



(11) **EP 3 249 060 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
30.06.2021 Bulletin 2021/26

(21) Numéro de dépôt: **17167986.3**

(22) Date de dépôt: **25.04.2017**

(51) Int Cl.:
C21D 6/00 (2006.01) **C21D 6/02** (2006.01)
C21D 1/18 (2006.01) **C21D 9/00** (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01) **C22C 38/22** (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01)

(54) **PROCÉDÉ DE TRAITEMENT THERMIQUE D'ACIERS AUSTÉNITIQUES**
WÄRMEBEHANDLUNGSVERFAHREN VON AUSTENITISCHEN STÄHLEN
METHOD FOR THERMAL TREATMENT OF AUSTENITIC STEELS

(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

(30) Priorité: **27.05.2016 EP 16171672**

(43) Date de publication de la demande:
29.11.2017 Bulletin 2017/48

(73) Titulaire: **The Swatch Group Research and Development Ltd**
2074 Marin (CH)

(72) Inventeurs:
• **Porret, Joël**
Neuchâtel 2000 (CH)
• **Charbon, Christian**
2054 Chézard-St-Martin (CH)
• **Fays, Vincent**
2034 Peseux (CH)

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

(56) Documents cités:
EP-A1- 1 229 142 CH-A5- 688 862
CN-B- 103 233 174 SU-A1- 722 966
US-A- 5 158 745 US-A- 5 714 115

- **Bei Li ET AL: "The Production of Bio-Steel and Its Applied Research on Watches" In: "PRICM", 16 août 2013 (2013-08-16), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, XP055302773, ISBN: 978-0-470-94309-0 pages 943-953, DOI: 10.1002/9781118792148.ch116, * le document en entier ***
- **Marcel Sonderegger ET AL: "Powder Injection Moulding Processing: Optimised Sintering and Heat Treatment of the Nickel-free High-Nitrogen MIM-Steel X15CrMnMoN17-11-3", European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings, 1 janvier 2006 (2006-01-01), page 31, XP055302770, Shrewsbury Extrait de l'Internet: URL: http://www.listemann.com/fileadmin/user_upload/bilder/aktuelles/Euro_PM2006_Sonderegger_180.pdf**
- **MA Y X ET AL: "Study on Precipitation of High Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steel During Isothermal Aging at Intermediate Temperature", JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH INTERNATIONAL, GANGTIE YANJIU XUEBAO, CN, vol. 14, no. 5, 1 septembre 2007 (2007-09-01), pages 344-349, XP022933506, ISSN: 1006-706X, DOI: 10.1016/S1006-706X(08)60108-9 [extrait le 2007-09-01]**
- **SHI FENG ET AL: "Effects of Cold Deformation and Aging Process on Precipitation Behavior and Mechanical Properties of Fe-18Cr-18Mn-0.63N High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel", STEEL RESEARCH INTERNATIONAL., 1 juillet 2013 (2013-07-01), pages n/a-n/a, XP055302684, DE ISSN: 1611-3683, DOI: 10.1002/srin.201300086**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 3 249 060 B1

- DAISUKE KURODA ET AL: "New Manufacturing Process of Nickel-Free Austenitic Stainless Steel with Nitrogen Absorption Treatment", MATERIALS TRANSACTIONS,, vol. 44, no. 3, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 414-420, XP055043442, DOI: 10.2320/matertrans.44.414
- K. Mineura ET AL: "Effect of calcium treatment on hot workability of Cr-Ni-0.7N stainless steel", MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 6, no. 8, 18 August 1990 (1990-08-18) , pages 743-748, XP055664706, GB ISSN: 0267-0836, DOI: 10.1179/mst.1990.6.8.743
- G. F. TORKHOVYU. V. LATASHR. R. FESSLERA. H. CLAUERE. E. FLETCHERA. L. HOFFMANNER: "Development of Melting and Thermomechanical-Processing Parameters for a High-Nitrogen Stainless Steel Prepared by Plasma-Arc Remelting", JOM, vol. 30, no. 12, 1 December 1978 (1978-12-01), pages 20-27, XP009518627, ISSN: 1047-4838, DOI: 10.1007/BF03354393

Description

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement thermique d'aciers austénitiques. Plus précisément, la présente invention s'intéresse aux aciers austénitiques alliés à l'azote bien connus sous leur dénomination anglo-saxonne Austenitic High Nitrogen Steel ou aciers austénitiques HNS. L'invention s'intéresse également aux aciers austénitiques à fortes concentrations en atomes interstitiels, mieux connus sous leur dénomination anglo-saxonne Austenitic High Interstitial Steel ou aciers austénitiques HIS.

Arrière-plan technologique de l'invention

[0002] Les aciers austénitiques alliés à l'azote que, pour plus de commodité, nous appellerons par la suite aciers austénitiques HNS, et les aciers austénitiques à fortes concentrations en atomes interstitiels qui seront appelés ci-après aciers austénitiques HIS présentent des propriétés de dureté, de résistance à la corrosion et hypoallergéniques qui les rendent très intéressants notamment pour des applications dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie, à la fois pour la fabrication d'éléments d'habillage destinés à venir en contact avec la peau en raison de leur très faible concentration en nickel, et pour la fabrication de composants de mouvements horlogers car ils sont très durs, notamment après écrouissage.

[0003] Les aciers austénitiques HNS renferment des atomes interstitiels d'azote en concentrations élevées qui peuvent s'étendre jusqu'à 1,5% en poids en fonction de la composition et de la mise en œuvre de l'alliage. Les aciers austénitiques HIS, directement dérivés des aciers austénitiques HNS, renferment quant à eux des quantités importantes d'atomes interstitiels de carbone en plus des atomes interstitiels d'azote.

[0004] Comme mentionné ci-dessus, certains aciers austénitiques HNS et HIS présentent notamment d'intéressantes propriétés hypoallergéniques en raison de leur très faible teneur en nickel et de leur résistance à la corrosion. Cependant, les aciers austénitiques HNS et HIS sont très difficiles à usiner, notamment car ils présentent une limite élastique, un taux d'écrouissage et une ductilité très élevés. Des essais montrent, par exemple, que les opérations d'usinage sont deux à trois fois plus longues que pour l'acier 1.4435 et l'usure des outils d'usinage est très importante. L'usinage de ces aciers austénitiques HNS et HIS qui, par bien des aspects, se rapproche de l'usinage du titane, est donc long, difficile et coûteux et constitue le principal frein à l'utilisation de ces aciers notamment dans le domaine de l'horlogerie et de la bijouterie.

[0005] Dans l'article intitulé « Influence of heat treatment on creep of a Mn-N stabilised austenitic stainless steel » paru dans le Journal of Materials Science, publié

par Kluwer Academic Publishers, BO, volume 43, n°. 15, 24 juin 2008, pages 5350-5357, Wisniewski et al. divulgue un procédé de traitement thermique consistant à maintenir un acier austénitique 21-4N à une température de 1200°C pendant une heure, puis à le refroidir dans le four à une vitesse de 6°C/min.

[0006] Dans l'article intitulé « Stress corrosion cracking, structure, and properties of nitrogen-hardened austenitic chromium-manganese steels » paru dans Fizika Metallov I Metallovedenie, volume 65, n°. 6, 1 janvier 1988, pages 1131-1137, Goikhenberg Yu N et Al divulgue des aciers HNS. Les aciers ont subi un traitement thermique d'austénitisation à 1150°C pendant une demi-heure, avant d'être refroidi à l'air.

[0007] Dans l'article intitulé « Effect of microstructure on the heat affected zone toughness of high nitrogen containing Ni-free austenitic stainless steel » paru dans Transactions JWRI, volume 30, n°1, 1 janvier 2001, pages 77-84, Woo Insu, Horinouchi Tsutomu et Kikuchi Yasushi décrivent un procédé de traitement thermique consistant à chauffer rapidement un acier HNS jusqu'à 1300°C, puis à maintenir cet acier à cette température avant de le refroidir selon des vitesses de refroidissement différentes.

[0008] Le document US 5,714,115 décrit un alliage d'acier austénitique ayant la composition chimique 17,5% Cr, 4% Mo, 11% Mn, 0,02% C, 0,88% N et 0,01% Ni, le résidu étant constitué par du Fe. L'alliage est fondu sous laitier électro-conducteur, puis forgé. Après un recuit en solution à 1150 ° C, on obtient un alliage austénitique homogène, exempt de précipitations et de ferrite delta, c'est-à-dire complètement non magnétique.

[0009] CN103233174B divulgue un procédé de préparation de l'acier inoxydable austénitique à haute teneur en azote pour stents vasculaires.

[0010] Il existait donc dans l'état de la technique un besoin pour des aciers austénitiques HNS et HIS qui soient plus facilement usinables tout en conservant leurs propriétés de biocompatibilité, de dureté et de résistance à la corrosion.

Résumé de l'invention

[0011] La présente invention a pour objet un procédé de traitement thermique d'aciers austénitiques de type HNS et HIS dont le but est de rendre de tels aciers austénitiques plus facilement usinables.

[0012] L'invention est définie par les revendications.

[0013] A cet effet, la présente invention concerne un procédé de traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS renfermant des précipités du type nitrides, carbures ou bien encore carbonitrures de chrome et/ou de molybdène, ce procédé comprenant une étape de:

- avant usinage, faire apparaître des précipités du type nitrides; carbures ou bien carbonitrures de chrome et/ou de molybdène dans l'acier austénitique HNS ou HIS, ce résultat étant atteint en se munissant

d'un alliage d'acier austénitique HNS ou HIS que l'on porte à sa température d'austénitisation ou que l'on fritte à la température d'austénitisation, puis que l'on soumet à un traitement thermique de refroidissement immédiatement depuis la température d'austénitisation, le refroidissement de l'acier austénitique HNS ou HIS résultant étant interrompu lorsque la température a atteint une valeur à laquelle apparaissent des précipités, cet acier austénitique HNS ou HIS étant maintenu à cette température et pendant une durée telle qu'apparaissent des précipités, l'acier austénitique HNS ou HIS étant enfin ramené à température ambiante ;

ce procédé comprenant en outre une étape qui consiste,

- après usinage de l'acier austénitique HNS ou HIS renfermant les précipités, à remettre les précipités en solution en portant l'acier austénitique HNS ou HIS à sa température d'austénitisation, puis en refroidissant cet acier austénitique HNS ou HIS suffisamment rapidement pour éviter de reformer des précipités.

[0014] Ces caractéristiques se révèlent très avantageuses car elles permettent, lorsque cela est souhaité, de faire disparaître les précipités après que les pièces en acier austénitique HNS ou HIS aient été usinées. Dans le cas particulier des pièces d'horlogerie, on pourra notamment mettre cette possibilité à profit pour faire disparaître les précipités dans les éléments d'habillage (carures, fonds de boîtes de montres, lunettes, couronnes, poussoirs, fermoirs, maillons de bracelets etc.) afin de rendre la matière la plus homogène possible et d'éliminer les contraintes résiduelles. Les aciers résultants auront ainsi une meilleure résistance à la corrosion et une plus grande ductilité. La même chose est vraie lorsque l'on souhaite fabriquer des bijoux.

[0015] Selon une caractéristique qui ne fait pas partie de l'invention revendiquée, pour faire apparaître des précipités dans l'acier austénitique HNS ou HIS avant usinage, on se munit d'un alliage d'acier austénitique HNS ou HIS que l'on porte à sa température d'austénitisation ou que l'on fritte à la température d'austénitisation, puis, immédiatement depuis la température d'austénitisation, on abaisse la température de l'alliage d'acier austénitique HNS ou HIS de manière suffisamment lente pour qu'apparaissent des précipités du type nitrures, carbures ou bien carbonitrides de chrome et/ou de molybdène dans la structure de l'acier austénitique HNS ou HIS résultant, puis enfin on ramène l'acier austénitique HNS ou HIS à température ambiante.

[0016] On comprendra que l'étape qui consiste à faire apparaître des précipités dans un acier austénitique HNS ou HIS précède l'étape qui, après usinage de cet acier austénitique HNS ou HIS, consiste à remettre les précipités en solution.

[0017] On notera également que le procédé de traite-

ment thermique s'applique aussi bien à des pièces obtenues par coulée et traitement thermomécanique subséquent, qu'à des pièces obtenues par la métallurgie des poudres telle que le moulage par injection de métal encore connu sous sa dénomination anglo-saxonne Metal Injection Moulding ou MIM. En effet, immédiatement après frittage de l'alliage à sa température d'austénitisation afin d'obtenir un acier austénitique de type HNS ou HIS, il est possible, selon une méthode qui ne fait pas partie de l'invention revendiquée, de refroidir lentement l'alliage afin de favoriser la formation de précipités.

[0018] Par refroidissement lent, on entend un refroidissement qui, après austénitisation ou frittage, favorise l'apparition de précipités dans la microstructure des aciers austénitiques HNS et HIS ainsi traités, par opposition au traitement thermique classique de trempe qui consiste à refroidir rapidement les aciers HNS et HIS après austénitisation ou frittage afin d'éviter la formation de précipités.

[0019] En préconisant de soumettre, immédiatement après austénitisation ou frittage à la température d'austénitisation, les aciers austénitiques HNS et HIS à un traitement thermique de refroidissement lent qui ne fait pas partie de l'invention revendiquée pour favoriser l'apparition de précipités, on va à l'encontre de la pratique habituelle qui consiste à refroidir les alliages le plus rapidement possible afin d'éviter le plus possible la formation de précipités dans les aciers austénitiques HNS et HIS résultants.

[0020] On a effectivement constaté qu'en soumettant les aciers austénitiques HNS et HIS au procédé de traitement thermique du genre décrit ci-dessus, les atomes d'azote et de carbone par exemple ont tendance à migrer vers les joints de grains et à se combiner assez facilement avec des atomes de chrome ou de molybdène pour former des précipités du type nitrures, carbures ou bien encore carbonitrides de chrome/molybdène. Or, ces précipités ont une très faible adhérence avec la matrice, de sorte qu'ils rendent les copeaux cassants et facilitent les opérations d'usinage.

[0021] Selon encore un autre mode de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention revendiquée, après que l'acier austénitique HNS ou HIS a subi un traitement thermique d'austénitisation ou de frittage à la température d'austénitisation, puis de trempe, on chauffe à nouveau l'acier austénitique HNS ou HIS à une température et pendant une durée telles qu'apparaissent des précipités du type nitrures, carbures ou bien carbonitrides de chrome et/ou de molybdène.

[0022] Cette seconde variante est la plus pratique car elle permet de pouvoir parfaitement maîtriser les paramètres des différents traitements thermiques.

[0023] Les première et deuxième variantes de mise en œuvre du procédé de traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS sont donc plus particulièrement destinées à l'obtention d'éléments d'habillage pour des pièces d'horlogerie ou de bijouterie, car elles favorisent la résistance à la corrosion de ces aciers. Ces deux va-

riantes ont en commun qu'après application d'un traitement thermique d'austénitisation à un acier austénitique HNS ou HIS et usinage subséquent, on peut en effet amener la pièce résultante à la température de recuit, puis tremper cette dernière afin de remettre les précipités en solution.

[0024] Selon une troisième variante de mise en œuvre du procédé, on porte un acier austénitique HNS ou HIS à sa température de recuit, autrement dit à sa température d'austénitisation, puis on le refroidit rapidement (trempe) de façon à ce qu'aucun précipité ne se forme, on le déforme à froid puis on amène cet acier austénitique HNS ou HIS à une température et pendant une durée telles qu'apparaissent des précipités du type nitrures, carbures ou bien carbonitrures de chrome et/ou de molybdène.

[0025] Grâce à ces caractéristiques, la dureté de l'acier austénitique HNS ou HIS obtenue après austénitisation et déformation à froid est très peu affectée par le traitement de précipitation effectué ultérieurement. Par contre, l'usinabilité de tels aciers est sensiblement améliorée.

Breve description des figures

[0026] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront plus clairement de la description détaillée qui suit d'un exemple de mise en œuvre du procédé de traitement thermique d'aciers austénitiques HNS et HIS conforme à la présente 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 schématique temps-température-transformation qui illustre le traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS selon la variante de mise en œuvre du procédé qui ne fait pas partie de l'invention revendiquée ;
- la figure 2 est un diagramme schématique temps-température-transformation qui illustre le traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS selon la première variante de mise en œuvre du procédé ;
- la figure 3 est un diagramme schématique temps-température-transformation qui illustre le traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS selon la deuxième variante de mise en œuvre du procédé ;
- la figure 4 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier HIS X20CrMnMoN17-11-3 qui a été recuit à sa température d'austénitisation puis trempé et qui ne présente pas de précipités ;
- la figure 5 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 ayant subi un traitement thermique conforme à la deuxième variante de mise en œuvre du procédé ;
- la figure 6 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 ayant subi un traitement ther-

mique conforme à la troisième variante de mise en œuvre du procédé ;

- la figure 7 est un graphe qui montre l'évolution de la dureté de l'échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 de la figure 6 en fonction de la température à laquelle cet acier est porté pour former les précipités.
- la figure 8 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 ayant subi un écrouissage plus important que l'échantillon d'acier austénitique de la figure 6 avant un traitement thermique conforme à la troisième variante de mise en œuvre du procédé, et
- la figure 9 est un graphe qui montre l'évolution de la dureté de l'échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 de la figure 8 en fonction de la température à laquelle cet acier est porté pour former les précipités.

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

[0027] La présente invention procède de l'idée générale inventive qui consiste à soumettre les aciers austénitiques HNS et HIS à un traitement thermique visant à faire repasser en solution des précipités que l'on a fait apparaître dans de tels aciers austénitiques HNS ou HIS par exemple lors d'un traitement préalable de précipitation. Par traitement thermique de précipitation, on entend un traitement qui vise à placer ces aciers austénitiques HNS et HIS pendant une certaine durée dans des conditions de température qui permettent l'apparition de précipités tels que des nitrures, des carbures ou des carbonitrures, notamment de molybdène et/ou de chrome. On a en effet observé que ces précipités sont généralement peu liés à la matrice du matériau, de sorte qu'ils favorisent la formation et l'enlèvement des copeaux lors de l'usinage des pièces. Ainsi, conformément à l'invention, il est possible, après usinage de pièces réalisées en un acier austénitique HNS ou HIS renfermant des précipités, de soumettre ces pièces à un second traitement d'austénitisation qui consiste à porter à nouveau ces pièces à leur température de recuit, puis à les tremper de manière à remettre les précipités en solution solide. Comme le fait de porter après usinage les aciers austénitiques HNS et HIS une seconde fois à leur température de recuit provoque une élimination des contraintes internes dans le matériau et donc une diminution de sa dureté, on réservera de préférence mais non limitativement ce traitement de recuit à des éléments d'habillage pour montres ou pour bijoux pour lesquels la résistance à la corrosion et l'aptitude au polissage sont des propriétés plus importantes que la dureté.

[0028] On comprendra que les diagrammes illustrés aux figures 1 à 3 sont des représentations schématiques simplifiées. En effet, chaque composition d'acier austénitique HNS ou HIS a un diagramme temps-température-

transformation qui lui est propre et qui est également fonction de la nature du précipité considéré.

[0029] La figure 1 est un diagramme temps (t) - température (T) - transformation qui illustre le traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS selon la variante de mise en œuvre du procédé qui ne fait pas partie de l'invention revendiquée. Soit $Tr1$ la température d'austénitisation ou de recuit d'un acier austénitique de type HNS ou HIS et soit a la courbe qui, sur le diagramme temps-température-transformation de la figure 1, délimite une aire qui correspond à des conditions de temps et de température qui permettent la formation de précipités. On désigne par 1 la courbe de refroidissement rapide qui permet de ramener l'acier austénitique HNS ou HIS depuis sa température de recuit jusqu'à la température ambiante en évitant toute formation de précipités, et par 2 la courbe de refroidissement qui combine les paramètres temps et température de façon telle qu'en abaissant la température de l'acier austénitique HNS ou HIS suivant cette courbe 2, on permet l'apparition de précipités dans cet acier.

[0030] La figure 2 est un diagramme temps (t) - température (T) - transformation qui illustre le traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS selon la première variante de mise en œuvre du procédé. Soit $Tr2$ la température d'austénitisation ou de recuit d'un acier austénitique de type HNS ou HIS et soit b la courbe qui, sur le diagramme temps-température-transformation de la figure 2, délimite une aire qui correspond à des conditions de temps et de température qui permettent la formation de précipités. On commence par refroidir rapidement l'acier austénitique HNS ou HIS depuis sa température de recuit $Tr2$ selon la courbe 4, puis on interrompt le refroidissement de l'acier austénitique HNS ou HIS lorsque la température a atteint une valeur $Tp2$ à laquelle peuvent apparaître des précipités, et on maintient cet acier à cette température $Tp2$ pendant une durée telle qu'apparaissent des précipités (courbe 6). Finalement, on ramène l'acier à température ambiante (courbe 8).

[0031] La figure 3 est un diagramme temps (t) - température (T) - transformation qui illustre le traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS selon la deuxième variante de mise en œuvre du procédé. Soit $Tr3$ la température d'austénitisation ou de recuit d'un acier austénitique de type HNS ou HIS et soit c la courbe qui, sur le diagramme temps-température-transformation de la figure 3, délimite une aire qui correspond à des conditions de temps et de température qui permettent la formation de précipités. L'acier dont il est question ici est un acier austénitique HNS ou HIS qui a été refroidi suffisamment rapidement depuis sa température de recuit $Tr3$ jusqu'à la température ambiante pour pouvoir éviter toute formation de précipités. Conformément à la deuxième variante de mise en œuvre du procédé, un tel acier austénitique HNS ou HIS est chauffé selon la courbe 10 et maintenu à une température et pendant une durée telles qu'apparaissent des précipités (courbe 12), puis est refroidi (courbe 14).

[0032] La troisième variante de mise en œuvre du procédé ne diffère de la deuxième variante du même procédé qu'en ce que, après traitement de recuit suivi d'une trempe et avant le traitement de précipitation, l'acier austénitique HNS ou HIS est écroui, c'est-à-dire déformé à froid. Le traitement thermique qui consiste à porter un acier austénitique à une température et pendant une durée telles que des précipités se forment est donc appliqué, dans cette quatrième variante, à un matériau préalablement durci par écrouissage.

[0033] Enfin, la quatrième et dernière variante de mise en œuvre du procédé consiste à soumettre l'acier austénitique à un traitement de déformation à froid après traitement thermique selon l'une des trois premières variantes de mise en œuvre.

[0034] Différents essais ont été menés sur l'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3.

[0035] La figure 4 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier HIS X20CrMnMoN17-11-3 qui a été recuit à sa température d'austénitisation puis trempé. On remarque à l'examen de cette figure que les joints de grains sont peu marqués, ce qui dénote l'absence de précipités.

[0036] La figure 5 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 ayant subi un traitement thermique conforme à la deuxième variante de mise en œuvre du procédé.

[0037] Comme on peut le voir à l'examen de la figure 5, les joints de grains sont marqués, ce qui dénote la présence en quantités importantes de précipités le long de ces joints de grains. On voit même (zones entourées d'un cercle sur la figure 5) que certains précipités, plus gros, ont crû à l'intérieur des grains depuis les joints de grains. Une telle concentration en précipités a pu être obtenue en portant, après refroidissement rapide depuis la température de recuit, l'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 à une température de 800°C pendant deux heures.

[0038] Pour certaines applications, comme des composants d'un mouvement horloger, il n'est pas envisageable de recuire les pièces (après traitement de précipitation) dans la mesure où l'on souhaite préserver la dureté obtenue après déformation à froid. Des échantillons d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 ont donc été soumis à un procédé de traitement thermique conforme à la troisième variante de mise en œuvre du procédé et consistant, après traitement de recuit suivi d'une trempe et écrouissage, à porter l'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 à une température et pendant une durée telles que des précipités se forment. On a observé qu'après déformation à froid, la formation des précipités est beaucoup plus rapide. En effet, les dislocations et les lacunes induites par la déformation à froid créent des chemins de diffusion favorables à la germination et à la croissance des précipités.

[0039] La figure 6 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier austénitique HIS

X20CrMnMoN17-11-3 qui se présente sous la forme d'un barreau dont le diamètre extérieur est ramené de 3 mm à 2,5 mm par déformation à froid par tréfilage, soit une réduction de diamètre de 16,6%. Conformément à la troisième variante de mise en œuvre du procédé, cet échantillon a ensuite été porté à une température de 800°C pendant deux heures suivant la courbe de température représentée à la figure 3. On voit que l'acier présente de nombreux précipités, aussi bien aux joints de grains qu'à l'intérieur des grains.

[0040] La figure 7 est un graphe qui montre l'évolution de la dureté de l'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 de la figure 6 en fonction de la température à laquelle cet acier est porté pour former les précipités. On observe que la dureté de l'acier austénitique sans traitement de précipitation et après écrouissage à froid est de 450 HV10 (symbole en forme de carré sur le graphe). Le même acier austénitique est, après écrouissage à froid, traité thermiquement conformément à la troisième variante de mise en œuvre du procédé. Des échantillons de cet acier sont portés respectivement à des températures de 750°C, 800°C, 850°C, 900°C et 950°C pendant une durée de deux heures, puis refroidis (symboles en forme de losange sur le graphe). On observe que, pour les échantillons chauffés entre 700°C et 900°C, la dureté est comprise entre environ 425 HV10 et 375 HV10. Autrement dit, la dureté de ces échantillons d'acier austénitique traités thermiquement conformément à la troisième variante du procédé varie peu par rapport à la dureté de l'acier austénitique écroui mais n'ayant pas fait l'objet d'un traitement de précipitation. Par contre, l'usinabilité des échantillons d'acier austénitique ayant subi un traitement thermique de précipitation selon cette troisième variante du procédé est nettement améliorée. Seul l'échantillon d'acier austénitique chauffé à 950°C pendant deux heures a une dureté sensiblement inférieure à celle de l'acier austénitique sans traitement de précipitation (moins de 350 HV10). Enfin, un échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 ayant subi uniquement un traitement de recuit suivi d'une trempe (symbole en forme de triangle sur le graphe) a une dureté inférieure à 250 HV10.

[0041] La figure 8 est une vue d'une coupe métallographique d'un échantillon d'acier austénitique HIS X20CrMnMoN17-11-3 qui se présente sous la forme d'un barreau dont le diamètre extérieur est ramené de 3 mm à 2 mm par déformation à froid par tréfilage, soit une réduction de diamètre plus importante encore de 33,3%. Cet échantillon d'acier subit le même traitement thermique qu'à la figure 6 en étant porté à une température de 800°C pendant deux heures conformément à la troisième variante de mise en œuvre du procédé. On voit que, comparé à la figure 6, le phénomène de précipitation est encore plus prononcé puisque, outre les précipités qui se forment le long des joints de grains et depuis les joints de grains vers l'intérieur des grains, on a une forte concentration de précipités à l'intérieur-même des grains.

[0042] La figure 9 est un graphe qui montre l'évolution de la dureté de l'acier de la figure 8 en fonction de la durée et de la température à laquelle cet acier est porté après écrouissage pour former les précipités. On observe que la dureté de l'acier austénitique sans traitement de précipitation et après écrouissage à froid est comprise entre 550 HV10 et 560 HV10 (symbole en forme de carré sur le graphe). Cette dureté est plus grande que celle à la figure 7 car le taux d'écrouissage est plus élevé. Les symboles en forme de losange sur la figure 9 correspondent à des échantillons d'acier austénitique portés à des températures respectives de 700°C, 750°C, 800°C et 850°C pendant 45 minutes. Les symboles en forme de rond correspondent à des échantillons d'acier austénitique portés à des températures respectives de 700°C, 750°C, 800°C et 850°C pendant deux heures. Si l'on compare les graphes des figures 7 et 9, on observe que plus le taux d'écrouissage est élevé, plus la formation de précipités est facilitée. En effet, les tensions mécaniques au cœur de l'acier permettent de faire germer et croître les précipités.

[0043] On observe que, pour une même température de traitement de précipitation, la dureté des échantillons d'acier austénitique est plus faible lorsque la durée du traitement de précipitation est plus longue. On observe également que, pour une même durée de traitement de deux heures, la dureté de l'acier est d'autant plus faible que la température de précipitation est élevée. Toutefois, ces graphes montrent qu'il est possible d'obtenir des aciers avec de nombreux précipités et dont les duretés sont néanmoins proches des duretés initiales.

[0044] Il va de soi que la présente invention n'est pas limitée au mode de réalisation qui vient d'être décrit 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. Quelques exemples non limitatifs d'aciers HNS et HIS auxquels le procédé de précipitation peut être appliqué sont: X5CrMnN18-18, X8CrMnN19-19, X8CrMnMoN18-18-2, X13CrMnMoN18-14-3, X20CrMnMoN17-11-3 ou bien encore X5MnCrMoN23-21. Enfin, quelques exemples de précipités qui peuvent se former durant le procédé de précipitation sont: M23C, MC, M6C ou bien encore M2N, où M désigne un ou plusieurs des éléments métalliques de l'alliage pouvant se combiner au carbone ou à l'azote pour former des carbures ou nitrures ou carbonitrures. L'invention s'applique notamment aux bijoux et aux éléments d'habillage des pièces d'horlogerie.

[0045] On a compris, de ce qui précède, qu'il est avantageux d'usiner un élément, par exemple de bijou ou bien d'une montre-bracelet, à l'aide d'un acier austénitique de type HNS ou HIS renfermant des précipités. Il peut cependant être également avantageux, après usinage, de faire disparaître ces précipités. En effet, si les précipités rendent les opérations d'usinage plus aisées en favorisant la formation et l'enlèvement des copeaux lors de l'usinage des pièces, il peut être intéressant d'éliminer

ces copeaux après usinage afin d'améliorer la ductilité et la résistance de ces pièces à la corrosion. C'est pourquoi, la présente invention enseigne un procédé de traitement thermique d'un acier austénitique HNS ou HIS renfermant des précipités, ce procédé comprenant l'étape qui consiste, après usinage de pièces, notamment de bijouterie ou d'horlogerie, réalisées au moyen d'un acier austénitique HNS ou HIS renfermant des précipités, à remettre les précipités en solution en portant ces pièces en acier austénitique HNS ou HIS à leur température d'austénitisation, puis en refroidissant ces pièces suffisamment rapidement, typiquement par trempe, pour empêcher les précipités de se former à nouveau. Par opérations d'usinage, on entend notamment mais non exclusivement les opérations d'alésage, de fraisage, de perçage, de filetage, de taraudage et de découpage.

Revendications

1. Procédé de traitement thermique d'un acier austénitique du type High Nitrogen Steel ou acier austénitique HNS, ou bien d'un acier austénitique du type High Interstitial Steel ou acier austénitique HIS, cet acier austénitique HNS ou HIS renfermant des précipités du type nitrures, carbures ou carbonitrides de chrome et/ou de molybdène, ce procédé comprenant une étape de:

- avant usinage, faire apparaître des précipités du type nitrures; carbures ou bien encore carbonitrides de chrome et/ou de molybdène dans l'acier austénitique HNS ou HIS, ce résultat étant atteint en se munissant d'un alliage d'acier austénitique HNS ou HIS que l'on porte à sa température d'austénitisation ou que l'on fritte à la température d'austénitisation, puis que l'on soumet à un traitement thermique de refroidissement immédiatement depuis la température d'austénitisation, le refroidissement de l'acier austénitique HNS ou HIS résultant étant interrompu lorsque la température a atteint une valeur à laquelle apparaissent les précipités, cet acier austénitique HNS ou HIS étant maintenu à cette température et pendant une durée telle qu'apparaissent les précipités, l'acier austénitique HNS ou HIS étant enfin ramené à température ambiante;

ce procédé comprenant en outre une étape qui consiste,

- après usinage de l'acier austénitique HNS ou HIS renfermant les précipités, à remettre les précipités en solution en portant l'acier austénitique HNS ou HIS à sa température d'austénitisation, puis en refroidissant cet acier austénitique HNS ou HIS suffisamment rapidement pour éviter de

reformer des précipités.

2. Procédé de traitement thermique d'un acier austénitique du type High Nitrogen Steel ou acier austénitique HNS, ou bien d'un acier austénitique du type High Interstitial Steel ou acier austénitique HIS, cet acier austénitique HNS ou HIS renfermant des précipités du type nitrures, carbures ou carbonitrides de chrome et/ou de molybdène, ce procédé comprenant une étape de:

- avant usinage, faire apparaître des précipités du type nitrures; carbures ou bien encore carbonitrides de chrome et/ou de molybdène dans l'acier austénitique HNS ou HIS, ce résultat étant atteint en soumettant l'alliage d'acier austénitique HNS ou HIS à un traitement thermique d'austénitisation ou de frittage à la température d'austénitisation, puis en trempant cet alliage d'acier austénitique HNS ou HIS et en le chauffant à nouveau jusqu'à une température et pendant une durée telle qu'apparaissent des précipités du type nitrures, carbures ou bien encore carbonitrides de chrome et/ou de molybdène;

ce procédé comprenant en outre une étape qui consiste,

- après usinage de l'acier austénitique HNS ou HIS renfermant les précipités, à remettre les précipités en solution en portant l'acier austénitique HNS ou HIS à sa température d'austénitisation, puis en refroidissant cet acier austénitique HNS ou HIS suffisamment rapidement pour éviter de reformer des précipités.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel après la trempe et avant d'amener l'acier austénitique HNS ou HIS à une température et pendant une durée telles qu'apparaissent des précipités du type nitrures, carbures ou bien encore carbonitrides de chrome et/ou de molybdène, on déforme à froid l'acier austénitique HNS ou HIS.

Patentansprüche

1. Wärmebehandlungsverfahren eines austenitischen Stahls vom Typ High Nitrogen Steel oder austenitischer Stahl HNS oder eines austenitischen Stahls vom Typ High Interstitial Steel oder austenitischer Stahl HIS, wobei dieser austenitische Stahl HNS oder HIS Absetzungen vom Typ Nitride, Carbide oder Carbonitride von Chrom und/oder Molybdän enthält, wobei das Verfahren den folgenden Schritt umfasst:

- vor der Bearbeitung Sichtbarmachen der Ab-

setzungen von Nitriden, Carbiden oder Carbonitriden von Chrom und/oder Molybdän in dem austenitischen Stahl HNS oder HIS, wobei dies dadurch erreicht wird, dass eine Legierung aus austenitischem Stahl HNS oder HIS bereitgestellt wird, die auf ihre Austenitisierungstemperatur gebracht wird oder die bei der Austenitisierungstemperatur gesintert wird, und dann unmittelbar ausgehend von der Austenitisierungstemperatur einer thermischen Abkühlungsbehandlung unterzogen wird, wobei die Abkühlung des resultierenden austenitischen Stahls HNS oder HIS unterbrochen wird, wenn die Temperatur einen Wert erreicht hat, bei dem die Absetzungen erscheinen, wobei der austenitische Stahl HNS oder HIS über einen solchen Zeitraum auf dieser Temperatur gehalten wird, dass die Absetzungen sichtbar werden, wobei der austenitische Stahl HNS oder HIS schließlich wieder auf Raumtemperatur zurückgebracht wird;

wobei das Verfahren weiterhin einen Schritt umfasst, der darin besteht,

- nach der Bearbeitung des austenitischen Stahls HNS oder HIS, der die Absetzungen enthält, die Absetzungen wieder in Lösung zu bringen, indem der austenitische Stahl HNS oder HIS auf seine Austenitisierungstemperatur gebracht wird, anschließend den austenitischen Stahl HNS oder HIS ausreichend schnell abzukühlen, um neu sich bildende Absetzungen zu vermeiden.
2. Wärmebehandlungsverfahren eines austenitischen Stahls vom Typ High Nitrogen Steel oder austenitischer Stahl HNS oder eines austenitischen Stahls vom Typs High Interstitial Steel oder austenitischer Stahl HIS, wobei dieser austenitische Stahl HNS oder austenitischer Stahl HIS Absetzungen vom Typ Nitride, Carbide oder Carbonitride von Chrom und/oder Molybdän enthält, wobei das Verfahren den folgenden Schritt umfasst:
- vor der Bearbeitung Sichtbarmachen der Absetzungen von Nitriden, Carbiden oder Carbonitriden von Chrom und/oder Molybdän in dem austenitischen Stahl HNS oder HIS, wobei dies dadurch erreicht wird, dass die Legierung aus austenitischem Stahl HNS oder HIS einer Austenitisierungs- oder Sinter-Wärmebehandlung bei der Austenitisierungstemperatur unterzogen wird, und dann diese Legierung aus austenitischem Stahl HNS oder HIS abgeschreckt wird und erneut über einen solchen Zeitraum bis auf eine Temperatur erwärmt wird, dass die Absetzungen vom Typ Nitride, Carbide oder aber Car-

bonitride von Chrom und/oder Molybdän sichtbar werden,

wobei dieses Verfahren weiterhin einen Schritt umfasst, der darin besteht,

- nach der Bearbeitung des austenitischen Stahls HNS oder HIS, der die Absetzungen enthält, die Absetzungen wieder in Lösung zu bringen, indem der austenitische Stahl HNS oder HIS auf seine Austenitisierungstemperatur gebracht wird, anschließend den austenitischen Stahl HNS oder HIS ausreichend schnell abzukühlen, um neu sich bildende Absetzungen zu vermeiden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei nach dem Härten und bevor der austenitische Stahl HNS oder HIS für einen solchen Zeitraum auf eine Temperatur gebracht wird, dass die Absetzungen vom Typ Nitride, Carbide oder aber Carbonitride von Chrom und/oder Molybdän sichtbar werden, der austenitische Stahl HNS oder HIS kaltverformt wird.

25

Claims

1. Method for heat treatment of an austenitic steel of the High Nitrogen Steel or austenitic HNS type, or of an austenitic steel of the High Interstitial Steel or austenitic HIS type, said austenitic HNS or austenitic HIS containing precipitates of nitrides, carbides or carbonitrides of chromium and/or of molybdenum, this method comprising a step of:

35

- before machining, make chromium and/or molybdenum nitride, carbide or carbonitride type precipitates appear in the austenitic HNS or austenitic HIS, this result being obtained by providing an austenitic HNS or austenitic HIS alloy which is brought to its austenitizing temperature or sintered at the austenitizing temperature, then this austenitic HNS or austenitic HIS alloy is subjected to a cooling heat treatment immediately from the austenitizing temperature, the cooling of the resulting austenitic HNS or austenitic HIS being interrupted when the temperature reaches a value at which the precipitates appear, this austenitic HNS or austenitic HIS being maintained at this temperature and for a duration such that the precipitates appear, and then finally the austenitic HNS or austenitic HIS is returned to ambient temperature;

45

50

55

this method further comprising a step consisting in:

- after machining the austenitic HNS or austenitic HIS containing the precipitates, in putting

again the precipitates in solution by bringing the austenitic HNS or austenitic HIS to its austenitizing temperature, then by cooling the austenitic HNS or austenitic HIS sufficiently rapidly to avoid the re-formation of precipitates.

5

2. Method for heat treatment of an austenitic steel of the High Nitrogen Steel or austenitic HNS type, or of an austenitic steel of the High Interstitial Steel or austenitic HIS type, said austenitic HNS or austenitic HIS containing precipitates of nitrides, carbides or carbonitrides of chromium and/or of molybdenum, this method comprising a step of:

10

- before machining, make chromium and/or molybdenum nitride, carbide or carbonitride type precipitates appear in the austenitic HNS or austenitic HIS, this result being obtained by subjecting the austenitic HNS or austenitic HIS alloy to an austenitizing heat treatment or to a sintering heat treatment at the austenitizing temperature, then by quenching the austenitic HNS or austenitic HIS alloy and reheating it again to a temperature and for a duration such that chromium and/or molybdenum nitride, carbide or carbonitride type precipitates appear;

15

20

25

this method further comprising a step consisting in:

- after machining the austenitic HNS or austenitic HIS containing the precipitates, putting again the precipitates in solution by bringing the austenitic HNS or austenitic HIS to its austenitizing temperature, then cooling the austenitic HNS or austenitic HIS sufficiently rapidly to avoid the re-formation of precipitates.

30

35

3. Method according claim 2, wherein, after quenching and before bringing the austenitic HNS or austenitic HIS to a temperature and for a duration such that chromium and/or molybdenum nitride, carbide or even carbonitride type precipitates appear, the austenitic HNS or austenitic HIS is cold deformed.

40

45

50

55

Fig. 1

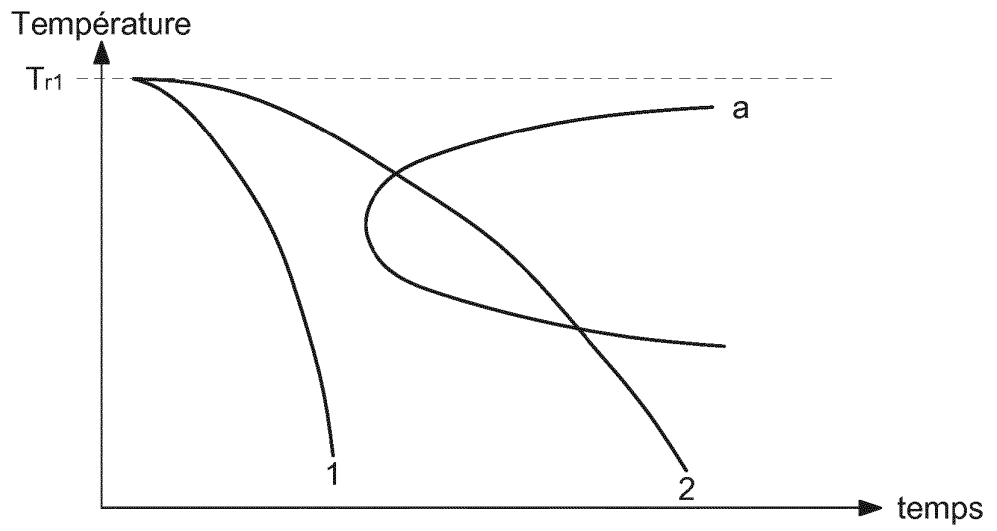


Fig. 2

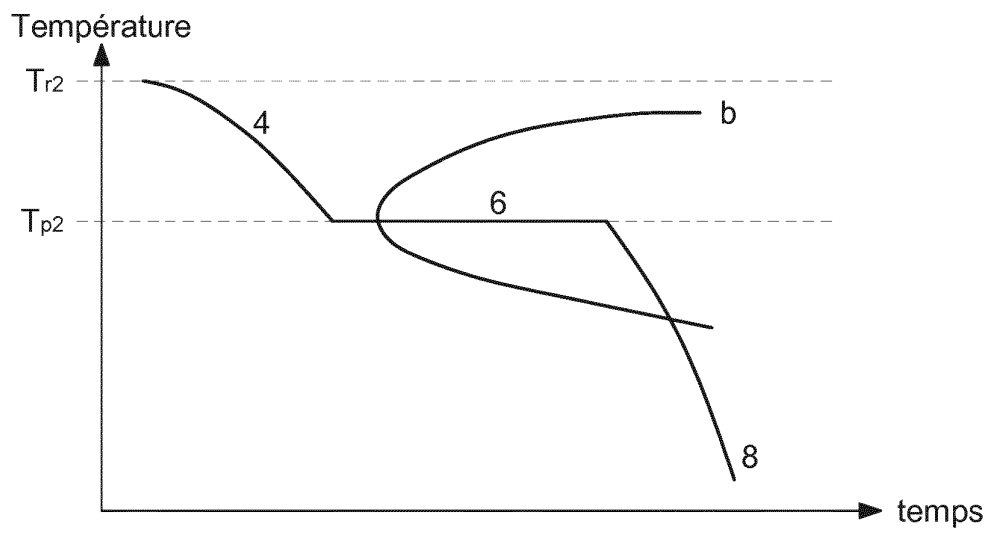


Fig. 3

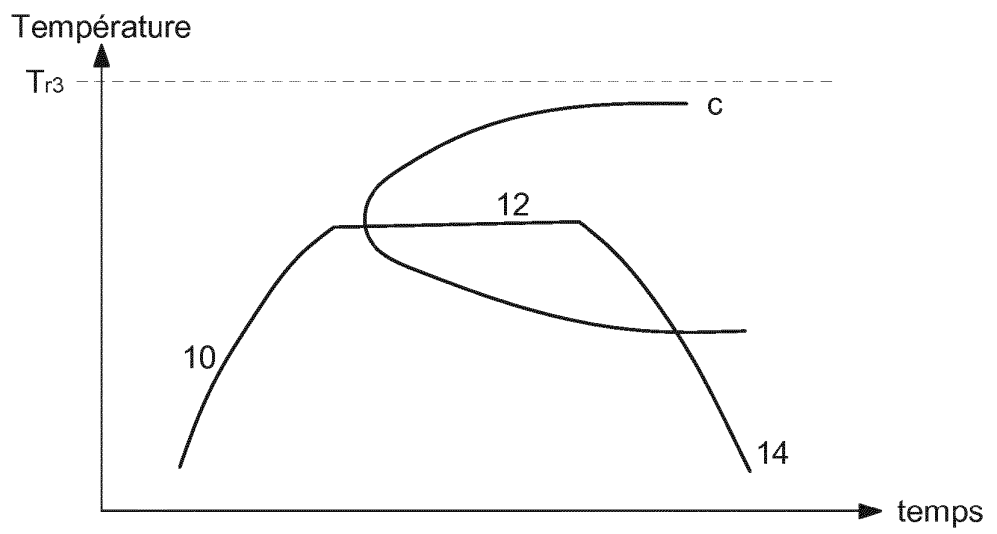


Fig. 4

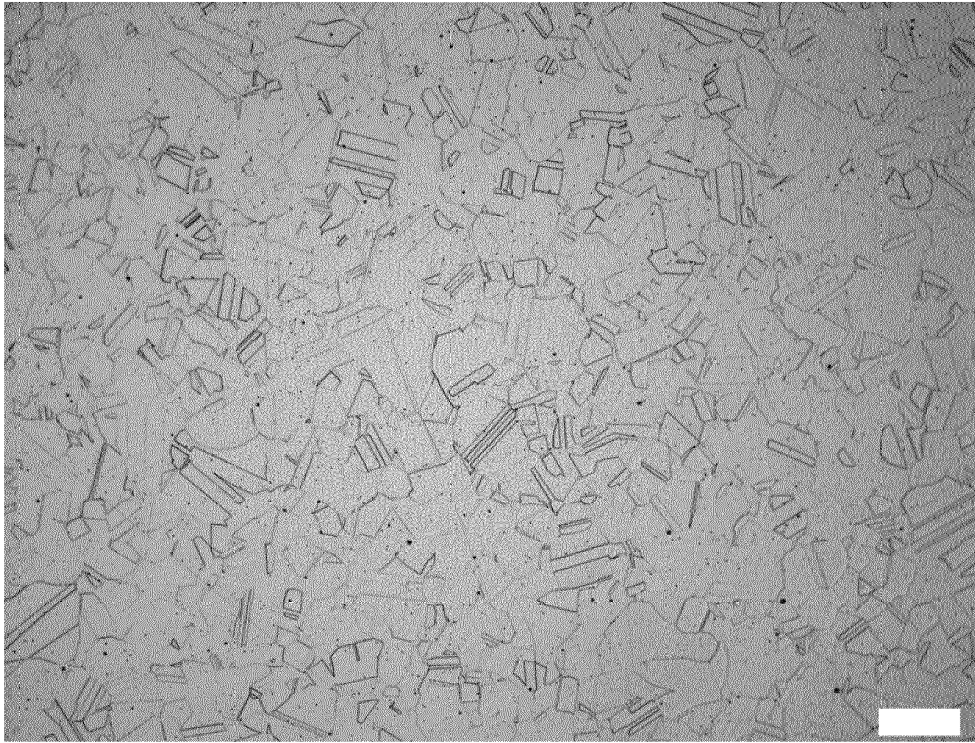


Fig. 5

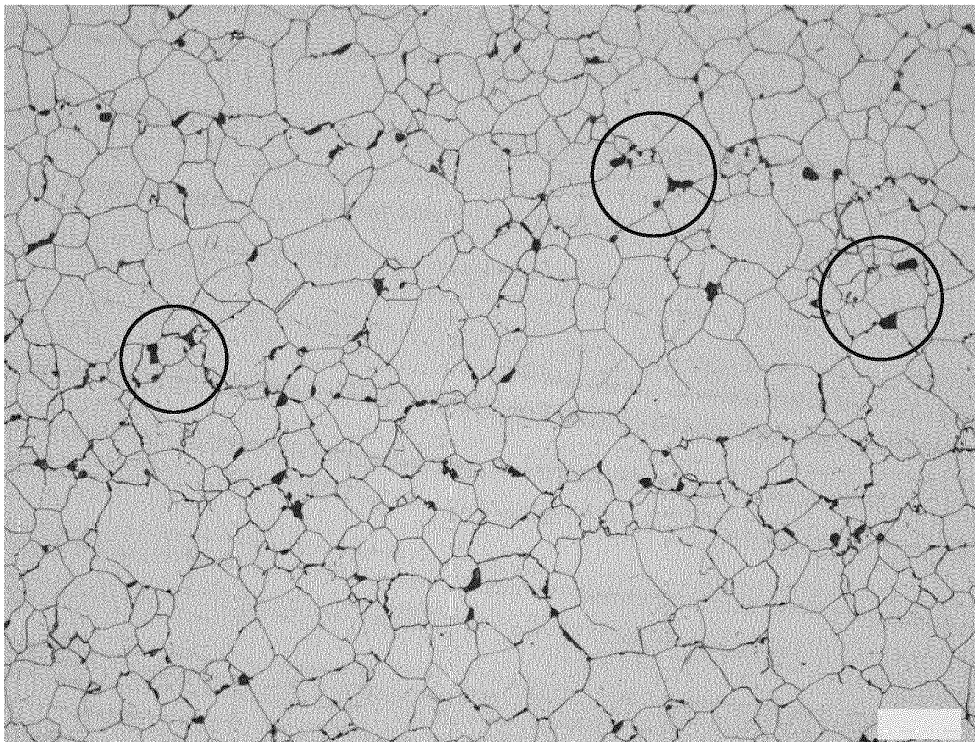


Fig. 6

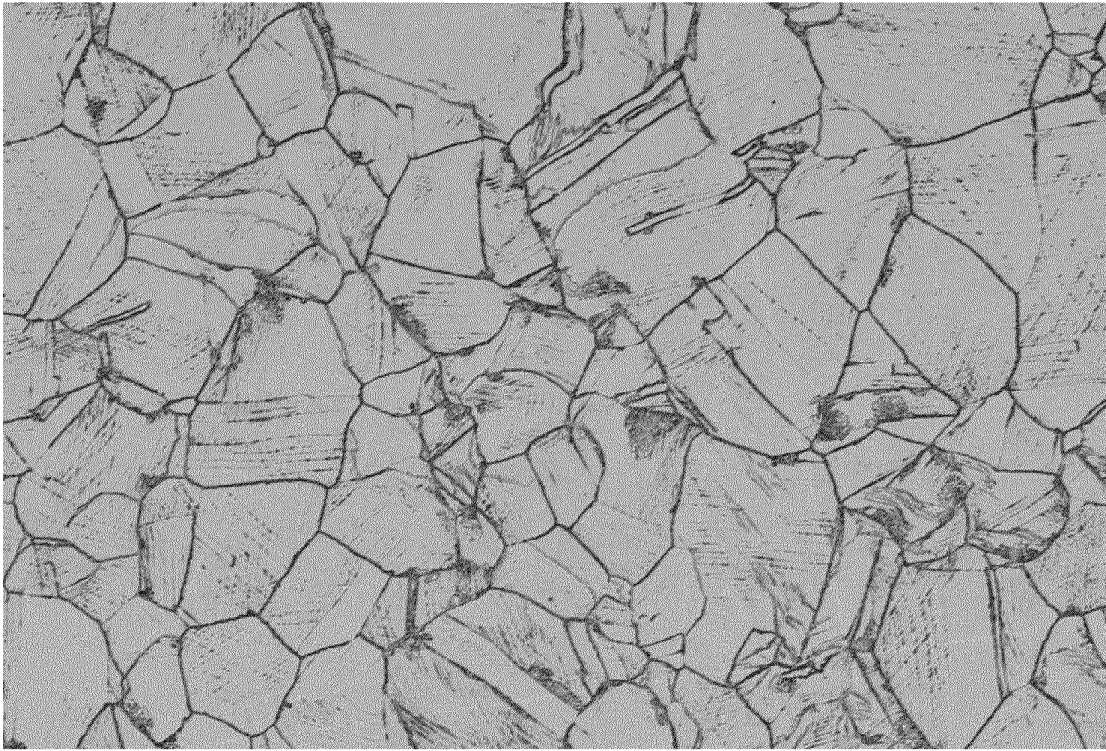


Fig. 8

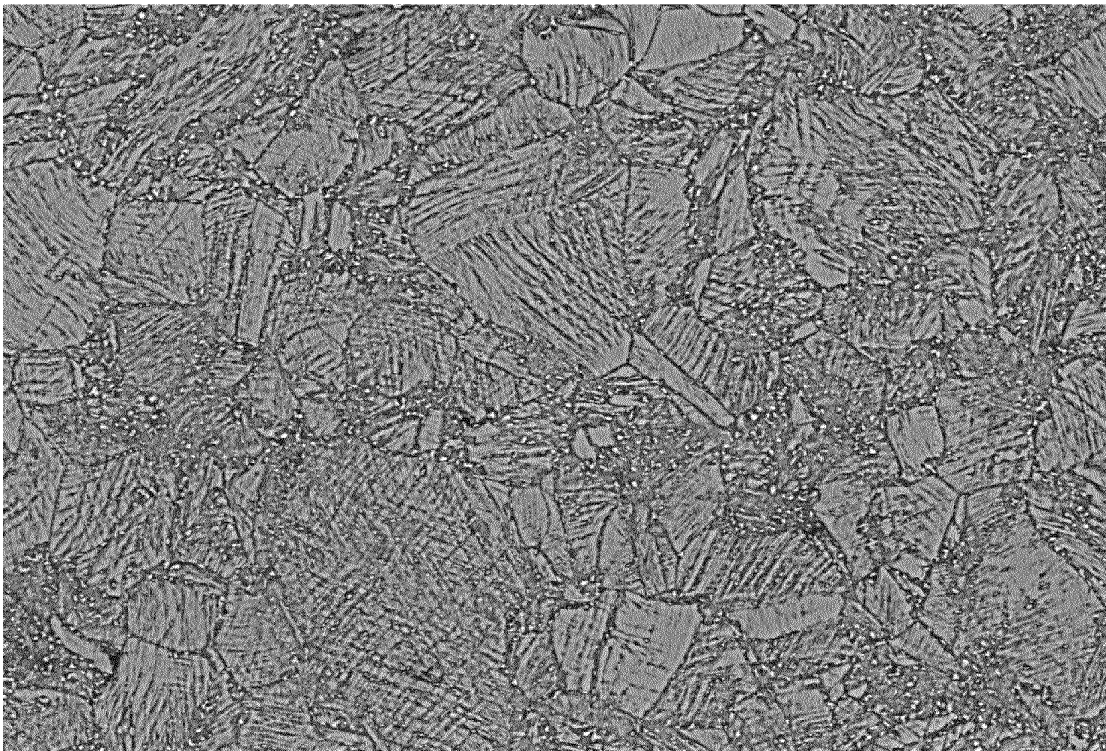


Fig. 7

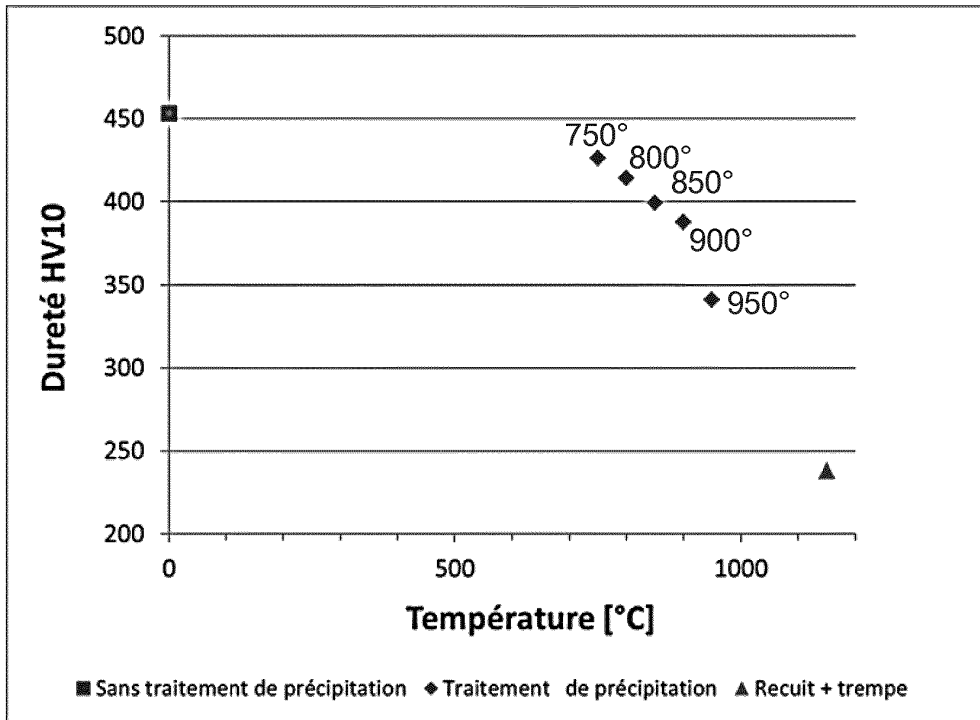
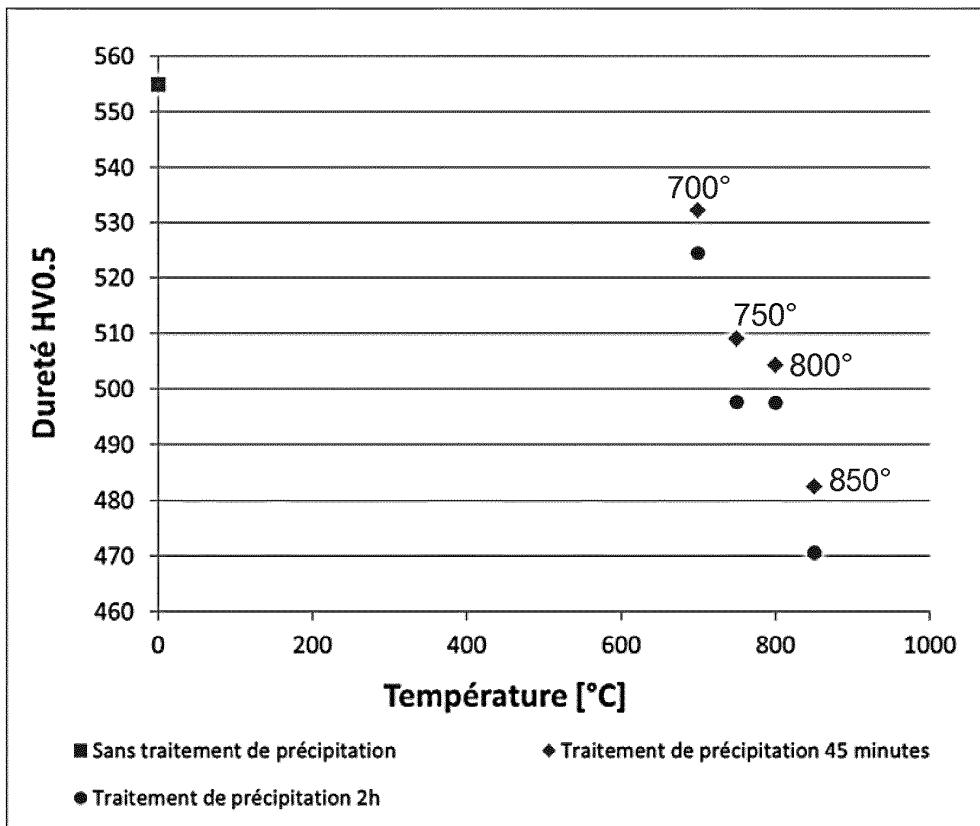


Fig. 9



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

- US 5714115 A [0008]
- CN 103233174 B [0009]

Littérature non-brevet citée dans la description

- Influence of heat treatment on creep of a Mn-N stabilised austenitic stainless steel. **WISNIEWSKI**. Journal of Materials Science. Kluwer Academic Publishers, 24 Juin 2008, vol. 43, 5350-5357 [0005]
- **GOIKHENBERG YU N**. Stress corrosion cracking, structure, and properties of nitrogen-hardened austenitic chromium-manganese steels. *Fizika Metallov / Metallovedenie*, 01 Janvier 1988, vol. 65 (6), 1131-1137 [0006]
- **WOO INSU ; HORINOUCI TSUTOMU ; KIKUCHI YASUSHI**. Effect of microstructure on the heat affected zone toughness of high nitrogen containing Ni-free austenitic austenitic stainless steel. *Transactions JWRI*, 01 Janvier 2001, vol. 30 (1), 77-84 [0007]