



(11)

**EP 3 650 570 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**13.05.2020 Bulletin 2020/20**

(51) Int Cl.:  
**C22C 38/34** <sup>(2006.01)</sup> **B22D 11/00** <sup>(2006.01)</sup>  
**C22C 38/40** <sup>(2006.01)</sup> **C22C 38/44** <sup>(2006.01)</sup>  
**C22C 38/48** <sup>(2006.01)</sup> **C22C 38/50** <sup>(2006.01)</sup>  
**B22C 21/01** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Numéro de dépôt: **19207340.1**

(22) Date de dépôt: **06.11.2019**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Etats d'extension désignés:  
**BA ME**  
Etats de validation désignés:  
**KH MA MD TN**

(72) Inventeurs:  
• **RONGEAT, Carine**  
**02830 SAINT-MICHEL (FR)**  
• **EBERHARDT, Frédéric**  
**02830 SAINT-MICHEL (FR)**  
• **PAINCHART, Michel**  
**02830 SAINT-MICHEL (FR)**

(30) Priorité: **09.11.2018 FR 1871440**

(74) Mandataire: **Nony**  
**11 rue Saint-Georges**  
**75009 Paris (FR)**

(71) Demandeur: **Fonderies De Sougland**  
**02830 Saint-Michel (FR)**

(54) **ACIER DE FONDERIE REFRACTAIRE FERRITIQUE**

(57) La présente invention concerne un acier de fonderie réfractaire ferritique, comprenant en pourcentages en masse :

Cr : 20,0 % à 40,0 %

Al : 0,5 % à 7,0 %

Nb : ≤ 2,0 %

C : 0,3 % à 1,5 %

Si : 1,0 % à 3,0 %

Mn : < 1,5 %

Ni : ≤ 13,0%

Mo : ≤ 3,0%

Ti : ≤ 1,0 %

S : < 0,05 %

P : < 0,05 %

autres espèces : < 0,5%

Fe : complément à 100% de la masse de l'acier.

**EP 3 650 570 A1**

## Description

[0001] L'invention concerne un acier de fonderie réfractaire. Elle concerne aussi une pièce de fonderie comportant un tel acier ainsi qu'un procédé de fabrication d'une telle pièce de fonderie et un dispositif comportant une telle pièce de fonderie.

[0002] A la différence d'un acier corroyé, un acier de fonderie, aussi dénommé « acier moulé », présente généralement des teneurs en carbone et en silicium élevées, qui lui confère à l'état en fusion une viscosité adaptée à son coulage dans un moule de fonderie. La pièce de fonderie obtenue par coulage d'un acier de fonderie peut être usinée et/ou traitée thermiquement. Elle n'est cependant pas soumise, comme en sidérurgie, à un ou plusieurs traitements thermo-mécaniques, par exemple la succession d'un laminage à chaud suivi d'un laminage à froid et d'un recuit de recristallisation. Par ailleurs, pour un acier de fonderie, une ductilité élevée n'est généralement pas recherchée alors qu'elle s'avère essentielle pour un acier corroyé qui est destiné à être mis en forme.

[0003] Les problèmes posés par les aciers corroyés et par les aciers de fonderie, et les solutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc différents. *A priori*, une composition mise au point pour fabriquer un acier corroyé n'est donc pas utilisable telle quelle pour mouler une pièce de fonderie.

[0004] Parmi les aciers de fonderie, des aciers de fonderie réfractaires sont connus pour leurs résistances à des températures supérieures à 800 °C. Les aciers de fonderie réfractaires austénitiques sont connus pour présenter une ductilité plus élevée que les aciers ferritiques. Toutefois, les aciers réfractaires ferritiques leurs sont souvent préférés dans les applications où les sollicitations mécaniques sont modérées car ils sont plus avantageux économiquement que les aciers réfractaires austénitiques. Les aciers ferritiques comportent généralement plus de 0,3 % de carbone et plus de 20 % de chrome respectivement.

[0005] Dans des applications où des températures supérieures à 800 °C sont rencontrées, les aciers de fonderie réfractaires sont soumis à des conditions oxydantes particulièrement corrosives. En outre, la corrosion des aciers de fonderie réfractaires peut être amplifiée par la présence de composés agressifs, par exemple soufrés et/ou chlorés, qui peuvent réduire de manière significative leurs durées de vie.

[0006] A titre illustratif, dans une chaudière à biomasse, une grille dynamique peut être formée d'un assemblage de pièces en acier de fonderie réfractaire ferritique. Une telle grille est disposée dans le foyer de combustion de la chaudière à biomasse, avec pour fonction d'assurer le transit de la biomasse après son introduction dans le foyer vers la partie chaude du foyer et l'évacuation des cendres après combustion. La combustion de la biomasse s'effectue directement sur la grille dynamique. Les pièces de la grille dynamique sont soumises à des températures élevées, comprises entre 850 °C et 1000 °C, pendant de longues périodes, par exemple pendant plusieurs mois. En outre, la combustion de la biomasse génère un environnement corrosif chloré et soufré, qui peut dégrader les pièces de la grille dynamique jusqu'à leur rupture. Lorsque plusieurs pièces sont ainsi rompues, il est nécessaire de refroidir et d'arrêter la chaudière pour procéder au remplacement des éléments de la grille dynamique, voire de son intégralité. Une telle opération de maintenance est longue, complexe et coûteuse. Elle réduit le rendement de production énergétique de la chaudière à biomasse.

[0007] Il existe donc un besoin pour améliorer la durée de vie en environnement oxydant à haute température, notamment au sein d'une chaudière à biomasse, d'une pièce en acier de fonderie réfractaire.

[0008] L'invention vise à satisfaire ce besoin et propose un acier de fonderie réfractaire ferritique, comportant en pourcentages en masse :

Cr : 20,0 % à 40,0 %

Al : 0,5 % à 7,0 %

Nb : ≤ 2,0 %

C : 0,3 % à 1,5 %

Si : 1,0 % à 3,0 %

Mn : < 1,5 %

Ni : ≤ 13,0%

Mo : ≤ 3,0%

Ti : ≤ 1,0%

S : < 0,05 %

P : < 0,05 %

autres espèces : < 0,5%

Fe : complément à 100% de la masse de l'acier.

[0009] Sans être liés par une quelconque théorie, les inventeurs attribuent l'excellente résistance mécanique et à la corrosion à haute température de l'acier de fonderie selon l'invention, notamment sous environnement corrosif contenant des composés soufrés et chlorés, à la formation en surface de l'acier d'une couche d'alumine  $Al_2O_3$  superficielle pas-

## EP 3 650 570 A1

sivante, plus résistante que la couche d'oxyde de chrome III  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée dans les aciers de fonderie réfractaires de structure ferritique de l'art antérieur. En outre, selon les inventeurs, la couche d'alumine limiterait la diffusion du chrome du cœur vers la surface de l'acier. Elle participerait ainsi au maintien des propriétés mécaniques de l'acier. La durée de vie d'une pièce comportant l'acier selon l'invention au sein d'un dispositif opérant à haute température est ainsi augmentée.

**[0010]** En particulier, l'acier de fonderie selon l'invention peut ainsi être utilisé dans des applications où la température est supérieure à 800 °C, en particulier supérieure à 900°C, et de préférence inférieure à 1250 °C, notamment inférieure à 1000°C.

**[0011]** L'acier de fonderie selon l'invention peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes, seules ou en combinaison.

**[0012]** La teneur massique en carbone peut être supérieure ou égale à 0,4 %, de préférence supérieure ou égale à 0,7%.

**[0013]** La teneur massique en carbone peut être inférieure ou égale à 1,3 %, de préférence inférieure ou égale à 1,2 %.

**[0014]** La teneur massique en chrome peut être supérieure ou égale à 22,0 %, de préférence supérieure ou égale à 23,0 %.

**[0015]** La teneur massique en chrome peut être inférieure ou égale à 30,0 %, de préférence inférieure ou égale à 28,0 %.

**[0016]** La teneur massique en aluminium est de préférence supérieure ou égale à 1,5 %.

**[0017]** La teneur massique en aluminium peut être inférieure ou égale à 5,0 %, de préférence inférieure ou égale à 3,5%.

**[0018]** La teneur massique en nickel peut être inférieure ou égale à 12,0 %, de préférence inférieure à 10,0 %.

**[0019]** Le molybdène est un composant optionnel de l'acier de fonderie. La teneur massique en molybdène peut être inférieure ou égale à 2,0 %, de préférence inférieure à 1,0 %.

**[0020]** La teneur massique en silicium peut être supérieure ou égale à 1,5 %. La teneur massique en silicium peut être inférieure ou égale à 2,0 %.

**[0021]** Le niobium est un composant optionnel de l'acier de fonderie. La teneur massique en niobium est de préférence inférieure ou égale à 1,5 %.

**[0022]** La teneur massique en manganèse peut être inférieure à 1.5 %.

**[0023]** Le titane est un composant optionnel de l'acier de fonderie. La teneur massique en titane peut être supérieure à 0,05 %. Elle est de préférence inférieure ou égale à 0,5%, de préférence inférieure ou égale à 0,2 %.

**[0024]** La teneur massique en soufre peut être inférieure à 0,02 %. Le soufre peut n'être présent qu'à titre d'impureté.

**[0025]** La teneur massique en phosphore peut être inférieure à 0,02 %. Le phosphore peut n'être présent qu'à titre d'impureté.

**[0026]** La teneur massique des autres espèces peut être inférieure à 0,2%, voire inférieure à 0,1%.

**[0027]** Sauf indication contraire, les « autres espèces » sont les espèces qui ne sont pas listées ci-dessus, à savoir les espèces autres que Cr, Al, Nb, C, Si, Mn, Ni, Mo, Ti, S, P et Fe. En particulier, les « autres espèces » peuvent être des impuretés. Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits involontairement et nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés.

**[0028]** Suivant un mode de réalisation particulier, l'acier de fonderie selon l'invention peut comporter en pourcentages en masse :

Cr : 22,0 % à 30,0 %

Al : 1,5 % à 5,0 %

Nb :  $\leq 1,5$  %

C : 0,4 % à 1,3 %

Si : 1,0 % à 2,0 %

Mn :  $< 1,5$  %

Ni :  $\leq 12,0$ %

Mo :  $\leq 3,0$ %

Ti :  $\leq 0,5$  %

S :  $< 0,05$  %

P :  $< 0,05$  %

autres espèces :  $< 0,5$ %,

Fe : complément à 100% de la masse de l'acier.

**[0029]** Suivant un mode de réalisation particulièrement préféré, l'acier de fonderie selon l'invention comporte en pourcentages en masse :

Cr : 23,0 % à 28,0 %

Al : 1,5 % à 3,5 %

Nb :  $\leq 1,5$  %

C : 0,7 % à 1,2 %

Si : 1,5 % à 2,0 %

Mn :  $< 1,5$  %

Ni :  $\leq 10,0$  %

Mo :  $\leq 3,0$  %

Ti :  $\leq 0,2$  %

S :  $< 0,05$  %

P :  $< 0,05$  %

autres espèces :  $< 0,5$  %,

Fe : complément à 100% de la masse de l'acier.

**[0030]** L'invention concerne également une pièce de fonderie constituée en tout ou partie par l'acier de fonderie réfractaire selon l'invention. La pièce peut notamment être choisie parmi un barreau d'une grille dynamique d'une chaudière à biomasse, un barreau d'une grille de four d'incinération, un barreau d'une chaîne d'agglomération de minerai, un barreau de grille d'un four de cimenterie.

**[0031]** Elle concerne encore un dispositif choisi parmi une chaudière à biomasse, un four d'incinérations de déchets, notamment domestiques, une installation d'agglomération de minerais et une cimenterie, le dispositif comportant la pièce selon l'invention.

**[0032]** De préférence, le dispositif est une chaudière à biomasse comportant une grille dynamique, la pièce étant un barreau de la grille dynamique.

**[0033]** L'invention concerne aussi l'utilisation d'une pièce selon l'invention, à une température supérieure à 800 °C, voire supérieure à 900°C, et de préférence en conditions oxydantes. L'utilisation peut être mise en œuvre dans un environnement gazeux soufré et/ou chloré.

**[0034]** Enfin, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce de fonderie selon l'invention, le procédé comportant les étapes successives suivantes consistant à:

a) fondre des matières premières jusqu'à obtention d'une matière en fusion,

b) couler et solidifier la matière en fusion, par refroidissement, de manière à obtenir la pièce de fonderie,

le procédé étant remarquable en ce que les matières premières sont choisies de manière à ce que la pièce de fonderie soit conforme à l'invention.

**[0035]** Une « matière en fusion » est une masse liquide qui, pour conserver sa forme, doit être contenue dans un récipient. Elle peut contenir quelques particules solides, mais en quantité insuffisante pour qu'elles puissent structurer ladite masse.

**[0036]** La pièce de fonderie peut être obtenue par le procédé selon l'invention.

**[0037]** Sauf mention contraire, toutes les teneurs en éléments de l'acier décrit et revendiqué sont des pourcentages massiques sur la base de la masse de l'acier.

**[0038]** A l'étape a), les matières premières mises en œuvre peuvent présenter une pureté élevée. Par exemple, les matières premières peuvent comporter au moins un ferroalliage. Un « ferroalliage » comporte du fer allié avec au moins un autre métal, et peut comporter des impuretés telles que du carbone, du silicium ou du calcium. Le ferroalliage est par exemple obtenu au cours de la production d'un métal non ferreux. Il peut être choisi parmi le ferrochrome, le ferromanganèse, la ferrochromosilicium, le ferronickel, le ferroniobium, le ferrosilicium, le ferrosilicomanganèse et leurs mélanges.

**[0039]** En variante, les matières premières peuvent comporter au moins un acier recyclé. L'acier recyclé peut être l'acier selon l'invention ou un autre acier.

**[0040]** L'homme du métier sait déterminer à l'étape a), de manière routinière, les matières premières nécessaires ainsi que leurs quantités respectives, de telle sorte qu'en fin d'étape b), l'acier obtenu soit conforme à l'invention.

**[0041]** Les matières premières peuvent être contenues dans un creuset. De préférence, en fin d'étape a), le creuset contient un bain comportant la matière en fusion. De préférence, la matière en fusion représente plus de 90 %, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 99 %, voire sensiblement 100 % de la masse du bain.

**[0042]** La fusion peut être mise en œuvre au moyen de tout type de four conventionnellement utilisé dans l'industrie, par exemple un four à induction ou un four à arc. Un four à induction est préféré car il consomme moins d'énergie électrique et est moins bruyant qu'un four à arc.

**[0043]** Les matières premières peuvent être chargées dans le creuset dans le four. Elles peuvent être chargées dans le creuset à température ambiante, inférieure à 50°C.

**[0044]** La fusion peut être opérée jusqu'à obtention du bain de matière en fusion à une température supérieure ou égale à 1650 °C. La température de consigne du four est contrôlée tout au long du processus et peut être ajustée pour

## EP 3 650 570 A1

garantir à la fois une bonne coulabilité de la matière en fusion, et qu'après refroidissement suite au transport de la matière en fusion hors du four, la température de la matière en fusion soit suffisamment élevée lors de la coulée dans le moule.

**[00445]** La fusion peut être opérée sous conditions oxydantes, par exemple sous air.

**[00446]** Au cours de la fusion des matières premières, une couche de surface d'oxyde peut être formée en surface du bain de matière en fusion. De préférence, le procédé comporte une opération de retrait de la couche de surface d'oxyde. Une telle opération est dénommée « décrassage ».

**[00447]** En fin d'étape a), le bain de matière en fusion peut être transféré du creuset vers une poche de coulée, et de préférence un décrassage du bain ainsi transféré est mis en œuvre.

**[00448]** L'étape b) comporte la coulée de la matière en fusion. La coulée est de préférence opérée dans un moule de fonderie en sable. Par exemple, la coulée peut être opérée par gravité dans le moule de fonderie, de préférence à pression atmosphérique. Le moule de fonderie peut être élaboré à partir d'un ou plusieurs modèles, qui une fois assemblés, définissent une cavité pour recevoir la matière en fusion et ainsi la forme extérieure de la pièce à mouler. Les moules sont par exemple fabriqués par moulage au sable à vert ou par moulage au sable à prise chimique.

**[00449]** De préférence, la température de la matière en fusion lors de l'étape de coulée dans le moule de fonderie, est comprise entre 1480°C et 1520°C. Cette gamme de température permet d'assurer la bonne coulabilité de l'acier en fusion dans le moule et une vitesse de remplissage conforme à l'obtention d'une pièce moulée exempte de défauts.

**[0050]** Après coulage, la matière en fusion est refroidie jusqu'à solidification de la pièce de fonderie.

**[0051]** De préférence, la vitesse de refroidissement jusqu'à solidification complète de la matière en fusion est supérieure à 200 °C par heure.

**[0052]** Par exemple, la pièce de fonderie sous forme d'un barreau peut être refroidie pendant une durée comprise entre 1 heure et 6 heures.

**[0053]** Le procédé peut en outre comporter une étape c), successive à l'étape b), consistant à extraire la pièce de fonderie du moule de fonderie. Il peut comporter une étape de traitement mécanique de la pièce de fonderie choisie parmi l'ébarbage, le sablage, le grenaillage et l'usinage.

### EXEMPLES

**[0054]** Dans les exemples qui suivent, des ferro-alliages et de l'acier recyclé ont été utilisés comme matières premières dans des proportions choisies pour obtenir les compositions visées.

**[0055]** Les exemples ont été produits de la manière suivante. Pour chaque exemple, les matières premières ont été pesées de telle sorte à obtenir la composition indiquée dans le tableau 1 ci-après.

**[0056]** Les matières premières ont ensuite été disposées dans un creuset et chauffées à une température de 1650°C dans un four à induction, jusqu'à obtention d'un bain de matière en fusion. Le bain a alors été décrassé par retrait de la couche d'oxydes qui s'est formée à sa surface.

**[0057]** Le bain de matière en fusion a ensuite été versé dans une poche puis dans un moule puis refroidi pendant environ 24 heures. Les échantillons ont été fabriqués sous forme de lingots-éprouvettes (keel-block) standardisés (norme NF EN 1559-2). Pour les exemples selon l'invention, des lingots ont été fabriqués spécifiquement pour les essais. Des éprouvettes pour les différents essais ont été prélevées dans les lingots respectifs.

**[0058]** Le tableau 1 présente, pour chaque exemple, la composition de l'acier de fonderie constitutif de la pièce de fonderie moulée, exprimée en pourcentages en masse sur la base de la masse de l'acier. Le complément à 100 % de la masse de l'acier est constitué par le fer. La composition a été mesurée par spectrométrie à étincelle sur les différents échantillons.

**Tableau 1**

| Ex. | Référence normalisée | C    | Si   | Mn   | Cr   | Ni   | Al    | Nb   | Mo   | Ti   | S     | P     |
|-----|----------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|
| 1*  |                      | 0,36 | 1,63 | 0,77 | 22,3 | 4,5  | 3,8   | 0,98 | 0,03 | 0,15 | 0,014 | 0,022 |
| 2   | GX40CrSi28           | 0,37 | 1,26 | 0,71 | 24,7 | 0,21 | 0,01  | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,010 | 0,018 |
| 3   | GX130CrSi29          | 1,27 | 1,73 | 0,58 | 27,4 | 0,26 | <0,01 | 0,03 | 0,08 | 0,10 | 0,008 | 0,023 |
| 4   | GX5CrNi19-10         | 0,07 | 0,7  | 1,2  | 17,7 | 8,4  | 0,01  | 0,02 | 0,52 | 0,10 | 0,008 | 0,024 |
| 5*  |                      | 1,05 | 1,59 | 0,86 | 23,2 | 0,16 | 2,6   | 1,0  | 0,11 | 0,17 | 0,015 | 0,028 |
| 6   | GX40CrNi25-21        | 0,30 | 1,59 | 1,03 | 22,5 | 18,8 | <0,01 | 0,06 | 0,12 | 0,07 | 0,009 | 0,020 |
| 7*  |                      | 0,88 | 1,62 | 0,83 | 26,6 | 0,14 | 2,5   | 0,04 | 0,02 | 0,08 | 0,014 | 0,019 |

## EP 3 650 570 A1

(suite)

| Ex.                             | Référence normalisée   | C    | Si   | Mn   | Cr   | Ni   | Al   | Nb   | Mo   | Ti    | S     | P     |
|---------------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 8                               | GX40CrNiSi27-4 modifié | 0,96 | 1,76 | 0,38 | 24,7 | 4,77 | 0,01 | 0,04 | 0,58 | 0,02  | 0,067 | 0,036 |
| 9*                              |                        | 1,24 | 1,66 | 0,66 | 27,2 | 0,33 | 1,7  | 0,05 | 0,11 | <0,01 | 0,021 | 0,029 |
| 10                              | GX40CrNiSi27-4         | 0,45 | 2,15 | 1,29 | 26,2 | 3,8  | 0,02 | 0,05 | 0,05 | 0,10  | 0,010 | 0,027 |
| (*) : exemple selon l'invention |                        |      |      |      |      |      |      |      |      |       |       |       |

**[0059]** Les exemples 2 à 4, 6 et 10 hors invention, sont formés d'aciers de fonderie réfractaires dont les compositions sont normalisées selon les normes NF EN 10295 et NF EN 10283. Les références associées selon la norme NF EN 10295 et 10283 sont indiquées en deuxième colonne du tableau 1.

**[0060]** Par ailleurs, les aciers des exemples 4, 6 et 8 sont austénitiques. L'acier de l'exemple 10 a une structure duplex austénite + ferrite alors que les aciers des exemples 1 à 3, 5, 7 et 9 sont ferritiques.

**[0061]** Les aciers des exemples 2 à 4 et 6 sont utilisés classiquement pour former des pièces destinées à des applications où des températures supérieures à 800 °C et des atmosphères oxydantes et corrosives sont rencontrées.

**[0062]** Les tests suivants ont été conduits.

### Test de traction à 850 °C

**[0063]** Pour chacun des exemples 3, 5 et 6, , une éprouvette de traction a été usinée dans la pièce moulée correspondante. L'éprouvette présente un fût cylindrique de révolution ayant un diamètre égal à 10 mm et une longueur utile de 125 mm. L'éprouvette comporte en outre des têtes filetées pour être fixées au mors de la machine de test. La machine de test comporte en outre un moyen de chauffage pour chauffer et maintenir le fût de l'éprouvette à 850°C au cours du test.

### Test de corrosion 1

**[0064]** Pour chacun des exemples 1 à 4, deux éprouvettes consistant en des barreaux de forme cylindrique de révolution de diamètre égal à 15 mm et de longueur égale à 80 mm ont été usinées dans la pièce moulée correspondante. Les éprouvettes ont été ensuite dégraissées, nettoyées, pesées puis disposées chacune sur un porte-échantillon avec une éprouvette en alumine  $Al_2O_3$  de même dimension. L'éprouvette en alumine définit une référence et est sensiblement inerte vis-à-vis de l'atmosphère au sein de laquelle le test de corrosion est conduit. Elle a permis ainsi de constater l'absence d'artefacts au cours du test de corrosion.

**[0065]** Le test de corrosion a été effectué en parallèle dans deux fours disposant chacun de porte-échantillons identiques contenant le même jeu d'échantillons et comportant une enceinte dans laquelle l'atmosphère est contrôlée.

**[0066]** L'atmosphère était identique dans chaque four. Elle résultait de la combustion, au moyen d'un brûleur, d'un mélange formé de fioul domestique et de disulfure de carbone  $CS_2$ . La teneur en volume en  $CS_2$  dans le mélange est de 2 % sur la base du volume totale du mélange. Ainsi, dans l'enceinte, l'atmosphère présentait une concentration de 265 ppm de dioxyde de soufre  $SO_2$  et 3,3 % en volume de dioxyde de carbone  $CO_2$ , en pourcentages volumiques sur la base du volume de l'atmosphère contenue dans l'enceinte. Par ailleurs, une solution de sels dissous constituée, en masse sur le volume de la solution, de 6 g/L de chlorure de potassium KCl, 6 g/L de chlorure de sodium NaCl, 2 g/L de sulfate de potassium  $K_2SO_4$  et 1,5 g/L de sulfate de calcium  $CaSO_4$ , a été vaporisée puis injectée dans l'enceinte du four selon un débit de 0,1 L/heure.

**[0067]** Chaque éprouvette a été soumise à une succession de onze cycles thermiques. Chaque cycle thermique consistait à chauffer l'éprouvette jusqu'à une température de palier égale à 850°C, puis à le maintenir à la température de palier et enfin à le refroidir par trempe sous flux d'air.

**[0068]** La durée de maintien à la température de palier était alternativement de 6 heures et de 18 heures entre deux cycles consécutifs.

**[0069]** La durée totale du test de corrosion est ainsi de 129 heures. Le test de corrosion tend à reproduire les conditions auxquelles sont soumises les pièces d'une grille dynamique d'une chaudière à biomasse.

**[0070]** En fin de test, après refroidissement chaque éprouvette a été à nouveau pesée, et la variation de masse au cours du test divisée sur la surface initiale de l'éprouvette, notée  $\Delta m$  a ainsi été déterminée. Une faible variation de masse, en valeur absolue, indique que l'éprouvette a été peu corrodée au cours du test.

**[0071]** La surface de l'éprouvette a été observée et notamment, on a vérifié si des écailles ou des nodules préjudiciables ont été formés. Ces éléments indiquent des formes sévères de corrosion. Par ailleurs, l'éprouvette a été découpée transversalement et l'épaisseur de la couche superficielle corrodée  $E_c$  a été mesurée par observation au microscope électronique à balayage.

## Test de corrosion 2

**[0072]** Le test de corrosion 2 a été mis en œuvre pour les exemples 3, 5 et 6 selon le protocole décrit pour le test de corrosion 1, à ceci près que la durée totale du test est de 125 heures et que la solution de sel dissous est formée de 6 g/L de chlorure de potassium KCl et 2 g/L de sulfate de potassium K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Un seul four a été utilisé.

## Test de corrosion 3

**[0073]** Le test de corrosion 3 a été mis en œuvre pour les exemples 3, 5, 6, 9 et 10 selon le protocole décrit pour le test de corrosion 1, à ceci près que la durée totale du test est de 250 heures et que la solution de sel dissous comporte 12 g/L de chlorure de potassium KCl et 2 g/L de sulfate de potassium K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solution de sels, plus concentrée en chlorure de potassium, est plus agressive envers les échantillons que celle mise en œuvre dans le test de corrosion 1. Deux fours ont été utilisés.

## Test de vieillissement

**[0074]** Le test de vieillissement a été mis en œuvre pour les exemples 7 et 8.

**[0075]** Des barreaux prototypes d'une grille dynamique d'une chaudière à biomasse ont été préparés pour la composition de l'acier de l'exemple 7 et pour la composition de l'acier de l'exemple 8. Ces barreaux ont été obtenus par moulage au sable à vert par gravité, en série au moyen d'une ligne automatisée de type Disamatic®.

**[0076]** L'acier de l'exemple 7 est ferritique. La composition de l'acier de l'exemple 8 est celle d'un acier de référence GX40CrNiSi27-4 modifiée pour que la concentration en carbone soit comparable à celle du barreau de l'exemple 7. L'acier de l'exemple 8 est austénitique.

**[0077]** Chacun des barreaux des exemples 7 et 8 a été placé dans un four étanche et a subi sept cycles thermiques, comportant chacun une montée en température pendant 4 heures jusqu'à 1200 °C puis un maintien d'une durée égale à 1 heure à 1200 °C, et enfin un refroidissement lent dans le four jusqu'à température ambiante. Un cycle a duré ainsi environ 24 heures. Le four étant étanche, l'atmosphère qui y a régné est devenue progressivement réductrice au fur et à mesure que l'oxygène était consommé par l'oxydation des barreaux.

**[0078]** Le tableau 2 ci-dessous récapitule les résultats des exemples 1 à 4 au test de corrosion 1.

**Tableau 2**

| Ex | Référence normalisée | Mesures suite au test de corrosion 1 |                     |                                       |
|----|----------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
|    |                      | $\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )     | E <sub>c</sub> (μm) | Aspect de la surface                  |
| 1* |                      | 0,5 à 1                              | 5 à 10              | Lisse et gris foncé                   |
| 2  | GX40CrSi28           | 1,8 à 5                              | 60 à 100            | Noirci ; présence de nombreux nodules |
| 3  | GX130CrSi29          | 0,5 à 2                              | 15 à 30             | Noirci ; présence de quelques nodules |
| 4  | GX5CrNi19-10         | -110 à -70                           | 30 à 40             | écaillage                             |

**[0079]** L'acier de l'exemple 1 selon l'invention présente une excellente résistance à la corrosion dans un environnement soufré et chloré à 850 °C tel que rencontré dans une chaudière à biomasse.

**[0080]** Notamment, comparativement aux aciers de fonderie réfractaires des exemples 2 à 4, l'acier de l'exemple 1 présente à la fois une faible variation de masse, en valeur absolue, au cours du test de corrosion 1, et une couche corrodée de faible épaisseur. En outre, une observation visuelle de sa surface ne révèle pas d'endommagement. Notamment, aucune écaille ni nodule n'est observé.

**[0081]** Le tableau 3 ci-dessous récapitule les résultats des exemples 5, 6 et 3 au test de traction à 850°C et au test de corrosion 2.

**Tableau 3**

| Ex | Référence normalisée | Test de traction à 850°C |          |       | Mesures suite au test de corrosion 2 |                      |
|----|----------------------|--------------------------|----------|-------|--------------------------------------|----------------------|
|    |                      | Rp0.2 (MPa)              | Rm (MPa) | A (%) | E <sub>c</sub> (μm)                  | Aspect de la surface |
| 5* |                      | 79                       | 93       | 25    | 2-3                                  | lisse et gris foncé  |
| 6  | GX40CrNi25-21        | 150                      | 205      | 10    | 20                                   | écaillage            |

## EP 3 650 570 A1

(suite)

| Ex | Référence normalisée | Test de traction à 850°C |          |       | Mesures suite au test de corrosion 2 |                      |
|----|----------------------|--------------------------|----------|-------|--------------------------------------|----------------------|
|    |                      | Rp0.2 (MPa)              | Rm (MPa) | A (%) | E <sub>c</sub> (μm)                  | Aspect de la surface |
| 3  | GX130CrSi29          | 67                       | 97       | 16    | 5-15                                 | noirci ; granuleux   |

**[0082]** L'acier de l'exemple 5 selon l'invention présente une excellente résistance à la corrosion dans un environnement soufré et chloré à 850 °C tel que rencontré dans une chaudière à biomasse, ainsi qu'une bonne résistance mécanique.

**[0083]** Notamment, comparativement aux aciers de fonderie réfractaires des exemples 3 et 6, l'acier de l'exemple 5 présente une couche corrodée de faible épaisseur. En outre, une observation visuelle de sa surface n'a pas révélé d'endommagement. Notamment, aucune écaille ni nodule n'ont été observés.

**[0084]** L'acier de l'exemple 5 présente des propriétés mécaniques à 850°C proches de celle de l'exemple 3, mais une bien meilleure résistance à la corrosion.

**[0085]** Avant corrosion, il présente des propriétés mécaniques à 850°C inférieures à celles de l'acier de l'exemple 6. Toutefois, l'acier de l'exemple 6 est mal adapté aux applications en environnement corrosif contenant du soufre. L'épaisseur corrodée de l'éprouvette de l'exemple est plus de 6 fois plus élevée que celle de l'exemple 5 et la surface de l'éprouvette est endommagée, présentant des écailles.

**[0086]** En outre, des essais ont montré que l'acier de l'exemple 5 présente de bonnes propriétés mécaniques à 25 °C.

**[0087]** Pour ce qui concerne les barreaux des essais 7 et 8, les observations suivantes ont été faites et sont synthétisées dans le tableau 4.

**[0088]** Préalablement au test de vieillissement, les aciers des barreaux des exemples 7 et 8 présentent tous deux une précipitation intergranulaire formée de précipités de carbure de chrome de type  $M_7C_3$ . L'acier du barreau de l'exemple 8 comporte en outre des précipités intragranulaires.

**[0089]** La teneur en précipités est plus élevée dans l'acier de l'exemple 8 que dans l'acier de l'exemple 7. Une telle teneur résulte en une dureté élevée de l'acier de l'exemple 8, comme cela est indiqué dans le tableau 1. L'acier de l'exemple 8 est cependant fragile. L'échantillon d'acier de l'exemple 8 ayant servi à la mesure de la dureté Brinell après le test de vieillissement, a cassé au cours de l'application de l'indenteur.

**[0090]** Une couche d'oxyde de quelques microns d'épaisseur, à base de  $Cr_2O_3$  est observée en surface du barreau de l'exemple 8. Une couche similaire est observée pour l'exemple 7, mais est à base de  $Al_2O_3$ .

**[0091]** Le test de vieillissement permet de caractériser la précipitation ayant lieu au cours des cycles thermiques, qui est susceptible de fragiliser le barreau correspondant en générant des zones d'initiation de fissuration ou d'endommagement.

**[0092]** Après le test de vieillissement, une augmentation de la taille de grain et une augmentation de la taille des précipités intergranulaires sont observées pour l'acier du barreau de l'exemple 7 ainsi que pour l'acier du barreau de l'exemple 8.

**[0093]** Aucune précipitation additionnelle aux précipités présents avant le test de vieillissement n'est observée pour l'acier de l'exemple 7. Par ailleurs, la teneur en chrome n'a que faiblement diminué dans la matrice. L'acier du barreau de l'exemple 7 montre donc une structure stable au cours du test de vieillissement. La légère augmentation de la dureté mesurée est due à l'augmentation de la taille des carbures et se situe proche des incertitudes de mesure. On note cependant une modification de la structure des carbures de  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  qui est la forme la plus stable thermodynamiquement.

**[0094]** La taille des précipités intragranulaires de l'acier de l'exemple 8 a augmenté. En outre, une analyse en microscopie électronique à balayage d'un échantillon prélevé dans le barreau de l'exemple 8 a révélé un changement de composition plus important des précipités et une diminution de la teneur en chrome dans la matrice austénitique, le chrome ayant diffusé plus massivement vers les précipités. De telles modifications de la microstructure peuvent induire des variations des propriétés mécaniques, pouvant entraîner, en usage, une rupture prématurée des barreaux. Elles expliquent la diminution significative de la dureté moyenne de l'échantillon.

**[0095]** En outre, la baisse de concentration en chrome dans la matrice peut réduire la résistance à la corrosion en limitant la quantité de chrome disponible pour former une couche d'oxyde de chrome protectrice en surface du barreau.

Tableau 4

| Ex. | dureté Brinell HB |            |               | microstructure                                    |   |                                     |  |
|-----|-------------------|------------|---------------|---|---|-------------------------------------|--|
|     | avant test        | après test | variation (%) | avant test  |   | après test                          |  |
|     |                   |            |               | matrice   | précipités  | matrice                             | précipités   |
| 7*  | 245               | 264        | 7,2           | ferrite comportant 18 % de chrome                 | carbures de chrome $M_7C_3$ aux joints de grains  | ferrite comportant 17,5 % de chrome | carbures de chrome $M_{23}C_6$ aux joints de grains  |
| 8   | 382               | 320        | -16,2         | austénite comportant entre 19 % et 20 % de chrome | carbures de chrome $M_7C_3$ aux joints de grains et carbures riches en chrome dans les grains | austénite comportant 17 % de chrome | carbures de chrome $M_{23}C_6$ et $M_6C$ aux joints de grains et carbures de chrome $M_6C$ dans les grains |

**[0096]** Le tableau 5 ci-dessous récapitule les résultats des exemples 3, 5, 6, 9 et 10 au test de corrosion 3.

Tableau 5

| Ex | Référence normalisée | Mesures suite au test de corrosion 3 |                   |                        |
|----|----------------------|--------------------------------------|-------------------|------------------------|
|    |                      | $\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )     | $E_c$ ( $\mu m$ ) | Aspect de la surface   |
| 5* |                      | 0,40                                 | 2 à 3             | lisse, légèrement doré |
| 3  | GX130CrSi29          | -0,56                                | 3 à 5             | écaillage              |
| 6  | GX40CrNi25-21        | -0,32                                | 15                | écaillage              |
| 9* |                      | 0,70                                 | 3                 | lisse, légèrement doré |
| 10 | GX40CrNiSi27-4       | 0,15                                 | 3 à 5             | écaillage              |

**[0097]** Les aciers des exemples 5 et 9 selon l'invention présentent en fin de test, une augmentation de leur masse. En outre, seul un léger changement d'aspect de la surface est observé, mais la surface n'est pas écaillée.

**[0098]** Au contraire, les aciers des exemples 3 et 6, hors invention, présentent une perte de masse, qui en outre est associée à un écaillage de surface. L'exemple de l'acier 10, hors invention, présente certes une augmentation de masse, mais qui est associée à un écaillage de la surface.

**[0099]** Par ailleurs, la figure 1 représente, pour le test de corrosion 3, l'évolution de la variation de masse des échantillons formés des aciers des exemples 3, 5, 6, 9 et 10 en fonction de la durée écoulée du test de corrosion.

**[0100]** Au cours des 25 premières heures de test, tous les échantillons voient leur masse augmenter, suite à la formation d'une couche d'oxyde, qui est riche en oxyde de chrome pour les aciers des exemples 3, 6 et 10, et riche en aluminium pour les exemples 5 et 9.

**[0101]** Après 25 heures de test, la couche formée en surface des exemples des aciers 3, 6 et 10 est ensuite attaquée par les espèces corrosives présentes dans l'atmosphère du four de test. Elle fissure et forme des écailles qui se détachent progressivement de la surface. Dès lors, elle ne constitue plus une barrière qui empêche les espèces corrosives d'attaquer directement le métal. Cet effet est accentué pour les aciers des exemples 3 et 6. Il est aussi présent pour l'acier de l'exemple 10, dans lequel la prise de masse est sensiblement nulle par rapport à la variation mesurée après 25 heures de test, et qui présente une surface écaillée en fin de test.

**[0102]** La variation de masse de la couche d'oxyde formée en surface des exemples des aciers 5 et 9 selon l'invention évolue en suivant sensiblement une loi de type parabolique de type  $(\Delta m^2) = k_p \cdot t$  où  $t$  est la durée du test,  $k_p$  est un coefficient de proportionnalité et  $\Delta m$  est la variation de masse par unité de surface. Une telle évolution de la variation de masse est caractéristique d'une croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par la diffusion d'atomes d'aluminium du cœur vers la surface de l'échantillon d'acier.

**[0103]** La couche des exemples 5 et 9, riche en aluminium, n'est pas écaillée en fin du test de corrosion 3, et forme une barrière protectrice qui protège l'échantillon sur laquelle elle est formée.

**[0104]** Les aciers des exemples 5 et 9 selon l'invention présentent ainsi une excellente résistance à la corrosion dans les conditions du test 3.

**[0105]** Comme cela apparaît tout au long de la présente description, l'acier selon l'invention présente une excellente

résistance en environnement corrosif à haute température.

**[0106]** Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation et aux exemples décrits dans la présente demande.

5

## Revendications

1. Acier de fonderie réfractaire ferritique, comprenant en pourcentages en masse :

- 10 Cr : 20,0 % à 40,0 %  
Al : 0,5 % à 7,0 %  
Nb :  $\leq$  2,0 %  
C : 0,3 % à 1,5 %  
Si : 1,0 % à 3,0 %
- 15 Mn :  $<$  1,5 %  
Ni :  $\leq$  13,0 %  
Mo :  $\leq$  3,0 %  
Ti :  $\leq$  1,0 %  
S :  $<$  0,05 %
- 20 P :  $<$  0,05 %  
autres espèces :  $<$  0,5 %  
Fe : complément à 100% de la masse de l'acier.
- 25 2. Acier selon la revendication 1, dans lequel la teneur massique en carbone est supérieure ou égale à 0,4 %, de préférence supérieure ou égale à 0,7 %.
3. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la teneur massique en carbone est inférieure ou égale à 1,3 %, de préférence inférieure ou égale à 1,2 %.
- 30 4. Acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en chrome est supérieure ou égale à 22,0 %, de préférence supérieure ou égale à 23,0 %.
5. Acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en chrome, exprimée en pourcentages en masse, est inférieure ou égale à 30,0 %, de préférence inférieure ou égale à 28,0 %.
- 35 6. Acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en aluminium est supérieure ou égale à 1,5 %.
7. Acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en aluminium est inférieure ou égale à 5,0 %, de préférence inférieure ou égale à 3,5 %.
- 40 8. Acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en nickel est inférieure ou égale à 12,0 %, de préférence inférieure à 10,0 % et/ou la teneur massique en molybdène est inférieure ou égale à 2,0 %, de préférence inférieure à 1,0 %.
- 45 9. Acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en silicium est supérieure ou égale à 1,5 % et/ou inférieure ou égale à 2,0 %.
10. Acier selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique en niobium est inférieure ou égale à 1,5 % et/ou la teneur massique en titane est inférieure ou égale à 0,5 %, de préférence inférieure ou égale à 0,2 %.
- 50 11. Pièce de fonderie constituée en tout ou partie par l'acier inoxydable selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 55 12. Dispositif choisi parmi une chaudière à biomasse, un four d'incinérations de déchets, notamment domestiques, une installation d'agglomération de minerais et une cimenterie, le dispositif comportant la pièce selon la revendication précédente.

## EP 3 650 570 A1

13. Dispositif selon la revendication précédente étant une chaudière à biomasse comportant une grille dynamique, la pièce étant un barreau de la grille dynamique.

5 14. Procédé de fabrication d'une pièce de fonderie selon la revendication 11, le procédé comportant les étapes successives suivantes consistant à :

- a) fondre des matières premières jusqu'à obtention d'une matière en fusion,
- b) couler et solidifier la matière en fusion, par refroidissement, de manière à obtenir la pièce de fonderie,

10 le procédé étant remarquable en ce que les matières premières sont choisies de manière à ce que la pièce de fonderie soit conforme à la revendication 11.

15 15. Utilisation d'une pièce selon la revendication 11, à une température supérieure à 800 °C, de préférence supérieure à 900°C, et de préférence en conditions oxydantes.

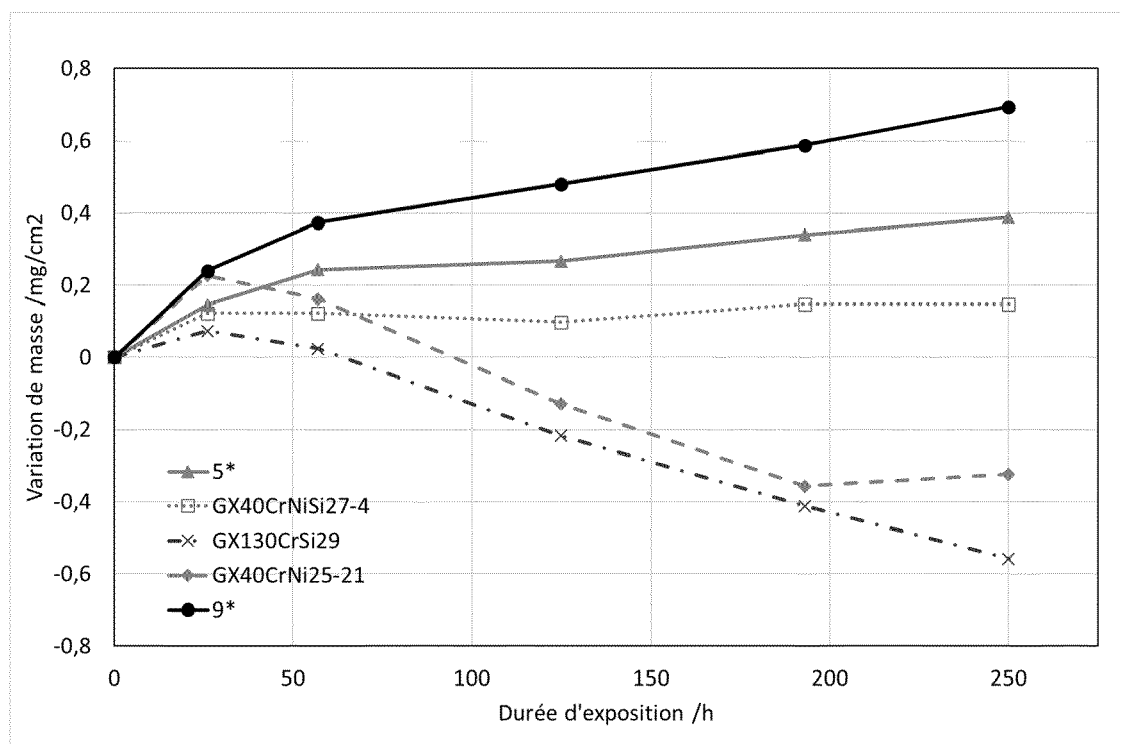


Fig. 1



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 20 7340

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |   |  |   |
|--|---|--|---|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée  | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)  |
| X  | "Aciers inoxydables réfractaires",<br>thyssenkrupp Materials France,<br>29 décembre 2017 (2017-12-29),<br>XP002793395,<br>Extrait de l'Internet:<br>URL:https://www.thyssenkrupp-materials.fr/<br>fr/produits/aciers-pour-la-mecanique/acier<br>s-inoxydables/aciers-inoxidables-réfractai<br>res<br>[extrait le 2019-08-06]<br>* le document en entier * | 1-15   | INV.<br>C22C38/34<br>B22D11/00<br>C22C38/40<br>C22C38/44<br>C22C38/48<br>C22C38/50<br>B22C21/01 |
| Y  | WO 2018/024892 A1 (ROVALMA SA [ES])<br>8 février 2018 (2018-02-08)<br>* pages 2, 8; revendications 8, 10 *  | 1-15   |   |
| Y  | "Sainless Steel Foundry; Ferritic<br>stainless steel",<br>31 décembre 2014 (2014-12-31),<br>XP002793396,<br>Extrait de l'Internet:<br>URL:https://www.castinox.net/en/<br>[extrait le 2019-08-06]<br>* le document en entier *  | 1-15   |   |
| A  | EP 2 834 381 B1 (AK STEEL PROPERTIES INC<br>[US]) 11 janvier 2017 (2017-01-11)<br>* revendications 1-9 *  | 1-15   |   |
| A  | JP 3 190290 B2 (NISSHIN STEEL CO LTD)<br>23 juillet 2001 (2001-07-23)<br>* abrégé *   | 1-15   |   |
| A  | EP 0 481 359 A1 (SINTOKOGIO LTD [JP])<br>22 avril 1992 (1992-04-22)<br>* le document en entier *  | 1-15   |   |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications   |   |  |   |
| Lieu de la recherche   |   | Date d'achèvement de la recherche  | Examineur   |
| La Haye  |   | 17 décembre 2019   | Chebelev, Alice   |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la<br>date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |  |   |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

1

50

55

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |  |  |                                      |
|--|--|--|--------------------------------------|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes  | Revendication concernée  | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)       |
| X,P  | CN 109 468 539 A (ANSTEEL GROUP ANSHAN RAILWAY TRANSP EQUIPMENT MANUFACTURING CO LTD) 15 mars 2019 (2019-03-15)<br>* abrégé *<br>----- | 1-15   |                                      |
|  |  |  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) |
|  |  |  |                                      |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications   |  |  |                                      |
| Lieu de la recherche   | Date d'achèvement de la recherche  | Examineur  |                                      |
| La Haye  | 17 décembre 2019   | Chebeleu, Alice  |                                      |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                      |

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

EP 19 20 7340

5 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.

17-12-2019

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)  | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|--|--|
| WO 2018024892 A1                                | 08-02-2018             | AUCUN  |  |
| EP 2834381 B1                                   | 11-01-2017             | AU 2013243635 A1<br>CA 2868278 A1<br>CN 104245990 A<br>CN 110144528 A<br>EP 2834381 A1<br>ES 2620428 T3<br>HR P20170298 T1<br>HU E033762 T2<br>JP 6113827 B2<br>JP 2015518087 A<br>KR 20150003255 A<br>KR 20170058457 A<br>MX 358188 B<br>PL 2834381 T3<br>RU 2014138182 A<br>TW 201343933 A<br>UA 111115 C2<br>US 2013294960 A1<br>WO 2013151992 A1<br>ZA 201407915 B | 09-10-2014<br>10-10-2013<br>24-12-2014<br>20-08-2019<br>11-02-2015<br>28-06-2017<br>21-04-2017<br>28-12-2017<br>12-04-2017<br>25-06-2015<br>08-01-2015<br>26-05-2017<br>07-08-2018<br>31-07-2017<br>27-05-2016<br>01-11-2013<br>25-03-2016<br>07-11-2013<br>10-10-2013<br>23-12-2015 |
| JP 3190290 B2                                   | 23-07-2001             | JP 3190290 B2<br>JP H1081940 A   | 23-07-2001<br>31-03-1998   |
| EP 0481359 A1                                   | 22-04-1992             | DE 69107005 D1<br>DE 69107005 T2<br>EP 0481359 A1<br>JP 2588057 B2<br>JP H04157109 A<br>KR 920007723 A<br>US 5152828 A   | 09-03-1995<br>29-06-1995<br>22-04-1992<br>05-03-1997<br>29-05-1992<br>27-05-1992<br>06-10-1992   |
| CN 109468539 A                                  | 15-03-2019             | AUCUN  |  |

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