

## 赤錆（ヘマトイト）のマグネタイトへの 変換における磁気の効果

群馬大学 黒田正和  
群馬大学 張 欣  
(株)日成化学 山上利一

### 要 旨

赤錆（ヘマトイト）のマグネタイト（黒錆）への変換における磁気の効果について、流通系で実験的に検討した。また、ヘマトイトのマグネタイトへの変換過程を15日ごとにX線回折法により分析し、変換機構を検討した。試料は錆鉄板、ヘマトイト及びマグネタイト試薬（粉末）などを使用した。磁気強度は約300mT、使用した水はイオン交換蒸留水、流速は2m/sとした。液の温度は21～39℃、DOは7.5mg/L～5.2mg/L、pHは5.4～8.5と時間の経過につれ変化した。錆鉄板に付着した赤錆は、30～45日後に水和酸化鉄と黒錆の混合物に変化し、およそ90日後に完全に黒錆になった。一方、ヘマトイト試薬（粉末）スラリー、マグネタイト試薬（粉末）スラリーでは、ヘマトイト及びマグネタイトの変化は全くなかった。赤錆から黒錆へ至る反応には、 $Fe^{2+} + 8FeOOH + 2e^- \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O, Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O, Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$  などの反応が関与すると考えられ、ローレンツ効果により生じる電流は、これらの反応の電子供給源となり、ヘマトイトのマグネタイトへの変換を促進すると考えられた。

キーワード：磁気効果、脱錆、防錆、磁気処理

#### 1. はじめに

導水管のスケール防止や防食に磁気処理器が利用され、高い処理効果が得られている。その一方で、磁気処理器を設置してもこれらの目的が達成できない場合があり、スケール防止や防食に対して安定した磁気処理器の効果を得るために、磁気これらの現象に対する作用について種々研究されてきた。スケール防止ではCaCO<sub>3</sub>やCaSO<sub>4</sub>の結晶の析出抑制、結晶成長に対する磁場強度、溶存イオンの影響及び結晶成長を抑制する機構<sup>1)～8)</sup>が研究されている。また、金属の防食・脱錆に対しても磁場の影響が種々研究され、防食機構について検討されている<sup>9)～16)</sup>。しかしながら、磁場の作用や効果は必ずしも明らかになっていない。

鉄管の脱錆及び防錆は、基本的に鉄表面あるいは鉄表面の付着錆（赤錆：ヘマトイト）をマグネタイト（黒錆）に変化させる、即ち不動態化させることにより達成されると考えられる。したがって、脱錆・防錆に対する磁気処理器の効果の研究では、ヘマトイトのマグネタイトへの変化における磁場の影響を明らかにすることが重要である。本研究は、付着した赤錆の不動態化における磁場の影響について、内面の錆びた鉄パイプなどを試

料として磁気処理器を用いて実験的に検討し、付着錆（赤錆（ヘマトイト））のマグネタイトへの変化過程をX線回折法で分析し、その変化の機構についても検討を行った。

#### 2. 実験装置及び方法

図-1に処理フローの概略を示す。処理フローは、図-1aに示したように、循環ポンプ、流量計、磁気処理器（MTD、(株)日成化学製で磁束密度約300mT）、試験用管及び貯水槽（5リットル）で構成し、各ユニットは透明のプラスチックパイプで接続した。また、試験用管と磁気処理器は連続するように接続し、磁気処理器前のおよそ1.2mは直管として流れの乱れがないようにした。なお、比較のため図-1bに示したように磁気処理器を設置しない場合についても、同時に併行して実験を行った。試験用管は内径0.0254m、長さ0.3mで、図-2に示すように管の一部を試料が入るように切り欠きを作った。切り欠きは試料を時間の経過につれ連続的に取り出せるように、図のように8個作製した。試料の大きさは2×3cmで、管内面が錆びた水道用鉄管（内径0.0254m）から切り出して作製し、試料の錆面を

試験用管内面に合わせて固定した。磁気処理器 (MTD) の中の磁石は長さ 0.15m、幅 0.02m、厚使用した水は、イオン交換蒸留水を曝気して溶存酸素を飽和させた。初期水温は 21 で、溶存酸素濃度(DO)は 7.4mg/L、pH は 5.4 であった。管内循環流量は、磁気処理器内の液流速が 2 m/sec となるように調節した。水温、pH、酸化還元電位 (ORP)、DO の経日変化を連続して測定した。赤錆 (ヘマトイト) の黒錆 (マグネタイト) への変化過程は、15 日毎に試料を試験用管から取り出し、試料の内面の錆を剥離して採取し、錆の組成を X 線回折法により分析した。また、剥離した錆を細かく粉碎し、磁石に付着した量を測定し、マグネタイトとヘマトイトの割合を求めた。さらに、図 - 1a で試験用管に試料を設置しないでヘマトイト微粉末 (試薬特級)、マグネタイト微粉末 (試薬特級) 及び水道用鉄管内面の錆を削り取り、ミルで粉碎した錆微粒子試料をそれぞれ懸濁させたスラリー (浮遊固体濃度 5g/L) を循環させ、これら試料の鉄酸化物の組成変化過程を X 線回折で分析した。実験条件をまとめて表 1 に示した。

表 1 実験条件

試料	MTD 設置	MTD なし
試料 (錆鉄板)	Run1	Run5
ヘマトイト微粉末	Run2	Run6
マグネタイト微粉末	Run3	Run7
剥離錆の粒子	Run4	Run8

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 赤錆の磁気処理による変化の観察

##### 3.1.1 試料 (錆付き鉄板)

ポンプを作動し管内水流速を 2 m/sec として、水を連続循環させた。磁気処理器を設置した Run1 では、最初水の色は無色透明であったが、9 日経過した頃から水の色は赤みをおび、約 11 日経過した頃から貯水槽中に黒い微粒子が見られた。処理時間の経過につれ貯水槽中に黒い微粒子の沈殿が見られ、その沈殿量は増加した。25 日経過した頃から循環水の赤色は少しずつすくなり粒径約 1 mm の大きな黒い粒子の沈殿が見られた。さらに、時間が経過し約 66 日後になると、循環水は赤色から再びほぼ透明になった。貯水槽中の黒い微粒子の沈殿は顕著となり、取り出した試料の内壁面の赤錆は見られず、黒い生成物で覆われていた。これに対して、磁気処理器を設置しない Run5 では、循環水の色は 9 日経過した頃から赤みをおび、時間の経過につれ赤色になった。実験開始後 45 日から 95 日経過した後も、循環水は赤色のままで変化は見られなかった。

さ 0.01m で、管 (内径 0.0254m) の外表面に図 2 のように密着させた。

##### 3.1.2 ヘマトイト試薬、マグネタイト試薬及び剥離した錆微粒子試料

ヘマトイト (試薬特級) 微粉を浮遊させたスラリーの実験では、磁気処理器を設置した Run2 及び磁気処理器を設置しない Run6 とともにスラリーの色は最初から赤色で、30 日経過しても色の変化はなく、赤色であった。マグネタイト (試薬特級) 微粉を浮遊させたスラリーの実験では、磁気処理器を設置した Run3 及び磁気処理器を設置しない Run7 とともにスラリーの色は黒く、実験開始後 30 日経過してもスラリーの色は変化しなかった。錆微粒子を浮遊させたスラリーの実験では、磁気処理器を設置した Run4 では、スラリーは最初赤色であったが、実験開始後 5 日経過した頃から赤色はうすくなった。12 日経過した頃からは、貯水槽に黒い微粒子が見られ、さらに 25 日経過した頃から大きな 1 mm 程度の黒い粒子の沈殿が見られた。しかし、磁気処理器を設置しない Run 8 では、30 日経過してもスラリーの色は赤色で変化しなかった。

#### 3.2 磁気処理による DO、pH 及び ORP の変化

管内循環水の温度、溶存酸素濃度 (DO)、pH 及び酸化還元電位 (ORP) の経日変化を図 - 3 に示した。水の温度は、循環ポンプの発熱で、磁気処理器を設置した場合も設置しない場合も時間の経過につれ同様に上昇し、33 日後に約 39 で一定となった。pH は、磁気処理器を設置した Run1 では初期の pH = 5.4 から時間の経過につれ次第に上昇し、およそ 18 日後に pH = 8.4、35 日後に pH = 8.5 で一定となった。一方、磁気処理器を設置しない Run5 では、pH は時間の経過により上昇する傾向が見られたが変化は小さく、10 日後に pH = 6.2 で一定となった。DO 及び ORP は、磁気処理器を設置した Run1 では、実験開始後次第に低下し、DO は 31 日後に約 5.2 mg/L、ORP は 20 日後に約 230mV で一定となった。この ORP の変化は、液の pH 変化の影響が一因と考えられた。一方、磁気処理器を設置しない Run5 では、DO は時間の経過につれ少し低下し、およそ 15 日後に 7.0 mg/L で一定となり、ORP はほとんど変化しなかった。

このような磁気処理器の設置による pH の上昇及び DO の低下は、溶存酸素の他のイオンとの反応や還元反応が影響していることが考えられる。液の pH や DO の変化について、千葉らは蒸留水の DO 濃度変化に対する磁場の影響を検討し、磁場のある場合は磁場のない場合に比べ 24 時間後には DO 濃度は増加したと報告しており<sup>12)</sup>、磁場による酸素吸収速度の増大を示唆している。本研究では、

使用している溶液は異なるが、千葉らの結果を考えれば、磁場がある場合の DO 濃度は、磁場の無い場合と比較し大きくなると考えられる。しかしながら、図 - 3 に示したように磁場のある場合、DO 濃度は時間の経過につれて減少し、磁場の無い場合よりも 2 mg/L 低くなった。これは、液中で DO が反応により消費されていることを示唆している。今、DO 濃度の減少について(2)式のような反応が関係し OH<sup>-</sup>が生成されるとすれば、(3)式等の OH<sup>-</sup>を消費する反応の反応速度との相対的大きさに影響されるが、液の pH は上昇すると考えられる。

また、千葉らは、3%NaCl 溶液を使用して液の pH 変化を測定し、初期の pH=6.5 からおよそ 8.0 まで上昇したとしており<sup>12)</sup>、液の pH が上昇することは、本研究の結果も千葉らの結果と同様であるが、本研究の pH 変化の大きさは千葉らに比べて大きく、Bush らの結果<sup>10)</sup>に相当していた。大きな pH 変化が起きる一因として、千葉らの研究との実験条件の違いが考えられる。本研究や Bush らの実験は流れ系であるが、千葉らの実験は容積 60cm<sup>3</sup>の容器を使用しており、さらに、千葉らの実験では攪拌速度あるいは水流速なども示されていないけれども、このような実験装置の形式や水流速の違いによると考えられる。Bush らは流速およそ 1.3m/sec、磁束密度 150mT で数十 mV の電位の変化と微小電流を測定している<sup>10)</sup>。本研究は流速 2.0m/sec の流れ系で実験を行っており、ローレンツ効果により、(2)式のような酸素の還元反応が進行して OH<sup>-</sup>濃度が増加し、大きな pH 変化が生じたと考えられた。

### 3.3 磁場による錆の変化の X 線回折法による分析

#### 3.3.1 磁気処理器を設置したプロセス

磁気処理器を設置した Run1 について、実験初期から 95 日まで、15 日毎に試料を取り出して、内面の錆を剥離し X 線回折法による分析を行った結果を図 - 4 に示す。

図に示したように、初期の錆成分の X 線回折は、ヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:○) 水和酸化鉄 (FeOOH:●) の X 線回折パターンと一致していた。30 日経過しても採取した錆の X 線回折は、初期のヘマタイトなどの X 線回折パターンとほぼ同様に変化は見られないが、45 日経過後ではヘマタイトの特徴を示すピークは顕著に小さくなり、酸化鉄 (水和酸化鉄 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O) のピークはやや小さくなり、さらにマグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:○) の特徴を示すピークが見られた。さらに時間が経過するとヘマタイト、水和酸化鉄のピークは無くなり、90 日後ではマグネタイトと全く同じ X 線回折パターンとなった。

90 日後の生成物は磁石に引き付き磁性を示した。

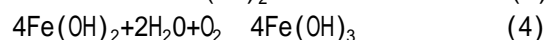
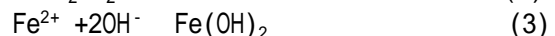
マグネタイトは磁性を持つので、剥離させた錆成分について、マグネタイトを磁石で分離し、錆成分のヘマタイトとマグネタイトの重量割合の変化を見ると、図 - 4 に示したように 75 日経過でおよそヘマタイト 50%、マグネタイト 50%であった。ヘマタイトからマグネタイトへの変換速度は、生成されるマグネタイト量の解析が必要で、今後さらに検討が必要である。

#### 3.3.2 磁気処理器を設置しないプロセス

磁気処理器を設置しない Run 5 においても実験初期から 90 日まで、15 日毎に試料を取り出して、内面の錆を剥離し X 線回折法による分析を行った。X 線回折法による分析結果は、初期の X 線回折パターンはヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の X 線回折パターンと一致し、さらに 90 日経過しても X 線回折パターンは初期と全く変わらなかった。

### 3.4 赤錆の黒錆への変化機構

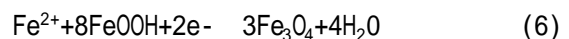
鉄の腐食は、局部で分極して形成される陰極と陽極の次の反応で進むことが知られている。



Fe(OH)<sub>3</sub> は酸化第 2 鉄の水和物 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O) 即ち水和酸化鉄として沈殿して赤錆 (ヘマタイト: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) になる<sup>18)</sup>。また、水和酸化鉄 (FeOOH) の生成は、(5)式のようにも表される。



赤錆 (ヘマタイト) が磁気的作用でどのように黒錆 (マグネタイト: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) に変わって行くか、種々研究されているが、そのメカニズムは十分明らかにされていない。ヘマタイトからマグネタイトへの変化には種々の反応が考えられ、Bush らは水和酸化鉄の存在を示唆しており<sup>10)</sup>、千葉らは水和酸化鉄の次の反応によるマグネタイトの生成を示している<sup>12)</sup>。



磁場が存在する場合、2 価鉄イオン Fe<sup>2+</sup> の 3 価鉄イオン Fe<sup>3+</sup> への反応 (7) 式) は抑制され<sup>9)、11)</sup>、(6) 式の反応が促進される<sup>12)</sup> 結果として、溶液中の Fe<sup>2+</sup> 濃度は、磁場の無い場合に比べて低くなる<sup>12)</sup>。

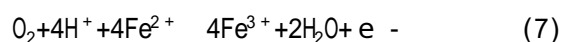
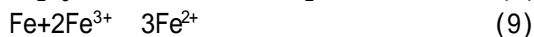
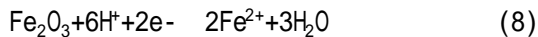


図 - 4 に示したように、磁気処理した錆の X 線

回折結果は、付着した赤錆（ヘマタイト）は黒錆（マグネタイト）へ変換され、その過程において、Bushらや千葉らが推定しているように、中間生成物として水和酸化鉄が生成されており、ヘマタイトのマグネタイトへの変換には、(1)式から(6)式の反応が関係していると考えられる。

3.1で述べたように、ヘマタイト（試薬特級）を浮遊させたスラリーの磁気処理（Run2）では、ヘマタイトのマグネタイトへの変換はまったく見られなかった。しかし、錆びた鉄管の表面から錆を剥離して得た微粒子を懸濁させたスラリーの磁気処理（Run4）では、ヘマタイトは時間の経過につれマグネタイトに変換された。Bushらは、磁気による防錆操作では、鉄（ $Fe^{2+}$ ）があることが重要としており、本実験結果も鉄（ $Fe^{2+}$ ）の重要性を示唆していると考えられた。

腐食された鉄板では、Feの上に $FeOOH(Fe_2O_3 \cdot H_2O)$ が生成されているので、鉄（ $Fe^{2+}$ ）は(1)式の反応の他に(8)式<sup>17)</sup>、(9)式<sup>2)</sup>の反応と関連し、これらの反応と併行して錆の粒子内で(6)式の $FeOOH(Fe_2O_3 \cdot H_2O)$ の不動態化反応が進行し、ヘマタイトはマグネタイトへ変換されると考えられる。



上に示した反応の進行の妥当性は、電気化学反応の観点から検討できる。電気化学反応の観点から(1)、(2)、(7)、(8)、(10)式の反応の可能性を考えると、(1)式の標準電位は $-0.44V$ 、(2)式の標準電位は $0.401V$ 、(7)式は $0.77V$ 、(8)式の標準電位は $pH=8.5$ では $-0.43V$ であり、さらに(10)式の標準電位は、 $-0.037V$ である<sup>2)</sup>。(2)式及び(7)式以外は、標準電位はマイナスであり、反応は進行しやすい。(2)式の標準電位はプラスであるが、図-3に示したように、液の $pH$ の上昇及び $D0$ の減少から可能なことがわかる。(7)式について、磁場のある場合は、 $Fe^{2+}$ の酸化反応は抑制されるが、電子( $e^-$ )が供給されれば、標準電位はプラスであっても、 $Fe^{3+}$ の還元反応は進行するとみられる。なお、 $0.44 \sim 0.77V$ の電位では、(9)式の反応は無触媒的に進行する<sup>2)</sup>。

鉄酸化物について $Fe-H_2O$ 系のPourbaixダイアグラムの $pH$ -電位では、 $pH=7.0 \sim 8.5$ において $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ で安定な不動態域の電位はおおよそ $-0.6 \sim 0.0V$ で、 $-0.1V$ 以下では $Fe_3O_4$ であるので<sup>19)</sup>、図-3に示したような比較的 $pH$ の高い状態では(1)、(2)、(6)～(10)式の反応によるヘマタイトのマグネタイトへの変化は十分可能と

考えられる。

また、マグネタイトへの不動態化反応に必要な $Fe^{2+}$ 及び電子( $e^-$ )の生成反応の進行しやすさは、標準電位を比較することによりわかる。 $Fe^{2+}$ 生成反応の(1)、(7)、(8)式について、腐食を進める(1)式は、標準電位はマイナスで容易である。(8)式も標準電位はマイナスなので電子が供給されれば容易に進む。ただし、(1)式の反応による電子の供給を基に、(1)、(8)式による反応の進行を考えると、(1)式の反応の標準電位は $0.44V$ で、(8)式の反応の標準電位 $0.43V$ より低いので、(1)式の反応で生成された電子を利用し(8)式により $Fe^{2+}$ の生成は可能であるが、過電圧の影響を考えると、(1)、(8)式による $Fe^{2+}$ の生成は困難と考えられる。また、(7)式の標準電位に比べて、(1)式の標準電位は非常に低いので、(1)、(7)式による $Fe^{2+}$ の生成は容易と考えられる。一方、電子( $e^-$ )は、(1)、(7)式で生成される。(1)式の反応は容易であるが、(7)式の反応( $Fe^{2+}$ の酸化反応)は、磁場により抑制される<sup>9)、11)</sup>ので、電子供給源の反応にはなりえないであろう。

さて、腐食を進める(1)式が必要な $Fe^{2+}$ 及び電子( $e^-$ )を供給する主反応となり不動態化が進むのであれば、(9)式の無触媒反応と並行して、磁場のない場合でも容易に不動態化が進み、防錆できると考えられる。しかし、磁場のない場合、不動態化は進んでいないので、(1)式は $Fe^{2+}$ 及び電子( $e^-$ )を供給する主反応にはならないであろう。したがって、必要な $Fe^{2+}$ 及び電子( $e^-$ )を供給する反応として、(7)式～(9)式が非常に重要と考えられる。

磁場によるローレンツ効果は局所的分極に伴う電場や電流を生じ、Bushらは電場や電流を測定<sup>10)</sup>している。ローレンツ効果がヘマタイトのマグネタイトへの変換において、どのように影響するかは明確でないが、ローレンツ力により生じる電流が電子供給源となり、(2)式の反応を促進すると共に(7)式及び(8)式の反応を促進して $Fe^{2+}$ を生成し、これらの反応が促進される結果として、(6)式により赤錆（ヘマタイト）が黒錆（マグネタイト）へ変わり、防錆が促進されていると考えられた。

以上より、内面が赤錆で覆われた鉄管の磁場による閉塞の改善や防錆は、処理の初期には水和酸化鉄となった赤錆が水流により除去される。ローレンツ効果は(2)式及び(6)～(8)式の反応を促進しており、腐食を進行させる $D0$ を減少させると共に、表面に残留した赤錆（水和酸化鉄）は(6)～(9)式の反応を経て不動態化され、より安定な黒錆に変換されていると考えられた。

#### 4. 結論

磁気処理による錆びた鉄パイプの脱錆・防錆に対して、赤錆（ヘマタイト）のマグネタイト（黒錆）への変化過程を X 線回折による分析より検討し、磁気脱錆・防錆効果について次の結果を得た。

1. 赤錆（ヘマタイト）は磁気処理により、(6)式～(9)式の反応を経てマグネタイトへと変わり、

その後の鉄板の腐食を防止する。なお、ヘマタイト微粒子のみを懸濁させたスラリーは、磁気処理によりマグネタイトへの変化はなく、 $Fe^{2+}$ の存在が重要である。

2. ローレンツ効果は液中の溶存酸素濃度を減少させると共に pH を上昇させ、(7)式～(9)式の反応による  $Fe^{2+}$ の生成を促進させると共に、(6)式による赤錆（ヘマタイト）の黒錆への変化を促進させると考えられた。

#### 参考文献

- 1) Baker J.S. and Judo S.J. : Magnetic amelioration of scale formation. *Wat. Res.* 30, No.2, 247-260(1996).
- 2) Bagotzky V.S. : Fundamentals of Electrochemistry, Plenum press(1993).
- 3) Dalas E. and Koutsoukos, P.G. : The effects of magnetic fields on calcium carbonate scale formation. *J. Cryst. Growth* 96, 802-806(1989).
- 4) Gehr R., Zhai Z., Finch J.A. and Rao R. : Reduction of soluble mineral concentrations in  $CaSO_4$  saturated water using a magnetic field, *Wat. Res.* 29, 933-940 (1995).
- 5) Hasson D. and Bramson D. : Effectiveness of magnetic water treatment in suppressing  $CaCO_3$  scale deposition. *Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 588-592(1985).
- 6) Herzog R. E., Shi Q.H., Patil J.N. and Katz J.L. : Magnetic water treatment : the effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth, *Langmuir* 5, 861-867(1989).
- 7) Higashitani K., Okuhara K. and Hatade S. : Effects of magnetic fields on stability of nonmagnetic ultrafine colloidal particles, *J. Coll. Int. Sci.* 152, 125-131(1992).
- 8) Higashitani K., Kage A., Katamura S., Imai K. and Hatade S. : Effects of magnetic field on formation of  $CaCO_3$  particles, *J. Coll. Int. Sci.* 156, 90-95 (1993).
- 9) Bernardin J.D. and Chan S.H. : Magnetic effects on simulated brine properties pertaining to magnetic water treatment. *Fouling and Enhancement Interaction, HTD-164*, Am. Soc. Mech. Eng., Heat Transfer Div., 109-117(1991).
- 10) Bush K.W., M.A., Parker D. H., Darling R.E. and McAtee J. L. : Studies of a water treatment device that uses magnetic fields. *Corrosion* 42, 211-221(1985).
- 11) Chiba A., Kawazu K., Nakano O., Tamura T. Yoshihara S. and Sato E. : The effects of magnetic fields on the corrosion of aluminum foil in sodium chloride solutions, *Corr. Sci.* 36, 539-543(1994).
- 12) 千葉淳、田中仲明、上野清治、小川忠彦 : *Zairyo-to-Kankyo*, 41, 287-292(1992).
- 13) 千葉淳、小川忠彦 : 鉄板の塩酸への溶解におよぼす磁場の影響、*日本化学会誌*(3)、357-359(1992).
- 14) Das C.R. and Misra H.P. : Effect of magnetic field on internal corrosion of water pipelines. *J. Inst. Engng., India* 63, 30-31(1982).
- 15) Grigorev V.P., Ekilik V.V., Ekilik G.N. and Gontmakher N.M. : Effect of the external magnetic field on the kinetics of the acid corrosion of some metal. *Chem. Abs.* 78, 66086(1973).
- 16) Kelly E.J.(1977) : Magnetic field effects on electrochemical reactions occurring at metal/flowing electrolyte interfaces. *J. Electrochem. Soc.* 124, 987-994(1977)1973).
- 17) 田島 栄 : 電気化学通論、共立出版株式会社(1986)
- 18) 千谷利三 : 無機化学、産業図書(1960)
- 19) 電気化学便覧 : 電気化学協会編、丸善株式会社(1985)



