高温高压水用 pH 測定システムの実用化に向けて*

I. ZrO₂ 隔膜管の作製と圧力平衡器の開発

橘 孝二**, 服部昭宏***, 横井正顕****
小太刀 徹*****, 浅岡典男*****

** 東京理科大学理学部

*** 東京理科大学大学院, 現在, 旭硝子株式会社京浜工場

**** 東伸工業株式会社技術設計部

***** 日本ガイシ株式会社セラミックス事業部

***** エス・イー・ケムキャット株式会社市川研究所

For Practical Use of A System for Determining pH's of High Temperature Aqueous Solutions*

I. Preparation of ZrO₂ Membrane Tubes and a Pressure Balanced Regulator

Koji Tachibana**, Akihiro Hattori***, Masaaki Yokoi****
Tooru Kodachi***** and Norio Asaoka*****

** Department of Chemistry, Science University of Tokyo

*** Graduate School, Science University of Tokyo,
Present, Asahi Glass Co. Ltd.

**** Technical Design Div., Toshin Kogyo Co., Ltd.

***** Automotive and Industrial Ceramics Div., NGK INSULATORS, LTD.

***** R & D Div., Ichikawa Lab., N.E. CHEMCAT Co.

An in-situ pH measuring system for high temperature aqueous solutions was developed with YSZ membrane tubes and a new pressure balanced regulator system. Air was filled inside the tube, the pressure of which being balanced with that of high temperature aqueous side by the regulator system. The Pt coated inside surface functioned as an oxygen electrode. Owing to the regulator system and some improvement in the shape of the tube and its cooling position, the damage of the full stabilized membrane tubes was almost prevented. In the temperature range from 150 to 275°C, the potential of the YSZ tube electrode was confirmed to show the one to one correlation to the potential of the Pt oxygen electrode in air-saturated aqueous solutions. The pH measurement by the YSZ tube was also confirmed not to be affected by other redox couples contained in solutions.

Key words: high temperature aqueous solution, pressure regulation system, pH sensor, YSZ membrane tube, oxygen electrode.

1. 緒 言

火力あるいは原子力発電など特定の分野においては、高温高压水環境と金属材料との相互作用について充分な

研究と経験の裏付けがあり、高温高压水用照合電極の開発とも相まってその環境における金属材料の腐食電位ならびに酸化・還元電位の測定の信頼性は向上してきてい

* 腐食防食 '89, '90 (東京) および第 36 回腐食防食討論会 (広島, 1989) にて発表

** 〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3 (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 162 Japan)

*** 〒230 横浜市鶴見区末広町 1-1 (1-1, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230 Japan)

**** 〒140 東京都品川区南大井 3-7-14 (3-7-14, Minami Ooi, Shinagawa-ku, Tokyo, 140 Japan)

***** 〒467 名古屋市瑞穂区須田町 12-56 (12-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya, 467 Japan)

***** 〒272 市川市中国分 3-19-3 (3-19-3, Nakakokubun, Ichikawa, Chiba, 272 Japan)

Table 1. Conditions for preparation of YSZ tube

materials	baked temp.	Pt film thickness & film baked temp. (μm)
Y_2O_3 6.0 mol %	1430°C×3h or 1600°C×3h	0.3 & 0.5 — 600°C 0.7 & 1.0 — 800°C
Y_2O_3 8.5 mol %	1600°C×3h	0.3 & 0.5 — 600°C 0.7 & 1.0 — 800°C
Y_2O_3 12.0 mol %	1600°C×3h	0.5 600°C

る。その一方で、金属材料の腐食に大きな影響をもつ pH の *in-situ* 測定は、高温高圧水環境ではまだ定着していない。高温水溶液の pH の直接的な測定の試みは1980年代に入ってからであるが、測定の精度や長期安定性・操作性など必ずしも一般に受け入れられる段階にはなく、ましてや簡単に入手して使用出来る段階にもない。そこで我々は、高温高圧水溶液の pH を容易に測定できるセンサーとシステムとを開発することとし、溶液中に酸化・還元対があってもその影響を受けないジルコニア隔膜に限定して検討を加えることにした。

これまでの研究では、高温高圧水溶液の pH を測定する電極として、Pt^(1),2), Pd (および合金)^(3),4), ZrO₂ 隔膜^(2),5)~18), TiO₂ 半導体^(14)~17)などがとりあげられてきた。Pt や Pd は代表的な気体電極 ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$) であり、熱力学的に明確な pH 値を与える。しかし、溶液中に酸化・還元対が含まれる場合には、その電位を反映して混成電位を出力することとなり溶液の pH を正確に与え得ない。TiO₂ 半導体については、電極の作製と組み立てならびに測定操作が必ずしも簡単ではない。一方、ZrO₂ 隔膜は、一般に、熱的衝撃と機械的衝撃に弱く、隔膜のインピーダンスも大きい。被検液に酸化・還元対が含まれていてもその影響を受けずに pH (H^+ の活量) を測定できる。さらに、操作性に優れるという長所がある。これらの長所を生かすためには、セラミックスの作製段階で上述の欠点を低減することと、その欠点を補うための別の手段を考えることが必要である。

常温における pH 測定用ガラス電極の内部液は、通常 HCl あるいは KCl 水溶液であるが、高温高圧水用 pH 電極でも初期には塩化物イオン系緩衝溶液^(9),10) が用いられた。その場合、内部液と高温の被検液と電氣的に導通しやすいことから、固体酸化物 ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{7)~10)}$, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}^{10)}$, $\text{HgO}/\text{Hg}^{13)}$ や気体酸素¹⁰⁾ が使用されるようになってきた。

本研究では、安定化剤 Y_2O_3 の濃度を変えて作製した部分安定化および全安定化 ZrO₂ 管に圧縮空気を内部充

填して酸素電極仕様とし、さらに ZrO₂ 管の強度を補うことと破損時の溶液流出を防ぐことを目的とした圧力平衡器を開発して種々の溶液の pH 測定を行った。

2. ZrO₂ 管による pH 測定の原理

ZrO₂ 膜は酸化物イオン伝導性セラミックスであり、その伝導性は ZrO₂ に添加する安定化剤の種類や濃度により支配される¹⁸⁾。CaO, Sc₂O₃, Gd₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃ などが代表的な安定化剤である。ここでは Y₂O₃ を 6.0, 8.5 および 12.0 mol% 添加した3種類の ZrO₂ 隔膜管(以下、イットリア安定化ジルコニア管、YSZ 管と略称する)を作製した。8.5 および 12.0 mol% 含有のものは伝導度を高めることを目的としたもので、全安定化セラミックスである。一方、6.0 mol% のものは、機械的強度を重視して作製した部分安定化セラミックスである。

YSZ 管の内表面には平均 0.3, 0.5, 0.7 および 1.0 μm 厚さの多孔質 Pt 膜を無電解めっき法により形製した。多孔質 Pt 膜は管内の気体酸素(圧縮空気)と YSZ 膜の O^{2-} との平衡を速やかに達成させることと電気リードの取り出しのためである。Table 1 に、YSZ 管の焼成温度および管内面の Pt の平均膜厚を示した。YSZ 管はいずれも酸化雰囲気で常圧焼成したもののだが、原料(ジルコニア、イットリア、助剤)の純度と焼成前のチューブ成形時に加工傷の残らないように注意を払った。また、焼成温度と時間の組合せについては、Table 1 に示した以外でも行った。6 mol% Y₂O₃ YSZ は焼成条件を変えても、高温水中で破損することが多かった。これは主に結晶変態に起因するもので、詳細は別に報告する。8.5 および 12 mol% Y₂O₃-YSZ については、1600°C×3 h の焼成で強度と性能に問題のないことがわかった。

高温高圧水溶液に浸漬された YSZ 管と Ag/AgCl 外部照合電極とで組み上げた電池は、

で表される。この電池による実際の pH 測定は、高温条件下で pH 既知の溶液を用いれば、ガラス電極による室温の pH 測定と同じ手続きになる。それぞれの温度で、YSZ 膜の O^{2-} の化学ポテンシャルが膜の内外層（気相側と溶液側）で等しいならば、YSZ 膜/溶液および溶液/照合電極のそれぞれの半電池で

が成立し、全反応式は

いま、被検液の水素イオンの活量を $a_{H^+,x}$ 、pH 既知の溶液のそれを $a_{H^+,s}$ 、それらに対応する (3) 式の起電力をそれぞれ Ex および Es とすると、

$$Ex = E_x^0 - \beta \times \log(a_{H_2O}^2 / p_{O_2} \cdot a_{H^+,x} \cdot a_{Cl^-}) \quad (4)$$

$$Es = E_s^0 - \beta \times \log(a_{H_2O}^2 / p_{O_2} \cdot a_{H^+,s} \cdot a_{Cl^-}) \quad (5)$$

ここに、 $\beta = 2.303RT/F$ 、 $E_x^0 = E_s^0$ 、また酸素の分圧 P_{O_2} および a_{Cl^-} と a_{H_2O} は同一の温度では一定である。したがって、(4) および (5) 式より、

$$Ex - Es = (2.303RT/F) \log(a_{H^+,x} / a_{H^+,s})$$

すなわち、

$$pH_x = pH_s + (Es - Ex) / (2.303RT/F) \quad (6)$$

となり、 Ex の値を実測して pH_x を決定できる。重要なことは、(6) 式の中に YSZ 膜の性質の差異を表す項が含まれず、YSZ 膜により直接 pH の決定ができることである。ただ、YSZ 膜の電気伝導度が極度に小さい場合には外来ノイズの影響を、また安定化剤の濃度や焼成条件の違いは膜強度や透水性に影響を与えるという実用上の問題を提起することになる。高温高圧水溶液の pH を理論的に求めるには、各温度における化学種（イオン種）間のマスバランスと電気的中性条件を考慮し、さらに各イオン種の比熱を室温より順次外挿してゆく方法が用いられている¹⁰⁾。

YSZ 管により pH を測定するさい、まず、YSZ 管の pH 応答性が問題になる。応答性は、一般に、 O_2 あるいは H_2 を溶存した高温水溶液中の Pt 電極の電位と溶液の pH が 1:1 の対応関係があるかどうかで判断する。 $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ のような他の酸化・還元対を含まないならば、Pt 電極の電位は溶液の pH を直接的に反映したものとなるからである。本研究では、空気飽和の溶液を用い Pt を酸素電極とし、その電位と YSZ 管の電位との対応をみた。また、既に報告されている $pH(T)$ との関係もみた。

3. pH 測定システム^(*)の設計と組み立て

3.1 YSZ 管ならびに管ホルダーの形状

Y_2O_3 濃度を異にした 3 種類の YSZ 管は、圧力シール

を完全にするために、当初、Fig. 1 (a) に示すように開放端にテーパー (30°) をつけ、内面に Pt をめっき (Table 1) したあと Fig. 2 のように水冷式ホルダーに固定し、オートクレーブに取り付けた。Fig. 2 の水冷ジャケットは YSZ 管のシール部から約 20 mm 離れているが、初期のものはシール部を冷却するタイプであった。Fig. 1 (a) の YSZ 管と初期の水冷ジャケットを用いたとき、温度の昇降時にテーパーの付け根で破損することが多く、特に部分安定化 YSZ 管で著しかった。この原因は、YSZ 管テーパー部と管下部とで厚さが急激に変わるため、温度の昇降時に熱分布が極度に異なること、

Fig. 1 Design of YSZ membrane tubes.

Fig. 2 Setup of pH sensor tube to autoclave. 1: YSZ membrane tube, 2: stainless steel lead pipe covered with PTFE, through which air can be also leaked, 3: high pressure container, 4: PTFE pressure seal.

(*) 特許申請中

また定温に保持されている時でも、冷却部と他の部分との温度差が大き過ぎることによる、と推定した。したがって、圧力シールを保証しつつ管の熱分布をできるだけ均一にするために Fig. 1 (b) のタイプに、さらに過度な冷却を防ぐために Fig. 2 のように冷却部をシール部から離れた。これにより、部分安定化 YSZ 管以外はほとんど破損しなくなった。現在まで、250°C で 162 時間の連続使用、温度上昇・下降サイクルを 12 回 (合計 360 時間) 繰り返した実績がある。

3.2 圧力平衡器の形状と作動特性

前項のように管形状とホルダーの改良により破損をほぼ防げるようになったが、セラミックスの性質上、熱衝撃により破損の起こることを常に考えておく必要がある。YSZ 管は高温高压水下では圧縮応力を受け、マイクロクラックの発生や水の透過の原因とならねない。この圧縮応力を低減するために、YSZ 管内の空気圧と高温水側の圧力とをバランスさせることにした。ただし、管

が破損しても空気が系内に漏れず、また溶液も外部に流出しないような工夫が必要である。そこで、YSZ 管内の圧力をわずかに負圧にすることと差圧バルブの利用とを考慮に入れて、Fig. 3 に示す圧力平衡器(*)を試作した。

上下に移動可能なテフロン製ピストン (Fig. 3 中の 5) の上部空間 (同 2) と下部空間 (同 3) との間に一定以上の圧力差が生じれば、それを補償するようにピストンが移動する。上部空間は圧縮空気側 (ピストンを経由して YSZ 管へ) に、下部空間はオートクレーブ側に接続される。ピストンの上下の面積が等しければ両空間の圧力は等しいが、ピストン下部に中空のパイプ (同 6) が接合されておりその直径分に対応して上部空間の圧力は負になる。つまり、一定の温度で圧力 p は、流体の質量と加速度の積を面積で割ったものに等しいから、上部空間の圧力とピストン上部の面積をそれぞれ P および A 、下部でのそれぞれを P' および A' とすると ($A > A'$)、

$$\Delta P = P - P' \propto (1/A - 1/A') < 0 \quad (7)$$

したがって、パイプの直径を代えれば両空間の圧力差をコントロールできる。

もしも、YSZ 管が破損してピストン下部に溶液が入り圧力が急上昇したとき、ピストンが瞬時に押し上げられ若干の溶液が中空パイプを通して予備室 (同 4) に放出される。この時、予備室の圧力を感知して差圧切換弁 (同 9) が作動してバルブが閉じる。オートクレーブと YSZ 管に圧力媒体として N_2 ガスを用い、直径 10 mm の中空パイプをピストン下部に取り付けて圧力平衡器の作動特性を調べてみた。Fig. 4 にみられるように、YSZ 管内部の圧力はオートクレーブに対して常に負圧になっており、圧力の昇降に関係なく良い直線性を示した。

Fig. 3 Pressure balanced regulator system for controlling the pressure difference between autoclave inside and pH sensor one.

1: compressed air from an air cylinder, 2: air of the pressure corresponding to that inside autoclave, 3: space connected to autoclave, 4: reserved safety space for solution leakage, 5: PTFE piston, 6: steel pipe for desired pressure difference between the pH sensor and the autoclave, 7: rod valve-1, 8: rod valve-2, 9: differential pressure valve, 10 and 11: pressure meter, 12: high pressure container, 13: a pedestal for PTFE needle.

Fig. 4 Characteristics of the pressure balanced regulator system.

Fig. 5 Block diagram of pH measurement system.

1 and 2: YSZ pH sensor, 3: pressure-balanced external reference electrode (Ag/AgCl, 0.1 M KCl), 4: Pt electrode.

3.3 YSZ 管による pH 測定

各種の溶液を用いた pH の測定は、Fig. 5 に示す YSZ 管、Pt 電極、圧力平衡型外部照合電極 (0.1 M KCl, Ag/AgCl)²⁰⁾ および圧力平衡器からなる溶液循環型オートクレープで行った。Y₂O₃ 含量や焼成条件を異にした YSZ 管を同時に同一環境で評価できるように、オートクレープには 2 本の管を取り付けられるようにした。室温から 25°C ずつ温度を上げ、外部照合電極に対する電位をデジタルボルトメーターを通してチャート紙に記録した。275°C (548 K) から再び室温まで同じように温度を下げ電位を記録した。測定した電位は SHE 基準に変換²¹⁾した。

一定温度の条件下で溶液の雰囲気を変えて空気から窒素、その後再び空気へと代えた時の電位応答、さらに pH の異なる空気飽和の溶液を順次送り込んだ場合の電位応答もみた。

4. 結果と考察

圧力平衡器の作動特性はすでに述べたので、ここでは YSZ 管の電位応答性ならびに酸化・還元対の影響について Pt 電極と比較しながら記すことにする。

4.1 YSZ 管の電位と Pt 電極の電位との相関関係

Fig. 6 は、200、225 および 250°C の pH を異にした溶液中における、8.5 mol% Y₂O₃ 含有 YSZ 管の電位と Pt の電位 (いずれも定常値) との関係を示す。この図の電位は、外部照合電極基準のままである。両者の電位の間には、それぞれの温度でほぼ 1:1 の関係があり、YSZ 管の個体差もみられない。Fig. 7 は、217°C の一定温度で図中に示す溶液に順次代えていったときの電位挙動である。YSZ 管と Pt 電極との間の電位差は溶液を代えても一定に保たれ、YSZ 管は正確に pH 応答を示すことがわかる。

6.0 および 8.5 mol% Y₂O₃ 含有 YSZ 電極で得られ

Fig. 6 Correlation of the potential of 8.5 mol% Y₂O₃-YSZ tubes, E_{YSZ} to the Pt electrode potential at different temperatures.

△, □: 200°C, ○: 225°C, ●: 250°C, □, ●: tube No. A-3 (Pt film: 0.5 μm), △, ○: tube No. A-12 (Pt film: 1.0 μm), 1: 0.0005 m H₂SO₄, 2: 0.01 m Na₂SO₄, 3: 0.0001 m NaOH + 0.01 m B(OH)₃, 4: 0.001 m NaOH.

Fig. 7 Potential response on 8.5 mol% Y₂O₃-YSZ and Pt electrode in continuously changed air saturated solutions.

た電位を SHE 基準に変換し、温度ごとにまとめた例が Fig. 8 (250°C) である。図中には、Fig. 1 (a) に示した旧型の YSZ 管で得たデータも含まれている。200 および 275°C でも同様の結果が得られている。Fig. 9 は、175 および 150°C の例であるが 150°C でも pH 測定が可能であって、双方の電極の電位は極めてよい相関を示している。さらに、各図からわかるように、電位は Y₂O₃ 濃度に依存しないことも確認された。

Table 2. Comparison of observed values to calculated ones in the Nernstian coefficient, $\partial E_{\text{YSZ}}/\partial \text{pH}(T) = -2.303 \text{ RT}/T$.

$-2.303 \text{ RT}/F$ (mV)	temperature ($^{\circ}\text{C}$)					
	150	175	200	225	250	275
calculated	84.0	88.9	93.9	98.8	103.8	108.8
observed	85.5	90.8	89.2	93.7	97.7	108.6

Fig. 8 Correlation of potentials between YSZ and Pt oxygen electrode at 250°C . $\triangle$: 6.0 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\blacksquare$: 8.5 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Fig. 9 Correlation of potentials between YSZ and Pt oxygen electrode at 150 and 175°C . Symbols are the same as in Fig. 8.

Fig. 10 Potential response of 8.5 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ and Pt electrode to change in bubbling gas to the solution.

Fig. 11 An example of plots of the YSZ potential to calculated $\text{pH}(T)$ at 250°C . These plots were obtained on several 6.0 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}$ and 8.5 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ tubes.

4.2 YSZ 電極の電位に対する酸化・還元対の影響

本研究に用いた溶液はいずれも酸化・還元対を含まない。YSZ 電極に対する酸化・還元対の影響を調べるために、溶液への空気吹き込みを N_2 へ、そして再び空気へと変えて YSZ 電極と Pt 電極の電位挙動をみた。

空気飽和の 0.01 mB(OH) $_3$ 溶液で、YSZ および Pt 電極ともにそれぞれ一定の電位を示していたものが、Fig. 10 にみられるように、 N_2 脱気した溶液がオートクレー

ブに送り込まれるにともない Pt 電極のみ電位変動を示した。溶液中の酸素濃度の減少にともなう、酸素電極の電位から水素電極のそれへの移行していったことに対応する。再び空気を吹き込めば、Pt 電極の電位は元に戻復する。このように、YSZ 電極は水溶液中の H^+ に対し選択的に感応することから、他の酸化・還元対を含む環境でも pH 測定には支障がないものと考えられる。ただし、強アルカリ環境では、YSZ 管表面は水酸化物になり pH を安定的に測定できない。

4.3 YSZ 電極の電位と pH (T) との関係

上に得られた YSZ 電極の電位を、各温度で計算されている溶液の pH ($T^{(2),(8),(6),(10),(10)}$) に対してプロットした例が Fig. 11 である。250°C 以外の温度でも同様な結果が得られている。これら直線の勾配をネルンスト式の係数、 $\partial E_{YSZ}/\partial pH(T) = -2.303 \times (RT/F)$ と比較したのが Table 2 である。理論値とかなり良く対応しており、YSZ 電極は 150°C 以上の高温水の pH 測定には十分に使用できる。電位応答に YSZ 管内部に形成した Pt 膜厚の差の影響はみられず、Pt 膜の剥離もなかった。

5. 結 言

YSZ 隔膜管および圧力平衡器を新たに作製し、高温高圧水溶液の pH 測定システムを開発した。YSZ 管の形状とその冷却方法の改善ならびに圧力平衡器の開発により、全安定化 YSZ 管の温度昇降時の破損はほとんど防げるようになり、さらに YSZ 管破損時の安全性も高まった。YSZ 管には圧縮空気を通して管内部表面を酸素電極仕様とし、各種の温度および溶液中での電位の応答を、別に浸漬した Pt 電極と対応させ調べた。

室温から 275°C までの各温度での電位測定から、150°C 以上で YSZ 電極と Pt 電極は 1:1 の電位の対応を示し、pH 測定が十分に可能なことがわかった。また、溶液内の酸化・還元対に影響されず H^+ に選択的に感応することも確かめられた。

謝 辞

本研究を進めるに当たっては、下記の方々にご協力を

頂いた。東伸工業(株); 吉河昭二, 日本ガイシ(株); 野田 真, 小笠原孝之, 高橋匡司, 橋原卓美, エヌ・イー・ケムキャット; 高橋克美, 塩川和彦, 以上の諸氏に対し厚くお礼申し上げます。

(Received September 28, 1990)

文 献

- 1) T. Tsuruta & D. D. Macdonald: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1199 (1981).
- 2) T. Tsuruta & D. D. Macdonald: *ibid.*, **129**, 1221 (1982).
- 3) D. D. Macdonald, P. R. Wentrick & A. C. Scott: *ibid.*, **127**, 1745 (1980).
- 4) Z. Nagy & R. M. Yonco: *ibid.*, **133**, 2232 (1986).
- 5) L. W. Niedrach: *Science*, **207**, 1200 (1980).
- 6) L. W. Niedrach: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2122 (1980).
- 7) L. W. Niedrach: *ibid.*, **129**, 1445 (1982).
- 8) L. W. Niedrach & W. H. Stoddard: *ibid.*, **131**, 1017 (1984).
- 9) L. W. Niedrach & W. H. Stoddard: *Corrosion*, **41**, 45 (1985).
- 10) M. J. Danielson, O. H. Koski & J. Myers: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 296 (1985).
- 11) S. Hettiarachchi & D. D. Macdonald: *ibid.*, **131**, 2206 (1984).
- 12) S. Hettiarachchi, P. Kedzierzawski & D. D. Macdonald: *ibid.*, **132**, 1866 (1985).
- 13) D. D. Macdonald, S. Hettiarachchi & S. J. Lenhart: *J. Solution Chem.*, **17**, 719 (1988).
- 14) G. Cooper, J. A. Turner & A. J. Nozik: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1973 (1982).
- 15) K. Kinoshita & M. J. Modou: *ibid.*, **131**, 1089 (1984).
- 16) 原 信義, 中島和博, 杉本克久: 防食技術, **34**, 132 (1985).
- 17) 杉本克久: 日本金属学会会報, **29**, 633 (1990).
- 18) 宗宮重行編: 「ジルコニアセラミックス 1」, p. 120, 内田老鶴圃 (1983).
- 19) 鶴田孝雄: 防食技術, **34**, 135 (1985).
- 20) 橋 孝二: 防食技術, **34**, 125 (1985).
- 21) D. D. Macdonald, A. C. Scott & P. R. Wentrick: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 908 (1979).