

(19)



(11)

EP 2 171 111 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
22.03.2017 Bulletin 2017/12

(51) Int Cl.:
C22C 21/08 ^(2006.01) **C22F 1/04** ^(2006.01)
F28F 21/08 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08835140.8**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2008/001073

(22) Date de dépôt: **21.07.2008**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/043992 (09.04.2009 Gazette 2009/15)

(54) **PRODUIT FILE EN ALLIAGE D'ALUMINIUM AL-MG-SI A RESISTANCE A LA CORROSION AMELIOREE**

AUS EINER AL-MG-SI-LEGIERUNG HERGESTELLTES EXTRUDIERTES PRODUKT MIT
ERHÖHTER KORROSIONSRRESISTENZ

EXTRUDED PRODUCT MADE FROM ALUMINIUM ALLOY AL-MG-SI WITH IMPROVED
RESISTANCE TO CORROSION

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

- **BIGOT, Annabelle**
F-38140 Renage (FR)
- **PIGNATEL, Jérôme**
F-44240 La Chapelle sur Erdre (FR)

(30) Priorité: **27.07.2007 FR 0705511**

(74) Mandataire: **Constellium - Propriété Industrielle**
C-TEC Constellium Technology Center
Propriété Industrielle
Parc Economique Centr'Alp
725, rue Aristide Bergès
CS10027
38341 Voreppe (FR)

(43) Date de publication de la demande:
07.04.2010 Bulletin 2010/14

(73) Titulaire: **Constellium Isoire**
63500 Isoire (FR)

(72) Inventeurs:
• **MORERE, Bruce**
F-69006 Lyon (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 251 180 WO-A-99/18250
WO-A-02/055750 JP-A- 2005 068 557
JP-A- 2007 070 699

EP 2 171 111 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**Domaine de l'invention**

5 **[0001]** L'invention concerne des produits filés en alliage d'aluminium Al-Mg-Si (série 6000 selon la nomenclature de l'Aluminum Association) à résistance à la corrosion améliorée, en particulier des tubes étirés destinés notamment à des canalisations ou à des échangeurs thermiques pour la construction automobile.

Etat de la technique

10 **[0002]** Aujourd'hui, trois véhicules sur quatre vendus en France disposent de la climatisation. En 2020, neuf véhicules sur dix seront climatisés. La climatisation automobile a un impact non négligeable sur le changement climatique pour deux raisons principales. La première est la surconsommation de carburant qu'elle entraîne. Celle-ci dépend beaucoup du type de véhicule et de l'utilisation que l'on en fait mais est estimée en moyenne à 7% de la consommation. La seconde
15 est associée aux pertes de fluide frigorigène. Le fluide actuellement utilisé de façon courante (HFC-R134a, CH₂FCF₃) a un impact sur l'effet de serre environ mille quatre cent fois plus important que la masse équivalente de gaz carbonique (CO₂) et il est couramment admis que chaque véhicule perd chaque année le tiers du contenu (environ 900g) de la boucle de réfrigération.

20 **[0003]** De nombreuses études concernent actuellement le remplacement des HydroFluoroCarbures (HFC) par du CO₂ pour les systèmes de climatisation. Le CO₂ même s'il est un gaz à effet de serre a un impact beaucoup plus faible que les HFC, ce qui permettrait de diminuer la nocivité des émissions liées aux fuites.

[0004] Le fonctionnement d'un climatiseur utilisant le CO₂ comme gaz frigorigène est basé sur la compression du gaz et sa détente. Un compresseur comprime le CO₂ à haute pression et celui-ci passe ensuite dans un refroidisseur de gaz (traditionnellement appelé condenseur, mais dans lequel la condensation ne se produit pas lorsque le fluide frigorigène est le CO₂), puis dans un échangeur thermique interne (qui permet des échanges thermiques avec la zone basse
25 pression). Le CO₂, toujours gazeux passe alors dans un détendeur duquel sort un liquide qui permet le refroidissement de l'habitacle en passant dans un évaporateur. Le gaz à basse pression est ensuite accumulé avant de circuler dans l'échangeur thermique interne et de repartir dans le compresseur pour un nouveau cycle. Les produits filés en aluminium peuvent être utilisés pour la fabrication des échangeurs thermiques (refroidisseur de gaz, évaporateur) et/ou pour la
30 réalisation des canalisations permettant au fluide frigorigène de circuler entre les différents éléments du circuit de refroidissement. L'utilisation du CO₂ comme fluide frigorigène est rendue difficile par la pression à laquelle il doit être employé. En effet, la température critique du CO₂ est plus basse que celle du HFC-134a et sa pression critique est plus élevée ce qui oblige le système de climatisation à fonctionner à des pressions et des températures plus élevées que
35 celles utilisées actuellement, que ce soit dans la partie haute pression ou la partie basse pression du circuit. Les matériaux utilisés dans le circuit de la climatisation doivent donc être plus résistants que les matériaux actuels tout en maintenant des performances au moins équivalentes en termes de fabrication, de mise en forme, d'assemblage et de résistance à la corrosion. Pour un bon rendement frigorifique, le CO₂ nécessite ainsi d'être comprimé à de fortes pressions de l'ordre de 100 à 200 bars. De ce fait, pour permettre l'utilisation du CO₂ comme fluide frigorigène, les canalisations doivent résister à une pression de service de 200 bars pour des hautes températures de 130-170°C ce qui est élevé par rapport
40 aux conditions actuelles, de l'ordre de 5 bars à 60 °C.

[0005] Des alliages ont été proposés pour la réalisation de tubes plats pour les échangeurs de chaleur (refroidisseur de gaz, évaporateur) des systèmes de climatisation utilisant le CO₂ comme gaz frigorigène.

JP 2005-068557 décrit un alliage de composition (% en poids)

Mn : 0,8 - 2, Cu : 0,22 - 0,6, Ti : 0,01 - 0,2, Fe : 0,01 - 0,4, Zn ≤ 0,2, Sn ≤ 0,018, In ≤ 0,02.

45 JP 2007-070699 décrit un alliage de composition (% en poids)

Si : 0,31 - 0,7, Fe : 0,3 - 0,6, Mn : 0,01 - 0,4, et optionnellement Ti 0,01 - 0,3, Zr 0,05 - 0,3, Cr 0,05 - 0,3.

[0006] Ces alliages ne semblent pas permettre d'atteindre certaines des performances de dureté exigées, en particulier pour les tubes destinés aux canalisations.

Traditionnellement, les alliages utilisés pour la fabrication de tubes destinés aux canalisations font partie de la série
50 3XXX. La demande de brevet WO 02/055750 de la demanderesse concerne ainsi un alliage présentant une résistance à la corrosion améliorée de composition Si < 0,30, Fe : 0,20 - 0,50, Cu < 0,05, Mn : 0,5 - 1,2, Mg < 0,05, Zn < 0,50, Cr : 0,10 - 0,30, Ti < 0,05, Zr < 0,05.

On connaît également de la demande de brevet WO 99/18250 un alliage de la série 3XXX de composition Cu < 0,03, Mn : 0,1 - 1,5, Ti 0,03 - 0,35, Mg < 1,0, Ni < 0,01, Zn : 0,05 - 1,0, Zr < 0,3, Fe < 0,50, Si < 0,50 Cr < 0,20.

55 **[0007]** Par ailleurs, certains alliages de la série 6XXX sont connus de la norme EN 754-2 pour la réalisation de tubes étirés.

Parmi les alliages présentant une bonne aptitude au filage, on peut citer les alliages AA6060, AA6061 et AA6063.

L'alliage AA6060 a la composition :

EP 2 171 111 B1

Mg : 0,35 - 0,6, Si : 0,30 - 0,6, Fe : 0,10 - 0,30, Cu < 0,10, Mn < 0,10, Cr < 0,05, Zn < 0,15, Ti < 0,10, autres <0,05 chaque et <0,15 total, reste aluminium.

L'alliage AA6061 a la composition:

Mg : 0,8 - 1,2, Si : 0,40 - 0,8, Fe : < 0,7, Cu : 0,15-0,40, Mn < 0,15, Cr 0,04-0,35, Zn < 0,25, Ti < 0,15, autres <0,05 chaque et <0,15 total, reste aluminium.

L'alliage AA6063 a la composition :

Mg : 0,45 - 0,9, Si : 0,20 - 0,6, Fe : < 0,35, Cu < 0,10, Mn < 0,10, Cr < 0,10, Zn < 0,10, Ti < 0,10, autres <0,05 chaque et <0,15 total, reste aluminium.

La demande EP 0 251 180 cite les alliages AA6061 et AA6063 pour la fabrication de tubes destinés à des applications automobiles.

Par ailleurs, l'alliage AA6106 de composition :

Mg : 0,40 - 0,8, Si : 0,30 - 0,6, Fe < 0,35, Cu < 0,25, Mn < 0,05 - 0,20, Cr < 0,20, Zn < 0,10, autres <0,05 chaque et <0,15 total, reste aluminium

est également connu de la demanderesse pour la réalisation de tubes étirés.

Le problème auquel répond la présente invention est de réaliser un produit filé en alliage 6XXX de résistance à la corrosion améliorée et de propriétés mécaniques permettant de résister à des pressions élevées et ce en particulier pour des températures d'utilisation comprises entre 130 à 170 °C tout en ayant des performances identiques ou supérieures en termes de fabrication, de mise en forme, d'assemblage et de résistance à la corrosion à celles des produits actuels des séries 3XXX, 5XXX et 6XXX.

Objet de l'invention

[0008] L'invention a pour objet un produit filé, notamment un tube étiré, en alliage de la série 6XXX de composition (% en poids) qui se compose de :

Mg : 0,4 - 0,7, Si : 0,4 - 0,7, Fe : 0,1 - 0,3, Zn : 0,16 - 0,3, Ti 0,12 - 0,3, Mn < 0,10, Cu < 0,05, Cr < 0,05, Ni < 0,05, reste aluminium et des impuretés inévitables <0,15% dans lequel le rapport Si / Mg est compris entre 0,9 et 1,3.

[0009] Les teneurs préférentielles sont (% en poids) qui se compose de : Mg : 0,5 - 0,6, Si : 0,5 - 0,6, Fe : 0,15 - 0,25, Zn : 0,16 - 0,25, , Ti 0,16 - 0,25, Mn < 0,05, Cr < 0,03, Cu < 0,03, Ni < 0,03 reste aluminium et des impuretés inévitables <0,15% dans lequel le rapport Si / Mg est compris entre 1,0 et 1,2.

[0010] Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un produit filé selon l'invention dans la fabrication des véhicules automobiles.

Description de l'invention

[0011] Sauf mention contraire, toutes les indications relatives à la composition chimique des alliages sont exprimées en pourcent massique. Dans une expression mathématique « Si » signifie la teneur en silicium exprimée en pourcent massique, cela s'applique mutatis mutandis aux autres éléments chimiques. La désignation des alliages suit les règles de The Aluminum Association, connues de l'homme du métier ainsi que la norme EN 573-1. Les états métallurgiques sont définis dans la norme européenne EN 515. La composition chimique d'alliages d'aluminium normalisés est définie par exemple dans la norme EN 573-3. Sauf mention contraire, les caractéristiques mécaniques statiques, c'est-à-dire la résistance à la rupture R_m , la limite élastique $R_{p0,2}$, et l'allongement à la rupture A, sont déterminées par un essai de traction selon les normes EN 10002-1 et EN 754-2. Le terme « produit filé » inclut les produits dits « étirés », c'est-à-dire des produits qui sont élaborés par filage suivi d'un étirage.

[0012] Sauf mention contraire, les définitions de la norme européenne EN 12258-1 s'appliquent.

[0013] L'alliage de la série 6XXX selon l'invention comporte par rapport aux alliages AA6060 et AA6063 un ajout de zinc et de titane. Ainsi la teneur en zinc doit être comprise entre 0,16 et 0,3 % en poids et de manière préférée entre 0,16 et 0,25 % en poids. La teneur en titane doit être comprise entre 0,12 et 0,3 % en poids, et de manière préférée comprise entre 0,16 et 0,25 % en poids. Par ailleurs, la teneur en Cr, Cu et Ni doit être maintenue à un niveau d'impureté : inférieure à 0,05 % en poids et de manière préférée inférieure à 0,03 % en poids. L'alliage selon l'invention diffère ainsi de l'alliage

AA6061 qui contient 0.04 - 0.35 % en poids de Cr et 0.15 - 0.40 % en poids de Cu. La combinaison de l'ajout de Zn et de Ti permet à la fois d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

[0014] La teneur en magnésium est comprise entre 0,4 et 0,7% en poids et de préférence entre 0,5 et 0,6 % en poids. La teneur en silicium est comprise entre 0,4 et 0,7% en poids et de préférence entre 0,5 et 0,6 % en poids. L'ajout de magnésium et de silicium à une teneur d'au moins 0,4 % en poids et de préférence d'au moins 0,5 % en poids permet d'atteindre les caractéristiques mécaniques souhaitées. La teneur en magnésium doit cependant être limitée au maximum à 0,7 % en poids et de préférence à 0,6 % en poids pour assurer une brasabilité satisfaisante des produits, ainsi qu'une bonne performance en termes d'aptitude à l'extrusion. La teneur en silicium doit également être limitée au maximum à 0,7 % en poids et de préférence à 0,6 % en poids. Le rapport Si / Mg est compris entre 0,9 et 1,3 et préférentiellement entre 1,0 et 1,2.

[0015] La teneur en manganèse doit être inférieure à 0,10 % en poids.

[0016] La teneur en fer doit être comprise entre 0,1 et 0,3 % en poids et de préférence comprise entre 0,15 et 0,25% en poids. Une teneur trop élevée en fer contribue à la dégradation de la résistance à la corrosion et une teneur maximale de 0,3% en poids est nécessaire, une teneur maximale de 0,25% en poids étant préférée. Pour des raisons économiques de recyclage la teneur en fer doit être d'au moins 0,1 % en poids et de préférence d'au moins 0,15% en poids.

[0017] Le procédé de fabrication des produits filés selon l'invention, notamment des tubes, comporte la coulée de billettes de l'alliage indiqué, l'homogénéisation des billettes, leur réchauffage et leur filage pour obtenir un tube en longueur droite ou en couronne, la mise en solution et la trempe et optionnellement une ou plusieurs passes d'étirage pour amener le produit aux dimensions souhaitées. Le tube peut de façon avantageuse être recuit à une température comprise entre 400 °C et 550 °C pour améliorer sa ductilité. De manière préférée, les produits filés selon l'invention sont utilisés à l'état T4, c'est-à-dire que la maturation est effectuée à température ambiante. Les produits selon l'invention peuvent être obtenus par trempe sur presse. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les produits filés selon l'invention subissent un revenu qui les conduit à l'état T6, de façon à maximiser la résistance mécanique.

[0018] Les produits selon l'invention présentent une taille de grain inférieure à 45 µm et de manière préférée inférieure à 25 µm.

[0019] Les produits selon l'invention présentent à l'état T4 une résistance mécanique élevée. Ainsi à l'état T4 la résistance à la rupture à température ambiante est augmentée de plus de 50% par rapport à un produit en alliage 3XXX selon la demande WO 02/055750 à l'état H12 et de plus de 10% par rapport à un produit en alliage 6060 à l'état T4. L'avantage est confirmé pour les tests réalisés à température élevée. Ainsi à l'état T4 la résistance à la rupture à 170 °C est augmentée de près de 60% par rapport à un produit en alliage 3XXX selon la demande WO 02/055750 à l'état H12 et de près de 10% par rapport à un produit en alliage 6060 à l'état T4. En particulier, les tubes selon l'invention présentent à l'état T4 une résistance à la rupture R_m supérieure à 170 MPa à température ambiante et supérieure à 140 MPa à 170 °C. De plus, les tubes selon la composition préférentielle de l'invention présentent à l'état T4 une résistance à la rupture R_m supérieure à 180 MPa à température ambiante et supérieure à 150 MPa à 170 °C. L'allongement à rupture A% obtenu avec les produits selon l'invention est élevé : supérieur à 25% aussi bien à température ambiante qu'à 170 °C. Le produit selon l'invention présente ainsi des avantages importants en termes d'aptitude à la mise en forme et de résistance à la rupture en particulier par rapport aux produits en alliage 3XXX selon la demande WO 02/055750.

[0020] Les produits selon l'invention présentent également une haute résistance à la corrosion perforante ce qui permet d'obtenir des durées élevées d'utilisation sans fuite. En particulier, les produits selon l'invention ne présentent pas de piqûres profondes lors d'un test de brouillard salin de type SWAAT selon la norme ASTM G85A3, alors que dans les mêmes conditions, celles-ci sont observées pour des produits en alliage AA6106, AA6060 et même pour des produits en alliage AA6060 dans lequel du titane a été ajouté. De façon inattendue, l'ajout combiné de zinc et de titane permet aux produits selon l'invention d'atteindre une résistance à la corrosion à l'état T4 équivalente à celle obtenue avec les produits en alliage 3XXX selon la demande WO 02/055750.

[0021] Une forme préférée du produit filé selon l'invention est un tube cylindrique ne comportant qu'une seule cavité.

[0022] Les produits filés selon l'invention sont utilisables notamment comme tubes dans la fabrication des véhicules automobiles. En particulier les produits filés selon l'invention sont utilisables comme tubes de canalisations de carburant, d'huile, de liquide de freins ou de fluide frigorigène pour automobiles et comme tubes destinés aux échangeurs thermiques des systèmes de refroidissement moteur et/ou de climatisation d'habitacle des véhicules automobiles, en particulier s'ils utilisent le CO2 comme gaz frigorigène. Les tubes, notamment les tubes étirés, selon l'invention sont plus particulièrement adaptés pour être utilisés sous la forme de tubes cylindriques ne comportant qu'une seule cavité pour les canalisations de transfert de fluide utilisés dans les systèmes de climatisation habitacle de véhicules automobile utilisant le CO2 comme gaz frigorigène.

Exemple

[0023] On a coulé et homogénéisé des billettes en 5 alliages répertoriés de A à F.

EP 2 171 111 B1

[0024] Les alliages A, B, C et D correspondent à des compositions de l'art antérieur, l'alliage A fait partie de la série 5xxx, l'alliage B selon la demande WO02/055750 fait partie de la série 3XXX, les alliages C et D font partie de la série 6XXX. L'alliage E est un alliage 6060 dans lequel a été ajouté du titane et l'alliage F est conforme à l'invention.

[0025] Les compositions (% en poids) sont indiquées au tableau 1.

Tableau 1. Composition des alliages A à F (% en poids).

alliage	Ref,	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
AA5049	A	0,13	0,17	0,03	0,78	1,83	0,01	0,01	0,02
3XXX	B	0,1	0,27	-	0,97	-	0,19	0,19	0,01
AA6106	C	0,44	0,18	0,11	0,10	0,51	-	0,01	0,01
AA6060	D	0,54	0,22	-	0,08	0,52	-	0,02	0,01
AA6060+Ti	E	0,53	0,20	0,03	0,07	0,52	-	0,01	0,17
invention	F	0,53	0,22	0,04	0,08	0,53	-	0,18	0,17

[0026] La billette d'alliage A a été filée en longueurs finies de tubes droits, qui ont ensuite été étirés et recuits pour obtenir un diamètre de 16 mm et une épaisseur de 1,25 mm à l'état final O.

[0027] Les billettes d'alliage B, C, D, E et F ont été filées en couronnes de tubes. Les produits en alliage 6XXX (C, D, E et F) ont été trempés sur presse. Ces couronnes ont ensuite été étirées et recuites à une température comprise entre 400 et 550 °C pour obtenir un diamètre de 10 ou 11 mm et une épaisseur de 1,25 ou 1,5 mm. Aucune différence significative n'a été enregistrée entre les cinq alliages B, C, D, E et F concernant leur aptitude au filage et à l'étirage. Les couronnes de l'échantillon B ont subi ensuite une nouvelle passe d'étirage pour les amener à l'état H12 selon la norme EN 515. On a mesuré, sur des échantillons des 6 tubes, la résistance à la rupture R_m (en MPa), la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (en MPa) et l'allongement à rupture A%, à température ambiante ainsi qu'à 140°C et 170°C de façon à simuler les conditions d'utilisation du tube dans une installation de climatisation utilisant le CO2 comme fluide frigorigène. Les résultats sont indiqués au tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques mécaniques obtenues à température ambiante et à haute température.

	Température 20°C			Température 140°C			Température 170°C		
Ref.	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A%	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A%	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A%
A	95	206	28	93	187	31	93	172	34
B	122	132	29	112	112	4	106	106	5
C	131	178	25	114	153	20	123	166	19
D	125	185	27	118	162	24	113	155	23
E	119	182	28	111	159	25	115	162	24
F	121	206	31	116	185	27	109	168	27

[0028] Les produits filés obtenus avec les quatre alliages C, D, E, F de la série 6xxx présentent des caractéristiques mécaniques assez similaires entre elles et comparables à celles obtenues avec l'alliage A de la série 5XXX. L'alliage F selon l'invention présente parmi les alliages 6XXX testés les meilleures propriétés avec notamment une résistance à la rupture supérieure de plus de 10 % pour un test effectué à température ambiante et de près de 10% pour un test effectué à 170 °C, par rapport à celle obtenue avec l'alliage AA6060.

[0029] L'alliage F selon l'invention présente notamment des caractéristiques mécaniques améliorées par rapport à l'alliage B selon la demande WO02/055750 de l'art antérieur : une résistance à rupture R_m augmentée de plus de 50% aussi bien à température ambiante qu'à 140 °C ou 170 °C, et un allongement à rupture A% supérieur à 25% aussi bien à température ambiante qu'à 140 °C ou 170 °C.

[0030] La taille de grain moyenne a été mesurée par la méthode des intercepts sur des échantillons des tubes B, D, E et F. Les résultats sont présentés dans le tableau 4. Les tubes obtenus avec l'alliage selon l'invention présentent des grains fins équiaxes de l'ordre de 25 μm .

Tableau 4. Taille de grain moyenne mesurée par la méthode des intercepts.

Alliage	Sens L (μm)	Sens T (μm)	Moyenne (μm)
B	20	16	18
D	36	34	35
E	26	26	26
F	25	24	24

[0031] La résistance à la corrosion a été mesurée à l'aide du test SWAAT (Sea Water Acetic Acid Test) selon la norme ASTM G85 A3. Les mesures ont été faites pour des durées de 500 cycles à la température de 49 °C, sur trois tubes de longueur 200 mm de chaque alliage A, B, C, D, E et F. A la fin de l'essai, les tubes sont sortis de l'enceinte et découpés dans une solution d'acide nitrique concentrée à 68% afin de dissoudre les produits de corrosion. Sur chaque tube, on mesure ensuite optiquement en surface la profondeur des piqûres par défocalisation et on calcule la moyenne des profondeurs des 5 piqûres les plus profondes. On calcule ensuite la moyenne Pmoy des valeurs obtenues pour les 3 tubes. La résistance à la corrosion est d'autant meilleure que Pmoy est faible. Les résultats de 5 campagnes d'essai SWAAT successives sont indiqués dans le tableau 3. Le nombre de signes * indique le nombre de tubes percés dans le lot de trois tube testés.

Tableau 3. Résultats obtenus au test de corrosion SWAAT.

Campagne d'essai	Alliage A Pmoy (μm)	Alliage B Pmoy (μm)	Alliage C Pmoy (μm)	Alliage D Pmoy (μm)	Alliage E Pmoy (μm)	Alliage F Pmoy (μm)
1	1110	Non testé	1020	Non testé	Non testé	Non testé
2	1250***	220	Non testé	1250***	Non testé	Non testé
3	Non testé	210	1250 ***	750	Non testé	Non testé
4	Non testé	430	Non testé	910	550	350
5	Non testé	320	Non testé	920	540	200

[0032] On constate que l'alliage F selon l'invention présente une tenue à la corrosion très supérieure à celle des autres alliages C, D, E de la même série 6xxx, et à celle de l'alliage A de la série 5xxx. Ainsi l'alliage F ne présente pas de piqûre profonde, étant entendu que dans le cadre de la présente invention le terme piqûre profonde signifie une valeur de Pmoy supérieure à 0,5 mm.

[0033] L'alliage d'essai E au titane pique plus profondément que l'alliage F, ce qui démontre l'effet bénéfique sur la résistance à la corrosion de l'ajout combiné de Ti et de Zn, comparé à l'ajout de titane seul.

[0034] L'alliage F selon l'invention offre une résistance à la corrosion équivalente à celle de l'alliage B, selon la demande WO02/055750 de l'art antérieur, réputé pour ses propriétés avantageuses de résistance à la corrosion.

[0035] L'alliage F selon l'invention offre une combinaison avantageuses de propriétés mécaniques élevées aux températures de fonctionnement des systèmes de climatisation automobile utilisant le fluide CO₂, et de haute résistance à la corrosion perforante nécessaire de façon à obtenir des durées élevées d'utilisation sans fuite.

Revendications

1. Produit filé, notamment un tube étiré, en alliage 6XXX de composition (% en poids) qui consiste en :

Mg: 0,4 - 0,7, Si : 0,4 - 0,7, Fe : 0,1 - 0,3, Zn : 0,16 - 0,3, Ti 0,12 - 0,3, 0,05 < Mn < 0,10, Cu < 0,05, Cr < 0,05, Ni < 0,05 autres < 0,05 chaque et < 0,15 total, reste aluminium,

dans lequel le rapport Si / Mg est compris entre 0,9 et 1,3.

2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** Zn 0,16 - 0,25 % en poids.

3. Produit selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** Ti 0,16-0,25 % en poids.

EP 2 171 111 B1

4. Produit selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** Mg : 0,5 - 0,6 % en poids.
5. Produit selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** Fe : 0,15-0,25 % en poids.
- 5 6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** (% en poids) Cr < 0,03 %, Cu < 0,03, Ni < 0,03.
7. Produit filé selon l'une des revendications 1 à 6 **caractérisé en ce que** sa taille de grain est inférieure à 45 μm .
8. Produit filé selon l'une des revendications 1 à 7 **caractérisé en ce que** sa résistance à la rupture R_m à l'état T4 est supérieure à 170 MPa à température ambiante et supérieure à 140 MPa à 170 °C.
- 10 9. Produit filé selon la revendication 8, de composition (% en poids) qui consiste en:
- 15 Mg : 0,5 - 0,6, Si : 0,5 - 0,6, Fe : 0,15 - 0,25, Zn : 0,16 - 0,25, Ti 0,16 - 0,25, 0,05 < Mn < 0,10, Cr < 0,03, Cu < 0,03, Ni < 0,03 autres < 0,05 chaque et < 0,15 total, reste aluminium,
- dans lequel le rapport Si / Mg est compris entre 1,0 et 1,2, **caractérisé en ce que** à l'état T4 sa résistance à la rupture R_m est supérieure à 180 MPa à température ambiante et supérieure à 150 MPa à 170 °C.
- 20 10. Produit filé selon l'une des revendications 1 à 9 **caractérisé en ce qu'il** ne présente pas de piqûres profondes lors d'un test de type brouillard salin selon la norme ASTM G85 A3.
11. Produit filé selon l'une des revendications 1 à 10 **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un tube cylindrique ne comportant qu'une seule cavité.
- 25 12. Utilisation d'un produit filé selon l'une des revendications 1 à 11 dans la fabrication des véhicules automobiles.
13. Utilisation selon la revendication 12 comme tube de canalisations de carburant, d'huile, de liquide de freins, ou de fluide frigorigène.
- 30 14. Utilisation selon la revendication 12 comme tube d'un échangeur thermique de système de refroidissement moteur et/ou de climatisation d'habitacle d'automobile dans lequel CO₂ est utilisé comme gaz frigorigène.
15. Utilisation selon la revendication 13, dans laquelle ledit produit filé est sous la sous la forme de tube cylindrique ne comportant qu'une seule cavité, comme canalisation de transfert de fluide dans un système de climatisation habitacle utilisant le CO₂ comme gaz frigorigène.
- 35

Patentansprüche

- 40 1. Strangpressprodukt, insbesondere ein gezogenes Rohr, aus einer Legierung 6xxx mit einer Zusammensetzung bestehend aus (Gew.-%):
- 45 Mg: 0,4 - 0,7 ; Si: 0,4 - 0,7 ; Fe: 0,1 - 0,3 ; Zn: 0,16 - 0,3 ; Ti: 0,12 - 0,3 ; 0,05 < Mn < 0,10 ; Cu < 0,05 ; Cr < 0,05 ; Ni < 0,05, weitere Elemente jeweils < 0,05 und insgesamt < 0,15, Rest Aluminium,
- bei dem das Si/Mg-Verhältnis 0,9 bis 1,3 beträgt.
2. Produkt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Zn: 0,16 - 0,25 Gew.-%.
- 50 3. Produkt nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Ti: 0,16 - 0,25 Gew.-%.
4. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Mg: 0,5 - 0,6 Gew.-%.
- 55 5. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Fe: 0,15 - 0,25 Gew.-%.
6. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** (Gew.-%) Cr < 0,03 %, Cu < 0,03, Ni < 0,03.

EP 2 171 111 B1

7. Strangpressprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Korngröße kleiner als 45 μm ist.
- 5 8. Strangpressprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Bruchfestigkeit R_m im Zustand T4 mehr als 170 MPa bei Raumtemperatur und mehr als 140 MPa bei 170 °C beträgt.
9. Strangpressprodukt nach Anspruch 8 mit einer Zusammensetzung bestehend aus (Gew.-%):
- 10 Mg: 0,5 - 0,6 ; Si: 0,5 - 0,6 ; Fe: 0,15 - 0,25 ; Zn: 0,16 - 0,25 ; Ti: 0,16 - 0,25 ; 0,05 < Mn < 0,10 ; Cr < 0,03 ; Cu < 0,03 ; Ni < 0,03, weitere Elemente jeweils < 0,05 und insgesamt < 0,15, Rest Aluminium, bei dem das Si/Mg-Verhältnis 1,0 bis 1,2 beträgt, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Bruchfestigkeit R_m im Zustand T4 mehr als 180 MPa bei Raumtemperatur und mehr als 150 MPa bei 170 °C beträgt.
- 15 10. Strangpressprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es beim Salznebeltest nach ASTM G85 A3 keinen Lochfraß aufweist.
11. Strangpressprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein zylindrisches Rohr mit einem einzigen Hohlraum handelt.
- 20 12. Verwendung eines Strangpressprodukts nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in der Herstellung von Kraftfahrzeugen.
13. Verwendung nach Anspruch 12 als Leitungsrohr für Kraftstoff, Öl, Bremsflüssigkeit oder Kältemittel.
- 25 14. Verwendung nach Anspruch 12 als Wärmetauscherrohr für eine Kühlanlage eines Motors und/oder eine Klimaanlage eines Fahrzeuginnenraums, bei der CO₂ als Kältegas verwendet wird.
15. Verwendung nach Anspruch 13, bei der das Strangpressprodukt in Form eines zylindrischen Rohrs mit einem einzigen Hohlraum vorliegt, als Fluidübertragungsleitung in einer Klimaanlage eines Fahrzeuginnenraums, die CO₂ als Kältegas verwendet.
- 30

Claims

- 35 1. Extruded product, particularly a drawn tube, made of 6XXX alloy having a composition (% by weight) consisting of:
- Mg: 0.4 - 0.7, Si: 0.4 - 0.7, Fe: 0.1 - 0.3, Zn: 0.16 - 0.3, Ti 0.12 - 0.3, 0.05 < Mn < 0.10, Cu < 0.05, Cr < 0.05, Ni < 0.05, others < 0.05 each and < 0.15 total, remainder aluminium, wherein the Si:Mg ratio is between 0.9 and 1.3.
- 40 2. Product according to claim 1, **characterised in that** Zn 0.16 - 0.25% by weight.
3. Product according to any one of claims 1 or 2, **characterised in that** Ti 0.16 - 0.25% by weight.
4. Product according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** Mg: 0.5 - 0.6% by weight.
- 45 5. Product according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** Fe: 0.15 - 0.25% by weight.
6. Product according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** (% by weight) Cr < 0.03%, Cu < 0.03, Ni < 0.03.
- 50 7. Extruded product according to any one of claims 1 to 6 **characterised in that** the grain size thereof is less than 45 μm .
8. Extruded product according to any one of claims 1 to 7 **characterised in that** the rupture strength R_m thereof in the T4 state is greater than 170 MPa at ambient temperature and greater than 140 MPa at 170°C.
- 55 9. Extruded product according to claim 8, having a composition (% by weight) consisting of:
- Mg: 0.5 - 0.6, Si: 0.5 - 0.6, Fe: 0.15 - 0.25, Zn: 0.16 - 0.25, Ti 0.16 - 0.25, 0.05 < Mn < 0.10, Cr < 0.03, Cu < 0.03, Ni < 0.03 others < 0.05 each and < 0.15 total, remainder aluminium, wherein the Si:Mg ratio is between 1.0 and 1.2, **characterised in that** in the T4 state the rupture strength R_m thereof is greater than 180 MPa at

EP 2 171 111 B1

ambient temperature and greater than 150 MPa at 170°C.

10. Extruded product according to any one of claims 1 to 9 **characterised in that** it exhibits no deep pitting during a salt spray type test as per the standard ASTM G85 A3.

11. Extruded product according to any one of claims 1 to 10 **characterised in that** it consists of a cylindrical tube only comprising a single cavity.

12. Use of an extruded product according to any one of claims 1 to 11 in the manufacture of motor vehicles.

13. Use according to claim 12 as a fuel, oil, brake fluid or coolant fluid duct tube.

14. Use according to claim 12 as a tube of a heat exchanger of an engine cooling and/or motor vehicle passenger compartment air conditioning system wherein CO₂ is used as a coolant gas.

15. Use according to claim 13, wherein said extruded product is in the form of a cylindrical tube only comprising a single cavity, as a fluid transfer duct in a passenger compartment air conditioning system using CO₂ as a coolant gas.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- JP 2005068557 A [0005]
- JP 2007070699 A [0005]
- WO 02055750 A [0006] [0019] [0020] [0024] [0029] [0034]
- WO 9918250 A [0006]
- EP 0251180 A [0007]