

(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. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/20403 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 31/34**,
C22C 29/08, C22B 34/36, 34/34, 5/00, B22F 9/20, C22C
1/04

(74) Anwalt: **DROPE, Rüdiger**; Bayer Aktiengesellschaft,
51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09770

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 2001 (24.08.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:
100 43 792.3 6. September 2000 (06.09.2000) DE

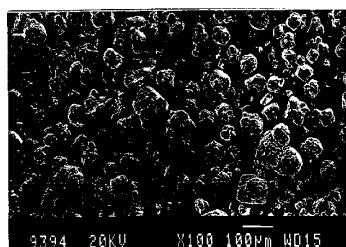
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schlecke
78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BREDTHAUER, Jörg**
[DE/DE]; Carl-Schulz-Str. 20, 53123 Bonn (DE). **GRIES,
Benno** [DE/DE]; An der Tongrube 10 A, 38302 Wolfen-
büttel (DE). **SZESNY, Bernhard** [DE/DE]; Kreuzallee 25,
38685 Langelsheim (DE).

(54) Title: ULTRACOARSE, MONORYSTALLINE TUNGSTEN CARBIDE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME,
AND HARD METAL PRODUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: ULTRAGROBES, EINKRISTALLINES WOLFRAMKARBID UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTEL-
LUNG; UND DARAUS HERGESTELLTES HARTMETALL



WO 02/20403 A1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing tungsten and/or molybdenum metal powder or carbide by reducing and optionally carburizing tungsten and/or molybdenum oxide powder in the presence of alkali metal compounds. At least two alkali metal compounds are used in such a proportion that any mixed alkali tungstate or mixed alkali molybdate ($(Li, Na, K)_2WO_4$, $(Li, Na, K)_2MoO_4$) possibly produced as an intermediate has a melting point of less than 550 °C.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Wolfram- und/oder Molybdän-Metallpulver oder -Carbid durch reduzierende und gegebenenfalls karburierende Behandlung von Wolfram- und/oder Molybdänoxidpulver in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen beschrieben, wobei zumindest zwei Alkalimetallverbindungen in solchem Verhältnis eingesetzt werden, dass potentiell intermediär gebildetes Mischalkali-Wolframat bzw. -Molybdat ($(Li, Na, K)_2WO_4$, $(Li, Na, K)_2MoO_4$) einen Schmelzpunkt von weniger als 550 °C aufweist.

Ultragrobes, einkristallines Wolframkarbid und Verfahren zu dessen Herstellung; und daraus hergestelltes Hartmetall

5 Hartmetalle sind als Verbundwerkstoff anzusehen, wobei die WC-Phase als Härteträger fungiert. Die mit der hohen Härte einhergehende Sprödigkeit des reinen WC wird durch die metallische Binderphase (im Allgemeinen Co, aber auch Fe und Ni sowie deren Legierungen und gegebenenfalls Cr) kompensiert. Bei hohen Bindergehalten ist die mechanische Verschleißfestigkeit nicht ausreichend, bei niedrigen Bindergehalten wird keine ausreichende mechanische Festigkeit erzielt. In der Praxis bestehen Hartmetalle daher aus 3 bis 30 Gew.-% Co, wobei 5 bis 12 % am häufigsten anzutreffen sind. Bei gegebenem Bindergehalt können Härte und Zähigkeit noch über den Dispersionsgrad der WC-Phase im gesinterten Hartmetall eingestellt werden (sogenannte Hall-Petch-Beziehung). Die Variationsbreite der dazu verwendeten Wolframkarbidpulver liegt bei 0,4 bis 50 μm FSSS (ASTM B 330). Die im gesinterten Hartmetall erzielbaren Härten liegen zwischen 1950 und 850 kg/mm^2 HV_{30} (Vickers-Härte mit 30 kg Belastung) bei 10 Gew.-% Co.

10

15

20 Eine Aufgabe der Erfindung ist es, den zur Verfügung stehenden Härtebereich von Hartmetallen bei gleichem Bindergehalt nach unten zu erweitern. Der Hintergrund ist, dass das spezifische Verschleißverhalten von Hartmetall-Werkzeugen bei der schneidenden Gesteinsbearbeitung offenbar so ist, dass ein möglichst grobes und einkristallines Gefüge im gesinterten Hartmetall besonders lange Standzeiten und damit hohe Abtragsleistungen ohne vorzeitigen Werkzeugausfall ermöglicht. Solche Anwendungsfälle finden sich beim Tunnelvortrieb, Bohren von Sprenglöchern und beim Bergbau (EP 0 819 777 A1).

25

30 Die industriell etablierte Methode zur Herstellung von Wolframkarbid ist die Reduktion von WO_3 , Wolframsäure oder Ammonium-Parawolframat unter Wasserstoff zunächst zum Metallpulver mit anschließender Karburierung. Das so erhaltene Wolframmetallpulver fällt dabei in Korngrößen zwischen 0,3 und 50 μm an, wobei die

Korngröße durch die Besatzmenge oder Schütthöhe, Feuchte des Wasserstoffs, Reduktionstemperatur und Verweilzeit in gewissen Grenzen eingestellt werden kann. Bei der folgenden Karburierung des so erhaltenen Wolframmetallpulvers mit festem Kohlenstoff bei Temperaturen bis 2 200°C bleibt diese Korngröße nach Aufarbeitung 5 im Wesentlichen erhalten. Zur Erzielung von mittleren Korngrößen über etwa 12 µm FSSS reicht die realisierbare Spannweite der obigen Produktionsparameter bei der Reduktion nicht mehr aus.

US 4,402,737 beschreibt das Dopen von Wolframoxid mit Alkalichloriden, insbesondere mit LiCl, womit sich die höchsten FSSS-Werte im Wolframmetallpulver erzielen lassen. Das Entwicklungsziel sind jedoch polykristalline Pulver (Spalte 1, Zeile 22). Derartige Wolframmetallpulver führen nach der Karburierung zu agglomerierten Verbunden von feinen WC-Kristallen, was dann wiederum zu einem höheren Dispersionsgrad der WC-Phase im gesinterten Hartmetall und damit zu einer vergleichsweise hohen Härte führt. Nachteilig ist ferner, dass das bei der Wasserstoffreduktion entstehende, gasförmige HCl zu einer vermehrten Korrosion in den Anlagen führt, die zur Abtrennung des Wasserstoffs vom entstehenden Wasser verwendet werden.

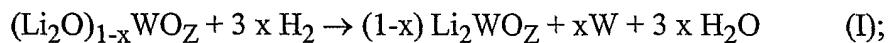
20 Gemäß EP 0 819 777 A1 wird zur Herstellung von groben, einkristallinen WC-Pulvern die fraktionierte Sichtung von WC-Pulvern mit breiter Kornverteilung vorgeschlagen, z.B. mittels Mahlen und anschließender Windsichtung. Diese Trennung ist mit ausreichender Genauigkeit zwar möglich und führt auch zu entsprechend guten Hartmetallen mit geringen Härten, bedeutet jedoch einen erhöhten Fertigungsaufwand und die Erzeugung von Kuppelprodukten. Mit diesem Verfahren (und einer nicht-konventionellen Vermischung von WC- und Kobaltmetallpulver über ein aufwendiges Pyrolyse-Verfahren statt der konventionellen Mischmahlung) sollen sich 25 Hartmetalle herstellen lassen, die bei 6 % Co eine Vickers-Härte von 980 kg/mm² haben (EP 0 819 777 A1) und entsprechend gute Eigenschaften haben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Herstellverfahren mit hoher Ausbeute für ein-
kristallines WC mit einer mittleren Korngröße größer 50 µm FSSS und ausreichender
Reinheit anzugeben, wobei die entsprechend konventionell (d.h. mittels mahlender
Vermischung von Kobaltmetallpulver mit dem Wolframkarbid) hergestellten Hart-
5 metalle mit enger Größenverteilung des WC eine Härte von höchstens 850 HV₃₀ mit
10 Gew.-% Co bzw. 980 HV₃₀ bei 6 % Co aufweisen sollen. Hierzu ist es erforder-
lich, zunächst grobkristallines Wolframmetallpulver herzustellen.

Die Erfindung geht von der Vorstellung aus, dass das Kristallwachstum im Falle des
10 Materialtransportes durch Flüssigphasendiffusion gegenüber Festphasen- und Gas-
phasendiffusion begünstigt ist. Dies liegt daran, dass für den Materialtransport über
Festphasen- und Gasphasendiffusion höhere Übersättigungen erforderlich sind als
beim Transport über die Flüssigphase. Höhere Übersättigungen führen aber zu er-
höhter Keimbildung, so dass im Mittel kleinere Kristalle entstehen.

15

Die bekannte Reduktion von Wolframoxid unter Einsatz von Lithium als Dotie-
rungsmittel scheint nach folgender Reaktionsgleichung zu verlaufen:



20

Im Falle der Verwendung von WO₃ liegt der Wert von Z zwischen 3 und 4. Der
Schmelzpunkt von Lithium-Wolframat liegt bei etwa 740°C. Während des Re-
duktionsvorgangs kann aber offenbar aufgrund der Schmelzpunkterhöhung durch das
im Lithium-Wolframat gelöste Wolframoxid (nicht stöchiometrische Lithium-
25 Wolframate) eine den Materialtransport kontrollierende Schmelze nicht oder nur un-
zureichend ausgebildet werden.

30

Die vorliegende Erfindung geht von der Vorstellung aus, dass das Kristallwachstum
bei der Reduktion von Wolframoxid im Sinne der Ausbildung größerer Kristalle
dann günstig beeinflusst werden kann, wenn intermediäre Phasen mit hinreichend
niedrigem Schmelzpunkt zur Verfügung gestellt werden.

Es wurde gefunden, dass dies gelingt, wenn während der Reduktion Mischalkali-Verbindungen eingesetzt werden.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Wolfram-Metallpulver oder -Karbid durch reduzierende und gegebenenfalls karburierende Behandlung von Wolfram-Pulver in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zumindest zwei Alkalimetallverbindungen in einem solchen Verhältnis eingesetzt werden, dass intermediär gebildetes Mischalkali-Wolframat $((\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2 \text{WO}_Z)$ einen Schmelzpunkt von 10 weniger als 500°C aufweist.

Vorzugsweise werden die Mischalkali-Verbindungen in Mengen von insgesamt 0,2 bis 1,5 mol-%, bezogen auf das Wolframoxid, eingesetzt.

15 Vorzugsweise wird eine Mischalkali-Verbindung aus einer Natrium- und einer Lithium-Verbindung mit einem molaren Verhältnis von Natrium zu Lithium von 0,9 bis 1,26 eingesetzt. Insbesondere bevorzugt wird eine Mischalkali-Verbindung, enthaltend Natrium-, Lithium- und Kalium-Verbindung, eingesetzt, wobei die Kalium-Verbindung das Natrium und/oder Lithium in dem oben genannten molaren Verhältnis bis zu einem Gesamtkalium-Gehalt von 40 mol-%, weiter bevorzugt 10 bis 20 30 mol-%, ersetzt.

25 Die optimale Mischalkali-Verbindungs-Zusammensetzung sollte im Bereich des Eutektikums des Dreistoffgemisches der Lithium-, Natrium- und Kalium-ortho-Wolframate bei einer Zusammensetzung von ca. 46,4 mol-% Lithiumkomponente, 36,3 mol-% Natriumkomponente und 17,4 mol-% Kaliumkomponente mit einem Schmelzpunkt von 424°C liegen (siehe L. Smith Ed., "Phase Diagrams for Ceramists", Vol. IV., The American Ceramic Soc. (1981), Figur 5444).

30

Die Mischalkali-Verbindungen können als Alkalioxide, -karbonate, -wolframate, -hydroxide oder -halogenide eingesetzt werden. Unter dem Gesichtspunkt des korrosiven Verhaltens der Chloride, des hohen Schmelzpunktes der Oxide und des ungünstigen Verdampfungsverhaltens der Hydroxide sind Karbonate und Wolframate bevorzugt, wobei insbesondere wegen der leichteren Verfügbarkeit Carbonate bevorzugt sind.

Die Alkali-Verbindungen können als Mischungen von Alkali-Verbindungen oder vorlegierte (z. B. durch Ko-Präzipitation erhaltene) Mischalkali-Verbindungen eingesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es nicht wesentlich, dass sich tatsächlich eine intermediäre Phase mit einem Schmelzpunkt von weniger als 520°C ausbildet. Wesentlich ist das Verhältnis von Natriumkomponente und Lithiumkomponente, gegebenenfalls substituiert durch eine Kaliumkomponente. Während der Reduktion auftretende flüssige Phasen dürften aufgrund eines stöchiometrischen Defizits an Alkali in dem gebildeten Mischalkali-Wolframat einen höheren, jedoch noch hinreichend niedrigen Schmelzpunkt aufweisen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wolframoxid, vorzugsweise gelbes WO_3 , mit der Mischalkaliverbindung bzw. der Alkaliverbindungs-mischung vorzugsweise trocken vermischt, unter einem reduzierenden Gas auf Reduktionstemperatur von ca. 950 bis 1 200°C aufgeheizt, wobei sich im Temperaturbereich von etwa 600 bis 850°C die Mischalkali-Wolframate bilden. Anschließend wird die Temperatur bei strömendem Reduktionsgas bis zur vollständigen Reduktion zum Metall über 5 bis 20 Stunden gehalten und das Metallpulver abgekühlt. Als reduzierendes Gas geeignet sind wasserstoff- und/oder kohlenmonoxid- und/oder kohlenwasserstoffhaltige Atmosphären geeignet.

Das erhaltene Wolframmetallpulver, gegebenenfalls nach desagglomerierender Mahlung, mit mittleren Teilchengrößen von >20 μm , vorzugsweise >40 μm , insbe-

sondere bevorzugt zwischen 50 und 70 μm , kann als solches vorteilhaft zur pulvermetalllogischen Herstellung von Sinterformteilen eingesetzt werden.

5 Vorzugsweise wird das Wolframmetallpulver innig mit Kohlenstoff, insbesondere Ruß, vermischt und in an sich bekannter Weise karburiert.

Obwohl zur Reduktion von Molybdänoxid (Schmelzpunkt MoO_3 795°C) noch keine experimentellen Erfahrungen vorliegen, wird erwartet, dass aufgrund der Ähnlichkeit des Dreistoffdiagramms von Lithiummolybdat, Natriummolybdat und Kaliummolybdat das Kristallisationsverhalten bei der Reduktion zum Molybdänmetall sowie die 10 Reduktionstemperatur günstig beeinflusst werden können.

Beispiele**Beispiel 1 (erfindungsgemäßes Beispiel)**

5 Grobes, einkristallines Wolframkarbid wurde wie folgt hergestellt: 50 kg gelbes WO₃ (H.C. Starck, Hartmetallqualität) wurden mit 0,12 kg eines Mischkarbonates (hergestellt durch Aufschmelzen eines Gemisches von 0,032 kg Kaliumkarbonat, 0,046 kg Lithiumkarbonat und 0,042 kg Natriumcarbonat, anschließendes Abschrecken und Pulverisieren) durch Mischen in einem Zwangsmischer vermischt.

10 Das so hergestellte, mit insgesamt 0,58 mol-% Alkalimetallkarbonaten gedopte Wolframoxid wurde bei 1 150°C unter Wasserstoff mit einer Verweilzeit von 10 h zum Wolframmetallpulver reduziert. Die mittlere Korngröße des so hergestellten Wolframmetallpulvers betrug >50 µm nach ASTM B 330. Das Wolframmetallpulver wurde in einem Zwangsmischer mit Ruß vermischt und bei 2 250°C karburiert. Es

15 wurde anschließend mittels Backenbrecher gebrochen und über 400 µm gesiebt. Der Siebrückstand wurde wieder über den Backenbrecher aufgearbeitet. Der FSSS wurde zu 67 µm bestimmt, wobei die doppelte Einwaage bei der Bestimmung verwendet wurde, und der erhaltene Messwert mit einem Korrekturfaktor, der von der Porosität abhängt und gemäß ASTM B330 berechnet wird, multipliziert wurde. Laut

20 REM-Bild ist das WC vergleichsweise grob, weist erheblich reduzierten Feinanteil auf und hat größere Einkristalle bis maximal 100 µm (Figur 1).

Nach 15 h Nassmahlung in Hexan mit 6 Gew.-% Kobaltmetallpulver (H. C. Starck, "Co MP II") mittels Kugelmühle (Material: Kugeln = 1 : 2 Gewichtsteile) ergab sich

25 nach einer Vakuumsinterung bei 1 420°C eine Härte von 974 kg/mm³ (HV₃₀). Verlängerung der Mahldauer auf 20 h führte zu einem Härteanstieg auf 1 034 kg/mm². Die Porosität lag bei A02B02 bzw. A02B00 nach ISO 4505.

Nach 10 h Nassmahlung in Hexan mit 9,5 Gew.-% Kobalt (sonstige Bedingungen

30 wie oben), ergab sich nach Vakuumsinterung bei 1 420°C eine Härte von

830 kg/mm². Die Restporosität lag bei A02B00 nach ISO 4505. Das Hartmetall weist ein sehr grobes, aber gleichmäßiges Gefüge auf (Figur 2).

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Beispiel)

5

Das WC-Pulver wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben hergestellt, nur dass eine Mischung von Einzel-Alkalikarbonaten verwendet wurde. Der FSSS des so hergestellten Wolframkarbides betrug 53 µm (Bestimmung wie im Beispiel 1).

10 **Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)**

WO₃ wurde mit 0,1 Gew.-% Lithiumkarbonat (entsprechend 0,32 mol-% Alkalikarbonat) in einem Zwangsmischer homogenisiert und für 10 h bei 1 150°C unter Wasserstoff reduziert. Der FSSS betrug 40 µm. Nach Vermischen mit Ruß wurde bei 15 2 250°C karburiert. Das Wolframkarbid wurde mittels Backenbrecher aufgearbeitet und über 400 µm gesiebt. Der FSSS des Wolframkarbides wurde zu 50 µm bestimmt. Laut REM-Bild ist das WC von breiter Kornverteilung, zeigt einen erhöhten Feinanteil und Einkristalle bis 50 µm (Figur 3).

20 Der Hartmetalltest mit 9,5 % Kobalt (durchgeführt wie unter Beispiel 1) ergab eine Rockwell-Härte von 84,3 HRA bzw. eine Vickers-Härte von 897 kg/mm². Das Hartmetallgefüge ist grob, aber unregelmäßig mit vergleichsweise hohem Feinanteil (Figur 4).

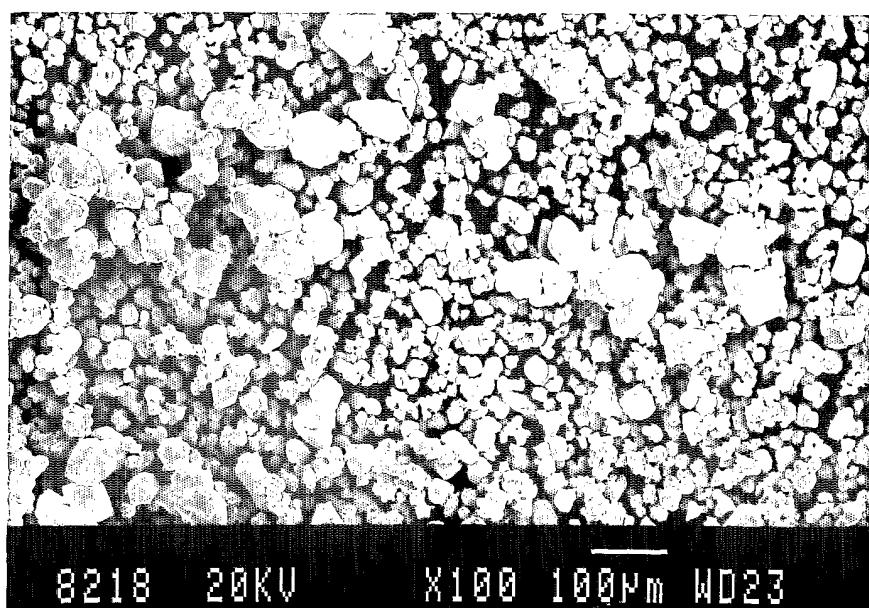
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wolfram- und/oder Molybdän-Metallpulver oder -Carbid durch reduzierende und gegebenenfalls karburierende Behandlung von Wolfram- und/oder Molybdänoxidpulver in Gegenwart von Alkalimetallverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest zwei Alkalimetallverbindungen in solchem Verhältnis eingesetzt werden, dass potentiell intermediär gebildetes Mischalkali-Wolframat bzw. -Molybdat ((Li, Na, K)₂WO_Z, (Li, Na, K)₂MoO_Z) einen Schmelzpunkt von weniger als 550°C aufweist.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkaliverbindungen in Mengen von insgesamt 0,2 bis 1,5 mol-%, bezogen auf das Wolfram- und/oder Molybdänoxid eingesetzt wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Alkaliverbindungen ein molares Verhältnis von Na zu Li von 0,9 bis 1,26 aufweisen, wobei bei weiterer Gegenwart einer Kaliumverbindung diese Na und/oder Li bis zu 40 mol-% ersetzt.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Alkaliverbindungen als Mischsalz eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als Alkaliverbindungen Oxide, Hydroxide, Carbonate, und/oder Wolframate bzw. Molybdate eingesetzt werden.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Wolframoxidpulver WO₃ bzw. als Molybdänoxidpulver MoO₃ eingesetzt wird.
30

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Wolframoxidpulver WO_2 bzw. als Molybdänoxidpulver MoO_2 eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die reduzierende Behandlung in Wasserstoff- und/oder Kohlenmonoxid- und/oder Kohlenwasserstoff-haltiger Atmosphäre durchgeführt wird.
9. Wolframmetallpulver, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. 10. Molybdänmetallpulver, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. 11. Wolframcarbidpulver, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
12. 12. Wolframcarbidpulver mit einer mittleren Korngröße von $>50 \mu m$ FSSS.
13. 13. Verwendung des Wolframcarbidpulvers nach Anspruch 12 zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen oder infiltrierten Werkzeugen.

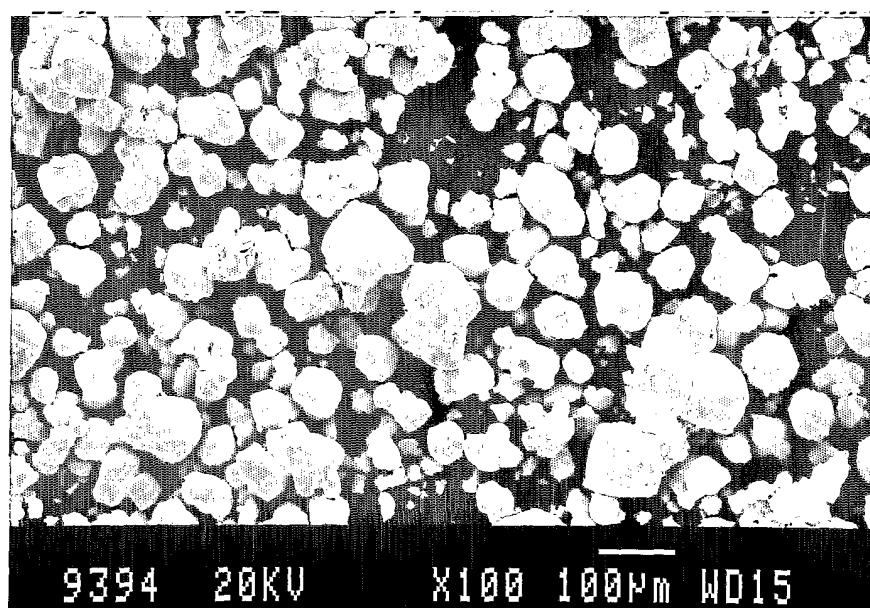
- 1 / 2 -

Fig. 3



8218 20KV X100 100µm WD23

Fig. 11



9394 20KV X100 100µm WD15

- 2 / 2 -

Fig. 2

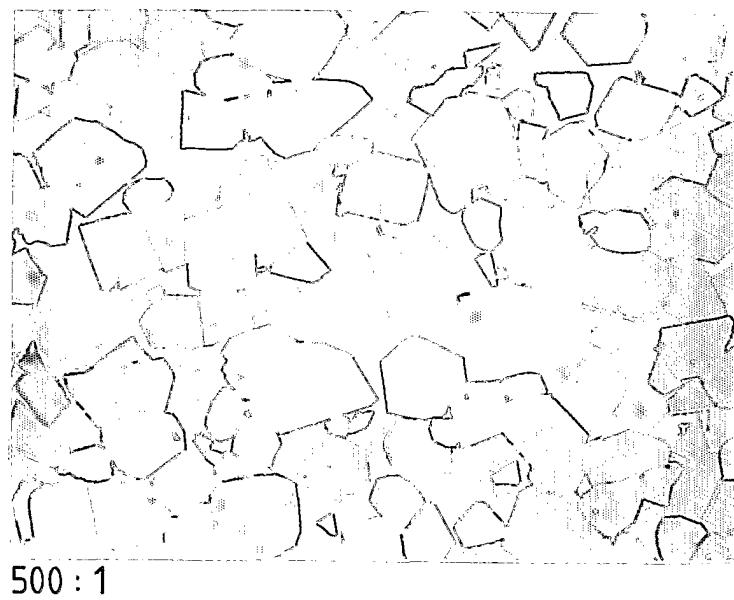
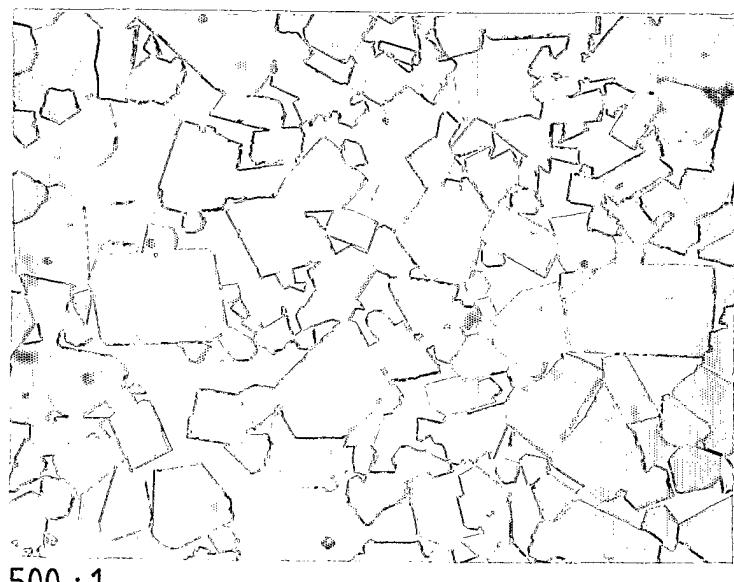


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/09770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B31/34 C22C29/08 C22B34/36 C22B34/34 C22B5/00
B22F9/20 C22C1/04

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)
IPC 7 C01B C22C C22B B22F

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 850 614 A (BLEECKER W) 26 November 1974 (1974-11-26) claims 1-3; example 1 ---	1,5,6,8, 9,11-13
A	US 4 402 737 A (KRONENWETTER CHRISTOPHER A ET AL) 6 September 1983 (1983-09-06) cited in the application column 2, line 19 -column 3, line 6; tables I, V ---	1-8
X	column 2, line 19 -column 3, line 6; tables I, V ---	9,11-13
Y	---	10
Y	US 5 734 960 A (CHRISTINI JAMES N ET AL) 31 March 1998 (1998-03-31) column 1; example 1 ---	10
A	US 4 664 899 A (KIMMEL EDWARD R ET AL) 12 May 1987 (1987-05-12) column 1, line 20 - line 33; examples 1-6 ---	6-13
	---	-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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

26 November 2001

Date of mailing of the international search report

03/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bombeke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/09770

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 071 473 A (REEDER DAVID A ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 3, line 33 - line 43 ---	11-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 244 (M-252), 28 October 1983 (1983-10-28) & JP 58 130206 A (TOUKIYOU TUNGSTEN KK), 3 August 1983 (1983-08-03) abstract ---	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 066 (C-271), 26 March 1985 (1985-03-26) & JP 59 200750 A (KOMATSU SEISAKUSHO KK), 14 November 1984 (1984-11-14) abstract -----	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

Int'l. Application No.
PCT/EP 01/09770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3850614	A 26-11-1974	BE 766885	A1 08-11-1971	
		CA 954343	A1 10-09-1974	
		DE 2122499	A1 25-11-1971	
		FR 2088431	A5 07-01-1972	
		GB 1306617	A 14-02-1973	
		SE 384229	B 26-04-1976	
		SE 405720	B 27-12-1978	
		SE 7502525	A 06-03-1975	
US 4402737	A 06-09-1983	NONE		
US 5734960	A 31-03-1998	NONE		
US 4664899	A 12-05-1987	NONE		
US 5071473	A 10-12-1991	US 4983354	A 08-01-1991	
JP 58130206	A 03-08-1983	NONE		
JP 59200750	A 14-11-1984	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09770

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C01B31/34	C22C29/08	C22B34/36	C22B34/34	C22B5/00
	B22F9/20		C22C1/04		

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B C22C C22B B22F

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 850 614 A (BLEECKER W) 26. November 1974 (1974-11-26) Ansprüche 1-3; Beispiel 1 ---	1,5,6,8, 9,11-13
A	US 4 402 737 A (KRONENWETTER CHRISTOPHER A ET AL) 6. September 1983 (1983-09-06) in der Anmeldung erwähnt	1-8
X	Spalte 2, Zeile 19 -Spalte 3, Zeile 6; Tabellen I, V	9,11-13
Y	---	10
Y	US 5 734 960 A (CHRISTINI JAMES N ET AL) 31. März 1998 (1998-03-31) Spalte 1; Beispiel 1 ---	10
	---	-/-



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. November 2001	03/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bombeke, M
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int	nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09770	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 4 664 899 A (KIMMEL EDWARD R ET AL) 12. Mai 1987 (1987-05-12) Spalte 1, Zeile 20 – Zeile 33; Beispiele 1-6 ---	6-13
X	US 5 071 473 A (REEDER DAVID A ET AL) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) Spalte 3, Zeile 33 – Zeile 43 ---	11-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 244 (M-252), 28. Oktober 1983 (1983-10-28) & JP 58 130206 A (TOUKIYOU TUNGSTEN KK), 3. August 1983 (1983-08-03) Zusammenfassung ----	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 066 (C-271), 26. März 1985 (1985-03-26) & JP 59 200750 A (KOMATSU SEISAKUSHO KK), 14. November 1984 (1984-11-14) Zusammenfassung -----	12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Angaben zu veronein
 , die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09770

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3850614	A 26-11-1974	BE CA DE FR GB SE SE SE	766885 A1 954343 A1 2122499 A1 2088431 A5 1306617 A 384229 B 405720 B 7502525 A	08-11-1971 10-09-1974 25-11-1971 07-01-1972 14-02-1973 26-04-1976 27-12-1978 06-03-1975
US 4402737	A 06-09-1983	KEINE		
US 5734960	A 31-03-1998	KEINE		
US 4664899	A 12-05-1987	KEINE		
US 5071473	A 10-12-1991	US	4983354 A	08-01-1991
JP 58130206	A 03-08-1983	KEINE		
JP 59200750	A 14-11-1984	KEINE		