

3.8 アルミ合金材の耐アルコール性

出雲茂人

1 はじめに

近年アルミ合金材の種類が豊富になると共に、その性質も色々と改良され、耐食性の点においても著しく向上してきている。

一般に耐食アルミと称せられる耐食性強力合金材は最近の材料とは云え、その利用範囲は各方面において、ますます広くなつてきており、本県特産の焼酎の蒸留装置の一部にも利用されてきている。

本報では、この耐食アルミの耐アルコール性に関するデータを得るために、常温（室温）および高温（90～95℃）における浸漬試験を実施しいくつかの知見を得たので、ここに報告する。

2 実験方法

市販のアルミ合金材5052（52S）、5083（NP⁵/₆）の2種類について、溶接部を含む試験片と含まない試験片の2組を用意し、市販焼酎に対する浸漬試験〔室温および高温（90～95℃）〕を実施し、試験片の表面状態の目視観察および重量減を測定した。また各組の試験片は無処理のものと、MBV法、クロメート弗化物法による化成処理を施した3種類とした。表1に使用材の化学組成（規格）を示す。

表1 化学組成

	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Cr
5052	<0.10	Si+Fe <0.45		<0.10	2.2～2.8	0.15～0.35
5083	<0.10	<0.40	<0.40	0.30～1.0	3.8～4.8	<0.50

<試験片の調整法>

○ 溶接部を含まない試験片

50×100×2のアルミ合金材（5052、5083）を表面調整せずにそのまま用いた。

○ 溶接部を含む試験片

40×120×2の合金材（5052、5083）2枚づつをその長辺に沿って溶接した後、50×100×2の寸法に切断し、溶接部のビードを完全にサンダで研磨した。無処理の試験片にあつては、その表面の平均粗さは約2μであり、化成処理を施したものにあつては、その表面の平均粗さは約10μであつた。

<浸漬試験>

◎ 常温（室温）浸漬試験。

広口試料瓶（容量500cc）に市販の焼酎（25度）500ccを入れ、これにそれぞれ

れの試験片を有機溶剤で脱脂後秤量して、完全に浸漬し密栓した後室内に放置した。連続150日間浸漬した後試験片を取り出し清浄にし、乾燥し重量減を測定した。試験片の目視観察は、大略30日、90日、150日目とした。

◎ 高温(90~95℃)浸漬試験

三角ウラスコ(容量500℃)に市販の焼酎(25度)500℃を入れ、これに前記の試験片から切り出した25×50×2のそれぞれの試験片を木綿糸で吊して、冷却管をセットして、連続50時間加熱試験した後、試験片を取り出し、清浄にした後乾燥し重量減を測定した。

◎ 化成処理の条件

i) MBV法

前処理	(苛性ソーダ 50g/l 磷酸ソーダ 150g/l)	Temp 70℃	Time 1分
MBV法処理	(苛性ソーダ 50g/l クロム酸ソーダ 15g/l)	Temp 95℃~100℃	Time 3分
後処理	5(%)水ガラス水溶液	Temp 90~95℃	Time 15分

ii) クロメート弗化物法

前処理	(苛性ソーダ 50g/l 磷酸ソーダ 150g/l)	Temp 70℃	Time 1分
クロメート処理	(クロム酸 5g/l 重クロム酸ソーダ 3g/l 弗化ナトリウム 0.8g/l)	Temp 30℃	Time 3分

3 実験結果および考察

① 表面状態の目視観察

<常温浸漬試験>

A) 無処理試験片

5052, 5083 枚共に溶接部の有無に拘らず、30日目には、すでにピンホール4~5点発生、90日目には試験片の5~10(%)が、局部腐食して黒灰色に変色、その後は試験終3時まで殆ど変化なし。

B) MBV法処理試験片

5052, 5083 枚共に溶接部の有無に拘らず30日目は黒状認めず、90日目では、ピンホール6~7点発生。その後試験終3時までピンホールの数にも変化は認められなかった。

C) クロメート弗化物法

5052, 5083 枚共に30日では溶接部の有無に拘らず異状なし。90日目5052枚にピンホール2点発生。その後試験終3時まで変化なし。

5083枚については試験終3時までピンホールの発生もなく異状は認められなかった。

また、処理法の如何によらず、溶接部を含む試験片におけるピンホールの分布状態は溶接部を含まない試験片と殆ど同様に溶接部境界あるいは溶接線に特に集中するようなことはなかった。

<高温浸漬試験>

5052, 5083, 共に溶接部のあるなしに拘らず又、無処理のものも化成処理を施したものも、ピンホールは発生せず全面腐食の形態を呈していた。

② 試験片の重量変化

表2, 常温浸漬試験における重量減測定結果

室温, 試験時間150日間 (単位 $mg/dm^2/day$)

	処理法の区分	溶接部なし	溶接部あり
5052	無処理	0.310	0.398
	M B V 法	0.156	0.251
	クロメート弗化物法	0.173	0.283
5083	無処理	0.190	0.226
	M B V 法	0.160	0.196
	クロメート弗化物法	0.182	0.214

表3 高温浸漬試験における重量減測定結果

90~95℃ 試験時間50時間 (単位 $mg/dm^2/day$)

	処理法の区分	溶接部なし	溶接部あり
5052	無処理	4.82	8.83
	M B V 法	4.54	7.61
	クロメート弗化物法	4.02	6.92
5083	無処理	4.60	7.53
	M B V 法	4.34	7.04
	クロメート弗化物法	4.00	5.04

③ 試験液（焼酎）のPH変化

常温および高温浸漬試験の前後における試験液のPHの変化を参考のために示す。

表4 試験液（焼酎）のPH変化

	処理法の区分	試 験 材	試験前のPH	試験後のPH
常 温 (室 温)	無 処 理	5052	4.55	5.88~5.96
		5083	(#)	6.05~6.28
	M B V 法	5052	(#)	5.84~5.95
		5083	(#)	5.58~6.62
	クロメート法	5052	(#)	5.25~5.80
		5083	(#)	5.30~5.95
高 温 (90~95℃)	無 処 理	5052	(#)	4.63~5.50
		5083	(#)	4.80~5.90
	M B V 法	5052	(#)	4.72~5.40
		5083	(#)	4.83~5.60
	クロメート法	5052	(#)	4.93~5.70
		5083	(#)	4.95~5.82

試験条件設定のため試験片が複数であったので、試験後の試験液のPHには巾がある。

④ 試験片の表面状態の比較写真

150日間の常温浸漬試験後における試験片の表面状態については、前にも触れたが、無処理のものと化成処理（2法）を施した3点について、その表面状態の比較写真をPhoto1~2に示す。ここでは5083材の例を示したが、5052材についてもほとんど同様の表面状態を呈していた。

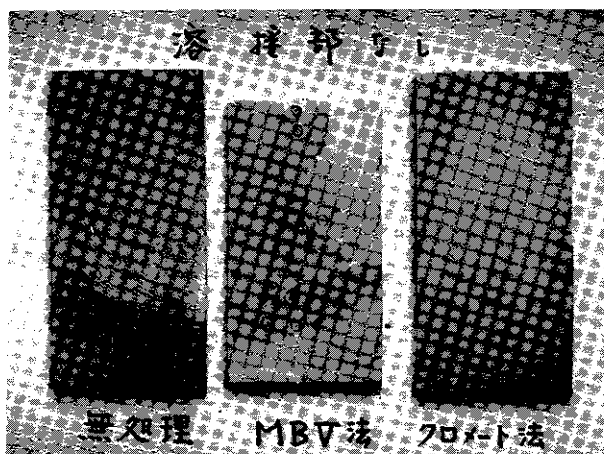


Photo1の中央のMBV法による試験片においてピンホール部分は判別し易い様に円で囲んだ。

Photo 1

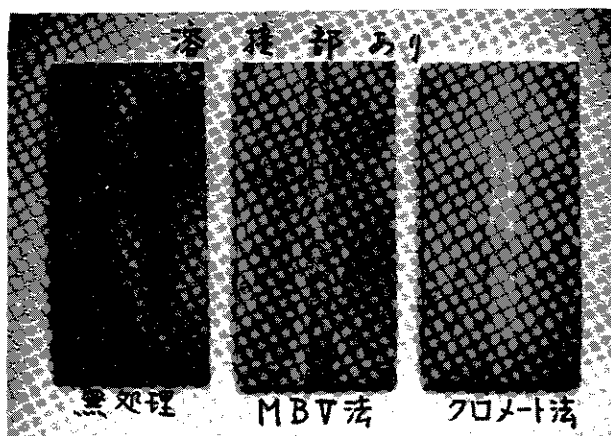


photo 2のMBV法の
試験片も上記同様
ピンホール部分を
円で囲んだ。

Photo 2

常温浸漬の場合の腐食状態は孔食であるのに対して、高温浸漬の場合全面腐食の形態となることについて。その原因を考えてみるに孔食を生起させる必要条件の一つである。

clイオンの作用は、温度上昇と共に激しくなることが考えられるが、更に今一つの必要条件である酸化剤の種類によつては、温度の影響が変つてくると云われる。

この場合、酸化剤が溶存酸素であると考え、温度上昇と共にその溶解度が減少するので、孔食は初め増加し、ついで減少しある温度以上では起らなくなる。

たとえば食塩水中でのAℓの場合、30～40℃において、孔食速度は最大となり、50℃以上になると、孔食は起きにくくなると云われる。

又、孔食の発生と成長のプロセスを考えてみると、孔食の生じている比較的小きな活性部分が他の大部分の表面に対してアノードとなっていることは、多くの金属で確かめられている。この場合、アノードとカソードの面積に非常な差があるため、アノードの電流密度はカソードのそれより著しく大きくなり、その結果食孔内部の活性部分に接する液の組成は沖合の液に比べて、clイオンなどのアニオン濃度が高く、またpHが低くなり、著しく腐食性が高くなることがAℓの場合も確かめられている。

しかしこのpHの低い腐食性の液は拡散によつて薄められるので、攪拌によつて食孔中の液を取り去ると孔食が止まる。すなわち、孔食が成長するかどうかは、腐食生成物の集積あるいは移動が、きわめて大きな役割をもっている。

以上のことから、常温浸漬の場合、容器が密栓してあるので、孔食はある程度成長すると止まることも判る。又、高温浸漬の場合、試験時間が短いこともさることながら、試験液はほとんど沸騰状態にあるので、常温浸漬に比べて、溶存酸素の影響は小さく又、攪拌も十分に行われるので、孔食の成長がみられないものと考えられる。

又、試験液(焼酎)のpH変化については、その原因が判然としないが、常温浸漬と高温浸漬の場合の二つに分けて考えると、試験片からのAℓが試験液中の水と反応して出来る酸化物の性状にも関係すると考えられる。低温側ではバイエライト(β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)が

80～90℃以上ではベーマイト ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ or AlOOH) が生成すると云われるが、今回の試験では、この点に関しては確認していない。

常温浸漬および高温浸漬における腐食減量の結果や腐食の形態等から考え併せて、以下のようことが判る。

- ① 5052, 5083 枚共に無処理のものよりも化成処理を施した方が耐食性はすぐれている。
- ② 同様に、化成処理法の優劣をみるに、耐アルコール性に関しては常温浸漬の場合MBV法処理の方が腐食減量は小さいが、ピンホールが発生している。高温の場合、逆にクロメート処理が腐食減量は小さい。そこで、化成処理の際の設備等も考慮に入れると、クロメート法が優れていると考えられる。
- ③ いずれの場合も、溶接部を含む試験片においては、腐食減量が大きくなることから、溶接線の長さは最小におさえ、又、溶接棒の適正な選択が必要と思われる。
- ④ 常温浸漬の場合孔食であり、高温浸漬の場合全面腐食の形態をとってはいるが、その腐食量から単純に侵食度で算出してみると、常温では最高 0.0054 mm/year であり、高温の場合最高 0.12 mm/year となる。耐食性の評価の仕方はいくつかあるが、一般的に云って、化成処理を実施した5052, 5083枚は、アルコール水(焼耐)に対しては、完全な耐食性を有していると考えられる。しかし、実機でコンデンサーとして用いた場合、管内面は高温蒸気と液体、管外面は冷却水と常に接していることになるので、これらの熱影響をも併せて考慮に入れる必要がある。
- ⑤ 実機でコンデンサーとして耐食Al枚を用いた場合、管内面の防食処理もさることながら、管外面からの冷却水による腐食を防ぐことにも十分に注意し、ある程度熱伝導が悪くなることは考えられても、たとえば耐水性の塗膜等による防食処理を施することなどは、装置寿命を延ばすことにもつながると考えられる。

4) まとめ

焼耐蒸留工程における冷却管に耐食アルミ枚を用いた場合の、耐アルコール性と云うことで実験を開始したが、より厳密なデータを得るためには、実際に冷却水とも接触出来るようなモデルを作成し試験することが必要となると同時に、焼耐の生命とも云える香氣、風味などにも影響を与へすことも考えられる。アルミの触媒作用に関しても、もっと深く追求することが必要と思われる。

参 考 文 献

伊藤 伍郎 : 腐食科学と防食技術 , コロナ社 (1969)

H. Uhlig : The Corrosion Handbook , John Wiley (1948)