HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	世界におけるチタンの新製錬法
Author(s)	鈴木, 亮輔
Citation	チタン, 52(4), 281-287
Issue Date	2004-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50304
Type	journal article
File Information	Tit52-4_281-287.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

解　説

世界におけるチタンの新製錬法

鈴　木　亮　輔*

SUZUKI, Ryosuke O.*

World-wide New Proposals Challenging for Titanium Preparation

New processes to produce metallic titanium, aiming to be alternative for Kroll process, are currently developed by many innovators and researchers in the world. They are here classified depending upon the starting materials. New approaches starting from TiO_2 (not via $TiCl_4$) are tentatively studied in the calcium reduction, OS process, FFC process and some molten electrolysis at high temperatures. Their mechanisms for reduction and their features are summarized and discussed in the view of industrial application. The gaseous reactions starting from $TiCl_4$ are also proposed using hydrogen, sodium or magnesium as the reductant. Their advantages are high reduction rate and continuous operation.

1. はじめに

現在では世界的にKroll法がチタンの工業的製造方法のほぼ唯一のものとして採用されている。我が国はスポンジチタンの生産では世界有数の設備と技術を有し，その技術力，市場競争力においては他国のライバルに対して一歩も引けを取らない。しかしながら，原料の酸化チタンと炭素が全量輸入品であり，製造に当たっては電力が不可欠で単位重さ当たり鉄鋼材料の約12倍ものエネルギーを消費している[1)2)]ことを考えると，将来においても国際競争力を保ち続けるためには，我が国でしか達成することの出来ない新技術をチタン製錬に投入し続けることが必要である。

生産量にむらの大きいチタン業界ではKroll法のバッチ式生産・アーク溶解設備は比較的小回りの効く生産体制である。しかしながらレトルトに原料を仕込んで10トンのチタンが出来るのに約1週間を要する生産方法では，25分で300トンの鉄を生産できる鉄鋼業と張合うことは到底困難である。Kroll法を熱技術的に見ると，二段階の金属製造工程と引続く展伸工程で何度も加熱冷却が繰り返されている。$TiCl_4$製造工程，$MgCl_2$電解工程およびチタン溶解，圧延工程での電力使用量や加熱のための設備負担と熱損失も大きく，長い製造工程には必然的に製造設備は複雑で多く大きくならざるを得ない。プロセス・設備の変更無くしては抜本的な省エネルギー対策，低価格化が困難である。長期的には革新的な工程を導入して「一旦原料を加熱すれば製品が出てくるまで冷却しない」という中間生成物$TiCl_4$やスポンジチタンを経ない方策を講じ，大量生産に耐えうる製造システムを構築する必要がある。

古くから酸化チタンを金属チタンにするために多くの研究が行われ，60種類を越える方法に分類できるとも言われるが，極めて多くの提案があった。現在再びチタンの製造方法を見直そうとの動きが世界中で盛んに研究されている。特にアメリカとオーストラリアでは国策として力を入れて新規研究開発に資金援助を行っている。本稿ではKroll法とは原理の異なる最新の数々の製錬，精錬法の内，より安価にチタンを大量に製造できる将来性のある技術を最近の研究報告のみに限定して解説したい。

2. 酸化物の直接還元－溶融塩を用いた製錬法

Kroll法に置き換わるべき新製錬法においては，TiO_2を原料として酸素，炭素の汚染なく，連続性があってエネルギー効率の良い一連のプロセスである必要がある。このような厳しい課題の下でチタンの新製錬法が最近多く提案されている。

2.1 カルシウム（Ca）還元法

TiO_2から直接酸素を除去し金属チタンを得るのが最も近道と考えると，これに相応しい還元剤Rが必要である。

$$TiO_2 + 2R = Ti + 2RO \qquad (1)$$

酸素が熱力学的にTiO_2よりも安定な酸化物ROに転換することを利用すれば良いが，AlやCのように還元剤Rが生成したチタン（Ti）を汚染することなく，かつチタン中の酸素を1000 ppm以下まで減少させることの出来る還元剤Rは，熱力学的には希土類元素とCa以外

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科　助教授
〒606-8501 京都市左京区吉田本町
Associate Professor, Graduate School of Energy Science, Kyoto University
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

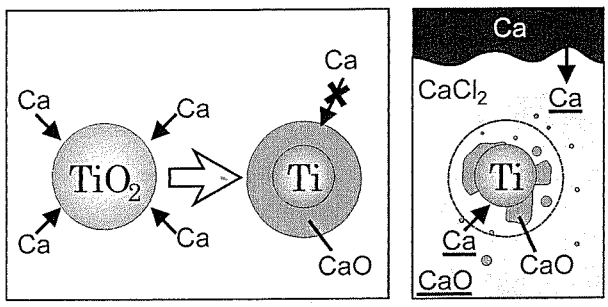

Fig. 1 (a) Calcium reduction of TiO_2, (b) Calcium reduction in the molten $CaCl_2$

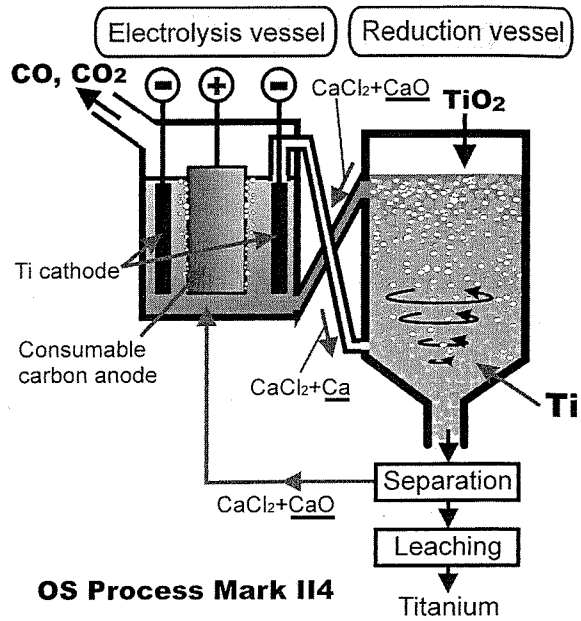

Fig. 2 Continuous reduction using Ca dissolved in the molten $CaCl_2$ and the recycling electrolysis of CaO (OS-Mark II4)

にはない。Kroll法が開発される以前からRをCaとする酸化物直接還元法が提案された[3]が，その実用化は困難なものであった[4]。**Fig. 1(a)**のようにTiO_2と反応したCaはTiの周りにCaOの皮膜を形成し，さらなるCaの接触を阻害する。チタン粒の間に取込まれたCaOは酸性水溶液で除去できないのでCaO由来の酸素が後段の溶解過程でチタン製品に混入し，最終的に靭性のないチタンとなる。ながらく酸化物の直接Ca還元が現実的なものとして省みられなかったのは有効なCaO皮膜の還元反応の，その場での除去方法がなかったことも一因である。

一般に酸化物は塩化物液体に難溶であるが，CaOのみが特異的に溶融$CaCl_2$に約20 mol%溶解することを利用すれば**Fig. 1(b)**のようにこのCaO皮膜の除去が可能であり，TiO_2よりわずか1時間で1400 ppm酸素のレベルまで低下させうる[5]。$CaCl_2$は北欧では鉱物として産出し，我が国ではNaClの溶融塩分解の副産物であるが，融雪に用いるほど安価なありふれた塩であり，還元剤である金属Caが安価に入手できるようになりさえすれば本法は期待できる。最近，岡部らは$CaCl_2$の使用量を大幅に減らしTiO_2と混練した成形体をCa蒸気で還元してチタンを得る提案を行っている[6]。いずれもCa製錬技術そのものが未だ十分ではないので高品位低価格のCa原料の入手が未だ困難という欠点がある。

2.2 OS法

小野と著者らは「溶融$CaCl_2$中でのカルシウム還元」に供するCaを連続的に製造し，還元副生成物であるCaOをTiO_2の還元のための原料とすることを企てた[7]。CaOの理論分解電圧は炭素電極を使えば1.6 V程度で，$CaCl_2$の3.2 Vよりも低いから$CaCl_2$に溶解しているCaOを3.0 V程度で電気分解できる。陰極にCa金属液体が浮上析出するからこれを**Fig. 2**のように回収して還元槽に移し，TiO_2と混合すれば還元は速やかに進みうる。CaOが濃化した$CaCl_2$を取出し再び電解槽に戻すことが出来るならば連続操業が可能である。現在のKroll法で採用されている$MgCl_2$の電解槽と同様の化学工学的手法が流用できる。

ところが，Caが直ちに$CaCl_2$に再溶解するため純粋液体Caを得ることができない。これは$MgCl_2$の溶融塩電解とは異なり，Caの$CaCl_2$への溶解度が数mol%あるためで，わずかであるとはいえ，純粋Caを析出させることが難しく，CaOの電気分解はもとより，更に電圧の高い状況である$CaCl_2$の電気分解ですらCa電析の成功例がない。唯一の成功例は低温にして固体Caとして溶融塩から析出させた後，直ぐに引上げることであり，人参のような形状の固体Caが得られる。フランスで1950年頃に実操業の例がある。

カルシウム還元では純粋液体のCaが望ましいが不可欠ではない。$CaCl_2$に溶解したCaであってもCaの濃度が高く活量の高い状態であれば，十分TiO_2と反応し金属チタンを得ることができる。すなわち陰極近傍に大量に溶け込んでいるCaを利用して強還元性の溶融塩として電解槽の陰極近傍から溶融塩を取り出して**Fig. 2**のように反応槽に送ればよい。

$CaCl_2$に溶解したCaOの電気化学的分解反応

$$2O^{2-} + C = CO_2 + 4e \quad (2)$$

$$O^{2-} + C = CO + 2e \quad (3)$$

$$Ca^{2+} + 2e = Ca \quad (4)$$

は吸熱反応であるが，還元槽での反応は著しい発熱反応であるから，これら二つの槽を空間的に結合して熱エネルギーを有効に利用しようと改良したプロセスが**Fig. 3**である。網状の陰極近傍にはCaOの分解により生じたCaが溶解し，TiO_2粉末と反応する。副生成するCaOは$CaCl_2$に溶解し酸素イオンは陽極炭素と反応し

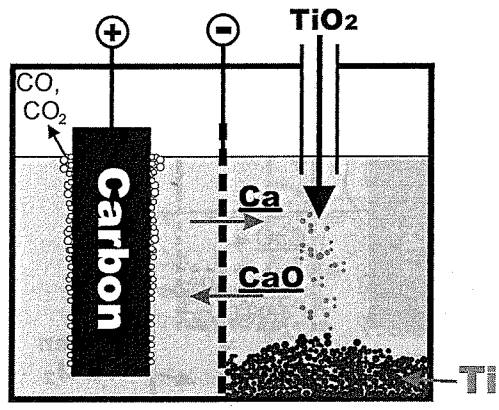

Fig. 3 Basic concept of OS process (OS-Mark I)

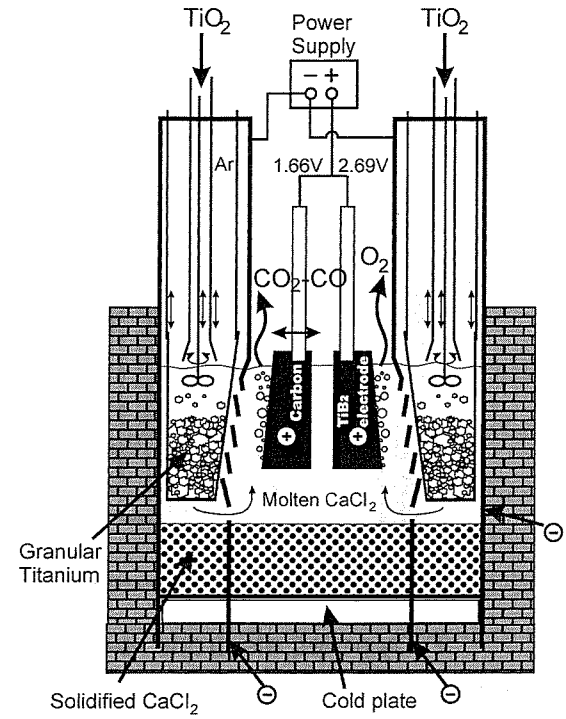

Fig. 4 Illustration of industrial model (OS-Mark VId), where the produced Titanium is extracted upwards

て系外に除去される。実験室の規模では1173 K 3時間で1.0 g の TiO_2 粉末を2000 ppm O まで還元脱酸できた[8]。この方法は CaO より熱力学的に安定な希土類酸化物等を除けばチタンの他，原理上はすべての酸化物還元に適用できる。$CaCl_2$ 中の Ca が還元に寄与することは，アメリカの Mishra ら[9]，イギリスの Dring ら[10]，オーストラリアの Ratchev ら[11]，電力中央研究所[12]等からも同様の提案や本メカニズムへの賛同があり，Nb, Ta, Cr, Mg，放射性同位元素など多様な酸化物還元に研究の輪が広がっている。必要な装置材料や陽極炭素についての基礎的知見も集積されつつある。強いて本法の難点をあげるならば，陽極で発生する CO_2 などが速やかに排出されない場合，陰極近傍の Ca と反応するために溶融塩中に炭素を遊離しやすく，生成金属と反応する可能性がある[13]。炭素汚染は MgO の還元には問題ないが，チタンの場合，許容限度が低いのでその低減が必要である。この方策を含め小野は OS 法の基礎原理を文献14）に詳述している。

Fig. 4 は連続化を意図した工業化モデルで，投入した酸化チタンを凝固した塩と共に上方に取出す。陰極は軽いCaを上方に溶出するが，このCaは外気と遮断しながら供給されるTiO_2と反応する。ガスの発生による対流と温度差による対流を上手に制御する必要がある。なお，炭素電極は消耗するから電極間距離を制御するために左右に移動式が採用される。このようなユニットを多数直列につなぎ，連続的な操業を目指している。一方，**Fig. 4** の右半分は，炭素電極に代わって非消耗陽極が開発されたならば高電圧を必要とするが電極間距離の制御や炭素汚染の心配なくチタンの製造が可能となることを示した。アルミ製錬の長年の夢である非消耗陽極の開発は OS 法にとっても駆動部分を減らし人の関与を少なくするので操業上重要である。凝固した塩と共に生成したチタンを排出すると，湿式で塩を除去するために $CaCl_2$ の損耗につながる。**Fig. 4** では籠状のバスケットを溶融塩から引上げることで生成したチタンを上方に取出す工夫であり，付着塩を大幅に減少させることが可能となる。陰極板を下方の $CaCl_2$ 凝固層から差込めるので大電流設備としてはメリットがある。また内熱型とすると $CaCl_2$ 凝固層は溶融 $CaCl_2$ の最適な保持容器である[14]。

2.3 FFC 法

イギリスの Chen と Fray らは陰極に焼結した酸化チタン板を用いて溶融 $CaCl_2$ 中で電気分解すれば TiO_2 が Ti と O^{2-} に分解すると考えて **Fig. 5** に示したような単純明快な原理を示した[15]。溶融 $CaCl_2$ 中に CaO すなわち O^{2-} が大量に溶解する性質を利用している。FFC 法は TiO_2 を陰極そのものにするので，電流効率が良くなる。電解初期は TiO_2 が不導体なので電流が流れにくいが一部でも $TiO_{2-\delta}$ に還元されるとその部分に通電するので，反応が加速促進される。それにもかかわらず1.6 V 以下での電気分解では，Ca の析出を利用するわけではないので通電量が少なく，反応速度は極めて遅い。熱化学的に考えると活量が極めて小さい状態の Ca の析出であるから CaO としての化学結合への駆動力が小さいため反応は緩慢である。一方，最近の研究では1.6 V 以上での電気分解の時は，Ca が関与する機構で説明しなければならない実験事実が多く，O^{2-} のみでは説明しがたい[13]。

なお野平らは SiO_2 板の還元に FFC 法を利用し，太陽電池級のシリコンの製造を試みている[16]。その中で，印加電圧が大きいと Ca-Si 合金になるが CaO の分解電

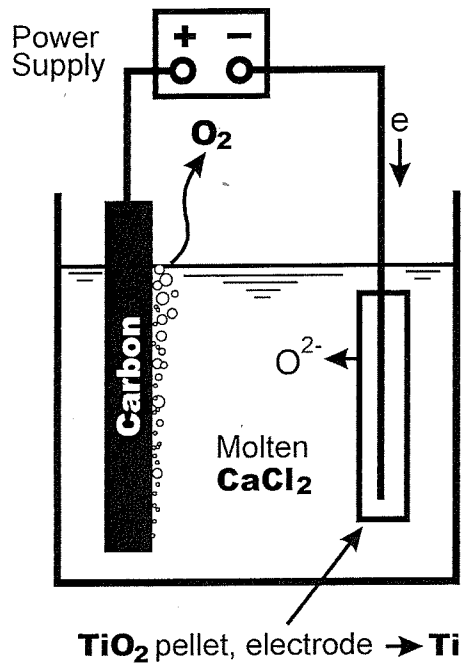

Fig. 5 Basic concept of FFC process

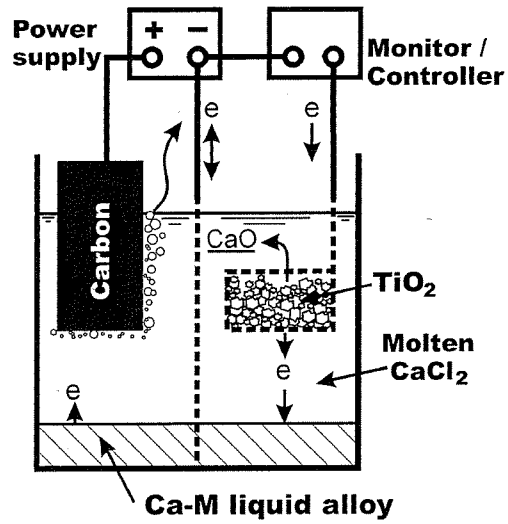

Fig. 6 Concept of EMR/MSE process

圧より低い場合には SiO_2 板の極表面ながら純 Si が得られることを示しており，FFC 法と OS 法の相違を明示した点で興味深い。Ti は Ca と合金を作らず，このような機構の詳細は不明であった。

FFC 法では陰極の焼成に余分の労力と費用を要することや，反応容器の材質の問題があり，さらに生成したチタンが長時間の緩慢な反応のために焼結しているので溶融塩の洗浄に問題が残るが，原理的には操作の簡便なプロセスである。酸化物板を利用するので，粉末を利用する OS 法よりも酸化物混合体からの共還元がより容易となり，実験室規模では Nb, Cr 等の還元の他，Ti-Al-V 合金や Nb_3Sn 等の合金や化合物の製造にも成功している[15,17]。現在アメリカの TIMET 社等と提携して米国国家プロジェクトとして産学官のコンソーシアムを組み大規模化試験研究が実施されている。

また，Fray らが本法の発表当初に示したようにチタン・スクラップの表面酸化皮膜の除去などに適用も可能である[15]。チタン・市場スクラップは酸化皮膜付着や固溶酸素量増加のために，従来は全くと言ってよいくらいリサイクルされなかったが，リード線を付けて溶融塩に漬けるだけでリユースできるならば大いに期待される。岡部らは既に固溶体チタン等からの脱酸を実証している[18]が，酸化皮膜も除去できるわけで，スパッタ用高純度チタンターゲットのリサイクルのためにこの工業化の試験が始められている。

2.4 EMR/MSE 法

岡部は，一旦析出した Ca を液体合金として蓄え別の場所でカルシウム還元すればよいとの修正（**Fig. 6**）を提案している[6]。重い金属と合金化することで軽い Ca の浮上させることなく炭素電極から離すことができるので炭素汚染の問題が回避できる。合金化による還元能力低下を電気化学的に電位をかけて補うとの考えもあり，還元過程のモニターおよび制御方法としても興味深い。反応機構は，電子を媒介としたメカニズム（EMR）を主張しているが，実験ではその寄与は 1–20％程度にとどまる。溶融 $CaCl_2$ 中の電荷担体が Ca^{2+}, O^{2-}，電子のいずれであるのかはさらに研究が必要である。

なお，前述のように溶融 $CaCl_2$ 中からの Ca 液体合金電析の成功例は従来にない。これは $CaCl_2$ 中への Ca の溶解によるものであるから，**Fig. 6** の左半分で Ca の溶解度が低下する高濃度 CaO 領域で電解すれば可能かもしれない。一方で時間差をおいて **Fig. 6** の右半分で $CaCl_2$ 中へ Ca–M 合金から Ca を供給させるならば，還元の際の酸素量低減のために電気分解後の還元脱酸時にも外部から電位差を与える必要があろう。

2.5 エレクトロスラグ溶解還元法

竹中ら[19]およびカナダの Quebec Iron and Titanium 社[20]は CaF_2–CaO 等を用いてエレクトロスラグ溶解法（ESR）を適用し，TiO_2 を溶解させた導電性溶融塩をつくり，**Fig. 7(a)** のように炭素電極と組合せることで

$$TiO_2 \longrightarrow Ti^{4+} + 2O^{2-} \quad (5)$$

$$Ti^{4+} + 4e \longrightarrow Ti(液体) \quad (6)$$

$$2O^{2-} + 2C \longrightarrow 2CO(気体) + 4e \quad (7)$$

なる反応を提案している。酸化物融体に通電して高温を保つと共に電気化学的に還元反応を生じさせる。生成物は容器の問題もあって現状では TiC や Ti–Fe 合金と報告されている[19]。興味深いのは，析出したチタンは他の方法のように固体粉末やデンドライト等ではなく流動性のある液体であって，将来鉄鋼の溶銑のように溶融チタンが連続的に生成する可能性を秘めていることであ

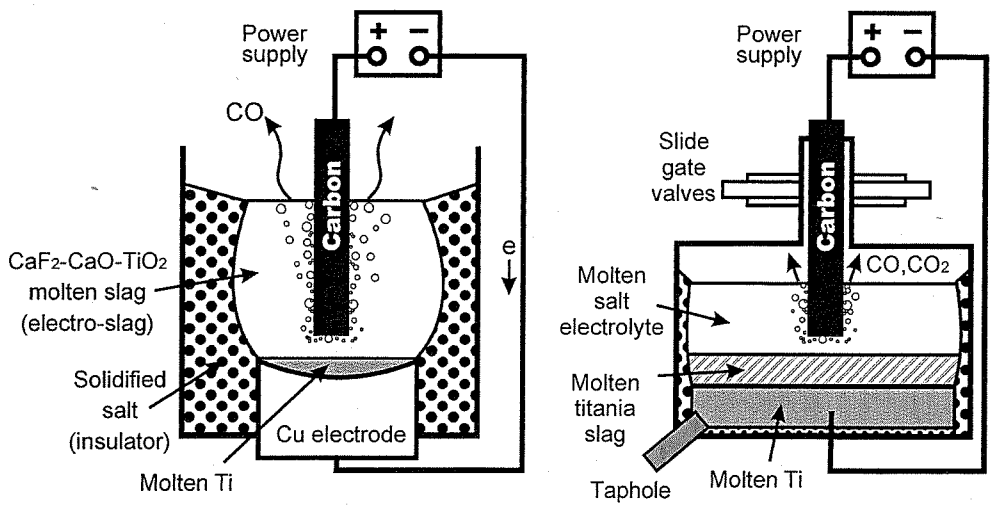

Fig. 7 Electrolysis using Electro-Slag Refining (ESR) by (a) Takenaka et al., and (b) Quebec Iron and Titanium

る。酸化物融体から溶融チタンを連続的に得ることが可能であり，チタンインゴットを還元過程の製品と出来る。このような製造方法はスポンジチタンの後工程である溶解が省略できるので，今後のエネルギー削減のために極めて重要で究極的な方法の一つである。現在のところ，**Fig. 7(b)**のように二液相を使うなどの工夫[20]があるものの，高温での還元と熱バランスとの調和，炭素汚染の回避が未だ難しいが，反応温度が極めて高温で迅速な反応が期待され長期的に見れば有望である。

一方，イタリアのGinattaはかねてよりTiイオンを溶解しているハライド系溶融塩電解によるTi析出を目指していたが，最近は温度を上げて高温ハライド系溶融塩に$TiCl_4$ガスを供給し液体Tiを得る試みを続けている[21]。最終的に水冷銅坩堝に溶解したチタンが回収される。

3. 気相を用いた製錬法

現状のKroll法と同じく中間物$TiCl_4$を経由する方法も多く考案されている。$TiCl_4$の沸点は409 Kと低い。TiO_2の安価な品位向上はなかなか困難であるが，一旦塩素化すると$TiCl_4$ガスの蒸留繰り返しによって純度を高めることが出来る大きなメリットがある。$TiCl_4$の還元には最近の研究ではガス-ガス反応系が多く採用される。

欠点は，気体は体積の割に生成物量が少ないので単位時間当たりの収量は少なくなること，あまりに微細なチタン粉末であり回収と副成生物の分離に苦労する点である。ガス-ガス反応では装置設計上，反応物供給側の負担が楽になるが，収率が低く未反応ガスが多いこと，生成したチタンの連続回収が困難であるとされてきた。$TiCl_4$の還元剤としてはCH_4ガスやCOガスなど炭化水素系のガスは不純物としてTiCを生じるので避けられている。

3.1 気体$TiCl_4$の水素還元法

水素による還元ではプラズマアークなどの3000℃以上の高温熱源が熱力学的に必要である。例えばアメリカのPlasma Quench Technologies社はTiH_2を生成させてサイクロンで回収すると提案している[22]。水素還元では同時に高温のHClが大量に副生すること，低級塩化物を経由するために凝縮させる部位選択が困難であること等から研究は停滞していたが，高温装置の改良を背景とし，南アフリカの研究所CSIRは最近，新規参入計画を発表している。

3.2 気体ナトリウム（Na）を用いる方法

アメリカのInternational Titanium Powder社ではHunter法（$TiCl_4$の液体ナトリウム還元）を改良したArmstrong法を提唱している[23]。**Fig. 8(a)**に示すように円筒型容器の中央のノズルから噴出す$TiCl_4$ガスが空間に漂う過剰気体ナトリウムと反応しつつ，下流でチタン粉末を析出させる連続法とした。Hunter法では副産物の液体NaCl中で低級チタン塩化物が生成してチタンの晶出形態が制御しづらく一段ではなく二段階に分けた反応を余儀なくされた経緯があるが，気体-気体の反応となり問題は少ないのかも知れない。生成物から初めにNaを取除き，過剰のNaは循環使用する。続いてわずかに残留するNaとNaClを湿式処理で取除く。回収したNaClは乾燥後Naに電解する過程に回す。VCl_Xや$AlCl_3$ガスと高温混合することでTi-Al-V合金も製造可能で，装置の大型化も試験しているという。高品質のチタン粉末の供給を目指している。

アメリカのJosephとWhellockは**Fig. 8(b)**に示すように液体Tiとして水冷銅に回収することを提案してい

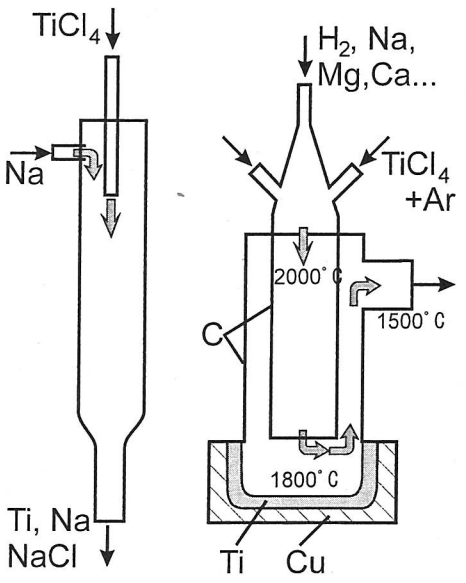

Fig. 8 (a) Armstrong method and (b) patent by Joseph

る[24]。還元剤は水素ガスと思われるが不明で，気体のみの供給，化学反応のみでそのような高温を保持できるかどうか疑問であるが，気体を用いる方法でありながら生成 Ti を液体として効率よく回収すると主張している。

3.3 気体マグネシウム（Mg）と流動床を用いる方法

オーストラリアは国策としてチタン生産に乗り出すプロジェクトを発表し，国立研究所 CSIRO では鉱石の見直し，酸化チタン含有鉱石の upgrade 技術改良等を手始めに，気体 Mg と $TiCl_4$ ガスを下方から供給し，流動床を形成させて反応させる方法を採用し研究している[25]。Kroll 法と同じ化学反応式であるが，1200℃程度で操業することで気体 $MgCl_2$ を反応炉より連続的に上方に取出すとともに，下方に固体粉末チタンを連続的に炉外へ排出できる。**Photo. 1** はその実験装置で，現在試験装置の大型化とともに，反応容器内部の物質バランス，熱解析をモデル化して操業条件を解析している。流動床の解析には長い経験と解析技術があり，気体 $MgCl_2$ の回収，液化も解決し，Kroll 法と同様の電解装置を用いれば工業化が可能と主張している。液体 $MgCl_2$ の電気分解は独自の方法を検討している。懸念されるチタンと反応容器との固着は Kroll 法よりも高温の反応でありながら衝突頻度を制御しているので反応しないという。

低温還元である FFC 法や OS 法の粉末は数 μm 程度の微粒子が焼結した形状，気体-気体反応による粉末は概してサブミクロンであるが，CSIRO の作製した粉末は **Photo. 2** に示すように大きな粒子であることが特徴

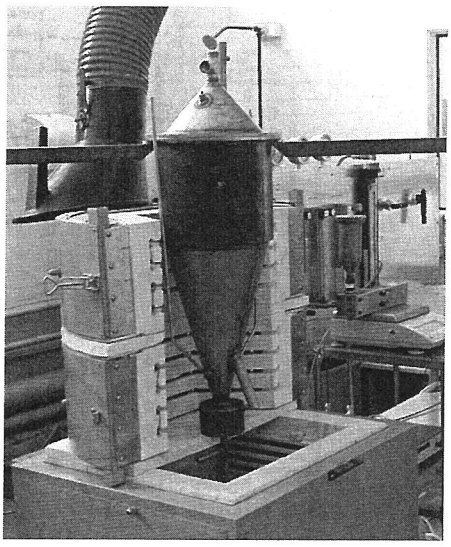

Photo. 1 Fluidized bed by CSIRO

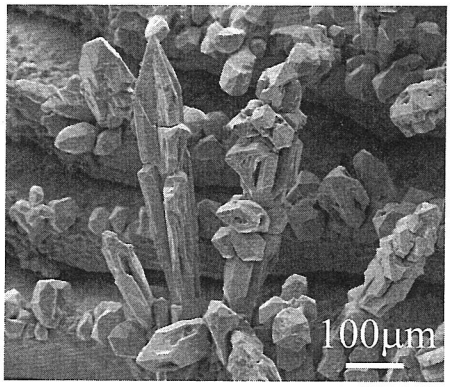

Photo. 2 Granular Titanium by CSIRO

である。粉末冶金用としては数十 μm 程度の粒子が望まれることから，粉末チタンを製造する手法ではいずれも粒子径を合わせ込むことが必要である。

4. おわりに

遅ればせながら最近，日本でも日本チタン協会が独自の新製錬法を検討しているし（技術内容は現在のところ非公開），新しいチタン製造法開発は今，世界的に見て極めて活発である。

振り返ってみれば，Kroll の提言，「Kroll 法に取って代わりうる技術は溶融塩電解である」，に則り，従来，酸化物を低級塩化物かフッ化物 K_2TiF_6 等に変換後，ハロゲン塩浴に溶解させることで電気分解を行い，金属チタンを得る研究が精力的に行われ，実用化一歩手前まで進んだ。しかしながら装置材料などの問題，効率と生産速度の問題などで Kroll 法に対抗する技術となっていなかった。Kroll 法と同質の原料 $TiCl_4$ 等を用いるから同じ電力原単位での製造価格と品質の競争となったことも一因である。装いを新しく登場してきた TiO_2 を原料と

した電気分解であれば，中間生成物を省略できるし，液体回収を目指せば溶解工程の省略も可能かも知れない。技術的に少なくとも効率と生産速度は改善できると期待している。むろん今直ぐには安価でかつ現在のKroll法の品質の両立を同時に期待するのは難しい。着実かつ長い視点に立った開発研究が必要である。

参考文献

1) 南條道夫，三村耕司，佐藤修彰，東北大学選鉱製錬研究所彙報，**43** (1987) 66–90，南條道夫，東北大学選鉱製錬研究所彙報，**43** (1987) 239–251.

2) 原田幸明，山本良一，まてりあ，**33** (1994) 516–523.

3) P. P. Alexander, U. S. Patent, 2.038.402, (1936), U. S. Patent, 2.043.363, (1936) and U. S. Patent, 2.082.134, (1937).

4) 小野勝敏，宮崎昭二，日本金属学会誌，**49** (1985) 871–875，小野勝敏，岡部　徹，小川貴道，鈴木亮輔，鉄と鋼，**76** [4] (1990) 568–575, T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi and K. Ono, Mater. Trans. JIM, **32** [5] (1991) 485–488.

5) R. O. Suzuki, S. Inoue, Mater. Metal. Trans., B **34B** (2003) 277–285.

6) 岡部　徹，日本金属学会シンポジウム「チタン材料の新展開」(2002.10.4.) 5–8, T. H. Okabe et al., J. Phys. Chem. Solid, (2003) in press. T. Abiko et al., Proc. 10th World Conf. on Titanium, (Deutche Geselsch. Metalk. Germany, 2003), 253–260.

7) K. Ono and R. O. Suzuki: JOM Mem. J. Min. Met. Mater. Soc. **54** [2] (2002) 59–61.

8) R. O. Suzuki, K. Teranuma and K. Ono: Metall. Mater. Trans. B **34B** (2003) 287–295.

9) P. D. Ferro, B. Mishra, D. L. Olson and W. A. Averill, Waste Management, **17** (1997) 451–461, P. D. Ferro, B. Mishra, D. L. Olson and W. A. Averill: Trans. Ind. Inst. Met., **51** (1998) 69–77, B. Mishra, J. Phys. Chem. Solid, (2003) in press.

10) K. Dring, M. Jackson, R. Dashwood, H. Flower and D. Inman, "Cost–Affordable Titanium Symposium Dedicated to Prof. H. Flower", TMS, 2004, 95–102.

11) I. Ratchev, S. Bliznyukov, R. Olivares, R. O. Watts, Proc. Cost–Affordable Titanium Symp. Dedicated to Prof. H. Flower, TMS, 2004, 209–216. L. Strezov, I. Ratchev, S. Osborn, U. S. Patent, 6,663,763 B2, (2003).

12) M. Iizuka et al., J. Phys. Chem. Solid, (2003) in press.

13) R. O. Suzuki and S. Fukui, Mater. Trans., **45** [5] (2004) pp. 1665–1671. R. O. Suzuki, J. Phys. Chem. Solid, (2003) in press. R. O. Suzuki, Proc. 10th World Conf. on Titanium, (Deutche Geselsch. Metalk. Germany, 2003), 245–252.

14) 小野勝敏，まてりあ，**43** [5] (2004) 425–432.

15) G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, Nature, **407** (2000) 361–364. D. J. Fray: J. Minerals, Metals & Materials Society (JOM), **53** [10] (2001), 26–31. G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing, Metall. Mater. Trans. B **32B** (2001) 1041–1052.

16) T. Nohira, K. Yasuda and Y. Ito: Nature Materials, **2** (2003), 397–401. K. Yasuda et al., J. Phys. Chem. Solid, (2003) in press.

17) X. Y. Yan, D. J. Fray, Metall. Mater. Trans., B, **33B** (2002) 685–693. B. A. Glowacki, D. J. Fray, X. Y. Yan and G. Chen, Physica C, **387** (2003) 242–246. G. Z. Chen, E. Gordo, D. J. Fray, Metall. Mater. Trans. B, **35B** [2] 223–233.

18) 岡部　徹，鈴木亮輔，大石敏雄，小野勝敏，鉄と鋼，**77** (1991) 93–99. T. H. Okabe, T. Oishi and K. Ono: J. Alloys Comp. **184** (1992) 43–56. 大石敏雄，岡部　徹，小野勝敏，軽金属，**43** (1993) 392–400.

19) T. Takenaka, T. Suzuki, M. Ishikawa, E. Fukasawa, M.Kawakami, Electrochemistry, **67** (1999) 661–668. T. Takenaka, M. Kawakami, Proc. 10th World Conf. on Titanium, (Deutche Geselsch. Metalk. Germany, 2003), 237–244.

20) F. Cardarelli, World Patent, WO 03/046258 A2 (2003).

21) M. V. Ginatta, Proc. 10th World Conf. on Titanium, (Deutche Geselsch. Metalk. Germany, 2003), 237–244.

22) Idaho Titanium Technologies, Final Report to DOE, USA, (2000).

23) R. P. Anderson, W. Ernst, L. Jacobsen, D. Kogut, J. M. Steed, Proc. Cost–Affordable Titanium Symp. Dedicated to Prof. H. Flower, TMS, 2004, 121–126.

24) A. A. Joseph, J. G. Whellock, US Patent, 2004/0103751 A1 (2004).

25) R. Rajakumar, 私信. (2004).

◇