金属及び酸化された金属表面への極性有機化合物の吸着と 腐食抑制効果への硬い及び軟らかい酸・塩基の 法則の適用性*

荒 牧 国 次**

** 慶應義塾大学理工学部

Applicability of the Hard and Soft Acids and Bases Principle to Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Polar Organic Compounds on Surfaces of Metals and Oxidized Metals*

Kunitsugu Aramaki**

**Faculty of Science and Technology, Keio University

It is reviewed that the hard and soft acids and bases principle is applicable to chemical adsorption behavior of polar organic compounds on metals and oxidized metals and to their corrosion inhibition effectiveness. The softnesses of various metals as the acids are also estimated. Effects of the compounds on the active dissolution and passivation of a nickel electrode are discussed through data of impedance measurements.

Key words: adsorption, corrosion inhibition, polar organic compounds, metals and metallic oxides, hard and soft acids and bases principle, impedance, Ni and passive Ni, electronegativity, softness of compounds, softness of metals.

1. 緒 言

極性有機化合物 R_nX : がインヒビターとして金属 M に化学吸着するとき、極性基の非共有電子対を金属の空のオービタルへ供与することで吸着結合を生じる。

したがって、インヒビターはルイス塩基、金属はルイス酸として作用し、吸着結合の安定性は硬い及び軟かい酸塩基の法則 (HSAB 則)^{1),2)} と密接に関係する。一般に金属は軟らかい酸であるので¹⁾、軟らかい塩基であるインヒビターほど安定な吸着結合を作り、吸着量は増加し、その結果、金属の腐食反応は抑制される。すでにこの関係が成立することを示したが³⁾、その後の報告^{4)~8)}から補足し、その適用性を検討する。

不働態のように金属表面が酸化物で被われている場

合、酸化物表面の金属イオン M^{m+} がインヒビターの吸着点となり得る。すなわち、

多価の金属イオンは硬い酸に属するので¹⁾、硬い塩基であるインヒビターほど安定な吸着結合を作り、吸着量は増加する^{9),10)}。しかし、不働態皮膜が存在する金属表面へのインヒビターの化学吸着は、不働態皮膜の生成・保持と競合するので、必ずしも腐食の抑制作用に結びつくとは限らない^{9),10)}。金属及び不働態化した金属についてのインピーダンス測定の結果^{9),10)}を併せて、金属及び酸化された金属上へのインヒビターの吸着挙動と腐食抑制効果を HSAB 則に基づいて検討する。

2. 実 験

2.1 インヒビター

インヒビターは周期表の 5B, 6B 及び 7B 族元素を中心原子とする RCl , RBr , RI , R_2O , R_2S , R_2Se , R_2Te , R_3N , R_3P , R_3Sb である。たとえば、5B 族元素を中心原

* 第 32 回腐食防食討論会 (於北海道大学), The 6th European Symposium on Corrosion inhibitors (Ferrara, Italy)

** 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1 (3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223 Japan)

子とする化合物を 5B 族インヒビターと呼ぶ。R はすべて *n*-プロピル基である。一部の化合物は空気で酸化されやすいので、すべての操作を窒素下で行った。

2.2 腐食溶液

3 M HClO₄ 及び 0.15 M ほう酸-ほう酸塩緩衝溶液 (pH 8.0) を腐食溶液とした。いずれも N₂ 脱気下、30°C で用いた。

2.3 金 属

主として用いた金属は 99.98% Ni で、その他の金属についても同様にテフロン棒に埋め込み、表面研磨、超音波洗浄、電解研磨あるいは化学研磨等を行った。

2.4 分極測定

Pt 対極, SCE 参照電極を備えたガラス製セルを用い、定電位で分極測定を行った。測定は同一条件で数回行い、平均値を求めた。

2.5 インピーダンス測定

分極測定と同様なセルを用い、ポテンシオスタットと周波数応答解析器によってインピーダンスを測定した。100 kHz~1 mHz の正弦波 (10 mV rms) を電位に重畳して印加した。

3. 結果及び考察

3.1 HClO₄ 中の Ni の分極及びインピーダンス測定

Fig. 1 に 3 M HClO₄ 中の Ni についての代表的な分極曲線を示す。活性領域においてはインヒビターは腐食反応の抑制を示すが、不働領域においては抑制するばかりでなく、促進するものもあった。

Fig. 1 Typical polarization curves of nickel electrode uninhibited (○) and inhibited with R₂O (△), R₂Se (□), R₃N (△), and R₃Sb (◇) at 0.01 M of the inhibitor concentration in 3 M HClO₄.

Fig. 2 Equivalent circuit at metal-solution interface. (R_t: charge transfer resistance, C_{dl}: double layer capacitance, and R_Ω: solution resistance).

アノード分極した場合におけるインピーダンス測定の結果、活性領域ではナイキスト図はほぼ半円を示したが、不働領域では第 2 のループが現れた^{9),10)}。Fig. 2 に示した等価回路 (R_t: 電荷移動抵抗, C_{dl}: 二重層容量, R_Ω: 溶液抵抗) を想定して、ナイキスト図に半円を当てはめ、横軸との交点から R_t 及び R_Ω を求め、また、半円の頂点における角周波数 ω_{max} から C_{dl} を

$$C_{dl} = 1 / \omega_{max} R_t \quad (1)$$

によって求めた¹¹⁾。アノード分極した Ni についてのファラデーコンダクタンス K_f (=1/R_t) は電流密度 *i* とよく対応し、インヒビターの抑制あるいは促進効果を示した。アノード分極における C_{dl} は、活性領域で極小、不働化電位付近で極大、さらに不働領域で再び極小となり、過不働領域では増大した。インヒビターの添加によって、活性領域では C_{dl} は減少したが、不働領域では複雑な変化をした^{9),10)}。

3.2 腐食電位における抑制率と HSAB 則

分極曲線のアノード、カソードターフェル線の交点から腐食電位 E_{corr} 及び腐食電流密度 i_{corr} を求めた。抑制率 *I* は

$$I = 1 - i_{corr} / i_{corr}^0 \quad (2)$$

によって得た。ただし、i_{corr} 及び i_{corr}⁰ はそれぞれインヒビター添加及び無添加時の腐食電流密度である。

E_{corr} においてはナイキスト図に誘導性の成分がほとんど無く、K_f は腐食速度に比例すると考えられるので¹²⁾ 抑制率 I_K を (3) 式から求めた。

$$I_K = 1 - (K_f E_{corr}) / (K_f^0 E_{corr}^0) \quad (3)$$

ここで、K_f 及び K_f⁰ はインヒビター添加時及び無添加時のファラデーコンダクタンスである。

吸着型の有機インヒビターの抑制作用は、一般に極性基の金属表面への吸着による表面金属の安定化と、非極性基による物質移動の抑制によって行われる^{13),14)}。後者の作用は吸着分子の断面積 σ_{ads} によって評価できる¹⁵⁾。各インヒビターグループごとに σ_{ads} の値は抑制率の変化に比べてほぼ一定と見なせるので⁸⁾、抑制率は極性基の吸着能力に依存することになる。

HSAB 則では、酸・塩基の価電子が内側へ強く引きつ

けられている時を“硬い”，ゆるく引きつけられている時を“軟らかい”と表現している。硬い塩基の極性中心原子は低い分極率と高い電気陰性度を持ち，軟らかい塩基では高い分極率と低い電気陰性度を持つ。すでに極性中心原子の電気陰性度 χ を塩基の硬さ・軟らかさの尺度として用いると，インヒビターグループごとに，

$$\log [I/(1-I)] = \rho' \chi + \alpha' \quad (4)$$

の関係が，多くの金属について成立することを認めた^{8), 16)}。塩基の硬さ・軟らかさの尺度には多くのアニオンについて種々のパラメータが報告されているが^{17)~22)}，中性分子についての報告は極めて少なく，また，パラメータの汎用性に問題があるため，中心原子の電気陰性度を用いた¹⁶⁾。ここで，塩基の硬さ・軟らかさの尺度としての妥当性を検討しておく。

Klopman²⁰⁾ は硬い酸-硬い塩基の相互作用をイオン結合性，軟らかい酸-軟らかい塩基の相互作用を共有結合性であるという観点から，硬い塩基を小さい原子で，低いエネルギーの最高被占オービタルを持ち，軟らかい塩基を大きい原子で，高いエネルギーの最高被占オービタルを持つとしている。したがって，中心原子の大きさを示すファンデルワールス半径²⁴⁾や最高被占オービタルのエネルギー準位に対応するイオン化ポテンシャル I_p ²⁵⁾は硬さ・軟らかさの尺度となり得る。そこで，極性中心原子の r 及び分子の I_p と χ の相関関係を Fig. 3 に示した。必ずしも直線関係にあるとは限らないが， r 及び I_p は χ と良い対応関係を示し，硬さ・軟らかさの尺度として χ の妥当性を示した。

前述のように，硬さ・軟らかさは電場に置かれたオー

Fig. 3 Correlation of van der Waals radius of the polar atom, r and ionization potential of the inhibitor molecule, I_p to electronegativity of the polar atom, χ used as the softness of base.

Fig. 4 Correlation of average polarizability of the polar atom, $\bar{\alpha}_{\text{atom}}$ to χ .

Fig. 5 Relationship between $\log [I/(1-I)]$ and χ for nickel in 3 M HClO_4 with the 5B (□), 6B (Δ), and 7B (○) group inhibitors.

ビタルの変形の難易を示すもので，中心原子の平均分極率 $\bar{\alpha}_{\text{atom}}$ ²⁶⁾ が硬さ・軟らかさの尺度となり得る。Fig. 4 に $\bar{\alpha}_{\text{atom}}$ を χ に対してプロットしたところ，両者の間に明確な相関関係が得られた。以上の結果から，極性中心原子の異なる化合物の極性基の硬さ・軟らかさを同族元素間で比較する時に，電気陰性度を用いることは妥当であると結論した。これは Klopman の尺度²⁰⁾と電気陰性度の関係からも支持された。しかし，分子内の他の官能基や非極性基の誘起効果，共鳴効果が加わった時に硬さ・軟らかさを評価するには，電子提供性としての尺度

Fig. 6 Relationships between $\log [I_K/(1-I_K)]$ and χ (Δ , $\square$) and between $\log [\theta/(1-\theta)]$ and χ ($\blacktriangle$, $\blacksquare$) for nickel in 3 M HClO_4 with the 5B ($\square$, $\blacksquare$) and 6B (Δ , $\blacktriangle$) group inhibitors at E_{corr} .

を含めて²⁷⁾, イオン化ポテンシャルを用いるのが良いように思われる。

Fig. 5 に 3 M HClO_4 中の Ni についての $\log [I/(1-I)]$ と χ の関係を示した。いずれのインヒビターグループについても、軟らかい (χ が小さい) 塩基ほど I は大きく ($\rho' < 0$)、化学吸着による腐食抑制が大きく作用していることを示している。5B 族インヒビターは酸性水溶液中でカチオンとして静電吸着しカソード反応を抑制するが²⁸⁾, 化学吸着による腐食反応の抑制¹⁵⁾が支配的なため、このような結果になったものと考えている。

I_K についても同様に、

$$\log [I_K/(1-I_K)] = \rho' \chi + \alpha' \quad (5)$$

の関係が成立する。Fig. 6 にこの関係を示した。 $\rho' < 0$ の直線関係が得られたことから、抑制率と HSAB 則が妥当な関係にあると結論した。

3.3 腐食電位における表面被覆率と HSAB 則

中性分子が電極界面に吸着することで C_{dl} が変化するとき、吸着した分子の表面被覆率 θ は

$$\theta = (C_{\text{dl}}^0 - C_{\text{dl}}) / (C_{\text{dl}}^0 - C_{\text{dl}}^s) \quad (6)$$

で表される²⁹⁾。ここで、 C_{dl}^0 及び C_{dl} はインヒビター無添加及び添加時の二重層容量であり、 C_{dl}^s はインヒビターが表面に十分単分子吸着した時の容量である。 ClO_4^- は金属に吸着性が乏しいので^{80), 81)}, アニオンの特異吸着はないものとした。 C_{dl}^s の値は求め難く、一般に吸着によって C_{dl} は小さくなるので、 $C_{\text{dl}}^s = 0$ と仮定して、

$$\theta = 1 - C_{\text{dl}} / C_{\text{dl}}^0 \quad (7)$$

によって θ を求めた。

(4) 式の $I/(1-I)$ はインヒビターの吸着の平衡定数に

Fig. 7 Softness of metals as acids, ρ' obtained from I of the 6B ($\circ$) and 7B (Δ) group inhibitors in HClO_4 .

対応しているので、(4) 式は

$$\log [\theta/(1-\theta)] = \rho' \chi + \alpha' \quad (8)$$

のように書き直される。3 M HClO_4 中の Ni の E_{corr} での θ について、 $\log [\theta/(1-\theta)]$ を χ に対してプロットすると、 $\rho' < 0$ の直線関係が得られ (Fig. 6), 活性態領域における金属表面へのインヒビターの化学吸着が HSAB 則に従うことを確認した。3.2 の結論と併せて、酸性水溶液中の多くの金属のように、表面に金属原子が存在する界面においては、軟らかい塩基であるインヒビターが軟らかい酸である金属原子と安定な化学吸着結合を作り、その結果、高い抑制効果をあげることが明らかになった。なお、水溶液中の金属表面には H_2O , OH^- などが吸着しているが、これらはいずれも硬い塩基であるため、軟らかい塩基のインヒビターは容易に交替吸着することができる。

3.4 金属の酸としての軟かさの評価

(4) 式の右辺の $\rho' \chi$ を軟らかい酸と軟らかい塩基の相互作用に基づく項とすると、定数 ρ' は金属の酸としての軟らかさを示す尺度となる。すでに、いくつかの遷移金属について ρ' を互に比較したが⁸³⁾, その後に得た ρ' を加えて Fig. 7 に示した。

多くの遷移金属は非遷移金属よりも軟らかい酸である。3d 金属 (Ti~Cu) においては、Ni, Co, Fe が軟らかく、空の d オービタルと共に被占 d オービタルの存在が軟らかさを増すように見える。前者は (a) 式の吸着に必要なが、後者は軟らかい塩基の中心原子に存在する空の d オービタルへの逆供与による吸着⁸³⁾,

を示唆している。

非遷移金属,特に Mg や Al は軟かさに乏しく,水溶液中でイオン化し,水和し,あるいは水酸化物,酸化物を作る傾向を示す。同族の Al よりも In が軟らかい酸であることから,同じ族の金属では周期が増加するに従って軟らかい酸になることが予想される。

3.5 不動態領域におけるインヒビターの影響と HSAB 則

Fig. 1 のように, Ni の不動態保持電流 i_p はインヒビターの添加によって無添加の時よりも増加する場合と減少する場合がある。増加する場合においては,活性態領域で吸着したインヒビターが Ni の不動態化を抑制するという考え方に基づいて解析し,軟らかい塩基ほど不動態化を抑制する事実から確認した⁵⁾。

5B 族インヒビターや一部の硬い塩基であるインヒビターが存在する場合, i_p は無添加時より減少し,不動態皮膜に吸着して i_p をさらに抑制した。この場合は軟かい塩基よりも硬い塩基のインヒビターの方が i_p の減少は大きい。Ni の不動態皮膜は NiO_{1+x} で表され^{82,83)},不動態皮膜には硬い酸である Ni^{3+} や中間の硬さの Ni^{2+} が存在するので,不動態皮膜表面の Ni イオンにインヒビターが吸着し, i_p を抑制すると考えれば矛盾がない。そこで 5B 族インヒビターについて,不動態領域の 0.5 V と 0.7 V vs. SCE における i_p^0 (無添加) と i_p (インヒビター添加) を用い,

$$I_p = 1 - i_p/i_p^0 \quad (9)$$

によって抑制率 I_p を求め,

$$\log [I_p/(1-I_p)] = \rho'\chi + \alpha' \quad (10)$$

の関係を Fig. 8 にプロットした。得られた直線は $\rho' > 0$ で,硬い塩基のインヒビターほど硬い酸である金属イオンに吸着して i_p を減少させることを示した。

大部分の 6B, 7B 族インヒビターが i_p を促進するのに対して, 5B 族インヒビターが i_p を抑制するのは次のよ

Fig. 8 Relationships between $\log [I_p/(1-I_p)]$ and χ (○, △) and between $\log [I_{Kp}/(1-I_{Kp})]$ and χ (●, ▲) for nickel in 3 M HClO_4 with the 5B group inhibitors at 0.5 V (○, ●) and 0.7 V vs. SCE (△, ▲).

Fig. 9 Relationship between $\log [I_p/(1-I_p)]$ and χ for nickel in borate buffer (pH 8.0) with the 5B and 6B group inhibitors at 0.5 V (○), 0.6 V (△), and 0.7 V vs. SCE (□).

うに考えている。インヒビターが吸着していないサイトで金属の不動態化が起こると,

生成した H^+ を吸着した 5B 族インヒビターが,

のように界面から取り除き,不動態化を促進する。さらに,硬い塩基のインヒビターは不動態皮膜に吸着し, i_p を減少させる。

酸性溶液中では活性態領域でのインヒビターの化学吸着の影響が不動態領域に及ぶので,不動態皮膜への吸着を調べるのに適当な系ではない。そこで, pH 8.0 のほう酸-ほう酸塩緩衝溶液中で不動態化した Ni 表面上へのインヒビターの吸着の効果を調べた。あらかじめ,ほう酸塩緩衝溶液中で 0.9 V vs. SCE に 30 min 保持して不動態化した Ni 電極⁸⁴⁾をインヒビターを含むほう酸塩緩衝溶液中でアノード分極曲線を測定すると,不動態領域 0.5~0.7 V vs. SCE で比較的良好な再現性が認められ, i_p の減少が見られた。5B 及び 6B 族インヒビターについて i_p から I_p を求め, (10) 式の関係を図 9 に示した。いずれも, $\rho' > 0$ で,硬い塩基のインヒビターほど硬い酸である Ni^{3+} によく化学吸着して i_p を低下させることを示し,酸化された金属表面へのインヒビターの吸着と HSAB 則の関係を支持した。

3.6 金属酸化物へのインヒビターの吸着と HSAB 則

不動態保持電流の減少が酸化物表面へのインヒビターの吸着によるものであることを確かめるために,メタノール中の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末への 5B 族インヒビターの吸着挙動を調べた結果, θ について (8) 式の関係は $\rho' > 0$ のほぼ直線関係が得られた⁶⁾。これより,硬い塩基のインヒビターほど硬い酸である金属イオンに吸着しやすく,酸化された金属表面へのインヒビターの吸着は HSAB に従うことを結論した。

不動態保持電流についての抑制率 I_p や酸化物表面へ

の被覆率 θ は硬い塩基に分類される インヒビターでも最大 0.2 程度と低く、軟らかい酸である金属表面へのインヒビターの吸着と比較して酸化物表面への吸着は困難である。これはバルク溶液中に存在する物質種、たとえば H_2O , CH_3OH , OH^- , BO_3^{3-} , ClO_4^- などがすべて硬い塩基に属し、硬い塩基のインヒビターはこれらの物質種と競争吸着しなければならないためである。低い濃度のインヒビターが優先的に化学吸着するためには、たとえばキレート結合のようなより安定な吸着結合を作る工夫が必要である。あるいは酸化物表面や界面近傍の溶液中に存在する多価イオンと結合して、不溶性の塩、錯体、キレート化合物、重合体等を生成し、金属表面の酸化物と共に密着性の良い、緻密な皮膜を作る硬い塩基のインヒビターが有用であろう。

3.7 不働態領域におけるインピーダンス測定値と HSAB 則

前述のように、3 M HClO_4 中の Ni について不働態領域における K_f と i_p は良い相関性がある。これは R_t が主として不働態皮膜による抵抗であることを示している。そこで、不働態領域 (0.5 V 及び 0.7 V vs. SCE) における K_f から (3) 式と同様に抑制率 I_{kp} を求めた。

$$I_{kp} = 1 - (K_f)_p / (K_f^0)_p \quad (11)$$

p は不働態領域の電位を意味する。(5) 式と同様に、

$$\log [I_{kp} / (1 - I_{kp})] = \rho' \chi + \alpha' \quad (12)$$

の関係を Fig. 8 にプロットすると、 $\rho' > 0$ の直線関係が得られ、3.5 や 3.6 で述べた関係と同様に、硬い塩基のインヒビターほど硬い酸である不働態皮膜中の金属イオンに吸着し、 K_f を小さくすることを示した。

アノード分極時の C_{dl} は不働態化電位付近で極大、不働態領域 (0.5 V 付近) で極小となる^{9), 10)}。このピーク (極大) は不働態皮膜の生成による電極界面の構造の変化によるものと思われる^{85), 86)}。不働態領域では主に不働態皮膜の容量を示し、過不働態領域に向かって皮膜の厚さと比抵抗が変化するとされている^{87), 88)}。測定された C_{dl} について 0.3~1.1 V vs. SCE の範囲で K_f との相関性を調べたところ、0.5 V においてのみ良い相関性が見られ、その関係は K_f が増加すると C_{dl} が減少した⁹⁾。

一般に平板コンデンサーと考えた不働態皮膜の容量 C_F は、

$$C_F = \epsilon_0 \epsilon_F S / d \quad (13)$$

で与えられる⁸⁸⁾。 ϵ_0 , ϵ_F は真空中及び皮膜の誘電率、 S は表面積、 d は皮膜の厚さである。0.5 V における C_{dl} を C_F と見なし、 ϵ_F をインヒビターの添加によって変化しないと仮定すると、 $1/C_F$ は d に比例するので、上の相関関係から d が増加すると K_f が増加することになる。つまり、皮膜が厚くなるほど皮膜の抵抗が小さくなることを意味し、一般的な不働態皮膜の生長とは異なってい

る。 $1/C_F$ と χ の関係は χ が増加するに従い $1/C_F$ は減少する⁹⁾。すなわち、硬い塩基のインヒビターほど d は小さく、不働態皮膜は薄くなり、また K_f や i_p は小さく、密な防食性の不働態皮膜が生成する。軟らかい塩基のインヒビターの場合には、不働態皮膜は厚く防食性が悪い。この結果は 3.5 節で推論した i_p に及ぼすインヒビターの影響と一致している。

アノード分極時の C_{dl} の変化は上の結果を支持しているように見える。硬い塩基の R_2O , R_3N では不働態化電位のピークが低く、不働態領域 0.3~0.7 V vs. SCE で C_{dl} はほぼ一定である。一方、軟らかい塩基の R_2Se では無添加と同様にピークは高く、不働態領域における C_{dl} は一定にならない。これを硬い塩基では安定な不働態皮膜の生成が容易で、軟らかい塩基では吸着したインヒビターのために不働態皮膜の生成が阻害されると考えれば、上の結果を支持していることになる。

4. 結 論

金属及び酸化された金属表面への有機インヒビターの化学吸着は HSAB 則に従い、その結果得られる抑制効果も HSAB 則に従う。軟らかい酸である金属には軟らかい塩基であるインヒビターが化学吸着しやすく、硬い酸である酸化物中の金属イオンには硬い塩基であるインヒビターが吸着しやすい。これは酸性溶液中の金属について経験的に知られているインヒビターの極性中心原子の種類と抑制効果の関係³⁹⁾に一致している。一方、酸化物が存在する場合にも抑制効果⁴⁰⁾はこの結論と矛盾していないので、HSAB 則はインヒビターの吸着挙動と抑制作用に広く適用可能であると結論した。

(Received January 10, 1987)

文 献

- 1) R. G. Pearson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 2) R. G. Pearson Ed.: "Hard and Soft Acids and Bases", p. 1, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg (1973).
- 3) 荒牧国次: 防食技術, **29**, 566 (1980).
- 4) K. Aramaki: 防食技術, **32**, 144 (1983).
- 5) K. Aramaki: 防食技術, **33**, 431 (1984).
- 6) K. Higashi, H. Nishihara & K. Aramaki: 防食技術, **34**, 599 (1985).
- 7) K. Aramaki: 防食技術, **35**, 574 (1986).
- 8) K. Aramaki & H. Nishihara: "Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors", Vol. 1, p. 67, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1985).
- 9) K. Aramaki & H. Nishihara: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1059 (1987).
- 10) 荒牧国次, 西原 寛: 第 32 回腐食防食討論会予稿集, p. 261 (1985).

- 11) 志村和美, 西原 寛, 荒牧国次: 防食技術, **35**, 289 (1986).
- 12) W. J. Lorenz & F. Mansfeld: *Corros. Sci.*, **21**, 647 (1981).
- 13) 荒牧国次: 金属表面技術, **25**, 578 (1974); 防錆管理, **20**, No. 7, 9 (1976).
- 14) 荒牧国次: 防食技術, **25**, 693 (1976).
- 15) K. Aramaki: 電気化学, **42**, 75 (1974).
- 16) K. Aramaki: "Proceedings of the 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors", Vol. 1, p. 267, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1980).
- 17) J. O. Edwards: *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1540 (1954).
- 18) R. G. Pearson: *J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 643 (1968).
- 19) S. Ahrland: *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 304 (1968).
- 20) G. Klopman: *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).
- 21) M. Misono & Y. Saito: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3680 (1970).
- 22) M. W. Garnett & T. K. Holstead: *Chem. Commun.*, **1972**, 587.
- 23) 田中元治, 森田 桂, 斉藤一夫: 化学と工業, **26**, 184 (1973).
- 24) 日本化学会編: "化学便覧, 基礎編", Vol. 2, p. 718, 丸善 (1984).
- 25) R. C. Weast & M. J. Astle, Ed.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 62nd edition, p. E-72, CRC Press, Inc., Boca Raton (1981).
- 26) T. M. Miller & B. Bederson: "Advances in Atomic and Molecular Physics", Vol. 13, p. 1, Academic Press, New York (1977).
- 27) K. Aramaki: 電気化学, **41**, 875 (1973).
- 28) K. Aramaki: 電気化学, **42**, 566 (1974).
- 29) B. B. Damaskin, O. B. Petrii & V. V. Batrakov: "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", p. 193, 242, Plenum Press, New York (1971).
- 30) N. Hackerman, E. S. Snively, Jr. & J. S. Payne, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 677 (1967).
- 31) T. Murakawa, T. Kato, S. Nagaura & N. Hackerman: *Corros. Sci.*, **7**, 657 (1967).
- 32) 佐藤教男: 電気化学, **46**, 584 (1978).
- 33) N. Sato & G. Okamoto: "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", J. O'M. Bockris et al. Ed., Vol. 4, p. 217, Plenum Press, New York (1981).
- 34) N. Sato & K. Kudo: *Electrochim Acta*, **19**, 461 (1974).
- 35) J. L. Ord & J. H. Bartlett: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 160 (1965).
- 36) R. D. Armstrong & R. E. Firman: *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 391 (1972).
- 37) K. Sugimoto & Y. Sawada: "Proceedings of 5th International Congress on Metallic Corrosion" p. 290, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1972).
- 38) 杉本克久, 沢田可信: 防食技術, **23**, 63 (1974).
- 39) G. TrabANELLI & V. Carassiti: "Advances in Corrosion Science and Technology," M. J. Fontana & R. W. Staehle Ed., Vol. 1, p. 149, Plenum Press, New York (1970).
- 40) L. Horner & D. Schödel: *Workstoffe Korros.*, **25**, 711 (1974).