

(19)



(11)

EP 4 345 183 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
03.04.2024 Bulletin 2024/14

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22C 19/05^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **23200470.5**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C22C 19/058; C21D 2211/001; C22C 19/053

(22) Date de dépôt: **28.09.2023**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA

Etats de validation désignés:

KH MA MD TN

(30) Priorité: **30.09.2022 FR 2210006**

(71) Demandeur: **Manoir Pîtres
27590 Pîtres (FR)**

(72) Inventeurs:

- **GOMEZ-FERRER HERRAN, Begona
27590 Pîtres (FR)**
- **ALLO, Justine
27590 Pîtres (FR)**
- **FACCO, Antoine
27590 Pîtres (FR)**
- **ABIKCHI, Meriem
27590 Pîtres (FR)**
- **ROUSSEL, Manuel
27590 Pîtres (FR)**

(74) Mandataire: **IP Trust
2, rue de Clichy
75009 Paris (FR)**

(54) **ACIER AUSTENITIQUE REFRACTAIRE FE-CR-NI-AL A HAUTE TENEUR EN NICKEL**

(57) L'invention concerne un alliage austénitique réfractaire, destiné à être utilisé à une température de service supérieure ou égale à 1100°C, comprenant l'ensemble des composés suivants en pourcentage massique : du chrome entre 25,0% et 32,0%, du nickel entre 50,0% et 61,0%, de l'aluminium entre 1,0% et 6,0%, du niobium entre 0,15% et 1,50%, du carbone entre 0,05 et 0,60%, un ou plusieurs élément(s) réactif(s) à une teneur totale de 0,060% ou moins, du silicium à 0,30% ou moins, du manganèse à 0,30% ou moins, du titane à 0,40% ou moins, de l'azote à 0,20% ou moins, du vanadium à 1,0% ou moins, du fer entre 4,0% et 18,0%, pour faire la balance des composés de l'alliage, le zirconium, le tungstène et le soufre étant absents de l'alliage, ou sous forme d'impuretés respectivement à moins de 0,030%, à moins de 0,010% et à moins de 0,0060%,

l'alliage respectant en outre deux critères reliant les pourcentages massiques (x_{Cr} , x_{Al} , x_C , x_{Si} , x_{Mn} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_N , x_V , x_S , x_{Ni}) de tout ou partie des composés dudit alliage :

- un premier critère défini par :

$$(1 - K_{Al} - K_S) \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{26-x_{Cr}}{0,26}\right)} + 1} \right] + K_{Al} \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{2-x_{Al}}{0,4}\right)} + 1} \right] + K_S \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{x_S-0,003}{0,1 \times x_S}\right)} + 1} \right] \geq 1 \quad \text{avec} \quad K_{Al} =$$

$$0,1728 + 0,1293 \times \ln(x_{Al}) \quad \text{et} \quad K_S = 0,3089 \times e^{(64x_S)} ;$$

- et un deuxième critère défini par :

$$-17,64 + 19,61x_{Al} - 1,29x_{Al}^2 - 101,46x_N + 450,65x_N^2 - 5,8368x_N^3 + 9,68x_V +$$

$$43,12x_{Ti} + 30,02x_{Si} + 11,42x_{Ni} - 0,18x_{Ni}^2 + 35,05x_{Nb} + 47,92x_{Cr} - 0,34x_{Cr}^2 +$$

$$13,97x_{Mn} - 239,66x_C \geq 1070.$$

EP 4 345 183 A1

Description**DOMAINE DE L'INVENTION**

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine des alliages austénitiques requérant une bonne résistance mécanique et à l'environnement, à hautes températures, notamment pour une utilisation dans des fours de reformage pour la réduction directe du minerai de fer ou plus généralement en tant que matériau de structure pour application à très haute température comme dans des fours de traitement thermique. Elle concerne en particulier un alliage austénitique à haute teneur en nickel, qui présente une excellente résistance à la corrosion et au fluage à des températures de service supérieures ou égales à 1100°C.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION

15 **[0002]** Les alliages austénitiques à base de nickel, de chrome et de fer dits « réfractaires » sont connus depuis de nombreuses années pour leurs applications à très hautes températures (voir notamment le document FR2333870).

[0003] Pour augmenter leur résistance à l'environnement, et en particulier à la carburation et à l'oxydation, il a été proposé de rajouter de l'aluminium comme divulgué dans le document US4248629. Du fait de la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium à sa surface, la résistance à la carburation et à l'oxydation dans un environnement à très hautes températures se trouve améliorée.

20 **[0004]** Dans des alliages qui subissent des températures extrêmes (typiquement entre 1100°C et 1185°C), des zones internes oxydées et/ou décarburées apparaissent près de la surface des pièces. Un tel endommagement apparaît notamment dans les aciers austénitiques réfractaires « chrominoformeurs » du fait de la régénération de la couche de Cr₂O₃ protectrice en service. Dans le cas des aciers austénitiques réfractaires « aluminiformeurs », des zones décarburées et de l'oxydation et nitruration interne peuvent apparaître si la couche d'alumine formée n'est pas protectrice ou qu'elle est discontinue. Cet endommagement de la microstructure, près de la surface, liée à la capacité de l'alliage à s'autoprotéger de l'environnement, impacte négativement la résistance en fluage.

25 **[0005]** Les performances actuelles des alliages réfractaires limitent les rendements atteignables dans des applications particulières, notamment dans le cadre des reformeurs pour la réduction directe du minerai de fer, où les températures de service vont classiquement jusqu'à 1175°C. Cette température extrême combinée aux contraintes mécaniques (contraintes liées au propre poids des pièces ou à des pressions de quelques bars en service) appliquées aux pièces (par exemple des tubes) constituées de ces alliages se traduit par une très forte sollicitation en fluage qui limite la durée de vie des pièces en question (et équipements associés).

30 **[0006]** Il est donc important d'améliorer encore les propriétés des alliages austénitiques réfractaires à hautes teneurs en chrome et en nickel, pour atteindre des performances élevées, tant en termes de résistance à l'environnement et à l'oxydation, qu'en termes de tenue au fluage, en particulier pour les applications exigeant des températures de service supérieures ou égales à 1100°C.

OBJET DE L'INVENTION

40 **[0007]** La présente invention propose une solution pour atteindre les objectifs précités. L'invention concerne un alliage austénitique réfractaire « aluminiformeur », à hautes teneurs en chrome et en nickel, qui présente une excellente résistance à l'environnement et au fluage, à des températures supérieures ou égales à 1100°C, typiquement comprises entre 1100°C et 1185°C.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0008] La présente invention concerne un alliage austénitique réfractaire, destiné à être utilisé à une température de service supérieure ou égale à 1100°C, comprenant l'ensemble des composés suivants en pourcentage massique :

- 50 - du chrome entre 25,0% et 32,0%,
 - du nickel entre 50,0% et 61,0%,
 - de l'aluminium entre 1,0% et 6,0%,
 - du niobium entre 0,15% et 1,50%,
 - du carbone entre 0,05 et 0,60%,
 55 - un ou plusieurs élément(s) réactif(s) à une teneur totale de 0,060% ou moins, un élément réactif étant défini comme l'une parmi les terres rares ou l'hafnium,
 - du silicium à 0,30% ou moins,
 - du manganèse à 0,30% ou moins,

- du titane à 0,40% ou moins,
- de l'azote à 0,20% ou moins,
- du vanadium à 1,0% ou moins,
- du fer entre 4,0% et 18,0%, pour faire la balance des composés de l'alliage, le zirconium, le tungstène et le soufre étant absents de l'alliage, ou sous forme d'impuretés respectivement à moins de 0,030%, à moins de 0,010% et à moins de 0,0060%, l'alliage respectant en outre deux critères reliant les pourcentages massiques (x_{Cr} , x_{Al} , x_C , x_{Si} , x_{Mn} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_N , x_V , x_S , x_{Ni}) de tout ou partie des composés dudit alliage :
- un premier critère défini par :

$$(1 - K_{Al} - K_S) \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{26-x_{Cr}}{0,26}\right)+1}} \right] + K_{Al} \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{2-x_{Al}}{0,4}\right)+1}} \right] + K_S \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{x_S-0,003}{0,1 \times x_S}\right)+1}} \right] \geq 1 \text{ avec } K_{Al} =$$

$$0,1728 + 0,1293 \times \ln(x_{Al}) \text{ et } K_S = 0,3089 \times e^{(64x_S)} ;$$

- et un deuxième critère défini par :

$$\begin{aligned} & -17,64 + 19,61x_{Al} - 1,29x_{Al}^2 - 101,46x_N + 450,65x_N^2 - 5,8368x_N^3 + 9,68x_V + \\ & 43,12x_{Ti} + 30,02x_{Si} + 11,42x_{Ni} - 0,18x_{Ni}^2 + 35,05x_{Nb} + 47,92x_{Cr} - 0,34x_{Cr}^2 + \\ & 13,97x_{Mn} - 239,66x_C \geq 1070. \end{aligned}$$

[0009] Selon des caractéristiques avantageuses de l'invention, prises seules ou selon toute combinaison réalisable :

- le pourcentage massique du vanadium est supérieur à 0,0010%, préférentiellement supérieur ou égal à 0,010%, encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,10% ;
- le pourcentage massique de l'aluminium est supérieur ou égal à 2,0%, préférentiellement supérieur ou égal à 2,50% ;
- le pourcentage massique du soufre est inférieur à 0,0050%, préférentiellement inférieur à 0,0020%, ou encore préférentiellement inférieur à 0,00050% ;
- le pourcentage massique de l'azote est supérieur ou égal à 0,015%, préférentiellement supérieur à 0,045%, encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,048%, encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,060%, encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,10%, voire encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,12% ;
- le pourcentage massique du chrome est compris entre 26% et 31% ;
- le pourcentage massique du carbone est supérieur ou égal à 0,16%, préférentiellement supérieur ou égal à 0,25% ou encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,35% ;
- le pourcentage massique total d'éléments réactifs est supérieur ou égal à 0,010%, ou encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,020%.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0010] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- La figure 1 présente une table de composition de l'alliage conforme à l'invention ;
- La figure 2 présente un tableau comprenant neuf exemples d'alliages austénitiques réfractaires, les alliages numérotés 1 à 4 faisant partie des alliages conformes à la présente invention ;
- La figure 3 présente huit images en coupe par microscopie optique des alliages 1 à 8, après qu'ils aient subi un traitement thermique de vieillissement accéléré à 1150°C pendant 125h ;
- La figure 4 présente deux images en coupe par microscopie électronique à balayage des alliages 1 et 6, après qu'ils aient subi un traitement thermique à 1150°C pendant 125h, et deux analyses EDS (analyse chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie) de ces deux alliages ;
- La figure 5a présente la prise de masse des alliages 2 et 5, ayant subi respectivement 20 et 10 cycles d'oxydation de 45 min à 1150°C ;
- La figure 5b présente deux images en coupe par microscopie électronique à balayage des alliages 2 et 5, ayant subi respectivement 20 cycles d'oxydation de 45 min à 1150°C (alliage 2, a et c) et 10 cycles (alliage 5, b et d) ;

- La figure 6a présente la performance en fluage des alliages décrits dans la figure 2, sous la forme d'une représentation LMP (paramètre de Larson-Miller) ;
- La figure 6b présente les performances en fluage à haut LMP des alliages 1 à 8 décrits dans le tableau de la figure 2 ; les nuances ont été testées à basse contrainte (9 MPa) et à des températures de 1150°C et 1175°C.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0011] L'invention concerne un alliage austénitique réfractaire, destiné à être utilisé à une température de service supérieure ou égale à 1100°C. En particulier, le présent alliage peut être utilisé pour les fours de reformage, lesquels sont soumis à des températures de brique réfractaire typiquement comprises entre 1100°C et 1185°C.

[0012] L'alliage austénitique selon l'invention comprend l'ensemble des composés suivants en pourcentage massique :

- du chrome entre 25,0% et 32,0%,
- du nickel entre 50,0% et 61,0%,
- de l'aluminium entre 1,0% et 6,0%,
- du niobium entre 0,15% et 1,50%,
- du carbone entre 0,05 et 0,60%,
- un ou plusieurs élément(s) réactif(s) à 0,060% ou moins,
- du silicium à 0,30% ou moins,
- du manganèse à 0,30% ou moins,
- du titane à 0,40% ou moins,
- de l'azote à 0,20% ou moins,
- du vanadium à 1,0% ou moins,
- du fer entre 4,0% et 18,0%, pour faire la balance des composés de l'alliage.

[0013] Dans la suite de la description, les expressions « teneur », « quantité » ou « pourcentage », s'agissant d'un composé de l'alliage, seront utilisées de manière interchangeable et devront être interprétées comme relatives au « pourcentage massique » dudit composé. Lorsqu'un pourcentage massique est indiqué « entre X et Y », X et Y constituant les bornes de la plage de composition, lesdites bornes doivent être considérées comme incluses dans la plage, à moins que le contraire soit expressément précisé.

[0014] L'alliage austénitique réfractaire selon l'invention est principalement composé de nickel (entre 50,0% et 61,0%), de chrome (entre 25,0% et 32,0%), de fer (entre 4,0% et 18,0%) et d'aluminium (entre 1,0% et 6,0%).

[0015] Un minimum de 25,0% de chrome est requis pour assurer une bonne résistance à la corrosion (oxydation) et pour permettre la formation de carbures de chrome, lesquels impactent favorablement la résistance au fluage de l'alliage. Le pourcentage massique maximum de chrome est contraint à 32,0%, notamment pour limiter la trop forte intégration d'élément alphas tendant à déstabiliser la structure austénitique de l'alliage. Avantagusement, la teneur en Cr est définie entre 26,0% et 31,0%, pour favoriser encore davantage la protection de l'alliage à l'environnement et sa résistance au fluage.

[0016] La teneur minimale en nickel est définie à 50,0% de manière à conserver un alliage réfractaire de structure austénitique, car l'alliage contient au moins 25,0% de chrome ainsi que d'autres éléments alphas qui tendent à déstabiliser la structure austénitique au profit d'une structure ferritique. La quantité de nickel est limitée à 61,0%, voire limitée à 57,0%, voire 55,0% pour des raisons économiques, le nickel étant un fort contributeur de coûts.

[0017] Le pourcentage massique en fer fait la balance des composés de l'alliage, pour que la somme des pourcentages massiques desdits composés atteigne 100%. Une teneur comprise entre 4,0% et 18,0% rend la balance sur les autres composés plus avantageuse. Préférentiellement, une teneur en fer supérieure ou égale à 13,0% est souhaitable afin de réduire les coûts de la nuance.

[0018] L'aluminium est présent dans l'alliage à une teneur moyenne à forte, entre 1,0% et 6,0%. Une telle teneur permet la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium (alumine), continue à la surface de l'alliage, dans une large gamme de pression partielle d'oxygène (allant de moins de 5 particules par million à de hautes pressions partielles telles que sous air), et une large gamme de températures (typiquement, les températures supérieures à 1000°C). La couche superficielle d'oxyde d'aluminium forme alors une barrière très résistante et efficace à la corrosion (oxydation, carburation, nitruration) de l'alliage, à hautes températures, typiquement 1100°C et au-dessus.

[0019] Avantagusement, le pourcentage massique d'aluminium est supérieur ou égal à 2,0%, voire encore supérieur ou égal à 2,5%. Une teneur en aluminium plus élevée assure la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium dans une gamme de conditions d'environnement plus large. Elle permet aussi d'avoir accès à un « réservoir » d'aluminium plus important et ainsi de conserver les propriétés de l'alliage sur de plus longues durées, dans des environnements très sévères où les couches d'oxydes d'aluminium sont consommées.

[0020] Il peut être avantageux de maintenir le pourcentage massique d'aluminium à ou en-dessous de 4%, pour limiter

la précipitation de phases intermétalliques B2-NiAl, susceptibles d'impacter défavorablement les propriétés de fluage. Pour rappel, B2 selon la notation Strukturbericht qualifie une phase comprenant deux types d'atomes (ici, Ni et Al) en proportion égale et dont la structure cristallographique est "cubique primitive interpénétrée", c'est-à-dire que chacun des deux types d'atome forme un réseau cubique centré simple, avec un atome d'un type au centre de chaque cube de l'autre type.

[0021] Le carbone doit être présent dans l'alliage pour son effet durcissant, par précipitation et par solution solide. La plage de pourcentage massique de carbone est définie entre 0,05% et 0,60%. Avantagusement, un pourcentage supérieur ou égal à 0,16%, voire à 0,25%, voire à 0,35% permet la formation d'une fraction volumique de carbures importante et améliore la coulabilité de l'alliage.

[0022] La teneur en niobium de l'alliage est définie entre 0,15% et 1,50% pour fixer le carbone sous forme de carbonitrides riches en niobium et/ou en titane. Avantagusement, le niobium, en combinaison avec le titane, empêche la formation de la phase G, phase riche en silicium, défavorable aux propriétés de fluage. Préférentiellement, la teneur en niobium est supérieure ou égale à 0,2%, à 0,4%, à 0,5%, à 0,8%, voire à 1% ; et la teneur en niobium est inférieure ou égale à 1,4%, à 1,3%, voire à 1,2%.

[0023] Un élément réactif au sens de la présente invention est défini comme l'une parmi les terres rares ou l'hafnium. L'ajout d'au moins un élément réactif (tel que par exemple le cérium, l'yttrium, etc, ou l'hafnium) est bénéfique à la croissance, à l'adhérence et au caractère protecteur de la couche d'alumine. Ce ou ces élément(s) favorise(nt) la fragmentation du réseau de carbures de chrome et pourtant ont un effet bénéfique vis-à-vis de la résistance en fluage. Une teneur totale (somme des teneurs de tous les éléments réactifs introduits) supérieure à 0,060% n'apporte pas d'effet supplémentaire alors qu'elle implique un fort impact sur le coût et sur le caractère éco-responsable du matériau. Une teneur totale minimum de 0,010% est requise pour obtenir les bénéfices susmentionnés. Avantagusement, le pourcentage massique totale d'éléments réactifs est choisi supérieur ou égale à 0,020%.

[0024] L'alliage contient en outre du silicium, pour améliorer la coulabilité et augmenter la résistance à la corrosion. La quantité de cet élément est néanmoins limitée à 0,30%, voire à 0,25%, afin d'éviter la présence des phases G et σ (phase intermétallique comprenant Fe, Cr, Ni et Si), néfastes en fluage. Avantagusement, la teneur en Si est comprise entre 0,01% et 0,20%, voire entre 0,05% et 0,20%.

[0025] Le manganèse est également présent dans l'alliage, pour améliorer la soudabilité et pour son effet bénéfique en oxydation du fait qu'il agit comme un piège pour le soufre. Il a également un effet bénéfique sur le fluage car il augmente la solubilité de l'azote dans l'austénite et favorise la stabilité de la structure austénitique. Cependant, sa teneur est limitée à 0,30% pour limiter la formation de la phase intermétallique B2-NiAl, qui impacte négativement la résistance au fluage. Avantagusement, la teneur en manganèse est comprise entre 0,05% et 0,25%, voire entre 0,05% et 0,20%, voire encore entre 0,01% et 0,20%.

[0026] L'alliage comprend du vanadium, jusqu'à un pourcentage massique de 1,0%. Ce composé est connu pour améliorer les propriétés en fluage des aciers austénitiques inoxydables par son impact sur la précipitation de carbures de chrome, en augmentant leur fraction volumique. Le vanadium aide aussi à la précipitation de carbonitrides riches en niobium, titane et/ou vanadium, lors du vieillissement, et il a aussi un effet durcissant par solution solide. Sa teneur doit être limitée à 1,0% pour maintenir ses effets bénéfiques et éviter une dégradation du comportement en oxydation de la nuance. Avantagusement, la teneur en vanadium est comprise entre 0,005% et 0,5% ; elle peut éventuellement être supérieure ou égale à 0,010%, voire supérieure ou égale à 0,1%.

[0027] Le titane favorise la formation de carbonitrides fins intra-granulaires et leur évolution ultérieure lors du vieillissement (favorable à la résistance au fluage). Il peut être inclus dans l'alliage dans un pourcentage massique allant jusqu'à 0,40%. Avantagusement, le pourcentage massique de titane est supérieur 0,05%.

[0028] L'alliage contient également de l'azote qui, par son caractère gammagène (stabilise la structure austénitique), améliore les propriétés de fluage. Sa présence dans l'alliage contribue aussi à la formation des carbonitrides riches en niobium, titane et/ou vanadium qui renforcent les propriétés en fluage. Sa teneur est limitée à 0,20% pour éviter la formation de phases défavorables aux propriétés de fluage et d'oxydation. Avantagusement, le pourcentage massique de l'azote est supérieur ou égal à 0,015%, préférentiellement supérieur ou égal à 0,040%, à 0,045%, à 0,048%, à 0,060%, encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,10%, voire encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,12%.

[0029] Le soufre est un élément indésirable dans l'alliage, mais peut se retrouver sous forme de trace (impureté) dans la nuance. Il est souhaitable de limiter la présence de cet élément afin de dégrader le moins possible le caractère protecteur de la couche d'alumine. Le soufre peut donc être présent dans l'alliage mais à des teneurs strictement inférieures à 0,0060% (soit < 60 ppm). Avantagusement, la teneur en soufre est inférieure à 0,0050% (< 50 ppm), voire inférieure à 0,0020% (< 20 ppm), préférentiellement inférieure à 0,00050% (< 5 ppm).

[0030] D'autres composés peuvent éventuellement être trouvés sous forme de traces dans l'alliage, tels que par exemple le zirconium (< 0,03%), le tungstène (< 0,01%), le cobalt (< 0,08%), le molybdène (< 0,2%), le cuivre (< 0,05%) ou le tantale (< 0,02%), mais ils ne sont pas introduits de manière volontaire dans l'alliage ; leur présence potentielle est liée au fait que ces éléments peuvent se trouver en tant qu'impuretés dans les charges incorporées lors de la fabrication de l'alliage.

[0031] L'alliage peut éventuellement être pollué par d'autres impuretés à l'état de trace dont la teneur est de l'ordre de la particule par million (ppm), et strictement inférieure à 200 ppm, telles que le phosphore, le plomb, l'étain, le bore, le magnésium ou l'arsenic.

[0032] Notons que la composition de l'alliage peut être mesurée par spectrométrie à étincelle.

[0033] Le tableau de la figure 1 présente la composition de l'alliage austénitique conformément à la présente invention. L'alliage austénitique selon l'invention respecte en outre deux critères reliant les pourcentages massiques (x_{Cr} , x_{Al} , x_C , x_{Si} , x_{Mn} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_N , x_V , x_S , x_{Ni}) de tout ou partie des composés dudit alliage.

[0034] Le premier critère est un critère d'oxydation, déterminé de façon empirique. Il relie les teneurs en chrome, aluminium et soufre de l'alliage. L'équation est construite autour de valeurs acceptables de ces trois composés (26 % pour le Cr, 2% pour l'Al et 30 ppm pour le soufre). Cette équation accorde un poids différent à chaque élément suivant l'impact de sa teneur sur la résistance à l'oxydation à haute température. Par simplicité, le critère a été normalisé et il doit être supérieur à 1 pour garantir un bon comportement en oxydation.

[0035] Le premier critère est défini par :

$$(1 - K_{Al} - K_S) \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{26-x_{Cr}}{0,26}\right)} + 1} \right] + K_{Al} \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{2-x_{Al}}{0,4}\right)} + 1} \right] + K_S \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{x_S-0,003}{0,1 \times x_S}\right)} + 1} \right] \geq 1$$

avec

$$K_{Al} = 0,1728 + 0,1293 \times \ln(x_{Al}) \text{ et } K_S = 0,3089 \times e^{(64x_S)}$$

[0036] Le deuxième critère concerne la température de solvus d'un certain type de carbures, à savoir les carbures $M_{23}C_6$. Une relation a été établie entre les pourcentages massiques de certains éléments qui sont reliés à la température de solvus des carbures $M_{23}C_6$. Cette température doit être importante (à savoir supérieure ou égale à 1070°C) pour favoriser la précipitation secondaire des carbures de Cr ($M_{23}C_6$) aux températures de fonctionnement et pour garantir une performance mécanique optimale (résistance au fluage).

[0037] Le deuxième critère est défini par :

$$\begin{aligned} & -17,64 + 19,61x_{Al} - 1,29x_{Al}^2 - 101,46x_N + 450,65x_N^2 - 5,8368x_N^3 + 9,68x_V + \\ & 43,12x_{Ti} + 30,02x_{Si} + 11,42x_{Ni} - 0,18x_{Ni}^2 + 35,05x_{Nb} + 47,92x_{Cr} - 0,34x_{Cr}^2 + \\ & 13,97x_{Mn} - 239,66x_C > 1070^\circ C. \end{aligned}$$

[0038] Comme évoqué en introduction, il est habituel qu'un alliage austénitique réfractaire forme une couche décarburee et/ou une couche d'oxydation interne, conséquence de l'évolution de la microstructure près de la surface à cause des très hautes températures de service. Ce phénomène, lié à la capacité de l'alliage à s'autoprotéger de l'environnement, a un impact significatif sur la durée de vie de ces alliages à ces températures.

[0039] Ainsi, allant au-delà du rôle de chaque composé individuel de l'alliage, la demanderesse a étudié le lien entre la microstructure de l'alliage, sa résistance à l'oxydation et ses propriétés mécaniques à des températures de service typiquement supérieures ou égales à 1100°C. La température de service est la température à laquelle l'alliage est destiné à être soumis, lors de son utilisation : par exemple, pour un alliage formant un tube de reformeur dans une installation de réduction directe de minerai de fer, la température de service pourra être comprise entre 1050°C et 1175°C.

[0040] Les études menées, notamment basées sur des caractérisations par microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB) et sur des tests de fluage, ont permis de mettre en évidence le fait que les propriétés de fluage de l'alliage à forte teneur en nickel (supérieure ou égale à 50%) sont directement impactées par son comportement en oxydation et par la précipitation des carbures secondaires riches en chrome de type $M_{23}C_6$, à la température de service.

[0041] Ainsi, la demanderesse a pu déterminer que, dans un alliage austénitique à forte teneur en nickel, la résistance au fluage, à la température de service, peut atteindre des performances exceptionnelles quand il présente non seulement une microstructure « favorable » pour la résistance en fluage mais également une très bonne résistance à l'oxydation à ladite température, d'où la définition des deux critères précédemment énoncés. Cet effet synergique est particulièrement vrai pour les très hautes températures de service visées et représente le coeur de cette invention. Une microstructure optimisée pour la résistance en fluage est condition nécessaire mais non suffisante pour une haute résistance en fluage

à des très hautes températures (>1100°C), il s'avère que la capacité de la nuance à s'autoprotéger de l'environnement joue un rôle crucial et est également nécessaire (critère 1).

[0042] Une microstructure « favorable » dans ce cas veut dire que, à la température de service, la composition chimique de l'alliage doit être telle que la température de solvus des carbures $M_{23}C_6$ soit égale ou supérieure à 1070°C, pour privilégier la précipitation secondaire desdits carbures à partir des carbures M_7C_3 présents dans l'alliage en brut de coulée.

[0043] A partir de corrélations entre les caractérisations physiques et des simulations CALPHAD (calculs de diagrammes de phase, permettant de prédire les phases présentes dans l'alliage à l'équilibre en température, en fonction de sa composition), une relation R2 a été établie entre les pourcentages massiques de certains composés de l'alliage et

la température maximale T_{max}^{M23C6} du domaine de stabilité de la phase de carbures de chrome $M_{23}C_6$:

[R2]

$$T_{max}^{M23C6}(^{\circ}C) = -17,64 + 19,61x_{Al} - 1,29x_{Al}^2 - 101,46x_N + 450,65x_N^2 - 5,8368x_N^3 \\ + 9,68x_V + 43,12x_{Ti} + 30,02x_{Si} + 11,42x_{Ni} - 0,18x_{Ni}^2 + 35,05x_{Nb} \\ + 47,92x_{Cr} - 0,34x_{Cr}^2 + 13,97x_{Mn} - 239,66x_C$$

avec x_{Al} , x_N , x_V , x_{Ti} , x_{Si} , x_{Ni} , x_{Nb} , x_{Cr} , x_{Mn} , x_C sont les pourcentages massiques respectivement de l'Al, du N, du V, du Ti, du Si, du Ni, du Nb, du Cr, du Mn et du C dans l'alliage.

[0044] Ladite température maximale du domaine de stabilité peut être vue comme la température limite en-dessous de laquelle il y a transformation dans l'alliage des carbures M_7C_3 (présentes dans l'alliages à l'état brut de coulée) en carbures $M_{23}C_6$; cette transformation entraîne une précipitation secondaire de carbures de chrome recherchée, qui améliore la performance en fluage de l'alliage. Une telle transformation a lieu sur une plage de températures correspondant au domaine de stabilité de la phase $M_{23}C_6$.

[0045] Selon l'invention, la température maximale T_{max}^{M23C6} doit être supérieure ou égale à 1070°C afin de privilégier la précipitation secondaire dans l'alliage soumis à la température de service, lors de son utilisation. Cette condition

correspond au deuxième critère. Avantagusement, la température maximale T_{max}^{M23C6} peut être définie supérieure ou égale à 1100°C, voire supérieure ou égale à 1150°C.

[0046] Comme énoncé précédemment, cette relation R2 n'est valide et pertinente que pour un alliage présentant des composés principaux (Cr, Ni, Al, Nb, C, Si, Mn, Ti, Fe, N, V) dans les plages de pourcentages massiques définies selon l'invention.

[0047] La validation du deuxième critère, lié à la température maximale du domaine de stabilité des carbures secondaires $M_{23}C_6$ n'est cependant pas suffisante pour garantir une performance en fluage optimale à la température de service.

[0048] L'alliage doit en outre présenter une excellente résistance à l'oxydation. Trois éléments, le chrome, l'aluminium et le soufre, jouent un rôle crucial sur la capacité de l'alliage à s'autoprotéger. A partir de corrélations entre les caractérisations physiques et la composition chimique, une relation R1 a été établie :

[R1]

$$f_{oxy} = (1 - K_{Al} - K_S) \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{26-x_{Cr}}{0,26}\right)} + 1} \right] + K_{Al} \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{2-x_{Al}}{0,4}\right)} + 1} \right] + K_S \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{x_S-0,003}{0,1 \times x_S}\right)} + 1} \right]$$

avec

$$K_{Al} = 0,1728 + 0,1293 \times \ln(x_{Al}) \text{ et } K_S = 0,3089 \times e^{(64x_S)}$$

[0049] Le terme f_{oxy} est une fonction d'oxydation et x_{Cr} , x_{Al} et x_S sont les pourcentages massiques respectivement

du Cr, de l'Al et du S dans l'alliage.

[0050] Avantageusement, la fonction d'oxydation f_{oxy} doit être supérieure à 1 afin de garantir un bon comportement en oxydation de l'alliage soumis à la température de service, et pour optimiser, de façon synergique, la résistance en fluage de l'alliage lors de son utilisation. La condition $f_{oxy} \geq 1$ correspond au premier critère selon la présente invention.

[0051] Des exemples d'alliages vont maintenant être présentés, pour illustrer en quoi les plages de composition selon l'invention, combinées aux deux critères susmentionnés permettent l'obtention d'un alliage austénitique réfractaire « aluminoforme » riche en nickel, particulièrement performant en termes de résistance à l'oxydation et de tenue au fluage, à des températures de service supérieures ou égales à 1100°C.

[0052] Les tests de performance portent sur la résistance des alliages au vieillissement accéléré, à l'oxydation cyclique, et sur leur résistance au fluage.

[0053] Le tableau de la figure 2 présente différents alliages qui ont été étudiés par la demanderesse. Les alliages 1 à 4 sont conformes à la présente invention. Les alliages 5 à 9 sont des contre-exemples qui ne satisfont pas à l'ensemble des caractéristiques de la présente invention.

[0054] La figure 3 présente des images en coupe en microscopie optique des alliages 1 à 8 après qu'ils aient subi un traitement thermique de vieillissement accéléré à 1150°C pendant 125h. L'échelle sur ces images est 50 μm .

[0055] On observe une structure dendritique avec un réseau de carbures de chrome de type M_7C_3 et/ou M_{23}C_6 situés au niveau des espaces inter-dendritiques ainsi qu'à la surface des échantillons. Notons que la surface a été protégée avec un dépôt de cuivre dans les cas des alliages 1, 2 et 6, ce dépôt a un contraste clair sur les images de microscopie optique et il est observable sous la forme d'îlots espacés au niveau de la surface.

[0056] Le réseau de carbures riches en chrome se trouve intégralement présent jusqu'à la surface des échantillons des alliages 1, 2, 3, 4 et 7. Au contraire, on observe une couche libre de carbures de chrome près de la surface des alliages 5 et 8, ainsi qu'une couche d'oxydation interne. Dans le cas de l'alliage 6, la largeur de la couche décarburée est telle que, sur l'image, on n'observe pas le réseau de carbures de chrome ; en revanche, une couche d'oxydation interne importante est observée.

[0057] Les grands objets de contraste noir formés à l'intérieur de l'échantillon des alliages 5, 6 et 8 sont des nitrures d'aluminium.

[0058] Les microstructures des alliages 1 et 6, observées par microscope électronique à balayage, sont présentées sur la figure 4 (a et b) et ont été analysées chimiquement par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) (figure 4, c et d).

[0059] On peut constater que l'alliage 1 a formé une couche d'alumine protectrice à la surface. Le signal d'aluminium obtenu par EDS montre un pic au niveau de la surface (voir figure 4 (c)) et le profil de chrome (figure 4 (d)) montre une concentration nominale monotone avec des pics qui correspondent à la présence de carbures de chrome.

[0060] L'alliage 6 qui ne respecte pas le premier critère, $f_{oxy} \geq 1$, a formé une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) en surface qui a entraîné un appauvrissement en chrome dans la zone près de la surface (voir profil sur la figure 4 (d)). Juste en-dessous de cette couche de chromine, on peut observer une couche non-protectrice d'oxyde d'aluminium (figure 4 (c)).

[0061] La figure 5a montre l'évolution en masse des alliages 2 et 5, lors de l'oxydation cyclique. Le graphe présente le nombre de cycles en abscisses, un cycle correspondant à la séquence : 45 min à 1150°C et 15 min à température ambiante. En complément de l'évolution en masse, la figure 5b présente des images en coupe de ces mêmes alliages, ayant subi 20 cycles d'oxydation dans le cas de l'alliage 2 (figure 5b (a) et (c)) et 10 cycles dans le cas de l'alliage 5 (figure 5b (b) et (d)), à deux grossissements différents.

[0062] On peut constater que la forte teneur en soufre combinée à des teneurs limitées en chrome et aluminium dans un alliage réfractaire limite la capacité de l'alliage à s'autoprotéger de l'oxydation. Le gain en masse de l'alliage 5 (figure 5b) est la conséquence d'une oxydation interne (figures 5b (b) et (d)). Au-delà du cycle 3, une légère perte en masse, probablement due à l'écaillage, est observée dans l'alliage 5. L'alliage 2, conforme à la présente invention, montre une stabilité de masse avec l'oxydation cyclique, une fois que la couche d'alumine protectrice s'est formée.

[0063] La résistance au fluage des alliages 1 à 9 a été évaluée à partir de tests de fluage à 1050°C, 1100°C, 1125°C, 1150°C et/ou 1175°C, sous des contraintes de 17, 16.5, 13, 11.5, 10 et 9 MPa, les tests étant réalisés sur des échantillons prélevés sur des pièces élaborées dans les différents alliages. On extrait de ces tests un temps à la rupture t_R , que l'on transforme en paramètre de Larson-Miller (LMP) en combinaison avec la température de l'essai selon l'expression suivante :

$$\text{LMP} = 1000/T \times (\log t_R + C)$$

T étant la température de l'essai exprimée en kelvin, t_R le temps à la rupture exprimé en heures et C une constante caractéristique de l'alliage ; dans notre cas C = 20,22.

[0064] La représentation des résultats des essais de fluage sous le formalisme de Larson-Miller permet de comparer la performance des essais réalisés à différentes températures. La figure 6a regroupe les résultats des essais de fluage

sur les alliages 1 à 9. Le graphe présente la contrainte appliquée en ordonnées et le paramètre de Larson-Miller en abscisses. Typiquement, les conditions des essais à haut LMP correspondent à des faibles contraintes et hautes températures, alors qu'à bas LMP, elles correspondent à des contraintes importantes et des températures plus faibles.

[0065] On peut constater une performance supérieure (surtout à haut LMP) des alliages 1 à 4, conformes à l'invention, comparativement aux alliages 5 à 9.

[0066] La figure 6b montre en détail les résultats des essais de fluage effectués à 9MPa et aux températures de 1150°C et 1175°C sur les alliages 1 à 8. Les alliages 1 à 4 atteignent une valeur de LMP supérieure à 33.32, seuil de performance pertinent pour un tel alliage austénitique réfractaire.

[0067] L'ensemble de ces résultats souligne les écarts de performance que des alliages austénitiques réfractaires à haute teneur en nickel, avec des compositions très proches, peuvent présenter en termes de résistance au fluage à très hautes températures (alliages 1 à 4 versus alliages 5 à 9). Outre des plages précises de composition, la demanderesse a défini deux critères importants que doit respecter l'alliage de manière à offrir la meilleure performance en fluage alliée à une excellente résistance à l'oxydation cyclique, pour des températures de service supérieures ou égales à 1100°C. Une originalité de cette approche vient de la prise en compte de deux phénomènes distincts (facteur d'oxydation et température de solvus des carbures $M_{23}C_6$) ayant une action synergique bénéfique aux performances mécaniques (fluage) de l'alliage tout en lui assurant une remarquable protection à la corrosion.

[0068] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et on peut y apporter des variantes de réalisation sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications.

Revendications

1. Alliage austénitique réfractaire, destiné à être utilisé à une température de service supérieure ou égale à 1100°C, comprenant l'ensemble des composés suivants en pourcentage massique :

- du chrome entre 25,0% et 32,0%,
- du nickel entre 50,0% et 61,0%,
- de l'aluminium entre 1,0% et 6,0%,
- du niobium entre 0,15% et 1,50%,
- du carbone entre 0,05 et 0,60%,
- un ou plusieurs élément(s) réactif(s) à une teneur totale comprise entre 0,010% et 0,060%, un élément réactif étant défini comme l'une parmi les terres rares ou l'hafnium,
- du silicium à 0,30% ou moins,
- du manganèse à 0,30% ou moins,
- du titane à 0,40% ou moins,
- de l'azote entre 0,015% et 0,20%,
- du vanadium entre 0,005% et 1,0%,
- du fer entre 4,0% et 18,0%, pour faire la balance des composés de l'alliage, le zirconium, le tungstène et le soufre étant absents de l'alliage, ou sous forme d'impuretés respectivement à moins de 0,030%, à moins de 0,010% et à moins de 0,0060%, l'alliage respectant en outre deux critères reliant les pourcentages massiques (x_{Cr} , x_{Al} , x_C , x_{Si} , x_{Mn} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_N , x_V , x_S , x_{Ni}) de tout ou partie des composés dudit alliage :
- un premier critère défini par :

$$(1 - K_{Al} - K_S) \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{26-x_{Cr}}{0,26}\right)} + 1} \right] + K_{Al} \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{2-x_{Al}}{0,4}\right)} + 1} \right] + K_S \times \left[\frac{2}{e^{\left(\frac{x_S-0,003}{0,1 \times x_S}\right)} + 1} \right] \geq 1$$

avec

$$K_{Al} = 0,1728 + 0,1293 \times \ln(x_{Al}) \text{ et } K_S = 0,3089 \times e^{(64x_S)} ;$$

- et un deuxième critère défini par :

$$\begin{aligned}
& -17,64 + 19,61x_{Al} - 1,29x_{Al}^2 - 101,46x_N + 450,65x_N^2 - 5,8368x_N^3 + 9,68x_V + \\
& 43,12x_{Ti} + 30,02x_{Si} + 11,42x_{Ni} - 0,18x_{Ni}^2 + 35,05x_{Nb} + 47,92x_{Cr} - 0,34x_{Cr}^2 + \\
& 13,97x_{Mn} - 239,66x_C \geq 1070.
\end{aligned}$$

2. Alliage austénitique réfractaire selon la revendication précédente, dans lequel le pourcentage massique du vanadium est supérieur ou égal à 0,010%, encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,10%.
3. Alliage austénitique réfractaire selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique de l'aluminium est supérieur ou égal à 2,0%, préférentiellement supérieur ou égal à 2,50%.
4. Alliage austénitique réfractaire selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique du soufre est inférieur à 0,0050%, préférentiellement inférieur à 0,0020%, ou encore préférentiellement inférieur à 0,00050%.
5. Alliage austénitique réfractaire selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique de l'azote est supérieur ou égal à 0,060%, encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,10%, voire encore préférentiellement supérieur ou égal à 0,12%.
6. Alliage austénitique réfractaire selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique du chrome est compris entre 26% et 31%.
7. Alliage austénitique réfractaire selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique du carbone est supérieur ou égal à 0,16%, préférentiellement supérieur à 0,25% ou encore préférentiellement supérieur à 0,35%.
8. Alliage austénitique réfractaire selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique total d'éléments réactifs est supérieur ou égal à 0,020%.

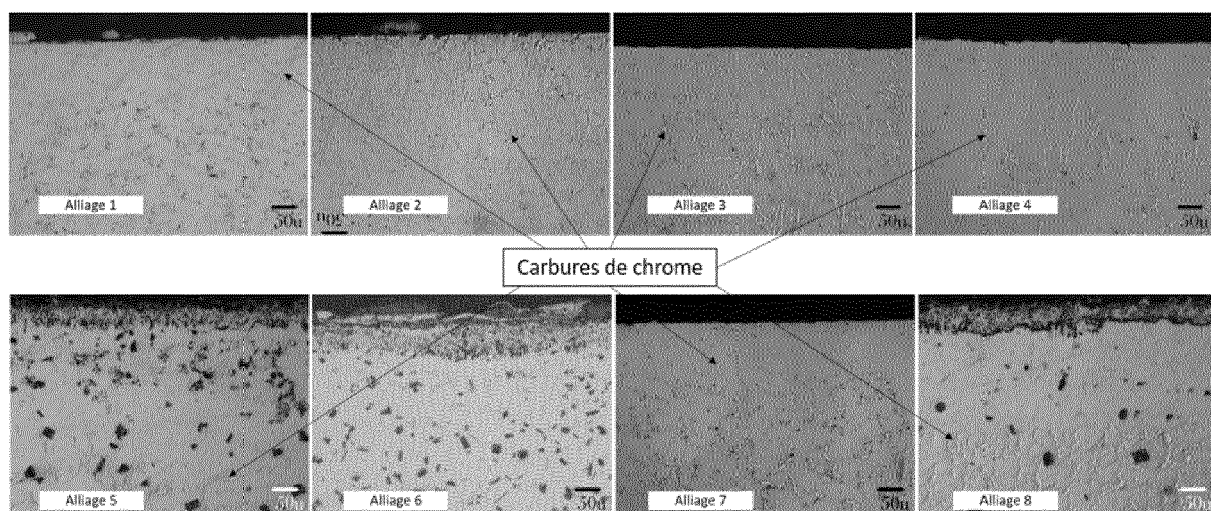
[Fig. 1]

Alliage	Cr	Ni	Al	Nb	C	Elé. réactif	Si	Mn	Ti	N	V	Fe	S	Zr	W
Plages	25%- 32%	50%- 61%	1%- 6%	0,15- 1,5%	0,05%- 0,6%	0,060% ou moins	0,3% ou moins	0,3% ou moins	0,4% ou moins	0,2% ou moins	1% ou moins	bal. 4%- 18%	Imp.	Imp.	Imp.
Borne Min (%)	25	50	1	0,15	0,05	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	> 0	4	0	0	0
Borne Max (%)	32	61	6	1,5	0,6	0,06	0,3	0,3	0,4	0,2	1	18	<0,006	<0,03	<0,01

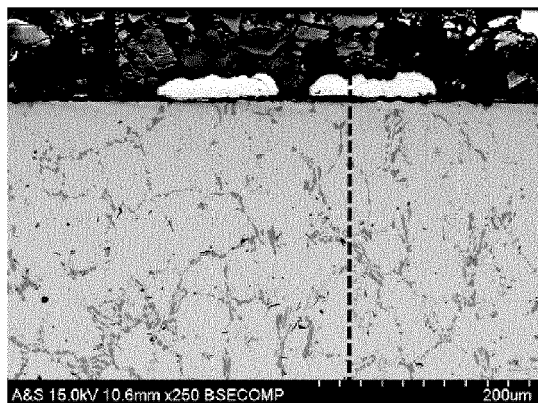
[Fig. 2]

Alliage	Cr %	Ni %	Al %	Nb %	C %	Elé. réactif (Ce, Y, Hf) %	Si %	Mn %	Ti %	N %	V %	Fe %	S ppm	Zr %	W %	Critère 1 ≥1	Critère 2 ≥1070°C
Alliage 1	27,2	60,4	3,2	1,10	0,37	0,050	0,10	0,10	0,06	0,130	0,400	6,9	20	0,012	<0,0050	1,958	1085
Alliage 2	26,2	51,0	3,2	1,05	0,38	0,033	0,07	0,05	0,10	0,048	0,008	17,9	3	0,012	<0,0050	1,747	1127
Alliage 3	31,9	56,1	2,6	1,25	0,48	0,029	0,19	0,06	0,05	0,140	0,240	7,0	16	0,017	<0,0050	1,891	1225
Alliage 4	29,0	52,3	3,1	1,23	0,48	0,026	0,08	0,05	0,09	0,048	0,008	13,7	26	0,009	<0,0050	1,830	1179
Alliage 5	25,1	60,9	2,0	0,69	0,41	0,008	0,10	0,07	0,26	0,016	0,008	10,6	75	0,009	<0,0050	0,276	982
Alliage 6	29,8	58,1	3,1	1,10	0,47	0,004	0,10	0,10	0,14	0,091	0,200	6,8	124	0,013	<0,0050	0,596	1157
Alliage 7	26,0	58,7	2,9	1,18	0,40	0,030	0,16	0,12	0,06	0,084	0,008	10,4	7	0,017	<0,0050	1,540	1054
Alliage 8	26,6	58,9	2,6	1,16	0,50	0,004	0,07	0,12	0,30	0,002	0,008	9,6	118	0,018	<0,0050	0,578	1058
Alliage 9	25,1	53,8	5,4	0,64	0,41	0,004	0,30	0,07	0,23	0,005	<0,005	13,3	73	0,006	<0,0050	0,791	1086

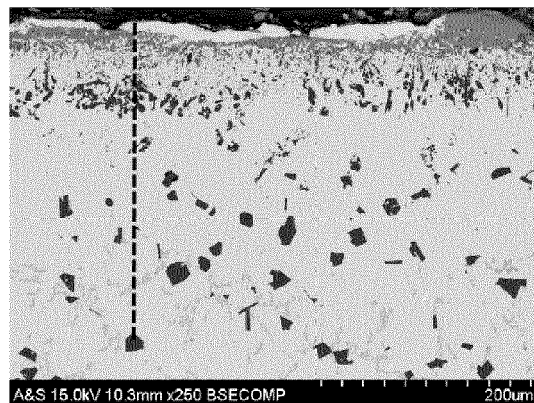
[Fig. 3]



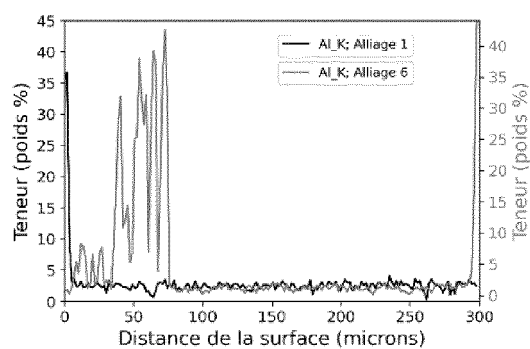
[Fig. 4]



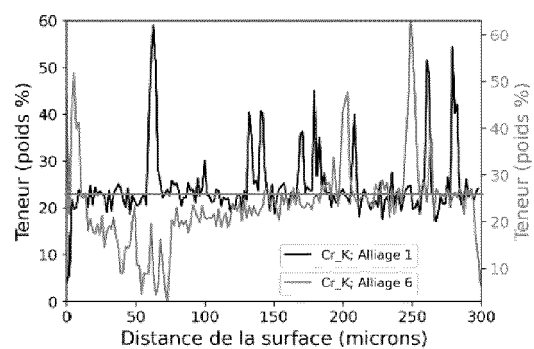
(a) Alliage 1



(b) Alliage 6

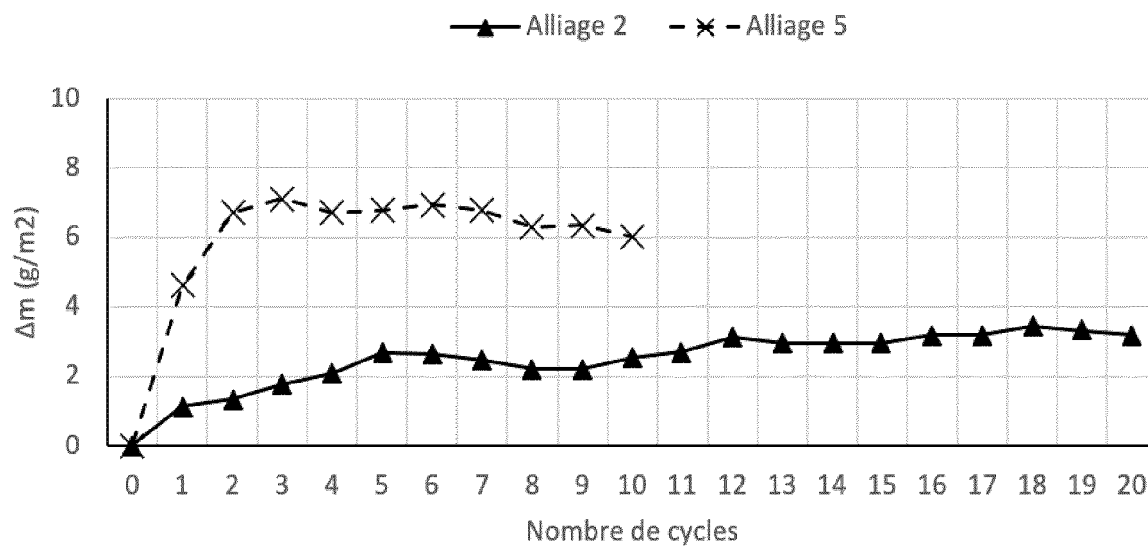


(c) Profils EDS de concentration d'aluminium

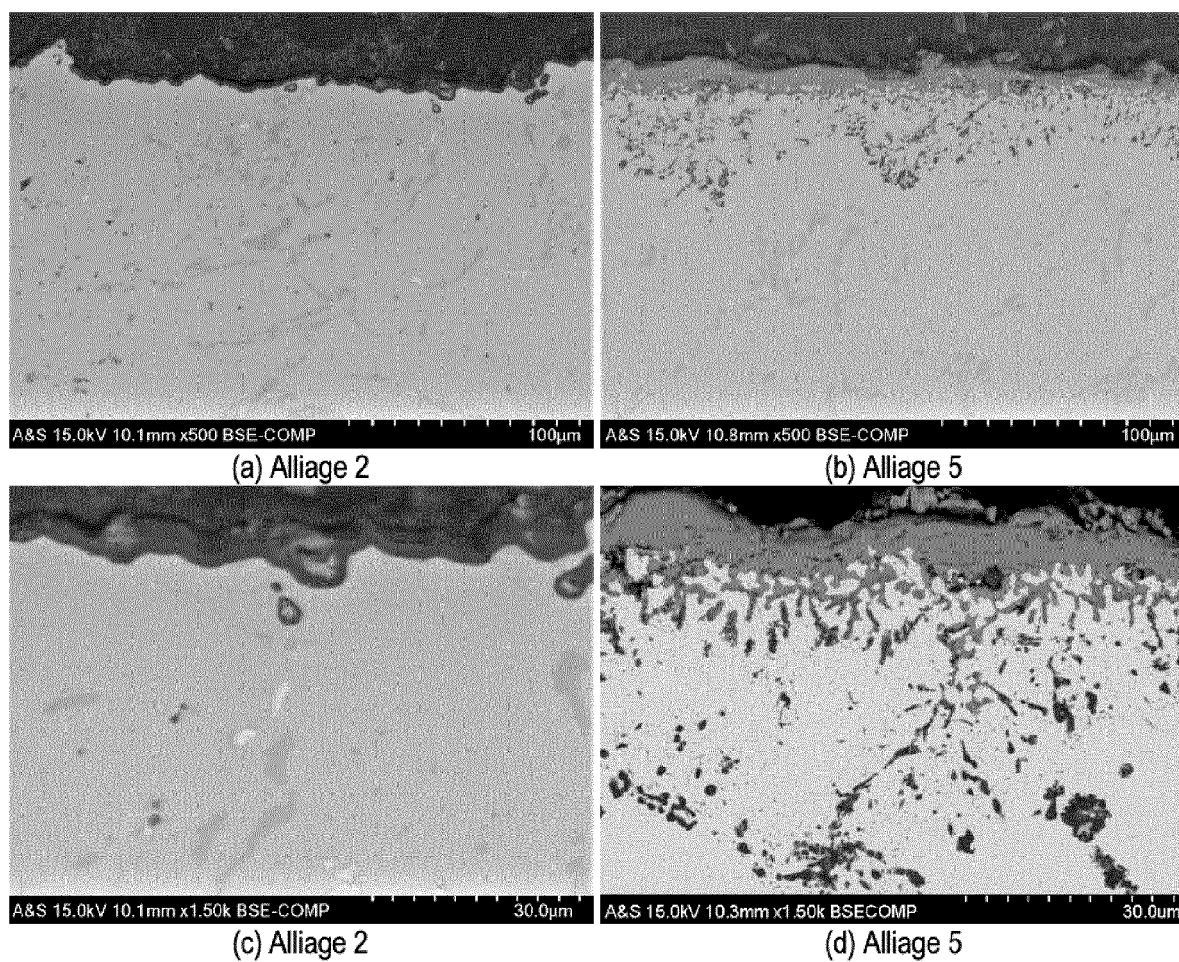


(d) Profils EDS de concentration de chrome

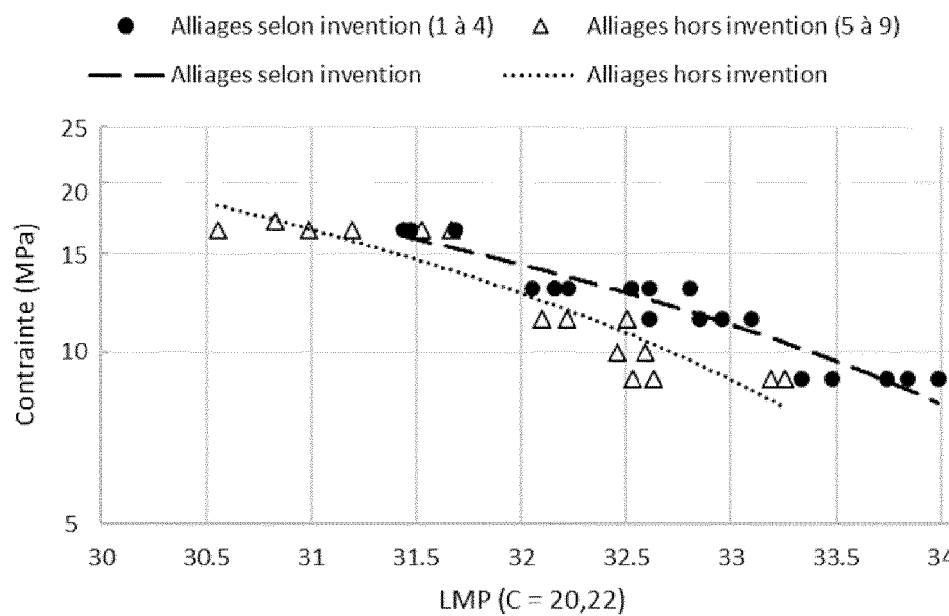
[Fig.5a]



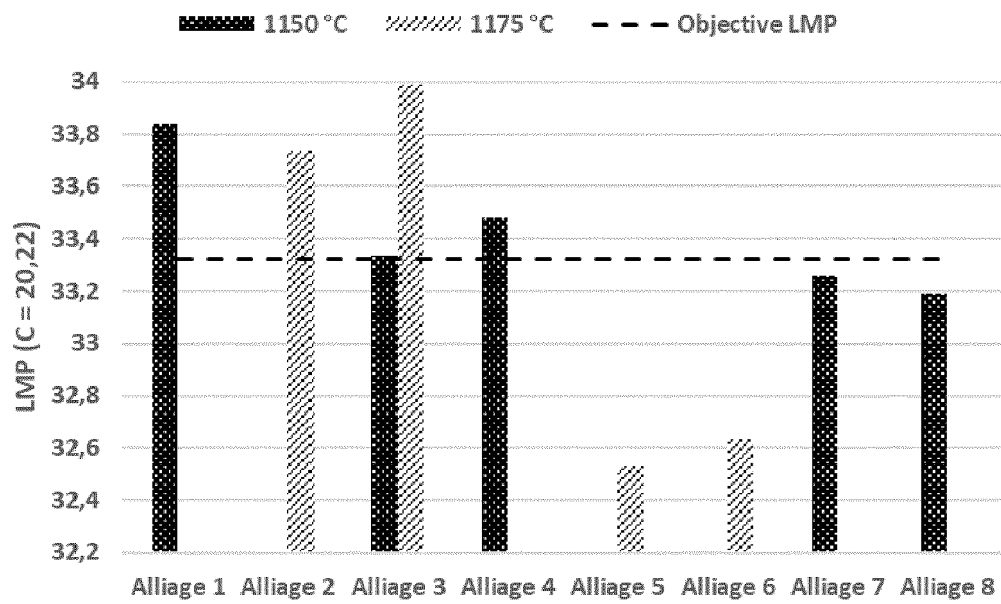
[Fig.5b]



[Fig.6a]



[Fig.6b]





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 20 0470

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	FACCO A ET AL: "Microstructure influence on creep properties of heat-resistant austenitic alloys with high aluminum content", MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 783, 22 mars 2020 (2020-03-22), XP086144995, ISSN: 0921-5093, DOI: 10.1016/J.MSEA.2020.139276 [extrait le 2020-03-22] * abrégé * * 2.1 Materials; page 2; tableau 1 * -----	1-8	INV. C22C19/05
A	US 5 997 809 A (SMITH GAYLORD DARRELL [US] ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07) * colonne 3, ligne 30 - colonne 4, ligne 10; revendications 1-3; tableau 2 * -----	1-8	
A	HALDER R. ET AL: "Microstructural studies on Alloy 693", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, vol. 453, no. 1-3, 1 octobre 2014 (2014-10-01), pages 91-97, XP093030237, NETHERLANDS ISSN: 0022-3115, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.07.005 * abrégé * * 2. Experimental studies; tableau 1 * -----	1-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C21D C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 9 janvier 2024	Examineur Rausch, Elisabeth
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	

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

EP 23 20 0470

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.

09-01-2024

10	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
15	US 5997809 A	07-12-1999	AT E225411 T1	15-10-2002
			CA 2352823 A1	15-06-2000
			DE 69903357 T2	12-06-2003
			EP 1149181 A1	31-10-2001
			JP 2002531709 A	24-09-2002
			US 5997809 A	07-12-1999
			WO 0034540 A1	15-06-2000
20	-----			
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0460

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

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 2333870 [0002]
- US 4248629 A [0003]