

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-502802

(P2012-502802A)

(43) 公表日 平成24年2月2日 (2012. 2. 2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 D 19/14 (2006. 01)	B 2 2 D 19/14 A	
C 2 2 C 29/10 (2006. 01)	C 2 2 C 29/10	
C 2 2 C 38/00 (2006. 01)	C 2 2 C 38/00 3 O 2 Z	
C 2 2 C 37/06 (2006. 01)	C 2 2 C 37/06 Z	
C 2 2 C 33/04 (2006. 01)	C 2 2 C 33/04 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-527280 (P2011-527280)
 (86) (22) 出願日 平成21年8月26日 (2009. 8. 26)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/060980
 (87) 国際公開番号 W02010/031662
 (87) 国際公開日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)
 (31) 優先権主張番号 2008/0521
 (32) 優先日 平成20年9月19日 (2008. 9. 19)
 (33) 優先権主張国 ベルギー (BE)

(71) 出願人 500425242
 マゴット アンテルナショナル エス. ア
 ー.
 ベルギー, ベー4051 ヴォースーシ
 ェヴルモン, リュ アドルフ デュモン
 (74) 代理人 100103816
 弁理士 風早 信昭
 (74) 代理人 100120927
 弁理士 浅野 典子
 (72) 発明者 ヴェスセラ, フランセスコ
 ベルギー, ベー4530 ヴォーボルセ
 ット, リュ ヴォートウールティア 8

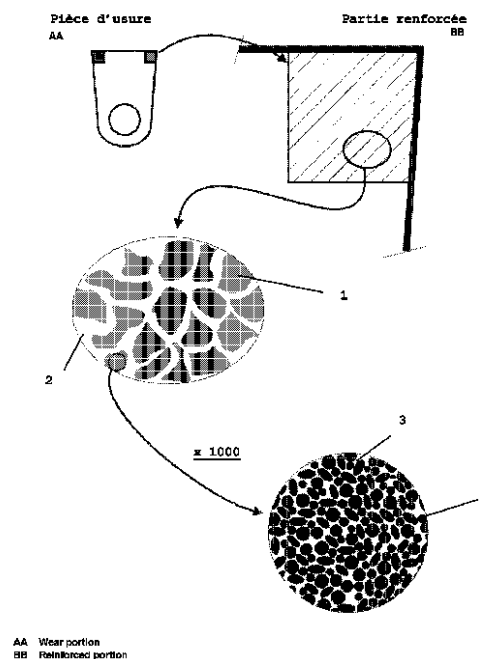
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 階層複合材料

(57) 【要約】

規定された幾何学的形態に従った炭化チタンで補強された鉄合金を含む階層複合材料であって、前記補強部分が、炭化チタン (4) のマイクロメートル球状粒子を本質的に含まないミリメートル領域 (2) によって分離された炭化チタン (4) のマイクロメートル球状粒子で濃縮されたミリメートル領域 (1) の交互マクロ - マイクロ構造を含み、炭化チタン (4) のマイクロメートル球状粒子で濃縮された前記領域が、前記球状粒子 (4) 間のマイクロメートル隙間 (3) が前記鉄合金によって充たされるマイクロ構造を形成することを特徴とする複合材料。

【選択図】 図 1 4



AA Wear portion
 BB Reinforced portion

Fig. 14

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

規定された幾何学的形態に従った炭化チタンで補強された鉄合金を含む階層複合材料であって、前記補強部分が、炭化チタン(4)のマイクロメートル球状粒子を本質的に含まないミリメートル領域(2)によって分離された炭化チタン(4)のマイクロメートル球状粒子で濃縮されたミリメートル領域(1)の交互マクロ-マイクロ構造を含み、炭化チタン(4)のマイクロメートル球状粒子で濃縮された前記領域が、前記球状粒子(4)間のマイクロメートル隙間(3)が前記鉄合金によって充たされるマイクロ構造を形成することを特徴とする複合材料。

【請求項 2】

前記ミリメートル濃縮領域が、36.9容量%より大きい炭化チタン(4)の濃度を有することを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

【請求項 3】

前記補強部分が16.6~50.5容量%の球状炭化チタン含有量を有することを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

【請求項 4】

炭化チタン(4)のマイクロメートル球状粒子が50μm未満のサイズを有することを特徴とする請求項1又は2に記載の複合材料。

【請求項 5】

炭化チタン(4)のマイクロメートル球状粒子の主要部分が20μm未満のサイズを有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 6】

炭化チタン(1)の球状粒子で濃縮された前記領域が36.9~72.2容量%の炭化チタンを含むことを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 7】

炭化チタン(1)で濃縮された前記ミリメートル領域が、1~12mmで変動する寸法を有することを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 8】

炭化チタン(1)で濃縮された前記ミリメートル領域が、1~6mmで変動する寸法を有することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 9】

炭化チタン(1)で濃縮された前記領域が、1.4~4mmで変動する寸法を有することを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 10】

前記複合材料が摩耗部品であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 11】

以下の工程を含む、請求項1~10のいずれかに記載の階層複合材料を鑄造により製造するための方法：

- 予め規定された補強幾何学的形態を有する階層複合材料の圧痕を含む型を準備する；
- 補強部分を形成することを意図された圧痕の部分内に、炭化チタンのミリメートル粒子ブリカーサの形のチタン及び炭素を含む圧縮粉末の混合物を導入する；
- 型内に鉄合金を鑄造し、前記鑄造の熱により前記ブリカーサ粒子内の炭化チタンの発熱自己伝播高温合成(SHS)を引き起こす；
- 階層複合材料の補強部分内に、前記ブリカーサ粒子の位置に炭化チタン(4)のマイクロメートル球状粒子で濃縮されたミリメートル領域(1)の交互マクロ-マイクロ構造を形成し、前記領域を、炭化チタン(4)のマイクロメートル球状粒子を本質的に含まないミリメートル領域(2)によって互いに分離し、前記球状粒子(4)を、マイクロメートル隙間(3)によって炭化チタンで濃縮された前記ミリメートル領域(1)内で分離

10

20

30

40

50

する；

- 炭化チタン（４）の微視的球状粒子の形成後に前記高温鑄造鉄合金によってミリメートル（２）及びマイクロメートル（３）隙間を浸透させる。

【請求項１２】

チタン及び炭素の圧縮粉末の混合物が鉄合金の粉末を含むことを特徴とする請求項１１に記載の方法。

【請求項１３】

前記炭素がグラファイトであることを特徴とする請求項１１に記載の方法。

【請求項１４】

請求項１１～１３のいずれかに記載の方法に従って得られることを特徴とする階層複合材料。

10

【請求項１５】

請求項１～１０，１４のいずれかに記載の階層複合材料を含むことを特徴とするツール又は機械。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、摩耗／衝撃の応力の組み合わせに対して改善された耐性を有する階層複合材料に関する。複合材料は、炭化チタンの特定構造によって補強された、鑄造された鉄又は鋼における金属マトリックスを含む。

20

【背景技術】

【０００２】

階層複合材料は、材料科学において良く知られた系である。鑄造工場で作られる複合摩耗部品に対して、摩耗及び衝撃に関する同時の有意な応力に耐えるために補強要素を十分な厚さにわたって存在させなければならない。

【０００３】

炭化チタンによって補強された複合摩耗部品は当業者に良く知られており、それらの異なる方法による製造は、Material Science 37(2002), pp. 3881-3892で公開された要旨論文《A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites》に記載されている。

30

【０００４】

現場で生成される炭化チタンによって補強された複合摩耗部品は、この論文の２．４項に述べられる可能性の一つである。それでもなお、この場合の摩耗部品は、自己伝播高温合成（SHS）の範囲内の粉末をもっぱら使用することによって作られ、そこではチタンは発熱的な方法で炭素と反応し、粉末としても導入される鉄合金に基づいたマトリックス内で炭化チタンを形成する。このタイプの合成は、鉄合金のマトリックス内に均一に分散されたマイクロメートル球状炭化チタンを得ることができる（図１２Ａ（c））。論文はまた、かかる合成反応を制御する際の困難性の極めて良好な記載を与える。

【０００５】

40

文献EP1450973(Poncini)は、高温鑄造(>1400)時に金属によって与えられる熱のおかげで互いに反応する粉末の混合物からなるインサートを、鑄造金属を受けることを意図される型に置くことによって作られる摩耗部品補強を記載する。粉末間の反応は鑄造金属の熱によって開始される。反応インサートの粉末は、SHSタイプの反応後に、現場で形成された硬質セラミック粒子の多孔質クラスター(団塊)を生成するだろう。この多孔質クラスターは、いったんそれが形成されかつなお極めて高い温度にあるときに、鑄造金属によってすぐに浸透されるだろう。粉末間の反応は発熱的であり、かつ自己伝播的であり、それは高温での型内の炭化物合成を可能にし、浸透金属に対する多孔質クラスターの湿潤性をかなり高める。この技術は、粉末冶金より経済的であるが、極めて高価なままである。

50

【 0 0 0 6 】

文献 W O 0 2 / 0 5 3 3 1 6 (L i n t u n e n) は特に、結合剤の存在下でチタンと炭素の間の S H S 反応によって得られた複合部品を開示し、それは炭化チタンによって形成された骨格の細孔の充填を可能にする。部品は、型内で圧縮された粉末から作られる。S H S 反応後に得られた熱い塊は可撓性のままであり、規定された形に圧縮される。しかしながら、反応の点火はいかなる外部鑄造金属の熱によっても達成されず、さらに外部鑄造金属による浸透の現象も全くない。文献 E P 0 8 5 2 9 7 8 A 1 及び文献 U S 5 2 5 6 3 6 8 は、補強部品を得るために圧力の使用又は加圧反応の使用に関連した類似技術を開示する。

【 0 0 0 7 】

文献 G B 2 2 5 7 9 8 5 (D a v i e s) は、粉末冶金によって炭化チタン補強合金を作るための方法を開示する。それは、多孔質金属マトリックス内に分散された 1 0 μ m 未満のサイズを有する微視的な球状粒子として現われる。反応条件は、作られる部品の S H S 反応面を伝播するように選択される。反応はバーナで点火され、外部鑄造金属による浸透が全くない。

【 0 0 0 8 】

文献 U S 6 0 9 9 6 6 4 (D a v i e s) は、ホウ化チタン及びおそらく炭化チタンを含む複合部品を開示する。共晶チタン鉄を含む粉末の混合物は、ホウ素とチタンの発熱反応を形成するためにバーナで加熱される。ここで、反応面は部品を通して伝播する。

【 0 0 0 9 】

文献 U S 6 4 5 1 2 4 9 B 1 は、おそらく炭化物を有するセラミック骨格を含む補強複合部品を開示し、炭化物は結合剤としての金属マトリックスによって一緒に結合され、セラミック粒子を凝集するために必要な溶融熱を生成するために S H S 反応に従って反応することができるテルミットを含有する。

【 0 0 1 0 】

文献 W O 9 3 / 0 3 1 9 2 及び U S 4 9 0 9 8 4 2 はまた、金属マトリックス内に微分散された炭化チタンの粒子を含む合金を製造するための方法を開示する。これは、ここでは再び粉末冶金技術であり、鑄造工場での鑄造による浸透技術ではない。

【 0 0 1 1 】

文献 U S 2 0 0 5 / 0 4 5 2 5 2 は、ストリップに配置された硬い延性金属相の周期的な三次元階層構造を有する階層複合体を開示する。

【 0 0 1 2 】

例えば硬い粒子を溶融炉の液体金属中に加えたり、又はさらにインサートで再充填もしくは補強する技術のような他の技術も当業者に良く知られている。しかしながら、これらの技術は全て様々な欠点を持つ。それらは、厚さに実際上の制限がなくかつ衝撃やフレーキングに対して良好な耐性を持つ炭化チタンで補強された階層複合体を極めて経済的な方法で作ることができない。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

本発明は、従来技術の欠点の克服法を見出すために提案されるものであり、衝撃に対して良好な耐性を維持しながら、改良された耐摩耗性を有する階層複合材料を開示する。この特性は、炭化チタンのマイクロメートル球状粒子で濃縮された不連続のミリメートル領域を含むマクロ - マイクロ構造の形をとる粒状補強構造によって得られる。

【 0 0 1 4 】

本発明はまた、特定の方法で得られた特定の炭化チタン構造を含む階層複合材料を提案する。

【 0 0 1 5 】

本発明はさらに、特定の炭化チタン構造を含む階層複合材料を得るための方法を提案する。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、規定された幾何学的形態に従った炭化チタンで補強された鉄合金を含む階層複合材料であって、前記補強部分が、炭化チタンのマイクロメートル球状粒子を本質的に含まないミリメートル領域によって分離された炭化チタンのマイクロメートル球状粒子で濃縮されたミリメートル領域の交互マクロ・マイクロ構造を含み、炭化チタンのマイクロメートル球状粒子で濃縮された前記領域が、前記球状粒子間のマイクロメートル隙間が前記鉄合金によって充たされるマイクロ構造を形成する複合材料を開示する。

【0017】

本発明の特別な実施形態によれば、階層複合材料は、以下の特徴の少なくとも一つ又は一つの好適な組み合わせを含む：

- 前記ミリメートル濃縮領域が、36.9容量%より大きい炭化チタンの濃度を有する；
- 前記補強部分が16.6～50.5容量%の球状炭化チタン含有量を有する；
- 炭化チタンのマイクロメートル球状粒子が50μm未満のサイズを有する；
- 炭化チタンのマイクロメートル球状粒子の主要部分が20μm未満のサイズを有する；
- 炭化チタンの球状粒子で濃縮された前記領域が36.9～72.2容量%の炭化チタンを含む；
- 炭化チタンで濃縮された前記ミリメートル領域が、1～12mmで変動する寸法を有する；
- 炭化チタンで濃縮された前記ミリメートル領域が、1～6mmで変動する寸法を有する；
- 炭化チタンで濃縮された前記領域が、1.4～4mmで変動する寸法を有する；
- 前記複合材料が摩耗部品である。

【0018】

本発明はまた、以下の工程を含む、請求項1～10のいずれかに記載の階層複合材料を製造するための方法を開示する：

- 予め規定された補強幾何学的形態を有する階層複合材料の圧痕を含む型を準備する；
- 補強部分を形成することを意図された圧痕の部分内に、炭化チタンのミリメートル粒子プリカーサの形のチタン及び炭素を含む圧縮粉末の混合物を導入する；
- 型内に鉄合金を鑄造し、前記鑄造の熱により前記プリカーサ粒子内の炭化チタンの発熱自己伝播高温合成（SHS）を引き起こす；
- 階層複合材料の補強部分内に、前記プリカーサ粒子の位置に炭化チタンのマイクロメートル球状粒子で濃縮されたミリメートル領域の交互マクロ・マイクロ構造を形成し、前記領域を、炭化チタンのマイクロメートル球状粒子を本質的に含まないミリメートル領域によって互いに分離し、前記球状粒子を、マイクロメートル隙間によって炭化チタンで濃縮された前記ミリメートル領域内で分離する；
- 炭化チタンの微視的球状粒子の形成後に前記高温鑄造鉄合金によってミリメートル及びマイクロメートル隙間を浸透させる。

【0019】

本発明の特別な実施形態によれば、上記方法は以下の特徴の少なくとも一つ又は一つの好適な組み合わせを含む：

- チタン及び炭素の圧縮粉末の混合物が鉄合金の粉末を含む；
- 前記炭素がグラファイトである。

【0020】

本発明はまた、請求項11～13のいずれかに記載の方法に従って得られる階層複合材料を開示する。

【0021】

10

20

30

40

50

最後に、本発明はまた、請求項 1 ~ 10 , 14 のいずれかに記載の階層複合材料を含むツール又は機械を開示する。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図 1】図 1 は、複合体を形成する鋼又は鑄造鉄のマトリックス内の補強マクロ - マイクロ構造の図を示す。薄い相は金属マトリックスを示し、濃い相は球状炭化チタンで濃縮された領域を示す。写真は、エッチングされていない研磨面上に光学顕微鏡で少し拡大してとられている。

【0023】

【図 2】図 2 は、球状炭化チタンを全体に含まない領域に向かって球状炭化チタンで濃縮された領域の限界をより大きく拡大して示す。全体部分にわたる金属マトリックスの連続性も注目される。炭化チタンのマイクロメートル粒子（マイクロメートル隙間又は細孔）の間の空間はまた、鑄造金属（鋼又は鑄造鉄）によって浸透される。写真は、エッチングされていない研磨面上に光学顕微鏡で少し拡大してとられている。

10

【0024】

【図 3 a - 3 d】図 3 a - 3 d は、本発明による階層複合体を製造するための方法を示す。図 3 a は、チタン及び炭素粉末を混合するための装置を示す。図 3 b は、極めて微細な粒子を循環させて破碎及び篩い分けした後に二つのローラ間での粉末の圧縮を示す。図 3 c は、階層複合体の補強の位置で圧縮された粉末の粒子を含めるためにバリヤーが置かれる砂型を示す。図 3 d は、TiC の試薬プリカーサを含む圧縮粒子が位置される補強領域の拡大図を示す。

20

【図 3 e - 3 h】図 3 e - 3 h は、本発明による階層複合材料を製造するための方法を示す。図 3 e は、型中への鉄合金の鑄造を示す。図 3 f は、鑄造の結果物である階層複合体を示す。図 3 g は、高濃度の TiC のマイクロメートル粒子（球状物）を有する領域の拡大図を示す。この図は、図 4 と同じ領域を示す。図 3 h は、高濃度の TiC 球状物を有する同じ領域内の拡大図を示す。マイクロメートル球状物は鑄造金属によって個々に包囲される。

【0025】

【図 4】図 4 は、マイクロメートル球状炭化チタン（TiC 球状物）で濃縮されたミリメートル領域（薄いグレー）を有する本発明によるマクロ - マイクロ構造のエッチングされていない研磨面の双眼図を示す。色は反転される：濃い部分は、マイクロメートル球状炭化チタンで濃縮された領域間の空間だけでなく球状物自体の間の空間も充たす金属マトリックス（鋼又は鑄造鉄）を示す（図 5 及び 6 参照）。

30

【0026】

【図 5】図 5 は、エッチングされていない研磨面上のマイクロメートル球状炭化チタンの SEM 電子顕微鏡でとった図を示す。この特定のケースでは、炭化チタン球状物のほとんどは 10 μ m より小さいサイズを持つことがわかる。

【図 6】図 6 は、エッチングされていない研磨面上のマイクロメートル球状炭化チタンの SEM 電子顕微鏡でとった図を図 5 とは異なる倍率で示す。この特定のケースでは、炭化チタン球状物のほとんどは 10 μ m より小さいサイズを持つことがわかる。

40

【0027】

【図 7】図 7 は、マイクロメートル球状炭化チタンの図を示すが、今回は SEM 電子顕微鏡でとった破断表面についてのものである。炭化チタン球状物が金属マトリックス内に完全に組み込まれていることがわかる。これは、いったんチタンと炭素の間の化学反応が開始されたら、鑄造金属が鑄造時に細孔に完全に浸透（含浸）することを証明する。

【図 8】図 8 は、マイクロメートル球状炭化チタンの図を図 7 とは異なる倍率で示すが、今回は SEM 電子顕微鏡でとった破断表面についてのものである。炭化チタン球状物が金属マトリックス内に完全に組み込まれていることがわかる。これは、いったんチタンと炭素の間の化学反応が開始されたら、鑄造金属が鑄造時に細孔に完全に浸透（含浸）することを証明する。

50

【 0 0 2 8 】

【図 9】図 9 は、本発明による補強部分における T i の分析スペクトルである。これは、図 7 で示された破断面からの電子顕微鏡でとった E D X 分析による T i の分布の《マッピング》である。図 9 中の薄い斑点は T i を示す（それゆえ細孔は鑄造金属で充たされている）。

【図 1 0】図 1 0 は、本発明による補強部分における F e の分析スペクトルである。これは、図 7 で示された破断面からの電子顕微鏡でとった E D X 分析による F e の分布の《マッピング》である。図 1 0 中の薄い斑点は F e を示す（それゆえ細孔は鑄造金属で充たされている）。

【 0 0 2 9 】

10

【図 1 1】図 1 1 は、炭化チタン球状物を全体的に含まない領域において、沈殿によって形成した角張った炭化チタンを有する、S E M 電子顕微鏡でとった破断面を高い倍率で示す。

【 0 0 3 0 】

【図 1 2】図 1 2 は、気泡を有する、S E M 電子顕微鏡でとった破断面を高い倍率で示す。この種の欠陥を最大制限することが常に意図される。

【 0 0 3 1 】

【図 1 3】図 1 3 は、かさ高いインサートで補強された領域を含む摩耗部品と本発明のマクロ - マイクロ構造で補強された領域を含む部品の間の比較試験を実施するために使用された垂直軸を有する破砕機におけるアンビルのレイアウトを示す。

20

【 0 0 3 2 】

【図 1 4】図 1 4 は、図 3 で既に部分的に示された本発明によるマクロ - マイクロ構造を示すブロック図を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

材料科学では、S H S 反応又は《自己伝播高温合成》は、反応温度が一般に 1 5 0 0 以上、さらには 2 0 0 0 に達する自己伝播高温合成である。例えば、炭化チタン T i C を得るためのチタン粉末と炭素粉末の間の反応は強い発熱性である。反応を局部的に開始するために少しのエネルギーだけが必要とされる。次いで、反応は、高温に到達することによって試薬の混合物の全体に自然と伝播するだろう。反応の開始後、反応面は発達し、それは自発的に伝播し（自己伝播）、それは炭化チタンがチタン及び炭素から得られることを可能にする。それによって得られた炭化チタンは、鑄造鉄合金由来ではないので、《現場で得られる》と言える。

30

【 0 0 3 4 】

試薬粉末の混合物は、炭素粉末及びチタン粉末を含み、板状に圧縮され、破砕されて粒子を得る。そのサイズは 1 ~ 1 2 mm、好ましくは 1 ~ 6 mm、より好ましくは 1 . 4 ~ 4 mm で変化する。これらの粒子は 1 0 0 % 圧縮されない。それらは一般に理論密度の 5 5 ~ 9 5 % に圧縮される。これらの粒子は簡単な使用 / 取り扱いを可能にする（図 3 a - 3 h 参照）。

【 0 0 3 5 】

40

図 3 a - 3 h の図に従って得られた混合された炭素及びチタン粉末のこれらのミリメートル粒子は、発生される炭化チタンのプリカーサを形成し、様々な又は不整な形状を有する型の部分を容易に充たすことを可能にする。これらの粒子は例えばバリヤー 1 6 によって型 1 5 の適所に維持されることができる。これらの粒子の造形又は集成は接着剤で達成されてもよい。

【 0 0 3 6 】

本発明による階層複合体は、特に炭化チタンの球状マイクロメートル粒子で濃縮された領域を、それらを実際に含まない領域によって分離された交互構造と称されうる補強マクロ - マイクロ構造を持つ。かかる構造は、炭素及びチタン粉末の混合物を含む粒子の型 1 5 における反応によって得られる。この反応は、全体部分、従って非補強部分及び補強部

50

分の両方を鑄造するために使用される鑄造鉄又は鋼の鑄造熱（図3 e 参照）によって開始される。それゆえ、鑄造は、粒子として圧縮されかつ型15内に前もって置かれた炭素及びチタン粉末の混合物の発熱自己伝播高温合成を開始する（自己伝播高温合成 - SHS）。次いで反応は開始されるとすぐに伝播し続ける特異性を持つ。

【0037】

この高温合成（SHS）は、鑄造鉄又は鑄造鋼によるミリメートル及びマイクロメートル隙間の全ての容易な浸透を可能にする（図3 g 及び3 h）。湿潤性を高めることによって、浸透はいかなる補強厚さにわたっても達成されることが出来る。SHS 反応及び外部鑄造金属による浸透後、高濃度の炭化チタンのマイクロメートル球状粒子を有する領域（それはさらに、小塊の集団と称されうる）を生成することが有利であり、前記領域は1ミ

10

【0038】

いったんTiCのこれらの粒状プリカーサがSHS 反応に従って反応すると、これらの粒子が位置される領域はTiC（粒子）のマイクロメートル球状粒子4の濃縮分散を示し、そのマイクロメートル隙間3はまた、ここでは鑄造鉄又は鋼である鑄造金属によって浸透されている。ミリメートル及びマイクロメートル隙間が階層複合体の非補強部分を形成するものと同じ金属マトリックスによって浸透され、それが鑄造金属の選択において完全な自由度を与えることに注目することが重要である。最終的に得られた複合体では、高濃度の炭化チタンを有する補強領域は、有意な百分率割合（約35～75容量%）のマイクロメートル球状TiC粒子、及び浸透鉄合金からなる。

20

【0039】

マイクロメートル球状粒子によって、1μmから最大数十μmまでの範囲のサイズを有する全体的に球状の粒子が意味される。我々はまた、それらをTiC球状物とも呼ぶ。これらの粒子の大多数は50μm未満、さらには20μm未満、又はさらには10μmのサイズを持つ。この球形状は、自己伝播合成SHSによって炭化チタンを得るための方法の特徴である（図6参照）。

【0040】

本発明による補強構造は光学又は電子顕微鏡で特徴付けられることができる。補強マクロ - マイクロ構造はそこでは視覚的に又は低倍率で区別される。高倍率では、高い炭化チタン濃度の領域では、球形状を有する炭化チタン4は、これらの領域の根拠である粒子の圧縮レベル（表参照）によって、約35%～約75%のこれらの領域における容量百分率割合で区別される。これらの球状TiCはマイクロメートルサイズを持つ（図6参照）。

30

【0041】

高い炭化チタン濃度を有する領域間の隙間では、沈殿によって形成された角張った形状5を有する低百分率割合のTiC（<5容量%）はまた、幾つかのケースで見られる。これは、SHS 反応時に形成された少ない部分の球状炭化物の液体金属における溶解から生じる。この角張った炭化物の寸法もまた、マイクロメートルである。この角張ったTiC炭化物の形成は望ましくないが、製造方法の結果である。

40

【0042】

本発明による摩耗物品では、TiC補強の容積割合は以下の三つの要因に依存する：

- チタン及び炭化物粉末の混合物の粒子に存在するマイクロメートル多孔性；
- Ti + C 粒子間に存在するミリメートル隙間；
- Ti + C からのTiCの形成時に容積の収縮から生じる多孔性。

【0043】

粒子（Ti + Cタイプ）を製造するための混合物

炭化チタンは炭素粉末とチタン粉末の間の反応によって得られるだろう。これらの粉末はともに均一に混合される。炭化チタン0.50～0.98モルの炭素を1モルのチタン

50

と混合することによって得られてもよく、化学量論組成 $Ti + 0.98C \rightarrow TiC_{0.9}$ が好ましい。

【0044】

粒子 ($Ti + C$ タイプ) を得る

粒子を得るための方法は図3a - 3hに示されている。炭素/チタン試薬の粒子はローラ10間の圧縮によってストリップになり、それは次いで破砕機11で破砕される。粉末の混合は、均一性を与えるためにブレード付きのタンクからなるミキサー8で実施される。次いで混合物はホッパー9を通して粒状化装置に渡される。この機械は二つのローラ10を備え、それらを材料が通過する。圧力はこれらのローラ10に付与され、それによって材料の圧縮が可能となる。出口では圧縮材料のストリップが得られ、それは次いで破砕されて粒子を得る。これらの粒子は次いで篩13において所望の粒子サイズに篩い分けされる。有意なパラメータはローラ上に付与される圧力である。この圧力が高ければ、ストリップが多くなり、従って粒子は圧縮されるだろう。ストリップの密度、従って粒子の密度は理論密度（それはチタン及び炭素の化学理論的混合物について 3.75 g/cm^3 である）の55～95%で変化されうる。（多孔性を考慮した）見掛け密度はそのとき $2.06 \sim 3.56 \text{ g/cm}^3$ である。

10

【0045】

ストリップの圧縮レベルはローラ（直径200mm、幅30mm）に対する付与圧力（Pa）に依存する。 10^6 Pa のオーダの低圧縮レベルに対しては、理論密度の55%のオーダの密度のストリップが得られる。この材料を圧縮するためにローラ10を通過した後、粒子の見掛け密度は 3.75×0.55 、即ち 2.06 g/cm^3 である。

20

【0046】

$25 \times 10^6 \text{ Pa}$ のオーダの高圧縮レベルに対しては、理論密度の90%の密度のストリップ（即ち、 3.38 g/cm^3 の見掛け密度）が得られる。実際には、理論密度の95%まで達成することができる。

【0047】

それゆえ、原材料 $Ti + C$ から得られた粒子は多孔性である。この多孔性は極めて高度に圧縮された粒子の5%からわずかに圧縮された粒子の45%まで変動する。

【0048】

圧縮レベルに加えて、ストリップの破砕及び $Ti + C$ 粒子の篩い分けの操作時に粒子の粒子サイズ分布並びにそれらの形状を調整することもできる。望ましくない粒子サイズ画分は所望により循環される（図3b参照）。得られた粒子は全体的に1～12mm、好ましくは1～6mm、より好ましくは1.4～4mmのサイズを有する。

30

【0049】

本発明による階層複合体における補強領域の作成

粒子は上記のように作られる。これらの粒子で三次元構造又は超構造/マクロ-マイクロ構造を得て階層複合体を形成するために、それらは、部品を補強することが望ましい型の領域に位置される。これは、接着剤によって、又は粒子を容器に閉じ込めることによって、又は他の手段（バリアー16）によって粒子を凝集することによって達成される。 $Ti + C$ 粒子の積重ねの嵩密度は、ISO697標準規格に従って測定され、ストリップの圧縮レベル、粒子の粒子サイズ分布、及び粒子の形状に影響するストリップの破砕方法に依存する。これらの $Ti + C$ 粒子の嵩密度は、これらの粒子の圧縮レベル及び積重ねの密度に依存して、一般に $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ のオーダである。

40

【0050】

それゆえ、反応前に、チタン粉末及び炭素粉末の混合物からなる多孔性粒子の積重ねが存在する。

【0051】

反応 $Ti + C \rightarrow TiC$ の間、試薬から生成物までにわたって24%のオーダの体積収縮が起こる（試薬と生成物の間の密度差から生じる収縮）。従って、 $Ti + C$ 混合物の理論密度は 3.75 g/cm^3 であり、 TiC の理論密度は 4.93 g/cm^3 である。最終

50

製品において、TiCを得るための反応後、鑄造金属が浸透するだろう：

- これらの粒子の初期圧縮レベルに依存する、高い炭化チタン濃度を有する空間に存在する微視的な多孔性；
- 粒子の初期積重ね（嵩密度）に依存する、高い炭化チタン濃度を有する領域間のミリメートル空間；
- TiCを得るためのTi + C間の反応時の体積収縮から生じる多孔性。

【実施例】

【0052】

以下の実施例では、以下の原材料が使用された：

- チタンH.C.STARCK, Amperit 155.066, 200メッシュ 10
未満

- グラファイトカーボンGK Kropfmuhl, UF4, >99.5%, 15 μm未満

- Fe, HSS M2鋼の形態、25 μm未満

- 割合：

- Ti + C 100 g Ti - 24.5 g C

- Ti + C + Fe 100 g Ti - 24.5 g C - 35.2 g Fe

アルゴン下でLindorミキサーで15分間混合。

粒状化はSahut - Conreur粒状機で実施された。

Ti + C + Fe及びTi + C混合物に対して、粒子の圧縮性は以下の方法で得られた： 20

ローラに対する圧力 (10^5Pa)	平均圧縮率（理論密度の%）
10	55
25	68
50	75
100	81
150	85
200	88
250	95

補強は、 $100 \times 30 \times 150 \text{ mm}$ の金属容器に粒子を置くことによって実施され、それは次いで補強される部品の位置の型に置かれる。次に、鋼又は鑄造鉄はこの型内に鑄造される。 30

【0053】

実施例 1

この実施例では、目的は部品を作ることであり、その補強領域は約42%のTiCの全体的な容積百分率を含む。この目的のため、ストリップはC及びTiの混合物の理論密度の85%の圧縮によって作られる。破碎後、粒子は、1.4 ~ 4 mmの粒子の寸法を得るように篩い分けされる。 2.1 g/cm^3 のオーダの嵩密度が得られる（粒子間の空間の35% + 粒子の多孔性の15%）。 40

【0054】

粒子は補強される部分の位置の型に位置され、それは65容量%の多孔性粒子を含む。クロムを有する鑄造鉄（3% C, 25% Cr）は次いで予熱されていない砂型に約1500で鑄造される。TiとCの間の反応は鑄造鉄の熱によって開始される。この鑄造はいかなる保護雰囲気もなしで実施される。反応後、補強部分では、高濃度の約65%の球状炭化チタンを有する65容量%の領域が得られる。即ち、摩耗部品の補強部分の全体の容積の42容量%のTiC。

【0055】

実施例 2

この実施例では、目的は部品を作ることであり、その補強領域は約30%のTiCの全体的な容積百分率を含む。この目的のため、ストリップはC及びTiの混合物の理論密度 50

の 70 % の圧縮によって作られる。破碎後、粒子は、1.4 ~ 4 mm の粒子の寸法を得るように篩い分けされる。1.4 g / cm³ のオーダの嵩密度が得られる（粒子間の空間の 45 % + 粒子の多孔性の 30 %）。粒子は補強される部分の位置の型に位置され、それは 55 容量 % の多孔性粒子を含む。反応後、補強部分では、高濃度の約 53 % の球状炭化チタンを有する 55 容量 % の領域が得られる。即ち、摩耗部品の補強部分の全体の容積の 30 容量 % の TiC。

【0056】

実施例 3

この実施例では、目的は部品を作ることであり、その補強領域は約 20 % の TiC の全体的な容積百分率を含む。この目的のため、ストリップは C 及び Ti の混合物の理論密度の 60 % の圧縮によって作られる。破碎後、粒子は、1 ~ 6 mm の粒子の寸法を得るように篩い分けされる。1.0 g / cm³ のオーダの嵩密度が得られる（粒子間の空間の 55 % + 粒子の多孔性の 40 %）。粒子は補強される部分に位置され、それは 45 容量 % の多孔性粒子を含む。反応後、補強部分では、約 45 % の球状炭化チタンに濃縮された 45 容量 % の領域が得られる。即ち、摩耗部品の補強部分の全体の容積の 20 容量 % の TiC。

【0057】

実施例 4

この実施例では、粉末として鉄合金を加えることによって炭素とチタンの間の反応の強さを弱くする努力をした。実施例 2 と同様に、目的は摩耗部品を作ることであり、その補強領域は約 30 % の TiC の全体的な容積百分率を含む。この目的のため、ストリップは 15 重量 % C, 63 重量 % Ti 及び 22 重量 % Fe の混合物の理論密度の 85 % の圧縮によって作られる。破碎後、粒子は、1.4 ~ 4 mm の粒子の寸法を得るように篩い分けされる。2 g / cm³ のオーダの嵩密度が得られる（粒子間の空間の 45 % + 粒子の多孔性の 15 %）。粒子は補強される部分に位置され、それは 55 容量 % の多孔性粒子を含む。反応後、補強部分では、高濃度の約 55 % の球状炭化チタンを有する 55 容量 % の領域が得られる。即ち、摩耗部品の補強マクロ - マイクロ構造の全体の容積の 30 容量 % の炭化チタン。

【0058】

以下の表は多数の可能な組み合わせを示す。

【0059】

表 1 (Ti + 0.98 C)

摩耗部品の補強部分における Ti + 0.98 C の反応後に補強マクロ - マイクロ構造において得られた TiC の全体の百分率

粒子の圧縮率 (3.75g/cm ³ である理論密度の%)		55	60	65	70	75	80	85	90	95
部品の補強部分の充填率 (容量%)	70	29.3	31.9	34.6	37.2	39.9	42.6	45.2	47.9	50.5
	65	27.2	29.6	32.1	34.6	37.1	39.5	42.0	44.5	46.9
	55	23.0	25.1	27.2	29.3	31.4	33.4	35.5	37.6	39.7
	45	18.8	20.5	22.2	23.9	25.7	27.4	29.1	30.8	32.5

この表は、ストリップ、従って粒子に対する 55 ~ 95 % の範囲の圧縮レベルにより、45 容量 % ~ 70 容量 %（粒子の全容積とそれらの閉じ込め容積の間の比率割合）の範囲の補強部分の粒子充填レベルを実施することができる。従って、約 29 容量 %（表中の太字）の補強部分における全体の TiC 濃度を得るためには、例えば 60 % 圧縮率及び 65 % 充填率、又は 70 % 圧縮率及び 55 % 充填率、又はさらに 85 % 圧縮率及び 45 % 充填率のような様々な組み合わせで行なうことができる。70 容量 % までの範囲の補強部分における粒子充填率レベルを得るために、振動を付与して粒子を充填することが必要である。この場合において、充填率レベルを測定するための ISO 697 標準規格はもはや適用できず、所定の容積における材料の量が測定される。

【 0 0 6 0 】

表 2

粒子における反応後に得られた、圧縮レベル、理論密度及び T i C 百分率割合の関係

粒子の圧縮率	55	60	65	70	75	80	85	90	95
密度(g/cm ³)	2.06	2.25	2.44	2.63	2.81	3.00	3.19	3.38	3.56
粒子における反応 (及び収縮)後に得られた TiC(容量%)	41.8	45.6	49.4	53.2	57.0	60.8	64.6	68.4	72.2

10

ここで、我々は粒子の圧縮レベル及び反応後に得られた T i C の容積 % に従って粒子の密度を表し、従ってそこから約 2 4 容量 % の収縮を推論した。それゆえ、それらの理論密度の 9 5 % に圧縮された粒子は反応後に 7 2 . 2 容量 % の濃度の T i C を得ることができる。

【 0 0 6 1 】

表 3

粒子の積重ねの嵩密度

圧縮率		55	60	65	70	75	80	85	90	95
部品の補強部分の充填率(容量%)	70	1.4	1.6	1.7	1.8	2	2.1	2.2	2.4	2.5
	65	1.3*	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	2.1	2.2	2.3
	55	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7	1.8	1.9	2.0
	45	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6

20

(*) 嵩密度 (1.3) = 理論密度 (3.75 g/cm³) × 0.65 (充填率) × 0.55 (圧縮率)

実際には、これらの表はこの技術の使用者によって計算盤として使用され、彼は部品の補強部分で得られる全体の T i C 百分率を設定し、これによって、自分が使用する粒子の充填率及び圧縮率を決定する。同表は T i + C + F e 粉末の混合物に対して作られた。

【 0 0 6 2 】

T i + 0 . 9 8 C + F e

ここで、本発明者は、反応後に 1 5 容量 % の鉄を得ることができる混合物を目的とした。使用された混合物の割合は 1 0 0 g T i + 2 4 . 5 g C + 3 5 . 2 g F e である。鉄粉末によって、純粋な鉄又は鉄合金が意味される。混合物の理論密度： 4 . 2 5 g / c m ³。反応時の体積収縮： 2 1 %。

30

【 0 0 6 3 】

表 4

摩耗部品の補強部分における T i + 0 . 9 8 C + F e の反応後に補強マクロ - マイクロ構造において得られた全体の T i C の百分率

粒子の圧縮率 (4.25g/cm ³ である理論密度の%)		55	60	65	70	75	80	85	90	95
部品の補強部分の充填率 (容量%)	70	25.9	28.2	30.6	32.9	35.5	37.6	40.0	42.3	44.7
	65	24.0	26.2	28.4	30.6	32.7	34.9	37.1	39.3	41.5
	55	20.3	22.2	24.0	25.9	27.7	29.5	31.4	33.2	35.1
	45	16.6	18.1	19.6	21.2	22.7	24.2	25.7	27.2	28.7

40

再び、約 2 6 容量 % (表中の太字) の補強部分における全体の T i C 濃度を得るためには、例えば 5 5 % 圧縮率及び 7 0 % 充填率、又は 6 0 % 圧縮率及び 6 5 % 充填率、又は 7 0 % 圧縮率及び 5 5 % 充填率、又はさらに 8 5 % 圧縮率及び 4 5 % 充填率のような様々な

50

組み合わせで行なうことができる。

【 0 0 6 4 】

表 5

鉄の存在を考慮しながら、粒子における反応後に得られた、圧縮レベル、理論密度、及び T i C 百分率割合の関係

粒子の圧縮率	55	60	65	70	75	80	85	90	95
密度(g/cm ³)	2.34	2.55	2.76	2.98	3.19	3.40	3.61	3.83	4.04
粒子における反応 (及び収縮)後に得られた TiC(容量%)	36.9	40.3	43.6	47.0	50.4	53.7	57.1	60.4	63.8

10

【 0 0 6 5 】

表 6

(T i + C + F e) 粒子の積重ねの嵩密度

圧縮率		55	60	65	70	75	80	85	90	95
部品の補強部分の充填率	70	1.6	1.8	1.9	2.1	2.2	2.4	2.5	2.7	2.8
	65	1.5*	1.7	1.8	1.9	2.1	2.2	2.3	2.5	2.6
	55	1.3	1.4	1.5	1.6	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
	45	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8

20

(*) 嵩密度(1.5) = 理論密度(4.25) × 0.65 (充填率) × 0.55 (圧縮率)

【 0 0 6 6 】

E P 1 4 5 0 9 7 3 での比較試験

かなり嵩高いインサート(150×100×30mm)で補強された領域を含む摩耗部品と本発明のマクロ・マイクロ構造で補強された領域を含む部品の間の比較試験を実施した。これらの試験が実施された破砕機は図13に示される。この機械では、本発明者は、非補強アンビルによっていずれの側も包囲された従来技術によるインサートを含むアンビルと、二つの非補強参照アンビルによって包囲された本発明によるマクロ・マイクロ構造によって補強された領域を有するアンビルを交互に置いた。

30

【 0 0 6 7 】

性能指数は非補強アンビル及び所定タイプの岩に対して規定された。たとえ他のタイプの岩に対する推定が必ずしも容易でないとしても、我々はそれでもなお観察された摩耗に関して定量的アプローチを試みた。

性能指数(PI)

	150×100×30mmの インサート(従来技術)		150×100×30mmの補強領域 (本発明による)			
	Ti+C (1100g)	Ti+C+Fe (1240g)	粒子 * Ti + C			粒子 * Ti+C+Fe(900g)
			630g	765g	810g	
圧縮率	65 %		70 %	80%	85%	85%
PI 試験1	2.1				2.5	
PI 試験2	2.2	2.2	2.3	2.4	2.4	2.3
PI 試験3	2.4		2.4		2.7	
PI 試験4	2.1		2.1		2.4	
PI 試験5	2.4			2.4		

40

* 粒子のサイズ 1.4 及び 4 mm

【 0 0 6 8 】

性能指数は、補強アンビルの摩耗に対する非補強参照アンビルの摩耗の比率である。それゆえ、2の指数は、補強部品が参照部品より2倍遅く摩耗されることを意味する。摩耗

50

は、補強が設けられる加工部分（摩耗mm）で測定される。

【0069】

従来技術によるインサートの性能は、わずかに優れた性能を示す粒子の85%圧縮レベルを除いて、本発明のマクロ・マイクロ構造の性能と同様である。しかしながら、もし補強領域を備えるために使用される材料の量が圧縮されるなら、765gのTi+C粉末により、1100gのTi+C粉末と同じ性能がインサートの形態で得られることがわかる。この混合物が2008年において約75ユーロ/kgのコストがかかることからすると、本発明によって提供される利点が評価される。

【0070】

全体的に、場合によって、EP1450973に記載されたもののタイプのインサートと比較して、20~40質量%の補強の利益が達成される。従って、もし鉄合金の密度（±7.6）と補強の嵩密度（±1.9）の間の4の比が考えられるなら、5質量%の補強が加えられることは、20容量%の最終部品の補強に相当する。それゆえ、極めて少量の補強材料が極めて効果的な方法で位置される。

【0071】

利点

本発明は一般に、従来技術と比較して以下の利点を有する：

- 同じ補強レベルに対してより少ない材料の使用；
- より良好な衝撃耐性；
- 等価な又はさらに良好な摩耗耐性；
- 適用パラメータにおけるフレキシビリティ大（用途に対するフレキシビリティが大きい）；
- より少ない製造欠陥、特に
 - より少ないガス欠陥、
 - 製造時のより少ない破砕に対する感受性；
 - より少ない廃棄物割合によって表現される部品中の補強のより良好なメンテナンス；
- 以下のことを可能にする、反応の発熱のために補強の容易な浸透；
 - 大きな厚さの補強の達成、
 - 表面の補強の配置、
 - 薄い壁の補強；
 - 所望の位置に限定された、局所的な補強；
 - 鑄造金属との良好な結合を伴う、形成された炭化物の堅固な表面；
 - 鑄造時の圧力の適用なし；
 - 特別な保護雰囲気なし；
 - 圧縮後処理なし。

【0072】

衝撃に対する良好な耐性

本発明による方法では、多孔質ミリメートル粒子は浸透金属合金中に埋め込まれる。これらのミリメートル粒子はそれ自体、浸透金属合金中に埋め込まれた球状傾向を持つTiCの微視的な粒子からなる。この系はマクロ構造を有する複合部品を得ることを可能にし、そのマクロ構造内には約1000倍小さい尺度で同一のマイクロ構造が存在する。

【0073】

この材料が、包囲する金属マトリックスに微分散された炭化チタンの小さい硬質の球状粒子を含むことにより、クラックの形成及び伝播を回避することができる（図4及び6参照）。従って、クラックに対して二重の消失系を持つ。

【0074】

クラックは一般に最も脆い場所で発生し、それはこの場合においてTiC粒子又はこの粒子と浸透金属合金の間の界面である。もしクラックが界面又はマイクロメートルTiC粒子で発生するなら、このクラックの伝播はそのときこの粒子を包囲する浸透合金によっ

て妨げられる。浸透合金の靱性はセラミック T i C 粒子のそれより大きい。クラックは、粒子間に存在するマイクロメートル空間を横断するため、粒子間で渡されるエネルギーを多く必要とする。

【 0 0 7 5 】

衝撃に対する良好な耐性を説明する別の理由は、適切な補強を達成するための炭化チタンのより合理的な適用である。

【 0 0 7 6 】

耐摩耗性（使用時の挙動）

この良好な耐衝撃性が耐摩耗性の損傷に導かないことを強調することは重要である。この技術では、硬い粒子は浸透金属合金と特に良好に一体化される。激しい衝撃を受ける用途において、補強部分のフレーキングの現象が起こりにくい。

10

【 0 0 7 7 】

適用パラメータに対する最大のフレキシビリティ

粒子の圧縮レベルに加えて、二つのパラメータが変化されうる。それらのパラメータは粒子サイズ分画及び粒子の形状、従ってそれらの嵩密度である。他方、インサートを有する補強技術では、インサートの圧縮レベルだけが限定された範囲内で変化されうる。補強に与えられる所望の形状に関して、補強が設けられる場所及び部品のデザインを考慮すると、粒子の使用はさらなる可能性及び適応を可能にする。

【 0 0 7 8 】

製造に関する利点

20

補強として多孔質粒子の積重ねの使用は製造に関して以下のような特定の利点を持つ：

- 少ないガス放出、
- クラックに対する感受性が少ない、
- 部品中の補強のより良好な局在化。

T i と C の反応は強い発熱性である。温度の上昇は試薬の脱ガス、即ち試薬に含まれる揮発性材料（炭素中の H_2O 、チタン中の H_2 、 N_2 ）の脱ガスを生じる。反応温度が高いほど、この放出は有意になる。粒状化技術は温度を制限し、ガス容積を制限し、より容易にガスを放出し、従ってガス欠陥を制限することを可能にする（望ましくない気泡を有する図 1 2 参照）。

【 0 0 7 9 】

30

本発明による摩耗部品の製造時のクラックに対する低感受性

T i C 補強の膨張係数は鉄合金マトリックスのそれより低い（T i C の膨張係数： $7.5 \times 10^{-6} / K$ 、鉄合金の膨張係数：約 $12.0 \times 10^{-6} / K$ ）。この膨張係数の差は、凝固段階時及び熱処理時に材料中の応力の発生の結果を持つ。もしこれらの応力が極めて有意であるなら、クラックは部品中に出現し、その拒絶に導く。本発明では、少ない割合の T i C 補強が使用され（50 容量%未満）、それは部品中の応力を少なくさせる。さらに、低及び高濃度の交互領域におけるマイクロメートル球状 T i C 粒子間の延性マトリックスの存在は、可能な局所的応力を良好に取り扱うことを可能にする。

【 0 0 8 0 】

部品中の補強の優れたメンテナンス

40

本発明では、階層複合体の補強部分と非補強部分の間の境界は突然ではない。なぜならば補強部分と非補強部分の間の金属マトリックスの連続性があるからであり、それは補強の完全な脱離に対してそれを保護することを可能にする。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 1 】

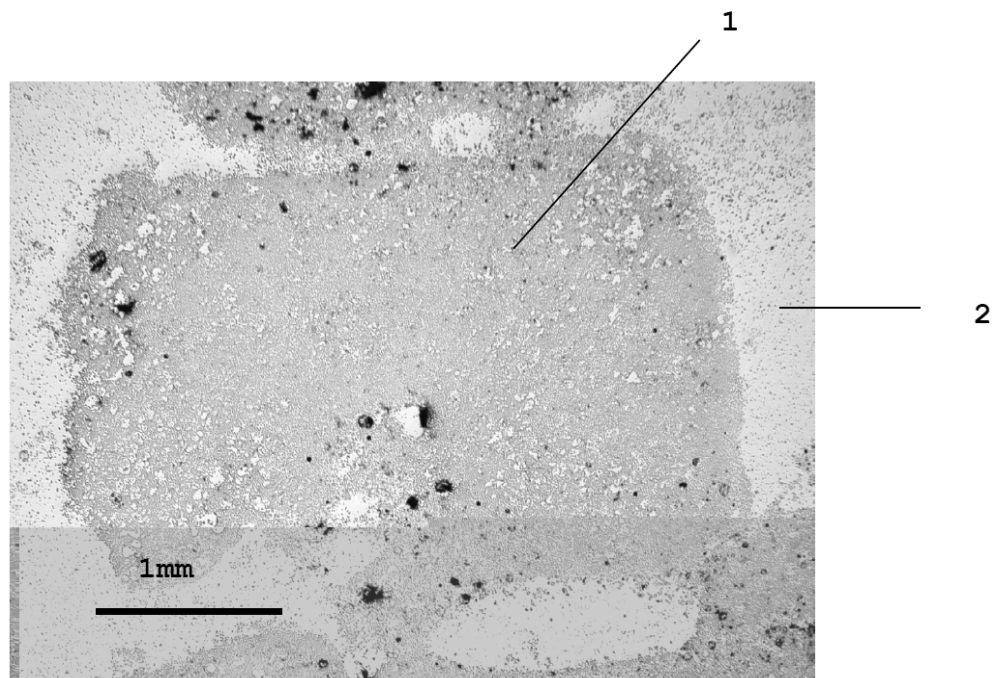
- 1 . 炭化チタンのマイクロメートル球状粒子（球状物）で濃縮されたミリメートル領域
- 2 . 炭化チタンのマイクロメートル球状粒子を全体的に含まない鑄造合金で充たされたミリメートル隙間
- 3 . 鑄造合金によって浸透される T i C 球状物間のマイクロメートル隙間

50

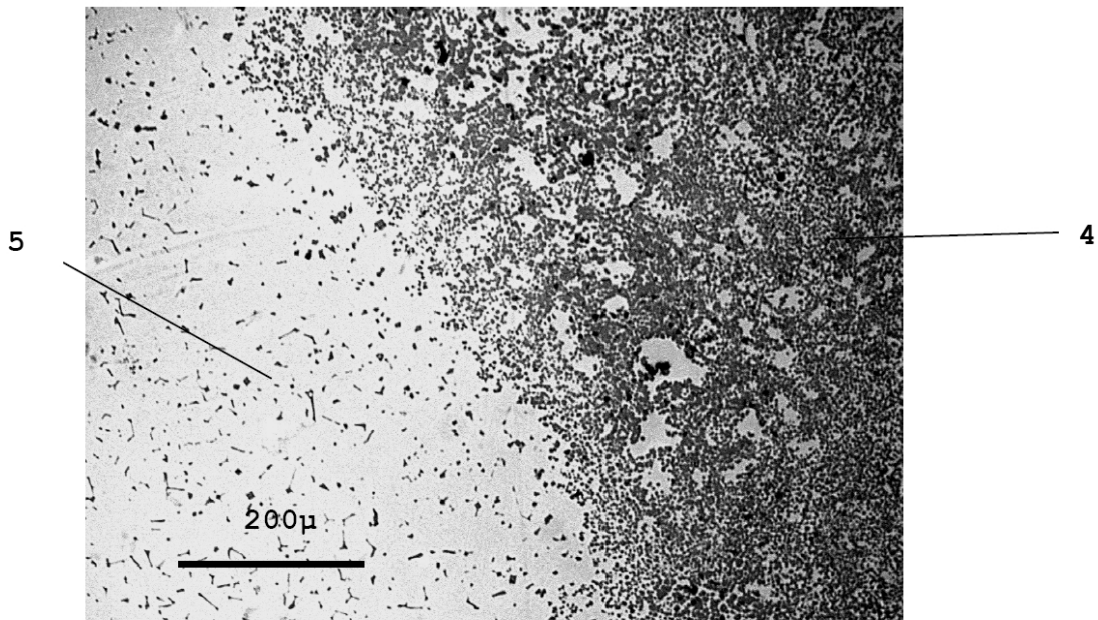
- 4 . 炭化チタンで濃縮された領域におけるマイクロメートル球状炭化チタン
- 5 . 炭化チタンのマイクロメートル球状粒子を全体的に含まない隙間に沈殿された角張った炭化チタン
- 6 . ガス欠陥
- 7 . アンビル
- 8 . Ti 及び C 粉末のミキサー
- 9 . ホッパー
- 10 . ロール
- 11 . 破碎機
- 12 . 出口格子
- 13 . 篩
- 14 . ホッパーへの極めて微細な粒子の循環
- 15 . 砂型
- 16 . Ti / C 混合物の圧縮粒子を含むバリヤー
- 17 . 鑄造ひしゃく
- 18 . 階層複合体

10

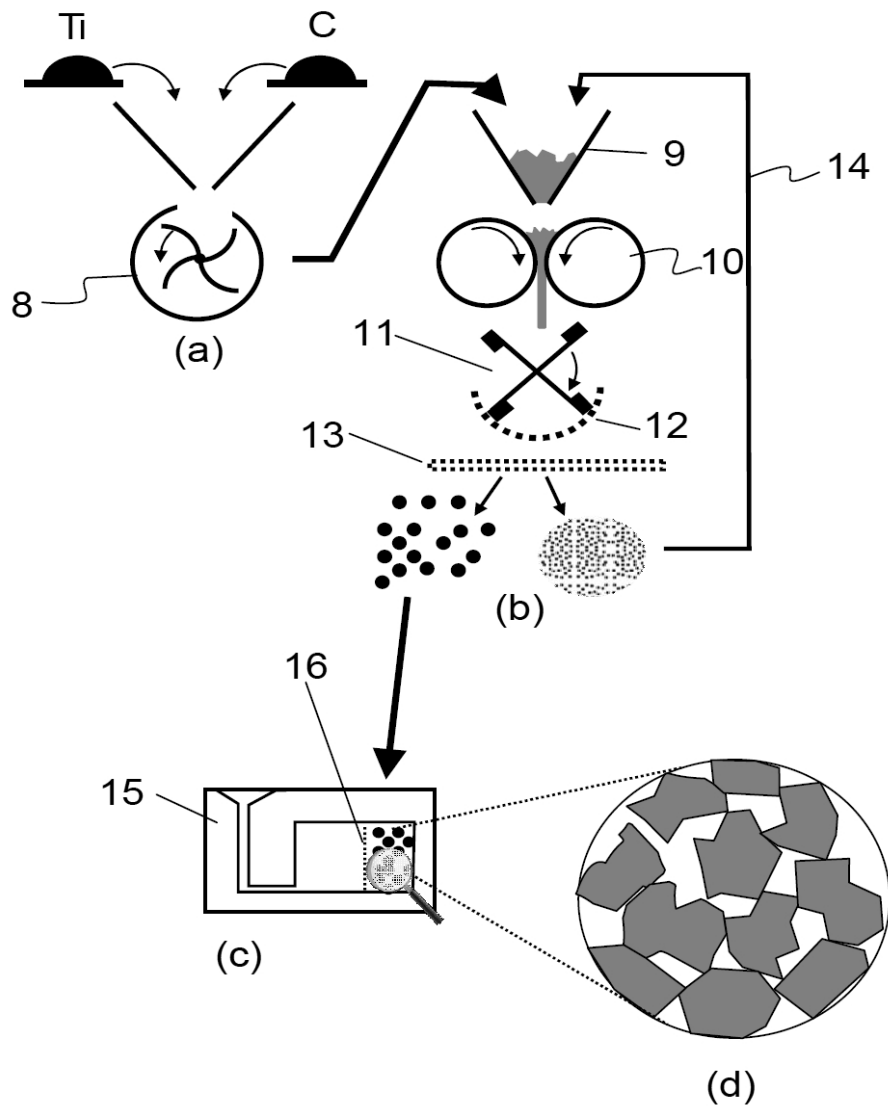
【 図 1 】

Fig.1

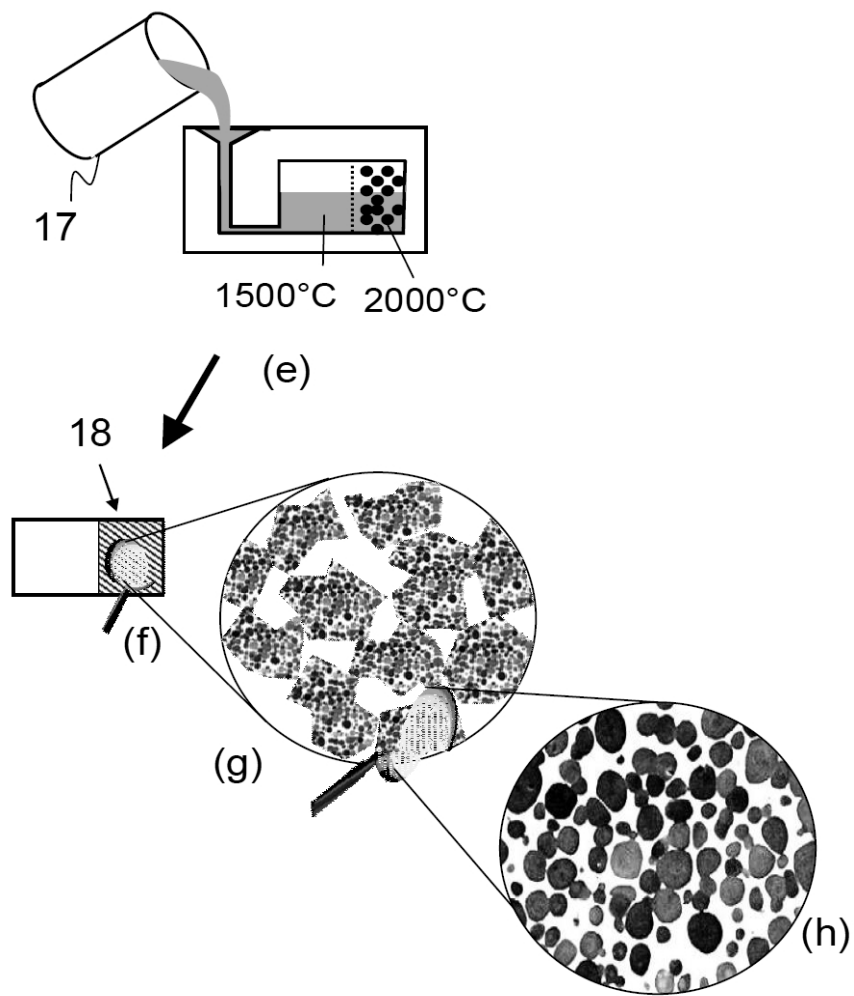
【 図 2 】

Fig.2

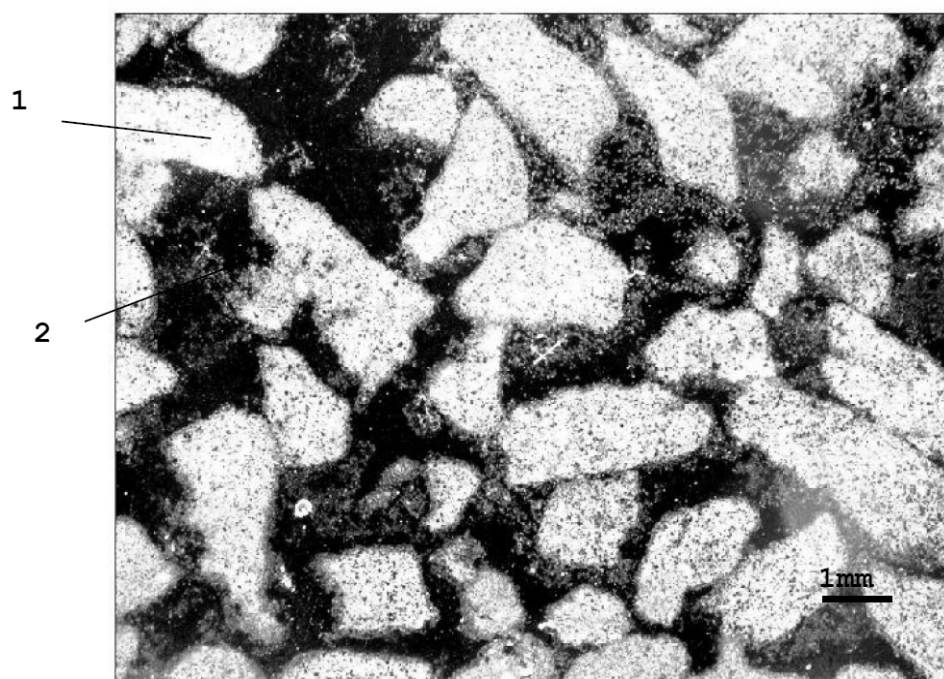
【 図 3 a - 3 d 】

Fig.3a-3d

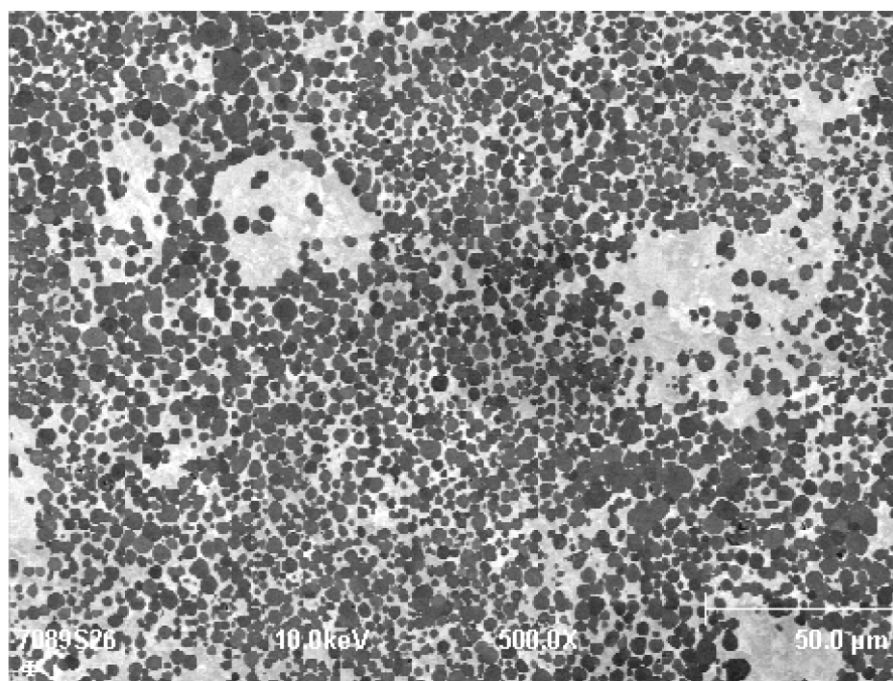
【 図 3 e - 3 h 】

Fig.3e-3h

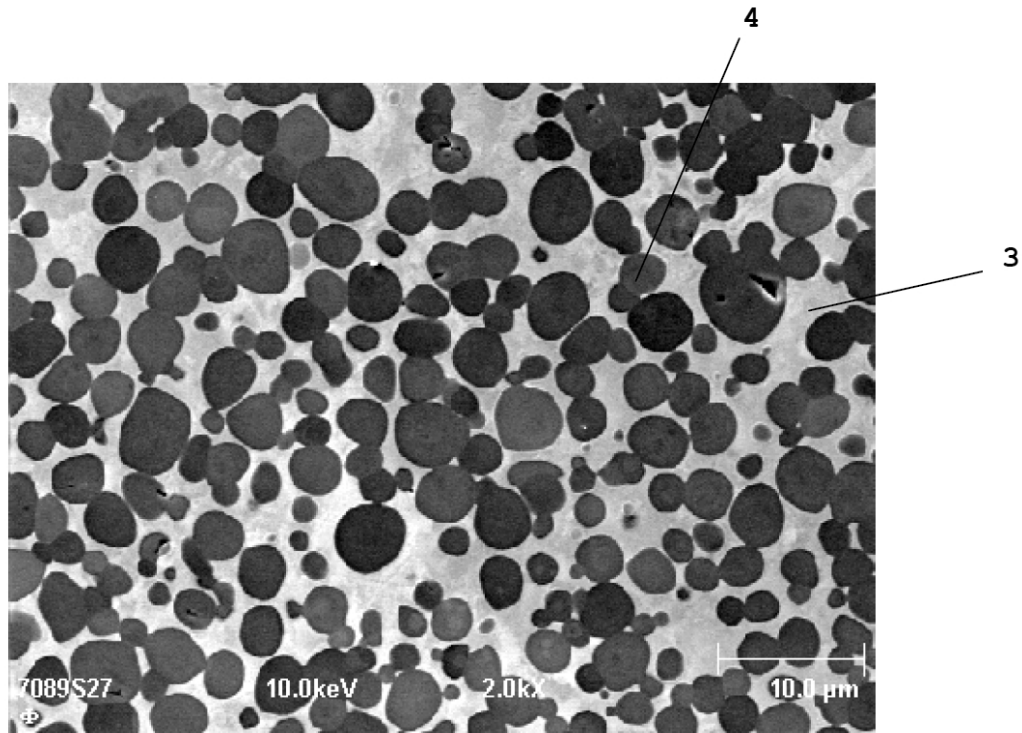
【 図 4 】

Fig.4

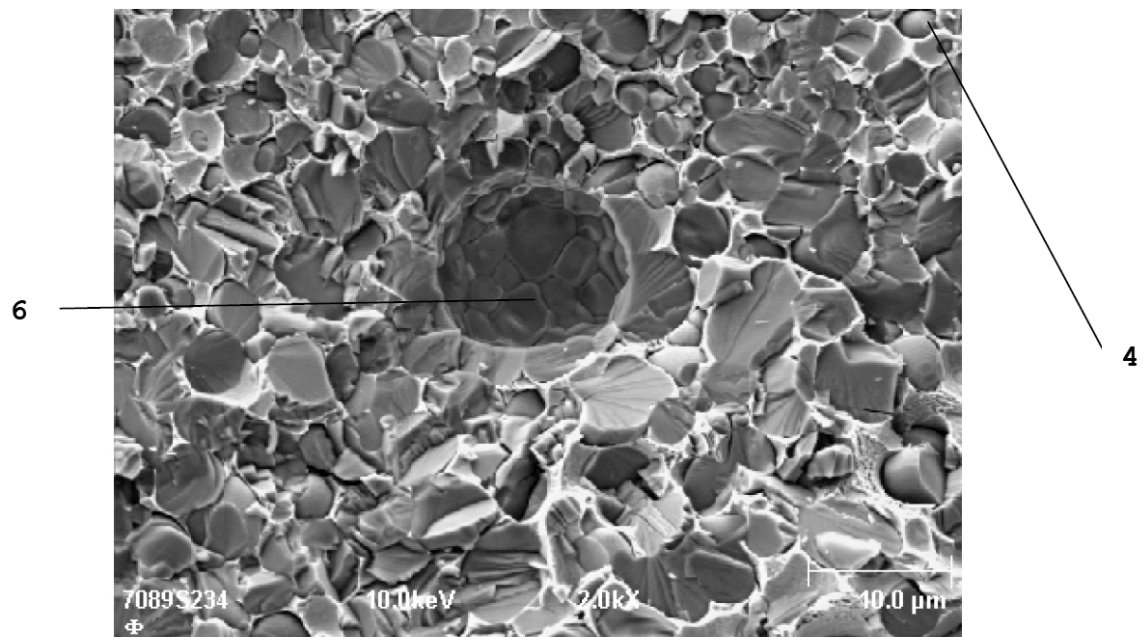
【 図 5 】

Fig.5

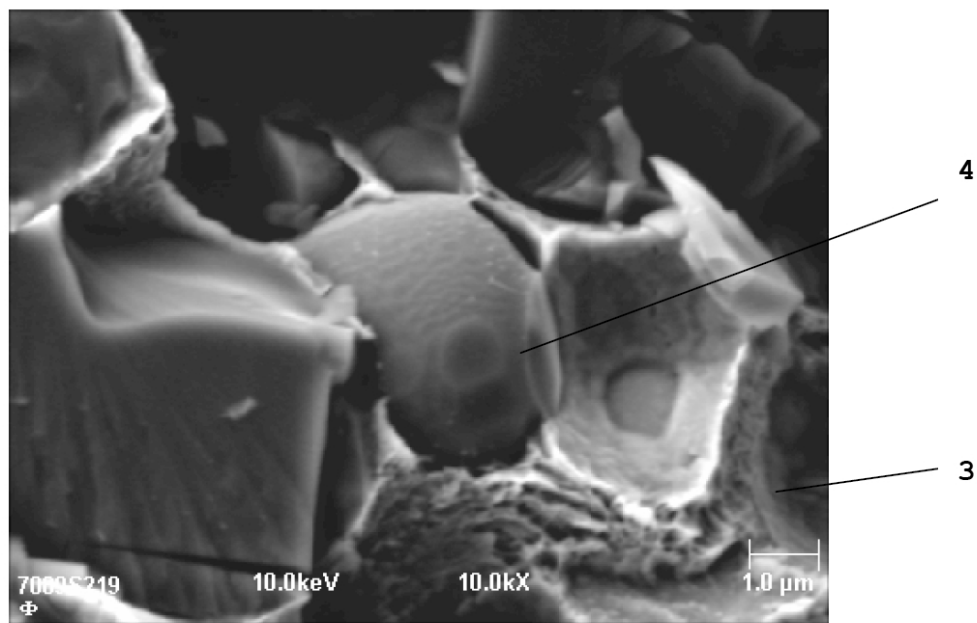
【 図 6 】

Fig. 6

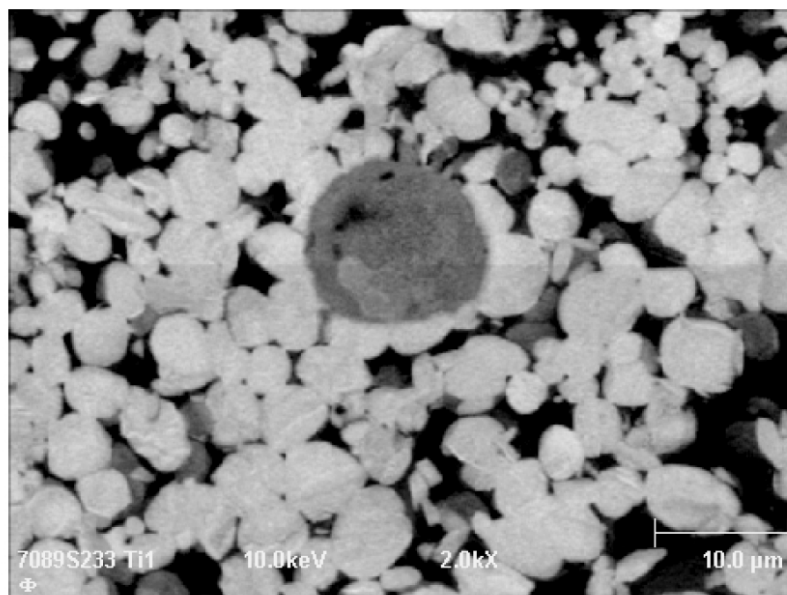
【 図 7 】

Fig. 7

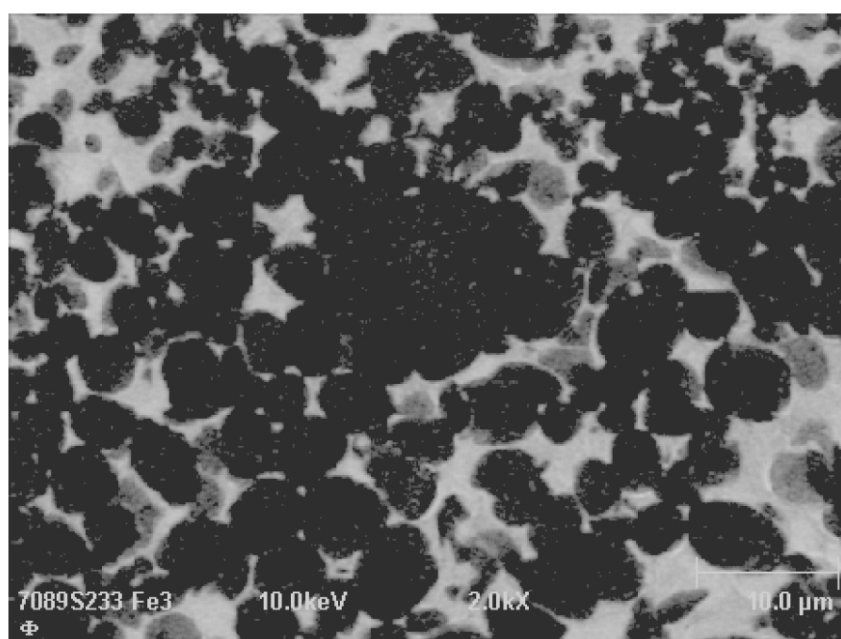
【 図 8 】

Fig.8

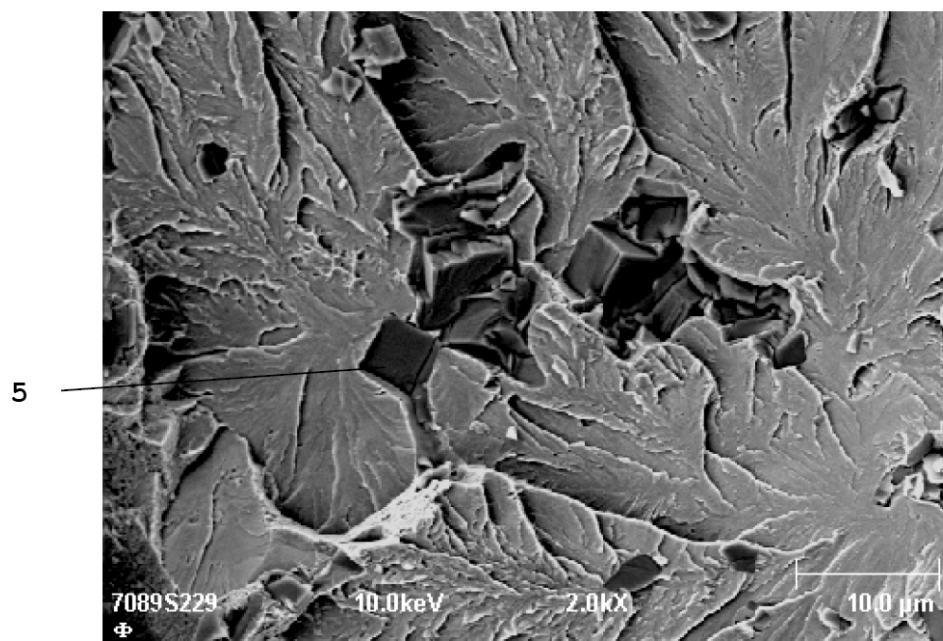
【 図 9 】

Fig.9 (Ti)

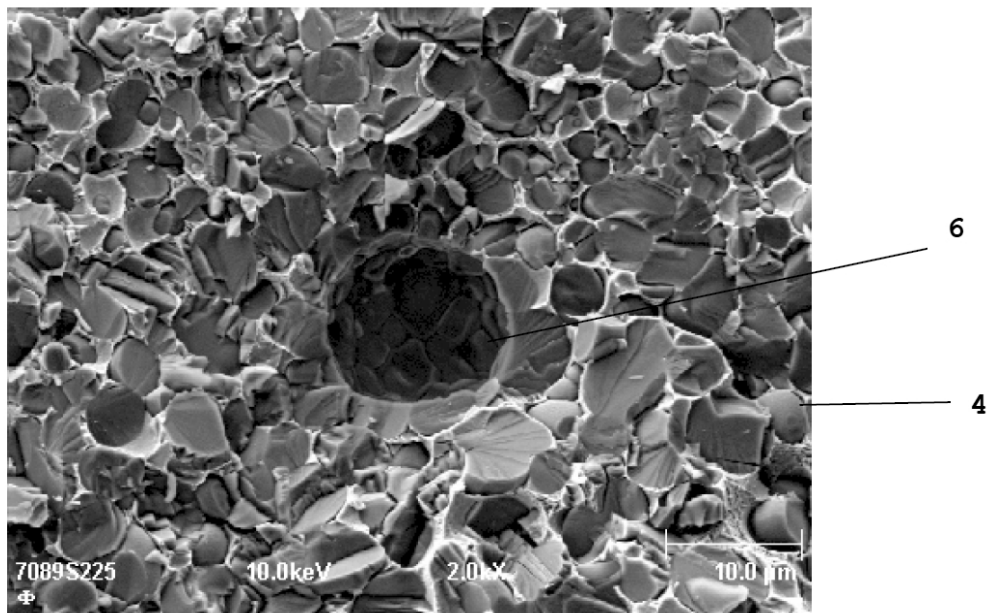
【図 10】

Fig.10 (Fe)

【図 11】

Fig.11

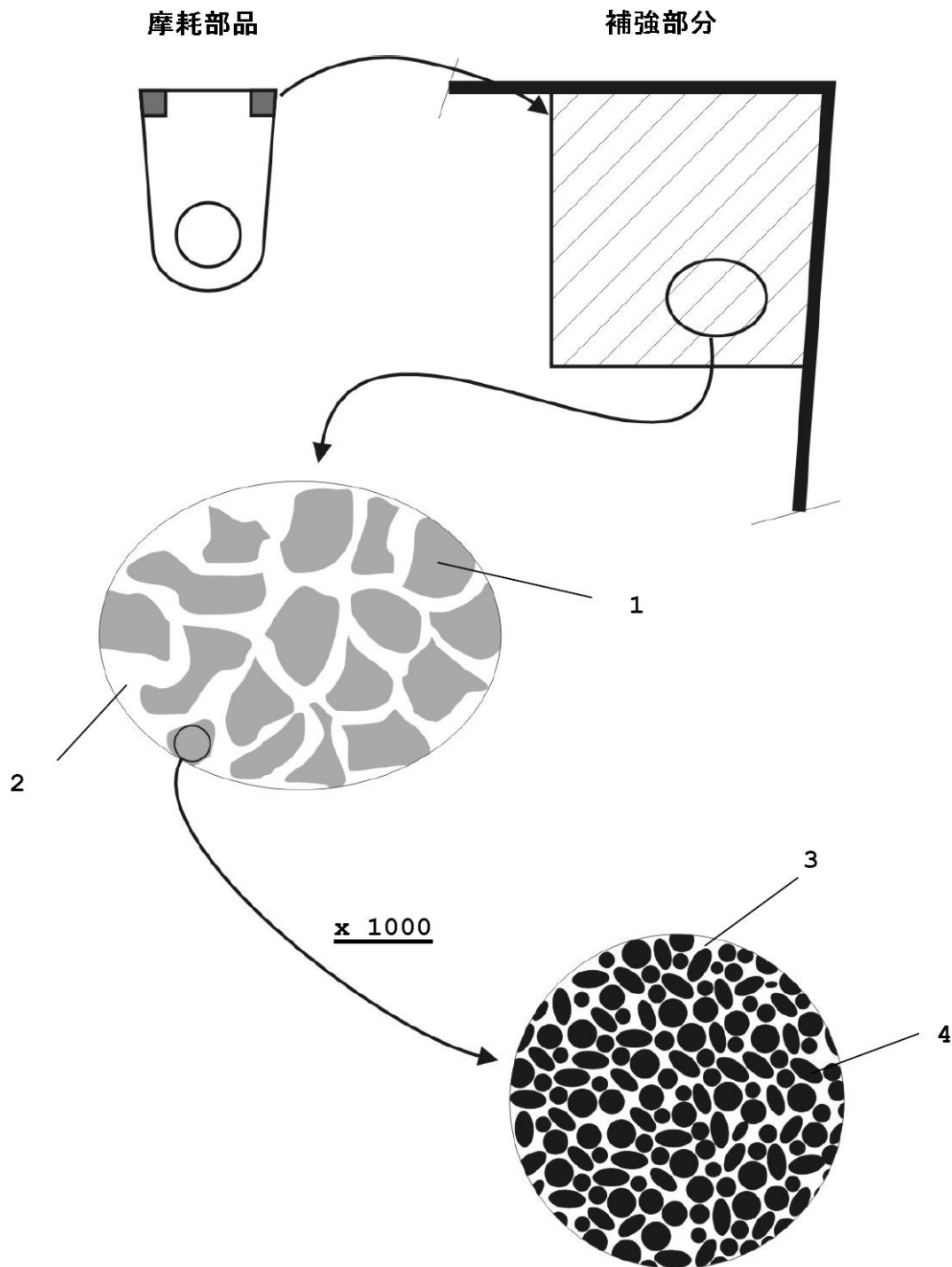
【 図 1 2 】

Fig.12

【 図 1 3 】

Fig.13

【 図 1 4 】

Fig.14

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/060980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C22C1/05		
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) C22C C04B		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 720 830 A (WRAGG DAVID [GB] ET AL) 24 February 1998 (1998-02-24) column 1, line 58 - line 62 claims 1-60; figures 1-14	1-15
A	Journal of Materials Science Kluwer Academic Publishers USA, vol. 37, no. 18, 15 September 2002 (2002-09-15), pages 3881-3892, XP002529651 ISSN: 0022-2461 cited in the application paragraph [2.4.COMBUSTION.SYNTHESIS.ROUTE] figures 12A, 12B -/-	1-15
☒ 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt 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 "I" 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 14 octobre 2009		Date of mailing of the international search report 27/10/2009
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 Lombois, Thierry

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/060980

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; 15 September 2002 (2002-09-15), DAS K ET AL: "A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites" XP002529652 Database accession no. 7485723 abstract	1-15
A	EP 1 450 973 B1 (MAGOTTEAUX INT [BE]; VESCERA FRANCESCO [BE] MAGOTTEAUX INT [BE]) 12 April 2006 (2006-04-12) cited in the application paragraph [RÉSUMÉ.DE.L.INVENTION] paragraph [0031]; figures 2-6 & WO 03/047791 A (PONCIN CLAUDE [BE]; VESCERA FRANCESCO [BE]) 12 June 2003 (2003-06-12) & US 2007/090169 A1 (PONCIN CLAUDE [BE] ET AL) 26 April 2007 (2007-04-26) & US 2006/118265 A1 (PONCIN CLAUDE [BE] ET AL) 8 June 2006 (2006-06-08) & US 2005/072545 A1 (PONCIN CLAUDE [BE] ET AL) 7 April 2005 (2005-04-07)	1-15
A	WO 02/053316 A (VALTION TEKNILLINEN [FI]; LINTUNEN PERTTI [FI]; LINTULA PEKKA [FI]; LI) 11 July 2002 (2002-07-11) cited in the application the whole document	1-15
A	EP 0 550 725 B (LONDON SCANDINAVIAN METALL [GB]) 9 April 1997 (1997-04-09) column 3, line 13 - line 28 figures 1-4	1-15
A	& GB 2 257 985 A (LONDON SCANDINAVIAN METALL [GB]) 27 January 1993 (1993-01-27) cited in the application	1-15
A	& WO 93/03192 A (LONDON SCANDINAVIAN METALL [GB]) 18 February 1993 (1993-02-18) cited in the application	1-15
A	US 6 451 249 B1 (KOIZUMI MITSUE [JP] ET AL) 17 September 2002 (2002-09-17) cited in the application paragraph [BACKGROUND.OF.INVENTION] paragraph [DISCLOSURE.OF.INVENTION]	1-15

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/060980

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 909 842 A (DUNMEAD STEPHEN D [US] ET AL) 20 March 1990 (1990-03-20) cited in the application column 9, line 30 ~ line 38 column 11, paragraph MICROSTRUCTURE figures 6,7	1-15
A	US 2005/045252 A1 (YAMASAKI TOHRU [JP] ET AL) 3 March 2005 (2005-03-03) cited in the application paragraph [0006]	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/060980

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5720830	A	24-02-1998	NONE	
EP 1450973	B1	12-04-2006	AT 322950 T AU 2002340644 A1 WO 03047791 A1 BR 0215127 A CA 2468352 A1 CN 1599652 A DE 60210660 T2 DK 1450973 T3 EP 1450973 A1 ES 2258158 T3 HU 0500923 A2 JP 4222944 B2 JP 2005511310 T KR 20050032521 A MA 27294 A1 MX PA04005502 A PT 1450973 E UA 75497 C2 US 2006118265 A1 US 2005072545 A1 ZA 200404263 A	15-04-2006 17-06-2003 12-06-2003 03-11-2004 12-06-2003 23-03-2005 22-02-2007 10-07-2006 01-09-2004 16-08-2006 30-01-2006 12-02-2009 28-04-2005 07-04-2005 02-05-2005 19-04-2005 31-07-2006 16-08-2004 08-06-2006 07-04-2005 08-12-2004
WO 03047791	A	12-06-2003	AT 322950 T AU 2002340644 A1 BR 0215127 A CA 2468352 A1 CN 1599652 A DE 60210660 T2 DK 1450973 T3 EP 1450973 A1 ES 2258158 T3 HU 0500923 A2 JP 4222944 B2 JP 2005511310 T KR 20050032521 A MA 27294 A1 MX PA04005502 A PT 1450973 E UA 75497 C2 US 2006118265 A1 US 2005072545 A1 ZA 200404263 A	15-04-2006 17-06-2003 03-11-2004 12-06-2003 23-03-2005 22-02-2007 10-07-2006 01-09-2004 16-08-2006 30-01-2006 12-02-2009 28-04-2005 07-04-2005 02-05-2005 19-04-2005 31-07-2006 16-08-2004 08-06-2006 07-04-2005 08-12-2004
US 2007090169	A1	26-04-2007	NONE	
US 2006118265	A1	08-06-2006	AT 322950 T AU 2002340644 A1 WO 03047791 A1 BR 0215127 A CA 2468352 A1 CN 1599652 A DE 60210660 T2 DK 1450973 T3 EP 1450973 A1 ES 2258158 T3 HU 0500923 A2	15-04-2006 17-06-2003 12-06-2003 03-11-2004 12-06-2003 23-03-2005 22-02-2007 10-07-2006 01-09-2004 16-08-2006 30-01-2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/060980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006118265 A1		JP 4222944 B2	12-02-2009
		JP 2005511310 T	28-04-2005
		KR 20050032521 A	07-04-2005
		MA 27294 A1	02-05-2005
		MX PA04005502 A	19-04-2005
		PT 1450973 E	31-07-2006
		UA 75497 C2	16-08-2004
		US 2005072545 A1	07-04-2005
		ZA 200404263 A	08-12-2004
US 2005072545 A1	07-04-2005	AT 322950 T	15-04-2006
		AU 2002340644 A1	17-06-2003
		WO 03047791 A1	12-06-2003
		BR 0215127 A	03-11-2004
		CA 2468352 A1	12-06-2003
		CN 1599652 A	23-03-2005
		DE 60210660 T2	22-02-2007
		DK 1450973 T3	10-07-2006
		EP 1450973 A1	01-09-2004
		ES 2258158 T3	16-08-2006
		HU 0500923 A2	30-01-2006
		JP 4222944 B2	12-02-2009
		JP 2005511310 T	28-04-2005
		KR 20050032521 A	07-04-2005
		MA 27294 A1	02-05-2005
		MX PA04005502 A	19-04-2005
		PT 1450973 E	31-07-2006
		UA 75497 C2	16-08-2004
		US 2006118265 A1	08-06-2006
		ZA 200404263 A	08-12-2004
WO 02053316 A	11-07-2002	AT 297826 T	15-07-2005
		DE 60111565 D1	21-07-2005
		DE 60111565 T2	11-05-2006
		EP 1343601 A1	17-09-2003
		JP 2004517213 T	10-06-2004
		US 2004038053 A1	26-02-2004
EP 0550725 B	09-04-1997	CA 2092293 A1	27-01-1993
		DE 69218906 D1	15-05-1997
		DE 69218906 T2	04-09-1997
		EP 0550725 A1	14-07-1993
		ES 2100355 T3	16-06-1997
		GB 2257985 A	27-01-1993
		WO 9303192 A1	18-02-1993
		JP 6502691 T	24-03-1994
		ZA 9205578 A	05-05-1993
GB 2257985 A	27-01-1993	CA 2092293 A1	27-01-1993
		DE 69218906 D1	15-05-1997
		DE 69218906 T2	04-09-1997
		EP 0550725 A1	14-07-1993
		ES 2100355 T3	16-06-1997
		WO 9303192 A1	18-02-1993
		JP 6502691 T	24-03-1994
		ZA 9205578 A	05-05-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/060980

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9303192	A	18-02-1993	CA 2092293 A1	27-01-1993
WO 9303192	A		DE 69218906 D1	15-05-1997
			DE 69218906 T2	04-09-1997
			EP 0550725 A1	14-07-1993
			ES 2100355 T3	16-06-1997
			GB 2257985 A	27-01-1993
			JP 6502691 T	24-03-1994
			ZA 9205578 A	05-05-1993
US 6451249	B1	17-09-2002	WO 9508654 A1	30-03-1995
			KR 100260368 B1	01-07-2000
			US 6203897 B1	20-03-2001
			US 6500557 B1	31-12-2002
US 4909842	A	20-03-1990	NONE	
US 2005045252	A1	03-03-2005	JP 2005068546 A	17-03-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/060980

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C22C1/05

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)

C22C C04B

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)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 720 830 A (WRAGG DAVID [GB] ET AL) 24 février 1998 (1998-02-24) colonne 1, ligne 58 - ligne 62 revendications 1-60; figures 1-14	1-15
A	Journal of Materials Science Kluwer Academic Publishers USA, vol. 37, no. 18, 15 septembre 2002 (2002-09-15), pages 3881-3892, XP002529651 ISSN: 0022-2461 cité dans la demande alinéa [2.4.COMBUSTION.SYNTHESIS.ROUTE] figures 12A,12B -/-	1-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ 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
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *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)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 octobre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/10/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lombois, Thierry

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/060980

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	& DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; 15 septembre 2002 (2002-09-15), DAS K ET AL: "A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites" XP002529652 Database accession no. 7485723 abrégé	1-15
A	EP 1 450 973 B1 (MAGOTTEAUX INT [BE]; VESCERA FRANCESCO [BE] MAGOTTEAUX INT [BE]) 12 avril 2006 (2006-04-12) cité dans la demande alinéa [RÉSUMÉ.DE.L.INVENTION] alinéa [0031]; figures 2-6 & WO 03/047791 A (PONCIN CLAUDE [BE]; VESCERA FRANCESCO [BE]) 12 juin 2003 (2003-06-12) & US 2007/090169 A1 (PONCIN CLAUDE [BE] ET AL) 26 avril 2007 (2007-04-26) & US 2006/118265 A1 (PONCIN CLAUDE [BE] ET AL) 8 juin 2006 (2006-06-08) & US 2005/072545 A1 (PONCIN CLAUDE [BE] ET AL) 7 avril 2005 (2005-04-07)	1-15
A	WO 02/053316 A (VALTION TEKNILLINEN [FI]; LINTUNEN PERTTI [FI]; LINTULA PEKKA [FI]; LI) 11 juillet 2002 (2002-07-11) cité dans la demande le document en entier	1-15
A	EP 0 550 725 B (LONDON SCANDINAVIAN METALL [GB]) 9 avril 1997 (1997-04-09) colonne 3, ligne 13 - ligne 28 figures 1-4	1-15
A	& GB 2 257 985 A (LONDON SCANDINAVIAN METALL [GB]) 27 janvier 1993 (1993-01-27) cité dans la demande	1-15
A	& WO 93/03192 A (LONDON SCANDINAVIAN METALL [GB]) 18 février 1993 (1993-02-18) cité dans la demande	1-15
A	US 6 451 249 B1 (KOIZUMI MITSUE [JP] ET AL) 17 septembre 2002 (2002-09-17) cité dans la demande alinéa [BACKGROUND.OF.INVENTION] alinéa [DISCLOSURE.OF.INVENTION]	1-15

-/-

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/060980

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	US 4 909 842 A (DUNMEAD STEPHEN D [US] ET AL) 20 mars 1990 (1990-03-20) cité dans la demande colonne 9, ligne 30 - ligne 38 colonne 11, alinéa MICROSTRUCTURE figures 6,7	1-15
A	US 2005/045252 A1 (YAMASAKI TOHRU [JP] ET AL) 3 mars 2005 (2005-03-03) cité dans la demande alinéa [0006]	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/060980

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5720830	A	24-02-1998	AUCUN	
EP 1450973	B1	12-04-2006	AT 322950 T	15-04-2006
			AU 2002340644 A1	17-06-2003
			WO 03047791 A1	12-06-2003
			BR 0215127 A	03-11-2004
			CA 2468352 A1	12-06-2003
			CN 1599652 A	23-03-2005
			DE 60210660 T2	22-02-2007
			DK 1450973 T3	10-07-2006
			EP 1450973 A1	01-09-2004
			ES 2258158 T3	16-08-2006
			HU 0500923 A2	30-01-2006
			JP 4222944 B2	12-02-2009
			JP 2005511310 T	28-04-2005
			KR 20050032521 A	07-04-2005
			MA 27294 A1	02-05-2005
			MX PA04005502 A	19-04-2005
			PT 1450973 E	31-07-2006
			UA 75497 C2	16-08-2004
			US 2006118265 A1	08-06-2006
			US 2005072545 A1	07-04-2005
			ZA 200404263 A	08-12-2004
WO 03047791	A	12-06-2003	AT 322950 T	15-04-2006
			AU 2002340644 A1	17-06-2003
			BR 0215127 A	03-11-2004
			CA 2468352 A1	12-06-2003
			CN 1599652 A	23-03-2005
			DE 60210660 T2	22-02-2007
			DK 1450973 T3	10-07-2006
			EP 1450973 A1	01-09-2004
			ES 2258158 T3	16-08-2006
			HU 0500923 A2	30-01-2006
			JP 4222944 B2	12-02-2009
			JP 2005511310 T	28-04-2005
			KR 20050032521 A	07-04-2005
			MA 27294 A1	02-05-2005
			MX PA04005502 A	19-04-2005
			PT 1450973 E	31-07-2006
			UA 75497 C2	16-08-2004
			US 2006118265 A1	08-06-2006
			US 2005072545 A1	07-04-2005
			ZA 200404263 A	08-12-2004
US 2007090169	A1	26-04-2007	AUCUN	
US 2006118265	A1	08-06-2006	AT 322950 T	15-04-2006
			AU 2002340644 A1	17-06-2003
			WO 03047791 A1	12-06-2003
			BR 0215127 A	03-11-2004
			CA 2468352 A1	12-06-2003
			CN 1599652 A	23-03-2005
			DE 60210660 T2	22-02-2007
			DK 1450973 T3	10-07-2006
			EP 1450973 A1	01-09-2004
			ES 2258158 T3	16-08-2006
			HU 0500923 A2	30-01-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/060980

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006118265 A1		JP 4222944 B2	12-02-2009
		JP 2005511310 T	28-04-2005
		KR 20050032521 A	07-04-2005
		MA 27294 A1	02-05-2005
		MX PA04005502 A	19-04-2005
		PT 1450973 E	31-07-2006
		UA 75497 C2	16-08-2004
		US 2005072545 A1	07-04-2005
		ZA 200404263 A	08-12-2004
US 2005072545 A1	07-04-2005	AT 322950 T	15-04-2006
		AU 2002340644 A1	17-06-2003
		WO 03047791 A1	12-06-2003
		BR 0215127 A	03-11-2004
		CA 2468352 A1	12-06-2003
		CN 1599652 A	23-03-2005
		DE 60210660 T2	22-02-2007
		DK 1450973 T3	10-07-2006
		EP 1450973 A1	01-09-2004
		ES 2258158 T3	16-08-2006
		HU 0500923 A2	30-01-2006
		JP 4222944 B2	12-02-2009
		JP 2005511310 T	28-04-2005
		KR 20050032521 A	07-04-2005
		MA 27294 A1	02-05-2005
		MX PA04005502 A	19-04-2005
		PT 1450973 E	31-07-2006
		UA 75497 C2	16-08-2004
		US 2006118265 A1	08-06-2006
		ZA 200404263 A	08-12-2004
WO 02053316 A	11-07-2002	AT 297826 T	15-07-2005
		DE 60111565 D1	21-07-2005
		DE 60111565 T2	11-05-2006
		EP 1343601 A1	17-09-2003
		JP 2004517213 T	10-06-2004
		US 2004038053 A1	26-02-2004
EP 0550725 B	09-04-1997	CA 2092293 A1	27-01-1993
		DE 69218906 D1	15-05-1997
		DE 69218906 T2	04-09-1997
		EP 0550725 A1	14-07-1993
		ES 2100355 T3	16-06-1997
		GB 2257985 A	27-01-1993
		WO 9303192 A1	18-02-1993
		JP 6502691 T	24-03-1994
		ZA 9205578 A	05-05-1993
GB 2257985 A	27-01-1993	CA 2092293 A1	27-01-1993
		DE 69218906 D1	15-05-1997
		DE 69218906 T2	04-09-1997
		EP 0550725 A1	14-07-1993
		ES 2100355 T3	16-06-1997
		WO 9303192 A1	18-02-1993
		JP 6502691 T	24-03-1994
		ZA 9205578 A	05-05-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/060980

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9303192	A	18-02-1993	CA 2092293 A1	27-01-1993
WO 9303192	A		DE 69218906 D1	15-05-1997
			DE 69218906 T2	04-09-1997
			EP 0550725 A1	14-07-1993
			ES 2100355 T3	16-06-1997
			GB 2257985 A	27-01-1993
			JP 6502691 T	24-03-1994
			ZA 9205578 A	05-05-1993
US 6451249	B1	17-09-2002	WO 9508654 A1	30-03-1995
			KR 100260368 B1	01-07-2000
			US 6203897 B1	20-03-2001
			US 6500557 B1	31-12-2002
US 4909842	A	20-03-1990	AUCUN	
US 2005045252	A1	03-03-2005	JP 2005068546 A	17-03-2005

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
C 2 2 C	38/18	(2006.01)	C 2 2 C	38/18	
B 2 2 D	19/00	(2006.01)	B 2 2 D	19/00	P
B 2 2 D	19/02	(2006.01)	B 2 2 D	19/02	
B 2 2 D	19/08	(2006.01)	B 2 2 D	19/08	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW