

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. Juni 2022 (02.06.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/111908 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C21D 8/02 (2006.01) C22C 38/12 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/18 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/078355

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2021 (13.10.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 131 031.5
24. November 2020 (24.11.2020) DE

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(71) Anmelder: OTTO-VON-GUERICKE-UNIVERSITÄT
MAGDEBURG [DE/DE]; Universitätsplatz 2, 39106 Mag-
deburg (DE).

(72) Erfinder: KAUSS, Norman; Sievertorstraße 55b, 39106
Magdeburg (DE). ROSEMAN, Paul; Südstraße 11,
06110 Halle (Saale) (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: MARTENSITIC STAINLESS STEEL ALLOY HAVING OPTIMIZED HARDNESS AND CORROSION RESISTANCE

(54) Bezeichnung: MARTENSITISCHE ROSTFREIE STAHLLEGIERUNG MIT OPTIMIERTER HÄRTE UND
KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a martensitic non-rusting steel alloy having optimized hardness and corrosion resistance and having a composition of > 0 to < 0.5 wt.% carbon, > 11.5 to < 15.0 wt.% chromium, > 0.05 to < 0.5 wt.% nitrogen, the sum of carbon and nitrogen (C + N) being 0.30 to 0.5 wt.%, and optionally > 0.1 to < 2.5 wt.% molybdenum; wherein, if Mo = 0 wt.%, N can be > 0.05 wt.%. The martensitic non-rusting steel alloy has, in particular, significant inhibition of chromium carbide precipitation (sensitization) during the quenching in the thermal treatment.

(57) Zusammenfassung: Martensitische nichtrostende Stahllegierung mit optimierter Härte und Korrosionsbeständigkeit und einer Zusammensetzung aus > 0 bis < 0,5 Gew.% Kohlenstoff, > 11,5 bis < 15,0 Gew.% Chrom, > 0,05 bis < 0,5 Gew.% Stickstoff, wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) = 0,30 bis 0,5 Gew.%, und optional > 0,1 bis < 2,5 Gew.% Molybdän; wobei, falls Mo = 0 Gew.% N, > 0,05 Gew.% sein kann, wobei die martensitische nichtrostende Stahllegierung insbesondere eine signifikante Hemmung der Chromkarbidausscheidung (Sensibilisierung) während des Abschreckens bei der Wärmebehandlung aufweist.

WO 2022/111908 A1

MARTENSITISCHE ROSTFREIE STAHLLEGIERUNG MIT OPTIMIERTER HÄRTE UND KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Die vorliegende Erfindung betrifft eine martensitische nichtrostende Stahllegierung
5 (MNS), die im Vergleich zu kommerziellen MNS (1.4034, 14021, 1.4116) eine vergleichbare Härte aufweisen, aber hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit optimiert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist bekannt, dass bei nichtrostenden Stählen das Gefüge und die Eigenschaften
10 maßgeblich durch die chemische Zusammensetzung, d.h. Zusatz von weiteren Elementen zu dem Basismaterial Eisen, und der Wärmebehandlung beeinflusst werden. Beides bestimmt die Verteilung der Legierungselemente im Gefüge und die daraus resultierenden werkstofftechnischen Eigenschaften.

15 Prinzipiell ist der Zusatz von Chrom (Cr) für die Korrosionsbeständigkeit sehr wichtig. So hat sich gezeigt, dass Eisenlegierungen mit mindestens 11 bis 13 Gew.-% Cr einen hohen Korrosionswiderstand aufweisen, da sich ab diesen Gehalten unter atmosphärischen Bedingungen eine chromhaltige Oxid- bzw. Hydroxidschicht (Passivschicht) ausbildet. Die Korrosionsbeständigkeit des
20 Werkstoffs ist vom Chromgehalt abhängig und dann optimal, wenn das vorhandenen Chrom homogen im Mischkristall verteilt ist.

Gleichzeitig müssen zur Herstellung von MNS hohe Kohlenstoffgehalte (0,4 bis 0,5 Gew.-%) legiert werden, um eine optimale Härte von 650 bis 700 HV10 zu
25 erreichen. Jedoch erhöht sich mit steigendem Kohlenstoffgehalt die Tendenz zur Chromkarbidbildung bei suboptimaler Wärmebehandlung, welche mit Chromverarmung im umgebenden Gefüge und reduzierter Korrosionsbeständigkeit verbunden ist. Dadurch erreichen kohlenstoffreiche MNS unter realen Herstellungs- und Wärmebehandlungsbedingungen keine optimale
30 Korrosionsbeständigkeit.

Die insbesondere bei zu langsamer Abkühlung gebildeten Chromkarbide besitzen im Vergleich zur umgebenden Matrix einen höheren Chromanteil (55 bis 65 Gew.-%), weshalb sich bei der Bildung und dem Wachstum bei der
35 Wärmebehandlung der Gehalt an gelöstem freien Cr in den angrenzenden

Bereichen des Gefüges (Matrix) erniedrigen. Unterschreitet der Gehalt an gelöstem freien Chrom lokal eine anwendungsabhängige Resistenzgrenze (z.B. 11 Gew.-% Chrom), so kommt es in den chromverarmten Bereichen zu einem Verlust der Passivschichtstabilität, lokaler Metallauflösung und folglich dem Verlust der Korrosionsbeständigkeit.

Gleichzeitig ist bei dem für die Ausbildung der Passivschicht erforderlichen Mindestgehalt von 11-13 Gew.-% Chrom die maximale Aufhärbarkeit bereits bei ca. 0,4 bis 0,43 Gew. % Kohlenstoff (C) erreicht. Bei höheren Kohlenstoffgehalt steigt die Neigung zu Karbidbildung und Chromverarmung, was der Gewährleistung von hoher Korrosionsbeständigkeit entgegenwirkt. Gleichzeitig würde bei Kohlenstoffgehalten von > 0,45 Gew.-% nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur nicht umgewandelter Restaustenit (RA) in der martensitischen Matrix verbleiben und die realisierbare Härte reduzieren.

Neben der chemischen Zusammensetzung der Legierung wird die Ausbildung bzw. Auflösung von Karbiden und insbesondere chromreichen Karbiden maßgeblich durch die Bedingungen der Wärmebehandlung beeinflusst, die zur Umwandlung in den gewünschten martensitischen Gefügezustand notwendig ist.

Die Wärmebehandlung erfolgt im Wesentlichen in 3 Stufen:

- 1) Weichglühen (gefolgt von der Formgebung und Zerspanung)
- 2) Härten mit Austenitisieren und anschließendem Abschrecken
- 3) Anlassen

Beim Weichglühen wird das Ausgangsmaterial mit der gewünschten Legierungszusammensetzung einschließlich Cr in ein karbidhaltiges Halbzeug überführt, das sich gut umformen und zerspanen lässt und beim anschließenden Härten (Austenitisieren und Abschrecken) ein martensitisches Gefüge ausbildet. Durch das Anlassen werden Verspannungen im gehärteten Material abgebaut und ggf. die mechanischen Eigenschaften gezielt eingestellt.

Beim Austenitisieren (erster Teilschritt des Härtens) wird das Halbzeug auf eine Temperatur zwischen 1000 °C und 1100 °C erwärmt, sodass sich Austenit

(kubisch flächenzentriertes Eisen) ausbildet. Dabei sollen die vorhandenen chromreichen Karbide aufgelöst und die Legierungselemente homogen im Austenit verteilt werden. Es wird eine möglichst vollständige Auflösung der Karbide angestrebt, um alle Legierungselemente (Chrom und Kohlenstoff) zur Erreichung maximaler Härte und Korrosionsbeständigkeit nutzbar zu machen. Dabei steigt die Austenitisierungstemperatur, die zur Auflösung aller Karbide erforderlich ist, mit dem Kohlenstoffgehalt im Stahl an.

Durch schnelles Abkühlen (zweiter Teilschritt des Härtens) wandelt der Austenit diffusionslos in den kubisch raumzentrierten, tetragonal verzerrten Martensit um. Die Abkühlung muss dabei auch ausreichend schnell erfolgen, um eine Karbidneubildung und die damit einhergehende Chromverarmung zu verhindern. Je höher der zwangsgelöste Kohlenstoffgehalt im Mischkristall nach dem Austenitisieren, umso schneller muss die anschließende Abkühlung erfolgen. Es hat sich gezeigt, dass bei Kohlenstoffgehalten von 0,4 Gew.-% Abkühlraten von mehr als 100 K/s notwendig sind, um Karbidausscheidung und Chromverarmungen vollständig zu vermeiden und den Zustand der maximalen Korrosionsbeständigkeit zu erhalten. Derartig hohe Abkühlgeschwindigkeiten sind im Labor zwar realisierbar, jedoch für industrielle Anwendungen nicht technisch umsetzbar, da sehr starke Eigenspannungen, Härteverzug und Härterisse die Folge sein können, weshalb für die industrielle Wärmebehandlung geringere Abkühlgeschwindigkeiten angestrebt werden.

Für die kommerziell erhältlichen MNS mit geringeren Kohlenstoffgehalten als ca. 0,40 Gew.-%, wie z.B. dem X20Cr13 (1.4021), können Abkühlgeschwindigkeiten von lediglich 10 - 20 K/s angewendet werden, ohne dass es zu Karbidbildung und Chromverarmung kommt. Erst ab Abkühlgeschwindigkeiten von weniger als 10 K/s würden Karbidbildung und Chromverarmung auftreten. Allerdings ist die Härte von X20Cr13 mit 550 bis 600 HV10 für viele Anwendungen unzureichend. Bei der Verwendung von Kohlenstoffgehalten von 0,3 % bis 0,5 % Kohlenstoff muss die Abkühlgeschwindigkeit deutlich schneller als mit 20 K/s erfolgen um Karbidbildung und Chromverarmung zu vermeiden.

Eine weitere Herausforderungen bei MNS mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 0,4 Gew.-% ist, dass Austenit bei der Abkühlung auf Raumtemperatur nur

unvollständig in Martensit umwandelt, was ebenfalls die Härte reduziert. Zur vollständigen Umwandlung und Verbesserung der Härte müssen diese Stähle zusätzlich einer Tieftemperaturbehandlung bei weniger als -20°C zur vollständigen Umwandlung in Martensit unterzogen werden.

5

Es erfolgt beim kohlenstoffreichen X50CrMoN15-1 (ca. 0.5 Gew.-% C) erst bei mehr als 1100°C eine vollständige Auflösung aller Karbide, wie sie für die Erreichung einer maximalen Korrosionsbeständigkeit notwendig ist. Bei dieser hohen Austenitisierungstemperatur verbleibt jedoch nach der Abkühlung auf Raumtemperatur Restaustenit im Gefüge, der zwar keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit hat, aber die Härte deutlich reduziert. Auch durch Tiefkühlen kann der Restaustenit nicht vollständig in Martensit umgewandelt werden.

10

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung martensitische nichtrostende Stahllegierungen bereitzustellen, die im Vergleich zu kommerziellen MNS eine deutlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit und hohe Härte von $\geq 650 \text{ HV}_{10}$ aufweisen. Gleichzeitig sollen diese Legierungen ein größeres Prozessfenster bei der Wärmebehandlung besitzen, sodass eine technisch einfach realisierbare Temperaturführung beim Härten angewendet werden kann.

20

Die Legierungen sollten bei der erforderlichen Wärmebehandlung in dem industriell relevanten Temperaturbereich von 1000°C bis 1050°C ein homogenes einphasiges Gefüge aufweisen. Weiter sollten sie eine reduzierte Tendenz zur Ausbildung von Chromkarbiden bei der Wärmebehandlung (Sensibilisierung) besitzen, sodass niedrige Abkühlgeschwindigkeiten angewendet werden können, ohne dass unerwünschte Karbidausscheidung und Chromverarmung auftreten, welche zu einer Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit führen würden.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft eine eisenbasierte martensitische nichtrostende Stahllegierung mit $\geq 0,0$ bis $\leq 0,5$ Gew. % Kohlenstoff, vorzugsweise $\geq 0,0$ bis $\leq 0,45$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom, $\geq 0,05$ bis $\leq 0,5$ Gew. % Stickstoff, vorzugsweise $\geq 0,05$ bis $\leq 0,45$ Gew. % Stickstoff, wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff $0,3$ bis $0,5$ Gew. % beträgt.

30

Vorzugsweise beträgt die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff 0,35 bis 0,45 Gew. %.

5 Gemäß einer Ausgestaltung betrifft die vorliegende Erfindung eine eisenbasierte, martensitische, nichtrostende Stahllegierung mit $\geq 0,1$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom und $\geq 0,1$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Stickstoff, wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff auf 0,35 bis 0,45 Gew. % festgelegt ist.

10 Diese Zusammensetzung repräsentiert einen erfindungsgemäßen Legierungstyp, bei dem sowohl Kohlenstoff und Stickstoff vorliegen.

Eine weitere Ausgestaltung umfasst einen erfindungsgemäßen Legierungstyp, bei dem der Stickstoffanteil überwiegt mit $\geq 0,0$ bis $\leq 0,1$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom, $\geq 0,25$ bis $\leq 0,45$ Gew. % Stickstoff, vorzugsweise $\geq 0,35$ bis $\leq 0,45$ Gew. % Stickstoff, wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff bei 0,35 bis 0,45 Gew. % festgelegt ist.

20 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung können die erfindungsgemäßen Legierungen Molybdän in einem Gehalt von $\geq 0,1$ bis $\leq 2,5$ Gew. %, vorzugsweise $\geq 0,8$ bis $\leq 2,5$ Gew. % und insbesondere von $\geq 0,8$ bis $\leq 1,5$ Gew. % sowie $> 1,5$ bis $\leq 2,5$ Gew. % aufweisen.

Insbesondere bevorzugt ist ein Gehaltsbereich von $\geq 1,0$ bis $\leq 2,0$ Gew. % Molybdän.

25 Im Fall von molybdänhaltigen Legierungen kann der Stickstoffgehalt auf Null reduziert werden.

Beispielsweise kann eine im Wesentlichen stickstofffreie erfindungsgemäße Stahllegierung $\geq 0,38$ bis $\leq 0,48$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom sowie $\geq 0,1$ bis $\leq 2,5$ Gew. % Molybdän enthalten.

30 Durch das Zulegieren von Molybdän zu den erfindungsgemäßen Legierungen kann die Sensibilisierungsneigung reduziert und damit die Korrosionsbeständigkeit der zugrundeliegenden Legierungen weiter verbessert werden.

35 Zusätzlich zu den vorstehend genannten Elementen können in der erfindungsgemäßen Legierung Si und/oder Mn mit jeweils bis zu 1,5 Gew. %

vorliegen. Weitere Elemente, die in den erfindungsgemäßen Stahllegierungen vorliegen, sind für diese Art Stahl übliche Verunreinigungen.

Die vorliegenden Erfinder haben festgestellt, dass ausgehend von einer Basislegierung X40Cr13 durch – teilweise – Substitution von Kohlenstoff durch Stickstoff eine signifikante Reduktion (Hemmung) der Ausscheidung chromreicher Sekundärphasen und der damit einhergehenden Sensibilisierung während der Abkühlung im Rahmen der Wärmebehandlung erzielt werden kann.

Aufgrund der Hemmung der Karbidausscheidung konnten deutlich geringere Abkühlgeschwindigkeiten für die Wärmebehandlung genutzt werden als bei der Basislegierung X40Cr13, die zwar eine Härte von > 650 HV10 aufweist, aber zur Vermeidung von Karbidausscheidung eine Abkühlgeschwindigkeit von mehr als 100 K/s erfordert.

Zusätzlich zu dem großen Vorteil der deutlich verringerten Neigung zur Karbidbildung während der Abkühlung im Rahmen der Wärmebehandlung, zeigen die erfindungsgemäßen Legierungen noch einen weiteren, für die industrielle Stahlherstellung wesentlichen Vorteil, da sie bereits bei einer Austenitisierungstemperatur von 1050 °C oder weniger einphasig mit homogener Verteilung aller Legierungselemente vorliegen.

Die erfindungsgemäßen martensitischen nichtrostenden Stahllegierungen einschließlich Halbzeuge für die Ausbildung der erfindungsgemäßen Stähle können mit Verfahren hergestellt werden, wie sie allgemein für die Herstellung martensitischer nichtrostender Stähle bekannt und üblich sind.

Beispiele für Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung sind nachstehend aufgeführt.

Schmelzmetallurgisches Erschmelzen unter atmosphärischen Bedingungen, einschließlich Stickstoffeintrag mittels Lanzeneingasung oder durch Druck-Elektroschlacke-Umschmelzverfahren (DESU) in Stickstoffüberdruckatmosphäre. Die Legierung kann anschließend auf klassische und übliche Verfahrensweise (1. Diffusionsglühen z. B. bei 1000 bis 1200 °C, 2. Warmwalzen bei 1000 bis 1200 °C, 3. Weichglühen z. B. bei 750 +/-100 °C, 4. gezielte plastische Verformung, z. B.

Walzen und anschließenden 5. Rekristallisationsglühen z. B. bei 600 bis 800 °C) zu Halbzeugen weiterverarbeitet werden.

Pulvermetallurgische Legierungsherstellung (mechanisches Legieren, 5 Rapsolidification) und Verarbeitung zu Halbzeugen/Endprodukten (je nach Temperaturführung und Geometrie) durch Sintern, heiß-isostatisches Pressen (HIP) sowie generative Fertigungsverfahren wie „Selektives Laserschmelzen“ (SLM) und, Elektronenstrahlschmelzen“ (SEM).

Das erhaltene Halbzeug sollte ein seigerungsfreies Gefüge mit kugelförmigen 10 Karbiden und Nitriden aufweisen.

Für die Wärmebehandlung und für die martensitischen Umwandlung werden die Halbzeuge bis zur vollständigen Auflösung der Sekundärphasen (Nitride, Karbide) erhitzt, um ein einphasiges austenitisches Gefüge zu erhalten, in dem alle 15 Legierungselemente homogen verteilt vorliegen. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt bzw. abgeschreckt.

Die abgekühlten Legierungen werden anschließend angelassen, um das martensitische Gefüge zu entspannen, Härterisse zu vermeiden und die 20 mechanischen Eigenschaften gezielt einzustellen.

In Abhängigkeit der Zusammensetzung kann die Austenitisierung bei einer Temperatur zwischen 980 bis 1120 °C und einer Haltedauer zwischen 10 und 30 Minuten erfolgen. Die Abkühlung erfolgt mit einer legierungsabhängigen 25 Abkühlgeschwindigkeit, wie in Tabelle 1 aufgeführt, welche Karbid- und Nitrid-Ausscheidungen und damit einhergehende Sensibilisierung durch Chromverarmung vermeiden.

Insbesondere bei den erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen Legierungszu- 30 sammensetzungen wurde eine Karbidausscheidung durch die Substitution des Kohlenstoffes erst ab Abkühlgeschwindigkeiten von weniger als 10 K/s bzw. 5 K/s beobachtet, sodass vergleichsweise geringe Abkühlgeschwindigkeiten im technologischen Wärmebehandlungsprozess angewendet werden können.

35 Für das Abschrecken/Abkühlen können übliche Mittel eingesetzt werden, welche die geforderten Abkühlgeschwindigkeiten an den jeweils vorliegenden Bauteilgeometrien realisieren. Es kann in Wasser, im Ölbad, mittels Metallbacken

oder im Gasstrom abgekühlt werden, solange die notwendigen Abkühlgeschwindigkeiten erreicht werden.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen
5 näher erläutert.

Die chemische Zusammensetzung der beispielhaften erfindungsgemäßen Legierungen und der als Vergleichsbeispiel dienenden Legierung X40Cr13 sind in
Tabelle 1 angegeben.

10

Tabelle1: Beispiel Legierungszusammensetzung in Gew. %

		C	Cr	N	Mo
V1	X40Cr13	0,38 - 0,45	11,5 - < 15,0	-	-
B1	X40CrMo13-1	0,4 - 0,45	11,5 - < 15,0	-	0,8 - 1,5
B2	X40CrMo13-2	0,4 - 0,45	11,5 - < 15,0	-	> 1,5 - 2,5
B3	X40CrMoB13-2	0,4 - 0,45	11,5 - < 15,0	-	1,5 - 2,5
B4	X20Cr13N20	0,15 - 0,25	11,5 - < 15,0	0,15 - 0,3	-
B5	X20CrMo13-1-N20	0,15 - 0,25	11,5 - < 15,0	0,15 - 0,3	0,8 - 1,5
B6	X20CrMo13-2-N20	0,15 - 0,25	11,5 - < 15,5	0,15 - 0,3	< 1,5 - 2,5
B7	X5Cr13N40	0 - 0,05	11,5 - < 15,0	0,30 - 0,5	-
B8	X5CrMo13-1-N40	0 - 0,05	11,5 - < 15,0	0,30 - 0,5	0,8 - 1,5
B9	X5CrMo13-2-N40	0 - 0,05	11,5 - < 15,0	0,30 - 0,5	< 1,5 - 2,5

1. Herstellung der Legierungen

a) Die Ausgangslegierungen für das Vergleichsbeispiel V1 und für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen B1 bis B9 wurden auf bekannte Weise
5 schmelzmetallurgisch erzeugt, wobei V1, B1, B2 und B3 in einem Vakuum-Induktionsofen und die stickstoffhaltigen Legierungen B4, B5, B6, B7, B8 und B9 durch Anwendung des DESU Verfahrens unter 4 bis 8 bar Stickstoffüberdruck in einem Induktionsofen erschmolzen wurden. Der Stickstoffüberdruck ist erforderlich, um die begrenzte Stickstofflöslichkeit der Schmelze bei Normaldruck
10 soweit zu erhöhen, dass die erfindungsgemäßen Stickstoffgehalte realisiert werden können.

b) Die nach a) erhaltenen Ausgangslegierungen wurden bei 1100 °C bis 1200 °C Lösungsgeglüht um die Legierungselemente gleichmäßig im Gefüge zu verteilen
15 und Seigerungen abzubauen. Anschließend wurden die Legierungen weichgeglüht, um ein Gefüge zu erhalten, dass aus einer verformbaren ferritischen Matrix mit kugelförmig eingeformten Karbiden sowie Nitriden vorliegt. Aus den erhaltenen Halbzeugen wurde mittels konventioneller Verarbeitungstechnik Bleche mit ca. 3 mm Dicke hergestellt.

20

c) Anschließend wurden die Bleche einer Austenitisierung und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur (20 °C) mittels Wasserabschreckung unterzogen.

d) Die erhaltenen martensitischen Legierungen wurden angelassen, um den
25 Martensit zu entspannen und so Härterisse zu vermeiden.

Die Prozessparameter für die Austenitisierung, Abkühlung und das Anlassen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die angegebenen kritischen Abkühlgeschwindigkeiten beziehen sich auf die Geschwindigkeit, ab der
30 Karbidausscheidung mit damit einhergehender Chromverarmung (Sensibilisierung) erstmals eintrat.

Tabelle 2: Wärmebehandlungsparameter für die Legierungen gemäß Tabelle 1

	Wärmebehandlung				
	Austenitisierung		Abkühlung (20 °C)	Anlassen	
	Temp [°C]	Haltedauer	Geschw. [K/s]	Temp [°C]	Haltedauer
V1	1000 - 1120	20 min	≥ 100	150-250	1-2 h
B1/B2/B3	1000 - 1120	25 min	≥ 75	150-250	1-2 h
B4	980 - 1050	15 min	≥ 7,5	150-250	1-2 h
B5 / B6	980 - 1050	20 min	≥ 5	150-250	1-2 h
B7	1000 - 1070	20 min	≥ 10	150-250	1-2 h
B8 / B9	1000 - 1070	25 min	≥ 10	150-250	1-2 h

- 5 Alle erfindungsgemäßen Legierungsbeispiele B1 bis B9 zeigen bei Abkühlung auf Raumtemperatur eine primär martensitische Matrix mit maximal sehr geringen Anteil von Restaustenit. Dadurch ist ein nachgeschaltetes Tiefkühlen zur Umwandlung des Restaustenits in der Regel nicht erforderlich.
- 10 Bemerkenswert ist, dass die Abkühlung mit Abkühlgeschwindigkeiten deutlich unter 100 K/s durchgeführt werden kann, ohne Karbidbildung, Chromverarmung und den damit verbundenen Verlust der Korrosionsbeständigkeit in Kauf nehmen zu müssen.
- So zeigen insbesondere die stickstoffhaltigen Legierungen eine außerordentlich geringe Sensibilisierungsneigung, wobei die Sekundärphasenbildung erst bei
- 15 Abkühlgeschwindigkeiten < 10 K/s (B7, B8, B9) bzw. 5 K/s (B5, B6) einsetzt.

Eine grundlegende Einstufung der daraus resultierenden Eigenschaften der Legierungen hinsichtlich Härte, Korrosionsbeständigkeit und Sensibilisierungs-

20 neigung ist in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei eine aufsteigende Skala für die Bewertung von: --, -, o, + und ++, +++ angewendet wurde.

Tabelle 3: Einordnung der Eigenschaften der Legierungen

	Korrosionsbeständigkeit	Härte [HV10]	Sensibilisierungsneigung
V1	--	600 - 700	--
B1	o	600 - 700	-
B2 / B3	+	600 - 700	-
B4	o	600 - 700	+
B5	+	600 - 700	++
B6	++	600 - 700	+++
B7	+	600 - 700	o
B8	++	600 - 700	+
B9	+++	600 - 700	+

- 5 Alle Legierungen, bei denen Kohlenstoff durch Stickstoff substituiert wurde (B4, B5, B6, B7, B8, B9) zeigten eine Reduzierung der Sensibilisierungsneigung im Vergleich zu den kohlenstoffreicheren Legierungen ohne Stickstoff.

- 10 Der Zusatz von Mo zu den Legierungen B1, B2, B3, B5, B6, B8 und B9 führt zu einer weiteren Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und Verringerung der Sensibilisierungsneigung im Vergleich zu den molybdänfreien Legierungen (B4 und B7).

- 15 Die maximale Korrosionsbeständigkeit der Legierung wurde an nach Tabelle 2 wärmebehandelten Proben der Legierung bestimmt. Dabei wurden alle Proben nach der Austenitisierung bzw. dem Anlassen in Wasser (Abkühlgeschw. >400 K/s) abgeschreckt, um ungewollte Sensibilisierung zu vermeiden. Anschließend wurde die Probenoberfläche durch SiC-Nassschliff (180er Körnung) und Passivierung (24 h bei 95 % rel. Luftfeuchtigkeit) vorbereitet.

Die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Legierungen wurde im Folgenden durch die Ermittlung kritischer Lochkorrosionspotentiale unter Anwendung einer dynamischen anodischen Polarisierung charakterisiert. Die Messungen erfolgten mit den in Tabelle 4 dargestellten Parametern.

5

Dauer Ruhepotentialaufnahme	30 min
Start-Potential	Ruhepotential nach 30 min
Polarisationsgeschwindigkeit	2 mV/s
Abbruchskriterium Stromdichte	1 mA/cm ²
Abbruchskriterium Potential	1500 mV _{Ag/AgCl}
Temperatur	20 °C
Elektrolyt	Boratpufferlösung (pH 7,4; 0,1 M NaCl)

Die kritischen Lochkorrosionspotentiale wurde bei dem Potential ermittelt, bei dem die gemessene Stromdichte die Grenze von 0,1 mA/cm² dauerhaft überschreitet.

10 Die Sensibilisierungsneigungen der verschiedenen Legierungen wurden dabei sowohl simulativ als auch experimentell nachgewiesen. So wurde mit kinetischen Simulation mit der Software DICTRA, verwendete Datenbanken TCFE10 als auch MobFe5, die Gefügeentwicklung während des Abkühlung betrachtet und die daraus resultierende Stärke der Chromverarmungen bewertet.

15

Experimentell wurden Proben mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten (400 K/s bis 2 K/s) unter Anwendung des Stirnabschreckversuches hergestellt. Diese Proben wurden dann metallographisch präpariert und im Rasterelektrodenmikroskop dahingehend untersucht, ob Ausscheidungen im

20 Gefüge sowie insbesondere entlang der Korngrenzen zu erkennen sind.

Zur Beurteilung der Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit wurden die Proben mit 180er Körnung SiC-Papier nass angeschliffen und mit dem etablierten Verfahren der elektrochemischen potentiodynamischen Reaktivierung (EPR) charakterisiert. Ein Zustand galt als sensibilisiert, wenn die

25 Reaktivierungsstromdichte > 0 mA/cm² war. Die für die Untersuchung verwendeten Parameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Prüfparameter für die EPR

	Legierungen ohne Mo	Legierungen mit Mo
Start- /End-Potential	-500 mV _{Ag/AgCl}	
Wende-Potential	100 mV _{Ag/AgCl}	
Polarisationsgeschw.	2 mV/s	
Elektrolyt	0,1 M H ₂ SO ₄	1 M H ₂ SO ₄

- 5 Zusätzlich wurde die Veränderung der Lochkorrosionsbeständigkeit durch die Veränderung der kritischen Lochkorrosionspotentiale in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit mit den vorherdargestellten Parametern ermittelt.

Ansprüche

1. Martensitische nichtrostende Stahllegierung mit $\geq 0,0$ bis $\leq 0,5$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom, $\geq 0,05$ bis $\leq 0,5$ Gew. % Stickstoff,
5 **wobei** die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) = 0,30 bis 0,5 Gew. % ist, Rest Eisen.
2. Martensitische nichtrostende Stahllegierung,
10 mit $\geq 0,0$ bis $\leq 0,5$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom, $\geq 0,0$ bis $\leq 0,5$ Gew. % Stickstoff,
wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) = 0,30 bis 0,5 Gew. % ist, und $\geq 0,1$ bis $\leq 2,5$ Gew. % Molybdän, Rest Eisen.
- 15 3. Martensitische nichtrostende Stahllegierung nach Anspruch 1,
mit $\geq 0,1$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom, $\geq 0,1$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Stickstoff,
wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) 0,35 bis 0,45 Gew. % ist.
20
4. Martensitische nichtrostende Stahllegierung nach Anspruch 2,
mit $\geq 0,1$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom, $\geq 0,1$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Stickstoff,
wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) 0,35 bis 0,45 Gew. % ist, und $\geq 0,1$ bis $\leq 2,5$ Gew. % Molybdän.
25
5. Martensitische nichtrostende Stahllegierung nach Anspruch 4,
mit $\geq 0,15$ bis $\leq 0,25$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom, $\geq 0,2$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Stickstoff,
30 **wobei** die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) 0,35 bis 0,45 Gew. % ist, und $\geq 0,8$ bis $\leq 1,5$ Gew. % Molybdän.

6. Martensitische nichtrostende Stahllegierung nach Anspruch 4,
mit $\geq 0,15$ bis $\leq 0,25$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom,
 $\geq 0,2$ bis $\leq 0,3$ Gew. % Stickstoff,
wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) 0,35 bis 0,45 Gew. %
5 ist, und $> 1,5$ bis $\leq 2,5$ Gew. % Molybdän.
7. Martensitische nichtrostende Stahllegierung nach Anspruch 1,
mit $\geq 0,0$ bis $\leq 0,1$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom,
 $\geq 0,25$ bis $\leq 0,45$ Gew. % Stickstoff,
10 **wobei** die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) 0,35 bis 0,45 Gew. %
ist.
8. Martensitische nichtrostende Stahllegierung nach Anspruch 7,
mit $\geq 0,0$ bis $\leq 0,1$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom,
15 $\geq 0,25$ bis $\leq 0,45$ Gew. % Stickstoff,
wobei die Summe aus Kohlenstoff und Stickstoff (C + N) 0,35 bis 0,45 Gew. %
ist, und $\geq 0,1$ bis $\leq 2,5$ Gew. % Molybdän.
9. Martensitische nichtrostende Stahllegierung nach Anspruch 2,
20 mit $\geq 0,38$ bis $\leq 0,48$ Gew. % Kohlenstoff, $\geq 11,5$ bis $< 15,0$ Gew. % Chrom,
und $\geq 1,0$ bis $\leq 2,0$ Gew. % Molybdän.
10. Verfahren zum martensitischen Härten einer nichtrostenden Stahllegierung
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Schritte:
25 - Austenitisieren bei einer Temperatur von 970 bis 1120 °C,
- Abschrecken auf Raumtemperatur mit einer Abkühlgeschwindigkeit von
 < 100 K/s.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
30 **wobei** das Abschrecken auf Raumtemperatur mit einer Abkühl-
geschwindigkeit von < 50 K/s erfolgt.

12. Verwendung einer martensitischen nichtrostenden Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für Schneidwaren, Maschinenmesser, Rasierklingen, chirurgisches Werkzeug, OP-Besteck sowie Werkzeuge für die Lebensmittelverarbeitung, und für die Luft- und Raumfahrt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/078355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C21D 8/02*(2006.01)i; *C22C 38/00*(2006.01)i; *C22C 38/12*(2006.01)i; *C22C 38/18*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C21D; C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP H01246343 A (DAIDO STEEL CO LTD) 02 October 1989 (1989-10-02) abstract page 242, column 1 example 5; table 1 paragraph [0001]	1,7,10-12 3
X A	EP 0688883 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]; FUJITA TOSHIO [JP]) 27 December 1995 (1995-12-27) abstract tables 4-1, 4-2,4-3 tables 1-26 page 6, line 7 - line 20 claim 3 paragraph [0001] - paragraph [0003]	1,3,10,11 7,12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2021

Date of mailing of the international search report

26 January 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Vermeulen, Yves

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/078355**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CN 104711482 A (BAOSTEEL STAINLESS STEEL CO) 17 June 2015 (2015-06-17) abstract example 5; table 1 paragraph [0024] - paragraph [0027] paragraph [0001] - paragraph [0003]	1,10-12 3,7
X A	US 6358333 B1 (TANAKA SUSUMU [JP] ET AL) 19 March 2002 (2002-03-19) abstract examples A, D, E, F, G, H, I; table 1 column 43, lines 1-20 page 1, paragraph 1	1,10-12 3,7
X A	JP H07242935 A (NIPPON STEEL CORP; FUJITA TOSHIO) 19 September 1995 (1995-09-19) abstract example 55; tables 2-1	1,3 7,10-12
X A	EP 0293165 A2 (NIPPON METAL IND [JP]) 30 November 1988 (1988-11-30) abstract; tables 2-1 example 5; table 1	1 3,7,10-12
A	EP 0250690 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]) 07 January 1988 (1988-01-07) abstract table 1	1,3,7,10-12

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 3, 7(in full); 10-12(in part)

A first inventive concept is defined by: independent product claim 1 and dependent product claims 3, 7; independent method claim 10 (in part), dependent method claim 11 (in part) and independent usage claim 12 (in part). The first inventive concept is: a martensitic non-rusting steel alloy having optimized hardness and corrosion resistance and having a composition of: (1) carbon ≤ 0.5 wt.%, (2) 11.5 wt.% $\leq$ chromium, (3) chromium ≤ 15.0 wt.%, (4) 0.05 wt.% $\leq$ nitrogen; (5) nitrogen < 0.5 wt.%, (6) 0.30 wt.% $\leq (C + N)$; (7) $(C + N) \leq 0.5$ wt.%. The independent method claim relates to a thermal treatment carried out at the steel. The independent use claim relates to the use of the steel.

2. claims: 2, 9(in full); 10-12(in part)

A second inventive concept is defined by: independent product claim 2 and dependent product claim 9; independent method claim 10 (in part), dependent method claim 11 (in part) and independent usage claim 12 (in part). The second inventive concept is: a martensitic non-rusting steel alloy having optimized hardness and corrosion resistance and having a composition of: (1) carbon ≤ 0.5 wt.%, (2) 11.5 wt.% $\leq$ chromium, (3) chromium < 15.0 wt.% (4) nitrogen < 0.5 wt.% (5) 0.30 wt.% $(C + N)$; (6) $(C + N) \leq 0.5$ wt.% (7) 0.1 wt.% molybdenum; (8) molybdenum 2.5 wt.%. The independent method claim relates to a thermal treatment carried out at the steel. The independent use claim relates to the use of the steel.

3. claims: 4-6, 8(in full); 10-12(in part)

A third inventive concept is defined by: independent product claim 4 and dependent product claims 5, 6, 8; independent method claim 10 (in part), dependent method claim 11 (in part) and independent usage claim 12 (in part). The third inventive concept is: a martensitic non-rusting steel alloy having optimized hardness and corrosion resistance and having a composition of: (1) 0.1 wt.% ? carbon (2) carbon ? 0.3 wt.%, (3) 11.5 wt.% ? chromium, (4) chromium < 15.0 wt.% (5) 0.1 wt.% ? nitrogen; (6) nitrogen ? 0.3 wt.% (7) 0.35 wt.% $(C + N)$; (8) $(C + N)$? 0.45 wt.% (9) 0.1 wt.% molybdenum; (10) molybdenum 2.5 wt.%. The independent method claim relates to a thermal treatment carried out at the steel. The independent use claim relates to the use of the steel.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **1, 3, 7(in full); 10-12(in part)**

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/078355

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	H01246343	A	02 October 1989	NONE			
EP	0688883	A1	27 December 1995	CN	1119878	A	03 April 1996
				DE	69422028	T2	30 March 2000
				EP	0688883	A1	27 December 1995
				US	5650024	A	22 July 1997
				WO	9518242	A1	06 July 1995
CN	104711482	A	17 June 2015	NONE			
US	6358333	B1	19 March 2002	GB	2324305	A	21 October 1998
				US	6086686	A	11 July 2000
				US	6228184	B1	08 May 2001
				US	6358333	B1	19 March 2002
JP	H07242935	A	19 September 1995	JP	3386266	B2	17 March 2003
				JP	H07242935	A	19 September 1995
EP	0293165	A2	30 November 1988	AT	149210	T	15 March 1997
				AT	192507	T	15 May 2000
				DE	3855798	T2	12 June 1997
				DE	3856408	T2	07 September 2000
				EP	0293165	A2	30 November 1988
				EP	0748878	A1	18 December 1996
				JP	H0456108	B2	07 September 1992
				JP	S63293143	A	30 November 1988
				US	4846904	A	11 July 1989
EP	0250690	A1	07 January 1988	AU	589281	B2	05 October 1989
				CA	1269548	A	29 May 1990
				CH	674522	A5	15 June 1990
				EP	0250690	A1	07 January 1988
				JP	S6311653	A	19 January 1988
				US	4751046	A	14 June 1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C21D8/02	C22C38/00
		C22C38/12
		C22C38/18
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C21D C22C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP H01 246343 A (DAIDO STEEL CO LTD) 2. Oktober 1989 (1989-10-02)	1, 7, 10-12
A	Zusammenfassung Seite 242, Spalte 1 Beispeil 5; Tabelle 1 Absatz [0001]	3

X	EP 0 688 883 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]; FUJITA TOSHIO [JP]) 27. Dezember 1995 (1995-12-27)	1, 3, 10, 11
A	Zusammenfassung Tabellen 4-1, 4-2, 4-3 Tabellen 1-26 Seite 6, Zeile 7 - Zeile 20 Anspruch 3 Absatz [0001] - Absatz [0003]	7, 12

	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. November 2021		26/01/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Vermeulen, Yves

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 104 711 482 A (BAOSTEEL STAINLESS STEEL CO) 17. Juni 2015 (2015-06-17)	1, 10-12
A	Zusammenfassung Beispiel 5; Tabelle 1 Absatz [0024] - Absatz [0027] Absatz [0001] - Absatz [0003] -----	3, 7
X	US 6 358 333 B1 (TANAKA SUSUMU [JP] ET AL) 19. März 2002 (2002-03-19)	1, 10-12
A	Zusammenfassung Beispiele A, D, E, F, G, H, I; Tabelle 1 Spalte 43, Zeilen 1-20 Seite 1, Absatz 1 -----	3, 7
X	JP H07 242935 A (NIPPON STEEL CORP; FUJITA TOSHIO) 19. September 1995 (1995-09-19)	1, 3
A	Zusammenfassung Beispiel 55; Tabellen 2-1 -----	7, 10-12
X	EP 0 293 165 A2 (NIPPON METAL IND [JP]) 30. November 1988 (1988-11-30)	1
A	Zusammenfassung; Tabellen 2-1 Beispiel 5; Tabelle 1 -----	3, 7, 10-12
A	EP 0 250 690 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]) 7. Januar 1988 (1988-01-07) Zusammenfassung Tabelle 1 -----	1, 3, 7, 10-12

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung;; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1, 3, 7 (vollständig); 10-12 (teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1, 3, 7(vollständig); 10-12(teilweise)

Ein erstes erfinderisches Konzept ist definiert durch:

Unabhängiger Produktanspruch 1 und abhängige Produktansprüche 3, 7

Unabhängiger Verfahrensanspruch 10 (teilweise), abhängiger Verfahrensanspruch 11 (teilweise) und Unabhängiger Nutzungsanspruch 12 (teilweise).

Das erste erfinderische Konzept ist:

Ein Martensitische nichtrostende Stahllegierung mit optimierter Härte und Korrosionsbeständigkeit und einer Zusammensetzung aus:

- (1) Kohlenstoff $\leq 0,5 \%$,
- (2) $11,5 \%$ $\leq$ Chrom,
- (3) Chrom $\leq 15,0$
- (4) $0,05 \leq$ Stickstoff;
- (5) Stickstoff $\leq 0,5 \%$
- (6) $0,30 \leq (C + N)$;
- (7) $(C + N) \leq 0,5$

Der unabhängige Verfahrensanspruch beschreibt eine Wärmebehandlung am Stahl-

Der unabhängige Verwendungsanspruch beschreibt die Verwendung des Stahls.

2. Ansprüche: 2, 9(vollständig); 10-12(teilweise)

Ein zweites erfinderisches Konzept ist definiert durch:

Unabhängiger Produktanspruch 2 und abhängiger Produktanspruch 9

Unabhängiger Verfahrensanspruch 10 (teilweise), abhängiger Verfahrensanspruch 11 (teilweise) und Unabhängiger Nutzungsanspruch 12 (teilweise).

Das zweite erfinderische Konzept ist:

Ein Martensitische nichtrostende Stahllegierung mit optimierter Härte und Korrosionsbeständigkeit und einer Zusammensetzung aus:

- (1) Kohlenstoff $\leq 0,5 \%$,
- (2) $11,5 \%$ $\leq$ Chrom,
- (3) Chrom $\leq 15,0$
- (4) Stickstoff $\leq 0,5 \%$
- (5) $0,30 \leq (C + N)$;
- (6) $(C + N) \leq 0,5$
- (7) $0,1$ Molybdän;
- (8) Molybdän $\leq 2,5$

Der unabhängige Verfahrensanspruch beschreibt eine Wärmebehandlung am Stahl-

Der unabhängige Verwendungsanspruch beschreibt die Verwendung des Stahls.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

3. Ansprüche: 4-6, 8 (vollständig); 10-12 (teilweise)

Ein drittes erfinderisches Konzept ist definiert durch:

Unabhängiger Produktanspruch 4 und abhängige
Produktansprüche 5, 6, 8

Unabhängiger Verfahrensanspruch 10 (teilweise), abhängiger
Verfahrensanspruch 11 (teilweise) und

Unabhängiger Nutzungsanspruch 12 (teilweise).

Das dritte erfinderische Konzept ist:

Ein Martensitische nichtrostende Stahllegierung mit
optimierter Härte und Korrosionsbeständigkeit und einer
Zusammensetzung aus:

(1) 0,1 % ? Kohlenstoff

(2) Kohlenstoff ? 0,3 %,

(3) 11,5 % ? Chrom,

(4) Chrom < 15,0

(5) 0,1 ? Stickstoff;

(6) Stickstoff ? 0,3 %

(7) 0,35 (C + N);

(8) (C + N) ? 0,45

(9) 0,1 Molybdän;

(10) Molybdän 2.5

Der unabhängige Verfahrensanspruch beschreibt eine
Wärmebehandlung am Stahl-

Der unabhängige Verwendungsanspruch beschreibt die
Verwendung des Stahls

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/078355

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H01246343 A	02-10-1989	KEINE	
EP 0688883 A1	27-12-1995	CN 1119878 A	03-04-1996
		DE 69422028 T2	30-03-2000
		EP 0688883 A1	27-12-1995
		US 5650024 A	22-07-1997
		WO 9518242 A1	06-07-1995
CN 104711482 A	17-06-2015	KEINE	
US 6358333 B1	19-03-2002	GB 2324305 A	21-10-1998
		US 6086686 A	11-07-2000
		US 6228184 B1	08-05-2001
		US 6358333 B1	19-03-2002
JP H07242935 A	19-09-1995	JP 3386266 B2	17-03-2003
		JP H07242935 A	19-09-1995
EP 0293165 A2	30-11-1988	AT 149210 T	15-03-1997
		AT 192507 T	15-05-2000
		DE 3855798 T2	12-06-1997
		DE 3856408 T2	07-09-2000
		EP 0293165 A2	30-11-1988
		EP 0748878 A1	18-12-1996
		JP H0456108 B2	07-09-1992
		JP S63293143 A	30-11-1988
		US 4846904 A	11-07-1989
EP 0250690 A1	07-01-1988	AU 589281 B2	05-10-1989
		CA 1269548 A	29-05-1990
		CH 674522 A5	15-06-1990
		EP 0250690 A1	07-01-1988
		JP S6311653 A	19-01-1988
		US 4751046 A	14-06-1988