

r Invar en aanverwante legeringen

en ontwikkeling van metalen met zeer lage uitzettingscoëfficiënten

M. Breuning Dit jaar (1996) wordt herdacht dat honderd jaar geleden de Zwitserse wetenschapper Charles Eduard Guillaume een ijzerlegering vond met een, bij normale omgevingstemperaturen, vrijwel afwezige thermische uitzetting. In 1920 werd hem de Nobel-prijs voor Fysica toegekend.

Een interessante en leerzame geschiedenis

De uit een familie van klokkenmakers afkomstige C E Guillaume (1861-1938) was verbonden aan het Internationale (standaardisatie) Bureau voor Gewichten en Maten - het Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Guillaume was op zoek naar een vervangend materiaal dat zou kunnen dienen voor de gevraagde secundaire meter-ijkmaten, in plaats van het iridiumhoudend platinum, Pt-Ir10%, zoals gebruikt was voor de Standaardmeter.

Hij was op het spoor van ijzer-nikkel-legeringen gekomen door metingen aan de voor de Technische Dienst van de Franse Artillerie geleverde legeringen met 25 en 30% Ni, waarbij respectievelijk een geringe en zeer geringe thermische uitzetting was geconstateerd.

Het beperkte budget van het BIPM in 1889 liet echter een diepgaand onderzoek niet toe. Guillaume wendde zich tot Henry Fayol die in 1888 de leiding had gekregen van de Compagnie Commentry Fourchambault et Décazeville waartoe het staalbedrijf Imphy behoorde. Fayol had de vooruitziende blik om een samenwerking op gang te brengen die in 1896 leidde tot de ontdekking van de gezochte legering tussen de geleverde zeventien monsters van verschillende samenstelling. Het kreeg de naam "Invar".

Het succes van de reeds genoemde samenwerking leidde in 1911 tot verdieping van de research in het laboratorium van Imphy, dat de naam Metallurgische Studie

afdeling kreeg en onder leiding kwam van Pierre Chevénard. Dit heeft sterk bijgedragen tot de ontwikkeling van de precisie-metallurgie van wat inmiddels in 1954 is geworden de Société Française de Metallurgie d'Imphy S.A.

Guillaume wijdde zich aan de verdere theoretische ontwikkeling van de mogelijkheden van de ijzer-nikkel legeringen. Daarbij ontdekte hij onder andere dat Invar op de lange duur toch een geringe volumeverandering en dus ook lengteverandering ontwikkelde. Door systematisch statistische vergelijking van geringe verschillen in samenstelling van de diverse monsters kon dit worden gerelateerd aan het koolstofgehalte. De volumeverandering bleek veroorzaakt te worden door langzame afscheiding van cementiet. Een zo goed mogelijke ont-koking en de toevoeging van een stabilisator in de vorm van enig chroom leidde tot een oplossing. Deze verbeterde legering kreeg de naam Fixinvar.

Het belang van de ontwikkeling en het theoretisch werk om inzicht te krijgen in de achtergrond van het fenomeen van afwezigheid van thermische uitzetting, alsmede de ontwikkeling van aanverwante legeringen, vond erkenning in de toekenning van de Nobel-prijs aan Guillaume, de enige keer dat deze onderscheiding ooit een metallurg ten deel viel.

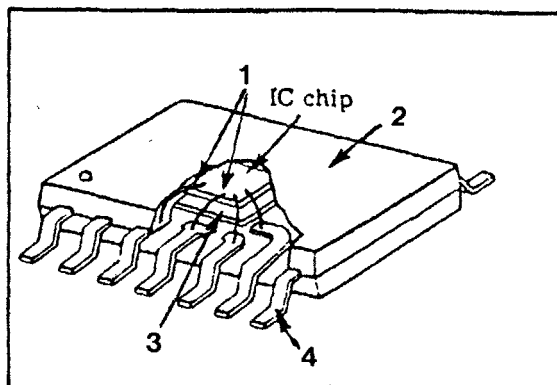
Aard en eigenschappen van Invar

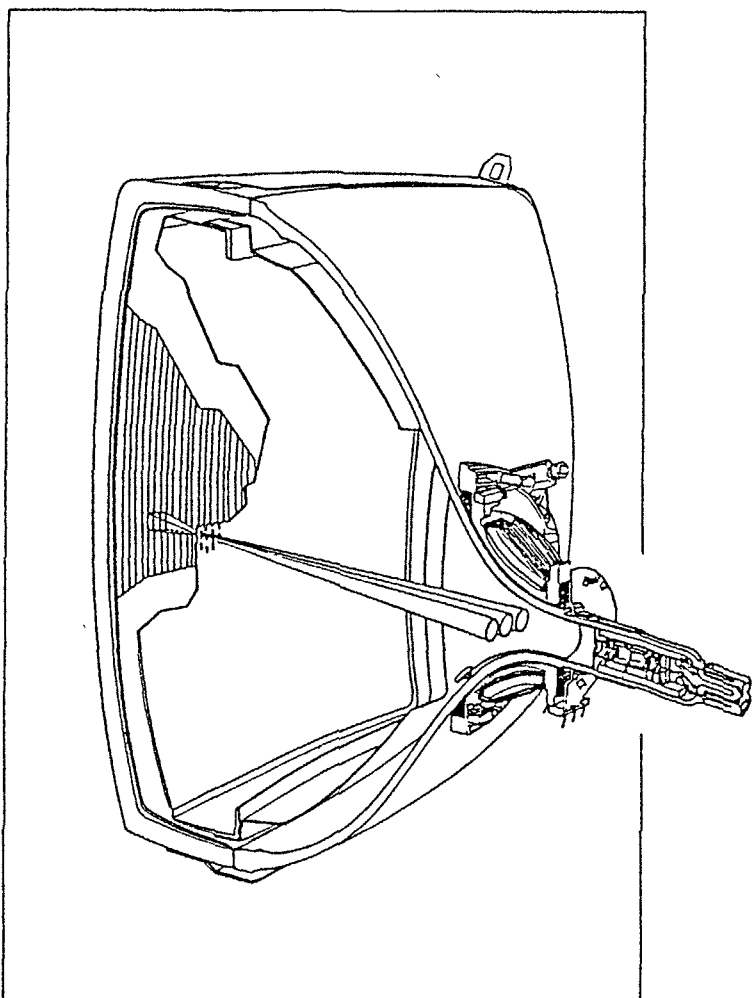
Invar is een ijzerlegering met 36% Nikkel FeNi36. De gemiddelde uitzettingscoëfficiënt is tussen -100°C en $+200^{\circ}\text{C}$, zeer laag vergeleken bij alle andere metalen en niet-metallische materialen. Na een warmtebehandeling bij 950°C gedurende 30 minuten is de gemeten lineaire uitzettingscoëfficiënt α_m van het materiaal tussen 20° en $100^{\circ} \leq 1,3 \times 10^{-6}$ per $^{\circ}\text{C}$.

Om dit fenomeen te verklaren zijn in de loop der jaren verschillende theorieën ontwikkeld. Vanaf het begin leek het effect gerelateerd aan het magnetisch gedrag van de beide elementen. IJzer en nikkel zijn beide ferromagnetisch en chemisch zeer verwante elementen met vrijwel gelijke atoomstructuur. Ook kobalt is ferromagnetisch. De inmiddels ontwikkelde en geaccepteerde theorie komt in populaire vorm op het volgende neer

Figuur 1 Spanningvrije constructie van de IC op de drager

1) gouddraad, 2) spanningsvrije persmassa, 3) drager voor de chip, tevens aarde, 4) aansluitstrippen, 3 en 4 vormen samen het "leadframe" gemaakt van N42 met soldeerbare galvanische bedekking





Figuur 2 Moderne kleuren-TV-bus

Het fenomeen is te verklaren uit de aanwezigheid van atomen met hoge en met lage spin in het kristalrooster. De spin, dat wil zeggen de rotatie van de elektronenschillen en de daardoor opgewekte magnetische velden, neemt toe met stijgende temperatuur in het traject van -100°C tot circa +200°C. Dit heeft een compenserend, negatief, volume effect (magnetocontractie) waardoor de temperatuurdilatacie (uitzetting) wordt tegengewerkt. Een uitgebreider theoretische beschouwing gaat het kader van dit artikel te buiten. Geïnteresseerde lezers worden verwezen naar [3] van de literatuur voor verdere informatie.

In tabel 1 zijn de waarden voor de uitzettingscoëfficiënt van Invar en enkele naam verwante legeringen wat uitgebreider vermeld.

Door verandering van de samenstelling van de legering laat de uitzettingscoëfficiënt zich aanpassen aan andere materialen zoals bijvoorbeeld silicium of diverse glassoorten. Toevoeging van geringe hoeveelheden van de niet-magnetische elementen chroom en mangaan of de paramagnetische als titanium en vanadium doet de thermische uitzettingscoëfficiënt toenemen.

Een familie van legeringen

Na de ontdekking van Invar en de bijzondere eigenschappen daarvan hebben verdere studie en experimenten geleid tot de ontwikkeling van verschillende legeringen met nauwkeurig aan de toepassing aangepaste thermische uitzettingscoëfficiënt. Behalve door variatie

	Samenstelling	Gemiddelde thermische uitzettingscoëfficiënt α_m ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)					Gegarandeerde fysische eigenschappen
		-100°C	100°C	200°C	300°C	400°C	
Invar	FeNi36	-1,6	1,1	2,2	5,2	7,6	α_m tussen 20 en 100°C $\leq 1,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ *
Invar M93	FeNi36	-1,3	1,3	2,5	5,2	7,6	α_m tussen -18 en 0°C $\leq 1,5 \pm 0,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ *
N42	FeNi42	-5,5	4,5	4,4	4,5	6,0	α_m (30-300°C): $4,0-4,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
N42 ets kwaliteit	FeNi42	-5,5	4,5	4,4	4,5	6,0	α_m (30-450°C): $6,7-7,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Δ
N48	FeNi48	-9,0	9,2	9,2	9,0	8,8	α_m (30-100°C): $8,2-9,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ α_m (30-550°C): $9,6-10,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
N52	FeNi52	-9,9	10,0	10,0	10,0	9,8	α_m (30-450°C): $9,6-10,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ α_m (30-550°C): $10,2-10,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

* na behandeling gedurende 30 min. bij 950°C

Δ gemeten volgens ASTM F30

Tabel 1. Uitzettingscoëfficiënten van invar en aanverwante legeringen.

Samenstelling		α_m ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		Gegarandeerde fysische eigenschappen
N426	FeNi42Cr6	100°C 6,9	-400°C 10,0	α_m (25-400°C): 9,7-10,3 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ gemeten na behandeling gedurende 30 min bij 550°C
N475	FeNi47Cr5	8,7	9,7	α_m (20-400°C): 9,4-10,0 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
N485	FeNi47Cr6	9,2	10,2	α_m (30-400°C): 9,9-10,7 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
N511	FeNi51Cr1	10,2	10,3	α_m (20-500°C): 10,0-10,5 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ gemeten na behandeling gedurende 30 min bij 950°C
Dilver 0	FeCr28	9,5	10,6	α_m (20-450°C): 10,4-11,3 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Dilver P0	FeNi29Co17	6,2	5,0	
Dilver P1	idem			
Dumet 42-24 (draad)	Kern FeNi42	Axiaal 6,0	6,7	Axiaal α_m (20-400°C): 6,4-7,0 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
	Cu clad 24% gew	Radiaal 6,4	9,3	Radiaal α_m (20-400°C): 7,5-8,1 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Dumet 47-19 (draad)	Kern FeNi42	Axiaal 8,3	8,5	Axiaal α_m (20-400°C): 8,2-8,8 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
	Cu clad 19% gew	Radiaal 9,6	9,3	Radiaal α_m (20-400°C): 9,0-9,6 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Phyclad (plaat)	Cu 20% Invar 60% Cu 20%	5,3	10,0	α_m (-55 - +125°C) 4,2-6,2 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Warmte geleidings coefficient door CuFeCu 20 à 24 W/m°C

Figuur 3. Thermische verschuiving van het schaduwmasker

- 1) schaduwmasker,
- 2) scherm,
- 3) kleurfosforen (van boven naar beneden rood, groen en blauw, etc)
- A positie in koude bus
- B positie in warme bus, zonder compensatie
- C positie in warme bus, met compensatie

Tabel 2. Thermische uitzettingscoëfficiënten van afgeleide legeringen.

van de FeNi verhouding bleek hiervoor ook nuttig de toevoeging van chroom of kobalt om het te realiseren In tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de uitzettingscoëfficiënten van deze afgeleide legeringen

Voor een goed elektrisch geleidingsvermogen heeft men daarnaast het aanbrengen van een meegewalste koperlaag ontwikkeld (copper clad) Verder zijn interessant de magnetische eigenschappen van eveneens verwante

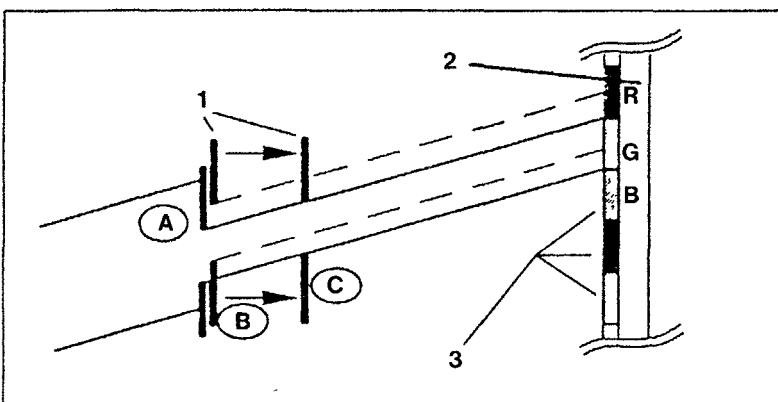
FeNi-legeringen Zoals legeringen met 80% nikkel, die een hoge magnetische permeabiliteit hebben; Permalloy Fe15 Ni80 M*5 of het meer slijtvaste Permalloy Fe15 Ni80 N65.

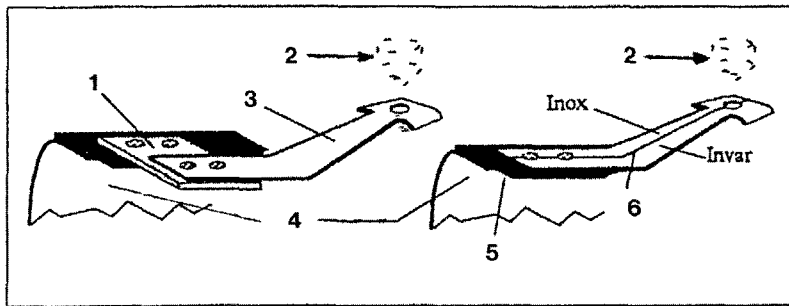
Tot de mogelijkheden van FeNi-legeringen behoren ook materialen met zeer hoge sterkte en hoge elasticiteitsgrens Dit zijn martensitische stalen die harden bij relatief lage temperatuur (circa 480°C), zogenaamde maraging stalen (Bron: Webster dictionary) en ontlaten niet bij hoge temperaturen Zij combineren hoge treksterkte met goede vermoeingsweerstand

Toepassingen

Invar vindt in het bijzonder zijn toepassingen daar waar thermische uitzetting tot maat- of nauwkeurighedsproblemen zou leiden.

Met de aanverwante legeringen, waarvan de eigenschappen aan de toepassingen zijn aangepast, kunnen veel problemen die door ongelijke thermische uitzetting zouden worden veroorzaakt worden vermeden, althans worden geminimaliseerd. Dit is met name het geval bij





Figuur 4
Dragerstripconstructie voor schaduwmasker
 1) bimetaal, 2) in glas ingesmolten ankerpen, 3) roestvaststalen veer, 4) schaduwmasker, 5) lijst, 6) lasnaad

metaal-glas combinaties respectievelijk verbindingen (bijvoorbeeld geïsoleerde doorvoeren door een metalen wand en dergelijke) zowel als bij dragers voor halfgeleiders en IC-chips en bij combinaties met keramische materialen. In tabel 3 wordt van deze toepassingen een overzicht gegeven.

Maar ook bij cryogene omstandigheden vindt Invar toepassing zoals bij het vervoer per schip van vloeibaar methaangas (bij -160°C). Hier komt het goed van pas voor de gelamelleerde uit plaatstroken gelaste omhulping van de daarbij gebruikte gigantische tanks. Bij het leegpompen van de tanks stijgt de temperatuur van -160°C tot omgevingstemperatuur, hetgeen met gewone materialen tot grote spanningen en kans op vervormingen zou leiden. Voor deze toepassing is beperking van "verontreinigingen" in het materiaal (zoals zwavel en mangaan) van belang voor de lasbaarheid. De legeringen met hoge magnetische permeabiliteit worden toegepast in magneetband-leeskoppen, transformatoren en smoorspoelen en voor afscherming van magnetische velden. Voor magneetband-leeskoppen (bijvoorbeeld voor videorecorders) waarbij grote slijtvastheid wordt gevraagd, wordt Permalloy Fe₁₅Ni₈₀N₆₅ aanbevolen. De mar-aging staallegeringen worden onder andere toegepast in de horlogetechniek (veren) en de automobieltechniek (onder andere voor de duwbanden van continu variabele transmissies CVT) zowel als in de vliegtuigtechniek.

Enkele toepassingen in de precisietechniek nader bekeken

• Uurwerken

Een van de eerste toepassingen in de precisietechniek van de eerste decennia van deze eeuw is die voor de slinger van slingeruurwerken. Uitzetting of krimp door temperatuurveranderingen veroorzaakt verloop van de slingerfrequentie en daarmee van de juiste tijdaanwij-

zing. Met Invar kon dit worden opgelost, op eenvoudigere wijze dan met de zogenaamde compensatieslinger. Ook voor de balans van horloges bracht een bimetaal bestaande uit FeNi_{42%} met messing de gewenste correctie voor de door temperatuurvariatie veroorzaakte secundaire fout in de tijdaanwijzing.

De oplossing van de temperatuurstabiliteit van de haareveer van de balans duurde wat langer. De elasticiteitsmodulus van Invar bleek met stijgende temperatuur toe te nemen. Pas in 1920 werd een ijzernikkellegering met toevoeging van chroom ontwikkeld, gehard door toevoeging van wolfram. Deze Elinvar genoemde legering leverde een eenvoudige niet-mechanische oplossing voor de temperatuurstabiliteit in gewone horloges.

• Transistoren en IC's

Met de opkomst van transistoren en geïntegreerde circuits op siliciumbasis in de jaren zeventig ontstond grote behoefte aan een dragermateriaal met een thermische uitzetting nagenoeg gelijk aan die van Silicium teneinde spanningen in de soldeerverbinding van Si-chip en drager te vermijden. Dit bleek te realiseren met 42% Ni.

De dragerplaatjes (lead-frames), zie figuur 1, met een patroon van aansluitstrippen werden aanvankelijk gestanst uit strip. Ze werden met enkele verbindingen in de strip gehouden voor transport tijdens de verdere bewerkingen. Afwezigheid van, of althans minimale, braamvorming is van groot belang, daar de geringe afmetingen van de patronen het mechanische of met andere middelen ontbramen onmogelijk maken. Hiervoor is de reductie en verdeling van zwavelhoudende insluitels van cruciaal belang.

Voor het vermijden van "blister"-vorming bij het aanbrengen van galvanische bedekkingen en dergelijke is de afwezigheid van oppervlaktefouten een voorwaarde. Dit stelt hoge eisen aan het walsproces bij de fabricage van het dunne dragermateriaal.

Met de toename van de complexiteit van de IC's en het daardoor grotere aantal aansluitstrippen van kleinere afmetingen worden de patronen steeds fijner. Dit bleek met stanstechniek steeds moeilijker te realiseren zodat etstechniek haar intrede deed. Daar zwavel het etsproces verstoort, diende het gehalte daarvan verder tot vrijwel nul gereduceerd te worden. Bij deze miniaturisatie diende ook de dikte van het draagfreem materiaal verder gereduceerd te worden, waarbij de toleranties daarop eveneens moesten worden verkleind.

100 jaar Invar en aanverwante legeringen

Type	Legering	Samenstelling	Toepassingen	Belangrijkste eigenschappen
FeNi	Invar	FeNi36	Zeer lage thermische uitzettingscoëfficiënt α_m tussen -100°C en $+200^\circ\text{C}$	- Schaduw masker en -lijst van kleuren-TV-buizen - Echo kamers en -filters voor UHF mobiele telefonie zend/ontvang stations - Versterking in zeer laag vervormende warmtegeleiders (STACIR)
	Invar M93	FeNi36	Lage α_m tussen -185°C en 0°C Goede mech. eigensch bij cryogene temp	- Tankbekleding LPG carriers
	N42	FeNi42	α_m aangepast aan Si (voor IC's) en keramische materialen (alumina) en hard glas	- Leadframes voor IC's - Elektronenkanon KTV
	N42 ets kwal	FeNi42		- Gasdichte afsluitingen in keramische materialen en hard glas - Eind capsules voor gemailleerde elektrische weerstanden
	N48	FeNi48	α_m aangepast aan zachte glassoorten	- Gasdichte doorvoeren
	N52	FeNi52	α_m aangepast aan zachte glassoorten	- Gasdichte doorvoeren - Reed relais
FeNiCr	N426	FeNiCr6	α_m aangepast aan zachte glassoorten	- Anode voor kanon KTV
	N475	FeNi47Cr5	idem	- idem
	N485	FeNi47Cr6	idem	- Anode - Voedingsdoorvoeren beide voor kanon KTV
	N511	FeNi51Cr1	idem	- Hoogspanningschakelaars (veiligheids-, zekeringen)
FeNiCo	Dilver P0	FeNi29Co17	α_m aangepast aan Borium silicaat glas en aan keramische materialen	- Kwarts oscillators - Behuizing hybride circuits - Dragere en behuizing transistoren en optoelektronische onderdelen - Elektronenbuizen voor o.a. rontgen - Gasdichte doorvoeren
	Dilver P1			
FeCr	Dilver o	FeCr28	α_m aangepast aan zachtglas	- Ankerpennen voor schaduwmasker in KTV - Radarbuizenconus
Dumet	Dumet 42-24	kern FeNi42 Copperclad 24% gewicht	Aangepast aan zachtglas, geschikt voor doorvoeren in geoxideerde uitvoering	- Diodes in glas - Melf-diodes - Elektroden voor verlichtings- en indicatielampjes
	Dumet 47-19	kern FeNi47 Copperclad 19% gewicht		
Cladimphy	Cladimphy 20, 30, 40, 54, 60, 70 en 80%	laag koolstof staal met diverse Cu cladding	- Verschillende elektrische geleidingsvermogens met zeer goede mechanische eigenschappen - Magnetische eigenschappen	Diverse toepassingen in diodes weerstanden condensators lampen
Phyclad	Phyclad 20-60-20	Invar met Cu-clad Cu20Inv 60Cu20	Goed compromis van elektrische weerstand en α_m passend bij keramisch materiaal en AsGa	- Behuizingbodems voor hybridecircuits - Koelplaten (Heat-sinks)

Tabel 3. Toepassingen van Invar en aanverwante metalen. α_m = gemiddelde thermische uitzettingscoëfficiënt.

● Kleuren-TV-buizen

In kleuren TV-buizen, zie figuur 2, vinden verschillende FeNi legeringen toepassing. Het drievoudig elektronenkanon bevat een aantal kathode- en roosteronderdelen, diepgetrokken uit dun plaatmateriaal, die met glas gesoleerd aan elkaar tot een toren verbonden zijn. De thermische uitzettingscoëfficiënt van deze metalen delen moet aan die van de gebruikte glassoorten aangepast zijn om spanningen en vervorming te voorkomen. Bovendien moet het materiaal voor de fabricage van de delen geschikt zijn. Het wordt wederom in de vorm van gewalste band geleverd.

Met de ontwikkeling in de jaren negentig van TV-buizen met grotere en bredere schermen en kortere inbouwdiepte (120°-bus), grotere helderheid en contrast en hogere resolutie, bleek bij oudere typen zacht staal voor het zogenaamde schaduwmasker niet meer te voldoen.

Om de thermische uitzettingsfouten te verminderen kwam Invar aan bod, waarvan de thermische uitzetting tien maal geringer is. Daarvoor moest breed bandmateriaal met geringe (en constante) dikte van circa 0,15 mm worden gefabriceerd. Het fijne patroon van gaatjes voor het doorlaten van de drie elektronenbundels wordt daarbij door etsen gerealiseerd wat aan de vlakheid, inwendige spanningen, oppervlakte kwaliteit en kristalstructuur zeer hoge eisen stelt.

In figuur 3 is te zien hoe thermische expansie van het schaduwmasker vermindering van helderheid kan veroorzaken, maar ook hoe dat door compensatie van de positie kan worden voorkomen. Deze positie compensatie wordt door de bijzondere constructie van de ophaning van masker, lijst en magnetische afschermconus verkregen, zie figuur 4.

De constructie links is een traditionele oplossing, met gescheiden functies; het bimetaal zorgt voor de compensatieverplaatsing. De modernere constructie rechts combineert de functies van bimetaal en draagarm en vereenvoudigt de fabricage en assemblage van de TV-bus. Ze is door deze integratie (minder laspunten) ook betrouwbaarder. Deze oplossing is mogelijk gemaakt door geavanceerde materiaalcombinatie en lastechniek, het stripmateriaal waarvan de dragers worden gestanst is in een continue proces gefabriceerd.

Research en fabricage

Voor vele van de besproken toepassingen van FeNi-legeringen is dun bandmateriaal van constante en geringe dikte nodig. Dit wordt gewalst in grote hoeveelheden. Zowel hiervoor als voor de garantie van constante

eigenschappen, bepaald door exact de juiste samenstelling en de juiste warmtebehandeling, zijn nauwkeurige beheerste fabricageprocessen noodzakelijk. De realisatie hiervan is het resultaat van voortdurend onderzoek en verbetering van methoden en kan worden samengevat als Precisie Metallurgie. Onder de eerder genoemde P. Chevenard is deze aanpak systematisch uitgebouwd. De applicatie ondersteunende research heeft de uitgebreide reeks verwante legeringen, ieder ontwikkeld door specifieke toepassingen, voortgebracht. Het heeft tenslotte in driekwart eeuw geleid tot de moderne legeringen die aan zeer hoge eisen uit met name de wapen- en luchtvaartindustrie kunnen voldoen. de zogenaamde "superalloy's".

** Imphy SA heeft inmiddels een sterke positie op de wereldmarkt ontwikkeld. Het heeft sinds 1976 een vestiging in de USA (MAC Metalimphy Alloys Corporation) en sinds 1986 een vestiging in Seoul en in Hongkong.*

Conclusie

Wanneer precisie aan de orde is, hetzij met betrekking tot positie of afmetingen, hetzij met betrekking tot de gevolgen van inwendige spanningen van een constructie, kan beheersing van de thermische uitzetting door een geschikte materiaalkeuze van groot belang zijn. Bij de in het voorgaande genoemde toepassingen van Invar of met Invar verwante legeringen is dat het geval. Samenwerking met de metallurgie kan dus voor de precisietechniek een heel belangrijke bijdrage leveren. Overigens moet erop attent gemaakt worden dat er ook andere, niet-metallische, materialen zijn met zeer hoge of virtueel afwezige thermische uitzetting. Zoals bijvoorbeeld Zerodur, een glassoort.

Literatuur

- [1] Documentatie van Imphy SA, via Imphy Benelux, Tilburg.
- [2] Brochure. A hundred years of science and Industry door A.C. Déré, F. Duffaut en G. de Liège, Uitg.: Lavoisier TEC & DOC.
- [3] A hundred years after the discovery of Invar. The Iron - Nickel Alloys, Scientific editors G. Béranger, F. Duffaut, J. Morlet, J.F. Tiers, vertaald uit Frans door J.H. Davidson; Uitg.: Lavoisier TEC & DOC, London, Paris, New York.
- [4] Verdere informatie kan verkregen worden bij Imphy Benelux, Postbus 1374, 5004 BJ Tilburg, telefoon. 013-463 6065, fax 013-463 5652.