

チタン製錬プロセスの最近の話題

Recent Topics on Titanium Refining Process

東京大学 生産技術研究所 助教授 岡部 徹 Toru H. Okabe

(有) NKR 代表 二上 菱 Kaworu Nikami

京都大学 名誉教授 小野勝敏 Katsutoshi Ono

1 はじめに

バイオやITなど、成長の目覚ましい分野の研究は活気があり華やかに感じられる一方、金属製錬に関する研究は、ホットな話題が少なく研究も低迷していると感じている人も多いのではなかろうか。我が国における鉄鋼の生産量が伸び悩みはじめてからすでに二十年以上の時を経ており、技術的な成熟度が高いためかつてほどの元気が無いことは否定できない。しかし、金属生産工学、とくに鉄鋼をはじめとする製錬プロセス技術に関する研究は、我が国が世界に誇れる最高水準の研究分野であることは今後も変わらないであろうし、萌芽的な異分野への応用を通じて一層の発展が期待できる研究領域であると考えられる。

鉄鋼に比べ生産量が千分の一に満たないチタンや希土類金属などのレアメタルについては、近年生産量・売上高ともに右肩上がりに増大し続けているものが多い。中でも電子材料用の基幹素材として利用されるレアメタル素材の用途は年々拡大し、製造プロセスに関する基礎研究についても着実に進展している。一般に金属製錬のプロセス研究がNatureやScienceなどのトップジャーナルに掲載されることは稀であるが、レアメタルプロセスの新技术についてはその限りではない。一例を挙げると最近のNature誌には、Frayらによるチタンの新製錬プロセスに関する報文が掲載されて話題となった¹⁾。また、我が国からはUdaらが希土類金属の新しい乾式分離法を開発しその研究成果がScience誌に掲載された²⁾。さらに、アカデミズムとは無関係なところでもレアメタルの研究は盛んに行われている。例えば、電子材料用のタンタルに代わるニオブ粉末の製造に関する研究は近年極めてホットな話題の一つであり、国内外で開発競争が活発に繰り広げられている状況である^{3, 4)}。

チタンは、レアメタルの代表格であり、資源的にも豊富で、軽量でかつ高強度であることに加え、抜群の耐環境性を備え

ている。このため夢の金属素材として注目されてきたが、現状では年産数万トン（/世界）程度しか製造されていない。チタンの主たる用途は、航空機の部品や化学プラント用配管材などであり、一般民需用としてはメガネのフレームやゴルフクラブのヘッドなど限られた用途にしか使われていない。これは還元プロセスの効率が低くチタン素材の製造コストが高いことが主な要因である。このため現在でも国内外の各所でチタンの還元プロセスの開発研究が行われている。過去のチタン研究については優れた成書⁵⁾やレビュー⁶⁻¹³⁾が多数あるため本稿では最近十年間の金属チタンの製錬プロセス研究の現状と最近の話題について解説する。

2 現行のチタンの製造プロセスと金属熱還元法

現在、チタンは金属熱還元法 (Metallothermic reduction process) の一つであるマグネシウム熱還元法 (Magnesiothermic reduction) によって製造されている。金属熱還元法とは、金属の酸化物や塩化物の原料 (MX) をM以上にXと化学的親和力のある金属還元剤 (R) と反応させ目的の金属 (M) を製造する製錬法である。一般にこの反応は $MX + R \rightarrow M + RX$ で表される。原料MXや反応生成物RXは、酸化物や塩化物であることが多く、反応温度でRXを含む化合物が熔融塩となる場合が多い。

金属熱還元法の中でもチタンやジルコニウムなどの塩化物を金属マグネシウムで還元する方法は、開発者の名前にちなんでクロール (Kroll) 法とよばれている^{14, 15)}。以前は、金属ナトリウムを還元剤として利用するハンター (Hunter) 法¹⁶⁾とよばれる還元プロセス (Sodiothermic reduction) も工業的に利用されていたが、現在、製造されているチタンのほぼ全量がこのクロール法により生産されている。

チタンの還元プロセスの総括反応は $TiCl_4 (l, g) + 2Mg$

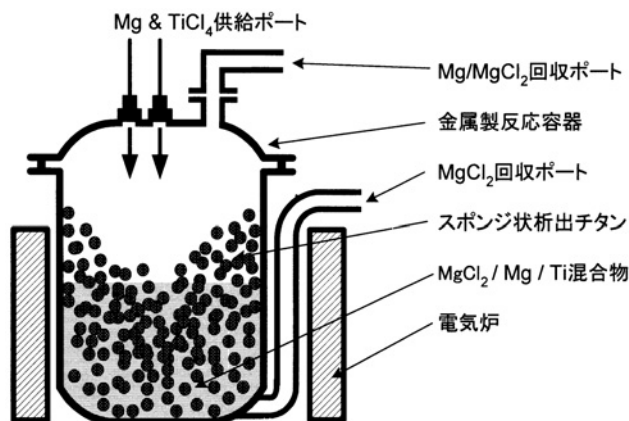


図1 クロール法によるチタンの還元反応装置

$(l, g) \rightarrow \text{Ti}(s) + 2\text{MgCl}_2(l)$ で表され、図1に示すように工業的には800℃前後の鋼製反応容器内で何日もかけてTiCl₄を金属マグネシウムにより還元する^{14,17,18}。チタンは高温で極めて活性な金属で酸素などにより汚染されやすいが、クロール法では高純度のTiCl₄を酸化物から合成し、その精製過程で酸素、鉄、バナジウムなどの不純物を除去し原料としている。不活性ガス雰囲気下の密閉容器内で塩化物の還元を行うため比較的高純度の金属チタンが得られる特徴があり、反応生成物のMgCl₂は、電解によりマグネシウムと塩素に再生され、ほぼ完全にリサイクルされる。しかし、この方法の欠点は、品質を考慮して適切な還元条件を満足させるため還元速度に制限があり、さらに反応生成物がスポンジ状の固体でありプロセスの連続化が実現できず生産性が低いことである。クロール法によるチタンの量産プロセスが商業化されてから半世紀以上が経過したが、依然として還元反応はバッチ式（回分方式）でありプロセスの連続化が達成されていない。現在では一つの反応容器で10トンものチタンを一度に製造できるようになったものの¹⁷、反応容器の冷却などの工程も含めると一還元サイクルに約10日も要する。バッチ式の還元反応の低い生産性を補うため、多数の反応容器を還元工場内に設置し、並列処理によりチタンを製造せざるを得ない状況である。

今後、長期的にみてチタンの需要は拡大すると予想されるが、クロール法によるプロセスの合理化・大型化・生産性の向上は限界に達している。こうした意味でもチタンの還元プロセスについて基礎的な視点から研究を行い、今後発展し得るプロセスのキーテクノロジーをブレークダウンして解析し、基礎的な技術を発展させプロセス原理を確立することは重要である。

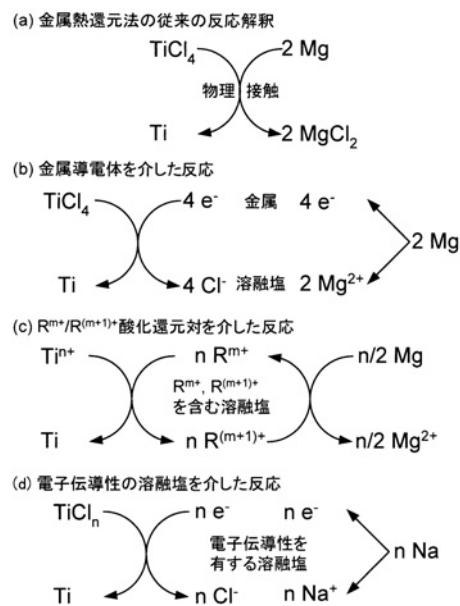


図2 金属熱還元法における種々の還元反応メカニズム

3 金属熱還元反応における電気化学的反応の寄与

金属熱還元反応における反応生成物の溶融塩の役割は、これまで見逃されがちであった。クロール法においては反応生成物であるMgCl₂は、現在の還元プロセスでは有効利用されず、むしろ還元反応の障害となるため反応途中で適宜系外に排出されている。最近、金属熱還元反応における電気化学的な反応の解析が行われ、溶融塩の役割についての研究が進んだ結果¹⁹⁻²³、これまでは反応を阻害するものと考えられてきたMgCl₂でさえも、条件によっては還元反応の進行を担うものであることが明らかになりつつある。

図2は、金属熱還元反応による種々の反応メカニズムについて金属チタンの生成反応を例に示したものである。従来、金属熱還元反応は、図2(a)に示すように電気化学的に中性な化学種である原料と還元剤が拡散し、物理的に接触することによって進行するものと考えられてきた。この場合、反応生成物のチタンやMgCl₂は原料のTiCl₄や還元剤のマグネシウムの拡散を阻害するものとして理解される。しかし、図2(b)～(c)に模式的に示すように、イオンと電子を運ぶ物質が反応系内に存在する場合、原料と還元剤は必ずしも物理的に接触しなくても電気化学的な酸化還元反応により金属熱還元反応が進行することがわかる。クロール法をはじめとする金属熱還元反応では、金属（電子伝導体、*e.g.* 金属チタン）が生成すると同時に溶融塩（イオン伝導体、*e.g.* 溶融MgCl₂）が生成することが多いため、これらの反応生成物を介して例えば図2(b)に示すような電気化学的な反応も進行する。図2に一例として示した導電体を介した反応（Electronically Mediated Reaction：EMR）は、総括反応は従来の金属熱

還元反応と同一となるため、見かけ上の反応は同じである。しかし、金属熱還元反応におけるEMRは還元反応の解釈だけでなく、析出物の形態制御、とくに粉末の製造にも応用が期待できる。チタンがスポンジ状に析出する理由の一つには、このような電気化学的な反応の寄与があるものと考えられるが²¹⁾、残念ながら現状ではスポンジ析出メカニズムの詳細は明らかでない。

溶融塩を反応媒体として利用する試みは、過去にも種々検討されてきたものの、電子とイオンの動きを考慮し金属熱還元反応を積極的に制御することはほとんど行われてこなかった。しかし、最近では、タンタルなどの精密な形態制御が要求される高付加価値金属素材を製造する場合などにEMRという考え方が応用されつつある¹⁹⁾。また、還元剤と原料が物理的に接触しなくても、イオンと電子の流れを確保しておけば電気化学的な酸化還元反応により別々の部位で反応を進行させることもできるため、不純物を多く含むスクラップを還元剤として利用し、高純度の金属素材を製造する金属熱還元法も原理的には可能となる。アルミニウムを還元剤としてチタンを還元する場合、通常の金属熱還元反応ではTi-Al金属間化合物が生成する。このため、過剰のアルミニウムを用いればチタンを還元することができるが、得られる金属からアルミニウムを除去するプロセスが必要となる。アルミニウムをチタンから除去し低酸素濃度のチタンを製造する技術は前田らにより開発されているものの²⁴⁻²⁶⁾、工業的な応用には制約が多い。一方、EMRを上手く利用すれば還元剤中の不純物による目的の金属の汚染を防ぎ、さらには還元剤そのものが生成するチタンと反応することを防ぐことも原理的には可能であることが実証されている²³⁾。

金属熱還元反応を効率よく促進させるため、還元反応とは見かけ上無関係の溶融塩をフラックスとして添加する方法が古くから利用されてきた。これは金属熱還元反応における反応生成物が原料や還元剤の拡散を阻害する固体の化合物を生成する場合とくに有効である。一例を挙げると金属カルシウムを還元剤として用いて希土類金属やチタンなどの金属酸化物 MO_x を還元すると、反応生成物として高融点の固体CaOが生成し、条件によっては還元反応を阻害するが、この反応に $CaCl_2$ などの塩化物をフラックスとして添加すると、反応生成物のCaOは $CaCl_2$ 溶融塩中に溶解する。液体 $CaCl_2$ 中には還元剤の金属カルシウムも溶解するため還元剤の供給も阻害せず、イオンや電子の伝導体としても機能する。このように $CaCl_2$ は化学的に安定であるため、見かけ上の酸化還元反応には関与しないが、条件によっては図2 (b) や (d) に示すような導電体を介した反応も進行するため、還元反応が効率よく進む可能性がある。さらに、金属熱還元反応は大きな発熱を伴う場合が多く均一な反応を進行させることが困難であ

る。とくに大きな反応容器内で金属熱還元反応を進行させる場合、熱の拡散は反応温度を制御する上で重要な課題である。溶融塩などの融体を生成する化合物を反応系内に共存させることにより反応熱の拡散が容易になり、反応が均一に進む場合がある。前述の $CaCl_2$ は、融点が $772^\circ C$ と低くまた粘性も低いいため、反応温度で固体を生成する酸化物を還元する場合均一な反応を進行させる媒体としても有用であることが理解できる。

4 酸化物の直接電解によるチタン製造

還元プロセスの連続化あるいは高速化が達成されチタン素材の製造コストが低下すれば、ステンレス鋼やアルミニウム合金のように広く普及する可能性があるが、現状では技術的に解決しなければならない課題が多い。チタンの連続製錬法としては、気相還元を利用するもの^{27, 28)}、反応容器の一部を高温にして直接融体として取り出すもの^{29, 30)}などが検討されてきたが、生成物の採取、反応装置の問題など未解決の問題が多く残されている。現時点で検討されている次世代のチタン製錬プロセスには、溶融塩を反応媒体、とくに電解質として利用するプロセスが多い。不純物除去のためチタン原料をハロゲン化物に変換してから精製し、これを原料として用いた電解法については過去に数多くの研究が行われてきたが^{5, 31, 32)}、析出形態に起因する生成物の採取の困難、反応媒体との分離等の問題が解決されず実用化されていない。

酸化チタンの直接電解は、シンプルがゆえに類似した数多くの方法が過去にも研究されてきたが^{33, 34)}、酸素をはじめとする不純物の除去が困難であったため実用プロセスとしての検討は行われて来なかった。この主たる理由は、チタンは酸素との親和力が極めて強く、酸素の溶解度も33mol%と非常に大きいため、仮に電解により酸化物を還元して金属チタンが得られても金属中に固溶する酸素の除去が極めて困難なためである。従来の考えでは、酸化物を出発原料にした場合、クロール法と同等レベルの酸素濃度 (500mass ppm) の金属チタンを製造することは不可能とされてきた。この難問を解決するべく著者らは金属チタンから直接酸素を除去する手法の開発を行った。数々の試行錯誤の結果、金属カルシウムの酸素との親和力とハライドフラックスを利用して反応生成物のCaOの活量を低下させ極低酸素濃度のチタンを製造するカルシウム-ハライドフラックス脱酸法³⁵⁾を考案し、酸素濃度が高いチタンから直接、低酸素濃度 (<100ppm) のチタンを製造する手法を開発した。この方法は $O (in Ti) + Ca (l) \rightarrow CaO (in flux)$ で示される脱酸反応を基盤としている。この手法の特徴は比較的簡便な方法で極低酸素濃度の

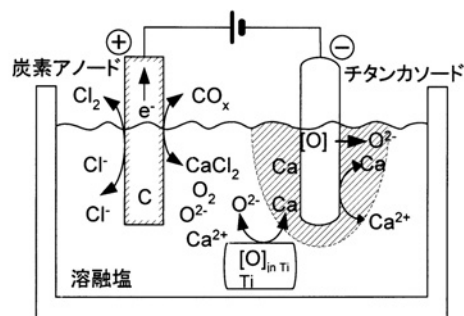
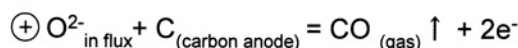
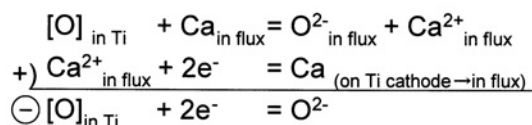


図3 電気化学的手法を用いたチタンの脱酸原理³⁶⁾

チタンが得られることであるが、反応生成物のCaOが系内に濃化すると脱酸限界が数100ppmレベルまで上昇してしまう欠点があった。そこで、この方法を改良し、電気化学的手法によりチタン中の固溶酸素を検出限界以下まで効果的に除去する新たな方法を開発した³⁶⁾。この方法では、図3に示すように溶融CaCl₂などのカルシウムハライド系のフラックスの中にチタンを浸し、電極を卑な電位(カソードイック)に保持すれば、 $\text{O (in Ti)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} \text{ (in flux)}$ による脱酸反応によりチタン中の酸素が効率良く除去できる。この新しいタイプの高純度化手法は、チタンだけでなく、チタンより酸素との親和力大きいイットリウムやネオジムなどの希土類金属中の不純物酸素を除去するのにも有効である^{37, 38)}。この電気化学的手法は、酸素を多く含む試料を用いても一般的な分析手法による検出限界(10ppm)より低いレベルまで酸素を除去できるという優れた特徴を有している。

前述のFrayらの研究グループはこの脱酸手法に着目し¹⁾、チタン塩化物を金属熱還元法により還元する既存のプロセスからの脱却を目指して、酸化チタン(TiO₂)原料を電解して直接金属チタンを製造するプロセスの工業化を試みている^{1, 39)}。この方法はFFC (Fray-Farthing-Chen) 法とよばれ、図4に示すように原料TiO₂を焼結し電極として成形後、カソード(陰極)として溶融CaCl₂中に浸漬し、電解により直接金属チタンを製造する方法である。主たる反応は、 $\text{TiO}_x \text{ (cathode)} + 2x\text{e}^- \rightarrow \text{Ti (s)} + x\text{O}^{2-} \text{ (in CaCl}_2\text{)}$ となる。条件によっては、カルシウムの析出による金属熱還元反応も進行する可能性があるが、金属カルシウムの析出電位以下でも還元反応を進行させることも可能である。チタンの鉱石は酸化物であるため、FFC法では原料の製造工程が簡略化され、さらに、プロセスを連続化できる利点がある。この方法は、溶融塩と

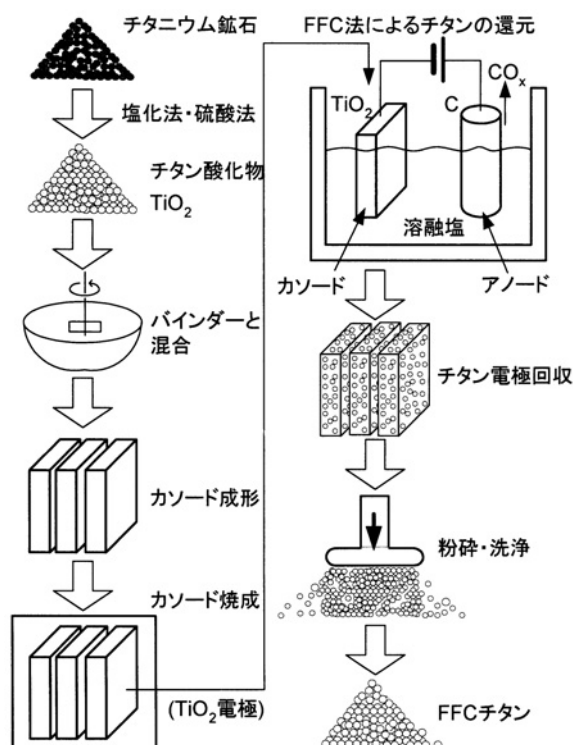


図4 FFC法によるチタン新しい製造プロセス¹⁾

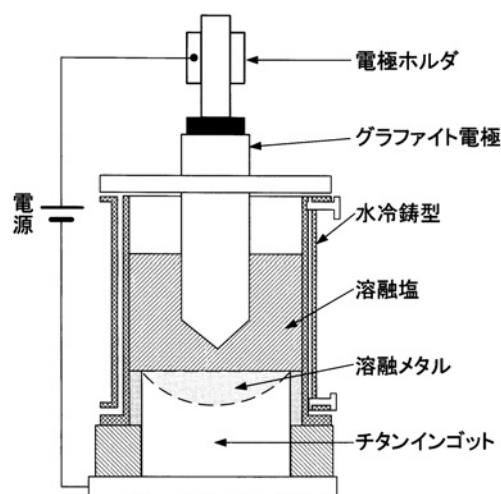


図5 エレクトロスラグ再溶解(ESR)法を応用したチタンの新製造法⁴⁰⁾

して前述のCaCl₂を反応媒体として利用することによりカソード近傍の還元反応を促進させるだけでなく、還元して得たチタンの脱酸も同時に行える特徴を有している。酸化物の直接電解還元と電気化学的手法による脱酸法を組み合わせた新しいタイプの金属チタン製造プロセスは、チタンの製錬プロセスに新しい流れを生むものとして最近の注目を集めているが、不純物の制御をはじめ溶融塩とチタンの効率のよい分離方法の確立など工業化に向けては解決しなくてはならない課題は多い。

我が国ではTakenaka らが、図5に示すように直流エレクトロスラグ溶解法 (DC-ESR) を利用し酸化チタンから直接チタンを製造する新製錬プロセスを検討している⁴⁰⁾。この方法は、還元と同時に直接融体のチタンが取り出せる利点があり、溶融塩とチタンの分離が容易なため連続化も可能であるため将来有望なプロセスの一つである。現状では得られるチタンの純度や電流効率などの問題を抱えているが、前述のFFC法と同様、夢の素材を現実に普及させる可能性を秘めている。

5 超高速チタン還元プロセスと粉末製造

クロール法が開発された当初から、チタンの製錬プロセスは将来的には電解法に変わるであろうと考えられ、溶融塩を用いた電解製錬法はこれまでも数多く検討されてきた^{5,31,32)}。しかし、現状ではクロール法に勝る工業プロセスは開発されていない。現行のクロール法が半世紀以上、商業的に成立するプロセスとして存続してきた理由は、生産速度が低いながらも高純度のチタンが得られるためである。また、精製が容易なTiCl₄を原料としているため純度が管理しやすいだけでなく、塩素サイクルが完成されており還元剤のマグネシウムの再利用が可能なのも優れた特徴の一つである。欠点としては、還元反応容器一基あたりの平均生産速度が一日あたり高々1トンと非常に低く、還元プロセスに時間がかかりすぎることである。生産速度を増大することができない主な理由は、還元反応に伴う発熱が大きく、反応容器の構造上、反応熱の抜熱が困難であること、適切な反応条件の選定が必要であり原料装入量の増大がはかれないこと、さらには、析出するチタンがスポンジ状に反応容器に固着するためプロセスの連続化が困難で冷却に時間を要することなどである。

チタンの還元プロセスの連続化・高速化を達成する一つの方法として粉末状のチタンを製造する方法がある。クロール法では生成するチタンがスポンジ状で反応容器に固着するためプロセスの連続化が不可能であるが、粉末状のチタンを溶融塩中で製造し反応系外に連続的に排出・回収できればプロセスの連続化・高速化が可能となる。このような観点からDeuraらは溶融塩中にTiCl₄を直接吹き込み、粉末状のチタンを製造するプロセスについて多角的な検討を行った^{41, 42)}。また、宇田らは図6に模式的に示すように還元力のあるイオンを含む溶融塩を利用してチタン塩化物を還元するハライド熱還元法 (Halidothemic reduction) について種々の検討を行った²²⁾。図に示すようにMgCl₂溶融塩中に還元力のあるジスプロシウムイオン (Dy²⁺) を溶解し、この溶融塩中にチタン塩化物原料を投入すると、Tiⁿ⁺ (molten salt) + nDy²⁺

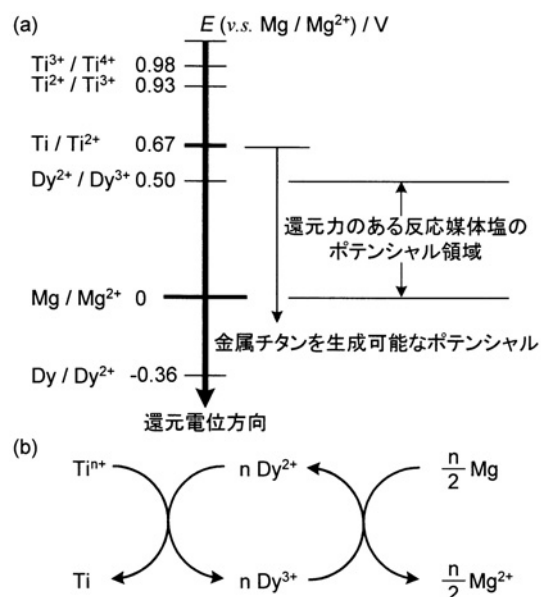


図6 還元力を有する溶融塩を利用するチタン粉末の生成反応の一例²²⁾
(a) Dy²⁺を含む反応媒体塩を用いたチタンのマグネシウム還元反応における各反応化学種の電気化学ポテンシャル
(b) 反応メカニズム

(molten salt) → Ti (s) + n Dy³⁺ (molten salt) なる反応により金属チタンが生成する。この反応は還元剤そのものが溶融塩であり溶融塩中全体で還元反応が進行するため粉末状のチタンの製造に適している。また、この溶融塩に金属マグネシウムを共存させると、反応生成物であるDy³⁺イオンは、2Dy³⁺ (molten salt) + Mg (l) → 2Dy²⁺ (molten salt) + Mg²⁺ (molten salt) の反応により再び還元力のあるイオンへと再生される。ここで注目すべき点は、図6に示す反応の総括反応は前述のクロール法と同一であることである。還元力のあるDyⁿ⁺イオンが反応媒体 (mediator) として働く以外は、従来の金属熱還元反応と見かけ上同一であるが、生成物の析出形態を制御する上で、反応媒体となる溶融塩を積極的に利用する方法は有効な手段の一つである。反応化学種としてDyⁿ⁺イオンを使うため反応浴からのマグネシウムの回収が困難であり工業的な応用には解決しなくてはならない点が多い。しかし、溶融塩そのものに還元力を付与する考え方は今後発展が期待される高速還元プロセスの確立にむけて有効な手法の一つになり得ると考えられる。溶融塩を反応媒体として積極的にレアメタル金属の製錬に応用する研究はまだ緒についたばかりであるが、今後、金属粉末を多量かつ高速に製造するプロセスの一つの手法として要素研究の進展が期待される。

還元速度の飛躍的な向上とチタン粉末の製造を目指し、道下らは独自に開発した高速攪拌器を用いてMgCl₂溶融塩と液体マグネシウムの微細混合体を合成し、この還元力を有する液体金属・溶融塩混合体中にTiCl₄を直接打ち込むプロセ

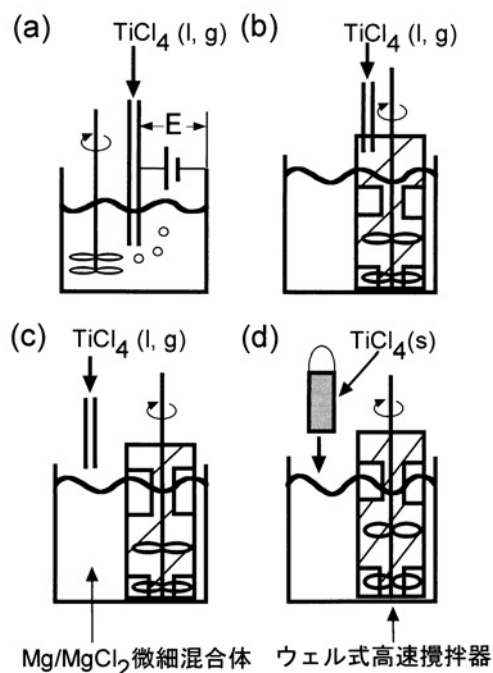


図7 液体マグネシウム・溶融 MgCl_2 微細混合体中へ TiCl_4 を投入しチタン粉末を製造するプロセス開発のための基礎実験の模式図^{43, 44)}

スの開発を行った⁴³⁾(図7参照)。この方法は反応熱の抜熱も容易に達成でき、連続的に粉末状のチタンを製造できる特徴がある。このプロセスは酒井らによりベンチスケールテストが行われ超高速還元プロセスの要素技術を確立することはできたものの、現状では粉末を連続的に回収するまでには至っていない⁴⁴⁾。今回紹介した幾つかのプロセスがすぐに大型プロセスとして発展するとは考えにくい、超高速還元プロセスに対する取り組みは、現行のクロール法の低い生産性を打破する次世代のプロセスとして発展する可能性を有していると考えられる。

6 おわりに

抜群の性能を備え資源的にも豊富なチタンは、二十世紀後半から夢の金属素材として注目されつづけているが、今に至ってもレアメタルからの脱却が達成されていない。チタンの生産量が年間数万トンレベルである限りクロール法は完成度の高い生産技術として存続するであろうが、アルミニウムのようにコモンメタルとしてより豊かな社会に多大な貢献をもたらす素材として発展するためには、プロセス原理から再検討し革新的な技術を開発する必要があると考えられる。一連の基礎研究を通じて現在の生産技術にブレークスルーをもたらす進展があることを願って止まない。

著者らはチタン研究に夢とロマンを感じ、ともすると無謀と思われる試行錯誤を行いながらも新しいプロセスの可能性

を追い求めてきた。一連の研究活動に対し、国内外、産学官を問わず関係者各位の温かい支援を受けて今に至っていることを心より感謝して止まない。未来材料チタンの発展のため、非力ながらもプロセス原理の確立をはじめとする研究に注力する所存である。今後も、忌憚のないご指導ご鞭撻を賜りたく、ここに改めてお願い申し上げる次第である。

参考文献

- 1) Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing : Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium, *Nature*, 407 (2000), 361.
- 2) T. Uda, K. T. Jacob and M. Hirasawa : Technique for Enhanced Rare Earth Separation, *Science*, 289 (2000), 2326.
- 3) W. A. Serjak, L. Schechter, T. B. Trip, L. L. Lanin, K. Reichert, O. Thomas and J. Vieregge : New Material for Capacitors : Niobium, *Proc. in CARTS 2000 Nb : 20th Capacitor and Resistor Technology Symposium*, 6-10 March 2000, (2000), 82.
- 4) レアメタル・ニュース, 2046 (2001), 3.
- 5) 友成忠雄 : チタニウム工業とその展望, 自家出版, (2000) 全636頁
- 6) 野田敏男 : スポンジチタンの工業生産技術の開発と余話, *日本金属学会会報*, 30 (1991), 150.
- 7) 森山徐一郎 : チタニウムの製錬の歴史 (I) (II), *水曜会会報*, 22 (1995), 185, 294.
- 8) 森山徐一郎 : チタニウムの製錬の歴史 (III), *水曜会会報*, 23 (1996), 335.
- 9) 森山徐一郎 : チタニウムの製錬の歴史 (VII), *水曜会会報*, 23 (2000), 191.
- 10) 南條道夫, 三村耕司, 佐藤修影 : レアメタルの精製錬 (I) チタン (II) (III), *選研彙報*, 42 (1986), 183, 277.
- 11) 南條道夫, 三村耕司, 佐藤修影 : レアメタルの精製錬 (I) チタン (IV), *選研彙報*, 43 (1987), 66.
- 12) 諸石大司 : 最近の我が国のチタン市場動向と技術展望, *材料 (J. Soc. Mate. Sci. Japan)*, 49 (2000), 1133.
- 13) F. H. Hayes, H. B. Bomberger, F. H. Froes, L. Kaufman, and H. M. Burte : Advances in Titanium Extraction Metallurgy, *J. Metals*, June (1984), 70.
- 14) W. Kroll : *Tr. Electrochem. Soc.*, 78 (1940), 35.
- 15) W. Kroll : *Z. Anorg. U. Alloy. Chem.*, 34, (1937), 42.
- 16) M. A. Hunter : *J. Metals*, Early History of Titanium, 5 (1953), 130.
- 17) 守屋惇郎, 金井 章 : 住友シチックス (株) のチタンの製造, 資源と素材, 109 (1993), 1164.

- 18) 福山尚志, 小泉昌明, 花木道夫, 小瀬村晋: 東邦チタニウム (株) のスポンジチタンとインゴットの製造 資源と素材, 109 (1993), 1157.
- 19) T. H. Okabe and D. R. Sadoway: Metallothermic Reduction as an Electronically Mediated Reaction, J. Materials Research, 12 (1998), 3372.
- 20) T. H. Okabe, Y. Waseda: Producing Titanium through an Electronically Mediated Reaction, Journal of Metals (JOM), 49 June (1997), 28.
- 21) 岡部 徹, 宇田哲也, 葛西栄輝, 早稲田嘉夫: 導電体を介した反応 (EMR) を含む $TiCl_4$ のマグネシウムおよびナトリウム還元における相平衡および反応経路, 日本金属学会誌, 61 (1997), 611.
- 22) 宇田哲也, 岡部 徹, 早稲田嘉夫: ハライド熱還元法による粉末チタンの製造, 日本金属学会誌, 62 (1998), 796.
- 23) T. Uda, T. H. Okabe, Y. Waseda and K. T. Jacob: Contactless Electrochemical Reduction of Titanium (II) Chloride by Aluminum, Metall. Mater. Trans. B., 31B, (2000), 713.
- 24) M. Maeda, T. Yahata, K. Mitugi, and T. Ikeda: Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide, Materials Trans. JIM, 34 (1993), 599.
- 25) 池田 貴, 前田正史: 電子ビーム溶解を用いた溶融チタン合金の脱酸技術の開発, 生産研究, 東京大学生産技術研究所, 46 (1994), 298.
- 26) T. Yahata, T. Ikeda, and M. Maeda: Deoxidation of Molten Titanium by Electron-Beam Remelting, Metall. Trans. B, 24B (1993), 599.
- 27) J. D. Leland: Economically Producing Reactive Metals by Aerosol Reduction, J. Metal (JOM), October, (1996), 52.
- 28) 二上 菱: 噴霧反応法による金属粉末製造技術, 工業材料, 44 (1996), 45.
- 29) 小笠原忠司: チタン連続製錬プロセスの開発, チタン, 43 (1995), 261.
- 30) A. G. Halomet: British Patent, 1187367 (1970)
- 31) 金属チタン製造の直接還元プロセス 前編, Direct Reduction Process for the Production of Titanium Metal, 大倉幸雄訳, チタニウム・ジルコニウム, 24 (1976), 68.
- 32) 金属チタン製造の直接還元プロセス 後編, Direct Reduction Process for the Production of Titanium Metal, 成富辰雄, 井上英明, 勝丸昌司, 橋岡俊之, 河内正人訳, チタニウム・ジルコニウム, 24 (1976), 130.
- 33) T. Oki and H. Inoue: Reduction of Titanium Dioxide by Calcium in Hot Cathode Spot, Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ., 19, (1967), 164.
- 34) 出浦哲史, 岡部 徹, 大石敏雄, 小野勝敏: 液体Ti-Ni合金を用いたチタンの新しい製錬プロセス, 溶融塩討論会概要, 電気化学協会, (1992), 3.
- 35) T. H. Okabe, T. Oishi and K. Ono: Preparation and Characterization of Extra-Low-Oxygen Titanium, J. Alloys and Compounds, 184 (1992), 43.
- 36) T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi and K. Ono: Electrochemical Deoxidation of Titanium, Met. Trans. B, 24B, June, (1993), 449.
- 37) T. H. Okabe, K. T. Jacob and Y. Waseda: Removal of Oxygen in Reactive Metals, in Purification Processes and Characterization of Ultra High Purity Metals ed. by Y. Waseda and M. Isshiki, Springer, Tokyo, (2001), 3.
- 38) K. Hirota, T. H. Okabe, F. Saito, Y. Waseda and K. T. Jacob: Electrochemical Deoxidation of RE-O (RE = Gd, Tb, Dy, Er) Solid Solution, J. Alloys and Compounds, 282 (1999), 101.
- 39) D. J. Fray, T. W. Farthing and Z. Chen: Removal of Oxygen from Metal Oxides and Solid Solutions by Electrolysis in a Fused Salt, International Patent, WO 99/64638 (1999)
- 40) T. Takenaka, T. Suzuki, M. Ishikawa, E. Fukasawa and M. Kawakami: New Concept for Electrowinning Process of Liquid Titanium Metal in Molten Salt, Electrochemistry, The Electrochemical Society of Japan, 67, (1999), 661.
- 41) T. N. Deura, M. Wakano, T. Matsunaga, R. O. Suzuki and K. Ono: Titanium Powder Production by $TiCl_4$ Gas Injection into Magnesium through Molten Salts, Metall. Mater. Trans. B, 29 B (1998), 1167.
- 42) R. O. Suzuki, T. N. Harada, T. Matsunaga, T. N. Deura and K. Ono: Titanium Powder Prepared by Magnesiothermic Reduction of Ti^{2+} in Molten Salt, Metall. Mater. Trans. B, 30 B (1999), 403.
- 43) 道下尚則, 岡部 徹, 酒井直秀, 田中淳一, 二上 菱, 梅津良昭: 溶融塩・液体金属の混合体を利用した $TiCl_4$ の還元, 日本金属学会誌, 64 (2000), 940.
- 44) 田中淳一, 岡部 徹, 酒井直秀, 藤谷 義, 高橋和秀, 道下尚則, 梅津良昭, 二上 菱, 反応媒体塩を利用した新しいチタンの製造方法, 日本金属学会誌, 65 (2001), 659.

(2001年8月29日受付)