



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 62 032 B4** 2006.08.24

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 62 032.6**
(22) Anmeldetag: **12.12.2002**
(43) Offenlegungstag: **20.01.2005**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **24.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C22C 38/08** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(62) Teilung aus:
102 58 356.0

(73) Patentinhaber:
ThyssenKrupp VDM GmbH, 58791 Werdohl, DE

(74) Vertreter:
Cichy, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 58332 Schwelm

(72) Erfinder:
Gehrmann, Bodo, 58840 Plettenberg, DE;
Lindemann, Janine, 40211 Düsseldorf, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 40 66 117 C
US2002/00 43 306 A1
EP 05 67 989 A1
JP 20-01 18 796 A

(54) Bezeichnung: **Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung, Verfahren zur Herstellung sowie Verwendung derselben**

(57) Hauptanspruch: Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung für Schattenmasken zum Einsatz in großen, flachen Monitoren und Bildschirmen, wobei die chemische Zusammensetzung (in Masse-%) definiert ist durch 32,5–34,5 % Ni, 3,0–5,0 % Co, 0,2–0,5 % Mo, 0,02–0,06 % C, 0–max. 0,1 % Cr, 0–max. 0,05 % Mn, 0–max. 0,05 % Si, 0–max. 0,03 % Al, Rest Fe sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung.

[0002] Eisenbasislegierungen mit etwa 36% Nickel werden aufgrund ihrer kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C bereits seit einigen Jahren für geformte Schattenmasken in Monitoren und Fernsehgeräten verwendet. Technische Eisen-Nickel-Legierungen mit etwa 36% Nickel weisen im Temperaturbereich von 20 bis 100°C, wie sie in herkömmlichen Bildschirmröhren vorherrschen, im weichgeglühten Zustand einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen $7,2$ und $1,8 \times 10^{-6}/K$ auf, wie dies im Stahl-Eisen-Werkstoffblatt (SEW-385, Ausgabe 1991) bezeichnet ist.

[0003] Für geformte Schattenmasken sind auch weiterentwickelte Werkstoffe mit etwa 36% Nickel im Einsatz, die kleinere Wärmeausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 20 bis 100°C zwischen $0,6$ und $1,2 \times 10^{-6}/K$ erreichen.

[0004] Mit der Entwicklung von immer größeren und besonders flachen Bildschirmen sowie im Hinblick auf die Entwicklung der High Definition TV-Technologie (HDTV) und unter Betrachtung der Verringerung der Bautiefe durch näheres Heranbringen der Elektronenkanone an die Mattscheibe und somit näher an die Schattenmaske fordern Hersteller von Bildschirmröhren neue Werkstoffe für Schattenmasken, die noch kleinere Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C erreichen.

Stand der Technik

[0005] Durch die EP-A 0 567 989 ist eine Schattenmaske bekannt geworden, die eine sehr gute Ätbarkeit aufweisen soll. Die Schattenmaske besteht aus einer Eisen-Nickel-Invar-Legierung, beinhaltend 30–40 % Nickel, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, wobei die Schattenmaske eine Textur von > 85 % innerhalb einer gerollten Oberfläche aufweisen soll.

[0006] In der US-A 2002/0043306 wird eine Eisen-Cobalt-Nickel-Legierung beschrieben, die auch für Schattenmasken zum Einsatz gelangen kann. Die Legierung beinhaltet 32–34 % Nickel, 3,5–6,5 % Cobalt, 0–0,1 % Mangan, 0–0,1 % Silizium, 0–0,1 % Chrom, 0,005–0,02 % Kohlenstoff, $< 0,001$ % Schwefel, 0,0001–0,0002 % Kalzium, 0,0001–0,002 % Magnesium, Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

[0007] Der US-A 4,066,117 ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit Spritzgussmaterial versehenen Bauteiles zu entnehmen.

[0008] Die JP-A 2001181796 offenbart eine Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung mit guter Ätzbarkeit und mit geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten, die auch für Schattenmasken zum Einsatz gelangen kann. Die Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung hat folgende chemische Zusammensetzung:
 $> 2,5$ – 7 % Cobalt, Nickel in einem Bereich, der der Formel $Ni+Co=35,5$ bis 38 % genügt, $< 0,1$ % Mangan, Rest Eisen.

[0009] Der Kohlenstoff wird auf $< 0,05$ %, Schwefel und Chrom in Bereichen zwischen $0,0015$ und $0,1$ % gezielt eingestellt.

Aufgabenstellung

[0010] Ziel des Erfindungsgegenstandes ist es, einen Werkstoff für Schattenmasken bereitzustellen, der einen noch wesentlich kleineren mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C ermöglicht, als die heute zur Verfügung stehenden Eisen-Nickel-Legierungen mit etwa 36 % Nickel. Ferner soll eine Werkstoffvariante mit relativ niedriger Wärmeausdehnung, aber erhöhter mechanischer Festigkeit erzeugt werden.

[0011] Das Ziel wird erreicht durch eine Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung für Schattenmasken zum Einsatz in großen flachen Monitoren und Bildschirmen, wobei die chemische Zusammensetzung (in Masse-%) definiert ist durch 32,5–34,5 % Ni, 3,0–5,0 % Co, 0,2–0,5 % Mo, 0–max. 0,1 % Cr, 0,02–0,06 % C, 0–max. 0,05 % Mn, 0–max. 0,05 % Si, 0–max. 0,03 % Al, Rest Fe sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0012] Neben der Einstellung der Gehalte an Ni und Co sowie der Elemente Mo, Cr und C sind zur Erzielung eines äußerst niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten sehr niedrige Gehalte an Mn und Si unbedingt notwendig.

[0013] Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Legierung sind den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen. Die Zugabe von Nb in Gehalten zwischen 0,02 bis 0,3 % wirkt sich besonders vorteilhaft auf die Verbesserung der Warm- und Kriechfestigkeit bei höheren Temperaturen aus. Die Zugabe von B in Gehalten von 0 bis zu 0,005 % wirkt sich vorteilhaft auf die Verbesserung der Warmverformbarkeit der Legierung aus.

[0014] Die darüber hinaus für die Anwendung als Band für eine Schattenmaske erforderlichen technologischen Eigenschaften können mit dieser erfindungsgemäßen Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung erzielt werden.

[0015] Die beschriebene Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung wird, einem weiteren Gedanken der Erfindung gemäß, in einem Lichtbogenofen oder auch Vakuuminduktionsofen erschmolzen und in Form von Blöcken gegossen. Vor den Warmwalzprozessschritten wird evtl. mit einem Verfahren (z.B. VAR) umgeschmolzen. Nach den Warmwalzprozessen von Block an Bramme sowie von Bramme an Warmband der Dicke von etwa 4,0 mm wird dieses in mehreren Kaltwalzprozessen und dazwischen durchgeführten Wärmebehandlungen im Durchlaufverfahren an Kaltband der gewünschten Enddicke gefertigt.

[0016] Bevorzugte Anwendungsgebiete dieser Legierung sind Rahmen von Schattenmasken zum Einsatz in Bildschirmröhren sowie Spiegelhalterungen und Rahmen in Geräten der Litographie bei der Chip-Herstellung.

[0017] Eine Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung der beispielhaften chemischen Zusammensetzung (in Masse-%) von 0,008% C, 0,0015% S, 0,001 % N, <0,01 % Cr, 32,80% Ni, <0,01 % Mn, <0,01 % Si, 0,01 % Mo, <0,01 % Ti, <0,01 % Cu, 0,002% P, 0,005% Al, 0,0003% Mg, 0,0006% Ca, 3,9 % Co, Rest Eisen erzielt einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C nach einer Wärmebehandlung von 15min bei 750°C mit abschließender schneller Abkühlung an Luft, der bereits kleiner als $0,2 \times 10^{-6}/K$ ist.

Ausführungsbeispiel

[0018] In der Tabelle 1 sind beispielhafte chemische Zusammensetzungen für erfindungsgemäße Eisen-Nickel-Cobalt-Legierungen (E1, E2, E3, E4) im Vergleich zu einer weiteren untersuchten Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung (U1) sowie im Vergleich zu beispielhaften, dem Stand der Technik zuzuordnenden Eisen-Nickel-Legierungen mit etwa 36 % Nickel (T1, T2, T3) mit ihren mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C aufgelistet.

Element (%)	E1	E2	E3	E4
C	0,002	0,002	0,008	0,002
S	0,0023	0,0006	0,0015	0,0004
N	0,001	0,001	0,001	0,001
Cr	0,02	<0,01	<0,01	
Ni	34,20	32,75	32,80	32,8
Mn	<0,01	<0,01	<0,01	
Si	0,07	<0,01	<0,01	
Mo		0,02	0,01	0,01
Ti	<0,01	<0,01	<0,01	
Cu	0,01	<0,01	<0,01	
P	0,002	0,002	0,002	0,002
Al	0,004	<0,001	0,005	0,005
Mg	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002
Ca	0,0004	0,0006	0,0006	0,0007
Co	3,0	3,38	3,9	4,45
Fe	Rest	Rest	Rest	Rest
CTE	0,07	0,12	0,03	0,06

(20-100°C) (10E-06/K)

Element (%)	T1	T2	T3	U1
C	0,005	0,005	0,004	0,002
S	0,0005	0,0013	0,0008	0,0025
N				0,001
Cr	0,01	0,03	0,01	0,02
Ni	36,0	35,85	35,50	34,20
Mn	0,26	0,03	0,03	<0,01
Si	0,06	0,01	0,04	0,11
Mo	0,02	0,02	0,09	
Ti		<0,01	<0,01	
Cu	0,04	0,03	0,05	0,01
P	0,002	0,002	0,002	0,003
Al	0,013	0,01	0,011	0,010
Mg	0,0012	0,0003	0,0006	0,0005
Ca	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003
Co	0,03	0,05	1,44	2,3
Fe	Rest	Rest	Rest	Rest
CTE (20-100°C) (10E-06/K)	1,27	0,63	0,44	0,37

Tabelle 1: Beispielhafte chemische Zusammensetzungen (in Masse %) für die erfindungsgemäßen Eisen-Nickel-Legierungen E1, E2, E3, E4, der untersuchten Legierung U1 sowie der Legierungen im Stande der Technik T1, T2, T3 mit Angabe des mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20°C und 100°C.

[0019] Die Werkstoffvarianten E5 und E6 der erfindungsgemäßen Legierung (Tabelle 2) erzielen im Vergleich zur Legierung T2 im Stande der Technik eine um etwa 10 bis 20% höhere Streckgrenze $R_{p0,2}$. Eine Steigerung der mechanischen Festigkeit wurde durch Zulegieren von 0,30 % Mo und 0,047 % C (E5) bzw. 0,036 % C (E6) erreicht.

[0020] Überraschenderweise erzielt darüber hinaus die erfindungsgemäße Legierung E5 auch noch einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten von $0,45 \times 10^{-6}/K$ zwischen 20 und 100°C, so dass mit der Legierung E5 eine Kombination von gesteigerter Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Wärmeausdehnung erreicht wurde. Auch bei diesen erfindungsgemäßen Legierungen sind sehr niedrige Gehalte an Mn und Si maßgeblich für die Erreichung der technologischen Eigenschaften.

[0021] Weitere vorteilhafte erfindungsgemäße Legierungsvarianten beinhalten anstelle oder in Kombination der angeführten Mo- und C-Gehalte einen Nb-Gehalt zwischen 0,02 und 0,3 %. Mit dem angegebenen Gehalt an Nb wird neben einer weiteren Erhöhung der mechanischen Festigkeit bei Raumtemperatur auch eine bei höherer Temperatur verbesserte Warm- und Kriechfestigkeit erzielt.

Element (%)	E5	E6	T2
C	0,047	0,036	0,005
S	0,0009	0,0011	0,0013
N			
Cr	0,01	0,01	0,03
Ni	34,25	32,55	35,85
Mn	<0,01	<0,01	0,03
Si	<0,01	<0,01	0,01
Mo	0,30	0,30	0,02
Ti	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,01	<0,01	0,03
P	0,002	0,002	0,002
Al	0,007	0,014	0,01
Mg	0,0003	0,0003	0,0003
Ca	<0,001	<0,001	0,0003
Co	3,0	4,9	0,05
Fe	Rest	Rest	Rest
CTE (20-100°C) (10E-06/K)	0,45	0,74	0,63
Rp0,2 (MPa)	313	291	266

Tabelle 2: Beispielhafte chemische Zusammensetzungen (in Masse %) für die erfindungsgemäßen Eisen-Nickel-Legierungen E5 und E6 im Vergleich zur Legierung gemäß Stand der Technik T2 mit Angabe des mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20°C und 100°C und der mechanischen Streckgrenze Rp0,2 nach einer Wärmebehandlung von 14min bei 790°C.

Patentansprüche

1. Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung für Schattenmasken zum Einsatz in großen, flachen Monitoren und Bildschirmen, wobei die chemische Zusammensetzung (in Masse-%) definiert ist durch 32,5–34,5 % Ni, 3,0–5,0 % Co, 0,2–0,5 % Mo, 0,02–0,06 % C, 0–max. 0,1 % Cr, 0–max. 0,05 % Mn, 0–max. 0,05 % Si, 0–max. 0,03 % Al, Rest Fe sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

2. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Masse-%)

32,5–34,5 % Ni
 3,0–4,5 % Co
 0,2–max. 0,05 % Mo
 0–max. 0,05 % Cr
 0,2–max. 0,009 % C
 0–max. 0,04 % Mn
 0–max. 0,03 % Si
 0–max. 0,003 % S
 0–max. 0,004 % N
 0–max. 0,01 % Ti
 0–max. 0,05 % Cu
 0–max. 0,005 % P
 0,005–0,03 % Al
 0–max. 0,0008 % Mg
 0–max. 0,001 % Ca
 0–max. 0,03 % Zr
 0–max. 0,0060 % O
 Rest Fe

3. Legierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Zusammensetzung (in Masse-%) einen Gehalt von 0,02–0,3 % Nb aufweist.
4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Zusammensetzung (in Masse-%) einen Gehalt von 0–max. 0,005 % B aufweist.
5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Ni-Gehalt (in Masse-%) vom 32,5–33,5 %.
6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Co-Gehalt (in Masse-%) von 3,7–4,1 %.
7. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung in einem Lichtbogen- oder Vakuuminduktionsofen erschmolzen und in Form von Blöcken gegossen wird, nach einer bedarfsweisen Umschmelzung mit einem Verfahren, wie VAR oder ESU, die Blöcke in mehreren Warmwalzstufen an Warmband mit einer Dicke < 5 mm umgeformt werden und das Band in mehreren Kaltwalzstufen mit mindestens einer dazwischen durchgeführten Wärmebehandlung an Kaltband vorgegebbarer Enddicke umgeformt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozesse des Kaltwalzens mit der dazwischen vorgesehenen Wärmebehandlung im Durchlauf vorgenommen werden.
9. Verwendung der Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für Rahmen von Schattenmasken zum Einsatz in Bildschirmröhren.
10. Verwendung der Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für Spiegelhalterungen und Rahmen in Geräten der Lithographie bei der Chip-Herstellung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen