

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 04.05.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.11.10 Bulletin 10/44.

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) : *TECHNIP FRANCE — FR et IFP Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR.*

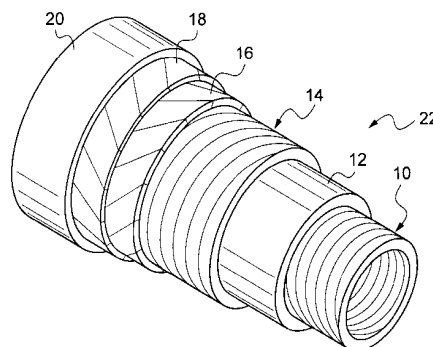
72 Inventeur(s) : DROUES ALAIN et LONGAYGUE
XAVIER.

73 Titulaire(s) : TECHNIP FRANCE, IFP Etablissement
public à caractère industriel et commercial.

74 Mandataire(s) : CABINET FEDIT LORiot.

54 PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE CONDUITE TUBULAIRE FLEXIBLE DE GRANDE LONGUEUR.

57 L'invention concerne un procédé de fabrication d'une conduite tubulaire flexible (22) pour le transport des hydrocarbures, et une conduite ainsi obtenue. Selon ledit procédé: on fournit une gaine de pression étanche (12); on fournit des fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique que l'on écrouit; on enroule à pas long lesdits fils métalliques écrouis autour de ladite gaine de pression (12) pour former une nappe d'armure de traction (16, 18); et, on forme une gaine externe (20) autour de ladite nappe d'armure de traction. Selon l'invention, on écrouit lesdits fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique fournis en réduisant leur section droite d'au moins 35% de manière à obtenir des fils métalliques écrouis présentant une contrainte de rupture supérieure à 1300 MPa, et ensuite on enroule directement lesdits fils métalliques écrouis après l'étape d'écrouissage, par quoi lesdits fils métalliques écrouis conservent leurs propriétés mécaniques après enroulement.



Procédé de fabrication d'une conduite tubulaire flexible de grande longueur

5 La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une conduite flexible sous-marine destinée au transport des hydrocarbures et notamment pour exploiter des gisements présentant une forte teneur en gaz corrosifs, et principalement en hydrogène sulfuré, H_2S et dioxyde de carbone CO_2 . L'invention concerne également une conduite obtenue selon le procédé
10 de fabrication.

 La présente invention vise principalement les conduites flexibles de type non liées ou « unbonded » en langue anglaise, telles que décrites dans les documents normatifs API 17J « Specification for Unbonded Flexible Pipe » et API RB 17B « Recommended Practice for Flexible Pipe » publiés par
15 l'American Petroleum Institute. Elle pourrait cependant aussi s'appliquer aux conduites liées, ou « bonded », ainsi qu'aux ombilicaux.

 Les conduites flexibles comprennent usuellement, de l'intérieur vers l'extérieur, une carcasse interne, une gaine interne d'étanchéité, une voûte de pression, plusieurs nappes d'armures de traction et une gaine de protection
20 externe.

 La carcasse interne a pour fonction principale la reprise des efforts radiaux d'écrasement, par exemple ceux liés à la pression hydrostatique. Elle est réalisée à partir d'un feuillard profilé et enroulé pour agraffer ensemble des spires jointives dudit feuillard. La gaine interne d'étanchéité qui la recouvre est
25 le plus souvent extrudée en matière plastique directement sur la carcasse. Cette gaine a pour fonction le confinement du fluide circulant dans la conduite. Quant à la voûte de pression, elle est formée généralement d'un fil de forme métallique enroulé à pas court en spires jointives autour de la gaine interne d'étanchéité. Elle permet ainsi de reprendre les efforts radiaux liés à la pression
30 du fluide circulant dans la conduite. Les nappes d'armure de traction ont pour fonction la reprise des efforts de traction qui s'exercent sur la conduite. Ces nappes sont constituées de fils d'armure enroulés hélicoïdalement à pas long autour de la voûte de pression. Afin d'équilibrer la structure en torsion, le nombre total de nappes d'armure de traction est généralement pair et les

nappes sont croisées en elles. Ces fils d'armure sont usuellement de section rectangulaire, mais ils peuvent aussi avoir une section cylindrique ou une géométrie complexe de type T, C ou Z. Dans la présente demande le terme « enroulement à pas long » désigne un enroulement hélicoïdal dont l'angle d'hélice, exprimé en valeur absolue, est inférieur à 60°, typiquement compris entre 20° et 55° dans le cas des nappes d'armures de traction. Le terme « enroulement à pas court » désigne quant à lui un enroulement dont l'angle d'hélice est proche de 90° en pratique compris entre 70° et 85°.

Pour les applications à grande profondeur il est nécessaire que les renforts métalliques ou armures de traction, chargés de reprendre les efforts longitudinaux présentent des caractéristiques mécaniques élevées, faute de quoi la structure alourdie par sa grande longueur, s'avère difficile à installer et nécessite un support flottant de production surdimensionné par rapport aux supports traditionnels, ce qui engendre des surcoûts très importants.

Or généralement, dans le cas où ces renforts sont réalisés en acier, acier au carbone ou faiblement allié, l'augmentation des caractéristiques mécaniques se fait au détriment de la résistance à la corrosion, ce qui rend difficile la mise au point d'une conduite flexible destinée à opérer à très grande profondeur, 2000m et plus, et pouvant résister à des hydrocarbures très corrosifs. Les hydrocarbures corrosifs visés sont notamment des hydrocarbures polyphasiques comportant de fortes pressions partielles en H₂S, typiquement 0,5 bar à 5 bar, et/ou en CO₂, typiquement au moins 5 bar. De tels fluides sont généralement très acides, typiquement leur pH est inférieur à 4,5. En outre, leur température peut excéder 90° C.

Le document WO91/16461 décrit une conduite flexible de transport d'hydrocarbures corrosifs comportant du H₂S. La voûte de pression et les armures de traction sont réalisées dans un acier au carbone écroui puis adouci par un traitement thermique de restauration. Cependant, ces aciers présentent des caractéristiques mécaniques insuffisantes pour les applications à grande profondeur, puisque leur limite élastique Re, et leur limite à la rupture Rm sont respectivement de l'ordre de 700 et 850 MPa. Dans la présente demande, les termes « limite élastique », « limite d'élasticité » et « Re » désignent indifféremment la valeur de contrainte au point de transition élastique/plastique. Les termes « limite à la rupture », « contrainte à la rupture » et « Rm »

désignent indifféremment la valeur de contrainte à la rupture. Le terme « corrosion H₂S » désigne quant à lui tout phénomène de dégradation physique en présence d'H₂S en milieu aqueux, notamment la corrosion généralisée, la corrosion par crevasse, la fissuration sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène. Il est divulgué dans le document WO96/28575 une solution similaire destinée à des milieux encore plus corrosifs que ceux visés dans le document précité. La voûte de pression et les armures de traction sont alors réalisées avec un acier au carbone faiblement allié trempé et revenu, ce qui confère à la conduite une meilleure résistance à la corrosion par rapport aux aciers au carbone écrouis et adoucis. Cependant, leurs caractéristiques mécaniques n'en sont pas plus élevées pour autant et leur Re et Rm sont respectivement de l'ordre de 700 MPa et 850 MPa, ce qui ne résout pas le problème des applications à grande profondeur. Quant au document WO 03/074206, il divulgue une conduite flexible comportant des armures en acier plaqué. L'âme des fils d'armure est constituée d'un acier au carbone peu ou pas allié présentant des caractéristiques mécaniques élevées, typiquement un Rm supérieur à 1400 MPa, et une faible résistance à la corrosion. Le revêtement anti-corrosion est réalisé en titane, alliages de titane, inox, nickel ou encore en alliages de nickel. Cette solution permet certes de résoudre le problème des applications en milieu corrosif à grande profondeur, mais il est indispensable que le revêtement ne présente aucun défaut résultant dans une mise à nu locale de l'âme en acier au carbone, ce qui impose des critères de qualité très contraignants. De plus, le procédé d'élaboration de ces fils plaqués est complexe et coûteux.

Les documents WO98/53237, WO99/49259, WO00/66927, WO00/70256, WO02/095281 et US2009/0000683 divulguent des solutions dans lesquelles les armures de traction sont réalisées en matériau composite, notamment à base de fibre de verre ou de carbone. Ces matériaux très légers présentent à la fois une bonne résistance à la corrosion et des caractéristiques mécaniques élevées. Cependant, ces matériaux sont ou bien très coûteux, ou bien sensible à des phénomènes de vieillissement chimique, notamment l'hydrolyse dans le cas des fibres de verre.

Il est divulgué dans le document WO99/42754 une conduite flexible pour utilisation en milieu corrosif comportant d'une part une voûte de pression en

acier résistant à la corrosion H_2S mais présentant des caractéristiques mécaniques moyennes, et d'autre part des armures de traction peu résistantes à la corrosion H_2S mais présentant des hautes caractéristiques mécaniques. Une gaine polymérique étanche est insérée entre la voûte de pression et les armures de façon à éviter que l' H_2S atteigne les armures de traction. L'objet du document WO2005/028198 vise d'ailleurs à perfectionner cette idée d'écran. Ce dernier est constitué d'un feuillard métallique enroulé avec recouvrement puis collé et gainé par un fourreau polymérique. Cet écran arrête plus efficacement la diffusion des gaz que la simple gaine divulguée dans le document WO99/42754. De plus, il peut être disposé directement sur la gaine de pression de façon à protéger à la fois la voûte de pression et les armures de traction. L'objet du document EP0844429 vise à améliorer également cette idée d'écran. Ce dernier est constitué d'une gaine polymérique comportant une charge de produit chimiquement actif, par exemple d'oxyde de zinc, pouvant réagir avec les gaz corrosifs et ainsi les consommer pour éviter leur diffusion à travers la gaine.

Ces solutions utilisant un écran ne sont pas entièrement satisfaisantes, car leur fiabilité repose entièrement sur l'étanchéité et l'efficacité de l'écran. De plus, la mise en œuvre de ces solutions nécessite la mise en place de moyens de drainage de l'annulaire interne situé entre d'une part la gaine interne d'étanchéité et d'autre part l'écran. De tels moyens de drainage, qui sont notamment décrits dans les documents WO 2004/085900 et WO 04/040183, sont complexes et coûteux à mettre en œuvre.

Par ailleurs, il a été aussi imaginé d'utiliser des aciers inoxydables de type Duplex. A cet égard, le document WO2006/097112 décrit une conduite flexible comportant une couche métallique en acier Duplex présentant une faible teneur en nickel, inférieure à 3%. C'est notamment le cas d'un acier Duplex commercialisé par la société Outokumpu et référencé LDX 2101. Cette solution permet de réduire le poids et le coût de la conduite tout en garantissant une bonne résistance à la corrosion. Ce document cite également une autre référence, le Duplex 2205. La couche métallique concernée est prioritairement la carcasse interne, mais le document divulgue aussi l'application de fils de ce matériau aux autres couches de renforts et en particulier aux armures de traction. Ce document n'enseigne rien sur le procédé d'élaboration et sur les

caractéristiques mécaniques des armures en Duplex. La table 2 et les commentaires associés se limitent à montrer que, dans le cas d'une carcasse interne où un fil d'acier est enroulé à pas court, la résistance au « collapse » ou à l'écrasement de la conduite, est nettement améliorée lorsque qu'on utilise un
5 acier Duplex LDX 2101 plutôt qu'un simple inox austénitique du type 316L, et passe de 165 bar à 210 bar. Ce gain sur la résistance au « collapse » n'a rien de surprenant, car les aciers inoxydables Duplex sont réputés avoir des caractéristiques mécaniques nettement plus élevées que celles des inox austénitiques. A titre indicatif, la limite élastique d'un feuillard en acier
10 inoxydable 316L à l'état brut, avant profilage, est d'environ 300 MPa, tandis que la limite élastique d'un feuillard en acier LDX 2101 à l'état brut, avant profilage est d'environ 650 MPa. L'opération de profilage fait certes remonter les caractéristiques mécaniques, mais la limite à la rupture des feuillards Duplex profilés réalisés selon cet art antérieur reste inférieure à 950 MPa.

15 Le document WO 00/00650 divulgue une conduite flexible dont la carcasse interne est réalisée en acier inoxydable écroui avant profilage. L'écrouissage fait remonter les caractéristiques mécaniques du feuillard ce qui permet d'alléger la structure et/ou d'augmenter sa résistance au « collapse ». Les matériaux visés sont principalement les inox austénitiques du type
20 301, 304 et 316 mais ce document cite également les aciers Duplex. Ce document détaille des exemples utilisant des feuillards en aciers 301 et 316L écrouis aux niveaux C850 et C1000 selon la norme EN 10088-2. A l'état C1000, la limite à la rupture de ces matériaux, précisée dans le tableau 17 de cette norme, est de l'ordre de 1000 à 1150 MPa. WO 00/00650 mentionne
25 aussi dans son tableau I un exemple de carcasse interne réalisée avec un feuillard en Duplex écroui à l'état 2B présentant une limite élastique de seulement 720 MPa. On pourra aussi se reporter au tableau 6 de la norme EN 10088-2 qui définit la signification du terme « état 2B ». On notera que la gamme de fabrication de tels feuillards écrouis comporte une étape de
30 traitement thermique après l'étape de laminage à froid. WO 00/00650 ne fournit aucun enseignement sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables écrouis, et en particulier sur la façon dont leur résistance à la corrosion se dégrade avec l'écrouissage.

Aussi, un problème qui se pose et que vise à résoudre la présente invention, est de fournir un procédé de fabrication d'une conduite flexible dont les fils d'armure en acier inoxydable sont non seulement résistants en traction, mais aussi résistant à la corrosion.

5 Dans le but de résoudre ce problème, la présente invention propose, selon un premier aspect, un procédé de fabrication d'une conduite tubulaire flexible pour le transport des hydrocarbures, du type selon lequel : on fournit une gaine de pression étanche et des fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique ; on écrouit lesdits fils métalliques en acier inoxydable
10 austéno-ferritique et on enroule à pas long lesdits fils métalliques écrouis autour de ladite gaine de pression pour former une nappe d'armure de traction ; et ensuite on forme une gaine externe autour de ladite nappe d'armure de traction ; selon l'invention, on écrouit lesdits fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique fournis en réduisant leur section droite d'au moins 35% de
15 manière à obtenir des fils métalliques écrouis présentant une contrainte de rupture supérieure à 1300 MPa, et on enroule directement lesdits fils métalliques écrouis après l'étape d'écrouissage, par quoi lesdits fils métalliques écrouis conservent leurs propriétés mécaniques après enroulement.

Ainsi, selon une caractéristique de l'invention particulièrement
20 avantageuse, on écrouit fortement les fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique en réduisant leur section droite d'au moins 35 % de manière à augmenter fortement leur contrainte à la rupture pour qu'elle atteigne au moins 1300 MPa et ce, au détriment de leur capacité de résistance à la corrosion. Cette réduction de section droite de 35 % correspond à un taux
25 d'écrouissage T d'une même valeur et il est mesuré, comme on l'expliquera plus en détail dans la suite de la description, en faisant la différence des sections droite du fils d'acier avant S_r , et après S_f , réduction et en la rapportant à la section droite du fil avant réduction soit : $T = (S_r - S_f) / S_r$.

De la sorte, grâce à leur résistance à la rupture ces fils métalliques sont
30 susceptibles d'être mis en œuvre pour former des armures de traction destinées à des conduites tubulaires flexibles de grande longueur, lesquelles peuvent alors être suspendues au-dessus de fonds marins de grande profondeur. S'agissant de la résistance à la corrosion, les armures de traction sont en réalité protégées à l'intérieur de l'annulaire de la conduite flexible, entre

la gaine de pression interne et la gaine externe. En effet, la gaine de pression laisse diffuser à travers sa paroi une faible partie des gaz corrosifs qui circule à l'intérieur, comme on l'expliquera ci-après plus en détail. En outre, la gaine externe préserve les armures de traction de l'eau de mer et permet ainsi de limiter la teneur en chlorures et en oxygène au niveau des armures. Les chlorures accentuent généralement la corrosion locale par piqûration, tandis que l'oxygène favorise globalement la corrosion des fils d'acier inoxydable.

Avantageusement, on écrouit lesdits fils d'armure à froid et on ne le leur fait subir aucun traitement thermique d'adoucissement ultérieur, avant de les enrouler à froid pour réaliser des nappes d'armure. Ainsi, on évite la relaxation des réseaux cristallins de l'acier, qui ferait chuter ses caractéristiques mécaniques.

Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, on fournit des fils en acier inoxydable austéno-ferritique comprenant entre 21 et 25 % de chrome et entre 1.5 et 7 % de nickel de manière à pouvoir obtenir sans risque de dégradation, des fils d'acier dont la contrainte à la rupture est supérieure à 1300 MPa dès lors que leur taux d'écrouissage correspond à une réduction de leur section droite d'au moins 35 %. Par ailleurs, on fournit préférentiellement des fils en acier inoxydable austéno-ferritique comprenant entre 0.1 et 0.3 % d'azote, ce qui permet d'augmenter la limite d'élasticité et la résistance à la rupture des fils d'acier en conservant leur ténacité.

Selon un mode de mise en œuvre particulièrement avantageux, on fournit des fils en acier inoxydable austéno-ferritique comprenant entre 21 et 23 % de chrome, entre 4.5 et 6.5 % de nickel et entre 0.1 et 0.2 % d'azote. Ainsi, on peut écrouir des fils avec un taux d'écrouissage de 36 % environ et leur conférer une contrainte à la rupture de 1300 MPa. Avantageusement, ces fils en acier inoxydable austéno-ferritique présentent une dureté Rockwell comprise entre 40 et 48 HRC, par exemple 40. Selon un mode de réalisation particulier, on écrouit lesdits fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique en réduisant leur section droite d'au moins 45 % de manière à obtenir des fils métalliques écrouis présentant une contrainte de rupture supérieure ou égale à 1400 MPa.

Préférentiellement, on enroule en outre au moins un fil métallique en acier au carbone autour de ladite gaine de pression interne pour former une voûte de

pression entre ladite gaine de pression interne et ladite nappe d'armure de traction. De la sorte, et ainsi qu'on l'expliquera ci-après, le H_2S qui diffuse à travers la paroi de la gaine interne de pression est consommé pour former notamment des sulfures de fer, et il ne provoque ainsi pas la corrosion des
5 aciers de la nappe d'armures.

De surcroît, on forme avantageusement une couche intermédiaire polymérique autour de ladite voûte de pression avant d'enrouler à pas long lesdits fils métalliques écrouis, pour interdire le couplage galvanique entre ladite voûte de pression et ladite nappe d'armure de traction. Cette couche
10 intermédiaire est soit réalisée par enroulement hélicoïdal d'une bande, ou bien par extrusion d'une gaine directement sur la voûte de pression.

En outre, selon une autre variante de réalisation de la voûte de pression, on fournit un fil métallique en acier inoxydable Duplex que l'on enroule autour de la gaine de pression interne.

15 Selon un autre aspect, la présente invention concerne une conduite tubulaire flexible pour le transport des hydrocarbures obtenue par le procédé de fabrication tel que décrit ci-dessus.

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite ci-après de modes de réalisation particulier de l'invention, donnés à titre indicatif mais non limitatif en référence à l'unique Figure, sur
20 laquelle est illustrée partiellement une structure de conduite tubulaire flexible obtenue conformément au procédé de l'invention.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une conduite flexible dont les armures de traction sont réalisées en acier inoxydable Duplex
25 fortement écroui. Elle concerne également une conduite réalisée selon un tel procédé.

Les aciers inoxydables Duplex qui sont aussi appelés « aciers inoxydables austéno-ferritiques » doivent leur nom à leur structure double-phase comportant des proportions sensiblement égales en austénite et en
30 ferrite. Ce type d'acier inoxydable combine alors les qualités de ces deux phases : la ductilité et la résilience élevée de l'austénite d'une part, et la haute ténacité et la résistance à la corrosion de la ferrite d'autre part. Les aciers inoxydables Duplex présentent donc à la base de bonnes caractéristiques

mécaniques ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et en particulier la corrosion localisée et la corrosion sous contrainte.

Aussi, ils sont très utilisés dans l'industrie offshore. Leurs qualités reposent sur l'équilibre entre la phase austénitique et la phase ferritique. Lors de leur élaboration et de leur mise en œuvre, il est nécessaire de respecter des règles strictes qui garantiront cet équilibre. L'acier Duplex se solidifie d'abord dans le domaine ferritique puis c'est au cours du refroidissement qu'une partie de la ferrite se transforme en austénite. Le taux de ferrite dans le métal est alors relié directement à la vitesse de refroidissement. Une vitesse de refroidissement trop élevée aboutit à une microstructure avec un taux de ferrite trop élevé. Un surplus de ferrite baisse la résilience et la ductilité. Il est conseillé de choisir un taux de ferrite compris entre 30 et 60 % pour les aciers Duplex et entre 35 et 65 % pour les aciers Super Duplex.

A l'inverse, une vitesse de refroidissement trop lente provoque un agrandissement des grains, la formation de la phase Sigma et des précipitations de nitrites et carbures, ce qui peut réduire considérablement les caractéristiques mécaniques ainsi que la résistance à la corrosion.

En pratique, une microstructure convenable est obtenue par un traitement thermique appelé « recuit » ou « recuit / hypertrempe » ou « annealing » en langue anglaise et qui comporte deux étapes successives : une étape de chauffage du produit à une température de l'ordre de 1000°C à 1300°C et une étape de refroidissement rapide contrôlé, ou hypertrempe. Ce traitement est appliqué après le laminage à chaud et/ou après le façonnage à froid que ce soit du laminage, du tréfilage ou bien de l'étirage.

Le tableau I suivant présente la composition chimique des principaux aciers Duplex :

Tableau I

Catégorie	Grade EN10088	Nom Commercial	%Cr	%Ni	%C	%Mo	%N	PREN
Lean Duplex	1.4162	LDX2101® (Outokumpu)	21.5	1.5	0.03	0.3	0.22	25
Lean Duplex	1.4362	(Outokumpu) 4362 (Ugitech)	23	4	0.02	0.2	0.1	25-26
Lean Duplex		AL2003™ (Allegheny)	21.5	3.7	0.03	1.8	0.17	30
Duplex	1.4462	2205 (Outokumpu) 4462 (Ugitech)	21-23 22	4.5-6.5 5.7	<0.03 0.02	2.5-3.5 3.1	0.1-0.2 0.17	31-38 35
Super Duplex	1.4410	2507 (Outokumpu)	25	7	0.02	4	0.27	42
Hyper Duplex		SAF3207HD (Sandvik)	32	7	<0.03	3.5	0.5	> 50

Grâce à l'addition azote N, qui présente la propriété d'être gammagène, le durcissement structural de l'acier est favorisé par un mécanisme de fine dispersion interstitielle ce qui permet d'augmenter en outre la limite d'élasticité et la résistance à la rupture sans dégrader la ténacité.

La résistance à la corrosion localisée par piquûre et crevasse notamment vis-à-vis des chlorures, est également améliorée. Elle est généralement approchée par le calcul du PREN, acronyme de « Pitting Resistance Equivalence Number » en langue anglaise ou indice de piquûration, à partir de la formule empirique suivante : $PREN = (Cr\%) + 3.3 (Mo\%) + 16 (N\%)$. Aussi, plus la valeur du PREN est grande, meilleure est la résistance à la corrosion par piquûre. Ceux des Duplex ayant une valeur de PREN comprise entre 40 et 50 sont appelés « Super Duplex ». Ceux ayant une valeur de PREN supérieure à 50 sont appelés « Hyper Duplex ». Les Duplex appauvris en molybdène et/ou nickel ayant une valeur de PREN inférieure ou égal à 30 sont appelés « Lean Duplex ». En règle générale, le prix des Duplex est une fonction croissante de leur PREN, les moins chers étant les « Lean Duplex » et les plus chers les « Hyper Duplex ».

Outre leur bonne résistance à la corrosion localisée, les aciers Duplex sont aussi réputés pour leur bonne résistance à la corrosion sous contrainte

dans des milieux aqueux comportant de fortes concentrations en H₂S et en chlorures. Le tableau II suivant présente les caractéristiques mécaniques minimales des aciers Duplex à l'état recuit dit « annealed » en langue anglaise.

5 Tableau II

Catégorie	Grade EN 10 088	Grade UNS	Nom commercial	Re MPa	Rm (MPa)	Allongement (%)
Lean Duplex	1.4162	S32101	LDX 2101® (Outokumpu)	480	700	38
Lean Duplex	1.4362	S32304	2304 (Outokumpu) 4362 (Ugitech)	450	670	40
Lean Duplex		S32003	AL 2003™ (Allegheny)	520	720	40
Duplex	1.4462	S31803	2205 (Outokumpu) 4462 (Ugitech)	510	750	35
Super Duplex	1.4410	S32750	2507 (Outokumpu)	560	830	35
Hyper Duplex		S33207	SAF 3207 HD (Sandvik)	700	950	25

En règle générale, les Super Duplex et surtout les Hyper Duplex sont ceux qui ont les meilleures caractéristiques mécaniques et aussi, le coût le plus élevé. Dans le cas où le produit a été façonné à froid, le traitement de recuit est
10 usuellement appliqué au final après façonnage à froid, que ce soit pour les produits plats de type tôles ou bandes, ou bien pour les produits longs tels que les fils ou les profils. Le tableau II ci-dessus correspond à ce cas.

Les documents normatifs envisagent cependant des cas, plus rares, où un tel traitement de recuit n'est pas effectué après le façonnage à froid. Dans
15 ce cas, ce traitement doit évidemment être effectué en amont, par exemple après le laminage à chaud. On se reportera par exemple au tableau 6 de la norme EN 10088-2 relative aux produits plats et où le seul cas portant l'abréviation 2H concerne une tôle laminée à froid écrouie pour laquelle aucun traitement thermique n'a été appliqué en fin de transformation. Dans le cas des
20 produits longs, on pourra se reporter au tableau 7 de la norme EN 10088-3 dans laquelle il est envisagé des matériaux à l'état 2H correspondant à des situations similaires pour les aciers à ressort.

Dans le contexte de la présente invention, l'expression « Duplex écroui » désigne un produit en acier inoxydable Duplex ayant subi après laminage à
25 chaud un façonnage à froid du type laminage et/ou tréfilage et/ou étirage, et

n'ayant subi au final aucun traitement de recuit. Ceci correspond à l'état 2H de la norme précitée ou « cold worked condition ».

Dans le cas de fils d'armure de traction, deux procédés principaux sont envisagés. Pour les produits sidérurgiques issus de la filière produits longs, on prévoit le laminage à froid et/ou le tréfilage à froid d'un fil rond approvisionné à l'état recuit. Le fil ne subit ensuite aucun traitement thermique après le laminage et/ou le tréfilage. Quant aux produits issus de la filière produits plats, on fournit des tôles laminées à froid à l'état 2H, puis on refend ces tôles par un procédé ne provoquant pas d'échauffement, par exemple par découpe au jet d'eau, pour les mettre à la largeur souhaitée. Une autre possibilité est d'approvisionner des tôles épaisses laminées à chaud et recuites, puis de refendre ces tôles en bandes et enfin de laminier à froid ces bandes. Dans tous les cas, aucun traitement thermique n'est effectué après l'étape finale de laminage ou de tréfilage à froid.

S'agissant plus particulièrement de l'écrouissage des fils d'acier inoxydable austéno-ferritique, une caractéristique importante de l'invention, réside en ce qu'il est réalisé à froid après recuit et avec un taux important. Ce taux d'écrouissage T est mesuré par la différence des sections droite du fils d'acier avant S_r et après S_f l'ultime étape de façonnage à froid et rapporté à la section droite du fil avant façonnage soit : $T = (S_r - S_f) / S_r$. S_r désigne la section droite du fil en sortie de traitement de recuit (« annealing » en langue anglaise) et avant façonnage à froid. S_f désigne la section droite du fil fini après façonnage à froid. Le calcul de T ne prend donc en compte que l'écrouissage effectué après le recuit.

Le tableau III ci-dessous présente deux exemples de fils en acier inoxydable Duplex écroui :

Tableau III

Section après recuit	Section finie après laminage à froid	Taux d'écrouissage T	Grade de Duplex	Dureté HRc du produit fini	Contrainte à la rupture (Rm) du produit fini
Rond de diamètre 8,5mm	Rectangle 12mm x 3mm	37%	2304	43	1400 MPa
Rond de diamètre 9,5mm	Rectangle 13,3mm x 3,4mm	36%	2205	40	1300 MPa

Dans le cas de l'acier inoxydable Duplex 2205 présenté dans la dernière ligne du tableau III et également dans le tableau II, un laminage à froid avec un taux d'écrouissage T de l'ordre de 36% permet d'augmenter fortement la contrainte à la rupture Rm du fil d'acier car, elle est portée de 750 MPa après recuit à 1300 MPa après laminage à froid, soit un gain de 80%. S'agissant de l'acier Duplex 2304, le gain dépasse 100%, puisque la contrainte à la rupture est portée de 670 MPa à 1400 MPa.

Les taux d'écrouissage de ces deux exemples de fils d'acier Duplex sont supérieurs ou égaux au taux d'écrouissage minimal requis pour réaliser une conduite tubulaire flexible conforme à l'invention, puisque leur valeur de contrainte à la rupture est respectivement de 1300 MPa et 1400 MPa.

L'écrouissage des aciers inoxydables pour élever leur limite à la rupture Rm, est une pratique connue et répertoriée dans les documents normatifs EN 10088-2 et EN 10088-3. Cependant, la norme EN 10088-2 relative aux tôles, bandes et feuillards, ne cite aucun Duplex fortement écroui, ce mode d'élaboration semblant être principalement réservé aux aciers inoxydables austénitiques (voir le tableau 18). En revanche, la norme EN 10088-3 relative aux fils d'acier inoxydable, et notamment à ceux utilisés pour fabriquer des ressorts, mentionne à la table B.4 de l'annexe B, pour l'état C1400, des fils de diamètre inférieur à 6 mm en acier Duplex 2205 fortement écroui et présentant une limite élastique de l'ordre de 1400 MPa.

Toutefois, de tels fils fortement écrouis sont destinés à la réalisation des ressorts et n'ont jamais été prévus ni même envisagés pour réaliser des fils

d'armure de conduite flexible sous-marine. Car en effet, il est bien connu que la résistance à la corrosion des aciers Duplex se dégrade lorsque ces derniers sont soumis à un écrouissage à froid important, et c'est d'ailleurs la raison pour laquelle ces matériaux sont usuellement utilisés à l'état recuit. Aussi, l'invention réside dans la mise en œuvre de ces fils d'acier inoxydable fortement écroui, à un taux supérieur à 35%, pour former des fils d'armure de traction.

De façon particulièrement surprenante, ces fils résistent suffisamment à la corrosion pour pouvoir être utilisés en tant que fils d'armure de traction de conduites flexibles transportant des hydrocarbures très corrosifs.

De plus, la solution naturelle pour augmenter les caractéristiques mécaniques des fils d'acier inoxydable sans dégrader la résistance à la corrosion est plutôt de choisir des aciers de plus haute gamme dans la famille des aciers Duplex, c'est-à-dire de choisir des Super ou des Hyper Duplex.

Enfin, la norme de référence utilisée par l'homme du métier, à savoir la norme NACE MR0175/ISO 15156 à laquelle renvoie la norme API RP 17B au paragraphe « Materials – Unbonded Pipe – Pressure and Tensile Armor Layers », recommande, notamment dans la table A.25, de ne pas dépasser une dureté de 36 HRc pour les Duplex écrouis devant être utilisés en milieu corrosif. Or, il s'avère qu'une dureté de 36 HRc correspond approximativement à une valeur de contrainte à la rupture R_m de 1200 MPa. Par conséquent, l'homme du métier a dû vaincre un préjugé technique pour envisager d'utiliser des Duplex écrouis présentant une valeur de contrainte à la rupture R_m supérieure à 1400 MPa et une dureté supérieure à 43HRc.

On se référera à l'unique figure pour décrire une conduite flexible obtenue conformément à l'invention. On décrira la structure de la conduite, de l'intérieur vers l'extérieur. Ainsi, selon un premier mode de réalisation de la conduite tubulaire, on forme une carcasse constituée d'un enroulement métallique agrafé permettant d'empêcher l'écrasement (« collapse » en langue anglaise) de la conduite sous l'effet de la pression externe. Ensuite, on réalise une gaine étanche de pression interne en matière plastique que l'on extrude autour de la carcasse. Cette gaine étanche de pression interne est notamment résistante à l'action chimique de l'hydrocarbure transporté. On enroule ensuite en hélice à pas court un fil métallique de forme autour de la gaine interne pour constituer une voûte de pression apte à résister

principalement à la pression du fluide qui circule à l'intérieur de la gaine de pression interne 12.

De plus, on fournit une pluralité de fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique comprenant par exemple entre 21 et 23 % de chrome, entre 5 4.5 et 6.5 % de nickel et entre 0.1 et 0.2 % d'azote. Ces fils métalliques sont écrouis à froid avec un taux d'écrouissage supérieur à 35 %. Un tel taux d'écrouissage leur confère une valeur de contrainte à la rupture supérieure à 1300 MPa.

Ladite pluralité de fils métalliques, est divisée en deux groupes 10 sensiblement égaux de fils métalliques. Les fils d'un premier groupe sont enroulés à pas long et côte à côte autour de ladite gaine de pression par exemple avec un angle compris entre 25° et 35° avec l'axe de la conduite pour former une première nappe d'armures 16, tandis que les fils du second groupe sont également enroulés à pas long et côte à côte avec un angle sensiblement 15 égal mais en sens inverse pour former une seconde nappes d'armures de traction 18 croisée avec la première. Enfin, on forme une gaine externe de protection et d'étanchéité 20 autour de ladite seconde nappe d'armure de traction 18, par exemple par extrusion d'un polymère de manière à obtenir une conduite tubulaire flexible 22.

20 Les armures de traction sont en réalité logées dans l'annulaire de la conduite flexible 22, entre la gaine de pression interne 12 et la gaine externe 20 et sont donc relativement protégées. Un premier effet surprenant est l'importance de la protection assurée par la gaine de pression 12. En effet, même si la gaine de pression interne 12 laisse diffuser une partie des gaz 25 corrosifs, il s'avère qu'elle limite fortement leur passage. Ainsi, par exemple, lorsque la pression partielle en H_2S au centre de la conduite est de 2 bars, celle-ci est inférieure à 0,2 bar dans l'annulaire.

En outre, un deuxième effet inattendu est celui de la gaine externe 20. Il s'avère en effet que la gaine externe 20 a à la fois un effet favorable et un effet 30 défavorable, mais que de façon surprenante l'effet favorable l'emporte. L'effet favorable est de limiter/empêcher le contact avec l'eau de mer et donc de limiter la teneur en chlorures et en oxygène au niveau des armures. L'effet défavorable est de freiner l'évacuation vers l'eau de mer des gaz corrosifs ayant diffusé à travers la gaine de pression 12, de telle sorte qu'une partie de

ceux-ci reste piégée dans l'annulaire. S'il n'y avait pas de gaine externe 20 et si l'eau de mer était brassée entre les armures de traction, le problème de corrosion acide ou fragilisation par l' H_2S ne se poserait plus, mais il faudrait utiliser de façon classique des aciers Duplex haut de gamme, Super Duplex ou
5 Hyper Duplex, pour résister correctement à la corrosion par piquûre provoquée notamment par les chlorures. Or, il s'avère que, de façon surprenante, les aciers Duplex fortement écrouis résistent mieux aux gaz acides ayant diffusé à travers la gaine de pression 12, qu'à une immersion totale en eau de mer aérée et brassée.

10 De plus, un troisième effet technique favorable intervient dans le cas particulier où la conduite tubulaire flexible 22 comporte, comme cela est le cas sur la figure précitée, une voûte de pression 14 constituée de fils en acier au carbone non allié ou faiblement allié, enroulés hélicoïdalement à pas court entre d'une part la gaine interne de pression 12 et d'autre part les nappes
15 d'armures de traction 16, 18 en acier Duplex fortement écroui. Cet effet surprenant, qui résulte du fort confinement dans l'espace annulaire et de la consommation d'une part importante du H_2S par réaction avec l'acier au carbone, diminue fortement les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène auxquels doivent résister les armures de traction en acier Duplex fortement
20 écroui. De nombreux travaux ont été nécessaires pour mettre en évidence ce phénomène. Les termes « acier au carbone » (« carbon steel » en langue anglaise) et « acier faiblement allié » (« low alloy steel » en langue anglaise) sont définis notamment dans la norme européenne EN 10027. Des exemples d'aciers au carbone et d'acier faiblement alliés pouvant convenir pour réaliser la
25 voûte de pression 14 sont décrits dans les documents WO91/16461 et WO96/28575. On peut en particulier citer les exemples de l'acier non allié FM35 et des aciers faiblement alliés 32C1 et 30CD4, tous les trois définis selon la normalisation française AFNOR.

30 L'espace annulaire est principalement rempli de fils métalliques avec un très grand confinement. Il y a donc dans l'annulaire une très grande surface de métal rapportée au faible volume interstitiel. De plus, le phénomène de diffusion des gaz corrosifs à travers la gaine de pression 12 est lent et les débits concernés faibles. Par suite, le faible débit de H_2S ayant diffusé se trouve au niveau de la voûte de pression 14 en présence d'une très grande

surface active d'acier au carbone, si bien qu'une grande partie du H_2S est consommée par réaction avec cet acier pour former des produits de corrosion du type sulfure de fer. Grâce à ce phénomène, le débit de H_2S résiduel atteignant les fils d'armure de traction en acier Duplex fortement écroui des nappes d'armures 16, 18 est extrêmement faible, quasiment 100 fois plus faible que celui correspondant au cas où l'annulaire ne comporte aucune couche métallique en acier au carbone. Cet effet favorable permet en pratique d'utiliser des aciers Duplex fortement écrouis de gamme basse ou moyenne, par exemple de type « Lean Duplex » tel que répertorié dans le tableau II ci-dessus, ou dans les cas plus sévère l'acier Duplex 2205, ce qui permet de réduire les coûts de réalisation des conduites. Le phénomène de corrosion galvanique entre d'une part la voûte de pression 14 en acier au carbone, et d'autre part les armures en acier Duplex est négligeable dans la plupart des applications. Dans les cas les plus sévères, pour éviter ce problème, une couche intermédiaire polymérique du type gaine ou bande enroulée peut être insérée entre la voûte de pression 14 et les nappes d'armures 16, 18.

Selon un autre mode de réalisation non représenté, la conduite 22 ne comporte aucune voûte de pression, et les fils d'armure de traction sont alors généralement enroulés avec un angle voisin de 55° de façon à pouvoir reprendre convenablement les contraintes liées à la pression du fluide transporté. Dans ce cas, il est préférable de réaliser les fils d'armure de traction avec un Duplex de gamme moyenne ou élevée, notamment le Duplex 2205 ou le Super Duplex type 2507.

Par ailleurs, il est aussi prévu, selon encore un autre mode de réalisation, de réaliser la voûte de pression 14 avec des fils en acier inoxydable ou en Duplex classique peu ou pas écroui.

Avantageusement, le taux d'écrouissage T des fils d'armure de traction est inférieur à 75%, faute de quoi d'une part la résistance à la fragilisation hydrogène devient trop faible, et d'autre part l'allongement à la rupture devient lui aussi insuffisant. Ce dernier doit rester supérieur à 5% pour permettre l'opération d'enroulement hélicoïdal des fils.

Le mode d'écrouissage a une grande importance. Un écrouissage en traction pure parallèlement à l'axe du fil ne permet pas d'augmenter suffisamment les caractéristiques mécaniques. Le meilleur mode d'écrouissage

est l'aplatissement par laminage entre deux galets. A taux égal d'écrouissage, c'est le mode qui semble fournir le meilleur gain de caractéristiques mécaniques.

Le taux d'écrouissage T varie entre 35% et 75%, avantageusement entre
5 45% à 65%. La contrainte à la rupture en traction Rm du fil fini varie entre 1300 MPa et 1600 MPa, et plus avantageusement est de 1400 MPa. La dureté du fil fini varie elle, entre 40HRc et 48HRc, avantageusement 44 HRc.

Concernant le choix de la nuance d'acier, le Lean Duplex portant la
référence LDX 2101 et répertorié dans le tableau II, bien que très économique
10 car ne contenant que très peu de nickel, présente l'inconvénient d'être assez sensible à la corrosion par crevasse pouvant être initiée en cas d'inondation de l'annulaire par de l'eau de mer suite à une déchirure accidentelle de la gaine externe de la conduite flexible. Il en est de même pour le Lean Duplex portant la référence 2304 et répertorié dans le tableau II. Ces matériaux sont donc
15 réservés aux applications dans lesquelles ce risque de déchirure peut être évité par d'autres moyens, notamment par des moyens de renforcement ou de protection de la gaine externe. En revanche, la nuance d'acier portant la référence 2205 dans le tableau II résiste quant à elle de façon satisfaisante à ce type de corrosion. Elle ne devient sensible à la corrosion par crevasse que
20 lorsque la température dépasse 50°C, ce qui est rare dans l'annulaire d'une conduite flexible. Aussi, cette nuance d'acier constitue un bon choix pour réaliser des fils d'armure écroui selon l'invention.

Pour les applications à haute température, il est avantageux d'utiliser des aciers Super Duplex écrouis de type 2507.

25 On pourrait aussi réaliser les fils d'armure de traction avec d'autres nuances d'acier inoxydable fortement écroui, notamment avec des aciers inoxydables austénitiques, super-austénitiques ou base nickel. Cependant, ces aciers sont nettement moins performants ou plus coûteux que les aciers Duplex. Ainsi, les aciers inoxydables austénitiques ont des caractéristiques
30 mécaniques nettement plus basses que les Duplex, et doivent donc être nettement plus écrouis que les Duplex pour atteindre un Rm supérieur à 1300 MPa, ce qui réduit leur ductilité et leur résistance à la fragilisation par l'hydrogène. En outre, les aciers inoxydables super-austénitiques, notamment ceux comportant de l'ordre de 6% de molybdène, et les aciers inoxydables

base nickel comportant plus de 30% de nickel présentent l'inconvénient d'être très coûteux en raison principalement de leur forte teneur en nickel.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une conduite tubulaire flexible (22) pour le transport des hydrocarbures, du type selon lequel :

- 5 - on fournit une gaine de pression étanche (12) ;
 - on fournit des fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique ;
 - on écrouit lesdits fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique ;
 - on enroule à pas long lesdits fils métalliques écrouis autour de ladite gaine de pression (12) pour former une nappe d'armure de traction (16, 18) ; et,
10 - on forme une gaine externe (20) autour de ladite nappe d'armure de traction ;

 caractérisé en ce qu'on écrouit lesdits fils métalliques en acier inoxydable austéno-ferritique fournis en réduisant leur section droite d'au moins 35% de manière à obtenir des fils métalliques écrouis présentant une contrainte de
15 rupture supérieure à 1300 MPa, et en ce qu'on enroule directement lesdits fils métalliques écrouis après l'étape d'écrouissage, par quoi lesdits fils métalliques écrouis conservent leurs propriétés mécaniques après enroulement.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que qu'on écrouit lesdits fils d'armure à froid.

20 3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que qu'on fournit des fils en acier inoxydable austéno-ferritique comprenant entre 21 et 25 % de chrome et entre 1.5 et 7 % de nickel.

4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que qu'on fournit des fils en acier inoxydable austéno-
25 ferritique comprenant entre 0.1 et 0.3 % d'azote.

5. Procédé de fabrication selon la revendication 3 et 4, caractérisé en ce que qu'on fournit des fils en acier inoxydable austéno-ferritique comprenant entre 21 et 23 % de chrome, entre 4.5 et 6.5 % de nickel et entre 0.1 et 0.2 % d'azote.

30 6. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que qu'on fournit des fils en acier inoxydable austéno-ferritique présentant une dureté Rockwell comprise entre 40 et 48 HRc.

7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on écrouit lesdits fils métalliques en acier inoxydable

austéno-ferritique fournis en réduisant leur section droite d'au moins 45 % de manière à obtenir des fils métalliques écrouis présentant une contrainte de rupture supérieure ou égale à 1400 MPa.

8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1
5 à 7, caractérisé en ce qu'on enroule en outre au moins un fil métallique en acier au carbone autour de ladite gaine de pression interne (12) pour former une voûte de pression (14) entre ladite gaine de pression interne et ladite nappe d'armure de traction (16, 18).

9. Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé en ce
10 que qu'on forme une couche intermédiaire polymérique autour de ladite voûte de pression (14) avant d'enrouler à pas long lesdits fils métalliques écrouis, pour interdire le couplage galvanique entre ladite voûte de pression (14) et ladite nappe d'armure de traction (16, 18).

10. Procédé de fabrication selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en
15 ce que qu'on fournit un fil métallique en acier inoxydable Duplex pour former ladite voûte de pression (14).

11. Conduite tubulaire flexible pour le transport des hydrocarbures obtenue par le procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

1/1

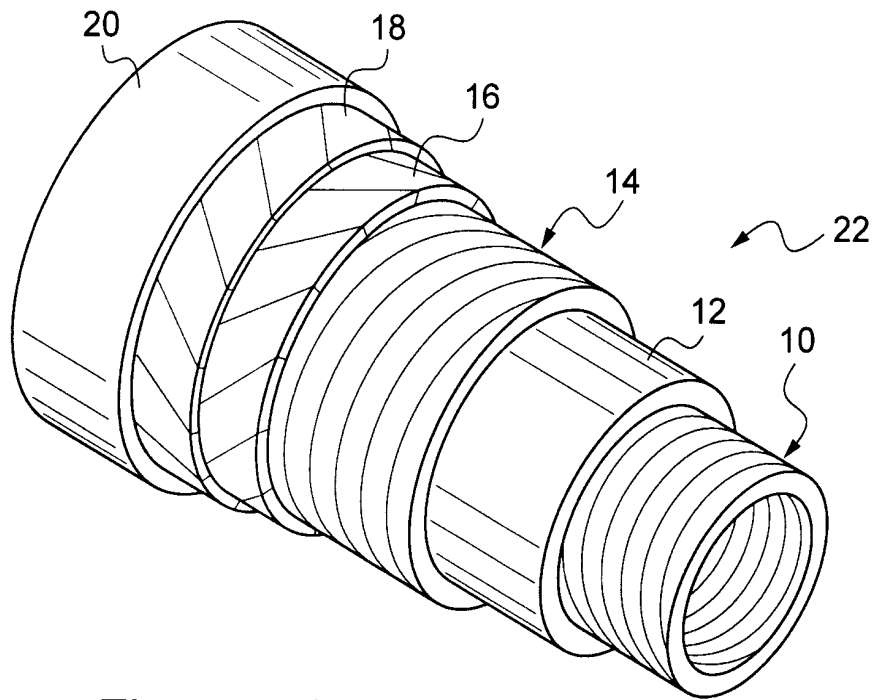


Figure unique



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 721077
FR 0902149

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		
Y,D	WO 2006/097112 A2 (NKT FLEXIBLES IS [DK]; GUDME JONAS [DK]) 21 septembre 2006 (2006-09-21) * page 3, ligne 29 - page 5, ligne 15 * * page 9, ligne 9 - ligne 30 * * page 14, ligne 15 - page 15, ligne 27 * * figures 1,2 *	1-11	F16L11/16 F16L58/00
Y	WO 2006/042939 A1 (TECHNIP FRANCE [FR]; COUTAREL ALAIN [FR]; BECTARTE FABRICE [FR]) 27 avril 2006 (2006-04-27) * page 7, ligne 11 - page 8, ligne 4 * * page 10, ligne 1 - ligne 19 * * page 11, ligne 6 - ligne 10 * * revendications 1,7 * * figures *	1-11	
A	US 5 407 744 A (MALLEN HERRERO JOSE [FR] ET AL) 18 avril 1995 (1995-04-18) * colonne 1, ligne 1 - colonne 2, ligne 57 * * colonne 3, ligne 11 - ligne 26 * * colonne 9, ligne 60 - ligne 68 * * figures 1-3 *	1-2,6, 8-9,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) F16L
A,D	WO 00/00650 A1 (COFLEXIP [FR]; DUPOIRON FRANCOIS [FR]) 6 janvier 2000 (2000-01-06) * page 2, ligne 23 - ligne 29 * * page 4, ligne 9 - ligne 32 * * page 8, ligne 17 - page 9, ligne 3 * * tableau 1 *	1-2,8-9, 11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 février 2010		Dekker, Derk	
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 0902149 FA 721077

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 **19-02-2010**

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
WO 2006097112 A2	21-09-2006	EP 1929058 A2 US 2009218093 A1	11-06-2008 03-09-2009
WO 2006042939 A1	27-04-2006	AU 2005296943 A1 BR PI0516229 A EP 1805443 A1 FR 2877069 A1 US 2009050228 A1	27-04-2006 26-08-2008 11-07-2007 28-04-2006 26-02-2009
US 5407744 A	18-04-1995	AUCUN	
WO 0000650 A1	06-01-2000	AU 748549 B2 AU 4269199 A BR 9904918 A EP 1185716 A1 FR 2780482 A1 NO 995411 A OA 11234 A US 6282933 B1	06-06-2002 17-01-2000 16-04-2002 13-03-2002 31-12-1999 22-02-2000 26-05-2003 04-09-2001