



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 745 697 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
23.02.2000 Bulletin 2000/08

(51) Int Cl.7: **C22C 38/10, H01J 29/07**

(21) Numéro de dépôt: **96400734.8**

(22) Date de dépôt: **05.04.1996**

(54) **Alliage fer-cobalt-nickel et utilisation pour la fabrication d'un masque d'ombre**

Eisen-Kobalt-Nickellegierung und Verwendung für die Herstellung von Lochmasken

Iron-cobalt-nickel alloy and its use for the manufacture of a shadow mask

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

• **Solignac, Marie-Paul**
58160 La Fermete (FR)

(30) Priorité: **05.05.1995 FR 9505362**

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

(43) Date de publication de la demande:
04.12.1996 Bulletin 1996/49

(73) Titulaire: **IMPHY UGINE PRECISION**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Cozar, Ricardo**
58160 La Fermete (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 174 196 **EP-A- 0 534 460**
US-A- 4 853 298

EP 0 745 697 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un alliage Fe-Ni-Co à faible coefficient de dilatation ainsi que son utilisation pour la fabrication d'un masque d'ombre pour tube cathodique de visualisation.

[0002] Les alliages Fe-Ni-Co à faible coefficient de dilatation, communément appelés SUPERINVAR, sont bien connus. Ces alliages sont utilisés notamment pour la fabrication de masques d'ombre comme l'indique, par exemple, la demande de brevet européen EP 05340460 qui propose d'utiliser pour la fabrication de masques d'ombre un alliage Fe-Ni-Co contenant, en poids, outre le fer, de 28% à 34% de nickel, de 2% à 7% de cobalt, de 0,1% à 1% de manganèse, moins de 0,1% de silicium et moins de 0,01% de carbone; le reste étant des impuretés résultant de l'élaboration. Mais cet alliage présente parfois l'inconvénient d'avoir un point M_s de début de transformation martensitique proche de la température ambiante si bien que, soit lors du formage du masque d'ombre, soit lors de son stockage à basse température, la transformation martensitique débute, ce qui provoque des déformations permanentes du masque d'ombre. De plus, du fait, notamment, de la teneur en manganèse, considérée comme nécessaire pour que l'alliage ait une bonne aptitude au laminage à chaud, l'alliage a un coefficient de dilatation un peu trop élevé pour réduire suffisamment le défaut de cloquage du masque d'ombre.

[0003] Le but de la présente invention est de proposer un alliage Fe-Ni-Co qui ait un point de début de transformation martensitique inférieur à -50°C , un coefficient de dilatation thermique moyen entre 20°C et 100°C inférieur à $0,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ et un coefficient de dilatation thermique moyen entre 80°C et 130°C inférieur à $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$.

[0004] A cet effet, l'invention a pour objet un alliage Fe-Ni-Co dont la composition chimique comprend, en poids:

$$32\% \leq \text{Ni} \leq 34\%$$

$$3,5\% \leq \text{Co} \leq 6,5\%$$

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

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

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

$$0,005\% \leq \text{C} \leq 0,02\%$$

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

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

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

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration parmi lesquelles le cuivre, le molybdène, le vanadium, le niobium; la composition chimique de l'alliage satisfaisant en outre les relations:

$$\text{Co} + \text{Ni} \leq 38,5\%$$

$$\text{Co} + 0,5 \times \text{Ni} \geq 20\%$$

$$\text{Co} + 5 \times \text{Ni} \geq 165,5\%$$

EP 0 745 697 B1

et

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

5

[0005] De préférence, les teneurs en cuivre, molybdène, vanadium et niobium doivent chacune être inférieure à 0,1%. Et mieux encore, la somme des teneurs en manganèse, silicium, chrome, cuivre, molybdène, vanadium et niobium doit être inférieure à 0,30%.

10

[0006] Enfin, il est préférable que la teneur en oxygène soit inférieure ou égale à 0,01%, que la teneur en azote soit inférieure ou égale à 0,005% et que la teneur en phosphore soit inférieure ou égale à 0,005%.

[0007] L'invention a également pour objet l'utilisation de l'alliage selon l'invention pour la fabrication d'un masque d'ombre ainsi que le masque d'ombre ainsi obtenu.

[0008] L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative.

15

[0009] Alors qu'il est connu que les déformations d'un masque d'ombre sont engendrées principalement par un échauffement moyen jusqu'à une température inférieure à 100°C et typiquement de 80°C, les inventeurs ont estimé, de façon nouvelle, que des défauts d'image étaient engendrés par des échauffements locaux du masque d'ombre à des températures pouvant aller jusqu'à 130°C. Pour réduire au maximum les défauts d'image il faut utiliser, pour la fabrication du masque d'ombre, un alliage qui, non seulement, a un coefficient de dilatation moyen entre 20°C et 100°C le plus faible possible, mais qui, également, a un coefficient de dilatation moyen entre 80°C et 130°C le plus faible possible. De plus, cet alliage doit avoir une structure micrographique stable jusqu'à une température suffisamment basse, c'est à dire jusqu'à au moins -50°C.

20

[0010] L'alliage selon l'invention est un alliage Fe-Ni-Co dont la composition chimique est ajustée pour que, à la fois, son coefficient de dilatation moyen entre 20°C et 100°C soit inférieur ou égal à $0,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$, son coefficient de dilatation moyen entre 80°C et 130°C soit inférieur ou égal à $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ et son point M_s soit inférieur à -50°C.

25

[0011] La composition chimique de l'alliage comprend, en poids, au moins 32% et au plus 34% de nickel ainsi que au moins 3,5% et au plus 6,5% de cobalt, les teneurs en nickel et cobalt étant telles que:

$$\text{Co} + \text{Ni} \leq 38,5\%$$

30

pour que le coefficient de dilatation moyen entre 20°C et 100°C soit inférieur à $0,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$;

$$\text{Co} + 0,5 \times \text{Ni} \geq 20\%$$

35

pour que le coefficient de dilatation moyen entre 80°C et 130°C soit inférieur à $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$;

$$\text{Co} + 5 \times \text{Ni} \geq 165,5\%$$

40

pour que le point M_s soit inférieur à -50°C.

[0012] Mais, pour que le coefficient de dilatation moyen entre 20°C et 100°C soit inférieur à $0,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$, il faut que les teneurs en manganèse, en silicium et en chrome soient inférieures ou égales à 0,1%.

45

[0013] Pour que le point M_s reste au dessous de -50°C, l'alliage doit contenir au moins 0,005% de carbone, cependant, afin de ne pas détériorer l'aptitude à la mise en forme par emboutissage, la teneur en carbone ne doit pas dépasser 0,02%.

[0014] Cependant, les alliages industriels contiennent toujours des éléments résiduels tels que le cuivre, le molybdène, le vanadium ou le niobium, et, pour que le coefficient de dilatation soit le plus faible possible, il est souhaitable que les teneurs en chacun de ces éléments restent inférieures ou égales à 0,1% et, de préférence, que :

50

$$\text{Mn} + \text{Si} + \text{Cr} + \text{Mo} + \text{V} + \text{Nb} + \text{Cu} \leq 0,30\%$$

55

[0015] Enfin, et afin d'obtenir une meilleure ductilité à chaud, il est préférable que la teneur en oxygène reste inférieure ou égale à 0,01%, que la teneur en azote reste inférieure ou égale à 0,005% et que la teneur en phosphore reste inférieure ou égale à 0,005%.

[0016] Avec cet alliage, on peut, notamment, fabriquer des masques d'ombre. Pour cela, on élabore l'alliage, on le coule en lingot ou en brame, on le lamine à chaud pour former un bande d'épaisseur d'environ 4mm; la bande est

EP 0 745 697 B1

alors laminée à froid pour obtenir une bande à froid d'épaisseur d'environ 0,15mm. Cette bande à froid a une limite d'écoulement plastique $R_{p0,2}$ à 20°C de l'ordre de 600Mpa qui est beaucoup trop importante pour permettre une mise en forme facile, aussi, après usinage des ébauches de masque par découpe chimique, on soumet ces ébauches à un recuit entre 700°C et 850°C qui ramène la limite d'écoulement plastique $R_{p0,2}$ à 20°C à environ 320Mpa. Puis chaque

ébauche est mise en forme, par exemple par emboutissage, pour obtenir un masque d'ombre.

[0017] A titre d'exemple, on a fabriqué les alliages A à D selon l'invention dont les compositions chimiques étaient, en % en poids:

rep	Ni	Co	Mn	Si	Cr	C	S	Ca	Mg	Fe
A	32,7	4,5	0,06	0,08	0,04	0,014	0,0006	0,0005	0,0015	comp.
B	33,5	4,5	0,05	0,08	0,07	0,014	0,0009	0,0012	0,0009	comp.
C	33,5	3,5	0,05	0,08	0,05	0,011	0,0007	0,0008	0,0007	comp.
D	33,3	4,2	0,05	0,09	0,06	0,018	0,0008	0,0011	0,0011	comp.

[0018] Les caractéristiques de ces alliages étaient:

rep	α	α	α	M_s °C	$R_{p0,2}$	$R_{p0,2}$	$R_{p0,2}$
	20°/100° 10 ⁻⁶ /°K	20°/80° 10 ⁻⁶ /°K	80°/130° 10 ⁻⁶ /°K		Mpa	Mpa	Mpa
					20°C écroui	20°C recuit*	200°C recuit*
A	0,31	0,23	0,78	-90	615	320	141
B	0,65	0,65	0,80	<-186	615	318	137
C	0,49	0,45	0,90	<-186	607	304	133
D	0,51	0,49	0,77	<-186	629	322	148

* recuit 780°C - 15 mn

[0019] Avec ces alliages on peut fabriquer des masques d'ombre constitués notamment d'une feuille percée de trous et mise en forme par emboutissage. Ces masques d'ombre ont une structure entièrement austénitique même après mise en forme ou après stockage dans une ambiance froide, et ils présentent un défaut de cloquage local inférieur d'au moins 40% au défaut de cloquage local de masques d'ombre en alliage Fer-Nickel selon l'art antérieur.

Revendications

1. Alliage Fe-Ni-Co dont la composition chimique comprend, en poids:

$$32\% \leq \text{Ni} \leq 34\%$$

$$3,5\% \leq \text{Co} \leq 6,5\%$$

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

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

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

$$0,005\% \leq \text{C} \leq 0,02\%$$

EP 0 745 697 B1

$$S \leq 0,001\%$$

5

$$0,0001\% \leq Ca \leq 0,002\%$$

$$0,0001 \% \leq Mg \leq 0,002\%$$

10 le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration parmi lesquelles le cuivre, le molybdène, le vanadium, le niobium; la composition chimique de l'alliage satisfaisant en outre les relations:

$$Co + Ni \leq 38,5\%$$

15

$$Co + 0,5 \times Ni \geq 20\%$$

20

$$Co + 5 \times Ni \geq 165,5\%$$

et

25

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

2. Alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce que les teneurs en cuivre, molybdène, vanadium et niobium sont chacune inférieures à 0,1%.
- 30 3. Alliage selon la revendication 2 caractérisé en ce que la somme des teneurs en manganèse, silicium, chrome, cuivre, molybdène, vanadium et niobium est inférieure à 0,3%.
4. Alliage selon l'une quelconque des revendication 1 à 3 caractérisé en ce que la teneur en oxygène est inférieure ou égale à 0,01%, la teneur en azote est inférieure ou égale à 0,005% et la teneur en phosphore est inférieure ou
35 égale à 0,005%.
5. Utilisation de l'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la fabrication d'un masque d'ombre.
6. Masque d'ombre caractérisé en ce que il comporte au moins une feuille percée de trous constituée d'un alliage
40 selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

Patentansprüche

- 45 1. Fe-Ni-Co-Legierung mit der folgenden chemischen Zusammensetzung, in Gewichtsprozent:

$$32 \% \leq Ni \leq 34 \%$$

50

$$3,5 \% \leq Co \leq 6,5 \%$$

$$0 \% \leq Mn \leq 0,1 \%$$

55

$$0 \% \leq Si \leq 0,1 \%$$

EP 0 745 697 B1

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

5

$$0,005 \% \leq \text{C} \leq 0,02 \%$$

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

10

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

15

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

Rest Eisen und aus der Verarbeitung stammende Verunreinigungen, darunter Kupfer, Molybdän, Vanadium, Niob, wobei die chemische Zusammensetzung der Legierung außerdem die folgenden Bedingungen erfüllt,

20

$$\text{Co} + \text{Ni} \leq 38,5 \%$$

$$\text{Co} + 0,5 \times \text{Ni} \geq 20 \%$$

25

$$\text{Co} + 5 \times \text{Ni} \geq 165,5 \%$$

und

30

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

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gehalte an Kupfer, Molybdän, Vanadium und Niob jeweils kleiner als 0,1 % sind.

35

3. Legierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Gehalte an Mangan, Silizium, Chrom, Kupfer, Molybdän, Vanadium und Niob kleiner als 0,3 % ist.

40

4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Sauerstoff kleiner oder gleich 0,01 % ist, der Gehalt an Stickstoff kleiner oder gleich 0,005 % ist und der Gehalt an Phosphor kleiner oder gleich 0,005 % ist.

5. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung einer Lochmaske.

45

6. Lochmaske, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens eine von Löchern durchsetzte Platte aufweist, die aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 besteht.

Claims

50

1. Fe-Ni-Co alloy whose chemical composition comprises, by weight:

$$32\% \leq \text{Ni} \leq 34\%$$

55

$$3.5\% \leq \text{Co} \leq 6.5\%$$

EP 0 745 697 B1

$$0\% \leq \text{Mn} \leq 0.1\%$$

5

$$0\% \leq \text{Si} \leq 0.1\%$$

$$0\% \leq \text{Cr} \leq 0.1\%$$

10

$$0.005\% \leq \text{C} \leq 0.02\%$$

$$\text{S} \leq 0.001\%$$

15

$$0.0001\% \leq \text{Ca} \leq 0.002\%$$

20

$$0.0001\% \leq \text{Mg} \leq 0.002\%$$

the rest being iron and impurities resulting from smelting, among which copper, molybdenum, vanadium and niobium; the chemical composition of the alloy furthermore satisfying the relationships:

25

$$\text{Co} + \text{Ni} \leq 38.5\%$$

$$\text{Co} + 0.5 \times \text{Ni} \geq 20\%$$

30

$$\text{Co} + 5 \times \text{Ni} \geq 165.5\%$$

and

35

$$\text{S} \leq 0.02 \times \text{Mn} + 0.8 \times \text{Ca} + 0.6 \times \text{Mg}.$$

- 40
2. Alloy according to Claim 1, characterized in that the copper, molybdenum, vanadium and niobium contents are each less than 0.1%.
 3. Alloy according to Claim 2, characterized in that the sum of the manganese, silicon, chromium, copper, molybdenum, vanadium and niobium contents is less than 0.3%.
 - 45 4. Alloy according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxygen content is less than or equal to 0.01%, the nitrogen content is less than or equal to 0.005% and the phosphorus content is less than or equal to 0.005%.
 5. Use of the alloy according to any one of Claims 1 to 4, for the manufacture of a shadow mask.
 - 50 6. Shadow mask, characterized in that it includes at least one foil drilled with holes and consisting of an alloy according to any one of Claims 1 to 4.

55