



## Al-Mg合金5182の腐食破壊挙動

|       |  |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者: 室蘭工業大学<br>公開日: 2014-03-27<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En): aluminum, pitting attacks, carbonate soft-drink solution, electrochemical measurements<br>作成者: 世利, 修美, 古俣, 和直<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/10258/2851">http://hdl.handle.net/10258/2851</a>  |

## Al-Mg合金5182の腐食破壊挙動

|                    |   |
|--------------------|---|
| その他（別言語等）<br>のタイトル | Behavior of Stress Corrosion Cracking on<br>Aluminum-Magnesium Alloy5182        |
| 著者                 | 世利 修美, 古俣 和直  |
| 雑誌名                | 室蘭工業大学紀要  |
| 巻                  | 48  |
| ページ                | 1-7   |
| 発行年                | 1998-11-13  |
| URL                | <a href="http://hdl.handle.net/10258/2851">http://hdl.handle.net/10258/2851</a> |

# Al-Mg合金5182の腐食破壊挙動

世利 修美\*<sup>1</sup>, 古保 和直\*<sup>2</sup>

## Behavior of Stress Corrosion Cracking on Aluminum-Magnesium Alloy 5182

Osami SERI and Kazunao FURUMATA

(論文受理日 平成10年8月31日)

### Abstract

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

Key words : aluminum, pitting attacks, carbonate soft-drink solution, electrochemical measurements

### 1. 緒言

アルミニウム-マグネシウム合金は耐食アルミニウム合金として広く知られており、船舶、車輛、圧力容器、缶材、通信機器の部品用材料等に広く使用されている。特にアルミニウム-マグネシウム合金5182はその強度と非熱処理性により保存容器としての缶用材料に広く用いられている。

長期の保存期間中酸素を全く通さず、しかも経済的である。アルミニウムを保存用缶として活用する場合、開缶されるまで絶対腐食してはならないことが必須条件である。特に内容物が食料品や飲料物等の食品関係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使用する材料の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。

倉庫中に保管された炭酸飲料缶が夏期間中に破裂するという事故が報告された<sup>(1)</sup>。原因はアルミニウム合金5182の粒内SCC割れと報告された。

SCC割れの防止方法として、①保管前の洗浄を徹底することと、②保管環境の改善等が推奨されている<sup>(1)</sup>。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非常に厳し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、様々な腐食条件を想定しその原因と対策を把握しておかなければならない。

本研究では各種各条件下で保管した炭酸飲料缶材の電気化学的なデータを実験的に求め、その腐食挙動に関する興味ある知見を得た。アルミニウム合金5182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 供試材は実用に供している缶用アルミニウム合金5182材のEOE (Easy Open End) の略称。以下、5182EOEと略記する)及び市販のアルミニウム合金5182(以下、5182と略記する)を

\*<sup>1</sup> 機械システム工学科

\*<sup>2</sup> 函館工業高等専門学校

Table 1 Chemical composition of alloy (wt%)

|           | 5182E0E | 5182      |
|-----------|---------|-----------|
| Si        | 0.1     | < 0.20    |
| Fe        | 0.21    | < 0.35    |
| Cu        | 0.12    | < 0.15    |
| Mn        | 0.43    | 0.20~0.50 |
| Mg        | 4.5     | 4.0~5.0   |
| Cr        | 0.03    | < 0.10    |
| Zn        | 0.12    | < 0.25    |
| Ti        | 0.01    | < 0.10    |
| Al        | bal.    | bal.      |
| JIS H4000 |         |           |

用いた。5182E0E は、炭酸飲料缶を購入し、そのまま実験に供した。JIS 規格による 5182 の化学成分及び飲料缶蓋部成分を Table 1 に示す。飲料缶蓋部の形状を Fig.1 に示す。試料暴露表面の塗装皮膜を除去し、露出面積は缶蓋部 5182E0E スコア部では 0.1cm<sup>2</sup>、5182 では 40cm<sup>2</sup>とした<sup>1)</sup>。

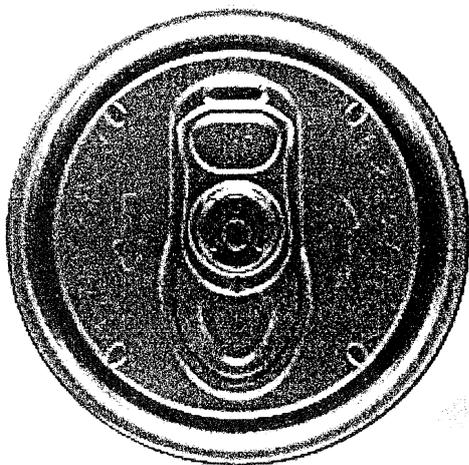


Fig.1 Shape of EOE (Easy open end)

2.2 試験液 試験液には市販の炭酸飲料水を用いた（以下、C水と略記する）。C水成分の詳細は不明だが、表示主成分は糖類（果糖ぶどう糖液糖、砂糖系）、カラメル色素、酸味料、香料、カフェインである。

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

<sup>1)</sup> : 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積と溝の長さをかけて計算したもので、概略値を示す。

### 2.3 試験方法

2.3.1 炭酸飲料缶腐食テスト 炭酸飲料缶の蓋部の腐食状況を知るため蓋部、5182E0E に 100% C水を満たし、ふ卵器中に 38±2℃ の状態で 30 日間放置し、缶の破裂の有無を調べた。

2.3.2 自然腐食電位の測定 照合電極はすべて飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 電極を使用した<sup>2)</sup>。炭酸飲料缶の蓋上部を C水で満たし、5182E0E 試験片の自然腐蝕電位を浸漬開始から破裂発生までの自然腐蝕電位を 1 分おきに測定し、レコーダで記録した<sup>3)</sup>。

2.3.3 分極曲線の測定 分極曲線の測定は通常のパテンシオスタットを用いる電位走査法で行った。その電位掃引速度は 0.02mV/s に統一した。対極には白金電極を使用した。

## 3 実験結果

3.1 炭酸飲料缶腐食テスト 炭酸飲料缶の腐食テストを行った。放置日数と破裂缶の累積数の実験の結果を Fig.2 に示す。

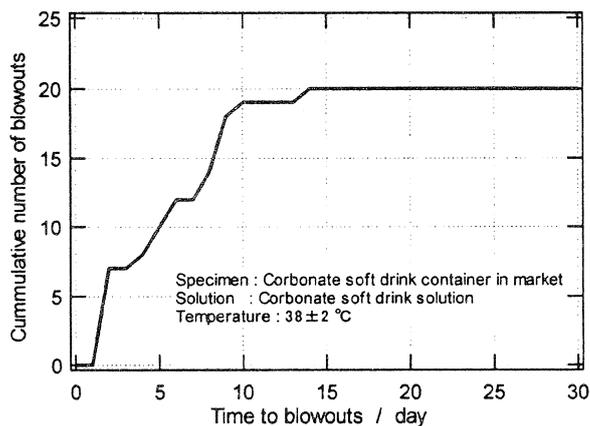


Fig.2 Cumulative number of blowouts

実験開始 2 日目から缶の破裂が起こった。数は

<sup>2)</sup> : 以下、特に断わらない限り、飽和塩化カリウム水溶液中の銀塩化銀参照電極基準の V vs. Ag/AgCl を略して V と記す。

<sup>3)</sup> : 照合電極の経時変化による誤差測定は測定中の任意の時間に行ったが、±1mV 以下であったので誤差補正は省略した。

30 缶中 7 缶であった。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、破裂缶にはすべてに水酸化アルミニウム系の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。

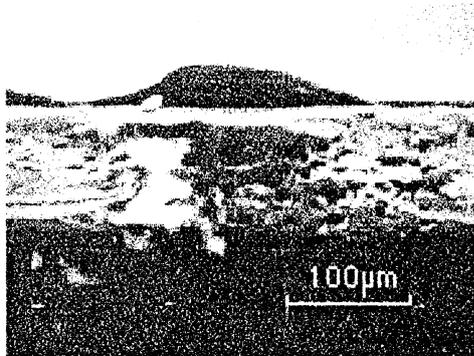


Fig.3 Surface observation of score groove, which is pitting-attacked

Fig.3 において、写真上部の  $1\sim 2\mu\text{m}$  位の白い層は缶の内面の塗装皮膜であり、そしてその下の灰色層がスコア部の溝を示している（約  $100\mu\text{m}$  位の厚さ）。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。スコア部の溝にはストライエーションなどの腐食疲労を示す表面は見られない。

3.2 自然腐食電位の時間変化 5182EOE の電気化学的データを取るため、室温、大気解放下における自然腐食電位（以下、 $E_{\text{corr}}$  と略記する）の時間変化を調べた。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  $-480\text{mV}$  から  $-630\text{mV}$  と大きく変動している。その後、約  $-550\text{mV}$  を示し、おおよそ  $\pm 20\text{mV}$  の幅で変動しながら時間の経過とともに電位は卑に移行し、おおよそ 64 時間後で  $-610\text{mV}$  を示した。その後、貴方向へ約  $-440\text{mV}$  から  $-560\text{mV}$  と大きく変動し、破裂した。

破裂した 5182EOE スコア部の破面は、Fig.3 とおおよそ同じ表面状態を呈していた。

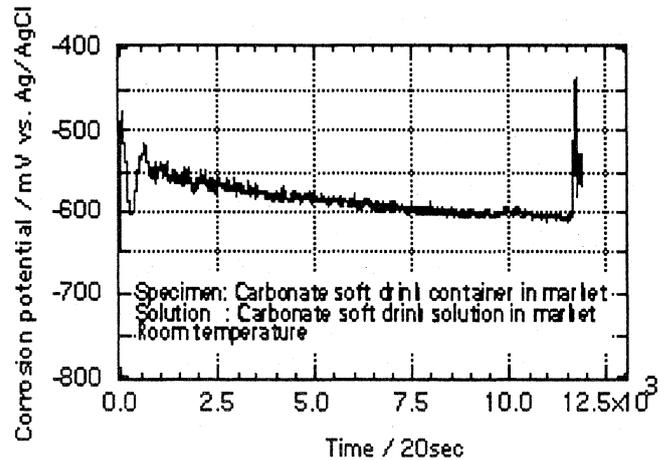


Fig.4 Corrosion potential-time curve for EOE corroded

3.3 アノード分極曲線 C 水の濃度を変化させ、室温における 5182EOE の分極曲線を測定した。その結果を Fig.5 に示す。尚、図中において 100% は C 水の原液、50% は原液をイオン交換水で 2 倍に薄めた液、200% は原液を蒸発させて濃度を 2 倍にした液である。

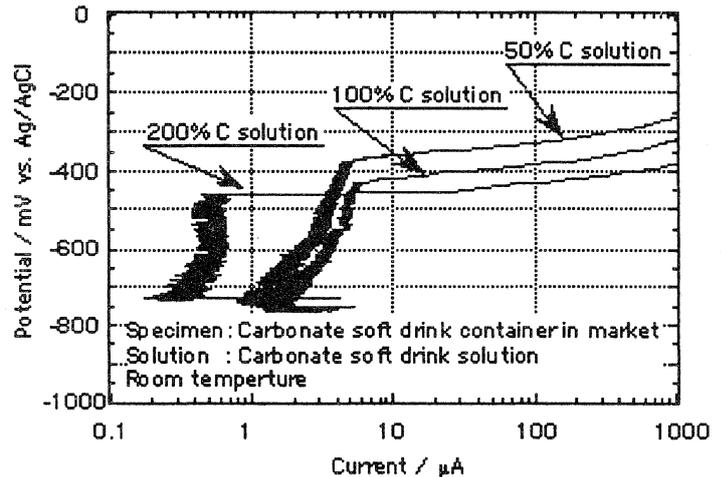


Fig.5 Anodic polarization curves for EOE

常温における 5182EOE の分極曲線は、C 水濃度が 50%、100%、200% 共に明瞭な孔食発生を示す屈曲部すなわち孔食電位（以下、 $E_{\text{pit}}$  と略記する）が観察される。

分極曲線より得られた孔食電位 ( $E_{\text{pit}}$ ) と、C 水の濃度の関係を Fig.6 に示す。C 水の濃度が濃くなると  $E_{\text{pit}}$  は卑な電位に移行している。

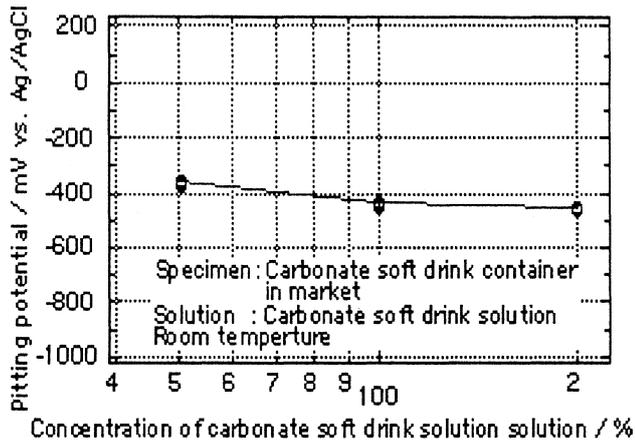


Fig. 6 Relationship between pitting potential of EOE and concentration of carbonate soft drink solution

3.4 純銅と純鉄の分極曲線 アルミニウム缶蓋における孔食では、マトリックスのアルミニウムをアノード部とするガルバニック電池の形成と考えられる。缶蓋中でマトリックスのアルミニウムに対しカソード部になる可能性のある典型的な元素は、Table 1 の缶蓋の成分表から、鉄と銅である可能性が大きい。

アルミニウムの耐食性は含有不純物に敏感で、中性水溶液中での孔食は不純物である Fe によっていちじるしく増加する。また、Cu は Al を強くする合金元素としてもっとも強力であるが、耐食性を悪くする効果ももっとも大きくなり、特に孔食がひどくなる<sup>(2)</sup>。

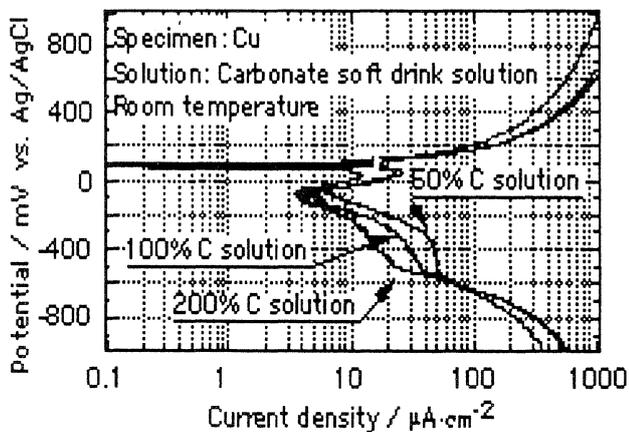


Fig. 7 Polarization curves for pure copper specimen

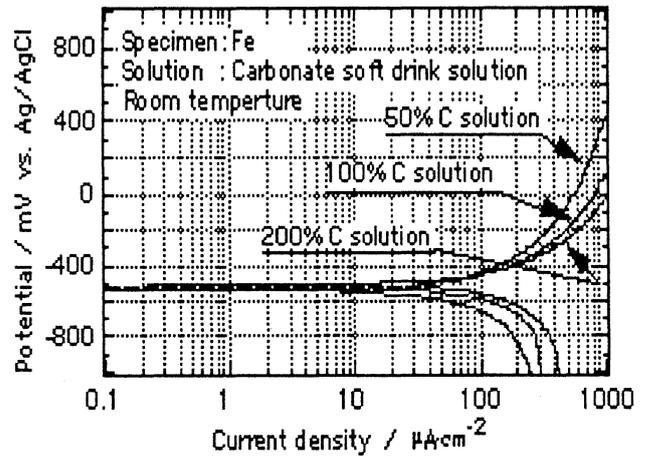


Fig. 8 Polarization curves for pure iron specimen

そこでそれらの炭酸飲料水中での電気化学的挙動を知るために分極曲線を測定した。C水濃度がそれぞれ 50%, 100%, 200%の水溶液条件における、銅の分極曲線を Fig. 7 に、鉄の分極曲線を Fig. 8 にそれぞれ示す。

銅と鉄のいずれの場合も、アノード分極曲線の形状は、濃度差、温度差による大きな差は見られない。カソード分極曲線では、銅の場合において、 $E_{corr}$  から卑な電位に分極すると約 0 mV 位で極大な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、溶存酸素の還元限界電流部を示すプラトー部は現われない。

銅、鉄の  $E_{corr}$  と C 水の濃度の関係を Fig. 9 に示す。

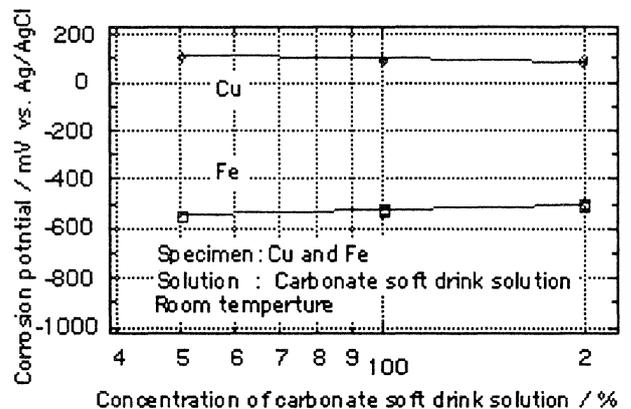


Fig. 9 Relationship between corrosion potential and concentration of carbonate soft drink solution

銅の  $E_{corr}$  は室温においては 50% C 水で約 100 mV、200% C 水で約 80 mV と C 水の濃度が濃くなるにつれ

て  $E_{corr}$  は卑な電位に移行する。鉄の場合、室温においては 50°C 水で約 -550mV、200°C 水で約 -500mV と C 水の濃度が濃くなるにつれて  $E_{corr}$  は貴な電位に移行する。

銅、鉄のカソード分極抵抗  $h_c$  と C 水の濃度の関係を Fig.10 に示す。各カソード分極抵抗は Fig.7 と Fig.8 の  $E_{corr}$  の変動域における電位値とその時のアノード電流の値を用い、直線近似より求めた。

室温における 5182E0E の銅のカソード分極抵抗は、C 水濃度の大きさに関わらず、約  $2k\Omega \cdot cm^2$  を示す。鉄のカソード分極抵抗は、 $1k\Omega \cdot cm^2$  以下である。

室温における 5182 の銅のカソード分極抵抗は濃度 50% で大きく約  $6.5k\Omega \cdot cm^2$  を示し、C 水の濃度が大きい程小さな値を示す。鉄のカソード分極抵抗はおおよそ一定で  $1k\Omega \cdot cm^2$  を示し、銅の分極抵抗よりも小さい。

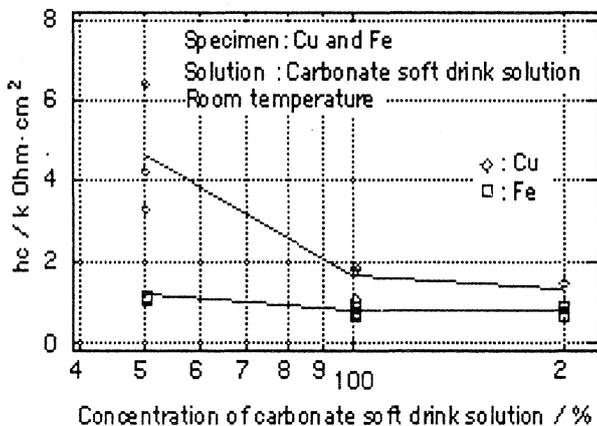


Fig.10 Relationship between cathodic polarization resistance and concentration of carbonate soft drink solution

#### 4. 考 察

4.1 金属組織 アルミニウムは、水素発生形の腐食に対して、金属の純度が敏感に影響する金属のひとつである。アルミニウムにおいて、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、熱処理履歴等により、複雑に変化する。実験で用いた 5182E0E にも、数  $\mu m$  もしくは、 $1\mu m$  以下の金属間化合物が観察された。

また、実際に存在している金属間化合物の化学

組成は多元系で複雑である。5182E0E の金属組織を金属組織と腐食の観点から、一意に固定することが出来ない。しかし、実験に用いた 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において重要な役割を果たすカソード部は、アルミニウムマトリックス中に固溶し難い Fe や、完全に固溶することが出来なかった Cu を含む多元系金属間化合物である。その多元系金属間化合物の存在が 5182 の耐食性を左右しているものと予想される。

4.2 5182 (E0E) のアノード分極曲線と銅のカソード分極曲線 5182E0E のアノード分極曲線と、銅のカソード分極曲線を Fig.11 に示す。5182E0E 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、E0E の  $E_{corr}$  は重ね合わせで決まり、図中のアノード分極曲線上を動く。カソード面積の大きさにより  $E_{corr}$  の位置は決まる。カソードの面積が大きければ大き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大きくなる。スコア部で破裂した缶材では、その溝部にカソードとして十分な電位を持つ元素、例えば Cu 等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考えられる。

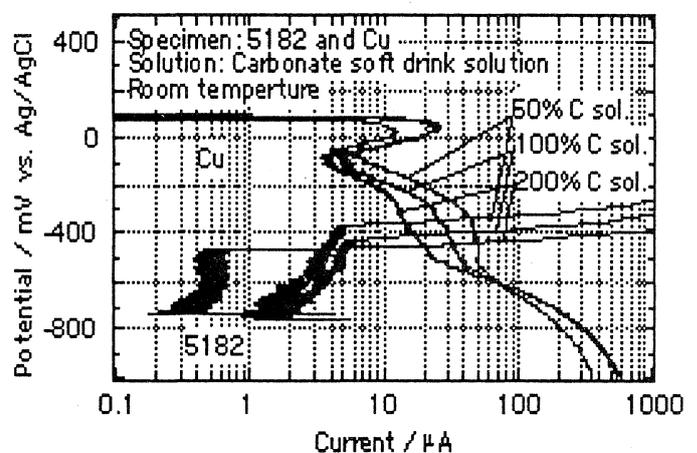


Fig.11 Superimposed polarization curve for 5182 and pure copper specimen

倉庫保管中は時間経過とともに、何らかの原因で缶蓋のスコア部に付着した炭酸飲料水中の水分

は蒸発するため、炭酸飲料水は濃縮される。濃縮した炭酸飲料水中における  $E_{pit}$  は卑な電位になる。時間経過と共に  $E_{pit}$  はさらに電位へ移行するので、益々孔食発生危険性は高なる。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と考えるれる。

#### 4.3 自然腐食電位と 5182E0E のアノード分極曲線

5182E0E の破壊現象を応力腐食割れと推定すると、その機構は次のように説明される。上昇してきた転位によって不働態皮膜で覆われたアルミニウム表面が破られ、局部的な過渡的溶解が起こって孔食が発生する。局部的皮膜破壊を生じさせる物質は  $Cl^-$  イオンによって代表される。孔の底ではアノード反応、その周辺および外部の不働態皮膜で覆われた覆われた部位でカソード反応が進行するが、孔食先端には偏り面（粒内割れ）や粒界（粒界割れ）が現れるので、アノード反応はますます促進される。アノード反応によって生じた金属イオンの加水分解反応によって  $H^+$  を生じ、亀裂内の pH を低下させる。電気泳動の効果によって塩素イオンは凝縮され、亀裂内部の溶液は外部とは全く異なったものとなる。外部では不働態が維持される状況にあっても、亀裂内部では再不働態が難しい状況となっていく。しかし、孔食が進行するためには周辺部でカソード反応を行う溶存酸素または水である酸化剤が必要である。

一定量の液体に対する気体の溶解度は、温度上昇とともに減少するため、高温に保持した本実験の試験液は、室温時よりも溶存酸素が少ないはずである。本実験において、室温時には破裂を起こさなかった飲料缶が高温時に破裂した理由は、溶存酸素の影響よりも缶内部の圧力が影響しており、多数の微少なピットに缶の内圧による機械的割れを発生し、これらが連続してついに脆性破壊を生じたと考えられる。

#### 4.4 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一般に成立するとする。分極曲線を重ね合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、次式を得る<sup>(3),(4)</sup>。

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

ただし、 $E_c^0$  : カソード部の自然腐食電位 (mV),

$E_{pit}$  : アノード部の孔食電位 (mV),

$i_{pit}^*$  : 孔食電位での電流密度 ( $\mu A/cm^2$ ),

$S_a$  : 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 ( $k\Omega \cdot cm^2$ )

$f_{pit}^{Al}$  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、孔食発生傾向を見積もって見る。5182 の  $E_{pit}$ ,  $i_{pit}^*$  はアノード分極曲線より求まる。 $h_c$ ,  $E_c^0$  は銅、鉄のカソード部に関する情報である。ここでは次の仮定が必要となる。つまり、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カソード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。しかし、アノード部の面積とカソード部の面積の比  $S_a/S_c$  に関する情報は不明である。通常腐食過程では  $S_a/S_c$  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。 $S_a/S_c$  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、孔食発生係数： $f_{pit}^{Al}$  とアノード部とカソード部の面積比： $S_a/S_c$  の関係を調べた。それらの結果を table 2 に示す。また、求めたそれらの数値から、各水溶液濃度における  $S_a/S_c$  と  $f_{pit}^{Al}$  の関係を 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。従って、鉄がカソードの場合では孔食は起らないことになる。銅の場合では、 $E_c^0 > E_{pit}$  となり  $f_{pit}^{Al}$  は正となる。 $S_a/S_c$  の値は未定だが  $S_a/S_c$  の値が小さくなればなるほど孔食発生危険性が高くなることを示している。

銅の場合における  $f_{pit}^{Al}$  と  $S_a/S_c$  の関係をから、 $S_a/S_c$  が一定の場合、C 水の濃度が濃くなれば  $f_{pit}^{Al}$  の値は大きくなり、孔食発生傾向が強くなることを示している。

Table 2 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

|                               |  | Cu                        |                           |                            |
|-------------------------------|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| concentration /%              |  | 50                        | 100                       | 200                        |
| $E_c^0/mV$                    |  | 105.7                     | 98.7                      | 81.9                       |
| $E_{pit}/mV$                  |  | -364.7                    | -441.7                    | -461.0                     |
| $E_c^0 - E_{pit}/mV$          |  | 470.4                     | 535.4                     | 543.9                      |
| $i_{pit}' / \mu A \cdot cm^2$ |  | 5.0                       | 3.5                       | 0.54                       |
| $h_c / k\Omega \cdot cm^2$    |  | 4.7                       | 1.6                       | 1.3                        |
| $f_{pit}^{Al} (S_a/S_c)$      |  | 20.2                      | 95.6                      | 773.4                      |
| $f_{pit}^{Al}$                |  | $\frac{20.2}{(S_a/S_c)}$  | $\frac{95.6}{(S_a/S_c)}$  | $\frac{773.4}{(S_a/S_c)}$  |
|                               |  | Fe                        |                           |                            |
| concentration /%              |  | 50                        | 100                       | 200                        |
| $E_c^0/mV$                    |  | -549.7                    | -528.7                    | -503.7                     |
| $E_{pit}/mV$                  |  | -364.7                    | -441.7                    | -461.0                     |
| $E_c^0 - E_{pit}/mV$          |  | -185.0                    | -87.0                     | -42.7                      |
| $i_{pit}' / \mu A \cdot cm^2$ |  | 5.0                       | 3.5                       | 0.54                       |
| $h_c / k\Omega \cdot cm^2$    |  | 1.1                       | 0.8                       | 0.7                        |
| $f_{pit}^{Al} (S_a/S_c)$      |  | -32.5                     | -31.5                     | -108.2                     |
| $f_{pit}^{Al}$                |  | $\frac{-32.5}{(S_a/S_c)}$ | $\frac{-31.5}{(S_a/S_c)}$ | $\frac{-108.2}{(S_a/S_c)}$ |

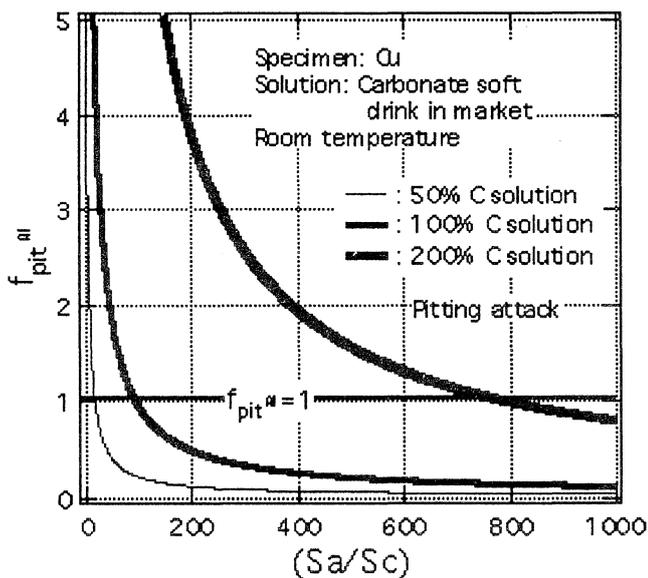


Fig.12 Relationship between pitting attack occurrence factor of aluminum and ratio of anodic area and cathodic area

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

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、カソード部の電気化学的面積  $S_c$  を極力小さくし、 $S_a/S_c$  の項を出来るだけ大きくすることが有効となる。

## 5. 結 言

市販の炭酸清涼飲料缶の蓋部、EOE(:Easy Open End)を炭酸飲料水中に浸漬するとそのスコア部から腐食した。その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、付着する炭酸飲料水が蒸発凝縮した環境中において、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。

## 文 献

- (1) T. D. Burleigh, E. H. Gillespie and S. C. Biondich, Aluminum Alloy for Package. (1993),p323
- (2) G. Ito, Corrosion Science and Engineering, Corona Publishing Co.Ltd.,(1973),p274-275.
- (3) Seri, O., Journal of Japan Institute of Light Metals.(in japanese),vol.46(1996), p404
- (4) Seri, O., Journal of Japan Institute of Light Metals.(in japanese),vol.46 (1990),p51