



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94401751.6**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C22C 38/22, C22C 38/24,
C22C 38/00**

㉔ Date de dépôt : **29.07.94**

Revendications modifiées conformément à la règle 86 (2) CBE. ③① Priorité : 11.08.93 FR 9309858 ④③ Date de publication de la demande : 15.02.95 Bulletin 95/07 ⑧④ Etats contractants désignés : AT BE DE DK ES GB GR IE IT LU NL PT SE ⑦① Demandeur : SOCIETE INDUSTRIELLE DE METALLURGIE AVANCEE S.I.M.A. Société Anonyme 41, rue de Villiers F-92200 Neuilly sur Seine (FR)	⑦② Inventeur : Grellier, André F. Les Teaux F-63780 St Georges de Mons (FR) Inventeur : de Vernon, Patrick 7 Allée Montquévrier F-63119 Chateaugay (FR) Inventeur : Moraux, Jean-Yves A. 14, rue Charles Tournemire F-75017 Paris (FR) ⑦④ Mandataire : Busnel, Jean-Benoît et al Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université F-75340 Paris Cédex 07 (FR)
---	---

⑤④ **Acier martensitique à l'azote à faible teneur en carbone et son procédé de fabrication.**

- ⑤⑦ Acier inoxydable martensitique comprenant :
- a - de 0,5 à 0,85% en poids de carbone + azote
 - b - de 0,15 à 0,24% en poids d'azote
 - c - de 0 à 0,50% en poids de silicium
 - d - de 0 à 0,70% en poids de manganèse
 - e - de 0 à 0,50% en poids de nickel
 - f - de 14 à 17% en poids de chrome
 - g - de 1 à 2,5% en poids de molybdène
 - h - de 0,10 à 0,70% en poids de vanadium

la fraction restante étant constituée de fer et de résidus et les teneurs respectives de chacun de ces éléments étant déterminées de façon à limiter la teneur en austénite résiduelle à une valeur inférieure à 10% en volume.

La présente invention concerne un acier inoxydable martensitique à l'azote et à faible teneur en carbone ainsi que son procédé de fabrication.

Il existe déjà des aciers du type (1% en poids de carbone - 17% en poids de chrome et 0,5% en poids de molybdène) qui sont inoxydables et traditionnellement employés pour des applications dans l'outillage ou pour réaliser des pièces mécaniques soumises à des conditions corrosives et/ou à des contraintes mécaniques relativement sévères.

Cependant, de tels aciers ne présentent pas une résistance à la corrosion suffisante, notamment vis-à-vis de la piqûration, pour satisfaire à certaines applications. De plus, leur structure trop riche en carbures grossiers ne permet pas l'obtention de la tenacité requise pour certaines pièces soumises à des chocs, ni l'obtention d'une bonne aptitude au polissage.

D'autre part, cet acier, après des revenus à 500/525°C qui sont nécessaires pour subir plusieurs types de dépôts thermochimiques et/ou thermophysiques, ne permet plus d'obtenir une dureté suffisante et voit sa tenue à la corrosion à température ambiante encore diminuée.

L'invention a pour but de résoudre de manière satisfaisante les problèmes techniques consistant à supprimer les inconvénients précédents. Ce but est atteint conformément à l'invention par un acier inoxydable martensitique comprenant :

a - de 0,5 à 0,85% en poids de carbone + azote

b - de 0,15 à 0,24% en poids d'azote

c - de 0 à 0,50% en poids de silicium

d - de 0 à 0,70% en poids de manganèse

e - de 0 à 0,50% en poids de nickel

f - de 14 à 17% en poids de chrome

g - de 1 à 2,5% en poids de molybdène

h - de 0,10 à 0,70% en poids de vanadium

la fraction restante étant constituée de fer et de résidus et les teneurs respectives de chacun de ces éléments étant déterminées de façon à limiter la teneur en austénite résiduelle à une valeur inférieure à 10% en volume.

Grâce à l'invention, on obtient un acier inoxydable martensitique à l'azote de grande pureté, ayant une dureté élevée ($HRC \geq 58$ après traitement thermique) et présentant une structure fine (nuance ES 2299 W). Cet acier garantit en outre une bonne reproductibilité des résultats en réponse aux traitements thermiques ainsi qu'une grande stabilité structurale et, par suite, dimensionnelle, ce qui rend cet acier plus particulièrement apte à la fabrication de roulements.

Selon une caractéristique avantageuse, la teneur en azote est comprise entre 0,18 et 0,23% en poids.

Selon une autre caractéristique, la teneur en carbone est comprise entre 0,30 et 0,60% en poids.

De préférence, la teneur en carbone + azote est comprise entre 0,55 et 0,80% en poids.

Selon encore une autre caractéristique, la dureté Rockwell C de l'acier de l'invention est supérieure ou égale à 58 HRC après traitement thermique.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un acier inoxydable martensitique à l'azote et à faible teneur en carbone, comprenant notamment des étapes de préparation d'un bain métallique, d'affinage de ce bain en acier à l'état liquide, de coulée de l'acier en lingots et de transformation thermomécanique des lingots solidifiés, caractérisé en ce qu'on abaisse la teneur en carbone dans l'acier liquide jusqu'à des valeurs comprises entre 0,30 et 0,60% du poids total de l'acier et on y ajoute une quantité d'azote telle que l'on ne dépasse pas la limite de solubilité de celui-ci dans l'acier liquide.

Selon une caractéristique avantageuse, on ajuste la teneur totale en carbone et en azote à une valeur comprise entre 0,50 et 0,85% du poids de l'acier.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, on introduit l'azote sous forme gazeuse dans l'acier liquide par bullage.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, on introduit l'azote sous forme solide par charges nitrurées.

Selon encore une autre caractéristique, on maintient la pression partielle d'azote s'exerçant au-dessus de l'acier liquide à une valeur inférieure ou égale à 1 bar.

Selon une première variante, on effectue après transformation thermomécanique un traitement thermique comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénitisation comprise entre 1020°C et 1070°C suivie d'une trempe puis d'un cycle de revenu entre 130°C et 180°C pendant 2 heures.

Selon une autre variante, après transformation thermomécanique, on effectue un traitement thermique des lingots comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénitisation comprise entre 1070°C et 1120°C suivie d'une trempe puis d'un double cycle de revenu entre 500°C et 525°C pendant 2 heures.

Selon encore une autre variante, on effectue après la trempe et avant revenu, un traitement cryogénique à -80°C.

Encore un autre objet de l'invention réside dans l'utilisation de l'acier précédent pour réaliser des pièces mécaniques, des roulements à billes, des outils chirurgicaux, ou destinés aux industries chimiques, agroalimentaires pour la transformation des matières plastiques.

L'acier de l'invention possède une faible concentration en carbures grossiers et offre en outre la possibilité d'être traité avec des températures de revenu pouvant atteindre 500°C en vue de présenter une dureté supérieure ou égale à 58 HRC afin de permettre la réalisation de traitements superficiels thermochimiques et/ou thermophysiques et l'emploi dans des éléments mécaniques travaillant jusqu'à environ 450°C.

Afin d'obtenir une structure pauvre en carbures eutectiques grossiers, il est nécessaire de limiter la teneur en carbone. D'autre part, pour atteindre l'objectif de dureté supérieure ou égale à 58 HRC, il est possible de durcir la matrice de l'acier par une addition d'azote. Toutefois l'importance de celle-ci est conditionnée par la limite de solubilité de cet élément dans le bain métallique résultant d'une élaboration ne mettant pas en jeu de pressions partielles d'azote supérieures à 1 bar (tant au niveau de la phase de fusion que de la phase d'affinage). Une valeur carbone + azote de 0,50-0,85% en poids a été retenue en privilégiant une teneur élevée en azote (0,15 - 0,24%).

Pour obtenir un potentiel élevé de résistance à la corrosion, particulièrement vis-à-vis de la piquûration, la teneur en chrome a été fixée entre 14 et 17% en poids et le molybdène à une valeur de 1-2,5% en poids. Leur action est renforcée par la présence de l'azote.

L'addition de vanadium à moins de 1% en poids a pour objet de limiter l'adoucissement lors du revenu et de favoriser le durcissement secondaire nécessaire à l'obtention d'une dureté élevée lorsque ce traitement est réalisé vers 500°C.

Enfin, l'équilibre entre l'ensemble des constituants a été déterminé de façon à limiter la teneur en austénite résiduelle, à une valeur inférieure à 10% en volume afin de répondre aux soucis des fabricants, notamment de roulements, de garantir une très bonne répétabilité de réponse aux traitements thermiques ainsi qu'une grande stabilité structurale et, par suite, dimensionnelle.

La composition de l'acier de l'invention est ainsi ajustée dans les limites suivantes (les % étant en poids) :

Carbone	0,30-0,60%
Silicium	$\leq 0,50\%$
Manganèse	$\leq 0,70\%$
Nickel	$\leq 0,50\%$
Chrome	14-17%
Molybdène	1,00-2,50%
Vandadium	0,10-0,70% ou mieux 0,20-0,60%
Azote	0,15-0,24% ou mieux 0,18-0,23%
Carbone + azote	0,50-0,85% ou mieux 0,55-0,80%

Le solde est constitué de fer et de résidus classiques liés au mode d'élaboration.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre accompagnée des photographies annexées représentant la structure micrographique de l'acier de l'invention après traitement à grossissement x 100 (figure 1) et à grossissement x500 (figure 2).

La figure 3 symbolise un lingot transformé en billette avec localisation des cinq zones de prélèvements ayant servi aux analyses chimiques dont les résultats figurent dans les tableaux 1 et 2.

Il a été préparé deux coulées de 1 t dont les compositions nominales sont les suivantes :

	Coulée A	Coulée B
Carbone	0,45%	0,55%
Chrome	15,5%	15,5%
Molybdène	1,8%	1,8%
Vanadium	0,3%	0,5%
Azote	0,18%	0,22%

L'élaboration au four électrique et la refusion sous laitier par électrode consommable (refusion ESR Electro Slag Remelting) se sont déroulées dans des conditions contrôlées. Les lingots obtenus sont sains, sans retassures ni soufflures.

Les modes de fabrication comprennent au moins l'un des cycles suivants :

- passage dans un four à arc puis dans un convertisseur A.O.D (Argon Oxygène Decarburizing).
- passage dans un four à arc puis dans un convertisseur A.O.D. et refusion sous laitier au four à électrode consommable
- passage dans un four à induction puis refusion sous laitier au four à électrode consommable.

L'addition d'azote est réalisée directement dans le bain constitué par l'acier à l'état liquide, par des moyens conventionnels du type bullage pour l'introduction sous forme gazeuse ou du type charges nitrurées pour la forme solide.

Les opérations de transformation à chaud ont été pratiquées selon des processus identiques à ceux réalisés habituellement avec les aciers de la même famille.

Par opération de forgeage et de laminage les lingots ont été transformés en billettes de 150 x 135 mm puis en barres de diamètres 90 mm, 24 mm et 14 mm.

Les traitements de recuit sont ensuite pratiqués sur tous les diamètres, selon les gammes prévues.

Les contrôles de fabrication sont ensuite effectués de la manière décrite ci-dessous.

a- Composition chimique

La composition chimique est vérifiée sur la billette à partir des prélèvements représentatifs de diverses zones du lingot initial (voir tableaux 1 et 2 et figure 3).

Entre la zone de tête T et la zone de pied P, se trouvent les zones intermédiaires MT, M et MP.

Pour les deux coulées on constate que les valeurs obtenues en azote et azote + carbone sont stables et conformes aux objectifs visés, y compris dans le cas de la coulée B présentant une valeur carbone + azote particulièrement élevée.

b- Contrôle de santé interne par ultrasons

Les contrôles par ultrasons sur billette 150 x 135 mm, de diamètre 90 mm n'ont pas décelé d'indications équivalentes ou supérieures au trou à fond plat de 1,2 mm pris comme référence.

c- Macrographie

Toutes les macrographies réalisées sur billettes et barres de diamètre 90 mm ont mis en évidence après attaque (HCl chaud) une structure homogène quelle que soit la position du prélèvement par rapport au lingot. On ne décèle ni crique, ni soufflure, ni ségrégation.

d- Duretés

A l'état recuit la dureté relevée sur les diamètres de 90 mm, de 24 mm et de 14 mm est homogène.

Les valeurs obtenues sont :

HV₅₀ 192 - 212 pour la coulée A,

HV₅₀ 207 - 229 pour la coulée B.

Sur chacune des deux coulées A et B on a testé l'influence de la température d'austénitisation et de revenu sur la dureté et la teneur en austénite résiduelle.

L'austénitisation a toujours été suivie d'une trempe à l'huile et d'un traitement cryogénique à -75/-80°C avant revenu, dans le but d'éliminer le plus possible l'austénite résiduelle. Volontairement, l'étude des températures de revenu a été limitée à deux zones de température réduites correspondant à deux domaines d'utilisation de l'acier :

5 Revenu simple cycle 130-180°C/2 h : ce revenu répond à la pratique habituelle sur les aciers de la même famille et convient dans le cas d'utilisation à température inférieure à 120°C.

Revenu double cycle de 500-525°C/2 h : ce revenu permet d'envisager l'emploi de l'acier jusqu'à des températures de service de 450°C et rend possible la réalisation de traitements thermochimiques et/ou thermophysiques nécessitant des températures de mise en oeuvre pouvant atteindre 500°C.

10 Ces essais ont permis d'obtenir simultanément, pour les deux coulées (A et B), une dureté au moins égale à 58 HRC et une teneur en austénite résiduelle inférieure à 10%, à condition d'adopter, pour chaque type de revenu, une température d'austénitisation adaptée :

 1020-1070°C dans le cas du cycle de revenu à 130-180°C

 1070-1120°C dans le cas du cycle de revenu à 500-525°C.

15 Ces valeurs s'expliquent par le fait que la dureté finale ainsi que la valeur en austénite résiduelle sont très fortement conditionnées par l'importance de la quantité de carbone mis en solution lors de l'austénitisation, d'une part, et par la possibilité de décomposition thermique de l'austénite lors des cycles de revenu d'autre part. Ces considérations ont conduit à limiter la teneur en carbone à 0,60% en poids.

20 En ce qui concerne la structure, la taille des carbures observés sur les deux extrémités des barres de diamètre 90 mm atteint 35 µm pour les plus grossiers, dans le cas de la coulée A et 40 µm dans le cas de la coulée B.

 Pour cette dernière coulée on observe une densité plus importante de ces carbures, mais leur répartition est plus homogène que dans le cas de la coulée A. Dans tous les cas, de nombreux autres carbures globulaires de taille $\leq 5 \mu\text{m}$ sont uniformément répartis dans la matrice. Pour les deux coulées testées la structure est nettement plus fine que celle observée sur l'acier "1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène", avec un aspect moins "anguleux" pour les plus gros carbures.

25 Les figures 1 et 2 représentent les structures micrographiques de l'acier de la coulée B, respectivement à grossissement x100 et x500. Cette structure a été photographiée à mi-rayon après traitement thermique comprenant d'abord une étape à 1050°C pendant 30 min à l'huile, puis à -80°C pendant 2 h et enfin à 180°C pendant 2 h à l'air.

30 La ténacité a été déterminée sur l'acier de la coulée B, présentant la structure la moins favorable, après traitement avec le double revenu à 500-525°C. Les valeurs de K1C (coefficient de contrainte critique) obtenues sont les suivantes : 22 à 25 MPa.m^{1/2}. Pour un niveau de dureté de 58/60 HRC ce résultat est équivalent à celui de l'acier non inoxydable 0,8% carbone - 4% molybdène - 4% chrome - 1% vanadium, largement utilisé en aéronautique et supérieur à celui de l'acier inoxydable de référence 1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène, pour lequel la littérature donne une valeur moyenne de K1C de 15 MPa.m^{1/2}.

 Les essais de corrosion ont été menés sur la coulée B dont la composition présente le rapport

$$R = \frac{\% \text{ chrome}}{\% \text{ carbone} + \% \text{ azote}}$$

40 le plus faible, donc le moins favorable.

 La dureté HRC ≥ 58 a été obtenue par traitement thermique avec revenu à 130-180°C. Les essais ont été menés parallèlement dans les mêmes conditions avec l'acier de référence 1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène traité pour HRC ≥ 58 par trempe et revenu à 150°C.

 Les résultats obtenus sont les suivants :

45 Essais de corrosion en brouillard salin selon les conditions décrites dans la norme NFX 41 002 (qui prévoit 11 niveaux de corrosion repérés de 0 à 10) :

 Après 95 h d'exposition.

Acier de référence quelques piqûres dispersées (sans auréoles de produits de corrosion - niveau 9).

Coulée B : aucune trace de corrosion (niveau 10)

50 Après 145 h d'exposition

Acier de référence : piqûres avec quelques "spots" de produits de corrosion autour des piqûres (niveau 8).

Coulée B : aucune trace de corrosion (niveau 10).

55 Test électrochimique potentiocinétique en milieu non chloruré. Ce test se déroule dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1% en poids, désaérée par barbotage d'argon. L'éprouvette de l'acier à tester est polarisée pendant 15 min à 550 mV par rapport au potentiel de l'électrode au calomel saturé (E.C.S.). Ensuite il est effectué un balayage potentiocinétique aller et retour entre -550 et +500 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 60 mV/min.

Le critère retenu pour caractériser la tenue à la corrosion est la valeur de la densité du courant au niveau du pic de réactivation de la courbe retour. Les résultats obtenus sont les suivants :

Acier de référence : $I = 520 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Coulée B : $I \leq 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (c'est-à-dire au seuil de mesure).

- 5 Ces deux essais mettent clairement en évidence la meilleure tenue à la corrosion de la coulée B par rapport à l'acier inoxydable de référence 1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène, traité pour un niveau de dureté équivalent.

Tableau 1

**Analyse chimique en diverses positions du lingot refondu, trans-
formé en billette 150 x 135 mm**

COULEE A

Elé- ments	Composition nominale visée (%)	Composition obtenue (%)				
		Tête	MT	Milieu	MP	Pied
C	0,45	0,435	0,435	0,436	0,434	0,436
Si		0,275	0,278	0,28	0,275	0,269
Mn		0,495	0,494	0,49	0,49	0,495
S		0,0015	0,0015	0,3001	0,0014	0,0013
P		0,012	0,012	0,013	0,012	0,012
Ni		0,132	0,136	0,135	0,136	0,134
Cr	15,5	15,27	15,34	15,35	15,38	15,41
Mo	1,8	1,72	1,73	1,72	1,71	1,71
V	0,3	0,255	0,258	0,263	0,26	0,26
N2	0,18	0,172	0,172	0,178	0,177	0,18
C+N		0,607	0,607	0,614	0,611	0,616

Tableau 2
Analyse chimique en diverses positions du lingot refondu, trans-
formé en billette 150 x 135 mm

COULEE B

Elé- ments	Composition nominale visée (%)	Composition obtenue (%)				
		Tête	MT	Milieu	MP	Pied
C	0,55	0,548	0,548	0,549	0,549	0,548
Si		0,235	0,216	0,224	0,216	0,216
Mn		0,485	0,482	0,48	0,479	0,479
S		0,0012	0,0013	0,0018	0,0012	0,0013
P		0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni		0,157	0,160	0,160	0,157	0,158
Cr	15,5	15,08	15,25	15,26	15,48	15,35
Mo	1,8	1,70	1,71	1,72	1,74	1,72
V	0,5	0,460	0,465	0,47	0,479	0,471
N2	0,22	0,210	0,218	0,217	0,220	0,217
C+N		0,758	0,766	0,766	0,769	0,765

Revendications

1. Acier inoxydable martensitique comprenant :

- a - de 0,5 à 0,85% en poids de carbone + azote
- b - de 0,15 à 0,24% en poids d'azote
- c - de 0 à 0,50% en poids de silicium
- d - de 0 à 0,70% en poids de manganèse
- e - de 0 à 0,50% en poids de nickel
- f - de 14 à 17% en poids de chrome
- g - de 1 à 2,5% en poids de molybdène
- h - de 0,10 à 0,70% en poids de vanadium

la fraction restante étant constituée de fer et de résidus et les teneurs respectives de chacun de ces éléments étant déterminées de façon à limiter la teneur en austénite résiduelle à une valeur inférieure à 10% en volume et à obtenir une dureté Rockwell C supérieure ou égale à 58 HRC après traitement thermique.

- 2. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en azote est comprise entre 0,18 et 0,23% en poids.**
- 3. Acier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en carbone est comprise entre 0,30 et 0,60% en poids.**
- 4. Acier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en carbone + azote est**

comprise entre 0,55 et 0,80% en poids.

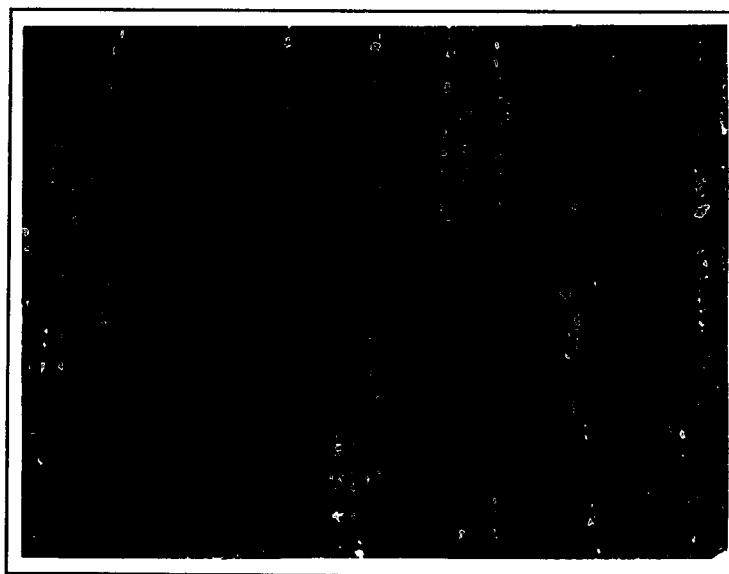
5. Acier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille des carbures est inférieure ou égale à 40µm.
- 5 6. Procédé de fabrication d'un acier inoxydable martensitique à l'azote et à faible teneur en carbone comprenant notamment des étapes de préparation d'un bain métallique, d'affinage de ce bain en acier à l'état liquide, de coulée de l'acier en lingots et de transformation thermomécanique des lingots solidifiés, caractérisé en ce qu'on abaisse la teneur en carbone dans l'acier liquide jusqu'à des valeurs comprises entre 10 0,30 et 0,60% du poids total de l'acier et on y ajoute une quantité d'azote telle que l'on ne dépasse pas la limite de solubilité de celui-ci dans l'acier liquide.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on ajuste la teneur totale en carbone et en azote à une valeur comprise entre 0,50 et 0,85% du poids de l'acier.
- 15 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on limite la teneur en austénité résiduelle à une valeur inférieure à 10 % en volume.
9. Procédé selon l'une des revendication 6 à 8, caractérisé en ce qu'on introduit l'azote sous forme gazeuse dans l'acier liquide par bullage.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 8, caractérisé en ce qu'on introduit l'azote sous forme solide par charges nitrurées.
11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce qu'on maintient la pression partielle d'azote au-dessus de l'acier liquide à une valeur inférieure ou égale à 1 bar.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce qu'on effectue après transformation thermomécanique, un traitement thermique comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénitisation, comprise entre 1020°C et 1070°C suivie d'une trempe puis d'un cycle de revenu entre 30 130°C et 180°C pendant 2 heures.
13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce qu'on effectue après transformation thermomécanique un traitement thermique comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénitisation comprise entre 1070°C et 1120°C suivie d'une trempe puis d'un double cycle de revenu entre 35 500°C et 525°C pendant 2 heures.
14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on effectue, après la trempe et avant revenu, un traitement cryogénique à -80°C.
- 40 15. Utilisation d'un acier selon l'une des revendications 1 à 5, pour réaliser des pièces mécaniques, des roulements à billes, des outils chirurgicaux, ou destinés aux industries chimiques, agroalimentaires pour la transformation des matières plastiques.

45

50

55

FIG.1



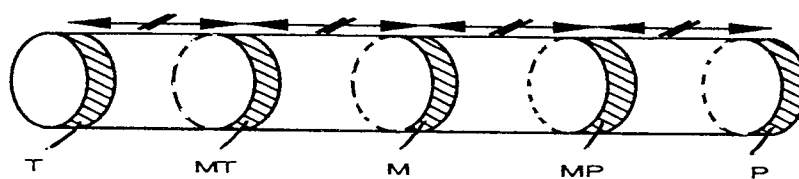
X 100

FIG.2



X 500

FIG.3





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1751

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	DE-C-39 01 470 (VEREINIGTE SCHMIEDEWERKE GMBH) * le document en entier * ---	1-4, 15	C22C38/22 C22C38/24 C22C38/00
Y	LU-A-67 301 (UGINE ACIERS) * le document en entier * ---	1, 15	
Y	& GB-A-1 417 337 (UGINE) ---	1, 15	
Y	US-A-3 165 400 (ROY ET AL.) *Claims 1- 21* ---	1-4	
Y	GB-A-741 935 (HADFIELDS LIMITED) *Complete Specification, claims 1,2* ---	1, 2	
A	FR-A-1 140 573 (BIRMINGHAM SMALL ARMS COMPANY LTD) * le document en entier * -----	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 Octobre 1994	Examineur Lippens, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1500 01.92 (P04000)