

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 433 118 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90403233.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 22/13, C23C 22/17,
C23C 22/18, C23C 22/47**

(22) Date de dépôt: **15.11.90**

(30) Priorité: **16.11.89 FR 8915042**

(43) Date de publication de la demande:
19.06.91 Bulletin 91/25

(34) Etats contractants désignés:
AT BE DE ES GB IT NL SE

(71) Demandeur: **COMPAGNIE FRANCAISE DE
PRODUITS INDUSTRIELS
28, Boulevard Camélinat
F-92233 Gennevilliers(FR)**

(72) Inventeur: **Schapira, Joseph
32 Rue Miollis
F-75015 Paris(FR)
Inventeur: Droniou, Patrick
5 Ter rue Tilly
F-92700 Colombes(FR)
Inventeur: Pelletier, Patrice Adrien Jules
Route de Cairval
F-13410 Lambesc(FR)
Inventeur: Ho, Man Tik
5 Bis rue de Dahomey
F-75011 Paris(FR)
Inventeur: Pernes, Didier Raimond Charles
6 Rue Pasteur
F-60260 Montataire(FR)**

(74) Mandataire: **Koch, Gustave et al
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris(FR)**

(54) **Procédé de conversion chimique de substrats métalliques, bain mis en oeuvre dans ce procédé et concentré pour la préparation du bain.**

(57) Procédé de conversion chimique caractérisé par le fait qu'il comporte la mise en oeuvre, au moment de l'étape de phosphatation proprement dite, d'un bain de conversion au zinc contenant des ions phosphates et nitrate ainsi que des ions ferreux ou ferriques et d'environ 21 à environ 100 g/l d'au moins un agent chélatant organique.

EP 0 433 118 A1

PROCEDE DE CONVERSION CHIMIQUE DE SUBSTRATS METALLIQUES, BAIN MIS EN OEUVRE DANS CE PROCEDE ET CONCENTRE POUR LA PREPARATION DU BAIN

L'invention a pour objet un procédé de conversion chimique de substrats métalliques, notamment à base de fer ou d'acier zingué, en vue d'accroître leur résistance à la corrosion, leur aptitude à la déformation ou simultanément les deux.

Elle vise aussi un bain de conversion chimique propre à être mis en oeuvre dans ce procédé, ainsi qu'un concentré pour la préparation du bain.

Il est connu de réaliser la conversion chimique de substrats métalliques par des traitements classiques de phosphatation cristalline qui conduisent au dépôt, à la surface du métal, d'une couche de phosphates insolubles.

Les traitements de phosphatation cristalline connus mettent généralement en oeuvre des bains acides qui contiennent au moins les constituants suivants:

- l'acide orthophosphorique H_3PO_4
- un ion phosphate primaire $H_2PO_4^-$
- un ou plusieurs métaux choisis parmi le zinc ou le fer, le manganèse, le nickel, le cuivre, le cobalt, le calcium,
- au moins un accélérateur constitué par un agent oxydant tel que les ions chlorate, nitrate, le nitrite ou le métanitrobenzène sulfonate de sodium.

Ces traitements peuvent être effectués sur les substrats à traiter par pulvérisation ou par immersion.

Ils s'insèrent dans une séquence d'étapes opérationnelles pouvant comprendre:

- une ou plusieurs étapes de dégraissage,
- une ou plusieurs étapes de rinçage,
- éventuellement, une ou plusieurs étapes de décapage, puis de rinçage,
- éventuellement, une étape de conditionnement de surface,
- l'étape de phosphatation proprement dite,
- une ou plusieurs étapes de rinçage,
- éventuellement une étape de passivation, généralement en milieu chromique et une étape de rinçage,
- éventuellement, une étape de séchage ou d'étuvage.

Les substrats ainsi traités peuvent être utilisés tels quels ou bien recevoir une application ultérieure de lubrifiant, d'huile de protection ou de peinture.

La nature et la composition de la couche de phosphates insolubles obtenue dépendent essentiellement:

- de la nature du substrat,
- de la composition du bain de phosphatation,
- du mode d'application du produit (aspersion ou immersion),
- des étapes de prétraitement.

L'art antérieur décrit divers perfectionnements aux bains de conversion chimique visant à améliorer les performances de ceux-ci.

Ainsi, selon le brevet FR-A-1 362 202, on obtient une amélioration de la tenue à la corrosion des couches de phosphatation par ajout d'une faible quantité (inférieure à 2% et préférentiellement comprise entre 0,5 et 1,5%) d'agents complexants organiques; des performances de tenue au brouillard salin ASTM B-117 inférieures ou égales à 25 heures sont rapportées dans ce brevet.

Selon le brevet FR-A-1 585 660, le poids de couche peut être accru par addition d'un polyacide organique dans un bain de phosphatation accéléré au chlorate et à peu près exempt d'ions ferreux. Ce brevet concerne en fait des traitements de phosphatation pour métaux devant être déformés à froid; or, les traitements de phosphatation en question conduisent à des revêtements dont le poids de couche est compris entre 16,1 et 32,2 g/m² et dont il est connu qu'ils ne procurent qu'une faible tenue au brouillard salin lorsqu'elles sont testées telles quelles.

Enfin, selon le brevet FR-A-2 531 457, l'association d'un agent chélatant et d'un polyphosphate soluble permet d'obtenir des couches dont la tenue à la corrosion est sensiblement améliorée, des tenues au brouillard salin pouvant atteindre 310 heures étant mentionnées en rapport avec des pièces uniquement phosphatées.

Le brevet français en question rappelle qu'un excès de polyphosphates peut empêcher la formation de la couche cristalline et propose de faire mûrir les bains revendiqués par évolution du pH avant mise en oeuvre.

Le mûrissement en question n'étant pas instantané, les opérations de régénération du bain sont obligatoirement discontinues, ce qui constitue un inconvénient, la plupart des bains industriels étant

régénérés en continu.

L'invention a pour but, surtout, de remédier à cet inconvénient et de fournir un bain de conversion chimique qui, tout en procurant des performances équivalentes à celles du procédé décrit dans le brevet FR-A-2 531 457, peut être régénéré en continu.

5 Et il est du mérite de la Société Demanderesse d'avoir trouvé que, pour ce faire, il convenait de faire comporter à un bain de conversion au zinc contenant des ions phosphates, nitrates ainsi que des ions ferreux ou ferriques, au moins 20 g/l d'un agent chélatant organique.

En conséquence, le procédé de conversion chimique conforme à l'invention est caractérisé par le fait qu'il comporte la mise en oeuvre, au moment de l'étape de phosphatation proprement dite, d'un bain de
10 conversion au zinc contenant des ions phosphates et nitrate ainsi que des ions ferreux ou ferriques et d'environ 21 à environ 100 g/l d'au moins un agent chélatant organique.

Dans le bain de conversion au zinc conforme à l'invention, qui est caractérisé par le fait qu'il contient des ions phosphates et nitrate ainsi que des ions ferreux et/ou ferriques et d'environ 21 à environ 100 g/l d'au moins un agent chélatant organique, l'agent chélatant est choisi dans le groupe comprenant:

- 15 - les acides polycarboxyliques, dont l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide glutamique, l'acide tartrique, l'acide aspartique, l'acide malonique et leurs sels, l'acide citrique étant préféré, et
- les acides polyhydroxycarboxyliques, dont l'acide gluconique, l'acide glucoheptonique, l'acide mucique et leurs sels, l'acide gluconique étant préféré.

Les sels des susdits acides polycarboxyliques et polyhydroxycarboxyliques sont choisis parmi ceux
20 des métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium, de fer, de zinc, de manganèse, de molybdène, de cobalt et de nickel.

L'ion zinc, présent à raison d'une proportion de 0,5 à 25 g/l, peut être introduit de toute manière appropriée, et notamment sous la forme de ses sels avec les acides nitrique, phosphorique, carbonique, gluconique, citrique, ou sous la forme de son oxyde. Il peut être associé à tous les métaux couramment
25 utilisés dans un bain de phosphatation comme, par exemple, le manganèse, le nickel, le cobalt, le calcium, le magnésium.

Les ions fer, présents à raison d'une proportion de 0,1 à 15 g/l, peuvent être introduits soit par dissolution de fer à l'état solide, comme par exemple de la paille de fer, de la poudre de fer, des pièces massives ou des rebuts de pièces en acier, soit grâce à des sels de fer avec les acides sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique ou nitrique; il peut s'agir de l'ion ferreux, de l'ion ferrique ou
30 d'un mélange des deux.

Les ions phosphates d'une part et nitrate d'autre part sont présents chacun dans le bain en une proportion pouvant atteindre 40 g/l.

Le bain conforme à l'invention peut également contenir les acides fluorhydrique, fluosilicique ou
35 fluoborique ou plusieurs d'entre eux pour régler l'équilibre entre le décapage du support par la solution acide et la croissance de la couche cristalline.

Le bain conforme à l'invention est préparé par dilution à partir d'un concentré caractérisé par le fait qu'il contient

- 40 - jusqu'à 500 g/l d'agent chélatant organique, notamment d'ion citrate ou gluconate
- jusqu'à 200 g/l d'ions phosphate
- jusqu'à 125 g/l d'ions zinc
- jusqu'à 200 g/l d'ion nitrate.

Les revêtements produits par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention procurent, au sens du test selon la norme ASTM B-117, une résistance au brouillard salin comparable à celle obtenue selon le
45 brevet 2.531.457 tout en autorisant une régénération continue.

Les substrats traités par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention peuvent être stockés ou utilisés sans protection ultérieure mais il est possible également de peindre ces substrats afin d'augmenter encore leur tenue à la corrosion; ils peuvent éventuellement être déformés à froid après une opération éventuelle d'application d'un lubrifiant.

50 Un bain de conversion préféré contient:

- de 5 à 40 g/l d'ions phosphates
- de 21 à 100 g/l d'ion citrique et/ou gluconique
- de 2 à 40 g/l d'ion nitrate
- de 0,5 à 25 g/l d'ion zinc
55 - de 0,1 à 15 g/l de fer.

Suivant une variante, il contient de 0,02 à 3 g/l de nickel, de cobalt ou de cuivre.

Un bain particulièrement préféré contient:

- de 5 à 20 g/l d'ions phosphates

- de 21 à 60 g/l d'ion citrique
- de 2 à 40 g/l d'ion nitrate
- de 2 à 10 g/l d'ion zinc
- de 0,1 à 15 g/l de fer.

5 Un autre bain particulièrement préféré contient:

- de 5 à 20 g/l d'ions phosphates
- de 30 à 80 g/l d'ion gluconique
- de 2 à 40 g/l d'ion nitrate
- de 2 à 10 g/l d'ion zinc

10 - de 0,1 à 15 g/l de fer.

Le bain de conversion chimique conforme à l'invention est mis en oeuvre par pulvérisation sur le substrat métallique à traiter ou par immersion du substrat dans le bain, l'immersion étant préférée.

Le procédé de conversion chimique conforme à l'invention comprend un ensemble d'étapes de traitement, à savoir:

- 15 - une ou plusieurs étapes de dégraissage,
- une ou plusieurs étapes de rinçage,
- éventuellement, une ou plusieurs étapes d'activation ou de décapage,
- une étape de rinçage,
- l'étape de conversion chimique proprement dite par mise en oeuvre du bain conforme à l'invention,
- 20 - une étape de rinçage,
- une étape de séchage.

De par la tenue exceptionnelle à la corrosion sèche des couches de phosphatation obtenues avec le bain conforme à l'invention, le procédé se trouve simplifié par la suppression des étapes de passivation chromique et de protection, postérieures à la conversion chimique de phosphatation et nécessaires dans les procédés de l'art antérieur.

25 De préférence, la température du bain conforme à l'invention est comprise entre environ 40 et 100 ° C, et plus particulièrement entre 70 et 99 ° C.

L'invention sera bien comprise grâce aux exemples non limitatifs qui suivent et dans lesquels sont indiqués des modes de réalisation avantageux du bain conforme à l'invention.

30

EXEMPLE 1 (comparatif)

On constitue un bain de conversion selon l'art antérieur contenant, outre l'eau, les ions suivants:

- 35 Zn^{++} : 6 g/l
- NO_3^- : 10 g/l
- Ni^{++} : 0,2 g/l
- PO_4 total : 16,7 g/l
- Fe total : 1 g/l

40 On porte sa température à 95 ° C; l'acidité libre est amenée dans la zone de fonctionnement à 8,0 points avec de la soude concentrée (l'acidité libre est déterminée en titrant 10 ml de solution froide avec une solution de soude N/10 jusqu'à pH = 3,6).

Des plaquettes d'acier laminé à froid à 0,02% de carbone de qualité ZES couramment utilisée dans l'industrie automobile, de dimensions 150 mm x 140 mm, sont soumises à la gamme de traitement

45 suivante:

Etape 1: Dégraissage alcalin en solution aqueuse à base des dégraissants commercialisés par la Société Demanderesse sous les marques RIDOLINE 1550 CF/2 (à 1,5% v/v) et RIDOSOL 550 CF (1,5% v/v).

Temperature: 60 ° C.

Temps de traitement: 3 minutes.

50 Etape 2: Rinçage froid à l'eau courante pendant 2 minutes.

Etape 3: Décapage nitrique

Décapant: acide nitrique à 60% en solution aqueuse (10% v/v).

Temperature: 20 ° C.

Temps de traitement: 10 secondes.

55 Etape 4: Rinçage froid à l'eau courante pendant 1 minute.

Etape 5: Conversion proprement dite à 95 ° C pendant 30 minutes.

Etape 6: Rinçage à l'eau froide courante pendant 10 secondes.

Etape 7: Séchage à l'étuve à une température d'environ 95 ° C pendant 10 minutes.

EP 0 433 118 A1

Les plaquettes ainsi préparées sont soumises à l'épreuve du brouillard salin à 5% (selon la norme ASTM B-117).

Après 1 heure d'exposition, on a un enrouillement de 50% très homogène.

5

EXEMPLE 2 (comparatif)

10 On prépare un bain de conversion selon l'art antérieur en ajoutant au bain selon l'exemple 1 une quantité de 10 g/l d'acide citrique. L'acidité libre du bain est amenée à 15,0 points. On réalise le même traitement que précédemment sur les mêmes plaques d'acier laminé à froid. On obtient, au bout de 8 heures d'exposition, un enrouillement homogène de 50%.

EXEMPLE 3

15

On prépare un bain de conversion conforme à l'invention en ajoutant au bain selon l'exemple 1 une quantité de 30 g/l d'acide citrique. L'acidité libre du nouveau bain est amenée à 18/19 points. On traite de la même manière que dans l'exemple 1 des plaques d'acier laminé à froid analogues et l'on obtient localement, au bout de 150 heures d'exposition, un enrouillement de 10%.

20

TABLEAU I

Exemple No.	Teneur du bain en acide citrique (g/l)	Test au brouillard salin	
		Début de rouille	Rouille à 50%
1	0	immédiat	moins de 1 h
2	10	5 h	8 h
30	30	voile après 100 h	quelques points de rouille après 150 h

35

EXEMPLE 4

Cet exemple a pour but de montrer la possibilité d'appliquer le procédé à des pièces industrielles variées. On réalise le traitement de pièces en acier cémenté HRC 55 (à 0,55% de carbone à coeur) et en 40 acier doux XC 10 (à 0,1% de carbone).

On prépare les trois compositions suivantes:

Composition A

45 On mélange 56,7 g d'eau, 20 g d'acide citrique et 22,3 g d'acide phosphorique à 75%. On dissout dans ce mélange 1 g de fer métallique.

Composition B

50 On mélange 46,7 g d'eau, 30 g d'acide citrique et 22,3 g d'acide phosphorique à 75%. On dissout dans ce mélange 1 g de fer métallique.

Composition C

55 On dissout dans un mélange contenant 74,8 g d'eau et 16,7 g d'acide nitrique à 60%, 7,5 g d'oxyde de zinc et 1 g de nitrate de nickel à 20% de nickel.

La séquence de traitement est la même que celle décrite dans l'exemple 1, à l'exception de l'étape 3, le décapage nitrique étant remplacé par un décapage phosphorique aqueux réalisé dans une solution

EP 0 433 118 A1

aqueuse contenant 7,75% v/v d'acide phosphorique à 75%, pendant 2 minutes à une température de 60 ° C.

Les bains mis en oeuvre au moment de l'étape de conversion proprement dite sont constitués comme suit:

- . Bain 1 : - 800 ml d'eau
- 5 - 100 ml de composition A
- 100 ml de composition C
- . Bain 2 : - 800 ml d'eau
- 100 ml de composition B
- 100 ml de composition C.

- 10 Deux séries de pièces en acier, respectivement de qualité XC 10 et HRC 55, ayant été soumises à la séquence de traitement selon l'exemple 1 avec mise en oeuvre du bain 1 pour les pièces en acier XC 10 et du bain 2 pour les pièces en acier HRC 55, sont soumises au test du brouillard salin selon norme ASTM B-117 et on note le temps au bout duquel apparaît la rouille rouge.

Les résultats sont consignés dans le tableau II.

15

TABLEAU II

Pièces en acier de type	Traitement selon l'exemple 1 avec	
	le bain 1 (20 g/l d'acide citrique)	le bain 2 (30 g/l d'acide citrique)
20 XC 10	début de rouille après 400 h	pas de rouille après 700 h
25 HRC 55	début de rouille après 10 h	début de rouille après 40 h

- 30 On constate que le fait d'utiliser dans le bain de conversion une concentration supérieure à 20 g/l d'ion citrate apporte un gain significatif sur le plan de la résistance à la corrosion, même sur un acier difficile à traiter comme un acier cémenté HRC 55.

EXEMPLE 5

- 35 On prépare un bain aqueux contenant (en poids/volume):

- 25 g/l d'acide citrique
- 10 g/l d'ion NO₃
- 16,7 g/l d'ion PO₄
- 40 - 1 g/l d'ion Fe⁺⁺
- 6 g/l d'ion Zn⁺⁺
- 1 g/l d'ion Mn⁺⁺.

On chauffe le bain à 95 ° C et on amène l'acidité libre à une valeur de 20 points avec de la soude.

- 45 On traite des tôles en acier laminé à froid du type ZES selon une séquence identique à celle décrite dans l'exemple 1 (l'étape de conversion mettant en oeuvre le susdit bain), à l'exception des étapes 3 et 4 qui sont supprimées. Après traitement, les tôles sont testées à l'épreuve du brouillard salin (selon ASTM B-117) et, après une exposition de 400 h, on n'observe aucun développement de rouille.

EXEMPLE 6

50

On soumet des pièces en acier laminé à froid du type ZES, des pièces en acier à bas carbone du type XC 10 et des pièces en acier à haut carbone de type XC 55 (à 0,55% de carbone) au procédé de conversion comportant les étapes suivantes:

- 55 Etape 1: Dégraissage alcalin en solution aqueuse à base des dégraissants commercialisés par la Société Demanderesse sous les marques RIDOLINE 1550 CF (2 à 1,5% v/v) et RIDOSOL 550 CF (0,15% v/v).
Température: 60 ° C.

Temps de traitement: 4 minutes.

Etape 2: Rinçage froid à l'eau courante pendant 2 minutes.

Etape 3: Décapage phosphorique en solution aqueuse.

Décapant: acide phosphorique à 75% (7,75% v/v).

Température: 55 ° C.

Temps de traitement: 4 minutes.

5 Etape 4: Rinçage froid à l'eau courante pendant 1 minute.

Etape 5: Décapage nitrique en solution aqueuse.

Décapant: acide nitrique à 60% (10% v/v).

Température: 20 ° C.

Temps de traitement: 20 secondes.

10 Etape 6: Rinçage froid à l'eau courante pendant 1 minute.

Etape 7: Conversion proprement dite à 95 ° C pendant 15 minutes.

Etape 8: Rinçage à l'eau froide courante pendant 10 secondes.

Etape 9: Séchage à l'étuve à 95 ° C environ pendant 10 minutes.

Dans cet exemple, le bain de conversion mentionné à l'étape 7 présente la composition suivante:

- 15 - 51 g/l d'ion gluconate
 - 3,6 g/l d'ion zinc
 - 8,2 g/l d'ions phosphates
 - 16,9 g/l d'ion nitrate
 - 0,5 g/l d'ions fer.

20 Son pH est de 2,7.

Les pièces et tôles traitées dans ces conditions sont exposées à l'épreuve du brouillard salin selon ASTM B-117 et l'on note le temps d'apparition de la rouille.

Les résultats apparaissent dans le tableau III.

25 TABLEAU III

Acier constitutif des pièces testées	Temps écoulé avant apparition de rouille rouge
Bandes type ZES	supérieur à 480 h
XC 10	environ 400 h
XC 55	environ 400 h

Revendications

- 40 1. Procédé de conversion chimique caractérisé par le fait qu'il comporte la mise en oeuvre, au moment de l'étape de phosphatation proprement dite, d'un bain de conversion au zinc contenant des ions phosphates et nitrate ainsi que des ions ferreux ou ferriques et d'environ 21 environ 100 g/l d'au moins un agent chélatant organique.
- 45 2. Bain de conversion chimique au zinc destiné à être mis en oeuvre dans le procédé selon la revendication 1 et caractérisé par le fait qu'il contient des ions phosphates et nitrate ainsi que des ions ferreux ou ferriques et d'environ 21 à environ 100 g/l d'au moins un agent chélatant organique.
3. Bain selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'agent chélatant organique est choisi parmi les acides polycarboxyliques et leurs sels et parmi les acides polyhydroxycarboxyliques et leurs sels.
- 50 4. Bain selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'acide polycarboxylique est choisi dans le groupe comprenant les acides oxalique, malique, glutamique, tartrique, aspartique, malonique et préférentiellement l'acide citrique.
5. Bain selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'acide polyhydroxycarboxylique est choisi dans le groupe comprenant les acides glucoheptonique, mucique et préférentiellement l'acide gluconique.
- 55 6. Bain selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé par le fait que le sel d'acide chélatant organique est choisi dans le groupe comprenant ceux des métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium, de fer, de zinc, de manganèse, de molybdène, de cobalt et de nickel.
7. Bain selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comprend:
- de 5 à 40 g/l d'ions phosphates

- de 21 à 100 g/l d'ions citrique et/ou gluconique
- de 2 à 40 g/l d'ion nitrate
- de 0,5 à 25 g/l d'ion zinc
- de 0,1 à 15 g/l de fer.
- 5 8. Bain selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comprend: - de 5 à 20 g/l d'ions phosphates
 - de 21 à 60 g/l d'ion citrique
 - de 2 à 40 g/l d'ion nitrate
 - de 2 à 10 g/l d'ion zinc
 - de 0,1 à 15 g/l de fer.
- 10 9. Bain selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il comprend: - de 5 à 20 g/l d'ions phosphates
 - de 30 à 80 g/l d'ion gluconique
 - de 2 à 40 g/l d'ion nitrate
 - de 2 à 10 g/l d'ion zinc
 - de 0,1 à 15 g/l de fer.
- 15 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'à l'étape de conversion proprement dite le bain selon l'une des revendications 2 à 9 présente une température de 40 à 100 ° C, de préférence de 70 à 99 ° C, ledit bain étant mis en oeuvre par aspersion ou trempage pendant au moins 10 secondes.
- 11. Concentré pour la préparation du bain selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisé par le fait qu'il contient jusqu'à
 - 20 - 500 g/l d'agent chélatant organique, notamment d'ion citrate ou gluconate
 - 200 g/l d'ions phosphate
 - 125 g/l d'ions zinc
 - 200 g/l de nitrate

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 3233

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	US-A-3 116 178 (W.B. UPHAM) * Revendications 1-4; colonnes 3-4, tableau I *	1-3, 5	C 23 C 22/13 C 23 C 22/17
Y	* Colonnes 3-4, tableau I *	7-10	C 23 C 22/18 C 23 C 22/47
D, Y	FR-A-1 362 202 (SOC. CONT. PARKER) * Résumé point I; page 3, colonne de gauche, alinéa 3 *	7-10	
X	METAL FINISHING ABSTRACTS, vol. 26, no. 6, novembre/décembre 1984, page 390, Teddington, Middlesex, GB; & SU-A-1090 761 (F.F. AZHOGIN) 19-07-1982 * Page 390, colonne de droite, résumé C *	1	
A	DE-C- 975 008 (L. VAN) * Page 2, lignes 67-123 *	1-3	
D, A	FR-A-1 585 660 (SOC. CONT. PARKER)		
A	US-A-3 767 476 (L.H. WAGNER)		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 23 C 22/00
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-02-1991	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	