

(19)



(11)

EP 1 975 269 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

01.10.2008 Bulletin 2008/40

(51) Int Cl.:

C22C 38/08 ^(2006.01)

C22C 19/00 ^(2006.01)

H01F 10/12 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07290382.6**

(22) Date de dépôt: **30.03.2007**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL BA HR MK RS

(71) Demandeur: **Imphy Alloys**

93200 Saint Denis (FR)

(72) Inventeurs:

• **Waeckerle, Thierry**

58000 Nevers (FR)

• **Danylova, Olena**

58000 Nevers (FR)

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie**

ARCELOR France

Arcelor Research Intellectual Property

5 Rue Luigi Cherubini

93212 La Plaine Saint-Denis Cedex (FR)

(54) **Alliage austénitique fer-nickel-chrome-cuivre**

(57) L'invention concerne un alliage austénitique fer-nickel-chrome-cuivre dont la composition comprend en % en poids :

Ni $\leq$ 36 %

Cr $\geq$ 0,02 %

Cu $\geq$ 0,1%

Cu + Co $\leq$ 15 %

0,01 $\leq$ Mn $\leq$ 6 %

0,02 $\leq$ Si $\leq$ 2 %

0 $\leq$ Al + Ti $\leq$ 3 %

0 $\leq$ C $\leq$ 2 %

0 $\leq$ V + W $\leq$ 6%

0 $\leq$ Nb + Zr $\leq$ 0,5%

EP 1 975 269 A1

EP 1 975 269 A1

$$0 \leq \text{Mo} \leq 8$$

$$\text{Sn} \leq 1$$

$$0 \leq \text{B} \leq 0,006\%$$

$$0 \leq \text{S} + \text{Se} + \text{Sb} \leq 0,008\%$$

$$0 \leq \text{Ca} + \text{Mg} \leq 0,020\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, les pourcentages en nickel, chrome, cuivre, cobalt étant tels que l'alliage satisfait en outre les conditions suivantes :

$$\text{Co} < \text{Cu}$$

$$\text{Co} < 4\% \text{ si } \text{Cr} > 7,5\%$$

$$\text{Eq1} > 28 \% \text{ avec } \text{Eq1} = \text{Ni} + 1,2\text{Cr} + (\text{Cu}/5)$$

$$\text{Cr} < 7,5 \% \text{ si } \text{Ni} > 32,5 \%,$$

et la teneur en manganèse respectant en outre les conditions suivantes :

- si $\text{Eq3} \geq 205$, $\text{Mn} \leq \text{Ni} - 27,5 + \text{Cu} - \text{Cr}$
 - si $180,5 \leq \text{Eq3} \leq 205$, $\text{Mn} \leq 4\%$
 - si $\text{Eq3} \leq 180,5$, $\text{Mn} \leq 2\%$
- avec

$$\text{Eq3} = 6\text{Ni} - 2,5\text{X} + 4(\text{Cu} + \text{Co}) \quad \text{et} \quad \text{X} = \text{Cr} + \text{Mo} + \text{V} + \text{W} + \text{Si} + \text{Al}$$

Description

[0001] La présente invention est relative à un alliage austénitique fer-nickel chrome-cuivre, plus particulièrement destinée à la fabrication de dispositifs électromagnétiques.

[0002] Les alliages fer-nickel et fer-nickel-chrome riches en nickel sont connus depuis longtemps et utilisés dans de nombreuses applications du génie électrique (électronique, électrotechnique), de la visualisation, du transport d'énergie, de la régulation thermique ou de la sécurité électrique, grâce à leurs propriétés physiques originales et variées.

[0003] Ainsi, ils présentent des dilatabilités thermiques entre 20 et 100°C comprises entre 2 et $13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ selon leur composition, ce qui est une caractéristique exceptionnelle pour un matériau ductile, propre à quelques rares matériaux.

[0004] Ils présentent également une bonne à très bonne tenue à la corrosion aqueuse, d'autant meilleure que le pourcentage en nickel, voire en chrome, augmente.

[0005] On observe également une grande aptitude à la mise en forme, liée à la structure austénitique monophasée, permettant laminage aisé à très faibles épaisseurs, découpe, poinçonnage, étampage, emboutissage à grande vitesse.

[0006] Leur comportement ferromagnétique, caractérisé par l'existence d'un point de Curie T_c (température de disparition du ferromagnétisme) est également remarquable ainsi que leurs propriétés magnétiques (perméabilité relative μ_r , champ coercitif H_c , pertes magnétiques P).

[0007] Celles-ci sont très bonnes, allant dans le sens d'une faible consommation d'énergie pour aimanter ces alliages. Ainsi ces alliages fer-nickel et fer-nickel-chrome sont utilisés depuis longtemps dans les applications électromagnétiques où il est impératif, soit d'économiser de l'énergie (moteurs électriques horlogers, relais haute sensibilité de disjoncteur différentiel, moteurs à grande vitesse et faible échauffement, ...), soit de disposer d'un hystérésis très réduit pour limiter significativement la dispersion de mesure des capteurs magnétiques (transformateur de courant, capteur de courant continu, résolveurs et synchro-résolveurs) ou les pertes hystérétiques (transformateur de mesure, de modem ...), soit encore d'offrir une canalisation très privilégiée des flux magnétiques comme dans certaines culasses magnétiques d'actionneur à grande dynamique (injecteur électromagnétique d'essence par exemple), dans les moteur-roue, dans les blindages magnétiques passifs à forte atténuation.

[0008] Les alliages fer-nickel, dont le champ coercitif est généralement inférieur à 125 mOe, permettent ainsi un saut réel de consommation d'énergie des systèmes électriques, par rapport aux matériaux de type fer-silicium traditionnellement utilisés, puisque ces derniers atteignent des champs coercitifs de l'ordre de 190 mOe suivant une seule direction ce qui n'intéresse que peu d'application, soit plus généralement valent de 500 à 1250 mOe lorsque l'application a besoin de véhiculer le flux magnétique dans différentes directions du matériau (moteurs, génératrices, etc.).

[0009] Il existe cependant un besoin pour l'amélioration de certaines propriétés de ces alliages fer-nickel, comme celle relatives à la résistance à la corrosion en milieux aqueux acide et à la corrosion en brouillard salin qui ne sont pas toujours suffisantes dans certains environnements agressifs.

[0010] En outre, la fabrication de feuilles de ces alliages comprend des traitements thermiques industriels dans des atmosphères souvent peu pures, ce qui entraîne la formation d'une couche oxydée en surface qui protège le métal de base contre une oxydation plus importante. Mais, cette couche de surface est très peu adhérente et très peu solide mécaniquement, ce qui rend son action protectrice peu efficace.

[0011] Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant une composition d'alliage présentant une résistance à la corrosion aqueuse acide et à la corrosion en brouillard salin améliorée, apte à la formation d'une couche d'oxydation de surface solide et adhérente, qui puisse être employée pour de nombreuses applications et qui présente un coût réduit.

[0012] A cet effet, l'invention a pour premier objet un alliage austénitique fer-nickel-chrome-cuivre dont la composition comprend en % en poids :

$$\text{Ni} \leq 36 \%$$

$$\text{Cr} \geq 0,02 \%$$

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

$$\text{Cu} + \text{Co} \leq 15 \%$$

EP 1 975 269 A1

$$0,01 \leq \text{Mn} \leq 6 \%$$

5

$$0,02 \leq \text{Si} \leq 2 \%$$

$$0 \leq \text{Al} + \text{Ti} \leq 3 \%$$

10

$$0 \leq \text{C} \leq 2 \%$$

15

$$0 \leq \text{V} + \text{W} \leq 6\%$$

$$0 \leq \text{Nb} + \text{Zr} \leq 0,5\%$$

20

$$0 \leq \text{Mo} \leq 8$$

$$\text{Sn} \leq 1$$

25

$$0 \leq \text{B} \leq 0,006\%$$

30

$$0 \leq \text{S} + \text{Se} + \text{Sb} \leq 0,008\%$$

$$0 \leq \text{Ca} + \text{Mg} \leq 0,020\%$$

35

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, les pourcentages en nickel, chrome, cuivre, cobalt étant tels que l'alliage satisfait en outre les conditions suivantes :

40

$$\text{Co} < \text{Cu}$$

$$\text{Co} < 4\% \text{ si } \text{Cr} > 7,5\%$$

45

$$\text{Eq1} > 28 \% \text{ avec } \text{Eq1} = \text{Ni} + 1,2\text{Cr} + (\text{Cu}/5)$$

50

$$\text{Cr} < 7,5 \% \text{ si } \text{Ni} > 32,5 \%,$$

et la teneur en manganèse respectant en outre les conditions suivantes :

55

- si $\text{Eq3} \geq 205$, $\text{Mn} \leq \text{Ni} - 27,5 + \text{Cu} - \text{Cr}$
- si $180,5 \leq \text{Eq3} \leq 205$, $\text{Mn} \leq 4\%$
- si $\text{Eq3} \leq 180,5$, $\text{Mn} \leq 2\%$

avec $Eq3 = 6Ni - 2,5X + 4(Cu + Co)$ et $X = Cr + Mo + V + W + Si + Al$

[0013] La solution proposée est une famille d'alliages Fe-Ni-Cr-Cu austénitiques et ferromagnétiques se prêtant à une élaboration industrielle économique, par four à arc ou à induction, ayant peu d'éléments onéreux et offrant des performances élevées ou originales pour plusieurs domaines d'applications qui vont être détaillés par la suite. Il n'a jamais été découvert jusqu'à maintenant qu'une famille d'alliage pouvait satisfaire toutes ces propriétés. De plus l'utilisation d'un même alliage pour applications très différentes (par exemple en satisfaisant à la fois des besoins en dilatabilité réduite, en tenue à la corrosion, en magnétisme et point de Curie) permet d'en produire un tonnage plus important, d'avoir une plus grande expérience de production industrielle et donc un alliage plus fiable en termes de reproductibilité des propriétés.

[0014] En outre, les présents inventeurs ont constaté l'aptitude du silicium, du chrome et du cuivre, à renforcer mécaniquement et chimiquement la couche protectrice oxydée de surface et à la rendre très adhérente. Ainsi la couche oxydée devient très stable dans le temps du traitement thermique ou de l'utilisation en atmosphère ambiante oxydante, très stable chimiquement vis à vis de produits chimiques extérieurs et très stable mécaniquement vis à vis des chocs et frottements entre pièces métalliques lors du cycle industriel de production.

[0015] En outre, cet oxyde très stable présente généralement une épaisseur fine de quelques microns, selon le cycle de traitement thermique utilisé. Cette faible épaisseur d'oxyde est particulièrement intéressante en horlogerie, car elle limite et calibre en même temps l'entrefer entre stator et noyau magnétique de bobine, entraînant respectivement à la fois une limitation de l'énergie consommée par la pile de la montre et une réduction de la dispersion industrielle des moteurs horlogers.

[0016] L'invention va maintenant être décrite plus en détail mais de façon non limitative et illustrée par des exemples.

[0017] L'alliage selon l'invention comprend en % poids, les teneurs définies ci-dessous.

[0018] La teneur en nickel est limitée à 36%, de préférence à 35% en poids et de façon plus particulièrement préférée à 34%, voire à 29%. Une telle limitation permet de limiter fortement le coût de la nuance. Elle permet également d'avoir une résistivité électrique d'au moins $70\mu\Omega.cm$, voire d'au moins $80\mu\Omega.cm$ si la teneur en nickel est inférieure à 34%, ce qui est un des éléments d'une bonne dynamique d'aimantation (les deux autres étant une faible épaisseur de métal et un faible champ coercitif). Pour certaines applications, telle que la fabrication de bilames, on préfère maintenir la teneur en nickel supérieure ou égale à 30% afin de garantir un point de Curie élevé.

[0019] La teneur en chrome est supérieure ou égale à 0,02% car il faut un minimum de chrome pour avoir les propriétés de tenue à la corrosion demandées. Par ailleurs, lorsque la teneur en nickel est comprise entre 32,5 et 36%, la teneur en chrome est limitée à 7,5%, afin de limiter le coût de l'ensemble des éléments autres que le fer et le silicium.

[0020] Ces caractéristiques permettent d'améliorer la tenue à la corrosion aqueuse acide, à la corrosion atmosphérique et à l'oxydation à chaud de la nuance, car on observe la formation d'un oxyde superficiel très stable chimiquement, qui est en outre très adhérent au métal. En outre, l'ajout de ces éléments ne dégrade pas significativement les autres propriétés d'usage de l'alliage, telles que le point de Curie ou l'aimantation à saturation.

[0021] La teneur en cuivre est supérieure ou égale à 0,1% et est limitée à une teneur de 15% et de préférence à une teneur de 10% (afin de limiter le coût de l'ensemble des éléments autres que le fer et le silicium), avec substitution possible par du cobalt. Outre son impact sur la résistance à la corrosion de la nuance, le cuivre améliore sensiblement l'adhérence de la couche oxydée se formant à chaud à la surface de l'alliage.

[0022] On préfère que la nuance ne contienne pas de cobalt en raison de son coût et pour cette même raison, si le cobalt est présent, il est nécessaire que sa teneur soit inférieure à celle du cuivre. En outre, lorsque le chrome est présent à raison de plus de 7,5%, le cobalt doit être limité à 4% au maximum, et de préférence à 2%, car on veut limiter le coût de l'ensemble des éléments autres que le fer et le silicium.

[0023] L'ajout d'au moins 0,02% de silicium permet d'améliorer de façon significative la tenue à l'usure mécanique de la couche d'oxyde de surface. En outre, le silicium peut être ajouté à hauteur de 2% à l'alliage selon l'invention pour participer à sa désoxydation au four à arc, sans nuire aux autres propriétés de l'alliage.

[0024] Par ailleurs, les présents inventeurs ont constaté que les teneurs en nickel, chrome et cuivre devaient respecter la relation suivante :

$$Eq1 > 28 \% \text{ avec } Eq1 = Ni + 1,2Cr + (Cu/5)$$

[0025] En effet, le respect de cette condition permet de garantir le caractère austénitique de l'alliage, sans lequel aucune des propriétés d'usage de l'alliage ne seraient conforme aux buts recherchés et qui empêcherait également d'avoir une bonne aptitude à la mise en forme.

[0026] La teneur en manganèse est comprise entre 0,01 et 6% en poids, et de préférence entre 0,02 et 6% en poids, ce qui permet d'obtenir un alliage se transformant bien à chaud grâce à la formation de sulfures, sans dégrader les propriétés d'usage de l'alliage, telles que le point de Curie ou l'aimantation à saturation. Afin de maintenir des valeurs

d'induction à saturation Bs supérieures à 4000 G, on préfère que la teneur en manganèse reste inférieure à 5 %. De façon plus particulièrement préférée, la teneur en manganèse est comprise entre 0,1 et 1% en poids. De plus, en présence de chrome, son effet sur l'induction à saturation est aggravé, d'où la nécessité de le limiter comme suit :

5	Mn≤Ni-27,5+Cu-Cr	si Eq3≥ 205
	Mn ≤ 4%	si 180,5 ≤ Eq3≤ 205
	Mn ≤ 2%	si Eq3≤ 180,5

10 avec Eq3 = 6Ni-2,5X+4(Cu+Co) et
X = Cr+Mo+V+W+Si+Al

[0027] L'alliage peut également comprendre des éléments d'addition tels que le carbone, le titane, l'aluminium, le molybdène, le vanadium, le tungstène, le niobium, le zirconium, l'étain, le bore, le soufre, le sélénium, l'antimoine, le calcium ou le magnésium.

15 **[0028]** Le carbone peut être ajouté à l'alliage à hauteur de 2% et de préférence à hauteur de 1% pour durcir l'alliage par formation de carbures. Cependant, lorsque l'application de l'alliage nécessite un champ coercitif Hc de moins de 125 mOe, la teneur en carbone sera maintenue inférieure à 0,1% après élaboration-solidification en lingot ou brame car sa présence dégrade fortement cette caractéristique. De plus pour atteindre cette caractéristique (Hc) et la conserver dans le temps, un traitement thermique de décarburation pourra être appliqué à la tôle mince dans l'état final afin de
20 diminuer significativement le pourcentage de carbone à moins de 100ppm, et de préférence à moins de 50ppm.

[0029] Le titane et l'aluminium peuvent être ajoutés à l'alliage à hauteur cumulée de 3% afin de durcir la nuance par précipitation de composés Ni₃(Ti,Al). L'ajout d'aluminium peut également améliorer l'aptitude à la soudabilité de l'alliage sur du verre. Cependant, lors des traitements thermiques sous gaz réducteur, on souhaite utiliser l'ammoniaque craqué ou un mélange préalable d'azote + hydrogène. Hors, l'azote se combine dès les recuits à basse température en composés
25 de type AlN ou TiN, et il faut donc réduire la teneur en résiduels Al, Ti au plus bas pour assurer la compatibilité entre hautes performances magnétiques et traitement thermique sous gaz comportant de l'azote. Ce point s'applique en particulier à toute application nécessitant des hautes performances magnétiques et impliquant des recuits sous atmosphère contenant de l'azote. Dans ce cas de figure, on limite la teneur cumulée en titane et aluminium à 30 ppm et de préférence à 20 ppm.

30 **[0030]** Le molybdène peut être ajouté à hauteur de 8 % pour améliorer à la fois la résistance mécanique et la résistance à l'oxydation à chaud de l'alliage. On se limitera de préférence à 4% pour limiter le coût des éléments autres que Fe et Si.

[0031] Le vanadium et le tungstène peuvent être ajoutés à l'alliage à hauteur cumulée de 6%, afin d'améliorer sa ténacité, et sont ajoutés de préférence à moins de 3% afin de limiter le coût de l'ensemble des éléments autres que le fer et le silicium.

35 **[0032]** Le niobium et le zirconium peuvent être ajoutés à l'alliage à hauteur cumulée de 0,5% afin d'améliorer sa résistance mécanique.

[0033] L'étain peut être ajouté à l'alliage à hauteur de 1% en substitution partielle du chrome.

[0034] Le bore peut être ajouté à l'alliage selon l'invention en des quantités allant de 2 à 60 ppm, et de préférence de 5 à 10 ppm, afin d'améliorer sa découabilité par formation de nitrures de bore. En dessous de cette fourchette, son effet n'est plus observable, tandis que cet effet sature au-dessus de 60ppm.

40 **[0035]** Le soufre est une impureté présente dans les ferrailles utilisées pour l'élaboration de l'alliage, mais peut également être ajoutée en des quantités allant de 5 à 80 ppm, et de préférence de 10 à 30 ppm afin d'améliorer également la découabilité et l'usinabilité de l'alliage par formation de sulfure de manganèse. On pourra substituer tout ou partie du soufre par l'ajout de sélénium et/ou d'antimoine.

45 **[0036]** Lorsqu'on les ajoute en tant qu'additifs de découabilité, les teneurs cumulées en soufre et en bore sont de préférence comprises entre 5 et 60 ppm et de préférence on associe ces deux éléments dans le respect de leur plage préférée respective.

[0037] De la même façon, on peut ajouter à l'alliage selon l'invention du calcium et du magnésium à hauteur cumulée de 4 à 200 ppm pour améliorer la découabilité par formation de composés de type MgO ou CaO, la large plage de Ca+Mg permettant de régler le compromis entre l'aptitude à la découpe et les performances magnétiques, puisque
50 contrairement à certains sulfures (MnS...) et nitrures (AlN....) un recuit réducteur à haute température ne pourra pas les dissoudre en fin de fabrication.

[0038] Le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés inévitables issues de l'élaboration. Parmi celles-ci, on citera plus particulièrement le phosphore, l'azote et l'oxygène qui sont contenus à hauteur maximum de 500ppm. Pour certaines applications, il est nécessaire de limiter les teneurs cumulées en oxygène et azote à 100 ppm afin de
55 maintenir le champ coercitif dans les limites souhaitées.

[0039] D'une façon générale, l'alliage selon l'invention peut être élaboré et fabriqué sous forme de bande laminée à chaud, puis à froid avant d'être recuite puis éventuellement écrouie. On peut également s'arrêter au stade de la bande

laminée à chaud.

[0040] L'alliage selon l'invention peut également être utilisé sous forme de produits massifs, forgés ou non, de barres ou de fils issus d'un laminage à chaud éventuellement complété d'un tréfilage.

[0041] Les bandes ou pièce en alliage pourront être obtenues par tout procédé adapté, tel que l'homme du métier sait le faire.

[0042] Ainsi, l'alliage selon l'invention sera de préférence fondu au four à induction sous vide en lingots. Les lingots pourront être forgés entre 1100 et 1300°C, puis laminés à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C. On pourra ensuite décaper chimiquement la bande à chaud puis la laminer à froid jusqu'à l'épaisseur requise.

[0043] Lorsque l'on souhaite développer une structure cristallographique particulière, de type {100}<001>, on procède à un laminage à froid avec un taux d'écrouissage global de 90 à 99% en plusieurs passes sans recuit intermédiaire entre chaque passe.

[0044] A l'issue du laminage à froid, on pratique de préférence un recuit entre 800 et 1100°C durant 1 heure pour adoucir la bande l'alliage et faciliter ainsi sa découpe ou sa mise en forme ultérieure. Mais il peut être encore plus avantageux de découper par poinçonnage, estampage à grande vitesse dans l'état écroui en fin de laminage à froid, surtout si le métal a été optimisé vis-à-vis de cette mise en oeuvre par les éléments cités précédemment tels que B, S, Ca, Mg, Se...

[0045] Après découpe ou mise en forme, les pièces obtenues pourront avantageusement être recuites à 1100°C pendant 3 heures sous H₂ purifié (point de rosée < -70°C) afin, notamment, d'optimiser les propriétés magnétiques de l'alliage. En revanche, ce recuit peut être tout à fait inutile si on recherche particulièrement des propriétés de dilatation ou de point de Curie ou de résistance à la corrosion.

[0046] Comme on l'a vu précédemment, les alliages selon l'invention peuvent être produits en recuit industriel sous tout type de gaz.

[0047] Les alliages selon l'invention trouvent des applications potentielles dans de nombreux domaines. On définit ainsi des domaines de composition préférés, regroupant des alliages plus particulièrement adaptés à une application donnée, qui vont être décrits en détail ci-après.

Dispositifs électromagnétiques à autorégulation de température

[0048] Dans un premier mode de réalisation préféré, les pourcentages en nickel, chrome, cuivre, cobalt, molybdène, manganèse, vanadium, tungstène, silicium et aluminium sont tels que l'alliage satisfait en outre les conditions suivantes :

$$0,02 \leq \text{Mn}$$

$$\text{Eq2} \geq 0,95 \text{ avec } \text{Eq2} = (\text{Ni} - 24)[0,18 + 0,08(\text{Cu} + \text{Co})]$$

et

$$\text{Eq3} \geq 161$$

et

$$\text{Eq4} \leq 10 \text{ avec } \text{Eq4} = \text{Cr} - 1,125(\text{Cu} + \text{Co})$$

et

$$\text{Eq5} \leq 13,6 \text{ avec } \text{Eq5} = \text{Cr} - 0,227(\text{Cu} + \text{Co})$$

et

$$\text{Eq6} \geq 150 \text{ avec } \text{Eq6} = 6\text{Ni} - 2,5\text{X} + 1,3(\text{Co} + \text{Cu})$$

et

$$Eq7 \geq 150 \text{ avec } Eq7 = 6Ni - 5Cr + 4Cu$$

et

[0049] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de dispositifs électromagnétiques à autorégulation de température.

[0050] Un matériau ferromagnétique doux présente une perméabilité μ très supérieure à la perméabilité du vide. Lorsque ce matériau est soumis à une excitation magnétique variable dans le temps, il génère beaucoup plus de pertes magnétiques avant d'atteindre une valeur caractéristique appelée point de Curie T_c que lorsqu'il dépasse cette température au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferromagnétique. De plus, l'aimantation à saturation du matériau, ses pertes magnétiques et donc sa génération de puissance thermique décroissent au fur et à mesure que l'on se rapproche de T_c .

[0051] L'autorégulation en température est alors réalisée autour du point de Curie de l'alliage si les pertes magnétiques résiduelles propres à tout conducteur non magnétique sont évacuées, c'est à dire que le flux de chaleur partant de l'alliage soit supérieur au flux de chaleur générée en pertes magnétiques. Pour cela, on a parfois besoin d'accoler à l'alliage selon l'invention un matériau bien meilleur conducteur thermique comme l'aluminium ou le cuivre, chargé d'évacuer les pertes paramagnétiques et permettant, notamment, l'autorégulation de température dans les applications de cuisson par induction où la chaleur d'un récipient chauffé malencontreusement à vide ne s'évacuerait sinon que par convection naturelle.

[0052] Cette technique a été notamment décrite dans le brevet d'application EP 1 455 622, où l'autorégulation de température est obtenue en associant des alliages à bas T_c entre 30 et 350°C et au moins 32,5% de nickel, avec un diffuseur thermique en aluminium permettant d'évacuer les pertes magnétiques de l'alliage Fe-Ni-Cr lorsqu'il atteint T_c .

[0053] La principale propriété d'usage reste donc le point de Curie fonctionnel qui est recherché entre 30°C et 400°C pour la cuisson par induction, le chauffage industriel par induction par exemple de buses d'injecteurs, de moules de composite, le réchauffage d'aliments de boissons, nourritures, produits médicaux, de sang et constituants, de matières molles ou organiques etc...

[0054] On recherche aussi une tenue minimale à la corrosion et à l'oxydation puisque les alliages sont souvent au contact de différents milieux et/ou constituants dans des atmosphères industrielles. On demande ainsi une bonne stabilité chimique de l'alliage se traduisant par une bonne tenue à la corrosion aqueuse, une bonne tenue à la corrosion en brouillard salin et une bonne stabilité mécanique (adhésion + tenue à l'usure) de la couche oxydée de surface en atmosphère chaude et oxydante.

[0055] Par ailleurs, on recherche également de façon préférentielle, des alliages présentant un coefficient de dilatation entre 20 et 100°C supérieur à $4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$, voire supérieure à $7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$. Cette caractéristique permet notamment de réduire l'éventuel effet bilame pouvant exister entre l'alliage et une couche de conducteur étroitement associé à l'alliage par placage, grippage, soudage, dépôt plasma, etc....

[0056] En revanche, il n'y a pas d'exigence particulière sur les propriétés magnétiques et le champ coercitif peut être très dégradé. On peut donc ajouter des proportions importantes de carbone de l'ordre de 2% au maximum et de préférence moins de 1%. Il est en effet connu depuis longtemps que le carbone en grande quantité met le réseau cristallin sous contrainte forte et accroît ainsi l'interaction d'échange entre moments magnétiques et donc augmente le point de Curie, ce qui permet de diminuer encore le pourcentage de nickel pour conserver le même niveau de point de Curie et donc la même température d'autorégulation.

[0057] L'application d'autorégulation de température n'est cependant pas restreinte à la cuisson par induction des liquides et solides alimentaires, mais s'adresse plus généralement à tout système domestique ou industriel utilisant un inducteur électromagnétique et au moins une pièce active thermiquement sur des éléments de passage qui doivent être momentanément chauffés sans excéder certaine température critique.

[0058] A titre d'exemple, on citera l'injection de fluides plus ou moins visqueux, alimentaires ou non, pour accélérer la production de portion de matière préchauffée pour dégustation, ou aussi comme pré-requis avant une autre opération industrielle telle que le collage thermo-activé, la polymérisation de plastiques, composites etc....

[0059] On citera également le chauffage rapide et autorégulé de surface de moules de forme pour composites thermodurcissables (besoin de réguler la température entre 200 et 350°C selon le type de composite) ou thermoplastiques (besoin de réguler la température entre 150 et 250°C selon le type de composite).

[0060] On citera encore le chauffage autorégulé d'une aiguille ou insert en alliage bas T_c bio-compatibilisé par un revêtement, au centre d'une tumeur maligne (dont les cellules craignent plus la chaleur que les cellules normales).

[0061] On citera enfin le chauffage autorégulé d'une matrice d'extrusion, de filage, etc. permettant de limiter le gradient thermique dans la pièce mise en oeuvre au travers de la filière, limitant ainsi contrainte interne, fragilisation de surface,

gradient de propriétés, inhomogénéités structurales....

[0062] Les alliages selon l'invention tels que définis ci-dessus permettent d'atteindre toutes les propriétés requises.

[0063] En particulier, les inventeurs ont constaté que le respect des valeurs limites des équations 2 à 7 permet de garantir aussi bien un niveau d'induction à saturation à 20°C supérieur à 0, et même supérieur à 1000G permettant d'émettre de la chaleur par pertes magnétiques, qu'un point de Curie $T_c \geq 30^\circ\text{C}$.

[0064] D'une façon plus générale, et quelle que soit l'application selon l'invention, on constate qu'en adaptant la composition de l'alliage, on peut modifier la valeur de chacune des équations 2 à 7, de façon à être conforme à la valeur limite imposée dans une application particulière, et ainsi régler le niveau d'induction, ainsi que la valeur de T_c de l'alliage en question.

Dispositifs à autorégulation de flux magnétique

[0065] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$\text{Ni} \leq 29\%$$

$$\text{Co} \leq 2\%$$

$$0,02 \leq \text{Mn} \leq 2\%$$

$$\text{Eq2} \geq 0,95 \text{ avec } \text{Eq2} = (\text{Ni} - 24)[0,18 + 0,08(\text{Cu} + \text{Co})]$$

et

$$\text{Eq3} \geq 161$$

et

$$\text{Eq4} \leq 10 \text{ avec } \text{Eq4} = \text{Cr} - 1,125(\text{Cu} + \text{Co})$$

et

$$\text{Eq5} \leq 13,6 \text{ avec } \text{Eq5} = \text{Cr} - 0,227(\text{Cu} + \text{Co})$$

et

$$\text{Eq6} \geq 150 \text{ avec } \text{Eq6} = 6\text{Ni} - 2,5\text{X} + 1,3(\text{Co} + \text{Cu})$$

et

$$\text{Eq7} \geq 160$$

[0066] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de dispositifs à autorégulation de flux magnétique.

[0067] La régulation de flux magnétique d'un dispositif en fonction de la température ambiante s'appuie sur la décroissance de l'aimantation à saturation avec la température au voisinage du point de Curie, avec un taux de décroissance sensiblement constant et assez fort. Ceci permet par un système à dérivation de flux de compenser exactement la

décroissance d'aimantation des aimants en jouant sur les rapports de section de passage de flux magnétique entre aimant et alliage de compensation et ainsi de fournir toujours le même flux magnétique dans une plage donnée de température.

[0068] Cette autorégulation de flux magnétique est réalisée le plus couramment autour de la température ambiante, et en particulier entre 30°C et +100°C. On a donc besoin de différents alliages qui auront un point de Curie T_c à l'intérieur de cette plage de température.

[0069] En revanche, il n'y a pas d'exigence particulière sur les propriétés magnétiques et dans ce cas d'application le champ coercitif peut-être très dégradé par rapport à la limite de 10A/m correspondant au potentiel de performance des nouveaux alliages selon l'invention. Comme précédemment, on pourra ajouter jusqu'à 2% de carbone et de préférence jusqu'à 1% de carbone.

Dispositifs à dilatation contrôlée

[0070] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$Ni \leq 35\%$$

$$0,02 \leq Mn$$

$$C \leq 0,5\%$$

$$Eq2 \geq 1$$

$$Eq3 \geq 170$$

$$Eq4 \leq 10 \text{ avec } Eq4 = Cr - 1,125(Cu + Co)$$

et

$$Eq5 \leq 13,6 \text{ avec } Eq5 = Cr - 0,227(Cu + Co)$$

et

$$Eq6 \geq 159$$

$$Eq7 \geq 160 \text{ avec } Eq7 = 6Ni - 5Cr + 4Cu$$

[0071] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de dispositifs à dilatation contrôlée.

[0072] On entend par alliage à dilatation contrôlée, des alliages présentant des coefficients de dilatation plus faibles que les autres alliages métalliques ($\alpha_{20-100} > 10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$), c'est à dire typiquement, $\alpha_{20-100} < 10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ ou $\alpha_{20-300} < 13 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$.

[0073] Ils trouvent un usage dans les applications nécessitant de conserver une géométrie et des cotes précises de certains de ces composants en fonction de la température, ou bien nécessitant une forte compatibilité en dilatabilité thermique entre un de ces matériaux actifs et un alliage à dilatation contrôlée, apportant d'autres fonctions (conducteur de courant par exemple, ou encore support mécanique). Ces applications ont en commun de faire subir aux composants des variations de température dans une plage allant de 20 à 450°C.

[0074] Pour certaines applications, il est ainsi nécessaire d'être étroitement compatible en dilatation thermique avec

un autre matériau actif dans l'application (silicium, germanium, AsGa, SiC, verres sodiques, autres verres, inox à faibles dilatations, céramiques etc....). Cette étroite compatibilité entre un autre matériau et l'alliage permet à l'ensemble de ces deux matériaux liés par plaquage, soudage, collage, brasage, grippage... de se dilater ensemble sans modifier leur

forme, les cotes évoluant uniquement de façon prévisible en conséquence de la loi générale de dilatation thermique.

Un autre avantage de cette étroite compatibilité de dilatation est qu'il y a très peu de contraintes internes d'origine thermique entre les deux matériaux ce qui rend la fatigue thermique en fonctionnement du bi-matériau négligeable, prolongeant ainsi considérablement sa durée de vie.

[0075] Une de ces applications est la connectique de circuit intégré (leadframe) où l'alliage est lié étroitement au semi-conducteur pour lui amener le courant électrique. Il est ainsi nécessaire d'employer un alliage à dilatation contrôlée, pour fortement limiter la fatigue thermique et la détérioration prématurée de l'interface.

[0076] Une autre application est le pour support mécanique à faible dilatation dans une plage de température prédéfinie. Par exemple, un vidéoprojecteur utilise une multitude de petits miroirs dont la position doit bouger le moins possible avec la mise en chauffe de l'appareil qui peut amener le support des miroirs jusqu'à 400-450°C localement.

[0077] Une autre application est la fabrication de supports et boîtiers de transistor, semi-conducteurs de circuit de l'optoélectronique (AsGa par ex), tubes de RX, traversées étanches de verres ...

[0078] Dans toutes ces applications, l'alliage à dilatation contrôlée est étroitement lié à un semi-conducteur ou à un verre ou à une céramique, et les besoins en dilatabilité peuvent aller de 4 à 5.10⁻⁶/°C à 11.10⁻⁶/°C. On peut citer pour exemple le support/cerclage des grandes vitres de toit automobiles (ouvrantes ou non), où l'alliage doit impérativement se dilater avec la colle qui les lie de la même façon que la dalle de verre. On peut citer aussi le support basse déformation des céramiques comme les PZT piézoélectriques utilisées comme actionneur en injection de carburant auto.

[0079] Il est également possible que l'alliage à dilatation contrôlée n'apporte que cette seule fonction dans l'application, tout en étant apte à être mis en forme de façon précise par pliage, emboutissage, estampage, fluotournage, usinage mécanique ou chimique (gravure), soudage, etc...: Dans ce cas, la pièce mécanique aux cotes précises réalisées dans l'alliage à dilatation contrôlée a pour avantage de se dilater faiblement et de façon prédéfinie dans une large plage de température. Ainsi les pièces d'un canon à électron chauffent sous l'effet des électrons, en ne leur offrant que certains trous pour passer (calibrage du faisceau électronique) ce qui est la fonction de ces pièces : on a donc besoin d'alliage se dilatant aussi peu que possible dans toute la plage de température de travail, et ayant une bonne aptitude à la mise en forme.

[0080] Outre la dilatabilité, une bonne tenue à la corrosion aqueuse acide, une bonne tenue à la corrosion sous brouillard salin et une bonne tenue à l'usure mécanique de la couche d'oxyde sont des propriétés recherchées. Ces propriétés sont obtenues avec des recuits industriels peu coûteux (point de rosée faible ou dégradé) ou dans des environnements sévères sans avoir besoin de protection supplémentaire.

[0081] Ces alliages représentent donc de bonnes solutions de substitution aux alliages FeNi conventionnels, tout en contenant moins de nickel que ceux-ci.

Capteurs de courants, de transformateurs de mesure ou capteurs magnéto-harmoniques

[0082] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$\text{Cu} \leq 10\%$$

$$0,02 \leq \text{Mn}$$

$$\text{C} \leq 0,1$$

$$\text{Eq2} \geq 1$$

$$\text{Eq3} \geq 170$$

$$\text{Eq4} \leq 10 \text{ avec } \text{Eq4} = \text{Cr} - 1,125(\text{Cu} + \text{Co})$$

$$\text{Eq5} \leq 13,6 \text{ avec } \text{Eq5} = \text{Cr} - 0,227(\text{Cu} + \text{Co})$$

$$\text{Eq6} \geq 159$$

$$\text{Eq7} \geq 160 \text{ avec } \text{Eq7} = 6\text{Ni} - 5\text{Cr} + 4\text{Cu}$$

[0083] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de capteurs de courants ou de transformateurs de mesure.

[0084] De préférence, on recherche une aptitude à obtenir les bonnes performances magnétiques sous tout type d'atmosphère industrielle non oxydante telle que gaz neutre, He, H₂, N₂, NH₃ etc...ce qui contraint alors réduire le plus possible la teneur en Titane, de préférence < 30ppmTi, de préférence < 20ppmTi.

[0085] On entend par capteur de courant ou transformateur de mesure, les dispositifs de détection de courant ou de champ magnétique dans un objectif d'alerte de dépassement seuil (disjoncteur différentiel électronique) ou de mesure de courant, de champ (transformateur de courant, de tension, compteur d'énergie, capteur de courant continu).

[0086] Ce type d'applications nécessite tout particulièrement un faible champ coercitif tandis que l'aimantation à saturation peut-être faible (4000 à 8000G à 20°C) comme par exemple dans nombre de cas de capteur de courant à boucle fermée, ou bien peut-être élevée (>10 000G) comme dans le cas des capteurs de courant à boucle ouverte.

[0087] La grandeur principale de l'application est la précision de mesure qui est fortement liée au champ coercitif de l'alliage utilisé, ainsi que dans beaucoup de cas la linéarité B-H de la courbe d'aimantation ou du cycle d'hystérésis : plus H_c est faible, meilleure est la précision de mesure.

[0088] Pour certaines applications, tels que les transformateurs-capteurs de courant à large bande de fréquence, il faut une très faible hystérésis dynamique pour garantir une bonne précision de mesure aux moyennes fréquences, ce qui peut être obtenu par des structures à boucle fermée fonctionnant à basse induction, mais aussi en choisissant des matériaux à faible H_c et haute résistivité électrique.

[0089] En synthèse, un matériau adapté à ces applications doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Induction B_s à 20°C de 4000G à plus de 13000G selon l'application
- H_c < 75 mOe (de préférence < 37 mOe)
- Résistivité électrique $\rho_{el} > 60\mu\Omega.cm$ (de préférence $\rho_{el} > 70\mu\Omega.cm$).

[0090] Dans certains cas d'applications, on recherche en outre la linéarité de la courbe d'aimantation B-H jusqu'au coude de la courbe d'aimantation. Cette linéarité est caractérisée par le rapport Br/B_m de l'induction rémanente sur une induction mesurée en zone d'approche à saturation. Si Br/B_m < 0,3 la linéarité devient exploitable dans ces applications spécifiques à noyaux magnétiques sans entrefer localisé.

[0091] Les alliages selon l'invention permettent d'atteindre l'ensemble de ces propriétés.

[0092] La composition adaptée à ces applications est également adaptée à la fabrication de capteurs magnéto-harmoniques.

[0093] Dans cette application, un matériau à haute perméabilité et faible champ coercitif est soumis à la polarisation magnétique plus ou moins grande d'un matériau magnétique semi-rémanent ; l'état d'aimantation de ce dernier (aimanté, désaimanté ou partiellement aimanté) correspond à une information ou une alarme qui est transmise au matériau doux au travers de la polarisation de celui-ci. Le matériau doux est excité en moyenne fréquence par un champ magnétique externe, produisant pas, peu ou beaucoup d'harmonique du fondamental émis selon que le matériau doux était soumis à respectivement un semi-rémanent désaimanté, partiellement aimanté ou aimanté. Ainsi l'amplitude détectée d'harmonique est l'image du niveau de polarisation du semi-rémanent.

[0094] Par exemple dans une bibliothèque, ce dispositif est glissé à l'état aimanté dans la jaquette de chaque livre stocké. Lors d'un emprunt, le livre est enregistré et en même temps désaimanté pour passer sans encombre le portique de sécurité (pas d'émission d'harmonique). Si le livre n'a pas été désaimanté par l'appareillage spécifique, le taux important d'émission d'harmonique enclenche la mise en route du signal d'alerte lors du passage vers la sortie sous le portail de détection.

[0095] Pour réagir dynamiquement à de telles impulsions il faut une grande dynamique d'aimantation c'est à dire une résistivité électrique élevée, une très faible épaisseur de bande typiquement inférieure à 50μm, et de préférence inférieure à 30μm, et un faible champ coercitif, typiquement H_c inférieure à 63 mOe, et de préférence inférieure à 25 mOe. Le champ coercitif contrôle aussi au 1^{er} ordre la sensibilité du capteur magnéto-harmonique et permettra de le déclencher

pour un éloignement de l'antenne d'excitation d'autant plus grand que Hc est faible. Le champ coercitif est la propriété la plus contraignante pour le domaine de composition qui devra être limité en cuivre pour cette raison.

[0096] En synthèse, un matériau adapté à ces applications doit présenter les caractéristiques suivantes :

- 5 - Hc < 63 mOe (de préférence < 25 mOe) à la fois pour avoir une bonne sensibilité du capteur au champ d'excitation moyenne fréquence et pour limiter l'hystérésis dynamique (donc favoriser la dynamique d'aimantation)
- Résistivité électrique $r_{el} > 60 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (de préférence $r_{el} > 80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) pour avoir une bonne dynamique de réponse à l'excitation externe moyenne fréquence.

10 **[0097]** Les alliages selon l'invention permettent d'atteindre l'ensemble de ces propriétés.

Moteurs et actionneurs électromagnétiques

15 **[0098]** Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$0,05\% \leq \text{Mn} \leq 2\%$$

20
$$\text{C} \leq 0,1$$

$$\text{Eq2} \geq 1,5$$

25
$$\text{Eq3} \geq 175$$

30
$$\text{Eq4} \leq 7 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq4} \leq 10 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq5} \leq 10,6 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq5} \leq 13,6 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

35
$$\text{Eq6} \geq 164$$

40
$$\text{Eq7} \geq 160 \text{ avec } \text{Eq7} = 6\text{Ni} - 5\text{Cr} + 4\text{Cu}$$

[0099] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de moteurs et actionneurs électromagnétiques.

45 **[0100]** De préférence, on recherche une aptitude à obtenir de bonnes performances magnétiques sous tout type d'atmosphère industrielle non oxydante telle que gaz neutre, He, H₂, N₂, NH₃ etc... ce qui contraint alors réduire le plus possible la teneur en Titane, de préférence < 30ppmTi, de préférence < 20ppmTi.

[0101] Les moteurs et actionneurs électromagnétique pouvant être fabriqués selon l'invention présentent une puissance volumique moyenne à forte, une grande précision de mouvement, une faible dissipation et un faible coût.

50 **[0102]** On englobera dans cette application tous les dispositifs électromagnétiques non polarisés comportant une pièce mobile (rotor pour système rotatif t.q. moteur, alternateur, synchro-résolveur, capteur de couple réductant, moteur-roue etc..., palette ou noyau pour les systèmes en translation t.q. moteur linéaire, électrovanne, injecteur, actionneur linéaire impulsif type camless etc...) en matériau magnétique doux à haute résistivité électrique et faibles pertes magnétiques, et une partie statique comportant un matériau magnétique aimanté.

[0103] Les dispositifs selon l'invention présentent en particulier les caractéristiques suivantes :

- 55 - un encombrement assez réduit à très réduit selon la puissance transférée dans l'application, sachant que plus la puissance de l'actionneur ou capteur ou moteur est forte, plus il est important de disposer d'un matériau à saturation élevée. Ceci implique une induction à saturation supérieure à 5000 G,

- une faible dissipation d'énergie (ou bon rendement énergétique) grâce à une résistivité électrique élevée ($>70\mu\Omega\cdot\text{cm}$), un faible H_c ($< 125 \text{ mOe}$), une perméabilité assez élevée en courant continu ($>5 000\mu_0$),
- une bonne précision de placement de la partie mobile en réduisant fortement le phénomène d'hystérésis dynamique unidirectionnel ou rotationnel (obtenu avec $H_c < 125 \text{ mOe}$, et de préférence $< 75 \text{ mOe}$). Cette propriété est tout particulièrement importante pour les capteurs de couple à réluctance variable, pour les résolveurs et synchro-résolveurs et plus généralement pour tous les systèmes rotatifs à faible réluctance d'entrefer.

[0104] Dans ce type d'applications, les culasses magnétiques peuvent être réalisées par empilage de pièces découpées, à des épaisseurs assez faibles ($>0,1 \text{ mm}$, de préférence $0,15 \text{ mm}$) permettant de limiter au maximum les courants induits macroscopiques, les pertes magnétiques, le phénomène d'hystérésis dynamique ; dans les systèmes à sollicitations magnétiques unidirectionnelles (électrovannes, électro-injection, actionneur Camless, actionneur de sécurité gaz par exemple), on utilise plutôt une tôle épaisse ou un fil mis à la forme de la culasse finale par emboutissage/formage/pressage/ usinage etc avant recuit final.

[0105] Dans le cas des dispositifs à champs magnétiques tournants (systèmes rotatifs par exemple) il est préférable que l'alliage présente une isotropie la meilleure possible de ses performances magnétiques car sinon cela introduit des oscillations de couple en fonction du pas de rotation (cas des moteurs), des fluctuations de réluctance magnétique en fonction de la position de la pièce mobile (cas du synchro-résolveur, du capteur de couple réluctant ...). On résout le problème soit en utilisant des séquences de laminage-recuit ne développant pas de texture cristallographique, soit en développant une texture de type « planaire » par exemple $\{100\}<0vw>$ ou $\{111\}<uvw>$

[0106] Dans le cas de dispositif d'actionneur électromagnétique de sécurité, non polarisé, tel que ceux utilisés pour prévenir les fuites de gaz domestique sur les systèmes de chauffage à gaz (chauffe-eau par exemple), on a besoin de faibles courants d'enclenchement et de déclenchement du dispositif (ainsi qu'une faible différence entre ces courants) ce qui passe nécessairement par des faibles champs coercitifs (voir ci-dessus) et de faibles entrefers entre culasse magnétique et noyau mobile de l'actionneur, mais aussi par une faible rémanence pour garantir le déclenchement même avec de très faibles entrefers, pour réduire la différence des courants d'enclenchement et déclenchement, pour réduire la dispersion de production des performances du dispositif. On recherche en particulier dans ce cas d'application $B_r/B_{\text{max}} < 0,5$ et de préférence $< 0,3$ (B_{max} induction pour un champ magnétique au moins égal à $3H_c$).

[0107] Les alliages selon l'invention permettent d'atteindre l'ensemble de ces propriétés.

Staturs pour moteurs d'horlogerie

[0108] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$0,05\% \leq \text{Mn} \leq 2\%$$

$$\text{C} \leq 0,1$$

$$\text{Co} \leq 1,8\%$$

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

$$\text{Eq2} \geq 1,5$$

$$\text{Eq3} \geq 175$$

$$\text{Eq4} \leq 7 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq4} \leq 10 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq5} \leq 10,6 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq5} \leq 13,6 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq6} \geq 164$$

$$\text{Eq7} \geq 160 \text{ avec } \text{Eq7} = 6\text{Ni} - 5\text{Cr} + 4\text{Cu}$$

l'alliage satisfaisant en outre au moins une des relations suivantes :

$$0,0002 \leq B \leq 0,002\%$$

$$0,0008 \leq S + Se + Sb \leq 0,004\%$$

$$0,001 \leq Ca + Mg \leq 0,015\%$$

[0109] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de stators pour moteurs d'horlogerie, en particulier du type pas à pas.

[0110] De préférence, on recherche une aptitude à obtenir les bonnes performances magnétiques sous tout type d'atmosphère industrielle non oxydante telle que gaz neutre, He, H₂, N₂, NH₃ etc....ce qui contraint alors à réduire le plus possible la teneur en Titane, de préférence < 30ppmTi, de préférence <20ppmTi.

[0111] Pour ce type d'applications, on recherche des alliages avec un coût faible tout en satisfaisant un certain nombre de propriétés.

[0112] On recherche tout d'abord une bonne découabilité de la bande d'alliage par poinçonnage, estampage ou tout autre procédé adapté, permettant une faible usure d'outil et une grande cadence de découpe. En effet, le métal est livré par le producteur à l'état écroui ou adouci afin de conserver une dureté mécanique suffisante du métal propice à la découabilité par estampage et à grande cadence. Pourtant cette dureté n'est pas suffisante pour parvenir à découper des centaines de milliers de pièces de stator sans faire de bavures significatives et sans user la matrice de découpe et surtout le poinçon de découpe au point de devoir le réaffûter ou le remplacer. Pour y parvenir, il faut aussi insérer dans le métal certaines distributions inclusionnaires fines jouant le rôle du « découper suivant le pointillé » lors du processus de découpe entre poinçon et matrice. De plus ces fines inclusions doivent pouvoir s'éliminer lors du recuit haute température ultérieur d'optimisation des propriétés magnétiques. C'est pourquoi les alliages selon l'invention destinés à cette application incorporent de 8 à 40ppm de S, Se, Sb et/ou de 2 à 20ppm et/ou de 10 à 150ppm de Ca, Mg.

[0113] On recherche ensuite une induction à saturation Bs qui doit être supérieure à 4000 G à 60°C, et de préférence inférieure à 7000 G.

[0114] On cherche également à réduire au maximum la consommation électrique du moteur horloger lorsqu'il est utilisé à sa puissance nominale, c'est à dire lorsque les alliages magnétiques du stator travaillent à proximité du coude d'aimantation B-H du matériau.

[0115] Pour cela, pour une épaisseur de stator limitée à un minimum de 0,4mm en-dessous de laquelle la rigidité mécanique ne serait plus suffisante, l'alliage doit présenter une résistivité électrique de plus de 70μΩ.cm, et de préférence supérieure à 80 μΩ.cm et un bas champ coercitif Hc inférieur à 125 mOe et de préférence inférieur à 75 mOe avant montage dans la montre.

[0116] Par ailleurs, la consommation électrique de la montre ne doit pas augmenter significativement lorsque la température ambiante augmente. En effet, si l'aimantation de travail diminue significativement lorsque la température croît, alors pour fournir toujours le couple minimum à la rotation d'un demi-tour du rotor, le générateur d'énergie doit fournir beaucoup plus d'énergie pour conserver le niveau d'aimantation du stator et donc le couple moteur s'appliquant sur le rotor. Ainsi dans le cas d'utilisation de la montre en atmosphère chaude, la consommation augmentera sensiblement.

[0117] Pour contrôler la consommation électrique lorsque la température ambiante augmente, il faut donc que l'aimantation à saturation Js reste stable dans la plage de fonctionnement potentielle de la montre à savoir de -40°C à +60°C : une telle caractéristique est systématiquement obtenue lorsque le point de Curie de l'alliage Tc est supérieur ou égal à 100°C.

[0118] On recherche également une bonne tenue à la corrosion. En effet, les pièces magnétiques de stator, une fois découpées et passées au traitement thermique d'optimisation des performances magnétiques, sont stockées, acheminées puis montées à l'air libre dans les mouvements horlogers. Ces montages se font de plus en plus massivement

dans des pays où règne une grande corrosion atmosphérique, notamment d'origine saline ou due à la pollution atmosphérique (soufre, chlore...).

[0119] En fonction de la qualité et de la durée de vie recherchée pour la montre, l'exigence de résistance à la corrosion acide sera plus ou moins élevée. En effet, la durée de vie de la montre n'excède pas le temps de dégradation sensible de l'alliage du stator par corrosion atmosphérique. S'il s'agit de moteur horloger de qualité entrant dans des zones de fabrication de renom comme « Swiss-made » ou « Japan-made », la montre est faite pour durer quelques années et l'alliage horloger ne doit pas se corroder significativement dans ce laps de temps. S'il s'agit d'un moteur horloger haut de gamme ou de montre transparente avec notamment des pièces du moteur visibles, celui-ci doit en principe fonctionner sans problème durant la vie d'une personne.

[0120] Les différents niveaux de tenue à la corrosion peuvent alors s'évaluer selon :

- mouvement horloger bas de gamme : tenue à la corrosion minimale avec $I_{\max}^{\text{ox}} \leq 5\text{mA}$,
- mouvement horloger de qualité type « Swiss-made » ou « Japan-made » : tenue à la corrosion intermédiaire avec $I_{\max}^{\text{ox}} \leq 3\text{mA}$,
- mouvement horloger visible en fonctionnement (montre transparente)

ou garanti à vie : tenue à la corrosion haute performance, avec $I_{\max}^{\text{ox}} \leq 1\text{mA}$.

Inductances ou transformateurs pour l'électronique de puissance

[0121] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que:

$$\text{Cu} \leq 10\%$$

$$0,02 \leq \text{Mn}$$

$$\text{C} \leq 0,1$$

$$\text{Eq2} \geq 1,5\%$$

$$\text{Eq3} \geq 189$$

$$\text{Eq4} \leq 4 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq4} \leq 7 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq5} \leq 4 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq5} \leq 7 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq6} \geq 173$$

$$\text{Eq7} \geq 185$$

[0122] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication d'inductances ou de transformateurs pour l'électronique de puissance.

[0123] Les circuits magnétiques des composants magnétiques passifs utilisés en électronique de puissance ou dans tout autre système de conversion d'énergie en moyenne fréquence (quelques centaines de Hz à quelques centaines de kHz) nécessitent l'utilisation d'inductance de lissage ou de transformateurs qui constituent souvent des parties volumineuses des alimentations de puissance.

[0124] Dans le dimensionnement de ces composants, c'est à la fois l'aimantation à saturation du noyau magnétique

mais aussi les pertes Joule-conducteur et les pertes magnétiques générées et évacuées par l'ensemble du composant qui fixent le potentiel accessible de réduction de volume lié au matériau magnétique doux utilisé.

[0125] Il en découle qu'un bon noyau magnétique de composant magnétique passif type inductance de stockage ou lissage, ou transformateur de puissance doit tout d'abord avoir une induction à saturation élevée aux températures d'utilisation, qui se situent typiquement autour de 100-120°C. On recherche ainsi une induction à saturation $B_s^{100^\circ\text{C}}$ supérieure ou égale à 4000G, ce qui correspond à une induction à saturation à 20°C, $B_s^{20^\circ\text{C}}$ qui soit supérieure à 8000G ou bien encore à un point de Curie T_c supérieur ou égal à 150°C.

[0126] Il doit également présenter de faibles pertes magnétiques aux températures d'utilisation, ce qui correspond, pour des épaisseurs de métal d'au plus 50μm, à une résistivité électrique à 100°C supérieure à 60μΩ.cm, et de préférence supérieure à 100μΩ.cm et à une faible hystérésis dynamique caractérisée par un champ coercitif H_c à 100°C inférieur à 75 mOe et de préférence inférieur à 37,5 mOe. On n'impose donc que le champ coercitif H_c à 20°C soit inférieur ou égal à 75 mOe, et de préférence inférieur à 37,5 mOe. Il est en effet bien connu par l'homme de l'art que H_c décroît avec la température dans les matériaux magnétiques doux, lorsque la température se rapproche du point de Curie, et ainsi on obtiendra a fortiori les performances à 100°C si on les a garanties à 20°C.

[0127] De plus, les pertes résiduelles des alliages selon l'invention pourront être compensées par une bien meilleure aptitude à extraire ces pertes grâce à la conduction thermique élevée des alliages métalliques et à la très grande aptitude à la mise en forme et en oeuvre de ces culasses magnétiques très ductiles et permettant d'y installer facilement des circuits de refroidissements ou de donner une forme complexe au circuit magnétique.

Bilames

[0128] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que:

$$\text{Ni} \geq 30\%$$

$$0,02 \leq \text{Mn}$$

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

$$\text{Eq2} \geq 1,5$$

$$\text{Eq3} \geq 189$$

$$\text{Eq4} \leq 4 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq4} \leq 7 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq5} \leq 4 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq5} \leq 7 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq6} \geq 173$$

$$\text{Eq7} \geq 185$$

$$Eq8 \geq 33 \text{ avec } Eq8 = Ni + Cu - 1,5Cr$$

[0129] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de bilames.

[0130] Dans cette application, une variation de température peut être transformée soit en déformation du bilame, soit en élévation de l'extrémité du bilame, l'autre extrémité étant maintenue en position, soit en force exercée par l'extrémité libre de bilame, grâce à la liaison étroite de deux matériaux en forme de bande étroite et plate, de dilatabilités différentes.

[0131] Les pièces de bilame peuvent servir aussi bien de capteur de surintensité au travers de la résistivité électrique du matériau multicouche et de sa déflexion, de capteur de température au travers de la déflexion du bilame qui coupe alors un circuit électrique ou encore d'actionneur thermomécanique au travers de la force engendrée par la dilatation non équilibrée des différents constituants du bilame. Dans tous les cas, l'action du bilame passe par sa déflexion dont l'amplitude est proportionnelle à la différence de dilatation entre les deux constituants externes du bilame. La sensibilité de l'actionneur bilame sera d'autant plus grande que l'écart de dilatabilité sera grand pour des épaisseurs données de bande et un écart donné de température.

[0132] On recherche donc un matériau présentant un coefficient de dilatation moyen entre 20 °C et 100 °C α_{20-100} qui soit inférieur ou égal à $7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et de préférence inférieur ou égal à $5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et simultanément un coefficient de dilatation moyen α_{20-300} qui soit inférieur ou égal à $10 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et de préférence inférieur ou égal à $8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, pour permettre une utilisation sur une large plage de température.

[0133] Une autre grandeur importante lorsque la source de chaleur provient du courant électrique qui traverse le bilame, est la résistivité électrique ρ_{el} . Ainsi un bilame ayant une forte résistivité électrique moyenne chauffera beaucoup plus et montera à une température plus élevée qu'un bilame à faible résistivité électrique. Il en résultera soit une amplitude de flèche ou déflexion du bilame dans le même rapport, ou une force du bilame-actionneur dans les mêmes rapports. De plus la résistivité électrique est inversement proportionnelle à la conductivité thermique qui assure de son côté l'uniformisation de la température et assure donc la dynamique de la réponse-bilame.

[0134] On recherche donc les matériaux présentant une résistivité électrique à 20 °C - ρ_{el} - supérieure à $75 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, de préférence supérieure à $80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

[0135] Par ailleurs, l'adjonction d'une troisième couche métallique comme le cuivre ou le nickel entre les couches à faible et haute dilatabilité permet de régler différents compromis de résistivité/conductivité sans changer les dilatabilités.

[0136] En outre, il est nécessaire d'avoir un matériau présentant un point de Curie T_c supérieur ou égal à 160 °C, et de préférence supérieur à 200 °C pour conserver une bonne stabilité en température des propriétés de dilatation.

[0137] Pour obtenir ce point de Curie élevé, cette faible dilatabilité, et cette forte résistivité électrique, il est nécessaire que les alliages selon l'invention présentent plus de 30% de nickel et respectent l'équation 8 définie par :

$$Eq8 = \%Ni + \%Cu - 1,5\%Cr \geq 33$$

Noyaux de bobines de moteurs d'horlogerie ou de relais électromagnétiques à haute sensibilité

[0138] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$0,05\% \leq Mn \leq 2\%$$

$$C \leq 0,1$$

$$Eq2 \geq 2$$

$$Eq3 \geq 195$$

$$Eq4 \leq 2 \text{ si } Ni \leq 32,5, \text{ ou } Eq4 \leq 6 \text{ si } Ni > 32,5$$

$$\text{Eq5} \leq 2 \text{ si } \text{Ni} \leq 32,5, \text{ ou } \text{Eq5} \leq 6 \text{ si } \text{Ni} > 32,5$$

$$\text{Eq6} \geq 180$$

$$\text{Eq7} \geq 190$$

[0139] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de noyaux de bobines de moteurs d'horlogerie ou de relais électromagnétiques à haute sensibilité.

[0140] De préférence, on recherche une aptitude à obtenir les bonnes performances magnétiques sous tout type d'atmosphère industrielle non oxydante telle que gaz neutre, He, H₂, N₂, NH₃ etc...ce qui contraint alors à réduire le plus possible la teneur en titane, de préférence < 30ppmTi, de préférence <20ppmTi.

[0141] Dans un objectif général de faible consommation électrique de la montre, le champ magnétique destiné à aimanter le circuit magnétique horloger doit être produit avec le minimum de courant électrique, c'est à dire avec le maximum de spires de la bobine d'excitation, ce qui engendre d'utiliser un fil très fin et un noyau magnétique à haut flux magnétique afin de réduire la section du noyau et de placer une bobine aussi grosse que possible.

[0142] L'alliage magnétique du noyau doit donc nécessairement offrir une haute saturation magnétique puisque le flux magnétique est le produit de l'aimantation par la section du matériau. On recherche donc des alliages ayant une induction à saturation B_s à 20°C qui soit supérieure à 10 000G.

[0143] L'alliage doit aussi offrir un faible champ coercitif H_c ainsi qu'une résistivité électrique élevée pour réduire les pertes magnétiques, et ainsi limiter la consommation électrique de la montre. On recherche donc des alliages présentant un champ coercitif H_c à 20°C qui soit inférieur à 125mOe et de préférence inférieur à 75mOe et une résistivité électrique ρ_{el} qui soit supérieure à 60μΩ.cm et de préférence supérieure à 80μΩ.cm.

[0144] En outre, les alliages selon l'invention destinés à cette application présentent de préférence une bonne découplabilité et peuvent donc incorporer à titre optionnel, de 8 à 40ppm de S, Se, Sb et/ou de 2 à 20ppm et/ou de 10 à 150ppm de Ca, Mg.

[0145] Les alliages selon l'invention permettent d'atteindre l'ensemble de ces propriétés.

[0146] Dans un mode de réalisation préféré, les alliages selon l'invention présentent une induction à saturation B_s supérieure à 13 000G et leur composition doit alors respecter l'équation 9 :

$$\text{Eq9} \geq 13000 \text{ avec } \text{Eq9} = 1100(\text{Ni} + \text{Co}/3 + \text{Cu}/3) - 1200\text{Cr} - 26000$$

[0147] Les compositions adaptées à la fabrication de noyaux de bobines de moteurs horlogers sont également adaptées à la fabrication de relais électromagnétiques à haute sensibilité.

[0148] Un relais électromagnétique est un actionneur mécanique à commande électrique, où une culasse magnétique généralement massive pour de raison de facilité et faible coût de production/mise en forme, est refermée par une pièce de matériau et en bascule sur une extrémité de jambe de culasse. La position de bascule entre « ouverte » et « fermée » résulte de l'équilibre entre une force mécanique de rappel d'un ressort (placé à l'extérieur de la culasse et tendant à ouvrir le circuit magnétique en faisant pivoter la palette mobile autour de la jambe de culasse) et une force électromagnétique constituée au repos de la seule force d'attraction magnétique de la culasse aimantée par un aimant sur la palette. Au repos, la palette ferme la culasse.

[0149] Un bobinage entoure une jambe de la culasse de telle sorte que si un courant électrique provenant d'un événement extérieur et devant être converti en signal mécanique le parcourt, il s'ajoute une force magnétique de répulsion de la palette par rapport à la culasse, qui fait diminuer l'amplitude de la force d'attraction magnétique. Ainsi suivant l'amplitude du courant électrique dans le bobinage, la force de répulsion peut atteindre un niveau suffisant pour que l'action du ressort l'emporte en ouvrant le relais et actionnant un système mécanique. C'est sur ce principe que fonctionnent notamment les disjoncteurs électriques.

[0150] Pour que ce type de relais fonctionne avec une haute sensibilité il faut qu'une faible variation de courant dans la bobine provoque une forte variation de la force de répulsion et il faut en outre que ce comportement soit proportionnel sur une plage suffisamment étendue de courant afin de permettre un préréglage adéquat du relais. Ceci revient à définir un besoin de perméabilité élevée dans une plage d'induction B-H assez linéaire, centrée sur le point

de fonctionnement au repos du relais, qui correspond à l'aimantation du relais polarisé par l'aimant et pour une fréquence de sollicitation donnée.

[0151] Plus le matériau a une induction à saturation B_s élevée, plus la variation d'induction dans la culasse sous l'effet du courant I sera élevée et plus la sensibilité du relais sera grande et sa puissance élevée à perméabilité dynamique donnée. On a besoin également d'une induction à saturation B_s à 20°C supérieure à 10 000 G et de préférence supérieure à 13 000 G, ainsi que d'une bonne dynamique d'aimantation obtenue par une résistivité électrique élevée, ρ_{el} supérieure à $60\mu\Omega.cm$ et de préférence supérieure à $70\mu\Omega.cm$ et d'un faible champ coercitif H_c (à 20°C) inférieur à 125mOe et de préférence inférieur à 75mOe.

[0152] Par ailleurs, une tenue à la corrosion minimale est demandée car les relais sont souvent protégés par des boîtiers non hermétiques, laissant passer l'atmosphère environnante potentiellement chaude, humide, oxydante (Cl, S...) alors que l'état non oxydé du métal durant son fonctionnement pendant des années est important pour garantir la reproductibilité des conditions de déclenchement par la non-dérive de ses performances magnétiques. Il faut que I_{max}^{ox} reste inférieur à 5mA et de préférence inférieur à 3mA, voire inférieur à 1 mA.

Dispositifs de mesure de température et de marquage de dépassement de température, sans contact

[0153] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$Cu \leq 10\%$$

$$0,02 \leq Mn$$

$$C \leq 1\%$$

$$Eq2 \geq 0,4$$

$$Eq3 \geq 140$$

$$Eq4 \leq 10$$

$$Eq5 \leq 13,6$$

$$Eq6 \geq 140$$

$$Eq7 \geq 125$$

[0154] Cette composition est plus particulièrement adaptée à la fabrication de dispositifs de mesure de température ou de marquage de dépassement de température, sans contact.

[0155] Les pièces magnétiques d'étiquettes de mesure de température sans contact (mesure en temps réel, utilisant un phénomène magnétique réversible) ou de mesure de dépassement de température sans contact (mesure a posteriori, utilisant un phénomène irréversible mais permettant une réinitialisation de l'étiquette à la fin du processus de surveillance) utilisent en même temps des matériaux très différents, tels que des matériaux magnétiquement doux (« l'alliage ») et des matériaux magnétiques à aimantation permanente (MAP) dans une configuration stabilisée de température et de champs magnétiques environnants. Cette surveillance de température est, par le principe même de l'étiquette, réalisée dans la plage de température immédiatement en dessous et autour du point de Curie de l'alliage magnétique doux.

[0156] Dans cette application, on peut par exemple utiliser une plaque de MAP de section S1 solidarisé avec une

plaque de matériau à très haute perméabilité de section S_2 , tel qu'un alliage FeNi mince ou un alliage amorphe, en laissant un entrefer faible d entre les deux matériaux. Le matériau MAP joue le rôle de polariseur magnétique du matériau magnétiquement doux adjacent. De plus, soit sur l'autre face du MAP soit encore entre le MAP et le matériau à haute perméabilité, mais séparé du matériau de celui-ci par l'entrefer d , on place une troisième plaque constituée d'un alliage selon l'invention présentant un point de Curie T_c .

[0157] Lorsque la température ambiante se rapproche du point de Curie T_c de l'alliage selon l'invention, celui-ci est moins aimanté et le flux magnétique du MAP se referme pour une partie plus importante sur le matériau à haute perméabilité qui se trouve polarisé à un niveau d'aimantation croissant et dépendant du ratio T/T_c .

[0158] En excitant alors le matériau à haute perméabilité avec un champ moyenne fréquence à partir d'une antenne distante, une variation d'aimantation ΔJ est produite autour de l'aimantation de polarisation J_1 et le matériau va émettre des harmoniques de façon importante, car on a préalablement optimisé J_1 dans ce sens, via le choix de S_1 , S_2 et d .

[0159] Le point de Curie fonctionnel qui est recherché se situe entre -50°C et 400°C , et en particulier entre -30°C et $+100^\circ\text{C}$ pour de nombreuses applications de surveillance de température des produits comestibles comme la chaîne du froid, les températures des celliers à vin, les stockages et transports réfrigérés ou non de denrées comestibles périssables, les conteneurs de poisson et viande, les produits sanguins et dérivés, les stocks et expéditions de substances organiques non comestibles thermo-périssables comme les plantes, fleurs, prélèvements humains pour implants ou autres, cultures de cellules et germes ou bactéries, lots de polymères, macromolécules, etc. Ce point de Curie est limité à 400°C au maximum et est de préférence compris entre -30°C et 100°C .

[0160] On recherche un champ coercitif suffisamment faible (<75 mOe, et de préférence $<32,5$ mOe) pour obtenir d'une part une haute sensibilité du capteur au champ d'excitation à moyenne fréquence, et d'autre part, une grande dynamique du capteur par association avec une résistivité électrique élevée ($> 60\mu\Omega\cdot\text{cm}$, et de préférence $> 80\mu\Omega\cdot\text{cm}$) et de préférence une faible épaisseur de matériau. Cette restriction à de faibles champs coercitifs oblige à limiter le pourcentage de cuivre à 10% maximum et de préférence à moins de 6% en association avec une teneur maximum en nickel de 34%.

[0161] On recherche aussi une tenue minimale à la corrosion et à l'oxydation puisque les alliages sont souvent au contact de différents milieux et/ou constituants dans des atmosphères industrielles. Dans ces applications, on demande souvent une bonne stabilité chimique de l'alliage se traduisant par une bonne tenue à la corrosion aqueuse ($i_{ox} < 5\text{mA}$), une bonne tenue à la corrosion en brouillard salin et une bonne stabilité mécanique (adhésion + tenue à l'usure) de la couche oxydée de surface en atmosphère chaude et oxydante.

[0162] Les alliages selon l'invention permettent d'atteindre l'ensemble de ces propriétés.

Substrats hyper-texturés pour épitaxie

[0163] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage peut en outre être tel que :

$$\text{Mn} \leq 2 \%$$

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

$$\text{Cu} \leq 10\%$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} \leq 18\%$$

$$\text{C} \leq 0,1$$

$$\text{Ti} + \text{Al} \leq 0,5 \%$$

l'alliage satisfaisant en outre au moins une des relations suivantes :

$$0,0003 \leq B \leq 0,004\%$$

5

$$0,0003 \leq S + Se + Sb \leq 0,008\%$$

- 10 **[0164]** On préfère en outre ajouter de 0,003 à 0,5% de niobium et/ou de zirconium.
[0165] Ces compositions sont plus particulièrement adaptées à la fabrication de substrats hyper-texturés pour épitaxie.
[0166] En effet, de nombreuses applications nécessitent de faire croître de fines couches de matériaux poly-cristallins les plus texturés possibles, c'est à dire avec une texture si possible mono-composante la plus aiguë possible.
15 **[0167]** On entend pas texture mono-composante une distribution non aléatoire des orientations cristallographiques du poly-cristal, de telle sorte qu'elles sont toutes situées dans un angle solide (de demi-angle au sommet ω) entourant l'orientation idéale visée, notée [hkl](uvw) en indice de Miller. ω est appelée désorientation moyenne de texture et peut avoir différentes valeurs suivant qu'on la mesure dans le plan de laminage ou hors du plan.
[0168] Ces matériaux déposés ont des propriétés physiques particulières, telles que, par exemple, la supraconductivité des oxydes de type Y-Ba-Cu-O.
20 **[0169]** Ces propriétés sont très améliorées par de faibles densités de défauts aux joints de grain, qui passent par de faibles désorientations entre cristaux adjacents (rôle d'une texture aiguë) et par une taille de grain de l'ordre de quelques dizaines de micron pour réduire la densité volumique de défauts à désorientation de texture identique.
[0170] Pour obtenir ces dépôts polycristallins très texturés, une des méthodes très utilisées est la technique d'épithaxie à partir d'une phase vapeur ou liquide, sur un substrat lui-même hyper-texturé avec un paramètre de maille assez proche de celui du produit déposé, une texture aussi mono-composante et aiguë que possible, une bonne résistance à l'oxydation
25 lors des recuits oxydants éventuels nécessités par la formation des oxydes déposés, une tenue mécanique minimale pour ne pas fluer lors des recuits et résister à la mise en oeuvre du produit final (bobinage, enroulage, mise sous tension, etc.)
[0171] Les propriétés d'usage spécifiques requises pour les substrats hyper-texturés sont dont essentiellement la présence d'une fraction surfacique de macles et autres orientations différentes des orientations centrées à moins de 15° de désorientation de l'orientation idéale cubique [100](001), de préférence à moins de 10%, et de préférence à moins de 5% ainsi qu'une désorientation ω de la principale composante de texture cubique {100}<001>: inférieure à 10° et de préférence inférieure à 7°.
30 **[0172]** On recherche également une dilatabilité moyenne entre 20 °C et 100°C et une dilatabilité moyenne entre 20 °C et 300°C variables selon les applications finales. On peut ainsi avoir besoin, lorsqu'un dépôt sur substrat est réalisé à chaud, de mettre en compression la couche déposée lorsque le produit est revenu à l'ambiante. Il faut donc pouvoir choisir une dilatation réglée entre 20°C et la température de dépôt à un niveau très variable selon la dilatation/contraction du matériau déposé.
35 **[0173]** Enfin, le point de Curie n'est pas limité pour cette propriété et dans certaines applications supraconductrices il est même de loin préférable que le substrat soit aussi peu magnétique que possible à la température d'utilisation c'est à dire 77K.
40

EXEMPLES

- 45 **[0174]** Dans le cadre de la présente invention, les abréviations suivantes sont utilisées :
- Inv. : essai conforme à l'invention,
 - Comp. : essai comparatif,
 - NR : essai non réalisé,
 - 50 ■ CBS : sensibilité à la corrosion en brouillard salin,
 - UM : tenue à l'usure mécanique de la couche oxydée de surface des alliages sous atmosphère industrielle oxydante,
 - Bs^{20°C} : induction à saturation, mesurée à 20°C et exprimée en Gauss.
 - Bs^{60°C} (G) : : induction à saturation, mesurée à 60°C et exprimée en Gauss.
 - 55 ■ Tc : point de Curie du matériau, exprimée en °C.
 - Hc : champ coercitif à 20°C, mesuré en mOe.
 - I_{ox} : courant maximal à potentiel imposé, mesuré en mA

- Br/Bm : rapport de l'induction rémanente Br sur l'induction mesurée en zone d'approche à saturation Bm
- α_{20-100} : coefficient moyen de dilatation (appelé aussi « dilatabilité ») du matériau, mesuré entre 20 et 100°C et exprimé en $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et α_{20-300} : coefficient moyen de dilatation du matériau, mesuré entre 20 et 300°C et exprimé en $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et $\alpha_{20-77\text{K}}$: coefficient moyen de dilatation du matériau, mesuré entre 77K et 20°C exprimé en $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.
- ρ_{el} ou $\rho\text{-elec}$: résistivité électrique à 20°C, mesurée en $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
- $\mu_{\text{max}}^{\text{CC}}$: perméabilité relative maximum en courant continu, mesurée par comparaison à la perméabilité du vide $\mu_0 (= 4\pi \cdot 10^{-7})$ et donc sans dimension et unité.
- ω : désorientation moyenne de texture, mesurée en ° (degré).

TESTS ET MESURES

[0175] Pour tester les alliages selon l'invention, différentes compositions d'alliages ont été élaborées par fusion par induction sous vide, sous forme de lingots de 50 kg à la composition désirée. Le matériau est ensuite forgé entre 1 000 et 1 200°C, laminé à chaud entre 1 150 et 800°C jusqu'à une épaisseur de 4,5 mm, décapé par voie chimique, laminé à froid sans recuit intermédiaire jusqu'à 0,6 mm. Tous les alliages sont au moins caractérisés à ce stade après découpe en différents échantillons tels que ceux pour mesures de dilatabilité, de Tc, de $I_{\text{max}}^{\text{ox}}$, de Js et des rondelles de diamètre 25 x 36 mm.

[0176] Différents tests sont alors réalisés :

Résistance à la corrosion sous brouillard salin, CBS

[0177] Pour mesurer CBS, on immerge une tôle d'alliage dans une enceinte climatique de brouillard salin fait d'une atmosphère à 95% d'humidité, saturée en sel NaCl, pendant 24h. On rince ensuite les tôles à l'alcool puis on observe les piqûres de corrosion. La densité et l'importance de la piqûration sont alors notées avec 3 niveaux de sensibilité :

0 : non sensible,

- : un peu sensible

-- : sensible et

--- : très sensible à la corrosion sous brouillard salin.

Usure mécanique de la couche d'oxyde de surface, UM

[0178] Pour mesurer UM, on procède tout d'abord à un recuit du métal écroui à l'épaisseur 0,6mm, à une température de 1100°C, pendant 3h sous hydrogène pur et vapeur d'eau telle que le point de rosée soit de -30°C (simulation d'un recuit industriel). On empile ensuite deux tôles ainsi recuites sous une masse uniformément répartie donnant une pression équivalente à 1 kg pour 10cm². On réalise alors 100 glissements aller/retour jusqu'à mi-longueur d'une tôle par rapport à l'autre puis on observe l'usure des surfaces notée avec 3 niveaux de tenue à l'usure après examen de surface du métal:

- 0 : faible tenue à l'usure,

- + : tenue moyenne à l'usure mécanique et

- ++ : très bonne tenue à l'usure mécanique.

Point de Curie, Tc

[0179] Tc est mesurée par force magnétique au thermomagnétomètre de Chevenard : l'échantillon est chauffé à 100°C/h jusqu'à 800°C puis refroidi à la même vitesse jusqu'à l'ambiante. La valeur de Tc retenue est celle correspondant à l'exploitation du thermogramme à la chauffe ; la valeur de Tc est extrapolée sur l'axe des origines (déviation = 0) à partir de la tangente au point d'inflexion de la courbe force magnétique : f (T^{re}).

Tenue à la corrosion aqueuse acide $I_{\text{max}}^{\text{ox}}$

[0180] La tenue à la corrosion des alliages en milieux atmosphériques corrosifs ou en milieux aqueux acides peut s'évaluer par la mesure du courant maximal obtenu lorsque l'on immerge un échantillon-plaque d'alliage dans un bain d'acide sulfurique 0,01 M et l'alliage étant relié par un conducteur à une autre électrode-plaque de platine, en appliquant

différentes valeurs de tensions. Différentes valeurs d'intensité I sont ainsi mesurées sur le conducteur reliant les deux électrodes et on détermine alors la valeur maximale $I_{\max}^{\text{ox}}$ de I (U).

[0181] Par ce test à potentiel imposé entre plaques, l'évolution du courant dans le conducteur et en particulier sa valeur maximale donne une évaluation correcte de l'aptitude de l'alliage à constituer une couche d'oxyde stable à sa surface : plus $I_{\max}^{\text{ox}}$ est faible, plus l'alliage résiste bien à la corrosion.

Coefficients de dilatations (ou dilatabilité)

[0182] Les coefficients moyens de dilatation thermique entre 20°C et une température T - notés $\langle \alpha_{20 \rightarrow T} \rangle$ ou par commodité α_{20-T} - sont mesurés sur dilatomètre de Chevenard en se comparant à un échantillon étalon de Pyros (Fe-Ni de composition et dilatation précises) : on enregistre la variation d'allongement Δl d'un échantillon de longueur initiale « l_0 » en fonction de la température T : $\Delta l = f(T)$. La dilatabilité moyenne entre 20°C et la température T_1 est donnée par :

$$\langle \alpha_{20 \rightarrow T_1} \rangle = \frac{1}{(T_1 - 20)^2} \int_0^{T_1} \frac{\Delta l(T)}{l_0} \cdot dT$$

exprimé en $10^{-6}/^\circ\text{C}$ (millionième d'allongement relatif par degré).

Propriétés magnétiques H_c , B_r , $\mu_{\max}^{\text{CC}}$

[0183] Ces propriétés sont mesurées par méthode flux-métrique selon norme IEC 404-6, sur les rondelles recuites : le tracé du cycle d'hystérésis permet de déterminer les valeurs de H_c , B_r , $\mu_{\max}^{\text{CC}}$.

Exemple 1 - Dispositifs magnétiques à autorégulation de température

[0184] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6 mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis recuite entre 800 et 1100°C durant 1 heure, puis dégraissée, découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures puis recuit à 1100°C/3h sous H2 purifié (point de rosée < -70°C).

[0185] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 1 - Composition des nuances d'essais

	Nuances	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	SV285mod-1	32,45	0,04	0,53	0,3	0,18
Inv.	SV285mod-6	32,45	0,04	6	0,3	0,23
Inv.	SV287-1	31,8	0,04	0,5	0,3	0,34
Inv.	SV287-5	30,7	0,04	3,7	0,3	0,26
Inv.	SV302mod-1	30	0,05	7	0,2	0,34
Inv.	SV302mod-2	29,4	0,05	7	2	0,23
Inv.	SV302mod-3	28,8	0,05	7	4	0,31
Inv.	SV298-1	29,44	0,98	0,5	0,2	0,18
Inv.	SV298-4	28,9	0,97	3	0,2	0,23
Inv.	SV315-3	32,5	1,97	2	0,2	0,21
Inv.	SV317-1	35	2	0,5	0,2	0,31
Inv.	SV323-6	33	1,9	0,6	3,8	0,18

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuances	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	SV300-2	27,9	4	1	0,2	0,31
Comp.	A	28,9	0,03	0,15	0,2	0,31
Comp.	SV297-1	26,9	1,9	1	0,2	0,34
Comp.	SV300-1	28	4	0,5	0,2	0,23
Comp.	SV305-1	28	6	0,5	0,2	0,18
Comp.	Fe-30Ni	30	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
Comp.	B	27	0,03	<u>0,14</u>	0,2	0,23
Comp.	C	28	0,03	<u>0,12</u>	0,2	0,21
Comp.	D	26,5	6	<u>0,15</u>	0,2	0,18
Comp.	E	26,33	4	<u>0,12</u>	0,2	0,17

[0186] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, d'induction à saturation, de point de Curie, de résistance à la corrosion acide et de dilatabilité entre 20 et 100°C.

[0187] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 2.

[0188] On voit qu'une partie des alliages selon l'invention contient moins de 30%Ni et peuvent s'approcher très près du point de Curie de l'Invar® (Fe-36%Ni: Tc=250°C) comme par exemple SV302mod1 (Tc = 199°C). On réduit donc sensiblement le coût d'alliage en substituant une partie du nickel par du cuivre; de plus on améliore sensiblement la tenue à la corrosion aqueuse, saline et à l'oxydation par les additions conjointes de Cu, Si, Cr.

[0189] Comparativement, si on ne met pas de cuivre dans un alliage à 30%Ni, on obtient un point de Curie aussi bas que 40°C et une très mauvaise tenue à la corrosion acide.

Tableau 2 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	Bs ^{20°C} (G) (°C) (mA)	Tc	I ^{ox}	a ₂₀₋₁₀₀ (10 ⁻⁶ /°C.)
Inv.	SV285mod-1	-	++	9560	205	4,5	4,2
Inv.	SV285mod-6	-	++	12410	238	3,9	3,05
Inv.	SV287-1	-	++	8420	152	4,5	5,3
Inv.	SV287-5	-	++	9780	198	4,04	4,1
Inv.	SV302mod-1	-	++	9820	199	4,5	4,8
Inv.	SV302mod-2	-	++	7580	154	4,6	6,3
Inv.	SV302mod-3	-	++	5210	104	4,6	7,8
Inv.	SV298-1	-	++	5030	104	2,9	11
Inv.	SV298-4	-	++	6810	137	2,8	8,3
Inv.	SV315-3	-	++	9520	174	1,3	4,5
Inv.	SV317-1	-	++	11100	204	1,5	2,4
Inv.	SV323-6	-	++	4400	78	1,6	4,5
Inv.	SV300-2	-	++	1970	37	1,9	NR
Comp.	A	-	++	1650	25	4,5	NR
Comp.	SV297-1	-	++	1530	<u>24</u>	2,6	NR
Comp.	SV300-1	-	++	1570	<u>24</u>	1,7	NR
Comp.	SV305-1	-	++	1140	<u>18</u>	1,4	NR
Comp.	Fe-30Ni	--	--	120	40	<u>7</u>	NR

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	CBS	UM	Bs ^{20°C} (G) (°C) (mA)	Tc	I _{ox}	a ₂₀₋₁₀₀ (10 ⁻⁶ /°C.)
Comp.	B	-	++	0	<u>-50</u>	4,9	NR
Comp.	C	-	++	0	<u>-10</u>	4,7	NR
Comp.	D	-	++	0	<u>-50</u>	3,1	NR
Comp.	E	-	++	0	<u>-50</u>	3,7	NR

[0190] On voit aussi dans l'exemple SV298-1 qu'on peut obtenir des dilatabilités élevées entre 20 et 100°C (11.10⁻⁶/°C dans l'exemple) en réglant les teneurs en Ni, Cr et Cu de façon adéquate et sans dépasser 30%Ni. Le choix de composition règle en même temps le point de Curie.

Exemple 2 - Dispositifs à autorégulation de flux magnétique

[0191] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6 mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis recuite entre 800 et 1100°C durant 1 heure, puis dégraissée, découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures puis recuit à 1100°C/3h sous H₂ purifié (point de rosée<-70°C).

[0192] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 3 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	% Ni	% Cr	% Cu	% Mn	% Si
Inv.	TD521-2	28	0,02	1	0,02	0,2
Inv.	TD521-3	28	0,02	3	0,02	0,2
Inv.	TD561-1	26	2	10	0,02	0,2
Inv.	TD565-1	25	1	10	0,02	0,2
Inv.	TD558-1	28	2	3	0,02	0,2
Inv.	SV289-1	27,8	2	1	0,02	0,2
Inv.	SV297-3	26,2	1,9	4	0,02	0,2
Comp.	SV302mod-4	28,2	0,1	6	6	0,3
Comp.	SV297-1	26,9	1,9	1	<u>0</u>	0,2
Comp.	NMHG-1	28	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	0,2
Comp.	NMHG-2	<u>29</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	0,2

[0193] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, d'induction à saturation, de point de Curie, de résistance à la corrosion acide et de dilatabilité entre 20 et 100°C.

[0194] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 4.

[0195] On voit que la plupart des alliages selon l'invention ont des points de Curie de 30°C à environ 100°C et ceci pour des alliages contenant seulement de 25 à 28%Ni selon la tenue à la corrosion et/ou à l'oxydation désirées. Le contre-exemple SV302mod-4 ne peut convenir car il contient un pourcentage de manganèse supérieur à 2%, et une résistance à l'usure de la couche oxydée dégradée malgré la présence de silicium.

[0196] Les contre-exemples SV297-1, NMHG-1 et NMHG-2 ne sont pas selon l'invention car ils ne respectent pas l'équation 2. On constate que leurs températures de Curie sont inférieures à la valeur limite de 30°C, contrairement aux exemples selon l'invention.

EP 1 975 269 A1

Tableau 4 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	Bs ^{20°C} (G)	Tc (°C)	I _{ox} (mA)
Inv.	TD521-2	-	++	4610	75	3,2
Inv.	TD521-3	-	++	5420	98	2,3
Inv.	TD561-1	-	++	5070	100	1,1
Inv.	TD565-1	-	++	4000	81	1,6
Inv.	TD558-1	-	++	4900	95	1,3
Inv.	SV289-1	-	++	2540	43	1,7
Inv.	SV297-3	-	++	3170	53	1,8
Comp.	SV302mod-4	-	+	3450	67	4,7
Comp.	SV297-1	-	++	1530	<u>24</u>	2,5
Comp.	NMHG-1	NR	NR	NR	-10	NR
Comp.	NMHG-2	NR	NR	NR	<u>25</u>	NR

Exemple 3 - Dispositifs à dilatation contrôlée

[0197] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6 mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis recuite entre 800 et 1100°C durant 1 heure, puis dégraissée, découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures puis recuit à 1100°C/3h sous H₂ purifié (point de rosée < -70°C).

[0198] Les mesures de dilatabilité sont réalisées sur un "dilatomètre de Chevenard" entre -196°C et 800°C.

[0199] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 5 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	36	32,45	0,04	4	0,3	0,17
Comp.	Invar®	<u>36</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	0,2	0,05
Inv.	SV285mod-1	32,45	0,04	0,53	0,3	0,18
Inv.	SV285mod-2	32,45	0,04	1	0,3	0,17
Inv.	SV287mod3	31,3	0,04	1,9	0,3	0,16
Inv.	SV287mod4	31	0,04	2,8	0,3	0,22
Inv.	SV287mod5	30,7	0,04	3,7	0,3	0,23
Inv.	SV287mod6	30,2	0,04	5,5	0,3	0,19
Inv.	SV315-5	31,9	1,93	4	0,2	0,18
Inv.	SV318-6	34,1	1,89	6	0,2	0,23
Comp.	N42	<u>42</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	0,2	0,07
Inv.	SV304-4	28,2	2	7	6	0,17
Inv.	TD561-3	28	2	10	0,3	0,21
Comp.	N426	<u>42</u>	6	<u>0</u>	0,25	0,22
Inv.	SV296-4	28,2	1,9	3	0,2	0,19
Inv.	TD521-4	28	0,03	6	0,2	0,2

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	TD561-1	26	2	10	0,3	0,22
Comp.	N485	<u>48</u>	6	<u>0</u>	0,33	0,06
Inv.	TD558-6	31	2	3	0,24	0,15
Inv.	TD558-7	32	2	3	0,22	0,12
Inv.	TD558-8	33	2	3	0,21	0,17
Inv.	TD560-3	30	0,05	10	0,26	0,15
Inv.	TD563-6	31	1,5	3	0,22	0,16
Comp.	Invar M93	<u>36</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	0,2	0,03

[0200] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, de point de Curie, de résistance à la corrosion acide et de dilatabilité entre 20 et 100°C et entre 20 et 300°C.

[0201] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 6.

[0202] Les deux premiers essais correspondent à des dilatations très faibles. Les neuf suivants ont des dilatabilités proche des semi-conducteurs tels que Si, Ge, AsGa ou SiC. Les sept suivants ont des dilatations proches de celles des verres. Les six suivants sont compatibles avec l'utilisation comme réservoir étanche pour le transport de gaz liquéfié à 77K dans des cales de méthanier.

Tableau 6 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	α_{20-100} ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	α_{20-300} ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	$\alpha_{20-77\text{K}}$ ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	$I_{\text{ox}}^{\text{max}}$ (mA)
Inv.	36	-	++	2,7	NR	NR	3,9
Comp.	Invar®	--	0	1,5	3	NR	<u>6,2</u>
Inv.	SV285mod-1	-	++	4,2	10	NR	4,5
Inv.	SV285mod-2	-	++	3,9	9,6	NR	4,4
Inv.	SV287mod3	-	++	4,5	10	NR	4,17
Inv.	SV287mod4	-	++	4,03	9,6	NR	4,4
Inv.	SV287mod5	-	++	4,1	9,4	NR	4,04
Inv.	SV287mod6	-	++	4,19	9,1	NR	3,95
Inv.	SV315-5	-	++	4,6	9,3	NR	1,1
Inv.	SV318-6	0	++	4,4	6	NR	1,2
Comp.	N42	--	0	4	4,3	NR	<u>5,7</u>
Inv.	SV304-4	-	++	7,1	11,9	NR	1,02
Inv.	TD561-3	-	++	6,7	11,6	NR	0,9
Comp.	N426	0	+	8,3	NR	NR	NR
Inv.	SV296-4	-	++	8,5	13,4	NR	4,2
Inv.	TD521-4	-	++	9,6	11,9	NR	2,1
Inv.	TD561-1	-	++	9,5	14,1	NR	0,7
Comp.	N485	0	+	9,2	9,3	NR	NR
Inv.	TD558-6	-	++	5,79	11,19	3,5	1,9
Inv.	TD558-7	-	++	4,58	9,75	3,05	1,7
Inv.	TD558-8	-	++	3,78	8,42	3	1,6

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	CBS	UM	α_{20-100} ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	α_{20-300} ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	$\alpha_{20-77\text{K}}$ ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	$I_{\text{ox max}}$ (mA)
Inv.	TD560-3	-	++	3,99	7,94	3,68	3,3
Inv.	TD563-6	-	++	5,09	10,8	3,23	2,6
Comp.	Invar M93	-	+	<2	NR	<2	NR

[0203] Dans l'exemple 36, comparativement à l'Invar®, il apparaît que substituer 3,5%Ni par 4%Cu et de faibles teneurs en Si et Cr permet de conserver une dilatabilité inférieure à $3.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 100°C , ce qui est suffisant pour beaucoup d'application nécessitant de limiter à la fois le coût et la dilatation vers l'ambiante comme les masques d'ombre des écrans de tubes cathodiques à haute définition, les supports d'actionneur d'injecteur automobile de carburant piézoélectrique, les moules massifs de pièces aéronautique en fibre de carbone et autres, et aussi nécessitant que le matériau s'oxyde peu en recuit industriel sous atmosphère très faiblement réductrice voire sous atmosphère oxydante, et permet d'éviter d'utiliser une atmosphère de gaz protecteur, simplifiant ainsi la mise en oeuvre industrielle.

[0204] Dans l'exemple SV318-6, comparativement au N42, il apparaît que substituer 8%Ni par 6%Cu et 2%Cr et une faible teneur en Si permet de conserver une dilatabilité inférieure ou égale à $6.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 300°C , et même une dilatabilité équivalente entre 20 et 100°C ce qui est suffisant pour la plupart des applications nécessitant de limiter à la fois le coût et la dilatation au contact des matériaux semi-conducteurs dans une plage restreinte de température de 100 à 300°C au dessus de l'ambiante comme les supports de circuits intégré.

[0205] Dans les exemples SV304-4 ou TD561-3 de ce tableau, comparativement au N426 utilisé pour sa compatibilité en dilatation avec les verres de type verres sodique au Pb, il apparaît que substituer 14%Ni par 7 à 10%Cu et de faibles teneurs en Si et Cr permet de conserver une dilatabilité de l'ordre de $7.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 100°C et de $11,5.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 300°C , ce qui est suffisant pour beaucoup d'application nécessitant de limiter à la fois le coût et la dilatation au contact de certains verres, de l'alumine, de l'oxyde de Béryllium, de certains semi-conducteurs comme l'AsGa, etc....dans une plage restreinte de température de 100 à 300°C au dessus de l'ambiante.

[0206] Dans l'exemple TD521-4 de ce tableau, comparativement au N485, il apparaît que substituer 20%Ni par 6%Cu et moins de 2%Cr et une faible teneur en Si permet de conserver une dilatabilité de l'ordre $9,5.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 100°C et de $11,9.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 300°C , ce qui est suffisant pour beaucoup d'application nécessitant de limiter à la fois le coût et la dilatation au contact de ces verres très dilatables, de ZrO_2 , de la forstérite, etc....dans une plage restreinte de température de 100 à 300°C au dessus de l'ambiante.

[0207] Dans les méthaniers, on a besoin d'une très basse dilatabilité entre -196°C (température de liquéfaction du gaz) et l'ambiante afin que les conteneurs géants du gaz liquide résistent aux forces destructives de dilatation, en particulier aux joints triples de soudure des conteneurs. Il apparaît sur les derniers exemples du tableau que substituer 3 à 6%Ni par 3 à 10%Cu et de faibles teneurs en Si et Cr permet de conserver une dilatabilité de l'ordre 3 à $3,5.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre -196°C et 20°C , ce qui est suffisant pour cette application nécessitant de limiter à la fois le coût et la dilatation de la superstructure entre le gaz liquéfié à -196°C sur une face, et la température ambiante sur l'autre face.

Exemple 4 - Capteurs de courant et transformateurs de mesure

[0208] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C , puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid sans recuit intermédiaire depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures (voir précédemment les différents types de caractérisation utilisés) avant dégraissage puis recuit à 1100°C pendant 3 heures sous H_2 purifié (point de rosée $<-70^{\circ}\text{C}$).

[0209] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 7 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	TC768/SP302+	30	2	3	0,3	0,16
Inv.	SV304-2	29,4	2	7	2	0,19
Inv.	SV314-6	30,3	1,89	6	0,2	0,17

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	%Ni	%Cr	% Cu	% Mn	%Si
Inv.	SV318-6	34,1	1,89	6	0,2	0,16
Inv.	SV290-4	28,2	2	3	0,3	0,16
Inv.	SV296-2	29,2	1,9	1	0,2	0,17
Inv.	SV316-4	33,2	1,95	3	0,2	0,18
Inv.	SV317-5	33,8	1,93	4	0,2	0,17
Inv.	SV302mod-3	28,8	0,05	7	4	0,17
Inv.	SV298-3	29,1	0,97	2	0,2	0,19
Inv.	SV330-4	27,5	0,03	3	0,2	0,18
Inv.	SV330-6	27,5	0,03	7	0,2	0,17
Inv.	SV333-2	29	0,03	1	0,2	0,16
Inv.	SV333-5	29	0,03	5	0,2	0,17
Inv.	SV339-2	29	0,2	1	0,2	0,19
Inv.	SV339-5	29	0,2	5	0,2	0,17
Comp.	SV330-8	27,5	0,03	<u>13</u>	0,2	0,18
Comp.	SV333-8	29	0,03	<u>13</u>	0,2	0,18
Comp.	SV339-8	29	0,2	<u>13</u>	0,2	0,15

[0210] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, d'induction à saturation à 20°C, de rectangularité du cycle d'hystérésis à 20°C, de champ coercitif à 20°C, de résistivité électrique à 20°C et de résistance à la corrosion acide.

[0211] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 8.

Tableau 8 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	Bs ^{20°C} (G)	Br/Bm	Hc (mOe)	ρ-elec (μΩ.cm)	I _{ox} (mA)
Inv.	TC768/SP302+	-	++	7380	NR	41	88,6	1,3
Inv.	SV304-2	0	++	6310	0,32	32	85	0,9
Inv.	SV314-6	0	++	9190	0,33	34	86	1,2
Inv.	SV318-6	0	++	11960	0,34	31	82	1,2
Inv.	SV290-4	0	++	5180	0,41	25	87	4,2
Inv.	SV296-2	0	++	5560	0,47	30	87,5	4,1
Inv.	SV316-4	0	++	10620	0,34	37	87	1,3
Inv.	SV317-5	0	++	11540	0,35	34	86,5	1,1
Inv.	SV302mod-3	0	++	5210	0,32	21	75	4,6
Inv.	SV298-3	0	++	6170	0,43	32	87	2,8
Inv.	SV330-4	-	++	4430	NR	19	87	4,9
Inv.	SV330-6	-	++	6800	NR	33	88	4,7
Inv.	SV333-2	-	++	4250	NR	18	85	4,6
Inv.	SV333-5	-	++	8360	NR	43	90	4,4
Inv.	SV339-2	-	++	4300	NR	20	85	3,7
Inv.	SV339-5	-	++	8430	NR	40	90	3,4

(suite)

	Nuance	CBS	UM	Bs ^{20°C} (G)	Br/Bm	Hc (mOe)	ρ-elec (μΩ.cm)	I ^{ox} (mA)
Comp.	SV330-8	-	++	8340	NR	<u>270</u>	76	4,4
Comp.	SV333-8	-	++	9970	NR	<u>330</u>	78	4,2
Comp.	SV339-8	-	++	10070	NR	<u>364</u>	78	3,1

[0212] On observe que les alliages comportant plus de 10%Cu présentent des champs coercitifs très élevés de 200 à 400mOe incompatibles avec une application de type transformateur de mesure.

[0213] L'alliage SV330-4 est particulièrement économique avec ses 28%Ni et 3%Cu, avec une très bas Hc de 19mOe permettant une grande précision du transformateur de mesure, en revanche sa basse saturation (4430G) le restreint à des applications vers la température ambiante.

[0214] Dans un autre exemple de l'invention, l'alliage SV330-6 est presque aussi économique avec 28%Ni et 7%Cu et permettant une bonne précision de capteur de courant à boucle fermée grâce à Hc=33mOe ; de plus sa saturation plus élevée (6800G) le rend nettement plus stable en température et permettra un fonctionnement du transformateur de mesure jusqu'à 70°C.

[0215] Dans un dernier exemple l'alliage SV317-5 à saturation élevée (11540G) et faible champ coercitif (34mOe) permet la réalisation de capteur de courant en boucle ouverte de grande précision, et de façon économique (34%Ni) tout en garantissant une bonne tenue à la corrosion dans de nombreux milieux grâce à la conjonction de 2%Cr et 4%Cu associés au silicium.

Exemple 5 - Capteurs magnéto-harmoniques

[0216] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,04 mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis recuite entre 800 et 1100°C durant 1 heure, puis laminée jusqu'à l'épaisseur finale de 40μm puis dégraissée, découpée en différentes pièces ou tores enroulés pour mesures puis recuit à 1100°C pendant 3 heures sous H2 purifié (point de rosée<-70°C).

[0217] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 9 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	SV292-3	29,9	0,5	0,5	0,3	0,22
Inv.	SV323-6	33	1,9	0,6	3,8	0,23
Inv.	SV289-3	27	1,99	3,85	0,3	0,25
Inv.	SV290-3	28,4	2	2	0,3	0,23
Inv.	SV296-1	29,3	1,9	0,5	0,2	0,24
Inv.	SV306-4	28,3	3,9	3	0,2	0,25
Inv.	SV289-4	26,5	1,98	5,6	0,3	0,24
Inv.	SV304-3	28,8	2	7	4	0,24

[0218] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, d'induction à saturation à 20°C, de champ coercitif à 20°C, de résistivité électrique à 20°C et de résistance à la corrosion acide.

[0219] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	BS ^{20°C} (G)	Hc (mOe)	r elec (μΩ.cm)	I _{ox} (mA)
Inv.	SV292-3	-	++	4960	46	84	4,3
Inv.	SV323-6	-	++	4400	15	84,5	1,6
Inv.	SV289-3	-	++	4470	18	88,5	3,9
Inv.	SV290-3	-	++	4580	19	86	4,3
Inv.	SV296-1	-	++	4820	23	85	4,1
Inv.	SV306-4	0	++	4480	18	88	3,6
Inv.	SV289-4	-	++	4720	31	87	1,1
Inv.	SV304-3	-	++	4380	21	86,5	0,93

[0220] L'exemple de l'invention SV323-6 présente une tenue à la corrosion en milieu aqueux très améliorée et la sensibilité du capteur est excellente (Hc=15mOe).

[0221] Dans l'exemple SV306-4, la teneur en nickel est abaissée vers 28% tandis que les tenues à la corrosion, à la corrosion sous brouillard salin, à l'oxydation en atmosphère chaude et oxydante sont toutes excellentes ainsi que la sensibilité du capteur (Hc=18mOe) : ceci est permis grâce à une optimisation des compositions relatives en Ni, Cr, Cu, Mn et Si. Le coût du capteur peut être encore sensiblement abaissé dans l'exemple SV289-4 avec seulement 26,5%Ni grâce à une forte présence de cuivre (5,6%) permettant de conserver de bonnes tenues à la corrosion et à l'oxydation, et une très bonne sensibilité du capteur (Hc=31mOe).

Exemple 6 - Moteurs et actionneurs électromagnétiques

[0222] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid sans recuit intermédiaire depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures avant dégraissage puis recuit à 1100°C pendant 3 heures sous H₂ purifié (point de rosée<-70°C).

[0223] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 11 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si	%S (ppm)	%B (ppm)
Inv.	TD560-1	28	0,04	10	0,2	0,23	23	4
Inv.	TD560-3	30	0,04	10	0,2	0,26	32	0
Inv.	TD560-5	32	0,04	10	0,2	0,28	29	0
Inv.	TD560-7	34	0,04	10	0,2	0,23	27	0
Inv.	TD560-8	35	0,04	10	0,2	0,23	24	5
Inv.	TD561-3	28	2	10	0,2	0,26	28	0
Inv.	TD561-5	30	2	10	0,2	0,26	29	0
Inv.	TD561-7	32	2	10	0,2	0,23	31	7
Inv.	TD565-6	34	2	10	0,2	0,22	33	8
Comp.	SV292-4mod	29	0,5	0,9	0,3	0,24	16	5
Comp.	SV304-2mod	29,4	2	7	4,5	0,24	18	0

[0224] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de

EP 1 975 269 A1

résistance à l'usure mécanique, d'induction à saturation à 20°C, de champ coercitif à 20°C, de résistivité électrique à 20°C et de résistance à la corrosion acide.

[0225] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 12.

[0226] On voit que les propriétés de sensibilité à la corrosion sous brouillard salin et de tenue à l'usure mécanique de la couche oxydée de surface sont toujours bonnes pourvu que les minima de Cr, Si et Cu soient respectés.

Tableau 12 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	Bs ^{20°C} (G)	Hc (mOe)	Br/Bm	$\mu_{\max}^{CC}$
Inv.	TD560-1	-	++	7950	70	0,17	6000
Inv.	TD560-3	-	++	10300	62	0,17	8500
Inv.	TD560-5	-	++	12300	55	0,17	11000
Inv.	TD560-7	-	++	13300	51	0,19	15000
Inv.	TD560-8	-	++	13700	NR	NR	16000
Inv.	TD561-3	-	++	7000	76	0,22	6000
Inv.	TD561-5	0	++	9200	72	0,22	8500
Inv.	TD561-7	0	++	10700	56	0,23	12500
Inv.	TD565-6	0	++	11800	46	0,30	20500
Comp.	SV292-4mod	-	++	<u>4800</u>	55	NR	NR
Comp.	SV304-2mod	0	++	<u>4080</u>	21	NR	NR

[0227] De nombreux alliages aux compositions variées de 28 à 34% de nickel permettent l'obtention de saturations magnétiques de 5000 à 12 000G, et des résistivités électriques de 80 à 90 $\mu\Omega$.cm, tout en maintenant des champs coercitifs bas et des tenues à la corrosion variées selon le besoin précis de l'application.

[0228] En contre-exemple l'alliage SV292-4mod ne vérifie pas l'équation 2, ce qui se traduit par saturation trop basse (4800G) liée à un %Cu insuffisant vis à vis de la teneur en Nickel. Dans un autre contre-exemple l'alliage SV304-2mod ne vérifie pas l'invention puisque sa saturation est beaucoup trop basse (4080G au lieu du minimum de 5000G), ce qui est dû à sa trop forte teneur en manganèse.

[0229] L'alliage TD560-8 présente 35%Ni et une haute saturation. On a mesuré sa perméabilité $\mu_{\max}$ suivant les directions 0°, 45° et 90° par rapport à la direction de laminage. On obtient respectivement, 19000, 17200 et 17600, ce qui montre que l'alliage est presque parfaitement isotrope grâce à la succession de laminage poussé et de recuit final à haute température. Par cette propriété le flux magnétique circulera de façon isotrope et ne privilégiera pas certaines directions de la tôle, origine fréquente de fluctuation de couple électromagnétique dans les machines électriques. Les alliages selon l'invention ont donc aussi la propriété, au travers des laminages à froid et recuit appropriés, de pouvoir présenter si besoin une bonne isotropie des propriétés magnétiques.

[0230] On observe également que les alliages selon l'invention présentent une faible rémanence (rectangularité du cycle d'hystérésis Br/Bm < 0,3) ce qui permet soit de se désaimanter en grande partie naturellement dès que l'excitation est coupée (« défluxage » naturel), soit de ne pas être sensible aux champs parasites perturbateurs (champs superposés, surintensité très forte et très fugitive qui sature le matériau pendant très peu de temps). On note en particulier qu'il est avantageux de baisser le %Nickel et le %chrome pour abaisser la rectangularité Br/Bm à de très faibles valeurs telles que 0,17 sur les alliages TD560-1, 3 et 5 contenant un minimum de %Cr, 28 à 32%Ni et 10%Cu.

Exemple 7 - Stators pour moteurs d'horlogerie

[0231] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid sans recuit intermédiaire depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures avant dégraissage puis recuit à 1100°C pendant 3 heures sous H2 purifié (point de rosée < -70°C).

[0232] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

EP 1 975 269 A1

Tableau 13 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Co	%Cu	%Mn	%Si	%S	%B	%O+N
Inv.	TC767	31,7	8	0,01	2,97	0,32	0,2	19	0	59
Inv.	TD521 mod	28	0,03	0	5,5	0,2	0,22	24	0	59
Inv.	SV302mod2	29,4	0,05	0	7	2	0,25	12	0	64
Inv.	SV292-5	29,2	0,5	0	2,8	0,3	0,23	17	0	58
Inv.	SV292-6	28,6	0,5	0	4,5	0,3	0,19	19	4	73
Inv.	SV298-4	28,9	0,97	0	3	0,2	0,11	36	8	59
Inv.	SV298-5	28,6	0,96	0	4	0,2	0,22	24	5	67
Inv.	SV296-4	28,2	1,9	0	3	0,2	0,24	9	7	58
Inv.	SV304-2	29,4	2	0	7	0,2	0,23	25	0	48
Inv.	SV316-6	32,2	1,89	0	6	0,2	0,19	24	0	59
Inv.	TD561-3	28	2	0	10	0,3	0,2	28	0	56
Comp.	SV306-6	27,4	3,8	0	6	0,28	0,2	25	8	84
Comp.	TC757	31,8	8,2	<u>3,07</u>	<u>0,06</u>	0,24	0,2	23	0	67
Comp.	SV298-1	29,4	1	0	0,5	0,43	0,2	27	5	61
Comp.	SV288-2	29,5	1	0	1	0,32	0,3	25	7	48
Comp.	SV299-6	28,2	4,7	0	2,95	0,35	0,3	23	0	70
Comp.	SV301-1	30	<u>0</u>	0	<u>0,1</u>	0,32	0,2	24	0	75
Comp.	22 bis	30	0,1	0	<u>0,2</u>	3,5	0,17	15	5	58

[0233] Le point de Curie est déterminé par un aller-retour du thermomagnétomètre jusqu'à une température de 800°C.

[0234] On réalise aussi une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, de résistivité électrique à 20°C, de point de Curie, le champ coercitif à 20°C, d'induction à saturation à 20°C et d'induction à saturation à 60°C.

[0235] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 14.

Tableau 14 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	ρ_{el} ($\mu\Omega.cm$)	T _c (°C)	H _c (mOe)	B _s ^{20°C} (G)	B _s ^{60°C} (G)
Inv.	TD521mod	-	++	85	156	48	7430	5500
Inv.	SV302mod2	-	++	83	154	44	7580	5700
Inv.	SV292-5	-	++	86,5	137	64	6700	4300
Inv.	SV292-6	-	++	86,5	154	70	7530	5600
Inv.	SV298-4	-	++	87,5	137	38	6810	4700
Inv.	SV298-5	-	++	87,5	144	46	7150	4900
Inv.	SV296-4	-	++	86,7	112	41	6310	4100
Inv.	SV304-2	0	++	85	111	32	6310	4150
Inv.	SV316-6	0	++	85	211	38	10810	9500
Inv.	TD561-3	0	++	82	131	76	7450	5200
Comp.	SV306-6	-	++	NR	<u>93</u>	NR	5060	NR
Comp.	TC757	0	+	NR	<u>95</u>	NR	5470	4630
Comp.	SV298-1	-	++	NR	<u>92</u>	NR	5030	NR

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	CBS	UM	ρ_{el} ($\mu\Omega.cm$)	T _c (°C)	H _c (mOe)	B _s ^{20°C} (G)	B _s ^{60°C} (G)
Comp.	SV288-2	-	++	NR	<u>98</u>	NR	5510	NR
Comp.	SV299-6	0	++	NR	<u>80</u>	NR	4520	NR
Comp.	SV301-1	--	++	NR	<u>76</u>	NR	4300	NR
Comp.	22 bis	-	++	83	<u>76</u>	22	4300	<u>2200</u>

Exemple 8 - Inductance et transformateur pour l'électronique de puissance

[0236] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6 mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis recuite entre 800 et 1100°C durant 1 heure, puis dégraissée, laminée à froid jusqu'à l'épaisseur 0,05mm, cisailée, enduite d'un isolant minéral pour éviter le collage des sires au cours du recuit et enroulée en tores de diamètres 30x20mm, hauteur 20mm, puis recuit à 1100°C/3h sous H₂ purifié (point de rosée<-70°C).

[0237] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 15 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn
Inv.	TD521-4	28	0,03	6	0,2
Inv.	SV287-1	31,8	0,04	0,5	0,3
Inv.	SV302mod-2	29,4	0,05	7	2
Inv.	SV292-6	28,6	0,5	4,5	0,3
Inv.	SV298-6	28,05	0,95	6	0,2
Inv.	15	33,78	1,02	0,13	0,18
Inv.	SV304-1	30	2	7	0,1
Inv.	SV313-6	29,3	1,89	6	0,2
Inv.	SV326-6	28,4	1,88	6	0,2
Inv.	TD561-4	29	2	10	0,3
Inv.	SV302mod-1	30	0,05	7	0,2
Inv.	SV315-3	32,5	1,97	2	0,2
Inv.	SV317-3	34,5	1,97	2	0,2
Inv.	SV314-6	30,3	1,89	6	0,2
Inv.	SV317-6	33,1	1,89	6	0,2
Inv.	TD561-5	30	2	10	0,3
Comp.	SV301mod-1	30	0,05	<u>0,15</u>	0,2
Comp.	SV292-1	29,9	0,5	<u>0,12</u>	0,3
Comp.	TC768	30	2	3	0,3

[0238] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs d'induction à saturation à 20°C, de point de Curie, de champ coercitif à 20°C, de résistivité électrique à 20°C et de résistance à la corrosion acide.

[0239] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 16.

EP 1 975 269 A1

Tableau 16 - Résultats des essais

	Nuance	Bs ^{20°C} (G)	Tc (°C)	Hc (mOe)	ρ_{el} ($\mu\Omega.cm$)	I _{ox} (mA)
Inv.	TD521-4	8030	156	71	84,5	2,1
Inv.	SV287-1	8420	152	41	83	4,5
Inv.	SV302mod-2	7580	154	44	84	4,6
Inv.	SV292-6	7530	154	70	87	3,9
Inv.	SV298-6	7590	153	57	85,5	2,4
Inv.	15	8150	159	42,5	81	2,5
Inv.	SV304-1	8530	163	48	85	0,85
Inv.	SV313-6	8320	161	33	86,5	1,2
Inv.	SV326-6	8490	168	55	86,5	2,9
Inv.	TD561-4	8490	178	75	80,5	0,9
Inv.	SV302mod-1	9820	199	75	85	4,5
Inv.	SV315-3	9520	174	39	87	1,3
Inv.	SV317-3	11360	205	38,5	85	1,3
Inv.	SV314-6	9190	183	34	86	1,2
Inv.	SV317-6	11470	229	36	84,5	1,2
Inv.	TD561-5	9370	178	70	81	0,9
Comp.	SV301 mod-1	<u>4300</u>	<u>86</u>	23	81	4,5
Comp.	SV292-1	<u>4490</u>	<u>90</u>	36	81,5	4,4
Comp.	TC768	<u>7380</u>	<u>118</u>	41	88,6	1,3

[0240] On voit que tous les alliages selon l'invention ont au moins 80 $\mu\Omega.cm$ de résistivité électrique à 20°C et un champ coercitif de moins de 75mOe, et en général de moins de 41mOe à 20°C: ces performances associées à une faible épaisseur et une bonne isolation inter-spire garantissent de faibles pertes magnétiques, d'autant plus admissible dans ces noyaux magnétiques de composants magnétiques passifs que leur bonne conduction thermique permet d'extraire aisément ces pertes magnétiques.

[0241] On voit dans les contre-exemples SV301mod-1, SV292-1 et TC768 que la balance entre %Ni et %Cu doit être bien assurée pour que la saturation soit suffisante, c'est à dire pour que le dimensionnement du circuit magnétique amène à un volume suffisamment intéressant vis à vis des ferrites.

Exemple 9 - Bilames

[0242] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6 mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid jusqu'à l'épaisseur 0,6mm, puis recuite entre 800 et 1100°C durant 1 h, puis dégraissée, découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures puis recuit à 1100°C pendant 3h sous H2 purifié (point de rosée<-70°C).

[0243] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 17 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn
Inv.	SV285mod-3	32	0,04	2	0,3
Inv.	SV285mod-5	32	0,04	4	0,3

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn
Inv.	SV287-5	31	0,04	3,7	0,2
Inv.	SV316-6	32	1,89	6	0,2
Inv.	TD561-6	31	2	10	0,3
Inv.	TD561-8	33	2	10	0,3
Comp.	Invar	36	<u>0</u>	<u>0</u>	0,2
Comp.	N42	42	<u>0</u>	<u>0</u>	0,2
Comp.	SV285mod-1	32	0,04	0,53	0,3
Comp.	SV285mod-7	32	0,04	0,01	0,3
Comp.	SV287-1	32	0,04	0,5	0,2
Comp.	TD521-1	<u>28</u>	0,03	0,12	0,2
Comp.	TD521-4	<u>28</u>	0,03	6	0,2

[0244] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, de point de Curie, de résistivité électrique à 20°C, de coefficient de dilatation entre 20 et 200°C et entre 20 et 300°C.

[0245] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 18.

Tableau 18 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	T _c (°C)	ρ_{el} ($\mu\Omega \cdot cm$)	α_{20-100} ($10^{-6}/^{\circ}C$)	α_{20-300} ($10^{-6}/^{\circ}C$)
Inv.	SV285mod-3	-	++	211	85	3,1	8,7
Inv.	SV285mod-5	-	++	229	85,8	2,7	6,9
Inv.	SV287-5	-	++	198	86,5	4,1	9,4
Inv.	SV316-6	0	++	211	85	4,8	8,3
Inv.	TD561-6	0	++	204	80,1	5,1	8,5
Inv.	TD561-8	0	++	247	78,7	5,6	7,4
Comp.	Invar	--	++	250	75	1,5	6
Comp.	N42	--	++	330	63	4	4,3
Comp.	SV285mod-1	-	++	205	84	4,2	10,1
Comp.	SV285mod-7	-	++	185	83,5	4,9	<u>10,7</u>
Comp.	SV287-1	-	++	<u>152</u>	83	5,3	10,9
Comp.	TD521-1	-	++	<u>-10</u>	82	<u>16,8</u>	<u>18,5</u>
Comp.	TD521-4	-	++	156	84,5	<u>9,6</u>	<u>11,9</u>

Exemple 10 - Noyaux de bobines de moteurs d'horlogerie et relais électromagnétique à haute sensibilité

[0246] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid sans recuit intermédiaire depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures avant dégraissage puis recuit à 1100°C pendant 3 heures sous H₂ purifié (point de rosée < -70°C).

[0247] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 19 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	SV285-3	31,8	0,04	2	0,3	0,21
Inv.	SV287-6	30,2	0,04	5,5	0,3	0,23
Inv.	SV315-5	31,9	1,93	4	0,2	0,26
Inv.	SV315-6	31,2	1,89	6	0,2	0,26
Inv.	TD561-6	31	2	10	0,3	0,24
Inv.	SV288-1	35,8	0,05	0,5	0,3	0,23
Inv.	SV288-4	34,9	0,05	2,9	0,3	0,26
Inv.	SV288-6	34	0,05	5,6	0,3	0,25
Inv.	SV285mod-4	32,45	0,04	3	0,3	0,35
Inv.	SV285mod-6	32,45	0,04	6	0,3	0,38
Inv.	SV316-3	33,5	1,97	2	0,2	0,33
Inv.	SV316-5	33,2	1,93	4	0,2	0,37
Inv.	SV317-2	34,8	1,99	1	0,2	0,35
Inv.	SV317-4	34,1	1,95	3	0,2	0,36
Inv.	SV316-6	32,2	1,89	6	0,2	0,35
Inv.	TD561-8	33	2	10	0,3	0,34
Inv.	SV288-5	34,6	0,05	3,8	0,21	0,23
Inv.	SV288-6	34	0,05	5,6	0,23	0,43
Inv.	SV560-6	33	0,1	10	0,2	0,35
Inv.	SV560-9	35,95	0,05	10	0,2	0,19
Inv.	SV316-1	34	2	0,5	0,2	0,32
Comp.	TC661	33,8	5	2	0,15	0,22

[0248] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, de résistivité électrique à 20°C, de point de Curie, d'induction à saturation à 20°C, de champ coercitif à 20°C et de résistance à la corrosion acide.

[0249] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 20.

[0250] On voit qu'on peut obtenir une saturation de 10 000G à 20°C avec seulement 30%Ni, et une saturation de 13 000G à 20°C avec seulement 34%Ni.

[0251] Ces performances sont tout à fait intéressantes et innovantes, en plus des propriétés de bonne tenue à la corrosion et à l'usure mécanique de la couche oxydée.

Tableau 20 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	r _{elec} (μΩ. cm)	Tc (°C)	Bs ^{20°C} (G)	Hc (mOe)	lox (mA)
Inv.	SV285-3	-	++	85	198	10050	53	4,4
Inv.	SV287-6	-	++	84,5	202	10010	72	3,95
Inv.	SV315-5	0	++	88	189	10020	42	1,1
Inv.	SV315-6	0	++	85,5	197	10050	43	1,2
Inv.	TD561-6	0	++	80	204	10090	65	0,8
I nv.	SV288-1	-	++	65	NR	13230	88	4,1

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	CBS	UM	r_{elec} ($\mu\Omega \cdot cm$)	Tc (°C)	Bs ^{20°C} (G)	Hc (mOe)	lox (mA)
I nv.	SV288-4	-	++	75	NR	13430	71	3,3
Inv.	SV288-6	-	++	79	NR	13430	67	3,7
Inv.	SV285mod-4	-	++	86,5	218	12030	74	4,03
Inv.	SV285mod-6	-	++	83	238	12410	91	3,9
Inv.	SV316-3	-	++	83	198	10460	37	1,3
Inv.	SV316-5	0	++	88	201	10790	40	1,1
Inv.	SV317-2	0	++	76	204	11140	35,5	1,5
Inv.	SV317-4	0	++	84	205	11460	36,5	1,3
Inv.	SV316-6	0	++	85	211	10810	38	1,2
Inv.	TD561-8	0	++	78	247	11350	56	0,8
Inv.	SV288-5	-	++	72	NR	13420	72	3,2
Inv.	SV288-6	-	++	73	NR	13430	67	2,9
Inv.	SV560-6	-	++	70,5	NR	13100	59	3,3
Inv.	SV560-9	-	++	60,1	NR	14070	77	1,6
Inv.	SV316-1	-	++	83	191	10060	41	1,5
Comp.	TC661	0	++	88	174	<u>9000</u>	49	0,5

Exemple 11 - Dispositifs de mesure de température et de marquage de dépassement de température, sans contact

[0252] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,6 mm afin de caractériser les propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2,5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid depuis l'épaisseur de laminé à chaud jusqu'à l'épaisseur de 0,6mm, puis recuite entre 800 et 1100°C durant 1 heure, puis dégraissée, découpée en différentes pièces ou rondelles pour mesures (voir précédemment les différents types de caractérisation utilisés) puis recuit à 1100°C pendant 3 heures sous H2 purifié (point de rosée < -70°C).

[0253] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 21 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	AA	26,33	4	0,12	0,2	0,17
Inv.	AB	26,5	6	0,15	0,2	0,18
Inv.	SV297-1	26,9	1,9	1	0,2	0,34
Inv.	SV289-1	27,9	2	0,97	0,3	0,16
Inv.	SV300-2	27,9	4	1	0,2	0,31
Inv.	SV300-1	28	4	0,5	0,2	0,23
Inv.	SV305-1	28	6	0,5	0,2	0,18
Inv.	AC	28	0,03	0,12	0,2	0,21
Inv.	SV306-3	28,7	3,9	2	0,2	0,16
Inv.	AD	29	0,03	0,15	0,2	0,31

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si
Inv.	SV287-1	31,8	0,04	0,5	0,3	0,17
Inv.	SV323-5	32	1,92	0,6	3,84	0,18
Inv.	SV285mod-3	32,45	0,04	2	0,3	0,15
Comp.	AE	27	0,03	0,14	0,2	0,23

[0254] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, d'induction à saturation à 20°C, de point de Curie, de champ coercitif à 20°C et de résistance à la corrosion acide.

[0255] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 22.

Tableau 22 - Résultats des essais

	Nuance	CBS	UM	Bs ^{20°C} (G)	Tc (°C)	Hc (mOe)	I _{ox} (mA)
Inv.	AA	-	++	0	-50	NR	3,7
Inv.	AB	-	++	0	-50	NR	3,1
Inv.	SV297-1	-	++	1530	24	21,3	2,6
Inv.	SV289-1	-	++	2540	43	NR	NR
Inv.	SV300-2	-	++	1970	37	27,5	1,9
Inv.	SV300-1	-	++	1570	24	18,8	1,7
Inv.	SV305-1	-	++	1140	18	13,8	1,4
Inv.	AC	-	++	0	-10	NR	4,7
Inv.	SV306-3	-	++	3840	70	NR	NR
Inv.	AD	-	++	1650	25	17,5	4,5
Inv.	SV287-1	-	++	8420	152	NR	NR
Inv.	SV323-5	-	++	3620	56	NR	NR
Inv.	SV285mod-3	-	++	11060	211	NR	NR
Comp.	AE	-	++	3700	-50	350	4,9

[0256] On note que le contre-exemple ne vérifie pas l'équation 1 ce qui signifie que l'alliage n'est pas totalement austénitique. Le caractère non austénitique de l'alliage ne permet pas d'atteindre les valeurs de champ coercitif requises.

Exemple 12 - Substrats hyper-texturés pour épitaxie

[0257] Plusieurs alliages ont été élaborés jusqu'à l'épaisseur finale de 0,1 mm afin de caractériser leurs propriétés d'usage. Les alliages sont élaborés à partir de matières pures à 99,9%, fondus au four à induction sous vide en un lingot de 50kg. Le lingot est forgé entre 1100 et 1300°C, puis laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 5mm, entre 1000 et 1200°C puis décapé chimiquement. La bande est ensuite laminée à froid jusqu'à l'épaisseur 0,1mm sans recuit intermédiaire, puis polie mécaniquement au feutre de polissage abrasif jusqu'à un grain de polissage très fin de l'ordre du micron. Le métal est ensuite recuit entre 800 et 1100°C durant 1 heure, puis découpé en différentes pièces pour mesures de figures de pôles par RX pour évaluer le type et l'intensité de la texture obtenue.

[0258] Les nuances testées comportent les éléments mentionnés dans le tableau suivant, le complément étant du fer et les impuretés inévitables.

Tableau 23 - Composition des nuances d'essais

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si	%S+ Se+Sb	%Ti+Al
Inv.	TC659	33,5	4,9	0,15	0,13	0,025	5	13ppm

EP 1 975 269 A1

(suite)

	Nuance	%Ni	%Cr	%Cu	%Mn	%Si	%S+ Se+Sb	%Ti+Al
Inv.	TD544-4	31	0,5	3	0,23	0,21	7	11ppm
Comp.	Fe-50%Ni	<u>48</u>	0,06	<u>0,03</u>	0,35	0,03	23	15ppm

[0259] On réalise une série de tests pour déterminer les valeurs de résistance à la corrosion en brouillard salin, de résistance à l'usure mécanique, de point de Curie, de résistance à la corrosion acide, de dilatabilité entre 20 et 300°C, de taux de macle et de désorientation moyenne de texture.

[0260] Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le tableau 24.

Tableau 24 - Résultats des essais

	Nuance	Ecroissance (%)	CBS	UM	T _c (°C)	I _{ox} ^{max} (mA)	$\alpha_{20-300^\circ\text{C}}$ (10 ⁻⁶ /°C)	Taux de macle (%)	$\omega(^{\circ})$
Inv.	TC659	98	0	++	149	1,5	16,5	5	8
Inv.	TD544-4	92	0	++	175	3,6	9,8	8	9
Comp.	Fe-Ni 50	96	-	++	450	4,2	9	3	7

[0261] On voit que les alliages selon l'invention présentent une forte aptitude à la texturation cubique {100}<001> avec un faible taux de macle (<10%) et une faible désorientation moyenne de texture ω (<10°), une forte tenue à l'usure mécanique de la couche oxydée sous atmosphère dégradée de fonctionnement ou de recuit grâce à l'adjonction de teneurs minimales de Cr, Si et Cu, et des dilatabilités variables dans une large plage permettant de répondre à la plupart des besoins de dilatation des dépôt sur substrat pour épitaxie.

Revendications

1. Alliage austénitique fer-nickel-chrome-cuivre dont la composition comprend en % en poids :

$$\text{Ni} \leq 36 \%$$

$$\text{Cr} \geq 0,02 \%$$

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

$$\text{Cu} + \text{Co} \leq 15 \%$$

$$0,01 \leq \text{Mn} \leq 6 \%$$

$$0,02 \leq \text{Si} \leq 2 \%$$

$$0 \leq \text{Al} + \text{Ti} \leq 3 \%$$

$$0 \leq \text{C} \leq 2 \%$$

EP 1 975 269 A1

$$0 \leq V + W \leq 6\%$$

5

$$0 \leq Nb + Zr \leq 0,5\%$$

$$0 \leq Mo \leq 8$$

10

$$Sn \leq 1$$

15

$$0 \leq B \leq 0,006\%$$

$$0 \leq S + Se + Sb \leq 0,008\%$$

20

$$0 \leq Ca + Mg \leq 0,020\%$$

25

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, les pourcentages en nickel, chrome, cuivre, cobalt étant tels que l'alliage satisfait en outre les conditions suivantes :

$$Co < Cu$$

30

$$Co < 4\% \text{ si } Cr > 7,5\%$$

35

$$Eq1 > 28 \% \text{ avec } Eq1 = Ni + 1,2Cr + (Cu/5)$$

$$Cr < 7,5 \% \text{ si } Ni > 32,5 \%,$$

40

et la teneur en manganèse respectant en outre les conditions suivantes :

- si $Eq3 \geq 205$, $Mn \leq Ni - 27,5 + Cu - Cr$
- si $180,5 \leq Eq3 \leq 205$, $Mn \leq 4\%$
- si $Eq3 \leq 180,5$, $Mn \leq 2\%$

45

avec $Eq3 = 6Ni - 2,5X + 4(Cu + Co)$ et $X = Cr + Mo + V + W + Si + Al$

2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les pourcentages en nickel, chrome, cuivre, cobalt, molybdène, manganèse, vanadium, tungstène, silicium et aluminium sont tels que l'alliage satisfait en outre les conditions suivantes :

50

$$0,02 \leq Mn$$

55

$$Eq2 \geq 0,95 \text{ avec } Eq2 = (Ni - 24)[0,18 + 0,08(Cu + Co)]$$

$$\text{Eq3} \geq 161$$

5

$$\text{Eq4} \leq 10 \text{ avec } \text{Eq4} = \text{Cr} - 1,125(\text{Cu} + \text{Co})$$

$$\text{Eq5} \leq 13,6 \text{ avec } \text{Eq5} = \text{Cr} - 0,227(\text{Cu} + \text{Co})$$

10

$$\text{Eq6} \geq 150 \text{ avec } \text{Eq6} = 6\text{Ni} - 2,5\text{X} + 1,3(\text{Co} + \text{Cu})$$

15

$$\text{Eq7} \geq 150 \text{ avec } \text{Eq7} = 6\text{Ni} - 5\text{Cr} + 4\text{Cu}$$

3. Utilisation d'un alliage selon la revendication 2 pour la fabrication de dispositifs électromagnétiques à autorégulation de température.

20

4. Dispositif électromagnétique à autorégulation de température comprenant un alliage selon la revendication 2.

5. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en outre en ce que** :

25

$$\text{Ni} \leq 29\%$$

$$\text{Co} \leq 2\%$$

30

$$0,02 \leq \text{Mn} \leq 2\%$$

35

$$\text{Eq2} \geq 0,95 \text{ avec } \text{Eq2} = (\text{Ni} - 24)[0,18 + 0,08(\text{Cu} + \text{Co})]$$

$$\text{Eq3} \geq 161$$

40

$$\text{Eq4} \leq 10 \text{ avec } \text{Eq4} = \text{Cr} - 1,125(\text{Cu} + \text{Co})$$

$$\text{Eq5} \leq 13,6 \text{ avec } \text{Eq5} = \text{Cr} - 0,227(\text{Cu} + \text{Co})$$

45

$$\text{Eq6} \geq 150 \text{ avec } \text{Eq6} = 6\text{Ni} - 2,5\text{X} + 1,3(\text{Co} + \text{Cu})$$

50

$$\text{Eq7} \geq 160 \text{ avec } \text{Eq7} = 6\text{Ni} - 5\text{Cr} + 4\text{Cu}$$

6. Utilisation d'un alliage selon la revendication 5 pour la fabrication de dispositifs à autorégulation de flux magnétique.

55

7. Dispositif à autorégulation de flux magnétique comprenant un alliage selon la revendication 5.

8. Alliage selon la revendication 2, **caractérisé en outre en ce que** :

$$\text{Ni} \leq 35\%$$

5

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

$$\text{Eq2} \geq 1$$

10

$$\text{Eq3} \geq 170$$

15

$$\text{Eq6} \geq 159$$

$$\text{Eq7} \geq 160$$

20

9. Utilisation d'un alliage selon la revendication 8 pour la fabrication de dispositifs à dilatation contrôlée.

10. Dispositif à dilatation contrôlée comprenant un alliage selon la revendication 8.

25

11. Alliage selon la revendication 2, **caractérisé en outre en ce que** :

$$\text{Cu} \leq 10\%$$

30

$$\text{C} \leq 0,1$$

$$\text{Eq2} \geq 1$$

35

$$\text{Eq3} \geq 170$$

40

$$\text{Eq6} \geq 159$$

$$\text{Eq7} \geq 160$$

45

12. Utilisation d'un alliage selon la revendication 11, pour la fabrication de capteurs de courants, de transformateurs de mesure ou de capteurs magnéto-harmoniques.

50

13. Capteurs de courants, transformateurs de mesure ou capteur magnéto-harmoniques comprenant un alliage selon la revendication 11.

14. Alliage selon la revendication 2, **caractérisé en outre en ce que** :

55

$$0,05\% \leq \text{Mn} \leq 2\%$$

$$C \leq 0,1$$

$$Eq2 \geq 1,5$$

$$Eq3 \geq 175$$

$$Eq4 \leq 7 \text{ si } Ni \leq 32,5,$$

$$Eq5 \leq 10,6 \text{ si } Ni \leq 32,5,$$

$$Eq6 \geq 164$$

$$Eq7 \geq 160$$

15. Utilisation d'un alliage selon la revendication 14, pour la fabrication de moteurs et actionneurs électromagnétiques.

16. Moteur et actionneur électromagnétique comprenant un alliage selon la revendication 14.

17. Alliage selon la revendication 14, **caractérisé en outre en ce que** :

$$Co \leq 1,8\%$$

$$O + N \leq 0,01\%$$

l'alliage satisfaisant en outre au moins une des relations suivantes :

$$0,0002 \leq B \leq 0,002\%$$

$$0,0008 \leq S + Se + Sb \leq 0,004\%$$

$$0,001 \leq Ca + Mg \leq 0,015\%$$

18. Utilisation d'un alliage selon la revendication 17, pour la fabrication de statos pour moteurs d'horlogerie.

19. Stator pour moteur d'horlogerie comprenant un alliage selon la revendication 17.

20. Alliage selon la revendication 11, **caractérisé en outre en ce que** :

$$Eq2 \geq 1,5\%$$

$$Eq3 \geq 189$$

5

$$Eq4 \leq 4 \text{ si } Ni \leq 32,5, \text{ ou } Eq4 \leq 7 \text{ si } Ni > 32,5$$

10

$$Eq5 \leq 4 \text{ si } Ni \leq 32,5, \text{ ou } Eq5 \leq 7 \text{ si } Ni > 32,5$$

$$Eq6 \geq 173$$

15

$$Eq7 \geq 185$$

20

21. Utilisation d'un alliage selon la revendication 20, pour la fabrication d'inductances ou de transformateurs pour l'électronique de puissance.

22. Inductance ou transformateur pour l'électronique de puissance comprenant un alliage selon la revendication 20.

23. Alliage selon la revendication 2, **caractérisé en outre en ce que :**

25

$$Ni \geq 30\%$$

30

$$C \leq 1\%$$

$$Eq2 \geq 1,5$$

35

$$Eq3 \geq 189$$

40

$$Eq4 \leq 4 \text{ si } Ni \leq 32,5, \text{ ou } Eq4 \leq 7 \text{ si } Ni > 32,5$$

$$Eq5 \leq 4 \text{ si } Ni \leq 32,5, \text{ ou } Eq5 \leq 7 \text{ si } Ni > 32,5$$

45

$$Eq6 \geq 173$$

50

$$Eq7 \geq 185$$

$$Eq8 \geq 33 \text{ avec } Eq8 = Ni + Cu - 1,5Cr$$

55

24. Utilisation d'un alliage selon la revendication 23, pour la fabrication de bilames.

25. Bilame comprenant un alliage selon la revendication 23.

26. Alliage selon la revendication 14, **caractérisé en outre en ce que** :

$$Eq2 \geq 2$$

$$Eq3 \geq 195$$

$$Eq4 \leq 2 \text{ si } Ni \leq 32,5, \text{ ou } Eq4 \leq 6 \text{ si } Ni > 32,5$$

$$Eq5 \leq 2 \text{ si } Ni \leq 32,5, \text{ ou } Eq5 \leq 6 \text{ si } Ni > 32,5$$

$$Eq6 \geq 180$$

$$Eq7 \geq 190$$

27. Alliage selon la revendication 26, **caractérisé en outre en ce que** :

$$Eq9 \geq 13000 \text{ avec } Eq9 = 1100(Ni + Co/3 + Cu/3) - 1200Cr - 26000$$

28. Utilisation d'un alliage selon l'une ou l'autre des revendications 26 ou 27, pour la fabrication de noyaux de bobines de moteurs d'horlogerie ou de relais électromagnétiques à haute sensibilité.

29. Noyau de bobine de moteur d'horlogerie ou relais électromagnétique à haute sensibilité comprenant un alliage selon l'une ou l'autre des revendications 26 ou 27.

30. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en outre en ce que** :

$$Cu \leq 10\%$$

$$0,02 \leq Mn$$

$$C \leq 1\%$$

$$Eq2 \geq 0,4 \text{ avec } Eq2 = (Ni - 24)[0,18 + 0,08(Cu + Co)]$$

$$Eq3 \geq 140$$

$$Eq4 \leq 10 \text{ avec } Eq4 = Cr - 1,125(Cu + Co)$$

$$Eq5 \leq 13,6 \text{ avec } Eq5 = Cr - 0,227(Cu + Co)$$

$$Eq6 \geq 140 \text{ avec } Eq6 = 6Ni - 2,5X + 1,3(Co + Cu)$$

5

$$Eq7 \geq 125 \text{ avec } Eq7 = 6Ni - 5Cr + 4Cu$$

10

31. Utilisation d'un alliage selon la revendication 30, pour la fabrication de dispositifs de mesure de température ou de marquage de dépassement de température, sans contact.

32. Dispositif de mesure de température ou de marquage de dépassement de température, sans contact, comprenant un alliage selon la revendication 30.

15

33. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en outre en ce que :**

$$Mn \leq 2 \%$$

20

$$Si \leq 1 \%$$

$$Cu \leq 10\%$$

25

$$Cr + Mo \leq 18\%$$

30

$$C \leq 0,1$$

$$Ti + Al \leq 0,5 \%$$

35

l'alliage satisfaisant en outre au moins une des relations suivantes :

$$0,0003 \leq B \leq 0,004\%$$

40

$$0,0003 \leq S + Se + Sb \leq 0,008\%$$

45

34. Alliage selon la revendication 33, **caractérisé en outre en ce que :**

$$0,003 \leq Nb + Zr \leq 0,5\%$$

50

35. Utilisation d'un alliage selon l'une ou l'autre des revendications 33 ou 34, pour la fabrication de substrats hyper-texturés pour épitaxie.

36. Substrat hyper-texturés pour épitaxie comprenant un alliage selon l'une ou l'autre des revendications 33 ou 34.

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 07 29 0382

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	JP 03 267339 A (DAIDO STEEL CO LTD) 28 novembre 1991 (1991-11-28) * le document en entier *	36	INV. C22C38/08 C22C19/00 H01F10/12
D,A	EP 1 455 622 B1 (IMPHY ALLOYS [FR]; ALINOX AG [CH]) 15 septembre 2004 (2004-09-15) * revendications 1-15 *	1-36	
A	WO 02/16662 A (ATI PROPERTIES INC [US]) 28 février 2002 (2002-02-28) * revendications 1-17 *	1-36	
A	EP 0 593 158 A (ALLEGHENY LUDLUM CORP [US]) 20 avril 1994 (1994-04-20) * revendications 1-15 *	1-26	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22C H01F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 31 août 2007	Examineur Chebelev, Alice
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			

2
EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 07 29 0382

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

31-08-2007

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 3267339	A	28-11-1991	JP 2841658 B2	24-12-1998
EP 1455622	B1	19-10-2005	AT 306840 T	15-11-2005
			AU 2002221910 A1	10-06-2003
			CN 1558736 A	29-12-2004
			DE 60114251 T2	13-07-2006
			WO 03045208 A1	05-06-2003
			EP 1455622 A1	15-09-2004
			ES 2251442 T3	01-05-2006
			JP 2005510274 T	21-04-2005
			US 2005064219 A1	24-03-2005
WO 0216662	A	28-02-2002	AU 8344601 A	04-03-2002
			BR 0111075 A	08-04-2003
			CA 2407637 A1	28-02-2002
			CN 1430682 A	16-07-2003
			EP 1311711 A1	21-05-2003
			HK 1054411 A1	10-06-2005
			JP 2004507616 T	11-03-2004
			MX PA02010874 A	22-04-2003
			NO 20030746 A	04-03-2003
			PL 360201 A1	06-09-2004
			RU 2281345 C2	10-08-2006
			US 6352670 B1	05-03-2002
			ZA 200209281 A	16-02-2004
EP 0593158	A	20-04-1994	BR 9303786 A	19-04-1994
			CA 2105199 A1	14-04-1994
			DE 593158 T1	17-11-1994
			ES 2054605 T1	16-08-1994
			JP 3288497 B2	04-06-2002
			JP 6179946 A	28-06-1994
			MX 9305777 A1	31-05-1994
			SG 63603 A1	30-03-1999
			US 5286310 A	15-02-1994

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1455622 A [0052]