研究解説

低 Cl^- イオン飲料中でのアルミニウム缶材料の
電気化学的性質*

当摩 建**・西山 貞雄***・竹内 庸**

Electrochemical properties of aluminus can stocks
in lower Cl^- ion beverages*Ken TOHMA**, Sadao NISHIYAMA***
and Yo TAKEUCHI**

Electrochemical polarization measurements have been carried out to establish electrochemical evaluation of corrosion resistance of aluminum alloys for can stocks in lower Cl^- ion beverages. While no pitting corrosion was obtained in deaerated beverage, corrosion rate increased and pitting corrosion occurred in aerated one. Anodic polarization characteristics depended greatly on temperature and potential scanning rate. When greater difference between E_{pit} (pitting potential) and E_{rep} (repassivation potential) was obtained, E_{rep} , not E_{pit} , could be the characteristic potential of pitting corrosion. Corrosion resistance was well understood in terms of polarization characteristics and, especially, pitting possibility could be estimated in the relation between E_{corr} and E_{rep} .

Keywords: electrochemical measurement, pitting potential, repassivation potential, beverage, 3004 alloy

(Received May 19, 1986)

1. 緒 言

アルミニウム缶はビールや一般の炭酸飲料, さらにはワインや焼酎などのアルコール飲料として広く使用されているばかりでなく, その他の飲料にも適用が検討されている。これらの飲料のほとんどは飲料水程度の低い Cl^- イオンしか含有していない。このような場合にはそれぞれの飲料を充填して長期保存により容器として適用の可否を判断するのが確実である。しかし, 評価に長期間を要する上に特に多種類の飲料について個別に試験を行うのは容易ではなく, より迅速で簡便な評価法が望まれる。筆者らはアルミニウム缶材料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, および, これらの効果は電気化学的分極挙動で理解できることを明らかにしている^{1), 2)}。本研究では従来, 必ずしも十分検討がなされているとはいえない低 Cl^- 飲料中での分極測定を行い, これをもとに孔食発生の可能性を中心に耐食性の迅速推定法を提案した。

2. 実験方法

材料は 0.40 mm 厚の缶用 3004 合金冷延板である。成分組成を **Table 1** に示す。この板材から浸漬試験用試片は $30 \times 40 \text{ mm}^2$ に, 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した。電気化学的測定用試片は被測定面の $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 以外を絶縁塗装した。試験液は主として市販の炭酸割り焼酎 (クエン酸酸度: 0.220, pH: 2.96, Cl^- : 23 ppm) で, 比較のために Cl^- : 20 ppm を含有する 0.2% クエン酸溶液 (pH: 2.8) も用いた。液中の溶存酸素の影響を調べるために浸漬腐食試験で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, 試験中も 1 日約 1 時間窒素ガスを流した液中で 30 日間実施した。一方, 電気化学的測定は密閉系の

Table 1 Chemical composition of specimen (wt%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
0.18	0.50	0.14	1.02	1.13	0.03	0.03	0.02

* 第76回秋期大会で一部発表。

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

*** 新菱製罐(株) (東京都)。Shinryo Can Corporation (Tokyo)。

電解槽中で測定前に約30分間高純度窒素ガスを流して脱気した液（溶存酸素 0.1 ppm 以下）と空気を吹込んで十分に酸素を溶存した液、および、これらの中間の溶存酸素量とするために酸素をそれぞれ1.5%, 5%を含む窒素-酸素混合ガスを流した液について測定を行った*。分極測定は $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ V/s}$ の範囲内で動電位的に行った。

3. 結 果

3.1 浸漬腐食試験

30日間の浸漬腐食試験結果を Table 2 に示した。耐食性に及ぼす温度と溶存酸素の影響は大きい。すなわち、40°C の場合の腐食減量は25°C の2~3倍にも達する。また、脱気した場合には孔食は生じないが溶存酸素を十分含むときにはいずれの温度でも貫通孔を生じている。アルミニウム合金では従来、液中の Cl^- イオン量が低い

* 溶存酸素量は空気吹込みでは約 7.6 ppm, 5% 酸素ガスで 1.8 ppm, 15% 酸素ガスで 0.6 ppm, 窒素ガスでは 0.1 ppm 以下である。

Table 2 Corrosion weight loss and pitting corrosion in immersion test

	Temperature (°C)	Corrosion Weight Loss (mg/cm^2)	Pitting Corrosion
Deaerated	25	0.411	None
	40	0.958	None
Aerated	25	0.899	Perforated
	40	2.359	Perforated

Fig. 1 Effect of potential scanning rate on anodic polarization curve in deaerated beverage at 25°C.

場合には高 Cl^- イオン濃度液のときよりも腐食が軽微であると考えられていたが、飲料水程度の Cl^- イオン液中でも腐食挙動には温度と共に溶存酸素の影響が支配的であり、実用上問題となる場合もあることがわかる。これらの腐食挙動が電気化学的性質とどのように関係するかを明らかにするために分極測定を行った。

3.2 アノード分極挙動に及ぼす電位掃引速度の影響

脱気した25°Cの液中でのアノード分極挙動に及ぼす電位掃引速度の影響の一例を Fig. 1 に示す。測定は腐食電位より各掃引速度でアノード側へ約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流が得られる電位まで分極し、その後、掃引方向を逆転させた。分極挙動は掃引速度の影響を大きく受ける。液中の Cl^- 濃度が低いために孔食電位 (E_{pit}) は比較的貴であるが、図で $5 \times 10^{-4} \text{ V/s}$ の2曲線を示したように比較的高掃引速度では曲線、特に孔食電位の再現性は良くない。掃引速度が遅い、例えば $5 \times 10^{-5} \text{ V/s}$ の場合には再現性は良好で孔食電位は低くなる。分極操作でいつたん孔食を生じると電位を下げて電流はしばらく大きいままであるが、十分降下させると急減する。電位降下時に測定される曲線の変曲点（再不働態化電位、 E_{rep} ）は掃引速度の影響をほとんど受けず、 E_{pit} と E_{rep} の差は掃引速度が遅くなると小さくなる。

また、酸素を十分溶存した場合には腐食電位 (E_{corr}) は脱気の場合よりも上昇するが低 Cl^- イオン液では E_{corr} は E_{pit} より十分卑であるので E_{pit} は曲線上での電流急増電位として測定される (Fig. 2)。アノード分極挙動には脱気した場合と一見、本質的相違はないように見られるが、電位降下時の曲線で脱気の場合のような E_{rep} の変曲点が見られず、 E_{rep} が E_{corr} より卑である。これについては後述する。

Fig. 3 に25°Cの場合の E_{pit} , E_{rep} の値と電位掃引速度との関係を示した。 E_{rep} は掃引速度にはほとんど依存しないが E_{pit} は掃引速度が大きい程貴になり、かつ、測定誤差が大きい。このことは低 Cl^- イオン液中では孔食発

Fig. 2 Anodic polarization curve in aerated beverage at 25°C.

Fig. 3 Effect of potential scanning rate on E_{pit} and E_{rep} in the beverage at 25°C.

Fig. 5 Effect of temperature on anodic polarization curve in deaerated beverage ($\dot{E}=5 \times 10^{-4}$ V/s).

生は材料の局部表面の液組成の微妙な変化と印加電位との関係のもとでおこるので掃引速度の影響を受け易いことを示している。これに対して、いつたん孔食が発生、成長すれば孔食内部の溶液環境が比較的安定しており、 E_{rep} は再現性よく求まるものと考えられる。Fig. 3は十分時間をかけて測定した E_{pit} は E_{rep} とほぼ等しいことをも示している。したがってこのような液中では E_{pit} ではなく、むしろ、 E_{rep} を孔食発生の特性電位とみなすことができると考えられる。

以上のような現象は特にアルコール飲料に特徴的なわけではなく、低 Cl^- イオンを含むクエン酸溶液でも同様に観察される (Fig. 4)。

Fig. 4 Effect of potential scanning rate on anodic polarization curve in deaerated 0.2% citric acid solution containing 20 ppm Cl^- at 25°C.

Fig. 6 Effect of temperature on E_{pit} and E_{rep} in the beverage.

3.3 アノード分極挙動に及ぼす温度の影響

脱気液中でのアノード分極挙動に及ぼす温度の影響の一例を電位掃引速度 5×10^{-4} V/s の場合について Fig. 5 に示す。温度が上昇すると反応速度が増加して例えば 40°C では E_{pit} より卑な、いわゆる不動態域でのアノード電流が 25°C の場合の 10 倍以上になる。また、電位掃引速度が比較的大きいにもかかわらず E_{pit} は再現性よく測定され、値も -0.55 V 程度と卑であり、往復の測定によつて求まる曲線で大きなループを描くことはなくなる。また、分極操作後の腐食電位 (電流零電位) は分極前のそれより貴である。60°C では不動態域の電流はさらに増加するがその他の傾向は 40°C の場合と同様である。

E_{pit} と E_{rep} の値に及ぼす温度の影響を Fig. 6 に示す。

Fig. 7 Effect of temperature and dissolved oxygen on cathodic polarization curves in the beverage.

Fig. 9 Effect of dissolved oxygen on polarization curves in the beverage at 25°C.

Fig. 8 Pitting corrosion possibility in lower Cl^- ion beverages in terms of anodic polarization curve. (a) no pitting, (b) pitting.

25°Cから40°Cの間で E_{pit} , E_{rep} も変化が見られる。特に E_{pit} は温度による変化が大きいのにに対し E_{rep} は温度依存性が比較的小さい。40°C以上で E_{rep} の値が溶存酸素量の影響を多少受けるのを除くとこれらの値は脱気の有

無で本質的に変わらない。

3.4 カソード分極曲線

酸素を十分溶存した液と脱気した液中でのカソード分極曲線を Fig. 7 に示す。カソード分極にも温度と溶存酸素の効果が明瞭に現れ、各温度とも脱気することによって分極が大きくなって腐食電位が低下する。また、温度の上昇と共に分極が小さくなる。このようなカソード分極挙動は電位掃引速度を多少変えてもほとんど変化しない。3.1 で見られた脱気の孔食抑制効果はカソード分極を大きくして腐食電位を低下させることと直接関係していると考えられる。

4. 考 察

4.1 アノード分極曲線による孔食の可能性の推定

3.1 の浸漬腐食試験による孔食発生条件と3.2, 3.3, 3.4 で明らかにされた事実から、低 Cl^- イオン液では比較的長時間の浸漬によって孔食が発生する条件が短時間の分極測定では必ずしも正しく評価されていない場合もあることになる。このような場合には分極操作によって比較的短時間で孔食を発生させ、これが不活性化すなわち再不働態化する電位と浸漬中の電位との比較によって可能となると思われる。つまり、孔食発生の可能性は E_{pit} ではなく E_{rep} と E_{corr} との比較によって推定できるはずである。すなわち、 $E_{corr} < E_{rep}$ では孔食発生条件がととのつても成長し得ないためにマクロな孔食は形成されないのに対し $E_{corr} > E_{rep}$ では孔食は発生条件がそろえば成長でき、マクロな孔食が形成される。これらの関係を Fig. 8 に図示した。分極曲線上に Fig. 8(a) の斜線で示した領域の得られることが孔食を生じない条件であ

Fig. 10 Effect of dissolved oxygen on the variation of E_{corr} with time at 25°C.

Table 3 Estimation of pitting possibility by comparison of E_{corr} with E_{rep}

Temperature	Gas	E_{rep} (V)	E_{corr} (V)	$E_{rep} - E_{corr}$ (V)
25°C	N ₂	-0.59	-0.78	+0.19
	1.5% O ₂ + N ₂	-0.59	-0.68	+0.09
	5% O ₂ + N ₂	-0.59	-0.63	+0.04
	Air	-0.59	-0.53	-0.06
40°C	N ₂	-0.57	-0.73	+0.16
	Air	-0.58	-0.47	-0.11

る。

Fig. 8(a)の曲線を得るには脱気が必要であるが、脱気の種類と分極曲線の関係を明らかにするために混合ガスを通した液中での分極挙動をFig. 9に示した。5% O₂の混合ガス中でも E_{corr} は E_{rep} よりかなり卑になり、1.5% O₂ガス中ではさらに低下する。

各条件での E_{corr} の経時変化の一例をFig. 10に示した。 E_{corr} の貴卑は測定時間内を通じて溶存酸素量の影響をよく反映している。したがって、飽和に近い程酸素を十分に溶存させた状態より多少でも脱気することによって孔食の発生は抑えられる。25°Cと40°Cの場合の E_{rep} と E_{corr} との関係をまとめてTable 3に示した。 $E_{rep} - E_{corr}$ の値より3.1の結果が理解でき、脱気の効果の評価ができる。

4.2 低Cl⁻液中でのアノード曲線

アノード分極曲線が電位上昇時と下降時とで不可逆の場合には各電位域はFig. 11のように理解されていた。このうち $E \geq E_{pit}$ が孔食域、 $E \leq E_{rep}$ が孔食の生じない安全域であることは明らかであるが、 $E_{rep} < E < E_{pit}$ の電位域がいわゆる不安定域で孔食は生じないが、いつたん生じると成長する³⁾というように理解されていた。しかし本研究で明らかのようにアルミニウム合金では分

Fig. 11 Understanding of corrosion characteristics with anodic polarization curve.

極測定で測定条件などによって見掛け上不安定域として現れてもこれは孔食域である。このような場合には E_{rep} を孔食発生の特性電位とみなすことによって腐食挙動の推定が可能となる。

5. 結 言

低Cl⁻イオン飲料中での缶用アルミニウム合金の耐食性を迅速に推定するために電気化学的性質を調べ以下の結果を得た。

1. 脱気した液中での浸漬腐食試験では腐食速度が小さく孔食は発生しないのに対して酸素を十分溶存する液中では腐食速度が増大し孔食が発生する。
2. アノード分極挙動は温度や電位掃引速度の影響を受け、特に25°Cの比較的高掃引速度では孔食電位が他の場合より著しく高い。
3. 2.のような場合には E_{rep} を孔食発生の特性電位と見なすことができる。
4. 浸漬腐食試験の結果は分極挙動によって理解できる。

参 考 文 献

- 1) 当摩, 竹内, 西川, 川島: 軽金属, **35** (1985), 168.
- 2) 当摩, 西山: 防食技術, **34** (1985), 325.
- 3) 例えば, 松田: 防食技術, **30** (1981), 480.