

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 914 319**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 54156**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 23 C 28/00** (2006.01), C 22 C 19/05, C 23 C 4/02,
F 01 D 5/28, 9/02

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.03.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.10.08 Bulletin 08/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SNECMA Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BOURLIER FLORENT et LE BIAVANT
KRISTELL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 BARRIERE THERMIQUE DEPOSEE DIRECTEMENT SUR SUPERALLIAGES MONOCRISTALLINS.

⑤7 L'invention concerne le domaine des superalliages revêtus d'une barrière thermique. Sur un superalliage (10) monocristallin de composition en masse de 3,5 à 7,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 1,5 à 5,5% Re, 2,5 à 5,5% Ru, 3,5 à 8,5% W, 5 à 6,5% Al, 0 à 2,5% Ti, 4,5 à 9% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et les impuretés éventuelles, on dépose directement une zircone (20) stabilisée avec au moins un oxyde d'un élément choisi dans le groupe constitué des terres rares, ou avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde de terre rare, ou avec une combinaison d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde de terre rare.

FR 2 914 319 - A1



La présente invention concerne un procédé de dépôt d'une barrière thermique sur un superalliage monocristallin.

Les aubes de turbine haute pression des turbomachines doivent conserver leurs propriétés mécaniques, leur résistance à la corrosion, et leur résistance à l'oxydation dans l'environnement agressif des gaz à très haute température (plus de 1000°C) éjectés à haute vitesse. Les superalliances résistant à haute température les plus performants actuellement (il s'agit idéalement de superalliances monocristallins) ont, dans cet environnement, des performances mécaniques et une durée de vie insuffisantes. Pour cette raison, il est nécessaire de recouvrir ces superalliances avec une barrière thermique. Un superalliance couramment utilisé est par exemple l'alliance dénommé AM1, qui est un superalliance base nickel suivant le brevet US4639280, ayant une composition en masse de 5 à 8% Co, 6,5 à 10% Cr, 0,5 à 2,5% Mo, 5 à 9% W, 6 à 9% Ta, 4,5 à 5,8% Al, 1 à 2% Ti, 0 à 1,5% Nb, C, Zr, B chacun inférieur à 0,01%. Les barrières thermiques utilisées actuellement sont typiquement réalisées en déposant sur le superalliance une couche de céramique. Cette couche de céramique est typiquement à base de zircone (oxyde de zirconium). Cette couche de céramique constitue l'isolation thermique du superalliance, et permet de maintenir la surface du superalliance à des températures où ses performances mécaniques et sa durée de vie sont acceptables. Cependant, afin d'assurer l'ancrage de cette couche de céramique sur le superalliance, il est nécessaire de recouvrir la surface du superalliance d'une sous-couche. Cette sous-couche, qui s'interpose donc entre le superalliance et la céramique, est normalement un composé intermétallique, par exemple un composé du type MCrAlY (où le "M" désigne Ni, Co, ou une combinaison), ou un aluminure de nickel modifié platine (par exemple NiAlPt). Le platine est typiquement déposé par électrolyse sur le superalliance, opération suivie typiquement par une aluminisation en phase vapeur.

Cette sous-couche, décrite en particulier dans le brevet US 5514482, permet en outre de protéger le superalliance contre le phénomène d'oxydation à haute température. Ainsi, en fonctionnement, la couche d'oxydation se forme à la surface de la sous-couche et non à la surface du superalliance. L'oxyde composant cette couche est typiquement de

l'alumine (oxyde d'aluminium), qui se forme par oxydation de l'aluminium contenu dans la sous-couche.

Cependant l'utilisation d'une telle sous-couche présente plusieurs inconvénients. Le dépôt de la sous-couche entraîne des coûts supplémentaires en matière et en procédé. De plus, il complexifie le procédé global de fabrication de la pièce revêtue de barrière thermique. En effet, dans certains cas, le dépôt de la sous-couche doit être effectué avant perçage des trous que comporte la pièce en superalliage, sinon le dépôt électrolytique de la sous-couche risque d'obstruer les trous de plus faible diamètre. Le dépôt doit alors être effectué après l'usinage de la pièce en superalliage et avant le perçage des trous dans cette pièce. Cela implique des trajets supplémentaires de la pièce entre les postes d'usinage/perçage et le poste de dépôt de la sous-couche. Ces trajets sont indésirables car ils augmentent les risques de contamination de la surface de la pièce par des éléments étrangers qui peuvent diminuer la capacité d'accrochage de la céramique déposée ultérieurement sur cette surface.

On note que le procédé utilisé pour le dépôt de la céramique sur la pièce (EBPVD, "Electron Beam Physical Vapor Deposition") est un procédé non électrolytique qui n'occasionne pas de bouchage des trous percés dans cette pièce. Le perçage de la pièce a donc toujours lieu avant le dépôt de la céramique.

Par ailleurs, la couche d'alumine (couche d'oxydation) a tendance à onduler pour suivre les déformations intervenants dans la sous-couche, créant ainsi des régions où le maintien de la céramique par l'alumine ne se fait plus que de manière ponctuelle et où la céramique se détache prématurément. Ce détachement localisé de la couche de céramique de la sous-couche (ou autre surface sur laquelle elle est accrochée) s'appelle l'écaillage. Une fois l'écaillage de la céramique débuté, la pièce se détériore rapidement et n'est plus en mesure de tenir les performances requises.

L'invention vise à proposer un procédé qui permette d'augmenter la durée de vie d'un superalliage revêtu d'une barrière thermique tout en simplifiant la gamme de fabrication de cet ensemble et en diminuant son coût de fabrication.

Ce but est atteint grâce au fait que le superalliage a une composition en masse de 3,5 à 7,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 1,5 à 5,5% Re, 2,5 à 5,5% Ru,

3,5 à 8,5% W, 5 à 6,5% Al, 0 à 2,5% Ti, 4,5 à 9% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et des impuretés éventuelles, et en ce qu'on dépose directement sur ce superalliage une zircone stabilisée avec au moins un oxyde d'un élément
5 choisi dans le groupe constitué des terres rares, ou encore avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde de terre rare, ou enfin avec une combinaison d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde de terre rare.

Le terme "directement" ci-dessus signifie qu'il n'a pas été déposé de
10 sous-couche entre la zircone et le superalliage. Les superalliages à base nickel possédant la composition ci-dessus sont appelés superalliages MCNG, terme qui sera employé dans toute la description ci-dessous.

Grâce aux dispositions ci-dessus, la gamme de fabrication de la barrière thermique est simplifiée. En effet, d'une part on s'affranchit du
15 dépôt de la sous-couche puisque la zircone est déposée directement sur le superalliage ne comportant pas de sous-couche. D'autre part on peut effectuer les perçages juste après l'usinage de la pièce en superalliage MCNG, ces deux opérations (perçage et usinage) s'effectuant de préférence dans le même atelier. Les risques de contamination de la
20 surface du superalliage sont donc minimisés. Après l'opération de perçage, la pièce est directement emmenée dans l'atelier de dépôt de la couche finale de céramique.

Par rapport aux alliages de l'art antérieur, la durée de vie d'un superalliage sur lequel une barrière thermique a été déposée selon le
25 procédé de la présente invention est augmentée. Cela est dû notamment au fait qu'une céramique à base de zircone déposée sur un superalliage MCNG est moins sensible au phénomène d'ondulation de la couche d'alumine, décrit plus haut. En effet, des essais ont montrés que l'oxydation de l'interface entre la zircone et le superalliage MCNG
30 s'effectue de façon plus uniforme et rectiligne que l'oxydation d'une sous-couche classique. La liaison physique entre l'alumine et la céramique concerne de ce fait une plus grande surface que dans le cas de l'AM1.

Avantageusement, le superalliage a une composition en masse de
35 W, 5 à 6,5% Al, 0 à 1,5% Ti, 5 à 6,2% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à

0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et des impuretés éventuelles.

Avantageusement, le superalliage a une composition en masse de 3,5 à 5,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 3,5 à 4,5% Re, 3,5 à 5,5% Ru, 4,5 à 6,5%
5 W, 5,5 à 6,5% Al, 0 à 1% Ti, 4,5 à 5,5% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et des impuretés éventuelles.

Des alliages MCNG nus (sans barrière thermique) de ces compositions présentent une durée de vie supérieure aux autres alliages
10 MCNG nus sur tout l'intervalle [950°C; 1150°]. La même conclusion est donc vraie pour des superalliages de ces compositions sur lesquels une barrière thermique a été déposée selon le procédé de la présente invention par rapport aux autres alliages MCNG sur lesquels une barrière thermique a été déposée selon le procédé de la présente invention.

15 L'invention concerne également une pièce qui, selon l'invention, est constituée d'un superalliage monocristallin ayant une composition en masse de 3,5 à 7,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 1,5 à 5,5% Re, 2,5 à 5,5% Ru, 3,5 à 8,5% W, 5 à 6,5% Al, 0 à 2,5% Ti, 4,5 à 9% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et des
20 impuretés éventuelles, et qu'au moins une partie de sa surface est en contact direct avec une zircone stabilisée avec au moins un oxyde d'un élément choisi dans le groupe constitué des terres rares, ou avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde de terre rare, ou avec une combinaison d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde
25 de terre rare, cette zircone jouant le rôle de barrière thermique.

Ainsi, la zircone stabilisée est en contact direct avec une partie de la surface du superalliage. Le terme "direct" signifie qu'il n'existe pas de sous-couche entre la zircone et la surface du superalliage. On note que
30 lors du dépôt de la céramique puis une fois la pièce en condition de fonctionnement, il se développe à l'interface entre le superalliage et la zircone une couche d'oxydes. Même en présence de cette couche d'oxydes, on considère que la zircone est en contact direct avec le superalliage.

L'invention sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux,
35 à la lecture de la description détaillée qui suit d'un mode de réalisation représenté à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère à la

figure unique annexée qui est une coupe transversale de la surface d'une pièce selon l'invention.

Comme illustré sur la figure unique, un superalliage 10 monocristallin de type MCNG est recouvert d'une céramique qui est une zirconne partiellement ou complètement stabilisée avec au moins un oxyde de terre rare, ou encore avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde de terre rare, ou enfin avec une combinaison d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde de terre rare. Le groupe des terres rares est constitué du cérium, du dysprosium, de l'erbium, de l'euprotium, du gadolinium, de l'holmium, du lanthane, du lutétium, du néodyme, du praséodyme, du prométhium, du samarium, du scandium, du terbium, du thulium, de l'ytterbium, et de l'yttrium.

De préférence, la zirconne peut être stabilisée avec au moins un oxyde d'un élément choisi dans le groupe constitué du dysprosium, de l'erbium, de l'euprotium, du gadolinium, du samarium, de l'ytterbium, de l'yttrium, ou avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde d'un élément de ce groupe, ou avec une combinaison d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde d'un élément de ce groupe.

Plus préférentiellement, la zirconne est stabilisée avec un oxyde d'yttrium.

La céramique est déposée par le procédé connu EBPVD ("Electron Beam Physical Vapor Deposition"). La céramique est fournie sous forme d'une poudre qui, une fois vaporisée par le faisceau d'électrons, vient se condenser sur le superalliage MCNG pour former une couche de céramique 20. A cause de l'utilisation d'un faisceau d'électrons, un vide primaire doit être maintenu dans l'enceinte enfermant le faisceau d'électrons, la céramique à déposer, et le substrat de superalliage MCNG. La couche de céramique 20 déposée par le procédé EBPVD a une structure en colonnes 22 adjacentes sensiblement perpendiculaires à la surface du superalliage 10.

La pièce en superalliage 10 MCNG recouvert de céramique 20 peut être par exemple une aube de turbine haute pression d'une turbomachine. En fonctionnement, c'est-à-dire lorsqu'une telle aube est dans l'environnement agressif des gaz à très haute température (plus de 1500°C) éjectés à haute vitesse, la surface du superalliage s'oxyde progressivement. Il se crée ainsi une couche d'oxydes 15 qui sont des

oxydes d'aluminium (alumine) à l'interface entre le superalliage 10 et la couche de céramique 20, comme représenté sur la figure unique.

Des tests comparatifs ont été effectués par le(s) inventeur(s) entre un superalliage monocristallin AM1 de composition massique 5,22% Al, 6,56% Co, 7,52% Cr, 1,98% Mo, 8,01% Ta, 1,20% Ti et 5,48% W, le reste étant du nickel (aux impuretés près) revêtu avec une sous-couche de NiAlPt (Nickel-Aluminium-Platine) puis une couche de zircone yttriée déposée par EBPVD, et un superalliage MCNG de composition massique 3,96% Cr, 1,05% Mo, 6,04% Al, 0,51% Ti, 5,19% Ti, 5,00% W, 3,99% Re, 4,09% Ru, 0,1% Si, 0,12% Hf revêtu avec une couche de zircone yttriée déposée par EBPVD. Des tests comparatifs ont également été effectués entre ce même superalliage monocristallin AM1 revêtu avec une sous-couche de NiAlPt (Nickel-Aluminium-Platine) puis une couche de zircone stabilisée à l'oxyde de dysprosium déposée par EBPVD, et ce même superalliage MCNG revêtu avec une couche de zircone stabilisée à l'oxyde de dysprosium déposée par EBPVD. Les tests ont consistés à faire oxyder des éprouvettes cylindriques (2 mm d'épaisseur, 25 mm de diamètre) suivant un cycle de maintien dans un four à 1100°C sous air suivi d'un refroidissement sous air pulsé durant 15 minutes. Les résultats qui sont donnés dans le tableau 1 correspondent au nombre de cycles subis par les éprouvettes avant écaillage de la céramique sur une aire supérieure à 20% de la surface initialement recouverte. Ils montrent une durée de vie pour le système {MCNG+zircone stabilisée} selon l'invention supérieure à celle du système classique {AM1+NiAlPt+zircone stabilisée}.

Pour ces essais, la teneur massique de l'oxyde de terre rare dans la zircone était respectivement de 6,8% Y_2O_3 et 27,3% Dy_2O_3 .

Il est à noter que ces résultats montrent aussi un très bon comportement sous oxydation d'une couche en zircone stabilisée par un autre oxyde que l'oxyde d'yttrium (dans notre cas par un oxyde de dysprosium), cette couche étant déposée sans couche de zircone stabilisée par oxyde d'yttrium intermédiaire.

En effet, jusqu'à présent, l'utilisation de zircone stabilisée par un oxyde autre que l'oxyde d'yttrium nécessitait un dépôt en bicouche : une couche de quelques dizaines de micromètres de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium sur laquelle était déposée la céramique désirée. En effet, les tentatives de dépôt de zircone stabilisée par un autre oxyde que

l'oxyde d'yttrium directement sur tout substrat en superalliage de base nickel revêtu d'une sous-couche de type NiAlPt s'étaient révélées décevantes en terme de tenue en oxydation cyclée. En revanche, grâce à ses très bonnes propriétés mécaniques (ténacité élevée) la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium résistait aux contraintes.

Tableau 1

Alliage	Sous-couche	Céramique	Durée de vie (nombre de cycles)
AM1	NiAlPt	zircone + oxyde d'yttrium	1050
AM1	NiAlPt	zircone + oxyde de dysprosium	60
MCNG	—	zircone + oxyde d'yttrium	>4500
MCNG	—	zircone + oxyde de dysprosium	3200

10 La pièce en superalliage MCNG recouvert d'une couche de zircone stabilisée selon l'invention peut être utilisée dans une turbomachine terrestre ou aéronautique. Notamment, cette pièce peut être utilisée dans les turboréacteurs d'avion. Elle peut également être utilisée dans toute machine où ses performances mécanique à haute température sont nécessaires.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt d'une barrière thermique sur un superalliage (10) monocristallin, caractérisé en ce que ledit superalliage (10) a une composition en masse de 3,5 à 7,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 1,5 à 5,5% Re, 2,5 à 5,5% Ru, 3,5 à 8,5% W, 5 à 6,5% Al, 0 à 2,5% Ti, 4,5 à 9% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et des impuretés éventuelles, et en ce qu'on dépose directement sur ce superalliage une zircone (20) stabilisée avec au moins un oxyde d'un élément choisi dans le groupe constitué des terres rares, ou avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde de terre rare, ou avec une combinaison d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde de terre rare .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit superalliage (10) a une composition en masse de 3,5 à 5,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 4,5 à 5,5% Re, 2,5 à 5,5% Ru, 4,5 à 6,5% W, 5 à 6,5% Al, 0 à 1,5% Ti, 5 à 6,2% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et des impuretés éventuelles.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit superalliage (10) a une composition en masse de 3,5 à 5,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 3,5 à 4,5% Re, 3,5 à 5,5% Ru, 4,5 à 6,5% W, 5,5 à 6,5% Al, 0 à 1% Ti, 4,5 à 5,5% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément à 100% étant constitué par Ni et des impuretés éventuelles.

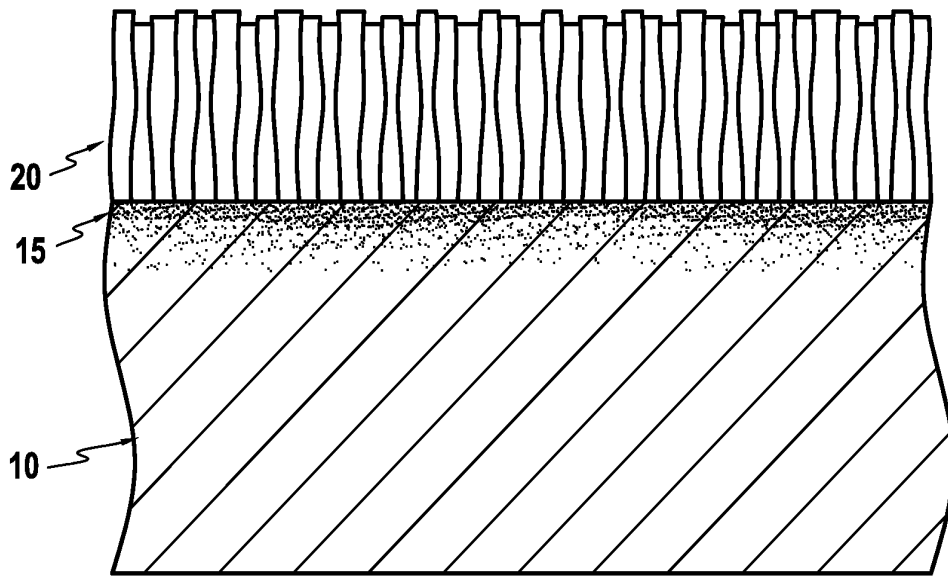
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite zircone (20) est stabilisée avec au moins un oxyde d'un élément choisi dans le groupe constitué du dysprosium, de l'erbium, de l'euprium, du gadolinium, du samarium, de l'ytterbium, de l'yttrium, ou avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde d'un élément de ce groupe, ou avec une combinaison d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde d'un élément de ce groupe.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la zircone (20) est stabilisée avec un oxyde d'yttrium.

6. Pièce caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un superalliage (10) monocristallin ayant une composition en masse de 3,5 à 7,5% Cr, 0 à 1,5% Mo, 1,5 à 5,5% Re, 2,5 à 5,5% Ru, 3,5 à 8,5% W, 5 à 6,5% Al, 0 à 2,5% Ti, 4,5 à 9% Ta, 0,08 à 0,12% Hf, 0,08 à 0,12% Si, le complément

- à 100% étant constitué par Ni et des impuretés éventuelles, et en ce qu'au moins une partie de sa surface est en contact direct avec une zircone (20) stabilisée avec au moins un oxyde d'un élément choisi dans le groupe constitué des terres rares, ou avec une combinaison d'un oxyde de tantale et d'au moins un oxyde de terre rare, ou avec une combinaison
- 5 d'un oxyde de niobium et d'au moins un oxyde de terre rare, cette zircone jouant le rôle de barrière thermique.
7. Aube de turbine caractérisée en ce qu'elle comprend une pièce selon la revendication 6.
- 10 8. Turbomachine caractérisée en ce qu'elle comprend une aube de turbine selon la revendication 7.

1/1





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 693149
FR 0754156

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 201 778 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 2 mai 2002 (2002-05-02) * page 2, alinéas 32-35,49 - page 4 * -----	1-8	C23C28/00 C22C19/05 C23C4/02 F01D5/28 F01D9/02
Y	EP 0 971 041 A (ONERA (OFF NAT AEROSPATIALE) [FR]) 12 janvier 2000 (2000-01-12) * pages 2-8; revendications 1-6 * -----	1-8	
Y	LECLERCQ B ET AL: "Thermal conductivity of zirconia-based ceramics for thermal barrier coatings" CIMTEC. INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS AND FORUM ON NEW MATERIALS, vol. 32, no. 10, 2002, pages 365-372, XP008029240 * le document en entier * -----	1-8	
A	RAGHAVAN S ET AL: "Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides" ACTA MATERIALIA, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 49, no. 1, 8 janvier 2001 (2001-01-08), pages 169-179, XP002275560 ISSN: 1359-6454 * le document en entier * -----	1-8	
A	FR 2 780 983 A (SNECMA [FR]) 14 janvier 2000 (2000-01-14) -----	-/--	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C22C C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 novembre 2007		Chebelev, Alice	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 693149
FR 0754156

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>KIM D-J ET AL: "Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal ZrO₂ in the system ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, vol. 74, no. 12, décembre 1991 (1991-12), pages 3061-3065, XP002275561 ISSN: 0002-7820</p> <p style="text-align: center;">-----</p>		
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		22 novembre 2007	Chebelev, Alice
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0754156 FA 693149**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22-11-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1201778 A	02-05-2002	AT 301203 T	15-08-2005
		CN 1357642 A	10-07-2002
		DE 60112382 D1	08-09-2005
		DE 60112382 T2	01-06-2006
		JP 2002167636 A	11-06-2002
		KR 20020033576 A	07-05-2002
		MX PA01011048 A	12-08-2004
		US 2005271886 A1	08-12-2005

EP 0971041 A	12-01-2000	AT 225410 T	15-10-2002
		CA 2276154 A1	07-01-2000
		DE 69903224 D1	07-11-2002
		DE 69903224 T2	11-12-2003
		ES 2181375 T3	16-02-2003
		FR 2780982 A1	14-01-2000
		JP 3902714 B2	11-04-2007
		JP 2000034531 A	02-02-2000

FR 2780983 A	14-01-2000	AUCUN	
