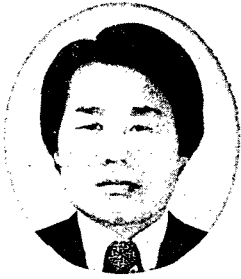


# Stainless Steel 製

## 乳業機器의 腐蝕과 予防



中央大學校農大 尹 永 皓

### I. 緒 言

Stainless Steel은 衛生的인 面에서는 勿論 그 強度와 外觀이 食品加工 機器製作用으로 매우 優秀함으로 35年 前부터 酪農加工, 釀造用 機器製作用에 廣範圍하게 使用되고 있다.

一般적으로 이 合金은 腐蝕이 全然 生成되지 않는 것으로 잘못 認識되어 있으나, 材質에 따라서 腐蝕 生成 速度의 差異는 있으나 腐蝕이 일어나고 있다.

腐蝕生成으로 因하여 機器壽命이 短縮되어 經濟的 損失도 莫大하지만 腐蝕에 따른 金屬 ion 類가 溶出되어 食品으로 移行되어 衛生的인 面에 問題를 惹起할 수 있다는 點에 食品加工分野 從事者는 注意해야 할 것이다.

이에 Stainless Steel 腐蝕 樣相과 生成促進要因 및 腐蝕豫防 對策에 關하여 略述한다.

### II. Stainless Steel의 腐蝕과 食品衛生

Stainless Steel은 食品機器製作用 金屬材 質中에서는 食品汚染源이 된다는 面에서 가장 安全한 金屬材質中의 하나로 認定되고 있다. (Lehman 1961)

Stainless Steel의 構成元素인 크롬, 니켈, 모리브덴에 對한 食品에 殘留許容限界는 設定되어 있지 않고 pH 3~6에서 1時間 동안 條理하여도 食品에 溶出되는 量은 極히 微量이라고 알려져 있다. 그러나 18/15 크롬-니켈 型的 Stainless Steel 器具로 靑果, 菜蔬, 鷄肉, 米

穀을 條理한 境遇 食品으로 移行 殘留量은 크롬 0.12ppm 니켈 0.13ppm이었고, 3.7% 모리브덴을 含有하는 Stainless Steel 器具로 條理한 境遇 食品移行 殘留量은 0.05ppm이었다. (CONOLLY 1970) 이러한 微量의 溶出金屬은 藥理學的인 意義가 없는 安全한 量이지만 食品에 移行된 微量의 腐蝕副產物은 人體에 毒性 效果를 나타낼지도 모른다는 憂慮를 表明하고 있다.

麥酒釀造中 貯藏槽로 부터 溶出되는 鐵分에 依해 莫大한 經濟的 損失을 Casse ferrique 로 알려져 있으며 近間에는 釀造用 機器로는 Stainless Steel을 주로 使用한다. (CONOLLY 1970) 酒類를 Stainless Steel 槽에 貯藏하고 그 移行如否를 試驗하기 爲한 研究報告에 依하면 4年 以上을 Stainless Steel tank에 貯藏해도 貯藏前後의 酒類에 殘留鐵分에는 變化가 없고 맛에 變化도 없었다고 한다. (Geoffroy 1968)

### III. Stainless Steel의 腐蝕生成 現象

腐蝕現象은 自然發生되는 電氣化學的인 現象이므로 金屬 表面이 接하는 環境條件을 調節하거나 合金의 構成 成分比率를 調節하여 腐蝕生成速度 調節은 可能하지만 完全히 停止시키는 것은 不可能하다.

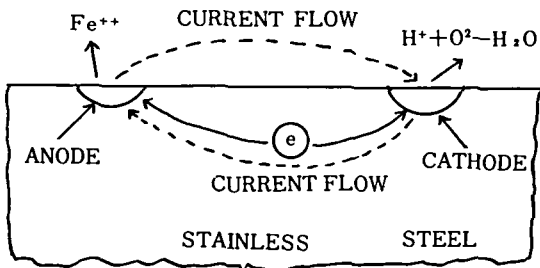
Stainless Steel 表面에 어떤 要因에 依하여 電氣的인 陽相과 陰相이 생기게 되면 腐蝕現象이 始發하게 되는데 陰相에서 陽相으로 電流

가 생기고 陰相部分에 電子를 얻게되어 金屬 ion이 流出되어 腐蝕現象이 進展되고 陽相部分에는 水素ion과 酸素가 放出하게 된다. (HARPER & HALL 1976)

腐蝕이 生成되는 電氣化學的 現象을 圖示하면 [Fig 1]과 같다.

Stainless Steel의 金屬表面에는 清潔한 狀態에서 空氣와 接觸되면 매우 얇은 保護性 酸化物 film이 生成되는데 이 表面의 film은 腐蝕抵抗性을 나타내게 하는 매우 重要한 役割을 한다.

이 物質의 性狀에 關하여 仔細한 것이 알려져 있지 않고 있다.



[Fig 1] General Electrochemical Reaction occurring because of dissimilarities of Stainless steel

表面 film形成을 促進하는 空氣에 接觸되지 않도록 차단하거나, 굽거나 흠을 내어 物理的 損傷이 발생하거나 혹은 化學的 製劑에 依해 損傷이 되면 局部的인 活動性 表面이 形成되어 腐蝕을 誘發하게 된다. (MITTEN 1961)

酪農加工 工場의 Stainless Steel機器에 일어나는 四種의 基本的인 腐蝕類型을 보면 a) 濃淡電池型 (Concentration Cell) b) 穿孔型 (Pitting) C) 流電型 (galvanic) d) intergranular type이 있다. 濃淡電池型의 腐蝕은 Stainless Steel表面에 有機物質의 덩어리, 흠이 存在하는 部位에 電解質溶液이 흐르게 되면 局部的인 電解質의 濃度差가 생기고 電位差가 生成되어 腐蝕이 일어나게 된다.

Concentration Cell type 腐蝕이 자주 일어나는 機器의 部位는 熔接狀態가 適切하지 못한 連結部分, bolt, rivet 部分, 꼭맞지 않는 部分

이나 gasket 部位에 흔히 일어난다.

溶存酸素濃度差로 因하여 生成되는 Cell에 依하여 腐蝕이 일어나기도 하는데 食品粒子가 Steel 表面에 附着되어 있을 경우 水分이 있으면 粒子의 底面部分과 다른 部分間의 溶存酸素濃度差가 生成되고 따라서 電位差가 일어남으로 腐蝕을 일으킨다.

穿孔型의 腐蝕은 Steel 表面에 接觸되는 環境要因이 不均一하므로 局部的으로 일어나는 腐蝕이며 金屬表面에 작은 Pitu 구멍을 形成하는 特徵이 있다. 酪農加工 工場에서는 次亜塩素酸소다나 塩化物을 過多濃度로 不適合한 方法으로 使用할때 Pitting type 腐蝕이 생기게 된다.

(HARPER & HALL 1976)

流電型은 相異한 金屬이 連接되는 部位에 發生하는 腐蝕類型이며 모든 金屬은 galvanic 陽極 또는 陰極의 特性을 나타내어 Stainless Steel은 特定한 條件에서는 一種의 相異한 金屬의 特性을 나타내는 特徵이 있다.

實際로 galvanic type 腐蝕은 모든 類型의 Stainless Steel 腐蝕要因으로 使用하게 되어 Pitting이나 type의 腐蝕이 生成하더라도 表面 film이 損傷을 받은 以後에는 相異한 金屬이 露出하게 되고 galvanic Cell이 形成되어 腐蝕現象을 促進시키게 된다. 陽相 또는 陰相의 相性發生面積이 넓을수록 腐蝕進行速度는 빨라지게 된다.

Intergranular type의 腐蝕은 Austenitic Stainless Steel을 900° ~ 1400°F의 溫度로 加熱할때 發生되는 類型으로서 酪農加工 機器類에서도 必要에 따라 熔接할 境遇 위의 溫度範圍로 加熱하게 됨으로 注意하여야 한다.

이러한 腐蝕을 防止하기 위해서는 金屬表面에 形成된 表面film을 損傷치 않고 維持하여야 하며 그 方法으로서 1950°F까지 溫度를 熔接한 後 急히 冷却시켜야 한다. 304 type의 Stainless Steel이 Intergranular type 腐蝕에 가장 敏感하므로 熔接한 連結部가 있으면 다른 適合한 type의 材質을 選擇하는 것이 좋다.

#### IV. 腐蝕誘發物質 (Corrodents)과 適正使用 方法

食品加工 工場에서 使用되는 여러가지 化學製劑는 Stainless Steel 에 對해 腐蝕을 誘發하게 되는데 이에 對한 適正使用如何에 따라 腐蝕性을 最少로 感少시킬수 있으므로 이에 對한 特別한 注意를 기울이고 取扱者의 徹底한 理解가 要求된다.

一般的으로 使用되는 腐蝕誘發物質의 使用目的에 따른 區分은 <Table 1 >과 같다.

食品中에 製品 自體가 腐蝕을 일으키는 것은 酸性 whey, 加塩 Butter 및 Cheese, 液糖, SO<sub>2</sub>를 添加한 果汁, 酒類, mayonnaise, margarine, 塩漬用 brine 등이 있다.

Table 1. Various Corrodents used in Food Industry (COWAN 1977)

使用區分	腐蝕誘發物質
殺菌製劑	次亞塩素酸소다염, halogen 防出製劑, Iodophor
洗滌製劑	苛性소다液, 磺酸類, sulphamic acid.
Service liquids	用水, 冷媒用塩熔液
斷熱材	Polyurethane foam added with fire retardants.

##### 1) 殺菌製劑에 依한 腐蝕

食品機器 또는 用水의 消毒目的으로 廣範하게 利用되는 次亞塩素酸소다液은 腐蝕誘發率 이 매우 높은 物質이다.

酪農加工이나 食品工場에서 機器로부터 微生物 汚染을 除去하기 爲하여 正常稼動以前에 加熱水를 利用하여 滅菌作業을 行하기도 하나 使用이 簡便하고 殺菌效果가 좋은 次亞塩素酸溶液을 利用한다.

이 製劑는 通常 3~15% 有効塩素濃度의 alkaline 溶液狀으로 製造供給되며 pH 8~9

範圍內에서 가장 殺菌效率이 높게 使用한다.

pH 9 以上에서는 殺菌效果가 低下되게 되고 pH 8 以下에서는 殺菌力은 매우 強하나 反面 腐蝕性이 強하게 된다.

塩素는 活性이 強하므로 다른 元素와 쉽게 結合하고 液體狀態로 부터 遊離되면 空氣中의 温氣(水分)에 溶解되어 接觸面의 金屬에 腐蝕을 일으킨다.

使用目的에 따라 塩素液의 濃度와 露出時間은 <table 2 >와 같다.

<Table 2 > Strength of chlorine solutions for various Applications (CONOLLY 1970)

Vessel	Methods of Applications	Recommended available chlorine (ppm)	Time of exposure (min)
Bottle	Rinsing	10-100	2
Vats, Tanks, Coolers etc.	Circulating	100-200	2-3
Vats, Tanks	Spraying	250	2-3

塩素에 依한 腐蝕을 最少로 減少시키거나 避하기 爲해서 使用 基準을 遵守하여야 하며 腐蝕을 誘發시키지 않는 限界 使用條件은 아래와 같다.

最大濃度 150 ppm  
 最長接觸時間 20 分  
 最高接觸溫度 40 °C

次亞塩素酸소다液 使用時 아래 留意事項에 注意하여야 한다.

① 塩素液을 適用시키기 以前에 器機는 徹底히 洗滌되고 scale 은 除去되어야 한다.

有機物의 殘滓가 Steel 表面에 付着되어 있으면 塩素의 殺菌力을 低下시키고 塩素가 集積되는 中心部로 使用하게 되어 腐蝕始發點이 된다.

② 塩素 殺菌實施以前에 機器에 殘留하는 酸性溶液은 씻어내어 徹底히 除去하여야 한다.

酸性 溶液은 次亞塩素酸 溶液과 反應하여 元素狀態의 塩素를 生成시켜 激甚한 腐蝕作用을 나타내게 된다.

③ 塩素液 適用 以前에 機器溫度는 室溫으로 冷却시켜야 한다.

④ 塩素殺菌處理 完了後에 殺菌된 清水로 機器表面에 殘留하는 塩素液을 完全히 씻어내어야 한다.

Iodophor 는 殺菌 및 洗滌 效果를 同時에 나타내므로 食品加工工場에서 使用하는 例가 增加되어 가고 있다. 이 製劑는 殺菌力을 增大시키기 爲하여 沃素를 非ion系detergent 에 溶解시킨後 磷酸을 添加한 것이다.

이 製劑의 常用 沃素濃度는 25-75ppm 이며 短時間 Stainless Steel 表面에 貯留되면 腐蝕性을 나타내지 않으며 溫氣中에 一定時間 經過되면 昇化되어 金屬表面에 結晶體를 이루어 元素型의 沃素는 모든 type의 Stainless Steel 에 對해 急激한 pitting 腐蝕을 誘發한다.

(COWAN 1977)

Iodophor 에 依한 腐蝕을 豫防하기 爲하여 上記 次亜塩素酸소다 使用時 注意事項을 遵守하므로 可能하다.

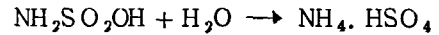
## 2) 洗滌用 製劑에 依한 腐蝕

洗滌劑로 使用되는 礦酸類 (mineral acid)는 0.25%의 低溫도의 境遇라도( 礦酸 또는 塩酸液을 20℃에서)Stainless Steel 에 對해 뚜렷한 腐蝕現象을 招來케 한다. 이러한 礦物性酸類 洗滌劑는 水中으로 부터 由來된 Water scale, 酪農器具에 생기는 milk stone, 釀造機器에 附着된 beerstone 을 除去시키기 爲하여 使用하기도 하나 腐蝕性을 考慮하여 使用치 않는 것이 좋다.

窒酸과 磷酸은 腐蝕을 일으키지 않는 洗滌劑이므로 使用을 勸奨하는데 窒酸은 0.5%로 60℃에서, 磷酸은 2% 濃度로 溫度條件의 制限없이 使用된다. 窒酸을 使用할 境遇 上記 濃度 및 溫度條件을 超過하여 使用하면 機器中에 附着된 고무製 seal 이나 gasket 類에 損傷을 일으키므로 注意하여야 한다.

近間에 使用되고 있는 酸性 scale 除去劑로 sulphamic acid가 있다. 이 製劑는 5% 濃度까지 金屬에 損傷없이 使用이 可能하나 貯藏溫

度에 特히 留意하여야 한다. Sulphamic acid 溶液을 高溫에 貯藏하면 加水現象이 일어나 ammonium hydrogen sulphate가 生成되는데 이 物質은 硫酸과 同一한 強한 腐蝕誘發劑로 作用하게 됨으로 반드시 室溫에 貯藏하여야 한다.



苛性소다液은 適用하는 溫度와 濃度條件에 따라 相當한 差異를 나타내나 2% 溶液을 高溫에서 Plato type 滅菌機에 使用했을 境遇 甚한 腐蝕이 發生되었다.

## 3) 冷却用 brine 과 用水에 依한 腐蝕

塩化物 溶液은 次亜塩素酸소다와 同一한 程度의 腐蝕性을 나타낸다.

塩화나트륨과 塩화칼슘은 冷却用 brine 의 氷點 低下를 爲해 高濃度로 溶解되어 있으며 一般 用水中에도 50ppm 未滿의 塩化物을 含有하는 境遇가 많다.

塩化物이 含有되는 製品은 gelatin 에 2,000ppm醬類塩漬 brine mayonaise 등이 있으나 塩化칼슘 brine 은 乳加工 및 釀造工場의 熱交換機 最終冷却部에 利用되며 穿孔腐蝕生成을 豫防하기 爲해서 다음의 注意事項을 遵守하여야 한다.

① 塩化 Calcium brine 의 pH를 9.5 ~ 10 以內로 適整할것.

② 空氣混入을 避할것. Brine 回收口의 높이를 水面 아래로 하여 循環中에 vortex로 空氣流入을 防止할것.

③ 熱交換機의 Brine 通過部分에 洗滌, 滅菌을 實施할 때는 brine 殘留物이 남아 있지 않도록 充分히 행구어 내고, 0.25~0.5% 苛性소다 또는 sodium metasilicate液을 循環시켜 pH를 alkali 로 維持되도록 할것.

④ Plate 熱交換機 또는 이와 類似한 機器에 Brine 通過部分에는 scale 이 全然 남아 있지 않도록 할것.

⑤ 清掃後 稼動停止 時 Brine 部分은 0.25% 苛性소다液으로 채우고 再稼動과 同時Brine

과 혼합되지 않도록 苛性소다液을 完全히 排出시  
킬것.

用水中에 含有된 塩化物이 水中의 有機物 固  
形分이 scale 化되어 이 scale 附着部에 濃縮되  
어 腐蝕을 일으키는 境遇가 많다.

深井戸水는 塩化物 含量이 높아 腐蝕誘發 可  
能性도 높고 特히 海邊에 位置한 井戸水는 海水  
로 부터 移行되는 塩化物로 因하여 濃도가 높아  
腐蝕誘發性向도 높다.

#### 4) 断熱材에 依한 腐蝕

Tank 의 jacket 周圍에 充填하는 断熱材  
에 依해서 腐蝕이 誘發된다. (COWAN 1977)

Mineral wool 은 可溶性 塩化物 含有量이  
매우 낮아 腐蝕誘發物質로서 問題視되지는 않  
는다.

Polyurethane 에 發火抑制物質을 混合한 断  
熱材가 近間 많이 使用되고 있다. 發火抑制物質  
로 普遍的으로 使用되는 것은 trichloro-ethyl  
propyl phosphate 로서 常溫에서 溫氣가  
있으면 加水分解하여 塩酸을 生成하게 된다.

生成된 塩酸이 Corrodent 로 作用하게 되는  
데 18個月 以內에 Polyurethane foam 의  
發火抑制 物質에 起因된 腐蝕이 發生된 報告가  
있다.

豫防措置로 가장 實用的인 것은 槽壁面을 0.5  
mm epoxy-paint 로 coating 하여 水分浸潤이  
不可能하도록 하고 断熱材는 aluminum foil  
을 싸서 水分浸透를 막는 方法으로 断熱材를 付  
着하여야 한다.

### V. Stainless Steel 의 材質 選擇과 腐蝕

Stainless Steel 의 構成 成分 金屬의 成分  
比와 組成表는 <Table 3>에 表示된 바와 같  
다. (MITTEN 1961)

Stainless Steel 은 3群으로 分類되는데  
食品加工機器에 가장 많이 使用하는 Type 300  
series 에 屬하는 Austenitic 群과 Type 410  
은 Martensitic 群, Type 430 은 Ferritic  
stainless Steel 에 屬한다.

Type 404 는 一般的으로 腐蝕耐性은 Moly-  
bden 을 含有하는 316 보다 弱하나 많이 使用  
되는 材質이다. 果汁加工에 있어 保存劑로 Su-  
lphurous acid ( $H_2SO_3$ ) 를 100~3000 ppm  
으로 添加하는데 Type 304 로 腐蝕耐性이 充  
分하고 Tank 上部 空間에서  $H_2SO_3$  가 酸化되  
어  $H_2SO_4$  로 轉變하여 腐蝕性向이 높으므로 上  
部단을 Type 316 으로 하는것이 理想的이다.  
(CONOLLY 1970)

液糖이나 gelatin 과 같은 高濃度の 塩化物을  
含有하는 製品을 加工하는 機器材質은 304 또  
는 316이 모두 腐蝕에 對한 耐性이 不充分하다.

近間 腐蝕低抗性이 높은 特殊金屬이 開發되어  
實用化되어 있는데 이러한 特殊合金의 種類 및  
組成은 <Table 4>에 提示되어 있다.

<Table 4> 特殊合金의 種類 및 組成  
(COWAN 1977)

Names	Components (%)
W.J alloy	Ni 25 Cr 20 Mo 4.5
Avesta 254	Ni 25 Cr 20 Mo 4.5
SLX	Cu 2
Incoloy 825	Ni 40 Cr 16 Mo 2 Cu 2
Hastelloy C	Ni 56 Cr 16 Mo 16 W 4
	Fe 5
Titanium	Chemically pure

W.J.alloy 와 Avesta 254SLX, Incoloy  
825 는 Stainless Steel 에 나타나는 균열을  
수반하는 腐蝕에 低抗性을 特히 強化시킨 合金  
이나 完全히 防止되지는 않는다.

Gelatin 을 150 °C에서 滅菌하거나 3%의 食  
塩과 acetic acid 를 含有하는 sauce 를 100°  
~105 °C로 殺菌하기 위해서는 Titanium이 가  
장 安全하게 使用될 수 있다.

英國의 어떤 製菓工場에서 150 Gallon 容量  
의 Jacket 附着된 Type 304 Stainless St-  
eel Tank에 100 °C의 葡萄糖과 拘緣酸液貯藏用  
으로 18個月 使用한 後에 相當한 Stress Cor-  
rosion Cracking이 發生한 事例 報告가 있다.

이런 條件에서 316 Type 으로 代替한後 多少 壽命延長이 있었으나 Nickel 合金인 Incoloy (Alloy) 825를 使用하여 滿足할만한 結果를 얻었다고 한다.

南阿聯邦의 製糖工場에서의 激甚한 Corrosion 發生事例가 報告되어 있는데 Chromium 16.5 nickel 5 Molybdenum 2 Copper 2의 組成으로된 Stainless Steel 材質로 製作된 遠心分離機 basket 에 6個月 使用後에 Stress Corrosion Cracking이 發生된바 있다. 原糖 製造 工程中에 massecuite中에 있는 雪糖結晶과 molasses 로 分離시키기 爲하여 使用되었는데 平均溫度는 72°C pH 6.5-7.0 鹽化物 平均濃度 3%였다. 이런 경우 材質을 316 Type 으로 할때 腐蝕耐性이 多少 向上되었으나 ALLOY 400 (Nickel 67% Copper 30%) 이나 Alloy 825로 製作하는 것이 根本的인 對策이 되었다고 한다.(CONOLLY 1970)

## VI. 結 論

食品製造機器에 發生되는 腐蝕은 材質選擇을 適切히 하고 使用方法을 適當하게 함으로 最少限으로 줄이거나 豫防할 수 있다.

機器의 材質選擇은 對象食品의 鹽化物 含有濃度 處理溫度를 考慮하여 腐蝕성이 特히 강한 製品加工 機器는 特殊金屬을 選擇하여야 한다.

Stainless Steel 機器의 腐蝕防止를 爲해서는 機器表面의 清潔狀態 維持가 重要하며 物理的 刺戟에 依한 表面傷處를 내지 않도록 하고 使用되는 여러가지 腐蝕誘發物質은 適正 濃度로 適當한 溫度에서 一定時間동안만 接觸되도록 細深하게 注意해야 할 것이다.

- 
1. Conolly, B. J (1970) Br. Corros. J. vol 5. 209.
  2. Cowan, C. T. (1977) Food Engineering Int. Sept. 1977. 34.
  3. Geoffroy, P. (1968) reprint from article published in Le Vigneron Champeriois, 1968 No. 7/8.
  4. Harper & Hall (1976) Dairy Technol & Engineering 292~295.
  5. Lehman, A. J. (1961) Rep U. S. Bur. Fd, Drug. Adm. 25(3), 123.
  6. Mitten H. L. (1962) J. Milk Food Technol. 85. 91.