

カルシウム-ハライドフラックス脱酸法
による極低酸素チタンの製造岡部 徹*・鈴木亮輔*²・大石敏雄*²・小野勝敏*²Production of Extra Low Oxygen Titanium by Calcium-Halide Flux
Deoxidation

Toru H. OKABE, Ryosuke O. SUZUKI, Toshio OISHI and Katsutoshi ONO

Synopsis:

Under co-existence of calcium and its oxide, the equilibrium oxygen content in titanium is 500 mass ppmO at 1273 K⁽¹⁾⁽²⁾. The advanced methods were examined to attain the lower oxygen level from the thermodynamic viewpoints. Calcium-halide fluxes may decrease the activity of by-product CaO so efficiently that Ca-CaCl₂ and Ca-BaCl₂ fluxes were experimentally applied for the deoxidation of titanium.

Titanium wires and small pieces containing a few hundreds mass ppm were deoxidized as low as a few tens mass ppm by use of CaCl₂ flux and calcium vapor at 1273 K. The oxygen sources to make worse the efficiency of the further purification of titanium were discussed and one of them was suggested to be the oxygen contamination in the flux.

Key words: calciothermic deoxidation; low oxygen titanium; calcium; calcium-chloride; flux deoxidation.

1. 緒 言

現在、チタンは Kroll 法⁽³⁾⁽⁴⁾により、300~600 mass ppm の酸素を含むいわゆるスポンジチタンとして量産されている。チタンは酸素との親和力が極めて強いので、スポンジチタンの溶解・造塊・加工の過程を通してさらに酸素濃度は増加する。

近年、ターゲット材料用チタンの需要が増えるに伴い、より低酸素濃度のチタンに対する要請が高まってきており、各所で酸素レベル低減のための技術開発が活発に行われるようになってきている。

チタンの高純度化の一つの方法として、van ARKEL 法⁽⁵⁾⁽⁶⁾によって開発されたヨード法がある。よう化チタンガスの熱分解を利用したこの方法は、現在最も高純度のチタンの製造方法であるが、チタンの生成速度が非常に遅く量産には適していない。またこの方法でさえ 100 mass ppmO を下回るチタンを得ることはむずかしいとされている。

チタン中に固溶する酸素は熱力学的に極めて安定なため固体チタンから酸素を直接取り除くことは極めて困難とされてきた。著者らは先に、カルシウム-酸化カルシ

ウム平衡で規制される酸素ポテンシャルを利用し、 β チタン中の酸素の濃度を測定し、平衡論的な脱酸限界を明らかにしている⁽²⁾。この結果、カルシウム-酸化カルシウム平衡を利用したチタン中の酸素の脱酸限界は、1273 K において約 500 mass ppmO であった⁽⁷⁾。本研究では副生成する酸化カルシウムの活量をフラックスを用いて下げることにより更に低酸素濃度のチタンの製造を試みた。

2. 実 験 原 理

化学反応を利用してチタンを脱酸する場合、その脱酸剤は、イ)酸素との親和力がきわめて大きいこと、ロ)チタン中に固溶しないこと、ハ)副生成した酸化物の除去が容易なこと、などの条件が必要である。Fig. 1 に酸化物の標準生成自由エネルギーを示した⁽⁸⁾⁽⁹⁾。Fig. 1 からわかるように、マグネシウム、カルシウム、イットリウム等の金属を用いて、1273 K において酸化チタンを還元することが可能である。しかし、金属チタン中の酸素の固溶度が大きく、低酸素濃度ではチタン中の固溶酸素の化学ポテンシャルがきわめて低くなるため、カルシウムと希土類金属の一部以外の金属では、1273 K におい

平成 2 年 5 月 21 日受付 (Received May 21, 1990)

* 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

*² 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

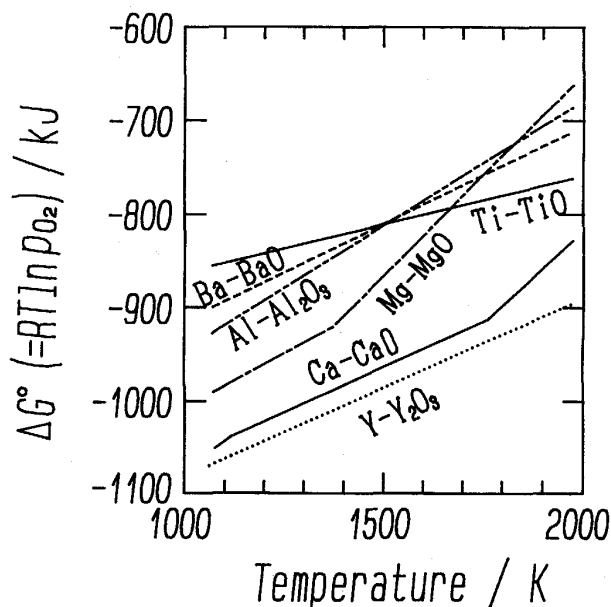


Fig. 1. Standard free energy of formation of oxides as a function of temperature.

てβ相チタンにまで脱酸することができない¹⁰⁾。

イットリウムのような希土類金属は、アルカリ土類金属に比べて酸化物の標準生成自由エネルギーは低い、例えば、イットリウムは1273 Kでチタン中に約4000 mass ppm 固溶し¹¹⁾、また、Y₂O₃の効果的な除去方法がないためチタンの脱酸剤としては適さない。

カルシウムは、1273 Kにおいてチタン中に60 mass ppm 程度しか固溶しないと報告されている¹²⁾。また、副生成したCaOの除去も酸洗により容易に行えるため、カルシウムはより適した脱酸剤と考えられる。

チタン中に固溶する酸素を[O]とすると、カルシウムによる脱酸反応は、(1)式のように表せる。



(1)式の標準自由エネルギー変化を ΔG° とおくと、(2)式が成立する。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (a_{CaO} / (a_{Ca} \times a_O)) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a_{CaO} および a_{Ca} は、それぞれCaOおよびカルシウムの活量を表す。また、チタン中の酸素の活量 a_O は、チタン中の酸素の活量係数および固溶酸素濃度をそれぞれ γ_O および N_O とすると、(3)式で表せる。

$$a_O = \gamma_O \times N_O \quad \dots\dots\dots (3)$$

(2)式と(3)式から、チタン中に固溶する酸素濃度は(4)式で表すことができる。

$$N_O = (a_{CaO} / a_{Ca}) (1 / \gamma_O) \exp (\Delta G^\circ / RT) \quad \dots\dots\dots (4)$$

この式から、 N_O を下げるために次の三つの方法が考えられる。

(1)副生成するCaOの活量を下げる。例えば、CaO

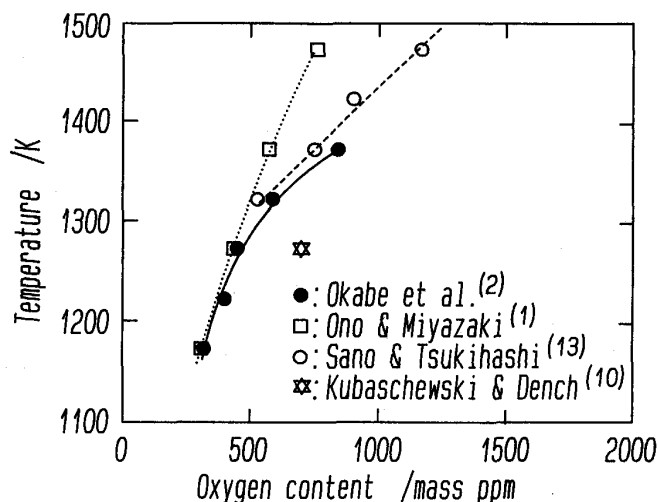


Fig. 2. Equilibrium oxygen content in titanium under Ca-CaO co-existence.

と安定な化合物をつくるフラックスやCaOを溶解するフラックスを用いて a_{CaO} を下げる。

(2)チタン中の酸素の活量係数を上げる。第3元素をチタン中に固溶させることによって、 γ_O を増加させる。

(3)反応温度を下げる。温度が低いほどCa-CaO平衡下でのβチタン中の酸素濃度が低いことから¹²⁾⁷⁾¹³⁾、反応温度を下げることによって、(4)式の $(1/\gamma_O) \exp (\Delta G^\circ / RT)$ の値を減少させる。

カルシウムおよびCaOの活量がともに1のもとでのチタン中の平衡酸素濃度は、Fig. 2に示すように1273 Kにおいて約500 mass ppm¹²⁾¹⁰⁾¹³⁾であるから、これらの三つのうちいずれかの方法を用いればチタン中の酸素は500 mass ppm以下になるはずである。

HEPWORTH¹⁴⁾らは、チタン中に固溶する水素はβ相を安定化し、酸素の活量係数を上げると報告している。したがって固溶水素を利用した方法(2)は、本目的には十分有効であると考えられるが脱酸後に水素を除去するプロセスを必要とする。

反応温度を下げる方法(3)はβチタンが安定な領域では有効であるが、チタン中の酸素の拡散速度を考えると1200 K以下の脱酸は実用性が乏しい。

これらの理由から、本研究では方法(1)を採用し、脱酸実験を行った。

3. ハライド系フラックスの選択

CaOの活量を下げる方法はいくつか考えられるが、アルカリ土類ハライドとチタンとの間に相互溶解度がほとんどないことに着目し、ハライド系フラックスを用いてチタンをカルシウムで脱酸し、副生成するCaOをフ

ラックス中に溶解させることにより a_{CaO} を下げる方法を検討した。

ハライド系フラックスをカルシウム脱酸に用いるにあたって、フラックスには、a) 実験温度で液体である、b) Ti と反応しない、c) CaO を溶解する、d) カルシウムの存在下でも安定である、e) 金属カルシウムを適度に溶解する。かつ、フラックスの成分の金属カルシウム中への溶解度ができるだけ小さいこと、つまり金属カルシウムの活量を大きく下げない、などの性質が要求される。

脱酸に用いるフラックスは、条件 c) に示したように CaO の溶解度が大きいほど脱酸によって生成する CaO の活量を低く保つのに有利である。また、実験方法で述べるように、本方法ではチタンの脱酸はフラックス中に溶解したカルシウムにより行われるために、条件 e) に示したようにカルシウムの適度の溶解度が必要である。ただし、フラックス中に金属カルシウムが多く溶解するとカルシウムを飽和させるのに多量のカルシウムが必要になる。さらに、金属カルシウム中にフラックスの成分が多く溶解するとフラックス中の飽和カルシウムの活量が下がるため、(4) 式からもわかるように脱酸には逆効果となる。

以上の条件を満足するハライド系フラックスとして CaCl_2 、 BaCl_2 等が考えられる。Fig. 3 に示すように、1273 K においてカルシウムと CaCl_2 の溶解度は互いに小さく¹⁵⁾、Ca-CaCl₂ 2 相領域のフラックスを用いることにより、 a_{Ca} がほぼ 1 の Ca-CaCl₂ フラックスでチタンを脱酸することができる。また、Fig. 4 に示すように、

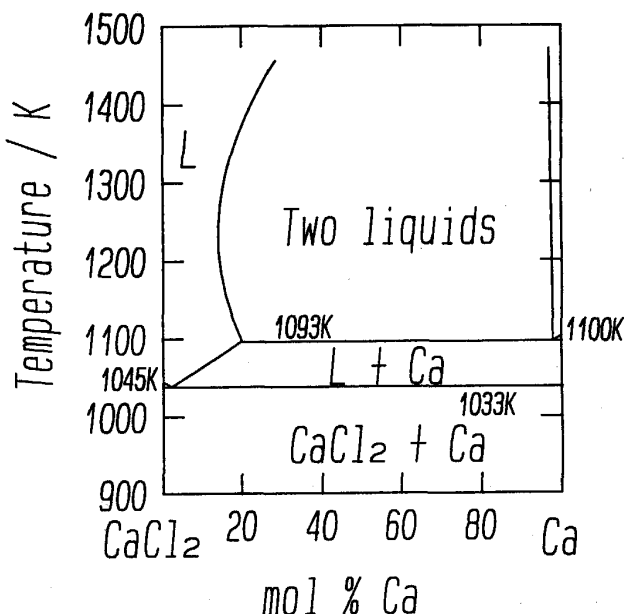


Fig. 3. Phase diagram of the Ca-CaCl₂ system¹⁵⁾.

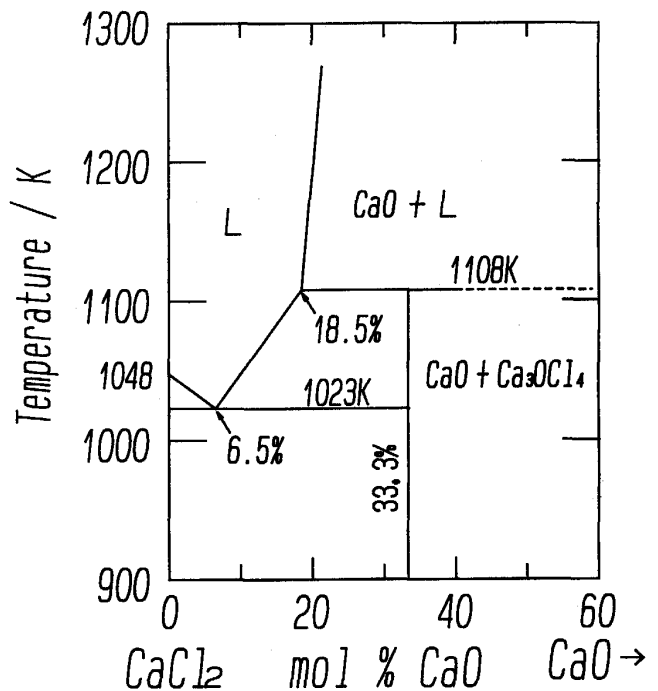


Fig. 4. Phase diagram of the CaCl_2 -CaO system¹⁶⁾.

CaCl_2 中への CaO の溶解は 1273 K で約 20 mol% である¹⁶⁾。Ca-BaCl₂ 系については、BaCl₂-CaO 系状態図が不明であるが、多くのハライド系フラックスと同様、CaO をある程度溶解し CaO の活量を下げると予想される。なお、 CaCl_2 および BaCl_2 は KROLL⁴⁾ が TiO_2 のカルシウム還元すでに用いているものであるが、本研究では金属チタンの脱酸に使用するものである。ここでは、溶解による a_{CaO} の低下を目的とする実験について報告する。

4. 実験方法

本研究におけるチタンの脱酸実験は、1173～1273 K の範囲の一定温度において、Ca-CaCl₂ 等の液体フラックス中に種々の酸素濃度のチタン小片を浸し、所定時間保持し平衡させることによって行った。平衡後、試料を急冷し、チタン中の溶解酸素濃度を定量した。

4.1 実験装置及び操作

Fig. 5 に装置図の概略を示す。用いたチタン試料は、直径 1 mm の線材 (720 mass ppmO)、直径 2 mm の線材 (1270 および 1430 mass ppmO の 2 種類)、1 辺が 2～4 mm 程度の小角片 (200 及び 1200 mass ppmO の 2 種類) など、種々の形状および酸素濃度のもので、重量はそれぞれ 0.1～0.5 g である。

これらの試料を 10 数個任意に選びチタン製の容器の

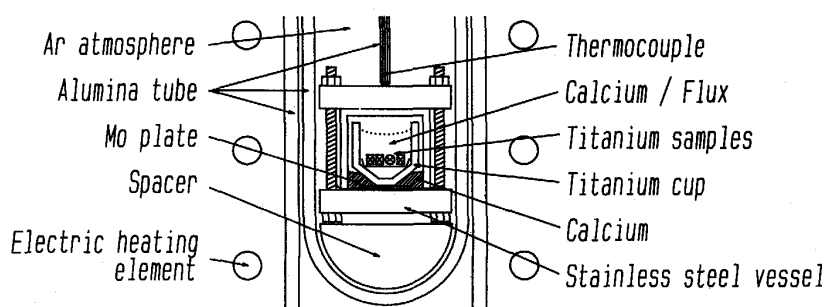


Fig. 5. Schematic illustration of the experimental apparatus.

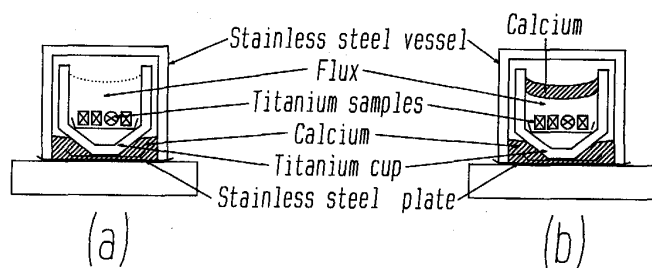


Fig. 6. Reaction vessel arrangement.

中のチタン皿の上に置いた。このチタン容器中には純度 99.9%[†]の粉末状 CaCl_2 あるいは BaCl_2 フラックス 5~8 g を入れた。Fig. 6(a) に示すように、このチタン容器をステンレス容器中に入れ、さらに、純度 98% の粒状カルシウム 3~5 g をチタン容器の外側のステンレス容器の底に置に密封した。

一部の実験では Fig. 6(b) に示すように、チタン容器の外側のカルシウムの他に、さらにカルシウム粒を 2 g 程度 CaCl_2 フラックスと混合してチタン容器の中にいれ脱酸する実験も行った。

ステンレス容器の底のカルシウムは実験温度で融解するとともに、506 (1 173 K)~1 790 (1 273 K) $\text{Pa}^{17)}$ の蒸気圧を示すためフラックス中にカルシウムを供給し続けるばかりでなく、容器の気密性を高めるためのシール剤のはたらきをする。なお、内部チタン容器と外部ステンレス容器はモリブデン製の箔を用いて直接接触しないようにしてある。

このステンレス容器を Fig. 5 に示すように電気炉に入れアルゴン気流中で昇温を行った。保持温度は 1 273 K としたが、比較のため 1 173 K および 1 223 K でもそれぞれ 1 回ずつ行った。保持時間は、高温における β チタン中の酸素の拡散係数¹⁸⁾ や、分析の誤差範囲内で平衡に達したと見なせる酸素の拡散時間を試料の形状等から計算して必要な時間を推定し¹⁹⁾、反応温度に応じて 65~220 ks の間で変化させた。

ステンレス製反応容器を所定温度で所定時間保持した

[†] CaCl_2 の純度はカチオンに対するものであり、アニオン不純物濃度は不明である。

後取り出しアルゴン気流中で水冷した。冷却後、ステンレス容器の蓋はカルシウムにより完全に容器に密着していたため、機械的に打撃を与えて取り除いた。その後、濃酢酸水溶液→希塩酸→水の順で洗浄し、カルシウムおよびフラックスを完全に除去し、チタン試料を回収した。

4.2 分析

チタンの酸素分析は、分析値の信頼性をより確実なものにするため、分析を専門とする研究機関を持つ数社に依頼した。各社とも、ニッケルまたは白金浴を用い、不活性ガス融解赤外線吸収法によっている。

また、粉末 X 線回折測定により、フラックスの相の同定を行った。

5. 実験結果

5.1 カルシウム脱酸実験後のフラックス

脱酸実験後のチタン試料は凝固したフラックスに完全に浸っていた。フラックスと共存する金属カルシウムは確認できなかったが、チタン製容器の外側には金属カルシウムが付着していた。

フラックスとして CaCl_2 を用いた場合、チタン容器内の凝固したフラックスは濃酢酸水溶液と激しく反応し 3 ks 以内に完全に溶け、チタン試料のみを回収することができた。酸に溶出する前のフラックスの相の同定を行ったところ、 CaCl_2 、 CaO 及びそれらの水和物以外の相は存在しなかった。

一方、 BaCl_2 をフラックスとして用いた場合、凝固したフラックスは酸とは激しく反応せず、フラックスをすべて溶出するのに 10 ks 以上の時間を要した。酸に溶出する前のフラックスの相の同定を行ったところ、 BaCl_2 と CaO 及びそれらの水和物以外の相は存在しなかった。

5.2 酸素分析結果

Table 1 に、種々のフラックスを用いて脱酸したチタン試料の還元条件及び酸素分析結果を示した。表には、実験条件、初期酸素濃度、および脱酸処理後の酸素濃度を示している。表からもわかるようにすべての実験にお

Table 1. Experimental conditions and results of oxygen analyses of deoxidized titanium.

Exp. No.	Conditions	Oxygen content (mass ppm)	
	Flux Temperature Holding time	Initial	After deoxidation
1	Ca-CaCl ₂ 1 173 K 220 ks	200 720 1 200 1 270	30 40, 80 70, 100 60
2	Ca-CaCl ₂ 1 223 K 130 ks	200 720 1 200	40, 90 30, 80 70, 90
3	Ca-CaCl ₂ 1 273 K 86 ks	200 720	70, 90 70, 80
4	Ca-CaCl ₂ 1 273 K 86 ks	200 720 1 200	60, 70, 70 40 60
5	Ca-CaCl ₂ 1 273 K 65 ks	200 720	60, 70 40, 40, 60, 60, 70
6	Ca-CaCl ₂ 1 273 K 65 ks	200 720	60, 80 30, 50, 60, 60, 70, 80
7	Ca-CaCl ₂ 1 273 K 86 ks (Vacuum dried flux)	200 720	70 60, 70, 70, 70
8	Ca-CaCl ₂ 1 273 K 86 ks (Double deoxidation)	(200) (720)	60, 70 70, 70, 70
9	Ca-BaCl ₂ 1 273 K 86 ks	200 720	200 200, 220, 230

いて初期酸素濃度の違いによる脱酸後の酸素濃度の系統的な差は認められなかった。このことは、本実験で採用した脱酸時間内にチタン中の酸素の拡散は十分に行われたとみることができる。

Table 1 中の Exp. 1, 2 および 3 は、Fig. 6 (b) に示したようにカルシウム粒 2 g 程度を CaCl₂ フラックスと混合してチタン容器の中にいれ脱酸実験を行ったものであり、カルシウム粒表面の酸化物 (CaO) が不純物としてフラックス中に混入することは避けられない。しかしながら、100 mass ppm を下回るレベルまで脱酸できている。なお、1 173~1 273 K での脱酸では、脱酸温度の違いによる酸素濃度の相違は見られなかった。

Exp. 4, 5 および 6 は、Fig. 6 (a) に示したように CaCl₂ と金属カルシウムをそれぞれチタン容器の内と外に分けて置き、カルシウムは蒸気のみフラックス中に供給されるよう工夫したものであるが、脱酸後の酸素分析結果は Exp. 1, 2 および 3 との差異は認められずカルシウム表面の酸化皮膜の影響はないと思われる。

また、Exp. 7 は、CaCl₂ の吸着水または水和物をあらかじめ取り除くため 500 K で 90 ks 真空中で脱水処理を行ったものである。一方、Exp. 8 は、Exp. 6 で得

たチタンの一部を再度脱酸したものであるがこれらの結果も酸素濃度に顕著な差はみられず、平均して 70 mass ppmO 程度の低い値を示している。これらの実験結果から、本実験で用いたフラックスに含まれる不揮発性不純物やチタン試料や容器に含まれる酸素の影響は無視できることがわかった。

Exp. 9 は、CaCl₂ の代わりに BaCl₂ をフラックスとして用いカルシウム蒸気で脱酸したものであるが、脱酸後の酸素濃度は 200 mass ppm 程度となり CaCl₂ フラックスほど脱酸効果は得られなかった。

6. 考 察

チタン中の酸素の脱酸限界について平衡論的に考察するためには、脱酸後のフラックス中のカルシウムや CaO を定量し、チタン中の酸素濃度との相関関係を明確にしなければならない。しかし、本研究で用いたフラックスは極めて吸水性・反応性が強いいため、例えば Ca-CaCl₂-CaO 系フラックスにおける飽和カルシウムの定量や微量 CaO の定量は不可能であった。また、不活性ガス融解法による 100 mass ppm を下回るレベルでのチタン中の酸素の分析は、この濃度近傍の標準試料が無いことやブランク値が分析値に占める比率が大きくなるなどの理由から、分析精度の点で問題がある。このため、実験によって得られたチタン試料の酸素濃度の数 10 mass ppm の差を評価することは行わなかった。

6.1 フラックス中のカルシウム

1 273 K においてカルシウムの蒸気圧は 1 790 Pa と比較的高いので¹⁷⁾、脱酸実験中、反応容器内のカルシウム蒸気は CaCl₂ フラックス中に速やかに溶解・拡散し飽和していると考えられる。

CaCl₂ や BaCl₂ 単体は酢酸水溶液とおだやかにしか反応しないが、脱酸実験後の CaCl₂ フラックスは酢酸と激しく反応し速やかに溶けた。これは、CaCl₂ 中に溶解しているカルシウムが酸と反応したものと考えられる。BaCl₂ 中のカルシウムの溶解度は不明であるが、実験により観察された酸との反応性より考えて CaCl₂ に比べてカルシウムの溶解度が小さいことが予想される。

6.2 Ca-CaCl₂ フラックスによる脱酸

Fig. 6 (b) に示したように、カルシウム粒を CaCl₂ とあらかじめ混合して脱酸した場合、カルシウム粒表面の不純物の CaO がフラックス中に溶解する。一方、Fig. 6 (a) に示したように、カルシウムと CaCl₂ を分離した場合、CaCl₂ 中に含まれる水分などの揮発性不純物は、反応容器を昇温する際チタン容器の外側においたカルシウムと反応し、チタン容器中のフラックスは精製される。

また、カルシウムを蒸気として CaCl_2 に供給することによって、カルシウム粒表面の不純物としての CaO のフラックス中への溶解による汚染は避けられる。

このように、カルシウムと CaCl_2 を混合したフラックスを用いて脱酸した場合 (Fig. 6 (b)) と、カルシウムと CaCl_2 を分離しカルシウム蒸気で脱酸した場合 (Fig. 6 (a)) では、フラックス中の CaO の濃度つまり活量に差が生じると思われる。しかし、酸素分析した結果を見るかぎり、顕著な差は見られなかった。

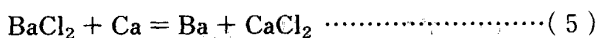
1273 K における Ca-CaO 平衡下のチタン中の平衡酸素濃度が約 500 mass ppm であるから¹⁾²⁾、フラックスが無い場合にカルシウムと平衡する CaO の活量を 1 とすると、約 50 mass ppm 程度までチタンを脱酸した CaCl_2 フラックス中の CaO の活量は 0.1 程度であると考えられる。

Fig. 6 (a) のように、カルシウムと CaCl_2 を分離しカルシウム蒸気で脱酸した場合、フラックス中の CaO の活量を 0.1 程度まで上げる原因となるのは、 CaCl_2 中に含まれている不純物と、チタン試料やチタン容器の脱酸によって生じた CaO である。Table 1 中の Exp. 8 に示したように、あらかじめ Exp. 6 で脱酸したチタン試料及び容器を用いて、再度脱酸した場合でも酸素濃度が下がっているとは考えられない。このことから、 CaCl_2 中に含まれる不純物が CaO の活量を上げており、脱酸によって生じた CaO はほとんど影響しないと考えられる。そこで、Table 1 中の Exp. 7 では、十分に脱水処理したフラックスを用いて脱酸したが効果は認められなかった。したがって、本実験に用いた CaCl_2 中には CaO 等の不揮発性の不純物が含まれていたと推察される。

CaCl_2 の HCl 等による精製により CaO 等の不純物酸素の除去は熱力学的に可能であり、さらに低酸素のチタンを得るためには、この精製法の検討が重要であると思われる。

6.3 Ca-BaCl_2 フラックスによる脱酸

CaCl_2 に比べ BaCl_2 は吸湿性が少なく、より高純度の市販品が入手できるため、カルシウム脱酸のフラックスとして利用できる可能性がある。 BaCl_2 をフラックスとして用いカルシウムで脱酸する場合、(5)式の反応を考えなければならない。



MALT²⁰⁾ によると、1273 K における (5) 式の平衡定数は、 9.58×10^{-3} である。カルシウムと還元されたバリウムによってできる Ca-Ba 合金の組成は系内の初期の BaCl_2 とカルシウムの量で決まる。 Ca-Ba 合金、及

び $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ 混合フラックスが 1273 K において理想溶体であると仮定すると、本実験条件では CaCl_2 を少量含む BaCl_2 フラックスが、 Ca rich-Ba 合金と平衡することが予想される。粉末 X 線回折測定では、脱酸実験後の BaCl_2 フラックス中に CaCl_2 が検出できなかったが、これはフラックス中の CaCl_2 の量が少なかったためと考えられる。バリウムはカルシウムに比べて脱酸能力の点では劣るが市販品の BaCl_2 の純度を考慮すると本方法による脱酸剤として十分期待できると考察される。しかしながら、Exp. 9 では脱酸は行われているものの 200 mass ppmO であり CaCl_2 フラックスと比較すると効果は十分でない。この結果に対しては、実験回数が少ないこと、 CaO-BaCl_2 状態図が著者らの知る限りでは見あたらないこと、カルシウムの活量が評価できないこと、などにより現在のところ考察することはできない。

6.4 効果的なフラックス開発の指針

JCPDS²¹⁾ カードによると、 $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{O}_6$ 、 CaY_2O_4 、及び CaY_4O_7 なる複合酸化物が存在する。 $\text{CaCl}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ フラックスを用いた場合、 CaCl_2 中に溶解する CaO が Y_2O_3 と化合しこれらの複合酸化物を作り CaO の活量をさらに下げることが期待される。

また、フラックス中の不純物がチタンの脱酸限界に大きな影響を及ぼすと思われるので、より高純度のフラックスを用いた脱酸が効果的と予想される。さらに、比較的高純度の市販品が得やすいふっ化物などをもちいた $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ や $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ は興味あるフラックスであると考えられる。

7. 結 言

フラックスを用いて副生成する CaO の活量を下げることを利用して、カルシウムによるチタンの脱酸を行った。200~1430 mass ppm の種々の酸素を含有するチタン小片および線を、 CaCl_2 フラックスを用いて脱酸し 50~70 mass ppm のチタンを得ることができた。

カルシウムとフラックスを分離し、カルシウムを蒸気として供給しフラックス内に拡散させ脱酸することにより、脱酸剤に含まれる不純物の CaO やフラックス中の水分等によるフラックス中の CaO の活量の増加を最小限に抑えた。

BaCl_2 フラックスは、 CaCl_2 フラックスに比べ脱酸効果は少なかった。

フラックス中の CaO の活量が、カルシウム脱酸後のチタン中の酸素濃度にどのような影響を与えるか考察した。

おわりに、本研究の一部は大学院修士課程の池澤正志君の協力を得たものである。

また、大阪チタニウム製造(株)研究開発センター、(株)神戸製鋼所、住金テクノリサーチ(株)および、東邦チタニウム(株)ITT 推進室には、酸素分析に関し多大のご協力を得た。併せて感謝する。

文 献

- 1) 小野勝敏, 宮崎昭二: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 431
- 2) 岡部 徹, 池澤正志, 鈴木亮輔, 大石敏雄, 小野勝敏: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 101
- 3) W. KROLL: Z. anorg. allgem. Chem., **234** (1937), p. 42
- 4) W. KROLL: Transactions of the Electrochemical Society, **78** (1940), p. 35
- 5) A. J. van ARKEL and J. H. de BOER: Z. anorg. allgem. Chem., **148** (1925), p. 345
- 6) A. J. van ARKEL: Metallwirtschaft., **13** (1934), p. 511
- 7) T. H. OKABE, R. O. SUZUKI, T. OISHI and K. ONO: 投稿中
- 8) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer Verlag, Berlin]
- 9) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASCHEWSKI: Thermochemical Properties of Inorganic Substances Supplement (1977) [Springer Verlag, Berlin]
- 10) O. KUBASCHEWSKI and W. A. DENCH: J. Inst. Met., **82** (1953), p. 87
- 11) J. L. MURRAY: in Binary Alloy Phase Diagrams, ed. by T. B. MASSALSKI, **2** (1986), p. 2138 [Am. Soc. Met., Ohio]
- 12) I. OBINATA, Y. TAKEUCHI and S. SAIKAWA: Trans. Am. Soc. Met., **52** (1960), p. 1072
- 13) 佐野信雄, 月橋文孝: 合同シンポジウム資料 (素材プロセッシング第 69 委員会編) (1989), p. 31
- 14) M. T. HEPWORTH and R. SCHUHMAN, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, **224** (1962), p. 928
- 15) E. D. EASTMAN, D. D. CUBICCIOTTI and C. D. THURMOND: Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, ed. by L. L. QUILL (1950), p. 10 [McGraw-Hill, New York]
- 16) D. A. WENTZ, I. JOHNSON and R. D. WOLSON: Phase Diagrams for Ceramists, ed. by M. K. RESER (1975), p. 394 [The American Ceramic Society, Ohio]
- 17) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry 5th edition (1979) [Pergamon, Oxford]
- 18) C. J. ROSA: Metall. Trans., **1** (1970), p. 2517
- 19) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals (1953), p. 445 [McGraw-Hill, New York]
- 20) MALT (Materials-Oriented Little Thermodynamic Data Base for Personal Computers) (日本測定学会編) (1987) [化学技術社, 東京]
- 21) JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) Card (1986) [JCPDS International Center of Testing and Materials, Pa.]