

オゾン処理によるステンレス鋼の耐食性の向上と清酒の着色抑制効果

福崎智司・竹原淳彦・吉崎昌良*

Satoshi FUKUZAKI, Atsuhiko TAKEHARA, and Masayoshi YOSHIKAZI*

キーワード オゾンガス/ステンレス鋼/耐食性/清酒/着色

KEY WORDS Gaseous ozone / Stainless steel / Corrosion resistance / Japanese sake / Coloring

要 旨

ステンレス鋼からの Fe イオンの溶出に起因する清酒の着色を防止する目的で、オゾンガスを利用したステンレス鋼の表面改質効果を種々の温度条件下で検討した。0.2 ~ 1.0vol%オゾン雰囲気下で 200℃の加熱処理を行った結果 (5 時間)、清酒中への Fe の溶出量は著しく減少し、清酒の着色を防止することができた。25℃及び 100℃でのオゾン処理では、改質効果は見られなかった。オゾンの酸化力と熱エネルギーの併用により、Fe₂O₃ に富んだ厚い酸化皮膜が形成していることが明らかとなった。オゾン-熱併用処理は、ステンレス鋼の溶接部に対しても耐食性を向上させる効果を示した。

1 はじめに

ステンレス鋼は、食品分野の機械装置、タンク、配管系、バルブ等に広範囲に使用されている。これは、ステンレス鋼が”さびにくい鋼”であることをはじめとして、加工性、強度、経済性、無毒性という点で他の材料にはない優れた特性を有していることにある。しかし、このような特性とは裏腹にステンレス鋼の溶解や腐食によるトラブルが後を絶たないのも事実である。

清酒製造プラントでは、清酒と直接接触する機械装置からの鉄(Fe)イオンの溶出は清酒の着色現象と密接に関係しているため、Fe イオンの混入を厳密に制御する必要がある。Fe イオンによる着色は、清酒中に含まれる麴由来のデフェリフェリクシン (無色) が Fe イオンと結合し赤褐色を呈するフェリクシンを生成することに起因する¹⁾。また、副次的な着色反応として、糖とアミノ酸が結合するアミノカルボニル反応 (黄褐色) を Fe イオンが促進する機構も知られている。

本研究では、オゾンガスと熱を併用してステンレス鋼表面に高耐食性の酸化皮膜を形成させることを試みると共に、Fe イオンの溶出抑制による清酒の着色防止効果について検討した。

2 実験方法

ステンレス鋼は SUS304 (No. 2B 仕上げ; 日新製

鋼) の板材を打ち抜き加工した試験片 (30 × 6 × 3mm) を用いた。表 1 に使用したステンレス鋼の化学組成を示す。

表1 ステンレス鋼試験片の化学組成

ステンレス鋼	成分 (weight %)							
	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
SUS 304 finish 2B	18.25	8.2	0.05	0.62	0.92	0.037	0.005	balance

各種表面処理の効果は、「溶接なし」と「溶接あり」の試験片を対象に実施した。試験片の溶接は、TIG 両面溶接 (直流電流 110A, 溶接速度 270mm/min, アーク長 1.6mm, シールドガス 15 ~ 20l/min) で行った。溶接試験片の表面に生成したスケールを除去するため、耐水ペーパー (#60) を用いて表面を研磨処理した後、試験片を 10%硝酸と 1%弗酸の混液中に 60℃で 30 秒間浸漬 (静置) して酸洗浄を行った。オゾンガス (0.2, 0.5, 1.0vol%) は、純酸素 (99.999vol%) を原料として無声放電式オゾナイザー (M001; オーニット) により生成させた。オゾン処理は、温度 25, 100, 200℃に設定した電気炉 (アサヒ理化製作所) 内に試験片を置き、オゾンガス雰囲気下 (通気量 1.0l/min) にて 5 時間静置して行った。クエン酸処理は、200ppm のクエン酸三ナトリウム溶液に 60℃で 24 時間浸漬 (静置) して行った。各表面

* (株) NYK 西日本

処理後、試験片の切断側面部をエポキシ樹脂 (NE-204 + エポガラス) により被覆した。浸漬実験は、密栓付き 500ml 容ガラス製三角フラスコ内に超特選吟醸酒 (月桂冠) 100ml とステンレス鋼試験片 12 枚を入れ、60 °C で 24 時間静置して行った (30 °C で 30 日間の浸漬処理と同等)。溶出した金属イオンはフレイムレス原子吸光光度計 (Z-8200 ; 日立製作所) で分析した。清酒の着色度は 430nm における吸光度で評価した。ステンレス鋼表面の酸化皮膜の分析は、X 線光電子分光分析 (JPS-90 MX MICRO ; 日本電子) で行った (X 線源 MgK α :1253.6eV)。

表2 清酒中へのステンレス鋼(溶接なし)表面からの金属イオンの溶出と清酒の着色

表面処理	溶出量 (ppb)			着色 OD ₄₃₀
	Fe	Cr	Ni	
(清酒)	32	2	17	0.009
無処理	166	4	21	0.024
クエン酸処理	74	6	17	0.016
加熱処理(酸素)				
100 °C	125	5	19	0.026
200 °C	137	6	20	0.025
オゾン処理				
0.2%, 25 °C	345	6	25	0.032
0.2%, 100 °C	294	9	24	0.030
0.2%, 200 °C	64	2	17	0.012
0.5%, 25 °C	302	4	24	0.029
0.5%, 100 °C	231	8	21	0.027
0.5%, 200 °C	71	2	17	0.014
1.0%, 25 °C	360	4	24	0.031
1.0%, 100 °C	323	9	20	0.030
1.0%, 200 °C	52	2	17	0.013

60°C、24時間浸漬

3 結果と考察

表 2 に、ステンレス鋼試験片 (溶接なし) を清酒中に浸漬したときの金属イオンの溶出量と着色度に及ぼす各種表面処理の効果を示す。いずれの試験片においても、Fe の溶出量が多かった。また、Fe の溶出量と OD₄₃₀ 値は、正の相関を示した。

無処理試験片の場合、清酒中の Fe 濃度は 166ppm に増加し、付随して OD₄₃₀ 値も 0.024 に増加し、肉眼でも清酒の着色は確認できた。酸素雰囲気下での加熱処理 (100, 200 °C) は、Fe の溶出量の低下をもたらしたが、OD₄₃₀ 値は無処理と同等であり、処理効果は不十分であった。

従来、経験的に行われてきたクエン酸処理では、Fe の溶出量を著しく低減させており、清酒の OD₄₃₀ 値の増加を低く抑える効果を示した。クエン酸は、ステンレス鋼の表面を還元溶解させ Fe をキレートして除去する作用を示すと考えられている。

オゾン処理の場合、いずれのオゾン濃度 (0.2,

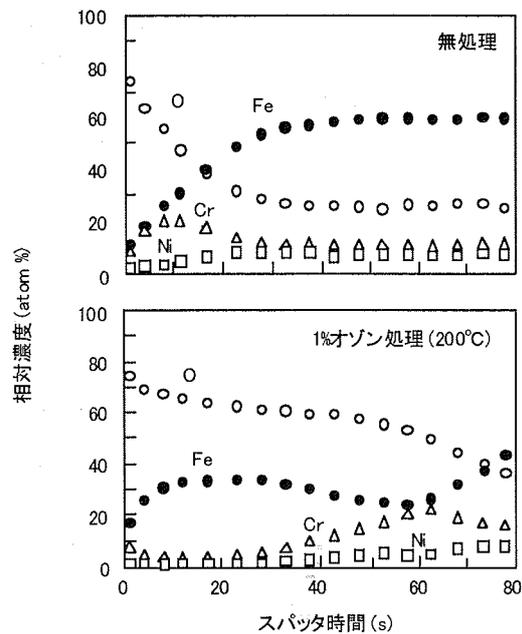


図1 オゾン-熱併用処理によるステンレス鋼の酸化皮膜の厚密化

0.5, 1.0vol%) においても 25 °C 及び 100 °C での処理では、Fe の溶出量は無処理試験片よりも増加する結果となり、OD₄₃₀ 値も 0.027 ~ 0.032 まで増加した。一方、200 °C での処理では Fe の溶出量は著しく減少しており、クエン酸処理と同等もしくはそれ以上の Fe 溶出抑制効果を示した。同時に、OD₄₃₀ 値も 0.012 ~ 0.014 の範囲に止まっており、清酒の着色防止に優れた結果を与えた。以上の結果から、0.2 ~ 1.0vol% のオゾンガスを利用したステンレス鋼の耐食性の向上には、200 °C 程度の加熱処理の併用が必要であることが明らかとなった。

図 1 に、X 線光電子分光分析にて無処理ステンレス鋼及びオゾン (1vol%) - 加熱 (200 °C) 処理ステンレス鋼の酸化皮膜の化学組成 (Fe, Cr, Ni, O) を測定した結果を示す。ここで、横軸のスパッタ時間はステンレス鋼表面からの深さを意味する。無処理試験片の場合、スパッタ時間 (深さ方向) の増加と共に、O の濃度比は徐々に減少し、同時に Fe の濃度比が増加した。また、表面近傍の Fe と Cr の濃度比はほぼ 1:1 であり、各々の束縛エネルギー (結果未掲載) から Fe₂O₃ 及び Cr₂O₃ として存在していると考えられた。一方、オゾン-熱併用処理を施した場合、深さ方向に対する O の組成比の減少は低く、高い組成比を維持していた。酸化皮膜の膜厚は、大まかに O 原子濃度の半値幅 (表面組成比の 1/2 となる深さ) で与えられる。さらに、表面近傍での Fe の組成比は他の金属と比較して著しく高く、Fe の束縛エネルギーは Fe₂O₃ に相当した (結果未掲載)。一般に、酸素雰囲気下での 200 °C 加熱ではこのような著しい変

化は起こらないことから、オゾン分子から派生した原子状酸素（ラジカル）の拡散力と熱エネルギーによる Fe の表面への拡散により、Fe₂O₃ に富んだ厚い酸化皮膜が形成されたものと考えられた。小池ら²⁾は、80vol%の高濃度オゾンガス処理（室温）により酸化皮膜の厚密化と自然酸化皮膜中の欠陥部分の修復が進行しすることを報告している。おそらく、熱（200℃）の併用により 0.2～1.0vol%のオゾンガス濃度でも、高濃度オゾン処理と同様な耐食性の高い酸化皮膜の形成が起ったのではないかと考えられる。

表3に、溶接したステンレス鋼試験片（溶接あり）を清酒中に浸漬したときの金属イオンの溶出量と着色度を示す。ここでは、溶接なしの試験片の実験（表2）で表面改質効果の見られたクエン酸処理とオゾン-熱併用処理を中心に検討した。

溶接した無処理の試験片の場合、溶接なしの試験片と比較して、Feの溶出量及びOD₄₃₀値は高くなったもののほぼ同等の結果となった。これは、溶接後の研磨・酸洗処理により、溶接で表面に形成した酸化スケールの除去と表面Crの濃縮効果がでたものと考えられた。酸素雰囲気下での200℃の加熱処理では、OD₄₃₀値は若干減少したもののFeの溶出量の低減はほとんど見られなかった。

クエン酸処理は、溶接なしの試験片と同様に、Feの溶出量を著しく低減させており、清酒のOD₄₃₀値を低レベルに抑えた。

表3 清酒中への溶接ステンレス鋼表面からの金属イオンの溶出と清酒の着色

表面処理	溶出量 (ppb)			着色
	Fe	Cr	Ni	OD ₄₃₀
(清酒)	32	2	17	0.009
無処理	181	6	26	0.026
クエン酸処理	50	6	17	0.012
加熱処理(酸素) 200℃	175	6	17	0.024
オゾン処理 0.2%, 200℃	75	44	17	0.019
0.5%, 200℃	93	34	18	0.016
1.0%, 200℃	52	29	17	0.014

60℃、24時間浸漬

オゾン-熱併用処理の場合、オゾン濃度に依存してFeの溶出量及びOD₄₃₀値が減少する傾向が見られた。特に、1.0%オゾン-200℃の処理は、クエン酸処理と同等の着色抑制効果を示した。一方、オゾン処理の場合、Crの溶出量が増加する現象が見られており、金属イオンの溶出抑制という点ではクエン酸に劣る結果となった。しかし、オゾン処理試験片からのCrの溶出は継続的なものではなく、2回目の浸漬処理ではクエン酸処理と同等量となることがわかった。したがって、オゾン処理の後に事前にCrを溶出させる洗浄工程を介せば、クエン酸処理と同等の効果が得られるものと考えられる。

4 まとめ

オゾンガスと熱を併用してステンレス鋼表面に高耐食性の酸化皮膜を形成させた結果、清酒中へのFeイオンの溶出を抑制し清酒の着色を防止する効果が得られた。オゾン処理は、ステンレス鋼の溶接部に対しても耐食性を向上させる効果を示した。オゾンガスを利用したステンレス鋼の表面改質技術は、気-固接触酸化法であるため、被処理対象の形状に制限がなく、タンク、配管系、付属構成部材を処理することが可能である。ステンレス鋼のオゾン処理は、金属イオンの混入を避ける必要のあるプラントには幅広く適用できるものと考えられる。

謝辞

フレームレス原子吸光光度計による金属イオンの分析にご協力頂いた兵庫県立工業技術センター開発部主任研究員の井上守正氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) 小泉武夫：“第5单元 カビと麹の最新知識” 日本酒造組合中央会, p.31 (1998)
- 2) K. Koike, G. Inoue, T. Takata, and T. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 7437 (1997).