



(11) **EP 3 147 380 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
29.03.2017 Bulletin 2017/13

(51) Int Cl.:
C22C 38/00 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01) **C22C 38/20** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **16174780.3**

(22) Date de dépôt: **16.06.2016**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(30) Priorité: **25.09.2015 EP 15186980**

(71) Demandeur: **The Swatch Group Research and
Development Ltd.
2074 Marin (CH)**

(72) Inventeurs:
• **Porret, Joël**
Neuchâtel 2000 (CH)
• **Plankert, Guido**
8113 Boppelsen (CH)
• **Carozzani, Tommy**
2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire: **Supper, Marc et al**
ICB
Ingénieurs Conseils en Brevets SA
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)

(54) **ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE SANS NICKEL**

(57) Acier inoxydable austénitique sans nickel comprenant en pourcentages massiques :
- du chrome en proportions $10 < Cr < 21\%$;
- du manganèse en proportions $10 < Mn < 20\%$;
- du molybdène en proportions $0 < Mo < 2,5\%$;

- du cuivre en proportions $0,5 < Cu < 4\%$;
- du carbone en proportions $0,15 < C < 1\%$;
- de l'azote en proportions $0 < N \leq 1$, et
le solde étant constitué par le fer et les impuretés éventuelles dues à la fusion.

EP 3 147 380 A1

DescriptionDomaine technique de l'invention

5 **[0001]** La présente invention concerne des compositions d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel. Plus précisément, la présente invention concerne des aciers inoxydables austénitiques sans nickel particulièrement bien adaptés à une utilisation dans les domaines de l'horlogerie et de la bijouterie.

Arrière-plan technologique de l'invention

10 **[0002]** Les compositions d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel sont intéressantes pour des applications dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie car elles sont amagnétiques et hypoallergéniques.

[0003] Depuis plus de 50 ans, de nombreuses compositions d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel ont été proposées. En effet, dans les compositions d'aciers inoxydables austénitiques, on a très tôt cherché à supprimer le nickel, tout d'abord pour des questions de coût puis, plus récemment, pour des raisons de santé publique car le nickel est connu pour provoquer des réactions allergiques.

[0004] Ces aciers inoxydables austénitiques sans nickel sont principalement basés sur les éléments Fe-Cr-Mn-Mo-C-N. En effet, pour remplacer le nickel qui garantit la structure austénitique, il a été proposé d'utiliser des éléments tels que le manganèse, l'azote et le carbone. Ces éléments ont cependant pour effet d'augmenter certaines propriétés mécaniques comme la dureté, la limite élastique et la résistance des alliages résultants, ce qui rend très difficile la mise en forme des pièces par usinage et forgeage qui sont des opérations habituelles dans le domaine de la fabrication de composants pour l'horlogerie et la bijouterie.

[0005] Un exemple d'un acier austénitique sans nickel est divulgué par le brevet européen EP 1 786 941 B1. Dans ce document, les compositions proposées par Berns et Gavriljuk peuvent être obtenues en réalisant la fusion et la solidification des éléments d'alliage à pression atmosphérique mais présentent des concentrations élevées en manganèse, en carbone et en azote, dans le but de maximiser les propriétés mécaniques. Cela se traduit par une mise en forme par usinage et forgeage très difficile. De plus, la concentration élevée en manganèse est défavorable du point de vue de la résistance à la corrosion.

[0006] Certaines compositions récemment proposées sont notamment destinées à une utilisation pour la réalisation de pièces pouvant être en contact avec le corps humain (montres-bracelets, bijoux, prothèses médicales). Des exemples d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel pouvant être utilisés pour réaliser des pièces venant en contact avec le corps humain sont divulgués par le brevet européen EP 875 591 B1 au nom de Böhler Edelstahl GmbH. Les compositions divulguées dans ce document présentent notamment des concentrations élevées en molybdène, afin d'obtenir une résistance à la corrosion permettant l'utilisation de ces alliages dans le domaine médical. Pour pouvoir obtenir de faibles concentrations en manganèse, en carbone et en azote tout en présentant une concentration élevée en molybdène, ces alliages doivent cependant subir une étape de fusion et de solidification avec une suppression d'azote, c'est-à-dire une pression d'azote supérieure à la pression atmosphérique, augmentant ainsi drastiquement le coût des alliages résultants.

[0007] Pour éviter l'usage d'installations spéciales permettant de fondre et de solidifier les alliages avec une suppression d'azote, des compositions sont notamment divulguées dans la demande de brevet européen EP 2 455 508 A1. Néanmoins, malgré leur faible concentration en manganèse, ces compositions présentent des concentrations élevées en carbone et en azote, se traduisant à nouveau par une mise en forme par usinage et forgeage difficile. En éliminant le molybdène, il est possible de réduire la concentration en carbone et en azote tout en produisant l'alliage à pression atmosphérique, comme divulgué dans la demande de brevet américain US 2013/0149188 A1, mais la résistance à la corrosion n'est alors plus suffisante pour des applications dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie.

[0008] Dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie, où il est nécessaire de fabriquer de grandes séries de pièces ayant souvent des formes complexes, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis entre aptitude à la mise en forme (usinabilité et forgeabilité) et résistance à la corrosion. Il faut de plus privilégier les alliages obtenus sous pression atmosphérique, pour des questions de coûts.

[0009] Pour obtenir un acier austénitique (et donc amagnétique) inoxydable apte à venir en contact avec le corps humain, l'absence de nickel doit être compensée par d'autres éléments gammagènes qui favorisent la structure austénitique. Le choix est limité et les éléments gammagènes les plus courants sont l'azote, le carbone et le manganèse.

[0010] L'azote et le carbone sont les seuls éléments capables de compenser totalement l'absence de nickel. Toutefois, ces éléments gammagènes ont notamment pour effet d'augmenter considérablement la dureté des aciers austénitiques résultants par solution solide d'insertion, rendant très difficiles les opérations de mise en forme telles que usinage et étampage de tels aciers, notamment dans les domaines de l'horlogerie et de la bijouterie. L'effet de l'azote est encore plus marqué que celui du carbone en ce qui concerne la dureté de l'acier austénitique résultant. Sa concentration doit donc être la plus faible possible. Néanmoins, un taux d'azote minimal est nécessaire pour obtenir une structure totalement austénitique car, contrairement à l'azote, le carbone seul ne permet pas d'obtenir une structure austénitique sans

précipités. Or, ces précipités sont néfastes en termes d'aptitude au polissage et de résistance à la corrosion des aciers austénitiques.

[0011] Le manganèse ne favorise que peu la structure austénitique. Sa présence est néanmoins indispensable afin d'augmenter la solubilité de l'azote et donc garantir l'obtention d'une structure sans nickel totalement austénitique. En effet, plus l'on ajoute de manganèse, plus la solubilité de l'azote est élevée. Cependant, le manganèse nuit à la résistance des aciers austénitiques à la corrosion et est également responsable d'un accroissement de la dureté des aciers austénitiques. Le manganèse est donc néfaste pour ce qui est des propriétés d'usinabilité et de forgeabilité des aciers résultants.

[0012] La présence en faible quantité de molybdène est indispensable, car elle permet d'atteindre une résistance à la corrosion suffisante telle que définie par le test au brouillard salin issu de la norme ISO 9227. En effet, comme montré avec les alliages 1.3816 et 1.3815, le chrome seul ne permet pas d'obtenir une résistance à la corrosion suffisante des pièces d'habillage en horlogerie. Il est donc nécessaire d'avoir également un peu de molybdène dont de nombreuses études ont prouvé qu'il améliore la résistance à la corrosion des aciers austénitiques résultants. De plus, la résistance à la corrosion augmente avec la teneur en azote aussi longtemps que celui-ci est en solution solide. Il faut cependant limiter la concentration en molybdène et en chrome des alliages car ces éléments favorisent la structure ferritique au détriment de la structure austénitique. Par conséquent, pour compenser les effets du molybdène et du chrome, il faudrait augmenter la concentration de l'alliage en éléments tels que l'azote ou le carbone, ce qui irait à l'encontre des propriétés d'usinabilité et de forgeabilité des alliages.

[0013] Deux voies pour produire un acier austénitique sans nickel sont possibles.

[0014] La voie traditionnelle consiste à obtenir des semi-produits par coulée, suivie d'une éventuelle refonte pour affiner la composition de l'alliage puis de différents traitements thermomécaniques. Comme l'azote est introduit ici dans l'alliage liquide, la solidification des aciers inoxydables austénitiques sans nickel est par conséquent particulièrement critique. En effet, en fonction notamment de la composition de l'alliage et de la pression partielle d'azote, de la ferrite peut être formée à partir de l'état liquide, pouvant engendrer de la porosité dans l'alliage solidifié. La solubilité de l'azote dans la ferrite étant beaucoup moins grande que dans l'austénite, l'azote peut être relargué dans le liquide sous forme gazeuse, créant ainsi de la porosité non désirée.

[0015] Il existe deux possibilités principales pour éviter ou du moins limiter la formation de la porosité mentionnée ci-dessus. La première possibilité consiste à imposer une surpression d'azote lors de la coulée ou de la refonte, par exemple en utilisant des techniques connues sous leurs dénominations anglo-saxonnes Pressurized Induction Melting ou Pressure ElectroSlag Remelting. Cela permet d'augmenter la quantité d'azote dans l'alliage liquide au-delà de la solubilité à pression atmosphérique ambiante, pouvant ainsi limiter voire éviter la formation de ferrite lors de la solidification. De plus, la formation des pores est rendue plus difficile du fait de la surpression appliquée à l'alliage qui se solidifie. Toutefois, l'utilisation de ces techniques augmente fortement le prix des alliages obtenus, notamment car les installations de production sont coûteuses.

[0016] La deuxième possibilité pour éviter ou limiter la formation de porosité lors de la solidification de l'alliage est de sélectionner judicieusement les éléments entrant dans la composition de l'alliage, par exemple en augmentant les concentrations en éléments gammagènes (C, Mn, Cu) et/ou en réduisant les concentrations en éléments alphagènes (Cr, Mo) et/ou en augmentant les concentrations en éléments qui augmentent la solubilité de l'azote (Mn, Cr, Mo). Certains éléments ont des effets opposés, mais pas forcément dans les mêmes proportions. Ainsi, une solidification totalement austénitique évitant le relargage d'azote par formation de ferrite est possible à pression atmosphérique ambiante, voire inférieure.

[0017] La solution consistant à couler et refondre l'acier sous pression atmosphérique ambiante est bien meilleur marché que la solution consistant à travailler avec une surpression d'azote et est donc à privilégier. Il y a par contre des contraintes qui pèsent sur les compositions des alliages qu'il est possible de couler à pression atmosphérique ambiante.

[0018] L'autre technique utilisable pour fabriquer des composants en acier austénitique sans nickel fait appel à la métallurgie des poudres, par exemple par moulage par injection, technique également connue sous sa dénomination anglo-saxonne Metal Injection Moulding ou MIM. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser une poudre 100% austénitique, car de l'azote peut encore être ajouté pendant le frittage, transformant ainsi le reste de ferrite en austénite.

Résumé de l'invention

[0019] La présente invention a pour but de remédier aux problèmes susmentionnés ainsi qu'à d'autres encore en procurant des compositions d'un acier inoxydable austénitique sans nickel dont les opérations de mise en forme soient facilitées, qui présente une résistance à la corrosion suffisante et qui puisse être obtenu par métallurgie conventionnelle (fonderie) en particulier à pression atmosphérique ambiante ou par métallurgie des poudres. Par résistance suffisante à la corrosion, on entend une résistance suffisante pour les domaines de l'habillage horloger et de la bijouterie telle que notamment définie par le test au brouillard salin (norme ISO 9227).

[0020] A cet effet, la présente invention concerne un acier inoxydable austénitique sans nickel comprenant en pour-

centages massiques :

- du chrome en proportions $10 < \text{Cr} < 21\%$;
- 5 - du manganèse en proportions $10 < \text{Mn} < 20\%$;
- du molybdène en proportions $0 < \text{Mo} < 2,5\%$;
- du cuivre en proportions $0,5 \leq \text{Cu} < 4\%$;
- 10 - du carbone en proportions $0,15 < \text{C} < 1\%$;
- de l'azote en proportions $0 < \text{N} \leq 1$;
- 15 - du nickel en proportions $0 \leq \text{Ni} < 0,5\%$, et

l'acier inoxydable austénitique sans nickel comprenant en pourcentages massiques du carbone en proportions $0,25 < \text{C} < 1\%$ lorsque cet acier comprend du manganèse en proportions $15 \leq \text{Mn} < 20\%$, le solde étant constitué par le fer et les impuretés éventuelles dues à la fusion.

20 **[0021]** Selon une autre caractéristique de l'invention, l'acier inoxydable austénitique sans nickel comprend en pourcentages massiques :

- du chrome en proportions $15 < \text{Cr} < 21\%$;
- 25 - du manganèse en proportions $10 < \text{Mn} < 20\%$;
- du molybdène en proportions $0 < \text{Mo} < 2,5\%$;
- du cuivre en proportions $0,5 \leq \text{Cu} < 4\%$;
- 30 - du carbone en proportions $0,15\% < \text{C} < 1\%$;
- de l'azote en proportions $0 < \text{N} \leq 1$;
- 35 - du silicium en proportions $0 \leq \text{Si} < 2\%$;
- du nickel en proportions $0 \leq \text{Ni} < 0,5\%$;
- du tungstène en proportions $0 \leq \text{W} < 4\%$;
- 40 - de l'aluminium en proportions $0 \leq \text{Al} < 3\%$, et

le solde étant constitué par le fer et les impuretés éventuelles dues à la fusion.

45 **[0022]** Selon encore une autre caractéristique de l'invention, l'acier inoxydable sans nickel contient au moins un des éléments parmi S, Pb, B, Bi, P, Te, Se, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Ce, Ca, Co, Mg qui peuvent être présents chacun avec une concentration massique jusqu'à 1%.

[0023] Au sens de la présente invention, on entend par acier inoxydable austénitique sans nickel un alliage ne contenant pas plus de 0,5% en pourcentage massique de nickel.

50 **[0024]** Par impuretés éventuelles, on entend des éléments n'ayant pas pour but de modifier une (ou plusieurs) propriété(s) de l'alliage, mais dont la présence est inévitable car issus du procédé de fusion. En particulier dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie, il est nécessaire de limiter la présence de ces impuretés au maximum, car ces impuretés peuvent notamment former dans l'alliage des inclusions non métalliques telles que des oxydes, des sulfides et des silicates qui peuvent avoir des conséquences néfastes sur la résistance à la corrosion et l'aptitude au polissage des alliages résultants.

55 **[0025]** Dans les compositions d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel conformes à l'invention, la concentration massique du molybdène doit être inférieure à 2,5%. En effet, la présence du molybdène est nécessaire car elle favorise la résistance des aciers résultants à la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion par piqûre. Il convient cependant de limiter la concentration du molybdène à de faibles quantités car le molybdène présente l'inconvénient de

favoriser la structure ferritique. Par conséquent, plus la concentration en molybdène est importante, plus il faut ajouter des éléments tels que l'azote, le carbone et le manganèse qui favorisent la structure austénitique mais qui ont comme inconvénient de rendre l'alliage résultant plus dur et donc moins facilement usinable et forgeable.

[0026] Par ailleurs, dans les compositions d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel conformes à l'invention, la concentration massique du cuivre doit être supérieure à 0,5% et inférieure à 4%. Le cuivre qui, dans l'art antérieur, est considéré comme une impureté est ajouté volontairement dans les compositions selon l'invention, notamment parce que le cuivre favorise la structure austénitique et permet donc de limiter la concentration en azote et en carbone. En outre, la présence du cuivre améliore la résistance des alliages à la corrosion généralisée et favorise intrinsèquement l'usinabilité et l'aptitude au forgeage des alliages selon l'invention. La concentration en cuivre doit toutefois être limitée à 4% car le cuivre a tendance à fragiliser l'acier à haute température, ce qui peut rendre difficiles les traitements thermomécaniques.

[0027] De même, la concentration en manganèse des alliages selon l'invention doit être supérieure à 10% et inférieure à 20%. Il est connu que le manganèse favorise la solubilité de l'azote dans les compositions d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel. Cependant, plus la concentration en manganèse est élevée, plus les alliages sont durs et moins bonne est leur aptitude à être usinés et forgés. En outre, leur résistance à la corrosion diminue. Par conséquent, en enseignant de limiter la concentration en manganèse des alliages d'acier inoxydable sans nickel, la présente invention permet de favoriser la résistance de ces alliages à la corrosion ainsi que leur aptitude à être usinés et forgés. Toutefois, une concentration minimale de manganèse est nécessaire pour pouvoir garantir une solubilité suffisante de l'azote, afin notamment de pouvoir solidifier l'alliage à pression atmosphérique ambiante.

[0028] Selon encore une autre caractéristique de l'invention, l'acier inoxydable austénitique sans nickel comprend en pourcentages massiques du carbone en proportions $0,2 \leq C < 1\%$.

[0029] Selon encore une autre caractéristique de l'invention, l'acier inoxydable austénitique sans nickel comprend en pourcentages massiques du molybdène en proportions $1 \leq Mo \leq 2\%$.

[0030] Des exemples de compositions préférées sont donnés par les formules suivantes :

- Fe-17Cr-17Mn-2Mo-1Cu-0,3C-0,5N
- Fe-17Cr-12Mn-2Mo-2Cu-0,33C-0,4N
- Fe-17Cr-11Mn-2Mo-1Cu-0,25C-0,4N
- Fe-17Cr-14,5Mn-2Mo-2Cu-0,22C-0,35N

[0031] Les deux premières compositions sont surtout intéressantes lorsque l'acier austénitique sans nickel correspondant est obtenu par métallurgie conventionnelle (coulée, refonte et traitements thermomécaniques). En effet, à pression atmosphérique ambiante, sans surpression, la solidification est totalement austénitique, évitant ainsi la formation de porosités non désirées dans l'alliage. De plus, ces compositions sont optimisées afin que la température à laquelle des précipités tels que des carbures ou des nitrures apparaissent soit la plus basse possible. La plage de températures du domaine austénitique est donc maximale, facilitant ainsi tous les traitements thermomécaniques.

[0032] L'intérêt de la première composition, contenant 1% de cuivre, réside dans le fait que la plage de températures de la phase austénitique est plus élevée que celle de la deuxième composition, qui contient 2% de cuivre. La deuxième composition, contenant 2% de cuivre sera par contre plus facile à mettre en forme par usinage et étampage. En effet, le cuivre favorise naturellement les propriétés d'usinabilité et de forgeabilité des alliages. De plus, en mettant davantage de cuivre, on peut diminuer la teneur en azote et en carbone tout en assurant une structure austénitique.

[0033] Outre le fait qu'elles peuvent être obtenues par métallurgie conventionnelle, les deux premières compositions peuvent aussi être intéressantes en cas de mise en forme par métallurgie des poudres. En effet, ces compositions permettent d'obtenir des composants particulièrement denses après frittage, en réalisant notamment un frittage en phase liquide, technique mieux connue sous sa dénomination anglo-saxonne « supersolidus liquid-phase sintering ».

[0034] Les troisième et quatrième compositions sont spécialement adaptées à une mise en forme par métallurgie des poudres. Elles offrent notamment la possibilité de réaliser un frittage en phase solide dans une atmosphère contenant une pression partielle d'azote réduite. Cela permet ainsi de compléter l'atmosphère avec par exemple de l'hydrogène, connu pour améliorer la densification des aciers inoxydables pendant le frittage. Ces alliages possédant de plus une faible teneur en éléments interstitiels après frittage, les éventuelles opérations de mise en forme après frittage telles qu'usinage ou forgeage sont en outre facilitées. De même, ces deux compositions sont optimisées pour que la température d'apparition des précipités, tels que des carbures ou des nitrures, soit la plus basse possible. On notera cependant que, bien que ces troisième et quatrième compositions soient particulièrement bien adaptées à une mise en forme par métallurgie des poudres, ces compositions peuvent être aussi obtenues par la voie traditionnelle en utilisant par exemple une surpression d'azote lors de la fusion et de la solidification.

[0035] Dans la majorité des cas, dans l'art antérieur, le but recherché était de maximiser la résistance à la corrosion et la dureté des aciers austénitiques en privilégiant des teneurs élevées en azote et en molybdène dans les alliages.

[0036] Toutefois, dans le cas de la présente invention, le cahier des charges pour des pièces d'habillage utilisables dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie est différent. Ainsi, les alliages proposés possèdent des propriétés optimisées qui les rendent particulièrement bien adaptés pour leur utilisation dans les domaines de l'habillage horloger et de la bijouterie.

[0037] En premier lieu, l'usinabilité des alliages selon l'invention est améliorée, principalement car la quantité d'azote présente dans ces alliages est faible. En effet, en limitant la teneur en molybdène à une valeur inférieure à 2.5% en poids et en ajoutant d'autres éléments gammagènes tels que le carbone et le cuivre, la quantité d'azote peut être réduite tout en garantissant une structure austénitique. L'ajout d'un peu de soufre (jusqu'à 0,015% en poids) permet également d'améliorer l'usinabilité, par formation de sulfure de manganèse, mais il faut être prudent car cela peut avoir un impact sur la résistance à la corrosion de l'alliage obtenu. On précise que par usinabilité on entend tout type d'opération d'usinage telle que perçage, fraisage, alésage ou autre.

[0038] En second lieu, la forgeabilité des alliages selon l'invention est également améliorée.

[0039] L'azote étant le principal élément qui augmente les propriétés mécaniques dans ce type d'alliage, une concentration limitée en azote permet d'obtenir une mise en forme par déformation plus aisée.

[0040] Autre élément important, le cuivre permet de diminuer le taux d'écrouissage de l'alliage, ce qui par conséquent facilite sa mise en forme par déformation. Enfin, grâce au cuivre, on observe une meilleure résistance à la corrosion généralisée.

[0041] L'invention concerne également l'utilisation d'un acier inoxydable austénitique sans nickel tel que décrit ci-dessus pour la réalisation d'éléments d'habillage pour pièces d'horlogerie et d'articles de bijouterie.

Brève description des figures

[0042] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront plus clairement de la description détaillée qui suit d'un mode de réalisation de l'acier austénitique sans nickel selon l'invention, cet exemple étant donné à titre purement illustratif et non limitatif seulement en liaison avec le dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est un diagramme de phases illustrant le premier exemple de composition Fe-17Cr-17Mn-2Mo-1Cu-0,3C-0,5N de l'acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'invention ;
- la figure 2 est un diagramme de phases illustrant le deuxième exemple de composition Fe-17Cr-12Mn-2Mo-2Cu-0,33C-0,4N de l'acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'invention ;
- la figure 3 est un diagramme de phases illustrant le troisième exemple de composition Fe-17Cr-11Mn-2Mo-1Cu-0,25C-0,4N de l'acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'invention ;
- la figure 4 est un diagramme de phases illustrant le quatrième exemple de composition Fe-17Cr-14,5Mn-2Mo-2Cu-0,22C-0,35N de l'acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'invention ;
- la figure 5 est un tableau présentant des compositions d'aciers inoxydables austénitiques en concentrations massiques, et
- la figure 6 est un diagramme de Schaeffler tel que défini par Gavriljuk et Berns dans l'ouvrage « High Nitrogen Steels », éditions Springer 2010 qui permet de prédire la structure d'un alliage après trempe en fonction de la composition.

Description détaillée d'un mode de réalisation de l'invention

[0043] La présente invention procède de l'idée générale inventive qui consiste à proposer des alliages d'aciers inoxydables austénitiques sans nickel représentant un très bon compromis entre leur aptitude à être usiné et forgé et leur résistance à la corrosion, en prenant en compte les problématiques spécifiques au domaine de l'habillage horloger. En outre, les compositions proposées peuvent être obtenues par le biais de la métallurgie conventionnelle (fonderie), en particulier à pression atmosphérique ambiante ce qui est très avantageux du point de vue des coûts de production, ou par métallurgie des poudres avec des densités très élevées après frittage. Les concentrations en éléments alphas tels que le chrome et le molybdène sont définies pour obtenir une résistance à la corrosion suffisante. Les concentrations en manganèse, en carbone et en azote sont suffisamment faibles pour favoriser l'aptitude des alliages résultants à l'usinage et au forgeage mais suffisamment élevées pour pouvoir obtenir l'alliage par fusion et solidification à pression

atmosphérique ou pour obtenir des pièces très denses par métallurgie des poudres. De plus, les concentrations sont optimisées pour obtenir une plage de températures maximale du domaine austénitique. Finalement le cuivre permet de réduire la concentration des éléments gammagènes mentionnés ci-dessus, de faciliter la mise en forme par usinage ou déformation, et d'améliorer la résistance à la corrosion généralisée. La concentration en cuivre doit cependant être limitée, car le cuivre diminue la plage de températures du domaine austénitique et a tendance à fragiliser l'acier austénitique à haute température, rendant plus difficile les éventuels traitements thermomécaniques (forgeage/laminage, recuits, etc.).

[0044] Pour le premier exemple de composition, dont le diagramme de phase est illustré à la figure 1 (Fe-17Cr-17Mn-2Mo-1Cu-0,3C-0,5N), on voit qu'il est possible d'obtenir une solidification totalement austénitique à pression atmosphérique et que pour la concentration en azote obtenue après solidification, la température d'apparition des précipités est la plus faible possible (intersection entre la ligne 1 et la ligne 3). La plage de températures du domaine austénitique est donc la plus large possible. Cette composition est également intéressante pour l'obtention de pièces très denses par métallurgie des poudres. En effet, l'existence d'un large domaine « austénite-liquide » (entre les lignes 4, 5 et 6) à 900 mbars d'azote permet de réaliser un frittage en phase liquide sans perte d'azote. La température de frittage est alors définie de façon à avoir environ 30% de liquide lors du frittage.

[0045] Pour le deuxième exemple de composition illustré à la figure 2 (Fe-17Cr-12Mn-2Mo-2Cu-0,33C-0,4N), l'augmentation de la concentration en cuivre permet de déplacer la frontière du domaine austénitique (ligne 6) vers de plus basses concentrations en azote. Ainsi, la concentration en manganèse peut être réduite et l'alliage obtenu après solidification contient moins d'azote. Grâce à cette concentration plus élevée en cuivre et aux concentrations réduites en azote et en manganèse, l'usinabilité et la déformabilité de l'alliage sont facilitées par rapport à la première composition. Bien que la concentration plus élevée en cuivre réduise la plage de températures du domaine austénitique, cette dernière est maximale pour la concentration en azote visée (entre 1300°C et 1050°C).

[0046] Pour le troisième exemple de composition illustré à la figure 3 (Fe-17Cr-11Mn-2Mo-1Cu-0,25C-0,4N), il y a formation de ferrite en cas de solidification à pression atmosphérique, cela pouvant se traduire par de la porosité dans l'alliage solidifié. Toutefois, cette composition est optimisée pour une mise en forme par métallurgie des poudres. En effet, pour cette composition, le frittage peut être réalisé à haute température (1300°C) avec une pression partielle en azote réduite (env. 600mbars). L'atmosphère de frittage peut donc être complétée avec de l'hydrogène, qui grâce à son fort pouvoir réducteur améliore la densification des pièces obtenues après frittage.

[0047] Le quatrième exemple de composition illustré à la figure 4 (Fe-17Cr-14,5Mn-2Mo-2Cu-0,22C-0,35N) est également intéressant pour une mise en forme par métallurgie des poudres. Par rapport à l'exemple précédent, le frittage peut être réalisé à haute température (1300°C) avec une pression partielle en azote encore plus faible (env. 400 mbars). Finalement, cet alliage présente une très faible concentration en éléments interstitiels, facilitant ainsi les éventuelles opérations d'usinage ou de forgeage après frittage.

[0048] Le tableau illustré à la figure 5 permet de comparer les indices MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion) des exemples de compositions ci-dessus avec les aciers inoxydables austénitiques standards avec nickel et les aciers inoxydables austénitiques sans nickel disponibles sur le marché. L'indice MARC est un excellent moyen de comparer la résistance à la corrosion des aciers austénitiques, particulièrement ceux sans nickel. Plus l'indice MARC est élevé, plus l'alliage est résistant à la corrosion. Ce tableau comprend deux aciers inoxydables austénitiques standards avec nickel couramment utilisés en horlogerie et en bijouterie, six aciers inoxydables austénitiques sans nickel commerciaux, ainsi que les quatre exemples de compositions préférées mentionnés ci-dessus. De plus, la dernière ligne du tableau présente, pour chaque alliage, l'indice MARC tel que défini par Speidel, M.O., « Nitrogen containing austenitic stainless steel », Materialwissenschaft und Werkstofftechnik », 37(2006), pp. 875-880. Il s'agit de la somme de la concentration des éléments entrant dans la composition des aciers inoxydables austénitiques concernés :

$$\text{MARC} = \text{Cr}(\%) + 3,3\text{Mo}(\%) + 20\text{C}(\%) + 20\text{N}(\%) - 0,5\text{Mn}(\%) - 0,25\text{Ni}(\%).$$

[0049] Les exemples de compositions conformes à l'invention présentent notamment un indice MARC supérieur à celui de l'acier inoxydable austénitique 1.4435 qui est l'acier le plus couramment utilisé en horlogerie et bijouterie. Trois des quatre exemples de compositions selon l'invention ont même un indice MARC supérieur à celui de l'acier 1.4539 qui est connu pour son excellente résistance à la corrosion.

[0050] La présente invention cherche à améliorer l'usinabilité et la déformabilité des aciers inoxydables austénitiques sans nickel en enseignant de réduire les teneurs de ces alliages en carbone et en azote et d'ajouter du cuivre. Ainsi, bien qu'ayant des indices plus faibles que ceux des alliages 1.4456, 1.4452, UNS S29225 et UNS S29108, les alliages proposés ont cependant des indices supérieurs à ceux des alliages 1.3816 et 1.3815, ce qui est suffisant pour leur permettre de passer avec succès les tests de corrosion au brouillard salin. En outre, par rapport aux alliages 1.4456, 1.4452, UNS S29225 et UNS S29108 qui subissent une étape de fusion et de solidification sous surpression d'azote, les premier, deuxième et quatrième exemples de compositions selon l'invention présentent une solidification austénitique à pression atmosphérique, permettant ainsi d'éviter l'utilisation d'installations spéciales. Cela réduit par conséquent le

coût des alliages obtenus.

[0051] Finalement, la position de ces différents alliages sur le diagramme de Schaeffler est illustrée sur la figure 6. Les quatre exemples de compositions préférées, comme les autres alliages présentés, se situent tous dans le domaine austénitique du diagramme. Cela confirme si nécessaire la stabilité de la structure austénitique pour les compositions selon l'invention. On voit entre autre que les exemples de compositions se situent entre les alliages 1.3816/1.3815 (qui possèdent une résistance à la corrosion trop faible) et les alliages 1.4456/1.4452/UNS S29225/UNS S29108 (qui sont très difficiles à mettre en forme par usinage et forgeage, et dont le prix de revient est élevé car produits sous surpression d'azote).

[0052] Il va de soi que la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisations qui viennent d'être décrits et que diverses modifications et variantes simples peuvent être envisagées par l'homme du métier sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications annexées. On notera en particulier que les alliages proposés présentent un excellent compromis entre résistance à la corrosion, facilité de mise en forme (usinabilité et forgeabilité) et densité des pièces après frittage. Il est en effet possible de fritter les pièces à basse pression d'azote et de compenser avec de l'hydrogène. D'autre part, dans le cas des matériaux composites à matrice métallique, la matrice métallique peut être réalisée à l'aide des compositions d'aciers selon l'invention. Il est aussi possible de traiter les pièces frittées sous haute pression isostatique, technique également connue sous sa dénomination anglo-saxonne High Isostatic Pressure. Il est également possible de fritter sous haute pression isostatique des pièces mises en forme par pressage ou moulage par injection. Il est aussi possible de faire des produits semi-finis sous haute pression isostatique. Enfin, il est possible de forger les pièces après frittage.

Revendications

1. Acier inoxydable austénitique sans nickel comprenant en pourcentages massiques :

- du chrome en proportions $10 < Cr < 21\%$;
- du manganèse en proportions $10 < Mn < 20\%$;
- du molybdène en proportions $0 < Mo < 2,5\%$;
- du cuivre en proportions $0,5 < Cu < 4\%$;
- du carbone en proportions $0,15 < C < 1\%$;
- de l'azote en proportions $0 < N \leq 1$, et
- du nickel en proportions $0 \leq Ni < 0,5\%$;

l'acier inoxydable austénitique sans nickel comprenant en pourcentages massiques du carbone en proportions $0,25 < C < 1\%$ lorsque cet acier comprend du manganèse en proportions $15 \leq Mn < 20\%$, le solde étant constitué par le fer et les impuretés éventuelles dues à la fusion.

2. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend en pourcentages massiques :

- du chrome en proportions $15 < Cr < 21\%$;
- du manganèse en proportions $10 < Mn < 20\%$;
- du molybdène en proportions $0 < Mo < 2,5\%$;
- du cuivre en proportions $0,5 < Cu < 4\%$;
- du carbone en proportions $0,15\% < C < 1\%$;
- de l'azote en proportions $0 < N \leq 1$;
- du silicium en proportions $0 \leq Si < 2\%$;
- du nickel en proportions $0 \leq Ni < 0,5\%$;
- du tungstène en proportions $0 \leq W < 4\%$;
- de l'aluminium en proportions $0 \leq Al < 3\%$, et

le solde étant constitué par le fer et les impuretés éventuelles dues à la fusion.

3. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** sa composition, exprimée en pourcentages massiques, est donnée par la formule $Fe-17Cr-11Mn-2Mo-1Cu-0,25C-0,4N$.

4. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**

EP 3 147 380 A1

sa composition, exprimée en pourcentages massiques, est donnée par la formule Fe-17Cr-12Mn-2Mo-2Cu-0,33C-0,4N.

- 5 5. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** sa composition, exprimée en pourcentages massiques, est donnée par la formule Fe-17Cr-14,5Mn-2Mo-2Cu-0,22C-0,35N.
- 10 6. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** sa composition, exprimée en pourcentages massiques, est donnée par la formule Fe-17Cr-17Mn-2Mo-1Cu-0,3C-0,5N.
- 15 7. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** comprend en pourcentages massiques du cuivre en proportions $0,5 \leq \text{Cu} < 4\%$.
- 20 8. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** comprend en pourcentages massiques du carbone en proportions $0,2 \leq \text{C} < 1\%$.
- 25 9. Acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend en pourcentages massiques du molybdène en proportions $1 \leq \text{Mo} \leq 2\%$.
- 30 10. Acier inoxydable sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** contient au moins un des éléments parmi S, Pb, B, Bi, P, Te, Se, Nb, V, Ti, Zr, Hf, Ce, Ca, Co, Mg qui peuvent être présents chacun avec une concentration massique jusqu'à 1%.
- 35 11. Pièces d'horlogerie et de bijouterie en un acier inoxydable austénitique sans nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

Fig. 1

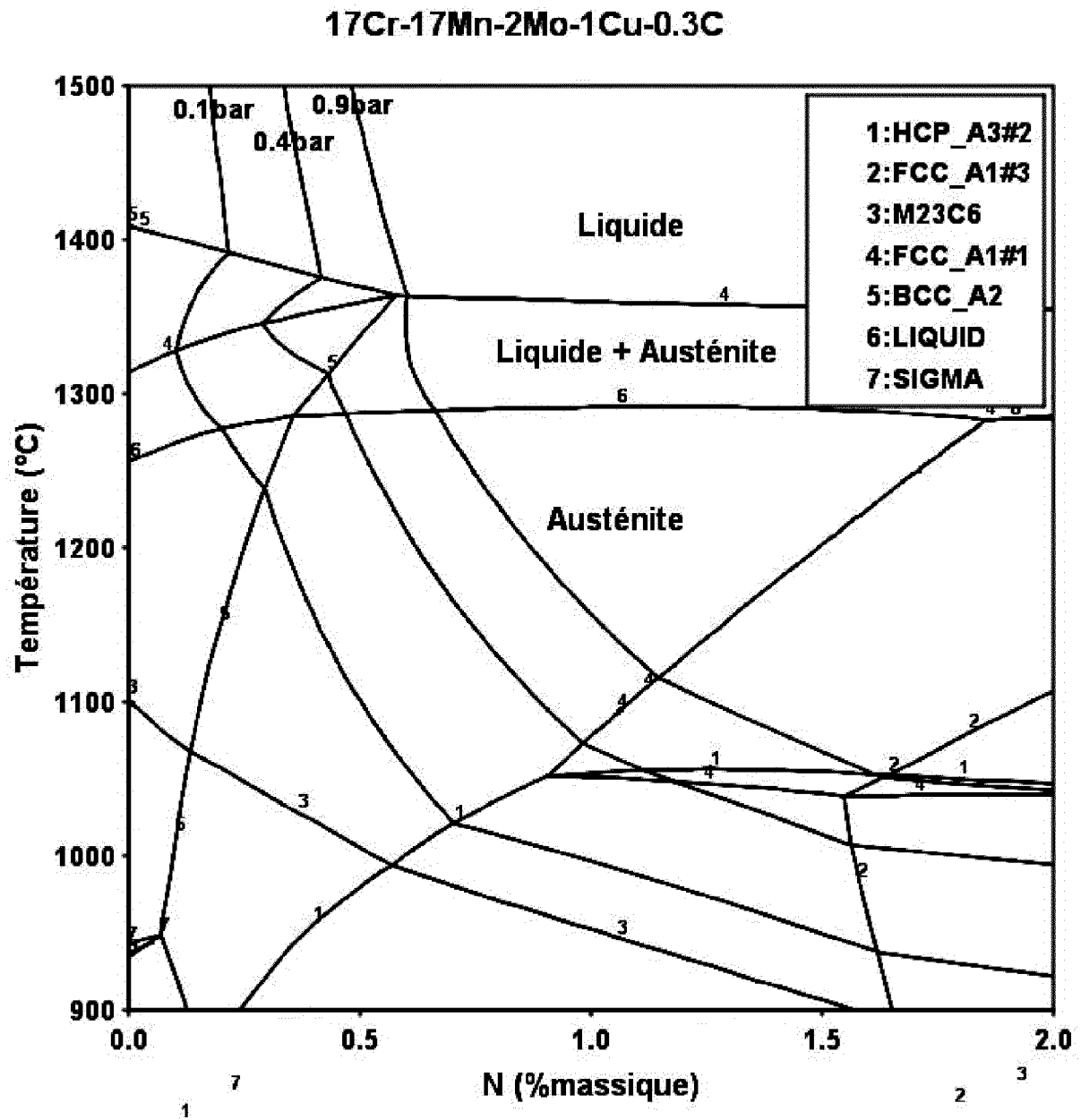
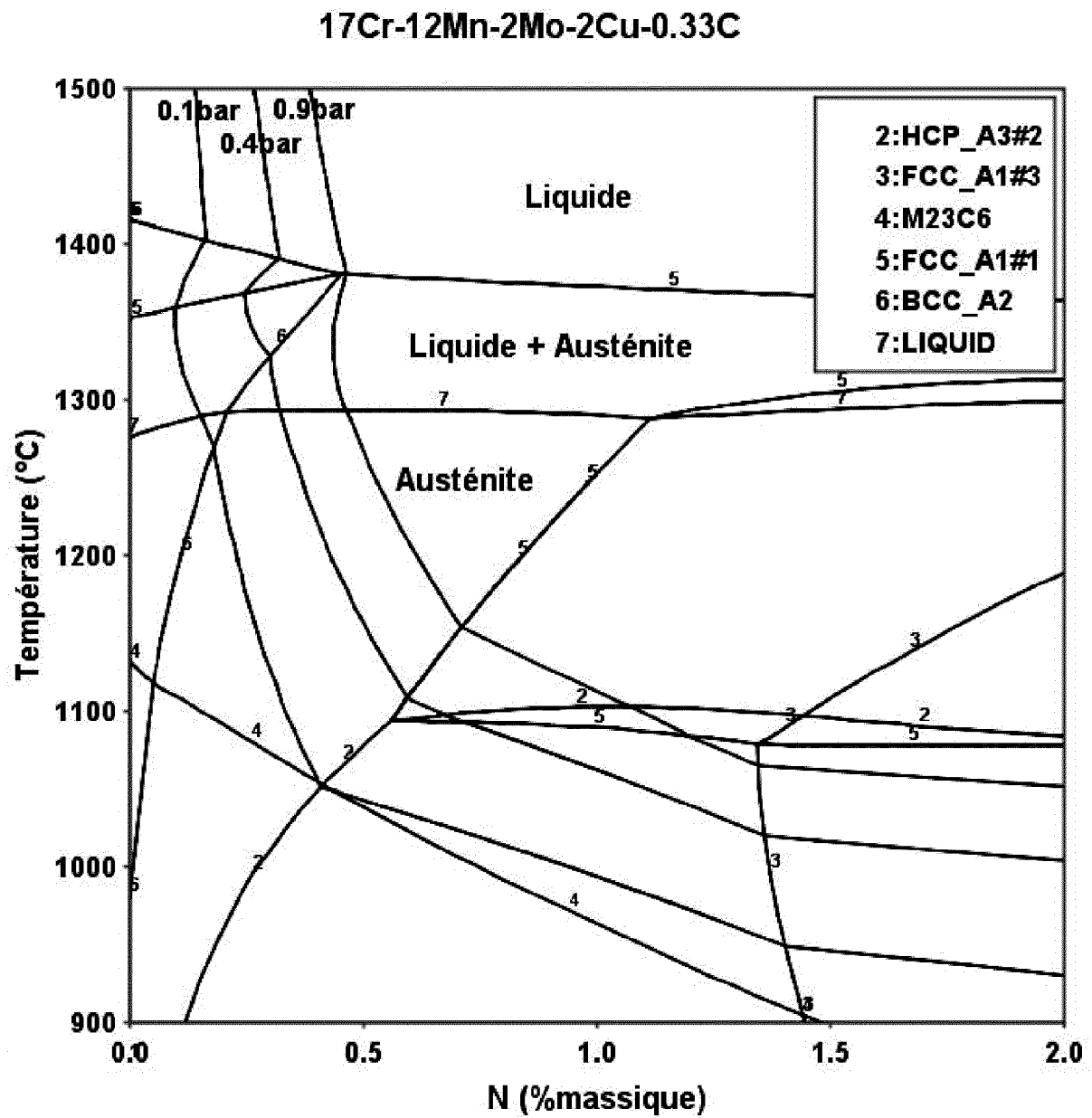


Fig. 2



2

Fig. 3

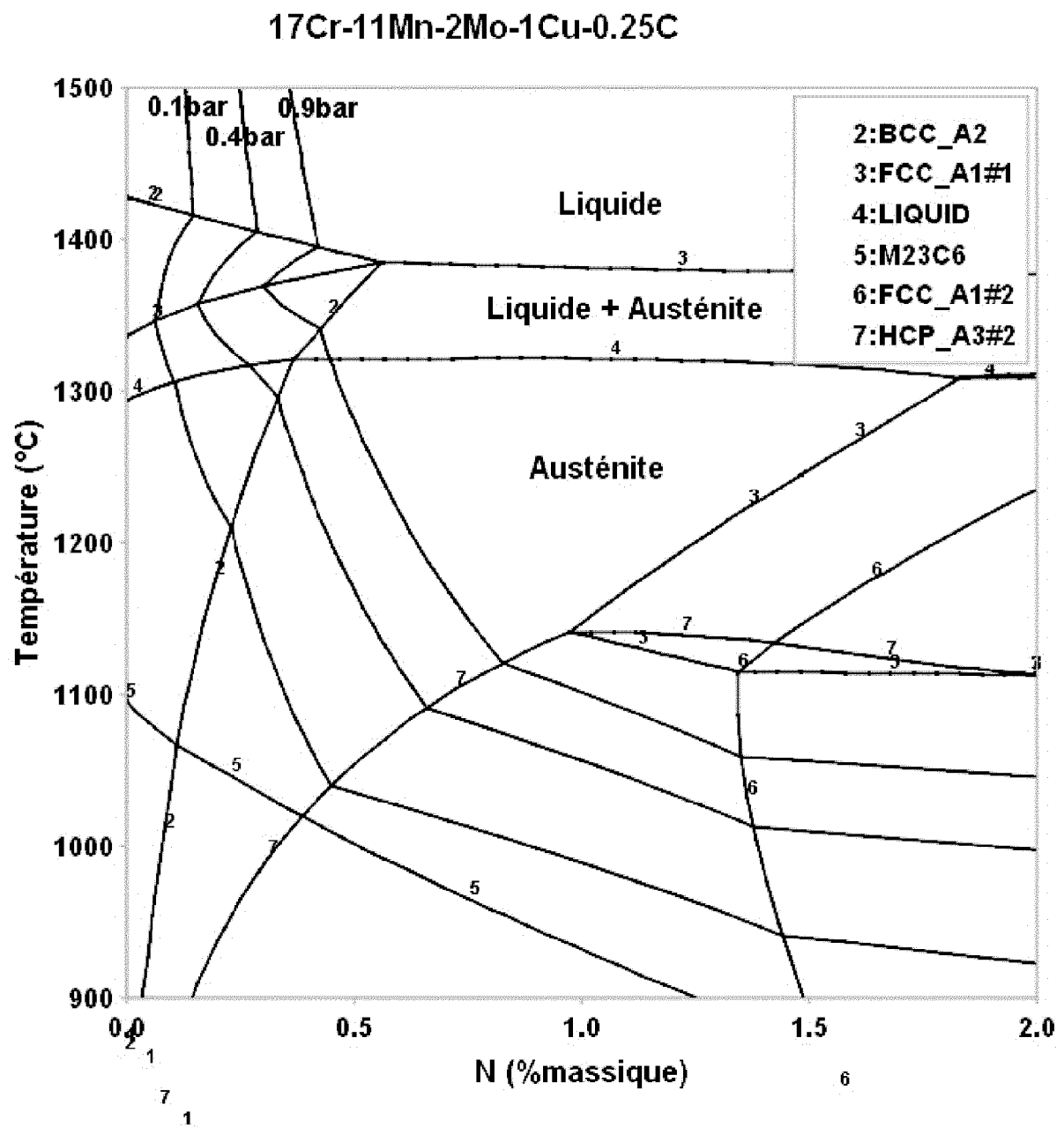


Fig. 4

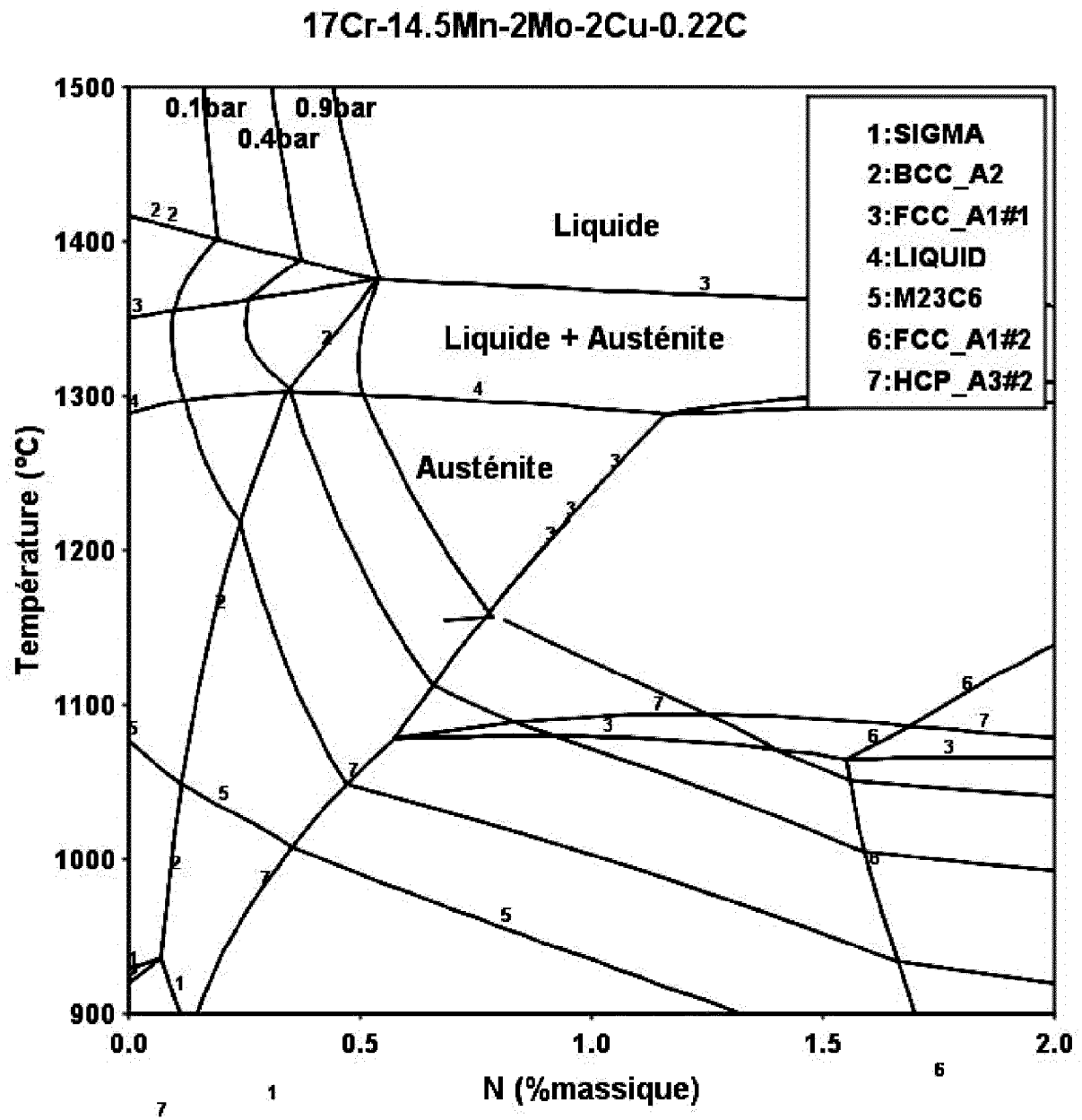
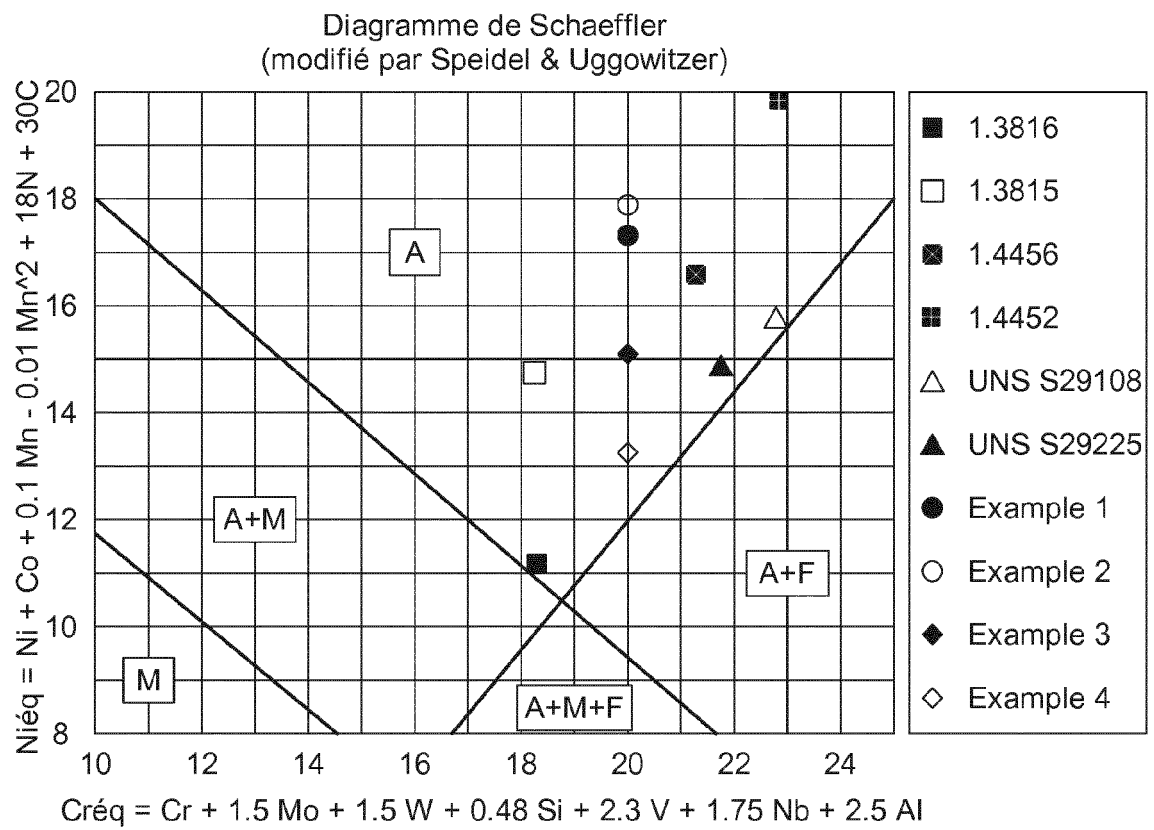


Fig. 5

	Acier inoxydables austénitiques standards			Aciers inoxydables austénitiques sans nickel commerciaux										Exemples de composition			
	1.4435	1.4539		1.3816	1.3815	1.4456	1.4452	UNS S29225	UNS S29108	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4				
Ni	13.3	25.0															
Mn	1.2	1.2		18.0	18.0	18.0	14.0	11.0	23.0	17.0	12.0	11.0	14.5				
N	0.05	0.04		0.60	0.80	0.90	1.00	0.50	0.90	0.50	0.40	0.40	0.35				
C	0.02	0.02		0.06	0.06	0.06	0.08	0.20	0.08	0.30	0.33	0.25	0.22				
Cu		1.40							0.25	1.00	2.00	1.00	2.00				
Ni _{eq} , U _{gg}	14.9	27.0		11.2	14.8	16.6	19.8	14.9	15.7	17.3	17.9	15.1	13.2				
Cr	18.0	20.0		18.0	18.0	18.0	18.0	17.0	21.0	17.0	17.0	17.0	17.0				
Mo	2.75	4.50				2.00	3.00	3.00	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00				
Si	0.30	0.30		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.75								
Cr _{eq} , U _{gg}	22.3	26.9		18.2	18.2	21.2	22.7	21.7	22.9	20.0	20.0	20.0	20.0				
MARC	25	29		22	26	35	43	35	32	31	32	31	28				

Fig. 6





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 16 17 4780

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2011/226391 A1 (KIM SUNG-JOON [KR] ET AL) 22 septembre 2011 (2011-09-22)	1,2,8,10	INV. C22C38/00 C22C38/04 C22C38/18 C22C38/20
Y	* tableaux 1, ex. 4, 5 *	11	

X	YANG KE, REN YIBIN & WAN PENG: "High nitrogen nickel-free austenitic stainless steel: A promising coronary stent material", SCIENCE CHINA PRESS AND SPRINGER-VERLAG, vol. 55, no. 2, 20 février 2012 (2012-02-20), pages 329-340, XP002755822, Berlin DOI: 10.1007/s11431-011-4679-3	2,8,10	
Y	* page 332; tableau 1 ex. F2581 *	11	
A	-----	1,3-7,9	
X	Amrita Rakalla: "Composition, Phase Structure and Corrosion of Nickel-Free and Nickel-Containing Stainless Steel Orthodontic Wires", Marquette University, Master Theses e-Publications@Marquette, 30 août 2014 (2014-08-30), XP002755823, Extrait de l'Internet: URL:http://epublications.marquette.edu/the ses_open/267 [extrait le 2016-03-23]	2,9,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C
Y	* page 15; tableaux 2, 1 Biosteel *	11	
A	-----	1,3-8	
	-/--		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		29 août 2016	Chebeleu, Alice
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 16 17 4780

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	"Catamold® P.A.N.A.C.E.A.", BASF Data Sheet 30 avril 2006 (2006-04-30), XP002755824, Extrait de l'Internet: URL:http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/ Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30061 412/.pdf?urn=urn:documentum:eCommerce_sol_ EU:09007bb2800476ae.pdf [extrait le 2016-03-23]	11	
A	* le document en entier *	1-10	
A	Hua-bing LI, Zhou-hua JIANG, Zu-rui ZHANG, Bao-yu XU, Fu-bin LIU: "Mechanical Properties of Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels", Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium 20 décembre 2007 (2007-12-20), XP002755825, DOI: doi:10.1016/S1006-706X(08)60105-3 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/a rticle/pii/S1006706X08601053 [extrait le 2016-03-23] * le document en entier *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		29 août 2016	Chebeleu, Alice
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 16 17 4780

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	Yibin Rena, Peng Wana, b, Feng Liua, b, Bingchun Zhanga, Ke Yanga: "In vitro Study on a New High Nitrogen Nickel-free Austenitic Stainless Steel for Coronary Stents", Journal of Materials Science & Technology, no. 27 30 avril 2011 (2011-04-30), pages 325-331, XP002755826, DOI: doi:10.1016/S1005-0302(11)60069-8 Extrait de l'Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030211600698 [extrait le 2016-03-23]	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	GB 778 597 A (FORD MOTOR CO) 10 juillet 1957 (1957-07-10) * page 2; tableaux 1, ex. 155 *	1-11	
A	US 2008/318083 A1 (BERNS HANS [DE] ET AL) 25 décembre 2008 (2008-12-25) * tableau 1 *	1-11	
A	KR 2011 0006044 A (KOREA MACH & MATERIALS INST [KR]) 20 janvier 2011 (2011-01-20) * abrégé *	1-11	
A	KR 2011 0006045 A (KOREA MACH & MATERIALS INST [KR]) 20 janvier 2011 (2011-01-20) * abrégé; tableaux 1, ex. 4, 5 *	1-11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 29 août 2016	Examineur Chebeleu, Alice
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 16 17 4780

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-08-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011226391 A1	22-09-2011	CN 102428200 A EP 2455508 A1 JP 5272078 B2 JP 2011526969 A US 2011226391 A1 WO 2011007921 A1	25-04-2012 23-05-2012 28-08-2013 20-10-2011 22-09-2011 20-01-2011
GB 778597 A	10-07-1957	AUCUN	
US 2008318083 A1	25-12-2008	AT 490350 T CN 101035922 A DE 102004043134 A1 DK 1786941 T3 EP 1786941 A1 ES 2357189 T3 JP 4798461 B2 JP 2008512563 A KR 20070091264 A US 2008318083 A1 WO 2006027091 A1	15-12-2010 12-09-2007 09-03-2006 21-03-2011 23-05-2007 19-04-2011 19-10-2011 24-04-2008 10-09-2007 25-12-2008 16-03-2006
KR 20110006044 A	20-01-2011	AUCUN	
KR 20110006045 A	20-01-2011	AUCUN	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1786941 B1 [0005]
- EP 875591 B1 [0006]
- EP 2455508 A1 [0007]
- US 20130149188 A1 [0007]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **GAVRILJUK ; BERNIS.** High Nitrogen Steels. Springer, 2010 [0042]
- **SPEIDEL, M.O.** Nitrogen containing austenitic stainless steel. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2006, vol. 37, 875-880 [0048]