

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 862 894**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **03 14001**

⑤1 Int Cl⁷ : B 23 K 35/28, C 22 C 21/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.11.03.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.06.05 Bulletin 05/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : PECHINEY RHENALU Société ano-
nyme — FR et PECHINEY ROLLED PRODUCTS LLC
— US.

⑦2 Inventeur(s) : DULAC SANDRINE et HENRY SYL-
VAIN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : PECHINEY.

⑤4 BANDE EN ALLIAGE D'ALLUMINIUM POUR BRASAGE.

⑤7 L'invention a pour objet une bande ou tôle en alliage
d'aluminium contenant au moins 80% en poids d'aluminium
et de 0,01 à 0,5% d'yttrium et/ou de 0,05 à 0,5% de bismuth,
revêtue sur au moins une face d'un alliage de brasage.

Les tôles et bandes selon l'invention sont utilisées pour
la fabrication de pièces brasées sans flux.

FR 2 862 894 - A1



Bande en alliage d'aluminium pour brasage

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne des bandes en alliage d'aluminium, éventuellement plaquées sur une ou deux faces d'un alliage de brasage, et destinées à la fabrication de pièces
10 brasées, notamment des échangeurs de chaleur pour l'automobile ou le bâtiment, et plus particulièrement de pièces assemblées par brasage sans flux sous atmosphère contrôlée.

Etat de la technique

15

Le procédé le plus couramment utilisé pour l'assemblage des échangeurs thermiques automobile est le brasage. Celui-ci est basé sur l'utilisation, pour l'un au moins des composants à assembler, d'une bande plaquée constituée d'un alliage dit « d'âme », revêtu sur une ou deux faces d'un alliage dit « de brasage ». Ce dernier se caractérise
20 par une température de liquidus inférieure d'environ 30°C à la température de solidus de l'alliage d'âme. En appliquant un traitement thermique adapté, il sera possible de ne faire fondre que le placage, qui viendra alors mouiller les surfaces en contact et permettra un bon assemblage après refroidissement de l'ensemble.

Trois techniques différentes de brasage coexistent actuellement:

- 25 - La plus répandue est le brasage sous atmosphère contrôlée d'azote, après avoir enduit les pièces à assembler d'un « flux » non corrosif, le plus courant étant le flux Nocolok®. Ce produit, destiné à dissoudre la couche d'oxyde superficielle sur l'aluminium, et par conséquent à augmenter la mouillabilité des surfaces, est de type fluoro-aluminate de potassium. Son utilisation pose
30 un certain nombre de problèmes : le produit a bien sûr un coût intrinsèque ; son dépôt nécessite des installations spécifiques qui souvent empêchent l'automatisation complète des lignes de fabrication des échangeurs ; enfin, un traitement des effluents doit être aménagé.

- Une autre technique, plus ancienne, mais toujours utilisée notamment en Amérique du Nord, est le brasage sous vide. Ce procédé oblige à utiliser des placages contenant du magnésium : cet élément, ségrégué en surface, et se vaporisant dans le vide, permet de capter les traces d'oxygène résiduelles. Il évite ainsi que la couche d'oxyde, initialement brisée par dilatation différentielle, ne se reforme. Aucun flux n'est nécessaire, mais les installations de création du vide sont très lourdes et les frais de maintenance associés très élevés. Pour ces raisons économiques, les lignes existantes sont progressivement abandonnées au profit de lignes Nocolok®.
 - Enfin, un troisième procédé, utilisé de façon plus marginale, consiste à déposer en lieu et place du flux, une couche de nickel. Le brasage est ensuite réalisé sous azote. L'énergie libérée pendant le cycle de brasage par la création de phases Al-Ni en surface du placage est suffisante pour rompre la couche d'oxyde.
- Le problème principal consiste à réaliser l'opération de brasage sur les lignes Nocolok® existantes, puisque ce sont les plus répandues et les plus économiques, sans utiliser de flux ni d'autre préparation de surface complexe, et sans engendrer de dégradation dans les propriétés finales des échangeurs qui seront assemblés grâce à cette technique.
- La solution qui a connu le plus fort développement dans ce domaine est une adaptation du procédé de brasage par dépôt de nickel. Si des techniques de dépôt de plus en plus simplifiées ont bien été mises en place, comme décrit par exemple dans la demande de brevet WO 02/07928 (Corus), elles ne constituent toujours qu'une réponse partielle au problème. Le fabricant d'échangeurs, ou de bandes d'aluminium, dans le cas où l'opération serait réalisée par celui-ci, doit toujours ajouter des installations spécifiques pour une préparation de la surface avant brasage et doit continuer à gérer des effluents, générés cette fois-ci par les bains de nickelage. Par ailleurs, si des progrès ont été rapportés en terme de tenue à la corrosion, comme l'indique la demande de brevet WO 02/060639 (Corus), les performances indiquées n'atteignent pas celles citées par ailleurs pour des produits brasés Nocolok® (voir par exemple la demande de brevet WO 02/40729 de Pechiney Rhenalu).

D'autres solutions sont liées à une adaptation de l'alliage de placage et/ou des conditions d'atmosphère dans les fours de brasage, comme par exemple dans le brevet US 3,811,177 (VAW) qui mentionne l'ajout des éléments Bi, Sr, Ba ou Sb dans la brasure pour modifier sa tension de surface. L'effet du bismuth sur cette dernière propriété est également cité dans le brevet EP 0004096 (Ford). Plus récemment, dans la demande WO 01/98019 de Kaiser Aluminum, l'intérêt d'un ajout de sodium est mentionné, accompagné éventuellement de potassium ou de bismuth. Enfin dans EP 1306207 (Sky Aluminium), la brasure, qui contient Mg et Bi, est recouverte d'une mince couche formée d'un alliage d'aluminium qui restera solide lorsque celle-ci commencera à fondre ; elle ne se rompra que tardivement dans le cycle de brasage, libérant le placage liquide qui viendra alors mouiller sa surface supérieure : l'oxydation de la brasure liquide est évitée en travaillant sous atmosphère pendant un temps court. Quant à l'oxyde présent sur la fine couche, il est brisé lorsqu'il se retrouve entouré de liquide.

15

But et objet de l'invention

L'invention a pour but de permettre la fabrication par brasage sans flux de pièces brasées en alliage d'aluminium dans des conditions économiques favorables, et notamment en utilisant les mêmes équipements que ceux utilisés pour le brasage avec flux sous atmosphère contrôlée.

L'invention a pour objet une bande ou tôle en alliage d'aluminium contenant de 0,01 à 0,5% d'yttrium et/ou de 0,05 à 0,5% de bismuth, revêtue sur au moins une face d'un alliage de brasage. Le revêtement peut être une couche plaquée par colaminage, par exemple d'un alliage d'aluminium contenant de 4 à 15% de silicium Il peut être également une couche comportant des particules d'alliage de brasage, notamment des particules en alliage Al-Si, éventuellement enrobées dans une résine.

L'invention a également pour objet une pièce brasée, notamment un échangeur de chaleur, réalisée à l'aide d'une bande ou tôle en alliage d'aluminium contenant de 0,01 à 0,5% d'yttrium et/ou de 0,05 à 0,5% de bismuth.

30

Description des figures

Les figures 1a et 1b représentent, respectivement en vue de dessus et vue de côté, les éprouvettes en V utilisées dans les exemples pour évaluer l'aptitude au brasage.

- 5 La figure 2 représente la définition de la largeur du joint brasé dans le test d'aptitude au brasage décrit dans les exemples.

Description de l'invention

- 10 Contrairement à l'ensemble des techniques citées précédemment, l'invention vise à modifier la composition de l'alliage d'âme, de façon à ce que le brasage puisse s'effectuer sans l'aide d'aucun dépôt, et sous condition d'atmosphère contrôlée standard, qu'on peut atteindre sans modification des installations de brasage chez les équipementiers.

- 15 De façon quelque peu surprenante, l'ajout de certains éléments dans l'âme, tels que l'yttrium à hauteur d'environ 0,05% ou le bismuth à hauteur d'environ 0,15%, permet d'obtenir, dans le cas d'un brasage sans flux sous azote, une qualité des joints brasés très satisfaisante.

- La méthode est applicable à tous les types d'alliages d'aluminium contenant au moins 80% en poids d'aluminium, et notamment ceux dont la composition, avant ajout des éléments spécifiquement destinés à permettre le brasage sans flux, répond aux conditions suivantes (% en poids) :

- 20 Si < 1,0 Fe < 1,0 Cu < 1,0 Mn < 2,0 Mg < 3,0 Zn < 6,0 Ti < 0,3 Zr < 0,3
Cr < 0,3 Hf < 0,6 V < 0,3 Ni < 2,0 Co < 2,0 In < 0,3 Sn < 0,3 autres
25 éléments < 0,05 chacun et 0,15 au total, reste aluminium.

- La tôle ou bande peut être plaquée par colaminage sur une ou deux faces avec un alliage d'aluminium de brasage, généralement un alliage contenant de 4 à 15% de silicium. L'alliage de brasage peut contenir d'autres éléments d'addition, comme le cuivre, le magnésium ou le zinc. Il peut contenir également des éléments destinés à
30 modifier la tension de surface de l'alliage, tels que Ag, Be, Bi, Ce, La, Pb, Pd, Sb, Y ou du mischmetal, c'est-à-dire un mélange de terres rares non séparées. Dans le cas où l'alliage de brasage est plaqué sur une seule face, l'autre face peut être revêtue, de

manière connue en soi, d'un alliage sacrificiel, généralement de type Al-Zn, destiné à améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage d'âme.

L'alliage de brasage peut également être déposé sous forme de particules, notamment de particules Al-Si, comme décrit par exemple dans le brevet EP 0568568 (Alcan International). Pour le brasage sous atmosphère contrôlée, les particules d'alliage de brasage sont généralement associées à des particules de flux, en particulier de flux à base de fluorures comme le fluoro-aluminate de potassium, et d'un liant tel qu'une résine polymère. Un avantage particulier de l'invention dans ce cas est d'éviter la présence de flux dans le revêtement.

La tôle en alliage avec addition de bismuth et/ou d'yttrium peut également être utilisée non revêtue lorsqu'elle est associée, pour la fabrication de la pièce brasée, à une autre tôle revêtue d'alliage de brasage.

Exemples

15

Exemple 1

On a coulé quatre plaques d'alliages d'âme de compositions suivantes :

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Y	Bi	Ca
M	0.40	0.22	0.63	0.57	0.47	0.08	-	-	-
M + Y	0.39	0.24	0.61	0.57	0.47	0.09	0.06	-	-
M + Bi	0.39	0.22	0.62	0.59	0.49	0.09	-	0.15	-
M + Ca	0.40	0.22	0.63	0.57	0.47	0.08	-	-	0.05

20

ainsi qu'une plaque d'alliage de placage 4047 (Al-12%Si). Des assemblages ont été réalisés à partir de ces plaques de telle sorte que l'épaisseur d'alliage de placage représente 10% de l'épaisseur totale. Ces assemblages ont été laminés à chaud, puis à froid de façon à produire des bandes plaquées d'épaisseur 0,3 mm. Ces bandes ont ensuite été soumises à un traitement de restauration de 10 h à 260°C.

25

L'éprouvette décrite à la figure 1 a été utilisée pour évaluer la brasabilité de ces matériaux. Le « V » est constitué d'une bande nue en alliage 3003, à l'état H24, et

6

d'épaisseur 0.3 mm. Un traitement de dégraissage de 15 min à 250°C est appliqué au métal à braser. Aucune autre préparation de surface n'est utilisée et en particulier aucun flux n'est déposé. Le brasage se fait dans un four en verre à double paroi qui permet de visualiser les mouvements de brasure liquide et la formation des joints au cours du traitement. Le cycle thermique est composé d'une phase de montée en température jusqu'à 610°C selon une rampe d'environ 20°C/min, d'un maintien de 2 min à 610°C, et d'une descente à environ 30°C/min. Le tout se fait sous balayage continu d'azote, avec un débit de 8 l/min.

Les résultats sont qualifiés par une note de A à E selon l'échelle suivante :

10

Note	A	B	C	D	E
Longueur de joint formée par rapport à la longueur totale	100%	90%	75%	50%	0%

Les résultats sont indiqués au tableau 1 :

Tableau 1

15

Ame	Placage	Brasabilité
M	4047	E
M + Y	4047	A
M + Bi	4047	A
M + Ca	4047	E

On constate l'amélioration de l'aptitude au brasage obtenue par l'addition de Y ou Bi à l'alliage d'âme.

20 Exemple 2

De la même manière on a coulé deux plaques de compositions:

7

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Y
N	0.17	0.18	0.64	1.37	-	0.08	-
N + Y	0.19	0.17	0.67	1.32	-	0.09	0.06

ainsi qu'une plaque d'alliage de placage 4045 (Al-10%Si). La gamme de transformation ainsi que les tests réalisés sont exactement du même type que dans l'exemple 1.

- 5 Les résultats sont indiqués au tableau 2 :

Tableau 2

Ame	Placage	Brasabilité
N	4045	E
N + Y	4045	A

- 10 On constate que l'ajout d'yttrium à l'alliage N conduit à une nette amélioration de l'aptitude au brasage.

Exemple 3

- 15 De la même manière on a coulé deux plaques de compositions:

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Y
P	0.15	0.35	0.1	0.1	0.8	0.125	-
P + Y	0.15	0.35	0.1	0.1	0.8	0.125	0.06

ainsi qu'une plaque d'alliage de placage 4045 (Al-10%Si). La gamme de transformation ainsi que les tests réalisés sont exactement du même type que dans l'exemple 1.

Les résultats sont indiqués au tableau 3 :

8
Tableau 3

Ame	Placage	Brasabilité
P	4045	E
P + Y	4045	A

On constate que l'ajout d'yttrium à l'alliage P conduit à une nette amélioration de
5 l'aptitude au brasage.

Revendications

- 5 1. Bande ou tôle en alliage d'aluminium d'âme contenant au moins 80% en poids d'aluminium et de 0,01 à 0,5% d'yttrium et/ou de 0,05 à 0,5% de bismuth, revêtue sur au moins une face d'un alliage d'aluminium de brasage.
- 10 2. Bande ou tôle selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alliage d'aluminium d'âme a une composition (% en poids) telle que :
- Si < 1,0 Fe < 1,0 Cu < 1,0 Mn < 2,0 Mg < 3,0 Zn < 6,0, Ti < 0,3
Zr < 0,3 Cr < 0,3 Hf < 0,6 V < 0,3 Ni < 2,0 Co < 2,0 In < 0,3
Sn < 0,3 autres éléments < 0,05 chacun et 0,15 au total, reste aluminium.
- 15
3. Bande ou tôle selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'alliage de brasage est un alliage contenant de 4 à 15% en poids de silicium.
- 20 4. Bande ou tôle selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'alliage de brasage contient au moins un élément destiné à modifier la tension de surface de l'alliage, tel que Ag, Be, Bi, Ce, La, Pb, Pd, Sb, Y ou du mischmetal.
- 25 5. Bande ou tôle selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le revêtement d'alliage de brasage est une couche plaquée obtenue par colaminage avec l'alliage d'aluminium de base.
- 30 6. Bande ou tôle selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le revêtement d'alliage de brasage est constitué de particules, éventuellement enrobées dans une couche de résine.

10

7. Pièce brasée réalisée à l'aide d'une bande ou tôle en alliage d'aluminium contenant de 0,01 à 0,5% d'yttrium et/ou de 0,05 à 0,5% de bismuth.

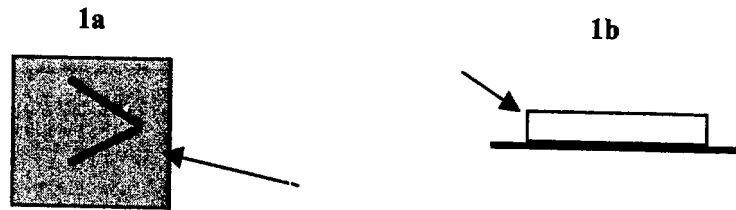
5 8. Pièce brasée selon la revendication 7, caractérisée en ce que la bande ou tôle utilisée est revêtue d'un alliage de brasage.

9. Pièce brasée selon la revendication 7, caractérisée en ce que la bande ou tôle utilisée est revêtue de particules d'alliage de brasage, éventuellement enrobées dans une couche de résine.

10

Fig. 1/2

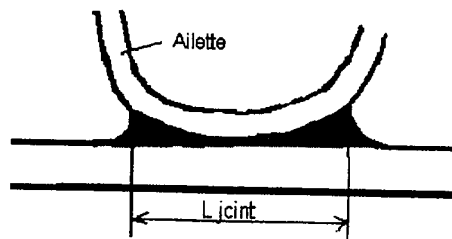
5



10

Fig. 2/2

15





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 642882
FR 0314001

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 13, 5 février 2001 (2001-02-05) & JP 2000 303132 A (KOBE STEEL LTD; SHINKO ARUKOA YUSO KIZAI KK), 31 octobre 2000 (2000-10-31) * abrégé *	1-9	
X	----- US 2001/040180 A1 (WIJENBERG JACQUES HUBERT OLGA ET AL) 15 novembre 2001 (2001-11-15) * alinéa [0043]; revendication 1 *	1-9	
D,A	----- WO 02/40729 A (PECHINEY RHENALU) 23 mai 2002 (2002-05-23) * abrégé *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B23K B32B C22C C23C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		19 avril 2004	Rolle, S
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0314001 FA 642882**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-04-2004

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2000303132	A	31-10-2000	AUCUN	

US 2001040180	A1	15-11-2001	AT 243268 T	15-07-2003
			AU 3173701 A	24-09-2001
			AU 757702 B2	06-03-2003
			AU 4567100 A	12-12-2000
			BR 0010818 A	05-03-2002
			CA 2374853 A1	30-11-2000
			CA 2402205 A1	20-09-2001
			CN 1416377 T	07-05-2003
			DE 60003432 D1	24-07-2003
			DK 1198625 T3	06-10-2003
			WO 0071784 A2	30-11-2000
			WO 0168312 A2	20-09-2001
			EP 1198625 A2	24-04-2002
			EP 1265725 A1	18-12-2002
			ES 2199830 T3	01-03-2004
			HU 0201857 A2	28-10-2002
			JP 2003500216 T	07-01-2003
			JP 2003526519 T	09-09-2003
			PT 1198625 T	28-11-2003
			US 2002037425 A1	28-03-2002
			ZA 200206694 A	21-08-2003
			AU 8176901 A	26-11-2001
			BR 0110836 A	30-12-2003
			CA 2346587 A1	18-11-2001
			CN 1427901 T	02-07-2003
			WO 0188226 A2	22-11-2001
			EP 1290246 A1	12-03-2003
			HU 0300706 A2	28-07-2003
			JP 2003533597 T	11-11-2003
			US 2002012811 A1	31-01-2002
			US 2003091856 A1	15-05-2003
			US 2002102431 A1	01-08-2002
			US 2002086179 A1	04-07-2002

WO 0240729	A	23-05-2002	FR 2816534 A1	17-05-2002
			AU 1836902 A	27-05-2002
			CA 2429174 A1	23-05-2002
			DE 1339887 T1	22-04-2004
			EP 1339887 A1	03-09-2003
			WO 0240729 A1	23-05-2002
			HU 0303394 A2	28-01-2004
			NO 20031951 A	25-06-2003
			US 2003121572 A1	03-07-2003
			US 2002056492 A1	16-05-2002