

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 905 263 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

31.03.1999 Bulletin 1999/13

(51) Int Cl.⁶: **C21D 6/00, C21D 8/02,**

C22C 38/08

// H01J9/14

(21) Numéro de dépôt: **98402020.6**

(22) Date de dépôt: **07.08.1998**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

• **Couderchon, Georges**
58160 Sauvigny les Bois (FR)

• **Cremer, Pierre**
58000 Nevers (FR)

• **Solignac, Marie Paul**
58160 Le Fermeté (FR)

(30) Priorité: **21.08.1997 FR 9710533**

(71) Demandeur: **IMPHY S.A.**

F-92800 Puteaux (FR)

(74) Mandataire: **Bouget, Lucien et al**

Cabinet Lavoix

2, Place d'Estienne d'Orves

75441 Paris Cédex 09 (FR)

(72) Inventeurs:

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

(54) **Procédé de fabrication d'une bande en alliage du type fer-nickel à partir d'une bande mince coulée en continu**

(57) Procédé de fabrication d'une bande en alliage du type fer-nickel contenant, principalement, de 25% à 50% en poids de nickel et de 50% à 75% en poids de fer, et, éventuellement, un ou plusieurs éléments d'alliage tels que, notamment, le cobalt, le chrome, le molybdène, le manganèse, le silicium, le vanadium, le tantale, le titane, l'aluminium, en des teneurs inférieures à 8 % en poids, le reste étant des impuretés résultant de

l'élaboration, selon lequel on coule en continu une bande mince d'épaisseur inférieure à 10 mm, on lamine la bande mince, et on effectue avant ou après laminage, un traitement d'homogénéisation consistant en un maintien à une température T (en °C) pendant un temps t (en heures) tels que : $t > 0,5 \times 10^{-12} \exp(38000/(T + 273))$, de façon à obtenir un « taux de ségrégation standard » du nickel inférieure à 0,4 %.

EP 0 905 263 A1

Description

[0001] La présente invention concerne la fabrication d'une bande en alliage du type fer-nickel obtenue à partir d'une bande mince obtenue par coulée directe d'une bande mince.

[0002] Les alliages du type fer-nickel sont bien connus et utilisés pour leurs propriétés magnétiques ou pour leurs propriétés de dilatation. Leur composition chimique comprend, principalement, de 25% à 50% en poids de nickel, de 50% à 75% en poids de fer, éventuellement au moins un élément d'alliage pris parmi le cobalt, le chrome et le molybdène, en des teneurs inférieures à 5%. On connaît, par exemple, les alliages à très faibles coefficients de dilution contenant environ 36% de nickel ou environ 33 % de nickel et environ 4% de cobalt, le reste étant essentiellement du fer, éventuellement quelques éléments complémentaires en faibles quantités, et des impuretés. Ces alliages à faible coefficient de dilatation sont utilisés également pour leurs bonnes propriétés magnétiques, notamment sous forme de bande laminée à froid d'épaisseur généralement comprise entre un dixième et quelques dixièmes de millimètres. Les propriétés magnétiques obtenues sont caractérisées notamment par un champ coercitif inférieur à 55 A/m.

[0003] Pour fabriquer ces bandes à froid, on coule l'alliage sous forme de lingots ou de brames d'épaisseur supérieure à 100 mm, puis on effectue un laminage à chaud pour obtenir une bande à chaud d'épaisseur inférieure à 5 mm. Cette bande à chaud est laminée à froid pour obtenir une bande à froid sur laquelle on effectue un recuit de recristallisation à une température voisine de 750 °C. Cette technique présente l'inconvénient de nécessiter des opérations de laminage à chaud importantes.

[0004] Pour limiter, voire éviter, le laminage à chaud, il est possible de couler l'alliage en continu directement sous forme de bande mince d'épaisseur inférieure à 10 mm. Pour cela, on peut utiliser une machine de coulée continue de bande mince entre deux cylindres rotatifs à axes horizontaux. Cependant, les inventeurs ont constaté de façon surprenante que les bandes laminées à froid obtenues à partir de bandes minces coulées en continu ont un champ coercitif sensiblement plus élevé que celui des bandes laminées à froid issues de lingots ou de brames.

[0005] Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un moyen pour fabriquer des bandes laminées à froid d'alliage du type fer-nickel obtenus à partir d'une bande mince obtenue par coulée directe de bande mince, ayant des propriétés magnétiques aussi satisfaisantes que les propriétés magnétiques des bandes du même alliage, fabriquées à partir de lingots ou de brames.

[0006] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une bande en alliage du type fer-nickel contenant, principalement, de 25% à 50% en poids de nickel et de 50% à 75% en poids de fer, et, éventuellement, un ou plusieurs éléments d'alliage tels que, notamment, le cobalt, le chrome, le molybdène, le manganèse, le silicium, le vanadium, le tantale, le titane, l'aluminium, en des teneurs inférieures à 8 % en poids, le reste étant des impuretés résultant de l'élaboration, selon lequel on coule en continu une bande mince d'épaisseur inférieure à 10 mm, on lamine la bande mince, et on effectue avant ou après laminage, un traitement d'homogénéisation consistant en un maintien à une température T (en °C) pendant un temps t (en heures) tels que :

$$t \geq 0,5 \times 10^{-12} \exp(38000/(T + 273))$$

de façon à obtenir un « taux de ségrégation standard » du nickel inférieure à 0,4 %.

[0007] De préférence, la somme des teneurs en cobalt, chrome, molybdène, manganèse, silicium, vanadium, tantale, titane et aluminium est inférieure ou égale à 8 %.

[0008] De préférence, le taux de ségrégation standard du nickel est inférieure à 0,35 %.

[0009] Le traitement d'homogénéisation peut être effectué sur la bande mince directement issue de la coulée continue ou bien après laminage à chaud de la bande mince, ou encore, après une opération de laminage à froid.

[0010] De préférence, après le traitement d'homogénéisation on effectue un laminage à froid jusqu'à l'épaisseur finale de la bande, de façon à conférer à la bande une texture contrôlée.

[0011] Lorsque la teneur en nickel est comprise entre 35 % et 37 %, le champ coercitif Hc est inférieur à 45 A/m après un recuit à 750 °C pendant 15 minutes.

[0012] Lorsque la teneur en nickel est comprise entre 32 % et 34 % et la teneur en cobalt est comprise entre 3,5 % et 6,5 %, le champ coercitif Hc est inférieur à 55 A/m après un recuit à 750 °C pendant 15 minutes.

[0013] L'invention va maintenant être décrite plus en détails mais de façon non limitative, et être illustrée par des exemples.

[0014] Les inventeurs ont constaté, de façon nouvelle et tout à fait surprenante, que les propriétés magnétiques des alliages du type fer-nickel étaient affectées par la micro ségrégation du nickel dans les espaces interdendritiques résultant de la solidification.

[0015] Pour mettre en évidence cet effet, ils ont défini un « taux de ségrégation standard » qui permet de caractériser la micro ségrégation du nickel aussi bien sur une bande laminée à froid, que sur une bande à chaud destinée à être laminée à froid. La bande à chaud destinée à être laminée à froid peut être une bande mince obtenue directement par

coulée continue de bande mince et ayant, éventuellement, subi un laminage à chaud ou un traitement thermique complémentaire. Pour fixer les idées, et à titre indicatif, la bande mince obtenue directement par coulée continue de bande mince a une épaisseur comprise entre 1 mm et 10 mm.

[0016] Le « taux de ségrégation standard » défini par les inventeurs est l'estimateur sans biais de l'écart type de la distribution de la teneur en nickel dans l'épaisseur d'un feuillard laminé à froid d'épaisseur inférieure à 0,2 mm, ayant subi un recuit de recristallisation à 850 °C pendant 15 minutes.

[0017] Pour déterminer ce taux de ségrégation standard, on prend un feuillard d'épaisseur inférieure à 0,2 mm et on mesure, par microscopie électronique à balayage couplée à de la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS), la teneur en nickel en une pluralité de points répartis dans l'épaisseur, tous les 1µm, le long d'une ligne perpendiculaire à la surface. On obtient ainsi n valeurs de teneur en nickel (Ni)_j, j variant de 1 à n, et on calcule le taux de ségrégation standard, appelé σ_{Ni}, par la formule :

$$\sigma_{Ni} = \left[\sum_{j=1}^n ((Ni)_j - (Ni)_{moy})^2 / (n-1) \right]^{1/2}$$

Dans cette formule, (Ni)_{moy} est la moyenne arithmétique des (Ni)_j, et n le nombre de mesures.

[0018] Avec cette définition, en l'absence de traitement particulier, conformément à l'art antérieur, le « taux de ségrégation standard » du nickel est supérieur à 0.5 % pour une bande à froid issue d'une bande mince à chaud obtenue directement par coulée continue directe de bande mince, alors qu'il est inférieur à 0,35 % pour une bande à froid issue d'un lingot.

[0019] Pour fabriquer une bande laminée à froid issue de coulée continue de bande mince, on élabore au four à arc électrique et par affinage en poche un alliage du type fer-nickel tel que défini plus haut, et pour lequel on vise par exemple une teneur en nickel de 36 % et une teneur en manganèse comprise, de préférence, entre 0,02 % et 0,5 %, le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. L'alliage liquide ainsi obtenu est coulé sous forme d'une bande mince à l'aide d'une machine de coulée continue de bandes minces qui comporte deux cylindres disposés horizontalement, parallèlement l'un à l'autre, de façon à former une fente de largeur inférieure à 10 mm, et, en général, comprise entre 1 mm et 5 mm. Les deux cylindres tournent en sens inverse l'un de l'autre, autour de leurs axes respectifs, de façon à entraîner l'alliage vers le bas en le faisant passer à travers la fente. Les deux rouleaux sont refroidis par une circulation intérieure d'eau, si bien que l'alliage est refroidi au contact des cylindres et sort de leur emprise sous forme d'une bande solidifiée d'épaisseur sensiblement égale à la largeur de l'entrefer des cylindres. La bande mince est alors enroulée à l'aide d'une bobineuse pour obtenir une bobine qu'on laisse refroidir, en général, naturellement.

[0020] Après la coulée, la bande mince peut, éventuellement, subir un laminage à chaud effectué, de préférence, après réchauffage entre 1050 °C et 1300 °C.

[0021] La bande à chaud ainsi obtenue, est alors laminée à froid après décapage pour obtenir une bande à froid ayant l'épaisseur finale souhaitée qui peut être comprise entre 0,1 mm et 0,25 mm. En général, ce laminage à froid se fait en plusieurs étapes séparées par des recuits de recristallisation à des températures de l'ordre de 1000 °C. A titre d'exemple, une première étape permet d'atteindre une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 2 mm, une deuxième étape permet d'atteindre une épaisseur de 0,15 mm à 0,3 mm, et une dernière étape conduit à l'épaisseur finale. Le laminage à froid ne sert pas uniquement à obtenir l'épaisseur finale, mais également à conférer à la bande une texture qui, de préférence, doit être du type « cubique », et à contrôler la taille du grain qui doit, de préférence, avoir un indice AFNOR compris entre 8 et 9, environ.

[0022] Outre les opérations de laminage à chaud et à froid, la fabrication de la bande est complétée par un traitement d'homogénéisation consistant en au moins un maintien d'une durée t (en heures) à une température T (en °C), tels que :

$$t \geq A \exp(38000/(T + 273))$$

Le coefficient A est supérieur ou égal à 0,5 x 10⁻¹², et de préférence supérieur à 1 x 10⁻¹².

[0023] On peut, également, effectuer plusieurs traitements d'homogénéisation successifs, à des températures T₁, T₂...T_n, pendant des durées t₁, t₂...t_n. Dans ce cas, les temps et les températures doivent être tels que :

$$\sum_{j=1}^n t_j \exp[- (38000/(T_j + 273))] \geq A$$

EP 0 905 263 A1

(avec A supérieur à $0,5 \times 10^{-12}$, et de préférence supérieur à 1×10^{-12}).

[0024] Ces conditions correspondent, par exemple, à un maintien de 0,5 heures à 1150 °C ou de 10 minutes à 1200 °C pour une bande de 3 mm d'épaisseur (obtenue directement par coulée continue de bande mince).

5 **[0025]** Bien que le traitement d'homogénéisation soit d'autant plus efficace et facile à réaliser que le produit sur lequel il est effectué est mince, lorsque le laminage à froid final de la bande à froid est destiné, notamment, à conférer une texture et une taille de grain, le traitement d'homogénéisation doit être effectué impérativement avant ce laminage à froid final. Dans le cas contraire, il détruirait la structure et ferait grossir le grain.

10 **[0026]** Lorsque le traitement d'homogénéisation est terminé sur la bande mince, celle-ci ou la bande laminée à froid qui en est issue est caractérisée par un « taux de ségrégation standard » du nickel inférieur à 0,4 % ou même 0,35 %. Lorsque le traitement d'homogénéisation n'est terminé que sur la bande laminée à froid, seule celle-ci est caractérisée par un « taux de ségrégation standard » du nickel inférieur à 0,4 % ou 0,35 %.

15 **[0027]** Lorsque la bande laminée à froid selon l'invention est en alliage à faible coefficient de dilatation contenant principalement de 35 % à 37 % de nickel, son champ coercitif H_c est inférieur à 45 A/m après un recuit à 750 °C pendant 15 minutes. Lorsque la bande laminée à froid est en alliage à faible coefficient de dilatation contenant principalement de 32 % à 34 % de nickel et de 3,5 % à 6,5 % de cobalt, son champ coercitif H_c est inférieur à 55 A/m après un recuit à 750 °C pendant 15 minutes.

[0028] A titre d'exemple et de comparaison, on a deux coulées directes de bandes minces CCBM3 et CCBM2, et deux coulées en lingots CL1 et CL2 d'un alliage contenant 36 % de nickel, 0,3 % de manganèse, le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

20 **[0029]** Avec ces coulées, on a fabriqué des bandes laminées à froid de 0,12 mm d'épaisseur qu'on a recuit à 750°C et 850°C.

[0030] Les lingots des coulées CL1 et CL2 ont d'abord été laminés à chaud pour obtenir des bandes à chaud de 3 mm d'épaisseur, qui ont, ensuite, été laminées à froid jusqu'à l'épaisseur finale. On a obtenu ainsi les bandes à froid BL1 et BL2, données à titre de comparaison.

25 **[0031]** Les bandes minces obtenues par coulée directe de bandes minces avaient une épaisseur de 3 mm et on été utilisées pour fabriquer plusieurs bandes laminées à froid :

- à titre de comparaison, BM3C et BM2C, qui ont été obtenues directement par laminage à froid,
- conformément à l'invention, BM311, BM312, BM313, BM211 et BM212 qui, outre le laminage à froid, ont été soumises à des traitements d'homogénéisation.

[0032] Les traitements d'homogénéisation étaient :

- BM311 : maintien à 1150°C pendant 30 mn,
- 35 - BM312 : maintien à 1250°C pendant 30 mn,
- BM313 : maintien à 1200°C pendant 20 mn précédé d'un laminage à froid avec réduction de 50%,
- BM212 : maintien à 1250°C pendant 30 minutes, suivi d'un laminage à chaud avec réduction de 35 %.

40 **[0033]** Sur toutes les bandes laminées à froid ainsi obtenues, on a mesuré le « taux de ségrégation standard » du nickel σ_{Ni} , le champ coercitif H_c et la perméabilité magnétique μ_{maxcc} .

[0034] Les résultats ont été les suivants :

45

50

55

		recuit à 750°C		recuit à 850°C		
	σ_{Ni} %	Hc A/m	μ_{maxcc}	Hc A/m	μ_{maxcc}	
5	BL1	0,30	34,2	9300	26,3	11800
10	BL2	0,32	39,0	5400	28,2	6400
	BM3C	0,54	64,6	3200	52,2	3700
	BM2C	0,75	68,3	3200	56,7	3600
15	BM3I1	0,39	43,4	5200	38,2	5500
	BM3I2	0,38	44,6	5400	34,5	6400
	BM3I3	0,36	43,2	5100	36,2	5700
20	BM2I2	0,32	39,4	6200	30,0	7600
	BC1	0,30	33,9	9700	25,8	12100
25						

[0035] Ces résultats montrent d'une part qu'en fabriquant directement la bande à froid à partir d'une bande mince coulée en continu, sans effectuer de traitement d'homogénéisation, il n'est pas possible d'obtenir un champ coercitif inférieur à 50 A/m après un traitement thermique de 15 mn à 750 °C, comme cela est obtenu sans difficultés avec des bandes issues de lingots. Par contre, lorsqu'on complète la fabrication de la bande laminée à froid issue d'une bande mince coulée en continu par un traitement d'homogénéisation permettant de faire tomber la ségrégation du nickel en dessous de 0,4 %, on obtient un champ coercitif inférieur à 45 A/m.

[0036] De plus, les bandes conformes à l'invention avaient un coefficient de dilatation entre 20°C et 100°C de $0,99 \times 10^{-6}$, une taille de grain G_{AFNOR} de 9, une texture cubique $\{100\} \langle 001 \rangle$, une densité de pôles $I/I_0 = 5$, et la texture était isotrope après un traitement thermique de recristallisation de 15 mn à 750°C.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une bande en alliage du type fer-nickel contenant, principalement, de 25% à 50% en poids de nickel et de 50% à 75% en poids de fer, et, éventuellement, un ou plusieurs éléments d'alliage tels que, notamment, le cobalt, le chrome, le molybdène, le manganèse, le silicium, le vanadium, le tantale, le titane, l'aluminium, en des teneurs inférieures à 8 % en poids, le reste étant des impuretés résultant de l'élaboration, caractérisé en ce que on coule en continu une bande mince d'épaisseur inférieure à 10 mm, on lamine la bande mince, et on effectue avant ou après laminage, un traitement d'homogénéisation consistant en un maintien à une température T (en °C) pendant un temps t (en heures) tels que :

$$t \geq 0,5 \times 10^{-12} \exp(38000/(T + 273))$$

de façon à obtenir un « taux de ségrégation standard » du nickel inférieure à 0,4 %.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le taux de ségrégation standard du nickel est inférieure à 0,35 %.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que le traitement d'homogénéisation est effectué sur la bande mince directement issue de la coulée continue.

EP 0 905 263 A1

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que le traitement d'homogénéisation est effectué après laminage à chaud de la bande mince issue de coulée continue.
- 5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que le traitement d'homogénéisation est effectué après une opération de laminage à froid.
- 10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que après le traitement d'homogénéisation on effectue un laminage à froid jusqu'à l'épaisseur finale de la bande, de façon à conférer à la bande une texture contrôlée.
- 15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage est telle que la teneur en nickel est comprise entre 35 % et 37 %, et le champ coercitif H_c est inférieur à 45 A/m après un recuit à 750°C pendant 15 minutes.
- 20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage est telle que la teneur en nickel est comprise entre 32 % et 34 %, la teneur en cobalt est comprise entre 3,5 % et 6,5 %, et le champ coercitif H_c est inférieur à 55 A/m après un recuit à 750 °C pendant 15 minutes.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2020

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 595 (C-672), 27 décembre 1989 & JP 01 252725 A (NIPPON STEEL CORP), 9 octobre 1989 * abrégé *	1	C21D6/00 C21D8/02 C22C38/08 //H01J9/14
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 8, 26 août 1985 Columbus, Ohio, US; abstract no. 57558, NIPPON MINING CO., LTD., JAPAN: "Iron-nickel alloy sheet for shadow masks without linear etching stain" XP002064374 * abrégé * & JP 60 056053 A (NIPPON MINING CO., LTD., JAPAN)	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 20, 18 mai 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 160435, TSUJI, MASAHIRO ET AL: "Etching defect-free iron-nickel alloy for shadow mask" XP002064375 * abrégé * & JP 61 223188 A (NIPPON MINING CO., LTD., JAPAN)	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C21D C22C H01J
A	EP 0 719 873 A (IMPHY SA) 3 juillet 1996 * revendications; exemple *		
A	EP 0 713 923 A (IMPHY SA) 29 mai 1996 * revendications; exemple *		
-/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25 novembre 1998	Examineur Mollet, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04/C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2020

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
A	EP 0 534 460 A (YAMAHA METANIX CORP ;DAINIPPON PRINTING CO LTD (JP); MITSUBISHI EL) 31 mars 1993 * exemples 5,8,9 *		
A	FR 2 641 796 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD) 20 juillet 1990		
A	DE 196 48 505 A (NIPPON MINING CO) 28 mai 1997		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25 novembre 1998	Examineur Mollet, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)