

技 術 資 料

鋼板の錫メッキ (II)

安 藤 卓 雄

MANUFACTURING AND PROPERTIES OF TINPLATE (II)

— Review —

Takuo Ando

10月号 997 頁よりつづく

V. プリキ板の分類と用途

(1) 厚みと寸法

昔時イギリスでは 14in×20in のプリキ板 112 枚を 1 函として、これを 1 ベース・ボックス (Basis Box or Base Box, 略して B.B.) と呼んだ。1 B.B. の板の総面積は 31,360 in² すなわち 20・2325m² である。1 B.B. の板の重量を lb で表したものが、プリキ板の厚みの表示として慣用されている。これを mm で表した板厚と対照させて Table 6 に示した。

プリキ板の寸法としては、現在では上記のサイズの 2 倍すなわち 20in×28in (マーケット・サイズ) がよく知られ、その他にも 30in×20in (5 ガロン罐天地用), 28in×18³/₄in (5 ガロン罐胴用) 等が有名であるが、食品罐用としては各種の特別サイズが製罐の歩留り上から注文せられ、生産量はこれら特別サイズの方が多のが実状である。これらのプリキ板にはすべて巾方向、長さ方向とも各縁に 3/16in のマージン (切りしろ) がつけられている。

(2) メッキ量

1 ベース・ボックスのプリキ板の両面に附着している錫の全重量で表わすのが慣例である。もし錫メッキ層が完全に平等な厚みで 1 B.B. の原板をおおっているとするれば、1 lb/B.B. の錫メッキ量のプリキ板のメッキ層厚みは、1.54 μ に相当する。JIS 規格では、1m² の原板の

片面に附着している錫量で表示しているが、この表示法では 11.2g/m² が 1 lb/B.B. に相当する。

1 世紀前のプリキ板は数 lb/B.B. 以上の厚メッキであつたが、原板およびメッキ法の進歩と共に錫メッキ量が少くとも耐蝕性が充分に得られるようになり、特殊のものを除いては、ホット・デ IPP・プリキ板でも 1.50 lb/B.B. の錫メッキ量又はそれ以下となり、更に電気メッキプリキ板では、0.25 lb/B.B., 0.50 lb/B.B. などの薄メッキがその大部分をしめている。

ホット・デ IPP・プリキには、Pot yield なる呼称がある。これは、1 B.B. のプリキ板を作るために錫槽 (Tin Pot) で消費される錫の量をいい、すなわちメッキされた錫量とロスとなつた錫量との和である。例えば Pot yield 1.25 lb/B.B. のプリキの実際の錫メッキ量は 大略 1.10 lb/B.B. で、その差 0.15 lb/B.B. は酸化物、鉄との化合物などとして失われた量である。(米国のホット・デ IPP・プリキ板のメッキ量表示は、Pot yield でなされている。日本では、JIS により、実際のメッキ量が 1 lb/B.B. 以上と規定されている。) 電気メッキプリキ板の 0.25 lb/B.B. 等という表示は、実際の錫メッキ量を示すものである。

次の Table 7 には各種プリキ板のメッキ量と、それぞれの用途とを示した。

(3) 鋼の成分

(4) 調質度

前出の Table 3 に示した通りである。

Table 6. Thickness of tinplate.

lb/B.B.	80	85	90	95	100	107	109	112
mm	0.228	0.242	0.257	0.271	0.285	0.305	0.311	0.319

Table 7. Uses of various tinplates.

Name		Average coating thickness (Pot yield) lb/B.B.		Uses
Hot dipped tinplate	Charcoal	2~7		Militray uses, baby food can, & other special uses where the appearances are important
	Kanner's special	1.75	(2.0)	
	Best Cokes	1.50	(1.70)	Cans for strongly or mildly corrosive food, especially fruits and berries.
	Standard cokes	1.35	(1.50)	
	Common cokes	1.10	(1.25)	
Electrotinplate	# 75	0.75		Evaporated milk can
	# 50	0.50		Meats or vegetables
	# 25	0.25		Meats or vegetabes, beer can, dry packed foods
	# 100/25	{ Top side Bottom "	1.00 0.25	Fruits and berries

VI. プリキ板の特性

(1) プリキの各層の性質

(a) 鋼地金

鋼地金すなわち黒板のの特性はプリキの強度と加工性とを代表する。これは、先に述べたように材質（特にPの含有量）と調質圧延の度合（および焼鈍温度）とに依存するところが大きい。米国における、使用目的による分類は Table 3 (a) に示した通りである。

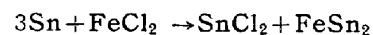
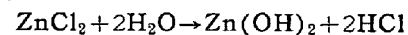
低炭素鋼薄板は、成分中のNやCのため引張曲線に降伏点があり、冷間圧延と焼鈍とを終えたストリップに調質圧延を施すのも、結晶組織中の転位を分散させてNとCとの集積点から引離すのが重要な目的の一つであつて、かくして降伏点を消滅させて製罐加工、深絞り等の際の strecher strain を防いでいるわけである。しかし、NやCは常温または高温において次第に拡散移動して再び時効現象を惹起する。例えば、調質圧延後数日を経た黒板の引張曲線は、すでに明瞭な降伏点を示し、1ヶ月後には著しく焼鈍板の引張試験カーブに近くなる。またメッキ槽を通過させる事により高温時効が行われ、やはり焼鈍原板のカーブに近づく⁶⁾。けれども調質圧延の効果は実際には消え去らずに相当量残存しており、実際の製罐、深絞りトラブルの生ずる事は極めてまれである。

黒板の材質、表面の平滑さ、焼鈍の良否等はプリキ板の耐蝕性にいちじるしく影響する。近來電気メッキ法による薄メッキプリキ板が生産されるにつれて、原板の性質の良否は特に重要となつてきた。この例は後に示すが原板製造工程が優良プリキ板の生産に当り最も注意され

るべきであると考えられる。

(b) 合金層

鋼地金に接して $FeSn_2$ なる組成の合金層がある。ホット・ディップ・プリキでは、原板がチン・ポットのフラックス層に入る時に、フラックス中に存在する HCl と反応して $FeCl_2$ が表面に生じ、これが錫と反応して表面に $FeSn_2$ の結晶核を生じ、さらに錫槽中を通過する間に多少生長する。



ホット・ディップ・プリキ板の表面の純錫層を薬品で取り除き、合金層のみを露出させれば Photo. 1 のよう

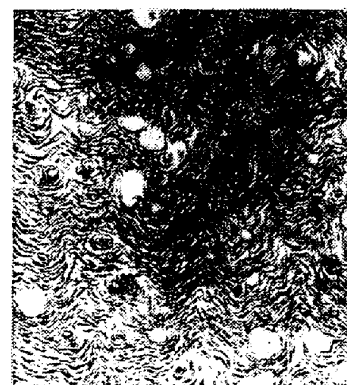


Photo. 1. Tin-iron alloy layer
×1 before printing (1/2)

な渦巻状および波状の模様が見える。これはフラックスの泡立ちの影響により生じたものといわれ、白く見える部は $FeSn_2$ の大きい結晶組織、黒く見えるのは同じく

FeSn₂ の細粒組織であり、別の成分ではない。Photo 2, 3 に白色部と黒色部の電子顕微鏡写真を示した。



Photo. 2. Electronphoto. of white alloy structure. ×10,000 before printing (1/2)

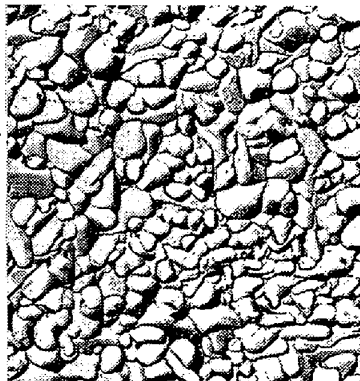


Photo. 3. Electronphoto. of black alloy structure. ×10,000 before printing (1/2)



Photo. 4. Electronphoto. of alloy structure on electrotinplate. ×10,000 before printing (1/2)

電気メッキブリキ板では、錫層熔融工程においてやはり FeSn₂ 合金層ができる。Photo 4 に電子顕微鏡写真を示すように、結晶粒の形は細長い矩形である。

合金層の量は、錫としてホット・ディップの場合 0.15 ~ 0.20 lb/B.B., 電気メッキでは 0.03 ~ 0.07 lb/B.B. の程度である。この測定は、例えば Electrostripper

法⁷⁾により、一定の微小電流でブリキ板を電解脱錫しつつ表面電位の変化を測定して純錫層および合金層の電解所要時間を知り、Faraday の法則より両層の厚みを算出する。電気メッキブリキ板 (0.50 lb/B.B.) の測定例を Fig. 7 に示した。なお錫層のみを選択溶解する試薬⁸⁾を用いて錫層の定量を行い、別に測定した全錫量より引き去つて合金錫量を知ることもしける。

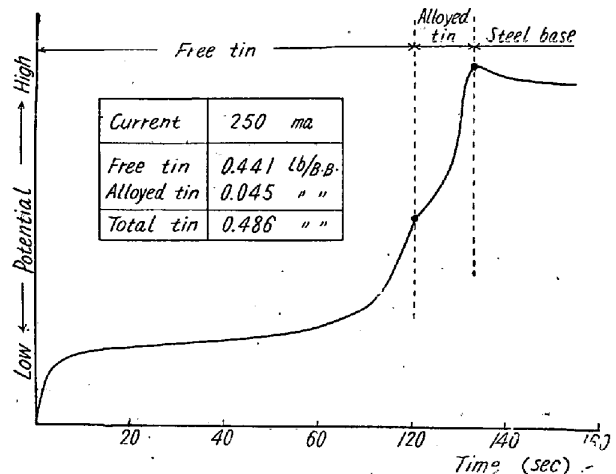


Fig. 7. Determination of free and alloyed tin by electrostripper method.

FeSn₂ は硬くて脆く、かつ純錫が有する耐蝕性を持っていないから、これが異常に多いことは好ましくない。通常の存在量であれば、この上に柔軟な錫層がおおっているため、加工により合金層にクラックを生じてもブリキ板の耐久性を害しない。電気メッキブリキ板では純錫層がホット・ディップ・ブリキに比して少いので、合金層の増大しないように錫熔融作業には常に留意して過熱を避けている。

(c) 錫層

錫層はブリキ板の耐久性を分担する。その作用については後の耐蝕性の項に述べる。錫層には多少の欠陥部があるのは避けられぬが、これは原板の表面の酸化物残存、汚物の附着等によつても起り、メッキ後のウエット・ウォッシャー、ブランナー或は(電気メッキの場合)レベラー、パイラー等の工程で附加されるものもある。地鉄部に達する欠陥を Normal pore, 合金層までしか達していないものを Potential pore と呼んでいる。これらの pore は、数が多いが微細であり、1.5 lb/B.B. のメッキ量のブリキ板の normal pore の総面積は、ブリキ板の表面積 1m² につき 0.67⁹⁾ ~ 0.80¹⁰⁾ mm² 程度と推定されている。pore の多寡は、ブリキ板の大気中における腐蝕には関係するが、罐詰内部の耐蝕性には殆んど関係しない。

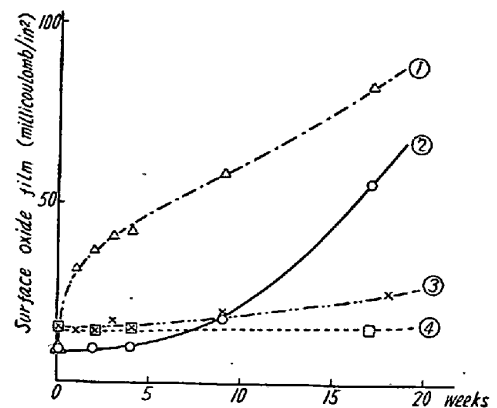
ホット・ディップ・ブリキ板1枚の中のメッキ量分布には大きなバラツキ(平均錫量の数10%)があるが、電気メッキブリキ板では極めてバラツキが少く、全面にわたり均一にメッキされている。これは電気メッキブリキ板の大きな利点である。

ホット・ディップ・ブリキ板には、錫層がパーム油層を出て固まる時に、チンニング・ロール通過の際にできる柵目模様(Tin Ridge)が残つたまま凝固するので、電気メッキブリキ板(平滑)とはハッキリと区別がつけられる。またホット・ディップ・ブリキ板の後端がチンニング・ロールを出るとき、この部に余分に錫を保つたまま出てゆく。これは「錫だまり」と呼ばれ、ホット・ディップ法では避けることができない。

錫層の厚みは化学分析又は電解法によつて知ることができるが近來はX線法¹²⁾或はβ線法¹³⁾も用いられてきた。

(d) 酸化被膜層

ブリキ表面で、熔融していた錫が固まり初めるや否や大気中の酸素は錫と作用し始めて、目に見えない錫酸化物の薄層を作る。自然に生成された酸化被膜は粗鬆で酸素を自由に透過させるので、この被膜は時日と共に増大しようとする傾向があり、特に湿気の多い場合にはその発達は著しい。また、ウエット・ウオツシャーのアルカリ濃度が高く、ブリキ表面にアルカリが残留すると酸化被膜は生長し易い。膜が次第に厚くなると板面は徐々に黄色を呈し、更に褐色→紫色→青色と濃くなる。これはメッキ面の外観を害するのみでなく、ハンダ付け、印刷塗装などの際にトラブルを起すので黄変(Yellow discoloration)と呼ばれて需要家の忌み嫌うものである。黄変ブリキの表面を稀アルカリ中で陰極電解すれば黄変は消失する。また、ブリキ板の表面を陰極電解して、直ちにクロム酸などの溶液中で酸化を行い、緻密な保護被膜を着けてやれば、その後の酸化膜生長は著しく減ずる。酸化被膜量は、微弱電流で一定表面積のブリキ板表面を陰極還元し、酸化膜を取り去るに要する電気量(millieoulomb/in²)を検して判定する¹⁴⁾。Fig. 8は酸化被膜の時間による生長の有様を示すもので、①と②は通常のホット・ディップ・ブリキ板をそれぞれ50°C、100%相対湿度の恒温室および室温に、冬(2月)から夏(8月)まで放置して、その間随時試料を採取したものである。高温高湿中での生長は著しく早く、また大気中でも夏期は生長の早い事が知れる。③と④とは表面を化学処理したブリキをそれぞれ高温高湿および室温に放置して対照させたもので、化学処理の効果は明らかである。



- ① Normal hot dipped tinplate: 100% humidity. 50°C.
- ② Normal hot dipped tinplate: room temperature (Feb.→Aug.)
- ③ Chemical treated hot dipped tinplate: 100% humidity, 50°C
- ④ Chemical treated hot dipped tinplate room temperature (Feb.→Aug.)

Fig. 8. Growth of surface oxide film.

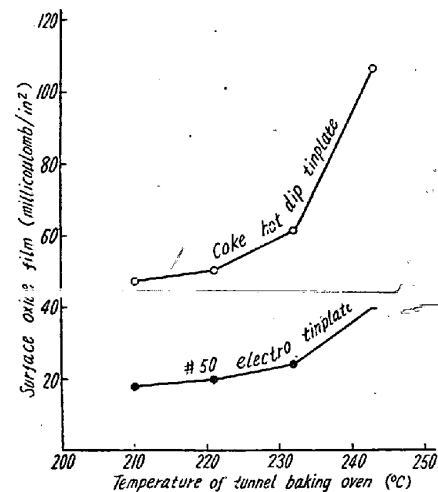


Fig. 9. Growth of surface oxide film in tunnel baking oven.

貯蔵中の酸化膜生長による黄変は“貯蔵変色”(Warehouse discoloration)と呼ばれるが、これに対し、ブリキ板を塗装または印刷して、焼き付けるためトンネル炉を通過させる際の酸化膜生長による黄変を“焼付け変色”(Baking discoloration)と呼ぶ。焼付け変色は、貯蔵により酸化膜がすでに相当量増加しているブリキ板に発生するのが通例であるが、不当に高い温度で長時間焼けば、新しい板といえども発生する。Fig. 9にトンネル炉を通過させた板の酸化膜増加を示す。但し、図に示した温度は炉内の熱電対の温度で、板の実際温度は約20°C低く、炉の通過時間は20mnであるが、目的の温度に保たれるのは約10mnであつた。この図中で

電気メッキブリキの酸化膜は生長し難いことが示されるがこれは製造工程中にクロム酸、重クロム酸ソーダ等の水溶液中で酸化処理されて強固な被膜を持っているからである。従つて電気メッキブリキには黄変のトラブルは實際上発生しない。

(e) 油膜層

ホット・ディップ・ブリキ板は、パーム油の中で錫量を調整されて空中にでるので、表面には多量の油が残留している。その大部分は柵目模様 (Tin ridge) の山の上に点在する小さい円形凹み (Grease saucer) 中にあり、その他の部分は事実上単分子膜である。ウェット・ウオッシャーを過ぎさらにブランナーを通過すると、表面油量は少くなり、かつ均一に板上に分布する。ブランナーを2台直列にしたメッキ機を通過する際の、ブリキ板上の油の減少状況は Fig. 10 に示した。最終油量は400~600mg/B.B. 程度が通例である。

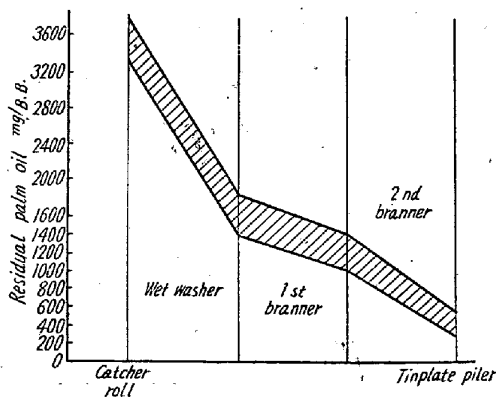


Fig. 10. Reduction of palm oil amount in tinning line.

電気メッキブリキ板では最終工程で静電法、エマルジョン法などで塗油する。油は通常は綿実油を用いるが他種のものも研究されている。量はホット・ディップ・ブリキより少く、200mg/B.B. 程度である。

適量の油は取扱いの摩擦を防ぎ、かつ多少の防錆力を有するが、過剰に存すれば印刷塗装の妨げとなり、黄変現象をもいささか促進するので適量に管理する事が大切である。しかるに表面油量の測定法として発表されているものの内、ソックスレー法は製品ブリキ板の如き微量の油を測定するには誤差が多く、ハイドロフィル・バランス法¹⁵⁾は新鮮な電気メッキブリキ板 (製造後2 h以内のみ正確) にしか適用されない。何れも欠点を有する。独自の良法を以て表面油量を正確迅速に測定することが必要である。

(2) ブリキの耐蝕性

ブリキ板およびブリキ罐は、空気中においてもかなりの耐蝕性があり、罐の内容物に対しては特に優れた耐蝕性を有している。しかし錫メッキ層の演ずる役割は、この2つの場合において、全く逆である。また原板の履歴は、いずれの場合にも耐久性に大きく影響する。以下においては空気中および罐内の両者を分けて述べる。

(a) 空気中における腐蝕

ブリキ板は乾燥大気中では容易に発錆しないが、湿気のある場合は除々に発錆する。その機構は、まず水分がブリキ表面に吸着されると、大気中の酸素の存在のもとにおいて、メッキ層の欠陥部 (Pore または Potential pore) に露出する鉄または合金層が錫よりも電位が卑となり溶出して水酸化鉄となり、こゝから発錆する。よつて欠陥部の数および面積が少いほど錆びにくい。メッキ層が厚ければ当然欠陥部は少いから、ホット・ディップ・ブリキは一般に電気メッキ・ブリキよりも信頼性がある。但し電気メッキ・ブリキは表面に化学処理を受けて保護被膜が存在しているから、さほど劣ることもない。

Pore および Potential pore よりの発錆度を予測する耐蝕性テストとしては次のような方法がある。

(イ) Hot water test¹⁶⁾ or Modified hot water test¹⁷⁾

表面脱脂したブリキ板を蒸留水または10% クロム酸の熱溶液中に一定時間浸し、表面の錆びたスポットの数により判定する。

(ロ) Thiocyanate test¹⁷⁾¹⁸⁾

表面脱脂して縁部を蠟で封じた一定面積のブリキ板試料を、 NH_4CNS 、氷醋酸および H_2O_2 の混合稀薄水溶液に所定時間入れる。液面は大気に露出させる。この条件の下に鉄は錫よりも卑であつて鉄イオンが溶出し、 H_2O_2 により酸化され、 CNS 根と結び赤色を呈する。これを比色して鉄を定量し、単位面積当りの鉄溶出量を腐蝕性の数値とする。

両法は大体同じような判定を与える。今 Thiocyanate test により原板の焼鈍保護ガスの影響を検すれば Table 8 のようである⁵⁾。ただし Table 中の Charcoal gas の組成は Co 15~17%, CO_2 12~14%, H_2 20~23%, H_2O 1~2%, CH_4 <1.5% 程度である。これによつて見ると、焼鈍保護ガスの良否は判然としており、殊に電解酸洗の場合にはなほだしい。これは焼鈍作業中に生じた酸化物が、短時間の酸洗では十分に除去されず、メッキ層の不連続を惹起することを示すものである。(Nitrogen-Hydrogen gas を用いれば Thiocyanate value はさらに改善され、 Fe 0.3~0.6mg/dm² となる)。

Table 8. Effect of protective atmospheres on thiocyanate values.

Position across the width of strip	Pickling method	Charcoal gas		Exothermic lean gas	
		Tin coating weight lb/B.B.	Thiocyanate Value Fe mg/dm ²	Tin coating weight lb/B.B.	Thiocyanate value Fe mg/dm ²
Edge	HCl Electrolytic pickling	1.65	0.925	1.72	0.664
Center		1.46	1.038	1.52	0.823
Edge	H ₂ SO ₄ White pickling	1.62	0.949	1.59	0.578
Center		1.42	0.941	1.39	0.746
Mean value		1.54	0.963	1.55	0.703

(b) 罐内容物による腐蝕

ブリキ板の主な用途である食料品罐詰の内部に於ける腐蝕現象は、大気中の場合とははなはだ異つてゐる。罐詰は通常は真空中または水蒸気雰囲気中で封ぜられるから、罐内の O₂ は少量である。また食料品の中で最も腐蝕性の強いものは果実類であるが、これに含有せられる有機酸がブリキを犯すのである。しかるに、酸素の少ない状態で稀薄有機酸中に、錫と鉄とを接触させて浸すときは、空中とは逆に鉄よりも錫の方が電位が卑となり、錫が溶出してイオンとなり、鉄は犯されずに残る。(大気中の有機酸、鉍酸にブリキを浸しても、酸の濃度等の条件により錫が鉄よりも卑となつてゐることが多い。前出の Fig. 7 にもこれが例示されている)。それゆゑ、罐詰内側のブリキ表面では、まず錫が一定の速度(酸の濃度、貯蔵温度等により定まる)で溶出してゆき、その間は鋼地金に対して保護作用を有する。この間 H₂ ガスは発生しない。よつてこの際は、錫メッキ層の欠陥部の多い少いはほとんど問題にならず、錫の量のみが問題となる。厚メッキのブリキは、従つて酸性食品の罐詰用として不可欠であり、ホット・デ IPP・ブリキおよび外面 0.25lb/B.B.、内面 1.00lb/B.B. のデイフェレンシヤル電気メッキブリキが賞用される。

錫がある程度溶けてから、鋼地金の腐蝕が初まる。鋼地金の腐蝕速度には原板の成分と履歴、ことに焼鈍の保護ガスの適否が重大な関係を持つ。鋼種としては前述の L 型が優れている。鋼は有機酸と反応して H₂ を放出するので、罐の蓋は膨脹をはじめ。同時に罐内の局部には選択腐蝕が進行してゆき、長期間の後には罐は孔あき罐が水素膨脹罐となつて廃棄せられるに至る。

ブリキ板或は原板の、酸性食品罐詰用としての適格性を検するには次の 4 法がある。

(イ) 水素発生試験¹⁹⁾: ブリキ罐蓋に打ち抜いた試料

をガラス鐘の底部に置き、パッキンで裏面を保護し、上部コックより 1N-HCl の一定量を注ぎ、5cc の H₂ ガスが発生する迄の時間 (h) を以て罐内耐蝕性の度を判定する。

(ロ) Iron solution test: 前述の Thiocyanate test に類似した液を用いるが、醋酸の代りに H₂SO₄ を用い、かつ密栓を施したガラス器内で、ブリキ板の片面のみ (3.14in²) を 80°F の液に接触させる。この場合、Thiocyanate test と反対に、錫が卑となり先づ溶出し、ついで徐々に鉄も溶出する。所定時間後に溶出した鉄を定量し 1/1000mg の単位で表わす。すなわち、数字の少ない方が耐蝕性がよい。メッキ直前の表面清浄が大きく影響する。

(ハ) Pickle lag test²⁰⁾: 原板の試験であつて、熱 HCl 中に原板を浸し、焼鈍中に表面より結晶粒界に酸素の侵入した層の除去される時間 (s) を、重量減少曲線等から調べ、短時間に除去されるほど良いとする。

米国 Inland 社のデータによると、同社の連続焼鈍炉で焼鈍したストリップと、箱焼鈍で通常作業により焼鈍したコイルについて、成品の Iron solution test と Pickle lag test を行つた結果は、Table 9 のようである²¹⁾。

これによつて見れば、短時間で焼鈍を終える連続焼鈍では、ストリップ表面の劣化が避けられることが知れる。

(箱焼鈍でも良い保護ガスを用いれば決して劣る数字を示さない、上例では焼鈍に良いガスを用いてない場合の比較と思われる)。

(ニ) 実罐試験: 最もよい耐蝕性テストは実際に食品を詰めて常法通り封じ、これを 100°F の恒温室に収めて、時日の経過による H₂ 発生量、鉄および錫の溶出量および孔あき罐の発生率等の変化を検することである。けだし食品のブリキに対する作用は微妙であつて、類似した食品に対してもブリキ罐の耐久性はそれぞれ異り、そ

Table 9. Corrosion resistance comparison of electro tinplates.
(coating weight is not certain.)

	Continuous anneal			Box anneal		
Iron solution test (1/1000mg.) average for 100 samples	10			83		
Pickle lag (sec) average for 50 samples	Edge 10	Center 6	Edge 10	Edge 59	Center 35	Edge 57

の間の消息は上述の他の試験法では到底うかがい得ないからである。しかし実罐試験は長期の時日と多くの費用とを要するのが欠点であつて、例えばブリキ板の受入検査などには適した方法とはいえない憾みがある。

Vaurio²²⁾は、ブリキ試料を通常の2号罐の天地蓋(直径 3-7/16in) に打ち抜き、これを完全に内部塗装した罐胴に組み合せて、乾燥スモモ果実と水とを入れて罐詰とし、加熱殺菌後 100 °F の恒温室において実罐試験を行つた。Fig. 11 は、メッキ量 0.50 lb/B.B. の2種の

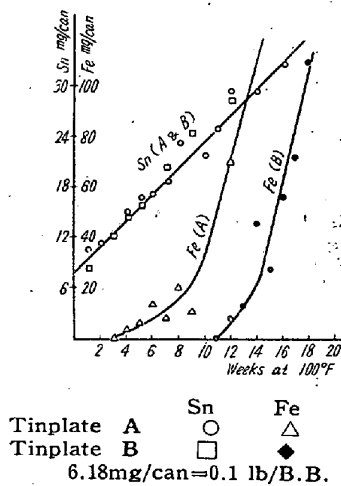


Fig. 11. Rate of solution of tin and iron on prune pack test (Vaurio)

電気メッキブリキ (記号AおよびB) の罐内における錫および鉄の溶出量を示す。錫の溶出はA, B 2種とも同一の直線上にあり、時日の経過と共に一様に 0.03lb/B.B. per week の割合で溶けて行く。これに反して鉄の溶出するまでには induction period があり、この間は錫の溶出により鋼地金は保護されているが、この期間をすぎると地金は急速に犯され始めて、液中の鉄イオンは増して行き同時に H₂ を発生する。Induction period はAとBにつきそれぞれ3週間および11週間であるから大きな差があり、これはブリキ原板の材質と履歴との差によるものである。A試料の罐とB試料の罐との平均寿命はそれぞれ 12.0 週間と 17.3 週間とであつた。同氏はさらに、異なる鋼地金 A' B' C' の3種をと

り、A' は錫量 1.2 lb/B.B. のホット・ディップ・ブリキ、B' は 1.0 lb/B.B. および 0.75 lb/B.B. の電気メッキブリキ、C' は 1.0 lb/B.B. の電気メッキブリキにそれぞれ作りあげ、さらにこれらを電解により適当に錫量を減じて、各原板につき数種の錫メッキ量の異つたブリキ板を得て、同様に乾燥スモモと水とによる実罐試験を行つた。結果は Fig. 12 に示す如く、平均寿

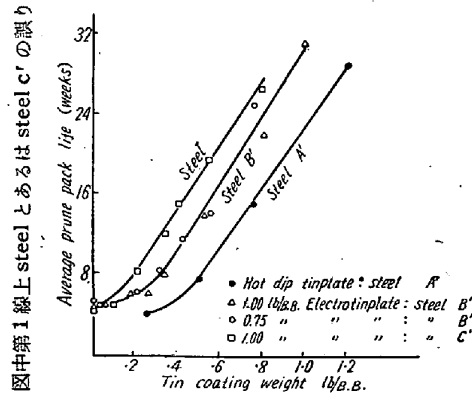


Fig. 12. Effect of steel base and tin coating weight on pack life (Vaurio)

命は錫メッキ量と直線関係にあり、また3種の鋼地金による差は明らかである。同氏はまた、錫メッキ層を取り除いた鋼地金のみで蓋を作り、この内面に錫線を平行に貼りつけ、或は多くの円形小孔を有する錫箔を貼り、これを以て同様の実罐試験を行い、充分な罐寿命を得て、罐内腐蝕は原板の性質と錫の存在量とのみに依存し、メッキの欠陥部の多い少いにはよらないことを説明した。

ラッカーを内面塗装することは、腐蝕性の少ない魚、肉などの罐では変色防止等のため屢々行われているが、腐蝕性の強い酸性果実の罐ではあまり行われていない。これはラッカーがブリキ罐の内面に施されて錫の溶出を抑えるために、上述の錫による鉄露出部の保護作用が充分に行われず、たまたまラッカー膜の欠陥があればその部の錫メッキ層の欠陥部の鋼地金露出部が局部的に著しく早く犯され、結果として罐の寿命のはなはだ短いものが偶発するおそれがあるからである。

(3) ハンダの附着性

ブリキはハンダ付けが容易であるという大きな特長を持っている。しかし電気メッキブリキはメッキ層が薄くしかも表面に化学処理による強靱な酸化被膜を有しているので、ハンダの流れが従来のホット・ディップ・ブリキよりも劣り、製罐の際に罐胴の巻締め部にハンダを入り込ませる作業に従来のハンダ (Sn:Pb=40:60 程度) およびフラックス (ロジンのアルコール溶液) では困難が生じやすい。よつて電気メッキブリキ用としては、高鉛ハンダ (Sn:Pb=2:98) を用いるのが通例である。フラックスもまた種々の新配合が考案せられている。

ホット・ディップ・ブリキは、前述のように保存中に表面に徐々に酸化被膜が生長するが、この量が多いとハンダの流れを妨げる。ハンダの毛細間隙上昇試験²³⁾によりこの関係を検した結果を Fig. 13 に示す。また電気メッキブリキの2種のハンダによる毛細間隙上昇試験の値を Table 10 に示す²³⁾。高鉛ハンダの良好さは明らかである。

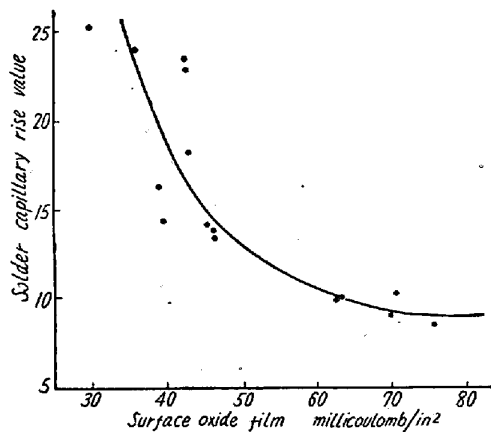


Fig. 13. Surface oxide film vs. solderability (Hot dipped tinplate)

Table 10. Capillary rise value of electrotinplate.

Sample	Capillary rise value (mm)	
	Pb : Sn 70 : 30	Pb : Sn 98 : 2
0.25 lb/B.B. 6 month after fabrication	9.0	12.0
0.50 lb/B.B. 6 month after fabrication	15.5	34.9
0.75 lb/B.B. 18 month after fabrication	11.6	40.0
0.75 lb/B.B. Cathodically reduced	25.0	41.4
Testing temperature (°C)	277	371

(4) 塗装係

ブリキ板には印刷や塗装 (いずれもオープンで加熱し焼きつける) を施すことが多い。ことに近年電気メッキブリキ板の普及につれて罐の内面塗装によつて耐久性を高めることが多く採用せられるようになった。ホット・ディップ・ブリキの表面にはチン・ポットよりのパーム油が存在しており、ブランナーの研磨ロールによつて比較的一様に分布されているが、電気メッキブリキに比して量が多い。またブランナーに用いられるフスマの微粉も点々と附着している。電気メッキブリキの表面は清浄であるが、化学処理被膜を有しており、かつ油は静電塗装等により微粒となつて附着し、その後の工程でも完全に一様に板表面に分布しない。これらの微妙な条件の変化は塗装欠陥の有無および焼付後の塗膜の密着性の大小に影響する。加うるに塗料の研究は日進月歩であつて、次々に新塗料が市場に現われるので、これらに対する塗装適性の検討は常に怠ることが出来ない。

(5) アブレーション

ブリキの製造工程に由来する欠陥ではないが、需要者の手許のブリキ板表面に、黒点群の発生していることがある。Photo. 5 にその実例を示す。これは SnO, SnO₂ および Sn 微粉より成るものと推定せられ、輸送中の振動によりブリキ板の表面同志が乾燥摩擦の状態となり酸化せられて生ずるものである²⁴⁾。これをアブレーション (荷ずれ疵) と呼んでいる。アブレーションは外観を損ずるのみでなく、新にメッキ欠陥部を作つたこととなるから、耐蝕性も当然悪くなる。包装および輸送に注意してこれをさげねばならない。



Photo. 5. Abrasion on hot dip tinplate ×1/2 before printing(1/2)

VII. ブリキ板の将来

過去1世紀半のブリキ板の産額の増加と品質の向上とは特記すべきものがあつたが、これは主として食品罐詰用としてブリキ板の需要が確立したことによる。しから

ば将来においてブリキ板の地位は如何であろうか。この資料をおわるにあたり、American can co. 大西洋岸研究所の Royce 所長が 1955 年 11 月に行つた講演により展望を試みよう。

最初にブリキ板を罐詰容器材料に選んだことは、はなはだ賢明かつ幸運な選択であつた。地金たる薄鋼板は安く、堅牢であり、又加工性に富み、錫は高価であるが他の金属より薄くメッキできるのでこれを補い、無毒である上に、さらに特異な電気化学的特性により、罐の外部では相当の耐蝕性があり、罐内では食品の腐蝕に対して鉄を保護する。他の如何なる金属、合金もこれらの作用をかね備えておらぬ。よつてブリキ板は罐詰用として絶対的の支持を受けてきた。ただしメッキ法の進歩と、罐詰法の改善とにより、錫メッキ量は 1824 年の $8\frac{3}{4}$ lb/B.B. から 1922 年の $2\frac{7}{10}$ lb/B.B. まで下げられた。さらに冷間圧延法の採用と、ブリキに適合する耐蝕性高き鋼種の選定とにより、1930 年代にはブリキ板の標準メッキ量は $1\frac{1}{2}$ lb/B.B. となつたが、その耐蝕性は劣らなかつた。冷間圧延法はさらに連続電気メッキ法を可能ならしめ、1937 年には初めて 0.50 lb/B.B. の電気メッキブリキ板が生産されたが、大戦を経て急激に生産と需要とが増し、今や平均錫メッキ量は 1935~1939 年の約 $1/2$ となり、電気メッキブリキ板は全生産の 70% 以上となつた。これらの動きを大観すれば、ブリキ原板の性能向上、錫メッキ量の低減および塗装による保護の普及が注目に値する。これにともない、錫の少いハンダもまた採用せられた。

今や米国においては“Tinless can”の研究が真剣に進められている。これは、錫メッキしない板を用い、かつハンダにも錫を用いない罐である。米国においては戦略的意味から錫の使用を避ける方向を取りつゝあるから、この間の事情は日本には直ちに適用することはできないが、すでに米国などではこの試みは或程度実用化せられている。黒板或は黒板に化学処理したものに、合成樹脂塗装を施したものはブリキに代るものとして有望であり、Ag, Ni, Cr, Ti, Al 等のメッキも考えられている。歐洲ではすでに Al メッキ鋼板の罐詰が作られているが、罐寿命の点と、罐製造能率の上から直ちに米国で実用化されるに到っていない。

さらにブリキ板の一大特長たるハンダ付けの容易さはブリキ代替新製品には具備されていないので、熔接、有機接着剤などの方法が考えられている。

以上の如き考察、特に合成塗料の目覚しい発展より推して考えれば、現在のブリキ罐の 1 部分は、これら新製

品により代替し得る日は近く、将来はブリキ板と並んで一層の盛況を呈することが期待せられる。

(昭和 31~4 月寄稿)

文 献

- 1) W. E. Hoare & E. S. Hedges: "Tinplate" Edward Arnold and Co. London, 1949.
- 2) U. S. Steel Co: "The Making, Shaping and Treating of Steel" 6th Edition, 1951, Chapter XXV, Part IV.
- 3) M. D. Stone & E. A. Randich: Metal Progress, 1952, 61, 2, 62.
- 4) 北村: 東洋鋼鉄, 1952, 1, 2, 18
- 5) 肥後: 東洋鋼鉄, 1955, 4, 1~2, 49
- 6) 竹本, 鳥畑, 有賀: 東洋鋼鉄, 1952, 1, 1, 24
- 7) C. T. Kunze & A. R. Willey: J. Electrochem. Soc. 1952, 99, 9, 354
- 8) E. F. Kohman & H. Sanborn: Ind. Eng. Chem. 1927, 19, 514
- 9) W. E. Hoare: Phil. Mag. 1938, 26, 1077
- 10) G. H. M. Fahley: Tin-Printer & Box-Maker, 1941, 11, 9
- 11) G. H. Bendix, W. C. Stammer & A. H. Carle: Ind. Eng. Chem. (Anal.), 1945, 15, 501
- 12) G. E. Pellisier & E. E. Wicker: Electrical Manufacturing, 1952, 5, 124
- 13) 竹本, 藤井: 東洋鋼鉄, 1954, 3, 1, 28
- 14) 安藤, 有賀: 東洋鋼鉄, 1954, 3, 2, 1
- 15) J. G. Donelson & R. A. Neish: Analytical Chemistry, 1949, 21, 1102
- 16) D. J. Macnaughton, S. G. Clark & J. C. Prytherch: JISI, 1932, 125, 159
- 17) R. Kerr: J. Soc. Chem. Ind. 1942, 61, 181
- 18) J. Pearson & W. Bullough: JISI, 1948, 159, 377. JISI. 1949, 162, 376
- 19) V. W. Vaurio, B. S. Clark & R. H. Lueck: Ind. Eng. Chem. (Anal.), 1938, 10, 368
- 20) E. L. Koehler: T.A.S.M. 1952, 44, 1076
- 21) W. H. Swisshelm: Iron & Steel Eng. 1955, 32, 3, 74
- 22) V. W. Vaurio: Corrosion, 1950, 6, 8, 260
- 23) 森本, 田中: 東洋鋼鉄, 1955, 4, 1~2, 13
- 24) 犬山, 後閑: 東洋鋼鉄, 1955, 4, 1~2, 61