

有機インヒビターによる銅の腐食抑制機構

大沢茂樹*, 武田 誠*

(昭和56年9月7日受理)

The Corrosion Inhibition of Copper by Organic Inhibitors

SHIGEKI OHSAWA and MAKOTO TAKEDA

Abstract — Most of organic inhibitors are bonding on metallic surface by the formation of a coordination bond between their electron doner groups and the metals.

For a better understanding of the corrosion inhibition mechanism on copper surface, it should be quite profitable to know the structure of the films of reaction by the bonding on copper surface.

To recognize the inhibition effect, the inhibitors 2-mercaptobenzotiazole (MBT), 2-benzimidazolethiol (BIT) and 2-benzoxazolethiol (BOT) were used.

The following can also be pointed out from the IR, ATR and PMR spectra about the relation between the structure and the films of surface.

- (1) The film of copper surface treated by MBT is a coordination compound of MBT-Cu obtained by the substitution reaction on copper surface.
- (2) The film of copper surface treated by BIT is a coordination compound of BIT-Cu obtained by the substitution reaction of two hydrogen atoms of H in the -SH group and H in the -NH group with copper ion on copper.
- (3) The film of copper surface treated by BOT is a coordination compound of BOT-Cu obtained by the bonding of N in the BOT with copper ion.

The inhibition effects of the films (1), (2) and (3) mentioned above, that were bonded on the copper surface, were recognized by the polarization curves.

1. 緒 言

有機インヒビターは化学結合中心原子の電子供与性の強さが大きいものが要求される。電子供与性基は電気陰性度の大きいOH, NH₂, NH, SH基などを中心とする極性基が良く、親水性で金属に配位結合する傾向が強い。

インヒビターの金属表面への配位結合は極性基によっておこるといわれている。インヒビターの配位結合によって、金属表面のエネルギー状態を安定化し、腐食反応をおこし難くするのが極性基の性質であるが、防食効果に関与する基に極性基の外に金属から遊離した状態で

存在するC, Hを中心とする非極性基がある。非極性基の配列は金属表面に疎水性の皮膜を形成し、電荷の移動に抵抗を与える。この性質は腐食反応に関与する物質の拡散を防止することによって腐食反応を抑制する。

銅の腐食に対しては抑制作用を示す有機インヒビターは極めて多い。多くのインヒビターは配位結合によって金属表面に皮膜を形成する。結合の中心になる極性基の中心原子はN, P, OおよびS系列のものが多く。

一般にSが結合中心原子と考えられているメルカプト基の銅に対する吸着は極めて強く、200℃以上の熱振動に耐える。表面に形成された防食皮膜は、陽極および陰性の両分極におこる腐食反応を抑制する。それらの防食性は、皮膜のイオン伝導性および電気伝導性が低いこと

* 茨城大学工学部金属工学科(日立市中成沢町)

に起因する。

本研究はメルカプト基をもつインヒビターの腐食抑制機構をIR吸収スペクトル, ATR吸収スペクトル, PMR吸収スペクトルおよび分極曲線によって調べた。

2. 実験

2.1 試験片

銅板は、日本鉱業(株)製の電解銅 99.99%のものを1mmの厚さに冷間圧延し、所定の大きさに切り出した。それを窒素雰囲気中で200℃で1時間焼鈍した後、耐水性研磨紙で1500番まで研磨した。

2.2 有機インヒビター

2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT), 2-ベンズイミダゾールチオール(BIT)および2-ベンズオキサゾールチオール(BOT)を使用した。試薬はメルク社製の高純度のものを使用した。

2.3 銅の電解研磨

ATRスペクトル用試料は乱反射をしない鏡面を得るために比較的表面的凹凸が少ない電解研磨法を用いた。

2.3.1 電解条件の決定

陽極は、試験片(20×56mmおよび20×40mm)を使用し、陰極は18-8ステンレスを使用し、陽極の約3倍の面積とした。電解液は $H_3PO_4:H_2O=1:1$ とした。電圧-電流曲線は電圧を0.2V/minずつ上昇させて電流値を読むことによって求め、電解条件を決定した。

2.3.2 電解研磨後の処理

電解研磨後の銅板は、①温水、②水、③アルコールの順に迅速に充分洗浄し、デシケータ中に保存した。

2.4 ATRスペクトル用試験片の被膜処理

インヒビター試薬をエチルアルコール20mlに溶解した後、蒸留水で50mlに希釈し、被膜処理液とした。10%NaCl水溶液にて活性化処理した試験片をこの処理液に懸垂して被膜処理とした。

2.5 pHの測定

pHの測定には、日立一堀場M-7型pHメータを使用した。

2.6 標準試料の調製

2.4の処理皮膜の構造解析をするために、つぎのような反応生成物の調製を行った。

2.6.1 MBT-Cu標準試料の調製

精製した0.01mol/lの硫酸銅水溶液に、等mol/lのMBTエチルアルコール溶液を加え、MBT-Cuの沈澱を生成した。未反応MBTを除去し、精製したMBT-Cuをデシケータ中で乾燥させ標準試料とした。BIT-Cu標準試料およびBOT-Cu標準試料も同じ方法で調製した。

2.7 PMRスペクトルの測定

有機インヒビターおよび標準試料のPMRスペクトルの測定には、Perkin-Elmer Model 日立-20B型核磁気共鳴装置を使用した。溶媒にはDMSO-d₆を、規準物質にはTMSを使用した。

2.8 IRスペクトルの測定

有機インヒビターおよび標準試料のIRスペクトルの測定には、日本分光IRA-2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。測定にはKBr錠剤法を使用した。

2.9 ATRスペクトルの測定

表面皮膜のATRスペクトルの測定には、日立295型赤外分光光度計に日本分光ATR-6型多重反射測定装置を装着して使用した。

2.10 腐食試験

2.10.1 試験片の作成および分極曲線の測定

試験片は、10×20mmに切り出し、窒素雰囲気において200℃で1時間焼鈍した後、耐水性研磨紙で片面を1200番まで研磨し、洗浄、乾燥後、裏面をシリコンシーリング材で被覆して被膜処理を行った。処理後、定電位電解法により分極曲線を求めた。電解槽は北斗HX-103型を用い、対極には白金板および照合電極として飽和カロメル電極を設置した。電解液には3%NaCl水溶液を使用し、温度を25℃に保持した。ポテンショスタットは北斗HA-305型を使用し、電位走査速度/2mV/minで測定した。

2.10.2 被膜処理の条件

被膜処理溶液は0.03mol/lエチルアルコール溶液とし、処理温度は25℃とした。

3. 結果と考察

3.1 PMRスペクトル

3.1.1 MBTおよびMBT-CuのPMRスペクトル

Fig. 1 にそのスペクトルを示す。MBTのSH基の6.64 ppmのブロードなシグナルは、SH基のプロトンが

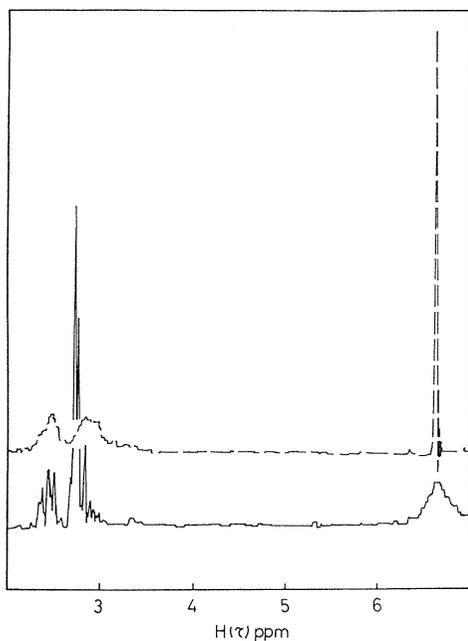


Fig. 1 ^1H NMR spectra of MBT and MBT-Cu in DMSO-d_6

— MBT
- - - MBT-Cu

チアゾール環のNに帯電したためである。低磁場の2.44および2.76 ppmはベンゼン環のプロトンのシグナルである。MBT-CuのSH基の6.71 ppmのシャープなシグナルはチアゾール環のSにSH基から遊離したプロトンが附加結合したためであり、つぎの構造をとるものと考えられる。



低磁場2.44 ppm近傍のシグナルはベンゼン環のプロトンの共鳴によるものである。(I)による分子構造は、Fig. 7が考えられる。

3.1.2 BITおよびBIT-CuのPMRスペクトル

Fig. 2 にそのスペクトルを示す。BITのSH基のプロトンは、6.56 ppmにシャープに現われる。ベンゼン

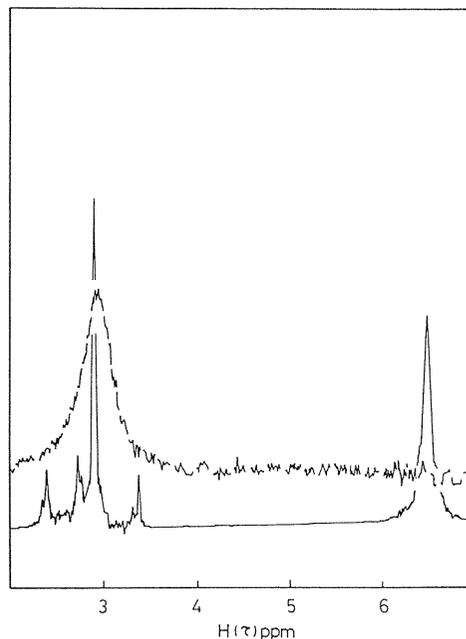


Fig. 2 ^1H NMR spectra of BIT and BIT-Cu in DMSO-d_6

— BIT
- - - BIT-Cu

環のプロトンのシグナルは2.47および2.98 ppmに共鳴し、NH基のプロトンのシグナルは2.82 ppmに共鳴する。

PMRによるBITの測定から次のことが考察される。

6.56 ppmに共鳴するSH基のプロトンのシグナルは構造(a)を示唆する。BITとBIT-Cuのシグナルの比較から次のことが明らかになった。SH基のシグナルがBIT-CuのPMRスペクトルで消失することは、Cu-Sの結合の存在を示し、BIT-Cuにおける4.57 ppmのNH基のプロトンのシグナルの消失は、Cu-N結合が存在することの確定となる。BIT-Cuのシグナルの消失は、Cu-N結合が存在することの確定となる。BIT-Cuのベンゼン環のプロトンのシグナルはブロードなシグナルとして2.95 ppmに現われ高磁場にシフトする。これはCu-NおよびCu-S結合の形成により2分子のBITのベンゼン環のプロトンが重なって現われたためでありトランス型の構造を示唆する。それをFig. 7に示す。

3.1.3 BOTおよびBOT-CuのPMRスペクトル

Fig. 3にそのスペクトルを示す。BOTでは、6.50ppmに現われる筈のSH基のプロトンのシグナルが消失して

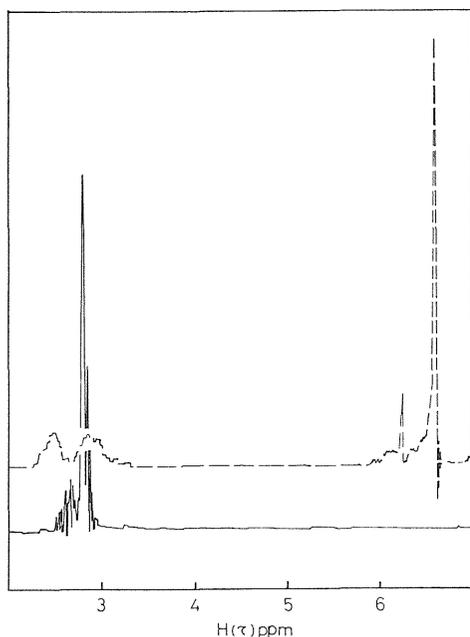


Fig. 3 ^1H NMR spectra of BOT and BOT-Cu in DMSO-d_6
 ——— BOT
 - - - - BOT-Cu

いる。これはSH基と溶媒の DMSO-d_6 とが溶媒和して $\text{O}=\text{C}-\text{S} / \text{DMSO-d}_6$ の結合を生じたためである。またNH基のプロトンのシグナルが2.65ppmにあらわれる。これはSH基から脱離した H^+ がN原子にプロトン

附加して $\text{C}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ の構造を作ったためである。ベンゼン

環のプロトンのシグナルは2.79ppmに共鳴した。次にBOTとBOT-Cuのスペクトルを比較すると、BOT-CuにおいてはNH基のプロトンのシグナルが消失している。これはCu-N結合の存在を示す。また6.71ppmにSH基のプロトンのシグナルが現われるのは、Cu-N結合の形成にともない脱離したNH基のプロトンが再びSH基を形成するためと考えられる。これらの結果から考察されるBOT-Cuの構造をFig. 7に示す。

3.2 IRおよびATRスペクトル

3.2.1 MBT-Cuおよび銅板上のMBT皮膜のIRスペクトルと構造

MBTはKatritzky¹⁾らによる伸縮振動 $\nu\text{C}=\text{C}$ 吸収帯の波数と、Goulden²⁾およびBasignana³⁾らによる $\nu\text{C}=\text{N}$ 吸収帯の波数の考察から1595, 1492, 1452および 1425 cm^{-1} の吸収帯はMBTの νring であることが解った。この吸収帯は第1群の νring に帰属している。さらにMorgan⁴⁾およびSbrana⁵⁾のチアゾール環の νring を組み合わせることにより、1320, 1282および 1244 cm^{-1} に現われる吸収帯は、第2群の νring であることが考察できる。これらMBTの νring の吸収帯に比べてMBT-Cuの νring の第1群の吸収帯は1560, 1470, 1455, 1430および 1410 cm^{-1} に現われ低波数側にシフトしている。また第2群の νring も1312, 1275および 1240 cm^{-1} に現われ低波数側にシフトしている。これらの原因は配位結合効果によるものと考えられ、 $\text{C}-\text{SH}$ 結合の $\text{C}-1.60\text{ \AA}$ ⁶⁾が $\text{S}-\text{Cu}$ の生成により、 1.73 \AA ⁷⁾⁸⁾と長くなるためチアゾール環が影響を受けて、 $\text{C}=\text{N}$ 結合は短くなり $\text{C}-\text{S}$ 結合が長くなるために環の νring が低波数側にシフトするものと思われる。

MBTの面内変角振動 $\delta\text{S}-\text{H}$ ⁹⁾は935, 865および 846 cm^{-1} に現われるが、本実験の結果では、MBT-Cuの生成により消失している。これは $\text{C}=\text{S}-\text{Cu}$ 結合の生成を意味し、MBT-Cuの存在が確認できる。

MBTの1070, 1030および 1009 cm^{-1} の吸収帯はKross¹⁰⁾らの面内変角振動 $\delta\text{C}-\text{H}$ から推定して、MBTのベンゼン環の $\delta\text{C}-\text{H}$ 吸収帯に帰属した。748および 715 cm^{-1} の吸収帯はCanmon¹¹⁾らの面外変角振動 $\delta\text{C}-\text{H}$ から推定してMBTのベンゼン環の $\delta\text{C}-\text{H}$ 吸収帯に帰属した。MBTの $\nu\text{C}-\text{S}$ の吸収は 652 cm^{-1} から 600 cm^{-1} へと低波数側にシフトしており、 $\text{C}-\text{S}$ 結合が長くなっていることを示唆している。Cu板上の皮膜はMBT-Cuとまったく類似したスペクトルを示す。(Fig. 4)

MBT-Cuでは $\nu\text{C}-\text{S}$ 吸収帯が 600 cm^{-1} に現われ、皮膜では 590 cm^{-1} に現われるが、あまり変化はない。これは銅板上に結合した皮膜の構造がMBT-Cuの $\text{C}-\text{S}-\text{Cu}$ と同じ結合状態にあることを示唆するものであり、MBT-Cuの $\text{C}-\text{S}$ 結合よりやや長い $\text{C}-\text{S}-\text{Cu}$ 結合を型作るものと考えられる。皮膜の νring 吸収帯および面外変角振動 $\delta\text{C}-\text{H}$ はMBT-Cuに比べ

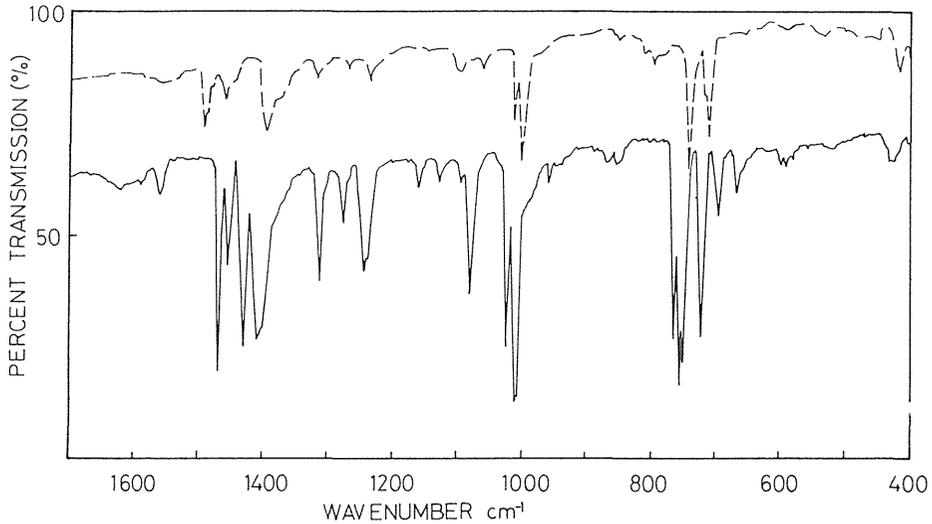


Fig. 4 Infrared spectra of MBT-Cu and the surface film on copper
 ——— MBT-Cu
 - - - - The surface film on copper

てわずかに低波数側にシフトしており、ベンゾチアゾール環が金属表面の酸化皮膜の影響を受けてわずかに歪んでいるものと考えられる。結論としてはMBT-Cuと銅板上の皮膜の比較からは吸収帯の著しいシフトは認められない。以上の結果から皮膜は、Cu板上にMBTが垂直に結合しているものと考えられる。Fig. 7 にその構造を示す。

3.2.2 BIT-Cuおよび銅板上のBIT皮膜のIRスペクトルと構造

BITの ν ringは ν C=Cの吸収帯の波数とGarfinkel¹²⁾およびBassignana¹³⁾による ν C=N吸収帯の考察から、1618, 1510, 1465および1415 cm^{-1} の吸収帯はBITの ν ringであることが理解できる。この吸収帯をイミダゾール環に組み合わせることによって1355, 1258, 1215および1180 cm^{-1} をBITの第2群 ν ringとした。BITの ν ringにくらべ、BIT-Cuの第1群 ν ring吸収帯は1625, 1515, 1463および1420 cm^{-1} に現われ、わずかに低波数にシフトしている。第2群 ν ringもまた1351, 1245, 1222および1114 cm^{-1} と低波数側にシフトしている。これらの結果から配位効果による結合距離の変化について検討した。その結果C-SH結合のC-S結合距離1.60 \AA ⁶⁾は、BIT-Cuの生成により1.73 \AA ⁷⁾と長くなる。またC-N-C結合のC-N結合距離1.34 \AA ⁸⁾がBIT-Cuの生成により1.39 \AA ⁸⁾と長

くなるために、イミダゾール環は影響を受け、C=N結合距離は短くなる。反対にC-SおよびC-N結合距離が長くなる。このように ν ringの低波数側へのシフトは結合距離の変化に起因するものと考えられる。BITの δ S-Hおよび δ N-HはBIT-Cuの生成により消失している。これらの理由はずきの $\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{N} \end{matrix} \text{Cu}$ の構造の生成を意味するものであり、このような条件からBIT-Cuの存在を確認した。1015および986 cm^{-1} の吸収帯はKross¹⁰⁾の δ C-Hの値から、ベンゼン環の δ C-H吸収帯に帰属した。また740および704の吸収帯もCannon¹¹⁾らの δ C-Hの値からBITのベンゼン環の δ C-H吸収帯に帰属した。さらに ν C-Sの吸収帯を解析すると、655から615 cm^{-1} の低波数側にシフトしており、C-S結合の距離が長くなっていることを示唆する。

Cu板上の皮膜は、BIT-Cuと類似したスペクトルを示す。(Fig. 5)

ベンゼン環の ν C=CがBITでは1510, BIT-Cuでは1515, 皮膜では1500 cm^{-1} となり大きなシフトはなく、皮膜はBIT-Cuに近い構造を有しているものと推定される。また δ C-H, δ C-S, δ C-Nについても大きな変化のないことを確認した。また結合中心を2つ以上もつインヒビターは表面に水平に結合する傾向が強いことから、BITはCu表面で水平に結合していると考えられる。Fig. 7 にその構造を示す。

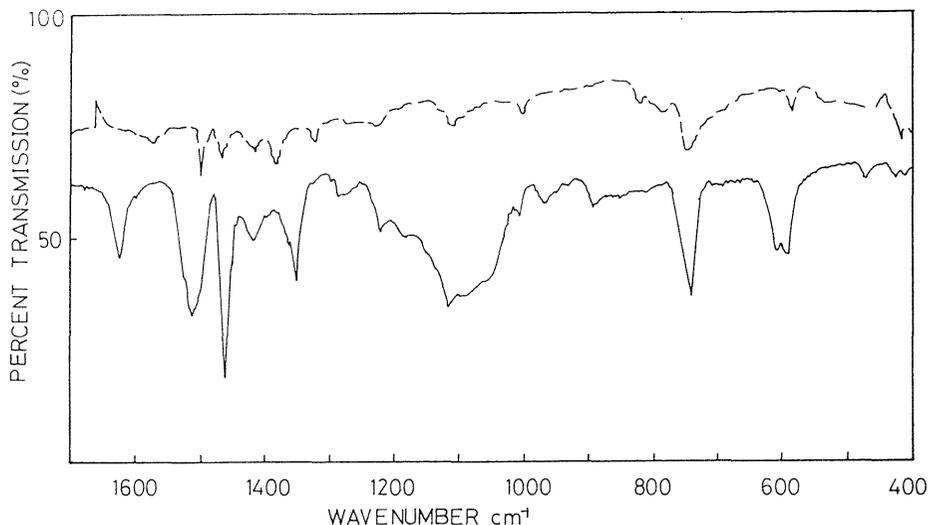


Fig. 5 Infrared spectra of BIT-Cu and the surface film on copper

———— BIT-Cu
 ----- The surface film on copper

3.2.3 BOT-Cuおよび銅板上のBIT皮膜のIRスペクトルと構造

$\nu\text{C}=\text{C}$ の吸収帯の波数と $\nu\text{C}=\text{N}$ の吸収帯の考察から1624, 1502, 1474および1445 cm^{-1} の吸収帯はBOTの νring であることが理解できる。この吸収帯は第1群 νring に帰属し、これらにBarans,²⁰⁾Morgan⁴⁾の $\nu\text{C}-\text{N}$ および環状エーテルの $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の吸収をオキサゾール環に組み合わせることによって、BOTの νring の第1群が1360, 1277, 1233, 1128および1090 cm^{-1} に現われることが考えられる。これらの νring 吸収帯に比べBOT-Cuの νring の第1群吸収帯は1618, 1472, 1462および1442 cm^{-1} に現われてそれぞれ低波数側にシフトしている。また第2群の νring の一部も1346, 1246および1225 cm^{-1} に現われ低波数側にシフトしている。しかし第2群の他の一部1131および1093 cm^{-1} は、わずかに高波数側にシフトする。この吸収帯は環状エーテルの $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ と考えられる。これらのシフトの原因は配位効果によるもので、 $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ 結合の $\text{C}=\text{N}$ がBOT-Cuの生成により $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}-\text{Cu}$ となる。 $\text{C}=\text{N}$ の結合は長くなるため結合力が弱くなるが、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の結合距離は変わらず結合力が一定であるため、 $\text{C}=\text{N}$ 結合の変化が $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ に変化を与え高波数側にシフトしているものと考えられる。⁹⁾NyquistおよびMeckeらによる $\delta\text{S}-\text{H}$ 吸収帯は δS

-Hの吸収帯であることが明らかとなった。この吸収帯はBOT-Cuのスペクトルでも消失しないことから $\text{C}-\text{S}-\text{Cu}$ が生成しないことの確認となる。また $\delta\text{C}-\text{H}$ 吸収帯の波数の考察から、1008, 975および930 cm^{-1} の吸収帯はベンゼン環の $\delta\text{C}-\text{H}$ 吸収帯に帰属した。Fig. 6に示すCu板上の皮膜はBOT-Cuとまったく類似したスペクトルを示す。ベンゼン環の $\nu\text{C}=\text{C}$ がBOTでは1445 cm^{-1} 、BOT-Cuでは1442 cm^{-1} 皮膜では1440 cm^{-1} とあまり変わらない。また $\nu\text{C}-\text{S}$ の吸収帯が、BOTでは639および600 cm^{-1} 、BOT-Cuでは630および596 cm^{-1} 、皮膜では629および596 cm^{-1} となりあまり変化しない。これらのことからBOT-Cuと皮膜は同じような構造を有し、BOTがCu板上に垂直に結合しているものと考察できる。Fig. 7にその構造を示す。

3.3 分極曲線

分極曲線の測定から、それぞれのインヒビターが銅に対して防食効果のあることが明らかとなった。Fig. 8, 9および10は銅表面とインヒビターの吸着に最適なpH域を示しており、Fig. 11, 12および13は、皮膜が腐食環境に対して十分に耐えられるpHを示している。Fig. 8~13中の防食皮膜のない銅表面はpH 6.5のものである。pH 3および9のものより耐食性があつたため

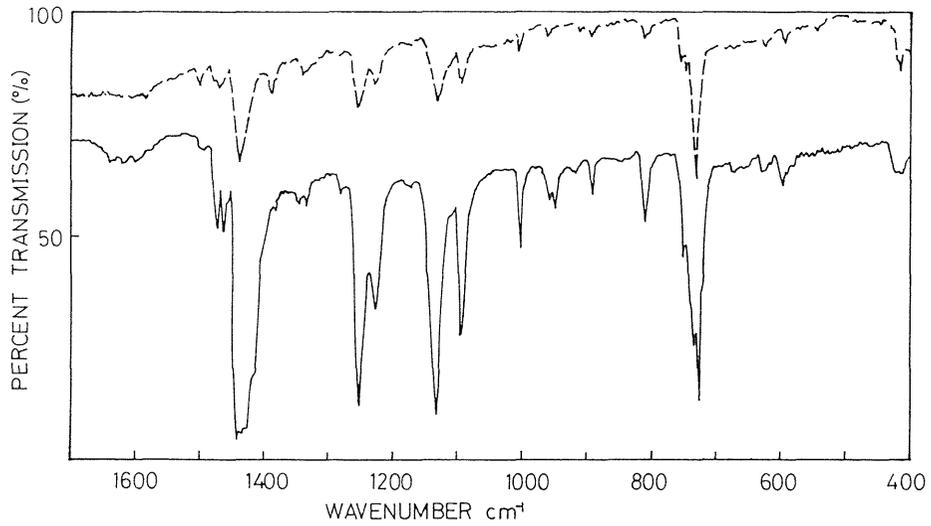


Fig. 6 Infrared spectra of BOT-Cu and the surface film on copper

— BOT-Cu
 - - - The surface film on copper

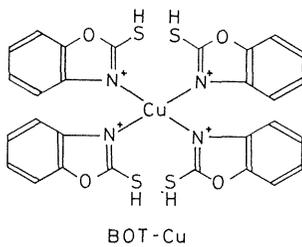
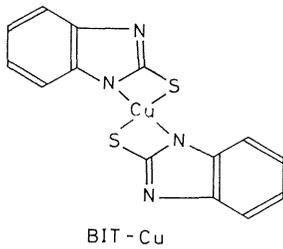
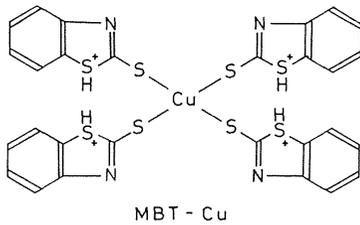


Fig. 7 Structures of chemical bond

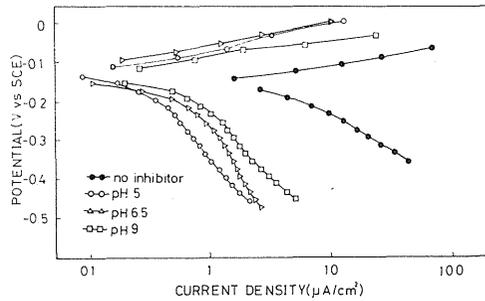


Fig. 8 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH~6 at 25°C after pre-treatment (MBT) at three different pH

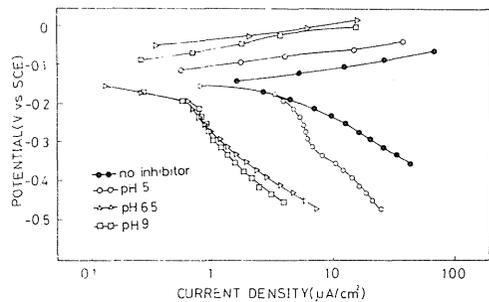


Fig. 9 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH~6 at 25°C after pre-treatment (BIT) at three different pH

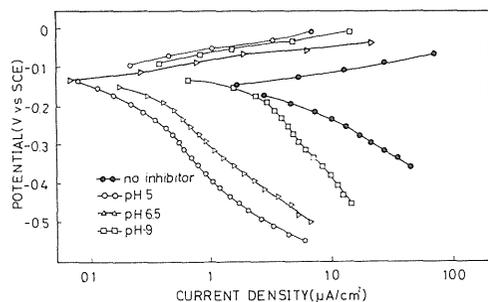


Fig. 10 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of pH~6 at 25°C after pretreatment (BOT) at three different pH

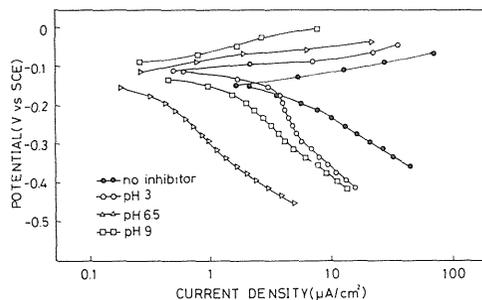


Fig. 13 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of three different pH at 25°C after pretreatment (BOT) at pH~6

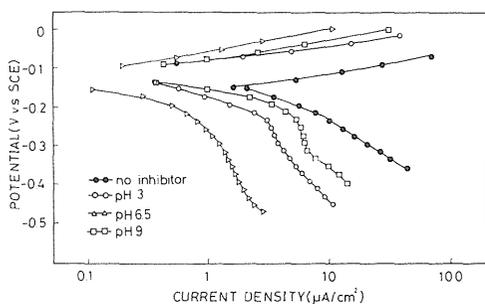


Fig. 11 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of three different pH at 25°C after pretreatment (MBT) at pH~6

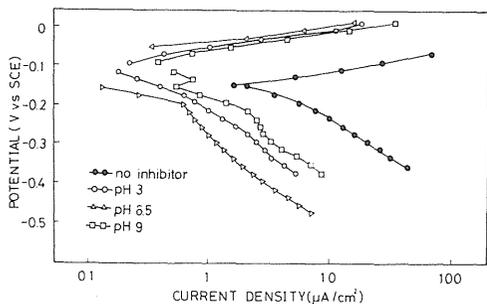


Fig. 12 Polarization curves for copper in aerated 3% NaCl of three different pH at 25°C after pretreatment (BIT) at pH~6

pH 6.5 のものを使用し比較の対象とした。Fig. 11~13 から、BITは、MBTおよびBOTにくらべて安定な耐食性を示している。これはMBTおよびBOTが銅表面上で垂直に結合しているのに対して、BITは水平に結合していたと考えられる。

4. 結 論

銅表面上に形成された表面皮膜の構造をIR, ATRおよびNMRで調べた結果次のことが明らかとなった。(1)MBT処理した銅表面皮膜は、MBTのSH基のHが銅と置換反応したMBT-Cu配位化合物である。(2)BIT処理した銅表面皮膜は、BITのSH基のHと-NH基のHとの2つの水素原子が銅と置換したBIT-Cu配位化合物である。(3)BOT処理した銅表面皮膜は、BOTのNと銅が結合したBOT-Cu配位化合物である。

銅表面の(1), (2), (3)の皮膜は分極曲線によって防食効果が確認された。

Reference

- 1) A. R. Katritzky, P. Simmons, J. Chem. Soc., 1959, 2051, 2058.
- 2) J. D. Goulden, J. Chem. Soc., 1953, 997.
- 3) M. Bassignana et al, Spectro. Acta, 21, 605 (1965).
- 4) K. J. Morgan, J. Chem. Soc., 1958, 854.
- 5) G. Sbrana, M. Ginannesch, Spectro. Acta, 22, 517 (1966).
- 6) Y. Tashpulator et al, 57, Kristallografiya, 2, 33.

- 7) A. Pignedoli et al, Gazz, Chim, Ital., 92, 745, 1962.
- 8) J. D. Forrester et al, Inorg. Chem., 3, 1507, 1964.
- 9) R. A. Nyquist, W. J. Potts, Spectro Acta, 15, 514 (1959).
- 10) R. D. Kross et al, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5858 (1955).
- 11) R. Cannon, G. B. M. Sutherland, Spectro Acta, 4, 373 (1951).
- 12) R. Garfinkel et al, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3807, (1958).
- 13) R. C. Lord, F. A. Miller, J. Chem. Phys., 20, 328 (1942).
- 14) K. J. Morgan, J. Chem. Soc., 1958, 854.
- 15) Y. Tashpulator et al, 57, Kristallografiya, 2,33.
- 16) E. B. Fleisher et al, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2342, 1964.
- 17) P. A. Giguere et al, J. Chem. Phys., 20, 136 (1952).
- 18) . Axford et al, J. Chem. Phys., 19, 704 (1951).
- 19) T. Nakagawa, 防食技術, 26, 461, (1977).
- 20) J. Barans, Compt. Rend., 249, 1096 (1959).
- 21) R. Mecke, W. J. Potts, Spectro Acta, 15, 514 (1959).