

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 792 943 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
03.09.1997 Bulletin 1997/36

(51) Int Cl.⁶: **C22C 38/08, C22C 19/03**

(21) Numéro de dépôt: **97400203.2**

(22) Date de dépôt: **29.01.1997**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

(30) Priorité: **27.02.1996 FR 9602404**

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

(72) Inventeurs:
• **Coutu, Lucien
La Turlurette, 58160 Sauvigny-lès-Bois (FR)**

• **Reydet, Pierre Louis
58470 Gimouille (FR)**

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger
USINOR SACILOR,
Direction Propriété Industrielle,
Immeuble "La Pacific",
La Défense 7,
11/13 Cours Valmy,
TSA 10001
92070 La Défense (FR)**

(54) **Alliage fer-nickel et bande laminée à froid à texture cubique**

(57) Alliage fer-nickel dont la composition chimique comprend, en poids: $30\% \leq \text{Ni} + \text{Co} \leq 85\%$; $0\% \leq \text{Co} + \text{Cu} + \text{Mn} \leq 10\%$; $0\% \leq \text{Mo} + \text{W} + \text{Cr} \leq 4\%$; $0\% \leq \text{V} + \text{Si} \leq 2\%$; $0\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 1\%$; $0,003\% \leq \text{C} \leq 0,05\%$; $0,003\% \leq \text{Ti} \leq 0,15\%$; $0,003\% \leq \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} \leq 0,15\%$; $0,001\% <$

$\text{S} + \text{Se} + \text{Te} < 0,015\%$; le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant, en outre, la relation: $0\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Al} \leq 1\%$. Bande laminée à froid à texture cubique et utilisations. figure pour l'abrégé: néant

EP 0 792 943 A1

Description

La présente invention concerne un alliage fer-nickel.

Les alliages fer-nickel dont la composition chimique comprend, en poids, de 27% à 60% de nickel, de 0% à 7% de cobalt, le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, sont utilisés sous forme de bandes laminées à froid et recuites, notamment pour fabriquer des noyaux magnétiques doux. Le recuit, effectué sur des bandes laminées à froid très fortement écrouies, a l'avantage de conférer à ces alliages une texture de recristallisation cubique dont les propriétés magnétiques sont très favorables pour certaines applications telles que les noyaux bobinés pour amplificateurs magnétiques. En particulier, les bandes en alliage fer-nickel à texture cubique ont un cycle d'hystérésis très rectangulaire ($B_r/B_s > 95\%$). Cependant, ces alliages ont l'inconvénient d'être difficiles à fabriquer. Le domaine de température de recuit favorable à l'obtention d'une bonne texture et de propriétés magnétiques satisfaisantes est trop étroit, moins de 25 °C, pour que la fabrication soit fiable, en particulier parce que la position de ce domaine de température dépend de paramètres mal connus.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un alliage fer-nickel plus facile à fabriquer que l'alliage selon l'art antérieur.

A cet effet, l'invention a pour objet un alliage fer-nickel dont la composition chimique comprend, en poids:

$$30\% \leq \text{Ni} + \text{Co} \leq 85\%$$

$$0\% \leq \text{Co} + \text{Cu} + \text{Mn} \leq 10\%$$

$$0\% \leq \text{Mo} + \text{W} + \text{Cr} \leq 4\%$$

$$0\% \leq \text{V} + \text{Si} \leq 2\%$$

$$0\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 1\%$$

$$0,003\% \leq \text{C} \leq 0,05\%$$

$$0,003\% \leq \text{Ti} \leq 0,15\%$$

$$0,003\% \leq \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} \leq 0,15\%$$

$$0,001\% \leq \text{S} + \text{Se} + \text{Te} \leq 0,015\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant, en outre, la relation:

$$0\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Al} \leq 1\%$$

De préférence, la composition chimique est telle que:

$$0,005\% \leq \text{Ti} \leq 0,05\% \quad 0,001\% \leq \text{Hf} + \text{Zr} \leq 0,025\%$$

Il est également préférable que:

$$0,002\% \leq \text{S} \leq 0,007\%$$

EP 0 792 943 A1

et il est souhaitable que:

$$0,005\% \leq C \leq 0,02\%$$

5

De préférence, la teneur en manganèse doit être supérieure à 0,05% et il n'est pas utile qu'elle soit supérieure à 1%. De même, il est préférable que $Nb + Ta \leq 0,05\%$.

IL est souhaitable que les teneurs en impuretés soient telles que:

10

$$Mg < 0,001\%$$

$$Ca \leq 0,0025\%$$

15

$$Al \leq 0,05\%$$

20

$$O < 0,0025\%$$

$$N < 0,005\%$$

25

$$P < 0,01\%$$

$$Sc + Y + La + Ce + Pr + Nd + Sm < 0,01\%$$

30

L'invention concerne également une bande laminée à froid en alliage fer-nickel selon l'invention dont la texture de recristallisation est cubique du type $(100)\langle 001 \rangle$, et son utilisation pour la fabrication d'un masque d'ombre pour tube de visualisation cathodique ou d'un noyau magnétique torique.

L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative, et être illustrée par les exemples qui suivent.

35

Les inventeurs ont constaté, de façon inattendue, qu'en ajoutant à un alliage fer-nickel par ailleurs conforme à l'art antérieur, une petite quantité de titane, accompagnée, éventuellement, petites quantités de Zr ou Hf, en présence de petites quantités de S, Se ou Te, et, éventuellement, de Nb, Ta, C ou Mn, on élargissait de façon très sensible le domaine de température de recuit de l'alliage permettant d'obtenir une texture cubique $(100)\langle 001 \rangle$ très favorable à l'obtention de bonnes propriétés magnétiques. Avec ces additions, la largeur du domaine de température satisfaisant

40

dépasse 50 °C alors qu'habituellement, cette largeur est inférieure à 25°C.

Les alliages fer-nickel concernés susceptibles de présenter une structure cubique contiennent principalement du fer et du nickel, le nickel pouvant être partiellement substitué par du cobalt. Ils peuvent également contenir, notamment,

45

du cuivre, du manganèse, du molybdène, du tungstène, du vanadium, du chrome et du silicium.

Exprimées en poids %, les teneurs en ces éléments sont telles que:

$$30\% \leq Ni + Co \leq 85\%$$

50

$$0\% \leq Co + Cu + Mn \leq 10\%$$

$$0\% \leq Mo + W + Cr \leq 4\%$$

55

$$0\% \leq V + Si \leq 2\%$$

EP 0 792 943 A1

Le reste de la composition est constitué par du fer, les éléments propres à l'invention, et des impuretés.

Pour que ces alliages puissent avoir une structure cubique, il est également nécessaire que, si ils contiennent du titane, de l'aluminium, du niobium ou du tantale, on ait:

5

$$\text{Ti} + \text{Al} + \text{Nb} + \text{Ta} \leq 1\%$$

Les impuretés sont, notamment, le magnésium, le calcium, l'aluminium, l'oxygène, l'azote, le phosphore et les terres rares. De préférence, les teneurs en ces éléments sont telles que:

10

$$\text{Mg} < 0,001\%$$

15

$$\text{Ca} < 0,0025\%$$

$$\text{Al} < 0,05\%$$

20

$$\text{O} < 0,0025\%$$

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

25

$$\text{P} < 0,01\%$$

30

$$\text{Sc} + \text{Y} + \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} < 0,01\%$$

Conformément à l'invention, l'alliage contient:

35

- de 0,003% à 0,15% de titane,
- éventuellement, au moins un élément pris parmi Zr et Hf, la somme des teneurs en Ti, Zr et Hf étant comprise entre 0,003% et 0,15%; il est préférable d'avoir simultanément $0,005\% \leq \text{Ti} \leq 0,05\%$ et $0,001\% \leq \text{Hf} + \text{Zr} \leq 0,025\%$;
- de 0,003% à 0,05%, et de préférence, de 0,005% à 0,02% de carbone;
- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb et Ta, la somme des teneurs en ces éléments ne dépassant pas, de préférence, 0,05%;
- de préférence, plus de 0,05% de manganèse; lorsqu'une forte addition de manganèse n'est pas utile ou pas souhaitable, la teneur en cet élément est limitée à 1%.

40

Cet alliage peut être élaboré au four à arc, coulé en continu sous forme de brame ou de bande mince, ou en lingot, puis laminé à chaud sous forme de bande à chaud. La bande à chaud est alors laminée à froid avec un taux d'écrouissage supérieur à 80%, et de préférence supérieur ou égal à 90%, pour obtenir une bande laminée à froid.

45

Lorsque la bande laminée à froid est destinée à la fabrication de noyaux magnétiques toriques, le recuit doit conférer à l'alliage non seulement une texture cubique, mais, également, un champ coercitif le plus faible possible. Dans ce cas, il est préférable, d'abord, de découper et d'enrouler la bande pour former un noyau torique. Le noyau torique est alors recuit à une température comprise entre 850°C et 1200°C pour provoquer une recristallisation primaire qui engendre la formation d'une texture cubique (100)<001>. La température de recuit doit être ajustée pour, d'une part, rester inférieure à la température critique de recristallisation secondaire à grains géants, et, d'autre part, pour que les grandeurs B_m, B_m-Br, H₁ et ΔH mesurées par la méthode CCFR selon la norme ASTM A598-92 au chapitre "Standard Method For Magnetic Properties of Magnetic Amplifier Cores" soient telles que:

50

55

$$B_m > 14500 \text{ Gauss}$$

EP 0 792 943 A1

Bm-Br < 400 Gauss

H1 compris entre 0,15 et 0,30 Oersteds

$\Delta H < 0,035$ Oersteds.

Le traitement thermique peut également être effectué directement sur la bande laminée à froid, avec éventuellement moins de contraintes sur la recherche de propriétés magnétiques. C'est, notamment, le cas lorsque la teneur en nickel est voisine de 36 % et que la bande est utilisée pour la fabrication de masques d'ombre pour tubes de visualisation cathodique; la texture cubique est, en effet, particulièrement favorable à une bonne qualité du perçage de trous par gravure chimique. Le recuit est alors réalisé à une température supérieure à 550°C et inférieure à la température de recristallisation secondaire. Lorsqu'il n'est pas indispensable d'avoir un champ coercitif particulièrement bas, la température de recuit est, en général, inférieure à 800°C.

A titre d'exemple, et pour mettre en évidence les effets de l'invention, on a déterminé la température critique d'apparition de la recristallisation secondaire à grains géants des alliages A (selon l'art antérieur) et B (selon l'invention) laminée à froid avec des taux d'écroutissage de 83%, 90% et 95%. Les températures critiques ont été déterminées en utilisant un four à gradient thermique.

Les compositions chimiques des alliages étaient, en poids %:

	Fe	Ni	Mn	Si	C	S	Al	Ti	Hf
A	bal	36,1	0,4	0,09	0,005	7 ppm	< 0,005	0	0
B	bal	36,4	0,3	0,1	0,012	30ppm	0,01	0,019	0,007

Pour les différents taux d'écroutissage, les températures critiques étaient:

	83%	90%	95%
A	970°C	1020°C	1040°C
B	1060°C	1090°C	1090°C

Ces exemples montrent que l'alliage selon l'invention conserve une structure cubique à une température supérieure à 1050°C même pour un taux d'écroutissage relativement faible (83%), et, dans tous les cas, supérieure de 50°C aux températures de recristallisation de l'alliage selon l'art antérieur.

Egalement à titre d'exemple et de comparaison, on a fabriqué les alliages 1, 2 et 3 selon l'art antérieur et les alliages 4, 5 et 6 selon l'invention. Ces alliages ont été laminés à froid sous forme de bandes de 0,05 mm d'épaisseur avec des taux d'écroutissage de 95 %, puis on a déterminé le domaine de température de recuit permettant d'obtenir une structure cubique (100)<001> ainsi que les propriétés magnétiques citées plus haut.

Les compositions chimiques étaient, en % en poids:

alliage	Fe*	Ni	Mn	Si	C	S	Al	Ti	Zr	Hf	Nb
1	Bal	47,5	0,38	0,1	0,007	0,005	< 0,005	-	-	-	-
2	Bal	47,8	0,51	0,21	0,005	0,005	< 0,005	-	-	-	-
3	Bal	48	0,49	0,23	0,001	0,004	< 0,005	-	-	-	-
4	Bal	47,5	0,48	0,22	0,009	0,005	< 0,005	0,021	0,003	-	-
5	Bal	47,4	0,49	0,24	0,008	0,004	0,011	0,023	-	-	0,02
6	Bal	47,5	0,26	0,01	0,0011	0,005	0,015	0,023	-	0,002	0,026

* Fe et impuretés

Les propriétés magnétiques et le domaine de température de recuit satisfaisant étaient:

EP 0 792 943 A1

alliage	Bm(gauss)	Bm-Br(gauss)	H1(Oersteds)	ΔH (Oersteds)	Θ recuit satisfaisante °C
1	14800	140	0,34	0,042	-
2	14500	170	0,36	0,021	-
3	14600	240	0,27	0,032	975/1000
4	14500	190	0,28	0,029	1040/1100
5	14700	130	0,28	0,024	950/1050
6	15000	140	0,26	0,031	1000/1100

On constate sur ces résultats qu'avec les alliages 1 et 2 selon l'art antérieur il n'est pas possible d'obtenir l'ensemble des caractéristiques magnétiques requises à savoir: $B_m > 14500$ Gauss, $B_m - B_r < 400$ Gauss, H_1 compris entre 0,15 et 0,30 Oersteds, $\Delta H < 0,035$ Oersteds. Pour l'alliage 3 selon l'art antérieur le domaine de température de recuit satisfaisant a une étendue de 25 °C, alors que, pour les alliages 4, 5 et 6, le domaine de température de recuit satisfaisant a une étendue de 60 °C, 100°C et 100°C respectivement. Ces exemples illustrent clairement les difficultés rencontrées avec les alliages selon l'art antérieur et l'avantage apporté par l'invention.

Revendications

1. Alliage fer-nickel caractérisé en ce que sa composition chimique comprend, en poids:

$$30\% \leq \text{Ni} + \text{Co} \leq 85\%$$

$$0\% \leq \text{Co} + \text{Cu} + \text{Mn} \leq 10\%$$

$$0\% \leq \text{Mo} + \text{W} + \text{Cr} \leq 4\%$$

$$0\% \leq \text{V} + \text{Si} \leq 2\%$$

$$0\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 1\%$$

$$0,003\% \leq \text{C} \leq 0,05\%$$

$$0,003\% \leq \text{Ti} \leq 0,15\%$$

$$0,003\% \leq \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Hf} \leq 0,15\%$$

$$0,001\% < \text{S} + \text{Se} + \text{Te} < 0,015\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant, en outre la relation:

$$0\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Al} \leq 1\%$$

2. Alliage fer-nickel selon la revendication 1 caractérisé en ce que:

EP 0 792 943 A1

$$0,005 \% \leq \text{Ti} \leq 0,05 \%$$

5

$$0,001\% \leq \text{Hf} + \text{Zr} \leq 0,025\%$$

3. Alliage fer-nickel selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que:

10

$$0,002\% \leq \text{S} \leq 0,007\%$$

4. Alliage fer-nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que:

15

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

5. Alliage fer-nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que:

20

$$0,05\% \leq \text{Mn}$$

6. Alliage fer-nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que:

25

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

7. Alliage fer-nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que:

30

$$\text{Nb} + \text{Ta} \leq 0,05\%$$

8. Alliage fer-nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que les teneurs en impuretés sont telles que:

35

$$\text{Mg} < 0,001\%$$

$$\text{Ca} < 0,0025\%$$

40

$$\text{Al} < 0,05\%$$

45

$$\text{O} < 0,0025\%$$

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

50

$$\text{P} < 0,01\%$$

$$\text{Sc} + \text{Y} + \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} < 0,01\%$$

55

9. Procédé de fabrication d'une bande laminée à froid en alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ayant une texture cubique caractérisé en ce que:

- on fabrique une bande laminée à chaud,
- on lamine à froid la bande avec un taux d'écrouissage supérieur à 80%,
- et on recuit la bande à froid à une température supérieure à 550°C et inférieure à la température de recristallisation secondaire de l'alliage, pour lui conférer une texture cubique.

5 10. Procédé de fabrication d'un noyau magnétique torique en alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que:

- on fabrique une bande laminée à froid ayant un taux d'écrouissage supérieur à 80%,
- 10 - on découpe la bande et on l'enroule pour former un noyau torique,
- et on recuit le noyau torique à une température supérieure à 850°C et inférieure à la température de recristallisation secondaire de l'alliage.

15 11. Bande laminée à froid en alliage fer-nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dont la texture de recristallisation est cubique du type (100)<001>.

12. Utilisation d'une bande selon la revendication 11 pour la fabrication d'un masque d'ombre pour tube de visualisation cathodique.

20 13. Noyau magnétique torique en alliage selon l'une quelconque des revendication 1 à 8 ayant une texture cubique.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0203

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)
X	FR 2 507 627 A (KAWASAKI STEEL CORPORATION) * le document en entier *	1,5,6	C22C38/08 C22C19/03
X	US 3 723 106 A (SCHLENKER ET AL.) * le document en entier *	1,5,6,13	
A	US 3 425 043 A (OLSEN ET AL.) * revendications 1-3 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 375 (C-973), 12 Août 1992 & JP 04 120233 A (TAKESHI MASUMOTO), 21 Avril 1992, * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 Mai 1997	Examineur Lippens, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)