



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 694 401 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

51 Int. Cl.7: C 22 C 038/38
C 22 C 038/22
C 22 C 038/20
B 22 F 001/00

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 00981/99

73 Inhaber:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

22 Anmeldungsdatum: 26.05.1999

72 Erfinder:
Markus O. Speidel, Seilersgrabeweg 6
5413 Birmenstorf AG (CH)

24 Patent erteilt: 31.12.2004

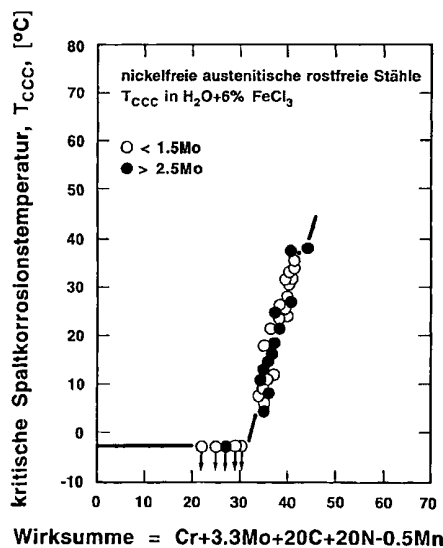
74 Vertreter:
Schmauder & Partner AG, Patentanwaltsbüro
Zwängiweg 7
8038 Zürich (CH)

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.12.2004

54 Nickelarmer, molybdänarmer, biokompatibler, nicht Allergie auslösender, korrosionsbeständiger austenitischer Stahl.

57 Die vorliegende Erfindung löst das Problem, Bauteile aus hochfestem nickelfreiem, molybdänarmem austenitisch rostfreiem Stahl herzustellen, die in Herstellung, Gebrauch und Wiederverwendung umweltschonend und wirtschaftlich sind und dennoch sehr hohen Widerstand gegen Korrosion aufweisen. Das Problem wird gelöst durch die Verwendung von nicht rostendem Stahl mit hohem N- und C-Gehalt sowie mit kleinstmöglichem Cr-, Ni-, Mo-, Mn-Gehalt und geeigneter Wärmebehandlung. Die Verwendung der nickelfreien erfindungsgemässen Stahllegierung löst auch das Problem der Nickelallergie.

Erfindungsgemässe Anwendungen betreffen Bauteile für Gebrauch am und im menschlichen Körper, für Hoch- oder Tiefbau, Verkehrstechnik, Maschinenbau, Gas- oder Ölförderung.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen hochkorrosionsbeständigen, nicht Nickel-Allergie auslösenden, nicht magnetischen austenitischen Stahl, der weitgehend frei von Nickel ist, und dessen Verwendung als Werkstoff für Gegenstände, die entweder im Verlauf ihrer Erzeugung oder Benützung oder Entsorgung keine nennenswerten Mengen Nickel an Menschen oder die Umwelt abgeben dürfen, oder aber von Gesetzes wegen oder aus wirtschaftlichen Gründen nur sehr kleine Anteile Nickel enthalten dürfen.

Austenitische nicht rostende Stähle finden weltweit sehr grosse und steigende Anwendung. Die herkömmlichen korrosionsbeständigen austenitischen Stähle enthalten zumeist wesentliche Anteile an Nickel. Nickel kann jedoch bei Herstellung, Gebrauch und Entsorgung von Werkstücken aus diesen Stählen herausgelöst und als Korrosionsprodukt in Form von Nickelionen in die Körper von Lebewesen gelangen und dort allergische Reaktionen auslösen (Nickelallergie).

Es sind aus diesem Grunde in den vergangenen Jahren mehrere nicht rostende austenitische Stähle vorgeschlagen worden, die helfen sollen, das Problem der Nickelallergie, auch bei Kontaktdermatitis, zu vermeiden. Der Stand der Technik ist hierzu vor allem gegeben durch die Europäische Patentanmeldung Nr. 8 890 116.1 vom 22.4.1998 und das Deutsche Patent DE 19 513 407 C1 vom 08.04.1995. Beide schlagen nickelfreie, austenitische Chrom-Mangan-Stickstoff-Stähle mit hohen Gehalten an Mangan, Stickstoff und mehr als 2.5 Gewichts-Prozent Molybdän vor, um so zu hoch korrosionsbeständigen hautverträglichen Werkstoffen, auch für Schmuck, Implantate und Dentalanwendungen, zu gelangen.

Hohe Molybdängehalte, typisch mehr als 2 Gewichts-Prozent, werden traditionell für notwendig gehalten, um besonders hohe Beständigkeit gegen Korrosion, insbesondere gegen lokale Korrosion, beispielsweise Lochfrasskorrosion und insbesondere Spaltkorrosion, zu erzielen.

Mit der Verwendung solcher hoch-molybdänhaltiger nickelfreier austenitischer Stähle kann zwar das Problem der Nickel-Allergie vermieden werden, aber zwei neue Probleme stellen sich dabei:

Erstens ist Molybdän das bei weitem teuerste Legierungselement in den genannten nickelfreien austenitisch nicht rostenden Stählen, und zweitens sind die Lagerstätten von Molybdän auf der Erde begrenzt.

Es ist deshalb zu erwarten, dass zwar der Gebrauch von nicht rostenden Stählen sehr stark ansteigen wird, auf nahezu allen Gebieten der modernen Technik, dass aber gleichzeitig aus Umweltschutzgründen gefordert wird, dass solche Werkstoffe neben möglichst wenig Nickel auch möglichst wenig Molybdän enthalten, da dessen Vorräte sehr begrenzt sind. Generell wird versucht werden müssen, so wenig Schwermetalle den nicht rostenden Stählen zuzulegieren wie möglich und also Chrom, Mangan, Nickel und Molybdän einzusparen. Es ist zu erwarten, dass diese Forderungen über Gesetze und/oder über gezielte Preiserhöhungen (Umweltpenalum) durchgesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung löst das Problem, einen umweltschonenden, hoch korrosionsbeständigen, austenitisch nicht rostenden Stahl sehr hoher Korrosionsbeständigkeit zur Verwendung für Gegenstände bereitzustellen, die weder im Verlauf ihrer Erzeugung noch ihrer Benützung noch ihrer Entsorgung nennenswerte oder schädliche Mengen von Nickel an Menschen, Lebewesen oder die Umwelt abgeben oder aber von Gesetzes wegen oder aus wirtschaftlichen Gründen nur unvermeidlich kleine Anteile von Nickel enthalten dürfen und darüber hinaus nur minimal Molybdän enthalten. Das Problem wird dadurch gelöst, dass ein nicht rostender Stahl verwendet wird, dessen Grenzen der chemischen Zusammensetzung hohe Korrosionsbeständigkeit bewirken, und dass dennoch auf Nickel ganz verzichtet werden kann, und dass nur höchstens 1.5 Gewichts-Prozent Molybdän benötigt wird.

Zwei entscheidend neue Erkenntnisse haben die hier vorgestellte, patentgemässe Problemlösung möglich gemacht.

Die erste entscheidend neue Erkenntnis ist die, dass in nickelfreien austenitisch nicht rostenden Stählen extrem hohe Beständigkeit gegen Korrosion auch dann auftreten kann, wenn der Gehalt an Molybdän unter 1.5 Gewichts-Prozent liegt. Dies ist in der beigefügten Zeichnung aufgezeigt. Wesentlich für die Erzielung dieses Ergebnisses ist die in den Patentansprüchen geforderte Kombination von hohem Kohlenstoffgehalt, hohem Stickstoffgehalt, geeignetem Chromgehalt und bescheidenem Molybdängehalt. Diese gemeinsam können gemäss der in der Zeichnung aufgeführten Wirksumme der Legierungselemente auch mit weniger als 1.5 Prozent Molybdän zu sehr hohen kritischen Spaltkorrosionstemperaturen und zu so gemessenem sehr hohem Widerstand gegen Korrosion führen, wie sie bisher nur mit Molybdängehalten über 2.5 Gewichts-Prozent erreicht wurden. Die Voraussetzung dafür ist, dass die den Korrosionswiderstand bestimmenden Konzentrationen an C, N, Cr (und Mo) in fester Lösung vorliegen. Dies bedeutet hier, dass sie in das kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter atomar fein verteilt eingebaut werden und nicht als grössere Karbide, Nitride oder intermetallische Phasen abgebunden werden, oder andere Mischkristalle, etwa kubisch raumzentriert kristallisierende, bilden. Dies wird durch Patentanspruch 1 wegen der darin aufgeführten Begrenzung der Zusammensetzung und durch Patentansprüche 2 und 3 in Bezug auf die Wärmebehandlung und Verformung gesichert.

Als wesentlicher Vorteil ist hierbei erkannt worden, dass Kaltverformung die Beständigkeit gegen Spaltkorrosion nicht herabsetzt. Deshalb Patentanspruch 2 und 3.

Die zweite entscheidende neue Erkenntnis, die dieser Erfindung zu Grunde liegt, ergibt sich ebenfalls aus der Zeichnung. Dort ist erkennbar, dass Mangan die Korrosionsbeständigkeit verschlechtert. Es wäre also nicht nur aus Umweltschutzgründen und Preisgründen wichtig, die Mangankonzentration in den rostfreien Stählen so gering wie möglich zu halten, sondern auch aus Gründen des dadurch erhöh-

ten Korrosionswiderstandes. Aus der beigefügten Zeichnung ist erkenntlich, dass der Widerstand gegen die Korrosion, hier ausgedrückt durch die kritische Spaltkorrosionstemperatur mit folgender Wirksumme an Legierungselementen im Stahl zunimmt:

5 Gleichung [1], Wirksumme = $Cr + 3.3 Mo + 20 C + 20 N - 0.5 Mn$

wobei das Elementsymbol für dessen Gehalt in Gewichtsprozent steht. Spart man an einem rostfreien Stahl also 2 Gewichtsprozent Mangan ein, so steigt der Korrosionswiderstand so, als ob man ein Gewichtsprozent Chrom hinzugefügt hätte.

10 Dies bietet den erfindungsgemäss anzuwendenden Stählen einen wesentlichen Vorteil gegenüber anderen möglichen nickelfreien austenitischen Stählen, welche 21 bis 26 Gewichtsprozent Mangan enthalten.

Durch Verringerung des Mangengehaltes kann man also Chrom und Molybdän einsparen, ebenso wie durch Zufügen von Stickstoff und Kohlenstoff, vorausgesetzt, ein homogener austenitischer Mischkristall bleibt erhalten, in dem die genannten Elemente in fester Lösung sind. Innerhalb der in den Patentansprüchen genannten Grenzen sind solche Mischkristalle möglich. Zusammenfassend lässt sich der Kern der Erfindung so beschreiben, dass auf Grund von Gleichung [1] durch geeignetes Zufügen des auf der Erde reichlich vorhandenen Stickstoffs und Kohlenstoffs, nun Molybdän, Mangan, ja sogar Chrom eingespart werden können, vorausgesetzt, durch geeignete Wärmebehandlung wird ein homogener austenitischer Mischkristall als Hauptbestandteil des metallischen Gefüges gesichert.

20 Die erfindungsgemäss zu verwendenden Legierungen können mit allen gängigen Methoden der Stahlherstellung gefertigt werden. Neben dem druckfreien Erschmelzen schliesst dies auch Elektroschlack-Umschmelzen, Druck-Elektroschlack-Umschmelzen, Pulvermetallurgie, Metallpulver-Spritzgiessen (MIM) und massives Aufstücken im festen Zustand mit ein.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Legierungen können auch als Oberflächenschicht oder Plattierung ausgebildet sein und dennoch ihre hier genannte vorteilhafte Wirkung zeigen.

25 Für bestimmte Anwendungen als Implantate im und am menschlichen Körper müssen die patentgemässen nickelfreien austenitischen Stähle nicht nur eine hohe Korrosionsbeständigkeit, sondern auch eine hohe Festigkeit besitzen. Dies kann durch Kaltverformen und gegebenenfalls Anlassen gemäss Patentanspruch 2 oder 3 erreicht werden. Der Vorteil hoher Festigkeit gilt auch für die weiteren patentgemässen Anwendungen.

30 Die hohe Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäss zu verwendenden Legierungen wird in Beispiel 1 und in der Zeichnung erläutert.

Die hohe Festigkeit der erfindungsgemäss zu verwendenden Legierungen wird in Beispiel 2 aufgezeigt.

35 Die einzige Figur zeigt eine grafische Darstellung der gemessenen kritischen Spaltkorrosionstemperatur T_{ccc} in °C als Funktion der Wirksumme aus den Legierungselementen gemäss Gleichung [1] für verschiedene austenitische Stahlliegierungen.

Der Korrosionswiderstand nicht rostender Stähle, hier gemessen als die kritische Spaltkorrosionstemperatur, nimmt zu mit der Wirksumme aus den Legierungselementen. (Für die Elementsymbole ist deren Gehalt in Gewichts-Prozent einzusetzen.) Voraussetzung ist, dass sich die Elemente in fester Lösung befinden. Wie schon aus der Summengleichung hervorgeht, kann der Korrosionswiderstand durch Kohlenstoff und Stickstoff stark gefördert werden. Mangan ist schädlich. Nimmt man Kohlenstoff, Stickstoff und Chrom genügend hoch und Mangan genügend tief, so kann sehr hohe Korrosionsbeständigkeit auch bei geringen Gehalten an Molybdän erhalten werden.

45 Beispiel I

Die kritische Spaltkorrosionstemperatur ist ein Mass für den Widerstand gegen Lokalkorrosion. An zweiundzwanzig Stählen verschiedener Zusammensetzung innerhalb der durch Patentanspruch 1 festgelegten Grenzen, das heisst auch alle mit weniger als 1.5 Prozent Molybdän und davon viele mit 0.15 Prozent Kohlenstoff und 0.80 Prozent Stickstoff wurde die Spaltkorrosionstemperatur gemessen. Die experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung der kritischen Spaltkorrosionstemperatur sind in der Zeichnung als offene Kreise über der Legierungszusammensetzung (Wirksumme) aufgetragen. Im Vergleich dazu sind entsprechende Messpunkte an dreizehn weiteren Stählen hoher Korrosionsbeständigkeit mit mehr als 2.5% Mo als volle Kreise eingetragen. Es zeigt sich dabei, dass es möglich ist, mit Stählen, die weniger als 1.5 Gewichts-Prozent Molybdän enthalten, sehr hohen Widerstand gegen Spaltkorrosion (hohe kritische Spaltkorrosionstemperatur) zu erreichen. Es geht aus dieser Zeichnung hervor, dass auch dann, wenn besonders hohe Korrosionsbeständigkeit gefordert wird, beispielsweise kritische Spaltkorrosionstemperaturen über 10°C, auf das teure Molybdän ganz oder teilweise verzichtet werden kann.

60 Beispiel II

Eine zehn-Kilo Charge eines Stahls mit der Zusammensetzung (in Gewichts-Prozent)

23 Cr - 16 Mn - 1.4 Mo - 0.17 C - 0.82 N, Rest Fe

65

5 wurde im Vakuum-Induktionsofen bei einem Druck von 0.8 bar Stickstoff erschmolzen und abgegossen. Nach dem Schmieden, Lösungsglühen bei 1100°C und Abschrecken zeigt der Stahl ein homogen austenitisches Gefüge. In diesem Zustand hat der Stahl eine Streckgrenze von 550 MPa. Dies ist typisch eine doppelt so hohe Festigkeit als die der zwei weltweit meistbenützten austenitisch rostfreien Stähle in der modernen Technik. Nach Kaltverformen um 72% Querschnittsabnahme erreicht der Stahl eine Streckgrenze von 2480 MPa und nach darauf folgendem Anlassen bei 500°C (eine Stunde) erreicht der Stahl eine Streckgrenze von 2670 MPa. Nach einer ursprünglichen Kaltverformung mit 92% Querschnittsabnahme und nachfolgendem Anlassen erreicht der Stahl sogar die ausserordentlich hohe Streckgrenze von 3100 MPa. Stähle mit weniger als 1.5 Prozent Molybdän, aber dafür genügend Kohlenstoff und Stickstoff, können also nicht nur hohe Korrosionsbeständigkeit, sondern auch sehr hohe Festigkeit erzielen.

Patentansprüche

15 1. Austenitische Stahllegierung mit den Legierungselementen

	Kohlenstoff	mehr als 0.11 und bis 0.70	Gew.-%
	Stickstoff	mehr als 0.70 und bis 1.70	Gew.-%
20	Mangan	weniger als 17.0	Gew.-%
	Chrom	mehr als 21.0 und bis 26.0	Gew.-%
	Nickel	weniger als 1.0	Gew.-%
	Molybdän	weniger als 1.50	Gew.-%
	Kupfer	weniger als 4	Gew.-%
25	Wolfram	weniger als 2	Gew.-%
	Silizium	weniger als 2	Gew.-%

Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

30 2. Stahllegierung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung im ausgeglühten und danach kaltverformten Zustand vorliegt.

3. Stahllegierung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung im ausgeglühten, danach kaltverformten und angelassenen Zustand vorliegt.

35 4. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Gegenständen, die im Kontakt mit dem menschlichen Körper sind, beispielsweise von Brillen, Uhren, Schmuck, Implantaten, Dentalimplantaten, metallischen Gegenständen an Kleidern oder von Menschen berührten Bauteilen.

40 5. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Bauteilen für den Hoch- oder Tiefbau, beispielsweise von Armierungseisen, Befestigungselementen, Vorspannstahl, Verankerungselementen, Scharnieren, Felsankern, tragenden Strukturen oder Fassadenelementen.

45 6. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Bauteilen für die Petrochemie, beispielsweise für Gas- oder Ölexploration, Gas oder Ölförderung oder die zugehörige Meerestechnik.

7. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Bauteilen für die Verkehrstechnik, beispielsweise von Bauteilen für Anlagen oder Verkehrsmitteln für den Verkehr zu Wasser, zu Lande oder in der Luft.

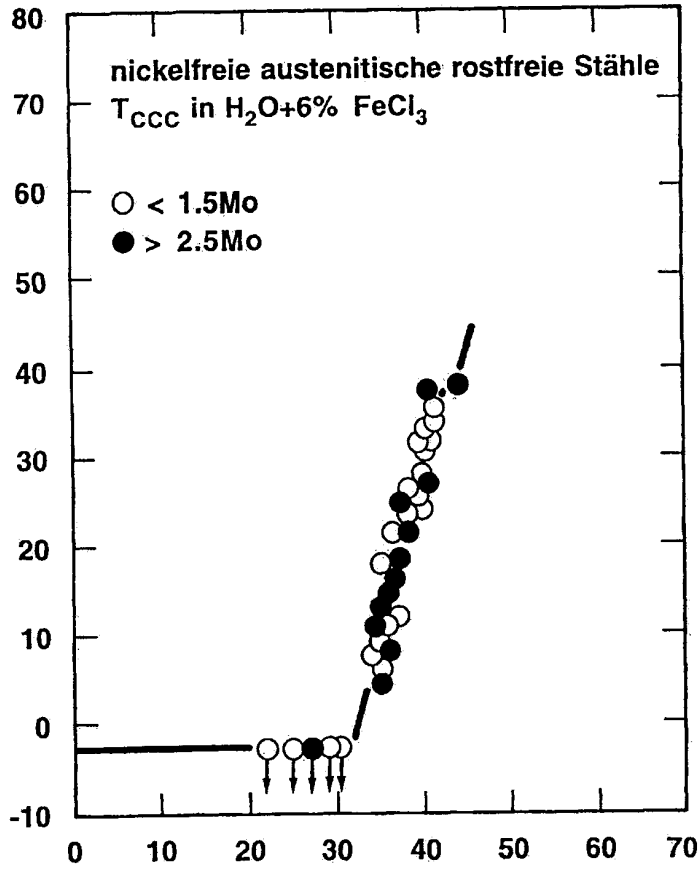
50 8. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Bauteilen für den Maschinenbau oder Anlagenbau, beispielsweise für Energie- und Kraftwerkstechnik oder elektrische oder elektronische Geräte.

55

60

65

kritische Spaltkorrosionstemperatur, T_{CC} , [°C]



Wirksumme = $Cr+3.3Mo+20C+20N-0.5Mn$