



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議の報告(Ⅰ)
Author(s)	Suzuki, Ryosuke 0
Citation	チタン, 64(4), 270-277
Issue Date	2016-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67274
Type	journal article
File Information	Suzuki-1.pdf



第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議の 報告 (I)

鈴木 亮 輔*

SUZUKI, Ryosuke O.* Outline of the 5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt (I)



Chair of 5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt (Ti-RT2016, 10-14 July 2016, Hokkaido, Japan) briefly summarizes its presentations and activities as the first part of three volumes.

1. 概 略

第5回溶融塩中でのチタン製錬国際円卓会議 (5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salt; TiRT2016) は2016年7月10日 (日) から7月14日 (木) までの日程で北海道大学 (以下、北大) 札幌キャンパス内の工学部応用フロンティア応用科学研究棟と北海道虻田郡にある洞爺湖文化センターで開催された (Fig. 1)。会議の途中で、会場を変更して2ヶ所で議論するという奇妙な会議であった。電気化学会溶融塩委員会が主催し、イギリスの Royal Society of Electrochemistry, Molten salt group が共催となって、チタン協会など国内の学協会や北海道大学、札幌市など8団体の後援と協賛を得た。円卓会議のChairは北大の鈴木が努め、国外12名に国際アドバイザー、国内9名に国内委員、学内4名に現地委員をそれぞれ委嘱し、ケンブリッジ大学の Derek Fray 教授と京都大学 (以下、京大) の小野勝敏名誉教授を招聘してチタン製錬の世界最先端の議論の場を設けた。発表件数38, 参加者数65名 (9カ国) で日本人参加者は28名であった (Fig. 2)。本稿は3回連続でその討議内容や発表者の考え方をお伝えしようとする企画である。

2. 会議に至るまで

まず、この国際円卓会議の成り立ちを少し説明する。2000年初頭に発表された塩化カルシウム浴中のカソードにおかれた酸化チタンが分解し、酸素イオンのみが浴に溶け出してチタンのみが残る、電子を受け取って金属



Fig. 1 Logo of Ti-RT 2016.

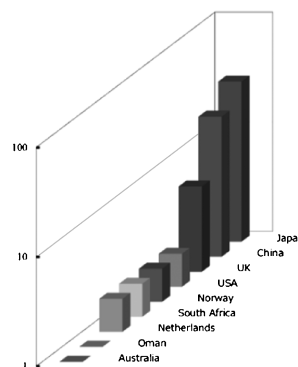


Fig. 2 Statistics of attendance.

チタンができる、という FFC Cambridge 法が Nature 誌に発表された。酸化チタンをいったん四塩化チタンに転換してから Mg を用いて還元する Kroll 法に比べ簡素な工程で、しかも酸化物から直接金属が生成するという画期的な方法が報告されたので、研究者らはこぞってその独創性に敬意を表した。一方、独自に研究を進めていた京大の小野先生と鈴木らは、同じ塩化カルシウム浴に入れた酸化チタンは、少量の CaO の電気分解で生成した Ca が原因で還元されるとした。東京大学 (以下、東大) の岡部徹先生らは、酸化物に電子が供給されるから還元されるのだとして、大いに異なる解釈をそれぞれが

* 北海道大学 材料科学系 教授
〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目
Professor, Faculty of Engineering, University of Hokkaido
Kita13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628
E-mail: rsuzuki@eng.hokudai.ac.jp



Fig. 3 Logo of 1st Round Table.

主張した。

各地で開催される国際会議で、そのたびごとに異なる解釈や異なる手法を唱える発表が続いたので、後から参入してくる研究者は大変に面食らっていたと思う。

そのような中で、第1回の円卓会議はドイツのケルン市にあるドイツ連邦航空宇宙局で2008年3月に開催された（Fig. 3）。この分野に参加してきた若い研究者 Hausmann 博士によって開催が呼びかけられ、当時、熔融塩を用いたチタンの製造方法をいろいろ提案していた36人が集まって一日半で討議したのが契機である。航空機用チタンの製造方法としてどの方法がどのように優れているのかを直接知りたいという主催者の呼びかけに、集まった研究者は自説を堂々と披露した。数々の製造方法が提案されていた中で何が最も有望であるか、をテーマに討論が行われたはずが、参加者がそれぞれの自説を曲げないので、会合の最後になって、結論を出したい主催者の側に立ち、ノルウェーの Haarberg 先生の提案で最も良い製錬方法は何か、民主主義に基づいて投票しようということになった。科学者が多数決で結論を得るという通常ではあり得ない方法で最良の方法を結論するという類い希なる円卓会議となった。Democratic Titanium Process（民主主義チタン製錬法；以下、DTP）と名付けた方法で、全員が渋い顔でややニヒルに笑いながら行った挙手採決の結果としては Table 1 に示したように、地理的に賛同者を沢山集めた FFC Cambridge 法が支持されたのはいうまでもない。しかしながら DTP 法は科学的論理が立たず、実現はしない。多数決は恐ろしいものである。この結果は以後の円卓会議で毎回討議されることになり、今回第5回でもスクリーンに示された。

さて第1回では優秀なチタン作成法について甲乙の決着がつかなかったこともあり、その後、第2回を開催することになった。Haarberg 先生が主催して、大西洋を北極圏から南下して航海する大型フェリーボートの船中で会議が開催された（Fig. 4）。出航前にオーロラを見た参加者は、暗い暗幕の中でスライドを映写している会議の途中に、Haarberg 先生が「ではカーテンを開けましょう」と促すと、窓からはフィヨルドに流れ落ちる滝が日光にきらきらと輝いて見られるという、これまた奇想天外な会議であった（そのインパクトは2016年7

Table 1 Decision by Democratic Titanium Method at the first round table in 2008.

質 問	選択肢（回答数）		
将来のプロセスの原料は？	酸化物（18）	塩化物（8）	その他（5）
将来のプロセスの電解浴は？	塩化物（20）	フッ化物（2）	その他（8）
何が主反応に？	化学的溶解（11）	陽極反応（7）	その他（12）
チタン種の価数は？	2 または 3 価（18）	4 価（7）	その他（1）
主たる還元剤は？	電子による還元（22）	カルシウムによる還元（6）	その他（3）
最終生成物は？	固体 Ti（6）	液体 Ti（3）	粉末（20）
プロセスは連続かバッチ式か？	バッチ（1）	連続（11）	準連続, その他（20）
陽極は？	不溶解中性陽極（16）	炭素陽極（9）	その他（5）
Kroll 法に替わりうるプロセスはどんなもの？	電解（16）	あり得ない（7）	その他（8）



Fig. 4 Front cover of 2nd Round Table.

月号の電気化学会誌巻頭言に述べた）。これに影響を受けて今回の第5回は会期中に会場を移したのである。

第3回は FFC Cambridge 法のメッカ、ケンブリッジ大学で Fray 先生と Chen 先生が、手入れの行き届いた英国庭園の美しい芝と薔薇のある学園内の化学系寄宿舍兼学び舎を用いて合宿形式の会合を主催した（Photo. 1）。ニュートンが万有引力を想起したというリンゴの木を見学して、新しいアイデアの必要性を痛感した会議でもあった。主としてヨーロッパ在住の参加者が FFC Cambridge 法の原理と応用事例について次々と発表した。

続いて第4回は上海大学でキャンパス内のホテルに合宿形式で泊まり込み、チタン製錬の未来像を語った（Photo. 2）。きらびやかな街並みを眺める揚子江のナイトクルーズで参加者はもてなされた。参加者の大多数がヨーロッパ系から中国人に変わったものの、FFC Cambridge 法の原理を討議することは変わらず、また机を円形に配置して発表者が顔をつきあわせる形式も初回から変わらず、自説を曲げない頑固者を睨みつけ合う



Photo. 1 Front cover of 3rd Round Table.



Photo. 2 Front cover of 4th Round Table.

円卓会議であった。相変わらず自説を曲げないそれぞれの参加者の提案をまたもや聞いた後、初回から続くDTPの投票を行う民主主義の伝統は共産主義国の中国でも続けられた。

このような伝統の中で、特にチタン酸化物の直接電解法は磨かれ、その特徴的な反応機構や応用例が過去4回の会合で次々と報告された。一方で、固体酸化物の熔融塩電解における不利な点である電流効率の低さの原因究明、純度向上への理解の共有化、反応の低温化と高速化へのアイデアが順次と披露されてきた。参加者が熔融塩電解法の利点と不利な点を認識し、かつ毎回理解を深めていく良い機会となっている。例えば、当初は酸素イオンを溶解し輸送できる CaCl_2 浴のみが議論されたが、回数を重ねるに従っていろいろの提案があり、その中でも LiCl 浴の利用や不溶性アノードの開発、オキシカーバイド $\text{Ti}(\text{O}, \text{C})$ を陽極に使ったチタンの電解採取や、チタンの二価、三価の不均化反応を用いた電解めっきなど、毎回のよう新しいアイデアが披露され、これは工業化できそうだという提案が展覧会のように展示される。私自身、初期には Ginatta 法に代表される熔融塩を用いた無機電気分解反応ぐらいが実用に最も近く、FFC Cambridge 法や OS 法は実現にはほど遠いものだという思い込みに支配されていたが、「いや、こんなアイデアがあったか!」と、会議を重ねていくうちに次々と楽しい発見、発明が研究者から披露されて楽しく、また多数の論文執筆者に参加者が直々に疑問点を伺う機会となっている。

3. なぜ日本で?

熔融塩を用いて金属チタンを製造するという非常に狭いテーマで、発展性が乏しく雑多に見える国際会議であ

るにもかかわらず、毎回の主催者の努力もあって新しい参加者が参入してきて、参加者は50名程度にまで増えてきた。しかし今回は、第5回、それも隔年開催で前回の中国から地理的にも近い2年しか経っていない、ともなると、「さすがにもう新しいアイデアは出てこないであろう、今回がこのシリーズの国際会議も最後になるのではないか」などと実のところ悲観的に思っていた。そもそも私が日本開催を引き受けたのは、初回から出席している日本人は多いのに、東大の岡部先生以外は、私を筆頭になかなか発言しないし(発言しても native に簡単にやり込められた?), そのくせ、国内では新製錬法だと長らく世間を騒がせてしまった。「日本人として責任をとって最終回は日本で締めくくったら?」などと説得され、また「FFC Cambridge 法にやり込められてばかりではつまらない、日本で開催すれば少しは Ca 還元法も見直されるであろう」とおこがましくも思って、お世話をさせていただくことにしたのであった。

2016年は電気化学界の大きな国際会議の一つ、ハワイでの PRiME2016 と開催年が重複することもあり、当初、ワイキキ島での PRiME2016 に引き続いてハワイ島などで開催してはどうかと検討していたが、「ハワイまで出かけて火山を見学しなくとも、北海道にはたくさん活火山があるではないか。熔融酸化物である溶岩を日本で直に見てもらって良い」と考え直した。その点で、活火山見学を一つの目玉として北海道開催を決めた。火山となれば温泉が付きものである。北海道の誇る3大温泉のうち、二つの定山溪温泉、登別温泉は共に山中にあるので、広々とした見晴らしの洞爺湖温泉を選んだ(Photo. 3)。2000年の噴火は未だ記憶にある方も多いと思われ、マグマの塊、昭和新山見学も良いかなと思った。

4. 会議のお膳立て

国際会議のハイライトを飾る国際的参加者として過去の円卓会議やチタン世界会議の常連を選び、一人ずつ口説いて回ったが、さすがに極東、それも北海道まで足を運んでくれる方は多くはなかった。結局、難渋しながら12名の方を国際顧問に依頼し、国内は実に簡単に8名の方に実行委員をお願いすることができた。先駆者である Fray 先生と小野先生が共に二つ返事で参加を承諾してくださって成功を確信した。現地実行委員として熔融塩の面から、北大の上田幹人先生、菊地竜也先生、松島永佳先生、夏井俊悟先生が実働を快諾していただき心強く思った。国際顧問の考えを1年にわたって聴取したところ、熔融塩中のチタン製錬法そのものに特化するのではなく、広くチタンの製造方法の探索、イオン液体まで含めた熔融塩の特性評価、前処理・後処理なども含めて将来に発展的にチタン製錬を担う会合に育てていけるようにしようと決めた。この点で円卓(Round Table;



Photo. 3 Group photo at Lake Toya.



Photo. 4 Notice of Ti-RT 2016.

RT) 会議は、チタン製錬 (Refining of Titanium; RT) の専門に特化するのではなく、その波及として進展してきた活性金属やレアアース金属の還元採取および乾式精錬 (Refining), さらに室温液体 (Room Temperature Ionic Liquids; RTIL) の適用可能性まで包含させることにした。もちろんチタン製錬の根本である Kroll 法と比較すべきであり、世界の Kroll 法の企業にも参加を呼びかけることにした。このようなことから、長い名前を縮めて Ti-RT2016 と名乗ることになった (Photo. 4)。命名は FFC Cambridge 法の Chen 先生による。

Ti-RT2016 の開催年は2016年としたが、開催時期はハワイでの国際会議と間隔を空けることと北海道の優位性を誇るため、真夏に開催しようと決めた。ところが、いろいろの学会や各国の大学入学試験、期末試験、と重ならないようになると意外に難しく、真夏は観光シーズンで余りに高額な宿泊料金となることもあり、7月第2週の開催とした。好みの温泉ホテルはすでに1年前から満室で、いくぶんレベルの低い安価な大規模ホテルにしたが、結果的には中国人から高いと不満が、日本人からは折角の、と不服の声が。洞爺湖温泉には宿泊費の面から2泊が限度で、残りは札幌開催としたのはこれが理由である。

過去にチタンの製錬法を検討した約500の学术论文の著者約336名にメールで開催を連絡し始めたのが2015年の秋であった。残念なことに約80通は不着、約40名は郵送となった。ホームページを立ち上げたのが11月、発表を募ったのが12月から2016年の3月である。主催は消費税や所得税などの源泉徴収の必要があったため、鈴木が偶々委員長に任にあった電気化学会溶融塩委員会に依頼し、早めに OK をいただいた。また Chen 先生の指導するイギリスの Royal Society of Electrochemistry,

Molten Salt Discussion Group の共催を一つ返事で OK を得た。電気化学会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本チタン協会、資源素材学会、新構造材料技術研究組合、など国内の学協会の支援をお願いしつつ、北海道大学と札幌市から後援許可を得た。

5. 金銭的援助に感謝

どの学術団体も金銭の支援なしの支援であったので、Ti-RT2016 の会計は深刻な問題で各種財団に支援を要請した。京大の宇田哲也先生、野平俊之先生のご紹介で採択された京都大学教育研究振興財団の支援と、電気化学会北海道支部の協力で電気化学会の推薦によって得た東京応化科学技術振興財団からの援助は大変ありがたかった。なお、野平先生と鈴木はそれぞれ受領式典のために一日つぶすことになった。北大は Web サーバーの供与に便宜を図ってくれたが、H27年度内の応募のタイミングを逸したために財政支援は遅れに遅れて円卓会議終了後となってしまった。それでも、国際交流研究集会助成制度と学術交流協定校との国際シンポジウム開催支援事業の2件からの支援を得た。

6. 会議の参加者数など

2016年3月の発表締切までに約45件の講演申込みがあり、多少多いだろうと予測はしていたものの、過去最高件数となって、うれしい悲鳴を上げた。参加者は最終的に65名 (スタッフ、バイトを入れると85名) となった。専門性の極めて高い円卓会議であるので20~30名、せいぜい40名程度であろうと、タカをくくっていたので、このような多数の参加者を想定はしていなかった。第1回の円卓会議以来、発表時間はたっぷり取る伝統にもかかわらず、口頭発表一つあたり僅か18分という、中途半端で忙しい発表時間になり、それでも入らない分、一部をポスター発表に回ることを納得いただいた。せっかく工面した発表時間であるのに、また、ビザ申請書類の迅速発行などをはかったのに、相変わらず中国からの発表者に欠講が出たのは残念であった。とくに Kroll 法関係の発表は待ったがかかったのかもしれない。あまりの発表キャンセルにかなり厳しい罵声を浴びせて鬱憤を晴らした。一方、ポスター発表に回ることに著者の許しを得るのにも時間がかかった。その間、発表者のビザ発給手続きと、発表者の宿泊確定業務に加え、発表のキャンセルに忙殺された。予想はしていたが、連日連夜の作業となり、結果的にプログラムの発表は当初予定から二週間遅れて5月連休前になり、遅延が功を奏してキャンセルは2件に留まるプログラムになった。

一方、プログラム作成の遅れで、参加費の徴収業務はますます遅れた。金銭面の業務を外部団体である札幌アーバンツーリスト社に委託し、ホテルや食事、バスの手配を任せしたのは正解であったが、慣れない手作りのホー

ムメード感たっぷりの国際会議のため、何かとぎくしゃくしていた。例えば中国から多くの参加者を得たのにもかかわらず、彼らのクレジットカード払いが中国の銀行の組織的手違いで上手くゆかず、参加者には迷惑を掛けた。会議の申込みがオンラインでなく、また宿泊日の変更業務と会費請求業務がリンクせず厳しくお叱りを受けたりした。さらに、バス1台の計画だったが参加者増で2台になって採算割れになったり、会場が狭くてレイアウトが円卓にならなかったり（二重円や三重円にしたり、会議室を変更したり）、など、と参加者の増加はいろいろの苦労が発生した。鈴木研究室学生以外に多くの学生通訳等の協力を得た。僅か65名の参加者の会合の割に、やはり国内会議の運営とは違う気苦労が多かった。

7. 7月10日（日）Get Together

ノーベル化学賞受賞者の鈴木章先生にちなんで2年前に完工した北大工学部のフロンティア応用科学研究棟は、広い北大のキャンパスの中央部に位置するため、札幌駅から徒歩5分の正門からさらに歩いて15分という場所である。朝から曇天で降雨を心配しながらの会議前日の準備作業であったが、Registrationは外国からの来日者を始め結構賑わった（Photo. 5）。鈴木章先生の業績が紹介された。日曜日のため、当日参加者への会計ができないという変な参加登録となった。

18:30からは札幌駅のJRタワーの展望喫茶T38でGet togetherとした。38階の展望台から夕暮れと夜景の両方を愉しんでもらう予定だったが、あいにくの雨天となって、雨が横から吹き付けるのを鑑賞する羽目となった。ワンドリンクで退散することにし、北海道のグルメをまずは個別に堪能していただいた。

8. 7月11日（月）基調講演

翌日は好天となった。朝9:30より鈴木の開会宣言の後、工学研究院長の名和豊春先生挨拶に続いてFray先生の基調講演をいただくはずであった。ところが、飛行機代まで負担してご招待したFFC Cambridge法の創始者のFray先生は、急遽、会議の1週間前に入院、手術ということになった。Fray先生の研究室の研究推進者であるSchwandt先生（Photo. 6）が二人の共同研究成果を基調講演として話す、として壇上に立って下さった。Schwandt先生は現在オマーンのNizwaの大学に教授として勤めているが、今でも年に数ヶ月はケンブリッジ大学でFray先生（Photo. 7）と共同研究していると自己紹介された後、Fray先生のプレゼン原稿を使って、各種新製錬法を多方面からレビューした。その概要は次の通りである。

Ca還元は1920年代からわかっていたが実用化が進まなかったのは、副生成物のCaOが反応を遅くして酸素



Photo. 5 Group photo in front of the conference venue, Hokkaido university.



Photo. 6 Prof. Schwandt.



Photo. 7 Prof. Fray.

量に問題があったからで、OS法はその問題をまだクリアしていない。反応原理を電子だと考えると岡部先生の提案のCa-M合金での電解が面白い。その意味ではQuebec Iron and Titanium Corporationの液体チタンとスラグの組み合わせ電解（QIT法）は面白く、1600度を超える高温で酸化物融体を電解するMITのSadoway先生のグループの研究も面白い。高温だからIrやCr₉₀Fe₁₀合金を陽極とする考えもある。表面酸化皮膜が塩素と反応するので改善の余地がある。また2005年に発表されているジルコニアを隔膜にする酸化物電解SOMではAgを陽極に使うことも考えられていた。ただし、ジルコニアに半分の1.5Vも印可されることで損失が大きい、この点でChen, Fray, Farthingの三名で2000年に発表したFFC Cambridge法はCaOを経由しない電解で、電流効率は40%程度、12~15時間で2000ppm酸素まで低減でき、3.3 kWh/kgチタンとアルミニウム電解と同程度の原単位であるのは強調できる。Zr, Hf, U, Cr, Nb, Ta, Nd, Smなどの酸化物の還元も実証しており、NbやTaの還元では均質な材料が大規模に製造できるようになった。Metalysis社が特許を持つパイポーラ型電解の適用が有望である。なお電位を上げすぎるとCO₂が発生する。これはO²⁻と反応してCO₃²⁻になって溶解し、不可逆な反応を始める。炭素電極は塩素などに安定であるが、温度、伝導度などを勘案すると不溶性陽極に転換を考えるべきだ。例えばアルミニウム電解のために開発されている電極SnO₂にCuOを1wt%,

Sb_2O_3 を 1~2% 混合して焼結性と伝導度を向上させたところ、まずまずの成績を収めた。 CaO と反応して CaSnO_3 を作ることはしないが、塩素と反応して SnO_2 は SnCl_4 のガスとなる可能性が残った。炭素の上に CaTiO_3 を付着させて伝導性を確保する方法や、導電性のある酸化物 $\text{CaRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ に期待している。北京科技大 Zhu 先生らが発表した $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$ を溶出性陽極とし、陰極にチタンとして析出回収する方法は Chinuka Process として知られていた。電子伝導とホール伝導の狭間のイオン伝導の領域で活躍するだろう。戻って、Ni フェライトや CeO_2 被覆、サーメットやアルミニウムブロンズなどに不溶性陽極の可能性があると思う。

このように、非常に広い範囲の講演であったが、FFC Cambridge 創始者として Ta での工業化の実績を背景にチタンへの応用について自信満々に講演された。ライバルたちの紹介も適当に褒めた後、それはもっと昔から研究例がある、とか、致命的欠陥がある、とか厳しく指摘される Fray 先生らしい示唆に富んだイギリス風のご講演でもあった。

9. 7月11日(月)一般講演

重慶大学の Hu 先生 (Photo. 8) は自身の研究紹介に先立ち、歴史的なチタン製造法を紹介した。Schwandt 先生の取り上げなかったテーマとしては、 CaH_2 や Ca 気体、Ca-Ni 液体による還元も紹介し、北京科技大による TiC/TiO_x の混合体陽極に強い期待を示した。熔融塩による電解還元で、電極の回りを囲んで単極反応を取り出して検討していること、隔膜を入れてガス分離を行うアイデアを示した。

化学的に高温で安定な隔膜探索は、一連の円卓会議で討議されてきたテーマであって、隔膜に関する具体的な実験データは時間が不足で示されなかったのは残念であった。

京大の安田秀幸先生 (Photo. 9) は、イオン性の TiO_2 と共有結合性の SiO_2 を FFC Cambridge 法の考え方で還元させるときの、共通点と相違点について実験に基づく考え方を述べた。コンタクト電極として酸化物に接触させた電極から電子が供給されるとき、酸素イオンが溶出するので 3 相界面が重要だ。 SiO_2 の電解のように繊維状でかつ多孔質の Si が生成するとき、電極から離れた位置に反応点が増えるので、電子の供給ルートと酸素イオンの溶出ルートが問題になる。 CaTiO_3 生成のように中間生成物として CaSiO_3 もできるが、これは瞬時に溶出するところが TiO_2 と違う点で、いずれにしても FFC Cambridge の機構のみでは説明できない反応である。東北大の朱鴻民先生も同じ疑問を持ったようで質問された。鈴木はそのやり取りを聞いて、Ca 析出電位とそれによる還元電流の多少で Ca と CaO の部分的な寄与が説明できるように思ったが、野平先生グループの



Photo. 8 Prof. Hu.



Photo. 9 Prof. Yasuda.



Photo. 10 Prof. Xu.



Photo. 11 Prof. Zou.

以前の研究成果に言及はしなかった。

上海大学の Xu (Photo. 10) 先生は、Ti-rich slag からの $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 浴での電解還元を念頭に、 TiO_2 に Fe と C を混ぜて還元し、TiC 強化の Fe 複合体を目指した。出発原料を加熱、電解還元すると Ti_3O_5 のような低級酸化物となり、Ti と Fe をその酸化物固溶体内に含む微粉末ができる。いろいろの試料の還元を行ったところ、短時間で TiO となり $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$ 固溶体を経て 24 時間後に TiC になった。例えば 5-10 wt% C を混合すると還元後は、第二段階の反応となり、電気化学的な脱酸反応と炭化反応が同時に生じ、結果として $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$ を経由して TiC, SiC, Fe の三相混合体となって Fe_3C は生成しづらい。他に還元の程度により、不純物由来の Ti_5Si_3 や FeSi , FeTi も生成しうるので制御する必要がある。表面に金属相があり、内部に TiC が不均質核生成で生成する構造であった。イルメナイトを用いたときには、アルミナなどの不純物が Al_4C_3 などの形で残留する懸念が会場から出された。

上海大学の Zou 先生 (Photo. 11) は酸化物隔壁を使う SOM 法で、中国に多いイルメナイトや高炉から排出されるチタンスラグを原料に Ti_5Si_3 や $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}$ 複合体を作る試みを述べた。ジルコニア内部には導電性を上げるために、炭素、銅スクラップや Sn 粒子を入れるので、隔膜というより陽極である。陰極には導電体の Mo やカンタルを使う。原料を 70% スラグ、29% TiO_2 、1% C の混合体の焼結体としてペレットを検討したところ、目的シリサイドの他、 Ti_3SiC_2 や TiAlx も生成した。イルメナイトを用いると Fe が混じるので電気伝導性が向上するなど、天然イルメナイトの原料化は役立つと述べた。シリサイドと TiC の複合体に用途があるのだろう



Photo. 12 Prof. Hu.



Photo. 13 Prof. Zhang.



Photo. 14 Prof. Jiao.



Photo. 15 Prof. Ono

か？ と懸念があるが、純チタンではあり得ない用途に粉末での供給が可能になるメリットがある。なお、炭化物 TiC 等を作るのであれば導電性に制限がある SOM を用いる必要性は薄いと思う。SOM 法は隔膜作用を利用した低酸素チタンの製造に用いるべきだと鈴木は考える。

ノッチンガム大学寧波校の Hu 先生 (Photo. 12) は、酸化物ペレットの共還元を行って Ti-6Al-4V を FFC Cambridge 法で合成する試みを示した。ペレットの前処理として TiO_2 に CaO や Ca(OH)_2 を加えて 1300°C で焼結すると 3.2 V 265分の還元で 2800 ppmO まで還元できるという前報や、 NH_4HCO_3 を TiO_2 に加えて多孔質体ペレットを作る試みに基づいて検討した結果を前提にした。

これらはいずれも CaTiO_3 と TiO , CaTi_2O_4 を経由してチタンが生成する反応であった。これらの酸化物の還元では、格子内で大きな体積を占める酸素が除去されるので、生成するチタンは多孔体になりやすい。その分、異種の原子が空間的に離れるので合金化反応が遅延することになるから、あらかじめ三種類の酸化物をよく焼結させておくことが重要と考えた。ボールミルで三種の酸化物を混合して焼結し、還元したところ、還元のごく初期に TiVO_4 等が球状にできるから、生成物も球状になると報告した。しかし、単に V_2O_5 の融点が還元温度より低いために液体化し、これが TiO_2 と融解接着するためと鈴木は思った。ともあれ、 TiO_2 の還元時よりも 3 種混合酸化物ペレットの収縮が大きく、緻密な Ti-6Al-4V 合金ができた。また、粉末のまま混合して還元する酒井、鈴木らによる Ti-6Al-4V 合金の還元合成の研究成果の報告は引用すらしてもらえなかったのは残念であった。

ハルビン工業大学の Zhang 先生 (Photo. 13) は「自分は英語が苦手だから」として、無関係の北京科技大学の Jiao 先生 (Photo. 14) に代わりを頼み、本人の前で Jiao 先生が発表した。喫煙者つながりだという。主催者として鈴木は慌てたが、「小さな会議なので形式より発表内容だ、そのような手があったか！」私も他大学の英語の上手な先生に代打を頼もうか、と妙に感心して許してしまった。

Ti_2O_3 と AlCl_3 を NaCl-KCl 浴に入れて一段の反応で還元と合金化を行わせて Ti-Al 合金を作ろうと計画した。ところが、結果的には塩素と酸素の交換反応が生じて TiCl_3 と Al_2O_3 がまずできてしまった。よく知られている塩化物浴である NaCl-KCl にチタン塩化物を導入する場合と同じ状況になってしまい、 TiCl_3 は TiCl_2 などに不均化反応で分解した。 TiCl_4 から TiCl_3 への反応について CV 曲線を示した。別法として、電極を Al 液体電極にすると塩化物浴に TiCl_3 が 2% 程度溶けるためなのか、 TiAl_3 や TiAl_2 生成の可能性があることを示した。Ti-Al 合金電析は簡単そうに見えて難しい。酸素が存在すると特に困難になるようである。

10. 7月11日(月) キーノート講演

昼食直前に京大名誉教授の小野先生 (Photo. 15) のキーノート講演があった。退職後 15 年以上経つが、初めての講演だとして、英文原稿が全員に配布された。書画カメラを急遽、要請されたが主催者側では準備していなかったので、スタッフが紙を手で持つ、パワーポイントでなく画像ファイルを順に映写する、などと大慌てで対応した。OHP 時代を感じさせるプレゼンとなった。

Ca を用いた酸化チタン製錬は我が国では 1967 年の Watanabe らによる研究に遡るとし、ご自身を中心とする小野、岡部、鈴木らの $\text{CaCl}_2\text{-CaO-Ca}$ 系の研究と電子ビーム溶解製錬の発展、歴史について述べた。特に電子ビームへの思い入れがあったことを明かされた。その中で、アルミナを用いる電解精錬を酸化チタンに置き換えた内熱式の熔融塩電解の着想イメージを示し、アルミ精錬との類似点(消耗式炭素陽極、大気開放炉、凝固塩の内張)を述べた。Metal fog をイメージし、その還元性雰囲気の中へアルミナもしくは酸化チタンが溶融して熱還元反応する概念であるとした。電気力線を示した格子状の電極周囲に生成する還元性雰囲気に反応を期待した。

一転、現場での試験の話となった。溶解炉で溶かした塩を大型の坩堝に傾注した (Photo. 16) のち、電解炉 (Photo. 17) に装填して 10 日間の連続電解を行った。 $6,000\sim 10,000\text{ A/m}^2$ の陽極電流密度を得たのでホールエルー法に匹敵する大きさである。大気中で操業したので熔融塩表面は CaCl_2 と CaCO_3 と CaO からなる硬い層

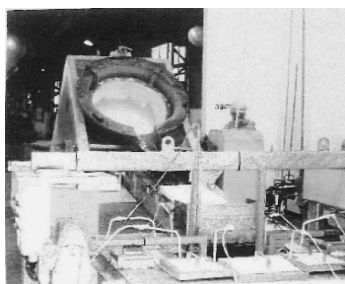


Photo. 16 Hot charge of molten CaCl_2 .

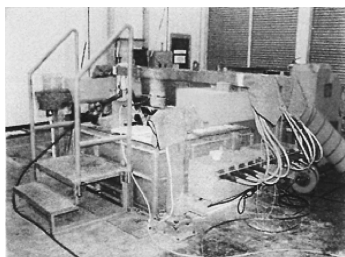


Photo. 17 Furnace for electrolysis in 3000 kg melt.

で覆われ、これが逆に大気と熔融塩を隔離した。この層を除くと Ca を含む塩を観察することができ、 Ca のせいで発火している様子がわかる (Photo. 18)。局所電池が生じて酸素イオンと電子の授受が異なる場所で生じること、これを用いて生成チタンの深さ方向の積層具合を採針できること、などを説明した。さらに、回転する円筒形で酸素欠損のある TiO_2 からなる導電性陽極を多数並べ、陰極の TiO_2 (図では底部) を還元するアイデアを示した (Fig. 5)。得られる粉末チタンの発火性と危険性を述べ、真空のまま電子ビームによるトラフ溶解で真空製錬機能を発揮させつつ、連続にインゴットに铸

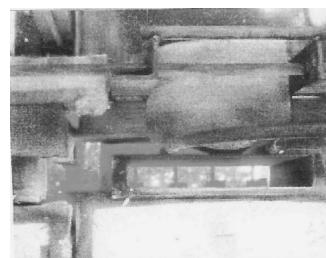


Photo. 18 Sparkling between two electrodes (Top view).

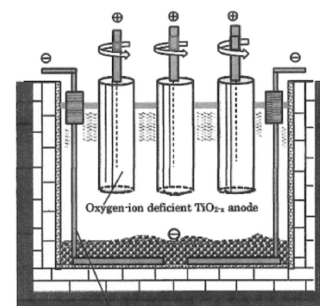


Fig. 5 Idea of rotating anodes.

造し引き抜くのが最善であると結んだ。

アイデアマンの小野先生らしい講演であったが、講演時間をちっとも気にされず、大幅な時間超過となって昼食時間が大変短くなってしまった。昼食はセルフサービスの北部食堂で学生たちに混じって、各々がグループを作って自由に交流しつつ食事した。

次号では更にポスター発表と一般講演をできるだけ多く纏めて報告する予定である。