



(51) Classification internationale des brevets :

C23C 8/02 (2006.01) C23C 8/34 (2006.01)
C21D 1/74 (2006.01) C23C 8/80 (2006.01)
C21D 9/00 (2006.01) F27B 9/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2016/050211

(22) Date de dépôt international :

2 février 2016 (02.02.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1550850 4 février 2015 (04.02.2015) FR

(71) Déposant : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA
[FR/FR]; Route de Gisy, 78140 Velizy Villacoublay (FR).

(72) Inventeurs : LAPIERRE, Philippe; 10 Rue Gustave
Courbet, 25400 Exincourt (FR). LARDINOIS, Jerome;
30 Rue De Goudan, 90400 Trevenans (FR).

(74) Mandataire : BESNARD, Sebastien; Peugeot Citroen
Automobiles SA, Propriété Industrielle, 18 rue des Fau-
velles, 92250 La Garenne Colombes (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : FACILITY FOR THE CARBONITRIDING, IN SERIES, OF A STEEL PART OR PARTS AT LOW PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

(54) Titre : INSTALLATION DE CARBONITRURATION EN SÉRIE DE PIÈCE(S) EN ACIER SOUS BASSE PRESSION ET HAUTE TEMPÉRATURE

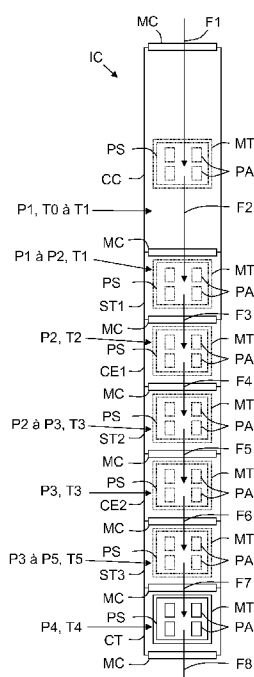


FIG.1

(57) Abstract : A carbonitriding facility (IC) comprises a heating chamber (CC) for heating at least one steel part (PA) to a first temperature, in an inert gas and at a first pressure, a first enrichment chamber (CE1) for enriching the heated part with nitrogen, by alpha-phase nitriding at a second temperature, lower than or equal to the first temperature, and at a second pressure, a second enrichment chamber (CE2) for enriching the part enriched with nitrogen with carbon, by carburising at a third temperature, higher than the second temperature, and at a third pressure, a quenching chamber (CT) for quenching the part enriched with nitrogen and with carbon at a fourth pressure, transfer airlocks (ST1-ST3) for inter-chamber transfer in a controlled atmosphere, and transfer means (MT) for transferring the part from the heating chamber (CC) to the quenching chamber (CT) via the transfer airlocks (ST1-ST3).

(57) Abrégé : Une installation de carbonituration (IC) comprend une chambre de chauffage (CC) pour chauffer au moins une pièce en acier (PA) à une première

[Suite sur la page suivante]



Publiée :

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

température, sous un gaz neutre et une première pression, une première chambre d'enrichissement (CE1) pour enrichir en azote la pièce chauffée, par nitruration en phase a sous une deuxième température, inférieure ou égale à la première température, et une deuxième pression, une seconde chambre d'enrichissement (CE2) pour enrichir en carbone la pièce enrichie en azote, par cémentation sous une troisième température, supérieure à la deuxième température, et une troisième pression, une chambre de trempe (CT) pour tremper la pièce enrichie en azote et en carbone sous une quatrième pression, des sas de transfert inter-chambres (ST1 -ST3) à atmosphère contrôlée, et des moyens de transfert (MT) pour transférer la pièce de la chambre de chauffage (CC) à la chambre de trempe (CT) via les sas de transfert (ST1 -ST3).

INSTALLATION DE CARBONITRURATION EN SÉRIE DE PIÈCE(S) EN ACIER SOUS BASSE PRESSION ET HAUTE TEMPÉRATURE

5 L'invention concerne le domaine des traitements thermochimiques qui sont destinés à renforcer des pièces en acier par carbonitruration.

Comme le sait l'homme de l'art, la résistance de certaines pièces en acier, et plus précisément au moins leur tenue en fatigue, peut être renforcée par carbonitruration afin qu'elles puissent supporter des contraintes
10 importantes et/ou afin d'augmenter leur durée de vie. C'est notamment le cas des pièces en acier devant équiper des véhicules, éventuellement de type automobile.

La carbonitruration est un traitement thermochimique de diffusion qui consiste à enrichir en carbone et en azote la surface d'un acier, avant une
15 étape de trempe, de manière à obtenir une structure martensitique et un renforcement. L'enrichissement en azote, ici réalisé en phase austénitique, est appelé nitruration en phase α , et l'enrichissement en carbone est appelé cémentation. La nitruration en phase α (ou phase austénitique) est destinée à améliorer la tenue en fatigue et la stabilité de la structure métallurgique de
20 l'acier par pénétration d'azote. La cémentation consiste à faire pénétrer du carbone dans une pièce en acier afin d'augmenter son aptitude à être trempé et donc permettre une augmentation de sa dureté en surface et de sa tenue en fatigue et à l'usure.

La trempe est un refroidissement rapide dans un milieu liquide ou
25 gazeux qui provoque l'apparition d'une structure martensitique ayant une dureté très élevée.

Les traitements de carbonitruration connus sont longs et donnent des résultats métallurgiques non optimaux du fait qu'ils résultent de compromis. Ils utilisent en effet des températures de traitement qui sont relativement basses
30 (typiquement environ 850°C) afin d'optimiser l'enrichissement en azote (et plus précisément d'éviter que la majeure partie de l'ammoniac (NH_3) de

nituration en phase α ne se craque avant même de toucher la pièce), mais au détriment de l'enrichissement en carbone (qui nécessite de plus hautes températures) et du temps de traitement (qui doit être augmenté du fait de la température de traitement relativement basse).

5 Par ailleurs, les installations qui réalisent ces traitements de carbonituration basse pression connus ne permettent pas un fonctionnement en flux tendu (ou sensiblement continu), du fait qu'il faut attendre qu'un lot de pièces ait été entièrement traité pour commencer à traiter un nouveau lot de pièces.

10 L'invention a donc notamment pour but d'améliorer la situation.

Elle propose notamment à cet effet une installation, destinée à effectuer une carbonituration de pièce(s) en acier, et comprenant :

- une chambre de chauffage propre à chauffer au moins une pièce en acier à une première température choisie, dans un environnement contenant un gaz neutre et sous une première pression choisie,
- 15 - une première chambre d'enrichissement propre à enrichir en azote la/chaque pièce chauffée, par nituration en phase α sous une deuxième température choisie inférieure ou égale à la première température et sous une deuxième pression choisie
- 20 - un premier sas de transfert communiquant de façon contrôlée avec les chambre de chauffage et première chambre d'enrichissement et propre à accueillir la pièce chauffée dans un environnement où règne une pression variant entre les première et deuxième pressions (ce premier sas de transfert peut éventuellement permettre de maintenir la température de la
- 25 pièce précédemment chauffée),
- une seconde chambre d'enrichissement propre à enrichir en carbone la/chaque pièce enrichie en azote, par cémentation sous une troisième température choisie strictement supérieure à la deuxième température et sous une troisième pression choisie,
- 30 - un deuxième sas de transfert communiquant de façon contrôlée avec les première et seconde chambres d'enrichissement et propre à accueillir la/chaque pièce enrichie en azote dans un environnement où règne la

troisième température et une pression variant entre les deuxième et troisième pressions,

- une chambre de trempe propre à tremper sous pression la pièce enrichie en azote et en carbone sous une quatrième température choisie strictement inférieure à la troisième température et sous une quatrième pression choisie,
- un troisième sas de transfert communiquant de façon contrôlée avec les seconde chambre d'enrichissement et chambre de trempe et propre à accueillir la/chaque pièce enrichie en azote et en carbone dans un environnement où règne une cinquième pression strictement inférieure à la quatrième pression, et
- des moyens de transfert propres à transférer la/chaque pièce de la chambre de chauffage à la chambre de trempe via les trois sas de transfert.

Grâce à la mise en série des chambres de traitement avec interposition de sas de transfert à atmosphère contrôlée, on peut travailler en flux tendu (ou sensiblement continu), puisque dès qu'un lot de pièces quitte une chambre de traitement pour gagner temporairement un sas de transfert, on peut introduire immédiatement un nouveau lot de pièces dans cette dernière chambre de traitement. En outre, les variations d'atmosphère dans chaque chambre de traitement sont très limitées du fait que les sas de transfert qui l'encadrent sont à atmosphère contrôlée, ce qui permet d'optimiser la consommation d'énergie et la consommation de produits de traitement.

L'installation selon l'invention peut comporter d'autres caractéristiques qui peuvent être prises séparément ou en combinaison, et notamment :

- la première température peut régner dans le premier sas de transfert ;
- le gaz neutre peut être du diazote (ou N_2) ;
- la première pression peut être comprise entre environ 1 bar et environ 1,5 bar. Mais elle pourrait être notablement plus basse, et par exemple similaire aux basses pressions utilisées dans les première et seconde chambres d'enrichissement ;

- les pressions dans les chambres d'enrichissement et les sas de transfert peuvent être comprises entre environ 2 millibars et environ 200 millibars ;
- la première température peut être comprise entre environ 800°C et environ 1100°C ;
- 5 - la deuxième température peut être comprise entre environ 700°C et environ 920°C;
- la première chambre d'enrichissement peut être propre à enrichir la pièce en azote par nitruration en phase α avec de l'ammoniac ;
- la troisième température peut être comprise entre environ 900°C et environ 1100°C ;
- 10 - la seconde chambre d'enrichissement peut être propre à enrichir la pièce en carbone par cémentation avec de l'acétylène ;
- la quatrième pression (de trempe) peut être comprise entre environ 1 bar et environ 20 bars ;
- 15 - la trempe peut être réalisée dans un environnement contenant un gaz choisi ;
- une cinquième température, comprise entre les troisième et quatrième températures, peut régner dans le troisième sas de transfert ;
- la cinquième température peut être comprise entre environ 800°C et environ 950°C.
- 20

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée ci-après, et des dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 illustre schématiquement et fonctionnellement un exemple de réalisation d'une installation de carbonitruration selon l'invention, et
- 25 - la figure 2 illustre schématiquement un exemple d'algorithme pouvant être mis en œuvre dans une installation de carbonitruration selon l'invention pour réaliser une carbonitruration de pièces en acier.

L'invention a notamment pour but de proposer une installation de carbonitruration IC destinée à permettre la carbonitruration en série de pièce(s) en acier PA à haute température et à basse pression.

30

Dans ce qui suit, on considère, à titre d'exemple non limitatif, que les

pièces en acier PA sont destinées à équiper un véhicule, éventuellement de type automobile. Par exemple, il pourra s'agir de pièces de boîte de vitesses, de pièces de transmission, ou d'engrenages divers. Mais l'invention n'est pas limitée à cette application. Elle concerne en effet toute pièce en acier destinée à équiper un dispositif, un appareil, un système (et notamment un véhicule, quel qu'en soit le type), ou une installation (éventuellement de type industriel). Ainsi, elle concerne également et notamment certains éléments de transmission dans le domaine aéronautique, et d'une manière générale les pièces qui sont sollicitées mécaniquement en usure et en fatigue.

Un exemple de réalisation d'une installation de carbonituration IC selon l'invention est illustré non limitativement sur la figure 1.

Comme illustré sur la figure 1, une installation de carbonituration IC, selon l'invention, comprend en série au moins une chambre de chauffage CC, un premier sas de transfert ST1, une première chambre d'enrichissement CE1, un deuxième sas de transfert ST2, une seconde chambre d'enrichissement CE2, un troisième sas de transfert ST3 et une chambre de trempe CT, ainsi que des moyens de transfert MT.

La chambre de chauffage CC comprend des moyens de contrôle d'accès MC par lesquels on introduit de façon contrôlée chaque pièce (en acier) PA à traiter (flèche F1 de la figure 1). Par exemple, les moyens de contrôle d'accès MC comprennent une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement ou pneumatiquement, et assurant l'interface étanche.

On notera, comme illustré non limitativement sur la figure 1, que chaque pièce PA est de préférence initialement placée sur un plateau PS qui peut accueillir une ou plusieurs pièces PA à traiter, et que ce plateau PS est déplacé d'une chambre à un sas de transfert et d'un sas de transfert à une chambre par les moyens de transfert MT.

On considère dans ce qui suit, à titre d'exemple illustratif, que l'installation IC traite simultanément plusieurs pièces PA placées sur un plateau PS, et que ses moyens de transfert MT peuvent déplacer simultanément plusieurs plateaux PS dans plusieurs chambres et sas de transfert afin de permettre un fonctionnement en flux tendu (ou sensiblement

continu).

Les moyens de transfert MT peuvent être réalisés de différentes manières. Ainsi, ils peuvent par exemple être agencés sous la forme de chariots motorisés (électriquement ou magnétiquement). Dans ce cas, chaque chariot peut, par exemple, comprendre un châssis propre à supporter au moins une pièce PA ou un plateau PS supportant au moins une pièce PA, et monté mobile sur des rails qui traversent (de préférence de façon étanche) les différentes chambres de traitement et les différents sas de transfert et qui communiquent avec l'extérieur via les entrée et sortie de l'installation IC afin de permettre le transfert des pièces PA. Les chariots sont éventuellement reliés les uns aux autres de manière à être déplacés simultanément lorsque les temps de traitement dans chaque chambre de traitement et les temps d'attente dans chaque sas de transfert sont identiques.

En variante, les moyens de transfert MT peuvent être réalisés sous la forme d'un convoyeur à chaîne(s) commandé électriquement ou pneumatiquement. Ce convoyeur pourra, par exemple, comporter un tapis d'entraînement ou des cylindres d'entraînement. On notera que l'on pourra également prévoir dans chaque chambre de traitement et dans chaque sas de transfert une butée amovible destinée à immobiliser chaque plateau PS ou pièce PA dans une position prédéterminée. Cette butée peut être une espèce de doigt, éventuellement télescopique ou inclinable grâce à un contrôle à distance.

La chambre de chauffage CC est agencée de manière à chauffer chaque pièce PA à une première température T1 choisie, dans un environnement qui contient un gaz neutre et sous une première pression P1 choisie.

Par exemple, le gaz neutre peut être du diazote (ou N₂).

Egalement par exemple, la première pression P1 peut être sensiblement égale à la pression atmosphérique. Ainsi, elle peut, par exemple, être comprise entre environ 1 bar et environ 1,5 bar. Mais dans une variante plus économique, cette première pression P1 peut être similaire (ou identique) à la basse pression qui est utilisée dans les première CE1 et seconde CE2 chambres d'enrichissement (typiquement quelques millibars).

De préférence, la première température T1 est comprise entre environ 800°C et environ 1100°C. Par exemple, elle peut être choisie égale à 1050°C.

La première chambre d'enrichissement CE1 est agencée de manière
5 à enrichir en azote, sous une deuxième pression P2 basse, chaque pièce PA qui a été chauffée dans la chambre de chauffage CC (flèche F3), par nitruration en phase α sous une deuxième température T2 choisie inférieure ou égale à la première température T1 (soit $T2 \leq T1$). De préférence, cette deuxième température T2 est strictement inférieure à la première température
10 T1 (soit $T2 < T1$). Elle comprend des moyens de contrôle d'accès MC, comme par exemple une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement ou pneumatiquement, et assurant l'interface étanche avec le premier sas de transfert ST1.

De préférence, la deuxième température T2 est comprise entre
15 environ 700°C et environ 920°C. Par exemple, elle peut être choisie égale à 830°C.

Par exemple, pour réaliser l'enrichissement en azote par nitruration en phase α on peut utiliser de l'ammoniac (ou NH_3) gazeux. Ce gaz constitue l'atmosphère à l'intérieur de la première chambre d'enrichissement CE1.

Egalement par exemple, la deuxième pression P2 peut être comprise
20 entre environ 2 millibars et environ 200 millibars. Par exemple on la choisit égale à 8 millibars.

Le premier sas de transfert ST1 communique de façon contrôlée avec la chambre de chauffage CC et la première chambre d'enrichissement CE1 et
25 est propre à accueillir (flèche F2) chaque pièce PA, venant d'être chauffée dans la chambre de chauffage CC, dans un environnement où règne une pression qui varie entre les première P1 et deuxième P2 pressions. Il comprend donc des moyens de contrôle d'accès MC, comme par exemple une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement
30 ou pneumatiquement, et assurant l'interface étanche avec la chambre de chauffage CC.

On comprendra que juste avant que le premier sas de transfert ST1 reçoive les pièces PA présentes dans la chambre de chauffage CC, on

instaure la première pression P1 dans ce premier sas de transfert ST1, afin que la pression de son atmosphère soit égale à celle régnant dans la chambre de chauffage CC. Puis, une fois que le premier sas de transfert ST1 a reçu les pièces PA chauffées (flèche F2), on instaure la deuxième pression

5 P2 dans ce premier sas de transfert ST1, afin que la pression de son atmosphère devienne égale à celle régnant dans la première chambre d'enrichissement CE1.

Cette atmosphère contrôlée créée dans le premier sas de transfert ST1 peut être neutre (par exemple définie par un gaz neutre tel que le diazote

10 (ou N₂)).

On notera qu'il est particulièrement avantageux que le premier sas de transfert ST1 soit équipé de moyens de chauffage destinés à faire régner la première température T1 dans son environnement (ou atmosphère). Cela permet en effet de maintenir les pièces PA à la première température T1

15 avant qu'elles ne soient transférées dans la première chambre d'enrichissement CE1.

La seconde chambre d'enrichissement CE2 est agencée de manière à enrichir en carbone, sous une troisième pression P3 basse, chaque pièce PA qui a été enrichie en azote dans la première chambre d'enrichissement

20 CE1 (flèche F5), par cémentation sous une troisième température T3 choisie strictement supérieure à la deuxième température T2 (soit $T3 > T2$). Elle comprend des moyens de contrôle d'accès MC, comme par exemple une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement ou pneumatiquement, et assurant l'interface étanche avec le deuxième sas de

25 transfert ST2.

De préférence, la troisième température T3 est comprise entre environ 900°C et environ 1100°C. Par exemple, elle peut être choisie égale à 1050°C.

Par exemple, pour réaliser l'enrichissement en carbone par cémentation on peut utiliser de l'acétylène (ou C₂H₂) gazeux. Ce gaz constitue

30 l'atmosphère à l'intérieur de la seconde chambre d'enrichissement CE2. Mais d'autres gaz de cémentation peuvent être utilisés, et notamment le propane.

Egalement par exemple, la troisième pression P3 peut être comprise

entre environ 2 millibars et environ 200 millibars. Par exemple on la choisit égale à 8 millibars.

On notera qu'il est avantageux que les deuxième P2 et troisième P3 pressions soient sensiblement identiques, car cela évite d'avoir à faire varier
5 (de P2 à P3) la pression de l'atmosphère présente dans le deuxième sas de transfert ST2.

Le deuxième sas de transfert ST2 communique de façon contrôlée avec les première CE1 et seconde CE2 chambres d'enrichissement et est propre à accueillir chaque pièce PA, venant d'être enrichie en azote dans la
10 première chambre d'enrichissement CE1, dans un environnement où règne la troisième température T3 et une pression qui varie entre les deuxième P2 et troisième P3 pressions. Il comprend des moyens de contrôle d'accès MC, comme par exemple une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement ou pneumatiquement, et assurant l'interface
15 étanche avec la première chambre d'enrichissement CE1.

Afin de faire régner la deuxième température T2 dans son environnement (ou atmosphère), le deuxième sas de transfert ST2 doit être équipé de moyens de chauffage.

On comprendra que juste avant que le deuxième sas de transfert ST2
20 reçoive les pièces PA présentes dans la première chambre d'enrichissement CE1, on instaure la deuxième pression P2 dans ce deuxième sas de transfert ST2, afin que la pression de son atmosphère soit égale à celle régnant dans la première chambre d'enrichissement CE1. Puis, une fois que le deuxième sas de transfert ST2 a reçu les pièces PA enrichies en azote (flèche F4), on
25 instaure la troisième pression P3 dans ce deuxième sas de transfert ST2, afin que la pression de son atmosphère devienne égale à celle régnant dans la seconde chambre d'enrichissement CE2.

Cette atmosphère contrôlée créée dans le deuxième sas de transfert ST2 peut être neutre (par exemple définie par un gaz neutre tel que le diazote
30 (ou N₂)).

La chambre de trempe CT est agencée de manière à tremper sous une quatrième pression P4 choisie chaque pièce PA qui a été enrichie en azote et en carbone dans les première CE1 et seconde CE2 chambres

d'enrichissement (flèche F7). Cette trempe se fait de préférence sous une quatrième température T4 qui est strictement inférieure à la troisième température T3 et sous une quatrième pression P4 qui est très supérieure à la troisième pression P3 (qui peut être éventuellement égale à la deuxième pression P2).

La chambre de trempe CT comprend des premiers moyens de contrôle d'accès MC, comme par exemple une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement ou pneumatiquement, et assurant l'interface étanche avec le deuxième sas de transfert ST2.

De préférence, la quatrième température T4 est comprise entre environ 15°C et environ 30°C. Par exemple, elle peut être choisie égale à 20°C.

Par exemple, la quatrième pression P4 peut être comprise entre environ 1 bar et environ 20 bars. Ainsi, elle peut, par exemple, être choisie égale à environ 15 bars pour des aciers contenant peu d'alliage.

On notera que l'augmentation de la quatrième pression P4 (de trempe) permet de tremper plus fortement les pièces PA mais engendre plus de déformations. Le choix de la pression est donc un compromis entre la trempabilité de l'acier, les déformations et la dureté que l'on vise à obtenir.

La trempe peut être réalisée par immersion dans un environnement qui contient un gaz choisi, comme par exemple de l'azote ou de l'hélium. Le gaz de trempe constitue alors l'atmosphère à l'intérieur de la chambre de trempe CT.

En variante, la trempe peut être réalisée par immersion dans un environnement qui contient un liquide choisi, comme par exemple de l'huile ou un polymère.

Une fois la trempe terminée, les moyens de transfert MT font sortir chaque pièce PA carbonitrurée de la chambre de trempe CT (flèche F8), via des seconds moyens de contrôle d'accès MC de cette dernière (CT). Ces seconds moyens de contrôle d'accès MC sont par exemple une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement ou pneumatiquement, et assurant l'interface étanche avec l'extérieur.

Le troisième sas de transfert ST3 communique de façon contrôlée

avec la seconde chambre d'enrichissement CE2 et la chambre de trempe CT. Il est propre à accueillir chaque pièce PA, venant d'être enrichie en carbone dans la seconde chambre d'enrichissement CE2, dans un environnement où règne une pression qui varie entre la troisième pression P3 et une cinquième pression P5 qui est strictement inférieure à la quatrième pression P4.

Le troisième sas de transfert ST3 comprend des moyens de contrôle d'accès MC, comme par exemple une simple ou double porte coulissante, étanche, commandée électriquement ou pneumatiquement, et assurant l'interface étanche avec la seconde chambre d'enrichissement CE2.

On comprendra que juste avant que le troisième sas de transfert ST3 reçoive les pièces PA présentes dans la seconde chambre d'enrichissement CE2, on instaure la troisième pression P3 dans ce troisième sas de transfert ST3, afin que la pression de son atmosphère soit égale à celle régnant dans la seconde chambre d'enrichissement CE2. Puis, une fois que le troisième sas de transfert ST3 a reçu les pièces PA enrichies en azote et en carbone (flèche F6), on instaure la cinquième pression P5 dans ce troisième sas de transfert ST3, afin que la pression de son atmosphère se rapproche de celle régnant dans la chambre de trempe CT avant la trempe.

Cette atmosphère contrôlée créée dans le troisième sas de transfert ST3 peut être neutre (par exemple définie par un gaz neutre tel que le diazote (ou N₂)).

On notera qu'il est particulièrement avantageux que le troisième sas de transfert ST1 soit équipé de moyens de chauffage destinés à faire régner une cinquième température T5, comprise entre les troisième T3 et quatrième T4 températures, dans son environnement (ou atmosphère). Cela permet en effet un abaissement maîtrisé de la température des pièces PA destiné à minimiser les déformations induites par la trempe. En effet, plus la température d'une pièce PA est élevée au début de la trempe, plus les déformations qu'elle peut subir peuvent être importantes.

De préférence, la cinquième température T5 est comprise entre environ 800°C et environ 950°C. Par exemple, elle peut être choisie égale à 880°C. Cela permet en effet de maintenir les pièces PA dans le domaine austénitique afin de permettre la formation de la martensite lors de la trempe.

Le temps de traitement dans la chambre de chauffage CC peut être compris entre environ vingt minutes et environ soixante-dix minutes. Ce temps de traitement est principalement fonction de la température de préchauffe choisie, de la massivité des pièces PA et du cadencement dépendant des durées d'enrichissement, lesquelles sont elles-mêmes dépendant de la profondeur de traitement désirée. Ainsi, il peut, par exemple, être choisi égal à environ soixante minutes. Il est notablement plus long que les temps de traitement dans les chambres d'enrichissement CE1 et CE2 et la chambre de trempe CT, typiquement quatre fois plus long. Par conséquent, ces derniers temps de traitement peuvent, par exemple, être choisis égaux à environ quinze minutes.

Compte tenu de la contrainte de durée mentionnée au paragraphe précédent, si l'on veut que l'installation fonctionne en flux tendu (ou continu), c'est-à-dire avec au moins un lot de pièce(s) PA présent à chaque instant dans chacune des chambres CC, CE1, CE2 et CT et dans chacun des sas de transfert ST1 à ST3, il est avantageux que les temps de traitement dans les chambres d'enrichissement CE1 et CE2 et la chambre de trempe CT et les temps d'attente dans les trois sas de transfert ST1 à ST3 soient tous identiques et égaux à une fraction du temps de traitement dans la chambre de chauffage CC (par exemple le quart). Dans ce cas, les longueurs des chambres d'enrichissement CE1 et CE2, chambre de trempe CT et sas de transfert ST1 à ST3 sont toutes identiques (l_1) et égales à cette même fraction de la longueur l_2 de la chambre de chauffage CC (par exemple le quart, soit $l_2 = 4 \cdot l_1$), comme dans l'exemple illustré sur la figure 1. Toutes les quinze minutes, les moyens de contrôle d'accès MC sont alors placés en position ouverte, de préférence de façon non simultanée pour les raisons évoquées précédemment, afin de permettre le déplacement (ou transfert) des différents lots de pièce(s) PA sur la longueur l_1 par les moyens de transfert MT. On notera que dans le cas d'un fonctionnement en continu utilisant l'exemple de facteur quatre (4) précité, le nombre de lots de pièce(s) PA dans la chambre de chauffage CC est égal à quatre.

On notera que dans l'exemple non limitatif illustré sur la figure 1, les longueurs des chambres d'enrichissement CE1 et CE2, chambre de trempe

CT et sas de transfert ST1 à ST3 sont toutes identiques (I1) et légèrement supérieures à celles des plateaux PS. Mais dans la pratique il est préférable que cette longueur I1 soit au moins deux fois plus grande que la longueur d'un plateau PS, de sorte que deux plateaux puissent être simultanément et temporairement dans une même chambre d'enrichissement ou de trempe ou un sas de transfert, à savoir celui qui vient de subir un traitement (ou en attente de transfert) et celui qui doit subir ce même traitement (et qui était en attente de transfert). Cela permet de ne pas faire fonctionner tous les moyens de contrôle d'accès MC simultanément et donc d'éviter, par exemple, de casser des vides ou de mélanger des gaz.

On a schématiquement illustré sur la figure 2 un exemple d'algorithme pouvant être mis en œuvre dans l'installation IC décrite ci-avant pour réaliser une carbonituration de pièce(s) PA.

Dans une première étape 10 on transfère au moins une pièce PA dans la chambre de chauffage CC au moyen des moyens de transfert MT (flèche F1 de la figure 1).

Dans une deuxième étape 20, on chauffe chaque pièce PA à la première température T1 choisie, dans un environnement contenant un gaz neutre (comme par exemple du diazote, comme mentionné précédemment), et sous une pression P1 choisie (éventuellement sensiblement égale à la pression atmosphérique).

Un tel chauffage dans une atmosphère neutre et sous une basse pression, proche de, ou supérieure à, la pression atmosphérique (1 bar), permet d'avoir une vitesse de chauffe de chaque pièce PA sensiblement plus rapide que dans le cas d'un chauffage sous vide. Par exemple, pour porter la température d'une pièce PA à environ 1050°C dans une atmosphère neutre et sous environ 1 bar, il faut environ une heure, alors qu'il faut environ une heure et quart sous vide. Cela permet de libérer plus rapidement la chambre de chauffage CC.

Dans une troisième étape 30, on transfère chaque pièce PA chauffée dans le premier sas de transfert ST1 où règne préférentiellement la première température T1 (flèche F2 de la figure 1), puis on fait varier la pression de P1 à P2, puis on transfère chaque pièce PA chauffée dans la première chambre

d'enrichissement CE1 (flèche F3 de la figure 1).

Dans une quatrième étape 40, on enrichit en azote, sous la deuxième pression P2 basse (typiquement quelques millibars), chaque pièce PA chauffée, par nitruration en phase α sous la deuxième température T2 choisie (inférieure ou égale à la première température T1, et de préférence strictement inférieure à T1).

La première température T1 de chaque pièce PA étant de préférence initialement plus chaude que la deuxième température T2 à laquelle on réalise la nitruration en phase α , on évite que le gaz de nitruration se craque instantanément à son contact et donc on rend ce gaz beaucoup plus disponible pour l'enrichissement en azote. En outre, cela permet une meilleure diffusion de l'azote dans chaque pièce PA et donc une augmentation de sa concentration, conformément à la loi de Fick.

On notera qu'un enrichissement maximum de chaque pièce PA en azote est attendu entre environ 800°C et environ 850°C (dans la première chambre d'enrichissement CE1) lorsque l'on utilise l'ammoniac comme gaz de nitruration. En effet, à partir d'environ 900°C, l'ammoniac craque à 99% instantanément dans l'atmosphère et n'est plus disponible pour enrichir chaque pièce PA en azote. Par contre la température de la pièce PA est nettement supérieure, proche de la température de préchauffe, ce qui améliore la diffusion de l'azote dans cette pièce PA.

On notera également que la durée de la nitruration en phase α peut être égale à environ quinze minutes. Cette durée est fonction de la quantité d'azote que l'on souhaite introduire dans chaque pièce PA.

A la fin de la nitruration en phase α , la température de chaque pièce PA est devenue légèrement inférieure à T1 du fait que la température T2 de nitruration en phase α est strictement inférieure à T1. Par exemple, si T1 est égale à 1050°C et que la température de nitruration en phase α est égale à 830°C, la température de chaque pièce PA enrichie en azote est égale à environ à 1010°C au bout de quinze minutes de nitruration en phase α .

Dans une cinquième étape 50, on transfère chaque pièce PA enrichie en azote dans le deuxième sas de transfert ST2 où règne la troisième

température T3 (flèche F4 de la figure 1), puis on fait varier la pression de P2 à P3, puis on transfère chaque pièce PA enrichie en azote dans la seconde chambre d'enrichissement CE2 (flèche F5 de la figure 1).

5 Dans une sixième étape 60, on enrichit en carbone, sous la troisième pression P3 basse (typiquement quelques millibars), chaque pièce PA déjà enrichie en azote, par cémentation sous la troisième température T3 choisie (strictement supérieure à la deuxième température T2).

10 Plus la troisième température de cémentation T3 est élevée, plus l'enrichissement de chaque pièce PA en carbone est efficace et rapide. Par exemple, pour obtenir par cémentation une profondeur conventionnelle dite E650 de 0,4 mm, il faut environ 210 minutes de traitement lorsque la troisième température de cémentation T3 est égale à 900°C, alors qu'il ne faut que 15 minutes lorsque la troisième température de cémentation T3 est égale à 1050°C.

15 On notera cependant qu'il n'est pas recommandé d'utiliser une troisième température de cémentation T3 supérieure à 1100°C, car cela induit une forte dégradation de la métallurgie des aciers par grossissement du grain. Par ailleurs, pour les troisièmes températures de cémentation T3 supérieures à 950°C, il est préférable d'adjoindre initialement à l'acier de chaque pièce PA des éléments d'alliage (comme par exemple du niobium) afin d'empêcher le
20 grossissement des grains.

On notera également que la durée de la sixième étape 60 peut être égale à environ quinze minutes (dix minutes pour la cémentation effective sous acétylène, puis cinq minutes pour la diffusion partielle de carbone dans
25 chaque pièce PA sous diazote). Cette durée est notamment fonction de la profondeur de traitement souhaitée dans chaque pièce PA.

A la fin de la cémentation, la température de chaque pièce PA est devenue égale à T3 du fait que la température de cémentation T3 est strictement supérieure à celle qu'elle présente en sortie de la première
30 chambre d'enrichissement CE1.

Dans une septième étape 70, on transfère chaque pièce PA enrichie en azote et en carbone dans le troisième sas de transfert ST3 où règne

initialement la troisième pression P3 et préférentiellement une cinquième température T5 comprise entre les troisième T3 et quatrième T4 températures (flèche F6 de la figure 1), puis on fait varier la pression de P3 à P5 (strictement inférieure à la quatrième pression P4), puis on transfère chaque
5 pièce PA enrichie en azote et en carbone dans la chambre de trempe CT (flèche F7 de la figure 1). Cette étape permet également la diffusion complète du carbone et de l'azote dans chaque pièce PA.

Dans une huitième étape 80, on trempe (ou refroidit rapidement) sous la quatrième pression P4 chaque pièce PA enrichie en azote et en carbone.
10 La quatrième température de trempe T4 est par exemple la température ambiante, typiquement égale à environ 20°C.

La quatrième pression de trempe P4 est de préférence comprise entre environ 1 bar et environ 20 bars. Ces valeurs beaucoup plus importantes que celle de la basse pression utilisée dans les chambres
15 d'enrichissement CE1 et CE2 permettent d'augmenter la vitesse de refroidissement. Une vitesse très rapide permet de transformer l'austénite enrichie en azote et carbone afin de former de la martensite et d'augmenter sensiblement la dureté de chaque pièce PA.

On notera que la durée de la trempe peut être comprise entre
20 environ 2 minutes et environ 5 minutes. Cette durée est principalement fonction des dimensions des pièces PA à traiter et de la composition chimique initiale de l'acier.

A la fin de la trempe et d'un éventuel temps d'attente, chaque pièce PA est sortie de la chambre de chauffe CC (via ses seconds moyens de
25 contrôle d'accès MC) par les moyens de transfert MT (flèche F8 de la figure 1).

On notera également que l'installation de carbonituration IC selon l'invention pourra éventuellement comporter au moins une autre première chambre d'enrichissement CE1 pour effectuer un enrichissement en azote
30 additionnel, et/ou au moins une autre seconde chambre d'enrichissement CE2 pour effectuer un enrichissement en carbone additionnel. Notamment, on peut envisager de réaliser une seconde nitruration en phase α après la cémentation pour obtenir une concentration en azote importante en surface

de chaque pièce PA. Cette option nécessite l'ajout d'un quatrième sas de transfert.

L'invention présente plusieurs avantages, parmi lesquels :

- 5 - une importante réduction du temps de traitement par rapport à une carbonitruration classique,
- une importante réduction de la consommation de gaz,
- une réduction du nombre de techniciens nécessaires au contrôle de l'installation de carbonitruration,
- une possibilité de fonctionnement en flux tendu (ou continu),
- 10 - une augmentation notable de la teneur en azote dans la pièce, et donc une amélioration de ses caractéristiques fonctionnelles (et principalement de sa tenue en fatigue),
- l'obtention de pièces présentant des propriétés quasi identiques,
- une réduction notable du cout de traitement.

REVENDEICATIONS

1. Installation (IC) de carbonitruration de pièce(s) en acier (PA),
5 caractérisée en ce qu'elle comprend i) une chambre de chauffage (CC)
propre à chauffer au moins une pièce en acier (PA) à une première
température choisie, dans un environnement contenant un gaz neutre et sous
une première pression choisie, ii) une première chambre d'enrichissement
(CE1) propre à enrichir en azote ladite pièce (PA) chauffée, par nitruration en
10 phase α sous une deuxième température choisie inférieure ou égale à ladite
première température et sous une deuxième pression choisie, iii) un premier
sas de transfert (ST1) communiquant de façon contrôlée avec lesdites
chambre de chauffage (CC) et première chambre d'enrichissement (CE1) et
propre à accueillir ladite pièce (PA) chauffée dans un environnement où règne
15 une pression variant entre lesdites première et deuxième pressions, iv) une
seconde chambre d'enrichissement (CE2) propre à enrichir en carbone ladite
pièce (PA) enrichie en azote, par cémentation sous une troisième
température choisie strictement supérieure à ladite deuxième température et
sous une troisième pression choisie, v) un deuxième sas de transfert (ST2)
20 communiquant de façon contrôlée avec lesdites première (CE1) et seconde
(CE2) chambres d'enrichissement et propre à accueillir ladite pièce (PA)
enrichie en azote dans un environnement où règne ladite troisième
température et une pression variant entre lesdites deuxième et troisième
pressions, vi) une chambre de trempe (CT) propre à tremper sous pression
25 ladite pièce (PA) enrichie en azote et en carbone sous une quatrième
température choisie strictement inférieure à ladite troisième température et
sous une quatrième pression choisie, vii) un troisième sas de transfert (ST3)
communiquant de façon contrôlée avec lesdites seconde chambre
d'enrichissement (CE2) et chambre de trempe (CT) et propre à accueillir
30 ladite pièce (PA) enrichie en azote et en carbone dans un environnement où
règne une pression variant entre ladite troisième pression et une cinquième
pression strictement inférieure à ladite quatrième pression, et viii) des moyens
de transfert (MT) propres à transférer ladite pièce (PA) de ladite chambre de

chauffage (CC) à ladite chambre de trempe (CT) via lesdits sas de transfert (ST1-ST3).

2. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite première température règne dans ledit premier sas de transfert (ST1).

5 3. Installation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ladite première température est comprise entre environ 800°C et environ 1100°C.

10 4. Installation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite deuxième température est comprise entre environ 700°C et environ 920°C.

5. Installation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite première chambre d'enrichissement (CE1) est propre à enrichir ladite pièce (PA) en azote par nitruration en phase α avec de l'ammoniac.

15 6. Installation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ladite troisième température est comprise entre environ 900°C et environ 1100°C.

7. Installation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite seconde chambre d'enrichissement (CE2) est propre à enrichir ladite pièce (PA) en carbone par cémentation avec de l'acétylène.

20 8. Installation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite quatrième pression est comprise entre environ 1 bar et environ 20 bars.

25 9. Installation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'une cinquième température, comprise entre lesdites troisième et quatrième températures, règne dans ledit troisième sas de transfert (ST3).

10. Installation selon la revendication 9, caractérisée en ce que ladite cinquième température est comprise entre environ 800°C et environ 950°C.

1/2

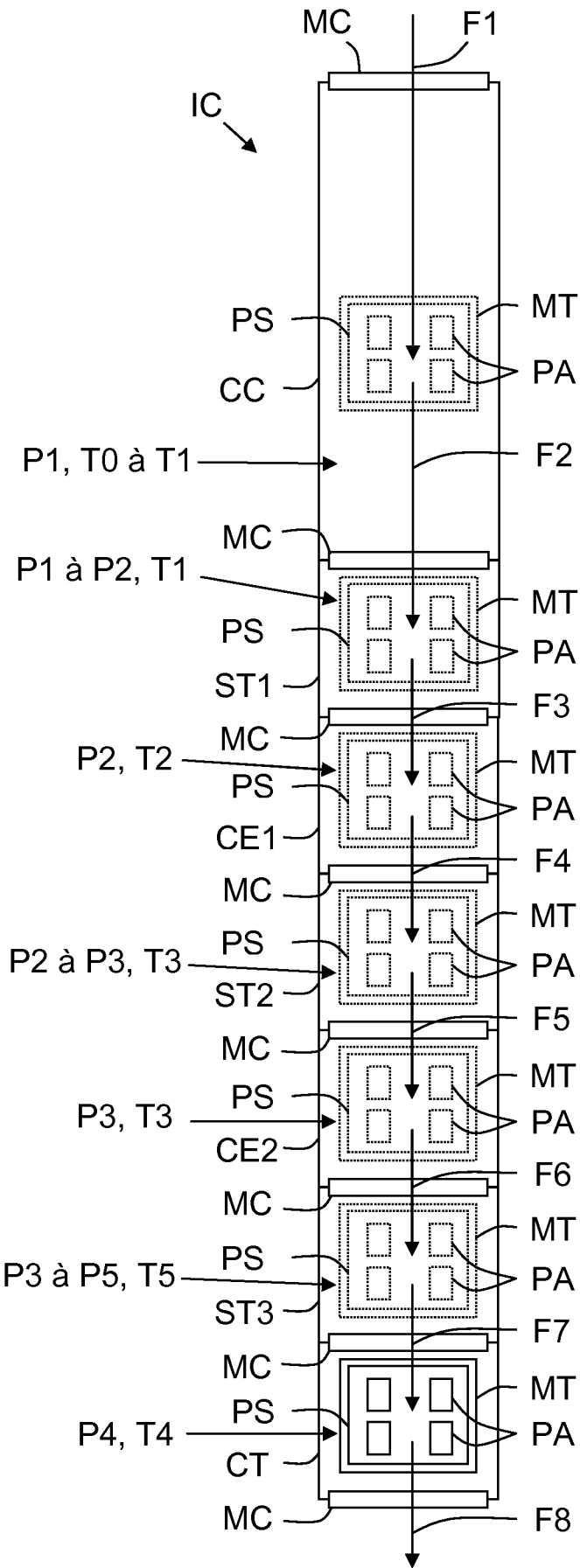


FIG.1

2/2

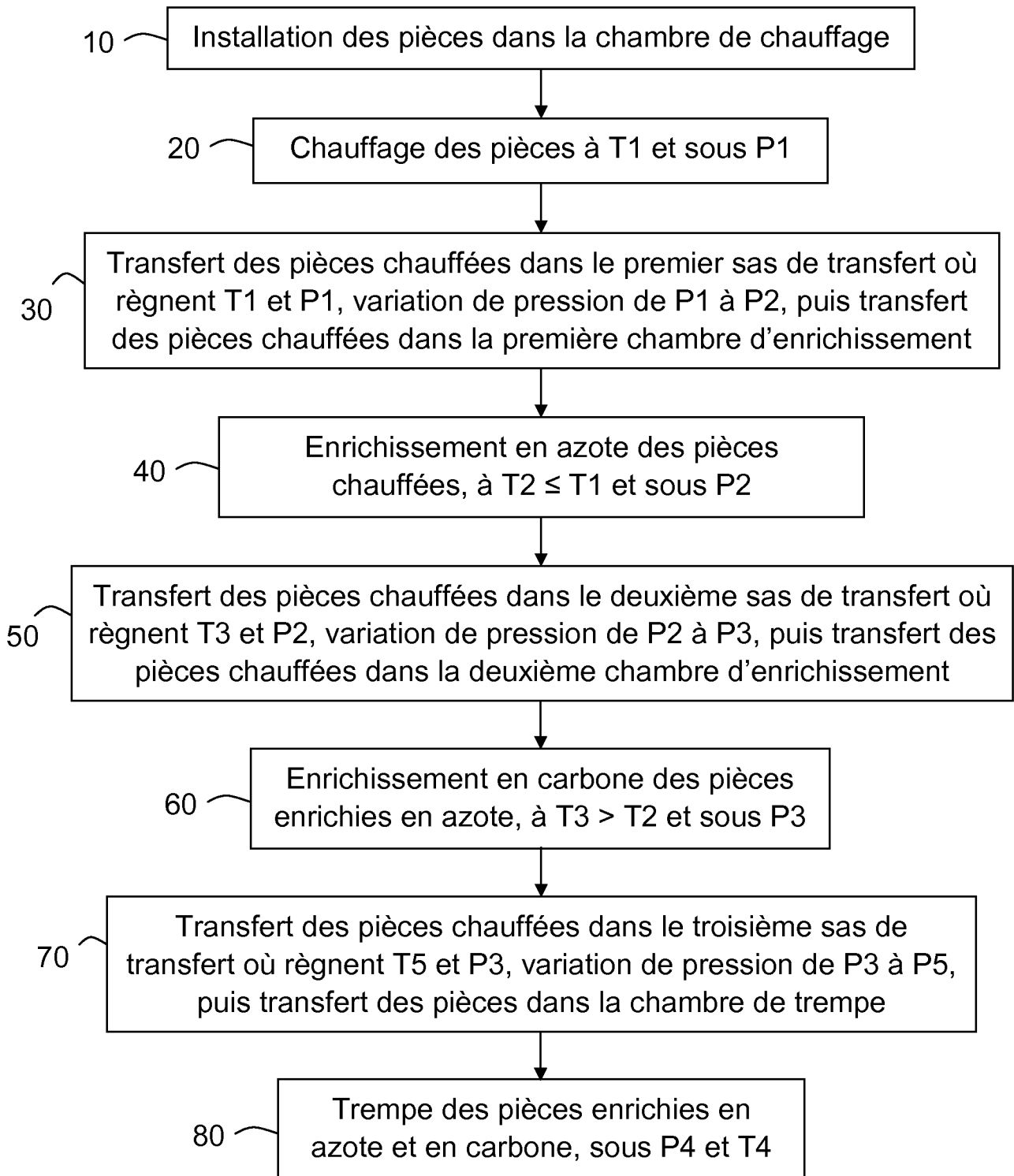


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C8/02 C21D1/74 C21D9/00 C23C8/34 C23C8/80
F27B9/02

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)

C23C C21D F27B

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, 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 6 451 137 B1 (PELISSIER LAURENT [FR]) 17 September 2002 (2002-09-17) column 5, line 1 - line 40; figure 2 -----	1-10
A	EP 1 482 060 A1 (CHUGAI RO KOGYO KAISHA LTD [JP]) 1 December 2004 (2004-12-01) paragraphs [0017] - [0030]; figure 2 -----	1
A	FR 2 884 523 A1 (CONST MECANIQUE SA ET [FR]) 20 October 2006 (2006-10-20) page 7, line 1 - page 9, line 17; claims 1-5,7; figure 4 -----	1-10
A	DE 41 10 114 A1 (MAZDA MOTOR [JP]) 2 October 1991 (1991-10-02) column 4, line 5 - column 5, line 51; claims 1-20; figures 1a, 1b -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2016

Date of mailing of the international search report

21/04/2016

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

Ruiz Martinez, Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050211

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6451137	B1	17-09-2002	EP 1101826 A1 23-05-2001
			FR 2801059 A1 18-05-2001
			US 6451137 B1 17-09-2002
EP 1482060	A1	01-12-2004	EP 1482060 A1 01-12-2004
			JP 2004346412 A 09-12-2004
			US 2004239019 A1 02-12-2004
FR 2884523	A1	20-10-2006	AT 451484 T 15-12-2009
			BR PI0608493 A2 05-01-2010
			CA 2604785 A1 26-10-2006
			CN 101180416 A 14-05-2008
			EP 1885904 A1 13-02-2008
			FR 2884523 A1 20-10-2006
			JP 5046245 B2 10-10-2012
			JP 2008538386 A 23-10-2008
			KR 20080005281 A 10-01-2008
			US 2011036462 A1 17-02-2011
			US 2013042947 A1 21-02-2013
			WO 2006111683 A1 26-10-2006
DE 4110114	A1	02-10-1991	DE 4110114 A1 02-10-1991
			US 5273585 A 28-12-1993
			US 5871806 A 16-02-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050211

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C8/02 C21D1/74 C21D9/00 C23C8/34 C23C8/80 F27B9/02 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) C23C C21D F27B 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, 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 6 451 137 B1 (PELISSIER LAURENT [FR]) 17 septembre 2002 (2002-09-17) colonne 5, ligne 1 - ligne 40; figure 2 -----	1-10
A	EP 1 482 060 A1 (CHUGAI RO KOGYO KAISHA LTD [JP]) 1 décembre 2004 (2004-12-01) alinéas [0017] - [0030]; figure 2 -----	1
A	FR 2 884 523 A1 (CONST MECANIKES SA ET [FR]) 20 octobre 2006 (2006-10-20) page 7, ligne 1 - page 9, ligne 17; revendications 1-5,7; figure 4 -----	1-10
A	DE 41 10 114 A1 (MAZDA MOTOR [JP]) 2 octobre 1991 (1991-10-02) colonne 4, ligne 5 - colonne 5, ligne 51; revendications 1-20; figures 1a, 1b -----	1-10
☐ 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 13 avril 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/04/2016
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 Ruiz Martinez, Maria

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050211

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6451137	B1	17-09-2002	EP 1101826 A1	23-05-2001
			FR 2801059 A1	18-05-2001
			US 6451137 B1	17-09-2002

EP 1482060	A1	01-12-2004	EP 1482060 A1	01-12-2004
			JP 2004346412 A	09-12-2004
			US 2004239019 A1	02-12-2004

FR 2884523	A1	20-10-2006	AT 451484 T	15-12-2009
			BR PI0608493 A2	05-01-2010
			CA 2604785 A1	26-10-2006
			CN 101180416 A	14-05-2008
			EP 1885904 A1	13-02-2008
			FR 2884523 A1	20-10-2006
			JP 5046245 B2	10-10-2012
			JP 2008538386 A	23-10-2008
			KR 20080005281 A	10-01-2008
			US 2011036462 A1	17-02-2011
			US 2013042947 A1	21-02-2013
			WO 2006111683 A1	26-10-2006

DE 4110114	A1	02-10-1991	DE 4110114 A1	02-10-1991
			US 5273585 A	28-12-1993
			US 5871806 A	16-02-1999
