

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105767.0

[51] Int. Cl.

C22C 38/10 (2006.01)

C21D 8/02 (2006.01)

H01J 29/07 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523261C

[22] 申请日 2003.11.25

[21] 申请号 200380105767.0

[30] 优先权

[32] 2002.12.12 [33] DE [31] 10258356.0

[86] 国际申请 PCT/EP2003/013207 2003.11.25

[87] 国际公布 WO2004/053179 德 2004.6.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.10

[73] 专利权人 蒂森克鲁普德国联合金属制造有限公司

地址 德国韦尔多尔

[72] 发明人 B·戈尔曼 J·林德曼

[56] 参考文献

EP0567989B1 1997.7.9

JP2001-49395A 2001.2.20

CN1133896A 1996.10.23

JP2001-181796A 2001.7.3

WO01/59169A1 2001.8.16

US5643697A 1997.7.1

JP2001-262278A 2001.9.26

US2002/0043306A1 2002.4.18

审查员 张华山

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

铁镍钴合金的制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种用于大尺寸平面显示器和荧光屏的荫罩的铁镍钴合金，其中该合金的化学组成(质量%)为：32.5-34.5%的 Ni，3.0-4.5%的 Co，0.1%的 Mo，0.1%的 Cr，0.01%的 C，0.05%的 Mn，0.1%的 Si，至多 0.03%的 Al，余量为铁以及炼制过程中带进的杂质。

1、用于制备用于大尺寸平面显示器和荧光屏的荫罩的铁镍钴合金的方法，该合金以质量%计具有下列组成

32.5-33.5% Ni

3.7-4.1% Co

最大 0.05% Mo

最大 0.05% Cr

最大 0.009% C

最大 0.04% Mn

最大 0.03% Si

最大 0.003% S

最大 0.004% N

最大 0.01% Ti

最大 0.05% Cu

最大 0.005% P

0.005-0.03% Al

最大 0.0008% Mg

最大 0.001% Ca

最大 0.03% Zr

最大 0.0060% O

余量为 Fe，

任选地直至 0.005%的 B 和/或 0.02-0.3%Nb，

该方法将合金在电弧炉或真空感应炉中熔融和浇铸成铸锭，铸锭在多个热轧步骤中成型为厚度<5 mm的热轧带材，和该带材在多个冷轧步骤中成型为预先给定的最终厚度的冷轧带材，在冷轧步骤之间进行至少一次热处理。

2、根据权利要求 1 的方法，在热轧过程步骤之前采用 VAR 或 ESU 方法进行重熔。

3、根据权利要求 1 的方法，其特征在于，实施在该方法过程中具有过程间设置的热处理步骤的冷轧过程。

4、根据权利要求 1~3 任一项的方法制备的铁镍钴合金应用于代替显像管的荫罩框架的用途。

5、根据权利要求 1~3 任一项的方法制备的铁镍钴合金应用于大尺寸平面显示器和荧光屏的用途。

6、根据权利要求 1~3 任一项的方法制备的铁镍钴合金应用于反射镜架和在芯片制备中的光刻仪框架的用途。

## 铁镍钴合金的制备方法及其应用

### 技术领域

本发明涉及一种铁镍钴合金。

### 背景技术

具有约 36%的镍的铁基合金由于其在 20-100℃之间小的热膨胀系数，多年来已经用于显示器和电视机中的成型的荫罩。具有约 36%的工业铁镍合金在 20-100℃的温度范围(正如在常规的显像管中的温度)内，在软化退火了的状态下具有  $1.2 \sim 1.8 \times 10^{-6}/K$  的热膨胀系数，如其在钢铁材料手册 (SEW-385, 1991 版) 中所列出的。

用于成型的荫罩也使用进一步研发的具有约 36%的镍的材料，其在 20-100℃的温度范围内达到  $0.6 \sim 1.2 \times 10^{-6}/K$  的更小的热膨胀系数。

随着研发越来越大的和特别平的荧光屏，以及鉴于高清晰度的 TV-技术 (HDTV) 的研发，和考虑到通过电子束枪更靠近调焦屏和从而更靠近荫罩而减小构件深度，显像管的制备者需要新的荫罩用材料，其在 20-100℃下达到更加小的热膨胀系数。

### 发明内容

所以本发明的目的是提供一种用于荫罩的材料，其使得在 20-100℃下比现今在用的具有约 36%的镍的铁镍合金还要小得多的平均热膨胀系数成为可能。此外还将制备具有相对较低的热膨胀，却具有更高的机械强度的材料变体。

所述第一个目的根据本发明是通过一种用于大尺寸平面显示器和荧光屏的荫罩的铁镍钴合金而达到的，即特别低的热膨胀，其中该合金的化学组成(质量%)为：32.5-34.5%的 Ni，3.0-4.5%的 Co，至多 0.1%的 Mo，至多 0.1%的 Cr，至多 0.01%的 C，至多 0.05%的 Mn，至多 0.1%的 Si，至多 0.03%的 Al，余量为铁以及炼制过程中带进的杂质。

除了调节 Ni 和 Co 以及元素 Mo、Cr 和 C 的含量外，为了达到非常

低的热膨胀系数还必须需要非常低的 Mn 和 Si 的含量。

所述第二个目的是通过一种用于大尺寸平面显示器和荧光屏的荫罩的铁镍钴合金而达到的，其中该合金的化学组成（质量%）为：32.5-34.5%的 Ni，3.0-5.0%的 Co，0.2-0.5%的 Mo，至多 0.1%的 Cr，0.02-0.06%的 C，至多 0.05%的 Mn，至多 0.05%的 Si，至多 0.03%的 Al，余量为铁以及炼制过程中带进的杂质。

所给出的本发明合金的有利的进一步构成为：32.5-34.5% Ni，3.0-5.0% Co，0.25-0.35% Mo，至多 0.05% Cr，0.03-0.05% C，至多 0.04% Mn，至多 0.03% Si，至多 0.003% S，至多 0.004% N，至多 0.01% Ti，至多 0.05% Cu，至多 0.005% P，0.005-0.03% Al，至多 0.0008% Mg，至多 0.001% Ca，至多 0.03% Zr，至多 0.006% O，余量为 Fe 以及炼制过程中带进的杂质。加入 0.02-0.3%的含量的 Nb 在较高的温度下对于改善热和蠕变强度起着特别有利的作用。加入直至 0.005%的含量的 B 对于改善合金的热变形性起着有利的作用。

Ni 含量还可优选为 32.5-33.5%，Co 含量优选为 3.7-4.1%。

此外对于作为带材应用于荫罩所需的技术性能可以用根据本发明的铁镍钴合金而达到。

根据本发明的另一个发明思想，上述的铁镍钴合金在电弧炉中或在真空感应炉中熔融和浇铸成铸锭。在热轧过程步骤之前可以用一种方法（如 VAR）重熔。在从铸锭向板坯以及从板坯向厚度约 4.0 mm 的热轧带材的热轧过程后，这种带材以多个冷轧过程和在这之间以流程方法进行的热处理而制备得到具有所需最终厚度的冷轧带材。

这种合金的优选的应用领域是用于显像管的荫罩的框架以及反射镜架和在芯片制备时的光刻仪的框架。

#### 具体实施方式

一种铁镍钴合金的化学组成（重量%）为 0.008%的 C，0.0015%的 S，0.001%的 N，<0.01%的 Cr，32.80%的 Ni，<0.01%的 Mn，<0.01%的 Si，0.01%的 Mo，<0.01%的 Ti，<0.01%的 Cu，0.002%的 P，0.005%的 Al，0.0003%的 Mg，0.0006%的 Ca，3.9%的 Co，余量为铁，其在 750℃

下热处理 15 分钟，随后在空气中快速冷却之后，在 20-100℃下达到已经小于  $0.2 \times 10^{-6}/K$  的平均热膨胀系数。

在表 1 中列出根据本发明的铁镍钴合金 (E1、E2、E3、E4) 的化学组成及在 20-100℃下的平均热膨胀系数,和用于比较的另一种经研究的铁镍钴合金 (U1) 的化学成分及在 20-100℃下的平均热膨胀系数,以及用于比较的、属于现有技术的、具有约 36%镍的铁镍合金 (T1、T2、T3) 的化学成分及在 20-100℃下的平均热膨胀系数。

| 元素 (%) | 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  | <0.01  |
| Ni     | 34.20  | 32.75  | 32.80  | 32.8   |
| Mn     | <0.01  | <0.01  | <0.01  | <0.01  |
| Si     | 0.07   | <0.01  | <0.01  | <0.01  |
| Mo     |        | 0.02   | 0.01   | 0.01   |
| Ti     | <0.01  | <0.01  | <0.01  | <0.01  |
| Cu     | 0.01   | <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     | 余量     | 余量     | 余量     | 余量     |
|        |        |        |        |        |
| CTE    | 0.07   | 0.12   | 0.03   | 0.06   |

(20-100℃) (10E-06/K)

| 元素 (%) | 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  | <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     | 余量     | 余量     | 余量     | 余量     |
|        |        |        |        |        |
| CTE    | 1.27   | 0.63   | 0.44   | 0.37   |

(20-100℃) (10E-06/K)

表 1: 示范性地列出了根据本发明的铁镍合金 E1、E2、E3、E4 和经研究的合金 U1 以及现有技术的合金 T1、T2、T3 的化学组成 (质量%), 同时给出了在 20-100℃ 下的这些合金的平均热膨胀系数。

根据本发明的合金的材料变体 E5 和 E6 (表 2) 达到了与现有技术的合金 T2 比较要高出约 10-20% 的屈服点  $R_{p0.2}$ 。通过加入 0.30% Mo 和 0.047% C (E5) 或 0.036% C (E6) 的合金元素而达到提高机械强度的目的。

此外根据本发明的合金 E5 令人惊奇地还达到在 20-100℃ 下的

$0.45 \times 10^{-6}/K$  的低膨胀系数, 以致于用合金 E5 达到了提高的强度和同时低的热膨胀的联合。在这些根据本发明的合金中, 对于达到技术性能起决定性的作用的仍是非常低含量的 Mn 和 Si。

另一个有利的根据本发明的合金变体具有 0.02-0.3% 的 Nb 含量以代替所给出的 Mo 和 C 含量或者与之联合。用所给出的 Nb 含量除了在室温下达到进一步提高了的机械强度外, 还在更高的温度下达到改善了的耐热性和蠕变强度。

| 元素 (%) | 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     | 余量     | 余量     | 余量     |
|        |        |        |        |
| CTE    | 0.45   | 0.74   | 0.63   |

(20-100°C) ( $10E-06/K$ )

Rp0.2

313

291

266

(MPa)

表 2: 示范性地列出了根据本发明的铁镍合金 E5 和 E5 与根据现有技术的合金 T2 相比较的化学组成(质量%), 还给出了在 20-100℃下的平均热膨胀系数和在 790℃下热处理 14 分钟后的机械屈服点  $R_{p0.2}$ 。