有機酸中での 18-8 ステンレス鋼の耐食性に及ぼす MnS 及び Mo, Cu, N の影響*

滝沢貴久男**, 中山佳則**, 志水康彦**, 田村今男***

**東京三洋電機株式会社自動販売機事業部

***京都大学工学部

The Effects of MnS Inclusions and Mo, Cu, N on the Corrosion Resistance of 18-8 Stainless Steels in Organic Acid Solution*

Kikuo Takizawa**, Yoshinori Nakayama**, Yasuhiko Shimizu**
and Imao Tamura***

**Vending Machine Division, Tokyo Sanyo Electric Co., Ltd.

***Faculty of Engineering, Kyoto University

The effects of MnS inclusions and alloying elements, Mo, Cu and N, on the corrosion behavior of 18-8 stainless steels have been investigated metallographically in organic acids as a food additive. The composition of MnS depended on the Mn/S ratio in the steel, and dissolution resistance of MnS was increased by decrease in the ratio. The active regions of anodic polarization curves of the steels in organic acid solutions consist of the potential range for dissolution of the matrix and that of MnS. It is, therefore, considered that increasing in the dissolution resistance of the matrix, decreasing in the amount of MnS or reducing of the Mn/S ratio are effective for the improvement of corrosion resistance of stainless steels. Corrosiveness of lactic acid was stronger than that of other organic acids as a food additive, and the corrosion resistance in the lactic acid solution depended on the amount of MnS and the Mn/S ratio. The amount of MnS and the Mn/S ratio affected the dissolution reaction in the active region of the steel. The effect of Mo on the improvement of corrosion resistance was pronounced, and was redoubled with extremely decreasing in the S contents, whereas Cu decreased corrosion resistance of the steels due to the acceleration of the anodic dissolution reaction.

1. 緒 言

18-8 ステンレス鋼は食品工業用設備、機器類などの構成材料として広く用いられているが、使用環境や材質によって全面腐食、すきま腐食、孔食など種々の形態の腐食を生じ、これらが機器類の損傷、重金属イオンの溶出、さらに食品の変質などの原因となり問題になることが少なくない。これは食品添加物としての酸味料の影響によることも多く、酸味料とステンレス鋼の耐食性との関連性を把握することは腐食対策の面から考えて重要で

ある。食品衛生法^{1),2)}で規定されている酸味料は有機酸と無機酸とに大別されるが、中でも使用頻度の高い有機酸味料溶液中において、ステンレス鋼の腐食挙動を非金属介在物、例えば被削性の改善に顕著な効果を示す MnS などと関連づけて金属組織学的な見地から検討した報告は少ない。そこで、著者らはこの点に着目し^{3)~7)}、鋼の Mn/S 組成比を小さくし、MnS 中の固溶 Cr 量を多くすることは、ステンレス鋼の難点である被削性を犠牲にすることなく耐食性を改善する有効な手段になるということを、一部の酸味料や硫酸及び塩化物溶液中で明らかにしてきた^{3)~7)}。さらに、本研究においては種々の有機酸味料溶液中における 18-8 ステンレス鋼の耐食性に対して、一般に腐食の起点として作用する MnS^{4),7)~10)} (主に Mn, S の影響) あるいは耐食性の改善に寄与する

* 第 32 回腐食防食討論会 (北海道大学) で発表

** 〒369-01 埼玉県北足立郡吹上町前砂 160-1 (160-1, Maesuna, Fukiage-cho, Kitaadachi-gun, Saitama 369-01)

*** 〒606 京都市左京区吉田本町 (Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606)

Mo, Cu, N^{11~13)} がどのような影響を及ぼすかについて検討した。

2. 実験方法

供試材の化学組成を Table 1 及び Table 2 に示す。Table 1 は前報⁴⁾に示したものと同一試料で、耐食性と MnS との関連性を検討するために用いた。鋼中の MnS 系介在物の組成を分析すると⁴⁾、鋼中の同水準の S 量に対して Mn/S 比 (鋼組成比) の小さい試料 4, 7 及び試料 10 は、Mn/S 比の大きい試料 6, 9 に比べて MnS 中の Mn 量が少ない反面 Cr を多く固溶している。また、Fe も多く固溶しているが、試料 6, 9 にはそれは検出されない。一方、Table 2 は Mo, Cu, N の影響を検討するために用いた試料で、50 kg の真空誘導炉により N 量を調整するため Ar 雰囲気下で溶製し、分塊、圧延により $\phi 36$ mm の棒材にした。これらを厚さ 5 mm の円板状に切削し、また分極曲線測定用試料についてはさらにこれから 15×15 mm の試片を切り出した後、それぞれ Ar 雰囲気炉で 1050°C×20 min 保持しその後水冷した。さらに、浸漬試験用試料は表面をうすく切削 (▽▽仕上げ)、分極曲線測定用試料及び組織観察用試料は湿式研磨 (#1000) あるいはダイヤモンドペーストで研磨した後トリクロールエチレン、アセトン中で超音波洗浄してそれぞれの腐食試験に供した。

耐食性試験はイオン交換水を用いて 1~80% の濃度範囲に調整した以下に示す有機酸 (酸味料) 溶液中で、主にアノード・カソード分極曲線及び腐食による重量減少量 (以下 腐食量とする) を測定することにより行った。また、NaCl 添加 (0.1~1%) の影響についても検討した。用いた有機酸は、L-アスコルビン酸 (C₆H₈O₆ 特級)、くえん酸 (C₆H₈O₇, 特級試薬) D-酒石酸 (C₄H₆O₆, 特級試薬)、DL-りんご酸 (C₄H₆O₆, 一級試薬)、グルコノデルタラクトン (C₆H₁₀O₆, GR-JIS 収載品目)、(以上、いずれも wt% で濃度調整)、及び乳酸 (C₃H₆O₃, 特級試薬)、酢酸 (C₂H₄O₂, 特級試薬)、グルコン酸 (C₆H₁₂O₇)、(以上、いずれも vol% で濃度調整) で、いずれも食品衛生法において酸味料として認められているものである。なお、これらの有機酸の pH は、例えば 10% 水溶液に調整した場合順に 1.7, 1.6, 1.3, 1.6, 1.9, 1.7, 2.1, 2.0 となる。分極曲線の測定は試料の測定面を 1 cm² 残してシリコン樹脂で被覆し、電位掃引速度は 20 mV/min、電解溶液は Ar 脱気、30~80°C の条件下で行い、照合電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。腐食量はそれぞれの沸騰酸溶液中に試料を 5 h 浸漬し、浸漬前後の重量変化から算出した。また、長期間浸漬 (30°C×1年) による腐食状況及び組織観察による検討も行った。組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Al
1	0.06	0.50	0.19	0.014	0.002	9.08	18.51	0.01	0.02	0.082	<0.001
2	0.05	0.58	0.77	0.015	0.001	8.41	18.53	0.01	0.02	—	0.008
3	0.05	0.51	1.86	0.011	0.001	8.43	18.44	<0.01	0.01	—	0.001
4	0.05	0.40	0.22	0.010	0.008	8.38	17.53	<0.01	0.01	0.058	0.001
5	0.05	0.29	0.79	0.011	0.010	8.35	17.79	<0.01	0.01	—	0.001
6	0.05	0.35	1.93	0.011	0.010	8.40	17.88	<0.01	0.01	0.022	0.001
7	0.04	0.46	0.29	0.013	0.046	8.43	17.74	<0.01	0.01	0.026	0.004
8	0.04	0.37	0.67	0.018	0.049	8.40	17.45	0.05	0.05	—	0.001
9	0.04	0.46	1.61	0.018	0.046	8.33	17.71	0.05	0.05	0.035	0.001
10	0.04	0.49	0.20	0.013	0.206	8.35	17.51	<0.01	0.01	—	0.003

Table 2 Chemical composition of specimens. (wt%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Al	Ca
A	0.05	0.49	0.18	0.01	<0.001	8.97	18.58	0.04	<0.01	0.05	0.002	<0.0002
B	0.06	0.53	0.24	0.009	0.002	9.00	18.60	0.20	<0.01	0.05	0.002	0.0006
C	0.05	0.53	0.24	0.010	0.002	8.16	18.60	0.57	<0.01	0.05	0.003	0.0005
D	0.05	0.53	0.18	0.009	0.009	9.06	18.66	0.20	<0.01	0.05	0.002	0.0001
E	0.06	0.54	0.19	0.009	0.011	9.18	18.91	0.59	<0.01	0.05	0.003	0.0003
F	0.05	0.52	0.18	0.009	0.009	8.97	18.47	1.00	<0.01	0.05	0.003	0.0003
G	0.05	0.50	1.18	0.010	0.002	9.01	18.67	0.58	0.01	0.05	0.005	0.0005
H	0.05	0.52	0.20	0.010	0.002	8.98	18.63	0.19	0.40	0.04	0.003	0.0008
I	0.06	0.52	0.24	0.010	0.001	8.99	18.66	0.59	0.02	0.12	0.003	0.0006
J	0.05	0.52	0.19	0.009	0.009	9.06	18.67	0.57	<0.01	0.13	0.003	0.0003

Fig. 1 Anodic polarization curves of the specimen No. 5 in various acidic solutions at 30°C.

3. 実験結果及び考察

3.1 種々の有機酸中におけるアノード分極挙動

酸味料として認められている種々の 10% 有機酸溶液 (30°C) 中で測定した試料 5 のアノード分極曲線を Fig. 1 に示す。分極曲線の形状から、酸味料は $C_6H_8O_6$ のように不動態化した後他の酸に比べて卑な電位からアノード電流が増大し、不動態電位域がせまい酸と、 $C_6H_8O_7$, $C_3H_6O_3$, $C_2H_4O_2$, $C_4H_6O_6$, $C_6H_{10}O_6$, $C_6H_{12}O_7$ 及び $C_4H_6O_5$ 中のように約 1 V の電位域で酸素とアニオンの競合吸着^{(14), (15)}、析出した反応生成物質による層の形成⁽¹⁶⁾あるいは表面への C の濃縮⁽¹⁶⁾などに起因して生じたと考えられている明瞭な過不動態ピークを示す酸とに大別できる。なお、 $C_6H_8O_6$ 中のように不動態化した後の比較的卑な電位域からのアノード電流の増大には、試料のアノード溶解のほか $C_6H_8O_6$ の酸化分解反応も関与

している⁽¹⁷⁾。また、 $C_3H_6O_3$ 中では他の酸中に比べて不動態化限界電流密度 (i_{crit}) が大きくなり、 $C_3H_6O_3$ の活性態域での腐食性強いことが示唆される。

3.2 耐食性に及ぼす MnS の影響

Fig. 2 に 30°C の 10% $C_6H_8O_6$ 溶液中で測定した試料 1~10 のアノード分極曲線を示す。実線は試料を浸漬後 $-0.1 \text{ mA/cm}^2 \times 1 \text{ min}$ カソード還元し、その後自然電位 (E_{corr}) で 5 min 保持してから掃引した場合の分極曲線を、また破線は 30 min 自然浸漬した後同様に E_{corr} から掃引した場合の分極曲線を示す。実線で示すように試料 1~3, 4~6, 7~9 及び試料 10 の順に S 量すなわち MnS 量が増すにつれて i_{crit} は増大する傾向にある。なお、同水準の S 量では Mn 量が多いほど、すなわち Mn/S 比が大きい試料ほど i_{crit} は大きくなる。試料 6, 9 で明らかなように、MnS 量が多く、さらに Mn/S 比が大きくなると分極曲線の活性態電位域は二つのピークに分離してくる。そして、貴側のピークは MnS の溶解電位に、卑側のピークは母相の溶解電位に対応している⁽¹⁷⁾。すなわち、活性態電位域は母相の溶解ピークと MnS の溶解ピークとが合成されたものであり、母相の溶解抵抗を大きくすると同時に MnS 量を低減あるいは MnS の溶解抵抗を大きくすることによって活性態域を小さくでき、耐食性を向上させられることが予測できる。なお、試料 9 (破線) にみられるように Mn/S 比が大きく MnS の溶解抵抗の小さい試料^{(9), (10)}は、分極開始までの浸漬時間が長くなると i_{crit} が大きくなり活性態域が著しく拡大してくる。一方、Mn/S 比が小さいと MnS の溶解抵抗が大きくなり^{(9), (10)}、試料 10 にみられるように分極開始までの浸漬時間が長くなっても活性態域は拡大しない。すなわちアノード溶解抵抗が大きいことがわかる。次に、 i_{crit} を S 及び Mn 量との関係で整理して Fig. 3 に示す。前述したように S 及び Mn 量の少ない試料ほど i_{crit} は小さい。すなわち、MnS 量を低減あ

Fig. 2 Anodic polarization curves of the specimens (No. 1~No. 10) in 10% $C_6H_8O_6$ solution at 30°C.

Fig. 3 Effect of S and Mn contents on the critical current density for passivation, $i_{crit.}$ of the specimens (No. 1~No. 10) in 10% $C_6H_8O_6$ solution at 30°C.

いは Mn/S 比を小さくすることは $C_6H_8O_6$ 中での耐食性の改善に効果がある。同様の傾向は他の有機酸味料溶液中においても認められた。

Fig. 4 (a)~(c) は 30°C の $C_6H_8O_6$, $C_3H_6O_3$ 及び $C_6H_8O_7$ 溶液中に試料 6, 9 を 1 年間浸漬した後の外観を示す。 $C_6H_8O_6$ 中では (a) に示すように 10% 濃度の場合に全面腐食を生じるが、1% 濃度では腐食は認められなかった。一方、 $C_3H_6O_3$ 中では試料を二枚重ねて締めつけることによりすきまを作った場合にのみ (b) に示すように 1% 濃度においてもすきま内面に局部腐食を生じた。なお、10% $C_3H_6O_3$ の場合には (a) と同様な全面腐食を生じた。 $C_6H_8O_7$ 中では 1% 濃度の場合にはすきまの有無にかかわらず腐食を生じることはなかったが、10%濃度になると (c) に示すようにすきま面に局部腐食を生じるようになる。しかし、MnS 量を低減ある

いは Mn/S 比を小さくした試料においては、いずれの溶液中においても腐食は認められなかった。

次に、種々の沸騰 50% 酸溶液中における試料 1~9 の腐食量を Fig. 5 に示す。但し、 $C_6H_8O_6$ については溶解度の関係で 10% 溶液とした。 $C_3H_6O_3$ 中では 0.001% S 水準の試料 1~3 においても若干の腐食が認められ、さらに S, Mn 量が増すと腐食量は非常に多くなり、試料 7~9 では約 90~120 g/m²·h にもなる。このように $C_3H_6O_3$ はいずれの試料に対しても腐食性を示し、腐食性は他の酸に比べて強い傾向にある。そして、 $C_3H_6O_3$ 中での腐食は MnS 量と Mn/S 比に強く影響される。なお、結果は示していないが 1% 以下の $C_3H_6O_3$ 中でも腐食は認められる。また腐食量は酸濃度が高くなるにつれて増大する。 $C_2H_4O_2$ はいずれの試料に対しても腐食性を示すが、腐食量は S, Mn 量の多い試料においても 15 g/m²·h 程度で腐食性は弱いことがわかる。そして $C_2H_4O_2$ 中での腐食は主として MnS 量に依存している。なお、腐食は 10% $C_2H_4O_2$ 以上で認められた。一方、 $C_4H_6O_8$, $C_6H_{10}O_8$, $C_6H_{12}O_7$ 及び $C_4H_6O_5$ 中では S, Mn 量の多い試料に限って腐食が生じ (酸濃度が $C_6H_{12}O_7$ は 25%, 他は 50% 以上で生じた), S, Mn 量の少ない試料では腐食は全く生じない。このような酸溶液中での腐食反応はある時間経過後に急激に進行する特徴があるが、 $C_3H_6O_3$ 及び $C_2H_4O_2$ 中での反応は試料を浸漬した直後から徐々に進行し、両反応間には明瞭な相違が認められた。なお試料 8, 9 の腐食量からわかるように、 $C_4H_6O_5$ 中での腐食反応は試料を浸漬後ある時間経過してから進行したにもかかわらず、試験時間内でみた平均の腐食量は他の酸中での場合に比べると著しく多いことから、特に $C_4H_6O_5$ 中では一端腐食反応が開始するとその反応性は他の酸に比べて極端に大きくなることが予測できる。 $C_6H_8O_6$ 及び $C_6H_8O_7$ は 30°C の条件下では腐食性を示したにもかかわらず沸騰下ではいずれの

Fig. 4 Surface appearance of the specimens immersed in acidic solutions at 30°C for 1 year.
(a) Specimen No. 6, 10% $C_6H_8O_6$ (b) Specimen No. 9, 1% $C_3H_6O_3$
(c) Specimen No. 9, 10% $C_6H_8O_7$

Fig. 5 Corrosion loss of the specimens (No. 1~No. 9) immersed in boiling 50% acidic solutions.

試料に対してもほとんど腐食性を示さなかった。ただし C₆H₈O₆ は Mn/S 比の大きい試料の MnS を優先溶解する性質がある。酸の種類によるこうした腐食性の相違には溶解した Fe, Cr, Ni 等による有機酸錯体の形成やその酸化作用等が関与しているものと推定され、pH 値をそろえた条件下での試験においても同様に認められた。

Fig. 6 に 0.3% NaCl を含む種々の沸騰 10% 酸溶

Fig. 6 Corrosion loss of the specimens (No. 1~No. 9) immersed in boiling 10% acidic solutions containing 0.3% NaCl.

液中における腐食量を示す。腐食量に及ぼす S, Mn 量及び酸の種類の影響は Fig. 4 に示した NaCl を含まない場合と傾向において一致しているが、NaCl を含まない場合には腐食性を示さなかった C₆H₈O₆, C₆H₈O₇ も腐食性を示すようになり、特に S, Mn 量の多い試料に対する C₆H₈O₇ の腐食作用が顕著となる。このような傾向は 0.1~1% NaCl の濃度範囲で認められた。

次に、70°C の 50% C₃H₅O₃ (pH 1.1) 及び C₂H₄O₂ (pH 1.3) 中で測定した試料 1, 3, 4, 6, 7, 9 のアノード・カソード分極曲線を Fig. 7 に示す。C₃H₅O₃ 中では

Fig. 7 Anodic and cathodic polarization curves of the specimens (No. 1, 3, 4, 6, 7 and No. 9) in 50% C₃H₅O₃ and C₂H₄O₂ solutions at 70°C.

C₂H₄O₂ 中に比べて i_{crit} が大きくなり、またカソード反応も促進される傾向にある。なお、鋼種間の比較をみた場合、試料 1 と 3, 4 と 6 及び 7 と 9 との比較から明らかのように、MnS 量が少なく、また同水準の S 量では Mn/S 比の小さい試料ほど i_{crit} が小さくなり、活性態域でのアノード溶解が抑制される。これは C₃H₅O₃ 中において特に明瞭となり、腐食量測定結果とも良い対応がつく。しかし、カソード反応に及ぼす鋼種間 (MnS 量, Mn/S 比) の影響は認められない。すなわち、MnS 量及び Mn/S 比の影響は腐食のアノード反応に、また酸の種類による影響はアノード及びカソードの両反応にそれぞれ顕著に現われるものといえる。

Fig. 8 (a), (b) に試料 7, 9 を 70°C の 50% C₃H₅O₃ 中で E_{corr} から 1.3 V までアノード分極した後の SEM 組織を示す。(a) に示すように Mn/S 比の小さい試料 7 は MnS^(4),7) とその近傍の母相が溶解している程度であるが、Mn/S 比の大きい試料 9 では (b) に示すように全面溶解の様相を呈するようになり、両試料間のは耐食性

Fig. 8 Scanning electron micrographs of the specimen No. 7 and No. 9 after anodic polarization to 1.3 V from the corrosion potential, E_{corr} , in 50% $C_3H_5O_3$ solution at 70°C.
(a) Specimen No. 7 (b) Specimen No. 9

の相違は明らかである。なお、(a) にも示したように MnS は腐食の起点として作用する。(b) すなわち試料 9 の場合においても、分極の初期（腐食の初期段階）に組織観察を行った場合には、MnS を起点として腐食が進行していくのが認められた。このような腐食形態は、電位を過不動態領域（1.3 V）まで掃引した場合においても、また活性態領域のみ掃引した場合においても類似しており、両者間に本質的な相違は認められなかった。

3.3 耐食性に及ぼす Mo, Cu, N の影響

Fig. 9 に沸騰 50% $C_3H_5O_3$ +0.3% NaCl 溶液中での腐食量に及ぼす Mo, Cu, N の影響を示す、Mo は

Fig. 9 Effect of Mo, Cu and N on the corrosion loss of the specimens (A~J) immersed in boiling 50% $C_3H_5O_3$ solution containing 0.3% NaCl.

硫酸や塩化物溶液中の場合^{12),13),18)}と同様に耐食性を改善する効果が大きく、0.001% S の試料では Mo を約 0.6%以上添加するとほとんど溶解しなくなる。しかし、0.009% S の試料の場合に良好な耐食性を維持するためには 1% の Mo が必要となり、Mo の添加と同時に S の低減は耐食性の改善に効果が大きい。すなわち、極低 S 化によって Mo の効果は倍増される。また N の効果も若干認められる。一方、Cu を添加すると 0.4%, 3.16% (市販材) のいずれの添加量においても硫酸中の場合^{9),11)}とは逆に腐食量が増大し耐食性が低下する。 $C_2H_4O_2$, $C_4H_6O_6$, $C_6H_8O_6$ など他の有機酸中においても同様の傾向が認められた。

Fig. 10 に種々の沸騰有機酸溶液中での腐食量に及ぼす Cu の影響を示す。試料 B は Cu を含まず、試料 H は 0.4% の Cu を含有している。0.3% あるいは 1% の NaCl を加えた酸溶液中においても腐食性の弱い酸中、例えば $C_2H_4O_2$, $C_4H_6O_6$, $C_6H_8O_7$, $C_6H_8O_8$ 中では Cu を含有した試料 H の方が腐食量が多くなる。しかし、腐食性の強い $C_3H_5O_3$, $C_4H_6O_6$ 中では NaCl を 1% 加えることによって一層溶液の腐食性を強くすると、硫酸中の場合^{9),11)}と同様に Cu の腐食抑制効果が現われてくる。そこで、有機酸中における Cu 含有鋼のこうした腐食挙動を明らかにするために、Cu 有無材についてアノード・カソード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 11, Fig. 12 に示す。ここで用いた試料⁹⁾は市販の SUS 304, SUS 304 Cu である。Fig. 11 に示すように、80°C の 50% $C_3H_5O_3$ 溶液中では SUS 304 Cu の i_{crit} 及び不動態維持電流密度が SUS 304 に比べて非常に大きく、電気化学的にも Cu を含有する試料のアノード溶解抵抗は小さいことがわかる。このことは図中に示した腐食量の測定結果からも推測される。なお、硫酸中での i_{crit} は両試料ともほぼ一致する⁹⁾。一方、カソード反応には相違は認められない。次に、Fig. 12 に示した 80°C の 50% $C_3H_5O_3$ +1% NaCl 及び 50% $C_4H_6O_6$ +1%

Fig. 10 Corrosion loss of the specimen B and H immersed in various acidic solutions at boiling temperature.

Fig. 11 Anodic and cathodic polarization curves of SUS 304 Cu and SUS 304 in 50% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ solution at 80°C.

NaCl 溶液中でのアノード・カソード分極曲線で見られるように、溶液の腐食性が強くなると Cu の添加によってアノード反応が促進されるということよりも、むしろカ

Fig. 12 Anodic and cathodic polarization curves of SUS 304 Cu and SUS 304 in 50% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ and $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ solutions containing 1% NaCl at 80°C.

ソード反応が抑制される傾向が明瞭に現われてくる。すなわち、ステンレス鋼に Cu を添加すると有機酸中では腐食のアノード反応が促進されて耐食性が低下するが、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ や $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ のように腐食性の強い酸では、これらに NaCl を加えて溶液の腐食性を一層強くするとカソード反応が抑制されて逆に耐食性が向上するものと考えられる。

4. 結 言

種々の有機酸味料溶液中において、18-8 ステンレス鋼の耐食性に及ぼす MnS 及び Mo, Cu, N の影響を検討した結果次のことが明らかとなった。

(1) アノード分極曲線の形状から、酸味料は $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ のような不働態域をせまくする酸と $\text{C}_6\text{H}_8\text{H}_7$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ などのように不働態域が広く明瞭な過不働態ピークを示す酸とに大別できる。活性態域は母相の溶解ピークと MnS の溶解ピークとが合成されたものである。母相の溶解抵抗を大きくすると同時に MnS 量の低減あるいは Mn/S 比を小さくすることにより MnS の溶解抵抗を大きくすることは、活性態域をせましくし、また不働態化限界電流を小さくすることになり耐食性の改善につながる。

(2) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 及び $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ は 30°C では腐食性を示すが、沸騰下では腐食性を示さない。 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ は 30°C, 沸騰下のいずれにおいても他の酸に比して腐食性が強

く、また $C_3H_5O_3$ 中での腐食量は MnS 量と Mn/S 比に影響される。 $C_2H_4O_2$ は $C_3H_5O_3$ に比して腐食性が弱く、その中での腐食量は主に MnS 量に依存する。 $C_4H_6O_5$, $C_4H_6O_6$, $C_6H_{10}O_8$, $C_6H_{12}O_7$ 中での腐食は MnS 量と Mn/S 比に影響されるが、それらが少なく、また小さい場合には腐食は起こらない。腐食挙動に及ぼす MnS 量, Mn/S 比の影響は NaCl を含んだ酸溶液中においても同じ傾向を示す。なお, MnS は腐食の起点となる。

(3) MnS 量及び Mn/S 比は腐食のアノード反応に、また酸の種類はアノード・カソード両反応に顕著な影響を及ぼす。

(4) Mo の耐食性改善効果は顕著で、それは極低 S 化によって倍増される。N の効果も若干認められる。一方, Cu はアノード溶解反応を促進して耐食性を低下させる。しかし、溶液の腐食性が極端に強い場合にはカソード反応を抑制して逆に耐食性を向上させる。

(Received February, 1986)

文 献

- 1) 厚生省編：食品六法，中央法規出版，1093 (1982).
- 2) 川城 巖，藤井清次，岩尾裕之編：食品添加物，恒星社厚生閣，276 (1973).
- 3) K. Takizawa, Y. Shimizu, E. Yoneda, H. Shoji, and I. Tamura: Proceeding of 10th World Congress on Metal Finishing, 453 (1980).
- 4) 滝沢貴久男，志水康彦，樋口義弘，田村今男：鉄と鋼，**70**, 741 (1984).
- 5) 滝沢貴久男，志水康彦，樋口義弘，田村今男：金属表面技術，**35**, 392 (1984).
- 6) 滝沢貴久男，志水康彦，樋口義弘，田村今男：金属表面技術，**36**, 242 (1985).
- 7) 滝沢貴久男，志水康彦，樋口義弘，田村今男：金属表面技術，**36**, 265 (1985).
- 8) 滝沢貴久男，志水康彦，米田英作，庄司戈止，田村今男：金属表面技術，**29**, 77 (1978).
- 9) B. E. Wilde and J. S. Armijo: *Corrosion*, **23**, 208 (1967).
- 10) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer: *Corros. Sci.*, **9**, 123 (1969).
- 11) 遅沢浩一郎，深瀬幸重，横田孝三：防食技術，**20**, 69 (1971).
- 12) 久松敬弘：鉄と鋼，**63**, 574 (1977).
- 13) 塩原国雄：日本金属学会誌，**42**, 916 (1978).
- 14) E. Kunze and K. Schwabe: *Corros. Sci.*, **4**, 109 (1964).
- 15) G. TrabANELLI, F. Zucchi and A. Betti: *Corros., Sci.*, **7**, 423 (1967).
- 16) I. Epelboin, M. Froment and P. Morel: *Corros. Anti-Corros.*, **8**, 283 (1960).
- 17) 滝沢貴久男，志水康彦，樋口義弘，田村今男：金属表面技術，**35**, 349 (1984).
- 18) 長谷川正義監修：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，265 (1975).