

(250) 熱漬ブリキの表面組織と耐食性

富士鉄

広畑 〇柳父修 中出弘毅 辻本順
石古屋 吉田勝可

1 緒言

熱漬ブリキ表面を軽くエッチすると表面錫の結晶模様が明確に観察される。この表面錫の結晶模様は光沢ある部分（白部）と灰色がかった部分（黒部）に分類出来る。熱漬ブリキを食缶材として使用した場合白部は酸化又は酸化黒変をおこしにくく、黒部は黒変をおこしやすいといわれているがこの両者の相違点について調査した結果を報告する。

2 調査項目

2-1 表面観察 2-2 X線反射回折 2-3 耐食性

3 実験結果

3-1 表面観察 熱漬ブリキを腐食液（ FeCl_3 10g、 HCl 2cc、エタノール 10cc、水 10cc）に浸漬すると10秒前後で表面錫の結晶模様が現われ始め、30秒～20分間位はこの結晶模様が明確に判別出来る。20分以後は腐食が次第に進行し表面錫を消耗して合金層が露出し始め約40分で表面錫は完全に消耗する。この腐食過程で白部と黒部が入替る事はなく又合金模様とも関係はない。これを光学顕微鏡で観察すると5秒前後で圧延マズの部分から腐食が始まり白部は三角形、長方形、正方形等のエッチピットが見られるが黒部は黒々として明確でない。又エッチング時間と共に白部のエッチピットが成長していく様子も観察出来る。電子顕微鏡で観察すると白部の表面は凸凹であるが、黒部は尖った部分が山脈の様に連なっている。

3-2 X線反射回折 熱漬ブリキ表面の白部及び黒部についてX線反射回折を行なった結果白部は $\beta\text{-Sn}$ の(301)(101)(112)のいずれかの面又はすべての面が検出され他の面の回折は非常に弱い。黒部は $\beta\text{-Sn}$ の(220)(200)(211)のいずれか又はすべての面が検出され他の面の回折は非常に弱い。すなわち熱漬ブリキの表面錫は配向性の強い結晶で(301)(101)(112)等の面が原板に平行になっている部分は白部、(220)(200)(211)等の面が原板に平行になっている部分は黒部である事が判明した。熱漬ブリキを使用したアスパガス缶詰の缶内面黒変部及び変色していない部分のX線回折の結果非変色部は白部、黒変部は白部黒部が混合している事が判明した。すなわち熱漬ブリキの黒部は必ず黒変するが白部は黒変する事もあり得る事もある。

3-3 耐食性 熱漬ブリキの表面錫結晶模様の白部及び黒部について鍍錫量を測定した。熱漬ブリキの場合鍍錫量のバラツキは大きい。白部及び黒部の鍍錫量の差はほとんどない。しかし熱漬ブリキを使用したアスパガス缶詰を37℃1年間経時させ、缶内面の黒変部及び非変色部の鍍錫量を測定すると明らかに黒変部の方が鍍錫量が少い。すなわち白部は黒部より耐食性において優れている事が判明した。

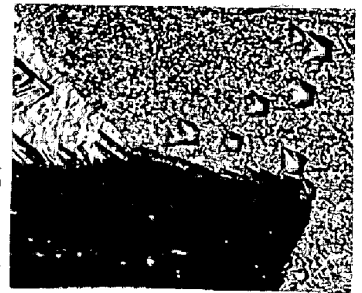
写真1 白黒境界部 (×1000)
(5分腐食)

写真2 白部電顕写真 (×3000)



写真3 黒部電顕写真 (×2000)