(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
14 février 2013 (14.02.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/021009 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 38/12 (2006.01) *C23C 8/22* (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01) *E21B 10/46* (2006.01)
C21D 1/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/065523

(22) Date de dépôt international :
8 août 2012 (08.08.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1157254 9 août 2011 (09.08.2011) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ASCO-METAL** [FR/FR]; Immeuble "Le Colisée", 8 avenue de l'Arche, Faubourg de l'Arche, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **MENDIBIDE, Christophe** [FR/FR]; 31 rue des andelins, F-54530 Pagny-sur-Moselle (FR).

(74) Mandataires : **DOMENEGO, Bertrand** et al.; Cabinet Lavoix, 2 place d'Estienne d'Orves, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : STEEL FOR MANUFACTURING CARBURIZED STEEL PARTS, CARBURIZED STEEL PARTS PRODUCED WITH SAID STEEL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **Titre** : ACIER POUR LA FABRICATION DE PIÈCES CÉMENTÉES, PIÈCE CÉMENTÉE RÉALISÉE AVEC CET ACIER ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

(57) **Abstract** : The invention relates to steel for manufacturing carburized steel parts, characterized in that the composition thereof is: 0.1 wt % ≤ C ≤ 0.15 wt %; 0.8 wt % ≤ Mn ≤ 2 wt %; 1 wt % ≤ Cr ≤ 2.5 wt %; 0.2 wt % ≤ Mo ≤ 0.6 wt %; trace elements ≤ Si ≤ 0.35 wt %; trace elements ≤ Ni ≤ 0.7 wt %; trace elements ≤ B ≤ 0.005 wt %; trace elements ≤ Ti ≤ 0.1 wt %; trace elements ≤ N ≤ 0.01 wt % if 0.0005 wt % (5ppm) ≤ B ≤ 0.005 wt %, and trace elements ≤ N ≤ 0.02 wt % if trace elements ≤ B ≤ 0.0005 wt % (5ppm); - traces ≤ Al ≤ 0.1 wt %; trace elements ≤ V ≤ 0.3 wt %; trace elements ≤ P ≤ 0.025 wt %; trace elements ≤ Cu ≤ 1 wt %, preferably < 0.6 wt %; and trace elements ≤ S ≤ 0.1 wt %, the remainder being iron and impurities resulting from production. The invention also relates to a carburized steel part produced with said steel, and to the method for manufacturing same.

(57) **Abrégé** : Acier pour la fabrication de pièces cémentées, caractérisé en ce que sa composition, en pourcentages pondéraux est : - 0,1% ≤ C ≤ 0,15%; - 0,8% ≤ Mn ≤ 2%; - 1% ≤ Cr ≤ 2,5%; - 0,2% ≤ Mo ≤ 0,6%; - traces ≤ Si ≤ 0,35%; - traces ≤ Ni ≤ 0,7%; - traces ≤ B ≤ 0,005%; - traces ≤ Ti ≤ 0,1%; - traces ≤ N ≤ 0,01% si 0.0005 % (5ppm) ≤ B ≤ 0,005%, et traces ≤ N ≤ 0.02 % si traces ≤ B ≤ 0.0005 % (5ppm); - traces ≤ Al ≤ 0,1%; - traces ≤V ≤ 0,3%; - traces ≤ P ≤ 0,025%; - traces ≤ Cu ≤ 1%, de préférence < 0.6 %; - traces ≤ S ≤ 0,1%; le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. Pièce cémentée réalisée avec cet acier, et son procédé de fabrication.

WO 2013/021009 A1

Acier pour la fabrication de pièces cémentées, pièce cémentée réalisée avec cet acier et son procédé de fabrication

L'invention concerne la sidérurgie, et plus particulièrement les nuances d'aciers de cémentation présentant une résilience élevée.

Une des principales applications de tels aciers est la fabrication de pièces mécaniques de gros format et plus particulièrement la fabrication de trépans de forage (« drill bits »).

Un tel trépan est un outil forgé constitué de trois cônes rotatifs en acier "enchevêtrés" les uns dans les autres et permettant de broyer les formations géologiques lors des opérations d'exploration pétrolière ou gazière. Ces trois cônes sont en rotation, par l'intermédiaire d'un ou plusieurs roulements, sur trois bras en acier assemblés par soudage. Les pistes de roulement usinées sur les bras et à l'intérieur des cônes sont généralement, dans les procédés classiques de production, traitées superficiellement par cémentation atmosphérique pour atteindre une profondeur conventionnelle, où la dureté Vickers est de 550 HV, comprise en moyenne entre 1 et 1,5 mm.

La présente invention concerne une nouvelle nuance d'acier pouvant être utilisée pour la fabrication des cônes et des bras. Il existe plusieurs sortes de tels trépans. L'une d'elles est le trépan à "dent insérées" c'est à dire dans lequel des picots, le plus souvent en carbure de tungstène obtenu par métallurgie des poudres, sont sertis dans chacun des cônes. L'acier faisant l'objet de la présente invention ne se limite pas, dans son utilisation, à ce type de trépans, et pourrait également être utilisé pour la production de trépans à "dents usinées".

Actuellement, les nuances de référence utilisées pour la fabrication des cônes et des bras constituant les trépans sont des aciers fortement alliés au nickel à des teneurs pouvant atteindre 3,5% en poids (notamment la nuance de type 15NiCrMo13). Cet élément d'alliage est considéré habituellement comme nécessaire pour conférer au produit le niveau de ductilité indispensable pour résister à la sévérité des sollicitations mécaniques subies en service. Cette ductilité doit être associée à des caractéristiques de traction et à une trempabilité élevée. Les propriétés typiquement recherchées pour ces nuances sont, en effet :

- une trempabilité telle que la courbe Jominy soit horizontale, typiquement au moins sur une profondeur de 20mm ; tel que décrit dans le document FR-A-2 765 890, cette caractéristique peut être évaluée par le coefficient β correspondant à la différence de dureté entre les points Jominy J_{15} et J_3. Pour que la trempabilité soit suffisante, il convient que la courbe Jominy vérifie $\beta < 3.5$ HRC et $J_1 > 40$ HRC ; on rappelle que la courbe Jominy est une courbe qui traduit la trempabilité d'un acier ; elle est obtenue au

moyen d'un essai normalisé (notamment par la norme NF EN ISO 642) en mesurant la dureté le long d'une génératrice d'une éprouvette cylindrique trempée par un jet d'eau arrosant l'une de ses extrémités ; la dureté mesurée à une profondeur de x mm à partir de ladite extrémité est désignée par J_x ;

- une limite d'élasticité Re supérieure à 900 MPa ;
- une résistance à la traction Rm supérieure à 1200 MPa, ;
- une résilience Kv mesurée à 20°C supérieure à 75 J ;
- une bonne aptitude à la cémentation atmosphérique ; elle se traduit, notamment par la possibilité de trouver des conditions de cémentation atmosphérique permettant d'atteindre les caractéristiques suivantes :
  - une profondeur de cémentation à 550 HV comprise entre 1.2 et 1.5 mm;
  - une dureté superficielle supérieure à 670 HV ;
  - une taille de grain austénitique telle que l'indice de grain est supérieur à ASTM 5 ;
  - une teneur volumique superficielle maximale en austénite résiduelle (à 20 µm sous la peau du métal) dans la couche cémentée inférieure à une teneur de l'ordre de 40 %, telle que ce qui est typiquement recherché après traitement des nuances de cémentation de type 15NiCrMo13.

Cependant, les aciers habituellement utilisés dans ce contexte ont, comme on l'a dit, une teneur en Ni nécessitant un ajout significatif de cet élément onéreux et dont le prix d'achat est très variable dans le temps. On a donc essayé de remplacer ces aciers par des aciers de cémentation sans Ni ayant une résilience améliorée.

Le document US-A-6 146 472 en présente un exemple. L'augmentation de la résilience y est obtenue par un contrôle de la résistance au grossissement du grain austénitique via l'utilisation d'un microalliage Nb-Al-N, associé à un traitement thermique optimisé. Cependant, les valeurs de résiliences indiquées dans ce document sont au mieux voisines de 60J, et les exemples présentés sont des coulées qui ne permettent pas de vérifier le critère de trempabilité $\beta < 3.5$ HRC.

De même, le document US-A-2005/0081962 décrit un acier pour cémentation n'utilisant pas de Ni, mais dont la résilience n'excède pas 51 J, ce qui n'est pas suffisant.

Le but de l'invention est de proposer un acier de cémentation utilisable notamment pour la fabrication de trépans, ne nécessitant pas d'addition de Ni et répondant néanmoins à tous les critères de ductilité, trempabilité, Re, Rm et Kv cités plus haut.

A cet effet, l'invention a pour objet un acier pour la fabrication de pièces cémentées, caractérisé en ce que sa composition, en pourcentages pondéraux est :

- 0,1% ≤ C ≤ 0,15% ;
- 0,8% ≤ Mn ≤ 2% ;
- 1% ≤ Cr ≤ 2,5% ;
- 0,2% ≤ Mo ≤ 0,6% ;
- traces ≤ Si ≤ 0,35% ;
- traces ≤ Ni ≤ 0,7%, de préférence traces ≤ Ni ≤ 0,3% ;
- traces ≤ B ≤ 0,005% ;
- traces ≤ Ti ≤ 0,1%, de préférence traces ≤ Ti ≤ 0,04% ;
- traces ≤ N ≤ 0,01% si 0.0005 % < B ≤ 0,005%, et traces ≤ N ≤ 0.02 % si traces ≤ B ≤ 0.0005 % ;
- traces ≤ Al ≤ 0,1% ;
- traces ≤ V ≤ 0,3% ;
- traces ≤ P ≤ 0,025% ;
- traces ≤ S ≤ 0,1% ;
- traces ≤ Cu ≤ 1%, de préférence ≤ 0,6% ;

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

De préférence, traces ≤ O ≤ 30 ppm.

L'invention a également pour objet une pièce cémentée en acier, caractérisée en ce qu'elle est en un acier ayant la composition précédente et en ce qu'elle a subi une cémentation.

Il peut s'agir d'un trépan de forage.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce cémentée, caractérisé en ce que :

- on prépare une ébauche de ladite pièce en un acier ayant la composition précédente. Cette mise en forme peut être réalisée par un procédé quelconque (forgeage, usinage, laminage…) ;
- et on pratique une cémentation sur ladite ébauche.

Dans le cas d'un procédé de cémentation atmosphérique, la succession d'étapes peut être la suivante :

- chauffage jusqu'à la température du palier d'enrichissement.
- palier d'enrichissement à une température de 900 à 980°C pendant 3 à 20 h et à un potentiel carbone compris entre 0.8 et 1.2% ;
- diffusion à une température de 820 à 880°C à un potentiel carbone compris entre 0.6 et 0.8%, avec un temps de traitement de 1 à 4 h ;
- trempe à l'huile à une température inférieure ou égale à 160°C

- revenu à une température comprise entre 150 et 250°C et pendant une durée comprise entre 1 et 4h.

Dans le cas où la cémentation est effectuée à basse pression, ladite pression peut être de 5 à 20 mbar, et la succession d'étapes de la cémentation peut être la suivante :

- chauffage jusqu'à la température du palier d'enrichissement.

- palier d'enrichissement à une température de 900 à 980°C pendant 3 à 20 h et à un potentiel carbone compris entre 0.8 et 1.2% ;

- diffusion à une température de 890 à 950°C à un potentiel carbone compris entre 0.6 et 0.8%, avec un temps de traitement de 1 à 4 h ;

- trempe à une température inférieure ou égale à 160°C

- revenu à une température comprise entre 150 et 250°C et pendant une durée comprise entre 1 et 4h.

Comme on l'aura compris, l'invention repose sur un ajustement soigné de la composition de l'acier, permettant de satisfaire tous les critères cités plus haut.

En outre l'acier objet la présente invention se différencie également de celui décrit dans US-A-6 146 472 en ce que les résiliences accessibles sont significativement supérieures, et en ce que l'amélioration de la résilience n'est pas générée, au moins principalement, par un contrôle de la taille de grain. Ceci présente l'avantage de ne pas modifier l'aptitude de la nuance au traitement thermomécanique et de limiter le risque de grossissement anormal du grain austénitique lors de la cémentation. L'effet ségrégeant du niobium risquant de conduire à une taille de grain austénitique hétérogène est, notamment, évité. Le niveau de résilience accessible par la présente invention est également significativement plus élevé.

Le type de cémentation utilisable avec l'acier décrit dans la présente invention ne se limite pas au procédé de cémentation atmosphérique qui pourrait être remplacé par d'autres procédés de durcissement superficiel, par exemple la cémentation basse pression.

La présente invention repose sur un acier dont la composition est définie ci-dessous. Toutes les teneurs sont données en pourcentages pondéraux. En utilisant une composition définie comme décrit ci-après, il est possible d'élaborer, sans addition volontaire de nickel et sans utiliser de quantités importantes d'autres éléments coûteux, un acier ayant une trempabilité, des caractéristiques mécaniques après trempe suivie d'un revenu et une aptitude à la cémentation (prise de carbone, résilience à cœur, profondeur de cémentation, teneur en austénite résiduelle…) voisines de celles des nuances de référence à 3,5% de Ni utilisées habituellement pour la fabrication des trépans de forage.

La teneur en C est comprise entre 0,10% et 0,15%, soit une teneur en carbone limitée à une gamme relativement étroite, et qui est faible, comparativement à celles généralement rencontrées dans les aciers de cémentation. Cette faible teneur en carbone permet d'atteindre des résiliences très élevées dans le cœur des pièces cémentées. La perte de trempabilité et la diminution de la dureté à cœur des produits après cémentation, qui résulteraient normalement de cet abaissement de la teneur en C, sont compensées par un ajustement optimisé de la concentration des autres éléments d'alliage.

La teneur en Mn est comprise entre 0,8% et 2%. Le manganèse est utilisé avec le chrome et le molybdène pour compenser la perte de trempabilité associée à la diminution de la teneur en carbone. Pour que son effet soit suffisant, une teneur supérieure ou égale à 0,8% est requise. Cet élément d'alliage pouvant poser des problèmes de ségrégation, il est préférable que sa concentration n'excède pas 2%.

La teneur en Cr est comprise entre 1% et 2,5%. Comme le manganèse, le chrome est utilisé pour assurer un niveau de trempabilité suffisant à la nuance. La teneur minimale de 1% est choisie pour que l'effet de cet élément d'alliage sur la trempabilité soit suffisant. La teneur maximale de 2,5 % est définie de manière à éviter un effet néfaste sur les propriétés d'emploi, notamment par formation de carbures de chrome grossiers.

La teneur en Mo est comprise entre 0,2% et 0,6 %. Le molybdène est un troisième élément utilisé pour ajuster la trempabilité de la nuance. Il s'agit également d'un élément d'alliage qui peut être judicieusement utilisé pour augmenter la résilience, notamment à basse température. Le molybdène permet aussi d'exacerber l'effet du bore sur la trempabilité, et peut donc être utilisé à cet effet dans le cas de nuance alliées au bore. Pour une teneur inférieure à 0,2% l'augmentation de la trempabilité est trop faible et cette valeur est donc choisie comme niveau minimum. Pour de fortes concentrations, le molybdène tend à diminuer l'aptitude des aciers au forgeage. En outre, comme il s'agit d'un élément d'alliage onéreux, son utilisation à une teneur excessive conduirait à une perte du bénéfice économique apporté par la non-utilisation de nickel. Pour ces raisons, une teneur maximale de 0,6% est préférée.

La teneur en Si est inférieure à 0,35 %. Tout comme l'aluminium, le silicium peut être utilisé comme élément de désoxydation. Pour un acier qui a été désoxydé par ajout de silicium, la teneur résiduelle de cet élément n'excède de toute façon généralement pas 0,35%. Il convient également de ne pas dépasser une teneur de 0,35% dans les aciers de l'invention, car le silicium est un élément d'alliage qui peut limiter, par effet barrière, la prise de carbone lors de la cémentation.

La teneur en Ni est inférieure ou égale à 0,7%, de préférence 0,3%. Comme on l'a dit, l'un des objets de la présente invention est de permettre de se passer d'un ajout

volontaire de cet élément. Il est néanmoins toujours présent à l'état résiduel dans les matières premières utilisées pour élaborer l'acier, notamment dans les ferrailles. La teneur de 0,3% correspond à la teneur maximale la plus généralement rencontrée lorsqu'aucun ajout volontaire de nickel n'est effectué en cours d'élaboration.

La teneur en B est inférieure à 0,005%. Le bore est un élément optionnel. Il peut être utilisé pour ajuster optimalement la trempabilité de la nuance si les teneurs en Mn, Cr et Mo ne sont pas tout à fait suffisantes à cet effet. Mais pour que cet élément d'alliage agisse effectivement sur la trempabilité, il doit être maintenu en solution solide. Pour cela, la précipitation de nitrures ou d'oxydes de bore doit être évitée. Ce résultat peut être obtenu en ajoutant un élément d'alliage à plus forte affinité avec l'azote, par exemple du titane, et en contrôlant le procédé d'élaboration pour limiter la dissolution d'azote et d'oxygène dans l'acier.

La teneur en Ti est inférieure à 0.1% et préférablement inférieure à 0,04%. Le titane est optionnellement ajouté pour permettre au bore d'être maintenu en solution solide par précipitation de nitrures de titane qui diminuent la quantité d'azote qui serait susceptible de se combiner au bore. Sa teneur doit optimalement être choisie en fonction de la quantité d'azote de la nuance. Pour être totalement efficace, une quantité stœchiométrique de titane doit être ajoutée pour assurer une précipitation de la totalité de l'azote contenu dans l'acier sous forme de TiN, et ainsi maintenir le bore en solution solide. Ceci est vérifié si le rapport Ti/N est supérieur à 3,4. En cas d'ajout sous-stœchiométrique de titane, l'effet du bore sur la trempabilité peut quand même s'exprimer mais est moins marqué. Au-delà de la limite prescrite, il y a un risque de formation de TiN trop grossiers lors de la solidification, et de plus l'addition de Ti devient excessivement onéreuse.

La teneur en N est inférieure à 0.02%, de préférence inférieure à 0,01%. Dans le cas d'une élaboration avec ajout de bore et de titane, il est nécessaire de contrôler la teneur en azote de l'acier pour limiter le risque de formation de nitrures de titane TiN grossiers, qui peuvent détériorer les propriétés d'emploi du produit. Dans le cas d'un ajout de bore (de 5 à 50 ppm), une teneur en azote inférieure à 0,01 % est donc recommandée. Si le bore n'est pas utilisé (B < 5ppm), il n'est pas absolument indispensable de contrôler strictement la teneur en azote qui peut alors aller jusqu'à 0,02% sans effet néfaste sur les propriétés de l'acier élaboré.

La teneur en Al doit être au maximum de 0,1% : L'aluminium est un élément optionnel. Il peut être utilisé comme désoxydant de l'acier en remplacement du silicium, et pour optimiser la tenue du grain austénitique lors de la cémentation.

La teneur en V est au maximum de 0,3%. Le vanadium est un élément optionnel. Il peut être utilisé comme élément de micro-alliage pour un meilleur contrôle de la taille de grain lors de la cémentation, apportant une amélioration supplémentaire de la résilience.

La teneur en P est au maximum de 0.025%. Cette limite est recommandée pour ne pas risquer de fragiliser l'acier. A une teneur trop importante, cet élément a, en effet, tendance à ségréger aux joints de grain austénitiques, ce qui peut conduire à une augmentation de la température de transition ductile-fragile et à une baisse de la résilience à température ambiante.

La teneur en Cu est au maximum de 1%, de préférence au maximum de 0.6%. Une teneur maximale de 1% est recommandée car il s'agit d'un élément onéreux qui n'apporte aucun bénéfice de trempabilité ou de résilience. La valeur maximale préférée de 0.6% est une teneur usuellement reconnue comme étant celle en dessous de laquelle le cuivre n'a pas d'effet notable sur les propriétés mécaniques de l'acier. Néanmoins sont utilisation à une teneur plus élevée est envisageable sans modifier l'aptitude de la nuance à être utilisée pour la fabrication de trépans de forage.

Les effets négatifs du cuivre à des teneurs plus élevées sont en particulier le risque d'apparition de défauts de surface lors du laminage (faïençage). Des additions de Ni et/ou Si peuvent permettre d'y remédier, mais l'invention exigeant des teneurs relativement basses en ces éléments, on ne peut pas beaucoup compter sur eux pour limiter les effets néfastes du cuivre, d'où les limites de 1%, mieux 0,6%, pour la teneur en cuivre des aciers de l'invention.

La teneur en S n'est pas strictement imposée dans la définition de l'acier selon l'invention la plus générale, mais elle doit être contrôlée en fonction de l'application envisagée. Une basse teneur sera recherchée si l'on souhaite améliorer la propreté inclusionnaire en ne formant pas de sulfures (typiquement < 0.01%) et une teneur plus élevée pourra être choisie (typiquement de 0.03% à 0,1%) si un gain en usinabilité est recherché et sous réserves que la propreté inclusionnaire demeure conforme aux exigences requises par l'application envisagée pour l'acier.

La teneur en O est le plus souvent au maximum de 0.003% (30 ppm), de manière à optimiser la propreté inclusionnaire. Cette limite peut éventuellement être dépassée si l'application future de l'acier ne nécessite pas une très bonne propreté inclusionnaire, et en tout cas une teneur en O déterminée ne constitue pas une propriété intrinsèque de l'acier selon l'invention.

Le contrôle de la teneur en oxygène est assuré par des systèmes d'inertage lors de la coulée et par un contrôle de la teneur en éléments désoxydants tels que Si et Al.

Lorsque ces éléments désoxydants sont présents à de faibles teneurs, on peut néanmoins assurer une faible teneur en oxygène dans le métal liquide :

- soit en agitant le métal liquide de façon à le placer en équilibre chimique avec le laitier, dont on maîtrise la composition de sorte que cette équilibre chimique conduise à l'établissement d'une faible teneur en oxygène dissous dans le métal liquide, et en évitant ensuite les réoxydations du métal liquide jusqu'à la coulée par une protection efficace contre l'oxygène atmosphérique, par exemple l'inertage de la surface du métal par de l'argon, et le confinement des jets de coulée dans des tubes en réfractaire eux-mêmes remplis d'argon ;

- soit en conduisant l'élaboration du métal liquide au moins en partie sous pression réduite, de sorte que la teneur en oxygène dissous soit limitée par le carbone présent dans l'acier liquide, ce qui entraîne le départ de l'oxygène dissous excédentaire sous forme de CO ; ensuite, comme dans le cas précédent, la basse teneur en oxygène dissous doit être conservée jusqu'à la coulée par une protection efficace de l'acier liquide contre les réoxydations atmosphériques.

Pour les autres éléments, ils peuvent être présents à l'état de simples impuretés résultant de l'élaboration.

Dans le cas d'un procédé de cémentation atmosphérique visant à obtenir une teneur en carbone superficielle typiquement de 0,5 à 0,8%, la succession d'étapes peut être la suivante :

- chauffage jusqu'à la température du palier d'enrichissement ; une vitesse de l'ordre de 10°C/min pour ce chauffage est conseillée pour procurer un bon contrôle de l'évolution de la taille des grains ;

- palier d'enrichissement à une température inférieure de 900 à 980°C et à un potentiel carbone compris entre 0.8 et 1.2, pendant une durée de 3 à 20 h ; ces conditions peuvent varier en fonction de la composition exacte de l'acier traité, et surtout de la profondeur de cémentation visée ; typiquement pour une température de 960°C un traitement de 3 à 6h permet de cémenter la pièce sur une profondeur de 1 à 1,5 mm ;

- diffusion à une température de 820 à 880°C à un potentiel carbone compris entre 0.6 et 0.8%, avec un temps de traitement de 1 à 4 h, typiquement de l'ordre de 2h ; les critères de choix de la température de diffusion sont principalement, et classiquement pour l'homme du métier, liés à la situation des points de transformation de phase de la nuance traitée, et au fait que cette température ne doit pas être trop élevée pour minimiser les déformations de la pièce lors de la trempe qui suit ;

- trempe à l'huile à une température inférieure ou égale à 160°C ;

- revenu à une température comprise entre 150 et 250°C et pendant une durée classiquement de l'ordre de 2h, en tout cas comprise entre 1 et 4h.

Ce type de cémentation n'est qu'un exemple, et d'autres procédés peuvent être utilisés. En particulier, on peut avoir recours à une cémentation basse pression pour éviter d'éventuels problèmes d'oxydation superficielle et/ou intergranulaire lors du traitement, et aussi pour accéder à des profondeurs de cémentation plus importantes que les 1 à 2 mm habituellement accessibles par une cémentation atmosphérique et/ou réduire la durée de cémentation grâce à la température élevée à laquelle la cémentation basse pression est pratiquée.

Dans le cas d'un procédé de cémentation basse pression conduite à une pression de quelques millibars (de 5 à 20 mbars), la succession d'étapes peut être la suivante, pour viser une teneur en C superficielle typiquement de 0,5 à 0,8% :

- chauffage jusqu'à la température du palier d'enrichissement ; une vitesse de l'ordre de 10°C/min pour ce chauffage est conseillée pour procurer un bon contrôle de l'évolution de la taille des grains ;

- palier d'enrichissement à une température de 900 à 980°C et à un potentiel carbone compris entre 0.8 et 1.2, pendant une durée de 3 à 20 h ; ces conditions peuvent varier en fonction de la composition exacte de l'acier traité, et surtout de la profondeur de cémentation visée ; typiquement pour une température de 960°C un traitement de 3 à 6h permet de cémenter la pièce sur une profondeur de 1 à 1,5 mm en évitant les problèmes d'oxydation de surface qui peuvent être rencontrés lors d'une cémentation atmosphérique.

- diffusion à une température de 890-950°C à un potentiel carbone compris entre 0.6 et 0.8%, avec un temps de traitement de 1 à 4 h, typiquement de l'ordre de 2h ; les critères de choix de la température de diffusion sont principalement, et classiquement pour l'homme du métier, liés à la situation des points de transformation de phase de la nuance traitée, et au fait que cette température ne doit pas être trop élevée pour minimiser les déformations de la pièce lors de la trempe qui suit ;

- trempe, par exemple à l'huile ou au gaz (pression de trempe comprise entre 3 et 10 bars), à une température inférieure ou égale à 160°C ;

- revenu à une température comprise entre 150 et 250°C et pendant une durée classiquement de l'ordre de 2h, en tout cas comprise entre 1 et 4h.

Bien entendu, les propriétés mécaniques obtenues sur le produit final dépendent non seulement de la composition de l'acier, mais aussi des traitements thermiques et thermomécaniques qu'il subit jusqu'à l'obtention du produit. On peut cependant remarquer que dans le cas où le produit final doit être cémenté, les conditions de sa mise en forme à chaud par forgeage, laminage ou autre, n'ont que peu d'importance. En effet, la

cémentation est accompagnée par une opération de trempe et revenu qui confère au produit une nouvelle structure et efface les conséquences de la mise en forme à chaud. C'est alors ce traitement qui confère au produit l'essentiel de ses propriétés mécaniques, s'il n'est lui-même suivi par aucun autre traitement qui pourrait les modifier.

On va à présent décrire les résultats d'essais effectués sur des aciers selon l'invention et des aciers de référence. Tous les résultats présentés ont été obtenus sur des coulées de laboratoire forgées à 1200°C en barres de section carrée de 40 mm de côté.

Avant forgeage, l'acier se présente sous forme de lingotins de section carrée 100x100 mm et de 200 mm de hauteur. Après forgeage, les barres de section 40x40 mm sont refroidies à l'air calme puis normalisées pendant 2h à une température de 875, 900 ou 925°C, choisie en fonction du point de transformation Ac3 de la nuance. Cette normalisation est destinée à homogénéiser la teneur en carbone et la microstructure initiale dans tout le produit.

La composition des différentes nuances testées est donnée au Tableau 1. Les coulées n°1 à 4 sont celles dont la composition est conforme à la présente invention. Les coulées n° 5 à 10 sont celles dont au moins un des éléments d'alliage est en dehors des intervalles revendiqués. Toutes les concentrations sont données en % pondéraux, sauf l'azote, l'oxygène et le bore qui sont donnés en ppm pondéraux. Le tableau indique également la température du point de transformation Ac3 (en °C) de chacune des nuances.

	Ech	C %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	S %	P %	O ppm	Al %	N ppm	Cu %	B ppm	Ti %	V %	Ac3 °C
Inv.	1	0,107	0,274	1,484	0,067	2,107	0,443	0.008	0.009	7	0,022	115	0,07	3	0,009	0,01	857
Inv.	2	0,137	0.239	1,536	0,072	2,058	0,401	0.008	0.008	21	0,002	120	0,08	3	0,006	0,01	845
Inv.	3	0,114	0.235	0,893	0,059	1,428	0,406	0.005	0.007	10	0,030	67	0,06	31	0,023	0,01	874
Inv.	4	0,146	0.243	1,017	0,056	1,519	0,376	0.006	0.007	13	0,018	78	0,05	29	0,019	0,21	861
Ref.	5	0,160	0.040	1,240	0,180	1,380	0,090	0.031	0.08	18	0,020	148	0,21	1	0,002	0,00	826
Ref.	6	0,070	0.380	1,250	0,260	0,940	0,080	0.004	0.012	12	0,030	100	0,21	36	0,022	0,01	881

Ref.	7	0,130	0.260	1,350	0,050	1,660	0,100	0.008	0.008	9	0,020	175	0,05	25	0,006	0,01	848
Ref.	8	0,120	0,930	1,470	0,050	1,440	0,210	0.007	0.008	10	0,020	141	0,04	2	0,005	0,01	882
Ref.	9	0,120	0,250	1,110	0,060	1,920	0,160	0.006	0.008	14	0,020	155	0,06	10	0,006	0,01	851
Ref.	10	0,130	0.880	0,530	0,050	1,510	0,860	0.008	0.007	12	0,020	143	0,04	4	0,006	0,01	916

Tableau 1 : compositions et températures Ac3 des échantillons testés

Du fait de la présence significative d'Al à des teneurs assez comparables, les teneurs en O des différents échantillons sont toutes comprises entre 7 et 21 ppm et n'influent pas sensiblement sur les propriétés obtenues.

La trempabilité des différents échantillons a été évaluée au moyen d'essais Jominy. La température d'austénitisation a été choisie, en fonction du point de transformation de l'acier considéré, parmi les températures 875, 900 et 925 °C.

Pour évaluer les caractéristiques mécaniques, des pièces de section carrée de 20 mm de côté ont été prélevées dans chacune des barres forgées puis traitées par le cycle thermique suivant :

- chauffage jusqu'à la température d'austénitisation ;
- austénitisation à 930°C pendant 30 minutes ;
- trempe à l'huile à 30°C ;
- revenu à 190°C pendant 2h ;
- refroidissement à l'air.

Ce cycle de traitement thermique permet d'estimer la résilience attendue à cœur des pièces traitées par cémentation.

Des éprouvettes de traction et de résilience (type Charpy avec entaille en V) ont ensuite été usinées dans les pièces ainsi traitées. Le Tableau 2 présente les résultats obtenus et on va les comparer aux propriétés requises pour la production de trépans. Les données soulignées indiquent les résultats qui ne sont pas conformes au critère $J_1 > 40$, ou au critère de trempabilité $\beta < 3,5$ HRC, ou dont les caractéristiques d'élasticité, de traction et de résilience sont insuffisantes.

	Ech	T Jominy (°C)	J_1	β	Re (MPa)	Rm (MPa)	Kv 20°C (J)
Inv.	1	875	40,9	1,9	995	1280	121
Inv.	2	875	43,5	2,9	967	1291	108
Inv.	3	900	40,2	3	907	1204	160
Inv.	4	900	43,6	2	949	1212	89
Ref.	5	875	44,4	10,1	1016	1319	46
Ref.	6	900	35,4	10,7	746	850	-
Ref.	7	875	41	10,1	821	1106	123
Ref.	8	925	43	7,3	982	1298	72
Ref.	9	875	41,1	9,2	887	1184	109
Ref.	10	925	41,2	10,4	820	1114	142

Tableau 2 : propriétés mécaniques des échantillons testés

On note que toutes les nuances dont la composition est conforme à la présente invention sont caractérisées par des caractéristiques mécaniques supérieures aux minima requis pour la production de trépans, soit Re supérieure à 900 MPa, Rm supérieure à 1200 MPa, Kv à 20°C supérieure à 75 J, et par une trempabilité satisfaisant les critères $\beta < 3,5$ HRC et $J_1 > 40$ HRC. Inversement, toutes les nuances dont la composition est hors de la présente invention ont une trempabilité insuffisante et/ou des caractéristiques mécaniques trop faibles. C'est, en particulier, le cas de l'échantillon 6 pour lequel les caractéristiques mécaniques Re et Rm sont de toute façon franchement trop faibles pour que l'acier soit utilisable pour fabriquer des trépans, et pour lequel il n'a pas été jugé utile de mesurer la résilience.

On a également testé l'aptitude à la cémentation des aciers selon l'invention. Des essais de cémentation ont été réalisés dans les conditions suivantes.

Ces essais ont été menés sur des cylindres de diamètre 25 mm et de longueur 120 mm placés dans des charges industrielles de l'ordre de 150 à 200 kg. Après cémentation, les cylindres cémentés sont caractérisés de la manière suivante :

- détermination, selon la norme NF EN ISO 2639, de la profondeur conventionnelle de cémentation à 550 HV et de la dureté superficielle par des essais de microdureté sous une charge de 0,1 Kg (dite « profondeur à 550 HV0,1 ») ;

- détermination de la taille de grain austénitique en couche et à cœur après attaque Béchet-Beaujard ; cette évaluation a été réalisée conformément à la norme NF EN ISO 643 ;

- dosage, par diffractométrie des rayons X, de la teneur en austénite résiduelle à 20 µm sous la surface des pièces.

Les essais de cémentation ont été effectués sur les nuances n°1 et n°3 placées dans une charge de cémentation industrielle et traitées à pression atmosphérique dans les conditions suivantes :

- chauffage à 9°C/min jusqu'à 950°C ;
- maintien isotherme à 950°C pendant 5h avec un potentiel carbone (dit « potentiel carbone d'enrichissement ») de 1.2% ; on rappelle qu'une atmosphère de cémentation gazeuse est caractérisée par son potentiel carbone qui est la teneur en carbone d'un échantillon de l'acier en équilibre à l'état austénitique avec l'atmosphère de cémentation, à la température et à la pression d'utilisation ;
- refroidissement à 870°C et maintien à cette température pendant 2h avec un potentiel carbone (dit « potentiel carbone de diffusion ») compris entre 0.6 et 0.7% ;
- trempe à l'huile à 30°C ;
- revenu à 190°C pendant 2h.

Ces conditions sont celles d'un cycle de cémentation standard utilisé pour traiter les nuances 13NiCrMo13 actuellement utilisées pour la fabrication de cônes de forage.

Un cylindre en 13NiCrMo13 a donc été placé dans la charge de cémentation pour servir de référence et déterminer les caractéristiques de référence que doivent atteindre, pour le format d'échantillon considéré, les nuances élaborées conformément à la présente invention. La composition de la coulée utilisée comme référence est donnée au Tableau 3.

C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	S (%)	P (%)	O (ppm)	Al (%)	N (ppm)	Cu (%)
0,13	0,23	0,70	3,24	1,44	0,11	0.005	0.01	11	0,028	78	0,19

Tableau 3 : composition de l'échantillon de référence en acier 13NiCrMo13

Le potentiel carbone dans la phase de diffusion (potentiel carbone diff.) a été adapté à la nuance traitée de manière à maitriser la teneur superficielle en austénite résiduelle.

Les résultats de caractérisation de la nuance de référence sont donnés au Tableau 4. Ceux des deux nuances élaborées conformément à la présente invention sont donnés au Tableau 5. On note que les caractéristiques des nuances conformes à la présente invention sont identiques ou quasiment identiques à celles de la nuance de

référence, et respectent donc en tous points les minimas requis pour la fabrication de trépans de forage à savoir :

- profondeur de cémentation comprise entre 1 et 1.5 mm ;
- dureté superficielle supérieure à 670 HV ;
- teneur en austénite résiduelle inférieure à 40 %;
- indice de grain ASTM supérieur à 5

	Taille de grain	Austénite résiduelle (%)	Profondeur à 550 HV0,1 (mm)	Dureté superficielle (HV0,1)	Potentiel Carbone enrichi (%)	Potentiel Carbone de diffusion(%)
13NiCrMo13 (référence)	ASTM 6/7	36 ± 1,5	1,4	680	1.2	0.7

Tableau 4 : résultats des essais de cémentation (Référence)

	Taille de grain	Austénite résiduelle (%)	Profondeur à 550 Hv0,1 (mm)	Dureté superficielle (HV0,1)	Potentiel Carbone enrichi (%)	Potentiel Carbone de diffusion (%)
Ech.1 (Invention)	ASTM 6/8	39 ± 3	1.35	750	1.2	0.6
Ech.3 (Invention)	ASTM 6/7	36 ± 1,5	1,4	700	1.2	0.7

Tableau 5 : résultats des essais de cémentation (Invention)

REVENDICATIONS

1.- Acier pour la fabrication de pièces cémentées, caractérisé en ce que sa composition, en pourcentages pondéraux est :

- 0,1% ≤ C ≤ 0,15% ;
- 0,8% ≤ Mn ≤ 2% ;
- 1% ≤ Cr ≤ 2,5% ;
- 0,2% ≤ Mo ≤ 0,6% ;
- traces ≤ Si ≤ 0,35% ;
- traces ≤ Ni ≤ 0,7% ;
- traces ≤ B ≤ 0,005% ;
- traces ≤ Ti ≤ 0,1% ;
- traces ≤ N ≤ 0,01% si 0.0005 % ≤ B ≤ 0,005%, et traces ≤ N ≤ 0.02 % si traces ≤ B ≤ 0.0005 % ;
- traces ≤ Al ≤ 0,1% ;
- traces ≤ V ≤ 0,3% ;
- traces ≤ P ≤ 0,025% ;
- traces ≤ Cu ≤ 1%, de préférence ≤ 0.6 % ;
- traces ≤ S ≤ 0,1%

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

2.- Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa teneur en O est inférieure ou égale à 30 ppm.

3.- Pièce cémentée en acier, caractérisée en ce qu'elle est en un acier ayant la composition selon la revendication 1 ou 2, et en ce qu'elle a subi une cémentation.

4.- Pièce cémentée selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un trépan de forage.

5.- Procédé de fabrication d'une pièce cémentée, caractérisé en ce que :

- on prépare une ébauche de ladite pièce en un acier selon la revendication 1, et on la met en forme par forgeage ;
- et on pratique une cémentation sur ladite ébauche.

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la cémentation est effectuée à pression atmosphérique, et en ce que la succession d'étapes de la cémentation est la suivante:

- chauffage jusqu'à la température du palier d'enrichissement.
- palier d'enrichissement à une température de 900 à 980°C pendant 3 à 20 h et à un potentiel carbone compris entre 0.8 et 1.2% ;

- diffusion à une température de 820 à 880°C à un potentiel carbone compris entre 0.6 et 0.8%, avec un temps de traitement de 1 à 3 h ;

- trempe à l'huile à une température inférieure ou égale à 160°C

- revenu à une température comprise entre 150 et 250°C et pendant une durée comprise entre 1 et 4h.

7.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la cémentation est effectuée à basse pression, en ce que ladite pression est de 5 à 20 mbar, et en ce que la succession d'étapes de la cémentation est la suivante :

- chauffage jusqu'à la température du palier d'enrichissement.

- palier d'enrichissement à une température de 900 à 980°C pendant 3 à 20 h et à un potentiel carbone compris entre 0.8 et 1.2% ;

- diffusion à une température de 890 à 950°C à un potentiel carbone compris entre 0.6 et 0.8%, avec un temps de traitement de 1 à 4 h ;

- trempe à une température inférieure ou égale à 160°C

- revenu à une température comprise entre 150 et 250°C et pendant une durée comprise entre 1 et 4h.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/065523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C38/12 C22C38/18 C21D1/06 C23C8/22 E21B10/46
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C C21D C23C E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 342 800 A1 (ONOE HIROSHI [JP]) 10 September 2003 (2003-09-10)	1,2
A	example 27	3-6

A	EP 1 277 847 A1 (NISSAN MOTOR [JP]) 22 January 2003 (2003-01-22) the whole document	1-6

A	WO 03/062484 A1 (SANDVIK AB [SE]; LINDEN JOHAN [SE]) 31 July 2003 (2003-07-31) the whole document	1-6

A	DE 102 43 179 A1 (BUDERUS EDELSTAHLWERKE AG [DE]) 8 April 2004 (2004-04-08) the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 September 2012	26/09/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Badcock, Gordon

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/065523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1342800 A1	10-09-2003	NONE	
EP 1277847 A1	22-01-2003	EP 1277847 A1	22-01-2003
		JP 3932102 B2	20-06-2007
		JP 2003096539 A	03-04-2003
		US 2003056859 A1	27-03-2003
WO 03062484 A1	31-07-2003	SE 525378 C2	08-02-2005
		SE 0200176 A	22-07-2003
		WO 03062484 A1	31-07-2003
		ZA 200405498 A	21-06-2005
DE 10243179 A1	08-04-2004	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2012/065523

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C22C38/12 C22C38/18 C21D1/06 C23C8/22 E21B10/46
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C22C C21D C23C E21B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 342 800 A1 (ONOE HIROSHI [JP]) 10 septembre 2003 (2003-09-10)	1,2
A	exemple 27	3-6

A	EP 1 277 847 A1 (NISSAN MOTOR [JP]) 22 janvier 2003 (2003-01-22) le document en entier	1-6

A	WO 03/062484 A1 (SANDVIK AB [SE]; LINDEN JOHAN [SE]) 31 juillet 2003 (2003-07-31) le document en entier	1-6

A	DE 102 43 179 A1 (BUDERUS EDELSTAHLWERKE AG [DE]) 8 avril 2004 (2004-04-08) le document en entier	1-6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 septembre 2012	26/09/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Badcock, Gordon

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2012/065523

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1342800 A1	10-09-2003	AUCUN	
EP 1277847 A1	22-01-2003	EP 1277847 A1	22-01-2003
		JP 3932102 B2	20-06-2007
		JP 2003096539 A	03-04-2003
		US 2003056859 A1	27-03-2003
WO 03062484 A1	31-07-2003	SE 525378 C2	08-02-2005
		SE 0200176 A	22-07-2003
		WO 03062484 A1	31-07-2003
		ZA 200405498 A	21-06-2005
DE 10243179 A1	08-04-2004	AUCUN	