

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 640 695 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93890161.8**

51 Int. Cl.⁶: **C22C 38/38, G04B 37/00,
A44C 27/00**

22 Anmeldetag: **23.08.93**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.95 Patentblatt 95/09

71 Anmelder: **BÖHLER YBBSTALWERKE
Ges.m.b.H.
Waidhofnerstrasse 11
A-3333 Böhlerwerk (AT)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT LU NL SE

72 Erfinder: **Döberl, Dieter, Dipl.-Ing.
Nellingstrasse 7a
A-3333 Böhlerwerk (AT)**
Erfinder: **Leban, Karl, Dipl.-Ing.
Raugasse 4
A-2700 Wiener Neustadt (AT)**
Erfinder: **Daxelmüller, Manfred, Dipl.-Ing.
Redtenbachstrasse 12a
A-3340 Waidhofen (AT)**

74 Vertreter: **Wildhack, Helmut, Dipl.-Ing. Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. Leo Brauneiss
Dipl.-Ing. Dr. Helmut Wildhack
Landstrasser Hauptstrasse 50
Postfach 281
A-1031 Wien (AT)**

54 **Korrosionsbeständige Legierung zur Verwendung als Werkstoff für in Berührungskontakt mit Lebewesen stehende Teile.**

57 Die Erfindung bezieht sich auf eine korrosionsbeständige Legierung zur Verwendung als Werkstoff für strukturierfähige Teile, die zumindest teilweise in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen, insbesondere von Menschen, stehen und keine überempfindlichen Reaktionen bzw. Allergien auslösen. Erfindungsgemäß ist dafür eine Legierung im wesentlichen enthaltend die Elemente in Gew.-%

Kohlenstoff	max. 0,10
Silizium	max. 1,0
Mangan	11,0 bis 25,0
Chrom	10,0 bis 20,0
Molybdän	bis 1,0
Stickstoff	0,05 bis 0,55

Rest Eisen mit der Maßgabe vorgesehen, daß der Nickelgehalt unter 0,5 Gew.-% liegt, der Werkstoff nach einer Lösungsglühbehandlung abgeschreckt, gegebenenfalls kaltverformt ist und austenitische Gefügestruktur aufweist.

EP 0 640 695 A1

Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständige und strukturierfähige Legierung zur Verwendung als Werkstoff für Teile, die zumindest teilweise in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen, insbesondere von Menschen, stehen, enthaltend im wesentlichen die Bestandteile Mangan, Chrom und Stickstoff, Rest Eisen. Weiters befaßt sich die Erfindung mit der Verwendung einer korrosionsbeständigen Legierung als Werkstoff für insbesondere strukturierte Teile der Bekleidung und/oder für Schmuckstücke sowie Gebrauchsgegenstände, die zumindest teilweise in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen, insbesondere von Menschen, stehen.

Die Haut von Lebewesen kann bei Reizung durch bestimmte Stoffe oder Strahlen überempfindlich reagieren. Derartige Überreaktionen nennt man Allergien, wobei auch Lebewesen derselben Gattung auf gleiche Reize keine oder überempfindliche, gegebenenfalls unterschiedliche Intensität aufweisende Reaktionen zeigen können. Insbesondere die Haut des Menschen betreffend sind viele Stoffe bekannt, welche gegebenenfalls Allergien bewirken können.

Unter den durch eine Berührung mit Metallen ausgelösten sogenannten Metallberührungsallergien ist die Nickelallergie besonders häufig gegeben. Dabei wurde festgestellt, daß nicht nur reines Nickel sondern auch Legierungen mit einer Nickelkonzentration von einigen Prozenten schon eine allergische Reaktion auslösen können. Lebewesen, insbesondere Menschen, kommen im täglichen Leben zwangsläufig mit metallischen Werkstoffen, insbesondere rostfreien Stählen und Legierungen, welche Nickel enthalten können, in Berührung. Viele Gegenstände des täglichen Gebrauches wie Armbanduhren, Uhrbänder, Brillengestelle, Modeschmuckstücke und dgl. sowie Teile von bzw. an Kleidungsstücken, z.B. Verschlusseinrichtungen, Hosennieten von Jeans und auch Teile an medizinischen, am Körper zu tragenden, gegebenenfalls prothetischen Stütz- oder Haltevorrichtungen, werden aus Gründen der erforderlichen Materialfestigkeit und der bevorzugten Materialeigenschaften insbesondere aus metallischen Werkstoffen gefertigt.

Um eine, insbesondere bei einer Reinigung oder Lagerung erforderliche Rostbeständigkeit der Teile zu erreichen, können diese z.B. galvanisch, gegebenenfalls mit Chrom, beschichtet werden. Die Nachteile derartiger Beschichtungen sind ein hoher Aufwand bei der Herstellung und ein durch Risse in der Schicht ausgelöstes Abblättern derselben. Soll mit Sicherheit ein Auslösen einer Nickelallergie vermieden werden, so dürfen die klassischen rostbeständigen Stähle mit ca. 8 bis 12 Gew.-% Nickel, wie z.B. DIN Werkstoff Nr. 1.4401 und Nr. 1.4404, für zumindest teilweise in Hautkontakt stehende Teile nicht verwendet werden. Es wurde schon versucht, nickelfreie, rostbeständige Chromstähle wie DIN Werkstoff Nr. 1.4001 und Nr. 1.4016 einzusetzen. Nachteilig bei derartigen Werkstoffen ist, daß an den mehr als 12 Gew.-% Chrom zur Ausbildung einer Passivierungsschicht an der Oberfläche enthaltenden Teilen in Anwesenheit von Schweiß oder Salzlösungen Risse durch durch Zugspannungen ausgelöste örtliche Korrosion, der sog. Spannungsrißkorrosion, gebildet werden können und/oder ein großer fertigungstechnischer Aufwand erforderlich ist. Bei obigen Stählen ist auch ein z.B. chemisches Strukturieren der Oberfläche der Teile mit einer gewünschten Gleichartigkeit zur Erzielung eines besonderen Oberflächenaussehens wie dies für Uhrbänder, Uhrböden, Brillengestelle und dgl. oft vorgesehen ist, meist nicht möglich. Weiters sind rostfreie Chromstähle magnetisierbar, was deren Einsatz für Gehäuse von durch Magnetfelder in ihrer Funktion beeinflussbaren Uhren ausschließt. Es ist bekannt, daß Titan keinerlei allergische Reaktionen auslöst, also besonders gut hautverträglich für Lebewesen ist. Der hohe Preis und eine oft aufwendige Herstellung von Teilen aus Titan stellen jedoch wesentliche Nachteile dar.

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, die Nachteile der bekannten Materialien zu beseitigen und eine korrosionsbeständige und strukturierfähige Legierung zur Verwendung als Werkstoff für Teile, die zumindest teilweise in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen, insbesondere von Menschen, stehen, keine Allergien bewirkt, hohe Festigkeit besitzt und amagnetische Eigenschaften aufweist, zu erstellen.

Dieses Ziel wird bei einer Legierung der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß diese Legierung in Gew.-%

Kohlenstoff	max. 0,10
Silizium	max. 1,0
Mangan	11,0 bis 25,0
Chrom	10,0 bis 20,0
Molybdän	bis 1,6
Stickstoff	0,05 bis 0,55

gegebenenfalls ein oder mehrere der Elemente Vanadin, Niob, Tantal, Wolfram, Aluminium, Titan, Kupfer, Bor in einer Konzentration von höchstens 2,0 Gew.-%, Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen mit der Maßgabe aufweist, daß deren Nickelgehalt unter 0,5 Gew.-% liegt und der Werkstoff nach einer

bei einer Temperatur von 1010 °C bis 1080 °C durchgeführten Lösungsglühbehandlung abgeschreckt und gegebenenfalls zur Erhöhung der Dehngrenze und Festigkeit des Materials kaltverformt ist und austenitische Gefügestruktur besitzt.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß einerseits, wie
 5 gefunden wurde, durch eine unterkritische Nickelkonzentration der Legierung keine allergischen Reaktionen ausgelöst werden, der Werkstoff jedoch andererseits zumindest die von nickelhaltigen, austenitischen, rostfreien Stählen bekannten günstigen Gebrauchseigenschaften besitzt. Dabei ist wichtig, daß der Werkstoff erfindungsgemäß einer Lösungsglühbehandlung mit anschließendem Abschrecken unterworfen wird, weil dadurch Ausscheidungen, z.B. Karbide und/oder Gefügephasen aufgelöst und ein rein austenitischer
 10 Gefügestand stabilisiert werden. Gefügeinhomogenität bzw. Ausscheidungen sind nämlich zumeist mit örtlichen Konzentrationsunterschieden von Legierungs- oder Spurenelementen verbunden, wodurch Konzentrationsmaxima entstehen und allergische Reaktionen verursacht werden können. Auch eine chemische Strukturierfähigkeit des Teiles wird durch Materialinhomogenität nachteilig beeinflusst. Ein Molybdängehalt bis 1,6 Gew.-% verbessert die Korrosionsbeständigkeit und kann die mechanischen Eigenschaften des
 15 Werkstoffes anheben. Höhere Gehalte erwiesen sich, weil Molybdän ein ferrit- und karbidbildendes Element ist, als nicht günstig.

Sowohl für besondere Sicherheit gegen ein Auftreten von allergiebedingten Hauterkrankungen als auch zur Verbesserung der korrosionschemischen Eigenschaften hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Legierung die in den Ansprüchen 2 und 3 gekennzeichneten Konzentrationen der Elemente
 20 Kohlenstoff, Mangan, Chrom, Stickstoff und Nickel aufweist.

Um die mechanischen Eigenschaften der Teile, insbesondere die 0,2% Dehngrenze $R_{p0,2}$ von ca. 400 N/mm zu erhöhen und leichtere bzw. sicherere Bauformen zu erreichen, kann es weiters von Vorteil sein, daß der aus der Legierung gebildete Teil eine Kaltverformung von mindestens 5 %, vorzugsweise von größer als 15 %, aufweist. Mittels einer Kaltverformung kann die 0,2% Dehngrenze des Werkstoffes von ca.
 25 400 N/mm² auf zum Beispiel ca. 900 N/mm² durch einen ca. 25 bis 30 % betragenden Umformgrad erhöht werden. Eine gewünschte Dehngrenze kann also durch eine entsprechend große Kaltverformung leicht eingestellt werden, ohne daß, wie durch zahlreiche Versuche gefunden wurde, die Spannungsrißkorrosion sowie die Zähigkeit des Materials und die Ermüdung bei elastischer Formänderung, insbesondere Biegung, nachteilig beeinflusst werden.

Überraschenderweise bleibt auch bei hohen Kaltumformgraden der austenitische amagnetische Materialzustand erhalten, es tritt also keine dem Fachmann von Manganstählen bekannte Bildung von Verformungsmartensit, der magnetisch ist, auf, wodurch sich der Werkstoff besonders gut für Uhrengehäuse und Uhrbänder eignet.
 30

Es hat sich gezeigt, daß der erfindungsgemäße Werkstoff besonders gut für Teile der Bekleidung, vorzugsweise der Unterbekleidung, wie beispielsweise Mieder, gegebenenfalls medizinische Stützmitter, verwendbar ist, weil bei guter Hautverträglichkeit eine leicht erreichbare hohe Materialfestigkeit eine geringe Wandstärke der Verschlußteile ermöglicht. Bei einer Verwendbarkeit der Legierung zur Fertigung von Modeschmuck und dgl. ist es von Vorteil, daß nach einer mechanischen, insbesondere jedoch nach einer chemischen Strukturierung, ein besonders effektvoller Glanz der Oberfläche erreicht werden kann,
 35 ohne die gute Hautverträglichkeit des Teiles zu verschlechtern. Die gute Hautverträglichkeit kann auch bei der Verwendung der Legierung für Gebrauchsgegenstände wie Brillenfassungen, Banknotenclips, Teile von Schreibgeräten, Haushaltsgegenständen, Schlüssel, Münzen und dgl. vorteilhaft genutzt werden.
 40

Patentansprüche

45
 1. Korrosionsbeständige und strukturierfähige Legierung zur Verwendung als Werkstoff für Teile, die zumindest teilweise in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen, insbesondere von Menschen, stehen, im wesentlichen enthaltend die Bestandteile Mangan, Chrom und Stickstoff, Rest Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Legierung in Gew.-%
 50

55

EP 0 640 695 A1

Kohlenstoff	max. 0,10
Silizium	max. 1,0
Mangan	11,0 bis 25,0
Chrom	10,0 bis 20,0
Molybdän	bis 1,6
Stickstoff	0,05 bis 0,55

5

gegebenenfalls ein oder mehrere der Elemente Vanadin, Niob, Tantal, Wolfram, Aluminium, Titan, Kupfer, Bor in einer Konzentration von höchstens 2,0 Gew.-%, Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen mit der Maßgabe aufweist, daß deren Nickelgehalt unter 0,5 Gew.-% liegt und der Werkstoff nach einer, bei einer Temperatur von 1010 °C bis 1080 °C durchgeführten Lösungsglühbehandlung abgeschreckt und gegebenenfalls zur Erhöhung der Dehngrenze und Festigkeit des Materials kaltverformt ist und austenitische Gefügestruktur besitzt.

10

15

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese in Gew.-%

Kohlenstoff	max 0,06
Mangan	18,0 bis 21,5
Chrom	12,0 bis 15,0
Stickstoff	0,2 bis 0,4

20

aufweist.

25

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß deren Nickelgehalt unter 0,25 Gew.-% liegt.
4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der aus dieser gebildete Teil eine Kaltverformung von mindestens 5 %, vorzugsweise von größer als 15 %, aufweist.
5. Verwendung einer korrosionsbeständigen Legierung enthaltend in Gew.-%

30

35

Kohlenstoff	max. 0,1
Silizium	max. 1,0
Mangan	11,0 bis 25,0
Chrom	10,0 bis 20,0
Molybdän	bis 1,6
Stickstoff	0,05 bis 0,55

40

gegebenenfalls ein oder mehrere der Elemente Vanadin, Niob, Tantal, Wolfram, Aluminium, Titan, Kupfer, Bor in einer Konzentration von höchstens 2,0 Gew.-%, Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen als Rest, welche Legierung einen Nickelgehalt von unter 0,5 Gew.-% aufweist, im von einer Temperatur von 1010 °C bis 1080 °C zur Lösungsglühbehandlung abgeschreckten und gegebenenfalls zur Erhöhung der Dehngrenze und Festigkeit des Materials kaltverformten Zustand als austenitischer Werkstoff für insbesondere strukturierte Teile der Bekleidung und/oder für Schmuckstücke sowie Gebrauchsgegenstände, die zumindest teilweise in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen, insbesondere von Menschen, stehen.

45

50

6. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 5 enthaltend im wesentlichen in Gew.-%

Kohlenstoff	max. 0,06
Mangan	18,0 bis 21,5
Chrom	12,0 bis 15,0
Stickstoff	0,2 bis 0,4

55

EP 0 640 695 A1

7. Verwendung einer Legierung gemäß den Ansprüchen 5 oder 6 mit einem Nickelgehalt von höchstens 0,25 Gew.-%.
8. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 5 bis 7 mit einer Kaltverformung von
5 mindestens 5%, vorzugsweise von größer als 15 %.
9. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 5 bis 8 als amagnetischer Werkstoff für Gehäuse von Uhren und/oder Armbändern von Uhren.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 89 0161

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	GB-A-506 905 (F. KRUPP AKTIENGESELLSCHAFT) *Claims 1-3; page 1, 1.17-24* ---	1-3,5,9	C22C38/38 G04B37/00 A44C27/00
Y	DE-U-92 15 141 (DR. M. BORCHMANN) * das ganze Dokument * ---	1,9	
Y	FR-A-2 071 667 (NISSHIN STEEL COMPANY LTD.) *Claims 1-4; Seiten 5 und 7, Tabelle 1, Beispiel N 6* ---	1-3,5	
A	GB-A-2 055 122 (INSTITUTE PO METALOZNAIE I TECHNOLOGIA NA METALITE) * das ganze Dokument * ---	1-3	
A	US-A-4 946 644 (SCHUMACHER ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1-3	
A	FR-A-1 204 510 (CRUCIBLE STEEL COMPANY OF AMERICA) * das ganze Dokument * ---	1-3,5	
A	FR-E-75 729 (CRUCIBLE STEEL COMPANY OF AMERICA) * das ganze Dokument * -----	1-3	C22C G04B A44C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	1. Februar 1994	Lippens, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.92 (P/0408)