

(19)



(11)

EP 4 553 176 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
14.05.2025 Bulletin 2025/20

(21) Numéro de dépôt: **23208263.6**

(22) Date de dépôt: **07.11.2023**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

C21D 1/26 (2006.01) **C21D 6/00** (2006.01)
C21D 8/00 (2006.01) **C21D 9/02** (2006.01)
C23C 2/00 (2006.01) **C23C 2/04** (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01) **C23C 2/28** (2006.01)
C23C 14/04 (2006.01) **C23C 14/14** (2006.01)
C23C 22/06 (2006.01) **C22C 38/40** (2006.01)
G04B 37/22 (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C21D 1/26; C21D 6/004; C21D 8/005; C21D 9/02;
C22C 38/40; C23C 14/042; C23C 14/14;
C23F 1/00; C23G 1/085; C25D 3/00; G04B 37/22;
 C21D 2211/001; C21D 2211/005

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
 Etats d'extension désignés:
BA
 Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

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

(72) Inventeurs:
 • **CLERC, Steve**
2000 Neuchâtel (CH)
 • **PORRET, Joël**
Marin-Epagnier 2074 (CH)
 • **BOURBAN, Stewes**
1589 Chabrey (CH)

(74) Mandataire: **ICB SA**
Faubourg de l'Hôpital, 3
2001 Neuchâtel (CH)

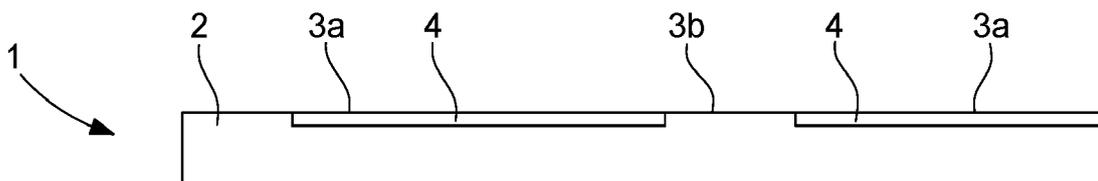
(54) **ACIER INOXYDABLE DUR PARAMAGNÉTIQUE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION**

(57) Un aspect de l'invention concerne une pièce (1) en acier inoxydable paramagnétique comportant un coeur (2) entouré par une surface comprenant au moins une première zone (3a) et au moins une deuxième zone (3b), ledit coeur (2) et ladite deuxième zone (3b) ayant une dureté HV1 comprise entre 500 et 900, et une microstructure formée d'une phase sigma comprise dans un pourcentage massique compris entre 40 et 80% et d'une phase austénitique comprise dans un pourcentage mas-

sique compris entre 20 et 60%, la pièce (1) étant caractérisée en ce que la première zone (3a) est enrichie en Ni par rapport au coeur (2) et à la deuxième zone (3b), en ce que la première zone (3a) forme une couche formée à 100% d'une phase austénitique, ladite couche étant appelée couche austénitique (4) et en ce que la couche austénitique (4) a une dureté inférieure à 400 HV1.

Un autre aspect de l'invention concerne le procédé de fabrication de cette pièce.

Fig. 4



EP 4 553 176 A1

DescriptionDomaine technique de l'invention

[0001] L'invention concerne une pièce notamment un composant horloger réalisé dans un acier inoxydable paramagnétique ayant à coeur une dureté comprise entre 500 et 900 HV1 et sur une partie de sa surface une dureté inférieure à 400 HV1. Elle concerne également le procédé de fabrication de cette pièce en acier inoxydable.

Arrière-plan technologique

[0002] Les alliages métalliques durs et non ferromagnétiques trouvent des applications dans de nombreux domaines, principalement pour des composants soumis à de fortes contraintes mécaniques et/ou tribologiques et devant rester insensibles aux champs magnétiques. C'est notamment le cas pour de nombreux composants horlogers, comme par exemple des roues, des pignons, des axes ou encore des ressorts au niveau du mouvement. Pour l'habillage externe, il est également intéressant d'obtenir des duretés élevées, par exemple pour la carrure, la lunette, le fond, le fermoir ou encore la couronne. En effet, une dureté élevée, à savoir supérieure à 500 HV, permet généralement d'obtenir une meilleure résistance à la rayure et à l'usure et donc une bonne durabilité de ces composants exposés à l'environnement extérieur. Les alliages présentant de tels niveaux de dureté sont généralement ferromagnétiques et donc peu appropriés pour des composants horlogers.

[0003] Récemment, un acier inoxydable paramagnétique avec une dureté comprise entre 500 et 900 HV10 a été développé avec une composition et une microstructure divulguées dans le document EP 3 835 438. Cet acier comprend en poids :

- $26 \leq \text{Cr} \leq 40\%$,
- $0 \leq \text{Mn} \leq 5\%$,
- $5 \leq \text{Ni} \leq 20\%$,
- $0 \leq \text{Mo} \leq 3\%$,
- $0 \leq \text{Al} \leq 5\%$,
- $0 \leq \text{Cu} \leq 2\%$,
- $0 \leq \text{Si} \leq 5\%$,
- $0 \leq \text{Ti} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{Nb} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{C} \leq 0.1\%$,

- $0 \leq \text{N} \leq 0.1\%$,

- $0 \leq \text{S} \leq 0.5\%$,

5 - $0 \leq \text{P} \leq 0.1\%$,

le solde étant constitué par du fer et des impuretés éventuelles ayant chacune une teneur inférieure ou égale à 0.5%. Il présente une microstructure formée d'une phase sigma comprise dans un pourcentage massique compris entre 40 et 80% et d'une phase austénitique comprise dans un pourcentage massique compris entre 20 et 60%.

10 **[0004]** Il est réalisé avec un procédé particulier comprenant les étapes suivantes :

- Mise à disposition ou réalisation d'une ébauche ayant la composition chimique précitée et possédant une structure majoritairement ou complètement ferritique,

20 - Traitement thermique, dit traitement de durcissement, de l'ébauche pour obtenir la pièce, le traitement de durcissement étant réalisé à une température comprise entre 650 et 900°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 24 heures pour transformer la ferrite de ladite structure en une phase austénitique et une phase intermétallique sigma,

25 le traitement de durcissement étant suivi d'un refroidissement jusqu'à température ambiante.

30 **[0005]** Cette microstructure particulière constituée de deux phases non ferromagnétiques permet notamment d'obtenir un très bon compromis entre dureté et ténacité, une bonne résistance à la corrosion ainsi qu'une excellente aptitude à être poli.

35 **[0006]** On observe cependant que la microstructure et la composition de cet acier pourraient être optimisées pour améliorer la capacité de la pièce à résister aux chocs à des endroits spécifiques qui sont plus sollicités.

Résumé de l'invention

45 **[0007]** L'invention consiste à optimiser la composition et la microstructure de l'art antérieur en des endroits spécifiques de la surface de la pièce qui sont plus sollicités.

50 **[0008]** A cet effet, le procédé de fabrication de l'acier susmentionné est modifié avec une étape de traitement local de la surface avant le traitement thermique de durcissement. Cette étape consiste à déposer sélectivement un élément gammagène, à savoir le nickel, en ces endroits spécifiques et à réaliser un traitement thermique de diffusion, le tout avant le traitement thermique de durcissement. Ce traitement thermique de diffusion permet de diffuser le nickel sur une profondeur donnée et de transformer la ferrite en une couche 100% austénitique qui a pour caractéristique d'être ductile améliorant par là-

même la résistance aux chocs.

[0009] Il en résulte une pièce en acier paramagnétique avec un coeur et une partie de la surface entourant le coeur ayant une dureté élevée comprise entre 500 et 900 HV1 et avec l'autre partie de la surface ayant une dureté inférieure à 400 HV1. Le coeur et ladite partie de la surface comprend une microstructure formée de la phase sigma et de la phase austénitique et l'autre partie de la surface est formée d'austénite sans phase sigma, ce qui permet de réduire la dureté tout en conservant le caractère paramagnétique de la pièce.

[0010] Plus précisément, il s'agit d'une pièce en acier inoxydable paramagnétique comportant un coeur entouré par une surface comprenant au moins une première zone et au moins une deuxième zone,

- le coeur et la deuxième zone ayant une composition chimique comprenant en poids :

- $26 \leq Cr \leq 40\%$,
- $0 \leq Mn \leq 5\%$,
- $5 \leq Ni \leq 20\%$,
- $0 \leq Mo \leq 3\%$,
- $0 \leq Al \leq 5\%$,
- $0 \leq Cu \leq 2\%$,
- $0 \leq Si \leq 5\%$,
- $0 \leq Ti \leq 1\%$,
- $0 \leq Nb \leq 1\%$,
- $0 \leq C \leq 0.1\%$,
- $0 \leq N \leq 0.1\%$,
- $0 \leq S \leq 0.5\%$,
- $0 \leq P \leq 0.1\%$,

le solde étant constitué par du fer et des impuretés éventuelles ayant chacune une teneur inférieure ou égale à 0.5%,

ledit coeur et ladite deuxième zone ayant une dureté HV1 comprise entre 500 et 900, et une microstructure formée d'une phase sigma comprise dans un pourcentage massique compris entre 40 et 80% et d'une phase austénitique comprise dans un pourcentage massique compris entre 20 et 60%,

la pièce étant caractérisée en ce que la première zone est enrichie en Ni par rapport au coeur et à la

deuxième zone, en ce que la première zone forme une couche formée à 100% d'une phase austénitique, ladite couche étant appelée couche austénitique et en ce que la couche austénitique a une dureté inférieure à 400 HV1.

[0011] Plus précisément, il s'agit du procédé de fabrication d'une pièce en acier inoxydable paramagnétique comportant les étapes suivantes :

a) Mise à disposition ou réalisation d'une ébauche ayant sensiblement la forme de la pièce à fabriquer ou étant de forme différente, l'ébauche ayant la composition chimique précitée et possédant une structure majoritairement ou complètement ferritique,

b) Déposition d'une couche de Ni sur toute la surface ou uniquement sur la première zone de la surface avec une étape b') de dissolution locale de la couche de Ni sur la deuxième zone si la déposition est réalisée sur toute la surface ou avec une étape d'usinage local sur la deuxième zone,

c) Traitement thermique, dit traitement de diffusion, de l'ébauche à une température comprise entre 1050°C et 1400°C pour diffuser le Ni sur une profondeur donnée de l'ébauche en dessous de la première zone et pour transformer la ferrite au sein de ladite profondeur donnée en une phase 100% austénitique formant la couche austénitique,

d) Traitement thermique, dit traitement de durcissement, de l'ébauche pour obtenir la pièce, le traitement de durcissement étant réalisé à une température comprise entre 650 et 900°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 24 heures pour transformer la ferrite au sein du coeur et de la deuxième zone en une phase austénitique et une phase intermétallique sigma, le traitement de durcissement étant suivi d'un refroidissement jusqu'à température ambiante.

Brève description des figures

[0012]

La figure 1 représente une vue en coupe observée en microscopie optique sous lumière polarisée d'une pièce selon l'invention avec en surface une couche d'austénite ductile.

La figure 2 représente pour cette même pièce une vue en coupe observée en microscopie optique sous lumière polarisée d'une partie de la surface dépourvue de la couche d'austénite ductile avec cette partie de la surface et le coeur ayant une même microstructure formée de la phase sigma et de la phase

austénitique.

La figure 3 représente une vue en coupe observée en microscopie électronique d'une pièce selon l'invention avec en surface une couche d'austénite ductile stoppant la propagation des fissures lors d'une sollicitation.

La figure 4 est une vue schématique en coupe de la pièce selon l'invention.

La figure 5 représente une vue schématique d'une coiffe de couronne avec les zones sollicitées lors d'un choc pointées par les flèches.

La figure 6 représente le travail à la rupture en Nmm pour des échantillons de différentes épaisseurs avec certains échantillons comprenant une couche d'austénite ductile en surface selon l'invention et certains échantillons dépourvus de la couche d'austénite ductile en surface selon l'art antérieur.

Description détaillée de l'invention

[0013] L'invention concerne des pièces réalisées dans un acier inoxydable paramagnétique ayant en majorité une dureté comprise entre 500 et 900 HV1 ainsi que le procédé de fabrication de pièces réalisées avec ces aciers. On entend par dureté HV1 une dureté Vickers mesurée selon la norme ISO 6507-1:2018. A titre d'exemple, la pièce peut être un composant horloger. Il peut s'agir d'un composant d'habillage choisi parmi la liste non exhaustive comprenant une carrure, un fond, une lunette, une couronne, un poussoir, un maillon de bracelet, un bracelet, une boucle ardillon, un fermoir par exemple du type boucle déployante, un cadran, une aiguille et un index de cadran. Il peut également s'agir d'un composant du mouvement choisi parmi la liste non exhaustive comprenant une roue dentée, un axe, un pignon, un ressort, un pont, une platine, une vis et un balancier.

[0014] Les pièces 1 ont une composition chimique et une microstructure différentes entre le coeur 2 de la pièce et une partie 3a de la surface autour du coeur 2 (figure 4). Cette partie 3a de la surface, aussi appelée première zone, est enrichie en Ni par rapport au coeur 2 de la pièce et le reste 3b de la surface, aussi appelé deuxième zone, pour former après traitement thermique une couche d'austénite 4. Selon l'invention, seules certaines zones de la surface sont ciblées. Il s'agit des zones les plus sollicitées lors d'un choc. A titre d'exemple, la figure 5 montre à l'aide de flèches les zones intérieures d'une coiffe de couronne qui sont sollicitées et nécessitent une couche plus ductile pour améliorer la résistance aux chocs. Toute la surface n'est pas couverte par la couche ductile car il serait néfaste d'avoir une couche ductile à l'extérieur de la coiffe, une dureté plus élevée étant désirée pour l'extérieur de la pièce. On peut citer pour

autre exemple les carrures. Certaines parties de la carrure sont utilisées pour la fermeture du fond et ont pour caractéristique d'être fines. Augmenter la ductilité de ces parties grâce à une couche d'austénite serait hautement bénéfique.

[0015] La couche d'austénite enrichie en nickel a typiquement une épaisseur inférieure à 500 μm et plus typiquement de l'ordre de 10-20 μm . On précisera que le choix de l'épaisseur de la couche sera fonction de la taille de la pièce, la couche ductile devant occuper un volume relativement faible par rapport au volume total pour garder le bénéfice d'une pièce globalement dure.

[0016] A coeur et sur la partie de la surface non enrichie en nickel, la pièce est réalisée dans un acier inoxydable ayant la composition suivante en poids :

- $26 \leq \text{Cr} \leq 40\%$,
- $0 \leq \text{Mn} \leq 5\%$,
- $5 \leq \text{Ni} \leq 20\%$,
- $0 \leq \text{Mo} \leq 3\%$,
- $0 \leq \text{Al} \leq 5\%$,
- $0 \leq \text{Cu} \leq 2\%$,
- $0 \leq \text{Si} \leq 5\%$,
- $0 \leq \text{Ti} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{Nb} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{C} \leq 0.1\%$,
- $0 \leq \text{N} \leq 0.1\%$,
- $0 \leq \text{S} \leq 0.5\%$,
- $0 \leq \text{P} \leq 0.1\%$,

le solde étant constitué par du fer et des impuretés éventuelles ayant chacune une teneur inférieure ou égale à 0.5%.

[0017] De préférence, l'acier inoxydable a la composition suivante en poids :

- $28 \leq \text{Cr} \leq 38\%$,
- $0 \leq \text{Mn} \leq 3\%$,
- $5 \leq \text{Ni} \leq 15\%$,
- $0 \leq \text{Mo} \leq 3\%$,
- $0 \leq \text{Al} \leq 3\%$,

- $0 \leq \text{Cu} \leq 2\%$,
- $0 \leq \text{Si} \leq 5\%$,
- $0 \leq \text{Ti} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{Nb} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{C} \leq 0.05\%$,
- $0 \leq \text{N} \leq 0.05\%$,
- $0 \leq \text{S} \leq 0.5\%$,
- $0 \leq \text{P} \leq 0.1\%$,

avec toujours un solde constitué du fer et des impuretés éventuelles ayant chacune une teneur inférieure ou égale à 0.5%.

[0018] Plus préférentiellement, l'acier inoxydable a la composition suivante en poids :

- $30 \leq \text{Cr} \leq 36\%$,
- $0 \leq \text{Mn} \leq 3\%$,
- $5 \leq \text{Ni} \leq 10\%$,
- $0 \leq \text{Mo} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{Al} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{Cu} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{Si} \leq 3\%$,
- $0 \leq \text{Ti} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{Nb} \leq 1\%$,
- $0 \leq \text{C} \leq 0.05\%$,
- $0 \leq \text{N} \leq 0.05\%$,
- $0 \leq \text{S} \leq 0.5\%$,
- $0 \leq \text{P} \leq 0.1\%$,

avec toujours un solde constitué du fer et des impuretés éventuelles ayant chacune une teneur inférieure ou égale à 0.5%.

[0019] Ce coeur avec la partie de la surface non enrichie en nickel a une dureté HV1 comprise entre 500 et 900 et une microstructure formée d'une phase sigma comprise dans un pourcentage massique compris entre 40 et 80% et d'une phase austénitique comprise dans un pourcentage massique compris entre 20 et 60%.

[0020] L'autre partie de la surface a une composition

proche de celle de celle du coeur mais avec un enrichissement en nickel. Elle a une dureté inférieure à 400 HV1, de préférence comprise entre 150 et 350 HV1. Elle est constituée à 100% d'une phase austénitique.

5 **[0021]** Selon l'invention, le procédé de fabrication d'une pièce en acier inoxydable comporte une étape a) de mise à disposition ou réalisation d'une ébauche ayant une composition tombant dans les gammes précitées. Cette ébauche présente une structure majoritairement
10 ferritique ou, de préférence, 100% ferritique. L'ébauche est obtenue à partir d'une matière de base soumise à un traitement thermique ou thermomécanique à une température comprise dans une gamme de températures entre 950°C et 1450°C suivi d'une trempe. La matière de
15 base peut être sous forme d'une poudre ou d'une matière consolidée. Elle peut être réalisée par coulée, par pressage, par moulage, par injection (*MIM : Métal Injection Moulding*), par fabrication additive, et de manière plus large par métallurgie des poudres. Il est envisageable de
20 réaliser la matière de base et le traitement thermique en une seule étape, par exemple, par une technique de fabrication additive avec laser (*SLM : Selective Laser Melting*). Ces différentes techniques permettent de réaliser une ébauche avec une matière de base présentant
25 des dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à réaliser, auquel cas une étape de mise en forme ultérieure n'est pas requise.

[0022] La composition de la matière de base est optimisée pour obtenir une structure majoritairement ou
30 complètement ferritique lors du maintien à la température comprise entre 950°C et 1450°C pendant un temps compris entre 1 minute et 24 heures. La température est choisie pour obtenir une fraction massique d'austénite inférieure ou égale à 40% et une fraction massique
35 de ferrite supérieure ou égale à 60%. La présence d'austénite permet d'obtenir une dureté minimale et une ductilité maximale pour permettre une mise en forme aisée, par exemple par forgeage, par découpage ou par usinage.

40 **[0023]** Le traitement thermique ou thermomécanique dans la gamme 950°C-1450°C peut être mis à profit pour réaliser des traitements d'homogénéisation, de recristallisation ou encore de relaxation des contraintes sur des matières de base obtenues par coulée ou pour réaliser
45 des frittages sur des matières de base sous forme de poudre. Le traitement dans le domaine ferritique ou ferritique-austénitique peut être réalisé en un seul cycle ou comporter plusieurs cycles de traitement thermique ou thermomécanique. Il peut également être précédé ou
50 suivi d'autres traitements thermiques ou thermomécaniques.

[0024] Après le maintien dans le domaine ferritique ou ferritique-austénitique, l'ébauche est soumise à un refroidissement rapide, aussi qualifié de trempe, jusqu'à
55 une température inférieure à 500°C de manière à éviter la formation de nouvelles phases lors du refroidissement. Ainsi, la structure ferritique ou ferritique-austénitique est conservée à température ambiante. Grâce aux compo-

sitions selon l'invention, la structure ferritique est suffisamment stable pour être conservée à température ambiante après un refroidissement rapide mais suffisamment métastable pour être facilement et rapidement transformée en une phase sigma et une phase austénitique lors d'un traitement thermique subséquent à des températures intermédiaires comprises entre 650°C et 900°C.

[0025] A l'issue de l'étape a), l'alliage présente une faible dureté et une grande ductilité permettant le cas échéant une mise en forme aisée, par exemple par forgeage, par découpage ou par usinage.

[0026] Après l'étape a), le procédé comporte une étape optionnelle de mise en forme de l'ébauche par usinage, découpage ou par toute opération impliquant une déformation telle que le forgeage. Cette étape peut être réalisée en plusieurs séquences. Cette étape n'est pas requise si l'ébauche à l'issue de l'étape a) présente déjà la forme finale de la pièce à fabriquer. Cette étape pourrait également être réalisée après l'étape de traitement thermique de diffusion ci-après. Comme mentionné par la suite, cette étape pourrait également être mise à profit pour enlever sélectivement de manière mécanique la couche enrichie en Ni.

[0027] Outre la mise en forme, une opération de déformation plastique peut être mise à profit pour augmenter notamment la vitesse de transformation de la ferrite lors de l'étape subséquente de transformation de la ferrite en austénite et en phase sigma. De plus, comme le durcissement par écrouissage est faible pour les structures ferritiques et que l'alliage selon l'invention est majoritairement ou totalement ferritique avant le traitement par durcissement, cette étape de déformation plastique n'engendre pas de durcissement problématique pour une mise en forme éventuelle par usinage ou découpage. Cette déformation plastique en une ou plusieurs séquences peut être réalisée à une température inférieure à 650°C.

[0028] Ensuite, le procédé comporte les étapes b) et c) faisant plus spécifiquement l'objet de l'invention et visant à déposer sélectivement du nickel à la surface de l'ébauche et à diffuser ce nickel sur une profondeur donnée de la pièce. On précisera à nouveau que ces étapes pourraient éventuellement être réalisées avant l'étape de mise en forme si il y a une étape de mise en forme.

[0029] Dans une étape b), le nickel est déposé soit sur toute la surface de l'ébauche, soit sur une partie de la surface de l'ébauche. Typiquement, la couche est déposée par galvanisation ou par PVD. La couche déposée a une épaisseur comprise entre 1 et 20 µm, de préférence entre 3 et 10 µm, plus préférentiellement entre 4 et 10 µm. Lorsque le nickel est déposé seulement sur une partie de la surface de l'ébauche, la surface est partiellement masquée de manière à cibler le dépôt de nickel. Le masquage peut, par exemple, être réalisé avec une laque qui sera ultérieurement dissoute. Si le dépôt de nickel est réalisé sur toute la surface, il y a une étape b') de dissolution du dépôt là où il n'est pas souhaité ou une

étape d'usinage visant à enlever sélectivement la couche de nickel avant ou après l'étape de diffusion, voire après l'étape de traitement thermique de durcissement. Une façon d'effectuer une dissolution locale de la couche de nickel peut être de masquer les endroits où la couche est désirée par exemple à l'aide d'une laque ou simplement en positionnant un élément tel qu'un bouchon s'il s'agit d'un endroit creux à recouvrir d'une couche d'austénite et ensuite de tremper la pièce dans un bain d'acide tel que du HNO₃ dilué, pendant quelques heures. La pièce est ensuite rincée. A l'issue de l'étape de dépôt localisé de la couche de nickel, une étape c) de traitement thermique de la pièce entre 1050°C et 1400°C, de préférence entre 1200°C et 1300°C, pendant un temps compris entre 5 minutes et 5 heures, de préférence entre 5 minutes et 1 heure, est effectuée pour diffuser le nickel dans l'alliage et transformer cette zone préalablement formée majoritairement de ferrite en austénite. Il en résulte une pièce avec une couche d'austénite ductile en certains endroits de la surface. La couche est 100% austénitique, avec une épaisseur dépendant principalement de deux facteurs liés à la diffusion du nickel dans l'alliage, à savoir l'épaisseur de dépôt de Ni et le temps de traitement de diffusion à haute température.

[0030] A ce stade du procédé, le coeur et la partie de la surface non enrichie en nickel sont toujours majoritairement ou complètement formés de ferrite. A l'étape d), un traitement thermique de durcissement de l'ébauche entre 650°C et 900°C, de préférence entre 700°C et 800°C, est réalisé pour obtenir les propriétés finales. La durée du traitement thermique entre 650°C et 900°C est fixée de façon à garantir une transformation totale de la ferrite et donc l'obtention d'une microstructure formée d'une phase sigma et d'une phase austénitique au coeur de la pièce et sur la partie de la surface non traitée, la couche enrichie en nickel formée d'austénite restant stable, sans transformation.

[0031] La vitesse de transformation de la ferrite en austénite + phase sigma dépend notamment de la composition de l'alliage et de son histoire thermomécanique comme mentionné précédemment. De manière générale, la durée du traitement se situe entre 30 minutes et 24 heures. Après le traitement de durcissement, l'acier présente une fraction massique de phase sigma comprise entre 40% et 80% et une fraction massique d'austénite comprise entre 20% et 60%, les pourcentages étant fonction de la composition chimique et des traitements thermiques réalisés. Le coeur et la surface de la pièce non enrichie en Ni, ainsi obtenus ont une dureté élevée comprise entre 500 et 900 HV1 grâce au traitement thermique de durcissement.

[0032] Comme pour tous les aciers inoxydables, d'éventuelles inclusions non métalliques peuvent également être présentes en faible quantité, sans que cela n'affecte les propriétés mécaniques et magnétiques. De plus, des inclusions permettant d'améliorer l'usinabilité, comme par exemple des sulfures de manganèse, peuvent également être présentes en faible quantité dans

l'alliage.

[0033] Cette étape de traitement thermique de durcissement peut être suivie d'une éventuelle étape e) de finition de surface telle que du polissage.

[0034] Par ailleurs, en présence d'une ébauche avec une structure austénite + ferrite à l'étape a), le procédé de fabrication peut comporter une étape additionnelle avant le traitement thermique de diffusion du Ni de l'étape b), dans la gamme de température 950°C-1450°C pour transformer la structure austénite + ferrite en une structure 100% ferritique. En variante, cette étape peut former une seule et même étape avec l'étape de diffusion.

[0035] En résumé, après le traitement thermique à haute température (950°C-1450°C) suivi d'une trempe, les aciers présentent notamment les propriétés suivantes :

- Dureté entre 150 et 400 HV1.
- Bonne ductilité avec une déformation plastique sans fissuration supérieure à 50% en compression à température ambiante.
- Comportement ferromagnétique, dû à la présence de ferrite.

[0036] Après le dépôt localisé de nickel avec diffusion et le traitement thermique de durcissement, les aciers selon l'invention présentent notamment les propriétés suivantes :

- Dureté entre 500 et 900 HV1 au coeur et sur la partie de la surface non enrichie en nickel.
- Dureté inférieure à 400 HV1 sur certaines zones de la surface.
- Comportement non ferromagnétique.
- Excellente aptitude à être poli, grâce à la microstructure très fine.
- Bonne résistance à l'usure.
- Meilleure résistance aux chocs dans les zones sollicitées.
- Bonne résistance à la corrosion.

[0037] Des essais ont été réalisés avec un dépôt de nickel galvanique d'une épaisseur de 5 µm sur toute la surface des pièces. La couche de nickel a été sélectivement dissoute après masquage des zones où la couche est désirée. La dissolution a été réalisée par trempage dans un bain de HNO₃ dilué, avec 20 ml de HNO₃ dans 100 ml d'H₂O pendant 19 heures. Le traitement thermique de diffusion du nickel a été réalisé à 1250°C pendant quelques dizaines de minutes. Le traitement

thermique de durcissement a ensuite été réalisé à 750°C pendant 12 heures. Comme montré à la figure 1, la couche d'austénite 4 a une épaisseur de 10-20 µm. A la figure 2, on observe les zones de la surface sans couche d'austénite. La couche d'austénite 4 aide à stopper les fissures 5 qui se développent vers la surface de l'échantillon lors de la sollicitation et ainsi à retarder la rupture (figure 3).

[0038] Des essais en flexion ont également été réalisés sur des échantillons comportant une couche d'austénite sur toute la surface par opposition à des échantillons ne comportant pas de couche d'austénite. Les échantillons étaient entièrement revêtus d'une couche d'austénite à des fins de simplification des tests. On observe à la figure 6 que la présence d'une couche d'austénite se traduit par une énergie absorbée plus importante lors d'un essai de flexion.

20 Revendications

1. Pièce (1) en acier inoxydable paramagnétique comportant un coeur (2) entouré par une surface comprenant au moins une première zone (3a) et au moins une deuxième zone (3b),

- le coeur (2) et la deuxième zone (3b) ayant une composition chimique comprenant en poids :

- $26 \leq Cr \leq 40\%$,
- $0 \leq Mn \leq 5\%$,
- $5 \leq Ni \leq 20\%$,
- $0 \leq Mo \leq 3\%$,
- $0 \leq Al \leq 5\%$,
- $0 \leq Cu \leq 2\%$,
- $0 \leq Si \leq 5\%$,
- $0 \leq Ti \leq 1\%$,
- $0 \leq Nb \leq 1\%$,
- $0 \leq C \leq 0.1\%$,
- $0 \leq N \leq 0.1\%$,
- $0 \leq S \leq 0.5\%$,
- $0 \leq P \leq 0.1\%$,

le solde étant constitué par du fer et des impuretés éventuelles ayant chacune une teneur inférieure ou égale à 0.5%, ledit coeur (2) et ladite deuxième zone (3b) ayant une dureté HV1 comprise entre 500 et 900, et une microstructure formée d'une phase sigma comprise dans un pourcentage massique compris entre 40 et 80% et d'une phase austénitique comprise dans un pourcentage massique compris entre 20 et 60%, la pièce (1) étant **caractérisée en ce que** la première zone (3a) est enrichie en Ni par rapport au coeur (2) et à la deuxième zone (3b), **en ce que** la première zone (3a) forme une couche formée à 100% d'une phase austénitique, ladite

- couche étant appelée couche austénitique (4) et **en ce que** la couche austénitique (4) a une dureté inférieure à 400 HV1.
2. Pièce (1) selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la couche austénitique (4) a une dureté comprise entre 150 et 350 HV1. 5
3. Pièce (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite pièce (1) est un composant d'habillage ou du mouvement horloger. 10
4. Procédé de fabrication de la pièce (1) en acier inoxydable paramagnétique selon l'une des revendications précédentes, comportant les étapes suivantes : 15
- a) Mise à disposition ou réalisation d'une ébauche ayant sensiblement la forme de la pièce (1) à fabriquer ou étant de forme différente, l'ébauche ayant la composition chimique selon la revendication 1 et possédant une structure majoritairement ou complètement ferritique, 20
- b) Dépôt d'une couche de Ni sur toute la surface ou uniquement sur la première zone (3a) de la surface avec une étape b') de dissolution locale de la couche de Ni sur la deuxième zone (3b) si la déposition est réalisée sur toute la surface ou avec une étape d'usinage local sur la deuxième zone (3b), 25
- c) Traitement thermique, dit traitement de diffusion, de l'ébauche à une température comprise entre 1050°C et 1400°C pour diffuser le Ni sur une profondeur donnée de l'ébauche en dessous de la première zone (3a) et pour transformer la ferrite au sein de ladite profondeur donnée en une phase 100% austénitique formant la couche austénitique (4), 30
- d) Traitement thermique, dit traitement de durcissement, de l'ébauche pour obtenir la pièce (1), le traitement de durcissement étant réalisé à une température comprise entre 650 et 900°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 24 heures pour transformer la ferrite au sein du coeur (2) et de la deuxième zone (3b) en une phase austénitique et une phase intermétallique sigma, le traitement de durcissement étant suivi d'un refroidissement jusqu'à température ambiante. 40
5. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la couche de Ni a une épaisseur comprise entre 1 et 20 μm , de préférence entre 3 et 10 μm , plus préférentiellement entre 4 et 10 μm . 50
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** lorsque le Ni est déposé uniquement sur la première zone (3a) de la surface, ladite surface est partiellement masquée de manière à cibler le dépôt de Ni. 55
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** l'étape b') de dissolution locale est réalisée après avoir masqué la première zone (3a).
8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7, **caractérisé en ce que** l'étape b') de dissolution locale est réalisée dans un bain d'acide tel que du HNO₃.
9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, **caractérisé en ce que** il comporte une étape de mise en forme de l'ébauche si ladite ébauche de l'étape a) présente une forme différente de la pièce (1) à fabriquer, l'étape de mise en forme étant réalisée entre les étapes a) et b) ou entre les étapes b) et c).
10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, **caractérisé en ce que** la structure de l'ébauche à l'étape a) comporte une fraction massique d'austénite inférieure ou égale à 40% et une fraction massique de ferrite supérieure ou égale à 60%.
11. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 4 à 10, **caractérisé en ce que** la structure de l'ébauche à l'étape a) comporte 100% de ferrite.

Fig. 1

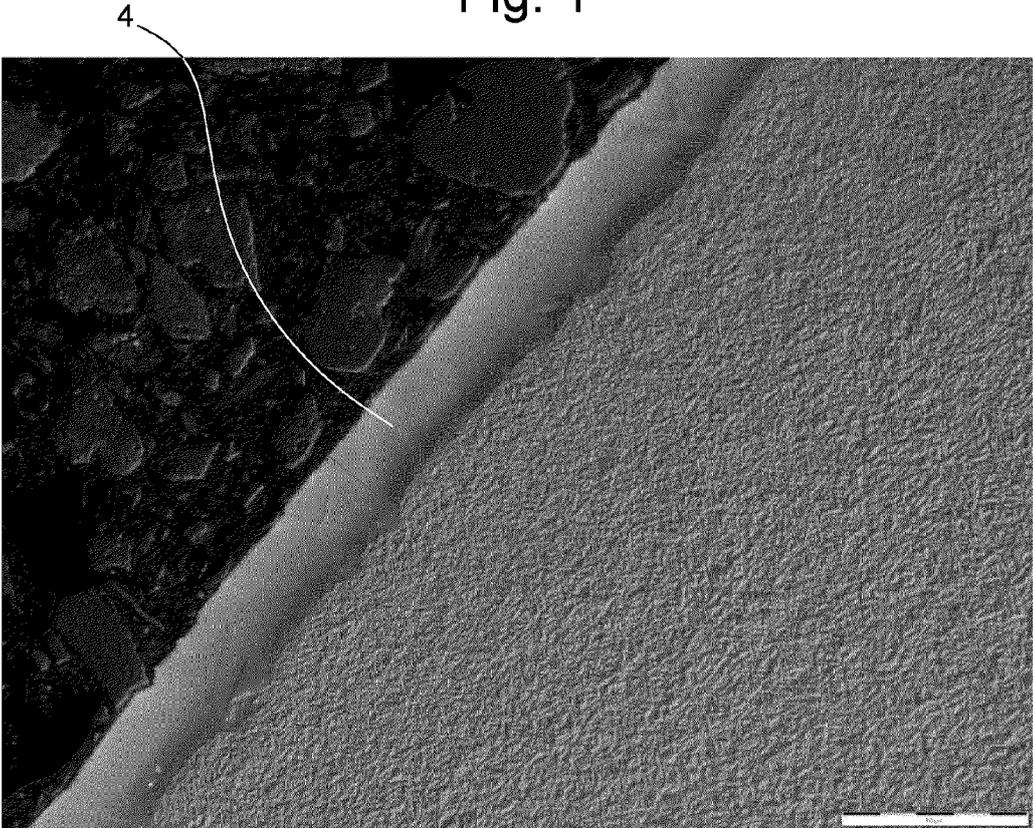


Fig. 2

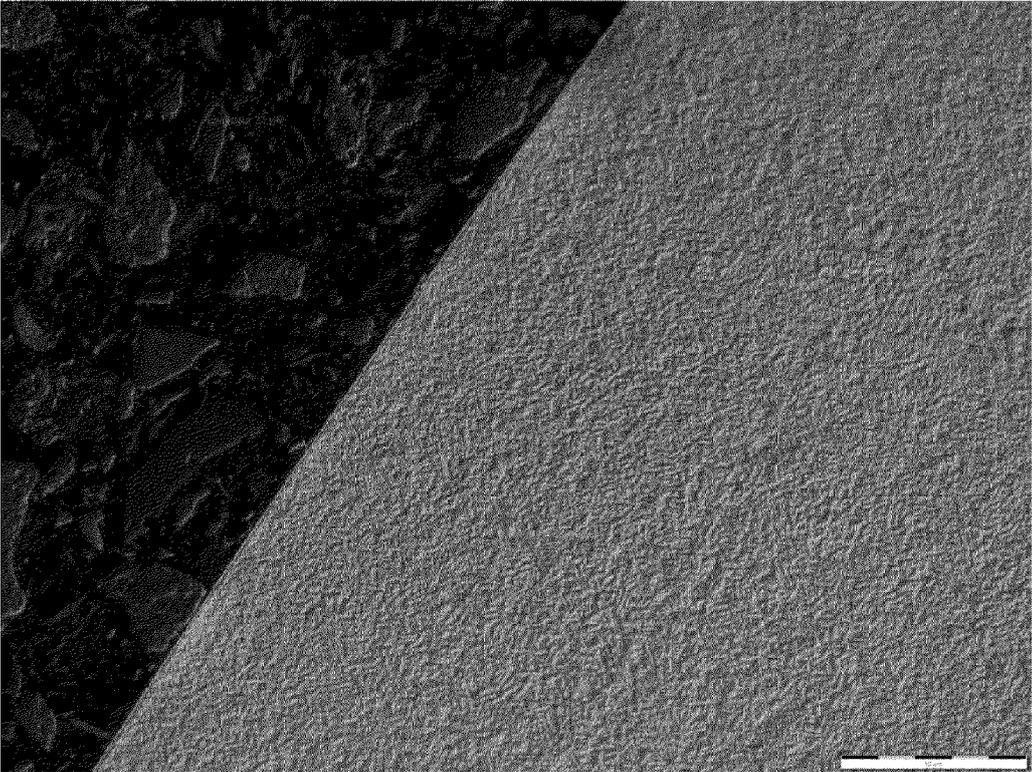


Fig. 3

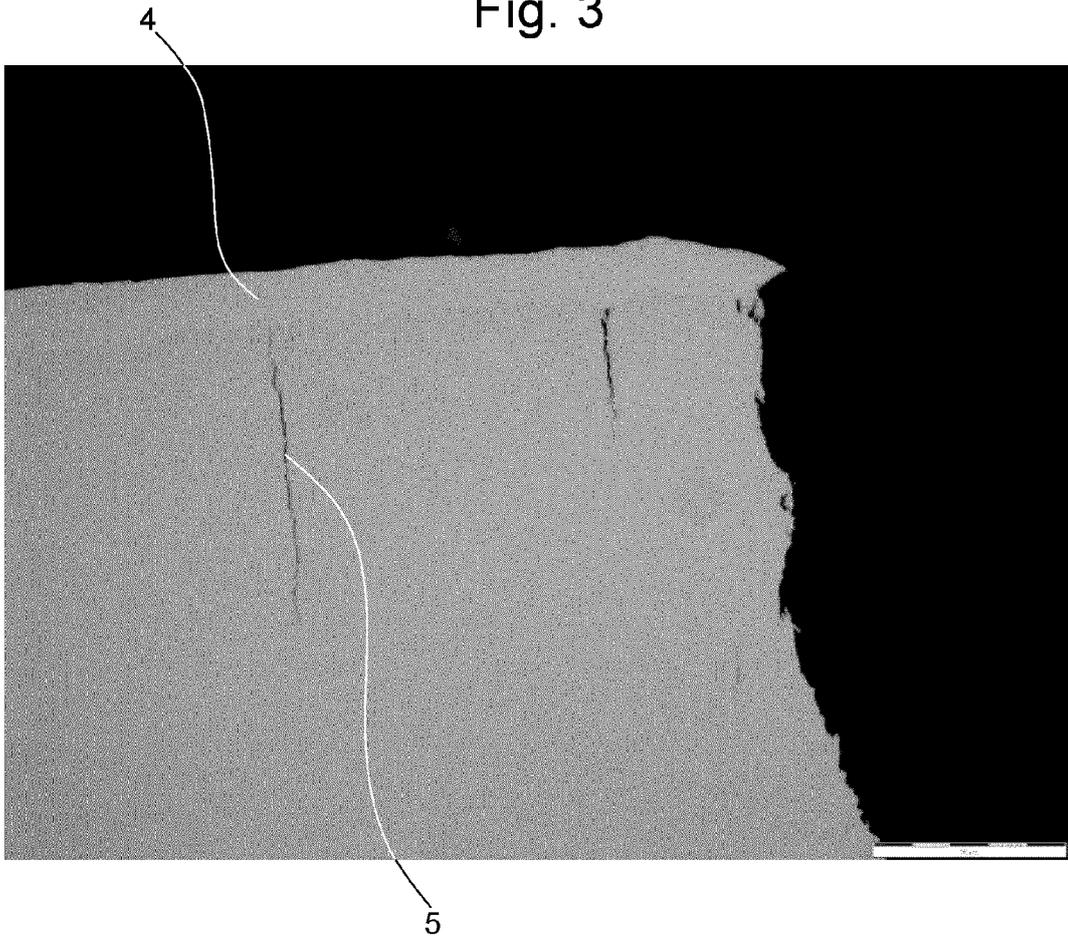


Fig. 4

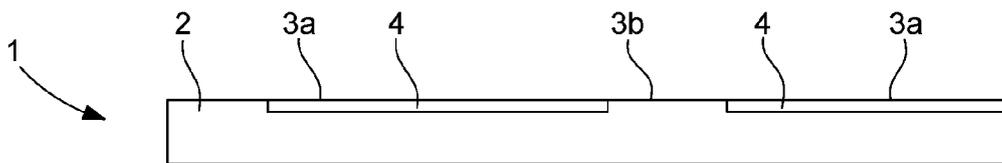


Fig. 5

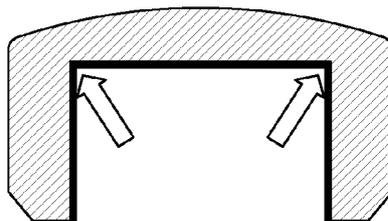
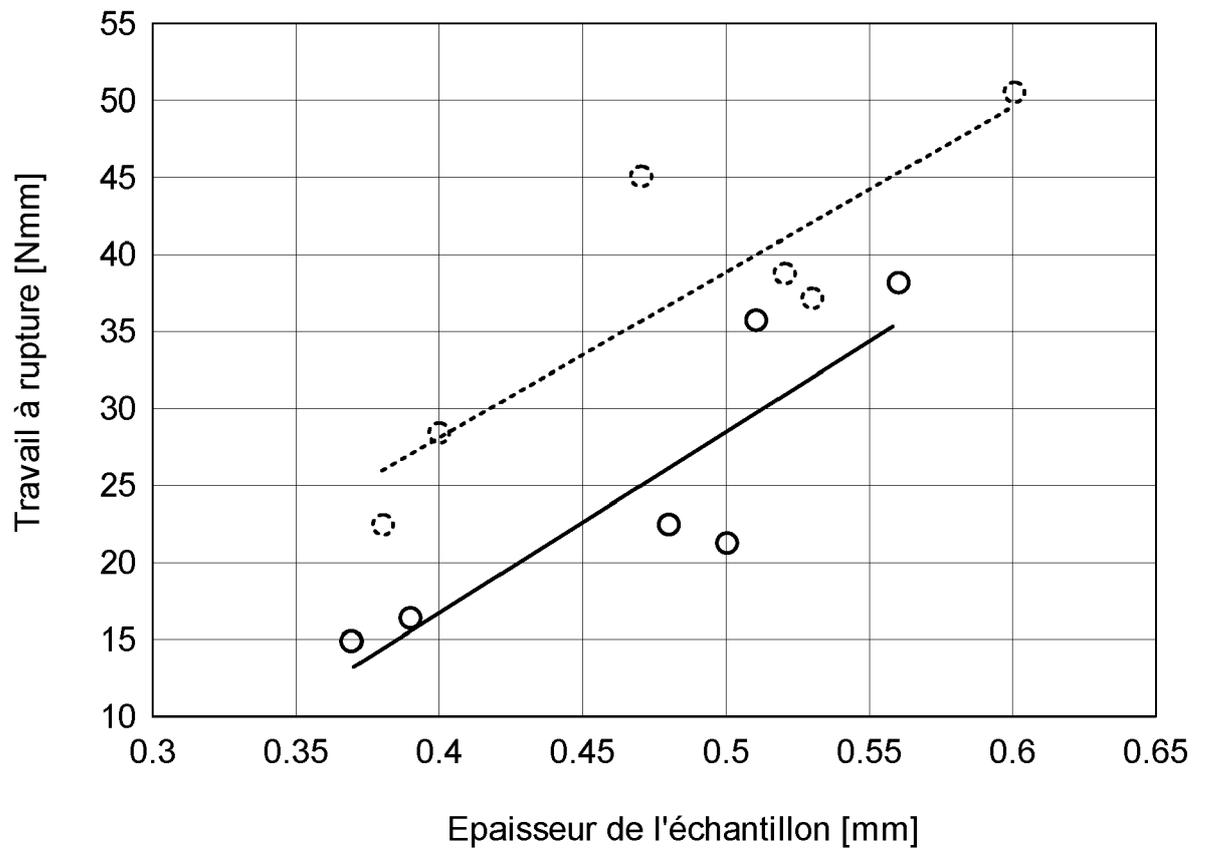


Fig. 6



⊖ avec couche austénitique

○ sans couche austénitique



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 20 8263

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 2021/180145 A1 (PORRET JOEL [CH]) 17 juin 2021 (2021-06-17)	1-4, 6-11	INV.
A	* 0028, 0075, 0096; rev. 1, 7 * -----	5	C21D1/26 C21D6/00 C21D8/00
A	CH 716 937 A2 (SWATCH GROUP RES & DEV LTD [CH]) 15 juin 2021 (2021-06-15) * le document en entier * -----	1-11	C21D9/02 C23C2/00 C23C2/04 C23C2/26
A	JP S61 272365 A (CASIO COMPUTER CO LTD) 2 décembre 1986 (1986-12-02) * le document en entier * -----	1-11	C23C2/28 C23C14/04 C23C14/14 C23C22/06
A	JP 3 330828 B2 (SIEMENS AG) 30 septembre 2002 (2002-09-30) * le document en entier * -----	1-11	C22C38/40 G04B37/22
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C21D C23C C22C G04B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 8 avril 2024	Examineur Kreutzer, Ingo
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)

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

EP 23 20 8263

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.

08-04-2024

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2021180145 A1	17-06-2021	CN 112981263 A	18-06-2021
		EP 3835438 A1	16-06-2021
		JP 7196139 B2	26-12-2022
		JP 2021095626 A	24-06-2021
		JP 2022177290 A	30-11-2022
		US 2021180145 A1	17-06-2021

CH 716937 A2	15-06-2021	AUCUN	

JP S61272365 A	02-12-1986	AUCUN	

JP 3330828 B2	30-09-2002	JP 3330828 B2	30-09-2002
		JP H09118960 A	06-05-1997

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 3835438 A [0003]