

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 626 462 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94106539.3**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 38/08, H01J 29/07**

22 Anmeldetag: **27.04.94**

30 Priorität: **27.05.93 DE 4317619**
29.01.94 DE 4402684

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.11.94 Patentblatt 94/48

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Krupp VDM GmbH**
Plettenberger Strasse 2
D-58791 Werdohl (DE)

72 Erfinder: **Gehrmann, Bodo, Dipl.-Phys.**
Dorfstrasse 24
D-58840 Plettenberg (DE)
Erfinder: **Kolb-Tellieps, Angelika, Dr.-Ing.**
Am Willigloh 24
D-58509 Lüdenscheid (DE)
Erfinder: **Heubner, Ulrich, Dr.-Ing.**
Borgheller Strasse 28
D-58791 Werdohl (DE)

74 Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patentanwälte
Kanzlerstrasse 8a
D-40472 Düsseldorf (DE)

54 **Ausdehnungsarme Eisen-Nickel-Legierung.**

57 Die Erfindung betrifft ausdehnungsarme Eisenbasislegierungen mit mindestens 34 % Nickel, insbesondere zur Herstellung von Schattenmasken für Farbfernsehgeräte. Kennzeichen der Erfindung ist, daß für die Anwendung im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C ein Eisen-Nickel-Verhältnis von 1,75 bis 1,83 mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten von unter $1 \times 10^{-6}/K$, und für die Anwendung im Temperaturbereich von 20 bis 200 °C ein Eisen-Nickel-Verhältnis von 1,68 bis 1,72 mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten von unter $2 \times 10^{-6}/K$ eingestellt wird.

EP 0 626 462 A1

Die Erfindung betrifft ausdehnungsarme Eisenbasislegierungen mit mindestens 34 % Nickel, insbesondere zur Herstellung von Schattenmasken für Farbfernsehgeräte.

Es ist bekannt, daß solche Eisenbasislegierungen mit etwa 36 % Nickel einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich zwischen Raumtemperatur und 100° C haben. Diese Legierungen werden deshalb schon seit einigen Jahrzehnten dort eingesetzt, wo auch bei Temperaturveränderungen konstante Längen gefordert sind, wie bei Präzisionsinstrumenten, Uhren, Bimetallen. Mit der Entwicklung der Farbfernsehgeräte in Richtung höherer Auflösung, Farbtreue und Kontraststärke auch bei ungünstigen Lichtverhältnissen und insbesondere im Hinblick auf die HDTV (High Definition Television)-Technik werden zunehmend Eisen-Nickel-Werkstoffe für Lochmasken eingesetzt. Technische Eisen-Nickel-Legierungen mit etwa 36 % Nickel haben im Temperaturbereich von 20 bis 100° C, wie sie in herkömmlichen Fernschröhren vorherrschen, im geglihten Zustand (30 min bei 950° C) einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $1,2 \cdot 10^{-6}$ /K oder sogar noch darüber; im Temperaturbereich zwischen 20 und 200° C liegt ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient bei etwa $2,2 \cdot 10^{-6}$ /K oder darüber. Dieser Temperaturbereich bis herauf zu 200° C wird wegen der zunehmenden thermischen Belastung der Bildschirm-Lochmasken künftig sehr an Bedeutung gewinnen. Aufgabe der Erfindung ist nun die Schaffung ausdehnungsarmer Eisen-Nickel-Legierungen mit dem Ziel eines möglichst geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 20 bis 100° C für die herkömmlichen Fernschröhren einerseits und im Temperaturbereich von 20 bis 200° C für die Bildschirm-Lochmasken künftiger Geräte andererseits sowie zugleich guter Warm- und Kaltverformbarkeit, insbesondere bei der Verarbeitung der Legierung zu Schattenmasken für Farbfernsehgeräte.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dann am besten gelöst werden kann, wenn für die Anwendung im Temperaturbereich zwischen 20 und 100° C eine Eisen-Nickel-Legierung mit einem Eisen-Nickel-Verhältnis von 1,75 bis 1,83 gewählt wird, und für den Temperaturbereich zwischen 20 und 200° C eine Eisen-Nickel-Legierung mit einem Eisen-Nickel-Verhältnis von 1,68 bis 1,72, wobei die Legierungen neben max. 0,009 % Kohlenstoff und max. 0,1 % Mangan die üblichen herstellungsbedingten Beimengungen in nur sehr geringen Mengen enthalten. Die Erfindung zieht ihre vorteilhafte Wirkung aus den angegebenen Eisen-Nickel-Verhältnissen. Ergänzt wird diese Wirkung auf den Ausdehnungskoeffizienten durch die gezielte Einstellung der vorstehend genannten weiteren Legierungsbestandteile und der herstellungsbedingten Beimengungen. Die erfindungsgemäße Legierung zeichnet sich darüberhinaus durch eine hervorragende Verarbeitbarkeit aus und verlangt bei der Produktion von Schattenmasken keine zusätzlichen Verfahrensschritte. Sie zeigt weiterhin eine den Bedürfnissen entsprechende Langzeitstabilität ihrer thermischen Eigenschaften.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. So werden Eisen-Nickel-Legierungen mit einem Summengehalt an Aluminium und Silizium von 0,075 bis 0,45 % bevorzugt. Mit solchen Legierungen läßt sich der gewünschte niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient in den genannten Temperaturbereichen zuverlässig einstellen. Bei einem Mangangehalt von max. 0,07 % sollte neben max. 0,05 % Si der Aluminiumgehalt im Bereich von 0,1 bis 0,4 % liegen. Eine weitere Optimierung ist dadurch möglich, daß der Aluminiumgehalt 0,15 bis 0,40 %, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 % beträgt.

In den Eisen-Nickel-Legierungen kann der Mangangehalt max. 0,1 % betragen, und es sollte neben 0,001 bis 0,01 % Al ein Siliziumgehalt von 0,05 bis 0,30 % vorgesehen sein. Bevorzugt wird der Siliziumgehalt auf 0,10 bis 0,30 %, vorzugsweise 0,15 bis 0,30 % eingestellt. Obwohl nach der herrschenden Meinung Silizium für die Einstellung eines geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sehr abträglich sein soll, hat sich bei den Versuchen bei einem Übergewicht von Silizium gegenüber Aluminium wider Erwarten herausgestellt, daß innerhalb des durch die Erfindung insgesamt gesteckten Rahmens die Einstellung eines extrem geringen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als 1×10^{-6} /K im Temperaturbereich von 20 bis 100° C bei zugleich guter Warm- und Kaltverformbarkeit sogar noch besser möglich ist, wenn man bei Anwesenheit von 0,001 bis 0,01 % Al noch 0,05 bis 0,30 % Si zusetzt.

Die Elemente Si und Al werden bei der Erschmelzung der Werkstoffe als Desoxidationsmittel zur Erzielung eines hohen Reinheitsgrades verwendet.

In der folgenden Tabelle 1 sind Ausführungsbeispiele E1 mit etwa gleichen Gehalten an Silizium und Aluminium, E2 mit Übergewicht von Aluminium, E3 mit Übergewicht von Silizium mit Eisen-Nickel-Verhältnissen zwischen 1,75 und 1,83 für den Temperaturbereich zwischen 20 und 100° C und zwei Eisen-Nickel-Legierungen ST1 und ST2 nach dem Stand der Technik gegenübergestellt.

Weitere Beispiele für die chemische Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Legierungen sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 1

5		E1	E2	E3	ST1	ST2
	Cr	0,03	0,01	0,03	0,06	0,05
10	Ni	35,82	35,75	35,85	36,35	36,40
	Mn	0,04	0,02	0,05	0,25	0,27
	Si	0,16	0,02	0,18	0,19	0,18
15	Mo	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03
	Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
20	Nb	0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01
	Cu	0,02	0,03	0,03	0,05	0,03
	Fe	63,71	63,80	63,70	62,90	62,95
25	S	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
	P	0,002	0,002	0,002	0,002	0,006
	Al	0,12	0,230	0,006	0,005	0,003
30	Mg	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003
	Pb	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Sn	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
35	Co	0,03	0,04	0,04	0,06	0,02
	C	0,005	0,004	0,004	0,003	0,007
	Fe:Ni	1,78	1,78	1,78	1,73	1,73
40	AK (20-100° C)	0,85	0,9	0,8	1,2	1,2
	$10^{-6}/K$					

45

50

55

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	B1	B2	B3	B4	
5					
	Cr	0,02	0,01	0,02	0,01
	Ni	36,10	35,20	36,05	35,25
10	Mn	0,03	0,02	0,02	0,03
	Si	0,04	0,03	0,28	0,27
	Mo	0,02	0,03	0,03	0,03
15	Ti	0,01	0,01	0,01	0,01
	Nb	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	Cu	0,02	0,03	0,03	0,02
20	Fe	63,40	64,30	63,55	64,35
	S	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
	P	0,002	0,002	0,002	0,002
	Al	0,37	0,38	0,004	0,005
25	Mg	0,002	0,003	0,002	0,002
	Pb	0,001	0,001	0,001	0,001
	Sn	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
30	Co	0,02	0,03	0,02	0,03
	C	0,003	0,002	0,003	0,003
	Fe : Ni	1,76	1,83	1,76	1,83
35	AK (20 - 100 °C)	0,95	0,90	0,85	0,85
	10 ⁻⁶ /K				

40

45

50

55

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	B5	B6	B7	B8	
5					
	Cr	0,02	0,01	0,02	0,02
	Ni	37,1	36,6	37,0	36,7
10	Mn	0,05	0,04	0,03	0,04
	Si	0,05	0,04	0,29	0,27
	Mo	0,01	0,02	0,02	0,02
15	Ti	0,01	0,01	0,01	0,01
	Nb	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	Cu	0,04	0,03	0,02	0,03
	Fe	62,3	62,85	62,6	62,9
20	S	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
	P	0,002	0,002	0,002	0,002
	Al	0,36	0,38	0,004	0,005
25	Mg	0,002	0,003	0,002	0,002
	Pb	0,001	0,001	0,001	0,001
	Sn	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	Co	0,04	0,03	0,02	0,03
30	C	0,002	0,003	0,003	0,004
	Fe : Ni	1,68	1,72	1,69	1,71
	AK (20 - 200 °C)	1,75	1,80	1,75	1,80
35	$10^{-6}/K$				

AK = mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient für den Temperaturbereich
20 bis 100° C

Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Legierungen E1 bis E3 für den Temperaturbereich von 20 bis 100° C wurde nach 30-minütiger Glühung bei 950° C ermittelt. Er liegt damit um ca. 30 % niedriger als bei den zum Stand der Technik gehörenden Legierungsbeispielen ST1 und ST2. Da der erfindungsgemäße Werkstoff außerdem mit maximalen Oxidzeilen von 2.2 gemäß DIN 50602 metallurgisch sauber und hervorragend warm- und kaltverformbar ist, eignet er sich hervorragend zur Herstellung z. B. von Schattenmasken von Farbbildröhren.

In der nachfolgenden Tabelle 2 ist ein erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel E4 mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten für den Temperaturbereich von 20 bis 200° C den beiden Legierungen ST1 und ST2 gegenübergestellt.

Tabelle 2

		E4	ST1	ST2
5	Cr	0,03	0,06	0,05
	Ni	36,85	36,35	36,40
	Mn	0,09	0,25	0,27
	Si	0,18	0,19	0,18
	Mo	0,01	0,04	0,03
10	Ti	0,01	0,01	0,01
	Nb	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	Cu	0,03	0,05	0,03
	Fe	62,70	62,90	62,95
	S	< 0,002	< 0,002	< 0,002
15	P	0,002	0,002	0,006
	Al	0,006	0,005	0,003
	Mg	0,002	0,003	0,003
	Pb	0,001	0,001	0,001
	Sn	< 0,01	< 0,01	< 0,01
20	Co	0,02	0,06	0,02
	C	0,002	0,003	0,007
	Fe:Ni	1,70	1,73	1,73
	AK (20-200 ° C)	1,75	2,2	2,2
	10 ⁻⁶ /K			
25	AK = mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient für den Temperaturbereich 20 bis 200 ° C			

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Legierung E4 für den Temperaturbereich von 20 bis 200 ° C wurde nach 30-minütiger Glühung bei 950 ° C ermittelt. Er liegt damit um ca. 20 % niedriger als bei den zum Stand der Technik gehörenden Legierungsbeispielen ST1 und ST2. Da der erfindungsgemäße Werkstoff außerdem mit maximalen Oxidzeilen von 2.2 gemäß DIN 50 602 metallurgisch sauber und hervorragend warm- und kaltverformbar ist, eignet er sich hervorragend zur Herstellung z. B. von Schattenmasken für Farbbildröhren.

35 Patentansprüche

1. Ausdehnungsarme Eisen-Nickel-Legierungen, insbesondere zur Herstellung von Schattenmasken für Farbfernsehgeräte, die (in Masse-%) neben max. 0,009% C und max. 0,1% Mn, mind. 34% Ni, Rest Eisen und herstellungsbedingte Beimengungen enthalten,
dadurch gekennzeichnet, daß für die Anwendung im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C ein Eisen-Nickel-Verhältnis von 1,75 bis 1,83 mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten von unter $1 \times 10^{-6}/K$, und für die Anwendung im Temperaturbereich von 20 bis 200 °C ein Eisen-Nickel-Verhältnis von 1,68 bis 1,72 mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten von unter $2 \times 10^{-6}/K$ eingestellt wird.
2. Eisen-Nickel-Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Begrenzung der Legierungselemente Mangan, Aluminium und Silizium auf max. 0,1% Mn, max. 0,01% Al und max. 0,3% Si.
3. Eisen-Nickel-Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Begrenzung der Legierungselemente Mangan, Aluminium und Silizium auf max. 0,07% Mn, max. 0,05% Si und max. 0,4% Al.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 6539

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 515 954 (HITACHI METALS, LTD.) * das ganze Dokument * ---	1-3	C22C38/08 H01J29/07
A	DE-A-36 42 205 (NIPPON MINING CO.) * das ganze Dokument * ---	1-3	
A	GB-A-2 174 715 (HITACHI LTD.) * das ganze Dokument * ---	1-3	
A	FR-A-2 426 092 (PFIZER INC.) * das ganze Dokument * ---	1-3	
A	FR-A-2 507 627 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) *Patentanspruch; Seiten 12 und 13, Tabellen A und B, Spalte "Coefficient de dilatation thermique" -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C22C H01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3. August 1994	Prüfer Lippens, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			