

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B22D 11/00

B22D 21/00 H01J 9/14

H01J 29/07 C22C 38/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00807999.4

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1177662C

[22] 申请日 2000.5.24 [21] 申请号 00807999.4

[30] 优先权

[32] 1999.5.27 [33] JP [31] 148866/1999

[32] 1999.12.28 [33] JP [31] 375719/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/003323 2000.5.24

[87] 国际公布 WO2000/072995 日 2000.12.7

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.23

[71] 专利权人 东洋钢板株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 日本冶金工业株式会社

[72] 发明人 森田俊一 佐藤台三 上利淳

大森勉 伊藤辰哉 平田茂

审查员 魏 屹

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

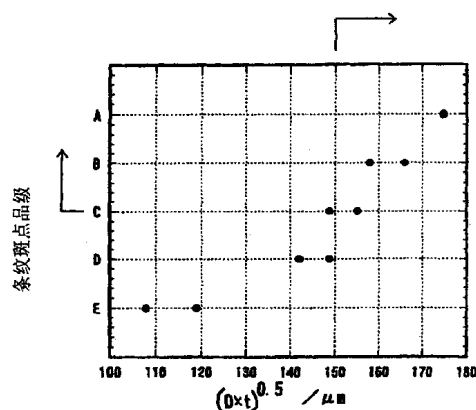
代理人 汪惠民

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 9 页

[54] 发明名称 屏蔽用铸坯、其热处理方法及屏蔽
用材料

[57] 摘要

通过发现铸造组织与凝固时的成分偏析的关系及配合该偏析状态的热处理条件，提供出公知技术不能达成的高度减轻偏析技术，亦即条纹斑点品级优越的显像管屏蔽用材料。以供制造由含有 30 ~ 45%Ni 的 Ni-Fe 合金而成的显像管屏蔽用的铸坯的铸造组织的 99% 以上作为由柱状晶及/或激冷细晶体。并且，以不含等轴晶系的铸坯较合适。因此，采用不进行电磁搅拌且保持铸坯内未凝固部的熔锻温度在液相线以上，同时采用操作的连续铸造法。并且，采用所得的铸坯，在以 K 值为 150 μm 以上的温度及时间，施加热处理使 Ni 偏析扩散。



铸坯之浸渍条件与条纹斑点品级的关系

权 利 要 求 书

- 1.一种条纹斑点品级优越的屏蔽用铸坯, 由含有 30~45%的 Ni 的
5 Ni-Fe 合金而成的屏蔽用的铸坯, 该铸坯是以由铸造组织的 99%以上为柱状晶及/或激冷细晶体而构成, 并在扩散距离 K 值设为 $150\mu\text{m}$ 以上的及时间下进行热处理。
- 2.如权利要求 1 所述的屏蔽用铸坯, 前述铸坯为不含等轴晶系。
- 3.如权利要求 1 或 2 所述的屏蔽铸坯, 前述铸坯为以不进行电磁搅
10 拌、且以保持铸坯内未凝固部的金属熔液温度在液相线以上, 同时采用连续铸造法操作而制得的。
- 4.一种屏蔽用材料, 所述的材料是采用权利要求 1 至 3 任何一项所述铸坯, 经过热轧、冷轧、退火步骤而制造的。
- 5.如权利要求 1 或 2 的屏蔽用铸坯, 前述铸坯为由连续铸造法而制造
15 的。
- 6.一种遮蔽屏用铸坯的热处理方法, 是采用权利要求 1 至 3 任一项的铸坯, 在扩散距离 K 值设为 $150\mu\text{m}$ 以上的温度及时间下进行热处理后, 至使铸坯的 Ni 偏析标准偏差在 0.07 质量%以下。
- 7.一种遮蔽屏用材料的制造方法, 是在进行权利要求项 6 的热处理方法
20 后, 经热轧、冷轧、退火步骤而制造的。
- 8.一种遮蔽屏用材料, 在进行权利要求 6 的热处理方法后, 经热轧、冷轧、退火步骤而制造的。
- 9.一种遮蔽屏用连续铸坯, 是施以热处理至使扩散距离 K 值成为 $150\mu\text{m}$ 以上的铸坯, 由含有 30~45%的 Ni 的 Ni-Fe 合金而成, 且由铸造组
25 织的 99%以上为柱状晶及/或激冷细晶体而构成。
- 10.如权利要求 9 所述的遮蔽屏用连续铸坯, 前述连续铸坯为不含等轴晶系。
- 11.如权利要求 9 或 10 所述的遮蔽屏用连续铸坯, 前述连续铸坯为在不进行分块辊轧或锻造加工下供热处理, 且需施以热处理至扩散距离 K
30 值成为 $150\mu\text{m}$ 以上。

PC01474Q 34 条修改

12.一种遮蔽屏用铸坯，由含有 30~45% Ni 的 Ni-Fe 合金而成的遮蔽屏而用的铸坯，该铸坯的 Ni 偏析标准偏差在 0.07 质量%以下。

13.一种遮蔽屏用材料的制造方法，是将含有 30~45%Ni 的 Ni-Fe 合金而构成的 Ni 偏析标准偏差在 0.07 质量%以下的遮蔽屏用铸坯，经热轧、冷轧、退火的步骤所制造的。

14.一种遮蔽屏用铸坯的制造方法，是含有 30~45% Ni 的 Ni-Fe 合金而构成遮蔽屏用铸坯的制造方法，在扩散距离 K 值设为 $150\mu\text{m}$ 以上的温度及时间下，对连续铸坯进行热处理至使连续铸坯的 Ni 偏析标准偏差在 0.07 质量%以下。

15.一种遮蔽屏用材料的制造方法，是含有 30~45% Ni 的 Ni-Fe 合金而构成的遮蔽屏用材料的制造方法，由连续铸造后，在扩散距离 K 值设为 $150\mu\text{m}$ 以上的温度及时间下进行热处理，使连续铸坯的 Ni 偏析标准偏差在 0.07 质量%以下后，经热轧、冷轧、退火步骤所制造的。

16.一种遮蔽屏用铸坯的制造方法，是采用权利要求 5 的铸坯，在扩散距离 K 值设为 $150\mu\text{m}$ 以上的温度及时间下进行热处理。

说明书

屏蔽用铸坯、其热处理方法及屏蔽用材料

5

技术领域

本发明涉及蚀刻时的条纹斑点抑制效果优越的 Ni-Fe 系合金的屏蔽用铸坯，其热处理方法及屏蔽用材料，尤指较适用作彩色电视显像管或计算机显示器用显像管的屏蔽的 Ni-Fe 系合金的显像管屏蔽用铸坯、其

10 热处理方法及屏蔽用材料。

背景技术

为人所知被使用作大型彩色电视用显像管或计算机显示器用的高精细显像管的屏蔽材料的殷钢(Invar)合金的 NI-Fe 合金(尤指 Fe-36%Ni 合金)，在将此合金蚀刻穿孔时有被称作「条纹斑点」的辊轧方向及平行方向上会出现条纹状花纹的缺点。此种条纹斑点发生原因被认为主要供蚀刻的材料板中存在的 Ni 及 Fe 的成分偏析。在将材料连续铸造或一般铸锭时的凝固偏析即使经过经予组合其后的热轧加工、冷轧加工、退火等步骤，此成分偏析亦残存于最终的制品板。凝固时的偏析在下一步骤成为于线圈的辊轧方向被拉伸的状态，结果在蚀刻制品板时于辊轧方向上

15 明显形成平行的条纹状蚀刻斑点。

以往，为抑制此种蚀刻时条纹斑点的发生而采的若干技术被提出，例如于日本专利第 2130577 号(日本特公平 7-78270 号)公报，对已控制凝固组织的连续铸坯，报导有进行一定的温度、时间以上的热处理，抑制

25 条纹斑点发生的方法。

另外，在日本专利第 2000062 号(日本特公平 7-11034 号)公报中报导有同样的对连续铸坯施以高温长时间退火的方法。

另外，在日本专利第 1950743 号(日本特公平 6-68128 号)公报中报导有无连续铸造、普通铸锭的区别下，由以满足一定的温度及时间关系的

30 条件以上的高温长时间热处理铸坯以抑制条纹斑点发生的方法。

PC01474

这些公知技术的基本原理是利用热扩散方式以将存在于由高温长时间热处理引起的铸坯内部的 Ni、C、Si、Mn、Cr 等成分偏析予以均质化并防止蚀刻斑点为重点。

在日本专利第 2130577 号公报虽曾提及凝固组织，但其意义在于凝固组织的结晶定向对制品板中的结晶定向的影响，与防止归因于其结晶定向的蚀刻斑点。

然而，在公知技术方面，虽然用彩色电视影像管或计算机显示器用显像管的屏蔽，以制造足够特性的制品板的退火是可能的，然而近年来尤其计算机显示器用显像管随着大型化、高度精细化进展、掩膜蚀刻条件变成较严苛。所以，用公知技术可达成的程度的降低偏析水准，欲抑制于掩膜蚀刻时发生的条纹斑点不足，人们期待能更加降低偏析现象。

本发明通过发现公知技术未曾考虑的铸造组织及凝固时成分偏析的关系、及配合该偏析状态的热处理条件，其目的在于提供一种能高度降低偏析技术，亦即降低条纹斑点技术。

15

发明内容

为实现上述目的，本发明提供一种屏蔽用铸坯，其特征在于为由含有 30~45%Ni 的 Ni-Fe 合金而成的屏蔽用铸坯，且该铸坯的铸造组织的 99%以上为柱状晶及/或激冷细晶体。

20 另外，在上述的铸坯中，其特征在于所述铸坯为不含等轴晶系。

另外，在上述的铸坯中，是以不进行电磁搅拌、且以保持铸坯内未凝固部的金属熔融温度在液相线以上，同时采用操作的连续铸造法而得的。

本发明的屏蔽用铸坯的热处理方法，其特征在于采用前述的铸坯，在 K 值设为 $150\mu\text{m}$ 以上的温度及时间进行热处理。

25 另外，本发明的屏蔽用材料，其特征在于采用前述的铸坯，经过具有热轧、冷轧、退火等步骤所制造的。

附图说明

30 图 1 为表示使铸坯的浸渍条件变化时的 K 值的图。

PC01474

图 2 为表示使铸坯的浸渍条件变化时的 K 值的图。

图 3 为表示使铸坯的浸渍条件变化时的 K 值的图。

图 4 为求取扩散距离 K 值的关系式。

图 5 为表示铸坯 Ni 偏析标准偏差及铸坯的浸渍条件间的关系图。

5 图 6 为表示铸坯 Ni 偏析标准偏差及条纹斑点品级间的关系图。

图 7 为表示 K 值与条纹斑点的关系图。

图 8 为表示测定本发明的铸坯与比较例的铸坯间的 Ni 偏析的结果的图。

图 9 为本发明铸坯的组织照相图。

10 图 10 为比较例铸坯的组织照相图。

具体实施方式

被使用作屏蔽原材料的 Ni-Fe 合金的「条纹斑点」缺陷，其主要原因被认为是在铸坯中存在的 Ni 的成分偏析所造成的，因此含有此 Ni 成分偏析的铸坯的组织最好以由柱状晶及/或激冷细晶体而成。若采用以铸坯的组织形态属非为柱状晶及/或激冷细晶体的铸坯为起始原料时，则其后即使进行热轧加工、冷轧加工、退火铸坯等的步骤，铸坯的 Ni 的成分偏析也不消除，并且即使加工成作为最终的屏蔽原材料的薄板亦会出现「条纹斑点」缺陷。

20 作为本发明的材料、是由含 Ni30~45%的 Ni-Fe 合金而成的屏蔽用原材料。大多使用被称作殷钢合金的主要由 36%Ni、其余实质上由 Fe 而成的材料。并且，在本发明的组成内，根据必要时，例如可含有至约数%的 Nb、Co、Cr 等添加成分。

25 将本发明的屏蔽用铸坯限定成由其铸造组织之 99%以上，而最好为 100%柱状晶及/或激冷细晶体而成的连续铸坯具有以下的理由。亦即，于铸坯的凝固过程，由于下一步骤的热扩散，在降低成分偏析的情形成为最具支配的要因系偏析的成分变动的间隔。此间隔愈短则降低偏析所需的加热温度愈低，又以加热时间短即可完成的一般见解为准、着眼于铸坯的成分偏析与凝固组织间的关系，进行详细的调查。

30 其结果，在具有与于连续铸造中生成的柱状晶组织或柱状晶组织类

PC01474

似的凝固形态的激冷细晶体结晶组织，发现与其它凝固组织相较，成分偏析的间隔有格外变短的事实。并且，这些凝固组织的成分偏析的间隔也发现与其初生(一次)树枝状晶体臂间隔有相依性的事实。归因于再生(二次)及三次树枝状晶体臂的成分偏析在此较短时间的热处理会消失，所以
5 在本发明并未特别考虑。

因此，本发明的屏蔽用铸坯的组织，是以柱状晶组织及/或激冷细晶体组织设为 99%以上，而为 100%较佳。激冷细晶体，其发生因被限制于与凝固时的模具接近的急冷凝固部，所以几乎不发生，在通常的连续铸坯，其体积仅占全体百分之几。

10 以尽可能将激冷细晶体以外的部分设成柱状晶组织为宜，并且可由下述的操作上的控制予以达成。

第一为在通常的连续铸造设备的操作上为避免成分偏析或缩孔集中，进行电磁搅拌(EMS)并进行金属熔液搅拌、同时进行铸造，但是这种操作方法，铸坯的中心部会形成非柱状晶组织的等轴晶系组织，并不
15 合适。因此，为得本发明的铸坯，有意的停止 EMS(电磁搅拌)，极力抑制连续铸造模内的金属熔液的流动的操作。或停止 EMS，并且以电磁制动等抑制金属熔液的流动的方法也是有效的。第二为即使无金属熔液的流动情形时、铸坯内未凝固部的金属熔液的温度在液相线以下时，因金属熔液中会引起等轴晶系的核发生、成长，故未能获得目的的柱状晶组
20 织。因此，操作系以保持金属熔液的温度在状态图的液相线以上、具体而言离开液相线的偏离度(ΔT)在 25℃以上进行为宜。 ΔT 的上限为在各个连续铸造机的操作条件的范围不同，故在本发明并无特别规定的必要。

并且，在本发明虽不特别规定铸坯的加热温度的上限，但以材料熔点的负 10 度(-10°C)为宜。

25

[实施例]

第 4 图所示的关系式，铸坯中生成的成分偏析，是由其后进行的铸坯之热处理，表示出可于铸坯中扩散的扩散距离的公知关系式。于此式(1)内，将 Ni 的扩散活性能的值代入，并将代表的铸坯热处理时间(浸渍时
30 间)及热处理温度(浸渍温度)代入并计算而求得的 K 值，示于下表 1 内。

表 1 取代浸渍条件时的 K 值

温度	热处理时间			
	36 小时	48 小时	60 小时	72 小时
1280℃	93	108	121	132
1300℃	107	124	138	152
1320℃	123	142	158	173
1340℃	140	161	180	198

第 7 图为表示出表 1 所示的 K 值与条纹斑点等级(rank)间的关系。

- 5 由第 7 图可知，为设成条纹斑点等级 C 以上，以在使 K 值设为 $150\mu\text{m}$ 以上的条件进行热处理为宜，并且欲作成等级 B 以上时在使 K 值成为 $170\mu\text{m}$ 以上的条件进行热处理为宜。在此，条纹斑点等级是指实际上由屏蔽的蚀刻厂商制作屏蔽时，对条纹斑点之程度以实用上不生成问题的程度予以决定等级者。

- 10 等级 A 为表示条纹斑点完全未被观察出的情形，E 为表示出条纹斑点被非常明显的观察出的情形，利用条纹斑点的强度将其区间分成 5 阶段，至于条纹斑点的程度，由公知用材料的经验或实绩可知以在等级 C 以上为宜。因此，本发明人等调查条纹斑点等级与铸坯中偏析间的关系。

- 第 6 图为表示铸坯 Ni 偏析标准偏差与条纹斑点等级间的关系图。第
15 6 图所示的结果，是对铸坯 Ni 偏析标准偏差不同的材料，至屏蔽材料制品板厚度为止仿真制程步骤以制造屏蔽材料，施以蚀刻，调查该时际出现于蚀刻面上的条纹斑点等级(条纹斑点的强度)。

- 若由第 6 图，可得知铸坯 Ni 偏析标准偏差愈大时条纹斑点等级愈低(品质恶劣)的事实。由第 5 图，在高温长时间进行热处理，可知显示出 Ni
20 偏析会降低的倾向，可知只有将铸坯 Ni 偏析标准偏差设成 $0.07\text{mass}\%$ 以下时，K 值设成 $150\mu\text{m}$ 以上时为宜。

第 5 图为对铸坯以横轴的 K 值表示的条件进行铸坯浸渍时，同时表示出在浸渍后的铸坯中心附近的 Ni 偏析的间隔最长且扩散较难进行的部分的铸坯 Ni 偏析标准偏差究竟成为何种程度。在此，所谓铸坯中心附近，

PC01474

是指由铸坯中心偏离厚度方向约 3mm 的位置，采样则在此位置进行。

第 1 至 3 图所示的图是使可将上述 K 值设成 $150\mu\text{m}$ 以上的铸坯浸渍条件变化而予观察。如第 1 至 3 图所示，若使依 $X \rightarrow Y \rightarrow Z$ 与浸渍条件移动进行时，则显示出 Ni 的进行扩散的情形。亦即，若由热处理铸坯并欲谋求 Ni 的扩散时，则在超过第 1 图的 X 境界线的领域 O 处，以热处理时间及温度的条件予以处理为宜。在超过第 2 图的 Y 境界线的领域 P 以热处理时间及温度的条件处理时，则可进一步谋求 Ni 的扩散。并且，在超过第 3 图的 Z 境界线的领域 Q 以热处理时间及温度的条件处理时，则可较谋求 Ni 的扩散。

以第 1 图的 O、第 2 图的 P、第 3 图的 Q 表示的各自领域，是表示出第 4 图的关系式(1)表示的扩散距离的 K 值为 $150\mu\text{m}$ 以上(对应于第 1 图之 O 领域)、宜为 $160\mu\text{m}$ 以上(对应于第 2 图的 P 领域)，再宜为设成 $170\mu\text{m}$ 以上(对应于第 3 图之 Q 领域)的领域的境界线。

且，在本发明的过程中，供评估材料特性而用的 Ni 偏析，完全以下列条件测定，并进行数据处理。

测定装置：日本电子公司制造的微分析仪(Microanalyzer)

JXA-8600MX

测定方法：线分析

测定条件：

Ni 偏析测定条件按如下设定。

探针直径	100~300nm
照射电流	$5.0 \times 10^{-7}\text{A}$
加速电压	20KV
测定时间	0.5sec/点
测定长度	10mm
测定间隔	$2\mu\text{m}$
分光结晶	LiF

数据处理方法：对以上列测定条件而得的 5000 点测定数据，以进行三点移动平均值四次后的 4992 点的数据的标准偏差作为 Ni 偏析量的指针，表示成以第 5 图的纵轴表示的铸坯 Ni 偏析标准偏差。屏蔽材料的蚀

PC01474

刻是在 5Be (波美, Baume)、室温的氯化铁溶液溶液中进行 20 分钟浸渍, 表示对蚀刻面利用目视方式赋与条纹斑点的发生程度的等级。

第 8 图系表示本发明由 99%以上柱状晶及/或激冷细晶体而成的连续铸坯, 与供作比较例而于铸坯中心部生成等轴晶系约 30%的连续铸坯的同时在铸坯中心附近部的 1300℃—72hr 热处理后的 Ni 偏析经予测定的结果。第 8 图的横轴是以 X 射线微分析仪的线分析的测定距离、纵轴为 Ni 的重量%。由第 8 图可显而得知在等轴晶系上 Ni 偏析的周期为 1000 μm ~2000 μm , 与柱状晶相比, 可增长至 2~4 倍, 结果利用热处理的降低偏析变成较难进行。而由等轴晶系率 30%的铸坯, 对由实验室轧制而制造的薄板试料予以蚀刻并进行条纹斑点判定, 其结果为等级 E。因此, 等轴晶系组织的铸坯并不适用作屏蔽材料。又, 第 9 图系表示本发明的铸坯的组织照相图。第 10 图为表示比较例的铸坯的组织照相图。此照相的蚀刻条件, 为施以喷涂氯化铁溶液(45° Be、50℃)蚀刻 1 分钟。且, 在此的铸造组织的比率, 为对铸造方向以在垂直截面观察的面积比率表示。

另外, 在实际操作方面, 考虑热处理炉的能力或生产性, 由表 1 选择为获得所期待的 K 值而用的铸坯热处理条件, 欲制造具有任意蚀刻时的条纹斑点品级的制品板即成为有可能的。

以前述铸坯为 2.5mm 的热轧钢板, 其后进行硝酸酸洗。在下一步骤的冷轧时的加工率大致在 20~95%的范围进行, 退火是在使用连续式炉时的 700~1000℃的范围进行, 光整冷轧则以在加工率 1~50%的范围进行为宜。经过这种步骤、制造出 0.1~0.39mm 范围内的板厚不同的屏蔽材料, 将此等屏蔽材料蚀刻并调查条纹斑点品级, 其结果为进入第 7 图所示的品级 A、B、C 的区域内。

如上所述, 采用本发明的屏蔽用铸坯的屏蔽用材料, 因为能满足常用的蚀刻厂商要求程度的条纹斑点水准, 在蚀刻后完全无条纹斑点发生, 能提供具有符合超高精细用的要求品质的条纹斑点品级的材料。

说明书附图

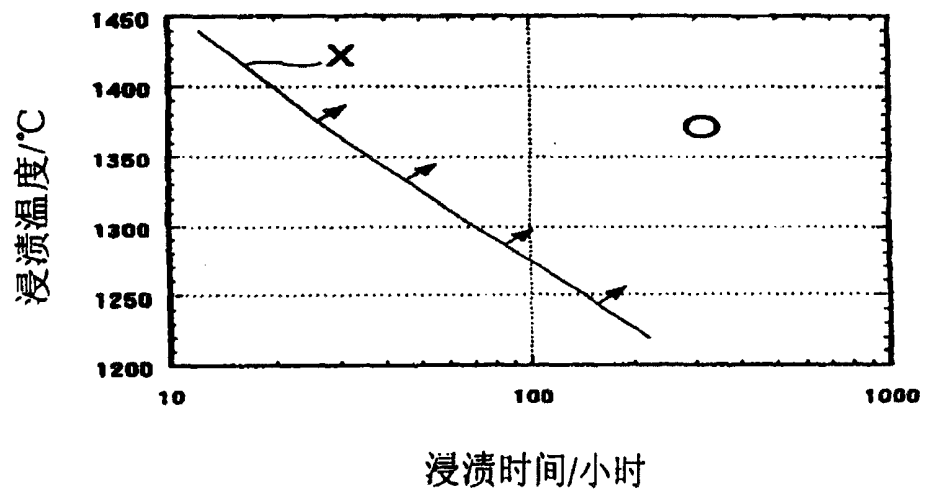


图 1

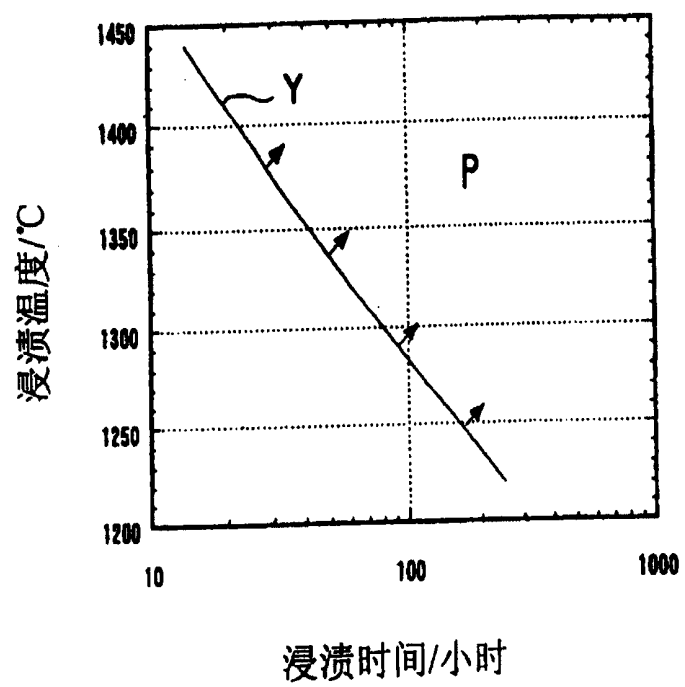


图 2

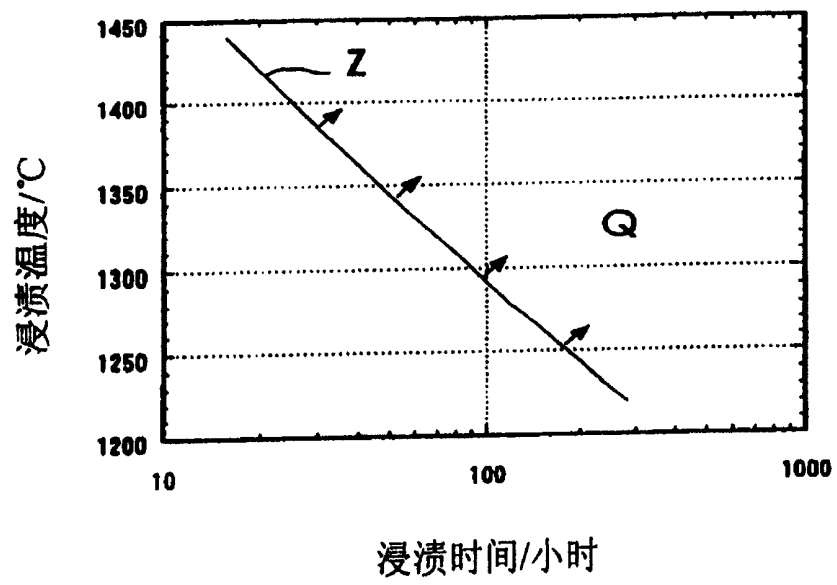


图 3

扩散距离 $K/\mu\text{m}=(D \cdot t)^{0.5} \times 10^6$
 $D=D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$
 $D_0=1.63 \times 10^{-4}/\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$
 $Q=2.79 \times 10^5/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $R=8.31/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

式内

D : 扩散系数【 m^2/S 】

D_0 : 由实验所求得的 Ni 扩散的振动数项【 m^2/S 】

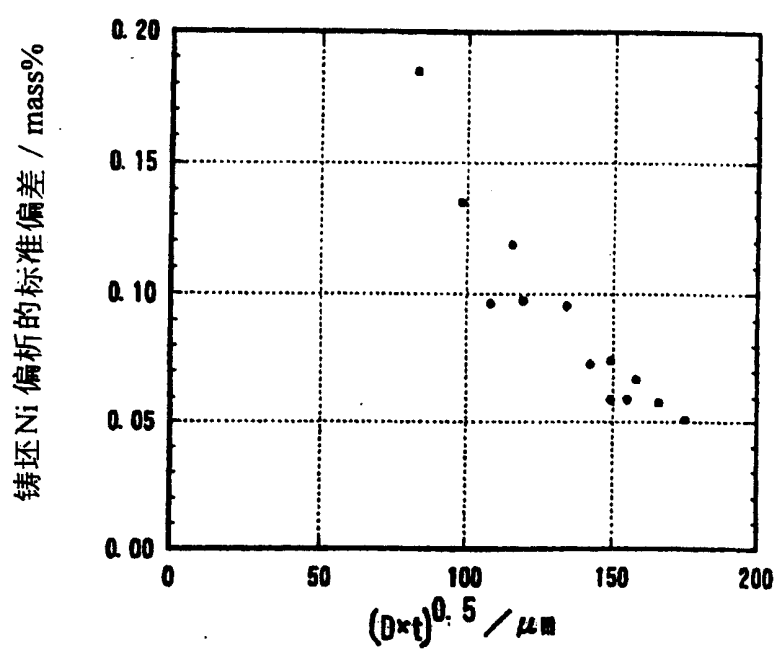
Q : 由实验所求得的 Ni 扩散的活性化能【 J/mol 】

T : 退火温度【 K 】

t : 退火时间【 S 】

R : 气体常数【 $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ 】

图 4



铸坯之浸渍条件与Ni偏析的关系

图 5

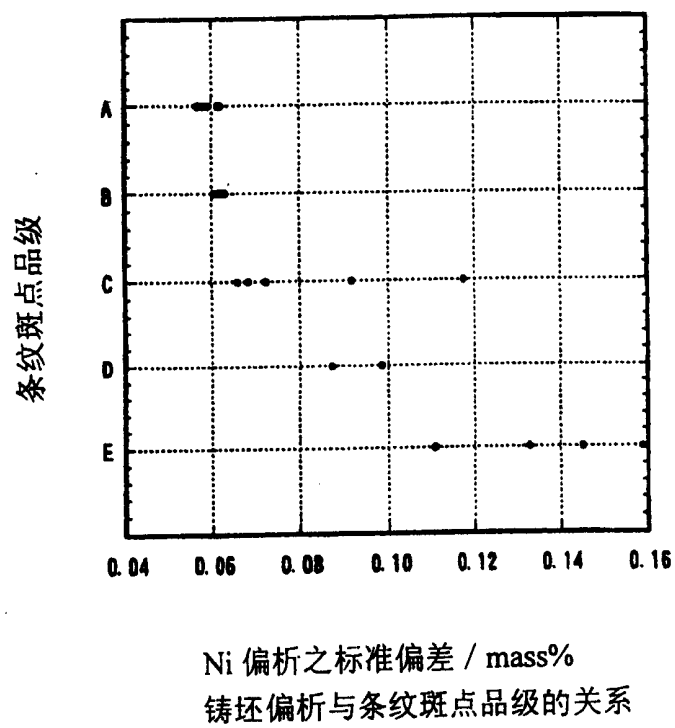
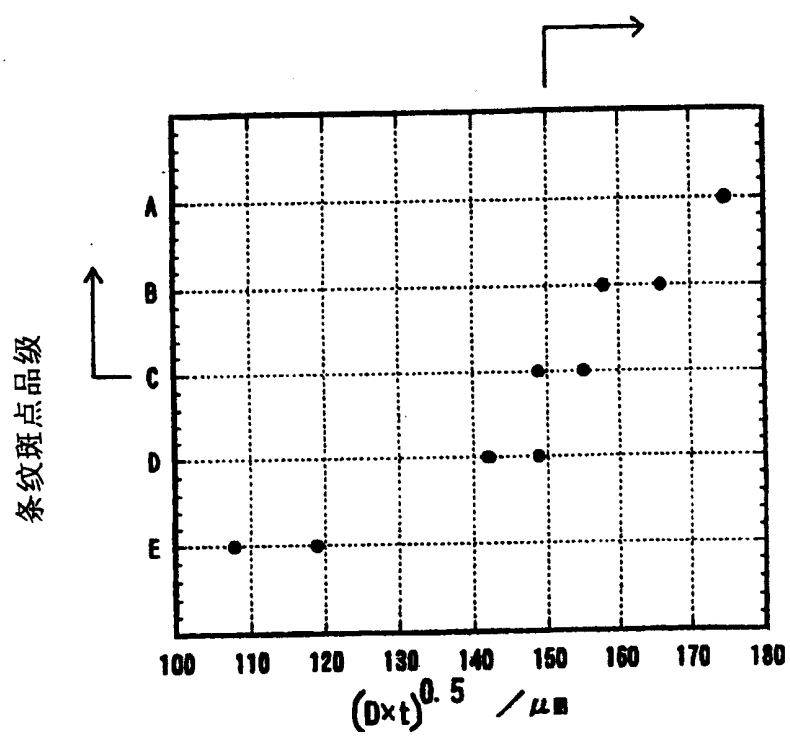
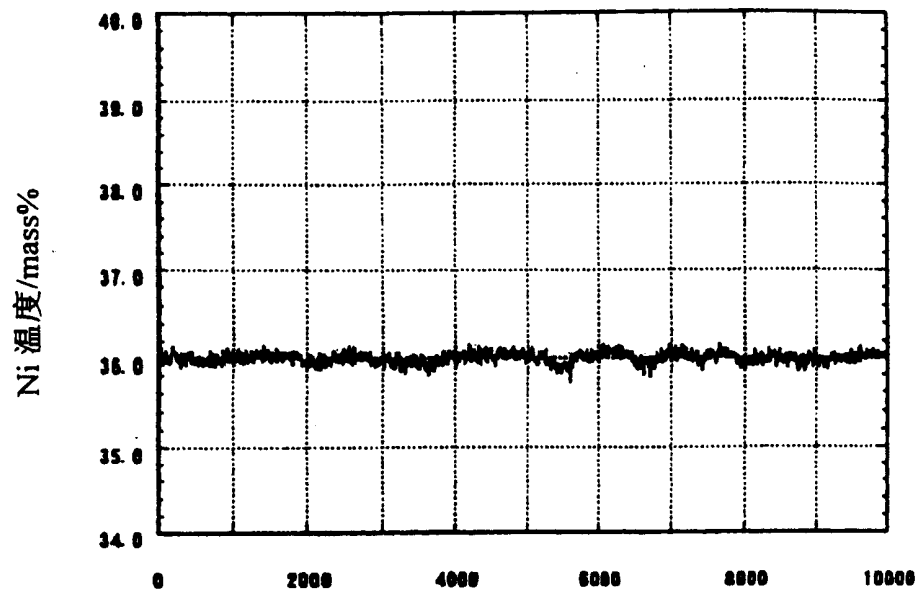


图 6

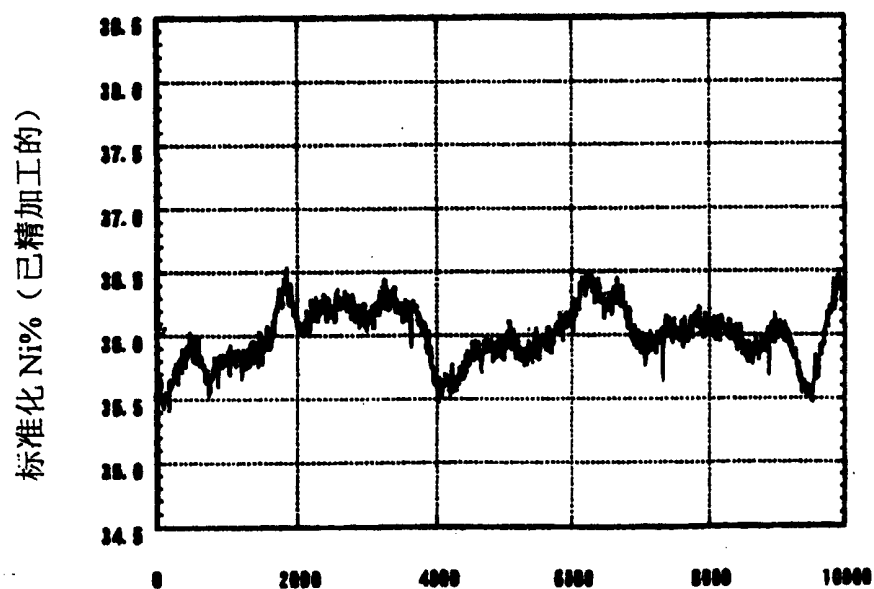


铸坯之浸渍条件与条纹斑点品级的关系

图 7

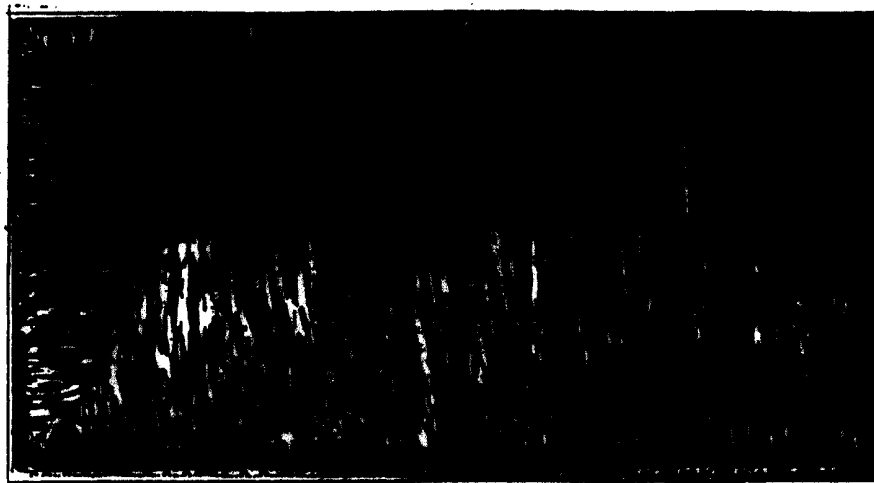


(a) 柱状晶 99% 连续铸坯、1300℃-72 小时
热处理后的中心部的 Ni 偏析



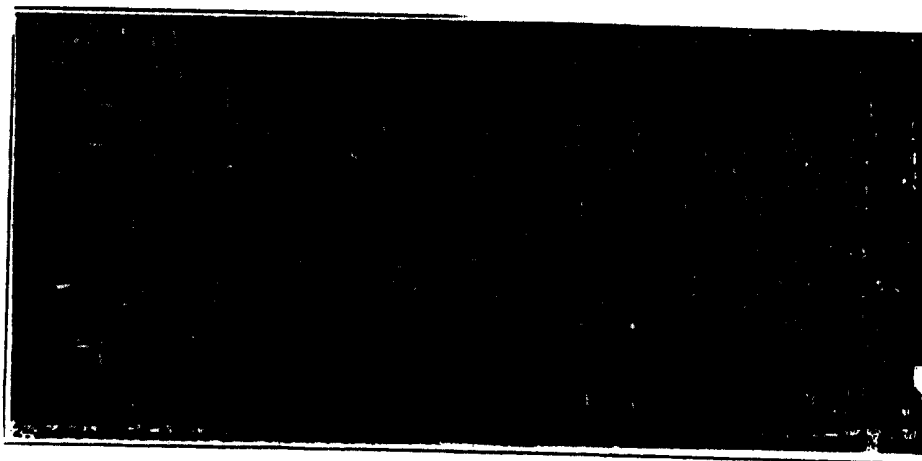
(b) 等轴晶 30% 连续铸坯、1300℃-72 小时
热处理后的中心部的 Ni 偏析
由连续铸坯的组织之差引起的 Ni 偏析降低效果之差

图 8



36% Ni 铸坯柱状晶及激冷细晶体 100 %

图 9



等轴晶系

36% Ni 铸坯柱状晶及激冷细晶体 55 %

图 10