

## 論 文

## ぶりきの硫化黒変の生成機構

乾 恒夫\*・根本 忠志\*・西条 謹二\*・河村 宏明\*

## Mechanism of the Formation of Sulfide Stains on Tinsplate

Tsuneo INUI, Tabashi NEMOTO, Kinji SAIJO, and Hiroaki KAWAMURA

## Synopsis :

In tinsplate cans filled with sulfur-containing foodstuffs such as fish and meat, tin reacts with  $H_2S$  and  $HS^-$  ion produced by thermal decomposition of content during pasteurization and sulfide stain is formed inside of cans. The effect of tin crystal faces, tin oxide and passivation film by cathodic dichromate treatment on the sulfide staining was studied and noted on the mechanism of sulfide stains by transmission electron microscopic techniques.

The summary is as follows :

(1) Sulfide stain on tinsplate cans packed with tuna was identified by electron diffraction as stannous sulfide  $SnS$ . The degree of tin sulfide stain depend on tin crystal orientation, and the closely packed (010) and (110) planes are more stable against sulfide staining.

(2) Tin sulfide staining is prevented by passivation film, the staining on passivated tinsplate starts at the sites uncovered with passivation film and tin oxide is peeled at the interface of tin and tin oxide by growth of  $SnS$ . When nuclei of stannous oxide  $SnO$  are formed during baking of lacquer, the staining starts at them.

(3) The sulfide staining is inhibited by formation of passivation films at defect sites of tin oxide. And stannic oxide  $SnO_2$  on tin layer act as barrier layers against the formation of  $SnS$ .

## 1. 緒 言

電気めつきぶりきは食缶および飲料缶などに多く用いられ、魚肉缶のような高蛋白質を含む食品を充填した場合、高温殺菌を行うレトルト処理工程で缶の内面が黒色化するいわゆる硫化黒変が発生する。この硫化黒変は見ばえを損うことから、塗料あるいは重クロム酸ナトリウム溶液中での陰極処理 (Cathodic Dichromate 略して CDC 処理) により硫化黒変の軽減がはかられている。

魚肉缶の場合、レトルト処理で魚肉中のシスチン、システインあるいはメチオニンのような硫黄を含有するアミノ酸が熱分解し、分解生成物である  $H_2S$  あるいは  $HS^-$  イオン<sup>1)</sup>、が錫と反応して錫硫化物の皮膜が形成して缶内面を黒色にする。この硫化黒変に対し、CDC 処理により形成される不働態皮膜の抑制効果が大きいことが知られている<sup>2)3)</sup>。LAQUET ら<sup>3)</sup>はレトルト過程で  $H_2S$  あるいは  $HS^-$  イオンと錫または錫酸化皮膜の溶解による 2 価の錫イオンとが反応して錫硫化物が生成するとし、CDC 処理で形成されたクロム水和酸化皮膜 ( $Cr^{OX}$  と略記する。) および金属クロムの役割を解明し、金属クロムを多く含む皮膜は硫化黒変を抑制することを示した<sup>3)</sup>。本報告では、これまでに明らかにされてい

いぶりきの硫化反応に対する錫結晶方位の影響について電気化学的方法および電子顕微鏡観察によつて調べた結果、および硫化黒変に対する錫酸化皮膜および CDC 処理により形成される皮膜の効果について述べる。

## 2. 供試材および実験方法

## 2.1 供試材

本実験に用いた電気めつきぶりきはリムド鋼の冷延鋼板に硫酸浴から錫めつきを行い、抵抗加熱法により溶融して作製した。溶融後の錫結晶を粗大化するために、通常の電気めつきぶりきの錫付着量より多い  $40 g/m^2$  を電着した。また一部の試料に対しては次に示す条件で CDC 処理を行った。

処理浴：重クロム酸ナトリウム、 $30 g/l$

pH：4.5

温度： $45^\circ C$

電流密度： $2 A/dm^2$

処理時間：2 s

さらに、 $Na_2S$  溶液中での硫化黒変におよぼす錫表面酸化皮膜の影響を調査するために、純度 99.9% の圧延錫板を用いた。

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 6 月 4 日受付 (Received June 4, 1981)

\* 東洋鋼板(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd, 1496 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

2.2 硫化黒変試験

市販のまぐろのサラダ油漬をミンチして、ステンレス容器に入れ、10 cm×10 cm の試料を浸漬して 60°C で加熱したのち、密封し、130°C でレトルト処理を行った。レトルト処理後、水道水中に容器ごと浸漬し、冷却した。レトルト処理中の硫化黒変の過程を調べるため、処理時間を 30~360 min の範囲で行った。硫化黒変の評価はぶりき表面の硫化錫皮膜中の S を蛍光 X 線で測定して行った。

2.4 モデル液中における分極測定

硫化の機構を調べるため、pH 4.7 の 2 g/l Na<sub>2</sub>S の溶液中で陽分極挙動を調べた。対極に白金板を、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いて、分極速度を 50 mV/min で定電位分極を行った。測定温度は 35°C とした。

2.4 電子顕微鏡観察および電子線回折

表面皮膜を支持膜で保護し、水銀アマルガム法で剝離し、電子顕微鏡観察用試料とした。日立 HU-11B 透過型電子顕微鏡を用い、透過電子顕微鏡観察および電子線回折を行い、回折用比較物質として Au を用い、75 kV で行った。

2.5 結晶方位の測定

次の組成のエッチング液を用いて錫の結晶方位をエッチピット法により測定した。



HCl	2 ml
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100 ml
H <sub>2</sub> O	100 ml

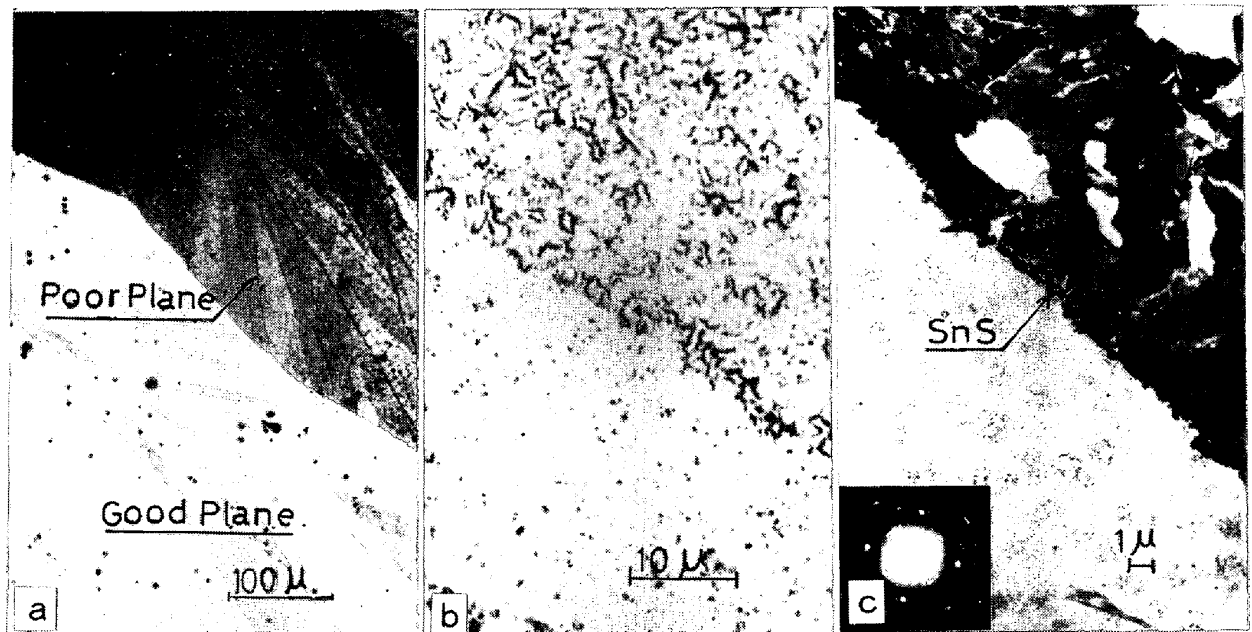
2.6 錫酸化膜量の測定

0.1 N kCl 溶液を用い、陰極還元法により測定した。緩衝剤として NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 錫結晶方位の影響

電気めつきぶりきは錫めつき後、リフロー工程で、抵抗加熱あるいは高周波加熱により、錫を熔融し、クエンチタンクにて急冷される。この過程で各種の錫結晶面が現れる。Photo. 1(a)に示すように、錫結晶面によつて硫化黒変の程度が異なる。Photo. 1(b)はレトルト処理で生成した皮膜を陰極還元により除去した錫面の光学顕微鏡写真である。硫化黒変が多く発生した面 (Poor plane)は錫層が浸食されており、硫化黒変の発生が少ない面 (Good plane)では浸食の度合いが少ない。レトルト処理で生成した皮膜を抽出レプリカ法により電子顕微鏡で観察すると、Poor plane と Good plane とでは生成皮膜量に大きな差がある。この皮膜の電子線回折結果は SnS であつた (Photo. 1(c))。この硫化されやすい面 (Poor plane) と硫化されにくい面 (Good plane) についてエッチピット法で結晶方位を調べた。硫化黒変の



Optical micrograph after sulfide staining

Optical micrograph after reducing sulfide

Transmission electron micrograph of sulfide stain and the electron diffraction of stannous sulfide

Photo. 1. Effect of tin planes on the sulfide staining.

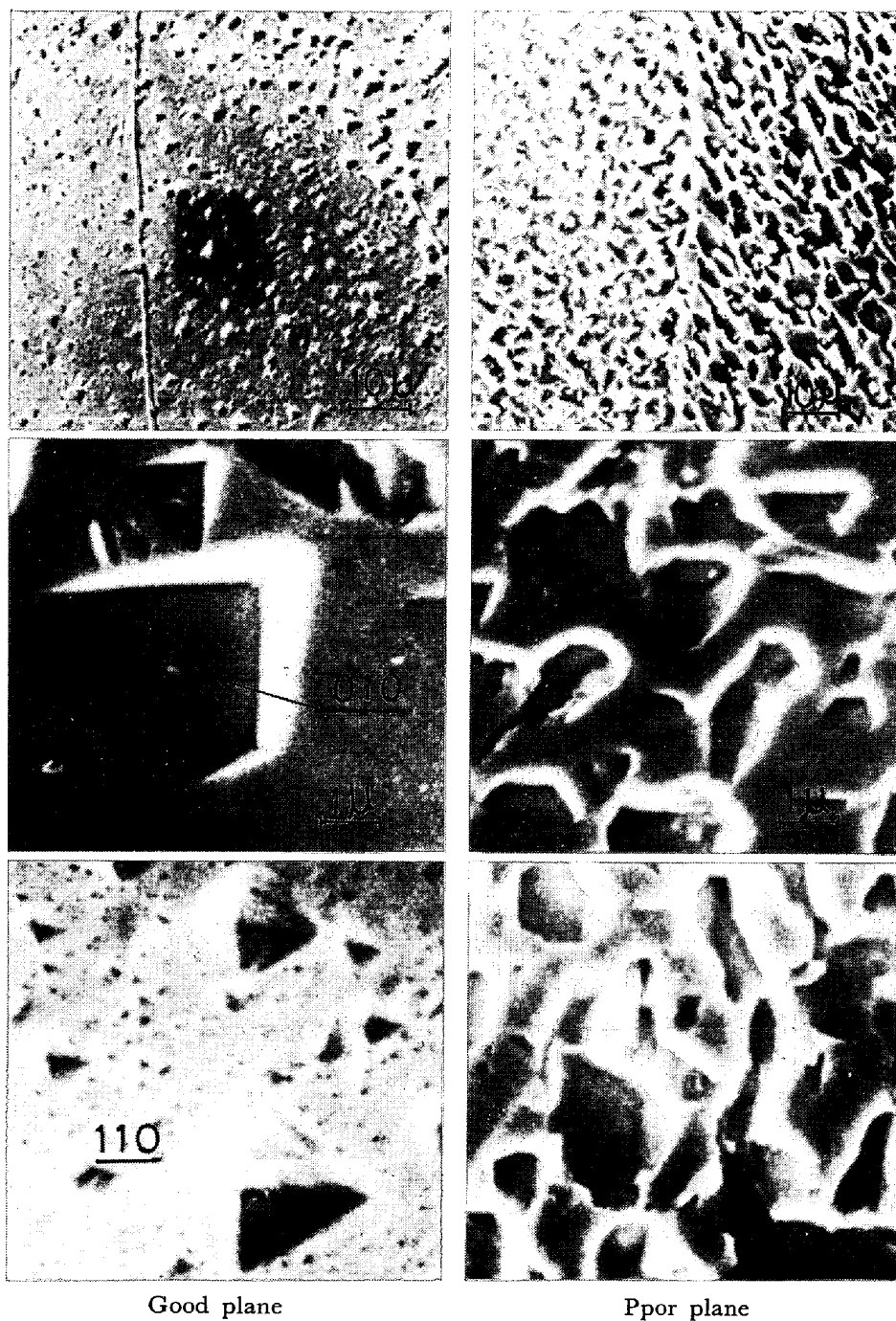
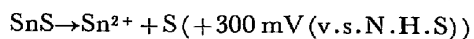
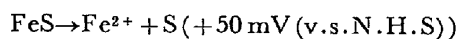


Photo. 2. Crystal orientation of tin planes where sulfide stain has scarcely occurred.

発生しにくい錫面の結晶方位は Photo. 2 に示すように (010) および (110) に近い。(010) 面は  $\beta$ -Sn の最稠密面であり、また (110) 面も原子密度の高い面である。一方、硫化黒変の発生しやすい面はエッチピット法では結晶方位が同定されなかつたが、原子密度の低い面と考えられる。朝野ら<sup>4)</sup> はクエン酸溶液中での腐食と錫結晶方位との関係を調べ、原子密度の高い面は耐食性がすぐれていることを示した。したがって硫化黒変も一般の腐食と同じ現象と考えることができ、錫の硫化反応は錫の表

面エネルギーに関係していることを示唆している。

Fig. 1 に示すように、 $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中において、陽分極を行うと、 $-50\text{mV}$  (v.s. Ag/AgCl) および  $300\text{mV}$  (v.s. Ag/AgCl) 付近でピークが認められる。FeS および SnS の酸化電位<sup>5)</sup>は



であり、最初のピークが  $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}$  で、電位の高い方のピークが  $\text{SnS} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{S}$  による電流と考えられ

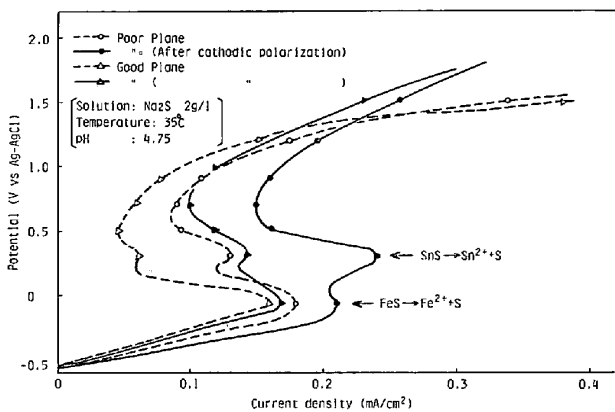


Fig. 1. Anodic polarization curves for tin faces.

る。後者の酸化電流は硫化黒変の発生しやすい面の方が大となり、 $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中での陽分極曲線測定と実際の魚による硫化黒変の評価が一致しており、陽分極曲線の測定を硫化黒変の評価に用いることができる。表面の錫酸化皮膜の影響を少なくするために、陰極還元により表面皮膜を除去したのちおのおのの結晶面で  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中で陽分極を行うと、陰極還元を行わない場合と同じように硫化黒変の発生しやすい面は  $\text{SnS} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{S}$  による酸化電流が大きい。このことから、表面錫酸化膜が結晶面によつて異なるためでなく、結晶のもつ表面エネルギーの差すなわち、酸化反応が起こりやすい活性点が硫化されやすい面に多いことが考えられ、その面が比較的原子密度の低い面であるといえる。

3.2  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中での陽分極特性におよぼす錫酸化膜および不動態皮膜の影響

錫結晶面で耐硫化黒変性が異なることが明らかになった。さらに、錫表面の錫酸化膜あるいは不動態皮膜がどのように硫化黒変を抑制するかを  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中での陽分極特性の測定により調べた。錫酸化膜には  $\text{SnO}$  および  $\text{SnO}_2$  が知られている<sup>6)</sup>。  $\text{SnO}$  は空焼 ( $210^\circ\text{C}$ , 1 h お

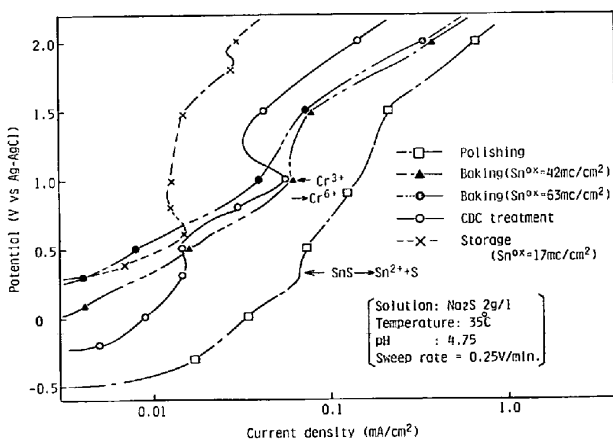


Fig. 2. Effect of the tinplate surface treatments on anodic polarization in  $\text{Na}_2\text{S}$  solution.

よび 3 h),  $\text{SnO}_2$  は  $50^\circ\text{C}$  の高湿度 (相対湿度 95%) 雰囲気中 10 日間の貯蔵により生成した。

Fig. 2 に示すように、空焼および高湿度貯蔵により成長させた錫酸化膜あるいは CDC 処理による  $\text{Cr}^{OX}$  は硫化黒変に対して、障壁となることがわかる。特に、高湿度雰囲気での貯蔵によつて生じた  $\text{SnO}_2$  は、酸化電流が少ない。空焼によつて生じた  $\text{SnO}$  は電位の増加とともに酸化電流が大きくなる。したがつて  $\text{SnO}$  は硫化黒変に対して、抑制効果が十分でないと予測される。通常のぶりきにおいては、錫表面に  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  の混在した錫酸化膜と  $\text{Cr}^{OX}$  とが存在しているためある程度硫化黒変が抑制されている。

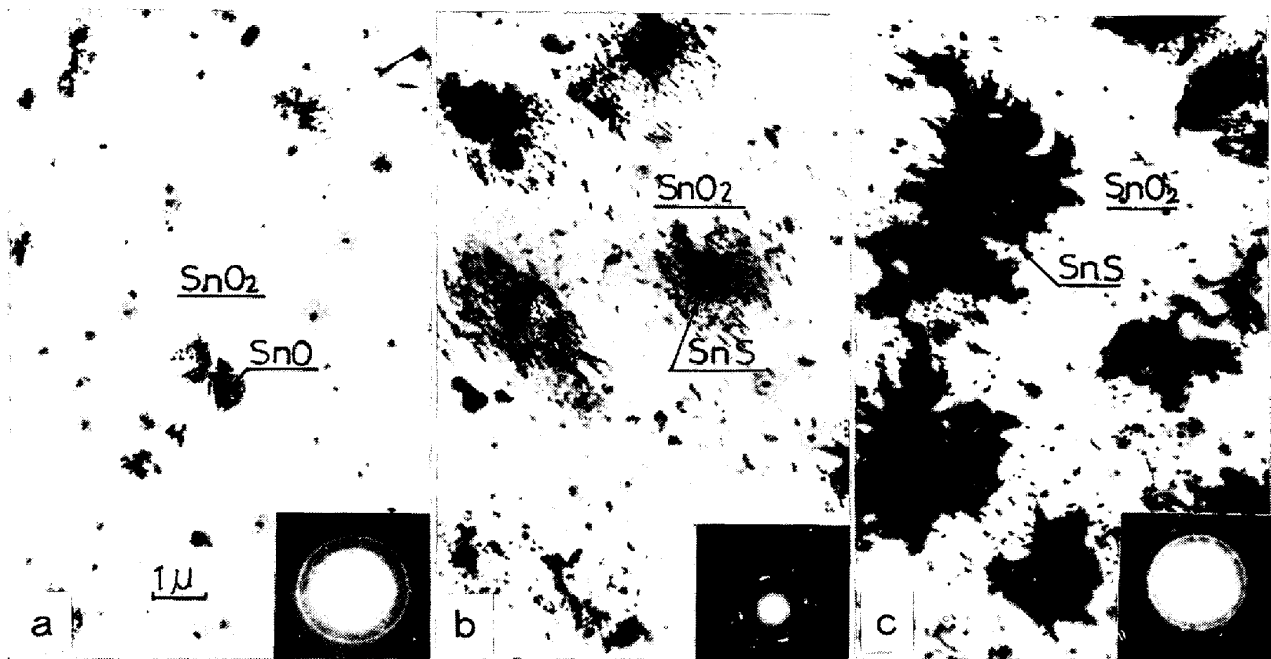
3.3 錫酸化膜の影響

前節で示したように、 $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  および  $\text{Cr}^{OX}$  は硫化黒変を抑制することが  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中での分極測定から明らかとなった。そこで、実際の硫黄を含む内容品を充填した場合について、 $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  および  $\text{Cr}^{OX}$  による硫化黒変の抑制効果について透過電子顕微鏡観察により究明した。

Photo. 3(a) に示すように、高湿度雰囲気中で貯蔵すると主に  $\text{SnO}_2$  が成長し、緻密な  $\text{SnO}_2$  皮膜中に微量の  $\text{SnO}$  が点状に存在する。これをレトルト処理すると、Photo. 3(b) に示すように、 $\text{SnO}$  の核が存在しているところに、 $\text{SnS}$  の核が発生し (レトルト 30 min), さらにレトルト処理を長く行くと (レトルト 3 h),  $\text{SnO}_2$  皮膜を破壊しながら  $\text{SnS}$  が発達する (Photo. (c)).

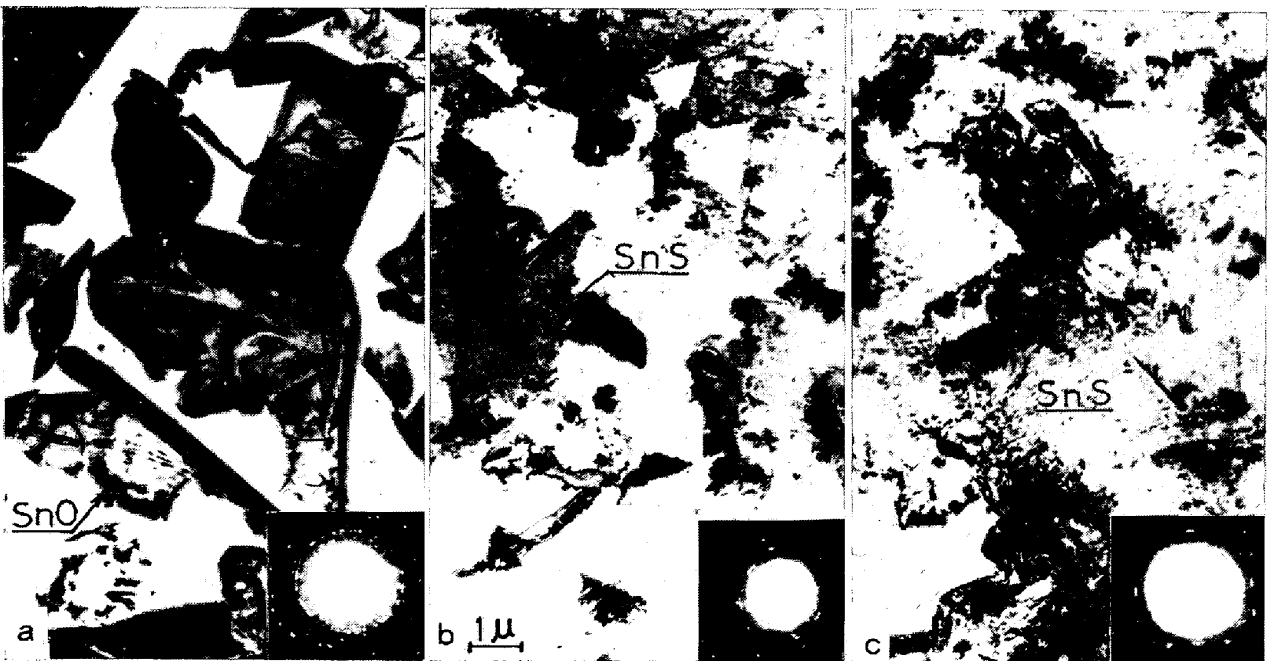
Photo. 4(a) は空焼 ( $210^\circ\text{C}$ , 3 h) により、 $\text{SnO}$  が発達することを示している。この  $\text{SnO}$  はレトルト初期に  $\text{SnS}$  の核発生を促進し、 $\text{SnO}$  が存在した場所に  $\text{SnS}$  が生成するように見える (Photo. 4(b)). さらにレトルトをつづけると、Photo. 4(c) に示されるように、全面に  $\text{SnS}$  が発達する。 $\text{SnO}$  の生成した場所が  $\text{SnS}$  の生成を促がすのは、 $\text{SnO}$  が  $\text{SnS}$  になるのではなく、 $\text{SnO}$  皮膜は  $\text{SnS}$  の発生に対して障害とならず、 $\text{SnS}$  生成に対して活性な点となつているものと考えられる。この活性点の数が結晶面により異なり、3.1 で示した結晶面の影響を受けるものと考えられる。

CDC 処理を行うことにより  $\text{Cr}^{OX}$  が形成し、この  $\text{Cr}^{OX}$  は硫化黒変の抑制に有効とされている<sup>2)</sup>。Photo. 5 は CDC 処理を行つたぶりきについて、レトルト処理を 30 min, 2 h および 4 h と変えたときの硫化黒変の生成過程を電子顕微鏡観察により調べたものである。まず  $\text{SnS}$  の核が形成され、その核を起点として針状に発達し、最終的には全錫面が  $\text{SnS}$  におおわれる。Photo. 6



Before sulfide staining 1st stage of SnS growth 2nd stage of SnS growth

Photo. 3. Sulfide stain formed on tin surface with  $\text{SnO}_2$ .

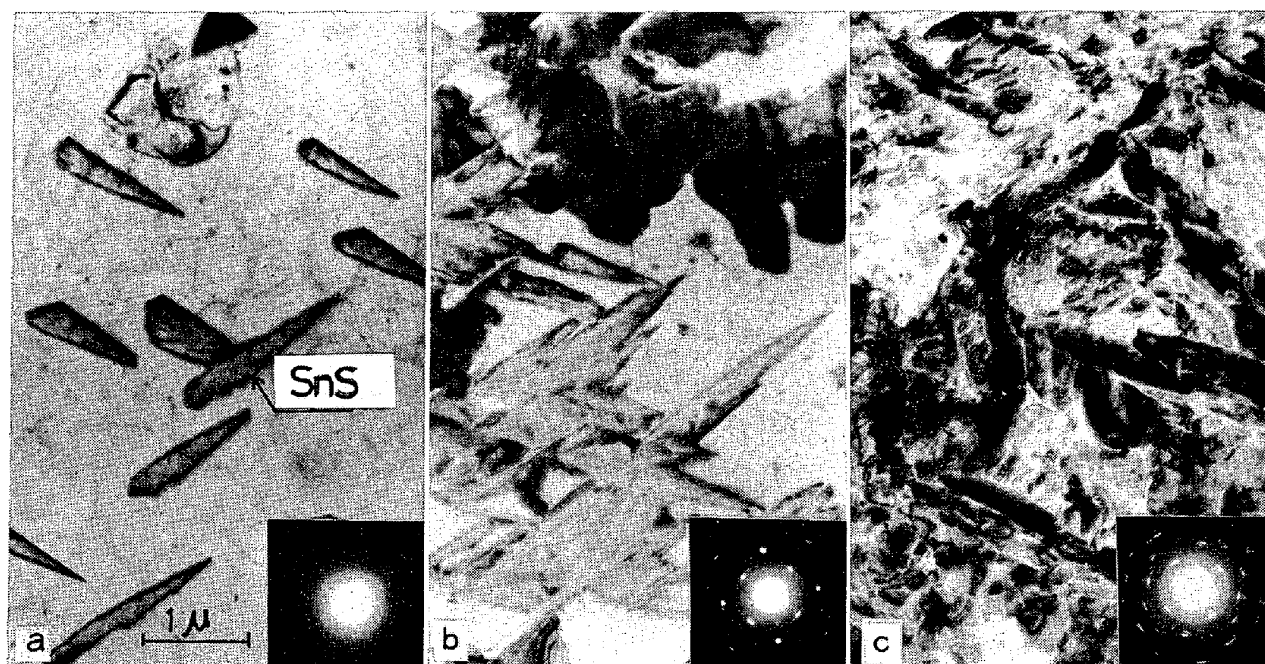


Before sulfide staining 1st stage of SnS growth 2nd stage of SnS growth

Photo. 4. Sulfide stain formed on tin surface with  $\text{SnO}$ .

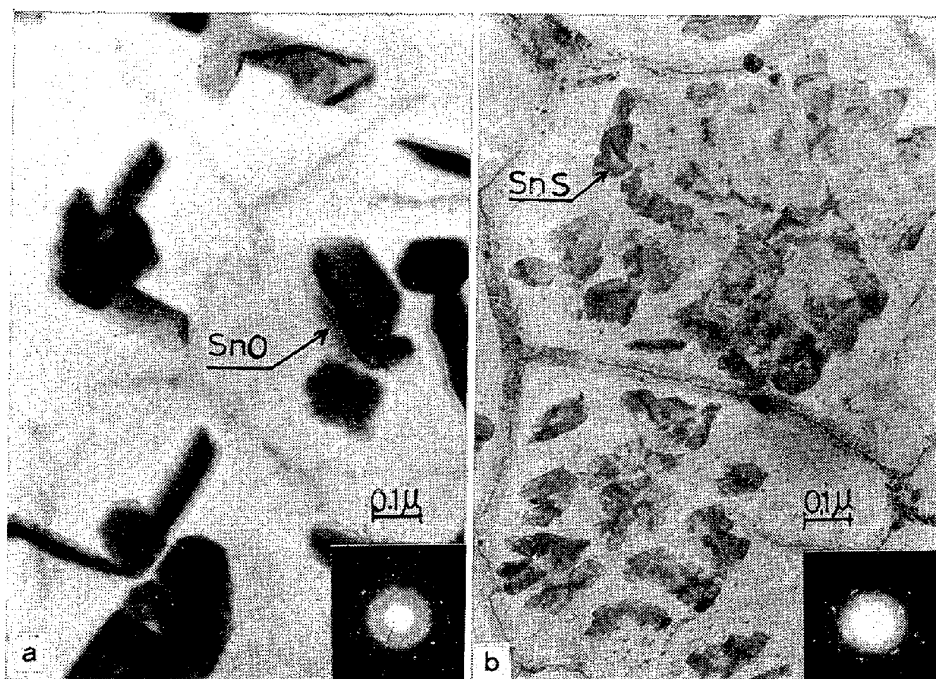
(a) は空焼 ( $210^\circ\text{C}$ , 2 h) した場合の  $\text{SnO}$  の核発生を示している。ネットワーク状に析出している皮膜の内部で  $\text{SnO}$  の核発生がみられる。Photo. 6(b) はレトルト 15 min での  $\text{SnS}$  の核発生を示し、 $\text{SnO}$  の核発生点と同じく、ネットワーク状の析出部内で  $\text{SnS}$  の核が形成されている。すなわち、 $\text{SnO}$  の発生する起点と  $\text{SnS}$  の

発生する起点は一致している。ネットワークは CDC 処理前ではみられず、CDC 処理によりこのネットワークが現れることから、ネットワークは  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  の析出によるものと考えられる。さらに、オージェ分析により、このネットワークは  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  の析出によるものであることが確認できた。Fig. 3 にその分析結果を示す。  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  の析出



1st stage: retort 30min    2nd stage: retort 2hr    3rd stage: retort 4hr

Photo. 5. Growth of SnS on tinplate after CDC treatment.



SnO formed by baking

SnS formed by sulfide staining

Photo. 6. SnO and SnS formed on the surface with Cr<sup>OX</sup>.

は CDC 処理前の錫酸化皮膜の欠陥部に析出するものと考えられ、錫の酸化あるいは硫化に対して活性であるが、Cr<sup>OX</sup> によつて欠陥部は埋められるので硫化黒変および酸化が抑制される。したがつて、硫化黒変の防止には、SnS 生成の活性点をいかに Cr<sup>OX</sup> で埋めるかが大きな鍵となる。

### 3.3 ぶりき不動態皮膜と硫化黒変の生成機構

前節で SnO は硫化黒変の発生の起点となり、SnO<sub>2</sub> および Cr<sup>OX</sup> は硫化黒変を抑制することを示した。Fig. 4 は析出 Cr<sup>OX</sup> 中の Cr 量の増加により、硫化黒変が減少することを示している。また、Fig. 5 は CDC 処理直後に存在する錫酸化膜の還元量と Cr<sup>OX</sup> 中の Cr 量

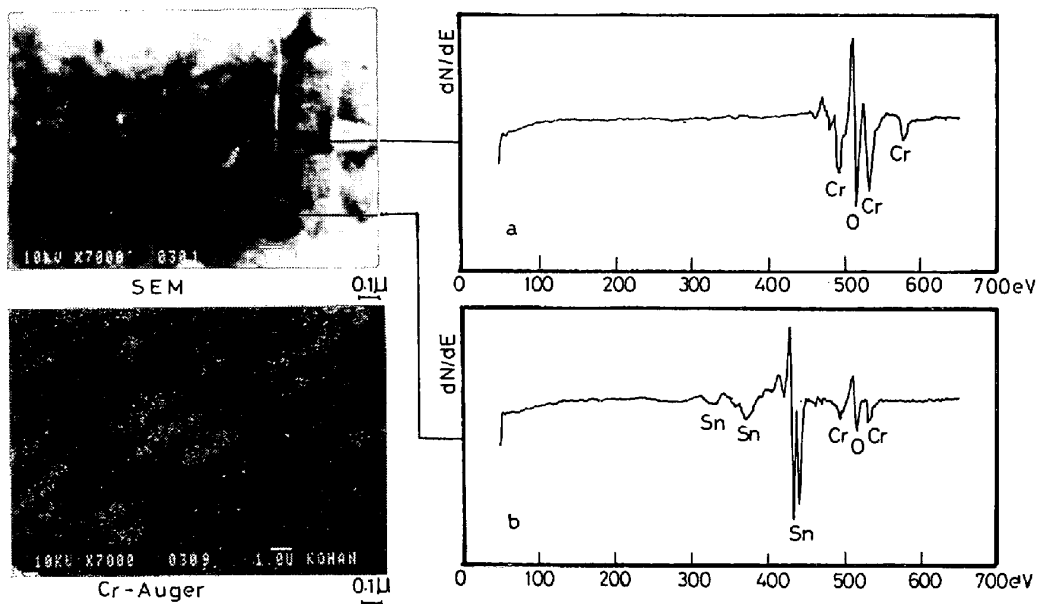


Fig. 3. Cr-Auger and Auger spectra of passivation film on tinplate.

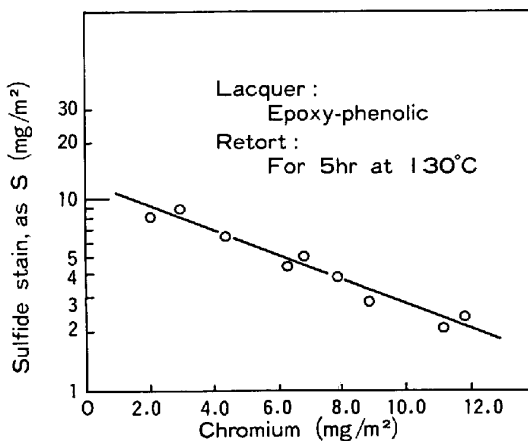


Fig. 4. Effect of total chromium in passivation film on the sulfide staining.

との関係を示したものである。この関係は  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  の析出と同時に CDC 処理前に存在する錫酸化膜の還元が CDC 処理過程で起こっていることを示唆している。錫の酸化の起点は  $\text{SnS}$  発生の起点すなわち  $\text{SnS}$  生成の活性点となるので、CDC 処理によりこの活性点を  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  で埋めることによつて硫化黒変が抑制される。 $\text{Cr}^{\text{OX}}$  は  $\text{SnS}$  発生の活性点に優先的に析出するといえる。CDC 処理でこの活性点を  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  で十分埋めることができないと硫化黒変を抑えることができず、また塗装加熱等で  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  で埋められていない活性点は  $\text{SnO}$  の核生成を促し、その  $\text{SnO}$  の核発生点は  $\text{SnS}$  の核発生の起点となる。CDC 処理前に炭酸ナトリウム溶液中で陰極処理し、錫酸化皮膜を還元除去したのち  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  を形成させると、 $\text{SnO}$  および  $\text{SnS}$  の生成が抑制される (Photo. 7)。

Photo. 7(a) および 7(c) は空焼 (210°C, 4h) を行

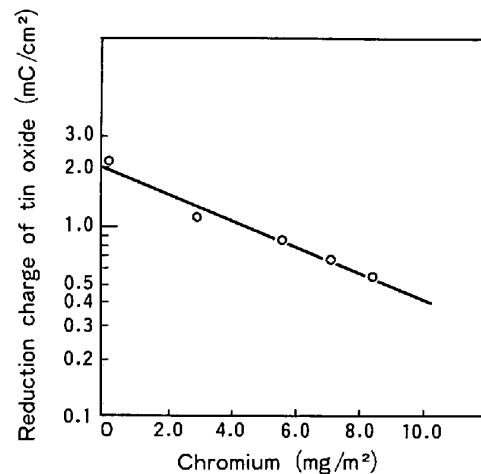


Fig. 5. Effect of total chromium in passivation film on the reduction charge of tin oxide.

つた場合の  $\text{SnO}$  の生成を示し、CDC 処理前にあらかじめ錫酸化膜を還元除去した場合は  $\text{SnO}$  の生成が少なく、また、Photo. 7(d) に示すように  $\text{SnS}$  の生成量が少ない。このことは CDC 処理前に錫酸化膜を除去することにより、 $\text{SnO}$  および  $\text{SnS}$  の生成の活性点が  $\text{Cr}^{\text{OX}}$  で埋められたものと考えられる。

今、活性な点が  $N_0$  個存在すると仮定すると、 $\text{Cr}^{\text{OX}}$  析出量を  $M_{\text{Cr}}$  として、 $dM_{\text{Cr}}$  の増加により、 $dN$  個の活性点が埋められるとすると、

$$dN = k(N_0 - N)dM_{\text{Cr}}$$

となる。ここで  $k$  は定数である。 $N_0 - N$  は残余している活性点の数である。 $N_0 - N$  を  $n$  とすると、

$$n = N_0 \exp(-kM_{\text{Cr}})$$

となり、 $M_{\text{Cr}}$  の増加とともに、錫の酸化および硫化は指数関数的に減少する。Fig. 4 の実際の硫化黒変によつ

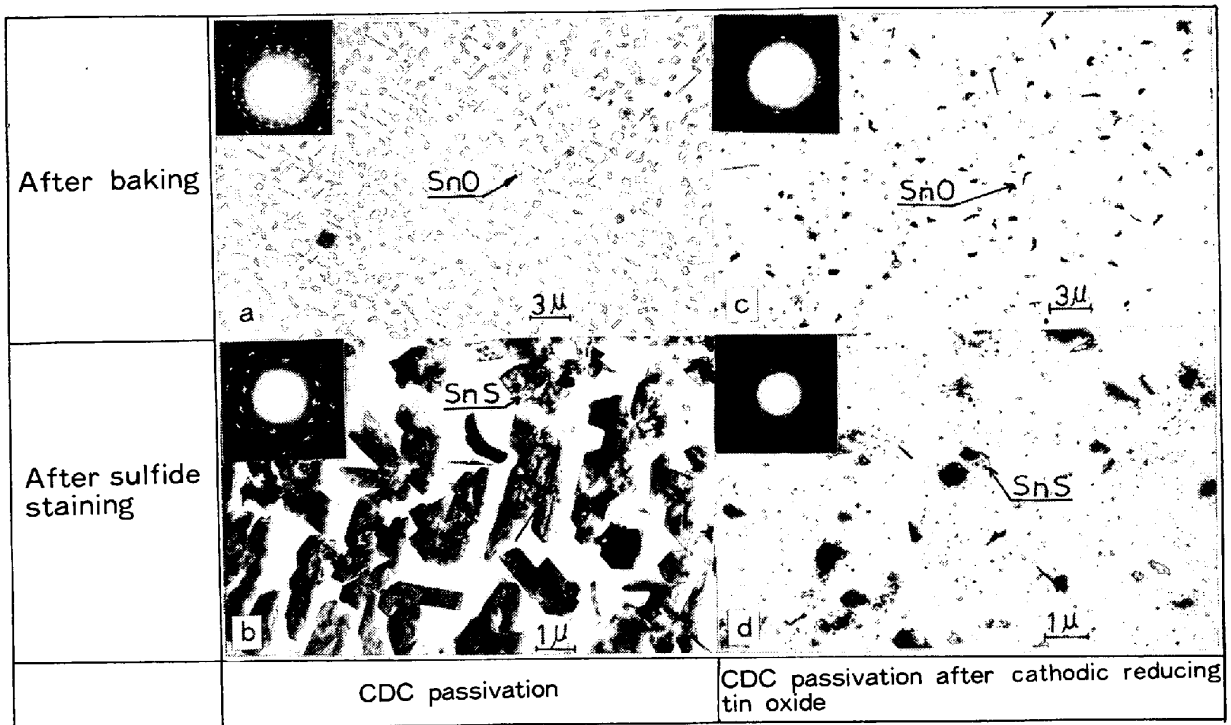


Photo. 7. Effect of pretreatment before CDC passivation on the tin oxidation and sulfide staining.

て生成した SnS 量と析出 Cr<sup>OX</sup> 中の Cr 量 との関係は上の結果と一致している。N<sub>0</sub> は錫結晶面により異なるものと考えられ、原子密度の低い面は高い値となる。また、k は Cr<sup>OX</sup> の析出状態すなわち活性点の埋め方に関係し、CDC 処理前の錫酸化膜を除去したのち、Cr<sup>OX</sup> を析出させた場合は k を大きくし、Cr<sup>OX</sup> 析出量が少ない場合でも硫化黒変を有効に抑制することができる。

#### 4. 結 言

ぶりきの硫化黒変について、錫結晶方位、錫酸化膜および CDC 処理で形成される Cr<sup>OX</sup> の影響を電子顕微鏡観察および電気化学的手法により検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) ぶりきの硫化黒変は 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、ぶりきの硫化黒変は錫結晶の方位依存性が高い。

(2) SnO<sub>2</sub> および CDC 処理で形成される Cr<sup>OX</sup> は硫化黒変を抑制する。CDC 処理を行つたぶりきでは、Cr<sup>OX</sup> が SnS の生成の活性な点を埋め、硫化黒変を抑制する。Cr<sup>OX</sup> の形成しない場所が SnS の核発生の起点となり SnS の発達を促進させる。

(3) 塗装加熱工程で、生成した SnO は、SnS の核

発生の起点となり、硫化黒変を促進させる。

(4) Na<sub>2</sub>S 溶液中における陽分極曲線と実際のまぐろのサラダ油漬中での硫化黒変とで同様な傾向を示すため、ぶりきの硫化黒変の評価に陽分極測定が応用できる。しかし、ぶりき表面の SnO は 35°C の Na<sub>2</sub>S 溶液中での硫化に対し、抵抗性を示すが 130°C のまぐろ油漬中では逆の現象を示す。

(5) Cr<sup>OX</sup> は活性な錫酸化膜の欠陥等に析出してぶりき表面を安定化し、また、ぶりきの硫化黒変に対する障壁の役割は緻密な SnO<sub>2</sub> が有しているものと考えられる。

#### 文 献

- 1) E. P. MECCHI, E. L. PIPPEN, and H. LINEWEAVER: J. Fd Sci., 29 (1964), p. 393
- 2) S. C. BRITTON, J. H. HANCOX: Sheet Metal Ind., 42 (1965), p. 453
- 3) P. ROCQUET, P. AUBRUN: Br. Corros. J., 5 (1970), p. 193
- 4) 朝野秀次郎, 大八木八七: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 84
- 5) H. LEIDHISER Jr.: "The Corrosion of Copper, Tin, and their Alloys" (1971), p. 284 [John Willey and Sons, Inc.]
- 6) 東洋鋼鉄: ぶりきとティンフリー・スチール (1974), p. 162 [アグネ]