



(11)

EP 1 546 427 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.04.2007 Patentblatt 2007/16

(51) Int Cl.:
C22C 38/22 ^(2006.01) **G04B 37/22** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03798852.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH2003/000651

(22) Anmeldetag: **30.09.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/031430 (15.04.2004 Gazette 2004/16)

(54) **FERRITISCHE STAHLLEGIERUNG**

FERRITIC STEEL ALLOY

ALLIAGE D'ACIER FERRITIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **04.10.2002 CH 165902**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.2005 Patentblatt 2005/26

(73) Patentinhaber: **Firth AG**
8600 Dübendorf (CH)

(72) Erfinder: **KRAMER, Karl-Heinz**
45470 Mülheim an der Ruhr (DE)

(74) Vertreter: **Hoechst, Bruno Werner et al**
A. Braun Braun Héritier Eschmann AG
Postfach 160
4003 Basel (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 379 061

- **DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HAUDRECHY, P. ET AL: "Innocuousness of stainless steels in contact with food or skin" retrieved from STN Database accession no. 126:266687 CA XP002266988 & STAINLESS STEELS '96, PROCEEDINGS, [EUROPEAN CONGRESS], 2ND, DUESSELDORF/NEUSS, GERMANY, JUNE 3-5, 1996 (1996), 228-235 PUBLISHER: VEREIN DEUTSCHER EISENHUETTENLEUTE, DUESSELDORF, GERMANY. , 1996,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31. Januar 1996 (1996-01-31) & JP 07 244172 A (SEIKO INSTR INC), 19. September 1995 (1995-09-19)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) & JP 07 252605 A (NIPPON STEEL CORP), 3. Oktober 1995 (1995-10-03)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 546 427 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der nichtrostenden hochlegierten Stähle, die in der Uhrenindustrie Verwendung finden.

[0002] Der grösste Teil der heutzutage getragenen Armbanduhren werden aus Gold, Edelstahl rostfrei und Titan gefertigt. Die Entwicklung der Uhrenstähle begann im Jahr 1925, als die englische Firma Firth Vickers Special Steels Ltd. den mit "DDQ" bezeichneten CrNi-Stahl auf den Markt brachte. Etwa zur gleichen Zeit entwickelte die Firma Krupp den Stahl V2A, der aber erst 50 Jahre später als Stahl Nr. 1.4301 in der Uhrenindustrie zum Einsatz kam. Der Stahl "DDQ" wurde dann Ende der 80er Jahre auf Grund der Forderung der Schweizer Uhrenindustrie nach einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit vom heutzutage üblichen austenitischen Edelstahl Nr. 1.4435 abgelöst.

[0003] Uhrengehäuse werden üblicherweise durch Ausstanzen aus Blechen und Platten hergestellt. Um ihre gewünschte Endform zu erreichen, müssen sie je nach Gehäusotyp teilweise stark kalt gestaucht und je nach Höhe des Gehäuses zwischengeglüht werden. Das gleiche gilt auch für die Herstellung von Profilen für Armbänder durch Kaltwalzen. Für die Kaltmassivumformung ist das Kaltverfestigungsverhalten von ausschlaggebender Bedeutung. Ganz allgemein eignet sich der Stahl für diese Art der Umformung am besten, der sich bei niedrigen Dehngrenzwerten mit zunehmendem Verformungsgrad am wenigsten kaltverfestigt. Die ferritischen nichtrostenden Stähle verhalten sich im geglühten Zustand bei der Massivumformung ähnlich wie unlegierte Stähle.

[0004] Um die Teile eines Uhrwerks, die empfindlich auf magnetische Beeinflussung sind, vor starken magnetischen Feldern zu schützen, haben einige Uhrenhersteller in Uhrengehäuse aus Titan oder dem obigen Edelstahl des Typs 1.4435 (diese Werkstoffe besitzen selber keine magnetisch abschirmenden Eigenschaften) einen Weicheisen-Käfig eingebaut. Dieser Weicheisen-Käfig hat die Funktion eines Magnetfeldschutzes, der keine magnetischen Felder in die Uhr eindringen lässt. Damit kann eine Uhr zwar bis auf 80000 A/m magnetfeldgeschützt werden; der dafür notwendige Aufwand ist aber beträchtlich, da dieser Weicheisenkäfig separat gefertigt werden muss und dann in das eigentliche Uhrengehäuse eingebaut wird, womit sich die Bauhöhe einer Armbanduhr deutlich vergrössert.

[0005] Die Polierbarkeit eines Stahls, d. h. seine Eignung zur Herstellung einer hochglanzpolierten Oberfläche beispielsweise für Gehäuse, ist eine weitere Forderung an einen Uhrenstahl. Von dem heutzutage in der Uhrenindustrie verwendeten austenitischen Stahl Nr. 1.4435 wird diese Forderung nur eingeschränkt erfüllt. Ferritische Stähle wie etwa der Stahl Nr. 1.4521 sind gar schlechter polierbar als austenitische Stähle: die ferritischen Stähle werden fast ausschliesslich mit Titan oder Nb stabilisiert, um die Ausscheidung von Cr-Karbid an den Korngrenzen zu verhindern. Dabei scheiden sich jedoch Titan- oder Niobkarbide von hoher Härte aus, die die Polierbarkeit des ferritischen Stahls zerstören. Die ausgeschiedenen Karbidteilchen in der Grössenordnung von 5-10 μm werden beim mechanischen Polieren nicht abgetragen und ragen als sogenannte Krater aus der umliegenden, besser polierten Oberfläche hervor. Es entstehen sogenannte Polierschwänze, d.h. Ablagerungen von Polierpaste im Polierschatten der Karbidteilchen, die mit dem blossen Auge als äusserst störend empfunden werden. Die Stabilisierung des Stahlgefüges durch Zusätze von Ti oder Nb ist wegen des negativen Einflusses auf die Polierbarkeit bei einem polierbaren ferritischen Chromstahl also nicht anwendbar. Ohne Stabilisierung des Gefüges durch Ti oder Nb läuft aber die Ausscheidung von Karbiden des Chroms an den Korngrenzen durch die bei ferritischen Stählen um 2 Zehnerpotenzen höhere Diffusionsgeschwindigkeit so schnell ab, dass sie auch durch schnelles Abschrecken von der Lösungsglühtemperatur nicht verhindert werden kann. Auch die Chromkarbide bilden harte Einschlüsse, die wiederum die Polierbarkeit eines Stahls zunichte machen.

[0006] Die Polierbarkeit eines Stahles wird auch entscheidend durch die Korngrösse beeinflusst. Grobkörnige Stähle bewirken beim Polieren eine sogenannte "Orangenhaut", die für polierte Oberflächen unakzeptabel ist. Ursache hierfür sind die in den verschiedenen Richtungen unterschiedlichen Eigenschaften der regellos angeordneten Körner (Kristalle). Unterschreitet die nach ASTM E 112 gemessene Korngrösse den Wert 4 ($\geq 80 \mu\text{m}$) so kann das menschliche Auge die während des Poliervorgangs unterschiedlich abgetragenen Kristalloberflächen als punktförmige Teilchen erkennen und es entsteht das Bild einer "Orangenhaut".

[0007] Eine weitere Forderung im Pflichtenheft für einen Uhrenstahl ist eine gute Verarbeitbarkeit. Bei der Herstellung von Uhrengehäusen sind je nach Gehäusotyp eine Vielzahl von Kaltverformungsvorgängen mit Zwischenglühungen erforderlich. Die Herstellung von Armbändern, wo z.B. mit Bohren und Fräsen gearbeitet wird, erfordert ausserdem eine gute Zerspanbarkeit der Legierung.

[0008] Eine gute Korrosionsbeständigkeit, besonders in salzhaltigen Medien ist eine weitere Hauptanforderung an einen Uhrenstahl. Armbanduhren haben direkten Hautkontakt und sind wegen des aggressiven Körperschweisses besonders stark korrosionsgefährdet. Der Reinheitsgrad eines Stahls hat einen grossen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Grobe und zeilenförmig angeordnete nichtmetallische Einschlüsse bedeuten eine Schwachstelle an der Oberfläche, an dem der Lochfrass beginnen kann und sich dann ungehindert fortsetzt. Aus diesem Grund werden Stähle in der Technik oft nach dem Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren (ESU-Verfahren), das zu einer Absenkung der nichtmetallischen, korrosionsfördernden Teilchengrössen um ca. 2 Einheiten nach DIN 65602 führt, umgeschmolzen.

[0009] Es ist bekannt, dass Stahlliegierungen durch Zulegieren von metallischen und nichtmetallischen Elementen in ihren chemischen und mechanischen Eigenschaften gesteuert werden können.

[0010] Die Einflüsse jedes einzelnen Legierungs- und Spurenelements für sich auf die mechanischen, chemischen und magnetischen Eigenschaften und das Gefüge eines Stahls sind bekannt (siehe z.B. Kapitel 2.2 in "Nichtrostende Stähle - Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung, Normen", 2. Auflage, Herausgeber "Edelstahl-Vereinigung e.V.", Verlag Stahl-Eisen; und "Stahlschlüssel" 18. Auflage 1998, Kapitel 1, von C.W. Wegst, Verlag Stahlschlüssel, Wegst GmbH).

[0011] Im Folgenden werden kurz bekannte Legierungselemente und ihre Wirkungen auf Stähle betrachtet, wenn sie einzeln zulegiert werden.

[0012] Chrom wirkt zunächst passivierend auf den Stahl und stellt deshalb das Hauptlegierungselement für alle nicht-rostenden Stähle dar.

[0013] Molybdän erhöht die Korrosionsbeständigkeit und die Beständigkeit gegen Lochkorrosion in Anwesenheit von Halogenidionen.

[0014] Silizium ist in polierbaren Stählen eher als unerwünschte Verunreinigung anzusehen, da es harte Oxidschlüsse bildet. Andererseits ist Silizium ein erwünschtes Legierungselement, wenn die Legierung weichmagnetisch sein soll.

[0015] Stickstoff verbessert die Korrosionsbeständigkeit. Da durch N-Zusatz die Streckgrenze und die Verfestigungseigung angehoben wird, wird der N-Gehalt meist auf 0,2% begrenzt. N-Zusätze sollen in austenitischen Stählen den Beginn der $M_{23}C_6$ -Ausscheidung deutlich verzögern (P. R. Levey, P.R., van Bennekom, A., Corrosion 51, 911-921 (1995)). Andererseits ist die Anwesenheit von Stickstoff störend, wenn eine Legierung mit weichmagnetischen Eigenschaften gewünscht wird (siehe z.B. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Fifth Edition, Band A16, Seite 26, linke Spalte 2. Abschnitt).

[0016] Mangan ist ein Austenitbildner. In einem ferritischen Stahl ist seine Anwesenheit daher eher unerwünscht.

[0017] Schwefel fördert in geringen Spuren zwar die Zerspanbarkeit des Stahls, was im Hinblick auf die Fertigung von speziellen Uhrenteilen wie beispielsweise Armbändern wichtig sein kann. In grösseren Mengen verschlechtert er aber die Korrosionsbeständigkeit des Stahls.

[0018] Kohlenstoff fördert als Beimengung zwar die Härte eines Stahls, ist aber andererseits ein sehr starker Austenitbildner und verringert die spanende Bearbeitbarkeit und Polierbarkeit durch die Ausscheidung von Chromkarbiden an den Korngrenzen. Die Anwesenheit von Kohlenstoff ist ebenfalls sehr störend, wenn eine Legierung mit weichmagnetischen Eigenschaften gewünscht wird (siehe z.B. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Fifth Edition, Band A16, Seite 26, linke Spalte 2. Abschnitt).

[0019] Von Standpunkt der weichmagnetischen Eigenschaften einer Stahllegierung wäre als wichtiges Legierungselement Nickel (typisch 30 bis 80 Gewichtsprozent) wünschenswert, dieses ist aber andererseits aufgrund seiner Eigenschaft als Austenitbildner für einen ferritischen Stahl eher ungeeignet. Ausserdem haben sich allergische Reaktionen auf Nickelhaltige Legierungen in den Industrieländern zu einem ernstesten medizinischen Problem entwickelt. In Europa leiden beispielsweise mehr als 20% der jungen Frauen und 6% der jungen Männer unter einer Nickelallergie. Dies ist bei Gehäusen von Armbanduhren von Bedeutung, da diese direkt auf der Haut anliegen.

[0020] Reines, unlegiertes Eisen (Weicheisen) ist als weichmagnetisches Material ebenfalls günstig, aber bekanntermaßen nicht korrosionsbeständig.

[0021] Das zweidimensionale Gefügediagramm der Chromnickelstähle erlaubt eine grobe Abschätzung, welches Gefüge (Austenit, δ -Ferrit, Martensit oder Mischungen davon) sich in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt (im Diagramm auf der x-Achse aufgetragen) und vom Ni-Gehalt (im Diagramm auf der y-Achse aufgetragen) bildet. Dieses Gefügediagramm kann durch Berücksichtigung weiterer Elemente erweitert werden; die zusätzlichen Elemente werden aber nur summarisch und abschätzungsweise in Form zusätzlicher Nickel- bzw. Chrom-Äquivalente berücksichtigt. In dieser Form ist es als Schaeffler-Diagramm bekannt (A. L. Schaeffler: M. S. Thesis, Univ. of Wisconsin, Juni 1944; A. L. Schaeffler, The Welding Journal 26/10, 601-620 (1947); A. L. Schaeffler, Metal Progress vol. 56 s. 680A,B (1949)). Da hier die Umrechnung der Menge an zusätzlichen Elementen in äquivalente Mengen Chrom und Nickel mittels empirisch bestimmter Faktoren (siehe z.B. Briggs, J.Z., Parker, D., Climax Molybdenum Company Seiten 6-7 (1965)) als Erfahrungswerte erfolgt, ist eine präzise Voraussage des Gefüges bei einer konkreten Legierung trotzdem nicht möglich. Insbesondere lässt sich aus dem Schaeffler-Diagramm nicht auf die Korrosionsbeständigkeit oder die mechanischen und magnetischen Eigenschaften einer Legierung schliessen.

[0022] Eine rudimentäre Abschätzung der Beständigkeit eines Cr/Mo-Stahls gegen Lochfrasskorrosion lässt sich ebenfalls aus einem zweidimensionalen Diagramm gewinnen (Gräfen, H., Chem. Ing. Techn. 54, p. 108-119 (1982)). In diesem Diagramm wird die Abhängigkeit des mittels Stromdichte-Potenzial-Kurven bestimmten Grenzpotenzials für den Beginn der Lochfrasskorrosion (Y-Achse) gegen den Cr-Gehalt (X-Achse) aufgetragen. Der Gehalt an Molybdän wird dabei in Form von Chromäquivalenten (ibid., und Lorenz, K., Medawar, G., Thyssen-Forschung 1, p. 97-108 (1969)) mitberücksichtigt. Es wird eine in etwa lineare Korrelation zwischen dem Grenzpotenzial und dem Cr(Mo)-Gehalt beobachtet. Dieses Diagramm berücksichtigt aber keine weiteren Legierungselemente, und es erlaubt keine Rückschlüsse, ob es sich um eine ferritische Legierung handelt, oder auf deren Bearbeitbarkeit, Polierbarkeit und magnetische Eigenschaften.

[0023] Die Wirksumme WS, die folgendermassen definiert ist:

$$WS = \text{Gew\% Cr} + 3,3 \times \text{Gew\% Mo} + 16 \times \text{Gew\% N},$$

ist eine Masszahl zur groben Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit von Stählen. Da Schweissabsonderungen auf der Haut einen stärkeren Korrosionsangriff darstellen als der 0,9-%ige Salzgehalt des Blutes, sollten Uhrenstähle zumindest den Wirksummenwert von 26 eines Implantatstahls erreichen.

[0024] Tabelle 1 gibt eine Übersicht über acht vorbekannte konkrete Stähle (angegeben mittels ihrer Werkstoff-Nummern) sowie ihre Gehalte an wichtigen Legierungselementen in Gewichtsprozenten. Der dort angegebene Stahl Nr. 1.4521 ist nach Kenntnis der Anmelderin kein Uhrenstahl.

Tabelle 1

	1.4521 DIN 10088	1.4523 Stahl- Eisen-L.	Sandvik (Richt) 1802	Aichi (Ist) YUS 190	Aichi (Ist) SUS 444	NAR 445	NARFC3	NTK U-22
C	≤ 0,025	≤ 0,030	≤ 0,03 (C+N)	0,004	0,025	≤ 0,020	≤ 0,025	≤ 0,025
Si	≤ 1,00	≤ 1,00	0,5	0,06	0,87	≤ 0,60	≤ 1,00	≤ 1,00
Mn	≤ 1,00	≤ 0,50	0,3	0,06	0,21	≤ 0,60	≤ 1,00	≤ 1,00
P	≤ 0,040	≤ 0,040	--	0,025	0,032	≤ 0,040	≤ 0,040	≤ 0,040
S	≤ 0,015	0,15-0,35	0,3	0,008	≤ 0,002 ≤	0,010	≤ 0,005	≤ 0,030
Cr	17,0-20,0	17,5-19,0	18	18,8	17,8	19,0-21,0	19,0-22,0	21,0-23,0
Mo	1,80-2,50	2,00-2,50	2,3	1,86	2,07	1,70-2,30	0,75-1,25	1,75-2,50
Ni	--	--	≤ 0,20	--	0,17	--	--	--
N	≤ 0,03	--	--	0,009 ³⁾	0,025 ³⁾	--	--	≤ 0,025
Al	--	--	--	--	0,006	--	--	--
Ti	≤ 0,80 ¹⁾	0,30-0,80 ²⁾	0,6	--	0,005	--	--	--
Nb	--	--	--	0,15	0,57	--	0,15	ca. 0,80
Cu	--	--	--	--	0,04	--	0,08-0,30	--
Fe	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
1) Ti = 4 x (C + N) + 0,15 bis 0,80 2) Ti = 0,30 bis 0,80 bei (C + N) ≤ 0,40 3) N nicht explizit zugesetzt, nur Verunreinigung								

[0025] Der Artikel "Innocuousness of Stainless Steels in Contact with Food or Skin" von Haudrechy, P. et al. aus "Proceedings of the 2nd European Congress on Stainless Steels", 1996, Seiten 228-235 untersucht die Freisetzung von Metallionen aus Stählen der Typen DIN 1.4016, 1.4301, 1.4305, 1.4404, 1.4510, 1.4511 und 1.4521. Die Stähle Nr. 1.4301 und 1.4305 sind Chromnickelstähle ohne wesentliche Gehalte an Molybdän; der Stahl Nr. 1.4404 ist aufgrund der Gehalte an Chrom, Nickel und Molybdän ein Stahl, der ein gemischt austenitisches/martensitisches/ferritisches Gefüge aufweist; und die Stähle Nr. 1.4016, 1.4510 und 1.4511 sind Chromstähle ohne wesentliche Gehalte an Molybdän. Der Stahl Nr. 1.4521 enthält mindestens etwa 0,15% Titan (siehe Legende zu vorstehender Tabelle 1).

[0026] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen polierbaren ferritischen Stahl bereitzustellen, der weichmagnetische Eigenschaften aufweist, bei dem das Risiko von Polierfehlern minimiert wird, der dem Stahl Nr. 1.4521 vergleichbare mechanische Eigenschaften aufweist und der eine gegenüber dem Stahl Nr. 1.4435 gleiche oder verbesserte Korrosionsbeständigkeit bezüglich Lochfrass und Spaltkorrosion aufweist.

[0027] Die Aufgabe wird durch eine Stahllegierung nach Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Varianten ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

[0028] Bei den erfindungsgemässen Stahllegierungen handelt es sich um weichmagnetische CrMoN-Stahllegierungen.

gen.

Beschreibung der Figur

- 5 **[0029]** Figur 1 zeigt Stromdichte-Potenzial-Kurven von a) einer erfindungsgemässen Stahllegierung, und b) von einer vorbekannten Stahllegierung Nr. 1.4435. Messbedingungen: 3,2% NaCl, pH 4,0, 40°C. X-Achse: Potenzial in mV gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode; Y-Achse: der Logarithmus der gemessenen Stromdichte. Der in den beiden Figur angegebene Potenzialwert ist das Grenzpotenzial, bei dem die Lochfrasskorrosion (stark ansteigender anodischer Strom) einsetzt.
- 10 **[0030]** Der Begriff "hochlegiert" hat im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die in der Technik übliche Bedeutung, d.h. er bezeichnet einen Stahl, bei dem die Legierungselemente in insgesamt 5 Gewichtsprozenten oder mehr vorkommen.
- [0031]** Der Begriff "ferritisch" hat im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die Bedeutung, dass mindestens 98 Volumenprozent, bevorzugt mindestens 99,5 Volumenprozent und besonders bevorzugt 100 Volumenprozent des in den
- 15 erfindungsgemässen Legierungen vorhandenen Eisens als Ferrit vorliegen, wobei die Bestimmung metallographisch vorgenommen wird.
- [0032]** Der Begriff "weichmagnetisch" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung für erfindungsgemässe Stahllegierungen verwendet, die eine mindestens gleich starke magnetische Abschirmung wie Weicheisen bewirken.
- [0033]** Die metallischen Legierungselemente Chrom und Molybdän können den erfindungsgemässen Legierungen durch Zulegieren geeigneter Mengen der Reinelemente zu einem Roheisen oder zu einem Rohstahl nach üblichen
- 20 Verfahren beigefügt werden.
- [0034]** Chrom ist erfindungsgemäss in 18,0 bis 22,0 Gewichtsprozent, bevorzugt in 19,5 bis 20,5 Gewichtsprozenten und besonders bevorzugt in etwa 20 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung, vorhanden.
- [0035]** Molybdän ist erfindungsgemäss in etwa 1,80 bis etwa 2,50 Gewichtsprozenten, bevorzugt in etwa 1,90 bis
- 25 2,10 Gewichtsprozenten und besonders bevorzugt in etwa 2 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung, vorhanden.
- [0036]** Stickstoff kann durch Erschmelzen der Stahllegierung in einer Stickstoffatmosphäre, durch Einblasen von Stickstoff in die Schmelze oder durch dosierten Zusatz hochstickstoffhaltiger Vorlegierungen zugeführt werden. Erfindungsgemäss beträgt der Gehalt an Stickstoff etwa 0,01 bis 0,10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung, eher
- 30 bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 0,10 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt etwa 0,05 Gewichtsprozenten.
- [0037]** Silizium kann als SiO_2 (beispielsweise von der obigen Desoxidation) in der Legierung vorhanden sein. Sein Gehalt kann verringert werden, indem die Stahlschmelze unter Schutzgas mechanisch bewegt oder geschüttelt wird. Dadurch koaguliert das SiO_2 und steigt aufgrund der geringeren Dichte an die Schlackenoberfläche. Der Gehalt an Silizium beträgt erfindungsgemäss höchstens etwa 1 Gewichtsprozent, bevorzugt etwa 0,7 bis 0,9 Gewichtsprozent und
- 35 eher bevorzugt etwa 0,8 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung.
- [0038]** Kohlenstoff ist von dem Verhüttungsprozess her als Beimengung im Roheisen selber merklich (4 bis 4,5 %) vorhanden und kann anschliessend, wie in der Technik üblich, durch Zugabe von Sauerstoff oder geeigneter Mengen Eisenoxide zur Stahlschmelze (Umwandlung des Kohlenstoffs zu Kohlenmonoxid) praktisch beliebig verringert werden. Erfindungsgemäss bevorzugt ist er in höchstens 0,025 Gewichtsprozenten, besonders bevorzugt in höchsten 0,01
- 40 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, vorhanden.
- [0039]** Schwefel stammt vom Verhüttungsprozess her (Gehalt des Eisenerzes an Eisensulfiden) und ist im Roheisen hauptsächlich als Mangansulfid vorhanden. In den erfindungsgemässen Legierungen ist er bevorzugt in Mengen von höchstens etwa 0,03 Gewichtsprozenten, eher bevorzugt in höchstens 0,002 Gewichtsprozenten vorhanden. Die Erzielung so tiefer Schwefelgehalte kann durch Entschwefelung der Schmelze mit beispielsweise Mischungen von CaO und metallischem Magnesium erreicht werden. In einer anderen besonderen Ausführungsform der erfindungsgemässen
- 45 Stahllegierung mit besserer Zerspanbarkeit bei noch akzeptabler Polierbarkeit kann der Schwefelgehalt an der Obergrenze von 0,03 Gewichtsprozenten, bevorzugt bei etwa 0,015 bis 0,03 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, liegen (sogenannte IMA-Güten), wozu ein geregelter Schwefelzusatz vorgenommen werden kann. Für die Herstellung dieser Ausführungsformen kann eine Schmelzmetallurgie unter Zusatz von Ca-Si-Pulver eingesetzt werden, die die
- 50 harten Aluminiumoxid-Einschlüsse in relativ weiche Mischoxide des Typs CaSiAl umwandelt und fein verteilte Mangansulfide bildet, durch die der Span bei der mechanischen Bearbeitung gebrochen und damit die Standzeit der Werkzeuge verlängert wird. Ein geregelter Schwefelzusatz erniedrigt die Korrosionsbeständigkeit dieser Ausführungsformen der erfindungsgemässen Stahllegierung nur geringfügig.
- [0040]** Niob ist erfindungsgemäss in höchstens etwa 0,01 Gewichtsprozenten, bevorzugt höchstens etwa 0,005 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung, vorhanden. Dieser Gehalt kann erzielt werden, indem bei der Erschmelzung der erfindungsgemässen Stahllegierung auf geeigneten Schrotteinsatz (Vermeidung niobhaltiger Stähle)
- 55 geachtet wird.
- [0041]** Erfindungsgemäss bevorzugt ist Mangan in höchstens etwa 1,00 Gewichtsprozenten, eher bevorzugt in höch-

stens etwa 0,40 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung, vorhanden.

[0042] Phosphor stammt ursprünglich von Apatit oder anderen phosphathaltigen Mineralien, die im Eisenerz vorhanden waren. Während der Verhüttung kann Phosphat zu Eisenphosphid (hauptsächlich Fe_2P) reduziert werden und als solches im Roheisen oder später Stahl vorkommen. Der erfindungsgemäss bevorzugt niedrige Gehalt an Phosphor von höchstens 0,04 Gewichtsprozenten und bevorzugt höchstens 0,02 Gewichtsprozenten kann bei der Herstellung der erfindungsgemässen Legierungen wie in der Technik üblich verringert werden, indem beispielsweise bei der Verhüttung des Erzes CaO zugegeben wird, wodurch die phosphathaltigen Mineralien in der Schlacke abgetrennt werden.

[0043] Der erfindungsgemässe Aluminiumgehalt von höchstens etwa 0,01 Gewichtsprozenten, bevorzugt höchstens etwa 0,005 Gewichtsprozenten kann erreicht werden, wenn die im Schmelzprozess erforderliche Desoxidation nicht mit Aluminium sondern mit Silizium oder im AOD- oder VOD-Verfahren (siehe unten) erfolgt.

[0044] Nickel ist bevorzugt in höchstens 0,10 Gewichtsprozenten, eher bevorzugt in höchstens 0,05 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung, vorhanden.

[0045] Bevorzugt werden überschüssiger Kohlenstoff, Silizium und Phosphor gleichzeitig wie in der Technik üblich durch Frischen unter Zusatz von gasförmigem Sauerstoff (Überführung in Oxide) und Zugabe von CaO entfernt. Überschüssiger Sauerstoff kann dann wie üblich entfernt werden, indem das Frischen in Form des VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) oder AOD (Argon Oxygen Decarburization) durchgeführt wird (Entfernen des überschüssigen Sauerstoffs durch Entgasen im Vakuum bzw. durch Ausblasen mit Argon).

[0046] Die Einstellung des erfindungsgemässen Titangehalts von höchstens etwa 0,01 Gewichtsprozent, bevorzugt höchstens etwa 0,005 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt von höchstens etwa 0,002 Gewichtsprozent kann durch kontrollierten Schrotteinsatz (Vermeidung von Ti-haltigem Schrott, z.B. von dem im europäischen Raum bekannten Ti-haltigen Stahl Nr. 1.4571) ermöglicht werden. Als weitere Massnahme können Ti-Verunreinigungen in der Ausmauerung der bei der Erschmelzung benutzten Konverter vermieden werden.

[0047] Der Begriff "Rest im Wesentlichen Eisen" soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bedeuten, dass die verbleibenden Gewichtsprocente der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, d.h. die Gewichtsprocente, die nicht von im entsprechenden Anspruch namentlich genannten Elementen beigesteuert sind, fast ausschliesslich vom Eisen (typisch zu mindestens 90 Gewichtsprozenten, bevorzugt zu mindestens 95 Gewichtsprozenten und besonders bevorzugt zu mindestens 99 des Restes oder mehr) stammen.

[0048] Die von Eisen verschiedenen Elemente des Restes sollten so und in derjenigen Menge gewählt werden, dass die fertige Stahllegierung erfindungsgemäss ferritisch ist. Hierzu kann das eingangs erwähnte Schaeffler-Diagramm, unter Zuhilfenahme der von Briggs und Parker aufgestellten Nickel- und Chromäquivalente weiterer Elemente, erste Anhaltspunkte liefern. Im Einzelfall kann mittels experimenteller Nachprüfung gemäss den eingangs erwähnten Messverfahren festgestellt werden, ob die erhaltene Legierung tatsächlich erfindungsgemäss ferritisch ist oder nicht.

[0049] Die erfindungsgemässen Legierungen können nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Es wird beispielhaft auf Kapitel 2 im Abschnitt "Stähle" von "Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie" 4. Auflage, Verlag Chemie, sowie auf die darin zitierte Literatur verwiesen.

[0050] Bevorzugt werden bei der Herstellung der erfindungsgemässen Stähle Frischungen im AOD- und VOD-Verfahren hintereinandergeschaltet durchgeführt, wobei die VOD-Frischung gleichzeitig noch zur Nitrierung dienen kann.

[0051] Inhomogenitäten im Gefüge führen bei hochlegierten Stählen zur punktuellen Anreicherung einzelner Gefügebestandteile. Dies kann zu unerwünschten Schwankungen in der Gefügeausbildung und in den physikalischen und mechanischen Eigenschaften führen. Vorzugsweise werden deshalb bei der Herstellung der erfindungsgemässen Stahllegierungen, wie in der Technik üblich, Glühungen bei Temperaturen von etwa 800 bis 900°C, eher bevorzugt bei etwa 850°C während des Warmformungsprozesses durchgeführt, um die punktuelle Anreicherung einzelner Gefügebestandteile und die damit verbundene Bildung von Inhomogenitäten zu vermeiden. Hierfür bieten sich das sogenannte "soaking" der Warmwalzbrammen oder verlängerte Vorwärmzeiten vor dem Warmwalzen an.

[0052] Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Legierungen nach der Warm- oder Kaltformung einer Glühung bei Temperaturen bei 750 bis 850°C, bevorzugt etwa 800°C für etwa 0,5 bis 2 Stunden, und einer anschliessenden Wasserabkühlung unterzogen. Dadurch findet aufgrund von Diffusionsvorgängen ein Konzentrationsausgleich des Chroms in der Matrix im Bereich der feindispers ausgeschiedenen Chromnitrid-Teilchen statt. Durch eine Optimierung des Stickstoffgehaltes kann jedoch die Chromnitrid-Ausscheidung weitgehend unterdrückt werden.

[0053] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen lassen sich reproduzierbar mittels der in der Uhrenindustrie üblichen Verfahren polieren und würden daher in der Uhrenindustrie als Vormaterial akzeptiert. Der in der Grössenordnung von bis zu 0,1% zulegierte Stickstoff ist bei den Glühtemperaturen, die bei den erfindungsgemässen Stahllegierungen bevorzugt angewendet werden, entweder gelöst oder in Form von feinst ausgeschiedenen Chromnitriden, typisch in der Grössenordnung von ca. 1 μm , vorhanden und führt daher zu keiner negativen Beeinflussung der Polierbarkeit.

[0054] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen, insbesondere diejenigen der Ansprüche 3 bis 7, weisen typisch die folgenden mechanischen Eigenschaften auf (Blech mit 6 mm Dicke, warmgewalzt, geglüht bei 800°C während 30 min, abgeschreckt in Wasser):

Streckgrenze $R_{p0,2}$	420 MPa
Zugfestigkeit R_m	603 MPa
Bruchdehnung A_0	28%
Härte HB 30	188

[0055] Die erfindungsgemässen Legierungen sind damit vergleichbar mit der Standard-Stahlqualität Nr. 1.4521.

[0056] Durch das erfindungsgemässe Zulegieren von Stickstoff anstelle von Niob oder Titan wird die Ausscheidung relativ grosser Niob- oder Titankarbide, die die Polierfähigkeit zerstören, ausgeschlossen. Weiterhin wird die Ausscheidung von Chromkarbiden an den Korngrenzen unterdrückt. Dies geschieht durch eine Veränderung der Ausscheidungskinetik, die eine energetisch bevorzugte Ausscheidung der Chromnitride anstelle von Chromkarbiden bewirkt. Bei einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze für Stickstoff in der Stahllegierung scheiden sich sehr fein dispers Chromnitrid-Teilchen mit Durchmessern um 1 μm und kleiner aus, die jedoch wegen ihrer Feinheit das Polierverhalten nicht negativ beeinflussen.

[0057] Aufgrund des geringen Gehalts an Titan und Aluminium ist der Gehalt an zugehörigen Oxiden in den erfindungsgemässen Legierungen, wie durch Prüfmethode M (globulare Oxide, DIN 50602) bestimmbar, entsprechend niedrig. Durch das nahezu völlige Fehlen von Titan und Niob fehlen auch die entsprechenden Karbide nahezu völlig. Andererseits wird durch den abgestimmten gleichzeitigen Zusatz von Stickstoff zusammen mit den übrigen, von Chrom verschiedenen Legierungselementen erreicht, dass keine wesentliche Abscheidung von Chromkarbiden eintritt und die erfindungsgemässe Legierung trotz des erhöhten Gehalts an Stickstoff (Austenitbildner) noch ferritisch ist. Der Reinheitsgrad der erfindungsgemässen Stahllegierung von nichtmetallischen Oxid- oder Karbideinschlüssen wird insgesamt so hoch eingestellt, dass ein Umschmelzen nach dem eingangs erwähnten ESU-Verfahren nicht mehr erforderlich ist; das Umschmelzen kann aber, sofern gewünscht, bei den erfindungsgemässen Stahllegierungen trotzdem durchgeführt werden.

[0058] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen sind weichmagnetisch im Sinne der eingangs erwähnten Definition.

[0059] Die erfindungsgemäss bevorzugten Stahllegierungen der Ansprüche 3 bis 7 übersteigen mit ihrer Wirksumme, wie eingangs definiert, den von der Medizin her geforderten Mindestwert für Implantatstähle von 26.

[0060] Aufgrund der guten Polierbarkeit und weichmagnetischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Legierungen können diese in der Uhrenindustrie zur Herstellung von magnetisch abschirmenden Gehäuseteilen, beispielsweise für Armbanduhren oder für andere Uhren, bei denen eine magnetische Abschirmung des Uhrwerks wichtig ist, verwendet werden. Die erfindungsgemässen Stahllegierungen, insbesondere diejenigen des Anspruchs 7, eignen sich auch zur Herstellung von Bauteilen für Gliederarmbänder.

[0061] Der Begriff "Gehäuseteil" umfasst im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die üblicherweise für die Herstellung eines Uhrengehäuses, insbesondere eines Gehäuses einer Armbanduhr, verwendeten Bauteile, also z.B. den Gehäuseboden und die Gehäuseschale. Der Begriff "Gehäuseteil" umfasst im Rahmen der vorliegenden Anmeldung aber auch das Zifferblatt. Der Begriff "Gehäuseteil" umfasst sowohl das Bauteil, wie es in der fertigen Uhr vorkommt, als auch ein allfälliger Rohling oder ein Halbfabrikat davon, die durch Weiterverarbeitung unter wahlweise Mitverwendung von anderen Materialien oder Halbfabrikaten aus der erfindungsgemässen Legierung oder anderen Materialien zum fertigen Bauteil weiterverarbeitet werden.

[0062] Magnetisch abschirmende erfindungsgemässe Uhrengehäuse können aus einem Gehäuseboden, einer Gehäuseschale und einem Ziffernblatt, die alle aus der erfindungsgemässen Stahllegierung gefertigt sind, bestehen. Die erfindungsgemässen Stahllegierungen lassen sich somit gleichzeitig als Werkstoff für die Bauteile wie auch als Abschirmkäfig gegen magnetische Felder nutzen. Der aufwändig zu fertigende zusätzliche Weicheisen-Käfig, der innerhalb des üblichen Gehäuses aus nichtmagnetischem CrNi-Stahl vorgesehen werden müsste und der zu einer höheren Bauhöhe der Uhr führen würde, kann dadurch entfallen.

[0063] Die erfindungsgemässe Stahlvariante des 1.4521 eignet sich auch hervorragend für die pulvermetallurgische Fertigung nach dem MIM-Verfahren (Metal Injection Moulding) insbesondere deshalb, weil beim Kompaktierungsprozess (Sintern) unter Stickstoffatmosphäre der erfindungsgemäss erforderliche Stickstoffgehalt problemlos zugeführt werden kann. Das MIM-Verfahren ist an sich in der Technik der Uhrenherstellung bekannt. Zur Herstellung eines erfindungsgemässen Uhrenbauteils wird eine Stahllegierung, die erforderlichen Elemente in den endgültigen Mengen enthält (dies wären die Elemente, die in einem der Ansprüche 1 bis 7 namentlich genannt sind), die aber allenfalls an Stickstoff noch unterschüssig ist, zu Pulver gemahlen und mit einem flüssigen Bindemittel aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung wird mittels beispielsweise eines Extruders in eine Hohlform gepresst, deren Hohlraum die Form des herzustellenden Gehäuseteils aufweist. Anschliessend wird das Bindemittel vorzugsweise unter Anlegen von Vakuum abgedampft und der in der Hohlform verbleibende Pulverrückstand versintert. Während des Schrittes der Versinterung wird, sofern das Legierungspulver an Stickstoff unterschüssig war, eine Stickstoffatmosphäre von geeignetem Druck angelegt, so dass die Legierung während dem Versintern noch Stickstoff aufnimmt. Die Wahl des geeigneten Drucks Stickstoff, um im

fertigen Gehäuseteil eine Stickstoffkonzentration zu erzielen, die erfindungsgemäss ist, kann durch Versuchsreihen ermittelt werden.

Herstellungsbeispiel

[0064] Im Folgenden wird ein Beispiel für die Herstellung einer erfindungsgemässen Stahllegierung gegeben:

- a) Erschmelzung von ca. 5 t im Induktionsofen
- b) Sekundär-Metallurgie im VOD-Konverter
- c) Kokillenguss in Brammenform $1250 \times 250 \times 1270$ in mm
- d) Chemische Analyse
- e) Vorwärmen in Kammerofen auf Walztemperatur von ca. 1080°C
- f) Vorwalzen auf 120 mm Dicke
- g) Allseitiges Schleifen der Bramme
- h) Vorwärmen im Durchlaufofen bei 1080°C
- i) Walzen auf Quarto auf gewünschte Enddicken von 3-12 mm
- j) Glühen bei $750-850^{\circ}\text{C}$
- k) Abschrecken in Wasser
- l) Entzundern
- m) Prüfung der mechanischen Eigenschaften, $R_{p0,2}$, R_m , A, Z
- n) Metallographische Bestimmung der Korngröße
- o) Bestimmung des Reinheitsgrades
- p) Prüfung der Polierbarkeit
- q) Richten
- r) Abteilen auf Endabmessung
- s) Freigabe

Patentansprüche

1. Hochlegierte ferritische Stahllegierung umfassend, bezogen auf die Legierung, höchstens 1,00 Gewichtsprozent Silizium, 18,0 bis 22,0 Gewichtsprozent Chrom, 1,80 bis 2,50 Gewichtsprozent Molybdän, 0,01 bis 0,10 Gewichtsprozent Stickstoff, höchstens 0,01 Gewichtsprozent Titan, höchstens 0,01 Gewichtsprozent Niob, höchstens 0,01 Gewichtsprozent Aluminium, wahlweise höchstens 1,00 Gewichtsprozent Mangan, wahlweise höchstens 0,04 Gewichtsprozent Phosphor, wahlweise höchstens 0,025 Gewichtsprozent Kohlenstoff, wahlweise höchstens 0,01 Gewichtsprozent Nickel, wahlweise höchstens 0,03 Gewichtsprozent Schwefel, und als Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.
2. Stahllegierung nach Anspruch 1, umfassend, bezogen auf die Legierung, höchstens 0,005 Gewichtsprozent Titan, höchstens 0,005 Gewichtsprozent Aluminium und höchstens 0,005 Gewichtsprozent Niob.
3. Stahllegierung nach Anspruch 1 oder 2, umfassend, bezogen auf die Legierung, 19,5 bis 20,5 Gewichtsprozent Chrom, 1,90 bis 2,10 Gewichtsprozent Molybdän und 0,05 bis 0,10 Gewichtsprozent Stickstoff.
4. Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend, bezogen auf die Legierung, etwa 0,8 Gewichtsprozent Silizium, etwa 20 Gewichtsprozent Chrom, etwa 2 Gewichtsprozent Molybdän, etwa 0,05 Gewichtsprozent Stickstoff und höchstens 0,002 Gewichtsprozent Titan.
5. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 to 4, umfassend, bezogen auf die Legierung, 0,015 bis 0,03 Gewichtsprozent Schwefel.
6. Gehäuseteil für Uhren, bestehend aus einer Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Gehäuseteil nach Anspruch 6, in Form eines Gehäusebodens oder einer Gehäuseschale.
8. Ziffernblatt bestehend aus einer Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
9. Bauteil für Gliederarmbänder, bestehend aus einer Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

10. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur magnetischen Abschirmung von Uhren.
11. Verfahren zur Herstellung eines Gehäuseteils für Uhren, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Stahllegierung in Pulverform gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, die aber wahlweise an Stickstoff unterschüssig sein kann, mit einem flüssigen Bindemittel aufgeschlämmt wird, die Aufschlammung in eine dem Gehäuseteil entsprechende Hohlform eingefüllt wird, das Bindemittel verdampft und der Pulverrückstand in der Form versintert wird; mit der Massgabe, dass wenn die Legierung in Pulverform an Stickstoff unterschüssig ist, das Versintern in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

Claims

1. High-alloy ferritic steel alloy, comprising, based on the alloy, at the most 1.00 percent by weight silicon, 18.0 to 22.0 percent by weight chromium, 1.80 to 2.50 percent by weight molybdenum, 0.01 to 0.10 percent by weight nitrogen, at the most 0.01 percent by weight titanium, at the most 0.01 percent by weight niobium, at the most 0.01 percent by weight aluminium, optionally at the most 1.00 percent by weight manganese, optionally at the most 0.04 percent by weight phosphorus, optionally at the most 0.025 percent by weight carbon, optionally at the most 0.10 percent by weight nickel, optionally at the most 0.03 percent by weight sulphur and, as the remainder, iron and unavoidable impurities.
2. Steel alloy according to claim 1, comprising, based on the alloy, at the most 0.005 percent by weight titanium, at the most 0.005 percent by weight aluminium and at the most 0.005 percent by weight niobium.
3. Steel alloy according to claim 1 or 2, comprising, based on the alloy, 19.5 to 20.5 percent by weight chromium, 1.90 to 2.10 percent by weight molybdenum and 0.05 to 0.10 percent by weight nitrogen.
4. Steel alloy according to any one of claims 1 to 3, comprising, based on the alloy, about 0.8 percent by weight silicon, about 20 percent by weight chromium, about 2 percent by weight molybdenum, about 0.05 percent by weight nitrogen and at the most 0.002 percent by weight titanium.
5. Steel alloy according to any one of the preceding claims 1 to 4, comprising, based on the alloy, 0.015 to 0.03 percent by weight sulphur.
6. Casing part for watches, consisting of a steel alloy according to any one of claims 1 to 5.
7. Casing part according to claim 6, in the form of a casing base or a casing shell.
8. Watch face consisting of a steel alloy according to any one of claims 1 to 5.
9. Part for linked watch straps, consisting of a steel alloy according to any one of claims 1 to 5.
10. Use of a steel alloy according to any one of the claims 1 to 5 for the magnetic shielding of watches.
11. Process for the production of a casing part for watches, **characterised in that** a steel alloy in powder form according to any one of claims 1 to 5, which however may optionally contain a lower level of nitrogen, is slurried with a liquid binder, the slurry is filled into a mould corresponding to the casing part, the binder is evaporated and the powder residue is sintered in the mould; with the proviso that if the alloy in powder form contains lower levels of nitrogen, the sintering is carried out in a nitrogen-containing atmosphere.

Revendications

1. Alliage ferritique à base d'acier fortement allié, renfermant, rapporté à l'alliage, 1,00 pour cent en poids de silicium au maximum, 18,0 à 22,0 pour cent en poids de chrome, 1,80 à 2,50 pour cent en poids de molybdène, 0,01 à 0,10 pour cent en poids d'azote, 0,01 pour cent en poids de titane au maximum, 0,01 pour cent en poids de niobium au maximum, 0,01 pour cent en poids d'aluminium au maximum, facultativement 1,00 pour cent en poids de manganèse au maximum, facultativement 0,04 pour cent en poids de phosphore au maximum, facultativement 0,025 pour cent en poids de carbone au maximum, facultativement 0,01 pour cent de nickel au maximum, facultativement 0,03 pour

EP 1 546 427 B1

cent de soufre au maximum et, comme reste, du fer et des impuretés inévitables.

2. Alliage selon la revendication 1, renfermant, rapporté à l'alliage, 0,005 pour cent en poids de titane au maximum, 0,005 pour cent en poids d'aluminium au maximum et 0,005 pour cent en poids de niobium au maximum.

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, renfermant, rapporté à l'alliage, 19,5 à 20,5 pour cent en poids de chrome, 1,90 à 2,10 pour cent en poids de molybdène et 0,05 à 0,10 pour cent en poids d'azote.

4. Alliage selon l'une des revendications 1 à 3, renfermant, rapporté à l'alliage, environ 0,8 pour cent en poids de silicium, environ 20 pour cent en poids de chrome, environ 2 pour cent en poids de molybdène, environ 0,05 pour cent en poids d'azote et au maximum, 0,02 pour cent en poids de titane.

5. Alliage selon l'une des revendications 1 à 4, renfermant, rapporté à l'alliage, 0,015 à 0,03 pour cent en poids de soufre.

6. Pièce de boîtier pour montres, constitué d'un alliage à base d'acier selon l'une des revendications 1 à 5.

7. Pièce de boîtier selon la revendication 6, sous forme de fonds de boîtier ou de coque de boîtier.

8. Cadran constitué d'un alliage à base d'acier selon l'une des revendications 1 à 5.

9. Élément pour bracelets articulés, constitué d'un alliage à base d'acier selon l'une des revendications 1 à 5.

10. Utilisation d'un alliage à base d'acier selon l'une des revendications 1 à 5, pour blindage magnétique de montres.

11. Procédé pour la fabrication d'une pièce de boîtier pour montres, **caractérisé en ce qu'un** alliage à base d'acier sous forme de poudre selon l'une des revendications 1 à 5, pouvant toutefois être facultativement déficitaire en azote, est mélangé avec un liant liquide jusqu'à l'obtention d'une pâte, que la pâte est versée dans un moule creux correspondant à la pièce de boîtier, que le liant est éliminé par évaporation et que le résidu de poudre est fritté dans le moule; sous réserve que lorsque l'alliage sous forme de poudre est déficitaire en azote, le frittage soit effectué sous atmosphère renfermant de l'azote.

Fig. 1a

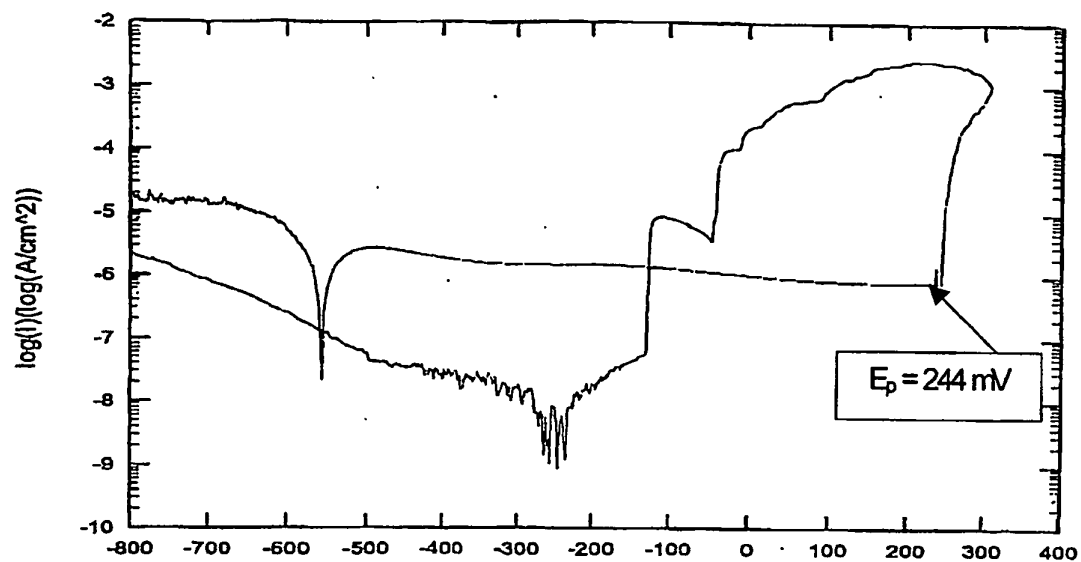


Fig. 1b

