



Title	酸化チタンのカルシウム熱還元法による粉末チタンの製造
Author(s)	小野, 勝敏; 岡部, 徹; 小川, 正人 他
Citation	鉄と鋼, 76(4), 568-575 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.76.4_568
Issue Date	1990-04-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74854
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	tetsu 6.pdf



© 1990 ISIJ

//////////
論 文
 //////////

酸化チタンのカルシウム熱還元法による 粉末チタンの製造

小野勝敏*・岡部 徹*²・小川正人*³・鈴木亮輔*

Production of Titanium Powders by the Calciothermic Reduction of TiO₂

Katsutoshi ONO, Tohru OKABE, Masato OGAWA and Ryosuke SUZUKI

Synopsis :

According to the measurements of equilibrium oxygen concentration in Ti under Ca-CaO co-existence, the deoxidation limit is 500 ppm at 1 273 K. On the basis of these data, preparation of Ti powders have been carried out by reduction of TiO₂ using saturated Ca vapors, liquid Ca and CaH₂ powders at 1 273 K and subsequent rinsing of CaO in the aqueous solution of HCl, CH₃COOH or NH₄Cl.

The oxygen and calcium levels in the Ti powders reduced by the saturated Ca vapors and the liquid Ca were not below 2 000 and 1 000 ppm, respectively. This was attributed to the CaO which were confined inside the sintered Ti particles and could not be exposed to the rinsing solution.

Reduction of the TiO₂-CaO mixtures has led to the residual oxygen with the range of 1 000-2 000 ppm, thus the presence of CaO in the starting oxide was effective to control the sintering between reduced Ti powders. The particle size of the reduced Ti was 1-10 μm.

Reduction of TiO₂ by mixing with excess amount of CaH₂ powders could eliminate oxygen below 700 ppm which is close to the deoxidation limit for Ti by Ca of activity of unity.

Key words : direct reduction ; powder metallurgy ; titanium deoxidation ; calciothermic reduction ; titanium powder.

1. 緒 言

大型 HIP 技術の発展により構造用材料としての粉末チタンの活用が可能となりつつある。その前提として優れた特性を有する粉末チタンおよび粉末チタン合金の量産技術を確立しておく必要がある。

一般にチタンの加工は歩留りがきわめて悪く、またチタン合金の機械加工性は著しく劣るため、溶解・铸造・加工のプロセスを経由せず粉末冶金的手法による最終製品への加工に最近期待が寄せられている。

チタンは融点が高いうえきわめて活性な金属であるため、粉末の製造には高度な技術が要求されるほか、生産性が低いなどの問題点の多い現状である。

現在行われている粉末チタンの製造法には、(1)微粒スポンジチタンの利用(2)水素化-脱水素(3)溶融チタン遠心力アトマイズなどがある。本研究においては、粉末の酸化チタンから直接金属チタンの粉体を還元によって生成させようとするもので、この方法のチタン合金への

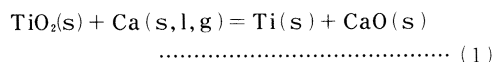
の応用については別に報告している¹⁾²⁾。

酸素はチタンの hcp 構造の八面格子間位置に侵入してチタンを硬く脆くし、加工性のような構造に敏感な性質に著しい悪影響を及ぼす。チタン格子間の酸素は熱力学的にきわめて安定で、精錬の立場からは厄介な不純物の一つにされている。このような理由から酸化チタンの直接還元は困難視されてきた。

しかし、酸化チタンは取扱いが容易なため還元の原料として魅力があるので、まずカルシウムによる脱酸の限界を平衡論的に明らかにし、しかるのち低酸素レベルの粉末チタン生成の方法を追求してきた。

2. カルシウムによるチタンの脱酸限界

酸化チタン粉末のカルシウム還元反応



において、Ti を微粒体として生成させるには、還元温度を 1 300 K 以下にして生成粒子の焼結を防止する必要

平成元年 4 月本会議演大会にて発表 平成元年 8 月 28 日受付 (Received Aug. 28, 1989)

* 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

*² 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University)

*³ 京都大学大学院 (現: 日本通信衛星(株)) (Graduate School, Kyoto University, Now Japan Communication Satellite)

がある。また、還元媒体として適用する Ca の形態は飽和蒸気、液体および固体の 3 態であるが、Ca は融点が 1112 K、沸点が 1757 K と低いので飽和蒸気および液体を用いることに基本的には問題はない。しかし、TiO₂ 粒子と Ca の接触が反応の進行に大きく影響すると思われるので、TiO₂ と Ca の粉体を混合するのが最適であると推察される。ところが Ca 粉体の製造は今後の研究課題であり、とりあえず水素化カルシウム CaH₂ 粉体を使用することを考えた。

TiO₂ が Ca により還元されると Ti-O 固溶体が生じるので、Ca は Ti 中の酸素をいかなるレベルまで除去するかという平衡論的な脱酸素限界をまず明らかにしておく必要がある。すなわち活量 1 の Ca と CaO の共存下における Ti 中の酸素濃度を求めることであるが、これに関して過去に報告した結果は³⁾、Strohlein 酸素分析装置を使用して得られたもので、信頼性に疑問が生じたので、現在汎用されている LECO 分析装置と標準試料を用いて再度実験を行うことにした。すなわち前者の装置は CO₂ ガスの水溶液吸収電量滴定法、後者は CO₂ ガス赤外線吸収法と原理が異なり、いずれも標準試料との比較が必要であるが、両装置に付属して提供される標準試料に差があるため、今回は LECO 社製の標準試料を用い、LECO 分析装置に限定してチタン中の酸素分析を行うことにしたものである。

実験方法はモリブデン内装のステンレス製密封容器に充填した粒状カルシウムまたは粉末水素化カルシウムに酸素を固溶させた直径 0.5 mm、長さ 10 mm のチタン線を差し込み、一定温度に加熱保持して脱酸素平衡の後に急冷した。このように還元媒体の Ca と脱酸素生成物の CaO が Ti 線に接触して共存するため、Ti 中の酸素は

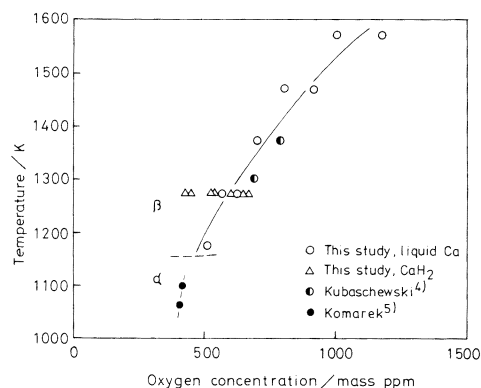


Fig. 1. Equilibrium oxygen concentration in Ti under Ca-CaO co-existence.

Ca-CaO 平衡酸素濃度に到達し、この値が Ca による脱酸素限界となる。

Fig. 1 に Ca によるチタン中酸素の除去限界を温度の関数として示した。また温度一定のとき酸素の活量係数はこの濃度範囲で一定であると仮定するならば、 β -Ti 中の平衡酸素分圧-温度-酸素濃度の関係は次式で与えられる。

$$\ln(\%O) = \frac{1}{2} \ln p - 18.6 + \frac{73400}{T} \dots\dots\dots (2)$$

(1200-1600 K)

ただし P_{O_2} は Pa で、(%O) は酸素濃度を mass% で表示したものであり、また計算に使用した CaO の標準生成自由エネルギーは、BARIN & KNACKE のデータ集⁶⁾から採用した。

CaH₂ は高温で Ca と温度によって決まる分圧の H₂ とに分解するので、Table 1 に示すように Ca 媒体と同様例えば 1273 K では 500 mass ppm まで脱酸素能力があ

Table 1. Deoxidation limit of Ti-O alloys by CaH₂ at 1273 K for 48 h.

Oxygen content (mass ppm)	
Before deoxidation	After deoxidation
2800	530
2570	545
2000	650
2000	680
1960	430
1670	444
1400	620
1400	430

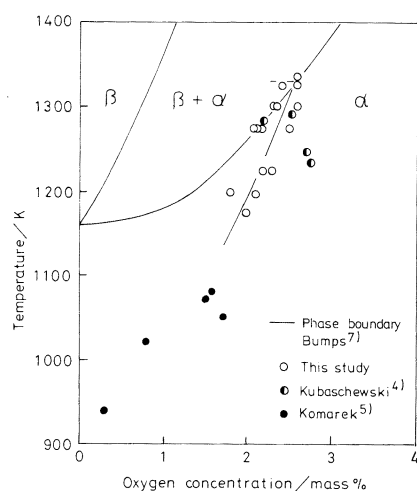


Fig. 2. Equilibrium oxygen concentration in Ti under Mg-MgO co-existence.

るとみなせる。そこで TiO_2 から出発した場合、還元後最終的にどこまでこの限界値に近づけることができるかが本研究の主要な課題である。

また、ちなみに Mg による Ti の脱酸限界を測定した結果を Fig. 2 に示した。 Mg は Ca と比較して脱酸能力がはるかに劣り、 $\beta\text{-Ti}$ の領域までは到達しない。

なお、 $\beta\text{-Ti}$ 中への Ca の溶解度は、1273 K で 50 mass ppm 以下であると報告されており⁷⁾、 Ti 中での Ca の存在は問題にならない。

3. 酸化チタンのカルシウム還元

3.1 実験方法

本研究における粉末チタン製造のプロセスは概略

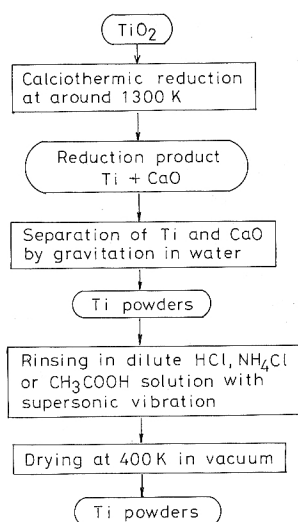


Fig. 3. Process to produce Ti powders from TiO_2 .

Fig. 3 のようなものである。

原料 TiO_2 は純度 99.8%、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ のものを使用し、密閉式ステンレス製容器内、 Ar 雰囲気下で還元を行った。 TiO_2 は、飽和 Ca 蒸気を適用する場合は、モリブデン製プレートに原料粉末を乗せ、還元容器の底に粉状カルシウムを置いて高温時に Ca 蒸気のみが TiO_2 と作用するようにした。液体 Ca を適用する場合は TiO_2 粉体層上に粉状カルシウムを置き、高温時に液体 Ca が直接 TiO_2 を取り囲むようにした。また還元剤 CaH_2 は粉末であるので、 TiO_2 粉末と Ar グローブボックス内で直接混合して還元に供した。

還元温度は 1273 K、還元時間は必要に応じて 24 h まで変化させた。還元終了後ステンレス製容器を炉外でアルゴン気流中で冷却した。

還元生成物は Ti 粒子と CaO 微粒子の混合物であり、水中に投入、攪拌により Ti 粒子を沈降させ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子は水中に懸濁させて分離回収した。この Ti 粒子には CaO が付着して残存しているため、希塩酸、希酢酸あるいは NH_4Cl 飽和水溶液中に投入、攪拌または超音波洗滌により Ca 分を水溶液中に溶出させた。最後に粉末 Ti は真空乾燥し、酸素、カルシウム分析に供した。O 分析は LECO、Ca 分析は ICP による。

3.2 実験結果

原料 TiO_2 と Ca 飽和蒸気により還元された Ti 粉体の SEM 写真を Photo. 1 に示した。還元された Ti 粒子は、 TiO_2 のそれと比較してはるかに大きく成長しており、生成した Ti 粒子間の合併、焼結が進行した結果である。還元反応で副成する CaO は Ti 粒子を取り囲んでおり、Photo. 1 の Ti 粒子間の空間を密に占めていたものが、酸に溶出して Ti のみが残ったものと考えられる。

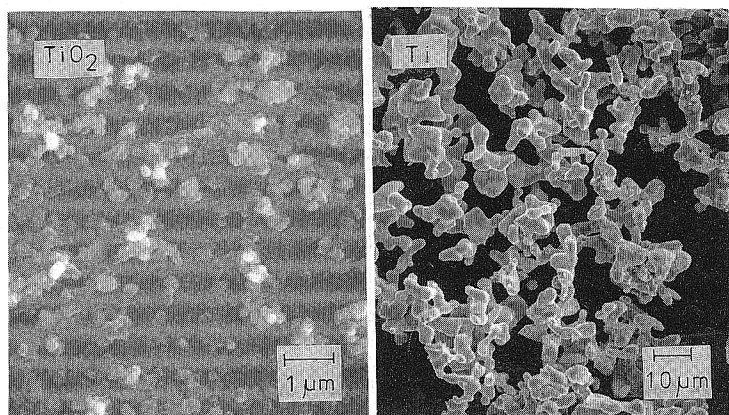


Photo. 1. Scanning electron micrographs showing particle size of the starting TiO_2 powders and the Ti powders reduced at 1273 K by saturated Ca vapors for 6 h.

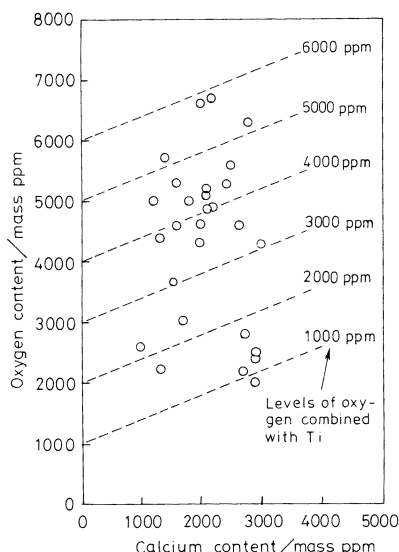


Fig. 4. Oxygen and calcium levels in Ti powders prepared by the reduction of TiO_2 with saturated Ca vapors at 1273 K.

酸に十分よく浸出させた Ti 粉末の X 線回折に CaO , Ca(OH)_2 などの回折ピークは認められなかった。しかし、Ca 飽和蒸気を用いて還元して回収した Ti 粉末の O, Ca 分析結果をまとめた Fig. 4 が示すように、Ca は 1000–3000 ppm 残存しており、O レベルも 1000–6000 ppm まで分散している。

本実験の初期の段階では還元時間および浸出時間を延長しても、得られる Ti 粉末中の酸素レベルは 3000 ppm を切ることは困難で、3000–6000 ppm の間に大きくばらついたため、これらの原因を追求する必要が生じた。

Ti 粉末の酸素分析で検出される酸素源を考えてみると、(1) Ti の固溶している酸素 (2) Ti 粒子表面で物理、化学的に結合している酸素 (3) Ca と CaO の形で Ti 粒子表面に付着し、または Ti 粒子内に閉じこめられている酸素のいずれかであり、酸素分析値はこれら 3 項目に起因する。ところで、Fig. 5 の横軸に示した Ca 含有量から Ca と結合して残存している酸素量を計算し、それに、純粋に Ti と結合している酸素濃度を加え合わせると Fig. 4 の破線のようになる。図中に示した 1000–6000 ppm の数は Ti と結合している酸素量である。3000 ppm の Ca は 1200 ppm の酸素を持ち込むことになり、明らかに Ca が除去されずに残存することの影響は大である。

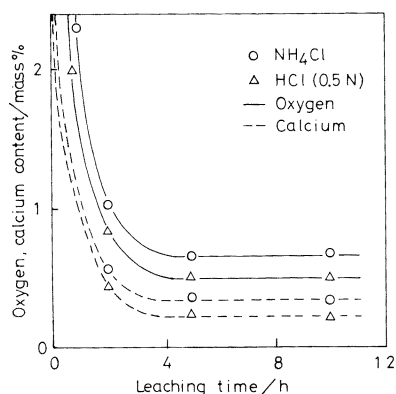


Fig. 5. Change in oxygen and calcium contents of Ti powders reduced by saturated Ca vapors for 10 h at 1273 K with acid rinsing time.

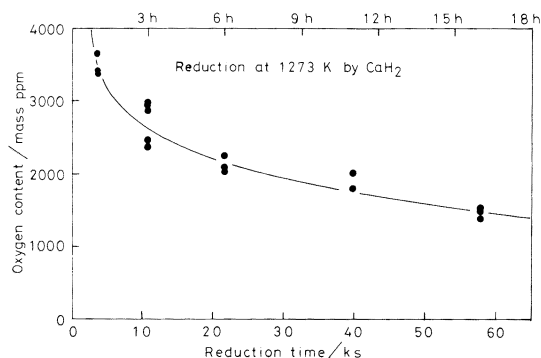


Fig. 6. Variation of oxygen content in the Ti powders reduced by CaH_2 with reduction time.

そこで CaO の浸出時間にたいして Ca 飽和蒸気により還元された Ti 粉末の Ca および O の含有量を調べたのが Fig. 5 である。浸出時間 5 h 以降では Ca および O レベルの低下は認められず、なおかつ高い Ca および O の値を示していることから考えて、金属に固溶、表面結合している酸素も多量に存在している以外に、Ti 粒子の焼結過程において閉じ込められ表面に露出しない CaO の存在が推察される。

固溶酸素の除去に効果があると考えられる還元時間の延長の影響を調べるために、 CaH_2 還元剤を用いて還元時間を変えて得られる Ti 粉末の酸素含有量を測定した結果が Fig. 6 である。還元時間 1 h で TiO_2 は 3000–4000 ppm 酸素の Ti–O 合金まですみやかに還元されているが、その後の脱酸の進行は緩慢になる。その原因として、反応生成物である CaO が Ti 粒子表面を覆って

いるため Ca と Ti の反応を阻害していること、さらに Ti 中の酸素が希薄になるにつれ、その拡散も律速段階として影響を及ぼすことなどが考えられる。還元時間を 15 h 以上に長くとると Fig. 4 の分析点のうち酸素含有量 2000-3000 ppm の範囲にある Ti 粉末が得られた。また CaO として残っている酸素量を計算して差し引くと、Ti に固溶・表面結合状態にある酸素が 1000 ppm を切っているものも得られている。還元時間を長くとるとそれだけ粒子間の焼結が進み粒子は成長する。その様子を Photo. 2 の SEM 写真に示した。このように Ti 粒子間の焼結が進むと、固溶酸素は除去される一方で、脱酸生成物である CaO が焼結体内部に閉じ込められる割合も増加してくるので、還元時間を長くしても Ti 粉末中の酸素含有量がそれほど著しく低下していかないのはそのためであると考えられる。

また Fig. 6 に見られるように CaH_2 還元剤を用いると、10 h の還元で酸素が 2000 ppm の粉末 Ti が得られるのにたいして、Fig. 5 のように Ca 飽和蒸気によると、10 h の還元で酸素 5000 ppm の粉末しか得られず、 CaH_2 還元剤の方が優れているようにみなされる。その理由としては、Ca の飽和蒸気圧は、1273 K で 1300 Pa のように低いためと、原料 TiO_2 粉末充填層内部へ Ca 蒸気がすみやかに供給されないためであると考えら

れる。他方、 CaH_2 粉末は TiO_2 粉末と事前に混合されているので、原料全体を均等にかつすみやかに還元しう

るためであると考えられる。
 TiO_2 の還元過程で副成する CaO が生成する Ti 表面に付着またはその周辺に堆積している状態にあると、Ca 蒸気が反応界面へ到達することが妨げられているとみなされるので、このことを確認するために還元-酸浸出後の Ti 粉末、すなわち Ti 粒子表面から CaO を除去し Ca 蒸気との新しい反応面をつくった試料の還元-酸浸出を行った。Ca 飽和蒸気による 2 回還元で得られた Ti 粉末の O, Ca 分析値を Table 2 に示した。これによって酸素レベルを 1000-2000 ppm の範囲まで低下させることができた。しかし Ca 含有量が依然として高いのは 1 回目の還元で Ti 粒子内部に閉じ込められている CaO が、そのままの状態でも 2 回目の還元後にも残っているためであると考えられる。これらの Ti 粉末の酸素含有量のうち、固溶もしくは表面結合をしているのは 900 ppm 以下まで減少してきており、生成する CaO が焼結体内部へ隔離されるのをいかに防止するかが次の重要な課題である。

浸出液が入り込めない Ti 粒子焼結体の細孔および内部に存在する CaO の比率を減少させる一つの方法は、還元過程で生成 Ti 粒子間の焼結を進行しにくくする意

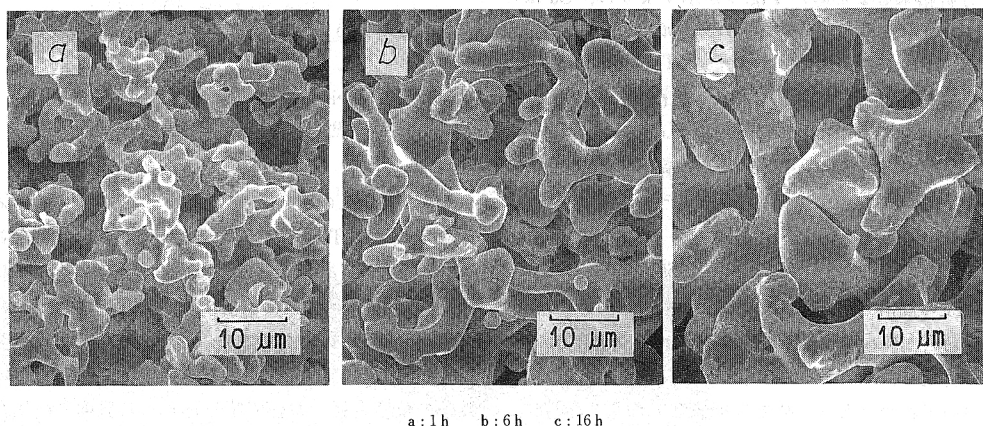
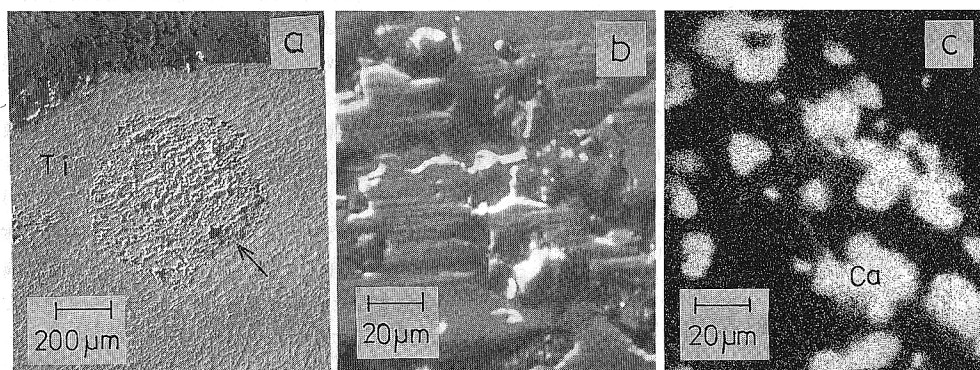


Photo. 2. Variation of particle size of the Ti powders reduced by CaH_2 at 1273 K with reduction time.

Table 2. Deoxidation of Ti powders by saturated Ca vapour.

Initial oxygen content (mass ppm)	Initial calcium content (mass ppm)	Deoxidation temperature (K)	Deoxidation time (h)	Analysis (mass ppm)	
				O	Ca
3950	1940	1273	5	1730	1940
3950	1940	1273	5	1510	2330
3950	1940	1273	5	1340	2910
3950	1940	1273	5	2500	4070



a : Different phase in the EB melted Ti powders b : Extended scanning electron image of the different phase in the photo a
c : Ca characteristic X-ray image of the part corresponding to the photo b

Photo. 3. Photographs showing the CaO particles which were concentrated during the electron-beam melting of the Ti powders obtained by the calciothermic reduction-acid rinsing process.

Table 3. Oxygen levels in the Ti powders obtained from the TiO_2 -CaO mixtures by the reduction with CaH_2 at 1 273 K for 24 h.

Oxygen (mass ppm)						
1 730	1 750	1 990	1 120	2 370	1 610	920
1 550	1 740	1 840	950	1 810	2 040	1 680
1 800						

味で、還元原料にあらかじめ CaO を添加しておくことである。この添加 CaO の役割はそれ自身反応に寄与せず、単に充填層内にすきまをつくって Ti 粒子間の接触を妨げ、さらに Ca 蒸気の通気を改善することにある。この方針にしたがい CaO を TiO_2 にたいしてほぼ等量添加した原料を CaH_2 粉末と混合して還元、酸浸出する実験を 15 回にわたって行い、Table 3 に回収した Ti 粉末の酸素分析値を示した。なお Ca は 700-1 000 ppm のレベルまで低下してきた。また酸素は 1 000-2 000 mass ppm の範囲におさまるようになった。

これらの O および Ca の濃度から判断すると、Ti と結合している酸素はほぼ Ca-CaO 平衡下での酸素濃度に近づいており、したがって Ca 還元の限界値に近づけるためには、残留 CaO の徹底的な除去以外に方法はないと考えられる。

粉末 Ti 中の Ca は化学分析によっては検出されるものの、EPMA などによってその存在形態を把握することは困難であった。そこで Ca 飽和蒸気により還元された Ti 粉末をペレット状に加圧成形して電子ビームで溶解し、熔融 Ti 内で集合してくる CaO の存在を SEM で観察した。Photo. 3 の a は溶解後の Ti 中に認められた異相の存在箇所を示しており、b はその部分の拡大

Table 4. Lowest oxygen and calcium levels attainable up to date.

Analysis (mass ppm)	
O	Ca
690	280

写真、c は b に対応する Ca の特性 X 線写真である。このように還元された Ti 粉末中の Ca を X 線回折により直接検出することは困難であるが、粉末を熔融することによって露見するのは、Ca が Ti 粒子内部に閉じ込められていることの一つの証拠であると考えられる。

最後に今までに得られた知見を総合的に活用し、 TiO_2 から脱酸素限界に近い低酸素レベルの Ti 粉末を得るための実験を試行した。それには次の項目を新たに配慮した。

(1) 還元容器中へ外部から侵入する酸素源を除くために、容器内の試料直上にゲッターとして CaH_2 層を設置する。(2) 原料中へ添加する CaO の代わりに還元剤 CaH_2 を TiO_2 にたいして 3 倍の CaH_2 粉末を混合することによって還元性の向上と Ti 粒子焼結の抑制を同時に計る。Table 4 はこのようにして現時点までに得られた最も低い酸素含有量の Ti 粉末の分析値である。

4. 考 察

(1) 式による TiO_2 の Ca 還元反応は、通常の酸化物のガス還元の場合と異なり、生成物の Ti と CaO がともに固相であり、被還元物内部より拡散して表面に露出した酸素が Ca と結合してその場に CaO が蓄積され、

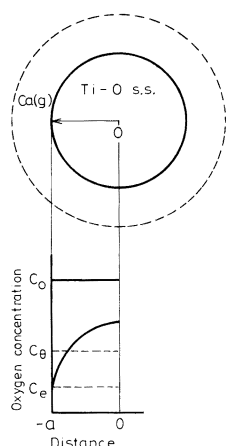


Fig. 7. Schematic representation of the diffusion of oxygen in the Ti-O solid solution of the form of sphere and the concentration profile of oxygen.

Ca の侵入を妨害する。したがって酸素あるいは Ca の拡散が反応速度を規制する要因であると考えられる。Fig. 6 に示した低酸素濃度領域における脱酸速度の急激な低下はこの理由によるものとみなされる。

そこで、純粋に Ti の格子間酸素の表面への移動のみが律速するものとして脱酸限界濃度への到達所要時間を概算すると次のようになる。

Fig. 7 に模式的に示すように Ti-O 固溶体を半径 a の球形とみなし中心から矢印の方向への酸素の拡散を考える。初期には粒子中の酸素濃度は均一な C_0 の値であるが、粒子表面は常時 Ca の飽和蒸気と接しているために Ca-CaO 平衡で規制される一定濃度 C_e に保持されているため時間とともに濃度勾配が生じ、時間 θ 経過したとき粒子中の平均酸素濃度は C_θ になるものとする。よく知られているように時間 θ における平均濃度の初期濃度に対する比、すなわち脱酸率は粒子の半径 a 、Ti 中の酸素の拡散係数 D および θ の関数であり、次式で与えられる⁸⁾。

$$\frac{C_\theta - C_e}{C_0 - C_e} = f\left(\frac{D\theta}{a^2}\right) \dots\dots\dots (3)$$

球形の場合に (3) 式の関数は数値としてグラフに表示されているので⁸⁾、 D と a を与えることによってある脱酸率に達するまでの時間 θ を計算することが可能である。1273 K における β -Ti 中の酸素の拡散係数⁹⁾¹⁰⁾ を、 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ とすれば Ti 中の平均酸素濃度が Ca による脱酸限界値にほぼ近づくに要する時間、例えば $(C_\theta - C_e)/(C_0 - C_e) = 0.009$ にたいする θ を計算すると $a = 1 \text{ mm}$, $100 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ の場合それぞれ 72 h, 11 h, 7 min

となる。本実験で得られた Ti 粒子の SEM 写真から $a = 10 \mu\text{m}$ 以下であるから純粋に Ti 中の拡散のみが還元反応を律速しているとすればきわめて迅速に脱酸限界まで到達するはずであるが、実際は 10 h 以上必要としているので脱酸生成物である CaO による阻害作用は相当顕著であると考えなければならない。

本反応のような生成物阻害の反応では、生成物の脱離の難易および還元媒体である Ca の侵入と被還元体表面への吸着が律速的である。その意味で TiO_2 が金属相にまで還元された時点で取り出し、CaO を水洗除去したのち再度還元する 2 回還元が有効であると考えられたが、1 回目の還元で Ti 粒子内部に閉じ込められている CaO 以外に、さらに 2 回目の還元により生成する CaO の一部も閉じ込められ、Table 2 に示したように、結果的には酸に溶出しえない CaO の存在を助長したものとみなされる。

本研究では TiO_2 にたいして一挙に最少限必要量の 3 倍の CaH_2 を配合することによって脱酸限界に匹敵する低酸素濃度の Ti 粉末を得ることができた。しかしながら引き続き CaH_2 配合量と Ti 粉末中酸素濃度の関係を詳細に調べる必要があり、また還元温度についても 1273 K より高温または低温、さらには還元過程での保持温度の昇降による効果などの検討が残された課題である。

5. 結 言

金属チタンの活用を促進させるためには、加工歩留りの良い粉末冶金的手法の発展が期待される。そのための原料となるチタン粉末の製造法の一つとして、本研究では酸化チタンのカルシウム熱還元法による可能性について実験的に検討した結果、以下のような結論を得た。

(1) 還元媒体としての Ca の形態として、飽和蒸気、液体、粉体配合の三つが考えられる。このうち、 TiO_2 と直接混合して還元に供することのできる粉体が還元、脱酸を促進しうる点で最も望ましい。本研究では CaH_2 粉末を代用として使用した。

(2) 還元生成物である CaO の除去に関しては、希酸溶解の際に溶液に接触しうる CaO はほぼ良好に溶出除去されるが、Ti 粒子内に閉じ込められていると予想される CaO は残存する。

(3) 生成する Ti 粒子間の焼結作用により CaO が内部に隔離されるものと考えられるので、焼結防止の意味で CaO をあらかじめ TiO_2 に配合して還元した結果、回収された Ti 粉末の酸素レベルは低下した。

(4) TiO_2 にたいして CaH_2 を化学量論的反応量の 3

倍を配合して還元すると、回収された Ti 粉末の酸素含有量は 700 ppm を下回ることができた。そこで CaH_2 の配合割合を減少させていき、回収される Ti 粉末の酸素レベルとの関係を明らかにすることおよび 2 回目還元で、Ti 粒子間の焼結作用を抑制して CaO の閉じ込めを防止するために、2 回目還元を CaH_2 粉末を用いて行うなどが今後の課題である。

本研究は日本鉄鋼協会昭和 61 年度特定基礎研究会からの研究費により遂行したものであり、深く感謝する。

文 献

- 1) R. O. SUZUKI, H. SAKAMOTO, T. OISHI and K. ONO: Proc. 6th World Conference on Titanium, Cannes (1988), p. NP20
- 2) 岡部 徹, 池澤正志, 鈴木亮輔, 小野勝敏: 日本金属学会春期大会講演概要集 (1989), p. 128
- 3) 小野勝敏, 宮崎昭二: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 871
- 4) O. KUBASCHEWSKI and W. A. DENCH: J. Inst. Met. **82** (1985), p. 87
- 5) K. L. KOMAREK and M. SILVER: Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna (1962), p. 749
- 6) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), p. 174 [Springer-Verlag, Berlin]
- 7) E. S. BUMPS, H. D. KESSLER and M. HANSEN: Trans. ASM, **45** (1953), p. 1008
- 8) A. B. NEWMAN: Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **27** (1931), p. 310
- 9) W. P. ROE, H. R. PALMER and W. R. OPIE: Trans. Am. Soc. Met., **52** (1960), p. 191
- 10) C. J. ROSA: Metall. Trans., **1** (1970), p. 2517