

# 銅単結晶に対するDMTDAとMBTの腐食抑制の機構

大沢茂樹\*, 武田 誠\*, 小桧山守\*

(昭和58年9月10日受理)

The Mechanism of Corrosion Inhibition of the DMTDA and MBT for Single Copper Crystal.

SHIGEKI OHSAWA\*, MAKOTO TAKEDA\*, and MAMORU KOBIYAMA\*

**Abstract** — The best corrosion inhibitor for protecting copper surfaces must be tested and selected in various corrosion environments. For these purposes, organic compounds with amino, hydroxy and mercapto groups were subjected to the corrosion test.

The 2, 5-dimercapthiadiaazole (DMTDA) and 2-mercaptobenzothiazole (MBT) were used as the corrosion inhibitors.

In order to study the effect of corrosion inhibition of DMTDA and MBT on corrosion protectivity of the (111), (100) and (110) copper surfaces, DMTDA-Cu and MBT-Cu bonds were formed on the copper single crystal surfaces.

The existence of DMTDA-Cu and MBT-Cu bond structures between copper and reagents was identified by the IR, ATR and <sup>1</sup>H-NMR spectra.

The effect of corrosion inhibition was also examined at pH = 7 in NaCl solution with the potentiostatic polarization method and the following results were obtained from cathodic and anodic polarization curves

(1) When corrosion current was measured at pH = 7 in NaCl solution, the order of the value of the corrosion current densities, from the smallest to the largest, was (111), (100) and (110) surfaces.

The result showed that corrosion current density increases with decrease of surface density.

(2) There was little difference in corrosion protectivity by DMTDA-Cu bond, but large difference in protectivity by MBT-Cu bond among the (111), (100) and (110) surfaces.

## 1. 緒 言

銅は優れた耐食性と加工性をもつので広く利用されているが、使用環境によっては種々の腐食を起すことが知られている。これらを抑制するために多くの吸着型腐食抑制剤が用いられてきた。

吸着皮膜形成型として知られているメルカプタン系インヒビターはよく用いられるが、まだその抑制機構は明らかにされていない。

腐食抑制剤は銅表面に吸着後、銅イオンと化学結合し皮膜を形成する。この表面と試薬との結合構造が腐食環境から金属表面を遮断する結果となり、腐食抵抗となる。また表面に形成された皮膜は、アノード側、カソード側

\* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

の両極を抑制する。これは形成された皮膜の電気伝導性が低いことに起因する。本研究ではメルカプタン系インヒビターの銅単結晶 (111), (100) および (110) の各面における銅表面と試薬との結合状態を IR, ATR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルで検討し, また各面における分極曲線の違いを検討することにより, 単結晶の各面と試薬の分子構造の原子間距離との対応が腐食抑制におよぼす影響について検討し, その機構を解明することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

Fig. 1 に示した 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール (DMTDA) と, 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) を使用した。

試薬は, Aldrich Chemical Company のものを使用した。

### 2.2 標準試料の調整

2.2.1 精製した  $0.01\text{mol}/\ell$  の硫酸銅に等  $\text{mol}/\ell$  の DMTDA エチルアルコール溶液を加え, 14 時間後<sup>1),2)</sup> DMTDA-Cu の沈澱物をろ過し, 未反応の DMTDA を除去, 精製した DMTDA-Cu をデシケーター中で乾燥させ, 標準試料とした。

2.2.2 MBT-Cu 試料は, 反応時間を 5 時間<sup>1),2)</sup> とし, 2.2.1 と同様に調整した。

### 2.3 IR スペクトルの測定

DMTDA および MBT および標準試料の IR スペクトルの測定には, 日本分光 A-102 型赤外線分光光度計による KBr 錠剤法を使用した。

### 2.4 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定

DMTDA および MBT および標準試料の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルには, Perkin-Elmer Model, 日立 20 B 型核磁気共鳴装置を使用した。

溶媒および基準物質には, DMSO- $d_6$  および TMS を使用した。

### 2.5 腐食試験

#### 2.5.1 単結晶の作成

単結晶の作成には, 純度 99.99% の電気銅を用い, 一方向凝固法により, 銅単結晶 ( $20 \times 20 \times 60\text{mm}$ ) を作成し

た。

その際の炉内真空度は,  $2 \sim 6 \times 10^{-5}\text{torr}$ . 炉内温度  $1200^\circ\text{C}$  において, 速度  $8\text{ mm/hr}$  で炉の移動を行なった。

#### 2.5.2 面の決定および試験片の作成

単結晶を硝酸水溶液で, 化学研磨し, X 線背面ラウエ法により, 面を決定した。

なお単結晶は, 経線に対して  $49^\circ$ , 緯線に対して  $10^\circ$  回転し, 銅板に固定した。これを放電加工機 (EKOMIX, DEL, エコミック株) によって (111) を  $10 \times 20\text{mm}$  の大きさに作成した。

(111) 面の作成法と同じ方法で (110), (100) 試験片を作成した。

これらの試験片は, X 線背面ラウエ法によって確認した。また各面における誤差は  $5^\circ$  以内であった。

作成した試験片は, エメリー紙で 1500 番まで研磨後, 電解研磨を行ない, 炉中で  $900^\circ\text{C}$ , 3 時間の焼鈍を行なった。

試験片は, スポット溶接機により, ステンレス線と溶接し, 研磨面以外をエポキシ系樹脂で被覆した。

被覆処理は, 1 N 酢酸で活性化後, DMTDA ( $0.01\text{ mol}/\ell$ ) エチルアルコール溶液 (pH 5) に 14 時間<sup>1),2)</sup> MBT ( $0.01\text{ mol}/\ell$ ) エチルアルコール溶液 (pH 4) に 5 時間<sup>1),2)</sup> 浸漬した。

#### 2.5.3 分極曲線の測定

電解槽に北斗 HX-103 型を用い, ポテンシオスタット 北斗 AH-305 型参照電極に飽和カロメル電極 (S. E. C.  $25^\circ\text{C}$ ) 対極に白金を用いて, アノード測, カソード測に, 共に  $10\text{ mV}/\text{min}$  で掃引した。

また, 溶存酸素の影響を除くためにピロガロールで精製した  $\text{N}_2$  ガスを  $150\text{ ml}/\text{min}$  で流した。

## 3. 結果と考慮

### 3.1 IR スペクトルと構造

#### 3.1.1 DMTDA および DMTDA-Cu の

##### IR スペクトル

DMTDA の IR スペクトルは Sbrana<sup>3)</sup> および Goerdeler<sup>4)</sup> によるチアゾール環の  $\nu_{\text{ring}}$  吸収帯が,  $1500, 1450$  および  $1265\text{ cm}^{-1}$  に現われる。また Bassignani<sup>5)</sup> による  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  吸収帯が  $1620$  および  $1388\text{ cm}^{-1}$  に現われ Tarté<sup>6)</sup> による  $\nu_{\text{N}-\text{N}}$  吸収帯が  $1050$  および  $1018\text{ cm}^{-1}$  に現われる。極性基であるメルカプト

基はNyquist<sup>7)8)</sup>らによって確認された $\nu$ C-Sおよび $\delta$ S-H吸収帯がそれぞれ1000, 750, 710  $\text{cm}^{-1}$ および940, 918  $\text{cm}^{-1}$ に現われる。

DMTDAと比較してDMTDA-Cu化合物では

940および918  $\text{cm}^{-1}$ の $\delta$ S-H吸収帯が消失してC-S吸収帯が高波数側にシフトしている。これらの事実はS-H基のHがCuによって置換され、DMTDA-Cuの配位化合物を生成したことの確認となる。(図1)

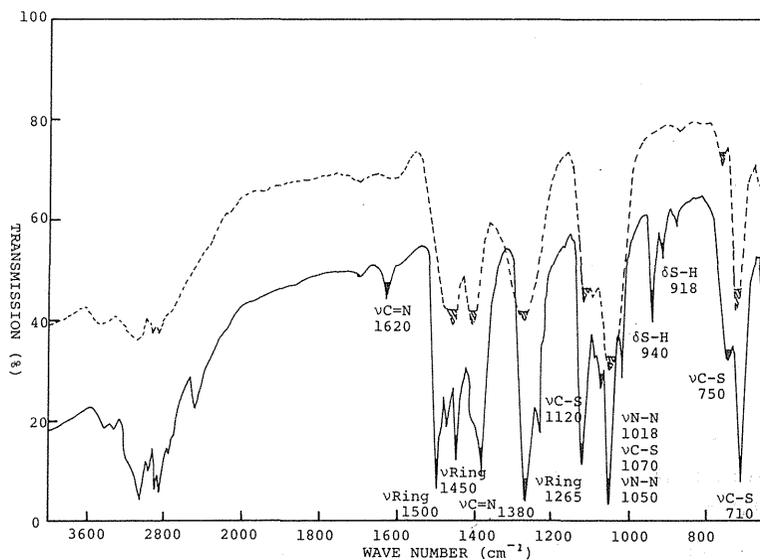


Fig. 1 Infrared absorption spectra of DMTDA and DMTDA-Cu.

—: DMTDA in KBr disk.  
 ----: DMTDA-Cu in KBr disk.

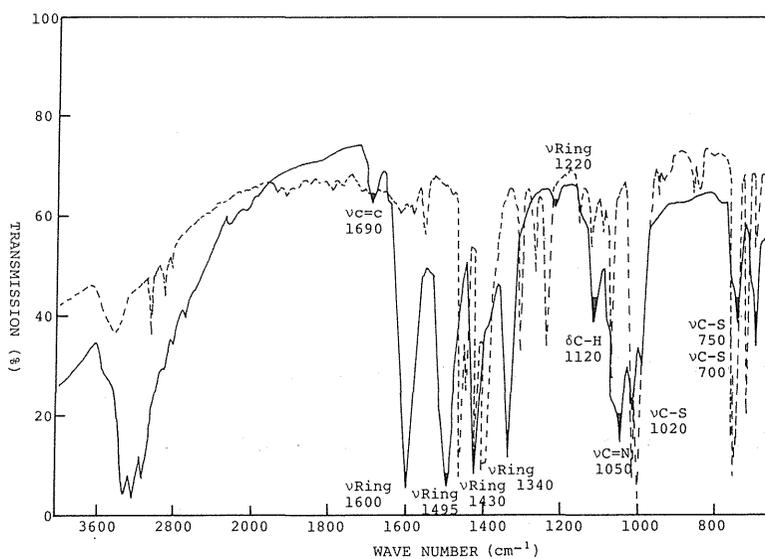


Fig. 2 Infrared absorption spectra of MBT and MBT-Cu compounds.

—: MBT in KBr disk.  
 ----: MBT-Cu in KBr disk.

3.1.2 MBTおよびMBT-CuのIRスペクトル  
 MBTではLordら<sup>9)</sup>によるチオヘン環およびSbranaら<sup>3)</sup>によるチアゾール環の $\nu$ ring吸収帯が1600, 1495, 1430, 1340および1220  $\text{cm}^{-1}$ に現われ,  $\nu$ C=C吸収帯が1690  $\text{cm}^{-1}$ に現われる。またNyquistら<sup>8)</sup>によって確認された $\delta$ C-S吸収帯が1120および990  $\text{cm}^{-1}$ に現われ, Bassignani<sup>5)</sup>によって確認された $\nu$ C=N吸収帯が1050  $\text{cm}^{-1}$ に現われる。 $\nu$ C-S吸収帯は1020, 750および700  $\text{cm}^{-1}$ に現われる。

MBTと比較して, MBT-Cuでは860および840  $\text{cm}^{-1}$ に新しい吸収帯が生成している。また $\nu$ ring吸収帯がすべて低波数側へシフトしていることにより, チアゾール環のSがプロトン付加結合をしたと考えられ, 新しい吸収帯は金属とSとの結合によるものと考えられる。上記の事実から, S-H基のHとCuは置換して, チアゾール環のSにプロトンが付加結合したものと考えられる。(図2)

### 3.2 $^1\text{H}$ -NMRスペクトル

#### 3.2.1 DMTDAおよびDMTDA-Cuの

##### $^1\text{H}$ -NMRスペクトル

DMTDAの極性基-SHの挙動に着目して, プロトンの化学シフトを測定した。DMTDAのSHのプロトンのシグナルは5.73 $\tau$ に現れる。これと比較してDMTDA-Cuのプロトンは6.70 $\tau$ に共鳴し, 高磁場にシフ

トする。これはS-H基のHがCuと置換反応して, チアゾール環のNに付加結合したためと考えられる。また2と5位のSH-基は対称性が失われて, Cu結合により隣接基による磁気異方性効果により6.70 $\tau$ に共鳴する。(図3)

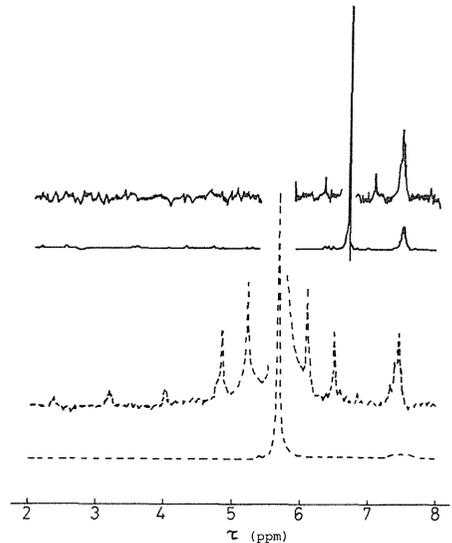


Fig. 3. A  $^1\text{H}$ -NMR spectra of DMTDA-Zn and DMTDA.  
 — : DMTDA-Zn in deuterio dimethylsulfoxide.  
 ---- : DMTDA in deuterio dimethylsulfoxide.

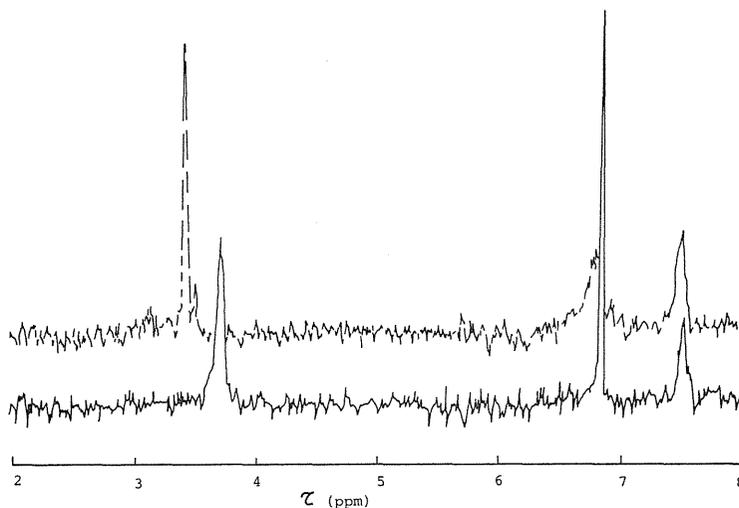
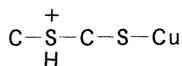


Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectra of MBT and MBT-Cu.  
 — : MBT-Cu in dimethylsulfoxide-d.  
 ---- : MBT in dimethylsulfoxide-d.

### 3.2.2 MBTおよびMBT-Cuの

#### <sup>1</sup>H-NMRスペクトル

MBTの6.8τのシグナルはSHのHが解離して、チアゾール環のNにプロトン付加結合したためであり、3.4τ近傍のシグナルはベンゼン環のプロトンによる共鳴である。MBT-Cuの6.9τのシグナルはチアゾール環のSにプロトンが付加結合したためにS-Hのシグナルが現われたものと考えられる。その結合構造は



の型をとることになる。また4.8近傍のシグナルはベンゼン環のプロトンの共鳴であり、高磁場へのシフトは、MBT-Cu生成の確認となる。(図4)

### 3.3 分極曲線

図5には各面における分極曲線を示す。また図6, 7にはDMTDAおよびMBTに浸漬した分極曲線を示す。

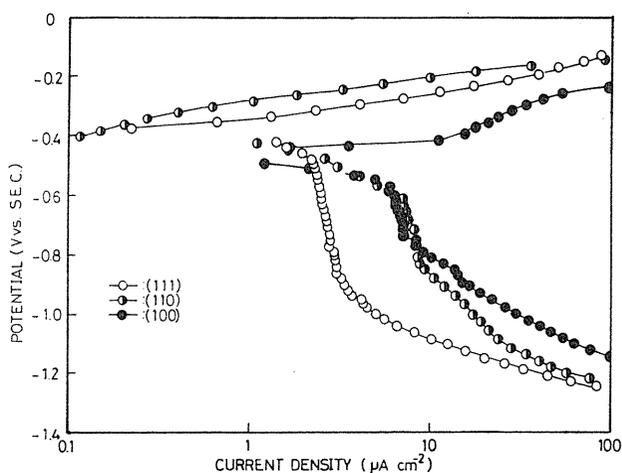


Fig. 5 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH 7 at 25%.

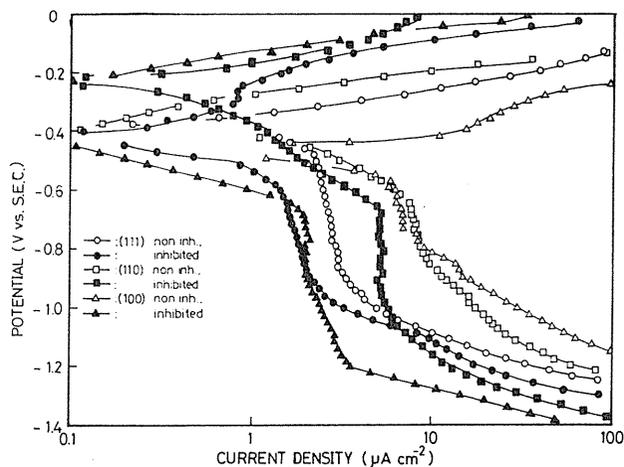


Fig. 6 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH 7 at 25% after pretreatment (DMTDA).

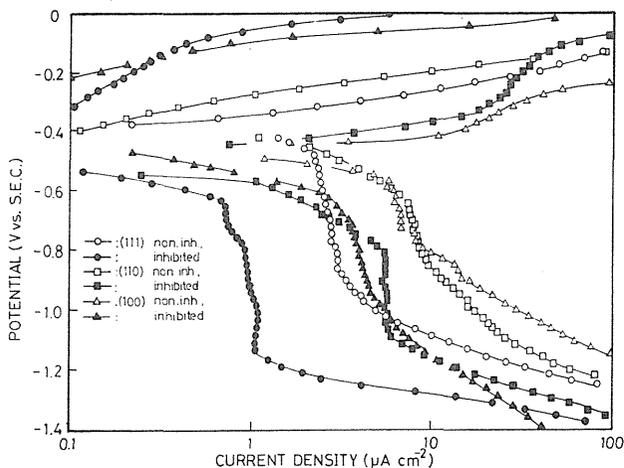


Fig. 7 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH 7 at 25% after pretreatment (MBT).

これらの分極曲線の測定により、各インヒビターが、もとに、腐食電流と防食率の数値を表 1 に示す。銅の各面に対し、防食効果をもつと考えられる。これを

Table 1 Corrosion current and inhibition ratio.

	Corrosion current ( $\mu\text{Acm}^2$ )			Inhibition ratio (%)		
	111	110	100	111	110	100
no inhibitor	2.10	6.05	6.00	—	—	—
DMTDA	1.20	4.45	2.00	42.9	26.4	66.7
MBT	0.64	5.40	2.70	69.5	10.7	55.0

$$\text{Inhibition ratio (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

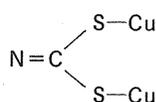
A: Corrosion current in no inhibitor

B: Corrosion current in added inhibitor solution

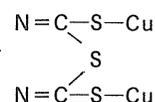
単結晶の各面では (111), (100), (110) の順に、腐食電流が大きくなっている。

また、防食率は、DMTDAでは、(100), (111), (110) の順によく、MBTでは、(111), (100), (110) の順によくなっている。

ここで、図10に銅各面における原子間距離を示す。図11に試薬の原子間距離を示す。3.1, 3.2 の結果より、DMTDAは



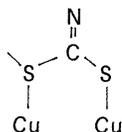
(1) および



(2)

の形で付くと考えられる。この時、Pignedoli および Weathatley<sup>11)</sup>により、(1)の時の結合距離は、 $2.87\text{\AA}$ であり、(2)の時は $5.09\text{\AA}$ である。原子間距離がこれに近いものがなく防食率も各面で大きな差が生じなかったものとする。

MBTでは、同様に3.1, 3.2の結果およびBregman<sup>12), 13)</sup>による結果では、チアゾール環に



(3)

の形で結合すると考えられ、この時の結合距離は、 $2.49\text{\AA}$ と $2.5\text{\AA}$ に近い値となる。

このことより、 $2.5\text{\AA}$ の値を多くもつ面の順に防食率がよくなっている。DMTDAとMBTとを比較すると、MBTの方が高い。

次に図8に(111)単結晶と(111)双結晶の分極曲線を示す。双結晶では、 $-0.6\text{V}$ 付近で、電流が流れまた下降している。これは、図9で示す抑制剤で処理したものであっても表われてくる。

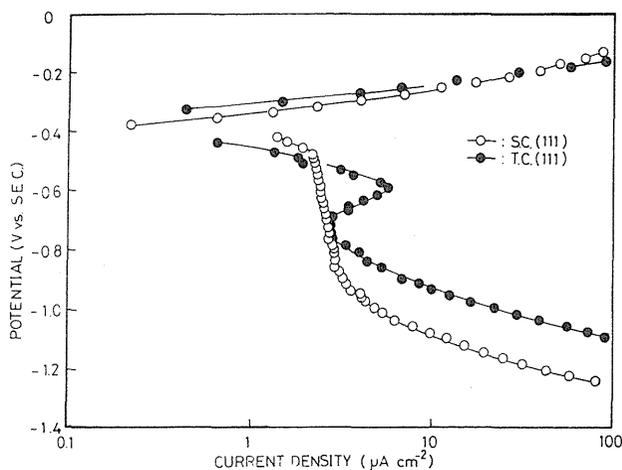


Fig. 8 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH7 at 25%.

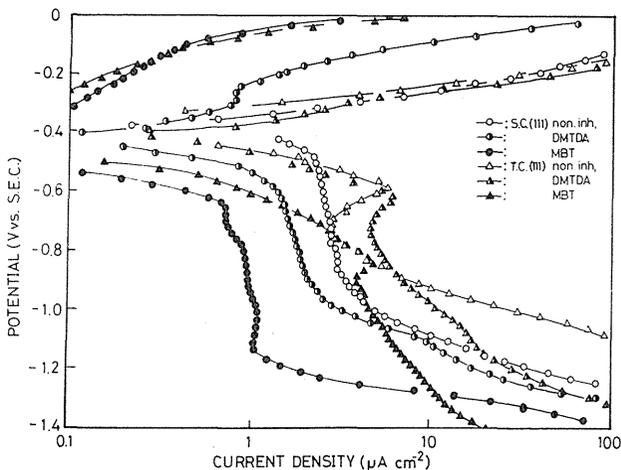


Fig. 9 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH7 at 25%.

同じ (111) であっても、粒界があるとこのような変化を示すことから、従来、行なわれた分極曲線での  $-0.4$

$V \sim -0.8V$  近傍での山は、これらの粒界の影響によるものと考察される。

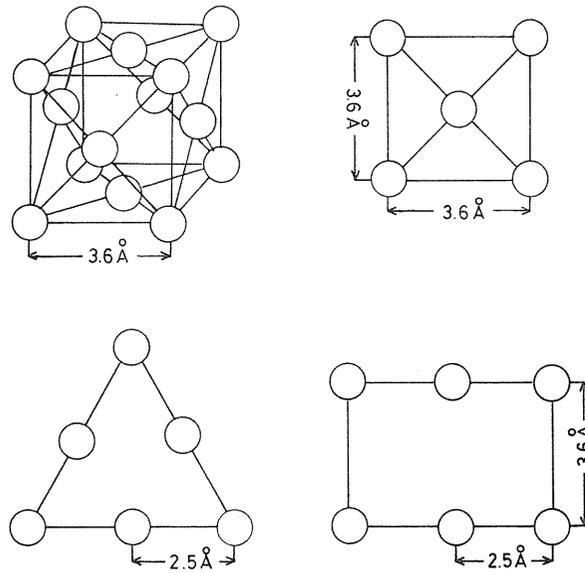


Fig. 10 Structures of Copper Single Crystal.

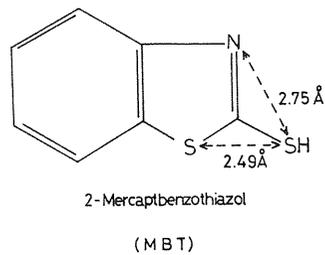
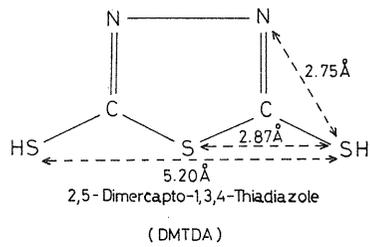


Fig. 11 Structures of inhibitors.

## 4. 結 論

(111), (100) および (110) 銅表面の防食に及ぼす DMTDA と MBT の腐食抑制効果を研究するために, DMTDA-Cu と MBT-Cu 結合が銅単結晶表面につくられた。

銅と試薬間の DMTDA-Cu と MBT-Cu 結合構造の存在が IR, ATR および  $^1\text{H-NMR}$  により決められた。

防食効果はまた定電位法によって pH 7 の NaCl 溶液中で調べられ, 次のような結果が定電位および陽極分極曲線から得られた。

- (1) pH 7 の NaCl 溶液中で腐食電流を調べた時, 腐食電流密度の小さいものから大きいものへの順序は (111), (100), (110) 表面の順であった。この結果は腐食電流密度が面密度の減少とともに増加することを示している。
- (2) (111), (100), (110) 表面の間では DMTDA-Cu 結合による防食性にはほとんど差がないが MBT-Cu 防食性には大きな差がある。

## References

- (1) L.L. Rodeny, "National Association of Corrosion Engineers" John Wiley & Sons Inc., (1978).
- (2) T. Notoya, *Boshoku Gijitsu*, **27**, 661 (1978).
- (3) L. Goerdeler, J. Ohn, O. Tegtmeyer, *Chem. Ber* **89**, 1534 (1956).
- (4) G. Sbrana, M. Ginanneschi, *Spectrochim. Acta*, **21**, 605, 1543 (1965).
- (5) M. Bassignana, et al. *Spectrochim. Acta*, **21**, 605 (1965).
- (6) P. Tarte, *Bull. Soc. Chim., Balges.*, **63**, 525 (1954).
- (7) R.A. Nyquist, W.J. Potts, *Spectrochim. Acta*, **15**, 514 (1957).
- (8) R.A. Nyquist, W.J. Potts, *Spectrochim. Acta*, **17**, 679 (1961).
- (9) C. Lord, F.A. Miller, *J. Chim. France*, **23**, 287 (1965).
- (10) A. Pignedoli, G. Peynonel, *Gazz. Chim. Italy*, **92**, 745 (1962).
- (11) P.J. Weathatley, *J. Chem. Soc.*, 4379 (1961).
- (12) J.I. Bregman, "Corrosion Inhibitors" Macmillan Company (1963).
- (13) Y. Tashputov, Z.V. Zvonkava, G.S. Zhdanov, 57, /*kristallografiya* 12/23.