

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2012/110717 A1

(43) Date de la publication internationale
23 août 2012 (23.08.2012)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C22C 21/00 (2006.01) C22F 1/04 (2006.01)
C22B 9/02 (2006.01) B22D 1/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/000061
- (22) Date de dépôt international :
16 février 2012 (16.02.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
11/00505 18 février 2011 (18.02.2011) FR
61/444,274 18 février 2011 (18.02.2011) US
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CONSTELLIUM FRANCE [FR/FR]; 40-44 Rue Washington, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : JARRY, Philippe [FR/FR]; 22, Quai Perrière, F-38000 Grenoble (FR).
- (74) Mandataire : BUTRUILLE, Jean-Rémi; Constellium CRV, 725, Rue Aristide Bergès, BP 27, F-38341 Voreppe (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

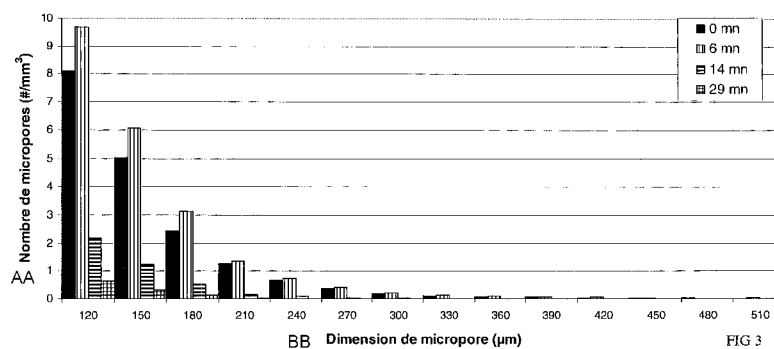
Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SEMI-FINISHED PRODUCT MADE OF ALUMINIUM ALLOY HAVING IMPROVED MICROPOROSITY AND MANUFACTURING PROCESS

(54) Titre : DEMI-PRODUIT EN ALLIAGE D'ALUMINIUM À MICROPOROSITÉ AMÉLIORÉE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION

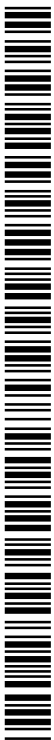


AA Number of micropores (#/mm³)
BB Micropore size (µm)

(57) Abstract : The invention relates to a manufacturing process that makes it possible to obtain an unwrought semi-finished product having at mid-thickness a density of micropores having a size greater than 90 µm of less than 50% and preferably of less than 20% of the density of micropores having a size greater than 90 µm obtained by a process according to the prior art. The process according to the invention comprises, in particular, an ultrasound-treatment step of the bath of liquid metal in a furnace and/or in a cell using a submerged device comprising at least one ultrasound emitter. The semi-finished products obtained by the process according to the invention are particularly advantageous for the manufacture, by rolling, of sheets intended for the aeronautical industry for the production of longerons, ribs, lower surfaces and upper surfaces and for the manufacture, by extrusion, of sections intended for the aeronautical industry for the production of stiffeners.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/110717 A1

**Publiée :**

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

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

L'invention concerne un procédé de fabrication permettant d'obtenir un demi-produit non corroyé présentant à mi-épaisseur une densité de micropores de dimension supérieure à 90 µm inférieure à 50 % et de préférence inférieure à 20% de la densité de micropores de dimension supérieure à 90 µm obtenue par un procédé selon l'art antérieur. Le procédé selon l'invention comporte notamment une étape de traitement par ultrasons du bain de métal liquide dans un four et/ou dans une cuve à l'aide d'un dispositif immergé comportant au moins un émetteur d'ultrasons. Les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention sont particulièrement avantageux pour la fabrication par laminage de tôles destinées à l'industrie aéronautique pour la réalisation de longerons, de nervures, d'intrados et d'extrados et pour la fabrication par filage de profilés destinés à l'industrie aéronautique pour la réalisation de raidisseurs.

Demi-produit en alliage d'aluminium à microporosité améliorée et procédé de fabrication

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne les demi-produits en alliage d'aluminium fabriqués par coulée semi-continue verticale avec refroidissement direct tels que les plaques de laminage et les
10 billettes de filage, plus particulièrement, de tels demi-produits, leurs procédés de fabrication et d'utilisation, destinés en particulier à la construction aéronautique et aérospatiale.

Etat de la technique

15 Les tôles fortes et les profilés épais en alliage d'aluminium sont utilisés notamment dans la construction aéronautique et aérospatiale. Ces produits sont obtenus en général par un procédé comprenant la coulée semi-continue verticale d'un demi produit, plaque de laminage ou billette de filage, optionnellement l'homogénéisation, la déformation à chaud par laminage ou filage, la mise en solution et la trempe d'un alliage d'aluminium. Les
20 alliages les plus couramment utilisés sont les alliages de la série 2XXX, de la série 7XXX et certains alliages de la série 8XXX contenant du lithium.

Ces produits doivent présenter notamment certaines propriétés d'usage en particulier en termes de compromis entre les propriétés de résistance mécanique statique (limite d'élasticité en traction et en compression, résistance à la rupture) et les propriétés de
25 tolérance aux dommages (ténacité, résistance à la propagation des fissures en fatigue), ces propriétés étant en général antinomiques.

Il est connu que les propriétés de tolérance au dommage peuvent être influencées notamment par la présence dans les produits épais d'inclusions non métalliques et de microporosité.

30 Les micropores apparaissent lors de la coulée des plaques et sont ensuite partiellement ou totalement rebouchées par le procédé de laminage. Ainsi, on recherche l'élimination des

micropores d'une taille supérieure à environ 90 μm qui s'avèrent particulièrement néfastes pour la tolérance aux dommages.

Le brevet US 5,772,800 décrit un procédé permettant d'obtenir des tôles fortes d'épaisseur supérieure à 50 mm caractérisées par une densité de micropores de taille supérieure à 80 μm inférieure à 0.025 micropores par cm^2 et un volume de microporosité de la tôle inférieure à 0.005%, dans lequel les conditions de laminage à chaud et les rapports de réduction sont adaptés en fonction du rayon du cylindre de laminage à chaud.

Ce procédé nécessite des outils particuliers de laminage à chaud et dans certains cas, en fonction des outils disponibles et des épaisseurs recherchées, il n'est pas possible d'atteindre les conditions de transformation permettant le rebouchage efficace des porosités.

Il est donc souhaitable d'atteindre dès la coulée un demi-produit présentant une faible densité de micropores de grande dimension et un faible volume de microporosité.

Il est généralement admis que le dégazage du métal liquide permet de diminuer la quantité de micropores en diminuant notamment la teneur en hydrogène. La teneur en hydrogène dans le métal liquide est mesurée par exemple à l'aide de sonde de type TelegasTM ou AlscanTM connues de l'homme du métier.

Des méthodes connues pour diminuer la teneur en hydrogène sont par exemple le traitement dans une poche de dégazage à l'aide d'un rotor par introduction de chlore et/ou d'argon. L'utilisation d'émissions ultrasoniques pour réaliser un dégazage du métal liquide est également connue.

La demande de brevet CH 669 795 décrit par exemple l'introduction de têtes ultrasoniques dans un canal de transfert depuis un four jusqu'à une fonderie de manière à obtenir le dégazage.

La demande de brevet US2007/235159 décrit un appareil et un procédé dans lequel une vibration ultrasonique est utilisée pour le dégazage du métal liquide en présence d'un gaz de purge tel que l'argon ou l'azote.

La demande internationale WO00/65109 décrit un dispositif d'injection de bulles de gaz dans un métal liquide, dans lequel le diamètre des bulles peut être diminué à l'aide d'ultrasons.

- Le brevet US 4,564,059 décrit un procédé de coulée continue pour alliages légers dans lequel un traitement par ultrasons est effectué dans le dispositif de solidification optionnellement dans une zone séparée du front de solidification par un matériau poreux. Cette méthode conduit simultanément à la formation d'une structure sub-dendritique
- 5 uniforme, à la diminution de la teneur en hydrogène et à une réduction de la porosité. Le positionnement de la tête ultrasonique dans le dispositif de solidification est peu pratique. La réduction de la teneur en hydrogène s'avère difficile à atteindre et dépendante de conditions externes telles que l'humidité ambiante. Il serait ainsi avantageux, à teneur en hydrogène constante, de pouvoir limiter la présence de micropores de grande dimension.
- 10 De plus les traitements thermiques ultérieurs du métal solidifié, dont notamment l'homogénéisation, le plus souvent nécessaire pour des raisons métallurgiques, ont pour conséquence l'augmentation de la dimension des micropores.
- Enfin un procédé simplifié alternatif aux procédés existants, souvent difficiles à mettre en œuvre, serait avantageux.
- 15 Il existe un besoin pour un procédé amélioré permettant d'obtenir des demi-produits non-corroyés en alliage d'aluminium tel que des plaques de laminage ou des billettes de filage, notamment en alliage 2XXX ou 7XXX, présentant une faible densité de micropores de dimension supérieure à environ 90 μm , en particulier à l'état homogénéisé, et pour un dispositif permettant de réaliser ce procédé.

20

Objet de l'invention

- Un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un demi-produit non-corroyé en alliage d'aluminium tel qu'une plaque de laminage ou une billette de filage,
- 25 comprenant les étapes de

- (i) élaboration d'un bain de métal liquide en alliage de composition, en % en poids,
- Zn : 0 – 12
- Cu : 0 – 6
- Mg : 0 – 6
- 30 Li : 0 – 3
- Ag : 0 – 1

Si < 0,5

Fe < 0,5

optionnellement au moins un parmi Cr, Zr, Mn, Hf, Ti, Sc, V, B, avec une teneur < 0,5, reste aluminium,

- 5 (ii) traitement par ultrasons dudit bain de métal liquide dans un four et/ou dans une cuve à l'aide d'un dispositif immergé comportant au moins un émetteur d'ultrasons,
- (iii) transfert dudit bain de métal liquide ainsi traité vers un dispositif de solidification,
- (iv) coulée semi-continue verticale par refroidissement direct dudit bain de métal liquide traité.
- 10 Un deuxième objet de l'invention est une installation de coulée semi-continue verticale par refroidissement direct comprenant au moins un four nécessaire à la fusion du métal et/ou à son maintien en température et/ou à des opérations de préparation du métal liquide et d'ajustement de la composition, au moins une cuve destinée à effectuer un traitement
- 15 d'élimination des impuretés dissoutes et/ou en suspension dans le métal liquide, un dispositif de solidification du métal liquide par coulée semi-continue verticale par refroidissement direct comprenant au moins une lingotière, un faux-fond, un descenseur, au moins un dispositif d'approvisionnement du métal liquide et un système de refroidissement, ces différents fours, cuves et dispositifs de solidification étant reliés entre eux par des
- 20 chenaux dans lesquels le métal liquide peut être transporté, caractérisée en ce que la dite installation comprend également au moins un dispositif immergé comportant au moins un émetteur d'ultrasons positionné dans un four et/ou dans une cuve.

Description des figures

- 25 Figure 1 : Micrographies sans attaque chimique du métal solidifié non homogénéisé obtenues après traitement par ultrasons de diverses durées : Fig 1a : 0 mn, Fig 1b : 2 mn, Fig 1c : 6 mn, Fig 1d : 14 mn, Fig 1e : 29 mn.
- Figure 2 : Micrographies sans attaque chimique du métal solidifié non homogénéisé obtenues après traitement par ultrasons de diverses durées : Fig 2a : 0 mn, Fig 2b : 2 mn,
- 30 Fig 2c : 6 mn, Fig 2d : 14 mn, Fig 2e : 29 mn.

Figure 3 : Histogramme des dimensions de micropore après homogénéisation, obtenues par tomographie des rayons X.

Description de l'invention

5

La désignation des alliages suit les règles de The Aluminum Association, connues de l'homme du métier. La composition chimique d'alliages d'aluminium normalisés est définie par exemple dans la norme EN 573-3.

Sauf mention contraire, les définitions de la norme européenne EN 12258-1 s'appliquent.

10 Le problème d'amélioration du procédé de fabrication des demi-produits non corroyés présentant une faible densité de micropores de dimension supérieure à environ 90 μm est résolu par un procédé comprenant les étapes de

(i) élaboration d'un bain de métal liquide en alliage de composition, en % en poids,

Zn : 0 – 12

15 Cu : 0 – 6

Mg : 0 – 6

Li : 0 – 3

Ag : 0 – 1

Si < 0,5

20 Fe < 0,5

optionnellement au moins un parmi Cr, Zr, Mn, Hf, Ti, Sc, V, B, avec une teneur < 0,5, reste aluminium,

(ii) traitement par ultrasons dudit bain de métal liquide dans un four et/ou dans une cuve à l'aide d'un dispositif immergé comportant au moins un émetteur d'ultrasons,

25 (iii) transfert dudit bain de métal liquide ainsi traité vers un dispositif de solidification,

(iv) coulée semi-continue verticale par refroidissement direct dudit bain de métal liquide traité.

Le présent inventeur a constaté que de manière surprenante, un traitement par ultrasons
30 réalisé en amont de la coulée permet de diminuer la dimension des micropores dans le métal solidifié même si la teneur en hydrogène et la structure granulaire ne sont pas

modifiés. Ainsi, le présent inventeur n'a pas observé d'effet de dégazage lié au traitement par ultrasons mais un effet sur la dimension des micropores. Bien qu'il ne soit pas lié à une théorie particulière, le présent inventeur pense que cet effet pourrait être lié à la nucléation plus tardive des micropores lors de la solidification en raison du meilleur mouillage des
5 inclusions par le métal liquide en présence d'ultrasons et à la fragmentation des dites inclusions par le traitement par ultrasons.

De manière surprenante, un traitement par ultrasons réalisé très en amont du dispositif de solidification, plusieurs minutes ou plusieurs dizaines de minutes avant la coulée, et qui peut n'avoir aucune ou pratiquement aucune influence sur la structure granulaire de coulée
10 et sur la teneur en hydrogène permet néanmoins de diminuer la microporosité du produit coulé. Ainsi la structure dendritique des grains coulés est conservée, contrairement aux traitements ultrason selon l'art antérieur dans lesquels un traitement par ultrasons est effectué dans un dispositif de solidification.

15 L'élaboration du bain de métal liquide c'est-à-dire l'ajustement de la composition de l'alliage peut être réalisé selon des méthodes connues de l'homme du métier dans un four approprié. Comme il est connu de l'homme du métier, d'autres éléments non cités peuvent être présents à une teneur maximale de 0,05 % en poids en tant qu'impuretés ou additions mineures.

20

L'invention est particulièrement avantageuse pour des alliages dont la teneur en Mg est au moins 0.1 % en poids et/ou la teneur en Li est au moins 0,1 % en poids. En effet, pour ce type d'alliage, il est particulièrement difficile d'obtenir une faible teneur en hydrogène par les procédés classiques de dégazage et de plus, en raison de leur forte oxydabilité, la teneur
25 en inclusions est en général élevée. Or de manière surprenante, la présente invention permet d'obtenir une faible densité de micropores avec une dimension supérieure à environ 90 μm , même en présence d'une teneur en hydrogène élevée. Ainsi, de manière préférée le procédé selon l'invention peut être simplifié par rapport aux procédés selon l'art antérieur en ce qu'il n'y a pas d'opération de dégazage, la teneur en hydrogène du bain de métal liquide
30 lors de la solidification étant au moins de 0,15 ml/100g, préférentiellement au moins 0,25 ml/100g et de manière préférée au moins 0,30 ml/100g .

De plus pour la coulée de ce type d'alliage en particulier, l'introduction d'une sonde ultrasonique dans le dispositif de coulée peut s'avérer difficile voir impossible en particulier quand une atmosphère inerte doit être maintenue. Le procédé selon l'invention permet de réaliser un traitement par ultrasons sans modifier le dispositif de solidification
5 utilisé pour la coulée semi-continue verticale par refroidissement direct.

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux pour les alliages choisis parmi AA2014, AA2017, AA2024, AA2024A, AA2027, AA2139, AA2050, AA2195, AA2196, AA2296, AA2098, AA2198, AA2099, AA2199, AA2214, AA2219, AA2524, AA5019, AA5052, AA5083, AA5086, AA5154, AA5182, AA5186, AA5383, AA5754, AA5911
10 AA7010, AA7020, AA7040, AA7140, AA7050, AA7055, AA7056, AA7075, AA7449, AA7450, AA7475, AA7081, AA7085, AA7910, AA7975.

Le métal liquide subit un traitement par ultrasons dans un four et/ou dans une cuve (ou « poche ») à l'aide d'un dispositif immergé comportant au moins un émetteur d'ultrasons. Il
15 est connu, par exemple de ASM Specialty Handbook « Aluminum and Aluminum Alloys, © 1993 page 530 », qu'une cuve (ou « poche ») est un récipient non poreux dans lequel le métal peut séjourner pendant une durée contrôlée dépendant de sa dimension, la cuve étant située entre le four et le dispositif de solidification et permettant de réaliser un traitement tel que par exemple la filtration du métal liquide sur un média filtrant dans une « poche de
20 filtration » ou l'introduction dans le bain un gaz dit « de traitement » pouvant être inerte ou réactif dans une « poche de dégazage ». Il est nécessaire que le traitement à l'aide du dispositif comportant au moins un émetteur d'ultrasons soit réalisé dans une partie de l'installation de coulée dans laquelle un temps suffisant de traitement est possible, en amont du dispositif de solidification et non pas dans un chenal de transfert où le temps de séjour est trop faible. De manière préférée, il n'est pas réalisé de traitement par un gaz tel que
25 l'argon, le chlore ou l'azote simultanément au traitement par ultrasons. De même, on évite de préférence des conditions de traitement par ultrasons générant une agitation acoustique (« acoustic streaming »). En effet, le traitement gaz et/ou l'agitation acoustique génèrent des mouvements de métal entraînant les oxydes formés en surface dans le métal liquide ce
30 qui nuit à la qualité du métal liquide et à la dimension des micropores.

L'émetteur d'ultrasons est utilisé de préférence à une fréquence comprise entre 18 et 22 kHz.

Le temps de traitement nécessaire pour atteindre l'effet recherché sur la microporosité dépend en particulier de la puissance de l'émetteur d'ultrasons utilisé et de la quantité de métal traité. De manière préférée le traitement par ultrasons d'une unité de masse est réalisé à une puissance totale d'ultrasons P pendant une durée t tels que l'énergie P x t soit au moins égale à une énergie minimale par unité de masse E_{\min} . La durée minimale de traitement par unité de masse est ainsi égale à $t_{\min} = E_{\min} / P$. Le présent inventeur a constaté qu'une énergie minimale E_{\min} de 4 kJ / kg, de préférence au moins 10 kJ / kg, et de manière préférée au moins 25 kJ / kg pouvait s'avérer suffisante lors du traitement d'une quantité de 16 kg en l'absence de brassage du métal liquide. Le présent inventeur pense que ces énergies minimales E_{\min} de 4 kJ / kg, de préférence 10 kJ / kg et de manière préférée de 25 kJ / kg peuvent être généralisées dans la plupart des cas à des quantités plus élevées mais pourraient cependant encore être réduites dans certains modes de réalisation, par exemple en modifiant la forme du signal acoustique et/ou en améliorant le brassage du métal liquide, de façon à atteindre une énergie minimale E_{\min} de 1 kJ / kg, ou de préférence 2 ou 3 kJ / kg.

De préférence, la puissance totale P est au moins égale à 400 W et/ou la durée t est au moins égal à 60 s.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le traitement par ultrasons est réalisé pendant la coulée, c'est-à-dire pendant l'écoulement continu dans le dispositif de solidification du métal liquide, via une cuve (ou « poche ») de traitement. Avantageusement, la cuve est dimensionnée pour que le temps de séjour moyen d'une unité de masse soit au moins égal à t_{\min} .

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention le traitement à l'aide d'un dispositif comportant au moins un émetteur d'ultrasons est réalisé avant la coulée dans un four. Avantageusement, le métal liquide est brassé par un moyen électromagnétique de manière à circuler dans le volume excité par l'émetteur d'ultrasons. Un four à induction permet d'obtenir un brassage électromagnétique avantageux, la fréquence du courant utilisé dans le four à induction pouvant être ajustée pour obtenir l'effet de brassage désiré.

Ces deux modes de réalisation peuvent également être combinés si cela est souhaitable.

Il est avantageux que le bain de métal liquide soit à une température au moins égale à 690 °C et de préférence au moins égale à 700 °C lors du traitement par ultrasons. En effet, le traitement par ultrasons est d'autant plus efficace que le métal liquide est peu visqueux. Dans un mode réalisation dans lequel le traitement ultrasons est réalisé dans un four, le bain
5 de métal liquide peut avantageusement être à une température au moins égale à 740 °C et de préférence au moins égale à 750 °C lors du traitement par ultrasons.

Le transfert du bain de métal liquide ainsi traité vers le dispositif de solidification s'effectue dans au moins un chenal (ou « goulotte »), en effet les différents fours, cuves et dispositifs de solidification sont reliés entre eux par des chenaux dans lesquels le métal liquide peut
10 être transporté.

La durée s'écoulant entre la fin du traitement du bain de métal liquide par ultrasons et l'introduction du même bain de métal liquide dans le dispositif de solidification est au moins de quelques minutes, typiquement d'au moins trois minutes, en particulier quand le traitement par ultrasons est réalisé en cuve, ou même au moins de quelques dizaines de
15 minutes, typiquement au moins une heure, en particulier quand le traitement par ultrasons est réalisé dans un four.

Le procédé selon l'invention permet, pour une teneur en hydrogène donnée dans le métal liquide, de diminuer la densité de micropores de grande dimension, ce qui est
20 particulièrement avantageux pour certains alliages, tels que les alliages contenant au moins 0,1 % de Mg et/ou 0,1% de Li, pour lesquels il est difficile de réduire la teneur en hydrogène.

Dans le cadre de la présente invention, on appelle dimension d'un micropore la dimension maximale du plus petit ellipsoïde qui contient le micropore.

25 Le procédé selon l'invention peut comporter un nombre quelconque d'étapes de traitement supplémentaires et/ou classiques du métal liquide telles que la filtration et/ou le dégazage, ce traitement pouvant consister à filtrer le métal liquide sur un média filtrant dans une « poche de filtration » ou à introduire dans le bain un gaz dit « de traitement » pouvant être inerte ou réactif dans une « poche de dégazage ».

30 Le procédé selon l'invention est réalisé dans une installation de coulée semi-continue verticale par refroidissement direct comprenant au moins un four nécessaire à la fusion du

métal et/ou à son maintien en température et/ou à des opérations de préparation du métal liquide et d'ajustement de la composition, au moins une cuve (ou « poche ») destinée à effectuer un traitement d'élimination des impuretés dissoutes et/ou en suspension dans le métal liquide, un dispositif de solidification du métal liquide par coulée semi-continue
5 verticale par refroidissement direct comprenant au moins une lingotière, un faux-fond, un descenseur, au moins un dispositif d'approvisionnement du métal liquide et un système de refroidissement, ces différents fours, cuves et dispositifs de solidification étant reliés entre eux par des chenaux dans lesquels le métal liquide peut être transporté, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un dispositif immergé comportant au moins un
10 émetteur d'ultrasons positionné dans un four et/ou dans une cuve.

Avantageusement, dans l'installation de coulée selon l'invention le dispositif comprenant un émetteur d'ultrasons est positionné dans un four à induction.

Les demi-produits non corroyés obtenus par le procédé selon l'invention présentent
15 avantageusement à mi-épaisseur une densité de micropores de dimension supérieure à 90 μm inférieure à 50 % et de préférence inférieure à 20% de la densité de micropores de dimension supérieure à 90 μm obtenue par un procédé identique mais ne comportant pas l'étape (ii) de traitement par ultrasons.

Les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention sont particulièrement
20 avantageux car même lorsque leur teneur en hydrogène est élevée, la densité de micropores de grande dimension est particulièrement faible.

De plus, les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention sont particulièrement
avantageux à l'état homogénéisé car ils présentent également dans cet état, pour lequel on observe typiquement une augmentation de la dimension des micropores, une densité de
25 micropores de grande dimension particulièrement faible. Le traitement d'homogénéisation est un traitement thermique du demi-produit non corroyé issu de la coulée, qui est réalisé avant la déformation à chaud, à haute température, typiquement à une température supérieure à 450 °C, la température dépendant de l'alliage considéré. Lors de l'homogénéisation, les micropores ont tendance à coalescer et ainsi le volume maximal des
30 micropores tend à augmenter et de même leur dimension tend à s'accroître même si

l'homogénéisation favorise également la globulisation, c'est à dire la réduction du rapport surface / volume.

L'homogénéisation permet d'améliorer les propriétés métallurgiques des produits, il est donc particulièrement avantageux d'obtenir un produit homogénéisé présentant une faible
5 densité de micropores de grand diamètre.

Ainsi, de façon surprenante, les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention, optionnellement à l'état homogénéisé, et dont la teneur hydrogène est supérieure à 0,15 ml/100 g, voire au moins 0,25 ml/100 g et ou même au moins 0,30 ml/100g ont une densité de micropores de dimension supérieure à 90 μm inférieure 10/ mm^3 ou même inférieure à
10 5/ mm^3 .

Les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention dont la teneur en lithium est au moins 0,1 % en poids et de préférence au moins 0,8 % en poids sont particulièrement avantageux.

La mesure de la teneur en hydrogène dans le solide étant délicate, on considère dans le
15 cadre de la présente invention qu'une approximation satisfaisante de la teneur en hydrogène dans le produit solide est obtenue en mesurant la teneur en hydrogène dans le métal liquide juste avant la coulée, par des méthodes connues telles que le TelegasTM ou l'AlscanTM.

Les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention sont particulièrement utiles pour
20 des applications dans lesquelles la tolérance aux dommages et notamment la tenue en fatigue des produits est importante. Les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention sont ainsi utilisés en particulier pour la fabrication par laminage de tôles destinées à l'industrie aéronautique pour la réalisation de longerons, de nervures, d'intrados et d'extrados et pour la fabrication par filage de profilés destinés à l'industrie aéronautique
25 pour la réalisation de raidisseurs. De manière préférée, les demi-produits obtenus par le procédé selon l'invention sont utilisés pour la fabrication de produits obtenus avec un faible corroyage et/ou un corroyage insuffisamment compressif tels que des produits corroyés pour lesquels le rapport entre l'épaisseur du demi-produit et l'épaisseur du produit après corroyage est inférieur à 4 ou de préférence 3,5 ou 3. Ainsi les demi-produits obtenus par le
30 procédé selon l'invention sont avantageux pour la fabrication de produits épais, dont l'épaisseur est au moins 100 mm, ou de préférence au moins 125 mm.

Exemple

Dans cet exemple, 16 kg d'aluminium en alliage AA5182 ont été fondus dans un creuset.

5 Le métal liquide a été maintenu à une température de 700 +/- 5 °C pendant l'essai.

La teneur en hydrogène a été mesurée à l'aide d'un appareil AlscanTM toujours utilisé en dehors des périodes de traitement par ultrasons pour ne pas perturber le fonctionnement de la sonde. La surface du métal liquide a été balayée en permanence par un flux de 5 l/mn d'argon. Aucun dégazage ni brassage n'a été effectué.

10

Des traitements par ultrasons ont été réalisés à l'aide d'un émetteur d'ultrasons de puissance 500 W à une fréquence de 18 kHz. Des prélèvements ont été effectués quelques minutes après chaque traitement. On considère les durées de traitement de façon cumulative : un premier traitement de 2 mn est réalisé, un second traitement de 4 mn est

15 réalisé ce qui correspond à une durée de traitement de 2 + 4 = 6 mn, etc.

La microporosité des échantillons prélevés sous la forme de pions solidifiés à une vitesse représentative de celle d'une plaque de laminage ou une billette de filage a été caractérisée par microscopie optique. Les micrographies sont présentées sur les figures 1a à 1e et 2a à

2e.

20 La dimension des micropores de ces échantillons a été mesurée par tomographie X après une homogénéisation de 12h à la température de 505 °C, ce qui permet de calculer la fraction volumique de microporosité et la densité de pores de dimension supérieure à 90 µm, 210 µm ou 420 µm. L'homogénéisation a pour effet d'augmenter la dimension des micropores.

25 Les résultats sont présentés dans le tableau 1. L'histogramme du nombre de micropores en fonction de leur dimension est présenté sur la Figure 3.

30

Tableau 1

Durée de traitement par ultrasons (minutes)	Micrographie	Teneur en hydrogène (ml H ₂ /100g)	Fraction volumique de microporosité à l'état homogénéisé (%)	Densité de pores de dimension supérieur (micropores / mm ³), à l'état homogénéisé		
				à 90 µm	à 210 µm	à 420 µm
0	Fig 1a - Fig 2a	0,394	0.129	19,1	2.9	0.17
2	Fig 1b - Fig 2b	0,287 – 0,348				
6 (4 + 2)	Fig 1c - Fig 2c	0,341 – 0,348	0.145	22,8	3.1	0.13
14 (8 + 4 + 2)	Fig 1d - Fig 2d	0,327	0.019	4.5	0,3	0
29 (15 + 8 + 4 + 2)	Fig 1e - Fig 2e	0.314 - 0.302	0,004	1.2	0,07	0

Les structures observées sont présentées sur les Figures 1 et 2 montrent qu'à l'état brut de coulée, un effet très net est observé pour un traitement de 6 minutes à 500 W alors qu'aucun effet n'est détecté pour un traitement de 2 minutes à 500 W. A l'état homogénéisé, un effet très net est observé pour un traitement de 14 minutes à 500W, pour lequel on constate une diminution de plus de 75 % des micropores de dimension supérieure à 90 µm.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un demi-produit non-corroyé en alliage d'aluminium tel qu'une plaque de laminage ou une billette de filage, comprenant les étapes de
- 5 (i) élaboration d'un bain de métal liquide en alliage de composition, en % en poids,
- Zn : 0 – 12
Cu : 0 – 6
Mg : 0 – 6
Li : 0 – 3
- 10 Ag : 0 – 1
Si < 0,5
Fe < 0,5
- optionnellement au moins un parmi Cr, Zr, Mn, Hf, Ti, Sc, V, B, avec une teneur < 0,5, reste aluminium,
- 15 (ii) traitement par ultrasons dudit bain de métal liquide dans un four et/ou dans une cuve à l'aide d'un dispositif immergé comportant au moins un émetteur d'ultrasons,
- (iii) transfert dudit bain de métal liquide ainsi traité vers un dispositif de solidification,
- (iv) coulée semi-continue verticale par refroidissement direct dudit bain de métal liquide traité.
- 20
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit traitement par ultrasons est réalisé à une puissance totale d'ultrasons P pendant une durée t tels que l'énergie P x t soit au moins égale à une énergie minimale par unité de masse E_{\min} de 1 kJ/kg, la durée minimale de traitement de l'unité de masse étant appelée $t_{\min} = E_{\min} / P$.
- 25
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel P est au moins égal à 400 W et/ou t est au moins égal à 60 s.
4. Procédé selon la revendication 2 ou la revendication 3 dans lequel ledit traitement par
- 30 ultrasons est réalisé pendant la coulée dans une cuve dimensionnée pour que le temps de séjour moyen d'une unité de masse soit au moins égal à t_{\min} .

5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel ledit traitement par ultrasons est réalisé dans un four brassé par un moyen électromagnétique, typiquement un four à induction.
- 5 6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel ledit bain de métal liquide est à une température au moins égale à 690 °C lors du traitement par ultrasons.
7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la durée s'écoulant
10 entre la fin du traitement du bain de métal liquide par ultrasons et l'introduction du même bain de métal liquide dans le dispositif de solidification est au moins de quelques minutes, typiquement d'au moins trois minutes.
8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que ledit bain
15 de métal liquide est en alliage ayant une teneur en Mg d'au moins 0.1 % en poids et/ou une teneur en Li d'au moins 0,1 % en poids.
9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel il n'y a pas
20 d'opération de dégazage, la teneur en hydrogène dudit bain de métal liquide lors de la solidification étant au moins de 0,15 ml/100 g, de préférence au moins 0,25 ml/100 g et de manière préférée au moins 0,30 ml/100g.
10. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel ledit alliage est
25 choisi parmi AA2014, AA2017, AA2024, AA2024A, AA2027, AA2139, AA2050, AA2195, AA2196, AA2296, AA2098, AA2198, AA2099, AA2199, AA2214, AA2219, AA2524, AA5019, AA5052, AA5083, AA5086, AA5154, AA5182, AA5186, AA5383, AA5754, AA5911 AA7010, AA7020, AA7040, AA7140, AA7050, AA7055, AA7056, AA7075, AA7449, AA7450, AA7475, AA7081, AA7085, AA7910, AA7975.
- 30 11. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le demi-produit obtenu présente à mi-épaisseur une densité de micropores de dimension supérieure à 90

μm inférieure à 50 % et de préférence inférieure à 20% de la densité de micropores de dimension supérieure à 90 μm obtenue par un procédé identique mais ne comportant pas l'étape (ii) de traitement par ultrasons.

- 5 12. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel le demi-produits obtenu est utilisé pour la fabrication par laminage de tôles destinées à l'industrie aéronautique pour la réalisation de longerons, de nervures, d'intrados et d'extrados ou pour la fabrication par filage de profilés destinés à l'industrie aéronautique pour la réalisation de raidisseurs.
- 10
13. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel, le demi-produit obtenus est utilisé pour la fabrication de produits corroyés tels le rapport entre l'épaisseur du demi-produit obtenu et l'épaisseur du produit corroyé est inférieur à 4 ou de préférence 3,5 ou 3.
- 15
14. Installation de coulée semi-continue verticale par refroidissement direct comprenant au moins un four nécessaire à la fusion du métal et/ou à son maintien en température et/ou à des opérations de préparation du métal liquide et d'ajustement de la composition, au moins une cuve destinée à effectuer un traitement d'élimination des impuretés dissoutes et/ou en suspension dans le métal liquide, un dispositif de solidification du métal liquide par coulée semi-continue verticale par refroidissement direct comprenant au moins une lingotière, un faux-fond, un descenseur, au moins un dispositif d'approvisionnement du métal liquide et un système de refroidissement, ces différents fours, cuves et dispositifs de solidification étant reliés entre eux par des chenaux dans lesquels le métal liquide peut être transporté, caractérisée en ce que la dite installation comprend également au moins un dispositif immergé comportant au moins un émetteur d'ultrasons étant positionné dans un four et/ou dans une cuve.
- 20
- 25
15. Installation selon la revendication 14 dans laquelle ledit dispositif comportant un émetteur d'ultrasons est positionné dans un four à induction.
- 30

FIG 1

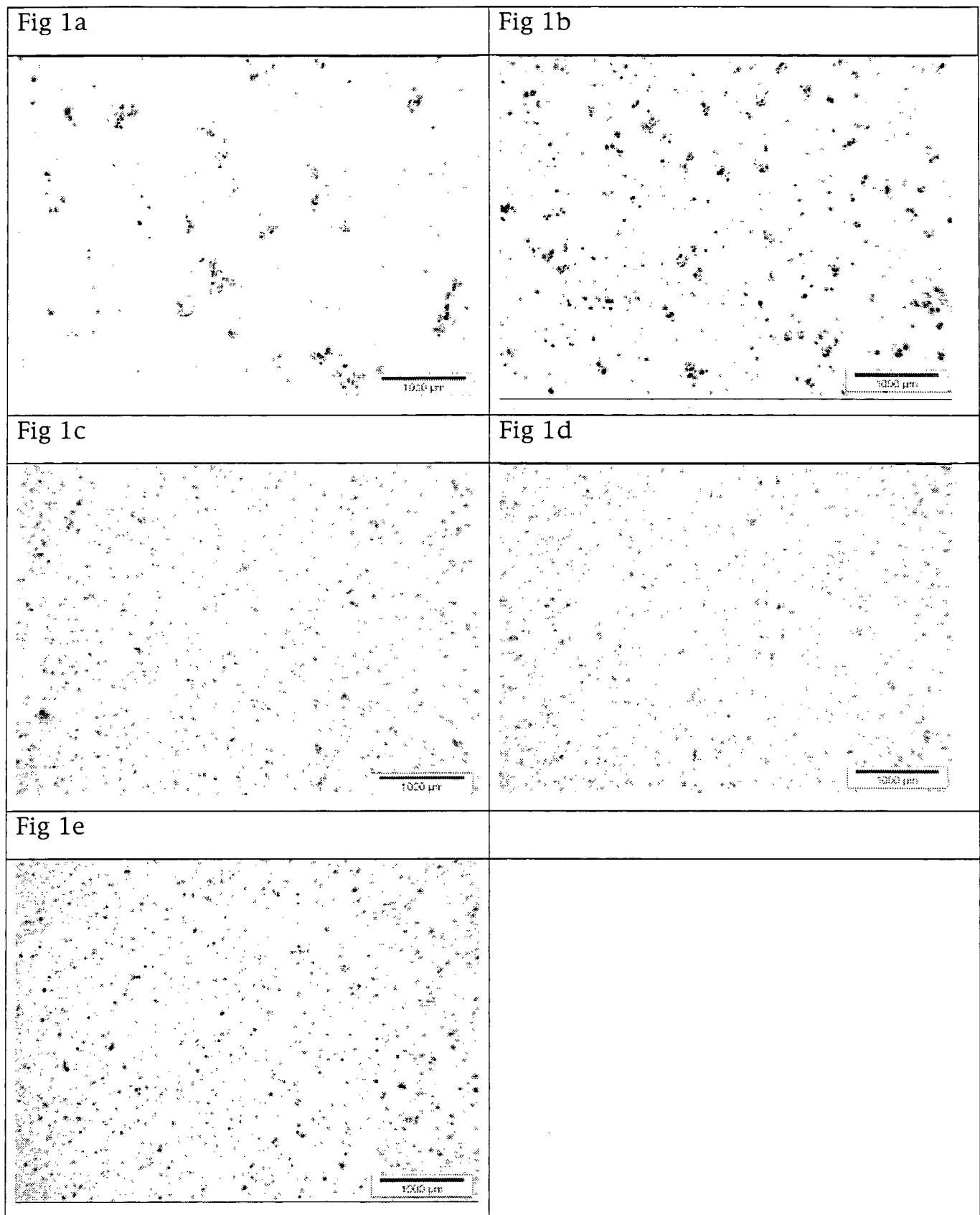


FIG 2

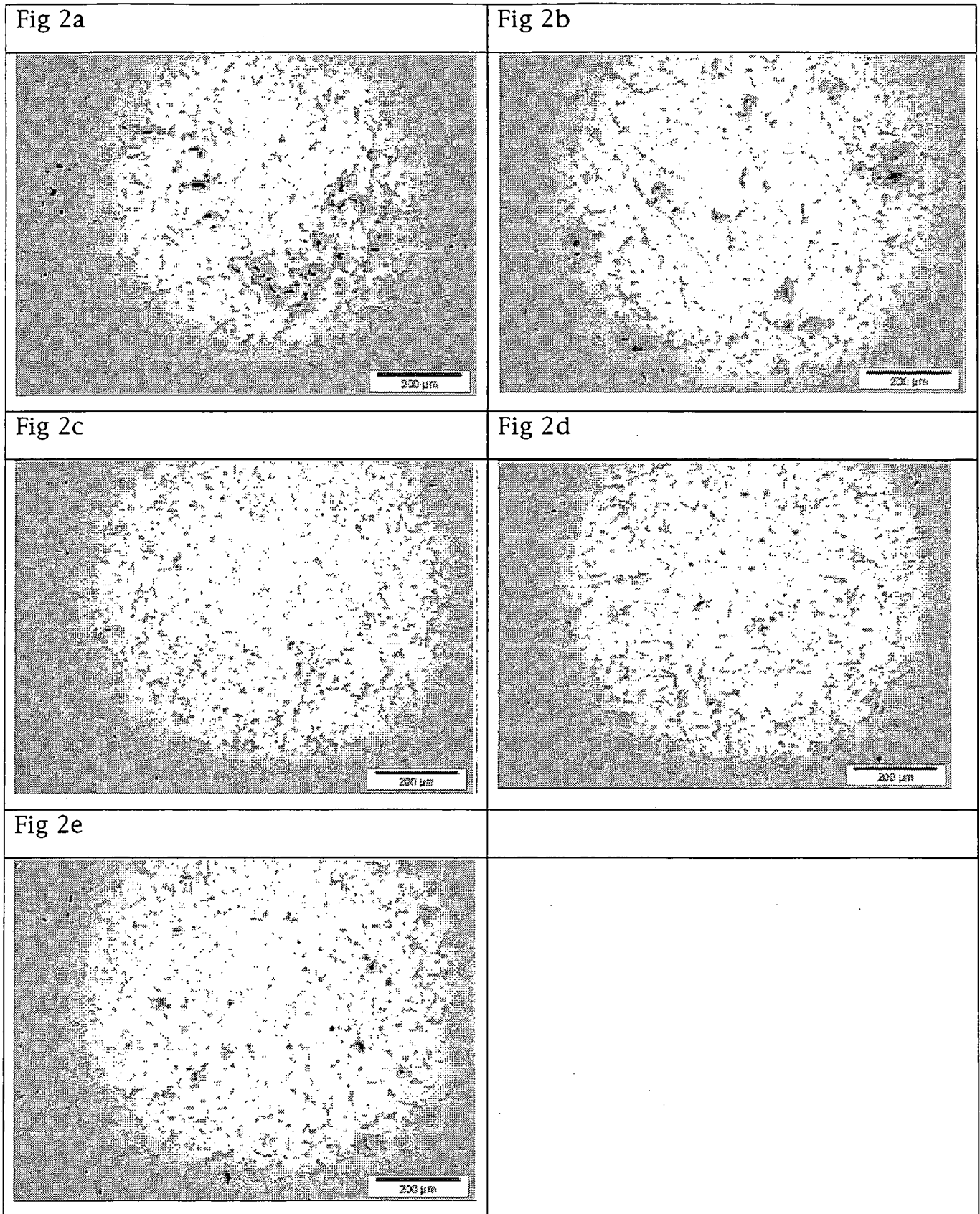
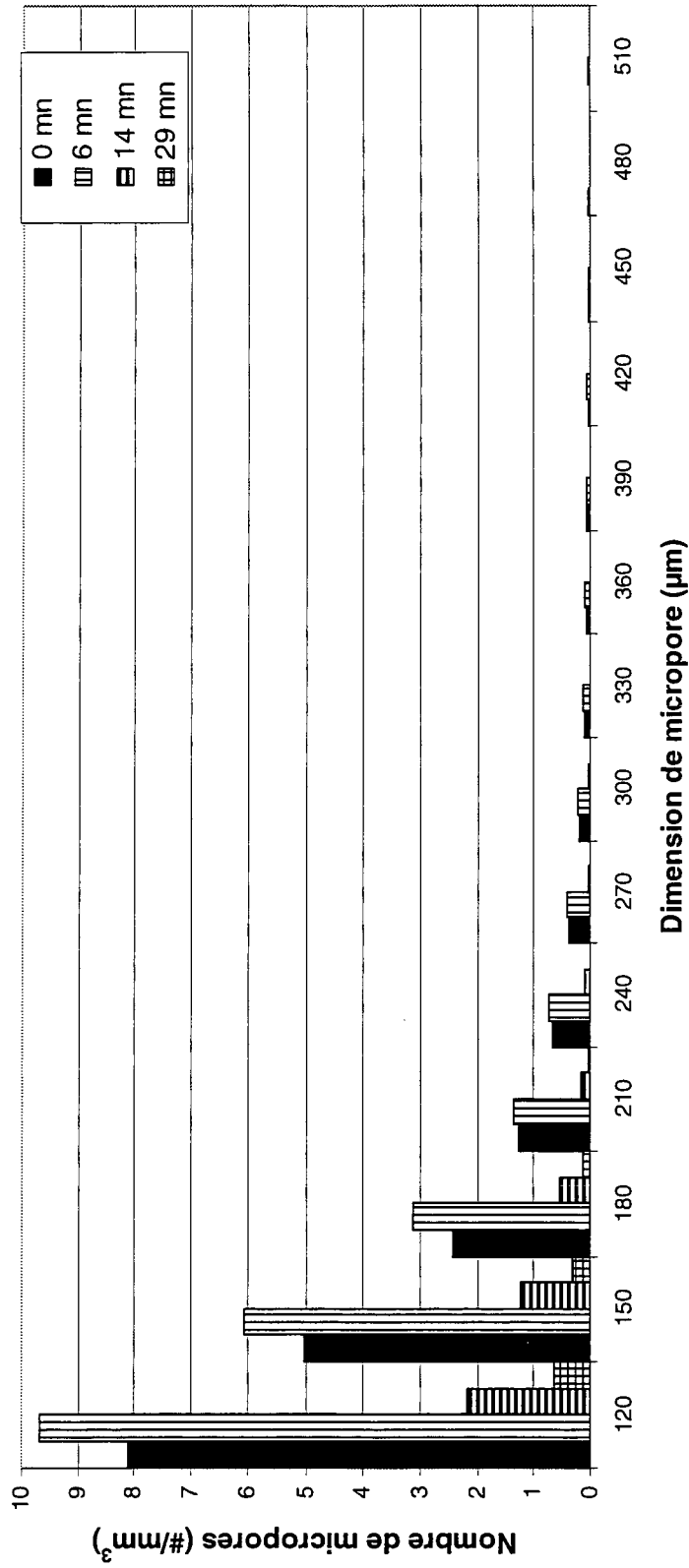


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C22C21/00 C22B9/02 C22F1/04 B22D1/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C22C C22B C22F B22D
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 564 059 A (DOBATKIN VLADIMIR I [SU] ET AL) 14 January 1986 (1986-01-14) the whole document	1-15
A	US 2007/235159 A1 (HAN QINGYOU [US] ET AL) 11 October 2007 (2007-10-11) cited in the application the whole document	1-15
A	WO 00/65109 A1 (PECHINEY RHENALU [FR]; PECHINEY ALUMINIUM [FR]; LE BRUN PIERRE [FR]; L) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application the whole document	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search 3 July 2012	Date of mailing of the international search report 10/07/2012
------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000061

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH 669 795 A5 (LATHION JEAN) 14 April 1989 (1989-04-14) cited in the application the whole document	1-15
A	----- EP 0 027 052 A1 (SHOWA ALUMINIUM CO LTD [JP]) 15 April 1981 (1981-04-15) the whole document	1-15
A	----- WO 93/19873 A2 (MOUNTFORD NORMAN D G [CA]; SOMMERVILLE IAIN D [CA]) 14 October 1993 (1993-10-14) the whole document	1-15
A	----- EP 0 300 136 A2 (MOUNTFORD NORMAN DUNCAN GERARD) 25 January 1989 (1989-01-25) the whole document	1-15
A	----- FR 1 137 785 A (INST RECH S METALLURG) 4 June 1957 (1957-06-04) page 1, left-hand column	1-15
A,P	----- WO 2011/127402 A1 (RUNDQUIST VICTOR F [US]; GILL KEVIN S [US]) 13 October 2011 (2011-10-13) the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4564059	A	14-01-1986	NONE
US 2007235159	A1	11-10-2007	NONE
WO 0065109	A1	02-11-2000	AU 765961 B2 09-10-2003 AU 4305400 A 10-11-2000 CA 2372065 A1 02-11-2000 EP 1192289 A1 03-04-2002 FR 2792948 A1 03-11-2000 JP 2002543277 A 17-12-2002 NO 20015183 A 23-10-2001 WO 0065109 A1 02-11-2000
CH 669795	A5	14-04-1989	NONE
EP 0027052	A1	15-04-1981	CA 1153895 A1 20-09-1983 DE 3064957 D1 27-10-1983 EP 0027052 A1 15-04-1981 NO 802978 A 10-04-1981 US 4373950 A 15-02-1983
WO 9319873	A2	14-10-1993	CA 2133823 A1 14-10-1993 EP 0634961 A1 25-01-1995 US 5604301 A 18-02-1997 WO 9319873 A2 14-10-1993
EP 0300136	A2	25-01-1989	AU 4298985 A 13-12-1985 CA 1235476 A1 19-04-1988 DE 3575788 D1 08-03-1990 EP 0185696 A1 02-07-1986 EP 0300136 A2 25-01-1989 JP 2655258 B2 17-09-1997 JP 2747458 B2 06-05-1998 JP 8225860 A 03-09-1996 JP S61502208 A 02-10-1986 US 4770699 A 13-09-1988 US 4981045 A 01-01-1991 WO 8505449 A1 05-12-1985
FR 1137785	A	04-06-1957	NONE
WO 2011127402	A1	13-10-2011	US 2011247456 A1 13-10-2011 WO 2011127402 A1 13-10-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000061

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22C21/00 C22B9/02 C22F1/04 B22D1/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22C C22B C22F B22D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 564 059 A (DOBATKIN VLADIMIR I [SU] ET AL) 14 janvier 1986 (1986-01-14) le document en entier	1-15
A	US 2007/235159 A1 (HAN QINGYOU [US] ET AL) 11 octobre 2007 (2007-10-11) cité dans la demande le document en entier	1-15
A	WO 00/65109 A1 (PECHINEY RHENALU [FR]; PECHINEY ALUMINIUM [FR]; LE BRUN PIERRE [FR]; L) 2 novembre 2000 (2000-11-02) cité dans la demande le document en entier	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 3 juillet 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 10/07/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé González Junquera, J

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	CH 669 795 A5 (LATHION JEAN) 14 avril 1989 (1989-04-14) cité dans la demande le document en entier -----	1-15
A	EP 0 027 052 A1 (SHOWA ALUMINIUM CO LTD [JP]) 15 avril 1981 (1981-04-15) le document en entier -----	1-15
A	WO 93/19873 A2 (MOUNTFORD NORMAN D G [CA]; SOMMERVILLE IAIN D [CA]) 14 octobre 1993 (1993-10-14) le document en entier -----	1-15
A	EP 0 300 136 A2 (MOUNTFORD NORMAN DUNCAN GERARD) 25 janvier 1989 (1989-01-25) le document en entier -----	1-15
A	FR 1 137 785 A (INST RECH S METALLURG) 4 juin 1957 (1957-06-04) page 1, colonne de gauche -----	1-15
A,P	WO 2011/127402 A1 (RUNDQUIST VICTOR F [US]; GILL KEVIN S [US]) 13 octobre 2011 (2011-10-13) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000061

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4564059	A	14-01-1986	AUCUN	
US 2007235159	A1	11-10-2007	AUCUN	
WO 0065109	A1	02-11-2000	AU 765961 B2	09-10-2003
			AU 4305400 A	10-11-2000
			CA 2372065 A1	02-11-2000
			EP 1192289 A1	03-04-2002
			FR 2792948 A1	03-11-2000
			JP 2002543277 A	17-12-2002
			NO 20015183 A	23-10-2001
			WO 0065109 A1	02-11-2000
CH 669795	A5	14-04-1989	AUCUN	
EP 0027052	A1	15-04-1981	CA 1153895 A1	20-09-1983
			DE 3064957 D1	27-10-1983
			EP 0027052 A1	15-04-1981
			NO 802978 A	10-04-1981
			US 4373950 A	15-02-1983
WO 9319873	A2	14-10-1993	CA 2133823 A1	14-10-1993
			EP 0634961 A1	25-01-1995
			US 5604301 A	18-02-1997
			WO 9319873 A2	14-10-1993
EP 0300136	A2	25-01-1989	AU 4298985 A	13-12-1985
			CA 1235476 A1	19-04-1988
			DE 3575788 D1	08-03-1990
			EP 0185696 A1	02-07-1986
			EP 0300136 A2	25-01-1989
			JP 2655258 B2	17-09-1997
			JP 2747458 B2	06-05-1998
			JP 8225860 A	03-09-1996
			JP S61502208 A	02-10-1986
			US 4770699 A	13-09-1988
			US 4981045 A	01-01-1991
			WO 8505449 A1	05-12-1985
FR 1137785	A	04-06-1957	AUCUN	
WO 2011127402	A1	13-10-2011	US 2011247456 A1	13-10-2011
			WO 2011127402 A1	13-10-2011