

沈殿型インヒビターHQおよびHNQによる 銅単結晶の腐食抑制機構

大澤茂樹*, 和田智志**, 武田 誠*

(昭和62年8月31日受理)

Studies of Inhibition Mechanism of Precipitation Type Inhibitors HQ and HNQ for Copper Single Crystal Surface

Shigeki OHSAWA*, Satoshi WADA** and Makoto TAKEDA*

Abstract – The adsorption structure of chelate compounds of 8-Oxyquinoline (HQ) and 5-Nitro-8-oxyquinoline precipitation type complexes on copper single crystal surfaces has been investigated by using IR, ATR-IR, ¹HNMR.

The results obtained are as follows.

- (1) HQ and HNQ work as inhibitors for single crystal copper.
- (2) The inhibition effect becomes stronger with the increase of atomic density of the crystallographic plane.
- (3) The inhibition effect becomes stronger as the time of soaking in inhibitor solution becomes longer.
- (4) No difference has been observed between the inhibition effects of HQ and HNQ.
- (5) The inhibition effect becomes stronger when the inhibitor adsorbs to oxide film surface of copper (Cu₂O).
- (6) Precipitation type complexes form the square type structure which has HQ and HNQ ligands coordinated with a copper (II) ion.

1. 緒 言

沈殿型¹⁾インヒビターは金属表面に厚い沈殿皮膜を形成することにより、優れた防食効果を示すことが期待される。そこで本研究では沈殿型の中でも混合抑制型インヒビターとして用いられるキノリン系²⁾の二種の誘導体を用い、その吸着モデルを解明し、銅単結晶(111)、(110)、(100)面の各面の分極曲線の測定により防食効果の確認をした。さらに各面における防食効果の違いから、多結晶における腐食抑制の方法を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

腐食抑制に用いた試薬は8-ハイドロキシキノリン(HQ)および8-ハイドロキシ-5-ニトロキノリン(HNQ)を使用した。試薬はシグマ、アルドリッチ・ケミカル社の高純度のものを使用した。

*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

**東京工業大学大学院総合理工学研究科(横浜市緑区長津田町)

Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology,
Yokohama 227, Japan

2.2 IRおよび¹HNMRスペクトル用試料

2.2.a HQ-Cu

HQ, 1 mol/lのエチルアルコール溶液に, 等 mol/lの硫酸銅水溶液を加え, 反応終了後, 沈殿物をろ過し, デシケータ中で乾燥させ標準試料とした。

2.2.b HNQ-Cu

HNQ 1 mol/lのアセトン溶液に, 等 mol/lの硫酸銅水溶液を加え反応終了後, 沈殿物をろ過し, デシケータ中で乾燥させ標準試料とした。

2.3 ATR-IRスペクトル用試料

2.3.a HQ-Cu

純度 99.997%の電気銅を硝酸で洗浄した後, 横型移動炉を用い, 700°Cで真空雰囲気 (5×10^{-4} torr)において2~3時間焼鈍した。さらに薄板に厚延後, プリズム大に切断し, もう一度上記の条件で焼鈍する。得られた試料を耐水研磨紙で研磨後, さらにダイヤモンドペースト 0.1 μで鏡面研磨後, 銅試料表面を5%硝酸溶液で活性化し, HQ 0.005 mol/lのアルコール溶液で20時間浸漬して試料とした。

2.3.b HNQ-Cu

2.3.aと同様の操作を行い試験片を作成した。5%硝酸溶液で活性化後, HNQ 0.005 mol/lのアセトン溶液において, 20時間の浸漬処理を行い試料とした。

2.3.c 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 (5×10^{-4} torr)で, 1100°Cに保持し, 炉の移動速度は, 8 cm/hとした。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)および(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 $30 \times 50 \times 25$ mm³にそれぞれ作成した。

2.3.d 分極試験試験片の作成

単結晶をアセトンおよび硝酸で油脂, 酸化物およびその他の不純物を除去し, X線背面ラウエ法により各面の確認を行った。次に放電加工機で 15×15 mm²に切り出し, 耐水研磨紙 # 800~1500まで水性研磨し, さらにダイヤモンドペースト, 30~0.1 μで鏡面研磨した後, 磷酸 45%水溶液で冷却, 攪拌しながら6V, 1分間の電解研磨をした³⁾。研磨終了後, 真空雰囲気800°C5時

間の焼鈍を行った。これらの試験片にリード線を直接銀ペーストで接着し, 研磨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, 耐水研磨紙, ダイヤモンドペーストの順で研磨後, 電解研磨して, エタノールおよびアセトンで洗浄後, 5%硝酸水溶液で活性化し, HQおよびHNQ 0.005 mol/lのアルコール溶液で(111), (110)および(100)の3面を1~20時間浸漬処理して作成した。

2.4 IRおよびATRスペクトルの測定

金属イオンと試薬との結合状態を知るためのIRスペクトルおよび金属表面と試薬との結合状態を知るための, ATR-IRスペクトルには日本分光A-102型赤外分光光度計および日立295型赤外分光光度計を使用した。IRスペクトルにはKBr錠剤法を使用し, ATR-IRスペクトルには日本分光ATR-6型, Multipul Reflection Single Beamを組合せて測定した。

2.5 ¹HNMRスペクトルの測定

試薬および標準試料の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。

2.6 腐食試験

腐食電流の測定には, 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, ルギン毛管付塩化水銀電極を用い, 対極には 10×20 mm²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。

腐食液には3%塩化ナトリウム水溶液をPH7に調整して使用した。また測定には酸素除去の窒素を吹込み, 酸素の影響を除いた。浴温は25°C恒温とした。

3. 結果と考察

3.1 IRおよびATR-IRスペクトル

3.1.a HQおよびHQ-CuのIRとATR-IRスペクトル

Fig. 1にHQとHQ-CuのIRスペクトルを示す。こ

の2つのスペクトルの比較から次のことが確認された。キノリン環のN=C結合の δ N=CおよびN-C結合の ν N-C吸収帯はHQ-Cu錯体の形成により、 δ N=Cは $687^4)$ から 675 cm^{-1} へ、 ν N-Cは $1375^5)$ から 1369 cm^{-1} へそれぞれ低波数側へシフトした。これらの事実はN=CおよびN-C結合の結合間隔の増長を示唆する。キノリン環に結合しているOH基の ν O-C吸収帯はHQ-Cu錯体では、 $1211^5)$ から 1219 cm^{-1} の高波数側へシフトした。これはC-O結合間距離が短くなったことを示す。またOH基の ν O-H吸収帯 $1239\text{ cm}^{-16)$ は、O-Cu結合の形成により消失した。また ν N-Cu、 δ O-Cu吸収帯が 1029 および 800 cm^{-1} に確認できた。 ν O-Cuは 1274 cm^{-1} に現われた。上野らによると、M-N結合をあらわす ν N-MおよびO-M結合の ν O-M吸収帯は、 1000 および 1337 cm^{-1} 近傍に見出され $7)8)9)$ 、 δ O-M $^{10)}$ および δ N-M吸収帯は $700\sim 600$ および $500\sim 450\text{ cm}^{-1}$ に見出れることからHQ-Cuの結合構造を明確にすることができた。

Fig. 2に示すように金属表面のHQ-CuのATR-IRスペクトルはHQ-CuのIRスペクトルと完全に一致する吸収帯を持つことが確認された。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HQ-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。

3.1. b HNQおよびHNQ-CuのIRとATR-IRスペクトル

HNQおよびHNQ-CuのIRスペクトルと金属表面に吸着したHNQ-Cu錯体のATR-IRスペクトルをFig. 3, 4に示す。HNQのスペクトルはキノリン環の ν N=Cおよび ν N-C吸収帯がHNQ-Cu錯体の形成

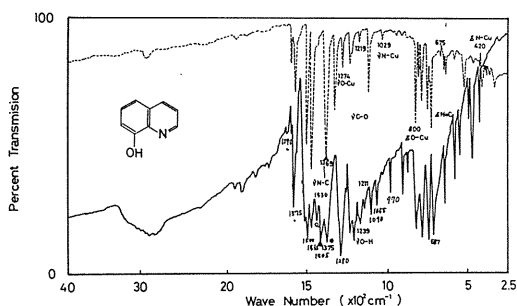


Fig. 1 Infra-red absorption spectra of 8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxyquinoline-Cu.
 ————— 8-Hydroxyquinoline
 - - - - - 8-Hydroxyquinoline-Cu

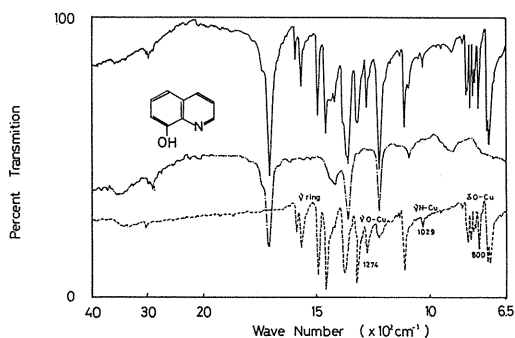


Fig. 2 ATR-IR absorption spectra of 8-Hydroxyquinoline-Cu and Cu.
 ————— 8-Hydroxyquinoline-Cu ATR-IR
 - - - - - blank
 - · - · - 8-Hydroxyquinoline-Cu IR

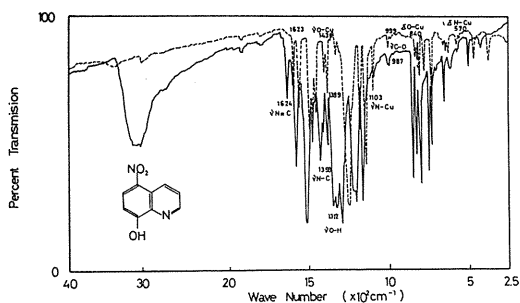


Fig. 3 Infra-red absorption spectra of 8-Hydroxy-5-nitroquinoline and 8-Hydroxy-5-nitroquinoline-Cu.
 ————— 8-Hydroxy-5-nitroquinoline
 - - - - - 8-Hydroxy-5-nitroquinoline-Cu

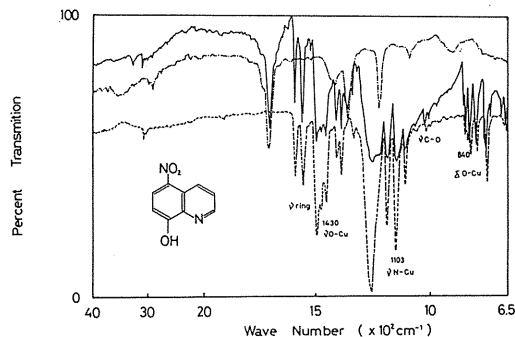


Fig. 4 ATR-IR absorption spectra of 8-Hydroxy-5-Nitroquinoline-Cu and Cu.
 ————— 8-Hydroxy-5-nitroquinoline-Cu ATR-IR
 - - - - - blank
 - · - · - 8-Hydroxy-5-nitroquinoline-Cu IR

により $1624^{11)}$ から 1623 cm^{-1} へ, また $1398^{12)}$ から 1387 cm^{-1} へ, それぞれ低波数側へシフトしている。これらの事実は $\text{N}=\text{C}$ および $\text{N}-\text{C}$ の結合間距離が長くなったことを示唆する。 $\nu\text{O}-\text{C}$ 吸収帯は錯体 $\text{HNQ}-\text{Cu}$ の形成により $\text{C}-\text{O}-\text{Cu}$ 結合となり, $987^{13)}$ から 999 cm^{-1} の高波数側へシフトしている。これらの事実は $\text{C}-\text{O}$ の結合間距離が短くなったことを示唆する。 HNQ の OH 基の $\nu\text{O}-\text{H}$ 1312 cm^{-1} は $\text{HNQ}-\text{Cu}$ では消失している。 $\text{HNQ}-\text{Cu}$ では上野ら⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ によって確認された $\nu\text{O}-\text{Cu}$, $\nu\text{N}-\text{Cu}$ および $\delta\text{O}-\text{Cu}$ 吸収帯がそれぞれ 1430 , 1103 および 840 cm^{-1} に見出された。また $\delta\text{N}-\text{Cu}$ 吸収帯⁸⁾ が 570 cm^{-1} に確認できた。

金属表面の $\text{HNQ}-\text{Cu}$ 錯体を $\text{ATR}-\text{IR}$ スペクトルにより構造解析した結果, HNQ 錯体の IR スペクトルと完全に対応した。 $\text{HNQ}-\text{Cu}$ 錯体と金属表面の $\text{HNQ}-\text{Cu}$ 沈殿形錯体の $\text{ATR}-\text{IR}$ スペクトルが対応すれば $\text{HNQ}-\text{Cu}$ 錯体と金属表面の沈殿形錯体とは同一構造をとることを示す。

3.2 ^1H NMR スペクトル

3.2.a HQ および $\text{HQ}-\text{Cu}$ の ^1H NMR スペクトル

Fig. 5 に HQ と $\text{HQ}-\text{Cu}$ の ^1H NMR スペクトルを示す。 HQ の ^1H NMR スペクトルは OH 基のプロトンのシグナルが $2.75\tau^{15)}$ に, キノリン環の $b-\text{H}$ 位および $c-\text{H}$ 位のプロトンのシグナルが $1.70^{15)}$ および $1.18^{15)}$ に共鳴している。 $\text{HQ}-\text{Cu}$ 錯体の $\text{O}-\text{H}$ のプロトンのシグナルは消失しているが, これは $\text{O}-\text{H}$ のプロトンの置換反応によるものであり, H と Cu との置換反応による錯体の形成を肯定できる。その理由の一つとして, H の置換反応によるシグナルの消失かあるいは磁気遮蔽によるシグナルの消失かを確認する必要があるが, $\text{HQ}-\text{Cu}$ 錯体は常磁性錯体であるため磁気遮蔽はない故に, 置換反応による H のシグナルの消失として理解できる。また Cu に配位結合した HQ のプロトンは Cu イオンの電子スピン緩和時間が短いとシグナルの線幅は狭く鋭くなり, 電子スピン緩和時間が長いとシグナルは鈍く広くなることか

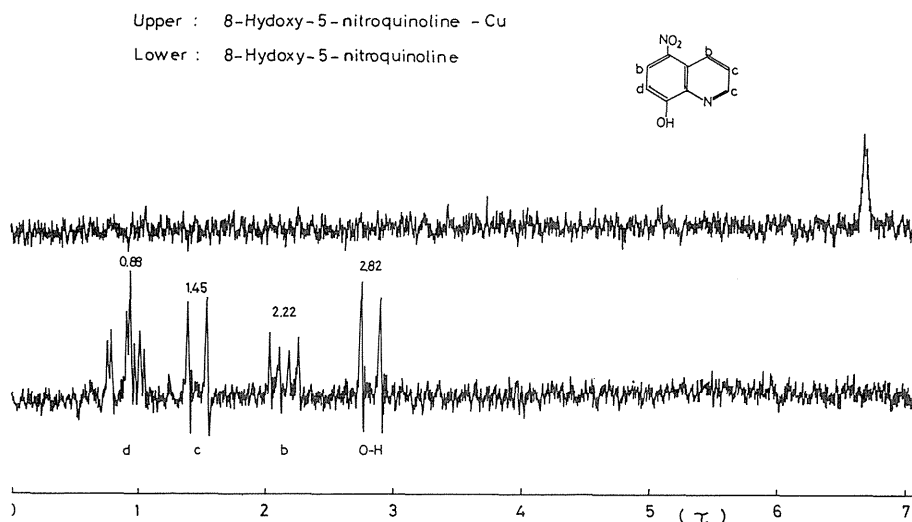


Fig. 5 ^1H -NMR spectra of 8-Hydroxy-5-nitroquinoline and 8-Hydroxy-5-nitroquinoline-Cu.

ら¹⁶⁾も遮蔽によるものでなく置換反応によるシグナルの消失を確認できる。

3.2.b HNQ と $\text{HNQ}-\text{Cu}$ ^1H NMR スペクトル

Fig. 6 に HNQ と $\text{HNQ}-\text{Cu}$ の ^1H NMR スペクトルを示す。 HNQ の ^1H NMR スペクトルにおいて $\text{O}-\text{H}$ 基のプロトンのシグナルが $2.82\tau^{15)}$ に, キノリン環の $b-\text{H}$,

$c-\text{H}$ および $d-\text{H}$ 位のプロトンのシグナルがそれぞれ $2.22^{15)}$, $1.45^{15)}$ および $0.88\tau^{15)}$ に現われていることが確認できた。つぎに $\text{HNQ}-\text{Cu}$ の ^1H NMR スペクトルにおいて, HNQ に現われた環プロトンのシグナルと $\text{O}-\text{H}$ のプロトンのシグナルが消失することが確認された。これらの消失の理由は $\text{HNQ}-\text{Cu}$ 錯体の常磁性によ

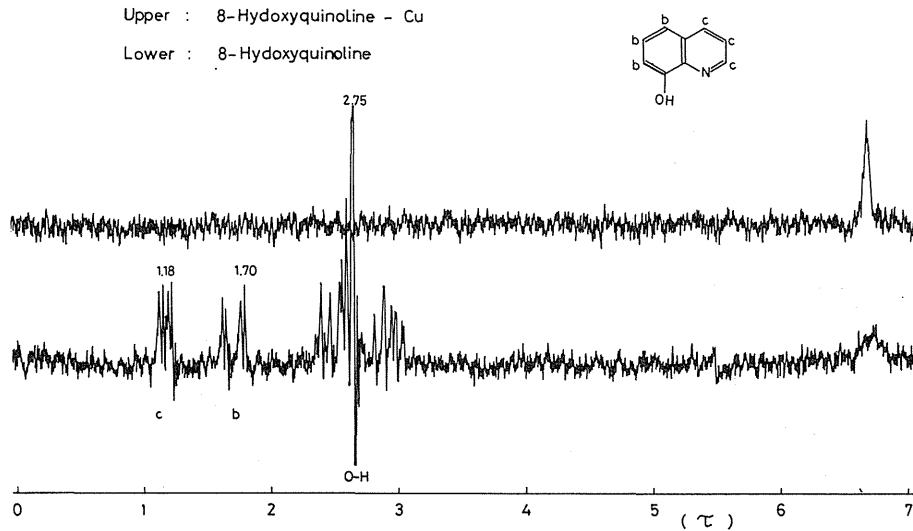


Fig. 6 $^1\text{H-NMR}$ spectra of 8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxyquinoline-Cu.

るためであり、線幅が広すぎて見えなくなるためである。よってHNQ-Cu 錯体のIRスペクトルの解析結果と対応させて得た構造はIRスペクトルの解析結果と一致している。

3.3 沈殿型錯体の吸着構造

IR, ATR, $^1\text{H-NMR}$ の分析結果より考察したHQとHNQの銅表面の吸着は沈殿型吸着であり、吸着構造はHQにおいてO-H基のHと置換して、キノリン環のNとCuとOとのキレート化合物の四配位平面正方形の歪んだ形の構造をとり²¹⁾、HNQにおいてはHQと同じ構造をとるが、HQもHNQも金属表面との反応では通常のキレート化合物だけでなく、金属表面の酸化皮膜とキレート化合物との結合も含まれた状態の沈殿型錯体の皮膜を形成することが確認された。

3.4 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⁾ HQにおいてもHNQにおいても陽極反応抑制には期待を持ってない。通常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)~20)}。銅においては(110), (100)および(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。その結果をFig. 7, 8, 9に示す。

未処理の場合では、この原則通り(110), (100)および(111)の順になっていることが確認できた。またインヒター処理した場合でも殆んどがこの原則に従っている。しかし陽極反応側に一つだけ例外があった。例えば(110)面は、HNQで20時間インヒター処理をすると、他の面よりもずっと安定している。これは上記の原則に反することであり、その原因として次のように考察できる。

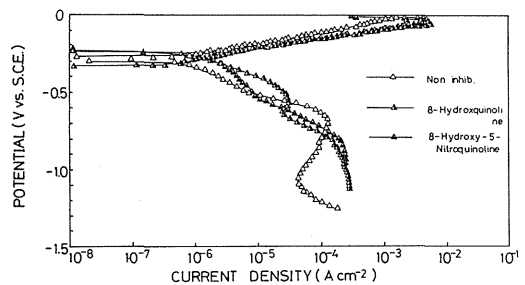


Fig. 7 Polarization curves of Copper in 3% and pH7 solution at 25°C after pretreatment for 1 hr with regard to (110).

(110)面にインヒター処理を行うときに銅表面が酸化皮膜を作り、 Cu_2O が表面に形成され、さらにその上にインヒターが吸着したものと考えられる¹⁾。酸化皮膜の上を、インヒターの沈殿形の錯体がおおうことに

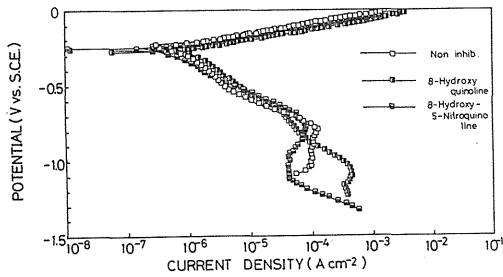


Fig. 8 Polarization curves of Copper in 3% and pH7 solution at 25°C after pretreatment for 1 hr with regard to (100).

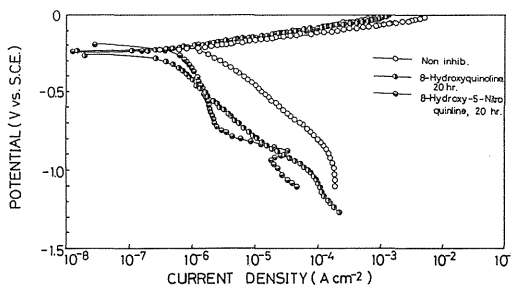
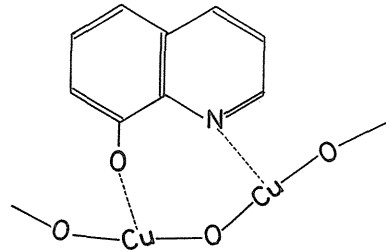
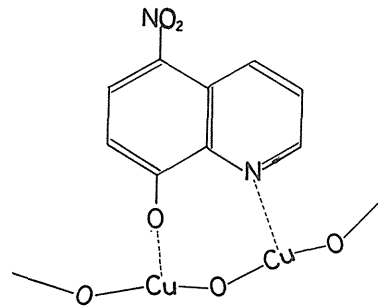


Fig. 9 Polarization curves of Copper in 3% and pH7 solution at 25°C with regard to (111).



i) The case of 8-Hydroxyquinoline



The case of 8-Hydroxy-5-nitroquinoline

Fig. 10 The structures of Inhibitions.

なる。これは銅表面の皮膜が厚くなり、長時間インヒビター処理を行ったものと同じ効果が現われたことになる。この構造を Fig. 10 に示す。

3.5 分極試験による試薬溶液の浸漬時間と防食効果との関係

通常インヒビターの浸漬時間を増大することによって、金属表面における皮膜形成量が増大する²⁾。この方法では浸漬時間の増大に伴い、皮膜は厚くなり腐食抑制効果の増大が期待できる。そこで浸漬時間の違いによる効果を求めるため、各浸漬時間における分極曲線を測定した。その結果を Fig. 7, 8, 9 に示す。

殆んどの面において、この原則通り浸漬時間が長い程腐食抑制効果が大きくなることが確認できた。

HQ と HNQ の違いは NO₂ 基の存在である。しかし各面における NO₂ 基の影響は殆んど現われない。

3.6 結論

上記の結果から、HQ および HNQ が銅に対して腐食抑制効果をもつことが確認された。面に関しては各面の

面密度の高いものほど腐食抑制効果が増大する。また浸漬時間が長いほど、腐食抑制効果が大きいことが確認された。HQ および HNQ の 2 つのインヒビター試薬は、腐食抑制効果に対し同程度の効果をもつことが確認された。また酸化皮膜 Cu₂O にインヒビターが吸着することにより抑制効果がさらに増大することが確認された。

参考文献

- 1) 荒牧国次, インヒビター, 防食技術, 25, 693, (1976).
- 2) 荒牧国次, インヒビター, 防食技術, 25, 697, (1976).
- 3) Tarte, J. Chem. Phys., 20, 1570, (1952).
- 4) Tsuboi et al., Spectro., Acta 19, 271, (1963).
- 5) Katritzky et al., Spectro., Acta 16, 965, (1960).
- 6) Goulden, Spectro., Acta 16, 715, (1960).
- 7) K. Ueno, A. E. Martel, J. Phys. Chem., 59,

- 998, (1955).
- 8) K. Ueno, A. E. Martel, *J. Phys. Chem.*, 60, 1270, (1956).
- 9) K. Ueno, A. E. Martel, *J. Phys. Chem.*, 60, 934, (1956).
- 10) J. Lecomte, *Disc. Farady.* 9, 125, (1950).
- 11) Bassignana et al., *Spectro., Acta* 21, 605, (1965).
- 12) Gowenlock and Luttko, *Quat. Rev.*, 12, 321, (1958).
- 13) Guenthard et. al., *Hel. Chim., Acta* 35, 951, (1952).
- 14) Hadzi, *J. C. S.*, 1956.
- 15) Herman A. Szymanky, "NMR Band Handbook," P. 348, I F I / P L E N U M. N E W Y O R K - W A S H I N G T O N, (1968), 2725.
- 16) 上野景平, "キレート化学(6)錯体化学実験法(III)", P. 229, 南江堂
- 17) 能登谷武紀, 銅および銅合金の腐食抑制剤, 防食技術, 27, 223
- 18) G. Okamoto et al., *Sci. Paper Inst. Chem. Res.*, 29, 223, (1936).
- 19) 能登谷武紀, 銅および銅合金の腐食抑制剤, 防食技術, 29, 665, (1978).
- 20) N. R. Bharucha, *British Non-Ferrous Metals Research Association, Report*, July, (1966).
- 21) 小谷正雄, 榎田龍太郎, "配位結合", P. 22, 東京同人, (1961).