

(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2019-507083

(P2019-507083A)

(43) 公表日 平成31年3月14日(2019.3.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO 1 B 21/06 (2006.01)</b>	CO 1 B 21/06 Z	4 G O 7 2
<b>CO 4 B 35/591 (2006.01)</b>	CO 4 B 35/591	
<b>CO 4 B 35/80 (2006.01)</b>	CO 4 B 35/80 6 O O	
<b>CO 4 B 41/87 (2006.01)</b>	CO 4 B 41/87 P	
<b>CO 1 B 21/068 (2006.01)</b>	CO 1 B 21/068 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-532592 (P2018-532592)	(71) 出願人	512162432
(86) (22) 出願日	平成28年12月20日 (2016.12.20)		サフラン セラミクス
(85) 翻訳文提出日	平成30年8月10日 (2018.8.10)		フランス 33185 ル アイラン リ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2016/053563		ユ ドゥ トゥバン レ サンク シュマ
(87) 国際公開番号	W02017/109373		ン
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		Rue de Touban Les C
(31) 優先権主張番号	1562929		inq Chemins 33185 L
(32) 優先日	平成27年12月21日 (2015.12.21)		E HAILLAN FRANCE
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(71) 出願人	501089863
			サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ
			ルシェサイアンティフィク (セエヌエール
			エス)
			フランス国, エフ-75016 パリ, リ
			ユ ミッシェル アンジュ3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学反応からセラミックを製造する方法

## (57) 【要約】

本発明は、セラミック材料を製造する方法に関し、その方法は、以下の工程：

少なくとも金属間化合物の第一の粉末と反応性気相との間で第一の化学反応を行うことによってセラミック材料を形成する工程であって、第一の化学反応の過程で、液相が第一の粉末の粒の周囲に存在し、前記気液相は、金属化合物の第二の粉末から、第二の粉末を溶解することによって得られるか、又は第一の粉末の少なくとも1つの元素と第二の粉末の少なくとも1つの金属元素との間の第二の化学反応の結果として得られ、第一の粉末の溶解を回避するのに十分に低い運転温度が、セラミック材料の形成の過程で掛けられる、工程、を含む。

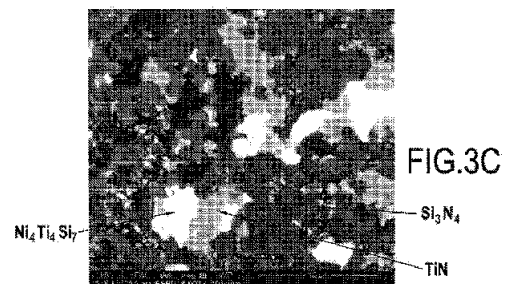


FIG.3C

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の工程：

少なくとも金属ニケイ化物の第一の粉末と反応性気相との間で第一の化学反応を行うことによってセラミック材料を形成する工程であって、前記第一の化学反応の過程で、第二の粉末から得られる液相が前記第一の粉末の粒の周囲に存在し、前記第一の粉末の溶融を回避するのに十分に低い運転温度が、前記セラミック材料の形成の過程で掛けられ、以下の 2 つの特徴：

前記第二の粉末が、ニッケルの粉末であり、前記液相が、前記第一の粉末の少なくとも 1 つの元素と前記第二の粉末の前記ニッケルとの間の第二の化学反応の結果として得られること；又は

前記第二の粉末が、アルミニウムとケイ素との合金の粉末であり、前記液相が、アルミニウムとケイ素との前記合金による溶融によって得られること、  
のうちの 1 つが当てはまる、工程  
を含む、セラミック材料を製造する方法。

## 【請求項 2】

前記第一の粉末が、 $TiSi_2$  の粉末、 $CrSi_2$  の粉末、 $ZrSi_2$  の粉末、又は  $VSi_2$  の粉末であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記第一の粉末が、 $TiSi_2$  の粉末であり、前記第二の粉末が、ニッケルの粉末であることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記第一の粉末が、 $ZrSi_2$  の粉末であり、前記第二の粉末が、アルミニウムとケイ素との合金の粉末であることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記第二の粉末が、実質的に 13 重量%のケイ素を含むアルミニウムとケイ素との合金  $AlSi13$  の粉末であることを特徴とする、請求項 1、2、及び 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記第一の化学反応を開始する前において、前記第一の粉末の材料の量が、前記第二の粉末の材料の量よりも多いことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記第一の化学反応の開始前において、以下の条件：

(前記第一の粉末の材料の量)を(前記第一の粉末の材料の量プラス前記第二の粉末の材料の量)で除した比が、82.5%よりも大きく、92.5%よりも小さいこと；及び

(前記第二の粉末の材料の量)を(前記第一の粉末の材料の量プラス前記第二の粉末の材料の量)で除した比が、7.5%よりも大きく、17.5%よりも小さいこと、  
を満たすことを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記第一の化学反応が、窒化反応であり、前記反応性気相が、元素 N を含むことを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記第一の化学反応が、炭化反応であり、前記反応性気相が、元素 C を含むことを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記反応性気相が、以下の気体： $NH_3$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、気体炭化水素、又はテトラメチルシランのうちの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

10

20

30

40

50

前記運転温度が、1150 以下であることを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記第一の化学反応が、3 m b a r ( 0 . 3 k P a ) から 1 0 b a r ( 1 0 0 0 k P a ) の範囲内にある圧力で行われることを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

請求項1から12のいずれか一項に記載の方法を行うことによってセラミックマトリックス複合材料パーツを製造する方法であって、前記第一の化学反応を行うことによって繊維プリフォームの細孔中に前記セラミックマトリックスを形成する工程を含む、方法。

10

【請求項14】

前記繊維プリフォームが、S i - C - Oセラミック繊維を含むことを特徴とする、請求項13項に記載の方法。

【請求項15】

請求項1から12のいずれか一項に記載の方法を行うことによってセラミック材料ブロックを製造する方法であって、前記第一の化学反応を行うことによって前記ブロックを形成する工程を含む、方法。

【請求項16】

請求項1から12のいずれか一項に記載の方法を行うことによってセラミック材料コーティングによって面がコーティングされたパーツを製造する方法であって、前記第一の化学反応を行うことによって前記パーツの前記面に前記コーティングを形成する工程を含む、方法。

20

【請求項17】

請求項1から12のいずれか一項に記載の方法を少なくとも行うことによってターボ機械要素を製造する工程、及び続いて、このようにして製造された前記要素を、前記ターボ機械を得る目的で、1つ以上の他の要素と共に組み立てる工程を含む、ターボ機械を製造する方法。

【請求項18】

本質的にT i N、S i <sub>3</sub> N<sub>4</sub>、及びN i <sub>4</sub> T i <sub>4</sub> S i <sub>7</sub>を含み、1%以下である残留遊離ケイ素の重量含有量を示す、セラミック材料。

30

【請求項19】

繊維強化材；及び

前記繊維強化材の細孔中に存在し、請求項18に記載のセラミック材料を含むマトリックスを備えたセラミックマトリックス複合材料パーツ。

【請求項20】

請求項18に記載のセラミック材料、及び/又は請求項19に記載のパーツを含むターボ機械。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、セラミック材料を製造する方法に関し、さらに、そのような方法を行うことによって得ることができる製品にも関する。

【背景技術】

【0002】

化学気相浸透(C V I)法は、繊維プリフォームを緻密化するための方法として知られている。このタイプの方法は、プリフォームを緻密化する目的で、材料形成のためのすべての元素を含有する気体混合物を多孔質プリフォーム内に浸透させることに本質的に基づいている。例えば、このタイプの方法は、仏国特許出願公開第2784695号明細書の特許出願に記載されている。化学気相浸透は、化学蒸着(C V D)の技術から誘導される

50

ものであり、経時で一定である堆積速度を有する。これは、材料に良好な特性を付与する方法である。しかしながら、均一であるセラミックマトリックス複合材料（CMC）を得ると同時に、プリフォームの周辺部での早期の閉塞を回避するためには、成長速度を低下させる目的で、低い圧力、及び比較的低い温度（1100）での運転が必要であり得る。このことは、CMCパーツのための製造時間が長くなることに繋がり、方法が高コストとなる。気体がコアへアクセスできるように、周辺部の細孔を再度開く目的で、機械加工が必要であり得る。しかしながら、多孔度が10%から15%に近い値に達すると、マクロ細孔が存在することから、マトリックスの緻密化は停止し得る。

#### 【0003】

また、スラリー又はセラミック又はゾルゲル技術も知られており、これは、繊維プリフォームをスラリー又はゾル（サブマイクロメートル寸法のセラミック粒子、焼結助剤、及び液体溶媒の混合物）で含浸し、続いて乾燥し、全体を加圧下において1600 から1800 で焼結することに本質的に基づいている。例えば、そのような方法は、欧州特許第0675091号明細書、及びJ. Magnant, L. Maille, R. Pailier, J.-C. Ichard, A. Guette, F. Rebillat, E. Philippeによる「Carbon fiber / reaction-bonded carbide matrix for composite materials - Manufacture and characterization」と題するJ. Europ. Ceram. Soc. 32 (16) 2012, p. 4497 - 4505に発表された論文に記載されている。しかしながら、カーボンキセロゲルの作製は、CMR（発がん性、変異原性、又は生殖毒性）として分類される物質を用いることを含む場合があり、このことによって、工業的生産が困難となり得る。

#### 【0004】

様々な公知の技術が、独立して用いられ得るか、又はそうでなければ、ハイブリッド法を形成する目的で、互いに組み合わせられ得る。ハイブリッド法の様々な例を以下に記載する。

#### 【0005】

スラリー技術（焼結助剤なし）を気相技術と組み合わせたスラリー及びCVIハイブリッド法が知られている。繊維プリフォームをスラリーで含浸した後、マトリックスは、続いて、未焼成複合体を用いた従来のCVIによって緻密化され得る。しかしながら、凝集した（サブ）マイクロメートル粉末の稠密度が高いために、良好な浸透が阻止される。材料のコアは、材料の周辺部で細孔が早期に閉塞されることから、緻密化が不良となる。反応性種は、小細孔中に進入することが困難となって、その濃度は、周辺部からコアに向かって非常に急激に低下し、それによって、固結層の成長が大きく遅延され、そして阻害される。Tang et al. (S. F. Tang, J. Y. Deng, S. J. Wang, W. C. Liu, K. Yang) "Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites" Materials Science and Engineering A 465 (2007) pp. 1 - 7) は、しかしながら、熱分解炭素CVIによって固結されたZrB<sub>2</sub>、SiC、HfC、及びTaCのマイクロメートル粉末の圧粉体から複合体を作製した。そのような状況下では、連続マトリックス相は、熱分解炭素から構成される。従来のCVIをパルスCVIに置き換えることによって、ミリメートル厚さの圧粉体を形成するマイクロメートル粉末（4マイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）から5 $\mu\text{m}$ ）を固結することが可能である（N. K. Sugiyama and Y. Ohsawa "Consolidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder - preform by infiltration of BN using the pulse CVI process" Journal of Materials Science Letters 7 (1988) pp. 1221 - 1224)。圧粉体に対するパージ及び充填により、コアと周辺部との間の気体種の自然の濃度勾配を、周期的に低減することが可能である。しかし、サブマイクロメートル粉末に対する実現性は報告されておらず、この方法は、工業化が困難で

10

20

30

40

50

あると思われる。

【0006】

プレセラミックスラリー及び樹脂ハイブリッド法では、含浸粉末及びプレセラミック樹脂からマトリックスを作製することが可能である(Peter Greil, Net shape manufacturing of polymer derived ceramics, J. Europ. Ceram. Soc. 18 1998 pp. 1905 - 1914)。粉末体積の増加によって、部分的に、熱分解の過程での樹脂体積の収縮を相殺することが可能である。

【0007】

最近、プリフォーム内に含浸された粉末を気体と反応させることで体積を膨張させることによってマトリックスを作製するための研究が行われた(Matrices nanostructures elaborées par voie liquide: application aux composites a matrice ceramique [Nanostructured matrices prepared by liquid technique: application to ceramic matrix composites], Thesis 4323 Université Bordeaux 1, 2011及びL. Maille, M. A. Dourges, S. Le Ber, P. Weisbecker, F. Teyssandier, Y. Le Petitcorps, R. Pailleur, "Study of the nitridation process of  $TiSi_2$  powder", Applied Surface Science 260 (2012), pp. 29 - 31)。これまでに研究されてきた系は、標準圧力での二窒素による $TiSi_2$ 粉末の窒化であり、それによって、60%のオーダーという最も大きい体積増加の1つが得られる。この研究において、目的は、1100 超で不安定であるNicalon(登録商標)繊維を用いることによって低コストのマトリックスを作製することであり、窒化の過程で用いた処理温度は、1100 以下であった。この研究から、そのような条件下では、粉末の窒化は、比較的遅く、不完全であることが示された。問題は、遅い変換速度に起因するケイ素の窒化に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、工業的スケールでの使用に適し、比較的低い処理温度を用いることが可能である低コストでセラミック材料を製造する新規な方法を有することが求められている。

【0009】

特に、工業的スケールで用いることができ、比較的低いコスト及び運転温度を示す繊維プリフォームを緻密化する新規な方法を有することが求められている。

【0010】

また、用いられる化学反応が完了する低コストでセラミック材料を製造する新規な方法を有することも求められている。

【0011】

また、得られる材料が残留遊離ケイ素を実質的に含まないセラミック材料を製造する新規な方法を有することも求められている。

【0012】

また、非常に十分な機械的特性及び均一なマイクロ構造を示す新規なセラミック材料を有することも求められている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

この目的のために、第一の態様では、本発明は、セラミック材料を製造する方法を提供し、その方法は、以下の工程：

少なくとも金属二ケイ化物の第一の粉末と反応性気相との間で第一の化学反応を行うこ

10

20

30

40

50

とによってセラミック材料を形成する工程であって、第一の化学反応の過程で、第二の粉末から得られる液相が第一の粉末の粒の周囲に存在し、第一の粉末の溶融を回避するのに十分に低い運転温度が、セラミック材料の形成の過程で掛けられ、以下の2つの特徴：

第二の粉末が、ニッケルの粉末であり、液相が、第一の粉末の少なくとも1つの元素と第二の粉末のニッケルとの間の第二の化学反応の結果として得られること；又は

第二の粉末が、アルミニウムとケイ素との合金の粉末であり、液相が、アルミニウムとケイ素との前記合金による溶融によって得られること、  
のうちの1つが当てはまる、工程を含む。

【0014】

金属ニケイ化合物が、化学式  $MSi_2$  を有する化合物であり、式中、Mは、金属元素であり、Mは、例えば、遷移金属であってよい。例えば、第一の粉末は、 $TiSi_2$  の粉末、 $CrSi_2$  の粉末、 $ZrSi_2$  の粉末、又は  $VSi_2$  の粉末であってよい。

【0015】

本発明において、第二の粉末は、反応性気相と第一の粉末との間の反応を促進する。第一の化学反応の過程で、第一の粉末は、1つ以上の新しい相（窒化物、酸化物、炭化物など）を形成することによって体積を膨張させ、それによって、セラミック材料を生成する。第一の化学反応の過程で液相が得られるように作用する本発明に従う第二の粉末の使用は、有利には、試薬のより高い拡散を促進し、その結果として、反応生成物の迅速な結晶成長を促進することによって、第一の化学反応の速度を加速させるように作用する。そのような第二の粉末の使用は、比較的低い運転温度を用いているにも関わらず、第一の化学反応を加速するように作用する方策を構成する。このことは、有利には、低い実施コストを示すと同時に、化学反応を比較的迅速に行うことを可能とするセラミック材料を製造する方法を提供するように作用する。加えて、本発明は、有利には、1つ以上の熱安定相を形成し、完了する化学反応が得られるように作用し得る。さらに、形成されるセラミック材料は、その中にいかなる粒子状強化剤も分散される必要がない。

【0016】

アルミニウムとケイ素との合金の溶融によって液相が形成される場合、アルミニウムとケイ素との前記合金は、運転温度で液相を形成するのに十分に低い溶融温度を示すように選択される。この目的のために、運転温度、並びに第一の粉末及び反応性気相の化学的性質が選択されると、第一の化学反応の過程で液相を得るのに十分に低い溶融温度を有するアルミニウムとケイ素との合金を選択するには、それで充分である。例えば、そのような実施は、以下で詳細に述べる  $ZrSi_2$  及び  $AlSi_3$  合金系に相当し得る。アルミニウムとケイ素との合金の溶融によって液相が形成される場合、前記合金は、第一の粉末を反応性気相で処理する過程で、又は第一の化学反応の開始前に行われる予備熱処理の過程で溶融し得る。

【0017】

液相が第二の化学反応の結果として形成される場合、第一の粉末とニッケルの第二の粉末との間の直接の化学反応が存在し得る。そのような状況下では、第一の粉末及びニッケルの第二の粉末を含む混合物が、第一の化学反応の前に得られる。変形例として、ニッケルの第二の粉末が、溶融ニッケルを形成するためにまず溶融され、次に、第一の粉末が、溶融ニッケルによって含浸され、それによって、第二の化学反応が行われて、液相が形成される。

【0018】

液相が第二の化学反応の結果として形成される場合、液相は、第一の粉末の少なくとも1つの元素及びニッケルを含む。そのような状況下では、液相は、少なくとも第一の粉末のケイ素と第二の粉末のニッケルとの間の化学反応の結果として得られ得る。そのような状況下では、液相は、少なくともニッケル及びケイ素を含み得る。液相はまた、第一の粉末のケイ素、第一の粉末の金属元素M、及び第二の粉末のニッケルの間の化学反応の結果としても得られ得る。そのような状況下では、液相は、少なくともニッケル、金属元素M

10

20

30

40

50

、及びケイ素を含み得る。例えば、 $TiSi_2$ の第一の粉末及びニッケルの第二の粉末に相当する系の場合、液相は、少なくともケイ素、ニッケル、及びチタンを含む。

【0019】

液相が第二の化学反応の結果として形成される場合、第二の粉末を構成するニッケルは、第一の粉末の少なくとも1つの他の元素を伴う場合、運転温度での液相の形成を示す状態図を有する系を形成する。例えば、 $TiSi_2$ の第一の粉末及びニッケルの第二の粉末に相当する系の場合、 $Ni-Si$ 系の二元状態図は、956 から液相の形成を示し(図1参照)、1100 での $Ni-Ti-Si$ 系の三元状態図も、液相形成の可能性を示している(図2参照)。したがって、例えば、1100 の運転温度では、ニッケルの第二の粉末を $TiSi_2$ の第一の粉末と共に用いることによって、第一の化学反応の過程で液相を存在させることが可能となる。したがって、状態図から、各対象となる系について、液相が第二の化学反応の結果として形成される場合に、液相を得るのに必要とされる構成成分の相対的含有量を識別することが可能となる。

10

【0020】

液相が第二の化学反応の結果として形成される場合、第二の粉末のニッケルは、ケイ素を伴う場合、状態図が運転温度において液相の形成を示す系を形成し得る。

【0021】

液相が第二の化学反応の結果として形成される場合、第二の粉末のニッケルは、第一の粉末の金属元素を伴う場合、状態図が運転温度において液相の形成を示す系を形成し得る。

20

【0022】

好ましくは、第一の粉末は、 $TiSi_2$ の粉末であってよく、第二の粉末は、ニッケルの粉末であってよい。この系の場合、液相は、第二の化学反応を行う結果として得られる。

【0023】

そのような系は、上記で説明したように、 $Ni-Si$ 系内に低い溶融点が存在することから、特に有利である。加えて、この系では、有利には、完全である変換、及び均一であるマイクロ構造に伴って充分である機械的特性を示すセラミック材料を得ることを可能とし得る。加えて、第一の粉末と反応性気相との反応は、有利には、ケイ素リッチの液相が粒の周囲に得られ、それによって、反応性種の拡散が補助されるように作用するニッケルの第二の粉末を用いることによって促進される。

30

【0024】

例えば、この系で用いられる反応性気相は、元素Nを含んでいてよく、例えば、 $N_2$ を含んでいてよい。これにより、 $TiN$ 、 $Si_3N_4$ 、及び $Ni_4Ti_4Si_7$ を本質的に含む(すなわち、90重量%超を構成する)材料が得られる。第一の化学反応の結果としての体積の増加は、40%以上であり得るものであり、例えば、約50%であり得る。さらに、 $Ni_4Ti_4Si_7$ 化合物の形成は、この化合物が、耐熱性化合物であり、抗酸化性物質である限りにおいて、有利である。

【0025】

実施において、第一の化学反応の開始前における第一の粉末の材料の量は、第二の粉末の材料の量よりも多くてよい。

40

【0026】

「材料の量」の用語は、モル(mol)で測定した場合の材料の量を意味するために用いられる。

【0027】

この特徴は、第一の化学反応の開始前に、第一の粉末が、第二の粉末の原子分率よりも大きい原子分率で存在することを意味する。

【0028】

第一の化学反応の開始前において、以下が適用され得る：

(第一の粉末の材料の量)を(第一の粉末の材料の量プラス第二の粉末の材料の量)で

50

除した比が、 $82.5\%$ よりも大きく、 $92.5\%$ よりも小さいこと；及び

(第二の粉末の材料の量)を(第一の粉末の材料の量プラス第二の粉末の材料の量)で除した比が、 $7.5\%$ よりも大きく、 $17.5\%$ よりも小さいこと。

【0029】

第一の化学反応の開始前における(第一の粉末の材料の量)を(第一の粉末の材料の量プラス第二の粉末の材料の量)で除した比は、 $85\%$ から $90\%$ の範囲内にあってよい。

【0030】

第一の化学反応の開始前における(第二の粉末の材料の量)を(第一の粉末の材料の量プラス第二の粉末の材料の量)で除した比は、 $10\%$ から $15\%$ の範囲内にあってよい。

【0031】

用いられる第一及び第二の粉末の量に関するそのような比は、第一の粉末が、 $TiSi_2$ の粉末であり、第二の粉末が、ニッケルの粉末である場合に特に妥当であり得る。

【0032】

変形例において、第一の粉末は、 $CrSi_2$ の粉末であってよく、第二の粉末は、ニッケルの粉末であってよい。変形例において、第一の粉末は、 $VSi_2$ の粉末であってよく、第二の粉末は、ニッケルの粉末であってよい。これら2つの系において、液相は、第二の化学反応を行う結果として得られる。

【0033】

これらの後者の2つの系で用いられる反応性気相は、例えば、元素N又は元素Cを含んでいてよく、例えば、気相は、場合によっては、 $N_2$ 又は $CH_4$ を含む。

【0034】

実施において、第二の粉末は、 $AlSi13$ 合金(実質的に $13$ 重量%のケイ素を有するアルミニウムとケイ素との合金)の粉末であってよい。

【0035】

好ましくは、第一の粉末は、 $ZrSi_2$ の粉末であってよく、第二の粉末は、アルミニウムとケイ素との合金の粉末であってよく、そのような状況下では、第二の粉末は、例えば、 $AlSi13$ 合金( $AlSi13$ )の粉末であってよい。

【0036】

この系は、有利には、完全である変換、及び均一であるマイクロ構造と共に充分である機械的特性を示すセラミック材料が得られるように作用する。加えて、有利には、第一の粉末と反応性気相との反応は、液相が粒の周囲に得られ、それによって、反応性種の拡散が補助されるように作用する $AlSi13$ 合金の第二の粉末を用いることによって促進される。

【0037】

上記で述べたように、第一の粉末が $ZrSi_2$ の粉末であり、第二の粉末が $AlSi13$ 合金の粉末である場合、液相は、 $AlSi13$ 合金の溶融によって形成される。 $AlSi13$ 合金は、 $577$ の融点を示す。

【0038】

この系で用いられる反応性気相は、元素Nを含んでいてよく、例えば、 $N_2$ である。

【0039】

変形例において、第一の粉末は、 $VSi_2$ の粉末であってよく、第二の粉末は、 $AlSi13$ 合金の粉末であってよい。そのような状況下では、液相は、やはり $AlSi13$ 合金の溶融によって形成される。

【0040】

この系で用いられる反応性気相は、元素N又は元素Cを含んでいてよく、例えば、気相は、場合によっては、 $N_2$ 又は $CH_4$ を含む。

【0041】

上記で述べたように、反応性気相は、元素N又は元素Cを含んでいてよい。気相が元素Nを含む場合、第一の化学反応は、窒化反応である。気相が元素Cを含む場合、第一の化学反応は、炭化反応である。実施において、反応性気相は、以下の気体： $NH_3$ 、 $N_2$ 、

10

20

30

40

50



O<sub>2</sub>、気体炭化水素、例えば、CH<sub>4</sub>、又はテトラメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)のうちの少なくとも1つを含んでいてよい。気体炭化水素及びテトラメチルシランは、炭化を起こすように作用し得る。

【0042】

有利には、形成されるセラミック材料は、1%以下である残留遊離炭素の重量含有量を示し得る。

【0043】

この1%の閾値は、それより下ではX線回折(XRD)によってセラミック材料中に残留遊離ケイ素が検出され得ない閾値に相当する。

【0044】

実施において、運転温度は、1150以下であってよく、又は実際には1100であってよい。そのような温度値を用いることが有利であり得るのは、例えば、本発明の方法を行うことによってセラミックマトリックスを形成することが所望され、繊維強化材が、Nicalon(登録商標)繊維など、そのような温度がその繊維の劣化を回避するものであるSi-C-O繊維を含む場合である。しかしながら、本発明は、そのような運転温度値で行われることに限定されない。

【0045】

実施形態では、第一の化学反応は、3ミリバール(mbar)(0.3kPa)から10bar(1000kPa)の範囲内にある圧力で行われてよい。この圧力は、例えば、3mbar(0.3kPa)から常圧(1.01325bar(101.325kPa))の範囲内にあってよく、又は変形例において、それは、常圧から10bar(1000kPa)の範囲内にあってもよい。

【0046】

実施形態では、特に、本発明の方法を行うことによってセラミックマトリックスを形成することが望ましい場合、用いられる第一及び第二の粉末の各々における粒の平均サイズは、1μm以下であってよい。

【0047】

特に断りのない限り、「平均サイズ」の用語は、D50として知られる半母集団統計学的粒度分布(half-population statistical grain size distribution)によって与えられる寸法を意味するために用いられる。

【0048】

本発明は、セラミックマトリックス複合材料パーツを製造する方法も提供し、この方法は、以下の工程を含む：

繊維プリフォームの細孔中にセラミックマトリックスを形成する工程であって、セラミックマトリックスは、上記で述べた方法を行うことによって形成される、工程。セラミックマトリックスは、この場合、第一の化学反応の結果として形成される。

【0049】

そのような状況下では、本発明を行うことは、比較的低い温度(例：1100以下)でセラミックマトリックスを作製することが可能となり、したがって、繊維強化材の繊維も、存在する場合は中間相コーティングも損傷させることなく、同時に前記繊維強化材の細孔を膨張性である化学反応を行う結果として充填もする方法を利用可能とすることができる限りにおいて、特に有利である。したがって、有利には、非常に低い多孔度を示すセラミックマトリックス複合材料を得ることが可能である。加えて、本発明が行われてセラミックマトリックスが形成される場合、それは、有利には、比較的低コストの方法を行うことによって、例えば窒化物、炭化物、ホウ化物、又は酸化物から成る緻密で均一であるマトリックスが作製されるように作用する。

【0050】

実施において、繊維プリフォームは、複数のセラミック繊維及び/又は炭素繊維を含み得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

セラミック繊維としては、窒化物型の繊維、炭化物型の繊維、例えば、炭化ケイ素繊維、酸化物型の繊維、又はそのような繊維の混合物が挙げられ得る。例えば、炭化ケイ素繊維は、酸素を含んでいてよく、 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}$  繊維であってよい。

## 【 0 0 5 2 】

実施において、繊維プリフォームの繊維は、中間相コーティングでコーティングされていてよい。

## 【 0 0 5 3 】

中間相コーティングは、熱分解炭素 (PyC)、BC、又はBNを含んでいてよく、特には、熱分解炭素 (PyC)、BC、又はBNから成っていてよい。

10

## 【 0 0 5 4 】

しかしながら、本発明は、繊維プリフォームの細孔中にセラミックマトリックスを形成することに限定されない。

## 【 0 0 5 5 】

詳細には、本発明はまた、面がセラミック材料コーティングでコーティングされたパーツを製造する方法も提供し、その方法は、上記で述べた方法を行うことによって、パーツの面に前記コーティングを形成する工程を含む。そのような状況下では、コーティングは、第一の化学反応の結果として形成される。

## 【 0 0 5 6 】

そのような状況下では、パーツは、複合材料から、例えば、セラミックマトリックス複合材料から構成されていてよい。

20

## 【 0 0 5 7 】

この方法で得られるコーティングは、例えば、パーツを酸化から保護するように作用する環境バリアを形成し得る。このコーティングはまた、熱バリア、又は下地パーツの面を平滑化するように作用する平滑化コーティングも形成し得る。

## 【 0 0 5 8 】

本発明はまた、セラミック材料のブロックを製造する方法も提供し、この方法は、上記で述べた方法を行うことによって前記ブロックを形成する工程を含む。したがって、ブロックは、第一の化学反応の結果として形成される。この方法で形成されるブロックは、いかなる形状であってもよい。

30

## 【 0 0 5 9 】

本発明はまた、ターボ機械を製造する方法も提供し、上記で述べた方法を少なくとも行うことによってターボ機械要素を製造する工程、及び続いて、このようにして製造された前記要素を、ターボ機械を得る目的で、1つ以上の他の要素と共に組み立てる工程を含む。

## 【 0 0 6 0 】

そのようなターボ機械は、航空エンジンの不可欠な部分を形成し得る。例えば、上記で挙げたターボ機械要素は、ターボ機械の後部体、例えば、航空エンジンの後部体を構成し得る。

## 【 0 0 6 1 】

本発明はまた、本質的に $\text{TiN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、及び $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ を含み、1%以下である残留遊離ケイ素の重量含有量を示すセラミック材料も提供する。

40

## 【 0 0 6 2 】

この材料は、上記で述べた方法を行うことによって得られ得る。

## 【 0 0 6 3 】

本発明はまた：

繊維強化材；及び

繊維強化材の細孔中に存在し、上記で定める通りのセラミック材料を含むマトリックスを備えたセラミックマトリックス複合材料パーツも提供する。

## 【 0 0 6 4 】

50

本発明はまた、そのようなセラミック材料及び／又はそのようなセラミックマトリックス複合体パーツを含むターボ機械も提供する。

【0065】

本発明はまた、そのようなセラミック材料及び／又はそのようなセラミックマトリックス複合体パーツを含む航空エンジンも提供する。

【0066】

他の特徴及び利点は、添付の図面を参照して与えられる以下の記述から明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】図1は、Ni-Si系の二元状態図である。

10

【図2】図2は、Ni-Si-Ti系の1100での三元状態図である。

【図3】図3Aから3Cは、本発明の方法を行った後に得られたセラミック材料の写真である。

【図4】図4は、本発明の方法を行った後に得られたセラミック材料のXRDのチャートである。

【図5A】図5Aは、セラミックマトリックスを形成するために本発明の方法を行った後に形成された繊維プリフォームの繊維、中間相、及びマトリックスを示す写真である。

【図5B】図5Bは、セラミックマトリックスを形成するために本発明の方法を行った後に形成された繊維プリフォームの繊維、中間相、及びマトリックスを示す写真である。

20

【図5C】図5Cは、セラミックマトリックスを形成するために本発明の方法を行った後に形成された繊維プリフォームの繊維、中間相、及びマトリックスを示す写真である。

【図6A】図6Aは、本発明の方法を行った後に得られたセラミック材料の写真である。

【図6B】図6Bは、本発明の方法を行った後に得られたセラミック材料の写真である。

【図7A】図7Aは、本発明ではない方法を行った後に得られたセラミック材料の写真である。

【図7B】図7Bは、本発明ではない方法を行った後に得られたセラミック材料の写真である。

【図8】図8は、本発明の方法と本発明ではない方法との間で得られた結果を比較する熱重量分析の測定値を示す。

【実施例】

30

【0068】

例1（本発明）

図3Aから3Cは、90原子%TiSi<sub>2</sub>+10原子%Niの初期組成を有するサンプルを、常圧下、1100で40時間、N<sub>2</sub>で処理することによって変換した後に得られた材料を示す写真である。処理の終了後に存在する相は、TiN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及びNi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>であった（図4参照）。処理の終了後、遊離ケイ素及び残留TiSi<sub>2</sub>が存在していなかったことは確認されたい。この反応は、約50%の体積増加を伴っていた。

【0069】

図5B及び5Cは、90原子%TiSi<sub>2</sub>+10原子%Niの初期組成を有する繊維プリフォーム中の浸透粉末（d<sub>50</sub>=300ナノメートル（nm））を、常圧下、1100で40時間、N<sub>2</sub>で処理して変換することによって得られたマトリックスを特に示す写真である。形成された相は、上記で述べたものと同一であった（TiN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及びNi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>）。粉末とPyC/SiC中間相でコーティングされたNicalon（登録商標）繊維との間の観察可能な反応は存在しなかった。

40

【0070】

同様に、図5Aも、PyC中間相でコーティングされた炭素繊維のプリフォームが同じ運転条件で処理された場合に、粉末と中間相コーティング繊維との間に反応が存在しないことを示している。

【0071】

50

特に液相に反応性が存在しないことは、窒素雰囲気窒化を促進する傾向を有することに寄与し得る。したがって、繊維も中間相も窒化によって劣化せず、均一なマイクロ構造を有する緻密で剛性であるマトリックスを伴うパーツが得られる。また、中間相とマトリックスとの間に良好な接着性が存在することも確認されたい。

【0072】

図6A及び6Bは、混合物中のニッケルの初期原子含有量12.5%を用いて、本発明の方法の別の例を行った後に得られたセラミックマトリックスの写真である。硬質、緻密、及び均一であり、 $TiN$ 、 $Si_3N_4$ 、及び $Ni_4Ti_4Si_7$ のみを含有する材料が得られた。この例では、 $Ni_4Ti_4Si_7$ は、2%に等しいモル含有量、14%に等しい重量含有量、及び10%に等しい体積含有量で存在していた。

10

【0073】

以下の表1では、 $TiSi_2 + Ni$ 系を、1100℃で40時間、様々な濃度のニッケルと合わせて $N_2$ と共に用いることによって得られた結果を列挙する。

【0074】

【表 1】

ニッケル 含有量 (モル%)	理論体積 増加 (%)	重量増加 (%)			窒素含有量 (%)	Ni <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	遊離Si	TiSi <sub>2</sub>	NiSi/NiSi <sub>2</sub>
		実験値 (±2)	理論値	実験値 (±5)	理論値						
10	50.8	37.7	41.8	48	51.5	X	X	X			
12.5	48.6	38.1	39.7	50	50.4	X	X	X			
15	46.4	36.3	37.7	50	49.2	X	X	X			

10

20

30

40

## 【0075】

これらの実施は、完了する反応に繋がり、 $TiN + Si_3N_4 + Ni_4Ti_4Si_7$  が形成される。また、遊離ケイ素、 $TiSi_2$ 、又は $NiSi/NiSi_2$ などの不純物が

50

存在しなかったことも確認されたい。

【0076】

例2（比較例）

本発明の方法によって得られた結果を、第二の粉末を用いなかった本発明ではない方法によって得られた結果と比較した。この比較例で用いた複合材料を得る本発明ではない方法を、以下に記載する：

TiSi<sub>2</sub> 粉末の繊維プリフォーム中への含浸；

二窒素下での熱処理：TiN及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を形成する目的での窒化反応。

【0077】

プリフォームのSiC（Nicalon（登録商標））繊維の劣化を回避する目的で、  
処理温度を1100に制限した。1100の反応温度での本発明ではない試験で得られた結果を、図7A及び7Bに示す。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の形成が1100以下の温度では比較的困難であり得ることから、この温度では、窒化反応が遅く、不完全であることが本発明者らによって観察された。得られた体積増加は、より小さく、機械的及び化学的に不安定である金属ケイ素の存在が観察された。

10

【0078】

図8は：

x = 10、12.5、及び15である(100 - x)原子%TiSi<sub>2</sub> + x原子%Niのニッケルの混合物（本発明）；又は

第二の粉末を用いず、液相の形成もないTiSi<sub>2</sub>単独（本発明ではない）  
を、1100でN<sub>2</sub>によって処理した後に得られた熱重量分析（TGA）測定値を示す。

20

【0079】

本発明の例が、1100という比較的低い温度でケイ素の窒化を促進することが分かる。ケイ素の窒化は、粒の周囲にケイ素リッチである液相を得ることを可能とするニッケルの第二の粉末の存在によって促進される。ニッケルの添加により、ニッケルを有しない系と比較して、変換が調整されて大きく高められる。

【0080】

例3（比較例）

この比較例で用いた本発明ではない方法は、本発明の状況で使用可能であるニッケル粉末をNi<sub>3</sub>Al粉末に置き換えた窒化法に相当するものとした。より正確には、本比較試験では、Zhang et al.による論文（"Influence of 1 vol % Ni<sub>3</sub>Al addition on sintering and mechanical properties of reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", Journal of the European Ceramic Society 15(1995) pp. 1065 - 1070）で教示されるように、ケイ素の窒化反応に対する1体積%のNi<sub>3</sub>Alの添加の影響を評価した。

30

【0081】

ケイ素及び1体積%の含有量のNi<sub>3</sub>Alの粉末の混合物を含むペレットを得た。ペレットは、10ミリメートル（mm）の直径及び3mmの厚さを示した。ペレットを、上記例1及び2の場合のように、1100の温度を掛けながらN<sub>2</sub>で処理した。30時間の処理後、以下の結果を得た：

40

残留ケイ素の重量含有量：約86.8%；

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の重量含有量：11.6%；及び

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の重量含有量：1.6%。

【0082】

重量含有量は、X線回折によって特定した。

【0083】

Zhang et al.による上記で引用した論文で教示される割合でNi<sub>3</sub>Alを用い、同時に1100の比較的低い運転温度を掛けることによって引き起こされる窒化

50

反応の進行度は、本発明の例 1 に従ってニッケルの粉末を添加することによって得られるよりも著しく小さいことが分かる。

【0084】

例 4

ZrSi<sub>2</sub> のペレットを、二窒素の常圧下、1100 の温度で40時間にわたって窒化した。

【0085】

10原子%のニッケルを混合物に添加した場合、40時間の窒化後、大部分の相は、ZrN及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であった。少量のZrSi<sub>2</sub>、ZrSi<sub>2</sub>Si、及びNiZrの存在が観察された。遊離ケイ素の存在は観察されなかった。

10

【0086】

ニッケルを添加しない場合（本発明ではない）は、40時間の窒化後、大部分の相は、ZrN及びZrSi<sub>2</sub>であった。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>も検出されたが、少量の相を構成していた。遊離のケイ素も検出された。

【0087】

したがって、ニッケルを添加することにより、1100 という比較的低い運転温度であっても、金属二ケイ化物ZrSi<sub>2</sub>の窒化が促進された。

【0088】

例 5

ZrSi<sub>2</sub> のペレットを、二窒素の常圧下、1100 の温度で40時間にわたって窒化した。

20

【0089】

AS13合金の粉末を10原子%で添加した場合、40時間の窒化後、大部分の相は、ZrN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及びZrSi<sub>2</sub>であった。非常に少量の遊離ケイ素の存在も観察された。

【0090】

AS13粉末を添加しない場合は、40時間の窒化後、大部分の相は、ZrN及びZrSi<sub>2</sub>であり、観察されたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は少量であった。遊離のケイ素も検出された。

【0091】

したがって、アルミニウム合金をケイ素に添加することにより、1100 という比較的低い運転温度であっても、金属二ケイ化物ZrSi<sub>2</sub>の窒化が促進された。

30

【0092】

例 6

VSi<sub>2</sub> のペレットを、二窒素の常圧下、1100 の温度で40時間にわたって窒化した。

【0093】

AS13合金粉末を10原子%で添加した場合、40時間の窒化後、大部分の相は、VSi<sub>2</sub>、VN、及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であった。非常に少量のV<sub>4.75</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>0.58</sub>の存在も観察された。

【0094】

AS13粉末を添加しない場合は、40時間の窒化後、大部分の相は、VSi<sub>2</sub>であり、VN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及びV<sub>4.75</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>0.58</sub>は、少量であった。

40

【0095】

したがって、アルミニウムとケイ素との合金を添加することにより、1100 という比較的低い運転温度であっても、金属二ケイ化物VSi<sub>2</sub>の窒化が促進された。

【0096】

例 7

TiSi<sub>2</sub> + 10原子%Niの混合物を、1100 の常圧下で、メタンによって炭化する可能性について、ThermoCalcソフトウェアを用いたシミュレーションによって評価した。シミュレーションの結果から、SiC、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>、及びNi<sub>4</sub>Ti

50

$\text{Si}_7$  の形成、並びに残留ケイ素又は  $\text{TiSi}_2$  の非存在が明らかとなった。

【 0 0 9 7 】

「 ~ の範囲内にある 」の用語は、境界も含むものとして理解されるべきである。

【 図 1 】

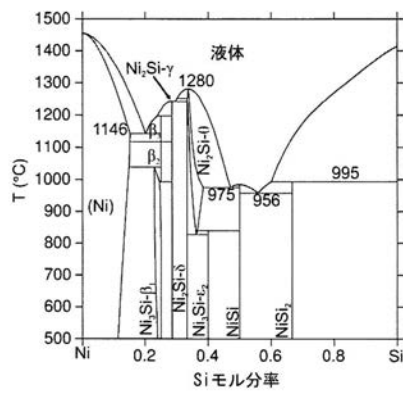


FIG.1

【 図 2 】

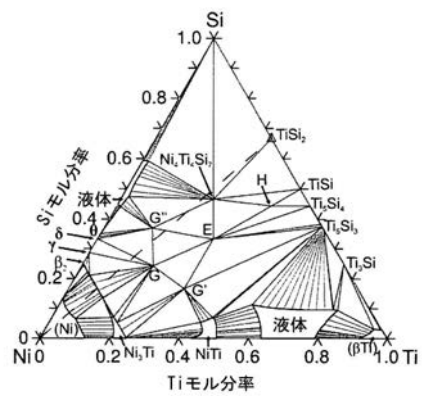


FIG.2

【 図 3 A 】

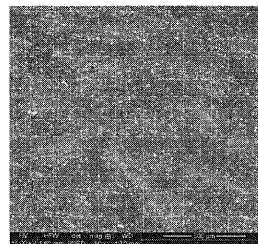


FIG.3A



【図 3 B】

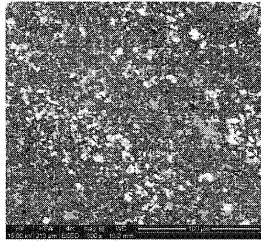


FIG.3B

【図 3 C】

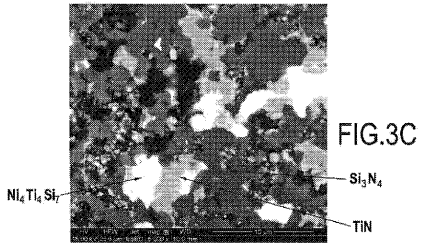


FIG.3C

【図 4】

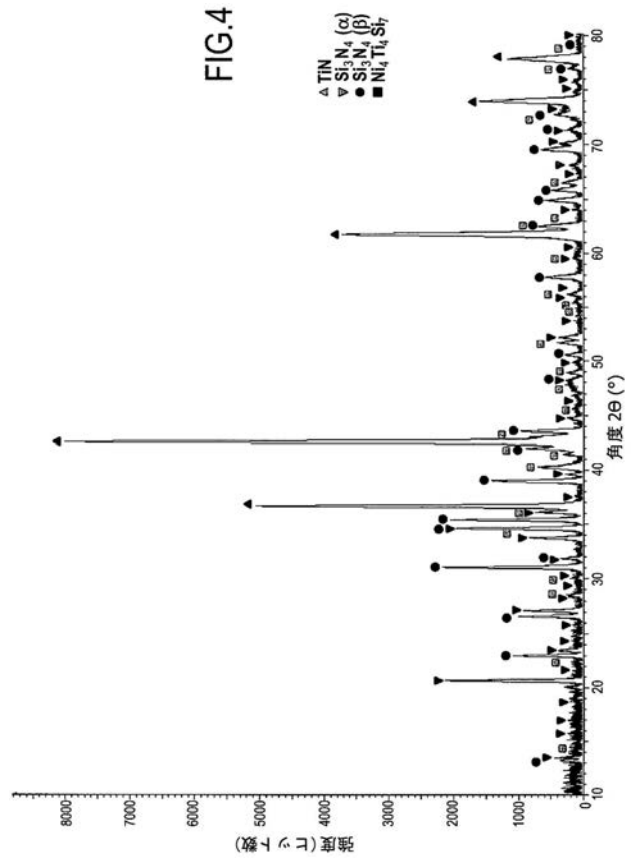


FIG.4

【図 5 A】

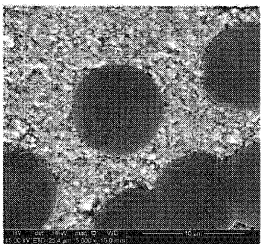


FIG.5A

【図 6 A】

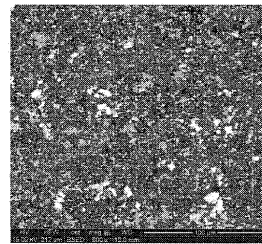


FIG.6A

【図 5 B】

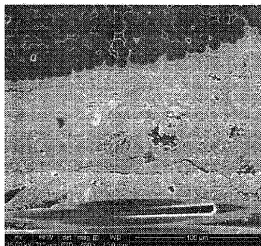


FIG.5B

【図 6 B】

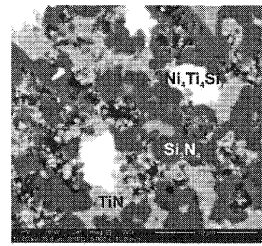


FIG.6B

【図 5 C】



FIG.5C

【 図 7 A 】

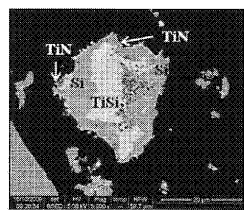


FIG.7A

【 図 7 B 】

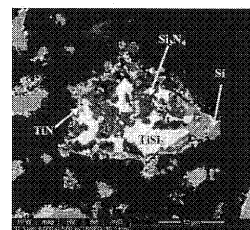


FIG.7B

【 図 8 】

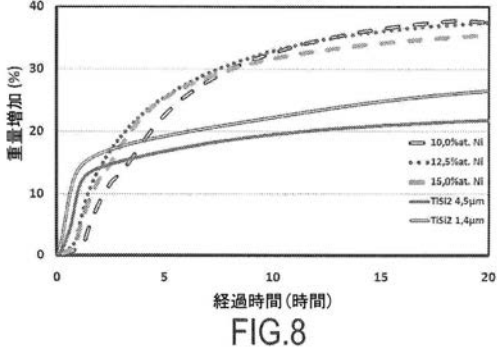


FIG.8

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/053563

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/591 C04B35/622 C04B35/628 C04B35/80 C04B35/58  
 C04B35/56 C04B35/573

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. ROGER ET AL: "Isothermal nitridation kinetics of TiSi <sub>2</sub> powders", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 212, 1 April 2014 (2014-04-01), pages 134-140, XP055165522, ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.021 abstract page 136, column 1, lines 16-22 dernier paragraphe; page 140, column 1	1-3,6-8, 10-12, 15,18
A	JP H05 330921 A (HONDA MOTOR CO LTD) 14 December 1993 (1993-12-14) abstract	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2017

Date of mailing of the international search report

12/04/2017

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

Buffet, Noemie

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/053563

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 028 977 A (ERIC CAMPBELL SHEARS) 11 May 1966 (1966-05-11) claims 1, 6	4,5
X	----- L. MAILLÉ ET AL: "Manufacturing of ceramic matrix composite using a hybrid process combining TiSi <sub>2</sub> active filler infiltration and preceramic impregnation and pyrolysis", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 34, no. 2, 1 February 2014 (2014-02-01), pages 189-195, XP055164766, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.031	1-3,6-8, 10-20
Y	abstract page 189, column 1, lines 7-10 page 189, column 2, lines 4-7 dernier paragraphe; page 192, column 1, paragraph 3.1.2.	9
X	----- ADE M ET AL: "Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 23, no. 11, 1 October 2003 (2003-10-01), pages 1979-1986, XP004424295, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00427-2 abstract	1-8, 10-12, 15,16,18
A	----- FR 2 988 777 A1 (SNECMA PROPULSION SOLIDE [FR]) 4 October 2013 (2013-10-04) claims 6, 7, 9 page 1, lines 7-9	20
Y	----- DATABASE WPI Week 199440 Thomson Scientific, London, GB; AN 1994-322560 XP002768861, & JP H06 248414 A (PRAXAIR ST TECHNOLOGY INC) 6 September 1994 (1994-09-06) abstract	9
	-----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053563

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H05330921	A	14-12-1993	JP 3214729 B2 JP H05330921 A	02-10-2001 14-12-1993
-----				
GB 1028977	A	11-05-1966	NONE	
-----				
FR 2988777	A1	04-10-2013	CA 2868409 A1 CN 104271894 A EP 2831382 A1 FR 2988777 A1 JP 6050475 B2 JP 2015514900 A RU 2014138956 A US 2015083822 A1 WO 2013144512 A1	03-10-2013 07-01-2015 04-02-2015 04-10-2013 21-12-2016 21-05-2015 20-05-2016 26-03-2015 03-10-2013
-----				
JP H06248414	A	06-09-1994	JP 2587807 B2 JP H06248414 A	05-03-1997 06-09-1994
-----				

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053563

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C04B35/591 C04B35/622 C04B35/628 C04B35/80 C04B35/58 C04B35/56 C04B35/573 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) 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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	J. ROGER ET AL: "Isothermal nitridation kinetics of TiSi <sub>2</sub> powders", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 212, 1 avril 2014 (2014-04-01), pages 134-140, XP055165522, ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.021 abrégé page 136, colonne 1, lignes 16-22 dernier paragraphe; page 140, colonne 1	1-3,6-8, 10-12, 15,18
A	----- JP H05 330921 A (HONDA MOTOR CO LTD) 14 décembre 1993 (1993-12-14) abrégé ----- -/--	1-20
<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 "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 5 avril 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/04/2017
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 Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Buffet, Noemie

2

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053563

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	GB 1 028 977 A (ERIC CAMPBELL SHEARS) 11 mai 1966 (1966-05-11) revendications 1, 6 -----	4,5
X	L. MAILLÉ ET AL: "Manufacturing of ceramic matrix composite using a hybrid process combining TiSi2 active filler infiltration and preceramic impregnation and pyrolysis", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 34, no. 2, 1 février 2014 (2014-02-01), pages 189-195, XP055164766, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.031 abrégé	1-3,6-8, 10-20
Y	page 189, colonne 1, lignes 7-10 page 189, colonne 2, lignes 4-7 dernier paragraphe; page 192, colonne 1, alinéa 3.1.2. -----	9
X	ADE M ET AL: "Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 23, no. 11, 1 octobre 2003 (2003-10-01), pages 1979-1986, XP004424295, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00427-2 abrégé -----	1-8, 10-12, 15,16,18
A	FR 2 988 777 A1 (SNECMA PROPULSION SOLIDE [FR]) 4 octobre 2013 (2013-10-04) revendications 6, 7, 9 page 1, lignes 7-9 -----	20
Y	DATABASE WPI Week 199440 Thomson Scientific, London, GB; AN 1994-322560 XP002768861, & JP H06 248414 A (PRAXAIR ST TECHNOLOGY INC) 6 septembre 1994 (1994-09-06) abrégé -----	9

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053563

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP H05330921	A	14-12-1993	JP 3214729 B2 JP H05330921 A	02-10-2001 14-12-1993
GB 1028977	A	11-05-1966	AUCUN	
FR 2988777	A1	04-10-2013	CA 2868409 A1 CN 104271894 A EP 2831382 A1 FR 2988777 A1 JP 6050475 B2 JP 2015514900 A RU 2014138956 A US 2015083822 A1 WO 2013144512 A1	03-10-2013 07-01-2015 04-02-2015 04-10-2013 21-12-2016 21-05-2015 20-05-2016 26-03-2015 03-10-2013
JP H06248414	A	06-09-1994	JP 2587807 B2 JP H06248414 A	05-03-1997 06-09-1994



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード ( 参考 )
<b>C 0 1 B 33/06 (2006.01)</b>		<b>C 0 1 B 33/06</b>		
<b>F 0 1 D 25/00 (2006.01)</b>		<b>F 0 1 D 25/00</b>	<b>L</b>	
<b>F 0 2 C 7/00 (2006.01)</b>		<b>F 0 2 C 7/00</b>	<b>C</b>	

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

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100123582

弁理士 三橋 真二

(74) 代理人 100112357

弁理士 廣瀬 繁樹

(74) 代理人 100160705

弁理士 伊藤 健太郎

(72) 発明者 ロランス メル

フランス国, 3 3 6 0 0 ペサック, アレ デ セシェル 3 8

(72) 発明者 ジェローム ロジェ

フランス国, 3 3 6 0 0 ペサック, アブニュ ロジェ ショメ 3 9

(72) 発明者 ヤン ル プチコルブ

フランス国, 3 3 8 5 0 レオニャン, リュ フェルディナン ビュイツソン 3

(72) 発明者 ベルナール レニエ

フランス国, 3 3 3 7 0 ポンピニャック, シャトー マラル

F ターム ( 参考 ) 4G072 AA20 BB05 BB12 GG02 GG03 HH02 LL02 MM01 MM36 MM38

RR01 RR11 RR13 RR21 TT30 UU30