

(19)



(11)

**EP 2 440 679 B1**

(12)

## **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

**23.09.2015 Bulletin 2015/39**

(21) Numéro de dépôt: **10724829.6**

(22) Date de dépôt: **08.06.2010**

(51) Int Cl.:

**C22C 14/00** (2006.01)

**C22F 1/18** (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

**PCT/EP2010/058038**

(87) Numéro de publication internationale:

**WO 2010/142701 (16.12.2010 Gazette 2010/50)**

---

**(54) COMPOSITION D'ALLIAGE DE TITANE POUR LA FABRICATION DE PIÈCES À HAUTES PERFORMANCES, NOTAMMENT POUR L'INDUSTRIE AÉRONAUTIQUE**

TITANLEGIERUNG-ZUSAMMENSETZUNG MIT VERBESSERTEN HOCHTEMPERATUR-EIGENSCHAFTEN WELCHE FÜR HOCH BEANSPRUCHTEN GEGENSTÄNDE INSbesondere FÜR DIE FLUGZEUG INDUSTRIE VORGESEHEN IST

TITANIUM ALLOY COMPOSITION HAVING ENHANCED MECHANICAL PROPERTIES SUITABLE FOR THE MANUFACTURE OF HIGH PERFORMANCE COMPONENTS NOTABLY FOR THE AEROSPACE INDUSTRY

---

(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 SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **08.06.2009 FR 0902754**

(43) Date de publication de la demande:

**18.04.2012 Bulletin 2012/16**

(73) Titulaire: **Messier-Bugatti-Dowty**

**78140 Vélizy-Villacoublay (FR)**

(72) Inventeurs:

- SONIAK, Francis**  
F-75009 Paris (FR)
- DE MONICAULT, Jean-Michel**  
F-27120 Croisy sur Eure (FR)

(74) Mandataire: **Parzy, Benjamin Alain**

**Cabinet Boettcher**

**16, rue Médéric**

**75017 Paris (FR)**

(56) Documents cités:

**EP-A1- 1 114 876 EP-A1- 1 302 554**

**EP-A1- 1 302 555 RU-C1- 2 122 040**

**EP 2 440 679 B1**

---

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**Description**

**[0001]** L'invention est relative à une nouvelle composition d'alliage de titane à caractéristiques mécaniques élevées pour la fabrication de pièces à hautes performances notamment pour l'industrie aéronautique, comme des éléments de trains d'atterrissement ou des disques de turbines.

**ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION**

**[0002]** On connaît différents types d'alliages de titane à caractéristiques mécaniques élevées comportant une proportion significative d'aluminium, comme par exemple le Ti 6-4 (6% d'aluminium et 4% de vanadium), le Ti 8-1-1 (8% d'aluminium, 1% de molybdène et 1% de vanadium) et également le Ti 10-2-3 (1% de vanadium, 2% de fer et 3% d'aluminium), les pourcentages représentant une portion de la masse totale. On connaît également des alliages de titane de type quasi béta comportant une proportion importante d'aluminium ainsi que de l'oxygène. Un exemple d'un tel alliage est donné par le document EP1302555 qui décrit un alliage de titane présentant la composition suivante, exprimée en pourcentage de la masse totale :

<b>Aluminium</b>	4,0 - 6,0
<b>Vanadium</b>	4,5 - 6,0
<b>Molybdène</b>	4,5-6,0
<b>Chrome</b>	2,0-3,6
<b>Fer</b>	0,2-0,5
<b>Zirconium</b>	0,7-2,0
<b>Oxygène</b>	pas plus de 0,2
<b>Azote</b>	pas plus de 0,05
<b>Titane</b>	le complément

**[0003]** De tels alliages sont destinés à être forgés à chaud, à une température proche de la température de transition polymorphe  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ , puis être soumis à un traitement thermique lors duquel on chauffe la pièce à une température proche de la température de transition polymorphe  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  pour faire apparaître une phase beta cohabitant avec une phase alpha, suivi d'un refroidissement étageé et d'un vieillissement de la pièce. Le but d'un tel traitement est d'obtenir une proportion importante de phase béta dans la pièce finie, afin de conférer à celle-ci une grande résistance mécanique. A cet égard, les éléments tels que le vanadium, le molybdène, le chrome ou le fer contribuent à stabiliser la phase béta lors du refroidissement de la pièce, ce qui permet de figer une partie importante de l'alliage dans cette phase.

**[0004]** Cependant, la promotion de la phase béta se fait généralement au détriment de la phase alpha, (représentant typiquement 60 à 70% de la masse d'une pièce réalisée dans cet alliage) qui favorise quant à elle la ténacité de la pièce. Pour diminuer cet inconvénient, une proportion non négligeable de zirconium a été ajoutée à la composition pour favoriser la stabilisation de la phase alpha lors du refroidissement, en formant des solutions solides avec le titane alpha duquel il est relativement proche en densité et température de fusion.

**[0005]** L'utilisation d'une telle composition et la mise en œuvre de procédés de forgeage et de traitement thermique adéquats (notamment un refroidissement favorisant la solution solide précipitée) permet la production de pièces massives en titane présentant un compromis intéressant entre ténacité et résistance mécanique.

**OBJET DE L'INVENTION**

**[0006]** L'invention vise à proposer une nouvelle composition d'alliage de titane pouvant potentiellement permettre d'obtenir de meilleures caractéristiques mécaniques.

**BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION**

**[0007]** En vue de la réalisation de ce but, on propose un alliage de titane particulièrement adapté pour le forgeage à chaud à une température proche de la température de transition polymorphe  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  et le traitement thermique avec chauffage à température proche de la dite température de transition, comportant, outre le titane en proportion massique majoritaire, au moins 4% en masse d'aluminium, au moins 0,1% en masse d'oxygène au moins 0,01% en masse de

carbone, l'alliage comportant en outre chacun des éléments suivants:

le vanadium, le molybdène, le chrome ou le fer. Selon l'invention, l'alliage de titane comporte également du hafnium dans une proportion massique d'au moins 0,1%.

5 [0008] Les inventeurs supposent qu'une augmentation de la proportion d'aluminium et/ou d'oxygène par rapport aux compositions connues conduit à une augmentation de la température de transition polymorphique  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ , ce qui permettrait un forgeage à plus haute température, ce qui contribuerait donc à renforcer les caractéristiques de résistance mécanique de la pièce finale. Cependant, les inventeurs soupçonnent que la présence augmentée d'aluminium et d'oxygène dans les alliages précités risque d'induire des phénomènes de ségrégation des composants constitutifs de l'alliage lors de son refroidissement, qui peuvent rendre la matière plus fragile. En particulier, l'aluminium et l'oxygène semblent être la cause de précipitations de phases oxydantes qui ont un effet négatif sur les performances mécaniques finales de la pièce.

10 15 [0009] Pour diminuer ces inconvénients, les inventeurs proposent d'accompagner cette augmentation d'un apport significatif de hafnium, qui présente une affinité particulièrement poussée avec l'oxygène et qui semble faciliter la précipitation des phases de l'alliage en se liant à l'oxygène, en évitant ainsi la formation de phases oxydantes d'aluminium et de titane, de sorte que l'effet négatif lié à l'augmentation des proportions d'aluminium et d'oxygène est sinon supprimé, du moins nettement atténué.

20 25 [0010] L'utilisation de hafnium présente plusieurs avantages. Outre l'affinité précitée avec l'oxygène, le hafnium a une structure électronique comparable à celle du zirconium. Les inventeurs supposent donc qu'il pourrait, de la même façon que le zirconium, favoriser la stabilisation de la phase alpha du titane par formation de solutions solides avec celle-ci. De plus, l'hafnium présente une solubilité continue dans la phase bêta, et une miscibilité complète dans la phase alpha du titane.

30 35 [0011] Enfin, il est présent à l'état de traces dans certains minerais de titane. Des mesures sur divers minerais montrent que la proportion de hafnium dans les minerais ne dépasse pas 0,05%. Il semble donc avantageux de ne pas chercher à éliminer ce composant du minéral, mais au contraire d'enrichir ce minéral en hafnium pour obtenir la proportion préconisée selon l'invention.

[0012] Avantageusement, un tel alliage est soumis après forgeage au traitement thermique suivant :

- 30 - Chauffage jusqu'à une température dans un intervalle de [30-70] degrés Celsius en dessous de la température de transition polymorphique  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  ;  
 - Palier à cette température pendant 2 à 5 heures ;  
 - Refroidissement, de préférence à l'air ;  
 - Palier à une température dans l'intervalle [540-600] degrés Celsius pendant 8 à 16 heures ;  
 - Refroidissement, de préférence à l'air.

#### DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

40 [0013] A titre d'exemple de réalisation, on donne ici trois compositions types, et dans chacune d'elles, un exemple est précisé. Les proportions indiquées sont des proportions massiques.

	Composition 1	Composition 2	Composition 3
45 <b>Aluminium</b>	4, 0 - 7, 5 %	4, 0 - 7, 5%	4, 0 - 7, 5%
<b>Vanadium</b>	3, 5 - 5, 5%	3, 5 - 5, 5%	3, 5 - 5, 5%
<b>Molybdène</b>	4, 5-7, 5%	4, 5-7, 5%	4, 5-7, 5%
<b>Chrome</b>	1, 8-3, 6%	1, 8-3, 6%	1, 8-3, 6%
50 <b>Fer</b>	0, 2-0, 5%	0, 2-0, 5%	0, 2-0, 5%
<b>Hafnium</b>	0, 1-1, 1%	0, 1-0, 7%	0, 1-0, 7%
<b>Zirconium</b>	--	0, 1-0, 7%*	0, 1-0, 7%*
55 <b>Silicium</b>	--	--	0, 05-0, 25%
<b>Oxygène</b>	0, 1-0, 3%	0, 1-0, 3%	0, 1-0, 3%
<b>Carbone</b>	0, 01-0, 2%	0, 01-0, 2%	0, 01-0, 2%

(suite)

	Composition 1	Composition 2	Composition 3
<b>Titane</b>	Complément	Complément	Complément
* La proportion massique cumulée du hafnium et du zirconium reste inférieure à 1%.			

5 [0014] On choisit en particulier l'alliage n°1 suivant, conforme à la composition n°1 :

10	<b>Aluminium</b>	7,0%
15	<b>Vanadium</b>	4,5%
20	<b>Molybdène</b>	6,5%
25	<b>Chrome</b>	3,0%
30	<b>Fer</b>	0,4%
35	<b>Hafnium</b>	0,9%
40	<b>Oxygène</b>	0,3%
45	<b>Carbone</b>	0,05%
	<b>Titane</b>	le complément

25 [0015] On remarquera la proportion élevée d'aluminium (7,0%, comparée aux 5% habituellement rencontrés dans les alliages connus comme le Ti 5-5-5-3 ou le VT22) ainsi que la proportion élevée d'oxygène (0,3%, comparée à moins de 0,2% dans le Ti 5-5-5-3). On remarquera également la proportion massique de molybdène relativement élevée, qui permet une stabilisation encore plus poussée de la phase béta. On remarquera enfin que la proportion massique de hafnium est choisie pour être ici environ égale à trois fois la proportion massique d'oxygène.

30 [0016] On choisit également l'alliage n°2 suivant, conforme à la composition n°2 :

35	<b>Aluminium</b>	7,0%
40	<b>Vanadium</b>	4,5%
45	<b>Molybdène</b>	6,5%
	<b>Chrome</b>	3,0%
	<b>Fer</b>	0,4%
	<b>Hafnium</b>	0,5%
	<b>Zirconium</b>	0,5%
	<b>Oxygène</b>	0,3%
	<b>Carbone</b>	0,05%
	<b>Titane</b>	le complément

50 [0017] On ajoute ainsi l'effet du zirconium qui, outre sa propension à stabiliser la phase alpha du titane, semble également présenter une affinité avec l'oxygène intéressante, de sorte que le zirconium agit de concert avec l'hafnium pour capter l'oxygène et ainsi éviter la précipitation de phases oxydantes d'aluminium et de titane. La présence simultanée de ces deux éléments semble en outre présenter un effet synergique, diminuant encore la ségrégation des espèces constitutives de l'alliage lors du refroidissement de l'alliage.

55 [0018] On choisit enfin l'alliage n°3 suivant, conforme à la composition n°3 :

55	<b>Aluminium</b>	7,0%
	<b>Vanadium</b>	4,5%

(suite)

5	<b>Molybdène</b>	6,5%
10	<b>Chrome</b>	3,0%
	<b>Fer</b>	0,4%
15	<b>Hafnium</b>	0,5%
	<b>Zirconium</b>	0,3%
	<b>Silicium</b>	0,15%
20	<b>Oxygène</b>	0,3%
	<b>Carbone</b>	0,05%
25	<b>Titane</b>	le complément

**[0019]** Le silicium semble, bien qu'il ne soit pas dans la même colonne du tableau de Mendéléiev que le zirconium ou le hafnium, avoir également un effet bénéfique en contrariant la précipitation de phases oxydantes d'aluminium et de titane ;

**[0020]** Dans les alliages pris en exemple dans les compositions, les proportions sont données à  $\pm 10\%$  près en valeur relative. Par exemple, dans l'alliage n°1, la proportion d'aluminium sera comprise entre 6,3% et 7,7%, et la proportion de hafnium sera comprise entre 0,81% et 0,99%.

**[0021]** A partir de ces alliages, il est proposé de fabriquer des produits semi-finis par forgeages successifs dans les zones  $\beta$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$ ,  $\alpha+\beta$  avec une déformation finale dans la zone  $\alpha+\beta$ . Le produit ainsi forgé est alors soumis au traitement thermique suivant :

- Chauffage jusqu'à 790 degrés Celsius,
- Palier à cette température pendant 3 heures ;
- Refroidissement à l'air;
- 30 - Palier à 560 degrés Celsius pendant 8 heures ;
- Refroidissement à l'air.

**[0022]** L'invention n'est bien sûr pas limitée à ce qui vient d'être décrit. Bien que les compositions et alliages décrits en détail comportent du vanadium, du molybdène, du chrome et du fer, l'invention couvre également des alliages ne faisant appel qu'à seulement certain d'entre eux, voire un seul, dans les proportions indiquées, ou dans d'autres proportions.

**[0023]** Par ailleurs, la proportion d'oxygène pourra être augmentée au-delà de 0,3%.

**[0024]** Enfin, les compositions et les alliages de titane selon l'invention peuvent ne pas comporter de zirconium, de silicium ou de carbone (excepté des traces). Ces alliages ou compositions pouvant comporter d'autres éléments que ceux qui ont été cités ici, dans des proportions que ne remettent pas en cause ni la possibilité de forgeage à des températures proches de la transition polymorphique  $\beta \rightarrow \alpha+\beta$  ni la possibilité de traitement thermique avec chauffage à une température proche de la température de transition pour faire apparaître dans le produit semi-finie une phase  $\beta$  cohabitant avec une phase  $\alpha$ .

45

## Revendications

1. Alliage de titane particulièrement adapté pour le forgeage à chaud à une température proche de la température de transition polymorphique  $\beta \rightarrow \alpha+\beta$  et le traitement thermique avec chauffage à température proche de la dite température de transition, comportant, le titane en proportion massique majoritaire, et les éléments suivants, dans les proportions massiques indiquées :

- |             |            |
|-------------|------------|
| - Aluminium | 4,0 - 7,5% |
| - Vanadium  | 3,5 - 5,5% |
| - Molybdène | 4,5-7,5%   |
| - Chrome    | 1,8-3,6%   |
| - Fer       | 0,2-0,5%   |
| - Hafnium   | 0,1-1,1%   |

- Oxygène 0,1-0,3%
- Carbone 0,01-0,2%

et optionnellement :

5 - soit du zirconium dans une proportion massique comprise entre 0,1% et 0,7%, la proportion massique de hafnium étant alors comprise entre 0,1% et 0,7% et la proportion massique cumulée du hafnium et du zirconium étant alors d'au plus 1% ;

10 - soit du zirconium dans une proportion massique comprise entre 0,1% et 0,7%, et du silicium dans une proportion massique comprise entre 0,05% et 0,25%, la proportion massique de hafnium étant alors comprise entre 0,1% et 0,7% et la proportion massique cumulée du hafnium et du zirconium étant alors d'au plus 1%.

2. Alliage de titane selon la revendication 1, selon la composition suivante :

15	Aluminium	7,0%
	Vanadium	4,5%
	Molybdène	6,5%
	Chrome	3,0%
20	Fer	0,4%
	Hafnium	0,9%
	Oxygène	0,3%
	Carbone	0,05%

## 25 Titane formant le complément.

3. Alliage de titane selon la revendication 1, selon la composition suivante :

30	Aluminium	7,0%
	Vanadium	4,5%
	Molybdène	6,5%
	Chrome	3,0%
	Fer	0,4%
35	Hafnium	0,5%
	Zirconium	0,5%
	Oxygène	0,3%
	Carbone	0,05%

40 *Titane formant le complément*

4. Alliage de titane selon la revendication 1, selon la composition suivante :

45	Aluminium	7,0%
	Vanadium	4,5%
	Molybdène	6,5%
	Chrome	3,0%
	Fer	0,4%
50	Hafnium	0,5%
	Zirconium	0,3%
	Silicium	0,15%
	Oxygène	0,3%
	Carbone	0,05%

## Titan's formable compound

5. Procédé de traitement thermique de produits semi-finis réalisés en alliage de titane selon l'une des revendications précédentes, comportant les étapes suivantes :

- 5 - Chauffage jusqu'à une température dans un intervalle de [30-70] degrés Celsius en dessous de la température de transition polymorphique  $\beta \rightarrow \alpha+\beta$  l'alliage,  
 - Palier à cette température pendant 2 à 5 heures ;  
 - Refroidissement;  
 - Palier à une température dans l'intervalle [540-600] degrés Celsius pendant 8 à 16 heures ;  
 - Refroidissement.

10

### Patentansprüche

- 15 1. Titanlegierung, die insbesondere zum Warmschmieden bei einer Temperatur geeignet ist, die nahe der Temperatur eines polymorphen Übergangs  $\beta \rightarrow \alpha+\beta$  ist, sowie zur Wärmebehandlung mit einem Erwärmen auf eine Temperatur, die nahe der genannten Übergangstemperatur ist, umfassend Titan in einem Mehrheitsmassenanteil und die folgenden Elemente in den angegebenen Massenanteilen:

- Aluminium	4,0-7,5%
- Vanadium	3,5-5,5%
- Molybdän	4,5-7,5%
- Chrom	1,8-3,6%
- Eisen	0,2-0,5%
- Hafnium	0,1-1,1%
- Sauerstoff	0,1-0,3%
- Kohlenstoff	0,01-0,2%

20 und optional:

- 30 - entweder Zirkonium in einem Massenanteil zwischen 0,1% und 0,7%, wobei der Massenanteil an Hafnium dann zwischen 0,1% und 0,7% beträgt und der kumulierte Massenanteil an Hafnium und Zirkonium dann höchstens 1% beträgt,  
 - oder Zirkonium in einem Massenanteil zwischen 0,1% und 0,7% und Silicium in einem Massenanteil zwischen 0,05% und 0,25%, wobei der Massenanteil an Hafnium dann zwischen 0,1% und 0,7% beträgt und der kumulierte Massenanteil an Hafnium und Zirkonium dann höchstens 1% beträgt.

35

2. Titanlegierung nach Anspruch 1, gemäß der folgenden Zusammensetzung:

Aluminium	7,0%
Vanadium	4,5%
Molybdän	6,5%
Chrom	3,0%
Eisen	0,4%
Hafnium	0,9%
Sauerstoff	0,3%
Kohlenstoff	0,05%,

40 wobei Titan den Rest bildet.

50

3. Titanlegierung nach Anspruch 1, gemäß der folgenden Zusammensetzung:

Aluminium	7,0%
Vanadium	4,5%
Molybdän	6,5%
Chrom	3,0%
Eisen	0,4%

55

(fortgesetzt)

5	Hafnium	0,5%
	Zirkonium	0,5%
	Sauerstoff	0,3%
	Kohlenstoff	0,05%,

wobei Titan den Rest bildet.

- 10 4. Titanlegierung nach Anspruch 1, gemäß der folgenden Zusammensetzung:

15	Aluminium	7,0%
	Vanadium	4,5%
	Molybdän	6,5%
	Chrom	3,0%
20	Eisen	0,4%
	Hafnium	0,5%
	Zirkonium	0,3%
	Silicium	0,15%
	Sauerstoff	0,3%
	Kohlenstoff	0,05%,

25 wobei Titan den Rest bildet.

5. Verfahren zur Wärmebehandlung von Halberzeugnissen, die aus einer Titanlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt sind, umfassend die folgenden Schritte:

- 30 - Erwärmen bis auf eine Temperatur in einem Bereich von [30-70] Grad Celsius unter der Temperatur des polymorphen Übergangs  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  der Legierung,  
 - Stabilhalten auf dieser Temperatur für 2 bis 5 Stunden,  
 - Kühlen,  
 - Stabilhalten auf einer Temperatur in dem Bereich [540-600] Grad Celsius für 8 bis 16 Stunden,  
 - Kühlen.

35

## Claims

- 40 1. A titanium alloy particularly suitable for hot forging at a temperature close to the  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  polymorphic transition temperature and for heat treatment with heating to a temperature close to said transition temperature, in addition to titanium constituting the majority proportion by weight, the alloy including at least the following elements, in the proportions by weight that are specified:

45	aluminum	4.0% to 7.5%
	vanadium	3.5% to 5.5%
	molybdenum	4.5% to 7.5%
	chromium	1.8% to 3.6%
50	iron	0.2% to 0.5%
	hafnium	0.1% to 1.1%
	oxygen	0.1% to 0.3%
	carbon	0.01% to 0.2%

55 and optionally :

- either zirconium in a proportion by weight lying in the range 0.1% to 0.7%, the proportion by weight of hafnium then lying in the range 0.1% to 0.7%, the combined proportion by weight of hafnium plus zirconium not exceeding

1%;

- or zirconium in a proportion by weight lying in the range 0.1% to 0.7%, and silicon in a proportion by weight lying in the range 0.05% to 0.25%, the proportion by weight of hafnium then lying in the range 0.1% to 0.7%, the combined proportion by weight of hafnium plus zirconium not exceeding 1%.

5

2. The titanium alloy according to claim 1, having the following composition:

10	Aluminum	7.0%
	Vanadium	4.5%
15	Molybdenum	6.5%
	Chromium	3.0%
	Iron	0.4%
	Hafnium	0.9%
	Oxygen	0.3%
	Carbon	0.05%

Titanium Balance.

20 3. The titanium alloy according to claim 1, having the following composition :

25	Aluminum	7.0%
	Vanadium	4.5%
	Molybdenum	6.5%
	Chromium	3.0%
	Iron	0.4%
	Hafnium	0.5%
	Zirconium	0.5%
30	Oxygen	0.3%
	Carbon	0.05%

Titanium Balance.

35 4. The titanium alloy according to claim 1, having the following composition :

40	Aluminum	7.0%
	Vanadium	4.5%
	Molybdenum	6.5%
	Chromium	3.0%
	Iron	0.4%
	Hafnium	0.5%
	Zirconium	0.3%
45	Silicon	0.15%
	Oxygen	0.3%
	Carbon	0.05%

50 Titanium Balance.

5. A method of heat treating half-finished products made of titanium alloy according to anyone of the preceding claims, the method including the following steps:

- 55 · heating to a temperature in a range of 30°C to 70°C below the  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  polymorphic transition temperature of the alloy;
- pausing at said temperature for 2 h to 5 h;
- cooling;

**EP 2 440 679 B1**

- pausing at a temperature in the range 540°C to 600°C for a period of 8 h to 16 h; and
- cooling.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**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**

- EP 1302555 A [0002]