

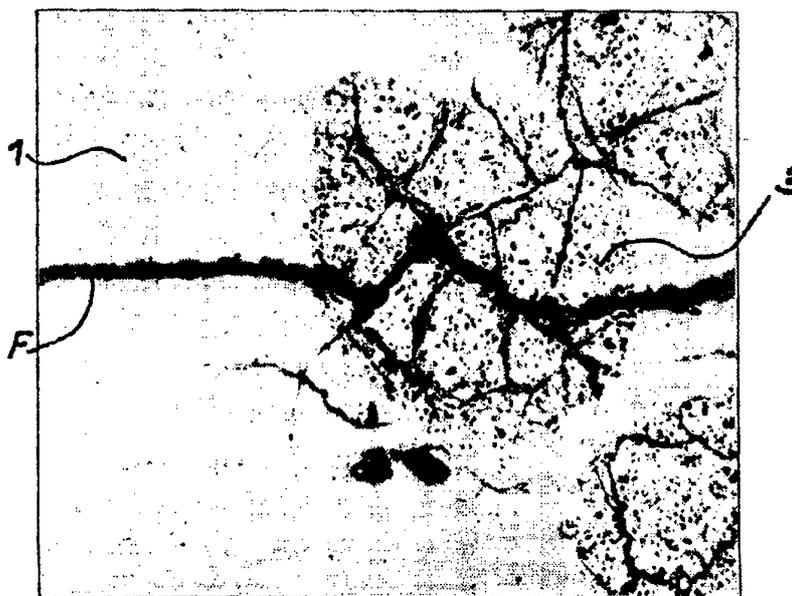


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets⁵ : G21C 7/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/28556 (43) Date de publication internationale: 8 décembre 1994 (08.12.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00614 (22) Date de dépôt international: 25 mai 1994 (25.05.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/06304 26 mai 1993 (26.05.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DECROIX, Guy, Marc [FR/FR]; 5, rue Outrequin, F-94550 Chevilly-la-Rue (FR). GOSSET, Dominique [FR/FR]; 6, boulevard du Maréchal-Joffre, F-92340 Bourg-la-Reine (FR). KRYGER, Bernard [FR/FR]; 8, rue Marie-Rose, F-75014 Paris (FR). (74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CA, JP, KR, RU, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: NEUTRON ABSORBER MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURE

(54) Titre: MATERIAU ABSORBANT LES NEUTRONS ET SON PROCÉDE DE FABRICATION



(57) Abstract

Neutron absorber material and method of manufacture. The material comprises a homogenous boron carbide matrix (1) in which are dispersed calibrated boron clusters (3), for example pseudospherical clusters of 150 to 500 μm , for example HfB_2 , which prevent the spread of cracks (F) in the material and improve its thermal shock resistance.

(57) Abrégé

L'invention concerne un matériau absorbant les neutrons et son procédé de fabrication. Ce matériau comprend une matrice homogène (1) de carbure de bore dans laquelle sont dispersés des amas calibrés (3), par exemple pseudosphériques de 150 à 500 μm , en borure tel que HfB_2 , afin d'empêcher la propagation de fissures (F) dans le matériau et d'améliorer sa résistance au choc thermique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brsil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Matériau absorbant les neutrons et son procédé de fabrication.

La présente invention a pour objet un matériau
5 absorbant les neutrons et son procédé de fabrication.

Un matériau de ce type peut être utilisé en particulier dans les réacteurs nucléaires tels que les réacteurs à eau pressurisée et les réacteurs à neutrons rapides.

10 Actuellement, le matériau absorbant neutronique le plus utilisé dans les réacteurs nucléaires est le carbure de bore, par exemple B_4C , car c'est un matériau peu coûteux, dont on peut moduler l'efficacité en jouant à la fois sur la teneur en isotopes ^{10}B du bore
15 et sur la densité et qui a par ailleurs de bonnes propriétés d'inertie chimique et un caractère fortement réfractaire. Généralement, il est utilisé sous la forme de pastilles cylindriques empilées dans des gaines métalliques pour constituer les barres de commande des
20 réacteurs.

Toutefois, il présente l'inconvénient d'avoir un mauvais comportement sous irradiation dû à de mauvaises propriétés thermomécaniques (faible conductivité thermique et caractère fragile) qui limitent sa durée
25 de vie. Ainsi, le dégagement de chaleur dû aux captures neutroniques (n, α) suffit à induire sa fracturation car les gradients thermiques très importants (jusqu'à $1000^\circ C/cm$ dans un réacteur nucléaire à neutrons rapides) qui en découlent,
30 conduisent à l'établissement de contraintes excédant la résistance du matériau. Par ailleurs, la génération d'hélium en grande quantité entraîne un gonflement important du matériau et une fissuration microscopique qui peut se traduire à terme par une complète
35 désagrégation des pastilles.

Aussi, des recherches ont été entreprises pour améliorer le comportement sous irradiation du carbure de bore tout en conservant la plus forte efficacité d'absorption neutronique possible.

5 La présente invention a précisément pour objet un matériau absorbant neutronique à base de carbure de bore qui présente ces propriétés améliorées. Le matériau absorbant neutronique de l'invention est un
10 matériau composite comprenant une matrice homogène de carbure de bore dans laquelle sont dispersés de façon homogène des amas calibrés d'au moins un borure choisi parmi HfB_2 , TiB_2 et ZrB_2 .

Ce matériau est ainsi un matériau composite du type céramique/céramique dans lequel le renforcement
15 est assuré par les amas calibrés du borure HfB_2 , TiB_2 et/ou ZrB_2 . Le renforcement dû à ces amas calibrés est obtenu grâce à l'existence de champs de contrainte résiduels dans le matériau qui conduisent à une
20 déflexion des fissures au voisinage des amas calibrés les plus petits, et à de fortes concentrations de microfissures dans les amas calibrés les plus gros qui empêchent la libre propagation des fissures.

Pour obtenir ces résultats, il est donc important que les amas calibrés aient des dimensions appropriées;
25 généralement ce sont des amas pseudosphériques dont les dimensions se situent dans la gamme de 100 à 500 μm . Par ailleurs, il est avantageux que ces amas présentent une porosité résiduelle formant des microfissures.

De plus, pour obtenir ces résultats, le matériau
30 doit contenir une quantité suffisante de borure(s), mais cette quantité ne doit pas être trop importante pour ne pas nuire à l'efficacité d'absorption neutronique du matériau, la densité en noyaux absorbants étant plus faible dans les diborures que
35 dans le carbure de bore.

Généralement le matériau comprend au plus 40% en volume au total de borure(s) choisi(s) parmi HfB_2 , TiB_2 et ZrB_2 , de préférence de 20% à 30% en volume de borure(s).

- 5 Parmi les borures susceptibles d'être utilisés, le diborure de hafnium HfB_2 est particulièrement intéressant car il possède les propriétés remarquables suivantes :
- 10 - il a une excellente efficacité d'absorption neutronique, le hafnium étant plus efficace que le bore dans le domaine des neutrons épithermique ;
 - on peut moduler son efficacité en jouant sur sa teneur en ^{10}B et sur sa densité ;
 - il possède très peu de descendants actifs
 - 15 résultant de la capture neutronique ;
 - il est très réfractaire puisque sa température de fusion est de 3300°C ;
 - il a une bonne conductivité thermique (c'est un conducteur électronique ;
 - 20 - il possède une bonne inertie chimique ;
 - il est totalement compatible chimiquement tant avec le carbure de bore, qu'avec le carbone, ce qui permet de réaliser des mélanges stables avec le carbure de bore et d'autre part d'utiliser les mêmes procédés
 - 25 de mise en forme que ceux retenus pour le carbure de bore, en particulier le frittage sous charge uniaxiale à haute température en matrice de graphite ; et
 - il possède un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui du carbure de bore, ce qui
 - 30 permet l'établissement de contraintes résiduelles en compression dans la matrice de carbure de bore.

Un matériau composite du type carbure de bore-diborure de titane a été décrit par Nishiyama et al dans Trans JSCM, vol. 11, n°2, 1985, p. 53-62, mais

35 dans ce cas le but recherché était d'améliorer la

dureté du carbure de bore par précipitation de fines particules de TiB_2 tout en évitant d'avoir à réaliser le frittage sous charge. Ainsi, ce matériau a une structure différente de celle du matériau composite de l'invention dans lequel le diborure de titane est sous la forme d'amas calibrés de 150 à 500 μm en vue d'améliorer la résistance au choc thermique du carbure de bore.

Le matériau composite de l'invention peut être préparé par métallurgie des poudres à partir d'une poudre de carbure de bore et d'amas calibrés de borure.

Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation de ce matériau absorbant neutronique, qui consiste à mélanger de façon homogène une poudre de carbure de bore ayant une granulométrie moyenne inférieure à 5 μm avec des amas calibrés du ou des borure(s), et à densifier ensuite le mélange par frittage sous pression à une température et pendant une durée suffisantes pour obtenir une densité finale au moins égale à 90% de la densité théorique.

Les amas calibrés de borure peuvent être préparés à partir d'une poudre très fine de borure ayant par exemple une granulométrie inférieure à 5 μm en soumettant la poudre à une cuisson sous vide ou sous atmosphère neutre, à une température supérieure à 1000°C, puis en broyant le produit cuit et en tamisant le produit broyé de façon à ne conserver que les amas de taille désirée, par exemple de 100 à 500 μm .

Pour la cuisson, la température est choisie en fonction de la granulométrie initiale de la poudre de borure et de façon à ce que le broyage subséquent soit aisé.

Pour la poudre de carbure de bore, on peut obtenir une poudre homogène en dispersant une poudre de carbure de bore de façon aussi homogène que possible, par

exemple par application d'ultrasons, dans une barbotine, et en séchant et tamisant ensuite la poudre.

Pour mélanger ensuite cette poudre avec les amas calibrés de borure, on peut utiliser des techniques de mélange classiques.

On peut réaliser ensuite la densification du mélange comme dans le cas du carbure de bore par compression uniaxiale à chaud ou par compression isostatique à chaud, en utilisant dans le premier cas une matrice en graphite et dans le deuxième cas une enveloppe en métal réfractaire, par exemple en titane. La pression utilisée est par exemple dans la gamme de 20 à 200 MPa. La température et la durée du frittage sont choisies pour obtenir la densité finale voulue supérieure à 90% de la densité théorique.

Généralement la température de frittage est dans la gamme allant de 1800 à 2200°C. La durée du frittage est de 15 min à 1h.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple qui suit donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est une micrographie illustrant la structure du matériau absorbant de l'invention,
- la figure 2 est une micrographie illustrant l'évolution d'une fissure d'origine thermique dans les amas calibrés du matériau de la figure 1,
- la figure 3 est une micrographie illustrant le mode de transmission d'une fissure dans le matériau de la figure 1, et
- la figure 4 représente à titre comparatif le mode de rupture d'une pastille de B₄C conforme à l'art antérieur.

- la figure 5 est un diagramme représentant le comportement contrainte déformation d'un matériau conforme à l'invention, du B_4C pur et du HfB_2 .

L'exemple qui suit illustre la préparation de
5 pastilles de carbure de bore B_4C renforcé par des amas calibrés de diborure de hafnium HfB_2 .

Pour réaliser ces pastilles, on part d'une poudre de B_4C ayant une granulométrie inférieure à $5\mu m$ et contenant, du fait de son élaboration, des amas de
10 taille allant jusqu'à 1 mm. On disperse cette poudre par ultrasons dans une barbotine d'éthanol puis on la sèche et on la tamise pour disperser les amas.

Par ailleurs, on prépare des amas calibrés de HfB_2 à partir d'une poudre de HfB_2 ayant également une
15 granulométrie inférieure à $5\mu m$. On introduit cette poudre dans un moule en graphite et on la cuit sous vide à une température de $1200^\circ C$ pendant 30 min. On soumet ensuite le produit cuit à un broyage et un tamisage pour retenir les amas ayant une granulométrie
20 de 400 à $500\mu m$.

On mélange ensuite la poudre de carbure de bore avec les amas calibrés de HfB_2 ainsi séparés de façon à ce que la quantité de HfB_2 représente 20% en volume du mélange.

On prépare ensuite à partir du mélange des
25 pastilles d'un diamètre de 17 mm et d'une hauteur de 25 mm, en introduisant le mélange dans un moule en graphite et en effectuant une compression uniaxiale du mélange dans un four à une température de $2100^\circ C$ sous
30 une pression de 60 MPa pendant 1 heure.

On obtient ainsi une pastille de matériau composite comprenant une matrice de carbure de bore renforcé par des amas calibrés de HfB_2 ayant une densité de 96 %, soit $4,1 g/cm^3$.

La figure 1 représente une micrographie obtenue avec un grossissement de 5 d'une tranche de 1 mm d'épaisseur découpée dans la pastille lorsque celle-ci est soumise à un choc thermique dans les conditions
5 suivantes : gradient thermique d'environ 500°C entre le coeur et la périphérie du disque imposé dans un four-image à refroidissement.

Sur cette figure, on remarque que des fissures se sont développées dans la pastille sans entraîner sa
10 rupture.

Sur la figure 2, on a représenté avec un grossissement de 100 une partie de la pastille de la figure 1 comportant des amas calibrés microfissurés de HfB₂ de 500µm pour montrer l'évolution d'une fissure
15 d'origine thermique dans un amas de ce type.

Sur cette figure, on remarque que la fissure d'origine thermique F qui évolue dans la matrice 1 de carbure de bore est dispersée lors de sa rencontre avec l'amas calibré 3 de HfB₂ qui est lui-même microfissuré.
20 Il en résulte ainsi une dispersion des fissures, ce qui évite la rupture de la pastille.

Sur la figure 3, on a représenté une autre région de la pastille de la figure 1 avec un grossissement de 200 pour montrer comment la présence de contraintes résiduelles autour d'un amas calibré 3 de HfB₂ de 150µm
25 entraîne une déflexion de la fissure F qui se propage dans le matériau.

Sur la figure 4, on a représenté à titre comparatif le développement d'une fissure dans une
30 pastille de B₄C préparée dans les mêmes conditions, mais sans amas calibrés, lorsque celle-ci est soumise à un choc thermique correspondant à la moitié de la puissance du choc thermique utilisé dans le cas de la figure 1.

Sur cette figure 4, on constate que la fissure provoque la rupture de la pastille.

Sur la figure 5, on a représenté le comportement à la déformation du matériau composite $B_4C - HfB_2$ contenant 20% de HfB_2 sous forme d'amas calibrés de 400 μm , soit la déformation (en micromètres) en fonction de la contrainte appliquée (en MPa). Au vu de cette figure, on remarque que le matériau composite de l'invention B_4C-HfB_2 a un comportement pseudoplastique sans rupture. En revanche, les courbes qui se rapportent respectivement au B_4C pur et au HfB_2 pur testés dans les mêmes conditions, illustrent le comportement fragile de ces matériaux.

Ainsi, le matériau absorbant neutronique de l'invention présente une résistance à la fracturation par choc thermique plus de deux fois plus élevée que celle d'un carbure de bore pur de même densité relative; de même, la diffusivité thermique du composite est bien supérieure à celle du carbure de bore.

De plus, les propriétés mécaniques du matériau absorbant neutronique de l'invention sont meilleures que celles du carbure de bore. En effet, son module d'élasticité apparent est environ deux fois plus faible. Il présente une déformation de type pseudoplastique et un allongement à la rupture pratiquement triplé par rapport à celui du carbure de bore pur.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite absorbant neutronique comprenant une matrice homogène de carbure de bore dans laquelle sont dispersés de façon homogène des amas calibrés d'au moins un borure choisi parmi HfB₂, TiB₂ et ZrB₂.
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les amas calibrés ont des dimensions de 100 à 500µm.
3. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le matériau comprend au plus 40% en volume au total de(s) borure(s) HfB₂, TiB₂ et/ou ZrB₂.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les amas calibrés sont constitués uniquement de HfB₂.
5. Procédé de préparation d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on mélange de façon homogène une poudre de carbure de bore ayant une granulométrie moyenne inférieure à 5µm avec des amas calibrés du(des) borure(s), et on densifie ensuite le mélange par frittage sous pression à une température et pendant une durée suffisantes pour obtenir une densité finale supérieure à 90% de la densité théorique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on prépare les amas calibrés de borure à partir d'une poudre de borure ayant une granulométrie inférieure à 5µm par cuisson sous vide ou sous atmosphère neutre de la poudre, suivie d'un broyage et d'un tamisage pour séparer les amas de borure ayant une dimension de 100 à 500µm.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que l'on réalise le frittage par compression uniaxiale à chaud.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que l'on réalise le frittage par compression isostatique à chaud.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la pression de frittage est de 20 à 200 MPa.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la température de frittage est de 1800 à 2200°C, et la durée du frittage est de 15 min à 1h.

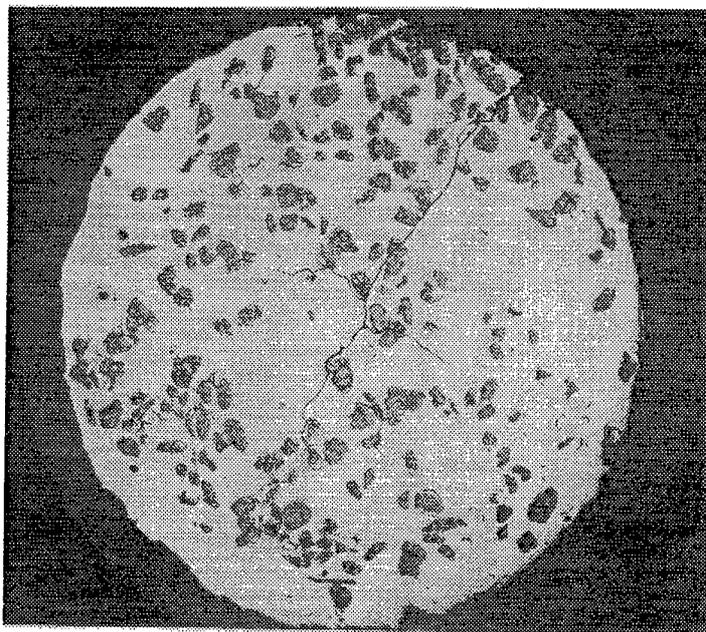


FIG. 1

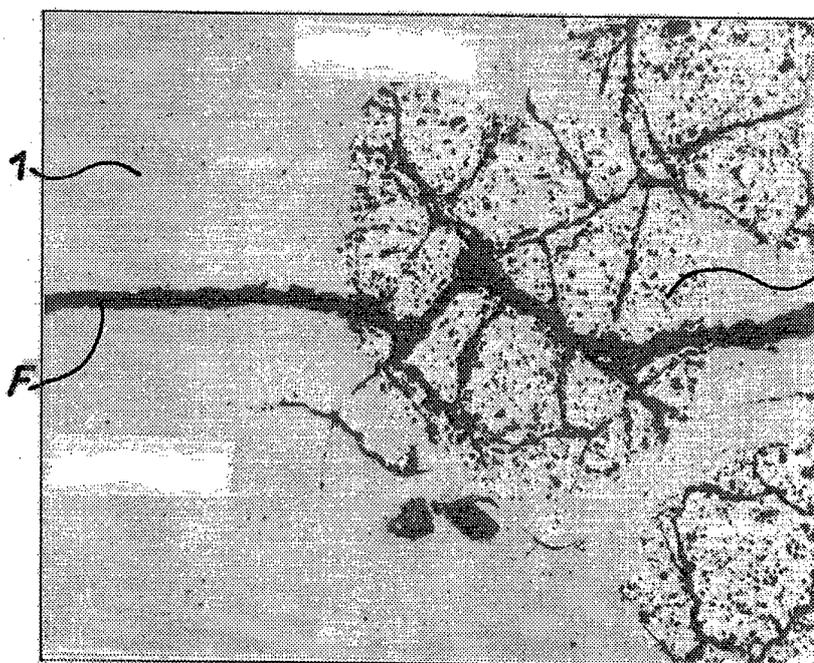


FIG. 2

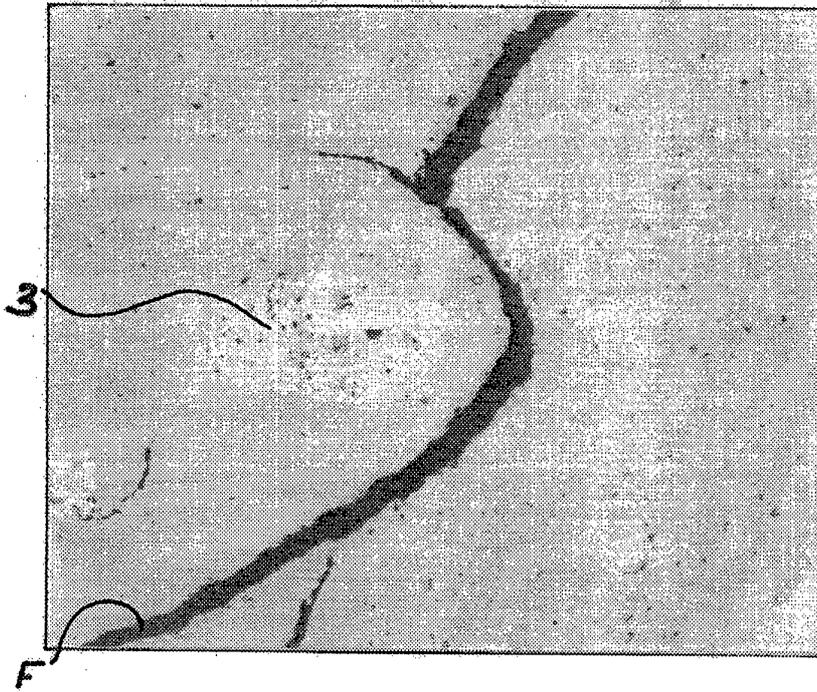


FIG. 3

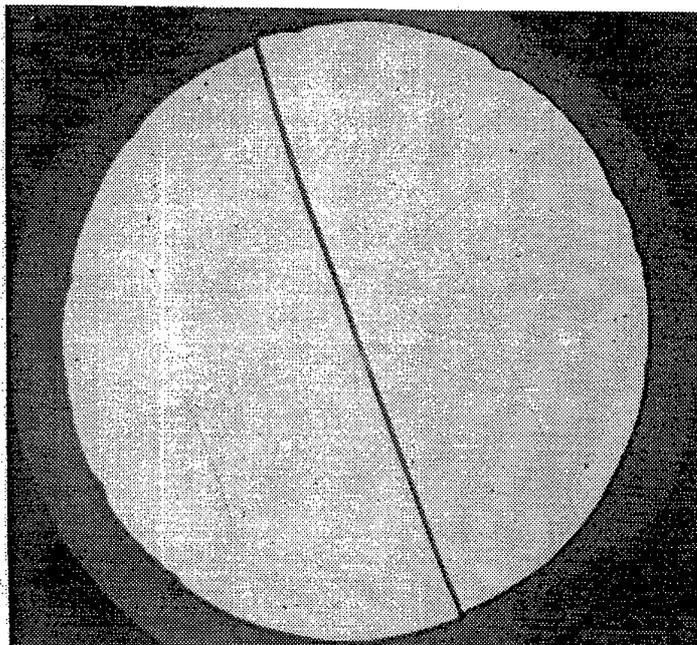


FIG. 4

3 / 3

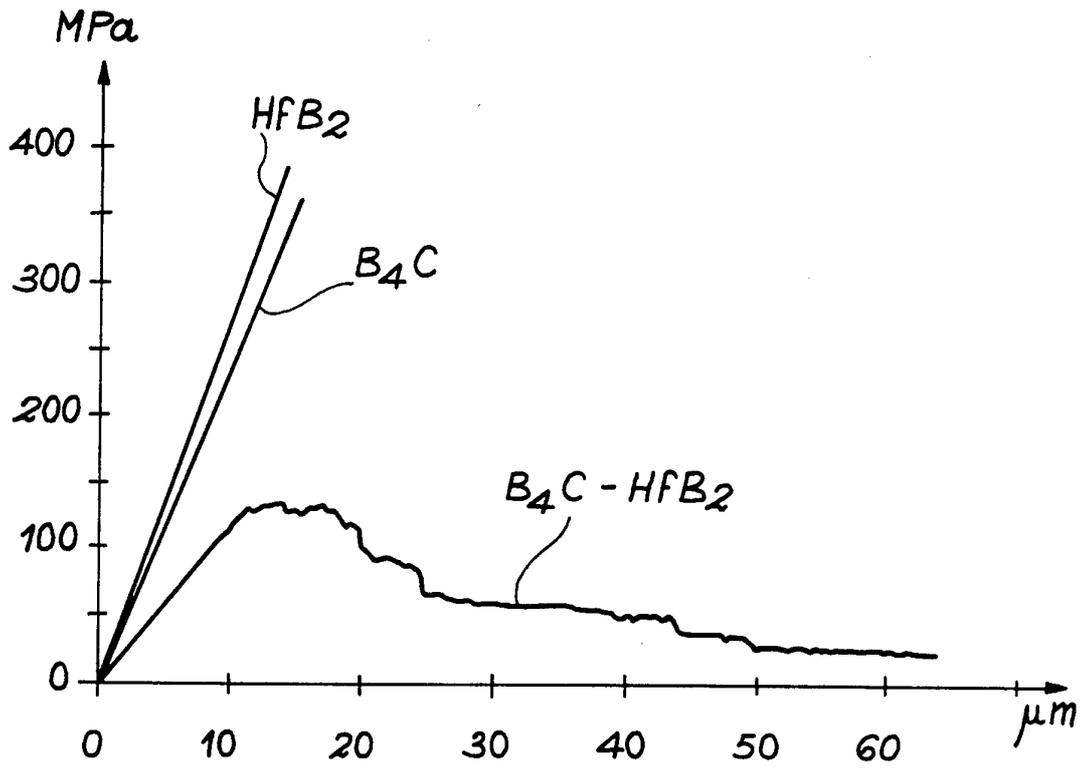


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 94/00614A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 G21C7/24

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 5 G21C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 359 683 (CEZUS) 21 March 1990 see column 1, line 40 - line 63 see column 2, line 37 - line 50	1,3
A	see column 3, line 53 - column 4, line 36 ---	4,5
Y	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol.191, no.2, 19 February 1993, SWITZERLAND pages 191 - 195 ITOH ET AL. 'Synthesis and sinterability of composite powder of the TiB ₂ -B ₄ C system' see abstract --- -/--	1,3

 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

1 September 1994

Date of mailing of the international search report

0 2. 09. 94

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

Capostagno, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 94/00614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 18, October 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 148254z, 'Neutron absorber material' page 521 ; see abstract & JP5803001 (TOKUSHU MUKI), 19 January 1983 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 61, no. 11, 1964, Columbus, Ohio, US; abstract no. 12890c, see abstract & MATER. FUELS HIGH-TEMP. NUCL.ENERGY APPL. pages 314 - 344 WEIDENBAUM ET AL. 'Properties of some high-temperature control materials' ---	1
A	US,A,3 976 735 (S.T. BENTON) 24 August 1976 see column 2, line 6 - line 8 see column 2, line 23 - line 31 ---	5,8,9
A	DE,A,15 64 226 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH) 25 September 1969 see claim 1 ---	1,2
A	ACTA METALLURGICA SINICA (ENGLISH EDITION), vol.2B, no.6, December 1989 pages 397 - 402 LIANG MINXIAN ET AL. 'Microstructure and mechanical properties of TiB ₂ -B ₄ C ceramic composites' -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 94/00614
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0359683	21-03-90	FR-A- 2636466 DE-T- 68908308 ES-T- 2043076 JP-A- 2108999 US-A- 4994206 US-A- 5242622	16-03-90 24-02-94 16-12-93 20-04-90 19-02-91 07-09-93

US-A-3976735	24-08-76	NONE	

DE-A-1564226	25-09-69	GB-A- 1165968 US-A- 3565762	01-10-69 23-02-71

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 94/00614

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 5 G21C7/24		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 5 G21C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP,A,0 359 683 (CEZUS) 21 Mars 1990 voir colonne 1, ligne 40 - ligne 63 voir colonne 2, ligne 37 - ligne 50	1,3
A	voir colonne 3, ligne 53 - colonne 4, ligne 36 ---	4,5
Y	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol.191, no.2, 19 Février 1993, SWITZERLAND pages 191 - 195 ITOH ET AL. 'Synthesis and sinterability of composite powder of the TiB2-B4C system' voir abrégé --- -/--	1,3
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	*&* document qui fait partie de la même famille de brevets	
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
1 Septembre 1994	0 2. 09. 94	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Capostagno, E	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No
PCT/FR 94/00614

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 18, Octobre 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 148254z, 'Neutron absorber material' page 521 ; voir abrégé & JP5803001 (TOKUSHU MUKI), 19 Janvier 1983 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 61, no. 11, 1964, Columbus, Ohio, US; abstract no. 12890c, voir abrégé & MATER. FUELS HIGH-TEMP. NUCL.ENERGY APPL. pages 314 - 344 WEIDENBAUM ET AL. 'Properties of some high-temperature control materials' ---	1
A	US,A,3 976 735 (S.T. BENTON) 24 Août 1976 voir colonne 2, ligne 6 - ligne 8 voir colonne 2, ligne 23 - ligne 31 ---	5,8,9
A	DE,A,15 64 226 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH) 25 Septembre 1969 voir revendication 1 ---	1,2
A	ACTA METALLURGICA SINICA (ENGLISH EDITION), vol.2B, no.6, Décembre 1989 pages 397 - 402 LIANG MINXIAN ET AL. 'Microstructure and mechanical properties of TiB2-B4C ceramic composites' -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demai. nternationale No

PCT/FR 94/00614

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0359683	21-03-90	FR-A- 2636466 DE-T- 68908308 ES-T- 2043076 JP-A- 2108999 US-A- 4994206 US-A- 5242622	16-03-90 24-02-94 16-12-93 20-04-90 19-02-91 07-09-93
US-A-3976735	24-08-76	AUCUN	
DE-A-1564226	25-09-69	GB-A- 1165968 US-A- 3565762	01-10-69 23-02-71