人工酸性雨中における銅の腐食挙動*

馬飼野信一**, 深澤 宜行**, 内田 弘**

** 神奈川県工業試験所

Copper Corrosion in Simulated Acid Rain*

Shin'ichi Magaino**, Yoshiyuki Fukazawa** and Hiroshi Uchida**

** Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture

Copper corrosion in a simulated acid rain has been investigated by the electrochemical impedance analysis, the galvanostatic cathodic-polarization, FT-IR and ICP-AES. Effects of pH and the Cl^- concentration on the rate and the mechanism of the corrosion were studied adding H_2SO_4 (or NaOH) and NaCl to the simulated acid rain respectively. The corrosion rate increased with decreasing pH, and with increasing Cl^- concentration. Warburg impedance resulting from a diffusion process for dissolved oxygen was observed at pH below about 3. The rate determining step of corrosion was found to be a film formation/dissolution process at $\text{pH} \geq 3.5$, and to be a diffusion process for dissolved oxygen at $\text{pH} \leq 2.9$. The film thickness increased with Cl^- addition to the simulated acid rain, but the film formed at the Cl^- concentration of $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ was thinner than that of $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. This decrease in the film thickness at the Cl^- concentration of $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ may result from the formation of CuCl whose solubility is much greater than that of Cu_2O which is one of the major components of the film at low Cl^- concentrations. The corrosion rate is thought to be controlled by CuCl_2^- diffusion when the Cl^- concentration is high.

Key words : copper, corrosion, acid rain, impedance, pH, Cl , FT-IR

1. 緒 言

近年、亜硫酸ガスや窒素酸化物による大気汚染は雨水の酸性度を高め、その結果屋外金属製構造物の腐食が促進されるという事態が生じている^{1), 2)}。なかでも、中性環境で優れた耐食性を示すため建物の屋根や銅像などの文化財に裸のまま使用されている銅または銅合金の腐食がとくに著しいとされている。このような腐食を防止するためには、まずはじめに酸性雨による銅の腐食反応機構を明らかにする必要があるが、これまでに実施されている研究のほとんどは緑青の分析程度にとどまっている^{3), 4)}。

ところで、銅の溶解過程について Mattsson と Bockris⁵⁾ は、はじめに Cu が Cu^+ になり、ついで Cu^+ が Cu^{2+} になるという2段階反応を提唱し、その後しばらくの間この説が主流となった^{6)~8)}。しかし、この説だ

けでは説明がつかない現象もあり、現在では Cu が Cu^+ になる過程には吸着過程が介在すると言われている^{9)~11)}。また、Jardy ら¹²⁾ は $\text{Cu}/\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ における銅の溶解過程を QCM および回転リングディスクを用いて検討し、低電流密度において銅は一価で溶解し、インピーダンス軌跡には二つの円弧が現れると報告している。このインピーダンス軌跡が二つの円弧で構成されるということについては Cordeiro ら¹³⁾ や Wong ら¹⁴⁾ も確認しており、Wong らは高周波数側の円弧は電荷移動過程に対応し、低周波数側の円弧は電荷移動中間体の吸着または拡散過程に対応すると推定している。

一方、銅の溶解過程に対する陰イオンの影響については、 $\text{Cu}/\text{NaCl} (+ \text{HCl})$ 系または Cu/HCl 系に関する研究が進んでおり、溶解反応は CuCl_2^- の拡散律速であると言われている^{15)~17)}。 Cl^- 以外の陰イオンも銅の溶解過程に影響があることは Bockris と Enyo⁶⁾、Awad ら¹⁸⁾ および Wong ら¹⁴⁾ が報告しているが、その詳細な機構については明らかにされていない。

ところで、銅の溶解過程に関するこれまでの研究のほ

* 第 40, 41 回腐食防食討論会 (那覇, 1993, 松山, 1994) で発表

** 〒236 横浜市金沢区昭和町 3173 (3173, Showamachi, Kanazawa-ku, Yokohama, 236 Japan)

Table 1 Chemical components of simulated acid rain (pH=3.5).

Component	Concentration / mg dm^{-3}
F^-	0.098
Cl^-	1.0
NO_3^-	7.1
SO_4^{2-}	10.9
Na^+	0.42
K^+	0.11
Ca^{2+}	0.049
Mg^{2+}	0.051

とんでは酸性雨に比べるとイオン濃度が高く、しかも脱気した溶液を用いて行われている。したがって、これまでに報告されている結果だけで銅の酸性雨腐食の機構を論ずることは危険である。そこで本研究では、実際の酸性雨に近い組成の人工酸性雨を用い、pH を種々に変えたときの銅の表面状態、腐食速度ならびに反応機構の変化を定電流カソード分極、赤外分光分析、ICP 発光分析および電気化学インピーダンス解析により検討した。さらに、酸性雨による銅の腐食が海に近いところでとくに著しいという事実に着目し、人工酸性雨に種々の濃度の塩素イオンを添加し、その影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片および試験液

ハルセル試験用無酸素銅板（(株)山本鍍金試験器製）より各実験に対応した大きさに切り出した試験片を # 600 のエメリー紙で湿式研磨したのち蒸留水で洗浄し、水分をろ紙で除去してから実験に供した。また、塩素イオンを添加した試験液中においてインピーダンス軌跡に及ぼす拡散過程の影響を調べる実験では、99.9998 % の純銅試料（Aldrich Chemical Co. Inc. 製）を直径 8 mm の円柱状に加工したのちフッ素樹脂中に埋め込み、試験面 0.5 cm² の回転円盤電極としたものを試験極とした。

試験液には米国商務省標準局（NIST）の標準試料に準拠して調製した pH=3.5 の人工酸性雨（Table 1）に H₂SO₄ または NaOH を添加して pH を 2.1~4.3 の範囲で変化させたもの、および 10~1000 mg・dm⁻³ の塩素イオンを NaCl として添加したものをを用いた。また、一部の試験液については、試験前に空気と窒素の混合ガス（酸素濃度：10.2%）で約 30 min 間ばっ気し、試験中、試験槽の空間部を同組成のガスで満たした。なお、試験液の温度は 30°C とした。

2.2 インピーダンス測定

人工酸性雨は導電率が低いため、通常の 3 電極法でインピーダンスを測定すると高周波数帯域において誤った

結果が得られることがある¹⁹⁾。そこでここでは、被測定系のインピーダンスをできるだけ小さくするために、試験面を大きめ（20 cm²）にした 2 枚の試験片を 400 cm³ の試験液中で約 3 mm 離して対向させ、2 電極法によりインピーダンスを測定した。ただし、回転円盤電極を用いた実験では試験面を大きくすること、および 2 電極法を適用することが困難であったため、導電率が比較的高い試験液（Cl⁻ 濃度 > 100 mg・dm⁻³）に限り 3 電極法によりインピーダンスを測定した。また、この場合にも測定誤差をできるだけ抑えるため、照合電極として用いた飽和甘こう電極のガラス容器内に Pt 線を挿入し、0.1 μF のコンデンサを介して照合電極に並列に接続した。

インピーダンス測定は周波数応答解析装置（Solartron 1260）とポテンシオスタット（Solartron 1286）をパーソナルコンピュータ（NEC PC-9801 DA）で制御して行い、振幅は 10 mV（peak to peak）、周波数範囲は 0.01 Hz~10 kHz とした。

2.3 皮膜に関する測定

銅試験片上に生成した皮膜の構造を知るために、40 cm³ の試験液中に試験面 4 cm² の試験片を 30 min 間浸せきした後、窒素で脱気した 0.1 mol・dm⁻³ KCl 水溶液²⁰⁾中にただちに移動して定電流カソード分極し、電位の経時変化を測定した。照合電極には飽和甘こう電極を用い、液温は 30°C、電流密度は 200 mA・m⁻² とした。

一部の試験片については、大気中で FT-IR（フーリエ変換赤外分光法）により皮膜の構造を分析した。

2.4 銅溶出量の測定

銅試験片の溶出量を知るために、試験面 40 cm² の試験片を試験液 400 cm³ 中に 1 h 間浸せきし、液中に溶出した銅を ICP 発光分析法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 pH の影響

3.1.1 インピーダンス

Fig. 1 は、人工酸性雨の pH を 2.1~4.3 の範囲で変え、自然空気溶存下で 30 min 間浸せきした銅のインピーダンス軌跡を示したものである。これによれば、インピーダンス軌跡は時定数の異なる少なくとも 3 種類の素過程があることを示し、それぞれに対応する周波数帯域は、約 0.01~0.1 Hz、約 0.1~10 Hz、約 10 Hz~10 kHz となっている。インピーダンス軌跡全体の大きさは、pH を 2.1 から 2.9 に上げててもわずかに増大するだけであるが、3.5 以上では pH の上昇にともなって著しく増大する。また、最も低い周波数帯域（約 0.01~0.1 Hz）におけるインピーダンス軌跡は 2.9 以下の pH ではほぼ直線となり、拡散過程を表す Warburg インピーダ

Fig.1 Effect of pH on the impedance diagram of Cu immersed in simulated acid rain : solutions were in equilibrium with the ambient atmosphere (O_2 concentration = 20.8 %) ; 30min after immersion ; 30°C.

Fig.2 Effect of pH on the impedance diagram of Cu immersed in simulated acid rain : solutions were in equilibrium with the atmosphere which is the mixture of air and nitrogen (O_2 concentration = 10.2 %) ; 30min after immersion ; 30°C.

ンスにきわめて近い形状を示す。

Fig. 2 は、試験液中の溶存酸素濃度を約半分にし、その他の条件を Fig. 1 と同様にして測定したインピーダンス軌跡を示したものである。Warburg インピーダンスと推定されるインピーダンス軌跡が全体に示す割合は自然空気溶存下で測定したものよりも増大している。また、 $pH=2.1$ では、 $0.01\sim0.1$ Hz の周波数帯域におけるインピーダンス軌跡は傾きが約 45 度の直線となっており、ほぼ完全な Warburg インピーダンスの形状を示している。このような結果から、 $pH 2.9$ 以下の試験液中において、 $0.01\sim0.1$ Hz の周波数帯域で見られるインピーダンス軌跡は溶存酸素の拡散過程に対応するものと考えられる。

3.1.2 皮膜のカソード還元挙動

Fig. 3 は、種々の pH の試験液中に 30 min 間浸せきした試験片を、窒素で脱気した $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 水

Fig.3 Potential-time curves for Cu in deaerated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl under galvanostatic cathodic-polarization : $200 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$; 30°C ; Cu specimens were immersed in simulated acid rain for 30 min before polarization ; pH values indicated are for simulated acid rain.

溶液中において定電流カソード分極したときの電位-時間曲線を示したものである。 $pH=3.5$ および 4.3 の試験液に浸せきした試験片では、 -0.4 V および -0.8 V 付近に電位のプラトーが見られる。この実験とはべつに、 200°C の大気中に銅試験片を 10 min 間放置し、表面に生成した化合物を FT-IR で分析し、さらに同様にして定電流カソード分極したところ、主成分は Cu_2O であり、 -0.4 V 付近にその還元電位のプラトーが認められた。また、古谷²⁰⁾もこの電位が Cu_2O の還元電位であると報告している。 $pH=4.3$ では -0.4 V 付近における還元時間が -0.8 V 付近におけるそれよりも長く、 Cu_2O を主成分とする皮膜が生成しているものと考えられる。

これに対し、 $pH=3.5$ では -0.8 V 付近における還元時間は -0.4 V におけるそれよりも長く、 Cu_2O とは異なる化合物が主成分となっているものと推定される。一方、 $pH=3.5$ の試験液に 1 h 間浸せきした試験片を大気中に取り出し、FT-IR で表面分析したところ、主成分は Cu_2O であった。このような結果は、液中でのみ安定な化合物が存在していることを示しているが、そのような化合物を同定するためには *in situ* レーザーラマン分析などの *in situ* 測定が必要である。このことについては今後の検討課題としたい。

なお、 $pH=2.9$ 以下では酸化皮膜の還元を示す電位のプラトーは認められず、酸化皮膜がほとんど存在していないことがわかる。

Fig. 4 Effect of pH on the amount of Cu dissolved in simulated acid rain : 30°C ; 1 h.

3.1.3 銅の溶出量

Fig. 4 は、銅の溶出量を人工酸性雨の pH および酸素濃度との関係で示したものである。これによれば、銅の溶出量は pH の低下にともなって増大するが、pH が低くなるにつれて溶出量に対する pH の影響は小さくなっている。このような傾向は雰囲気中の酸素濃度（以下、酸素濃度と略す）が低いほど著しく、酸素濃度 10.2 % の場合、pH を 2.9 から 2.1 に低下させても溶出量はほとんど変化しない。一方、溶出量に対する溶存酸素濃度の影響は pH が低いほど大きく、pH 2.9 以下では溶出量は溶存酸素濃度にほぼ比例する。このような結果から、pH の低下にともなって銅の溶解速度を支配する過程が、酸化皮膜の生成・溶解過程から溶存酸素の拡散過程に移行していくものと考えられる。

3.2 塩素イオンの影響

3.2.1 酸化皮膜の構造と厚み

Fig. 5 は、人工酸性雨 (pH=3.5)、およびそれに塩素イオンを 1~1000 mg·dm⁻³ 添加した水溶液中に 1 h 間浸せきした銅試験片表面の赤外スペクトルを示したものである。なお、元の人工酸性雨には 1 mg·dm⁻³ の塩素イオンがすでに含まれているため、図中のスペクトルには添加量に 1 mg·dm⁻³ 加えたものを塩素イオン濃度として示した。いずれのスペクトルにも Cu₂O による吸収ピーク (646 cm⁻¹) が最も明瞭に現れており、その吸光度は人工酸性雨に塩素イオンを添加することにより増大するが、塩素イオンを 100 mg·dm⁻³ 添加した場合の方が 1000 mg·dm⁻³ 添加した場合よりも大きくなっている。Cu₂O による吸光度は酸化皮膜の厚みに比例することがすでに報告されており²¹⁾、人工酸性雨中の塩素

Fig. 5 Infrared spectra of Cu specimens immersed in simulated acid rain for 1 h at 30°C.

Fig. 6 Potential-time curves for Cu in deaerated 0.1 mol dm⁻³ KCl under galvanostatic cathodic-polarization : 200 mA·m⁻² ; 30°C ; Cu specimens were immersed in simulated acid rain for 30 min before polarization ; Cl⁻ concentration values indicated are for simulated acid rain.

イオン濃度を酸化皮膜の厚い順に並べると 101, 1001, 11, 1 mg·dm⁻³ となる。

Fig. 6 に、1~1001 mg·dm⁻³ の塩素イオンを含む人工酸性雨 (pH=3.5) 中で生成した酸化皮膜の定電流カソード還元挙動を示す。すでに述べたように -0.4 V

Fig. 7 Effect of Cl^- concentration on the amount of Cu dissolved in simulated acid rain : 30°C ; 1 h.

付近のプラトーは Cu_2O の還元に対応するが、このプラトーの長い順に塩素イオン濃度を並べると、101, 1001, 11, $1\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ となっている。このプラトーの長さは皮膜中に含まれる Cu_2O の量と相関を持つと考えられ、 Cu_2O の量と人工酸性雨中の塩素イオン濃度の関係は前記の赤外分光分析の結果と定性的に一致する。なお、 $-0.4\sim-0.8\text{ V}$ にかけての電位の緩やかな変化は、皮膜が Cu_2O だけでなく他の化合物を含んでいることを示している。しかし、Fig. 5 の赤外分光分析結果には Cu_2O 以外に明瞭なピークが認められないことから、溶液中でのみ安定な化合物が存在しているものと考えられる。

3.2.2 腐食速度と反応機構

Fig. 7 は、種々の濃度の塩素イオンを含む人工酸性雨 ($\text{pH}=3.5$) 中に銅試験片を 1 h 間浸せきしたときの銅溶出量を塩素イオンとの関係で示したものである。なお、図には蒸留水に NaCl を溶解した試験液中における銅溶出量も合わせて示した。Fig. 7 によれば、人工酸性雨中における塩素イオン濃度が約 $10\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下の場合、溶出量に対する塩素イオン濃度の影響はほとんど見られないが、塩素イオン濃度がそれ以上になると濃度の増大にともなって溶出量が增大することがわかる。一方、蒸留水に NaCl を溶解した試験液中に浸せきした試験片の溶出量は同じ濃度の塩素イオンを含む人工酸性雨中に浸せきしたそれと比較して著しく小さくなっている。海塩粒子の付着した銅製構造物が霧のような少量の水分で濡れた場合、付着液中の塩素イオン濃度はかなり高くなると考えられる。このような場合、霧が酸性霧であるかないかの違いによって銅の腐食速度が大

Fig. 8 Effect of Cl^- concentration on the impedance diagram of Cu immersed in simulated acid rain : $\text{pH}=3.5$; 30°C ; 30 min after immersion.

きく左右されることを Fig. 7 の結果は示している。

Fig. 8 は、塩素イオン濃度の異なる人工酸性雨 ($\text{pH}=3.5$) 中に銅試験片を 30 min 間浸せきしたときのインピーダンス軌跡を示したものである。なお、比較を容易にするために、各インピーダンス軌跡の実数成分には 10 kHz における値（ほぼ液抵抗に相当）を減じたものを示した。インピーダンス軌跡の形状は塩素イオンの添加によって変化し、塩素イオン濃度が高いほど低周波数帯域におけるインピーダンス軌跡は直線に近づく。また、インピーダンス軌跡全体の大きさは、塩素イオンの添加量が $100\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ までは塩素イオン濃度の増大にともなって減少するが、 $1000\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加したものは逆に増大している。

一般に腐食の律速過程が変わらなければ、インピーダンス軌跡全体の大きさは腐食速度が増大するにしたがって小さくなるはずである。これに対し、塩素イオン濃度 $101\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ と $1001\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合を比較すると、後者の方が腐食速度が大きいにもかかわらずインピーダンス軌跡は逆に著しく大きくなっている。このような事実は、塩素イオン濃度の増大にともなって腐食反応機構に変化が生じていることを示している。

前記の赤外分光分析ならびに皮膜のカソード還元の結果によれば、アノード反応としてはまず第一に、

が考えられる。さらに、この反応で生成した Cu_2O は、

により試験液中に溶解するものと考えられる。

また、塩素イオンが存在する場合には、

Fig.9 Impedance diagrams for a rotating disk of Cu in simulated acid rain containing $101 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cl}^-$.

なる反応も考えられ、塩素イオン濃度の増大にともなって反応(3)の占める割合が増大するものと思われる。反応(3)が主反応の場合、さらに後続反応として、

が起り、銅の溶解反応は CuCl_2^- イオンの拡散律速になると言われている^{15)~17)}。

Fig. 9 は、塩素イオン濃度 $101 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の人工酸性雨中において、自然空気溶存下における静止状態の腐食電位に回転円盤電極の電位を設定し、自然空気溶存下 (○, ●) および窒素で脱気した状態 (△, ▲) で求めたインピーダンス軌跡を示したものである。回転速度 0 rpm のインピーダンス (○, △) には拡散に対応する部分が見られるが、全体の大きさは 2500 rpm のもの (●, ▲) とほとんど変わらず、腐食速度に対する拡散過程の寄与は小さいものと考えられる。

これに対し、塩素イオン濃度 $1001 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときのインピーダンス軌跡 (Fig.10) には拡散過程が明瞭に現れている。すなわち、インピーダンス軌跡の大きさを回転速度 0 rpm (○, △) と 2500 rpm (●, ▲) で比較すると、後者の方が著しく小さく、静止系における腐食速度が拡散に支配されていることがわかる。また、拡散過程に対応するインピーダンス軌跡 (約 45° の直線) は、自然空気溶存下で求めたもの (○) にも脱気した溶液中で求めたもの (△) にも共通に認められる。このような事実から、腐食速度を支配する拡散物質は前述の pH 2.9 以下の人工酸性雨で見られたような溶存酸素ではなく、前記の反応(4)で生成する CuCl_2^- と考えるのが最も自然である。

4. 結 言

人工酸性雨中に浸せきした銅の腐食挙動について、定電流カソード分極、赤外分光分析、ICP 発光分析および電気化学インピーダンス解析を用いて検討した結果、

Fig.10 Impedance diagrams for a rotating disk of Cu in simulated acid rain containing $1001 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cl}^-$.

以下のことが明らかとなった。

1) 人工酸性雨中における銅の腐食反応機構は、pH 約 3 を境にして大きく変化し、腐食速度は、pH がそれより高い場合には皮膜の生成・溶解反応過程に支配され、それより低い場合には溶存酸素の拡散過程に支配される。

2) 人工酸性雨中における銅の腐食速度は塩素イオン濃度の増大にともなって増大し、同濃度の塩素イオンを含む蒸留水中における腐食速度に比べて著しく大きい値を示す。

3) 酸化皮膜には酸化第一銅が含まれ、その厚みは塩素イオンが一定量存在すると増大するが、塩素イオン濃度がある値を超えると逆に減少する。

4) 上記の膜厚の減少は、溶解度の大きな塩化第一銅の生成に対応し、腐食速度は銅塩化物錯イオンの拡散過程に支配されると考えられる。

なお、本研究で得られた結果はあくまでも人工酸性雨中に短時間浸せきした銅の腐食挙動であって、実際の酸性雨による銅の腐食反応過程は酸性雨の蒸発による濃縮および乾燥過程を含むため、より複雑なものになると考えられる。また本研究では pH の調整に硫酸を用いたが、最近では硝酸系の酸性雨も多く見られるようになってきたため、硝酸イオンの影響も検討課題として残っている。以後、さらに検討を進める予定である。

(Manuscript received November 26, 1994 ; in final form December 21, 1994)

文 献

- 1) 古明地哲人：材料と環境，**41**，118 (1992)。
- 2) 古明地哲人：防錆管理，**38**，131 (1994)。
- 3) K. Nassau, A. E. Miller & T. E. Graedel : *Corros. Sci.*, **27**, 703 (1987)。
- 4) J. P. Franey : Extended Abstracts for 68th Electrochem. Soc. Meeting, Las Vegas,

- USA, p.209 (1985).
- 5) E. Mattsson & J. O'M. Bockris : *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1959).
 - 6) J. O'M. Bockris & M. Enyo : *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1187 (1962).
 - 7) F. Chao & M. Costa : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **10**, 4015 (1968).
 - 8) T. Hurlen, G. Ottesen & A. Staurset : *Electrochim. Acta*, **23**, 39 (1978).
 - 9) Q. J. M. Slaiman & W. J. Lorenz : *Electrochim. Acta*, **19**, 791 (1974).
 - 10) Z. D. Stankovic : *Electrochim. Acta*, **28**, 109 (1983).
 - 11) A. de Agostini, E. Schmidt & W. J. Lorenz : *Electrochim. Acta*, **34**, 1243 (1989).
 - 12) A. Jardy, A. L. Lasalle-Molin, M. Keddam & H. Takenouti : *Electrochim. Acta*, **37**, 2195 (1992).
 - 13) G. G. O. Cordeiro, O. E. Barcia & O. R. Mattos : *Electrochim. Acta*, **38**, 319 (1993).
 - 14) D. K. Y. Wong, B. A. W. Coller & D. R. MacFarlane : *Electrochim. Acta*, **38**, 2121 (1993).
 - 15) H. P. Lee & K. Nobe : *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2035 (1986).
 - 16) D. Tromans & R. Sun : *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3235 (1991).
 - 17) F. K. Crundwell : *Electrochim. Acta*, **37**, 2707 (1992).
 - 18) S. A. Awad, Kh. M. Kamel, Z. Abd. El-Hadi & H. A. Bayumi : *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 341 (1986).
 - 19) S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddam, H. Takenouti & H. Mazille : *Electrochim. Acta*, **35**, 1125 (1990).
 - 20) 古谷修一 : 防食技術, **38**, 485 (1989).
 - 21) G. W. Poling : *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 958 (1969).