

低熱膨張・高強度シャドウマスク材の開発

Development of Invar Shadow-Mask Materials with Low Thermal Expansion and High Strength

西田純一* Jyunichi Nishida
井上良二** Ryouji Inoue
瀬尾武久** Takehisa Seo

インバー合金は室温付近できわめて低い熱膨張特性を示す材料であり、ブラウン管用シャドウマスク材料として広く使われている。最近ブラウン管のフラット化、高精細化が進むにつれて、インバー合金よりもさらに低熱膨張で高強度の材料が要求されるようになってきた。低熱膨張化のためにインバー合金をベースに合金元素量を検討し、低Mn化、Co量の最適化を行った。また低熱膨張特性を損わずに高強度化する手法として、結晶粒微細化を検討した。Nb微量添加により極微細なNb炭窒化物が析出しピンニング粒子として結晶粒の微細化に効果的であることを確認した。その結果、インバー合金より低熱膨張で高強度を兼備したシャドウマスク材を開発した。

The Invar alloy has been applied to the shadow mask of Cathode Ray Tube because of its low thermal expansion coefficient. With the advance of the trend of the flat and high definition, lower thermal expansion and higher strength are required. We have investigated the influence of chemical compositions and some conditions in their manufacturing processes on thermal expansion and mechanical properties of Invar alloy. Lowering the manganese content was found to improve thermal expansion, besides optimizing the cobalt content was more effective for lowering thermal expansion. In addition, a small additions of niobium can markedly refine grain size by precipitating in the form of carbonitrides. The niobium content is so small that it has no influence upon its thermal expansion. As a result of our study, Shadow-mask materials with low thermal expansion and high strength are developed by grain size control and optimizing alloy elements.

① 緒 言

ブラウン管用シャドウマスクはドット状、またはスロット状の微細な孔を多数有した薄板で色選別機能がある。マスクに電子線が照射されると局部的に熱膨張でドーミングが発生し色ずれが生じる。これを抑制するために室温できわめて低い熱膨張係数を有するインバー合金(Fe-36mass%Ni)が広く使われてきた。シャドウマスク用インバーはパソコン市場の拡大とともに、ここ数年順調に需要が伸びてきた。近年、ブラウン管の大きな技術動向として画面のフラット化が進められている。それに伴い、シャドウマスクもフラットに近い形状となり、マスク材に要求される特性も従来の低熱膨張特性のほかに耐落下性が重要視されるようになってきた。耐落下性に及ぼすマスク材の材質要因としては、0.2%耐力、ヤング率が考えられており、これらの諸特性を高める必要がある。

さらに高精細化の技術動向もある。解像度を高めるためには、マスクのドットピッチ、穴径を小さくしていく必要があるが、エッチング技術上、板厚0.1mmでピッチ0.25mmが限界に近い。高精細化していくには、さらに薄板化が必要とされているが、単に板厚を薄くするだけでは、耐落下性と耐ドーミング性が劣化するので、マスク素材の高強度化と低熱膨張化を行わなければならない。

以上のようなブラウン管の技術動向に対応してマスク素材としてもスーパーインバー(Fe-32%Ni-5%Co)が検討されている。Co添加は熱膨張係数を下げ、同時に高強度化も得られる合金元素として知られている唯一の元素である。ただしCoは高価な元素であり、ブラウン管全体における低コスト化の動向からも、Co量を少なくする必要がある。そこで本研究ではスーパーインバーより少ないCo添加量で、スーパーインバーとほぼ同程度の低熱膨張特性と高強度を兼備した材料を開発した。

* 日立金属株式会社 冶金研究所

** 日立金属株式会社 安来工場

② 実験方法

最初に結晶粒径と強度の関係を調べるために36%Ni合金の5mm厚さの熱間圧延材を用いて、冷間圧延、焼なまし条件を制御し結晶粒径を10～25 μm に調整した。JIS 14B号引張り試験片を圧延方向と平行に採取し引張り試験を行った。

次に結晶粒微細化のために分散粒子としてAlN, Nb (C,N)を検討した。N量を10～100mass ppm, Al,Nbをそれぞれ0.02～0.1mass%の範囲で変化させた36%Ni合金を用いた。また熱膨張特性に及ぼす合金元素の影響を検討するために、Mn添加量を0～0.3mass%, Ni添加量を31～36mass%, Co添加量を0～5mass%, Nb添加量0～0.05mass%の範囲で変化させたFe-Ni-(Co)合金を用いた。

これらの合金を10kg真空溶解炉を用いて真空中で溶解した後、金型に鑄造して作製した。インゴットは1373Kに加熱し鍛造した後、大気中で1523Kの拡散熱処理を施した。熱間圧延で2.5mmの板厚に仕上げた後、冷間圧延と焼なましを行い、各種実験に供した。

組織観察は、光学顕微鏡を用いて結晶粒の観察を行った。結晶粒を明瞭に識別、現出させるために40%二亜硫酸ナトリウム水溶液で結晶粒を着色した。また、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) および200kV高分解能透過型電子顕微鏡を用いて析出粒子を観察した。熱膨張の測定には差動トランス型示差熱膨張計を用い、昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で303～373Kまで加熱し線膨張量を測定した。強度の評価は、板引張り試験により、0.2%耐力と引張り強さを測定した。

③ 結晶粒制御

3.1 強度特性に及ぼす結晶粒径の影響

シャドウマスク用36%Ni合金は過去にも様々な手法で高強度化が検討されてきた。Ti, Al添加によるNi₃ (Al, Ti) の γ プライムの時効析出¹⁾, Nbなどの合金元素の固溶強化による高強度化²⁾などの手法が報告されている。これらの方法は高強度が得られる反面、合金元素を多量に添加するためにインバーの低熱膨張という本来の重要特性が損なわれ、熱膨張係数が大きいという問題点があった。また冷間加工を利用した加工強化による高強度化は、熱膨張係数は小さいが、シャドウマスク材として焼なましの時に熱収縮が大きいといった問題点がある。結晶粒微細化による高強度化はシャドウマスク材に要求される諸特性を損なうことなく、高強度化できる唯一の方法である。

一般に耐力 (σ_y) と結晶粒径 (d) の関係はHall-Petchの関係にあり、次式で表される。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

36%Ni合金で結晶粒径と耐力の関係を調査した実験結果を図1に示す。結晶粒径の平方根の逆数を横軸にとると耐力とほぼ比例関係にあり、結晶粒の微細化により耐力は向上することを確認した。 k_y の値としては約12MPa/mm^{-1/2}である。通常の36%合金は850 $^{\circ}\text{C}$ 焼なまし後の結晶粒径は約25 μm で耐力は約250MPa、スーパーインバーは約280MPaである。スーパーインバーと同等の耐力を得るには、結晶粒径を約10 μm とする必要がある。

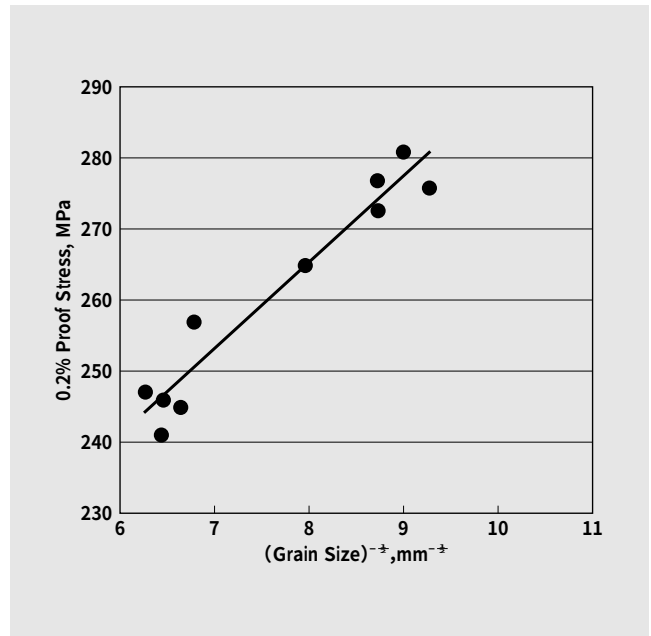


図1 0.2%耐力と結晶粒径の関係

Fig. 1 Relationship between 0.2% proof stress and the root of grain size

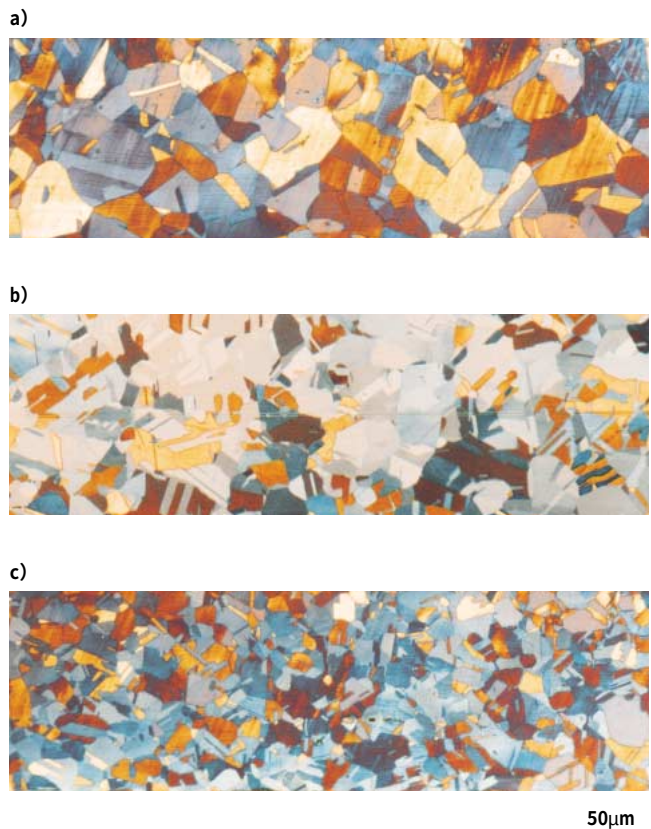


図2 焼なまし後の結晶粒に及ぼす分散粒子の影響
(a) Fe-36%Ni, (b) 0.02%Al添加, (c) 0.02%Nb添加

Fig. 2 Effect of dispersed particles on grain size after annealing (1123K×900s)
(a) normal Fe-36%Ni, (b) with 0.02%Al, (c) with 0.02%Nb

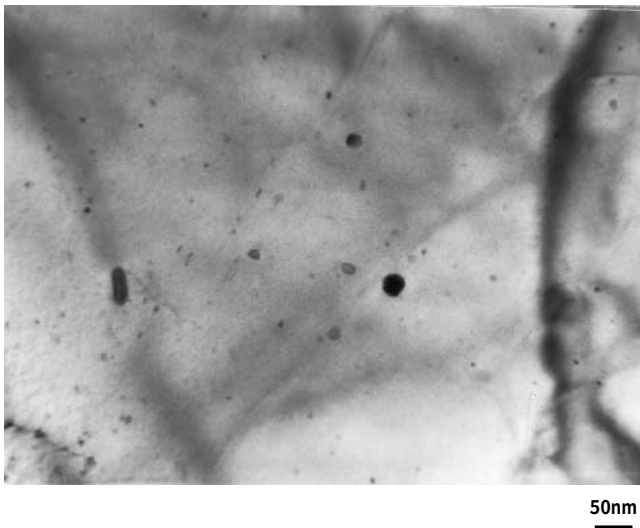


図3 Nb添加材のTEM組織

Fig. 3 TEM microstructure of Invar with 0.02%Nb

3.2 分散粒子の検討

結晶粒を微細化するには再結晶となる核をなるべく数多く生成させ、しかもその成長を止めて（ピンニング）やらなければならない。再結晶核として不均一変形組織を導入する必要がある。不均一変形組織とは転位の堆積や異種すべり系の活動によりマトリックスと異なる結晶方位を有し、転位密度も大きい場所である。分散粒子は再結晶核として、また結晶粒の成長を抑制するピンニング粒子として有効である。

分散粒子としては一般に周期律表第IV、V族の炭窒化物^{3) 4)}、およびAl窒化物がよく知られている。36%Ni合金の結晶粒微細化にこれらの分散粒子の効果を検討した。

図2に0.02%Al添加材、0.02%Nb添加材の焼なまし後のミクロ組織を通常インバー合金と比較して示した。結晶粒径はAl、Nbを添加することにより微細化する。特にNb添加の方が微細化効果は大きく、結晶粒は(a) 通常インバー：24 μ m、(b) 0.02%Al：19 μ m、(c) 0.02%Nb：12 μ mであった。図3にNb添加材の分散粒子の状況をTEMで観察した結果を示す。約50nm以下の微細な析出物が均一に観察される。分散粒子の構成元素をEDXで分析すると、Nb、Nが含まれており、Nb炭窒化物と推定される。

結晶粒の大きさ(R)は、分散粒子の大きさ(r)、体積率(f)と相関があり、一般にZenerの関係式⁵⁾が適用される。

$$R = 4/3 \cdot (r/f)^{2/3}$$

この関係式に基づき、窒素量40ppmとして、分散粒子径と結晶粒径の関係について計算した結果を図4に示す。分散粒子径が小さくなれば結晶粒径も微細になる。マトリックスの結晶粒径を約10 μ m以下にするためには、分散粒子を約40nm以下にする必要がある。次に分散粒子径を制御するための析出条件について検討した。

1473Kで溶体化処理を実施し、973～1373Kで保持時間を変えて析出処理を実施した。析出物の観察は各試料をスピード法で腐食し、FE-SEMで観察を行った。図5は観察結果に基づき作成したNb炭窒化物の析出曲線で

ある。数十nmサイズの析出物が認められた析出条件(●)は、1273K付近をノーズとする曲線となり、析出曲線より短時間側では析出物は観察されなかった(△)。長時間になるほど析出物は凝集粗大化し、1273Kで14,400s保持すると約100nmの析出粒子が観察された。析出曲線の近傍で析出処理したものは析出物のサイズも微細で焼なまし後も約10 μ mの微細な結晶粒が得られた。

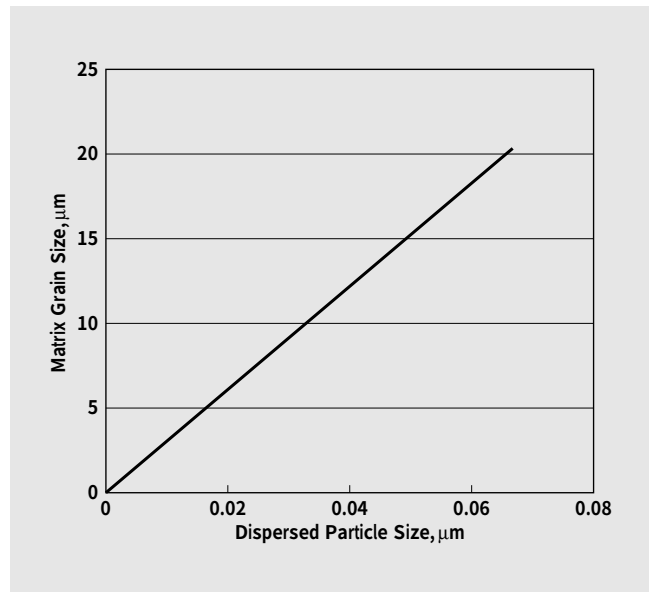


図4 分散粒子による結晶粒ピンニング効果（Zenerの関係式より計算）

Fig. 4 Relationship between the dispersed particle size and the matrix grain size estimated by Zener's equation

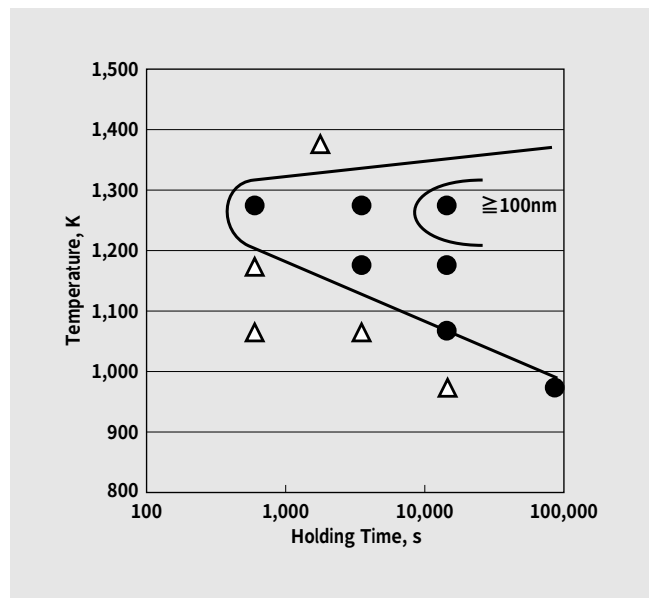


図5 Nb炭窒化物の析出曲線

Fig. 5 Precipitation diagram for niobium carbonitride

④ 低熱膨張化

36%Ni合金の熱膨張係数に及ぼす合金元素の影響についてはいくつかの報告がある⁶⁾。一般にCoを除く元素は、添加量が多くなると熱膨張係数($\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$)は大きくなる。C, Si, Mn, Alなどの脱酸剤由来の成分も熱膨張係数を大きくする。本研究ではMn量を下げることにより低熱膨張化を図った。Mn量1mass%の低減により、熱膨張係数を約 $0.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 低減させる効果がある。通常Mnは0.3mass%添加されているが、0.05mass%以下にすることにより約 $0.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 熱膨張係数を小さくする効果が期待できる。図6に0.3mass%Mn材(Δ)、0.02mass%Mn材($\diamond$)のNi量と熱膨張係数 $\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$ の関係を示した。いずれも36mass%Ni付近で熱膨張係数は極小となる。極小点での熱膨張係数は通常材が $0.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、低Mn材が $0.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。本研究では高強度を得るために微量のNbを添加している。0.02mass%Mn材に0.05mass%Nb添加した材料($\bullet$)の熱膨張曲線を図6に併記した。一般にNb添加により1mass%当たり約 $0.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 熱膨張係数が増加するが、開発材はNb添加量が少ないため、熱膨張係数に及ぼす影響は小さい。

さらに低熱膨張化を図るために、低Mn材をベースにCo量の検討を行った。図7に0.02mass%Mn材でNi+Co量と熱膨張係数の関係を示した。Co量が3~5%の範囲ではNi+Co量が約37%で最も小さくなることがわかる。Fe-33.3%Ni-3.3%Co合金の低Mn材で、熱膨張係数は $0.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ とスーパーインバーと同等の熱膨張係数が得られた。

以上の検討結果により、本研究ではMn添加量の低減、およびCo添加量の最適化により低熱膨張化を行い、さらにこの低熱膨張効果を損なうことのない最小限のNb添加により結晶粒の微細化を図り高強度化を達成できた。

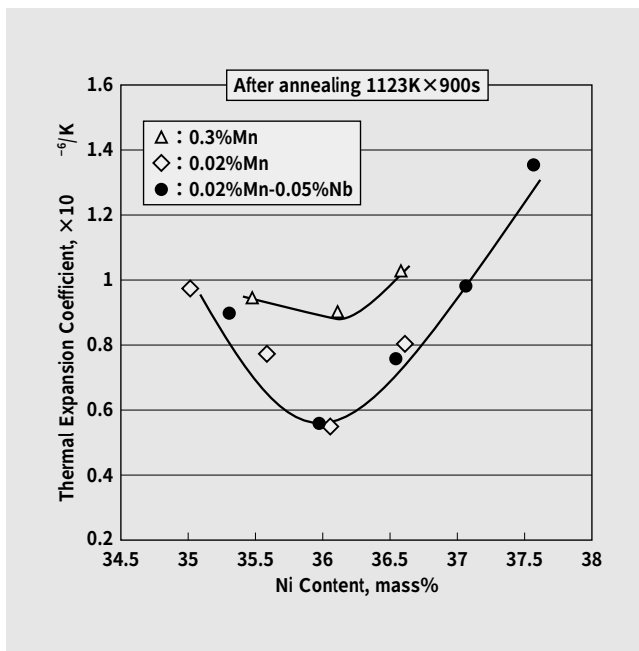


図6 熱膨張係数に及ぼすNi, Mn, Nb量の影響

Fig. 6 Effect of Ni, Mn and Nb content on thermal expansion coefficient

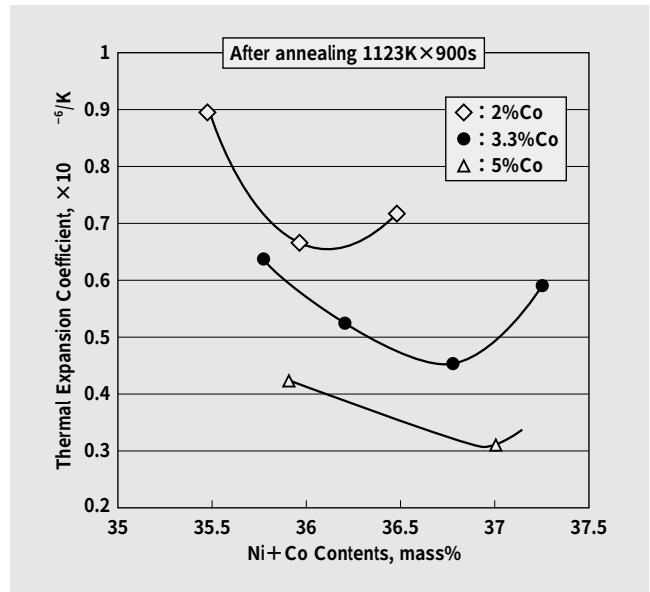


図7 熱膨張係数に及ぼすNi, Co量の影響

Fig. 7 Effect of Ni, Co content on thermal expansion coefficient

⑤ 低熱膨張・高強度シャドウマスク材の特長

以下に開発材の諸特性を示す。供試材は板厚0.12mmの冷間圧延仕上げ材より採取した。

5.1 位置付け

開発材の特性位置付けを図8に示す。低熱膨張・高強度材Aは、インバー合金をベースに低Mn化による低熱膨張化、Nb微量添加による高強度化を図った材料である。Co無添加でスーパーインバーと同等の強度が得られることを特長とし、熱膨張係数も通常インバーと比べると小さい値が得られる。低熱膨張材Aおよび低熱膨張・高強度材BはFe-33.3%Ni-3.3%Co合金の低Mn材でスーパーインバーと同等の熱膨張係数が得られる。さらに低熱膨張・高強度材BはNbを極微量添加による結晶粒の微細化効果でスーパーインバーより高強度が得られる。

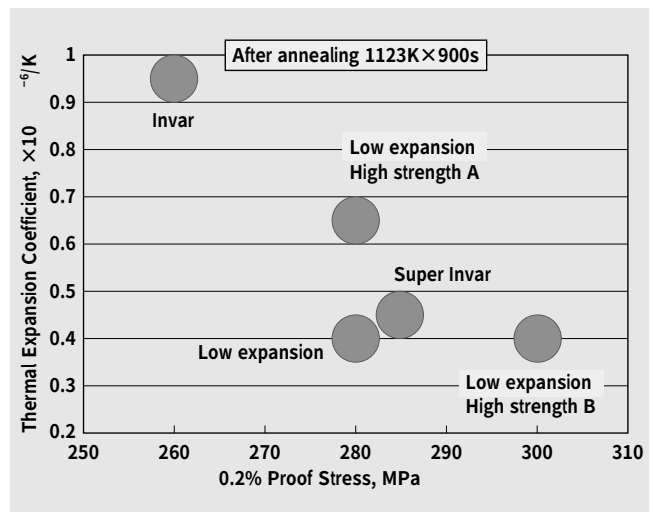


図8 低熱膨張・高強度材の位置付け

Fig. 8 Positioning of development materials with low thermal expansion and high strength

5.2 エッチング性

エッチング性の評価はφ200μmのマスクパターンを使用した。塩化第2鉄溶液（濃度：47ボーム）のエッチング液を用い、液温333K、スプレー圧0.2Mpaで192s間スプレーエッチングをした。レジストを剥（はく）離後、エッチング穴深さ、径を測定した。表1に評価結果を示す。エッチング速度、エッチングファクター（エッチング深さ／サイドエッチ幅）は現行材とほぼ同等の特性が得られた。

表1 エッチング性の評価

Table 1 Appraisalment of etching property

Material	etching rate μm/min	etching factor
Invar	15.6	2.9
Low expansion, high strength material A	15.8	2.7
Low expansion, high strength material B	16.0	3.0
Low expansion material A	15.0	2.7
Super Invar	14.8	2.6

5.3 焼なまし軟化特性

焼なまし条件と結晶粒径、強度の関係を調査した。図9、図10にその結果を示す。Nb添加材は1023K以上で再結晶し、結晶粒は約10μmの微細粒が得られる。Nb無添加材は焼なまし温度が高くなるにつれて結晶粒の成長が大きい。Nb添加材は結晶粒の成長が緩やかで、1173K焼なましでも結晶粒は約15μmと微細なままである。開発材の耐力はいずれも通常インバーより高い耐力が得られ、低熱膨張・高強度材Aおよび低熱膨張材Aはスーパーインバーと同等の耐力が得られる。低熱膨張・高強度材Bは約300MPaとスーパーインバー材以上の強度が得られた。

5.4 プレス成形性

1123K×900sの焼なましを施した後、プレス成形性を温間引張り試験で評価した。試験温度473Kで引張り試験を行い耐力を評価した。表2に試験結果を示す。開発材は温間でも高強度を維持しており、いずれも通常インバーと比べると耐力が高い。Nb無添加の低熱膨張材Aはスーパーインバーと比べて耐力がやや低めである。低熱膨張・高強度材Aはスーパーインバーとほぼ同等、低熱膨張・高強度材Bはスーパーインバーより耐力が高めである。

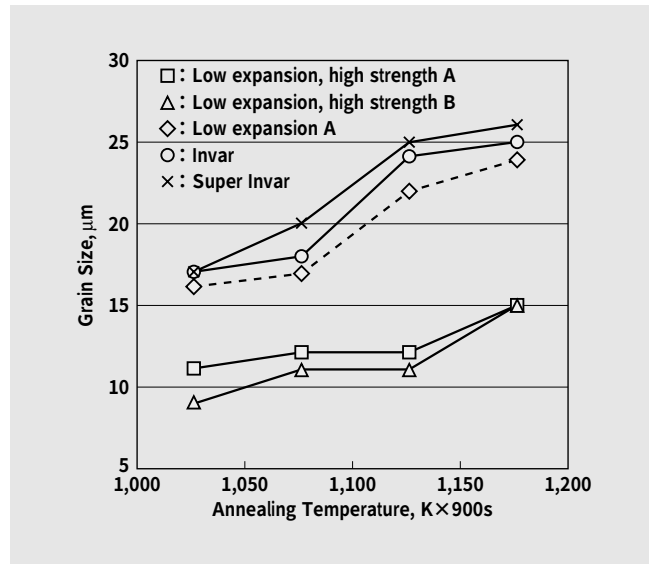


図9 焼なまし温度と結晶粒の関係

Fig. 9 Relationship between annealing temperature and grain size

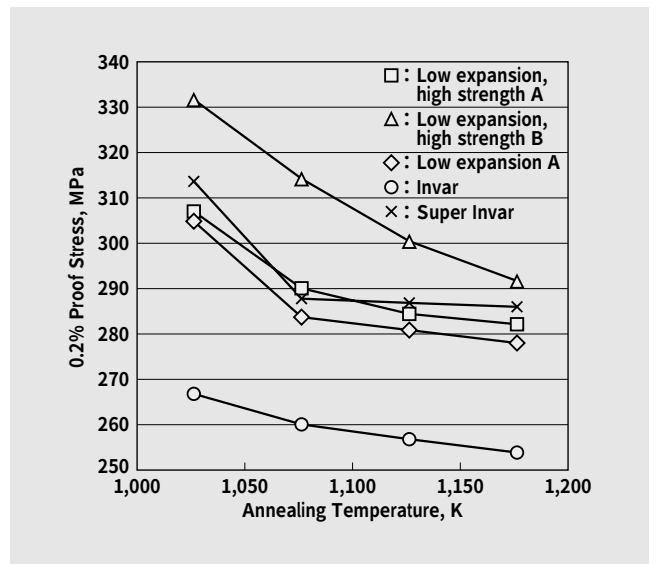


図10 焼なまし温度と耐力の関係

Fig. 10 Relationship between annealing temperature and 0.2% proof stress

After annealing : 1123K×900s	
Material	0.2% proof stress MPa
Invar	80-100
Low expansion, high strength material A	115-125
Low expansion, high strength material B	120-130
Low expansion material A	105-115
Super Invar	110-120

表2 温間引張り試験結果

Table 2 Result of warm tesion test

5.5 ドーミング特性

熱膨張係数、および黒化特性の評価結果を表3に示す。開発材は低Mn化、Co添加により熱膨張係数は通常インバーより低い値が得られる。黒化特性は以下に示す条件で熱処理を行った後、373Kにおける熱輻射率の測定を行った。

マスク焼鈍条件：1123K×900s N₂+H₂ DP 283K

黒化処理条件：873K×1,800s N₂+CO₂ DP 313K

Nb添加材は通常インバーと比べて黒化膜が生成されやすい傾向にある。これは結晶粒の微細化により、酸化されやすい結晶粒界の表面積が増えたためと考えられる。

5.6 磁気特性

磁気特性を透磁率、保磁力で評価した結果を表4に示した。Nb添加材は透磁率がやや低めである。これは磁壁の移動を妨げる結晶粒界、分散粒子の数が増えたためと考えられる。実際のシャドウマスクではプレス成形によりひずみが付加され、黒化処理が行われる。表5に低熱膨張・高強度材Aを用いて、黒化処理前に473Kの温間圧延を行い、6%ひずみを付与した場合の磁気特性を示す。ひずみが付与された状態では、Nb添加材も通常インバーと同等の透磁率を示した。

表3 開発材の熱膨張係数および黒化特性

Table 3 Thermal expansion coefficient and emissivity of development materials

After annealing : 1123K×900s		
Material	Thermal expansion coefficient ×10 ⁻⁶ /°C	emissivity
Invar	0.9-1.0	0.21
Low expansion, high strength material A	0.6-0.7	0.25
Low expansion, high strength material B	0.35-0.45	0.27
Low expansion material A	0.35-0.45	0.23
Super Invar	0.4-0.5	0.22

表4 開発材の磁気特性

Table 4 Magnetic properties of development materials

After annealing : 1123K×900s		
Material	Permeability μm	Coercive force Hc(A/m)
Invar	9,000-10,000	25-35
Low expansion, high strength material A	8,500-9,500	35-45
Low expansion, high strength material B	8,000-9,000	35-45
Low expansion material A	11,000-12,000	25-35
Super Invar	9,000-10,000	25-35

表5 ひずみ導入後の磁気特性

Table 5 Permeability of development materials induced pre-strain

Material	Blackening treatment	
	853K×1,800s	913K×1,800s
Invar	800	1,020
Low expansion, high strength material A	840	1,050

本研究によって開発されたシャドウマスク材は通常インバーより低熱膨張特性を有し、同時に高強度が得られることを特長とする。開発材はブラウン管のフラット化対応のシャドウマスク材として最適である。

6 結 言

本研究では、インバー合金をベースに低熱膨張特性と高強度を兼備するために種々の検討を行って、以下の結論を得た。

- (1) 36%Ni合金において結晶粒を微細化することにより耐力は向上し、その関係はHall-Petchの関係に従うことを確認した。
- (2) Nb炭窒化物は固溶析出により数十nmのサイズで微細析出が可能であり、微量のNb添加で結晶粒微細化の効果が大きい。
- (3) Nb添加材は焼鈍後の結晶粒が約10μmと通常インバーの約半分となり、耐力が20～30MPa向上する。
- (4) 低Mn化により通常インバーより低熱膨張特性が得られる。さらに33.3%Ni-3.3%Co組成にすることによりスーパーインバーとほぼ同等の熱膨張係数が得られる。Nb添加材もNb量が極微量のため熱膨張係数に及ぼす影響は小さい。

参考文献

- 1) 例えばPhysics and Application of Invar Alloys, ed. By H.Saito, (1978), [Maruzen]
- 2) 王昆：日本冶金技報, 4 (1995), PP42-45
- 3) 紅林豊：電気製鋼, 67 (1996), 1, PP26-33
- 4) 前川静弥：鉄と鋼, 58 (1972), 13, PP111-126
- 5) 西澤泰二ほか2名：Materials Transactions, JIM, 38 (1997), 11, pp950-956
- 6) 津田正臣：鉄と鋼, 80 (1994), 12, PP944-949