(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 280 943 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
31.10.2007 Bulletin 2007/44

(21) Numéro de dépôt: **02704886.7**

(22) Date de dépôt: **22.02.2002**

(51) Int Cl.:
C23C 8/22 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/000674

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/068707 (06.09.2002 Gazette 2002/36)

(54) **PROCEDE DE CEMENTATION BASSE PRESSION**

VERFAHREN ZUR NIEDERDRUCK-AUFKOHLUNG

LOW-PRESSURE CARBURISING METHOD

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(30) Priorité: **23.02.2001 FR 0102513**

(43) Date de publication de la demande:
05.02.2003 Bulletin 2003/06

(73) Titulaire: **ETUDES ET CONSTRUCTIONS MECANIQUES**
38100 Grenoble (FR)

(72) Inventeurs:
- **GOLDSTEINAS, Aymeric**
  F-38340 Voreppe (FR)
- **PELISSIER, Laurent**
  F-38430 Saint Jean de Moirans (FR)

(74) Mandataire: **de Beaumont, Michel**
Cabinet Michel de Beaumont
1, rue Champollion
38000 Grenoble (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 080 124
EP-A- 0 532 386
EP-A- 0 818 555
EP-A- 0 882 811
EP-B- 0 408 511
FR-A- 2 678 287
GB-A- 1 510 481
GB-A- 1 559 690
US-A- 4 035 203
US-A- 4 322 255
US-A- 4 472 209

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 280 943 B1

Description

[0001] La présente invention concerne le traitement des pièces métalliques et plus particulièrement la cémentation, c'est-à-dire l'introduction de carbone sur une certaine profondeur des pièces pour améliorer leurs caractéristiques mécaniques.

[0002] Un procédé particulier de cémentation basse pression a déjà été décrit dans le brevet français n° 2678287 de la demanderesse (inventeur : Jean Naudot). Ce brevet prévoit d'alterner des étapes d'enrichissement et des étapes de diffusion. Il est spécifié que le gaz de cémentation peut être tout hydrocarbure susceptible de se dissocier aux températures de travail pour cémenter les pièces à traiter. Toutefois, ce procédé propose plus particulièrement l'utilisation de propane comme gaz de cémentation et d'azote comme gaz neutre entre les phases de cémentation.

[0003] Par ailleurs, un article de Jelle H. Kaspersma et Robert H. Shay paru dans Metallurgical Transactions, volume 13B, juin 1982, étudie les vitesses de cémentation liées à l'utilisation de divers gaz d'enrichissement et les problèmes de formation de suie. Il y est indiqué que l'acétylène est le gaz qui permet la cémentation la plus rapide mais qui présente l'inconvénient de générer le plus de suie dans l'enceinte de traitement.

[0004] Diverses tentatives ont été faites pour permettre l'utilisation d'acétylène tout en résolvant le problème de la génération de suie et de goudrons.

[0005] Le brevet russe n° 6678978 déposé le 2 juin 1977 propose d'injecter de l'acétylène dans l'enceinte de cémentation à une température de 850 à 1000°C, en faisant varier la pression de 0,01 à 0,95 atmosphère (1 à 95 kPa) à une vitesse de changement de pression de 0,001 à 1 atmosphère par heure. Il est expliqué que la quantité de suie est réduite notamment quand la vitesse d'augmentation de pression est très faible. Toutefois, ce procédé est complexe. A la connaissance de la demanderesse, le procédé décrit dans ce brevet russe n'a pas fait l'objet d'une exploitation industrielle et les résultats de la solution proposée n'ont pu être vérifiés.

[0006] Une autre solution est proposée dans le brevet américain n° 5702540 (Kubota) dans lequel il est suggéré d'utiliser de l'acétylène à une pression inférieure à 1 kPa. Il est indiqué que des traces de suie notables apparaissent à partir d'environ 0,7 kPa et qu'une quantité de suie importante apparaît au-dessus de 1 kPa. En outre, la description de cette demande de brevet indique que les caractéristiques de cémentation se dégradent entre l'extérieur et l'intérieur d'une pièce dès que la pression augmente au-dessus de 0,3 kPa. Des expériences faites par la demanderesse ont confirmé l'apparition de suie dès que la pression dépasse une valeur de l'ordre de 0, 5 kPa mais par contre, ont indiqué que, pour obtenir une cémentation satisfaisante à l'intérieur de cavités, ou quand la charge du réacteur de cémentation est très importante, il convient d'augmenter la pression. Il ne semble donc pas que la solution proposée dans le brevet ci-dessus référencé permette une utilisation satisfaisante de l'acétylène.

[0007] La présente invention prévoit un nouveau procédé permettant l'utilisation efficace de l'acétylène et plus généralement de tout gaz de cémentation susceptible de produire de la suie et des goudrons.

[0008] Pour atteindre cet objet, la présente invention prévoit un procédé de cémentation basse pression consistant à utiliser une alternance d'étapes d'enrichissement à faible pression et d'étapes de diffusion en présence d'un gaz neutre dans lequel, pendant les étapes d'enrichissement, on utilise un mélange de gaz d'enrichissement et de gaz porteur, le gaz porteur étant dans une proportion de 5 à 50% en volume du gaz d'enrichissement.

[0009] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le gaz d'enrichissement est de l'acétylène (C_2H_2).

[0010] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le gaz porteur est de l'azote.

[0011] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le gaz porteur est de l'hydrogène.

[0012] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le gaz porteur comprend de l'azote et de l'hydrogène dans une proportion de 5 à 60%.

[0013] Selon un mode de réalisation de la présente invention, la pression dans l'enceinte de cémentation est supérieure à 1 kPa.

[0014] Selon un mode de réalisation de la présente invention, la pression dans l'enceinte de cémentation est comprise entre 1 et 2 kPa.

[0015] Selon un mode de réalisation de la présente invention, les étapes de diffusion et d'enrichissement sont réalisées sensiblement à la même pression.

[0016] Selon un mode de réalisation de la présente invention, la température de traitement est de l'ordre de 850 à 1200°C.

[0017] Selon un mode de réalisation de la présente invention, chacune des étapes d'enrichissement est divisée en sous-étapes de durées inférieures à la minute séparées par des sous-étapes de diffusion d'une durée inférieure à la demi-minute, de préférence de l'ordre d'une dizaine de secondes.

[0018] Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 représente une éprouvette en acier à laquelle on applique un procédé de cémentation ;

la figure 2 est une courbe de pression en fonction du temps illustrant des phases successives d'un procédé de cémentation-diffusion ;
les figures 3 à 6 illustrent des résultats expérimentaux d'expériences de cémentation :

- en figure 3, le gaz de cémentation est C_2H_2 et la pression de 0,3 kPa,
- en figure 4, le gaz de cémentation est C_2H_2 et la pression de 0,7 kPa,
- en figure 5, le gaz de cémentation est C_2H_2 et la pression de 1,2 kPa, et
- en figure 6, selon l'invention, le gaz injecté pendant les phases de cémentation est un mélange de C_2H_2 et d'azote et la pression est de 1,5 kPa ; et

La figure 7 illustre des résultats expérimentaux caractérisant la formation de goudrons lors de cycles successifs de cémentation.

[0019] La demanderesse a effectué diverses expériences de cémentation sur une éprouvette du type de celle représentée en figure 1, constituée d'un cylindre d'acier muni d'un alésage non débouchant et des mesures ont été faites quant à la profondeur de cémentation d_{ext} à l'extérieur de l'éprouvette et à la profondeur de cémentation d_{int} à l'intérieur de l'alésage formé dans l'éprouvette.

[0020] La figure 2 représente un cycle de cémentation-diffusion du type décrit dans le brevet français 2678287 et utilisé selon la présente invention. Les opérations de cémentation-diffusion sont effectuées à température constante et à pression constante après une phase initiale de mise en température et en pression. On réalise successivement au cours du temps des phases d'enrichissement E au cours desquelles un gaz de cémentation est injecté dans une enceinte de cémentation contenant des charges, dont au moins une éprouvette du type de celle représentée en figure 1, et des phases de diffusion dans lesquelles un gaz neutre est inséré dans l'enceinte. Pour faire varier la profondeur de cémentation, on modifie les durées et le nombre des étapes respectives d'enrichissement et de diffusion. Typiquement, la température est comprise entre 850 à 1200°C, la durée de chacune des phases d'enrichissement et/ou de diffusion étant de l'ordre de quelques minutes.

[0021] Tout d'abord, la demanderesse a effectué des séries d'expériences sur une éprouvette de type de celle de la figure 1 avec comme gaz de cémentation de l'acétylène (C_2H_2) pur. Les courbes des figures 3, 4 et 5 correspondent à trois pressions particulières, maintenues lors des phases de cémentation-diffusion, à savoir respectivement de 0,3 kPa pour la figure 3, de 0,7 kPa pour la figure 4 et de 1,2 kPa pour la figure 5. Chacune des courbes représente la dureté en fonction de la profondeur de cémentation pour un point pris à l'extérieur (Ext) de l'éprouvette et pour un point pris à l'intérieur (Int) de l'éprouvette. Les différents points de chaque courbe résultent du test de diverses éprouvettes ayant subi des durées de traitement distinctes.

[0022] Comme le représente la figure 3, pour une pression de l'ordre de 0,3 kPa, on note une grande différence entre la profondeur de cémentation à l'intérieur de l'éprouvette et à l'extérieur de l'éprouvette, c'est-à-dire que le résultat obtenu n'est pas satisfaisant puisque la cémentation est insuffisante à l'intérieur de l'éprouvette. Par exemple, si l'on vise une profondeur de cémentation de 1 millimètre, on s'aperçoit que, quand cette profondeur est obtenue à l'extérieur, la profondeur de cémentation n'est que de 0,4 mm à l'intérieur.

[0023] Un mauvais résultat est également obtenu dans le cas de la figure 4 où la pression est de 0,7 kPa. Quand la profondeur de cémentation à l'extérieur est de 1 mm, la profondeur de cémentation à l'intérieur n'est que de 0,6 mm.

[0024] Par contre, on commence à obtenir des résultats satisfaisants en ce qui concerne la cémentation à partir du moment où la pression dépasse 1 kPa. Par exemple, la figure 5 représente des résultats obtenus pour une pression de 1,2 kPa : quand la profondeur de cémentation à l'extérieur de l'éprouvette atteint 1 mm, la profondeur de cémentation à l'intérieur atteint 0,8 mm, ce qui correspond aux normes généralement admises.

[0025] En outre, on s'aperçoit que, si l'on distingue la profondeur de cémentation à l'intérieur de l'éprouvette vers le haut de l'éprouvette et vers le fond de l'éprouvette, ce n'est qu'à partir du moment où la pression dépasse 0,5 kPa que l'on a une homogénéité de cémentation à l'intérieur de l'éprouvette.

[0026] La génération de suie et de goudrons a été testée et l'on a noté que la création de suie et de goudron est négligeable dans le cas où la pression est de 0,3 kPa, mais qu'elle devient notable à partir de 0,7 kPa.

[0027] La présente invention prévoit d'utiliser un cycle du type de celui représenté en figure 2 et d'injecter non plus un gaz de cémentation pur mais un mélange d'un gaz de cémentation et d'un gaz porteur. De préférence la proportion de gaz porteur sera choisie de l'ordre de 25 à 50% de la quantité de gaz d'enrichissement.

[0028] La figure 6 indique que l'on obtient alors, par exemple pour un mélange d'acétylène (C_2H_2) et d'azote N_2 avec une pression totale de 1,5 kPa et une proportion d'environ 30% d'azote, une cémentation satisfaisante sensiblement identique à celle illustrée en figure 5. Toutefois, dans ce cas le problème de la formation de suie et de goudrons est résolu.

[0029] La figure 7 représente la concentration en benzène (C_6H_6) observée à la fin de cycles d'enrichissement successifs. En effet, il est connu que la formation de goudrons implique une phase de génération de composés aromatiques tels que le benzène et le phényléthylène. La génération de benzène est donc un bon indicateur de la formation de suies

et goudrons. En figure 7, les courbes marquées C_2H_2 et $C_2H_2+N_2$ correspondent respectivement aux cas décrits en relation avec les figures 5 et 6. On constate que, en utilisant de l'acéthylène pur selon l'art antérieur, la concentration en benzène croit notablement à la fin de chaque cycle d'enrichissement, ce qui correspond bien à une formation de goudrons importante. Par contre, dans le cas d'un mélange d'acétylène (C_2H_2) et d'azote N_2, conformément à l'invention, la concentration de benzène reste sensiblement constante, à une valeur faible, ce qui correspond bien à une formation de goudrons négligeable.

[0030] Plus généralement, la présente invention prévoit, dans tous les cas où l'on procède à une cémentation en présence d'un hydrocarbure aliphatique dans des conditions où se posent des problèmes de génération de suie et de goudrons, d'ajouter un gaz neutre. De préférence la proportion de gaz neutre sera choisie de l'ordre de 5 à 50% de la quantité de gaz d'enrichissement. Ces problèmes de génération de suie et de goudrons se soulèvent très fortement dans le cas de l'acétylène dans lequel la présente invention est particulièrement utile mais se posent également notamment dans le cas d'autres hydrocarbures, par exemple du propane (C_3H_8).

[0031] Le gaz neutre n'est pas nécessairement de l'azote mais peut être tout autre type de gaz n'intervenant pas dans la réaction de cémentation, par exemple de l'argon ou un mélange de gaz. L'azote sera de préférence choisi en raison de son faible coût. Mais, pour des exigences particulières, ou si les coûts des gaz viennent à baisser, on pourra choisir un autre gaz neutre ou gaz porteur pour résoudre le problème de la génération de suie et de goudrons.

[0032] La demanderesse a également montré qu'il peut y avoir avantage à ajouter de l'hydrogène pendant les phases de cémentation. Si l'on ajoute un gaz neutre comprenant une proportion de 5 à 40% en volume d'hydrogène, on obtient une courbe caractéristique parfaitement satisfaisante telle que celle de la figure 6 (à comparer avec celle de la figure 4 dans le cas où l'on utilise de l'acétylène seul).

[0033] on peut penser que la dissolution de l'acétylène par le gaz porteur pendant les phases d'enrichissement réduit les réactions de polymérisation de l'acétylène et de ses dérivés, d'où il résulte la diminution significative constatée de la quantité de goudrons formée à l'intérieur du four et éventuellement au niveau du groupe de pompage.

[0034] L'utilisation d'un mélange d'azote hydrogéné présente l'avantage supplémentaire de favoriser la cinétique de décomposition ou le craquage thermique de l'acétylène, d'où il résulte une meilleure pénétration dans des cavités et une cémentation régulière. En effet, on peut alors, même pour une faible pression, obtenir une cémentation homogène des parois de cavités profondes. Un avantage de cette solution est que l'on réduit alors la quantité de gaz de cémentation et donc la pollution et les effluents gazeux.

[0035] Selon une autre variante de la présente invention, la demanderesse a montré que l'on pouvait encore réduire la formation de goudrons en revoyant la durée relative des cycles d'enrichissement (E) et de diffusion (D) décrits en relation avec la figure 2. De façon classique on prévoit, par exemple six cycles d'enrichissement et de diffusion ayant des durées de l'ordre de celles indiquées dans le tableau ci-dessous (en secondes).

E1	D1	E2	D2	E3	D3	E4	D4	E5	D5	E6	D6
520	100	190	150	150	300	100	350	80	450	60	600

[0036] La demanderesse propose de fractionner chacune des cycles d'enrichissement en étapes brèves suivies de courtes durées de diffusion. Par exemple on pourra prévoir des étapes d'enrichissement d'une durée maximum de 50 s suivies d'une étape de diffusion d'une durée de l'ordre de 10 s. Le premier cycle d'enrichissement E1 comprendra alors 10 ou 11 étapes d'enrichissement dont chacune est suivie d'une étape de diffusion d'une dizaine de secondes, la phase finale de diffusion D1 étant maintenue sensiblement à sa durée initiale indiquée dans le tableau ci-dessus. Le deuxième cycle d'enrichissement E2 comprendra 4 étapes d'enrichissement dont chacune est suivie d'une étape de diffusion d'une dizaine de secondes, la phase finale de diffusion D2 étant maintenue sensiblement à sa durée initiale indiquée dans le tableau ci-dessus. Et ainsi de suite. La concentration en benzène à la fin de chaque cycle d'enrichissement pour ce mode de fonctionnement pulsé est indiquée en figure 7 par la courbe $C_2H_2+N_2$ (pulse). On peut voir que la concentration en benzène est divisée sensiblement par deux par rapport au cas où on utilise de façon classique des cycles ininterrompus.

[0037] D'autres modifications des cycles, par exemple le choix, pour une pression donnée de débits variables, progressivement plus faibles, pourront apporter des améliorations supplémentaires.

Revendications

1. Procédé de cémentation basse pression consistant à utiliser une alternance d'étapes d'enrichissement à faible pression et d'étapes de diffusion en présence d'un gaz neutre dans lequel pendant les étapes d'enrichissement, on utilise un mélange de gaz d'enrichissement et de gaz porteur **caractérisé en ce que** le gaz porteur est dans

une proportion de 5 à 50% en volume du gaz d'enrichissement.

2. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz d'enrichissement est de l'acétylène (C_2H_2).

3. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz porteur est de l'azote.

4. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz porteur est de l'hydrogène.

5. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz porteur comprend de l'azote et de l'hydrogène dans une proportion de 5 à 60%.

6. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression dans l'enceinte de cémentation est supérieure à 1 kPa.

7. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression dans l'enceinte de cémentation est comprise entre 1 et 2 kPa.

8. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les étapes de diffusion et d'enrichissement sont réalisées sensiblement à la même pression.

9. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de traitement est de l'ordre de 850 à 1200°C.

10. Procédé de cémentation basse pression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** chacune des étapes d'enrichissement est divisée en sous-étapes de durées inférieures à la minute séparées par des sous-étapes de diffusion d'une durée inférieure à la demi-minute, de préférence de l'ordre d'une dizaine de secondes.

Claims

1. A low-pressure cementation method consisting of using an alternation of low-pressure enrichment steps and of steps of diffusion in the presence of a neutral gas wherein, during enrichment steps, a mixture of an enrichment gas and of a carrier gas is used, **characterized in that** the carrier gas is in a proportion of from 5 to 50% in volume of the enrichment gas.

2. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the enrichment gas is acetylene (C_2H_2).

3. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the carrier gas is nitrogen.

4. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the carrier gas is hydrogen.

5. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the carrier gas comprises nitrogen and hydrogen in a proportion of from 5 to 60%.

6. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the pressure in the cementation chamber is greater than 1 kPa.

7. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the pressure in the cementation chamber ranges between 1 and 2 kPa.

8. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the diffusion and enrichment steps are carried out substantially at the same pressure.

9. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** the processing temperature is on the order of from 850 to 1200°C.

10. The low-pressure cementation method of claim 1, **characterized in that** each of the enrichment steps is divided into sub-steps of a duration shorter than one minute separated by diffusion sub-steps of a duration shorter than one half-minute, preferably on the order of some ten seconds.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Zementation bzw. Einsatzhärtung bei niedrigem Druck, das in der Anwendung einer Wechselfolge von Anreicherungsstufen bei schwachem Druck und Diffüsionsstufen in Gegenwart eines neutralen Gases besteht, bei welchem man während der Anreicherungsstufen ein Gemisch aus Anreicherungsgas und einem Trägergas verwendet, **dadurch gekennzeichnet daß** das Trägergas in einem Anteilsverhältnis von 5 bis 50 Vol. % des Anreicherungsgases vorliegt

2. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Anreicherungsgas Acetylen (C_2H_2) ist.

3. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägergas Stickstoff ist,

4. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägergas Wasserstoff ist.

5. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägergas Stickstoff und Wasserstoff in einem Anteilsverhältnis von 5 bis 60% enthält.

6. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Druck in dem Zementationsbehälter grrößer als 1 kPa ist.

7. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Druck in dem Zementationsbehälter zwischen 1 und 2 kPa beträgt.

8. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Diffusions- und Anreicherungsstufen im wesentlichen bei demselben Druck ausgeführt werden"

9. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Sehandlungstemperatur in der Größenordnung von 850 bis 1200° C beträgt.

10. Verfahren zur Niederdruck-Zementation nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** jede der Anreicherungsstufen in Unterstufen mit Dauern kleiner als eine Minute unterteilt ist, die durch Diffusions-Unterstufen einer Dauer kleiner als eine halbe Minute, und vorzugsweise in der Größenordnung von etwa zehn Sekunden, abgetrennt sind

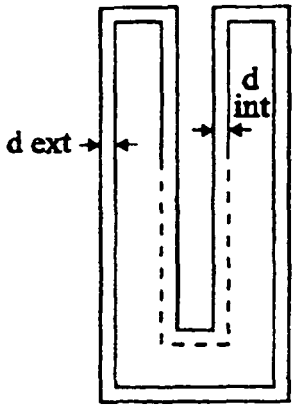


Fig 1

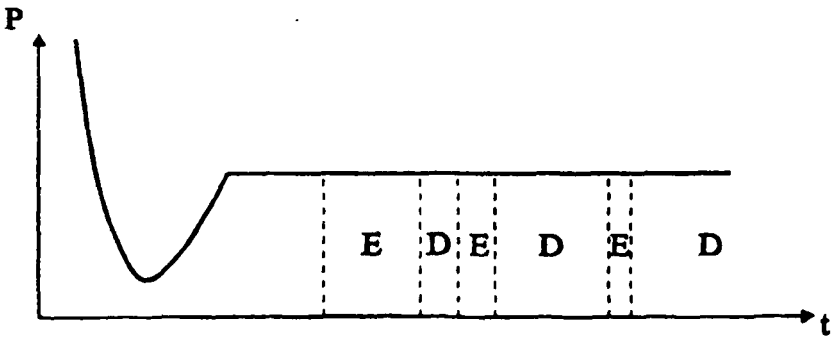


Fig 2

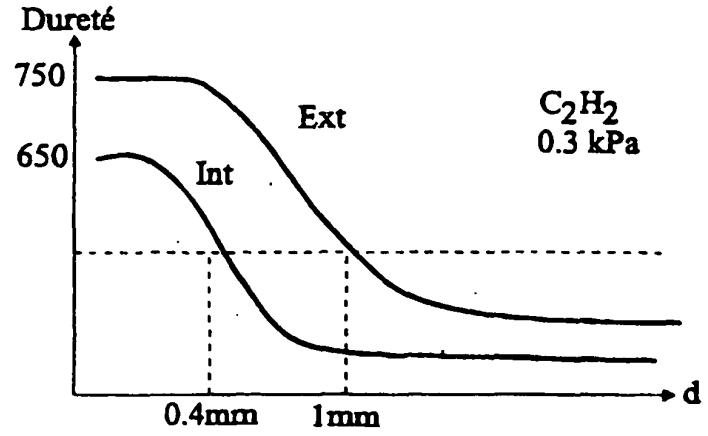


Fig 3

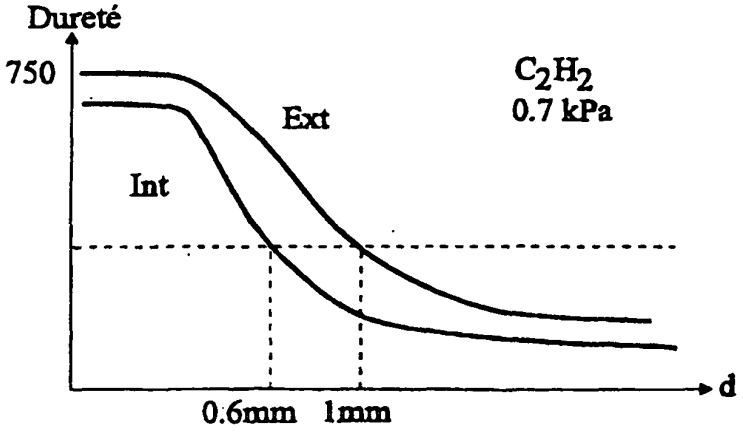


Fig 4

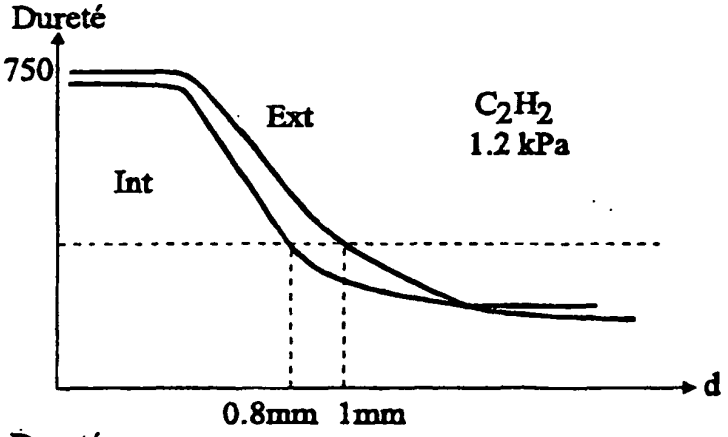


Fig 5

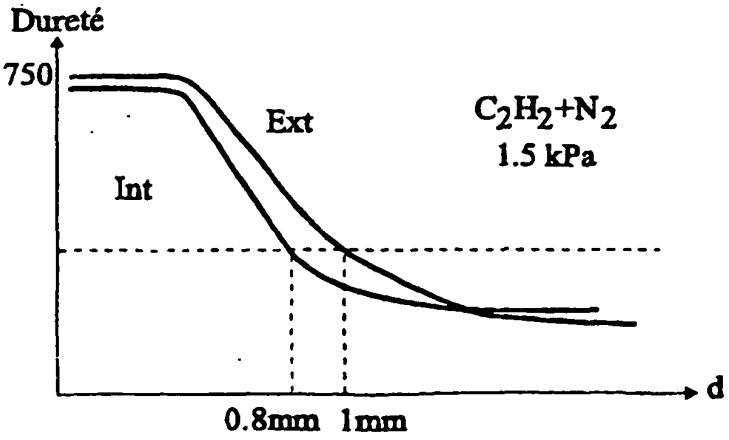


Fig 6

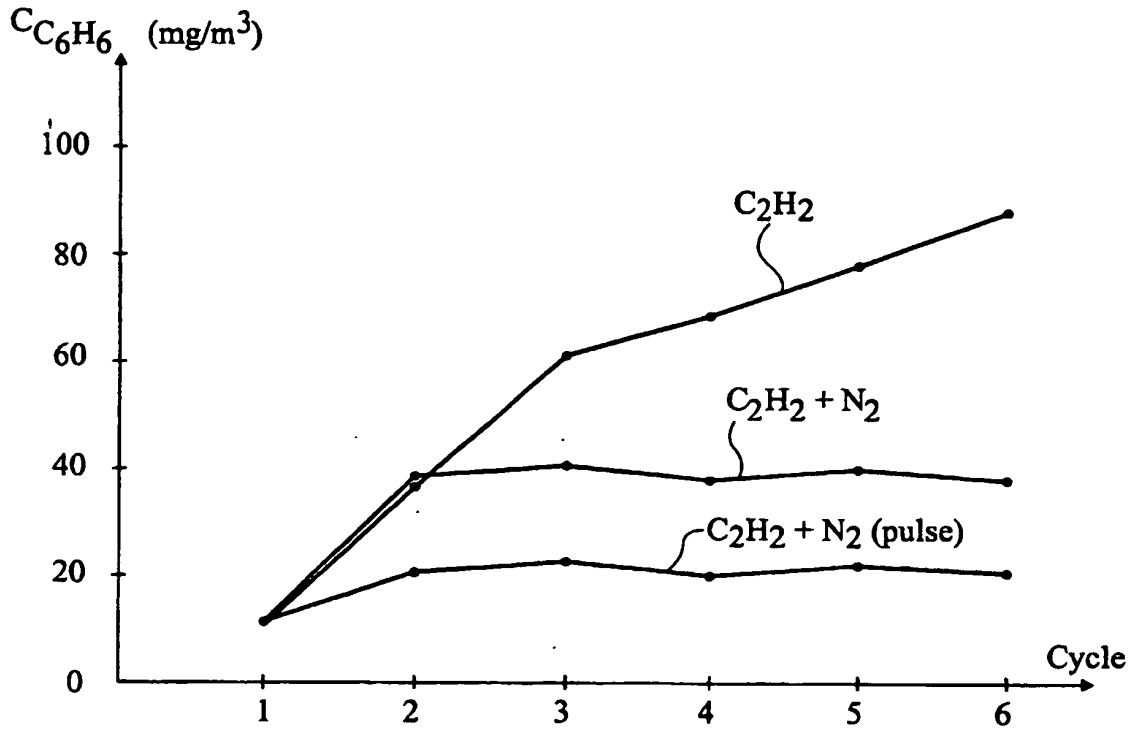

$C_{C_6H_6}$ (mg/m^3)
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
6
Cycle
C_2H_2
$C_2H_2 + N_2$
$C_2H_2 + N_2$ (pulse)

Fig 7

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2678287 **[0002] [0020]**
- RU 6678978 **[0005]**
- US 5702540 A **[0006]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **JELLE H. KASPERSMA ; ROBERT H. SHAY.** *Metallurgical Transactions,* Juin 1982, vol. 13 **[0003]**