

缶詰の内面腐食



宮崎 俊三*

Internal Corrosion of Food Cans

Shunzo MIYAZAKI

1. はじめに

食品包装容器のなかで缶詰はその保存性、流通性、簡便性などの優れた性能によつて保存容器としての確固たる地位を築いてきた。しかし、近年の流通機構の発展に伴い食品容器に対する要求特性に変化が生じている。そして、従来の保存容器としての缶は、より身近で使いやすい、ファッション性に優れた低コストな、流通容器として変貌をとげつつある¹⁾。

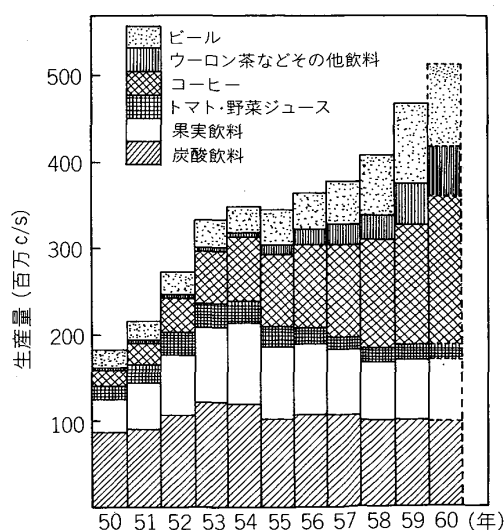
金属容器は約 170 年の実績を持つている。そのほとんどはぶりきを用いたはんだ缶の歴史であつたが、この 10 数年金属容器は技術革新のさなかにあり、新しい製缶技術によつて新しい金属材料を利用した容器が次々と登場してはんだ缶に取つて替わり、飲料缶詰の分野で著しい成長をとげている¹⁾²⁾。容器が多様化する一方で内容物に対する消費者の嗜好性の多様化⁴⁾がおこり、両者があいまって缶の腐食問題はますます複雑化している。缶詰の特徴は外部環境に対するバリアー性が高く、光を遮蔽し、内容物を変化させず衛生的に長期間保存できることである。しかし、水やカソード還元物質を含む内容物をスチール、アルミニウムのような卑金属が包んでいるためにおきる腐食は缶詰の本質的な問題である⁵⁾⁶⁾。金属の腐食はそれ自体多くの因子が関与する複雑な現象であるが、缶の内面腐食はいつそう複雑である。その主因は腐食環境（内容物の多様性、充填条件・保存条件）によつて缶材との相互作用が多様に変化するため、個々に対応する必要がある。

缶の内面腐食に関する研究の歴史は古く、1930 年アメリカの大恐慌の時、長期在庫した果実缶で水素膨張が発生し、これを契機に缶詰の寿命“Shelf life”に対する認識が深まり、それを支配する因子の検討が始まつた⁷⁾。そして、すずの付着量、鋼成分の影響やぶりき材の耐食性を評価する方法の開発などの研究がなされ、今日まで多くの報告がなされている。ここでは最近の金属容器の動向とそれにかかわる腐食問題に関して述べる。

2. 缶用材料と製缶技術の進歩

金属容器は内容物によつて一般食缶、飲料缶、エアゾール缶、美術缶、18 l 缶などに大別される。近年の金属容器は図 1⁸⁾で示したようにコーヒーを中心とした嗜好飲料、ビール、スポーツドリンクによつて成長がもたらされ⁴⁾、飲料缶詰は缶全体の 8 割以上を占めるようになった⁹⁾。そして、飲料缶詰はこの 10 年間に 2.6 倍に増加し、昭和 60 年に約 125 億缶が生産されたと推定される⁸⁾。

このような金属容器の発展は金属素材メーカーにおけるスチール・アルミニウム素材、表面処理の研究開発、および製缶技術の革新、新規内容物の開発などがあいまつてもたらされた。この発展は昭和 30 年代の電気めつきぶりきの製造から始まつたと考えられる³⁾⁸⁾。以後、スチール素材の進歩として（1）連続焼鈍法の採用により均一な品質で強度・加工性に富み、耐食性・形状性の良い素材が得られるようになった、（2）2 回圧延法の登場により、極薄で強度・加工性に富む素材が得られ、缶の大幅な軽量化が可能となつた、（3）連続鋳造法によ

図1 各種飲料缶の生産量の推移⁸⁾

昭和 61 年 6 月 5 日受付 (Received June 5, 1986) (依頼解説)

* 北海製缶(株)中央研究所部長補佐 (Central Research Laboratories, Hokkai Can Co. Ltd., 839-1 Kanamuro Iwatsuki 339)

つて鋼の品質がさらに向上し、介在物の少ない清浄度の高い素材が得られ、スチールの DI 加工やイージーオープン蓋の製造を可能とした。表面処理技術の進歩としてはホットディップぶりきから電気めつきぶりきへの変化に始まり、昭和 36 年の TFS の開発と最近の溶接缶用新素材（ニッケルめつき鋼板・ニッケル下地の不均一薄すずめつき鋼板）の開発へと続いている³⁾。そして、製缶技術の革新と多様化は昭和 45 年 TFS を用いた接着缶の開発に始まり、アルミニウム・スチール（ぶりき）の絞りしごき (DI) 缶、深絞り (DRD) 缶、電気抵抗シーム溶接による溶接缶へと次々に発展している。さらに最近ではエアゾール缶においてレーザー溶接による缶が製造されたと聞く¹⁰⁾。内容物としては昭和 40 年代の炭酸飲料の急伸によつて、缶詰の大量生産・大量消費の時代が始まったと考えられ、以後、果実飲料、トマトジュースが伸び、近年コーヒー・ウーロン茶などの嗜好飲料やスポーツドリンクが著しい伸びをみせている⁴⁾。また、ビール・チューハイなどのアルコール飲料の缶詰化も進んでいる。以下、製缶方法の概略と特徴を簡単に述べる¹¹⁾。

2.1 3 ピース缶

3 ピース缶は缶胴部、製缶側巻締蓋および充填側巻締蓋の三つの部分からなっているためこのように呼ばれる。この 3 ピース缶は厚さ 0.2 mm 前後、約 1 m 角のシートに 30~50 缶分まとめて内外面に塗装・印刷を施し、2 台のスリッターで缶胴ブランクに切断する。このブランクを以下の各種製缶方式に従つて製胴し、円筒の一端に蓋を 2 重巻締により取り付け。

2.1.1 はんだ缶

円筒に丸めた缶胴ブランクの重ね合せ部両端縁をはぜ折りしてかしめ、ハンマーでつぶした後、フラックスを塗布してはんだを流し、冷却接合する。胴材には片面 2.8 g/m^2 以上のぶりきを用い、はんだは用途によつて異なり、高鉛はんだ（すず 2%）、高すずはんだ（すず 30~50%）、純すずはんだなど使い分けている。この時、使用するフラックスは内面腐食に影響を及ぼすので適性なものを選択する必要がある。はんだ缶は一般食缶に多く使われているが、FDA (Food and Drug Administration) の鉛規制問題以降、徐々に溶接缶へおきかわりつつある。

2.1.2 接着缶

TFS にプライマー（エポキシフェノール樹脂系塗料）を塗装後、缶胴ブランクの両端縁にナイロン系接着剤を貼りつけ（アプリーケーター）、円筒状に丸め、重ね合せ部分の接着剤を高周波誘導加熱により溶融させ、引き続きハンマーでつぶし、冷却固着させる（ボディーメーカー）。当初、接着缶はコールドパック（炭酸飲料）用としてスタートしたが、TFS の表面処理、プライマーの改善によつてホットパック（果汁）、レトルト飲料に

も耐えるようになり、国内では製缶の主要技術となった¹²⁾¹³⁾。

2.1.3 溶接缶

近年、3 ピース缶技術として急速に広まっているのが、Soudronic 社で開発改良された銅ワイヤー式電気抵抗シーム溶接である^{14)~16)}。この溶接缶は高速 (50~60 m/min) で、小さな接合しろ（重なり幅: 0.3~0.4 mm, 重なり厚: 母材の約 1.4 倍）と高い接合強度が得られるため、各種変形缶（多段ネックイン缶、エキスパンド缶）に採用されたり、巻締性に関しては 2 ピース缶のような高密封性を有するなどの特徴を有している。主にぶりきが用いられているが、最近ではニッケルめつき鋼板やニッケル下地処理不均一薄すずめつき鋼板が用いられるようになった。溶接缶の耐食性にとって溶接部の補修塗装が重要である。

2.2 2 ピース缶

2.2.1 絞りしごき (DI) 缶

DI 製造技術はアルミニウムによつて始まり、この技術を改良してぶりきにも適用できるようになった。これは 3 ピースとは全く異なり、コイルからあらかじめカップを打ち抜き、続いて再絞りとし 3 段のしごき加工を行い、胴壁を元板厚の $\frac{1}{3}$ まで引き伸ばして、缶底を有したまま円筒状に一体成形したものである。DI 缶の耐食性にとって、Washer 工程は特に重要であり、脱脂・化成処理・純水洗浄を行う。引き続き、外面印刷後、内面にぶりきでは 2 回・アルミニウムでは 1 回のスプレー塗装を行い、ネックイン・フランジ加工まで高速一貫ラインで製造している。材料としてアルミニウムは JIS 3004 (Al-Mn-Mg 系) が用いられ、ぶりきは介在物の少ないアルミキルド連铸鋼が用いられている。国内ではすず付着量 $2.8\sim5.6 \text{ g/m}^2$ のぶりきが主流であるが、欧米では 1 g/m^2 前後のものも使用されている¹⁷⁾¹⁸⁾。

2.2.2 絞り缶

塗装印刷後に打ち抜き加工を行うもので、浅絞り缶と深絞り缶の 2 種がある。一般食缶に採用され、材料としては TFS、アルミニウムが用いられている。

2.2.3 インパクト缶

コイン状の純アルミ系スラグを衝撃押出しによつて成形するもので、主にエアゾール缶に採用されており、近年、需要が伸びている。

2.3 イージーオープン缶蓋 (EO-End)

飲料缶詰の飛躍的發展は EO-End の開発によつてもたらされたと言つても過言ではなく、最近では一般食缶へも積極的にフルオープン蓋 (FO-End) が採用されている。開口性の点ではアルミニウムが優れているが、ぶりきにおいてもスチール素材の機械特性改良¹⁹⁾や蓋のデザイン面などから開口性の改良が試みられている。EO-End の製造は、まず、プレス加工によつて塗装板からシェルを打ち抜き、カール部に密封性を保持するた

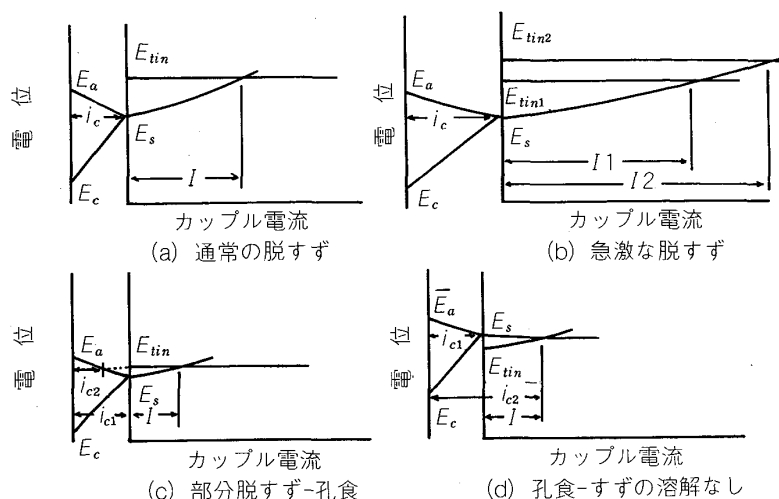


図2 ぶりき缶でみられるガルバニック腐食の電気化学的関係²⁰⁾

めのシーリングコンパウンドが塗布される。引き続きトランスファープレスにより、リベット成形・プルリングの取り付け・スコアー加工が連続的に行われる。アルミニウムでは内容物によつて内面補修するものと、そのまま使用するものがあるが、ぶりきの場合は切り込み部(外面)は錆が生じるので内外面とも補修塗装を行う必要がある。

3. 材料側からみた缶内面腐食

3.1 内面プレーン(無塗装)缶

通常、プレーン缶には有機酸を含む酸性果実が充填されるが、腐食進行のメカニズムは内容物成分、充填条件などによつて変化する。この状態を KAMM²⁰⁾ らはぶりきのスチールとすずのガルバニックな電気化学的関係として図2 (a) ~ (d) に示した。図2 (a) はスチールの局部アノードと局部カソードが作る腐食電位がすずの腐食電位より貴な電位にある場合で、スチールはすずの犠牲溶解によつてガルバニックに防食されることを示している。このタイプは充填直後に酸素やその他カソード還元物質を消費しながら、速やかにすずの溶解がおきるが、その後はすずの溶解速度が小さくなり、その状態でスチールはガルバニックに防食されるため、長期にわたつて安定した Shelf life が得られる。図2 (b) はスチールの露出が多く、カソード活性であつたり、内容物側に強力な配位子が存在するとすずの電位を卑な電位に分極させ急速なすずの溶解を引き起こす場合を示している。これはトマト、レモンジュースで経験される。図2 (d) で示される状態はスチールとすずの電位が逆転しており、すず層のわずかなピンホール部分からスチールが腐食し、急速に水素膨張、または穿孔腐食を起こす。内容物としてはピクルス、りん酸ベースの飲料、一部のエアゾール内容物にみられ、これらには塗装缶が用いられる。

図2 (c) で示される状態はスチールの腐食電位はす

ずの腐食電位よりも貴であるが、スチールの局部アノード電位がすずの腐食電位よりも卑な場合である。ここではすずの溶解が少ないと犠牲防食効果が十分でなく、鉄溶出による水素膨張、穿孔腐食を引き起こし、Shelf life が短くなる。この事例はスチールの材質に原因がある場合や、内容物としてはプルーン、なしネクターで経験された。KAMM²¹⁾²²⁾、CHIN²³⁾ らはアルミキルド連続 casting 鋼 (Al-Kcc 鋼) を用いた Light colored fruits (なし、もも、あんず、フルーツカクテル) で水素膨張、穿孔腐食の事故が発生したことを報告しており、Al-Kcc 鋼の耐食性について再検討している。ぶりきの耐食性指数²⁴⁾として ATC²⁵⁾ 値 (Alloy Tin Couple Test), ISV 値²⁶⁾ (Iron Solution Value), PL 値²⁷⁾ (Pickle Lag Test), TCS (Tin Crystal Size) の4項目が一般に用いられているが、Al-Kcc 鋼を用いたぶりきはインゴット材よりも ISV は優れているが、ATC は劣っていることが知られていた²⁸⁾。これはインゴット材は表層が清浄度の高いリム層によつて覆われているのに対して、Al-Kcc 鋼は表層に微細な介在物が多いためと考えられている。河村²⁸⁾ らは各種鋼の表層からコア部に向かって深さ方向に1モルケン酸中での腐食速度 (i_{corr}) を求めている。その結果を図3²⁸⁾ に示したが、Al-Kcc 鋼は表層から大きな i_{corr} を示すのに対し、インゴット材は表層から30 μm までは Al-Kcc 鋼の $\frac{1}{2}$ 以下の i_{corr} である。また、高野²⁹⁾ らは Al-Kcc 鋼の微量成分である硫黄が0.003%以下の低いレベルになるとスチール自体の電位が卑となり、孔食を起こしやすい状態が生じることを見出している。

しかし、一方では内容物の有機酸成分比²⁹⁾³⁰⁾、残留農薬などを問題としている研究者たちもおり³¹⁾、この原因については早期に解明する必要がある。

3.2 ぶりきの内面コート缶

内面コート缶は過剰なすずの溶解、鉄溶出やサルファステンを防止し、内容物の色相、味、フレーバーの変化

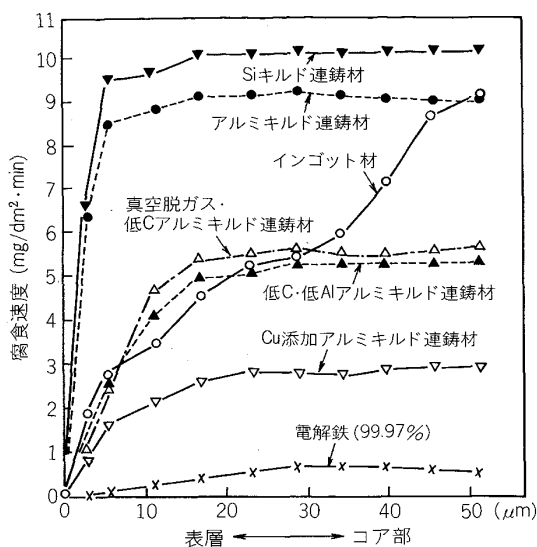


図3 50°C 1モルクエン酸中における各種鋼材の腐食速度²⁸⁾

を最小にする目的で用いられる。今日、飲料缶詰のほとんどと果実缶を除く一般食缶に広く内面コート缶が採用されており、目的に応じた塗料と塗装技術が使い分けられている。内面塗料として、フレーバー保持性、耐食性、加工性に優れたものが選ばれる。代表的なものとして、(1) エポキシ系塗料 (エポキシ・フェノール系, エポキシ・アミノ系, エポキシ・エステル系, エポキシ・アクリル系), (2) ビニル系塗料 (ストレート・ビニル系, 熱硬化性ビニル系, ビニルオルガノゾル系), (3) 天然油脂類系塗料 (油性フェノール樹脂と乾性油をクッキングしたもの) などがある^{32)~35)}。

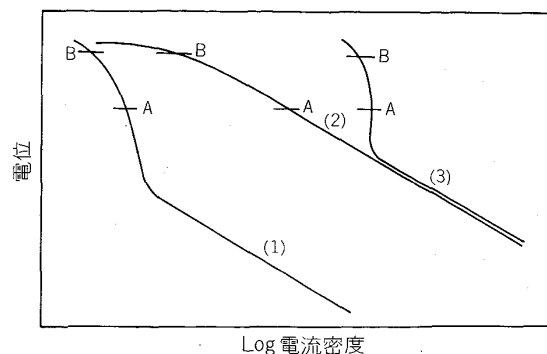
ぶりに塗装することによってすずの犠牲溶解によるスチールの防食効果がなくなり、塗装欠陥部で腐食が促進されて、逆に Shelf life が短くなることがあり、塗装ぶりの腐食はより重要な問題である。塗装金属の塗膜下腐食のイニシエーションとしての湿潤密着劣化と腐食の進行は以下のように考えられる。

3.2.1 湿潤密着劣化

塗膜下腐食の発生点としての湿潤密着の重要性については FUNKE, LEIDHEISER 共に指摘しているところである³⁶⁾³⁷⁾。FUNKE は塗膜下腐食の発生機構として、塗膜形成過程における相分離や金属表面の汚れなどが起点となり、塗膜/金属の接着界面に水が凝集して、ふくれが生じ、腐食反応による電気化学プロセスが可能となることを報告している³⁶⁾。そして、塗膜中の水、または酸素の拡散速度が塗装金属の腐食を律速するとの考え方が一般化してきた。

3.2.2 カソードはく離

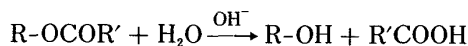
塗膜が酸素のカソード還元により生成した OH^- により劣化し、膨潤して防食能を失う (アルカリソフトニング) との考え方は油性塗料を使用していたころからあ



分極曲線上の点Aは塗膜欠陥部の電位を示しており、点Bは塗膜のはく離が生じている最先端部分の電位を仮定している
図4 空気飽和 0.5 M NaCl 中での三つの異なった金属に対するカソードの分極曲線 (1) アルミニウム (2) すず (3) スチール³⁹⁾

る³⁸⁾。下地金属の種類によつて塗膜下腐食の発生はかなり異なる。鋼では著しいが、ぶりにでは軽度であり、アルミニウムではほとんど発生しない。これは各金属の電気化学的特性、すなわち、図4³⁹⁾で示したように、そのカソード能によつて説明される。そして、HAMMOND らはエポキシ系塗装鋼板のカソードはく離は、腐食反応により生成した OH^- によつて、金属/塗膜接着界面近傍の塗膜側における化学反応 (Saponification) によつて進行することを見出した⁴⁰⁾⁴¹⁾。

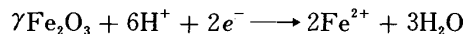
〈エポキシエステル〉



缶詰でも同様のメカニズムではく離が生じることを著者らは見出した⁴²⁾⁴³⁾。また、酸性内容物を充填した溶接飲料缶では溶接部の鉄酸化膜の自動還元によつて、補修塗膜がうくことがある。

〈アノード反応〉 $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

〈カソード反応〉



この時、クエン酸などの有機酸が存在すると Fe^{2+} と安定な錯体を形成するため、腐食が継続して起きる⁴⁴⁾。

3.2.3 アノードはく離

塗膜下地金属がアノード溶解することによつて塗膜のうきが生じるタイプで、KOEHLER は缶詰のぶりに、アルミニウムでアノードはく離がみられることを報告している⁴⁵⁾。塗装ぶりに板では腐食電流は塗膜中を流れることができ、塗装欠陥部などで露出している微小面積の金属面に対して、大面積の塗膜側は貴な電位を示し、カソードとなる。そして、すず層が塗膜欠陥部から横広りの的に溶解し、塗膜のうきが局所的に発生する。アルミニウムのアノードはく離は塗膜下地金属のスクラッチ傷の端が腐食の開始点となり、一種のすき間腐食としてはく離が進行するといわれている。また、糸状錆もアノー

ドはく離の一種と考えられている⁴⁶⁾。

3・2・4 内面コート缶の腐食試験法

内面コート缶の塗膜下腐食性を評価する電気化学的方法が種々提案されているので、その1部を簡単に紹介する。SHARLOCK⁴⁷⁾は空気開放 pH=3.0 クエン酸溶液中でスクラッチ傷を有する塗装ぶりき板を -2.0 V v.s. SCE に 30 min カソード分極して、はく離した面積を測定する Undermining テストを提案した。そして、ぶりき表面のクロメート皮膜中のアルカリ可溶クロムの比率が高いと塗膜下腐食に対する抵抗性が小さいことを示した。Albu-YARON⁴⁸⁾らはポテンショダイナミック分極法を用いて塗装ぶりきの内容物（有機酸の種類、pH）に対する腐食性を評価し、電流-電位曲線を得た。その結果は実缶試験によつて得られた局部腐食の状態と良い相関があると報告している。また、MASSINI⁴⁹⁾らは AC インピーダンス法が塗膜の性能評価に有効であると報告している。KLENIOWSKI⁵⁰⁾はエアゾール内容物を想定して塗装ぶりきの耐食性を分極抵抗法で迅速に評価する方法と塗膜によるぶりきの防食機構について検討した。その結果、分極抵抗値 (R_p) は塗膜のイオン伝導性と密接な関係にあり、塗膜下地金属の影響を反映するなど、実際の腐食状態とも相関があり、図5⁵⁰⁾で示すように塗装ぶりきでは定常値に達した時（30日後）の分極抵抗値 $R_p=10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ で良好な耐食性を示すとしている。

3・3 アルミニウム蓋の腐食

アルミイージーオープン蓋 (Al-EO End) は開口性が優れているが、スチール缶に組み合わせて使用する場合、Al-EO End はスチール缶胴に対して卑な電位を示

すため、ガルバニック腐食によつて、アルミに孔食が生じたり、スチール側ではカソードはく離が生じることがあるので注意が必要である。HORST⁵¹⁾らはフルーツジュース、野菜ジュースの含有塩素イオン量に着目して、Al-EO End (AA5082: Al-Mg 系) 付き塗装ぶりき缶の Shelf life の予測と腐食防止法を検討している。各ジュース中の塩素イオン濃度と穿孔が発生するまでの期間との関係は実缶試験の結果、140~230 ppm の Cl^- を含む内容物では2~5か月、トマト・野菜ジュースのような高濃度 Cl^- (4 000~5 000 ppm) では1か月以内に穿孔を生じているが、100 ppm 以下の Cl^- を含む内容物では1年間は問題ない。これはアルミ合金中の金属間化合物 (Mg_2Al_3) が孔食に鋭敏で塩素イオン濃度が増加すると孔食電位が急速に低下し、缶体の腐食電位よりかなり卑になるためとしている。

飲料缶詰は Al-EO End の発明によつて飛躍的に発展した。そして、最近、高濃度の Cl^- を含有する一般食缶においても容易に開缶できるようイージーオープン化がスチール、アルミの両面から進められているが、スチールは開口性、アルミは耐食性の解決がそれぞれ必要である。ここではアルミの腐食について考えてみる。Al-EO End の穿孔腐食を防止するためには図6⁵¹⁾に示したような分極特性を考える必要がある。実線で示したのがぶりき缶胴のカソード分極曲線と Al-EO End のアノード分極曲線であり、絶縁した状態でぶりきとアルミが巻締められていることを想定している。したがって、この2種の金属がカップルするとアルミの孔食電位よりも貴な電位でぶりき缶胴をカソードとして急速にアルミに孔食が生じる可能性があることを示している。この腐食を防止するためには、分極曲線①はアルミの合金元素・組成を調整して、 Cl^- に対する孔食電位を缶胴の腐食電位より貴な位置に持つてゆくことを示している。Cu の添加はこれに効果があるといわれている。分極曲線②

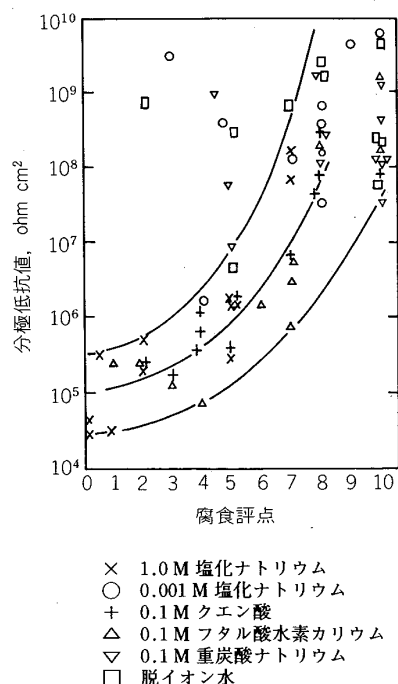
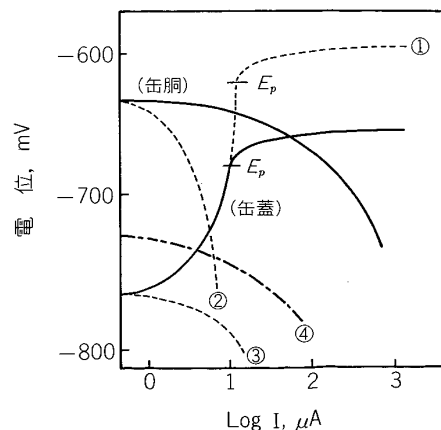


図5 分極抵抗値と30日浸漬後の腐食外観との相関性⁵⁰⁾
外観評点は0(激しい腐食)~10(ほとんど変化なし)



E_p (孔食発生電位) は定電位アノード分極曲線上で孔食による急激な電流増加が始まる電位

図6 Al-EO エンド付きぶりき缶の防食の考え方⁵¹⁾

は缶胴のカソード分極を大きくした場合で、これはぶりき缶胴の金属露出を極力低減させ、缶体の腐食電位を孔食電位より低下させることで実施される。内容的には油漬などのように分極が大きければ同じ効果が得られる。分極曲線③はオールアルミ缶の場合で、缶胴と蓋のガルバニック腐食は発生しないことを示している。しかし、一般には蓋材と胴材はアルミ合金組成が異なるものを使用することが多く、Al-Mg系(5052)の蓋材に対して、Al-Mn-Mg系(3004)の胴材を用いると分極曲線④で示される関係になり、蓋と胴の電位差はかなり小さくなるが、蓋材が腐食されやすい傾向を有する⁵²⁾。

3.4 TFS・溶接缶用新材料の腐食

TFSは主に接着缶胴に使用されており、最近のTFS表面皮膜とプライマーの改善によりレトルト飲料、一般食缶にも採用されるようになった。すでにTFSの表面皮膜改質の経緯については繰り返し報告されている^{53)~56)}ので詳細は省略するが、その要点は以下のようである。

- (1) 金属クロム層の一定厚さと均一被覆性
- (2) クロム水和酸化物層の均一被覆性
- (3) クロム水和酸化物層の硫酸根(SO_4^{2-})の減少
- (4) バランスのとれた水和度(オキソ⁵⁷⁾・オール⁵⁸⁾結合)を有するクロム水和酸化物の生成

一方、接着缶の性能向上において、プライマーの改良は極めて重要であった。岸本¹³⁾らによるとTFS表面とプライマーの結合は塗料のフェノール性水酸基やエポキシ基とTFS表面のクロム水和酸化物皮膜中の-OH基(結水)との1次結合であると推定される。接着缶の腐食に関連する問題として、ホットバック、レトルト後の長期保存時におけるTFS/プライマーのはく離が挙げられる。著者⁵⁹⁾らは接着缶のカソードのはく離に関して報告している。そのメカニズムとしてプライマー(エポキシ・フェノール樹脂塗料)をTFSに塗装焼付けする際発生するヒューム(主として低分子のフェノール樹脂成分)がTFS/プライマー界面に存在するとカソード反応により生成した OH^- によつて化学的にこの層が破壊(Saponification)されてはく離が進行すると考えた。そして耐食性の劣る塗料のヒューム成分はメチロール化合物など官能基に富むフェノール樹脂成分が多く、耐食性向上にはこれらを減らすことが必要であった。

溶接缶用新材料としてニッケルめつき鋼板や極薄すずめつき鋼板が開発され⁶⁰⁾⁶¹⁾、溶接缶の発展に寄与している。これらの材料は主にぶりきと置き換わっており、開発の段階では従来のぶりきでは経験されなかつた腐食が発生することがあつた。特に、薄すずめつき系材料では糸状錆(FFC)と塗膜下腐食(UFC)の克服が重要な課題であつた。溶接性とこれら耐食性とを両立させた薄すずめつき系溶接缶用材料は以下のようにして得られた⁶²⁾。

(1) 冷延鋼板にあらかじめニッケルの下地処理を行う。これにはニッケルめつき後、連続焼鈍ラインを通してETLですずめつきを行う—Aタイプ⁶³⁾—、ETLでニッケル、すずを連続的にめつきする—Bタイプ^{64)~66)}—の2タイプがある。

(2) すずめつき後、リフロー工程で緻密なFeNi-Sn合金層を形成させ下地鋼を被覆し、かつ、金属すずを不均一・島状に厚さむらを持たせて分布させる^{63)~66)}。

(3) クロメート皮膜としてサージェント浴を用いて金属クロムを含む電解処理皮膜を付与する^{63)~66)}。

これらによつて溶接性を維持したままで、FFC性、UFC性とも改善され、溶接缶の主要材料として広範囲に採用されている。表面の皮膜構成を模式的に図7に示し、代表的な皮膜量を表1⁶²⁾に従来材と比較して示した。特徴はすずが不均一・島状に分布しているため、空焼きによる合金すずの成長が少なく、フリーすずが残り

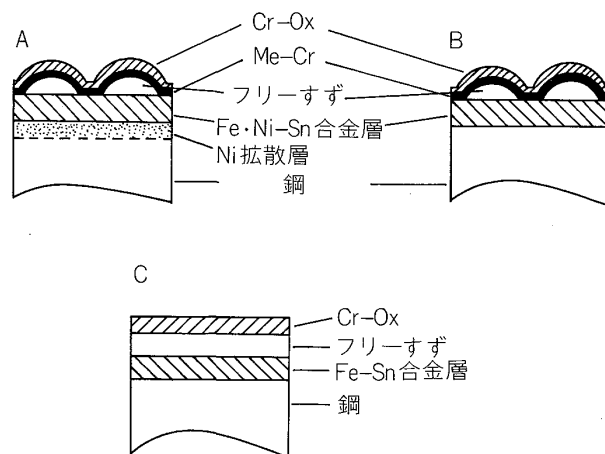


図7 溶接缶用材料の断面構造模式図

表1 溶接缶用材料表面付着量

	ニッケル (mg/m^2)	すず (g/m^2)	リフロー処理	Cr量(mg/m^2)*		210°C×10 min 空焼後のフリーすず
				Cr ^{EC}	Cr ^{OX}	
Aタイプ	70	0.73	有	5	9	0.18
Bタイプ	14	0.74	有	4	7	0.25
C(ぶりき)	0	2.89	有	4		2.0

* Cr^{EC}は0.1M Na₂HPO₄溶液中で陽極電解法により求め、全クロム(蛍光X線法で測定)との差をCr^{OX}とした。

やすいため溶接性を良好な状態に維持できる点である。

4. 内容物側からみた缶内面腐食

缶詰に充填される内容物は複雑な生物系から成り立っているものが多く、広い pH の幅と緩衝作用があり、酸素・有機酸・色素・その他多くの成分を含む。さらに、食塩、糖・香料・りん酸など添加される場合があり、缶詰の内面腐食を促進、または抑制する。腐食促進物質として重要なものはカソード反応に直接関与する酸素・硝酸イオン・いおう化合物・酸化トリメチルアミン（魚のにおい成分）・アントシアン系色素などであり、これらの最終反応生成物と当量すず溶出量を表 2⁶⁷⁾ に示した。一方、腐食反応に直接的ではないが、溶解した Sn^{2+} 、 Fe^{2+} と錯体を形成する配位子、特に有機酸の錯体形成能は缶内面腐食に重要な役割をはたす。

4.1 溶存酸素

缶詰中の酸素は内面腐食のみならず、内容物の色調変化、フレーバーの劣化、ビタミン C・栄養価の減少などを引き起こすため、封入酸素は最小限にしなければならない。そのため、充填・巻締時にスチームフロー、ガスフロー (N_2 , CO_2)、真空処理などの工夫がなされている⁶⁸⁾⁶⁹⁾。特に、果肉中に酸素を含む角切りメロン・アップル・つぶオレンジは脱気が重要である⁷⁰⁾。果実類を充填したプレーン缶のヘッドスペースの界面腐食は以前よ

り問題とされ、多くの研究が報告されている⁷¹⁾⁷²⁾。この原因は図 8⁷²⁾ に示すように封入酸素と相関があることを実証試験によつて岩本らは明らかにした。また、朝野⁷³⁾ らはこの界面腐食が酸素の拡散限界電流に支配されることを見出している。内面コート缶においては酸素の消費は一般に遅く、サイダーなどの清涼飲料ではわずかな鉄溶出でも溶存酸素によつて Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化され、淡黄色をおびることがある⁷⁰⁾。飲料缶の製造には完全に脱気することが困難なため、酸化防止剤としてアスコルビン酸（ビタミン C）が使用されることがある。アスコルビン酸は缶内の酸素を消費するため、内面腐食を防止するのに有効であるが、その分解生成物がアミノ酸と反応して褐変したり、フレーバーを変化させたり、その還元力により合成着色料を退色させたりするので注意が必要である⁷⁰⁾⁷⁴⁾。

4.2 硝酸イオン

缶内面腐食におよぼす硝酸イオンの影響は古くから良く調べられている。硝酸イオンはトマト・レタス・グリーンビーンズなどの野菜類から 1 000 ppm 以上が検出されたり、調理・充填時の使用水からも検出されることがある。缶詰内では各種中間物質を経由して最終的にはアンモニアにまで還元され、カソード物質としてはたらくといわれている⁶⁷⁾。

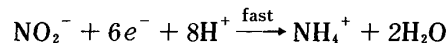
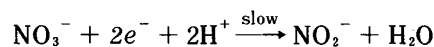
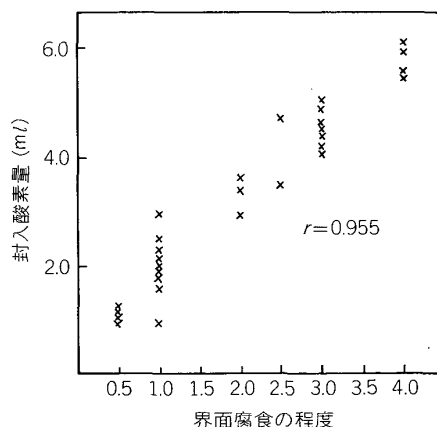


表 2 腐食促進物質の反応生成物とすずの当量溶出量⁶⁷⁾

腐食促進物質	還元生成物	当量すず溶出量
水素イオン (H^+)	H_2	$1 \text{ m/H}_2 = 5.3 \text{ mg Sn}^{2+}$
酸素 (O_2)	H_2O	$1 \text{ m/O}_2 = 10.6 \text{ mg Sn}^{2+}$
二酸化いおう (SO_2)	H_2S	$1 \text{ mg SO}_2 = 5.5 \text{ mg Sn}^{2+}$
いおう (S)	H_2S	$1 \text{ mg S} = 3.7 \text{ mg Sn}^{2+}$
硝酸イオン (NO_3^-)	NH_3	$1 \text{ mg NO}_3^- = 7.65 \text{ mg Sn}^{2+}$
酸化トリメチルアミン(TMAO)	TMA	$1 \text{ mg TMAO} = 1.57 \text{ mg Sn}^{2+}$



「1」以下……問題なし
「4」……輸出検査で不合格の可能性あり

図 8 封入酸素量と界面腐食の関係⁷²⁾

SHERLOCK⁷⁵⁾ らは亜硝酸イオン (20~100 ppm) を含む脱気したクエン酸溶液 (pH=2.2~6.2) を用いてすずの腐食速度を電気化学測定などによつて検討した。その結果、カソード分極曲線は広い電位にわたつて拡散限界電流を示し、これは非解離の HNO_2 ($K = [\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-] / [\text{HNO}_2] = 5 \times 10^{-4}$ より計算) の拡散が律速となつてゐることを示した。

堀尾⁷⁶⁾ らはオレンジジュース缶のすず異常溶出が缶詰調理用の使用水に硝酸イオンが混入していたために起きたことを見出しており、使用水の硝酸態窒素は 1 ppm 以下に管理すべきであると指摘している。一方ではこのような硝酸イオンなどを含む内容物の腐食性を低減させるための添加物（インヒビター）の研究は外国では多く、Ascorbic acid, Sodium benzoate, Sodium lauryl sulfate, p-Amino benzoic acid などは部分的に効果があるといわれている^{77)~81)}。

4.3 いおう化合物

農薬由来の微量残留いおう化合物が缶内面腐食に影響を及ぼすことは古くから指摘されている⁸²⁾。ALLOUF らはあんず缶詰の腐食に関していおう含有殺菌剤（4 種）処理したあんず樹、缶の種類、充填条件などの影響を調べた。その結果、殺菌に用いたいおう含有農薬の残留は明らかに腐食を促進すること、さらに、充填時の温度影

響が大きく、高温充填（含気を少なくする）によつて Shelf-life を延ばすことができると報告している。

亜硫酸塩は漂白、酸化防止などの目的で使用されることがあるが、缶詰原料中に残留していると鉄とすずの電位が逆転し鉄が卑な電位を示すようになり穿孔腐食を起こすことがある。ワインには 350 ppm 以下の亜硫酸が含まれており、缶詰化のネックとなつている⁸³⁾。

pH が高い内容物、特に畜産缶詰、水産缶詰、アスパラガスなどではすず表面が黒紫色に変色することがあり、“サルファステン”と呼ばれている⁸⁴⁾。サルファステンは内面コート缶でも塗膜下に発生し、外観・塗膜密着性を損う。これは内容物中のアミノ酸由来のいおう成分とぶりき表面のすずが反応し SnS 、 SnS_2 からなる皮膜を形成したもので、すずの結晶面 (220) (321) に生成しやすく、(112) は少ない⁶⁷⁾。これを防ぐため、クロメート皮膜にいろいろな工夫がなされているが⁸⁵⁾、近年溶接缶用材料として採用されている薄すずめつき材ではサルファステンはほとんど発生しない。一方、これらの内容物で鉄が溶出する場合には黒色の FeS を生成し、墨のような“ブラック”となるため商品価値を低下させる。かに缶詰では内容物鮮度が低下した場合に発生しやすい⁸⁶⁾。

4.4 酸組成

ぶりき缶におけるすず、スチールおよび鉄・すず合金層の相対的な電位関係は缶内面腐食をコントロールする最も重要な役割をはたしている。各金属の電位に影響を及ぼしているのが内容物中の pH、 Sn^{2+} などであるが Sn^{2+} の効果は共存する有機酸（アニオン）の錯体形成能の強さ（安定度定数）に依存する。A. R. WILLEY²⁹⁾ は有機酸と Sn^{2+} の錯体形成の強さを電気化学的手法を用いて測定し、錯体形成能の高い有機酸が存在するとすずはスチールに対してより卑な電位を示すが、弱い錯体形成能の有機酸ではすずはスチールより貴になることを示した。図 9²⁹⁾ には 10^{-3}MSn^{2+} を含有する各種有機酸 0.1 M 溶液におけるすずとスチールの電位の pH 依存性を示した。クエン酸では pH=2.0 ではわずかながらスチールより卑であるが、pH が高くなると徐々にその傾向が増している。リンゴ酸では電位差が極めて小さく、スチールに対する犠牲防食効果は小さく、酢酸ではすずよりスチールが卑となるなど、有機酸の種類によつて腐食性は大きく変化する。その中で、WILLEY はりん酸ベースの炭酸飲料をクエン酸ベースに変更することで孔食を防止し、プルーン、チェリーについてもクエン酸添加でその腐食性を減じ、西洋なしでの孔食原因としてクエン酸・リンゴ酸比に問題があり、リンゴ酸が多かつたためではないかなどと述べている。

また、SHERLOCK⁸⁷⁾ らは電極電位の測定から Sn^{2+} とクエン酸・リンゴ酸・しゅう酸・酒石酸との安定度定数を見積もり、それが実際の腐食試験によるすずの腐食量と

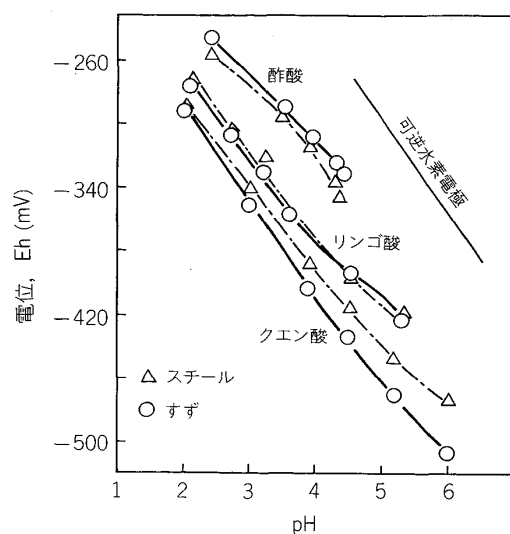


図 9 10^{-3}MSn^{2+} を含有する 0.1 M 酢酸、リンゴ酸、クエン酸中におけるすずとスチールの電位におよぼす pH の影響²⁹⁾

表 3 酸素フリー各種有機酸中における 30°C、35 日後のすずの溶出量⁸⁷⁾

酸	しゅう酸	クエン酸	リンゴ酸	酒石酸
溶解したすず (ppm)	20.3	10.5	8.5	5.5
計算による腐食速度 (nA/cm ²)	26.8	13.9	11.2	7.2

良い対応がみられることを示した (表 3⁸⁷⁾)。

5. お わ り に

金属容器は飲料・食品を常温で長期に流通保管できる安定性の高い包装容器であり、今日の発展は単に製缶技術の進歩のみでなく、関連する金属材料、塗料、充填技術、内容物開発などの総合的な進歩の結果である。食品包装容器としてプラスチック、ガラス、紙を主材とするコンポジット材など多くの競合材料が開発されつつあり、将来にわたつて金属容器が発展してゆくにはより完全な性能を有する容器にすべく、各業界のいつそうの努力が必要と考えられる。そして、缶内面腐食問題はますます複雑化しており、腐食の防止を達成することは金属容器の発展にとつて最も重要であると考えられる。ここでは缶内面腐食に関して材料側と内容物側の両面について述べたが、多分に著者の思い違いなどがあることと思われる。ご叱正を賜れば幸甚である。

文 献

- 1) 鉄鋼関連材料調査特別委員会: III 容器分科会報告書 (1985 年 3 月)
- 2) 松岡幹郎: アルミニウム (1984) 644, p. 1
- 3) 新日本製鉄(株): 缶詰その容器のすべて (1979), p. 16
- 4) 酒類食品統計月報 (1985) 5, p. 25
- 5) 鶴丸迪子: 化学工業 (1975) 5, p. 57

- 6) 鶴丸迪子: 防錆管理 (1981) 11, p. 42
- 7) R. H. LEUCK: Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **13**(1974), p. 18
- 8) 長澤善雄: ビバリッジジャパン (1986) 50, p. 19
- 9) 小沢重晴: 包装技術, **24** (1986), p. 368
- 10) AEROSOL AGE (1986) 4, p. 20
- 11) 高橋勇蔵: 包装技術 (1984) 別冊No. 3, p. 42
- 12) 松林 宏: 金属表面技術, **33** (1982) 10, p. 465
- 13) 岸本 昭, 上野 博, 小林誠七, 鶴丸迪子, 大塚晋也: Polymer Preprints, Japan, **29** (1980) 4, p. 679
- 14) N. T. WILLIAMS, D. E. THOMAS and K. WOOD: Metal Construction (1977) 4, p. 157
- 15) N. T. WILLIAMS, D. E. THOMAS and K. WOOD: Metal Construction (1977) 5, p. 202
- 16) G. SCHAEFER: 2nd Internat. Tinplate Conf., London (1980) 16
- 17) D. C. SHAH, H. DARLINGTON: 2nd Internat. Tinplate Conf., London (1980) 17
- 18) D. C. SHAH: 2nd Internat. Tinplate Conf., London (1980) 21
- 19) H. ASANO and S. Arai: 2nd Internat. Tinplate Conf., London (1980) 22
- 20) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: Proc. 1st Internat. Congr. metall. Corros., London (1961), p. 493
- 21) G. G. KAMM, S. J. HOTCHNER, J. L. KRICKL and A. A. KOPETZ: 3rd Internat. Tinplate Conf., London (1984) 38
- 22) G. G. KAMM, S. J. HOTCHNER, J. L. KRICKL and A. A. KOPETZ: Packaging (1986), p. 32
- 23) H. B. CHIN, J. R. KIMBALL and J. CHARBONNEAU: 3rd Internat. Tinplate Conf., London (1984) 39
- 24) G. W. PATRICK: 2nd Internat. Tinplate Conf., London (1980) 23
- 25) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: Corrosion, **17** (1961), p. 99
- 26) K. SAJO, H. KAWAMURA, T. NEMOTO and T. INUI: Trans. ISIJ, **22** (1982), p. 317
- 27) C. MERGEY and H. HANUSSE: Br. Corros. J., **12** (1977), p. 103
- 28) 河村宏明, 吉岡 治, 松原政信, 根本忠志: 鉄と鋼, **71** (1985), S465
- 29) A. R. WILLEY: Br. Corros. J., **7** (1972), p. 29
- 30) 鶴丸迪子, 鈴木幸雄, 布川 篤: 缶詰時報, **60** (1981) 9, p. 80
- 31) R. ALLOUF, G. JARILLON and J. CALAS: Br. Corros. J., **12** (1977), p. 186
- 32) S. C. BRITTON: TIN VERSUS CORROSION (1975) 510 [ITRI Publication]
- 33) 林 敏彦, 小林誠七: 塗装と塗料, **6** (1979) 311, p. 48
- 34) 井関匠三: 工業塗装 (1985) 76, p. 19
- 35) 粉川共生: 塗装技術 (1985) 10, p. 69
- 36) W. FUNKE: Prog. Org. Coatings, **9** (1981), p. 29
- 37) H. LEIDHEISER Jr.: Corrosion, **39** (1983), p. 189
- 38) U. R. EVANS: An Introduction to Metallic Corrosion 3rd Edition (1981), p. 228 [Arnold]
- 39) H. LEIDHEISER Jr., W. WANG and L. IGETOFT: Prog. Org. Coatings, **11** (1983), p. 19
- 40) J. S. HAMMOND, J. W. HOLUBKA, J. E. DEVRIES and R. A. DICKIE: Corrosion Science, **21** (1981), p. 239
- 41) J. W. HOLUBKA, J. S. HAMMOND, J. E. DEVRIES and R. A. DICKIE: J. Coatings Technology, **52** (1980), p. 63
- 42) 宮崎俊三: 塗装技術 (1984) 11, p. 153
- 43) 山下裕二, 小林一雄, 高橋勇蔵: Polymer Preprints, Japan, **34** (1985), p. 3057
- 44) O. D. GONZALEZ, P. H. TOSEPHIC and R. A. ORIANI: J. Electrochem. Soc., **121** (1974), p. 29
- 45) E. L. KOEHLER: Localized Corrosion, NACE-3 (1971), p. 117
- 46) E. L. KOEHLER: Corrosion, **33** (1977), p. 209
- 47) J. C. SHERLOCK: 1st Internat. Tinplate Conf., London (1976) 27
- 48) A. Albu-YARON, N. BERTHELIN, J. M. CHRISTEN and J. PAGETTY: J. Fd. Technol., **14** (1979), p. 9
- 49) R. MASSINI, A. MONTANARI and G. MILANESE: 3rd Internat. Tinplate Conf., London (1984) 42
- 50) A. KLENIEWSKI: Br. Corros. J., **10** (1975), p. 91
- 51) R. L. HORST and G. C. ENGLISH: Materials Performance, **16** (1977), p. 23
- 52) 宮崎俊三, 吉沢英幸: 第 32 回腐食防食討論会予稿集 (1985), A-304
- 53) S. MAEDA, T. ASAI, H. OMATA, H. OKADA: Proceedings of INTERFINISH 80, p. 432
- 54) 乾 恒夫, 清水信義, 藤本輝則: 金属表面技術, **32** (1981) 11, p. 18
- 55) 乾 恒夫, 清水信義: 金属表面技術, **32** (1981), p. 24
- 56) 朝野秀次郎: 実務表面技術 (1979) 5, p. 226
- 57) 前田重義, 浅井恒敏, 山本正弘: 第 72 回金表講演大会要旨集 (1985), 17A-8
- 58) 道井 敏, 寺坂正二, 高野 宏, 櫻山義高, 渡辺豊文, 石川博司, 神原繁雄: 鉄と鋼, **69** (1983), S420
- 59) 宮崎俊三, 小林一雅, 吉沢英幸: 第 30 回腐食防食討論会要旨集 (1983), B-210
- 60) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎: 金属表面技術, **33** (1982) 10, p. 509
- 61) 斧田一郎, 盛山博一, 河村宏明: 金属表面技術, **33** (1982) 10, p. 489
- 62) 宮崎俊三, 吉沢英幸: 第 72 回金表講演大会要旨集 (1985), 17C-1
- 63) K. MOCHIZUKI, H. NAKAKOUJI, H. OGATA, T. ICHIDA and T. IRIE: 3rd Internat. Tinplate Conf., London (1984)
- 64) H. MORIYAMA, N. SHIMIZU, T. FUJIMOTO, Y. NOMURA and I. ONODA: 3rd Internat. Tinplate Conf., London (1984) 15
- 65) 渡辺豊文, 岩佐浩樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, **71** (1985), S1247
- 66) 江連和哉, 齊藤隆穂, 市川政司: 鉄と鋼, **71** (1985), S1250
- 67) C. MANNHEIM and N. PASSY: CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr., **17** (1982), p. 371
- 68) 岩本喜伴, 森 大蔵, 松下秀子: 東食短大研究報告書 (1981) 4, p. 58
- 69) 森 光國, 若竹紀子, 清水恵美子: 缶詰時報, **54** (1975), p. 725
- 70) 野口雅敏: ビバリッジジャパン (1985) 39, p. 30
- 71) 岩本喜伴, 森 大蔵, 松下秀子: 缶詰時報, **58** (1979) 4, p. 323
- 72) 岩本喜伴, 森 大蔵, 松下秀子: 缶詰時報, **58** (1979) 5, p. 400
- 73) 朝野秀次郎, 広前義孝: 防蝕技術, **18** (1969), p. 302
- 74) A. ROSANOFF, G. M. BRIGGS and B. O. DELUMEN: J. Agric. Food Chem., **33** (1985), p. 891
- 75) J. C. SHERLOCK, J. H. HANCOX and S. C. BRITTON: Br. Corros. J., **7** (1972), p. 222
- 76) 堀尾嘉友, 岩本喜伴, 小田久三: 食衛誌, **6** (1965), p. 353
- 77) A. Albu-YARON and A. SEMEL: J. Agric. Food Chem., **24** (1976), p. 344
- 78) A. Albu-YARON and A. SEMEL: J. Food Sci., **41** (1976), p. 703
- 79) M. TANAKA, K. SUZUKI and T. TAGUCHI: J. Tokyo University of Fisheries, **64** (1978), p. 135
- 80) W. E. EIPESON and L. V. L. SASTRY: J. Food Sci. and Technol., **21** (1984), p. 157

-
- 81) J. C. SHERLOCK and S. C. BRITTON: Br. Corros. J., **8**
(1973), p. 210
- 82) 北村陽一: 缶詰製造講義 (日本缶詰協会編) (1970),
p. 385
- 83) R. F. SIMPSON, S. B. BENNETT and G. C. MILLER: Food
Technology in Australia, **35** (1983), p. 34
- 84) 乾 恒夫, 根本忠志, 西条謹二, 河村宏明: 鉄と鋼, **68**
(1982), p. 850
- 85) 緒方 一, 中小路尚匡, 望月一雄, 市田敏郎: 鉄と鋼, **71**
(1985), A85
- 86) 土橋徹夫, 松岡正明, 森井悠三, 佐藤滋樹, 小野沢建一:
缶詰時報, **57** (1978) 10, p. 61
- 87) J. C. SHERLOCK and S. C. BRITTON: Br. Corros. J., **7**
(1972), p. 180
-