缶用アルミニウム合金 5052 の孔食と 缶内溶存酸素の関係

世利修美*, 古谷修一**, 曽我昇**

* 室蘭工業大学

** 古河アルミニウム工業株式会社技術研究所

Relationship between Pitting of Aluminum Alloy 5052 and Concentration of Dissolved Oxygen for Can Stocks

Osami Seri*, Shyuichi Furuya** and Noboru Soga**

*Muroran Institute of Technology

**Technical Research Lab., Furukawa Aluminum Co., Ltd.

The area polarization method was applied to the corrosion monitoring of aluminum alloy 5052, which was galvanically coupled with tinplate. This was measured by changing the dissolved oxygen $<1\sim6,000$ ppb in the 1,000 ppm NaCl solution. It was concluded that the possibility of pitting corrosion of the aluminum alloy 5052 becomes higher, under the condition of over $30\sim60$ ppb dissolved oxygen in the 1,000 ppm NaCl solution.

Key words: aluminum can, dissolved oxygen, NaCl solution, area polarization method.

1. 緒 言

保存容器としての金属缶詰は所用の目的を達するまで絶対腐食してはならない。近年、缶詰の缶蓋に缶切り不要の EOE (Easy Open End の略称) が広く普及している。この EOE には安全性や開口性の点からアルミニウム合金が用いられる場合が多い。

金属缶詰には同一系統の材料を使用するのが防食技術の観点からは基本であるが、しかし、コスト等の観点から、缶蓋にはアルミニウム EOE、缶胴にはブリキあるいはティンフリースチールなどの鉄鋼材料との組合せのバイメタル缶が今後主流になるものと考えられる¹⁾。

このバイメタル缶は腐食の立場から見ると充填物の種類によっては異種金属接触腐食による EOE 部の孔食発生の危険性が常に存在し、材料設計と腐食環境整備に対する特別の配慮が必要になってくる。

本文は新しく提案している面積分極法²⁾を用い、孔食発生と缶内溶存酸素の定量的な関係を調べ、興味ある知

見を得た。缶詰の腐食に関する基礎データの蓄積と整備の一環として得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は缶用アルミニウム合金 5052 (以下、5052 と略記する) と缶用すずめっき鋼 (以下、ブリキと略記する) を寸法 20×80 mm に切り出して実験に供した。前処理として、各試片は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た。5052 の露出面積 (以下、 S_a と略記する) は 1 cm^2 、ブリキのそれ (以下、 S_b と略記する) は 1.5 cm^2 とした。

2.2 試験液

試験液はイオン交換水と特級の塩化ナトリウムを用い、濃度 1,000 ppm NaCl 水溶液とした。溶存酸素 (以下、DO と略記する) の測定にはオービスフェア酸素分析装置 (モデル 2727 シリーズ) を用いた。目標の DO 値に設定する方法としては上記装置と電磁弁のフィードバック回路を組み、溶液中にバブリングしている窒素ガスの量で調整した。

* 〒050 室蘭市水元町 27-1 (27-1 Mizumoto, Muroran, 050 Japan)

** 〒321-14 日光市清滝桜ヶ丘 1 (1-Sakuragaoka, Kiyotaki, Nikko, 321-14 Japan)

2.3 測定方法

照合電極はすべて飽和塩化カリウム水溶液の Ag/AgCl 電極を使用した^{*)}。電極系からの塩素イオンの混入を防ぐため塩橋は 100 ppm NaCl の寒天を用いた。分極曲線の測定は通常のパ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 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ にした。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、その値は小さいので省略した¹⁾。測定時間は 1,920 分とし、面積分極法におけるサンプリング間隔は 5 分とした。補助作用電極の面積 (以下、 $4S_0$ と略記する) は S_0 と同じ 1.5 cm^2 とし、それらの開閉間隔は 55 分閉路、5 分開路を 1 サイクルとした。分極抵抗の計算には 5 分後の安定した値を用いた。

以上の測定はすべてパーソナルコンピュータを用いた連続自動測定と逐次計算のシステム系を構築して行った。

3. 実験結果

3.1 5052 のアノード分極曲線

1,000 ppm NaCl 水溶液 ($\text{DO} < 1 \text{ ppb}$, 溶液攪拌, $35 \pm 1^\circ\text{C}$) 中で 5052 のアノード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

5052 の自然腐食電位 (以下、 E_a^0 と略記する) は -0.97 V である。 E_a^0 からアノード分極するとアノード分極抵抗の大きい、いわゆるアノード限界電流域が現れる。このアノード限界電流域での電位はほぼ電流に比例し、そのアノード分極抵抗: $H_a(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ を概算すると、

$$H_a(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 108.3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (1)$$

となる。

さらに分極すると孔食電位 (以下、 E_{pit} と略記する) -0.61 V で急激に電流が流れ孔食状態に陥る。孔食状態における電流と電位は直接関係を示し、この時のアノード分極抵抗を $H_a(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$ とすると、

$$H_a(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = 1.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (2)$$

と概算される。

孔食状態のアノード分極抵抗: $H_a(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$ の値はアノード限界電流域のそれ: $H_a(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ と比べておよそ 2 桁小さくなる。

3.2 ブリキのカソード分極曲線

溶存酸素 (以下、DO と略記する) を変えた 1,000 ppm NaCl 水溶液 (溶液攪拌, $35 \pm 1^\circ\text{C}$) 中でブリキのカソード分極曲線を測定した。代表として $\text{DO} = 10 \text{ ppb}$, 50 ppb の結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 1 Anodic polarization curve of aluminum alloy 5052 in NaCl solution.

Fig. 2 Cathodic polarization curves of Tinplate in NaCl solution containing 10/50 ppb dissolved oxygen.

ブリキの自然腐食電位 (以下、 E_c^0 と略記する) は $\text{DO} = 10 \text{ ppb}$ では -0.70 V , $\text{DO} = 50 \text{ ppb}$ では -0.66 V を示し、高い DO の E_c^0 は貴な値を示す。カソード分極すると -0.8 V 近傍でカソード電流の極大値が現れる。さらに分極すると -1.1 V 位から電流は指数関数的に増大する。

3.3 5052 のアノード分極抵抗

DO 濃度を 0 ppb から 6,000 ppb まで変化させた 1,000 ppm NaCl 水溶液 (溶液攪拌, $35 \pm 1^\circ\text{C}$) 中で 5052 のアノード分極抵抗を面積分極法を用いて調べた。代表として、 $\text{DO} = 30 \text{ ppb}$ の測定結果と計算結果を Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示す。5052 の混成電位、ガルバニック電流は浸漬後 300 分を経過すると定常値、およそ -0.86 V , $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示す。DO 濃度と定常状態のアノード分極抵抗値の関係を Fig. 5 に示す。DO = 6,000 ppb のアノード分極抵抗は $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ を示し、DO = 1 ppb ではおよそ $130 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ となる。DO < 30 ppb のアノード分極抵抗値はばらつき、およそ $15 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上の値を示す。DO > 300 ppb では安定し、ほぼ一

^{*)} 以下、本文では銀塩化銀参照電極基準の V vs. Ag/AgCl を略して V と記す。

Fig. 3 Variation of potential of aluminum alloy 5052 and galvanic current between 5052~tinplate in NaCl solution.

Fig. 4 Calculated anodic resistance values (from Fig. 3).

定値, $5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ を示している。DO が高くなるとアノード分極抵抗の値は小さくなり, 5052 の孔食が起こる。

4. 考 察

4.1 5052 のアノード分極挙動

腐食は電気化学列の貴卑にもとづくアノード部とカソード部の間のガルバニック対形成によって引き起こされる。Fig. 1 および Fig. 2 から明らかなように 1,000 ppm NaCl 水溶液中では 5052 がアノード, ブリキがカソー

ドとなる。

Fig. 1 に見られるように, 5052 のアノード分極曲線の電位と電流の関係は比較的単純な形を示す。5052 の真のアノード分極曲線は厳密には不明***)だが, Fig. 1 の曲線と大きく変わらないものと考える。

ここで E_{pit} より貴, あるいは卑な電位域ではアノー

**) 例えば, Fig. 1 の 5052 のアノード分極曲線は動電位法によって求められたものであり, 掃引速度によっても変化する。

Fig. 5 Relationship between dissolved oxygen and anodic resistance values of aluminum alloy 5052 in NaCl solution.

ド電位: E_a とアノード電流密度: i_a の間には直線関係が成立するとする。つまり,

$$[E > E_{pit}]$$

$$E_a = E_a^0(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) + H_a(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) \times i_a \quad (3)$$

$$[E < E_{pit}]$$

$$E_a = E_a^0(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3) + H_a(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3) \times i_a \quad (4)$$

ただし,

E_a : アノード電位 (V vs. Ag/AgCl)

$E_a^0(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$: 孔食状態での切片, つまり (3) 式で $i_a = 0$ のアノード電位 (V vs. Ag/AgCl)

$H_a(\text{Al}/\text{Al}^{3+})$: 孔食状態のアノード分極抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

i_a : アノード電流密度 (A/cm^2)

$E_a^0(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3)$: 非孔食状態の自然腐食電位

(V vs. Ag/AgCl)

の式が成り立つものとする。

3.1 で指摘したように孔食の有無によってアノード分極抵抗値は大きく変化する。つまり, 孔食状態のアノード分極抵抗は非孔食状態のそれと比べて非常に小さくなり, 下式の関係が必ず成立する。

$$H_a(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) \ll H_a(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (5)$$

従って, アノード分極抵抗の経時変化を逐次モニタリングしておけば, 5052 の孔食の有無はつかめることになる***。

*** (3), (4) 式の成立に対して次のような反論があり得る。つまり, Fig. 1 に見られるように 5052 のアノード分極曲線は単純な形状を示しているが厳密には直線ではないのでその誤差評価はどうするのかと言った反論があり得る。本文の主旨は面積分極法を用いればアノード分極抵抗を容易に知ることができるということにある (Fig. 6 参照)。すなわち, ΔS_c を開閉することにより 5052 の混成電位とガルバニック電流をわずかに変化させる, いわば一種の微分の考え方であり傾きだけ問題にしているのであって (3), (4) 式全体が厳密に成立しなければ使えないといったことではない。従って, 誤差評価は ΔS_c の取りかたに求められるべきであって (3), (4) 式の近似式自体ではない。

Fig. 6 Schematic presentation of relation between dissolved oxygen and area polarization method.

4.2 溶存酸素と孔食発生

Fig. 5 は DO 値とアノード分極抵抗の関係を示しており, アノード分極抵抗が (5) 式の関係を満たす最小の D.O. 値が孔食発生を起こす最小の DO 値となる。この最小の DO 値は Fig. 5 のアノード分極抵抗の値が急激に変化する時の DO 値であり, 本実験条件での最小 DO 値は 30~60 ppb となる。この値は測定時間や S_a , S_c の大きさにより多少の変動があるものと思われるが, 現行の管内 DO 管理値 (およそ 50 ppb³⁾) にほぼ一致している。

5. 結 言

溶存酸素量を変えた 1,000 ppm NaCl 水溶液中でアルミニウム合金 5052 のアノード分極抵抗を面積分極法で調べた。その結果, 溶存酸素量が増加するにつれてアノード分極抵抗の値は減少する。1,000 ppm NaCl 水溶液中に溶存酸素量が 30~60 ppb 以上含まれるとアルミニウム合金 5052 の孔食発生が起こる可能性があることが分かった。

終わりに, 実験に協力してくれた本学大学院生の大谷直道君に感謝します。 (Received July 24, 1989)

文 献

- 1) 世利修美, 田頭孝介: 防食技術, **37**, 212 (1988).
- 2) 世利修美, 大谷直道, 田頭孝介: 防食技術, **38**, 224 (1989).
- 3) 私信。