A. T. C. 試験法に関する研究

米 崎 茂*・朝野秀次郎*・山本二三夫*

Studies on Alloy-Tin Couple Test

Shigeru YONEZAKI*, Hidejiro ASANO* and Fumio YAMAMOTO*

The study for producing electrolytic tin plates, having corrosion resistance, is one of the most important problems for improving the quality of tin plates. The test method for the evaluation of the corrosion resistance of tin plates shall be established prior to the above study.

The Alloy-Tin Couple (ATC) Test is one of the conventional test methods for evaluating corrosion resistance of tin plates. In this test, a current due to corrosion is measured, which is yielded between the tin plate (in which alloy layer is exposed by detinning) and a tin anode both usually dipped in grapefruit juice. The method has been developed in America.

However, it is very difficult in Japan to obtain grapefruit juice and other juices were researched for replacing it. Furthermore, the effects of other factors in measurements on the test results were also researched.

After the experiments, it was found that the values of ATC test by using tomato juice had a good relationship to those by using grapefruit juice. Then, it was confirmed that ATC Test by using tomato juice was available for one of the test methods for evaluating corrosion resistance of tin plates.

Besides, orange juice was also tested for the same purpose, but it gave considerable deviations of values so that the difference between high corrosion resistant plates and normal plates was not detected. Then, it was found that orange juice was not suitable for the medium in ATC Test.

1. 緒 言

電気メッキブリキが作られ始めてから、その耐食性を評価する方法として実缶試験が行なわれてきた¹⁾。実缶試験は、もっとも信頼性の高い試験方法であるが、結果が出るまでに少なくとも半年はかかるので、耐食性ブリキを製造する際の工程管理には用いることができなかった。

そこで、ブリキの耐食性を調べる各種の迅速試験法が米国を中心に研究されてきた。その結果 Pickle Lag Test²⁾、Iron Solution Value Test (I.S.V.)³⁾などが研究報告され、耐食性ブリキを製造する場合の品質管理にはすでに実用されている。さらに G. G. Kamm や A. R. Willey らは、上記のブリキ耐食試験法よりも優れたものとして、Alloy-Tin Couple Test (A.T.C. 試験)を研究している⁴⁾⁵⁾。

A.T.C.試験法⁶⁾は、果実ジュースの缶内腐食に似せて

作られたもので、合金層を露出させたブリキとスズ極との間に流れる腐食電流を測定し、ブリキの耐食性を評価する方法である。

米国においては、A.T.C. 試験の試験液にグレープフルーツジュースを用いているが、日本では入手ににくいので、国産のトマトジュースおよびオレンジジュースを用いて A.T.C. 試験ができるかどうか、また測定上の各種要因が A.T.C. 値にどのように影響するかについて検討した結果、国産のトマトジュースを試験液に用いる A.T.C. 試験法を確立することができた。

2. 実験経過および結果

2-1 試験装置

試験に用いた装置を写真1に示す。

(1) 加熱脱気槽および試験槽

G. G. Kamm らの報告⁷⁾⁸⁾では、加熱脱気槽と試験槽とを一つの槽でかねているが、本実験では加熱脱気槽と試験槽とを別々にした。窒素ガス雰囲気にしてある加熱脱気槽において、試験液中の酸素を加熱脱気し、水冷蛇管を用いて冷却後、試験液をビニル管で空気に触れないようにして窒素雰囲気にしてある試験槽に入れるように

* 八幡製鉄株式会社技術研究所（福岡県北九州市八幡区枝光町）

Metal Finishing Research Lab., Technical Research Inst., Yawata Iron & Steel Co., Ltd.

写真1 A.T.C. 試験装置

写真2
A.T.C. 試験槽

した。写真2に試験槽，第1図にその電気回路を示す。

(2) スズ電極

電解スズ(99.9%以上)を1mm厚みに冷間圧延し，1mm幅の紐状に切断し，洗浄脱脂した後，スズ極の面積を大きくするため直径1cmの線輪状に巻いてスズ極とした。

(3) 電流計

電流計は次の二種類を用いた。

1. 電子管式電流計

電流感度 0.002~40 μ A

内部抵抗 10 k Ω

(2) 反照式電流計

電流感度 60×10^{-10} A

線輪抵抗 14 Ω

2-2 試験片の製作

試験片は(切断)→(脱脂)→(脱スズ)→(シール)の

工程で製作し，それぞれの作業は次のとおり行なった。

(1) 切断

ブリキ試料を11mm×130mmに切断し，第2図のような形状とした。

(2) 脱脂

アセトンで脱脂した後，0.5% Na_2CO_3 溶液中で炭素棒を電極として電解洗浄する。10Vの直流電流を用いて0.1s陽極，

2s陰極で2回繰返し電解すれば，ほぼ完全に脱脂できる。

(3) 脱スズ

G. G. Kamm らの報告⁴⁾に基づいて行なった。

電解洗浄されたブリキ板を陰極とし，5% NaOH 溶液中で0.4Vの直流を用い，電解的に脱スズする。陰極面積は陽極面積の5~10倍とし，陰極電流密度を大きくする。

脱スズが終りに近づくと，試料面のスズが部分的に点状に残ることが往々にしてあるが，このような時は，電圧を0.2Vに下げると残ったスズが溶解し，脱スズは完全に行なわれる。

(4) シール

脱スズした試料表面は，試験面を除いた部分を蜜ロウでシールする。裏面には試料より大きいセルロイド板(0.4mm×13mm×92mm)を当ててシールすることにより，切口部および裏面の絶縁を完全にする。

2-3 A.T.C. 値測定操作および電流計の選択

試験に用いる果汁を，窒素ガス雰囲気中で約1min沸騰させ，室温まで水冷蛇管を用いて冷却し，試験液とする。試験槽中にスズ極と前述の試料を組み込み，スズ極とそれぞれの試料と接続しておく。試験液に少量のスズが溶けこんでも A.T.C. 値に影響を及ぼさないように，一定量の Sn^{++} を添加しておくため，試験槽に塩化第1スズを入れ，槽内を窒素ガス雰囲気としておく。

試験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，スズ極および試料を浸セキすると同時に，磁力カクハン器により，30min 試験液をカクハンして塩化

第1図 A.T.C. 試験回路図

第2図 試験片形状

第 1 表 試験用ジュースの内容

ジュース種別	内	容
オレンジジュース	濃縮オレンジジュース	ビン詰 1080ml/入
トマトジュース	トマトジュース	缶詰 195g 入
グレープフルーツジュース	冷凍濃縮グレープフルーツジュース	缶詰 6DZ入

第 2 表 トマトジュースによる A.T.C. 試験条件

要 因	水 準			
トマトジュース濃度	原液のまま	蒸留水を2倍に希釈	蒸留水を3倍に希釈	蒸留水を3倍に希釈
試 料 板	普通ブリキ #50 #100	米国製高耐食ブリキ #100	米国製普通ブリキ #100	米国製普通ブリキ #100
スズイオン濃度	0	50	100	150 ppm

第3表 トマトジュースによる試験結果 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

<div> <div>ジュース濃度</div> <div>試料</div> <div>スズイオン濃度</div> </div>		原 液 の ま ま				2 倍 に 希 釈				3 倍 に 希 釈			
		高耐食性 ブリキ #100	米国製 普通ブリ キ #100	普通ブリ リキ # 50	普通ブリ リキ #100	高耐食性 ブリキ #100	米国製 普通ブリ キ # 50	普通ブリ リキ # 50	普通ブリ リキ #100	高耐食性 ブリキ #100	米国製 普通ブリ キ #100	普通ブリ リキ # 50	普通ブリ リキ #100
0	ppm	0.035	0.178	0.169	0.123	0.062	0.485	0.345	0.243	0.241	0.650	0.490	0.430
50	ppm	0.032	0.155	0.100	0.075	0.031	0.132	0.094	0.071	0.034	0.129	0.088	0.059
100	ppm	0.033	0.129	0.086	0.058	0.038	0.142	0.086	0.068	0.038	0.095	0.061	0.040
150	ppm	0.026	0.124	0.074	0.053	0.036	0.102	0.067	0.058	0.034	0.096	0.055	0.036

第1スズを完全に溶解せしめる。窒素ガス雰囲気中で一定時間静置した後、それぞれの試料とスズ極との間に微小電流計を挿入し、その測定値を試験面積で割った値($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)をもって A.T.C. 値とする。試験は 80°F の恒温室で行ない、電流の測定には 2-1 の (3) 項の電子管式電流計を用いた。この電流計は内部抵抗が $10\text{ k}\Omega$ であり、これが測定値に影響するかどうかを確かめるため、内部抵抗が 14Ω の反照式検流計と比較試験を行なった。この結果、内部抵抗の相違による測定値の差は、バラツキの範囲内で認められなかったので、本実験は電子管式電流計を用いることにした。

2-4 試験液の検討

(1) 試験用ジュースの内容と貯蔵方法

各ジュースの内容は第1表のとおりである。

缶詰ジュース（トマトジュースおよびグレープフルーツジュース）は、缶内面スズの溶出を防ぐため、零下10℃に保った冷凍室に貯蔵した。オレンジジュースはビン詰なので、室温の保管庫に貯蔵した。

(2) トマトジュースおよびオレンジジュースによる
A.T.C. 試験

わが国で容易に入手できるトマトジュースとオレンジジュースについて、そのスズイオン、ジュース濃度、酢酸

第3図 トマトジュースによる A.T.C. 試験結果

第 4 表 トマトジュースを用いた A.T.C. 試験条件

トマトジュース濃度	蒸留水で原液を 2 倍に希釈
スズイオン濃度	100 ppm

時間が A.T.C. 値にどのような影響を及ぼすかを調査し、A.T.C.試験液としてトマトジュースおよびオレンジジュースが適当であるかどうかを検討した。

(A) トマトジュースによる A.T.C. 試験

(a) 試験条件の検討

(i) 要因と水準

要因と水準を第 2 表のように選んだ。

(ii) 試験結果

試験結果を第 3 表に示す。

第 3 表の結果を第 3 図 - (a), (b), (c) に示す。これらのうち、第 3 図 - (a) のスズ濃度 100 ppm においては、スズイオン濃度の変動が A.T.C. 値にあまり影響を与えず、高耐食性ブリキ、普通ブリキの差は、3 倍に希釈した場合より大きく出る。そこで今後第 4 表のように条件を定め、これによりトマトジュースによる A.T.C. 試験を行なうことにした。

(iii) トマトジュースによる A.T.C. 値と浸セキ時間の関係

A.T.C. 値は、時間の経過により変化し、試験液を入れた直後は特に激しく変化する。そこでトマトジュースによる A.T.C. 値と試料浸セキ時間との関係を調査するため、第 4 表の試験条件で試験検討することにした。

各浸セキ時間経過後の A.T.C. 値は、第 4 図のとおりである。これより浸セキ時間が 8 h 以内では、A.T.C. 値が安定しないことが分る。そこで作業性等を考慮して、浸セキ時間 20 h が適当である。

(b) トマトジュースによる高耐食ブリキ、普通ブリキの比較試験

トマトジュースによる A.T.C. 試験が適当であるか否

第 4 図 トマトジュースによる浸セキ時間と A.T.C. 値の関係

第 5 表 トマトジュースによる高耐食性ブリキと普通ブリキの比較試験

ブリキ種別	A.T.C. 値 ($\mu A/cm^2$)				平均値	標準偏差
高耐食性ブリキ	0.032	0.030	0.030	0.030	0.035	0.005
	0.038	0.042	0.040	0.040		
普通ブリキ	0.122	0.128			0.129	0.009
	0.144	0.122				

かを検討するため、A.T.C. 値が既知である米国製の高耐食性ブリキ、普通ブリキについて、第 4 表の試験条件でトマトジュースによる A.T.C. 試験を行なった。

なお米国製高耐食性ブリキとは、グレープフルーツジュースを用いて A.T.C. 試験を行ない、その試験値の平均が $0.05 \mu A/cm^2$ 以下であることを保証されたものである。試験結果を第 5 表に示す。

この結果、トマトジュースを用いた A.T.C. 試験において高耐食性ブリキの A.T.C. 値は、 $0.05 \mu A/cm^2$ 以下を示し、普通ブリキの A.T.C. 値に比べて低く、またその差も大きく出ることが分った。

(c) トマトジュースによる A.T.C. 値の再現性

トマトジュースによる A.T.C. 値の再現性を検討するため、第 4 表の試験条件で 20 回繰返し試験を行なった。試験結果を第 6 表に示す。

この結果から、トマトジュースによる A.T.C. 値はバラツキが小さいことが分る。この結果と前項の試験結果、すなわち高耐食性ブリキと普通ブリキの差が大きく出ることや、原液が保管中変質しにくいことなど考え合わせると、トマトジュースは A.T.C. 試験液として適当である。

(B) オレンジジュースによる A.T.C. 試験

参考までに、国内で容易に入手できるオレンジジュースについても検討した。

(a) 試験条件の検討

第 6 表 トマトジュースによる A.T.C. 値の再現性検討結果

ブリキ種別	A. T. C. 値 ($\mu A/cm^2$)				平均値	標準偏差
米国製高耐食性ブリキ	0.040	0.037	0.032	0.023	0.036	0.007
	0.032	0.030	0.030	0.038		
	0.042	0.040	0.046	0.039		
	0.030	0.045	0.042	0.034		
	0.033	0.050	0.030	0.030		
S 社製普通ブリキ	0.111	0.071	0.059	0.075	0.080	0.019
	0.066	0.066	0.083	0.099		
	0.109	0.060	0.110	0.070		
	0.063					

第 7 表 オレンジジュースによる
A.T.C. 試験条件

要 因	水 準		
オレンジジュース濃度	蒸留水にて 原液を 2 倍 に希釈	蒸留水にて 原液を 3.5 倍に希釈	蒸留水にて 原液を 5 倍 に希釈
試験スズ付量	# 50	# 75	#100
スズイオン濃度	50	100	150 ppm

第 9 表 オレンジジュースによる試
験結果の 5% 信頼限界

試料スズ付量	5 % 信 頼 限 界
# 50	(平均値) ± 0.116
# 75	(平均値) ± 0.136
#100	(平均値) ± 0.108

(i) 要因と水準

要因と水準を第 7 表のように選んだ。

(ii) 試験結果

試験結果を第 8 表に示す。

この結果から、各スズ付量別に 5% 信頼限界を求めると、第 9 表のとおりである。

スズ付量 #100 の結果を、5% 信頼限界を付してグラフに示せば第 5 図のようになる。第 5 図より、原液を 3.5 倍に希釈したオレンジジュースを用いた A.T.C. 値が、スズイオンによる影響がもっとも少ないので、今後オレンジジュースによる A.T.C. 試験は、第 10 表の試験条件で行なうことにした。

(b) オレンジジュースによる高耐食性ブリキ、普通ブリキの比較試験

米国製高耐食性ブリキ、普通ブリキについてオレンジジュースによる A.T.C. 試験を行なった。なお、試験条件は第 10 表のとおりである。試験結果を第 11 表に示す。この結果、オレンジジュースによる高耐食性ブリキと普通ブリキの A.T.C. 値は、その差が少ないことが分った。

(c) オレンジジュースによる A.T.C. 値の再現性
オレンジジュースによる A.T.C. 値の再現性を検討す

第 11 表 オレンジジュースによる
高耐食性ブリキ、普通ブリキ
比較試験結果

ブリキ種別	A.T.C. 値 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	平均 値	標準 偏差
米国製 高耐食性ブリキ	1.24 1.26 1.40 1.14 1.18 1.24 1.19 1.14	1.22	0.08
米国製 普通ブリキ	1.69 1.82 1.56 1.71 1.41 1.55 1.64 1.43	1.60	0.13

第 8 表 オレンジジュースによる試験結果

スズイオン濃 度 (ppm)	ジュース濃度 (希釈倍率)	試 料 ス ズ 付 量		
		# 50	# 75	# 100
50	2	1.40	1.09	1.26
	3.5	1.34	1.33	0.92
	5	0.90	1.01	0.79
100	2	1.92	1.83	0.97
	3.5	1.33	1.19	0.88
	5	0.53	0.79	0.41
150	2	1.17	1.18	0.93
	3.5	0.91	0.74	0.70
	5	0.56	0.53	0.41

第 10 表 オレンジジュースによる A.T.C. 試験条件

オレンジジュース濃度	蒸留水により原液を 3.5 倍に希釈
スズイオン濃度	100 ppm

るため、第 10 表の試験条件で A.T.C. 試験を行なった。試験料は #50, #100 普通ブリキを用いた。試験結果を第 12 表に示す。

第 5 図 オレンジジュース濃度、スズイオン濃度と
A.T.C. 値の関係

第 12 表 オレンジジュースによる A.T.C.
値の再現性試験

ブリキ種別	A.T.C. 値 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	平均値	標準 偏差
# 50 普通ブリキ	0.545 0.570 0.450 0.355 0.545 0.675 0.605 0.485 0.410 0.540 0.555 0.530	0.522	0.086
# 100 普通ブリキ	0.545 0.505 0.555 0.615 0.575 0.505 0.500 0.605 0.395 0.535 0.515 0.575	0.535	0.059

第13表 グレープフルーツジュース、
トマトジュースによるA.T.C.値比較試験

ジュース濃度	グレープフルーツジュース原液を蒸留水で3倍に希釈	トマトジュース原液を蒸留水で2倍に希釈
スズイオン濃度	100 ppm	
試料板	米国製高耐食性ブリキ	米国製普通ブリキ
		S社製普通ブリキ

この試験結果から、オレンジジュースによる A.T.C. 値はバラツキが大きい。また前項の試験結果、すなわち耐食性ブリキと普通ブリキとの間に A.T.C. 値が出にくいことを考え合せると、オレンジジュースは A.T.C. 試験液として不適當である。

(C) グレープフルーツジュースおよびトマトジュースによる A.T.C. 値の比較

グレープフルーツジュースの代りにトマトジュースを用いて A.T.C. 試験を行なうためには、両者による A.T.C. 値の関係を把握しておく必要がある。そこで、第13表に示す試験条件に従って比較試験を行なった。

試験結果を第6図に示す。この結果、トマトジュースによる A.T.C. 値とグレープフルーツジュースによる A.T.C. 値とはよい相関関係にあることが分った。なお、グレープフルーツジュースによる A.T.C. 試験測定法はトマトジュースと同一方法で行なった。

3. 結 論

(A) ブリキの耐食性試験法の一つとして、トマトジュースによる次のような A.T.C. 試験法を確立した。

- (1) 表面スズを電解ハク離し、合金層を露出させたブリキ試料に 2cm² の試験面を残し、裏面はセルロイド板で、切口および周囲は蜜ロウでシールする。
- (2) 試験槽中にスズ極と試料を接続して組込む。槽底に塩化第1スズを Sn⁺⁺ として 100 ppm になる量入れる。槽内は窒素雰囲気としておく。
- (3) 別の容器に蒸留水で2倍に希釈したトマトジュースを入れ、窒素雰囲気中で煮沸脱気し、室温まで冷却して試験液とする。

● 米国製高耐食性ブリキ
○ 米国製普通ブリキ
× S社製普通ブリキ

第6図 トマトジュースとグレープフルーツジュースによる A.T.C. 値の関係

(4) 次に試験液を空気に触れないように、サイフォンで窒素雰囲気中の試験槽に移す。スズ極と試料を浸すと同時に、磁力カクハン器により 30 min 間試験液をカクハンし、塩化第1スズを溶解する。

(5) 窒素雰囲気中で 20 h 静置した後、それぞれの試料に流れる電流を測定し、これをもって A.T.C. 値とする。

(B) トマトジュースによる A.T.C. 値と、グレープフルーツジュースによる A.T.C. 値とはよい相関関係にある。

(C) オレンジジュースによる A.T.C. 値は、高耐食性ブリキと普通ブリキとの差が小さく、バラツキも大きいので A.T.C. 試験液として不適當である。

(1967. 1. 10 受理)

文 献

- (1) R.R. Hartwell, Surface Treatment of Metal, A.S.M. (1941)
- (2) E.L. Koehler, Trans. A.S.M., 44, 1076 (1952)
- (3) A.R. Willy, J.L. Krickl & R.R. Hartwell, Corrosion, 12, 433 t (1956)
- (4) G.G. Kamm, A.R. Willey, R.E. Beese & J.L. Krickl, Corrosion, 17, 84 t, Feb. (1961)
- (5) G.G. Kamm & A.R. Willey, Corrosion, 17, 72 t, Feb. (1961)
- (6) P.R. Cater & T.S. Butler, Corrosion, 17, 72 t, Feb. (1961)
- (7) A.W. Hotheroall & W.N. Bradshaw, J.I.S.I 133, 225 (1936)