

蜜柑罐詰に於ける電気メッキブリキ板と  
熔融メッキブリキ板との比較試験 (II)  
罐の内面腐蝕状態 (a) 外観的観察結果

志 賀 岩 雄  
木 村 圭 一

Some Comparative Tests of Electrolytic Tin Plates and Hot Dipped Tin Plates in

Cans for Japanese Canned Mandarin Oranges (II)

Some Aspects of the Internal Corrosion of the Test Cans (a)

Visual Observations on the Internal Corrosion.

Iwao Shiga and Keiichi Kimura

To catch some aspects of the internal corrosion of cans, visual examinations were executed.

Characteristic features of the internal corrosion in canned "Mandarin" oranges were

1) Loop shaped liquid line corrosion exposing alloy layer at plain body

(cf. Fig.2, 3, 4, 6, &7;)

In the electro tin plate cans, the corrosion of this type started at liquid line in the head space expanded downward considerably quickly, accompanying drastic detinning, and eventually resulted in earlier hydrogen swell. On the other hand, the liquid line corrosion in the hot dipped tin plate cans did not expand so easily as in the electro tin plate cans, and remained as a fine line for a considerably long period.

A possible cause of the liquid line corrosion may be attributed to the enhanced reactivity of organic acids at the surface in the presence of restricted oxygen in the head space. Any how, oxygen was observed to have detrimental effect to the liquid line corrosion in another experiment executed by us. The enameling on the body flanges with a width of about 17 m.m. was proved to be very effective in preventing the corrosion (Fig.8).

2. Peeling-off of alloy layer from steel base

A noticeable corrosion phenomenon in the plain electro-tin plate cans was peeling-off of a thin film of alloy beneath free tin layer from the steel base, after detinning completely, as many glaring black or grey flakes suspending in the contents (cf. Fig 10, &11.). The phenomenon seemed to be attributed to the corrosion penetrated into the boundary between the

alloy layer and the underlying steel, starting from discontinuities of alloy layer. Under a metallurgical microscope with artificial illumination, the thin film had two distinctly different surfaces —one was smooth, glassy and glittering, and the other was rough and brown (or grey by natural light) (cf. Fig.12-b,&13). Through a higher power microscope, it was observed that the bright smooth surface had a structure resembling the surface of steel base that was polished and then etched lightly (cf. Fig.14). The flakes had mostly curled into cylindrical forms, outside of which was grey and rough. The smooth glittering surface seemed to be the side which had stuck fast to the steel base (cf. Fig.12-a).

### 3. Feathering of tin surface ;

Feathering on the surface of electro-tin plate was considerably small and more or less un conspicuous, and disappeared rather quickly by detinning

### 4. Localized corrosion in the fully inside enameled cans ;

A characteristic feature in the fully inside enameled cans was localized corrosion, such as point corrosion and line corrosion at discontinuities in the enamel film. The localized corrosion mentioned above was much more drastic in the electro tin plate cans than in the hot dipped tin plate cans. That was a reason of the earlier failure in the fully inside electro tin plate cans, in spite of the fact that the fully inside enameled hot dipped tin plate cans showed better performance. As pointed out by Lueck and Brighton ④, the localized corrosion at discontinuities in the inside enameled ends was prevented when the inside enameled body had been replaced by plain body, until free tin on the body disappeared completely(cf. Fig.9). The fact described above may be attributed to the presence of free stannous ion in the plain body can in concentration enough to act as an inhibitor for steel base ① ② ③ ④. After complete detinning had occurred at the plain body, the localized corrosion at discontinuities in the enamel film on the electro tin plate ends had trend to appear as a result of the dilution of the liquid in the concentration of stannuous ion by the formation of complex tin compounds among stannuous ion and organic acids such as citric acid ①.

## 緒 言

罐内の腐蝕が外觀的にどの様に進行したかを観察し、これを記録に止めるため、第一報所載の真空度を測定した罐詰内の腐蝕状態を写真に撮影した。其内代表的なものを茲に掲げ、蜜柑罐詰用空罐の製作材として電気メッキブリキ板と熔融メッキブリキ板との比較考察の一資料とする次第である。

## 写真撮影方法

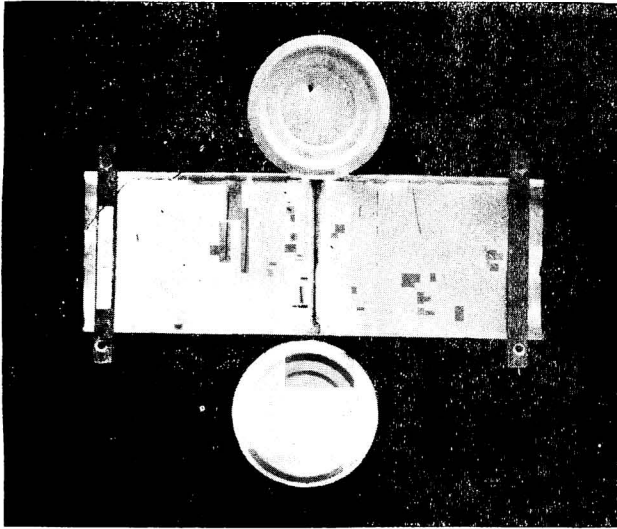
罐詰を開罐すると、罐の内面を洗滌して直ちに乾燥し、銹の発生を阻止した。底の巻締部分を解体して、底を罐胴から離し、底の Counter-sink 部及び胴と底との接触部分の腐蝕進行の状態を観察し易くした。罐胴を左右に開いて曲りをなくし、罐の内面に Paraffin wax を薄く塗布して、板面の反射を消し、写真の撮影を行った。

## 結果並に考察

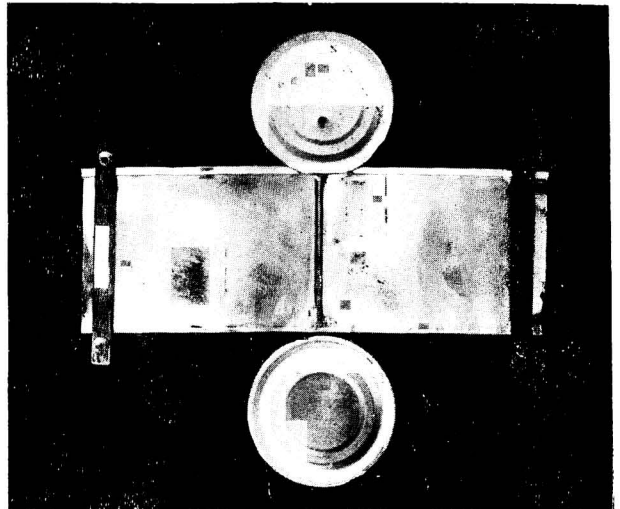
### A 全般的な腐蝕状態

罐の種類別に観察結果を掲げると、Fig.1—8 及び其裏面に附記の説明の通りである。

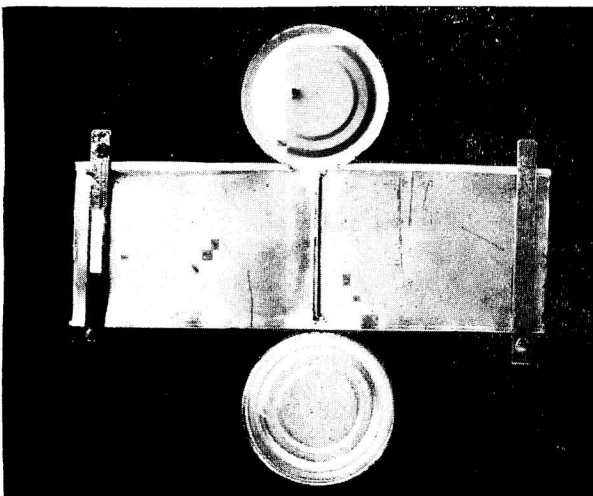
Fig.1. Internal corrosion of fully inside enameled hot-dipped tin plate can.



a. After storage of 38days at abt. 35°C



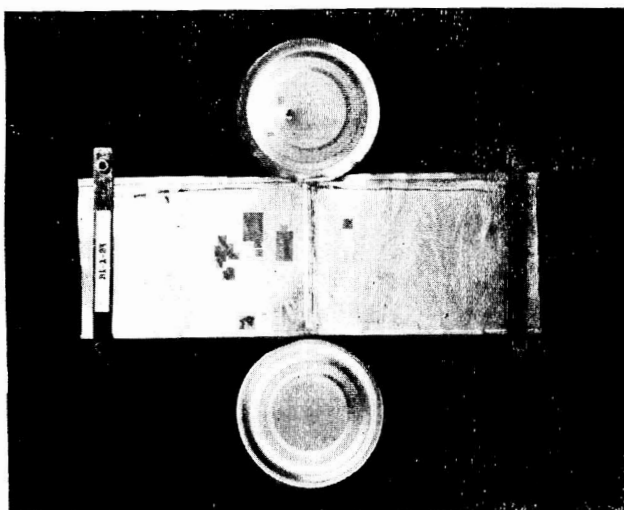
b. After storage of 114days at abt. 35°C



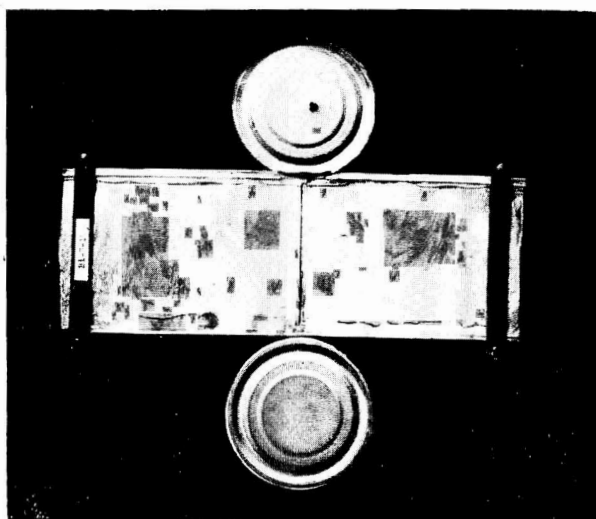
c. After storage of 158days at abt. 35°C

Side seam の折曲部分、蓋底の Counter-sink radius 等機械的な加工を強く受けた部分、Pin-hole 及び 搔傷に腐蝕が発生した。長期貯蔵後のものでは、Pin-hole corrosion は罐胴面に意外に多く、無数と云っても良い位に発生したが、形が小さいため写真には現われていない。

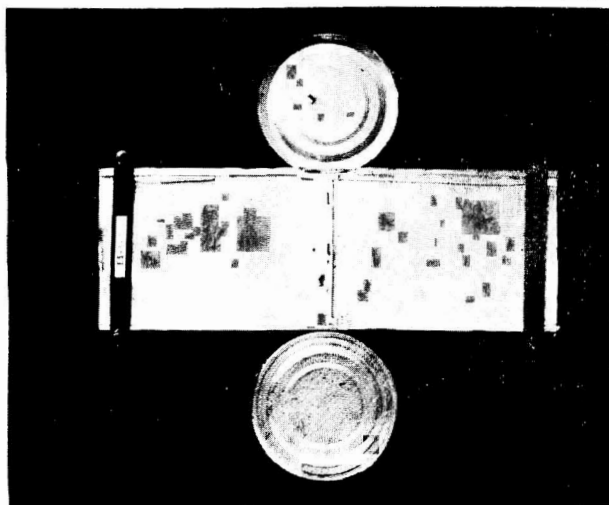
Fig.-2. Internal corrosion of partially inside enameled hot dipped tin plate can—enameled ends on plain body.



a. After storage of 38days at abt. 35°C.



b. After storage of 114days at abt. 35°C

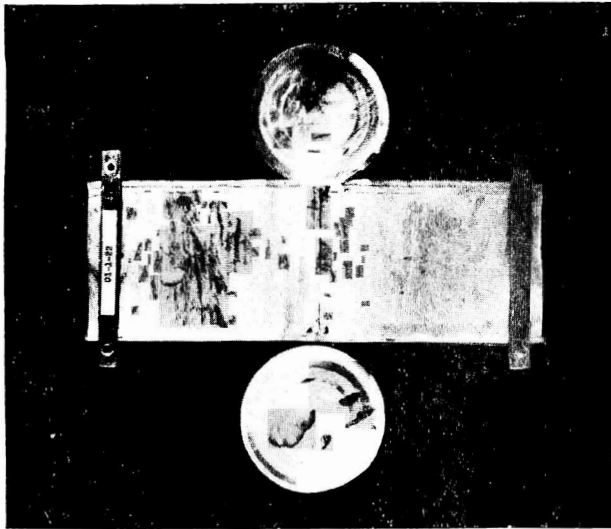


c. After storage of 158days at abt. 35°C.

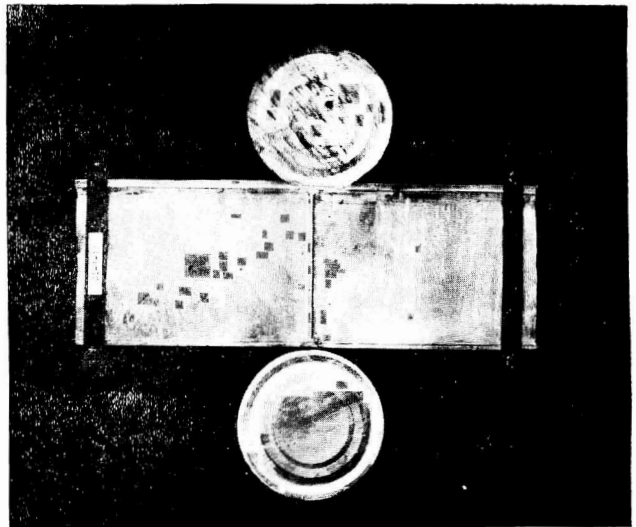
この罐内に於ける腐蝕の特徴は、Plain body に於ける head space の液線を跡づけるかの様な Fe-Sn-alloy を露呈した環状の液線腐蝕 (Liquid line corrosion) と、錫面の Feathering である。蓋底には塗料を施しているが、罐の内面全体に塗料を施した罐の蓋底に於て見られた様な Counter-sink-radius に於ける密集した点蝕が現われていなかったのが今一つの特徴であった。

温室貯蔵約 490 日で Springer になるものが出たが、これを更に70日間置いて開罐した所見によると、罐胴の遊離錫が完全に溶去して、後には合金層の綺麗な模様を露呈していたが蓋底ではなお腐蝕は殆んど發展していなかった。

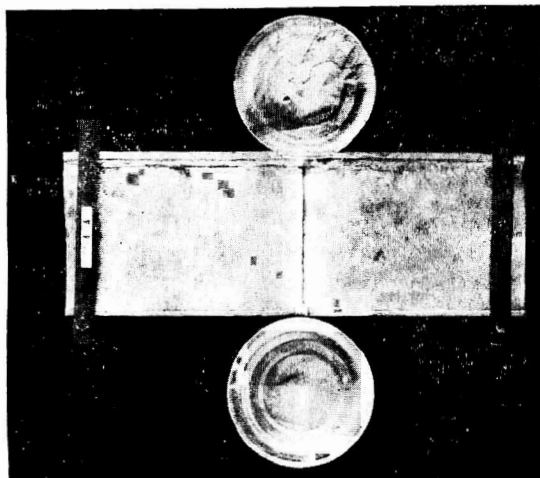
Fig.-3. Internal corrosion of plain hot dipped tin plate can.



a. After storage of 38days at abt. 35°C.



b. After storage of 114days at abt. 35°C.

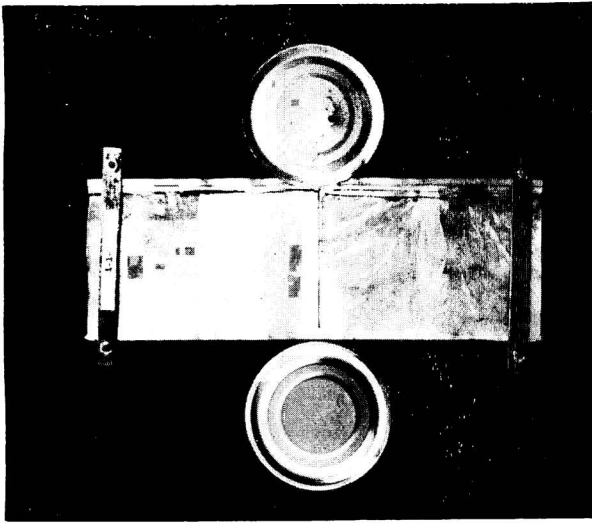


c. After storage of 158days at abt. 35°C.

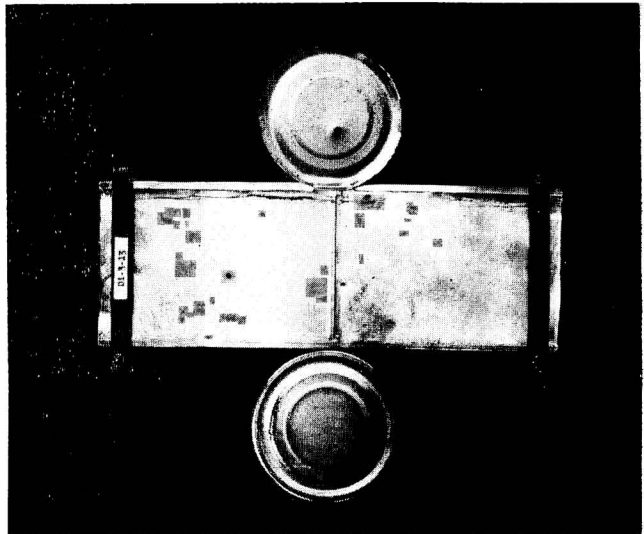


白(Plain)の罐胴では Head space の液線を跡づけて発生の環状の液線腐蝕(Liquid line corrosion) と、錫面の Feathering が特徴であったが、液線腐蝕は、Enameled ends を使用したものに比較して、其線は細く且つ浅かった。蜜柑果汁罐詰に於て同様な型の腐蝕の発生を松井、伊藤及び村田等<sup>⑤</sup>が認めている。長期間の貯蔵に亘って、余り拡大することもなく、深さも合金層のレベルに止まった。液線腐蝕の生因についての余等の見解は罐内に於ける制限量の酸素の存在下に於て、果実酸の錫に対する溶解作用が液線に於て加速されるため、この際酸素の存在が主要な Factor であると考え。制限されない空気中で行った観察結果によると、制限されない酸素の存在によって其腐蝕速度も、其腐蝕の拡りも、其腐蝕の深さ(液線に沿って合金層を破壊して更に深く地金鋼板に喰込む)も著しかった。蓋では液の部分的接触によって生じたと見られるアミーバー状の細い線蝕が発展して合金層を露呈していた。全般的には錫面に Feathering を生じていた。底に於ける Feathering が軽度であった。極めて長く貯蔵して遊離錫が面積の約半以上溶出した頃に罐の真空度を消失した様であった。

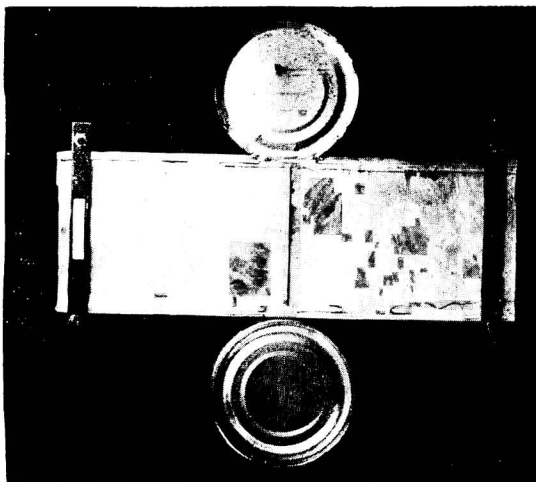
Fig.-4 Internal corrosion of the so-called composite can—enameled electro-tin plate ends on plain hot dipped tin plate body.



a. After storage of 38days at abt. 35°C.



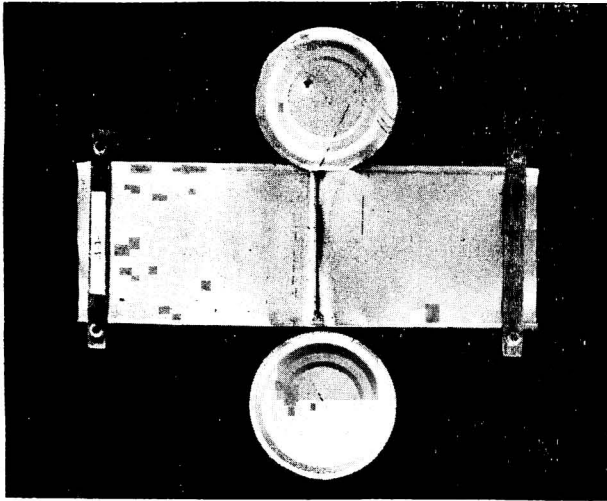
b. After storage of 114days at abt. 35°C.



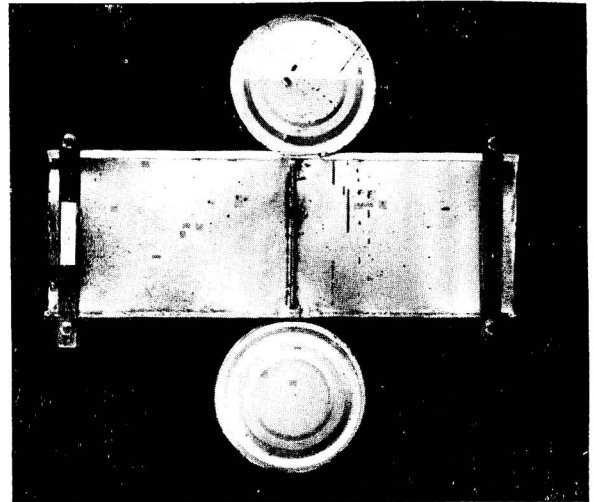
c. After storage of 158days at abt. 35°C.

Plain body では錫面の Feathering と Head space の液線に沿って発生の環状の液線腐蝕による合金層の露呈が特徴である。蓋底では Counter-sink-radius に点蝕の発展が認められなかったが、温室貯蔵 158 日経過のものでは Enamel film 下に薄褐色の小斑点が多数見られる様になった。温室貯蔵 490 日で Springer になるものが出現し、それを更に約 70 日間置いて開罐した所、完全に罐胴の遊離錫が溶出していて、綺麗な模様の合金層を露呈していた。この程度に罐胴の腐蝕が進行して、蓋底に於ける点蝕や線蝕が目立って来る。

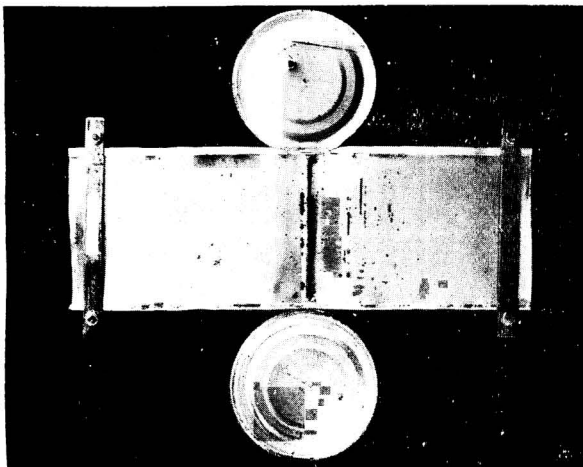
Fig.-5 Internal corrosion of fully inside enameld electro-tin plate can.



a. After storage of 38days at abt. 35°C.



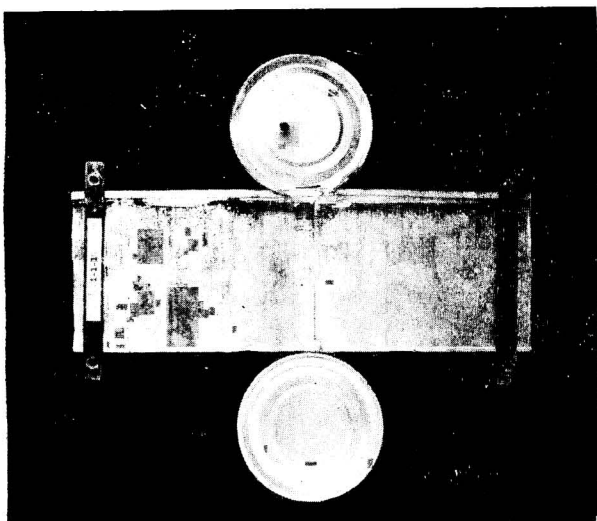
b. After storage of 114days at abt. 35°C.



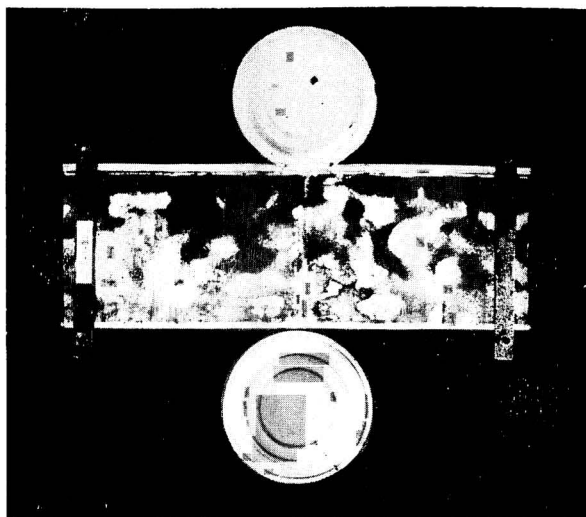
c. After storage of 158days at abt. 35°C.

罐胴では Side seam, Double seam 及び搔傷等に黒灰色の大袈裟な腐蝕の発展が見られただけでなしに、他の部分に於ても、写真には出ていないが、大小無数の点蝕が黒灰色をおびて、発生した。蓋底では Counter-sink-radius に腐蝕が大きく発展しまた主として Expansion-ring 並に他の箇所にも比較的大型の点蝕が多数に発展した。意外に早やく水素膨脹罐を出したことは、この様な腐蝕の発展に基因するものと認められた。

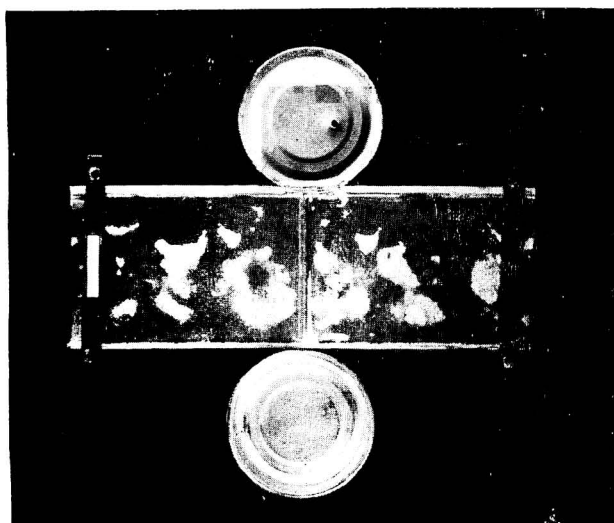
Fig.-6 Internal corrosion of partially inside enameled electro-tin plate can—enameled ends on plain body.



a. After storage of 38days at abt. 35°C.



b. After storage of 114days at abt. 35°C

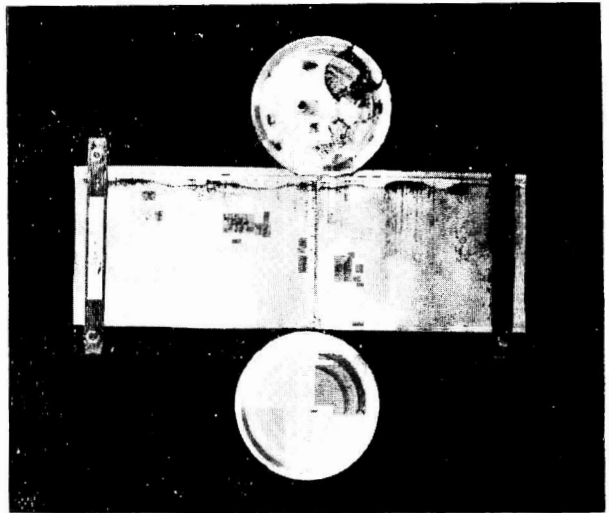


c. After storage of 158days at abt. 35°C.

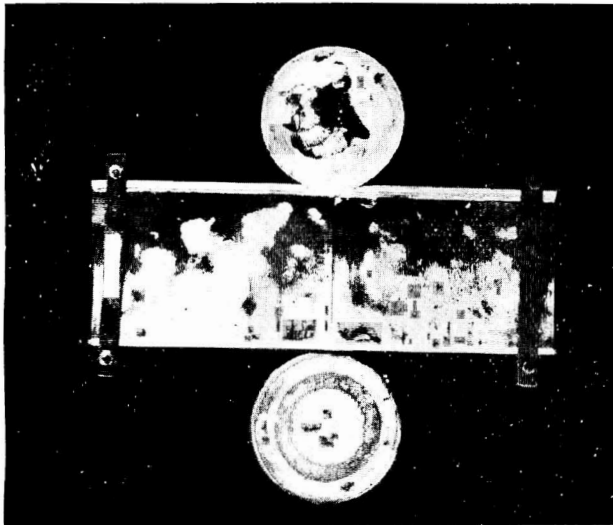
罐胴では最初に Head space の液線に沿って発生した液線腐蝕が急速に下底部に向って発展し、脱錫作用が進行し、遂には全然表面に錫を止めない様になった。温室内にて158日間も経過すると100%脱錫されたものが出来た。Enamel を施した蓋底の Counter-sink-radius には全内面に Enamel を施した罐の蓋底の様に、腐蝕が發展しなかったが、罐胴、脱錫が100%にも達する頃から Counter-sink-radius に於て点蝕が目立ち始め、又發展性でなかった傷による腐蝕や、点状の腐蝕が目立って来た。又電気メッキブリキ板に特徴的な現象として遊離錫が溶去し尽した後に、其下部組織たる Fe-Sn の合金層が薄片となって剥落した。剥落前の現象として、悟も Enamel-film が剥離する際に大型の泡状に膨れ上ると略同様な状態が認められた。

Fig.-7 Internal corrosion of plain electro-tin plate can.

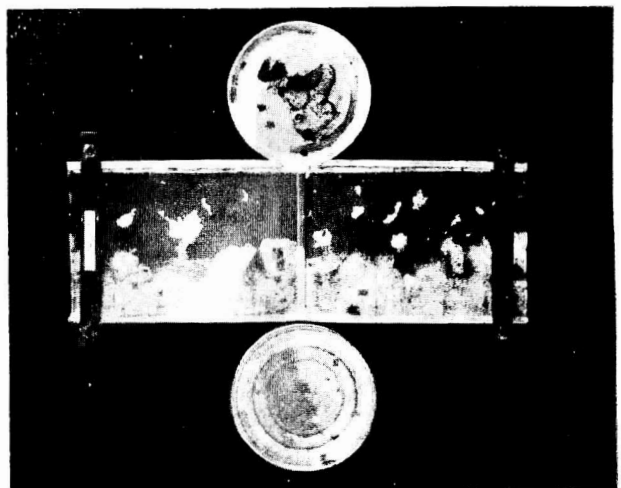
a. After storage of 38days at abt. 35°C.



b. After storage of 114days at abt. 35°C



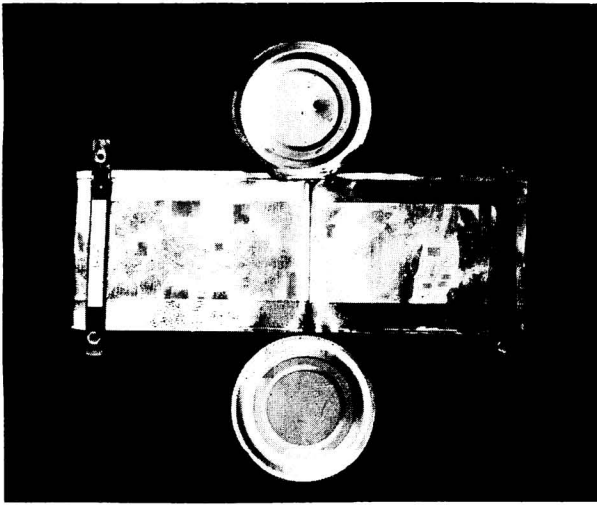
c. After storage of 158days at abt. 35°C.



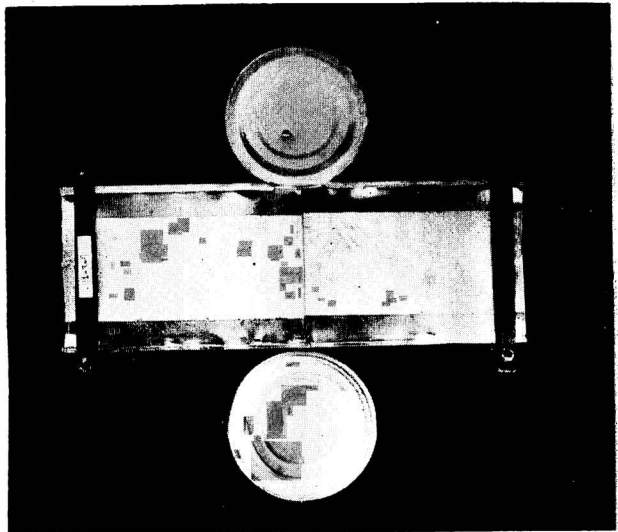


罐胴に於て Head space の液線に沿って発生した Liquid line corrosion は Plain hot dipped tin plate can の場合とは相違して比較的速かに下底部に向って発展し脱錫作用が進行するが、Enameled ends を使用した罐の胴に比較して少々其進行が緩慢の様であった。底では Expansion ring に沿って脱錫作用が進行し、蓋では液滴の附着に基因して不規則な形状の大きな合金層又は鉄面の露出箇所を生じた。遊離錫の全面的溶去後に其下部組織が微細な薄片として剝落して来ることは、電気メッキブリキ板を特徴づけるものの様に思われた。

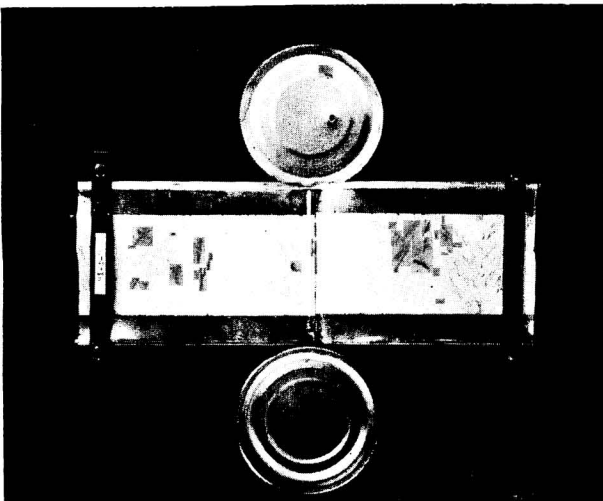
Fig.-8. Internal corraoion of partially inside enameled hot dipped tin plate can — enameled ends on body enameled only on the both flanges with a width of about 17m.m.



a. After storage of 38days at abt. 35°C



b. After storage of 114days at abt. 35°C.



c. After storage of 158days at abt. 35°C.

この罐は Head space に於ける液線腐蝕を阻止し、而も内容物の 褐変及び V.C. の損失を出来る限り抑制しようとの意図の下に試作したものである。

罐胴の Enamel を施していない中央部では錫面に鮮かな Feathering を生じたが、罐胴両端に於ける Enamel の施用によって Liquid line corrosion が阻止された。

## B 内面塗料を施した蓋底の腐蝕

内面塗料を施した蓋底の Counter-sink-radius の腐蝕は、罐胴が白の場合と、塗料を施したものとでは、次の第9図で示した如くに相違する。

罐胴に塗料を施さない白の場合には、殆んど腐蝕の跡を認めることが出来ないが、罐胴に塗料を施した場合には、底の Counter-sink-radius に大小の点蝕が密集して発生した。そしてそれが電気メッキブリキ板製蓋底に於て特に顕著であった。同様の現象が Counter-sink-radius 以外の部分に於ける傷の部分に於ても見られた。以上の様な現象は製作に当って強い機械的加工を受けて Counter-sink-radius 及び Expansion ring 上の Enamel film や tin-layer に生じた亀裂に、発展すべき局部腐蝕が、罐胴が白の場合には、錫面から溶出の Stannous ion の腐蝕阻止作用に仮せられる①②③④。内面に Enamel を施した罐胴を組合せた場合には、かような Stannous ion の腐蝕阻止作用が期待出来ない。そして塗料並に錫層の裂目に局部腐蝕が成立すると錫の陽極腐蝕は白罐の場合の様に平面的に進行するのではなくて立体的に進行して錫層が削られ露出鉄面又は合金面を拡大することになる。併し貯蔵が長期間に亘って遊離錫が罐胴から全般的に溶去し尽した後に、電気メッキブリキ板製蓋底に於て局所腐蝕の発生が認められた。溶出した錫イオンが其溶液中に止まらずに、枸橼酸其他の有機酸と錯化合物を作り①、作用圏外に去ることに仮せられるであろう。蛋白質其他の固形物も錫と結合して作用圏外に錫イオンを運び去ること②も考えられる。

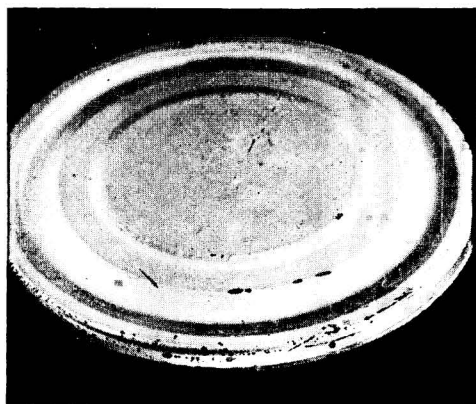
凡そ以上の様な理由に原因して全内面に塗料を施した、特に電気メッキブリキ板製罐内面では蓋底の Counter-sink-radius に止まらず、Expansion ring, Side seam 及び其他の露出金属面上に点蝕や線蝕が発展するため、内面塗装は効果はあるにしても、其効果は常識的な期待程には大きくはなく、水素膨脹罐が、電気メッキブリキ板製空罐に於て、白罐及び、蓋底に塗料を施したものに次いで比較的早やく全面塗装罐に於て発生してくるのである。

Fig.-9. Corrosion at the counter sink radius of enameled electro tin plate ends.

a) End combined with plain body. b) End combined with enameled body



(a)



(b)

C 水素膨脹を起した電気メッキブリキ板製罐詰内の黒色浮遊体、及び完全脱錫後に於ける合金層の剝落現象について。

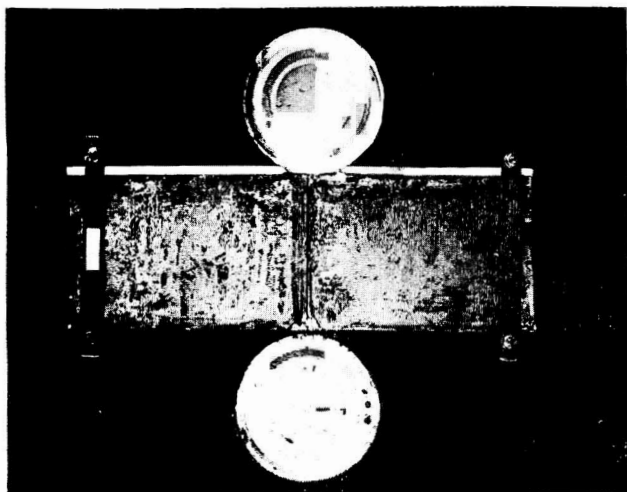
電気メッキブリキ板製空罐で水素膨脹罐になった罐詰を開罐すると第10図の様に液汁中にぎらつく黒色の小粒体が多数に浮遊していた。罐内面の腐蝕状態は第11図の如くであって、罐胴の錫は全く消去し、灰黒色と灰白色の部分が見られ、灰白色部は完全に露出された鉄面であったが、灰黒色の部分は皮膜をなして鉄面を覆い、時には泡状に鉄面から浮上していた部分もあった。指頭でこすると、灰黒色の薄層は微細な粒子に崩れて灰白色の地金鉄面を露呈したが、指を触れずにその尺乾燥すると絶対に剝げることはなかった。罐詰液汁中に懸吊浮遊のぎらつく黒色の小粒体は上記の鉄面を被覆する灰黒色の皮膜が皮膜下の鉄面上に沿って進行の腐蝕作用によって、鋼板面から遊離して、小片体となって剝落したものである。金属顕微鏡を使用して、弱倍率で検鏡すると、極めて薄い薄片であって、その多くは筒状に巻いていた(第12図)。この薄片を Slide glass 上に張りつけて、人工の反射照明法で弱倍率で検鏡すると、著しく相違した両面を有していることが認められた(第13図)。即ち片面が褐色粗面(自然光では灰黒色)であるのに反し他面は金属光沢を有して輝いて見え、倍率を高くすると縦状の組織模様があって、恰も研磨し、軽く腐蝕したブリキ板地金鋼板の面を見る様な外観を呈していた(第14図)。灰黒色粗面は内容物に接して存在した面であって、金属光沢を有した滑面は地金鋼板に接着していた面である。この浮遊体を幾回となく水洗し水中に貯蔵して赤錆が生ずることがなかった。又集めて水を切り Shimadzu Quartz Spectrograph にかけて得た Spectrogram は第15図の通りであって、 $\text{FeSn}_2$  なる Alloy と推定出来る。

Fig. 10. Black small suspending matters (=flakes of thin film of tin-iron alloy) in a swelled canned oranges packed in the electro-tin plate can.

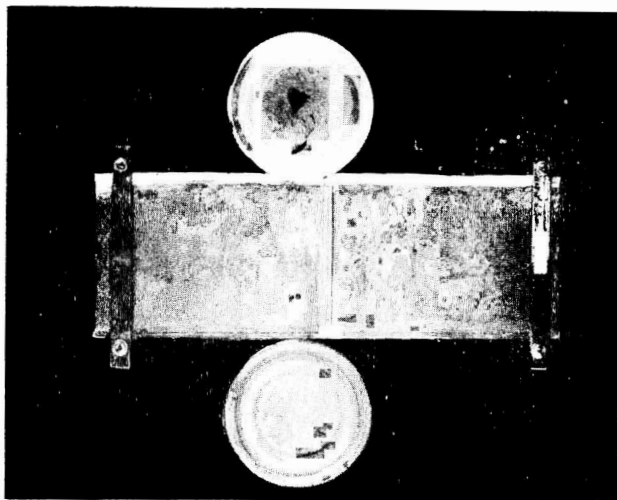


Fig. 11. Internal corrosion of electro tin plate cans domed by hydrogen evolution. A number of black small suspending matters (flakes of thin film of tin-iron alloy) were found in a liquid from the can.

a. Combination can with enameled ends and plain body. b. Plain can.



(a)



(b)

Fig. 12 - a. microphotograph ( $\times 27$ ) of the black small suspending matters (= flakes of thin film of alloy) under low power. Most of the flakes had curled into rolls.



Fig. 12 - b. Microphotograph ( $\times 50$ ) of tin-iron alloy flakes flatted out on a slide glass. Note two differential surface.

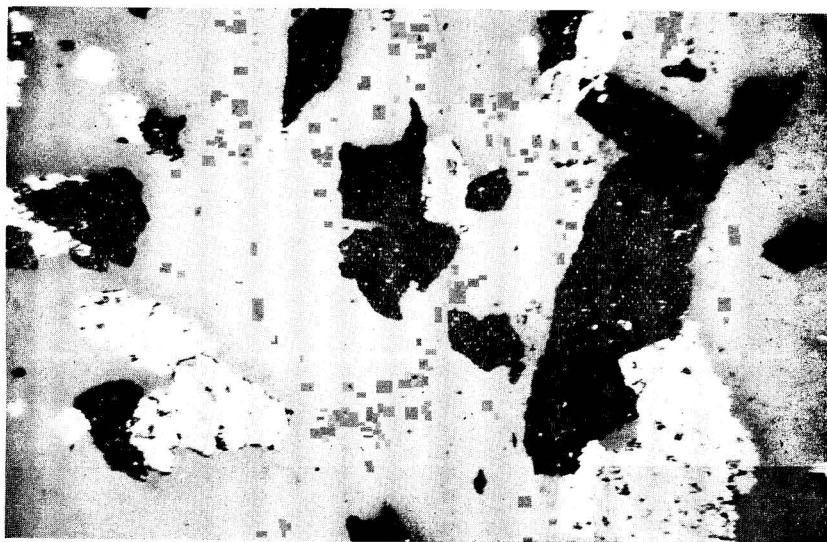


Fig. 13. Microphotographs ( $\times 100$ ) of one flake of alloy under some higher power, showing its two differential surfaces.

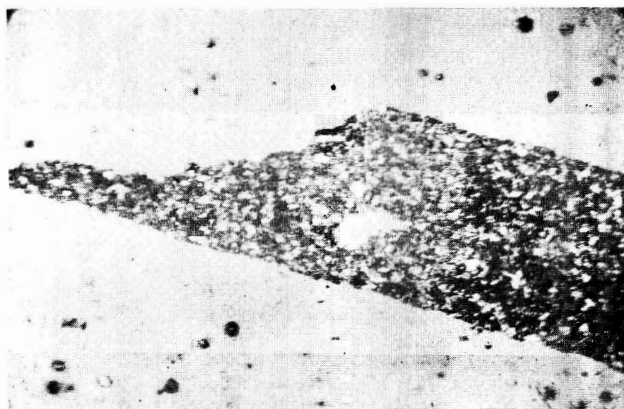
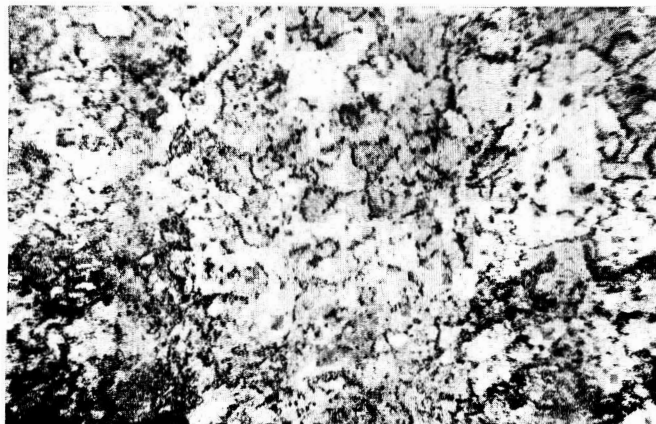


Fig 14. Microphotograph ( $\times 600$ ) of the lustrous smooth surface of tin-iron alloy having structure like that of the steel base.





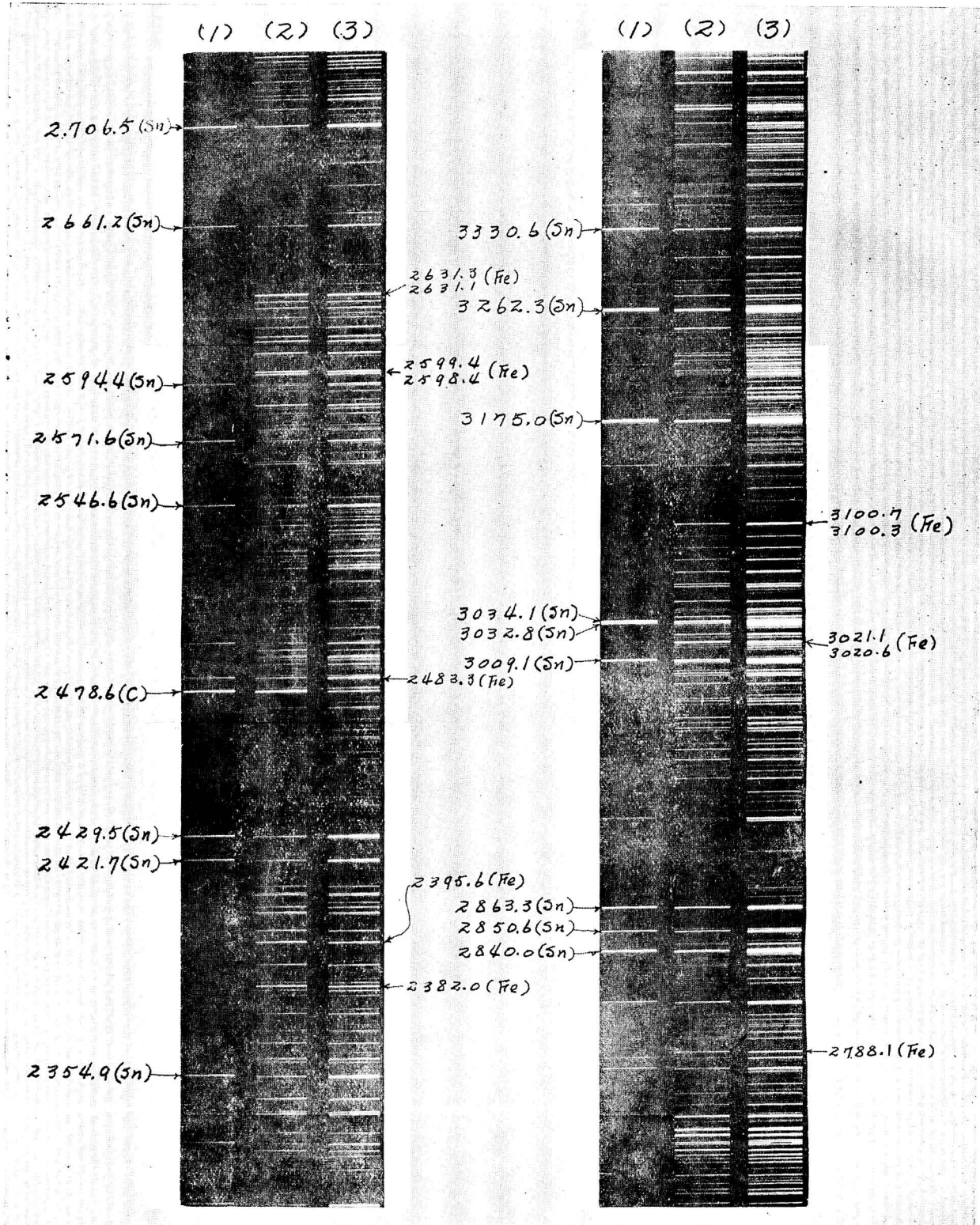


Fig. 15. Spectra of Tin, Suspendig Matters, and Mixture of Four Parts of Tin and One Part of Iron.

- (1) Tin.
- (2) Center) Suspendig Matters
- (3) Mixture of 4 pts. of Tin and I pt. of Iron

## 摘 要

罐内腐蝕の様相をとらえるため、外観的な観察を行い、また写真に撮って記録した。蜜柑罐詰の内面腐蝕の特徴的な諸点は次の如きものであった。

### 1) 罐胴上部に発生液線腐蝕

罐の上部空隙内に残留の少量の酸素の存在下に於て、錫に対する果実酸の溶解作用が液面に於て強く働くことに原因して発生したものと考えられる液線腐蝕は、白の罐胴上部で液線に沿って発生したが、Hot dipped tin plate では合金層を露呈した細線程度に止まったが、電気メッキブリキ板では比較的速かに脱錫作用が其処から下底に向って発展した。別に実施した実験にて酸素が極めて有害に液線腐蝕に作用するものであることを認めた。全内面塗装及び罐胴の両端塗装が液線腐蝕の阻止に有効であった。

### 2) 合金層の剝落現象

電気メッキブリキ板の塗料を施さないものに於て、遊離錫が完全に消去した後に、錫-鉄合金層が剝落して来る現象を認めた。酸の侵蝕が合金層と鋼板との界面に沿って進行し、両者を分離する作用に原因するものと考えられた。

### 3) 錫面に発生 Feathering

電気メッキブリキ板では Feathering の模様が小さく、余り目立たぬ様に思えたが、比較的速急な脱錫作用で可成り早やく消失した。

### 4) 全面塗装罐に於ける局部腐蝕

全面に塗料を施した空罐内に於て、塗料皮膜に生じた亀裂や傷跡に局所腐蝕が発生したが、罐胴白の空罐では、蓋底の塗料皮膜の損傷部分に、かような局所腐蝕の発生が認められなかった。かかる現象は Stannous ion の露出鉄面に対する腐蝕阻止作用によるものと考えられた。局部腐蝕は全面に塗料を施した電気メッキブリキ板に於て顕著に発展し、比較的早期の水素膨脹罐発生の原因となった。

## 文 献 Literatures

1. Hoar, T. P. Trans. Faraday Soc. 30, 472, 1934.
2. Kohman, E. F., & Sanborn, N. H. Ind. Eng. Chem., 20, 1373, 1928.
3. Lueck, R. H., & Blair, H. T. Trans. Electrochem. Soc. 54, 257, 1928.
4. Lueck, R. H., & Brighton, K. W. Ind. Eng. Chem. 36, 532, 1944.
5. 松井修、伊藤三郎、村田侃、東海近畿農業試験場研究報告園芸部 2, 1, 1954.