

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 626 462 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
23.06.2004 Patentblatt 2004/26

(51) Int Cl.7: **C22C 38/08**, H01J 29/07

(21) Anmeldenummer: **94106539.3**

(22) Anmeldetag: **27.04.1994**

(54) **Ausdehnungsarme Eisen-Nickel-Legierung**

Iron-nickel alloy with low thermal expansion coefficient

Alliage fer-nickel à faible coefficient de dilatation thermique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **27.05.1993 DE 4317619**
29.01.1994 DE 4402684

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.11.1994 Patentblatt 1994/48

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

(72) Erfinder:
• **Gehrmann, Bodo, Dipl.-Phys.**
D-58840 Plettenberg (DE)

- **Kolb-Telieps, Angelika, Dr.-Ing.**
D-58509 Lüdenscheid (DE)
- **Heubner, Ulrich, Dr.-Ing.**
D-58791 Werdohl (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 515 954 DE-A- 3 642 205
FR-A- 2 426 092 FR-A- 2 507 627
GB-A- 2 174 715

- **METALS HANDBOOK, 9. AUSGABE, BAND 3,**
S.792-798 ASM, OHIO 1980
- **HOUGERDY: WERKSTOFFKUNDE STAHL,**
BAND 2, ANWENDUNG, SPRINGER VERLAG
1985, S. 561-563, 566-569.

EP 0 626 462 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer ausdehnungsarmen Eisen-Nickel-Legierung mit mindestens 34 % Nickel.

[0002] 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 Fernsehrohren vorherrschen, im geglühten Zustand (30 min bei 950°C) einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $1,2 \times 10^{-6}/K$ oder sogar noch darüber; im Temperaturbereich zwischen 20 und 200°C liegt ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient bei etwa $2,2 \times 10^{-6}/K$ oder darüber. Dieser Temperaturbereich bis herauf zu 200°C wird wegen der zunehmenden thermischen Belastung der Bildschirm-Lochmasken künftig sehr an Bedeutung gewinnen.

[0003] Der GB-A 2 174 715 ist eine Legierung für Schattenmasken für Farbfernsehgeräte zu entnehmen. Die Legierung weist (in Gew.-%) folgende Zusammensetzung auf:

30 - 45 % Ni
0,1 - 5,0 % V
Rest Fe

[0004] Bei Bedarf können noch jeweils bis zu 5 % Cr und bis zu 5 % W hinzulegiert werden. Hierbei soll ein Wärmeausdehnungskoeffizient von nicht mehr als $6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ im Temperaturbereich zwischen 20 und 150°C erreicht werden. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten liegen zwischen $1,78 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ und $4,19 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ und sind somit für den Verwendungszweck als relativ hoch anzusehen. Dies im Hinblick darauf, daß bei Vorgabe der Elemente V, Cr, Mo, W in Zusammenwirken mit einem eng ausgewählten Ni-Bereich (~ 36,5%) keine weitere Absenkung des Wärmeausdehnungskoeffizienten möglich ist.

[0005] In dieser Druckschrift ist als Stand der Technik eine Legierung angeführt, die 36,5 % Ni, Rest Fe beinhaltet. Diese als labormäßige, d.h. für praktische Anwendungsfälle nicht zu erschmelzende Legierung ist in der Fachwelt als Invar-Legierung bekannt. Diese Legierung verfügt über einen theoretischen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $0,87 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ und dürfte deshalb idealerweise auch für Schattenmasken von Farbfernsehgeräte einsetzbar sein. In der GB-A 2 174 715 ist angeführt, daß bei Zulegierung zumindest eines dritten Elementes dieser positive Effekt zu Lasten des Wärmeausdehnungskoeffizienten gehen würde. Aus diesem Grund wird die Verwendung der Fe-Ni-Invar-Legierung für die Herstellung von Schattenmasken ausdrücklich abgelehnt, weil sie den Anforderungen nicht genügt. Insofern wird ein Fachmann diese Invar-Legierung nicht für derartige Einsatzbereiche auswählen, vielmehr muß er erkennen, daß die Hinzulegierung weiterer Elemente den Wärmeausdehnungskoeffizienten möglicherweise noch unterhalb der in der GB-A 2 174 715 angeführten Werte verschlechtert und es somit weiterer Entwicklungsschritte bedarf, um eine mögliche Alternative zur Legierung gemäß GB-A 2 174 715 zu erzeugen.

[0006] Dem Stahlschlüssel 1983, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH Deutschland, ist unter der Werkstoffnummer 1.3912 die Legierung Ni 36 mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-%) zu entnehmen:

$C \leq 0,10 \%$
 $Si \leq 0,50 \%$
 $Mn \leq 0,50 \%$
 $P \leq 0,030 \%$
 $S \leq 0,030 \%$
Ni 35 - 37 %
Fe Rest

[0007] Ohne Begleitelemente (theoretisch) würden sich Fe/Ni-Verhältnisse zwischen 1,70 und 1,86 ergeben. Der untere Ni-Gehalt inklusive der genannten Elemente würde als Rest Fe 63,84 % ergeben, was ein Fe/Ni-Verhältnis von 1,824 bedeutet. Der obere Ni-Gehalt inklusive der genannten Elemente ergibt sich als Rest Fe 61,84, woraus sich ein Fe/Ni-Verhältnis von 1,67 errechnet. Somit ist der Spreizungsbereich dieser auch als Invar-Legierung bekannten Legierung (1,67 - 1,86) als groß anzusehen. Aussagen einerseits zum Wärmeausdehnungskoeffizienten und andererseits zum Einfluß weiterer Elemente, wie z.B. Aluminium, sind in diesem Dokument nicht zu finden. Gleiches gilt für mögliche Anwendungsbereiche.

[0008] Ist der Fachmann durch die GB-A 2 174 715 informiert, theoretische Invar-Legierungen für Schattenmasken abzulehnen, wird er sich ohne praktische Erfahrungen mit einer Legierung gemäß Stahlschlüssel, insbesondere im Hinblick auf eine konkrete Zusammensetzung, gesammelt zu haben, nicht weiter mit dieser Legierung befassen, zumal bei Berücksichtigung der angegebenen Maximalwerte der Legierungselemente eine Vielzahl unterschiedlichster Legierungszusammensetzungen mit ebenso unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten und Warm-/Kaltverformbarkeit gegeben wären. Demzufolge erhält der Fachmann auch unter Berücksichtigung des Hinweises in der GB-A 2 174 715 bezüglich der Anwendung von Invar-Legierungen durch diese Zusammensetzung keine konkrete Anweisung, wie er eine bevorzugte Legierung für einen definierten Anwendungsbereich auswählen kann. Er wird vielmehr davon abgehalten, sich weiter mit dieser Legierung gemäß Stahlschlüssel für Schattenmasken von Farbbildröhren auseinanderzusetzen.

[0009] In Metals Handbook 9, Ausgabe Band 3, American Society for Metals, Ohio, 1980, S. 792 - 798 werden Fe-Ni-Legierungen mit niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten behandelt. Beschrieben wird unter anderem der Einfluß von Legierungselementen auf den Ausdehnungskoeffizienten. In einer Grafik ist dargestellt, daß die Elemente Mn, Cr, Cu, C dergestalt Einfluß auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten haben, daß, je weniger Anteil an diesen Elementen gegeben ist, je niedriger sich der Wärmeausdehnungskoeffizient ergibt. Der Einfluß dieser Elemente ist somit als gegeben anzusehen, wobei es dem Fachmann überlassen bleibt, entweder alle der genannten Elemente einzusetzen oder aber nur einzelne auszuwählen und durch Versuche herauszufinden, welcher (reduzierte) Gehalt eines oder mehrerer der Elemente Mn, Cr, Cu oder C den gewünschten Effekt erzielt. Ventvendungsmäßig angesprochen sind Komponenten für Radios und andere elektronische Einrichtungen. Ein Hinweis auf den Einsatz von Invar-Legierungen für Schattenmasken für Farbfernsehgeräte ist nicht gegeben.

[0010] Somit erhält der Fachmann durch dieses Dokument zwar den Hinweis, wie er niedrige Ausdehnungskoeffizienten bei Invar-Legierungen einstellen kann, ein konkreter Hinweis auf eine bestimmte Legierungszusammensetzung in Verbindung mit einem vorgegebenen Einsatzbereich wird nicht erteilt.

[0011] Demzufolge wird lediglich in der GB-A 2 174 715 ein Material der angegebenen Zusammensetzung für Schattenmasken für Farbfernsehgeräte angesprochen, das von der/den Invar-Legierung(en) gemäß Stahlschlüssel und Metals Handbook abweicht und auch keinen Bezug dazu zulässt.

[0012] Schließlich offenbart die DE-A 36 42 205 eine Fe-Ni-Legierung, die für Schattenmasken eingesetzt werden kann. Es wird eine Vergleichslegierung zu der in diesem Dokument beanspruchten Legierung herangezogen, die weitere Bestandteile von mindestens einem der Elemente Ti, Zr, B, Mo, Nb, N, P, Cu, V, Mg, Co, W enthalten kann. Die Vergleichslegierung enthält jedoch 0,36 % Mn und 0,01 % C, wobei der thermische Ausdehnungskoeffizient mit $1,4 \times 10^{-6}/K$ angegeben wird.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist nun die Bereitstellung einer ausdehnungsarmen Eisen-Nickel-Legierung mit dem Ziel eines möglichst geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 20 bis 100°C für Fernsehröhren sowie zugleich guter Warm- und Kaltverformbarkeit, insbesondere bei der Verarbeitung der Legierung für Bauteile von Farbfernsehgeräten.

[0014] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung der im einzigen Patentanspruch angegebenen ausdehnungsarmen Eisen-Nickel-Legierung.

[0015] Die Erfindung zieht ihre vorteilhafte Wirkung aus dem angegebenen Eisen-Nickel-Verhältnis. 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 darüber hinaus 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.

[0016] Es 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 maximal 0,07 % sollte neben maximal 0,3 % Si der Aluminiumgehalt im Bereich von max. 0,01 % liegen.

[0017] 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 $1 \times 10^{-6}/K$ 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.

[0018] In der folgenden Tabelle 1 sind Ausführungsbeispiele E1 bis E3 mit einem Eisen-Nickel-Verhältnis $< 1,83$ für den Temperaturbereich zwischen 20 und 100°C zwei Eisen-Nickel-Legierungen ST1 und ST2 nach dem Stand der Technik gegenübergestellt.

	E1	E2	E3	ST1	ST2
Cr	0,01	0,01	0,02	0,06	0,05
Ni	35,75	36,10	35,20	36,35	36,40
Mn	0,02	0,03	0,02	0,25	0,27
Si	0,02	0,04	0,03	0,19	0,18
Mo	0,04	0,02	0,03	0,04	0,03
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Nb	0,01	< 0,01	< 0,01	<0,01	<0,01
Cu	0,03	0,02	0,03	0,05	0,03
Fe	63,80	63,40	64,30	62,90	62,95
S	<0,002	< 0,002	< 0,002	<0,002	<0,002
P	0,002	0,002	0,002	0,002	0,006
Al	0,230	0,37	0,38	0,005	0,003
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
Co	0,04	0,02	0,03	0,06	0,02
C	0,004	0,003	0,002	0,003	0,007
Fe:Ni	1,78	1,76	1,83	1,73	1,73
AK(20-100°C)	0,9	0,95	0,90	1,2	1,2
$10^{-6} /K$					
AK = mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient für den Temperaturbereich 20 bis 100°C					

[0019] Der thermische Ausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Legierungen E1 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 und Farbbildröhren.

Patentansprüche

1. Verwendung einer ausdehnungsarmen Eisen-Nickel-Legierung mit (in Masse-%) max. 0,009 % C, max. 0,07 % Mn, 0,05 bis 0,3 % Si, 0,001 bis 0,01 % Al, min. 34 % Ni, Rest Eisen und herstellungsbedingte Beimengungen, bei der das Verhältnis Eisen:Nickel = 1,75 bis 1,83 und der thermische Ausdehnungskoeffizient weniger als $1 \times 10^{-6}/K$ beträgt, als Werkstoff zur Herstellung von Schattenmasken für Farbfernsehgeräte, die bei einer Temperatur von 20 bis 100°C eingesetzt werden.

Claims

1. Use of an iron-nickel alloy with low thermal expansion coefficient, comprising (in % by mass) max. 0.009% C, max. 0.07% Mn, 0.05 to 0.3% Si, 0.001 to 0.01% Al, min. 34% Ni, rest iron and admixtures resulting from the manufacturing, in which the ratio iron : nickel = 1.75 to 1.83 and the thermal expansion coefficient is less than $1 \times 10^{-6}/K$, as material for producing shadow masks of colour televisions, which are used at a temperature comprised between 20 and 100°C.

Revendications

1. Utilisation d'un alliage fer-nickel à faible coefficient de dilatation thermique comprenant (en % en poids) max. 0,009% de C, max. 0,07% de Mn, 0,05 à 0,3% de Si, 0,001 à 0,01% de Al, min. 34% de Ni, le reste étant du fer et des additions résultant de l'élaboration, dans lequel le rapport entre le fer et le nickel est égale à 1,75 à 1,83 et le coefficient de dilatation thermique est inférieur à $1 \times 10^{-6}/K$, en tant que matière pour la fabrication des masques d'ombre pour des téléviseurs en couleur, lesquelles sont utilisées à une température comprise entre 20 et 100°C.