

- 16) J. BARFORD and J. MYERS: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 1025
- 17) J. M. SILCOCK: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 409
- 18) F. E. ASBURY and G. WILLOUGHBY: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 32
- 19) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 208
- 20) 耳野, 長尾: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 710
- 21) United States Steel: Steels for Elevated Temperature Service, 5th Edition (1965), p. 69, p. 71
- 22) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 166
- 23) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 未発表
- 24) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 48
- 25) D. W. McDOWELL (河部訳): 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2233
- 26) 吉田, 依田, 小池: 金材技研創立十周年記念研究発表会予稿集, (1966), III-8
- 27) A. A. WILDER, E. F. KETTERER, D. B. COLLYER and D. T. BOUGHNER: ASME Paper No 60 Pet-22, Sept. (1960)
- 28) G. J. GUARNIERI, J. MILLER and F. J. VAWTER: Trans. Amer. Soc. Metals, 42 (1950), p. 981
- 29) G. V. SMITH and E. J. DULIS: Amer. Soc. Test. Mat., Spec. Tech. Pub., 128 (1952)
- 30) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼, 54 (1968), p. S631

669.146.9-415: 669.686.5-176: 548.738.6: 620.193.01
 メッキ錫の結晶方位と耐食性*

朝 野 秀次郎**・大八木 八 七**

Effect of Tin Crystal Orientation on the Corrosion of Tin Plate

Hidejiro ASANO and Yashichi OYAGI

Synopsis:

For the purpose of improving the corrosion resistance of tin plate, the effect of tin crystal orientation on the corrosion was investigated by electrochemical methods.

The results obtained are as follows:

1. In a 6g/l citric acid solution, the corrosion rate of tin depended on the exposed crystal plane, that is, the rate decreased with orientation of the single crystal plane according to the order; (001) > (011) > (110), (010).
2. When two single crystals of tin with different orientations were made a galvanic cell, the more closely packed plane became a cathode and was protected by the other of more loosely packed crystal.
3. In order to improve the corrosion resistance, it is necessary that the orientations of plated tin crystals should be all alike and they should be those of more closely packed planes.

(Received Aug. 15, 1968)

1. 緒 言

鋼板に Sn をメッキした、いわゆるブリキは、缶詰用の表面処理鋼板として広く使用されている。このブリキが缶詰の内容物として果実など酸性食品用に用いられる場合は、十分な耐食性を有することが要望されている。

ブリキの構造を大別すると、地鉄、Sn-Fe 合金層、Sn 層、酸化物層より構成され、従来おのおのについて耐食性の面から研究されてきた。すなわち、地鉄成分の研究の結果¹⁾²⁾、耐食性を要するさいには、不純物の少ない鋼種や、特定元素の添加鋼などが用いられている。Sn-Fe 合金層が耐食性に与える効果も近年大いに研究され³⁾

A.T.C. 試験法⁴⁾(alloy tin couple test) の開発により、緻密で被覆性のよい合金層が形成されるようになった。また、Sn 層については均一被覆性や、ピンホールの研究⁵⁾が主体になり鉄溶出量試験⁶⁾(iron solution value test) などによつて、良いブリキが製造されるようになった。

しかし、メッキ金属である Sn がどのような構造であるべきか不明な点が多い⁷⁾⁸⁾。今後よりいつそうブリキの耐食性を改善するためには、メッキ Sn 自身の特性を向上する必要がある。

* 昭和43年 8 月15日 受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所

そこで筆者らは、先に熱漬ブリキについて耐硫化黒変性の改善を目的として、メッキSnの結晶方向と耐食性の関係を調べた。本報告ではSnの単結晶を用い、酸性溶液、とくに果実に多く含まれているクエン酸水溶液中で、Snの結晶方位とその電気化学的挙動を測定し、Snの板面原子密度が耐食性にいかに影響をおよぼすかを調べ、ブリキのメッキSnはいかにあるべきかを考察することにした。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

2.1.1 単結晶の作成

実験に使用したSnの純度をTable 1に示す。

単結晶を作成するため温度傾斜炉を用い、石膏ボート中でSnを溶解したのち徐冷した。温度傾斜炉の温度分布をFig. 1に示す。

大気中にて10°C/hrの速度で冷却凝固したSnの単結晶を、Table 2の電解研磨条件で研磨し、歪取りのため還元雰囲気中にて210°C 3 hrの焼鈍を行ない実験に供した。

2.1.2 方位の解析

2.1.1項で作成した試料の結晶方位を背面反射ラウエ法(ターゲット: W, 電圧: 27 kV, 試料とフィルム間距離: 32 mm)で測定した。

Snは室温以上の温度では正方晶錫型格子を持つ β -Snが安定である。したがって、作成した単結晶試料の方位を示すために、 β -Snの(001)標準投影図を利用することとした。

Fig. 2に示す(001)標準投影図において(001)-(110)-(010)三角形内にすべての方位が含まれると考えることができる。そこで供試試料の結晶方位をFig. 3の三角形の上に表示する。

Fig. 3に示す低指数面について、原子の配列を模型的に示したのがFig. 4である。Fig. 4より、室温以上の温度で安定な β -Snの最稠密面は(010)であり、(001)、(111)などは比較的原子密度の低い面である。

2.2 実験方法

2.2.1 分極曲線の測定

高純度窒素を1 hr 通気して酸素を除いた6 g/lのクエン酸水溶液中における分極曲線を定電流法により測定した。

装置: 装定装置の概要をFig. 5に示す。

電位計には前置増幅器 E-PHR 型をつけた日立製作所製 VKP-21 型を用い、電流計は横河電機製 ER-122 製を用いた。

Table 1. Chemical composition of tin used (wt%).

Elements	Sn	Fe	Cu	Pb	As
%	99.99	0.0004	0.0001	0.003	0.0004

Table 2. Condition of electrolytic polishing.

Electrolyte	Ethylalcohol: 140 ml, Butylalcohol: 16 ml, ZnCl ₂ : 45 g, AlCl ₃ : 10 g, H ₂ O: 32 ml
Temperature	<30°C
Current Density	10 A/dm ²
Cathode	Copper plate

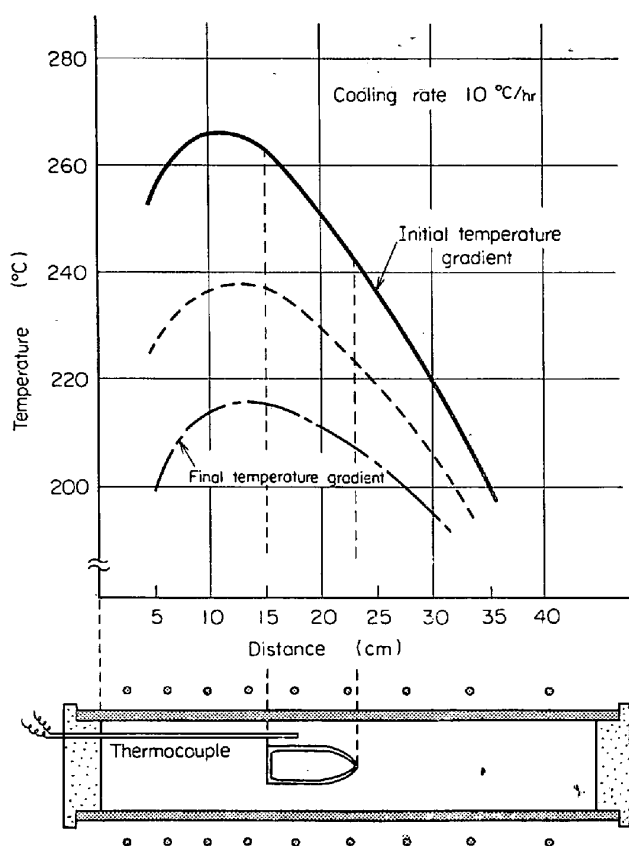


Fig. 1. Experimental apparatus for preparing tin single crystals.

電解槽: ガラス製の槽で、試料と白金対極の間はガラスフィルターで区切られている。試料と飽和甘汞電極(S.C.E.)は、luggin capillaryで接続した。窒素ガスは最初試料の下から溶液中に1 hr 吹き込ませた。

試料作成: 2 cm × 6 cm × 3 mmの試料をアセトンで洗浄し、次いで0.5% Na₂CO₃水溶液中で炭素棒を対電極として電解洗浄する。10Vの直流電源を用いて0.1 sec陽極, 2 sec陰極にして2回繰返し電解すれば、ほぼ完全に脱脂できる。脱脂後、試料面1 cm²を除いた部分を

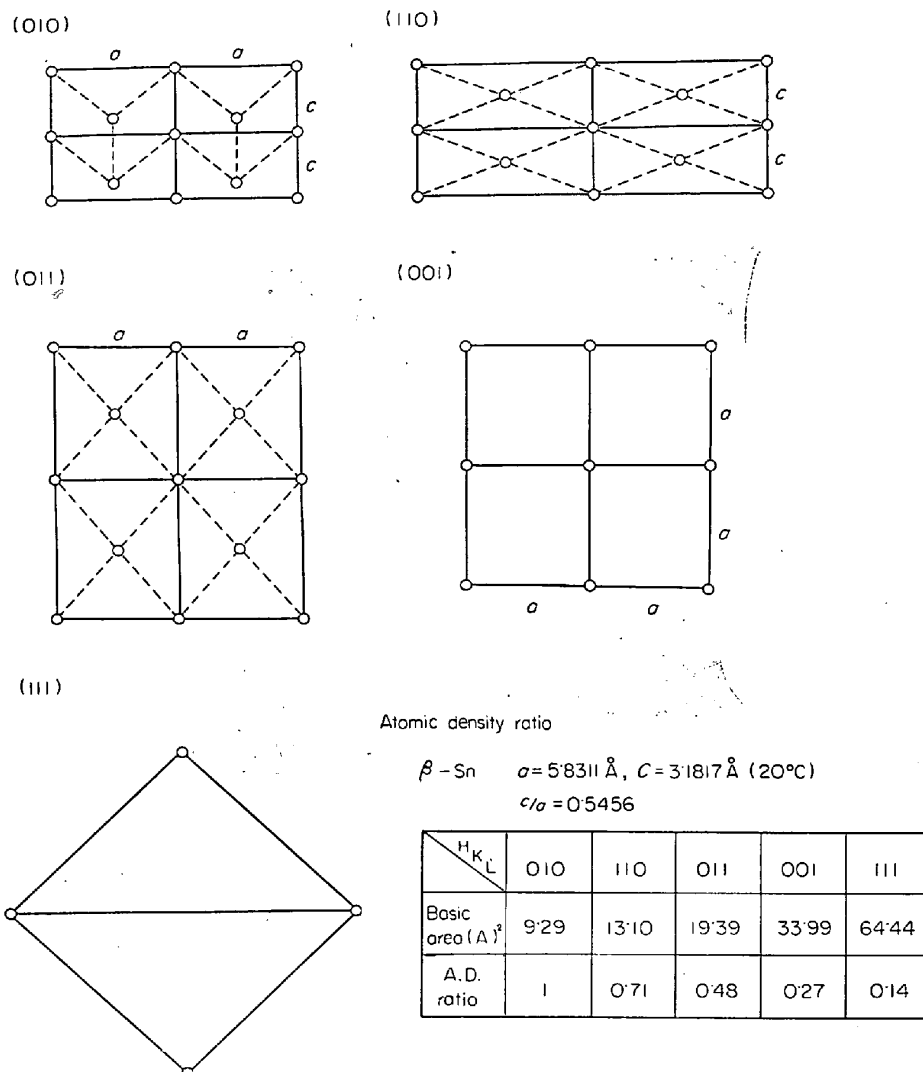
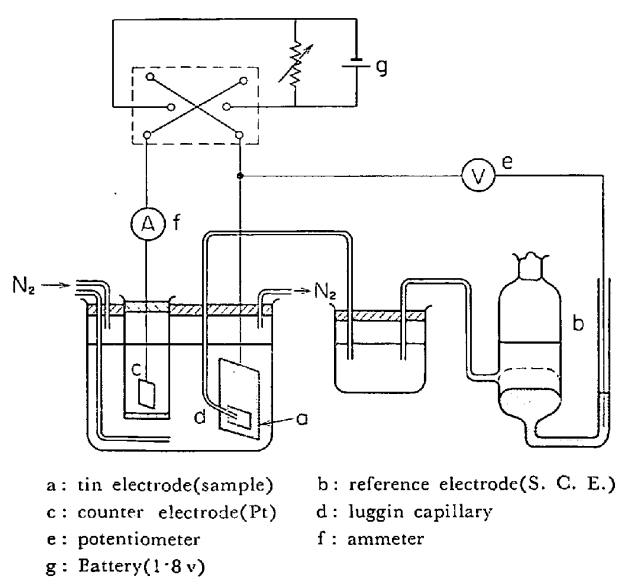
Fig. 4. Atomic density of low index planes of β -tin.

Fig. 5. Apparatus for electrochemical experiments.

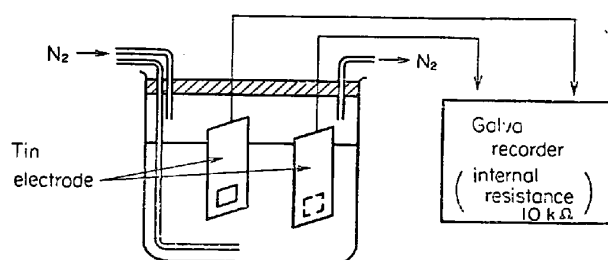


Fig. 6. Experimental apparatus for electrochemical coupling of tin electrode.

する。試験槽中には2個のSn試料をそれぞれ電氣的に接続しておき、槽内を窒素雰囲気としておく。腐食液をサイフォンにより空気に触れないように試験槽に移し、20hr静置した後、試料間に微小電流計を挿入し、couple電流を測定する。

3. 実験結果

3.1 分極特性

沸騰させ、室温まで水冷蛇管を用いて冷却し、腐食液と

Fig. 7 に分極曲線の測定例を示す。測定した分極曲線の直線部分を延長し、Cathode, Anode 曲線の交点より、腐食電位 ($E_{\text{corr.}}$)、腐食電流 ($i_{\text{corr.}}$) および直線部分の勾配から tafel slope を求めた。6 g/l のクエン酸水溶液中での測定結果を Table 3 に示す。

Table 3 より、腐食電流 ($i_{\text{corr.}}$) は原子密度の低い結晶面をもつ試料 No 1, No 2 が大きく、原子密度の比較的高い試料 No 6, No 8 は小さな値を示した。腐食電位 ($E_{\text{corr.}}$) は結晶面による差は小さい。tafel slope より酸素を除いたクエン酸水溶液中での錫の腐食は cathode 律速であり、また、結晶面による耐食性の相違は cathode 分極の tafel slope が異なることによることがわかる。

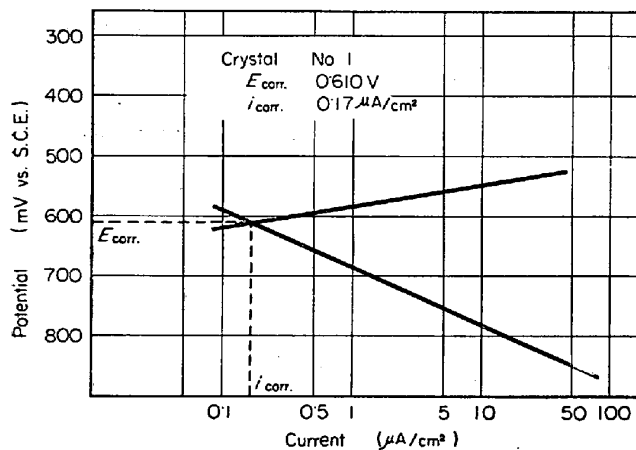


Fig. 7. Polarization curve of tin single crystal.

Table 3. The results of polarization measurements.

Sample No	$E_{\text{corr.}}$ (V)	$i_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV)	b_c (mV)
1	-0.61	0.17	37	101
2	-0.61	0.14	24	105
4	-0.60	0.11	25	92
5	-0.60	0.12	21	97
6	-0.60	0.09	20	77
8	-0.60	0.07	21	97

Note: $E_{\text{corr.}}$ は S. C. E. に対する電位を示す

3.2 Couple 電流

Table 4 に 6 g/l クエン酸水溶液および 2 g/l リン酸水溶液中における方位の異なる試料間に流れた couple 電流値と極性を示す。

Table 4 より方位差の大きい(3~6)の組み合わせによる couple 電流が最も大きく、原子密度の低い面でも組み合わせた結晶方位の違いが小さければ(3~4), couple 電流は小さくなることがわかった。また couple した場合の極性は、(3~4), (3~6)の結果から原子密度の高い面のほうが cathode になるものと考えられる。このような傾向はクエン酸、リン酸いずれにおいても認められた。

4. 考 察

結晶方位の相違が耐食性に与える影響は、従来研究されており¹¹⁾¹²⁾、一般的にはある最も安定な結晶面が残余面となり、他のより反応性に富んだ面は先に腐食されるとしている。

本実験でも Sn の結晶面により原子密度の高い面は、低い面の約 1/2 程度の腐食速度であることがわかった。一方ブリキのごとく方位の異なる結晶が集まっている場合、それらの電気化学的特性の相違に原因して、galvanic cell を構成することになる。本実験では原子密度の高いほうが cathode となつて防食され、anode となる結晶面の腐食速度は、couple した両結晶面の方位差が大きいほど大きかった。

これら実験事実から、ブリキの耐食性を改善するためには、メッキ Sn の結晶構造として、(1)メッキ Sn 結晶の結晶方位がそろっている、(2)これらの結晶が、原子密度の高い結晶面を板面にもつことが必要であると考えられる。

5. 結 論

Sn の単結晶を用い、クエン酸およびリン酸水溶液中で Sn の結晶方位と電気化学的特性を測定して次の結論を得た。

(1) 6 g/l のクエン酸水溶液中において、Sn の各結

Table 4. Couple current densities and polarities of tin single crystal used.

Solution	Measured	Nos of paired sample	3~4	3~6	6~7
		item			
Citric acid (6 g/l)		Polarities*	3-A, 4-C	3-A, 6-C	6-C, 7-A
		Couple current	0.066 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.676 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.066 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Phosphoric acid (2 g/l)		Polarities*	3-A, 4-C	3-A, 6-C	6-C, 7-A
		Couple current	0.010 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.062 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.050 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

* A: anode

C: cathode

晶面の溶解性は異なり, 原子密度の低い面は原子密度の高い面に比較し, 約2倍の速さで腐食される. この相違は, cathode 特性の相違に原因している.

(2) 方位の異なる Sn 結晶面が galvanic cell を構成するさい, 原子密度の高い面が cathode となり防食される. また, このさい anode となり溶解する結晶面の腐食速度は, couple したおのおの結晶面の方位差が大きいほど大きくなる.

(3) 以上の結果より, プリキの耐食性を向上させるためには, メッキ Sn の結晶は各結晶の方位がそろっており, しかも原子密度の高い面を板面にもたせる必要があることがわかった.

文 献

- 1) T. P. HOAR, T. N. MORRIS and W. B. ADAM: J. Iron Steel Inst., 140 (1939), p. 55; 144 (1941), p. 133
- 2) R. R. HARTWELL: Nat. Metals Congr., Cleve-

- land, (1940) Amer. Soc. Metals Preprint p. 44
- 3) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: Corrosion, 17(1961) 2, p. 99
- 4) G. G. KAMM, A. R. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICKL: Corrosion, 17 (1961) 2, p. 106
- 5) S. C. BRITTON and K. BRIGHT: Corrosion, 17 (1961) 2, p. 120
- 6) A. R. WILLEY, J. L. KRICKL and R. R. HARTWELL: Corrosion, 12 (1965) 8, p. 23
- 7) PIONTELLI: Electrochimica Metallum, 1(1966), p. 5
- 8) W. E. BOGGS, P. H. KACHIK and G. E. PELLISIER: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), p. 636
- 9) 朝野, 大八木: 日本金属学会秋季大会シンポジウム予稿, (1967. 10), p. 179
- 10) 米崎, 朝野, 山本: 金属表面技術, 18 (1967) 5 p. 185
- 11) H. H. UHLIG: Corrosion, 19 (1963) July, p. 231
- 12) A. GWATHMEY: Annals New York Academy of Sciences, Series II, 53 (1951) 4, p. 992

543.21:546.3-31:620.192.45:669.141.241.4 Na-アルコラート添加, ヨウ素メタノール法による リムド鋼中の酸化物系介在物の抽出分離法

島田春夫**・大羽信夫**・武井格道***

The Study on the Isolation of Oxide Inclusions in Rimmed Steel by Using Alcoholic-Iodine Solution Containing Na-Methylate

Haruo SHIMADA, Nobuo ŌBA and Tadamichi TAKEI

Synopsis:

The method for the complete isolation of the oxide inclusions from rimmed steel was studied. The results obtained are as follows.

- (1) In the case of using the generally applied alcoholic-iodine method, only a part of the oxide inclusions can be isolated from rimmed steel.
- (2) In the case of using the newly developed method using iodine-methanol solution containing a small amounts of Na-alcoholate, the oxide inclusions can be almost isolated from rimmed steel.
- (3) The oxide inclusions present in rimmed steel consist mainly of (Mn, Fe)O, which is enriched with manganese.

(Received July 25, 1968)

1. 緒 言

鋼中の酸化物系介在物を化学的に抽出分離する方法は従来から研究され, 種々の方法が実用化されているが, リムド鋼中の酸化物を地鉄から完全に分離する最適の方法はまだ見出されていない. これまでリムド鋼中の酸化

物を微細なものまで含めて可能なかぎり多く地鉄から分離する方法としてヨウ素アルコール法^{1)~3)}が一般に用い

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
昭和43年7月25日受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所

*** 八幡製鉄(株)技術研究所 工博