(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C22C 33/04

(11) 공개번호 특2002-0053715
(43) 공개일자 2002년07월05일

(21) 출원번호 10-2001-0079475
(22) 출원일자 2001년12월14일

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00397060 2000년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인 닛코 킨조쿠 가부시키가이샤
사카모토 다까시
일본 도오꾜도 미나토구 토라노몽 2 쵸메 10방 1고

(72) 발명자 에또마사또시
일본가나가와껭고자군사무까와마찌구라미3반찌닛코킨조쿠가부시키가이샤구라미고죠나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 있음

(54) 프레스 성형형 평판마스크용 철-니켈 계 합금재의 제조방법

요약

(과제) 프레스 성형 전의 소둔에서 충분한 프레스 성형성을 부여할 수 있도록 한 프레스 성형형 평판마스크용 Fe-Ni 계 합금재의 제조방법을 제공한다.

(해결 수단) Ni : 33 37 % 및 Mn : 0.001 0.1 % 를 함유하고, 임의로 Co : 0.01 2 % 를 함유하고, Nb : 0.01 0.8 %, Ta : 0.01 0.8 % 및 Hf : 0.01 0.8 % 의 1 종 이상을 합계로 0.01 0.8 % 함유하고, 잔부는 Fe 로 이루어지는 프레스 성형형 평판마스크용 Fe-Ni 계 합금재를 열간압연한 후, 냉간압연과 소둔을 반복하고, 최종 소둔과 최종냉간압연을 거쳐 제조하는 방법에 있어서, 상기 최종소둔에서의 결정입도번호를 9.0 12.0 으로 하고, 그리고 상기 최종냉간압연에서의 가공도를 40 75 % 로 함으로써, 프레스성을 개선한 것을 특징으로 한다.

대표도
도 1

색인어
평판마스크, Fe-Ni 계 합금

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 실시예 및 비교예의 몇 개의 공시재의 소둔연화곡선을 나타내는 그래프로서, 횡축에 가열온도, 종축에 0.2 % 내력을 나타내고, 소둔시의 가열시간은 30 분간으로 하고 수소가스 분위기 중으로 하였다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 프레스 성형형 평판마스크용 Fe-Ni 계 합금재의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 특정 종류의 첨가원소과 그 농도의 선택 및 최종냉간압연에서의 가공도와 최종소둔에서의 결정입경 (입도번호) 의 제어에 의해 프레스 성형형 평판마스크용 Fe-Ni 계 합금이 갖는 저열팽창성 및 내낙하충격 변형성을 유지하고, 또한 프레스 성형 전의 소둔연화특성을 제어함으로써, 프레스 성형성을 개선한 Fe-Ni 계 합금재의 제조방법에 관한 것이다.

컬러브라운관에서는 전자총에서 발사한 전사빔을 유리패널 내측의 형광체에 타격함으로써 화면을 표시한다. 전자빔의 방향을 자력에 의해 제어하는 것이 편향요크이다. 유리패널의 앞쪽에는 전자빔을 소정 형광체에 타격하도록 화소단위로 구획짓는 기구가 설치되어 있고 마스크라고 불리고 있다. 컬러브라운관용 마스크는 마스크 소재를 도트 형상 또는 슬롯 형상으로 에칭가공한 후, 프레스 성형하는 섀도마스크 방식과, 발 형상으로 에칭한 후, 틀재에 상하로 강한 인장력을 가하여 걸어서 팽팽하게 설치하는 애퍼처 그릴 방식으로 대별된다. 각각의 방식은 일장일단이 있고, 어느 방식이나 시장에서 사용되고 있다.

그런데, 표시화면을 평탄하게 하는 평판화면의 개발을 향한 많은 시도가 이루어져 왔다. 여기서, 평판화면이란 종래의 구면표시화면이 거의 완전에 가까운 평면형태를 갖는 것이다. 브라운관 화면을 평탄하게 하고자 할 때, 큰 문제의 하나가 되는 것은 섀도마스크나 애퍼처 그릴을 어떻게 하면 평탄에 가깝게 하느냐이다. 각각이 난제를 지니고 있지만, 프레스에 의해 섀도마스크의 표면을 평탄에 가깝게 하여 평판마스크를 제조하는 것은 애퍼처 그릴과 같이 팽팽하게 설치하는 방식의 것보다도 기본적으로 어렵다고 여겨지고 있다 (예를 들어, [NIKKEI ELECTRONICS] 1999.7.26 (No.748) pp.128).

이는, 섀도마스크는 금속시트를 프레스 성형하여 제조하므로 팽팽하게 설치하는 방식과 달리, 자기보형력에 의해 형상을 유지할 필요가 있고, 기본적으로는 구 형상이 아니면 형상 유지를 할 수 없기 때문이다. 특히, 평판마스크는 마스크를 거의 평탄하게 하기 때문에 형상 유지가 더욱 곤란하다. 이를 해결하기 위해 마스크 강도를 높이는 것 밖에 방법이 없다. 여기에서 말하는 「마스크 강도」란 일반 금속 강도 (예를 들어, 인장시험에 의한 강도) 의 의미와는 달리, 브라운관 조립 후, 브라운관 전체에 충격을 가하여 마스크의 변형이 일어나는가의 여부이다. 구체적으로는 브라운관을 일정 높이에서 낙하시켜 마스크가 변형하는가의 여부를 시험한다. 이같은 충격변형에 대하여 강한, 즉 내낙하충격 변형성을 향상시킨 마스크의 개발이 평판관에는 필요하게 된다. 내낙하충격 변형성의 평가에는 마스크재료의 영률 및 내력이 가장 영향을 미친다는 것이 알려져 있다.

그리고, 평판관에는 우수한 도밍특성이 요구된다. 즉, 마스크가 구면에서 평판으로 됨에 따라 마스크의 4 모서리에의 전자총으로부터 방출된 전자빔의 입사각은 예각이 된다. 즉, 이는 마스크가 열팽창에 의해 아주 조금 어긋나기만 해도 전자빔이 미스랜딩하여 색어긋남의 문제가 발생하는 것을 의미한다. 이에 의해, 열팽창이 종래의 마스크보다 현저하게 낮은 저팽창 마스크의 개발이 필요하게 된다. 평판마스크에는 30 100 ℃ 의 평균 열팽창계수가 12 ×10 $^{-7}$ /℃ 이하를 달성하는 것이 필요하다.

그런데, 섀도마스크 재료에는 기본조성으로서 S 함유에 의한 열간가공성의 열화를 개선하기 위해 Mn 을 첨가한 Fe - 33 37 % Ni 합금이 사용되어 왔다. 그러나, Mn 은 그 첨가에 의해 열팽창계수를 증가시킨다. 평판마스크에는 상기와 같이 30 100 ℃ 의 평균 열팽창계수가 12 ×10 $^{-7}$ /℃ 이하를 달성하는 것이 필요하다.

이상과 같이, 프레스 성형형 평판마스크에 있어서, 종래의 마스크보다 현저하게 낮은 저열팽창특성과 향상된 내낙하충격 변형성이 요구된다.

따라서, 본건 출원인은 앞서 일본 특허출원 2000-192249 호에 있어서, Fe-Ni 합금을 기본으로 열팽창계수를 증가시키는 Mn 첨가량을 저감시켜 고내력을 얻는 것을 목적으로 하여 Ni 양과의 관련에서 필요에 따라 Co 를 적정량 첨가하고, 추가로 Nb, Ta 및 Hf 를 적정량 첨가하여 바람직하게는 불순물 함유량을 억제한 합금, 즉 Ni : 33 37 % 및 Mn : 0.001 0.1 % 를 함유하고, 임의로 Co : 0.01 2 % 를 함유하고, 또한 Nb : 0.01 0.8 %, Ta : 0.01 0.8 % 및 Hf : 0.01 0.8 % 에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 합계로 0.01 0.8 % 함유하는 (불순물 : C : ≤0.01 %, Si : ≤0.02 %, P : ≤0.01 %, S : ≤0.01 %, 그리고 N : ≤0.005 % 로 규제) Fe-Ni 계 합금을 제안하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

당해 합금은 평판마스크 용도용으로 우수한 성능을 갖고는 있지만, 그 후 새로운 문제로서 소둔연화온도가 높아지는 것이 보이고, 프레스 성형 전에 소정 소둔을 실시하였을 때에 연화가 불충분하기 때문에, 프레스 성형을 할 수 없는 현상을 나타내었다. 이는 프레스 성형형 평판마스크에 있어서는 중대한 문제이다. 섀도마스크 소재는 소정 조성의 합금을 용제한 후, 주조하여 잉곳(ingot)으로 한 후, 단조를 실시하고 열간압연으로 코일로 하고, 그 후 냉간압연과 광휘소둔을 반복하고, 최종소둔과 최종냉간압연을 거쳐 약 0.1 0.25 mm 두께의 냉간압연재로 하고, 슬릿하여 소정 판 폭으로 함으로써 제조된다. 섀도마스크 소재는 탈지 후, 포토레지스트를 양면에 도포하여 패턴을 베이킹하고 현상한 후, 에칭에 의한 천공가공을 실시한 후, 개개로 절단되어 섀도마스크 소재 유닛이 된다. 섀도마스크 소재 유닛은 그 후, 비산화성 분위기, 예를 들어 환원성 분위기에서 소둔 (750 900 ℃ ×30 분, 수소 중) 되어 프레스 성형성을 부여받는다. 필요에 따라, 레벨러 가공을 거친 후, 거의 평탄한 형태의 평판마스크로 프레스 성형된다. 이 프레스 성형 전의 소둔에 있어서 소둔연화온도가 높아지는 것이 보이고, 프레스 성형 전에 소정 소둔을 실시하였을 때에 연화가 불충분하기 때문에, 프레스 성형을 할 수 없는 사태에 직면한 것이다.

본 발명의 과제는 당해 합금에 있어서 프레스 성형 전의 소둔에서 충분한 프레스 성형성을 부여할 수 있도록 한 프레스 성형형 평판마스크용 Fe-Ni 계 합금재의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는 당해 합금에 있어서 소둔연화온도의 상승을 억제하여 프레스 성형 전에 소둔에서 충분한 프레스 성형성을 부여할 수 있는 제조조건의 검토를 실시한 결과, 프레스 성형 전의 연화소둔특성은 750 900 ℃ 에서의 소둔 후의 0.2 % 내력이 400 N/㎟ 이하이면, 프레스 성형성이 양호해지고, 이를 위해서는 최종소둔의 결정입경과 최종냉간압연의 냉간가공도를 조정하는 것이 중요하다는 것이 판명되어 이들에 대하여 적정한 범위를 발견하기에 이르렀다.

따라서, 본 발명은 질량백분율 (%) 에 근거하여 (이하, % 로 표기함), Ni : 33 37 % 및 Mn : 0.001 0.1 % 를

함유하고, 임의로 Co : 0.01 2 % 를 함유하고, 또한 Nb : 0.01 0.8 %, Ta : 0.01 0.8 % 및 Hf : 0.01 0.8 % 에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 합계로 0.01 0.8 % 함유하고, 잔부는 Fe 및 불가피한 불순물 (바람직하게는 불순물을 C : ≤0.01 %, Si : ≤0.02 %, P : ≤0.01 %, S : ≤0.01 %, 그리고 N : ≤0.005 % 로 규제) 로 이루어지는 프레스 성형형 평판마스크용 Fe-Ni 계 합금재를 열간압연 후, 냉간압연과 소둔을 반복하고, 최종소둔과 최종냉간압연을 거쳐 제조하는 방법에 있어서, 상기 최종소둔에서의 결정입도번호를 9.0 12.0 으로 하고, 그리고 상기 최종냉간압연에서의 가공도를 40 75 % 로 함으로써, 프레스성을 개선한 것을 특징으로 하는 프레스 성형형 평판마스크용 Fe-Ni 계 합금재의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 있어서, 「프레스 성형형 평판마스크용」이란, 특히 이러한 종래의 마스크보다 현저하게 낮은 저열팽창특성과 향상된 내낙하충격 변형성을 구비하여 상술한 합금조성을 갖는 것을 말한다.

프레스 성형 전의 연화소둔특성은 750 900 ℃ 에서의 소둔 후의 0.2 % 내력이 400 N/㎟ 이하의 조건을 만족하는 것이 필요하다.

발명의 실시 형태

마스크 소재의 제조방법에 있어서는 소정 조성의 합금을, 예를 들어 진공유도 용해로(VIM 로)에서 용제한 후, 주조하여 잉곳으로 한 후, 단조를 실시하고, 예를 들어 두께 150 mm 에서 8 16 패스에 의한 복수 패스의 열간압연으로 두께 3 mm 전후의 코일로 하고, 그 후 냉간압연과 광휘소둔을 반복하고, 최종소둔과 최종냉간압연을 거쳐 약 0.1 0.25 mm 두께의 냉간압연재로 하고, 슬릿하여 소정 판 폭으로 한 섀도마스크 소재가 제조된다. 섀도마스크 소재는 탈지 후, 포토레지스트를 양면에 도포하여 패턴을 배이킹하고 현상한 후, 에칭에 의한 천공가공을 실시한 후, 개개로 절단되어 섀도마스크 소재 유닛이 된다.

섀도마스크 소재 유닛은 그 후, 비산화성 분위기, 예를 들어 환원성 분위기에서 소둔 (750 900 ℃ ×30 분, 수소 중) 되어 프레스 성형성을 부여받는다. 필요에 따라, 레벨러 가공을 거친 후, 거의 평탄한 형태의 평판마스크로 프레스 성형된다. 그리고, 마지막으로 프레스 성형된 평판마스크는 탈지 후 대기 또는 CO/CO_2 가스 분위기 중에서 흑화처리를 받아 표면에 흑색산화막을 형성한다.

본 발명이 과제로 하는 것은 상기 섀도마스크 소재 유닛을 비산화성 분위기에서 소둔 (750 900 ℃ ×30 분, 예를 들어 수소 중) 할 때에 충분한 프레스 성형성을 부여할 수 있도록 하는 것이다.

본 발명에 관한 프레스 성형형 「평판마스크」는 예를 들어 외면곡률반경 (R) : 100,000 mm 이상, 그리고 평면도 : 화면곡면부의 최대 높이/유효화면대각치수 = 0.1 % 이하인 거의 완전에 가까운 평면형태를 갖는 것이다.

본 발명에 관한 프레스 성형형 평판마스크는 30 100 ℃ 에 걸친 평균 열팽창계수를 12×10^{-7} /℃ 이하로 유지한 채, 상기 프레스 성형성을 부여하기 위한 소둔 후, 120,000 N/㎟ 이상의 영률, 그리고 300 N/㎟ 이상의 0.2 % 내력을 구비한다. 영률이 120,000 N/㎟ 이상, 그리고 0.2 % 내력이 300 N/㎟ 이상이면, 상기 브라운관 낙하시험을 완전평면 브라운관에 실시해도 마스크변형은 일어나지 않는다.

상기 750 900 ℃ 에서의 소둔 후의 0.2 % 내력이 400 N/㎟ 이하이면 프레스 성형성이 양호해진다.

따라서, 마스크 강도 (변형의 방지) 와 프레스 성형성을 감안하여 750 900 ℃ 에서의 소둔 후의 0.2 % 내력이 300 400 N/㎟ 를 만족하는 것이 된다.

본 발명은 저열팽창성의 Fe-Ni 계 합금의 Mn 첨가량을 저감시킨 일단의 저열팽창의 합금에, 열팽창을 크게 하지 않고 내낙하충격 변형성을 향상시키기 위해 내력 및 영률을 향상시키는 첨가원소로서 Co, 또한 Nb, Ta 및 Hf 를 적정량 첨가한 합금조성을 기초로 하여 최종소둔에서의 결정입도번호를 9.0 12.0, 그리고 상기 최종냉간압연에서의 가공도를 40 75 % 로 함으로써, 프레스 성형성을 개선하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 관여하는 성분원소 및 제조조건의 한정이유를 이하에 설명한다.

(기본원소)

Ni : Ni 는 마르텐사이트 등의 유해한 조직을 발생시키지 않는 것과, Co 와의 상승효과에 의한 저열팽창을 달성하기 위해 33 37 %, 바람직하게는 34 36 % 의 범위이다.

Co : Co 는 열팽창을 저하시킴과 동시에, 내력의 향상에도 역할을 한다. 이를 위해서, 통상은 최소한 0.01 % 의 첨가가 필요하게 되지만, 반면 첨가량이 2 % 를 초과하면, Ni 함유량과의 밸런스로 열팽창을 상승시킨다. 또한, 함유량을 높이는 것은 제조비용의 면에서도 불리해져 해결책은 아니다. 일반적으로 Ni 함유량이 조금 많을 (35.5 % 이상) 때에는 Co 의 첨가를 0.01 % 미만의 극미량, 또는 무첨가로도 할 수 있다. 이런 의미에서 임의로 첨가되는 원소로서 규정하였지만, 본 발명의 목적에서는 0.01 2 %, 바람직하게는 0.5 2 % 의 범위에서 첨가되는 것이 바람직하다.

Mn : Mn 은 탈산제로서 첨가되지만, 그 첨가에 의해 열팽창계수를 증대시키기 때문에, 30 100 ℃ 의 평균 열팽창계수가 12 $\times 10^{-7}$ /℃ 이하를 달성하기 위해서는 0.001 0.1 % 로 하고, 바람직하게는 0.001 0.05 % 로 하는 것이 필요하다.

(첨가원소)

Nb, Ta, Hf : 열팽창을 상승시키지 않고, Co 와의 복합첨가에 의해 상승효과를 발휘함으로써 희망하는 고내력을 얻을 수 있고, 또한 영률을 상승시키는 원소로서 첨가된다. 0.01 % 미만에서는 그 효과가 없고, 한편 0.8 % 를 초과하면, 에칭성의 저하 및 열팽창의 상승을 초래한다. 단독으로 0.01 0.8 % 의 범위로 하는 것이 필요할 뿐만 아니라, 이들의 합계함유량을 0.01 0.8 % 의 범위로 하는 것이 필요하다.

(불순물)

C : 0.01 % 를 초과하면 탄화물을 과잉으로 형성하고, 에칭성을 열화시키기 때문에 0.01 % 이하로 하는 것이 바람직하다. 0.006 % 이하가 특히 바람직하다.

Si : 탈산효과가 있지만, 0.02 % 를 초과하면, 에칭성을 크게 열화시키기 때문에 0.02 % 이하로 하는 것이 바람직하다.

P : 과잉으로 함유되면 에칭성을 열화시키는 원인이 되기 때문에 0.01 % 이하, 특히 0.005 % 이하로 하는 것이 바람직하다.

S : 0.01 % 를 초과하면 열간가공성을 저해시킴과 동시에 황화물 개재물이 많아져 에칭성에 악영향을 미치기 때문에, 그 상한을 0.01 % 이하, 특히 0.005 % 이하로 하는 것이 바람직하다.

N : Nb, Ta, Hf 와 화합물을 형성하여 열간가공성 및 에칭성을 열화시키기 때문에, 0.005 % 이하, 특히 0.003 % 이하로 하는 것이 바람직하다.

예를 들어, MnS 나 P 편석은 연성이 있기 때문에, 압연 후에 선 형상으로 신장되어 있어, 이들이 도트 또는 슬롯 형상의 에칭가공 구멍의 가장자리의 형상을 악화시킨다. 에칭성을 열화시키지 않기 위해 이러한 불순물 규제가 필요하게 된다.

(제조조건)

(가) 최종소둔에서의 결정입경 (입도번호) : 최종소둔시의 결정입도번호를 9.0 12.0, 바람직하게는 10.0 12.0 로 함으로써, 에칭가공 후 프레스 성형성을 부여하기 위한 소둔 후에 양호한 프레스 성형성을 얻을 수 있다. 결정입도번호 9.0 미만에서는 상기의 소둔 후에 충분한 프레스 성형성을 얻을 수 없고, 한편 결정입도번호 12.0 을 초과하면 균일한 재결정조직을 얻을 수 없어 혼립이 되거나 미재결정조직이 되어 에칭가공시에 줄이나 얼룩이 발생한다.

(나) 최종냉간압연에서의 가공도 : 최종냉간압연에서의 가공도를 40 75 %, 바람직하게는 50 60 % 로 함으로써, 에칭가공 후, 프레스 성형성을 부여하기 위한 소둔 후에 양호한 프레스 성형성을 얻을 수 있다. 가공도가 40 % 미만에서는 상기의 소둔 후에 충분한 프레스 성형성을 얻을 수 없고, 한편 가공도가 75 % 를 초과하면 이것도 에칭가공시에 줄이나 얼룩이 발생하여 마스크로서의 성능이 열화된다.

(가), (나) 에 의해 프레스 성형 전의 연화소둔특성은 소둔온도 750 900 ℃ 에서 목표로 하는 0.2 % 내력, 300 400 N/㎟ 를 얻을 수 있다.

실시예

이하에, 본 발명에 관한 합금조성의 중요성을 나타내는 참고예 및 제조조건의 중요성을 나타내는 실시예 및 비교예를 나타낸다.

참고예

표 1 에 본 발명에 관한 합금조성의 실시예 및 비교합금조성을 나타낸다. 이들 조성의 합금을 진공유도 용해로(VIM 로)에서 용제하였다. 용제 후, 단조 및 열간압연으로 3 mm 두께로 한 후, 냉간압연과 광휘소둔을 반복하여 최종소둔에서의 결정입도번호를 10.0 10.5 로 하고, 최종냉간압연의 가공도를 50 % 로 하여 약 0.12 mm 두께의 냉간압연재로 하였다. 그 후, 슬릿하여 소정 판 폭으로 한 섀도마스크 소재를 환원성 분위기 중에서 소둔 (800 ℃ ×30 분, 수소 중) 하여 프레스 성형성을 부여하였다.

합금No.	Ni	Mn	C	Si	P	S	N	Co	Nb	Ta	Hf
본 발명 합금											
1	35.9	0.01	0.004	0.01	0.002	0.001	0.0025	<0.01	0.31	<0.001	<0.001
2	34.7	0.03	0.003	0.01	0.003	0.001	0.0030	1.55	0.29	<0.001	<0.001
3	35.5	0.04	0.003	0.02	0.003	0.002	0.0019	<0.01	<0.001	0.32	<0.001
4	36.0	0.02	0.005	<0.01	0.002	0.001	0.0020	<0.01	<0.001	<0.001	0.27
5	35.4	0.05	0.003	<0.01	0.002	0.002	0.0018	<0.01	0.18	0.12	0.10
6	36.0	0.05	0.003	0.01	0.002	0.003	0.0022	<0.01	<0.001	0.20	0.25
7	34.5	0.02	0.002	0.01	0.001	0.000	0.0030	1.40	0.13	0.14	0.13
8	35.0	0.02	0.003	0.01	0.002	0.011	0.0033	<0.01	0.33	<0.001	<0.001
9	35.4	0.03	0.013	0.01	0.002	0.002	0.0022	0.90	<0.001	0.35	<0.001
10	34.6	0.04	0.003	0.11	0.003	0.002	0.0035	1.55	<0.001	<0.001	0.45
11	36.2	0.03	0.004	<0.01	0.016	0.001	0.0040	<0.01	0.37	0.15	<0.001
12	35.9	0.02	0.003	<0.01	0.003	0.003	0.0070	0.90	0.30	<0.001	0.20
비교 합금											
13	36.0	0.32	0.003	0.01	0.003	0.002	0.0025	<0.01	0.31	0.17	0.15
14	35.7	0.03	0.004	0.01	0.002	0.003	0.0032	3.35	0.29	<0.001	<0.001
15	35.5	0.03	0.004	<0.01	0.002	0.002	0.0037	<0.01	<0.001	<0.001	<0.001
16	32.1	0.03	0.003	<0.01	0.003	0.001	0.0029	<0.01	0.35	0.15	<0.001
17	38.9	0.05	0.003	0.01	0.002	0.001	0.0033	<0.01	<0.001	0.35	<0.001
18	36.3	0.03	0.004	0.01	0.002	0.002	0.0029	<0.01	0.40	0.70	<0.001
19	35.9	0.02	0.002	<0.01	0.003	0.002	0.0036	1.50	0.29	0.35	0.40

이 소둔 후의 재료에 대하여 인장시험을 실시하여 인장강도와 0.2 % 내력을 측정함과 동시에, 「JIS R 1605」에 따른 휨공진법에 의해 실온에서 영률을 측정하였다.

이 휨공진법은 자유로운 휨진동을 이룰 수 있도록 구동기측 및 검출기측의 매달은 실에 의해 매달은 시험편에 그 상하면으로 발진기로부터의 구동력을 가하여 검출기를 통하여 최대의 진폭 및 진동 주기를 측정하여 1 차 공명진동수를 결정하고, 1 차 공명진동수와 시험편의 질량 및 수치로부터 소정 식에 근거하여 동적탄성률을 산출하는 것이다.

또한, 30 100 ℃ 사이의 평균 열팽창계수를 측정하였다.

최종열간압연 후의 약 0.12 mm 두께의 시험편의 표면에 60 ℃ 에서 45 보메의 염화 제 2 철 수용액을 0.3 MPa 의 압력으로 스프레이하여 편면으로부터 두께 50 ㎛ 를 줄인 후의 에칭면의 상태를 관찰하였다.

이들 결과를 표 2 에 나타낸다.

	합금No.	인장강도 N/mm²	0.2%내력 N/mm²	영률 N/mm²	평균열팽창계수 (측정범위 30~100℃)×10⁻⁷/℃	에칭면의 상태
본 발명예	1	682	325 (○)	126000 (○)	8.9 (○)	(○)
	2	711	332 (○)	129000 (○)	8.0 (○)	(○)
	3	680	320 (○)	124000 (○)	8.6 (○)	(○)
	4	678	328 (○)	128000 (○)	9.1 (○)	(○)
	5	703	335 (○)	130000 (○)	9.7 (○)	(○)
	6	720	337 (○)	134000 (○)	9.0 (○)	(○)
	7	765	352 (○)	141000 (○)	8.9 (○)	(○)
	8	680	322 (○)	124000 (○)	8.8 (○)	(△)
	9	745	330 (○)	134000 (○)	9.8 (○)	(△)
	10	700	337 (○)	130000 (○)	9.6 (○)	(△)
	11	715	342 (○)	137000 (○)	9.9 (○)	(△)
	12	768	355 (○)	143000 (○)	10.9 (○)	(△)
비교예	13	755	344 (○)	142000 (○)	14.8 (×)	(○)
	14	703	320 (○)	128000 (○)	13.7 (×)	(○)
	15	581	272 (×)	116000 (×)	8.0 (○)	(○)
	16	685	318 (○)	125000 (○)	26.0 (×)	(○)
	17	682	325 (○)	126000 (○)	38.1 (×)	(○)
	18	779	370 (○)	146000 (○)	15.0 (×)	(×)
	19	770	360 (○)	145000 (○)	14.9 (×)	(×)

본 발명에 관한 합금 No. 1 6 (청구항 1) 은, 열팽창계수를 허용수준으로 되어 있는 (12 ×10 $^{-7}$ /℃) 를 초과하지 않고, 목표로 하는 영률이 120,000 N/㎟ 이상, 그리고 0.2 % 내력이 300 N/㎟ 이상을 충분히 실현하고, 특히 No. 7 은 영률이 140,000 N/㎟ 이상, 그리고 동시에 0.2 % 내력이 350 N/㎟ 이상을 실현하였다. Mn 및 불순물도 규정범위에 있고, 양호한 에칭면의 상태를 나타냈다.

또한, 본 발명에 관한 합금 No. 8 12 (청구항 2) 는 불순물원소 S, C, Si, P, N 이 각각 규정수준을 초과하기 때문에, 에칭면의 상태가 조금 양호하지 못하지만, 사용상 문제없는 범위였다. 그리고, 0.2 % 내력, 영률 및 평균 열팽창계수는 목표로 하는 값을 만족하였다.

이에 비하여 합금 No. 13 은 Mn 함유량이 0.1 % 를 초과하기 때문에 평균 열팽창계수가 높다.

합금 No. 14 는 Co 함유량이 2.0 % 를 초과하여 Ni 함유량과의 밸런스에서 평균 열팽창계수가 높다.

합금 No. 15 는 Nb, Ta, Hf 를 첨가하지 않기 때문에 강도특성이 매우 부족하다.

합금 No. 16 17 은 Ni 함유량이 33 37 % 를 벗어나기 때문에 평균 열팽창계수가 높다.

합금 No. 18 19 에 대해서는, 합금 No. 18 은 Nb 와 Ta 의 함유량이 0.8 % 를 초과하고, 합금 No. 19 는 Nb, Ta, Hf 의 합계함유량이 0.8 % 를 초과하기 때문에 평균 열팽창계수가 높고, 에칭면의 상태도 나쁜 결과를 나타냈다.

실시예

표 3 에 본 제조조건시험에 사용한 본 발명에 관한 합금의 조성을 나타낸다. 합금 No. 1 4 는 모두 불순물규정을 포함하여 본 발명의 조성범위내에 있는 것이다. 합금 No. 5 는 Co, Nb, Ta 및 Hf 를 첨가하지 않은 것이다.

합금No.	Ni	Mn	S	C	Si	P	N	Co	Nb	Ta	Hf
1	36.2	0.02	0.002	0.003	0.01	0.002	0.0025	<0.01	0.33	<0.01	<0.01
2	35.7	0.06	0.002	0.004	0.02	0.003	0.0031	0.02	0.35	0.24	<0.01
3	34.0	0.02	0.001	0.003	0.02	0.002	0.0022	1.85	0.29	0.20	0.12
4	33.9	0.01	0.001	0.005	<0.01	0.006	0.0033	1.75	<0.01	0.25	0.24
5	36.1	0.02	0.002	0.004	<0.01	0.003	0.0028	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

이들 조성의 합금을 진공유도 용해로 (VIM 로) 에서 용제, 주조한 후 단조 및 열간압연으로 두께 3 mm 로 한 후, 냉간

압연과 광휘소둔을 반복하여 최종소둔시의 결정입도번호를 7.0 11.0, 그리고 최종냉간압연에서의 가공도를 15 85 % 로 하여 약 0.12 mm 두께의 냉간압연재로 하였다. 냉간압연재로부터 에칭시험용 시료를 채취하였다. 또한, 냉간압연재를 슬릿하여 소정 판 폭으로 한 섀도마스크 소재를 환원성 분위기 중에서 소둔 (800 ℃ ×30 분, 수소 중) 하여 프레스 성형성을 부여하였다. 이에 의해, 기계적성질 (0.2 % 내력), 물리적성질 (영률 및 열팽창계수) 의 측정을 실시하였다.

합금 No. 1 5 를 최종소둔시의 결정입도번호, 최종냉간 가공도를 변화시켜 제조한 시료의 평가결과를 표 4 에 나타낸다. 0.2 % 내력은 프레스 성형성의 관점에서 400 N/㎟ 이하, 마스크강도의 관점에서 300 N/㎟ 이상이 필요하게 되기 때문에, 0.2 % 내력의 목표값은 300 400 N/㎟ 로 한다. 영률은 마스크강도의 관점에서 120,000 N/㎟ 이상, 평균 열팽창계수는 12 $\times 10^{-7}$ /℃ 이하를 목표값으로 하고, 에칭성에 대해서는 시험편의 표면에 60 ℃ 에서 45 보메의 염화 제 2 철 수용액을 0.3 MPa 의 압력으로 스프레이하여 에칭면의 상태를 관찰하고, 줄이나 얼룩의 발생 유무를 육안으로 관찰하여 측정하였다.

	실시예 No.	합금 No.	결정입도 GS No.	최종 가공도 %	0.2%내력 N/mm²	영률 N/mm²	평균열팽창계수 (30~100℃) ×10⁻⁷/℃	에칭면의 상태
본 발명예	1	1	9.0	50	325 (○)	130000(○)	8.5 (○)	○
	2	1	10.5	55	330 (○)	132000(○)	8.7 (○)	○
	3	2	9.5	50	330 (○)	136000(○)	9.3 (○)	○
	4	2	11.0	60	335 (○)	135000(○)	9.5 (○)	○
	5	3	10.0	45	340 (○)	134000(○)	8.2 (○)	○
	6	3	11.0	55	348 (○)	137000(○)	8.1 (○)	○
	7	4	9.0	45	355 (○)	142000(○)	9.2 (○)	○
	8	4	10.5	55	360 (○)	145000(○)	9.5 (○)	○
비교예	9	5	9.5	20	270 (×)	110000(×)	7.5 (○)	○
	10	5	7.0	45	275 (×)	112000(×)	7.8 (○)	○
	11	5	10.0	55	280 (×)	113000(×)	8.1 (○)	○
	12	1	7.0	60	410 (×)	132000(○)	8.7 (○)	○
	13	2	7.0	55	425 (×)	135000(○)	9.2 (○)	○
	14	3	7.5	45	450 (×)	137000(○)	8.4 (○)	○
	15	4	10.0	25	462 (×)	141000(○)	9.2 (○)	○
	16	1	10.5	15	430 (×)	130000(○)	8.8 (○)	○
	17	2	10.0	85	330 (○)	136000(○)	9.0 (○)	×
	18	3	9.5	80	341 (○)	135000(○)	8.2 (○)	×
	19	1	7.0	20	525 (×)	137000(○)	8.5 (○)	○
	20	4	7.0	85	420 (×)	143000(○)	9.1 (○)	×

본 발명예의 실시예 No. 1 8 은 최종소둔시의 결정입도번호, 최종냉간 가공도가 본 발명의 규정범위내에 있고, 열팽창계수 및 에칭면의 평가도 문제없이 목표로 하는 값을 만족하였다.

비교예 No. 9 11 은 Co, Nb, Ta 및 Hf 을 첨가하지 않기 때문에 0.2 % 내력 및 영률이 부족하였다.

비교예 No. 12 14 는 최종소둔시의 결정입도번호가 본 발명의 범위로부터 작지만 벗어나 있기 때문에, 0.2 % 내력이 목표치를 상회하여 프레스 성형성이 떨어졌다.

비교예 No. 15 16 은 최종냉간압연 가공도가 본 발명의 범위로부터 작지만 벗어나 있기 때문에, 0.2 % 내력이 규정범위를 상회하여 프레스 성형성이 떨어졌다.

비교예 No. 17 18 은 최종냉간압연 가공도가 본 발명의 범위로부터 크게 벗어나 있기 때문에, 에칭성의 평가에서 줄이나 얼룩이 보였다.

비교예 No. 19 와 No. 20 은 최종소둔시의 결정입도번호, 최종냉간 가공도가 모두 본 발명의 규정범위로부터 벗어나 있기 때문에, 프레스 성형성이 떨어지고, No. 20 은 에칭가공성도 떨어졌다.

본 발명예 및 비교예의 합금의 몇 개의 소둔연화곡선을 도 1 에 나타냈다.

실시예 2 (본 발명예) 는 소둔온도 740 ℃ 이상에서 목표로 하는 0.2 % 내력, 300 400 N/㎟ 를 만족하고 있다.

비교예 16 및 19 는 최종소둔시의 결정입도번호, 최종냉간 가공도가 본 발명의 규정범위로부터 벗어나기 때문에 0.2 % 내력이 400 N/㎟ 를 초과하여 프레스 성형성이 떨어진다.

비교예 9 는 Nb, Ta, Hf 등의 첨가가 없고 최종소둔시의 결정입도번호가 본 발명의 규정범위로부터 벗어나기 때문에, 700 ℃ 이상의 소둔온도에서 0.2 % 내력이 300 N/㎟ 미만이 되어 마스크강도가 떨어진다.

발명의 효과

이상, 적절한 니켈 농도를 함유하는 Fe - Ni 합금에 함유되는 Mn 함유량을 낮게 제어하고, 또 적당량의 Co 를 첨가함으로써 저열팽창을 달성하면서 부족한 내낙하충격 변형성을 Nb, Ta 및/또는 Hf 의 적당량 첨가하는 합금을 기초로 하여 이 합금의 프레스 성형성을 개선하기 위해 최종소둔시의 결정입도번호를 9.0 12.0, 최종냉간 가공도를 40 75 % 로 하는 최적의 제조조건에서 제조함으로써, 내낙하충격 변형성이 우수하고 또한 프레스 성형성이 우수한 프레스 성형형 평판마스크용 Fe - Ni 계 합금재를 제조할 수 있게 되었다. 이렇게 하여 향후의 평판형 컬러브라운관에 대처하여 색 어긋남이 없고, 취급시에 변형되지 않는 양호한 프레스 성형형 평판마스크의 제조가 높은 수율로 가능해졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

질량백분율 (%) 에 근거하여 (이하, % 로 표기함), Ni : 33 37 % 및 Mn : 0.001 0.1 % 를 함유하고, 임의로 Co : 0.01 2 % 를 함유하고, 또한 Nb : 0.01 0.8 %, Ta : 0.01 0.8 % 및 Hf : 0.01 0.8 % 에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 합계로 0.01 0.8 % 함유하고, 잔부는 Fe 및 불가피한 불순물로 이루어지는 프레스 성형형 평판마스크용 Fe - Ni 계 합금재를 열간압연 후, 냉간압연과 소둔을 반복하고, 최종소둔과 최종냉간압연을 거쳐 제조하는 방법에 있어서, 상기 최종소둔에서의 결정입도번호를 9.0 12.0 으로 하고, 그리고 상기 최종냉간압연에서의 가공도를 40 75 % 로 함으로써, 평판마스크에 대한 프레스 성형성을 개선한 것을 특징으로 하는 프레스 성형형 평판마스크용 Fe - Ni 계 합금재의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, Fe-Ni 계 합금재의 불순물을 C : ≤0.01 %, Si : ≤0.02 %, P : ≤0.01 %, S : ≤0.01 %, 그리고 N : ≤0.005 % 로 규제한 것을 특징으로 하는 제조방법.

도면

도면 1

