

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 071 513**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **17 58914**

⑤① Int Cl⁸ : **C 22 C 21/10 (2017.01), C 22 F 1/053**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ ALLIAGES AL-ZN-CU-MG A HAUTE RESISTANCE ET PROCEDE DE FABRICATION.

②② Date de dépôt : 26.09.17.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 29.03.19 Bulletin 19/13.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 11.02.22 Bulletin 22/06.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CONSTELLIUM ISSOIRE Société
par actions simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : *WHELCHER RICKY, NIZERY
EREMBERT, KOSCHEL DIANA, EHRSTROM JEAN-
CHRISTOPHE et WARNER TIMOTHY.*

⑦③ Titulaire(s) : *CONSTELLIUM ISSOIRE Société par
actions simplifiée.*

⑦④ Mandataire(s) : *C-TEC CONSTELLIUM
TECHNOLOGY CENTER.*

FR 3 071 513 - B1



Alliages Al-Zn-Cu-Mg à haute résistance et procédé de fabrication

5

Domaine de l'invention

10

La présente invention concerne d'une manière générale les alliages à base d'aluminium et, plus particulièrement, les alliages à base d'aluminium Al-Zn-Cu-Mg, notamment pour les applications aérospatiales.

Description de l'art connexe

15 Les alliages à base d'aluminium Al-Zn-Cu-Mg sont utilisés de manière intensive dans l'industrie aérospatiale depuis de nombreuses années. Avec l'évolution des structures d'avion et compte tenu des efforts visant à réduire à la fois les poids et les coûts, un compromis optimal est constamment recherché entre résistance, ténacité et résistance à la corrosion. De plus, les améliorations des techniques de fonderie, de laminage et de
20 traitement thermique apportent d'autres avantages permettant de mieux maîtriser le diagramme d'équilibre d'un alliage.

Les produits épais laminés constitués d'alliages à base d'aluminium Al-Zn-Cu-Mg sont utilisés en particulier pour produire des pièces de structure à haute résistance, intégralement usinées, destinées à l'industrie aéronautique, par exemple des éléments
25 d'aile tels que nervures, longerons, châssis et autres, généralement usinées dans des sections épaisses obtenues par forgeage.

Les valeurs caractéristiques obtenues pour les diverses propriétés telles que résistance mécanique statique, ténacité à la rupture, résistance à la corrosion, sensibilité à la trempe, résistance à la fatigue, ainsi que le niveau de contraintes résiduelles déterminent la
30 caractéristique d'ensemble du produit, la possibilité de l'utiliser avantageusement pour un concepteur de structures, ainsi que la facilité avec laquelle il peut être employé dans d'autres étapes de fabrication comme, par exemple, l'usinage.

Parmi les propriétés énumérées ci-dessus, certaines sont souvent en conflit par nature et il convient généralement de trouver un compromis. De tels conflits de propriétés peuvent

être, par exemple, la résistance mécanique statique par rapport à la ténacité, ou la résistance mécanique par rapport à la résistance à la corrosion.

Parmi les propriétés de corrosion ou de fissuration assistée par l'environnement (FAE), il est possible de faire une distinction entre la FAE dans des conditions de fortes contraintes et d'environnement humide, et la FAE dans des conditions de fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) standard, telles que celles de l'ASTM G47, les spécimens étant testés en utilisant des cycles alternés d'immersion et de séchage dans une solution de NaCl (ASTM G44) et en utilisant typiquement des contraintes plus faibles. Il peut se produire un défaut de fissuration par CSC standard sous l'action d'un mélange de dissolution anodique due aux différences de potentiel locales et à la fragilisation par l'hydrogène, la fragilisation étant le mode de défaillance le plus probable pour la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide (voir par exemple J.R.SCULLY, G.A. YOUNG JR, S.W. SMITH, « Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum based alloys » (fragilisation par l'hydrogène de l'aluminium et des alliages à base d'aluminium), dans « Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies » (fragilisation des matériaux par l'hydrogène gazeux dans le domaine des technologies de l'énergie), édité par R.P. Glangloff et B.P. Somerday, Woodhead Publishing 2012, pages 707-768).

La mise au point d'un alliage 7XXX à haute résistance ayant une faible sensibilité à la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide représenterait une amélioration significative. On cherche en particulier à obtenir des alliages ayant une plus forte résistance que les alliages connus tels qu'AA7010 ou AA7050, mais présentant une résistance à la FAE au moins équivalente dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide.

Les alliages Al-Zn-Mg-Cu ayant une forte ténacité à la rupture, une résistance mécanique élevée et une forte résistance à la fissuration par CSC standard sont connus dans l'état antérieur de la technique.

Le brevet américain 5,312,498 présente une méthode de fabrication d'un produit en alliage à base d'aluminium ayant une meilleure résistance au délaminage et une meilleure ténacité à la rupture, comprenant une composition d'alliage à base d'aluminium formée essentiellement d'environ 5,5-10,0 % de zinc en teneur pondérale, 1,75-2,6 % de magnésium en teneur pondérale et d'environ 1.8-2.75 % de cuivre en teneur pondérale, le

reste étant constitué d'aluminium et d'autres éléments. L'alliage à base d'aluminium est corroyé, traité thermiquement, trempé et vieilli pour fabriquer un produit ayant une meilleure résistance à la corrosion et de meilleures caractéristiques mécaniques. Les quantités de zinc, de magnésium et de cuivre sont équilibrées dans les proportions stœchiométriques, de sorte qu'une fois la précipitation essentiellement terminée à la fin du processus de revenu, il ne reste plus d'éléments en excès. La corrosion exfoliante est un problème spécifique aux produits de faible épaisseur, et les produits extrudés y sont particulièrement sensibles.

Le brevet américain 5,560,789 décrit des alliages de la série AA 7000 qui bénéficient d'une résistance mécanique élevée, ainsi qu'un procédé permettant de les obtenir. En teneur pondérale, les alliages sont composés de 7 à 13,5 % de Zn, 1 à 3,8 % de Mg, de 0,6 à 2,7 % de Cu, de 0 à 0,5 % de Mn, de 0 à 0,4 % de Cr, de 0 à 0,2 % de Zr, d'autres éléments à hauteur de 0,05 % chacun et de 0,15 % en tout, le reste étant constitué d'Al, les propriétés de corrosion n'étant cependant pas mentionnées.

Le brevet américain n° 5,865,911 décrit un alliage d'aluminium composé essentiellement (teneur pondérale) d'environ 5,9 à 6,7 % de zinc, 1,8 à 2,4 % de cuivre, 1,6 à 1,86 % de magnésium, 0,08 à 0,15 % de zirconium, le reste étant constitué d'aluminium, d'éléments aléatoires et d'impuretés. Le brevet '911 mentionne particulièrement le compromis entre résistance mécanique statique et ténacité.

Le brevet américain n° 6,027,582 décrit des produits en alliage à base d'aluminium Al-Zn-Mg-Cu, laminés, forgés ou extrudés, d'épaisseur supérieure à 60 mm et ayant une composition de (teneur pondérale) Zn : 5,7 à 8,7 ; Mg : 1,7 à 2,5 ; Cu : 1,2 à 2,2 ; Fe : 0,07 à 0,14 ; Zr : 0,05 à 0,15 avec $Cu + Mg < 4,1$ et $Mg > Cu$. Le brevet '582 décrit également des améliorations dans le domaine de la sensibilité à la trempe.

Le brevet américain n° 6,972,110 expose un alliage qui contient de préférence (teneur pondérale) Zn : 7 à 9,5 ; Mg : 1,3 à 1,68 et Cu 1,3 à 1,9 ; et qui conseille de maintenir $Mg + Cu \leq 3,5$. Le brevet '110 présente une méthode faisant appel à un traitement de revenu comportant trois étapes, destiné à améliorer la résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte. Un revenu en trois étapes prend du temps et est difficile à maîtriser. Il serait souhaitable d'obtenir une résistance à la corrosion élevée sans avoir nécessairement besoin d'effectuer un tel traitement thermique.

La demande de brevet PCT n° WO2004090183 présente un alliage comprenant essentiellement (teneur pondérale) : Zn : 6,0 à 9,5 ; Cu : 1,3 à 2,4 ; Mg : 1,5 à 2,6 ; Mn et Zr < 0,25 mais compris de préférence dans une plage de 0,05 à 0,15 pour les fortes teneurs en Zn, les autres éléments étant inférieurs à 0,05 chacun, et à 0,25 en tout, le reste étant constitué d'aluminium, avec (teneur pondérale) : $0,1[\text{Cu}] + 1,3 < [\text{Mg}] < 0,2[\text{Cu}] + 2,15$, de préférence $0,2[\text{Cu}] + 1,3 < [\text{Mg}] < 0,1[\text{Cu}] + 2,15$.

La demande de brevet américain n° 2005/006010 présente une méthode de production d'un alliage Al-Zn-Cu-Mg à haute résistance, avec une meilleure résistance à la propagation de fissure par fatigue et une tolérance aux dommages élevée, comportant les étapes de fonderie d'un lingot ayant la composition suivante (teneur pondérale) : Zn 5,5 à 9,5 ; Cu 1,5 à 3,5 ; Mg 1,5 à 3,5 ; Mn < 0,25 ; Zr < 0,25 ; Cr < 0,10 ; Fe < 0,25 ; Si < 0,25 ; Ti < 0,10 ; Hf et/ou V < 0,25 ; les autres éléments étant inférieurs à 0,05 chacun et à 0,15 en tout, le reste étant constitué d'aluminium, avec homogénéisation et/ou préchauffage du lingot après coulée, corroyage à chaud du lingot et, en option, écrouissage à froid pour donner un produit corroyé d'une épaisseur supérieure à 50 mm, traitement thermique de mise en solution, trempe du produit ayant subi le traitement thermique et vieillissement artificiel du produit corroyé ayant subi le traitement thermique, l'étape de vieillissement comprenant un premier traitement thermique à une température comprise entre 105 et 135 °C pendant plus de 2 heures et moins de 8 heures, ainsi qu'un second traitement thermique à une température supérieure à 135 °C mais inférieure à 170 °C pendant plus de 5 heures et moins de 15 heures. De nouveau, un tel revenu sur trois étapes est long et difficile à maîtriser.

Le brevet européen 1 544 315 présente un produit laminé, extrudé ou forgé spécialement, fait à partir d'un alliage AlZnCuMg avec des constituants ayant la teneur pondérale suivante : Zn 6,7 à 7,3 ; Cu 1,9 à 2,5 ; Mg 1,0 à 2,0 ; Zr 0,07 à 0,13 ; Fe moins de 0,15 ; Si moins de 0,15 ; les autres éléments étant inférieurs à 0,05 chacun, et à 0,15 en tout, le reste étant constitué d'aluminium. Le produit est, de préférence, soumis à un traitement de mise en solution, une trempe, un écrouissage et un vieillissement artificiel.

Le brevet américain n° 8,277,580 expose un produit corroyé, en alliage à base d'aluminium Al-Zn-Cu-Mg, laminé ou forgé, d'une épaisseur de 2 à 10 pouces (5 à 25 cm). Ce produit a été soumis à un traitement de mise en solution, une trempe et un

revenu. Sa décomposition (teneur pondérale) est la suivante : Zn 6,2 à 7,2 ; Mg 1,5 à 2,4 ; Cu 1,7 à 2,1. Fe 0 à 0,13 ; Si 0 à 0,10 ; Ti 0 à 0,06 ; Zr 0,06 à 0,13 ; Cr 0 à 0,04 ; Mn 0 à 0,04 ; impuretés et autres éléments accessoires $\leq 0,05$ chacun.

Le brevet américain n° 8,673,209 expose des produits en alliage d'aluminium d'une épaisseur inférieure ou égale à 4 pouces (10,2 cm), capables d'atteindre, après avoir été soumis à un traitement thermique de mise en solution, une trempe et un vieillissement artificiel, ainsi que pour des pièces fabriquées à partir de ces produits, une combinaison améliorée de la résistance, de la ténacité à la rupture et de la résistance à la corrosion, l'alliage comprenant essentiellement environ 6,8 à environ 8,5 % Zn en teneur pondérale, environ 1,5 à environ 2,00 % Mg en teneur pondérale, environ 1,75 à environ 2,3 % Cu en teneur pondérale, environ 0,05 à environ 0,3 % Zr en teneur pondérale, moins d'environ 0,1 % Mn en teneur pondérale, moins d'environ 0,05 % Cr en teneur pondérale, le reste étant constitué d'aluminium, d'éléments aléatoires et d'impuretés. Il expose également une méthode de fabrication.

L'effet de la composition des alliages 7XXX sur la résistance à la fissuration par CSC a récemment fait l'objet d'une étude (N. J. Henry Holroyd et G. M. Scamans, « Stress Corrosion Cracking in Al-Zn-Mg-Cu Aluminum Alloys in Saline Environments » (fissuration par corrosion sous contrainte en environnement salin), *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, pages 1230–1253, 2013.). Les auteurs sont parvenus à la conclusion que les taux de progression de la fissuration par CSC à température ambiante pour les états métallurgiques extrêmes et « survieillis » en environnement salin étaient réduits pour les alliages Al-Zn-Mg-Cu contenant moins de 8 % Zn en teneur pondérale lorsque les ratios Zn/Mg vont de 2 à 3, le magnésium en excès par rapport aux niveaux stœchiométriques est à moins de 1 % en teneur pondérale et le pourcentage de cuivre est inférieur à 0,2 % en teneur pondérale ou va de 1,3 à 2 % en teneur pondérale.

Aucun des documents qui décrivent les produits en alliage 7xxx à haute résistance ne présente des produits ayant une faible sensibilité à la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide avec en même temps une résistance élevée et des propriétés de ténacité élevées.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'un des objets de l'invention était de fournir un alliage Al-Zn-Cu-Mg ayant une plage de composition spécifique offrant, pour les produits laminés, un compromis amélioré entre la résistance mécanique pour un niveau approprié de ténacité à la rupture et de résistance à la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide.

Un autre objet de l'invention était un procédé de fabrication de produits laminés en aluminium offrant un compromis amélioré entre la résistance mécanique pour un niveau approprié de ténacité à la rupture et de résistance à la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide.

Pour parvenir à ces objectifs, ainsi qu'à d'autres, la présente invention vise un produit en alliage à base d'aluminium laminé d'une épaisseur d'au moins 50 mm comprenant, ou avantageusement constitué essentiellement de (pourcentage de teneur pondérale) :

Zn 6,9 – 7,5

Mg 1,8 – 2,2

Cu 1,8 – 2,2, la somme Cu + Mg étant comprise entre 3,8 et 4,2

Zr 0,04 – 0,14

Mn 0 – 0,1

Ti 0 – 0,15

V 0 – 0,1

Fe \leq 0,15

Si \leq 0,15

impuretés \leq 0,05 % chacune et \leq 0,15 % en tout, en teneur pondérale.

La présente invention est également orientée vers un procédé de fabrication d'un produit en alliage à base d'aluminium laminé, comprenant les étapes suivantes :

a) coulée d'un lingot comprenant, ou avantageusement constitué essentiellement de (pourcentage de teneur pondérale) :

Zn 6,9 – 7,5

Mg 1,8 – 2,2

Cu 1,8 – 2,2, la somme Cu + Mg étant comprise entre 3,8 et 4,2

Zr 0,04 – 0,14

Mn 0 – 0,1

Ti 0 – 0,15

V 0 – 0,1

Fe ≤ 0,15

Si ≤ 0,15

5 impuretés ≤ 0,05 % chacune et ≤ 0,15 % en tout, en teneur pondérale.

b) homogénéisation du lingot

c) laminage à chaud dudit lingot homogénéisé en vue d'obtenir un produit laminé d'une épaisseur finale d'au moins 50 mm ;

d) traitement de mise en solution et trempe du produit ;

10 e) mise en traction du produit ;

f) vieillissement artificiel avec la durée de revenu équivalente $t(\text{éq})$ à 155 °C comprise entre 24 et 70 heures et, préférentiellement, entre 28 et 40 heures,

le temps équivalent $t(\text{éq})$ à 155 °C étant défini par la formule :

$$t(\text{éq}) = \frac{\int \exp(-16000 / T) dt}{\exp(-16000 / T_{\text{réf}})}$$

15 où T est la température instantanée en K durant le recuit, $T_{\text{réf}}$ est une température de référence prise à 155 °C (428 K) et $t(\text{éq})$ est exprimé en heures.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

20 Figure 1 : Relation entre le nombre moyen de jours de FAE avant rupture et la limite d'élasticité dans le sens travers court (TC) pour les alliages de l'exemple.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

En l'absence d'autre indication, tout ce qui concerne la composition chimique des alliages est exprimé en pourcentage de teneur pondérale sur la base du poids total de l'alliage.

25 L'expression Cu * Mg correspond à la teneur pondérale de Cu en % multipliée par la teneur pondérale de Mg en %. La désignation de l'alliage est conforme à la réglementation de l'Association de l'Aluminium, connue des hommes de l'art. Les définitions des états métallurgiques sont précisées dans l'EN 515 (1993).

Sauf mention contraire, les caractéristiques mécaniques statiques, c'est-à-dire la résistance à la rupture, la limite d'élasticité et l'allongement à la rupture sont déterminées par un essai de traction conformément à la norme NF EN ISO 6892-1 (2016), l'endroit de prélèvement des pièces et leur sens étant définis dans la norme EN 485 (2016).

- 5 En l'absence d'autre spécification, ce sont les définitions de la norme EN 12258 qui s'appliquent.

La ténacité à la rupture K_{1C} est déterminée conformément à la norme ASTM E399 (2012).

- 10 La FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide a été testée à charge constante sur un échantillon de traction à mi-épaisseur, conformément à ce qui est décrit dans la norme ASTM G47 et en utilisant une charge d'environ 85 % de la limite d'élasticité dans le sens TC, sous une humidité relative de 85 % et à une température de 70 °C. Le nombre moyen de jours jusqu'à la rupture a été calculé à partir d'au moins 3 spécimens pour chaque tôle forte.

15

- Le terme « élément de structure » est un terme bien connu des hommes de l'art et il se réfère à un composant utilisé en construction mécanique pour lequel les caractéristiques mécaniques statiques et/ou dynamiques revêtent une importance particulière en ce qui concerne les performances de la structure et pour lequel un calcul de structure est généralement prescrit ou effectué. Il s'agit en général de composants dont la rupture risque de compromettre gravement la sécurité de la construction mécanique, ses utilisateurs ou des tiers. Dans le cas d'un avion, les éléments de structure comprennent les éléments de fuselage (tels que les revêtements de fuselage), les entretoises, les cloisons, les châssis circonférentiels, les composants des ailes (tels que revêtement des ailes, entretoises ou raidisseurs, nervures, longerons), l'empennage (tel que les stabilisateurs horizontaux et verticaux), les poutres de plancher, les rails de sièges et les portes.

- 30 L'alliage de l'invention a une composition spécifique qui, en particulier lorsqu'elle est associée à un traitement de revenu approprié, permet d'obtenir des produits insensibles à

la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide avec en même temps une résistance élevée et des propriétés de ténacité élevées.

Une teneur minimale en Zn de 6,9 et, de préférence, 6,95 voire 7,0 ou plus
5 préférablement 7,05 est nécessaire pour obtenir une résistance suffisante. Il convient
pendant que la teneur en Zn ne dépasse pas 7,50, de préférence 7,40, plus
préférablement 7,30, préférentiellement 7,25 et encore plus préférentiellement 7,20 pour
obtenir l'équilibre des propriétés recherchées, notamment entre ténacité et allongement.

Une teneur minimale en Mg de 1,8 et, de préférence, 1,85 voire 1,90 est nécessaire pour
10 obtenir une résistance suffisante. Il convient cependant que la teneur en Mg ne dépasse
pas 2,2 et, de préférence, 2,15 ou plus préférablement 2,10 pour obtenir l'équilibre des
propriétés recherchées, notamment entre ténacité et allongement.

Une teneur minimale en Cu de 1,8 et, de préférence, 1,85 ou 1,90, est nécessaire pour
obtenir une résistance suffisante et pour obtenir des performances suffisantes en matière
de FAE. Il est généralement avantageux que la teneur en Cu soit supérieure à $2,7 * Mg -$
15 $0,5 * Zn$. Il convient cependant que la teneur en Cu ne dépasse pas 2,2 et, de préférence,
2,15 ou plus préférablement 2,10 en particulier pour éviter une sensibilité à la trempe.
Dans un autre mode de réalisation, la teneur en Cu est inférieure à $2,7 * Mg - 0,5 * Zn -$
0,2. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux dans certains cas pour une
épaisseur d'au moins 90 mm.

20 Afin d'obtenir des produits ayant une faible sensibilité à la FAE dans des conditions de
contraintes élevées et d'environnement humide, et pour éviter une sensibilité à la trempe,
la somme $Cu + Mg$ est soigneusement contrôlée à une valeur comprise entre 3,8 et 4,2,
et de préférence entre 3,85 et 4,15.

En option, le ratio Cu/Mg est contrôlé à une valeur d'au moins 0,85. Un ratio minimal
25 Cu/Mg de 0,90 est avantageux, ou de préférence 0,95. Selon un mode de réalisation, le
ratio maximum Cu/Mg est égal à 1,15 et, de préférence, 1,10.

Les alliages de la présente invention contiennent par ailleurs 0,04 à 0,14 % de
zirconium en teneur pondérée, ce qui sert généralement à réguler la dimension de grain.
Il est conseillé que la teneur en Zr soit, de préférence, d'environ 0,07 % en teneur
30 pondérale et, préférentiellement, d'environ 0,09 % afin de limiter la recristallisation, mais

il est avantageux qu'elle reste inférieure à environ 0,12 % en teneur pondérale afin de réduire les problèmes de coulée.

Si on le souhaite, il est généralement possible d'ajouter du titane jusqu'à 0,15 % en teneur pondérale pendant la coulée, en association avec du bore ou du carbone, afin de limiter la taille des grains sur le produit brut de fonderie. La présente invention peut typiquement s'accommoder d'une teneur pondérale en Ti d'environ 0,06 % ou d'environ 0,05 %. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur pondérale en Ti est d'environ 0,02 % à environ 0,06 % et, préférentiellement, d'environ 0,03 % à environ 0,05 %.

Il est possible d'ajouter du manganèse à hauteur d'environ 0,1 % en teneur pondérale. Cependant, on évite de préférence le manganèse et il est généralement maintenu au-dessous d'environ 0,05 % en teneur pondérale, de préférence au-dessous d'environ 0,04 % en teneur pondérale et plus préférentiellement au-dessous d'environ 0,03 % en teneur pondérale.

Il est possible d'ajouter du vanadium à hauteur d'environ 0,1 % en teneur pondérale. Cependant, on évite de préférence le vanadium et il est généralement maintenu au-dessous d'environ 0,05 % en teneur pondérale, de préférence au-dessous d'environ 0,04 % en teneur pondérale et plus préférentiellement au-dessous d'environ 0,03 % en teneur pondérale.

On évite de préférence le chrome et il est maintenu au-dessous de 0,05 % en teneur pondérale, de préférence au-dessous d'environ 0,04 % en teneur pondérale et plus préférentiellement au-dessous d'environ 0,03 % en teneur pondérale.

Le présent alliage peut également contenir d'autres éléments dans une moindre mesure et dans certains modes de réalisation, sur une base cependant moins préférentielle. En règle générale, le fer et le silicium ont un effet sur les propriétés de ténacité à la rupture. Il convient généralement de maintenir à un faible niveau la teneur en fer et en silicium, avec une teneur pondérale d'au plus 0,15 % et, de préférence, ne dépassant pas environ 0,13 % en teneur pondérale, voire préférentiellement environ 0,10 % en teneur pondérale pour le fer et, de préférence, ne dépassant pas environ 0,10 % en teneur pondérale, voire préférentiellement 0,08 % en teneur pondérale pour le

silicium. Dans un mode de réalisation de la présente invention, la teneur en fer et en silicium est $\leq 0,07$ en teneur pondérale.

Les autres éléments sont des impuretés dont il convient qu'elles aient une teneur pondérale maximale de 0,05 % chacune et $\leq 0,15$ % en tout, de préférence une teneur
5 pondérale maximale de 0,03 % chacune et $\leq 0,10$ % en tout.

Un procédé convenable de fabrication de produits laminés selon la présente invention comprend : (i) la coulée d'un lingot en alliage selon la présente invention ; (ii) la réalisation d'une homogénéisation du lingot, de préférence avec au moins une étape à une température d'environ 460 °C à environ 510 °C ou, préférentiellement, d'environ 470 °C
10 à environ 500 °C en règle générale pendant 5 à 30 heures ; (iii) le laminage à chaud dudit lingot homogénéisé en une ou plusieurs passes, avec une température d'entrée comprise de préférence entre 380 °C environ et 460 °C environ, préférentiellement entre environ 400 °C et environ 450 °C, en vue d'obtenir un produit laminé d'une épaisseur finale d'au moins 50 mm ; (iv) la réalisation d'un traitement de mise en solution, de préférence à une
15 température de 460 °C à environ 510 °C ou, préférentiellement, d'environ 470 °C à environ 500 °C en règle générale pendant 1 à 10 heures en fonction de l'épaisseur ; (v) la réalisation d'une trempe, préférentiellement avec de l'eau à la température ambiante ; (vi) la réalisation d'un relâchement de contraintes par traction ou compression contrôlée avec une déformation permanente de préférence inférieure à 5 %, préférentiellement de 1 à
20 4 % ; et (vii) la réalisation d'un traitement de vieillissement artificiel avec la durée de revenu équivalente $t(\text{éq})$ à 155 °C comprise entre 24 et 70 heures et, préférentiellement, entre 28 et 40 heures,

le temps équivalent $t(\text{éq})$ à 155 °C étant défini par la formule :

$$t(\text{éq}) = \frac{\int \exp(-16000 / T) dt}{\exp(-16000 / T_{\text{ref}})}$$

25 où T est la température instantanée en K durant le recuit, T_{ref} est une température de référence prise à 155 °C (428 K) et $t(\text{éq})$ est exprimé en heures.

La présente invention trouve une utilité particulière dans les calibres d'épaisseur d'au moins 50 mm. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, un produit laminé de la
30 présente invention est une tôle forte d'une épaisseur allant de 60 à 200 mm, ou

avantageusement de 75 à 150 mm, comprenant un alliage selon la présente invention. Pour une tôle forte d'un tel calibre, les propriétés dans le sens travers court (TC) revêtent une grande importance car la tôle est souvent utilisée dans des pièces usinées susceptibles d'être chargées dans plusieurs directions, y compris celle qui correspond aux propriétés TC de la tôle initiale. Ce n'est pas le cas pour une tôle ou une extrusion plus mince, pour laquelle les pièces concernées sont en général chargées principalement dans leur plan, c.-à-d. dans les sens L ou TL. Pour cette raison, les propriétés TC sont mises en évidence dans la description ci-dessous.

10 Un traitement de revenu est avantageusement réalisé en deux étapes, avec une première étape à une température comprise entre 110 °C et 130 °C pendant 3 à 20 heures, de préférence pendant 5 à 12 heures, et une deuxième étape à une température comprise entre 140 °C et 170 °C pendant 5 à 90 heures, de préférence entre 150 °C et 155 °C, pendant 20 à 50 heures.

15 Pour une durée de revenu équivalente donnée, les températures de revenu inférieures de la deuxième étape sont avantageuses car elles permettent d'extraire le plus de soluté de la solution. Cependant, afin de garantir une durée de revenu industriellement acceptable, la température de revenu choisie ne doit pas être trop basse. Ainsi, une température maximale de 155 °C est avantageuse car elle permet d'extraire le plus de soluté de la solution tout en conservant une durée de revenu industrielle.

20 La plage de composition de l'alliage de l'invention, sélectionnée principalement pour aboutir à un compromis entre résistance et ténacité, a, contre toute attente, permis d'obtenir des produits laminés affichant des performances élevées de FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide.

25 Ainsi, un produit conforme à l'invention possède avantageusement les propriétés suivantes :

a) une durée de vie minimale sans rupture après fissuration assistée par l'environnement (FAE) dans des conditions de contraintes élevées, pour un niveau de contrainte dans le sens travers court (TC) de 85 % de la limite apparente d'élasticité du produit dans le sens TC, et un environnement humide à 85 % d'humidité relative à une température de 70 °C d'au moins 40 jours ;

b) une limite apparente d'élasticité conventionnelle mesurée dans la direction TC à mi-épaisseur d'au moins $467 - 0,27 * t$ MPa et, de préférence, de $477 - 0,27 * t$ MPa, voire de $487 - 0,27 * t$ MPa (t étant l'épaisseur du produit en mm) ;

5 c) une ténacité K_{IC} dans la direction S-L, mesurée à mi-épaisseur, d'au moins $26 - 0,01 * t$ MPa \sqrt{m} , de préférence $28 - 0,01 * t$ MPa \sqrt{m} et encore plus préférentiellement $30 - 0,01 * t$ MPa \sqrt{m} (t étant l'épaisseur du produit en mm).

Avantageusement, le produit de l'invention possède également les propriétés suivantes

10 d) une limite apparente d'élasticité conventionnelle mesurée dans la direction L au quart de l'épaisseur d'au moins $505 - 0,26 * t$ MPa et, de préférence, de $515 - 0,26 * t$ MPa, voire de $525 - 0,26 * t$ MPa (t étant l'épaisseur du produit en mm) ;

e) une ténacité K_{IC} dans le sens L-T, mesurée au quart de l'épaisseur, d'au moins $36 - 0,1 * t$ MPa \sqrt{m} , de préférence $37 - 0,1 * t$ MPa \sqrt{m} et encore plus préférentiellement $38 - 0,1 * t$ MPa \sqrt{m} (t étant l'épaisseur du produit en mm).

15 La limite apparente d'élasticité et la ténacité étant des propriétés conflictuelles, l'équilibre préféré de ces propriétés peut être atteint dans certains cas en combinant la caractéristique avantageuse d'une propriété avec la caractéristique préférée de l'autre propriété, et vice versa.

20 Avantageusement, le produit de l'invention présente également un allongement transversal court d'au moins 4,7 %, de préférence d'au moins 4,9 % et plus préférentiellement d'au moins 5,1 %.

De préférence la durée de vie minimum sans rupture après fissuration assistée par l'environnement (FAE) dans lesdites conditions de contraintes élevées et d'environnement humide est d'au moins 50 jours, voire d'au moins 70 jours et, préférentiellement, d'au moins 90 jours dans un sens travers court (TC).

Selon un mode de réalisation, les conditions de contraintes élevées comprennent un niveau de contrainte dans le sens travers court (TC) de 380 MPa.

De préférence, la résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte déterminée en utilisant l'essai standard de fissuration par corrosion sous contrainte (CSC), tel que décrit dans la norme ASTM G47 et selon lequel les spécimens sont testés en les soumettant à des cycles alternés d'immersion et de séchage dans une solution neutre de NaCl à 3,5 %, conformément à la norme ASTM G44, satisfait au critère de 20 jours pour les alliages

7xxx, à la charge appliquée de 310 MPa en utilisant des spécimens sous contrainte de traction placés dans des dispositifs de « déformation constante », conformément à la norme ASTM G49.

De préférence, les produits de l'invention sont essentiellement non recristallisés, avec une
5 fraction volumique de grains recristallisés inférieure à 35 %.

Les produits laminés de la présente invention sont avantageusement utilisés ou incorporés dans des éléments de structure pour la construction des avions.

Selon un mode de réalisation avantageux, les produits de l'invention sont utilisés dans les
10 nervures d'aile, longerons et châssis. Dans certains modes de réalisation de l'invention, les produits laminés de la présente invention sont soudés à d'autres produits laminés pour former des nervures d'aile, longerons et châssis.

Ces derniers, ainsi que d'autres aspects de la présente invention, sont expliqués plus en
15 détails en ce qui concerne les exemples illustrés et non limitatifs suivants.

EXEMPLE

Quatre lingots ont été coulés, l'un d'un produit selon l'invention (D) et trois exemples de
20 référence avec la composition suivante (tableau 1) :

Tableau 1 : composition (teneur pondérale en %) de coulée en fonction de l'invention et de coulées de référence.

Alliage	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Ti	Zr
A	0,020	0,045	1,69	1,82	8,42	0,022	0,10
B	0,029	0,059	1,59	1,87	6,39	0,021	0,06
C	0,046	0,063	1,70	1,76	6,45	0,033	0,11
D	0,023	0,046	1,89	2,14	7,02	0,037	0,10

25 Les lingots ont ensuite subi un scalpage et ont été homogénéisés à 473 °C (alliage A) ou 479 °C (alliages B à D). Les lingots ont été laminés à chaud pour former une tôle forte

d'une épaisseur de 120 mm (alliage A), de 100 mm (alliage B) ou de 102 mm (alliages C et D). Les tôles fortes ont subi un traitement thermique de mise en solution à une température humide de 473 °C (alliage A) ou 479 °C (alliages B à D). Les tôles fortes ont été trempées et mises en traction avec un allongement permanent compris entre 2,0 % et 2,5 %.

Les tôles fortes ont été soumises à un revenu en deux étapes d'une durée de 4 heures à 120 °C, suivie d'une durée comprise entre 14 et 32 heures à 155 °C, pour une durée totale équivalente à 155 °C comprise entre 17 et 35 heures.

Tous les échantillons testés ont été essentiellement non recristallisés, avec une fraction volumique de grains recristallisés inférieure à 35 %.

Les échantillons ont été testés mécaniquement au quart de l'épaisseur dans les directions L et TL et à mi-épaisseur pour la direction TC afin de déterminer leurs propriétés mécaniques statiques ainsi que leur ténacité à la rupture. La limite apparente d'élasticité, la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture sont donnés au Tableau 2.

15 Tableau 2 : Propriétés mécaniques statiques des échantillons

Alliage	Durée totale équivalente de revenu à 155 °C	Direction L			Direction TL			Direction TC		
		Résistance à la rupture dans le sens L (MPa)	Limite d'élasticité dans le sens L (MPa)	E (%) dans le sens L	Résistance à la rupture dans le sens TL (MPa)	Limite d'élasticité dans le sens TL (MPa)	E (%) dans le sens TL	Résistance à la rupture dans le sens TC (MPa)	Limite d'élasticité dans le sens TC (MPa)	E (%) dans le sens TC
A	17,0							556	500	4,2
	22,0							540	479	4,8
	26,5							529	467	4,8
B	17,0							513	456	5,4
	22,0							508	452	5,1
	26,5							503	446	5,9
C	17,0	509	481	13,5	530	485	11,3	504	446	5,2
	22,0	498	464	15,2	517	466	11,8	494	433	6,1
	26,5	491	454	14,5	510	456	13,2	489	425	6,7
	34,5	482	436	14,9	494	434	12,4	476	408	7,6
D	17,0	567	532	8,8	575	519	7,6	551	487	3,7
	22,0	559	517	9,3	565	505	9,2	542	472	4,9
	26,5	551	508	10,5	559	498	8,5	537	468	4,9
	34,5	542	492	10,8	548	482	9,1	525	454	5,5

L'échantillon selon l'invention présente une résistance semblable à celle des exemples comparatifs A et B et une résistance supérieure à celle de l'exemple de référence C.

- 5 Les résultats des essais de ténacité à la rupture sont donnés au Tableau 3. Les échantillons pour essai pour la mesure K_{IC} étaient tous CT40. Ils ont été prélevés à $t/4$ pour L-T et T-L, et à $t/2$ pour C-L.

Tableau 3 : Propriétés de ténacité à la rupture des échantillons

Alliage	Durée totale équivalente de revenu à 155 °C	K_{IC} L-T (MPa*m ^{1/2})	K_{IC} T-L (MPa*m ^{1/2})	K_{IC} C-L (MPa*m ^{1/2})
A	17,0			
	22,0			
	26,5			
B	17,0			
	22,0			
	26,5			
C	17,0	36,6	30,6	35,4
	22,0	38,4	32,0	30,9
	26,5	39,9	32,3	36,6
	34,5	43,1	34,1	37,4
D	17,0	24,7	23,3	25,4
	22,0	25,5	24,0	26,2
	26,5	27,5	24,3	27,2
	34,5	29,4	26,2	31,4

- 10 La FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide a été mesurée avec des spécimens de traction dans la direction TC décrits dans la norme ASTM G47. Les contraintes et l'environnement d'essai ont été différents de la norme ASTM G47 et la charge utilisée a été d'environ 85 % de la limite d'élasticité dans la direction TC à $t/2$, sous une humidité relative de 85 % et à une température de 70 °C.
- 15 Le nombre moyen de jours jusqu'à la rupture a été calculé à partir de 3 spécimens pour chaque tôle forte.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 Résultats de la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide

Alliage et état métallurgique	Durée totale équivalente de revenu à 155 °C	Limite d'élasticité TC t/2 (MPa)	Contrainte FAE	Méthode d'essai	Nombre de jours moyens jusqu'à la rupture
A	17	500	425	Charge constante	7
	22	479	407	Charge constante	28
	26,5	467	397	Charge constante	40
B	17	456	388	Charge constante	28
	22	452	384	Charge constante	18
	26,5	446	379	Charge constante	40
C	17	446	412	Charge constante	17
	22	433	396	Charge constante	29
	26,5	425	387	Charge constante	35
	34,5	408	368	Charge constante	97
D	17	487	414	Charge constante	86
	22	472	401	Charge constante	75
	26,5	468	397	Charge constante	>129
	34,5	454	385	Charge constante	>129

- 5 Contre toute attente, la résistance à la FAE dans des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide pour la tôle forte en alliage D (conforme à l'invention) dans le sens travers court a été élevée, avec une amélioration d'au moins 80 jours par rapport aux exemples de référence pour pratiquement la même valeur de limite d'élasticité. L'alliage D conforme à l'invention a présenté d'excellentes performances de FAE dans

des conditions de contraintes élevées et d'environnement humide par rapport à ce que connaissait l'état antérieur de la technique. Il a été particulièrement impressionnant et inattendu de voir une tôle forte conforme à la présente invention présenter un plus haut niveau de résistance à la FAE et en même temps une résistance à la traction et une ténacité à la rupture comparables aux échantillons selon l'état antérieur de la technique.

La résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte a été déterminée en utilisant l'essai standard de fissuration par corrosion sous contrainte (CSC), tel que décrit dans la norme ASTM G47 et selon lequel les spécimens sont testés en les soumettant à des cycles alternés d'immersion et de séchage dans une solution neutre de NaCl à 3,5 %, conformément à la norme ASTM G44. Le produit de l'invention vieilli avec une durée de revenu totale équivalente de 30 heures à 155 °C satisfait au critère de 20 jours pour les alliages 7xxx, à la charge appliquée de 310 MPa en utilisant des spécimens sous contrainte de traction placés dans des dispositifs de « déformation constante », conformément à la norme ASTM G49.

Dans la présente description et dans les revendications qui suivent, dans la mesure où une valeur numérique est nommée, cette valeur a pour but de faire référence à la valeur exacte et à des valeurs proches de cette valeur conduisant à un changement non significatif par rapport à la valeur nommée.

REVENDEICATIONS

1. Produit en alliage à base d'aluminium laminé d'une épaisseur d'au moins 50 mm comprenant, (pourcentage de teneur pondérale) :

Zn 6,9 – 7,5

Mg 1,8 – 2,2

Cu 1,8 – 2,2, la somme Cu + Mg étant comprise entre 3,8 et 4,2

Zr 0,04 – 0,14

Mn 0 – 0,1

Ti 0 – 0,15

V 0 – 0,1

Fe \leq 0,15

Si \leq 0,15

impuretés \leq 0,05 % chacune et \leq 0,15 % en tout, en teneur pondérale, et le reste Al.

2. Produit selon la revendication 1, dans lequel la teneur en Cu est comprise entre 1,90 et 2,10.

3. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel la teneur en Mg est comprise entre 1,90 et 2,10.

4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la teneur en Zn est comprise entre 7,0 et 7,20.

5. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la teneur en Cu est $Cu > 2,7 * Mg - 0,5 * Zn$.

6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit produit présente les propriétés suivantes après un vieillissement artificiel avec la durée de revenu équivalente $t(\text{éq})$ à 155 °C comprise entre 24 et 70 heures et, préférentiellement, entre 28 et 40 heures,

le temps équivalent $t(\text{éq})$ à 155 °C étant défini par la formule :

$$t(\text{éq}) = \frac{\int \exp(-16000 / T) dt}{\exp(-16000 / T_{\text{réf}})}$$

où T est la température instantanée en K durant le recuit, $T_{\text{réf}}$ est une température de référence prise à 155 °C (428 K) et $t(\text{éq})$ est exprimé en heures:

- a) une durée de vie minimum sans rupture après fissuration assistée par l'environnement (FAE) dans des conditions de contraintes élevées, pour un niveau de contrainte dans le sens travers court (TC) de 85 % de la limite apparente d'élasticité du produit dans le sens TC, et un environnement humide à 85 % d'humidité relative à une température de 70 °C d'au moins 40 jours ;
- b) une limite apparente d'élasticité conventionnelle mesurée dans la direction TC à mi-épaisseur d'au moins $467 - 0,27 * t$ MPa et, de préférence, de $477 - 0,27 * t$ MPa, voire de $487 - 0,27 * t$ MPa (t étant l'épaisseur du produit en mm) ;
- c) une ténacité K_{IC} dans la direction S-L, mesurée à mi-épaisseur, d'au moins $26 - 0,01 * t$ MPa \sqrt{m} , de préférence $28 - 0,01 * t$ MPa \sqrt{m} et encore plus préférablement $30 - 0,01 * t$ MPa \sqrt{m} (t étant l'épaisseur du produit en mm).

7. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dont l'épaisseur va de 50 à 150 mm.

8. Élément de structure adapté à la construction aéronautique comprenant un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Élément de structure selon la revendication 8, dans lequel ledit élément de structure est utilisé dans des nervures d'aile, longerons et châssis.

10. Procédé de fabrication d'un produit en alliage à base d'aluminium laminé comprenant les étapes de :

- a) coulée d'un lingot comprenant, (pourcentage de teneur pondérale) :
 - Zn 6,9 – 7,5
 - Mg 1,8 – 2,2
 - Cu 1,8 – 2,2, la somme Cu + Mg étant comprise entre 3,8 et 4,2

Zr 0,04 – 0,14

Mn 0 – 0,1

Ti 0 – 0,15

V 0 – 0,1

Fe \leq 0,15

Si \leq 0,15

impuretés \leq 0,05 % chacune et \leq 0,15 % en tout, en teneur pondérale.

b) homogénéisation du lingot

c) laminage à chaud dudit lingot homogénéisé en vue d'obtenir un produit laminé d'une épaisseur finale d'au moins 50 mm ;

d) traitement de mise en solution et trempe du produit ;

e) mise en traction du produit ;

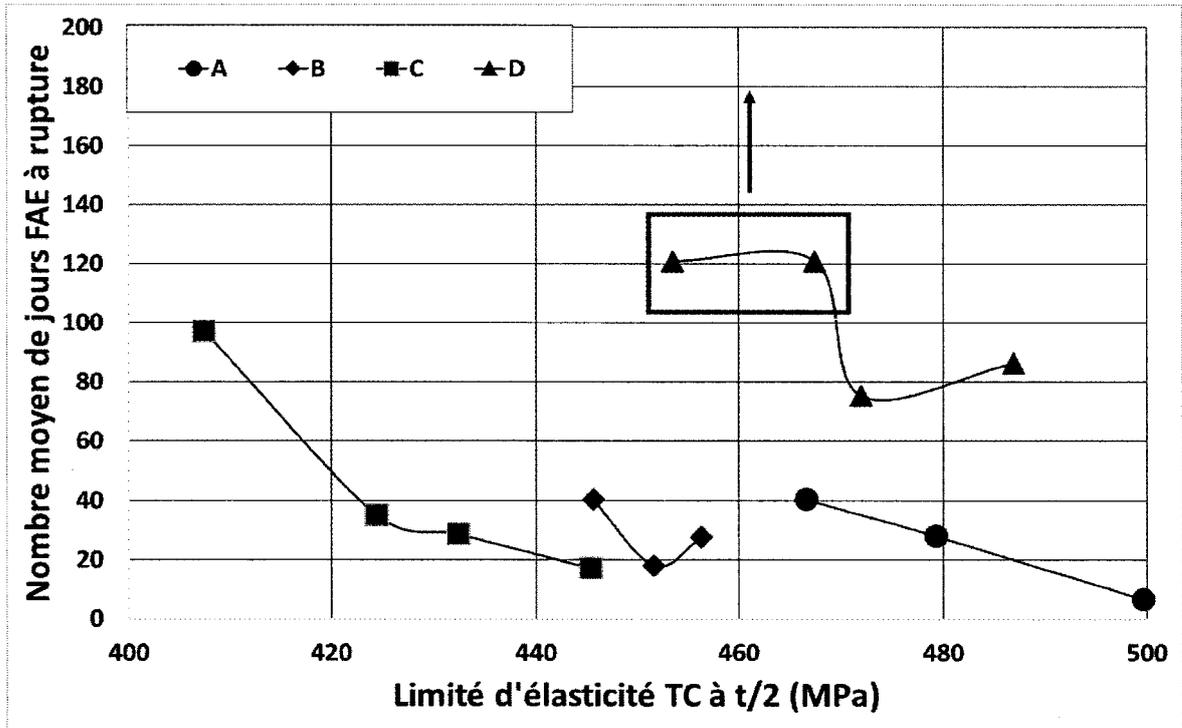
f) vieillissement artificiel avec la durée de revenu équivalente $t(\text{éq})$ à 155 °C comprise entre 24 et 70 heures et, préférentiellement, entre 28 et 40 heures,

le temps équivalent $t(\text{éq})$ à 155 °C étant défini par la formule :

$$t(\text{éq}) = \frac{\int \exp(-16000 / T) dt}{\exp(-16000 / T_{\text{réf}})}$$

où T est la température instantanée en K durant le recuit, $T_{\text{réf}}$ est une température de référence prise à 155 °C (428 K) et $t(\text{éq})$ est exprimé en heures.

Figure 1



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 2 853 666 A1 (CORUS ALUMINIUM WALZPROD GMBH [DE]) 15 octobre 2004 (2004-10-15)

WO 2005/001149 A2 (PECHINEY RHENALU [FR]; BOSELLI JULIEN [FR]; HEYMES FABRICE [FR];
EBERL) 6 janvier 2005 (2005-01-06)

EP 1 544 315 A1 (PECHINEY RHENALU [FR]; PECHINEY ROLLED PRODUCTS [US]) 22 juin 2005
(2005-06-22)

US 2006/191609 A1 (DANGERFIELD VIC [US] ET AL) 31 août 2006 (2006-08-31)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT