表面増強ラマン散乱分光法による N-置換アニリンの腐食抑制機構の研究*

荒牧 国次**, 上原 淳***

** 慶應義塾大学理工学部化学科

*** 慶應義塾大学理工学部化学科 (現在, 日本石油株式会社中央技術研究所)

A Study on Corrosion Inhibition Mechanism of N-Substituted Anilines by Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy*

Kunitsugu Aramaki** and Jun Uehara***

** Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

*** Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Keio University (Presently, Nippon Oil Company, Ltd.
Central Technical Research Laboratory)

Inhibition mechanism of N-substituted anilines has been studied on iron corrosion in a hydrochloric acid solution by polarization measurements [*This Journal*, **28**, 77 (1979)]. According to the linear free energy relationship, it has been concluded that a parameter Ψ_r , which denotes an effect of resonance structures on adsorption of the inhibitors, decreases in the order, aniline > N-methyl aniline > N,N-dimethylaniline. In this work, adsorption behavior of these anilines on iron in 0.5 N HCl was investigated by surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy. SERS spectra of these compounds showed that anilinium ions of the compounds are electrostatically adsorbed on the iron surface and a molecule of N,N-dimethylaniline is chemisorbed in part on the surface by the formation of an Fe-N coordinate bond. It was suggested that anilinium ion is adsorbed parallel to the surface via π -electron interaction and N-methylanilinium and N,N-dimethylanilinium ions are adsorbed in a tilted orientation. These results support the order of Ψ_r for the N-substituted anilines.

Key words: surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, inhibitor, N-substituted anilines, iron corrosion, hydrochloric acid, adsorption, orientation, polarization measurement, linear free energy relationship, π -electron interaction

1. 緒 言

1960 年代から 1970 年代にかけて, 酸性水溶液中における Fe 腐食に対するアニリン誘導体の抑制効果とそれらの化学構造との関係について多くの研究が行われた^{1)~7)}。それらの研究の大部分は環置換アニリンの抑制率が直線的自由エネルギー則に従うことを示したものであった。一方, N-置換アニリンについても, 置換基定

数やイオン化エネルギーを用いて抑制率の解析が行われ, 酸性水溶液中の Fe にこの抑制剤が N 原子で化学吸着すると結論している⁵⁾。著者の一人は N-アルキルおよび N,N-ジアルキルアニリンを 6 N HCl 中の Fe の抑制剤として用い, それらの抑制率が極性置換基定数および共鳴構造による化学吸着の寄与に依存することを明らかにした⁷⁾。

これらの研究の大部分は, アニリン誘導体の抑制率を電子提供性に関連するパラメータ, たとえば置換基定数, イオン化エネルギー, 最高被占分子軌道エネルギーなどに関係づけ, 金属表面における化学吸着状態を推定するものであった。当時は水溶液中の金属表面に吸着した分子の状態をその場測定する良い方法がなかったために,

* 11th International Corrosion Congress, Florence (1990) で一部発表

** 〒223 横浜市中区北區日吉 3-14-1 (3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223, Japan)

*** 〒231 横浜市中区千鳥町 8 (8, Chidoricho, Naka-ku, Yokohama, 231, Japan)

間接的な方法をとらざるを得なかった。その後、金属表面上の吸着物質の状態を分光学的にその場測定する方法が用いられるようになったが、情報量の豊富な測定法は多くない。エリブソメトリー、鏡面反射法、走査トンネル顕微鏡は情報量が少ない。内部反射法、偏光変調法、電位変調法によるフーリエ変換赤外線分光法は情報量の多い吸着物質の振動スペクトルが得られるが、測定条件に多くの制約があり一般的ではない。ラマン分光法は水溶液中で振動スペクトルを得ることができる方法であるが、感度が低く吸着物質の測定には用いられない。表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法は水溶液中の金属に吸着した物質の振動スペクトルを高感度に測定できる方法として注目されたが、用い得る金属が Au, Ag, Cu に限られている欠点を持つ。すでに Cu の腐食抑制剤について SERS 分光法を用いた研究は著者らを含めて多数行われている^{8)~18)}。

Fleischmann ら¹⁹⁾および著者ら²⁰⁾は SERS 活性にした Ag 電極に Fe を電着し、Fe 上に吸着したと思われるピリジン分子の SERS スペクトル測定に成功した。Fe 電着量はできるだけ薄いことが好ましく 0.1 M KCl (pH 3.5) 中で SERS 測定するためには平均 5 原子層 (約 14 Å) 程度の Fe を電着する必要がある²¹⁾。酸性水溶液中における SERS 測定では、電着した Fe が溶解するので、スペクトル測定中に下地の Ag が露出しない程度に Fe 電着量を調整する必要がある²²⁾。SERS 分光法を用いて、0.5 N HCl 中の Fe 表面に吸着した窒素化合物^{22), 23)}、硫黄化合物²⁴⁾、アンチモン化合物²⁵⁾などの抑制剤の吸着挙動について検討した。また、Fe 以外にも Ni 上に吸着したピリジンの SERS スペクトル測定も行った²⁶⁾。

すでに、分極測定によって得た 6 N HCl 中の Fe に対する N-置換アニリンの抑制作用を考察したが⁷⁾、これを確認する目的で 0.5 N HCl 中の Fe 表面に吸着したアニリン、N-メチルアニリンおよび N,N-ジメチルアニリンの吸着挙動を SERS 分光法により検討した。

2. 実験

2.1 電極および試薬

Ag 電極 (99.999%, 7 mmφ 丸棒) をテフロン丸棒に埋め込み、テフロンと共に鋭角にカットした。電極面は 3000 番までのエメリー紙および 1.0 と 0.3 μm アルミナ粉により研磨し、水中次いでアセトン中で超音波洗浄して調製した。

抑制剤としてアニリン $C_6H_5NH_2$ 、N-メチルアニリン $C_6H_5NHCH_3$ および N,N-ジメチルアニリン $C_6H_5N(CH_3)_2$ の特級試薬を蒸留して用いた。電解質溶液はいずれも特級試薬を再蒸留水で希釈して調製し、 N_2 で脱

Fig. 1 Apparatus for measuring SERS spectrum.

気した。抑制剤濃度は 0.2 M である。

ラマンスペクトルの標準物質として各抑制剤とそれらの塩酸塩の特級試薬を用いた。

2.2 SERS スペクトル測定装置

Fig. 1 に測定装置の概要を示す。ガラス製分光電気化学セルに Ag 電極、Pt 対極、SCE 照合電極、 N_2 導入排出管および溶液交換のためのガラス管をセットした。このガラス管にはゴム管を通じて注射器が連結されており、 N_2 気流中で溶液の交換が行われる²⁶⁾。N-メチルアニリン溶液中では Pt 対極上でアノード反応により着色物質を生じ、スペクトル測定に影響があったので、Pt 対極をフリットガラスで仕切り、着色物質の混入を避けた。電気化学系は Ag 電極、Pt 対極および SCE 電極をポテンシオスタット (東方技研 2020)、関数発生器 (同 FG01) およびクーロメータ (同 3320) に接続した。

光源には 514.5 nm の Ar^+ レーザー (日本電気 GLS 300) を使い、Ag 電極の一定の場所にセルの下部から照射した。電極表面での散乱光を集光レンズにより集め、ダブルモノクロメーター (日本分光 CT-1000D) で分光した後、フォトン計数システム (光電倍增管 RCA C 31034、検知器 PAR model 1191 およびフォトン計数器 PAR model 1112) およびパーソナルコンピュータ (日本電気 PC-9801) で処理してラマンスペクトルを得た。すべての操作中、レーザー光は常に Ag 電極の一定の場所を照射した。

2.3 SERS スペクトルの測定

Ag 電極表面をレーザー光照射下に酸化還元サイクルで表面を荒らすことにより SERS 活性化した。すなわち pH 3.5 の 0.1 M KCl 溶液中で 0.15 V vs. SCE において 200 mC cm^{-2} まで Ag をアノード溶解させ、次に 50 mV s^{-1} の速度で -0.25 V まで電位をスイープした後、 -0.25 V に保って溶解した Ag をカソード電着させた。

溶液を 0.05 M $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M KCl}$ 溶液に替え、 -1.0 V において 100 mC cm^{-2} (見かけの面積) の電気で Fe を Ag 電極上に電着した。電着量は既報²²⁾を参考にした。 Fe 溶液を排出した後、電極面をはじめセル内を 0.1 M KCl ($\text{pH } 3.5$) で 3 回洗浄して Fe^{2+} を除去した。抑制剤を含む 0.5 N HCl 溶液に交換し、所定の電位で SERS 測定を行った。 0.5 N HCl 中では電着した Fe が溶解してしまう恐れがあるため、抑制剤溶液に浸した後直ちにスペクトル測定を行った。測定は 200 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} までの波数を 1 cm^{-1} 間隔で行い、分解能は 1000 cm^{-1} において約 3 cm^{-1} 以下であった。

2.4 ラマンスペクトルの測定

標準物質のラマンスペクトルは液体または固体に 514.5 nm のレーザー光を当て、上記の分光器で測定した。

2.5 分極測定

本実験で用いた実験条件が既報⁷⁾のものと異なるため、 0.5 N HCl 中の Fe の分極測定を行った。 Fe 電極 (99.99%, $5 \text{ mm}\phi$ 丸棒) をテフロン丸棒に埋め込み、円形の断面を電極とした。エメリー紙研磨および $0.3 \mu\text{m}$ までのアルミナ研磨後、水中次いでアセトン中で超音波洗浄を行った。分極測定は定電位、 N_2 脱気 0.5 N HCl 中、抑制剤濃度 0.2 M , 25°C で浸漬 1 h 後に測定した。

3. 結 果

Fig. 2 にアニリン (a) とアニリン塩酸塩のラマンスペクトル (b) および -0.6 V vs. SCE における 0.5 N HCl 中の Fe に吸着したアニリンの SERS スペクトル (c) を示す。SERS スペクトルは他の電位においても測定したが、腐食電位に近い電位で良いスペクトルが得られた -0.6 V のものを示した。アニリンのラマンスペクトルにおける主なピークの帰属は次のとおりである。 622 cm^{-1} , 818 cm^{-1} 骨格面内振動, 831 cm^{-1} , 899 cm^{-1} CH 面外変角振動, 999 cm^{-1} 骨格面内振動, 1031 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} CH 面内変角振動, 1276 cm^{-1} CN 伸縮振動, 1606 cm^{-1} 骨格面内振動, またアニリン塩酸塩のスペクトルには 1635 cm^{-1} に NH_3^+ 変角振動が現れている。

N-メチルアニリン (a) とその塩酸塩のラマンスペクトル (b) および -0.6 V における 0.5 N HCl 中の Fe に吸着したこの化合物の SERS スペクトル (c) を Fig. 3 に示す。N-メチルアニリンのラマンスペクトルシグナルのおおよその帰属は、 622 cm^{-1} , 799 cm^{-1} 骨格面内振動, 900 cm^{-1} CH 面外振動, 992 cm^{-1} 骨格面内振動, 1028 cm^{-1} CH 面内変角振動, 1157 cm^{-1} CN 伸縮振動, 1320 cm^{-1} CH_3 変角振動, 1608 cm^{-1} 骨格面内振動である。

Fig. 2 Raman spectra of aniline (a) and anilinium chloride (b) and SERS spectrum of aniline adsorbed on Fe in 0.5 N HCl at -0.6 V vs. SCE (c).

Fig. 3 Raman spectra of N-methylaniline (a) and N-methylanilinium chloride (b) and SERS spectrum of N-methylaniline adsorbed on Fe in 0.5 N HCl at -0.6 V (c).

Fig. 4 Raman spectra of N,N-dimethylaniline (a) and N,N-dimethylanilinium chloride (b) and SERS spectrum of N,N-dimethylaniline adsorbed on Fe in 0.5 N HCl at -0.6 V (c).

Fig. 5 Polarization curves of Fe electrode in 0.5 N HCl without (—) and with aniline (---), N-methylaniline (- · -) and N,N-dimethylaniline (....).

Fig. 4 は N,N-ジメチルアニリン (a) とその塩酸塩のラマンスペクトル (b) および -0.6 V における 0.5 N HCl 中の Fe 表面に吸着したこの化合物の SERS スペクトル (c) である。主なピークのおおよその帰属は 329 cm^{-1} 骨格面内振動, 486 cm^{-1} CH 面外振動, 620 cm^{-1} , 742 cm^{-1} 骨格面内振動, 898 cm^{-1} , 948 cm^{-1} CH 面外振動, 993 cm^{-1} 骨格面内振動, 1036 cm^{-1} CH 面内変角振動, 1160 cm^{-1} CN 伸縮振動, 1346 cm^{-1} CH₃ 変角振動, 1449 cm^{-1} CC 伸縮振動, 1605 cm^{-1} 骨格面内振動である。

分極測定の結果を Fig. 5 に示す。無添加の場合と比較して、いずれの抑制剤もアノード反応、カソード反応共に抑制しているが、カソード反応の抑制の方が著しい。この結果は既報⁷⁾の結果と一致している。ターフェル線の交点から得た腐食電流密度から抑制率 I を求めた。

$$I = 100(1 - i_{\text{cor}}/i_{\text{cor}}^0) \quad (1)$$

ただし、 i_{cor}^0 , i_{cor} は抑制剤無添加および添加時の腐食電流密度である。 I の値はアニリン 12.1%, N-メチルアニリン 21.6%, N,N-ジメチルアニリン 32.1% であった。これらの値は既報⁷⁾の 6.1 N HCl 中の Fe に対する抑制率と比べて低い値であったが、3 者の相対的な大小関係は類似している。したがって、この実験に用いた条件下での抑制作用から既報の抑制作用を考察することに意義があると考えた。

4. 考 察

分極測定の結果から得た N-置換アニリンの抑制効果を直線の自由エネルギー関係に基づいて考察し、次の結論を得ている⁷⁾。アニリンでは N 原子の非共有電子対がベンゼン環との共鳴によって非局在化し、 π 電子とともに金属へ提供され、アニリン分子が平面的に吸着することを、吸着への π 電子の寄与を示すパラメータ Ψ_r が大きく、 pK_a が小さいことから説明した。N-メチルアニリンおよび N,N-ジメチルアニリンの場合には、メチル基のために N 原子の周囲が立体的に混み合って、非共有電子対が非局在化しにくくなり、N 原子は非共有電子対を使って金属と化学吸着し、また H^+ と結合しやすくなる。これが Ψ_r が小さく pK_a が大きくなる理由である。このため、アニリンでは平面的な吸着、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリンではベンゼン環が傾いた状態で化学吸着することが示唆された。この現象は化学吸着しやすい状態にあるアノード反応の抑制だけでなくカソード反応を抑制する場合にも成立することが確かめられた。

Fig. 2 に示すように、0.5 N HCl 中における Fe に吸着したアニリンの SERS スペクトル (c) は明らかにアニリン分子のラマンスペクトル (a) よりもアニリン塩

酸塩のラマンスペクトル (b) に類似している。これはアニリンが HCl 中で H^+ と結合し、アニリウムイオンとして吸着していることを示している。このイオンの吸着は Cl^- と共吸着しているのが普通である。

N-メチルアニリンについては、SERS スペクトル (c) の S/N 比が低く詳細なシグナルの解析は困難であるが、分子のラマンスペクトル (a) よりも塩酸塩のスペクトル (b) に類似している (Fig. 3)。このことは N-メチルアニリンは N-メチルアニリウムイオンとして Cl^- と静電的に共吸着していることを示している。

N,N-ジメチルアニリンについても Fig. 4 が示すように SERS スペクトル (c) は (a) よりも (b) に類似し、N,N-ジメチルアニリウムイオンとして Cl^- とともに静電吸着している。しかし、シグナルの中には SERS スペクトルの面内骨格振動 754 cm^{-1} が分子のラマンスペクトル (a) では 742 cm^{-1} 、塩酸塩のラマンスペクトル (b) では 761 cm^{-1} と両者の中間にあり、必ずしもすべてが N,N-ジメチルアニリウムイオンのスペクトルとは言えない。SERS スペクトルにおいて 220 cm^{-1} に存在するピークは電位に依存しないことが確かめられたことから、Fe-N の伸縮振動に帰属された。したがって、N,N-ジメチルアニリンは一部が分子として N 原子で化学吸着していることになり、分子とカチオンの吸着が混在していることが明らかとなった。

以上の結果から、これらの N-置換アニリンは 0.5 N HCl 中の Fe にいずれもカチオンとして吸着している。これは測定された電位が -0.60 V vs. SCE と零電荷電位 -0.61 V に近く、 Cl^- と共吸着するためカチオンとして吸着しやすいこと、また、分極測定が電極を溶液に浸漬して 1 h 後に測定しているのに対して、SERS スペクトル測定は電着した Fe の溶解が起こるため、浸漬後直ちに測定しているので、速い吸着である静電吸着した化学種が SERS スペクトルに測定され、遅い化学吸着した化学種が測定されにくかったためと思われる。

次に、吸着種のベンゼン環の配向について考察する。ピリジン環やアニリンのベンゼン環が金属表面に配向した場合、金属面に垂直方向の振動は水平方向の振動より

もラマン強度が増加するものがある^{27),28)}。したがって、環が垂直に吸着したときには面内振動に強いものが現われ、水平に吸着したときには面外振動に強くなるものがある。各 SERS スペクトルにおいて、アニリンでは 835 cm^{-1} に弱い CH 面外変角振動が、N-メチルアニリンでは明瞭ではないが 493 cm^{-1} に CH 面外振動が、また N,N-ジメチルアニリンでは 899 cm^{-1} に弱い CH 面外振動が見られ、金属面と環が平行な吸着の存在を示している。しかし、これらの面外振動はいずれもラマン強度が微弱であり、主な配向を判断するにはあまり適していない。

ピリジン環の面内振動である 1596 cm^{-1} のピーク強度は配向によって影響され、金属面に垂直に配向した場合には強く、平行に配向した場合には弱くなる²⁹⁾。配向によって強度が影響されない $990\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ の環骨格面内振動の強度を基準にして、各分子と塩酸塩のラマンスペクトルおよび SERS スペクトルにおける 1600 cm^{-1} 付近の骨格面内振動のピーク強度比を求め、Table 1 に示した。

液体や多結晶固体のラマンスペクトルでは配向性はなく、ランダム配列である。一般に塩酸塩のラマンスペクトルの強度比は分子のスペクトルの強度比よりも小さい。アニリンの SERS スペクトルの強度比は塩酸塩の強度比よりも小さくなっているのに対して、N-メチルアニリンおよび N,N-ジメチルアニリンの強度比は各々の塩酸塩より大きく分子より小さい。この結果はアニリンあるいはアニリウムイオンがランダム配列よりも Fe 面に平行に近い配向で吸着し、N-メチルアニリンおよび N,N-ジメチルアニリンあるいはそれらのカチオンはランダム配列より少し平行に近い Fe 面に対して傾いた配向で吸着しているものと考えられる。N,N-ジメチルアニリンが N 原子で化学吸着したときにベンゼン環は金属面と約 20° の角度である。また、N,N-ジメチルアニリウムイオンの配向は自由な角度をとれるので、この配向はほぼ妥当なものと考えている。

以上の結果をまとめると、アニリンではアニリウムイオンとして静電吸着するとともに、 π 電子によってベ

Table 1 Ratio of Raman intensity for the in-plane ring deformation band at about 1600 cm^{-1} to that around 1000 cm^{-1} .

Compound	Ratio		
	Raman spectrum of compound	Raman spectrum of hydrochloride	SERS spectrum of compound on Fe
Aniline	0.335	0.167	0.0876
N-methylaniline	0.317	0.113	0.259
N,N-dimethylaniline	0.357	0.178	0.311

ンゼン環を金属面と平行に配向して吸着する可能性が高い。N-メチルアニリンはアニリニウムイオンとして静電吸着するが、金属面にやや傾いた配向をする。この化合物が分子として化学吸着している証拠は Fig. 3 のスペクトルからは得られなかったが、 -0.5 V における SERS スペクトルからは 223 cm^{-1} に Fe-N 伸縮振動に帰属されると思われるシグナルが観測され、また、 1130 cm^{-1} の CN 伸縮振動のピークが塩酸塩 (1134 cm^{-1}) よりも低波数側にシフトしていることから、分子として N 原子での化学吸着が含まれていると思われる。N,N-ジメチルアニリンの場合には 220 cm^{-1} に Fe-N 伸縮振動のピークが見られ、 1128 cm^{-1} の CN 伸縮振動のピークが塩酸塩 (1137 cm^{-1}) よりも低波数側へシフトしていることから、アニリニウムカチオンによる静電吸着のほか、N 原子による化学吸着が含まれ、ベンゼン環が金属面に対して傾いた配向をとっていると判断される。

これらの結果は Ψ_r の順位、アニリン > N-メチルアニリン > N,N-ジメチルアニリンを裏付けている。アニリンでは Fe 面にベンゼン環が平行に吸着し、共鳴構造の影響は大きい。N-メチルアニリンや N,N-ジメチルアニリンでは傾いた配向をしているので、共鳴構造の影響は小さい。一方、N 原子の非共有電子対による化学吸着の可能性は上の順位の逆になる。これらの配向の違いがベンゼン環とメチル基の間の立体的な障害に起因することはすでに述べた通りである⁷⁾。このように抑制効果の解析による吸着と配向は SERS スペクトルによってほぼ証明されたが、スペクトルからは分子の化学吸着よりもカチオンの静電吸着が強く示された。これは SERS 測定が短時間に行われるため、今後の改良を要する点である。

Fe 上に吸着した物質の SERS スペクトル測定は測定終了後に Fe の電位を示すかどうかで確認してきた。しかし、Fe の電位は Fe の存在を示すが表面がすべて Fe で覆われていることは示していない。この点を解決する方法を見出すことは今後の課題である。しかし、少なくとも Fe が存在する Ag 表面上で得られたスペクトルであるので、Fe 上における抑制剤の挙動の判断に用い得るものと考えている。

5. 結 論

0.5 N HCl 中 Fe の存在下にアニリン、N-メチルアニリンおよび N,N-ジメチルアニリンの吸着と配向を SERS スペクトルによって検討した。アニリンはアニリニウムイオンとして静電吸着し、 π 電子の作用により金属面に対してほぼ平行に配向する。N-メチルアニリンはベンゼン環が表面に対して傾いた配向でアニリニウムイオンとして静電吸着する。N,N-ジメチルアニリンはア

ニリニウムイオンとして静電吸着するほか、N 原子の非共有電子対を用いて化学吸着し、配向は表面に対して傾いている。以上の結果は分極測定より得られた既報の結論を裏付けるものであった。

(Received March 25, 1992)

文 献

- 1) H. Kaesche & N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 191 (1958).
- 2) R. C. Ayers & N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 509 (1963).
- 3) F. M. Donahue & K. Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
- 4) V. P. Grigoriev & O. A. Osipov: Proc. 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 2, p. 48, Swets-Zeitlinger, Amsterdam (1969).
- 5) A. I. Altzybeeva, S. Z. Levin & A. P. Dorokhov: Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, p. 501, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1971).
- 6) J. Vosta, J. Ebasek & P. Knizek: *Corrosion*, **32**, 183 (1976).
- 7) 荒牧国次: 防食技術, **28**, 77 (1979).
- 8) J. J. Kester, T. E. Furtak & A. J. Bevolo: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1716 (1982).
- 9) J. Rubim, I. G. R. Gutz, O. Sala & W. J. Orville-Thomas: *J. Mol. Struct.*, **100**, 571 (1983).
- 10) D. Thierry & C. Leygraf: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1009 (1985).
- 11) M. Fleischmann, I. R. Hill, G. Mengoli, M. M. Musiani & J. Akhavan: *Electrochim. Acta*, **30**, 879 (1985).
- 12) M. Fleischmann, G. Mengoli, M. M. Musiani & C. Pagura: *Electrochim. Acta*, **30**, 1591 (1985).
- 13) M. M. Musiani, G. Mengoli, M. Fleischmann & R. B. Lowry: *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 187 (1987).
- 14) S. L. F. A. da Costa, S. M. L. Agostinko, H. C. Chagas & J. C. Rubim: *Corrosion*, **43**, 149 (1987).
- 15) R. Youda, H. Nishihara & K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **28**, 87 (1988).
- 16) C. Törnkvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg & C. Leygraf: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 58 (1989).
- 17) R. Youda, H. Nishihara & K. Aramaki: *Electrochim. Acta*, **35**, 1011 (1990).
- 18) K. Aramaki, T. Kiuchi, T. Sumiyoshi & H. Nishihara: *Corros. Sci.*, **32**, 593 (1991).
- 19) G. Mengoli, M. M. Musiani, M. Fleischmann, B. Mao & Z. Q. Tian: *Electrochim. Acta*, **32**, 1239 (1987).
- 20) K. Aramaki & J. Uehara: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1299 (1989).
- 21) K. Aramaki & J. Uehara: *J. Electrochem. Soc.*,

- 137, 185 (1990).
- 22) J. Uehara, H. Nishihara & K. Aramaki: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2677 (1990).
- 23) K. Aramaki, J. Uehara & H. Nishihara: Proc. 11th International Corrosion Congress, Vol. 3, p. 31, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano (1990).
- 24) J. Uehara & K. Aramaki: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3245 (1991).
- 25) N. Saito, H. Nishihara & K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **33**, 1253 (1992).
- 26) K. Aramaki, M. Yamada, J. Uehara & H. Nishihara: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3389 (1991).
- 27) M. P. Soriga & A. T. Hubbard: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2735 (1982).
- 28) R. Holze: *Electrochim Acta*, **32**, 1527 (1987).
- 29) M. Moskovits, D. P. Di Lella & K. J. Maynard: *Langmuir*, **4**, 67 (1988).