銀の変色、腐食に対するベンゾトリアゾールの抑制効果

土肥 信康*・加藤 敏春*・正木 征史**

Inhibition Effects of Benzotriazole for Tarnishing and Corrosion of Silver

Nobuyasu DOHI, Toshiharu KATO and Seishi MASAKI

The inhibition effects and mechanism of benzotriazole (B.T.A.) on tarnishing and corrosion of silver were studied by means of potentiostatic polarization curves, differential capacity-electrode potential curves, and accelerated testings in H_2S and SO_2 atmospheres. It was recognized that B.T.A. had little inhibition effects in acidic solutions (pH 2.5), but had great effects in almost neutral solutions; because, B.T.A.-Ag complex was formed on the surface in anodic potential region, and B.T.A. was adsorbed on the surface with lone electron-pairs of N-atoms in cathodic potential region. Silver treated with B.T.A. had an enhanced resistance to tarnishing in H_2S atmosphere. It was considered that the prevention would be due to the formation of stable B.T.A.-Ag film on the surface. The galvanic corrosion of silver-plated panels occurred in SO_2 atmosphere, leading to the copper base owing to the presence of pores, was much more markedly inhibited by electrolytic treatment than immersion treatment in B.T.A. solution. It was found that the change in the surface coverage (θ) of B.T.A. treated copper conformed to Langmuir's adsorption formula expressed as follows: $\theta = Km/(1+Km)$, where K : adsorption constant and m : concentration of B.T.A. Then, the changes of K by immersion treatment and by electrolytic treatment were measured. As the results, a larger value of K was obtained by electrolytic treatment. Therefore, it was considered that the adsorption of B.T.A. on copper through pores became easier by electrolytic treatment.

1. 緒 言

銀はとくにイオウ化合物を含んだ環境では容易に変色し、腐食にまで進行することがあるため、従来からロジウムメッキや金メッキ¹⁾などが施されている。しかしいずれも高価となるばかりでなく、銀特有の外観や性能が失なわれる。またこれらの欠点を補う方法としてクロム酸処理²⁾が行なわれているが、同処理にも毒性といった点に問題があり、さらにこれに代わるべき処理方法が求められている。ベンゾトリアゾール (B.T.A.) は銅に有効な腐食抑制剤としてよく知られている^{3)~5)}が、銀の変色、腐食もまたある程度抑制できるといわれており⁶⁾、クロム酸処理に代わりうる可能性がある。しかしその効果や作用機構などについての詳細な研究はほとんどみられない。

そこで本報では分極曲線および微分容量曲線の測定に加えて、硫化水素ガス (H_2S) や亜硫酸ガス (SO_2) による加速腐食試験を行ない、B.T.A. の銀に対する変色防止、腐食抑制効果および作用機構について検討を行なった。

* 兵庫県立工業試験場 (神戸市須磨区行平町 3-1)
Industrial Research Institute Hyogo Pref.

3-1, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe

** ㈱大和化成研究所 (神戸市兵庫区塚本通 3-5-1)
Daiwa Kasei Kenkyusho 3-5-1, Tsukamoto-dori,
Hyogo-ku, Kobe

2. 実験方法

2-1 試料の作成

試料電極は99.99%の棒状純銀 (0.4φ×10cm) をテフロン樹脂に埋め込んだもので、エメリ研磨、ベンジン脱脂、アセトン洗浄および水洗して用いた。

加速腐食試験には銅板素材 (25×30×0.3mm) を用い、バフ研磨、ベンジン脱脂、電解脱脂、水洗、5%硫酸浸せき、水洗、銀スライクメッキ、水洗、銀メッキおよび水洗したのち、未処理片はそのまま、B.T.A. 処理片はB.T.A. 溶液で処理し、温水洗、風乾して実験に供した。メッキ液の組成と条件は表1に示した。またB.T.A. 処理については浸せきと電解(陽極)による方法を採用し、予備実験から求めた基本条件を表2に示した。

2-2 分極曲線、微分容量曲線の測定

Table 1 Compositions of plating solutions and operating conditions

Composition and conditions	Strike bath	Conventional bath
AgCN	4.5 g/l	36 g/l
KCN	80 g/l	60 g/l
K ₂ CO ₃		45 g/l
Temperature	25°C	25°C
Current density	2 A/dm ²	1 A/dm ²
Thickness		0.2~10μ

Table 2 Method and conditions of B.T.A. treatment

Conditions of treatment	Immersion treatment	Electrolytic treatment
B.T.A.	0.1 M/l	0.05 M/l
Treatment time	3 min	1 min
Temperature	60°C	35°C
Current density		0.05mA/cm ²
pH	6.0	6.0
Cathode		Stainless rod

前報⁴⁾と同様に、照合電極に飽和甘コウ電極、対極に白金を用い、カレントインターラプタから銀電極と白金網電極の間にパルス電流を与え、ポテンショスタットで電位を50mV間隔で変化させ、銀の分極曲線および微分容量曲線の測定を行なった。溶液のpHは硫酸と水酸化ナトリウムで調節した。なお液量は500ml、液温は35±1°Cである。

2-3 H₂S 試験

H₂S試験は25lのデシケータを用い、0.05%硫化ナトリウム950mlに0.5%硫酸50mlを加えた溶液を底部に入れてH₂Sガスを発生させ、温度を10±1°Cに保ち、このようなふんい気に試験片を20hr暴露した。

2-4 SO₂ 試験

SO₂試験はガス腐食試験機（東洋理化製GS-3D型）を

用い、40±3°C、100%RH、SO₂濃度1000ppmのふんい気に試験片を48hr暴露した。防食効果は試験片3枚のレーティングナンバ(R.N.)の平均値で評価した。

3. 実験結果および考察

3-1 電気化学的測定結果

図1, 2は0.5N-Na₂SO₄水溶液中での銀の分極曲線で、B.T.A.濃度およびpHを変化させて測定したものである。無添加の場合のアノード分極曲線はpH 2.5またはpH 6.0でもほとんど変化せず、約+0.6Vで電極の不働態化現象が認められた。pH 2.5で0.1MのB.T.A.を添加した場合、不働態化電位は無添加よりも卑に移行するが、電流の低下はごくわずかである。しかしpH 6.0の場合は+0.3V以上から急激に減少する傾向がみられ、アノード電流を著しく抑制する皮膜が銀表面に形成されたものと推定される。一方、カソード電流はB.T.A.の添加によってpH 2.5の場合は-0.75V、pH 6.0の場合は-1.1Vより貴な電位で減少するが、その傾向はpH 2.5よりもpH 6.0の方がB.T.A.濃度が低くても顕著であった。

次に0.5N-Na₂SO₄水溶液中でB.T.A.濃度およびpHを変化させて銀の微分容量曲線を測定し、その結果を図3, 4に示した。B.T.A.を添加しない場合の微分容量曲線はpH 2.5と6.0ではほとんど違いがなく、そしていずれも

Fig. 1 Polarization curves of silver in 0.5 N-Na₂SO₄ (pH 2.5)

Fig. 2 Polarization curves of silver in 0.5 N-Na₂SO₄ (pH 6.0)

Fig. 3 Differential capacity curves of silver in 0.5 N-Na₂SO₄ (pH 2.5)

Fig. 4 Differential capacity curves of silver in 0.5 N-Na₂SO₄ (pH 6.0)

約 +0.6V 以上で容量は急激に減少した。これは図 1, 2 のアノード分極曲線でみられた電極の不動態化が原因と思われる。pH 2.5 で 0.1M の B.T.A. を添加した場合アノード電位領域で容量はほとんど減少しなかったが, pH 6.0 の場合は B.T.A. の吸着によると思われる容量の著しい減少がみられた。一方, カソード電位領域では, pH 2.5, pH 6.0 のいずれにおいても B.T.A. の添加によって容量は減少するが, その傾向は pH 2.5 よりも pH 6.0 の方が顕著であった。

以上の電気化学的な測定結果ではほぼ中性の水溶液の方が, pH 2.5 の液中でよりも著しい抑制作用が観察された。すでに著者ら⁴⁾ は銅の腐食に対する B.T.A. の抑制効果について検討し, 中性溶液で防食作用が認められたことから, B.T.A. の防食作用機構として基本的には解離した B.T.A.⁻ のもつ孤立電子対による化学吸着によるもので, アノード電位ではさらに Cu イオンが存在するために結果的には B.T.A.-Cu 錯体皮膜形成の作用によるが, カソード電位では孤立電子対による単なる化学吸着の作用によるものと推論した。本実験結果も銅の場合とよく類似した傾向がみられ, しかも B.T.A. は銅および銀のキレート試薬として知られている⁷⁾ ことから, 中性溶液において B.T.A.-Ag 錯体皮膜が銀表面にも形成されと考えることができる。したがって銀に対する B.T.A. の防食作用機構は銅の場合と同様にアノード電位では Ag イオンの影響による B.T.A.-Ag 錯体皮膜形成, カソード電位では B.T.A.⁻ のもつ孤立電子対による化学吸着の作用によるものと推察される。

3-2 H₂S 試験結果

図 5 は B.T.A. 濃度および pH を変化させて処理した銀メッキ片 (約 8μ) の H₂S 試験後の表面について写真撮影により比較した結果である。a の未処理片では黒紫色のはげしい変色が観測されたが, 表 2 の条件で処理した b と e はほとんど変色がみられず, 低 B.T.A. 濃度 (0.001 M/l) で処理した c と f はわずかにカッ色を呈していた。また pH 2.5 で処理した d と g は黒紫色に変色していたが, a の場合ほど顕著でなかった。

一般に銀は銅と同様に硫化しやすく, たとえば硫化水素は単純に

のごとき反応で銀を硫化して黒変させると考えられ, 酸化による影響はほとんど受けないといわれている⁸⁾。銅

Fig. 5 Effects of B.T.A. treatment conditions on tarnishing of silver plated panels in H₂S atmosphere

- a: Untreated
b: Immersion, 0.100M BTA, pH6.0
c: " , 0.001M " , pH6.0
d: " , 0.100M " , pH2.5
e: Electrolytic, 0.100M " , pH6.0
f: " , 0.001M " , pH6.0
g: " , 0.100M " , pH2.5

Fig. 6 Effects of B.T.A. treatment conditions on galvanic corrosion of silver-plated panels in SO₂ atmosphere

の場合, H₂S による変色がクロム酸や B.T.A. 処理によって防止されるのは表面に水に不溶性で光の反射に影響しない厚サの皮膜ができるためであると報告されている⁸⁾。銀に対してもほぼ基本条件 (表 2) で浸セキまたは電解処理をすることによって, 表面に安定な化合物層が形成されたために変色が防止されたと考えられる。すなわち B.T.A. 処理した場合, 3-1 で述べたように銀表面に B.T.A.-Ag 錯体皮膜が形成して H₂S と Ag の反応が妨げられ, 上記の硫化が起こりにくくなったものと推定される。したがって低 B.T.A. 濃度および pH 2.5 のような処理条件ではいずれも皮膜形成に不利となるわけで, 十分な変色防止効果がえられなかった理由が説明できる。

3-3 SO₂ 試験結果

H₂S 試験と同様に約 8μ の銀メッキ片を用いて SO₂ 試験を行なったところ, 当試験条件ではほとんど表面変化が認められなかった。そこで予備実験として適正膜厚を選定するためにメッキ厚サを 0.2~5μ の範囲で変化させ

て SO₂ 試験を行なった。その結果、2μ 以上では表面の変化はほとんどみられなかったが、1μ 以下では局部的に青色の腐食生成物が観測された。これは銀メッキのピンホールを通して素地銅が腐食液と接触した結果、SO₂ の影響で硫酸塩となって銅の腐食が促進されたためと考えられ、銀自体は SO₂ にあまり影響されないことがわかった。したがって本実験ではこのような腐食に対する B.T.A. の抑制効果を短時間かつ容易に評価する目的から、約 1μ の銀メッキ片を用いた。

図 6 は B.T.A. 濃度および pH を変化させて処理した銀メッキ片について SO₂ 試験を行なった結果である。R. N. は B.T.A. 濃度および pH の増大にともなって上昇するが、B.T.A. 濃度が浸セキ処理の場合は 0.1M/l 以上、電解処理の場合は 0.05M/l 以上、また pH の影響については浸セキ、電解処理の場合ともに 5.0 以上でほぼ一定になる傾向がみられ、浸セキ処理よりも電解処理を行なったときの方が、高い R.N. 値を示した。H₂S 試験結果(図 5)では浸セキ処理と電解処理の差異はほとんどみられなかったにもかかわらず、SO₂ 試験結果では電解処理を行なったときの方が、浸セキ処理よりも著しい防食効果が認められた。このことはいずれの処理方法でも銀表面には B.T.A.-Ag 錯体皮膜が形成されると思われるが、ここではさらに電解処理によって銀メッキ層中に存在するピンホールを通して浸セキ処理の場合よりも B.T.A. が銅に吸着しやすくなり、その結果銅にも B.T.A.-Cu 錯体が容易に形成されたものと推定される。銅に対する B.T.A. の防食作用は B.T.A.-Cu 錯体形成によるものであり、その前提条件として Cu 表面への B.T.A. の吸着が必要であると推論⁴⁾したが、仮りにこのような吸着が Altura らの報告⁹⁾にみられるような Langmuir 型の化学吸着に従うとすれば、Langmuir の吸着式中の定数は処理方法(浸セキまたは電解)の違いによって変化するものと考えられる。そこで浸セキおよび電解処理による定数の変化について検討するために次のような実験

を行なった。
まず B.T.A. 濃度(*m*)を変えて表 2 の条件で浸セキおよび電解処理した銅について、0.5N-Na₂SO₄ 溶液で電気二重層容量(*C*)を求めた結果を図 7 に示した。容量はいずれも処理濃度の増大にともなって減少し、浸セキ処理では 4μF/cm²、電解処理では 1μF/cm² の限界値がえられた。これらの容量変化から表面被覆率(*θ*)を次式から求めた。

$$\theta = C_0 - C_i / C_0 - C_m \cdots \cdots \cdots (1)$$

*C*₀, *C*_{*i*} はそれぞれ無添加および B.T.A. 添加溶液で処理してえられたときの容量、*C*_{*m*} は限界の容量値である。

(1) 式から求めた表面被覆率 *θ* は図 8 に示したように B.T.A. の Langmuir 吸着を示す。

Langmuir の吸着式は次式で表わされる。

$$\theta = Km / 1 + Km \cdots \cdots \cdots (2)$$

ここで *m* は B.T.A. 濃度、*K* は〔分子+あいた吸着席 ⇌ 吸着分子〕なる平衡式の平衡定数に関係する定数であることから吸着しやすさの尺度になると考えられている¹⁰⁾。式(2)を展開すると

$$m / \theta = m + 1 / K \cdots \cdots \cdots (3)$$

がえられる。

図 8 の直線の切片から、浸セキ処理の場合は *K*=143、電解処理の場合は *K*=752 が求められ、吸着しやすさの尺度となる定数 *K* については浸セキよりも電解処理を行なったときの方が大きな値を示した。これらの結果からも電解処理によって B.T.A. の防食効果が大きくなった理由として B.T.A. が銀メッキのピンホールを通して銅に吸着しやすくなり、銅にも B.T.A.-Cu 錯体が容易に形成されたことが推察される。

4. 結 論

B.T.A. の銀に対する変色防止、腐食抑制効果および作用機構を検討し、次の結論をえた。

Fig. 7 Variation of differential capacity of copper treated by immersion and electrolytic treatments with concentration of B.T.A.

Fig. 8 *m* vs. *m*/*θ* for copper treated by immersion and electrolytic treatments

(1) 水溶液中における銀の腐食に対する B.T.A. の抑制効果は pH 2.5 よりもほぼ中性の溶液で顕著であることが認められた。

(2) H_2S ガスふんい気中において, B.T.A. 溶液で浸セキまたは電解処理した銀メッキ片は変色しにくいことが認められた。

(3) SO_2 ガスふんい気中において, 銀メッキのピンホールで起こった腐食に対する B.T.A. の抑制効果は B.T.A. 溶液で浸セキよりも電解処理したときの方が顕著であった。これは Langmuir 吸着式中の定数の変化から, 電解処理によって銀メッキのピンホールを通して B.T.A. が銅に吸着しやすくなった理由によるものと考えられる。

(1975-3-20 受理)

(昭和49年5月, 本協会第49回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) W.B. Harding; The Tarnish Resistance of Gold Plating over Silver, *Plating*, **47**, 1141 (1960)
- 2) H.W. Dettner; The Prevention of Silver Tarnishing, *Plating*, **48**, 285 (1961)
- 3) R. Walker; Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor, *Metal Finishing*, **71**, 63 (1973)
- 4) 土肥信康, 加藤敏春, 正木征史; 銅の腐食に対するベンゾトリアゾールの抑制効果, 本誌, **24**, 396, (1973)
- 5) 森戸延行, 末高 治; 高感度反射電子スペクトルからみたベンゾトリアゾールによる銅の腐食抑制機構, 日本金属学会誌, **37**, 216 (1973)
- 6) T.E. Johnson, *Brit. Pat.* 1,057,871 (1967)
- 7) K.L. Cheng; Determination of Silver with 1, 2, 3-Benzotriazole, *Analytical Chemistry*, **26**, No. 6, 1038 (1954)
- 8) 山本洋一; 伸銅品の大气中における変色, 伸銅技術研究会誌, **5**, 8 (1966)
- 9) D. Altura, K. Nobe; Hydrogen Evolution on Copper in H_2SO_4 Containing Benzotriazole, *Corrosion*, **28**, 345 (1972)
- 10) 中川 哲, 橋詰源藏; ベンゾトリアゾールの防錆作用に及ぼす水溶性有機硫化物の効果, 防蝕技術, **16**, 6 (1967)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

本当の豊かさを追求して……………葉 山 房 夫 (早 大)

<総 説>

プラスチックの環境応力割れとクレイジング (下) ……………北 條 英 光 (東 工 大)

<研 究>

ハンダ付ケ性に及ぼす加速経時処理の影響……………土 肥 信 康 (兵 工 試)
他 3 名

逆浸透法, イオン交換法の組合せによるスズ-ニッケル合金

ピロリン酸メッキ液の回収および再使用……………小 山 清 (大阪市工研)
他 3 名

光沢フェノールスルホン酸スズ-鉛合金メッキ浴の管理……………土 肥 信 康 (兵 工 試)
他 1 名

炭素繊維のチタナイジングについて……………元 島 栖 二 (岐阜大学)
他 4 名

希薄リン酸溶液で処理したターンシートの化成皮膜に関する研究…………渡 辺 孝 (新 日 鉄)
他 2 名

クロム酸水溶液中で生成されたアルミニウム

アノード酸化皮膜の構造について……………小 野 幸 子 (芝 浦 工 大)
他 2 名

<資 料>

チタン素地上へのアルミニウムメッキ法の NAS 4006 規格による

諸性能試験……………宮 田 聰 (日本鋼管)