醤油醸造工程におけるステンレス鋼の耐食性*

島 貢**, 北村義治**, 西沢郁夫***, 金子 智****, 鈴木紹夫*****, 渡辺勝也*****

** 北海道工業大学経営工学科

*** 福山醸造株式会社

**** 日本金属工業株式会社研究開発本部

***** 味の素株式会社技術センター

***** 北海道大学金属工学科

Corrosion Resistance of the Stainless Steel in a Soy Sauce Brewing Process*

Mitsugu Shima**, Yoshiharu Kitamura**, Ikuo Nishizawa***,
Satoru Kaneko****, Tsuguo Suzuki***** and Katsuya Watanabe*****

** Department of Industrial Engineering, Hokkaido Institute of Technology

*** Fukuyama Brewing Co., Ltd.

**** Research and Development Headquarters, Nippon Metal Industry Co., Ltd.

***** Technology and Engineering Center, Ajinomoto Co., Inc.

***** Department of Metallurgical Engineering, Hokkaido University

Field corrosion tests of various kinds of stainless steel were carried out for ten years, partly for three years, to select optimum construction materials in the down stream of pasteurizing unit. Resistance to localized corrosion was also evaluated by measuring anodic polarization characteristics in soy sauce and sodium chloride solution. Pitting and crevice corrosion was the most remarkable with SUS 304, followed by SUS 316L and the least remarkable with SUS 317J1. Pitting and crevice corrosion of SUS 329J1 was less remarkable than these of SUS 444. The consistency of the result of field corrosion test for long term and the result of anodic polarization characteristics was confirmed. Dissolved oxygen concentrations and natural electrode potentials in soy sauce, amino acid, sodium chloride solution suggested that initiation and growth of the localized corrosion of stainless steels would be restrained in the brewing soy sauce, because of its lower concentration of dissolved oxygen than sodium chloride solution.

Key words: stainless steel, soy sauce brewing process, corrosion, pitting corrosion, crevice corrosion, sodium chloride, NaCl, field corrosion test

1. 緒 言

食品を製造, 加工する装置の構成材料は, 耐食性, 製造工程への阻害のみならず, 食品衛生性の確保, 製品の着色, 着臭, 変味など物理的, 化学的, 味覚的変質に対する影響を特に考慮しなければならない。

醤油, 味噌などの調味料は醸造食品領域の中で伝統的に大きな地位を占めている。一方, その製造工程を防食技術的に調査, 検討すると, 装置材料面で更に改善を必要とする点が数多く残されているが, これまでこの分野に関する系統的な研究は極めて少ない。装置材料として

* 第34回腐食防食討論会, 大阪 (1987.10) にて発表

** 〒006 札幌市西区手稲前田 419 の 2 (419-2, Teine-Maeda, Nishi-ku, Sapporo, 006 Japan)

*** 〒065 札幌市東区苗穂町 2 丁目 3 番地 1 号 (3-1, 2-cho-me, Naebo-cho, Higashi-ku, Sapporo, 065 Japan)

**** 〒229 相模原市大山町 1 番 30 号 (1-30, Oyama-cho, Sagami-hara, 229 Japan)

***** 〒210 川崎市川崎区鈴木町 1 番 1 号 (1-1, Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210 Japan)

***** 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060 Japan)

Fig. 1 Block flow diagram of soy sauce brewing process.

のステンレス鋼はそのすぐれた耐食性と衛生性から、食品製造装置材料用としてきわめて適しており広い分野で多用されている。しかし、醤油等の醸造工程は高濃度の塩分を含んでいて、ステンレス鋼に対し、孔食、すぎま腐食などの局部腐食を生じさせやすい。

本報は、醤油醸造の全工程に対し、最も適正な装置材料を選定する試みの一環として、醤油火入れ以降の工程におけるステンレス鋼の実用性を検討するため、各種ステンレス鋼について 10 年間の実地耐食試験を実施し、さらに、実験室における電気化学的各種腐食試験を併せて実施して、これらの耐局部腐食性を検証したものである。

2. 実験方法

2.1 実地耐食試験

(1) 試験片およびスプールホルダ

試験に供した冷間圧延ステンレス鋼の化学組成を Table 1 に示す。スプールテスト用の試験片は厚さ 2 mm、外径 50 mm、内径 7.5 mm とし、耐水研磨布 #400 にて湿式研磨した。各試験片は離脱や接触を避けるため、ステンレス鋼製の強固なスプールホルダに組み込み、また、ガルバニック腐食を防止するため、試験片相互間および試験片と保持具間をテフロンで完全に絶縁した。試験片数は、オーステナイト系は各 2 枚、フェライト系およびオーステナイト・フェライト 2 相系はそれぞれ 1 枚宛供試した。

(2) 試験環境および試験期間

醤油醸造フローダイアグラムを Fig. 1 に示す。図中、矢印で示した火入れ後の清澄タンク (容量 14 kl) 内の本醸造上級および本醸造特級醤油環境中に、各試験片を組み込んだスプールホルダをそれぞれ固定浸漬し試験を実施した。試験条件を Table 2 に示す。各試験片は垂直になるように設置し、1 バッチ約 10 日間の自然冷却中、スプールホルダは常時液中に浸漬されている状態にあ

Table 1 Chemical compositions of stainless steels.

(wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Others
SUS 304	0.07	0.73	1.12	0.033	0.010	8.46	18.79	0.50	—	—
SUS 316L	0.02	0.66	1.69	0.022	0.006	12.62	16.92	2.39	—	—
SUS 317J1	0.04	0.92	1.48	0.022	0.005	15.56	18.46	4.72	—	—
SUS 444-1	0.014	0.60	0.18	0.027	0.016	—	18.03	2.18	0.015	Ti 0.41
SUS 444-2	0.010	0.54	0.25	0.030	0.013	—	18.02	1.85	0.019	Nb 0.43
SUS 328J1	0.015	0.27	0.17	0.023	0.016	4.35	24.56	1.73	0.13	—

Table 2 Environmental condition of soaking test in clarifier for heated soy sauce.

Component	Brand	Brewed Soy Sauce	
		High Grade	Special Grade
NaCl (%)		17.2	16.8
Total Nitrogen (g/dl)		1.38	1.55
Be' (15°C)		22.0	22.4
pH		4.7	4.7
Direct Reducing Sugar(g/dl)		2.8	3.8
Acidity I (ml)		12.2	12.9
Titrateable Acidity (ml)		21.1	23.1
Right Extract (g/dl)		17.8	20.0
Maximum Temp. (°C)		70 ~ 85	

る。清澄タンク内における 1 バッチごとの温度変化を Fig. 2 に示す。試験期間は、オーステナイト系は 1976 年 11 月から 1986 年 7 月の間、フェライト系およびオーステナイト・フェライト 2 相系は、1983 年 11 月から 1986 年 7 月の間とした。

(3) 腐食状況の観察

試験片の腐食状況を定期的に検査するため、毎年 1 回スプールホルダを解体し、水洗、乾燥後重量測定を実施した。さらに、腐食の状況を肉眼観察によるスケッチおよび写真撮影により記録し、腐食進行の度合を把握した。孔食は、発生したピット数および光学顕微鏡によって測定した最大ピット深さによって評価した。すぎま腐

Fig. 2 Schematic diagram of temperature change in clarifier for heated soy sauce.
Cooling method: Natural Cooling
Cycle: Thirty cycles per year

Fig. 3 Schematic cyclic polarization curve.

食については、テフロンスペーサと接触する試験片中心部の直径 12 mm 以内の表面をすきま形成領域と定め、その箇所が発生したすきま腐食の総面積を測定し、すきま形成領域との割合を算出してこれをすきま腐食率 (%) とした。

2.2 アノード分極特性測定^{1)~5)}

(1) 試料電極および試験環境

Table 1 に示す冷間圧延板を 20 mm×30 mm に加工後、圧延面の一面を #600 の研磨布で研磨し、30% 硝酸水溶液で不動態化処理を施し、リード線をはんだ付けした後、研磨面を残して全面をシリコンシーラントで被覆し試料電極とした。不動態化処理された研磨面は、供試直前に #0/3 の研磨布で軽く研磨した。すきま付き電極については、極をデルリン製治具にセットし、1 mm×10 mm×20 mm のテフロンシートをすきま材にして締め付

けた。試験溶液は、Table 2 に示した本醸造上級、本醸造特級醤油および 17.2% 食塩水溶液を用い、試験温度は 70°C とした。

(2) アノード分極曲線測定

醤油あるいは 17.2% 食塩水溶液 250 ml を電解セルに注ぎ、恒温水槽中で試験温度に保持した。溶液雰囲気は非脱気状態とした。試料電極を供試液中に浸漬し、浸漬直後および 5 min 経過後の自然電極電位 $E_{corr}5'$ を測定後、電位掃引速度 20 mV/min の動電位法でアノード分極させた。アノード分極曲線の模式図を Fig. 3 に示す。孔食特性電位は自由面電極を用い、外部アノード電流が 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる電位を孔食電位 V'_{c100} とし、さらにアノード分極を行い、外部電流が 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した点で電位を逆掃引して孔食停止電位 $E_{R, pit}$ を求めた。すきま腐食特性電位 (V'_{crev} および $E_{R, crev}$) については、すきま付き電極を用い、 V'_{c100} ならびに $E_{R, pit}$ の測定と同様の操作によって求めた。電位の照合は SCE によった。

2.3 試験環境溶液中の溶存酸素濃度測定

醤油、グルタミン酸、ブドウ糖および食塩水溶液中の溶存酸素濃度について、次のような方法によりその時間的变化を測定した。

試料液は、本醸造特級醤油、1% グルタミン酸、1% ブドウ糖および 17.2% 食塩水溶液を用い、あらかじめそれぞれ 85°C、15 分間加熱し殺菌した。200 ml メスシリンダに試料液を 150 ml とり、閉栓後手動にて 15 分間激しく振とうし空気飽和の状態とした。空気飽和の試料液を溶存酸素測定用 140 ml ビーカに移し、液をオーバーフローさせて密栓し残留空気層を無くした。マグネチックスターラにて試料液を攪拌しつつ、溶存酸素濃度を 24 時間連続計測し XY レコーダにより記録した。溶存酸素濃度計は、セントラル科学製 UC-11 DIGITAL DO/O₂/水温メータによった。

3. 実地結果および考察

3.1 実地耐食試験

(1) 孔食およびすきま腐食発生率

10 年間（一部 3 年間）実地浸漬試験を行った各試験片の平面および側面のすべてについて、発生した孔食の経年別ピット数、最大ピット深さおよびすきま腐食率を測

Fig. 4 The transition of pitting growth.

Fig. 5 Maximum depth of pit.

Fig. 6 Crevice corrosion ratio.

定した。この結果から、鋼種、環境条件、試験期間等によって、孔食あるいはすきま腐食の発生率がどのように変化するかを解析した。各鋼種の孔食発生数の推移を Fig. 4 に示す。最大ピット深さを Fig. 5 に、すきま腐食率を Fig. 6 にそれぞれ示す。これらの図から、鋼種による局部腐食発生状況の差が明確にあらわれている。

ピット数、深さおよびすきま腐食発生率ともオーステナイト系は SUS 304, 316 L, 317 J 1 の順に低下し、醤油の種類別では上級よりも特級の方が腐食性が若干低いことがわかる。一方、フェライト系および 2 相系では、SUS 329 J 1 の耐食性が安定してすぐれ、SUS 444 は全般にこれより劣り、鋼種、醤油の種類によって不安定に変動する。

(2) 重量変化

各試験片の経年重量変化は極めてわずかで、材料別、環境別に腐食の発生度合いの差を解析することは困難であった。

3.2 アノード分極特性

本醸造上級、本醸造特級醤油および 17.2% 食塩水溶液中における各種ステンレス鋼の電気化学特性 E_{corr} , $V_{C'100}$, E_R , p_{pit} , V'_{crev} および $E_{R, crev}$ について、Fig. 7 および Fig. 8 に示す。これらの結果から、3 溶液環境間には大きな相違は認められず、おおむね同様な傾向を示している。各鋼種ともすきまの存在によって発生電位は 20 mV 程度、再不動態化電位は 100 mV 程度卑となる。

鋼種別では、444 が安定化元素の種類によらずいずれ

Fig. 7 V_{c100} , $E_{R, pit}$ and $E_{corr} 5'$ in brewed soy sauce and 17.2% NaCl solution.

Fig. 8 V_{crev} , $E_{R, crev}$ and $E_{corr} 5'$ in brewed soy sauce and 17.2% NaCl solution.

の特性電位も最も卑であり、304 がこれに続き、次いで 316 L, 329 J1 の順となり、317 J1 がもっとも貴な電位を示している。なお、浸漬初期の自然電極電位については、醤油の種類および鋼種によらず、自由面では -0.5 V vs. SCE 程度であったが、すきまの存在によって多少貴方向に移行し E_R に近づく。しかし、食塩水の場合は、すきまの有無によらず、 -0.2 V 程度と著しく貴になる。このことから、腐食性が単に塩化物濃度のみによって決まるものではなく、共存する他の成分によって大きな影響をうけることを示唆している。

3.3 試験環境溶液中の溶存酸素濃度

本醸造特級醤油、1% グルタミン酸、1% ブドウ糖お

Fig. 9 Variation of dissolved oxygen concentrations with time in naturally brewed special soy sauce, 1% glutamic acid, 1% glucose and 17.2% NaCl.

よび 17.2% 食塩水溶液中の溶存酸素濃度の経時的変化を Fig. 9 に示す。これより、食塩水溶液は測定開始時の 8.0 ppm が 20 時間後も 5.4 ppm を保持しているのに対し、醤油の場合は時間経過に伴い溶存酸素濃度が急激に減少し、約 7 時間経過以降はほぼ 0 になる。なお、ブドウ糖水溶液は食塩水溶液とほぼ同様の傾向を示しており、グルタミン酸水溶液は約 20 時間経過後はほぼ 0 になることがわかる。

醤油環境およびグルタミン酸水溶液中での溶存酸素の経時的減少の理由に関しては現在検討中であるが、醤油中の各種アミノ酸による化学的還元反応によるものと推定される。

4. 結 言

(1) 醤油醸造工程火入れ以降の清澄タンク内環境において、10 年間実施したオーステナイト系各種ステンレス鋼の実地耐食試験の結果から、孔食発生度合いは、304 が著しく、316 L がこれに次ぎ、317 J1 はその程度が極めて軽いこと、すきま腐食についても、孔食の場合と同一の順序を示していた。

また、3 年間実施したフェライト系およびオーステナイト・フェライト 2 相系ステンレス鋼に関する実地耐食試験の結果から、329 J1 は 444 に比して、孔食およびすきま腐食の発生度合いが比較的軽い。

なお、本醸造上級と特級の環境間では、各種ステンレス鋼の局部腐食の発生度合いに顕著な差異は認められない。

(2) 長期実地耐食試験の結果と、アノード分極特性の測定結果から得られた知見は、良く対応する。すなわち、醤油のような濃厚な塩化物溶液に対するステンレス

鋼の耐食性は、高 Mo のオーステナイト系がすぐれ、Mo 含有量の少ないフェライト系およびオーステナイト・フェライト 2 相系の耐食性は相対的に低下するといえる。

(3) 醬油火入れ以降の工程において、耐食性の点で推奨できるステンレス鋼鋼種は 317J1 であると考ええる。なお、同環境で同時に耐食試験を行ったチタン (TP 28 C) は完全耐食性を保持している。

(4) 醬油および食塩水中の溶存酸素濃度測定、さらに、これら環境における自然電極電位測定結果から、醬油中のステンレス鋼は、溶存酸素濃度低下効果により、

局部腐食の発生、成長が抑制されている可能性が認められる。

(Received August 12, 1988)

文 献

- 1) 辻川茂男, 久松敬宏: 防食技術, **29**, 37 (1980).
- 2) 辻川茂男, 張 恒, 久松敬宏: 防食技術, **32**, 97 (1983).
- 3) 辻川茂男, 張 恒, 久松敬宏: 防食技術, **32**, 149 (1983).
- 4) 岡山 伸, 上杉康治, 辻川茂男: 防食技術, **36**, 157 (1987).
- 5) 日本工業規格, JIS G 0577-1981.