

(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
27. März 2014 (27.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/044429 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B22F 3/22 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)
B28B 1/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/065198

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2013 (18.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 217 191.6
24. September 2012 (24.09.2012) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: SOMMERER, Mathias; Werner-Egk-Bogen 62, 80939 München (DE). LAMPENSCHERF, Stefan; Cheruskerweg 8, 85586 Poing (DE). WALTER, Steffen; Steinseestr. 19, 85667 Oberpfammern (DE). WERNER, Ewald; Kepserstr. 5, 85356 Freising (DE). VON DEWITZ, Hubertus; Königinstr. 37, 80539 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

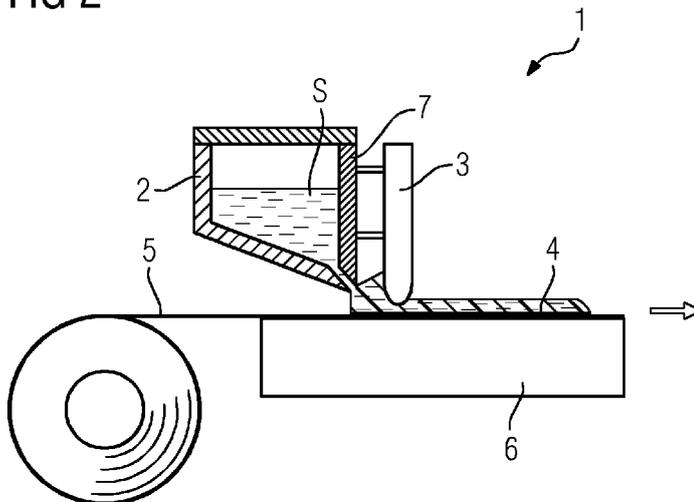
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PRODUCTION OF A REFRACTORY METAL COMPONENT

(54) Bezeichnung : HERSTELLEN EINES REFRAKTÄRMETALL-BAUTEILS

FIG 2



(57) Abstract: The invention relates to a method (S1-S12) for the production of a refractory metal component by means of casting, said method having the following steps: provision (S3) of a slip (S) which contains a powder consisting of at least one refractory metal or a compound thereof, in addition to at least one binding agent; and processing the slip (S) by means of casting (S4), in particular film casting or slip casting to form at least one slip coating (4), said slip (4) being devoid of a metal binding agent. A component was produced by means of this method (S1-S12). The invention can be used in particular on X-ray tubes, accelerator targets, or fusion reactors, in particular for a surface of an X-ray anode, or a wall of a fusion reactor.

(57) Zusammenfassung: Verfahren (S1-S12) zum Herstellen eines Refraktärmetall-Bauteils mittels Gießens, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist: Bereitstellen eines Schlickers (S), welcher ein Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall oder einer Verbindung

davon sowie mindestens einen Binder aufweist (S3); und Verarbeiten des Schlickers

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/044429 A1

(S) mittels Gießens (S4), insbesondere Foliengießens oder Schlickergießens, zu mindestens einer Schlickerschicht (4); wobei der Schlicker (4) metallbinderfrei ist. Ein Bauteil ist mittels des Verfahrens (S1-S12) hergestellt worden ist. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar auf Röntgenröhren, Beschleunigertargets oder Fusionsreaktoren, insbesondere für eine Oberfläche einer Röntgenanode bzw. eine Wand eines Fusionsreaktors.

Beschreibung

Herstellen eines Refraktärmetall-Bauteils

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils (Refraktärmetallbauteil) mittels Gießens, insbesondere Foliengießens, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist: Bereitstellen eines Schlickers, welcher ein Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall oder einer Verbindung
10 davon sowie mindestens einen Binder aufweist; und Gießen des Schlickers zu mindestens einer Schlickerschicht. Die Erfindung betrifft auch ein mittels des Verfahrens hergestelltes Bauteil. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar auf Röntgenröhren, Beschleunigertargets oder Fusionsreaktoren, insbesondere für eine Oberfläche einer Röntgenanode bzw. eine Wand
15 eines Fusionsreaktors.

Die dem Plasma zugewandten Oberflächen einer Wand eines Fusionsreaktors oder die Oberfläche einer Röntgenanode erfahren
20 neben hohen Temperaturen auch hohe mechanische, thermozyklische Belastungen, die zur Rissbildung oder auch einem Schmelzen der Materialien führen können. In beiden Anwendungen werden Refraktärmetalle, insbesondere Wolfram, verwendet.

25 Zur Herstellung von planaren Bauteilen bei Wolframschwermetalllegierungen ist der Foliengießprozess für Refraktärmetalle aus WO 2007/147792 A1 bekannt. WO 2007/147792 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von ebenen, geformten Gegenständen aus einer Wolfram- oder Molybdänschwermetalllegierung,
30 wobei daraus ein Schlicker zum Foliengießen hergestellt wird, aus dem Schlicker eine Folie gegossen wird und die Folie nach dem Trocknen entbindert und gesintert wird, um den geformten Gegenstand zu erhalten. Unter dem Begriff Wolfram- oder Molybdänschwermetalllegierung sind im Sinne der WO 2007/147792
35 A1 Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wolframschwermetalllegierungen, Wolfram, Wolframlegierungen, Molybdän und Molybdänlegierungen zu verstehen. Wolframschwermetalllegierungen bestehen zu etwa 90 Gew.-% bis etwa 97 Gew.-%

aus Wolfram oder Wolframlegierungen. Der restliche Anteil sind Bindermetalle. Als metallische Binder werden vorrangig die Elemente Fe, Ni und/oder Cu in Anteilen größer 1 Massen-% genannt. Die metallischen Binder sorgen für vereinfachte Her-
5 stellungsprozesse durch niedrigere Sintertemperaturen, verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere der Duktilität, und verbesserte Bearbeitbarkeit, wie z.B. eine bessere Zerspanbarkeit. Diese Werkstoffe zielen auf den Einsatz in Anwendungen zur Abschirmung von Strahlungen ab, wobei eine
10 hohe Dichte der Legierungen im Vordergrund steht.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise zu überwinden und insbesondere ein unter punktuellen, thermischen Wechsellasten
15 stabileres Refraktärmetall-Bauteil bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gemäß den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind insbesondere den abhängigen Ansprüchen entnehmbar.

20

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils (im Folgenden auch „Refraktärmetall-Bauteil“ genannt) mittels Gießens, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist: Bereitstellen eines Schlickers, welcher
25 ein Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall oder einer Verbindung davon („Refraktärmetallpulver“) sowie mindestens einen Binder aufweist; und Gießen des Schlickers zu mindestens einer Schlickerschicht. Der Schlicker ist metallbinderfrei, weist also kein metallisches Bindemittel auf. Das Fehlen des Metalls als Bindemittel kann insbesondere durch ein
30 Fehlen von Metall, Mischungen oder Legierungen davon als eigenständiges Pulver in dem Schlicker realisiert sein. Der Zustand der vergossenen Schlickers wird aufgrund der noch enthaltenen Organik als "grün" bezeichnet. Als Halbzeug erhält
35 man in diesem Stadium eine "Grünfolie", "grüne Komponente" oder eine "grüne Beschichtung".

Ein solches Verfahren weist den Vorteil auf, dass die Materialeigenschaften des fertigen Refraktärmetall-Bauteils, insbesondere sein hoher Schmelzpunkt und seine Bruchfestigkeit unter thermischer Wechselbeanspruchung, nicht durch das niedrig
5 schmelzende Metall bzw. die Metalle in dem Bindemittel verschlechtert werden (was ansonsten der Fall wäre). Dadurch wiederum kann ein so hergestelltes Bauteil höhere Temperaturen zerstörungsfrei aushalten und/oder eine längere Lebensdauer aufweisen. Das Verfahren ist dabei nicht oder nicht wesentlich aufwändiger durchzuführen als bei Anwesenheit eines
10 metallischen Bindemittels.

Es lassen sich so (z.B. im Gegensatz zu einem Walzverfahren) homogene, isotrope, feinkörnige und spannungsarme Mikrostrukturen des endgültigen Refraktärmetall-Bauteils mit einer eng
15 verteilten und feinen Korngrößenverteilung herstellen. Dies mag insbesondere auch mit einer isotropen Kristallorientierung verbunden sein. Unter Umständen ist auch die Einstellung z.B. einer bimodalen Korngrößenverteilung hinsichtlich der
20 mechanischen Eigenschaften gewünscht und möglich. Zusätzlich werden, z.B. im Gegensatz zu einem Walzverfahren, keine Texturen, geringere innere Spannungen und Fehlorientierungen der Körner im Material erreicht. Desweiteren ist über die Einstellung der Kornstruktur (Verteilung/ Größe) die Korngrenzeigenschaft und in Summe das Bruchverhalten unter punktueller, thermozyklischer Belastung beeinflussbar. Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren ein Herstellen großflächiger Refraktärmetall-Bauteile.
25

30 Unter einem Refraktärmetall-Bauteil mag grundsätzlich jeder Körper oder auch Werkstück verstanden werden, der mittels des Verfahrens hergestellt worden ist.

Unter einem Schlicker kann jegliche feststoffhaltige Suspension mit dem Refraktärmetallpulver als Feststoff verstanden
35 werden, welche zur Durchführung des Gießens geeignet ist. Der Schlicker kann insbesondere ein Refraktärmetallpul-

ver/Flüssigkeits-Gemisch definierter Viskosität sein, insbesondere mit einer wasserfreien Flüssigkeit.

5 Unter einem Pulver aus mindestens einem Refraktärmetall oder einer Verbindung davon können insbesondere ein oder mehrere Pulver aus einem oder mehreren reinen Refraktärmetallen (z.B. Wolfram und/oder Molybdän), Legierungen davon (z.B. Wolfram-Rhenium) und/oder Verbindungen davon verstanden werden. Das Refraktärmetallpulver mag beispielsweise Wolfram, Molybdän,
10 Rhenium und/oder Tantal und/oder Legierungen davon und/oder Verbindungen davon umfassen. Es ist insbesondere eine Ausgestaltung, dass das Pulver ein Pulver aus reinem Wolfram, Wolfram-Rhenium, WRe, oder Wolfram-Tantal, WTa, ist.

15 Es ist eine Weiterbildung, dass eine Verarbeitung des mindestens einen Refraktärmetallpulvers unter Sauerstoffausschluss erfolgt, z.B. unter einer Schutzgasatmosphäre, reduzierender Atmosphäre oder unter Vakuum. Dies verhindert eine Oxidation des Refraktärmetallpulvers.

20 Es ist außerdem eine Ausgestaltung, dass der Anteil des Refraktärmetalls bzw. der Verbindung davon an dem Schlicker 70 Gew.-% bis 99 Gew.-% beträgt.

25 Der Binder kann grundsätzlich jegliches nicht-metallische Bindemittel bzw. Bindemittel ohne Metallpulver aufweisen. Das Bindemittel bindet das Refraktärmetallpulver funktional ähnlich einem Kleber. Bevorzugt werden organische Bindemittel, z.B. Polvvenylbutyral.

30 Es ist eine Weiterbildung, dass der Schlicker zusätzliche Additive wie Dispergiermittel, Plastifizierer, Lösemittel usw. aufweist. Darüber lässt sich insbesondere eine Viskosität des Schlickers und die Eigenschaften der gegossenen Folie (z.B. deren Festigkeit oder Verformungsvermögen) beeinflussen.

35 Ein Dispergator sorgt dafür, dass das Benetzungsverhalten der Partikel des Refraktärmetallpulvers verbessert und eine

Agglomeratbildung unterbunden wird. Die Lösemittel, z.B. Ethanol und/oder Toluol, lösen organische Komponenten, insbesondere des Binders, z.B. Pioloform BR18. Über die Beimischung eines Plastifizierers kann die Flexibilität und Festigkeit der gegossenen Schlickerschicht und somit ihre Handhabbarkeit eingestellt werden. Über verschiedene Misch- und Mahlprozesse wird ein homogener Schlicker erzeugt. Es kann notwendig sein, den Schlicker vor dem Gießen zu entgasen, um eine Blasenbildung in der Schlickerschicht zu vermeiden.

10

Zur Schlickeraufbereitung kann beispielsweise eine Mischung der einzelnen Pulver in einem Taumelmischer, in Kugelmühlen, usw. erfolgen.

15

Es ist eine Weiterbildung, dass das Gießen ein Foliengießen bzw. einen Foliengussprozess umfasst. Die Technik des Foliengießens ist grundsätzlich gut bekannt und braucht hier nicht weiter erklärt zu werden. Es sind grundsätzlich alle geeigneten Foliengussverfahren anwendbar. Die sich ergebende Schlickerschicht kann für den Fall des Foliengießens auch als Grünfolie bezeichnet werden, die auf eine Trägerfolie gegossen wird. Die Grünfolie kann ein eigenständiges Werkstück sein, die insbesondere in der Folge durch thermische Prozesse zum Endprodukt verarbeitet wird.

20

Es ist eine Weiterbildung, die Grünfolie direkt auf ein Bauteil aufzubringen und insbesondere als eine verbundene Komponente durch die anschließende thermische Behandlung zu führen. Es entsteht ein Bauteil mit einer Refraktärmetallschichtung.

25

30

Es ist eine Weiterbildung, dass das Gießen ein Schlickergießen bzw. einen Schlickergussprozess umfasst. Dabei wird ein Träger ein- oder mehrmals durch den Schlicker gezogen oder damit besprüht. Der Träger kann auch das so zu beschichtende Bauteil umfassen. Die abgeschiedene Schlickerschicht kann dann zusammen mit dem Träger thermisch behandelt (insbesondere entbindert und/oder gesintert) werden. Es entsteht ein Re-

35

fraktärmetall-Bauteil mit dem Träger als Grundkörper und mindestens einer Refraktärmetallschicht.

Die Schlickerschicht mag insbesondere als eine dünne Schicht des Schlickers vorliegen, also insbesondere noch den organischen Binder enthalten. Die Schlickerschicht, insbesondere Grünfolie, mag insbesondere zur weiteren Verarbeitung formstabil sein.

Es ist eine Ausgestaltung, dass der Schlicker Keramikpartikel aufweist. Dadurch können unter anderem das Rekristallisationsverhalten und/oder die Festigkeit des folgend erzeugten Refraktärmetall-Bauteils beeinflusst werden. Das Vorhandensein von Keramik stabilisiert ferner im Rahmen einer Dispersionshärtung insbesondere eine feine Kornstruktur und unterbindet Rekristallisation, wodurch das Refraktärmetall-Bauteil eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Thermoschock (z.B. ausgelöst durch eine punktuelle thermische Wechselbeanspruchung) erhält.

Es ist noch eine Ausgestaltung, dass die Keramik La_2O_3 , Y_2O_3 , TiC und/oder HfC aufweist oder daraus besteht.

Die Keramikpartikel können im Schlicker insbesondere als Keramikpulver vorliegen. Ein Keramikpulver kann insbesondere als Nano- oder Mikropulver vorliegen. Ein Mischen von keramischen und metallischen Pulvern kann zusammen mit übrigen Schlickerkomponenten erfolgen oder durch einen optionalen, vorangestellten Misch- und Mahlprozess (z.B. in einer Kugelmühle, einem Attritor usw.) erreicht werden. Dabei kann unter anderem auch eine Partikelgrößenverteilung eingestellt werden.

Es ist noch eine weitere Ausgestaltung, dass ein Median der Korngröße zumindest eines Refraktärmetallpulvers, D50, kleiner zwei Mikrometern ist. Durch diese kleinen Korngrößen wird ein Kornwachstum aufgrund hoher Sintertemperaturen unterdrückt, da die Verwendung solch feiner Pulverfraktionen eine

hohe Sinterreaktivität und daher niedrigere Endsintertemperaturen ermöglicht.

Es ist auch eine Ausgestaltung, dass eine Dicke der (einzelnen) Schlickerschicht(en) ca. zwanzig Mikrometer bis ca. drei Millimeter beträgt. Dadurch kann eine ausreichend hohe Schichtdicke zur Unterbringung mehrerer Körner des Refraktärmetallpulvers bereitgestellt werden. Zudem kann so eine ausreichende Homogenität der einzelnen Schlickerbestandteile über die Dicke sichergestellt werden.

Es ist eine Weiterbildung, dass eine Schichtdicke mindestens ca. dem fünffachen bis zehnfachen der größten Partikel des mindestens einen Refraktärmetallpulvers und/oder Keramikpulvers entspricht. Dadurch wird vermieden, dass eine Folie über ihre Dicke oder Höhe nur durch wenige Körner aufgebaut wird. Dies wiederum verbessert die mechanischen Eigenschaften.

Es ist noch eine Ausgestaltung, dass der Schlicker mittels eines Foliengießens (als Grünfolie) auf eine Trägerfolie aufgebracht wird. Dies erleichtert eine Handhabung der Grünfolie, beispielsweise deren Formgebung und/oder Stapelung. Die Trägerfolie kann anschließend wieder entfernt, z.B. abgezogen, werden, z.B. vor einer Wärmebehandlung der Grünfolie.

Es ist ferner eine Ausgestaltung, dass mehrere (zwei oder mehr) Schlickerschichten, insbesondere Grünfolien, aufeinander gestapelt werden. Das Stapeln kann insbesondere ein Laminiieren und/oder ein aufeinanderfolgendes, mehrfaches Gießen und/oder isostatisches Verpressen umfassen. Durch den sich so ergebenden Schichtstapel können insbesondere großflächige Gegenstände mit hoher Schichtdicke in einem Arbeitsgang gesintert werden. Zudem kann so eine hohe (grundsätzlich unbegrenzte) Dicke des Refraktärmetall-Bauteils mit konstanter Materialdichte erreicht werden.

Es ist eine Ausgestaltung davon, dass sich mindestens zwei (gestapelte) Schlickerschichten, insbesondere Grünfolien, des

Schichtstapels in ihren Eigenschaften unterscheiden. Insbesondere können die thermo-mechanischen Eigenschaften und das Bruchverhalten des Schichtstapels konstruktiv angepasst werden. Des Weiteren ermöglicht ein solcher Schichtstapel die
5 Herstellung von Verbindungszonen, welche eine Anbindung von Refraktärmetall an äußere Komponenten, wie einen Anodenträger oder einen Träger von Plasmakammerkomponenten im Fusionsreaktor, erlauben. Auch können Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten oder das
10 Reaktionsverhalten an den Grenzflächen beeinflusst werden.

Es ist eine Weiterbildung, dass die Schlickerschichten des Schichtstapels einen Gradientenaufbau aufweisen. Über einen Gradientenaufbau kann der z.B. der Rissfortschritt und Spannungsgradient beeinflusst werden. Unter einer Eigenschaft mag
15 insbesondere ein Gehalt an Refraktärmetall, eine Art und/oder Zusammensetzung des Refraktärmetalls oder einer Verbindung davon (z.B. ein Gehalt an W; Ta; Re; Mo usw.), ein Vorhandensein, eine Art und/oder ein Gehalt an Keramik, eine mikroskopische Struktur (z.B. eine Korngrößenverteilung), und/oder
20 eine makroskopische Struktur (z.B. eine Größe der Pulverteilchen, eine Porosität usw.) verstanden werden. Beispielhaft kann ein Gradientenaufbau durch Schichtung von W-Folien mit W/Re-Folien erreicht werden, oder es wechseln sich dichte
25 Wolfram-Lagen mit porösen Wolfram-Lagen ab. Die Porosität kann beispielsweise über die Sinteraktivität der Refraktärmetallpulver eingestellt werden. Das Gradientenmaterial kann sich insbesondere durch eine graduelle (insbesondere stufenweise) Änderung mindestens einer Eigenschaft der Schlickerschichten über die Stapeldicke des Schichtstapels auszeichnen.
30

Auch mittels des Schlickergussverfahrens können mehrere Schlickerschichten (z.B. analog zu mehreren Grünfolien) auf
35 den Träger aufgebracht werden, z.B. als Gradientenschichten.

Es ist eine Weiterbildung, dass sich dem Schritt des Gießens des Schlickers ein Schritt einer Formgebung der Grünfolie(n)

anschließt. Die Grünfolie(n) kann bzw. können beispielsweise mittels eines Messers auf eine gewünschte Geometrie zugeschnitten werden. Eine flexible Grünfolie kann zudem in diverse Geometrien (z.B. in Form eines Rohrs) gebracht werden.

5 Das Verfahren erlaubt daher nicht nur die Herstellung ebener Schichten, sondern auch die Herstellung dreidimensionaler Grünkörper bzw. Refraktärmetall-Bauteile.

Es ist auch eine Ausgestaltung, dass sich an den Schritt des Gießens des Schlickers ein Schritt eines Wärmebehandelns der mindestens einen Schlickerschicht anschließt. Dadurch kann aus dem Schlicker, z.B. Grünfolie, ein festes, formnahes Refraktärmetall-Bauteil hergestellt werden.

15 Ein Wärmebehandeln kann insbesondere eine Wärmebehandlung des Grünlings zum Refraktärmetallbauteil umfassen.

Das Wärmebehandeln kann einen Schritt eines Entbinderns der mindestens einen Schlickerschicht umfassen. Dabei kann die mindestens eine Schlickerschicht so stark erwärmt werden, dass der Binder entfernt wird (thermisches Entbindern). Alternativ oder in Kombination mag das Entbindern durch chemisches Entbindern erfolgen, bei welchem die organischen Bestandteile des Binders in der Regel durch Lösemittel aus dem Schlicker, insbesondere Grünfolie oder Grünkörper, gelöst werden.

Das Wärmebehandeln kann auch einen Schritt eines Sinterns der mindestens einen Schlickerschicht umfassen. Dadurch wird ein verdichtetes Refraktärmetall-Bauteil erlangt. Das Sintern kann insbesondere auf das Entbindern folgen. Das Sintern kann insbesondere ein druckloses Sintern sein.

Das Entbindern und das Sintern können in einem Arbeitsschritt in speziellen kombinierten Sinteranlagen durchgeführt werden, die das saubere Entbindern und anschließende Sintern erlauben. Dadurch wird ein Umsetzen der Komponenten vermieden und die Prozesszeit verkürzt.

Insbesondere im Falle einer Schlickerschicht aus reinem Wolfram als Refraktärmetall wird ein durchgängiger Prozess in reduzierender und kohlenstofffreier Atmosphäre bevorzugt, um
5 den Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt gering zu halten.

Es ist noch eine Weiterbildung, dass das Sintern nicht bei maximaler Sintertemperatur, um sofort eine vollständige Verdichtung zu erreichen, durchgeführt wird, sondern bei niedrigeren Sintertemperaturen. So kann ein Kornwachstum gehemmt
10 werden, was eine homogene und isotrope, feinkörnige Mikrostruktur unterstützt. Es mag dabei insbesondere ausreichen, dass sich in dem Bauteil eine geschlossene Porosität einstellt und keine maximale Dichte. Ein Sintern, bei welchem
15 das Werkstück eine nicht vernachlässigbare (geschlossene) Porosität aufweist und welchem sich ein weiterer Wärmebehandlungsschritt anschließt, mag auch als Vorsintern bezeichnet werden.

Insbesondere zur Erreichung einer noch höheren Dichte (insbesondere im Bereich einer maximalen theoretischen Dichte) bei geringen Arbeitstemperaturen von zuvor vorgesinterten Werkstücken ist es ferner eine Weiterbildung, dass sich dem Schritt des, insbesondere drucklosen, (Vor-) Sinterns ein
20 weiterer (Hochtemperatur-) Wärmebehandlungsschritt anschließt, z.B. ein isostatisches Heißverpressen.

Der Schritt des Wärmebehandeln kann also einen Schritt eines Heißverpressens, insbesondere isostatischen Heißverpressens,
30 der mindestens einen (vor)gesinterten Schlickerschicht umfassen.

Der Schritt des Wärmebehandeln kann alternativ oder zusätzlich einen Schritt eines sog. "Spark-Plasma"-Sinterns umfassen. Das grüne Halbzeug, das entbinderte und/ oder das bei
35 vergleichsweise niedrigen Temperaturen vorgesinterte Material (eine geschlossene Porosität ist hierbei nicht notwendig) wird dabei unter hohem Druck von elektrischem Strom durch-

flossen und so in kurzer Zeit und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zur Enddichte gebracht. Grundsätzlich möglich ist auch beim Spark-Plasma"-Sintern die Kombination des Entbinderns und Sinterns in einem Arbeitsschritt.

5

Der Schritt des Wärmebehandelns kann alternativ oder zusätzlich einen Schritt eines Mikrowellensinterns umfassen. Dabei wird das grüne Halbzeug, das entbinderte und/ oder bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen vorgesinterte Material

10

mit Mikrowellen bestrahlt, um es bei niedrigen Temperaturen zur Enddichte zu bringen. Grundsätzlich möglich ist auch beim Mikrowellensintern die Kombination des Entbinderns und Sinterns in einem Arbeitsschritt.

15

Es ist folglich eine Ausgestaltung, dass der Schritt des Wärmebehandelns einen Schritt eines Sinterns unterhalb einer maximalen Sintertemperatur auf eine Dichte unterhalb der maximalen Dichte und folgend einen Wärmebehandlungsschritt eines weiteren Verdichtens aufweist.

20

Es ist eine zur Herstellung eines besonders stabilen, insbesondere thermoschockfesten, Refraktärmetall-Bauteils bevorzugte Ausgestaltung, dass mindestens eine Schlickerschicht durch das Wärmebehandeln zumindest geschlossenporig wird. Unter "zumindest geschlossenporig" kann ein geschlossenporiger oder ein dichter (insbesondere maximal dichter) Zustand verstanden werden.

25

30

Die durch das obige Verfahren hergestellten Refraktärmetall-Bauteile (Platten oder Strukturen, z.B. Rohre) können bereits das Endprodukt darstellen oder als Halbzeug über herkömmliche Verbindungstechniken, wie z.B. Löten, auf Oberflächen aufgebracht werden. Alternativ können Grünfolie(n) in Ofenprozessen auf Komponenten aufgebracht werden. In diesem Fall müssen diese Komponenten ähnlich wie beim Schlickergussverfahren die Temperaturbehandlung der Grünfolie mit durchlaufen.

35

Die Aufgabe wird auch gelöst durch ein Bauteil (Refraktärmetall-Bauteil) oder einen Körper, welches/welcher mittels des Verfahrens wie oben beschrieben hergestellt worden ist.

- 5 Dieses Bauteil kann insbesondere eine isotrope, feinkörnige Mikrostruktur aufweisen.

Das Bauteil kann insbesondere analog zu dem Verfahren ausgestaltet sein und die gleichen Vorteile aufweisen.

10

So ist es eine Weiterbildung, dass das Refraktärmetall-Bauteil Keramik oder Keramikpartikel aufweist. Es ist noch eine Weiterbildung, dass die Keramikpartikel La_2O_3 , Y_2O_3 , TiC und/oder HfC aufweisen oder daraus bestehen.

- 15 Es ist noch eine weitere Weiterbildung, dass ein Median der Korngröße mindestens eines Refraktärmetallpulvers, D50, kleiner zwei Mikrometern ist.

- 20 Es ist ferner eine Weiterbildung, dass das Refraktärmetall-Bauteil aus mehreren (zwei oder mehr) Schichten besteht, welche sich insbesondere in ihren Eigenschaften unterscheiden können. Insbesondere können die Schichten einen Gradientenaufbau aufweisen.

- 25 Es ist ferner eine Weiterbildung, dass das Refraktärmetall-Bauteil ein dreidimensionales Bauteil ist.

- 30 Es ist noch eine Weiterbildung, dass das Refraktärmetall-Bauteil ein geschlossenporiges Bauteil oder ein dichtes Bauteil ist.

- Es ist eine Weiterbildung, dass das Bauteil für Röntgenröhren, Beschleunigertargets oder Fusionsreaktoren anwendbar ist, insbesondere als eine Oberfläche einer Röntgenanode bzw.
35 als eine Wand eines Fusionsreaktors. Für eine Temperaturbeständigkeit beispielsweise in diesen Anwendungen wäre die Verwendung eines niedrig schmelzenden metallischen Binders sehr nachteilig.

Die oben beschriebenen Eigenschaften, Merkmale und Vorteile dieser Erfindung sowie die Art und Weise, wie diese erreicht werden, werden klarer und deutlicher verständlich im Zusammenhang mit der folgenden schematischen Beschreibung eines Ausführungsbeispiels, das im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher erläutert wird. Dabei können zur Übersichtlichkeit gleiche oder gleichwirkende Elemente mit gleichen Bezugszeichen versehen sein.

10

Fig.1 zeigt einen Ablauf eines erfindungsgemäßen Verfahrens in mehreren Varianten; und

Fig.2 zeigt eine Vorrichtung zum Foliengießen zum Durchführen des Verfahrens.

15

Fig.1 zeigt einen Ablauf eines Verfahrens zum Herstellen eines Refraktärmetall-Bauteils mittels Foliengießens in mehreren Varianten.

20

Ein erster Vorbereitungsschritt S1 umfasst ein Bereitstellen einer Pulvermischung aus Refraktärmetallpulver in Form zweier Wolframpulver. Die zwei Wolframpulver unterscheiden sich in ihrer mittleren Korngröße, D50, nämlich einmal zu 0,7 Mikrometern und einmal zu 1,7 Mikrometern.

25

Ein zweiter Vorbereitungsschritt S2 umfasst ein Bereitstellen von Additiven wie einem Dispergator (Hypermer KD1), Lösemittel in Form von Ethanol und Toluol sowie ein Bindemitteln in Form von Polvvenylbutyral (Pioloform BR 18) und einen Plastifizierer in Form von Dibutylphtalat.

30

Zur Schlickerherstellung werden die Bestandteile des Schlickers S (siehe auch Fig.2) in einem Schritt S3 gemischt und dadurch bereitgestellt. Dazu werden zunächst die Refraktärmetallpulver, der Dispergator und die Flüssigkeiten in einem Speedmixer für drei Minuten bei 1400 1/min gemischt. Anschließend werden das Bindemittel, dem bereits Ethanol zuge-

35

geben wurde, und der Plastifizierer zugefügt und für zehn Minuten im Speedmixer bei 1500 1/min gemischt.

Der Dispergator sorgt dafür, dass das Benetzungsverhalten der
5 refraktärmetallischen Pulverpartikel verbessert und eine Agglomeratbildung unterbunden wird. Die Lösemittel Ethanol und Toluol lösen die organischen Komponenten, insbesondere den Binder Pioloform BR18. Über die Beimischung eines Plastifizierers kann die Flexibilität und Festigkeit der gegossenen
10 Folie und somit ihre Handhabbarkeit eingestellt werden. Über verschiedene weitere Misch- und Mahlprozesse wird ein homogener Schlicker erzeugt. In einigen Fällen kann es notwendig sein, den Schlicker vor dem Foliengießen zu entgasen, um eine Blasenbildung in der Folie zu vermeiden. Angestrebt wird ein
15 Gewichtsanteil von 70% bis 99% an metallischem Pulver im Schlicker S.

Der Schlicker S wird im Anschluss zum Durchführen eines
Schritts S4 eines Foliengießens in eine Vorratskammer 2 einer
20 Foliengießanlage 1, wie sie in Fig.2 gezeigt ist, gefüllt. Der Schlicker S fließt aus der Vorratskammer 2 aus und wird mittels eines Hauptrakels ("Doctor-Blade") 3 als Grünfolie 4 auf einer Trägerfolie 5 abgestrichen. Die Trägerfolie 5 liegt dabei auf einer flächigen Unterlage 6. Über ein dem Hauptrakel 3 vorgeschaltetes Vorrakel 7 kann ein hydrostatischer
25 Druck vor dem Hauptrakel 3 eingestellt werden, der somit die Dicke der gegossenen Grünfolie 4 beeinflusst. Die Viskosität des Schlickers S und die Ziehgeschwindigkeit (relative Geschwindigkeit zwischen Trägerfolie 5 und Hauptrakel 3 in der
30 mittels des Pfeils angedeuteten Bewegungsrichtung) beeinflussen ebenfalls die Dicke der gegossenen Grünfolie 4.

Die minimale Foliendicke ist dabei besonders durch die Partikelgröße der Ausgangspulver begrenzt und entspricht in etwa
35 dem 5- bis 10-fachen der größten Partikel. Bei obigen Ausgangspulvern (insbesondere D50 = 1,7 Mikrometer) liegt die Untergrenze der gegossenen Grünfolie 4 in etwa bei 60 Mikro-

metern. Die maximale Dicke der Grünfolie 4 liegt in etwa bei 1,5 mm bis 2,0 mm.

In einem folgenden Schritt S5 kann die Grünfolie 4 zugeschnitten und/oder geformt, insbesondere dreidimensional geformt, werden.

In einem folgenden Schritt wird die Trägerfolie 5 von der Grünfolie 4 abgezogen.

10

In einem folgenden Schritt S6 wird die zugeschnittene / geformte Grünfolie 4 zur Herstellung des fertigen Refraktärmetall-Bauteils wärmebehandelt.

15 In einem ersten Teilschritt S7 wird die Grünfolie 4 entbindert, insbesondere durch eine Wärmebehandlung.

In einem zweiten Teilschritt S8 wird die entbinderte und ggf. geformte Grünfolie 4 gesintert, und zwar in einem zusammenhängenden, insbesondere drucklosen, Sinterablauf bei einer entsprechend hohen Sintertemperatur bis zum Vorliegen eines dichten oder praktisch porenfreien Refraktärmetall-Bauteils.

20

In einem zu Schritt S8 alternativen Ablauf wird zunächst in Schritt S9 die entbinderte und ggf. geformte Grünfolie 4 bei einer vergleichsweise niedrigeren Sintertemperatur gesintert ("vorgesintert"), wobei sie noch nicht ihren dichten Zustand erreicht, sondern porenbehaftet (offenporig oder geschlossenporig) bleibt.

30

In einem folgenden Schritt S10 wird das vorgesinterte Werkstück durch isostatisches Heißpressen zu dem Refraktärmetall-Bauteil verdichtet, insbesondere porenfrei verdichtet, insbesondere auf seine maximale Dichte. Dies weist den Vorteil auf, dass die für das isostatische Heißpressen benötigten Temperaturen geringer sind als die in Schritt S8 benötigte Sintertemperatur und damit ein Kornwachstum (das mit steigender Temperatur zunimmt) gehemmt wird.

35

Alternativ oder zusätzlich zu Schritt S10 können ein Schritt S11 eines Spark-Plasma-Sinterns und/oder ein Schritt S12 eines Mikrowellensinterns durchgeführt werden.

5

Obwohl die Erfindung im Detail durch das gezeigte Ausführungsbeispiel näher illustriert und beschrieben wurde, so ist die Erfindung nicht darauf eingeschränkt und andere Variationen können vom Fachmann hieraus abgeleitet werden, ohne den
10 Schutzzumfang der Erfindung zu verlassen.

So kann dem Schlicker auch Keramikpulver hinzugefügt sein.

Auch kann z.B. zwischen Schritt S4 und Schritt S5 ein weiterer Schritt eines Stapelns (ggf. inkl. eines Laminierens
15 und/oder isostatischen Pressens) von Grünfolien 4 zu einem Schichtstapel durchgeführt werden. Ein solcher Schritt kann auch ein Stapeln von Grünfolien 4 von unterschiedlichen Foliengießanlagen 1 oder unterschiedlichen Chargen der Foliengießanlage 1 umfassen, insbesondere falls sich diese Grünfolien 4 unterscheiden.
20

Ein Schicht-/ oder Gradientenaufbau kann insbesondere durch ein Mehrlagengießen erfolgen. Mehrere Schlickerlagen werden
25 dabei hintereinander (oder gleichzeitig) in modifizierten Foliengießanlagen aufgebracht.

Patentansprüche

1. Verfahren (S1-S12) zum Herstellen eines Refraktärmetall-
Bauteils mittels Gießens, wobei das Verfahren folgende
5 Schritte aufweist:
 - Bereitstellen eines Schlickers (S), welcher ein Pul-
ver aus mindestens einem Refraktärmetall oder einer
Verbindung davon sowie mindestens einen Binder auf-
weist (S3); und
 - 10 - Gießen (S4), insbesondere Foliengießen oder Schlick-
ergießen, des Schlickers (S) zu mindestens einer
Schlickerschicht (4);wobei
 - der Schlicker (S) metallbinderfrei ist.15
2. Verfahren (S1-S12) nach Anspruch 1, wobei der Schlicker
(S) Keramikpartikel aufweist.
3. Verfahren (S1-S12) nach Anspruch 2, wobei die Keramik-
20 partikel La_2O_3 , Y_2O_3 , TiC und/oder HfC aufweisen.
4. Verfahren (S1-S12) nach einem der Ansprüche 2 oder 3,
wobei ein Median der Korngröße, D50, von Pulverpartikeln
kleiner zwei Mikrometern ist.
- 25 5. Verfahren (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, wobei das Pulver ein Pulver aus reinem Wolfram, WRe
oder WTa ist.
- 30 6. Verfahren (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, wobei der Binder mindestens ein organisches Binde-
mittel aufweist.
7. Verfahren (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprü-
35 che, wobei der Anteil des Refraktärmetalls bzw. der Ver-
bindung davon an dem Schlicker 70 Gew.-% bis 99 Gew.-%
beträgt.

8. Verfahren (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine Schichtdicke einer Schlickerschicht (4) 20 Mikrometer bis 3 Millimeter beträgt.
- 5 9. Verfahren (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Schlicker (4) mittels eines Foliengießens (S4) auf eine Trägerfolie (5) aufgebracht wird.
10. Verfahren (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mehrere Schlickerschichten (4), insbesondere Grünfolien, aufeinander gestapelt werden.
10
11. Verfahren (S1-S12) nach Anspruch 10, wobei sich mindestens zwei Schlickerschichten in ihren Eigenschaften unterscheiden.
15
12. Verfahren (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei sich an den Schritt des Verarbeitens (S4) des Schlickers (S) ein Schritt eines Wärmebehandelns (S6), insbesondere Entbinderns und/oder Sinterns (S8, S9), der mindestens einen Schlickerschicht (4) anschließt.
20
13. Verfahren (S1-S12) nach Anspruch 12, wobei der Schritt des Wärmebehandelns (S6) einen Schritt eines Sinterns (S9) unterhalb einer maximalen Sintertemperatur auf eine Dichte unterhalb der maximalen Dichte und folgend einen Wärmebehandlungsschritt eines weiteren Verdichtens (S10-S12) aufweist.
25
- 30 14. Verfahren (S1-S11) nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei mindestens eine Schlickerschicht (4) durch das Wärmebehandeln (S6) zumindest geschlossporig wird.
- 35 15. Bauteil, welches mittels des Verfahrens (S1-S12) nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt worden ist.

FIG 1

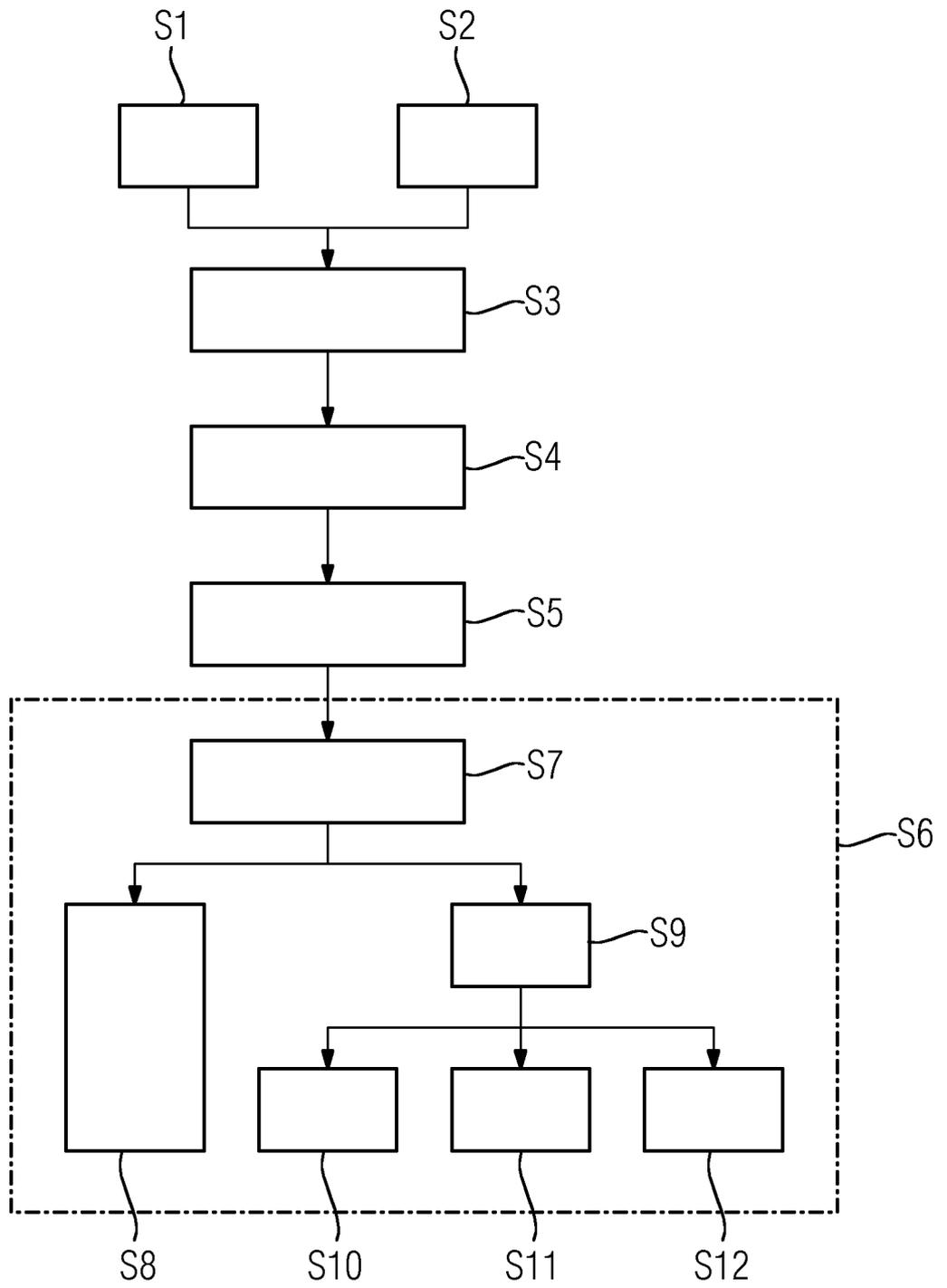
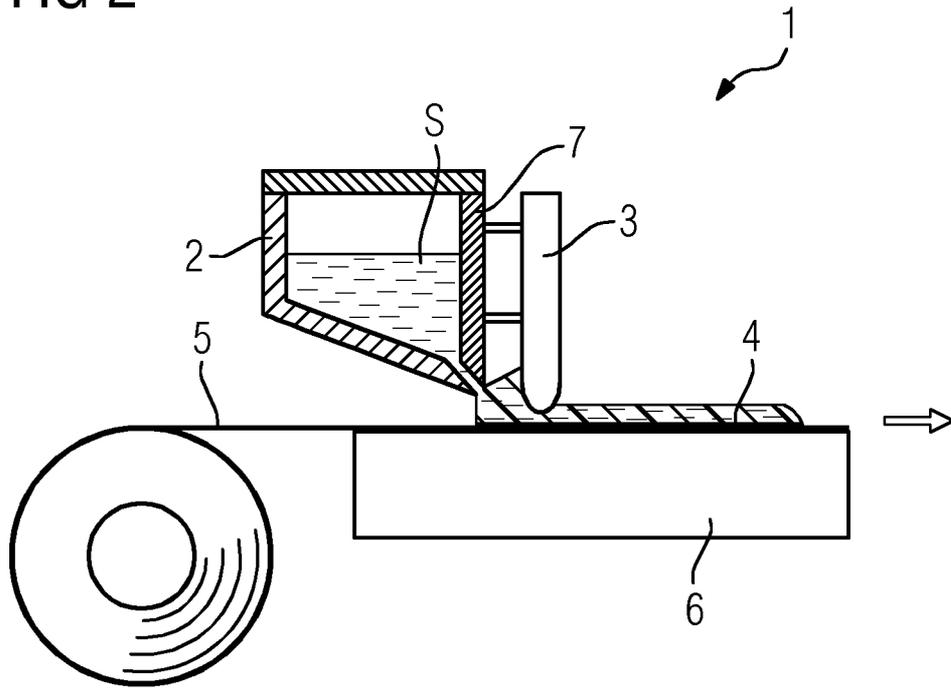


FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B22F3/22 B28B1/26 C22C1/04
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)
B22F B28B C22C H01M
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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, 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	DE 699 03 858 T2 (CERACOM INC [US]) 17 July 2003 (2003-07-17) page 3, line 15 - page 4, line 7 page 9, line 10 - page 11, line 20 claims 1-10,24 Y/2M, Y/3M; table 2 H/2W; table 4	1-15
X	US 3 052 532 A (STODDARD STEPHEN D ET AL) 4 September 1962 (1962-09-04) column 1, line 1 - line 12 examples 1-7 ----- -/--	1,4-8, 12-15

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 application or patent 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 24 October 2013	Date of mailing of the international search report 07/11/2013
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 Forestier, Gilles

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065198

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 600 15 255 T2 (SEIKO EPSON CORP [JP]) 2 February 2006 (2006-02-02) paragraphs [0029] - [0045], [0061], [0069] - [0071] -----	1,4-8, 12-15
A	US 2002/060520 A1 (NIIMI NORIKAZU [JP]) 23 May 2002 (2002-05-23) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/065198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 69903858	T2	17-07-2003	AT 227183 T 15-11-2002
		AU 1781399 A 24-07-2000	
		CA 2357713 A1 13-07-2000	
		CN 1334759 A 06-02-2002	
		DE 69903858 D1 12-12-2002	
		DE 69903858 T2 17-07-2003	
		EP 1148962 A1 31-10-2001	
		JP 2002534345 A 15-10-2002	
		WO 0040359 A1 13-07-2000	

US 3052532	A	04-09-1962	GB 981352 A 27-01-1965
			US 3052532 A 04-09-1962

DE 60015255	T2	02-02-2006	CN 1287897 A 21-03-2001
			DE 60015255 D1 02-12-2004
			DE 60015255 T2 02-02-2006
			EP 1077099 A2 21-02-2001
			JP 2001059103 A 06-03-2001
			KR 20010030102 A 16-04-2001
			TW 450856 B 21-08-2001

US 2002060520	A1	23-05-2002	US 2002060520 A1 23-05-2002
			US 2003202898 A1 30-10-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B22F3/22 B28B1/26 C22C1/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B22F B28B C22C H01M

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 699 03 858 T2 (CERACOM INC [US]) 17. Juli 2003 (2003-07-17) Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 7 Seite 9, Zeile 10 - Seite 11, Zeile 20 Ansprüche 1-10,24 Y/2M, Y/3M; Tabelle 2 H/2W; Tabelle 4	1-15
X	US 3 052 532 A (STODDARD STEPHEN D ET AL) 4. September 1962 (1962-09-04) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 12 Beispiele 1-7	1,4-8, 12-15
	----- -/--	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Oktober 2013	07/11/2013

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 Forestier, Gilles
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 600 15 255 T2 (SEIKO EPSON CORP [JP]) 2. Februar 2006 (2006-02-02) Absätze [0029] - [0045], [0061], [0069] - [0071]	1,4-8, 12-15
A	----- US 2002/060520 A1 (NIIMI NORIKAZU [JP]) 23. Mai 2002 (2002-05-23) das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/065198

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69903858	T2	17-07-2003	AT 227183 T 15-11-2002
			AU 1781399 A 24-07-2000
			CA 2357713 A1 13-07-2000
			CN 1334759 A 06-02-2002
			DE 69903858 D1 12-12-2002
			DE 69903858 T2 17-07-2003
			EP 1148962 A1 31-10-2001
			JP 2002534345 A 15-10-2002
			WO 0040359 A1 13-07-2000

US 3052532	A	04-09-1962	GB 981352 A 27-01-1965
			US 3052532 A 04-09-1962

DE 60015255	T2	02-02-2006	CN 1287897 A 21-03-2001
			DE 60015255 D1 02-12-2004
			DE 60015255 T2 02-02-2006
			EP 1077099 A2 21-02-2001
			JP 2001059103 A 06-03-2001
			KR 20010030102 A 16-04-2001
			TW 450856 B 21-08-2001

US 2002060520	A1	23-05-2002	US 2002060520 A1 23-05-2002
			US 2003202898 A1 30-10-2003
