

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 029 936 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

23.08.2000 Bulletin 2000/34

(51) Int. Cl.⁷: **C22C 18/02, C22C 18/04**

(21) Numéro de dépôt: **99403171.4**

(22) Date de dépôt: **16.12.1999**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **16.12.1998 FR 9815904**

(71) Demandeur: **METALEUROP S.A.**

94120 Fontenay-sous-Bois (FR)

(72) Inventeurs:

• **Merey-Marzat, Virginie**
78370 Plaisir (FR)

• **Dupuy, Alain**
78280 Guyancourt (FR)

• **Albert, Luc**
78990 Elancourt (FR)

(74) Mandataire:

Martin, Jean-Jacques et al
Cabinet REGIMBEAU
26, Avenue Kléber
75116 Paris (FR)

(54) **Alliage de zinc permettant la réalisation de pièces de haute qualité**

(57) L'invention concerne un alliage de zinc comprenant en pourcentages massiques :

Al : 1.8-2.2%

Cu : 1.5-3.9%

Mg : 0.02-0.06 %

le reste étant constitué de zinc, avec les impuretés usuelles inévitablement présentes dans les métaux précités.

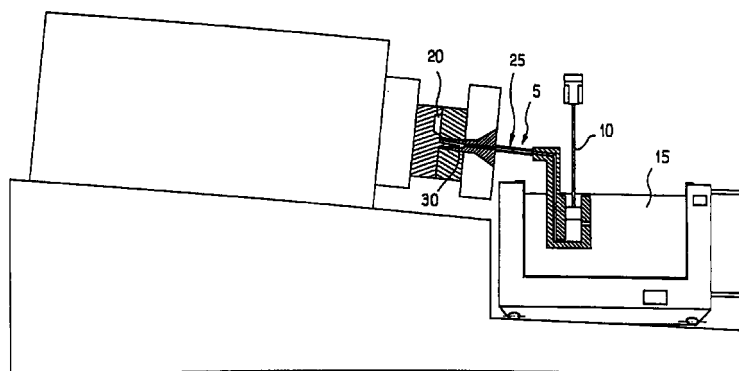


FIG. 1

EP 1 029 936 A1

Description

[0001] La présente invention concerne les alliages à base de zinc permettant de réaliser des pièces en fonderie de haute qualité.

5 **[0002]** On a déjà proposé à cet effet de nombreux alliages à base de zinc. On connaît ainsi une famille d'alliages appelée « zamak », à 4% d'aluminium, à teneurs en cuivre et magnésium variables (pas de cuivre pour le zamak 3 ou ZL3, 3% de cuivre pour le zamak 2 ou ZL2).

[0003] Les compositions de ces alliages sont définies par les normes NF EN 1774 « Zinc et alliages de zinc - Alliages pour fonderie - lingots et liquide » et par les normes EN 12844 « Zinc et alliages de zinc - Pièces moulées - Spécifications » ainsi que par la norme internationale ISO 301.

[0004] L'alliage le plus employé est l'alliage à Al: 3.9-4.3%, Cu: 0.75-1.25%, Mg: 0.03-0.06%, reste zinc de haute pureté communément appelé zamak 5. Sa désignation abrégée selon la norme NF EN 1774 est ZL5. La pureté du zinc à employer est définie dans ces normes, elle correspond à un zinc de type ZI, pureté 99.995% définie dans la norme NF EN 1179.

15 **[0005]** Cette famille d'alliages est particulièrement adaptée pour appliquer un procédé classique d'injection sous pression en chambre chaude dont la particularité est qu'une partie de son système d'injection est immergée dans l'alliage fondu à injecter. Il doit être cependant bien entendu que tous les autres procédés connus peuvent aussi être utilisés.

[0006] Le procédé d'injection sous pression en chambre chaude est couramment employé pour produire avec une forte productivité des pièces de degrés de complexité divers, dédiées à de multiples applications (industrie du luxe, quincaillerie, automobile, bâtiment etc., cette liste n'étant pas exhaustive).

[0007] Dans un tel procédé, la présence d'aluminium est indispensable pour limiter l'agressivité du zinc vis à vis des pièces en acier ou en fonte constitutives de la machine de coulage. L'ajout d'aluminium permet ainsi l'injection des pièces par un procédé du type chambre chaude où le système d'injection est immergé dans l'alliage fondu.

25 **[0008]** De même, il est connu que la présence de magnésium à des teneurs entre 0.02% et 0.06% est recommandée pour éviter des problèmes de corrosion inter cristalline des pièces et pour améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, la dureté et la fragilisation à basse température. Au dessus de 0.06%, il est connu que le magnésium produit une baisse de la résistance à la flexion par choc.

[0009] Il est enfin connu que pour la famille des zamak dont la teneur en aluminium varie entre 3,9 et 4,3%, le cuivre permet d'éviter la corrosion inter cristalline.

[0010] De nombreux efforts ont été faits pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage ZL 5, notamment sa résistance au fluage qui est un paramètre très important dans les applications telles que l'automobile ou le bâtiment.

[0011] De manière générale, on souhaite que l'aspect des pièces en de tels alliages au zinc soit de grande qualité. Cependant, les pièces revêtues ou non présentent très fréquemment des défauts de surface. Deux défauts fréquents et particulièrement critiques sont appelés respectivement porosités et gouttes froides,

[0012] Les porosités se présentent comme de petits trous dans la surface de la pièce revêtue et sont imputables à l'étape de fonderie quand l'étape de revêtement ultérieur est parfaitement maîtrisée et qu'elle ne génère pas ses défauts spécifiques (piqûres ou grattons par exemple).

[0013] Les gouttes froides sont des jonctions de plusieurs flots d'alliages injectés mal ressoudés entre eux, souvent favorisées par une température de moule trop froide. Cependant, l'homme de l'art sait que certains dessins de pièce rendent quasi inévitables ce défaut de surface quelque soient les conditions d'injection.

[0014] De nombreuses pièces de fonderie à base de zinc ont un rôle décoratif, par exemple dans les industries dites de luxe (bijouterie haut de gamme ou de fantaisie, parfumerie, cosmétique) mais aussi notamment dans le domaine de l'automobile et du bâtiment.

45 **[0015]** Ces pièces dites "pièces d'aspect" sont, après leur injection, soumises à un traitement de surface leur conférant l'aspect esthétique final désiré (revêtement de chrome, d'or, d'argent, de peinture, ou autres).

[0016] La qualité des pièces d'aspect injectées en zamak puis revêtues est jugée par un examen visuel qui rebute toute pièce présentant des défauts de surface dits "défauts d'aspect", ces défauts pouvant être reliés à l'une des étapes de fonderie et de revêtement.

50 **[0017]** La société Stolberger Zink a proposé un alliage à plus faible teneur en aluminium que le ZL5, ayant pour composition: Al 2%, Cu: 1%, Mg: 0.03-0.06%, Be: 0.0005-0.0050%, reste zinc. Les résultats obtenus avec cet alliage soulignent l'effet bénéfique du béryllium sur la résistance à la flexion par choc et font mention d'une amélioration qualitative de l'aspect des pièces. La résistance à la traction de cet alliage est cependant diminuée de 10-15% par rapport à celle du ZL 5.

55 **[0018]** Dans le document BE-846.899, il est décrit une famille d'alliages à Al : 0.2-3%, Cu: 0.2-5%, et au moins un des éléments suivants Mn: 0.3-3%, ou Cr: 0.01-0.5%, ou V: 0.01-0.5%, ou Ni: 0.2-0.5%, reste zinc, présentant des caractéristiques de fluage améliorées par rapport au ZL 5.

[0019] Les différents alliages cités ci dessus ont l'inconvénient de fournir des pièces n'ayant qu'une qualité de sur-

face peu satisfaisante, la faible amélioration esthétique s'accompagnant d'un abaissement des qualités mécaniques des pièces.

[0020] Le but de la présente invention est de procurer une famille d'alliages de zinc dont la qualité de surface des pièces injectées telles qu'elles, brutes de fonderie, ou encore prêtes à être revêtues, par exemple après polissage, en de tels alliages soit nettement améliorée tout en conservant des caractéristiques mécaniques au moins similaires à celles du ZL 5.

[0021] Selon l'invention, ces buts sont atteints avec un alliage de zinc comprenant en pourcentages massiques :

Al: 1.8-2.2%

Cu: 1.5-3.9%

Mg: 0.02-0.06 %

le reste étant constitué de zinc, avec les impuretés usuelles inévitablement présentes dans les métaux précités.

[0022] On a constaté que cette famille d'alliages permet notamment d'améliorer la qualité de surface des pièces injectées en diminuant le nombre de porosités près de la surface, porosités inhérentes au processus d'injection classique (sans utilisation d'un moule sous vide), et en diminuant le nombre de gouttes froides pour les pièces sensibles à ce défaut.

[0023] Cette qualité de la famille d'alliages a été vérifiée par des tests de fabrication de nombreuses pièces. Pour apporter une évaluation quantifiée de l'amélioration apportée, la demanderesse a choisi une pièce d'aspect présentant de grandes surfaces planes, particulièrement révélatrice des problèmes d'aspect.

[0024] D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, faite en référence aux exemples et figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 représente un dispositif d'injection d'une machine d'injection sous pression à chambre chaude connue en elle-même;
- la figure 2 est un tracé représentant pour une pièce de l'invention un nombre de défauts en fonction de sa teneur en cuivre ;
- la figure 3 représente l'évolution d'enthalpie de transformation en fonction de la température pour le ZL5 et trois alliages selon l'invention ;
- la figure 4 représente des profils de fraction solide d'une pièce an alliage ZL5 à des temps de solidification différents.
- la figure 5 représente des profils de fraction solide d'une pièce an alliages selon l'invention ;
- les figures 6 à 9 représentent des coupes de pièces injectées respectivement en ZL5 et an trois alliages selon l'invention.

[0025] Dans le premier exemple de l'invention, une pièce de dimensions 110 x 60 x 2,5 mm a été injectée avec une machine de fonderie sous pression à chambre chaude usuelle qui est représentée sur la figure 1.

[0026] Avec une telle machine, l'alliage fondu est amené du fait de la poussée d'un piston d'injection 10 depuis un creuset 15 jusqu'à une empreinte 20 d'un moule an passant par un système d'injection. L'empreinte du moule 20 peut être mise sous vide ou remplie d'un gaz tel que de l'oxygène avant l'injection, mais le procédé le plus couramment employé utilise un moule dont l'empreinte 20 contient de l'air. L'alliage an phase liquide arrive à cette empreinte 20 par l'intermédiaire d'une buse intermédiaire 25 et d'une buse machine 30.

[0027] L'alliage est injecté le long d'une arête de 60mm selon un procédé à attaque tangentiel double, le sens de l'injection étant parallèle aux grands côtés de la pièce. La grande surface devant avoir un bel aspect est celle côté attaque. Sa grande dimension rend habituellement difficile l'obtention d'une qualité parfaite de surface.

[0028] Les pièces réalisées subissent ensuite un polissage enlevant une épaisseur de 20 à 40 µm de matière pour simuler le polissage pratiqué industriellement de manière habituelle avant un revêtement final.

[0029] La surface polie de chacune des pièces est ensuite observée à l'aide d'un microscope optique (Olympus, de référence PMG3) avec lequel ont été détectés les défauts de surface ayant une envergure supérieure à 50 µm.

[0030] De tels défauts sont en effet susceptibles de conduire à des porosités. La quantification de ces défauts a été faite par analyse d'images à l'aide d'une platine motorisée Micromécanique et de logiciels spéciaux ETC-3000 et AMC-2000. On obtient ainsi un critère quantitatif et objectif de comparaison de la qualité de surface des pièces injectées après polissage.

[0031] Le ZL5 et la famille d'alliages selon l'invention ont été injectés dans des conditions diverses définies par un plan d'expérience. La composition des alliages utilisés est donnée dans le tableau suivant :

Alliage	Al% en masse	Cu% en masse	Mg% en masse	Zn en masse
ZL 5	4	1	0,04	Reste
N° 1	2,2	1,75	0,04	Reste
N° 2	2,1	2,90	0,04	Reste
N° 3	2,1	3,90	0,04	Reste
N° 4	2,1	0,95	0,04	Reste

[0032] Les alliages 1 à 3 ont une teneur en aluminium voisine de 2% en masse, une teneur en magnésium de 0,04 %. La teneur en cuivre de ces alliages 1 à 3 est respectivement de 1,75%, 2,90% et 3,90% en masse.

[0033] L'alliage n° 4 qui présente une teneur en cuivre faible, de 0,95 %, correspond à un alliage du type de celui proposé pour Stolberger Zink, à la différence que celui de Stolberger Zinc contenait du Beryllium.

[0034] Pour les alliages de l'invention, on adopte une teneur massique en Magnésium comprise entre 0,02 et 0,06 %, et préférentiellement entre 0,03 et 0,06 %.

[0035] Les paramètres d'expérience sont reportés dans le tableau suivant :

	Temp ^{ture} de coulée °C	Vitesse du piston en 1 ^{ère} phase m/s	Vitesse à l'attaque en 2 ^{nde} phase m/s	Temp ^{ture} du moule °C	Temps de post-pressions	Temps de refroidissement S
ZL5	430	0,03-0,06	38 - 47	150 - 180	1,5 - 2,5	2 - 3,5
Alliage n° 1	450	0,03 - 0,06	38 - 47	150 - 180	1,5 - 2,5	2 - 3,5
Alliage n° 2	450	0,03 - 0,06	38 - 47	150 - 180	1,5 - 2,5	2 - 3,5
Alliage n° 3	450	0,03-0,06	38 - 47	150 - 180	1,5 - 2,5	2 - 3,5

[0036] De manière classique, le piston est entraîné selon deux phases, la première étant une phase lente et la seconde une phase rapide. Le temps de post-pression est, de manière connue, la durée totale pendant laquelle le piston 10 exerce une pression sur l'alliage. Le temps de refroidissement est la durée séparant l'injection de l'ouverture du moule.

[0037] Des éprouvettes de traction ont été découpées dans la pièce ci-dessus décrite et des essais mécaniques ont été menés avec une machine de traction Instron, à une vitesse de 2 mm/min à 20°C, (les éprouvettes ayant une longueur l_0 de 40mm).

[0038] Les résultats obtenus de comptage de défauts et des essais mécaniques sont présentés dans le tableau ci après :

Alliage	Nombre moyen de défauts > 50 μ m sur une surface de 50x50 mm ² après polissage	Résistance à la traction MPa	Dureté Vickers (force 10 kg)
ZL 5	Base : 100	290	102
N° 1	56	290	107
N° 2	47	290	112
N° 3	80	297	126
N° 4	-	260	102

[0039] Les résultats montrent nettement l'augmentation de la qualité de surface, c'est à dire la diminution du nombre de porosités en surface, due à l'utilisation des alliages 1, 2 et 3 de l'invention.

[0040] Plus précisément, on constate que, pour un nombre moyen de défauts de 100 pour le ZL5, les alliages selon l'invention présentent un nombre de défauts réduit de moitié pour les teneurs de Cu en masse de 1,75 % et 2,90 % et un nombre de défauts réduit d'un tiers pour une teneur de Cu en masse de 3,9 %.

[0041] On a représenté sur la figure 2 un tracé montrant en abscisses le pourcentage massique en Cu dans l'alliage selon l'invention et en ordonnées le nombre N de défauts comptabilisés.

[0042] Les inventeurs ont constaté que les alliages selon l'invention fournissent un état de surface particulièrement avantageux pour les teneurs en Cu comprises entre 1,7 % et 3,5 % en poids avec un nombre de défauts sensiblement inférieur à 55, encore plus avantageuse pour les teneurs en Cu allant de 2,0 à 3,1 % en poids avec un nombre de défauts particulièrement réduit, sensiblement inférieur à 50 comme pour le cas de l'alliage n° 2 présenté ici. La fourchette de concentration en Cu est optimale pour Cu compris entre 2,5 et 3 % en poids, pour laquelle le nombre de défauts est minimal, proche de 47.

[0043] Ces résultats sont des valeurs moyennes et les inventeurs ont pu constater que la nouvelle famille d'alliages permet de produire des pièces dont la qualité de surface est supérieure et de manière surprenante constante pour des conditions diverses et variables d'injection. Le ZL5 qui présente une moins bonne qualité de surface s'avère beaucoup plus sensible aux modifications de paramètres que les alliages selon l'invention. La qualité des pièces fabriquées avec la nouvelle famille d'alliages est donc en pratique beaucoup moins sensible aux modifications des paramètres d'injections pouvant survenir lors de la fabrication des pièces (démarrage de la machine, arrêt de la machine etc.).

[0044] La résistance à la traction et la dureté du ZL 5 sont conservées et même améliorées avec les alliages selon l'invention. En effet, les résistances on traction mesurées sont égales à la résistance de 290 MPa du ZL5 sauf pour l'alliage à 3,9% de cuivre pour lequel la résistance on traction est améliorée, à 297 MPa.

[0045] Les inventeurs ont constaté que la résistance à la traction redevient très faible pour une teneur on Cu inférieure à 1 % à une teneur on Aluminium d'environ 2% comme illustré par le cas de l'alliage 4 qui n'a une résistance que de 260 MPa, la dureté, mesurée par la méthode Vickers bien connue, est meilleure pour les alliages 1 à 3 selon l'invention que pour les alliages ZL5 et n° 4, la dureté étant particulièrement élevée pour l'alliage à 3,9 % du Cu.

[0046] Dans le deuxième exemple de l'invention, des mesures classiques par analyse technique différentielle (ATD) ont été menées sur le ZL 5 et sur la famille d'alliages à Al : 1.8-2.2%, Cu: 1.5-3.9%, Mg: 0.02-0.06%, reste zinc. Cette méthode permet de connaître une enthalpie de transformation on fonction de la température pour chacun des alliages.

[0047] On a représenté, sur la figure 3, pour chacun des alliages 1, 2 et 3, et pour le ZL5 cette enthalpie en fonction de la température.

[0048] Sur la figure 3, on reporté on abscisse la température on °C et on ordonnée l'enthalpie H de transformation on MJ/m³. Le tracé on pointillé inférieur 50 correspond au ZL5, et les tracés 51, 52 et 53 sont respectivement les tracés d'enthalpie des alliages 1, 2 et 3. Le tracé du ZL5 présente une brusque croissance de la valeur de l'enthalpie à 380°, tandis que les enthalpies des alliages de l'invention croissent progressivement sur une large plage de température allant d'environ 380°C à environ 400°C.

[0049] Un modèle par éléments finis 2D représentant une coupe de la pièce précédente perpendiculairement à la direction d'injection et composé d'éléments quadratiques à 4 noeuds a été réalisé afin de simuler le remplissage de la pièce à l'aide d'un logiciel connu appelé Ansys.

[0050] En prenant des valeurs de paramètres thermiques numériques usuels pour les modèles de base thermiques, c'est à dire une température de moule de 180°C, et une enthalpie d'échange entre la pièce et le moule de $h = 2300 \text{ W/m}^2$, ainsi que la conductivité du zinc connue de l'homme de l'art et les enthalpies déterminées par ATD pour chaque alliage, le modèle a permis d'observer l'évolution de fractions solides dans l'épaisseur des pièces au fur et à mesure de la solidification de l'alliage dans la pièce.

[0051] Les résultats de ces calculs sont représentés sur la figure 4 et sur la figure 5. Les figures 4 et 5 représentent ainsi la fraction solide au sein de l'alliage selon le point ou l'on se trouve entre le coeur de la pièce et sa surface.

[0052] Les figures 4 et 5 présentent ainsi en abscisse la distance d au coeur de la pièce en mm, la valeur 0 correspondant au coeur de la pièce et la valeur 1,25 à la surface de la pièce.

[0053] En ordonnées sont reportées les fractions solides F.

[0054] Sur la figure 4, on a représenté la répartition de la fraction solide dans une pièce injectée, en alliage ZL 5, au cours de la solidification, à trois temps de solidification, c'est à dire à 0,5s, 1s et 2s après l'injection, ces trois temps de solidification correspondant respectivement aux tracés 61, 62 et 63.

[0055] Sur la figure 5, on a représenté le profil de fraction solide dans deux pièces conformes à l'exemple 1, respectivement en alliage n°1 et n°3 selon l'invention, toutes les deux à 2,8 secondes de temps de solidification.

[0056] Le tracé pour l'alliage n° 1 est référencé 71 et le tracé pour l'alliage n°3 est référencé 73.

[0057] L'homme de l'art retrouve, par ce modèle, des temps de solidification de l'ordre de 2 à 3 secondes, cette valeur dépendant de la massivité de la pièce injectée.

[0058] On constate une nette différence de comportement à la solidification entre le ZL 5 et la famille d'alliages de l'invention à des temps de solidification similaires.

[0059] Dans le cas du ZL5 à 2 seconde après injection, la fraction solide est proche de 0,3 sur une large zone allant du coeur de la pièce à environ un quarts de sa demi-largeur, puis passe brutalement aux alentours de 1. Au contraire, dans le cas des alliages 1 à 3 de l'invention, la fraction solide à 2,8 secondes présente un profil à croissance lente entre le coeur et la surface de la pièce, allant d'environ 0,5 - 0,6 au coeur à environ 0,6 - 0,7 en surface. Le ZL 5 présente donc une peau en surface d'environ 200µm complètement solidifiée (100% de fraction solide) et un coeur plutôt fluide (F sensiblement égal à 0,3), et la famille d'alliages de l'invention présente un ensemble homogène où phase solide et phase liquide coexistent en surface et à coeur, cet ensemble étant qualifié de "zone pâteuse" à F sensiblement égal à 0,5.

[0060] L'homme de l'art voit l'intérêt d'un tel comportement vis à vis des gouttes froides. Dans le cas du ZL5, deux flots d'alliages en surface, cheminant différemment du fait du dessin de la pièce, risquent de mal se ressouder car ils vont se solidifier au moins en peau avant de se rejoindre complètement, alors que dans le cas de la famille d'alliages de l'invention, l'existence de cette zone pâteuse en surface permet de ressouder entre eux des flots d'alliages de différentes provenances, évitant ainsi le défaut nommé "gouttes froides".

[0061] Cette différence se confirme par l'observation de microstructures de pièces injectées représentées aux figures 6, 7, 8 et 9 : la microstructure bien connue en coupe du ZL 5 injecté représentée sur la figure 6 présente une peau près de la surface d'environ 200µm avec des dendrites puis une zone homogène équiaxe, alors que les pièces injectées en alliages n° 1, 2 et 3 représentées respectivement aux figures 7, 8 et 9 ont une structure homogène au coeur (bas de la photographie) et près de la surface (haut de la photographie).

Revendications

1. Alliage de zinc comprenant en pourcentages massiques :

Al : 1.8-2.2%
Cu : 1.5-3.9%
Mg: 0.02-0.06 %

le reste étant constitué de zinc, avec les impuretés usuelles inévitablement présentes dans les métaux précités.

2. Alliage de zinc selon la revendication 1, comprenant en pourcentages massiques :

Al : 1.8-2.2%
Cu: 1.7-3.5%
Mg: 0.02-0.06%

le reste étant constitué de zinc, avec les impuretés usuelles inévitablement présentes dans les métaux précités.

3. Alliage de zinc selon la revendication 2 comprenant en pourcentages massiques :

Al : 1.8-2.2%
Cu: 2.0-3.1%
Mg: 0.02-0.06%

le reste étant constitué de zinc, avec les impuretés usuelles inévitablement présentes dans les métaux précités.

4. Alliage de zinc selon la revendication 3 comprenant en pourcentages massiques :

Al : 1.8-2.2%
Cu: 2.5-3.0%
Mg: 0.02-0.06%

le reste étant constitué de zinc, avec les impuretés usuelles inévitablement présentes dans les métaux précités.

5. Un procédé de fabrication de pièces en fonderie sous pression chambre chaude avec un alliage selon l'une des revendications 1 à 4.

EP 1 029 936 A1

6. Pièce réalisée en fonderie sous pression chambre chaude avec un alliage conforme à l'une des revendications 1 à 4.

5 7. Pièce d'aspect réalisé en fonderie sous pression chambre chaude avec un alliage conforme à l'une des revendications 1 à 4.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

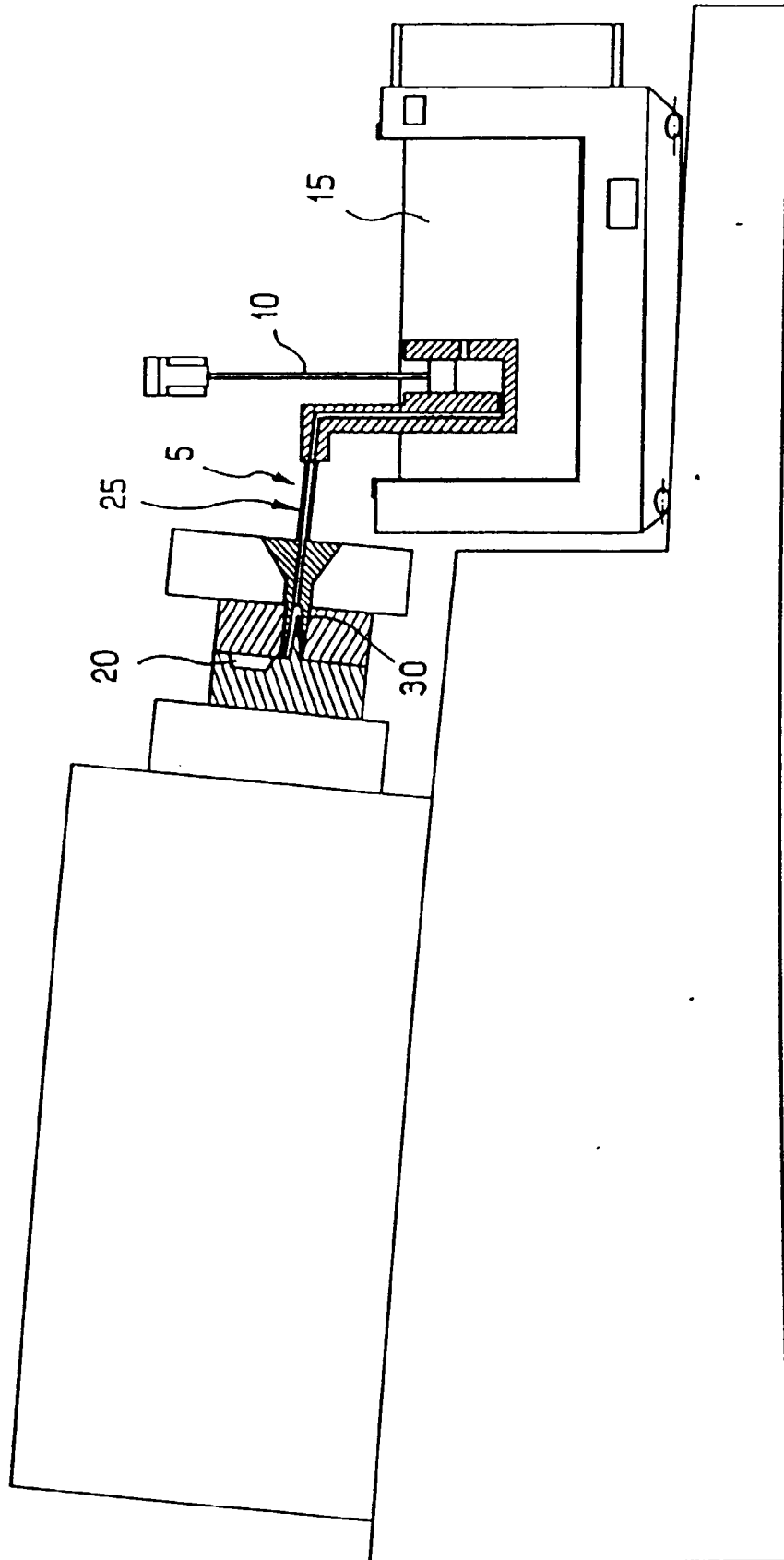


FIG. 1

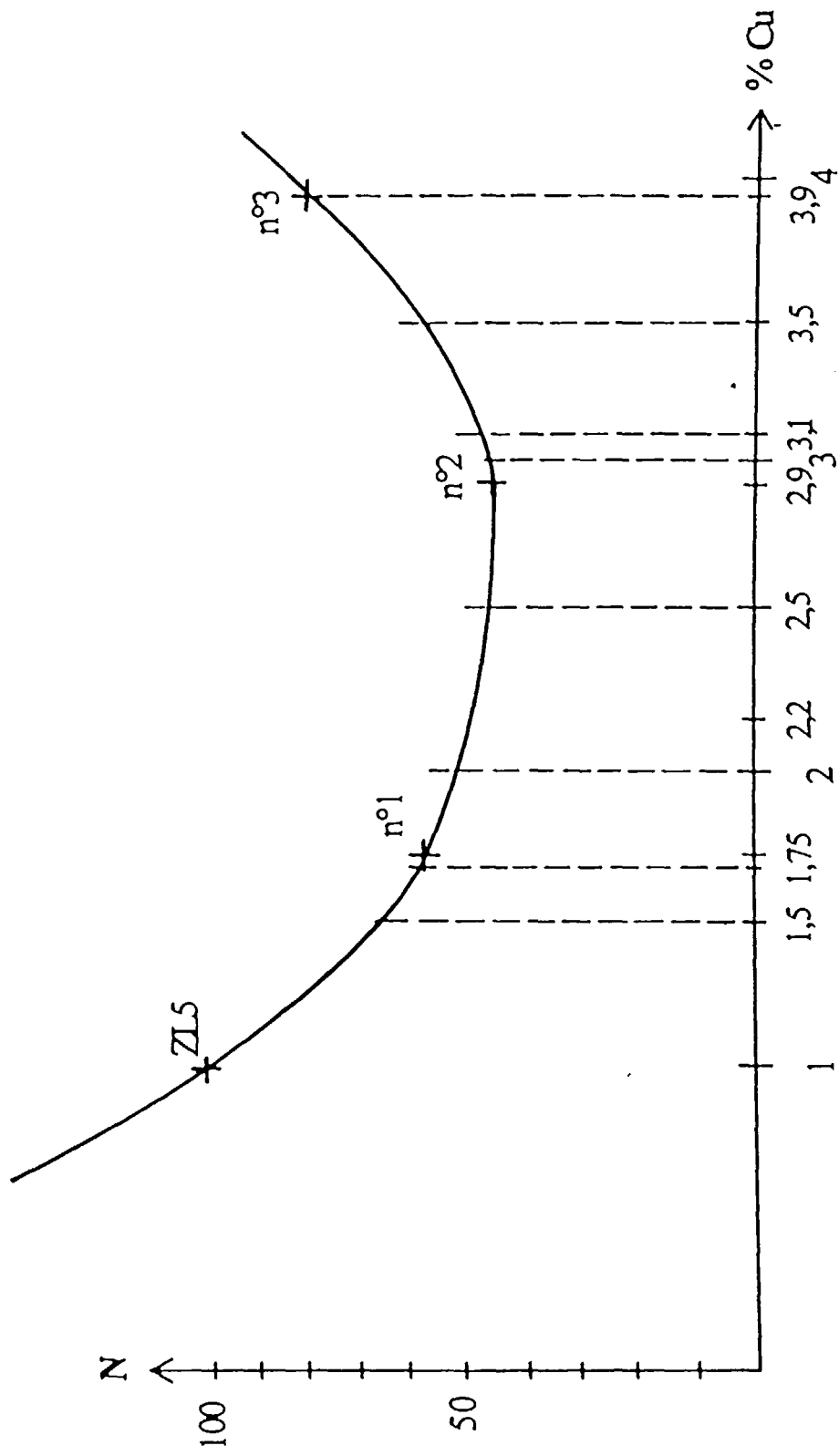


FIG. 2

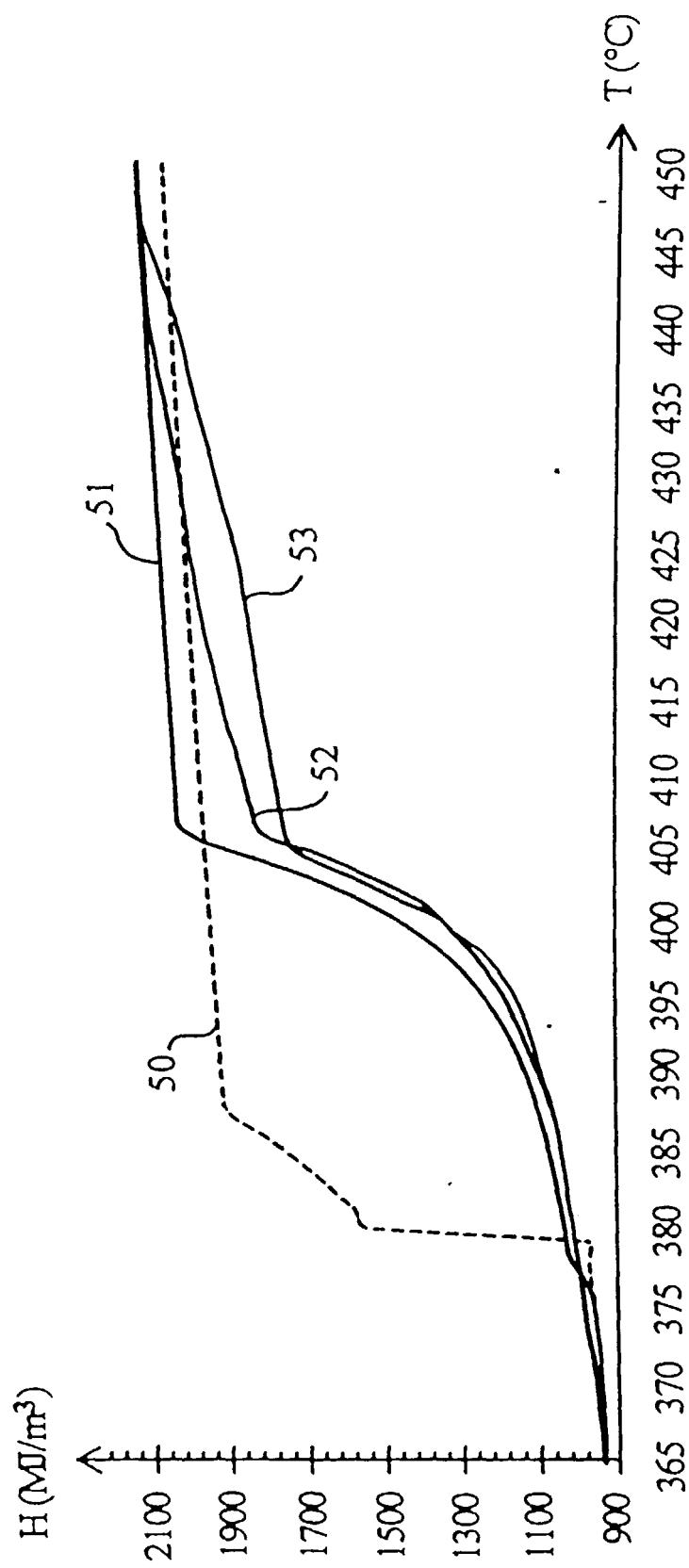


FIG. 3

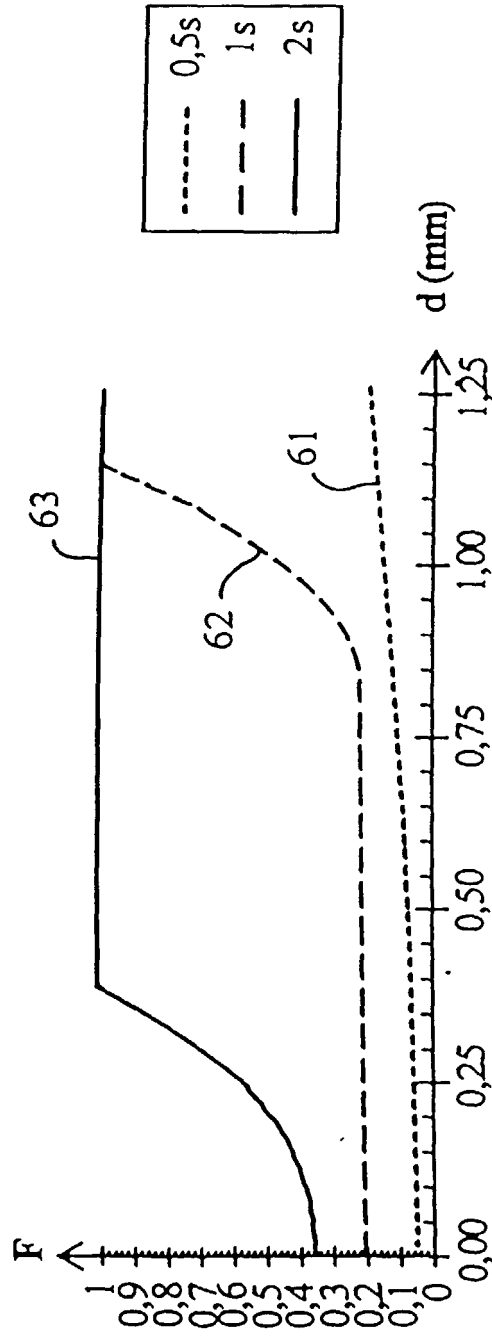


FIG. 4

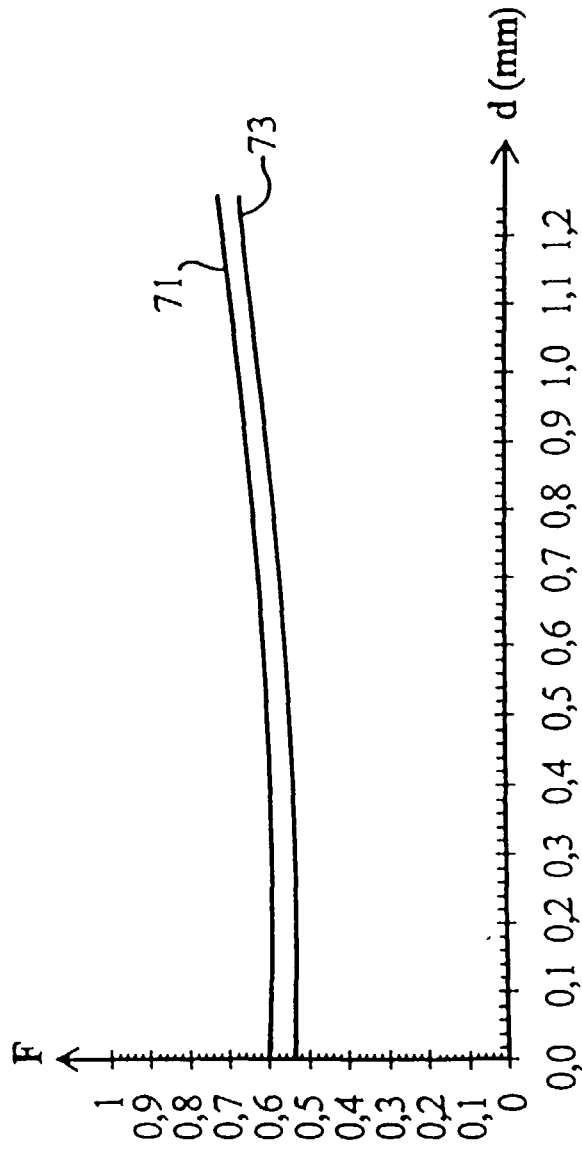


FIG. 5

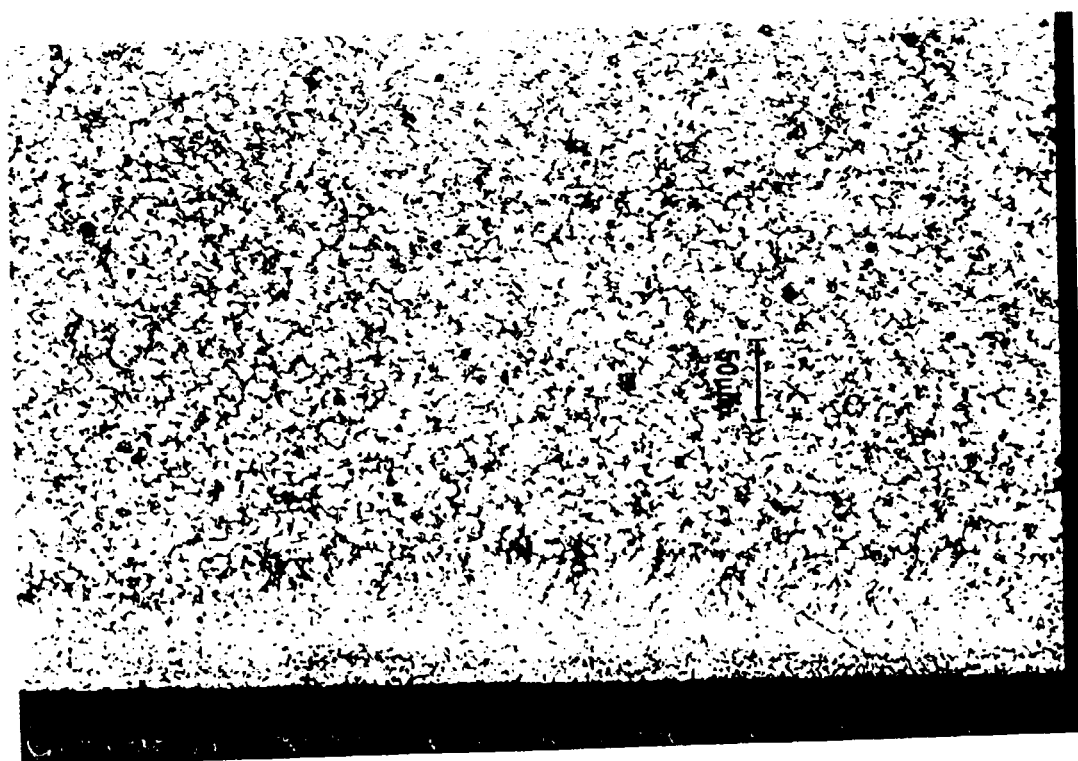


FIG. 6

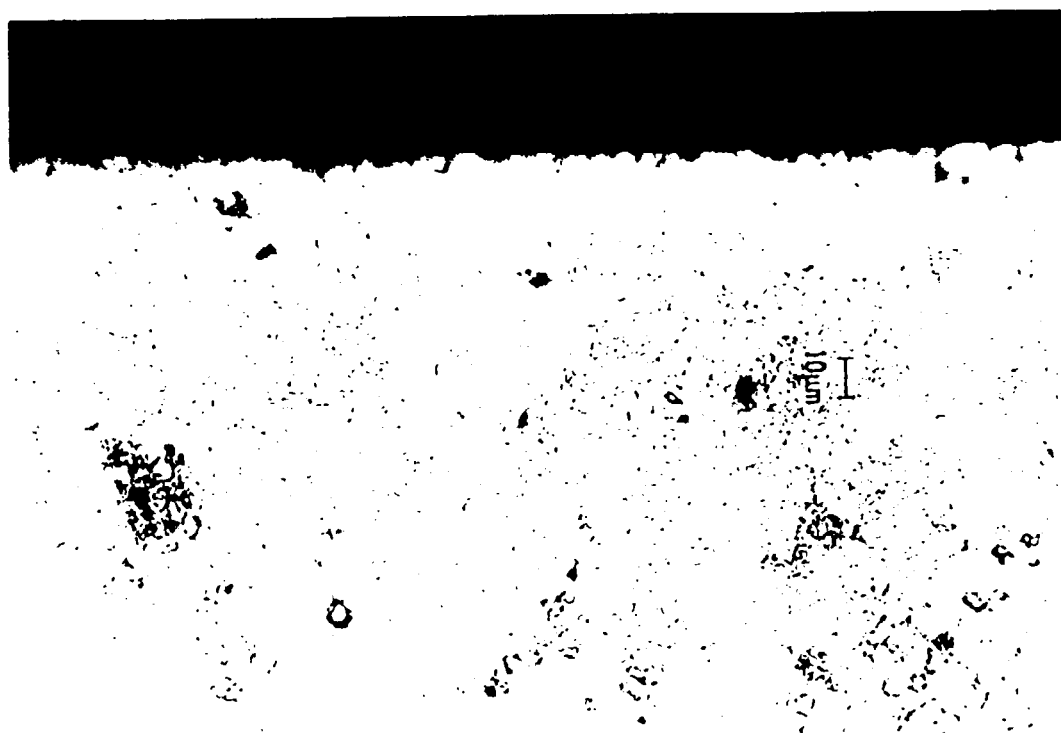


FIG. 7

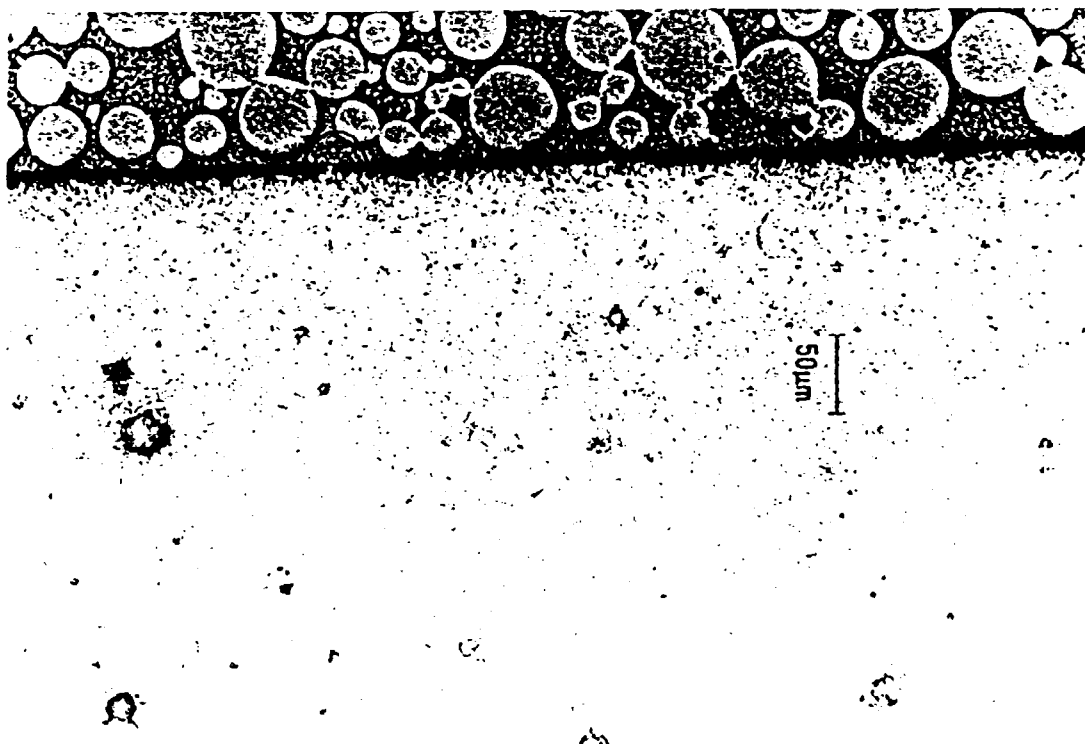


FIG. 8



FIG. 9



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 3171

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.7)
A	FR 2 093 821 A (SENJU METAL INDUSTRY CO.LTD.) 28 janvier 1972 (1972-01-28) * revendication 1; page 10 * ---	1-4	C22C18/02 C22C18/04
A	SU 212 782 A (MAMOUTOV ET AL.) * le document en entier * ---	1-4	
A	FR 2 102 861 A (NISSO SMELTING CO.,LTD.) 7 avril 1972 (1972-04-07) * revendications 1 à 5; Tableau I, exemple 1 * ---	1-4	
A	US 2 467 956 A (BIERMAN) 19 avril 1949 (1949-04-19) * revendication 4; col.3, 1.23-27 * ---	1-4	
A	US 2 899 304 A (HOLZWARTH ET AL.;GENERAL MOTORS CORPORATION) 11 août 1959 (1959-08-11) * revendication 1; col.1, 1.1-3; col.2, 1.36-40 * ---	1-7	
A	GB 462 052 A (APEX SMELTING COMPANY) 22 février 1937 (1937-02-22) * revendication 1; alliage n°1 * -----	1-7	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche MUNICH		Date d'achèvement de la recherche 2 mars 2000	Examineur Bjoerk, P
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 1503 03 B2 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 3171

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-03-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2093821 A	28-01-1972	JP 48032486 B	06-10-1973
		CA 936388 A	06-11-1973
		DE 2126639 A	16-12-1971
		GB 1315263 A	02-05-1973
		US 3733687 A	22-05-1973
SU 212782 A		AUCUN	
FR 2102861 A	07-04-1972	AUCUN	
US 2467956 A	19-04-1949	AUCUN	
US 2899304 A	11-08-1959	AUCUN	
GB 462052 A		AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82