

氏名(本籍)	もりと のぶゆき (栃木県) 森 戸 延 行
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 3 9 8 号
学位授与年月日	昭和 4 8 年 3 月 2 7 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	腐食抑制剤の作用機構の赤外および可視・近紫外 分光法による研究
	(主査)
論文審査委員	教授 末高 洽 教授 下平 三郎 教授 沢田 可信

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

実用に供される金属材料のうち、かなりの部分が腐食によって消耗し、使用に耐えなくなる。この腐食を防止するために種々の方法が用いられているが、腐食抑制剤を環境側に添加して、物理的・化学的障壁を金属表面上につくり、金属を環境から隔離するのは工業的にもしばしば行なわれる方法の一つである。しかしながら、その作用機構は必ずしも明らかではない。この場合重要な問題は、水溶液中における金属の溶解や被膜形成が溶液中の溶質とのいかなる反応に基づくものであるかを知ることであり、その本質をさぐることができれば、腐食抑制剤の改良と開発に寄与することができると思われる。

従来、腐食抑制剤の研究には表面化学種を具体的に研究する方法、すなわち構造論的研究によ

り表面化学種を直接とらえるという試みがあまり為されていない。本論文が従来の研究と異なるのは表面化学種や溶存化学種をできるだけ直接に観察しながら腐食抑制機構を考察したことである。

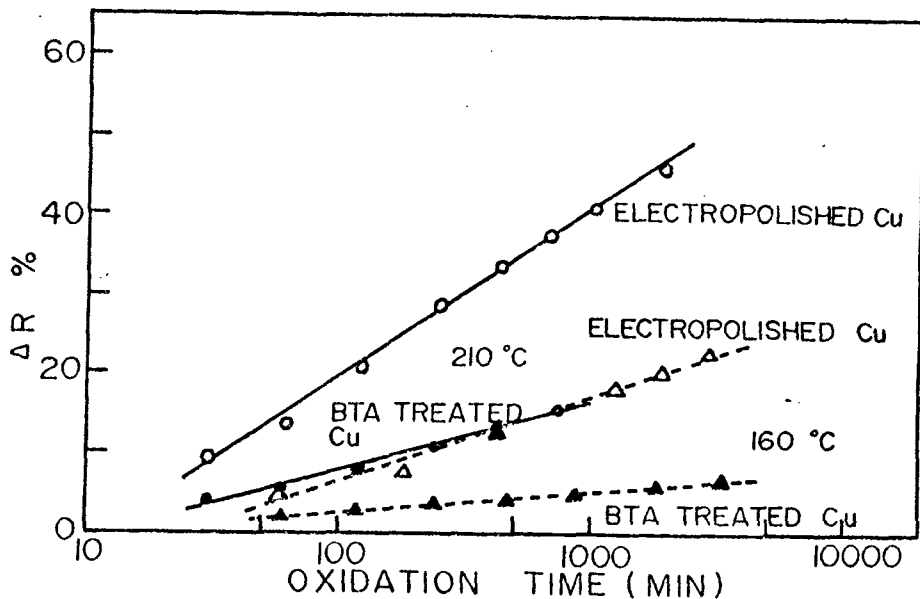
## 第2章 赤外および可視紫外高感度反射スペクトルからみた銅上のベンゾトリアゾール塩被膜の構造

本章および続く2章で採り上げた銅-ベンゾトリアゾール系のベンゾトリアゾールは、赤外および可視紫外領域に比較的強い吸収帯をもち、測定対象として都合が良い他、銅および銅合金の変色防止剤、腐食抑制剤として著名で、工業的にもよく用いられている。

腐食抑制剤ベンゾトリアゾールを含む水溶液中に銅板を浸漬したとき形成される表面被膜の赤外高感度反射スペクトルと、標準試料ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-銅(I)およびベンゾトリアゾール-銅(II)に関する赤外、遠赤外吸収スペクトルとを比較検討した。その結果、ベンゾトリアゾールのトリアゾール環内にあるNH伸縮振動が消失すること、およびN=N伸縮振動の低波数側へのシフトから、表面被膜はトリアゾール環内NH基のHにCuが置換したものであり、標準試料ベンゾトリアゾール-銅(I)と同一物であると結論することができた。また被膜が薄く(10 Å前後)、高感度赤外反射スペクトルで検出できない場合には、高感度反射電子スペクトルを測定したが、Cu(II)に特徴的なd-d帯が認められないこと、また標準試料の吸収スペクトルとの比較から、薄膜でもベンゾトリアゾール-銅(I)と考えられることを示した。遠赤外領域にN-Cu-N変角振動と思われる吸収帯が認められることから、この被膜は多量体膜と考えられること、また平行偏光および垂直偏光を入射光とした時のベンゼン環のCH伸縮振動とCH面外変角振動の相対強度の変化から、この被膜はベンゼン環が金属面に対してはほぼ平行に配向していることなどを示し、第3章および第4章の検討における基礎的資料を得た。

## 第3章 赤外高感度反射スペクトルからみた銅の大気酸化とベンゾトリアゾールによる抑制

先ずCu<sub>2</sub>OおよびCuOの膜厚と反射スペクトルの吸収強度との間に、少なくとも2000 Åまでは直線関係が成り立ち、金属酸化の定量的研究に赤外反射分光法が使えることを示した。高感度反射スペクトルにおける吸収ピークの位置の透過スペクトルからのずれは、Francisらの式で期待されるものとはほぼ一致すること、また電解研摩した銅を150~210℃で大気酸化すると、Cu<sub>2</sub>OおよびCuOはほぼ対数則にしたがって成長することを見出した。さらにベンゾトリアゾール-銅(I)被膜の存在はこの銅の大気酸化をかなり抑制するが、酸化膜の成長はやはり対数則にしたがうこと(第1図)、酸化膜はベンゾトリアゾール-銅(I)膜の外層に形成されること、およびベンゾトリアゾール-銅(I)の膜厚は酸化速度に影響しないことを示し、ベンゾトリアゾー



○, ● : 210°C,  
 △, ▲ : 160°C,

第1図 電解研摩(○, △)およびBTA処理(●, ▲)銅の大気酸化挙動

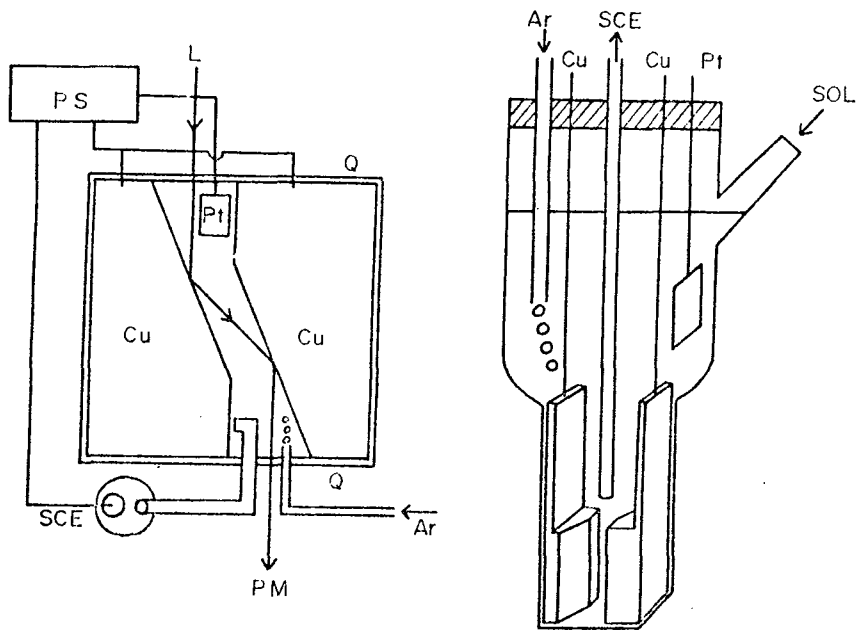
ル-銅I)被膜による銅の大気酸化抑制はベンゾトリアゾール-銅I)と金属銅の界面での銅原子のイオン化が抑制されるためにおこると推論した。

腐食抑制剤に基づく化学種を赤外分光法で検出した報告はこれまでも見られるが、酸化反応の抑制過程を追跡して、腐食抑制剤による抑制機構を明らかにしたのは本論文が最初である。

#### 第4章 作用状態にあるベンゾトリアゾールの高感度反射電子スペクトルにもとづく腐食抑制機構の考察

本章では第2図のような光学セルを兼ねた電解セルにより、金属/水溶液界面に存在する被膜の高感度反射電子スペクトルを *in situ* に測定する方法を開発した。

分極曲線の測定から、中性付近の3%食塩水中での銅の腐食は $2 \times 10^{-4}$  Mベンゾトリアゾールの添加でかなり有効に抑制されるが、pH 3の酸性3%食塩水中では $2 \times 10^{-3}$  M以上の添加が必要であることが判った。電子スペクトルの測定には外部正反射法を用いているので、溶液内のベンゾトリアゾールの吸収が重なってくるから、 $2 \times 10^{-4}$  Mの場合しか測定できなかった。



- Cu : 銅電極兼反射鏡
- Pt : 白金対極
- SCE : 飽和カロメル電極
- PS : ポテンショスタット
- L : 単色光
- PM : 光電子増倍管
- Ar : 純アルゴンガス
- SOL : 電解液

第2図 高感度反射電子スペクトル測定用電解セル

中性付近ではベンゾトリアゾール-銅(I)の被膜が形成され、陰分極してもこの被膜のスペクトルは変化しないが、pH 3ではこの被膜は形成されることが判った。さらにあらかじめベンゾトリアゾール-銅(I)被膜を形成させた場合でも、中性付近の水に浸漬した時にはこの被膜は変わらないが、pH 3ではベンゾトリアゾール-銅(I)被膜は壊れ、ベンゾトリアゾールとして液内に溶けていくことを示し、ベンゾトリアゾールによる銅の腐食抑制はベンゾトリアゾール-銅(I)被膜の保護性に基づくものと推論した。

ベンゾトリアゾール-銅(I)被膜の pH による安定性の変化の原因は反応(1),  $BTA + Cu(I) \rightleftharpoons BTA - Cu(I) + H^+$ , の進行方向が pH によって変化するもので, 式(1)の平衡常数を K とすれば,

$$[BTA - Cu(I)] = K \cdot \frac{[BTA][Cu^+]}{[H^+]}$$

の結果として, 平衡論的には理解できることを示した。

金属を水溶液から引き上げて腐食抑制剤に基づく表面化学種を赤外や可視紫外分光法でとらえた例はこれまでも見られるが, 水溶液中に浸漬した状態で, しかも定電位分極下にある金属表面上の化学種を検出し, 腐食抑制剤の作用を説明できたのは本論文が最初である。

以上述べてきたように, ベンゾトリアゾールによる銅の腐食抑制に関して, 赤外および可視紫外分光法による構造論的研究は一応の成果を収めた。続く第 5 章・6 章ではエッチピット形成時における腐食抑制作用をとり上げた。転位エッチピットは結晶の微視的な溶解挙動を反映するものであり, 微量の不純物による溶解抑制が必要であるなど, 腐食抑制剤の作用を微視的に検討できるものと期待される。またアルカリハライドにおける腐食抑制剤は金属陽イオンであるから, 金属の場合に比べ系を単純化できるのが利点である。

## 第 5 章 Cu(II)を溶解抑制剤とした LiF(100)面のエッチパターンの変化 におよぼす溶液内 Cu(II)錯体の構造の影響

エッチ液に  $CuCl_2$  を添加することにより転位エッチピットが形成されること, さらに  $CuCl_2$  濃度によりエッチパターンが変化し,  $\langle 100 \rangle$  方向に平行な辺をもつエッチピットと  $\langle 110 \rangle$  方向に平行な辺をもつエッチピットとが形成されるのが見出された。このようなエッチパターンの変化は溶解抑制剤の濃度, 4 配位錯体と 6 配位錯体の相対濃度, pH および不飽和度等の変化によって生起することを示し, pH の低下や不飽和度の上昇がキंक発生速度を増加させ, 6 配位錯体が  $\langle 100 \rangle$  方向のステップ上のキंकを安定化し, 4 配位錯体が  $\langle 100 \rangle$  方向のステップを安定化すると考えれば, 実験結果は統一的に理解できることを示した。エッチパターンと Cu(II) 錯体構造とが密接に関連することを指摘したのは本論文が最初である。

## 第 6 章 Fe(III)を溶解抑制剤とした LiF(100)面のエッチパターンの変化 におよぼす陰イオンの影響

Cu(II)錯体は配位子によって構造が変化した, 本章では, 錯体構造の変化しない Fe(III)を溶解抑制剤として用い, 陰イオンの影響について検討を行なった他, Fe(III)が LiF 表面に吸着して形成する表面錯体  $FeF_x$  の可視紫外吸収スペクトルを測定した。Fe(III)が LiF 表面に吸着

して $\text{FeF}_x$  が形成されると、この錯体の溶解度は $\text{LiF}$ のそれよりも小さいことから、この部分の溶解が抑えられるものと推定した。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ および $\text{H}_2\text{O}$ のように $\text{F}^-$ によって、容易に置換されるものを配位子とする $\text{Fe(III)}$ 錯体は溶解抑制剤として有効に作用するが、置換を受けない $\text{CN}^-$ を配位子とする $\text{Fe(III)}$ 錯体は溶解抑制剤として作用しないことを示した。 $\text{Fe(III)}$ 濃度や $\text{pH}$ の変化に伴うエッチパターンの変化は第5章で述べたと同様に、 $\langle 100 \rangle$ 方向のステップ上のキンの安定化や発生速度の変化を考えれば理解できることが判った。

## 第7章 結 論

腐食抑制剤の作用機構を研究する際、赤外分光や可視紫外分光法等の構造論的方法を用いることによって、分極特性曲線や電気容量の測定といった電気化学的方法では得られなかった知見がえられ、腐食抑制剤の作用について従来より詳細な検討ができた。しかし構造論的研究法を単独で用いるのは、金属表面現象を解明する場合、危険なことがある。つまり目的とする現象に関係のない物質を検出し、検討している可能性もある。すなわち第4章で行なったように、電気化学等の現象論的方法との併用が望ましいと考える。

## 審査結果の要旨

実用に供される金属材料のうち、かなりの部分が腐食によって消耗し使用に耐えなくなる。この腐食を防止するため種々の方法が用いられるが、腐食抑制剤を環境側に添加して物理的または化学的障壁をつくり、金属を環境から隔離することは工業的にもしばしば用いられる方法である。

これら腐食抑制剤の作用機構は従来主として電気化学的方法によって研究されているが、抑制作用に関与する化学種を *in situ* 測定によってとらえることができれば作用機構について正確な知識が得られる。本論文は抑制剤を含む腐食環境において金属表面に生成する化学種または溶液中に存在する化学種の分子スペクトルを *in situ* 測定して解析し、腐食抑制剤の作用機構を明らかにしたものであって全編 7 章よりなっている。

第 1 章は緒論であって、本研究の意義および目的を述べている。

第 2 章では腐食抑制剤ベンゾトリアゾールが銅の表面に形成する皮膜の構造を赤外および可視・近紫外分光法により明らかにしている。

第 3 章では銅の大気酸化のベンゾトリアゾールによる抑制機構を銅表面皮膜の赤外線吸収スペクトルを測定することによってしらべ、表面に形成される有機皮膜が銅原子のイオン化を抑制するために銅の酸化が抑制されると推定している。

第 4 章ではベンゾトリアゾールによる銅の水溶液腐食の抑制を取り扱い、定電位分極した銅表面にある化学種の電子スペクトルを測定して、化学吸着したベンゾトリアゾールが腐食を抑制するのではなく、表面に生成するベンゾトリアゾール銅(I)薄膜の保護性が腐食抑制作用の主因であることを明らかにしている。

第 5 章では LiF(100) 面上のエッチパターンの変化と、腐食液中の LiF の溶解抑制剤としての銅(II)錯体の構造との関係をしらべ、エッチパターンと溶液中の銅(II)錯体の構造との間に密接な関係があることを示している。

第 6 章では鉄(III)との結合力が  $F^-$  より弱い陰イオンと鉄(III)との化合物を LiF の溶解抑制剤として用いた場合にみられる LiF(100) 面上のエッチパターンの変化は、吸着により表面に難溶性錯体  $FeF_x$  が形成されるためであることを表面および溶存錯体の電子スペクトルを測定して明らかにしている。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、腐食抑制剤の添加により固体表面または腐食媒中に形成される化学種の赤外および可視・近紫外分光法による *in situ* 測定は、金属材料の防食ならびにエッチング上重要である腐食抑制剤の作用機構を研究する有効な手段であることを明らかにしたものであって金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。