

A | 酸化物皮膜がぶりきの耐硫化黒変性に及ぼす影響に関する電気化学的検討

吉田晃周*¹・田口直美*¹・上野美里*²・田屋慎一*³・吉村国浩*⁴

Electrochemical Investigation into Effects of Sulfur-Stain Resistance by Aluminum Oxide Passivation on Tinplate

Akihiro YOSHIDA, Naomi TAGUCHI, Misato UENO, Shinichi TAYA, Kunihiro YOSHIMURA

Synopsis : “Tinplate”, a tin-coated steel sheet, has been one of our main products and produced as a traditional container material like a food can for a long time. Because of prevent sulfuration discoloration formed inside of cans, it has with using a passivation (chromium oxide treatment) on surface of tinplate and coating techniques (pigment additive, multiple coating). Toyo Kohan has made an effort to develop a variety of passivation on the tinplate which is advanced sulfur-stain resistance without being influenced by coating techniques.

In this paper, an aluminum oxide passivation that is one of the passivations under development with sulfur-stain resistance was evaluated and studied the mechanism of sulfur-stain resistance by using the electrochemical measurement.

When the aluminum oxide passivation film was coated on the tinplate, it was identified by using electrochemical measurement that stannous oxide, SnO as the start point of sulfurization on the tinplate surface reduced and the reaction of a Sn ion or a Fe ion and a S ion in the model liquid solution were inhibited. In addition, it was identified that the aluminum oxide passivation film coated on the tinplate was more than the chromium oxide passivation film by Auger image observation.

As a whole, the aluminum oxide passivation is considered to be better sulfur-stain resistance than the chromium oxide passivation from the point of view of the datum reciprocally.

Keywords : tin oxide ; passivation ; aluminum oxide ; sulfur-stain resistance ; electrochemical measurement

1. 緒言

ぶりき (Snめっき鋼板) は、これまで伝統的な食品用容器材料として長らく用いられてきた。充填内容物としては、肉・魚・果実等多岐にわたって様々な食品に適用されており、それらの内容物によって、ぶりき上へ塗装を行う仕様と塗装を行わない仕様が存在している。

容器本来の機能として、充填した内容物の品質を保持するだけでなく、容器内外の美感が損なわれないことも重要となる。容器の美感が低下する要因の一つとして、硫化黒変 (硫化変色) と呼ばれる缶内面での変色が挙げられる。

硫化黒変の発生機構は、次のように考えられている。食品充填後の殺菌を目的としたレトルト処理により、食品中のたんぱく質の一部が分解し硫化水素が発生する。この硫化水素が塗膜下のSnやFeと反応することで、褐色または黒色状の変色に至る。この現象を抑制することは、食缶用容器材料に使用されるぶりきにおける重要な特性の一つとして考えられている。

この現象では、ぶりき表層に存在するSn酸化膜が耐硫化黒変性に影響を及ぼすことが知られている。一般的に、Sn酸化膜は、第1酸化錫 (以下、SnO) および第2酸化錫 (以下、SnO₂) に区分される。特に、塗装焼付けのような大気雰囲気下での熱処理においてはSnOの成長が促進され、

*1 技術研究所 研究部 缶用材料グループ

*2 技術研究所 研究部 薄板材料グループ

*3 技術研究所 研究部 薄板材料グループ グループリーダー

*4 技術研究所 調査企画室 室長

このSnOが硫化水素と積極的に反応し硫化錫へ変化する^{1, 2)}。この発生した硫化錫を核として反応がさらに進行し、硫化黒変の拡大につながっていくと考えられている。

通常、ぶりき表面には耐食性の向上、塗料密着性の向上などを目的としてCr酸化物処理が施されており、これにより塗装焼付け時のSnO成長が抑制されるため、耐硫化黒変の向上にもつながっている。また、より耐硫化黒変性を必要とする場合には、顔料(TiO₂)あるいは無機粒子(ZnO)を塗料に添加したり、塗膜を複数塗工したりすることで改善が図られている。このように、現状としてぶりき材を用いた食缶用容器は、化成処理と塗料技術の組み合わせにより要求特性を得ている。今後、ぶりきを含むスチール容器は他製品(プラスチック、アルミ、etc)に対してコストや特性面での競争力を高める必要があり、容器コストおよび特性向上の両立を図ることが、容器材料の技術テーマとして必要であると考えられている。そこで、東洋鋼板では塗料技術を必要とせず耐硫化黒変性に関する要求特性を得ることが可能な食缶用容器材料を提供するため、現行のCr酸化物処理に替わる新規化成処理を検討してきた。

本報においては、これまでに検討してきた化成処理の1つであるAl酸化物処理の耐硫化黒変性を評価し、さらに硫化黒変に及ぼす影響について電気化学的手法を用いて検討した。

2. 実験方法

2.1 化成処理皮膜分析

2.1.1 供試材

Fig.1に、現行のCr酸化物処理およびAl酸化物処理を行ったぶりきの皮膜構成を示す。冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後に、フェロスタン浴を用いて所定量のSnめっきを施し、リフロー処理によりSnめっきを加熱溶融させる。この時に鋼板とSnめっきの界面にFe-Sn合金層が形成される。その後、ぶりき表面に陰極電解による化成処理を施して、Cr酸化物被膜あるいはAl酸化物被膜を形成させた。

2.1.2 分析方法

化成処理皮膜分析として、ぶりき上の化成処理皮膜の分布状態をAuger Image測定により評価した。分析装置には電界放出型オージェ電子分光分析装置(日本電子(株)製 JAMP-9500F)を使用し、加速電圧10kV、照射10nAの条件で所定箇所を分析した。

2.2 耐硫化黒変性評価

2.2.1 供試材

ぶりきに化成処理を行ったサンプルに塗装を施して供試材とした。Table 1に、サンプルへの塗装条件を示す。使用したエポキシフェノール塗料、ポリエステルフェノール

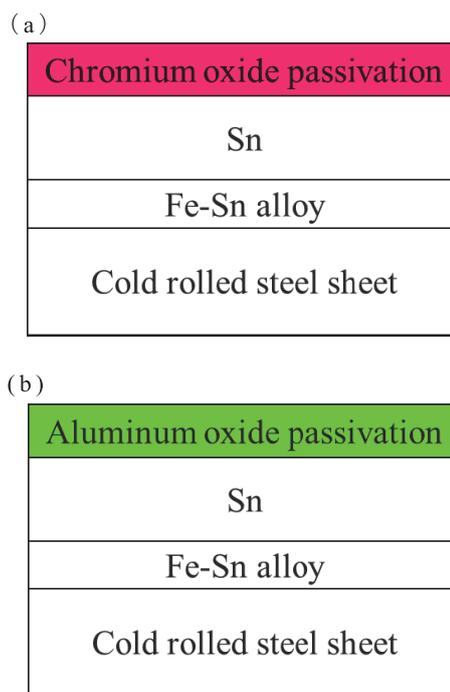


Fig.1 Schematic diagrams of cross sectional composition of tinfoil with a passivation film
(a) Tinplate with a chromium oxide passivation
(b) Tinplate with an aluminum oxide passivation

塗料は、いずれも汎用的な一般塗料である。また、塗装前に190°C×10minの焼付けを行った。この前焼工程は、缶外面での塗装や印刷の影響を考慮したものである。ただし、実際の製缶プロセスでの塗装・印刷工程における缶内外面の工程順については製缶メーカーにより異なる。

2.2.2 評価方法

耐硫化黒変性評価として、モデル液を用いた経時促進評価を行った。Table 2に評価方法(モデル液の仕様、経時条件)、Fig.2に評価時の保存形態を示す。

モデル液は、L-システイン塩酸塩と無機リン酸試薬を用いて作製した。この時、モデル液を所定の組成で作製した後、試薬③のリン酸水素二ナトリウムを用いてpHを7.0に調整した。評価用サンプルは、片面に塗装したぶりき板を4cm×4cmのサイズに切り出し、端面および未塗装面を耐薬品テープで被覆した。そして、モデル液と合わせてステンレス容器内に充填し、シリコンパッキンを蓋で挟み、周辺をネジで締付け固定した。その容器を恒温槽(90°C設定)内へ投入し48時間経時した後、硫化黒変の程度を目視にて評価した。

2.3 電気化学的手法による評価

2.3.1 供試材

Fig.3に、測定サンプルの概要を示す。熱処理有無それぞれのサンプルについて2cm×5cmのサイズに切り出し、モデル液中に浸漬する箇所に耐薬品テープを張付け、

Table 1 Coating conditions in various lacquers

lacquer type	Epoxy phenol lacquer	Polyester phenol lacquer
Pre-baking condition (External print equivalent)	190°C × 10min	
Coating condition	50-60 mg/dm ²	90-100 mg/dm ²
Baking condition	200°C × 10min	190°C × 10min

Table 2 Model liquid condition for dipping solution

Model liquid condition	Reagent concentration		pH
	① L-cysteine hydrochloride	0.6 wt%/L	
	② Sodium dihydrogen phosphate	25 mmol/L	
	③ Disodium hydrogen phosphate	50 mmol/L	
Storage condition	90°C × 48h		

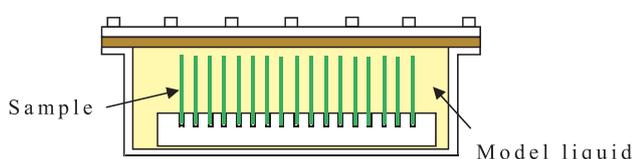


Fig.2 Schematic diagram of container for storage

1cm²の面積分露させることで測定面積を設定した。なお熱処理は、一般的な塗装工程中の塗料焼付け時において、ぶりきが加熱されることを想定したもので、電気オープン中で190°C × 10min実施した。

2.3.2 評価方法

ポテンショスタット装置（北斗電工製 電気化学測定システムHAG3001）を用いてアノード分極測定を行った。Table 3に測定条件を示す。溶液としてpH 4.7のNa₂S水溶液を用い、測定温度37°C、大気開放雰囲気で行った。また、対極に白金（Pt）、参照電極には銀・塩化銀電極（Ag/AgCl）を用いた。

測定方法としては、最初に自然電位を測定した。この時、50秒の浸漬を行い、サンプルの表面電位が安定した時の値

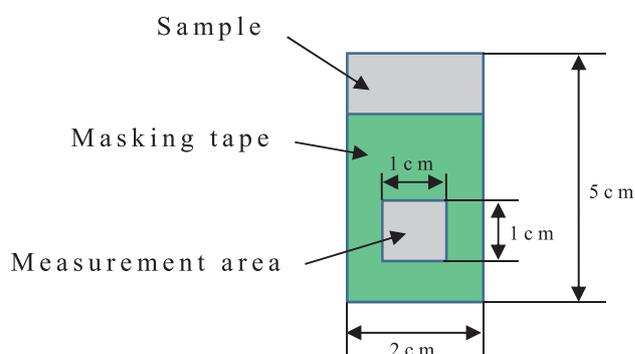


Fig.3 Schematic diagram of samples for anodic polarization tests

を自然電位とした。その後、分極速度50mV/minで貴な電位へ掃引した。

測定した分極曲線は、横軸を電位（V/SHE）、縦軸を対数目盛で電流密度（mA/cm²）として図示した。本評価では、参照電極に銀・塩化銀電極（Ag/AgCl）を用いるため、測定した電位の値に加算値（+0.2V）を加え標準水素電極電位（SHE）に換算した。

Table 3 Measurement conditions of anodic polarization tests

Model liquid condition	Reagent: Na ₂ S · 9H ₂ O Concentration : 2g/L		Model liquid is adjusted pH 4.7 by using glacial acetic acid.
Measurement environment	RT/atmosphere Model liquid: 37°C		
Electric specification	Counter electrode	Pt	
	Reference electrode	Ag/AgCl	

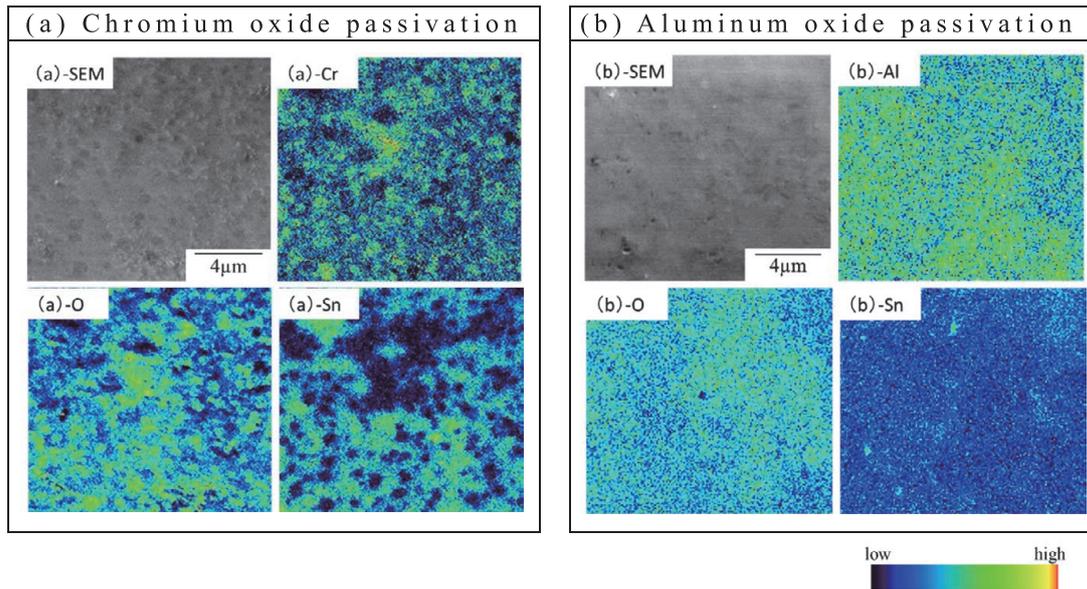


Fig.4 Element mapping on passivated coating surfaces of tinplate by Auger image analyses

3. 評価結果および考察

3.1 化成処理皮膜分析結果

Fig.4に、Cr酸化物処理皮膜 (a) およびAl酸化物処理皮膜 (b) のオージェ電子分析法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) による表面SEM観察, Auger Image分析結果を示す。ここでは、化成処理皮膜の被覆性について比較するため、ぶりき上のSn元素および化成処理皮膜の成分であるCr元素およびAl元素に着目した。

分析結果より、現行Cr酸化物処理材はぶりき上で一部Cr酸化物の皮膜が覆われずにSnが露出した箇所が散見された。一方、Al酸化物処理皮膜はぶりき上を均一に被覆しており、化成処理により被覆状態が大きく異なることが確認された。

3.2 耐硫化黒変性評価結果

Fig.5に、Cr酸化物処理材およびAl酸化物処理材にTable 1に示した2種類の塗装を行った供試材について、90°Cのモデル液に48時間浸漬経時させた後のサンプル外観写真を示す。外観写真において、塗膜下で褐色状または黒色状に変色が発生した箇所が硫化黒変に該当する。

エポキシ塗料およびポリエステル塗料のいずれを用いた供試材でも、現行Cr酸化物処理では評価面全体にわたって変色発生が確認された。一方、Al酸化物処理では微小な変色が確認されたものの、いずれの供試材でも現行Cr酸化物処理と比較して耐硫化黒変性に対する優位性が明確に示された。

3.3 電気化学測定を用いた評価結果

3.3.1 熱処理前後の未処理ぶりき

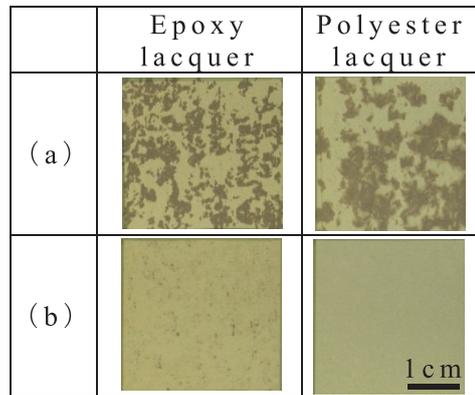


Fig.5 Results of sulfur-stain resistance tests of tinplate with passivation
(a)Chromium oxide passivation
(b)Aluminum oxide passivation

Cr酸化物処理あるいはAl酸化物処理を施していない未処理ぶりきについて、アノード分極測定前に自然電位を測定した結果、熱処理前の自然電位が-0.35V、熱処理後の自然電位が-0.39Vの値を示した。そして、それらの自然電位より貴な電位へ一定速度で掃引し分極曲線を得た。Fig.6に、熱処理前後の未処理ぶりきのアノード分極曲線を示す。

熱処理前の未処理ぶりきでは、約-0.18Vへ電位を掃引することで電流密度の上昇が確認された。(以下、掃引初期の電流密度の最大値を、第1の最大電流密度と称す。) また、この電位における反応式としては、 $\text{SnO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (-0.18V) が示唆される。さらに、電位を掃引すると電流密度が低下し約-0.08Vで再度電流密度が上昇した。

次に、熱処理後の未処理ぶりきでは、約-0.24Vへ電位を掃引すると電流密度の上昇が確認された。この電位における反応式としては、 $\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (-0.24V)

が示唆される。さらに、電位を掃引すると電流密度が低下し約-0.05Vで再度電流密度が増加した。

熱処理前後で自然電位および第1の最大電流密度が得られた電位が異なる要因として、熱処理によるぶりき表面の状態変化が考えられる。一般的に、加熱時には、ぶりき上にSnOが成長することが知られており、本実験で得られた熱処理後の未処理ぶりきにおいて第1の最大電流密度を示す電位が約-0.24Vである結果と一致する。

電位掃引による電流密度の変化は、モデル液 (Na₂S) 中のS⁻とSn酸化物の反応に起因していると考えられ、熱処理によるSn酸化物の組成変化が生じていると推測される。

3.3.2 熱処理前後のCr酸化物処理ぶりき

Fig.7に、熱処理前後のCr酸化物処理ぶりきのアノード分極曲線を示す。熱処理前のCr酸化物処理ぶりきでは、自然電位より貴な電位へ一定速度で掃引すると、約-0.32VでCrの酸化還元に関与した反応が見られた。この電位における反応式としては、 $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e^{-}$ (-0.32V) が示唆される。さらに、貴な電位へ掃引を行った際に、未処理ぶりきでみられたNa₂S液中のS⁻とSn酸化物 (SnO, SnO₂) との反応に起因した第1の最大電流密度の発生が抑制された。この要因として、リフロー工程時に形成されたSn酸化物がCr酸化物処理 (陰極電解処理) 時に還元されと考えられる。

一方、熱処理後のCr酸化物処理ぶりきでは、自然電位から貴な電位へ掃引を行った際に、熱処理前と比較して高い電流密度を示した。この時、約-0.1eVおよび約0.38eVで見られた電流密度の変化は、それぞれ酸化還元電位よりFeおよびSnがイオン化した電位であると考えられる。この電位における反応式としては、 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ ($Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$) (-0.1V), $Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^{-}$ ($Sn^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS$) (0.38V) が示唆される。

これらの結果より、現行Cr酸化物処理を行うことで、ぶりき表面のSn酸化物低減を図ることは可能であるが、塗装焼付け相当の熱処理を行った後のSn酸化物の成長を抑制するまでには至らないことが示唆された。

3.3.3 熱処理前後のAl酸化物処理ぶりき

Fig.8に、熱処理前後のAl酸化物処理ぶりきのアノード分極曲線を示す。熱処理前のAl酸化物処理ぶりきでは、自然電位から貴な電位へ一定速度で掃引すると、Cr酸化物処理ぶりきと同様に、未処理ぶりきでみられたモデル液 (Na₂S) 中のS⁻とSn酸化物 (SnO, SnO₂) との反応に起因した第1の最大電流密度の発生が抑制された。

次に、熱処理後のAl酸化物処理ぶりきでは、自然電位から貴な電位へ掃引するとモデル液 (Na₂S) 中のS⁻とSnO反応に起因する第1の最大電流密度が見られた。しかし、熱処理前と比較してその差は僅かであった。また、SnO₂

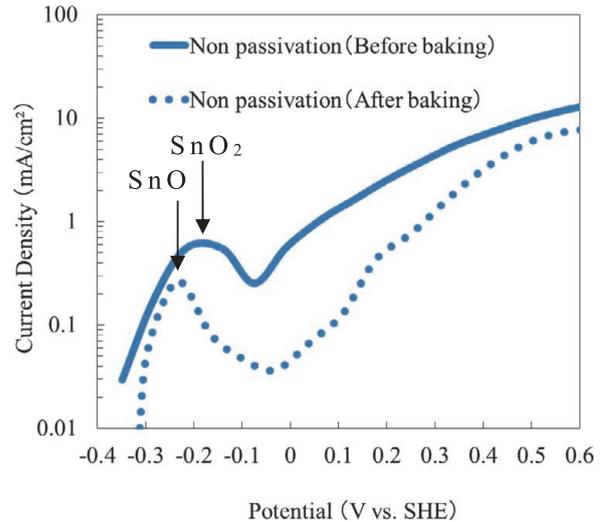


Fig.6 Anodic polarization of tinplate with no passivation treatment

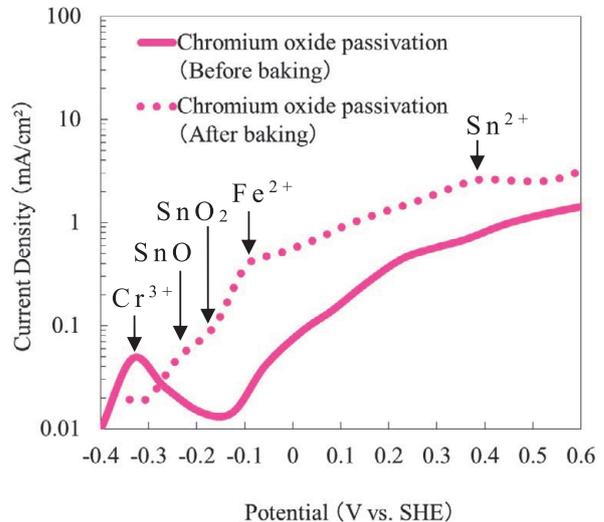


Fig.7 Anodic polarization of tinplate with a chromium oxide passivation

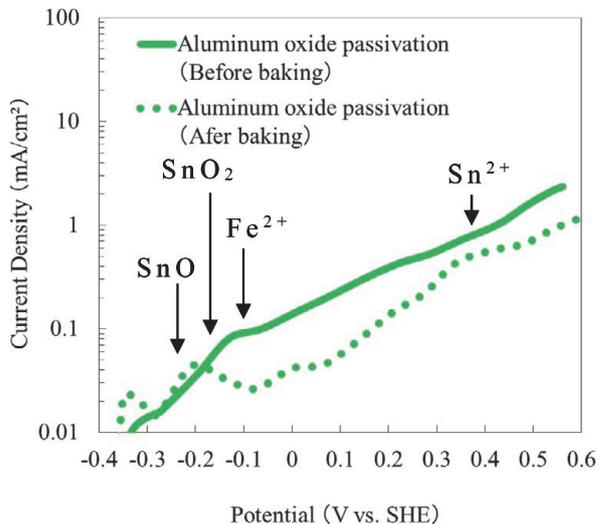


Fig.8 Anodic polarization of tinplate with an aluminum oxide passivation

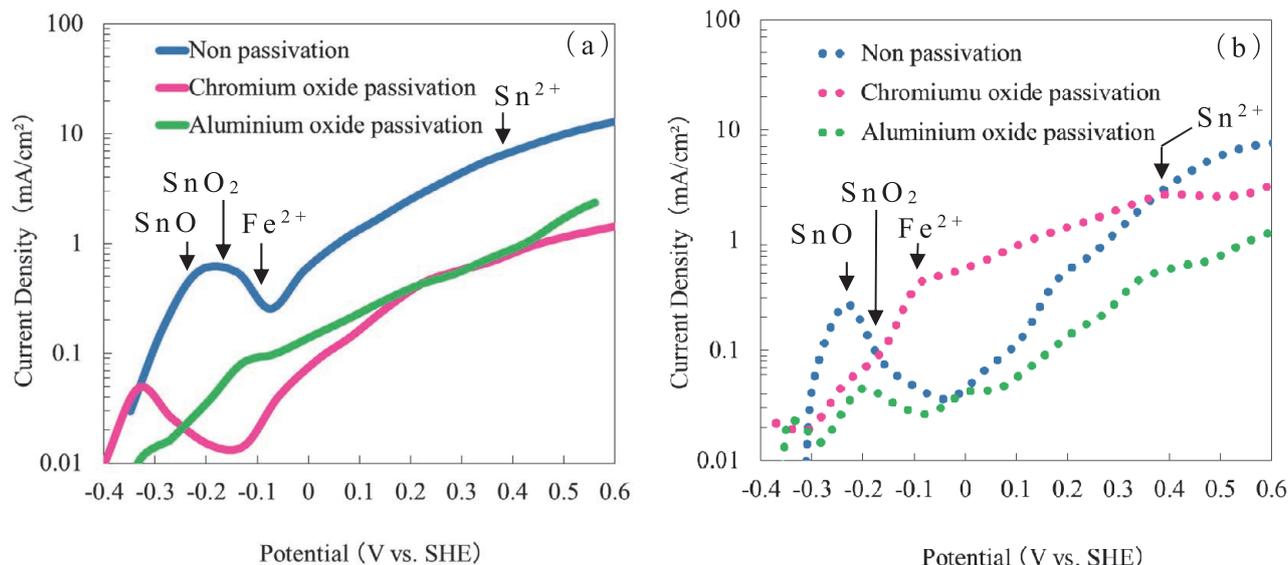


Fig.9 Anodic polarization lines of tinplate with non-passivation, a chromium oxide passivation and an aluminum oxide passivation
(a) Before baking (b) After baking

やFe, Snとの反応に起因する電流密度は抑制されており、この反応抑制が硫化黒変の拡大抑制に起因すると考えられる。

3.3.4 各処理における評価結果の比較

Fig.9に、未処理ぶりき、Cr酸化物処理ぶりき、Al酸化物処理ぶりきのアノード分極曲線の比較を熱処理前後でそれぞれ示す。

熱処理前の図 (a) から、化成処理を行うことにより未処理ぶりきと比較して、モデル液 (Na₂S) 中で自然電位から貴な電位へ掃引した際に得られた電流密度において、-0.18V (SnO+H₂O→SnO₂+2H⁺+2e⁻) および -0.24V (Sn+H₂O→SnO+2H⁺+2e⁻) の電位で低い値が示されたことから、Sn酸化物が減少したと考えられる。

また、熱処理後の図 (b) からCr酸化物処理とAl酸化物処理を比較した場合に、Al酸化物処理の方は-0.1V (Fe → Fe²⁺ + 2e⁻ ((Fe²⁺+S²⁻→FeS))), 0.38V (Sn → Sn²⁺ + 2e⁻ (Sn²⁺+S²⁻→SnS)) の電位においてモデル液 (Na₂S) 中での反応が抑制されることが明らかになった。Al酸化物処理皮膜は、Sn酸化物の減少だけではなくFe, Snとの反応についても抑制されていることから、熱処理前後に関わらず硫化黒変が発生し難く、また発生後においても変色面積が拡大し難いことが示唆された。

4. 結言

現行のCr酸化物処理に替わる新規化成処理の一つとして検討してきたAl酸化物処理の耐硫化黒変性に関する評価、ならびに硫化黒変へ及ぼす影響について、電気化学的

手法を用いて調査を行った。その結果、以下の知見を得ることができた。

- (1) Auger Image測定結果から、ぶりき表面の被覆性は、Al酸化物処理の方が、現行Cr酸化物処理よりも優れていることを確認した。
- (2) モデル液による耐硫性評価結果から、塗装したぶりき材の耐硫化黒変性は、Al酸化物処理の方が、現行Cr酸化物処理よりも良好となることが確認された。
- (3) アノード分極測定結果から、Snめっき表面上へAl酸化物処理を行うことによって、熱処理前後で硫化黒変の起点となるSnOの成長抑制および溶液中のS成分とSnO, Fe, Snとの反応抑制が確認された。
- (4) Al酸化物処理皮膜がCr酸化物処理皮膜よりも耐硫化黒変性に優れる要因としては、上記(1)と(3)の相互作用が考えられる。

引用文献

- 1) 乾 恒夫, 根本忠志, 西条謹二, 河村宏明: 鉄と鋼, 68 (1982), 850.
- 2) 吉崎鴻造: 日本鉄鋼全書 (10) 新編ブリキ, 鐵鋼と金屬社, (1964), 247.