炭酸飲料水中における缶用アルミニウム合金 5182 スコア部の孔食発生

世利 修美*, 金沢 利幸**

* 室蘭工業大学

** 室蘭工業大学大学院

Pitting Attack Occurrences of Score on Aluminum Alloy 5182 Can-Container in a Carbonated Soft-Drink Solution

Osami Seri* and Toshiyuki Kanazawa**

* Muroran Institute of Technology

** Graduate School, Muroran Institute of Technology

Attempts have been made to clarify the cause of blowouts of score on aluminum alloy 5182 EOE in a carbonated soft-drink solution at $38 \pm 2^\circ\text{C}$. Polarization measurements and metallurgical observation indicated that the blowouts is caused by pitting of groove of the score. It is pointed out that the exposure of intermetallic compounds containing copper is detrimental to the pitting of 5182 in a carbonated soft-drink solution concentrated by vaporizing.

Key word : aluminum, pitting attacks, carbonate soft-drink solution, electrochemical measurement

1. 緒 言

飲料缶容器には大別してペットボトルなどの非金属材料とブリキやアルミニウムなどの金属材料がある。長期間の保存には酸素を全く通さない金属材料が経済的に最も有利であり、また広く使用されている。

缶材として金属材料を用いる場合、開缶されるまでは絶対腐食してはならず、特に内容物が食料品や飲料物の場合では厳しい品質管理が要求される。このため製缶メーカーや材料メーカーでは品質向上のための研究開発の努力が精力的に行われている。

倉庫に保管された炭酸飲料缶が夏期期間中に破裂した事故が報告され、その原因はアルミニウム合金 5182 の SCC 割れであった。防止方法として保管前の洗浄の徹底と保管環境の改善が提案されている¹⁾。この腐食事例はアメリカで起こったものであるが、高温多湿の気候風土でしかも高い品質管理を要求されている日本ではアメリカの事例も含めて様々な腐食発生条件を想定し、その原因と対策を把握しておく必要があるものと考えられる。

本研究では各種、各条件下において保管した炭酸飲料

缶の電気化学的なデータを取り、あわせて腐食挙動に関し興味ある知見を得た。缶用アルミニウム合金の腐食に関する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

供試材は国内で販売されている清涼炭酸飲料缶を購入し、そのまま実験に供した。材質は JIS 規格のアルミニウム合金 5182 (以下、5182 と略記する。化学成分は JIS 規格による: $<0.20\% \text{Si}$, $<0.35\% \text{Fe}$, $<0.15\% \text{Cu}$, $0.20 \sim 0.50\% \text{Mn}$, $4.0 \sim 5.0\% \text{Mg}$, $<0.10\% \text{Cr}$, $<0.25\% \text{Zn}$, $<0.10\% \text{Ti}$, bal. Al) である。缶蓋部の図を Fig. 1 に示す。スコア部の溝の面積はおよそ 0.1 cm^2 であった*¹が、試料として飲料缶のものを用いたため、分極曲線への電流密度の換算は行わなかった。

2.2 試 験 液

試験液には市販の炭酸飲料水 (以下、C 水と略記す

*¹ スコア部の溝は一樣な深さではなく、螺旋状に深くなっている。スコア部の面積は平均断面面積と溝の長さをかけて計算したもので概略値を示す。

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

Fig. 1 Shape of EOE (Easy open end)

る)を用いた。C水の詳細成分は不明である。

所定の濃度を得るための希釈と濃縮には、それぞれイオン交換水注入と加温蒸発により行った。

2.3 試験方法

炭酸飲料缶の腐食テストとしては事故缶の腐食がFig. 1のスコア溝から発生していることを勘案して次のような実験方法を採用した。つまり蓋部、EOE (Easy Open End の略称。以下、EOE と略記する) 表面にC水を注ぎ、破裂時に充填水の飛散が起らないようにその部分をビニールで包み、ふ卵器中に $38 \pm 2^\circ\text{C}$ の状態で30日間放置し、破裂の有無を調べた。

分極曲線の測定は通常のポテンシオスタットを用いる電位走査法で行い、その電位速度は 1 mV/s とした。

照合電極は飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 電極 (以下、特に断らない限り、本文では銀塩化銀参照電極基準の V vs. Ag/AgCl を略して V と表した。) を用いた。

3. 実験結果

3.1 炭酸飲料缶の腐食テスト

炭酸飲料缶の破裂缶の累積数を Fig. 2 に示す。

実験開始2日目には30缶中7缶が破裂した。破裂缶の数はその後2週間まで増加したが、それ以降破裂は起こらなかった。破裂はいずれもEOE部のスコア溝から発生しており、破裂缶には水酸化アルミニウムと思われる腐食生成物の付着が観察された。

破裂したスコア溝の表面観察結果を Fig. 3 に示す。写真上部の $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 位の層は缶の内面の塗装皮膜であり、そしてその下の灰色の層 (約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 位の厚さ) がスコア部の溝を示している。スコア部中央に孔食の跡があり、その左側に白い腐食生成物の付着が見られる。破裂したスコア部の破面には、疲労破断面によく見られるしま模様、すなわちストライエーションは見当たらなかった。

Fig. 2 Cumulative number of blowouts. The EOE of each can is dipped in a carbonate soft drink solution at temperature of $38 \pm 2^\circ\text{C}$ for a period of 30 days.

Fig. 3 Surface observation of score groove, which is pitting-attacked.

3.2 自然腐食電位の時間変化

3.1で用いたEOEの電気化学的データを取るためEOE表面にC水を満たし、形状を工夫したキャピラリーを用い、室温、大気解放下におけるEOEの自然腐食電位 (以下、 E_{corr} と略記する) の時間変化を調べた。浸せき約64時間後に破裂した炭酸飲料缶の場合を例^{*2}に取って、その結果を Fig. 4 に示す。

測定開始から4時間の電位変化はおおよそ -480 mV から -650 mV と大きく変動している。その後、約 -550 mV を示し、おおよそ $\pm 20\text{ mV}$ の幅で振動しながら時間の経過と共に卑な電位に移行し、おおよそ64時間後で -610 mV を示した。その後、貴方向約 -440 mV から -560 mV と大きく変動し、破裂した。

その破面は Fig. 3 とほぼ同じ表面状態を呈していた。

^{*2} 室温、大気解放下におけるEOEの破裂はほとんど起こらなかったが、本データは極めてまれな一例を示す。

Fig. 4 Corrosion potential-time curve for EOE corroded in a carbonate soft drink solution at room temperature (about 25°C).

Fig. 5 Anodic polarization curves for EOE in different concentration of carbonate soft drink solution at room temperature (about 25°C).

3.3 アノード分極曲線

濃度を変化させた C 水中で EOE のアノード分極曲線を測定した。それらの結果を Fig. 5 に示す。なお、図中の 100% C は C 水の原液を示し、50% C はイオン交換水で 2 倍に薄めた液、200% C は原液を蒸発させて 2 倍の濃度にしたことを示す。

食塩水中のアノード分極曲線と同じような分極挙動を示し、50%, 100%, 200% 共に明瞭な孔食発生を示す屈曲部が観察される。この電位を孔食電位（以下、 E_{pit} と略記する）とし、C 水の濃度と E_{pit} の関係を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。50% C 水中での E_{pit} は -360 mV あり、200% では -460 mV を示す。C 水の濃度が高くなると、 E_{pit} は卑に移行する。

3.4 純銅と純鉄の分極曲線

アルミニウムの孔食に対しカソード部となる可能性のある典型的な元素（2.1 の 5182 の化学成分を参照）は

Fig. 6 Relationship between pitting potential of EOE and concentration of carbonate soft drink solution.

Fig. 7 Polarization curves for pure copper specimen in different concentration of carbonate soft drink solution at room temperature (about 25°C).

鉄と銅が考えられる。それらの炭酸飲料水中での電気化学的挙動を知るため分極曲線を測定した。3.3 と同じ溶液条件での分極曲線を銅については Fig. 7 に、鉄については Fig. 8 にそれぞれ示す。

銅のカソード分極曲線では E_{corr} から卑に分極すると約 0 mV 位に極大カソード電流が流れる。更に分極すると電位と共にカソード電流が増大する。

鉄のカソード分極曲線は単純であり、Fig. 8 の電位範囲では E_{pit} のような屈曲部はない。

銅、鉄の E_{corr} と C 水の濃度の関係を Fig. 9 に示す。50% C 水中における銅の E_{corr} は 100 mV を示し、200% では 82 mV になり、C 水が濃くなると E_{corr} は卑に移行する。鉄の E_{corr} は 50% では -550 mV、200% では -504 mV と C 水が濃くなると貴に移行する。

銅、鉄のカソード分極抵抗*3（次ページ参照）と C 水の濃度の関係を Fig. 10 に示す。50% C 水の銅のカソード分極

Fig. 8 Polarization curves for pure iron specimen in different concentration of carbonate soft drink solution at room temperature (about 25°C).

Fig. 9 Relationship between corrosion potential and concentration of carbonate soft drink solution.

抵抗 (以下, h_c と略記する) は $4.7 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ を示し, 200%では $1.3 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ と C水が濃くなると h_c は小さくなる。鉄では 50%で $1.1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, 200%では $0.7 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ と C水が濃くなるほど h_c は小さくなる。

4. 考 察

4.1 金属組織

アルミニウムの場合, 一般的にマトリックス中に固溶されない添加元素は金属間化合物として析出する。この金属間化合物の大きさや性質は添加元素の種類や量, 熱処理履歴などにより複雑に変化する。本実験で用いた 5182 にも大きいもので数 μm , 小さいもので $1 \mu\text{m}$ 以下の金属間化合物が観察された。その化学組成は多元系で

*3 各カソード分極抵抗は Fig. 4 の E_{corr} の変動域 -550 mV から -610 mV のカソード電流値とその時の電位の値を用い, 直線近似より求めた。

Fig. 10 Relationship between cathodic polarization resistance and concentration of carbonate soft drink solution.

複雑であり, 腐食に関与した金属組織を一意的に同定出来ない。しかし, 本実験で用いた 5182 試片中の金属組織は基本的には各種合金元素を固溶したアルミニウムマトリックスと多元系金属間化合物の混合組織として大雑把に取り扱うことができる。

本実験の場合, アルミニウムの腐食挙動で重要な役割を果たすカソード部として, アルミニウムマトリックス中に固溶しにくい鉄や固溶しきれなかった銅を含む多元系金属間化合物の存在^{*4}が作用すると予想され, これが 5182 の耐食性を左右しているものと考えられる。

4.2 自然腐食電位と分極曲線

E_{corr} が時間経過と共に卑方向へ移行した現象 (3.2 の Fig. 4) を分極曲線を用いて説明する。5182 の EOE のアノード分極曲線 (Fig. 5) と純銅のカソード分極曲線 (Fig. 7) を改めて Fig.11 に示す。もしスコア部に銅と同等のカソード還元反応の能力を持つ物質が存在すれば EOE の E_{corr} は図中のアノード分極曲線上を動く。ここに示した Fig.11 の場合では E_{corr} は 5182 の孔食発生域で交差しているが, 実際ではカソード面積の大小によりその位置は決まり, カソードの面積が大きければ大き

*4 スコア部の溝は塗装されておらず, 裸の金属表面が露出している。このスコア金属表面において金属間化合物が表面に露出するような溝加工がされた場合, この金属間化合物表面は腐食に対する有効なカソード部を提供する可能性が高くなる。

孔食発生に寄与した金属間化合物を同定すれば有害な多元系金属間化合物の種類と大きさは判明する, と言う指摘がある。しかし, 実際問題として非常に困難な注文である。つまり, 観察困難なスコア溝の金属間化合物 (ミクロンオーダー) の同定と解析, そして前もっていつ起こるか起こらないか分からない素材の観察は膨大な時間と労力を消費する。これらは電位変動のパターンや他の電気化学的な測定方法の確立で解決される問題と思われる。今後の課題と考える。

Fig. 11 Superimposed polarization curves for 5182 and pure copper specimen in a carbonate soft drink solution at room temperature (about 25°C).

いほどアノード分極曲線の右側で交差し、孔食発生の可能性がますます高くなる。

炭酸飲料水中の水分は時間経過と共に蒸発するためEOE表面の炭酸飲料水中の成分は濃縮される。濃縮した炭酸飲料水中での E_{pit} は卑になる (Fig. 5と Fig. 6参照) ため時間経過と共にますます孔食発生の危険性は高くなる^{*5}。

スコア部で破裂した缶材ではそのスコア溝部にカソードとして十分な電位を持つ元素、例えば銅などを含んだ金属間化合物が存在し、かつそのカソード面積が十分露出した場合に孔食発生が起こったものとする。従って、孔食発生を起こす缶材ではその E_{corr} は E_{pit} とほぼ同じ値を示す。本実験の場合孔食を起こす缶材において、 E_{corr} が時間経過と共に卑方向に移行する理由は、時間経過と共に炭酸飲料水の水分蒸発による濃縮に起因する E_{pit} の卑方向への移行によるものと考えられる。

4.3 アルミニウムの孔食発生係数による判定

アルミニウムのアノード分極曲線は単純な形状を示し、電極電位と電流の間には一次関係が成立する、とする。分極曲線を重ね合わせて孔食発生の有無を判定する従来の幾何学的方法を代数的に表

^{*5} この意味は次の4.3で述べる孔食発生係数 f_{pit}^{Al} の式の右辺分子、($E_c^0 - E_{pit}$)が大きくなることから説明され、支持される。

現した無次元係数のアルミニウムの孔食発生係数 f_{pit}^{Al} を導入し、孔食発生時の条件を導出し、下式を得る^{2), 3)}。

$$f_{pit}^{Al} = (E_c^0 - E_{pit}) / i_{pit}^* (S_a / S_c) h_c \quad (1)$$

ただし、 E_c^0 : カソード部の自然腐食電位 (V),

E_{pit} : アノード部の孔食電位 (V),

i_{pit}^* : 孔食電位での電流密度 (A/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),

h_c : カソード部の分極抵抗 ($\Omega \cdot cm^2$)

f_{pit}^{Al} はアルミニウムの孔食発生係数であり、

$f_{pit}^{Al} \geq 1$ ならば孔食発生が起こり、

$f_{pit}^{Al} < 1$ ならば孔食発生は起こらない。

f_{pit}^{Al} に本実験で得られた具体的な数値を代入し、孔食発生の傾向を見積もって見る。5182の E_{pit} 、 i_{pit}^* の変化はあまり大きくなく、アノード分極曲線より比較的正確に求まる。 h_c 、 E_c^0 は銅、鉄のカソード部に関する情報である。4.1で指摘したように5182のカソード部はアルミニウム母地にほとんど固溶しない鉄や還元能力の高い銅を含有した金属間化合物の可能性が高い。そこで E_c^0 を純鉄あるいは純銅の自然浸漬電位で代用し、 h_c を純鉄と純銅の分極曲線より見積もる。

S_a/S_c に関する情報は不明である。通常の腐食過程では S_a/S_c は時々刻々変化しておりアノード、カソードの電気化学的表面積の正確な見積りは出来ない。そこで、 S_a/S_c を未知数として、本実験で得られた具体的な数値を f_{pit}^{Al} に代入し、 f_{pit}^{Al} と S_a/S_c の関係を調べた。それらの結果を一覧表にしてTable 1に、図にしてFig.12に示す。

鉄の場合 $E_c^0 < E_{pit}$ となり、 f_{pit}^{Al} は負となる。従っ

Table 1 The electrochemical figures derived from the cathodic polarization curves of pure copper specimen, pure iron specimen and the anodic polarization curves for 5182 specimen in a carbonate soft drink solution.

Concentration / %	Cu			Fe			備考
	50%	100%	200%	50%	100%	200%	
E_c^0 / mV	105.7	93.7	81.9	-549.7	-528.7	-503.7	Cu, Fe
E_{pit} / mV	-364.7	-441.7	-461.0	-364.7	-441.7	-461.0	5182
$E_c^0 - E_{pit} / mV$	470.4	535.4	542.9	-185.0	-87.0	-42.7	5182, Cu, Fe
$i_{pit}^* / \mu A \cdot cm^{-2}$	5.0	3.5	0.54	5.0	3.5	0.54	5182
$h_c / k\Omega \cdot cm^2$	4.7	1.6	1.3	1.1	0.8	0.7	Cu, Fe
$f_{pit}^{Al} (S_a/S_c)$	20.2	95.6	773.4	-32.5	-31.5	-108.2	
f_{pit}^{Al}	20.2	95.6	773.4	-32.5	-31.5	-108.2

Fig. 12 Relationship between pitting attack occurrence factor of aluminum and ratio of anodic area and cathodic area.

て、純鉄単独がカソードの場合では孔食は起こらないことになる。銅の場合 $E_c^0 > E_{pit}$ となり f_{pit}^{Al} は正となる。実際の判定では S_a/S_c の値が必要となる。しかし、 S_a/S_c の値を求めることは非常に困難である。ただ、少なくとも S_a/S_c の値が小さくなればなるほど孔食発生の危険性が高くなることは (1) 式により表現されている。

炭酸飲料水と言う腐食環境下での 5182 の孔食発生を

避けるためにはアノード部よりカソード部の電気化学的な管理が重要となる。つまり、カソード部の自然腐食電位、 E_c^0 を出来るだけ卑な方向にし、カソード分極抵抗 h_c を出来るだけ大きくする電気化学的配慮が必要となる。更に、熱処理や圧延技術などの工夫によってカソード部の電気化学的面積 S_c を極力小さく分散し、 S_a/S_c の項を出来るだけ大きくすることが孔食発生防止に有効となる。

5. 結 言

市販の清涼飲料缶の蓋部、EOE (: Easy Open End) を炭酸飲料水中に浸せきするとそのスコア部から腐食した。腐食形態は孔食であり、1 週間以内に 30 缶中 20 缶が孔食により破裂した。分極曲線の測定や表面観察を行い、孔食による孔食発生を電気化学的に示した。銅元素を含む金属間化合物の表面露出は蒸発凝縮した炭酸飲料水では 5182 のスコア部の孔食発生因子として悪影響を及ぼす可能性があることを示した。

(Manuscript received September 2, 1996 ;
in final form November 7, 1996)

参 考 文 献

- 1) T. D. Burleigh, E. H. Gillespie and S. C. Biondich : Aluminum Alloy for Package, 3 23(1993).
- 2) 世利修美 : 軽金属, 46, 404 (1996).
- 3) 世利修美 : 軽金属, 40, 51 (1990).