缶用アルミニウム合金の耐食性に及ぼす 環境側因子の効果

当摩 建*・竹内 庸*
西山 貞雄**・川島 敏彦**

Effects of environmental factors on corrosion resistance of aluminum alloys for can stocks

UDC: 669.715'74'721: 620.193

Ken TOHMA*, Yo TAKEUCHI*, Sadao NISHIYAMA**
and Toshihiko KAWASHIMA**

Effects of Cl⁻ ion concentration, pH, temperature and dissolved oxygen on corrosion resistance of 5182 and 3004 alloys for can stocks in citric acid and sodium citrate solutions were investigated. Effects of temperature and dissolved oxygen were dominating. No localized corrosion was observed in the test at temperatures up to 25°C. Corrosion rate was greatly decreased by deaeration, while pitting corrosion occurred in acidified oxygen saturated solution at temperatures higher than 40°C. Results of the immersion corrosion test agree with those of test pack and they were well understood in terms of electrochemical polarization characteristics.

(Received July 16, 1984)

1. 緒 言

缶用アルミニウム合金3004, 5182はビールや炭酸飲料で広く使用されており, 耐食性についても既に十分な実績がある。最近, 窒素充填法の採用によつて炭酸を含まない一般の飲料や食品用容器¹⁾にも適用し得るようになり, より広範囲の溶液条件での耐食性に関する情報が必要とされている。アルミニウム合金の耐食性については特に Cl⁻ イオン濃度との関係が注目されている²⁾が, この他にも溶液の pH, 温度, 溶存酸素の影響などについても調べ, 材料の適用可能条件を明らかにする必要がある。本研究では素材の浸漬腐食試験によつて環境因子の影響を調べ, 実缶充填の腐食試験や材料の電気化学的性質との関係について検討した。

2. 実験方法

材料は主として市販の缶用 3004H19 (厚さ 0.40 mm) と 5182H19 (厚さ 0.31 mm) であり, 一部, 実缶用のリン酸クロメート処理した 5182 も用いた。材料の化学組成を Table 1 に示した。浸漬腐食試験用試片は

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	0.50	0.14	1.02	1.13	0.03	0.03	0.02

40×60 mm², 電気化学的測定用試片は 20×80 mm² にそれぞれ切出し, アセトン中で脱脂後, 試験に供した。なお, 電気化学的測定用試片は被測定面の 10×10 mm² 以外を塗装絶縁した。

浸漬腐食試験は温度 10, 25, 40, 60°C, Cl⁻ イオンを 100, 500 ppm 含んだ pH 2.8 の 0.2% クエン酸と pH 5.8 のクエン酸ソーダ溶液 (クエン酸 1 ナトリウム 0.5 g/l, クエン酸 2 ナトリウム 1.5 g/l) 中で脱気と空気開放状態で 10 日, 30 日間実施した。なお, 脱気は密閉型の容器中の溶液中へ試験前に約 1 時間高純度窒素ガスを流し, その後も 1 日に約 1 時間流すことによつて溶存酸素濃度を 0.1 ppm 以下に抑えた。試験後, リン酸-クロム酸系沸騰水溶液中に約 5 分間浸漬して腐食生成物を除去し, 腐食減量, 孔食深さを測定した。また, 実缶充填腐食試

* 三菱アルミニウム(株)技術研究所 Technical Research Laboratory, Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (Susono).

** 新菱製罐(株)開発センター Shinryo Can Corp., Can Development Center (Fuji-Oyama).

試験後の溶液中のアルミニウム溶出量の測定は原子吸光法により行つた。

電気化学的測定も同様の脱気，空気開放溶液中で実施した。分極測定での電位掃引速度は 5×10^{-4} V/s である。

3. 結 果

3.1 腐食減量

浸漬腐食試験による腐食減量を5182については Fig. 1 と Fig. 2 に，また，3004については Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示した。腐食量は Cl^- イオン濃度よりも温度や pH の影響を大きく受ける。すなわち，pH 2.8 では 40°C 以上になると 25°C 以下の場合の数倍に増加する。また， 40°C 以下では溶存酸素の影響が見られ，脱気した場合に腐食は抑制される。しかし， 60°C では脱気しても腐食量は同等かむしろ逆に増加する場合もある。これに対して pH 5.8 では酸性液の場合に比べて特に10日間以後の腐食速度が小さいために30日後の腐食量は少なく，かつ，温度の上昇による腐食促進効果や脱気による抑制効果はわずかしき認められない。このような傾向は5182ばかりでなく3004でも同様に見られ，かつ，いずれの条件下でも5182と3004とで腐食量に大きな差は認められない。

3.2 孔 食

浸漬腐食試験で発生した孔食の数と深さを5182につ

いては Fig. 5 に，3004については Fig. 6 に示した。なお，孔食が10個以上発生したときは深いもの10個の，また，10個未満のときには総数の平均を孔食深さとした。

Fig. 2 Effects of temperature, dissolved oxygen and pH on corrosion weight loss of 5182 in the solution containing 500 ppm Cl^- .

Fig. 1 Effects of temperature, dissolved oxygen and pH on corrosion weight loss of 5182 in the solution containing 100 ppm Cl^- .

Fig. 3 Effects of temperature, dissolved oxygen and pH on corrosion weight loss of 3004 in the solution containing 100 ppm Cl^- .

Fig. 4 Effects of temperature, dissolved oxygen and pH on corrosion weight loss of 3004 in the solution containing 500 ppm Cl^- .

Fig. 5 Effects of temperature, dissolved oxygen, pH and Cl^- concentration on pitting corrosion of 5182.

孔食も温度と溶存酸素、pHの影響を大きく受ける。すなわち、40°Cと60°Cの大気開放溶液中でのみ孔食が発生している。また、5182でpH 5.8のときには発生が見られず、3004でもpH 2.8のときよりは軽減されている。

Fig. 6 Effects of temperature, dissolved oxygen, pH and Cl^- concentration on pitting corrosion of 3004.

これらの孔食は比較的短時間で発生したと考えられ、10日間で既に0.1 mm以上に成長しており、その後も成長を続ける。孔食深さに及ぼす Cl^- イオン濃度の影響は明瞭でない。また、孔食数は60°Cの方が40°Cの数倍になっている。中性溶液中では酸性溶液中より孔食数も抑えられる。

以上のように耐食性は Cl^- イオン濃度よりはむしろ温度と溶存酸素量、pHの影響が大きく、室温では特に問題とならない。しかし、40°Cの十分酸素を溶存した酸性液中では孔食の発生が顕著であり、素材の耐食性としては問題があると考えられる。

十分な溶存酸素を含む60°C、pH 2.8の500 ppm Cl^- 溶液中で5182に生じた孔食の観察例をPhoto 1に示す。食孔の底面は比較的滑らかであり、中性溶液中で孔食電位を越えて分極されることによつて形成される食孔面に特徴的な方位ピット、あるいは、方位ピットの全面溶解によるdimple状の形態³⁾は観察されない。したがって、比較的高温の酸性液中で発生する孔食は必ずしも腐食電位が孔食電位を越えたことによつて形成されたとは限らないと考えられる。以上のような腐食現象を電気化学的に理解するために分極測定を行った。

Photo 1 Pitting corrosion of 5182 in immersion corrosion test in the solution containing 500 ppm Cl^- ($\text{pH}=2.8$) at 60°C for 720 h.

3.3 アノード分極測定

Cl^- イオン 500 ppm の脱気溶液中でのアノード分極挙動に及ぼす温度と pH の影響を Fig. 7 に示す。孔食電位より卑な領域でのアノード分極挙動は温度の影響を受け、温度の上昇と共に腐食量の増加を反映してこの領域でのアノード電流が増加する。しかし、孔食電位は中性の場合に温度の上昇と共にわずかに低下するにすぎない。pH の影響も小さく、 25°C で酸性の方が中性溶液に比べて孔食電位が数 10 mV 卑になる程度である。

Cl^- イオン濃度の影響は Fig. 8 に示したように主として孔食電位に現れ、濃度の増加は孔食電位を卑にするが、それ以外には本質的影響を及ぼさない。なお、

Fig. 7 Effects of temperature and pH on anodic polarization characteristics of 5182 in deaerated solution containing 500 ppm Cl^- .

Fig. 8 には実缶の塗装下地処理で用いられるリン酸クロメート処理を施したものについても示した。リン酸クロメート皮膜は孔食電位を数 10 mV 貴にし、孔食電位より卑な電位域でのアノード電流を低下させる。

Fig. 8 Effects of Cl^- concentration in the solution and chromate-phosphate treatment on anodic polarization characteristics of 5182 in deaerated solution at 40°C .

Fig. 9 Effects of temperature and dissolved oxygen on cathodic polarization characteristics of 5182 in the solution containing 500 ppm Cl^- ($\text{pH}=5.8$).

3.4 カソード分極測定

カソード分極挙動に及ぼす溶液の pH, 温度, 溶存酸素の影響を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。中性溶液中では分

Fig. 10 Effects of temperature and dissolved oxygen on cathodic polarization characteristics of 5182 in the solution containing 500 ppm Cl^- ($\text{pH}=2.8$).

Fig. 11 Estimation of corrosion rate and pitting probability of 5182 in the solution containing 500 ppm Cl^- ($\text{pH}=5.8$) in terms of polarization characteristics.

極挙動は温度の影響を大きく受け、温度の上昇と共に腐食電位は低下し分極は小さくなる。また、いずれの温度でも脱気によって腐食電位が低下する。

酸性溶液中では温度よりは溶存酸素が分極挙動に大きな影響を及ぼす。すなわち、酸素を十分溶存する場合には腐食電位は $-0.7 \sim -0.8 \text{ V}$ であるのに対して脱気した場合には $-0.95 \sim -1.05 \text{ V}$ と卑になる。温度が上昇すると腐食電位は低下し分極も小さくなる。

4. 考 察

4.1 分極挙動と耐食性との対応

5182について脱気溶液中でのアノード分極曲線と脱気, および、酸素を十分溶存した溶液中でのカソード分極曲線とを重ね合せた図を Fig. 11 と Fig. 12 に示す。曲線はいずれもアノードまたは混合支配型であるので腐食速度は脱気溶液中ではアノード、カソード曲線の腐食電位への外挿電流値、また、酸素を十分溶存した溶液中ではカソード曲線の零電流電位（腐食電位）でのアノード電流値より決定した。pH 5.8では酸素を十分溶存した溶液中でも腐食電位, E_{corr} は孔食電位, E_{pit} よりも十分卑であり、 40°C , 60°C のときでも孔食発生の可能性はほとんどない。腐食速度は温度の上昇によって増加する。また、脱気によって腐食電位が低下し腐食速度は減少する (Fig. 11)。これらは浸漬腐食試験の結果とよく対応している。

Fig. 12 Estimation of corrosion rate and pitting probability of 5182 in the solution containing 500 ppm Cl^- ($\text{pH}=2.8$) in terms of polarization characteristics.

一方、例えば、pH 2.8, 40°Cでは脱気の場合に腐食電位は孔食電位より十分卑であり、かつ、腐食電流も小さく孔食発生の可能性はほとんどないが、酸素を十分溶存したときには腐食電流が増加するばかりでなく腐食電位が孔食電位に近づき、孔食発生の可能性がでてくる (Fig. 12)。分極曲線は浸漬後測定までの比較的短時間の特性を示すものであり、十分長時間浸漬後の特性は必ずしも正しく予想できるとは限らない。つまり、酸性溶液中での浸漬中の孔食発生時の腐食電位と分極測定で求まる孔食電位との関係は必ずしも明らかでない。そこで浸漬中の腐食電位の経時変化を測定した。60°Cの場合の結果を Fig. 13 に示した。脱気溶液中での腐食電位は孔食電位より著しく卑であり、空気開放の場合にはこれより貴となり、分極曲線における腐食電位より貴である。しかし、孔食電位までは上昇しない。また、60°C、大気開放溶液中で480時間浸漬後のこの溶液中での分極挙動は Fig. 14 のようになり、腐食の進行に伴って孔食が発生して分極が小さくなっているが腐食電位は孔食電位より依然卑である。

一方、酸性溶液中で 1 mA/cm² のアノード電流を 1 時

Fig. 13 Effects of pH and dissolved oxygen on variation of corrosion potential with time in the solution containing 500 ppm Cl⁻ at 60°C.

間印加して孔食電位より貴な電位域で溶解すると Photo 2 のような(100)型方位食孔が得られる。このような形態は Photo 1 の浸漬試験で生じた食孔面と対応しない。

以上のような結果より酸性溶液中では必ずしも腐食電位が本測定で求めた孔食電位に至らなくとも腐食速度が大きくなると孔食が発生し得ると考えられる。

4.2 実缶充填試験との対応

3.の素材の耐食性との関係を明らかにするために行った炭酸飲料用塗膜付実缶中へ溶液を充填した試験の結果の例を Fig. 15 と Fig. 16 に示した。この試験では液面より上のヘッド・スペースに窒素ガスと空気とをそれぞれ封入して溶存酸素の影響も調べた。図では試験期間と溶液中に溶出したアルミニウム量との関係で表しており、P は貫通孔が生じたことを示している。実缶の腐食に対しては温度と溶存酸素量が大きな影響を及ぼし、ヘッド・スペースに空気を封入した60°Cの溶液では Cl⁻イオン濃度の多少にかかわらず 1 カ月を越えるとアルミニウムの溶出量が増加し貫通孔も発生する。一方、窒素ガスの場合にはこのような状態に至る時間が 3 ~ 4 カ月

Fig. 14 Anodic and cathodic polarization characteristics of 5182 after immersion for 480 h in aerated solution (pH=2.8) containing 500 ppm Cl⁻ at 60°C.

Photo 2 Surface observations of 5182 after anodic dissolution at current density 1 mA/cm² for 1 h in the solution containing 500 ppm Cl⁻ (pH=2.8) at 40°C.

Fig. 15 Effects of temperature and oxygen content in head space (filled with air and N_2 gas) on test pack corrosion data with 0.2% citric acid solution containing 100 ppm Cl^- (pH=2.8).

Fig. 16 Effects of temperature and oxygen content in head space (filled with air and N_2 gas) on test pack corrosion data with 0.2% citric acid solution containing 500 ppm Cl^- (pH=2.8).

かかる。これに対して室温で特に窒素ガスを封入したものでは長時間経過してもアルミニウム溶出量が少なく、かつ、1年間でも貫通孔は生じない。この試験でも Cl^- イオン濃度の影響は明瞭でない。

以上のように実缶を用いた試験の結果は素材の浸漬試験結果とよく対応する。したがって実缶で内面に施されているリン酸クロメート皮膜と塗装の効果が必ずしも明らかでない。そこで塗装を施したふた部について pH: 2.8 の 60°C 大気開放溶液中で浸漬試験を実施した。ふた部には塗装後成形加工が施されているが10日間の浸漬で大きな加工を受けた部分の塗膜にわずかなふくれが生じ、30日間ではこれがさらに大きくなると共に膜の割れがおこり、この塗膜底には Photo 3 で示したように浸漬試験で生じたと同様の孔食が観察される。したがって、少なくとも従来用いられてきたような塗膜やリン酸クロメート皮膜は確かに材料の腐食抑制効果は有しているものの温度やその他の条件によつてはその効果が十分信頼できない場合もある。

500μm

Photo 3 Surface observation of can end (5182) after immersion corrosion test for 720 h in the solution containing 500 ppm Cl^- (pH=2.8) at 60°C.

アルミニウム合金素材の浸漬試験結果は塗膜の腐食抑制効果がほとんど発揮されないときの缶の耐食性を表していると考えられ、条件によつては塗膜の効果を過小評価している場合もあると考えられる。しかし、種々の飲料用缶としてアルミニウム合金が適用可能か否かを判定する場合には安全性の観点から最悪の場合を想定した評価がなされるべきであり、本研究のような試験はその意味で有効であると考えられる。いずれにしても通常の飲料用に使用されるときには内圧を付加する関係から炭酸ガスや窒素ガスによつてヘッド・スペースが充たされているので酸素量は最小であり、また、特殊な場合を除いて保存中も室温を大きく越えて高温になることはないと考えられるので Cl^- イオンが比較的多量に含まれる飲料に対しても実用上は特に問題がないと思われる⁴⁾。

本研究では温度と共に溶存酸素量も缶寿命に大きな影響を及ぼすことが明らかにされたが本試験で採用した酸素量はほとんど飽和に近い程十分溶存した場合と完全脱気に近いほどの少量と極端な場合についてのみ検討したにすぎない。実用的には両者の間の状態が問題となる。これらについては今後さらに検討が必要である。

5. 結 言

クエン酸、クエン酸ソーダ溶液中での缶用アルミニウム合金の耐食性に及ぼす溶液中の Cl^- イオン濃度、pH、温度、溶存酸素量の影響を浸漬腐食試験と電気化学的分極測定によつて調べた結果を得た。

1. 耐食性に及ぼす影響は Cl^- イオン濃度よりも温度と溶存酸素の方が大きく、25°C 以下では腐食量も少なく孔食は発生しないが十分な酸素を溶存する

40°C以上の酸性溶液中では腐食量が急増すると共に孔食も発生する。

2. pHの低下は腐食量の増加、孔食の発生を促進する。
3. 腐食速度のpH、温度、溶存酸素による影響は電気化学的分極挙動によつて理解できる。
4. 浸漬腐食試験の結果は実缶充填試験の結果とよく対応する。

以上のような結果より実缶による長期の充填腐食試験を行わなくとも材料の浸漬試験や電気化学的測定によつてアルミニウム缶の適用性が評価でき、特に室温より十分高い温度や酸素が十分溶存されている条件が満たされ

なければ耐食性に関して問題ないことが結論できる。

最後に本研究の遂行にあたり実験に協力頂いた新菱製罐(株)開発センター長谷川啓治、三菱アルミニウム(株)技術研究所杉山昭美の両氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 西尾，田部：住友軽金属技報，**17** (1976)，46.
- 2) R. L. Horst and G. C. English: *Mater. Perform.*, **16** (1977), 23.
- 3) 当摩，竹内：軽金属，**31** (1981)，422.
- 4) 当摩：腐食防食協会 '84春期学術講演大会講演予稿集，(1984) p. 242.