

醤油類によるアルミニウムおよびその合金の腐蝕

増 野 實 ・ 黒 岩 茂 隆

醤油のアルミニウムに対する腐蝕性をしらべるため、4種類の試験片を浸して、1ヶ月以上にわたり腐蝕の進行状況の観察とその重量変化の測定とを行つた。その結果、純アルミニウムに近いものもつとも耐蝕性にすぐれ、また腐蝕の程度は醤油の鹽分の濃度によつてあまり變りがないことがわかつた。

どちらかといえば、われわれは今まで「アルミニウム」というとすぐ鍋釜の類を連想するのが一般であつた。そして事實アルミニウムは、航空機関係以外は、むしろ鐵その他の金屬の代用材として用いられていたにすぎなかつた。ところがこうして各方面に利用され、種々の利點が大きく注目されるようになると、アルミニウムは独自の光彩を放つようになり、アルミニウム工業は飛躍的に發展した。例えば最近、建築物、車輛、船舶等の構造材料として、アルミニウム或はその合金を利用しようとする聲が、各國の間でさげばれるようになってきたのは、それが鐵その他の金屬にくらべて、はるかに軽いというのが第一の利點であるためである。しかもその勢は、今までの金屬の利用領域をこえて、木材等の領域にまで進出しようとしているのである。

最近われわれの研究室に某方面から依頼があり、種々の食料品の貯藏タンクとしてアルミニウムおよびその合金が、はたしてどの程度まで耐え得るかの問題を持つてきたので、簡単な腐蝕試験を行つてみた。以下は醤油類についての腐蝕試験の記録である。

1. 合金および腐蝕液

試験に用いた合金は次の4種である。(ただし成分は合金表による。)

また、腐蝕液としての醤油は、

合 金	記號	Al%	Cu%	Mg%	Cr%
アルミニウム	I	99.5	—	—	—
アルミニウム	II	99.0	0.5	—	—
ヒドロナリウム	III	96.7	—	2.5	0.2~0.3
ヒドロナリウム	IV	94.4	—	5.0	0.02

大豆粉および麩から鹽酸分解により製したいわゆるアミノ酸醤油と、家庭用醸造醤油の2種類で、その性状を次に示す。

醬 油	比 重	PH.	全窒素分	鹽 分
アミノ酸醤油	28°Be'	4.6	—	18.7%
醸 造 醬 油	21°Be'	4.8	0.7%	12.6%

2. 試験および試験結果

各試験片は腐蝕液に浸漬するに先立つて、表面を清淨にした後、これを約2%の苛性ソーダ水溶液に數分間つけて脱脂し、水洗後メタノール中に投入、ただちに引上げて室内に放置乾燥した。

金屬の腐蝕は一般に、液内にある部分より、液面に接する部分の方がはなはだしいので、比較のために上の各試験片はいずれも全體を浸さずに、各三分の二を浸すに

第 1 表

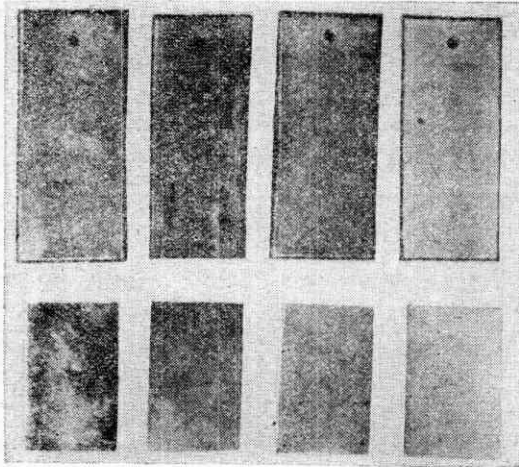
醬 油 浸 漬 日 數	ア ミ ノ 酸 醬 油				醸 造 醬 油			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
2	減少	減少	減少	減少	減少	—	減少	減少
4	〃	〃	〃	〃	〃	増加	-0.1	-0.1>
6	〃	—	〃	〃	〃	〃	-0.1<	-0.1<
8	〃	増加	-0.1>	〃	〃	〃	-0.1<	-0.1<
10	〃	〃	-0.1>	—	-0.1<	〃	-0.2	-0.1<
12	〃	〃	-0.1	略重量一定となる	-0.1<	+0.1	-0.2	-0.2>
14	〃	+0.2<	-0.1<		-0.1<	+0.1<	-0.2<	-0.2
17	〃	+0.3>	-0.1<		-0.2>	+0.2<	-0.3>	-0.2<
20	〃	+0.4>	-0.2>		-0.2>	+0.4	-0.3>	-0.2<
23	〃	+0.7	-0.2>		-0.2	+0.7	-0.3<	-0.2<
26	〃	+1.1	-0.2>		-0.2	+1.1	-0.3<	-0.2<
30	〃	+1.6	-0.2>		-0.2<	+1.6	-0.4>	-0.3>
34	〃	+2.4	-0.2		-0.2<	+2.2>	-0.4<	-0.3>
38	-0.1.	+3.1	-0.2<		-0.3>	+3.0	-0.4<	-0.3>

とどめた。腐蝕の進行状況をみるために、はじめは一日おきに、後に3日おきに、試験片を液から引上げ、充分水洗し、さらにメチールアルコールで洗滌して室内乾燥し、重量の變化を測定、同時に表面の肉眼的觀察を行つた。第1表はそれぞれ2枚の同一試験片について、浸漬單位面積(1cm²)當りの平均の重量變化を示す。數字の單位はmgで、單に「減少」或は「増加」としてあるのは、微量變化のために單位面積當りの變化量を算出できない場合である。IIが4~6日目から重量増加の一途を

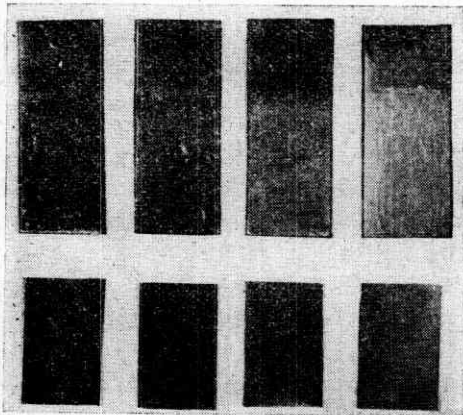
第 2 表

浸漬 日数	合金	アミノ酸醤油				醸造醤油			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV
		4	微分白色化	や、腐蝕	や、白色化	白色斑點群の出現	—	や、腐蝕	や、白色化
8	僅かな點蝕あり	腐蝕顯著	特に變化なし	特に變化なし	斑點や變色部分出現	附着物あり	特に變化なし	特に變化なし	
12	特に變化なし	附着物著し	虹色化	白色斑點群顯著なる	全面的にや、光澤を失う	附着物著し	全面變色	全面的に白色斑點	
17	全面的に光澤を失う	白色斑點龜裂ふくれ	特に變化なし	特に變化なし	全面くもり	白色化、ふくれ龜裂、著し	金屬光澤出現	白色筋多數	
23	黄白色化	同はくわり部分あり	上部分	"	黄白色化	同ふくれ大	特に變北なし	特に變化なし	
30	黄褐色汚點擦部分あり	同ふくれ進行	上部分	"	黄白色化や著し	同ふくれ進行	"	全く白色化	
38	同赤色部分あり	同龜裂増大	上表面變色や、著し	同	同上に點蝕	龜裂はくくれ顯著	"	同上	

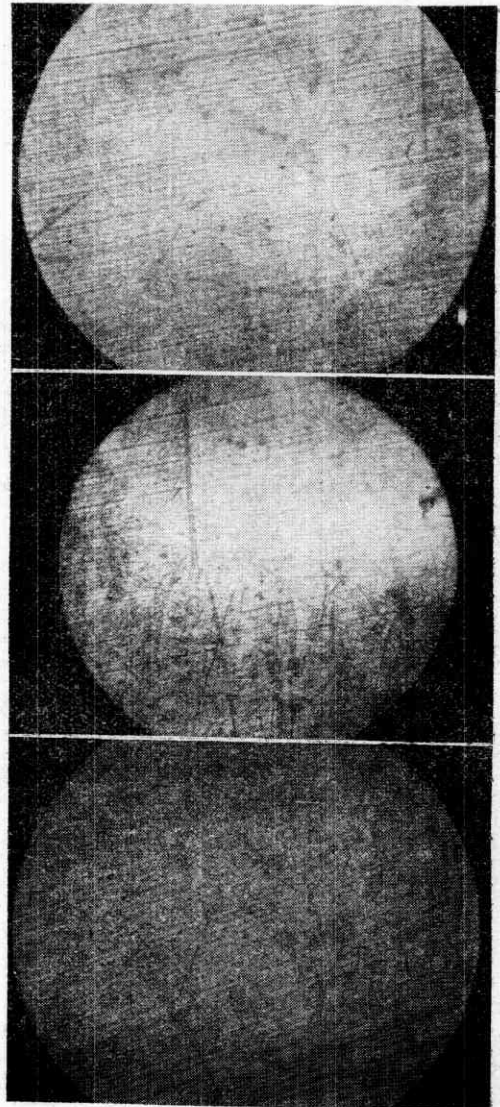
たどるのは、腐蝕部分、割目等に汚物の附着するのが主要原因である(第2表)。その他の合金は比較的腐蝕が緩慢で、IVなどは23~30日あたりから重量減少の度合もきわめて少くなり、段階的に腐蝕が進行するものゝように思えるが、一月餘りの浸漬試験では確定的なことはいえない。



第 1 圖



第 2 圖

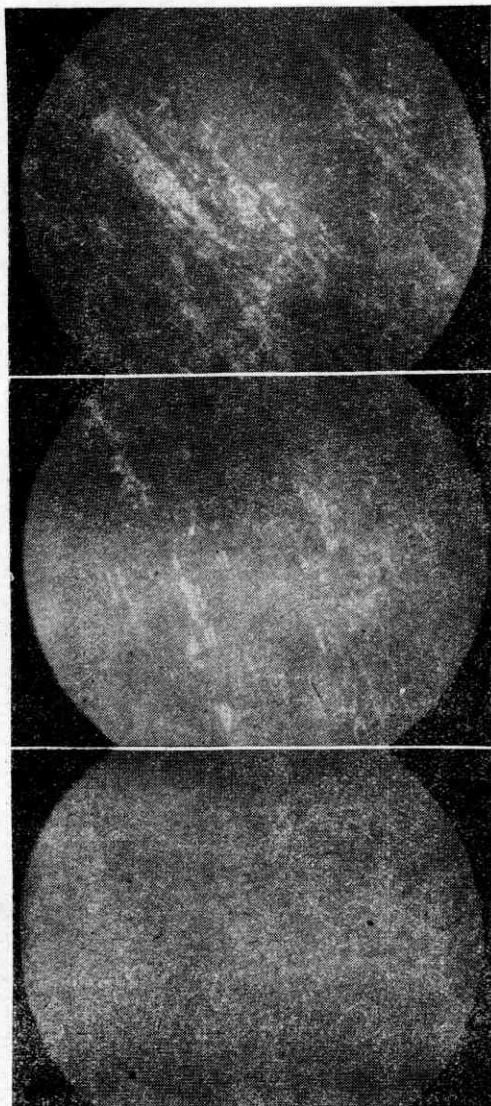


第 3 圖

また表面の變化狀況を觀察したところ、上記各試験片のいずれの場合も浸漬2日ですでに、その液面に接する部分に「くもり」を生じ、日を追つて顯著になつていた。その程度はIIがもつともいちじるしく、浸漬8~10日で強固な附着物を生じ、17~20日でもまかい龜裂をみとめるにいたつた。またIVがこれに次ぎ、III及びIはわずかに黄色乃至黄紅色に變色したに過ぎない。浸漬部分では第2表にも示すように、IIは4~6日で腐蝕がいちじるしく、10日で附着物を生じ、14~17日にして龜裂、ふくれを生じ、30~38日で大ふくれ、大龜裂および剝離があつた。次にIVは10~14日までは表面變化いちじるしく、全く白色

化し、その後は肉眼ではそれ以上の變化をみとめがたかつた。III および I は浸漬後 10~20 日で光澤をうしない、I では白變し、III では若干浸蝕點を出現し、30~38 日で兩者ともに黄色化するにいたつた。

第 1 圖および第 2 圖はそれぞれアミノ酸醬油、および醸造醬油に 38 日間浸漬した上記 4 種の試験片(上)を、比較のために浸漬しない他の同種の合金片(下)と、同時に寫眞に撮影したもので、左から I・II・III・IV の順



第 4 圖

である。また I および II の腐蝕面の顯微鏡寫眞を、第 3 圖および第 4 圖に示す。A はアミノ酸醬油に浸漬した試験片の腐蝕面であり、B は醸造醬油のそれで、また C は浸漬しないものの顯微鏡寫眞である(第 3 圖にあらわれている多數の條痕は、腐蝕に何等關係のない、機械的なきずあとである)。III および IV については直接撮影が非常に困難であつたので、間接撮影によつたがさして詳細がうかがわれないので、こゝには省略する。

3. 總 括

重量の變化、肉眼觀察のみから、一義的に斷定することはやゝ妥當性をかくが、第 1 表、第 2 表から明かなように、およそ次のようなことがいえる。上記 4 種の合金の中、醬油類に對しては、99.5 Al がもつとも耐蝕性に優れ、ヒドロナリウムがこれに次ぎ、銅を含有するアルミニウム II はわずか一月餘りの浸漬で、全然浸蝕に耐え得なかつた。2 種のヒドロナリウムの中 IV は重量の減少量においてやゝ III にまさるが、表面の變化の度合でははるかに III に劣り、概して耐蝕性に劣るのではないかと思われる。上述したように IV の腐蝕が、他のそれに比して、段階的に進行する傾向にあるとしたら、一月餘りの腐蝕試験では左程重量變化にあらわれてこない場合もあり得るからである。

また一般にアミノ酸醬油に比して、醸造醬油の方が腐蝕がいちじるしい。しかし醬油類が含有する種々の成分の中、もつとも腐蝕に關與すると思われる鹽分を定量した結果は、前者は 18.7% であり、後者は 12.6% で(標準含有量 19% よりはるかに少く、非常にかびやすかつた)、かえつて醸造醬油の方が少い。また PH はいずれも 4.7 附近である。これを見ても、鹽分は腐蝕に直接關係はあつても、腐蝕の程度は濃度によつて餘り變化がないことがわかる。醬油の化學成分については、まだ解明されていない點が多々あるが、酸分解によつて製せられたアミノ酸醬油では、原料中の蛋白質は中間生成物を残すことなく、ほとんどアミノ酸に變化するので、比較的單純である。この點醸造醬油にははなはだ複雑で、鹽分の外に蛋白質の分解による各種のアミノ酸、およびこれ等の中間生成物をはじめ、葡萄糖等の糖類、琥珀酸・醋酸等の有機酸、その他フラビン、アントシアニン系色素等々を含有しているので、これ等の中には直接金属をおかさなくても、復極劑のような働きをするものが多く、そのために腐蝕が促進されるのではないかと考えられる。(cf. C. A. 42, 1948, 994)

熱分解法によるスチロール同族体の合成

岩 井 信 次 著

A 5 版 280 頁 定價 400 圓 千 35 圓

— 誠文堂新光社發行 —