

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 600 638**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **87 06371**

⑤1 Int Cl⁴ : C 03 C 27/02; C 22 C 38/18; C 23 C 30/00
H 01 J 9/34.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 6 mai 1987.

③0 Priorité : JP, 13 mai 1986, n° 107734/86.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 53 du 31 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : NISSHIN STEEL COM-
PANY LIMITED.* — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Akio Fujii et Koji Mukai.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet de Boisse.

⑤4 Feuille de métal pouvant être scellée à du verre tendre.

⑤7 L'invention concerne une feuille de métal pouvant être
scellée à du verre tendre.

La feuille est constituée d'un alliage Fe-Cr qui contient au
plus 0,06 % en poids de chacun de C et N, au plus 1,0 % en
poids de chacun de Si et Mn, 16 à 30 % en poids de Cr, et
de Fe et d'impuretés inévitables pour le complément, et sa
surface est revêtue de nickel. La feuille présente une bonne
affinité avec le verre et la soudure.

Utilisation pour la fabrication de tubes fluorescents.

FR 2 600 638 - A1

La présente invention concerne une feuille nickelée d'alliage Fe-Cr, pouvant être scellée ou liée à du verre tendre utilisé pour les tubes fluorescents, etc.

5 Des alliages classiques connus pour scellement à du verre tendre comprennent un alliage Fe-42 % de Ni-6 % de Cr, un alliage Fe-18 % de Cr, etc. Ces alliages sont utilisés pour être scellés à du verre tendre car leur coefficient de dilatation thermique est proche de
10 celui du verre tendre.

Une feuille de métal est amenée à la forme désirée par attaque chimique ou poinçonnage. Elle est ensuite oxydée à 900-1100°C dans une atmosphère d'hydrogène humide pendant 10 minutes environ afin de former
15 sur l'alliage un film d'oxyde de chrome ayant une épaisseur d'environ 0,5 μ m. La feuille de métal est scellée au verre par l'intermédiaire de son film d'oxyde. La feuille de métal est ensuite étamée par de la soudure afin d'y fixer des broches conductrices destinées à établir
20 une connexion électrique avec des bornes externes, le film d'oxyde ayant été éliminé par meulage mécanique ou autrement en vue de l'étamage. Malheureusement, il n'est pas possible de faire adhérer la soudure par la technique courante d'étamage car la surface de l'alliage Fe-Cr
25 se recouvre rapidement d'un film passif stable après l'élimination du film d'oxyde. C'est pour cette raison qu'en dépit de leur faible coût les alliages Fe-Cr ne sont généralement pas utilisés pour fermer des tubes fluorescents pour lesquels un étamage à la soudure est nécessaire.

30 Un but de la présente invention est de fournir une feuille de métal pouvant être scellée à du verre tendre et qui est susceptible d'être étamée à la soudure après l'élimination du film d'oxyde.

Conformément à la présente invention, il est fourni une feuille de métal pouvant être scellée ou liée à du verre tendre, caractérisée en ce qu'elle est constituée de :

- 5 pas plus de 0,06 % en poids de C,
pas plus de 0,06 % en poids de N,
pas plus de 1,0 % en poids de Si,
pas plus de 1,0 % en poids de Mn,
16 à 30 % en poids de Cr, et
10 de Fe et d'impuretés inévitables pour le complément, et en ce que sa surface est revêtue de nickel.

Dans la présente invention, la composition de l'alliage est définie comme ci-dessus pour les raisons suivantes :

- 15 La teneur en Cr est limitée à 16-30 %. Avec une proportion inférieure à 16 %, l'alliage a un coefficient de dilatation thermique qui excède trop celui du verre tendre. Avec une proportion supérieure à 30 %, l'alliage a une mauvaise aptitude au façonnage.

- 20 La teneur en C doit être aussi basse que possible afin d'améliorer la résistance de l'alliage à la corrosion. Toute proportion inférieure à 0,06 % n'est pas source de difficultés en usage pratique.

- Il suffit d'une proportion de Si inférieure
25 à 1 % pour favoriser l'oxydation interne de l'alliage pendant le traitement d'oxydation et pour améliorer l'adhérence du film d'oxyde à l'alliage.

- Un oxyde ($MnCr_2O_4$) du type spinelle est formé par Mn dans la couche superficielle; ce qui améliore
30 la mouillabilité par le verre. Cependant, un alliage contenant plus de 1 % de Mn a un coefficient de dilatation thermique trop élevé.

- L'alliage peut contenir jusqu'à 0,04 % de P, jusqu'à 0,03 % de S et jusqu'à 0,5 % de Ni à titre d'impuretés inévitables (normes ASTM).
35

L'épaisseur du revêtement de Ni doit être

tel que du Ni reste uniformément sur la couche superficielle de l'alliage une fois que le film d'oxyde a été éliminé. Par ailleurs, l'épaisseur du revêtement de Ni influe sur l'épaisseur du film d'oxyde de chrome qui doit être formé sur le revêtement de Ni. En effet, l'épaisseur du film d'oxyde de chrome formé varie en fonction de la température et de la durée de l'oxydation ainsi que de l'épaisseur du revêtement de Ni car le chrome de l'alliage diffuse à la surface en traversant le revêtement de Ni et le film d'oxyde de chrome se forme sur la couche la plus externe.

Il est donc nécessaire de déterminer l'épaisseur correcte du revêtement de Ni en considération de la température et de la durée du traitement d'oxydation afin d'obtenir un film d'oxyde dont l'épaisseur convienne pour opérer la liaison au verre tendre. Lorsque l'oxydation est effectuée à 1000°C, un revêtement de Ni ayant une épaisseur de 2 à 4 μm donne un film d'oxyde de chrome qui convient pour le scellement à du verre tendre.

Dans la présente invention, le nickelage peut être exécuté de la manière usuelle par les étapes qui consistent à dégraisser la surface de l'alliage, effectuer un traitement d'activation (facultatif), déposer une sous-couche de Ni et nickeler normalement.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent plus particulièrement la présente invention.

Exemple 1

On prépare de la manière usuelle un alliage Fe-Cr contenant 26,73 % de Cr, 0,03 % de C, 0,035 % de N, 0,40 % de Si, 0,50 % de Mn, 0,022 % de P et 0,009 % de S. On soumet des pièces d'essai à un nickelage en diverses épaisseurs de la manière usuelle. On oxyde les pièces d'essai nickelées à 100°C pendant quelques minutes dans une atmosphère d'hydrogène humide que l'on obtient en faisant barboter de l'hydrogène dans de l'eau à 35°C, de façon qu'il se forme un film d'oxyde d'environ 0,5 μm

d'épaisseur. On élimine le film d'oxyde des pièces d'essai en les frottant avec du papier de verre. Immédiatement après, on applique un fondant à la surface des pièces d'essai et on les plonge dans un bain de soudure à 250°C. On examine les pièces d'essai ainsi traitées pour déterminer la surface (exprimée en pourcentage) recouverte de soudure. Les résultats figurent sur le Tableau 1.

Tableau 1

Epaisseur du revêtement de Ni (μm)	0	1	2	4	6
Surface recouverte de soudure* (%)	55	100	100	100	100

* $\frac{\text{Surface ayant pris la soudure}}{\text{Surface plongée dans la soudure}} \times 100 (\%)$

Il ressort du Tableau 1 que la pièce d'essai qui n'est pas nickelée ne se recouvre pas correctement de soudure, bien qu'elle ait été plongée dans le bain de soudure immédiatement après l'élimination de son film d'oxyde. Par contre, les pièces d'essai portant un revêtement de Ni d'au moins 1 μm d'épaisseur se recouvrent à 100 % de soudure.

25 Exemple 2

On soumet à un traitement d'oxydation, de la même manière qu'à l'Exemple 1, des pièces d'essai du même alliage qu'à l'Exemple 1, portant ou non un revêtement de nickel de 2 μm d'épaisseur. On plonge ensuite les pièces d'essai dans le bain de soudure au bout de diverses périodes de temps après avoir éliminé leur film d'oxyde. On examine les pièces d'essai pour déterminer la surface (exprimée en pourcentage) recouverte de soudure. Les résultats figurent sur le Tableau 2.

Tableau 2

	Temps (min) avant immersion dans le bain de soudure				
	0,5	1	2	5	120
5 Sans revêtement de Ni	55%	30%	20%	20%	20%
Avec revêtement de Ni de 2 μ m	100%	100%	100%	100%	100%

Il ressort du Tableau 2 que les pièces d'essai non nickelées prennent mal la soudure, même quand elles sont plongées dans la soudure au bout d'une période de temps relativement courte, et que la surface recouverte diminue à mesure qu'augmente le délai avant immersion. Par contre, dans le cas des pièces d'essai portant un revêtement de Ni épais de 2 μ m, la soudure prend bien indépendamment du délai avant immersion dans le bain de soudure.

Exemple 3

On soumet à un traitement d'oxydation, de la même manière qu'à l'Exemple 1, des pièces d'essai du même alliage qu'à l'Exemple 1, portant ou non un revêtement de Ni de 2 μ m d'épaisseur. On scelle ensuite les pièces d'essai à des plaques de verre tendre et on examine 50 spécimens des plaques de verre pour en déterminer le craquellement. Les résultats figurent sur le Tableau 3.

Tableau 3

	Avec revêtement de Ni de 2 μ m	Sans revêtement de Ni
30 Spécimens craquelés (%)	0	0

Il ressort du Tableau 3 qu'à l'instar des éprouvettes non nickelées, les éprouvettes portant un revêtement de Ni épais de 2 μ m sont capables d'une bonne liaison sans faire craqueler le verre.

Exemple 4

On prépare des pièces d'essai à partir d'une feuille laminée à froid (0,7 mm d'épaisseur) du même alliage qu'à l'Exemple 1. On soumet les pièces d'essai, portant ou non un revêtement de nickel de 2 μm d'épaisseur, à un traitement d'oxydation dans les conditions susmentionnées. On lie les pièces d'essai à du verre tendre. On mesure la résistance de liaison en appliquant à la partie liée une charge de cisaillement par traction. Les résultats figurent sur le Tableau 4.

Tableau 4

	Avec revêtement de Ni de 2 μm	Sans revêtement de Ni
15 Résistance au cisaillement par traction	2,1 kg/mm ²	2,0 kg/mm ²

Il ressort du Tableau 4 qu'à l'instar des pièces d'essai non nickelées, les pièces d'essai portant un revêtement de Ni de 2 μm possèdent une résistance de liaison convenable.

Ainsi, comme décrit ci-dessus, la présente invention fournit une feuille d'alliage Fe-Cr pouvant être scellée ou liée à du verre tendre, qui est peu coûteuse et qui a une affinité satisfaisante et stable pour le verre.

REVENDICATIONS

1. Feuille de métal pouvant être scellée ou liée à du verre tendre, caractérisée en ce qu'elle est constituée de :

- 5 pas plus de 0,06 % en poids de C,
pas plus de 0,06 % en poids de N,
pas plus de 1,0 % en poids de Si,
pas plus de 1,0 % en poids de Mn,
16 à 30 % en poids de Cr, et
de Fe et d'impuretés inévitables pour le
10 complément, et en ce que sa surface est revêtue de nickel.
2. Feuille de métal selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'épaisseur de son revêtement de nickel n'est pas inférieure à 1 μm .