スカンジウムの資源と製造技術の現況*

竹田 修¹ 岡部 徹²

Current Status on Resource and Production Technologies of Scandium

by Osamu TAKEDA^a and Toru H. OKABE^b

a. Graduate School of Engineering, Tohoku University; 6-6-02 Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan (Corresponding author, E-mail: takeda@material.tohoku.ac.jp)

b. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo; 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan

Scandium possesses unique physical and chemical properties. However, its applications are limited to special/minor fields because of its small production volume and high production cost. While the abundance of scandium in the Earth's crust is not scarce, there are no concentrated ore deposits that are commercially available. Historically, scandium was extracted as a byproduct of uranium and rare earth deposits, and smelted in a small scale. In this review, the characteristics and applications of scandium are briefly introduced. Further, the natural sources of scandium and its current resource developments are discussed. Recent technological developments in the hydrometallurgical process of nickel smelting and the resource potential of scandium from lateritic nickel deposits are also explored. With respect to the production of scandium metal, the development of reduction processes including the electrolytic and the metallothermic reactions is discussed. Finally, the reduction processes for the direct production of aluminum-scandium master alloys are also reviewed.

KEY WORDS: Scandium, Resource, Extraction, Reduction, Production Technologies

1. 緒 言

1・1 スカンジウムの特徴

スカンジウム (Sc, 原子番号 21) は、イットリウム (Y, 原子番号 39), ランタノイド (La, 原子番号 57 ~ Lu, 原子番号 71) と共に、希土類元素 (Rare earth element, REE) に分類される。Sc と主な希土類元素 (La, Ce, Nd, Sm), 鉄 (Fe), アルミニウム (Al), チタン (Ti) の物性値および価格概数を Table 1 に示す¹⁻⁵⁾。Sc 金属は、低密度で、化学的に極めて活性であり、その化合物は化学的、磁氣的に特異な性質を有している^{6, 7)}。また、Sc の酸化物や金属といった生産物の価格は、他の希土類元素の価格と比較して桁違いに高い。

1・2 Sc の用途

現在、金属 Sc は、主に、Al 合金への添加剤として利用されている⁸⁾。Al-Sc 合金の用途は、競技用自転車等の高級スポーツ用品が多い。過去には、戦闘機の構造材料やブラウン管のカソードとして使用された⁹⁾。他には、Sc 化合物として、メタルハライドランプ、レーザー結晶などにも利用されている^{7, 10, 11)}。近年では、固体酸化物型燃料電池^{12, 13)}や半導体バリア材料¹⁴⁾、ルイス酸触媒¹⁵⁾などへの応用が期待されている。

1・3 Al-Sc 合金の特徴

合金元素として Sc を微量添加した Al-Sc 合金は、高強度だけでなく、結晶粒が微細で、再結晶化しにくく、耐食性が高いなどの長所がある⁹⁾。Sc は僅かな添加で Al 合金の強化に極めて効果

的な元素である¹⁶⁾。例えば、純 Al (1000 系) に Sc を 0.2 mass% 添加すると、降伏強度が 10 倍以上になる⁹⁾。これは、Al₃Sc 相の析出強化によるものである。また、Al に Sc を少しずつ添加してゆき、Sc 濃度が 0.5 mass% を越えると、結晶粒の大きさが急激に減少し、1/10 程度になる¹⁶⁾。結晶粒の微細化は、強度や靱性の向上だけでなく、溶接や鋳造時のひけ巣の発生が抑制できるため、溶接部分の肉厚を薄くできるなどの利点がある。一般に高強度 Al 合金は溶接が困難なものが多い。航空機の構造材料として使用されている高強度 Al 合金は、リベットを用いた接合も行われている。Al 合金に Sc を添加することで溶接性が改善されれば、部品接合時のプロセスコストの削減が期待できる¹⁷⁾。このように、Al-Sc 合金は非常に優れた特性を有しているため、今後、航空機や自動車等の構造材料への応用が期待されている¹⁸⁾。

2. Sc の資源と最近の資源開発

2・1 Sc の資源

地球の地殻中の元素の存在量を Table 2 に示す¹⁹⁾。一般に、Sc は希少な元素として認識されているが、表に示されるように、Sc は地殻中に平均 22 ppm 程度含まれ (全元素中 31 位)、ベースメタルである鉛 (Pb) やスズ (Sn) よりも多く存在する。しかし、ほとんどの Sc は地殻中に分散した状態で存在し、Sc が濃縮した鉱石が発見されるのは極めてまれである。これまでに発見された Sc 鉱物を、発見年および Sc₂O₃ の含有量と共に Table 3 に示す²⁰⁻²⁶⁾。主な Sc 鉱物としては、ノルウェーやマダガスカル、モザンビークなどで産出するトルトベイト石 (Thortveitite) (Table 4)²⁷⁾や、アメリカのユタ州で産出するコルベック石 (Kolbeckite) がある。近年、新しく発見された天然鉱物も存在するが、いずれも極めて希少な鉱物で産出量が少ないため、商業的な製錬対象ではない。

*2020 年 11 月 17 日受付 2021 年 2 月 4 日受理

1. 正会員 東北大学工学研究科 准教授

2. 正会員 東京大学生産技術研究所 教授

〔著者連絡先〕E-mail: takeda@material.tohoku.ac.jp

キーワード: スカンジウム, 資源, 抽出, 還元, 製造技術

Table 1 Physical and chemical properties of scandium and some selected elements¹⁻⁵⁾.

Element	Atomic number, Z	Atomic weight, M	Crystal structure at 20 °C	Density at 20 °C, ρ / g·cm ⁻³	Melting point, T_m / °C	Boiling point, T_b / °C	Ionic radius ^a , r_i / Å	Standard Gibbs energy of formation of oxide at 25 °C, ΔG° / kJ·(mol-O ₂) ⁻¹	Price (\$ / kg)
Sc	21	44.96	hcp	2.99	1539	2828	0.75 (Sc ³⁺)	-1213 (2/3 Sc ₂ O ₃)	134,000 ^b
Y	39	88.91	hcp	4.48	1526	3334	0.90 (Y ³⁺)	-1211 (2/3 Y ₂ O ₃)	38 ^c
La	57	138.91	hcp	6.17	920	3453	1.03 (La ³⁺)	-1137 (2/3 La ₂ O ₃)	7 ^c
Ce	58	140.12	fcc	6.77	798	3422	1.01 (Ce ³⁺)	-1139 (2/3 Ce ₂ O ₃)	7 ^c
Nd	60	144.24	hcp	7.00	1016	3064	0.98 (Nd ³⁺)	-1147 (2/3 Nd ₂ O ₃)	65 ^c
Sm	62	150.40	hcp	7.54	1072	1788	0.96 (Sm ³⁺)	-1158 (2/3 Sm ₂ O ₃)	18 ^c
Fe	26	55.85	bcc	7.87	1536	2859	0.55 (Fe ³⁺)	-495 (2/3 Fe ₂ O ₃)	0.03
Al	13	26.98	fcc	2.70	660	2518	0.54 (Al ³⁺)	-1055 (2/3 Al ₂ O ₃)	1.44
Ti	22	47.87	hcp	4.51	1666	3631	0.61 (Ti ⁴⁺)	-889 (TiO ₂)	9.66

a: 6 coordinate.

b: Average in 2019 (small lot) shown in ref. 4.

c: Average in 2018 shown in ref. 5.

Table 2 Abundance of the elements in the Earth's crust¹⁹⁾.

Rank	Atomic number, Z	Element	Content of earth crust (%)	Rank	Atomic number, Z	Element	Content of earth crust (%)
1	8	O	46.40	40	62	Sm	6.0×10 ⁻⁴
2	14	Si	28.15	41	64	Gd	5.4×10 ⁻⁴
3	13	Al	8.23	42	66	Dy	3.0×10 ⁻⁴
4	26	Fe	5.63	43	70	Yb	3.0×10 ⁻⁴
5	20	Ca	4.15	44	72	Hf	3.0×10 ⁻⁴
6	11	Na	2.36	45	55	Cs	3.0×10 ⁻⁴
7	12	Mg	2.33	46	68	Er	2.8×10 ⁻⁴
8	19	K	2.09	47	4	Be	2.8×10 ⁻⁴
9	22	Ti	0.57	48	92	U	2.7×10 ⁻⁴
10	1	H	0.14	49	35	Br	2.5×10 ⁻⁴
11	15	P	0.105	50	50	Sn	2.0×10 ⁻⁴
12	25	Mn	0.095	51	73	Ta	2.0×10 ⁻⁴
13	9	F	0.0625	52	33	As	1.8×10 ⁻⁴
14	56	Ba	0.0425	53	42	Mo	1.5×10 ⁻⁴
15	38	Sr	0.0375	54	32	Ge	1.5×10 ⁻⁴
16	16	S	0.026	55	74	W	1.5×10 ⁻⁴
17	6	C	0.020	56	63	Eu	1.2×10 ⁻⁴
18	40	Zr	0.0165	57	67	Ho	1.2×10 ⁻⁴
19	23	V	0.0135	58	65	Tb	9×10 ⁻⁵
20	17	Cl	0.013	59	53	I	5×10 ⁻⁵
21	24	Cr	0.01	60	69	Tm	5×10 ⁻⁵
22	37	Rb	9×10 ⁻³	61	71	Lu	5×10 ⁻⁵
23	28	Ni	7.5×10 ⁻³	62	81	Tl	5×10 ⁻⁵
24	30	Zn	7.0×10 ⁻³	63	48	Cd	2×10 ⁻⁵
25	58	Ce	6.0×10 ⁻³	64	51	Sb	2×10 ⁻⁵
26	29	Cu	5.5×10 ⁻³	65	83	Bi	1.7×10 ⁻⁵
27	39	Y	3.3×10 ⁻³	66	49	In	1×10 ⁻⁵
28	57	La	3.0×10 ⁻³	67	80	Hg	8×10 ⁻⁶
29	60	Nd	2.8×10 ⁻³	68	47	Ag	7×10 ⁻⁶
30	27	Co	2.5×10 ⁻³	69	34	Se	5×10 ⁻⁶
31	21	Sc	2.2×10 ⁻³	70	44	Ru	1×10 ⁻⁶
32	3	Li	2.0×10 ⁻³	71	46	Pd	1×10 ⁻⁶
33	7	N	2.0×10 ⁻³	72	52	Te	1×10 ⁻⁶
34	41	Nb	2.0×10 ⁻³	73	78	Pt	1×10 ⁻⁶
35	31	Ga	1.5×10 ⁻³	74	45	Rh	5×10 ⁻⁷
36	82	Pb	1.3×10 ⁻³	75	79	Au	4×10 ⁻⁷
37	5	B	1.0×10 ⁻³	76	75	Re	1×10 ⁻⁷
38	90	Th	9.6×10 ⁻⁴	77	76	Os	1×10 ⁻⁷
39	59	Pr	8.2×10 ⁻⁴	78	77	Ir	1×10 ⁻⁷

歴史的には、1950年代にウクライナの Zhovti Vody 近郊の Nova 鉱山でウラン (U) を採取する際、副産物として Sc を採取したが、商業生産の始まりと考えられている。現在は、Fig. 1²⁸⁾ に示すように、希土類鉱石や U 鉱石などの副産物としてわずかに分離、回収され、ごく小規模に製錬が行われている。Sc の生産統

計は存在せず、様々な推定がなされているが、Sc₂O₃ 換算で年間 10 ~ 15 t 程度と考えられる²⁸⁾。

2・2 天然資源からの Sc の回収法

Sc を含む鉱石の一例と鉱石中の Sc₂O₃ 含有量を Table 5 に示す⁷⁾。微量ではあるが、Sc は様々な鉱石に含まれており、Sc

Table 3 Scandium-containing minerals²⁰⁻²⁶⁾.

Mineral	Chemical formula	Discovered year	Production country	Sc ₂ O ₃ concentration (mass%)
Thortveitite	(Sc, Y) ₂ Si ₂ O ₇	1911	Norway	25.01
Bazzite	Be ₃ (Sc, Al) ₂ Si ₆ O ₁₈	1915	Norway	14.50
Kolbeckite	ScPO ₄ ·2(H ₂ O)	1926	USA	41.30
Magbasite	KBa(Al, Sc)(Mg, Fe ²⁺) ₆ Si ₆ O ₂₀ F ₂	1965	Russia	2.10
Jervisite	(Na, Ca, Fe ²⁺)(Sc, Mg, Fe ²⁺)Si ₂ O ₆	1982	Italy	18.48
Cascandite	Ca(Sc, Fe ²⁺)Si ₃ O ₈ (OH)	1982	Italy	14.74
Juonniite	CaMgSc(PO ₄) ₂ (OH)·4(H ₂ O)	1997	Russia	17.76 ^a
Pretulite	ScPO ₄	1998	Austria	47.38
Scandiobabingtonite	Ca ₂ (Fe ²⁺ , Mn)ScSi ₅ O ₁₄ (OH)	1998	Italy	11.32
Kristiansenite	Ca ₂ ScSn(Si ₂ O ₇)(Si ₂ O ₆ OH)	2002	Norway	8.11

a: Calculated value

Table 4 Example of composition of Thortveitite²⁷⁾.

Composition, C _i (mass%)						
SiO ₂	Sc ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO, MgO, ThO ₂ , Hf, Zr
46	34	11	5	3	0.5	Trace

Fig.1 Current material routes for production of Sc from rare earth ores and U ores²⁸⁾.Table 5 Ores containing a trace level of Sc⁷⁾.

Form	Ore	Sc ₂ O ₃ conc. (mass%)
Oxide	Magnetite	0.001~0.004
	Hematite	~0.15
	Titanomagnetite	0.0002~0.02
	Ilmenite	0.0015~0.15
	Rutile	0.005~1.6
	Wolframite	0.005~1.3
	Columbite	0.01~0.8
	Uraninite	0.15~0.2
	Laterite	0.003~0.03
Phosphate	Xenotime	0.0015~1.5
	Monazite	0.002~0.5
	Apatite	0.0003~0.08
Silicate	Zircon	0.005~0.3
	Beryl	0.0005~1.2
	Garnet	0.02~0.4
	Olivine	0.0003~0.02
	Pyroxene	~0.04

を含む鉱石は 800 種類以上に上とされている。Wang ら²⁹⁾ や, Sanematsu ら³⁰⁾ は, 様々な資源からの Sc の回収ポテンシャルを推計した。その結果を Table 6^{4, 29, 30, 31)} にまとめる。商業的に重要な資源は, (a) U 鉱石, (b) 希土類鉱石, (c) Al 鉱石, (d) チタン (Ti) 鉱石, (e) タングステン (W) 鉱石, (f) ニッケル (Ni) 鉱石である。

近年は, 特に, (c) のボーキサイトからアルミナを製造する際に発生する赤泥からの Sc の回収と, (f) の Ni をラテライトから製造する際の Sc 回収に注目が集まっている。前者は, アルミナの膨大な世界生産量に起因する巨大な資源ポテンシャルが期待されているもので, 最近, ロシアの Rusal 社が Sc₂O₃ の生産を始めた (生産能力 3 t-Sc₂O₃·year⁻¹)⁴⁾。アルミナからの Sc 回収法は Borra ら³²⁾ の解説が参考になる。後者は, 東南アジアやオーストラリアで盛んに資源開発が進められており⁴⁾, 最近, フィリピンにおいて日本の住友金属鉱山社が Sc₂O₃ の生産を開始した (生産能力 7.5 t-Sc₂O₃·year⁻¹)⁴⁾。

(a) U 鉱石からの Sc 回収法^{7, 29, 33, 34)}

現在, U の大部分は, 鉱石を H₂SO₄ で浸出した後, 溶媒抽出法あるいはイオン交換樹脂法で精製分離し, U を沈殿させ回収する方法が取られている。溶媒抽出における溶媒としては, Tributyl

Table 6 Estimated potential resources of scandium.

Main product	Region	Ore	Production volume (kt·year ⁻¹)	Assumed Sc conc. (mass-ppm)	Potential Sc mass (t·year ⁻¹)	Reference year	Estimator
Rare earth	Bayan-obo	Rare earth	40	40	1.6	2001	Wang ²⁹⁾
Rare earth	Bayan-obo	Rare earth	1,050	500	525	2015	Li ³⁶⁾
Uranium	World	(metal based)	—	—	79	2018	This study ³¹⁾
Aluminum	World	Bauxite	205,000	40	8,200	2007	Wang ²⁹⁾
Aluminum	World	Bauxite	196,000	40	7,840	2009	Sanematsu ³⁰⁾
Aluminum	World	Bauxite	370,000	40	14,800	2019	This study ⁴⁾
Titanium	World	Ilmenite	4,800	40	192	2007	Wang ²⁹⁾
Tungsten	World	Concentrate	37.4	500	18.7	1999	Wang ²⁹⁾
Nickel	World	Laterite	339	40	13.6	2010	Sanematsu ³⁰⁾
Nickel	World	(metal based)	—	50	470	2019	This study ⁴⁾

Fig.2 Flowchart for the recovery of Sc from U ore^{7, 29, 33, 34)}.

phosphate acid (TBP) や Di-2-ethyl hexyl phosphoric acid (D2EHPA), Dodecyl phosphoric acid (DDPA) などが用いられる。DDPA を用いた U 鉱石からの Sc の回収法を Fig. 2 に示す^{7, 29, 33, 34)}。U 鉱石に含まれる微量の Sc は、H₂SO₄ 浸出時に U と共に溶出する。また、DDPA を用いて U を水相から抽出する際に、Sc は U と共に有機相に移行する。U は HCl によって逆抽出されるが、Sc はトリウム (Th), Ti などと共に有機相に残存する。そこで、HF を用いた逆抽出により有機相から残存した元素を回収し、Sc, Th, Ti などからなるフッ化物ケーキを得る。次に、フッ化物ケーキを NaOH 溶液で浸出し、Sc(OH)₃ を沈殿させ、フッ化ナトリウム (NaF) やその他の可溶性不純物を除去する。得られた Sc (OH)₃ 沈殿を不純物元素と共に HCl 溶液で全て溶解し、その後、pH を 4 に調整し、不純物元素であるシリコン (Si), Ti, Fe, ジルコニウム (Zr) を水酸化物として沈殿させて取り除く。Sc はシュウ酸塩として回収し、焼成と先に述べた抽出・精製を繰り返すことに

Fig.3 Flowchart for the recovery of Sc from rare earth ore^{29, 35)}.

より高純度の Sc₂O₃ を得る。

(b) 希土類鉱石からの Sc 回収法^{29, 35)}

主に軽希土類を多く含有するバストネサイトやモナザイトなどの希土類鉱石からの Sc 回収法の詳細は不明である。しかし、重希土類を多く含有するイオン吸着鉱からの Sc 回収法について報告があるため、Fig. 3 に一例を示す^{29, 35)}。イオン吸着鉱から (NH₄)₂SO₄ 溶液を用いて他の希土類元素と共に Sc を溶出する。その後、シュウ酸で沈殿させ、他の不純物元素と分離する。シュウ酸塩を焼成して希土類混合酸化物を回収し、HCl で再溶解し、希土類塩化物溶液を調製する。さらに、溶媒抽出法で他の希土類元素と分離し、Sc を濃縮する。溶媒には、ナフテン酸とイソオクタノールから成る有機溶媒が用いられる。一段目の溶媒抽出で、Sc は、0.02 ~ 0.04% から 15 ~ 20% Sc₂O₃ (RE₂O₃ 中) まで濃縮される。二段目の溶媒抽出で、Sc は 99.99 ~ 99.999% Sc₂O₃ (RE₂O₃ 中) まで濃縮される。

なお、報告³⁶⁾によれば、軽希土類を多く産出する中国のバヤン・オボ鉱山において、0.05% の Sc₂O₃ を含む Sc 濃縮物が年間 105.23 万トン生産された (2015 年以降、具体的な年是不明)。単純計算では Sc₂O₃ の回収ポテンシャルは 525 t·year⁻¹ となる。収率やコストの問題により、全てを回収することはできないと考えられるが、かなり大きな資源供給ポテンシャルがあると言える。

Fig.4 Flowchart for the recovery of Sc from bauxite^{29, 37)}.(c) Al 鉱石 (ボーキサイト) からの Sc 回収法^{29, 37)}

Al 鉱石のボーキサイトからパイヤー法によって高純度アルミナを製造する過程で、廃棄物である赤泥が発生する。赤泥は主に、酸化鉄、カルシア、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化ナトリウムからなる。さらに、少量のパナジウム (V)、Zr、ニオブ (Nb)、希土類元素を含む。赤泥中の Sc 濃度は、ボーキササイトの産地によって大きく異なり、40 ppm から 170 ppm 程度である^{29, 37)}。平均すると 50 ppm 程度であり、必ずしも高濃度ではないが、ボーキササイトの世界生産量が膨大であるため、大きな資源供給ポテンシャルを有する (Table 6)。

赤泥からの Sc 回収法の一例を Fig. 4 に示す^{29, 37)}。赤泥に炭酸ナトリウムあるいはホウ酸ナトリウムを加え、1100°C で 20 分間焙焼する。生成物を 1.5 M の HCl で浸出し、炉液をイオン交換樹脂 (Dowex 50W-X8 樹脂等) に接触させる。Sc だけでなく Fe, Al, カルシウム (Ca), Si, Ti, ナトリウム (Na), Ni, マンガン (Mn), クロム (Cr), V 等が共抽出される。溶離工程では、1.75 M の HCl を用いて、不純物の多くを除去する。その後、6 M の HCl を用いて Sc を含む希土類イオンを溶離する。溶離液にアンモニアを加えて中和し、溶媒抽出を行う。ヘキサミンに抽出剤としてリン酸ビス (2-エチルヘキシル) (HDEHP) を添加し、溶媒として用いる。Sc は選択的に有機相に抽出され、Y やランタノイドは水相に残る。有機相に 2 M の NaOH 溶液を接触させ、Sc を $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$ イオンとして逆抽出する。この方法では、赤泥中に多量に含まれる不純物を分離するのに、イオン交換樹脂や薬剤が大量に消費されることが問題である。

(d) Ti 鉱石 (イルメナイト) からの Sc 回収法^{29, 38)}

酸化 Ti および金属 Ti の製造には、イルメナイト (FeTiO_3) とルチル (TiO_2) が原料として利用される。これらのうちイルメナイトが使用量の約 9 割を占める。イルメナイトは、産地によっては、20 ~ 40 ppm の Sc を含む。イルメナイトからアップグレード・スラグあるいはアップグレード・イルメナイト (合成ルチル) を製造する際、Sc は Ti に随伴する。

アップグレード・スラグあるいは合成ルチルを塩化し、四塩化 Ti を製造する際、Sc も塩化され、ダストおよび残渣中に移行する。塩化工程の残渣からの Sc 回収法の一例を Fig. 5 に示す^{29, 38)}。残渣を 6 M の HCl で浸出し、Sc 含有水溶液を得る。塩化バリウム (BaCl_2) および H_2SO_4 を添加し、硫酸バリウム (BaSO_4) を沈殿させると同時に硫酸ラジウム (RaSO_4) を共沈させて除去する。母液に TBP を接触させ Sc と Fe を有機相に移行させ、Na, マグネシウム (Mg), Ca, Th, Y, ランタノイドと分離する。そして、有機相に 0.1 M の HCl を接触させ、Sc を逆抽出する。Fe は有機相に残

Fig.5 Flowchart for the recovery of Sc from Ti chlorination residue^{29, 38)}. Fig.6 Flowchart for the recovery of Sc from W ore^{7, 29, 39, 40)}.

る。Sc 含有水溶液にアンモニア水を添加し、水酸化 Sc ($\text{Sc}(\text{OH})_3$) を沈殿させる。Sc(OH)₃ を濾別し、か焼することで、Sc₂O₃ を得る。

(e) W 鉱石 (ウォルフラマイト等)^{7, 29, 39, 40)}

W 鉱石からの Sc 回収法の一例を Fig. 6 に示す^{7, 29, 39, 40)}。鉱石に微量含まれる Sc はアルカリ水溶液に不溶であるため、W 鉱石のアルカリ処理中に残渣中に濃縮される。この残渣を酸で浸出した液から、TBP や D2EHPA を用いて Sc を回収するプロセスが開発されている。Sc を含む酸溶液から D2EHPA を用いて Sc を抽出する際、Fe, Mn, Si, Al などは Sc と共に有機相に抽出される。これらの不純物は HCl を用いて有機相から逆抽出できるが、Sc は HCl による逆抽出が困難であるため有機相に残る。その後、有機相中の Sc は NaOH, HF, 炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) などの水溶液によって有機相から逆抽出する。得られた Sc(OH)₃ を濾過後、焼成して Sc₂O₃ を得る。

ニッケル・ラテライト鉱床からの Sc 回収については、次章で詳述する。

Fig. 7 Flowcharts of the (a) pyrometallurgical and (b) hydrometallurgical processes of Ni production⁴²⁻⁴⁴⁾.

3. Ni ラテライト鉱床からの Sc の抽出

3・1 Ni 製錬の概要

現在、Ni 製錬は、酸化鉱 (Laterite ore) および硫化鉱 (Sulfide ore) の 2 種類の鉱石が原料として用いられている⁴¹⁾。Ni 資源の約 6 割は酸化鉱に、約 4 割は硫化鉱に含まれている⁴⁾。20 年ほど前までは、Ni 製錬に利用された鉱石は、酸化鉱が約 4 割、硫化鉱が約 6 割であった。これは、硫化鉱の方が効率良く選鉱が可能であり、Ni を濃縮し、Ni 精鉱の品位を高めることが容易なためである。しかし、高品位硫化鉱の採掘が困難となり、硫化鉱の生産が減少するとともに、10 年ほど前から、Ni 製錬に利用された鉱石は、酸化鉱が約 5 割、硫化鉱が約 5 割になった⁴¹⁾。硫化鉱では選鉱により Ni を 10～26 mass% まで濃縮できるのに対して、酸化鉱の場合は高々 3 mass% までしか濃縮できない。したがって、酸化鉱を使用すると、硫化鉱を使用した場合に比べ、膨大な量の選鉱くずやスラグが排出されるだけでなく、エネルギーコストが大きくなる。しかし、今後も高品位硫化鉱の生産は、減少傾向が続くと予想され、酸化鉱を原料とする Ni 製錬へのシフトが加速している。

Ni 酸化鉱の製錬プロセスは、乾式法である溶錬法が 67% を占め、次いで乾式と湿式を組み合わせた Caron 法が 18%、湿式法である硫酸浸出法 (High pressure acid leaching: HPAL) が 14% を占めている。乾式法は、高品位鉱石 (>1.7 mass%) を処理するのに適した製錬法であるが、高温プロセスであるためエネルギーコストが高い。一方、湿式法は、乾式法と比べ加熱を必要とせず、エネルギーコストが小さい。湿式法は、乾式法に比べ生産速度が低いという欠点があるが、乾式法よりも低品位の鉱石 (1.3~1.7 mass%) を処理できる。また、乾式法ではコバルト (Co) 等の副産物の回収率が低いのにに対し、湿式法では 90% 以上の収率で Co を回収できるため、副産物の回収による利得もある。

近年、硫化鉱および高品位酸化鉱が減少しつつあるため、Ni 製錬が低品位酸化鉱も処理可能な湿式プロセスに移行しつつある。数多くの湿式製錬のプラントが立ち上がっており、急速に発展している⁴¹⁾。

3・2 Ni 製錬残渣からの Sc の回収

Fig. 7 に示すように、乾式法による Ni 製錬では Sc は酸化物としてスラグに移行するため回収できないが、湿式法の場合、Ni を硫酸浸出する際に Sc が Ni と共に浸出液に移行する。水溶液中の Sc イオンは濃縮分離が可能のため、選択的な回収が可能である⁴²⁻⁴⁴⁾。Fig. 8 にラテライトからの Sc 回収フローの一例を示す⁴²⁻⁴⁴⁾。まず、ラテライトに微量に含まれる Sc は、硫酸浸出時に Ni および Co と共に溶出される。この浸出液に硫化水素 (H₂S) を硫化剤として添加すると、Ni および Co は硫化物

Fig. 8 Example flowchart of the recovery process of Sc from Ni laterite⁴²⁻⁴⁴⁾.

として沈殿し、分離、回収される。次に、残った浸出液に有機溶媒 (PC88A 等) を加え、Sc を有機相に抽出する。ここでは、Sc と共に、Fe や Al も同時に抽出される。次に、HCl 水溶液で鉄と Al を逆抽出して除去する。この時、Sc は有機相に残存する。この有機相に NaOH 水溶液を加え、有機相に残存する Sc を Sc(OH)₃ を含むスラリーとして分離する。Sc(OH)₃ を濾別して HCl で溶解する。この水溶液にシュウ酸 (C₂H₂O₄) を加えると、Sc は水への溶解度が低いシュウ酸 Sc(Sc₂(C₂O₄)₃) として沈殿する。これを濾別回収して、焼成すると、高純度の Sc₂O₃ が得られる。このプロセスは、硫酸浸出の際にオートクレーブを用いて加圧浸出することにより、鉱石中に多量に含まれる Fe や Al、Si などの不純物の浸出を抑制し、Ni、Co、Sc を選択的に浸出できる。今後、Ni の湿式製錬がさらに発展し、副産物である Sc の回収プロセスが確立されれば、主たる Sc 供給源になり得る。

現在、Ni は約 200 万トン (Ni 純分、2019 年)⁴⁾ 製造されており、その内半分が酸化鉱から生産されているとすると 100 万トン

Fig. 9 Standard Gibbs energy of formation of selected oxides³⁾. Fig. 10 Standard Gibbs energy of formation of selected fluorides³⁾.

になる。そのうち、14%が湿式製錬で生産されているとすると、その量は14万トンになる。Ni酸化鉬中のNi濃度およびSc濃度をそれぞれ1.5 mass%, 0.005 mass% (50 mass-ppm)と仮定すると、Niに対するScの重量分率は1/300となるので、現在、行われている湿式製錬からでも計算上は約470トンのScが回収可能である。現実にはScの収率や製錬技術の問題があり実際の回収量は見積りより遥かに低いであろうが、現状の生産規模から考えると、Ni製錬の副産物としてだけでも膨大な量のScを生産できるポテンシャルがあることが分かる。

4. 金属Scの製造法

4・1 Sc化合物の熱力学的安定性

Sc₂O₃および幾つかの金属酸化物の標準生成ギブズエネルギーをFig. 9に示す³⁾。同様に、ScF₃および幾つかの金属フッ化物の標準生成ギブズエネルギーをFig. 10に、ScCl₃および幾つかの金属塩化物の標準生成ギブズエネルギーをFig. 11に示す³⁾。Fig. 9に示すように、Sc₂O₃は化学的に非常に安定で、強力な還元剤である金属Caでも還元は困難である。ただし、後述するように、生成物の活量を低下させることで還元することができる。Fig. 10に示すように、ScF₃は、Mg、リチウム(Li)、Caで還元することが可能である。ただし、MgとLiは、Scと合金化し均一液体を形成するため⁴⁵⁾、純Scの製造には適さない。一方、CaはScと不混和であるため⁴⁵⁾、純Scの製造に適する。ScCl₃はScF₃と似た挙動を示す(Fig. 11)。このように、Scは、酸化物として非常に安定であり、ハロゲン化物は酸化物ほど安定でないことが特徴的である。

4・2 還元法開発の歴史⁴⁶⁾

Scは、1879年に元素として発見されたものの、他の希土類元素との分離が困難なだけでなく、上述したようにSc₂O₃が熱力学的に極めて安定なため、それを還元して金属Scを得ることが非常に困難であった。金属Scが初めて製造されたのは、その存在が確認されてから約60年後のことである。1937年、Fisherらは、LiCl-KCl共晶塩にScCl₃を溶解させ、熔融亜鉛(Zn)をカソードとして用いて電解し、Zn-2 mass%Sc合金を得た⁴⁷⁾。さらに、真空蒸留でZnを除去し、純度94~98%の金属Scを得ることに成功した。

1957年、PatruらはScF₃のCa熱還元によって粗金属Scを得て、さらに真空蒸留で精製した^{48,49)}。1960年、米国のAmes研究所のSpeddingらも、アルゴン(Ar)雰囲気下のタンタル(Ta)坩堝内でScF₃のCa熱還元によって粗金属Scを得て、さらに真空蒸留で精製し、純度99%の金属Scを得た⁵⁰⁾。公の文書が存在しないため詳細は不明だが、還元反応の収率等を考慮すると、現在も、金属ScはScF₃のCa熱還元によって工業的に生産されていると推察される。

Fig. 11 Standard Gibbs energy of formation of selected chlorides³⁾.

4・3 ScF₃のCa熱還元法

前述したように、様々な資源から主に副産物として分離・抽出されたScは、一般的に、熱力学的に極めて安定なSc₂O₃として分離、回収される。Sc₂O₃を原料として金属熱還元法で金属Scを生産しようとする、Scの収率が低下するため、一般的には、Sc₂O₃を一旦、ScF₃に転換した後、Ca熱還元法に供する⁵¹⁾。

ScF₃は、次式に示すように、Sc₂O₃とフッ化水素アンモニウム(NH₄HF₂)の混合物を300℃で8~12時間反応させることにより得られる。

あるいは、次式に示すように、Sc₂O₃をHFガス気流中、700℃で反応させることでScF₃が得られる。

得られたScF₃を金属Caと共にTa坩堝に装入し、Ar雰囲気下で加熱する。以下に示す還元反応が850℃くらいから進行する。

最後には1600℃まで加熱昇温し、金属Sc(融点1539℃)³⁾とCaF₂(融点1418℃)³⁾を熔融して分離する。室温では、CaF₂の密度(3.18 g·cm⁻³ at 20℃)⁵²⁾の方がScの密度(2.99 g·cm⁻³ at 20℃)²⁾より大きい、熔融温度域ではScの密度(2.68 g·cm⁻³ at 1539℃)⁵³⁾の方がCaF₂の密度(2.47 g·cm⁻³ at 1539℃)⁵⁴⁾より大きくなるため、Scが坩堝底に溜まる。過剰の金属Caは熔融CaF₂に溶解する。得られた金属Scには、坩堝素材のTaが混入する(3~5 mass%)⁵⁰⁾。

還元後、高純度の金属Scを得るためには、粗金属Scを高真空

下でアーク炉、電子ビーム炉、あるいは高周波誘導溶解炉により再溶解し、揮発性物質やガス不純物を蒸発除去する。さらに Sc を精製する場合、金属 Sc を 1600 ~ 1700 °C で真空蒸留し Sc を揮発させて、その蒸気を Ta 凝縮器で凝縮させて高純度 Sc を回収する。得られた高純度 Sc の不純物例は、Fe < 0.05 mass%, Ca < 0.02 mass%, Mg < 0.03 mass%, Cr < 0.06 mass%, C と N は約 100 mass ppm である⁶⁾。できるだけ低い温度で昇華させるなど、製造方法の工夫によって最高純度 99.98% の金属 Sc が得られている⁵⁵⁾。

4・4 コレクターメタルを利用する熱還元法

反応温度および分離温度を低下させるためには、金属相および塩相の熔融温度を低下させる必要がある。そこで、生成する Sc のコレクターメタルとして Zn を、CaF₂ の溶剤（フラックス）として LiF を添加して還元分離を行うことが試みられた。ScF₃ に金属 Ca、金属 Zn、LiF を加えて 1100°C まで加熱し、Ca 熱還元反応により ScF₃ を還元した⁵⁰⁾。生成した Sc は Zn と合金化させて Zn-Sc 合金とし回収した。先行研究⁵⁰⁾で投入された物量に基づく反応式を記す。

回収した Zn-Sc 合金を砕いて小片とし、真空中 1200°C で加熱し、Zn と Ca を揮発させて除去すると、スポンジ状の金属 Sc が得られた。これをアーク溶解して、塊状の金属 Sc を得た。生成物中の Ta 濃度は検出下限以下、亜鉛濃度は 500 mass ppm、その他の不純物は単純な Ca 熱還元法と同水準だった⁵⁰⁾。この方法では高純度金属 Sc が製造できる利点があるものの、添加物（Zn および LiF）が多いため、コレクターメタルや溶剤を使用していない単純な Ca 熱還元法の 3 倍の容量の坩堝が必要となることが欠点である。

Al-Sc 合金の製造に注目する場合、ScF₃ の Ca 熱還元法は、確実に金属 Sc が得られるが、Sc₂O₃ のフッ化工程が必要なこと、Al に添加する前に Al-Sc 母合金を溶製する必要があること、といった高コスト要因がある。そこで、Sc₂O₃ から直接 Al-Sc 母合金が製造できれば、大きなコストダウンが見込まれる。Harata らは、コレクターメタルとして金属 Al を、フラックスとして CaCl₂ を用いて、1000°C において Sc₂O₃ の Ca 熱還元を実施した⁵⁶⁾。反応式を以下に示す。

その結果、Al- 5 ~ 9 mass% Sc 合金を得た。Sc₂O₃ は熱力学的に非常に安定なため、強力な還元剤である金属 Ca でも、生成物が標準状態では還元反応は進行しない。しかし、生成 Sc が Al と合金することで活量が低下すること、また、反応生成物の CaO が CaCl₂ に溶解することで活量が低下することで、Ca 熱還元が進行する。希釈剤を除いた反応式を以下に示す。

また、反応のギブズエネルギー、 ΔG を示す。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Sc}}^2 a_{\text{CaO}}^3}{a_{\text{Sc}_2\text{O}_3} p_{\text{Ca}}^3} \quad (6)$$

ここで、 ΔG^0 は反応の標準ギブズエネルギー³⁾、 R は気体定数、 T は絶対温度、 a_i は成分 i の活量、 p_i は成分 i の分圧である。 $a_{\text{Sc}_2\text{O}_3} = p_{\text{Ca}} = 1$ と仮定し、フラックス中の CaO の活量係数 γ_{CaO} を 1 (Raoult 基準)、フラックス中の CaO 濃度 x_{CaO} を 0.01 (mol

fraction)、Al 合金中の Sc の活量係数 γ_{Sc} を 8.0×10^{-6} (Raoult 基準)⁵⁷⁾、Al 合金中の Sc 濃度 x_{Sc} を 0.01 (mol fraction) と仮定すると、1200 K において $\Delta G = -278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、反応が十分に進行することが理解できる。ただし、この方法は、Al-Sc 合金に Ca が残留することも問題の一つである。

4・5 電解を利用した近年の研究

Harata らは、前述した Al-Sc 母合金の直接製造法の Ca 汚染の問題を克服するため、電気化学的に Al-Sc 合金を製造することを試みた⁵⁸⁾。熔融 CaCl₂ に Sc₂O₃ を添加し、熔融 Al をカソード、黒鉛をアノードとして 900°C で電解を実施した。その結果、Al- 0.8 ~ 32 mass% Sc 合金を得た。生成物の Ca 濃度は 0.7% 以下であり、Ca 汚染の問題を克服できた。還元機構は、以下の複数の反応が同時に進行していると考えられる。

a) CaCl₂ に溶解した Sc³⁺ イオンの電気化学的還元

b) CaCl₂ に懸濁した Sc₂O₃ 固体の電気化学的還元

c) カソードで生成した金属 Ca による Sc₂O₃ 固体の金属熱還元

Martinez らは、アルミナ生産で発生する赤泥から回収される Sc₂O₃ を原料と想定し、FFC 法⁵⁹⁾を用いて金属 Sc および Al-Sc 合金の製造を試みた⁶⁰⁾。FFC 法は、上述の式 (8) で示される熔融 CaCl₂ 中での酸化物固体の電気化学的還元による金属製造法である。Sc₂O₃ ペレットをカソードに設置した電解では金属相は得られず、Sc₂O₃-Al₂O₃ 混合ペレットをカソードに設置した電解で金属相 (Al₃Sc) が得られた。ただし、回収物は、原料酸化物や浴塩 (CaCl₂) と混合した状態であり、生成物の分離が課題と考えられる。また、Sc₂O₃ と Al₂O₃ は低級酸化物を持たず、導電性も極めて低いので、電気化学的還元のみで金属相が得られたかは不明である。集電体としてカソードの一部を構成する Ta 線上で金属 Ca が生成して Al₂O₃ を還元し、金属 Al 共存下での Ca 熱還元反応が進行した可能性もあると考えられる。

Shtefanyuk らは、赤泥由来 Sc₂O₃ の利用を想定して、金属 Al の電解製錬法であるホール-エルー法を基盤とする熔融フッ化物中での Sc₂O₃ の還元法を検討した⁶¹⁾。KF-AlF₃ あるいは NaF-AlF₃ 基の Al 電解浴に、浴中濃度が 1 mass% になるように Sc₂O₃ を添加し、電解採取を行った。得られた Al 中の Sc 濃度は 0.1 ~ 0.5 mass% であった。ただし、Sc 析出の電流効率は 2 ~ 40% とかなり低いため、電流効率の向上が課題であると考えられる。Liu ら⁶²⁾も同様の検討を行っている。

Guo⁶³⁾ らは、LiF-ScF₃-ScCl₃ 電解浴中に Sc₂O₃ を添加し、液体 Al をカソードとして、グラファイトをアノードとして用い電解採取を行った。実験条件の詳細は不明であるが、Sc を 2 ~ 6 mass% 含む Al-Sc 合金が得られている。Cheng らは⁶⁴⁾、同じ電解浴に Sc₂O₃ を添加し、液体 Al-Mg 合金をカソードとして電解を行った。実験条件の詳細は不明であるが、Sc を 2 ~ 10 mass% 含む Al-Sc 合金が得られている。生成物中の Mg 濃度は 0.1 mass% 以下であった。これは、カソード中の Mg が電解浴中の Sc イオンに酸化され浴中に溶解したものと考えられる。一方、熱還元され生成した Sc は液体カソードと合金化したと考えられる。つまり、本結果は、電解還元と熱還元の両方の寄与によるものと筆者らは考えている。

5. 結 言

Sc は、主に Al 合金に添加され、材料特性を飛躍的に向上させている。これまでは、生産量や生産コストの制約から特定分野の用途にしか利用されてこなかったが、近年、航空機や自動車等、輸送機器への適用が期待されている。Sc の地殻存在量は決して少なくはないが、有意に濃集した鉱床が無く、様々な金属の副産物として回収される。これまでは、U 鉱床や希土類鉱床から副産物として回収され、小規模に製錬されてきた。近年はボーキサイトや Ni ラテライトから Sc 資源を大規模に回収できる目途がつき、一部は商用化がはじまっている。Sc の鉱山からの回収物は、一般的に Sc_2O_3 である。これを金属にするには、 Sc_2O_3 を ScF_3 に転換し、金属 Ca で熱還元する。ただし、Al 合金添加剤に限れば、純 Sc でなく Al-Sc 母合金を直接製造するのがコストダウンに有効である。近年は、 Sc_2O_3 の金属熱還元法だけでなく、電解を利用した Sc_2O_3 からの Al-Sc 母合金の直接製造法が活発に研究されている。

謝辞 住友金属鉱山会社 樋口浩隆博士、一般社団法人ロシア NIS 渡邊光太郎氏には、資源供給に関して有益な助言を頂いたことを感謝申し上げる。本研究の一部は、科研費基盤 (S) (#26220910 and 19H05623) および科研費萌芽 (19K22040) の支援を頂いた。記して感謝申し上げる。

References

- 1) J. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N.E. Holden, J. Irrgeher, R.D. Loss, T. Walczyk and T. Prohaska: *Pure Appl. Chem.*, **88** (2016), 265-291.
- 2) Japan Inst. Metals: *Kinzoku databook* 4th ed., (Japan Inst. Metals, Sendai, Japan, 2004), 10.
- 3) I. Barin: *Thermochemical data of pure substance*, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1993).
- 4) U.S. Geological Survey: *Mineral commodity summaries 2020*, (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2020).
- 5) Alumina Publishing: *Industrial rare metals*, annual review 2019, (Alumina Publishing, Tokyo, Japan, 2019), 46.
- 6) A.H. Daane: *Rare metals handbook*, ed. by C.A. Hampel (Reinhold Publishing Co., London, 1961), 441-446.
- 7) N. Iyatomi and M. Nanjo: *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (Tohoku University)*, **45** (1989), 66-76.
- 8) Z. Ahmad: *JOM*, **55** February (2003) 35-39.
- 9) J. Royset and N. Ryum: *Int. Mater. Reviews*, **50** (2005), 19-44.
- 10) K. Sano, Toku Kai 1993-182580.
- 11) W. P. Lapatovich, S. Ernest, S. L. Callahan and R. J. Karlotski: U.S. Patent, (2003) No. 0189408 A1.
- 12) M. Akiyama: Toku Kai, 1994-116026.
- 13) K. Hisada, *J. Fuel Cell Tech.*, **5** (2006), 31-33.
- 14) K. Aihara: Toku Kai, 2005-26563.
- 15) A. Kawada, S. Mitamura, J. Matsuo, T. Tsuchiya and S. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73** (2000), 2325-2333.
- 16) V.V. Zakharov: *Metal Sci. and Heat Treat.*, **45** (2003), 246-253.
- 17) S.R. Koteswara Rao, G.M. Reddy, K.S. Rao, P.S. Rao, M. Kamaraj and K.P. Rao: *Trans. Indian Inst. Met.*, **57** (2004), 451-459.
- 18) M.S. Domack and D.L. Discus: *Evaluation of Sc-bearing aluminium alloy C557 for aerospace applications*, (NASA Langley Research Center, 2002).
- 19) S.R. Taylor: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, (1964), 1273-1285.
- 20) R. Bianchi, T. Pilati, V. Diella, C. M. Gramaccioli and G. Mannucci: *Am. Mineral.*, **73** (1988), 601-607.
- 21) C.M. Gramaccioli, V. Diella, F. Demartin, P. Orlandi and I. Campostrini: *Can. Mineral.*, **38** (2000), 1409-1418.
- 22) F. Bernhard: *Am. Mineral.*, **83** (1998), 625-630.
- 23) P. Orlandi, M. Pasero and G. Vezzadini: *American Mineralogist*, **83** (1998), 1330-1334.
- 24) G. Raade, G. Ferraris, A. Gula, G. Ivaldi and F. Bernhard: *Mineral. Petrol.*, **75** (2002), 89-99.
- 25) M. Mellini, S. Merlino and P. Orlandi: *Am. Mineral.*, **67** (1982), 599-603.
- 26) J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh and M.C. Nichols: *Handbook of Mineralogy*, (Mineral data publishing, Chantilly, VA, USA, 2001).
- 27) J.P. Marble and J.J. Glass: *Am. Mineral.*, **27** (1942), 696-698.
- 28) W.P.C. Duyvesteyn and G.F. Putnam: *White paper: Scandium*, (EMC Metals Corporation, Sparks, NV, USA, 2014) 12 pages.
- 29) W. Wang, Y. Pranolo and C.Y. Cheng: *Hydrometallurgy*, **108** (2011), 100-108.
- 30) K. Sanemitsu, M. Hoshino and Y. Watanabe: *Shigen-Chishitsu*, **62** (2012), 17-26.
- 31) World nuclear association, "World Uranium Mining Production", (2019), <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>.
- 32) C.R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T.V. Gerven: *J. Sustain. Metall.*, **2** (2016), 365-386.
- 33) L.D. Lash and J.R. Ross: *Min. Eng.*, **13** (1961), 966-969.
- 34) L.D. Lash and J.R. Ross: *J. Metals*, **13** (1961), 555-558.
- 35) C. Liao, G. Xu, J. Jia, Y. Zhang, S. Wu and C. Yan: *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **19** (2001), 289-297.
- 36) C. Li, X. Li and G. Xu: *Chin. Rare Earths*, **36** (2015), 151-158.
- 37) M. Ochsenkuhn-Petropulu, T. Lyberopulu and G. Parissakis: *Ana. Chim. Acta*, **315** (1995), 231-237.
- 38) R.J. Feuling: U.S. Patent, (1991), US5049363.
- 39) H. Ito, K. Senba, K. Higashi and M. Yoshinaga: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* **91** (1975), 347-349.
- 40) G. Guo, Y. Chen and Y. Li: *JOM*, **40** (1988), 28-31.
- 41) Y. Ozaki, T.H. Okabe and Y. Kagawa: *J. MMIJ*, **130** (2014), 93-103.
- 42) H. Yakushiji, A. Kimura and K. Murai: Toku Kai, 1997-143589.
- 43) A. Kimura, K. Murai and K. Wakamatsu: Toku Kai, 1997-291320.
- 44) A. Kimura, K. Murai and H. Yakushiji: European Patent 1997 No. EP0775753 (A1).
- 45) B. Predel: *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Group IV, vol. 5, Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, sub. vol. H, O. Madelung, ed., Springer, 1997.
- 46) K.A. Gshneider, Jr., "Chapter 4: Deviation, Extraction and Preparation", Scandium, ed. by C.T. Horowitz, Academic Press, London, UK (1975), 66-75.
- 47) W. Fisher, K. Brünger and H. Grienen: *Z. anorg. Chem.*, **231** (1937), 54-62.
- 48) F. Petrů, B. Hajek, V. Prochazka and J. Vit: *Czechoslov. Chem. Commun.*, **22** (1957), 1534-1540.
- 49) F. Petrů, V. Prochazka and B. Hajek: *Czechoslov. Chem. Commun.*, **23** (1958), 367-371.
- 50) F.H. Spedding, A.H. Daane, G. Wakefield and D.H. Dennison: *Trans. AIME*, **218** (1960), 608-611.
- 51) M. Ishiwatari and T. Okada: Toku Kai, 1997-324227.
- 52) CRC press, *Handbook of chemistry and physics*, 61st ed., (CRC press, Boca Raton, FL, USA, 1980), B-89.
- 53) V.I. Kohonenko, A.L. Sukhman, S.L. Gruverman and V.V. Torokin: *Phys. Stat. Sol.*, **84** (1984), 423-432.
- 54) O. Takeda, K. Yanagase, Y. Anbo, M. Aono, Y. Hoshino and Y. Sato: *Int. J. Thermophys.*, **36** (2015), 2674-2686.
- 55) F.H. Spedding and J.J. Croat: *J. Chem. Phys.*, **58** (1973), 5514-5526.
- 56) M. Harata, T. Nakamura, H. Yakushiji and T.H. Okabe: *Mineral Process. Extract. Metall. (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, **117** (2008), 95-99.
- 57) H. Bo, L.B. Liu and Z.P. Jin: *J. Alloys Compd.*, **490** (2010), 318-325.
- 58) M. Harata, K. Yasuda, H. Yakushiji and T.H. Okabe: *J. Alloys Compd.*, **474** (2009), 124-130.
- 59) G.Z. Chen, D.J. Fray and T.W. Farthing: *Nature*, **407** (2000), 361-364.
- 60) A.M. Martinez, K.S. Osen, H. Gudbrandsen, C. Sommerseth, Z. Wang and O. Darell: *Proceedings of TMS Annual Meeting & Exhibition: TMS 2018, Light Metals 2018*, (2018), 1559-1564.
- 61) Y. Shtefauyuk, V. Mann, V. Pingin, D. Vinogradov, Y. Zaikov, O. Tkacheva, A. Nikolaev and A. Suzdaltsev: *Proceedings of TMS Annual Meeting & Exhibition: TMS 2015, Light Metals 2015* (2015), 589-593.
- 62) X. Liu, J. Xue, Z. Guo and C. Zhang, *J. Mater. Sci. Tech.*, **35** (2019), 1422-1431.
- 63) R. Guo, X.J. Zhai and T.A. Zhang, *Mater. Sci. Forum*, **675-677** (2011), 1125-1128.
- 64) T. Cheng, Z. LV, X. Zhai, M. Zhang and G. Tu: *Chin. Rare Earths*, **32** (2011), 86-89.