

PATENTSCHRIFT 140 760

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

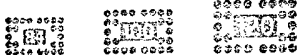
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

		Int. Cl. ³		
(11)	140 760	(44)	26.03.80	3(51) C 23 C 3/04
(21)	AP C 23 C / 208 090	(22)	26.09.78	
(31)	Serial 836,422	(32)	26.09.77	(33) US

(71) siehe (73)
(72) Moscony, John J.; Thall, Earle S., US
(73) RCA Corporation, New York, US
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 113 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zum Schwärzen eines Körpers aus eisenhaltigem Metall

(57) Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf das Schwärzen der Oberfläche einer Masken-Rahmen-Anordnung für eine Schatten- oder Lochmasken-Farbfernsehbildröhre. Durch die Erfindung wird ein technologisch einfaches Verfahren geschaffen, das die Herstellung einer qualitativ hochwertigen geschwärzten Oberfläche bei niedrigsten Kosten gestattet. Erfindungsgemäß wird die zu behandelnde Oberfläche mit einem durch Wärmewirkung schmelzbaren Material, das das Eisenmetall oxidiert, wie beispielsweise ein Alkalimetall und mindestens ein Nitrat, Fluorat oder Bromat, überzogen und der überzogene Körper über die Schmelztemperatur des Materials erhitzt, bis das Material schmilzt, sich über die Oberfläche verteilt, mit dem Material der Oberfläche reagiert und auf dieser eine schwarze Oxidschicht bildet.



Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Ein bevorzugtes, jedoch nicht ausschließliches Anwendungsgebiet des Verfahrens gemäß der Erfindung ist die Schwärzung der Oberflächen einer Masken-Rahmen-Anordnung für eine Schatten- oder Lochmasken-Farbfernsehbildröhre.

Die Masken-Rahmen-Anordnung eines Farbfernsehbildröhre enthält Schatten- oder Lochmasken-Farbfernsehbildröhre.

Charakteristik der bekannten techn. Lösungen:

Die Masken-Rahmen-Anordnung einer Farbfernsehbildröhre enthält gewöhnlich eine Lochmaske, die mit einem Rahmen oder anderen Träger verschweißt ist und in der Röhre mit der Maske nahe beim Bildschirm der Röhre montiert wird. Die Oberflächen der Maske und des Rahmens, die gewöhnlich aus einem Eisenmetall, wie kaltgewalztem Stahl bestehen, werden geschwärzt oder bräunert, um die Korrosion während der Herstellung der Röhre zu verringern oder zu verhindern, die Abstrahlung der Wärme, die während des Betriebes der Röhre in der Maske und im Rahmen entsteht, zu verbessern und Reflexionen sichtbaren Lichts während der Betrachtung von Fernsehbildern auf dem Bildschirm der Röhre zu verringern. Die Schwärzung

oder Bräunierung ist eine Schicht aus schwarzem Eisenoxid, die so dünn ist, daß sie die Abmessungen der betreffenden Teile nicht beeinflußt.

Es sind bereits verschiedene Verfahren zum Schwärzen der Oberflächen einer Maske und ihres Rahmens sowie anderer Teile aus Eisenmetall durch eine dünne schwarze Oxidschicht bekannt. Das üblichste Verfahren besteht darin, die betreffenden Teile bei etwa 600 °C in einer feuchten reduzierenden Atmosphäre zu erhitzen. Es ist ferner bekannt, auf die betreffenden Oberflächen eine stark oxidierende Säuremischung aufzubringen und die Teile nach Abspülen bei etwa 400 bis 500 °C zu erhitzen. Diese Verfahren liefern zufriedenstellende Ergebnisse, es ist jedoch wünschenswert, den für das Schwärzen oder Bräunieren erforderlichen Aufwand hinsichtlich Material, Brennstoff, Handhabung und Kapitaleinsatz zu verringern.

Es ist ferner bekannt, daß oxidierende Salze, wie Natriumnitrat und Kaliumnitrat, Stahloberflächen bläuen oder schwärzen und man hat diese Salze auch schon seit vielen Jahren für diese Zwecke verwendet. Dabei war es jedoch üblich, die zu bräunierenden Stahlteile einige Minuten in eine Schmelze oder heiße konzentrierte wässrige Lösung dieser Salze einzutauchen. Diese Behandlung eignet sich für massive Teile, sie läßt jedoch bei Lochmasken zu wünschen übrig, die ein geringes Gewicht sowie eine empfindliche Struktur haben und sich bei der Behandlung in der heißen Flüssigkeit leicht verziehen.

Im Falle einer Masken-Rahmen-Anordnung ist ferner der Massenunterschied zwischen der Maske und dem Rahmen so groß, daß starke Verformungen auftreten, wenn die Anordnung in die heiße Salzschmelze oder -Lösung eingetaucht wird. Abgesehen von diesen Schwierigkeiten ist jedoch die Verwendung solcher oxidierender Salze zum Schwärzen der Maske und des Rahmens zweckmäßig, da die benötigten Materialien billig sind, die erforderlichen Reaktionstemperaturen niedriger liegen als die, welche normalerweise verwendet werden, und man mit niedrigem Arbeits- und Kapitalaufwand auskommt.

Ziel der Erfindung:

Die oben geschilderten Nachteile des Standes der Technik werden erfindungsgemäß durch das Verfahren mit den Merkmalen im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 vermieden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Gemäß der Erfindung werden die zu schwärzenden Oberflächen mit einem durch Erhitzen schmelzbaren Material überzogen, das Verbindungen, wie Natriumnitrat und Kaliumnitrat, enthält, die Eisenmetall, wie Stahl und Eisenlegierungen, oxidieren. Das Überziehen der Oberflächen kann z.B. dadurch erfolgen, daß man eine wässrige Lösung des Materials aufsprüht und den aufgesprühten Überzug dann trocknet. Die überzogenen Oberflächen werden dann über die Schmelztemperatur des Materials erhitzt, vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 300 bis 550 °C, bis der Überzug schmilzt, sich über die Oberflächen verteilt, mit den Oberflächen reagiert und die gewünschte schwarze Oxidschicht erzeugt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung läßt sich bei Anordnungen aus Teilen unterschiedlicher Masse oder Dicke sowie bei einzelnen getrennten Teilen anwenden und eignet sich sowohl für Teile mit leichter, empfindlicher Struktur als auch für massive Teile. Die aufzuwendenden Kosten sind geringer, da die Materialkosten, der Kapitalaufwand und die Arbeitskosten geringer sind und da wegen der niedrigen Reaktionstemperaturen auch weniger Brennstoff benötigt wird. Wegen der niedrigen Reaktionstemperatur kann die Erhitzung ferner mit einem anderen Wärmebehandlungsschritt des Verfahrens zum Herstellen der Masken-Rahmen-Anordnung kombiniert werden. Nach dem Anschweißen der Maske am Rahmen ist es beispielsweise üblich, diese Anordnung auf etwa 450 bis 460 °C zu erhitzen, um ihre Dimensionsstabilität zu verbessern. Der Erhitzungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mit diesem Erhitzungsvorgang kombiniert werden.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Verfahrensdigrammen und Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Verfahrensdiagramm I

21: Überziehen einer Oberfläche eines Körpers aus Eisenmetall mit einem durch Erhitzen schmelzbaren Material, das eine oxidierende Verbindung enthält, und

23: Erhitzen des überzogenen Körpers, bis der Überzug schmilzt, sich über die Oberfläche verteilt und mit der Oberfläche unter Erzeugung einer schwarzen Oxidschicht auf dieser reagiert.

Verfahrensdiagramm II

(Spezielles Ausführungsbeispiel)

31: Verschweißen einer Lochmaske mit einem Maskenrahmen;

33: Überziehen der Oberfläche der Maske und des Rahmens bei Raumtemperatur mit einem Alkalinitrat;

35: Erhitzen der überzogenen Masken-Rahmen-Anordnung auf Temperaturen zwischen 300° und 550°C bis das Nitrat schmilzt, sich über die Oberfläche der Maske verteilt und auf dieser ein schwarzes Oxid bildet;

37; Abkühlen der Maske und des Rahmens und Waschen bei Raumtemperatur.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann zum Schwärzen der Oberfläche beliebiger Körper aus Eisenmetall verwendet werden. Wie das Verfahrensdiagramm I zeigt, sind im Prinzip nur zwei Verfahrensschritte erforderlich. Beim ersten Verfahrensschritt 21 werden die Oberfläche oder ein bzw. mehrere Oberflächenteile eines Körpers aus Eisenmetall, wie heiß oder kalt gewalztem Stahl mit einem durch Erhitzen schmelzbaren Material überzogen, das eine oxidierende Verbindung enthält.

Die oxidierende Verbindung ist vorzugsweise ein Alkalimetallnitrat, da diese Nitrats im Temperaturbereich zwischen 200 und 450 °C schmelzen. Natrium- und Kalium-Nitrat, deren Schmelzpunkt bei 370 °C bzw. 334 °C liegt, werden hierbei bevorzugt. Man kann jedoch auch andere oxidierende Verbindungen, die sich durch Erhitzen schmelzen lassen, verwenden, wie die Bromate und Chlorate des Natriums und Kaliums, deren Schmelzpunkte im Bereich zwischen 200 °C und 450 °C liegen. Außer der oxidierenden Verbindung kann das Überzugsmaterial auch noch andere Bestandteile enthalten, wie Netz- oder Flußmittel, sie sind für das vorliegende Verfahren jedoch nicht unbedingt nötig.

Das Überzugsmaterial kann auf irgend eine geeignete Weise aufgebracht werden. Ein bevorzugtes Beschichtungsverfahren besteht darin, das Überzugsmaterial in Wasser aufzulösen, die Überzugslösung dann mit bestimmter, gesteuerter Dicke auf die betreffenden Oberflächen des aus Eisenmaterial bestehenden Körpers aufzusprühen und dann den aufgesprühten Überzug zu trocknen. Wenn der Körper warm ist, wird die Überzugslösung sofort beim Auftreffen auf dem Körper oder kurz danach trocknen, was wünschenswert ist, um ein Rosten zu vermeiden. Anstatt durch Aufsprühen kann die Überzugslösung auch auf die Oberflächen des Körpers aufgegossen oder aufgespritzt und anschließend getrocknet werden. Man kann auch die betreffende Oberfläche des Körpers in die Überzugslösung eintauchen und dann trocknen. Die Temperatur der Überzugslösung und des Körpers liegen im allgemeinen unterhalb von 50 °C und haben wenigstens annähernd Raumtemperatur. Die Lösung kann warm sein, im Gegensatz zu den bekannten Bräu-

nierungsverfahren ist die Lösung jedoch nicht so heiß, daß eine wesentliche Reaktion mit den Eisenmetalloberflächen, die sie berührt, eintritt. Die oxidierende Verbindung kann auch als loses, trockenes Pulver auf die Oberfläche des Körpers aufgebracht werden, vorausgesetzt daß das aufgebrauchte Material vor dem Schmelzen nicht gestört wird und an der Oberfläche des Eisenmetalls haftet.

Beim zweiten Verfahrensschritt 23 wird der trockene, überzogene Körper solange und so hoch erhitzt, daß der Überzug schmilzt, auf der Eisenmetalloberfläche verläuft und mit dieser unter Bildung einer schwarzen Eisenoxidschicht auf der Oberfläche reagiert. Da der Überzug während der Erhitzung auf der Oberfläche des Körpers verläuft und sich über sie verteilt, ist es nicht notwendig, die Oberfläche beim Überziehen vollständig zu bedecken; sich überlappende Oberflächen von Anordnungen aus Eisenmetallkörpern werden bei dem vorliegenden Verfahren dadurch überzogen, daß sich das Material während der Erhitzung verteilt. Die erforderliche Temperatur hängt selbstverständlich von der Schmelztemperatur des Überzugsmaterials und insbesondere von der Schmelztemperatur der oxidierenden Verbindung ab. Ferner ist die Zeit, die für die Durchführung der gewünschten Reaktion mit der Eisenmetalloberfläche erforderlich ist, umso kürzer, je höher die Erhitzungstemperatur liegt. Erhitzungstemperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C für etwa 5 bis 10 Minuten haben sich für alle Alkalinitrate als geeignet erwiesen. Wenn Nitrate verwendet werden, schadet ein Fortsetzen des Erhitzens über die Vervollständigung der Reaktion hinaus nicht und etwaige überschüssiges Überzugsmaterial kann dadurch zu harmlosen flüchtigen Bestandteilen versetzt werden. Die Erhitzung erfolgt vorzugsweise in Luft in einer gewöhnlichen Erhitzungskammer oder einem Durchlaufofen. Die Erhitzung kann ausschließlich der Schwärzung des Körpers dienen oder sowohl zur Schwärzung als auch zur Durchführung eines anderen Verfahrensschrittes, wie Anlassen, Entspannen oder irgend einer anderen Metallbehandlung.

Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich besonders zum Schwärzen verschiedener Teile von Lochmasken-Farbfernsehröhren. Solche Röhren sind z.B. in der US-PS 3 803 436 sowie dem Buch von A.N.Morrell und Mitarbeitern "Color Television Picture Tubes" Academic Press, New York, 1974, insbesondere den Seiten 42 bis 134 beschrieben. Röhren dieser Art enthalten alle eine Maske in Form eines dünnen Bleches aus Eisenmetall, die eine Vielzahl von Löchern praktisch beliebiger Form in einer bestimmten Anordnung enthält und an einem massiveren Träger montiert ist. Die Maske hat typischerweise eine Dicke von etwa 0,10 bis 0,20 mm, einen gewölbten mittleren Teil mit den Öffnungen und einen mit den Rändern des gewölbten Teiles zusammenhängenden Randteil. Die Maske wird in der Nähe der ausgedehnten Ränder des Rndteiles mit dem Träger oder Rahmen verschweißt, der im allgemeinen einen L-förmigen Querschnitt hat.

Bei den bisherigen Herstellungsverfahren wurden die Oberflächen der Maske und des Rahmens jeweils vor dem Zusammenschweißen dieser beiden Teile geschwärzt. Im Anschluß an das Verschweißen wurde die Masken-Rahmen-Anordnung dann erhitzt, um ihre Dimensionsstabilität zu verbessern. Das Verfahren gemäß der Erfindung kann hier einfach an die Stelle des bekannten Schwärzungsverfahrens treten, beispielsweise wie es in den folgenden Beispielen 1 und 2 erläutert wird, d.h. die Maske oder der Rahmen können mit einem Überzugsmaterial überzogen und dann auf die Temperaturen erhitzt werden, bei denen der Überzug schmilzt und die Bildung der dünnen schwarzen Oxidschicht bewirkt. Dann können die Maske und Rahmen zusammengesetzt und verschweißt werden und die entstehende Anordnung kann dann zur Verbesserung der Form- oder Dimensionsstabilität erhitzt werden. Hierbei ist, wie bisher, eine zweimalige Erhitzung erforderlich.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung kann man jedoch mit einer einzigen Erhitzung für beide Zwecke auskommen, wie aus dem Beispiel gemäß dem obigen Verfahrensdiagramm II ersichtlich ist. Die Maske und der Rahmen können gemäß dem Verfahrensschritt 31 vor dem Schwärzen zusammengesetzt und verschweißt werden. Dann wird das Schwärzungsverfahren mit der

Masken-Rahmen-Anordnung durchgeführt, so daß der Erhitzungsschritt sowohl die Bildung der schwarzen Schicht auf den Oberflächen der Maske und des Rahmens als auch die Verbesserung der Dimensionsstabilität der Anordnung bewirkt. Nach dem Anschweißen der Maske am Rahmen werden also z.B. die Oberflächen der verschweißten Anordnung gemäß Verfahrensschritt 33 bei etwa Raumtemperatur mit einem Alkalinitrat überzogen. Dann wird die überzogene Anordnung in Luft einige Minuten bei 300 bis 550 °C erhitzt, um gemäß dem Verfahrensschritt 35 die dünne schwarze Oxidschicht zu erzeugen. Schließlich wird die Anordnung gemäß Verfahrensschritt 37 abgekühlt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man kommt also mit einer Erhitzung aus und spart dadurch Brennstoff, Arbeitsaufwand und Kapitalbedarf bzw. Anlagekosten. Dieses Ausführungsbeispiel wird weiter unten noch im Beispiel 3 näher erläutert.

Mit dem Verfahren gemäß der Erfindung lassen sich auch Oberflächen anderer Kathodenstrahlröhrenstrukturen oder -teile aus Eisenmetall schwärzen. So können z.B. durch das Verfahren gemäß der Erfindung vor oder nach der Montage an der Maske und dem Rahmen Abschirmungen aus Eisenmetall geschwärzt werden, wie sie in dem US-PSen 3 822 453 und 3 867 668 beschrieben sind.

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf Lochmasken und Lochmaskenrahmen aus kohlenstoffarmem, kalt gewalztem Stahl.

Beispiel 1

Man bereite eine 25 gewichtsprozentige Lösung von Kaliumnitrat in Wasser. Dann wird auf die Oberfläche einer sauberen, geformten Lochmaske bei wenigstens annähernd Zimmertemperatur ein dünner Überzug auf der Lösung mit Luft aufgespritzt. Der Überzug wird in Luft getrocknet. Die Maske ist vorzugsweise warm (d.h. sie ist beispielsweise auf eine Temperatur von etwa 30 bis 50 °C vorgewärmt), so daß die aufgesprühte Lösung nach dem Aufsprühen rasch trocknet. Die überzogene Maske wird dann etwa 5 Minuten

in einem Ofen erhitzt, in dem eine Temperatur von etwa 450 °C herrscht. Anschließend entnimmt man die Maske aus dem Ofen, läßt sie abkühlen, wäscht sie mit entionisiertem Wasser um Salzreste zu entfernen und trocknet sie dann. Auf der Oberfläche hat sich ein schwarzer Oxidfilm gebildet, der aus Eisenoxid bestehen dürfte. Der Oxidfilm haftet fest und verhindert eine Korrosion durch Oxidation bei erneutem Erhitzen auf 450 °C in Luft und bei Besprühen mit Salzwasser. Die geschwärzte (bräunierte) Maske kann mit einem aus Eisenmetall bestehenden Rahmen verschweißt werden, der in entsprechender Weise geschwärzt oder bräunert worden ist.

Beispiel 2

Man verfährt wie beim Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß das Kaliumnitrat durch Natriumnitrat und die Maske durch einen Halterungsrahmen ersetzt werden. Auf der Oberfläche des Halterungsrahmens entsteht ein schwarzer Oxidfilm, der korrosionsbeständig ist und ein Verschweißen zuläßt.

Beispiel 3

Man geht von einer sauberen geformten Maske und einem sauberen geformten Rahmen aus. Die Maske und der Rahmen werden montiert und verschweißt. Dann werden die Oberflächen der Maske und des Rahmens durch Besprühen mit einer 20gewichtspromzentigen Lösung von Kaliumnitrat in Wasser besprüht. Der Überzug wird getrocknet und die Masken-Rahmen-Anordnung werden dann 6 Minuten in einem Ofen gebracht, in dem eine Temperatur von etwa 450 °C herrscht. Die Anordnung wird dann aus dem Ofen entfernt, auf Raumtemperatur abgekühlt und ihre Oberflächen werden zur Entfernung von Rückständen mit entionisiertem Wasser gewaschen^{so} wie anschließend getrocknet. Auf den Oberflächen der Maske und des Rahmens bildet sich durch diese Behandlung eine fest haftende, schwarze, korrosionsverhindernde Oxidschicht. Trotz der unterschiedlichen Massen bzw. Dicken der Maske und des Rahmens ist die schwarze Oxidschicht offensichtlich gleichmäßig, selbst in den Überlappungsbereichen, und es ist keine mechanische Verformung des Rahmens oder der Maske erkennbar.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zum Schwärzen einer Oberfläche eines Körpers aus Eisenmetall, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit einem durch Wärmeeinwirkung schmelzbaren Material, das das Eisenmetall oxidiert, überzogen wird und daß der überzogene Körper über die Schmelztemperatur des Materials erhitzt wird, bis das Material schmilzt, sich über die Oberfläche verteilt, mit dem Material der Oberfläche reagiert und auf dieser eine schwarze Oxidschicht bildet.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus dem Material, das bei einer Temperatur zwischen etwa 200 und 450 °C schmilzt, bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C aufgebracht wird und daß der überzogene Körper auf Temperaturen zwischen 300 °C und 550 °C erhitzt wird.

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, da durch gekennzeichnet, daß das Material im wesentlichen aus einem Salz eines Alkalimetalles besteht und mindestens ein Nitrat, Chlorat oder Bromat enthält.

4. Verfahren nach Punkt 1, da durch gekennzeichnet, daß das Material im wesentlichen aus einem Alkalimetallnitrat besteht, das bei einer Temperatur zwischen etwa 300 und 350 °C schmilzt.

5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, da durch gekennzeichnet, daß als Körper mit zu schwärzenden Oberflächen eine Lochmaske und ein Lochmaskenrahmen einer Kathodenstrahlröhren-Maskenanordnung verwendet werden, wobei die Maske mit dem Rahmen verschweißt wird, bevor die zu schwärzenden Oberflächen mit dem schmelzbaren Material überzogen werden.

6. Verfahren nach Punkt 1 oder 5, da durch gekennzeichnet, daß das Material im wesentlichen aus Natriumnitrat und/oder Kaliumnitrat besteht und daß die Erhitzung in Luft bei Temperaturen zwischen etwa 300 und 550 °C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Punkt 5, da durch gekennzeichnet, daß die Erhitzung für eine ausreichende Zeitspanne durchgeführt wird, um Spannungen in der Maske und dem Rahmen zu beseitigen.

8. Verfahren nach Punkt 1 oder 5, da durch gekennzeichnet, daß das Material im wesentlichen aus Alkalimetallnitraten besteht und daß zur Herstellung des Überzuges die Nitrate in einem wässrigen Medium gelöst werden, die resultierende Nitratlösung auf die Oberflächen aufgebracht wird und die Oberflächen dann getrocknet werden.

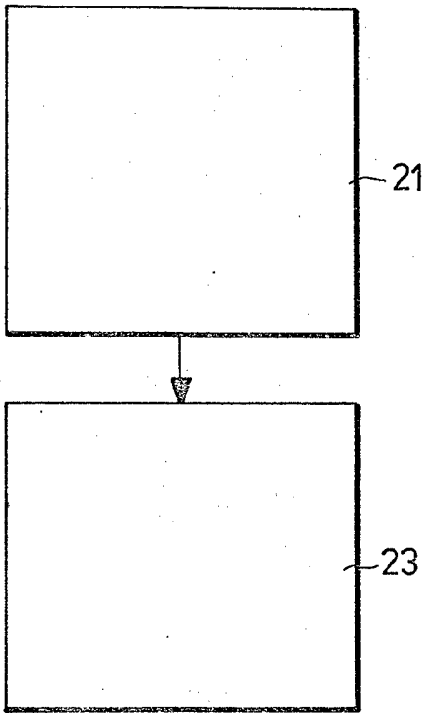


Fig. 1

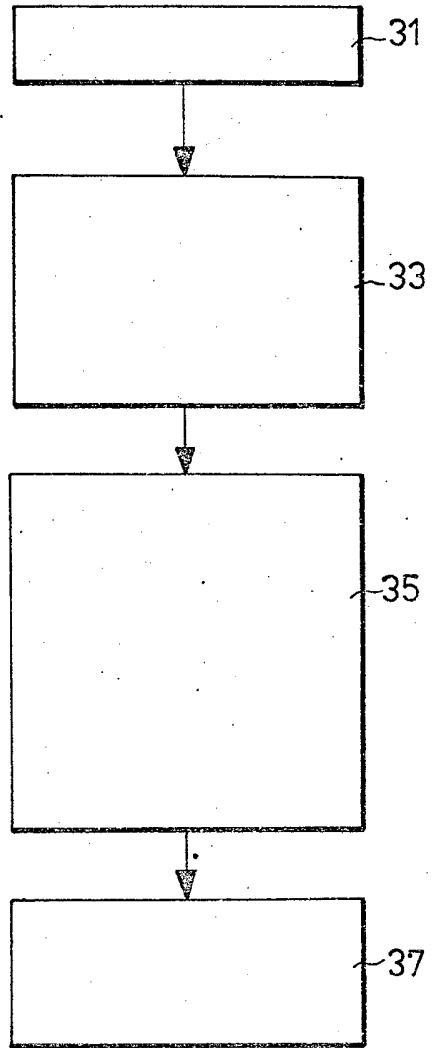


Fig. 2