

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 713 923 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
29.05.1996 Bulletin 1996/22

(51) Int Cl.⁶: **C22C 38/08**

(21) Numéro de dépôt: **95402513.6**

(22) Date de dépôt: **10.11.1995**

(84) Etats contractants désignés:
BE DE DK IT LU NL SE

(30) Priorité: **23.11.1994 FR 9414011**

(71) Demandeur: **IMPHY S.A.**
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Baudry, Jacques**
F-58160 Imphy (FR)

• **Faral, Michel**
F-58000 Nevers (FR)
• **Tiers, Jean-François**
F-58160 Sauvigny-les-Bois (FR)

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**
TECHMETAL PROMOTION (Groupe USINOR
SACILOR),
Immeuble " La Pacific ",
11/13 Cours Valmy - La Défense 7,
TSA 10001
F-92070 Paris La Défense Cédex (FR)

(54) **Alliage fer-nickel à faible coefficient de dilatation**

(57) Alliage Fer/Nickel à faible coefficient de dilatation dont la composition chimique comprend, en poids, de 35,5 à 37% de Nickel, moins de 0,1% de Manganèse, de 0,03% à 0,15% de Silicium, de 0,0001% à 0,002% de Calcium, de 0,0001% à 0,002% de Magnésium, moins de 0,005% d'Aluminium, moins de 0,001% de

Soufre, moins de 0,01% d'Oxygène, moins de 0,005% d'Azote, moins de 0,003% de Phosphore ; la composition chimique satisfaisant en outre la relation :
$$S \leq 0,02 \times Mn + 0,8 \times Ca + 0,6 \times Mg$$

EP 0 713 923 A1

Description

La présente invention concerne un alliage Fer/Nickel à faible coefficient de dilatation.

Les alliages Fer/Nickel à faible coefficient de dilatation contenant en poids entre 35% et 40% de Nickel sont bien connus.

Outre, le Nickel et le Fer, ces alliages contiennent toujours des impuretés tels que le Soufre, le Phosphore, l'Oxygène, l'Azote et le Carbone résultant de l'élaboration. Ils peuvent également contenir des éléments tels que le Cobalt, le Chrome, le Cuivre, le Molybdène, le Vanadium, le Niobium et le Silicium ajoutés notamment pour ajuster leurs propriétés mécaniques. Mais, du fait de la présence d'impuretés, ces alliages sont difficiles à déformer à chaud par laminage ou par forgeage.

Afin d'améliorer l'aptitude à la déformation à chaud, on ajoute du Manganèse en des teneurs supérieures à 0,2%. Mais cet élément a l'inconvénient d'augmenter sensiblement le coefficient de dilatation.

Dans le brevet américain US 2 050 387 on a proposé un procédé de fabrication d'un alliage Fer/Nickel à bas coefficient de dilatation et bonne forgeabilité à chaud selon lequel on élabore l'alliage en recuisant sous Hydrogène des matières premières de haute pureté à plus de 1150°C pendant 20 h puis en les fondant et en faisant solidifier sous une atmosphère d'Hydrogène. Ce procédé a l'inconvénient d'être compliqué à mettre en oeuvre et très coûteux.

Le but de la présente invention est de proposer un alliage Fer/Nickel à faible teneur en Manganèse ayant une bonne ductilité à chaud et pouvant être élaboré par les procédés classiques.

A cet effet, l'invention a pour objet un alliage Fer/Nickel dont la composition chimique comprend, en poids,

$$\begin{aligned} 35,5\% &\leq \text{Ni} \leq 37\% \\ \text{Mn} &\leq 0,1\% \\ 0,03\% &\leq \text{Si} \leq 0,15\% \\ 0,0001\% &\leq \text{Ca} \leq 0,002\% \\ 0,0001\% &\leq \text{Mg} \leq 0,002\% \\ \text{Al} &\leq 0,005\% \\ \text{S} &\leq 0,001\% \\ \text{O} &\leq 0,01\% \\ \text{N} &\leq 0,005\% \\ \text{P} &\leq 0,003\% \end{aligned}$$

La composition chimique satisfaisant la relation :

$$\text{S} \leq 0,02 \times \text{Mn} + 0,8 \times \text{Ca} + 0,6 \times \text{Mg}$$

De préférence, la composition chimique est telle que :

$$\begin{aligned} \text{O} &\leq 0,005\% \\ \text{N} &\leq 0,003\% \\ \text{S} &\leq 0,0005\% \end{aligned}$$

Afin d'obtenir une bonne aptitude à l'emboutissage et un bon état de surface après traitement thermique, il est préférable que :

$$\text{C} \leq 0,005\%$$

$$\text{B} \leq 0,0004\%$$

De préférence la teneur en Nickel doit être comprise entre 35,8% et 36,3% et mieux encore entre 35,9% et 36,2% et, $\text{Cr} \leq 0,1\%$, $\text{Cu} \leq 0,1\%$, $\text{Mo} \leq 0,1\%$, $\text{V} \leq 0,1\%$, $\text{Nb} \leq 0,1\%$

Pour obtenir un très bas coefficient de dilatation, il est préférable que : $\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Mo} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Si} \leq 0,15\%$

L'invention concerne également une bande en alliage Fer/Nickel selon l'invention, obtenue par laminage à chaud puis à froid, de largeur supérieure à 400 mm et dont le coefficient de dilatation linéaire entre 20°C et 100°C est inférieur à $0,9 \times 10^{-6}/^\circ\text{K}$.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail mais de façon non limitative.

L'alliage selon l'invention est un alliage à base de Fer et de Nickel contenant, de 35,5% à 37% de Nickel, éventuellement des éléments d'alliage complémentaires tels que le Cobalt, le Chrome, le Cuivre, le Molybdène, le Vanadium ou le Niobium en des teneurs inférieures à 3%, destinés à ajuster les caractéristiques mécaniques en fonction des utilisations.

L'alliage contient, impérativement, moins de 0,1% et de préférence moins de 0,05% de Manganèse car cet élément augmente le coefficient de dilatation thermique.

La faible teneur en Manganèse a pour inconvénient d'être défavorable à l'aptitude à la déformation à chaud (ductilité à chaud) de l'alliage et pour obtenir une bonne ductilité à chaud il est nécessaire que l'alliage contienne en combinaison :

- moins de 0,001% et de préférence moins de 0,0005% de Soufre.
- moins de 0,003% de Phosphore.
- entre 0,0001 % et 0,002% de Calcium.
- entre 0,0001 % et 0,002% de Magnésium
- entre 0,03% et 0,015% de Silicium.

Les teneurs en Manganèse, Calcium, Magnésium et Soufre doivent être telles que :

$$\text{S} \leq 0,02 \times \text{Mn} + 0,8 \times \text{Ca} + 0,6 \times \text{Mg}$$

Les teneurs en Calcium et Magnésium sont limitées à 0,002% pour éviter la formation de grosses inclusions susceptibles de provoquer des piquûres lors de la découpe chimique, c'est notamment le cas lorsque l'alliage est utilisé sous forme de bandes minces pour la fabrication de masques d'ombre pour tubes cathodiques.

Il est également nécessaire, pour obtenir une bonne ductilité à chaud, que l'alliage contienne moins de 0,005% d'Aluminium et moins de 0,005% et de préférence moins de 0,003% d'Azote. Il doit également contenir moins de 0,01 % et de préférence moins de 0,005% d'Oxygène.

Afin d'obtenir le coefficient de dilatation le plus bas possible, la teneur en Nickel doit être comprise de préférence entre 35,8% et 36,3%, et mieux encore entre 35,9% et 36,2% ; la teneur optimale étant 36,05%.

Les éléments d'alliage Chrome, Cuivre, Molybdène, Vanadium Niobium et Silicium ont un effet défavorable sur le coefficient de dilatation. Aussi, lorsqu'on cherche le coefficient de dilatation le plus bas possible, les teneurs en chacun de ces éléments doivent rester inférieures à 0,1% et de préférence inférieures à 0,05%. Mieux encore il est souhaitable que :

$$\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Mo} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Si} \leq 0,15\%$$

Le cobalt est un élément qui peut être substitué partiellement au Nickel jusqu'à hauteur de 10%, mais cet élément présente des inconvénients lorsque l'alliage doit subir une attaque chimique par exemple pour faire de la gravure chimique, aussi, sa teneur doit de préférence être limitée à 0,5% notamment lorsque l'alliage est destiné à fabriquer des masques d'ombre pour tubes cathodiques.

Lorsque l'alliage est utilisé pour fabriquer des bandes minces destinées à être embouties, il doit contenir moins de 0,02% et de préférence moins de 0,010% et mieux encore, moins de 0,005% de Carbone afin d'avoir une limite d'élasticité la plus basse possible ce qui est favorable à une bonne aptitude à l'emboutissage.

La teneur en Hydrogène doit être inférieure à 0,001% et de préférence inférieure à 0,0005% pour éviter la formation de soufflures. La teneur en Bore doit rester inférieure à 0,01 % et de préférence inférieure à 0,005% et mieux encore inférieure à 0,0004% afin d'éviter la formation de nitrures de Bore en surface des produits lors des traitements thermiques. Ces nitrures forment une couche pulvérulente qui entraîne une mauvaise adhérence de la couche de noircissement réalisée sur les masques d'ombre.

Le reste de la composition chimique de l'alliage est constitué par du Fer.

Cet alliage permet de fabriquer par laminage à chaud de lingots ou de brames, puis par laminage à froid, des bandes minces, d'épaisseur inférieure à 0,3 mm et de largeur supérieure à 400 mm, utilisées notamment pour la fabrication de masques d'ombre pour écrans cathodiques.

A titre d'exemple, on a fabriqué une bande de 600 mm de large et de 0,15 mm d'épaisseur, par laminage à chaud puis à froid d'un lingot d'alliage Fer/Nickel dont la composition chimique était en poids :

Ni : 35,97%
Co : 0,019%
Cr : 0,025%
Cu : < 0,01%
Mo : 0,0058%
V : < 0,005%
Nb : < 0,005%
Mn : 0,041%
Si : 0,048%
S : < 0,0005%
Ca : 0,0002%
Mg : 0,0003%

Al : < 0,005%
O : 0,0045%
C : 0,0033%
N : 0,0032%
P : < 0,003%
H : < 0,001 %
B : < 0,0004%

Lorsque les teneurs sont indiquées comme étant "inférieures à" cela signifie qu'elles sont inférieures à la limite de sensibilité des méthodes d'analyse utilisées.

Le laminage à chaud s'est effectué sans formation de criques. Le coefficient de dilatation était de $0,81 \times 10^{-6}/^\circ\text{K}$. Après traitement thermique de 30 minutes à 800°C, la limite d'élasticité E_{0,2} était de 270MPa, le champ coercitif était de 0,45 Oe. La bande avait une très bonne aptitude à la gravure chimique. L'ensemble de ces propriétés la rendaient particulièrement apte à la fabrication de masques d'ombre pour tubes cathodiques.

L'alliage selon l'invention peut également être utilisé notamment en métrologie ou pour la fabrication de bilames.

Revendications

1. Alliage Fer/Nickel à faible coefficient de dilatation caractérisé en ce que sa composition chimique comprend, en poids :

$$35,5\% \leq \text{Ni} \leq 37\%$$

$$\text{Mn} \leq 0,1\%$$

$$0,03\% \leq \text{Si} \leq 0,15\%$$

$$0,0001\% \leq \text{Ca} \leq 0,002\%$$

$$0,0001\% \leq \text{Mg} \leq 0,002\%$$

$$\text{Al} \leq 0,005\%$$

$$\text{S} \leq 0,001\%$$

$$\text{O} \leq 0,01\%$$

$$\text{N} \leq 0,005\%$$

$$\text{P} \leq 0,003\%$$

$$\text{C} \leq 0,005\%$$

$$\text{B} \leq 0,0004\%$$

$$\text{H} \leq 0,001\%$$

$$\text{Cr} \leq 0,1\%$$

$$\text{Cu} \leq 0,1\%$$

$$\text{Mo} \leq 0,1\%$$

$$\text{V} \leq 0,1\%$$

$$\text{Nb} \leq 0,1\%$$

$$\text{Co} \leq 0,5\%$$

le reste étant du fer,
et en ce que :

$$\text{S} \leq 0,02 \times \text{Mn} + 0,8 \times \text{Ca} + 0,6 \times \text{Mg}$$

2. Alliage Fer/Nickel selon la revendication 1 caractérisé en ce que :

$$\text{O} \leq 0,005\%$$

$$N \leq 0,003\%$$

$$S \leq 0,0005\%$$

3. Alliage Fer/Nickel selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que : 5
 $35,8\% \leq Ni \leq 36,3\%$
4. Alliage Fer/Nickel selon la revendication 3 caractérisé en ce que: 10
 $35,9\% \leq Ni \leq 36,2\%$
5. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que : 15
 $Cr+Cu+Mo+V+Nb+Si \leq 0,15\%$
6. Bande en alliage Fer/Nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 obtenue par laminage à chaud puis à froid, caractérisée en ce que sa largeur est supérieure à 400 mm et son coefficient de dilatation entre 20°C et 100°C est inférieur à 20
 $0,9 \times 10^{-6}/^{\circ}K$.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2513

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
P,X	EP-A-0 626 462 (KRUPP VDM GMBH) * le document en entier *	1,2	C22C38/08
P,X	EP-A-0 627 494 (NKK CORPORATION) *Revendications 1-57; pages 11, 12, 30, 31*	1,2	
Y	FR-A-2 668 498 (NKK CORPORATION) *Revendications 1-6*	1	
Y	FR-A-1 309 618 (GENERAL COMMUNICATION COMPANY) * le document en entier *	1	
Y	& US-A-3 114 662 (AVERBACH)	1	
A	FR-A-1 493 034 (SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE D'IMPHY) * le document en entier *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C22C
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		15 Février 1996	Lippens, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)