

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 520 058 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
04.01.2006 Patentblatt 2006/01

(51) Int Cl.:
C22C 38/42 (2006.01) **C22C 38/44** (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01) **C22C 33/02** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03729791.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH2003/000438

(22) Anmeldetag: **02.07.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/005571 (15.01.2004 Gazette 2004/03)

(54) **STAHLLEGIERUNG**

STEEL ALLOY

ALLIAGE D'ACIER

(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: **02.07.2002 CH 115502**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.2005 Patentblatt 2005/14

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

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

(74) Vertreter: **Zimmermann, Hans et al
A. Braun Braun Héritier Eschmann AG
Holbeinstrasse 36-38
4051 Basel (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 665 300 CH-A- 642 110
US-A- 3 563 729 US-A- 6 093 233
US-A1- 2002 006 349

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 073 (C-1026), 15. Februar 1993 (1993-02-15) -& JP 04 276042 A (HITACHI METALS LTD), 1. Oktober 1992 (1992-10-01)
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 439 (C-0761), 19. September 1990 (1990-09-19) -& JP 02 170946 A (NIPPON STEEL CORP; OTHERS: 01), 2. Juli 1990 (1990-07-02)
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) -& JP 2000 054081 A (KAWASAKI STEEL CORP), 22. Februar 2000 (2000-02-22)
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) -& JP 11 211046 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 6. August 1999 (1999-08-06)
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) -& JP 06 322490 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 22. November 1994 (1994-11-22)

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 1 520 058 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, rostfreiem Edelstahl 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 Stahl Nr. 1.4435 abgelöst.

[0003] Die Polierbarkeit eines Stahls, d. h. eine hochglanzpolierte Oberfläche, ist dabei wichtigstes Bestandteil des Designs insbesondere des Uhrengehäuses. Daraus ergibt sich für den Stahllieferanten die Forderung, einen Werkstoff anzubieten, der hochglanzpolierbar sein muss. Von den heutzutage in der Uhrenindustrie verwendeten austenitischen Stählen wird diese Forderung nur eingeschränkt erfüllt. Es sind deshalb spezielle metallurgische Massnahmen erforderlich, um dieses Ziel zu erreichen. Die Polierbarkeit eines Stahls wird entscheidend durch die Korngrösse beeinflusst. Grobkörnige Stähle bewirken beim Polieren eine sogenannte "Orangenhaut", die für polierte Oberflächen völlig inakzeptabel ist. Ursache hierfür sind die in den verschiedenen Richtungen unterschiedlichen Eigenschaften der regellos angeordneten Körner (Kristalle). Unterschreitet die nach ASTM E112 gemessene Korngrösse den Wert 4 ($\geq 80\mu\text{m}$), so kann das menschliche Auge die unterschiedlich abgetragenen Kristalloberflächen als punktförmige Flächen erkennen und es entsteht das Bild einer "Orangenhaut".

[0004] Die Anfälligkeit eines Uhrenstahls für Magnetisierung ist für Teile insbesondere von mechanischen Uhren unerwünscht, da sie die Bewegung der Teile und damit die Ganggenauigkeit beeinflusst. Austenitische CrNi-Stähle werden normalerweise als amagnetisch bezeichnet. Wenn die Stähle jedoch einen Restanteil an Ferrit enthalten oder bei einer Kaltumformung den sogenannten Verformungsmartensit bilden, werden diese Stähle magnetisch. Vom Standpunkt der Magnetisierbarkeit sind ferritische Stähle in der Uhrenindustrie daher unerwünscht.

[0005] 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 erfordert ausserdem eine gute Zerspanbarkeit, z. B. Bohren und Fräsen.

[0006] Eine gute Korrosionsbeständigkeit, besonders gegen salzhaltige Medien ist auch unter Berücksichtigung der Forderung nach einer begrenzten Nickelabgabe von maximal $0,5\mu\text{g}$ pro cm^2 und Woche nach Norm DIN EN 1811 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.

[0007] Es ist bekannt, dass austenitische Stähle durch Zulegieren von metallischen Elementen wie Nickel oder Mangan in ihren chemischen und mechanischen Eigenschaften gesteuert und auch der Austenit stabilisiert werden kann.

[0008] 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).

[0009] Im Folgenden werden kurz bekannte Legierungselemente und ihre Wirkungen auf Stähle betrachtet, wenn sie einzeln zulegiert werden.

[0010] Nickel ist ein Austenitbildner und verbessert die Korrosionsbeständigkeit. Es ist aber ein teures Legierungselement, deshalb wird der Ni-Gehalt von den Stahlwerken immer an die niedrigst mögliche Normgrenze gelegt.

[0011] Chrom wirkt passivierend auf den Stahl und stellt deshalb das Hauptlegierungselement für nichtrostende Stähle dar. Chrom ist aber ein Ferritbildner.

[0012] Molybdän erhöht die Korrosionsbeständigkeit und die Beständigkeit gegen Lochkorrosion in Anwesenheit von Halogenidionen. Es ist aber andererseits ein Ferritbildner.

[0013] Mangan ist ein Austenitbildner und erschwert in austenitischen Stählen die Umwandlung zu Martensit.

[0014] Stickstoff ist ein starker Austenitbildner und wird anstelle von Nickel zur Austenitstabilisierung eingesetzt. Er verbessert die Korrosionsbeständigkeit. Da durch N-Zusatz die Streckgrenze und die Verfestigungsneigung angehoben wird, wird der N-Gehalt meist auf 0,2% begrenzt. N-Zusätze sollen den Beginn der M_{23}C_6 -Ausscheidung deutlich verzögern (P. R. Levey, P.R., van Bennekom, A., Corrosion 51, 911-921 (1995)).

[0015] Kupfer wird in austenitischen Stählen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, Kaltstauchbarkeit und Zerspanbarkeit zulegiert. Da Kupfer nur einen leichten Einfluss auf die Austenit-Stabilisierung hat, wird es deshalb zur Austenit-Stabilisierung normalerweise nicht herangezogen. Cu-Gehalte $>1,5\%$ können niedrigschmelzende Phasen an den Korngrenzen bilden und Probleme bei der Warmverformung bereiten.

[0016] Schwefel fördert in geringen Mengen zwar die Zerspanbarkeit des Stahls, was im Hinblick auf die Fertigung von speziellen Uhrenteilen wie beispielsweise Armbändern wichtig sein kann. Die Korrosionsbeständigkeit des Stahls wird durch Schwefelzusatz aber deutlich verschlechtert.

[0017] Kohlenstoff fördert als Beimengung zwar die Härte des Stahls und ist ein sehr starker Austenitbildner, verringert aber andererseits durch die Karbidbildung die Korrosionsbeständigkeit, die spanende Bearbeitbarkeit und Polierbarkeit des Stahls.

[0018] 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 und die mechanischen Eigenschaften der fertigen Legierung schliessen.

[0019] 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 aus Stromdichte-Potenzial-Kurven bestimmten Grenzpotentials 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., Thyssen-Forschung 1, p. 97-108 (1969)) mitberücksichtigt. Es wird eine in etwa lineare Korrelation zwischen dem Grenzpotential und dem Cr(Mo)-gehalt beobachtet. Dieses Diagramm berücksichtigt aber keine weiteren Legierungselemente, und es erlaubt keine Rückschlüsse auf die Ferritanteile, die Bearbeitbarkeit und Polierbarkeit eines solchen Stahls.

[0020] Tabelle 1 gibt eine Übersicht über fünf vorbekannte konkrete Stähle (angegeben mittels ihrer Werkstoff-Nummern) sowie ihre Gehalte an wichtigen Legierungselementen in Gewichtsprozenten. Angegeben sind diejenigen Stähle, die üblicherweise in der Uhrenindustrie Verwendung finden. Neben dem als Schweizer Uhrenstahl standardisierten Werkstoff 1.4435 wird gelegentlich noch der weniger korrosionsbeständige 1.4404 eingesetzt. Die Stähle 1.4439 und 1.4539 sind höher legiert und weisen eine bessere Lochfrassbeständigkeit, insbesondere in Chlor-haltigen Medien auf. Wegen der zusätzlichen höheren Anforderungen an die Polierbarkeit werden sie zusätzlich umgeschmolzen und werden deshalb nur für das höhere Preissegment eingesetzt.

Tabelle 1

	1.4301	1.4404	1.4435	1.4439	1.4539
C	≤ 0,07	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,02
Si	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 0,7
Mn	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0
P	≤ 0,045	≤ 0,045	≤ 0,045	≤ 0,045	≤ 0,03
S	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,015	≤ 0,01
Cr	17,0-19,5	16,5-18,5	17,0-19,0	16,5-18,5	19,0-21,0
Mo	-	2,0-2,5	2,5-3,0	4,0-5,0	4,0-5,0
Ni	8,0-10,5	10,0-13,0	12,5-15,0	12,5-14,5	24,0-26,0
N	≤ 0,11	≤ 0,11	≤ 0,11	0,12-0,22	≤ 0,15
Cu	-	-	-	-	1,2-2,0
Fe	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

[0021] Der in Tabelle 1 aufgeführte Stahl Nr. 1.4435, der als Standardstahl in der schweizerischen Uhrenindustrie eingesetzt wird, weist typisch die folgenden mechanischen Eigenschaften auf (Blech $s > 6$ mm, warmgewalzt und $s \leq 6$ mm, kalt gewalzt, geölt bei 1030-1100°C während 5 min pro mm Dicke, abgeschreckt Wasser/Luft; Werte gemessen nach Norm EN 10088-2):

Streckgrenze $R_{p0,2}$	≥ 240 MPa
Zugfestigkeit R_m	550 - 700 MPa
Bruchdehnung A_{80}	$\geq 40\%$
Härte HB	≤ 215

5

[0022] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen δ -Ferritfreien Stahl zu kreieren, bei dem das Risiko von Polierfehlern minimiert wird, der dem Stahl Nr. 1.4435 vergleichbare mechanische Eigenschaften aufweist und der eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit bezüglich Lochfrass und Spaltkorrosion zeigt.

10

[0023] Die Aufgabe wird durch die Stahllegierungen der Ansprüche 1 bis 10 gelöst.

[0024] Figur 1 zeigt mikroskopische Differential-Interferenz-Kontrast-Aufnahmen (50 fach vergrössert) nach Nomarski von einer geschliffenen und polierten Oberfläche a) von einer vorbekannten Legierung Nr. 1.4435, die aufgrund des durch die sichtbare, senkrecht verlaufende Ferritzeile bewirkten Oberflächenfehlers zur Zurückweisung der betreffenden Legierungscharge durch die Uhrenindustrie führte, und b) von einer erfindungsgemässen Stahllegierung.

15

[0025] Figur 2 zeigt Stromdichte-Potenzial-Kurven a) eines vorbekannten Uhrenstahls Nr. 1.4435 (Staybrite® 4435) und b) einer erfindungsgemässen Legierung. Messbedingungen: 3,2% NaCl, pH 4,0, 40°C. X-Achse: Potential in mV gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode; Y-Achse: der Logarithmus der gemessenen Stromdichte. Der in den beiden Figur angegebene Potenzialwert ist das Grenzpotential, bei dem die Lochfrasskorrosion (stark ansteigender anodischer Strom) einsetzt.

20

[0026] Figur 3 zeigt a) die Lageskizze der in Beispiel 2 für die Bestimmung des flächenmässigen Anteils δ -Ferrit verwendeten Probefläche von 200 mm² (schraffiert) innerhalb eines gewalzten Bleches, wobei der dicke Pfeil die Walzrichtung angibt; und b) eine mikroskopische Photographie desjenigen Ausschnittes dieser Probefläche mit dem höchsten Anteil δ -Ferrit.

25

[0027] 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.

[0028] Die metallischen Legierungselemente Mangan, Chrom, Molybdän, Nickel und Kupfer können den erfindungsgemässen Legierungen durch Zulegieren geeigneter Mengen der Reinelemente zu einem Roheisen oder zu einem Rohstahl nach üblichen Verfahren beigelegt werden.

30

[0029] Erfindungsgemäss ist Mangan in höchstens 2,00 Gewichtsprozenten, bevorzugt in 1,00 bis 1,50 Gewichtsprozenten und besonders bevorzugt in etwa 1,8 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung, vorhanden.

[0030] Chrom ist erfindungsgemäss in mindestens 17,0 und weniger als 19,0 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung, vorhanden. Der Begriff "weniger als 19,0 Gewichtsprozent" kann hier etwa "bis zu 18,9 Gewichtsprozent" bedeuten, obwohl Gehalte, die noch näher bei 19 Gewichtsprozenten liegen, ebenfalls möglich sind. Bevorzugt beträgt der Gehalt an Chrom 17,1 bis 17,6 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt etwa 17,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die fertige Legierung.

35

[0031] Molybdän ist erfindungsgemäss in mehr als 2,5 Gewichtsprozenten und in höchstens 3,0 Gewichtsprozenten, bezogen auf die fertige Legierung vorhanden. Der Begriff "mehr als 2,50 Gewichtsprozent" kann hier etwa "mindestens 2,55 Gewichtsprozent" bedeuten, obwohl Gehalte, die näher bei 2,50 Gewichtsprozenten liegen, ebenfalls möglich sind. Eher bevorzugt ist der Gehalt an Molybdän 2,60 bis 2,80 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt etwa 2,6 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung.

40

[0032] Nickel ist erfindungsgemäss in 12,5 bis 15,0 Gewichtsprozenten, eher bevorzugt in 13,0 bis 13,5 Gewichtsprozenten und besonders bevorzugt in etwa 13,0 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, vorhanden.

[0033] Kupfer ist erfindungsgemäss in 0,50 bis 1,50 Gewichtsprozenten, bevorzugt in 0,50 bis 1,00 Gewichtsprozent und eher bevorzugt in etwa 0,75 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, vorhanden.

45

[0034] Stickstoff kann durch Erschmelzen der Stahllegierung in einer Stickstoffatmosphäre (Nitrieren) oder durch Zusatz hoch-stickstoffhaltiger Vorlegierungen zugeführt werden. Die Stickstofflöslichkeit in einem austenitischen Stahl wird durch Cr-, Mn- und Mo-Zusätze erhöht. Bei der Erschmelzung von CrNi-Stählen unter Stickstoff von etwa 1 Atmosphäre Druck ist eine maximale Löslichkeit von N bis zu einem Gehalt von ca. 0,5 Gewichtsprozenten der fertigen Legierung möglich. Zur Erreichung der erfindungsgemässen Gehalte von 0,11 bis 0,25 Gewichtsprozent, bezogen auf die fertige Legierung, kann die Erschmelzung bei geringerem Stickstoffdruck und/oder durch kürzere Schmelzzeiten erzielt werden. Der erfindungsgemäss bevorzugte Mindestgehalt an Stickstoff kann auch 0,12 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung, betragen, und der maximale Gehalt beträgt bevorzugt höchstens 0,20 Gewichtsprozent. Besonders bevorzugt beträgt er etwa 0,15 Gewichtsprozent.

50

55

[0035] 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 kann er in höchstens 0,03 Gewichtsprozenten und eher bevorzugt in höchsten 0,01 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, vorhanden sein.

[0036] Schwefel stammt vom Verhüttungsprozess her (Gehalt des Eisenerzes an Eisensulfiden) und ist im Roheisen hauptsächlich als Mangansulfid vorhanden. In den erfindungsgemässen Legierungen kann er bevorzugt in Mengen von höchstens 0,03 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, vorhanden sein. Ein typischer Gehalt kann etwa 0,02 bis 0,03 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung, sein. Bei höchsten Anforderungen an die Polierbarkeit und die Korrosionsbeständigkeit kann er aber auch in einer Menge von höchstens 0,005 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, vorhanden sein. Die Erzielung so tiefer Schwefelgehalte kann durch Entschwefelung der Schmelze mit beispielsweise Mischungen von CaO und metallischem Magnesium erreicht werden. Zur Erreichung einer besseren Zerspanbarkeit bei noch akzeptabler Polierbarkeit kann der Schwefelgehalt ebenfalls auf etwa 0,02 bis etwa 0,03 Gewichtsprozent angehoben werden (sogenannte IMA-Güten). Für die Herstellung derartiger Stähle wird bevorzugt eine besondere Schmelzmetallurgie mit Zusatz von CaSi- Pulver angewendet, die die 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. Die Korrosionsbeständigkeit wird durch den geregelten Schwefelzusatz nur geringfügig erniedrigt.

[0037] 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 0,045 Gewichtsprozenten, besonders bevorzugt höchstens 0,02 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, 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.

[0038] Der erfindungsgemässe Aluminiumgehalt von höchstens 0,01 Gewichtsprozent, bevorzugt höchstens 0,005 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung, kann erreicht werden, wenn die im Schmelzprozess erforderliche Desoxidation nicht mit Aluminium sondern mit Silizium oder im AOD- oder VOD-Verfahren (siehe unten) erfolgt.

[0039] Der erfindungsgemässe Gehalt an Silizium beträgt höchstens 1,00 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung. Silizium kann als SiO_2 (beispielsweise von der obigen Desoxidation) in der Legierung merklich vorhanden sein, z.B in Mengen von etwa 0,2 bis etwa 0,8 Gewichtsprozenten. Bevorzugt beträgt der Gehalt an Silizium etwa 0,20 bis 0,50 Gewichtsprozent, bezogen auf die Legierung. Sein Gehalt kann auf die erfindungsgemäss bevorzugten Mengen beispielsweise 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.

[0040] Bevorzugt werden 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).

[0041] Die Einstellung der erfindungsgemässen Gehalte an Titan von höchstens 0,01 Gewichtsprozenten, bevorzugt von 0,005 Gewichtsprozenten, und an Niob von höchstens 0,05 Gewichtsprozenten, bevorzugt von höchstens 0,01 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Legierung, können durch kontrollierten Schrotteinsatz (Vermeidung von Ti- oder Nb-haltigem Schrott) ermöglicht werden. Als weitere Massnahme können Ti-Verunreinigungen in der Ausmauerung der bei der Erschmelzung benutzten Konverter vermieden werden.

[0042] Der Begriff "Rest im Wesentlichen Eisen" soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bedeuten, dass die verbleibenden Gewichtsprozente der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, d.h. die Gewichtsprozente, 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] Vorzugsweise werden bei der Herstellung der erfindungsgemässen Stahllegierungen wie in der Technik üblich Wärmebehandlungen in Form von Homogenisierungsglühungen bei Temperaturen $>1100^\circ\text{C}$ während des Warmformungsprozesses durchgeführt, um die punktuelle Anreicherung einzelner Gefügebestandteile und die damit verbundene Bildung von Inhomogenitäten und Dentriten zu vermeiden. Hierfür bieten sich das sogenannte "soaking" der Warmwalzbrammen oder verlängerte Vorwärmzeiten vor dem Warmwalzen an.

[0046] Die für die Polierbarkeit der erfindungsgemässen Stahllegierung wichtige Korngrösse von weniger als $80\mu\text{m}$ (nach ASTM E112 gemessen) kann erzielt werden, indem eine abschliessende Wärmebehandlung, beispielsweise in

Form eines Lösungsglühens, mit anschliessendem Abschrecken in Wasser oder an der Luft durchgeführt wird. Temperatur und Haltezeit dieser Wärmebehandlung werden dabei möglichst niedrig gewählt. Die Temperatur dieser Wärmebehandlung kann typisch etwa 1030°C bis 1050°C betragen, während einer Haltezeit, wie sie für Lösungsglühungen bei vorbekannten nichtrostenden austenitischen Stählen üblich ist. Die Temperatur der Wärmebehandlung kann bei längerer Haltezeit etwas niedriger und bei kürzerer Haltezeit etwas höher gewählt werden.

[0047] Der für die Polierbarkeit wichtige geringe Gehalt an grobkörnigen nichtmetallischen Einschlüssen wird einerseits durch den geringen Gehalt an Aluminium, Titan und Niob (keine wesentliche Bildung von Aluminiumoxid, Titanoxid oder Titankarbid und Niobkarbid) bewirkt. Zusätzlich kann bei den erfindungsgemässen Legierungen die Korngrösse solcher Oxid- oder Karbideinschlüsse nach dem in der Technik üblichen Elektroschlacken-Umschmelz-(ESU-)verfahren deutlich verringert werden. Ausführungsformen der erfindungsgemässen Stahllegierung, bei denen nach Methode M der Norm DIN 50602 maximale Grössenkennziffern der globulären Oxide (GO) von höchstens 8,4,9,4 gefunden werden, sind bevorzugt. Auf diese Norm wird hiermit in ihrer Gesamtheit Ringewiesen.

[0048] Durch Zulegieren von Stickstoff und Mangan wird die Tendenz zur Bildung von δ -Ferrit bei den erfindungsgemässen Stahllegierungen verringert oder bei genügend hoher Stabilisierung des Austenits gänzlich verhindert. Die chemische Zusammensetzung der erfindungsgemässen Stahllegierung liegt genügend sicher im Austenitgebiet.

[0049] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen können im Hinblick auf die geforderte gute Polierbarkeit bevorzugt einen flächenmässigen Anteil von höchstens 1%, bevorzugt höchstens 0,5% δ -Ferrit aufweisen. Die Entnahme der Probefläche für diese Messung kann gemäss den Vorschriften der Norm DIN 50602, Seiten 2 und 3, erfolgen. Das Vorgehen für die eigentliche Bestimmung des flächenmässigen Anteils δ -Ferrit auf der Probefläche kann wie in Beispiel 2 ab dem 2. Abschnitt beschrieben sein. Der nach dem Messverfahren dieses Beispiels bestimmte flächenmässige prozentuale Anteil δ -Ferrit kann als ein Mittelwert für die untersuchte Probefläche angesehen werden.

[0050] Der volumenmässige Anteil an δ -Ferrit in einem bestimmten Volumen andererseits ist der Durchschnittswert für alle flächenmässigen Anteile δ -Ferrit in diesem Volumen, wenn man dieses Volumen in unendlich viele, unendlich nahe beieinander liegende parallele Flächen zerlegen und auf jeder dieser Flächen den flächenmässigen Anteil δ -Ferrit insgesamt (nicht nur der obere Grenzwert auf jeder Fläche) bestimmen würde. Der volumenmässige Anteil an δ -Ferrit der erfindungsgemässen Stahllegierung lässt sich beispielsweise über deren Permeabilitätszahl bestimmen. Der Zusammenhang zwischen Permeabilitätszahl und Volumenanteil δ -Ferrit in einer beliebigen Stahllegierung ist bekannt, und es kann somit aus der Permeabilitätsmessung der Volumenanteil δ -Ferrit bestimmt werden. Ein handelsübliches Messgerät, das auf diese Weise den volumenmässigen Anteil an δ -Ferrit bestimmt, ist das Fischer Ferritescope FE8 (Helmut Fischer GmbH + Co., Sindelfingen, Deutschland). Die erfindungsgemässen Stahllegierungen können im Hinblick auf die Verwendung als amagnetische Uhrenstähle einen bevorzugten volumenmässigen Gehalt an δ -Ferrit von höchstens 0,2 Volumenprozenten aufweisen, wodurch eine magnetische Wirkung praktisch ausgeschlossen ist.

[0051] Die erfindungsgemässen Legierungen lassen sich reproduzierbar mittels der in der Uhrenindustrie üblichen Verfahren bis zu einer Oberflächenbeschaffenheit polieren, wie sie in Figur 1b gezeigt ist, und würden daher in der Uhrenindustrie als Vormaterial akzeptiert. Oberflächenfehler, wie sie in Figur 1a gezeigt sind, treten beim Polieren der erfindungsgemässen Legierung praktisch nicht mehr auf.

[0052] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen sind hinsichtlich der Beständigkeit gegen Lochfrasskorrosion dem vorbekannten Uhrenstahl Nr. 1.4435 leicht überlegen (Ep 234 mV gegenüber 227 mV beim vorbekannten 1.4435, siehe Stromdichte-Potenzial-Kurven von Figuren 2a und 2b).

[0053] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen, insbesondere diejenigen der Ansprüche 2 bis 5, weisen typisch die folgenden mechanischen Eigenschaften von Tabelle 2 auf (Vorbehandlung der Probe und Messvorschrift wie bei eingangs erwähntem Stahl Nr. 1.4435):

Tabelle 2

Eigenschaften	warmgewalzt	kaltgewalzt
Streckgrenze $R_{p0,2}$ (MPa)	290	287
Zugfestigkeit R_m (MPa)	621	606
Bruchdehnung A_{80} (%)	52	52
Härte HB (DIN 17440)	180	175

[0054] Die erfindungsgemässen Legierungen sind damit vergleichbar mit dem Standardstahl Nr. 1.4435.

[0055] Die erfindungsgemässen Legierungen weisen trotz des Gehaltes an Kupfer die gleiche, zwischen Chrom- und Silberglanz liegende, den Kundengeschmack ansprechende Farbe auf wie der Stahl Nr. 1.4435.

[0056] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen weisen eine nach der Norm DIN EN 1811 gemessene Nickelabgabe von unterhalb 0,5 μg pro cm^2 und Woche auf und sind damit in dieser Hinsicht ebenfalls den vorbekannten Uhrenstählen

vergleichbar.

[0057] Die erfindungsgemässen Legierungen können in der Uhrenindustrie zur Herstellung von Bauteilen wie Gehäuse, Gehäuseböden, Armbänder u.ä. verwendet werden. Als "Bauteil" gilt im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl das Bauteil, wie es in der fertigen Uhr vorkommt, als auch ein allfälliger Rohling oder ein Halbfabrikat davon, die durch Weiterverarbeitung unter wahlweiser Mitverwendung von anderen Materialien oder Halbfabrikaten aus der erfindungsgemässen Legierung oder anderen Materialien zum fertigen Bauteil weiterverarbeitet werden.

[0058] Die erfindungsgemässe Stahllegierung eignet sich auch hervorragend für die pulvermetallurgische Fertigung von Uhrenbauteilen nach dem MIM-Verfahren (Metal Injection Moulding) insbesondere deshalb, weil beim Kompaktierungsprozess (Sintern) unter Stickstoffatmosphäre der erforderliche Stickstoffgehalt zur Austenitstabilisierung 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, die aber allenfalls an Stickstoff noch überschüssig ist, zu Pulver gemahlen und mit einem flüssigen Bindemittel aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmlung wird mittels beispielsweise eines Extruders in eine Hohlform gepresst, deren Hohlraum die Form des herzustellenden Teils 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 überschüssig 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 Bauteil eine Stickstoffkonzentration zu erzielen, die erfindungsgemäss ist, kann durch Versuchsreihen ermittelt werden.

[0059] Ein bevorzugter allgemeiner Herstellungsbeschrieb für die erfindungsgemässe Stahllegierung kann wie folgt sein:

- a) Erschmelzung von ca. 30t Roheisen im Elektro-Lichtbogenofen
- b) Sekundärmetallurgie im VOD-Konverter
- c) Kokillenguss in Brammenform 1200 X 700 X Länge in mm
- d) Chemische Analyse;
- e) Vorwärmen im Kammerofen auf Walztemperatur von ca. 1250°C
- f) Vorwalzen auf ca. 120 mm Dicke
- g) Schleifen der Oberfläche und Kanten der Bramme
- h) Vorwärmen in Durchlaufofen auf ca. 1180°C, sofern im Schritt i) Warmwalzen
- i) Warm- oder Kaltwalzen auf Quarto in 20-30 Stichen auf gewünschte Enddicken von 3-12 mm Dicke
- j) Lösungsglühen bei 1030-1050°C
- k) Abschreckung in Wasser
- l) Entzundern
- m) Prüfung der Polierfähigkeit,
- n) Prüfung der mechanischen Eigenschaften $R_{p0,2}$, R_m , A, Z;
- o) Richten
- p) Abteilen auf Endabmessung
- q) Freigabe

Beispiele

[0060] Beispiel 1 (typisches Herstellungsbeispiel eines Bleches aus der erfindungsgemässen Stahllegierung):

[0061] Es wurde gemäss dem obigen bevorzugten Herstellungsbeschrieb vorgegangen. Die chemische Analyse von Schritt d) ergab die folgenden Werte (in Gewichtsprozenten bezogen auf die Legierung): Si 0,31; Mn 1,26; Cr 17,4; Mo 2,68; Ni 13,5; N 0,11; Cu 0,75; Ti < 0,001; Al 0,003; Nb 0,01; C 0,015; S 0,003; P 0,017; Rest im Wesentlichen Eisen. In Schritt i) wurde kalt gewalzt. Die Glühtemperatur in Schritt j) betrug 1030°C. Die Prüfung der Polierfähigkeit von Schritt m) ergab ein Bild wie in Figur 1b). Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften von Schritt n) ergab die Werte der rechten Spalte von Tabelle 2.

Beispiel 2 (Messung des flächenmässigen Anteils δ -Ferrit)

[0062] Aus einem Normblech von 7 x 1000 x 2000 mm wurde eine Probefläche von 200 mm² herausgeschnitten, wobei die Lage dieser Probefläche innerhalb des Blechs gemäss Figur 3a (schraffierte Fläche) war. Diese Entnahmenvorschrift entspricht der Norm DIN 50602 im Falle von gewalzten Erzeugnissen.

[0063] Zur eigentlichen Bestimmung des flächenmässigen Anteils δ -Ferrit wurde die Probefläche mit mehreren Siliziumkarbidpapieren von zunehmender Feinheit geschliffen (feinstes Papier 1 μ m = 2500 mesh Teilchengrösse), mit Diamantpaste von 1 μ m Körnung poliert und danach mit Ethanol gereinigt. Die polierte Oberfläche wurde mit einer

Mischung von 30 ml HCl, 30 ml HNO₃ und 30 ml H₂O bei 40°C während 10 Sekunden ange-ätzt, wodurch die an der geschliffenen Oberfläche vorhandenen Anteile δ-Ferrit dunkel gefärbt wurden. Auf der so behandelten Probenfläche wurde mittels stereometrischer unter 500facher Vergrößerung im genügend feinen Raster (siehe z.B. S.A. Saltykov, "Stereometrische Metallographie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974) für jedes Rasterquadrat der Probenfläche bestimmt, ob es sich um ein "dunkles" (ferritisches) oder ein "helles" (austenitisches) Quadrat handelte. Da das Bild der Probenfläche in etwa hellgrau/schwarz ist (siehe mikroskopischer Ausschnitt in Figur 3b) ist dieser Entscheid im Rahmen der Messgenauigkeit praktisch unabhängig von der Wahl des Grenzwertes. Diese Auswertung wurde mittels einer Auswertungssoftware ("QMTima" der Qualimatest S.A., Genf, Schweiz) vorgenommen. Die Gesamtfläche der "dunklen" Rasterquadrate, geteilt durch die Probenfläche von 200 mm² und mit 100 multipliziert, wurde als "Flächenprozent δ-Ferrit" oder "flächenmässiger Anteil δ-Ferrit" der Probenfläche und mithin auch des Bleches angenommen.

[0064] Die erfindungsgemässen Stahllegierungen zeigten unter diesen Messbedingungen Flächenanteile δ-Ferrit, die in der Regel (typisch in 99% der Fälle) unterhalb der Nachweisgrenze der Messmethode von etwa 0,5 Prozent liegen. Bei einer vorbekannten Stahllegierung Nr. 1.4435 wurde demgegenüber ein flächenmässiger Anteil von ≤ 2,2 % δ-Ferrit festgestellt (siehe hier auch Figur 3b für den mikroskopischen Ausschnitt mit dem höchsten Anteil δ-Ferrit dieser vorbekannten Legierung, mit waagrecht verlaufenden Ferritzeilen).

Patentansprüche

1. Hochlegierte Stahllegierung umfassend, bezogen auf die Legierung, höchstens 1,00 Gewichtsprozent Silizium, höchstens 2,00 Gewichtsprozent Mangan, mindestens 17,0 Gewichtsprozent und weniger als 19,0 Gewichtsprozent Chrom, mehr als 2,50 Gewichtsprozent und höchstens 3,00 Gewichtsprozent Molybdän, 12,5 bis 15,0 Gewichtsprozent Nickel, 0,11 bis 0,25 Gewichtsprozent Stickstoff, 0,50 bis 1,50 Gewichtsprozent Kupfer, höchstens 0,03% Schwefel höchstens 0,01 Gewichtsprozent Titan, höchstens 0,01 Gewichtsprozent Aluminium, höchstens 0,05 Gewichtsprozent Niob und als Rest im Wesentlichen Eisen.
2. Stahllegierung nach Anspruch 1, umfassend 0,20 bis 0,50 Gewichtsprozent Silizium, 1,00 bis 1,50 Gewichtsprozent Mangan, 17,1 bis 17,6 Gewichtsprozent Chrom, 2,60 bis 2,80 Gewichtsprozent Molybdän, 13,0 bis 13,5 Gewichtsprozent Nickel, 0,12 bis 0,20 Gewichtsprozent Stickstoff und 0,50 bis 1,00 Gewichtsprozent Kupfer.
3. Stahllegierung nach Anspruch 1 oder 2, umfassend etwa 17,5 Gewichtsprozent Chrom, etwa 2,60 Gewichtsprozent Molybdän, etwa 13,0 Gewichtsprozent Nickel, etwa 0,15 Gewichtsprozent Stickstoff und etwa 0,75 Gewichtsprozent Kupfer.
4. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend, bezogen auf die Legierung, höchstens 0,03 Gewichtsprozent Kohlenstoff und höchstens 0,045 Gewichtsprozent Phosphor.
5. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend etwa 1,8 Gewichtsprozent Mangan.
6. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend 0,02 bis 0,03 Gewichtsprozent Schwefel.
7. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend höchstens 0,01 Gewichtsprozent Kohlenstoff, höchstens 0,02 Gewichtsprozent Phosphor, höchstens 0,005 Gewichtsprozent Titan, höchstens 0,005 Gewichtsprozent Aluminium und höchstens 0,01 Gewichtsprozent Niob.
8. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend höchstens 1 Flächenprozent δ-Ferrit.
9. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend höchstens 0,2 Volumenprozent δ-Ferrit.
10. Stahllegierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie maximale Grössenkennziffern der globulären Oxide (GO) von höchstens 8,4, 9,4 aufweist, wobei diese Grössenkennziffern nach Methode M der Norm DIN 50602 bestimmt sind.
11. Uhrenbauteil bestehend aus einem Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Bauteil nach Anspruch 11, in Form eines Uhrengehäuses, Uhrenbodens oder Uhrenarmbandes.

13. Verwendung einer Stahllegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Bauteilen für Uhren.

14. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils für Uhren, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Stahllegierung in Pulverform nach einem der Ansprüche 1 bis 10, die aber wahlweise an Stickstoff unterschüssig sein kann, mit einem flüssigen Bindemittel aufgeschlämmt wird, die Aufschlämmung in eine dem Bauteil entsprechende Hohlform eingefüllt wird, das Bindemittel verdampft und der Pulverrückstand in der Form gesintert wird; mit der Massgabe, dass wenn die Legierung in Pulverform an Stickstoff unterschüssig ist, das Sintern in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

Claims

1. A high-alloy steel alloy, comprising, based on the alloy, at most 1.00 percent by weight of silicon, at most 2.00 percent by weight of manganese, at least 17.0 percent by weight and less than 19.0 percent by weight of chromium, more than 2.50 percent by weight and at most 3.00 percent by weight of molybdenum, 12.5 to 15.0 percent by weight of nickel, 0.11 to 0.25 percent by weight of nitrogen, 0.50 to 1.50 percent by weight of copper, at most 0.03 percent of sulfur, at most 0.01 percent by weight of titanium, at most 0.01 percent by weight of aluminum, at most 0.05 percent by weight of niobium, and as the remainder substantially iron.

2. The steel alloy as claimed in claim 1, comprising 0.20 to 0.50 percent by weight of silicon, 1.00 to 1.50 percent by weight of manganese, 17.1 to 17.6 percent by weight of chromium, 2.60 to 2.80 percent by weight of molybdenum, 13.0 to 13.5 percent by weight of nickel, 0.12 to 0.20 percent by weight of nitrogen and 0.50 to 1.00 percent by weight of copper.

3. The steel alloy as claimed in claim 1 or 2, comprising about 17.5 percent by weight of chromium, about 2.60 percent by weight of molybdenum, about 13.0 percent by weight of nickel, about 0.15 percent by weight of nitrogen and about 0.75 percent by weight of copper.

4. The steel alloy as claimed in one of the preceding claims, comprising, based on the alloy, at most 0.03 percent by weight of carbon and at most 0.045 percent by weight of phosphorus.

5. The steel alloy as claimed in one of the preceding claims, comprising about 1.8 percent by weight of manganese.

6. The steel alloy as claimed in one of the preceding claims, comprising 0.02 to 0.03 percent by weight of sulfur.

7. The steel alloy as claimed in one of the preceding claims, comprising at most 0.01 percent by weight of carbon, at most 0.02 percent by weight of phosphorus, at most 0.005 percent by weight of titanium, at most 0.005 percent by weight of aluminum and at most 0.01 percent by weight of niobium.

8. The steel alloy as claimed in one of the preceding claims, comprising at most 1 percent by area of δ -ferrite.

9. The steel alloy as claimed in one of the preceding claims, comprising at most 0.2 percent by volume of δ -ferrite.

10. The steel alloy as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** it has maximum grain size indices of the globular oxide (GO) of at most 8.4, 9.4, these grain size indices being determined using method M of DIN 50602.

11. A clock or watch component consisting of the steel as claimed in one of claims 1 to 10.

12. The component as claimed in claim 11, in the form of a clock or watch casing, clock or watch base or watch strap.

13. The use of the steel alloy as claimed in one of claims 1 to 10 for the production of components for clocks or watches.

14. A process for producing a component for clocks or watches, **characterized in that** a steel alloy in powder form as claimed in one of claims 1 to 10, which, however, may optionally contain a lower level of nitrogen, is suspended with a liquid binder, the suspension is introduced into a mold corresponding to the component, the binder is evaporated and the powder residue is sintered in the mold, 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

- 5 **1.** Alliage d'acier fortement allié comprenant, sur la base de l'alliage, au maximum 1,00 pour cent en poids de silicium, au maximum 2,00 pour cent en poids de manganèse, au moins 17,0 pour cent en poids et moins de 19,0 pour cent en poids de chrome, plus de 2,50 pour cent en poids et au maximum 3,00 pour cent en poids de molybdène, 12,5 à 15,0 pour cent en poids de nickel, 0,11 à 0,25 pour cent en poids d'azote, 0,50 à 1,50 pour cent en poids de cuivre, au maximum 0,03% en poids de soufre, au maximum 0,01 pour cent en poids de titane, au maximum 0,01 pour cent en poids d'aluminium, au maximum 0,05 pour cent en poids de niobium, et, pour le reste, essentiellement du fer.
- 10 **2.** Alliage d'acier selon la revendication 1, comprenant 0,20 à 0,50 pour cent en poids de silicium, 1,00 à 1,50 pour cent en poids de manganèse, 17,1 à 17,6 pour cent en poids de chrome, 2,60 à 2,80 pour cent en poids de molybdène, 13,0 à 13,5 pour cent en poids de nickel, 0,12 à 0,20 pour cent en poids d'azote et 0,50 à 1,00 pour cent en poids de cuivre.
- 15 **3.** Alliage d'acier selon la revendication 1 ou 2, comprenant de l'ordre de 17,5 pour cent en poids de chrome, de l'ordre de 2,60 pour cent en poids de molybdène, de l'ordre de 13,0 pour cent en poids de nickel, de l'ordre de 0,15 pour cent en poids d'azote et de l'ordre de 0,75 pour cent en poids de cuivre.
- 20 **4.** Alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, sur la base de l'alliage, au maximum 0,03 pour cent en poids de carbone et au maximum 0,045 pour cent en poids de phosphore.
- 5.** Alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de l'ordre de 1,8 pour cent en poids de manganèse.
- 25 **6.** Alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,02 à 0,03 pour cent en poids de soufre.
- 30 **7.** Alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au maximum 0,01 pour cent en poids de carbone, au maximum 0,02 pour cent en poids de phosphore, au maximum 0,005 pour cent en poids de titane, au maximum 0,005 pour cent en poids d'aluminium et au maximum 0,01 pour cent en poids de niobium.
- 8.** Alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au maximum 1 pour cent en surface de δ -ferrite.
- 35 **9.** Alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant au maximum 0,2 pour cent en volume de δ -ferrite.
- 40 **10.** Alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend des indications maximales de dimension des oxydes globulaires (GO) de maximum 8.4, 9.4, ces indications de dimension étant définies selon la méthode M de la norme DIN 50602.
- 11.** Composant de montre constitué d'un acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 45 **12.** Composant selon la revendication 11, sous forme d'un boîtier de montre, d'un fond de montre ou d'un bracelet de montre.
- 13.** Utilisation d'un alliage d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour la fabrication de composants de montres.
- 50 **14.** Procédé de fabrication d'un composant pour montres, **caractérisé en ce qu'un** alliage d'acier sous forme de poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, qui peut cependant présenter éventuellement un déficit d'azote, est mis en suspension avec un liant liquide, **en ce que** la suspension est versée dans un moule creux correspondant au composant, **en ce que** le liant est vaporisé et **en ce que** le résidu de poudre est fritté dans le moule, étant entendu que, lorsque l'alliage sous forme de poudre présente un déficit en azote, le frittage est réalisé dans une atmosphère azotée.
- 55

Fig. 1a

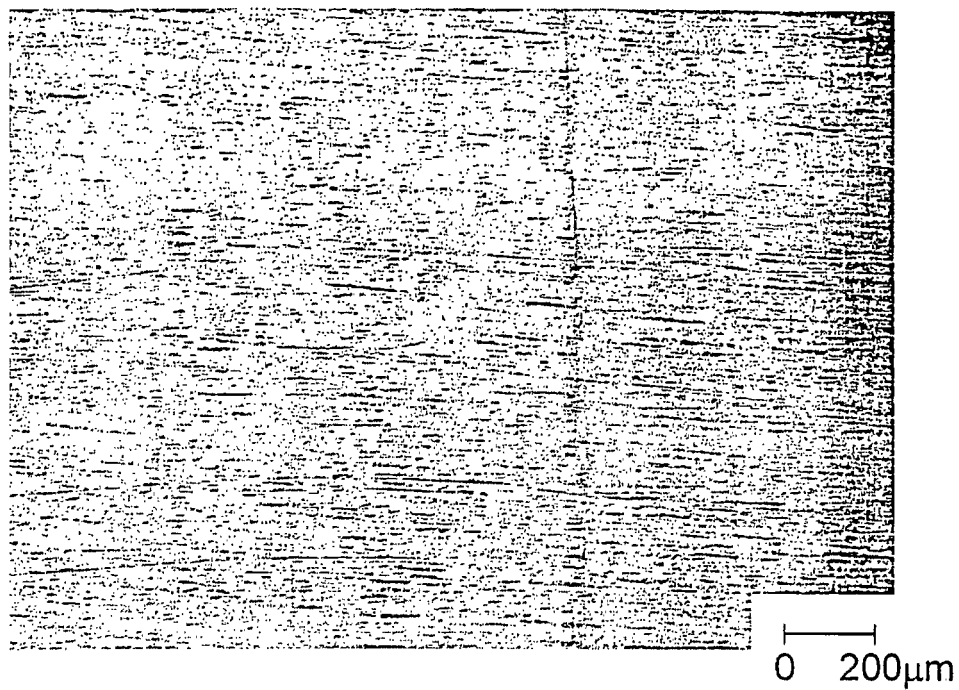


Fig. 1b

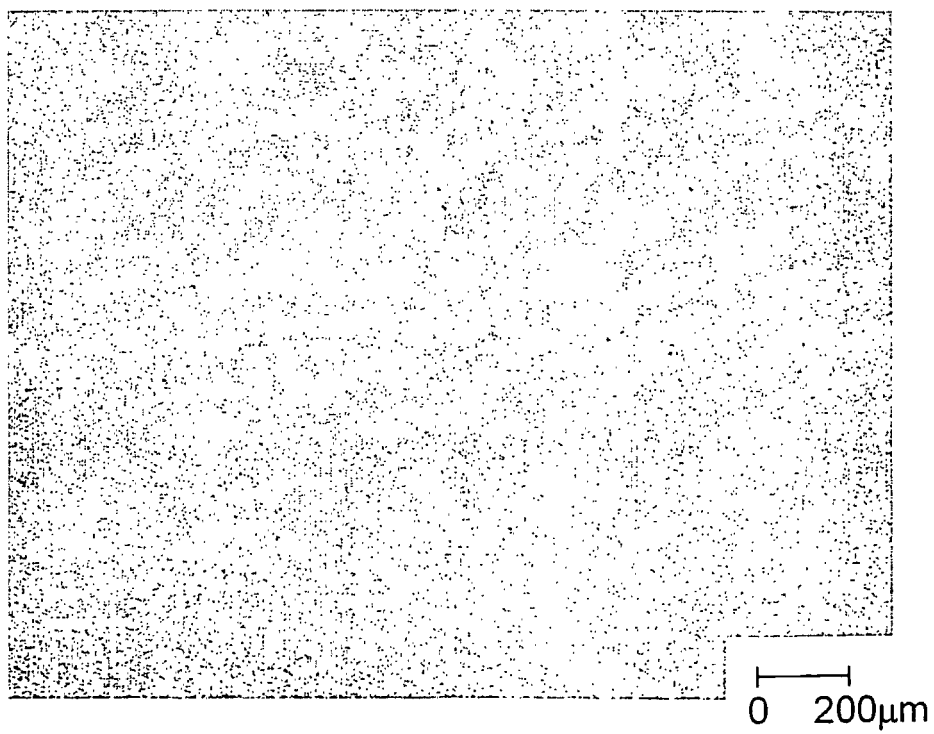


Fig. 2a

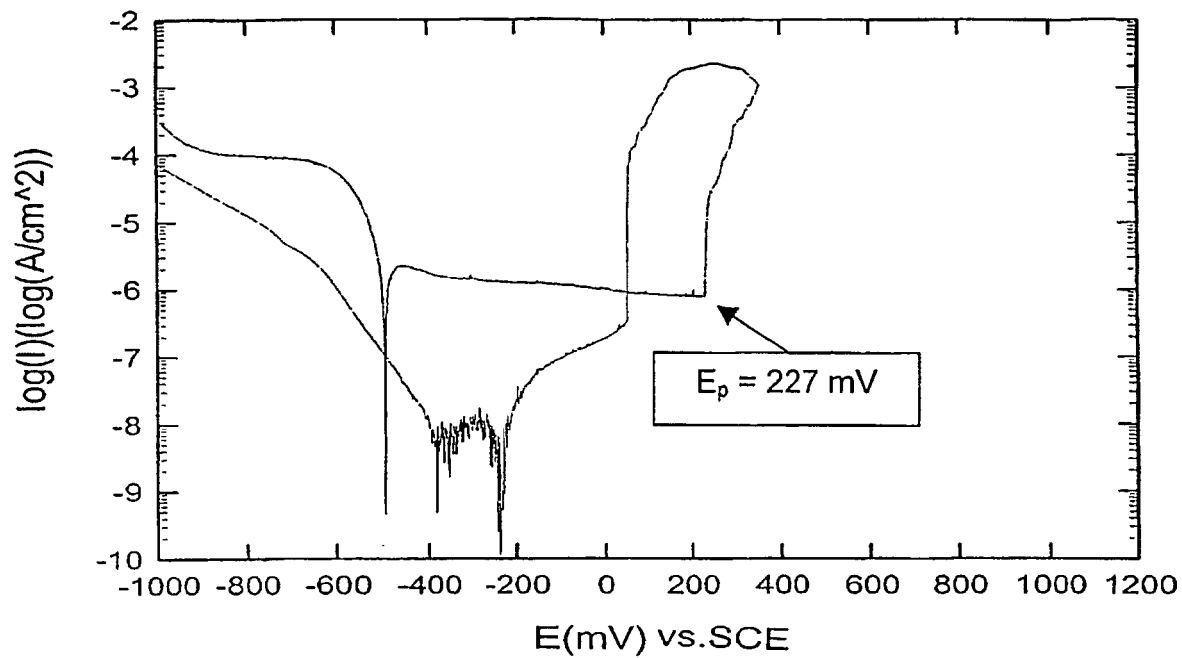


Fig. 2b

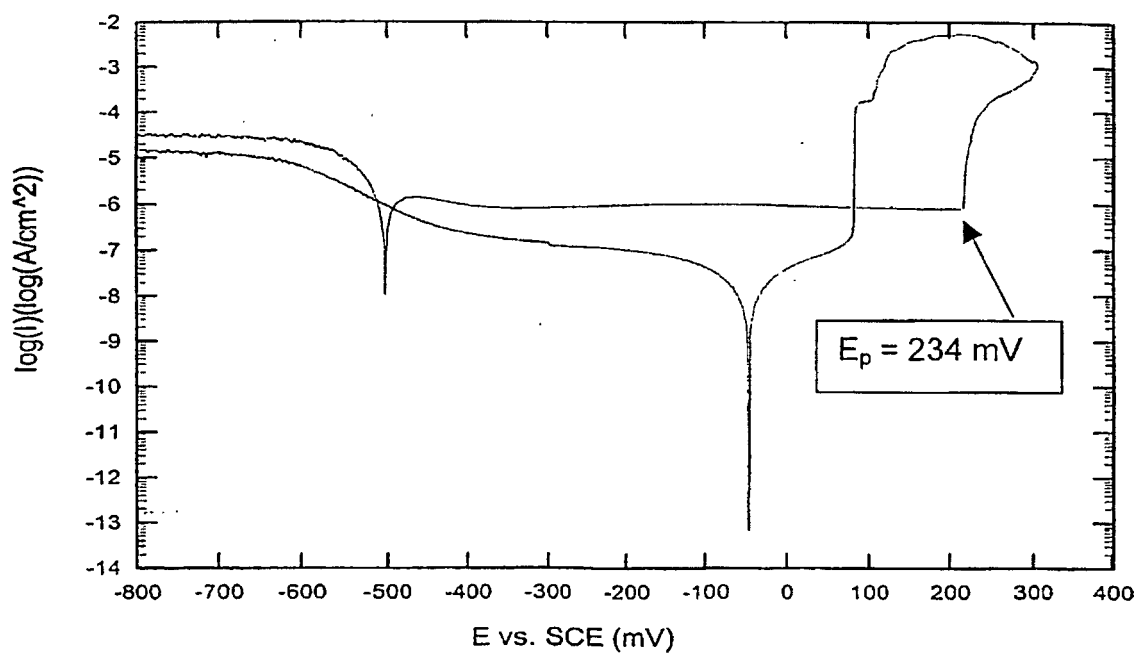


Fig. 3a

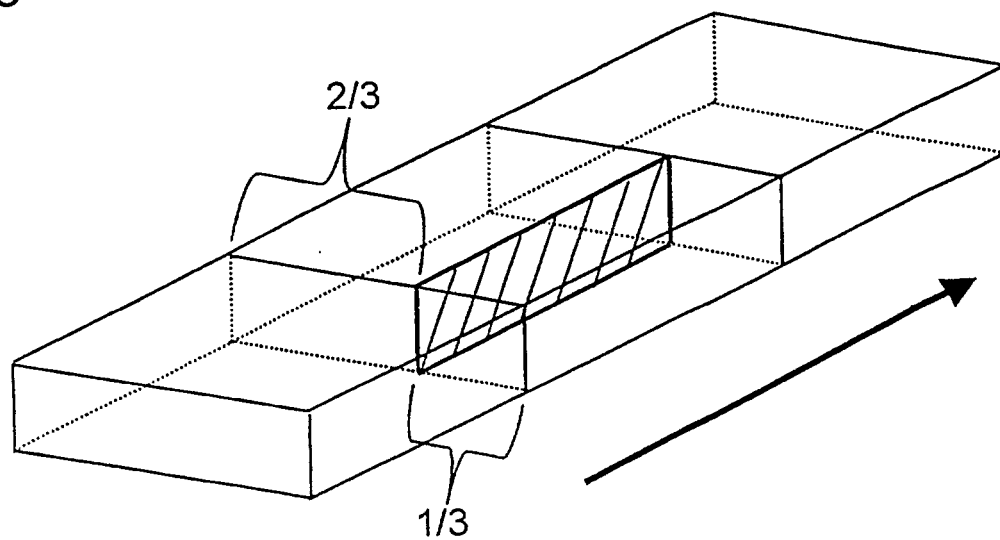


Fig. 3b

