

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 953 215

②1 N° d'enregistrement national :

09 58582

⑤1 Int Cl⁸ : C 04 B 37/00 (2006.01)

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.12.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.06.11 Bulletin 11/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : AREVA NC — FR.

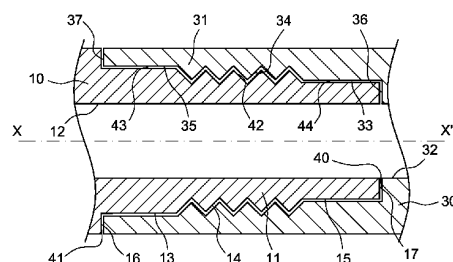
⑦2 Inventeur(s) : CREAU MICHEL, ETCHEGOYEN
GREGORY et PORTE ISABELLE.

⑦3 Titulaire(s) : AREVA NC.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 PROCÉDE D'ASSEMBLAGE ÉTANCHE AUX FLUIDES DE DEUX PIÈCES EN NITRURE DE SILICIUM.

⑤7 L'invention concerne un procédé
d'assemblage étanche aux fluides de deux pièces (10,
30) en Si_3N_4 comportant respectivement une extrémité
mâle (11) et une extrémité femelle (31), chacune de ces ex-
trémités étant munie de moyens d'assemblage mécanique
(14, 34) qui sont propres à coopérer ensemble et délimitent
entre eux, en condition d'assemblage, un espace (42), le-
quel procédé comprend l'assemblage desdites pièces par
coopération des moyens d'assemblage mécanique des ex-
trémités mâle et femelle, et le comblement de l'espace exis-
tant entre ces moyens d'assemblage par un joint en verre,
et est caractérisé en ce que ce comblement comprend:
- l'enduction, avant l'assemblage des pièces, des
moyens d'assemblage mécanique de l'une et/ou de l'autre
des extrémités mâle et femelle avec une pâte à base d'un
verre borosilicaté; et
- l'application aux pièces, après leur assemblage, d'un
traitement thermique.



FR 2 953 215 - A1



**PROCEDE D'ASSEMBLAGE ETANCHE AUX FLUIDES DE DEUX PIECES
EN NITRURE DE SILICIUM**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un
5 procédé permettant d'assembler entre elles des pièces
en nitrure de silicium en vue de réaliser des
structures creuses ou pleines, de grande longueur, en
assurant une parfaite étanchéité aux fluides entre ces
pièces.

10 L'invention trouve notamment application
dans le domaine du traitement des combustibles
nucléaires usés, en particulier pour la réalisation de
membranes électrolytiques destinées à des
électrolyseurs dévolus à la dissolution électrochimique
15 d'oxydes d'actinides tels que l'oxyde de plutonium. De
tels électrolyseurs sont, par exemple, décrits dans la
demande de brevet français publiée sous le n° 2 738 165
(référence [1]).

Toutefois, elle peut aussi être utilisée
20 pour la réalisation de filtres tubulaires pour des
métaux en fusion.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La réalisation d'une structure en nitrure
de silicium de grande longueur, c'est-à-dire mesurant
25 plusieurs mètres de long, passe nécessairement par
l'assemblage de plusieurs pièces dès lors que la
structure que l'on souhaite fabriquer doit présenter

une longueur supérieure à la longueur maximale des pièces que les machines sont capables de fabriquer.

Lorsque la structure en nitrure de silicium est destinée à être utilisée en tant que membrane électrolytique d'un électrolyseur pour la dissolution électrochimique d'oxydes d'actinides, la qualité de l'assemblage des pièces devant former cette structure revêt une importance capitale car cet assemblage doit permettre d'obtenir, entre les pièces assemblées, une jonction étanche aux fluides ainsi qu'une rectitude et ce, sans détériorer les propriétés intrinsèques du nitrure de silicium et, en particulier, sa tenue mécanique, sa résistance aux acides, sa porosité et sa perméabilité aux fluides sous pression.

Il a été proposé, dans la demande de brevet français publiée sous le n° 2 131 571 (référence [2]), un procédé pour réaliser la jonction entre deux pièces en nitrure de silicium, denses ou poreuses, au moyen d'un verre.

Ce procédé consiste à déposer sur le bord de l'une d'entre elles, un verre, sous forme de poudre ou de pâte, qui comprend de la silice, de l'alumine et un oxyde choisi parmi les oxydes de magnésium, de calcium, de baryum, de strontium et de manganèse, puis à placer les pièces bord à bord et à chauffer ces pièces, tout en les maintenant comprimées l'une contre l'autre, à une température supérieure à la température de fusion du verre de sorte que le verre fonde et assure, en refroidissant, la jonction entre lesdites pièces.

Ce procédé repose donc sur l'établissement d'une jonction bord à bord des deux pièces en nitrure de silicium et ce, par l'intermédiaire d'un verre silico-alumineux dont la résistance mécanique est
5 insuffisante pour qu'il puisse assurer seul le maintien mécanique de structures de grandes dimensions et, notamment de grande longueur.

De plus, les températures de fusion des verres silico-alumineux utilisés dans ce procédé
10 nécessitent de chauffer les pièces à des températures d'au moins 1200°C et ce, sous atmosphère inerte (N₂ ou argon) pour éviter que le nitrure de silicium ne s'oxyde.

Plus récemment, il a été proposé, dans la
15 demande de brevet japonais publiée sous le n° 2004/224594 (référence [3]), un procédé d'assemblage de deux pièces denses en nitrure de silicium qui comprend à la fois un assemblage mécanique de ces pièces et l'établissement d'un joint en verre entre les
20 pièces ainsi assemblées.

Dans ce procédé, les pièces, qui sont respectivement munies à l'une de leurs extrémités d'un filetage et d'un taraudage, sont assemblées par vissage.

25 Puis, un mélange de poudres de silice et d'autres composés du type oxydes minéraux et nitrates alcalins est introduit dans l'espace existant entre les pièces ainsi assemblées. Ces dernières sont alors soumises à un traitement thermique qui permet aux
30 différentes poudres de réagir entre elles et de former

un verre qui, après refroidissement, assure une jonction étanche entre lesdites pièces.

Ce procédé nécessite l'existence d'un jeu entre les pièces à assembler suffisamment important
5 pour qu'il soit possible d'introduire le mélange de poudres entre ces pièces une fois vissées. Or, un tel jeu peut être néfaste aux précisions géométriques et, notamment, à la rectitude de l'assemblage obtenu.

De plus, l'introduction d'un mélange de
10 poudres et, notamment, de poudres de nitrates alcalins entre les pièces conduit inévitablement, lors du traitement thermique, à la volatilisation de certaines espèces chimiques, laquelle est susceptible de se traduire par des défauts d'homogénéité dans la
15 composition ou la microstructure du joint en verre. Or, l'existence de tels défauts, potentielle ou avérée, s'oppose à ce qu'un tel procédé puisse être utilisé pour assembler des pièces de nitrure en silicium en vue de former une structure destinée à être utilisée dans
20 un environnement corrosif tel que celui dans lequel se déroule la dissolution électrolytique d'oxydes d'actinides.

Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé qui permette de réaliser un
25 assemblage étanche aux fluides entre deux pièces en nitrure de silicium et qui soit exempt des inconvénients mentionnés ci-avant.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but et d'autres encore sont atteints par
30 l'invention qui propose un procédé d'assemblage étanche aux fluides de deux pièces en nitrure de silicium dont

l'une comprend une extrémité mâle et l'autre comprend une extrémité femelle, chacune de ces extrémités étant munie de moyens d'assemblage mécanique qui sont propres à coopérer ensemble et qui délimitent entre eux, en
5 condition d'assemblage, un espace, lequel procédé comprend :

- l'assemblage desdites pièces par coopération des moyens d'assemblage mécanique des extrémités mâle et femelle ; et
- 10 - le comblement de l'espace existant, en condition d'assemblage, entre ces moyens d'assemblage par un joint en verre ;

et est caractérisé en ce que ce comblement comprend :

- 15 - l'enduction, avant l'assemblage des pièces, des moyens d'assemblage mécanique de l'une et/ou de l'autre des extrémités mâle et femelle avec une pâte à base d'un verre borosilicaté ;

- l'application aux pièces, après leur
20 assemblage, d'un traitement thermique pour induire la formation dans ledit espace d'un joint en verre borosilicaté par ramollissement et écoulement du verre borosilicaté présent dans ladite pâte puis la solidification du joint ainsi formé.

- 25 Ainsi, selon l'invention, pour combler l'espace existant entre les moyens d'assemblage mécanique des extrémités mâle et femelle des pièces, on utilise non pas un mélange de poudres qui sont destinées à former *in situ* un verre par réaction entre
30 elles mais une pâte qui contient un verre borosilicaté ; en outre, cette pâte est non pas

introduite dans ledit espace une fois les pièces
assemblées mais est déposée sur les moyens d'assemblage
mécanique de l'une et/ou l'autre des extrémités mâle et
femelle des pièces avant que celles-ci ne soient
5 assemblées l'une avec l'autre.

On supprime, ainsi, à la fois la nécessité
de prévoir un jeu important entre les moyens
d'assemblage des deux pièces et le risque d'obtenir un
joint en verre présentant des défauts d'homogénéité
10 susceptibles d'amoindrir sa résistance, notamment dans
un environnement corrosif.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on
entend par « verre borosilicaté », un verre dont au
moins 50% de la masse est constituée d'un oxyde de
silicium et d'un oxyde de bore, ce verre pouvant
15 comprendre de plus d'autres oxydes minéraux sous
réserve que ces oxydes ne représentent pas plus de 50%
de sa masse totale.

On entend, par ailleurs, par « température
20 de travail » d'un verre borosilicaté, la température à
laquelle ce verre présente une viscosité de 1000 Pa.s
telle que déterminée par la norme ISO 7884-5:1987.

Le verre borosilicaté que l'on utilise dans
le procédé de l'invention est, de préférence, choisi
25 parmi les verres borosilicatés qui présentent :

(1) un coefficient de dilatation thermique
proche de celui du nitrure de silicium, c'est-à-dire de
 $2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à $5,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20°C et 800°C et,
mieux encore, de $3,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à $3,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre
30 20°C et 800°C , de manière à éviter les phénomènes de

fissuration ou de décohésion dans le joint en verre au cours du refroidissement des pièces ; et/ou

(2) une température de travail de 900°C à 1300°C et, mieux encore, de 1000°C à 1200°C ;

5 l'idéal étant, bien entendu, que le verre borosilicaté ait ces deux caractéristiques.

Il est souhaitable que le verre borosilicaté présente, en outre, une excellente tenue à la corrosion et, notamment, aux attaques acides, sachant que les exigences en matière de tenue à la corrosion vont dépendre de l'environnement dans lequel les pièces en nitrure de silicium assemblées par le procédé selon l'invention sont destinées à être utilisées. Ainsi, par exemple, pour une utilisation dans des électrolyseurs dévolus à la dissolution électrochimique d'actinides, il est préférable que le verre borosilicaté soit choisi parmi les verres borosilicatés qui, lorsqu'ils sont soumis à un essai de résistance aux attaques acides par immersion dans de l'acide chlorhydrique à 5%, à 95°C et pendant 24 heures, présentent une perte d'épaisseur comprise entre 0,025 µm et 0,25 µm (ce qui les place en classe 2 dans cet essai).

Par ailleurs, le verre borosilicaté est, de préférence, présent dans la pâte de verre sous la forme d'une poudre dont la taille des grains, telle que déterminée par granulométrie laser, est avantageusement comprise entre 0,1 µm et 1 mm et, mieux encore, entre 1 µm et 100 µm, laquelle poudre est dispersée dans un liant permettant d'assurer une liaison entre la pâte de verre et le nitrure de silicium sur lequel elle est

déposée, lequel liant peut notamment être une résine du type de celles utilisées en sérigraphie.

La pâte à base de verre borosilicaté peut comprendre, outre la poudre de verre borosilicaté et le
5 liant, un agent dispersant pour poudres minérales, par exemple du type ester phosphorique, propre à empêcher la formation d'agglomérats dans cette pâte, ainsi qu'un solvant que l'on utilise pour ajuster la viscosité de ladite pâte.

10 Ce solvant peut être de l'eau ou un solvant à base d'eau. Toutefois, on utilise avantageusement un solvant organique volatile, par exemple un alcool tel que l'éthanol, le propanol ou l'isopropanol, un tel solvant présentant en effet l'avantage de sécher
15 rapidement et de limiter les contraintes liées au séchage et, en particulier, les risques de voir la pâte de verre se fissurer au cours de ce séchage.

De préférence, la pâte à base de verre borosilicaté comprend en pourcentages massiques :

- 20 - de 30 à 90% et, mieux encore, de 50 à 80% de poudre de verre borosilicaté ;
- jusqu'à 30% et, mieux encore, jusqu'à 15% de liant ;
- de 0 à 5% et, mieux encore, de 0 à 2% de
25 dispersant pour poudres minérales ; et
- de 0 à 50% et, mieux encore, de 15 à 40% de solvant.

La viscosité de cette pâte, telle que déterminée à température ambiante et au moyen d'un
30 viscosimètre rotatif à gradient de vitesse de cisaillement défini, est typiquement comprise entre

0,01 Pa.s et 100 Pa.s sous un gradient de cisaillement de 1 à 10 s⁻¹.

Comme précédemment indiqué, il est possible d'enduire de pâte à base de verre borosilicaté soit
5 uniquement les moyens d'assemblage mécanique de l'extrémité mâle soit uniquement les moyens d'assemblage mécanique de l'extrémité femelle soit les deux.

L'enduction des moyens d'assemblage
10 mécanique de l'extrémité mâle est avantageusement réalisée par trempage et, plus spécialement, par la technique de trempage-retrait, encore connue sous le terme anglais « *dip-coating* », qui permet de former sur un substrat des couches d'épaisseur homogène, tandis
15 que celle des moyens d'assemblage mécanique de l'extrémité femelle est plutôt réalisée au moyen d'un instrument à lame plate du type spatule. Auquel cas, la pâte à base de verre borosilicaté que l'on utilise pour réaliser ces enductions présente, de préférence, une
20 viscosité, telle que déterminée à température ambiante et au moyen d'un viscosimètre rotatif à gradient de vitesse de cisaillement défini, de 0,01 Pa.s à 5 Pa.s sous un gradient de cisaillement de 1 à 10 s⁻¹.

Le solvant présent dans la pâte à base de
25 verre borosilicaté ainsi déposée est ensuite avantageusement éliminé soit par un simple séchage à l'air libre soit par un séchage forcé, par exemple dans une étuve à température contrôlée, et les pièces sont, de préférence, aussitôt assemblées.

30 A cet égard, on préfère selon l'invention que les pièces soient assemblées par vissage. En

d'autres termes, on préfère que les moyens d'assemblage mécanique consistent en un filetage pour l'extrémité mâle et en un taraudage pour l'extrémité femelle.

5 Toutefois, il est également possible de réaliser l'assemblage des pièces par des moyens d'assemblage du type par pointage, par baïonnette, par encastrement ou analogue.

10 L'extrémité mâle ayant une extrémité libre qui, en condition de vissage, fait face à un épaulement que comporte l'extrémité femelle et l'extrémité femelle ayant une extrémité libre qui, en condition de vissage, fait face à un épaulement que comporte l'extrémité mâle, le vissage est, de préférence, réalisé de manière à conserver entre chacune desdites extrémités libres et
15 l'épaulement qui leur fait face un espace dont la largeur (c'est-à-dire la plus petite dimension) ne dépasse pas, de préférence, 5 mm et que l'on remplit de pâte à base de verre borosilicaté, par exemple au moyen d'une seringue. Auquel cas, la pâte que l'on utilise
20 pour effectuer ce remplissage présente, de préférence, une viscosité, telle que déterminée à température ambiante et au moyen d'un viscosimètre rotatif à gradient de vitesse de cisaillement défini, de 0,01 Pa.s à 5 Pa.s sous un gradient de cisaillement de
25 1 à 10 s⁻¹.

30 Le traitement thermique est avantageusement réalisé dans des conditions qui permettent, outre le ramollissement et l'écoulement du verre à base de pâte borosilicaté, l'accroche mécanique de ce verre au nitrure de silicium et l'absence de fissuration ou de décohésion dudit verre à l'issue de ce traitement.

De ce fait, ce traitement thermique comprend, de préférence :

- une ou plusieurs montées en température, à une vitesse de 0,1°C/minute à 10°C/minute, avec éventuellement un ou plusieurs paliers isothermes intermédiaires, jusqu'à ce que soit atteinte une température maximale, cette température maximale étant destinée à permettre l'écoulement du verre borosilicaté et étant typiquement comprise entre 600°C et 1200°C et, mieux encore, entre 600°C et 1000°C ;

- un palier à la température maximale, ce palier étant typiquement compris entre 1 minute et 120 minutes et étant idéalement inférieur à 30 minutes de manière à limiter l'oxydation du nitrure de silicium ;

- une ou plusieurs descentes en température, à une vitesse de 0,1°C/minute à 5°C/minute, avec éventuellement un ou plusieurs paliers isothermes intermédiaires, jusqu'à ce que soit atteinte une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse du verre borosilicaté, c'est-à-dire en pratique de l'ordre de 50°C en dessous de la température de transition vitreuse du verre borosilicaté, de manière à limiter le niveau de contraintes dans ce verre ; et

- une ou plusieurs descentes en température, à une vitesse de 0,1°C/minute à 5°C/minute jusqu'à ce que soit atteinte la température ambiante.

Conformément à l'invention, il est possible de combler les cavités, qui sont présentes dans le joint en verre obtenu à l'issue du traitement thermique

et qui sont accessibles, avec de la pâte à base de verre borosilicaté et de soumettre à nouveau les pièces à un traitement thermique identique au précédent et ce, une ou plusieurs fois.

5 Pour garantir que l'assemblage reste dans les tolérances dimensionnelles désirées, chacune des extrémités mâle et femelle peut comprendre de plus des moyens de guidage qui sont propres à coopérer ensemble et qui délimitent entre eux, en condition d'assemblage, 10 un espace dont la largeur (c'est-à-dire la plus petite dimension) est avantageusement inférieure à la largeur de l'espace existant entre les moyens d'assemblage mécanique. Ainsi, si la largeur de l'espace existant entre les moyens d'assemblage mécanique est 15 préférentiellement de 0,1 mm à 4 mm, celle de l'espace existant entre les moyens de guidage est, elle, préférentiellement de 0,05 mm à 2 mm.

Le procédé comprend alors avantageusement de plus, avant l'assemblage des pièces, l'enduction de 20 tout ou partie des moyens de guidage de l'une et/ou l'autre des extrémités mâle et femelle, que l'on réalisé simultanément et de la même façon que l'enduction des moyens d'assemblage mécanique de l'extrémité à laquelle ils appartiennent.

25 Conformément à l'invention, les pièces à assembler sont, de préférence, des pièces creuses, c'est-à-dire qui sont traversées par un conduit, ces pièces creuses pouvant être à section droite circulaire, quadrangulaire, ovoïde ou autre.

30 Toutefois, le procédé de l'invention peut parfaitement être utilisé pour assembler des pièces

pleines, ces pièces pleines pouvant, elles aussi, être indifféremment à section droite circulaire, quadrangulaire, ovoïde ou autre.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. En effet, outre de permettre d'assembler entre elles deux pièces en nitrure de silicium en assurant une jonction étanche aux fluides entre ces pièces, il présente aussi l'avantage :

- de respecter les tolérances géométriques et dimensionnelles fixées pour l'assemblage ;

- de respecter les propriétés intrinsèques du nitrure de silicium ;

- de conduire à une jonction en verre exempte de défauts d'homogénéité et donc particulièrement apte à résister à un environnement corrosif ;

- de pouvoir être utilisé pour assembler des pièces de grandes dimensions tant sur le plan transversal que longitudinal ;

- de ne faire appel qu'à des matériaux disponibles dans le commerce ; et

- d'être relativement simple à mettre en œuvre.

Ce procédé est donc particulièrement adapté à la fabrication de puits servant de compartiments cathodiques dans des électrolyseurs dévolus à la dissolution électrochimique d'oxydes d'actinides.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront de la lecture du complément de description qui suit, faite à titre illustratif et en référence aux dessins annexés.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 est une vue schématique en coupe longitudinale du montage entre les extrémités mâle et femelle des deux pièces d'un assemblage selon un premier mode de mise en œuvre du procédé de l'invention.

La figure 2 est une vue schématique en coupe longitudinale du montage entre les extrémités mâle et femelle des deux pièces d'un assemblage selon un deuxième mode de mise en œuvre du procédé de l'invention.

La figure 3 est une vue schématique en coupe longitudinale du montage entre les extrémités mâle et femelle des deux pièces d'un assemblage selon un troisième mode de mise en œuvre du procédé de l'invention.

La figure 4 est une vue schématique en coupe longitudinale du montage entre les extrémités mâle et femelle des deux pièces d'un assemblage selon un quatrième mode de mise en œuvre du procédé de l'invention.

Sur les figures 1 à 4, les éléments portant les mêmes références numériques correspondent à des éléments identiques ou similaires.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE MISE EN OEUVRE PARTICULIERS

On se réfère tout d'abord à la figure 1 qui montre le montage entre les extrémités mâle et femelle des deux pièces 10 et 30 d'un assemblage selon un premier mode de mise en œuvre du procédé de l'invention.

Chacune des pièces 10 et 30 se présente sous la forme d'un tube à section droite circulaire, qui est traversé de part en part par un conduit, respectivement 12 et 32 d'axe longitudinal XX' , par exemple pour la circulation d'un fluide.

Comme visible sur la figure 1, la pièce 10 comprend une extrémité mâle 11 qui est formée par une première partie cylindrique 13 à section droite circulaire, dont le diamètre externe est inférieur au diamètre externe du tube, suivie d'un filetage 14, lui-même suivi d'une deuxième partie cylindrique 15 à section droite circulaire, dont le diamètre externe est inférieur à celui de la première partie cylindrique 13.

La pièce 30 comprend, elle, une extrémité femelle 31 qui est formée par un premier alésage 33 suivi d'un taraudage 34, lui-même suivi d'un deuxième alésage 35, lesquels sont respectivement de forme complémentaire à celle de la deuxième partie cylindrique 15, du filetage 14 et de la première partie cylindrique 13 de l'extrémité mâle de la pièce 10.

La pièce 10 comporte un épaulement 16 qui raccorde la première partie cylindrique 13 au reste de cette pièce.

De même, la pièce 30 comporte un épaulement 36 qui raccorde le premier alésage 33 au reste de cette pièce.

La distance qui sépare l'épaulement 16 de l'extrémité libre 17 de l'extrémité mâle de la pièce 10 est égale ou sensiblement égale à la distance qui sépare l'épaulement 36 de l'extrémité libre 37 de l'extrémité femelle de la pièce 30 de sorte qu'un

assemblage incomplet des pièces 10 et 30 se traduise, en l'absence de tout dépôt de pâte de verre borosilicaté sur les extrémités mâle et femelle de ces pièces, par l'existence de deux jeux longitudinaux 40 et 41 identiques ou quasi identiques entre eux, dont l'un est situé entre l'épaulement 36 et l'extrémité libre de l'extrémité mâle de la pièce 10 tandis que l'autre est situé entre l'épaulement 16 et l'extrémité libre de l'extrémité femelle de la pièce 30.

Comme visible sur la figure 1, les dimensions des différentes parties formant l'extrémité mâle de la pièce 10 et celles des différentes parties formant l'extrémité femelle de la pièce 30 sont choisies de sorte qu'existent, en condition d'assemblage des pièces 10 et 30 et en l'absence de tout dépôt de pâte de verre borosilicaté sur les extrémités mâle et femelle de ces pièces, un premier jeu 42 entre les filets du filetage 14 et du taraudage 34, un deuxième jeu 43 entre la première partie cylindrique 13 et le deuxième alésage cylindrique 35, et un troisième jeu 44 entre la deuxième partie cylindrique 15 et le premier alésage cylindrique 33, les jeux 43 et 44 étant identiques ou quasi identiques entre eux mais étant inférieurs au jeu 42.

Ainsi, le guidage des pièces 10 et 30 s'effectue par l'intermédiaire des première et deuxième parties cylindriques 13 et 15 de l'extrémité mâle de la pièce 10 et des premier et deuxième alésages cylindriques 33 et 35 de l'extrémité femelle de la pièce 30, le filetage 14 et le taraudage 34 servant uniquement de moyens de vissage.

La figure 2 montre le montage entre les extrémités mâle et femelle des deux pièces 10 et 30 d'un assemblage selon un deuxième mode de mise en œuvre du procédé de l'invention qui se distingue de celui illustré sur la figure 1 en ce que l'extrémité mâle de la pièce 10 comprend une deuxième partie conique 18 en lieu et place de la deuxième partie cylindrique 15 tandis que l'extrémité femelle de la pièce 30 comprend un premier alésage conique 38, complémentaire de ladite deuxième partie conique, en lieu et place du premier alésage cylindrique 33.

Ainsi, dans ce montage, les moyens qui initient le guidage des pièces 10 et 30 lors de leur assemblage sont coniques tandis que les moyens qui finissent ce guidage sont cylindriques.

La figure 3 montre le montage entre les extrémités mâle et femelle des deux pièces 10 et 30 d'un assemblage selon un troisième mode de mise en œuvre du procédé de l'invention, qui se distingue du montage illustré sur la figure 1 en ce que l'extrémité mâle 11 de la pièce 10 ne comprend ni partie cylindrique 13 ni partie cylindrique 15 mais seulement un filetage 14, tandis que l'extrémité femelle 33 de la pièce 30 ne comprend ni alésage 33 ni alésage 35 mais seulement un taraudage 34.

Ainsi, dans ce montage, le filetage 14 de l'extrémité mâle de la pièce 10 et le taraudage 34 de l'extrémité femelle de la pièce 30 servent à la fois de moyens de guidage et de vissage.

On se réfère à présent à la figure 4 qui montre le montage entre les extrémités mâle et femelle

des deux pièces 10 et 30 d'un assemblage selon un quatrième mode de mise en œuvre du procédé de l'invention qui, lui, se distingue de celui illustré sur la figure 1 en ce que les pièces 10 et 30 ne se
5 présentent pas sous la forme de tubes mais de tiges et ne comprennent ni conduit 12 pour l'une, ni conduit 32 pour l'autre.

De ce fait, dans ce montage, l'extrémité libre 17 de l'extrémité 11 de la pièce 10 et
10 l'épaulement 36 de la pièce 30 sont tous les deux remplacés par des parois pleines, respectivement 19 et 39.

Hormis cette différence, le montage est identique à celui illustré sur la figure 1.

15 Des exemples concrets de mise en œuvre du procédé de l'invention sont à présent décrits.

Exemple 1 :

On usine deux pièces tubulaires en Si_3N_4 de manière à ce qu'elles présentent la première, une
20 extrémité mâle et la deuxième, une extrémité femelle telles qu'illustrées sur la figure 1 et que les jeux entre ces extrémités soient de 0,4 mm au niveau des moyens de vissage et de 0,05 mm au niveau des moyens de guidage.

25 On prépare, par ailleurs, une première pâte de verre borosilicaté, ou pâte A, en mélangeant une poudre de granulométrie comprise entre 1 et 100 μm d'un verre borosilicaté qui présente une température de travail de 1070°C et un coefficient de dilatation
30 thermique de $3,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, une résine de sérigraphie et de l'isopropanol.

Le mélange de ces constituants et l'homogénéisation de la pâte A sont réalisés par empâtage à l'aide d'un broyeur tricylindre.

Puis, on prépare une deuxième pâte de verre borosilicaté, ou pâte B, de moindre viscosité que la
 5 pâte A également par empâtage au broyeur tricylindre. La viscosité de la pâte B ainsi obtenue est comprise entre 0,16 et 1 Pa.s sous un gradient de cisaillement de 1 à 10 s⁻¹.

10 La composition qualitative et quantitative des pâtes A et B ainsi préparées est résumée dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Constituants	Pâte A	Pâte B
Poudre de verre	78% (m/m)	51% (m/m)
Résine de sérigraphie	12% (m/m)	12% (m/m)
Isopropanol	10% (m/m)	35% (m/m)
Ester phosphorique	---	1,1% (m/m)

15 On recouvre d'une couche de pâte B l'ensemble de la surface externe de l'extrémité mâle de la première pièce par la technique de trempage-retrait. On égoutte la première pièce en position verticale et on la sèche en étuve pendant 30 minutes.

20 Puis, on élimine le surplus de pâte et on visse aussitôt l'extrémité mâle de la première pièce avec l'extrémité femelle de la deuxième pièce mais de façon incomplète pour laisser deux jeux longitudinaux de 3 mm chacun. On comble alors les zones où règnent
 25 ces jeux avec la pâte A au moyen d'une spatule. On

laisse cette pâte sécher naturellement et on en élimine l'excédent par raclage.

On place l'assemblage ainsi obtenu dans un four et on lui fait subir un traitement thermique
5 comprenant :

- une première montée en température, de la température ambiante jusqu'à 600°C, à une vitesse de 0,5°C/minute,
- une deuxième montée en température, de
10 600°C à 940°C, à une vitesse de 5°C/minute,
- un palier à 940°C de 15 minutes,
- une première descente en température, de 940°C à 100°C, à une vitesse de 1°C/minute, et
- une deuxième descente en température, de
15 100°C à la température ambiante, à une vitesse de 20°C/minute.

Après refroidissement, on comble les cavités existant dans le joint en verre (et qui résultent d'une retrait du verre lors du traitement
20 thermique), s'étant formé entre les deux pièces, avec la pâte A au moyen d'une spatule. On laisse cette pâte sécher naturellement, on en élimine l'excédent par raclage et on place de nouveau l'assemblage dans le four où on lui fait subir le même traitement thermique
25 que précédemment.

L'étanchéité du joint en verre borosilicaté ainsi obtenu est satisfaisante pour une utilisation comme compartiment cathodique dans un électrolyseur dévolu à la dissolution électrochimique d'oxydes
30 d'actinides. Il en est de même pour la rectitude et la concentricité de l'assemblage ainsi formé.

Exemple 2 :

On usine trois pièces tubulaires en Si_3N_4 de manière à ce que chacune d'elles présente une extrémité mâle et une extrémité femelle telles qu'illustrées sur la figure 3 et que le jeu soit de 0,6 mm au niveau des moyens de vissage et de 0,2 mm au niveau des moyens de guidage.

On prépare trois pâtes de verre borosilicaté, respectivement A, B et C.

La composition des pâtes A et B est identique à celle des pâtes A et B utilisées dans l'exemple 1 ci-avant.

La pâte C est, elle, obtenue en diluant une fraction de pâte A dans de l'isopropanol de sorte à présenter la composition suivante :

Poudre de verre	72,2% (m/m)
Résine de sérigraphie	11,1% (m/m)
Isopropanol	16,7% (m/m)

Après avoir imprégné l'extrémité mâle des différentes pièces d'acétone, on recouvre d'une couche de pâte B l'ensemble de la surface externe de cette extrémité par la technique de trempage-retrait. On égoutte les pièces en position verticale et on les sèche en étuve pendant 30 minutes.

On recouvre de pâte A l'ensemble de la surface interne de l'extrémité femelle des pièces, préalablement imprégnée d'acétone, à l'aide d'une spatule.

On assemble aussitôt les pièces les unes avec les autres en vissant une extrémité mâle avec une extrémité femelle mais ce vissage est réalisé de façon

incomplète pour laisser entre ces extrémités deux jeux longitudinaux de 1 mm chacun et on nettoie le surplus de pâte. On comble alors les zones où règnent ces jeux avec la pâte C à l'aide d'une seringue. On laisse cette
5 pâte sécher naturellement et on en élimine l'excédent par raclage. On laisse à nouveau sécher naturellement. On comble alors les manques avec la pâte A et on élimine l'excédent par raclage.

On place le tube ainsi formé dans un
10 support réfractaire spécifique qui est lui-même placé, en position verticale, dans un four et on lui fait subir un traitement thermique comprenant :

- une première montée en température, de la température ambiante jusqu'à 50°C, à une vitesse de
15 0,5°C/minute,
- un palier à 50°C d'1 heure,
- une deuxième montée en température, de 50°C à 600°C, à une vitesse de 0,5°C/minute,
- une troisième montée en température, de
20 600°C à 940°C, à une vitesse de 5°C/minute,
- un palier à 940°C de 15 minutes,
- une première descente en température, de 940°C à 100°C, à une vitesse de 1°C/minute, et
- une deuxième descente en température, de
25 100°C à la température ambiante, à une vitesse de 20°C/minute.

Après refroidissement, on comble les cavités existant dans les joints en verre, qui se sont formés entre les pièces, avec la pâte A au moyen d'une
30 spatule. On laisse cette pâte sécher naturellement, on en élimine l'excédent par raclage et on place de

nouveau le tube dans le four où on lui fait subir le même traitement thermique que précédemment.

Là également, l'étanchéité des joints en verre borosilicaté ainsi obtenus est satisfaisante pour
5 une utilisation comme compartiment cathodique dans un électrolyseur dévolu à la dissolution électrochimique d'oxydes d'actinides. Il en est de même pour la rectitude et la concentricité des assemblages ainsi formés.

10 **Exemple 3 :**

On usine quatre pièces tubulaires en Si_3N_4 de manière à ce qu'elles présentent chacune une extrémité mâle et une extrémité femelle telles qu'illustrées sur la figure 1 et que les jeux soient de
15 0,4 mm au niveau des moyens de vissage et de 0,1 mm au niveau des moyens de guidage.

On prépare trois pâtes de verre borosilicaté, respectivement A, B et C, de composition strictement identique à celle des pâtes A, B et C
20 utilisées dans l'exemple 2 ci-avant.

Après avoir imprégné l'extrémité mâle des différentes pièces d'eau puis d'acétone, on recouvre la surface externe de cette extrémité d'une couche de pâte B par la technique de trempage-retrait sauf au niveau
25 de sa première partie cylindrique. On égoutte les pièces en position verticale et on les sèche en étuve pendant 30 minutes.

On recouvre de pâte C le fond du filet de l'extrémité femelle des pièces, que l'on préalablement
30 imprégnée d'eau puis d'acétone, avec une spatule.

On assemble aussitôt les pièces les unes avec les autres en vissant une extrémité mâle avec une extrémité femelle mais ce vissage est réalisé de façon incomplète pour laisser entre elles deux jeux
5 longitudinaux de 1 mm chacun et on nettoie le surplus de pâte. On comble alors les zones où règnent ces jeux avec la pâte C à l'aide d'une seringue. On laisse cette pâte sécher naturellement et on en élimine l'excédent par raclage. On laisse à nouveau sécher naturellement.
10 Les manques sont comblés avec la pâte A et on élimine l'excédent de pâte par raclage.

On place le tube ainsi obtenu dans un support réfractaire spécifique qui est lui-même placé, en position verticale, dans un four et on lui fait
15 subir un traitement thermique identique à celui effectué dans l'exemple 2 ci-avant.

Là également, l'étanchéité des joints en verre borosilicaté ainsi obtenus est satisfaisante pour une utilisation comme compartiment cathodique dans un
20 électrolyseur dévolu à la dissolution électrochimique d'oxydes d'actinides. Il en est de même pour la rectitude et la concentricité des assemblages ainsi formés.

Exemple 4 :

25 On usine quatre pièces tubulaires en Si_3N_4 de manière à ce qu'elles présentent chacune une extrémité mâle et une extrémité femelle telles qu'illustrées sur la figure 2 et que les jeux soient de 0,4 mm au niveau des moyens de vissage et de 0,1 mm au
30 niveau des moyens de guidage.

On prépare trois pâtes de verre borosilicaté, respectivement A, B et C, de composition strictement identique à celle des pâtes A, B et C utilisées dans les exemples 2 et 3 ci-avant à ceci près
5 que la poudre de verre borosilicaté présente dans ces pâtes présente une granulométrie qui est comprise entre 1 et 25 μm .

Après avoir imprégné l'extrémité mâle des différentes pièces d'acétone, on recouvre la surface
10 externe de cette extrémité d'une couche de pâte B par la technique de trempage-retrait sauf au niveau de sa première partie cylindrique. On égoutte les pièces en position verticale et on les sèche en étuve pendant 30 minutes.

15 On recouvre de pâte C le fond du filet de l'extrémité femelle des pièces, que l'on préalablement imprégnée d'acétone, avec une spatule.

On assemble aussitôt les pièces les unes avec les autres en vissant une extrémité mâle avec une
20 extrémité femelle mais ce vissage est réalisé de façon incomplète pour laisser entre elles deux jeux longitudinaux de 0,5 mm chacun et on nettoie le surplus de pâte. On comble alors les zones où règnent ces jeux avec la pâte C à l'aide d'une seringue. On laisse cette
25 pâte sécher naturellement et on élimine l'excédent de pâte par raclage. On laisse à nouveau sécher naturellement. Les manques sont comblés avec la pâte A et on élimine l'excédent par raclage.

On place le tube ainsi obtenu dans un
30 support réfractaire spécifique qui est lui-même placé, en position verticale, dans un four et on lui fait

subir un traitement thermique identique à celui effectué dans l'exemple 2 ci-avant.

Là encore, l'étanchéité des joints en verre borosilicaté ainsi obtenus est satisfaisante pour une
5 utilisation comme compartiment cathodique dans un électrolyseur dévolu à la dissolution électrochimique d'oxydes d'actinides. Il en est de même pour la rectitude et la concentricité des assemblages ainsi formés.

10 **REFERENCES CITEES**

[1] FR-A-2 738 165

[2] FR-A-2 131 571

[3] JP-A-2004/224594

REVENDICATIONS

1. Procédé d'assemblage étanche aux fluides de deux pièces (10, 30) en nitrure de silicium, dont
5 l'une comprend une extrémité mâle (11) et l'autre comprend une extrémité femelle (31), chacune de ces extrémités étant munie de moyens d'assemblage mécanique (14, 34) qui sont propres à coopérer ensemble et qui délimitent entre eux, en condition d'assemblage, un
10 espace (42), lequel procédé comprend :

- l'assemblage desdites pièces par coopération des moyens d'assemblage mécanique des extrémités mâle et femelle ; et

- le comblement de l'espace existant, en
15 condition d'assemblage, entre ces moyens d'assemblage par un joint en verre ;

et est caractérisé en ce que ce comblement comprend :

- l'enduction, avant l'assemblage des
20 pièces, des moyens d'assemblage mécanique de l'une et/ou de l'autre des extrémités mâle et femelle avec une pâte à base d'un verre borosilicaté ;

- l'application aux pièces, après leur assemblage, d'un traitement thermique pour induire la
25 formation dans ledit espace d'un joint en verre borosilicaté, par ramollissement et écoulement du verre borosilicaté présent dans ladite pâte, puis la solidification du joint ainsi formé.

30 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le verre borosilicaté présent dans la pâte à

base de verre borosilicaté est choisi parmi les verres borosilicatés qui présentent :

(1) un coefficient de dilatation thermique de $2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à $5,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20°C et 800°C et, mieux encore, de $3,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à $3,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20°C et 800°C ; et/ou

(2) une température de travail de 900°C à 1300°C et, mieux encore, de 1000°C à 1200°C .

10 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le verre borosilicaté est présent dans la pâte à base de verre borosilicaté sous la forme d'une poudre dispersée dans un liant.

15 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la poudre de verre borosilicaté est constituée de grains dont la taille, telle que déterminée par granulométrie laser, est comprise entre $0,1 \mu\text{m}$ et 1 mm et, mieux encore, entre $1 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$.

20 5. Procédé selon la revendication 3 ou la revendication 4, dans lequel la pâte à base de verre borosilicaté comprend, outre la poudre de verre borosilicaté et le liant, un agent dispersant pour
25 poudres minérales et/ou un solvant.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel la pâte à base de verre borosilicaté comprend en pourcentages massiques :

30 - de 30 à 90% et, mieux encore, de 50 à 80% de poudre de verre borosilicaté ;

- jusqu'à 30% et, mieux encore, jusqu'à 15% de liant ;

- de 0 à 5% et, mieux encore, de 0 à 2% de dispersant pour poudres minérales ; et

5 - de 0 à 50% et, mieux encore, de 15 à 40% de solvant.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pâte à base
10 de verre borosilicaté présente une viscosité, telle que déterminée à température ambiante et au moyen d'un viscosimètre rotatif à gradient de vitesse de cisaillement défini, de 0,01 Pa.s à 100 Pa.s sous un gradient de cisaillement de 1 à 10 s⁻¹.

15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'enduction des moyens d'assemblage mécanique de l'extrémité mâle avec la pâte à base de verre borosilicaté est réalisée par
20 trempage et, mieux encore, par la technique de trempage-retrait.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la pâte à base de verre borosilicaté que l'on
25 utilise pour enduire les moyens d'assemblage mécanique de l'extrémité mâle présente une viscosité, telle que déterminée à température ambiante et au moyen d'un viscosimètre rotatif à gradient de vitesse de cisaillement défini, comprise entre 0,01 Pa.s et 5 Pa.s
30 sous un gradient de cisaillement de 1 à 10 s⁻¹.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les pièces sont assemblées par vissage.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'espace (42) existant entre les moyens d'assemblage mécanique mesure de 0,1 mm à 4 mm de largeur.

10 12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'extrémité mâle ayant une extrémité libre (17) qui, en condition de vissage, fait face à un épaulement (36) que comporte l'extrémité femelle, et l'extrémité femelle ayant une extrémité libre (37) qui, en
15 condition de vissage, fait face à un épaulement (16) que comporte l'extrémité mâle, le vissage est réalisé de manière à conserver entre chacune desdites extrémités libres et l'épaulement qui leur fait face un espace (40, 41) que l'on remplit de pâte à base de
20 verre borosilicaté.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la largeur de l'espace existant entre chacune des extrémités libres des extrémités mâle et femelle et
25 l'épaulement qui leur fait face ne dépasse pas 5 mm.

14. Procédé selon la revendication 12 ou la revendication 13, dans lequel la pâte que l'on utilise pour remplir l'espace existant entre chacune des
30 extrémités libres des extrémités mâle et femelle et l'épaulement qui leur fait face présente une viscosité,

telle que déterminée à température ambiante et au moyen d'un viscosimètre rotatif à gradient de vitesse de cisaillement défini, de 0,01 Pa.s à 5 Pa.s sous un gradient de cisaillement de 1 à 10 s⁻¹.

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le traitement thermique comprend :

– une ou plusieurs montées en température, à une vitesse de 0,1°C/minute à 10°C/minute, avec éventuellement un ou plusieurs paliers isothermes intermédiaires, jusqu'à ce que soit atteinte une température maximale, cette température maximale étant comprise entre 600°C et 1200°C et, mieux encore, entre 600°C et 1000°C ;

– un palier à la température maximale, ce palier étant compris entre 1 minute et 120 minutes et étant idéalement inférieur à 30 minutes ;

– une ou plusieurs descentes en température, à une vitesse de 0,1°C/minute à 5°C/minute, avec éventuellement un ou plusieurs paliers isothermes intermédiaires, jusqu'à ce que soit atteinte une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse du verre borosilicaté de manière à limiter le niveau de contraintes dans ce verre ; et

– une ou plusieurs descentes en température, à une vitesse de 0,1°C/minute à 5°C/minute, jusqu'à ce que soit atteinte la température ambiante.

30

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend de plus le comblement des cavités, qui sont présentes dans le joint en verre obtenu à l'issue du traitement thermique et qui sont accessibles, avec de la pâte à base de verre borosilicaté et l'application aux pièces d'un traitement thermique additionnel, identique au précédent.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chacune des extrémités mâle et femelle comprend des moyens de guidage (13, 15, 33, 35, 18, 38) différents des moyens d'assemblage mécanique, qui sont propres à coopérer ensemble et qui délimitent entre eux, en condition d'assemblage, un espace (43, 44) dont la largeur est inférieure à la largeur de l'espace (42) existant entre les moyens d'assemblage mécanique.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel l'espace existant entre les moyens de guidage mesure de 0,05 mm à 2 mm de largeur.

19. Procédé selon la revendication 17 ou la revendication 18, qui comprend de plus, avant l'assemblage des pièces, l'enduction de tout ou partie des moyens de guidage de l'une et/ou l'autre des extrémités mâle et femelle.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les pièces à assembler sont des pièces traversées par un conduit.

- 5 21. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour la fabrication de membranes électrolytiques destinées à des électrolyseurs dévolus à la dissolution électrochimique d'oxydes d'actinides.

1 / 2

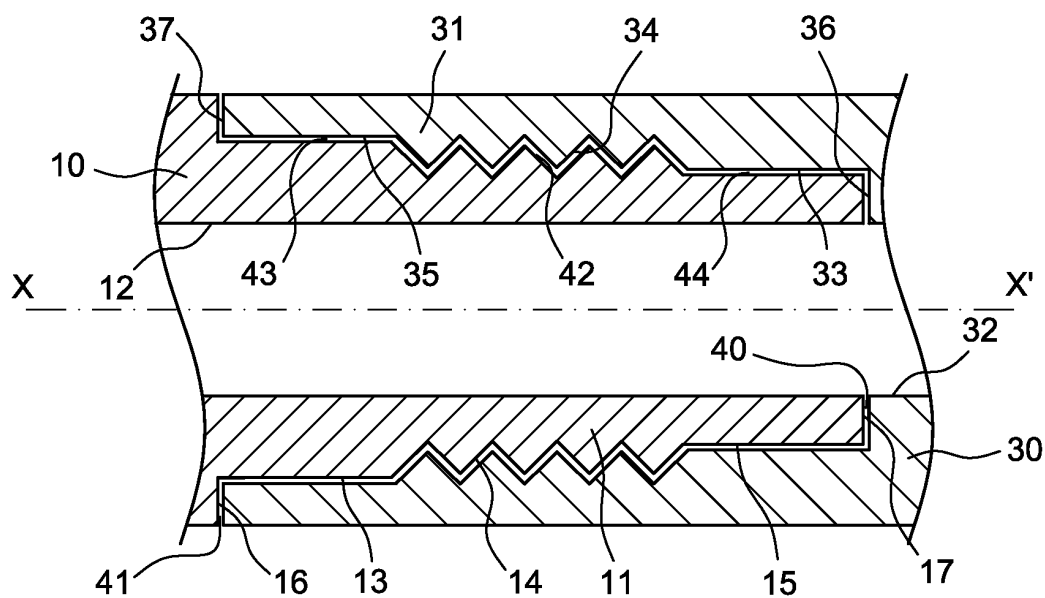


FIG. 1

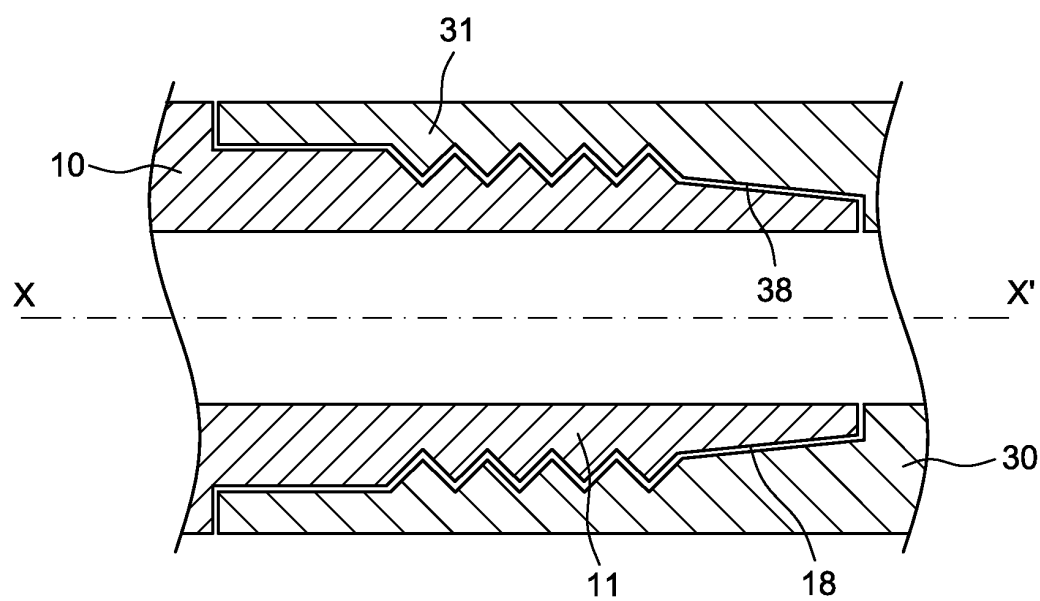


FIG. 2

2 / 2

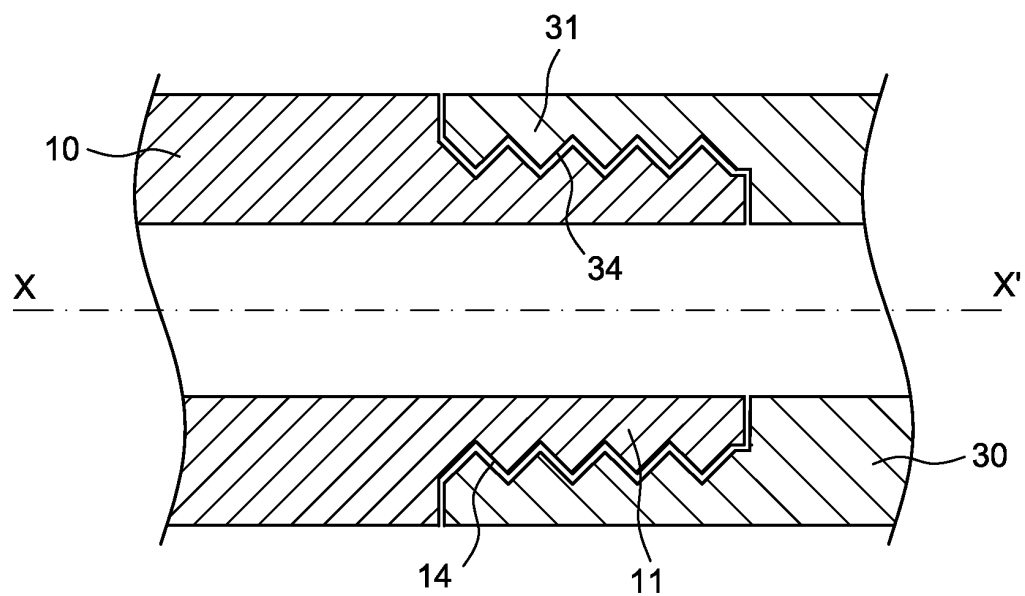


FIG. 3

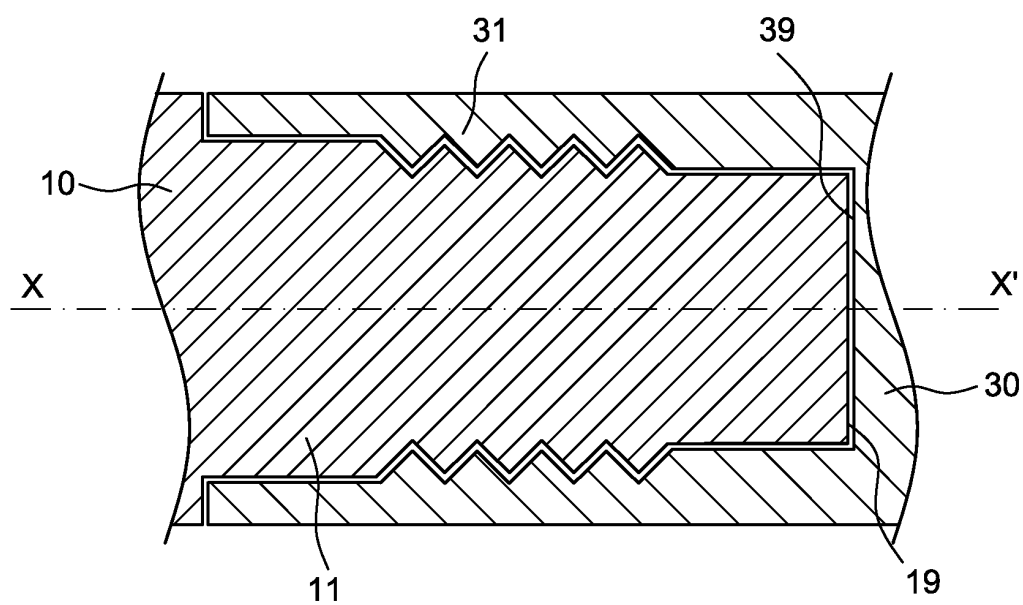


FIG. 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 731307
FR 0958582

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	JP 2004 224594 A (KYOCERA CORP) 12 août 2004 (2004-08-12) * le document en entier *	1-21	C04B37/00
A	US 2003/221854 A1 (NATSUHARA MASUHIRO [JP] ET AL) 4 décembre 2003 (2003-12-04) * figures 2-5 * * tableau XI * * tableau II * * alinéa [0018] - alinéa [0035] *	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C04B B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juillet 2010		Sow, Eve	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0958582 FA 731307

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-07-2010**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2004224594 A	12-08-2004	AUCUN	
US 2003221854 A1	04-12-2003	JP 2003245792 A	02-09-2003