

クロメートフリーブリキ (EZP®)

Chromate-free Tinplate (EZP™)

山中 晋太郎*
Shintaro YAMANAKA

横矢 博一
Hirokazu YOKOYA

佐藤 恭彦
Yasuhiko SATO

高宮 利明
Toshiaki TAKAMIYA

抄 録

ブリキは容器素材としての優れた性能と食品安全性により、古くから世界中で食缶や飲料缶、一般缶などに使用されてきた。ブリキの表層にはその優れた機能を維持向上するためにクロメート処理による化成処理皮膜が施されているが、皮膜中のCrは三価として存在するため食品安全性の問題はない。しかし、ブリキ製造工程における作業環境を改善するために、日本製鉄(株)はクロメート処理工程で用いられる六価クロムを使用しないクロメートフリーブリキ (EZP®) を開発した。本報告ではクロメートフリーブリキ (EZP®) の概要、基本性能、食品安全性に関する主な技術情報をレビューする。

Abstract

For metal packaging application, Electrolytic Tinplate (ETP) has been used globally for a long time with its excellent performances as packaging material and its food safety as food contact substances. Since the surface layer of ETP for packaging contains Cr (III) not Cr (VI), it is considered to be safe and there has been no food contact safety issues with ETP. However, in order to further improve occupational safety (health-related concerns in working environments) in tinplate production processes, new technology that will not use Cr (VI) containing chemicals has been developed by Nippon Steel Corporation. This is a new chromate-free surface treatment technology named EZP™, which uses Zr containing chemicals, instead of Cr (VI) containing chemicals. This report on EZP™ technology will cover the main technical information about the product and food contact safety of EZP™ tinplate.

1. 緒 言

ブリキは錫をめっきした銅板であり、主に食缶、飲料缶、一般缶などの容器用素材として、世界中で使用されている。日本国内でのリサイクル率は90%を超える環境に優しい素材でもある。ブリキには、塗膜密着性、耐硫化黒変性、耐食性、意匠性などといった容器素材としての基本性能に加え、食品接触物としての安全性が求められる。これらの機能の維持向上を目的として、一般にブリキ表面にはクロメート皮膜に代表される化成処理皮膜が施されている。クロメート皮膜は、その皮膜処理工程において従来から六価クロムを含む薬剤が用いられているが、クロメート皮膜自体は三価クロムからなるため安全であると考えられており、食品接触物としての安全性に問題はない。しかしながら、欧州においては作業環境を改善するためのREACH規制により、ブリキのクロメート皮膜処理工程における六価クロムの使用が禁止されることが決定した(2024年4月施行予

定)。このような海外での厳格な環境規制、また、需要家、業界団体からのクロメートフリーブリキの供給要請に応えるため、日本製鉄(株)はクロムを含む化学物質を使用しない新化成処理皮膜を有するクロメートフリーブリキ (EZP®) を開発した^{1,2)}。

2. クロメートフリーブリキ (EZP®) の概要

クロメートフリーブリキ (EZP®) は、従来のブリキの化成処理皮膜であるクロメート皮膜に替わり、ジルコニウム酸化物を含む無機系の化成処理皮膜を錫めっき上に有する。その模式図を図1に示す。本皮膜はクロメート皮膜が有するバリア性や化学的な安定性を有しており、その代替を可能とした。また、本皮膜はクロメート皮膜同様に水溶液からの陰極電解処理によって短時間で錫めっき上に形成される。このため、用途や性能に応じた適切なジルコニウム付着量を電解処理量でコントロールでき、またその付着量のオンライン測定も可能であり、高速連続工業生産性に優れ

* 九州技術研究部 高機能鋼板研究室 表面処理研究課長 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501

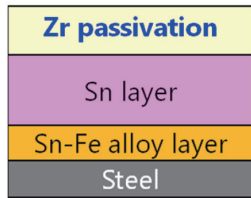


図1 クロメートフリーブリキ (EZP®) の皮膜構成 (模式図)
Schematic illustration of chromate-free tinplate (EZP™)

る皮膜である。

3. クロメートフリーブリキ (EZP®) の性能例

本章では開発したクロメートフリーブリキ (EZP®) の基本性能の一例を紹介する。

3.1 塗膜密着性

ブリキが容器として用いられる際、その内容物や用途によっては耐食性や耐硫化黒変性、また意匠性等の付与を目的に缶内面や缶外面が塗装されて用いられることがある。このため、塗膜密着性は容器用素材に求められる重要な性能の一つである。開発したクロメートフリーブリキ (EZP®) の塗膜密着性を次の手順で評価した。クロメートフリーブリキ (EZP®) およびクロメート皮膜ブリキの表面に市販のポリエステル系塗料 (BPA-NI) をバーコーターで塗布し、レトルト処理前後の塗膜密着性を基盤目テープ試験 (JIS K5600-5-6) で評価した。レトルト処理においては、食品模擬液として、3%食塩水、1.5%酢酸、1%クエン酸+1%食塩水を用いた。レトルト処理は121℃ 60分とした。写真1は基盤目テープ試験後の試験片外観である。レトルト処理前およびいずれの食品模擬液中でのレトルト処理後においても、クロメートフリーブリキ (EZP®) に塗膜剥離は認められず、良好な塗膜密着性が確認された。

3.2 耐硫化黒変性

ブリキが魚肉缶等の蛋白質を含む内容物の食缶素材として用いられる場合、缶内面が黒く変化することがある。これは硫化黒変と呼ばれ、レトルト処理時に蛋白質の一部が分解して発生した硫化水素がブリキの錫や鉄と反応し、黒色の硫化物を形成することによって生じる。硫化黒変は食品内容物の風味を損なうものではなく食品安全上も問題ないが、見映えを損ねるものとして消費者に敬遠されることがあるためブリキの基本性能の一つとして耐硫化黒変性が求められる。クロメートフリーブリキ (EZP®) の耐硫化黒変性を以下の手順で評価した。クロメートフリーブリキ (EZP®)、クロメート皮膜ブリキ、皮膜を有さないブリキの表面に市販のポリエステル系塗料 (BPA-NI) をバーコーターで塗布、システイン0.6%水溶液中でレトルト処理し、レトルト後の試験片表面の黒変有無を目視評価した。レトルト処理は125℃ 60分とした。写真2はレトルト処理後の試

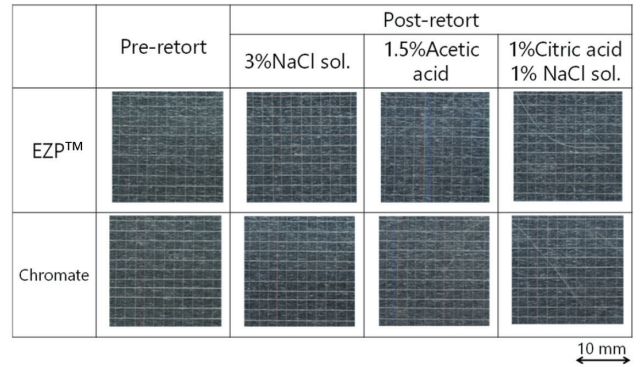


写真1 基盤目テープ試験後の試験片外観
Appearance of samples after lacquer adhesion test (BPA-NI lacquered)

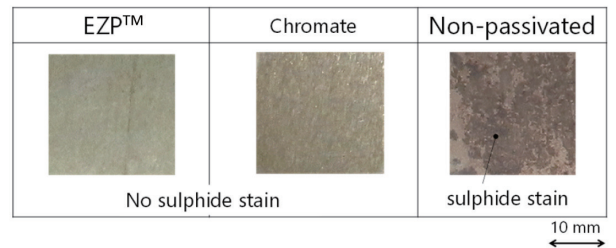


写真2 硫化黒変試験後の試験片外観
Appearance of samples after sulphide stain test (BPA-NI lacquered)

験片外観である。皮膜を有さないブリキでは表面が黒変したが、クロメートフリーブリキ (EZP®) の表面に黒変は認められず、クロメート皮膜ブリキ同様に良好な耐硫化黒変性を有することが確認された。

3.3 耐熱性

ブリキが食品容器素材として用いられる場合、内容物充填前の缶内の滅菌を目的にバーナー直火加熱されることがある。また、3ピース缶として用いられる場合はそのシーム溶接部近傍は熱影響を受ける。これらの部位においても塗膜密着性や耐硫化黒変性といった食品容器としての基本性能を有するには、化成処理皮膜が高温でも安定に存在する耐熱性を有することが好ましい。また、本クロメートフリーブリキ (EZP®) のような新規開発したブリキを食品容器素材として用いる場合は、使用される各国、各地域での食品接触物としての使用認可を得る必要があるが、これらの加熱により化成処理皮膜が分解するなどその構造が変化する場合は食品安全性認可取得が不可能になる恐れがある。そこで、クロメートフリーブリキ (EZP®) の耐熱性調査の一つとして、連続シーム溶接部近傍の皮膜構造をX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) で調査した。図2はZr3d_{5/2}のナロウスキャンプロファイルである。熱影響部、正常部のいずれにおいてもジルコニウム酸化物 (ZrO₂) に相当する結合エネルギー位置にピークが認められ、熱影響部においても安定して存在することが確

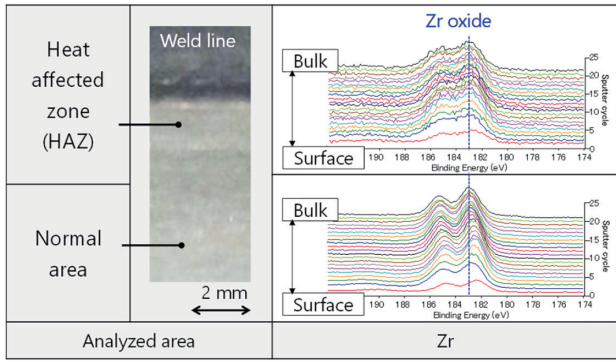


図2 シーム溶接部近傍のZr3d_{5/2}のXPSナロウスキャンプロファイル
XPS narrow scan profiles near welded area (surface-bulk)

認された。

3.4 耐食性 (実缶貯蔵試験)

クロメートフリーブリキ (EZP[®]) の耐食性は実内容物を充填した食缶の長期貯蔵試験で調査した。クロメートフリーブリキ (EZP[®]) およびクロメート皮膜ブリキをEOE (Easy Open End), Body, End の各部位に用いた3ピース缶を実製缶ラインで作製, 実充填ラインで実淡黄色果実を充填後, 日本製鉄九州製鉄所の当実験棟内 (室温相当) で貯蔵した。6か月毎に最長3年超まで缶内の食品内容物中に溶出した錫量をICP (Induced Coupled Plasma) で測定した。また缶内面の錫腐食 (脱錫) 状況を観察した。なお, 塗装されているEOE内面については塗膜密着性を基盤目テープ試験で調査した。図3に実缶貯蔵試験サンプルの模式図を示す。

図4は内容物中への錫溶出量の推移である。賞味期限である36か月超の40か月経過時までにおいて, クロメートフリーブリキ (EZP[®]) を用いた実缶内容物中への錫溶出量はクロメート皮膜ブリキを用いた実缶内容物中への錫溶出量と同等に推移しており, クロメートフリーブリキ (EZP[®]) の良好な耐食性が確認された。写真3は実缶貯蔵36か月経過時のBody内面の外観写真である。クロメートフリーブリキ (EZP[®]) では, クロメート皮膜ブリキと同様にBody内面全体に均一なティンクリスタルが認められ, 局部腐食することなく均一に脱錫しており, 良好な犠牲防食性能を保持していることが確認された。

写真4は実缶貯蔵36か月経過時のEOE内面の基盤目テープ試験後の試験片外観である。クロメートフリーブリキ (EZP[®]) では, クロメート皮膜ブリキ同様に塗膜剥離は認められず, 実使用形態, 環境においてもクロメートフリーブリキ (EZP[®]) が良好な塗膜密着性を有することが確認された。

4. クロメートフリーブリキ (EZP[®]) の食品安全性

本クロメートフリーブリキ (EZP[®]) のように新規開発した素材を食缶や飲料缶といった食品容器素材として用いる場

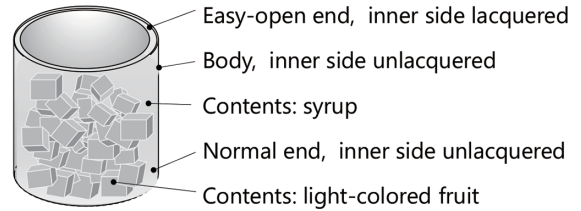


図3 実缶貯蔵試験サンプルの模式図
Schematic illustration of samples for long-term storage test

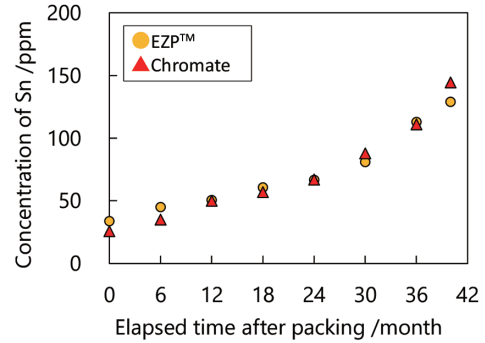


図4 内容物中への錫溶出量の推移
Concentration of Sn in syrup

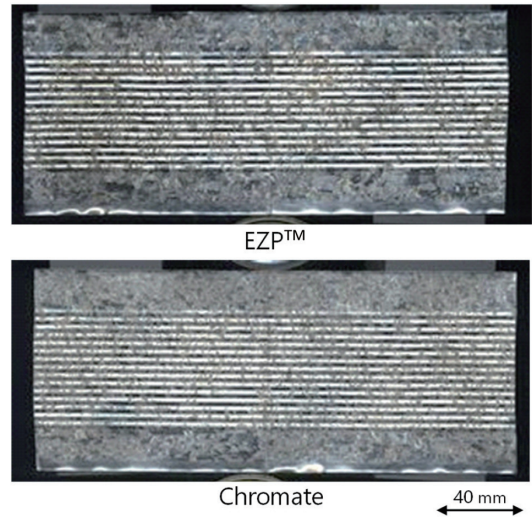


写真3 実缶貯蔵試験36か月経過時のBody (缶胴) 内面の外観写真
Appearance of inner side of can body after storage for 36 months in ambient atmosphere

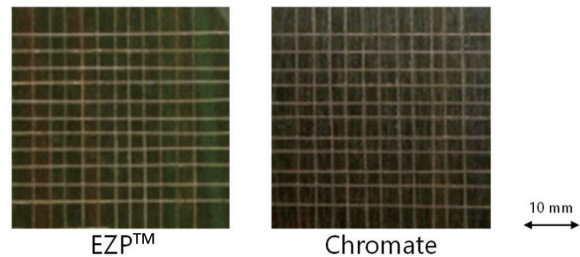


写真4 実缶貯蔵試験36か月後のEOE内面の基盤目テープ試験後の試験片外観
Appearance of inner side of easy open end of can after lacquer adhesion test (36 months of ambient storage)

合、その使用される国、地域において食品接触物としての安全性認可取得が不可避である。これは自動車や建材などといった分野にはない食品容器分野特有の課題である。日本製鉄ではクロメートフリーブリキ (EZP®) の食品安全性認可取得に向けた取り組みを長年に渡り進めてきている。現在までに EZP® の食品容器素材としての高い安全性が認められ、米国 (FDA) および EU (欧州連合) において“食品接触物質”としての正式認可を取得済である。現在、MERCOSUR (南米共同市場) での承認手続きを進めている (表 1)。

5. 結 言

以上、クロメートフリーブリキ (EZP®) の概要、基本性能、食品安全性に関する主な技術情報をレビューした。クロメートフリーブリキ (EZP®) は従来のクロメート皮膜ブリキと同等の性能を有し、なおかつ環境にやさしい容器用素材である。日本製鉄では 2020 年よりクロメートフリーブリキ (EZP®) の本格的な商業生産を開始しており、クロメートフリーブリキ (EZP®) に興味を持つ複数の需要家でも材料評価を進めている。今後販売量が更に拡大していくと期待さ

表 1 クロメートフリーブリキ (EZP®) の食品安全性認可の取得状況
Official approval of EZP™ for food packaging material

Market	USA	EU	Mercosur/Brazil
<u>Official approval</u>	FDA/FCN 1253 Jun 8, 2013 (All food types & powdered IF) IF: Infant formula	EU/Dutch G4 Jan 12, 2016 (New SML for Zr: 2 mg-Zr/kg-food)	<u>Mercosur/Brazil Anvisa (under-way)</u>
<u>Certificate of compliance</u>	Yes	Yes	Yes

れる。

参考文献

- 1) 日本製鉄(株)ホームページ PRESS RELEASE 2021/10/20 :
https://www.nipponsteel.com/news/20211020_200.html
- 2) Shintaro Yamanaka, Yasuhiko Sato, Toshiaki Takamiya, Hirokazu Yokoya: 12th International Tinplate Conference, 20-21st October 2021



山中晋太郎 Shintaro YAMANAKA
九州技術研究部 高機能鋼板研究室
表面処理研究課長
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501



横矢博一 Hirokazu YOKOYA
九州製鉄所 ブリキ部 ブリキ技術室
ブリキ企画課



佐藤恭彦 Yasuhiko SATO
九州製鉄所 品質管理部 ブリキ管理室
ブリキ商品企画課 主幹



高宮利明 Toshiaki TAKAMIYA
ブリキ・電磁鋼板営業部 ブリキ技術室
首席主幹