すずめっき鋼とアルミニウム合金 5052 のガルバニック 腐食に及ぼす塩素イオン濃度の影響

世 利 修 美*, 田 頭 孝 介*

室蘭工業大学

Influence of Cl^- Concentration on Galvanic Corrosion of Tin Plate and Aluminum Alloy 5052

Osami Seri* and Kohsuke Tagashira*

* *Muroran Institute of Technology*

Attempt has been made to clarify the effects of Cl^- concentration on galvanic corrosion between aluminium alloy 5052 and tin plate for can stocks. Electrochemical polarization measurements have been carried out to make the electrochemical evaluation of corrosion resistance of aluminium alloys. Behavior of galvanic corrosion was understood by the taking into account of a corrosion model which has linearity between electrochemical potential and galvanic current. The possibility of aluminium alloy 5052 pitting could be estimated in terms of the values of Cl^- concentration and anode/cathode area.

Key words: galvanic corrosion, chloride ion, aluminium alloy, tin plate, pitting

1. 緒 言

食品内容物に対する消費者の多種多様な要求に応じて食缶や飲料缶にも多種多様な機能や品質が求められるようになってきている。缶切り不要で安全かつ取扱いの容易な缶蓋を持ったアルミニウム EOE (Easy Open End の略称) 缶は今後のアルミニウム材料の需要拡大が望める分野の一つである。アルミニウム EOE と組み合わせて使用される缶胴の材料としてはコストの観点から今後ブリキが主流となるものと考えられる。

このアルミニウム EOE とブリキの缶胴の組合わせを腐食の立場から見ると充填する内容物の種類によってはガルバニック腐食の危険性が存在する。食缶や飲料缶へのアルミニウムの適用において、缶材としてのアルミニウムの適用可、不可と言った材料工学的な限界を明確にしておく必要がある。

本文ではこの技術的検討項目の内、塩素イオン濃度を取り上げその影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 供 試 材

供試材は市販のアルミニウム合金 5052 とブリキを寸法 $20 \times 80 \text{ mm}$ に切り出して実験に用いた。アルミニウム合金 5052 とブリキのめっき層の化学分析値を Table 1 に示す。前処理としてアセトン中で超音波洗浄を行った。ブリキについては切断端部の鉄の影響が出ないように側面は絶縁しておいた。

2.2 試 験 液

試験液はイオン交換水を用い、その容量はすべて 1 l とした。塩素イオンとしては特級の塩化ナトリウムを用い、1,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000, 25,000 ppm の計 6 種類の NaCl 水溶液を作製し、実験に供した。溶存酸素の除去方法としては、溶液攪拌状態下にて高純

Table 1 Chemical composition of specimens.

Specimen	Chemical composition(wt%)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Sn	Al
5052	0.07	0.21	0.02	0.04	2.51	0.20	tr.	bal.
Tin plate	-	-	-	-	-	-	999	-

* 〒050 室蘭市水元町 27 番 1 号 (27-1 Mizumotocho, Muroran-shi, 050 Japan)

Fig. 1 Change of electrode potential and galvanic current between 5052 (1 cm²)~tin plate (1 cm²) in NaCl solution.

度窒素ガスを流しておいた。

2.3 測定方法

照合電極は、特にことわらない限り、すべて飽和塩化カリウム水溶液の Ag/AgCl 電極を使用した。分極曲線の測定は通常のポテンシオスタットを用いる動電位法で行い、電位掃引速度はすべて 0.5 mV/s に統一した。分極曲線への iR 補正は測定範囲が低電流密度域であること、試片面とキャピラリー先端の距離を 2 mm としたこと、により、その値は極めて小さい（例えば、100 Ω cm $\times$ 50 μA/cm $\times$ 0.2 cm=1 mV）ので、省略した。

アルミニウム合金 5052 とブリキのガルバニック対を作りその時の腐食電位、つまり混成電位とガルバニック電流を測定した。また、ガルバニック対を開路状態にした時の腐食電位をアルミニウム合金 5052 とブリキの自然腐食電位としてそれぞれ測定した。これらの開路閉路の測定時間は 60 分とし、交互に測定を行った。

3. 実験結果

3.1 ガルバニック対における腐食電位の経時変化

脱気処理、溶液攪拌状態下において上記 6 種類の NaCl 水溶液を作製し、その中で露出面積 1 cm² のアルミニウム合金 5052（以下、5052 と略記する）と露出面積 1 cm² のブリキを短絡し、その時の腐食電位とガルバニック電流を測定した。これらの結果を、25,000 ppm NaCl 水溶液を代表にとって、Fig. 1 に示す。腐食電位（以下、ブリキの自然腐食電位を E_c^* 、5052 の自然腐食電位を E_a^* と略記する）、混成電位（以下、 E_m と略記する）、ガルバニック電流（以下、 I_g と略記する）共に経時変化を示す。

5052 とブリキの自然腐食電位と NaCl 濃度の相関関係を調べた。1000 分後の測定結果を Fig. 2 に示す。

* 本文での相関関係は、以下有意水準 5% をすべて採用する。

Fig. 2 Relation between NaCl concentration in solution and corrosion potentials of 5052 and tin plate.

Fig. 3 Relation between NaCl concentration in solution and galvanic current between 5052~tin plate.

5052 ブリキ共に NaCl 濃度との間には相関関係（有意水準 5%*）は認められず、ブリキの自然腐食電位は $-0.5 \sim -0.7$ V を示し、5052 のそれは $-0.95 \sim -1.05$ V を示す。その差はほぼ 0.4 V の一定値を示す。つまり、

$$E_c^* - E_a^* \approx 0.4 \text{ V} \quad (1)$$

但し、 E_c^* : ブリキの自然腐食電位 (V vs. Ag/AgCl)

E_a^* : 5052 の自然腐食電位 (V vs. Ag/AgCl)

の関係が成り立つ。

I_g と NaCl 濃度の相関関係を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。 I_g の値は 1~10 μA の間を大きくばらつき、NaCl 濃度との間には相関関係は認められない。しかし、傾向として NaCl 濃度が高くなるにつれて I_g の値は大きくなり、そのばらつきもまた大きくなる。

E_m と NaCl 濃度の相関関係を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。5052 側の E_m とブリキ側のそれは一致

Fig. 4 Relation between NaCl concentration in solution and mixed potentials of 5052 and tin plate.

Fig. 5 Relation between NaCl concentration in solution and anodic polarized resistance of 5052.

し、溶液間のオーム降下は無視できる。 E_m と NaCl 濃度との相関関係は認められない。

Fig. 1 から得られたデータからアノード、カソードの分極抵抗 (以下、それぞれ h_a , h_c と略記する) を次の一次近似式で計算した^{1), 2)}。

$$h_a = (E_m - E_a^*) \times S_a / I_g \quad (2)$$

$$h_c = (E_c^* - E_m) \times S_c / I_g \quad (3)$$

但し, h_a : 5052 のアノード分極抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

h_c : プリキのカソード分極抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

S_a : アノード部の面積 (cm^2)

S_c : カソード部の面積 (cm^2)

得られた結果と NaCl 濃度の関係を Fig. 5, Fig. 6 に示す。 h_a , h_c 共そのばらつきは大きく、NaCl 濃度との間には相関関係は認められない。しかし、傾向としては h_c の方が h_a より大きく、カソード反応支配を示唆している。

Fig. 6 Relation between NaCl concentration in solution and cathodic polarized resistance of tin plate.

Fig. 7 Relation between NaCl concentration in solution and pitting potential of 5052.

3.2 5052 のアノード分極曲線

NaCl 濃度が高くなるにつれてアルミニウム合金の孔食電位 (以下, E_{pit} と略記する) は卑方向に移行する。5052 のアノード分極曲線から測定した E_{pit} と塩素イオン濃度 (以下, (Cl^-) と略記する) の関係を Fig. 7 に示す。 E_{pit} と (Cl^-) の対数の間には相関関係が認められ、次式が成り立つ³⁾。

$$E_{pit} = -0.71 - 0.08 \times \log (\text{Cl}^-) \quad (4)$$

但し, E_{pit} : 5052 の孔食電位 (V vs. Ag/AgCl)

(Cl^-) : 水溶液中の塩素イオン濃度 (M)

(Cl^-) とアルミニウム合金の孔食電位の関係式における対数項の係数の範囲は $-0.073 \sim -0.13 \text{ V/decade}$ であり⁴⁾、本実験の実測値 -0.08 V/decade は上記の範囲に収まっている。

3.3 プリキのカソード分極曲線

本腐食系はカソード反応支配であることが 3.1 節で示唆された。そこでプリキのカソード分極曲線をとってみ

Fig. 8 Cathodic polarization curve for tin plate in NaCl solution.

Fig. 9 Change of electrode potential and galvanic current between 5052 (1 cm²)~tin plate (10 cm²) in NaCl solution.

た。脱気処理、溶液攪拌状態下の各 NaCl 濃度中でのブリキのカソード分極曲線を、25,000 ppm の NaCl 水溶液を代表にとって、Fig. 8 に示す。カソード分極するとカソード電流は指数関数的に増大するが、約 -0.9 V で停留値を示す。この電流停留値は、1,000~25,000 ppm NaCl 水溶液のすべてに現れる。より卑な電位域になると電流は指数関数的に増加するが大きく振動するのが特徴的である。

3.4 ガルバニック対に及ぼすカソード面積の影響

5052 の面積を 1 cm^2 に固定しブリキのそれを 10 倍、100 倍に変化させた場合の電気化学的特性値を測定した。つまり、5052 (1 cm^2)~ブリキ (10 cm^2)、5052 (1 cm^2)~ブリキ (100 cm^2) の組合わせにおける E_a^* 、 E_c 、 E_m 、 I_g の各値を測定した。その結果を、25,000 ppm NaCl 水溶液を代表にとって、Fig. 9、Fig. 10 に示す。Fig. 1 と同様に共に経時変化を示す。ブリキの面積が増大するにつれて E_m はブリキの自然腐食電位 E_c^* に近づき、その上 I_g は増加する傾向を示す。アノード、カソードの面積比: S_a/S_c の値が小さくなることはカソード分極抵抗が減少することと同等の効果を与えてい

Fig. 10 Change of electrode potential and galvanic current between 5052 (1 cm²)~tin plate (100 cm²) in NaCl solution.

る。

4. 考 察

4.1 ガルバニック腐食の 1 次近似モデル^{1),2)}

異種金属接触によって生ずるガルバニック腐食の挙動は金属の電極電位、アノードとカソード間の空間配置、溶液の比抵抗、アノードとカソードの分極抵抗等の諸因子によって支配される。流れる I_g に対しアノード、カソードの電極電位は直線的に分極するとすると、次式が成り立つ。

$$E_a = E_a^* + I_g \times h_a / S_a \quad (5)$$

$$E_c = E_c^* - I_g \times h_c / S_c \quad (6)$$

但し、 E_a : アノード部の電極電位 (V vs. Ag/AgCl)

E_c : カソード部の電極電位 (V vs. Ag/AgCl)

E_a^* : アノード部の自然腐食電位 (V vs. Ag/AgCl)

E_c^* : カソード部の自然腐食電位 (V vs. Ag/AgCl)

I_g : ガルバニック電流 (μA)

h_a : アノード分極抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

h_c : カソード分極抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

S_a : アノード部の面積 (cm^2)

S_c : カソード部の面積 (cm^2)

溶液の比抵抗を ρ 、アノード~カソード間の代表長さを l とすれば溶液間のオーム降下 ΔE_R は次式で表される。

$$\Delta E_R = I_g \times \rho \times l / S_a \quad (7)$$

(5), (6), (7) 式より

$$I_g / S_a = (E_c^* - E_a^*) / (h_c \times S_a / S_c + h_a + \rho \times l) \quad (8)$$

が成り立つ。(8) 式の右辺分子の $(E_c^* - E_a^*)$ はガルバニック腐食反応の駆動力であり、その値が大きければ大きいほど I_g は多く流れる可能性がある。本実験の場合この値は NaCl 濃度によって影響されず、(1) 式に示し

ようにほぼ一定値を示す。分母の各項の h_c , h_a , $\rho \times l$ は反応抵抗に関するものであり, h_c が他の項より支配的であればカソード反応支配, h_a が他の項より支配的であればアノード反応支配, $\rho \times l$ であれば抵抗支配と類別化される。

本実験では同一の電解槽を用いたため, l は一定と見なせる。また, 1,000~25,000 ppm NaCl 水溶液の ρ の値はおおよそ $120 \sim 30 \Omega \cdot \text{cm}$ である⁹⁾。従って, その値は

$$\rho \times l = 120 \sim 30 \Omega \cdot \text{cm} \times 10 \text{ cm} = 1,200 \sim 300 \Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (9)$$

となる。(9) 式の値は Fig. 5, Fig. 6 の h_c , h_a の値 $350,000 \sim 20,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に比べて非常に小さいので本実験式では無視する。よって, (8) 式は次式ようになる。

$$I_g/S_a = (E_c^* - E_a^*) / (h_c \times S_a/S_c + h_a) \quad (10)$$

(10) 式のカソード分極抵抗 h_c にかかっている S_a/S_c の効果はカソード材料としてのブリキの電気化学的なカソード分極抵抗に影響を及ぼす。つまり, 3.4節で述べたようにアノード, カソードの面積比 S_a/S_c の値を小さくすることは, 結果的にカソード分極抵抗を小さくしたことと同等になる^{**)}。 I_g を小さくする方法としては, h_c , S_a/S_c , h_a を大きくする方法を考えなければならない。

4.2 孔食発生とガルバニック対

環境下で決定される孔食電位よりアルミニウムの電極電位が貴であれば孔食が発生する。ガルバニック対形成時の 5052 はアノード分極され, その時の混成電位 E_m が (11) 式を満足すれば孔食を生ずることになる。

$$E_m \geq E_{pit} \quad (11)$$

実験式の (4) 式と Fig. 1, Fig. 9, Fig. 10 の実測データを書き込んだ結果を Fig. 11 に示す。ガルバニック対を形成する前の 5052 の腐食電位 E_a^* は $-0.9 \sim -1.1 \text{ V}$ を示し, 5052 の E_{pit} よりかなり卑な電位域に存在している。しかし, ガルバニック対を形成するとその混成電位 E_m は上昇し $-0.65 \sim -0.95 \text{ V}$ の値を示す。この傾向は (Cl^-) が高くなるにつれて, また S_a/S_c 比が小さくなるにつれて強くなり, 5052 の孔食発生の危険性はますます高くなる。本実験の場合 10,000 ppm 以上の NaCl 濃度でアノード, カソード比 S_a/S_c の値が 1/100 以下の場合, 孔食に発展する危険性が高いと言える。

4.3 耐ガルバニック腐食における材料設計

ブリキ~アルミニウム合金の組合わせにおいてガルバニック腐食を起こしにくい条件を考察する。(Fig. 12 参照)

ブリキ~アルミニウム合金の組合わせにおける混成電位 E_m が下記の条件を満足すれば孔食は発生しない。

^{***)} 本実験の場合, $S_a/S_c = 1/10$ のカソード分極抵抗は $S_a/S_c = 1$ の時のそれより約 1/12 に低下し, $S_a/S_c = 1/100$ では約 1/60~1/300 に低下した。

Fig. 11 Relation between NaCl concentration in solution and pitting potential of 5052. Data which are mixed potentials in various ratio of anode/cathode area are shown as a reference.

Fig. 12 Schematic explanation of material design in terms of anti-pitting corrosion of aluminum alloy.

$$E_m < E_{pit} \quad (12)$$

耐ガルバニック腐食における材料設計の考え方としては (12) 式の条件を満足する材料を探すことに尽きる。

(12) 式を検討すると 2 つの方法が考えられる。つまり, 混成電位 E_m を卑にする方法とアルミニウム合金の E_{pit} を貴にする方法である。前者, 後者共合金化あるいはインヒビターの添加などが考えられる。特に, 溶液側処理できる溶存酸素の除去は E_m を卑にする最も効果的な方法の一つである。材料側では I_{pit}' が大きくて全面溶解域の h_a が大きいアルミニウム合金の材料設計が可能であればガルバニック腐食を防ぐ最も良い方法の一つと考えられる。例えばマンガン添加はそのような効果があるものと思われる⁹⁾。

5. 結 言

脱気処理, 溶液攪拌状態下において 1,000~25,000 ppm

と変化させた 6 種類の NaCl 水溶液中に短絡させたアルミニウム合金 5052 とブリキを 1,000 分間浸漬しその時の腐食電位やガルバニック電流等の電気化学的データを測定し以下の結果を得た。

- ① アルミニウム合金 5052 とブリキのガルバニック腐食は一次近似の腐食モデルでその腐食の概略の把握が出来る。
- ② 1,000~25,000 ppm までの塩素イオン濃度範囲ではガルバニック腐食の駆動力は変わらないがアノード、カソード分極抵抗は低下する。
- ③ 特に、10,000 ppm 以上の NaCl 濃度でアノード、カソード比 S_a/S_c の値が 1/100 以下の場合アルミニウム合金 5052 は孔食に発展する可能性が高い。

終わりに、本実験の試料を提供して頂いた神戸製鋼所(株)真岡研究所の藤本日出男氏に感謝の意を表します。また、本実験に協力してくれた本学の卒論学生、大谷直道君に感謝します。(Received November 2, 1987)

文 献

- 1) N. D. Tomashov: Theory of Corrosion and Protection of Metals, (1966) MacMillan.
- 2) 増子 昇: 生研セミナーテキスト, 生産技術研究奨学会 (1978).
- 3) H. Böhni & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969).
- 4) J. R. Galvalle: "Passivity of Metals", (The Electrochemical Society. Inc. 1978).
- 5) ア・エム・スホーチンほか: 「電気化学データブック」, 日ソ通信社 (1981).
- 6) 世利修美, 田頭孝介: 軽金属, **36**, 806 (1986).