メタノール-水混合溶液中における鉄の腐食挙動と 溶液の物理化学的性質の関係

細谷 敬三* 杉本 克久**

*日揮株式会社技術開発本部

**東北大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 3 (1997), pp. 209-215

Relationship between Corrosion Behavior of Iron in Methanol-Water Solutions and Physicochemical Characteristics of the Solutions

Keizo Hosoya* and Katsuhisa Sugimoto**

*R&D Division, JGC Corporation, Minamiku, Yokohama 232

**Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-77

Corrosion behavior of iron in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ LiClO_4 methanol-water solutions in the range of water contents up to 100% was investigated by the immersion corrosion test, polarization curve and electrode impedance measurement. The effect of water content on the corrosion rate of iron shows a maximum around the water content of 30% and this tendency is considered to be controlled by an anodic process. The electrode impedance diagrams show capacitive loops irrespective of the water content and the capacitive loops deform as the water content changes. This indicates the passivation reaction process is affected by the water content. The corrosion process in methanol-water solutions is also discussed in comparison with the physicochemical characteristics of the solutions such as ion solvation and hydrogen bond structure. The interaction between the methanol molecule and the water molecule in the solution reaches a maximum around a water content of 30%. This is shown by measurements of conductivity, molar volume and solvation enthalpy. Strengthening of the hydrogen bond structure is considered to cause an increase of the proton activity and suppress the passivation process of iron in the methanol-water solutions.

(Received September 10, 1996)

Keywords: methanol, iron, steel, corrosion, physicochemical characteristics, solvation, motor vehicle, chemical industry

I. 緒 言

メタノール中における金属材料の腐食に関しては、メタノール合成装置⁽¹⁾⁻⁽³⁾やメタノール自動車の燃料供給系における構成材料の腐食を対象に多くの研究がなされている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾において著者らは、電気化学的分極曲線を中心に、 NaCl および LiClO_4 を含むメタノール溶液中の鉄の腐食挙動を調べた。その結果、微量の水を含むメタノール中においては鉄は不動態化し、不動態の安定性はメタノール中の水分、溶存酸素、アニオンの濃度の影響を受けることが分かった。また、メタノール中に存在する微量の水分および溶存酸素は鉄の不動態化を促進するが、水分濃度が1% (mass%, 以下同じ)を超えると活性溶解の傾向を示し、不動態化しにくくなることも明らかにした⁽⁷⁾。さらに、鉄の不動態皮膜の性状をエリブソメトリーおよびX線光電子分光(XPS)分析を用いて解析した結果、メタノール中の水分お

よび溶存酸素の増加によって、あるいはアノード分極による電位の上昇によって、メタノール中で鉄表面に生成する鉄メトキシド皮膜は鉄水酸化物あるいは酸化物皮膜に変化し、この変化が鉄の不動態化挙動と関連していることが推察された⁽⁸⁾。

有機溶媒中における金属材料の腐食挙動は水溶液中のそれとは異なるが、これは溶媒の誘電率などの物理化学的な性質、溶媒と平衡、反応生成物質の溶解度などが水溶液中と非水溶媒中とは異なるからである。特に、金属材料の溶解と不動態化は上述の様な溶液の化学的および物理化学的な性質と密接に関連していると考えられるが、これについて検討した例は少ない。その理由は、有機溶媒の種類の違いに着目した場合には、影響因子が非常に多くなり、溶液の特定の物性と腐食挙動との関係を見定めることが難しいからである。しかし、メタノール-水系に限ってみると、水分量を数10%の単位で変えていった場合の溶液の物理化学的性質を検討している例がいくつか報告されており、また、腐食現象との関係

も一部では検討されている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。そこで本研究においては、このような従来の検討結果を基礎として、メタノール中で水分量を数10%単位で変化させた場合の鉄の腐食挙動を調べ、同時に測定した溶液の物理化学的性質の変化と比較検討し、鉄の不動態化を溶液化学の面から考察することを目的とした。

メタノール中の水分量と鉄の腐食に関しては LiClO_4 を含む中性溶液中での研究と HCl や H_2SO_4 を含む酸性溶液中での研究があり、水分の効果が異なることが報告されている。すなわち、酸性溶液中では水分濃度30%近傍で最も腐食が抑制される⁽¹¹⁾が、中性溶液中ではその逆であることが報告されている⁽¹²⁾。酸性溶液中で水分濃度30%付近で腐食速度が最小になるのは、溶媒和(水和)したプロトンの伝導機構の変化に原因があると考えられている⁽¹²⁾。本研究においては、まだ明確な説明がされていない中性溶液中での鉄の腐食挙動と水分含有量の関係に着目して、溶液の物理化学的性質の変化に基づいた検討を行った。

II. 実験方法

試料には、市販の板厚 2 mm の炭素鋼板(JIS SB410(旧 SB42)、化学組成、C: 0.032, Si: 0.008, Mn: 0.20, P: 0.018, S: 0.014, 単位 mass%) および板厚 3 mm の純鉄板(純度99.99 mass%, C: 0.0011, Si: 0.005, Mn: 0.0004, P: 0.0003, S: 0.0003, Cr: 0.0009, Ni: 0.0008, Cu: 0.0003, 単位 mass%)を用いた。これらの板材から20 mm×20 mmの試片を切り出し、表面は湿式エメリー紙研磨で #600まで仕上げた。

原料のメタノールには JIS 特級品(水分濃度0.015-0.02%)を用いた。水分濃度の異なるメタノール溶液を用いる実験においては、メタノール中に所定の量のイオン交換水を添加した。なお、一連のメタノール中の水分の分析は、1%以下は電量滴定カールフィッシャー法によって行ったが、1%以上はイオン交換水の添加量から計算した。水分濃度の異なる各メタノール溶液には、JIS 特級の LiClO_4 を $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 添加した。

浸漬腐食試験においては、炭素鋼試験片を容量 $300 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ のガラス製腐食試験槽内に設置し、所定の量のメタノール溶液を導入した。試験は静置状態、温度は 323 K、試験時間は 720 ks(200 h)とした。試験前後の質量変化から腐食速度を求めた。

電気化学的測定はすべて温度 298 K で行った。アノード分極曲線測定においては、純鉄試験片を目的の溶液に浸漬し、 $-50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で 600 s カソード還元処理を行い、その後電位走査速度 $3.3 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ でアノード分極し、電流を記録した。カソード分極曲線は Pt を用いて測定した。試験温度、電位走査速度はアノード分極曲線測定と同じとした。自然浸漬状態における交流インピーダンス測定は、同じ方法で作製した2本の純鉄試験片を同時に溶液に浸し、上述の条

件でカソード還元後約3時間放置してから実施した。測定は一方の試験片を試料極、もう一方の試験片を対極および参照極とし、0 V に定電位分極した状態で測定した。インピーダンス測定は周波数応答解析器(NF 回路設計ブロック, S-5720C)を用い、印加交流電圧は $20 \text{ mV}_{\text{P-P}}$ で 0.001 Hz-10 kHz の範囲で測定した。

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ を含むメタノール-水混合溶液の電気伝導度は、所定のメタノールと水の混合比を持つ溶液をいくつか作製し、298 K で伝導度計を用いて測定した。

メタノールと水の混合による体積減少量(ΔV)は、メタノールおよび水それぞれの体積算術和が 300 ml(V_1)となるような条件の基で、所定の混合比で混合した場合に実際に得られた溶液の体積(V_2)を測定し、 $\Delta V = V_1 - V_2$ として求めた。

III. 結果と考察

1. 浸漬腐食試験および分極曲線

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ 溶液中における炭素鋼の腐食速度と水分濃度の関係を Fig. 1 に示す。脱気溶液中においては水分濃度が1%を超えると炭素鋼の腐食速度は急激に増加し、水分濃度30%において最大値を示し、水分濃度がさらに増えると腐食速度は減少する。また、大気開放状態の溶存酸素を含む溶液中においても水分濃度が1%を超えると腐食速度は増加し、水分濃度が高くなるに従って炭素鋼の腐食速度も大きくなる。これらの結果は定性的には従来報告⁽⁵⁾⁽¹²⁾されている中性溶液中の鉄の腐食速度と水分量の関係と一致している。

次に、脱気および空気飽和 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ 溶液中の鉄のアノード分極曲線の測定結果を、それぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。脱気溶液中では、水分濃度10%以上になると鉄は活性溶解を示す。水分濃度が30%より高くなると、不動態化電位が低電位側にシフトする。一方、空気飽和溶液中では水分濃度が高いほど活性態の溶解電流密度が大きくなる。脱気溶液と比較すると、空気飽和溶液中で測定した鉄の

Fig. 1 Effect of water content on corrosion rate of carbon steel in deaerated and aerated $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ metanol-water solutions at 323 K.

Fig. 2 Effect of water content on anodic polarization curves of iron in deaerated $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ methanol-water solution at 298 K.

Fig. 3 Effect of water content on anodic polarization curves of iron in aerated $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ methanol-water solution at 298 K.

アノード電流密度は小さいことから、前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾でも報告したように、溶存酸素は不動態化を促進する効果を持つと考えられる。

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ 溶液中における Pt のカソード分極曲線を Fig. 4 に示す。脱気状態と空気飽和状態では溶存酸素の還元反応に起因する拡散限界電流の大きさに違いが現れており、更にカソード分極するとメタノールの直接還元による水素発生が認められる。拡散限界電流値は水分濃度が高い方が小さい。これは、溶液中への酸素の溶解量はメタノールの方が水よりも 8 倍以上も大きいことによると考えられる。

水分濃度とアノード分極曲線上の活性態および不動態保持電流密度の関係は、定性的に浸漬腐食試験結果と類似している。一方、水分濃度とカソード分極曲線の関係は浸漬腐食試験結果との対応はない。以上のことから、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ 溶液中における炭素鋼の腐食速度に及ぼす水の影響は、アノード反応に対して大きいことが分かる。

Fig. 4 Effect of water content and dissolved oxygen on the cathodic polarization curves of Pt in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ methanol-water solution at 298 K.

2. 電極インピーダンス測定

腐食速度は溶液中の水分濃度に応じて大きく変化しており、その変化はアノード反応に支配されている可能性がある。そこで、アノード反応をさらに解析する目的で、脱気した $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ 溶液中における自然浸漬状態の鉄の電極インピーダンスを測定した。Fig. 5 には水分濃度 0.05%~100% の範囲における代表的な水分濃度での電極インピーダンス軌跡を示す。いずれの水分濃度においても、低周波数領域に大きな容量性半円が現れる。この容量性半円の変化は水分濃度の変化、つまり腐食速度の変化、に対応している。水分濃度が低い時には、高周波側の電気二重層容量と電荷移行抵抗に起因する半円の他に、低周波側に横長に歪んだ閉じない容量性半円が現れる。水分濃度 30% 付近では、低周波側の容量性半円は小さくなり、閉じた歪の少ない形になる。水分濃度がさらに高くなると、低周波側の容量性半円は再び横長に歪んだ形になり、インピーダンスの実部が大きくなる。

測定した電極インピーダンス軌跡はいずれも、高周波数側の電気二重層容量と電荷移行抵抗に起因する容量性半円の他に低周波数側に 1 ないし 2 個の容量性半円を有しており、水分濃度の変化に応じてその大きさが変化する。そこで、測定した電極インピーダンス軌跡の変化を模式的に示し、水分濃度と炭素鋼の腐食速度の関係を表わす Fig. 1 の脱気条件での曲線上に表示したのが Fig. 6 である。Fig. 6 に模式的に示した各半円の分離は、次のような方法にて行った。低周波側に現れる 1 ないし 2 個の容量性の半円は、電気化学プロセスの各化学緩和現象に関連したものであると仮定し、等価回路としては Fig. 7 に示す各反応過程が直列に並んだ回路とした。ここで、緩和時間は $\tau_1 = R_1 C_1$, $\tau_2 = R_2 C_2$ と表わされ、 τ_1 , τ_2 の値は各半円の頂点周波数 $\omega_1 = 1/(R_1 C_1)$, $\omega_2 = 1/(R_2 C_2)$ から見積ることができる。実測した電極インピーダンス軌跡は、測定の誤差を含むことや反応の緩和時間がお互

いに近い反応の場合には、各半円の特定点を正確に読みとることは難しい。そこで、実測した電極インピーダンス軌跡からおおまかな特定点を読み取り、インピーダンスの各パラメ

ーターを求めた。このパラメーターを用い計算によって求めたインピーダンス軌跡と実測した軌跡を比較し、最も良く適合するパラメーターから緩和過程の数および緩和時間を決め

Fig. 5 Impedance diagrams for iron in 0.1 mol·m⁻³ LiClO₄ methanol-water solutions under open circuit conditions with water content of (a) 0.05%, (b) 0.3%, (c) 10%, (d) 30%, (e) 50%, and (f) 100%.

Fig. 6 Change in corrosion rate and impedance diagram as a function of water content under the deaerated condition.

Fig. 7 Experimental and calculated impedance diagrams for Fe in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ methanol-50% water solution under open circuit conditions.

た。実測した電極インピーダンス軌跡を上記の方法で解析し、各パラメーターを決めた結果の一例を Fig. 7 に示す。

その結果、各電極インピーダンス軌跡は、Fig. 6 中の左上に例を示したように、電気二重層と電荷移行抵抗に起因する半円①の他に、半円②と半円③の2つの容量性半円で構成されている。半円②と半円③はいずれも水分濃度によって大きさが変わり、特に半円③は水分濃度30%までは水分濃度が高くなると小さくなり、水分濃度30%付近において半円③が消失する。水分濃度が30%を超えると再び半円③が現れ、以降は水分濃度の増加とともに大きくなる。半円②と半円③の高周波側の実軸の切片 R_1 , R_2 の抵抗値はいずれも腐食速度と関係を持って変化している。Fig. 8 は、 R_1 と R_2 の抵抗値の逆数と腐食速度の関係を示す。 R_1 と R_2 の抵抗値が小さくなれば腐食速度が大きくなることが明らかである。

Fig. 8 Relationship between reciprocal resistances, $1/R_1$ and $1/R_2$, obtained from impedance diagram and corrosion rate.

これまで報告されている水溶液中での鉄の活性態-不動態遷移領域の電極インピーダンス測定結果⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾と本研究結果を比較すると、低周波数側の容量性半円は不動態領域特有に現れるものであり、今回測定されたものも不動態皮膜の形成やそれに間接的に関与する反応に起因したものであると推定される。低周波数側に現れる半円②と半円③を不動態化現象に関与する2つの緩和過程に起因していると考え、半円③は極めて遅い反応に対応しており、Fig. 6 によれば腐食速度が大きいきにはこの反応は起き難くなる。すなわち、この遅い反応の消失が腐食速度の増大と関連していると考えられる。

3. 溶液化学的考察

電解法有機合成などにおいては、溶媒の種類を変えると電極反応速度が著しく変化することがあり、このような溶媒効果は反応に関与する各イオンの溶媒和の変化に起因することが多い。一方、メタノール-水混合溶液中において、水分濃度30%近傍で鉄や亜鉛の腐食速度が最大になる現象はこれまでも報告されているが、Heitz らの報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を除くと腐食現象を溶液化学的に説明している報告はない。そこで、腐食速度の水分濃度による変化と混合溶液の構造や溶媒和の変化との関連を検討してみた。

メタノールと水がよく混合する理由は、メタノールの水酸基が水分子と水素結合を形成するためである。メタノールと水の混合比が異なると、メタノール分子と水分子のサイズの違いや水素結合による会合体形成度の違いなどから、溶液中の水素結合構造が変化する。これらは混合溶液の電気伝導度、混合による体積変化、混合エンタルピーなどから推定出来る。Fig. 9 に $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ 溶液の電気伝導度の水分濃度依存性を示す。Fig. 10 にはメタノール-水の混合による体積減少量と水分濃度の関係を示す。体積減少量は、メタノール、水それぞれの体積算術和が 300 ml の時の実験値である。そして、Fig. 11 は Lama らが求めた混合エンタル

Fig. 9 Effect of water content on the conductivity of 0.1 kmol·m⁻³ LiClO₄ methanol-water solutions.

Fig. 10 Effect of water content on the volume change of the methanol-water mixture.

Fig. 11 Effect of water content on the excess enthalpy of mixing with methanol⁽¹⁶⁾.

ビーのデータ⁽¹⁶⁾を水分濃度で再整理したものである。Figs. 9-11より水分濃度が30-50%付近において、電気伝導度が最小、体積減少が最大、そして混合エンタルピーが最小(発熱が最大)となることが分かる。このような溶液物性の変化は、メタノールと水が混合することにより溶液の構造が変化し、水分濃度が30-50%付近において水素結合形成度が高まり、大きな会合体が形成されていることに対応している。

つまり、混合溶液の構造はおそらく以下のような変化をしていると推定される。水分子は相互に依存しない2つの水素結合を生成することができるため、比較的大きな会合体を作り、この会合体は他の会合体と容易に結合したり分裂する。水の会合体中の分子数はその測定の方法や水の状態で異なるが平均5.4分子程度と言われている⁽¹⁷⁾。一方、メタノールは1つの-OHしか持たないため1つの水素結合しか形成することができず、大きな会合体は作り難いので、分子数は2-4であると言われている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。メタノールと水が混合すると、水分濃度が少ない状態では比較的小きな会合体で水が分散している状態と考えられる。一方、水分濃度が高くなり、30%付近となって水素結合度が上がると、水の会合体骨格の隙間に-OHを持つメタノール分子が引き込まれた状態で安定化した会合体になっていると推定される。また、水の会合体の末端にメタノールが水素結合するとそれ以上水素結合出来ないため、水素結合の末端部での結合や分裂反応が阻害され大きな会合体が形成される⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。この状態の会合体の分子数は8程度になっていると報告されている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。さらに水分濃度が高い状態ではメタノール分子が水に取り囲むような会合体となるため、ほとんど水に近い状態であると考えられる。

メタノール-水混合溶液の水素結合形成度の変化と炭素鋼の腐食速度の変化は類似しており、溶液の水素結合形成度が高い条件において腐食速度は大きい傾向を示している。また、分極曲線測定から水分濃度の影響はアノード反応に明瞭に現れていることから、アノード反応と水素結合形成度が関係していると考えられる。前報⁽⁸⁾で鉄表面の分析結果、中性溶液中では鉄表面にはメトキシ種、酸化物、および水酸化物の皮膜が存在し、水分濃度の変化でその形態が変化していることを明らかにした。すなわち、水分濃度1%以下の条件では水は鉄の不動態化を促進するが、それは鉄表面皮膜が鉄メトキシ種から鉄酸化物、水酸化物への変化に対応していた。水分濃度1%以上の条件では、水分濃度の増加により表面皮膜は厚い水酸化物皮膜に変化していた。

脱水状態のメタノール中の鉄表面にはメタノールが吸着し、鉄メトキシ種皮膜を形成するが、中性環境ではこの鉄メトキシ種皮膜は比較的安定であると考えられる。ここに微量の水が加わったときには、メタノール-水の水素結合形成度は小さいため、水は分散した状態で存在する。このため、鉄表面には誘電率の大きい水が濃度は小さくても優先的に吸着しやすい状態にあり、1%以下の微量の水分でも表面皮膜は酸化物あるいは水酸化物に変化し安定になると考えられる。

一方、水分濃度が増加すると、混合溶液中のプロトン濃度が増加する。Schwabe ら⁽²¹⁾⁽²²⁾によると、中性塩を溶かしたメタノール-水混合溶液において、塩濃度が高くなると pH は低くなるがそれはプロトンの活量係数が増大するためであり、特にカチオンの電荷密度の大きい Li 塩の場合にこの傾向が著しいと考えられている。すなわち、プロトンの活量係数の変化が腐食に対しては重要なパラメーターとなる。また、Heitz らは、水素結合構造が強い状態ではプロトンの溶媒和エンタルピーが最小になり、その結果プロトンの活量係数が増加するため、水分濃度30%付近で腐食速度が最大となると説明している⁽¹⁰⁾。

以上のことから、水分濃度30%前後において水素結合形成度が高くなると、水はメタノールと会合体を形成しており、容易に分裂、再結合しにくい状況にあり、水分濃度が高い割には鉄表面への吸着の割合が大きくなりえないと考えられる。従って、鉄表面に水が吸着し水酸化物皮膜を形成するものの、溶液側のプロトンの活量が大きいため水酸化物皮膜からの脱プロトンが起き難いので、安定な不動態を形成する酸化物になれず、その結果として腐食が促進されると考えられる。インピーダンス軌跡中の半円③の原因となっている遅い反応としては鉄表面皮膜からの脱プロトンにより安定な酸化物皮膜が形成されるような反応が考えられる。

水分の割合がさらに大きい混合溶液中では、水溶液中における鉄の腐食挙動には近い状態になる。このような状態になると半円③は再び大きくなるが、これは表面皮膜からの脱プロトン反応が起きるようになり、表面皮膜が酸化皮膜に変化していくためと考えられる。

N. 結 論

(1) 中性の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ LiClO}_4$ メタノール-水混合溶液中の炭素鋼の腐食速度は、水分濃度によって変化し、水分濃度30%付近で最大となる。

(2) 中性の混合溶液中の鉄の腐食速度の水分濃度依存性とアノード分極挙動の水分濃度依存性は一致しており、腐食のアノード反応に対して水分が影響していると考えられる。

(3) メタノール-水混合溶液中の鉄の電極インピーダンス軌跡には、表面皮膜を形成する不動態化反応に起因した2つの容量性半円が現れる。この2つの容量性半円は、水分濃度の変化とそれに対応する腐食速度の変化に応じて変化する。

(4) 混合溶液の水分濃度による溶液の水素結合形成度の変化とこの混合溶液中での炭素鋼の腐食速度の変化が一致していると考えられる。すなわち、混合溶液の構造変化はプロトンの溶媒和エネルギーの変化を介して表面皮膜形成のアノード反応に影響していると考えられる。

文 献

- (1) E. Heitz: Chem. Ing. Tech., **58**(1986), 357.
- (2) 松倉亀雄, 佐藤一昭, 小甲康二: 鉄と鋼, **62**(1976), 75.
- (3) R. P. M. Procter, M. V. E. Omidéyi, R. C. Newman and Zheng Wenyue: Corros. Sci., **33**(1992), 1009.
- (4) C. S. Brossia, E. Gilead and R. G. Kelly: Corros. Sci., **37**(1995), 1455.
- (5) 辻野文三, 沖 猛雄: 防食技術, **38**(1989), 411.
- (6) 樋口征順, 水口俊則, 麻川健一, 片山俊則: 鉄と鋼, **76**(1990), 123.
- (7) 細谷敬三, 杉本克久: 日本金属学会誌, **59**(1995), 646.
- (8) 細谷敬三, 杉本克久: 日本金属学会誌, **59**(1995), 833.
- (9) E. Heitz: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 4, Ed. by M. Fontana and R. Staehle, Plenum Press, N. Y., (1974), 149.
- (10) J. Banas, K. G. Schutze and E. Heitz: J. Electrochem. Soc. **133**(1986), 253.
- (11) F. Bellucci, L. Nicodemo and B. Lippardi: Corros. Sci., **27**(1987), 1313.
- (12) R. G. Kelly and P. J. Moran: Corros. Sci., **30**(1990), 495.
- (13) 杉本克久, 細谷敬三: 防食技術, **34**(1985), 63.
- (14) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会誌, **46**(1982), 1156.
- (15) 杉本克久, 結城正弘: 日本金属学会会報, **23**(1984), 19.
- (16) R. F. Lama and B. C. Y. Lu: J. Chem. Eng. Data, **10**(1965), 216.
- (17) 上平 恒: 化学と教育, **43**(1995), 494.
- (18) 今井寅二郎: 化学経済, **43**, No. 10(1995), 85.
- (19) K. Burger(大滝仁志, 山田真吾訳): 非水溶液の化学・溶媒和と錯形成反応, 学会出版センター(1988).
- (20) 大滝仁志: 溶液の化学, 日本化学会編 新化学ライブラリー, 大日本図書(1987).
- (21) H. Kelm and K. Schwabe: Z. Phys. Chem. (Leipzig), **255**(1974), 475.
- (22) K. Schwabe: Osterr. Chem. Ztg., **65**(1964), 339.