ブドウ酒醸造工業におけるアルミニウム およびその合金の利用について (第4報)

2, 3の材料のシェリー酒に対する耐食性について*

森永 卓一**・財満 鎮雄***・加賀美元男****

On the utilization of aluminium and its alloys in the wine
and brandy industry. (UDC:620.193.47:661.733.3:669.715)

(4th Report) On the corrosion of some aluminium alloys in baking sherry.

MORINAGA Takuichi, ** ZAIMA Shigeo*** KAGAMI Motoo****

Corrosion resistance properties of the aluminium alloys, i.e. 1S, 2S, 3S and 52S which are used as anti-corrosion materials, are examined in baking sherry. Specimens (plates) are dipped in sherry for corrosion tests, and changes of the specimens, for example, amounts of the dissolved specimens, time of disappearance of metallic brilliance of the specimens, etc. are pursued. It seems that the aluminium alloys are attacked more violently by sherry than by white dry wine, and the reactions proceed by the speed nearly equal to that of the brandy, and especially the growth of pitting characterizes these reactions.

On the other hand, changes of the sherry caused by dipping the specimens are examined, and changes of flavor and palate, the relation between the increase of pH-value and the total acidity of the sherry, changes of the turbidity, etc. are reported in this paper.

By the way, this research owes its expence to the Grant-in-aid of the Scholarship of the Institute of Light Metal Foundation.

(Received July 21, 1958)

1. 緒 言

周知のようにブドウ酒を糖分の残存量によつて分類すると、果汁の糖分がほとんど完全に発酵によつてアルコールに化成して、糖分は1%以下となつている生ブドウ酒 (dry wine) (前報の白ブドウ酒は勿論これに属するが、白ブドウ酒の中には場合によつては2%内外の残糖を有するものもある。しかし赤ブドウ酒では残糖はほとんど完全に消失しており 0.1~0.2% の残糖が普通である。)と、発酵を不完全にして甘味を残存させたり、発酵途中で高アルコール分のブランデーなどを加えて発酵を停止させたり、あるいは発酵後濃縮果汁を加えたなど製法はまちまちでその種類も多いが、要するにブドウ酒中

に多量の糖分を含ませた甘味ブドウ酒 (sweet wine) に区分される。ここに取扱うシェリー酒は後者に属するもので、後述するように残存糖分もかなり認められている。従つて白ブドウ酒またはブランデーなどが金属材料に対する腐食作用とシェリー酒のそれとは様相が甚だことなり、白ブドウ酒などにより求めた結果がシェリー酒には適用できないかもしれないということが想像されるので、ここにシェリー酒について 1S・2S・3S および 52S などの耐食性材料として用いられているアルミニウム合金板を用いて、ブランデー¹⁾および白ブドウ酒²⁾などについて今までに実施したと同様の腐食試験を行い、その耐食性についての諸特性を知り得た。その大要について簡単に説明する。

* 本報告は一部軽金属研究会第14回春期大会講演会 (33-6-5) において講演した。

** 東京工業大学教授 (金属工学教室) 工博

*** 山梨大学工学部助教授 (機械工学科)

**** 山梨大学工学部助教授 (醸酵研究所)

** Prof. Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

*** Assist. Prof. Faculty of Engineering, Yamanashi University.

**** Assist. Prof. Research Institute of Fermentation, Yamanashi University.

Table 1 The analysis of raw baking sherry.

Alcohol	Total acids as tartaric	Volatile acids as acetic	Non volatile acids as tartaric	pH	Aldehyde as acet- aldehyde	Extract	
Vol %	g/l	g/l	g/l		g/l	g/100ml	
18.20	11.00	0.04	10.96	3.1	0.22	8.35	
Total ester as diethyl tartrate	Volatile ester as ethyl acetate	Reducing sugar as glucose	Main mineral contents.				
			Ca	Fe	Cu	Mg	Al
g/l	g/l	g/100ml	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
2.35	0.28	5.70	205.3	25.8	25.0	98.8	5.0

従来、わが国ではシエリー酒はブドウ酒系の酒の中でも特殊な酒として市販の国産酒も少なかったが、甘味がかつた特殊の口ざわりとブドウ酒より強いアルコール濃度あるいはその芳香などの特異性のため、次第に愛好者もふえてくるに従い国産酒も増加しつつある現況である。従つて、この方面ではここに報告するような調査研究もほとんど行われていないようであるが、今後近代化されたシエリー酒の醸造工程を考える際上記のようにアルミニウム材料の耐食性を検討しておくことは、工業的利用分野を開拓する上からも必要なことであり、かつ企業の合理化発展に寄与するところも少なくないと思う。

2. 実験に用いたシエリー酒について

現在各国でシエリー酒が造られているが、周知のように製造方法によつて2つの系統に大別される。すなわち、その1つはスペインなどで醸造されるもので、完熟果を天日乾燥して圧搾し Ballg. 24⁸⁾以上の果汁を発酵させ液面に被膜を形成させて得られるものと、他の1つはアメリカのカルフオルニア附近で醸造される方法で、ブドウを破碎し自然流出液を発酵させて白ブドウ酒を製造し、その新酒にブランデーを添加した後滓引を行いベーキングに入りシエリー酒を得るものである。著者らは最も容易に入手でき、かつブドウ酒原料として比較的優れている甲州種(ブドウ)を用いて、ベーキングによりいわゆるシエリー酒を製造して実験に供した。

昭和30年10月、山梨県東八代郡勝沼町で採取したブドウ品種「甲州種」150kgより得られた自然流出液70lの原果汁を直火で加熱して約 Brix 30°まで⁹⁾濃縮した後、シエリー酵母を接種して発酵させエキス分が8g/100mlとなつた時、ブランデーを添加して生成酒の酒精分が18%になるようにして原料シエリー酒とした。これを壺詰して35~60°Cの温湯中にて40日間(約330時間)ベーキングを行なつた。

Table 1 に実験用シエリー酒の成分分析表を示す。

Table 2 The chemical compositions of specimens.

	Fe (%)	Cu (%)	Si (%)	Mg (%)	Mn (%)	Zr (%)	Cr (%)	Al (%)
1 S	0.09	0.01	0.16	tr.	tr.	tr.		bal.
2 S(1)	0.26	0.22	0.31	0.02	0.03	0.17		bal.
2 S(2)	0.30	0.20	0.70		0.05	0.10		bal.
3 S	0.70	0.20	0.60		1.20	0.10		bal.
52 S	0.30	0.03	0.26	2.80	0.05		0.25	bal.

この中で、アルコール・総酸および揮発酸の定量は A. O. A. C. 法⁴⁾、アルデヒドはリツパー氏変法⁵⁾、エステルはアルカリで鹼化し酒石酸ジエチルとして求め⁵⁾糖分はベルトラン氏法⁵⁾、エキス分は重量法⁵⁾により pH はガラス電極 pH メーターにより測定した。また主要金属成分のうち、Al については重量法(アンモニアによる沈澱法)⁶⁾により、Mg および Ca については EDTA 試薬 (Acetic acid (ethylene dinitrilo) tetra.) によるキレート滴定法⁷⁾により、Fe については硫シアン化カリによる比色定量⁸⁾により、また Cu については SDDG 試薬 (Sodium diethyldithio carbamate) によるカルバミン酸により比色定量⁹⁾を行なつた。

このうち主要金属成分については、従来有機物の中の無機物の分析データがあまりなく、外に比べるべき値も少ないが、この酒の原料として用いられる白ブドウ酒中の主要金属成分²⁾より判断すれば、大体妥当な値であるとみて差支えない。

3. 実験に用いたアルミニウム材料

実験に用いた試料は 10×50×1mm の板状試験片とした **Table 2** に示す成分のアルミニウム材料で、ブランデーあるいは白ブドウ酒などの結果と比較するため、前報までに用いたものと同じ成分のものである。これらの試料をシエリー酒中に浸漬して腐食試験を行い、試料の重

Fig. 1 The amount of dissolved specimens in sherry.

Fig. 2 The relation between the dissolved amounts in sherry and white wine.

量減少率・金属光沢の変化などを試料について調べた外、腐食の進行にともなうシェリー酒の変化について検討を加えた。従つて実際に使用する場合に比べて接触面積の全容積に対する割合も大きく異なるので、その点は念頭におく必要がある。

4. 腐食試験

前記試料板のシェリー酒中浸漬日数と重量少率との関係を求めれば **Fig. 1** のようになる。白ブドウ酒に比べて左程アルコール濃度も大きくないが白ブドウ酒の場合²⁾に比べて重量減少率は非常に大きく、ブランデーの場合¹⁾と同じく10～15日で減少は顕著に現われている。これは酸濃度やアルデヒド・エステルなどの効果を考える必要があると思われるが、アルコールおよび酸の単溶液の際の重量減少率が、これらが混合された場合は必ずしもそれぞれの作用の重畳にならずむしろ抑制される傾向にあつて複雑な傾向をとつたこと¹⁰⁾などを考えると、単一成分の効果だけで規定される変化ではなさそうである。

シェリー酒中における重量減少率と白ブドウ酒中にお

Fig. 3 The linear relation between the dissolved amounts in sherry and white wine in the case of 2S(1) and 3S.

Table 3 The ratio of the dissolved amount in white wine to one in sherry.

Alloys	(White wine/Sherry)				
	1 S	2 S(1)	2 S(2)	3 S	52 S
Ratio	0.9	0.7	0.5	0.9	0.8

けるそれとの関係を求めれば **Fig. 2** のようになる。図中各標点の傍の数字は浸漬日数を現わし、図の表示方法は前報と同様である。従つて例えば O30 は 2S(2) をシェリー酒に30日浸漬した場合の重量減少率は 0.312% (横軸座標) であるに対し、白ブドウ酒中に30日の場合0.168% (縦軸座標) であることを示している。よつて図中勾配1なる直線 (2点鎖線) 上ではシェリー酒と白ブドウ酒中での腐食の度合は等しいが、この直線より横軸側であればシェリー酒中より白ブドウ酒中での耐食性がよい材料であることを示し、この直線より縦軸側であれば逆にシェリー酒中で耐食性のよいことを示し、しかもこの直線より遠ざかるに従いその度合の甚だしいことを示している。図よりみれば、浸漬の極く初期の10日前後まではシェリー酒中でも白ブドウ酒中でも大した差はみられないが、日数の経過につれて次第にシェリー酒の作用が激しくなり、とくに 1S・2S(1)・2S(2) および 52S においてその傾向が著しい。また **Fig. 2** において例えば 2S(2) および 3S については **Fig. 3** のように直線の関係が成立するようであり、図の場合 この直線の勾配は 2S(2) で 0.5, 3S で 0.9 となつた。同様にして各材料についてその勾配を求めれば **Table 3** のようになる。勾配が1に近い材料であれば、シェリー酒と白ブドウ酒に対する耐食性がほぼ等しいことを意味し、1より大きければ大きい程シェリー酒中における耐食性がよく、小さければ小さい程白ブドウ酒中における耐食性のよいことを示すが、これによれば **Fig. 2** の結果が一層明瞭になる。

同様にしてシェリー酒中における重量減少率とブランデー中における重量減少率を比べれば **Fig. 4** のようになる。図の表示方法は **Fig. 2** の場合と同様で、図中勾配1

Fig. 4 The relation between the dissolved amounts in sherry and brandy.

Fig. 5 The linear relation between the dissolved amounts in sherry and brandy in the case of 2S(1) and 52S.

Table 4 The ratio of the dissolved amount in brandy to one in sherry.

Alloys	(Brandy/Sherry)				
	1 S	2 S(1)	2 S(2)	3 S	52 S
Ratio	2.4	1.9	1.5	0.1	0.2

Table 5 The change of the metallic brillianence of specimens in sherry.

Days	0	5	10	15	20	25	30
1 S	—	—	—	±	+	+	+
2 S(1)	—	—	—	±	+	+	+±
2 S(2)	—	—	—	±	+	+	+
3 S	—	—	+	+	++	++	+++
52 S	—	—	—	—	+	+	++

— Immutable state, +~+++ Degree of surface change.

なる2点鎖線より横軸側にあればシェリー酒中よりブランデー中の方が耐食性のよいことを示し、逆に縦軸側にあればブランデー中よりはシェリー酒中で耐食性のよいことを示している。従つて3S・52Sはブランデー中では大変良好な耐食性を示すが、その他の材料ではむしろブランデー中よりシェリー酒中の腐食の度合が少ないようである。すなわち、シェリー酒はアルコールパーセントは白ブドウ酒と比べて大した差はないが、ブランデーの場合と同様にかなり激しく作用する。また Fig. 3の場合と同様に Fig. 4においても実験範囲の日数では、例えば Fig. 5 の 2S(1)(直線勾配1.9) および52S(直線勾配0.2) のように直線的関係が成立するとみられるので、各材料についての勾配をまとめれば Table 4 のようになる。表中1に近い値をとる材料はシェリー酒とブランデー中において同じ程度の耐食性を示すが、1より大きい程シェリー酒中よりむしろブランデーで腐食の度合が大きくなり、1より小さい程その逆の傾向をとるので Fig. 4の結果が一層はつきりすると思う。

また金属光沢の消失も腐食による重量減少に対応して Table 5 のように10~15日で開始されているが、中でも2S(2) は最も腐食の進行が早く、52S・3S・2S(1)の順に遅くなり、1Sは比較的腐食度は少ない。(表中—印は変化のない状態を、+印は金属光沢の消失を示し、++~+++はその度合を示す。)この傾向はブランデーの場合 52S・3S が最も耐食性がよかつたのに比べるとちがつた傾向をとるが、白ブドウ酒の場合と比べると各試料について大体似た傾向をとつた(白ブドウ酒の場合光沢の消失時期がこれよりかなり遅くなることは勿論である)。

Table 6 The occurrence of pitting on the surface in sherry.

Days	0	5	10	15	20	25	30
1 S	—	—	—	±	±	±	±
2 S (1)	—	+	++	+++	+++	+++	+++
2 S (2)	—	±	+	++	+++	+++	+++
3 S	—	—	—	±	+	+	+
52 S	—	—	—	±	±	±	±

—Immutable state, +~+++ Degree of pitting.

シェリー酒の場合、とくに著しい特徴はピットの発生で、**Table 6** にみるように早いものは2 S のように金属光沢が消失するまえの5日位からピットが発生し、はげしく侵されるのがみられる。(表中—印は変化なき状態を示し、+印はピットの発生、++~+++印はその度合を示す。) **Fig. 1** ではほぼ等しい重量減少率を示す2 S (1) と3 S を比べると、ピットの発生は前者がはげしく後者は比較的少ないことから、後者は前者に比べて表面が一樣に腐食されていることになり、従つて後者は前者より表面の光沢が早くかつ強く失なわれることになり **Table 5** の結果と一致する。

5. シェリー酒の変化

次にアルミニウム合金の浸漬にともなうシェリー酒自身の変化について検討を加えた。これはとくに「酒」のような嗜好品では、長期保存の洋酒ビンのようにたとえ外観が汚れてきていても、内容物の味・香等に芳醇さが増せば却つて喜ばれるように、もし前項のようにアルミニウム合金が腐食されてもシェリー酒が少しも劣化していなければ、一応の用途は考えられるわけである。その点からシェリー酒の変化について調べた。

まず外観的变化について見よう。シェリー酒は比較的混濁しているのが欠点の1つに考えられ、古くからその清澄化について種々研究されてきているが、今回の実験では **Table 7** のように浸漬後 60~70日程度で清澄化して来た。(表中—印は変化なき状態、+印は清澄の時期を示す。) ブランデー・白ブドウ酒の場合は初め清澄していたものが浸漬によつて浮遊沈澱物を生じ一旦白濁した後浮遊物が沈澱し再び清澄化したのが、この場合は初めから濁っていたのが清澄化したもので、シェリー酒の清澄化について何等かの手がかりが得られそうである。また場合によつては、**Table 8** の1 S あるいは2 S (1) の例のように、清澄化と同時に色調が幾分褪色するものも認められた。(—印は変化なき状態、+印は退色の状態を示し、++印はその度合を示す。) これは白ブドウ酒でも2~3例は認められたことである。ただし1 S で得られたシェリー酒は非常に美しい色調のものとなつたことも

Table 7 The inspection of the turbidity in sherry.

Days	0	20	40	45	50	60	70
1 S	+	+	+	+	±	±	—
2 S (1)	+	+	+	±	±	—	—
2 S (2)	+	+	+	+	+	±	—
3 S	+	+	+	+	+	±	—
52 S	+	+	+	+	+	±	—
Control	+	+	+	+	+	+	+

+ Immutable state(turbid state), —Limpid state.

Table 8 The fading of the sherry colour in sherry.

Days	0	20	40	60	70	90
1 S	—	—	—	±	+	+
2 S (1)	—	—	—	+	++	++
2 S (2)	—	—	—	—	—	—
3 S	—	—	—	—	—	—
52 S	—	—	—	—	—	—
Control	—	—	—	—	—	—

— Immutable state, +~++ Degree of fading.

Table 9 The change of the total acidity in sherry.

(as tartaric acid g/100 ml)							
Days	0	5	10	15	20	25	30
1 S	1.10	1.10	1.08	1.09	1.10	1.09	1.10
2 S (1)	1.10	1.10	1.09	1.10	1.10	1.10	1.11
2 S (2)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
3 S	1.10	1.09	1.10	1.10	1.09	1.09	1.10
52 S	1.10	1.09	1.10	1.10	1.11	1.10	1.09

興味深かつた。
総酸量は浸漬日数の経過とともに **Table 9** のように何れの場合もほとんど変化は認められなかつたが、pH 値は **Fig. 6** のように何れも上昇した。1 S を除く他の合金の場合にはピットの発生あるいは金属光沢の消失と時を同じくして上昇が大きくなつた。総酸量は何等の変化がないにもかかわらず遊離酸の値を示す pH の値が上昇し、しかもこれが味香などの悪化、従つて品格の低下と密接な関係にあつたことはブランデー・白ブドウ酒でも認められたことで、^{1) 2) 11)} この種の酒にアルミニウム合金を浸漬した場合の特異な現象である。すなわち、この場合の「きき酒」試験の結果は **Table 10** に示す通りである。pH 値は上昇してはいるが外観上初めの状態と変化のない浸漬後40日経過した場合と、清澄化した70日後

Fig. 6 The change of pH-value in sherry.

Table 10 The organoleptic testing of the sherry in index expression.

	Days	Flavor	Palate	Char- ractor	Remark
1 S	0	1	1	1	Control
	40	2 (Plain)	3 (Plain)	3	Immutable state
	70	3 (Plain)	5 (Plain)	4	Limpid state
2 S (1)	0	1	1	1	Control
	40	2 (Plain)	3 (Plain)	3	Immutable state
	70	3 (Plain)	4 (Plain)	4	Limpid state
2 S (2)	0	1	1	1	Control
	40	3 (Plain)	3 (Plain)	3	Immutable state
	70	4 (Plain)	4 (Plain)	4	Limpid state
3 S	0	1	1	1	Control
	40	2 (Plain)	1	2	Immutable state
	70	3 (Plain)	2 (Plain)	3	Limpid state
52 S	0	1	1	1	Control
	40	3 (Plain)	1	2	Immutable state
	70	4 (Plain)	2 (Plain)	3	Limpid state

The more the index increases, the worse the sherry becomes.

の場合とを、初めの状態のシェリー酒(Control) と比べた。何れの場合も初めの芳じゆんな味は消えて次第に淡味化し、芳香は次第に単純な香と変化して来たが、1S・2S(1)・2S(2) ではとくにその傾向が目立っていた。従つて Table 7 のようにシェリー酒は浸漬によつて清澄化して来るので効果的であつたが、それに伴つて味¹²⁾・香¹²⁾が劣化し、シェリー酒としての品格¹³⁾が落ちてきたので、今の段階では実用的ではなかつた。しかし味・香の

Table 11 The analysis of the main mineral contents in sherry.

Alloys	Days	Main mineral contents. (mg/l)				
		Ca	Fe	Cu	Mg	Al
1 S	0	205.3	25.8	25.0	98.8	5.0
	20	205.5	25.7	25.2	98.7	5.0
	40	205.5	25.5	25.5	98.8	5.0
	60	205.3	25.7	25.3	98.8	5.3
2 S (1)	0	205.3	25.8	25.0	98.8	5.0
	20	205.3	25.8	25.0	98.8	5.0
	40	205.3	25.8	25.2	98.8	5.3
	60	205.8	25.7	25.5	98.7	5.3
2 S (2)	0	205.3	25.8	25.0	98.8	5.0
	20	205.3	25.8	25.2	98.8	5.2
	40	205.8	25.8	25.8	98.8	5.0
	60	205.5	25.8	25.5	98.8	5.5
3 S	0	205.3	25.8	25.0	98.8	5.0
	20	205.5	25.7	25.2	98.7	5.2
	40	205.5	25.7	25.5	98.7	5.7
	60	205.7	25.8	25.5	98.8	5.5
52 S	0	205.3	25.8	25.0	98.8	5.0
	20	205.5	25.8	25.2	98.8	5.0
	40	205.8	25.8	25.0	98.7	5.3
	60	205.5	25.8	25.0	98.7	5.2

劣化従つて品格の低下は pH の上昇で検出出来ることは確認出来た。

次にシェリー酒の含有主要金属成分の変化を調べて Table 11 を得た。このうち Ca はアルミニウム材料の浸漬によつてシェリー酒中において増減が生ずることが考えられないので、日数を経過した分析による分析値の信頼性を確認する意味において行なつたものである。表より見れば Fe・Cu・Mg などとはとくに顕著な変化は認められず、またとくに材料の主要成分 Al についてはいへば多少増加の感がしないでもないが、この程度では実験誤差範囲とも見られ、今の段階でははつきりと断言できない。なおここで、Al の分析では前述の重量法での分析は多量の試料を蒸発乾固する複雑な操作を要し、しかも前報までのアルミン法による比色定量¹⁴⁾による分析結果とも大きな差を感じられない²⁾ところから、チェックの意味を含めて 1S についてのみ重量法により変化を求め、他は分析の容易な比色定量によつたものである。これより浸漬日数にかかわらず金属成分に何等の変化が認められないとすれば、Fig. 1 のように減量した金属成分は全部水酸化物などの沈澱物として変化したことを示している。

6. アルコール酸溶液による実験

ブランデーおよび白ブドウ酒の場合に検討したと同様に、シェリー酒とはほぼ等しい濃度をもつアルコール・酸およびその混合溶液について実験を行い、それらの結果

Fig. 7 The amount of dissolved specimens in 18% alcohol, 11.0 g/l tartaric acid and the mixed solution (18% alcohol 11.0 g/l tartaric acid 6.0% glucose).

を比較してみた。すなわち、Table 1 を基準として18% アルコール溶液・11.0 g/l の濃度を有する酒石酸溶液および 18% アルコールと 11.0 g/l の酒石酸に 6% のブドウ糖を加えた混合溶液（前報まではアルコールと酸の混合溶液について検討したが、実際のブランデーあるいは白ブドウ酒と非常にことなつた結果が得られたので、今回はさらにブドウ糖を加えてみた。）について実験した。浸漬日数の経過と各アルミニウム材料の重量減少率の関係は Fig. 7 に示すようになる。図中上段はアルコール溶液の場合で前報¹⁰⁾における 14% アルコール溶液（白ブドウ酒のアルコール濃度に匹敵する）の場合と同様に、中でも 52S が最も重量減少が甚だしいが浸漬日数の経過にもかかわらず重量減少はごくわずかであり、30日後でも 0.05% 程度であつた。しかし図の中段の酒石酸溶液ではかなり重量の減少は激しくなり、とくに 3S・52S および 2S(2) において甚だしくこれらは 30 日浸漬後 0.7% 程度腐食により重量が減少した。また比較的その程度の

Fig. 8 The relation between the dissolved amounts in sherry and mixed solution.

少ない 1S および 2S(1) でも約 0.3% の重量減少率であつた。これらは Fig. 1 と比べれば実際のシェリー酒の場合の 2～3 倍の変化であつた。混合溶液の場合には図下段のようになり、前報と同様に酸単溶液の場合より腐食の進行は幾分抑制される傾向にあり、とくに 2S(2) ではその傾向がいちじるしかつた。52S・3S はとくに重量減少が大きく 30 日浸漬で約 0.5% であり、他は大体 0.25% 程度であつたが、この場合も実際のシェリー酒の場合と比べておよそ 2 倍程度であつた。

この結果より実際のシェリー酒中の混合溶液中の材料の腐食状況を比較すれば Fig. 8 のようになる。図中各標点のそばの数字は浸漬日数を表わし、図の表示方法は Fig. 2 の場合と同様である。従つて図中勾配 1 なる 2 点鎖線より横軸側にある 2S(2) はシェリー酒中より混合溶液中において腐食の度が少ないことを示し、逆に 2 点鎖線より縦軸側にある 2S(1)・1S およびとくに 2 点鎖線より遠くに離れた 3S・52S がシェリー酒中より混合溶液中において腐食のはげしいことを示し、また同一浸漬日数の中で標点が最も原点に近い 1S および 2S(1) がいずれの場合も比較的耐食性がよいことを示している。またこれらの標点は実験範囲の日数では Fig. 9 の 2S(2) あるいは 52S の例のようにほぼ直線の関係にあると見て差支なく、図中これらの直線の勾配は 2S(2) では 0.8、

Fig. 9 The linear relation between the dissolved amounts in sherry and mixed solution.

Table 12 The ratio of dissolved amount in mixed solution to one in sherry.

(Mixed solution/Sherry)					
Alloys	1 S	2 S(1)	2 S(2)	3 S	52 S
Ratio	2.8	1.6	0.8	3.1	2.8

52 Sでは2.8となつた。従つてこれらの勾配が1より小さければ混合溶液中よりシェリー酒中での腐食の度合が大きいことを示すが、1より大きければ大きい程逆にシェリー酒中における耐食性が混合溶液中におけるより優れていることを示すので、各材料について勾配を求めてみれば Table 12 のようになり Fig. 8とともにみればその傾向が一層はつきりする。何れにしてもシェリー酒とほぼ同じ濃度の混合溶液でも、浸漬試験の結果は重量減少率で材料によつて必ずしも同一傾向には表われないことが判つた。

また腐食の進行につれて各試料の金属光沢の減滅時期については Table 13 のようになり、アルコール溶液では30日浸漬でもほとんど光沢に変化はみられなかつたが、酒石酸溶液では3 Sは15日程度で多少変化がみられ1 S・2 S(2) および 52 S では30日で幾分の変化がみられ2 S(1) では更に変化が遅かつた。また混合溶液になれば

Table 13 The change of the metallic brilliance in mixed solution.

Days	0	5	10	15	20	25	30
Alcohol 18.0% (Vol.)							
1 S	—	—	—	—	—	—	—
2 S(1)	—	—	—	—	—	—	—
2 S(2)	—	—	—	—	—	—	—
3 S	—	—	—	—	—	—	—
52 S	—	—	—	—	—	—	—
Tartaric acid. 11.0 g/l							
1 S	—	—	—	—	—	—	±
2 S(1)	—	—	—	—	—	—	±
2 S(2)	—	—	—	—	—	—	±
3 S	—	—	—	±	+	+	++
52 S	—	—	—	—	—	—	±
Mixed solution							
1 S	—	—	—	—	—	—	±
2 S(1)	—	—	—	—	—	—	—
2 S(2)	—	—	—	±	+	+	++
3 S	—	—	+	+	++	++	+++
52 S	—	—	—	—	±	+	+

—Immutable state, +++++ Degree of surface change.

Table 14 The analysis of the main mineral contents in mixed solution.

	Al mg/l					Mg mg/l					Fe mg/l				
Days	0	10	20	30		0	10	20	30		0	10	20	30	
Alcohol 18.0%															
1 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 S(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 S(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
52 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tartaric acid 11.0 g/l															
1 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 S(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 S(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
52 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mixed solution															
1 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 S(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 S(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
52 S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

更に変化は早く3 Sは10日で52 Sは20日で変化がみられ、これは Table 5 の実際のシェリー酒と似た傾向をとつた。しかし1 S・2 S(1) では変化が非常に遅く、実際のシェリー酒では15日で変化が現われ、また Table 6 のようにピットの発生がいちじるしいことなど、傾向は必ずしも一致してはなかつた。

浸漬日数の経過にともなうこれらの溶液を2~3の金

Table 15 The change of the total acidity in mixed solution.

(g/l)				
Days	0	10	20	30
Alcohol 18.0%				
Every specimen changes not at all.				
Tartaric acid				
1 S	11.00	11.00	11.00	10.98
2 S (1)	11.00	11.00	10.99	10.99
2 S (2)	11.00	11.01	11.00	11.00
3 S	11.00	11.01	10.98	11.00
52 S	11.00	11.00	10.99	11.01
Mixed solution				
1 S	11.00	10.99	11.00	10.99
2 S (1)	11.00	10.99	11.00	11.00
2 S (2)	11.00	10.98	10.99	10.99
3 S	11.00	11.00	11.00	11.00
52 S	11.00	10.99	11.00	10.98

Table 16 The observation on the surface of the 90 days dipped specimen.

Alloys	Observation
1 S	Dim brilliance.
2 S (1)	Slight brilliance, local corroded hard.
2 S (2)	Without brilliance, locally pitted.
3 S	Allover white frosted glass like.
52 S	Yellowish frosted glass like.

分とくにAlのような主要成分でも溶解しないとみられ、これらの減少分は水酸化物として沈澱するものようである。

さらに前報までにブランデーおよび白ブドウ酒とはほぼ同じ濃度のアルコール・酸溶液およびその混合溶液についても、浸漬によつてその総酸量はほとんど変化しなかったが、pH は大体において上昇した（非常に上昇したものもあるが、ごくわずかの上昇に止まつたものもあり、変化の度合はまちまちであつた）。この場合も実験範囲（約60日間）ではやはり同様な結果を得た。すなわち、各溶液の総酸量は **Table 15** のように実験誤差範囲の変動かあると見られる程度でほとんど変化はないが、pH は **Fig. 10** のように何れも上昇する。この場合アルコール溶液中での上昇でははなはだしかつたが、他の場合はあまり顕著ではない。しかしいずれの場合も **Fig. 6** と同様に腐食の進行と pH の上昇とに密接な関連性があるという前報での考え方の定性的な裏付けとなる。

7. 腐食による表面状況

シェリー酒はブランデーと同様はげしくアルミニウム材料に作用することは前述の通りであるが、浸漬日数90日における表面状況の観察結果は **Table 16** の通りである。表よりみて長時間経過すれば、合金成分の多いものは表面の腐食ははげしく一様に浸されスリ硝子状になるようである。

これらの表面を大越式表面粗さ試験機（触針型）で調べてみた。周知のように大越試験機では垂直方向に1,000倍、水平方向に50倍に拡大されるので、オツシロペーパー上には **Fig. 11** のように垂直に細長い図形が得られる。（従つて垂直方向では1μが1mmに拡大される。）

Table 16 に対応して表面の変化があらわれており、シェリー酒の腐食は凹凸がはげしく進行し、とくにピットの発生など弱点に集中（図に示した2S(1)の下段は局部で腐食のはげしかつたのを測定した。）することがうかがわれる。このことは混合溶液による同様に90日の腐食の表面例えば3Sの場合の **Fig. 12** と対照すればはつきりすると思う。

Fig. 10 The change of pH-value in mixed solution.

属成分について調べた結果 **Table 14** を得た。**Table 11** の場合と同様に腐食による試料の重量が減少するにもかかわらず、実際範囲の日数では溶液中にこれらの金属成

Fig. 11 The surface figure of the specimen dipped 90 days in sherry, by the Ogoshi-type surface flatness testing machine.

Fig. 12 The surface figure of the specimen dipped 90 days in mixed solution in the case of 3S, by the Ogoshi-type surface flatness testing machine.

8. 結 論

以上アルミニウムおよびその合金のシェリー酒に対する耐食性について調べた結果を要約すれば、

(1) シェリー酒は全般的にみて比較的速やかにアルミニウム合金に作用するようであり、その程度がブランデーの場合と大体において等しい。

(2) すなわち、実験範囲の材料では浸漬後 5~10 日で金属光沢は消失し、とくにピットの発生がいちじるしかった。

(3) 浸漬による重量減少率は 10~15 日程度で目立つて来るが、2S(2)は最も耐食性が悪く 52S・3S・2S(1)の順に耐食性はよくなり、なかにも 1S は比較的腐食の程度

も少ない。

(4) また浸漬日数の経過につれ約 70 日程度で元来濁っていたシェリー酒が清澄化し、あるいは時には退色したもののもあった。

(5) 総酸量は変化しないにもかかわらず pH は上昇し、このことは味・香従つてシェリー酒の品格の低下と密接な関係があつた。中でも 1S・2S(1) および 2S(2) などその傾向が目立つた。

(6) シェリー酒とほぼ等しい濃度をもつたアルコール・酸の混合溶液による腐食試験の結果と比較検討してみた。

本報告は財団法人転金属奨学会の研究資金の補助を受けて行なつたものである。ここにその御好意に深謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 森永、財満、加賀美：軽金属 Vol. 8, No. 28 (1958) p. 107
- 2) 森永、財満、加賀美：軽金属 Vol. 8, No. 31 (1958), p. 40.
- 3) 例えば Hack's Chemical Dictionary (2nd edition). (P. Blackiston's Son & Co.) p. 469 など
- 4) Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7th ed., Washington, (1950)
- 5) 東京大学農学部農芸化学教室編：実験農芸化学下巻 (東京朝倉書店、昭25年版)、p. 569
- 6) 京都大学農学部農芸化学教室編：農芸化学実験書 (上)(産業図書、昭30年版)、p. 100
- 7) B. C. Rankine: Australian J. Appl. Sci. Vol. 6 (1955), p. 529
- 8) J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud: Analyse et Control des Vius, (Polytechnique ch. Berauerger, Paris) (1951), p. 263
- 9) R. G. Ault, E. G. Hundson and A. G. R. Whitehouse: J. Inst. Brew., Vol. 61, No. 39 (1955), p. 39
- 10) 森永、財満、加賀美：軽金属 Vol. 8, No. 30 (1958),
- 11) 森永、財満、加賀美：軽金属時代 No. 283 (1958), p. 6
- 12) きき酒試験では初めのシェリー酒 (control) の香および味を 1 とした 5 段階に分級するのが習慣で、指数が 1 に近いほど悪化の程度の少ないことを示している。
- 13) シェリー酒の品格とは香の味の指数の平均値で与えられる。従つて 1 に近い値のもののほど品格は悪化していないことを示す。
- 14) 例えば、重松：比色分析法 (Ⅱ) (共立出版—分析化学講座 3 A) (1956), p. 57.