

沈殿型有機インヒビターによる銅単結晶の腐食抑制機構

大澤茂樹*, 國谷 勉**, 武田 誠*

(昭和61年9月5日受理)

Studies of Inhibition Mechanism of Precipitation Type Organic Inhibitors for Copper Single Crystal Surfaces

Shigeki OHSAWA*, Tutomu KUNIYA** and Makoto TAKEDA*

Abstract – The adsorption structures of mercaptan group inhibitors of 2-Mercaptopyrimidine (MPD) and 2-Mercapto-1-methylimidazole (MMI) precipitation type complexes on copper single crystal surfaces have been investigated by using IR, ATR, ¹HNMR and ESCA spectra.

The results obtained are as follows.

- (1) MPD ligand forms square type structure which has MPD ligands coordinated with a copper (II) ion.
- (2) MMI ligands form two types of structures, i.e. the square type structure of four ligands of MPD. In another case, MMI forms complex with copper (I) – oxide.

Sulfur in mercapto group and nitrogen in imidazole ring form coordinated bonds with each copper atom in the oxide.

Sulfur has two lone pair electrons and each lone pair electron forms coordinated bond with copper (I) – oxide. Therefore the repetition structures of complexes are formed.

From the polarization curves, protection effects for cathodic corrosion are observed in both inhibitors, and the effect of MMI is more pronounced than MPD.

1. 緒 言

銅は使用環境によって、種々の腐食を引起す。特に硫黄化合物、シアンおよびアンモニウムイオンを含むアルカリ性溶液、硫酸および硝酸などの酸化性の酸、または塩類により腐食される。これらの腐食を抑制するために、Bregman¹⁾, Ashworth²⁾らの報告書に代表される各種のインヒビターがある。Breston³⁾のインヒビターの定義から3つの型に腐食抑制機構を分類できる。①酸化型インヒビター、②沈殿型インヒビター、③吸着型インヒビターである。本研究では沈殿型インヒビターによる吸着を

メルカプタン系の試薬、2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-1-メチルイミダゾールによって調べた。銅表面の沈殿型インヒビターの吸着機構はIR, ATR, ¹HNMR, ESCA スペクトルなどの分析から解明し、防食効果は微視的見地に立ち、腐食の際比較的に現われ易い銅単結晶の基本三面についての分極試験により確認することを目的とした。

2. 実 験

2.1 試 薬

試薬には2-メルカプトピリミジンおよび2-メルカ

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻 (現, 東洋曹達工業株式会社)

Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan (Present, Toyosoda Manufacturing Co. Ltd.)

プター-1-メチルイミダゾールの二種を用いた。試薬は Σ , Aldrich Chemical 社の高純度のもを使用した。

2.2 IRおよび¹HNMRスペクトル用試料

2.2.a MPD-Cu

0.1 mol/lのMPDのDMSO溶液に、0.1 mol/l硫酸銅エタノール溶液を等量加え、室温で反応させた後、沈殿物を濾過し、DMSOおよびアセトンで5回以上洗浄を繰り返し、デンケータ中で乾燥させ試料とした。

2.2.b MMI-Cu

0.1 mol/l MMI エタノール溶液に0.1 mol/lの硫酸銅溶液を等量加えた後、MPD-Cuと同様な操作を行った。

2.3 ATRスペクトル用試料

電気銅を圧延ロールで0.5 mmまで圧延し真空中で500°C、3時間の焼鈍後、さらに圧延と焼鈍を繰り返し、ATR装置のプリズムの上面と底面に合わせて切り標準試料とした。試料の厚さは0.05 mmである。また同じ圧延銅を、0.1 mol/lのMPDのDMSO溶液に24時間浸漬し、MPDのATR試料とした。MMIについても、0.1 mol/lのMMIエタノール溶液において全く同様な操作を行った。

2.4 ESCAスペクトル用試料

圧さ1 mmに圧延した銅から、3×3 mmの大きさに切り出した。これを洗浄後、MPDおよびMMIの溶液にそれぞれ24時間の浸漬を行った。未処理の試料については、測定直前に硝酸で酸化物を取り除き純水とアセトンで洗浄後測定した。

2.5 単結晶の作成

純度99.997%の電気銅を用い、単結晶を作成した。炉内雰囲気は真空(3×10^{-6} torr)で、1100°Cに保持し、炉の移動速度は、8 cm/hとした。まず初めに黒鉛ボートで、 $20 \times 20 \times 50$ mm³の単結晶を作成し、X線背面ラウエ法により面を決定し、放電加工機で(100)、(110)、(111)の各面をそれぞれが持つように、 $2 \times 2 \times 30$ mm³に切り出し種結晶とした。種結晶は黒鉛ボートで上面に基本面を持つ単結晶 $30 \times 50 \times 2.5$ mm³にそれぞれ作成した。

2.6 分極試験試験片

単結晶をアセトンおよび硝酸で油脂や酸化物、不純物を除去し、X線により面の確認を行った。その後放電加工機により、 15×15 mm²に切り出し、これを耐水研摩紙#800~1500まで水性研摩し、さらにダイヤモンドペースト、30~0.1 μで鏡面研摩後、燐酸45%水溶液で冷却、攪拌しながら6 V、1分間の電解研摩をした⁴⁾。研摩終了後、真空雰囲気中で500°C3時間の焼鈍を行った。これらの試験片を、導線と銀ペーストで接着し、研摩面以外を試料埋込用樹脂で固定した。固定した試料をさらに、耐水研摩紙、ダイヤモンドペーストの順で研摩後、電解研摩して、エタノールおよび純水で洗浄後、インヒビター処理を行った。

MPD処理は0.1 mol/lのMPDのDMSO溶液を数滴滴下し処理した。この時点での溶液のpHは8.0であった。MMI処理は0.1 mol/lのMMIエタノール溶液中に室温において浸漬して処理した。処理時間はMPD、MMIともに1時間および24時間とした。

2.7 EPMA用試料の作成

厚さ2 mmに厚延した銅から 10×10 mm²の大きさに切り出した後、樹脂に固め、研摩および試薬処理を2.6の操作と同様に行い試料とした。ただし浸漬時間は24時間とした。

2.8 測定方法

2.8.1 IRおよびATRスペクトル

結合状態を知るためのIRスペクトルは日本分光A-102型赤外分光光度計を使用し、KBr錠剤法により測定した。ATRスペクトルは、日本分光A102型の分光計に、日本分光ATR-6型、Multiple Reflection Single Beamを組合せて測定した。

2.8.2 ¹HNMRスペクトル

試薬および試料の¹HNMRスペクトルの測定にはPerkin-Elmer Model-I 日立20B型、核磁気共鳴装置を用いた。溶媒にはDMSO-d₆、基準物質にはTMSを使用した。

2.8.3 ESCAスペクトル

結合状態をさらに詳しく検討するために光電子スペクトルを測定した。測定には島津製作所Electron Spectrometer ESCA-750を使用し、データシステムには同社製のESCAPAC-760を組み合わせた。X線はMgKα

線, 強度は $8kV$, $30mA$ において $0 \sim 1170eV$ のエネルギー範囲を測定した。

2.8.4 分極試験

腐食電流の測定は電解装置として, 北斗電子工業のポテンショスタット $HA-305$ 型を使用した。参照電極には, ルギン毛管塩化水銀電極を用い, 対極には $200mm^2$ の白金板を使用した。

掃引は, 自然電位から正電位側へ $0.005V$ 間隔で 1 分間の分極を行いアノード測定とし, カソードは負電位側へ $0.020V$ 間隔で 2 分間分極させた際の電流値を測定して, 電位と電流の関係を求めた。

腐食液は 3% 塩化ナトリウム水溶液を pH を 7 に調整した。また, 測定に酸素除去の窒素を吹込み, 酸素の影響を除いた。浴温は $25^\circ C$ 恒温とした。

データ処理には, パーソナルコンピュータを使用した。

2.8.5 EPMA

走査型電子顕微鏡による表面観察は島津製作所 X 線マイクロアナライザ $EMXSM$ を使用し, 加速電圧 $75kV$ においての SEM 像を比較した。

3. 結果と考察

3.1 IRおよびATRスペクトル

3.1.a MPDおよびMPD-Cu

MPD および $MPD-Cu$ の IR スペクトルと $MPD-Cu$ の ATR スペクトルを Fig 1 に示す⁵⁾。 MPD のスペクトルには $740, 750, 790, 980 cm^{-1}$ に δCH 面外変角振動が現われている。また $1050, 1100, 1180, 1210 cm^{-1}$ に δCH 面内変角振動が, $1330, 1420, 1560, 1600 cm^{-1}$ には $Cullerton$ ⁶⁾, $Katritsky$ ⁷⁾ によって指摘された $\nu ring$ が, $1905, 1975, 2500, 2600 cm^{-1}$ には $\nu S-H$ がそれぞれ現われている。これと比較して $MPD-Cu$ には山口ら⁸⁾ によって報告された $\delta Cu-S$ が $660 cm^{-1}$ に現われ, $\delta C-H$ が $1020, 1118 cm^{-1}$ に, $\nu ring$ 環振動が $1370, 1403, 1550$ および $1643 cm^{-1}$ に現われている。ここで注目すべきことが 2 つある。① MPD に現われている $\nu S-H$ の吸収帯が $MPD-Cu$ では消失している。② $MPD-Cu$ の $660 cm^{-1}$ に MPD には現われなかった $\delta Cu-S$ が現われていることである。これらの吸収帯の生成と消失はメルカプト基の水素が銅と置換していることを示している。次に金属表面の $MPD-Cu$ の ATR スペクトルを $MPD-Cu$ の IR スペクトルと対比させたところ全く一致した吸収帯が得られた。このことは沈殿型

錯体が金属表面に吸着していることを示唆するとともに, その構造が $MPD-Cu$ 錯体の構造と全く同じか, もしくは酷似していることを示している。これらの吸収帯と構造との関係を表 1 に示す。

3.1.b MMIおよびMMI-Cu

MMI および $MMI-Cu$ の IR スペクトルと金属表面に吸着した $MMI-Cu$ 錯体の ATR スペクトルを Fig 2 に示す。 MMI のスペクトルには $800, 1055 cm^{-1}$ に $\delta C-H$, $1190 cm^{-1}$ に $\nu C-S$, $1500, 1570 cm^{-1}$ には $\nu ring$ ^{6), 7)} が, $2500 cm^{-1}$ には $\nu S-H$ が現われている。これと比較して $MMI-Cu$ のスペクトルには $770 cm^{-1}$

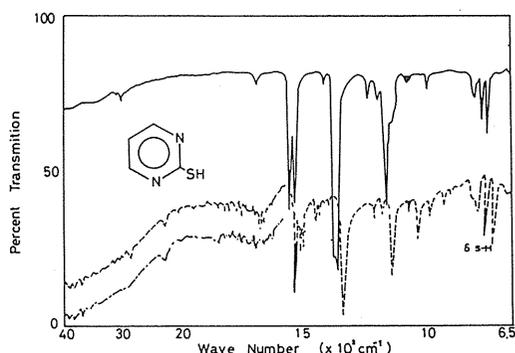


Fig. 1 Infra-red absorption spectra of $MPD-Cu$ and surface film on copper.

————— $MPD-Cu$ in KBr disk.
 - - - - - Reflectance spectrum.
 - · - · - Blank.

Table 1 The peaks of MPD IR spectra.

Wave Number (MPD)	Assignment	Wave Number (MPD-Cu)
-----	Deformation Cu-S	660 (W)
680 (W)	Stretching C-S	700 (S)
740 (S)	Out of Plane Deformation C-H	740 (S)
750 (S)		750 (S)
790 (S)		798 (M)
980 (S)		950 (M)
1050 (S)	Inplane Deformation C-H	1020 (S)
1100 (S)		1118 (S)
1180 (W)		1165 (W)
1210 (S)		1237 (W)
1330 (S)	Ring Stretching	1310 (W)
1420 (M)		1430 (W)
1560 (S)	Ring Stretching	1550 (S)
1600 (S)		1645 (M)
1905 (M)	Stretching S-H	----
1970 (M)		----
2500 (W)		----
2600 (W)		----

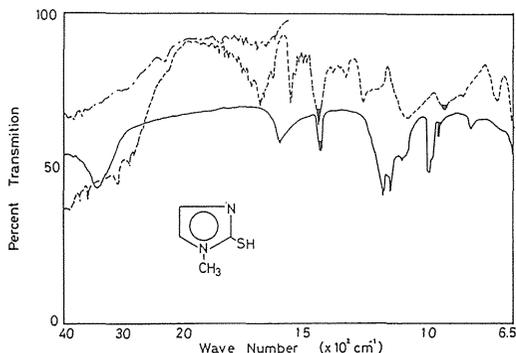


Fig. 2 Infrared absorption spectra of MMI-Cu and surface film on copper.

— MMI-Cu in KBr disk.
 - - - - Reflectance spectrum.
 - · - · Blank.

に $\delta Cu-S$ が, $890, 982\text{ cm}^{-1}$ に $\delta C-H$, 1090 cm^{-1} に $\nu C-S$, $1483, 1568\text{ cm}^{-1}$ に $\nu ring$ が現われている。これらのスペクトルについて注目し得ることは, *MMI* の 2500 cm^{-1} に現われていた $\nu S-H$ が *MMI-Cu* には消失しており, 770 cm^{-1} に新しい $\delta Cu-S$ の吸収帯が現われている点である。これは *MPD* と同様にメルカプト基の水素が銅と置換していることを示している。スペクトル全般に, *MMI-Cu* では吸収帯が極めて現われ難くなっており, 総ての吸収帯が低波数側にシフトしている。これは銅との結合のためイミダゾール環が著しく歪められているからである。*MMI-Cu* と金属表面の沈殿型錯体の *ATR* スペクトルとが対応すれば, *MMI-Cu* 錯体と金属表面に吸着させた *MMI-Cu* 錯体とが同一構造をとることを示す。そこでこれらの吸収帯の比較から得られた結論は, *ATR* スペクトルには, 825 cm^{-1} に, $\delta Cu-N$ の吸収帯があり, この吸収帯は *MMI-Cu* の *IR* スペクトルには見られないものである。このように *ATR* スペクトルと *IR* スペクトルの異なりは, この沈殿型錯体が異なった吸着構造をとっていることを示唆している。これらの吸収帯と構造との関係を表 2 に示す。

3.2 1H NMRスペクトル

3.2.a *MPD* および *MPD-Cu*

Fig. 3 に *MPD* および *MPD-Cu* の 1H NMR スペクトルを示す。*MPD* の 1.8τ に現われている二重線は環プロトンの $a-H$ によるものであり, 3.1τ の三重線は環

Table 2 The peaks of MMI IR spectra.

Wave Number (MMI)	Assignment	Wave Number (MMI-Cu)
---	Deformation Cu-S	770 (W)
800 (S)	C-H	890 (W)
1055 (S)		982 (M)
1190 (S)	Stretching C-H	1090 (S)
1500 (S)	Ring Stretching	1483 (W)
2500 (W)	Stretching S-H	---

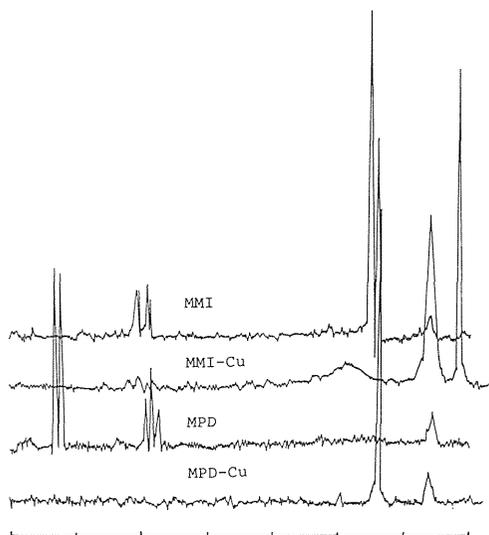


Fig. 3 1H NMR spectra of *MPD*, *MPD-Cu*, *MMI*, and *MMI-Cu*.

プロトンの $b-H$ によるものである。 6.5τ に見えるブロードなシグナルは $S-H$ である。

これと比較して *MPD-Cu* のスペクトルには, 環プロトンのシグナルが消失している。これは配位化合物を作ることにより, 電子スピン緩和時間が長くなり, シグナルの線幅が広がるためである⁹⁾。特に Cu^{2+} はこの時間が長いために線幅を広げる効果が著しい⁸⁾。よってシグナルの線幅が広すぎて見えないことが多い。シグナルのみかけ上の消失は *MPD-Cu* を生成することにより起る。

3.2.b *MMI* および *MMI-Cu*

Fig. 3 に *MMI* および *MMI-Cu* の 1H NMR スペクトルを示す。*MMI* のスペクトルの 30τ 付近に, 二重線のシングルが二種類現われている。これは環プロトン $a-H$ および $b-H$ のシグナルである。また 6.6τ の鋭いシ

グナルはS-Hである。

これと比較してMMI-Cuのスペクトルにも, 広いシグナルの線幅によるみかけ上の消失がある。それが環プロトンのシグナルの遮蔽となって現われている。8.0 τには, MMIのスペクトルにはみられなかったシグナルが現われているが, これはCH₃のシグナルであり, MMIのCH₃は溶媒和により超共役の型をとりシグナルの共鳴は起らなかったと考慮できる。

3.3 ESCAスペクトル

IRスペクトルとATRスペクトルでMMIの金属表面における錯体の構造を解析したが, その沈殿型吸着モデルをさらに詳しく調べるために, 光電子スペクトルを測定した。

銅, MPD-Cu, MMI-Cu, MPD, MMIの各ワイドスキャン(測定範囲: 0~1170eV) Fig. 4に示す。銅のスペクトルは, 951eVにCu_{2p}1/2, 931eVにCu_{2p}3/2, 415および335eVにCu_{LMM}, 120eVにCu_{3s}, 74eVにCu_{3p}, 2eVにCu_{3d}がピークとして現われている。これは銅の総てのピークであり, 表面状態の条件が良好であることを示す。

MPDとMMIのスペクトルは, 399eVにN_{1s}, 135eVにS_{2s}, 163eVにS_{2p}が現われる。MPD-Cuのスペクトルは銅とMPDの重なったスペクトルであるが,

MMI-Cuの場合, 535eVにO_{1s}のスペクトルが現われる。これはMMI-Cuの結合に酸素が関与し, MMI-Cu₂Oの結合であることを示している。Fig. 6にナロースキャンを示す。これはMPDとMPD-CuのS_{2p}およびN_{1s}の対比であり, MMI-CuのS_{2p}およびN_{1s}の対比である。このスペクトルからS_{2p}のピークがMPDで161.8eV, MPD-Cuで, 1.4eV高エネルギー側にシフトし, 163.2eVに現われる。フェルミ基準では164, 165eVで1eVの差でS_{2p}3/2とS_{2p}1/2が現われる。このことを考慮してスペクトルの分離から結合による影響が確認できる。Fig. 6に示すナロースキャンではMMIとMMI-Cuのスペクトル分離がS_{2p}3/2とS_{2p}1/2で良いことが結合後の状態で良いことを示す。

N_{1s}1/2スペクトルは, 岸, 池田¹⁰⁾, Yatesら¹¹⁾のNO, N₂の吸着に関する報告から, 低エネルギー側のスペクトルはMMI-Cuの場合, イミダゾール環のSおよびNにも結合していることが確認される。

Fig. 5のMPD-Cu, MMI-Cuの銅スペクトルとの比較から, MMI-Cuの場合Cu₂O(I)にMMIの結合するMMI-Cu₂Oの状態を確認できる。それは金子のCu₂OのXPSの化学シフトデータによる結果から, Cu₂Oの化合物はXPSでは化学シフトを示さない¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾ことを考慮して, ワイドスキャンに見られる酸素からMMI-Cu₂Oであると結論づける。

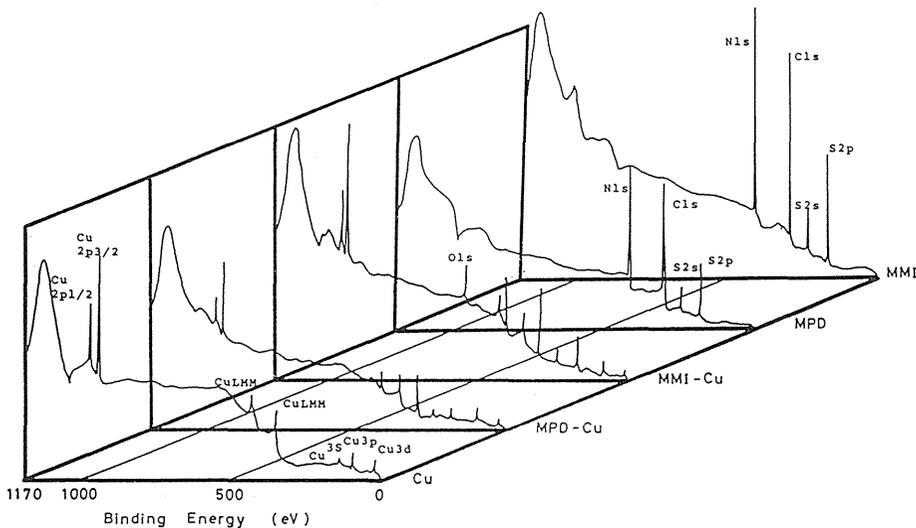


Fig. 4 ESCA WIDE SCAN.

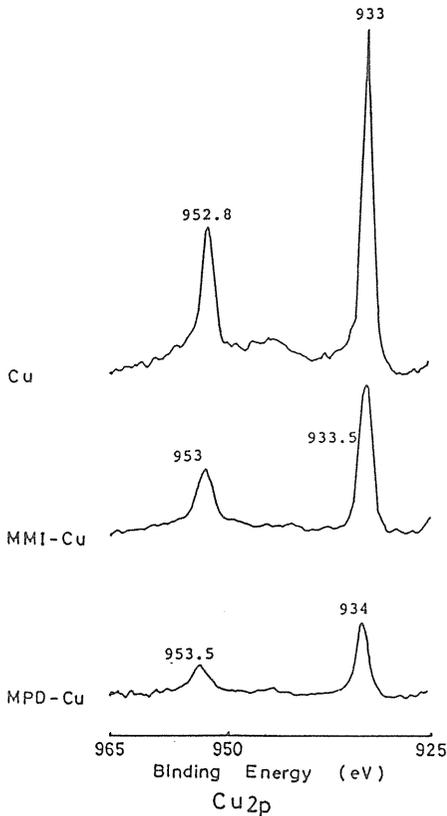


Fig. 5 ESCA NARROW SCAN (Copper).

3.4 沈殿型錯体の吸着構造

IR, ATR, $^1\text{H-NMR}$ およびESCA等の各分析結果より考察したMPDとMMIの銅表面の吸着構造は、MPDにおいてはメルカプト基のHと置換して、四配位平面正方形構造をとり、MMIにおいてはNおよびSと結合して四配位平面正方形の構造をとることが確認された。なお、MMIではATRおよびESCA分析がMMI-Cu₂Oの構造を示唆している。一般に溶液と金属表面の反応では錯体のみを作らない。本研究は最初錯体を作製して、金属表面に吸着させることを目的としたので、沈殿型錯体の金属表面への吸着構造の効果を求めた。

3.5 分極試験による防食効果の測定結果

一般に分極曲線は防食効果を判定するための一つの目安である。銅の場合は、典型的な陰極支配型であるので¹⁷⁾、陽極反応抑制には期待を持ってない。金属結晶の格子面では、原子密度の大きな面ほど安定で不活性である¹⁸⁾。銅においては(110)、(100)、(111)の順に安定

である。そこで面の違いによる影響を調べるため、各面における分極曲線を求めた。Fig.7に銅の三面(110)、(100)、(111)の分極曲線を示す。陽極側は差異は認められず、陰極側に明確に面による違いが現われる。結晶構造から明示されるf.c.c結晶における面密度は(111)>(100)>(110)の順で低くなるが、分極曲線からも面密度が低い程腐食され易い結果が得られている。MPDとMMIの反応時間の違いを調べるのにFig.7,8に処理時間の違いによる各面での防食効果の比較を示す。MPDでは24時間浸漬が優れた防食効果を示す。陰極側は特に効果があり、各面ともに24時間浸漬が良好な結果を得ている。陽極側は(100)面のみ効果が現われる。MPDとMMIの防食効果の比較から得られた結論はMPDは(100)面の陰極に効果を示し、MPDおよびMMIの陰極型のインヒビターの確認になる。MMIは(111)、(110)面に効果がある。インヒビターとしての試薬の自然電位は貴側に現われる。Fig.7および8に各面についてのMPDとMMIの防食効果の違いを示した。(100)面ではMPDの方がはるかに高い防食性を示す。(110)面ではMMIの方が効果を示し、(111)面についてはMMIの方が腐食を効果的に抑制する。これは試薬の吸着構造と銅の原子間距離に関係する。MPDの防食効果は(100)>(110)>(111)の順で効果があった。MMIの防食効果は(111)>(100)>(110)の順であった。銅の面密度は(111)>(100)>(110)であるから、MMIは面密度の高い方が吸着に適する。

3.6 EPMAによる表面観察

EPMAによる未処理の銅表面を6.6 $\mu\text{m}/\text{cm}$ の倍率で観察すると表面は均一で滑らかである。24時間処理した表面をそれぞれ20 $\mu\text{m}/\text{cm}$ 、6.6 $\mu\text{m}/\text{cm}$ 、2.0 $\mu\text{m}/\text{cm}$ の倍率で観察し、未処理の表面と比較すると、金属表面でなく析出層である。この析出層は多孔質で腐食液の攻撃を受ける機会が多い。MMIの24時間処理を施した表面の6.6 $\mu\text{m}/\text{cm}$ 、2.0 $\mu\text{m}/\text{cm}$ の倍率から得られた結果は表面に孔食がみられた。これはMattson, Campbell^{19) 20) 21)}の吸着時に起こる孔食に関する報告によるものと同じである。この孔食を防ぐには、溶液濃度およびpHによる吸着条件が工夫されるところである。

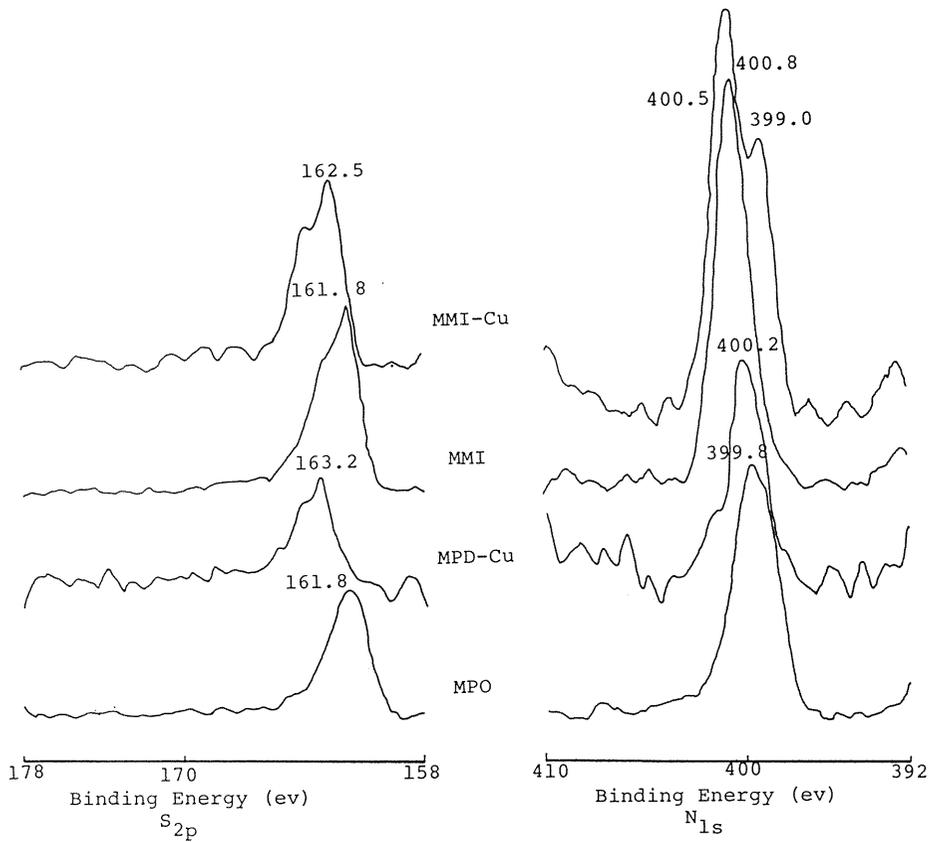


Fig. 6 ESCA NARROW SCAN MPD, MPD-Cu, MMI and MMI-Cu.

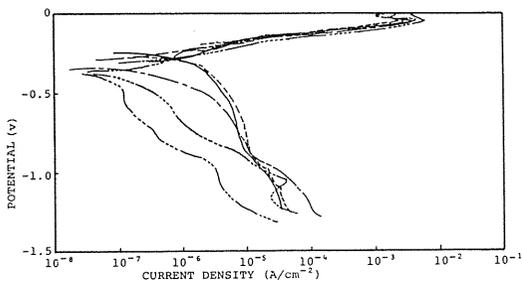


Fig. 7 Polarization curves of Cu(111), (100) and (110) in 3% NaCl solution, pH 7 at 25°C after MPD treatment for 24 hours.
 - - - - - (111) non-inhibitor.
 - - - - - (100) MPD 24 hours.
 - - - - - (100) MPD 24 hours.
 - - - - - (111) MPD 24 hours.
 - - - - - (110) MPD 24 hours.

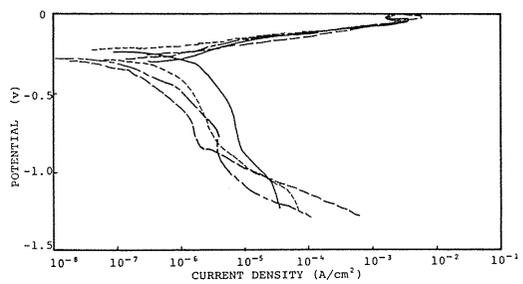


Fig. 8 Polarization curves of Cu(111), (100) and (110) in 3% NaCl solution, pH 7 at 25°C after MMI treatment for 24 hours.
 - - - - - (111) non-inhibitor.
 - - - - - (100) MMI 24 hours.
 - - - - - (111) MMI 24 hours.
 - - - - - (100) MMI 24 hours.

4. 結 論

IR, ¹H NMR, ESCA スペクトルなどの解析結果および分極試験から, MPDとMMIの銅に対する性質が次のように明らかになった。

- (I) MPDによる沈殿型錯体は四配位の平面正方形構造をつくる。MMIもMPDと同様に四配位の平面正方形構造を作るが、銅表面に酸化物が存在する場合、酸化銅(I)と結合し、繰返し構造をつくる可能性が高い。
- (II) MPDよりもMMIの方が反応時間は短い。また試薬の性質により、その効果は異なり、MPDについては、(100) > (110) > (111)であり、MMIでは(111) > (100) > (110)であった。これは試薬の吸着構造に、銅の各面における原子間距離が関係して、効果の違いとなって現われる。総合的な見地からMPDよりもMMIの方が優れた防食効果が表われる。
- (III) MPDの表面は折出層に覆われ厚く、粗い。MMIの表面は平坦で非常に滑らかであるが、24時間0.1 mol/l溶液に浸漬処理を行うと孔食が発生する。

References

- 1) J. I. Bregman ; Corrosion Inhibitors, Macmillan New York (1963)
- 2) V. Ashworth, C. Lkokoszki and N.H. Tahala ; Proceeding of 6 ICMC p634 (SYDNEY, 1975)
- 3) J.N. Breston ; Ind. and Eng. Chem., 44, 1755 (1952)
- 4) S. Fujii ; Corrosion, 11, 100 (1962)
- 5) IR SCOT.
- 6) Cullertson et al. J.A.C.S., 24, 4834 (1952)
- 7) Katritsky et al. Spectrochim. Acta, 20, 593 (1964)
- 8) 山口正雄, "赤外線吸収スペクトル" 化学の領域, Vol. 4, P.86, 南江堂
- 8) Luttle et al. Z. Electrochem. 64, 650, (1960)
- 8) H.M. Randall et al. "Infrared Determination of Organic structures", Van Nostrand (1949)
- 9) H.A. Szymansky, "NMR Band Handbook" P. 348, IFI/PLENUM; NEW YORK-WASHINGTON, (1968), 2727.
- 10) K. Kishi, S. Ikeda ; J. Phys. Chem., 78, 107 (1974)
- 11) T.E. Madey, J.T. Yates, Jr, N.E. Erickson ; Surface sci., 43, 526 (1974)
- 12) 金子英隆, 金属表面, 29, 8, 425 (1978)
- 13) C.D. Wagner ; Faraday Discuss. No 60, 291 (1975)
- 14) N.S. McIntyre et al. J. Electro Chem. Soc., 123, 1164 (1976)
- 15) P.E. Larson ; Ibid. 4, 213 (1974)
- 16) Hammond et al. J. Electro. Chem. Soc., 124 (1977)
- 17) D. C. Frost et al. Mol Phys., 24, 861 (1972)
- 18) E. Mattsson et al. Brit. Corros. J., 3, 246 (1968)
- 19) H.S. Campbell et al. "Galvanic & Pitting Corrosion" ASTM STP 576, ASTM 155 (1976)
- 20) P. Devroey et al. Final Report to International Copper research Association Inc. Oct. (1970)
- 21) N.R. Bharucha, British Non-Ferrous Metals Research Association, Report, July, (1966)