

討33 ぶりきの孔食に及ぼす鋼の電気化学的特性

日本鋼管(株)薄板技術部 ○高野 宏

中央研究所 安江良彦 安谷屋武志

I. 緒言

近年、Alキルド連鋳鋼ベースのぶりきを用いた無塗装缶での孔食事故が報告されている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。事故缶の内容物は、西洋なし、桃などの淡色フルーツで錫が鋼地をカソード防食する系であった。孔食部近辺には、カソード防食作用が働くのに十分な錫が残存しているにもかかわらず、水素膨張、鋼地の孔食及び貫通孔現象が起きている。リムド鋼ぶりきでは、孔食は起きていない。Kamada⁽¹⁾⁽²⁾は、その報告中で孔食を起こしたAlキルド連鋳鋼のSteel-Tin Couple電流(STC)値が正常な腐食挙動を示したリムド鋼にくらべ大きいことを述べ、STC値と孔食現象の関連性について報告している。本報告では、ぶりき原板の電気化学的特性(STC値、鋼の電位挙動)に及ぼす鋼成分の影響を調べ、これらの挙動と孔食現象の関連性について検討を行った。

II. 実験方法

1. 供試材

鋼中化学成分のうち、C、S、P、Alの濃度を変えた試験溶解材(熱延材)をSTC測定、腐食電位測定の供試材とした(表1)。その他の成分は、Mn:0.20, Si:tr, N:0.003, O:0.005(wt%)に固定した。また、適宜工場製造ぶりき、工場製造ぶりき原板を用いた。

2. STC測定・腐食電位測定

0.75%クエン酸溶液中(25℃, N₂雰囲気)で、供試材と錫極をカップルしたときの電流を20時間連続測定した。錫極には、金属錫板(面積比:錫/鋼=10)を用いた。また、STC測定後回路を切断し、15分経過後の腐食電位を測定した。

0.75%クエン酸溶液中で、錫はすべての鋼試料より卑(腐食電位)であった。

III. 結果・考察

1. STC値

図1に示すように、試験溶解材のSTC値はS、P、Alの濃度増加とともに大きくなる傾向がみられた。Cについて、中低C(0.032%) > 低C(0.003%) > 高C(0.09%)の順になった図中の×, ▲は各々Alキルド連鋳鋼、リムド鋼の冷延材の値である。Alキルド連鋳鋼の方が大きい

Table 1 Chemical composition of steels(wt%).

	C	S	P	solAl
1	0.003	0.008	0.007	0.016
2	0.03	0.008	0.007	0.022
3	0.09	0.008	0.007	0.020
4	0.031	0.004	0.007	0.022
5	0.030	0.017	0.007	0.021
6	0.033	0.028	0.007	0.021
7	0.035	0.008	0.037	0.021
8	0.035	0.008	0.101	0.020
9	0.031	0.008	0.007	0.004
10	0.026	0.008	0.006	0.052
11	0.030	0.008	0.007	0.119

(Vacuum melted, hot rolled)

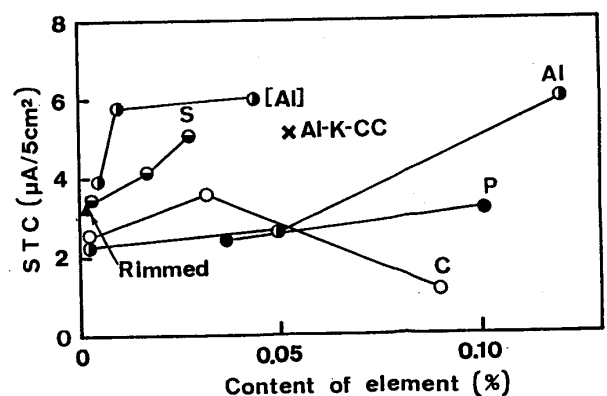


Fig.1 Effect of C,S,P and Al on STC.

○C
●S
●P
○Al
[Al]
× Al-K-CC
▲ Rimmed
□ Ingot cast
→ Vacuum melted → Hot rolled
→ Hot rolled → Cold rolled → Annealed

ことがわかった。図中の[Al]●は、試作ぶりの錫層を剝離した試料の結果である。この場合もSTC値はAlの増加とともに大きくなっており、その差は熱延材の場合を上回った。これには、焼鈍によるAlの表面濃化が影響していると考えられる。

2. 腐食電位とカソード分極挙動

STC値は、鋼の腐食電位とカソード分極の大小から決定されたと考えた。図2にAl, Cの場合の腐食電位とSTC値の関係を示す。錫の面積は、鋼の面積よりはるかに大きいため、カップル電位（混成電位）は錫の電位に等しくなる。よってSTC値を錫の電位上にプロットした。20時間経過のSTC測定後、錫-鋼カップルを切断し、15分経過後に測定した鋼の腐食電位を縦軸にプロットした。この2点を結んだ直線の勾配は、鋼のカソード分極抵抗に対応すると考えられる。高Al鋼(0.119%)の場合、腐食電位は低Al鋼より卑であるが、カソード分極抵抗が小さいためSTC値が大きくなった。高C鋼(0.09%)は、低C鋼にくらべカソード分極抵抗が大きいためSTC値が小さくなった。S, Pについては、図3に示すように濃度増加とともにSTC値が大きくなったが、これは濃度増加とともに腐食電位が貴になるためで、カソード分極抵抗に大きな変化がないことが予想される。

図4にKamm⁽⁴⁾が提示した鋼-錫系のガルバニック腐食モデルを示す。 E_c は鋼のカソード部の電位、 E_a は鋼のアノード部の電位を示す。鋼の電位 E は、 E_a と E_c の混成電位である。 E_{tin} は、錫の電位を示す。図4(a)は、鋼と錫の電位差 $\Delta E (= E - E_{tin})$ が大きい場合、(b)は電位差 ΔE が小さい場合を示す。

(a)の場合、鋼のカソード部、アノード部とともに錫より貴であるため、鋼は錫によりカソード防食される。しかし、(b)の場合鋼のアノード部の電位 E_a が錫より卑ならば、完全な防食作用が働かず、局部腐食(すなわち、孔食)の可能性が生じる。

上述のような鋼-錫の電位関係を調べるために各種の鋼の腐食電位を0.75%クエン酸溶液中(25℃, N_2 雰囲気)で測定した。ぶりきから溶出した錫は、鋼の電位挙動に大きな影響を与えることが知られている。そこで、腐食環境中に錫が存在する状態で鋼の腐食電位を測定した。

P, Alの濃度を変えた鋼の電位挙動を図5, 図6に示す。各図の左側は、鋼試料とともに錫板(STC測定と同一のもの)を浸漬した場合の結果である(回路は結んでいない)。電位は、20時間連続測定した。錫は、20時間で10~15ppm溶出していた。右側の方は、鋼試料のみを浸漬した場合の電位変化を示す。

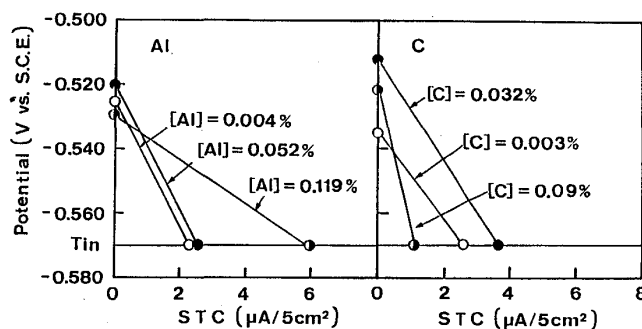


Fig.2 STC and corrosion potential of steels with various contents of Al and C.

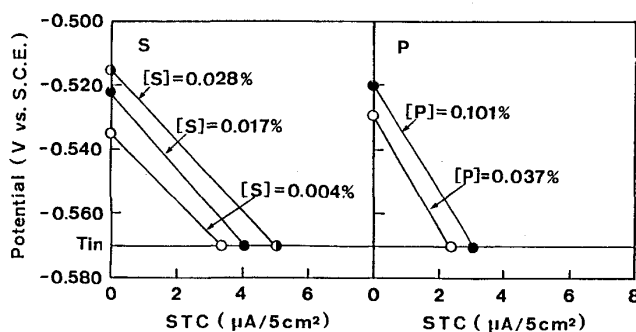


Fig.3 STC and corrosion potential of steels with various contents of S and P.

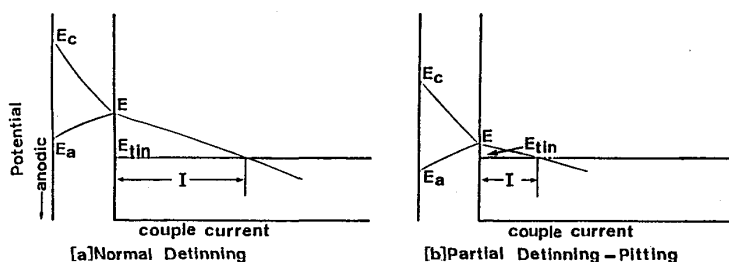


Fig.4 Types of galvanic corrosion observed in the plain cans.⁽⁴⁾

P の場合 (図5)、電位は錫の有無にかかわらず、P 濃度の増加とともに貴になった。錫が存在する場合、錫がない場合に比べ貴になっている。腐食環境に錫が存在する場合に、鋼の電位が貴になる現象は従来から知られている。これは、溶出した Sn^{2+} イオンが鋼表面の局部アノードの分極挙動に影響する (アノード抑制効果)⁽⁵⁾ ためと考えられるが、詳細は明らかではない。

高 Al 鋼 (0.119%) (図6) は、鋼が腐食環境に存在する場合、時間経過とともに卑になる現象がみられ、20 時間後には Al 濃度の増加とともに卑になった。しかし、錫が存在しない場合には、このような現象はみられず、Al 濃度の増加とともに貴になった。S については、低 S 鋼 (0.004%) の場合に錫の存在下で、電位が卑になる現象がみられた。錫の存在下で電位が卑になる現象は特異であり、原因は明確ではない。今後、詳細に検討する必要がある。

C については、P の場合と同様、電位の序列は錫の添加によって影響されなかった。

図7に、上記の鋼の電位に与える鋼成分の影響をまとめた。電位は、錫とともに20時間浸漬した後の値である。錫の存在下で時間経過とともに電位が卑な方向に変化する傾向は、高 Al 鋼、低 S 鋼が著しい。この傾向は、Al キルド連鋳鋼の冷延材で確かめられた。図8に S の濃度を変えた冷延材 (Al: 0.05%) の電位変化を示す。低 S 鋼は、浸漬とともに卑になり錫との電位差 ΔE が小さくなった。このような場合、孔食発生の可能性が大きくなると考えられる。

3. 孔食現象との関連

食品を充填した無塗装ぶりきの腐食は、錫、合金層、鋼によって影響される。ここでは、鋼の影響を明らかにするために、鋼-錫系に簡略化して腐食挙動を考えた。

腐食の初期では、ぶりき表面の錫が溶出し、しだいに鋼地の一部が露出してくる。鋼地の露出部では、水素発生が起こり、カソード部となる。鋼の露出部近辺の錫は、 Sn^{2+} イオンとして溶出する。高 S T C 鋼の

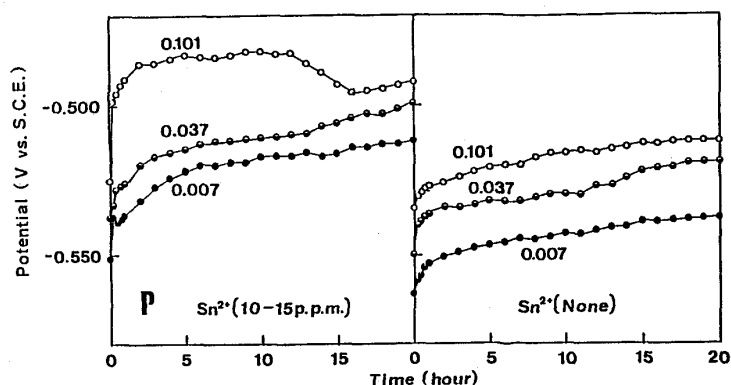


Fig.5 Corrosion potential change of steels varying P content during the immersion. All of the samples are vacuum-melted and hot-rolled steels.
Left side : Tin is dipped.
Right side : Tin is not dipped.

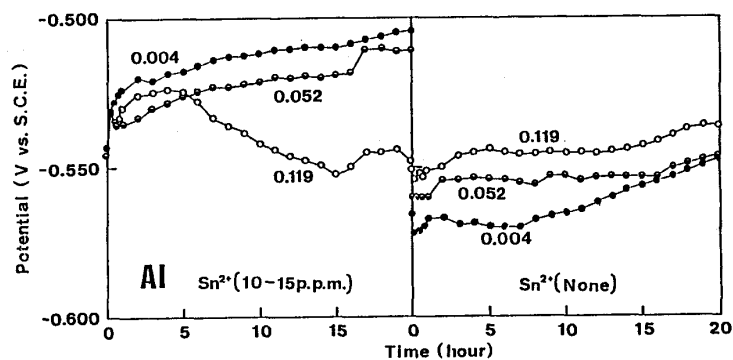


Fig.6 Corrosion potential change of steels varying Al content during the immersion. All of the samples are vacuum-melted and hot-rolled steels.
Left side : Tin is dipped.
Right side : Tin is not dipped.

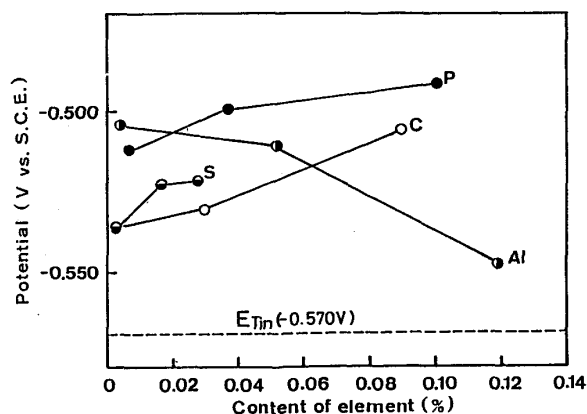


Fig.7 Effect of C, S, P and Al on corrosion potential of steels after 20 hour immersion in de-aerated 0.04M citric acid containing Sn^{2+} (10-15ppm). All of the samples are vacuum-melted and hot-rolled steels.

場合、錫の溶出が急激に進行し、鋼の露出部の面積が大きくなると錫による保護効果が小さくなる。この段階で錫との電位差 $\Delta E (= E - E_{\text{tin}})$ が小さい鋼の場合には、孔食発生の可能性が高くなる。従って、高 S T C で小さな電位差 ΔE を持つ鋼を用いたぶりきでは、他の場合にくらべ孔食発生の確率が高い。言いかえると、このような鋼というのは腐食電位が卑で、小さなカソード分極抵抗を持つものである。

この判断基準に従うと、高 Al 鋼を用いたぶりきは孔食発生可能性が高いといえる。高 C 鋼は、小さな S T C 値と中程度の電位差を持つ。ゆえに、低 C 鋼より孔食を起こしにくいと考えられる。低 S 鋼は、高 S 鋼より S T C 値は小さい。しかし、他の鋼にくらべると(図1)比較的大きく、錫との電位差が小さいことから、孔食に到る可能性が高い。P の場合、S T C 値、電位差に与える影響は S と同様である。しかし、S T C 値は他の鋼にくらべ小さく、電位差は他の鋼にくらべ大きいため孔食発生への影響は小さいと考えられる。

実際の系では、合金層が存在し、初期には合金層-錫カップルによって錫が溶出する。図9に、ぶりきの Alloy-Tin Couple 電流(A T C)値に及ぼす鋼中 Al 成分の影響を示す。S T C と同様、Al 濃度の増加とともに大きくなる傾向を示しており、S T C と A T C との間に相関性が認められる。これは、A T C には合金層を通しての鋼地の露出率だけでなく、露出している鋼地の性質が影響しているためと考えられる。また、錫が全て溶出した後には、合金層がカソードとなって鋼が溶解する。今後、孔食現象に与える合金層の影響を詳細に検討する必要がある。

IV. まとめ

1. クエン酸溶液中の S T C 値は、S, P, Al が高レベルのもの、C が中レベルのものが大きかった。これは、腐食電位の貴化または、鋼のカソード分極抵抗が小さくなるためである。
2. 鋼の腐食電位は、腐食環境に存在する Sn^{2+} イオンによって大きな影響を受けることがわかった。特に高 Al 鋼、低 S 鋼は、 Sn^{2+} イオンの存在下で著しく卑になり、錫との電位差が小さくなった。
3. 鋼-錫のガルバニック関係から考えると、孔食は S T C 値の大きい鋼、あるいは鋼-錫の電位差が小さい場合に起こり易いと考えられる。この考え方に従うと、高 Al 鋼、低 S 鋼は孔食の可能性が高いといえる。C は高レベル、P は中レベルが耐孔食性に好ましい。ぶりきの耐孔食性向上のためには、鋼表面を貴にするとともに、鋼のカソード分極を増大させる必要がある。

V. 参考文献

- (1) G.G.Kamm, S.J.Hotchner, J.L.Krickl and A.A.Kopets: Proceedings of 3rd International Tinplate Conference, p.452(1984) London.
- (2) G.G.Kamm, S.J.Hotchner, J.L.Krickl and A.A.Kopets: North American Tinplate Conference, (1985) Chicago.
- (3) H.B.Chin, J.R.Kimball, B.Allen and J.Charbonneau: Proceedings of 3rd International Tinplate Conference, p.465(1984) London.
- (4) G.G.Kamm et al., Corrosion, 99(1961), Feb.
- (5) G.G.Kamm, A.R.Willey, Corrosion, 17, 77t(1961).

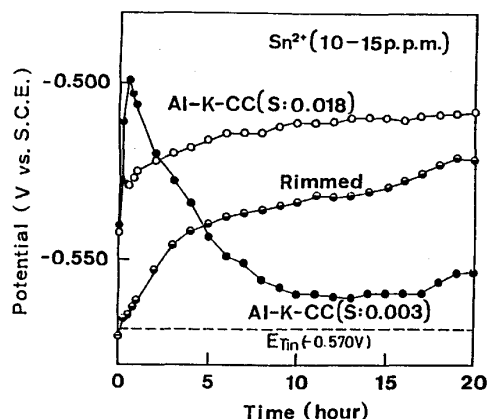


Fig.8 Corrosion potential change of Al-K-CC steels varying S content during the immersion. All of the samples are cold-rolled and annealed steels.

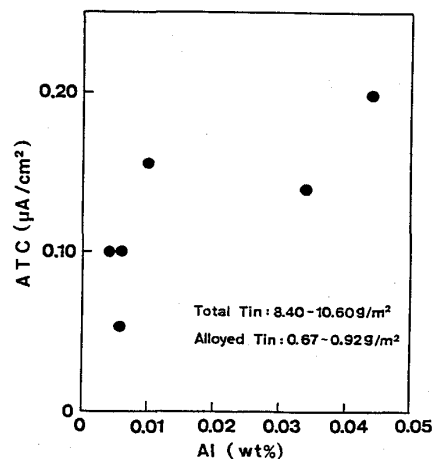


Fig.9 Effect of Al on ATC.