

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 mars 2005 (10.03.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/021818 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C22F 1/18**,
C22C 16/00

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BARBERIS, Pierre** [FR/FR]; 309, chemin des Cèdres, F-73400 UGINE (FR). **SIMONOT, Claude** [FR/FR]; 41, rue St Barthélémy, F-61300 L'AIGLE (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/001923

(74) Mandataires : **NEYRET, Daniel** etc.; CABINET LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS CEDEX 09 (FR).

(22) Date de dépôt international : 20 juillet 2004 (20.07.2004)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

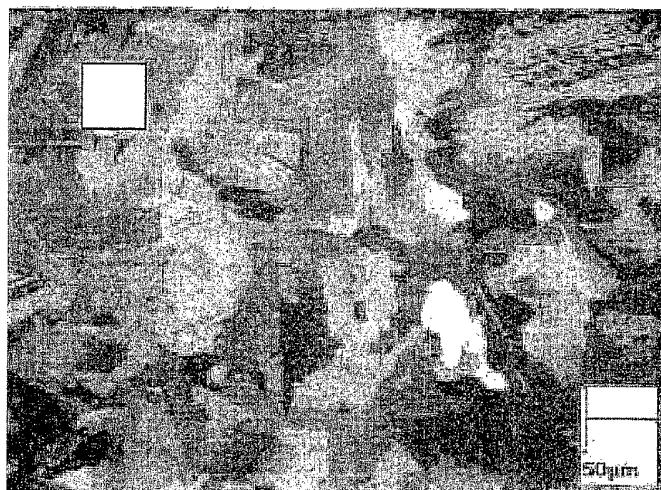
03 09474 31 juillet 2003 (31.07.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COMPAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM CEZUS** [FR/FR]; Tour Areva, 1, place de la Coupole, F-92400 COURBEVOIE (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A FLAT ZIRCONIUM ALLOY PRODUCT, RESULTING FLAT PRODUCT AND FUEL ASSEMBLY COMPONENT FOR NUCLEAR POWER PLANT REACTOR MADE FROM SAID FLAT PRODUCT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN PRODUIT PLAT EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM, PRODUIT PLAT AINSI OBTENU ET ELEMENT D'UN ASSEMBLAGE COMBUSTIBLE POUR REACTEUR DE CENTRALE NUCLEAIRE REALISE A PARTIR DE CE PRODUIT PLAT



WO 2005/021818 A1

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a flat zirconium alloy product, characterized in that it consists in: preparing a zirconium alloy ingot containing at least 95 % of zirconium; shaping said alloy to obtain a flat product; subjecting said product to a hardening treatment β to obtain an acicular structure; subjecting said product to a single-pass rolling treatment without intermediate annealing, between room temperature and 200 °C, with a reduction rate between 2 and 20 %; and subjecting said flat product to an annealing treatment α or $\alpha + \beta$ between 500 and 800 °C for 2 minutes to 10 hours. The invention also concerns the resulting flat zirconium alloy product, and a fuel assembly component for a nuclear power plant reactor obtained by shaping said product.

[Suite sur la page suivante]



PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** Procédé de fabrication d'un produit plat en alliage de zirconium, caractérisé en ce que : - on élabore un lingot d'alliage de zirconium contenant au moins 95% de zirconium ; - on le met en forme pour obtenir un produit plat ; - on le soumet à une trempe β en vue de l'obtention d'une structure aciculaire ; - on le soumet à un laminage en une seule séquence sans recuit intermédiaire, entre la température ambiante et 200°C, avec un taux de réduction entre 2 et 20% ; - et on soumet ledit produit plat à un traitement de recuit α ou $\alpha + \beta$ entre 500 et 800°C pendant 2 minutes à 10 heures. Produit plat en alliage de zirconium ainsi obtenu, et élément d'un assemblage combustible pour réacteur de centrale nucléaire obtenu par sa mise en forme.

Procédé de fabrication d'un produit plat en alliage de zirconium,
produit plat ainsi obtenu et élément d'un assemblage combustible pour réacteur
de centrale nucléaire réalisé à partir de ce produit plat.

5 L'invention concerne la fabrication de produits plats en alliage de zirconium, à partir desquels on fabrique notamment des pièces utilisées dans les assemblages combustibles pour réacteurs de centrales nucléaires à eau légère.

10 Les pièces entrant dans la constitution des assemblages combustibles pour réacteurs de centrales nucléaires à eau légère, notamment des réacteurs à eau bouillante, et qui doivent avoir une faible capacité d'absorption des neutrons, sont réalisées en un alliage de zirconium pouvant contenir également, entre autres, des éléments tels que Nb, Sn, Fe, Cr et Ni à des teneurs significatives. Les classes d'alliages dits « Zircaloy 2 » et « Zircaloy 15 4 » sont principalement utilisées. Le Zircaloy 2 renferme les éléments suivants (les teneurs, comme dans toute la description qui va suivre, sont exprimées en % pondéraux) : Sn = 1,2 – 1,7% ; Fe = 0,07 – 0,20% ; Cr = 0,05 – 0,15% ; Ni = 0,03 – 0,08% ; O = 900 – 1600ppm. Le Zircaloy 4 renferme les mêmes éléments à l'exception du nickel, et la teneur en Fe peut aller de 0,18% à 0,24%.
20 D'autres classes d'alliages de type Zircaloy 2 avec des teneurs en Fe et/ou Cr et/ou Ni plus élevées, ou d'autres alliages renfermant 0,5 à 2% de Sn, 0,5 à 2% de Nb et 0,1 à 0,5% de Fe, ou 0,5 à 2% de Sn, 0,1 à 1% de Fe et 0,1 à 1,2% de Cr, ou 1,5 à 3,5% de Nb et 0,5 à 2% de Sn peuvent être utilisés. Ces alliages peuvent également renfermer d'autres éléments d'addition, en plus des 25 impuretés habituelles.

30 Une pièce particulièrement importante du réacteur qui est réalisée avec de tels alliages est le boîtier dans lequel sont installés les tubes renfermant le combustible. Ce boîtier doit avoir une excellente résistance à la corrosion, et aussi une grande stabilité dimensionnelle sous irradiation. Or, les alliages utilisés le plus usuellement pour former les tôles constituant ces boîters présentent des propriétés de croissance sous irradiation qui empêchent d'augmenter le taux de combustion du réacteur autant qu'il serait souhaitable.

Cette croissance sous irradiation est directement liée à la texture habituellement fortement anisotrope des produits plats à partir desquels sont fabriqués les boîtiers.

D'autres pièces importantes formées à partir de tels produits plats 5 sont les grilles de réacteurs à eau bouillante ou pressurisée, et les tubes centraux délimitant les chemins de circulation de l'eau.

Les produits plats (tôles ou feuillards) à partir desquels ces pièces sont réalisées doivent également posséder des propriétés mécaniques leur assurant une bonne capacité à être mises en forme.

10 Des propositions d'amélioration des procédés de fabrication de tôles pour boîtiers sont présentées dans les documents EP-A-0 835 330 et EP-A-0 795 618.

EP-A-0 835 330 propose de préparer la tôle à partir d'un alliage de zirconium contenant des teneurs strictement contrôlées en certaines impuretés 15 volatiles, à savoir entre 0,5 et 10ppm de Cl, de 5 à 20ppm d'au moins un élément choisi parmi Mg, Ca, Na et K, de 100 à 270ppm de C, de 50 à 120ppm de Si et de 1 à 30ppm de P. Après les opérations habituelles d'obtention de la tôle de départ, qui comportent notamment une trempe β lorsque la tôle est à son épaisseur finale ou quasi-finale, on pratique après la trempe β un traitement 20 thermique de recuit entre 600 et 800°C dans un four statique ou entre 700 et 800°C dans un four continu. Après quoi, les opérations de pliage de la tôle en vue de la fabrication du boîtier sont effectuées. Grâce notamment à la teneur 25 des impuretés volatiles citées et aux conditions de la trempe β , on obtient après la trempe β une structure aciculaire du type dit « basket weave » (à motif en vannerie), que le traitement thermique ultérieur veille à ne pas supprimer. On obtient ainsi une tôle présentant une bonne ductilité et une faible propension à se fissurer lors des opérations de formage, sans que les propriétés de résistance à la corrosion soient détériorées.

EP-A-0 795 618 décrit des tôles en alliage de zirconium à faible 30 croissance sous irradiation, ne contenant pas plus de 5% de Sn et et/ou pas plus de 5% de Nb et pas moins de 90% de Zr, ayant une orientation cristalline $<0001>$ en sens long FL de 0,2 à 0,35, et ayant une différence Δ FL des valeurs

de FL entre le milieu dans le sens de la largeur et l'extrême dans le sens de la largeur de la tôle inférieure ou égale à 0,025. Ces tôles sont obtenues à la suite d'une trempe β , au cours de laquelle on minimise autant que possible les différences de température entre les faces de la tôle lors de la phase de 5 chauffage de la trempe β . Ces tôles ont donc des orientations cristallines particulières isotropes produisant des effets de croissance réduite sous irradiation.

Toutefois, il s'avère que ces procédés ne permettent pas de parvenir à des produits plats possédant d'excellentes propriétés de déformabilité, du 10 point de vue du pliage et de l'emboutissage. Ces propriétés sont pourtant essentielles pour l'obtention aisée de boîtiers dans des conditions optimales.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication de produits plats en alliage de zirconium présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une faible croissance sous irradiation, de sorte que ces produits 15 plats puissent être utilisés de manière optimale notamment, mais pas exclusivement, pour la fabrication de boîtiers de réacteurs nucléaires à eau bouillante.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un produit plat en alliage de zirconium, caractérisé en ce que :

20 - on élabore et on coule un lingot d'alliage de zirconium contenant au moins 95% en poids de zirconium, comportant les éléments d'alliage et les impuretés habituels ;

- on met en forme ledit lingot pour obtenir un produit plat ;

25 - on soumet ledit produit plat à une opération de trempe β , dont les conditions sont déterminées en vue de l'obtention au sein du produit plat d'une structure aciculaire à l'issue de ladite trempe β ;

30 - on soumet ledit produit plat, après la trempe β , à une opération de laminage effectuée en une seule séquence de laminage sans recuit intermédiaire, ledit laminage étant effectué à une température comprise entre la température ambiante et 200°C, avec un taux de réduction compris entre 2 et 20% ;

- et on soumet ledit produit plat laminé à un traitement de recuit dans le domaine α ou $\alpha + \beta$ effectué entre 500 et 800°C pendant 2 minutes à 10 heures.

5 Les teneurs pondérales des principaux éléments d'alliage peuvent être Sn = 1,2 – 1,7% ; Fe = 0,07 – 0,20% ; Cr = 0,05 – 0,15% ; Ni = 0,03 – 0,08% ; O = 900 – 1600ppm.

Les teneurs pondérales des principaux éléments d'alliage peuvent être Sn = 1,2 – 1,7% ; Fe = 0,18 – 0,24% ; Cr = 0,05 – 0,15% ; O = 900 – 1600ppm.

10 Les teneurs pondérales des principaux éléments d'alliage peuvent être Sn = 0,5 – 2% ; Nb = 0,5 – 2% ; Fe = 0,1 – 0,5%.

Les teneurs pondérales des principaux éléments d'alliage peuvent être Sn = 0,5 – 2% ; Fe = 0,1 – 1% ; Cr = 0,1 – 1,2%.

15 Les teneurs pondérales des principaux éléments d'alliage peuvent être Nb = 1,5 – 3,5% ; Sn = 0,5 – 2%.

Le laminage suivant la trempe β est effectué de préférence avec un taux de réduction de 5 à 16%, de préférence de 5 à 10%.

De préférence, le refroidissement de la trempe β est effectué à une vitesse d'au moins 1°C/s.

20 L'invention concerne également un produit plat en alliage de zirconium, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé précédent.

L'invention concerne également un élément d'un assemblage combustible pour réacteur de centrale nucléaire à eau légère, caractérisé en ce qu'il est obtenu par mise en forme d'un produit plat du type précédent.

25 Il peut consister en un boîtier de réacteur nucléaire à eau bouillante.

Il peut consister en une grille de réacteur à eau bouillante.

Il peut consister en une grille de réacteur à eau pressurisée.

Il peut consister en un tube central délimitant les chemins de circulation de l'eau.

30 Comme on l'aura compris, l'invention consiste en un procédé de fabrication d'un produit plat en alliage de zirconium adapté à l'obtention d'une structure intermédiaire partiellement recristallisée mixte, équiaxe et aciculaire,

comportant une étape de laminage à froid (ou à température modérément élevée), placée entre une trempe β et un recuit effectué dans le domaine α ou le domaine $\alpha + \beta$.

Dans le procédé de EP-A-0 835 330, la structure brute de trempe β 5 est généralement une structure grossière à gros grains ex- β de 50 à 500 μm . Ils sont peu orientés, leur texture est très marquée, avec des pics des figures de pôles très hauts, une bonne isotropie des propriétés, et des orientations cristallines privilégiées. Il apparaît que c'est cette microstructure en gros grains ex- β à texture très marquée qui est à l'origine des difficultés de mise en forme 10 des tôles. Le recuit α ou $\alpha + \beta$ n'a aucune influence sur cette microstructure.

Les inventeurs ont imaginé qu'un arrangement des cristaux plus aléatoire et moins marqué pourrait conduire à une isotropie comparable des propriétés mécaniques, donc conserver de bonnes propriétés en termes de croissance sous irradiation, tout en s'avérant avantageux quant aux propriétés 15 mécaniques.

Ils ont obtenu une telle structure grâce au laminage à froid ou à température modérément élevée précédant le recuit α ou $\alpha + \beta$, laminage qui casse la structure aciculaire et les grains présents après la trempe β , et permet ainsi d'adoucir la texture, la rendant moins marquée, avec des pics moins hauts, 20 avec une isotropie des propriétés qui peut être légèrement plus faible, mais avec des orientations plus aléatoires. Le recuit α ou $\alpha + \beta$ qui suit génère une recristallisation qui conduit à une texture à isotropie seulement faiblement dégradée, mais avec une microstructure montrant un mélange de grains équiaxes et d'aiguilles. Cette microstructure est affinée, ce qui est favorable à la 25 déformabilité du matériau.

Il s'avère également que la rugosité du produit plat est divisée par 2, ce qui améliore les performances thermohydrauliques des produits finis, ainsi que les propriétés d'emboutissage.

Selon l'invention, le laminage à froid a lieu entre la température 30 ambiante et 200°C. Il est effectué avec un taux de réduction de 2 à 20% (de préférence entre 5 et 15%, mieux entre 5 et 10%). Ce taux de réduction peut être obtenu en une ou plusieurs passes de laminage, mais obligatoirement en

une seule séquence de laminage, c'est à dire sans recuit intermédiaire entre les différentes passes. Un ou des recuits intermédiaires gêneraient ou empêcheraient la recristallisation lors du recuit α ou $\alpha + \beta$.

Le recuit effectué après le laminage à froid selon l'invention est 5 effectué à une température de 500 à 800°C, c'est à dire soit dans le domaine α , soit dans le domaine $\alpha + \beta$ de l'alliage. Les températures les plus basses de cette gamme sont particulièrement adaptées au cas des alliages à teneur élevée en Nb (supérieure à 0,3% environ). La durée du recuit dépend du niveau de déformation subi par le produit lors du laminage et du type de l'installation de 10 recuit (qui peut être continue ou statique).

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées suivantes :

- la figure 1 qui montre un exemple de structure métallurgique en lumière polarisée d'un échantillon d'alliage de zirconium après trempe β ;
- 15 - la figure 2 qui montre de la même façon cet échantillon après laminage à froid ;
- la figure 3 qui montre de la même façon cet échantillon après laminage à froid et recuit, ayant donc subi toutes les étapes du procédé selon l'invention ;
- 20 - la figure 4 qui montre des figures de pôles d'un échantillon à l'état brut de trempe β (fig. 4a), et après un laminage à froid à 16% de taux de réduction et un recuit (fig. 4b).
- la figure 5 qui montre des exemples de structure métallurgique en lumière polarisée d'échantillons d'alliage de zirconium après recuit final, un des 25 échantillons ayant subi deux laminages à froid et un recuit intermédiaire (fig.5a), l'autre n'ayant subi qu'une laminage à froid selon l'invention (fig.5b) ;
- la figure 6 qui montre des figures de pôles de ces deux échantillons (fig.6a et 6b respectivement).

Pour mettre en œuvre l'invention, on commence par élaborer un 30 produit plat en alliage de zirconium par des étapes classiques de fusion d'un lingot, généralement forgeage du lingot, laminage à chaud, le cas échéant en plusieurs passes éventuellement séparées par des traitements thermiques,

généralement laminage(s) à froid et recuit(s), et enfin trempe β du matériau obtenu ; puis selon l'invention on exécute un laminage à froid et un recuit.

La composition de l'alliage peut correspondre, pour ses principaux éléments, à toutes sortes de classes d'alliages de zirconium habituellement utilisés pour fabriquer des éléments d'assemblage combustibles pour réacteurs nucléaires, en particulier des boîtiers de réacteurs à eau bouillante. Des exemples de telles classes ont été définis dans le préambule de la description. De manière générale, l'invention est applicable aux alliages de zirconium renfermant au moins 95% de zirconium. En deçà de 95%, il y a un risque élevé de ne pas obtenir les structures et les propriétés recherchées.

Pour toutes ces classes d'alliages, la trempe β a pour résultat l'obtention d'une structure aciculaire. Selon, en particulier, le niveau des impuretés présentes, cette structure peut présenter un caractère de vannerie plus ou moins marqué. Mais un tel caractère n'est pas particulièrement recherché dans le procédé selon l'invention, puisque de toute façon le laminage à froid qui va suivre modifie considérablement la structure en cassant la structure aciculaire.

La figure 1 montre la microstructure d'un échantillon de Zircaloy 4 de composition Sn = 1,44% , Fe = 0,21%, Cr = 0,11%, O = 0,12%, Si = 40ppm, le reste étant du Zr et les impuretés habituelles, obtenu à partir d'un lingot de 660mm de diamètre ayant subi des traitements de mise en forme classiques (forgeage à 100mm d'épaisseur, laminage à chaud à 5mm d'épaisseur, recuit et plusieurs cycles de laminage à froid-recuit, qui lui ont conféré une épaisseur de 2,50mm, ainsi qu'une trempe β effectuée par chauffage infra-rouges à une température maximale de 1110°C, maintien en phase β pendant 93s et refroidissement à 2-5°C/s jusqu'à la température ambiante.

On voit que cette microstructure est typique d'un état suivant une trempe β , avec un mélange de platelets parallèles et de vannerie. Dans l'exemple représenté, on observe aussi de nombreuses macles, mais cela peut provenir du processus de préparation de l'échantillon, ou du bobinage qui a suivi la trempe β .

Le figure 2 montre l'échantillon de ce même métal trempé β , après qu'il a subi un laminage à froid selon l'invention effectué à température ambiante et avec un taux de réduction de 12% en une passe. Ce laminage à froid a permis de casser les aiguilles de la structure initiale et a augmenté le nombre de 5 macles.

La figure 3 montre un échantillon de ce même métal trempé β , laminé à froid à 12% et recuit à 700°C pendant 1h (recuit α). Il y a eu recristallisation partielle et augmentation du nombre de grains équiaxes (augmentation qui est d'autant plus forte que le taux de réduction est élevé), ainsi qu'une disparition 10 des macles.

Le tableau 1 montre les facteurs de Kearns FR, FT et FL mesurés à la suite d'analyses des textures des différents échantillons à l'état suivant la trempe β , suivant le laminage à froid (LAF) et suivant le recuit α :

Etat métallurgique	Taux de réduction au LAF(%)	FR	FT	FL
après trempe β	0	0.319	0.335	0.346
Après LAF	5	0.367	0.317	0.316
	8	0.415	0.315	0.27
	12	0.475	0.293	0.232
	16	0.471	0.322	0.207
Après LAF et recuit α	5	0.444	0.297	0.259
	8	0.424	0.314	0.262
	12	0.478	0.332	0.19
	16	0.499	0.317	0.184

15

Tableau 1

On constate que dans cet exemple, l'isotropie de l'échantillon, qui était quasi-parfaite après la trempe β , n'a été que relativement peu dégradée par le laminage à froid et le recuit α qui ont suivi.

20

Les figures de pôles de ces échantillons montrent quelques pôles accusés, dont deux dans le plan normal-transversal à environ 30° de la direction

normale qui ne disparaissent pas quels que soient le taux de réduction du laminage à froid et les conditions de recuit. En revanche, il y a une diminution significative des pôles sur l'axe C à 90° de la direction normale dès les taux de réduction relativement faibles de 2%, et une disparition totale de ces pôles dès 5 5% de taux de réduction. La figure 4 montre de telles figures de pôles, obtenues sur les échantillons à l'état suivant la trempe β (figure 4a) et à l'état laminé à froid avec un taux de réduction de 16% et recuit (figure 4b).

La structure des échantillons selon l'invention présente des orientations plus aléatoires que dans l'art antérieur.

10 Au-delà de 20% de taux de réduction, l'isotropie est trop dégradée. Pour assurer une isotropie satisfaisante dans tous les cas, il est conseillé de ne pas dépasser des taux de réduction de 16%.

Du point de vue des propriétés mécaniques, on a effectué des comparaisons entre :

- 15 - un échantillon A conforme à l'art antérieur en ce que :
- sa composition était Sn = 1,33% ; Fe = 0,16% ; Cr = 0,10% ; Ni = 0,065% ; O = 0,12%, le reste étant du Zr et les impuretés habituelles ;
 - il a subi, après une trempe β , un recuit α à 750°C pendant 3 minutes ; et
- 20 - un échantillon B élaboré par le procédé selon l'invention, en ce que :
- sa composition était la même que celle de l'échantillon A
 - il a subi une trempe β , un laminage à froid à température ambiante avec un taux de réduction de 10%, puis un recuit α à 750°C pendant 3 minutes.
- 25

Des tests de caractérisation mécanique ont été pratiqués à température ambiante, et leurs résultats sont regroupés dans le tableau 2.

		Echantillon A (référence)	Echantillon B (invention)
Résistance à la traction (MPa)	Sens long	520,7	518,0
	Sens travers	522,3	528,3
Limite d'élasticité conventionnelle 0,2% (MPa)	Sens long	394,0	408,7
	Sens travers	411,3	445,0
Allongement à la rupture (%)	Sens long	24,0	24,3
	Sens travers	22,1	23,0
Rugosité Ra (µm)	Sens long	0,45	0,21
	Sens travers	0,46	0,19

5

Tableau 2

Il ressort de ces résultats que dans le cas de l'utilisation de l'invention, la résistance à la traction en sens travers augmente en même temps que l'allongement à la rupture, alors que l'on observe habituellement une variation inverse de ces deux grandeurs. Par ailleurs, la résistance à la traction en sens long n'est pas affectée de façon réellement significative par le traitement selon l'invention.

L'invention a également permis une diminution de moitié de la rugosité de l'échantillon.

On note également que la capacité de pliage pour le rayon 3e n'est pas détériorée par le traitement selon l'invention.

D'autres essais ont consisté à préparer des échantillons de composition Sn = 1,46% ; Fe = 0,21% ; Cr = 0,10% ; O = 0,11%, le reste étant du zirconium et des impuretés habituelles, et à leur faire subir les traitements suivants :

- laminage à chaud sous forme d'une tôle de 5,6mm d'épaisseur ;

- recuit sous vide à 700°C pendant 2 heures ;
- laminage à froid à 50% de taux de réduction ;
- trempe β par chauffage sous vide ou en bain de sel à 1030°C suivi soit par un refroidissement relativement lent à l'argon à une vitesse d'environ 5 4°C/min effectué dans un four statique, soit par une trempe rapide à l'eau, donc à une vitesse supérieure à 100°C/s ;
 - laminage à froid en une seule séquence sans recuit intermédiaire avec un taux de réduction jusqu'à 30% selon les essais ;
 - recuit sous vide de durée 2h à 600°C.

10 A la suite de ces essais on peut observer les phénomènes suivants.

Un taux de réduction de plus de 20% est susceptible de faire apparaître des criques superficielles, si le refroidissement de la trempe β a été lent.

15 Les structures obtenues sont, pour les deux modes considérés de refroidissement lors de la trempe β , d'autant plus hétérogènes que le taux de réduction du laminage à froid est élevé. Les échantillons ayant été refroidis rapidement présentent des grains recristallisés plus gros que ceux des échantillons refroidis plus lentement.

20 Concernant les facteurs de Kearns mesurés sur les divers échantillons (brut de trempe ou après recuit), les résultats sont regroupés dans le tableau 3, où on a également indiqué le rapport R/e mesuré lors d'essais de pliage :

Etat métallurgique	Taux de réduction au LAF (%)	FR	FT	FL	R/e
Après trempe β par chauffage sous vide et refroidissement à l'argon	0 (brut de trempe)	0,429	0,287	0,284	2,55-2,8
	6,2	0,498	0,287	0,215	2,45-2,75
	10,4	0,548	0,257	0,195	2,85-3,15
	15,4	0,493	0,303	0,204	3,55-4,1
	20,8	0,445	0,382	0,174	3,6-4,2
	29,3	0,604	0,260	0,136	3-3,5
Après trempe β par chauffage en bain de sel et refroidissement à l'eau	0 (brut de trempe)	0,352	0,324	0,324	2,17-2,36
	5,9	0,371	0,336	0,294	2,04-2,24
	8,9	0,425	0,352	0,222	1,91-2,02
	13,7	0,338	0,193	0,193	0,92-1,06
	20,5	0,474	0,373	0,153	1,10-1,20
	27,1	0,437	0,415	0,148	0,78-0,91

Tableau 3

5 On constate que, pour les deux types de trempe, le facteur FL évolue de façon similaire, à savoir qu'il traduit une isotropie se dégradant progressivement lorsque le taux de réduction du laminage à froid augmente. Au-delà de 20%, on considère qu'elle n'est plus satisfaisante, et il est préférable, pour assurer dans tous les cas une isotropie correcte, de ne pas dépasser 16%,
10 ou encore mieux 10%. Dans le même temps, les facteurs FR et FT évoluent de manière aléatoire.

On a également pu constater que la résistance à la corrosion nodulaire à 500°C des échantillons n'était pas influencée par le taux de réduction du laminage à froid. En revanche, elle est significativement influencée par le mode de refroidissement pratiqué lors de la trempe β . Les échantillons 5 ayant subi une vitesse de refroidissement élevée (trempe à l'eau) présentent un gain de masse de l'ordre de 50mg/dm², contre environ 175 mg/dm² pour les échantillons ayant subi un refroidissement lent (à l'argon). De ce point de vue, un refroidissement rapide est donc avantageux.

On a également réalisé des essais de pliage des échantillons. Un 10 faible rapport entre R (rayon de courbure à l'apparition de criques) et e (épaisseur de l'échantillon) est l'indice d'une bonne capacité au pliage. De ce point de vue, les échantillons ayant subi un refroidissement rapide lors de la trempe β sont les meilleurs, et leur capacité au pliage augmente avec le taux de réduction au laminage à froid. Les échantillons ayant subi un refroidissement 15 lent lors de la trempe β sont moins satisfaisants et une augmentation du taux de réduction au laminage à froid tend à dégrader leur capacité au pliage.

Cette influence contradictoire du taux de réduction sur la capacité au pliage pour les deux modes de refroidissement pourrait être due aux différences structurales obtenues par ces deux modes. Le refroidissement lent 20 procure des petits grains équiaxes dans une matrice d'aiguilles grossières, alors que le refroidissement rapide procure des gros grains équiaxes dans une matrice d'aiguilles fines, ce qui est plus favorable à une déformation facile de la tôle.

Les effets positifs d'un refroidissement rapide par rapport au 25 refroidissement lent de 4°C/min de l'exemple commencent à être sensibles pour des vitesses de refroidissement de 1°C/s qui sont aisément accessibles industriellement, notamment par un refroidissement à l'argon effectué au défilé par convection forcée, lorsque la tôle sort d'une zone de chauffe.

Par ailleurs, on a réalisé des essais montrant que le laminage à froid 30 suivant la trempe β doit, selon l'invention, être réalisé en une seule séquence, c'est-à-dire sans recuit intermédiaire.

Une tôle de composition identique à celle des échantillons A et B précédemment cités laminée à chaud puis à froid jusqu'à une épaisseur de 2,56mm a subi une trempe β par chauffage à 1100°C en 93s et refroidie à une vitesse de 3,6°C/s à l'argon. Puis un échantillon de référence a subi un premier 5 laminage à froid à un taux de réduction de 8%, un recuit intermédiaire de 1h à 700°C, un deuxième laminage à froid à un taux de réduction de 4% et un recuit final à 700°C pendant 1h. Un échantillon de cette même tôle a, lui, subi selon l'invention un unique laminage à froid à un taux de réduction de 12%, pour aboutir en une seule séquence à un produit d'épaisseur quasiment identique au 10 produit de référence. Ce produit a ensuite, lui aussi, été recuit à 700°C pendant 1h.

On peut constater que le produit de référence, après recuit final, présente une moins bonne planéité que le produit élaboré selon l'invention. De ce point de vue, la passe de laminage à faible taux de réduction (moins de 5%) 15 a été dommageable. De manière générale, dans le cadre de l'invention il peut être préférable, pour obtenir une bonne planéité, que la première passe de laminage à froid soit effectuée avec un taux de réduction d'au moins 5%.

La figure 5a montre une micrographie en lumière polarisée de l'échantillon de référence après recuit final. Sa structure est encore aciculaire 20 avec peu de zones suffisamment déformées pour recristalliser, et il y subsiste de grandes plages de platelets parallèles.

La figure 5b montre dans les mêmes conditions l'échantillon selon l'invention après recuit final. On y trouve des zones recristallisées, et pas de plages de platelets parallèles. Ce traitement sans recuit intermédiaire selon 25 l'invention s'est donc montré plus apte à casser la structure aciculaire obtenue après la trempe β .

Les facteurs de Kearns des échantillons après recuit final sont exposés dans le tableau 4.

	FR	FT	FL
Référence	0,458	0,341	0,201
Invention	0,450	0,348	0,202

--	--	--	--

Tableau 4

On n'observe pas, de ce point de vue, de différences significatives entre les deux échantillons, et ces résultats sont en bon accord avec ceux 5 précédemment présentés.

La figure 6 montre les figures de pôles calculées 002 et 100 après recuit final pour l'échantillon de référence (figure 6a) et l'échantillon selon l'invention (figure 6b). Les textures de ces échantillons sont intermédiaires entre un état trempé et un état recristallisé classique, avec un ou deux pôles très fins 10 et très intenses dans le plan normal-transversal à environ 30° de la direction normale. Il y a également des pôles près de la direction transversale et dans le plan longitudinal-transversal. L'échantillon de référence présente une forte asymétrie, et des textures beaucoup plus intenses que l'échantillon selon l'invention. Ces caractéristiques sont défavorables à l'isotropie et à 15 l'emboutissabilité du matériau. Pour obtenir des produits satisfaisants du point de vue de leurs propriétés mécaniques, il faut donc éviter de procéder à un ou des recuits intermédiaires entre deux passes du laminage à froid suivant la trempe β . Mais un laminage à froid en plusieurs passes sans recuits intermédiaires dont le taux de réduction total demeurerait inférieur ou égal à 20 20% est possible.

Une possible explication du caractère défavorable des recuits intermédiaires est la suivante. Si on déforme de quelques % un matériau trempé à structure aciculaire, toutes les aiguilles constituant les grains ne sont pas déformées, mais seulement celles qui sont les plus favorablement orientées par 25 rapport à la déformation appliquée. Si on recuit le matériau, ces grains déformés vont être restaurés ou recristallisés, donc redevenir plus déformables. Et lors d'une déformation ultérieure, ils risquent de se déformer préférentiellement et d'empêcher les autres aiguilles de se briser, ce qui gêne donc l'affinement de la structure recherché dans l'invention.

30 En revanche, si après le premier laminage à froid on effectue un laminage à froid supplémentaire sans recuit intermédiaire, cela permet de briser

des aiguilles qui n'avaient pas été affectées par le premier laminage, d'autant plus que les aiguilles déformées lors du premier laminage ont été durcies et sont donc devenues moins déformables.

L'affinement de la structure recherché peut donc être obtenu, à taux 5 de réduction égal, soit par un laminage à froid unique qui va d'emblée briser un relativement grand nombre d'aiguilles, soit par une succession de laminages à froid sans recuits intermédiaire qui briseront plus ou moins précocément les aiguilles selon leurs orientations.

Globalement, les propriétés mécaniques de produits plats (tôles ou 10 feuillards) obtenus par le procédé selon l'invention leur confèrent une meilleure déformabilité et emboutissabilité que les produits plats de l'art antérieur. Ils sont ainsi mieux adaptés, notamment, à la fabrication par différents procédés de formage de pièces entrant dans la composition des assemblages combustibles pour réacteurs de centrales nucléaires, puisque par ailleurs, leur isotropie n'est 15 que peu ou pas dégradée par rapport aux produits plats de l'art antérieur.

Une application privilégiée de l'invention est la réalisation de boîtiers pour réacteurs à eau bouillante. Les grilles et tubes centraux peuvent également avantageusement être obtenus à partir de produits plats élaborés par le procédé selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un produit plat en alliage de zirconium, caractérisé en ce que :
 - on élabore et on coule un lingot d'alliage de zirconium contenant au moins 95% en poids de zirconium, comportant les éléments d'alliage et les impuretés habituels ;
 - on met en forme ledit lingot pour obtenir un produit plat ;
 - on soumet ledit produit plat à une opération de trempe β , dont les conditions sont déterminées en vue de l'obtention au sein du produit plat d'une structure aciculaire à l'issue de ladite trempe β ;
 - on soumet ledit produit plat, après la trempe β , à une opération de laminage effectuée en une seule séquence de laminage sans recuit intermédiaire, ledit laminage étant effectué à une température comprise entre la température ambiante et 200°C, avec un taux de réduction compris entre 2 et 20% ;
 - et on soumet ledit produit plat laminé à un traitement de recuit dans le domaine α ou $\alpha + \beta$ effectué entre 500 et 800°C pendant 2 minutes à 10 heures.
 - 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ses teneurs pondérales en éléments d'alliage sont Sn = 1,2 – 1,7% ; Fe = 0,07 – 0,20% ; Cr = 0,05 – 0,15% ; Ni = 0,03 – 0,08% ; O = 900 – 1600ppm.
 - 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ses teneurs pondérales en éléments d'alliage sont Sn = 1,2 – 1,7% ; Fe = 0,18 – 0,24% ; Cr = 0,05 – 0,15% ; O = 900 – 1600ppm.
 - 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ses teneurs pondérales en éléments d'alliage sont Sn = 0,5 – 2% ; Nb = 0,5 – 2% ; Fe = 0,1 – 0,5% .
 - 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ses teneurs pondérales en éléments d'alliage sont Sn = 0,5 – 2% ; Fe = 0,1 – 1% ; Cr = 0,1 – 1,2%.
 - 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ses teneurs pondérales en éléments d'alliage sont Nb = 1,5 – 3,5% ; Sn = 0,5 – 2%.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le laminage suivant la trempe β est effectué avec un taux de réduction de 5 à 16%.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le 5 laminage suivant la trempe β est effectué avec un taux de réduction de 5 à 10%.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le refroidissement de la trempe β est effectué à une vitesse d'au moins 1°C/s.

10 10. Produit plat en alliage de zirconium, caractérisée en ce qu'il est obtenu par le procédé suivant l'une des revendications 1 à 9.

11. Elément d'un assemblage combustible pour réacteur de centrale nucléaire à eau légère, caractérisé en ce qu'il est obtenu par mise en forme d'un produit plat selon la revendication 10.

15 12. Elément d'un assemblage combustible pour réacteur de centrale nucléaire selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste en un boîtier de réacteur nucléaire à eau bouillante.

20 13. Elément d'un assemblage combustible pour réacteur de centrale nucléaire selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste en une grille de réacteur à eau bouillante.

14. Elément d'un assemblage combustible pour réacteur de centrale nucléaire selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste en une grille de réacteur à eau pressurisée.

25 15. Elément d'un assemblage combustible pour réacteur de centrale nucléaire selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste en un tube central délimitant les chemins de circulation de l'eau.

1/5

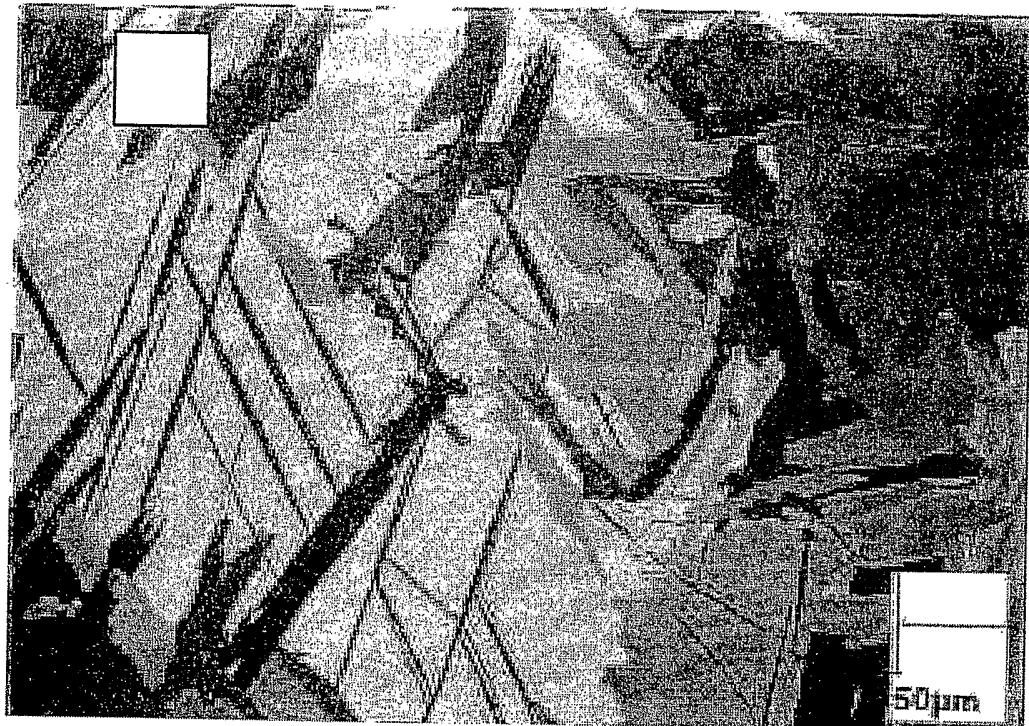


FIG.1

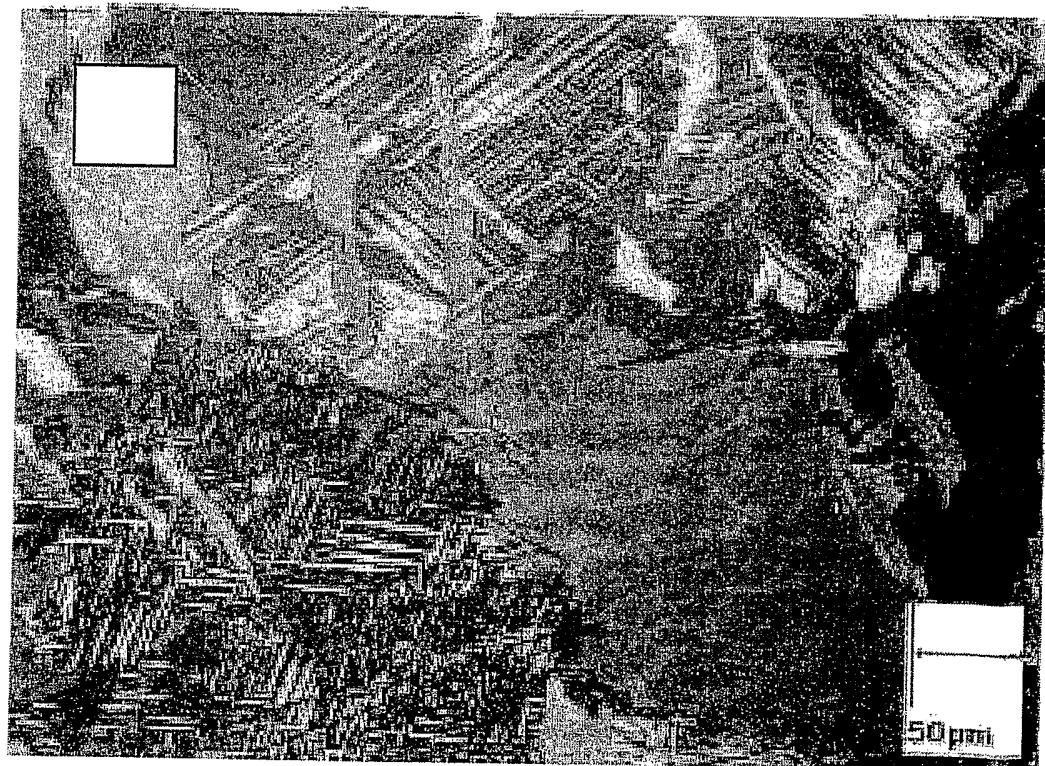


FIG.2

2/5

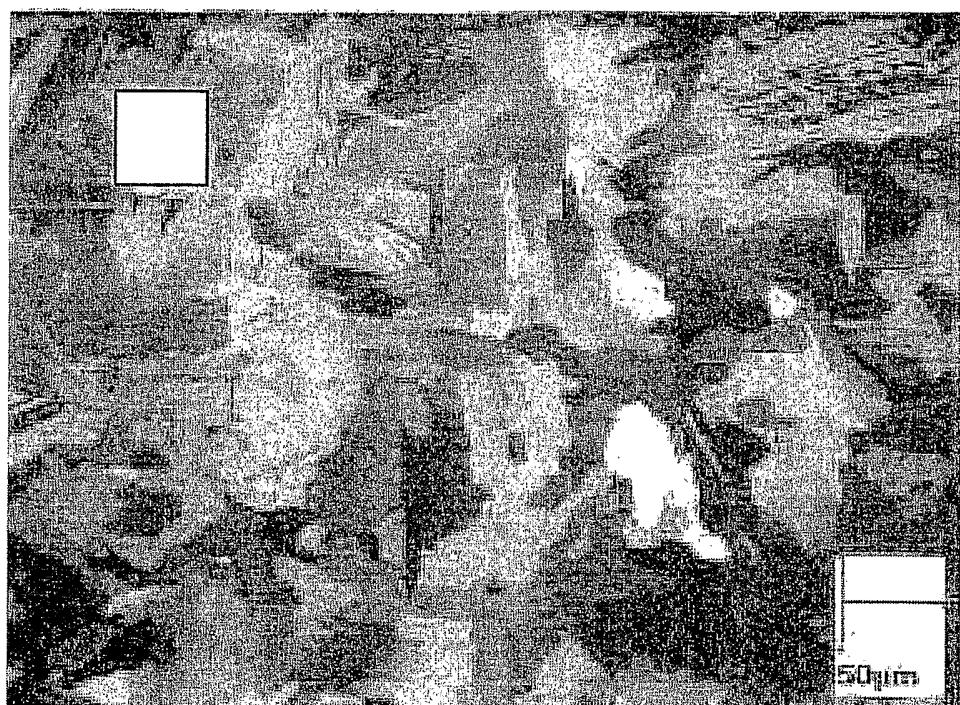


FIG.3

3/5

Figure de pôle calculée 002

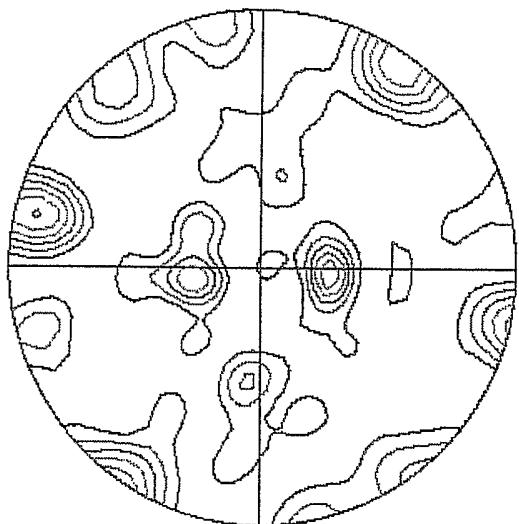


Figure de pôle calculée 100

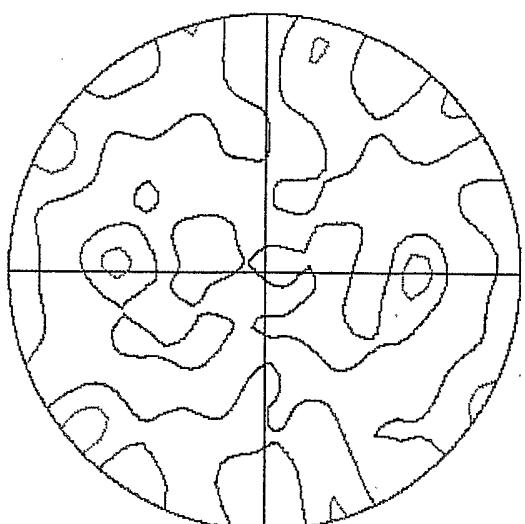
**FIG.4a**

Figure de pôle calculée 002

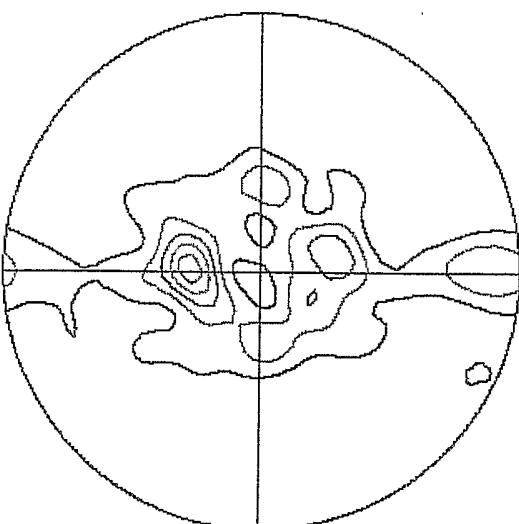
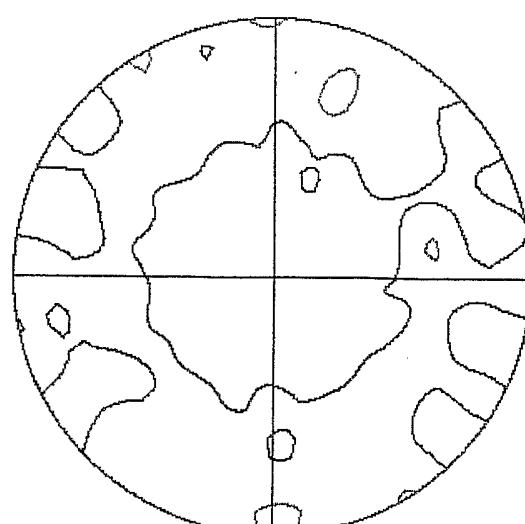


Figure de pôle calculée 100

**FIG.4b**

4/5



FIG.5a



FIG.5b

FIG.5

5/5

Figure de pôle calculée 002

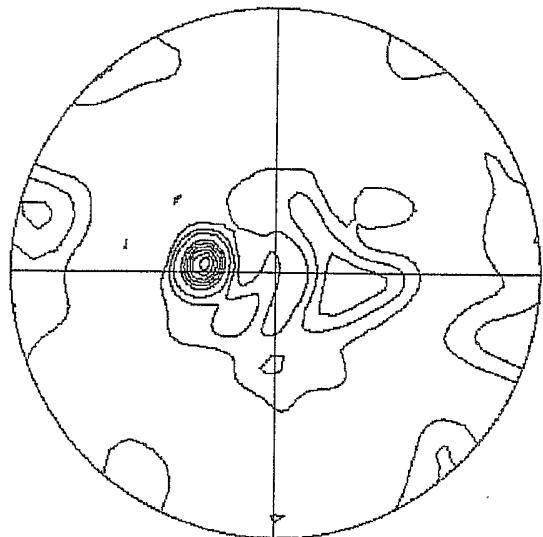


Figure de pôle calculée 100

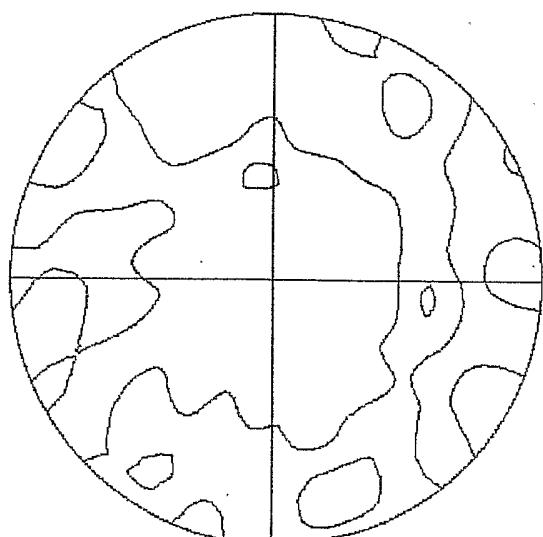
**FIG.6a**

Figure de pôle calculée 002

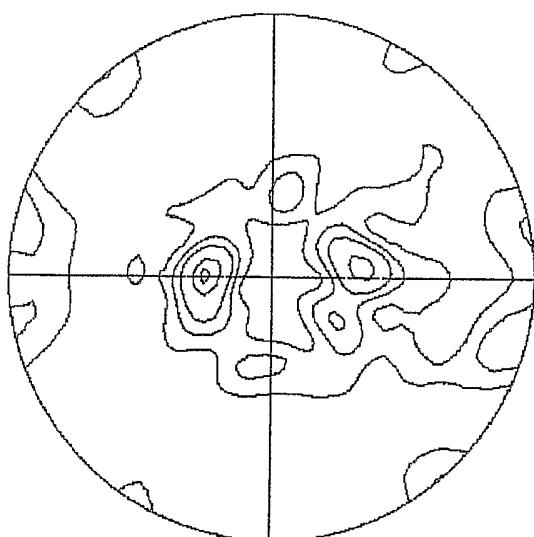
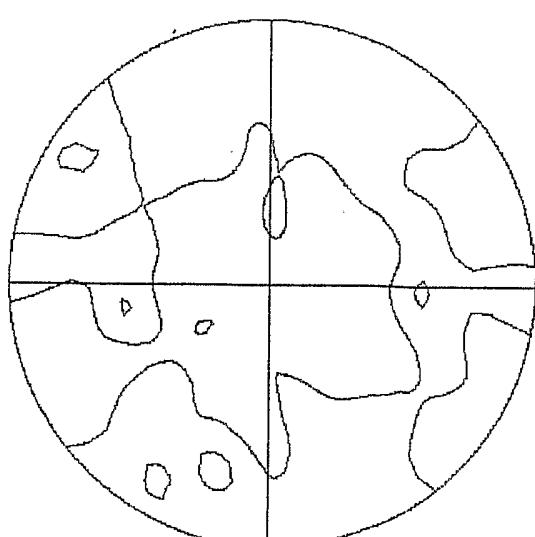


Figure de pôle calculée 100

**FIG.6b****FIG.6**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C22F1/18 C22C16/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C22F C22C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 257988 A (NUCLEAR FUEL IND LTD), 3 October 1997 (1997-10-03) abstract -----	1-15
A	WO 97/40659 A (ASEA ATOM AB ;DAHLBAECK MATS (SE)) 6 November 1997 (1997-11-06) -----	
A	EP 0 795 618 A (HITACHI LTD) 17 September 1997 (1997-09-17) -----	
A	EP 0 647 724 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 12 April 1995 (1995-04-12) -----	
A	FR 2 303 865 A (ASEA ATOM AB) 8 October 1976 (1976-10-08) -----	
		-/--

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents .

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2005

Date of mailing of the international search report

03/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chebeleu, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/FR2004/001923**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	FR 2 673 198 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 28 August 1992 (1992-08-28) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001923

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 09257988	A	03-10-1997	NONE		
WO 9740659	A	06-11-1997	DE	69706623 D1	18-10-2001
			DE	69706623 T2	27-06-2002
			EP	0835330 A1	15-04-1998
			ES	2162287 T3	16-12-2001
			JP	11509634 T	24-08-1999
			WO	9740659 A1	06-11-1997
			US	6149738 A	21-11-2000
EP 0795618	A	17-09-1997	JP	9249927 A	22-09-1997
			DE	69702222 D1	13-07-2000
			DE	69702222 T2	26-10-2000
			EP	0795618 A1	17-09-1997
			US	5862194 A	19-01-1999
EP 0647724	A	12-04-1995	FR	2711147 A1	21-04-1995
			DE	69416071 D1	04-03-1999
			DE	69416071 T2	27-05-1999
			EP	0647724 A1	12-04-1995
			ES	2126729 T3	01-04-1999
			JP	2862484 B2	03-03-1999
			JP	7150315 A	13-06-1995
			KR	264824 B1	01-09-2000
			US	5478419 A	26-12-1995
FR 2303865	A	08-10-1976	SE	391952 B	07-03-1977
			SE	394201 B	13-06-1977
			BE	839319 A1	01-07-1976
			DE	2608824 A1	23-09-1976
			DK	106376 A	15-09-1976
			ES	445976 A1	16-10-1977
			FI	760638 A , B ,	15-09-1976
			FR	2303865 A1	08-10-1976
			GB	1537930 A	10-01-1979
			IT	1057731 B	30-03-1982
			JP	51116106 A	13-10-1976
			NL	7602275 A	16-09-1976
			NO	760851 A , B ,	15-09-1976
			SE	7502865 A	15-09-1976
			SE	7511523 A	16-04-1977
FR 2673198	A	28-08-1992	FR	2673198 A1	28-08-1992
			US	5256216 A	26-10-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001923

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C22F1/18 C22C16/00

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C22F C22C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 257988 A (NUCLEAR FUEL IND LTD), 3 octobre 1997 (1997-10-03) abrégé -----	1-15
A	WO 97/40659 A (ASEA ATOM AB ;DAHLBAECK MATS (SE)) 6 novembre 1997 (1997-11-06) -----	
A	EP 0 795 618 A (HITACHI LTD) 17 septembre 1997 (1997-09-17) -----	
A	EP 0 647 724 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 12 avril 1995 (1995-04-12) -----	
A	FR 2 303 865 A (ASEA ATOM AB) 8 octobre 1976 (1976-10-08) ----- -/-	

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités.

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/02/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europe des Brevets, P B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Chebeleu, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande Internationale No
PCT/FR2004/001923**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 673 198 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 28 août 1992 (1992-08-28) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs
membres de familles de brevets
Document brevet cité
Document Internationale No
PCT/FR2004/001923

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 09257988	A	03-10-1997	AUCUN		
WO 9740659	A	06-11-1997	DE 69706623 D1 DE 69706623 T2 EP 0835330 A1 ES 2162287 T3 JP 11509634 T WO 9740659 A1 US 6149738 A		18-10-2001 27-06-2002 15-04-1998 16-12-2001 24-08-1999 06-11-1997 21-11-2000
EP 0795618	A	17-09-1997	JP 9249927 A DE 69702222 D1 DE 69702222 T2 EP 0795618 A1 US 5862194 A		22-09-1997 13-07-2000 26-10-2000 17-09-1997 19-01-1999
EP 0647724	A	12-04-1995	FR 2711147 A1 DE 69416071 D1 DE 69416071 T2 EP 0647724 A1 ES 2126729 T3 JP 2862484 B2 JP 7150315 A KR 264824 B1 US 5478419 A		21-04-1995 04-03-1999 27-05-1999 12-04-1995 01-04-1999 03-03-1999 13-06-1995 01-09-2000 26-12-1995
FR 2303865	A	08-10-1976	SE 391952 B SE 394201 B BE 839319 A1 DE 2608824 A1 DK 106376 A ES 445976 A1 FI 760638 A , B, FR 2303865 A1 GB 1537930 A IT 1057731 B JP 51116106 A NL 7602275 A NO 760851 A , B, SE 7502865 A SE 7511523 A		07-03-1977 13-06-1977 01-07-1976 23-09-1976 15-09-1976 16-10-1977 15-09-1976 08-10-1976 10-01-1979 30-03-1982 13-10-1976 16-09-1976 15-09-1976 15-09-1976 16-04-1977
FR 2673198	A	28-08-1992	FR 2673198 A1 US 5256216 A		28-08-1992 26-10-1993