

連携記事

食品製造分野に適用される 高耐食ステンレス鋼の耐食性と用途

Corrosion Resistance and Applications of High Corrosion Resistant Stainless Steels for Food Manufacturing

日本冶金工業 (株)
技術研究所
課長代理 武井隆幸
Takayuki Takei

日本冶金工業 (株)
ソリューション営業部
ソリューション営業部長 及川 誠
Makoto Oikawa

1 はじめに

ステンレス鋼はその表面に高い防食機能を有する不働態皮膜が形成されるため錆びにくい特徴を有する。しかしながら、ステンレス鋼がどのような環境にも耐えるわけではない。高濃度の塩化物イオンが存在する環境であったり、強い酸の環境ではステンレス鋼であっても腐食する。食品製造分野においては、汎用的なステンレス鋼であるSUS304が広く用いられているが、醤油・食塩の調味料製造装置など、塩化物イオンを多く含む一部の過酷な環境においては、より耐食性に優れた高耐食ステンレス鋼が適用される。本記事では、各種ステンレス鋼の耐食性と、食品製造分野におけるステンレス鋼の適用事例について紹介する。

2 ステンレス鋼・高耐食ステンレス鋼の種類と耐食性

2.1 種類・規格

食品製造機器の材料には耐食性のみならず、材料強度や加工性、さらにはサニタリー性が求められることから主にSUS304が広く用いられる。一部の環境においてはSUS304では十分な耐食性が得られない場合があり、腐食環境に応じて高耐食ステンレス鋼が適用されている。

高耐食ステンレス鋼とは、SUS304、SUS316のような汎用的なステンレス鋼に比べ、耐孔食性、耐すきま腐食性、耐応力腐食割れ、耐酸性(耐全面腐食性)などに対し、より優れた特性を示すものであり、有効な合金元素であるCr、Mo、Ni、Cu、Nなどの含有量が高いステンレス鋼である。表1に代表的な高耐食ステンレス鋼を示す。SUS312LやSUS836LなどはSUS304やSUS316と同じオーステナイト系、SUS329J3LやSUS329J4Lは金属組織中にオーステナイト相とフェライト相が混在する二相系のステンレス鋼である。表中のPRE

表1 代表的な高耐食ステンレス鋼(オーステナイト系および二相系)と高耐食Ni基合金の規格

分類	JIS	UNS No.	C	Ni	Cr	Mo	Cu	N	その他	PRE	備考	
オーステナイト系	SUS304	S30400	≦0.08	8.00~10.50	18.00~20.00	-	-	-	-	18	スーパー ステンレス鋼	
	SUS316L	S31603	≦0.030	12.00~15.00	16.00~18.00	2.00~3.00	-	-	-	24		
	SUS312L	S31254	≦0.020	17.50~19.50	19.00~21.00	6.00~7.00	0.50~1.00	0.16~0.25	-	43		
	SUS836L	S32053	≦0.030	24.00~26.00	19.00~24.00	5.00~7.00	-	≦0.25	-	44		
	-	N08367	≦0.030	23.5~25.5	20.0~22.0	6.0~7.0	≦0.75	0.18~0.25	-	44		
	-	N08926	≦0.020	24.0~26.0	19.0~21.0	6.0~7.0	0.5~1.5	0.15~0.25	-	43		
	-	N08031	≦0.015	30.0~32.0	26.0~28.0	6.0~7.0	1.0~1.4	0.15~0.25	-	52		
	-	NCF354	N08354	≦0.030	34.0~36.0	22.0~24.00	7.0~8.0	-	0.17~0.24	-		51
	-	SUS890L	N08904	≦0.020	23.00~28.00	19.00~23.00	4.00~5.00	1.00~2.00	-	-		34
二相系	SUS329J3L	S32205	≦0.030	4.50~6.50	21.00~24.00	2.50~3.50	-	0.08~0.20	-	35	高耐酸性ステンレス鋼	
	SUS329J4L	S32506	≦0.030	5.50~7.50	24.00~26.00	2.50~3.50	-	0.08~0.30	-	38		
	SUS327L1	S32750	≦0.030	6.00~8.00	24.00~26.00	3.00~5.00	≦0.50	0.24~0.32	-	42		
	-	S32760	≦0.030	6.0~8.0	24.0~26.0	3.0~4.0	0.50~1.00	0.20~0.30	W: 0.50~1.00	41		

PRE=%Cr+3.3×%Mo+16×%N

(Pitting Resistance Equivalent : 孔食指数) は、耐孔食性、耐すきま腐食性を判断する指数であり、下記の式¹⁾で表される。この数値が高いほど耐食性が高いことを示す。なお、窒素の係数は16が広く採用されているが、研究者によってその数値は異なり、10~36の範囲が選択される場合がある。

$$PRE = \% Cr + 3.3 \times \% Mo + 16 \times \% N$$

高耐食ステンレス鋼のPREは、SUS304やSUS316などの汎用ステンレス鋼より高いことが特徴である。特にPREが40を超えるものを一般的にスーパーステンレス鋼と呼んでいる。オーステナイト系ではSUS836LやSUS312L以外にも、ASTM規格にUNS N08367、UNS N08926、などがある。また、近年では高耐食Ni基合金との間に位置するPREが50レベルのオーステナイト系の合金も開発、実用化されている²⁾。また、二相系においてもSUS327L1や、ASTM規格ではUNS S32760などのスーパー二相ステンレス鋼がある。一方、スーパーステンレス鋼に比べPREが低いものの、酸に対する耐食性の向上に有効なNi、Mo、Cuなどの含有量が高い高耐酸性ステンレス鋼があり、JIS規格にはSUS890Lなどがある。

2.2 ステンレス鋼・高耐食ステンレス鋼の耐食性

食品製造分野に求められる耐食性は、主に塩化物イオンへの耐性である。各種調味料や、飲料など塩化物イオンが含まれる環境は多岐にわたるため、その環境の過酷さに応じて必要な耐食性を有するステンレス鋼を選定する必要がある。また、酸味料として各種有機酸が使用される環境もあり、金属材料として耐酸性が求められる場合がある。以降、塩化物イ

オンへの耐性を主に、ステンレス鋼の耐食性を記す。

2.2.1 耐孔食性・耐すきま腐食性

ステンレス鋼の表面には不働態皮膜と呼ばれるCrを主体とする厚さが数ナノm程度の酸化物(水酸化物)が形成されており、それが保護皮膜となり大気中や水環境において鉄に比べ優れた耐食性を示す。しかしながら醤油、食塩水、海水などの塩化物イオンが含有されている環境中では、不働態皮膜が局部的に破壊され、孔食やすきま腐食が発生することがある。これらの局部腐食に対して効果のある元素はCr、Mo、Nであり、前述の通りPREが高いほど耐孔食性や耐すきま腐食性が向上する。これらの腐食に対する耐食性を評価する腐食試験として、ASTM G48 Method C (孔食試験) やMethod D (すきま腐食試験) などがある。

図1に各種ステンレス鋼(一部Ni基合金も含む)のASTM G48 Method C 孔食試験結果を示す。図1には孔食が発生した試験片の写真も併せて示す。本試験は腐食性の高い塩化物イオンを含有する酸性水溶液である6% FeCl₃+1% HCl水溶液中に72時間試験片を浸漬し、何度以上で孔食が発生するか(臨界孔食発生温度:CPT)を求めるものである。CPTはPREの増加とともに高くなり、PREとCPTはほぼ直線関係にあることが認められる。SUS304やSUS316LのCPTは10~15℃であるのに対し、SUS329J3LやSUS329J4Lなどの通常の二相ステンレス鋼は50~55℃、PREが40を超えるオーステナイト系及び二相系のスーパーステンレス鋼のCPTは70℃以上である。つまり、塩化物イオンを含有する環境において、その環境が過酷(高温、高濃度)になるほど、よりPREの高いステンレス鋼を選定する必要があることがわかる。

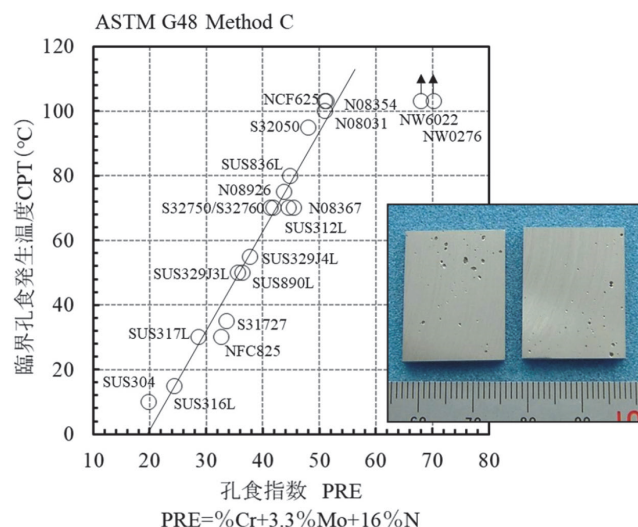


図1 各種ステンレス鋼及びNi基合金の孔食指数PREと臨界孔食発生温度CPTの関係 (ASTM G48 Method C 孔食試験による。図中の写真は孔食が生じた試験片の一例) (Online version in color.)

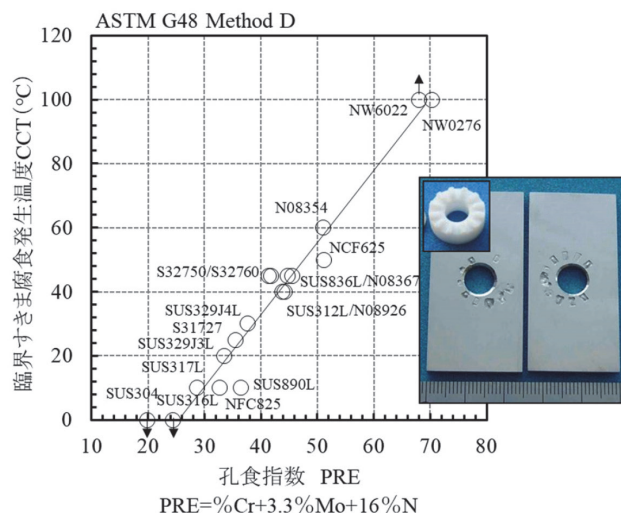


図2 各種ステンレス鋼及びNi基合金の孔食指数PREと臨界すきま腐食発生温度CCTの関係 (ASTM G48 Method D すきま腐食試験による。図中の写真左上は治具であり、試験片には治具接触部にすきま腐食が生じた一例) (Online version in color.)

耐すきま腐食性についても耐孔食性と同様、PREで整理できることが知られている(図2)。図2の写真に示すように、溝のついたフッ素樹脂製の治具を用い、供試材にボルトナットで締め付け接触させ、意図的にすきま構造を形成させた浸漬試験であり、環境(溶液)はASTM G48 Method C試験と同じではあるが、臨界すきま腐食発生温度(CCT)はMethod C試験でのCPTより低くなる。つまり、実環境においてはすきま構造がある箇所が耐食性の律速になることが多く、また、その場合のステンレス鋼の高耐食化は、耐孔食性と同等に高PRE化が有効である。

2.2.2 耐力腐食割れ性

応力腐食割れ(SCC)とは、腐食作用と静的引張応力が同時に働いたときに起こる割れであり、延性に富む金属材料が腐食環境中で破断応力より低い引張応力で破断にいたる現象のことである。すなわち、材料・環境・応力が組み合わされたときに起きる現象であり、その対策はどれか1つの因子を取り除くことが有効である。SCCへは鋼中Ni含有量が影響することが知られており、沸騰42% MgCl₂溶液中でのSCC破断時間はNi含有量が10%程度のときに最も短くなる³⁾。つまり、SUS304などの汎用ステンレス鋼に対して高合金化による耐SCC性の向上は、高PRE化により腐食が生じにくくなることだけでなく、高Ni化による割れ破断への耐性の両面から有効である(表2)。

2.2.3 耐酸性

ステンレス鋼は酸環境においても腐食しうる。不働態皮膜が維持できなくなる(脱不働態化pHを下回る)強い酸環境においては、材料は活性に溶解する。脱不働態化pHは各種合金元素の種類や含有量によって変化し⁴⁾、CrやMoやNiを添加するほど低くなる。またその際の腐食速度に関しても、酸の種類や温度、合金成分により様々である。なお、食品製造分野に限定すると、耐酸性の観点からステンレス鋼が問題

になる場合は少ない。例えば、食酢の原料の一部である酢酸へのSUS304、SUS316の耐性を図3⁵⁾に示す。図3から空気(溶存酸素)が酢酸中の含まれた状態では、両鋼種ともに比較的広い範囲で完全耐食性(一般に0.05mm/y以下)を示すことがわかる。ただし、酢酸中に塩化物イオンが含まれると、その耐食性が阻害される⁶⁾。食品製造分野からは逸脱する濃度ではあるものの、例えば、90%沸騰酢酸に500ppmの塩化物イオンが含まれると、SUS316の腐食度は1mm/yを超えると報告がある⁷⁾。

3 食品製造分野に適用されるステンレス鋼・高耐食ステンレス鋼

食品製造分野においては、その腐食環境に応じて必要な耐食性が異なり、各種ステンレス鋼が適用されるが、特に塩化物イオンを含む環境では高耐食性が求められる場合が多い。

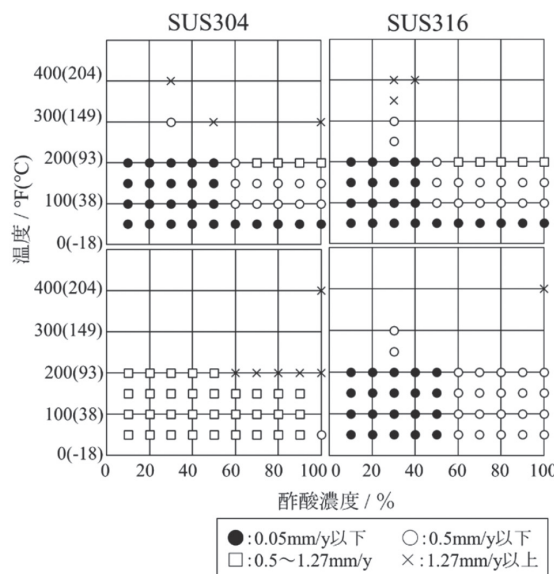


図3 各種温度・濃度の酢酸中におけるSUS304、SUS316の腐食速度(上段:ばっ気、下段:非ばっ気)

表2 各種ステンレス鋼及びNi基合金の沸騰塩化マグネシウム溶液中での300時間SCC試験における割れの有無(液組成以外はG 0576 A法に準拠)

分類	JIS	Ni	PRE	塩化マグネシウム濃度(%)								
				45	42	40	38	35	30	25	20	
ステンレス鋼	SUS304	8.00~10.50	18	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	SUS316L	12.00~15.00	24	×	×	×	×	×	×	×	×	○
	SUS329J4L	5.50~7.50	38	×	×	×	×	×	×	○	○	○
スーパー ステンレス鋼	SUS327L1	6.00~8.00	42	×	×	×	×	○	○	○	○	○
	SUS312L	17.50~19.50	43	×	×	×	×	○	○	○	○	○
	SUS836L	24.00~26.00	44	×	×	×	○	○	○	○	○	○
高耐食Ni基合金	NCF354	34.0~36.0	51	×	○	○	○	○	○	○	○	○

○: 応力腐食割れなし、×: 応力腐食割れ発生
PRE=%Cr+3.3×%Mo+16×%N

本稿ではビール、牛乳などの飲料と、乳製品の製造装置、砂糖、醤油、塩などの調味料製造装置、および、食品工場に使用される床材を例として挙げ、各種ステンレス鋼の適用事例について紹介する。

3.1 飲料および乳製品製造装置

3.1.1 ビール

ビールは食品としての安全性が要求されることは当然として、また、嗜好品であるため、味・香り・色などに高い品質が求められる。そのため、機器に使用される材料にはビールに対して耐食性を有する、ビール品質（味、香り、色）への影響がない、洗浄殺菌に対して耐熱耐薬品性に優れる、洗浄効果を高め清浄を維持するため表面平滑性に優れる、などの特性が求められる。ビールはpH4～5の弱酸性であるが、腐食性はほとんどなく、そのためビール製造装置ではSUS304、SUS304L、SU316などの汎用ステンレス鋼が使用される。ビールの主な原料は、麦芽、ホップ、酵母および水であり、その製造工程は、①原料処理工程（麦芽、副原料の受け入れ貯蔵、精選、破碎）、②仕込み工程（破碎した麦芽、副原料、ホップなどの混合液の煮沸冷却による麦汁製造）、③発酵貯蔵工程（酵母の添加と低温発酵）、④濾過工程、⑤瓶・缶詰工程、に大別される。仕込み工程や、発酵貯蔵工程の塔槽類および配管はSUS304、SUS304Lで製作され、接液面は衛生面や洗浄の容易さから#400～#800バフ研磨（サニタリー研磨）が施される⁸⁾。特に塔槽類や溶接継手部は、耐食性向上を図るために酸洗による不働態化処理も施される。麦汁の冷却・加熱にはプレート式熱交換器が使われるが、腐食の危険性が高まるためにSU304LやSUS316が多用される。

3.1.2 牛乳・乳製品

牛乳は特に腐食性の高いものではないが、装置に腐食が生じれば微生物汚染の原因となるため、衛生面（サニタリー）の観点から製造装置には主として、SUS304、SUS316を使用することが一般的である。また、IDF（international daily federation）などの種々の規格においても牛乳製造装置に使用する材質にステンレス鋼が指定されている。牛乳の製造工程は①受乳工程、②殺菌冷却工程、③充填工程、に大別される。受乳サイロタンク、殺菌加熱冷却用プレート式熱交換器、ホモゲナイザー（均質機）、ポンプ、バルブ、各種配管はほとんど全てSUS304、SUS316であり、耐食性を要求する熱交プレートにはSUS317が使用される。硬度を必要とする部位（ホモゲナイザーのプランジャー）には析出硬化型ステンレス鋼SUS630が使用される。

チーズなどの乳製品の製造装置も、牛乳と同じくサニタリー仕様のSUS304、SUS316が主に使用されるが、副産物と

して産出される酸性ホエー（残水分）は、塩分を多く含む乳酸酸性溶液のため腐食性が高く、SUS316以上のステンレス鋼を必要とする。

3.2 調味料製造装置

3.2.1 砂糖

製糖工業は、さとうきびを例とすると、原料糖を製造する工程と、原料糖から砂糖（精製糖）を製造する工程に大別される。さらに、精製糖の製造工程は、①原料糖溶解工程（密を加えて混合）、②洗浄脱色工程、③濃縮・煎糖工程（真空結晶缶で砂糖と密の混合結晶「白下」を製造）、④分蜜工程（砂糖と蜜を遠心分離しショ糖を製造）、⑤精製工程（ショ糖から不純物除去）、となる。原料糖には塩化物イオンが僅かに含まれ、これが濃縮・煎糖工程において濃縮され、厳しい腐食環境となる。砂糖の製造設備においても、衛生面および耐食性の観点からSUS304が主として使用されるが、塩化物イオン濃度の高い高温部位（60℃以上）においては応力腐食割れが生じることがある。この場合の対策として、SUS304に比べ耐応力腐食割れ性の高いステンレス鋼が適用される事例が報告されている⁹⁾。

3.2.2 醤油

醤油は塩分（塩化物イオン）を多く含む腐食性が高い。一般的な醤油は15～18%の食塩を含むため、SUS304などの一般ステンレス鋼では適用できない部位がある¹⁰⁾。近年は、オーステナイト系、あるいは二相系のスーパーステンレス鋼を醤油製造装置に採用する例が増えてきている。

醤油の製造工程は、①原料処理工程（大豆と小麦に麹菌と食塩水添加）、②発酵・熟成工程（もろみ）、③圧搾工程（生醤油）、④加熱殺菌工程（火入れ）、⑤瓶詰め、出荷工程、に大別される。このうち、②発酵・熟成工程は、麹と食塩水を混ぜもろみを作る工程であるため、高濃度の塩化物イオンを含有する。また、pHが4.5～5.0の弱酸性であり、かつ、麹菌の活動を活発化させるためタンク内に空気が吹き込まれるため極めて腐食性が厳しくなる。そのため、もろみを長期間発酵熟成させる仕込みタンクの材質はコンクリートや樹脂コーティングした鉄、あるいはFRPが主流であり、SUS304やSUS316Lなどの一般ステンレス鋼では短期間で孔食やすきま腐食が生じるため¹⁰⁾、使用されなかった。そこで、もろみタンクにおける各種ステンレス鋼の長期に渡る浸漬試験や電気化学的測定による耐食性評価が行われた結果、PREが40を超えるオーステナイト系のスーパーステンレス鋼が孔食、すきま腐食、さらには応力腐食割れの発生もなく、良好な耐食性を有することが確認された^{6,11)}。この結果を受けて、オーステナイト系スーパーステンレス鋼SUS836LやSUS312Lさらには、二相

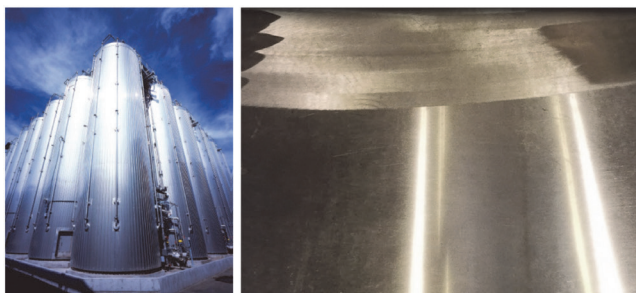


図4 醤油もろみタンクの外観と(左)、運用後20年以上経過したタンク内面(SUS836L)の様子(右)(Online version in color.)

系スーパーステンレス鋼UNS S39274を材質としたもろみタンクが製作された。オーステナイト系スーパーステンレス鋼SUS836Lのもろみタンクに関しては、タンク運用後20年以上経過したが、腐食していないことが実証されている(図4)。圧搾工程以降では、加熱殺菌(火入れ)工程のプレート式熱交換器において100℃を超える高温環境となるためステンレス鋼は使えず、チタンもしくはチタン合金が使用されるが、その他の常温部位においてはSUS316Lが多く使用されている。

3.2.3 塩

日本で作られる塩のほとんどはイオン交換膜法でつくられる。製塩装置では、海水を原料とし、イオン交換膜電気透析槽を通して塩分約20%のかん水を作り、その後濃縮缶(塩分24%、温度50℃)、結晶缶(塩分約30%、温度80~105℃)で塩水を煮詰めてにがりを作り、(せんごう工程)、分離機でNaClとMgCl₂その他に分離する。本環境は溶存酸素量が低く、酸化環境ではないものの、高温高濃度塩分環境となるのでSUS316などの一般ステンレス鋼では孔食やすきま腐食や応力腐食割れなどが生じやすい¹²⁾。そのため濃縮・結晶缶にはチタンや高耐食Ni基合金、Ni-Cu合金などが使用されるが、環境によってはSUS836Lなどのスーパーオーステナイト系ステンレス鋼が適用される事例もあり、SUS836L製食塩スラリータンクは運用後20年以上経過したが、腐食が生じていない例もある¹³⁾。

3.3 床用ステンレス縞鋼板

食品製造装置そのものではないが、食品工場の床などにもステンレス鋼が使用される¹⁴⁾。食品工場には、高い衛生面が要求されるため、床材選定も重要である。食品工場の床材に求められる性能は、安全性(滑りにくさ)、サニタリー性(清掃・洗浄がしやすい、細菌が繁殖しにくい)、耐食耐久性の3点がある。耐食性の観点からはSUS304で十分であるが、滑りにくさやサニタリー性の観点から表面に突起の付いたステンレス縞鋼板が適用され、特にその中でも表面に丸型(水玉模様)の突起があるタイプの縞鋼板(図5)が特に、清掃性に優れる¹⁵⁾。

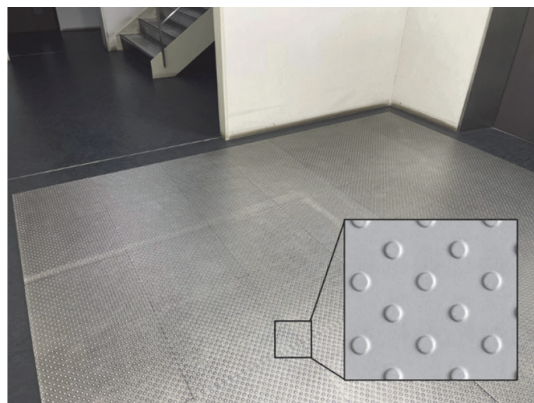


図5 床用ステンレス縞鋼板(丸型突起タイプ)(Online version in color.)

4 おわりに

以上、食品環境に使用されるステンレス鋼・高耐食ステンレス鋼の各種耐食性とその適用事例について述べてきた。想定される環境に対して適正な材料を選定することが食品の安全性のために重要である。

参考文献

- 1) K.Lorenz and G.Medawar : Thyssen Forschung, 1 (1969), 97.
- 2) https://www.nyk.co.jp/files/pdf/ja/news_200619-1.pdf
- 3) H.R.Copson : Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Interscience Publishers, (1959), 247.
- 4) 丸善 : 腐食・防食ハンドブック 腐食防食協会編, (2000), 65.
- 5) NACE : Corrosion Data Survey Metals Section 6th Edition, (1985), 12.
- 6) 小林裕 : Stainless Steel World America 2004 Conference Papers, (2004), 423.
- 7) 松島巖, 清水義明 : 鉄と鋼, 62 (1976), S229.
- 8) 川村光 : 特殊鋼, 37 (1988) 12, 34.
- 9) E.A.Lizlovs, A.P.Bond, R.F.Steigerwald, 渡辺英暉 : 鉄と鋼, 63 (1977) 9, A131.
- 10) 島貢, 北村義治, 西沢郁夫, 金子智, 鈴木紹夫, 渡邊勝也 : 防食技術, 38 (1989), 467.
- 11) 音村清一, 大森一成, 浦哲二 : 醤油の研究と技術, 31 (2005), 341.
- 12) 藤原最仁 : 日本海水学会誌, 52 (1998), 375.
- 13) https://www.nyk.co.jp/files/pdf/ja/news_220809.pdf
- 14) <https://www.jssa.gr.jp/prize/11/index11.htm>
- 15) 食品工場長, (2017) 248, 28.

(2024年2月14日受付)