

バナジウム —— 製造と用途

VANADIUM-Production and Uses

須 藤 欽 吾*
Sudo Kingo1. 緒 言^{1,2)}

スエーデンFalun鉱山学校長SefströmがRinmanの鉄の延性簡易試験法をEckerhohn鉄に応用し、生成黒点中に新元素Vを発見したのは1830年である。1860年にインキ、硝子などのV塩による着色が商業的に利用され、さらに10年後触媒としての用途が開発され出し、衆知の硫酸製造用にPtに代って V_2O_5 が使用出来ることを独逸のHaenが発見したのは1900年頃である。他方スペインの含V鉛鉱山を持つ英国のWeinerは、Vの市場開拓をはからんと、Sheffield CollegeのArnold教授に、炭素鋼の性質に及ぼすVの効果に関する研究を依頼した。同教授は、そのための33%Vを含むFerrö Vの供給と、成果を先づSheffield地区の製鋼屋に利用させることを条件として研究を引き受けた。これこそ産学協同のはしりであろう。1899年Weinerはalumino-thermic法によってFerrö Vを製造するNew Vanadium Coを創り、翌年商業生産を始め、このFerrö Vを用いた研究成果は、HirstにW-Cr-V(18-4-1)鋼を造らせ、その後の広汎な工具鋼やダイス鋼の基盤を築かせた。同じ頃、独逸でも高速度鋼用にFerrö Vが使用され、また米国ではCrucible Steel CoのMathewsが、それまでのW-Cr(18-4)高速度鋼にVを加えて1904年米国特許をとった。翌5年United Steel Coは、かねてから自動車用Cr-V鋼に関心の深かったFordに対し、英国製Ferrö Vを使ってCr-V鋼を造り、供給し始めた。

この頃、ペルー炭中にVが含まれることが知られ、Mina Ragraがクローズアップされ、遂に1955年まで、世界のV主資源となった。これからのアスファルトを米国のNiagara Fallsに送り、alumino-thermic法でFerrö Vを造るべく、1906年Atlas Reduction Coが創られ、翌年American Vanadium Coと改称

され、Bridgevilleで生産を開始し、FordのCr-V鋼向けにUnited Steel CoのCanton工場に供給した。同じ頃、独逸では早くも構造用鋼へのV添加が行われた。1910年American Vanadium Coで電気炉中C還元によるFerrö V製法が開発され、また翌年には、米国でカルノー石より R_a 抽出の際副産物としてVが生産された。

1915年頃迄に、欧米で工具鋼、工業用鋼へのV使用技術が確立し、このためのFerrö V供給は、欧州ではスペイン産褐鉛鉱から、米国ではペルー産パトロン鉱及びColorado産 R_a 鉱よりのカルノー石、バナジン雲母からであった。この頃から独逸のGFEのNürnberg工場でトーマス転炉スラグのソーダ焙焼-浸出によって得られる V_2O_5 のalumino-thermic法によるFerrö V製造を行うようになった。以後1920年頃迄、V関連会社の合併、持主変更、鉱山の接収が多発し、1919年のAmerican Vanadium CoのVanadium Corp of Americaへの売却が有名である。研究関係では、高速度鋼関係が圧倒的で、高V鋼の製造、販売と進んだ。

1957年米国の会社がColoradoの製錬法を含Ti磁鉄鉱中のV抽出に適用すべく、南アフリカWitbankに工場を建設したが、59年にはAnglo American Corp of South Africaがこれを買収し、鉄及びV利用の電気炉製鋼法に成功し、Highveld Steel & Vanadium Corpを創り、Bushveld鉱より鋼と高Vスラグ、一部直接焙焼浸出法で V_2O_5 の生産を開始した。70年に至り、南アフリカ、米国アルカンサス、ソ連のV生産が軌道に乗り、漸く価格も安定し、以後利用も拡大されるようになった。

2. 製 法

2.1 原 料

Vのクラーク数は0.015で、地殻中にはCu, Zn, Pbなどより多く存在する。しかし親岩元素として種々

* 太陽鉱工(株)常務取締役

〒651-01 神戸市中央区京町72 クレセントビル

表1 重要バナジウム鉱物

鉱物名	組成	V含量(%)	生産地
モントロサイト (Montrosite)	(Fe,V)O ₂ H	~45	
パトロン鉱 (Patronite)	VS ₄	28	ペルー
フェルバナイト (Fervanite)	Fe ₄ (VO ₄) ₄ ·5H ₂ O	~24	
バナジン雲母 (Roscoelite)	K(V,Al)(OH) ₂ Si ₃ AlO ₁₁	10~12	アメリカ, メキシコ, トルコ
カルノー石 (Carnotite)	K ₂ O·2UO ₃ ·V ₂ O ₅ ·2H ₂ O	10~11	"
褐鉛鉱 (Vanadinite)	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl	10.9	南アフリカ, スペイン, メキシコ, アメリカ, アルゼンチン
バナジン鉛鉱 (Descloizite)	(Pb,Zn)PbOH·VO ₄	12.7	南アフリカ, メキシコ, アメリカ, 北ローデシア
ヒュウェット石 (Hewetit)	CaO·2V ₂ O ₅ ·9H ₂ O	30~40	ペルー, アメリカ
チュヤムン石 (Tyuyamunite)	CaO·2UO ₃ ·V ₂ O ₅ ·4H ₂ O	11~11.5	アメリカ, ソ連
ダヴィド石 (Davidite)	Fe,U,V,Crのチタン酸塩		オーストラリア
クールソナイト (Coulsonite)	FeO·TiO ₂ + FeO(Fe,V)O ₂	~46	ソ連, 中国, フィンランド, アメリカ

表2 各種含V鉱床の採掘量, 埋蔵量の比率(V含量)

鉱床型	採掘量(%)*	埋蔵量(%)**
含Ti磁鉄鉱	83.3	98.6
U-V鉱	6.8	0.3
リン酸鉱	2.1	0.2
含V粘土鉱	5.0	0.2
バナジン酸鉱	-	0.1
石油(ベネズエラ)	2.8	0.6

* 1979年 ** 1980年

の岩石に広く分布し, 他の諸金属のように, 濃縮して鉱床を作る傾向の無い金属で, 副産物, あるいは連結産品として回収される。

Vを含む鉱物としては表1に示すものが知られているが, 鉱石の段階まで濃縮されたものは殆んど無い。現在経済的に採行対象となっている鉱床の型別に, 採掘実績並びに埋蔵量の百分率を挙げたものが表2である³⁾。これより前記含Ti磁鉄鉱々床からのV採鉱量が殆んどを占め, また埋蔵量も断然多いことが知られる。さらに現在世界で採行中のV資源を所在国と場所, 鉱床型, V含量, 埋蔵量を併記したものが表3である¹⁾。これから知られるように, 圧倒的に磁鉄鉱型が多く, 殊に南アフリカが最大のものである。また米国では, U, P生産と関連することを示し, 南西アフリカのPb-Zn複雑鉱は, かつて欧州における主V源であった面影を偲ばせるに止まっている。さらに観点を変えて, 1979年における世界生産鉱山の生産量の国別の割合を

表3 世界のバナジウム資源

国と場所	鉱床型	V含量(%)	確定量(10 ⁴ lbV)	状態
アメリカ				
Arkansas	含V粘土	0.4-0.7	60	V採行中
Colorado, New Mexico	含V, U鉱	0.06-0.5	90	U, V生産採行
Utah, Arizona				あるいは計画中
South Dakota, Wyoming Idaho	含V燐酸岩	0.08-0.46	254	P, V採行中
チリ				
El Romeral	含Ti磁鉄鉱	0.4	896	Fe, V採行
ペルー				
Pasco	含Vアスファルタイト	0.25-0.85		旧V主源
ベネズエラ	原油	230ppm	200	V採行中
カナダ				
Quebec (Allard Lake) Alberta	含Ti磁鉄鉱	0.15-0.2	1,000	Ti, Fe採行中
	原油	230ppm	7,000	V生産中
ソ連				
Urals(Mt. Kechkanar, Kusinskoe, Pervouralsk)	含Ti磁鉄鉱	1.9	14,000	Fe, V採行
フィンランド				
Otanmaki	含Ti磁鉄鉱	0.6	250	Fe, Ti, V採行中
オーストラリア				
Coates	磁鉄鉱	0.47	690	Fe, V採行開始
南アフリカ				
Bushveld Complex	含Ti磁鉄鉱	0.8-1.0	34,000	Fe, V採行
南西アフリカ				
Otavi地方	含V単金属鉱床	0.5		単金属, V回収
モザンビーク				
Tete	含Ti磁鉄鉱	0.3	1,600	単金属, V回収
中国	含V磁鉄鉱	0.3		
インド				
Bibar, Karnakata	含V磁鉄鉱	0.4-0.7	400	Fe, V採行或は計画
Madaya, Pradesh	ボーキサイト	0.005-0.1	可成	Al採行, 赤泥(含V)回収
ポーランド				
Krzemionka	含Ti磁鉄鉱			V生産開始

図-1に示し, また1980年における埋蔵量の国別比率を図-2に示す³⁾。前図から知られるように, 世界のV鉱山の総V生産量35,085 t中, 共産圏の占める割合は39.3%, 自由圏のそれは60.7%となっており, さらに国別に細分すると, 西側で南アフリカ, 東側でソ連が最大で, 両国を合計すると60.7%に及ぶ。また後図より,

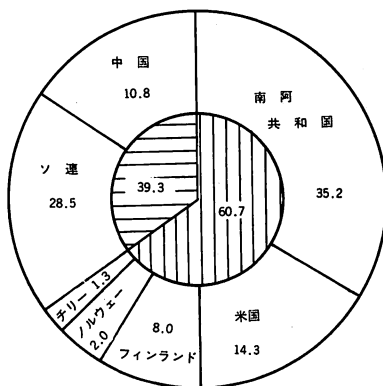


図-1 全世界国別バナジウム鉱山生産比率(%) 1979年 35,085 tv

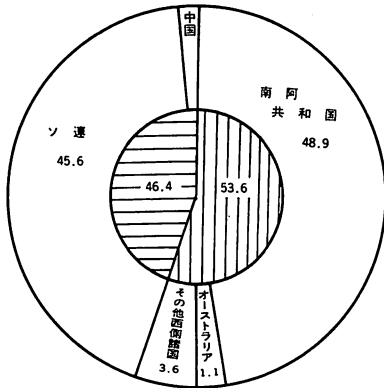


図-2 全世界国別バナジウム埋蔵量比率(%)
1980年 1,594万tV

1980年のV埋蔵量1594万t中に占める東西両陣営の割合はそれぞれ46.4%、53.6%と略兩分しているが、国別にみると維然南アフリカ48.9%、次いでソ連が45.6%を占め、両国を合計すると約95%を占めることが知られる。この図には中国のデータが記されていることは注目すべきである。Vが資源偏在の雄であることは、この事実からもうかがわれよう。本邦のV₂O₅の海外輸入依存度は約83%、Ferrö Vを含めると約90%となり、しかもV₂O₅の約90%を南アフリカ共和国より輸入している現状は当然と考えられる。

2.2 製法

前記のように、世界の最も大きなV資源である含Ti磁鉄鉱は、通常の溶鉱炉処理にかけると炉床に高融点Ti炭窒化物を形成するので操業出来なくなる。世界のV生産の首位を占める南アフリカ共和国のHighveld Steel & Vanadium CorpのWitbank工場では、この難問を解決して特異な操業を続けているので、この操業系統図を図-3に示す^{4, 5)}。原鉱(55-57%Fe, 12-15%TiO₂, 2.5-3.5%Al₂O₃, 1.4-1.9%V₂O₅, 1.0-1.8%SiO₂, 0.4-1.0%MgO, 0.15-0.3%Cr₂O₃, 0.01%>CaO)に石炭及びフラックス(石英, ドロマイト)を混ぜて、併流微粉炭燃焼回転炉に投入し、1120℃以下で予備還元を行うと、装入鉄鉱の30-40%の脱酸と石炭の完全炭化が行われる。この産物を次の密閉式潜弧溶解炉に装入し、3.40-3.90℃, 1.25%Vを含む溶銑とする。次いでこれを攪拌取鍋(shaking ladle)に受け、屑鉄、冷銑などを加えて、攪拌、酸素吹きを行って、溶銑中のVを全部スラグに移し、高品位V₂O₅スラグ(23-27%V₂O₅, 25-32%FeO, 15-20%SiO₂, 2-3.5%CaO, 3-5%Al₂O₃, 3-4.5%MgO, 4.5-6.5%TiO₂)とし、全世界に輸出している。これが

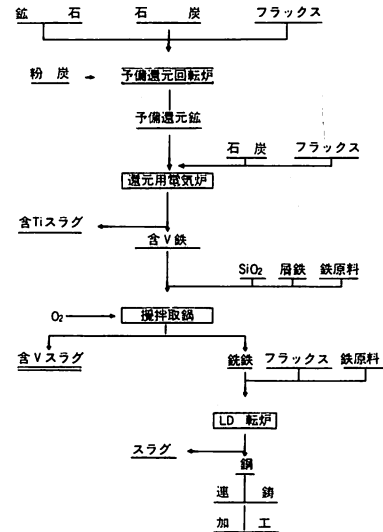


図-3 Highveldの選択冶金処理法

世界各国に広く輸入されている一因は関税の関係である。

この高品位V₂O₅スラグよりV₂O₅、さらにFerrö Vに転換されるが、この典型的工場である、独逸のGFEのNürnberg工場の操業系統を図-4に示す⁶⁾。同社従前のトーマス炉スラグよりのV回収技術を基盤としたもので、先づHerreshoff炉でソーダ焙焼を行った後水浸出し、浸出液のpHを硫酸で2にした後アンモニアでAPV(Ammonium Polyvanadate)を沈殿させる。これを濾別してから回転炉中加熱してアンモニアを除いたV₂O₅粉末を溶融炉に装入し、溶融した後フレークとする。

さらに、含V磁鉄鉱よりV₂O₅まで一貫製造する工場もあり、一例として前記HighveldのVantra工場の操業を次に略述する⁷⁾。山元よりの粉鉄を一次、二次ボールミルで粉碎し、磁選により随伴粘土分を除いた後ソーダ焙焼を行う。この工程に異なる二系統があり、一方はNa₂SO₄を加え回転炉中比較的高温の1,000℃以上で焙焼を行い、他方はNa₂CO₃を添加し、Herreshoff炉中比較的低温の900℃で焙焼を行う。この産

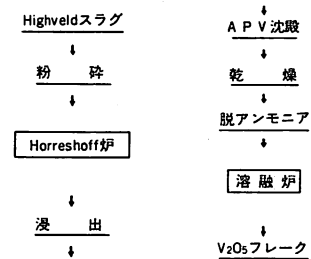


図-4 GFE Nürnberg工場操業系統図

物の水浸出液より、前記GFEのようにAPVを沈殿させる系統と(NH₄)₂SO₄を加えてAMV(Ammonium Metavanadate)を沈殿させる二系統がある。いずれも得られた結晶を脱アンモニア装置でV₂O₅粉末として後溶融炉にて800℃で溶融し、回転水冷ホイール上に流し、フレークとする。

かくして得られたV₂O₅フレークは国際商品として販売される。これから、鉄鋼添加剤として最も一般的な形のFerr₀Vを造るには、Al粉末によるテルミット反応を利用するalmino-thermic法によるが、時にはSiを利用するsilico-thermic法で低Al Ferr₀Vが造られる⁹⁾。

世界各所で実施されているV製錬法は原料に依存している事実を、具体的に資源別工程を概括図示したものが図-5である⁹⁾。これよりVの濃縮、還元の過程を経て最も用途の多いV合金製品への工程が概観される。

さらに、鉄鋼添加剤として、V₂O₅を回転炉中炭化水素気圏で600℃位に加熱してV₂O₄とし、次の回転炉で1000℃に加熱してV-oxycarbideとした後、Cを加えて真空炉中1500℃に加熱して造った“Carvan”，HighveldのVスラグを電気炉還元した“Ferovan”，含Vスラグを電気炉中直接還元溶製した後铸造した“Solvan”，さらにCの他にNも化合させた“Nitrovan”などが販売されている。

3. 用途²⁾

3.1 鉄鋼

全世界のV消費の約90%が鉄鋼材料向けで、しかもその半分以上がHSLA鋼あるいは炭素鋼の微量合金元素として使われる。

(1) HSLA鋼(High Strength Low Alloy Steel)¹⁰⁾

高層建築、ガスパイプライン、橋梁を含む構造用鋼に微量のVを加えると強さが増し、実際にVは微量合金元素のうち最も広く使われている。1940年代始めに最初のV構造用鋼が生産されてから、多くの品種が開発された。0.12%Vにさらに0.010-0.015%Nを添加すると、標準焼準温度900℃では溶けないV窒化物粒子が結晶成長を妨げ、生成微細粒が強さを増し、靱性を改善し、さらに若干溶けたVも冷却で微細析出して強化を助ける。0.15-0.20%C, 1.0%Mn, 0.10-0.15%V, 0.010-0.020%Nを含む鋼が、欧州製高荷重パイプライン用に生産され、欧州やソ連の肉厚パイプライン用及びその他の多くの構造用物にも供給された。かかる鋼は、北米最大のガスラインパイプに使われ、その製造は米国、日本、欧州の8製鋼所で600t以上のVを消費して行われた。またアラスカの送油パイプラインには、同種鋼製肉厚管で、650t以上のVが消費された。

同様に橋梁に用いてコスト減をはかり、採石装置に用いて高荷重運搬を、航空機格納庫、運動場観覧席に用いてスパン拡大を可能にする。さらにコンクリート建設用補強棒に利用され、0.1%以下のVは鋼の強さを倍加し、溶接性も改良する。これは大量に橋梁、ビルディング、発電所基礎などに使われる。

(2) 工業用鋼(Engineering Steel)

英国のSmithらが、1903年V含有平炉鋼を蒸気機関に応用したのが最初で、同じ頃フランスでも炭素鋼へのV添加が衝撃抵抗と強さを改良することが見出された。1908年有名なModel T FordがCr-V鋼製クランクシャフト及びスプリングを使って生産された。後熱処理制御法が改良されたため、鍛造鋼に代ってC-

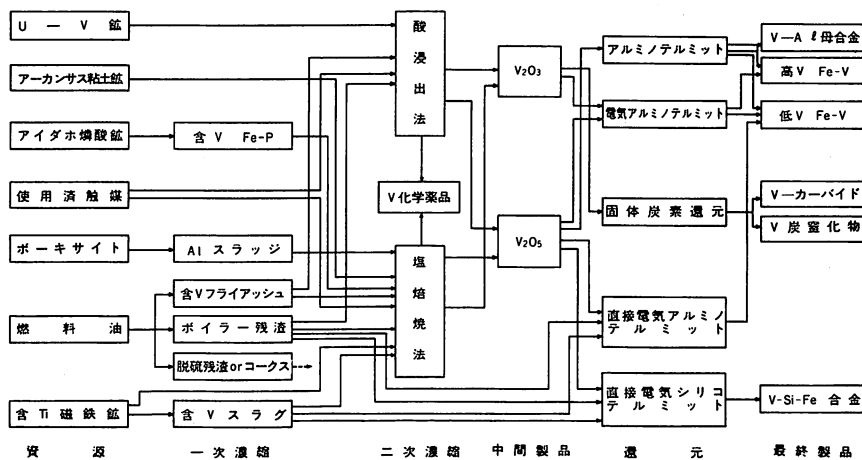


図-5 資源別バナジウム合金製造系統概要図

Mn鋼が使われたが、最近欧州で燃料、人件費高騰のため、旧に戻っている。0.03-0.25%V添加は、結晶粒度を制御し、高温特性、析出硬化、焼入性を改善する。

(3) 工具及びダイス鋼

これらの鋼におけるVの効果は、炭化物により結晶粒を微細化し、焼戻し抵抗を増し、600℃迄の高温硬さを高め、焼入温度域を拡げ、焼割れを防ぎ、靱性を与え、脱炭を防ぐにある。0.9-1.5%V添加鋼は冷間押しプレスダイス、鋸刃、ポンチに、1.9-2.0%V添加鋼はドリルやブローチの切削刃に、4%以上のものは冷間押しダイス、冷間スタンプダイス、5%以上の超高速鋼は加工困難で、高寸法精度を要する冷硬鉄、粘り宇宙用材、ステンレス鋼の切削ドリル、リングカッター、ブローチに使われる。

(4) 鋳鉄

1910年米国のNorrisが蒸気機関シリンダー鋳鉄にVを添加して磨耗抵抗を倍増してから、磨耗の劇しい高荷重鋳物、さらにディーゼル機関や機関車用シリンダーに使用される。ねずみ鉄へのV添加は高温における強さを増すので、重量車のブレーキドラムに使われ、球状黒鉛鉄へのV添加も強度増大のため、鋳造クランクシャフトを小さくし、自動車の軽量を招く。また白鋳鉄へのV添加は硬さを増すので鋳山のボールミルのボールの寿命を長くする。

尚ソ連では大量のVスラグを利用出来るので、含V鉄の生産が多い。

(5) 耐熱鋼

火力発電所の発電効率向上のためには、過熱蒸気を利用すべきで、510-550℃に長時間運転中強さを保持する鋼が求められ、研究の結果、過熱管、蒸気パイプ及びタービンケーシング用にMo-V鋼が確立され、1930年以降英国や独逸で建設の発電所では、いずれにも実用化されている。

(6) レール鋼

最近大型鉱石運搬鉄道車輛の軸荷重の増大がレールの強さを要求し、Cr-Vレールがスエーデンの鉄鉱石を輸送するのに使われている。0.7%C、1%Cr、0.07%Vを含むものは、降伏点強度155ksiで、レール交換寿命を倍加し、この因はパーライトのフェライト層中に微細析出するV炭化物にある。

3.2 Ti合金 - Ti-Al-V

Tiには高温で安定な β と低温で安定な α があり、その変態点は855℃である。Vはこの両形に溶け、 β を安定化し易いが、Alは α を安定化し易い。またVは α

$\alpha + \beta$ 変態点を下げ、Alは $\beta / \alpha + \beta$ 変態点を上げるから、両元素共存の場合、($\alpha + \beta$)温度域を拡大する。他方Ti合金の変形の場合、 β は硬くて変形しないので、($\alpha + \beta$)域の広いことが望ましい。ためにTi-Al-V合金が、航空機着陸装置のような高強度所要部に使われる。本合金は焼入れ、焼戻しにより、所望強度の($\alpha + \beta$)になり、400-500℃迄安定であるから、航空機ガスタービン羽根やローター及びエンジン上の翼に使われる。超音速機の機関室、機関台にV-Ti合金が使われ、10%Vの恒温鍛造用合金はボーイング757の着陸装置に使われる。

3.3 化学用

最大の用途は触媒用で、硫酸製造、EPDMゴム、アジピン、無水マレイン酸の触媒に大部分が使われ、一部窯業、顔料、エレクトロニクスに使われる¹¹⁾。また工場廃ガス中のH₂SのSへの転換用触媒として公害防止にも役立っている。

3.4 金属V

Roscoeが実験室で造ったVは脆くて学術的関心が

表4 バナジウム生産能力、生産実績及び需要

(単位：百万ポンドV₂O₅等量)

(生産能力)	1981	1982	1983	1984	1985	1990
アメリカ	37.0	36.0	31.5	31.5	21.0	34.0
南アフリカ	62.5	62.5	60.0	60.0	60.0	65.0
フィンランド	11.5	11.5	11.5	11.5	7.0	0
ノルウェー	2.0	2.0	0	0	0	0
日本	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
オーストラリア/ ニュージーランド	1.0	3.5	0	0	0	8.0
中国	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
ベネズエラ	0	0	0	0	0	0
合計	129.0	130.5	118.0	118.0	103.0	128.0

(生産実績)

アメリカ	30.7	22.3	8.0	13.0		
南アフリカ	46.3	43.1	32.0	45.0		
フィンランド	11.5	10.5	11.0	10.0		
ノルウェー	2.0	1.0	0	0		
日本	1.6	1.6	2.0	2.0		
オーストラリア	0.3	0	0	0		
中国	10.0	10.0	10.0	4.0		
ベネズエラ	0	0	0	0		
合計	102.4	88.5	63.0	74.0		

(需要)

アメリカ	29.8	15.1	15.0	20.0	21.0	23.0
西欧	34.2	30.3	28.0	30.0	30.0	33.0
日本	14.4	14.2	11.0	13.0	13.0	15.0
東欧	10.1	10.1	8.0	9.0	9.0	10.0
その他	9.7	9.7	12.0	12.0	12.0	14.0
合計	98.2	76.9	74.0	83.0	85.0	95.0

持たれたに過ぎなかった。次の60年間、多くの金属V標本が種々の方法で造られたが、ボンベ中Ca還元によって延性品を最初に造ったのは米国のMardenらであった。しかし原子力工業の開発まで商業的用途は無かった。中性子捕獲断面積が小さく、高融点で、液体Naに対する耐食性が大きいと、スコットランドの最初の高速度炉に被覆材として理想的と思われた。しかし、操業温度上昇とともに不適と判った。本邦でも検討されたが、耐食性に関して改良すべきことが指摘された¹²⁾。その他超電導材として、Nbと並ぶ構成元素である。

4. 結 言

Vの原料の変遷及び用途について述べて来たが、表4¹³⁾に見るように、世界の生産能力は現在の需要を上回って、新用途開拓が待たれる情勢にある。これにこたえて1973年VANITECが世界のV関連社によって創られ、V用途開発を旨として含V材料の研究開発の企画が行われている。唯資源的に偏在度が著しく、南アフリカとソ連で殆んどを占め、両国が連合する事態に至ると、西側世界の製鋼業界は危機に頻すると心配する識者も少なくない¹⁴⁾。

翻って本邦においては、1930年東北大学金属材料研究所に砂鉄部が設けられ、東北地方の砂鉄の製錬及びそれに含まれるTi、Vの回収法について基礎研究から中間工業試験迄行われた¹⁵⁾。さらに第2次大戦後国内資源総合利用をはかるべく、科学技術庁は東京大学生産技術研究所の砂鉄スラグよりのV回収研究成果の実用化への実証的調査を行った¹⁶⁾。いずれもV含量が低いため経済的でないと結論であった。他方1955年以来飛躍的工業の進展、GNPの急昇に伴って環境問題が俄かに顕在化し、大気汚染の最大因となるSO_x源石油の脱硫がクローズアップされるに至った。ここに従来細々と石油焚きボイラーのスケールや煙灰よりVを回収していた事業は、使用済脱硫触媒を処理してVは勿論Mo、Niも回収すべく、各所で研究が行われた成果¹⁷⁾に基づき、企業化へと大きく伸展せんとしていた。しかるに、1973年のオイルショックにより脱硫設備増設は中断され、使用済触媒発生量も予想された程増大しないこととなった。ために、これが企業化は太陽鉍工欄と泰和欄に絞られるようになった¹⁸⁾。勿論これらの生産Vとして本邦の需要を充足することは出来ない。また製鉄所に発生するスラグからのV回収技術も確立されている^{19,20)}。

他方、隣邦中国にV資源が随所に存在し、その製錬

も行われていることは、我々にとって心強い思いがされる。

参 考 文 献

- 1) 須藤欽吾; 金属資源シリーズバナジウム, 鉄と鋼, 67 (1981), 1917-1924.
- 2) A. M. Sage; The Discovery and History of Vanadium and its Contribution to Modern Life, Metal Society (1981)
- 3) P. Eggert et al; Vanadium-Untersuchungen über Angebot und Nachfrage mineralischer Rohstoffe, Metall. 35(1981), 1162-1164.
- 4) H. Bozon; Un traitement métallurgique sélectif: le procédé Highveld, J. F. E. N° 8(1981), 41-43.
- 5) B. Rohrmann; The development and operations of iron-and-steel works of Highveld Steel and Vanadium Corporation Limited, Proceeburg, 12th CMMI Congress, Johannesburg, S. Afr. Inst. Min. Metall. (1982), 605-615.
- 6) Notes on Vanadium Alloys from Nurenberg; Steel Times, Nov. (1981), 619-621.
- 7) Highveld Steel process-VANADIUM EXPORTS BOOM, Processing, June(1980), 2-6.
- 8) J. H. Downing; Production of Ferroalloys, Proceedings, Electr. Furnace Conf.(U.S.A) 41(1984), 273-278.
- 9) M. Rühle; Rohstoffprofil Vanadium 1-Angebotsseite, Metall. 35(1981), 1168-1172.
- 10) Micro Alloying 75, Proceedings of an International Symposium on High-Strength, Low-Alloy Steels, Oct. (1975). Washington, D.C. U.S.A.
- 11) 須藤欽吾; 資源的にみた触媒用金属, 触媒, 25(1983), 247-252.
- 12) 三島良績; わが国原子炉材料の25年, 日本学術振興会原子材料第122委員会昭和56年度第4回委員会資料(昭和56年), 17-21.
- 13) C. T. Wentzel; VANADIUM-A Moderate Recovery in 1984, E. M. J. 186(1985), No.3, 87-88.
- 14) 篠田豊; 苦悶するアフリカ, 岩波新書(1985), 163.
- 15) 岩瀬慶三; 砂鉄の研究(1942), 科学主義工業社.
- 16) 科学技術庁計画局; 有機溶媒法による砂鉄中のバナジウム回収に関する調査報告書, 43計画局資料第5号(昭和44年).
- 17) 一例
中次元一他; 脱硫廃触媒からの有価金属の抽出方法, 特許公報, 昭56-11651.
- 18) 須藤欽吾; 使用済み触媒からの有価金属の回収, クリーンジャパン, No.22(1980), 2-7.
- 19) 広木伸好他; 熔銑からのバナジウム回収法, 特許公報, 昭58-38485.
- 20) 溶銑処理技術を確立. SARP-1, 鉄鋼界報 No.1246 (57-4-21), 2.