るものか、あるいは腐食媒に影響を及ぼすものであるかを区別しなければならない。

一般的には、防食法の基本的支配因子が、与えられた条件下における腐食反応の基本的支配因子と一致するときに最良の防食効果が達成される。

共通の支配因子を有する異なった防食法は相互に他を補強するものである。二つの防食法が異なった支配因子を有する場合、ときには両者の総合効果がそれぞれの単独な防食効果より小さいことがある。

参考文献

- 1) U. R. Evans: *Metallic Corrosion Passivity and Protection*. London (1946)
- 2) O. Bauer, O. Krökke & Cr. Masing: *Die Korrosion Metallischer Werkstoffe*. Bd. 1, 2, 3. Leipzig (1940)
- 3) H. H. Uhlig: *Corrosion Handbook*. New York (1948)
- 4) F. Speller: *Corrosion Causes & Prevention*. U. S. A. (1935)
- 5) F. Tödt: *Korrosion und Korrosion-Schutz*, Berlin (1955)
- 6) I. V. Akimov: *Teoria i Metody Issledovanya. Korrozun Metallov*. Izd. AN SSSR (1945)
- 7) A. N. Frumkin, V. S. Bagotskii, Z. A. Iofa & B. I. Kabanov: *Kinetika Elektroodnykh. Protseessov*. Izd. MGU (1952)
- 8) N. D. Tomashov: *Korrozia Metallov s Kislородnoi Depolarizatsiei*. Izd AN, SSSR. Moskva (1947)
- 9) N. D. Tomashov: *Teoria Korrozii Metallov Metalurgizdat*. Moskva (1952)
- 10) N. D. Tomashov, G. P. Sinelschikov & M. A. Vedeneva: *Zh. Fiz. Khimii*, **XXIII**, No. 3, 289 (1949)
- 11) N. D. Tomashov & T. V. Matveeva: *Zh. Fiz. Khimii*, **XXIV**, No. 11, 1281 (1950)
- 12) N. D. Tomashov: *DAN SSSR*, **LXXXVIII**, No. 6;

- No. 705 (1953)
- 13) N. D. Tomashov & G. P. Chernova: *DAN, SSSR*, **LXXXIX**, No. 1, 121 (1953)
- 14) N. D. Tomashov & G. P. Chernova: *DAN. SSSR*, **XCVIII**, No. 3, 435 (1954)
- 15) N. D. Tomashov & G. P. Chernova: *DAN*, **T 104**, No. 1, 104 (1955)
- 16) N. D. Tomashov: *Uspekhi Khimii*, **T XXIV**, No. 4, 453 (1955)
- 17) M. M. Kurtenov & G. V. Akimov: *DAN*, **T 87**, No. 1, 93 (1952); **T 87**, No. 5, 795 (1952); **T 87**, No. 6, 1005, (1952)
- 18) M. M. Kurtepov, G. V. Akimov & N. N. Bardizh: *DAN*, **T 87**, No. 4, (1952)
- 19) J. M. Defranouf: *Rev. de Metall*, **49**, 9, 664 (1952)
- 20) V. P. Batrakov & G. V. Akimov: *DAN*, **89**, No. 2, 321 (1953)
- 21) V. P. Batrakov: *DAN*, **T 99**, 97 (1954)
- 22) N. D. Tomashov & Yu. N. Mikhailovskii: *DAN*, **T 107**, No. 6, 853 (1956); **T 108**, No. 4, 668 (1956)
- 23) N. D. Tomashov: *Uspekhi Khimii*, **T XXVI**, No. 2, 139 (1957)
- 24) N. D. Tomashov: *Uspekhi Khimii*, **T XIX**, No. 6, 716 (1950)
- 25) N. D. Tomashov & Yu. N. Mikhailovskii: *DAN*, **T 110**, No. 6, 1026 (1956)
- 26) N. D. Tomashov, I. K. Berkushtis & A. A. Lokotilov: *Zavodskaya Laboratoriya*, No. 3, 345 (1956)
- 27) I. L. Rozenfeld & K. A. Zhigalova: *DAN*, **T 99**, No. 1, 137 (1954); *DAN*, **T 104**, No. 6, 876 (1955)
- 28) I. L. Rozenfeld & T. I. Pavlutsкая: *Zh. Fiz. Khimii*, **XXXI**, No. 2, 328 (1957)
- 29) I. L. Rozenfeld & T. I. Lukonina: *DAN*, **T 111**, No. 1, 136 (1956)
- 30) N. D. Tomashov & N. I. Tugarinov: *Zh. Prikl. Khimii*, **T XXX**, 1619 (1957)
- 31) A. V. Ryabchenkov & V. F. Abramov: *Sbornik: Trudov TsNIITMACH*, 11 (1948)

核磁気共鳴による芳香族アミンインヒビターの研究*

P. F. Cox,** R. L. Every** & O. L. Riggs, Jr.**

緒 論

アミンやその他極性のある有機物質は、金属表面に保護層または保護膜を形成する性質があるため、防食剤として有効である^{4,7)}。吸着されたインヒビターの役割は、腐食媒体から金属を隔離することおよび金属の溶解によって起こる電極反応を修正すること、またはそのいずれかである。多くのインヒビターは物理的に吸着される。それらは金属表面に静電力または van der Waal's 力によって保持される。有機アミンは金属表面に化学吸着で保持されるような化合物の中の一つである。化学吸着は

インヒビターと金属との間の化学結合が必要なので吸着熱とか吸着の程度などは金属およびインヒビター双方の電子構造に関係する。それゆえ抑制作用の過程を理解するためには、金属とインヒビター間の結合の強度を決定する要因を理解することが先決である。

Matsen, Makrides および Hackerman^{3,4)} は、化学吸着は電子移動複合体の形成により起こるのであると示唆している。この複合体の基準状態は、結合のない状態および電子の授受が終った段階の波動関数の一次結合で書き表わせる。授受段階では電子はインヒビターの軌道から金属の電子軌道内に移動している。被覆のない状態における吸着熱 X_0 は、授受段階と結合のない状態とのエネルギーの差 ($W_D - W_{NB}$) と相互作用係数 β によって決定される。

$$X_0 = 1/2 \{ - (W_D - W_{NB}) + [(W_D - W_{NB})^2$$

* 訳者：手塚真知子（帝国石油株式会社研究所）

** Continental Oil Company, Research and Development Department, P. O. Drawer 1267, Ponca City, Oklahoma.
(原文) Study of Aromatic Amine Inhibitors by Nuclear Magnetic Resonance. *Corrosion*, Vol. 20, No. 9, 299 t-302 t (1964) Sept.

$$+4\beta^2\}^{1/2}\} \dots\dots\dots (1)$$

この授受段階と未結合の状態の間のエネルギー差は、次式で表わされる。

$$(W_D - W_{NB}) = I_B - \Phi - e^2/4R \dots\dots\dots (2)$$

ここで I_B はインヒビターのイオン化エネルギー

Φ は金属の仕事関数

$e^2/4R$ は見掛けのエネルギーである。

R は、授受段階に対するインヒビターと金属表面との間の電荷の分割割合である。

これらの関係は、以前に金属防食剤の研究で確認されていることを数学的な形で書きあらわしたものである。有機系のインヒビターはすべて、インヒビター自身金属の表面とそれによって結合可能なような機能基を持っている。高い相互作用係数 β の値は、利用できる金属の d-軌道と、その軌道に入って行き得るインヒビターの非共有電子対によって決定される。アミンとかチオール類、アルデヒド類、アセチレン系化合物などは、適当な軌道と、高い吸着熱に対して十分に低いイオン化エネルギーを備えている。

吸着の程度、すなわちインヒビターの有効度は、以下の要素で決定される。

- 1) 金属の電子構造
- 2) インヒビターのイオン化エネルギー、すなわち金属に電子を付与する能力
- 3) インヒビターと金属間の相互作用係数
- 4) 授受状態における電荷の分割

アニリン置換体のインヒビター

アニリンの置換体は腐食抑制剤として研究するうえに興味深い化合物である。この一連の化合物は分子の大きさとか構造はたいして違わないにもかかわらず塩酸中の鉄の腐食を抑制する能力に大きな差異が認められている。この防食性が一樣でないということは^{1,2)}、金属表面へのアミンの吸着熱の違いに起因するものであろう。ある与えられた金属に対する吸着熱はそのインヒビターの電子構造によって決まる。中でも次の二つが特に大きな要因である。すなわち金属の d-軌道とインヒビターの軌道の重なり具合と、これらインヒビターの軌道における電子のイオン化エネルギーである。

アニリンおよびその誘導体中の窒素原子は、かなりの芳香族性を持っている³⁾。その結果として、窒素の単結合は sp^2 混成軌道によってである。これら三つの軌道はいずれもベンゼン環の平面上にある。原子軌道 p_z はこの平面に垂直をなしている。金属表面と電子授受結合を形成するのに使われるのはこの軌道である。ここで研究されたアニリンおよびその誘導体はすべて同じ型の混成結合を持つので、それらが電子授受結合形成に際して同じ相互作用のエネルギーを持つであろうことは、容易

に期待される。

Hackerman⁶⁾ は数種の環状イミンについてその抑制作用を研究した。これらの物質では結合の構成は窒素の芳香族性よりはむしろ環の大きさによって決定される。彼は窒素の混成軌道 sp^2 が金属と電子授受結合を形成するのに最適であると結論した。

これら芳香族アミンは電子構造が同じであるから、アミンと金属の結合の強さはインヒビターのイオン化定数によって決定されるはずである。アミノ基が電子授受結合を作るために電子対を与えることのできる容易さは窒素原子の電子密度により決まる⁵⁾。核磁気共鳴はすでに有機物分子の電子密度分布の決定に有用であることが立証されている。著者らは NMR スペクトルを数種のアニリン置換体について測定し、このスペクトルから得られたデータを腐食のデータと比較検討した。

核磁気共鳴

核磁気共鳴の理論の詳細については別に紹介された文献⁹⁻¹²⁾があり、この論文での領域を越えるものであるが、その原理についてほんの外廓だけでも述べておくことが、ここに報告したデータの説明上必要であらう。

すべての原子核は、静電荷と質量を持っている。その上、多くの原子核はちょうどある軸のまわりに回転しているため磁気モーメントを持っているような挙動を示す。もしこういう原子を含む試料が強い直流磁場に置かれると、これらの核磁石はラジオ周波数の磁場からエネルギーを吸収することが見出された。このエネルギー吸収が核磁気共鳴スペクトロスコピーの基礎である。この吸収波数は核により特性があり、その核の磁場の強さに比例する。

$$\nu = (\gamma/h)H \dots\dots\dots (3)$$

ここで ν は共鳴周波数

γ はその核に特有な比例定数

h は Plank の恒数

H はその核の持つ磁場である。

零でない値の磁気モーメントを持つすべての核の中で最も普通のものは陽子、すなわち水素の原子核である。14 キロガウスの磁場では、陽子の共鳴周波数はおよそ 60 Mc/sec である。

原子核における磁場と外から作用させる磁場とはいくらか違いがある。原子核は電子雲に囲まれており、これらの電子群が外からかけられた磁場から原子核を遮蔽する。この遮蔽の大きさは適用された磁場 H^0 に比例する。原子核の磁場は次式で与えられる。

$$H = (1-\alpha)H^0 \dots\dots\dots (4)$$

ここで α は遮蔽定数である。

(3) 式を書き直すと、共鳴条件として次式が得られる。

$$\nu = \gamma/h(1-\alpha)H^0 \dots\dots\dots (3a)$$

遮蔽定数の代表的な値は、適用された磁場の数 ppm のオーダーである。軌道電子による原子核遮蔽は、原子核共鳴の応用へと導く。これは化学者にとって興味深い問題である。NMR の分析化学的応用は、各有機物分子中の水素原子核と電子の間の特有な関係に立脚している。その上、与えられた水素の NMR 周波数はその電子的環境を示唆してくれるものである。

Corio と Dailey¹³⁾ は、いくつかのベンゼン置換体中の陽子の共鳴周波数について報告している。ある種の置換基はオルト、メタ、パラ位置にある陽子に対して異なる遮蔽を与える。彼らはこの観察される化学的シフトがその環内の各炭素原子上の電子密度のおよその目安になると結論した。その類推によれば、アニリン置換体におけるアミンの陽子の NMR 周波数は窒素原子上の電子密度を指示するはずである。

実験法

以下に掲げる芳香族アミンの 10% シクロヘキサン溶液について、高分解能の NMR スペクトルを得た。すなわち、アニリン、*o*-, *m*-, *p*-ブromoアニリン、*o*-, *m*-, *p*-クロロアニリン、*o*-, *m*-, *p*-フロロアニリン、および *o*-, *m*-, *p*-メチルアニリンである。これらのうち液体の試料はおおの無水炭酸ソーダを入れて蒸留精製し固体のものについてはベンゼンから二度再結晶した。この急の入った精製は痕跡程度のアミン塩や水分を除くのに必要な手順であった。研究の初期の頃は、これらの不純物のためにアミンの水素スペクトルの線が不明瞭になったりその位置が移動してしまったりした。

溶媒にシクロヘキサンが選ばれたのは起こりうる溶質と溶媒の相互作用を最小限にするためである。シクロヘキサンの持つ一本だけの尖鋭なスペクトル線は、他の物質のスペクトル線の位置を決定する際の内部標準として利用できる。アミンの水素のスペクトル線の測定精度は、適用された磁場の 2×10^{-8} のオーダーである。

使用した NMR スペクトロメーター*1 は、60 Mc/sec の共鳴周波数を持つものである。

結果および考察

アニリン、*o*-クロロアニリン、*m*-クロロアニリン、*p*-クロロアニリンのシクロヘキサン溶液でとった高分解能の NMR スペクトルを図 1 に示す。試料中の水素原子核のおおのが、観測されたスペクトルに現われている。化学的に異なる三つの型の水素が、スペクトル中で区別できる。すなわち、ベンゼン核についている水素アミンの水素および溶媒中の水素である。

置換基のあるベンゼンの芳香族性陽子は、化学的に同等ではない。ベンゼン環上の各位置における電子密度は

磁場の強さ→

図 1 (A) アニリン、(B) *o*-クロロアニリン、(C) *m*-クロロアニリン、(D) *p*-クロロアニリンのシクロヘキサン溶液で測定した高分解能核磁気共鳴スペクトル図

置換基の種類によって定まる。核モーメントと分子内の非対称な電子分布との相互作用の結果は、複雑な NMR スペクトルの形となって現われる。芳香族性水素のスペクトルの微細構造は、被験化合物のおおのに独特のものであった。しかしながらスペクトルのこの部分の形と、これらのアミンのインヒビターとしての効力との間には、何の関係も発見することはできなかった。

アミンの水素の NMR 周波数は窒素原子の電子密度の尺度になる。窒素の p_z 軌道とベンゼン核の π 電子の共鳴が、アミンの非共有電子密度を変えることが知られている。アニリンのベンゼン核に置換基が入ると分子内の π 電子構造が変わり、その結果窒素原子の電子密度が変化するらしい。アニリン中のアミンの水素原子の核共鳴周波数に大きなシフトが観測された。このシフトの大きさは塩素置換基の入ったアニリンについて見ることができよう (図 1 参照)。オルト位置に入った塩素はアミン基の電子を強く引きつける力を持ち、そのためアミンの水素のスペクトル線はずっと磁場の低い方にシフトする。同じようであるが、より弱められた効果がメタクロロアニリンについては観察される。パラ位置では、塩素原子は共鳴作用でアミンの電子密度を増大させる。ア

*1: Model DP-60 Varian Associates, Palo Alto, California

図2 置換基のあるアニリンのアミンの陽子にみられる核磁気共鳴化学シフトと Every および Riggs^{1,2)} の腐食のデータとの相関性

ミンの陽子のスペクトル線は、アニリンの線よりも強い磁場の方向へシフトする。

アミンの共鳴スペクトル線の位置とこれらのアニリンの防食性との間には直線的な関係がある^{1,2)} (図2 参照)。オルト、メタ位置に置換したハロゲンはアミン基の電子密度を減少させ、アニリンに比較して効果的なインヒビターとはいえない。ハロゲンがパラ位置に置換したアニリン、およびメチルアニリン全部は、アニリンよりもずっと大きなアミンの電子密度を持ち、そしてよりよいインヒビターである。これらのデータは金属表面と電子授受結合を作るときの窒素の電子密度の意味を示唆している。

吸着に関する電子移動説 (charge-transfer theory)^{3,4)} は防食性の差異が塩基のイオン化エネルギーの差異によるものであることを予言している。アニリンにおいてはイオン化エネルギーと窒素の電子密度はともに、アミン基とベンゼン環との間の共役性のいかんによって決定される。Matsen¹⁴⁾ によって提唱された分子軌道と振動の理論を結びつけることは、上述した二つの量の間に存する関係を理解するための助けになる。

アニリンまたはその置換体における π 分子軌道は、環を構成している炭素と結合している窒素原子の p_z 軌道の一次結合で与えられる。しかしこれを6個の直交する LCAO ベンゼン軌道 ($\Phi_i, i=1, 2, \dots, 6$) と窒素の p_z 軌道 (Φ_7) の一次関数で表わした方が都合がよい。

$$\chi_i = \sum_{j=1}^7 \lambda_{ij} \Phi_j \quad \dots\dots\dots (6)$$

アニリン置換体では式(6)で使用する近似的な分子軌道は対応するベンゼンのモノ置換体の軌道である。Matsen は環との共役に結果する共鳴エネルギーの得方は次式で与えられることを示した。

$$A_{RE} = 2 \sum_{i=4}^6 [H_{7i}^2 / (H_{77} - H_{ii})] \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに $H_{ij} = \int \Phi_i H \Phi_j d\tau$ で、 H は有効電子ハミルトン演算子である。

窒素の電子密度 Q_N は次式で与えられる。

$$Q_N = 2 \sum_{k=1}^3 (A_{7k}^2 = A_{77}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで(8)式内の集計は、占拠された分子軌道に関するものである。

$$\sum_{k=1}^7 A_{7k}^2 = 1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

であるから、次式のように書き直すことができる。

$$Q_N = 2 - 2 \sum_{k=4}^6 A_{7k} \quad \dots\dots\dots (8a)$$

一次元の摂動理論により、係数 A_{ij} は次式で与えられる。

$$A_{ij} = H_{ij} / (H_{ii} - H_{jj}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

窒素原子の電子密度は、それゆえ次式である。

$$Q_N = 2 - 2 \sum_{i=4}^6 [H_{7i} / (H_{77} - H_{ii})] \quad \dots\dots\dots (11)$$

(5) および (7) 式から、アミングループのイオン化エネルギーは次式で表わせることがわかる。

$$I_B = I_B^0 + 2 \sum_{i=4}^6 [H_{7i} / (H_{77} - H_{ii})] \quad \dots\dots\dots (12)$$

アミングループのイオン化エネルギーと窒素原子の電子密度との間の単純な関連性を引き出すことはできないけれども、上述した一連の式から窒素の電子密度の減少がイオン化エネルギーの増大と平行の関係にあるに違いないということは明白である。

結 論

核磁気共鳴は有機分子の電子構造の研究にとって有力な道具である。多くの場合、NMR 周波数は分子内のある特定の場所における電子密度の尺度として利用することができる。数種類のアニリン置換体の NMR スペクトルの研究により、アミンの窒素の電子密度がこれらの化合物が塩酸中で鋼鉄の腐食を抑制する能力を決定するのであるという予想が真実であることを立証した。理論的な結論は、アミンからベンゼン核の方に電子密度が減少することがアミンの鋼鉄表面への吸着熱の低下に結果することを示している。

参 考 文 献

- 1) O. L. Riggs, Jr. & R. L. Every: *Corrosion*, 18, 262 t~270 t (1962) July
- 2) R. L. Every & O. L. Riggs, Jr.: Organic Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid. *Mater. Prot.*, 3, 46 (1964) Sept.
- 3) F. A. Matsen, A. C. Makrides & N. Hackerman: *J. Chem. Phys.*, 22, 1800 (1954)
- 4) A. C. Makrides & N. Hackerman: *J. Phys. Chem.*, 59, 707 (1955)
- 5) N. Hackerman & A. C. Makrides: *Ind. Eng. Chem.*, 46, 523 (1954)
- 6) N. Hackerman: *Corrosion*, 18, 332 t~337 t (1962) Sept.
- 7) H. Kaesche & N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, 105, 191 (1958)
- 8) H. Gilman: *Organic Chemistry*, I. John Wiley & Sons, Inc., New York (1943)
- 9) A. Abragam: *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, England (1961)
- 10) E. R. Andrew: *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford

University Press, Oxford, England (1955)

- 11) J. A. Pople, W. G. Shneider & H. J. Bernstein: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill Book Co., New York (1959)
- 12) C. P. Slitcher: *Principles of Magnetic Resonance*. Harper and Row, New York (1963)
- 13) P. L. Corio & B. P. Dailey: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3043 (1956)
- 14) F. A. Matsen: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5243 (1950)

質 疑 応 答

(質問) W. H. Ross, Economic Laboratory, St. Paul, Minnesota

あなたがたの論議は、反応機構として coordination complex の形成を述べている。そしてまたあなたがたは説明のため LCAO 法を使うのですか？ 他の最近の学説ではもっと正確な crystal field 説とか ligand field 説で coordination complex を説明しているようです。

(答) P. F. Cox

Crystal field 説とか ligand field 説は coordination complex の説明にはより適当かも知れないが、もっと簡単な LCAO 法で十分な結果が得られる。データの精

度はもっと念の入ったやり方をしたところで、細かなところまで修正してくれるものではない。

(質問) R. R. Annand, Petrolite Corporation, St. Louis Missouri

私は、インヒビターの分子がその抑制作用の過程に化学的に変化するかどうかを決定するインヒビター反応の試験は、全く実験的な仕事を越えた問題であると思う。化学的なシフトは塩基強度と関係がありますか。またはイオン化電位と置換基効果との間に直線関係がありますか？

(答) P. F. Cox

溶媒が遊離塩基や塩と反応すれば、測定される塩基強度に影響するかも知れない。こういった効果はシクロヘキサンのような不活性の溶媒中で NMR 測定した場合には存在しないはずである。結果として、塩基強度と NMR の化学的シフトとの相関性は乏しい。しかし測定されたシフトは窒素の p- π 軌道の電子のイオン化電位と直線的な関係があるはずである。

鉄結晶の硝酸アンモニウム溶液中における 電気化学的挙動と腐食^{*1}

緒 論

硝酸塩水溶液中における軟鋼の応力腐食割れは硝酸アンモニウムやその他の硝酸塩によって強く侵食される結晶粒界に沿ってしばしば起こる。

粒界の選択腐食はしばしば、結晶粒のつなぎ目の化学的不均一性によるものと考えられている。その論拠の主なものは、純度と熱処理の両者が硝酸塩中における鉄鋼の応力腐食割れ感受性に大いに影響するということである。

Parkins¹⁾ は、硝酸塩中における鋼の応力腐食割れは鋼中の炭化物の分布によって決まり、約 0.015~0.02% C の純鉄は粒界腐食に免疫であると述べているが、また他の研究者^{2,3)} は 0.015% C 以下の鉄に粒界腐食を認めている。他方、硝酸アンモニウムの濃厚溶液中における

J. Flis, J. Mieluch & M. Smialowski^{*2}

鉄単結晶の陰分極は結晶方位に依存し、単結晶の分極は多結晶試料の場合より強いことが見いだされた³⁾。Logan²⁾ は一般に応力腐食割れがエネルギーの高い粒界で始まることを、結晶粒の大きい脱炭鋼で見いだした。この事実は、粒界腐食に対する感受性が粒界にかためられた不純物によるものではなく、むしろ、方位の異なった結晶面や粒界に位置する鉄原子間のエネルギーの相違によるものであることを示唆している。

本論文の目的は、この問題をより詳細に明らかにすることにある。

5 N 硝酸アンモニウム溶液中における 鉄単結晶の分極

鉄の単結晶は“Special Pure Swedish Iron AA”^{*3} から普通の歪焼鈍法によって作られた。結晶は表面が {001}, {011}, または {111} 面 (精度 $\pm 1^\circ$) の平らな試料にカットし、試料の表面は 1×1 cm を暴露して他の部分はエポキシ樹脂で絶縁した。試験液に浸漬する前に試料の表面は過塩素酸と酢酸の混合溶液中で電解研磨した。各結晶方位は 6 個の試験片で代表し、実験はすべて与えられた結晶方位の全部の試験片で少なくとも 6 回繰

*1 訳者：大塚陸郎 (理化学研究所)

*2 Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.

(原文) *Electrochemical Behavior and Corrosion of Iron Crystals in Ammonium Nitrate Solutions*. *Corrosion*, Vol. 20, No. 6, 184t~187t (1964) June

*3 この鉄の化学組成は次の通り: 0.02 C, 0.02 Si, 0.005 Mn 以下, 0.015 S, 0.001 P, 0.01 Ni, 0.01 Cu 以下, すべて wt. %.