



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **95400204.4**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C23C 22/72, C23C 8/80**

㉔ Date de dépôt : **01.02.95**

③① Priorité : **09.02.94 FR 9401448**

④③ Date de publication de la demande :
16.08.95 Bulletin 95/33

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES GB IT LI

⑦① Demandeur : **CENTRE STEPHANOIS DE
RECHERCHES MECANIKES
HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT**
rue Benoît Fourneyron,
Zone Industrielle Sud
F-42160 Andrezieux-Bouthéon (FR)

⑦② Inventeur : **Terrat, Jean-Paul**
10 rue Etienne Boisson
F-42000 Saint-Etienne (FR)
Inventeur : **Maurin-Perrier, Philippe**
17 rue Antoine Dupuy
F-42680 Saint Marcellin en Forez (FR)
Inventeur : **Viviani, Daniel**
10 rue du Rambion
F-69330 Meyzieu (FR)

⑦④ Mandataire : **CABINET BONNET-THIRION**
95 Boulevard Beaumarchais
F-75003 Paris (FR)

⑤④ **Composition de bains de sels à base de nitrates alcalins pour oxyder du métal ferreux et ainsi améliorer sa résistance à la corrosion.**

⑤⑦ La composition de bain de sels est prévue pour former à la surface de pièces en métal ferreux, notamment préalablement nitrurées, une couche de magnétite Fe_3O_4 , en vue de protéger contre la corrosion le fer sous-jacent, la couche étant étanche et à cristallisation ordonnée, ce qui se traduit par une coloration d'un noir profond et un potentiel de corrosion supérieur à 1 000 mV. La composition comporte au moins des anions nitrate, des cations sodium et lithium, ces derniers représentant 0,1 à 5 % en poids du bain, et mieux de 0,5 à 1,75 %. Les compositions préférées comportent des cations sodium, potassium et lithium, et des anions nitrate, carbonate et hydroxyle avec les limites en pour-cent :

$$8,5 \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 26$$

$$15 \leq \text{NO}_3^- \leq 41,5$$

$$4,7 \leq \text{OH}^- \leq 21,5$$

Outre les qualités exceptionnelles de fiabilité de traitement d'oxydation, la présence de lithium associé au sodium et au potassium et aux anions nitrate ou carbonate diminue l'importance de la formation, dans le bain de boues carbonatées, probablement en raison de la constitution de mélanges ternaires de nitrate ou de carbonate à bas point de fusion.

L'invention se rapporte à une composition de bains de sels pour un traitement d'oxydation de surface de pièces en métal ferreux, notamment nitrurées, en vue d'augmenter leur résistance à la corrosion, le traitement s'effectuant à une température comprise entre 320° et 550°C, composition comportant au moins des anions nitrate et des cations alcalins sodium et le cas échéant potassium.

On utilise des bains de sels comportant des nitrates de métaux alcalins de façon usuelle et depuis longtemps pour traiter des pièces en métal ferreux, notamment préalablement nitrurées, en vue d'augmenter leur résistance à la corrosion, par formation d'une couche de magnétite Fe_3O_4 , pour protéger le fer sous-jacent.

Le document FR-A-2 463 821 décrit un procédé de traitement de pièces en métal ferreux nitrurées qui consiste à immerger les pièces dans un bain de sels en fusion constitué d'hydroxydes de sodium et potassium avec 2 à 20 % en poids de nitrates de ces métaux alcalins, pendant 15 à 50 minutes. Les températures prévues s'échelonnent entre 250° et 450°C. La résistance à la corrosion des pièces ainsi traitées est fortement augmentée par rapport à celle de pièces simplement nitrurées.

Le document FR-A-2 525 637 décrit un procédé de même genre, particulièrement destiné à des pièces en métal ferreux contenant du soufre, telles que des pièces nitrurées dans des bains contenant des espèces soufrées. Le bain oxydant comprend des cations sodium et potassium, et des anions nitrate et hydroxyle, de préférence accompagnés d'anions carbonate, avec en plus de 0,5 à 15 % d'un sel oxygéné de métal alcalin dont le potentiel d'oxydoréduction, par rapport à l'électrode de référence à hydrogène est inférieur ou égal à - 1 volt, tel qu'un bichromate. En outre, on insuffle un gaz oxygéné dans le bain, et on maintient la teneur pondérale du bain en particules insolubles à moins de 3 %. On obtient de bonnes performances en résistance à la corrosion (250 heures en brouillard salin), tandis que l'on n'altère pas la tenue à l'usure et à la fatigue, et l'on observe une amélioration de la résistance au grippage en frottement sec.

Toutefois, on s'est aperçu que ces performances ne pouvaient être en fait atteintes avec les degrés de fiabilité et de reproductibilité requis par les exigences industrielles. En laboratoire, les écarts de performances sont relativement peu visibles. Ils deviennent par contre beaucoup plus nets dès lors qu'il s'agit de traiter des séries industrielles. Ils sont particulièrement observés lorsque l'on doit conditionner, selon la technologie dite du "vrac", de grandes quantités de petites pièces, ou bien des pièces dont les états de surface sont imparfaits : la présence de zones perturbées telles que bavures d'emboutissage ou de poinçonnage, replis de sertissage ou de pliage, hétérogénéités de soudage est autant de sources de défauts, donc

d'amorces de corrosion.

Or, sur des pièces telles que des tiges de vérins ou d'amortisseurs, ou bien encore des axes d'essuie-glaces ou de démarreurs automobiles, une tenue aléatoire à la corrosion est absolument inacceptable. La solution a longtemps été de procéder à des retouches successives des bains au cas par cas et selon les comportements plus ou moins aberrants observés. Toutefois, cette solution n'est pas satisfaisante compte tenu notamment des exigences industrielles expliquées précédemment.

On a cherché, par ajustage des proportions de constituants du bain (hydroxydes, carbonates, nitrate, bichromate), à améliorer la fiabilité et les performances de résistance à la corrosion. Les études de la Demanderesse ont fait ressortir que, pour présenter d'excellentes performances en résistance à la corrosion (soit plus de 400 heures d'épreuve en brouillard salin avant apparition de traces de corrosion), la surface des pièces devait présenter une teinte uniforme de noir profond, typique de la formation d'une couche de magnétite Fe_3O_4 de cristallisation bien ordonnée. Parallèlement une détermination de potentiel de corrosion dans une solution de NaCl à 30 g/l, par rapport à l'électrode au calomel saturé devait accuser une valeur de 1 000 à 1 300 mV, correspondant à une passivation complète.

On observera la corrélation entre le potentiel d'oxydo-réduction du sel oxygéné tel qu'un bichromate, et le potentiel de corrosion souhaitable.

Toutefois, l'efficacité de tels bains comprenant des hydroxydes, des nitrates, des carbonates et du bichromate ou permanganate de métal alcalin demande un contrôle fréquent de la composition du bain, et des réglages des conditions opératoires spécifiques des pièces. De plus, les modifications de composition des bains par consommation des réactifs, apports de souillures des pièces dues à des traitements antérieurs, et réaction de ces souillures avec les composants du bain, entraînement des composants du bain par les pièces retirées du bain de sel, et réaction des hydroxydes du bain avec le dioxyde de carbone atmosphérique, entraînent des variations de performances, malgré les réajustements périodiques de composition. Notamment la teneur en oxydant fort (bichromate) est relativement critique, pour des applications spécifiques.

Plus particulièrement, l'enrichissement en carbonates des bains, dû à l'oxydation de cyanates de bains de nitruration, et à l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique entraîne une précipitation de carbonates, formant des boues en fond de bain. L'enlèvement de ces boues donne lieu à entraînement de composés actifs du bain.

L'invention vise des compositions de bains oxydants à base de nitrates de métaux alcalino-terreux qui présentent un pouvoir oxydant fiable et répétitif.

L'invention propose donc une composition de

bains de sels pour un traitement d'oxydation de surface de pièces en métal ferreux, notamment nitrurées, en vue d'augmenter leur résistance à la corrosion, le traitement s'effectuant à une température comprise entre 320° et 550°C, composition comportant au moins des anions nitrate et des cations alcalins sodium et le cas échéant potassium, caractérisée en ce qu'elle comporte des cations lithium substitués à des cations sodium ou potassium, à une teneur pondérale, rapportée à la masse du bain, comprise entre 0,1 et 5 %.

La Demanderesse a constaté que la substitution de lithium au sodium et éventuellement potassium dans les proportions indiquées ci-dessus conduisait, de façon imprévisible, à des bains qui formaient, sur des pièces en métal ferreux, des couches de magnétite d'un noir uniforme, le potentiel de corrosion des pièces traitées étant d'au moins 1 000 mV de façon systématique, et ce même sur des pièces en matériaux réputés réfractaires au traitement d'oxydation, tels que des fontes nitrurées.

On observera que les propriétés chimiques des métaux alcalins sont très proches, de sorte que l'homme du métier considère habituellement que l'on peut substituer les métaux alcalins les uns aux autres en raison de circonstances telles que disponibilité, coût des composés, pureté ou stabilité. En bains de sels, la combinaison cationique est souvent choisie pour que la température de fusion du mélange soit assez basse, et que la viscosité du bain soit, à la température de travail, suffisamment faible.

La Demanderesse n'a d'ailleurs pas élucidé de façon certaine et précise les mécanismes physico-chimiques qui conduisent, pour les bains conformes à l'invention, à la formation de couches de magnétite parfaitement étanches à cristallisation ordonnée, manifestée par l'aspect noir uniforme de la surface des pièces, et par le potentiel de corrosion.

Elle a soupçonné toutefois, à partir des résultats constatés, que la petitesse du rayon atomique du lithium pouvait jouer un rôle déterminant. On sait que, grâce à ce faible rayon atomique, le lithium est susceptible de pénétrer dans la maille cristalline de la magnétite pour former un composé cristallin $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$, de paramètres de maille cristalline bien définis et constants. Il est alors possible que le cation lithium joue, lors de la formation de la magnétite, un rôle stabilisateur de la maille cristalline de ce composé.

De préférence, la teneur pondérale en lithium est comprise entre 0,5 et 1,75 % ; c'est dans ce domaine que les résultats de résistance à la corrosion sont les plus fiables et reproductibles.

Les compositions de bain préférées comportent, en équilibre stoechiométrique avec les cations de métaux alcalins, outre des anions nitrates, des anions carbonate et hydroxydes, les proportions pondérales en anions carbonate CO_3^{2-} , nitrate NO_3^- et hydroxyle

OH^- , rapportées à la masse active ou liquide du bain, étant comprises dans les limites ci-après, en pourcentages :

$$8,5 \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 26$$

$$15 \leq \text{NO}_3^- \leq 41,5$$

$$4,7 \leq \text{OH}^- \leq 21,5$$

Ces limites ont été déterminées de façon expérimentale, pour assurer, avec une faible susceptibilité de réactions incontrôlées en présence d'agents réducteurs, des conditions de fluidité convenables aux températures de travail, tout en tenant compte des teneurs relatives possibles des cations.

De préférence, cette composition précitée contient des proportions pondérales significatives en potassium.

La Demanderesse a également constaté que la présence de lithium dans les bains contenant des anions nitrate, hydroxyle et carbonate réduisait la quantité de boues formées par la précipitation de carbonates. Cet effet semble particulièrement marqué lorsque les teneurs en cations lithium et potassium et en anions carbonate ou nitrate correspondent sensiblement à un eutectique carbonate ou nitrate ternaire en alcalins, sodium, potassium et lithium.

La teneur en lithium étant déterminée pour assurer la formation de couches de magnétite à cristallisation ordonnée, les teneurs en anions carbonate ou nitrate et en cations potassium sont liées à la teneur en lithium par les relations

pour l'eutectique carbonate :

$$9 \times \text{Li}^+ < \text{CO}_3^{2-} < 11 \times \text{Li}^+$$

$$2,7 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 3,2 \times \text{Li}^+$$

pour l'eutectique nitrate :

$$30 \times \text{Li}^+ < \text{NO}_3^- < 36 \times \text{Li}^+$$

$$10 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 12,5 \times \text{Li}^+$$

Dans tous les cas, la teneur en sodium satisfait à la stoechiométrie.

Des caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre, illustrée d'exemples.

Exemple 1

On réalise un bain de sels oxydant en faisant fondre un mélange de 365 kg de nitrate de sodium, 365 kg d'hydroxyde de sodium, 90 kg de carbonate de sodium, 90 kg de carbonate de potassium et 90 kg de carbonate de lithium, et en le portant à 450°C.

Les teneurs ioniques sont donc les suivantes, en pourcentages :

anions		cations	
NO ₃ ⁻	26,6	Na ⁺	34,7
CO ₃ ²⁻	16,3	K ⁺	5,1
OH ⁻	15,6	Li ⁺	1,7

On traite dans ce bain, pendant 5 minutes, des éprouvettes en acier non allié à 0,38 % de carbone, préalablement sulfonitrurées conformément aux enseignements des documents FR-A-2 171 993 et FR-A-2 271 307 (immersion pendant 90 minutes dans un bain de sels à 570°C, contenant 37 % d'anions cyanate et 17 % d'anions carbonate, les cations étant K⁺, Na⁺ et Li⁺, le bain contenant en outre 10 à 15 ppm d'ions S²⁻).

Après traitement, les éprouvettes présentaient une couleur noire particulièrement uniforme et décorative. Une analyse cristallographique de ces éprouvettes par diffraction de rayons X montre que l'espèce majoritairement présente est la magnétite Fe₃O₄ ; on note une proportion mineure d'oxyde mixte Li₂Fe₃O₄.

Un test électrochimique de corrosion par voltampérimétrie dans une solution aérée de NaCl à 30 g/l, le potentiel de corrosion mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé est compris dans une fourchette de 1 000 à 1 300 mV, ce qui est l'indice de passivité totale des pièces, conformément à ce que la Demanderesse a rassemblé comme informations techniques pour l'évaluation de la qualité de traitement aux bains de sels oxydants.

On observera que les potentiels relevés de 1 000 à 1 300 mV correspondent en fait au potentiel propre d'oxydation de la solution de NaCl ; ainsi, on ne peut mesurer un potentiel réel de corrosion, dès lors qu'il est au moins aussi élevé que le potentiel d'oxydation de la solution d'essai.

Lorsque le bain de sels de l'invention est utilisé quotidiennement en production, un décrassage hebdomadaire pour enlever les boues déposées au fond du creuset conduit à éliminer 70 kg de sels contenant 60 % en poids de carbonates.

On observera que l'eutectique ternaire de carbonates de sodium, potassium et lithium présente la composition Na₂CO₃ 33,2 %, K₂CO₃ 34,8 % et Li₂CO₃ 32 %. La composition des carbonates mis dans le bain (soit 33,3 pour chacun) est très voisine de celle de l'eutectique.

Essais comparatifs.

On a réalisé deux bains expérimentaux sans lithium.

Le premier bain comportait 330 kg de nitrate de sodium, 330 kg d'hydroxyde de sodium, 330 kg de carbonate de sodium et 10 kg de bichromate de sodium, ce qui donne les teneurs ioniques en pourcent :

anions		cation	
NO ₃ ⁻	24,1	Na ⁺	42,3
OH ⁻	14		
CO ₃ ²⁻	18,8		
Cr ₂ O ₇ ²⁻	0,8		

Le second bain comportait 150 kg de nitrate de sodium, 530 kg d'hydroxyde de sodium et 320 kg de carbonate de sodium, soit en composition ionique (en %) :

anions		cation	
NO ₃ ⁻	11	Na ⁺	48,3
OH ⁻	22,5		
CO ₃ ²⁻	18,2		

Les conditions de traitement (température 450°C, durée 5 minutes) ont été répétées du premier exemple. On a fait les constatations suivantes :

Toutes les éprouvettes traitées sont recouvertes d'une couche noire constituée de magnétite Fe₃O₄.

Les éprouvettes traitées dans le premier bain de comparaison sont d'un noir uniforme ; leur potentiel de corrosion est compris entre 1 000 et 1 300 mV, et l'on peut conclure que la couche d'oxyde est bien passive.

Les éprouvettes traitées dans le second bain de comparaison sont en majorité noires, mais certaines présentent des reflets bruns. Le potentiel de corrosion varie entre 250 et 1 300 mV. On peut en conclure que la couche de magnétite est de qualité irrégulière d'une éprouvette à l'autre, et que le second bain de comparaison ne présente pas une fiabilité suffisante.

L'utilisation quotidienne en production des deux bains expérimentaux conduit, lors du décrassage hebdomadaire, à éliminer environ 150 kg de boues à 60 % environ de carbonate.

Sous l'aspect des qualités mécaniques et tribologiques, le bain de l'exemple 1 et le premier bain de comparaison donnent des résultats tout à fait équivalents.

Exemple 2

On réalise un bain de sels oxydant à partir des composants NaOH 365 kg, Na₂CO₃ 270 kg, NaNO₃ 62 kg, KNO₃ 277 kg et LiNO₃ 76 kg. Les nitrates sont répartis entre les trois cations alcalins dans des proportions NaNO₃ 14,9 %, KNO₃ 66,8 %, LiNO₃ 18,3 % correspondant sensiblement à l'eutectique ternaire. Les teneurs pondérales ioniques correspondantes sont les suivantes, en pourcentages :

anions		cations	
NO ₃ ⁻	28,2	Na ⁺	34,3
CO ₃ ²⁻	15,4	K ⁺	10,8
OH ⁻	15,5	Li ⁺	0,77

Dans ce bain, avec les mêmes conditions opératoires qu'à l'exemple 1 et les exemples de comparaison, on a traité des éprouvettes en fonte nitrurées. Ces éprouvettes, après traitement, sont d'un noir uniforme, la couche superficielle est majoritairement de la magnétite Fe₃O₄, et leur potentiel de corrosion se situe dans la fourchette 1 000-1 300 mV.

Des éprouvettes semblables en fonte nitrurées ont été traitées dans les premier et second bains de comparaison décrits ci-dessus, et présentaient des couleurs brun rouge irrégulières. Une analyse par diffraction de rayons X montre que la couche superficielle est majoritairement constituée de magnétite, mais que la cristallisation doit être irrégulière, le spectre de diffraction X présentant des anomalies par rapport aux spectres étalons de la magnétite (ASTM).

Dans le bain de l'exemple 2, à 0,77 % de lithium, en exploitation quotidienne de production, le dégrasage hebdomadaire enlève environ 80 kg de boues.

Exemple 3

On a constitué deux bains expérimentaux ne comportant d'anions que nitrate. Un bain A comportait 48,5 % de KNO₃, 39,5 % de NaNO₃ et 12 % de LiNO₃, avec la composition ionique (en %) :

anion		cations	
NO ₃ ⁻	70,3	Na ⁺	13,1
		K ⁺	15,4
		Li ⁺	1,2

On constitue un bain B de comparaison, comportant 55 % de NaNO₃ et 45 % de KNO₃, soit en pourcentage ionique :

anion		cations	
NO ₃ ⁻	67,6	Na ⁺	14,9
		K ⁺	17,5

On traite dans ces bains des éprouvettes en fonte préalablement nitrurées. On immerge les pièces pendant 15 minutes à 400°C.

Les éprouvettes traitées dans le bain A présentent toutes une couche superficielle d'un noir profond,

tandis que les éprouvettes traitées dans le bain B ont une couche superficielle grise avec des reflets bruns.

Les potentiels de corrosion, déterminés comme précédemment, se situent dans la fourchette de 1 000-1 300 mV pour les éprouvettes traitées dans le bain A, et dans une fourchette de 300-900 mV pour celles qui ont été traitées dans le bain B, avec les conséquences attendues sur la résistance à la corrosion.

On observera que les exemples de comparaison correspondant aux exemples 2 et 3 confirment les difficultés connues de protection contre la corrosion des fontes nitrurées, et font ressortir par contraste l'efficacité des bains de l'invention.

On notera, à propos de l'exemple 3, que les pièces à traiter doivent avoir été soigneusement débarrassées des résidus de bain de nitruration, les bains de nitrates purs étant susceptibles de réagir violemment au contact de substances réductrices.

Pour en revenir à la réduction de formation de boues carbonatées des bains contenant des hydroxydes, des nitrates et des carbonates, on a constaté que la réduction de formation de boues paraissait passer par un optimum lorsque les teneurs pondérales d'un anion nitrate ou carbonate, en conjonction avec les teneurs en cations potassium et lithium, correspondaient à la présence dans le bain d'un eutectique ternaire de l'anion avec les cations Na⁺, K⁺ et Li⁺.

Comme l'efficacité de formation d'une couche de magnétite à cristallisation ordonnée dépend de la teneur pondérale en lithium, la règle pour associer au mieux les deux effets sera de choisir la teneur en lithium appropriée à la formation de la couche de magnétite protectrice, et partant de cette teneur, de déterminer la teneur en potassium et en anion carbonate ou nitrate, à partir de la composition eutectique ternaire de cet anion.

Pour l'anion carbonate, on a alors :

$$9 \times \text{Li}^+ < \text{CO}_3^{2-} < 11 \times \text{Li}^+$$

$$2,7 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 3,2 \times \text{Li}^+$$

Et pour l'anion nitrate :

$$30 \times \text{Li}^+ < \text{NO}_3^- < 36 \times \text{Li}^+$$

$$10 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 12,5 \times \text{Li}^+$$

Bien entendu, dans tous les cas, le cation sodium sera en excès de la composition de l'eutectique ternaire, en raison de la présence d'autres anions que l'anion pris en considération pour l'eutectique, et du fait que le bain doit être en équilibre stoechiométrique.

Il va de soi que l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, mais embrasse toutes les variantes d'exécution, dans le cadre des revendications.

Revendications

1. Composition de bains de sels pour un traitement d'oxydation de surface de pièces en métal ferreux, notamment nitrurées, en vue d'augmenter leur résistance à la corrosion, le traitement s'effectuant à une température comprise entre 320° et 550°C, composition comportant au moins des anions nitrate et des cations alcalins sodium et le cas échéant potassium, caractérisée en ce qu'elle comporte des cations lithium substitués à des cations sodium ou potassium, à une teneur pondérale, rapportée à la masse du bain, comprise entre 0,1 et 5 %. 5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur pondérale en cations lithium est comprise entre 0,5 et 1,75 %. 10
3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle comporte, en équilibre stoechiométrique avec les cations de métaux alcalins, outre des anions nitrate, des anions hydroxyle et carbonate, les teneurs pondérales en anions carbonate CO_3^{2-} , nitrate NO_3^- et hydroxyle OH^- , rapportées à la masse active ou liquide du bain, étant comprises, en pourcentages, dans les limites ci-après : 15

$$8,5 \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 26$$

$$15 \leq \text{NO}_3^- \leq 41,5$$

$$4,7 \leq \text{OH}^- \leq 21,5$$
20
25
30
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient une teneur pondérale significative en cations potassium. 35
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comporte des teneurs pondérales en anions carbonate CO_3^{2-} et cations potassium K^+ , liées à la teneur pondérale en cations lithium Li^+ par les relations : 40

$$9 \times \text{Li}^+ < \text{CO}_3^{2-} < 11 \times \text{Li}^+$$

$$2,7 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 3,2 \times \text{Li}^+,$$
la teneur en sodium satisfaisant la stoechiométrie. 45
6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comporte des teneurs pondérales en anions nitrate NO_3^- et cations potassium K^+ , liées à la teneur pondérale en cations lithium Li^+ par les relations : 50

$$30 \times \text{Li}^+ < \text{NO}_3^- < 36 \times \text{Li}^+$$

$$10 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 12,5 \times \text{Li}^+,$$
la teneur en sodium satisfaisant la stoechiométrie. 55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 0204

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.6)
X	EP-A-0 196 093 (ZHONG L. Y.) * page 19, ligne 11-13; revendications 1,6 *	1	C23C22/72 C23C8/80
A	--- US-A-3 847 685 (BABOIAN R.) * colonne 2, ligne 4-10; revendications 1,3 *	1	
A,D	--- FR-A-2 525 637 (CENTRE STÉPHANOIS DE RECHERCHES MECANIQUES) * exemples 1,3 *	1	
A,D	--- FR-A-2 463 821 (DEGUSSA AG) * revendications 1,3,4; exemple 1 *	1	
A	--- WERKSTOFFE UND KORROSION, vol.23, no.11, 1 Novembre 1972, WEINHEIM DE page 1046 PENJAGINA 'Passivierung von Eisen und Nickel in geschmolzenen Carbonaten' & ZASCITA METALLOV, vol.8, no.3, 1972, MOSKOU pages 312 - 314 PENJAGINA	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) C23C
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 257 (C-140) (1135) 16 Décembre 1982 & JP-A-57 152 461 (PAAKAA NETSUSHIYORI) 20 Septembre 1982 * abrégé *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 8 Mai 1995	Examineur Torfs, F
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)