

UDC 669.68 : 669.146.99-415 : 620.198 : 541.135

論 文

ぶ り き の 耐 食 性 試 験 法*

清 水 義 明**・松 島 巖**

The Corrosion Evaluation Tests for Tinplate

Yoshiaki SHIMIZU and Iwao MATSUSHIMA

Synopsis:

The Alloy-Tin (ATC) and Iron-Solution (ISV) tests are generally accepted to evaluate the corrosion resistance of electrolytic tinplate in plain cans for moderately acid foods. The relative potential difference between alloy-layer and base steel, which mainly depends upon the electrochemical characteristics of steel, plays an important role to these test results.

It is also described that the corrosion resistance of tinplate can be measured by means of proper evaluation ways, such as newly developed ASC (Alloy-Steel Couple), TAC (Tinplate-Alloy Couple) tests and polarization technique, which directly correlated with each corrosion process of tinplate in plain cans in moderately acid foods.

1. 緒 言

ぶりき用の原板としては、各種の連铸鋼やリムド鋼など多種類の冷延鋼板が用いられている。これら冷延鋼板は、鋼成分が異なるだけでなく、圧延や熱処理工程により、その機械的性質や性状（特に表面の性質）が大きく異なっている。他方、このような冷延鋼板から製造されるぶりきの耐食性試験法には、Alloy-Tin Couple (ATC) や Iron Solution (ISV) 試験法などが、出荷や受入検査として広く用いられている。

ぶりきの耐食性については、電位の逆転現象、 Sn^{++} のインヒビター作用、合金層の役割、 NO_3^- による錫の異常溶出機構等々、数多くの文献、報告例があり、基本的合意に達している問題も多い¹⁾。

耐食性の判定については G. G. KAMM¹⁾らの ATC 試験法に関する詳細な検討、P. W. BOARD²⁾らの容量測定法、T. P. HOAR³⁾のガルバニック電流計測法などが、基本的なものであり、他は、実伍試験との対応、特殊溶液における耐食機構⁴⁾⁵⁾を扱ったものが多い。

ここでは ATC や ISV 試験法の内容を解析し、下地鋼の試験法に及ぼす影響を明らかにする。また、酸性果汁液を対象として、ぶりきの缶内腐食プロセスを区分し個々の試験法と腐食プロセスの対応について検討を試みる。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

実験に用いた冷延鋼板の化学成分を Table 1 に示した。Table 中の符号 K は、連铸 Al キルド鋼、また R はリムド鋼を表している。これらの冷延鋼板 (0.30 mm) は、電解脱脂処理後、焼なまし（キャル処理）を施し、実験室的にフェロスタン浴サーキュレーションを用いて #100 (11.2g/m²) 相当の厚さに錫めつきを行つた。この後、リフローアロイの生成が一定（錫として約 1g/m²）となる条件に制御した熱処理を施し、ぶりき試料とした。

ぶりきからアロイ層（アロイ層とは、ぶりきから錫層を除き露出した錫-鉄合金層が、鋼薄地を被っているものを指す。以下、これに準ずる）を得るためにはぶりきをエチルアルコール脱脂後、炭酸ソーダ浴 (10 g/l) にて電解洗浄 (10mA/cm²×30s) を施し、さらに苛性ソーダ溶液中 (50g/l) にて、錫層を電解剝離（浴電圧=0.5V、

Table 1. Chemical composition of steels.

	C	Mn	Si	S	P	Cr	sol. Al
K1	0.06	0.34	0.02	0.013	0.011	0.027	0.070
K2	0.04	0.28	0.02	0.011	0.013	0.028	0.050
R2	0.04	0.40	—	0.014	0.012	—	—
R8	0.03	0.40	—	0.014	0.012	0.020	—

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 11 月 5 日受付 (Received Nov. 5, 1979)

** 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

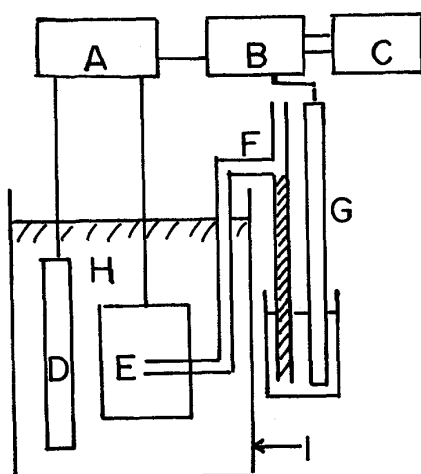


Fig. 1. The apparatus of detinning system (A:DC Current Supply, B:Potentiometer, C:Recorder, D:Counter Electrode, E:Sample Electrode, F:Salt Bridge, G:Reference Electrode, H:HCl solution, I:Cell.)

5 min) した。同様に鋼素地を露出するためには、ぶりきエチルアルコール脱脂後、塩酸浴 (4%) にて、試験片の電位を計測しながら電解剥離 (0.5 mA/cm^2) を行つた。Fig. 1 に電解剥離法の概要を図示した。

2.2 酸浸漬試験

2.1 に示した手順にて得た鋼やアロイ層は、エッジ効果を避けるためテープにてシールを行い各種酸溶液中に 24~48 h 浸漬して鉄の溶出速度を測定した。

浸漬試験は、空気開放と溶存酸素を除いた溶液の両方で行つた。溶存酸素を除くには、精製高純度窒素ガスを 24 h 以上、試験液に通気した。また、溶液の攪拌の影響を少なくするため、窒素の通気は、試験槽 (内容積 500 ml, パイレックスガラス製) にテストピース装着後 1 h にて止め、その後は、ほぼ静止状態で所定時間の浸漬を行つた。鉄の溶出量は O-phenanthroline 発色による全鉄の比色法、または原子吸光分析法により定量し、試験片 (供試面積 = 1 in^2) の腐食速度を算出した。なお、浸漬温度は、電子恒温槽により $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保持した。

2.3 ぶりきの耐食試験法

ATC および ISV 試験は、常法⁵⁾に従つて実施した。この他に、ASC 試験、TAC 試験および Steel-Tinplate Couple 試験と呼ぶことにする試験法を実施した。これらは、溶存酸素を除去した各種酸溶液中に、リード線を取り付けエッジとスポット溶接部をテープとエナメルにてシールしたぶりき、アロイ層および鋼を Alloy-Steel Couple (ASC), Tinplate-Alloy Couple (TAC) および Steel-Tinplate Couple のガルバニックカップル対として浸漬し、それらの間に流れる浸漬 6 h 後の電流値 (μA)

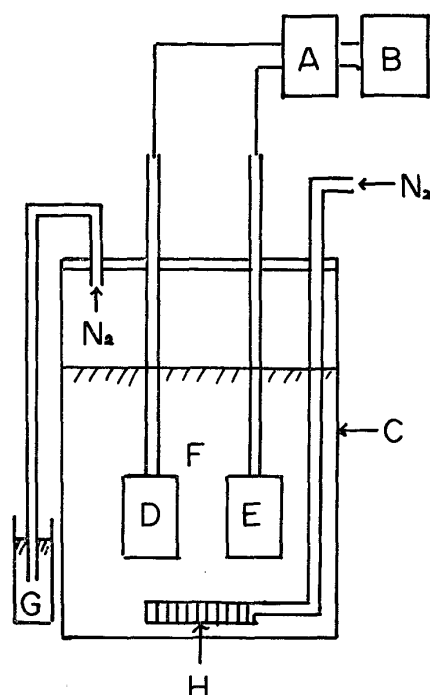


Fig. 2. The apparatus used to carry out ASC test (A:Zero Resistant Ammeter, B:Recorder, C:Cell, D & E:Sample Electrode, F:Test Solution, G:Water sealed, H:Gas Bubbler.)

を計測する方法である。(これらの試験片は、皆同一面積 $1 \text{ inch} \phi$ である) 試験液の温度は、 30°C であり、ガルバニック電流の検出には、無抵抗電流計を用いた。Fig. 2 は ASC 試験法の概要を示したものである。

2.4 分極測定

溶存酸素を除いた各種酸溶液中にて、ぶりき、アロイ層および鋼の電位-電流曲線および浸漬電位の測定を行つた。分極は、電位掃引法 (20 mV/min) を用い、液温は 20°C とした。試験片の前処理は、エチルアルコール脱脂である。なお、電位は、すべて飽和カロメル電極照合である。また、分極に限らず試験に用いた溶液は、市販特級試薬と脱イオン水を蒸留した水とから調製した。

3. 研究結果と考察

3.1 冷延鋼板の鉄溶解速度に対する溶液の影響

酸性果汁を想定した水溶液中において、鋼種の異なる冷延鋼板の鉄溶解速度について検討を試みた。

Table 2 は、 30°C 空気開放のクエン酸水溶液中における冷延鋼板の浸漬試験結果の 1 例である。表からわかるように、鋼種が異なっても、鉄の溶解速度には、差を認めにくい。空気開放で浸漬試験を行うと pH の類似した他の水溶液系においても、データにばらつきが大きく試験結果は再現性に乏しい傾向がある。

この原因としては、試験に用いた酸性果汁を対象とし

Table 2. Immersion test results of steels in Citric-Acid solution.

	0.45%	0.1M
	Citric Acid	Citric Acid
K1	1.16mg/cm ² h	1.67mg/cm ² h
K2	1.15	1.58
R2	1.16	1.66
R8	1.45	1.65

48 h. at 30°C

Table 3. Immersion test results of steels in oxygen free acid solution for 48hours.

	A	B	C	D	E	F
K1	0.08	1.08	8.85	0.06	0.33	0.18
K2	0.67	0.91	8.13	0.66	0.38	0.19
R2	0.72	1.32	13.10	0.85	0.41	0.22
R8	0.88	1.29	14.99	0.89	0.41	0.21

(mg/cm²·h)

soln. A : 0.1M-Malic Acid
 B : 0.1M-Citric Acid
 C : ISV test soln.
 E : 0.35%-Citric Acid+0.1%-Malic Acid
 E : 0.45%-Citric Acid
 F : 0.1M-Citric Acid+100ppmSn

た溶液の pH が 2~4 の範囲にあることが考えられる。すなわち、溶液の性質により幾分の違いはあるが、pH が 2~4 の範囲は、鋼の腐食反応の律速段階が、鋼表面への酸素の拡散反応から主として水素発生反応に依存する還移域に当たっている⁷⁾。そのため、微妙な溶液条件や鋼の表面状態の違いが、鉄の溶解速度に増幅されて反映しやすいと考えられる。

次に、十分に精製窒素を通気置換して溶存酸素を除いた各種酸溶液中における冷延鋼板の浸漬試験結果を Table 3 に示した。溶液系によつては、判定の微妙な系もあるが、例えば ISV 試験液（ただし、鉄イオン発色剤は、除いてある）、クエン酸とリンゴ酸の混酸溶液系などのように Al キルド鋼の鉄溶解速度が、リムド鋼のそれよりも小さい溶液系の存在することがわかる。これには、鋼の成分や製造法の違いによる表面組成や組織の影響、鋼種による水素発生過電圧の大小、また、鋼の表面皮膜を含む表面性状が、酸種の H⁺ 解離度や錯形成反応に影響を与えることなどが考えられる。

3.2 ATC と ISV 試験に及ぼす鋼の影響

3.2.1 問題点の指摘

Table 4 は、連铸 Al キルド鋼とリムド鋼を、それぞれ下地とするぶりの ATC および ISV 試験結果である。試料が、静止浴を用いた実験室めつきであるため、単純に市販のぶりとは、比較できないが、試験結果の

Table 4. ATC and ISV test results of tinplate steels.

	ISV value	ATC value
K1	1.6 $\mu\text{g}/3\text{in}^2$	0.239 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
K2	1.5	0.219
R2	3.1	0.179
R8	4.5	0.182

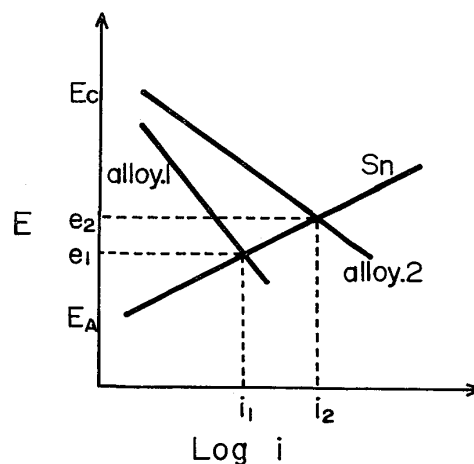


Fig. 3. Schematic polarization curves of ATC test.

傾向は、実験室めつきでも市販のぶりをを用いても同様であることを確認してある。すなわち、連铸 Al キルド鋼を下地とするぶりは、リムド鋼を下地とするそれに比較すると、ATC 試験結果は劣り、他方、ISV 試験結果はすぐれている。試験法により、ぶりの耐食傾向が異なるのは、製品の品質管理の面から見ると、やつかいな問題である。以下、試験法により、ぶりの耐食性が異なる理由について考察を試みることにする。

3.2.2 ATC 試験法に対する鋼原板の影響

ATC 試験法は、Sn⁺⁺ イオンを含むグレープフルーツジュース中において、錫板 (Sn 板) とアロイ層の間に流れる電流を計測し、その大小によりぶりの耐食性を評価する⁷⁾。換言すると、大面積の錫アノード (カソードの約 400 倍の面積) と小面積のカソード (アロイ層) から成るガルバニック対間に流れる Sn の溶解電流の大小を測定する試験法である。従つて、この試験法は、ガルバニック対を形成する両極の電気化学的性質に、その結果が左右される。

Fig. 3 は、ATC 試験法を模式的に表した分極図である。図から、ATC 試験値 i は、Sn およびアロイ層の分極特性および相対電位値により決定される。Sn は、カソードに比較すると大面積であるから、アノード分極は小さく、また溶液中の浸漬電位 E_A も、一定と考えてよい。従つて、電極電位差 $|E_A - E_c|$ の値と、アロイ層の分

極特性が, ATC 試験値 i を支配することになる。

アロイ層の電位やカソード分極特性に影響する因子としては, アロイ (FeSn_2 または FeSn を示し, Sn-Fe 合金層のみを指す。以下, これに準ずる) の鋼被覆率や鋼の電気化学的性質などが考えられる。すなわち, アロイと鋼の面積比 (鋼被覆率) が異なれば, 下地鋼が同一でもアロイ層の電位やカソード特性は, 異なるであろう。また, アロイの鋼被覆率が同じでも, 下地の鋼種が異なると, アロイ層の電位やカソード特性は, 異なり得る。その他, 鋼の表面性状, リフロー熱処理, めつきの初期電着密度などが違えば, アロイの結晶性や生長および鋼被覆率に差を生じ, アロイ層の電位やカソード特性に影響するであろう。ところで, ぶりきの製造条件およびリフロー技術が均一と見なせる時は, 上述の試因子のうち, 鋼の電気化学的性質が, ATC 試験値を左右するといえる。

3.2.3 ISV 試験法に対する鋼原板の影響

ISV 試験は, 錫の鋼に対する犠牲防食作用から見ると必ずしも有利ではない硫酸系水溶液にぶりきを浸漬し, その鉄溶出量を測定する試験法である⁵⁾。ISV 試験液中において, ぶりきの腐食は, 次のように進行する。まずめつき錫層の欠陥を中心に, 錫の溶解が起こり, アロイ層が露出する。この腐食プロセス中, 鋼の犠牲防食に有効なめつき錫の消失から, 鉄の溶解は始まる。

Fig. 4 は, 溶存酸素と発色剤を除いた ISV 試験液中において, 鋼とぶりきから成るガルバニック対に流れる電流の経時変化を測定した結果である (Steel-Tinplate Couple)。図から, 錫の溶解の速い硫酸を基本とする ISV 溶液中では, 錫めつき用の素地鋼の鋼種が異なっても, 鋼の溶解の始まる時間, すなわち鋼の犠牲防食に有効なめつき錫の溶解に要する時間には, 差の少ないことがわかる。従って, ISV 試験の出発点は, 防食に効果を

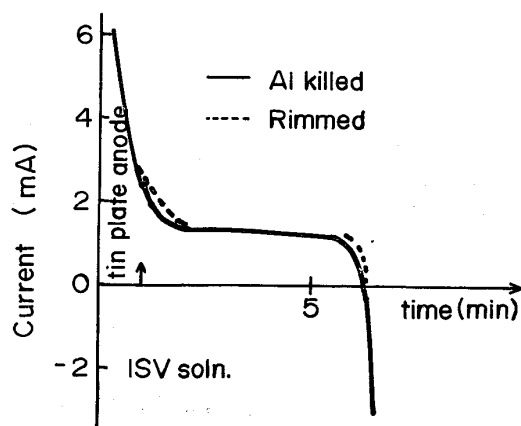


Fig. 4. The relationship between galvanic current and time of Steel-Tinplate Couple test.

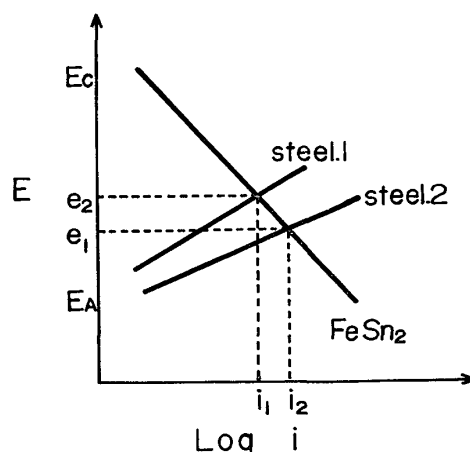


Fig. 5. Schematic polarization curves of ISV test.

示すめつき錫の消失により露出したアロイ層と考えてよい。アロイ層露出後の鉄の溶解反応には, アロイと鋼の両相の電気化学的性質が関与する。これは, アロイと鋼のガルバニックな関係に帰着する。

Fig. 5 は, アロイと鋼の関係を, 模式的に示した分極図である。ISV 試験値 (鉄の溶出量) は, $\int i dt$ と考えてよいから, アロイと鋼の分極特性および, ISV 試験液中の電位 E_C と E_A により決定される。アロイの電極電位や分極特性は, ほぼ一定と仮定すれば, 鉄の溶解電流 i は, 鋼の電位および分極特性に左右される。そして, これらの特性は, 素地鋼の鋼種とアロイの鋼被覆率などに依存する。従って, ISV 試験は, 先に述べた ATC 試験の場合と同様に鋼の性質を強く反映する。さらに, ATC 試験は, 大面積のアノードと小面積のカソードから成るガルバニック対であるのに対し, ISV 試験は, 大面積のカソード (アロイ) と小面積のアノードから成るガルバニック対である。このことは, 異種金属接触腐食や孔食における局部電池形成から類推すると, 試験液やアロイの活性を別としても, ISV 試験は, ATC 試験に比してより強く, 鋼素地の影響を反応すると考えられる。

3.2.4 供試材の ATC と ISV 試験値の比較検討

前節で述べた考察に基づき, Table 4 の結果を解析する。Table 5 は, 2 種類の溶液系で測定した供試材 K1 と R2 の浸漬電位測定結果である。表中の A 液は, 果汁を模して調製した試験液の一種である。ぶりきの鋼とアロイ層の電位関係については, 多くの報告例^{9)~11)} があるが, 本実験結果では K1 (Al キルド鋼ベース), R2 (リムド鋼ベース) のアロイ層の電位は, 鋼より貴な値を示している。また Sn の電位は, ATC 溶液の場合とほとんど同一の -610mV である。従って, ぶりきを構成す

Table 5. Results of immersion potential of steels and alloy-layers in oxygen free acid solution.

	soln. A		suln. B	
	Steel	Alloy layer	Steel	Alloy layer
K1	-524 mV	-493 mV	-520 mV	-512 mV
K2	-539 mV	-512 mV	-556 mV	-526 mV

soln. A : 0.375%-Citric Acid+0.075%
Malic Acid+10%-Sacharose
soln. B : 0.1N-H₂SO₄+100ppm Sm⁺⁺

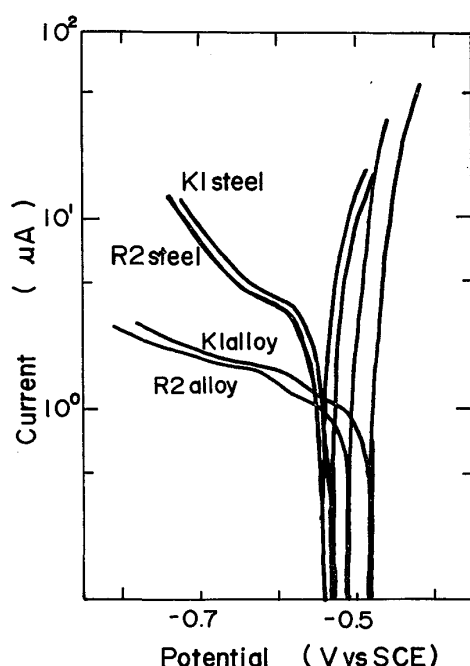


Fig. 6. Polarization curves of steels and alloy-layers in A solution.

る錫層、アロイ層および鋼の相対電位関係は、錫層、鋼、アロイ層の順に貴な値を取る。これらの値は、B液にSn⁺⁺イオンを添加しても、相対電位関係は、変動しない。

A液中のK1とR2の値に注目する。鋼の電位は、K1鋼が-524mV、R2鋼-539mVであり、K1鋼すなわちAlキルド鋼の電位は、R2鋼(リムド鋼)より15mV 貴な値を示す。アロイ層の電位も、K1鋼をベースとする方が、R2鋼をベースとするアロイ層に比較して、約20mV ほど貴な値を示している。K1とR2をそれぞれベースとするアロイ層の厚みや鋼被覆率には、差が認めにくいので、アロイ層の電位は、下地鋼の特性を反映していると考えてよい。次にFig. 6は、A液中におけるK1とR2の鋼とアロイ層の動電位法による分曲極線である。図から、腐食電位を除き、K1とR2

の鋼およびアロイ層の分極特性には、差が少ない。従って、前節の検討結果より、Table 4におけるK1とR2のATC試験値の差は、錫とアロイ層の電位差に帰着する。K1とR2の $|E_A - E_c|$ の値は、それぞれ、117mVと98mVであり、K1の方が約20mV大きい。この20mVの電位差は、試験値を約25%増減するに十分な値である。

Table 5のB液は、ISV試験液に類似した試験液である。B液中の電位を見ると、K1鋼は、-529mV、R2鋼は、-556mVであり、アロイ層の電位は、K1が-512mV、R2が-526mVである。この溶液においても、K1鋼は、R2鋼より貴な電位を示し、アロイ層の電位も、ベース鋼の電位を反映している。また、図は省略するが、B液中におけるK1とR2鋼の分極特性は、腐食電位を除き、差が認められない。ところで、ISV試験値において $1\mu\text{g}/3\text{in}^2$ の差を生ずるに要する鉄の溶解電流値は、アロイの鋼被覆率を98%とすれば、約 $1.25\mu\text{A}$ である。Table 5の結果から、直接にアロイの電位を知りえないが、前節の $|E_A - E_c|$ の値は、アロイ層と鋼の電位に置換えても大きな誤差は生じないと推定できる。K1とR2の鋼とアロイ層の電位差は、それぞれ17mVと30mVである。この電位差は、Table 4のK1とR2のISV試験値の差 $1.6\mu\text{g}/3\text{in}^2$ すなわち約 $2.9\mu\text{A}/3\text{in}^2$ の電流差が生じて不思議でない値といえよう。

以上、ベース鋼が異なるとき、アロイの鋼被覆率や厚みが同じでも、ATC試験やISV試験結果に差が生じることを説明した。注意すべき点は、鋼の溶解特性に大きな差がなくとも、鋼種が異なれば、ATC試験とISV試験によるぶりの耐食性評価が、逆の傾向を示すことにある。これは、ATC試験とISV試験の評価しうるぶりの耐食性の内容が、異なるものであることを示唆している。

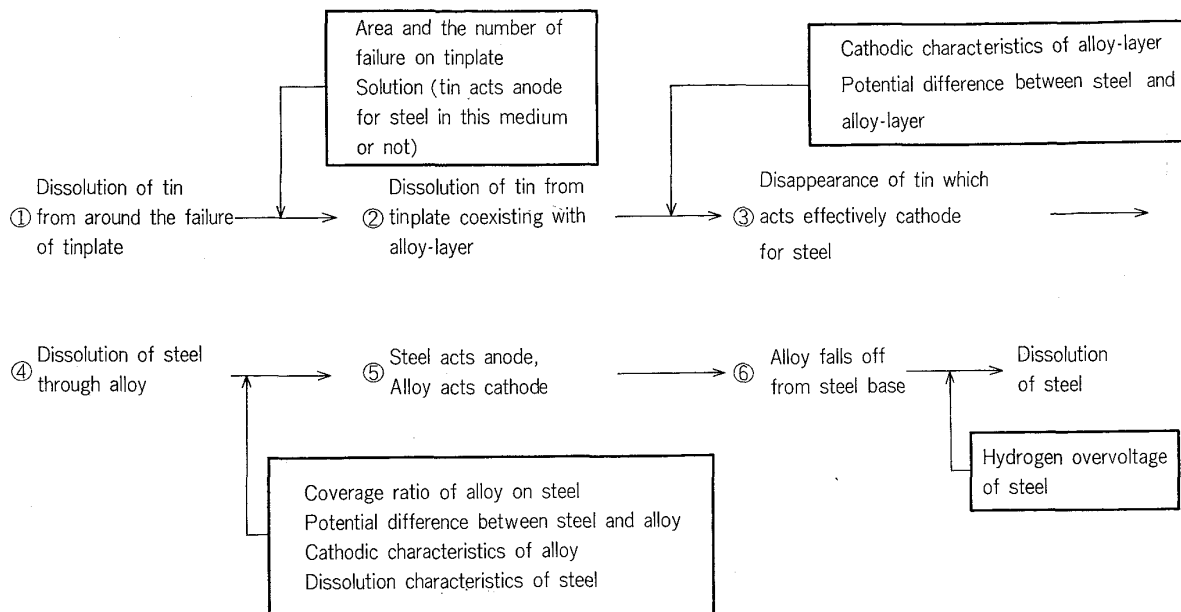
3.3 酸性果汁液を対象としたぶりの耐食性評価法

3.3.1 缶内腐食プロセスと関連する腐食因子

ここでは、無塗装缶の非加工部を対象として、酸性果汁液を内容物とするぶりの缶内腐食プロセスについて検討を試みる。

Table 6は、酸性果汁液を対象としたぶりの腐食プロセスおよびそれに関連する腐食因子を掲げた。ぶりの缶内腐食は、表に示したように、錫めつきの欠陥部を中心とした錫の溶解に始まり、①～⑦のプロセスを経て最終的には、水素膨脹缶に到りそのシュルライフを終える¹²⁾。錫めつき缶の腐食は、例えばトマトジュースに混入したNO₃⁻イオン⁴⁾に代表されるが、内容液の影響を強く受ける¹³⁾。従って、缶の貯蔵などの問題はあるが、

Table 6. Corrosion factors correlated with corrosion process of tinplate in acid media.



鉄の異常溶出、パーフォレーション、水素膨脹缶などの腐食形態を取る溶液系は、かなり限定されると考えてよい。これを腐食プロセスとの対応で考えると、鉄イオンの溶出の多いぶりは、Table 6 の①～③のプロセスに特異性を示すであろう。またパーフォレーションを起こすのは、⑤のプロセスを中心として特異性を示すであろうし、水素膨脹缶は、⑥～⑦のプロセスに特異性を現すと考えられる。この特異性とは、溶液側とぶりの性質が、相互に関係するので、必ずしも、上述のプロセスのみが、腐食形態と結び付く訳ではないが、腐食原因や腐食因子を特定する目安となりうる。従つて、ある溶液系を指定されたとき、起こり得る腐食を予想し、また適切な材料側の選定条件を整えるためには Table 6 に示した各腐食プロセスに対応する試験法を備えることが、必要であり、これは、材料側の腐食原因を明らかにすることともなる。

3.3.2 缶内腐食プロセスと耐食性試験法

Table 7 は、ぶりの耐食性試験法と Table 6 の缶内腐食プロセスの対応を示した。従来、行われている耐食性試験法には、この他にも Pickle Lag 法、TCV 試験法など数多くあるが⁹⁾、ここでは言及しない。ぶりの腐食は、電気化学的に進行する。そのため、ぶりの腐食は、Table 7 に示したいずれの腐食プロセスによるかまたはこれらに加工、塗装など因子を加えて整理しうるであろう。

Table 7 の ISV 試験を例にとれば、試験溶媒が硫酸系であり腐食性が強いので①～③のプロセスは包含されるものの試験値の決定に強い影響を与えるのは、④～⑤

Table 7. Corrosion evaluation tests corresponding to corrosion process (ref-table. 6) of tinplate in modified acid fruits media.

Test method	Corrosion process
ATC test ISV test	② especially ①～⑤, ④ and ⑤
ASC test TAC test Immersion test of steel Immersion test of alloylayer Potential measurements Polarization measurements	⑤ ① and ② ④, ⑤ and ⑦ ② and ⑦ ② and ⑤ ④ and ⑦

特に⑤のプロセスと考えられる。また、ATC 試験は、①～②特に②のプロセスを強く反映している。従つて、ISV 試験は ATC 試験と同じくアロイ層の特性を反映しているが、より強く鋼の性質を示すといえよう。

次に、ASC 試験や TAC 試験は、アロイ層の特性をより明確に計測しようとする試験法である。前者は、各種の酸性溶液中において、アロイ層と鋼のガルバニック電流を計測する方法であり、後者は、同じくぶりとアロイ層のガルバニック電流を計測する方法である¹⁴⁾。ASC 試験法を用いると Table 6 の腐食プロセスの⑤を直接に測定しえること、および各種の合成液または実液の特性を反映することが可能となる。そのため、より実缶に近い状況でのまたより狭い範囲におけるアロイ層の電気化学的性質を検出しうる。他方、TAC 試験は、ATC 試験に比較すると、アノードの面積が小さく、また Sn ではなくぶりを板を用いている。Fig. 7 は、果汁液を模した合成液中における Sn、ぶり、そのアロイ層および鋼の

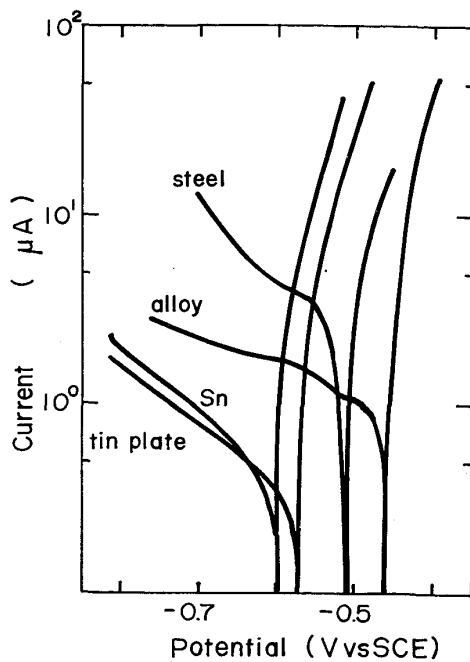


Fig. 7. Polarization curves of Sn, tinplate, alloy-layer and steel in the (0.375%-Citric Acid+0.075%-Malic Acid+10%-Saccharose) solution.

動電位法による分極曲線の一例である。Sn とぶりを比較すると、腐食電位が、Snの方が卑であること、および、カソード側の分極挙動が少し異なっている。従って、Sn とぶりでは、その溶解挙動が異なると考えて良い。面積比と分極特性の違いから、TAC試験は、ATC試験に比して、より缶内腐食に近く、また検出電流値も大きく、さらにぶりの溶解特性を反映していると考えられる。

Table 8は、A～Fの6種類の溶液中におけるASC試験とTAC試験結果の一例である。K1とR2材に注目すると、各溶液中におけるASC試験値とTAC試験値には、ISV試験結果やATC試験結果(参. Table 2)に見られるほどの差が認められない。ASCとTAC試験は、アノードこそ鋼とぶりと異なっているが、計測している内容は、アロイ層のカソード特性である。従って、ISVやATC試験と類似した結果を示してよいはずである。試験結果を見ると、ASC試験結果は、ISV試験と同じ傾向を示しているが、ISV試験結果ほどの差は認められない。これは、アノードとカソードの面積比が、ASC試験の場合は同じであり、ISV試験ほどではないため、結果が緩和されて現れていると考えられる。次に、TAC試験結果は、ATC試験ほどの差がないどころか、傾向の逆転している系がある。TAC試験は、ATC試験に比してアノードのカソードに対する面積比は小さく、アノードはぶりをを用いている。従って、試

Table 8. ASC and TaC test results of tinplate in various acid media.

Test soln.	ASC test (μA)				TAC test (μA)	
	K1	K2	A	B	K1	R2
A	3.4	3.8	3.2	7.0	3.3	3.4
B	6.5	7.8	5.8	13.0	—	—
C	4.5	5.5	—	—	4.5	4.9
D	7.1	8.1	—	—	—	—
E	29.0	31.1	—	—	20.0	19.0
F	13.5	15.5	—	—	—	—

soln. A : 0.05M-Citric Acid+0.01M-Sodium Citrate

B : soln. A+100ppmSn⁺⁺

C : 0.375%-Citric Acid++0.075%-Malic Acid
+10%-Saccharose

D : soln. C+100ppmSn⁺⁺

E : 0.1N-H₂SO₄

soln. E+100ppmSn⁺⁺

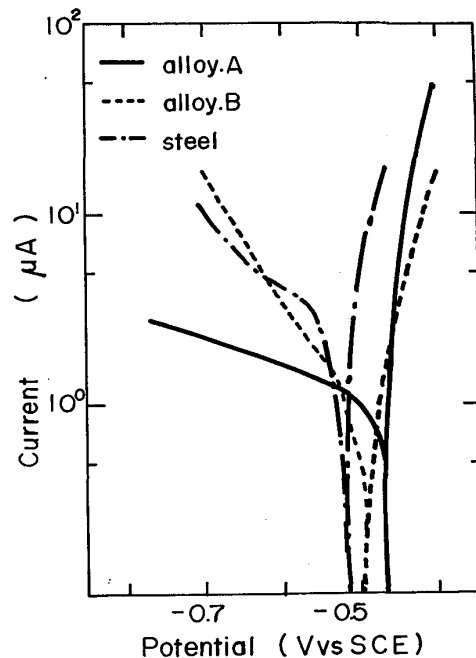


Fig. 8. Polarization curves of steels and alloy-layers in acid media. (0.375%-Citric-Acid+0.075%-Malic-Acid+10% Saccharose)

験結果は、ATC試験の傾向をより強調してもよいはずである。これは、Snと錫めつき鋼板の電位および溶解特性の差と考えられる。それ故、耐食性の傾向が、ISV試験に類似し、しかも鋼種の差の少ないのは、当然の結果といえる。

次に、供試材AとBのASC試験結果に注目する。AとBは、同鋼種であるが、AはISVの規格を満たしたのに反し、Bは、ISVが高く異常材として製品にならなかったぶりである。A液、B液ともにASC試験は、BはAの倍近い値を示している。これは、B材のアロイ

層に問題があることを示唆している。Fig. 8 は、鋼およびアロイ層 A と B の動電位分極曲線である。この鋼は、錫めつきを剝離したものであるが、供試 A、B とも分極挙動に差はなく、アロイ層の分極挙動が、大きく違っている。すなわち、腐食電位は、B 材の方が卑であり、アノード・カソード分極とも活性であることを示している。これらのことは、B 材のアロイの鋼被覆率が A 材に比して低いと考えられる。以上のように、状況によって、試験法を使い分けることにより、ぶりきの耐食性を明らかにすることが可能である。

4. 結 論

ぶりきの耐食性試験法、特に、ATC 試験法と ISV 試験法の内容を解析し、これらの試験法に対する下地鋼の影響を明らかにした。さらに、Al キルド鋼とリムド鋼を素地とするぶりきを製作し、これに ATC 試験と ISV 試験を適用すると、その耐食性評価の傾向が逆になること、および、その原因が、ぶりき-アロイ-鋼の相対電位関係によるものであり、とりわけ下地鋼の電気化学的性質に依存することを示した。ぶりき-アロイ-鋼の相対電位関係については、例えば、UHLIG¹¹⁾らのように、アロイの電位は、錫や鋼に対して貴な電位を示し、アロイ層の存在は、ぶりきのはんだ性に寄与するものの、耐食性にはよい影響を与えないとするもの、他方、G.G. KAMM¹⁹⁾らのように、アロイは、鋼に対し卑な電位を示し、耐食性のよいぶりきのアロイほど、錫との電位差は少ないとしているものなどがある。アロイの電位自体の測定は、鋼からアイソレートして測定した例もあるが、再現性(実験自体の問題および、ぶりきの製造上の問題)や実験上の困難な問題を含んでいる。本実験の結果は、錫-鋼-アロイ層の順に貴な電位を示しており、その結果は、熱処理によりアロイの成長熟成を促したアロイ層を用いても同様であつた。従つて、アロイ層の存在は、ぶりきの耐食性にとって有利な存在ではなく、UHLIGらの見解に近い。従つて、ATC 試験や ISV 試験結果が、錫-アロイ層鋼の相対電位関係に依存するならば、下地鋼によつてこれらの試験結果は、逆転する可能性がある。問題は、いずれの試験結果が、よりよくぶりきの使用される溶液系の耐食性を、反映しているかの点にある。ぶりきの用いる溶液系を、錫が鋼に対し犠牲防食作用を示す系と規定すれば、Table 7 に示した試験法(例えば ASC 試験法や TAC 試験法)の結果に基づき、Table 6 のぶりきの腐食プロセスのどの部分が問題となるかを決定することにより、どちらの試験法が、品質検査として適しているかを比較しうる。一般的には、めつき層を問題にする

ときには、ATC 試験法を、また鋼の性状を問題とするときには、ISV 試験法がより適しているといえよう。

ぶりきの耐食性は、アロイ層の性質が支配的であり、他方、このアロイ層の特性は、素地鋼の電気化学的特性を強く反映する。従つて、使用を予想される溶液系における鋼の溶解特性は、ぶりきの耐食性の目安となりうる。ぶりきが用いられる酸性系の溶液中の鋼の溶解特性は、鋼の水素過電圧、有機酸のインヒビター作用に寄与する溶存鉄イオンの錯形成反応などが主な要因となり決定される。一方、鋼の水素過電圧は、鋼の表面状態、特に鋼表面層における元素分布の不均一や清浄度と深い関係がある。本文で用いた鋼に関しても ESCA や SIMS などを用いた表面近傍の深さ方向の元素の分布測定によれば、Cr, C, Al などに特異性が認められている²⁾。しかし、この方面の研究は、データの蓄積が少ないので、明らかではない。鋼の表面と錫めつきの生長、電着などの関係について、研究が進めば、アロイの特性とぶりき耐食性の関係はより明らかになるであろう。

文 献

- 1) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: 1st International Congress on Metallic Corrosion, (1961), p. 493
- 2) P. W. BOARD, R. V. HOLLAND, and R. J. STEELE: Br. Corros. J., 7 (1972), p. 87
- 3) T. P. HOAR: Trans. Faraday Soc., 30 (1934), p. 472
- 4) 岡田秀弥, 松田祥之: 防技, 19(1970) 1, p. 19
- 5) 堀尾嘉友: Ist. Food Technol, (1966), Ser 7, p. 19
- 6) 「ぶりきとティンフリー・スチール」東洋鋼鋳編 (1970) [アグネ]
- 7) H. H. OHLIG: [Corrosion and Corrosion Control] 2nd. Edition, (1971) [John Wiley & Sons, Inc.]
- 8) J. C. SHERLOCK and S. C. BRITTON: Br. Corros. J., 7 (1972), p. 180
- 9) G. G. KAMM, A. R. WILLEY, R. E. BEESE, and J. L. KRICKL: Corrosion 17 (1961), p. 84
- 10) K. BRIGHT and S. C. BRITTON: Chem & Ind., (1958), p. 1362
- 11) R. A. COVERT and H. H. UHLIG: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 537
- 12) S. C. BRITTON and K. BRIGHT: Chem & Ind., Feb. 13 (1960)
- 13) W. J. REES and G. COLLINS: Corrosion of Tinplate Containers, British Steel Corp. April (1973)
- 14) 清水義明, 松島 巖: 鉄と鋼, 65 (1979) S951