

東洋製罐(株)技術本部

鶴丸迪子・鈴木幸雄・○増田和久

1. 緒言

ぶりきの腐食性評価方法としてATC・ISV・PL・TCS等が知られている。これらは無塗装缶の場合は比較的よくぶりき缶の腐食と対応していた。しかし一部塗装缶や全面塗装缶ではこれらの値と缶腐食とは対応しない場合が多い。一方、全面塗装缶の腐食に関する管理方法としてエナメルレーターがある。この方法は塗膜被覆度や疵つき等の工程管理法としては有効であるが、塗装缶の腐食とは必ずしも一致しない。塗装缶の致命的な腐食欠陥としてピッチングによる穿孔と、塗膜剝離やブリストア等の塗膜下腐食とがある。これらの腐食に対しては塗膜と塗膜下金属の両方に関連した評価が必要とされている。それら評価法の一環として現実に近い形で評価でき、ある程度塗装缶腐食と対応のとれるIERater法を確立し¹⁾、ぶりき及びぶりき缶の評価並びに製缶工程管理等に使用している²⁾。ここではその簡単な原理・使用実例並びにこの評価方法により判明したぶりき材の腐食への影響因子等について述べる。

2. 原理

スチール缶では微量の鉄溶出が内容物の品質劣化をもたらす場合があり、このような内容物に対しては錫付着量を多くして対応してきた。しかしコストダウン等の目的で錫めっき量を減少させたり加工度を高める動向があり缶内面の鋼露出が多くなる危険性がある。一般にぶりき缶の腐食を考えるにあたっては、錫と鋼の共存系での鋼の露出程度及びその部位を知ることが重要である。IERaterはその目的で開発したものである。

IERaterの測定系をFig. 1に示す。評価すべきぶりき缶を試験電極とし、缶中に参照電極と対極を挿入し電解液中で定電位電解を行うものである。電解液は次の組成である。

炭酸ナトリウム	0.2	M/l
炭酸水素ナトリウム	0.2	M/l
塩化ナトリウム	0.005	M/l

この電解液中での錫と鋼のアノード分極挙動をFig. 2に示す。1.20 V vs SCEにおいて錫の反応電流は鋼の反応電流の約1/1000であり、錫と鋼の共存系の場合IERater測定電流は鋼露出面積を良く代表する。ぶりき板(錫11.2g/m²)を3分間定電位電解した場合の溶出鉄量と電流の関係をFig. 3に示す。両者には良い相関性がありアノード電流が鉄溶解電流に対応していることがわかる。このアノード電解電流を

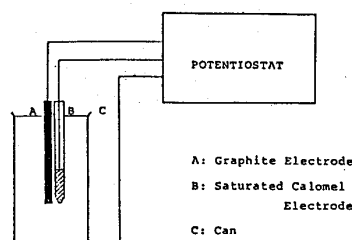


Fig.1 Schematic diagram of the measuring system

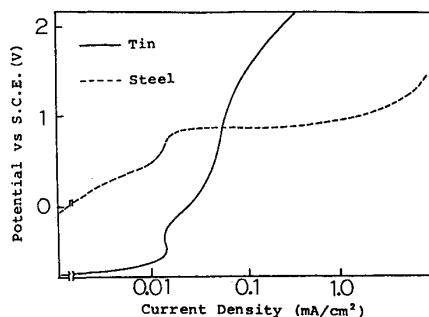


Fig.2 Potentiokinetic anodic polarisation curves for tin and steel in carbonate buffer solution at 25°C

IEVとし素地鋼露出程度の指標としている。更に素地鋼露出部位は測定時生成する腐食生成物により確認することができる。

3. 缶への適用例

3-1 ぶりきDI缶の缶内面評価

ぶりきDI缶はしごき加工を受けるので加工後の表面には素地鋼が露出する確率が高い。素地鋼露出には錫付着量・ぶりき母材・製缶加工条件・表面処理等が影響する。以下にその例を紹介する。

絞り条件としごき条件を変えた場合のぶりきDI缶内面IEVをFig. 4に示す。加工条件が缶内面状態に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

ぶりきの錫付着量の違いがぶりきDI缶内面IEVに及ぼす影響をFig. 5に示す。錫付着量が下がるに従い缶内面の素地鋼露出は多くなっている。

スチールメーカーの違いによるぶりきDI缶内面IEVに及ぼす影響をFig. 6に示す。メーカー（材料）によりぶりき缶内面状態が異なっていることがわかる。

ぶりきDI缶では缶内面の素地鋼露出をおさえ、塗膜密着性をあげるため一般に表面処理がなされている。ぶりきDI缶への影響をFig. 7に示す。表面処理によりぶりきDI缶内面の素地鋼面はカバーされることがわかる。また表面処理剤の種類により皮膜の被覆度が異なっていることがわかる。

以上の様にぶりきDI缶の缶内面状態にはスチール母材・錫付着量・加工条件・表面処理等が影響を及ぼすことがわかったが、その他にボデーメーカーのクーラントや洗浄条件の影響等もこの方法で評価することができる。

IEVと実缶内容物による塗膜下腐食(UFC)との関係をFig. 8に示す。IEVの高い缶では塗装後のUFCも高い傾向にある。また実缶内容物による穿孔も素地鋼が局部的に露出している場合に発生しやすくなる場合がある。

3-2 ぶりき3ピース缶の缶内面評価

ぶりき3ピース缶サイドシーム部では内容物に含まれる含硫アミノ酸と反応して黒変をおこすことがある。その例をFig. 9に示す。サイドシーム黒変程度はIEVと対応している。

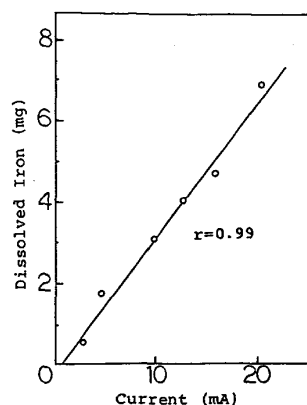


Fig.3 Relationship between dissolved iron and current flowing at 3 minutes' potentiostatic polarization

Drawing Condition	Ironing Condition	I E V (mA)	
		50	100
A	a	○○○○○	
B	a	○○○○○	
C	b	○○○○○	
C	C	○○○○○	

Fig.4 Effect of drawing and ironing conditions on IEV of finished cans

tin coating	I E V (mA)			
	200	400	600	800
5.6/5.6	○ ○○○○○○			
8.4/8.4	○○○○○			
11.2/11.2	○○○○○			

Fig.5 Iron exposure in tinplate DI can as related to the tin coating of tinplate used

steel maker	I E V (mA)			
	50	100	150	200
A	○○○○○			
B	○○○○○			
C	○○○○○			

Fig.6 IEV of tinplate DI cans with respect to tinplate from different steelmakers

Can	I E V (mA)			
	200	400	600	800
Without treatment	oo8o oo			
treatment A	oo8o			
Treatment B	oo8oo			

Fig.7 Effect of surface treatment on IEV in tinplate DI can

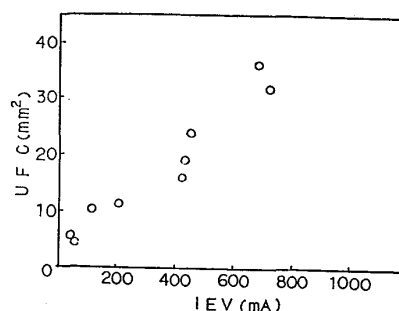


Fig.8 Relationship between IEV and U F C

3-3 P T F 缶の缶内面評価

果汁飲料等でフレーバーを保持し内容物の変色を防止するためにP T F (Pure Tin Fillet) 缶やH T F (High Tin Fillet) 缶を用いることがある。その際内容物充填方法及び缶材因子が内容物による腐食に大きな影響を及ぼすことがある。Fig.10は実缶で穿孔問題を生じた場合の調査例である。穿孔缶と未穿孔缶はぶりき材以外は同一条件のものであった。穿孔缶と未穿孔缶各々の缶胴から試片を切り出し折曲げ試片を作成しI E Vを測定した。その結果未穿孔缶缶胴試片ではI E Vが低く、穿孔缶のものでは高かった。このことからぶりき母材に差があることがわかった。穿孔品の鋼材はTable 1に示すように極低S材であった。

side seam	tin coating	I E V (mA)					sulfide stain
		2	4	6	8	10	
A	2.8	—	—	—	—	—	±
〃	5.6	—	—	—	—	—	—
〃	11.2	—	—	—	—	—	+
B	5.6	—	—	—	—	—	#
〃	11.2	—	—	—	—	—	—
C	5.6	—	—	—	—	—	—
〃	11.2	—	—	—	—	—	—

Fig.9 Relationship between IEV and sulfide stain in tinplate 3 piece can

can	I E V (mA)				
	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10
Normal	oo	oo	o	o	
Perforated				o	oo oo o

Fig.10 Relationship between perforation and IEV

Table 1 Chemical analysis of steels used for the can

can	C	Si	Mn	P	S	Cr	sol Al
Normal	0.07	0.03	0.28	0.018	0.015	0.024	0.048
Perforated	0.06	0.02	0.32	0.015	0.007	0.010	0.055

4. 結言

- 1) I E Rater法は錫の影響をほとんど受けることなく素地鋼の露出程度・部位を評価することができる。
- 2) この方法は缶材・製缶条件の選定・評価・管理に適応できる。
- 3) この方法で測定した結果は、ぶりきD I 缶の塗膜下腐食、ぶりき3ピース缶の鉄溶出や穿孔性、及びサイドシーム部での黒変等の腐食との対応が得られている。
- 4) この方法の応用は素地鋼成分の腐食性因子検討の一助となりうる。

参考文献

- 1) 特許登録番号 1332395号 s 61. 8. 14
- 2) 鶴丸 Second International Tinplate Conference 1980