

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2011 (14.07.2011)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/083134 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 26/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/050125

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Januar 2011 (06.01.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010004241.2 8. Januar 2010 (08.01.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **H.C. Starck GmbH** [DE/DE]; Im Schleeke
78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WAAG, Ulf** [DE/DE];
Am Ziel 18, 79713 Bad Säckingen (DE). **KELLER,
Hans** [DE/DE]; Schweizer Blick 33, 79725
Laufenburg/Binzgen (DE). **BALDUS, Hans-Peter**
[DE/DE]; Wohnpark 2, 95189 Köditz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONAL LAYERS ON THE SURFACES OF WORKPIECES, FUNCTIONAL
LAYER PRODUCED IN THIS WAY AND CORRESPONDING WORKPIECE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FUNKTIONSSCHICHTEN AUF DER OBERFLÄCHE VON
WERKSTÜCKEN, EINE SO HERGESTELLTE FUNKTIONSSCHICHT UND EIN ENTSPRECHENDES WERKSTÜCK

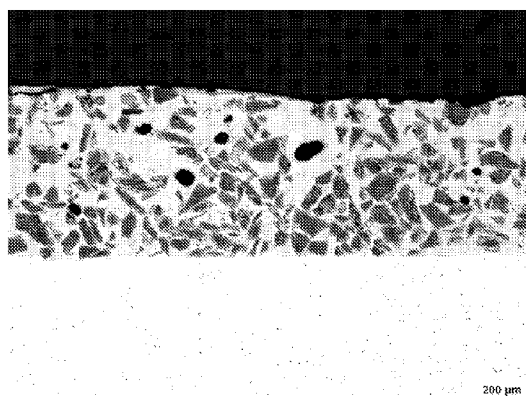


Fig.1 Ausbildung einer gleichmäßigen Schichtdicke der Verschleißschicht
AA

AA Forming a uniform layer thickness of the wear protection layer

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing functional layers, in particular wear protection and/or anti-corrosi-
on layers, on the surfaces of workpieces. The aim of the invention is to provide possibilities for producing functional layers on
workpiece surfaces, wherein a wide variety of functional layers can be produced easily, flexibly and cost-effectively and no influ-
ence of the actual workpiece material is triggered. In the method according to the invention, a film-shaped preliminary product
formed of a polymer, with metal particles being embedded in said product, is positioned with respect to a surface region of a
workpiece to be provided with a functional layer and brought in contact with the surface. Subsequently, the surface is irradiated
with a laser beam or electron beam, while simultaneously performing a relative movement of the workpiece and laser or electron
beam. During the irradiation, organic components of the preliminary product are thermally decomposed and the metal is at least
partially melted, whereby the functional layer is formed. The thermal decomposition starts prior to the melting.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/083134 A1

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Funktionsschichten, insbesondere Verschleiß- und/oder Korrosionsschutzschichten, auf der Oberfläche von Werkstücken. Aufgabe der Erfindung ist es, Möglichkeiten für die Herstellung von Funktionsschichten auf Werkstückoberflächen anzugeben, bei denen unterschiedlichste Funktionsschichten einfach, flexibel und kostengünstig hergestellt werden können und keine Beeinflussung des eigentlichen Werkstückwerkstoffs hervorgerufen wird. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ein mit einem Polymer gebildetes folienförmiges Vorprodukt, in dem metallische Partikel eingebettet sind, zu einem mit einer Funktionsschicht zu versehenen Oberflächenbereich eines Werkstücks positioniert und mit der Oberfläche in Kontakt gebracht. Anschließend wird die Oberfläche mit einem Laserstrahl oder Elektronenstrahl, bei gleichzeitiger Relativbewegung von Werkstück und Laser- oder Elektronenstrahl, bestrahlt. Bei der Bestrahlung werden organische Bestandteile des Vorprodukts thermisch zersetzt und das Metall zumindest teilweise aufgeschmolzen und dabei die Funktionsschicht ausgebildet wird. Dabei beginnt die thermische Zersetzung vor dem Aufschmelzen.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FUNKTIONSSCHICHTEN AUF DER OBERFLÄCHE VON
WERKSTÜCKEN, EINE SO HERGESTELLTE FUNKTIONSSCHICHT UND EIN ENTSPRECHENDES
WERKSTÜCK

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von Funktionsschichten, insbesondere Verschleiß-
und/oder Korrosionsschutzschichten, auf der Oberflä-
che von Werkstücken. Sie betrifft weiter eine mit dem
Verfahren hergestellte Funktionsschicht und ein Werk-
10 stück mit Funktionsschicht. Dabei werden entsprechend
beanspruchte Oberflächen oder Bereiche der Oberfläche
von im Wesentlichen metallischen Werkstücken mit sol-
chen Schichten versehen, um die Lebensdauer bei ent-
sprechenden Umgebungs- oder Einsatzbedingungen zu er-
15 höhen. Es kann auch an Werkstücken einsatzbedingt
aufgetretener Verschleiß oder anderweitig aufgetrete-
ner Werkstoffabtrag wieder ausgeglichen werden.

Üblicherweise werden solche Funktionsschichten durch
20 Werkstoffauftrag mit thermischen Verfahren herge-
stellt. Sie sind aus einem anderen Werkstoff als das
eigentliche Werkstück gebildet, und die Eigenschaften
von Werkstückwerkstoff und Funktionsschichtwerkstoff
unterscheiden sich dabei, um unterschiedliche Funkti-
25 onen erfüllen zu können. Funktionsschichten können
insbesondere für eine Reduzierung des Verschleißes,
für verbesserte tribologische Eigenschaften oder auch
einen besseren Schutz vor Korrosion eingesetzt wer-
den.

30 Dabei wird beispielsweise pulvermetallurgisch ein
Auftrag durchgeführt, bei dem auf die jeweilige Werk-
stückoberfläche ein Pulver aufgebracht und dann eine
Erwärmung bis zum Aufschmelzen durchgeführt wird. Da-
35 bei kann die zur Erwärmung führende Energie in unter-
schiedlicher Form aufgebracht werden. Häufig wird La-

serstrahlung hierfür eingesetzt. Dabei ist es aber schwierig, eine homogene Schicht und insbesondere eine konstante Schichtdicke mit einem homogenem Werkstoff innerhalb des Volumens der Schicht zu erreichen. Außerdem können Verluste des eingesetzten Pulvers nicht vermieden werden, was einen erheblichen Kostenfaktor darstellt.

Lediglich begrenzt können diese Nachteile beseitigt werden, indem ein Auftrag eines Pulvers mit einem geeigneten Binder in pastöser Konsistenz erfolgt, wie dies beispielsweise in DE 39 36 479 A1 beschrieben ist.

Es ist auch bekannt, metallische plattenförmige Elemente, die aus einer geeigneten Metalllegierung gebildet sind, aufzuschweißen. Damit können aber nicht alle gewünschten Eigenschaften von Funktionsschichten erreicht werden.

In der jüngeren Vergangenheit wurden Folien eingesetzt, in denen geeignete Metalle und Hartstoffe in Partikelform in einer organischen Matrix enthalten sind. Diese Folien sollen dabei auf die jeweilige Oberfläche eines Werkstücks aufgelegt und dann innerhalb eines Ofens gesintert werden, wobei bei der Erwärmung die organischen Bestandteile erst ausgetrieben werden, bevor die Sinterung erfolgt oder eine in der Folie enthaltene bei niedriger Temperatur schmelzende Komponente schmilzt.

Hierfür sind aber hohe Temperaturen oberhalb 900 °C erforderlich, die aber Veränderungen im Gefüge des Werkstückwerkstoffs hervorrufen, was wiederum unerwünscht ist, da dessen Eigenschaften für die jeweilige Applikation bzw. Belastung des Werkstücks ausge-

wählt sind.

Bei Versuchen Funktionsschichten mit dem Einsatz solcher Folien und üblichen thermischen Verfahren hat es sich herausgestellt, dass bei Einsatz von Plasma, wie dem PDA-Verfahren, ein Verbrennen auftritt und eine Ausbildung von Funktionsschichten nicht möglich war.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung Möglichkeiten für die Herstellung von Funktionsschichten auf Werkstückoberflächen anzugeben, bei denen unterschiedlichste Funktionsschichten einfach, flexibel und kostengünstig hergestellt werden können und keine Beeinflussung des eigentlichen Werkstückwerkstoffs hervorgerufen wird.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst. Anspruch 12 ist auf eine mit dem Verfahren hergestellte Funktionsschicht und Anspruch 13 auf ein Werkstück mit Funktionsschicht gerichtet. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten technischen Merkmalen realisiert werden.

Erfindungsgemäß wird so vorgegangen, dass ein mit einem Polymer, in dem metallische Partikel eingebettet sind, gebildetes Vorprodukt zu einem mit einer Funktionsschicht zu versehenen Oberflächenbereich positioniert und mit der Oberfläche in Kontakt gebracht wird. Anschließend wird die Oberfläche mit einem Laserstrahl oder Elektronenstrahl, bei gleichzeitiger Relativbewegung von Werkstück und Laser- oder Elektronenstrahl, bestrahlt. Dadurch werden organische Bestandteile des Vorprodukts thermisch zersetzt und das Metall zumindest teilweise aufgeschmolzen und dabei

die Funktionsschicht ausgebildet. Dabei zersetzt sich
zumindest ein Hauptteil der organischen Komponenten
und ein überwiegender Teil der metallischen Partikel
sollte aufgeschmolzen werden. Bei dieser thermischen
5 Behandlung können die unterschiedlichen Temperaturen
ausgenutzt werden. So liegen die Temperaturen bei de-
nen eine thermische Zersetzung auftritt (in der Regel
zwischen 200 °C bis 500 °C) in den überwiegenden Fäl-
len unterhalb der Schmelztemperatur einsetzbarer Me-
10 talle oder Metalllegierungen, so dass die thermische
Zersetzung vor dem Aufschmelzen beginnt. Die thermi-
sche Zersetzung sollte zumindest vor Beginn des Auf-
schmelzens weitestgehend abgeschlossen sein. Dies
kann dadurch erreicht werden, dass die Temperaturer-
15 höhung im bestrahlten Bereich gezielt beeinflusst
wird. Hierfür kann die Leistung der Strahlungsquelle,
die Energiedichte im Brennfleck sowie die Bestrah-
lungszeit, z.B. durch eine geeignete Vorschubge-
schwindigkeit, gezielt gewählt werden.

20 Insbesondere ist es daher also günstig, wenn bei der
Bestrahlung zumindest der überwiegende Teil (Haupt-
teil) der organischen Bestandteile zuerst thermisch
zersetzt wird, und wenn danach zumindest der überwie-
25 gende Teil des Metalls zumindest teilweise aufge-
schmolzen wird und dabei die Funktionsschicht ausge-
bildet wird.

Die bei der Erfindung einsetzbaren folienförmigen
30 Vorprodukte können je nach gewünschter Funktions-
schicht ausgebildet sein. Dies betrifft deren Ges-
talt, Form, die Dimensionierung und die Konsistenz.
So können auch bereits aus dem Stand der Technik be-
kannte flexibel verformbare Folien, die Metall- und
35 ggf. auch Hartstoffpartikel enthalten, eingesetzt
werden. Folien, die bei bei der Erfindung einsetzba-

ren Vorprodukten eingesetzt werden können, stellen flächige Elemente dar, die Partikel in einer polymeren Matrix so eingebettet sind, dass die Partikel bei normaler Umgebungstemperatur fixiert innerhalb der Folie gehalten sind. Die Partikel können ihre jeweilige Position erst bei der thermischen Behandlung, die erfindungsgemäß mit einem Laserstrahl oder Elektronenstrahl erfolgt, und dem Überschreiten einer Mindesttemperatur verändern. Bis dahin sind alle Partikel im Polymer gehalten und es können keine Partikel vorab heraus fallen. Eine gewünschte Verteilung der Partikel innerhalb der polymeren Matrix bleibt erhalten, so dass eine reproduzierbare Funktionsschichtausbildung mit jeweils gewünschter Homogenität über die Fläche und/oder das Volumen der erfindungsgemäß hergestellten Funktionsschicht möglich ist. Dadurch lassen sich diese Nachteile des Pulverauftragsschweißens, auch bei Einsatz von Pasten, mit Laserstrahlung vermeiden, da bei diesen bekannten Verfahren nicht ausreichend gewährleistet werden kann, dass die Partikel in der gewünschten Verteilung, insbesondere homogener Verteilung als Funktionsschicht aufgetragen werden können.

Solche Folien können im Foliengussverfahren hergestellt werden. Bei Positionierung und in Kontaktbringen mit der Oberfläche des Werkstücks an der eine Funktionsschicht ausgebildet werden soll, können sich diese Folien begrenzt an eine Oberflächenkontur anpassen. So können Funktionsschichten beispielsweise an konvex oder konkav gekrümmten Oberflächen mit Mindestradien eingesetzt werden. Es können unterschiedliche Formen und Geometrien berücksichtigt werden.

Solche Folien können mit geeigneter und auch über die Fläche konstanter Dicke eingesetzt werden. Die Dicke

sollte im Bereich 0,01 mm bis hin zu 10 mm liegen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, ein Vorprodukt in eine der Oberflächenkontur des zu beschichtenden Werkstücks angepasste Form zu bringen und dann durch Aushärtung oder Polymerisation das Vorprodukt in der der Oberflächenkontur des Werkstücks entsprechenden Form zu fixieren, bevor es mit der jeweiligen Werkstückoberfläche in Kontakt gebracht wird. In diesem Fall können geeignete Polymere oder Polymervorstufen eingesetzt werden. Eine Polymerisation kann durch eine Bestrahlung mit geeigneter elektromagnetischer Strahlung, z.B. UV-Strahlung erreicht werden. Eine Formgebung kann aber auch mit einem geeignet viskosen Harz, das in eine Form gegossen und darin ausgehärtet wird, erfolgen. Im Harz sind dann Metall- und ggf. zusätzlich Hartstoffpartikel dispergiert enthalten.

So vorbereitete Vorprodukte enthalten aber weiterhin noch Polymer. Organische Bestandteile werden erst bei der Bestrahlung thermisch zersetzt. Eine Vorsinterung metallischer Partikel sollte nicht erfolgt sein.

Neben metallischen Partikeln kann in Vorprodukten auch mindestens ein Hartstoff in Partikelform enthalten sein, was sich insbesondere bei der Herstellung von Verschleißschuttschichten anbietet. Hartstoffpartikel können dabei auch mit einer metallischen Hülle versehen oder an Metallpartikel gebunden sein.

Dabei weisen Hartstoffe üblicherweise eine zumindest gegenüber dem Werkstückwerkstoff eine erhöhte Härte auf. Dadurch kann der Verschleißschutz verbessert werden. Hartstoffe sollten eine Härte von mindestens 1000 HV aufweisen. Vorteilhaft sollten sie auch eine bessere chemische oder Beständigkeit gegenüber Korro-

sion aufweisen.

Bei der Erfindung können Vorprodukte eingesetzt werden, in denen bevorzugt Eisen, Kupfer, Aluminium, Titan, Wolfram, Cobalt oder Nickel als Metall enthalten sind. Selbstverständlich können auch Legierungen dieser Metalle enthalten sein.

Als Hartstoffe können die an sich bekannten Carbide, Boride oder Nitride eingesetzt werden. Hierfür sind aber auch Hartstoffeigenschaften aufweisende Oxide geeignet. Es können auch Kombinationen dieser Verbindungen, wie z.B. Carbonitride als Hartstoffe bei der Erfindung eingesetzt werden. Daneben kann auch partikelförmiger Diamant als Hartstoff genutzt werden.

Die jeweiligen Metall-, Hartstoff- und/oder Polymeranteile können auf die jeweils gewünschten Eigenschaften einer herzustellenden Funktionsschicht abgestimmt werden. Der Anteil an organischen Stoffen sollte jedoch 20 Masse-% nicht übersteigen. Der Metallanteil sollte so groß sein, dass eine Binderfunktion des Metalls für in einer Funktionsschicht enthaltene Hartstoffpartikel erfüllt werden kann. Als organische Bestandteile für ein Vorprodukt können organische Binder gemeinsam mit Plastifizierern eingesetzt werden. Diese sollten bei einer Temperatur unterhalb 400 ° C, bevorzugt unterhalb 350 ° C thermisch zersetzt werden können. Bevorzugte Polymere mit einer T_c Ceiling-Temperatur bis zu 200 ° C können halogenierte Polyolefine,, wie PTFE, Polyacetate, Polyacrylate, oder Polymethacrylate oder deren Copolymeren, wie Polyalkylenoxide, Polyvinylalkohole oder deren Derivate (Polyvinylacetate, Polyoxymethylen, oder Polyvinylbutyrate) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polymere Binder aus der Gruppe der Poly-

alkylencarbonate, insbesondere Polypropylencarbonat. Mit diesen Polymeren können bei der Herstellung von Vorprodukten die Feststoffpartikel in der Matrix eingebettet und mit dem Vorprodukt verbunden werden. Die einsetzbaren Polymere sollten mittels eines Lösungsmittels gut löslich und mit weiteren Additiven, wie z.B. Dispergiermitteln einsetzbar sein. Das die partikelförmigen Feststoffe bindende Polymer sollte als Suspension mit geeigneter Viskosität und ausreichender Stabilität einsetzbar und rückstandsfrei thermisch zersetzbar sein. Dies kann mit Polyoxymethylen, Polyacrylat oder Polymethacrylat erreicht werden, die depolymerisieren, so dass dann das dabei frei gesetzte Monomer verbrennen oder verdampfen kann.

Mit einem Polymer als Binder kann die Haltbarkeit und Handhabbarkeit der Vorprodukte in grünfestem Zustand verbessert werden. Eine Rissbildung beim Trocknen kann vermieden werden.

Geeignete Plastifizierer (Weichmacher) sind beispielsweise Phthalate, (wie Benzylphthalat, Leime, Wachse, Gelatine, Dextrin, Gummiarabicum, Öle, insbesondere Parafinöl oder auch Polymere, wie z.B. Polyalkylene, insbesondere Polyethylen. Mit einem oder mehreren Plastifizierern kann die Glasübergangstemperatur des polymeren Binders reduziert und die flexible Verformbarkeit des Vorprodukts verbessert werden. Ein Plastifizierer kann in die Netzstruktur des polymeren Binders eindringen und dadurch die Viskosität herabsetzen. Durch geeignete Wahl von Polymer(en) und Plastifizierer(n) sowie der jeweiligen enthaltenen Anteile kann die Reißfestigkeit, Verform- und Dehnbarkeit vorteilhaft beeinflusst werden. Auch Plastifizierer sollten bei den vorab zu den Polymeren genannten Temperaturen thermisch und dabei rückstands-

frei zersetzt werden können.

Das mindestens eine in einem Vorprodukt enthaltene Polymer sollte die jeweilige eingesetzte Laserstrahlung gut absorbieren oder entsprechend geeignete besser absorbierende Additive enthalten.

Vorprodukte können vorteilhaft mit Hilfe eines Haftvermittlers (z.B. eines Haftklebstoffes oder Schmelzklebstoffes) an der Werkstückoberfläche fixiert werden, bevor die Bestrahlung erfolgt. Dabei kann die entsprechende Oberfläche des Vorprodukts mit einem Haftvermittler beschichtet sein. Für eine entsprechende Fixierung eines Vorprodukts an der Werkstoffoberfläche kann auch ein Anlösen des Polymers oder einer im Vorprodukt enthaltenen organischen Komponente mit einem geeigneten Lösungsmittel, mit dem die Oberfläche benetzt wird, erfolgen. Anschließend kann ein so vorbereitetes Vorprodukt auf die Werkstückoberfläche aufgelegt und nach Entfernung des Lösungsmittels eine ausreichend feste stoffschlüssige Verbindung erhalten werden.

Bei der Erfindung besteht die Möglichkeit auch mehr als ein Vorprodukt für die Herstellung einer Funktionsschicht einzusetzen. Dabei können mindestens zwei Vorprodukte einen Mehrschichtaufbau bilden. In diesem Fall können die Vorprodukte mit Hilfe eines Haftvermittlers miteinander verbunden sein. Es können aber auch Vorprodukte, die mehrschichtig sind, bei der Erfindung eingesetzt werden. Damit ergibt sich die Möglichkeit, Vorprodukte zu verarbeiten, die eine unterschiedliche Konsistenz/Beschaffenheit aufweisen. Es können also unterschiedliche Partikel in einem Polymer eingebettet, unterschiedliche Anteile in den so eingesetzten Vorprodukten eingehalten oder unter-

schiedliche Partikelgrößen enthalten sein.

In dieser Form besteht die Möglichkeit, eine Ausgleichsschicht unmittelbar auf der Werkstückoberfläche auszubilden, auf der dann wiederum die eigentliche Funktionsschicht ausgebildet ist. Dadurch kann beispielsweise die Haftung der Funktionsschicht verbessert werden, indem unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Werkzeug- und Funktionsschichtwerkstoff besser ausgeglichen werden können. Eine Ausgleichsschicht kann aber auch Barrierewirkung haben, um chemische Reaktionen oder eine Diffusion zwischen Bestandteilen der eigentlichen Funktionsschicht und dem Werkstückwerkstoff zu vermeiden.

Bei als Folien ausgebildeten Vorprodukten kann auch deren Dicke variieren. Dies kann auch bei mehrschichtigen Vorprodukten oder mit mehreren stoffschlüssig verbundenen Vorprodukten, die als Lagen miteinander verbunden sind, der Fall sein.

Zum anderen besteht bei Einsatz mehrerer Vorprodukte auch die Möglichkeit der Strukturierung einer herzustellenden Funktionsschicht. In diesem Fall kann beispielsweise ein unmittelbar an der Werkstückoberfläche angeordnetes Vorprodukt vorhanden sein, an dessen Oberfläche in mindestens einem weiteren Bereich ein weiteres Vorprodukt angeordnet ist. Die Fläche des weiteren Vorprodukts kann dabei kleiner als die Fläche des unmittelbar an der Werkstückoberfläche angeordneten Vorproduktes sein, so dass keine vollständige Überdeckung auftritt. So lassen sich beispielsweise Streifen- oder andere Muster an einer Funktionsschicht ausbilden. Dies kann beispielsweise für walzenförmige Oberflächen von Werkzeugen vorteilhaft sein.

In dieser Form können aber auch Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften an einer Funktionsschicht erhalten werden.

5

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann auch eine trennende Formgebung der eingesetzten Vorprodukte vorgenommen werden. Dabei kann dies vorteilhaft auch mit demselben Energiestrahл erfolgen, der auch für die thermische Ausbildung der Funktionsschicht eingesetzt wird. Zum Schneiden einer Kontur kann dann die Bewegung des Brennflecks mit höherer Vorschubgeschwindigkeit durchgeführt und/oder der Brennfleck mit größerer Energiedichte entlang der zu schneidenden Kontur bewegt werden. Nach dem Schneiden können nicht für die Ausbildung der Funktionsschicht zu nutzenden Teile eines Vorproduktes entfernt werden. Diese können dann für die Herstellung einer anderen Funktionsschicht genutzt oder einem Recycling zugeführt werden, wodurch die Kosten reduziert werden können.

10
15
20

Die Bestrahlung des Vorproduktes kann zumindest für das thermische Zersetzen organischer Komponenten so erfolgen, dass der Brennfleck nicht in der Brennpunktebene angeordnet ist, also der Energiestrahл defokussiert wird. Dabei können als Strahlungsquellen bevorzugt Nd:YAG-, Dioden- oder Faserlaser eingesetzt werden.

25

30

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können unterschiedlichste Funktionsschichten an aus unterschiedlichen Werkstoffen hergestellten Werkstücken hergestellt werden. Dabei kann die Erfindung sowohl für die Herstellung neuer Werkstücke, wie auch für deren Reparatur eingesetzt werden. Die Funktionsschichten können mit erhöhter Reproduzierbarkeit hergestellt

35

und dabei Verluste an eingesetzten kostenintensiven Rohstoffen, insbesondere an Hartstoffen, erheblich reduziert werden.

Bei der thermischen Behandlung mit den einzusetzenden Energiestrahlen erfolgt eine lokal begrenzte und äußerst gezielte Erwärmung und Temperaturerhöhung. Insbesondere am Werkstückwerkstoff tritt, im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Vorgehensweisen, eine so geringe Temperaturerhöhung auf, dass eine unerwünschte thermische Beeinflussung dieses Werkstoffes vermieden wird und insbesondere keine Gefügewandlung oder keine Veränderung der Gitterstruktur auftritt.

Außerdem können die Anforderungen an die eingesetzten pulverförmigen Metalle oder Hartstoffe reduziert werden. Dies betrifft einmal deren Verträglichkeit (Kompatibilität) zueinander, insbesondere die chemische Reaktivität und zum anderen die ansonsten erforderliche Fließfähigkeit. Die Fließfähigkeit ist eine Anforderung, die erfüllt werden muss, wenn nur Pulver für einen thermischen Auftrag auf eine Werkstückoberfläche zugeführt und dann zumindest partiell aufgeschmolzen werden soll.

Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden.

Dabei zeigen:

Figuren 1 bis 3 Schliffbilder in verschiedener Vergrößerung einer nach Beispiel 1 hergestellten Funktionsschicht.

Beispiel 1

Mit einem herkömmlichen Foliengießverfahren wurde eine Folie, als Vorprodukt, mit einer konstanten Dicke von 1,5 mm hergestellt. In der Folie A1 waren 2 Masse-% an organischen Komponenten, nämlich Polypropylencarbonat und als Plastifizierer Propylencarbonat enthalten. Außerdem waren als Hartstoffbestandteil 59 Masse-% Wolframschmelzcarbid, das unter der Handelsbezeichnung Macroline kommerziell erhältlich ist, in einem Partikelgrößenbereich von 63 µm bis 180 µm sowie als metallischer Binder 39 Masse-% einer Nickelbasislegierung (3 Masse-% Silicium, 3 Masse-% Bor und dem Rest Nickel) enthalten. Bei Macroline handelt es sich um ein Wolframschmelzcarbid, bei dem jedes Hartstoffpartikel aus WC mit einer dünnen Schicht aus mono-Wolframcarbid (mono-WC) umhüllt ist. Diese Schicht verhindert weitestgehend eine Auflösung der Hartstoffpartikel während des Wärmeeintrages.

Aus der Folie A1 wurden Streifen mit einer Breite von 22 mm und einer Länge von 65 mm herausgeschnitten. Die noch grünste aber flexibel verformbare Folie wurde auf eine Werkstückoberfläche aufgelegt und anschließend mit einem von einer Nd-YAG-Laserlichtquelle, deren maximale Leistung 3 kW beträgt, bestrahlt. Die Laserlichtquelle wurde dabei bei einer Leistung von 700 W kontinuierlich (cw-Mode) betrieben. Der Brennfleck wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2000 mm/min über die Oberfläche der Folie A1 bewegt. Dabei wurde die Nickelbasislegierung aufgeschmolzen, nachdem die organischen Komponenten thermisch zersetzt und so aus dem Vorprodukt entfernt worden sind. Als Schutzgas wurde Argon während der Bestrahlung zugeführt.

Die so ausgebildete Verschleißschuttschicht war aus-

schließlich mit einer Matrix der Nickelbasislegierung in der die Hartstoffpartikel in homogener Verteilung eingebettet waren, gebildet. Die Masseanteile entsprechen in etwa den Ausgangsanteilen abzüglich der 2 Masse-% der organischen Bestandteile, die durch die thermische Zersetzung entfernt worden waren. Dabei wurde ein Werkstück aus einem niedrig legierten Stahl, wie St 35 mit einer Funktionsschicht versehen. Die so hergestellte auf der Werkstückoberfläche hergestellte Funktionsschicht ist in den Figuren 1 bis 3 als Schliffbild gezeigt.

Beispiel 2

Wie beim Beispiel 1 wurde mit einem herkömmlichen Foliengießverfahren eine Folie A2, als Vorprodukt hergestellt, die eine konstante Dicke von 2,0 mm aufwies. In der Folie A2 waren 59 Masse-% Hartstoffpartikel, 39 Masse-% metallischen Partikeln und 2 Masse-% organischen Komponenten enthalten.

Die Hartstoffpartikelmischung enthielt 80 Masse-% Wolframschmelzcarbid (Macroline) mit einem Partikeldurchmesser im Bereich 63 µm bis 180 µm. Außerdem waren 20 Masse-% mono-WC (Typ DM 300, das von der H.C. Starck GmbH mit einem FSSS-Wert von 3,1 µm (Fisher Sub-Sieve Sizer) kommerziell erhältlich ist) enthalten.

Aus der Folie A2 wurde ein Streifen mit einer Breite von 100 mm und einer Länge von 346 mm herausgeschnitten. Die noch grünste aber dabei flexibel verformbare Folie A2 wurde mit Hilfe eines wasserlöslichen Haftvermittlers (Acrysol ASE 60 der von der Firma Rohm-Haas kommerziell erhältlich ist, auf die äußere Oberfläche eines niedriglegierten Stahlrohres (z.B.

St 35) appliziert. Das vorab durch Sandstrahlen an der Oberfläche gereinigte Stahlrohr hatte einen Außendurchmesser von 110 mm und eine Länge von 100 mm. Die Stirnseiten der um den Außendurchmesser gewickelten Folie A2 konnten so auf Stoß verklebt werden.

Der Außendurchmesser des Stahlrohres, das mit der grünfesten Folie A2 stoffschlüssig verbunden war, wurde in ein Werkstückfutter (Bohrfutter) gespannt und bei einer Drehzahl von 5 min^{-1} gedreht. Anschließend wurde die nach außen weisende Oberfläche der Folie A2 mit einem von einem NdYAG-Laser emittierten Laserstrahl bestrahlt. Der NdYAG-Laser hatte eine maximale Leistung von 3 kW. Bei der Bestrahlung wurde er im cw-Mode mit einer Leistung von 700 W betrieben. Der Brennfleck wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von ca. 2000 mm/min über die Oberfläche des rotierenden Stahlrohres im mit der Folie A2 beschichteten Bereich bewegt. Dabei konnte eine gleichförmige Bewegung des Brennflecks über den Umfang (ringförmig) mit einem Versatz nach jeder Umdrehung oder eine spiralförmige Bewegung durchgeführt werden, so dass kreisringförmige oder spiralförmige Spuren an der Folie A2 ausgebildet werden konnten. Mit der Bestrahlung wurde die Nickelbasislegierung aufgeschmolzen, nach dem die organischen Komponenten thermisch zersetzt und aus der Folie A2 entfernt worden sind. Als Schutzgas wurde Argon eingesetzt.

Die dadurch ausgebildete Verschleißschuttschicht war ausschließlich aus einer Matrix der Nickelbasislegierung, in der die Hartstoffpartikel in homogener Verteilung eingebettet waren, gebildet. Die in der Verschleißschuttschicht enthaltenen Masseanteile entsprachen denen der eingesetzten Ausgangsstoffe, abzüglich des Anteils an organischen Komponenten, die

bei der thermischen Zersetzung entfernt worden waren.

Beispiel 3

5 Wie beim Beispiel 1 wurden mit einem herkömmlichen
Foliengießverfahren zwei Folien A3 und B3, als Vor-
produkte hergestellt, die jeweils eine konstante Di-
cke von 1,0 mm aufwiesen. Die erste Folie A3 enthielt
10 98 Masse-% Wolframschmelzcarbid (MTC Macroline) und 2
Masse-% organische Komponenten, wie dies beim Bei-
spiel 1 der Fall war.

Die zweite Folie B3 enthielt 97 Masse-% einer Nickel-
basislegierung in der 3 Masse-% Silicium, 3 Masse-%
15 Bor als Legierungselemente und der Rest Nickel ent-
halten waren sowie 3 Masse-% organische Komponenten,
die denen des Beispiels 1 entsprechen.

Aus den Folien A3 und B3 wurden zwei gleich große
20 Streifen mit einer Breite von 100 mm und einer Länge
von 314 mm für A3 bzw. 308 mm für B3 herausgeschnit-
ten.

Der grünfeste flexibel verformbare Streifen der Folie
25 B3 wurde mit dem wasserlöslichen Haftvermittler Acry-
sol ASE 60 auf der Oberfläche im Inneren eines nied-
riglegierten Stahlrohres ringförmig an der Innenwand
anliegend fixiert, so dass die Folie B3 vollflächig
an der entsprechenden Oberfläche anlag. Das Stahlrohr
30 war vorab wieder mittels Sandstrahlen behandelt wor-
den.

Der grünfeste und flexibel verformbare Streifen der
Folie B3 wurde entsprechend mit dem gleichen Haftver-
mittler auf die Oberfläche des Streifens der Folie A3
35 vollflächig anliegend fixiert. Beide Streifen waren

auf Stoß an den Stirnseiten verklebt.

Das so vorbereitete Stahlrohr wurde mittels eines
Futters am Außendurchmesser gespannt, so dass es mit
5 einer Drehzahl von 5 U/min gedreht werden konnte. Die
nach innen weisende Oberfläche des aus den Streifen
gebildeten Schichtaufbaus wurde wieder mit einem La-
serstrahl, mit den gleichen Parametern, wie beim Bei-
spiel 2 bestrahlt. Der Brennfleck des Laserstrahls
10 wurde wieder, wie beim Beispiel 2 über die Oberfläche
des Schichtaufbaus geführt. Die Nickelbasislegierung
der Folie B3 wurde aufgeschmolzen und infiltrierte in
die im Wesentlichen mit dem Wolframschmelzcarbid ge-
bildete Matrix der Folie A3. Diese Prozesse erfolgten
15 nach dem die organischen Komponenten thermisch zer-
setzt und entfernt worden waren. Als Schutzgas war
wieder Argon eingesetzt.

Die dadurch hergestellte Verschleißschuttschicht war
20 aus einer Matrix der Nickelbasislegierung, in der
Hartstoffpartikel in homogener Verteilung eingebettet
waren, gebildet worden. Die resultierende Funktions-
schicht wies 60 Masse-% Wolframcarbid und 40 Masse-%
Nickelbasislegierung auf.

25 Beispiel 4

Wie beim Beispiel 1 wurden mit einem herkömmlichen
Foliengießverfahren zwei Folien A4 und B4, als Vor-
30 produkte hergestellt, die eine konstante Dicke von
1,0 mm aufwiesen. Zusätzlich wurde ein dritte Folie
C4 mit einer konstanten Dicke von 0,5 mm hergestellt.
Die erste Folie A4 enthielt 98 Masse-% Wolfram-
schmelzcarbid (MTC Macroline) und 2 Masse-% organi-
35 sche Komponenten, wie dies beim Beispiel 1 der Fall
war. Die zweite Folie B4 enthielt 97 Masse-% einer

Nickelbasislegierung, in der 3 Masse-% Silicium, 3 Masse-% Bor als Legierungselemente und der Rest Nickel enthalten waren sowie 3 Masse-% organische Komponenten, die denen des Beispiels 1 entsprechen. Die dritte Folie C4 enthielt 97 Masse-% einer Nickelbasislegierung, in der 0,2 Masse-% Kohlenstoff, 4,0 Masse-% Chrom, 0,5 Masse-% Bor, 2,5 Masse-% Silicium und der Rest Nickel enthalten waren sowie 3 Masse-% organische Komponenten, wie beim Beispiel 1.

Aus den drei Folien A4, B4 und C4 wurde Streifen mit einer Breite von 60 mm und einer Länge von 70 mm geschnitten. Die grünste flexibel verformbare Folie C4 wurde mit dem wasserlöslichen Haftvermittler Acrysol ASE 60 auf der Oberfläche eines vorab durch Sandstrahlen gereinigten Werkstücks vollflächig appliziert. Bei dem Werkstück handelte es sich um ein durch Gießen hergestelltes Werkstück aus dem Werkstoff EN-GJN-HV600 (2,1 Masse-% Kohlenstoff, 23 Masse-% Chrom, 0,7 Masse-% Silicium und dem Rest Eisen). Auf die nach außen weisende Oberfläche des Streifens der Folie C4 wurde der grünste flexibel verformbare Streifen der Folie A4 und auf dessen nach außen weisende Oberfläche der Streifen der Folie B4 mit dem gleichen Haftvermittler aufgeklebt.

Anschließend wurde die nach außen weisende Oberfläche des mit den drei Streifen der Folien B4, A4 und C4 gebildeten Mehrschichtaufbaus, also die frei zugängliche Oberfläche des Streifens der Folie B4, mit einem Laserstrahl, wie bei den Beispielen 2 und 3, bestrahlt.

Der Brennfleck des Laserstrahls wurde dabei mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2000 m/min über die bestrahlte Oberfläche bewegt. Dabei wurde die im Strei-

fen der Folie B4 enthaltene Nickelbasislegierung im Nachgang zur thermischen Zersetzung der organischen Komponenten aufgeschmolzen. Diese Nickelbasislegierung infiltrierte dabei in die Hartstoffpartikel enthaltende Schicht, die mit der Folie A4 gebildet war. Da die Folie C4 eine gegenüber der Folie B4 höhere Schmelztemperatur aufweist, wurde die Nickelbasislegierung der Folie C4 lediglich angeschmolzen und kann daher eine Ausgleichsschicht zwischen dem Werkstückwerkstoff und der erfindungsgemäß hergestellten Verschleißschuttschicht bilden, deren wesentliche Funktion die Verhinderung einer Kohlenstoff-Diffusion ist.

Es wurde ebenfalls Argon als Schutzgas bei der thermischen Behandlung mit dem Laserstrahl eingesetzt.

Die so hergestellte Funktionsschicht war mit einer Ausgleichsschicht der Nickelbasislegierung unmittelbar auf der Oberfläche des Werkstückwerkstoffs und darauf einer Matrix einer Nickelbasislegierung, in der WC-Hartstoffpartikel eingebettet waren, gebildet. Die Matrix war mit 60 Masse- Wolframschmelzcarbid und 40 Masse-% der Nickelbasislegierung gebildet.

Bei allen Beispielen konnten Funktionsschichten erhalten werden, deren Härte bei mindestens 55 HRC lag.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Funktionsschichten auf der Oberfläche von Werkstücken, bei dem
5 ein mit einem Polymer, in dem metallische Partikel eingebettet sind, gebildetes folienförmiges Vorprodukt zu einem mit einer Funktionsschicht zu versehenen Oberflächenbereich positioniert und mit der Oberfläche in Kontakt gebracht und
10 anschließend die Oberfläche mit einem Laserstrahl oder Elektronenstrahl, bei gleichzeitiger Relativbewegung von Werkstück und Laser- oder Elektronenstrahl, bestrahlt wird, wobei
15 bei der Bestrahlung organische Bestandteile des Vorprodukts thermisch zersetzt und das Metall zumindest teilweise aufgeschmolzen und dabei die Funktionsschicht ausgebildet wird und dabei die thermische Zersetzung vor dem Aufschmelzen beginnt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vorprodukt in Form einer flexibel verformbaren Folie eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorprodukt, in eine der Oberflächenkontur des zu beschichtenden Werkstücks angepasste Form gebracht und dann durch Aushärtung
25 oder Polymerisation das Vorprodukt in der der Oberflächenkontur des Werkstücks entsprechenden Form fixiert wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vorprodukt in dem zusätzlich Partikel mindestens eines Hartstoffs, an Metallpartikel gebundene Hartstoffpartikel und/oder mit einer metallischen

Hülle versehene Hartstoffpartikel enthalten sind, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vorprodukt mittels eines Haftvermittlers stoffschlüssig vor der Bestrahlung mit Laser- oder Elektronenstrahl mit dem Werkstück fixiert wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Vorprodukte, die einen Mehrschichtaufbau bilden oder ein mehrschichtiges Vorprodukt, in Bezug zur Oberfläche positioniert und ein Vorprodukt mit der Oberfläche in Kontakt gebracht wird, bevor die nach außen weisende Oberfläche mit Laser- oder Elektronenstrahlung beaufschlagt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Vorprodukte eingesetzt werden, die eine unterschiedliche Konsistenz, Dicke, Größe und/oder Form aufweisen.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Laser- oder Elektronenstrahl bei höherer Energiedichte im Brennfleck und/oder Vorschubgeschwindigkeit eine äußere Randkontur des/der Vorprodukte(s) ausgeschnitten wird, bevor das Zersetzen der organischen Bestandteile und das Aufschmelzen des Metalls zur Ausbildung der Funktionsschicht erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass lediglich Teilbereiche der Oberfläche eines Vorprodukts mit Laser- oder Elektronenstrahlung bestrahlt wer-

den, so dass eine vorgegebene Randkontur oder Funktionsschicht ausgebildet oder eine Formgebung der Funktionsschicht durchgeführt wird.

- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest bei der thermischen Zersetzung der organischen Bestandteile der Laser- oder Elektronenstrahl so auf die Oberfläche eines Vorproduktes gerichtet wird, dass der Brennfleck außerhalb der Brennpunktebene angeordnet ist.
- 10
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mit mindestens zwei Vorprodukten, die einen Mehrschichtaufbau bilden und dabei eine unterschiedliche Konsistenz/Beschaffenheit aufweisen, mit dem unmittelbar auf der Werkstückoberfläche angeordneten Vorprodukt eine Ausgleichsschicht und mit mindestens einem darüber angeordneten Vorprodukt die Funktionsschicht gebildet wird.
- 15
12. Funktionsschicht hergestellt im einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 20
13. Werkstück mit einer Funktionsschicht nach Anspruch 12.

25

30

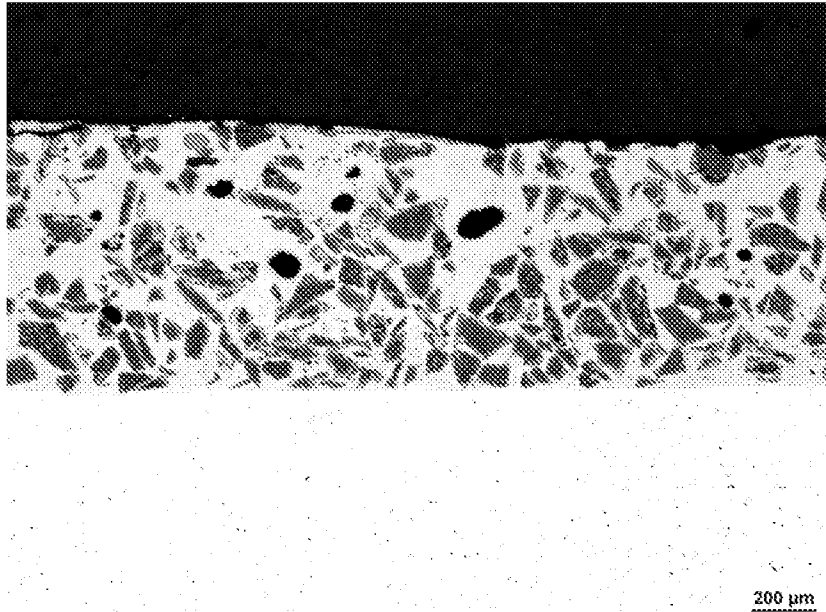


Fig.1 Ausbildung einer gleichmäßigen Schichtdicke der Verschleißschuttschicht

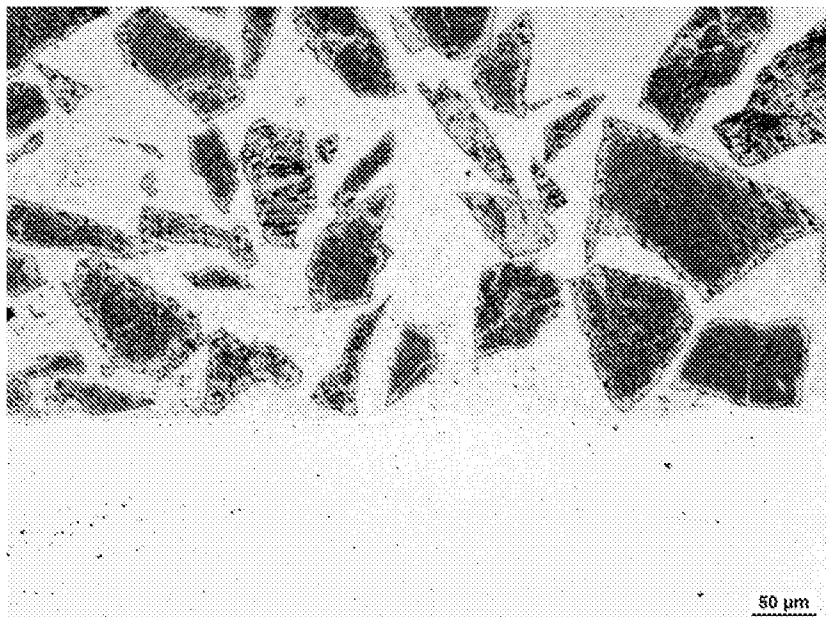


Fig. 2 sehr gute Anbindung der Verschleißschuttschicht an das Stahlsuhsuat

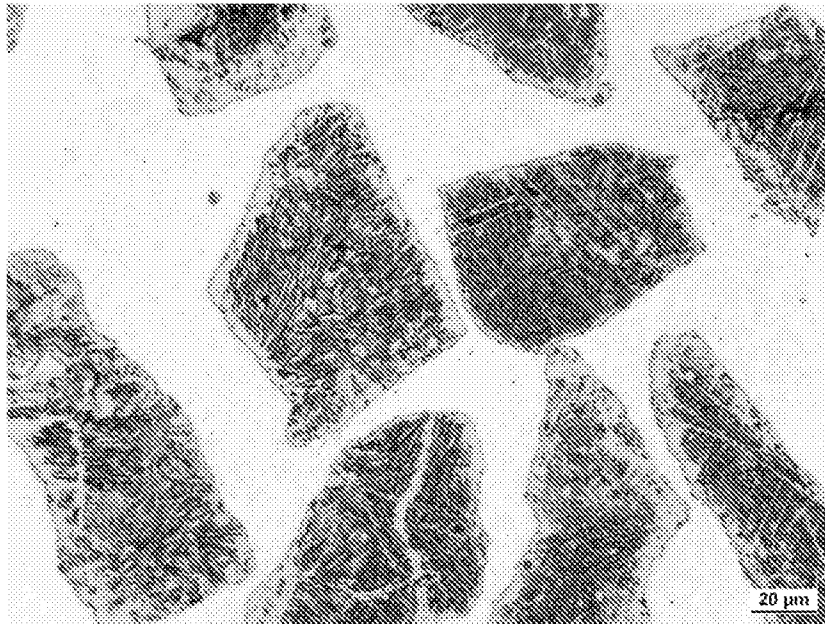


Fig. 3 keine Auflösungsbereiche der eingesetzten Macroline Wolframschmelzkarbide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/050125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C23C26/02
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 516 942 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 23 March 2005 (2005-03-23) paragraphs [0013] - [0018], [0021] - [0023], [0025], [0026], [0028], [0030] - [0032] -----	1-13
X	WO 02/064287 A2 (STARCK H C INC [US]; AIMONE PAUL [US]; KUMAR PRABHAT [US]; JEPSON PETE) 22 August 2002 (2002-08-22)	12,13
A	page 4, paragraph 16 -----	1-11
X	DE 33 39 213 A1 (TOYO KOGYO CO [JP]) 3 May 1984 (1984-05-03)	12,13
A	page 5, paragraph 2 page 8, paragraph 3 page 10, paragraph 1 -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2011

Date of mailing of the international search report

14/03/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, Wolfgang

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/050125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1516942	A1	23-03-2005 JP 2005133715 A	26-05-2005
WO 02064287	A2	22-08-2002 AT 325906 T	15-06-2006
		BG 108059 A	30-04-2005
		BR 0207202 A	27-01-2004
		CA 2437713 A1	22-08-2002
		CN 1491294 A	21-04-2004
		CZ 20032186 A3	18-02-2004
		DE 60211309 T2	24-05-2007
		DK 1362132 T3	11-09-2006
		EP 1362132 A2	19-11-2003
		ES 2261656 T3	16-11-2006
		HK 1062902 A1	07-07-2006
		HU 0400730 A2	30-08-2004
		IS 6911 A	13-08-2003
		JP 2004523653 T	05-08-2004
		MX PA03007293 A	08-09-2005
		NO 20033567 A	12-08-2003
		NZ 527503 A	30-07-2004
		PL 363521 A1	29-11-2004
		PT 1362132 E	29-09-2006
		RU 2304633 C2	20-08-2007
		SK 10062003 A3	02-03-2004
		ZA 200306259 A	13-08-2004
DE 3339213	A1	03-05-1984 JP 1494361 C	20-04-1989
		JP 59083704 A	15-05-1984
		JP 63043441 B	30-08-1988
		US 4563329 A	07-01-1986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C26/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 516 942 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 23. März 2005 (2005-03-23) Absätze [0013] - [0018], [0021] - [0023], [0025], [0026], [0028], [0030] - [0032] -----	1-13
X	WO 02/064287 A2 (STARCK H C INC [US]; AIMONE PAUL [US]; KUMAR PRABHAT [US]; JEPSON PETE) 22. August 2002 (2002-08-22)	12,13
A	Seite 4, Absatz 16 -----	1-11
X	DE 33 39 213 A1 (TOYO KOGYO CO [JP]) 3. Mai 1984 (1984-05-03)	12,13
A	Seite 5, Absatz 2 Seite 8, Absatz 3 Seite 10, Absatz 1 -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/03/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, Wolfgang

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/050125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1516942	A1	23-03-2005	JP	2005133715 A		26-05-2005

WO 02064287	A2	22-08-2002	AT	325906 T		15-06-2006
			BG	108059 A		30-04-2005
			BR	0207202 A		27-01-2004
			CA	2437713 A1		22-08-2002
			CN	1491294 A		21-04-2004
			CZ	20032186 A3		18-02-2004
			DE	60211309 T2		24-05-2007
			DK	1362132 T3		11-09-2006
			EP	1362132 A2		19-11-2003
			ES	2261656 T3		16-11-2006
			HK	1062902 A1		07-07-2006
			HU	0400730 A2		30-08-2004
			IS	6911 A		13-08-2003
			JP	2004523653 T		05-08-2004
			MX	PA03007293 A		08-09-2005
			NO	20033567 A		12-08-2003
			NZ	527503 A		30-07-2004
			PL	363521 A1		29-11-2004
			PT	1362132 E		29-09-2006
			RU	2304633 C2		20-08-2007
			SK	10062003 A3		02-03-2004
			ZA	200306259 A		13-08-2004

DE 3339213	A1	03-05-1984	JP	1494361 C		20-04-1989
			JP	59083704 A		15-05-1984
			JP	63043441 B		30-08-1988
			US	4563329 A		07-01-1986
