



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C22C 16/00, G21C 3/07</p>	<p>A 1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/21834 (43) Date de publication internationale: 29 septembre 1994 (29.09.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00299 (22) Date de dépôt international: 18 mars 1994 (18.03.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/03199 19 mars 1993 (19.03.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris Cédex 15 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LEMAIGNAN, Clément [FR/FR]; 370, rue Jacques-Brel, F-38340 Voreppe (FR). DEHAUDT, Philippe [FR/FR]; 10, allée des Arcelles, F-38320 Eybens (FR). (74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: CORROSION-PROOF ZIRCONIUM ALLOYS, IN PARTICULAR FOR WATER REACTORS (54) Titre: ALLIAGES DE ZIRCONIUM RESISTANT A LA CORROSION, UTILISABLES NOTAMMENT DANS LES REACTEURS A EAU (57) Abstract A method for enhancing the water corrosion resistance of zirconium and zirconium alloys. According to the method, at least one metal element, e.g. 2-10 wt% of cerium, which can stabilise the quadratic phase of zirconia, is added to the zirconium or zirconium alloy. The resulting modified alloys may be used in structural members or as the cladding for fuel elements in nuclear reactors. (57) Abrégé L'invention concerne un procédé pour améliorer la résistance à la corrosion dans l'eau du zirconium et des alliages de zirconium. Selon ce procédé, on ajoute au zirconium ou à l'alliage de zirconium au moins un élément métallique capable de stabiliser la phase quadratique de la zircone, par exemple 2 à 10 % en poids de cérium. Les alliages ainsi modifiés peuvent être utilisés comme éléments de structure ou comme gaine d'élément combustible dans les réacteurs nucléaires.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	B Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**Alliages de zirconium résistant à la corrosion,
utilisables notamment dans les réacteurs à eau.**

La présente invention a pour objet des alliages à
5 base de zirconium présentant une résistance améliorée à
la corrosion dans l'eau, utilisables notamment dans les
réacteurs nucléaires à eau bouillante et les réacteurs
nucléaires à eau pressurisée.

Dans les réacteurs de ce type, dits réacteurs
10 thermiques, le combustible est refroidi par de l'eau
naturelle ou de l'eau lourde, qui circule dans le coeur
à une température assez élevée, par exemple de 250 à
320°C. Le combustible est séparé de cette eau de
refroidissement par une gaine généralement réalisée en
15 alliage à base de zirconium.

En effet, le zirconium a la particularité de
laisser passer les neutrons (faible section de capture
des neutrons) et de résister assez bien à la corrosion
sous eau à la température de fonctionnement des
20 réacteurs. Les alliages couramment utilisés dans ce
type de réacteurs sont les Zircalloys® qui comportent
des additions d'étain, de chrome, de fer et de nickel,
et les alliages zirconium-niobium.

Ces alliages ont des tenues à la corrosion
25 suffisantes pour les taux de combustion actuels qui
sont de l'ordre de 35 à 45 000MW dt⁻¹.

En revanche, pour les objectifs futurs qui sont de
laisser séjourner plus longtemps le combustible dans le
coeur et d'atteindre des taux de combustion dépassant
30 65 à 75 000MWdt⁻¹, leur tenue à la corrosion risque
d'être insuffisante.

On sait que la résistance à la corrosion des
gaines en alliage de zirconium est liée à la formation
d'une couche mince de zircone qui, généralement, ne

doit pas dépasser 0,10mm pour des épaisseurs de gaines de 0,6 à 0,8mm.

En effet, au-delà de cette épaisseur la perte de résistance mécanique liée au développement de cette
5 couche de zircone est trop importante ; de plus, il y a lieu de considérer le phénomène de desquamation, c'est-à-dire de décollement de la couche de zircone de forte épaisseur, qui conduit à la circulation des particules de zircone dans l'eau primaire du réacteur
10 nucléaire.

Aussi, des recherches ont été entreprises pour améliorer la résistance à la corrosion de tels alliages de zirconium, soit par des traitements thermiques appropriés, soit par une modification de la composition
15 des alliages, comme il est décrit par J. Thomazet et al dans Proceedings of a Technical Committee Meeting, IAEA, Portland, Oregon USA 11-15 September 1989, p. 255-262, et par T. Isobe et al, 9th Inter. Conf. Zr in Nucl. Ind., Kobe, Japan, ASTM - STP 1132, p. 346.

20 Des alliages de zirconium-niobium modifiés pour améliorer leur résistance à la corrosion sont décrits dans le document DE-B-1 202 985 (Siemens). Dans ce document, on ajoute à l'alliage une très faible quantité de cérium (0,05 à 1%, de préférence 0,01 à
25 0,5%), ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde de zirconium formée sur la gaine. Toutefois, les résultats donnés dans ce brevet ne montrent qu'une amélioration minime de la tenue à la corrosion des alliages Zr-Nb.

30 Ainsi, jusqu'à présent, il n'a pas été possible d'obtenir une amélioration suffisante de la résistance à la corrosion des alliages de zirconium.

La présente invention a précisément pour objet un procédé pour améliorer la résistance à la corrosion

dans l'eau du zirconium et des alliages de zirconium, qui permet d'atteindre cet objectif.

Ce procédé consiste à ajouter au zirconium ou à l'alliage de zirconium, au moins un élément métallique capable de stabiliser la phase quadratique de la zirconite.

Ainsi, selon l'invention, on résout les problèmes de corrosion dans l'eau du zirconium et de ses alliages en stabilisant la couche de zirconite qui se développe à la surface de l'alliage sous la forme quadratique.

En effet, on a remarqué que lors de l'oxydation d'un alliage de zirconium dans l'eau à haute température, on avait une succession de deux étapes. Dans une première étape, l'oxyde de zirconium qui se forme par réaction avec l'eau, est protecteur et la croissance de la couche d'oxyde de zirconium se poursuit dans la phase quadratique avec un profil de vitesse parabolique. Dans la deuxième étape, la couche d'oxyde sous forme quadratique se transforme en couche d'oxyde sous forme cubique ou monoclinique, ce qui provoque une fissuration fine de la zirconite, lui fait perdre son caractère protecteur, et induit une transition de cinétique de corrosion.

Selon l'invention, on stabilise la couche de zirconite pour éviter ou retarder cette transformation et maintenir à un niveau faible la cinétique de corrosion.

Les éléments métalliques susceptibles de stabiliser la phase quadratique de la zirconite peuvent être par exemple le cérium ou le magnésium.

En effet, ces éléments métalliques ont un effet satisfaisant de stabilisation de la phase quadratique et ils ne provoquent pas d'autres effets indésirables lorsqu'ils sont utilisés dans un réacteur nucléaire.

Ainsi, ces éléments après activation neutronique, ne deviennent pas des émetteurs bêta de forte énergie

susceptibles de contribuer à la corrosion de l'alliage de zirconium en augmentant la radiolyse de l'eau par le rayonnement bêta. Par ailleurs, ils sont solubles dans le zirconium et leur section de capture des neutrons thermiques est faible.

De préférence, on utilise le cérium car il est soluble dans le zirconium jusqu'à une teneur de 6% en atomes à 850°C. De plus, il reste à la valence +4 lorsqu'il est inséré dans le réseau de la zircone quadratique, ce qui évite la formation de lacunes d'oxygène dont la présence se traduit par une augmentation de la vitesse de diffusion et donc de la vitesse de corrosion, car l'oxygène doit traverser cette phase pour alimenter la couche de zircone. Enfin, la section de capture des neutrons thermiques du cérium est faible (0,7 barn à 0,025 eV).

Lorsqu'on utilise le cérium, on l'ajoute de préférence en quantité telle qu'il représente 2 à 10% en poids de l'alliage final.

Lorsqu'on utilise le magnésium, des quantités représentant 2 à 10 % en poids de l'alliage final sont également appropriées.

On l'utilise ainsi en quantité nettement supérieure à celle prévue dans le document allemand DE-B- 1 202 985. Avec cette teneur en cérium, la phase quadratique est nettement stabilisée par effet chimique.

Le procédé de l'invention s'applique à tous les alliages à base de zirconium, et plus particulièrement à ceux qui sont utilisés dans les réacteurs nucléaires à eau tels que les alliages du type Zircaloy.

Aussi, l'invention a également pour objet des alliages de zirconium comportant une addition de cérium.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'alliage de zirconium comprend :

- 2 à 10% en poids de Ce,
 - 500 à 2000 ppm d'oxygène,
- 5 le reste étant constitué par du zirconium et des impuretés accidentelles.

Selon un second mode de réalisation, l'alliage de zirconium comprend :

- 2 à 10% en poids de Ce,
 - 10 - 500 à 2000ppm d'oxygène, et
 - 0,01 à 1,5 % en poids d'au moins un élément choisi parmi Sn, Nb, Fe, Cr, Ni, Mo, Ta, Ca, Mg, V, Al, Si et Ti à condition que le total de ces éléments soit d'au plus 15% en poids,
- 15 le reste étant constitué par du zirconium et des impuretés accidentelles.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, l'alliage de zirconium est un alliage du type Zircaloy, qui comprend :

- 20 - 2 à 10% en poids de cérium,
 - environ 1,5% en poids d'étain, et
 - 0,3% en poids au total de fer et de chrome,
- le reste étant constitué par du zirconium et des impuretés accidentelles.

25 Les alliages décrits ci-dessus peuvent être fabriqués par des procédés classiques, par exemple par fusion sous vide en four à électrode consommable, car la tension de vapeur du cérium en phase liquide est équivalente à celle de l'étain, ce qui ne conduit pas à

30 des problèmes particuliers à la fusion. Après une série de fusions sous vide, l'alliage peut être forgé et laminé à chaud, puis laminé à froid. Les traitements thermiques dans la phase finale de l'élaboration peuvent être modifiés pour mettre à profit la

35 solubilité du cérium à haute température en phase alpha

du zirconium. Ainsi, on peut réaliser un traitement thermique d'homogénéisation par mise en solution à une température de 550 à 863°C, par exemple de 850°C, avant d'effectuer une trempe et un éventuel traitement de recuit pour obtenir une très fine précipitation de cérium.

Les alliages de zirconium décrits ci-dessus peuvent être utilisés comme éléments de structure dans les réacteurs nucléaires refroidis à l'eau, en particulier dans les crayons et assemblages de combustibles nucléaires, c'est-à-dire dans les tubes-guides, les grilles et les gaines des crayons.

Dans le cas des gaines, ils peuvent être utilisés également dans la partie externe des gaines à deux couches (gaines Duplex) qui sont revêtues intérieurement de zirconium de haute pureté ou de tout autre métal réduisant les phénomènes de rupture par interaction entre les pastilles et la gaine.

On peut encore utiliser ces alliages dans les boîtiers des réacteurs à eau bouillante, c'est-à-dire dans les éléments cylindriques de section carrée qui entourent les assemblages de combustibles et évitent des instabilités hydrauliques liées à l'ébullition locale.

De même, dans les réacteurs à eau lourde, les tubes de force actuellement réalisés en alliage zirconium-niobium qui sont sujets à des problèmes d'oxydation, pourraient être réalisés avec les alliages de l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit se référant au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 illustre de façon schématique l'évolution de la couche de zircone qui se forme sur une gaine en zirconium par oxydation dans l'eau, et

- la figure 2 est un diagramme représentant les variations de l'épaisseur de la couche de zircone en fonction du temps, lors d'une oxydation dans l'eau.

Sur la figure 1, on voit que, lors de l'oxydation dans l'eau d'une gaine en zirconium (1), il se forme sur la surface de la gaine une couche (3) d'oxyde de zirconium sous forme quadratique dont l'épaisseur augmente au cours du temps.

Sur la figure 2 (courbe I) qui représente les variations de l'épaisseur de cette couche en fonction du temps, on voit que l'épaisseur augmente lentement au début (1ère étape) avec un profil de vitesse parabolique pour atteindre le point T_1 à partir duquel se produit la transition de phase de la zircone.

A ce stade qui correspond au début de la deuxième étape du processus de corrosion, comme on peut le voir sur la figure 1, la partie extérieure de la couche de zircone (3) sous forme quadratique se déstabilise et se transforme en zircone cubique ou monoclinique (5).

Cette transformation est associée à une fissuration fine de la zircone qui perd de ce fait son caractère protecteur. Ceci se traduit par une cinétique de corrosion accrue.

Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 2, après le point T_1 , l'épaisseur de la couche de zircone augmente linéairement avec le temps.

Sur la figure 2, la courbe II illustre les résultats obtenus lorsque, conformément à l'invention, on ajoute au zirconium ou à l'alliage de zirconium, un élément métallique tel que Ce, capable de stabiliser la phase quadratique de la zircone.

Dans ce cas, le processus d'oxydation comprend également deux étapes, mais la durée de la première étape, jusqu'à T_2 , qui correspond au développement de la couche de zircone quadratique, est beaucoup plus
 5 longue. Par ailleurs, dans la deuxième étape la vitesse de corrosion après la transition T_2 est plus faible (l'angle α étant plus petit que l'angle β).

Ainsi, le procédé de l'invention permet d'améliorer de façon importante la résistance à la
 10 corrosion du zirconium et des alliages de zirconium.

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous donne plusieurs compositions d'alliages (en % en poids) conformes à l'invention, alliages qui contiennent en outre 1000 à 1500ppm d'oxygène.

15

TABLEAU

EX	Ce	Fe	Cr	Zr
1	3	-	-	reste
2	6	-	-	reste
3	9	-	-	reste
4	3	0,2	0,1	reste
5	6	0,2	0,1	reste
6	9	0,2	0,1	reste

Ces alliages sont préparés par fusion en électrode sous vide et ils résistent mieux à la corrosion que les alliages connus.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer la résistance à la corrosion dans l'eau du zirconium et des alliages de zirconium, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter
5 au zirconium ou à l'alliage de zirconium au moins un élément métallique capable de stabiliser la phase quadratique de la zircone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
10 en ce que cet élément est Ce ou Mg.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que cet élément est Ce et en ce qu'on l'ajoute en quantité telle qu'il représente 2 à 10% en poids de l'alliage final.

15 4. Alliage de zirconium, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 2 à 10% en poids de Ce, et
- 500 à 2000ppm d'oxygène, le reste étant constitué par du zirconium et des impuretés accidentelles.

20 5. Alliage de zirconium, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 2 à 10% en poids de Ce,
- 500 à 2000ppm d'oxygène, et
- 0,01 à 1,5% en poids d'au moins un élément choisi
25 parmi Sn, Nb, Fe, Cr, Ni, Mo, Ta, Ca, Mg, V, Al, Si et Ti à condition que le total de ces éléments soit d'au plus 15% en poids,
le reste étant constitué par du zirconium et des impuretés accidentelles.

30 6. Alliage selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend 3 à 9% en poids de cérium.

7. Alliage selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 3 à 9% en poids de cérium,
- 35 - 1000 à 1500ppm d'oxygène,

- 0,2% en poids de fer, et
- 0,1% en poids de chrome,
le reste étant constitué par du zirconium et des impuretés accidentelles.

5 8. Alliage de zirconium, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 2 à 10% en poids de cérium,
- environ 1,5% en poids d'étain, et
- 0,3% en poids au total de fer et de chrome,

10 le reste étant constitué par du zirconium et des impuretés accidentelles.

15 9. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, comme matériau de structure ou comme gaine d'élément combustible dans un réacteur nucléaire refroidi à l'eau.

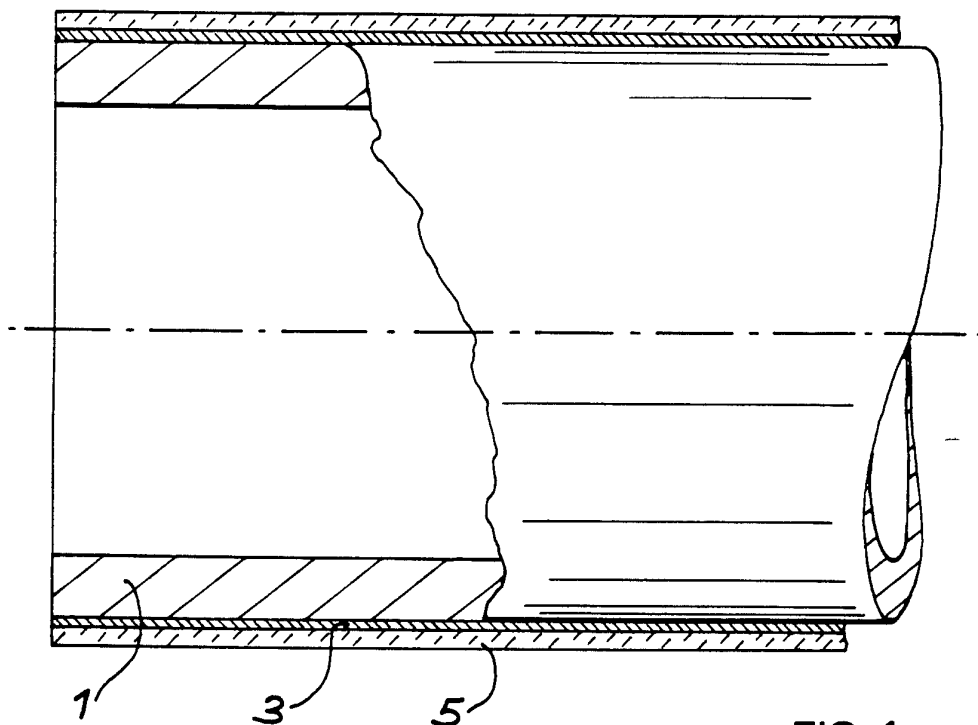
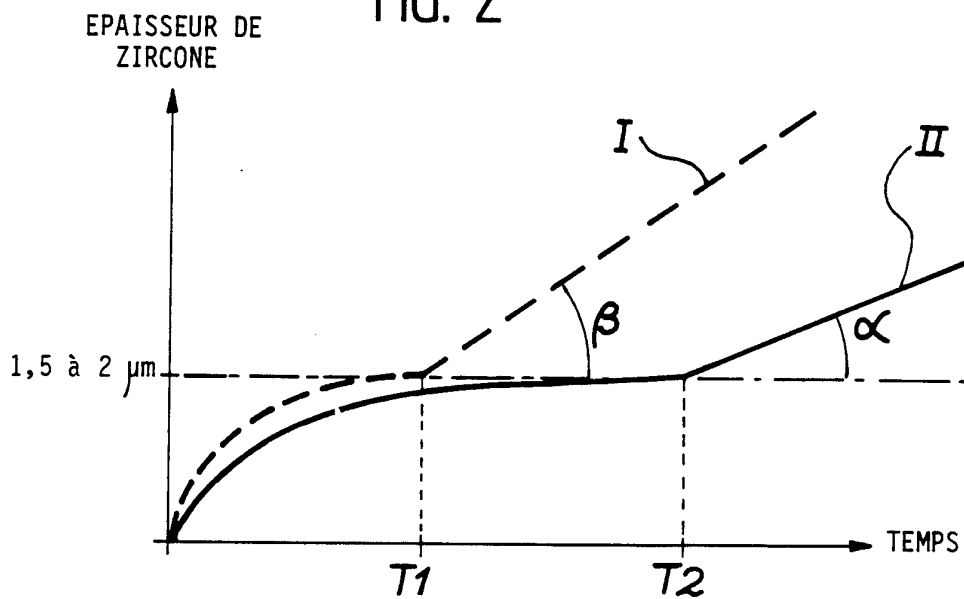


FIG. 1

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 94/00299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C22C16/00 G21C3/07

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C22C G21C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 638 173 (MITSUBISHI METAL CORPORATION + MITSUBISHI NUCLEAR FUEL CO.) 27 April 1990 *claims 1-5*	1-5
A	US,A,3 163 744 (ACONSKY ET AL.) 29 December 1964 *claims 1-3, 7-10*	1,4,5
A	US,A,3 378 671 (HARRISON ET AL.) 16 April 1968 *claims 1,9,11,15; column 11, Example 26*	1,4,6
A	DE,B,12 41 998 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 8 June 1961 see the whole document & US,A,3 150 972 (RÖSLER)	1,5
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 17 May 1994	Date of mailing of the international search report 25.05.94
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lippens, M
--	--------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 94/00299

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,B,12 02 985 (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 14 October 1965 cited in the application see the whole document ---	1,2,5
A	DE,B,12 02 986 (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 14 October 1965 see the whole document -----	1,5

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No.
PCT/FR 94/00299

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2638173	27-04-90	JP-A- 2118046 US-A- 5019333	02-05-90 28-05-91
US-A-3163744		NONE	
US-A-3378671		NONE	
DE-B-1241998		US-A- 3150972	
US-A-3150972		DE-B- 1241998	
DE-B-1202985		NONE	
DE-B-1202986		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No.
PCT/FR 94/00299

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C22C16/00 G21C3/07

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 5 C22C G21C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 638 173 (MITSUBISHI METAL CORPORATION + MITSUBISHI NUCLEAR FUEL CO.) 27 Avril 1990 *Revendications 1-5* ---	1-5
A	US,A,3 163 744 (ACONSKY ET AL.) 29 Décembre 1964 *Revendications 1-3, 7-10* ---	1,4,5
A	US,A,3 378 671 (HARRISON ET AL.) 16 Avril 1968 *Revendications 1, 9, 11, 15; colonne 11, Exemple 26* ---	1,4,6
A	DE,B,12 41 998 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 8 Juin 1961 voir le document en entier & US,A,3 150 972 (RÖSLER) ---	1,5
	-/--	

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

17 Mai 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25.05.94

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lippens, M

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	DE,B,12 02 985 (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 14 Octobre 1965 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,2,5
A	DE,B,12 02 986 (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 14 Octobre 1965 voir le document en entier -----	1,5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No.
PCT/FR 94/00299

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2638173	27-04-90	JP-A- 2118046 US-A- 5019333	02-05-90 28-05-91
US-A-3163744		AUCUN	
US-A-3378671		AUCUN	
DE-B-1241998		US-A- 3150972	
US-A-3150972		DE-B- 1241998	
DE-B-1202985		AUCUN	
DE-B-1202986		AUCUN	