(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 613 964 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94200388.0**

(51) Int. Cl.[5]: **C23C 22/36**, C23C 22/14

(22) Anmeldetag: **15.02.94**

(30) Priorität: **02.03.93 DE 4306446**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.94 Patentblatt 94/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT**
Reuterweg 14
D-60323 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Nittel, Klaus-Dieter**
Raabestrasse 8
D-60431 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: **Zander, Karlheinz**
Enkheimer Strasse 22
D-60385 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung.**

(57) Bei einem Verfahren zur Erleichterung der spanlosen Kaltumformung von Eisenwerkstoffen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges taucht man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung, die frei von Elementen der sechsten Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, frei von Stickstoffverbindungen ist, vorzugsweise auch nickelfrei ist,
5 bis 20 g/l Zink
1 bis 15 g/l Magnesium
10 bis 26 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
1 bis 15 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)
1 bis 7 g/l Chlorat (ber. als ClO_3), vorzugsweise zusätzlich
5 bis 40 g/l Sulfat (ber. als SO_4)
enthält und in der das Gewichtsverhältnis von Zn : Mg : BF_4 auf einen Wert im Bereich von 1 : (0,15 bis 1) : (0,15 bis 1) eingestellt ist.

EP 0 613 964 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erleichterung der spanlosen Kaltumformung von Eisenwerkstoffen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges im Tauchen mittels einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, die Zink-, Mg- und Phosphationen sowie Oxidationsmittel enthält und praktisch frei von Fe-II-Ionen ist.

Phosphatüberzüge werden üblicherweise auf Metalloberflächen aufgebracht, um deren Korrosionsbeständigkeit zu verbessern und die Haftung des anschließend aufgebrachten Lackes zu erhöhen. Phosphatüberzüge dienen auch der Erleichterung der spanlosen Kaltumformung, wobei sie selbst wie ein "Schmiermittel" wirken, indem sie ein Fressen oder Verschweißen von Werkstoff und Werkzeug vermeiden helfen oder aber ein anschließend aufgebrachtes Schmiermittel so stark binden, daß es beim Umformungsvorgang praktisch nicht entfernt wird. Insbesondere die letztgenannte Fähigkeit ist von besonderer Bedeutung, weil erst die Verbindung von Phosphatüberzug und Schmiermittel eine mehrfache oder starke Kaltumformung, ggf. ohne erneute Zwischenbehandlung mit Schmiermittel, ermöglicht.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung durch Aufbringen von Phosphatüberzügen bekannt. Sie können sowohl der Kategorie der "schichtbildenden" als auch - allerdings mit erheblich geringerer Bedeutung - der Kategorie der "nichtschichtbildenden" Verfahren angehören.

Unter "schichtbildend" versteht man hierbei die Ausbildung von Phosphatüberzügen mittels Phosphatierungslösungen, die neben den Phosphationen auch den überwiegenden Teil der Kationen zur Überzugsbildung liefern. Bei den sogenannten "nichtschichtbildenden" Verfahren stammen demgegenüber die Kationen des Phosphatüberzuges üblicherweise aus dem behandelten Metall selbst, d.h. die Phosphatierungslösung liefert im wesentlichen nur die Phosphationen.

So beschreibt die EP-A-45110 ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Stahloberflächen im Tauch- oder Flutverfahren, bei dem Phosphatierungslösungen zum Einsatz gelangen, die mindestens 0,3 Gew.-% Zn, mindestens 0,3 Gew.-% PO_4 und mindestens 0,75 Gew.-% NO_3 oder einen gleichwirkenden, Eisen II nicht oxidierenden Beschleuniger enthalten. Dabei soll das Gewichtsverhältnis Zn : PO_4 größer als 0,8 sein und der einzustellende Eisen-II-Gehalt 0,05 bis 1 Gew.-% betragen. Die hier beschriebenen Lösungen können Kalzium, das teilweise oder ganz durch Magnesium ersetzt werden kann, enthalten und eignen sich zur Erzeugung von Phosphatüberzügen u.a. als Vorbereitung für die Kaltumformung.

Das vorgenannte Verfahren arbeitet "auf der Eisenseite". Ein irgendwie gearteter Vorteil des insbesondere herausgestellten Kalziumgehaltes der Phosphatierungslösung ist nicht genannt.

Aus der EP-A-403 241 ist es bekannt, Zinkphosphatüberzüge auf Metalloberflächen mit Hilfe wässriger Zinkphosphatlösungen zu bilden, die 2 bis 20 g/l Zink, 5 bis 40 g/l Phosphat und Silicowolframsäure bzw. Silicowolframat in einer Konzentration von 0,005 bis 20 g/l (ber. als W) enthalten. Als Beschleuniger können die Phosphatierungslösungen Nitrit, Nitrobenzolsulfat, Wasserstoffperoxid, Nitrat und Chlorat enthalten. Neben einem zusätzlichen Gehalt der Phosphatierungslösung an Nickel, Kobalt, Kalzium und Mangan ist auch ein solcher von Magnesium in einer Menge von 0,5 bis 10 g/l genannt. Das Verfahren ist u.a. als geeignet zur Vorbereitung von Metallen für die anschließende Kaltumformung beschrieben.

Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß ein Wolframgehalt der Phosphatierungslösung zwangsläufig zu dessen Eintrag in nachfolgende Spülbäder führt und damit Probleme aus der Sicht der Abwasseraufbereitung aufwirft.

Schließlich ist bei dem Phosphatierverfahren gemäß EP-A-414301 der Einsatz von Lösungen vorgesehen, die 0,4 bis 30 g/l Zink, 4 bis 30 g/l P_2O_5, 5 bis 50 g/l NO_3, maximal 10 g/l Fe II und maximal 0,3 g/l Fe III enthalten. Diese Lösungen, die u.a. auch bis 10 g/l Magnesium enthalten können, werden in bestimmter Weise ergänzt und mit einem bestimmten Oxidationsmittelzusatz betrieben, so daß das eigentliche Ziel dieses Verfahrens - im wesentlichen abwasserfrei arbeiten zu können - erreichbar ist. Als Vorteil für den Magnesium- bzw. für den als gleichwertig dargestellten Kalziumgehalt der Phosphatierlösungen ist die erhöhte Alkalibeständigkeit der Mischphosphate enthaltenden Überzüge genannt, die sie als Haftgrund für Lacke besonders geeignet macht.

Dem vorstehend referierten wie den meisten anderen Phosphatierverfahren ist gemeinsam, daß sie als Beschleuniger Nitrat, Nitrit und/oder organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, enthalten. Derartige Verbindungen sind jedoch wegen ihrer schwierigen Entfernbarkeit und Abbaubarkeit aus der Sicht der Spül- und Abwasserbehandlung problematisch.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Eisenwerkstoffen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet, insbesondere keinerlei Abwasserprobleme aufwirft, zu festhaftenden Überzügen führt mit für die Kaltumformung ausreichender Dicke und dennoch eine einfache Verfahrensführung gestattet.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestattet wird, daß man die Ei-

senwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, die frei von Elementen der sechsten Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente sowie frei von Stickstoffverbindungen ist und
5 bis 20 g/l Zink
1 bis 15 g/l Magnesium
10 bis 26 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
1 bis 15 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)
1 bis 7 g/l Chlorat (ber. als ClO_3)
enthält und in der das Gewichtsverhältnis von Zn : Mg : BF_4 auf einen Wert im Bereich von 1 : (0,15 bis 1) : (0,15 bis 1) eingestellt ist.

Durch den Verzicht auf Stickstoffverbindungen kann der Aufwand bei der Aufarbeitung von Spülwässern und abgearbeiteten Phosphatierungsbädern erheblich reduziert werden. Ein derartiger Verzicht ist - wie bei der Konzeption des erfindungsgemäßen Verfahrens festgestellt wurde - möglich, wenn neben der Wahl der wirksamen Bestandteile und ihrer Konzentration das in der Phosphatierungslösung einzustellende Zn/Mg/BF_4-Verhältnis besonders beachtet wird. Nur unter diesen Bedingungen ist die Erzeugung von Phosphatschichten, die eine einwandfreie Kaltumformung gestatten, gewährleistet. Die Kristallstruktur des erzeugten Phosphatüberzuges gestattet es weiterhin, auf die sonst übliche Aktivierungsbehandlung vor der Phosphatierung, z.B. mit Aktivierungsmitteln auf Basis Titanphosphat, verzichten zu können. Das bedeutet nicht, daß eine Aktivierungsbehandlung unterbleiben muß, jedoch ist der zusätzlich erzielte kornverfeinernde Effekt weitaus geringer als sonst üblich.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht demzufolge vor, die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung zu tauchen, die
6 bis 17 g/l Zink
2 bis 5 g/l Magnesium
13 bis 20 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
2 bis 5 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)
2 bis 4 g/l Chlorat (ber. als ClO_3)
enthält.

Diese Ausgestaltung der Erfindung wie die weitere bevorzugte Ausgestaltung mit Einstellung eines Gewichtsverhältnisses von Zn : Mg : BF_4 von 1 : (0,23 bis 0,46) : (0,23 bis 0,46) ist mit dem Vorteil verbunden, daß einerseits der Chemikalienverbrauch sehr niedrig ist andererseits eine besonders gute Phosphatschichtausbildung erzielt wird.

Weiterhin ist es vorteilhaft, die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung zu tauchen, die 5 bis 40 g/l, vorzugsweise 10 bis 30 g/l, Sulfat enthält. Zwar sind prinzipiell auch Chloride und Acetatzusätze zur Einstellung der Elektroneutralität in der Phosphatierungslösung möglich. Sie sind jedoch aus Gründen einer gewissen Korrosionsanfälligkeit der behandelten Werkstücke (Chlorid) bzw. des vergleichsweise hohen Kostenaufwandes (Acetat) weniger vorteilhaft. Der Zusatz von Sulfat hat zudem den Vorzug, daß er die Kristallstruktur der erzeugten Phosphatschicht insofern günstig beeinflußt, als das Aufnahmevermögen und die Verankerung des üblicherweise aufgebrachten Schmiermittels verbessert werden.

Einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung zufolge sollte der S-Wert der einzusetzenden Phosphatierungslösung im Bereich von 0,1 bis 0,4 liegen. Der S-Wert ist das Verhältnis aus "Freier Säure" - gerechnet als P_2O_5 - und der sogenannten "Gesamtsäure Fischer", d.h. der Gesamtmenge P_2O_5, ausgedrückt als Verbrauch an 0,1 n NaOH in ml bei der Titration einer 10-ml-Badprobe (vgl. W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", 2. Aufl., Eugen G. Leuze Verlag Saalgau 1988, S. 299-304).

Eine weitere vorteilhafte Aufführungsform der Erfindung sieht vor, die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung zu tauchen, die nickelfrei ist.

Die Nickelfreiheit hat den Vorteil, daß sich die Behandlung der Spülwässer oder aber des abgearbeiteten Phosphatierbades vor dem Ablassen in den Kanal einfacher gestaltet und weniger problematischer Schlamm als Folge der Behandlung anfällt. Sie ist aus der Sicht der Arbeitsplatzhygiene sowohl in der Phosphatieranlage als bei den Einrichtungen der Kaltumformung (Staubbildung) von Vorteil.

Die Applikationstemperatur der Phosphatierungslösung ist in weiten Grenzen beliebig. Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung taucht man die Eisenwerkstoffe in eine auf eine Temperatur von 50 bis 70 °C eingestellte Phosphatierungslösung. Hierbei handelt es sich um die optimalen Bedingungen hinsichtlich Schichtbildungsgeschwindigkeit und Wärmewirtschaftlichkeit. Bei den vorgenannten Temperaturen liegt die Behandlungsdauer im allgemeinen zwischen 3 und 15 Minuten.

Die Phosphatierungslösung kann als solche aus den einzelnen Komponenten, besonders zweckmäßig aber aus einem Konzentrat formuliert werden. In beiden Fällen werden die Kationen z.B. als Metall, Oxid, Carbonat, Sulfat, Phosphat, ggf. auch als Chlorat eingebracht. Die Komponente kann über Alkaliphosphat und/oder Phosphorsäure zugeführt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Phosphatierungslösungen können außer den bereits erwähnten Komponenten noch weitere an sich bekannte Zusätze, meist jedoch in untergeordneten Mengen, enthalten. Hierzu zählen beispielsweise Kupfer, Mangan, Kalzium sowie Mittel zur Schlammkonditionierung.

Die Applikation der Phosphatierungslösung erfolgt im Tauchen, worunter auch ein Fluten verstan-

den wird.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, Phosphatüberzüge mit einem Schichtgewicht von ca. 5 bis 15 g/m^2 zu erzeugen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das Schichtgewicht an die Schwere der vorgesehenen Kaltumformung, die Größe des Werkstücks und dergl. anzupassen. Schließlich ist bei der Wahl des Schichtgewichts auch zu berücksichtigen, ob anschließend ein Schmiermittel aufgebracht wird oder nicht.

Die Vorbehandlung der Werkstücke vor der Phosphatierung erfolgt auf übliche Weise, wie durch Reinigen, Beizen, Spülen, ggf. Aktivieren. Als Nachbehandlung wird üblicherweise ein für Kaltumformungsprozesse übliches Schmiermittel aufgebracht. Dies kann unmittelbar nach der Überzugsbildung oder nach einer Zwischenspülung geschehen. Der Schmiermittelauftrag kann aber auch unmittelbar vor der Umformung, ggf. auch zwischen den Umformungsschritten, erfolgen. Sofern mit der Schmiermittelaufbringung die Bildung von Zinkseifen bezweckt ist, ist auf eine für die Reaktion erforderliche ausreichende Feuchtigkeit des Phosphatüberzuges zu achten.

Als Schmiermittel können Seifen, Öle und andere Hilfsmittel für die Kaltumformung bzw. Emulsionen von Fettsäuren oder Seifen, insbesondere mit 8 bis 18 C-Atomen im Säureanion, aufgebracht werden. Wegen der bereits oben erwähnten Umsetzung mit dem Kation des Phosphatüberzuges sind Natriumund/oder Kaliumseifen, insbesondere Stearate, besonders vorteilhaft.

Die bei Anwendung der Erfindung bevorzugte Verfahrensfolge besteht in

1. Reinigen (ggf. zusätzliches Beizen)
2. Heißwasserspülung
3. Behandeln mit der Phosphatierungslösung
4. Kaltwasserspülung
5. Spülung mit schwachalkalischer Lösung
6. Kontaktieren mit einem Überschuß eines Schmiermittels auf Basis Natriumstearat
7. Trocknen

Gegebenenfalls kann die Vorbehandlung durch eine Aktivierungsstufe ergänzt werden. Der Eisenwerkstoff kann dann sofort oder nach Zwischenlagerung der Kaltumformung zugeführt werden.

Die Erfindung wird im Folgenden beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

Stahldraht mit einem Durchmesser von 5,5 mm und der Stahlqualität C45 wurde nach folgendem Verfahrensgang behandelt:

1. Reinigen in einem alkalischen Reiniger einer Konzentration von 5 g/l bei einer Temperatur von 60 °C im Tauchen.
2. Spülen mit Leitungswasser von Umgebungstemperatur.
3. Beizen in Salzsäure einer Konzentration von 17 Gew.-% bei 40 °C.
4. Spülen mit Leitungswasser von Umgebungstemperatur.
5. Phosphatieren in einer Phosphatierungslösung von 60 °C, enthaltend
   15 g/l Zn
   4,5 g/l Mg
   15 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
   4,5 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)
   3,0 g/l Chlorat (ber. als ClO_3)
   29,2 g/l Sulfat (ber. als SO_4)
   im Tauchen für die Dauer von 8 Minuten (S-Wert 0,28 bis 0,38) Schichtgewicht 10 g/m^2.
6. Spülen mit Leitungswaser von Umgebungstemperatur.
7. Auftrag einer Borax-Lösung von 80 °C.
8. Auftrocknung der Borax-Lösung.

Die in dieser Weise vorbehandelten Stahldrähte wurden anschließend auf unterschiedliche Weise gezogen

a) auf einen Enddurchmesser von 1,2 mm in 12 Zügen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 20 m/sec.

b) auf einen Enddurchmesser von 2,82 mm in 5 Zügen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5 m/sec.

c) auf einen Enddurchmesser von 1,8 mm in 8 Zügen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 8 m/sec.

In allen Fällen war die Umformung bis zum letzten Zug einwandfrei. Auch nach dem letzten Zug war noch eine geschlossene Phosphatschicht vorhanden.

Beispiel 2

Rohre der Stahlqualität ST35 und ST52 wurden nach dem folgenden Verfahrensgang behandelt:

1. Beizen in Salzsäure einer Konzentration von 17 Gew.-% bei 40 °C.
2. Spülen mit Leitungswasser von Umgebungstemperatur.
3. Aktivieren mit einem Aktivierungsmittel auf Basis Titanphosphat (1 g/l) bei Raumtemperatur.
4. Phosphatieren in einer Phosphatierungslösung von 60 °C, enthaltend
   7,5 g/l Zn
   2,25 g/l Mg
   15 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
   2,25 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)
   3,0 g/l Chlorat (ber. als ClO_3)
   12,1 g/l Sulfat (ber. als SO_4)
   im Tauchen für die Dauer von 10 Minuten (S-Wert 0,28 bis 0,38) Schichtgewicht 7 g/m^2.

5. Spülen mit Leitungswasser von Umgebungstemperatur.
6. Auftrag einer Lösung von Natriumstearat.
7. Auftrocknen der Seifen-Lösung.

Die auf die vorstehende Weise vorbehandelten Rohre wurden dann einem Profilzug (1 Zug) unterworfen.

Bei den Rohren der Stahlqualität ST35 erfolgte der Zug mit einer Geschwindigkeit von 60 m/min., bei denen der Stahlqualität ST52 mit einer Geschwindigkeit von 30 m/min.

In allen Fällen verlief der Zug einwandfrei und war auch nach der Umformung noch eine geschlossene Phosphatschicht vorhanden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erleichterung der spanlosen Kaltumformung von Eisenwerkstoffen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges im Tauchen mittels einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, die Zink-, Mg- und Phosphationen sowie Oxidationsmittel enthält und praktisch frei von Fe-II-Ionen ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, die frei von Elementen der sechsten Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente sowie frei von Stickstoffverbindungen ist und
5 bis 20 g/l Zink
1 bis 15 g/l Magnesium
10 bis 26 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
1 bis 15 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)
1 bis 7 g/l Chlorat (ber. als ClO_3)
enthält und in der das Gewichtsverhältnis von Zn : Mg : BF_4 auf einen Wert im Bereich von 1 : (0,15 bis 1) : (0,15 bis 1) eingestellt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, die
6 bis 17 g/l Zink
2 bis 5 g/1 Magnesium
13 bis 20 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
2 bis 5 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)
2 bis 4 g/l Chlorat (ber. als ClO_3)
enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, in der das Gewichtsverhältnis von Zn : Mg : BF_4 auf einen Wert im Bereich von 1 : (0,23 bis 0,46) : (0,23 bis 0,46) eingestellt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, die 5 bis 40 g/l Sulfat (ber. als SO_4) enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, die 10 bis 30 g/l Sulfat (ber. als SO_4) enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, die einen S-Wert im Bereich von 0,1 bis 0,4 aufweist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine Phosphatierungslösung taucht, die nickelfrei ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe in eine auf eine Temperatur von 50 bis 70 °C eingestellte Phosphatierungslösung taucht.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe für die Dauer von 3 bis 15 Minuten in eine Phosphatierungslösung taucht.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 20 0388

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A,D	EP-A-0 045 110 (METALLGESELLSCHAFT) * Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1; Ansprüche 1,3-9 *	1-3,6-9	C23C22/36 C23C22/14
A	WO-A-91 04354 (HENKEL CORPORATION) * Seite 6, Zeile 5-17; Ansprüche 16-19 *	1-3	
A	FR-A-2 389 683 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER)		
A	GB-A-1 214 607 (THE PYRENE COMPANY)		
A	EP-A-0 304 108 (METALLGESELLSCHAFT)		

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
C23C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	3. Juni 1994	Torfs, F

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)