

技術論文

高耐食洋食器刃物用マルテンサイト系ステンレス鋼 NSSC® 420J1Mの開発

Development of High Corrosion Resistance Martensitic Stainless Steel, NSSC® 420J1M, for Cutlery

寺岡 慎一* 福田 章宏 小林 雅明 高橋 明彦
Shin-ichi TERAOKA Masahiro FUKUDA Masaaki KOBAYASHI Akihiko TAKAHASHI
竹本 正人
Masahito TAKEMOTO

抄 録

洋食器ナイフ用に好適なマルテンサイト系ステンレス鋼NSSC 420J1Mを開発した。既存鋼SUS420J1では、空気焼入れ時にCr炭化物が粒界析出することで耐食性が低下するが、開発鋼では、低炭素化と窒素添加によって、鋭敏化が抑制された。更に開発鋼では、ナイフ用途に必要な焼入れ硬さが、既存鋼より低温の加熱温度から得られるため、顧客での生産性向上にも寄与できると考えられた。

Abstract

The martensitic stainless steel, NSSC 420J1M, was developed for cutlery knife. The corrosion resistance of SUS420J1 was deteriorated by precipitation of Cr carbide during air hardening. In the case of developed steel, sensitization was suppressed by increase of nitrogen and reduction of carbon. It would contribute to the productivity improvement with customer that the heating temperature to obtain quenching hardness necessary for knife usage could be lowered.

1. 緒 言

洋食器のカトラリ用材料には、衛生上の観点からステンレス鋼が主に用いられている。具体的な例を挙げるとスプーンやフォークにはSUS304等のオーステナイト系ステンレス鋼、ナイフにはSUS420J1等のマルテンサイト系ステンレス鋼が一般に用いられている。スプーンやフォークの裏面に18-8や18-10等の刻印を目にするが、これらは、18%Cr-8%Ni、18%Cr-10%Ni（いずれもSUS304鋼）を意味する。SUS420J1（13%Cr-0.2%C）はSUS304に比べ耐食性が劣るが、焼入れによりナイフに必要な高い耐摩耗性が得られる。

ナイフには刃先と柄が一体になっている共柄ナイフや、柄の中が空洞になっている最中柄ナイフ、柄に樹脂素材を用いたものもある。最中柄ナイフは柄の部分にSUS304等の異素材が使用されている。洋食器ナイフと異なり、洋包丁や特殊ナイフなどに使われるステンレス鋼は、SUS420J1よりも更にC、Crを高め、高強度化したSUS440系の鋼種などが用いられているが、本報ではSUS420J1鋼が用いら

れる汎用の洋食器ナイフ用途を対象とする。

当該用途は、使用後に洗浄されるため、腐食が問題になる事はこれまで極めてまれであった。しかし近年、食器洗い機用洗剤において塩化物濃度の高い物が使用されるケースが認められるようになり、ナイフの腐食事例が散見されるようになってきた。そこで、市販ナイフの耐食性評価と耐食性向上に関する検討を行い、SUS420J1鋼と同等以上の焼き入れ性を有し、かつ耐食性を向上させたNSSC 420J1M鋼を開発した。

本論分では、市販ナイフの耐食性評価結果及びNSSC 420J1M鋼の各種品質特性について述べる。

2. 市販洋食器ナイフの耐食性と腐食形態

洋食器ナイフの腐食環境を食器洗い機内と仮定し、環境を模擬する腐食試験方法として、塩水噴霧試験JIS Z2371を行なった。塩水噴霧試験と食器洗い機内環境を比較すると、塩水噴霧試験は温度が35℃と低いがNaCl濃度が約5%と比較的高いため、大まかな評価としては妥当と考えられた。

市販の洋食器ナイフを国内外で入手し、4時間の塩水噴霧試験を行なった結果を図1に示す。当該環境においては、いずれも発錆が認められており、炭素量の少ない材料で、錆が比較的少ない傾向にあった。評価した洋食器ナイフには、柄の部分にSUS304を使用した最中柄ナイフもあったが、その部分は腐食が認められなかった。また、同一成分のナイフでも、腐食の程度に大きな差が見られており、製造条件が影響していると思われる。マルテンサイト系ステンレス鋼は空冷でも焼きが入るため、空気焼入れされる場合が多いが、空冷時の冷却速度が遅い場合や、焼戻し温度が不適切である場合に、粒界に炭化物(CrFe)₂₃C₆が析出し近傍にCr欠乏層が生じることで粒界腐食感受性を増す現象、いわゆる鋭敏化が生じるとされる。特に、共柄ナイフの柄の部分は板厚が約6~8mmと厚いため空気焼入れでは冷却速度の低下が生じると考えられた。

そこで、実験室にて板厚6mmのSUS420J1鋼板を1050℃×10分間加熱後、空気焼入れ、または油焼入れし、表面をSiC紙で#600研磨仕上げして塩水噴霧試験を行なった。試験後の外観を図2に示すが、空気焼入れ材では腐食し、油焼入れでは腐食が認められなかった。空気焼入れ材

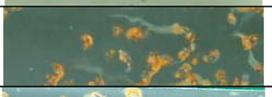
	Type of stainless steel	Blade part of knife
1	SUS420J1 (13.2Cr-0.2C)	
2		
3	SUS420J2 (13.5Cr-0.3C)	
4	--- (14.3Cr-0.5C)	

図1 市販ナイフの耐食性評価結果(塩水噴霧試験4時間)
Appearance of knives after salt-spray test for 4 hours

	SUS420J1
Air hardning	
Oil quenching	

図2 SUS420J1鋼の耐食性に及ぼす焼入れ条件の影響(塩水噴霧試験4時間)
Effect of quenching method on corrosion resistance of SUS420J1. Salt-spray test for 4 hours

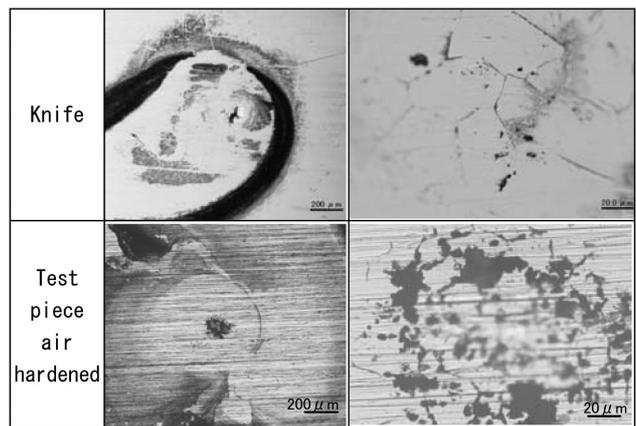


図3 SUS420J1鋼の塩水噴霧試験後に観察された粒界腐食
Intergranular corrosion appeared on SUS420J1 after salt-spray test for 4 hours

の腐食起点を、ナイフの腐食起点と比較して顕微鏡観察し、図3に示した。双方とも孔食の周辺には明確な粒界腐食溝が観察されており、空気焼入れ時に鋭敏化したと考えられた。即ち、粒界にCr炭化物が析出することで、その近傍にCr欠乏層が形成され、材料本来の耐食性を損ねたものと考えられた。

3. 耐食性改善鋼の開発指針

ステンレス鋼の鋭敏化を抑制するためには炭素量の低減の他に、窒素添加も有効と報告されている。例えば、固溶窒素が粒界腐食に及ぼす影響については、オーステナイト系ステンレス鋼を用いた研究で種々の報告があり、窒素が耐鋭敏化特性を向上する事¹⁾や、粒界のCr濃度低下を抑制する効果²⁾等が、認められている。マルテンサイト系ステンレス鋼を焼入れる際も、鋭敏化温度はマルテンサイト変態前のオーステナイト単相域であるため、窒素の影響は同様と考えられた。

マルテンサイト系ステンレス鋼においては、所定の焼入れ硬さを得るために、相応の炭素量が必要であり、SUS420J1鋼の場合は、0.16~0.25%とJISで規定されているが、炭素を窒素で代替することで、必要な焼入れ硬さは得られると考えられた。

そこで、洋食器ナイフ用の材料開発に於いては、空気焼入れ時における鋭敏化抑制を主目的とし、現行SUS420J1鋼をベースにC-Nバランスを最適化することで、SUS420J1の焼入れ特性を損ねる事無く、耐食性を向上させた鋼種NSSC 420J1Mを開発し商品化した。

4. NSSC 420J1Mの品質特性

4.1 供試材

供試材には、NSSC 420J1MとSUS420J1の実機熱間圧延焼鈍板、板厚6mmを用いた。NSSC 420J1M鋼の化学成分を表1に示す。SUS420J1鋼(0.2%C-0.015%N)に対し

表1 NSSC 420J1Mの化学組成(mass%)
Chemical compositions of NSSC 420J1M (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
Range	0.15 - 0.17	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.040	≤ 0.03	13.00 - 14.00	0.20 - 0.60	0.04 - 0.06
Typical	0.16	0.51	0.43	0.025	0.01	13.3	0.23	0.0533

て高窒素，低炭素化した点の特徴である。窒素は，耐孔食性を向上させる元素であり，耐孔食指数（PRE：Pitting Resistance Equivalent）として（1）式が提案されている。

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 (\% \text{Mo}) + 16 \sim 30 (\% \text{N})^{3,4} \quad (1)$$

NSSC 420J1Mの窒素はSUS420J1に対して，約0.04%増になり，PREが0.6～1.2程度増加した。以下の品質評価は実機製品を主に用いたが，一部の試験に於いては，実験室で製造した13%Cr-0.05%N-0.10～0.18%Cの材料も比較用として評価に加えた。

4.2 諸特性評価

4.2.1 焼入れ性

加熱温度を950～1150℃まで変化させ，各温度で600秒間保持後に空気焼入れした。硬度測定はビッカース硬度計を用いて，試験力9.8Nで5点測定し，平均値を求めた。また，焼入れ硬度に及ぼす固溶C，N量の影響を調べるため，1050℃で600秒間保持後に，空冷，水冷の2水準の冷却速度で焼入れし，硬度測定を行うと共に，SPEED法を用いた抽出残渣分析で，未溶解Fe，Cr，N量を測定した。また，CALPHAD法（Thermo-Calc ver. S, Data Base TCFE5）により炭化物組成を求め，実測値と比較した。焼入れ組織における残留オーステナイトの有無はX線回折で評価した。

4.2.2 耐食性評価

耐食性の評価は次の条件で行った。(1)塩水噴霧試験(JIS Z2371)，(2)孔食電位(JIS G0577)については，板厚6mmの平板を1050℃で600秒間加熱し，空気又は油焼入れした後，全面を#600のSiC紙で研磨仕上げして評価した。(3)しゅう酸エッチング試験(JIS G0571)，(4)硫酸・硫酸銅腐食試験では，高周波誘導加熱装置を用い短冊状試験片を，1050℃×600秒間加熱後に，1～70℃/sの一定冷却速度で，常温まで冷却し焼入れて評価した。硫酸・硫酸銅腐食試験では，評価鋼のCr濃度が低いためJIS G0575に規定される試験方法に対して，硫酸濃度を下げた溶液(0.5wt%H₂SO₄+約6wt%CuSO₄+Cu chips)⁵⁾を用い，表面は先の試験と同様に#600研磨仕上げとした。

5. 試験結果

5.1 焼入れ性

焼入れ加熱温度と硬さの関係をSUS420J1鋼と比較して，図4に示した。SUS420J1の焼入れ硬さは，焼入れ加熱温

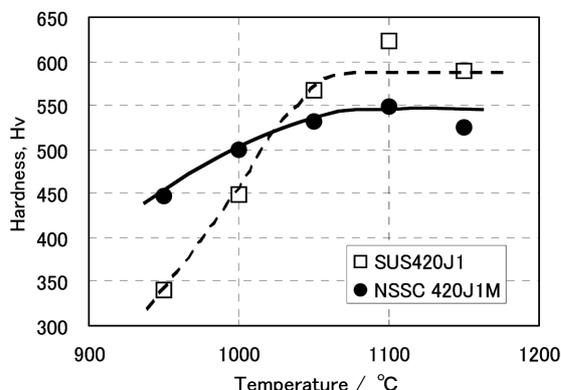


図4 溶体化処理温度が焼入れ硬さに及ぼす影響
Effect of solution treatment temperature on hardness of martensitic 13%Cr steels, solution-treated for 600s and then air hardened

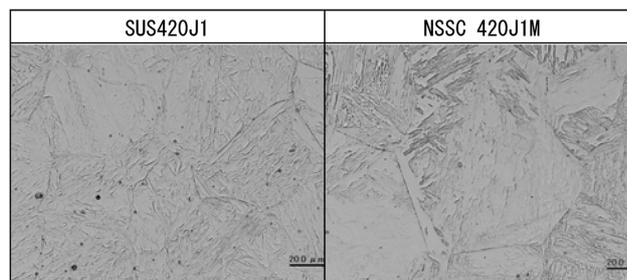


図5 空気焼き入れ組織の光学顕微鏡写真(溶体化処理1050℃×600s)

Optical micrographs showing martensitic structure of steels, solution-treated for 600s at 1050℃ and then air hardened

度が950から1100℃に上がる過程で急激に増加しているのに対し，NSSC 420J1Mはこの間の焼入れ硬さ変化が小さく，950℃以上で450HV以上の硬度が得られている。これは，NSSC 420J1M鋼における炭窒化物の溶体化温度がSUS420J1鋼より低いためと考えられた。両鋼の1050℃焼入れ組織を図5に示す。全てマルテンサイト組織であり，フェライトは認められなかった。X線回折で残留オーステナイトは認められなかった。

未固溶炭化物を含むマルテンサイトの硬さに及ぼす炭素の影響については，土山ら⁶⁾が12%Cr鋼に於いて次式を報告している。

$$Hv = 25 + 1250\sqrt{[C]} + 500(C - [C]) \quad (2)$$

(0.11% < C < 0.34%, [C]は固溶C)

また，固溶窒素の影響については，炭素の0.4～1.0倍との報告例^{7,8)}がある。そこで，NSSC 420J1Mと比較鋼(SUS420J1:0.2%C-0.016%N，実験室溶解材:13%Cr-0.10

～0.18% C-0.05% N) を用いて焼入れ硬度に及ぼす固溶析出C, Nの影響を調べた。抽出残渣分析の結果, 未固溶炭化物 $M_{23}C_6$ は評価鋼の全てに認められたが, 窒化物はほぼ溶体化していた。

炭化物中のFe, Cr量を図6に示すが, 焼入れ時の冷却条件によらず, Cr/Fe比は約1.66で一定であった。SUS420J1は0.05% N鋼に比べて未固溶炭化物が比較的多く, その空気焼入れ材は水焼入れ材より, 更に未固溶炭化物が増加していた。一例として, NSSC 420J1Mの $M_{23}C_6$ の組成と溶体化温度を計算し図7に示すが, 高温になるほどCr濃度は低下した。即ち, 当該鋼の計算溶体化温度928℃を超える1050℃で10分間加熱し, 焼入れているが, 時間内に溶体化に至らず, 比較的にCr濃度の低い炭化物が残存したと考えられた。

炭窒化物の析出量よりマルテンサイト中に固溶する炭素, 窒素量を求め, 硬さとの関係を図8に整理した。空気焼入れ材は水焼入れ材に比べて硬度が下がっているが, これは固溶C量が低下したことに加え, Ms点以下の緩冷却

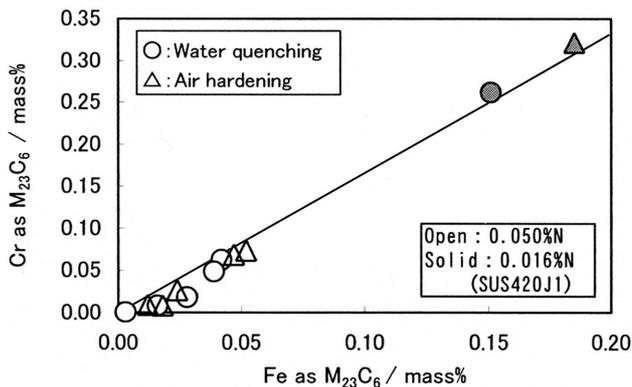


図6 焼入れ後に未固溶炭化物として存在したFe, Cr量とその量比
Ratio of Fe, Cr content in insoluble carbide extracted from hardened specimens

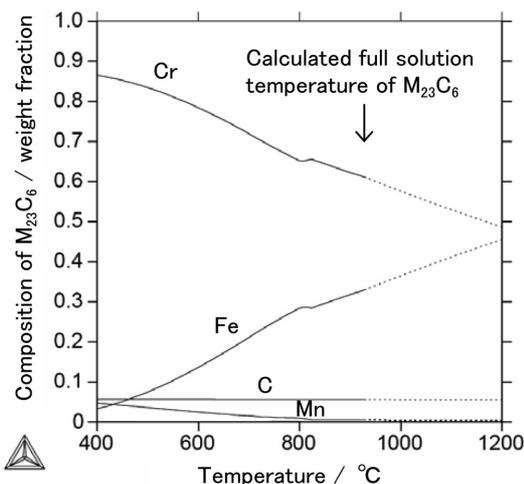


図7 $M_{23}C_6$ 炭化物の組成に及ぼす溶体化温度の影響, NSSC 420J1M
Effect of solution treatment temperature on composition of $M_{23}C_6$ in NSSC 420J1M

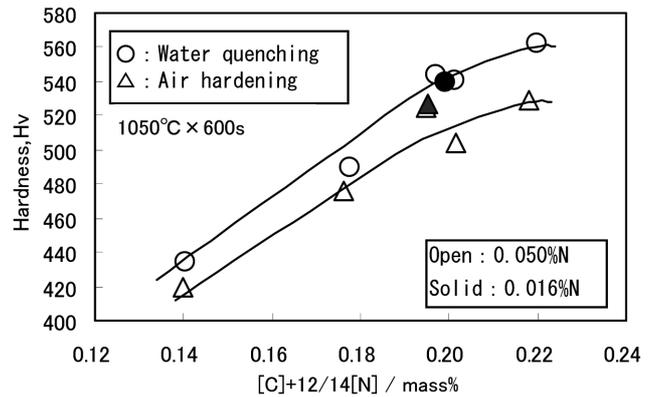


図8 焼入れ硬度に及ぼす固溶[C], [N]量の影響
Effect of solute carbon [C] and nitrogen [N] on hardness of martensitic 13%Cr steels

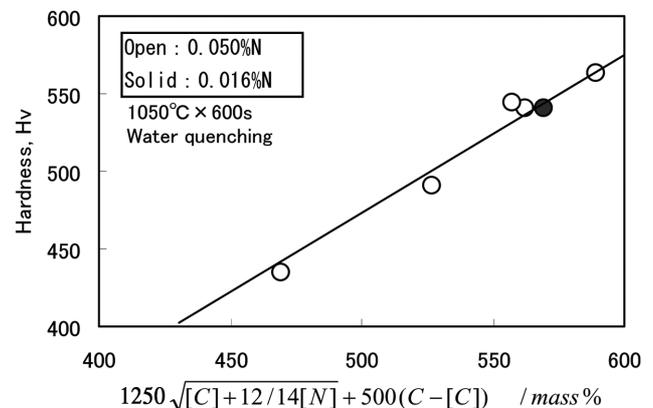


図9 焼入れ硬度に及ぼす固溶[C], [N]析出C量の影響
Effect of solute carbon [C], nitrogen [N] and insoluble carbon on hardness of martensitic 13%Cr steels.

によってマルテンサイトの焼戻しが進行したことによると考えられた。更に, 未固溶炭化物が硬さに及ぼす影響について, (2)式を基に固溶窒素の影響を加えた式で整理したところ, 図9に示した様に良い相関を示した。供試材の窒素量は2水準であり, Nの影響をCと比較するに十分ではないが, 固溶窒素原子はマルテンサイトの硬度に対し炭素とほぼ同等の寄与を示した。

5.2 耐食性

空気焼入れ材を塩水噴霧試験に供した結果を図10に示すが, SUS420J1鋼に認められた様な粒界腐食を伴う孔食の発生は認められなかった。次に, 孔食電位の測定結果をC量の異なる実験室試作の比較材と共に図11に示した。孔食電位がC量によって極大値を示しているが, 低炭素では, 残留フェライトに起因する鋭敏化促進, 高炭素側は炭化物の析出増によって鋭敏化が起こり粒界腐食を生じる事で孔食電位が低下したと考えられた。

一方, 油焼入れ材の孔食電位は, 0.10～0.18% C-0.05% N鋼で0.15～0.26V, SUS420J1 (0.21% C-0.016% N)鋼では0.06～0.20Vであり, C量によらずPREが同じであれ

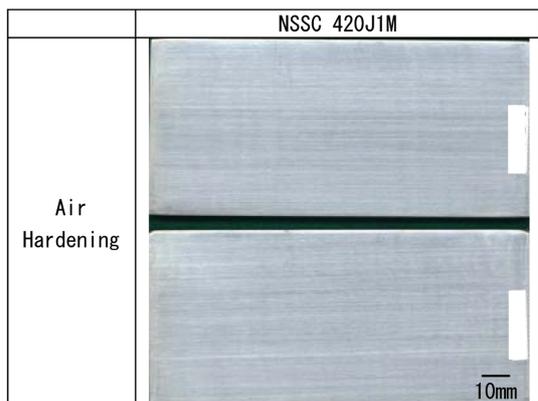


図10 NSSC 420J1M空気焼入れ材の塩水噴霧試験後の外観
Appearance of air hardened NSSC 420J1M test pieces after salt-spray test for 4 hours

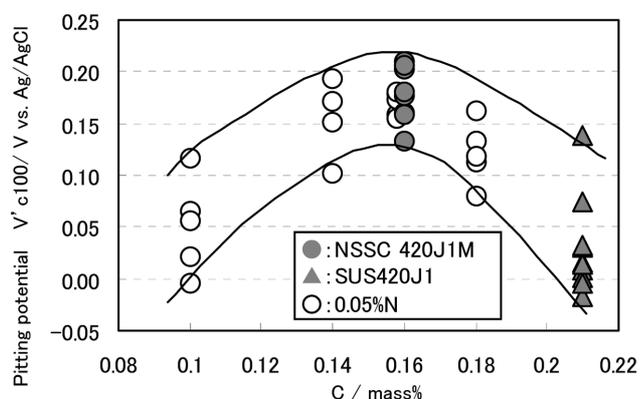


図11 空気焼入れした13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼の孔食電位に及ぼすC, Nの影響
Effect of carbon content on pitting potential of martensitic 13%Cr steels after solution treated at 1 050°C for 600s and then air hardened

ば、ほぼ一定の値を示した。即ち、CをNで代替した供試鋼は、焼入れ時の未固溶炭化物に起因するCrの減少が少なく、固溶Nも増加する事によりPREが上がるため、油焼入れ時の孔食電位が僅かに向上したと考えられた。

次に、焼入れ時の冷却速度影響を、しゅう酸エッチング試験で調べた結果を図12に、硫酸・硫酸銅腐食試験の結果を図13に示した。鋭敏化温度域では、マルテンサイト変態前のオーステナイト単相組織であるが、SUS420J1では10°C/sの冷却速度でも、粒界腐食溝が明瞭に認められるのに対し、NSSC 420J1Mでは3°C/sの冷却速度でも粒界腐食が認められなかった。

硫酸・硫酸銅腐食試験においても、両鋼の差は明確であり、SUS420J1鋼は冷却速度の低下と共に腐食減量が増加し、特に10°C/s以下になると腐食が顕著であった。NSSC 420J1M鋼でも、冷却速度の低下と共に腐食が増加したが、その量はSUS420J1の1/10程度であった。先の、塩水噴霧試験における供試材は、板厚が6 mmの平板を空気焼入れしたものであったが、この時1 050～400°Cまでの平均冷却速度は約3°C/sであり、両鋼の耐食性差が顕著に現

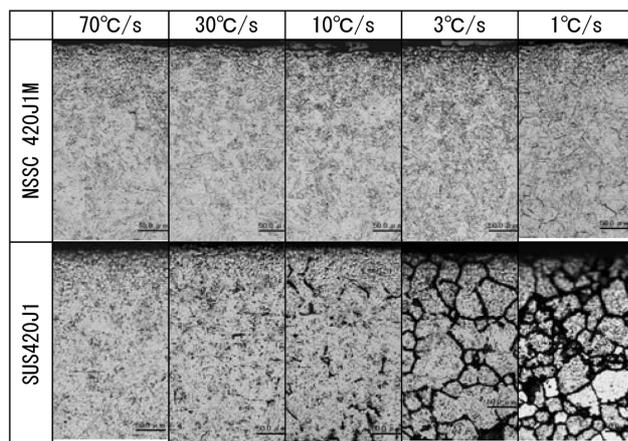


図12 焼入れ時の冷却速度が耐食性に及ぼす影響, しゅう酸エッチング試験後の光学顕微鏡写真
Optical micrographs showing the effect of cooling rate on corrosion resistance of martensitic 13%Cr steels. Oxalic acid etching test

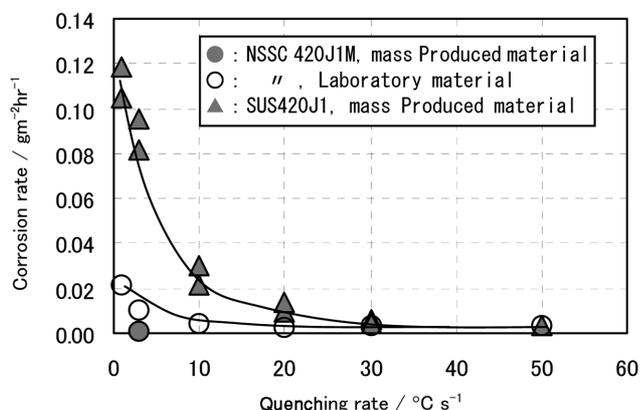


図13 焼入れ時の冷却速度が硫酸・硫酸銅腐食試験における腐食減量に及ぼす影響
Effect of quenching rate on corrosion resistance of martensitic 13%Cr steels in copper sulfate-sulfuric acid

れる冷却速度であった。油焼入れするなど、急速冷却する場合、両鋼の耐食性の差は小さいが、空気焼入れで洋食器ナイフを製造する際には、NSSC 420J1M鋼の耐食性の優位さが大きく現れると考えられた。

6. 結 言

本報告では、SUS420系のマルテンサイト系ステンレス鋼で製造された洋食器ナイフの一般的な耐食性について、また、空気焼入れ時の鋭敏化を抑制する事で耐食性を向上させたNSSC 420J1M鋼について述べた。

市販ナイフの多くが、短時間の塩水噴霧試験で腐食すること、腐食が粒界腐食を伴う孔食であること、製造工程における空気焼入れなどに起因する鋭敏化が原因と思われる、これらの腐食は油焼入れで改善する事を示した。

更に、空気焼入れでも良好な耐食性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼として、窒素を活用したNSSC 420J1Mを開発し、耐食性に及ぼす焼入れ冷却速度影響が小さい事

を、各種試験結果によって示した。当該鋼は洋食器ナイフ用ステンレス鋼として、現在量産中である。

参考文献

1) Beneke, R., Sandenbergh, R.F.: Corrosion Science, 29(5), 543 (1989)
 2) Betrabet, H.S., Nishimoto, K., Wilde, B.E., Clark, W.A.T.: Corrosion. 43(2), 77(1987)

3) Hebsleb, G.: Werkst. U. Korr. 33, 334(1982)
 4) Truman, J.E.: Proc. UK Corrosion, 87, 111(1987)
 5) Devine, T.M., Drummond, B.J.: Corrosion. 38(6), 327(1982)
 6) 土山聡宏, 高木節雄, 中村定幸: 鉄と鋼. 80(12), 68(1994)
 7) 高野光司, 榎原瑞夫, 松井孝至, 高木節雄: 鉄と鋼. 86(2), 51 (2000)
 8) 吉岡啓一, 鈴木重治, 石田文良, 小林真: 鉄と鋼. 69(13), S1384 (1983)



寺岡慎一 Shin-ichi TERAOKA
 新日本製鐵(株) 八幡技術研究部 ステンレス鋼研究グループ 主幹研究員 工博
 北九州市戸畑区飛幡 1-1 〒 804-8501
 TEL:(093)872-6158



高橋明彦 Akihiko TAKAHASHI
 新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター 薄板・自動車材料研究部 部長 (現 研究センター長) 上席研究員 工博



福田章宏 Masahiro FUKUDA
 新日本製鐵(株) 八幡製鐵所 ステンレス部 ステンレス管理グループ マネジャー



竹本正人 Masahito TAKEMOTO
 新日鐵住金ステンレス(株) 光製造所 生産管理部 担当部長



小林雅明 Masaaki KOBAYASHI
 新日本製鐵(株) 八幡製鐵所 ステンレス部 ステンレス管理グループ グループリーダー