

固体電解質を用いた液体合金用成分センサー

片山 巖*

Electrochemical Sensor for Liquid Alloys using Solid Electrolyte

Iwao KATAYAMA

Synopsis : The techniques for electrochemical sensors with solid electrolytes for process control are reviewed. Cell construction, principle of emf measurements, application of oxygen sensors for liquid nickel, silicon and iron at normal and/or low oxygen potentials are explained. Si-sensor in liquid iron by use of tri-phasic zirconia based solid electrolyte, S-sensor in liquid iron with La β -alumina+(La₂O₂S+La₂O₃) solid electrolyte, Cu-sensor in Cu-Sn alloys and Cu-matte with Cusicon solid electrolyte, and Al-sensor in Zn bath are explained.

Key words: process control; sensor; solid electrolyte.

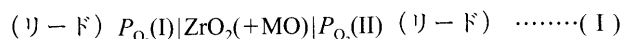
1. 緒言

KiukkolaとWagner¹⁾が酸素イオン伝導体の安定化ジルコニア固体電解質を用いて高温の無機化合物の熱力学的性質が測定できることをはじめて示したのが1957年、RappとMaak²⁾がその手法を応用して測定した酸素分圧からCu-Ni(固体)合金(Ni飽和)中の成分であるNiの活量が算出できることを示したのが1962年。以来、金属、合金中の酸素、あるいは成分元素の活量が広範囲にわたって測定され、それ以前の熔融塩起電力法による比較的低い温度における熱力学的データに加えて、高温における熱力学的性質に関する膨大なデータが蓄積されることになった。基礎的な研究のみならず、工業的利用の面から見ても信頼性のあるデータを得るためにさまざまな工夫が凝らされ、セラミックスの製造技術の目覚ましい進歩とともに、その測定精度が向上している。成分活量が高温溶体のその場測定から起電力の形で測定できるこの方法は魅力あるもので、実際の測定例は枚挙にいとまがないほどである。

本稿ではこの起電力法を用いたセンサー技術についての現状、あるいは可能性を含めた基礎的研究例を取り上げて概要を示すことにする。用いられる固体電解質の種類は数多く、それぞれ取り扱い上の問題点も広範囲にわたるので、主として安定化ジルコニア、蛍石、 β -アルミナを利用した例について示すことにする。固体電解質の特性もかなり明確になり、これらを用いた起電力法の技術³⁾はほとんど完成期にきていて、基本的な事項は成書⁴⁻⁸⁾に記載されている。ただし工夫次第でさらに進歩させられる技術も多く、測定精度の向上により従来不可能と思われていた測定対象についての可能性も大きくなっている。

2. 固体電解質センサーの起電力

ここでは酸素イオン伝導体の固体電解質について述べることにする。つぎのように酸化物MOで安定化されたジルコニアを2つの酸素分圧 P_{O_2} の間にはさんだ酸素濃淡電池(セル)(I)を構成すると



生じる起電力 E は式(1)で表される。

$$E = \frac{\bar{t}_i}{4F} RT \ln \frac{P_{O_2}(II)}{P_{O_2}(I)} \dots\dots(1)$$

ここで \bar{t}_i は平均イオン輸率、 F はファラデー定数(96485 C mol⁻¹)、 R は気体定数(8.3144 J mol⁻¹ K⁻¹)、 T は温度。一方の電極(IまたはII)に酸素分圧既知の物質(参照極)を用いる。この式で \bar{t}_i には温度、酸素分圧、および固体電解質の種類が関与する。この値が1であるような温度と酸素分圧の範囲は種々の固体電解質についての多くの研究によりかなり明らかにされていて、その範囲内での利用についてはほとんど問題は無い。測定条件が厳しくなり、極端に低い酸素分圧下とか高温あるいは低温においては研究例も少なく、基礎的データが不足しているので、センサーの作動性を知るためには試行錯誤的に種々の工夫を凝らしてセンサーを作る必要が出てくる。固体電解質としては測定される系と反応しないもので、イオン輸率が限りなく1に近いもの、あるいは測定起電力の補正が不要であるかあるいは可能なものを選定する。

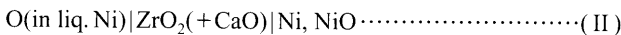
また温度が高くなると参照極と測定極の間で酸素の電気化学的漏れ⁹⁻¹¹⁾が起り、測定される起電力が小さくなってしまふ。このために酸素分圧が安定していて、しかも測

定される起電力が小さくなるような参照極を選定する。参照極として起電力が酸素分圧のみに依存し、温度依存性のできるだけ小さいものが実操業では便利である。低い温度では平衡酸素分圧に到達する時間の短いもの（応答性の良いもの）が必要となり、液体極が有利になることが多い。電極用リード材料は良好な電子伝導性でしかも測定される系と反応しないものを用いる。多くの研究から金属、合金に対して反応しないで利用できるリード材は分かっている場合が多くなっていて成書⁴⁻⁸⁾にも示されている。これらの選定には状態図と、関連する材料の熱力学的安定性の情報が有用となる。これらを考慮して測定起電力が目的とする成分の活量を的確に捉えていて、安定で特にセルの応答性が良好になるような組み合わせを適切に行ったセンサーを構成することが重要である。これらについていくつかの例を挙げることにする。

3. 液体金属、合金中の酸素用センサー

3.1 起電力の補正が不要な酸素濃度におけるセンサー

酸素との結合が強力でない多くの金属、合金中の酸素(活量)については固体電解質のイオン伝導領域内にあるためにそれを測定することは比較的容易であり、測定起電力に電子伝導の補正をする必要がない。この補正については後で述べることにする。古くから銅、ニッケル、鋼(低酸素の領域を除く)の中の酸素が測定されている。筆者らのニッケル-酸素¹²⁾についての研究では液体に接触する部分には白金線を巻いて先端だけを露出したLaCrO₃棒を用いてセル(II)を構成し、温度一定で起電力を測定する。



一定の起電力が得られたときに試料をサンプリングしてLECOの分析装置で酸素量を測定して、(2)式を用いて

$$E = (RT/2F) [\ln \{ P_{\text{O}_2}/P^0 \}^{1/2} - \ln \gamma_{\text{O}}^{\infty}] - (RT/2F) \ln x_{\text{O}} - (RT/2F) (\varepsilon x_{\text{O}} + \rho x_{\text{O}}^{1/2} + \cdots) \cdots \cdots \cdots (2)$$

解析を行ったところ、たとえば1783Kでは次の(3)式が得られた。

$$E/\text{mV} \pm 1.6 = -76.823 \ln x_{\text{O}} + (1015 \pm 55)x_{\text{O}} - (334.1 \pm 0.4) \cdots \cdots \cdots (3)$$

ここで P_{O_2}/P^0 は参照極の酸素分圧(P^0 :標準圧力)、 x_{O} は酸素濃度(モル分率)、 $\gamma_{\text{O}}^{\infty}$ は酸素の無限希薄での活量係数、 ε と ρ は相互作用係数である。測定される酸素濃度が中程度の領域では $E: \ln x_{\text{O}}$ プロットは直線関係(Henryの法則)にあるが酸素濃度が非常に低いところと高いところでは直線からのずれを生じる。高濃度側では酸素同士の相互作用がその原因であるが、低濃度側でのずれは酸素分析の精度も悪くなることもあり、説明がつかない。同様の現象は銅

の低酸素側でも認められておりセンサーでの測定が難しい領域になる。極端に酸素濃度が低くなると後で述べるように電子伝導を考慮して起電力の式に補正を加えなければならぬ。

市販されている安定化ジルコニアの安定化剤の種類と添加量はそのイオン伝導度に大きな影響を与え、伝導度を最大にする濃度においてはYb₂O₃、Y₂O₃、CaO、MgOの順に伝導度が小さくなっていく。固体電解質が低温度用、中温度用、高温用に使い分けられる根拠である。MgOで安定化したものは耐食性にも優れているので高温とかスラグなど厳しい条件での使用に適している。低温における筆者らのZn-Cd合金の活量測定¹³⁾で確認したところ安定化剤に用いたYb₂O₃とY₂O₃との間に有意差は認められなかった。安定化剤の違いに関して市販品の固体電解質としてZR-8Y(8 mol% Y₂O₃)、YSZ-8Y(8 mol% Y₂O₃)、ZR-6Y(6 mol% Y₂O₃)、ZR-9M(9 mol% MgO)、ZR-15M(15 mol% MgO)、ZR-11(11 mol% CaO)、ZR-15(15 mol% CaO)などが入手できるが、低温(450°C)の垂鉛浴についての測定¹⁴⁾では共沈法で作製し、結晶粒が小さく不純物も少ないYSZ-8Yが最も優れたセル特性を示した。

空気・白金極のガス極、M+MO(Mは金属)固体極などが参照極として用いられる。M+MO固体混合物を用いる場合、測定条件が厳しくないところでは参照極の選定は大きな問題にならないが、使用する前によく混合して不活性ガス中であらかじめ熱処理を行って金属と酸化物を平衡に到達させておくことセンサーの応答性が良くなる。筆者らが基礎的研究に利用しているFe+‘FeO’参照極¹⁵⁾は800~1100°Cの範囲では非常に安定な酸素分圧を示し、その温度依存性も確立されている。溶銅中の酸素の測定にもMgOで安定化されたジルコニア管との組み合わせで実用に供されている。さらに便利なのは市販の鉄粉をジルコニア管に充填するだけで固体鉄中の酸素の溶解度が非常に小さいために粉末に吸着している酸素量だけで高温におけるFe+‘FeO’平衡が達成される。Y₂O₃、CaOで安定化されたジルコニアは温度が高くなると2価の鉄と反応し¹⁶⁾セルの寿命が短くなるためにFe+‘FeO’の使用は安全のため1000°C程度までにすることが望ましい。

3.2 起電力の補正が必要な酸素濃度におけるセンサー

たとえばシリコンは酸素との結びつきが強く、Si-O系の平衡酸素分圧は安定化ジルコニアの固体電解質領域(イオン輸率が1あるいはそれに極めて近い値)から外れているために、測定される起電力に補正を行うことが必要となる。測定を行う際にはその影響をできるだけ小さくするために起電力の項で述べたようなセル構成について種々の工夫が必要である。そのような条件下では、パラメータ P_{O} (イオン伝導度と電子伝導度が等しくなる時の酸素分圧の値)を用いて、補正された起電力は次の(4)式で表される(高酸素分圧側のホール伝導は無視する)。

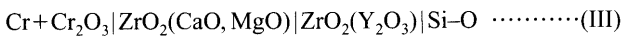
Table 1. Values of P_e of the solid electrolytes. (1 bar = 1×10^5 Pa)

Log P_e /bar	Solid Electrolyte	-Log P_e /bar at 1973K	Author
20.40-64500/T	ZrO ₂ (+9mol%MgO)	14.04	Iwase
20.42-65340/T	ZrO ₂ (+7mol%MgO)		Iwase
59.33-13700/T	Mullite	13.81	Suito
21.59-68400/T	ZrO ₂ (+14mol%CaO)	14.93	Janke
14.18-58319/T	ZrO ₂ (+25mol%Y ₂ O ₃)	16.96	Janke
13.20-57944/T	HfO ₂ (+30mol%Yb ₂ O ₃)	17.74	Janke
13.55-60703/T	HfO ₂ (+15mol%Y ₂ O ₃)	18.86	Janke
14.19-57684/T	ZrO ₂ (+15mol%Y ₂ O ₃ +10mol%MgO)	16.61	Janke
13.93-59462/T	ZrO ₂ (+35mol%HfO ₂ +12.5mol%Y ₂ O ₃ +12.5mol%Yb ₂ O ₃)	17.82	Janke
14.94-64612/T	ThO ₂ (+8mol%Y ₂ O ₃)	19.56	Janke

CSIRO CSZ,YSZ;MRC YSZ etc: see PH.Scaife et al :High Temp.Sci.,8(1976),31.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_e^{1/4} + P_{O_2}(I)^{1/4}}{P_e^{1/4} + P_{O_2}(II)^{1/4}} \dots\dots\dots (4)$$

報告されている固体電解質についてのパラメータ P_e の温度依存性を Table1 に示す。Janke らのグループ¹⁷⁻²²⁾ は溶銅の脱酸平衡を精度よく測定するためのセンサーの開発に取り組み成果をあげている。1) セルの構造, 2) 固体電解質の種類, 3) 参照極の種類などについて, 検討している。プラグ型とるつぼ型の固体電解質として (ZrO₂)_{0.75}(Y₂O₃)_{0.25}, (ZrO₂)_{0.85}(Y₂O₃)_{0.15}, (HfO₂)_{0.85}(Y₂O₃)_{0.15}(ZrO₂)_{0.86}(CaO)_{0.14}, ThO₂(Y₂O₃) を, 参照極として Cr+Cr₂O₃, Nb+NbO, Cr+Y₂O₃+Y₂Cr₂O₆, Cr+CaO+CaCr₂O₄ を用いて Fe(Ni)-Mn(Al,Cr)-O 系の平衡関係を調べている。特に ThO₂ 基あるいは HfO₂ 基の固体電解質を使用することは輸率の検討, 複合酸化物を含む (固体の) 3 相平衡に関する熱力学データ¹⁸⁾ の提出には非常に重要である。これらをもとにして Fig. 1 に示すような溶融シリコン中の酸素測定セルの構造を提案した²³⁾。セルは Mo をリードとして



で表わされる。Fig. 2 に起電力波形を示す。固体電解質の中にさらに固体電解質の粉末を充填して参照極と溶融シリコン間の経路が長く, 酸素の電気化学的漏れがあっても緩和される構造になっている。センサーの浸漬後 1 分程度で安定な起電力が得られていることとセルの寿命が長くなっていることが特徴である。Seidl ら²⁴⁾ は 14 mol% CaO で安定化されたジルコニア管に Cr+Cr₂O₃ あるいは Mn+MnO 参照極を入れてセルを構成して起電力測定を 1760K で行っている。後者の参照極でのみ安定な起電力が 20 秒くらいたってから得られているが Janke らの結果と比較すると起電力値がかなり小さく測定時間も 2 分程度と短い。Kakimoto ら²⁵⁾ は参照極に Ni+NiO を用いているが, 測定極との酸素分圧差が大きすぎる。Muehe ら²⁶⁾ はジルコニアの先端付近の

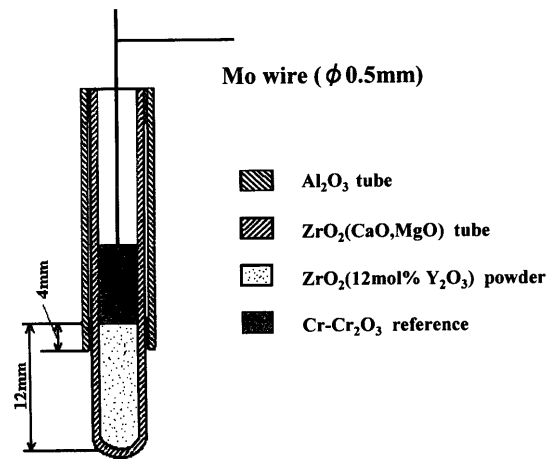


Fig. 1. Construction of cell for liquid silicon proposed by Janke.

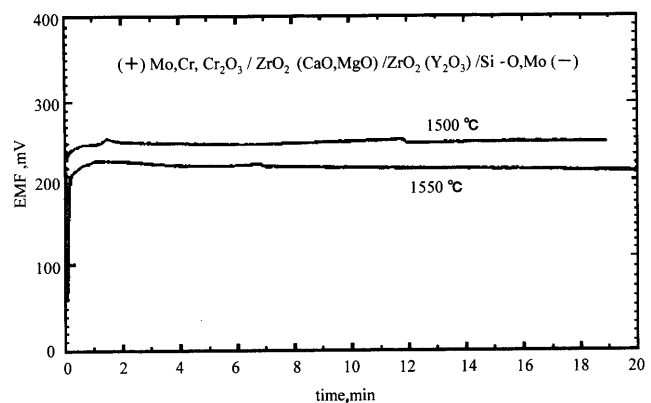


Fig. 2. Emf profile by the oxygen sensor by Janke.

みが溶融シリコンに接触するように石英管をかぶせて, 参照極には V+V₂O₃ を用いているがデータの図表は示されていない。筆者らの研究室で大平²⁷⁾ は 8 mol% の Y₂O₃, と 9 mol% の MgO で安定化したジルコニアタンマン管で Si-O 系の酸素分圧に比較的近い Mn+MnO と Cr+Cr₂O₃ とを参照極に用いて, 石英の容器に入れた Si 中の酸素測定を試み

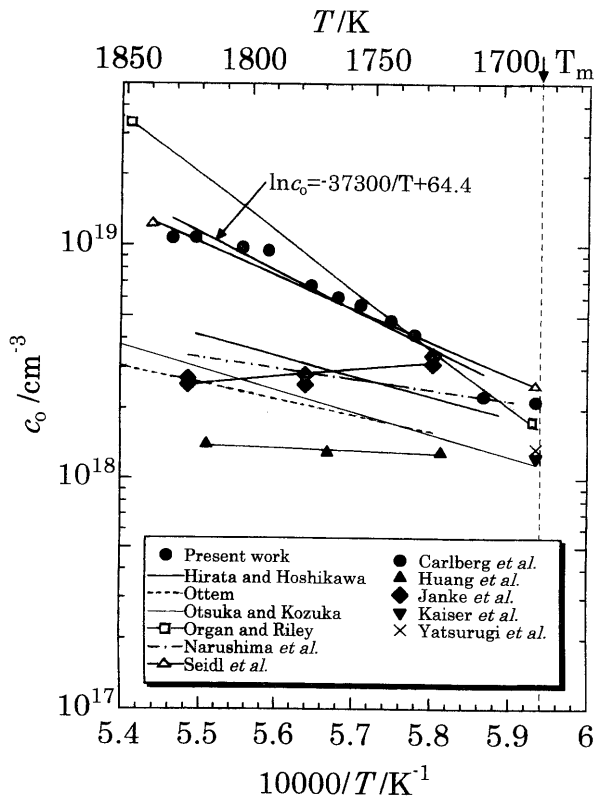


Fig. 3. Arrhenius plot of the oxygen concentration obtained by cell:
Mn-MnO|ZrO₂(+Y₂O₃)|ZrO₂(+MgO)|O in Si(l).

た。安定な起電力はいずれの場合も得にくかったが安定性はMn+MnOの方が優れ、セルの寿命はCr+Cr₂O₃の方が長いことがわかったのでJankeらのセルを参考にして(ZrO₂)_{0.91}(MgO)_{0.09}の坩堝の底に(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}の粉末を充填しその上に参照極のMn+MnOを乗せたセル構造にして初めて安定な起電力が得られた。結果をFig. 3に示す。SiO₂を飽和したSi中の酸素濃度として(5)式が得られ、

$$\ln c_0 = -37300/T + 64.4 \quad \dots\dots\dots(5)$$

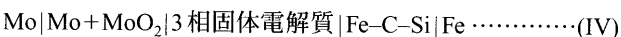
Seidlらの得た(6)式と比較的近い値となった。

$$\ln c_0 = -32300/T + 61.6 \quad \dots\dots\dots(6)$$

4. その他の成分センサー

4.1 シリコンセンサー

溶鋳炉で製造した銑鉄に含有されるSiを測定するセンサーが岩瀬ら²⁸⁾によって開発された。立方晶のZrO₂(+MgO)、単斜晶のZrO₂、および複酸化物2MgO·SiO₂の3相混合物から成る次の固体電解質セルを構成した。



固体電解質/溶融鉄界面での次の平衡について

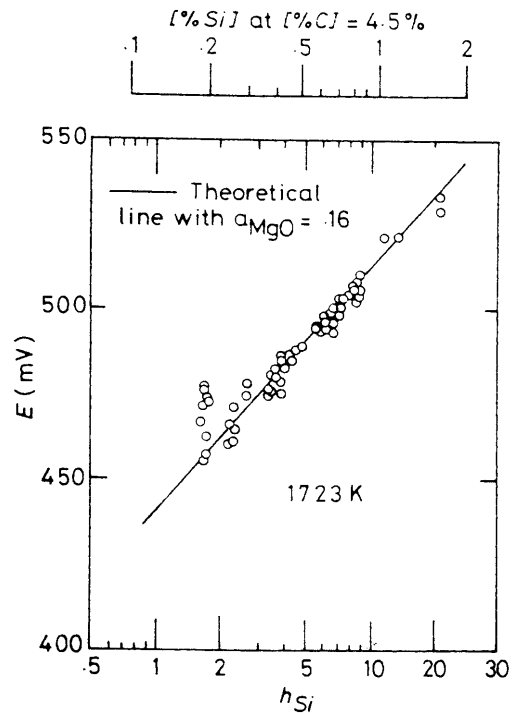
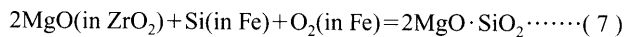


Fig. 4. Relation between emf of the tri-phasic Si-sensor and silicon activity at 1723K by Iwase.

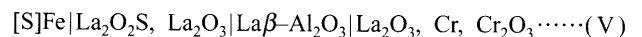


$$\log K = -\log a_{\text{MgO}} - \log h_{\text{Si}} - \log P_{\text{O}_2} = -15.32_{(1723\text{K})} \quad \dots\dots\dots(8)$$

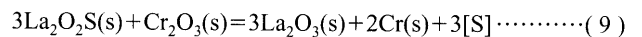
熱力学データと相律から温度一定で固体電解質中のMgOの活量が固定されることからP_{O₂}の測定がSiのヘンリー基準の活量に対応していることがわかる。ZrO₂(+MgO)のみを用いたセルでは起電力はSi量に関係なくほぼ一定の値を示したが、上の3相固体電解質ではFig. 4に示すように測定起電力とSi量にはきれいな相関関係が認められている。P_eの値は便宜上7mol% MgOで安定化された固体電解質と同じであると仮定している。

4.2 硫黄センサー²⁹⁾

S-センサーの候補としてCaS(TiS₂), MgS(ZrS₂), ZrO₂-CaO-CaSなどの固体電解質, Na₂S, CaSなどが電極材として考えられている。これらは製鋼温度では不安定で使用できないが、Hongら²⁹⁾は次のようなセルを構成して(リードはMo)、センサーを銑鉄に浸漬して30分以上保持した後測定を開始し、同時にZrO₂(+MgO)を用いて酸素の活量も測定した。



セルの全反応は



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 3\Delta G^\circ_{\text{La}_2\text{O}_3} + 3\Delta G^\circ[\text{s}] - 3\Delta G^\circ_{\text{La}_2\text{O}_2\text{S}} - \Delta G^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \\ &= 471080 - 131.63T \quad (\text{J}) \quad \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

$$\Delta G = RT \ln a_{[S]}^3 \dots\dots\dots(11)$$

ここで $a_{[S]}$ は1.0 wt%基準の活量で、Nernstの式から

$$E/mV = (-471080 + 131.63T - RT \ln a_{[S]}^3) / 6F \dots\dots\dots(12)$$

を得た。測定で酸素含有量が2.1~51.0 ppmの溶融鉄について1773, 1823, 1873Kにおける起電力と化学分析による硫黄の活量(の対数)にはいずれも良好な直線関係が得られ、センサーとして利用できることを示している。このセンサーによる硫黄の活量測定の下限が次式で示されている。

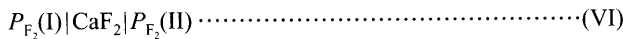
$$\ln a_{[S]} = 12349/T - 5.248 + \ln a_{(O)} \dots\dots\dots(13)$$

4.3 Cu-センサー³⁰⁾

合金あるいはマット中のCuを検出するセンサーには高温に置けるCu-イオン伝導体が必要で、Cu-β-alumina (Cu₂O·11Al₂O₃)とCusicon (CuZr₂(PO₄)₃)が知られている。前者は1473Kあたりより高温では不安定であるためにFrayら³⁰⁾は後者に着目した。セルの起電力を測定するのではなく、セルに外部電圧を印加して安定な電流をよみとり、銅濃度を決定している。Cu-Sn合金およびCu-マットで性能を調べている。

4.4 Al-センサー^{31,32)}

銅板の亜鉛めっき浴に添加されている少量のAlを検定、調整する目的で、Matsubaraら³¹⁾はCaF₂固体電解質を用いたAl-センサーの開発を試みた。セルは(VI)で表わされる。



亜鉛浴にはフッ素ポテンシャルが存在しないので、単結晶のCaF₂から作製したるつぼの外側底面に石英製のAlF₃粉末保持台を取り付けて、浴中のAlと平衡させてフッ素ポテンシャルを作り出す。作業温度が低い(450°C付近)ので、安定性の面から参照極にはZn+ZnF₂, Bi, BiF₃などが採用された。参照極は電解質るつぼ上部がジルコニアセメントで長いシリカチューブと接合されているので、アルゴン雰囲気に行うことができる。起電力は(14)式で表され

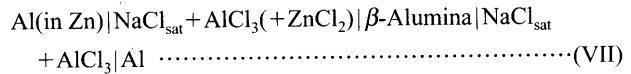
$$E = (RT/3F) \ln a_{Al} - (RT/3F) \ln a_{AlF_3} - \Delta G_{AlF_3}^\circ + (RT/2F) \ln P_{F_2} \dots\dots\dots(14)$$

a_{Al} にヘンリー則を当てはめて(15)式が得られる。

$$E = (2.303RT/3F) \log(\text{mass\%Al}) + \text{const.} \dots\dots\dots(15)$$

1例として温度一定(450°C)で浴のAl量を0.01 mass%から順次増加していくと、即座に反応して起電力が変化する。得られた結果は、EとAl濃度の対数には良好な直線関係が成り立ち上の式を満足している。解決すべき問題点は1)センサー浸漬後初期の起電力が得られるまでに数時間を要すること、2)個々のセンサーで得られる情報は解析式を満足するが、起電力の絶対値に差異が存在することなどがあ

り、さらに改良の余地がある。同様の目的で山口ら³²⁾はコンジット溶融塩電解質を用いた成分Alセンサーを開発している。セル構造は(VII)で表わされ、



参照極と測定極のAlの化学ポテンシャルをNaのそれに置き換えてβ-アルミナで測定する方法で、良好なセル特性を得ている。溶融塩の吸湿性に対する対策として使用前のセルは石英管に封入されている。

5. おわりに

固体電解質を用いた成分センサーは実用的に非常に重要で、雰囲気ガス用のもの、液体合金用のものなど広範囲にわたって研究が行われている。本稿では溶融合金についていくつかの例を示したが、セルの安定性、応答性などには固体電解質のみならず参照極の特性も関与し、問題点の解決には他の分野の情報が利用できることが多い。Janke, Iwase, Jacob, Frayらの論文を引用させていただいたが、センサー材料の安定性を検討するためには状態図や特定の雰囲気下での熱安定性に関するデータも必要で、横川ら³³⁾はセンサー材料について多くのデータを提出している。低温用セルの参照極に関するKanekoら³⁴⁾の論文、プロセスコントロール用のセンサーに関するJacobら³⁵⁾解説などには多くの情報が含まれている。

センサー関連の興味ある内容を含んだ文献を以下に挙げておく。

- a) P.H.Scaife, D.A.J.Swinkel and S.R.Richards: *High Temp. Sci.*, **8** (1976), 31. (製鉄における酸素プローブ用ジルコニア電解質の特性)
- b) C.B.Alcock: *J. Alloys Compd.*, **197** (1993), 217. (電子セラミック酸化物の熱力と輸送現象)
- c) A.R.West: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93** (1989), 1235. (各種固体電解質の特性)
- d) J.B.Goodenough, A.Manthiram, M.Paranthaman and Y.S.Zhen: *Mater. Sci. Eng.*, **B12** (1992), 357. (各種酸化物イオン固体電解質)
- e) D.Bostroem, B.Lindblom, E.Rosen and M.Soderlund: *High Temp. Sci.*, **28** (1990), 235. (遅い反応についてのセンサー: ゼロポイント法)

センサー技術に関心を持たれた方に本稿が何かのお役に立てば幸いです。

「革新的高効率混合・分離リアクター創出研究会」委員に加えていただき、そこでの発表、討論が本稿執筆の原動力になりました。横谷真一郎委員長はじめ委員各位に感謝いたします。

文 献

- 1) K.Kiukkola and C.Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1957), 379.
- 2) R.A.Rapp and F.Maak: *Acta Metall.*, **10** (1962), 63.
- 3) I.Katayama and Z.Kozuka: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1985), 630.

- 4) W.W.Fischer and D.Janke: Metallurgische Elektrochemie, Springer-Verlag, Berlin, (1975).
- 5) J.Hladik: Physics of Electrolytes, Vol. 1, 2, Academic Press, London, (1972).
- 6) R.A.Rapp: Physicochemical Measurements in Metals Research, Part 2, Interscience Publ., New York, (1970).
- 7) H.Lickert: Electrochemistry of Solids, An Introduction, Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- 8) E.C.Subbarao: Solid Electrolytes and Their Applications, Plenum Press, New York, (1980).
- 9) M.Iwase and T.Mori: *Metall. Trans. B*, **9B** (1978), 53.
- 10) B.Coles and J.F.Baumard: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 3243.
- 11) M.Kleitz, E.Fernandez, J.Fouletier and P.Farby: Science and Technology of Zirconia, ed. by A.H.Heuer and L.W.Hobbs, Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, (1981).
- 12) N.Kemori, I.Katayama and Z.Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **13** (1981), 313.
- 13) I.Katayama, K.Maki, Y.Fukuda, A.Ebara and T.Iida: *Mater. Trans. JIM*, **38** (1997), 119.
- 14) S.Matsubara, K.Nakamoto, Y.Hirose, I.Katayama and T.Iida: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 1180.
- 15) I.Katayama, E.Koyama and Z.Kozuka: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **1062** (1976), 555.
- 16) Z.Kozuka, I.Katayama and H.Kosaka: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **1109** (1980), 477.
- 17) K.Raiber, S.W.Tu and D.Janke: *Steel Res.*, **61** (1990), 430.
- 18) S.D.Imitrov, S.Ranganathan, A.Weyl and D.Janke: *Steel Res.*, **64** (1993), 63.
- 19) A.Weyl, S.W.Tu and D.Janke: *Steel Res.*, **65** (1994), 167.
- 20) S.Dimitrov, A.Weyl and D.Janke: *Steel Res.*, **66** (1995), 3.
- 21) S.Dimitrov, A.Weyl and D.Janke: *Steel Res.*, **66** (1995), 87.
- 22) Z.Ma and D.Janke: *Steel Res.*, **70** (1999), 395.
- 23) S.W.Tu and D.Janke: *Z. Metallkd.*, **85** (1994), 701.
- 24) A.Seidl, R.Narten and G.Mueller: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 2564.
- 25) K-W.Yi, K.Kakimoto, Z.G.Niu, M.Eguchi, H.Noguchi, S.Nakamura and K.Mukai: *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), 722.
- 26) A.Muehe, R.Backofen, J.Faingerg, G.Mueller, E.Dornberger, E.Tomzig and W.von Ammon: *J. Cryst. Growth*, **198/199** (1999), 409.
- 27) H.Ohira: Master Thesis, Osaka University, Graduate School of Engineering, (2003), 53.
- 28) M.Iwase, H.Abe and H.Iritani: *Steel Res.*, **59** (1988), 433.
- 29) Y.R.Hong, C.J.Jin, L.S.Li and J.L.Sun: *Sensors and Actuators B*, **4324** (2002), 1.
- 30) A.J.Davidson and D.J.Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C*, **108** (1999), C147.
- 31) S.Matsubara, T.Tsutae, K.Nakamoto, I.Katayama and T.Iida: *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995), 1255.
- 32) S.Yamaguti, N.Fukatsu, H.Kimura, Y.Iguchi and T.Ohashi: Nihon Kinzoku Gakkai Koen Gaiyoshu, (1992.10), 195.
- 33) H.Yokokawa, N.Sakai, T.Kawada and M.Dokiya: *Solid State Ionics*, **52** (1992), 43.
- 34) H.Kaneko, T.Okamura and H.Taimatsu: *Sensors and Actuators, B*, **93** (2003), 205.
- 35) K.T.Jacob and T.Mathews: *Indian J. Technol.*, **28** (1990), 413.