

# シャドウマスク用インバーの表面性状に及ぼす 焼鈍条件の影響

中島 洋\*・池田 章\*・田辺 博一\*

Influence of Annealing Conditions on Surface Characteristics of Invar Alloy for Shadow Mask

Hiroshi NAKASHIMA, Akira IKEDA and Hirokazu TANABE

**Synopsis** : Surface characteristics of invar alloy for shadow mask in color picture tube were investigated by changing annealing conditions after cold rolling—such as soaking temperature and atmospheric gas composition. Results obtained are as follows :

- 1) Invar tends to show grain boundary oxidation by small amount of H<sub>2</sub>O in the annealing atmosphere.
- 2) Grain boundary oxidation is due to Si, Mn, and Cr which are commonly contained in invar and more active than main components (Fe and Ni).
- 3) However, behavior of each impurity depends upon annealing conditions. In case of less oxidizing annealing atmosphere, grain boundary oxide is mainly composed of mangano-silicate. On the other hand, mangano-chromic precipitates at grain boundaries are observed in more oxidizing conditions.
- 4) Higher silicon content leads to severer grain boundary oxide precipitation.

**Key words** : invar alloy ; shadow mask ; grain boundary ; oxidation ; annealing atmosphere ; surface characteristics ; impurity.

## 1. 緒言

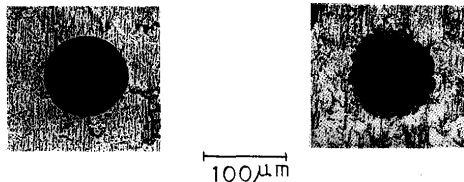
カラーテレビのブラウン管用シャドウマスクの材料としては長い間、極低炭素Alキルド鋼が用いられて来た。しかし、近年カラーテレビの大型化やコンピューター用ディスプレイの発達に伴い、高輝度、高精細の画像への要求が高まって来たため、熱膨張率の低いインバー (Invar) 合金<sup>1)</sup>が用いられるようになって来た<sup>2)</sup>。シャドウマスクは厚さ0.3 mm以下の板材に数100 $\mu$ mの細かいピッチの孔をフォトエッチング法により多数開けるため、所定の形状、寸法の孔が精度よく開けられるような特性が要求される<sup>3)</sup>。インバーのエッチング性に影響を及ぼす要因としては様々なものが考えられるが、とくにその表面性状は焼鈍条件の影響を受け易く、還元性の保護ガス中で焼鈍しても雰囲気中の微量の

酸化性成分により粒界酸化を生じ、後のエッチングにおいて粒界腐食を起こして孔形状をばらつかせることがある。Fig. 1はその1例で、左側の写真は粒界酸化の生じていないインバーをエッチングした場合の正常な丸孔を示している。これに対し右側の写真は粒界酸化が明瞭に観察されるインバーをエッチングした場合の円形からほど遠い孔形状を示している。そこで本報ではインバーの焼鈍条件がその表面性状に及ぼす影響を調べた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

試料としては不純物濃度の異なる2種のインバー (以下試料A, Bと記す) を用いた。これらの化学成分をTable 1に示す。試料BはSi含有量が試料Aよりも高いのが特徴である。両試料とも厚さ2 mmの熱延材を厚さ0.6mmまで冷間圧延したのち連続焼鈍を施しその後さらに0.25mmまで冷間圧延して実験に供した。



normal shape from the sample with no grain boundary oxidation      abnormal shape from the sample with obvious grain boundary oxidation

Fig. 1. Examples of normal and abnormal shapes of the hole of photo etched invar.

Table 1. Chemical compositions of specimens used for annealing tests (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Ni	Cr
A.Invar	0.0030	0.039	0.282	0.002	0.001	0.0023	0.004	36.24	0.069
B.Invar	0.0015	0.08	0.319	0.008	0.002	0.0014	0.004	36.28	0.060

平成5年7月19日受付 平成5年9月10日受理 (Received on July 19, 1993; Accepted on Sep. 10, 1993)

\* 東洋鋼鉄(株)下松工場 (Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd., 1302-1 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

Table 2. Annealing conditions of the specimens.

Annealing	Gas	100% H <sub>2</sub>			5.5% H <sub>2</sub> -94.5% N <sub>2</sub>		
	D.P.	-20°C	-10°C	+20°C	-20°C	-10°C	+20°C
800°C-60min		○	○	○	○	○	○
900°C-60min		○	○	○	○	○	○
1000°C-60min		○	○	○	○	○	○

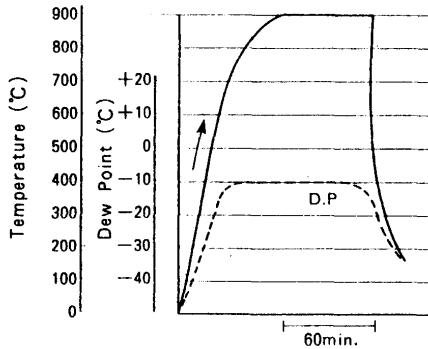


Fig. 2. Annealing cycle of the specimens.

2・2 実験方法

試料A, Bは

- (1) 基本的な雰囲気ガスとして100% H<sub>2</sub> (以下H<sub>2</sub>と記す) 及び5.5% H<sub>2</sub>-94.5% N<sub>2</sub> (以下HNXと記す) の2種
- (2) 雰囲気中の酸化性不純物として工業的に最も混入しやすいH<sub>2</sub>Oを用い濃度として露点表示で-20°C, -10°C, +20°Cの3種
- (3) 均熱温度は800°C, 900°C, 1000°C, の3種
- (4) 均熱時間は60min

なる条件下でTable 2に示す組み合わせで焼鈍を行った。焼鈍サイクルを均熱温度900°C, 露点-10°Cの場合について

Fig. 2に示す。他もほぼ同様のサイクルである。

焼鈍後の試料に対して表層付近の断面の粒界酸化状況を調べるため5%ニタールでエッチングしたのち光学顕微鏡観察を行った。また表層付近の厚さ方向の元素分布状況をグロー放電発光分析(GDS)を用いて調べた。さらに表層を電子顕微鏡観察するとともにEPMAによる表層析出物の同定を行った。

3. 実験結果

3・1 光学顕微鏡観察結果

焼鈍後のインパーの表層付近の断面の状態を光学顕微鏡で観察した結果を雰囲気組成, 露点, 均熱温度別にFig. 3に示す。HNXガス中で露点+20°Cにて焼鈍した場合には試料A, Bともに表層の粒界酸化が明瞭に観察されしかも焼鈍温度が900°C→1000°Cと高くなるにつれて粒内酸化も顕著になる傾向がある。同じHNXガス中で露点-20°Cにて焼鈍した場合粒界酸化そのものは各試料, 各温度において明瞭に観察されるが, その程度はいずれも露点+20°Cの場合よりも軽微である。一方H<sub>2</sub>ガス中で焼鈍した場合には露点+20°C, -20°Cいずれの場合もHNXガス中の同露点と比べて表層の酸化は粒界, 粒内ともに軽微になっている。とくに露点-20°Cで焼鈍した試料Aについては焼鈍温度1000°Cで粒界, 粒内ともごくわずかししか酸化されていない。

3・2 GDSによる表層部の元素分布解析結果

インパーの表面状態が焼鈍条件によってFig. 3のように変化する要因を調べるためGDSを用いて表層部の深さ方向の元素分布を解析した。Fig. 4は1例としてHNXガス中で露点-20°C及び+20°Cで900°C×60min焼鈍した試料BのGDS

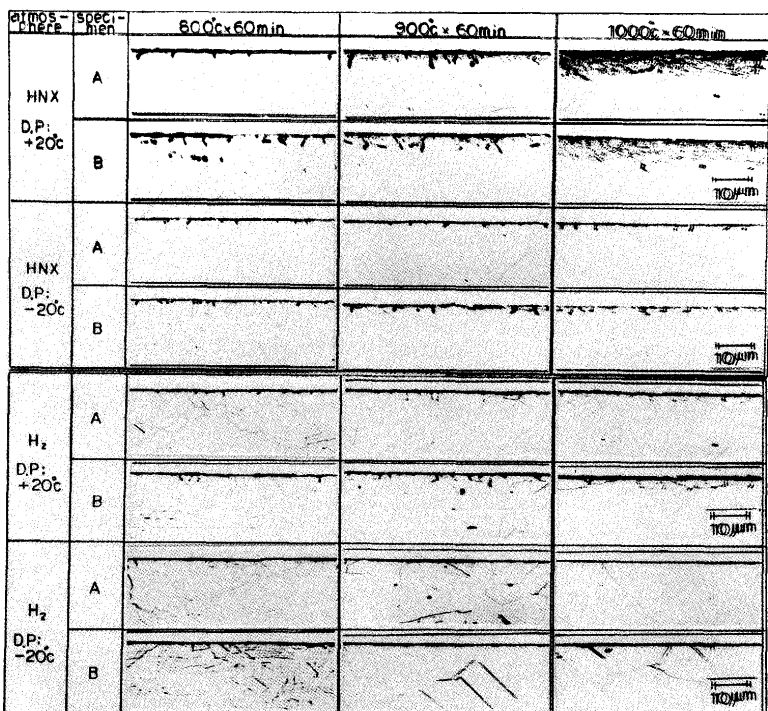


Fig. 3. Cross section close to the surface layer of the specimens after annealing.

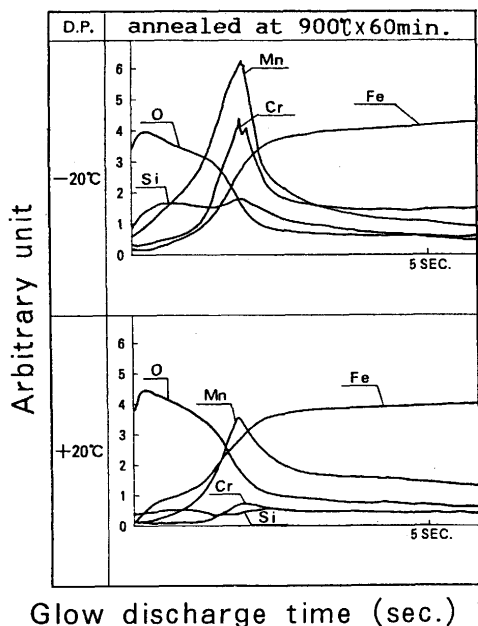


Fig. 4. Distribution of elements of specimen B from surface to thickness direction analysed by GDS after annealing in HNX gas.

解析結果を示したものである。表層部には露点 $-20^{\circ}\text{C}$ の場合にはSi, Mn, Crの濃化が、また露点 $+20^{\circ}\text{C}$ の場合にはMnの濃化が生じている。そこで濃化のインデックスとして各不純物元素の表層濃化のピーク値を求め、このピーク値と露点と均熱温度の関係を3次的にFig. 5に示した。図中X軸は露点を $\log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})$ に表現し直したものである。まずSiの場合 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ が高くかつ焼鈍温度が高くなるほど濃化のピーク値も高くなる傾向があり、とくにSi含有量の多い試

料Bの方がこのような変化が大きい。ただ露点 $-20^{\circ}\text{C}$ の $\text{H}_2$ ガス中で $1000^{\circ}\text{C}$ で焼鈍した場合は濃化はやや弱まる傾向にある。次にMnの場合どの条件でも表層濃化が強く現れているが $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ が最も高い場合と最も低い場合に濃化はやや弱まる傾向にある。またCrの場合は均熱温度が低いと $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ が変化しても表面濃化は低レベルであり変化がみられずSiと同様の傾向を示すが、高温( $900 \rightarrow 1000^{\circ}\text{C}$ )になるにつれて変化が著しくなり、とくに露点 $-10^{\circ}\text{C}$ のHNXガス中で $1000^{\circ}\text{C}$ で焼鈍すると試料A, Bともに顕著なCr濃化を示す一方、露点 $-20^{\circ}\text{C}$ の $\text{H}_2$ ガス中で高温( $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ )焼鈍するとCrの濃化はみられなくなる。

### 3.3 電子顕微鏡及びEPMAによる観察結果

上記のように焼鈍条件によって変化する表層を比較するため試料表面を電顕及びEPMAにより観察した。Fig. 6は粒界酸化のみ顕著な表層と粒界粒内ともに酸化の顕著な表層とを比較した電顕写真である。Fig. 6 Aは粒界酸化のみ顕著な例(露点 $-20^{\circ}\text{C}$ のHNXガス中で $900^{\circ}\text{C} \times 60\text{min}$ 焼鈍した試料B)を示し、Fig. 6 Bは粒界、粒内とも酸化の顕著な例

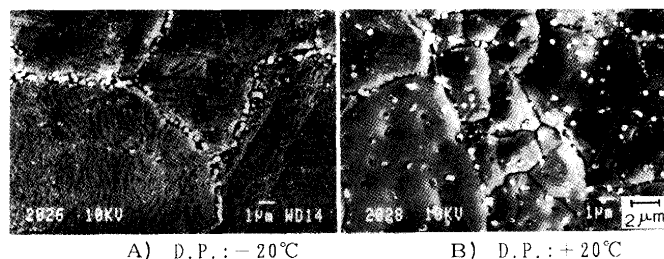


Fig. 6. Electron micrographs of the surface layer of the specimen B annealed in HNX gas at  $900^{\circ}\text{C} \times 60\text{min}$ .

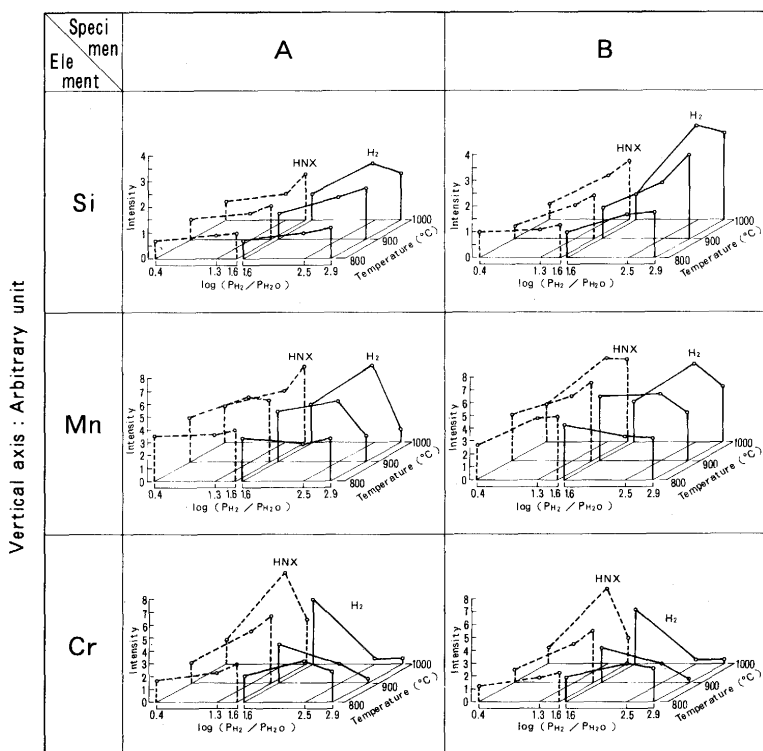


Fig. 5. Relationship among annealing temperatures,  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  in the atmosphere, and peak height index of the impurities showing degree of segregation of each element to the surface layer. Relationship between dew point and  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  is as follows:  
 In HNX  $\log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}) 0.4 = \text{D.P.} + 20^{\circ}\text{C}$   
 $\log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}) 1.3 = \text{D.P.} - 10^{\circ}\text{C}$   
 $\log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}) 1.6 = \text{D.P.} - 20^{\circ}\text{C}$   
 In  $\text{H}_2$   $\log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}) 1.6 = \text{D.P.} + 20^{\circ}\text{C}$   
 $\log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}) 2.5 = \text{D.P.} - 10^{\circ}\text{C}$   
 $\log(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}) 2.9 = \text{D.P.} - 20^{\circ}\text{C}$

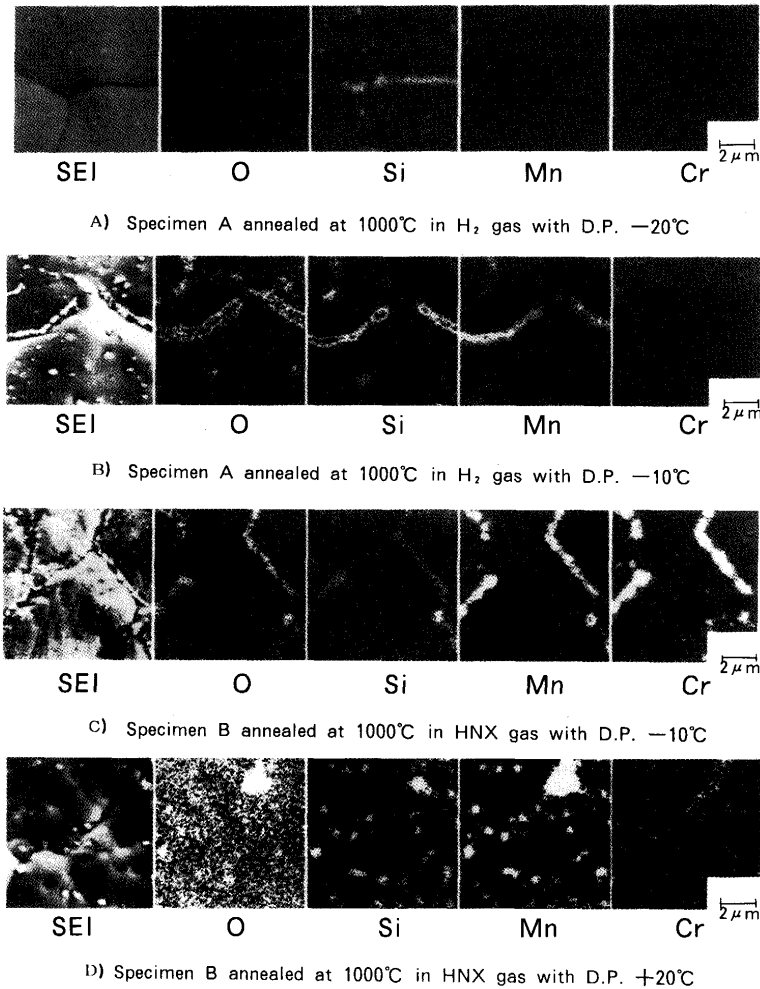


Fig. 7. EPMA images identifying impurities of the surface layer.

(露点+20°CのHNXガス中で900°C×60min焼鈍した試料B)を示す。粒界酸化のみ顕著なFig. 6 Aの場合は結晶粒界に多くの析出物が観察される。これに対しFig. 6 Bの場合は粒界析出物とともに多くの粒内析出物が観察される。

これらの析出物をEPMAにて同定した結果をFig. 7に示す。最上段 (Fig. 7 A) は今回の実験で $P_{H_2}/P_{H_2O}$ が最も高い露点-20°CのH<sub>2</sub>ガス中で1000°C×60min焼鈍した試料A (すなわちFig. 3にて表層酸化のほとんどみられない試料) について示す。粒界及び粒内にSiの偏析が観察されるがO, Mn, Crなどはほとんど検出されず表層の清浄度の高い事が示されている。Fig. 7 BはFig. 7 Aの条件のうち露点のみ-10°Cに上げた試料Aの表層を示す。O, Si, Mnが粒界に析出している半面Crの析出はほとんどみられない。Fig. 7 Cは露点-10°CのHNXガス中で1000°C×60min焼鈍した試料Bの同定結果を示す。O, Mn, Crの粒界析出が顕著であるがSiはわずかしか検出されない。Fig. 7 DはFig. 7 Cの条件のうち露点のみ+20°Cに上げた試料Bの表層を示す。上記3条件と異なり表層全体がOで覆われるとともにSi, Mnを主体とする析出物が粒界粒内いずれにも明瞭に検出される。またCrも検出されるがFig. 7 Cほど強くない。

#### 4. 検討

シャドウマスク用インバー合金はそのプレス成形性を維持するためできるだけ軟質のものが好ましいとされている。従って通常、焼鈍温度を高くにすることが求められるが、上記の一連の実験結果は焼鈍温度が高くなるほどインバーが粒界を選択的に酸化されやすいことを示している。酸化物の標準生成自由エネルギーダイアグラム ( $\Delta G_T^\circ$ -T線図) によれば、明らかにSi, Mn, CrなどはFe, Niよりも酸化されやすい傾向を示している<sup>4)5)</sup>。これに今回の実験の温度、雰囲気をあてはめるとSi, Mn, Crは酸化域, Fe, Niは還元域となっている。またFeについては別なデータにも還元域であることが示されている<sup>6)</sup>。従ってSi, Mn, Crの選択的酸化が生じたものと推定される。各種の合金を酸化性の成分を含む高温の不活性ガス中にさらした場合に易酸化性の不純物元素が選択的に酸化される現象がしばしば報告されている<sup>7-9)</sup>。インバーの高温焼鈍におけるSi, Mn, Crなどの挙動もこれに類似していると考えられる。

そして、これら不純物元素間の挙動の若干の相違は次のように考えられる。 $\Delta G_T^\circ$ -T線図上ではインバー中の不純物元素の易酸化傾向はSi>Mn>Crとなっている。一方Fig. 5

をみるとSi, Mn, Crそれぞれが表層にて濃化のピークを示す $P_{H_2}/P_{H_2O}$ は多少のばらつきはあるものの $Si > Mn > Cr$ なる傾向が示されている。またFig. 7 A, B, Cから粒界において選択酸化されている元素は $P_{H_2}/P_{H_2O}$ が高いとSiが最も顕著であるが $P_{H_2}/P_{H_2O}$ が低くなるにつれて $Mn \rightarrow Cr$ と変化する傾向が示されている。従って本実験においては各不純物元素の酸化傾向に従ってそれぞれの表層粒界酸化が最も顕著になるとともに表面濃化も最も顕著になる $P_{H_2}/P_{H_2O}$ があると考えられる。一方D.P.+20°CのHNXガス( $\log P_{H_2}/P_{H_2O}=0.4$ )のように酸化性雰囲気が強まって粒内酸化が進行してくる(Fig. 3)と、Fig. 7 Dのごとく、不純物は粒内粒界を問わず一様に酸化されるとともに、表面濃化もFig. 5のように弱まってくると考えられる。

従ってインバーの焼鈍においては雰囲気中の酸化成分、とくに $H_2O$ を極力抑制するとともに、易酸化性元素、とくに $P_{H_2}$ が高くとも酸化しやすいSiを少なくすることが重要であると考えられる。

## 5. 結言

カラーブラウン管用シャドウマスクの材料として用いられるインバーの表面性状に及ぼす焼鈍条件の影響について実験を行い次のような結果を得た。

- (1) インバーは焼鈍時に粒界酸化を生じやすい。
- (2) 粒界酸化はSi, Mn, CrなどFe, Niより易酸化性の元素によって生じる。
- (3) しかしながら各元素の挙動は焼鈍条件によって異なり $P_{H_2}/P_{H_2O}$ が高いとMn-Silicate系の粒界酸化物が形成され、 $P_{H_2}/P_{H_2O}$ が低いとMn-Chromate系の粒界酸化物が形成される。また、さらに酸化性雰囲気が強くなると粒内酸化が顕著になる。
- (4) インバー合金中のSi含有量のばらつきは粒界酸化に大きな影響を及ぼし、Siが多いと粒界酸化がより顕著になる。

## 文 献

- 1) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, (1978), p.474 [Maruzen]
- 2) 根本力男: 特殊鋼, **37** (1988), p.46
- 3) 東中川恵美子, 稲葉道彦, 大竹康久, 関東正治, 佐藤金光, 伊藤昌行: 特開昭 60-234921
- 4) N. Birks and G. H. Mecer: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, (1983)
- 5) 新居和嘉, 山崎恒友: 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編), (1981), p.587 [丸善]
- 6) D. J. Blickwede: J. of Metals, (1961) Aug., p. 548
- 7) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, **62** (1976), p.1540
- 8) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, **62** (1976), p.1550
- 9) T. Hirano, M. Okada, H. Yoshida and R. Watanabe: J. of Nuclear Materials, **75** (1978), p.304