 1600°C, and (c) 1550°C plotted on a weight percent basis.

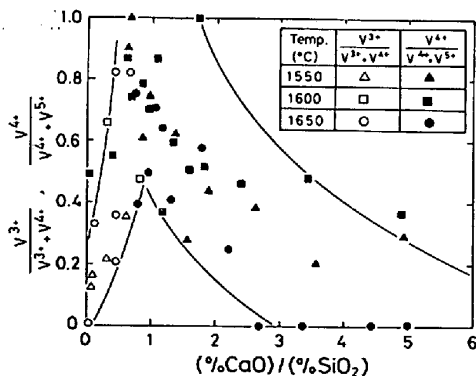
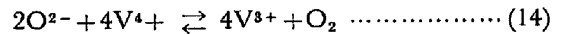
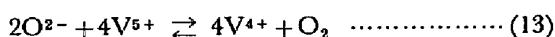


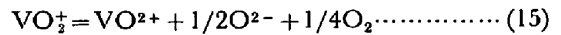
Fig. 7. Dependence of redox ratios for  $V^{3+}/(V^{3+} + V^{4+})$  and  $V^{4+}/(V^{4+} + V^{5+})$  on  $CaO/SiO_2$  ratio at 1550°C, 1600°C, and 1650°C.

のよいものではない。 $V^{3+}/(V^{3+} + V^{4+})$ ,  $V^{4+}/(V^{4+} + V^{5+})$  と  $CaO/SiO_2$ 比 (wt%) との関係を示した Fig. 7 より  $CaO/SiO_2$ 比が増加するにつれて  $V^{5+}$  イオンが増加することがわかる。また、 $CaO/SiO_2$ 比が1以下では  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  が混在している。本実験での酸素分圧 ( $P_{O_2}$ ) は約  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  atm の範囲でありほぼ一定とみなせる。

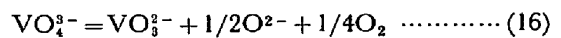
バナジウムの酸化還元反応に関する研究としては、JOHNSTON<sup>18)</sup>が  $Na_2O \cdot 2SiO_2$  組成のスラグを用い 1085°C で  $P_{O_2}$ を  $10^{-4} \sim 10^{-18}$  で変化させて  $V^{4+}/V^{5+}$ ,  $V^{3+}/V^{4+}$  比を求めている。その結果、次の酸化還元平衡を考えている。



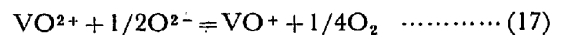
永野ら<sup>19)20)</sup>は  $V_2O_5-M_2O$ ,  $V_2O_5-MPO_3$ 系溶融物および  $M_2O-P_2O_5$  (M: Li, Na, K) 溶融りん酸塩におけるバナジウムの酸化還元平衡について研究し、塩基度  $a_{O^{2-}}$  の増加に伴って  $V^{5+}/V^{4+}$  比が増加することを見出している。彼らは  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$  のイオンはイオンポテンシャルが大きいのでこれらの存在量は非常に小さく、バナジウムは主として  $VO_2^+$ ,  $VO^{2+}$  として存在する考え、その酸化還元反応を次式で表した。



しかし本研究における塩基性スラグ領域では (5), (6) 式より



となり Fig. 7 で  $CaO/SiO_2$ 比が1以上では  $V^{5+}$  が増加することが説明される。また  $CaO/SiO_2$ 比が1以下でバナジウム酸イオンとして  $VO^{2+}$  (IV),  $VO^+$  (III) を考えれば、その酸化還元反応は



となり、 $CaO/SiO_2$ 比の減少とともに  $V^{4+}$ が増加することが説明できる。

KENNEDY ら<sup>21)</sup>は  $CaO-B_2O_3-V_2O_5$ 系スラグにおける  $V^{5+}/V^{4+}$ 比は  $CaO-P_2O_5-V_2O_5$ 系におけるよりも約 20 倍大きいことを報告している。他の Fe, Ti, Mn, Sb等の酸化還元平衡と同様にバナジウムもスラグの酸素ポテンシャルおよび塩基度の上昇と共に  $M^{(x+n)+}/M^{n+}$ 比が増加することを彼らは見出している。

V-O系の酸素ポテンシャル-温度-組成図<sup>22)</sup>から本実験の酸素ポテンシャル ( $P_{O_2} = 10^{-8} \sim 10^{-9}$  atm) 下では  $V^{3+}$ が安定であるが実験に供したスラグが  $CaO$ ,  $MgO$  を含むため、塩基性領域では  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ も存在すると思われる。この点を確認するためには鉄酸化物を含まない  $CaO-SiO_2$ 系スラグ中のバナジウムの酸化還元平衡を酸素ポテンシャルを  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  で変化させて調べる必要がある。溶鉄中のバナジウムと平衡する  $FeO$  スラグ中のバナジウムが  $V_2O_3$ であることはバナジウムによる脱酸反応式:  $2V + 4O + Fe = FeO \cdot V_2O_3$ <sup>23)</sup>から明らかであるが本実験では  $FeO$  に 7~8%  $MgO$  が含まれているので  $V^{3+}$ のほか  $V^{4+}$ が存在すると思われる。

### 3.4 溶鉄中のシリコン、りん、バナジウムの酸化

ライム系フラックスを用いての溶鉄予備処理におけるシリコン、りん、バナジウムの挙動を調べるために、1350°Cにおける炭素飽和溶鉄と  $CaO-MgO-FeO_x-SiO_2$ 系スラグ間のシリコン、りん、バナジウムの分配比を下記の方法により求めた。

本研究で得られた 1550°~1650°Cにおけるバナジウ

ムの分配比を  $(CaO' + MgO') - SiO_2' - Fe_T O'$  擬三成分系にプロットして、バナジウムの等分配比曲線を描き、そのある組成点に着目し各温度でのバナジウムの分配比を読み取った。それらが温度の逆数と直線関係にあると仮定し、外挿により 1350°C における値を求めた。この場合、バナジウムの分配に対して MgO は CaO と等価であると考えられることになる。炭素飽和溶鉄中のバナジウムの濃度に換算する場合、炭素濃度に比べて、バナジウム濃度、酸素濃度が低いので、炭素の寄与のみを考慮すればよい。相互作用助係数  $e_V^C = -0.34^{24)}$  のみを用い、正則溶体近似により 1350°C の活量係数 ( $f_V = 0.013$ ) を求めた。

著者らが前報<sup>7)</sup>で示した 1550°~1650°C におけるりんの分配比を用い、バナジウムと同様に 1350°C に外挿してりんの分配比を求めた。この場合も炭素濃度が他に比べて高いので  $e_P^C = 0.13^{24)}$  のみを考えればよく、正則溶体近似により活量係数  $f_P = 5.2$  を得た。

CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系の 1450°, 1550°C で求められている SiO<sub>2</sub>(s), FeO(l) の活量値<sup>25)</sup> と SiO<sub>2</sub>(s) + 2Fe(s) = Si + 2FeO(l) の反応の熱力学データ:  $\Delta G^\circ = 88330 - 32.98T$  (cal)<sup>26)27)</sup> から、シリコンの分配比を 1450°C, 1550°C で求めた。これをバナジウムにおけると同様に 1350°C に外挿した。  $e_{Si}^C = 0.18^{24)}$  を用いて 1350°C の活量係数を計算し ( $f_{Si} = 9.8$ ) 炭素飽和溶鉄中のシリコン濃度を求めた。この方法で求めたシリコン、りん、バナジウムの分配比は炭素飽和溶鉄についてであるが、系の酸素ポテンシャルはフラックス中の FeO によつて決まり、C-CO 平衡による酸素ポテンシャルには依存しないとした。

Fig. 8 に 1350°C における炭素飽和溶鉄と CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>T</sub>(-MgO) 系スラグ間のシリコン、りん、バナジウムの等分配比曲線をそれぞれ細い実線、点線および太い実線で示す。

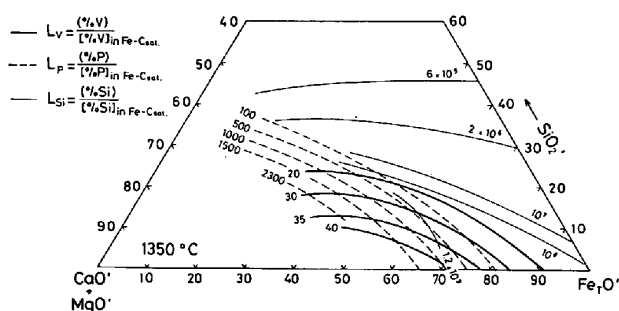


Fig. 8. Distribution ratios for vanadium, phosphorus, and silicon between slag and carbon saturated iron melt at 1350°C calculated from the data on distribution ratios between slag and liquid iron at a high temperature.

び太い実線で示す。佐々木ら<sup>28)</sup>は石灰系フラックスを用いて、処理温度 1200°~1370°C でりん分配比を求めている。彼らの値と Fig. 8 に示した高温から外挿した本研究結果と比較すると、彼らの値は小さい値を示している。しかし、石灰系フラックスを用いた実験における酸素ポテンシャルは Fe-FeO の平衡のそれに近いことがわかる<sup>29)</sup>。一方、岩崎ら<sup>29)</sup>は溶銑温度で固体鉄と石灰系スラグ間のりん分配比を求める実験から、炭素飽和溶鉄-石灰系フラックス間のりん分配比を求めている。彼らによる方法、あるいは本研究のように高温からの外挿する方法から求めたりん分配比と実操業の溶鉄脱りん処理のりん分配比の結果を比較することはスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルを推察する上で重要と考える。Fig. 8 に示したりんの分配比と実操業のそれとの差の原因は実操業におけるスラグ/メタル界面の酸素ポテンシャルが Fe-FeO 平衡よりも小さい点にあると著者らは考える。

Fig. 8 に示したりん、バナジウムの分配比と Fig. 2 と比べるとバナジウムの分配比は 1 桁以上低い値であり、りんのそれは約 5 倍高い値となつている。これは各分配比の温度依存性にもよるが、上記の溶銑中から炭素飽和溶鉄中に換算する際に用いた相互作用助係数の寄与が大きいためである。Fig. 8 から明らかのように、脱珪処理時に CaO を加えた焼結鉱を用いる場合、シリコンがまず酸化され、CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 1 以下になるとりんの分配比は 100 以下となつてほとんど除去されない。バナジウムはりん、シリコンと比較して分配比が小さいため脱珪処理時における酸化除去量はわずかである。しかし、CaO/SiO<sub>2</sub> 比を 1 以上にしたり、鉄鉱石吹き込み、酸素吹き、ソーダ灰吹き込み等の処理で局部的に酸素ポテンシャルを大きくすると、りん、バナジウムが酸化損失するであろうことは当然予想される。溶銑中のバナジウムを CaO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>(-MgO) 系スラグで酸化除去する場合の最適スラグ組成は Fig. 8 より CaO 飽和近傍にあることが予想される。

#### 4. ま と め

MgO 飽和 CaO-MgO-FeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグと溶鉄間のバナジウムの分配平衡を 1550°~1650°C で測定し次の結果を得た。

(1) バナジウムの分配比  $L_V = (V)/[V]$  はりんの分配比  $L_P = (P)/[P]$  よりも約一桁以上大きく、スラグ組成による  $L_V$  の変化は少なく、また温度依存性も小さい。  $L_V$  の極大点は CaO-magnesiowustite 二重飽和近傍にある。



(2) スラグ中のバナジウムの価数は三価, 四価, 五価が考えられ, vanadate capacity  $C_V$  を一義的に規定できないが, バナジウムのイオン反応式をもとに  $C_V = (V)/\{[V][O]^2\}$ ,  $C_V = (V)/\{[V][O]^{2.5}\}$  と定義すれば  $CaO/SiO_2$  比との間に良い直線関係が得られた。

(3) バナジウムを含むスラグと含まないスラグとの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比はスラグの熔融状態において同一スラグ組成では等しく, また  $V^{3+}$  と  $V^{4+}$ , または  $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  のイオン対でのみ存在すると仮定して計算によつて  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  の存在割合を求めた。  $CaO/SiO_2$  比が 1 以下では  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  が存在し,  $CaO/SiO_2$  比が増加するにつれて  $V^{5+}$  が増加する傾向を見出した。

(4) 本実験結果によるバナジウムの分配比および従来報告されているりん, シリコンの分配比を 1350°C まで外挿し炭素飽和溶鉄と  $CaO-SiO_2-FeO_x$  系スラグとの間のシリコン, りん, バナジウムの分配比を求めた。その結果, 溶鉄の脱珪処理においては  $CaO/SiO_2 < 1$  では脱珪が主におこりりん, バナジウムはほとんど酸化されないことがわかった。その外挿に際し, 目的元素の濃度を鉄-炭素飽和溶体中の濃度に換算する必要がある, 換算に用いる相互作用助係数によつて換算後の分配比が大きく影響を受けることがある。

終わりに本研究の遂行に御援助下さいました高橋愛和教授, 有益な御助言を下さいました住友金属丸川雄浄氏, また参考文献(5)をお送りくださった日本鋼管西忠彦氏に感謝いたします。本研究は昭和 55, 56 年度文部省科学研究補助金 (一般 C) によつて行われたことを記し, あわせて感謝します。

#### 文 献

- 1) 丸川雄浄, 城田良康, 柿崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67(1981), p. 323
- 2) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65(1979), S 210
- 3) 丸川雄浄, 橋尾守規, 城田良康: 鉄と鋼, 67(1981), S 190
- 4) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 那 宝魁: 鉄と鋼, 67(1981), S 191
- 5) W. EICHHOLZ and W. OELSEN: Ger. Pat. 968504, Feb. 27(1958)
- 6) Yu. P. VOROBÉV, N. A. VATOLIN, V. G. VINOBUROV, P. I. VOEKOVA, S. V. MIKHAILIKOV, and G. I. CHUFAROV: Dokl. Akad. Nauk SSSR., 183(4) (1968), p. 885
- 7) H. SUIJO, R. INOUE, and M. TAKADA: Trans. ISIJ., 21(1981), p. 250
- 8) 上野景平: キレート滴定法 (1976), p. 312, p. 463 [南江堂]
- 9) 堀内芳蔵, 西田 宏: 分析化学, 18(1969), p. 850
- 10) 後藤秀弘, 柿田八千代, 古川 洸: 日本化学雑誌, 79(1958), p. 1513
- 11) 後藤秀弘, 柿田八千代: 日本化学雑誌, 79(1958), p. 1520
- 12) K. SUGAWARA, M. TANAKA, and H. NAITO: Bull. Chem. Soc. Jap., 26(1953), p. 417
- 13) 清水得夫, 内田陽一, 四条好雄, 酒井 馨: 分析化学, 30(1981), p. 113
- 14) 太田直一, 久米芳子, 寺井 稔, 荒木 匡: 分析化学, 24(1975), p. 206
- 15) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966), p. 234 [Pergamon Press]
- 16) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists(1964), p. 108 [The American Ceramic Society]
- 17) 加藤昭夫, 友田勝彦, 持田 勲, 清水哲郎: 触媒, (1969), p. 180
- 18) W. D. JOHNSTON: J. Amer. Ceram. Soc., 48(1965), p. 184
- 19) 永野正光, 加藤昭夫, 持田 勲, 清水哲郎: 窯業協会誌, 78(1970), p. 401
- 20) 永野正光, 加藤昭夫: 窯業協会誌, 83(1975), p. 287
- 21) T. N. KENNEDY and J. D. MACKENZIE: Phys. Chem. Glasses, 8(1967), p. 169
- 22) H. OKINAKA, K. KOSUGE, and S. KACHI: Trans. JIM, 12(1971), p. 44
- 23) J. CHIPMAN and M. N. DASTUR: Trans. AIME, 191(1951), p. 111
- 24) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8(1974), p. 298
- 25) M. TIMUCIN and A. E. MORRIS: Met. Trans., 1(1970), p. 3193
- 26) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed. (1967) [Pergamon Press]
- 27) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. II (1963) [Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass.]
- 28) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡寄 卓松尾 享, 川見 明: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1801
- 29) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67(1981), p. 536