缶用アルミニウム合金の 0.2% クエン酸溶液中での耐食性に及ぼす Cl^- 濃度の影響*

当 摩 建**, 西 山 貞 雄***

**三菱アルミニウム株式会社技術研究所

***新菱製罐株式会社開発センター

Effect of Cl^- Content on Corrosion Resistance of Aluminum Alloys for Can Stocks in 0.2% Citric Acid Solution*

Ken Tohma** and Sadao Nishiyama***

**Technical Research Laboratory, Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. Susono

***Can Development Center, Shinryo Can Corporation, Fuji-Oyama

The effect of Cl^- content, together with temperature and dissolved oxygen on corrosion resistance of aluminum can stocks in citric acid solution was examined to evaluate the suitability of packing higher Cl^- beverages in aluminum cans. Though corrosion rate in immersion test increased slightly with increasing Cl^- content, the effects of temperature and dissolved oxygen were much greater than that of Cl^- . Pitting corrosion was observed only in the solutions containing sufficient dissolved oxygen, independent of Cl^- content. Aluminum dissolution depended greatly on temperature and oxygen content. The same result was observed in test pack. The effects of these factors on corrosion rate and pitting corrosion could be understood in terms of electrochemical polarization characteristics of the aluminum can stocks in the solution. It is concluded that shelf life of aluminum cans for practical purposes is not affected by Cl^- content in beverages when packed with inert gas.

1. 緒 言

アルミニウム缶はビールや一般の炭酸飲料だけでなく最近ではワイン、焼酎などのアルコール飲料用としても使用されており、このような比較的低 Cl^- 濃度の飲料に対しては耐食性に関する十分な実績がある。アルミニウム缶では内圧を付加する関係でヘッド・スペースにガス充填が必要であるが、例えば窒素充填法を採用すれば非炭酸系飲料や更に食品容器¹⁾などにも適用することができる。一般にアルミニウム合金では食塩添加などによる高 Cl^- 濃度溶液中での耐食性が懸念されている。筆者らは比較的低 Cl^- 濃度溶液中での缶用アルミニウム合金の耐

食性に及ぼす種々の溶液側因子の効果を調べ、温度と溶存酸素の影響が支配的に大きいことを明らかにしている²⁾。アルミニウム合金の耐食性に及ぼす Cl^- 濃度、温度、溶存酸素などの効果は定性的には予想されるが、従来の研究^{3), 4)}では三者の効果の大小は必ずしも明らかでない。本研究では実用の缶で考えられる範囲内で三者の効果を定量的に明らかにすることを試み、併せて比較的高 Cl^- 濃度の飲料へのアルミニウム缶の適用の可能性について検討した。

2. 実験方法

材料は 0.31 mm 厚の缶用 5182 と 0.40 mm 厚の缶用 3004 合金冷延材である。成分組成を Table 1 に示す。各々の板材から浸漬試験用試片は $30 \times 40 \text{ mm}^2$ 、電気化学的測定用試片は $20 \times 80 \text{ mm}^2$ に切出し、アセトン中に浸漬して脱脂後、試験に供した。試験液は試薬特級塩化ナトリウム添加によって Cl^- 濃度 250, 1,000, 2,500,

* 腐食防食協会 '84 春期学術講演大会で発表 (於東京・機械振興会館)

** 〒410-11 静岡県裾野市平松 85 (85, Hiramatsu, Susono, Shizuoka Prefecture, 410-11 Japan)

*** 〒410-13 静岡県駿東郡小山町菅沼 1500 (1500, Suganuma, Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka Prefecture, 410-13 Japan)

Table 1 Chemical composition of specimens.
(wt%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
5182	0.11	0.22	0.02	0.30	4.70	0.01	0.02	0.03
3004	0.18	0.55	0.14	1.02	1.13	0.03	0.03	0.02

5,000 ppm とした 0.2% クエン酸溶液 (試薬特級使用, pH 2.8) である。腐食試験はあらかじめ空気を吹込み, 試験中も大気開放のままにした液と密閉系の容器内に高純度窒素ガスを流して脱気した液 (溶存酸素量は 0.1 ppm 以下), 及び密閉系容器に酸素をそれぞれ 1.5%, 5% を含む窒素-酸素混合ガスを 1 日約 1 時間流しつつ, 25°C と 40°C の温度で前二者については 240 時間と 720 時間, 後二者については 720 時間それぞれ実施した。試験では溶液 1,000 ml に対して 8 枚の試験片を浸漬した。試験後, 沸騰磷酸-クロム酸溶液中に約 5 分間浸漬して腐食生成物を除去し, 腐食量と孔食深さを測定した。ま

た, 電位掃引速度 5×10^{-4} V/s で電気化学的分極測定を行った。

実缶充填腐食試験は成形加工後, 磷酸クロメート処理を行った上にエポキシ・ウレア系のスプレー塗装 (平均塗膜厚 5~6 μm , 最低膜厚 3.0 μm) を施したボディ部 (缶胴) と磷酸クロメート処理をした後, エポキシ・フェノール系塗装 (塗膜厚 3~4 μm) を施した塗装板を成形加工し, 更に, 熱硬化性ビニル系でスプレー補修塗装 (平均塗膜約 8 μm) を施したエンド部 (缶蓋) より成る市販用 250 ml 缶に溶液を入れ, ヘッド・スペースに窒素ガス, あるいは空気を充填し, 室温と 37°C で最大 12 カ月間保存した。定期開缶分析では原子吸光法によるアルミ溶出量の測定と孔食発生の有無を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 浸漬試験

浸漬試験による腐食減量を 5182 については Fig. 1 に,

Fig. 1 Effect of temperature, dissolved oxygen and Cl⁻ concentration on corrosion weight loss of 5182 alloy in 0.2% citric acid solution (pH=2.8).

Fig. 2 Effect of temperature, dissolved oxygen and Cl⁻ concentration on corrosion weight loss of 3004 alloy in 0.2% citric acid solution (pH=2.8).

3004 については Fig. 2 にそれぞれ示す。酸性溶液であるために浸漬時間と共に腐食速度が低下することはなく、720 時間の平均腐食速度が 240 時間のそれと同等、あるいはそれ以上である。5182 では大気開放の溶液中で 25°C, 40°C とも Cl^- 濃度の増加と共に腐食量も増加するが、腐食量の増加割合の高い 25°C の場合でも 250 ppm と 5,000 ppm の結果を比較するとわかるように Cl^- 濃度が 20 倍で腐食量が約 2 倍と増加程度は比較的小さい。これに対して溶存酸素の効果は大きく、いずれの Cl^- 濃度の場合でも脱気処理を行った溶液中で大気開放の場合に比べて腐食量は数分の 1 から 1/10 である。

また、脱気溶液中での腐食量には明瞭な Cl^- 濃度依存性は見られない。40°C では 25°C の場合に比べて腐食量が 2 倍以上に増加する。また、この温度では脱気による腐食抑制効果は 25°C のときより低下する。以上のような傾向は 3004 でも同様であり、腐食量は 3004 の方が 5182 よりやや大きい。

この試験において 240 時間ではいずれの条件でも明瞭な孔食は観察されず、720 時間で大気開放溶液中でのみ発生した。このときの深さを 5182 と 3004 について Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示した。図では発生した孔食のうち深いもの 10 個についての最大と最小を示し、

Fig. 3 Effect of temperature, dissolved oxygen and Cl^- concentration on pit depth of 5182 alloy in 0.2% citric acid solution for 720 h.

Fig. 4 Effect of temperature, dissolved oxygen and Cl^- concentration on pit depth of 3004 alloy in 0.2% citric acid solution for 720 h.

平均深さを丸で表した。5182 では 25°C で孔食が 0.1 mm 前後の深さに成長している。 40°C では孔食深さは更に増大し、2,500, 5,000 ppm Cl^{-} 溶液中では貫通孔が形成されているが、これより低 Cl^{-} 濃度でも貫通に近い孔食が生じており、いずれの温度でも高 Cl^{-} 濃度の場合に特に孔食が深くなるということはない。

一方、3004 では 25°C でいずれの Cl^{-} 濃度についても大気開放の場合にのみ局部腐食を受けているが局部腐食部位は試料端部であり深さ測定が困難であった (図では E で表示している)。 40°C では端部以外にも孔食が生じるが 5182 の場合に比較して浅く、かつ、高 Cl^{-} 濃度でも深くなる傾向は見られない。

以上のように低 Cl^{-} 濃度と同様、比較的高 Cl^{-} 濃度溶液中でも溶存酸素量を抑えることによって腐食量が抑えられるばかりでなく孔食の発生も阻止できる。つまり、缶材の腐食に及ぼす Cl^{-} 濃度の効果は溶存酸素や温度の効果に比べて小さい。

3.2 分極測定

3.1 の腐食挙動に及ぼす Cl^{-} 濃度や溶存酸素の影響を理解するためにクエン酸溶液中で分極測定を行った。5182 の大気開放溶液中でのアノード分極曲線を Fig. 5 に示す。大気開放溶液中でのアノード曲線は腐食電位より電流が立上がるだけの単純なものであるが、脱気するとカソード反応が抑制され、いわゆる不動態域が明瞭になる。この不動態域でのアノード分極挙動は Cl^{-} 濃度によって異なるが、電流の急激な増加の始まる孔食電位は Cl^{-} 濃度の増加と共に低下する。また、大気開放溶液中での電流の立上がる電位は脱気溶液中での孔食電位とほぼ等しい。このことは溶存酸素を十分含む溶液中では腐食電位が孔食電位近傍にあって孔食を発生し易い状態にあるが、脱気することによって腐食電位が

Fig. 5 Effect of Cl^{-} concentration and deaeration on anodic polarization characteristics of 5182 alloy in citric acid solution at 40°C .

孔食電位より十分卑となり、孔食発生が抑えられることを示している。

カソード分極挙動に及ぼす Cl^{-} 濃度と溶存酸素の影響を Fig. 6 に示す。カソード分極挙動は溶存酸素量の影響を大きく受ける。すなわち、空気を吹込んだ場合には腐食電位が Fig. 5 の孔食電位、あるいはこれよりやや卑な電位であり、分極挙動に Cl^{-} 濃度による大きな差は見られない。これに対して脱気した場合には分極が大きくなって腐食電位は数百 mV 卑となり、曲線を腐食電位に外挿して得られるいわゆる腐食電流も空気吹込みの場合より小さくなっている。

Fig. 6 Effect of Cl^{-} concentration and deaeration on cathodic polarization characteristics of 5182 alloy in the solution at 40°C .

なお、空気を吹込んだ場合のカソード曲線を腐食電位へ外挿した腐食電流は $5 \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度である。Fig. 1 の大気開放の場合の 720 時間の腐食減量 $1 \sim 2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ は腐食電流に換算すると $4.4 \sim 8.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、腐食速度はカソード分極曲線からも精度よく推定できる。以上のようにカソード分極挙動によっても耐食性に対しては Cl^{-} 濃度よりも溶存酸素の影響が大きいことが理解できる。

次に孔食発生の可能性を推定するために、5,000 ppm Cl^{-} を含む脱気溶液中でのアノード分極曲線と各種ガスを吹込んだ溶液中でのカソード分極曲線を併せて Fig. 7 に示す。空気を吹込んだときには腐食電位 (カソード曲線のゼロ電流電位) がアノード曲線の孔食電位とほぼ等しく、孔食発生の可能性が高い。これに対して混合ガスを流したときにはこれより $50 \sim 100 \text{ mV}$ 卑となる。窒素ガスによる脱気の場合にはこれよりさらに数百 mV 卑となり孔食の発生は抑えられる。このように Fig. 3 の孔食発生と溶存酸素量の関係が一応理解できる。つまり、腐食速度や孔食発生はカソード分極の大きさと直接

Fig. 7 Estimation of pitting probability of 5182 alloy in the solution containing 5000 ppm Cl^- in terms of polarization characteristics.

関係している⁵⁾。

3.3 実缶充填試験

種々の Cl^- 濃度溶液による実缶充填試験でのアルミニウム溶出量と試験時間との関係を Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 に示す。試験は室温で 12 カ月、 37°C では 6 カ月間実施した。溶出量は試験時間と共に増加するが、これらは温度と充填ガス、すなわち酸素量の影響を受け、温度の高い方が、また酸素量の多い方が溶出量が多い。すなわち、窒素ガス充填の場合には室温では 12 カ月経過後も約 10 ppm 以下と少ないが、空気充填の場合には 20 ppm を越える場合もある。これに対して 37°C では窒素ガス充填の場合でも 6 カ月で 20 ppm 近くになるものもあり、更に空気充填では 3~4 カ月でこのような溶

Fig. 8 Effect of temperature and oxygen content in the head space of cans (filled with air and N_2 gas, respectively) on test pack corrosion with 0.2% citric acid solution containing 100 ppm Cl^- .

Fig. 9 Effect of temperature and oxygen content in the head space of cans on test pack corrosion with 0.2% citric acid solution containing 500 ppm Cl^- .

Fig. 10 Effect of temperature and oxygen content in the head space of cans on test pack corrosion with 0.2% citric acid solution containing 1000 ppm Cl^- .

出量になることがある。なお、 Cl^- 濃度が高いほど溶出量がわずかながら多い傾向が見られる。これらの結果は Fig. 1 と Fig. 2 の素材の腐食量と Cl^- 濃度の関係とよく対応している。

また、本試験では空気充填の場合にも孔食は見られなかった。これは内面塗膜により直接液と接触するアルミニウム素材表面が著しく減少し、アルミニウムの溶出と共に孔食発生も抑制されたことによると考えられる。更に試験温度を上げると塗膜の疎水効果が十分でなくなり、場合によっては 1 カ月程度の比較的早期に Cl^- 濃度によらず貫通孔が生じる場合がある²⁾。したがって、塗膜の疎水効果が十分発揮できる条件下では実缶のアルミニウム溶出速度が、またこの効果があまり期待できない条件下では缶の孔食発生の有無などの腐食挙動が素材の腐食試験結果によって推定できる。いずれにしても実缶の耐食性も Cl^- 濃度より温度や溶存酸素の影響を大きく受ける。

緒言でも述べたように、アルミニウム缶ではヘッド・スペースに炭酸ガスや窒素ガスが充填されるので酸素量は少ないと考えられること、必ずしも十分でない脱気処理でも腐食減量は低下し孔食は発生し難くなることから、高 Cl^- 飲料を充填した場合でも塗膜の腐食抑制効果が発揮できているときには、実用上問題はないと考えられる。

4. 結 言

缶用アルミニウム合金のクエン酸溶液中での耐食性に及ぼす Cl^- 濃度の影響を調べ以下のような結果を得た。

- 1) 腐食量は Cl^- 濃度の増加、温度の上昇と共に多少増加し、溶存酸素濃度が高くなると増加する。本試験で採用した条件内では Cl^- 濃度より温度と溶存酸素の効果が大きい。
- 2) 酸素を十分溶存する溶液中では Cl^- 濃度の多少によらず孔食が発生する。
- 3) 実缶充填試験でもアルミニウムの溶出量は Cl^- 濃度より温度と溶存酸素の影響を大きく受ける。

- 4) 腐食速度や孔食発生の可能性は分極曲線によって推定できる。

以上のような結果より炭酸飲料を充填したり、非炭酸飲料でもヘッド・スペースに窒素を充填したアルミニウム缶では Cl^- 濃度が比較的高くても、特に保存温度が高くないときには塗装系の腐食抑制効果により、内容物へのアルミニウムの溶出量の増加が抑えられ、更に内容物の洩れ事故につながる孔食発生の危険性が素材でもないことから十分実用に供することができると考えられる。

(Received December 17, 1984)

文 献

- 1) 西尾正浩，田部善一： 住友軽金属技報，**17**，46 (1976)。
- 2) 当摩 建，竹内 庸，西山貞雄，川島敏彦： 軽金属，**35**，168 (1985)。
- 3) H. P. Godard: The Corrosion of Light Metals, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. p. 66 (1967)。
- 4) R. T. Foley: *Corrosion*, **26**, 58 (1970)。
- 5) R. L. Horst and G. C. English: *Mater. Perform.*, **16**, 23 (1977)。