

## (314)

## ぶりきの硫化黒変の生成機構

東洋鋼鉄 技術研究所 乾 恒夫 ○根本忠志  
河村宏明 西条謹二

## 1. 結 言

ぶりきは食品および飲料缶用途に多く用いられ、魚肉缶のような高蛋白質を含む食品を充填すると、高温殺菌過程で缶の内面が黒色に変色するいわゆる硫化黒変が発生する。この硫化黒変に関して、錫結晶面、錫酸化膜およびCDC処理による不動態皮膜の影響について電子顕微鏡観察および $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液中での陽分極測定により調べた。

## 2. 実験方法

本実験に用いた電気めっきぶりきのリムド鋼の冷延鋼板に、錫結晶を粗大化させるために、通常の電気めっきぶりきのめっき量より多い $40 \text{ g/m}^2$ の錫めっきを硫酸錫浴を用いて行い、抵抗加熱法により錫を溶融させた。

硫化黒変試験は次の通り行った。

市販のまぐろサラダ油漬をミンチして、ステンレス容器に入れ、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の試料を浸漬し、加熱したのち密封し、 $130^\circ\text{C}$ の殺菌加熱によるレトルト処理を行い、水道水中に容器ごと浸漬し、急冷して、硫化黒変を発生させた。また、 $2 \text{ g/l}$ の $\text{Na}_2\text{S}$  (pH 4.7, 浴温  $35^\circ\text{C}$ ) の溶液中でポテンシオスタットを用いて陽分極測定を行った。

## 3. 結 果

- (1) ぶりきの硫化黒変は $\text{SnS}$ の成長によるもので、錫結晶の稠密面である $(010)$ 、 $(110)$ 面では硫化黒変の発生が少なく、錫結晶の方位依存性が高い。
- (2) CDC処理による不動態皮膜および錫酸化皮膜は錫の硫化を抑制する。CDC処理を行ったぶりきは $\text{Cr}$ 水和酸化皮膜の形成しない場所が硫化の起点となり、 $\text{SnS}$ の生長により表面酸化皮膜の剥離が進行する。また、塗装加熱工程で、 $\text{SnO}$ の核が生成すると、その核は $\text{SnS}$ 形成の起点となり、硫化を促進させる。
- (3)  $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液中における陽分極測定と実際のまぐろサラダ油漬中の硫化黒変とで同様な硫化現象を示すので、陽分極測定が黒変の評価に応用できる。
- (4) ぶりきの耐硫化黒変性への不動態皮膜の役割はぶりき表面の錫酸化皮膜の欠陥等の活性点に $\text{Cr}$ 水和酸化皮膜 $\text{Cr}^{\text{ox}}$ が析出し、安定化させる。 $\text{Cr}^{\text{ox}}$ 周囲に存在する緻密な $\text{SnO}_2$ は $\text{SnS}$ 成長の障壁となる。

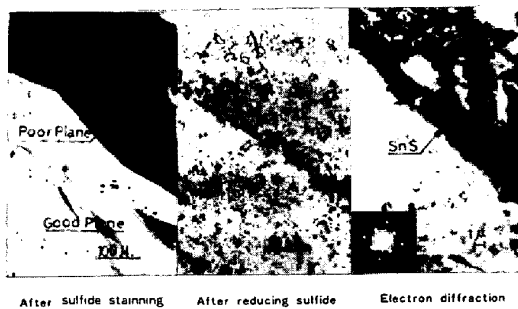


Fig. 1 Effect of tin planes on the sulfide staining

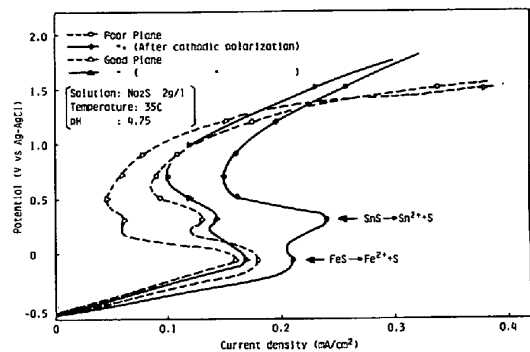


Fig. 2 Effect of tin planes on Anodic Behavior