

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 624 093 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.02.2006 Patentblatt 2006/06

(51) Int Cl.:
C25D 5/50 (2006.01) **C25D 5/30** (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04103745.8**

(22) Anmeldetag: **04.08.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(71) Anmelder: **Aluminal Oberflächentechnik GmbH &
Co. KG**
56412 Montabaur-Heiligenroth (DE)

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(74) Vertreter: **Sternagel, Fleischer, Godemeyer &
Partner**
Patentanwälte,
An den Gärten 7
51491 Overath (DE)

(54) **Beschichten von Substraten aus Leichtmetallen oder Leichtmetalllegierungen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung umfassend die Schritte:

a) galvanische Abscheidung einer oder mehrerer Schichten, enthaltend mindestens ein Metall und/oder eine Metalllegierung ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Zink auf einem Substrat aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung, und wobei das Substrat und die darauf aufgebrachte Schicht oder im Falle von mehreren Schichten zwei benachbarte Schichten nicht aus demselben Metall oder derselben Metalllegierung

bestehen.

b) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates bei einer Temperatur zwischen 200 °C und 800 °C, so dass zumindest die Oberflächenschicht des Substrates und die in Schritt a) aufgebrachte Schicht/Schichten teilweise und/oder vollständig ineinander diffundieren.

sowie die durch das Verfahren hergestellten beschichteten Werkstücke.

EP 1 624 093 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung sowie die so hergestellten Werkstücke.

[0002] In vielen technischen Bereichen ist man heutzutage bestrebt, möglichst viele Leichtbaumaterialien einzusetzen, um hierdurch eine Gewichtsminimierung zu erreichen. Der Einsatz von Leichtmetallen war in der Vergangenheit vorwiegend wichtig im Bereich der Luft- und Raumfahrtindustrie, erhält aber heute zunehmend Bedeutung auch im Bereich der Kfz-Industrie, der Offshore-Technik und weiterer technischer Bereiche, in denen durch Gewichtsreduzierung Energie eingespart werden kann.

[0003] In neuerer Zeit hat hier insbesondere das Metall Magnesium stärkere Bedeutung erlangt. Magnesium besitzt eine Dichte von $1,7 \text{ g/cm}^3$ und ist damit nochmals erheblich leichter als andere bereits übliche im Konstruktionsbau verwendete Leichtmetalle, wie Aluminium mit einer Dichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$ und Titan mit einer Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$.

[0004] Es wird daher besonders in der Automobilindustrie die zunehmende Anwendung von Magnesium angestrebt; dort wird Magnesium bereits heute im Bereich der Antriebsaggregate verstärkt eingesetzt.

[0005] Ein großer Nachteil der Leichtmetalle ist es jedoch, dass diese sehr unedel sind und somit für Korrosion sehr anfällig sind. Die meisten Leichtmetalle bilden allerdings an der Umgebungsluft durch Reaktion mit Sauerstoff eine Passivierungsschicht aus dem entsprechenden Metalloxid aus. Diese Passivierungsschicht schützt zwar vor Korrosion, kann jedoch für die Weiterbearbeitung des Leichtmetalls nachteilig sein, weil sich hierdurch die Oberflächenbeschaffenheit verändert. Die Passivierungsschicht aus Oxiden ist daher häufig unerwünscht und es müssen andere Systeme für den Korrosionsschutz eingesetzt werden.

[0006] Somit sind neue Systeme zur Verbesserung des Korrosionsschutzes von Leichtmetallen notwendig.

[0007] Hierzu ist es aus dem Stand der Technik zunächst bekannt, den Korrosionsschutz dadurch zu verbessern, dass die natürliche Oxidschicht der Leichtmetalle durch Anodisierung verstärkt wird. Dies ist aber nur für solche Fälle sinnvoll, bei denen die entsprechende Oxidschicht nicht störend ist.

[0008] Eine weitere Möglichkeit des Korrosionsschutzes besteht darin, dass die Leichtmetalle mit metallischen Überzügen versehen werden, wobei hier üblicherweise Metalle eingesetzt werden, die unedler sind als der Grundwerkstoff. So können diese Überzüge an Verletzungsstellen als Opferanode fungieren und für den Grundwerkstoff einen kathodischen Schutz schaffen. Diese Möglichkeit besteht aber bei Magnesium nur sehr beschränkt, da Mg sehr unedel ist und daher kein gängiges Metall als Opferanode mehr zur Verfügung steht. So wird Mg selbst wegen seiner unedlen Eigenschaften häufig bei Stahlschiffen als Opferanode eingesetzt.

[0009] Im Falle von Magnesium als Grundwerkstoff ist aber bei der Metallbeschichtung mit Zink oder Aluminium zu beachten, dass Magnesium ein sehr unedles Metall ist, das selbst im Vergleich zu Aluminium und Zink erheblich unedler ist. Bei der Beschichtung von Magnesium-Grundwerkstoff mit Aluminium ist daher auf die elektrochemische Verträglichkeit besonders zu achten, da ansonsten die Gefahr besteht, dass eine bimetallische Korrosion zwischen dem Grundwerkstoff und dem Beschichtungswerkstoff erfolgt, was zur Korrosion des Grundwerkstoffs führt. Dies ist insbesondere bei Magnesium kritisch, weil es ein extrem negatives Spannungspotential besitzt. Magnesium wird daher im Kontakt mit fast allen gängigen metallischen Konstruktions- und Überzugswerkstoffen durch bimetallische Korrosion in einem viel heftigerem Ausmaß als Aluminium oder Zink angegriffen. So korrodiert Magnesium zu alkalischen Korrosionsprodukten mit einem pH-Wert von größer 11. Diese Korrosionsprodukte greifen Aluminium an, das ab einem pH-Wert von etwa 9,4 in Lösung geht.

[0010] Ein weiteres Problem der Korrosion von Magnesium stellt die starke Alkalität der Korrosionsprodukte dar. Die alkalischen Korrosionsprodukte des Magnesiums können Lackierungen aber auch andere amphotere Kontaktmetalle wie beispielsweise Aluminium oder Zink schädigen. Aus diesem Grund ist die Lackhaftung auf Magnesiumbauteilen schwierig zu beherrschen und die Lebensdauer von Reinaluminiumüberzügen auf Magnesiumwerkstoffen äußerst gering.

[0011] Im Zusammenhang mit dem Korrosionsschutz für Leichtmetalle ist weiterhin zu berücksichtigen, dass beim Aufbringen von metallischen Schichten darauf geachtet werden muss, dass die Korrosionsbeständigkeit ganz erheblich von der Haftung der aufgetragenen Schutzschicht auf dem Werkstück abhängt. Bei nicht ausreichender Haftung der Schutzschicht auf dem Werkstück wird die Schutzschicht leicht entfernt oder beschädigt, z. B. beim Einschrauben einer mit einer solchen metallischen Schutzschicht versehenen Schraube als Werkstück in ein zweites Werkstück. Durch die Beschädigung der Schutzschicht tritt an diesen Stellen Korrosion verstärkt auf.

[0012] Im Stand der Technik hat es verschiedene Versuche gegeben, die Haftfestigkeit von Korrosionsschutzschichten durch verschiedene Maßnahmen zu verbessern.

[0013] In der DE 31 12 919 A1 wird vorgeschlagen metallbeschichtete Eisenwerkstücke mit einer Haftvermittlungszwischenschicht aus Kobalt, Kobaltlegierungen oder nickelhaltigem Kobalt zu versehen und hierauf eine Aluminiumschicht galvanisch aufzubringen. Die als Haftvermittler dienende Zwischenschicht wird aus einem wässrigen Medium galvanisch aufgebracht. Optional kann nach Aufbringen der Galvano-Aluminiumschicht auf die Haftvermittlungsschicht, die Galvano-Aluminiumschicht chromatiert werden. Hierdurch wird die Korrosionsbeständigkeit weiter verbessert.

[0014] In der DE 38 04 303 A1 wird ein Verfahren zur Verbesserung der Haftung von galvanischen Aluminiumschichten auf Metallwerkstücken durch Aufbringen einer Haftvermittlungsschicht vorgeschlagen. Zum Aufbringen der Haftvermittlungsschicht aus Eisen, Eisen und Nickel, Nickel, Kobalt, Kupfer und Legierungen der vorstehend genannten Metalle oder Zinn-Nickel-Legierungen wird ein nicht-wässriger Elektrolyt verwendet. Nach dem Aufbringen der Zwischenschicht als Haftvermittlungsschicht auf ein Metallwerkstück wird eine Galvano-Aluminiumschicht auf die Zwischenschicht aufgebracht. Hierbei ist das Aufbringen der Zwischenschicht aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten essentiell, da ansonsten bei der Verwendung eines wässrigen Elektrolyten durch den während der Elektrolyse entstehenden Wasserstoff eine Versprödung des Metallwerkstückes auftritt. Hierdurch werden die oft verwendeten niedrig legierten hochfesten Stähle nachteilig beeinflusst. Durch Verwendung eines nicht-wässrigen Elektrolyten zur Aufbringung der metallischen Zwischenschicht wird die Versprödung der Werkstücke vermieden.

[0015] Sowohl in der DE 31 21 919 A1 als auch in der DE 38 04 303 A1 werden reine Galvano-Aluminiumschichten auf die mit einer Zwischenschicht versehenen Werkstücke aufgebracht. Beide Druckschriften beschreiben nicht die Aufbringung von Aluminium/Magnesium-Legierungen auf Werkstücke.

[0016] In der EP 1 141 447 B1 werden Elektrolyte zum Beschichten von Werkstücken mit Schichten aus einer Aluminium/Magnesium-Legierung offenbart. Eine solche Beschichtung ist besonders notwendig, wenn Verbindungen mit Magnesiumteilen erzeugt werden sollen, weil die Korrosionsprodukte des Magnesium alkalisch sind und die Aluminium-Oberflächenbeschichtungen angreifen. Durch Einsatz von Aluminium/Magnesium-Legierungen wird hier die Kontaktkorrosion vermieden und eine Langzeitbeständigkeit der Beschichtung bewirkt. Es wird vorgeschlagen Stahlbefestigungselemente für den Kontakt mit Magnesiumbauteilen, insbesondere in der Automobilindustrie mit Aluminium/Magnesium-Legierungen zu beschichten. In der EP 1 141 447 B1 werden keine metallischen Zwischenschichten, die zwischen dem Werkstück und der korrosionsreduzierenden Schicht aus einer Aluminium/Magnesium-Legierung angeordnet sind, offenbart.

[0017] Beim Korrosionsschutz von Leichtmetallen, insbesondere von Magnesium ist weiterhin zu berücksichtigen, dass es sich bei dem Werkstoff Magnesium um ein sehr weiches Material handelt. Im Vergleich dazu sind Werkstücke, die mit Aluminium oder Aluminium-Magnesium-Schichten beschichtet sind, häufig sehr hart und spröde. Werden solche Werkstücke als Befestigungsmittel, beispielsweise als Schrauben, zur Befestigung von Bauteilen aus Magnesium verwendet, so besteht die Gefahr, dass die Schrauben die Bauteile oberflächlich anrauen und im schlimmsten Fall zerstören. Durch die oberflächliche Zerstörung des Bauteils kann dieses einer vermehrten Korrosion ausgesetzt sein, welche bis zur Zerstörung des Bauteils führen kann.

[0018] Im Stand der Technik wurde bereits verschiedentlich vorgeschlagen, den Grundwerkstoff Magnesium mit Metallschichten aus Aluminium zu beschichten. So beschreibt beispielsweise die US 4,148,204 das Beschichten von Zylindern einer magnesiumhaltigen Legierung "Electron" bestehend aus 90 % und mehr Magnesium und verschiedenen weiteren Metallen mit einer Aluminiumschicht zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zum Korrosionsschutz. Es wurde jedoch festgestellt, dass die so aufgetragenen Aluminiumschichten keinen ausreichenden Korrosionsschutz für Magnesium darstellen, weil sie der bimetalischen Korrosion unterliegen und darüber hinaus nicht ausreichend haftfest sind.

[0019] Die technische Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Korrosionsschutzsystem für Leichtmetalle als Grundwerkstoffe, insbesondere Magnesium zur Verfügung zu stellen, das eine äußerst geringe bimetalische Korrosionsempfindlichkeit aufweist, haftfest ist und einen dauerhaften Schutz des Grundmaterials über lange Zeit und auch bei entsprechender mechanischer Belastung bietet.

[0020] Diese technische Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung, umfassend die Schritte:

a) galvanische Abscheidung einer oder mehrerer Schichten, enthaltend mindestens ein Metall und/oder eine Metalllegierung, ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Zink auf einem Substrat aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung, und wobei das Substrat und die darauf aufgetragene Schicht oder im Falle von mehreren Schichten zwei benachbarte Schichten nicht aus dem selben Metall oder der selben Metalllegierung bestehen,

b) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates bei einer Temperatur zwischen 200 und 800 °C, so dass zumindest die Oberflächenschicht des Substrates und die in Schritt a) aufgetragene Schicht/Schichten teilweise und/oder vollständig ineinander diffundieren.

[0021] Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass durch das oben angegebene Verfahren intermetallische Phasen entstehen, die für Leichtmetalle ein ideales Korrosionsschutzsystem darstellen. So wurde beispielsweise im Falle des Systems Magnesium mit Zinkbeschichtung bzw. Magnesium mit Aluminiumbeschichtung festgestellt, dass durch die anschließende Wärmebehandlung verschiedene intermetallische Phasen entstehen, die in Richtung der Oberfläche des beschichteten Grundwerkstoffs zink- bzw. aluminiumreicher werden und in Richtung des Grundwerkstoffs magnesiumreicher. Hierdurch wird insbesondere die bimetalische Korrosion erheblich verringert, da mehrere Schichten

verschiedener Legierungen entstehen. Hierdurch entstehen gegenüber dem Grundmaterial geringere Abstufungen der Spannungspotentiale und damit eine geringere Korrosionsanfälligkeit als bei der ausschließlichen Beschichtung ohne anschließende Wärmebehandlung.

[0022] Weiterhin wurde auch festgestellt, dass die ermittelten Dicken der Korrosionsschutzschicht erheblich größer werden, weil auch ein Teil des Grundwerkstoffes in die Bildung der Korrosionsschutzschicht einbezogen wird. Hierdurch wird darüber hinaus auch die bessere Haftfestigkeit erreicht, da die aufgebrachte Korrosionsschutzschicht durch die Wärmebehandlung im Grundwerkstoff besser verankert wird.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Substrat aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung. Als Magnesiumlegierungen sind insbesondere Legierungszusammensetzungen mit Aluminium zu nennen, wobei der Aluminiumgehalt größer null bis 10 Gew.-% Aluminium betragen kann und geringere Mengen an Zink, Mangan, Silicium, seltenen Erden sowie der mit seltenen Erden verwandten Elemente Scandium und Yttrium enthalten sein können.

[0024] Die Schicht des Schrittes a) wird auf das Substratmaterial aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten oder aus einem wässrigen Elektrolyten aufgebracht.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren bezieht sich auf Leichtmetalle und Leichtmetalllegierungen. Unter Leichtmetalle versteht man eine Sammelbezeichnung für metallische Elemente geringer Dichte. Zu den Leichtmetallen gehören neben den Alkali- und Erdalkalimetallen auch Metalle wie Aluminium, Scandium, Yttrium und Titan. Hiervon technisch wichtige Leichtmetalle, die auch im Rahmen der Erfindung bevorzugt sind, sind Aluminium, Magnesium, Zink, Titan oder Legierungen derselben.

[0026] Im Rahmen der Erfindung werden verschiedene Schichtsysteme aus Substrat und Korrosionsschutzschicht umfasst. Hierzu gehört zunächst das System, bei dem das Substrat aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung besteht und die Schicht aus Aluminium, Zink oder Legierungen derselben. Ein weiteres System, das von der vorliegenden Erfindung umfasst wird, ist das System, bei dem das Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und die Schicht aus Magnesium, Zink oder Legierungen derselben besteht.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden auch solche Systeme erfasst, die aus drei oder mehr Schichten bestehen und also eine oder mehrere Zwischenschichten enthalten. Hierzu gehört besonders bevorzugt das System, wobei das Substrat aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung besteht und die erste Schicht (Zwischenschicht) aus Aluminium, Zink oder Legierungen derselben und die zweite Schicht (Oberflächenschicht) aus Aluminium, Magnesium, Zink oder Legierungen derselben besteht. Hierbei sind die erste und die zweite Schicht nicht aus demselben Metall.

[0028] Ein weiteres System, das bevorzugt ist, ist das System, bei dem das Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht und die erste Schicht (Zwischenschicht) aus Magnesium, Zink oder Legierungen derselben besteht und die zweite Schicht (Oberflächenschicht) aus Aluminium, Magnesium, Zink oder Legierungen derselben besteht. Auch hier sind die Metalle der ersten und der zweiten Schicht nicht gleich.

[0029] In bevorzugter Weise erfolgt die Wärmebehandlung sowohl bezüglich der Temperatur als auch ihrer Dauer so, dass zumindest im Grenzbereich zwischen Substrat und aufgebrachter Schicht eine Legierung enthaltend Metall der Oberflächenschicht des Substrates und Metall oder Metalllegierung der aufgetragenen Schicht gebildet wird. In bevorzugter Weise liegt die Temperatur der Wärmebehandlung zwischen 250 °C und 700 °C, vorzugsweise zwischen 300 °C und 650 °C und besonders bevorzugt zwischen 250 °C und 600 °C.

[0030] Die Dauer der Wärmebehandlung liegt bevorzugt zwischen 1 Sekunde und 5 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Sekunden und 2 Stunden und am meisten bevorzugt zwischen 1 Minute und 1 Stunde.

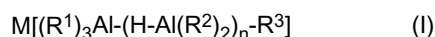
[0031] Es kann weiterhin bevorzugt sein, dass nach Aufbringen der Schicht auf das Substratmaterial und vor Durchführung der Wärmebehandlung die Schicht einer weiteren Behandlung unterzogen wird. Vorzugsweise kann dies eine anodische Oxidation, welche vorzugsweise das Eloxieren der Schicht ist, sein.

[0032] Jede aufgetragene Schicht hat vorzugsweise eine Schichtdicke von 0,1 - 100 µm. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist die Schichtdicke 0,5 µm - 70 µm, weiter bevorzugt 1 µm - 50 µm, vorzugsweise 2 µm - 40 µm, weiter bevorzugt 3 µm - 30 µm, weiter bevorzugt 4 µm - 28 µm und am meisten bevorzugt 5 µm - 25 µm.

[0033] Wenn die Schicht oder eine der Schichten aus einem wässrigen Elektrolyten galvanisch abgeschieden werden, so können als mögliche Elektrolyte Lösungen der vorgenannten Metalle verwendet werden. Insbesondere können die Metalle als Halogenide, Sulfate, Sulfonate oder Fluorborate vorliegen. Die Elektrolyte können weitere Additive enthalten, wie zum Beispiel komplexierende Substanzen. Ferner kann eine aus einem wässrigen Elektrolyten abgeschiedene Schicht oder ein beliebiger Anteil einer solchen Schicht auch außenstromlos abgeschieden werden.

[0034] Wenn die Schicht oder eine der Schichten des Schrittes a) aus nicht-wässrigen Elektrolyten galvanisch abgeschieden werden, so ist es möglich alle nicht-wässrigen Elektrolyte zu verwenden, die dem Fachmann bekannt sind.

[0035] Im Falle der Abscheidung von Aluminium, Magnesium oder Legierungen derselben werden vorzugsweise aluminiumorganische Verbindungen eingesetzt. Insbesondere enthält der Elektrolyt vorzugsweise aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II):





wobei n gleich 0 oder 1 ist, M gleich Natrium oder Kalium ist und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder verschieden sein können, wobei $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ eine $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkylgruppe sind und als Lösungsmittel für den Elektrolyten ein halogenfreies, aprotisches Lösungsmittel eingesetzt wird.

[0036] Als Elektrolyt kann ein Gemisch aus den Komplexen $\text{K}[\text{AlEt}_4]$, $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ und AlEt_3 eingesetzt werden. Das molare Verhältnis der Komplexe zu AlEt_3 ist vorzugsweise 1:0,5 bis 1:3 und weiter bevorzugt 1:2.

[0037] Die elektrolytische Abscheidung der Schicht kann unter Verwendung einer löslichen Anode, enthaltend die zur Abscheidung beabsichtigten Metalle, durchgeführt werden. Diese Anode kann entweder die zur Abscheidung beabsichtigten genannten Metalle als Metalllegierung enthalten oder aber es können mehrere lösliche Anoden der jeweiligen reinen Metalle eingesetzt werden. Falls eine Schicht enthaltend eine Aluminium/Magnesium-Legierung abgeschieden werden soll, so ist es möglich, eine lösliche Aluminium- und eine ebenfalls lösliche Magnesium-Anode oder aber eine Anode aus einer Aluminium/Magnesium-Legierung zu verwenden. Die elektrolytische Abscheidung kann auch unter Verwendung einer unlöslichen Anode erfolgen.

[0038] Die elektrolytische Beschichtung aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 - 105 °C durchgeführt. Bevorzugt ist eine Temperatur des Galvanisierungsbad von 91 - 100 °C.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform wird auf das Substrat, bevor in Schritt a) die Schicht galvanisch aufgebracht wird, eine den elektrischen Strom leitende Schicht aufgebracht. Die den elektrischen Strom leitende Schicht kann mit jedem Verfahren auf das Substrat aufgebracht werden, welches dem Fachmann bekannt ist. Vorzugsweise wird die den elektrischen Strom leitende Schicht durch Metallisierung auf das Substrat aufgebracht.

[0040] In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Temperatur und/oder die Dauer der Wärmebehandlung so gewählt, dass zumindest im Grenzbereich zwischen Substrat und aufgebrachter Schicht des Schrittes a) eine Legierung, enthaltend Metall der Oberflächenschicht des Substrates und Metall und/oder Metall-Legierungen der aufgebrachten Schicht gebildet wird. Hierbei sind die Temperatur und/oder die Dauer der Wärmebehandlung so zu wählen, dass sie auf die Eigenschaften des Substrates und der spezifischen aufgebrachten Schicht abgestimmt sind.

[0041] Durch die Wärmebehandlung bildet sich generell an der Oberfläche des beschichteten Werkstückes eine intermetallische Phase, bei der die in Schritt a) aufgebrachte Schicht entweder partiell oder durchgängig in die intermetallische Phase umgewandelt wird.

[0042] Alternativ ist es möglich, das beschichtete Substrat unterhalb/entlang der Liquiduslinie des entstehenden Werkstoff-Gemisches zu tempern. Die Liquiduslinie ist die Schmelztemperatur des gebildeten Werkstoffgemisches in Abhängigkeit von der spezifischen Zusammensetzung. Im Fall, dass eine Aluminiumschicht auf ein Magnesium-Substrat aufgebracht wird, ist zunächst der Anteil an Aluminium in der Oberflächenschicht 100 %. Während der Wärmebehandlung wird sich eine Magnesium-Aluminium-Legierung bilden, welche einen spezifischen Schmelzpunkt hat. Wenn nun die Temperatur während der Wärmebehandlung so gewählt wird, dass gerade der Schmelzpunkt der sich gebildeten Legierung erreicht, bzw. knapp unterschritten wird, so ist diese Wärmebehandlung als Wärmebehandlung unterhalb/entlang der Liquiduslinie des entstehenden Werkstoffgemisches zu verstehen.

[0043] Alternativ ist es möglich, dass die Wärmebehandlung des beschichteten Substrates so durchgeführt wird, dass an der Oberfläche des beschichteten Substrates eine flüssige Phase entsteht. Man erreicht dies dadurch, dass bei einer Temperatur behandelt wird, die höher ist, als die Schmelztemperatur der entstehenden Oberflächenschicht.

[0044] Die Wärmebehandlung kann unter einer Schutzgasatmosphäre erfolgen. Hierbei ist es bevorzugt, dass ein Schutzgas verwendet wird, welches mit dem beschichteten Werkstoff nicht reagiert. Vorzugsweise ist das Schutzgas ein Edelgas, wie z.B. Argon. Es ist allerdings nicht notwendig, dass die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre erfolgt. Alternativ kann die Wärmebehandlung auch an Luft erfolgen.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform kann, nachdem in Schritt a) die Schicht aufgebracht wurde und bevor die Wärmebehandlung des Schrittes b) erfolgt, die Schicht einer weiteren Behandlung unterzogen werden. Hierbei können alle Behandlungsverfahren verwendet werden, die dem Fachmann geläufig sind. Insbesondere kann die Behandlung eine anodische Oxidation sein, welche vorzugsweise das Eloxieren der Schicht ist. Eine solche Behandlung bietet sich an, wenn in Schritt a) eine Schicht enthaltend Aluminium aufgebracht wurde.

[0046] Das in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzte beschichtete Werkstück ist vorzugsweise eine Gestellware, eine Schüttgutware, ein Endlosprodukt oder ein Formteil. Vorzugsweise ist das beschichtete Werkstück ein Draht, ein Band, eine Schraube, eine Mutter, eine Betonverankerung, ein Maschinenbauteil, ein Triebwerk, ein Triebwerksteil oder eine Turbinenschaufel.

[0047] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Werkstücke besitzen eine haftfeste Korrosionsschutzschicht, die eine nur sehr geringe Neigung zur bimetalischen Korrosion aufweisen und dauerhaft haltbar sind. Es wird somit ein Korrosionsschutz für korrosionsempfindliche Leichtmetalle, insbesondere Aluminiumlegierung und Magnesiumwerkstoffe gefunden, mit einem weitgehend an den Grundwerkstoff angepassten Ruhepotential.

[0048] Im Falle des Magnesiums wird Kontaktkorrosion vermieden, indem das Magnesium mit einem Überzug ver-

sehen wird, der gegenüber dem Substratwerkstoff keine aktive Anode darstellt, gleichzeitig aber mit Zink, Aluminium und Zink/Aluminium- sowie Aluminium/Magnesium-Legierungen verträglich ist und diese weder angreift noch von diesen angegriffen wird.

[0049] Weiterhin wird auch die Verbesserung der Lackierfähigkeit von Magnesiumwerkstoffen erreicht, indem diese mit einem Substrat verträglichen Überzug versehen werden, welcher im Niedrigzinkverfahren einschließlich der Bi- und Triktionverfahren phosphatiert werden kann. Wenn so beschichtete Substrate mit Befestigungsmitteln versehen werden, tritt unerwarteter Weise keine Beeinträchtigung der beschichteten Substrate auf. Insbesondere bei Verwendung von Befestigungsmitteln, die mit Aluminium/Magnesium-Legierungen beschichtet sind und dadurch sehr hart, spröde und wenig duktil sind wird die Beschichtung während der Montage nicht beschädigt und haftet fest am beschichteten Werkstoff. Da somit die entsprechende Korrosionsschutzschicht nicht beschädigt wird, ist der beschichtete Werkstoff dauerhaft auch nach der Montage vor Korrosion und insbesondere vor Kontaktkorrosion geschützt.

[0050] Derartige Vorteile weisen die aus dem Stand der Technik bekannten Werkstücke aus Magnesium, die lediglich mit einer Aluminiumschicht beschichtet sind, nicht auf. Aufgrund der geringen Haftfestigkeit wird die Oberflächenschicht bei der Montage leicht zerstört oder angegriffen. Darüber hinaus liegt auch eine höhere Kontaktkorrosion vor, da an der Grenzfläche zwischen Magnesiumwerkstoff und Aluminiumschicht ein höheres Spannungspotential auftritt, als im Falle der erfindungsgemäßen intermetallischen Phasen. Auch dies führt zu einer verstärkten Kontaktkorrosion am Werkstoff sowie zur Zerstörung der Aluminiumschicht durch das basische Korrosionsmilieu..

[0051] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

[0052] Es wurden bei verschiedenen Temperaturen Proben hergestellt, wobei der Werkstoff aus Magnesium bestand und die Beschichtung aus Aluminium bzw. Zink.

[0053] Nach der entsprechenden Wärmebehandlung wurden die erhaltenen Schichten mittels fester Elektronenmikroskopie charakterisiert und mittels einer Elektronenstrahlmikrosonde quantitativ analysiert.

[0054] Die Wärmebehandlung der Proben erfolgte in normalen Atmosphärenkammeröfen unter Argonatmosphäre.

[0055] Im Falle des Systems Magnesium/Aluminium wurden die Proben mit aprotischen Lösungen aluminisiert. Im Falle des Systems Magnesium/Zink wurde eine Zinkschicht zu 20 % außenstromlos und zu 80 % galvanisch aufgetragen

Beispiel 1 System Magnesium galvanisch aluminisiert

[0056] Auf ein Magnesiumsubstrat einer Magnesiumlegierung AZ91 wurde eine ca. 12 µm dicke Aluminiumschicht galvanisch aufgebracht.

Beispiel 1 A Versuchsreihe bei 460 °C

[0057] Mehrere Proben von Magnesium mit Aluminium beschichtet wurden auf eine Temperatur von 460 °C für 30 Minuten erhitzt. Die Proben wurden anschließend wie oben beschrieben untersucht. Es zeigte sich, dass sich im Bereich des Übergangs zwischen Überzug und Grundwerkstoff ein Konzentrationsausgleich zwischen Magnesium und Aluminium stattgefunden hat. Die Gesamtschichtdicke ist auf 20 µm angestiegen. In dieser Legierungsschicht konnte ein Aluminiumgehalt von 37 Atom-% nachgewiesen werden, was in etwa der intermetallischen Phase $Al_{12}Mg_{17}$ entspricht.

Beispiel 1 B Versuchsreihe bei 465 °C

[0058] In gleicher Weise wie in Beispiel 1 A wurden die Proben diesmal auf 465 °C für einen Zeitraum von 9 Minuten erhitzt. Die Untersuchung der abgekühlten Proben zeigte, dass zwischen dem Magnesiumwerkstoff und der Aluminiumschicht Diffusion auftritt. Es wurde ein Schichtwachstum von über 50 µm mit einem Aluminiumgehalt von etwa 35 Atom-% ermittelt, was auf eine intermetallische Phase Al_2Mg_3 hindeutet.

[0059] Die Versuche zeigen, dass es möglich ist, Reinaluminiumüberzüge auf Magnesium abzuscheiden und diese durch eine nachträgliche Wärmebehandlung in Legierungsüberzüge umzuwandeln.

Beispiel 2 System Magnesium galvanisch verzinkt

[0060] Diese Versuche wurden mit dem Grundwerkstoff Magnesium und einer Beschichtung aus Zink durchgeführt. Als Grundwerkstoff wurde eine Magnesiumlegierung AZ91 eingesetzt, auf die üblicherweise eine Zinkschicht zu 20 % außenstromlos und zu 80 % galvanisch aufgebracht wurde. Die Schichtdicke auf der Probe betrug 12 µm.

[0061] Bei allen Diffusionsversuchen, die nachfolgend beschrieben werden, konnte ein vielschichtiger Aufbau der Probenrandzone abhängig von der Zusammensetzung ermittelt werden. Nachfolgend werden die folgenden Kategorien

für die verschiedenen Schichten verwendet.

[0062] Als Schicht A wird die ursprünglich abgeschiedene Reinzinkschicht charakterisiert. Deren Zusammensetzung kann nach der Diffusionsbehandlung bis hin zu 14 Atom-% Magnesiumanteilen beinhalten. Sie kann somit in ihrer Zusammensetzung zwischen fast reinem Zink über das Zweiphasengebiet Zink/Mg₂Zn₁₁ bis hin zum reinen Mg₂Zn₁₁ schwanken.

[0063] Als Schicht B gelten im Folgenden die Schichten, welche ungefähr die Zusammensetzung MgZn₂ aufweisen.

[0064] Die Charakterisierung als Schicht C gilt für Schichten mit einem Zinkgehalt um 60 Atom-% Zink, was in etwa einer Zusammensetzung Mg₂Zn₃ entspricht.

[0065] Für eine Verarmung der Schichten auf Werte zwischen 28 Atom-% und 52 Atom-% Zink sollen die Schichten als C' deklariert werden. Dies entspricht einem Zusammensetzungsbereich, der die intermetallischen Phasen MgZn und Mg₇Zn₃ bzw. das Magnesium reiche Eutektikum enthalten kann.

[0066] Mit Schicht D wird ein System mit weniger als 8 Atom-% Zink charakterisiert, dass aus dem Substratwerkstoff durch Zinkeinlagerung entstanden ist, ohne dass eine vollständige Bildung intermetallischer Phasen zu verzeichnen wäre. Es kann daher aus seinem Mischkristall (MKr), welcher maximal 2,4 Atom-% Zink enthalten kann und zusätzlich einem gewissen Anteil zinkarmer intermetallischer Phasen bestehen.

Beispiel 2 A Versuchsreihe bei 350 °C

[0067] Die Proben wurden in der oben beschriebenen Weise für einen Zeitraum von 30 bzw. 90 bzw. 180 Minuten auf 350 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die erhaltenen Schichtstrukturen untersucht, die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung und Dicken der gefundenen Schichten.

Tabelle 1

Zeit in Minuten	Schicht A	Schicht C	Schicht C'	Schicht D
30	90 At.-% Zn 8 µm	60 At.-% Zn 2 µm	43 At.-% Zn 3 µm	MKr 15 µm
90	89 At.-% Zn 5 µm	60 At.-% Zn 2 µm	52 At.-% Zn 10 µm	MKr 15 µm
180	84 At.-% Zn 5 µm	Schicht C vollständig in Schicht C' übergegangen	43 At.-% Zn 15 µm	MKr 45 µm

[0068] Die Tabelle zeigt, dass bei der Wärmebehandlung eine Einwanderung des Zinks in das Magnesium, insbesondere entlang der Korngrenzen stattfindet. Die äußere Schicht A erhält durch Einwanderung von Magnesium aus dem Grundwerkstoff einen geringeren Gehalt an Reinzink. Die Schichten B und C entstehen durch Diffusion des an der Oberfläche befindlichen Zinks in das Substrat bzw. auch durch Magnesiumdiffusion in umgekehrter Richtung nach außen. Durch die Vermischung stellt sich ein Schichtwachstum von ca. 300 % ein.

Beispiel 2 B

[0069] Dieselbe Versuchsreihe wie in Beispiel 2A wurde bei Temperaturen von 380 °C durchgeführt. Hierbei wurden Aufheizungszeiten zwischen 15 Minuten und 90 Minuten eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt den Aufbau der erhaltenen Schichten.

Tabelle 2

Zeit in Minuten	Schicht A	Schicht B	Schicht C'	Schicht D
15	78 - 90 At.-% Zn 6 µm porös Mg ₂ Zn ₁₁		ca. 25 At.-% Zn 4 µm	1-3 At.-% Zn 8 µm
15	87 At.-% Zn 6 µm porös Mg ₂ Zn ₁₁		26 + 32 At.-% Zn 4 µm	1-3 At.-% Zn 8 µm
30	8 µm porös		35 At.-% Zn 6 µm	< 2 At.-% Zn 8 µm

Tabelle fortgesetzt

Zeit in Minuten	Schicht A	Schicht B	Schicht C'	Schicht D
30	8 μm porös		35-37 At.-% Zn 7 μm	2 At.-% Zn 10 μm
60	Umwandlung von Schicht A in Schicht B	72 At.-% Zn 8 μm porös	35-37 At.-% Zn 10 μm	2 At.-% Zn 10 μm
90	Umwandlung von Schicht A in Schicht B	38 At.-% Zn 8 μm stark porös MgZn_2	32 At.-% Zn 20 μm	2 At.-% Zn 20 μm

[0070] Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass im Falle der außen liegenden Schicht A diese mit zunehmender Auslagerungszeit an Zink verarmt, von maximal 90 Atom-% auf 66 Atom-% und somit in Schicht B umgewandelt wird. Der Verlauf der Porosität ist in etwa proportional mit der Zinkverarmung. Die Schicht nimmt mit steigender Auslagerungszeit an Dicke ab. Die Schicht B entsteht offensichtlich durch Umwandlung aus Schicht A.

[0071] Der als Schicht C' charakterisierte Teil verarmt ebenfalls nach einer primären Anreicherungsphase im Laufe der Zeit an Zink. Nach dem Erreichen eines Maximums der Schichtdicke wird dieser Teil wieder dünner. Er breitet sich weiterhin vorwiegend entlang der Korngrenzen aus. Die Schicht D wurde stets mit einer Zinkkonzentration kleiner gleich 3 Atom-% vorgefunden und dürfte somit homogen sein. Diese Schicht zeigt weiterhin einen fließenden Übergang zum Zinkgehalt des Substrates und lässt ein Maximum in der Schichtdicke als Funktion der Zeit erwarten.

[0072] Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Bildung von Legierungsschichten durch Wärmebehandlung von Zinküberzügen auf Magnesiumsubstraten gut möglich ist. Im Prozess treten intermediäre Flüssigkeitsphasen auf, die zum Zeitpunkt der Beendigung der Wärmebehandlung die resultierenden Legierungsschichten fest oder zumindest teilweise fest vorliegen lassen.

[0073] Es wurde weiterhin gefunden, dass die Schichtzusammensetzung bedingt durch die Vielzahl der möglichen intermetallischen Phasen sehr komplex ist. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Legierungsschichten verglichen mit den eingangs vorliegenden Reinzinkschichten durch Magnesiumeinbau und die damit verbundene Dichteabnahme einen erheblichen Zuwachs an Volumen und Dicke erfahren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung umfassend die Schritte:

a) galvanische Abscheidung einer oder mehrerer Schichten, enthaltend mindestens ein Metall und/oder eine Metalllegierung ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Magnesium, Zink auf einem Substrat aus Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung, und wobei das Substrat und die darauf aufgetragene Schicht oder im Falle von mehreren Schichten zwei benachbarte Schichten nicht aus demselben Metall oder derselben Metalllegierung bestehen,

b) Wärmebehandlung des beschichteten Substrates bei einer Temperatur zwischen 200 °C und 800 °C, so dass zumindest die Oberflächenschicht des Substrates und die in Schritt a) aufgetragene Schicht/Schichten teilweise und/oder vollständig ineinander diffundieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung besteht.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht des Schrittes a) aus einem nicht-wässrigen Elektrolyten oder aus einem wässrigen Elektrolyten aufgebracht wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Aluminium, Magnesium, Zink, Titan oder Legierungen derselben besteht.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung besteht und die Schicht des Schrittes a) aus Aluminium, Zink oder Legierungen derselben besteht.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht und die Schicht des Schrittes a) aus Magnesium, Zink oder Legierungen derselben besteht.
- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung besteht und die erste Schicht (Zwischenschicht) des Schrittes a) aus Aluminium, Zink oder Legierungen derselben besteht und die zweite Schicht des Schrittes a) aus Aluminium, Magnesium, Zink oder Legierungen derselben.
- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht und die erste Schicht (Zwischenschicht) des Schrittes a) aus Magnesium, Zink oder Legierungen derselben besteht und die zweite Schicht des Schrittes a) aus Aluminium, Magnesium, Zink oder Legierungen derselben.
- 15 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur und/oder die Dauer der Wärmebehandlung des Schrittes b) so gewählt ist, dass zumindest im Grenzbereich zwischen Substrat und aufgebrachter Schicht des Schrittes a) eine Legierung, enthaltend Metall der Oberflächenschicht des Substrates, und Metall und/oder Metalllegierung der aufgetragenen Schicht, gebildet wird.
- 20 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Wärmebehandlung des Schrittes b) zwischen 250 °C und 700 °C, vorzugsweise zwischen 300 °C und 650 °C und am meisten bevorzugt zwischen 320 °C und 550 °C liegt.
- 25 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dauer der Wärmebehandlung des Schrittes b) zwischen 1 Sekunde und 5 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Sekunden und 2 Stunden und am meisten bevorzugt zwischen 1 Minute und 1 Stunde liegt.
- 30 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** nachdem in Schritt a) die Schicht aufgebracht wurde und bevor die Wärmebehandlung des Schrittes b) erfolgt, die Schicht einer weiteren Behandlung unterzogen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung eine anodische Oxidation ist, welche vorzugsweise das Eloxieren der Schicht ist.
- 35 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das beschichtete Werkstück eine Gestellware, eine Schüttgutware, ein Endlosprodukt oder ein Formteil ist, wobei das beschichtete Werkstück vorzugsweise ein Draht, ein Band, eine Schraube, eine Mutter, eine Beton-Verankerung, ein Maschinenbauteil, ein Triebwerk, ein Triebwerksteil oder eine Turbinenschaufel ist.
- 40 15. Beschichtetes Werkstück, erhältlich nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.
- 45 16. Beschichtetes Werkstück nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das beschichtete Werkstück eine Gestellware, eine Schüttgutware, ein Endlosprodukt oder ein Formteil ist, wobei das beschichtete Werkstück vorzugsweise ein Draht, ein Band, eine Schraube, eine Mutter, eine Beton-Verankerung, ein Maschinenbauteil, ein Triebwerk, ein Triebwerksteil oder eine Turbinenschaufel ist.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 3745

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 2 437 612 A (HANS OSBORG) 9. März 1948 (1948-03-09) * Spalte 1, Absatz 1 * * Spalte 3, Zeilen 30-32,47-55 * * Spalte 8, Zeilen 34,35,58-68 * * Spalte 11, Zeilen 16-30 * * Spalte 13, Zeile 73 - Spalte 14, Zeile 3 * * Spalte 14, Zeilen 29-40 * -----	1-5, 9-12, 14-16	C25D5/50 C25D5/30 C25D5/10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 12, 3. Januar 2001 (2001-01-03) & JP 2000 239862 A (KOBE STEEL LTD), 5. September 2000 (2000-09-05) * Zusammenfassung *	1-5,9, 11,14-16	
X	CA 1 285 857 C (CANADA MINISTER DEFENCE) 9. Juli 1991 (1991-07-09) * Seite 1, Zeilen 1-4 * * Seite 2, Zeilen 13-27 * * Seite 3, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 17 * * Seite 7, Zeilen 1-4 * -----	1,3,4,6, 9-11, 14-16	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25D
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199430 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1994-245937 XP002308039 & JP 06 179997 A (NIPPON STEEL CORP) 28. Juni 1994 (1994-06-28) * Zusammenfassung * ----- -/--	1,3,4,6, 9-11, 14-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 2. Dezember 2004	Prüfer Zech, N
KATEGORIE DER GENANNTE 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

5

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 3745

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 1993-140710 XP002308041 & JP 05 078888 A (NIPPON STEEL CORP) 30. März 1993 (1993-03-30) * Zusammenfassung *	1,3,4,6, 9-11, 14-16	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0180, Nr. 82 (C-1164), 10. Februar 1994 (1994-02-10) & JP 5 287469 A (SKY ALUM CO LTD), 2. November 1993 (1993-11-02) * Zusammenfassung *	1,3,4,6, 9-11, 14-16	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0102, Nr. 03 (C-360), 16. Juli 1986 (1986-07-16) & JP 61 044194 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD), 3. März 1986 (1986-03-03) * Zusammenfassung *	1,3,4,6, 9,10, 14-16	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0181, Nr. 50 (C-1179), 14. März 1994 (1994-03-14) & JP 5 320951 A (NIPPON STEEL CORP), 7. Dezember 1993 (1993-12-07) * Zusammenfassung *	1,3,4,6, 9-11, 14-16	
X	DE 102 57 737 B (THYSSEN KRUPP STAHL AG) 26. Februar 2004 (2004-02-26) * Absätze [0003], [0013], [0014], [0019], [0025] - [0027] * * Ansprüche 1,7,8 * ----- -/-	1,3,4, 9-12, 14-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 2. Dezember 2004	Prüfer Zech, N
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

5
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 3745

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 874 101 C (STANDARD STEEL SPRING COMPANY) 20. April 1953 (1953-04-20) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 13 * * Ansprüche 1-3 *	1,7-12	
A	GB 356 443 A (EDWARD SMITH; AUTOMATIC TELEPHONE MFG CO LTD; CHARLES ALOYSIUS VELARDE) 10. September 1931 (1931-09-10) * Ansprüche 1,3 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 2. Dezember 2004	Prüfer Zech, N
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

5
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 10 3745

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-12-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2437612 A	09-03-1948	KEINE	
JP 2000239862 A	05-09-2000	KEINE	
CA 1285857 C	09-07-1991	KEINE	
JP 6179997 A	28-06-1994	KEINE	
JP 5078888 A	30-03-1993	KEINE	
JP 5287469 A	02-11-1993	JP 2513559 B2	03-07-1996
JP 61044194 A	03-03-1986	JP 1723181 C	24-12-1992
		JP 4013437 B	09-03-1992
JP 5320951 A	07-12-1993	KEINE	
DE 10257737 B	26-02-2004	DE 10257737 B3	26-02-2004
		WO 2004053203 A2	24-06-2004
DE 874101 C	20-04-1953	KEINE	
GB 356443 A	10-09-1931	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82