

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 694 622 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.01.1996 Patentblatt 1996/05

(51) Int Cl.⁶: **C21D 9/18, C22C 38/22**

(21) Anmeldenummer: **95890122.5**

(22) Anmeldetag: **28.06.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **29.06.1994 AT 1283/94**

(71) Anmelder:
• **BÖHLER YBBSTALWERKE Ges.m.b.H.
A-3333 Böhlerwerk (AT)**
• **BÖHLER Edelstahl GmbH
A-8605 Kapfenberg (AT)**

(72) Erfinder:
• **Gstettner, Manfred, Ing.
A-3333 Böhlerwerk (AT)**
• **Leban, Karl, Dipl.-Ing.
A-2700 Wr. Neustadt (AT)**
• **Hackl, Gerhard, Dipl.-Ing. Dr.
A-8605 Kapfenberg (AT)**

(74) Vertreter: **Brauneiss, Leo, Dipl.Ing.
A-1030 Wien (AT)**

(54) **Korrosionsbeständige Legierung und Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger Schneidwaren**

(57) Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständige Legierung und befaßt sich mit einem Verfahren zur Herstellung von Schneidwaren.

Dazu ist eine Legierung mit Anteilen von in Gew.-%

C = 0,4 bis 0,84

Si = bis 1,0

Mn = bis 1,4

Cr = 16,0 bis 18,0

Mo = 0,8 bis 1,5

V = 0,05 bis 0,2

Nb = bis 0,15

Ti = bis 0,18

N = 0,12 bis 0,29

mit der Maßgabe vorgesehen, daß die Gehalte an
Ni max. 0,25

Co max. 0,20

Cu max. 0,15

Ni+Co+Cu max. 0,48

betragen und die Summe der Konzentration von C+N
0,61 bis 0,95 beträgt.

Bei der Herstellung von Schneidwaren ist eine Lösungsglühbehandlung bei einer Temperatur über 1065 °C, ein Weichglühen im Bereich des A3-Punktes, ein Austenitisieren zwischen 940 und 1050 °C, ein Abkühlen mit erhöhter Intensität, insbesondere mittels eines Quettenverfahrens, gegebenenfalls eine Tiefkühlbehandlung sowie mindestens eine Anlaßbehandlung bei 165 bis 385 °C vorgesehen.

EP 0 694 622 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständige Legierung nach dem Oberbegriff des Anspruches 1. Weiters bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Schneidwaren mit hoher Härte und großer Biegezugfähigkeit gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 4.

In der Lebens- und Genußmittelindustrie werden korrosionsbeständige Legierungen, insbesondere für Schneidwaren, benötigt, welche chemischen Angriffen besonders gut widerstehen müssen und keinerlei Geschmacksveränderungen und Verkürzung der Lagerfähigkeit von Speisen und dgl. bewirken dürfen. Auch für medizinische Instrumente ist eine höchstmögliche Korrosionsbeständigkeit und gute Polierfähigkeit des dafür verwendeten Werkstoffes gefordert. Bei beiden Verwendungsarten wird auch eine hohe Materialzähigkeit sowie Härte und gratroie gute Schärffbarkeit verlangt, wobei jedoch keine besonders hohen Anforderungen an die Verschleißfestigkeit des Werkstoffes gestellt werden.

Nichtrostende Stähle, also Eisenbasislegierungen mit einem Cr-Gehalt von etwa 13 %, z.B. DIN Werkstoff Nr. 1.4110, werden mit Erfolg für Schneidwaren eingesetzt. Weil jedoch die Korrosionsbeständigkeit derartiger Werkstoffe, insbesondere in chlorionenhaltiger Umgebung, nicht immer ausreichend ist, kommen auch Legierungen mit ca. 18 % Cr-Gehalt, z.B. Werkstoff Nr. 1.4112 zum Einsatz, welche auf Grund einer höheren Cr- Konzentration eine vermehrte Beständigkeit gegen chemischen Angriff besitzen. Legierungen mit ca. 18 % Cr und über 0,85 % C haben jedoch den Nachteil, daß insbesondere durch grobe Karbidausscheidungen, zwar bei erhöhter Verschleißfestigkeit und Härte des Materials, die Biegezugfähigkeit und die Polierbarkeit verringert sein können. Es wurde schon versucht, einen Stahl mit ca. 15 % Cr sowie 0,3 % C, der mit 0,3 % N legiert ist, als Schneidwarenwerkstoff zu verwenden. Bei der Erzeugung dieser Stähle sind jedoch einerseits teure Druckschmelzverfahren einzusetzen, was wirtschaftliche Nachteile bringt, andererseits können die Korrosionsbeständigkeit und Schleifbarkeit sowie die Biegezugfähigkeit des Werkstoffes nicht immer ausreichend gute Werte liefern.

Es wurde auch gefunden, daß trotz der hohen Cr- Gehalte von korrosionsbeständigen Legierungen und der dadurch an der Oberfläche der Teile gebildeten Passivschicht von diesen gegebenenfalls durch eine zu hohe Konzentration von Ni und/oder Co und/oder Cu bei einem Kontakt mit der Haut von Lebewesen allergische Reaktionen hervorgerufen werden können.

Aufgabe der Erfindung ist nun, eine besonders korrosionsbeständige sowie für einen Hautkontakt verträgliche Legierung mit hoher Härte, guter Polierfähigkeit und insbesondere hoher Biegezugfähigkeit bei hoher Bruchsicherheit, welche auch in chlorionenhaltigen Medien verwendbar ist, zu schaffen.

Weiters setzt sich die Erfindung zum Ziel, ein Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger Schneidwaren für die Lebensmittelindustrie und für medizinische Instrumente anzugeben, mit welchen die Nachteile der bekannten Schneidteile beseitigt werden.

Die Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Werkstoff durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die weiteren Ziele werden bei einem Verfahren der eingangs genannten Art durch die im Anspruch 4 gekennzeichnete Erfindung gelöst, wobei deren Weiterbildungen in den Unteransprüchen gekennzeichnet sind.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß die Zusammensetzung der Legierung bei einem niedrigen Gesamtkarbidanteil geringe Karbidkorngrößen sowie eine hohe Matrixhärte und dadurch eine gute Schleif- und Polierbarkeit und insbesondere eine gute Biegezugfähigkeit sicherstellt. Dabei ist wichtig, daß in den Konzentrationsgrenzen die Summe der Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff in einem bestimmten Bereich liegen. Es wurde überraschend gefunden, daß bei einem Stahl mit einem Chromgehalt von ca. 17,5 % die Chromkonzentration in der Matrix durch Zulegieren von Stickstoff erhöht und somit die Korrosionsbeständigkeit verbessert werden kann, wobei ohne Härteeinbuße die Kohlenstoffkonzentration absenkbar ist. Die Ursachen hierfür sind wissenschaftlich noch nicht vollständig geklärt, es wird jedoch von den Erfindern angenommen, daß bei einem Stickstoffgehalt von größer als 0,1, insbesondere größer als 0,12, feine Nitride und/oder Karbonitride vorzugsweise der Elemente der IV. und V. Gruppe des periodischen Systems, z.B. Vanadin, ausgebildet werden, welche eine wesentliche Verringerung der Karbidkorngröße bewirken. Durch eine Feinkornstruktur mit den härtesteigenden Elementen Kohlenstoff und Stickstoff in Kombination werden sowohl die Matrixhärte und Matrixzähigkeit als auch deren Cr- Konzentration erhöht und eine Bildung von groben scharfkantigen Karbiden vermieden.

Werden jedoch höhere Stickstoffgehalte als ca. 0,29 Gew.-% in der Legierung eingestellt, können grobe nadelige Nitride entstehen und eine Umwandlung des Austenits in Martensit behindert werden, was sich außerordentlich nachteilig auf die Gebrauchseigenschaften des Werkstoffes auswirkt. Die höchste Korrosionsbeständigkeit bei besten Werkstoffeigenschaften wurde im Bereich der obigen Stickstoffgehalte bei Kohlenstoffkonzentrationen zwischen 0,4 und 0,85 Gew.-% gefunden, wenn die Summe von Kohlenstoff - und Stickstoffgehalt im Bereich von 0,61 bis 0,95 liegt.

Bei einem Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger Schneidwaren sind die durch die Erfindung erreichten Vorteile im wesentlichen darin zu sehen, daß auf wirtschaftliche Weise Legierungen herstellbar sind und durch Wärmebehandlung der daraus gefertigten Messer und Instrumente beste Gebrauchseigenschaften der Teile erreicht werden. Dabei ist wichtig, daß die legierungstechnischen Voraussetzungen gegeben werden und daß durch eine Lösungsglüh-

behandlung eine homogene Gefügestruktur bewirkt wird. Von besonderer Wichtigkeit ist weiters ein Weichglühen des Werkstoffes um den A3-Punkt der Legierung vor einem Austenitisieren, um die Ausscheidungs- und Umwandlungskinetik beim nachfolgenden Abkühlen mit erhöhter Intensität zu vergleichmäßigen. Eine nachfolgende Anlaßbehandlung wird bei vergleichsweise niedriger Temperatur durchgeführt und dient insbesondere der Entspannung des Materials.

Um eine gleichmäßige Wärmeabfuhr von der Oberfläche der Teile beim intensivierten Abkühlen von der Austenitisierungstemperatur zu erreichen und ein thermisch bedingtes Verziehen des Materials durch inhomogene Spannungen zu vermeiden, kann es von Vorteil sein, wenn ein Abkühlen zwischen zwei stabilisierenden Platten erfolgt. Dieses Abkühl- bzw. Quettenverfahren hat sich als besonders günstig für die Herstellung von großflächigen Messern mit komplizierter Schneidenform herausgestellt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird nach dem Härten mindestens eine Tiefkühlbehandlung des Werkstoffes durchgeführt, um einem gegebenenfalls im Gefüge verbliebenen Anteil an Restaustenit ebenfalls in Martensit umzuwandeln.

Bei klinischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß bei einem Gehalt von unter 0,25 Gew.-% Ni, unter 0,20 Gew.-% Co und unter 0,25 Gew.-% Cu, insbesondere bei einem Gesamtgehalt von Ni+Co+Cu von unter 0,48 Gew.-% der Legierung praktisch keine allergischen Reaktionen der Haut von Lebewesen auftreten, wobei jedoch bei besonderer Sensibilität etwas geringere Konzentrationen obiger Elemente Überempfindlichkeitsreaktionen vollkommen ausschließen.

Anhand einiger Beispiele aus den Versuchsreihen sei die Erfindung näher erläutert. Es zeigen Tabelle 1 eine Auflistung von Versuchswerkstoffen und

Tabelle 2 eine Zusammenstellung der Gebrauchseigenschaften der aus den Werkstoffen gefertigten Schneidwaren bei Anwendung unterschiedlicher Wärmebehandlungsparameter.

Gew. %	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	N	Co	Cu
A	0.42	0.38	1.01	16.7	0.21	0.85	0.09	0.11	0.11	0.22
B	0.49	0.49	0.48	16.9	0.20	1.02	0.11	0.14	0.08	0.18
C	0.54	0.45	0.50	17.6	0.14	1.16	0.13	0.23	0.03	0.06
D	0.36	0.46	0.65	16.2	0.49	0.91	0.18	0.30	0.16	0.38
E	0.74	0.41	0.47	17.0	0.16	0.97	0.07	0.19	0.18	0.13

Tab. 1

	A	B	C	D	E
Ni + Co + Cu	0.54	0.46	0.23	1.03	0.47
N + C	0.53	0.63	0.77	0.66	0.93
Lösungsglühtemp. [°C]	995	1050	980	980	970
Weichglühtemp. [°C]	750	800	850	740	860
Austen. Temp. [°C]	1020	1040	1020	1080	1040
Abkühlung	Öl	Vakuum	Öl	Öl	Öl + Tiefkühlung
Anlaßtemp. [°C]	200	180	205	190	200
Allergietest *)	+	-	-	++	(-)
Härte (HRC)	54	56	59	52	60
Biegezugfestigkeit [N/mm²]**	43/14	48/23	48/26	45/19	42/12
Korrosionstest ***	-	+	++	+	+
Schleifbarkeit****	+	+	++	-	+

Tab. 2

*) **Allergietest:** Klinische Untersuchung an mehreren, auch besonders allergisch reagierenden Personen:

- keinerlei Reizung feststellbar
- (-) Reizung nur bei Überempfindlichkeit
- + leichte Reizung feststellbar
- ++ allergische Reaktionen mehrfach

) **Biegezüglichkeit: Schlagbiegearbeit gemessen an Proben, welche aus Stäben ϕ 75 mm herausgearbeitet wurden.
Proben 7 x 10 x 55

- 1. Wert: Längsprobe
- 2. Wert: Querprobe

***) **Korrosionstest:** Ergebnisse der Salzsprüherprobung:

- flächiger Rostbefall < 30 %
- + kein wesentlicher Rost 5 % bis 30 %
- ++ kein Angriff 0 %

****) **Schleifbarkeit:** Ergebnisse der Abtragung und des Poliertestes:

- schlecht - Kometenstreifen
- + gut
- ++ sehr gut

Patentansprüche

1. Korrosionsbeständige Legierung mit einer Härte von größer als 54 HRC, guter Polierfähigkeit und hoher Biegezüglichkeit enthaltend im wesentlichen die Elemente Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Chrom, Molybdän, Vanadin, Stickstoff sowie Eisen und erzeugungsbedingte Verunreinigungen, **gekennzeichnet durch** einen Anteil in Gew.-%

C = 0,40 bis 0,85

Si = bis 1,0

Mn = bis 1,4

Cr = 16,0 bis 19,0

Mo = 0,8 bis 1,5

V = 0,05 bis 0,2

Nb = bis 0,15

Ti bis 0,18

N = 0,12 bis 0,29

mit der Maßgabe, daß die Gehalte an

Ni maximal 0,25

Co maximal 0,20

Cu maximal 0,25

Ni + Co + Cu maximal 0,48

5 betragen und die Summe der Konzentration von Kohlenstoff und Stickstoff einen Wert von mindestens 0,61, höchstens jedoch 0,95 ergibt.

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte an in Gew.-%

Ni maximal 0,15

10 Cu maximal 0,15

Ni + Co + Cu maximal 0,24

betragen.

3. Legierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Konzentration von Kohlenstoff und Stickstoff einen Wert von mindestens 0,66 und höchstens 0,84 ergibt.

15

4. Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger Schneidwaren mit einer Härte von 54 bis 61 HRC und hoher Biegezugfestigkeit insbesondere für die Lebensmittelindustrie und für medizinische Instrumente aus einer Legierung enthaltend im wesentlichen die Elemente Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Chrom, Molybdän, Vanadin, Stickstoff sowie Eisen und erzeugungsbedingte Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Legierung mit Anteilen von in Gew.-%

20

C = 0,40 bis 0,84

Si = bis 1,0

Mn = bis 1,4

25

Cr = 16,0 bis 19,0

Mo = 0,8 bis 1,5

V = 0,05 bis 0,2

Nb = bis 0,15

Ti = bis 0,18

30

N = 0,12 bis 0,29

mit der Maßgabe hergestellt wird, daß die Gehalte an

Ni maximal 0,25

Co maximal 0,20

Cu maximal 0,25

35

Ni + Co + Cu maximal 0,48

betragen und die Summe der Konzentrationen von Kohlenstoff und Stickstoff einen Wert von mindestens 0,61 und höchstens 0,95 ergibt und der Werkstoff, vorzugsweise während einer Verformung, mindestens einer Lösungsglühbehandlung bei einer Temperatur von höher als 1065 °C unterworfen wird, wonach der aus der Legierung gebildete Teil bzw. das Werkstück, insbesondere die Schneidware im Rohzustand, im Bereich des A3- Punktes der Legierung, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 800 und 880 °C, weichgeglüht, sodann mit geringer Intensität abgekühlt, danach wieder erwärmt und in einem Temperaturbereich von 940 bis 1060 °C austenitisiert und anschließend mit erhöhter Intensität abgekühlt wird, worauf mindestens eine Anlaßbehandlung bei einer Temperatur zwischen 165 und 385 °C und eine Fertigbearbeitung des Schneidteiles durchgeführt werden.

40

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung mit Gehalten an in Gew.-%

45

Ni maximal 0,15

Cu maximal 0,15

Ni + Co + Cu maximal 0,24

und/oder einen Summenwert der Konzentration

50

von C+N von 0,66 bis 0,84 hergestellt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung der Teile mit erhöhter Intensität im Quettenverfahren, gegebenenfalls mit Wasser, vorzugsweise mit Preßluft, insbesondere mit Öl, durchgeführt wird.

55

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Austenitisierung der Teile in einem Temperaturbereich zwischen 960 und 1050 °C, vorzugsweise von 980 bis 1030 °C, durchgeführt wird.

EP 0 694 622 A1

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Abkühlen mit erhöhter Intensität von der Austenitisierungstemperatur der Teil einer Tiefkühlbehandlung bei einer Temperatur von unter minus 55 °C, vorzugsweise unter minus 70 °C, unterworfen wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 89 0122

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-C-39 01 470 (VEREINIGTE SCHMIEDEWERKE) * Anspruch 1 *	1,5	C21D9/18 C22C38/22
P,X	EP-A-0 638 658 (SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MÉTALLURGIE AVANCÉE S.I.M.A.) 15.Februar 1995 * Ansprüche 1,12-14 *	1,5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14 no. 431 (C-759) [4374] ,17.September 1990 & JP-A-02 166228 (NIPPON STEEL) 26.Juni 1990, * Zusammenfassung *	1,5	
A	DE-C-739 958 (SANDVIKENS JERNVERKS) * Ansprüche 1,3 *	1,5	
A	DE-C-954 702 (UDDEHOLMS) * Anspruch 1 *	1,5	
A	DE-U-92 15 141 (M. BORCHMANN) * Anspruch *	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
P,A	AT-B-397 968 (BÖHLER YBBSTALWERKE) 25.August 1994 * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 39 *	1,5	C21D C22C
A	& AT-A-139 392 (BÖHLER YBBSTALWERKE) 15.Dezember 1993		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 19.Oktober 1995	Prüfer Sutor, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)