

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 331 280 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.07.2003 Patentblatt 2003/31

(51) Int Cl.7: **C22C 1/02**, C22B 9/10,
C22C 5/06, C22B 11/02

(21) Anmeldenummer: **02026718.3**

(22) Anmeldetag: **30.11.2002**

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

(30) Priorität: **22.01.2002 DE 10202445**

(71) Anmelder: **W.C. Heraeus GmbH & Co. KG
63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:
• **Manhardt, Harald
63486 Bruchköbel (DE)**

- **Lupton, David Francis, Dr.
63571 Gelnhausen (DE)**
- **Stenger, Bernd
63546 Hammersbach (DE)**
- **Warkentin, Oliver, Dr.
64285 Darmstadt (DE)**
- **Heck, Ralf
63454 Hanau (DE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Silberrohrlings sowie ein Rohrtarget**

(57) Die Erfindung betrifft unter anderem ein Verfahren zur Herstellung eines Silberrohrlings mit einem Silbergehalt von $\geq 99,99$ Gew.-% und einem Sauerstoffgehalt < 20 ppm mit folgenden Schritten:

a) Erschmelzen von Silber mit 100 bis 500ppm Kalzium oder Aluminium unter inerten oder reduzierenden Bedingungen, oder
Erschmelzen von Silber unter inerten oder reduzierenden Bedingungen und Zugabe von 100 bis 500 ppm Kalzium oder Aluminium zur Silberschmelze,

b) Gießen der Silberschmelze in eine Gießkokille unter Luftatmosphäre und
c) Abkühlen der Silberschmelze in der Gießkokille unter Luftatmosphäre.

EP 1 331 280 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Silberrohrlings mit einem Silbergehalt von $\geq 99,99$ Gew.-% und einem Sauerstoffgehalt $< 20 \mu\text{g/g}$ sowie ein Rohrtarget für Kathodenerstäubungsanlagen.

[0002] Als ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Silberrohrlings ist seit langem der Standguss bekannt, wobei das Silber unter inerten oder reduzierender Atmosphäre erschmolzen wird, um eine hohe Sauerstoffaufnahme des Silbers während des Erschmelzens zu verhindern. Die Löslichkeit für Sauerstoff ist bei Silber in flüssigem Zustand circa 40mal höher als bei Silber im festen Zustand. Falls nicht für eine reduzierende oder inerte Atmosphäre gesorgt wird, so wird während des Schmelzvorganges Sauerstoff aus der Luft in hohen Konzentrationen von 1000 bis 3000 $\mu\text{g/g}$ extrem rasch von der Silberschmelze aufgenommen. Bei der anschließenden Erstarrung der Silberschmelze wird ein Großteil des aufgenommenen Sauerstoffs schlagartig wieder frei, was zu einer heftigen Reaktion - ähnlich einem Aufkochen der Schmelze - führt. Das gebildete Gussstück zeigt dann üblicherweise eine vulkanartig aufgeworfene Oberfläche und hohe Porositäten. Darüber hinaus verursacht ein hoher Anteil an gelöstem Sauerstoff im erstarrten Silber Risse an den Korngrenzen, was zu einer Brüchigkeit des Silbers führt. Als hohe Konzentrationen von gelöstem Sauerstoff sind hier Werte von größer als 50 $\mu\text{g/g}$ anzusehen, wobei üblicherweise eine Sauerstoffkonzentration im Bereich von 50 bis 100 $\mu\text{g/g}$ vorliegt.

[0003] Die DE 199 53 470 offenbart die Herstellung von Silberrohrlingen für Rohrtargets über das Schleudergießverfahren. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Einstellung einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre über dem geschmolzenen Silber während des Gießvorgangs beim Schleudergießen besonders schwer zu realisieren ist. Die langen Wege des Gießmaterials vom Schmelztiegel bis zur Gießkokille, die große Oberfläche des Silbers in der Kokille sowie die durch die hohe Drehgeschwindigkeit der Kokille verursachten Turbulenzen in der Atmosphäre führen zu einer hohen Sauerstoffaufnahme der Silberschmelze mit den oben beschriebenen Nachteilen. Die gebildeten Risse an den Korngrenzen des Rohrtargets verursachen erhebliche Probleme während eines Zerstäubungsprozesses, da das Rohrtarget auf der einen Seite (innen) mit Kühlwasser und auf der anderen Seite (außen) mit Vakuum beaufschlagt wird. Geringste Undichtigkeiten im Silber führen zu einer Unterbrechung des Sputterprozesses, da Kühlwasser auf die Vakuumseite gezogen wird.

[0004] Es stellt sich daher das Problem, ein Verfahren zur Herstellung eines Silberrohrlings bereitzustellen, bei welchem die Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre deutlich behindert ist und wodurch die Bildung von Rissen an den Korngrenzen im Silber unterdrückt wird. Es stellte sich weiterhin das Problem, dass der Silberrohling für eine Verwendung als Zerstäubungsmate-

rial in einem Rohrtarget die dort übliche Reinheit im Bereich $\geq 99,99$ Gew.-% aufweisen sollte.

[0005] Das Problem wird für das Verfahren gelöst durch

- a) Erschmelzen von Silber mit 100 bis 500 $\mu\text{g/g}$ Kalzium oder Aluminium unter inerten oder reduzierenden Bedingungen oder Erschmelzen von Silber unter inerten oder reduzierenden Bedingungen und zugeben von 100 bis 500 $\mu\text{g/g}$ Kalzium oder Aluminium zur Silberschmelze,
- b) Gießen der Silberschmelze in eine Gießkokille unter Luftatmosphäre und
- c) Abkühlen der Silberschmelze in der Gießkokille unter Luftatmosphäre.

[0006] Die Zugabe von 100 bis 500 $\mu\text{g/g}$ Kalzium oder Aluminium zur Silberschmelze vor dem Abguss konnte die Sauerstoffaufnahme so weit reduzieren, dass keine Brüchigkeit und keine oder nur geringe Porosität im erstarrten Silbergefüge festgestellt werden konnte. Dies ist umso überraschender, als klassische, bei der Stahlherstellung verwendete Desoxidationsmittel wie Silizium, Magnesium, Yttrium oder Zirkon keinen positiven Effekt bei der Zugabe zur Silberschmelze zeigten. Während des Gießvorgangs der mit 100 bis 500 $\mu\text{g/g}$ Kalzium oder Aluminium versetzten Silberschmelze reduzierte sich der Gehalt an Kalzium oder Aluminium überraschenderweise auf einen Wert $< 100 \mu\text{g/g}$. Meist wurden sogar Werte $< 50 \mu\text{g/g}$ erreicht. Mit einer solchen Restmenge an Kalzium oder Aluminium erfüllt das erstarrte Silber die handelsübliche Spezifikation für Rohrtargets mit einem Silberanteil von $\geq 99,99$ Gew.-%.

Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn das Gießen der Silberschmelze im Schleuderguss erfolgt. Die Zugabe von 100 bis 500 $\mu\text{g/g}$ Kalzium oder Aluminium zur Silberschmelze vor dem Schleuderguss macht es möglich, den Gießvorgang an Luft vorzunehmen. Das Einstellen einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre während des Gusses ist nicht mehr erforderlich.

[0007] Aber auch für alle anderen Gussverfahren, wie z. B. den Standguss, hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass inerte oder reduzierende Bedingungen beim Abguss nicht mehr erforderlich sind.

[0008] Dennoch ist es vorteilhaft, wenn das Erschmelzen des Silbers bzw. des Silbers inklusive des Kalziums und des Aluminiums unter inerten oder reduzierender Atmosphäre erfolgt, um noch ausreichend Kalzium und Aluminium beim Gießvorgang im Silber vorliegen zu haben. Hier eignet sich als Atmosphären insbesondere Argon oder Kohlenmonoxid. Vorteilhaft ist hier auch das Erschmelzen des Silbers unter einer Abdeckung mit Kohle.

[0009] Das Problem wird für das Rohrtarget dadurch gelöst, dass als Zerstäubungsmaterial ein Silberrohling verwendet wird, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Da ein solcher Silberrohling

ein nahezu porenfreies und dichtes Korngefüge aufweist, ist er für den Einsatz als Zerstäubungsmaterial in einem Rohrtarget hervorragend geeignet. Dabei ist es insbesondere vorteilhaft, dass der Gehalt an Kalzium oder Aluminium im Zerstäubungsmaterial bzw. Silberrohling $< 100 \mu\text{g/g}$, insbesondere $< 50 \mu\text{g/g}$, beträgt, da die handelsübliche Spezifikation für solche Targets einen Silberanteil von $\geq 99,99 \text{ Gew.-%}$ verlangt.

[0010] Die nachfolgenden Versuche 1 bis 4 sowie die Bilder 1 und 2 sollen die Erfindung beispielhaft erläutern. Dabei zeigt

Bild 1 einen Gefügeanschliff (Vergrößerung 100:1) der Biegeprobe 1 aus Versuch 3, bei welchem deutlich Risse R an den Korngrenzen zu erkennen sind

Bild 2 einen Gefügeanschliff (Vergrößerung 50:1) des Silberrohlings aus Versuch 4, 2. Abguss mit $200 \mu\text{g/g}$ Ca-Dotierung, bei welchem keine Risse vorhanden sind

Versuch 1:

[0011] 200 g Silber wurden unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre erschmolzen. Danach wurde die Silberschmelze 30 Sekunden lang an Luft flüssig gehalten und in eine Grafitkokille abgegossen. Beim Abguss zeigte sich eine heftige Reaktion der Silberschmelze, die durch das bereits oben beschriebene Entweichen des Sauerstoffs beim Erstarren des Silbers verursacht wird und wobei eine vulkanartig aufgeworfene Oberfläche an der Seite des erstarrten Silbers gebildet wird, die nicht von einer Innenwand der Grafitkokille begrenzt ist. Eine Analyse des Sauerstoffgehaltes im erstarrten Silber zeigte einen Wert von $58 \mu\text{g/g}$.

Versuch 2:

[0012] Um zu untersuchen, ob es Dotierungselemente gibt, die die Sauerstoffaufnahme flüssigen Silbers begrenzen können, wurden aus Silber und jeweils einem der Elemente Zirkon (Zr), Yttrium (Y), Kalzium (Ca), Silizium (Si), Zinn (Sn), Aluminium (Al), Magnesium (Mg), Blei (Pb) und Zink (Zn) unter Argon-Atmosphäre bei 300 mbar Gasdruck neun Vorlegierungen erschmolzen, die jeweils einen Gehalt von 0,5 Gew.-% des Dotierungselementes aufwiesen.

[0013] Jeweils 200 g Silber wurden mit Hilfe jeweils einer der neun Vorlegierungen mit $200 \mu\text{g/g}$ eines der Dotierungselemente dotiert und unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre erschmolzen. Danach wurden die neun unterschiedlichen Silberschmelzen 30 Sekunden lang an Luft flüssig gehalten und jeweils in eine Grafitkokille abgegossen.

[0014] Beim Abguss zeigten die Silberschmelzen mit den Dotierungselementen Zr, Y, Si, Sn, Mg, Pb und Zn die gleichen heftigen Reaktionen, wie undotiertes Silber (siehe Versuch 1). Die vulkanartig aufgeworfene Ober-

fläche war unverändert vorhanden, so dass kein Einfluss dieser Elemente auf das Sauerstoffaufnahmeverhalten des flüssigen Silbers festgestellt werden konnte.

[0015] Anders verhielten sich die beiden Proben mit den Dotierungselementen Ca und Al. Hier wurde eine deutlich weniger heftige Reaktion beim Abguss festgestellt, wodurch die Ausbildung einer vulkanartig aufgeworfenen Oberfläche kaum noch auftrat.

[0016] Um einen eventuellen Einfluss der Mengenzugabe an Dotierungselement festzustellen, wurden jeweils 200 g Silber mit Hilfe der Ca- und der Al-Vorlegierungen mit jeweils $400 \mu\text{g/g}$ dotiert und unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre erschmolzen. Danach wurden die Ca- und die Al-dotierten Silberschmelzen jeweils 30 Sekunden lang an Luft flüssig gehalten und jeweils in eine Grafitkokille abgegossen.

[0017] Es wurde keine Reaktion beim Abguss mehr festgestellt und an den Gussstücken waren keine vulkanartig aufgeworfenen Oberflächen mehr vorhanden, so dass eindeutig ein positiver - das heißt die Sauerstoffaufnahme begrenzender - Einfluss dieser Elemente auf das Sauerstoffaufnahmeverhalten des flüssigen Silbers festgestellt werden konnte. An der Oberfläche der Gussstücke waren allerdings Oxidagglomerate zu erkennen, die überwiegend aus oxidiertem Ca beziehungsweise Al bestanden. An dem Gussstück mit Ca-Dotierung wurde ein Ca-Gehalt von lediglich $8 \mu\text{g/g}$ gemessen, was darauf hindeutete, dass das Ca während der Haltezeit an Luft und dem Gießvorgang fast vollständig oxidiert worden war.

Versuch 3:

[0018] Um eine Aussage über die Duktilität von undotiertem, an Luft vergossenem Silber und von Ca beziehungsweise Al-dotiertem, an Luft vergossenem Silber zu erhalten, wurden aus einer größeren Menge Versuchsmaterial Biegeproben hergestellt.

[0019] Die Herstellung einer Biegeprobe 1 aus undotiertem Silber erfolgte durch Aufschmelzen von 5 kg Silber unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre, Flüssighalten der Silberschmelze an Luft über 30 s und Vergießen der Silberschmelze an Luft in eine Grafitkokille.

[0020] Die Herstellung einer Biegeprobe 2 aus Ca-dotiertem Silber mit einer Ca-Zugabe von $400 \mu\text{g/g}$ erfolgte durch Aufschmelzen von 5 kg Silber und einer Ag-Ca-Vorlegierung mit einem Gehalt von 6 Gew.-% Ca unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre, Flüssighalten der Silberschmelze an Luft über 30 s und Vergießen der Silberschmelze an Luft in eine Grafitkokille.

[0021] Die Herstellung einer Biegeprobe 3 aus Al-dotiertem Silber mit einer Al-Zugabe von $200 \mu\text{g/g}$ erfolgte durch Aufschmelzen von 5 kg Silber und einer Ag-Al-Vorlegierung mit einem Gehalt von 6 Gew.-% Al unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre, Flüssighalten der Silberschmelze an Luft über 30 s und Vergießen der Silberschmelze an Luft in eine Grafitkokille.

[0022] Aus der Mitte der erstarrten Gussstücke bezie-

hungsweise Silberrohlinge wurden 5 mm dicke Scheiben herausgesägt und einem Biegeversuch unterworfen.

Ergebnisse:

[0023]

Biegeprobe 1: - Sprödbbruch bei 45° Biegung der Scheibe

- das Korngefüge zeigte im Anschliff Anrisse und aufgeweitete Korngrenzen (siehe Bild 1)

Biegeprobe 2: - Scheibe verhielt sich bis zu einer Biegung von 90° duktil

- das Korngefüge zeigte im Anschliff ein homogenes Gefüge mit fein verteilten, kleinen Poren
- der Ca-Gehalt betrug 98 µg/g

Biegeprobe 3: - Scheibe verhielt sich bis zu einer Biegung von 90° duktil

- der Al-Gehalt betrug 23 µg/g

Versuch 4:

[0024] Um den Einfluss der Zugabe einer Ca-Dotierung für den Schleuderguss von Silber zu überprüfen, wurde in einem 1. Abguss reines Silber und in einem 2. Abguss Silber mit 200 µg/g Ca-Dotierung in einer horizontale Schleudergusskokille mit einer Länge von 3000 mm und einem Innendurchmesser von 180 mm (zum Schleuderguss siehe Verfahren gemäß DE 199 53 470) vergossen.

1. Abguss:

[0025] Ca. 500 kg reines Silber wurde in einem Tiegel aus unglasiertem Tongraphit unter einer Abdeckung aus grober, schwefelfreier Holzkohle in einer Induktionsschmelzanlage (750 kW, 300 - 1000 Hz) bei 1240°C erschmolzen. Über dem Tontiegel wurde außerdem mittels einer Erdgasflamme eine reduzierende Atmosphäre eingestellt. Die Kohleabdeckung wurde kurz vor dem Abguss abgeschöpft und das flüssige Silber bei einer Temperatur von 1115°C in der rotierenden Schleudergusskokille vergossen.

Die Analyse des erzeugten rohrförmigen Silberrohlings ergab einen Gehalt von 30 - 70 µg/g gelöstem Sauerstoff im Korngefüge.

Die Porosität im Silberrohling stieg vom Rohraußendurchmesser mit Werten von 1,3 Vol.-% Porosität in Richtung des Rohrrinnendurchmesser auf Werte von 6,5 Vol.-% Porosität stark an bis hin zur Bildung ausgeprägter Risse im Korngefüge.

Eine Dichtkeitsprüfung mit 2 - 3 bar Wasserdruck zeig-

te einen Wasserdurchtritt durch die Rohrwandung, so dass das Vorhandensein mehrerer durchgehender Risse festgestellt werden konnte.

2. Abguss:

[0026] Ca. 500 kg reines Silber wurde in einem Tiegel aus unglasiertem Tongraphit unter einer Abdeckung aus grober, schwefelfreier Holzkohle in einer Induktionsschmelzanlage (750 kW, 300 - 1000 Hz) bei 1240°C erschmolzen. Über dem Tontiegel wurde außerdem mittels einer Erdgasflamme eine reduzierende Atmosphäre eingestellt. Die Kohleabdeckung wurde kurz vor dem Abguss abgeschöpft und die 200 µg/g Ca-Dotierung in Form einer Ag-Ca-Vorlegierung mit einem Gehalt von 6 Gew.-% zugegeben. Daraufhin wurde das mit 200 µg/g Ca dotierte, flüssige Silber bei einer Temperatur von 1115°C in der rotierenden Schleudergusskokille vergossen.

Die Analyse des erzeugten rohrförmigen Silberrohlings ergab einen Gehalt von 5 - 8 µg/g gelöstem Sauerstoff und einem Gehalt von 23 µg/g Ca im Korngefüge.

Bei der Bearbeitung des Silberrohlings zeigten sich weder Porosität noch Risse (siehe Bild 2). Eine Dichtkeitsprüfung mit 2 - 3 bar Wasserdruck zeigte keinen Wasserdurchtritt, die Rohrwandung war dicht.

Der Silberrohling wurde als Zerstäubungsmaterial in einem Rohrtarget für Kathodenzerstäubungsanlagen eingesetzt. Das Verhalten des Rohrtargets im Einsatz bei der Beschichtung von Flachglas war einwandfrei.

[0027] Im Hinblick auf die im Silberrohling verbleibende Ca-Menge wird angemerkt, dass diese stark von der Menge an erschmolzenem Silber abhängt. Je kleiner die erschmolzene Charge, desto ungünstiger ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Schmelze. Somit wird bei kleinen Chargen mehr Ca durch Oxidation verbraucht, als dies beim Erschmelzen großer Chargen der Fall ist. Demzufolge ist der Gehalt an Dotierung jeweils an die zu erschmelzende Menge an Silber anzupassen.

[0028] Im Hinblick auf den Sauerstoffgehalt des Silbers wird angemerkt, dass dieser nicht nur von den verwendeten Dotierungen und deren Zugabemengen abhängt, sondern dass auch die übrigen Versuchsparameter einen Einfluss darauf haben. So kann beispielsweise bei einer schnellen Abkühlung der Schmelze weniger Sauerstoff entweichen, als bei langsamer Abkühlung. Damit ist der Sauerstoffgehalt eines Gussstückes mit einer bestimmten Dotierung und Dotierungsmenge nur dann zu reproduzieren, wenn auch die übrigen Versuchsparameter wie zum Beispiel das verwendete Gießverfahren, die Gießmenge, die Gießatmosphäre, Haltezeiten, die Gießzeit oder Abkühlzeit weitgehend identisch sind. Es hat sich gezeigt, dass Silber erst bei einem Sauerstoffgehalt $\leq 20 \mu\text{g/g}$ nicht mehr zu Sprödbbruch neigt und das Korngefüge dicht und rissfrei ist.

[0029] Der generelle Aufbau von Rohrtargets ist bekannt und kann beispielsweise EP 586 809 A1, US

5,354,446, US 5,591,314, FR 2745010, EP 500 774 B1,
WO 97/15697 oder DE 199 58 666 entnommen werden.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung eines Silberrohrlings mit einem Silbergehalt von $\geq 99,99$ Gew.-% und einem Sauerstoffgehalt $< 20 \mu\text{g/g}$ mit folgenden Schritten:
 - a) Erschmelzen von Silber mit 100 bis 500 $\mu\text{g/g}$ Kalzium oder Aluminium unter inerten oder reduzierenden Bedingungen, oder Erschmelzen von Silber unter inerten oder reduzierenden Bedingungen und Zugabe von 100 bis 500 $\mu\text{g/g}$ Kalzium oder Aluminium zur Silberschmelze,
 - b) Gießen der Silberschmelze in eine Gießkille unter Luftatmosphäre und
 - c) Abkühlen der Silberschmelze in der Gießkille unter Luftatmosphäre.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gießen im Schleuderguß erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gießen im Standguß erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erschmelzen unter Argon-Atmosphäre erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erschmelzen unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silber beim Erschmelzen mit einer Kohleschicht abgedeckt wird.
7. Rohrtarget für Kathodenzerstäubungsanlagen mit einem Zerstäubungsmaterial, das aus dem nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Silberrohrling gebildet ist.
8. Rohrtarget nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gehalt an Kalzium oder Aluminium im Zerstäubungsmaterial $< 100 \mu\text{g/g}$ beträgt.
9. Rohrtarget nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gehalt an Kalzium oder Aluminium im Zerstäubungsmaterial $< 50 \mu\text{g/g}$ beträgt.

55

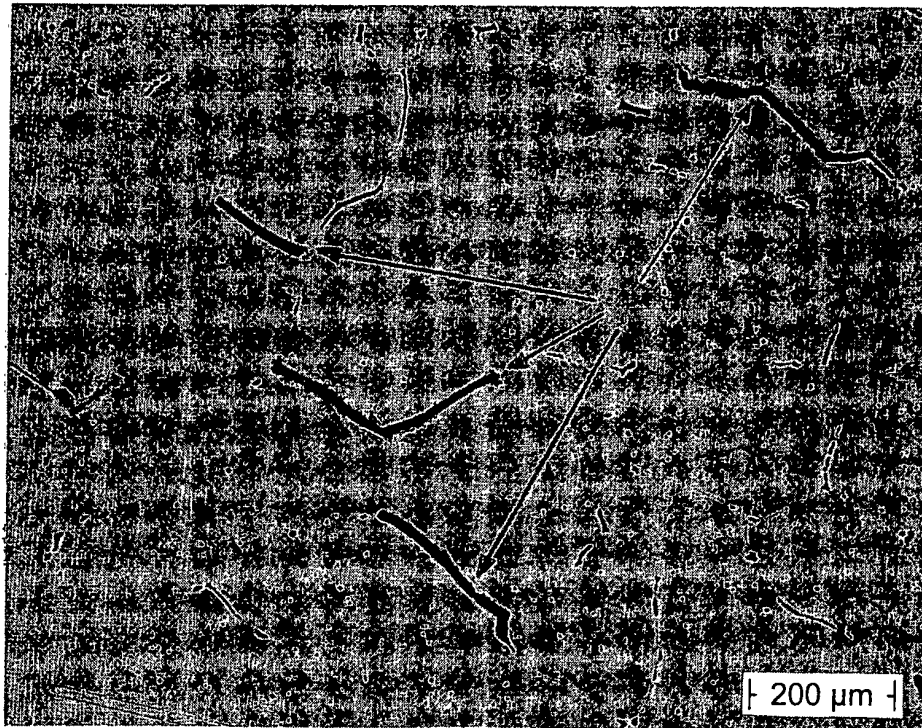


Bild 1

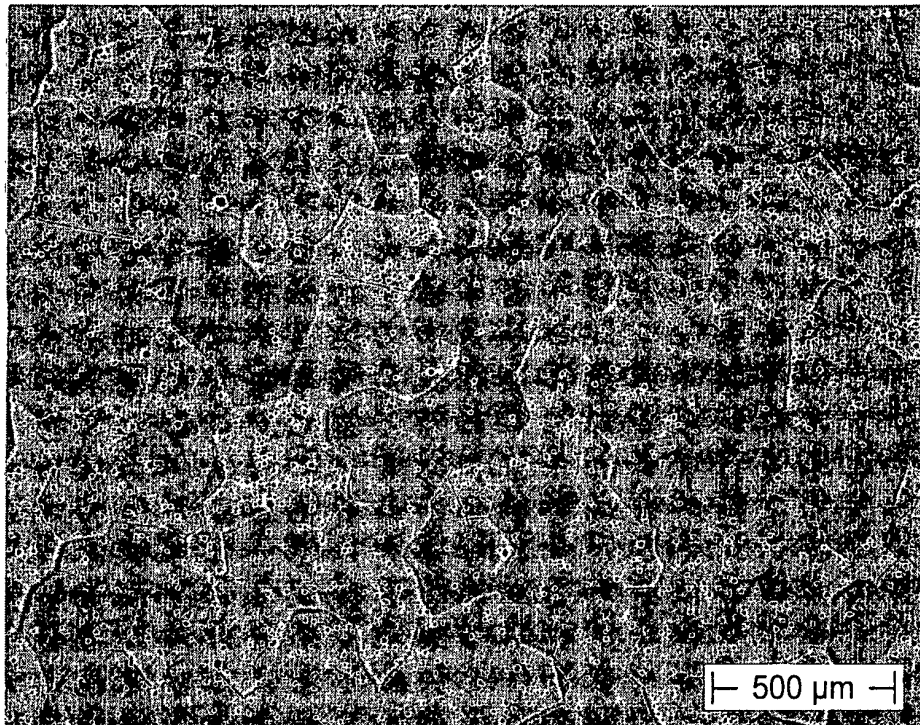


Bild 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 6718

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 1 097 766 A (HERAEUS GMBH W C) 9. Mai 2001 (2001-05-09) * Beispiel 1 *	1-9	C22C1/02 C22B9/10 C22C5/06 C22B11/02
A	US 5 149 498 A (NILMEN FEHMI ET AL) 22. September 1992 (1992-09-22) * Spalte 1, Zeile 65-68 *	1-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 256083 A (DOWA MINING CO LTD), 30. September 1997 (1997-09-30) * Zusammenfassung *	1-9	
A	EP 0 388 973 A (MITSUBISHI METAL CORP) 26. September 1990 (1990-09-26) *Tabelle 1-2*	1-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 230 (C-365), 9. August 1986 (1986-08-09) & JP 61 064830 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK), 3. April 1986 (1986-04-03) * Zusammenfassung *	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C22C C22B
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 160 (C-289), 4. Juli 1985 (1985-07-04) & JP 60 033320 A (NIPPON KOGYO KK), 20. Februar 1985 (1985-02-20) * Zusammenfassung *	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	3. April 2003	Badcock, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 02 02 6718

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

03-04-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1097766 A	09-05-2001	DE 19953470 A1	23-05-2001
		CN 1302915 A	11-07-2001
		EP 1097766 A1	09-05-2001
US 5149498 A	22-09-1992	DE 3812738 A1	26-10-1989
		WO 8909838 A1	19-10-1989
		EP 0371100 A1	06-06-1990
JP 09256083 A	30-09-1997	KEINE	
EP 0388973 A	26-09-1990	DE 69009814 D1	21-07-1994
		DE 69009814 T2	17-11-1994
		EP 0388973 A1	26-09-1990
		JP 2727729 B2	18-03-1998
		JP 3036221 A	15-02-1991
		US 5023144 A	11-06-1991
		JP 2727730 B2	18-03-1998
		JP 3036222 A	15-02-1991
JP 61064830 A	03-04-1986	JP 3077855 B	11-12-1991
JP 60033320 A	20-02-1985	KEINE	

EPO FORM P0461

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