



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

N° 899.854

Classif. Internat.:

B21C/B21D/B23K

Mis en lecture le:

01-10-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle**Vu le procès-verbal dressé le 7 juin 1984 à 15 h 30*

au Service de la Propriété industrielle

## ARRÊTE :

**Article 1.** - Il est délivré à la Sté dite : NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA  
1-2, 1-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo (Japon)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles

un brevet d'invention pour Procédé pour fabriquer du tube d'acier cintré  
ayant une résistance mécanique et une ténacité à basse  
température excellentes  
(Inv. : T. Taira, J. Takehara et K. Ume)

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet  
déposées au Japon le 13 juin 1983, n° 58-104289 et  
n° 58-104290

**Article 2.** - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit  
de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans  
préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et  
éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le

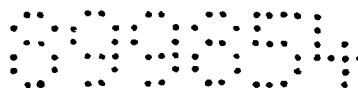
29 juin

19 84

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS



# MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

## BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA

p o u r

Procédé pour fabriquer du tube d'acier cintré ayant  
une résistance mécanique et une ténacité  
à basse température excellentes.

-----

(Inventeurs : T. TAIRA, J. TAKEHARA et K. UME)

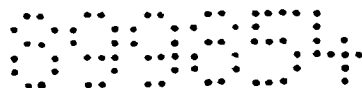
-----

Demandes de brevets japonais  
n° 58-104289 et 58-104290 du 13 juin 1983  
en sa faveur.

-----

La présente invention a pour objet un procédé  
pour fabriquer un tube d'acier cintré ayant une résis-  
tance mécanique et une ténacité à basse température  
excellentes.

De nombreux efforts ont déjà été consacrés à

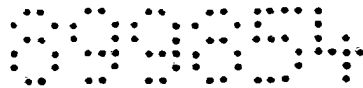


l'amélioration de la résistance mécanique et de la ténacité à basse température des tubes d'acier destinés au transport de fluides tels que le pétrole ou le gaz naturel. L'amélioration de la résistance mécanique et de la ténacité à basse température est nécessaire non seulement pour les tubes d'acier linéaires, c'est-à-dire les tubes droits, mais aussi pour les tubes d'acier courbes, c'est-à-dire les tubes cintrés.

Un tube d'acier cintré ayant une résistance mécanique et une ténacité à basse température excellentes, qui est fait d'une tôle d'acier comprenant une couche unique, est d'habitude fabriqué par exécution d'une opération de cintrage sur un tube d'acier faiblement allié à haute résistance pendant l'exécution d'un traitement de normalisation sur ce tube.

Toutefois, la tendance récente est d'utiliser des tubes de transport en acier de plus grand diamètre pour augmenter l'efficacité du transport, de sorte que la résistance d'un tube d'acier cintré ayant subi un traitement de normalisation pendant sa fabrication est devenue insuffisante. Pour augmenter la résistance d'un tube d'acier cintré ayant subi une normalisation pendant la fabrication, il suffit d'augmenter le carbone équivalent d'un tube cintré fait d'un acier faiblement allié à haute résistance, mais l'augmentation du carbone équivalent conduit à des inconvénients, comme une baisse de la soudabilité.

Dès lors, pour résoudre ces difficultés, on applique de plus en plus pour fabriquer un tube d'acier cintré, un procédé dans lequel, au lieu de soumettre un tube d'acier à une opération de cintrage pendant qu'on exécute un traitement de normalisation sur le tube, on soumet le tube d'acier à une opération de cintrage, tandis qu'on exécute sur le tube d'acier un traitement d'affinage, qui comprend une opération de trempe et une



opération de revenu, de manière à conférer une haute résistance, même avec un plus petit carbone équivalent. Toutefois, un tube d'acier cintré ayant subi un traitement d'affinage pendant sa fabrication a une faible ténacité.

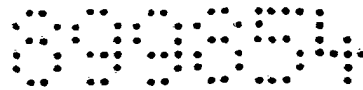
Afin d'éviter l'inconvénient esquissé ci-dessus, différents procédés ont été envisagés pour augmenter la ténacité d'un tube d'acier cintré ayant subi un traitement d'affinage pendant la fabrication. Toutefois, tous ces procédés exigent de nombreux traitements thermiques et ne permettent pas de fabriquer du tube d'acier cintré ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse température.

Il serait dès lors intéressant de disposer d'un procédé permettant de fabriquer efficacement un tube cintré fait d'une tôle comprenant une couche unique ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse température, mais un tel procédé n'a pas encore été proposé jusqu'à présent.

Les conditions de service d'un tube de transport sont devenues plus sévères à cause de la nécessité de transporter des fluides contenant des gaz corrosifs, comme du sulfure d'hydrogène ou du dioxyde de carbone. Dès lors, la résistance à la corrosion d'un tube cintré tel que décrit ci-dessus fait d'une tôle d'acier comprenant une couche unique est devenue insuffisante.

Pour porter remède à cette situation, on utilise dans certaines régions du tube d'acier plaqué cintré comprenant une tôle de placage en acier à haute résistance à la corrosion comme tôle intérieure et une tôle de substrat en acier faiblement allié à haute résistance comme tôle extérieure.

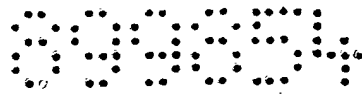
Le tube d'acier plaqué cintré décrit ci-dessus est habituellement fabriqué par superposition d'une tôle de placage en acier à haute résistance à la



corrosion et d'une tôle de substrat en acier faiblement allié à haute résistance; par placage des tôles l'une sur l'autre au cours d'un laminage à chaud donnant une tôle d'acier plaqué; par façonnage de la tôle d'acier plaqué résultante en une ébauche de tube dont l'intérieur est la tôle de placage et l'extérieur est la tôle de substrat; par soudage de la ligne de fermeture de l'ébauche du tube pour la préparation d'un tube d'acier plaqué et par exécution d'une opération de cintrage sur le tube d'acier plaqué résultant pendant le chauffage de ce dernier pour la fabrication d'un tube d'acier plaqué cintré.

Dans le procédé décrit ci-dessus pour fabriquer du tube d'acier plaqué cintré, afin d'augmenter davantage la résistance à la corrosion de la tôle de placage du tube d'acier plaqué cintré, on exécute l'opération de cintrage sur le tube d'acier plaqué pendant qu'on chauffe celui-ci, comme indiqué ci-dessus, et immédiatement ensuite, on refroidit rapidement le tube d'acier plaqué cintré résultant. En d'autres termes, on soumet le tube d'acier plaqué cintré à un traitement de mise en solution solide.

Lorsque le tube d'acier plaqué cintré est soumis au traitement de mise en solution solide décrit ci-dessus, les carbures précipités aux joints de grains dans la tôle de placage se dissolvent dans les grains cristallins de cette tôle de placage, ce qui améliore la résistance à la corrosion de cette dernière. Simultanément toutefois, comme la tôle de substrat du tube d'acier plaqué cintré subit aussi un traitement thermique semblable à celui effectué sur la tôle de placage, la tôle de substrat acquiert une structure de trempe. Il en résulte une augmentation de la résistance, mais une baisse de la ténacité de la tôle de substrat. Un tube d'acier plaqué cintré dont la tôle de



substrat accuse une baisse de ténacité ne convient pas pour les applications actuelles.

Dans l'intention de résoudre la difficulté ci-dessus, lorsqu'on soumet un tube d'acier plaqué cintré à un traitement de mise en solution solide et ensuite à un traitement de revenu pour améliorer la ténacité de la tôle de substrat, la tôle de placage subit également un traitement thermique semblable à celui effectué sur la tôle de substrat, ce qui induit une précipitation des carbures aux joints de grains dans la tôle de placage et dès lors une baisse de la résistance à la corrosion de cette dernière.

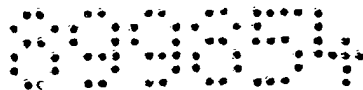
Dans de telles conditions, il est impossible, dans l'état actuel de la technique, d'effectuer un traitement de mise en solution solide sur un tube d'acier plaqué cintré en vue d'améliorer la résistance à la corrosion de la tôle de placage.

Il existe donc un débouché pour du tube d'acier plaqué cintré qui comprend une tôle de placage ayant une résistance élevée à la corrosion et une tôle de substrat ayant une ténacité élevée à basse température et une haute résistance. Toutefois, un tel tube d'acier plaqué cintré n'a pas encore été proposé.

La présente invention a dès lors pour but de procurer un procédé permettant de fabriquer efficacement un tube cintré fait d'une tôle d'acier comprenant une couche unique ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse température.

Un autre but de l'invention est de procurer un procédé pour fabriquer un tube d'acier plaqué cintré qui comprend un tôle de placage ayant une haute résistance à la corrosion et une tôle de substrat ayant une haute ténacité à basse température et une haute résistance.

Suivant l'une de ses formes de réalisation,



l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer un tube d'acier cintré ayant une résistance et une ténacité à basse température excellentes, caractérisé en ce qu'on

exécute une opération de cintrage sur un tube d'acier fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche, tandis qu'on soumet le tube d'acier à un traitement thermique dans les conditions suivantes :

température de chauffage : 900 à 1.150°C

temps de séjour : jusqu'à 15 minutes, et

allure de refroidissement : 5 à 100°C par seconde

cette couche au moins unique de la tôle d'acier consistant essentiellement en

carbone : 0,002 à 0,050 % en poids

silicium : 0,05 à 0,80 % en poids

manganèse : 0,80 à 2,20 % en poids

niobium : 0,002 à 0,100 % en poids

aluminium : 0,01 à 0,08 % en poids

azote : 0,002 à 0,010 % en poids

et

pour le reste en fer et impuretés accidentelles;

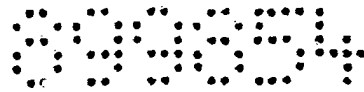
de manière à obtenir un tube d'acier cintré ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse température.

Dans les dessins :

la Fig. 1 est un diagramme montrant l'effet de la teneur en carbone dans l'état tel que trempé sur la résistance à la traction et sur la température de transition;

la Fig. 2 est un diagramme montrant l'effet du carbone équivalent dans l'état tel que trempé sur la résistance à la traction et sur la température de transition;

la Fig. 3 est un diagramme montrant l'effet de la teneur en phosphore dans l'état tel que trempé sur



la résistance à la traction et sur la température de transition, et

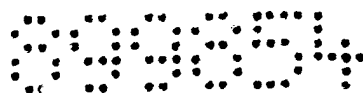
la Fig. 4 est une vue en plan montrant la situation lorsqu'une opération de cintrage est exécutée sur un tube d'acier fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche, tandis que le tube d'acier subit un traitement thermique.

Pour les raisons indiquées ci-dessus, la Demanderesse a donc exécuté des recherches détaillées pour mettre au point un procédé permettant de fabriquer efficacement un tube d'acier cintré fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse température et est arrivée aux résultats exposés ci-après.

La baisse de ténacité d'un tube d'acier cintré fabriqué par exécution d'une opération de cintrage sur un tube d'acier fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche, tandis que le tube d'acier subit un traitement thermique, peut être empêchée par un abaissement de la teneur en carbone du tube d'acier et la baisse de résistance du tube d'acier cintré induite par la baisse de la teneur en carbone peut être compensée par une augmentation de la teneur en éléments tels que le manganèse contenus dans le tube d'acier.

La Demanderesse a d'abord élaboré différents aciers laminés en tôles et ayant diverses teneurs en carbone en modifiant la teneur en carbone de tôles d'acier contenant 0,25% en poids de silicium, 1,35% en poids de manganèse, 0,02% en poids de niobium et 0,04% en poids de vanadium. La Demanderesse a chauffé ces tôles d'acier jusqu'à 1.050°C, puis exécuté sur celles-ci un traitement de trempe et a évalué ensuite les effets de la teneur en carbone sur la résistance à la traction (TS) et la température de transition (vTrs) dans l'état tel que trempé.





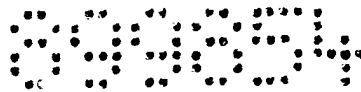
Les résultats sont illustrés à la Fig. 1. Comme la Fig. 1 le montre clairement, une baisse de la teneur en carbone conduit à une amélioration de la ténacité de la tôle d'acier, mais à une baisse de la résistance à la traction de la tôle.

La raison en est la suivante. La structure d'une tôle d'acier à haute teneur en carbone comprend en substance de la martensite, ce qui se traduit par une baisse de la ténacité. Une tôle d'acier ayant une faible teneur en carbone a au contraire une structure mixte de bainite fine et de ferrite fine, qui se traduit par une baisse de la résistance à la traction de la tôle d'acier, mais avec une amélioration de la ténacité.

La Demanderesse a exécuté ensuite l'expérience ci-après en vue de trouver un procédé pour compenser la baisse de résistance à la traction de la tôle d'acier qui résulte de la baisse de la teneur en carbone. Plus spécifiquement, pour des tôles d'acier d'une épaisseur de 20 mm soumises à un traitement de trempe effectué à partir d'une température de l'intervalle de 900 à 1.100°C, la Demanderesse a recherché l'effet du carbone équivalent (Ceq), calculé au moyen de l'équation suivante, sur la résistance à la traction (TS) et la température de transition (vTrs) des tôles d'acier à l'état tel que trempé. Les résultats sont illustrés par la Fig. 2 :

$$Ceq = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cu+Ni}{15} + \frac{Cr+Mo+V}{5}$$

A la Fig. 2, les points "o" représentent les données relatives aux tôles d'acier ayant une teneur en carbone s'élevant jusqu'à 0,05% en poids, les points "●" représentent les données relatives aux tôles



d'acier ayant une teneur en carbone de plus de 0,05% en poids, et les points " $\Delta$ " représentent les données relatives aux tôles d'acier ayant une teneur en carbone s'élevant jusqu'à 0,05% en poids et une teneur en bore s'élevant jusqu'à 0,003% en poids.

Il ressort clairement de la Fig. 2 que la résistance à la traction (TS) et la température de transition ( $vTrs$ ) d'une tôle d'acier à l'état tel que trempé conservent une relation sensiblement constante avec le carbone équivalent ( $Ceq$ ).

La Demanderesse a confirmé l'existence d'une relation constante du genre mentionné ci-dessus aussi pour le titane qui ne participe pas au carbone équivalent ( $Ceq$ ).

Cela signifie que la baisse de résistance à la traction de la tôle d'acier qui résulte d'une baisse de la teneur en carbone peut être compensée par une augmentation de la teneur en éléments tels que le manganèse, le chrome, le molybdène et le vanadium.

Par exemple, une résistance à la traction d'au moins 58 kg par  $mm^2$  suivant la norme API X70 peut être atteinte en augmentant le carbone équivalent ( $Ceq$ ) jusqu'à au moins 0,265 et une température de transition ( $vTrs$ ) s'élevant jusqu'à  $-60^{\circ}C$  peut être atteinte en abaissant le carbone équivalent ( $Ceq$ ) jusqu'à 0,36, de préférence jusqu'à 0,33.

La présente invention a été réalisée sur la base des découvertes ci-dessus et le procédé pour fabriquer un tube d'acier cintré conforme à l'invention ayant une résistance et une ténacité à basse température excellentes est caractérisé en ce qu'on

exécute une opération de cintrage sur un tube d'acier fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche, tandis qu'on soumet le tube d'acier à un traitement thermique dans les conditions suivantes :



température de chauffage : 900 à 1.150°C

temps de séjour : jusqu'à 15 minutes, et

allure de refroidissement : 5 à 100°C par seconde

cette couche au moins unique de la tôle  
d'acier consistant essentiellement en

carbone : 0,002 à 0,050 % en poids

silicium : 0,05 à 0,80 % en poids

manganèse : 0,80 à 2,20 % en poids

niobium : 0,002 à 0,100 % en poids

aluminium : 0,01 à 0,08 % en poids

azote : 0,002 à 0,010 % en poids

et

pour le reste en fer et impuretés accidentelles;

ou cette couche au moins unique de la tôle  
d'acier comprenant, en outre, comme constituant améliorant la résistance, au moins un élément choisi parmi :

cuivre : 0,05 à 1,00 % en poids

nickel : 0,05 à 3,00 % en poids

chrome : 0,05 à 1,00 % en poids

molybdène : 0,03 à 0,80 % en poids

vanadium : 0,01 à 0,10 % en poids

bore : 0,0003 à 0,0030 % en poids

titane : 0,005 à 0,100 % en poids

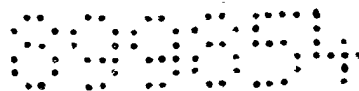
et

calcium : 0,0002 à 0,0100 % en poids

de manière à obtenir un tube d'acier cintré  
ayant une haute résistance et une haute ténacité à  
basse température.

e

Les raisons pour lesquelles la composition chimique de la couche au moins unique de la tôle d'acier, avant l'exécution de l'opération de cintrage sur le tube d'acier conforme à l'invention, est limitée comme précisé ci-dessus pour les constituants fondamentaux sont indiquées ci-après.



(1) Carbone :

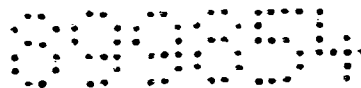
Le carbone a pour effet, lorsque sa teneur baisse, de faire baisser la résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier, mais d'améliorer sa ténacité. Toutefois, une teneur en carbone inférieure à 0,002% en poids ne permet pas d'atteindre la résistance minimale et la ténacité nécessaires pour la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en carbone doit donc être d'au moins 0,002% en poids. D'autre part, pour une teneur en carbone de plus de 0,050% en poids, la ténacité à l'état tel que trempé de la couche au moins unique de la tôle d'acier ne peut être améliorée au-dessous de -60°C, qui est la valeur traditionnelle donnée pour la température de transition ( $v_{Trs}$ ). Dès lors, la teneur en carbone ne peut excéder 0,050% en poids.

(2) Silicium :

Bien que le silicium ait un effet désoxydant, une teneur en silicium inférieure à 0,05% en poids ne permet pas d'exercer l'effet désoxydant souhaité. La teneur en silicium doit donc être d'au moins 0,05% en poids. D'autre part, une teneur en silicium de plus de 0,80% en poids fait baisser la ténacité de la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en silicium ne peut donc excéder 0,80% en poids.

(3) Manganèse :

Le manganèse a pour effet de compenser la baisse de résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier résultant de la baisse de la teneur en carbone. Toutefois, une teneur en manganèse inférieure à 0,80% en poids n'exerce pas l'effet souhaité, comme indiqué ci-dessus. La teneur en manganèse doit donc être d'au moins 0,80% en poids. D'autre part, à une teneur en manganèse de plus de 2,20% en poids, la ténacité à l'état tel que trempé de la couche au moins



unique de la tôle d'acier ne peut être améliorée au-dessous de  $-60^{\circ}\text{C}$ , qui est la valeur traditionnelle donnée pour la température de transition ( $v\text{Trs}$ ). Par conséquent, la teneur en manganèse ne peut excéder 2,20% en poids.

(4) Niobium :

Le niobium a pour effet, lorsque la couche au moins unique de la tôle d'acier est chauffée, d'empêcher les grains d'austénite de grossir dans la couche au moins unique de la tôle d'acier en formant dans toute celle-ci une dispersion fine et uniforme de carbonitride de niobium ( $\text{Nb}(\text{CN})$ ). Une teneur en niobium inférieure à 0,002% en poids ne permet cependant pas d'exercer l'effet désiré, comme indiqué ci-dessus. La teneur en niobium doit donc être d'au moins 0,002% en poids. D'autre part, une teneur en niobium de plus de 0,100% en poids fait apparaître des défauts de surface dans la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en niobium ne peut donc excéder 0,100% en poids.

(5) Aluminium :

L'aluminium est un élément efficace comme désoxydant. Lorsque la couche au moins unique de la tôle d'acier est chauffée, l'aluminium est nitruré en nitrure d'aluminium, qui a pour effet d'empêcher les grains d'austénite de la couche au moins unique de la tôle d'acier de grossir. Toutefois, une teneur en aluminium inférieure à 0,01% en poids ne permet pas d'exercer l'effet désiré, comme indiqué ci-dessus. La teneur en aluminium doit donc être d'au moins 0,01% en poids. D'autre part, une teneur en aluminium de plus de 0,08% en poids fait apparaître des défauts de surface dans la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en aluminium ne peut donc excéder 0,08% en poids.

(6) Azote :

L'azote est un élément indispensable pour nitrurer l'aluminium en nitrure d'aluminium, qui a pour effet d'empêcher les grains d'austénite de la couche au moins unique de la tôle d'acier de grossir. Toutefois, une teneur en azote inférieure à 0,002% en poids ne permet pas de former une quantité suffisante de nitrure d'aluminium pour empêcher les grains d'austénite de grossir. La teneur en azote doit donc être d'au moins 0,002% en poids. D'autre part, une teneur en azote de plus de 0,010% en poids fait baisser la ténacité de la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en azote ne peut donc excéder 0,010% en poids.

Les paragraphes ci-après indiquent les raisons qui limitent comme indiqué ci-dessus les concentrations des constituants améliorant la résistance dont au moins un est contenu, de surcroît, dans la couche au moins unique de la tôle d'acier aux mêmes fins que le manganèse, à savoir compenser la baisse de résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier.

(1) Cuivre :

Le cuivre a pour effet d'augmenter la résistance et la résistance à la fissuration induite par l'hydrogène de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Toutefois, une teneur en cuivre inférieure à 0,05% en poids ne permet pas d'exercer l'effet désiré, comme indiqué ci-dessus. La teneur en cuivre doit donc être d'au moins 0,05% en poids. D'autre part, une teneur en cuivre supérieure à 1,00% en poids fait baisser l'aptitude au formage à chaud de la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en cuivre ne peut donc excéder 1,00% en poids.

(2) Nickel :

Le nickel a pour effet d'augmenter la résistance et la ténacité de la couche au moins unique de la

tôle d'acier et aussi d'empêcher l'apparition de défauts dus au cuivre. Toutefois, une teneur en nickel inférieure à 0,05% en poids ne permet pas d'exercer l'effet désiré, comme indiqué ci-dessus. La teneur en nickel doit donc être d'au moins 0,05% en poids. D'autre part, à une teneur en nickel de plus de 3,00% en poids, des crevasses peuvent apparaître dans la couche au moins unique de la tôle d'acier lors de la soudure d'une ligne de fermeture de l'ébauche du tube et, en outre, le nickel est relativement onéreux. La teneur en nickel ne peut donc excéder 3,00% en poids.

(3) Chrome :

Le chrome a pour effet d'améliorer la résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Toutefois, une teneur en chrome inférieure à 0,05% en poids ne permet pas d'exercer l'effet désiré, comme indiqué ci-dessus. La teneur en chrome doit donc être d'au moins 0,05% en poids. D'autre part, une teneur en chrome de plus de 1,00% en poids fait baisser la ténacité et la soudabilité de la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en chrome ne peut donc excéder 1,00% en poids.

(4) Molybdène :

Pour les mêmes raisons que pour le chrome, la teneur en molybdène doit être limitée dans l'intervalle de 0,03 à 0,80% en poids.

(5) Vanadium :

Pour les mêmes raisons que pour le chrome, la teneur en vanadium doit être limitée dans l'intervalle de 0,01 à 0,10% en poids.

(6) Bore :

Le bore a pour effet de compenser la baisse de résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier dans le domaine des très faibles teneurs en carbone. Toutefois, une teneur en bore inférieure à

0,0003% en poids ne permet pas d'exercer l'effet souhaité, comme indiqué ci-dessus. La teneur en bore doit donc être d'au moins 0,0003% en poids. D'autre part, une teneur en bore de plus de 0,0030% en poids fait baisser la ténacité de la couche au moins unique de la tôle d'acier. La teneur en bore ne peut donc excéder 0,0030% en poids.

(7) Titane :

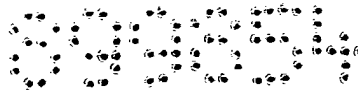
Le titane a pour effet d'empêcher les grains d'austénite de grossir en formant un précipité de nitrure de titane finement et uniformément dispersé dans la couche au moins unique de la tôle d'acier sur les joints des grains d'austénite, ce qui améliore la ténacité de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Le titane a aussi pour effet, en présence de bore, de protéger le bore contre l'azote parce qu'il y a combinaison compétitive de l'azote avec le titane plutôt qu'avec le bore. Toutefois, une teneur en titane inférieure à 0,005% en poids ne permet pas d'exercer l'effet désiré, comme indiqué ci-dessus. La teneur en bore doit donc être d'au moins 0,005% en poids. D'autre part, aucune amélioration particulière de l'effet mentionné ci-dessus n'est observé à une teneur en titane de plus de 0,100% en poids. La teneur en titane ne peut donc excéder 0,100% en poids.

(8) Calcium :

Le calcium a pour effet d'améliorer la résistance à la fissuration induite par l'hydrogène de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Toutefois, une teneur en calcium inférieure à 0,0002% en poids ne permet pas d'exercer l'effet souhaité, comme indiqué ci-dessus. La teneur en calcium doit donc être d'au moins 0,0002% en poids. D'autre part, pour une teneur en calcium de plus de 0,0100% en poids, il se forme de l'oxysulfure de calcium et de l'aluminate de calcium







ci-après.

(1) Température de chauffage :

Le chauffage du tube fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche jusqu'à une température de l'intervalle de 900 à 1.150°C convertit en austénite la structure de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Une température de chauffage inférieure à 900°C est toutefois impropre à dissoudre suffisamment les carbures dans les grains d'austénite et fait donc baisser la résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Lors de la fabrication d'un tube en acier plaqué cintré, les carbures ne sont pas suffisamment dissous dans les grains d'austénite de la tôle de placage et, par conséquent, la résistance à la corrosion de la tôle de placage n'est pas améliorée. Il est donc nécessaire de chauffer le tube d'acier à une température d'au moins 900°C. Lorsque le tube fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche est chauffé à une température de plus de 1.150°C, d'autre part, les grains d'austénite de la couche au moins unique de la tôle d'acier grossissent, ce qui fait baisser la ténacité de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Il est donc nécessaire de chauffer le tube d'acier à une température n'excédant pas 1.150°C.

(2) Temps de séjour :

Afin d'assurer une dissolution suffisante des carbures dans les grains d'austénite de la couche au moins unique de la tôle d'acier, il est souhaitable de chauffer le tube fait de la tôle d'acier comprenant au moins une couche pendant une longue durée. Néanmoins, lorsque le tube d'acier est chauffé pendant plus de 15 minutes, les grains d'austénite de la couche au moins unique de la tôle d'acier grossissent, ce qui fait baisser la ténacité de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Le tube d'acier doit donc être

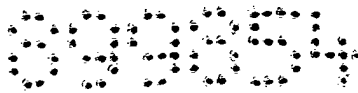
chauffé pendant une durée n'excédant pas 15 minutes.

(3) Allure de refroidissement :

Après le chauffage du tube fait de la tôle d'acier comprenant au moins une couche jusqu'à une température de l'intervalle prescrit pendant la durée prescrite, comme indiqué ci-dessus, il est nécessaire de refroidir le tube d'acier rapidement pour améliorer la résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier. Toutefois, lorsque le tube d'acier est refroidi à une allure inférieure à 5°C par seconde, la résistance de la couche au moins unique de la tôle d'acier n'est pas améliorée. Lors de la fabrication d'un tube en acier plaqué cintré, les carbures précipitent aux joints des grains d'austénite de la tôle de placage dont la résistance à la corrosion baisse par conséquent. Il est donc nécessaire de refroidir le tube d'acier à une allure d'au moins 5°C par seconde. D'autre part, dans l'état actuel de la technique, il est fort difficile de refroidir le tube d'acier à une allure supérieure à 100°C par seconde. L'allure de refroidissement est donc spécifiée comme n'excédant pas 100°C par seconde.

Un exemple du procédé pour exécuter l'opération de cintrage sur un tube fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche, tandis que le tube d'acier est soumis au traitement thermique précité, est décrit ci-après avec référence au dessin.

La Fig. 4 est une vue en plan illustrant la situation lorsqu'une opération de cintrage est exécutée sur un tube fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche, tandis que le tube d'acier subit un traitement thermique. Comme le montre la Fig. 4, deux cylindres d'entraînement 2 forcent un tube d'acier 1 à défiler entre eux dans la direction horizontale. Deux cylindres de guidage 3 destinés à guider le tube



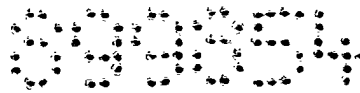
d'acier 1 sont agencés à l'aval des cylindres moteurs 2. Un bras 5 muni d'un étau 4 permettant de saisir l'extrémité antérieure du tube d'acier 1 pivote avec l'arbre 6. Une bobine de chauffage à haute fréquence 7 permettant de chauffer le tube d'acier 1 est agencée à l'aval des cylindres de guidage 3. Plusieurs becs de pulvérisation 8 destinés à refroidir immédiatement le tube d'acier 1 en pulvérisant de l'eau de refroidissement sur le tube d'acier 1 chauffé par la bobine de chauffage à haute fréquence 7 sont agencés à l'aval de la bobine de chauffage à haute fréquence 7.

L'extrémité antérieure du tube d'acier 1 maintenue horizontalement par les deux cylindres d'entraînement 2 et les deux cylindres de guidage 3 est saisie par l'étau 4 assujettissant l'extrémité antérieure du tube d'acier 1 au bras 5. Ensuite, le tube d'acier 1 passant à travers la bobine de chauffage à haute fréquence 7 est chauffé par la circulation du courant électrique dans la bobine de chauffage à haute fréquence 7 et de l'eau de refroidissement est éjectée par les becs de pulvérisation 8 sur la surface du tube d'acier 1 ainsi chauffé, tandis que celui-ci poursuit son mouvement dans le sens de la flèche "A" du dessin sous l'impulsion des cylindres d'entraînement 2. Il en résulte un pivotement continu du bras 5 autour de l'arbre 6 dans le sens de la flèche "B" du dessin réalisant une opération de cintrage sur le tube d'acier 1, tandis que celui-ci subit le traitement thermique.

Le procédé de fabrication d'un tube d'acier cintré conforme à l'invention est décrit plus en détail par les exemples et par comparaison avec des tubes d'acier cintrés n'entrant pas dans le cadre de l'invention.

#### EXEMPLE 1.-

On exécute une opération de cintrage à l'aide

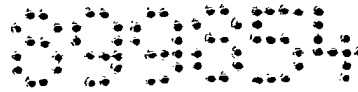


de l'appareil de la Fig. 4 sur des tubes faits d'une tôle d'acier comprenant une couche unique ayant la composition chimique indiquée au tableau I, tandis qu'on chauffe les tubes d'acier jusqu'à une température également indiquée au tableau I pendant une durée de 30 à 90 secondes, après quoi on refroidit les tubes d'acier immédiatement à une allure de 15 à 50°C par seconde. Les tubes d'acier cintrés témoins n° 1 à 4 n'entrant pas dans le cadre de l'invention sont obtenus par réchauffage, après l'exécution du traitement de trempe décrit ci-dessus, jusqu'à la température de chauffage indiquée au tableau I en vue du revenu. Des éprouvettes pour épreuve de traction et des éprouvettes pour épreuve de Charpy sont débitées dans les tubes d'acier cintrés témoins n° 1 à 4 n'entrant pas dans le cadre de l'invention et dans les tubes d'acier cintrés n° 5 à 10 entrant dans le cadre de l'invention, tous mentionnés au tableau I. On soumet individuellement à une épreuve de traction et une épreuve Charpy les éprouvettes résultantes n° 1 à 4 des tubes d'acier cintrés témoins n'entrant pas dans le cadre de l'invention et n° 5 à 10 des tubes d'acier cintrés entrant dans le cadre de l'invention.

Les éprouvettes pour l'épreuve de traction ont un diamètre de 6 mm et une longueur de mesure de 25 mm et les éprouvettes pour l'épreuve Charpy ont des dimensions de 10 mm x 10 mm x 55 mm.

Les résultats de l'épreuve de traction et de l'épreuve Charpy sont donnés au tableau II.

Le tableau I mentionne notamment le diamètre extérieur du tube en mm dans la colonne intitulée  $\varnothing$  mm, l'épaisseur de paroi en mm dans la colonne intitulée e mm, le rayon de cintrage en diamètres extérieurs dans la colonne intitulée RC, la nature de l'acier dans la colonne intitulée Norme API, le carbone équivalent dans



la colonne intitulée  $C_{eq}$  et en degrés Celsius la température de chauffage  $T_c$  et la température de revenu (TR) entre parenthèses.

TABLEAU I

Tube n°	Ø mm	e mm	R C	Norme API	Composition chimique, % en poids															Ceq	Tc (Tr)	
					C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Al	B	N			Ca
T 1	508	15,9	3D	X65	0,12	0,24	1,34	0,019	0,003	-	-	-	0,04	-	0,045	-	0,023	-	0,0031	-	0,36	990 (670)
E 2	610	25,4	5D	X70	0,11	0,27	1,27	0,011	0,004	0,21	0,11	0,11	0,12	-	0,039	-	0,029	-	0,0042	-	0,40	980 (640)
M 3	610	20,3	3D	X65	0,11	0,25	1,39	0,018	0,002	-	-	-	-	0,032	0,050	0,011	0,030	-	0,0038	-	0,35	960 (640)
O 4	610	25,4	5D	X70	0,08	0,20	1,58	0,020	0,002	-	-	-	0,23	0,031	-	0,009	0,034	-	0,0040	-	0,39	950 (650)
I N																						
I N																						
V 5	508	15,9	3D	X65	0,03	0,22	1,58	0,012	0,002	-	-	-	-	0,031	-	-	0,028	-	0,0043	-	0,29	970
E 6	406	18,3	4D	X65	0,04	0,30	1,55	0,013	0,001	0,29	0,11	-	-	0,043	0,015	0,032	0,032	-	0,0048	0,0025	0,33	980
E 7	610	20,3	3D	X70	0,02	0,18	1,65	0,015	0,003	-	-	-	0,17	0,032	-	0,018	0,029	-	0,0048	-	0,33	970
N 8	610	25,4	5D	X70	0,03	0,27	1,28	0,011	0,003	-	-	0,24	-	0,040	0,032	0,020	0,022	0,0012	0,0059	-	0,30	960
T 9	508	18,3	3D	X65	0,02	0,23	1,64	0,003	0,001	-	-	-	-	0,028	-	-	0,035	-	0,0038	-	0,29	950
I 10	711	31,2	5D	X65	0,03	0,19	1,44	0,004	0,001	0,27	0,13	0,09	-	0,041	-	0,011	0,022	-	0,0040	0,0022	0,31	1000
O N																						

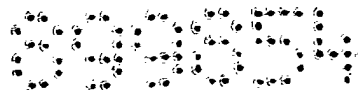


TABLEAU II

Eprouvette n°		Epreuve en traction		Traction Charpy	
		YS (kg/mm <sup>2</sup> ) a	TS (kg/mm <sup>2</sup> ) b	vTrs (°C) c	vE-46°C (Kgm) d
Eprouvette du tube témoin	1	48,8	61,7	-34	3,9
	2	52,8	64,3	-40	5,5
	3	47,6	60,3	-54	14,2
	4	51,0	65,8	-56	13,8
Eprouvette du tube de l'inven- tion	5	49,1	62,4	-87	41,3
	6	48,9	65,2	-77	36,8
	7	52,4	65,3	-75	39,8
	8	51,1	63,2	-78	40,2
	9	47,5	61,7	-102	42,4
	10	48,4	64,2	-91	40,7

a = limite élastique

b = résistance à la rupture

c = température de transition

d = énergie de rupture.

Comme il ressort du tableau II, toutes les éprouvettes n° 5 à 10 des tubes d'acier cintrés conformes à l'invention ont une ténacité à basse température remarquablement meilleure que celle des éprouvettes n° 1 à 4 des tubes d'acier cintrés témoins n'entrant pas dans le cadre de l'invention. De plus, la résistance à la traction est supérieure à la norme API pour toutes les éprouvettes n° 5 à 10 des tubes d'acier cintrés conformes à l'invention. En particulier, les éprouvettes n° 9 et 10 des tubes d'acier cintrés conformes à l'invention qui ont une plus faible teneur en phosphore manifestent une amélioration encore plus marquée de la ténacité à basse température.



EXEMPLE 2.-

On exécute une opération de cintrage à l'aide de l'appareil de la Fig. 4 sur des tubes d'acier plaqué comportant chacun une tôle de placage ayant la composition chimique mentionnée sous le titre JIS de la colonne Normes du tableau III comme tôle intérieure et une tôle de substrat ayant la composition chimique indiquée sous le titre API de la colonne Normes du tableau III comme tôle extérieure, tandis qu'on chauffe les tubes d'acier plaqué jusqu'à une température de chauffage indiquée au tableau III pendant une durée de 40 à 70 secondes, après quoi on refroidit les tubes d'acier plaqué immédiatement à une allure de 25 à 50°C par seconde. On débite des éprouvettes pour épreuve de traction et épreuve Charpy dans les tôles de substrat des tubes d'acier plaqué cintrés témoins n° 1 et 2 n'entrant pas dans le cadre de l'invention et dans les tôles de substrat des tubes d'acier plaqué cintrés n° 3 à 7 entrant dans le cadre de l'invention. On soumet individuellement à une épreuve de traction et une épreuve Charpy les éprouvettes des tubes d'acier plaqué cintrés témoins n° 1 et 2 n'entrant pas dans le cadre de l'invention et des tubes d'acier plaqué cintrés n° 3 à 7 entrant dans le cadre de l'invention.

Les dimensions des éprouvettes pour l'épreuve de traction et l'épreuve Charpy sont les mêmes que dans l'exemple 1.

Les résultats de l'épreuve de traction et de l'épreuve Charpy sont donnés au tableau IV.

TABLEAU III

Tube n°	Ø mm	e mm	RC	Normes JIS API	Composition chimique de la tôle de substrat, % en poids															Ceq	Tc			
					C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Al	B	N			Ca		
T E M O	1	508	14,3	3D	SUS 316	X65	0,13	0,27	1,34	0,017	0,004	-	-	-	-	0,043	-	0,023	-	0,0034	-	0,37	1020	
						X70	0,11	0,23	1,30	0,014	0,003	0,23	0,12	0,14	0,12	-	0,040	-	0,028	-	0,0040	-	0,41	1050
I N V E N	3	508	14,3	3D	SUS 316	X65	0,04	0,18	1,52	0,011	0,003	-	-	-	-	0,033	-	0,032	-	0,0043	-	0,29	1020	
						X70	0,03	0,29	1,56	0,003	0,004	-	-	-	-	0,032	0,040	0,009	0,030	-	0,0041	-	0,29	1050
N T I O	5	406	14,7	4D	SUS 304	X70	0,02	0,31	1,47	0,004	0,004	0,27	0,16	0,12	-	0,028	-	0,013	0,025	-	0,0037	-	0,32	1020
						X65	0,02	0,26	1,26	0,009	0,004	-	-	-	0,21	0,11	0,026	0,034	0,0012	0,0040	-	0,29	950	
O N	7	711	17,9	5D	SUS 316L	X70	0,03	0,20	1,48	0,004	0,001	0,28	0,11	-	-	0,035	-	0,015	0,026	-	0,0042	0,0028	0,30	1100

TABLEAU IV

Epreuve n°		Epreuve en traction		Traction Charpy	
		YS (kg/mm <sup>2</sup> ) a	TS (kg/mm <sup>2</sup> ) b	vTrs (°C) c	vE-46°C (Kgm) d
Epreuve du tube témoin	1	57,6	72,3	-16	1,2
	2	61,6	76,1	+2	0,8
Epreuve du tube de l'inven- tion	3	50,6	66,2	-86	38,2
	4	52,1	66,7	-91	40,3
	5	52,0	67,6	-94	39,3
	6	50,9	67,0	-80	37,2
	7	52,3	64,6	-90	42,0

a = limite élastique

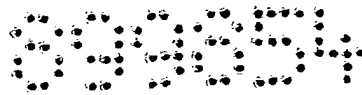
b = résistance à la rupture

c = température de transition

d = énergie de rupture.

Comme il ressort de manière évidente du tableau IV, toutes les éprouvettes n° 3 à 7 des tubes d'acier plaqué cintrés conformes à l'invention ont une ténacité à basse température remarquablement supérieure à celle des éprouvettes n° 1 et 2 des tubes d'acier plaqué cintrés témoins n'entrant pas dans le cadre de l'invention. De plus, la résistance à la traction de toutes les éprouvettes n° 3 à 7 des tubes d'acier plaqué cintrés conformes à l'invention est supérieure à la valeur spécifiée par la norme API.

On débite ensuite des éprouvettes de 2 mm x 25 mm x 50 mm dans la tôle de placage du tube d'acier plaqué cintré n° 3 conforme à l'invention et dans la tôle de placage du tube d'acier plaqué cintré témoin n° 1 n'entrant pas dans le cadre de l'invention en vue d'effectuer un essai de corrosion.



On exécute l'essai de corrosion ci-dessus en immergeant chacune de ces éprouvettes dans une solution d'acide nitrique à 65% à l'ébullition et en mesurant la vitesse de corrosion de chaque éprouvette.

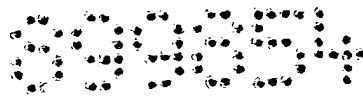
D'après cet essai de corrosion, l'éprouvette du tube d'acier plaqué cintré n° 3 conforme à l'invention a une vitesse de corrosion de 0,18 g par m<sup>2</sup> et par heure, alors que l'éprouvette du tube d'acier plaqué cintré témoin n° 1 n'entrant pas dans le cadre de l'invention a une vitesse de corrosion de 0,31 g par m<sup>2</sup> et par heure. Il est donc évident que le tube d'acier plaqué cintré conforme à l'invention résiste mieux à la corrosion que le tube d'acier plaqué cintré témoin n'entrant pas dans le cadre de l'invention.

D'autre part, on débite des éprouvettes de 3 mm x 25 mm x 50 mm dans la tôle de placage du tube d'acier plaqué cintré n° 3 conforme à l'invention et la tôle de placage du tube d'acier plaqué cintré témoin n° 1 n'entrant pas dans le cadre de l'invention pour effectuer un autre essai de corrosion.

On exécute cet autre essai de corrosion en immergeant chacune de ces éprouvettes dans une solution d'acide sulfurique à 5% à l'ébullition et en mesurant la vitesse de corrosion de chaque éprouvette.

D'après cet autre essai de corrosion, l'éprouvette du tube d'acier plaqué cintré n° 3 conforme à l'invention a une vitesse de corrosion de 4,03 g par m<sup>2</sup> et par heure, alors que l'éprouvette du tube d'acier plaqué cintré témoin n° 1 n'entrant pas dans le cadre de l'invention a une vitesse de corrosion de 5,50 g par m<sup>2</sup> et par heure. Il est donc évident que le tube d'acier plaqué cintré conforme à l'invention résiste mieux à la corrosion que le tube d'acier plaqué cintré témoin n'entrant pas dans le cadre de l'invention.

Pour évaluer la résistance à la corrosion de



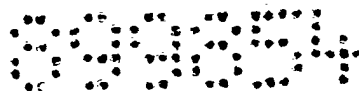
la zone du cordon de soudure et de la zone affectée par la chaleur de soudage des tôles de placage dans les tubes d'acier plaqué cintrés conformes à l'invention, on débite une éprouvette comprenant une zone de cordon de soudure et une zone affectée par la chaleur de soudage dans chacun des tubes d'acier plaqué cintrés n° 3 à 7 conformes à l'invention pour exécuter les essais de corrosion décrits ci-dessus. Les résultats confirment que la zone du cordon de soudure et la zone affectée par la chaleur de soudage ont une résistance à la corrosion sensiblement égales à celles des autres parties des tôles de placage.

Le procédé pour fabriquer un tube d'acier plaqué cintré comprenant une tôle de placage en acier à haute résistance à la corrosion, comme tôle intérieure, et une tôle de substrat en acier faiblement allié à haute résistance, comme tôle extérieure, a été décrit en détail. Lorsqu'un tube en acier plaqué cintré est utilisé au contact d'un fluide contenant un gaz corrosif tel que le sulfure d'hydrogène ou le dioxyde de carbone, le tube d'acier plaqué cintré peut aussi être réalisé avec la tôle de placage à l'extérieur et la tôle de substrat à l'intérieur, c'est-à-dire une tôle de substrat en acier faiblement allié à haute résistance comme tôle intérieure et une tôle de placage en acier à haute résistance à la corrosion comme tôle extérieure.

L'invention permet donc, comme décrit en détail ci-dessus, de fabriquer non seulement du tube cintré fait d'une tôle d'acier comprenant une couche unique ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse température, mais aussi du tube d'acier plaqué cintré comprenant une tôle de placage ayant une haute résistance à la corrosion et une tôle de substrat ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse

000004

température, ce qui offre des avantages pour  
l'industrie.



## RE V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé pour fabriquer un tube d'acier cintré ayant une résistance et une ténacité à basse température excellentes, caractérisé en ce qu'on

exécute une opération de cintrage sur un tube d'acier fait d'une tôle d'acier comprenant au moins une couche, tandis qu'on soumet le tube d'acier à un traitement thermique dans les conditions suivantes :

température de chauffage : 900 à 1.150°C

temps de séjour : jusqu'à 15 minutes, et

allure de refroidissement : 5 à 100°C par seconde

cette couche au moins unique de la tôle d'acier consistant essentiellement en

carbone : 0,002 à 0,050 % en poids

silicium : 0,05 à 0,80 % en poids

manganèse : 0,80 à 2,20 % en poids

niobium : 0,002 à 0,100 % en poids

aluminium : 0,01 à 0,08 % en poids

azote : 0,002 à 0,010 % en poids

et

pour le reste en fer et impuretés accidentelles;

de manière à obtenir un tube d'acier cintré ayant une haute résistance et une haute ténacité à basse température.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que

cette couche au moins unique de la tôle d'acier comprend, en outre, comme constituant améliorant la résistance, au moins un élément choisi parmi :

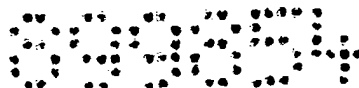
cuivre : 0,05 à 1,00 % en poids

nickel : 0,05 à 3,00 % en poids

chrome : 0,05 à 1,00 % en poids

molybdène : 0,03 à 0,80 % en poids

vanadium : 0,01 à 0,10 % en poids



bore : 0,0003 à 0,0030 % en poids

titane : 0,005 à 0,100 % en poids

et

calcium : 0,0002 à 0,0100 % en poids

3.- Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que

cette couche au moins unique de la tôle d'acier est une couche unique.

4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que

cette couche au moins unique de la tôle d'acier comprend une tôle de substrat et une tôle de placage en acier à haute résistance à la corrosion, et

la tôle de substrat consiste essentiellement

carbone : 0,002 à 0,050 % en poids

silicium : 0,05 à 0,80 % en poids

manganèse : 0,80 à 2,20 % en poids

niobium : 0,002 à 0,100 % en poids

aluminium : 0,01 à 0,08 % en poids

azote : 0,002 à 0,010 % en poids

et

pour le reste en fer et impuretés accidentelles.

5.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que

la tôle de substrat contient, en outre, au moins un élément choisi parmi

cuivre : 0,05 à 1,00 % en poids

nickel : 0,05 à 3,00 % en poids

chrome : 0,05 à 1,00 % en poids

molybdène : 0,03 à 0,80 % en poids

vanadium : 0,01 à 0,10 % en poids

bore : 0,0003 à 0,0030 % en poids

titane : 0,005 à 0,100 % en poids

et

calcium : 0,0002 à 0,0100 % en poids.



09054

6.- Procédé suivant la revendication 4 ou 5,  
caractérisé en ce que

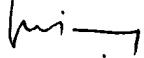
le tube d'acier comprend la tôle de placage à  
l'intérieur et la tôle de substrat à l'extérieur.

7.- Procédé suivant la revendication 4 ou 5,  
caractérisé en ce que

le tube d'acier comprend la tôle de substrat à  
l'intérieur et la tôle de placage à l'extérieur.

Bruxelles, le 7 juin 1984

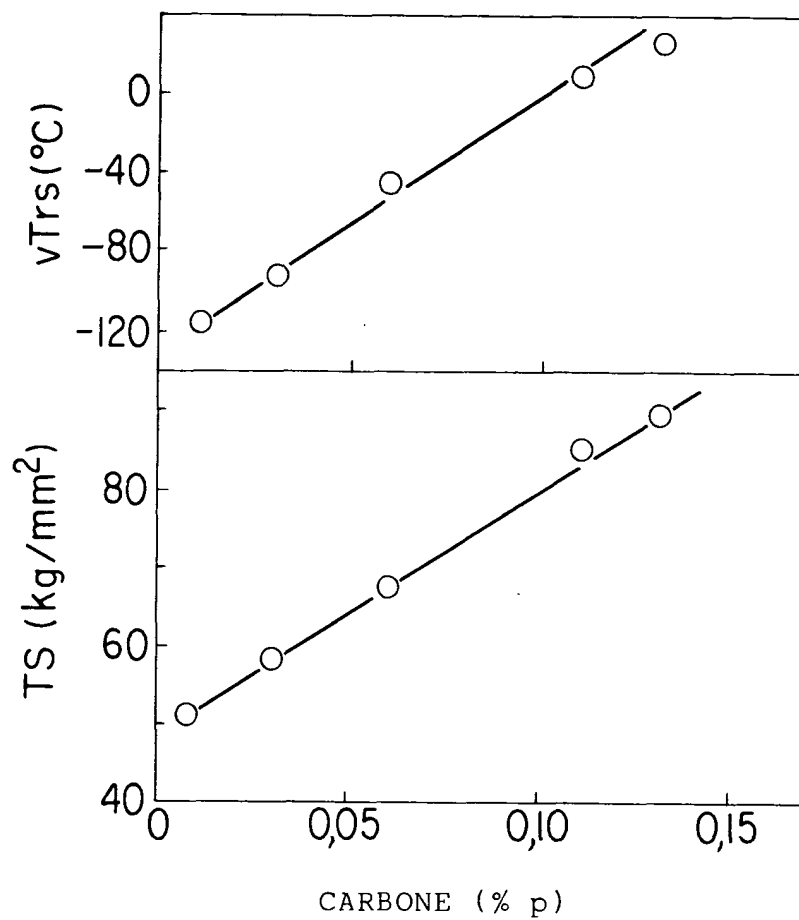
P. Pon. de NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER





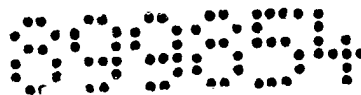
NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA

FIG. 1



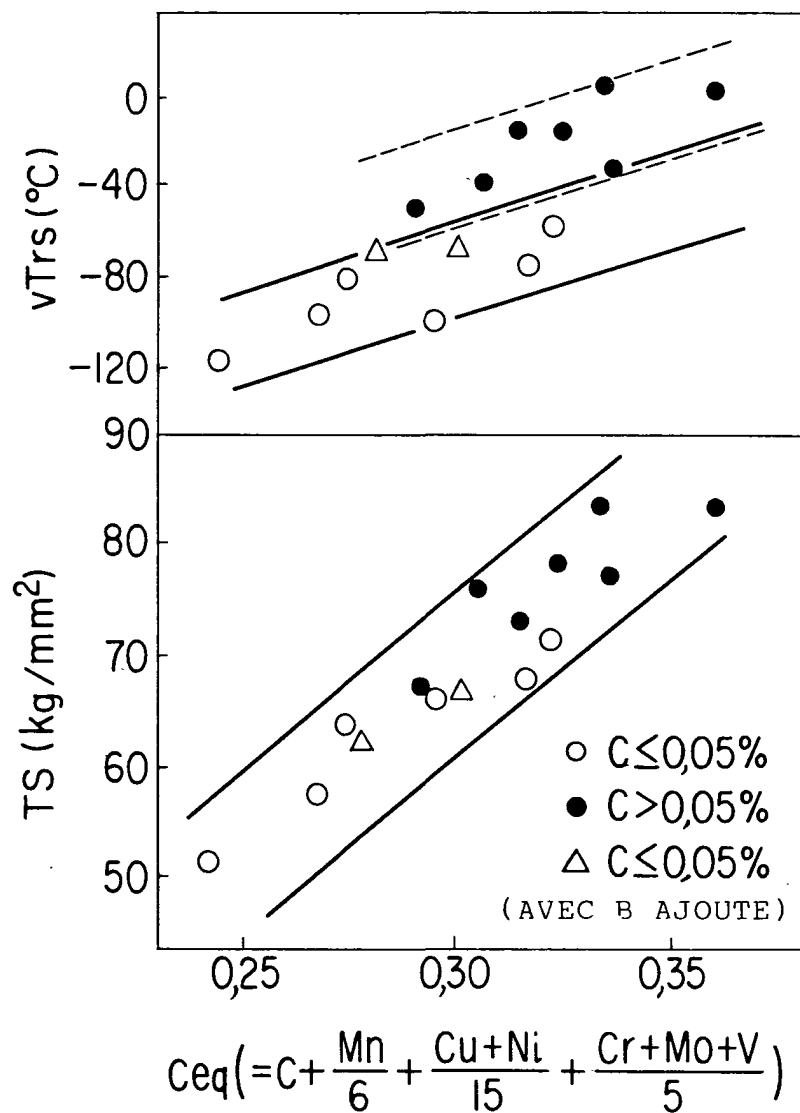
Bruxelles, le 7 juin 1984

P.Pon.de NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.



NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA

FIG. 2



Bruxelles, le 7 juin 1984  
P.Pon.de NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

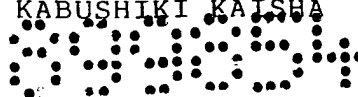


FIG. 3

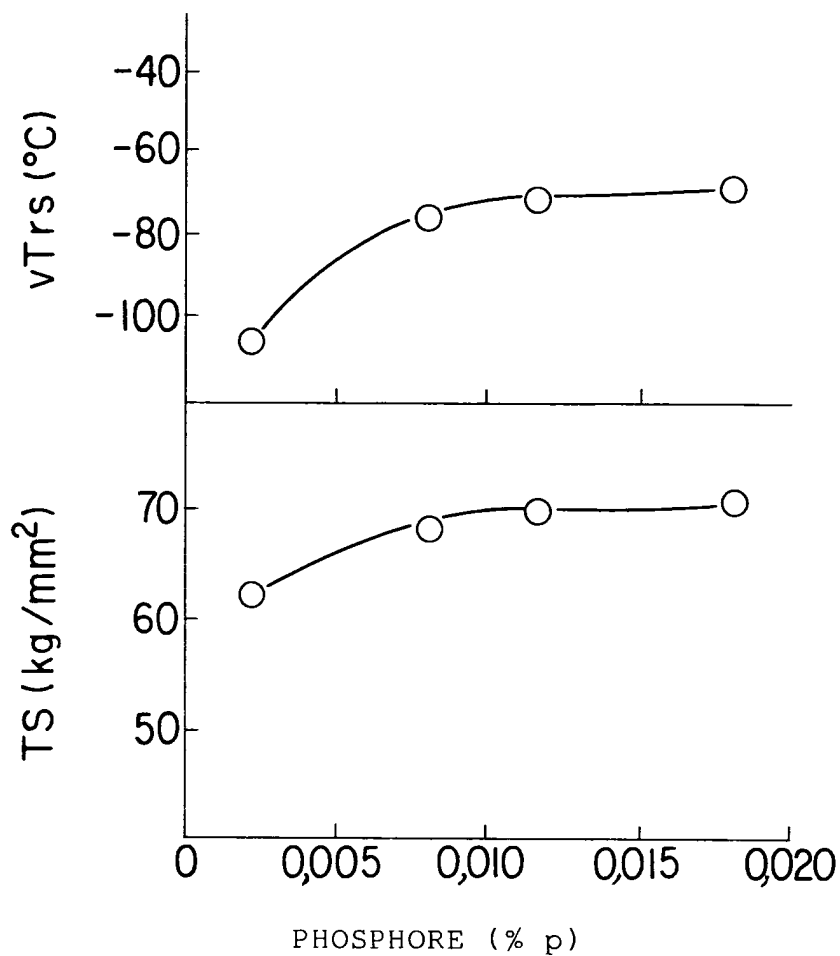
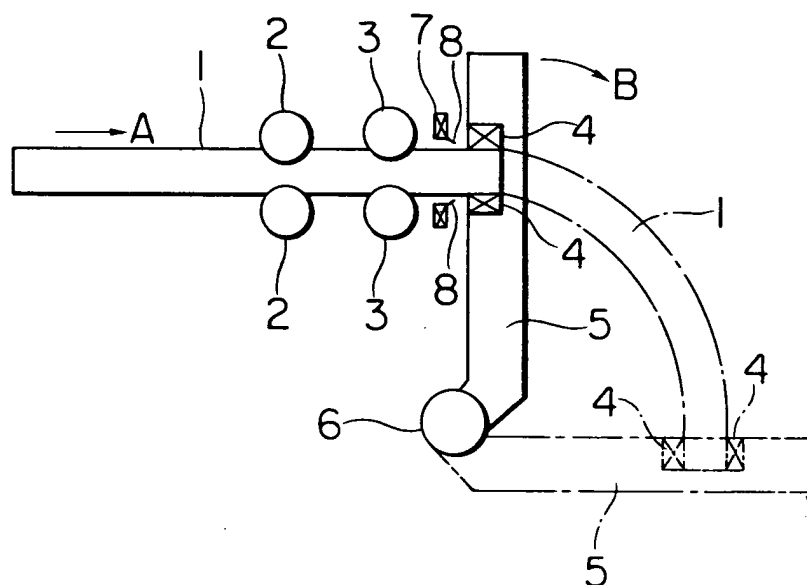


FIG. 4



Bruxelles, le 7 juin 1984

P.Pon.de NIPPON KOKAN KABUSHIKI KAISHA  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

*Signature*