

(481)

ぶりきの硫化黒変

東洋鋼鉄㈱ 下松工場 ○松島秀美 大橋保夫 山田克忠
 浜野秀明 日塚健治

1. 緒 言

電気めっきぶりきは食缶・飲料缶用途として広く使用されているが、魚肉缶などに使用された場合には高温殺菌処理工程あるいはその後の貯蔵中に、食品中の硫黄を含むアミノ酸が熱分解し、分解生成物であるHS⁻やH₂Sと錫が反応して缶内面が黒変するいわゆる硫化黒変現象が発生することがある。

この硫化黒変の発生の程度は缶胴の未加工部と缶蓋の加工部とでは差があり、一般的には加工部に発生し易い。そこで著者らは、未加工部および加工部それぞれの硫化黒変に対するぶりきの後処理としてのクロメート皮膜の効果を調査し、その差の原因について検討を加えたのでその結果を報告する。

2. 実験方法

板厚0.22mmの冷延鋼板を通常のフェロスタン浴で錫めっき(付着量2.8 μg/dm²)を行い、リフロー後、重クロム酸ソーダ溶液中での処理条件を変えたサンプルを作成して供試材とした。この供試材にエポキシフェノール系塗料を塗布した試片と無塗装のままの試片とについて耐硫化黒変性試験を行った。耐硫化黒変性試験は市販のツナ油漬でリパックテストを行い、塗装した場合は黒変程度を肉眼判定、無塗装の場合は付着した硫黄量を蛍光X線測定によって耐硫化黒変性を評価した。さらに、未加工部と加工部との硫化黒変程度の差の原因を解明するために分析電顕などで皮膜の状態を観察した。

3. 実験結果

(1)未加工部の耐硫化黒変性は、クロメート皮膜量の増加につれて向上する傾向にあるが、現象的にはクロメート皮膜成分のうちアルカリ溶液に溶解しないCr成分(アルカリ不溶Cr)との相関が大きかった。しかし、加工部ではアルカリ不溶Cr量が増加しても耐硫化黒変性は向上しなかった。(Figs.1, 2)

(2)錫酸化膜については、その量が多いほど未加工部、加工部とも耐硫化黒変性は向上した。

(3)加工部の皮膜の電顕観察の結果、クロメート皮膜は加工方向に直角の多くの亀裂を生じており、その亀裂内では錫は検出されたがクロムは検出されなかった。(Photo. 1)

4. 考 察

ぶりきの耐硫化黒変性は、未加工部の場合はアルカリ溶液に溶解しないCr成分を多く含むクロメート皮膜量が増加するにつれて向上するが、加工部の場合はクロメート皮膜に亀裂を生じ、亀裂部ではクロメート皮膜による耐硫化黒変性は期待出来ない。この場合は錫の酸化膜による耐硫化黒変性しか期待出来ないものと推定される。それゆえ、加工部は未加工部よりも硫化黒変が発生しやすいと考えられる。

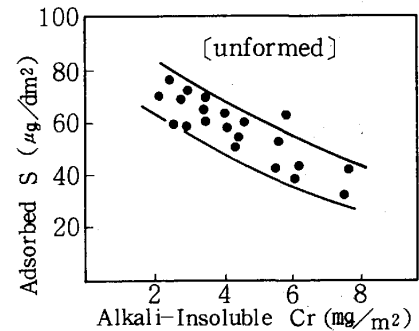


Fig.1 Relationship between Alkali-Insoluble Cr and Adsorbed S

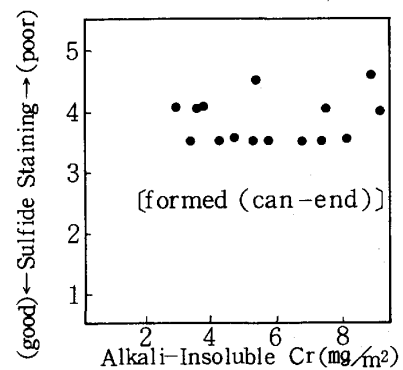


Fig.2 Relationship between Alkali-Insoluble Cr and Sulfide Staining.

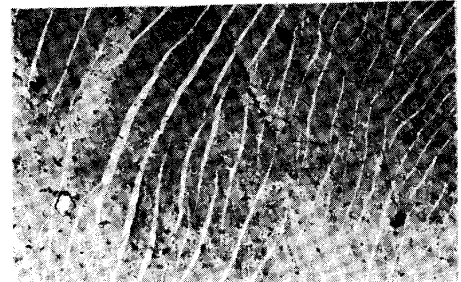


Photo.1 Oxide Film after Forming (×5000)