有機インヒビターの作用機構に関する一考察

—とくに無機アニオンの効果について*

村川 享男** 加藤 敏春** 長浦 茂男**

A Contribution to the Mechanism of Corrosion Inhibitors

—Effects of Anions—

Takao Murakawa, Toshiharu Katô and Shigeo Nagaura

Synergistic and antagonistic effects of anions on the adsorption of organic inhibitors in iron-acid systems are discussed from the electrical double layer capacity at the interface. Iron surface covered by anions provides most favorable situation for the adsorption of cation-active inhibitors, while the adsorption of anion-active inhibitors is often interfered by the anions on the surface. Anions adsorb on the iron with cation-active inhibitors, and therefore an optimum concentration ratio of organic compounds and anions exists for maximum inhibition efficiency. Anion-active inhibitors, on other hand, are easily adsorbed, if the iron surface is loosely covered by other organic or inorganic species. Degree of surface coverage by inhibitors (μ), as

calculated from the electrical double layer capacity, and the inhibitor efficiency (η), measured by the gravimetric corrosion test, showed a linear correlation.

A maximum which appeared in inhibitor concentration vs. surface coverage or inhibition efficiency curves for the HClO_4 -NaCl-dimethylaniline system was interpreted as being due to the change of inhibition mechanism from adsorption to film forming.

It is also proposed, for the study of inhibitor adsorption, that hydrofluoric acid or perchloric acid system is more suitable than HCl or H_2SO_4 system, because the adsorption of F^- or ClO_4^- is almost neglected as compared with that of Cl^- or SO_4^{2-} .

1. 緒 論

酸水溶液中の鉄の腐食を抑制するために用いられる有機インヒビターの作用機構は、すでに多数の研究者によって分極特性曲線の解析¹⁾、腐食量の測定²⁾などからかなり詳細に検討されている。有効な有機インヒビターの多くは鉄表面全面に化学吸着し、インヒビターを加えないときと比較して、電位-電流曲線をアノードックにまたカソードックに顕著に分極させ、その結果鉄の腐食反応が抑制されることが広く認められている³⁾。ただしこれらの実験のほとんどは、塩酸あるいは硫酸水溶液についてであったため、アニオンとしての Cl^- あるいは SO_4^{2-} などが、もともと有機物と共存し、したがってアニオンの効果と有機インヒビターの作用とを分離して論ずることがあまり行なわれなかった。しかし Iofa ら⁴⁾によって、また最近 Hackerman⁵⁾ らによって指摘されたように、たとえば硫酸中の鉄に対してアミン類をインヒビターとして用いる場合、少量のハロゲンイオンなどのアニオンを添加することによって、そのアミンの防食効率はきわめて顕著に増大する。この実験事実は、有機

インヒビターの作用機構を論ずるさいには、共存するアニオンの作用が十分に考慮されねばならないことを示すものである。

そこで著者らはアニオンの吸着が比較的少ないと考えられる過塩素酸を用い、有機インヒビターおよびアニオンを添加したときとしないときについて、電位-界面電気二重層容量曲線 ($C-E$ 曲線) を測定し、その結果から鉄表面に対するアニオンならびに有機化合物それぞれの作用について、また両者の相乗的作用について検討した。このような目的にたいして、分極特性曲線 ($E-i$ 曲線) の解析もたしかに役立つが、添加物による表面の被覆率、吸着および脱離の電位、等温吸着曲線の形などを知るためには、鉄-酸水溶液界面容量の測定がもっとも適していると考えられる。

ただし従来のように 1kc の交流を用い、インピーダンスブリッジで測定を行なうと、疑似容量としていわゆるファラデー成分をも一緒に測定することになるのでより正確に二重層容量を求めるために charging-up 法⁶⁾ を利用した。

2. 実験方法

図1のような装置を用い、帯溶融によってえられた

* 昭和41年11月17日第13回腐食防食討論会(松山)において発表

** 大阪市立大学工学部(大阪市住吉区杉本町)

99.99% の純鉄を電極にし、電位-鉄/酸水溶液界面容量を測定した。

容量測定にさいしては、

$$V=CQ \quad (1)$$

したがって

$$\frac{dV}{dt} = C \frac{dQ}{dt} = CI \quad (2)$$

(C : 界面の容量, Q : 電荷, V : 界面にかかる電圧) の関係を利用する。すなわち $5 \sim 10 \mu\text{sec}$ の短い定電流パルス (I) を界面に与え、そのときの界面の電圧の時間的变化 (dV/dt) をオシロスコープを用いて測定し、それから界面容量値 (C) を知るのである。

一方腐食試験による腐食量の測定にさいしては、 Fe^{2+} を *o*-phenanthroline によって発色させ、島津スペクトロニクス 20 によって $508 \text{ m}\mu$ の波長で比色分析を行なった。

$$C=I/(dV/dt)$$

G: 容量測定用白金網電極 P: 分極電極 W: 測定電極

図 1 C-E 曲線測定装置

3. 測定結果および考察

3.1 Fe-HCl, -H₂SO₄ および -HClO₄ 系の C-E 曲線

3.1.1 Cl⁻, SO₄²⁻ および ClO₄⁻ の吸着被覆力の比較 HCl, H₂SO₄ および HClO₄ それぞれについて、C-E

図 2 Fe-HClO₄, -H₂SO₄ および -HCl 系それぞれの C-E 曲線の比較

曲線を比較測定した結果は図 2 のごとくである。各系について、容量値はもちろん電位の関数であるから正確には決められないが、たとえばカソード電位とアノード電位の中間では、平均の容量 ($\bar{C}$) は定性的に

$$\bar{C}_{\text{HCl}} < \bar{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} < \bar{C}_{\text{HClO}_4} \quad (3)$$

という関係にある。すなわち Cl^- , SO_4^{2-} および ClO_4^- はこの順序によりち密に鉄表面をおおっているものと考えられる。 ClO_4^- と比較して Cl^- がより強く吸着しているという推測はつぎの実験によっても支持されるであろう。すなわち図 3 に示すように 0.3 N HClO_4 水溶液中に種々の濃度に食塩を添加したとき、その系の容量は全体としてはしだいに低下する。また過塩素酸水溶液で現われた三つのピーク (左アノード電位から右カソード電位へ向かって、A, B, C と名づける) はいずれも食塩

図 3 Fe-HClO₄ 系に食塩を添加したときの C-E 曲線の変化

図 4 食塩添加による界面構造の変化

の添加によって抑圧され消失する（ただしそれらに代わってある濃度範囲で新しいピークが現われる）。すなわち Cl^- の吸着によって、 Cl^- 以外の species すなわち ClO_4^- , H_2O , H^+ , OH^- などの配向変化や吸着-脱離現象が起こりにくくなると考えられる。図4はこの状態を模型的に示したものである。

3.1.2 C-E 曲線のピークについて

図3は HClO_4 系について Cl^- を添加したときの C-E 曲線の変化であったが、この図に現われたピークの意味について述べよう。

一般に C-E 曲線に現われるピークは

$$C = (\partial q / \partial E) \mu \quad (4)$$

であるから、ピークはその電位における界面での電荷 q の顕著な変化、たとえば吸着、脱離、双極子の配向の変化などを示す（ q : 電荷, E : 電位, μ : 化学ポテンシャル）。

この考えにもとづいて、図2の HClO_4 -Fe 系のピークAは研究の現段階では水分子の reorientation であると推測されるがまだ十分な根拠がない。ピークBは ClO_4^- の脱離*1)であるという結論に到達している¹¹⁾。これは ClO_4^- の濃度によって、ピークBの高さが変化すること、またそれが ClO_4^- よりもさらに吸着力の強い他のアニオンの添加によってきわめて容易に消失することなどから支持される。ピークCは H^+ あるいは H の吸着であると考えられているが、 ClO_4^- の吸着のように確実な支持はない。ただこのピークは、不可逆な吸着をしてカソード電位においてなおも脱離しないようなハロゲンイオンなどが共存すれば容易に消失する（図2および3）。

図3において、 NaCl を添加したときに現われる非常に高いピークDは、 Cl^- の脱離によると考えられる。ただし添加濃度が高くなると Cl^- の脱離に時間を要するためこのピークは顕著でなくなり、結局消失する。

図2の H_2SO_4 系のピークMも同様に SO_4^{2-} の脱離によるものと推定される。実際に HClO_4 系に Na_2SO_4 を添加したときは、原系のピークが消失して最後にこのようなただ一つはっきりとしたピークが現われる¹¹⁾。図2の HCl 系においてはこのようなピークが認められないのは上述のように Cl^- の濃度が大きて Cl^- が鉄表面に強く吸着し急激な吸着脱離が起こらないからと説明することができる。

3.2 鉄-酸水溶液におけるハロゲンイオンの吸着

Fe-HClO_4 系に NaCl を添加したとき C-E の曲線の変化は図3に示したごとくであるが、 NaBr および NaI

図5 Fe-HClO_4 系に対する NaBr および NaI の効果

を加えた場合について図5に示す。 Cl^- と比較して Br^- および I^- はその順にわずかな添加濃度でも C-E 曲線の平坦化をもたらし、またハロゲンイオンそれ自体の脱離にもとづくピークが不明瞭になる。この順序は明らかにこれらのハロゲンイオンの吸着の強さ一言いかえるな

図6 ハロゲンイオンの防食作用

*1) すべて測定はアノード電位からカソード電位へ向って行なわれた。したがってこのピークは ClO_4^- の脱離であって吸着ではない。

らば脱離の困難さ一を示すものである。

ハロゲンイオンがこのように強い吸着を示すとすれば、ハロゲンイオンもまたインヒビターとして鉄の溶解反応を抑制するはずである。実際に 1N-HClO_4 水溶液中の鉄の腐食に対して Cl^- , Br^- および I^- の添加効果を検討したものが図 6 であるが、明らかにインヒビターとして作用している。またこれらハロゲンイオンによる鉄表面の被覆率 μ と腐食試験から求めた防食率 (η) とは直線的な相関関係をもっている (図 12)。

3.3 有機物の吸着

3.3.1 有機インヒビターの吸着しやすさと共存アニオンの効果

アミン類の多くは、塩酸あるいは硫酸中では程度の差はあるが、鉄の腐食を抑制する。また一方、アミン類の添加によって鉄-酸水溶液界面の容量は著しく低下する (図 7)。しかしこのような現象は塩酸および硫酸に関して顕著であるが、過塩素酸あるいは、フッ酸のような酸では効果は少ない。この事実は Antropov の ϕ -電位の考え方¹²⁾に基づいて説明できる。すなわち電極表面が (−) のときはカチオン活性型インヒビターが引きつけられて吸着し、逆に電極が (+) のときはアニオン活性型インヒビターが引きつけられる。鉄表面が塩酸または硫酸中では (−) に帯電しカチオン活性型インヒビター

図 7 有機インヒビターの効果

を引きつける原因は、鉄の表面に Cl^- あるいは SO_4^{2-} が強く吸着しているためと考えられる。一方過塩素酸中でカチオン活性インヒビター (たとえばアミン) が引きつけられないことは ClO_4^- の吸着力が弱く、したがって鉄表面が (−) に帯電できないためと説明される。また Fe-HClO_4 系でアニオン活性インヒビターが引きつけられる理由は鉄表面ではアニオンとしての ClO_4^- の吸着が弱く、したがって有機アニオン (たとえば有機酸) の吸着を容易にすると考えられる。別の理由としては鉄表面が (+) に帯電しているとも想像されるが、ただし鉄がなぜそうであるかの原因についてはまた十分な根拠はない。

インヒビターの吸着のしやすさはこのように金属表面の帯電すなわち ϕ -電位の符号によって決まるから、適当なイオンの添加によって吸着をより容易にすることもできる。たとえば Fe-HClO_4 系に少量の Cl^- , Br^- , I^- などを添加すれば、それらが存在しないときには吸着力が乏しかったアミン類も顕著に吸着される (表 1)。

表 1 インヒビターの添加による電気二重層容量変化 ($1\text{N HClO}_4\text{-Fe}$ 系)

インヒビター	濃度 (M/l)	$\Delta C/C \times 100 (\%)$
キノリン ジメチルアニリン	濃度によらず	効果なし
NaCl+キノリン	5.9×10^{-2}	42
NaCl+ジメチルアニリン	2.5×10^{-1}	42
NaCl	3	38

C: インヒビターを添加しないときの二重層容量, ΔC : インヒビター添加による容量増加

3.3.2 電極-溶液界面の電気二重層におけるインヒビターの吸着状態

鉄-水溶液界面の構造は図 8 のごとくであると推定される。すなわち dehydrate しやすいアニオンが電極表面に吸着し、さらに双極子をもつ水分子が電極の帯電に基づいて配向し、いわゆる界面電気二重層 (ヘルムホルツ層) を形成している。電極に吸着しているアニオン (X^-) は化学吸着に近く、たとえば Fe-HCl 系について電位をアノード電位からカソード電位へと変化しても

図 8 金属-溶液界面の電気二重層の構造

二重層容量は急に変化することなく、水素ガスがさかんに発生するような電位においてはじめて除々に変化する。

インヒビターの吸着のしやすさはそれが電気二重層へ引きつけられる程度によって決まることはすでに前節で述べたとおりである。

しかしヘルムホルツ層へ引きつけられたのちそれがいかにして電極表面に吸着するかは次の問題となる。インヒビターの吸着の強さはインヒビターがアニオン活性かカチオン活性かによって、そして電極の帯電が (+) か (−) かだけで決まるものではない。インヒビターが電気二重層に近づいたのち、それがいかに dehydrate し次に鉄と強い化学吸着をするかによって決まる。いったん電気二重層内へ進入した有機物はたぶんすでに存在する水分子あるいは場合によっては化学吸着をしているアニオンなどをも押しのけて吸着すると思われる。このときの吸着力の原因はアミンの場合ならば N-原子のもつ非共有電子対に基づくことはすでに幾人かの研究者によっ

て指摘され詳しく説明されているとおりである⁷⁾。

ところで無機アニオンが共存するとき有機カチオンが
いかに吸着するかについて、可能な機構として図9の三
つが考えられる。もし有機カチオンの吸着機構が(a)で
あるならば、N-原子の非共有電子対の鉄に対する電子
供与性がインヒビターの吸着力の強さを決めるという従
来の実験結果を説明することができない。表2はアニオン
と有機インヒビターとの相乗効果を示すものである
が、相乗効果($\Delta\mu$)は、ハロゲンイオンあるいはジメチ
ルアニリンの濃度が、飽和吸着量よりもはるかに低い場
合にあっても、インヒビターの添加濃度の増加に対して

図9 無機アニオンと有機カチオンの相乗作用

表2 ジメチルアニリンとハロゲンイオンとの相乗
効果 (Fe-2N HClO₄ 系)

ハロゲン化ソーダの 濃度 (M/l)	ジメチルアニリンの 濃度 (M/l)	$\Delta\mu = \mu_{X+R} - \mu_X^*$
Cl ⁻	1.6×10^{-1} 3.2×10^{-1}	0.35 0.27
Br ⁻	5×10^{-3} 2.5×10^{-2} 2.5×10^{-1}	0.23 0.15 0.15
I ⁻	8×10^{-4} 8×10^{-2} 8×10^{-2}	0.04 0 0

* μ_X : ハロゲンイオンのみによる被覆率

μ_{X+R} : ハロゲンイオンとともにジメチルアニリンを加えたときの被
覆率

$\Delta\mu$: 相乗効果

逆に減少する。インヒビターの吸着機構が(b)であると
すればアニオンとジメチルアニリン(1:1)の添加量が
増加しても、相乗効果としての $\Delta\eta$ は、ほとんど一定に
なるはずである。しかし表2のデータはこのことを否定
し、相乗効果はハロゲンイオン濃度が小さいときにかえ
って著しいことを示している。この実験事実は(c)の機
構を考えることによって矛盾なく説明できる。すなわ
ち NaX の濃度が十分で X⁻ が鉄表面をおおえば、アミ
ンを添加したとえ R⁺ が電極に近づいても、もはや R⁺
が浸入する場所はわずかになり、したがって $\Delta\mu$ に変化
を起こさないわけである。すなわちインヒビターの吸着
に対しては、それがカチオン活性型ならば、(1) 電極に
アニオンが吸着していてカチオンを引きつけること、
(2) 電気二重層に近づいたカチオンがはまりこむ場所が
あいていることの二つの条件が要求される。一方アニオン
活性型の場合は、カチオンは dehydrate しがたいか

らカチオンを吸着させてアニオンを引きつけることは困
難である。したがって消極的に電極表面での他のアニオ
ンの吸着が弱いと全くないが必要になる。

3.4 インヒビターによる表面被覆率と防食率 との関係

鉄-酸水溶液系に添加したインヒビターは電極表面に
吸着して界面の電気二重層容量を低下させることはすで
に述べた。したがって C_o , C_i , $C_{\theta=1}$ をそれぞれインヒ
ビターを加えないとき、加えたとき、および鉄表面が単分
子でおおわれたときの容量とすれば、被覆率(θ)は

$$\theta = (C_o - C_i) / (C_o - C_{\theta=1}) \quad (5)$$

で表わされる。 $C_{\theta=1}$ を正確に求めることはかならずし
も容易でないので $C_{\theta=1} \ll C_o$ と仮定し $1 - (C_i/C_o) = \mu$ と
おく。このようにして測定される μ と、実際に2時間の
腐食試験によってえられる防食率 η とを比較したのが図
10 および 11 である。 η と μ とはよく対応し $\eta = k\mu$ と
いう関係が成立する。ここに k は比例定数でインヒビタ
ーの添加濃度の範囲によって異なる。 η と μ とがよい対

図10 Fe-HClO₄-プロピオン酸ソーダ系の μ - m お
よび η - m 曲線の比較

図11 Fe-HCl-ジメチルアニリン系の μ - m および
 η - m 曲線

応を示すということは、インヒビターの作用機構が金属表面の被覆であることを意味する。すなわち物理吸着をしている水分子に代って、有機または無機化合物が化学吸着するのである。しかし η - m 、 μ - m 曲線は Fe-HClO_4 +プロピオン酸ソーダ系のように典型的な Langmuir 型の等温吸着曲線を示すこともあるが (図 10), Fe-HCl +ジメチルアニリンの場合のように、ピークを生じ (図 11), またクエン酸を添加したときのようにある添加濃度から急激的な容量低下を生ずる¹³⁾。これらはいずれもインヒビターの作用がたんなる化学吸着でなくキレート皮膜に類似したものであることを示している。しかしそれらの皮膜がどのような構造をもつかについてはすでに Horner⁸⁾ らによっても考察されているが、まだ十分なデータはない。

図 12 に示すように、 η - μ 曲線はインヒビターの添加濃度範囲によって、顕著に相関係数が変化するが、これは吸着あるいは皮膜形成機構がさらにいくつかの形態に区別されることを示唆するものであろう。 Br^- に関する η - μ 曲線の 3 区分は Br^- が鉄に対して a) 活性点吸着, b) 全面化学吸着および c) 皮膜生成に近い吸着をするのではないかと推測される。すなわち Br^- イオンの濃度が低いときには活性点だけがとおわれるから μ は小さいが、腐食反応は顕著に抑制されたがって η は著しく増大する ($k_1=2.1$)。単分子層吸着の範囲 ($k_2=1.5$) を越えてさらに密な皮膜が形成されると、確かに防食率はいぜんとして増大するが、表面被覆が増大する割には防食率は向上しない ($k=0.3$) と考えられる。しかしこれらの推定に関する根拠はまだ十分ではない。

3.5 有機インヒビターとアニオンとの相乗作用と妨害作用

図 12 HClO_4 - NaBr 系の η - μ 曲線

過塩素酸中の鉄に対してアミン類を吸着させるためには、 Cl^- あるいは Br^- のようなアニオンを添加すれば、カチオンとなっているアミンが容易に鉄に引きつけられ化学吸着が起こる。しかし I^- を用いてこのようなアミンとハロゲンイオンとの相乗作用を意図しても必ずしも成功しない。なぜならば I^- によって鉄表面が非常に密におおわれてしまうと、もはやアミンが化学吸着できる場所がなくなるからである。表 2 に示すように I^- の添加量が $8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 以上ではジメチルアニリンを添加しても鉄の表面被覆率は変化しないのである。したがって一般にハロゲンイオンとアミンとの相乗作用に関しては、両者の添加量に関して防食効果の最適条件が存在するはずである。図 13 は NaBr [Br^-] およびジメチルアニリン [DA] について、 Br^- だけを加えたときの被覆率 μ に対し、 DA を加えることによって μ がどれだけ変化するかを示したものである。 $[\text{DA}]/[\text{Br}^-]$ 比を変化させたときの μ の変化 $\Delta\mu$ は極大を生ずる。

アニオン自身による被覆の飽和は I^- については、起こるが Br^- および Cl^- には認められない。したがって NaCl あるいは NaBr を添加した場合は、それらの濃度がかかなり濃い場合でもなおハロゲンイオンとアミンとの相乗作用をもつものである。ゆえに Fe-HClO_4 系に十分な濃度にハロゲンイオンを添加したとすれば図 14 のような吸着の差異が考えられるのである。

図 13 Fe-2N HClO_4 系について、ハロゲンイオンとアミンの相乗効果をうるための最適添加比

図 14 Fe-HClO_4 系に NaX ($\text{X}: \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) を十分に添加し、これにアミン (R) を加えたときの吸着状態の比較

一方アニオンが有機インヒビターの吸着を妨害する場合もある。すなわち金属表面がアニオンでおおわれているとき、アニオン活性型インヒビター（たとえば有機酸あるいはその塩類）は吸着は阻止される。プロピオン酸ソーダは、 HClO_4 中では鉄にたいしてインヒビターとして作用するが、 HCl 中でその効果を示さないのは、 ClO_4^- と Cl^- の吸着力に差があるためである。すなわち HCl 中では Cl^- が鉄表面をおおっているので $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ が吸着できない。しかし HClO_4 中では ClO_4^- の吸着が弱く、したがって有機酸などアニオン型インヒビターが容易に吸着できるのである。

アニオンとカチオン型インヒビターの相乗作用は無機アニオンに限らない。たとえば過塩素酸中の鉄にプロピオン酸を加えて $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ を吸着させ、そのうえ n -エチルアミンを添加すれば顕著な相乗効果が二重層容量ならびに防食効率の測定から確かめられている⁹⁾。ただしこの場合電気二重層へ近づいた n -エチルアミン(アンモニウムカチオンとなっている)は、プロピオネートアニオンによって形成されている吸着層のすき間にはいり込むかその上におおいかぶさるようにして防食効果を与えるものと推定される。アミンはこのような場合に鉄と化学吸着を行なうことはすでに述べたとおりであるが、アミンとプロピオン酸との相互作用もまた無視することはできない。この問題については最近興味ある結果がえられたが詳細は別報¹⁾にゆずる。

4. 結 論

鉄-酸水溶液界面の電気二重層容量の測定から、有機インヒビターの作用機構に関して従来の説に対して二三の新しい考察を加え、とくにアニオンと有機カチオンとの相乗作用について検討した。その結果、有機インヒビターの作用機構は、そのインヒビターが a) カチオン活性、b) アニオン活性および c) 中性のいずれであるかによって吸着のしやすさを異にすることが明らかにされた。カチオン活性ならば鉄表面をアニオンでおおうことによって吸着が容易になり、アニオン活性あるいは中性のときは、鉄表面にアニオンが強く吸着していないことが望ましい。しかしアニオンとカチオン活性インヒビターの相乗作用は、たんにアニオンがカチオンを引きつけるだけではなく、アニオンとカチオンとの co-adsorption とも言うべき吸着によって腐食抑制効果を生ずることが明らかにされた。したがって最大の防食効果を与えるためには両者の添加比に関して最適条件が存在する。なおアニオンは無機アニオンに限らず、有機アニオンと有機カ

チオンもまた相乗効果をもつことも指摘したい。

インヒビターの腐食抑制作用は吸着説によって説明されているがすでに幾人かの研究者^{8,10)} によっても指摘されているように皮膜説がより良く実験事実を説明できる場合もある。著者らの結果では、インヒビターの化学吸着力が強くなるにつれて、またインヒビターの添加濃度の増大に伴って多分子層吸着あるいは皮膜生成を行なうことが認められている。しかしそのような皮膜の構造に関してはまだ明らかではない。

最後に、インヒビターの作用機構を論ずるにさいしては、鉄-過塩素酸系あるいはフッ酸系のように、アニオンの吸着が弱くその影響を無視できる系を選ばなければならないことを強調したい。そのような系に関する実験によってはじめて、アニオンと有機インヒビターそれぞれの作用ならびに両者の相乗または妨害作用機構が明らかになるからである。

感 謝

本研究を行なうにさいし種々の助言と励ましを与えられた米国 Texas 大学 Hackerman 教授に感謝するとともに、米国 Sigma Xi Society からの研究補助金 Grants-In-Aid に対しても謝意を表する。

(昭和 42 年 3 月 4 日受理)

文 献

- 1) たとえば H. Fisher, E. Schaaf & G. Thoresen: *Z. Elektrochem.*, **63**, 427 (1959); H. Fisher & H. Yamaoka: *Chem. Ber.*, **94**, 1477 (1961) など
- 2) たとえば Z. A. Foroulis: 2^{ème} Symposium Européen sur les inhibiteurs de corrosion (1965), I, p.285
- 3) Corrosion, Ed. L. L. Shreir, Corrosion, Vol. 2, p.18-16, George Newnes Ltd., (1963), London
- 4) Z. A. Iofa, E. I. Lyakhovetskaya & K. Shorifov: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **84**, 543 (1952)
- 5) N. Hackerman, F. S. Snively, Jr. & J. S. Payne, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 677 (1966)
- 6) 村川, 加藤: 金属表面技術, **17**, 432 (1966)
- 7) H. Kaesche & N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 192 (1958); H. Fisher: *Werkstoffe u. Korrosion*, **9**, 765 (1958) など
- 8) L. Horner & F. Rottger: *Korrosion*, **16**, Verlag Chem. GmbH, Weinheim/Berstr. (1963), p.57; *Werkstoffe u. Korrosion*, **15**, 125 (1964); *ibid.*, **15**, 228 (1964)
- 9) 村川, 加藤: 金属表面技術, 投稿中
- 10) I. N. Putilova, S. A. Balezin & V. P. Barannik: *Metallic Corrosion Inhibitor*, Pergamon Press, New York, (1960), p.51
- 11) T. Murakawa, T. Kato, S. Nagaura & N. Hackerman: *Corrosion Sci.* に投稿中
- 12) L. I. Antropov: *Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals*, Council of Sci. & Ind. Res., New Delhi (1961)
- 13) 未発表