飲料環境中におけるニッケルめっき ステンレス鋼製スプリングの腐食挙動

福島 誠*, 滝沢 貴久男*

Corrosion Behavior of Ni-plated Stainless-steel-spring in Beverage

Makoto FUKUSHIMA* and Kikuo TAKIZAWA*

Key Words : Corrosion, Spring, Stainless Steel, Beverage, Nickel Sulphide

1. 緒 言

ステンレス鋼はその優れた耐食性や美観性などから、食品工業用設備、装置において適正な構成材料の一つとして広範囲に用いられている。例えば飲料用機器において、酸味料を含む飲料液と直に接触する場所（以下接液部という）にステンレス鋼を使用することが一般的となっている。しかし、使用条件によっては飲料液への着色、着臭、変味、変質などの原因となることが少なくない。

今回著者らは、接液部に使用されたステンレス鋼製スプリングを解析したところ、腐食に起因した興味ある結果が得られた。そこで、本報告ではステンレス鋼製スプリングにおける腐食・異臭の発生原因とメカニズムの解明並びにその対処策について検討した結果を述べる。

2. 構成部材および使用状況

異臭が発生したステンレス鋼製スプリングは、飲料を供給する機械の中で飲料液の流量を制御する装置の構成部品として用いられている。EPMA（㈱堀場製作所製 EMAX-3700）による解析の結果、このスプリングは SUS 316（線径 1 mm）であることがわかり、常時飲料液と接触する環境にあった。通常飲料液は食品衛生法で認められた有機酸、無機酸を含んでおり、pH はおおむね 1.5～3.5 の範囲にある。今回、このスプリングを通して飲料液が着臭するという事例が発生した。

3. 異臭発生原因の調査

異臭発生の原因調査として、EPMA によりスプリング表面の元素分析を行った。その結果、異臭が発生したスプリング表面は、素材である SUS 316 に比して Ni が若干多く存在していることがわかった。また、未使用スプリングでは Ni はさらに多く検出された。これらのことから、異臭が発生したスプリング表面は素材とは組成

Fig. 1 SEI photographs and characteristic X-ray image patterns of the spring surface.

が異なっており、異臭の発生には Ni が関与していることが推察できる。なお、この Ni はコイリングマシンでの高速コイリングに際して潤滑性の向上を目的として施されためっき¹⁾であると考えられる。

図 1 は、表面の Ni めっきを除去する目的で未使用スプリングに酸洗処理を施したもの；(a)、酸洗処理を行っていない未使用のもの；(b)、接液部で使用され異臭が発生したもの；(c) について、電子顕微鏡（㈱日立製作所製；S-2300）による二次電子像および Ni、Fe の面分析結果を示したものである。(b) では、ほぼ全面にわたり Ni が存在していることがわかる。一方、(a) では Ni は存在するものの素材中の Ni と考えられることから、酸洗処理により Ni めっきは除去されるものといえる。さらに、(c) では部分的に Ni が残留しているものの、(b) に比して残留 Ni 量が少なくなっていることがわかる。これらのことから、異臭は飲料液中で Ni めっきが溶解する過程で発生するものと推察できる。

そこで、次にリン酸を主な酸味料とする飲料シロップ中に未酸洗スプリングを浸漬させた時の Ni めっき溶解量と異臭の発生状態の関係を経時的に調べた。結果を図 2 に示す。なお、飲料液は 0.86Ms ごとに交換した。7.78Ms および 13.0Ms 間浸漬後では、浸漬時間の経過にともない表面の残留 Ni 量は少なくなる傾向にあり、異臭の発生が確認できた。一方浸漬時間が 17.3Ms になると、表面形態は酸洗処理を施したものとほぼ同様となり、この時点で異臭は確認されなくなった。この結果は、

* 三洋電機㈱ 産機システム開発研究所（〒370-0596 群馬県邑楽郡大泉町坂田 1-1-1）

Commercial Equipment Systems Development Center
Sanyo Electric Co., Ltd. (1-1-1, Sakata, Oizumi-machi,
Ora-gun, Gunma 370-0596)

Fig. 2 Change in the SEI and characteristic X-ray image patterns of the spring surface in the beverage.

Niめっきが飲料液中で溶解する過程において異臭が発生することを裏付けるものである。しかし、純粋なNiで異臭の発生は考えにくく、異臭が硫化水素臭であることから、めっき中にSが存在している可能性が考えられる。

そこで、Niめっき中におけるSの存在に着目したXPS（株式会社島津製作所製；ESCA-705）分析を行った。その結果を図3に示す。この図から、酸洗処理を施した(a)ではSの存在は認められなかった。このことから、異臭発生を防止するには酸洗処理によりNiめっきを除去することが有効であるといえる。一方、未酸洗スプリング(b)ではSが確認でき、その結合エネルギー値からこのSは金属との結合状態にあるものと考えられる。さらに、異臭が発生したスプリング(c)では、Sのピークは若干高エネルギー側にシフトしており金属と結合していると思われるSが未酸洗スプリングより減少している。よって、異臭の発生にはこの金属と結合していると思われるSが関与していることが考えられる。通常、コイルングマシンなどでの高速コイルングに際して潤滑性の向上を目的としたNiめっきには電気めっき法が適用されるが、この際の陽極には溶解性を考慮してSを0.01～0.02%含有させた硫黄含有陽極を用いることがしばしばある^{2), 3)}。これを用いた場合、硫化ニッケルの微細なスライムが浴中に発生し⁴⁾、めっき膜中に不純物として取り込まれる可能性が十分に考えられる。よって、めっき皮膜中に取り込まれた硫化ニッケルと飲料液中に含まれる酸味が次式に示す反応により硫化水素を発生し、異臭が発生したのと考えられる。

4. 飲料液の腐食性

飲料液の腐食性を調査する目的で、リン酸を主な酸味料とする飲料シロップA、アスコルビン酸を主な酸味料とする飲料シロップB中に未酸洗スプリングおよび粉末状のNi（上記シロップに対して $35.7\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）

Fig. 3 XPS spectra of the spring surface.

NiS（同 $2.27\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $22.7\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）を浸漬あるいは添加させた時の発臭状態を経時的に官能評価した。その結果事例が多く発生したシロップAでは、未酸洗スプリングの場合には273.6ks後に異臭の発生が認められた。一方、Ni添加での発臭は認められなかったが、NiS添加では前述の未酸洗スプリングと同様な異臭が72ks後に確認でき、NiSの添加濃度により異臭の発生量（官能的な異臭の強弱）に違いが認められた。なお、濃度が高い場合異臭が強かった。シロップBでは、未酸洗スプリングにおいて異臭の発生は認められず、さらに、Ni添加での発臭はなかったが、NiS添加では異臭が認められた。しかし、シロップAの場合に比して発臭は弱く、さらに発臭が確認できるまでの時間が長かった。このように、異臭の発生状況は飲料液の種類によって異なることがわかった。

5. まとめ

本事例のステンレス鋼製スプリング表面には、コイルング性を高める目的でNiめっきが施されており、Niが残留したままこれを接液部に使用した場合、飲料液中に含まれる酸とNiめっき中に存在する硫化ニッケルとの反応により硫化水素臭が発生する。したがってステンレス鋼製スプリングを接液部で使用する際には、表面のNiめっき層を完全に除去する必要がある。

(Received February 26, 1998; Accepted April 10, 1998)

文 献

- 1) ばね技術研究会編；ばね，p. 65（丸善，1982）
- 2) 日本ブレーティング協会編；現場技術者のための実用めっき（I），p. 200（横書店，1987）
- 3) めっき技術便覧編集委員会編；めっき技術便覧，p. 200（日刊工業新聞社，1983）
- 4) めっき技術便覧編集委員会編；めっき技術便覧，p. 348（日刊工業新聞社，1983）