

たく不十分であった。

最後に、筆者は日本鉄鋼協会第22回日向方齊学術振興交

付金の援助をいただきてこの会議に出席できたことを付記する。

(平成6年12月9日受付)

第186回電気化学大会 (ECS 186th Meeting) に参加して

近藤 和夫／北海道大学工学部

第186回電気化学大会は、平成6年10月10日～14日までフロリダ州のマイアミ市にあるフォンテンブリューヒルトンホテルで約1234人の参加者を有して開催された。電気化学大会は、春・秋と年に2回開催され、すでに100年近く続いている由緒ある学会である。電気化学と同時に応用物理関係の学会としても一流である。開催地であるマイアミは、米国東部の最南端にあり、南国の温暖な気候と、リゾート施設の整った点から、「The sun and fun capital」との愛称がある。フォンテンブリューヒルトンホテルは、マイアミ市の繁華街のコリンズ通りに面し、その反対側はマイアミビーチの白い砂浜がある。ホテルには、数千人程度の学会の会場も完備しており、施設が充実したリゾートホテルである。16kmつづく、マイアミビーチが会期中の気分転換にも一役買う。

開会式は、10月10日の8時30分から、会長のJames A. Amick氏の挨拶で始まった。今回の大会は30のシンポジウムから構成されており、759の講演が行われていること、の説明が行われた。続いて、フロリダ・アトランティック大学のS. Lipka准教授の観光PRが行われる点は、アメリカらしい。テキサスインスツルメント社のB. Baboian氏がブロンズの大気腐食に関する招待講演を行った。

本大会のシンポジウムは以下の分野に大別される。電池、腐食、めっき、物理化学、半導体、誘電体、センサー、ル

ミナエッセンス、特に今回は、ナノ構造のマイクロマシニングに関するシンポジウムが開催された。

1. 電池では、リチウム電池と水素電池、鉛蓄電池に分かれセッションが開催された。今回もリチウム電池の会場が最も賑わっていたようである。

2. 腐食では、酸化膜、電子部品の信頼性、高温腐食、光電子エッティングデバイスのセッションが開催された。

3. めっきでは、電気化学的に形成された薄膜と電気化学的なマイクロファブリケーションとのセッションに分かれた。

4. 物理化学では、燃料電池、電極触媒、電気二重層キャパシターとに分かれた。

5. 半導体では、半導体の評価、高純度シリコン、化合物半導体、薄膜トランジスターに分かれた。近年の米国政府の方針を反映して、薄膜トランジスターのセッションに力を入れていたようである。

6. 誘電体は、遠赤外デテクターとアレーおよび半導体との合同セッションとして開催された。

7. センサーおよびルミナエッセンスは、ディスプレー、ルミナエッセンス材料、音響センサー、固体電解センサーに分かれた。

8. ナノ構造のマイクロマシニングは、電気化学的なマイクロファブリケーションと並行した会場設定で行われた。次回の会議もナノ構造のマイクロマシニングに関するセッションが開かれる予定であり、これからの大変な分野であろう。

筆者の参加させて頂いためっきのシンポジウムは、10月10、11、12日と電気化学的なマイクロファブリケーション、10月12、13日と電気化学的に形成された薄膜が開催された。座長は、前者がM. Datta、後者がM. Paunovicであり両氏共にIBM社の所属である。両学会セッションをオガナイズするIBM社の底力をうかがわせる。M. Datta氏は本セッション開催時、今後のこの分野におけるテラードストラクチャーの重要性を強調した。また、電気化学的に形成された薄膜のシンポジウムは、原子レベルでの薄膜形成、多層膜、結晶成長、無電解めっき、電子材料の応用、磁性材料、界面構造に分類できる。特に、理論電気化学の数学的な解析が強いと感じた。筆者は、電気化学的に形成された薄膜



フォンテンブリューヒルトンホテルの全景。16kmのビーチが長く延びる。

のセッションで‘Zn-Ni合金めっきの結晶成長機構’につき2件の講演を行った。同セッションでは、英国パーク大学のH. Yanとカナダマックギル大学のF. CzerwinskiとのZn合金めっきの結晶成長に関する講演があった。

催し物は初日の10月9日にはGet togetherが当ホテルのプールサイドで行われた。ここで学会に誰が来ているか探す訳である。コーヒーのみでビールは有料。但し、南国の星空の下で行われたのは印象深い。続いて10月10日には、Evening Mixerが開催された。こちらは、ビールは無料。ポスターセッションが同じ会場で開催され、ビール片手に熱心に説明に聞き入る。また、会期中の昼休みには、Lunches meetingが催されそこでセッションごとの学会賞受賞者の紹介と本年の会計報告が行われる。15ドル払えば

参加は自由である。

参加させていただいた感じたことは、学会の運営の一つにProceedingsの発行を行いそこから収入を得ていることである。また会場も日本の大学の古びた教室とは異なり、ホテル全体を貸し切る習慣は、うらやましい限りである。ECSは分野の幅が広すぎて発散しがちだとの意見も聞かれるが、電気化学と応用物理とをカバーする懐の深さには感心した。参加者総数も近年増大しており、特に、西海岸・ハワイ大会では日本からの参加者も多い。次回の平成7年春はネバダ州リノ市で開催される。

最後に、第21回日向方齊学術振興交付金の援助をいただき学会に参加できましたこと、日本鉄鋼協会ならびに関係者各位に深く感謝致します。
(平成6年10月26日受付)

TiO_x系スラグの熱力学に関する研究

(平成3年度石原・浅田研究助成金交付に対する報告書)

田辺 潤 (東北大学素材工学研究所)

極低酸素、窒素の鋼の溶製におけるTi脱酸では溶鉄中のTi濃度に対応して、平衡酸化物相(TiO_x)が変化する。平衡酸素濃度は [% Ti]=1.0で0.001%程度と低く、雰囲気の酸素分圧制御、溶鋼からの試料採取、分析などの実験技術上の問題点が多い。またFe-Ti-N系の平衡関係は、製鋼反応の解析によって重要な知見を与える。

本研究では、極低酸素分圧下でN₂-H₂-H₂O混合ガススラグ-溶銅間の平衡実験を行い、TiO_x系スラグ中のTiN溶解度、ナイトライドキヤパシティ ($C_{(N)} = (\text{mass\% N}) \cdot P_{O_2}^{3/4} / P_{N_2}^{1/2}$) 値のスラグ組成および温度依存性、スラグ-メタル間の窒素分配比、スラグ中の (Ti^{3+}/Ti^{4+}) 濃度比、TiNの活量係数、TiO_xの活量、Cu中への窒素およびチタンの溶解の自由エネルギー変化を求め、熱力学的検討を行った。

実験方法

Moるつぼを用いてCaO-TiO_x、BaO-TiO_x系スラグをそれぞれ2g、Cuを10g溶解し、1823~1923Kで6~24h、90vol% N₂-10vol% H₂混合ガスと平衡させた。気相中の極低酸素分圧の制御は60~80mass% H₂SO₄を用いて水蒸気分圧を制御することにより行い、測定はZrO₂-9mol% MgO固体電解質により行った。窒素分析は水蒸気蒸留-イオンクロマトグラフィ法¹⁾、Cu中のTi分析はジアンチピリルメタン吸光光度法²⁾、スラグ中のTi³⁺分析は重クロム酸滴法²⁾、その他はICP発光分光分析法により行った。

実験結果および考察

1) スラグ中の窒素濃度の酸素分圧依存性

一定窒素分圧下 ($P_{N_2}=0.9\text{ atm}$) でのCaO-TiO_x系スラグ²⁾の窒素濃度の酸素分圧依存性をFig. 1に示す。低酸素分圧側の実験においてTiNの析出が観察された。これらの実験点を黒印で示す。また、TiNが析出していない実験点を白印または半黒印で示す。

TiNが析出してない酸素分圧の範囲では(1)式の関係が成立する。

$$\log(\text{mass\% N}) = -3/4 \log P_{O_2} + \log(C_{(N)} \cdot P_{N_2}^{1/2}) \quad (1)$$

TiO_xスラグでは、酸素分圧を変化させることにより、Tiの価数は変化する。白印または半黒印で示した実験点では、 (Ti^{3+}/Ti^{4+}) 比が変化しているにもかかわらず、 $-3/4$ の直線関係が成立していることにより、 $C_{(N)}$ 値におよぼす (Ti^{3+}/Ti^{4+}) 比の影響がないことがわかる。TiNが析出した実験点と析出してないTiNの溶解度を求め、この溶解度からTiNが生成する臨界の酸素分圧を求めた。その値を+印で示す。

2) スラグ中の (Ti^{3+}/Ti^{4+}) 比の酸素分圧依存性

TiO_xスラグ中のTiの酸化還元平衡式は

