

(19)



(11)

EP 3 610 048 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
27.03.2024 Bulletin 2024/13

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22C 21/16 ^(2006.01) **C22C 21/18** ^(2006.01)
C22F 1/057 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **18724942.0**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C22C 21/16; C22C 21/18; C22F 1/057

(22) Date de dépôt: **09.04.2018**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2018/050887

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2018/189472 (18.10.2018 Gazette 2018/42)

(54) **PRODUITS EN ALLIAGE ALUMINIUM-CUIVRE-LITHIUM A FAIBLE DENSITE**
ALUMINIUM-KUPFER-LITHIUM-LEGIERUNGSPRODUKTE MIT NIEDRIGER DICHT
LOW-DENSITY ALUMINIUM-COPPER-LITHIUM ALLOY PRODUCTS

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

(30) Priorité: **10.04.2017 FR 1753135**

(43) Date de publication de la demande:
19.02.2020 Bulletin 2020/08

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

(72) Inventeurs:
• **CHEVY, Juliette**
38430 Moirans (FR)
• **JARRY, Philippe**
38000 Grenoble (FR)
• **BLAIS, Soizic**
38960 Saint Etienne De Crossey (FR)
• **ARBAB, Alireza**
38140 Rives-Sue-Fure (FR)

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

(56) Documents cités:
• **TCHITEMBO GOMA FRANCK ARMEL ET AL:**
"Effect of extrusion aspect ratio and test
temperatures on fatigue crack growth behavior
of a 2099-T83 Al-Li a", INTERNATIONAL
JOURNAL OF FATIGUE, vol. 59, 24 août 2013
(2013-08-24), pages 244-253, XP028771179, ISSN:
0142-1123, DOI:
10.1016/J.IJFATIGUE.2013.08.013
• **BALDUCCI E ET AL: "Thermal stability of the**
lightweight 2099 Al-Cu-Li alloy: Tensile tests and
microstructural investigations after overaging",
MATERIALS & DESIGN, ELSEVIER,
AMSTERDAM, NL, vol. 119, 21 janvier 2017
(2017-01-21), pages 54-64, XP029934556, ISSN:
0264-1275, DOI: 10.1016/J.MATDES.2017.01.058
• **BOIS-BROCHU ALEXANDRE ET AL: "Modelling**
of anisotropy for Al-Li 2099 T83 extrusions and
effect of precipitate density", MATERIALS
SCIENCE AND ENGINEERING: A, ELSEVIER,
AMSTERDAM, NL, vol. 673, 27 juillet 2016
(2016-07-27), pages 581-586, XP029689108, ISSN:
0921-5093, DOI: 10.1016/J.MSEA.2016.07.081
• **LIN YI ET AL: "Microstructural evolution of 2099**
AlLi alloy during friction stir welding process",
MATERIALS CHARACTERIZATION, ELSEVIER,
NEW YORK, NY, US, vol. 123, 1 décembre 2016
(2016-12-01), pages 307-314, XP029849590, ISSN:
1044-5803, DOI:
10.1016/J.MATCHAR.2016.11.045

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).

EP 3 610 048 B1

- JINLONG LV ET AL: "The passive film characteristics of several plastic deformation 2099 Al-Li alloy", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 662, 11 décembre 2015 (2015-12-11), pages 143-149, XP029385617, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2015.12.051

Description**Domaine de l'invention**

- 5 **[0001]** L'invention concerne en général les produits corroyés en alliages aluminium-cuivre-lithium, et plus particulièrement de tels produits sous la forme de profilés destinés à réaliser des raidisseurs en construction aéronautique.

Etat de la technique

- 10 **[0002]** Un effort de recherche continu est réalisé afin de développer des matériaux qui puissent simultanément réduire le poids et augmenter l'efficacité des structures d'avions à hautes performances. Les alliages d'aluminium contenant du lithium sont très intéressants à cet égard, car le lithium peut réduire la densité de l'aluminium de 3 % et augmenter le module d'élasticité de 6 % pour chaque pourcent en poids de lithium ajouté. Pour que ces alliages soient sélectionnés dans les avions, leur performance doit atteindre celle des alliages couramment utilisés, en particulier en terme de
- 15 compromis entre les propriétés de résistance mécanique statique (limite élastique, résistance à la rupture) et les propriétés de tolérance aux dommages (ténacité, résistance à la propagation des fissures en fatigue), ces propriétés étant en général antinomiques. Ces alliages doivent de plus présenter une résistance à la corrosion suffisante, pouvoir être mis en forme selon les procédés habituels et présenter de faibles contraintes résiduelles de façon à pouvoir être usinés de façon intégrale.
- 20 **[0003]** On connaît plusieurs alliages Al-Cu-Li pour lesquels une addition d'argent est effectuée.
- [0004]** Le brevet US 5,032,359 décrit une vaste famille d'alliages aluminium-cuivre-lithium dans lesquels l'addition de magnésium et d'argent, en particulier entre 0,3 et 0,5 pourcent en poids, permet d'augmenter la résistance mécanique. Ces alliages sont souvent connus sous le nom commercial « Weldalite TM ».
- 25 **[0005]** Le brevet US 5,198,045 décrit une famille d'alliages Weldalite TM comprenant (en % en poids) (2,4-3,5)Cu, (1,35-1,8)Li, (0,25-0,65)Mg, (0,25-0,65)Ag, (0,08-0,25) Zr. Les produits corroyés fabriqués avec ces alliages combinent une densité inférieure à 2,64 g/cm³ et un compromis entre la résistance mécanique et la ténacité intéressant.
- [0006]** Le brevet US 7,229,509 décrit une famille d'alliages Weldalite TM comprenant (en % en poids) (2,5-5,5)Cu, (0,1-2,5) Li, (0,2-1,0) Mg, (0,2-0,8) Ag, (0,2-0,8) Mn, (jusque 0,4) Zr ou d'autres éléments tels que Cr, Ti, Hf, Sc et V. Les exemples présentés ont un compromis entre la résistance mécanique et la ténacité amélioré mais leur densité est
- 30 supérieure à 2,7 g/cm³.
- [0007]** La demande de brevet WO2007/080267 décrit un alliage Weldalite TM ne contenant pas de zirconium destiné à des tôles de fuselage comprenant (en % en poids) (2,1-2,8) Cu, (1,1-1,7) Li, (0,2-0,6) Mg, (0,1-0,8) Ag, (0,2-0,6) Mn.
- [0008]** On connaît par ailleurs l'alliage AA2196 comprenant (en % en poids) (2,5-3,3)Cu, (1,4-2,1) Li, (0,25-0,8) Mg, (0,25-0,6) Ag, (0,04-0,18) Zr et au plus 0,35 Mn.
- 35 **[0009]** La limitation de la quantité d'argent est économiquement très favorable. Cependant, on constate que les produits selon l'art antérieur faits en alliage ne contenant essentiellement pas d'argent, par exemple AA2099, ne permettent pas d'obtenir des propriétés aussi avantageuses que celles des produits faits avec des alliages contenant de l'argent tels que l'alliage AA2196. Notamment le compromis avantageux entre la résistance mécanique et la ténacité n'est pas atteint, tout en maintenant une résistance à la corrosion satisfaisante.
- 40 **[0010]** Il existe un besoin pour des produits en alliage aluminium-cuivre-lithium présentant une densité particulièrement réduite et des propriétés améliorées par rapport à celles des produits connus ne contenant essentiellement pas d'argent, en particulier en termes de compromis entre les propriétés de résistance mécanique statique et les propriétés de tolérance aux dommages, de résistance à la corrosion. Ces produits en alliage aluminium-cuivre-lithium doivent en outre pouvoir être fabriqués à l'aide de procédés robustes et économiquement avantageux, c'est-à-dire générant peu de rebuts liés
- 45 en particulier à des problèmes de fentes à chaud et permettant l'utilisation d'une quantité importante d'alliage recyclé.

Objet de l'invention

- 50 **[0011]** Un premier objet de l'invention est un produit en alliage à base d'aluminium comprenant, en % en poids,

Cu : 2,4-3,2 ; préférentiellement 2,5-3,0 ;
 Li : 1,6-2,3 ; préférentiellement 1,7-2,2 ;
 Mg : 0,3-0,9 ; préférentiellement 0,5-0,7 ;
 Mn : 0,2 - 0,6 ; préférentiellement 0,3-0,6 ;
 55 Zr : 0,13-0,16 ; préférentiellement 0,13-0,15 ; et
 tel que $Zr \geq -0,06 \cdot Li + 0,242$;
 Zn : $< 1,0$ préférentiellement $< 0,9$;
 Ag : $< 0,15$; préférentiellement $< 0,1$;

EP 3 610 048 B1

Fe + Si \leq 0,20 ;

optionnellement au moins un élément parmi Ti, Sc, Cr, Hf et V, la teneur de l'élément s'il est choisi, étant :

5 Ti : 0,01 - 0,15 ; préférentiellement 0,01-0,05 ;
Sc : 0,01 - 0,15, préférentiellement 0,02-0,1 ;
Cr : 0,01 - 0,3, préférentiellement 0,02-0,1 ;
Hf: 0,01 - 0, 5 ;
10 V : 0,01 - 0,3, préférentiellement 0,02-0,1 ;

autres éléments \leq 0,05 chacun et \leq 0,15 au total, reste aluminium.

[0012] Un second objet l'invention est un produit en alliage à base d'aluminium comprenant, en % en poids,

15 Cu : 2,4-3,2 ; préférentiellement 2,5-3,0 ;
Li : 1,6-2,3 ; préférentiellement 1,7-2,2 ;
Mg : 0,3-0,9 ; préférentiellement 0,5-0,7 ;
Mn : 0,2 - 0,6 ; préférentiellement 0,3-0,6 ;
20 Zr : 0,13-0,16 ; préférentiellement 0,13-0,15 ; et
tel que $Zr*Li \geq 0,235$, préférentiellement $Zr*Li \geq 0,275$;
Zn : $< 1,0$ préférentiellement $< 0,9$;
Ag : $< 0,15$; préférentiellement $< 0,1$;
Fe + Si \leq 0,20 ;

25 optionnellement au moins un élément parmi Ti, Sc, Cr, Hf et V, la teneur de l'élément s'il est choisi, étant :

Ti : 0,01 - 0,15 ; préférentiellement 0,01-0,05 ;
Sc : 0,01 - 0,15, préférentiellement 0,02-0,1 ;
30 Cr : 0,01 - 0,3, préférentiellement 0,02-0,1 ;
Hf: 0,01 - 0, 5 ;
V : 0,01 - 0,3, préférentiellement 0,02-0,1 ;

autres éléments \leq 0,05 chacun et \leq 0,15 au total, reste aluminium.

35 **[0013]** Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un produit brut de coulée en alliage d'aluminium selon l'invention comprenant les étapes :

- a) élaboration d'un bain de métal liquide ;
b) coulée d'une forme brute à partir dudit bain de métal liquide ;
40 c) solidification de la forme brute en une billette, une plaque de laminage ou une ébauche de forge ;

caractérisé en ce que la coulée est réalisée sans ajout d'affinant du grain ou en ajoutant un affinant comprenant (i) Ti et (ii) B ou C et tel que la teneur en B provenant de l'agent affinant est inférieure à 20 ppm, préférentiellement inférieure à 10 ppm et, plus préférentiellement encore, inférieure à 5 ppm et celle de C inférieure à 3 ppm, préférentiellement inférieure à 2 ppm et, plus préférentiellement encore, inférieure à 1 ppm et /ou
45 caractérisé en ce que la coulée est réalisée, pour une forme brute de coulée d'épaisseur E (mm) ou de diamètre D (mm) supérieur à 150 mm à une vitesse de coulée v (en mm/min) supérieure à :

- 30 à 40 pour une forme brute de coulée type plaque,
50 - (9000 à 12000)/D pour une forme brute de coulée type billette.

[0014] Encore un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un produit corroyé comprenant la coulée d'une forme brute selon le procédé de l'invention et des étapes de laminage ou extrusion et/ou forgeage, mise en solution, trempe, détensionnement et optionnellement revenu.

55 **[0015]** Encore un autre objet de l'invention est un élément de structure incorporant au moins un produit obtenu par le procédé de fabrication de produit corroyé selon l'invention ou fabriqué à partir d'un produit en alliage selon l'invention.

Description des figures

[0016]

La figure 1 représente la taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 1 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = -0.06Li + 0.2575$ et $Zr = -0.06Li + 0.242$ sont représentées.

La figure 2 représente la taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 1 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = 0.275/Li$ et $Zr = 0.235/Li$ sont représentées.

La figure 3 représente la forme des profilés W de l'exemple 2 (on entend par « forme » la section transversale dudit profilé).

La figure 4 représente la forme des profilés Z de l'exemple 2 (on entend par « forme » la section transversale dudit profilé).

La figure 5 représente la taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 3 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = -0.06Li + 0.2575$ et $Zr = -0.06Li + 0.242$ sont représentées.

La figure 6 représente la taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 3 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = 0.275/Li$ et $Zr = 0.235/Li$ sont représentées.

Description de l'invention

[0017] Sauf mention contraire, toutes les indications concernant la composition chimique des alliages sont exprimées comme un pourcentage en poids basé sur le poids total de l'alliage. La désignation des alliages se fait en conformité avec les règlements de The Aluminium Association, connus de l'homme du métier. La densité dépend de la composition et est déterminée par calcul plutôt que par une méthode de mesure de poids. Les valeurs sont calculées en conformité avec la procédure de The Aluminium Association, qui est décrite pages 2-12 et 2.13 de « Aluminum Standards and Data ». Les définitions des états métallurgiques sont indiquées dans la norme européenne EN 515 (2009).

[0018] Sauf mention contraire, les caractéristiques mécaniques statiques, en d'autres termes la résistance à la rupture R_m , la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% d'allongement $R_{p0,2}$ (« limite d'élasticité ») et l'allongement à la rupture A, sont déterminées par un essai de traction selon la norme EN 10002-1 (2001), le prélèvement et le sens de l'essai étant définis par la norme EN 485-1 (2016).

[0019] Le facteur d'intensité de contrainte (K_Q) est déterminé selon la norme ASTM E 399 (2012). Ainsi, la proportion des éprouvettes définie au paragraphe 7.2.1 de cette norme est toujours vérifiée de même que la procédure générale définie au paragraphe 8. La norme ASTM E 399 (2012) donne aux paragraphes 9.1.3 et 9.1.4 des critères qui permettent de déterminer si K_Q est une valeur valide de K_{1C} . Ainsi, une valeur K_{1C} est toujours une valeur K_Q la réciproque n'étant pas vraie. Dans le cadre de l'invention, les critères des paragraphes 9.1.3 et 9.1.4 de la norme ASTM E399 (2012) ne sont pas toujours vérifiés, cependant pour une géométrie d'éprouvette donnée, les valeurs de K_Q présentées sont toujours comparables entre elles, la géométrie d'éprouvette permettant d'obtenir une valeur valide de K_{1C} n'étant pas toujours accessible compte tenu des contraintes liées aux dimensions des tôles ou profilés.

[0020] Sauf mention contraire, les définitions de la norme EN 12258 (2012) s'appliquent. L'épaisseur des profilés est définie selon la norme EN 2066 :2001 : la section transversale est divisée en rectangles élémentaires de dimensions A et B ; A étant toujours la plus grande dimension du rectangle élémentaire et B pouvant être considéré comme l'épaisseur du rectangle élémentaire.

[0021] On appelle ici « élément de structure » ou « élément structural » d'une construction mécanique une pièce mécanique pour laquelle les propriétés mécaniques statiques et/ou dynamiques sont particulièrement importantes pour la performance de la structure, et pour laquelle un calcul de structure est habituellement prescrit ou réalisé. Il s'agit typiquement d'éléments dont la défaillance est susceptible de mettre en danger la sécurité de ladite construction, de ses utilisateurs, de ses usagers ou d'autrui. Pour un avion, ces éléments de structure comprennent notamment les éléments qui composent le fuselage (tels que la peau de fuselage (fuselage skin en anglais), les raidisseurs ou lisses de fuselage (stringers), les cloisons étanches (bulkheads), les cadres de fuselage (circumferential frames), les ailes (tels que la peau de voilure (wing skin), les raidisseurs (stringers ou stiffeners), les nervures (ribs) et longerons (spars))

et l'empennage composé notamment de stabilisateurs horizontaux et verticaux (horizontal or vertical stabilisers), ainsi que les profilés de plancher (floor beams), les rails de sièges (seat tracks) et les portes.

[0022] Les présents inventeurs ont constaté que, de manière surprenante, pour certains alliages AlCuLiMgMnZr de densité particulièrement faible contenant moins de 0,1% en poids d'argent et une addition conjointe de cuivre, lithium, magnésium et manganèse, le choix spécifique d'une teneur particulière en zirconium, fonction de la teneur en lithium, permet d'améliorer de façon très significative la robustesse du procédé de fabrication tout en maintenant pour le produit un compromis satisfaisant entre résistance mécanique et tolérance aux dommages. Par robustesse de procédé de fabrication, on entend ici générant peu de rebuts liés en particulier à des problèmes de fentes à chaud et permettant l'utilisation d'une quantité importante d'alliage recyclé.

[0023] Le produit en alliage à base d'aluminium selon l'invention comprend, en pourcentage en poids,

Cu : 2,4-3,2 ; préférentiellement 2,5-3,0 ;
 Li : 1,6-2,3 ; préférentiellement 1,7-2,2 ;
 Mg : 0,3-0,9 ; préférentiellement 0,5-0,7 ;
 Mn : 0,2 - 0,6 ; préférentiellement 0,3-0,6 ;
 Zr : 0,13-0,16 ; préférentiellement 0,13-0,16 ; et
 tel que $Zr \geq -0,06 \cdot Li + 0,242$ ou $Zr \cdot Li \geq 0,235$;
 Zn : $< 1,0$ préférentiellement $< 0,9$;
 Ag : $< 0,15$; préférentiellement $< 0,1$;
 Fe + Si $\leq 0,20$;

optionnellement au moins un élément parmi Ti, Sc, Cr, Hf et V, la teneur dudit élément, s'il est choisi, étant :

Ti : 0,01 - 0,15 ; préférentiellement 0,01-0,05 ;
 Sc : 0,01 - 0,15, préférentiellement 0,02-0,1 ;
 Cr : 0,01 - 0,3, préférentiellement 0,02-0,1 ;
 Hf : 0,01 - 0,5 ;
 V : 0,01 - 0,3 ; préférentiellement 0,02-0,1 ;

autres éléments $\leq 0,05$ chacun et $\leq 0,15$ au total, reste aluminium

[0024] La teneur en cuivre de l'alliage selon l'invention pour laquelle à la fois le compromis de propriétés et l'amélioration de la faisabilité du procédé sont obtenus est de 2,4 à 3,2 % en poids. Dans un mode de réalisation la teneur en cuivre est de 2,5 à 3,0% en poids et préférentiellement, de 2,6 à 2,9 % en poids. Dans un autre mode de réalisation la teneur en cuivre est de 2,4 à 2,6 % en poids.

[0025] La teneur en lithium de l'alliage selon l'invention est telle qu'elle permet d'obtenir un produit ayant une densité particulièrement intéressante, notamment une densité inférieure à 2,63 g/cm³, plus particulièrement inférieure à 2,62 g/cm³ et, plus particulièrement encore, inférieure ou égale à 2,61 g/cm³. La teneur en lithium de l'alliage est ainsi supérieure à 1,6% en poids, préférentiellement supérieure à 1,7% en poids et, plus préférentiellement encore, supérieure à 1,9% en poids. Une telle teneur en lithium induit une très forte sensibilité à l'oxydation, à l'hydrogénation et à la fissuration à chaud engendrant des difficultés de coulée de l'alliage et, par conséquent, nécessite des procédés de fabrication tout à fait particuliers. La demande WO2015/086921 décrit notamment le fait que, le lithium étant particulièrement oxydable, la coulée des alliages aluminium-cuivre-lithium génère des sites d'initiation de fissure en fatigue plus nombreux que pour les alliages de type 2XXX sans lithium. Afin de remédier à ce problème, il a été proposé de réaliser la coulée dans des conditions spécifiques, notamment des conditions telles que les teneurs en hydrogène et en oxygène soient maintenues particulièrement basses et que la coulée soit de type semi-vertical utilisant un distributeur particulier. Cependant, pour les teneurs de lithium particulièrement élevées dont il est question ici, il est en outre généralement constaté des problèmes de fente à chaud ou fissuration à coeur de la forme brute lors de la coulée. Pour remédier à ce problème, il est généralement admis de réaliser la coulée à des vitesses particulièrement lentes et, par voie de conséquence, à des températures élevées pour éviter qu'en raison de son faible débit le métal liquide n'atteigne localement des températures suffisamment faibles pour induire la formation de cristaux flottants et d'intermétalliques primaires compte tenu de la forte teneur en éléments péritectiques, en particulier le Zr. Il est alors nécessaire de contrôler de façon particulièrement précise la température du bain de métal liquide lors de la coulée : plus le débit métal est faible, plus la température du métal dans le four de maintien doit être élevée, ce qui entraîne son oxydation exacerbée.

[0026] Outre un contrôle du compromis entre la température et la vitesse de coulée, il peut être remédié au problème de fissuration à chaud en affinant fortement l'alliage lors de la coulée. Il est en effet connu que le risque de fissuration à chaud est d'autant plus élevé que le grain de coulée est plus grossier. Une réduction de la taille de grains ainsi qu'un changement de la forme des grains peuvent être obtenus en ajoutant de fortes quantités d'agent affinant du grain lors

de la coulée. Les agents affinant du grain typiques sont $\text{Al}3\%\text{Ti}0.15\%\text{C}$, $\text{Al}1\%\text{Ti}0.15\%\text{C}$, $\text{Al}3\%\text{Ti}1\%\text{B}$ et $\text{Al}5\%\text{Ti}1\%\text{B}$ sous forme de fil généralement ajouté en ligne. L'addition de ces agents induit la dispersion de fines particules de borure ou de carbure dans le métal liquide qui vont servir de sites de nucléation des grains lors de la solidification. Cependant, l'ajout d'une forte quantité d'agents affinant du grain n'est pas souhaitable en particulier lorsque l'on souhaite pouvoir

maintenir un taux de recyclage élevé dans le procédé de fabrication de l'alliage. En effet, l'apport d'agents affinant du grain comprenant du titane ainsi que celui de refontes d'alliages contenant également du titane induit rapidement, au fur et à mesure des cycles de production de l'alliage, une augmentation de la teneur en titane totale de l'alliage, ce qui dégrade les propriétés de tolérance au dommage du produit corroyé et limite ainsi l'apport possible de métal recyclé dans la charge.

[0027] Les présents inventeurs ont mis en évidence, de façon tout à fait surprenante, qu'un alliage AlCuLiMgMnZr selon l'invention, ayant notamment des teneurs en Li et en Zr particulières, permettait d'améliorer la robustesse du procédé de fabrication et de limiter voire de supprimer l'apport en agent affinant du grain.

[0028] La teneur en lithium de l'alliage selon l'invention est ainsi supérieure à 1,6% en poids, préférentiellement supérieure à 1,7% en poids et, plus préférentiellement encore, supérieure à 1,9% en poids. Avantagusement la teneur en Li de l'alliage est de 1,7 à 2,3% en poids ou encore de 2,0 à 2,2% en poids. La teneur élevée en lithium exacerbe en particulier la sensibilité à l'oxydation du bain de métal liquide, favorise les problèmes de fissuration à coeur lors de la coulée ce qui nécessite de réduire la vitesse de coulée.

[0029] La teneur en zirconium est de 0,13 à 0,16% en poids ; et plus préférentiellement de 0,14 à 0,15% en poids.

[0030] Il a ainsi été mis en évidence que pour les teneurs en lithium et zirconium spécifiques précitées, il est possible de fabriquer à l'aide d'un procédé robuste un alliage selon l'invention dont la taille de grains de coulée est particulièrement avantageuse, limitant notamment les risques de fissuration à chaud lors de la coulée.

[0031] Sans pour autant en déduire une quelconque théorie, les présents inventeurs pensent que la composition d'alliage selon l'invention précisément sélectionnée permet la formation de phases cristallines cubiques Al_3Zr et $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Li})$ qui sont structurellement similaires à la phase métastable Al_3Li qui est connue pour précipiter par démixtion de la solution solide lors d'un revenu après mise en solution et trempe mais qui n'est pas censée se former à partir du liquide, la forme stable connue étant la variété tétragonale. La formation de telles phases grâce à la composition de l'alliage spécifiquement sélectionnée pourrait être à l'origine de sites de nucléation des grains lors de la solidification de la forme brute de coulée permettant ainsi la formation d'une structure granulaire extrêmement fine en présence d'une quantité classique d'agent affinant du grain ou permettant de limiter, éventuellement de supprimer, l'apport d'agent affinant du grain lors de la coulée.

[0032] Les présents inventeurs ont ainsi mis en évidence un compromis particulier entre les teneurs en zirconium et en lithium tel qu'il permet d'obtenir à la fois un compromis de propriétés satisfaisant pour le produit corroyé et d'améliorer significativement la robustesse du procédé de fabrication dudit produit en alliage AlCuLiMgMnZr , en particulier de l'étape de coulée de ce procédé. Ainsi, la teneur en zirconium de l'alliage selon l'invention est avantagusement telle que $\text{Zr} \geq -0,06 \cdot \text{Li} + 0,242$, préférentiellement telle que $\text{Zr} \geq -0,06 \cdot \text{Li} + 0,2575$. Dans un autre mode de réalisation, les teneurs en Li et Zr de l'alliage selon l'invention sont telles que $\text{Zr} \cdot \text{Li} \geq 0,235$, préférentiellement $\text{Zr} \cdot \text{Li} \geq 0,242$, plus préférentiellement $\text{Zr} \cdot \text{Li} \geq 0,275$.

[0033] La teneur en magnésium est de 0,3 à 0,9% en poids et, de manière préférée, de 0,5 à 0,7% en poids. Le magnésium, dans la composition particulière d'alliage de la présente invention, contribue à favoriser l'obtention d'un grain de coulée fin.

[0034] La teneur en manganèse est de 0,2 à 0,6% en poids, préférentiellement de 0,3 à 0,6% en poids et, plus préférentiellement encore de 0,4 à 0,5% en poids. Le manganèse permet en particulier d'atteindre un compromis de propriétés satisfaisant pour le produit corroyé.

[0035] La teneur en argent est inférieure à 0,15% en poids, préférentiellement inférieure à 0,1% en poids et, plus préférentiellement encore inférieure à 0,05% en poids. Les présents inventeurs ont constaté que le compromis avantageux entre la résistance mécanique et la tolérance aux dommages connu pour des alliages contenant typiquement environ 0,3 % en poids d'argent peut être obtenu pour des alliages ne contenant essentiellement pas d'argent avec la sélection de composition effectuée.

[0036] La teneur en zinc est inférieure à 1,0% en poids, préférentiellement inférieure à 0,9% en poids. Selon un premier mode de réalisation particulier, la teneur en zinc est comprise entre 0,1 et 0,5% en poids et de préférence entre 0,2 et 0,4 % en poids. Selon un second mode de réalisation particulier, la teneur en zinc est inférieure à 0,05% en poids.

[0037] L'alliage contient également au moins un élément pouvant contribuer au contrôle de la taille de grain choisi parmi Ti, Cr, Sc, Hf et V, la quantité de l'élément, s'il est choisi, étant de 0,01 à 0,15 % en poids, préférentiellement 0,01 à 0,05% pour Ti, de 0,01 à 0,15 % en poids, préférentiellement 0,02 à 0,1 % en poids pour Sc, de 0,01 à 0,3% en poids et préférentiellement de 0,02 à 0,1 % en poids pour Cr et V et de 0,01 à 0,5 % en poids pour Hf. Selon un mode de réalisation avantageux, on choisit le titane dans les teneurs précitées et encore plus avantagusement dans une teneur allant de 0,01 à 0,03% en poids.

[0038] Il est préférable de limiter la teneur des impuretés inévitables de l'alliage de façon à atteindre les propriétés de tolérance aux dommages les plus favorables. Les impuretés inévitables comprennent le fer et le silicium, ces impuretés

ont une teneur totale inférieure à 0,20 % en poids et de préférence respectivement une teneur inférieure à 0,08 % en poids et 0,06 % en poids pour le fer et le silicium ; les autres éléments sont des impuretés qui ont de préférence une teneur inférieure à 0,05 % en poids chacune et 0,15 % en poids au total.

[0039] Le procédé de fabrication des produits bruts de coulée selon l'invention comprend des étapes d'élaboration, de coulée et de solidification de la forme brute. Ces étapes sont suivies, pour l'élaboration des produits corroyés selon l'invention, des étapes de laminage ou extrusion et/ou forgeage, mise en solution, trempe, détensionnement et optionnellement revenu.

[0040] Dans un premier mode de réalisation des produits bruts de coulée, on élabore un bain de métal liquide, on coule une forme brute à partir dudit bain de métal liquide et on réalise une solidification de la forme brute en une billette, une plaque de laminage ou une ébauche de forge. Dans ce premier mode de réalisation, l'étape de coulée est réalisée sans ajout d'affinant du grain ou en ajoutant un affinant comprenant (i) Ti et (ii) bore, B, ou carbone, C, et tel que :

- la teneur en B provenant de l'agent affinant est inférieure à 45 ppm, préférentiellement inférieure à 20 ppm, préférentiellement inférieure à 10 ppm et, plus préférentiellement encore, inférieure à 5 ppm,
- la teneur en C est inférieure à 6 ppm, préférentiellement inférieure à 3 ppm, préférentiellement inférieure à 2 ppm et, plus préférentiellement encore, inférieure à 1 ppm.

[0041] Dans un second mode de réalisation des produits bruts de coulée, on élabore un bain de métal liquide, on coule une forme brute à partir dudit bain de métal liquide et on réalise une solidification de la forme brute en une billette, une plaque de laminage ou une ébauche de forge. Dans ce second mode de réalisation, la coulée est réalisée, pour une forme brute de coulée d'épaisseur ou de diamètre D supérieur à 150 mm à une vitesse de coulée v (en mm/min) supérieure à :

- 30 pour une forme brute de coulée type plaque,
- 9000/D pour une forme brute de coulée type billette.

[0042] Ces deux modes de réalisation peuvent avantageusement être combinés.

[0043] De préférence, la taille de grain de l'alliage AlCuLiMgMnZr selon l'invention à l'état brut de coulée, obtenu par l'un des procédés selon l'invention, est inférieure à 110 μm , préférentiellement inférieure ou égale à 105 μm et, plus préférentiellement encore inférieure à 100 μm pour des formes brutes de coulée d'épaisseur ou de diamètre supérieur à 150 mm, de préférence supérieur à 250 mm et préférentiellement encore supérieur à 300 mm. Dans un mode de réalisation en plus préféré, la taille de grain de l'alliage AlCuLiMgMnZr selon l'invention à l'état brut de coulée, obtenu par l'un des procédés selon l'invention, est inférieure ou égale à 95 μm , préférentiellement inférieure 90 μm pour des formes brutes de coulée d'épaisseur ou de diamètre supérieur à 150 mm, de préférence supérieur à 250 mm et préférentiellement encore supérieur à 300 mm.

[0044] La taille de grain de coulée est mesurée, à partir d'échantillons ont été prélevés à mi-rayon (R/2) des billettes, suivant la méthode des intercepts, conformément à la norme ASTM E112. Les produits bruts de coulée selon l'invention permettent l'élaboration de produits corroyés, c'est-à-dire de produits filés, laminés et/ou forgés. Le procédé de fabrication des produits corroyés selon l'invention comprend les étapes de laminage, extrusion et/ou forgeage, mise en solution, trempe, détensionnement et optionnellement revenu en un ou plusieurs paliers. Préférentiellement, les produits corroyés selon l'invention sont des produits filés. Le procédé de fabrication du produit filé selon l'invention comprend les étapes :

- a) homogénéisation de la billette ;
- b) déformation à chaud et optionnellement à froid de la billette en un produit filé ;
- c) mise en solution et trempe dudit produit filé ;
- d) optionnellement, traction de façon contrôlée dudit produit filé avec une déformation permanente de 1 à 15%, préférentiellement d'au moins 2% ;
- e) optionnellement, revenu à 140 - 170°C pendant 5 à 70 heures.

[0045] Les produits selon l'invention peuvent de manière avantageuse être utilisés dans des éléments de structure, en particulier d'avion. Ainsi, un objet de l'invention est un élément de structure incorporant au moins un produit selon l'invention ou un produit fabriqué à partir d'un procédé selon l'invention.

[0046] L'utilisation, d'un élément de structure incorporant au moins un produit selon l'invention ou fabriqué à partir d'un tel produit est avantageux, en particulier pour la construction aéronautique. Les produits selon l'invention sont particulièrement avantageux pour la réalisation d'éléments de structure tels que les raidisseurs de fuselage ou de voilure, les poutres de plancher et les rails de siège.

[0047] Ces aspects, ainsi que d'autres de l'invention sont expliqués plus en détails à l'aide des exemples illustratifs et non limitants suivants.

EP 3 610 048 B1

Exemple 1

[0048] Dans cet exemple, plusieurs billettes en alliage AlCuLiMgMnZr de 384 mm de diamètre ont été coulées. La coulée a été réalisée en présence de 4 kg/tonne d'ATsB, à une vitesse de 25 à 35 mm/min et une température comprise entre 675 et 700°C. La composition des alliages et leur densité sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition en % en poids et densité des alliages AlCuLiMgMnZr

Alliage	Cu	Li	Mg	Zn	Ag	Mn	Zr	Ti	Densité (g/cm ³)
AA2196	2,5-3,3	1.4-2.1	0.25-0.8	≤0.35	0.25-0.6	≤0.35	0.04-0.18	≤0.1	2.63
68	3.00	1.67	0.35	0.52	0.02	0.06	0.143	0.040	2.63
69	3.00	1.66	0.33	0.52	0.05	0.31	0.144	0.041	2.63
70	2.55	1.78	0.62	0.52	0.02	0.32	0.146	0.040	2.62
71	2.56	2.00	0.61	0.51	0.02	0.33	0.147	0.038	2.60
72	2.45	1.91	0.63	0.82	0.06	0.32	0.145	0.038	2.61
73	2.52	2.16	0.59	0.60	0.01	0.08	0.124	0.041	2.59
76	2.49	1.93	0.57	0.049	0.03	0.32	0.140	0.038	2.60
Fe + Si ≤ 0,2 % en poids, autres éléments ≤ 0,05 % en poids chacun et ≤ 0,15 % au total									

[0049] Des échantillons ont été prélevés à mi-rayon (R/2) des billettes afin de mesurer la taille des grains de coulée. La taille des grains de coulée a été mesurée suivant la méthode des intercepts, conformément à la norme ASTM E112. La taille des grains de coulée est donnée dans le tableau 2 ci-après. Les résultats sont présentés dans les figures 1 et 2.

Tableau 2 : Taille des grains de coulée des alliages AlCuLiMgMnZr

Alliage	Taille de grains (μm)
AA2196	250 à 320
68	116
69	102
70	105
71	85
72	81
73	120
76	95

Exemple 2

[0050] Dans cet exemple, des billettes en alliage AA2196 (alliage 2 et 5) dont la composition est donnée dans le tableau 3 ci-dessous, ont été homogénéisées 8h à 500 °C puis 24h à 527 °C (alliage 2) ou 8h à 520 °C (alliage 5). Des billettes en alliage 76 de l'exemple 1 ont été homogénéisées 10h à 534°C.

[0051] Après homogénéisation, les billettes ont ensuite été réchauffées à 450 °C +/- 40 °C puis filées à chaud pour obtenir des profilés W selon la figure 3 pour l'alliage 2 et Z selon la figure 4 pour les alliages 5 et 76. Les profilés ainsi obtenus ont été mis en solution à 524 °C, trempés et tractionnés avec un allongement permanent compris entre 2 et 5%. Le revenu a été effectué pendant 48h à 152 °C.

Tableau 3 : Composition en % en poids et densité d'alliage AA2196

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Zr	Li	Ag	Densité (g/cm ³)
2	0,04	0,05	2,83	0,33	0,36	0,02	0,02	0,11	1,59	0,38	2,64

EP 3 610 048 B1

(suite)

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Zr	Li	Ag	Densité (g/cm ³)
5	0.03	0.04	2,90	0.31	0.40	0.01	0.03	0.1	1,67	0,38	2,64
Autres éléments ≤ 0,05 % en poids chacun et ≤ 0,15 % au total											

[0052] Des échantillons prélevés en fin de profilé ont été testés pour déterminer leurs propriétés mécaniques statiques ainsi que leur ténacité (K_q). La localisation des prélèvements est indiquée en pointillés sur les figures 3 et 4. Les éprouvettes utilisées pour la mesure des propriétés statiques étaient de diamètre 10mm et prélevées de telle sorte que la direction de l'axe de l'éprouvette corresponde à la direction de filage (sens L). Les éprouvettes utilisées pour les mesures de ténacité étaient de type CT et avaient pour caractéristiques B=20 mm et W = 50 mm et ont été usinées de telle façon que la direction de chargement corresponde à la direction de filage et la direction de propagation soit perpendiculaire à la direction de filage et contenue dans le plan des figures 3 et 4 (configuration L-T).

[0053] Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Limite d'élasticité $R_{p0.2}$ (L) en MPa et ténacité K_q (L-T) en MPaVm

Alliage	$R_{p0.2}(L)$	K_q (L-T)
2	522	37.6
5	536	38.2
76	512	43.4

Exemple 3

[0054] Différents alliages dont la composition particulière est détaillée dans le tableau 5 ont été solidifiés sous forme de pions expérimentaux selon la norme éditée par The Aluminium Association « TP-1 / Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners » (2012). Les pions ont ainsi été obtenus par solidification de l'alliage liquide dans des louches en acier doux d'épaisseur 3 mm.

[0055] Pour ce faire, un bain de métal liquide a été réalisé dans un four de fusion, la composition du métal liquide est celle des alliages solidifiés, la solidification ultérieure étant réalisée sans l'ajout classique d'affinant de façon à mettre en évidence la contribution intrinsèque de la composition de l'alliage à la loi de germination. Les tailles de grains obtenues sont différentes de celles obtenues en coulée verticale en présence d'affinant, mais la possibilité d'auto-inoculation de l'alliage dans un certain domaine de composition peut être mise en évidence par ce test qui permet ainsi de préciser la position de la frontière du domaine d'intérêt dans le plan Zr vs Li. Au niveau de la surface étudiée détaillée ci-après, la vitesse de refroidissement est de $3,5K.s^{-1}$.

[0056] A refroidissement complet, le pion, qui a la forme d'un tronçon de cône de hauteur 65mm et dont les bases circulaires ont des rayons respectifs de 25mm et 65mm, est démoulé et découpé selon son axe. La mesure de grain est effectuée à 38 mm de la petite face.

[0057] La partie supérieure du pion ainsi découpé a été polie puis a subi une oxydation anodique avant d'être observée sous lumière polarisée. La taille de grain a été mesurée sur cette partie supérieure ainsi préparée par une méthode d'intercept selon la norme ASTM E12.

[0058] La taille de grain est présentée dans le tableau 5 et sur les Figures 5 et 6.

Tableau 5 : Composition en % en poids et densité de l'alliage AlCuLiMgMnZr utilisé

Alliage	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ti (%)	Li (%)	Zr (%)	Taille de grains (μm)
1	0.02	0.037	3.22	0.31	0.37	0.03	1.80	0.101	823
2	0.02	0.039	3.25	0.31	0.36	0.03	1.91	0.101	1017
3	0.02	0.039	3.31	0.31	0.38	0.03	2.07	0.101	913
4	0.02	0.038	3.26	0.31	0.37	0.03	1.83	0.115	927
5	0.02	0.038	3.25	0.31	0.37	0.03	1.93	0.120	799
6	0.02	0.039	3.31	0.31	0.36	0.03	2.07	0.116	698

(suite)

Alliage	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ti (%)	Li (%)	Zr (%)	Taille de grains (μm)
8	0.02	0.040	3.3	0.31	0.50	0.03	2.08	0.122	490
10	0.02	0.039	3.21	0.31	0.33	0.03	1.79	0.136	484
11	0.02	0.040	3.25	0.30	0.33	0.03	1.87	0.136	519
12	0.03	0.042	3.21	0.30	0.33	0.03	1.99	0.139	422
Fe + Si ≤ 0,2 % en poids, autres éléments ≤ 0,05 % en poids chacun et ≤ 0,15 % au total									

Revendications

1. Produit en alliage à base d'aluminium comprenant, en % en poids,

Cu : 2,4-3,2 ; préférentiellement 2,5-3,0 ;

Li : 1,6-2,3 ; préférentiellement 1,7-2,2 ;

Mg : 0,3-0,9 ; préférentiellement 0,5-0,7 ;

Mn : 0,2 - 0,6 ; préférentiellement 0,3-0,6 ;

Zr : 0,13 - 0,16 ; préférentiellement 0,13-0,15 ; et

tel que $Zr \geq -0,06 \cdot Li + 0,242$ ou $Zr \cdot Li \geq 0,235$,

Zn : ≤ 1,0 préférentiellement <0,9 ;

Ag : ≤ 0,15 ; préférentiellement <0,1 ;

Fe + Si ≤ 0,20 ;

optionnellement au moins un élément parmi Ti, Sc, Cr, Hf et V, la teneur de l'élément s'il est choisi, étant :

Ti : 0,01 - 0,15 ; préférentiellement 0,01-0,05 ;

Sc : 0,01 - 0,15, préférentiellement 0,02-0,1 ;

Cr : 0,01 - 0,3, préférentiellement 0,02-0,1 ;

Hf : 0,01 - 0,5 ;

V : 0,01 - 0,3, préférentiellement 0,02-0,1 ;

autres éléments ≤ 0,05 chacun et ≤ 0,15 au total, reste aluminium

2. Produit selon la revendication 1 dans lequel la teneur en lithium est de 2,0 à 2,2% en poids.

3. Produit selon une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel la teneur en manganèse est de 0,4 à 0,5% en poids.

4. Produit selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la teneur en zirconium est de 0,14 à 0,15% en poids.

5. Produit selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en zirconium est telle que $Zr \geq -0,06 \cdot Li + 0,2575$ ou les teneurs en zirconium et lithium sont telles que $Zr \cdot Li \geq 0,275$.

6. Produit selon une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la teneur en titane est comprise entre 0,01 et 0,03% en poids.

7. Procédé de fabrication d'un produit brut de coulée en alliage d'aluminium selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comprenant les étapes :

a) élaboration d'un bain de métal liquide ;

b) coulée d'une forme brute à partir dudit bain de métal liquide ;

c) solidification de la forme brute en une billette, une plaque de laminage ou une ébauche de forge ;

caractérisée en ce que la coulée est réalisée sans ajout d'affinant du grain ou en ajoutant un affinant comprenant (i) Ti et (ii) B ou C et tel que la teneur en B provenant de l'agent affinant est inférieure à 45 ppm, préférentiellement inférieure à 20 ppm et, plus préférentiellement encore, inférieure à 10 ppm et celle de C inférieure à 6 ppm, préférentiellement inférieure à 3 ppm et, plus préférentiellement encore, inférieure à 2 ppm.

8. Procédé de fabrication d'un produit brut de coulée en alliage d'aluminium selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comprenant les étapes :

- a) élaboration d'un bain de métal liquide ;
- b) coulée d'une forme brute à partir dudit bain de métal liquide ;
- c) solidification de la forme brute en une billette, une plaque de laminage ou une ébauche de forge ;

caractérisée en ce que la coulée est réalisée, pour une forme brute de coulée d'épaisseur E ou de diamètre D supérieur à 150 mm à une vitesse de coulée v, en mm/min, supérieure à :

- 30 pour une forme brute de coulée type plaque,
- 9000/D pour une forme brute de coulée type billette.

9. Produit brut de coulée d'épaisseur ou de diamètre supérieur à 150 mm, de préférence supérieur à 250 mm et préférentiellement encore supérieur à 300 mm, obtenu par le procédé selon la revendication 7 ou la revendication 8 **caractérisé en ce que** sa taille de grain est inférieure à 110 μm , préférentiellement inférieure ou égale à 105 μm et, plus préférentiellement encore inférieure à 90 μm .

10. Procédé de fabrication d'un produit corroyé comprenant les étapes de fabrication d'un produit brut de coulée selon les revendications 7 et 8 et des étapes de laminage ou extrusion et/ou forgeage, mise en solution, trempe, détensionnement et optionnellement revenu.

11. Procédé de fabrication selon la revendication 10 comprenant la coulée d'une billette et les étapes :

- a) homogénéisation de la billette ;
- b) extrusion de la billette en un produit filé ;
- c) mise en solution et trempe dudit produit filé ;
- d) traction de façon contrôlée dudit produit filé avec une déformation permanente de 1 à 15%, préférentiellement d'au moins 2% ;
- e) revenu dudit produit filé par chauffage à 140 à 170°C pendant 5 à 70 heures.

12. Élément de structure incorporant au moins un produit obtenu par le procédé selon la revendication 11 ou fabriqué à partir d'un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

13. Élément de structure selon la revendication 12 **caractérisé en ce qu'il** est utilisé pour la fabrication d'éléments intrados ou extrados d'aile d'avion, préférentiellement des raidisseurs, des longerons et des nervures, ou d'éléments de fuselage tels que des raidisseurs ou cadres, ou d'éléments de structure interne tels que poutres de plancher ou rails de siège.

Patentansprüche

1. Legierungsprodukt auf Aluminiumbasis, umfassend in Gew.-%,

Cu: 2,4-3,2; vorzugsweise 2,5-3,0;
 Li: 1,6-2,3; vorzugsweise 1,7-2,2;
 Mg: 0,3-0,9; vorzugsweise 0,5-0,7;
 Mn: 0,2-0,6; vorzugsweise 0,3-0,6;
 Zr: 0,13 - 0,16; vorzugsweise 0,13-0,15; und
 derart, dass $\text{Zr} \geq -0,06 \cdot \text{Li} + 0,242$ oder $\text{Zr} \cdot \text{Li} \geq 0,235$ ist,
 Zn: <1,0 vorzugsweise <0,9;
 Ag: <0,15; vorzugsweise <0,1;
 Fe + Si \leq 0,20;

EP 3 610 048 B1

optional mindestens ein Element aus Ti, Sc, Cr, Hf und V, wobei der Gehalt des Elements, falls es ausgewählt wird, wie folgt ist:

Ti: 0,01 - 0,15; vorzugsweise 0,01 - 0,05;

Sc: 0,01 - 0,15; vorzugsweise 0,02 - 0,1;

Cr: 0,01 - 0,3; vorzugsweise 0,02 - 0,1;

Hf: 0,01 - 0,5;

V: 0,01 - 0,3; vorzugsweise 0,02-0,1;

sonstige Elemente jeweils $\leq 0,05$ und insgesamt $\leq 0,15$, Rest Aluminium.

2. Produkt nach Anspruch 1, wobei der Gehalt an Lithium 2,0 bis 2,2 Gew.-% beträgt.

3. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei der Gehalt an Mangan 0,4 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

4. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Gehalt an Zirkonium 0,14 bis 0,15 Gew.-% beträgt.

5. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Gehalt an Zirkonium derart ist, dass $Zr \geq -0,06 \cdot Li + 0,2575$ ist, oder die Gehalte an Zirkonium und Lithium derart sind, dass $Zr \cdot Li \geq 0,275$ ist.

6. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gehalt an Titan zwischen 0,01 und 0,03 Gew.-% liegt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Gussrohprodukts aus Aluminiumlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend die Schritte:

a) Ausarbeiten eines Bades aus flüssigem Metall;

b) Gießen einer Rohform aus dem Bad aus flüssigem Metall;

c) Erstarren der Rohform in einen Knüppel, eine Walzplatte oder einen Gussrohling;

dadurch gekennzeichnet, dass der Guss ohne Zugeben von Kornverfeiner oder durch Beigeben eines Verfeiners durchgeführt wird, welcher (i) Ti und (ii) B oder C umfasst, und derart, dass der Gehalt an vom Verfeiner stammendem B geringer als 45 ppm, vorzugsweise geringer als 20 ppm, und noch bevorzugter geringer als 10 ppm und jener von C geringer als 6 ppm, vorzugsweise geringer als 3 ppm, und noch bevorzugter geringer als 2 ppm ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Gussrohprodukts aus Aluminiumlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend die Schritte:

a) Ausarbeiten eines Bades aus flüssigem Metall;

b) Gießen einer Rohform aus dem Bad aus flüssigem Metall;

c) Erstarren der Rohform in einen Knüppel, eine Walzplatte oder einen Gussrohling;

dadurch gekennzeichnet, dass der Guss für eine Rohgussform mit einer Dicke E oder einem Durchmesser D größer als 150 mm mit einer Gussgeschwindigkeit v, in mm/min durchgeführt wird, größer als:

- 30 für eine Rohgussform in der Art einer Platte,

- $9000/D$ für eine Rohgussform in der Art eines Knüppels.

9. Gussrohprodukt mit einer Dicke oder einem Durchmesser größer als 150 mm, vorzugsweise größer als 250 mm und noch bevorzugter größer als 300 mm, das durch das Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8 erhalten wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Korngröße kleiner als $110 \mu\text{m}$, vorzugsweise kleiner oder gleich $105 \mu\text{m}$, und noch bevorzugter kleiner als $90 \mu\text{m}$ ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Knetprodukts, umfassend die Schritte zum Herstellen eines Gussrohprodukts nach Anspruch 7 und 8, und Schritte zum Walzen oder Extrudieren und/oder Schmieden, Lösungsglühen, Härten, Spannungsarmglühen, und optional Anlassen.

11. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 10, umfassend das Gießen eines Knüppels und die Schritte:

- a) Homogenisieren des Knüppels;
- b) Extrudieren des Knüppels in ein stranggepresstes Produkt;
- c) Lösungsglühen und Abschrecken des stranggepressten Produkts;
- d) kontrolliertes Ziehen des stranggepressten Produkts mit einer dauerhaften Verformung von 1 bis 15 %, vorzugsweise mindestens 2 %;
- e) Anlassen des stranggepressten Produkts durch Erhitzen auf 140 bis 170 °C, 5 bis 70 Stunden lang.

12. Strukturelement, das mindestens ein Produkt einbezieht, das durch das Verfahren nach Anspruch 11 erhalten wird, oder aus einem Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wird.

13. Strukturelement nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zur Herstellung von Druck- oder Saugseilenelementen eines Flügels eines Flugzeugs, vorzugsweise Versteifungen, Längsträger und Rippen, oder von Rumpfelementen, wie Versteifungen oder Rahmen, oder Innenstrukturelementen, wie Bodenträgern oder Sitzschienen verwendet wird.

Claims

1. Product made of alloy containing aluminum comprising, in % by weight,

Cu: 2.4-3.2; preferably 2.5-3.0;

Li: 1.6-2.3; preferably 1.7-2.2;

Mg: 0.3-0.9; preferably 0.5-0.7;

Mn: 0.2 - 0.6; preferably 0.3-0.6;

Zr: 0.13 - 0.16; preferably 0.13-0.15; and

such that $Zr \geq -0.06 \cdot Li + 0.242$ or $Zr \cdot Li \geq 0.235$,

Zn: < 1.0 preferably <0.9;

Ag: < 0.15; preferably <0.1;

Fe + Si ≤ 0.20;

optionally at least one element out of Ti, Sc, Cr, Hf and V, the concentration of the element if it is chosen, being:

Ti: 0.01 - 0.15; preferably 0.01-0.05;

Sc: 0.01 - 0.15, preferably 0.02-0.1;

Cr: 0.01 - 0.3, preferably 0.02-0.1;

Hf: 0.01 - 0.5;

V: 0.01 - 0.3, preferably 0.02-0.1;

other elements ≤ 0.05 each and ≤ 0.15 in total, the rest aluminum

2. Product according to claim 1, wherein the concentration of lithium is from 2.0 to 2.2% by weight.

3. Product according to any one of claims 1 to 2, wherein the concentration of manganese is from 0.4 to 0.5% by weight.

4. Product according to any one of claims 1 to 3, wherein the concentration of zirconium is from 0.14 to 0.15% by weight.

5. Product according to any one of claims 1 to 4, wherein the concentration of zirconium is such that $Zr \geq -0.06 \cdot Li + 0.2575$ or the concentrations of zirconium and lithium are such that $Zr \cdot Li \geq 0.275$.

6. Product according to any one of claims 1 to 5, wherein the concentration of titanium is between 0.01 and 0.03% by weight.

7. Method for manufacturing an as-cast product made of aluminum alloy according to any one of claims 1 to 6, comprising the steps of:

a) producing a bath of liquid metal;

b) casting an unwrought product from said bath of liquid metal;

c) solidifying the unwrought product into a billet, a rolling ingot or a forging blank;

characterized in that the casting is carried out without addition of a grain refiner or while adding a refiner comprising (i) Ti and (ii) B or C and such that the concentration of B coming from the refining agent is less than 45ppm, preferably less than 20ppm and, even more preferably, less than 10ppm and that of C less than 6ppm, preferably less than 3ppm and, even more preferably, less than 2ppm.

8. Method for manufacturing an as-cast product made of aluminum alloy according to any one of claims 1 to 6, comprising the steps of:

- a) producing a bath of liquid metal;
- b) casting an unwrought product from said bath of liquid metal;
- c) solidifying the unwrought product into a billet, a rolling ingot or a forging blank;

characterized in that the casting is carried out, for an unwrought casting product having a thickness E or having a diameter D greater than 150mm at a casting speed v, in mm/min, greater than:

- 30 for an unwrought casting product of the plate type,
- 9000/D for an unwrought casting product of the billet type.

9. As-cast product having a thickness or having a diameter greater than 150mm, preferably greater than 250mm and more preferably greater than 300mm, obtained by the method according to claim 7 or claim 8, **characterized in that** its grain size is less than 110 μ m, preferably less than or equal to 105 μ m and, even more preferably less than 90 μ m.

10. Method for manufacturing a worked product comprising the steps of manufacturing an as-cast product according to claims 7 and 8 and steps of rolling or extrusion and/or forging, solution heat treatment, quenching, stress relief and optionally aging.

11. Manufacturing method according to claim 10, comprising the casting of a billet and the steps of:

- a) homogenizing of the billet;
- b) extrusion of the billet into an extruded product;
- c) solution heat treatment and quenching of said extruded product;
- d) stretching in a controlled manner of said extruded product with a permanent set of 1 to 15%, preferably of at least 2%;
- e) aging of said extruded product by heating to 140 to 170°C for 5 to 70 hours.

12. Structural element incorporating at least one product obtained by the method according to claim 11 or manufactured from a product according to any one of claims 1 to 6.

13. Structural element according to claim 12, **characterized in that** it is used for the manufacturing of airplane-wing lower-surface or upper-surface elements, preferably stiffeners, spars and ribs, or of fuselage elements such as stiffeners or frames, or elements of inner structure such as floor beams or seat rails.

Figure 1 : Taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 1 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = -0.06Li + 0.2575$ et $Zr = -0.06Li + 0.242$ sont représentées.

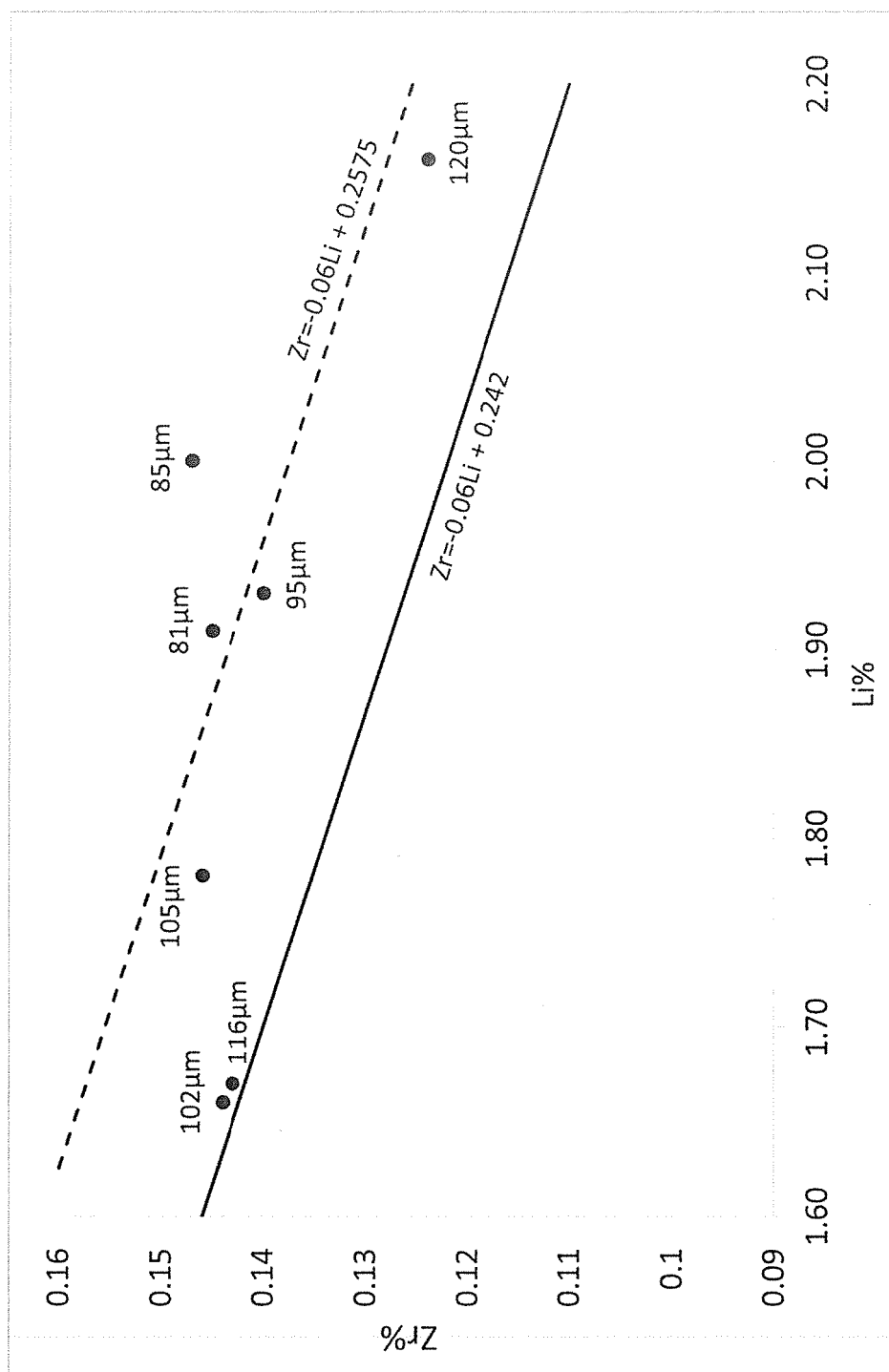


Figure 2 : Taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 1 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = 0.275/Li$ et $Zr = 0.235/Li$ sont représentées.

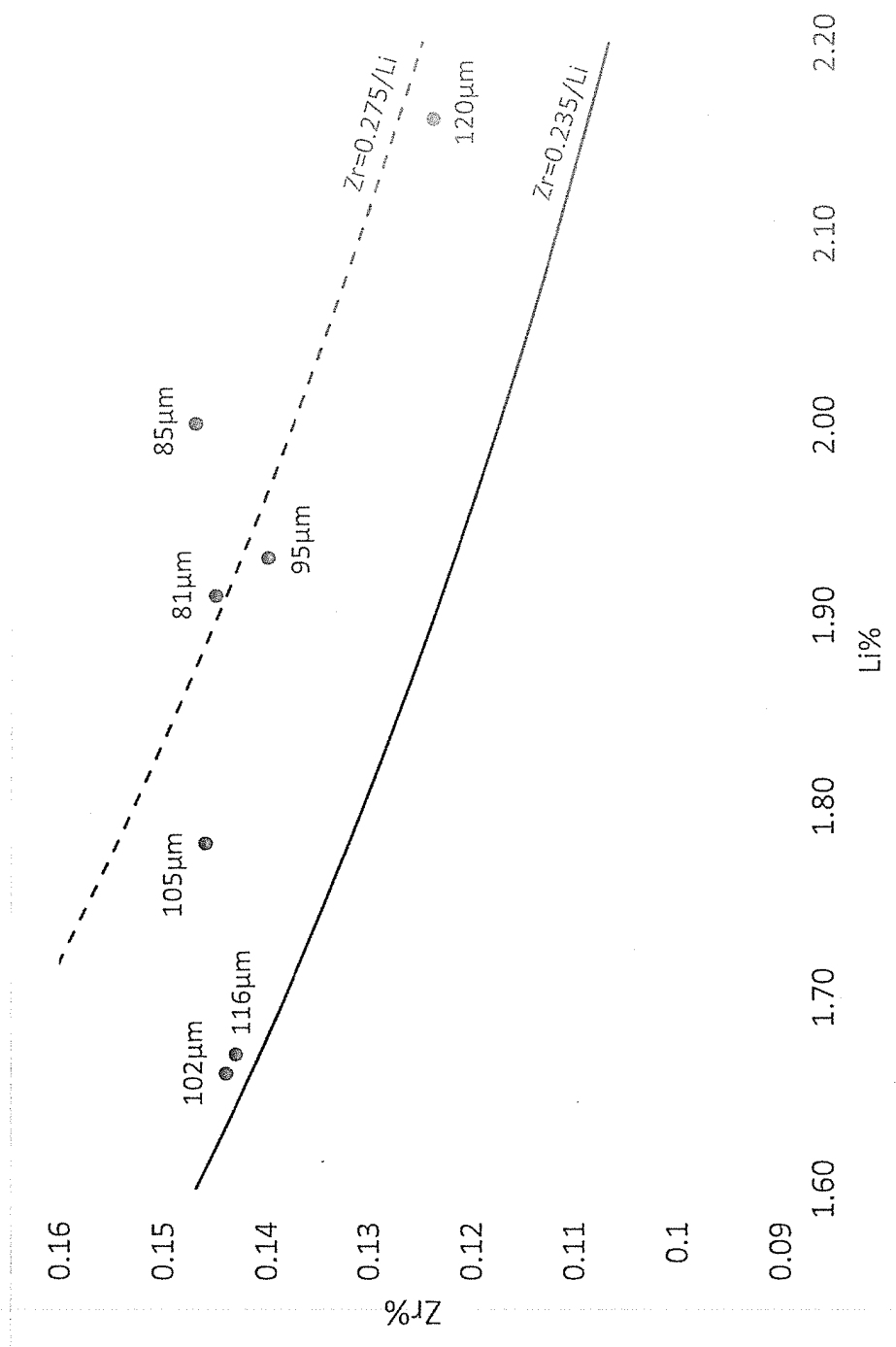


Figure 3 : Forme des profilés W de l'exemple 2

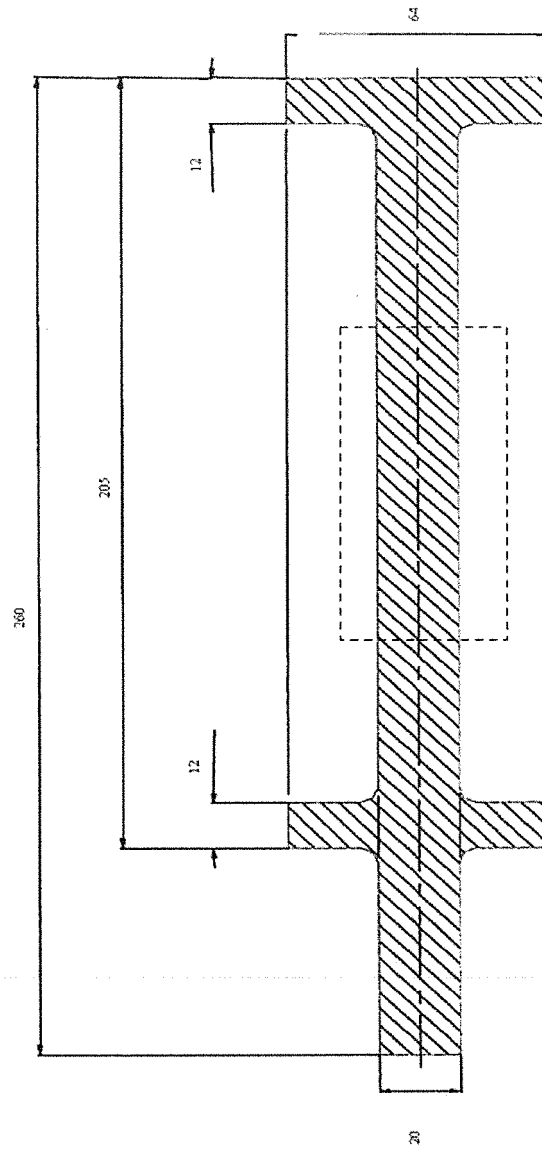


Figure 4 : Forme des profilés Z de l'exemple 2

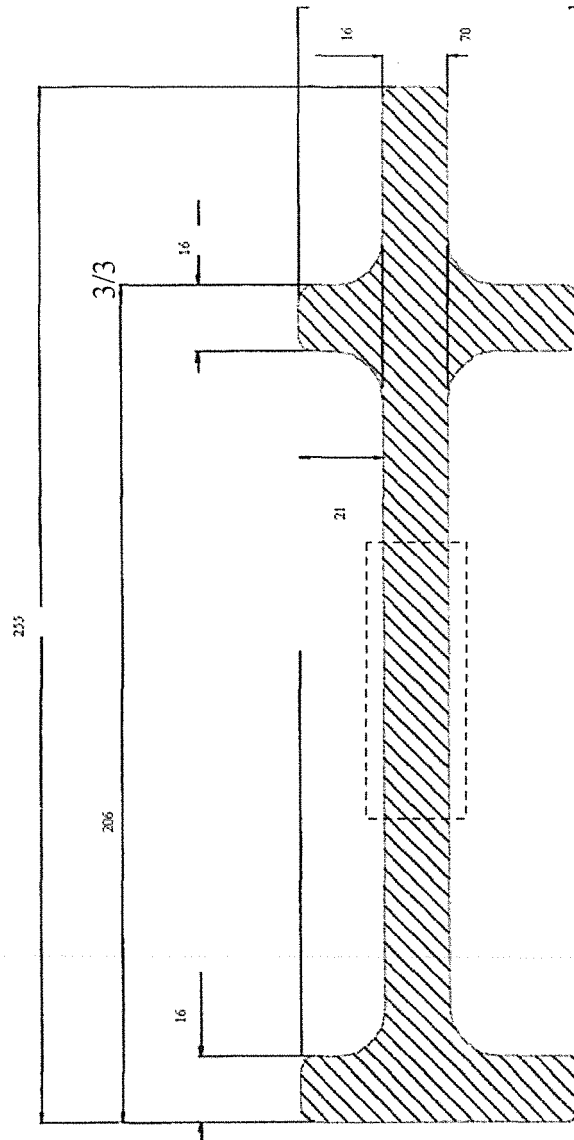


Figure 5 : Taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 3 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = -0.06Li + 0.2575$ et $Zr = -0.06Li + 0.242$ sont représentées.

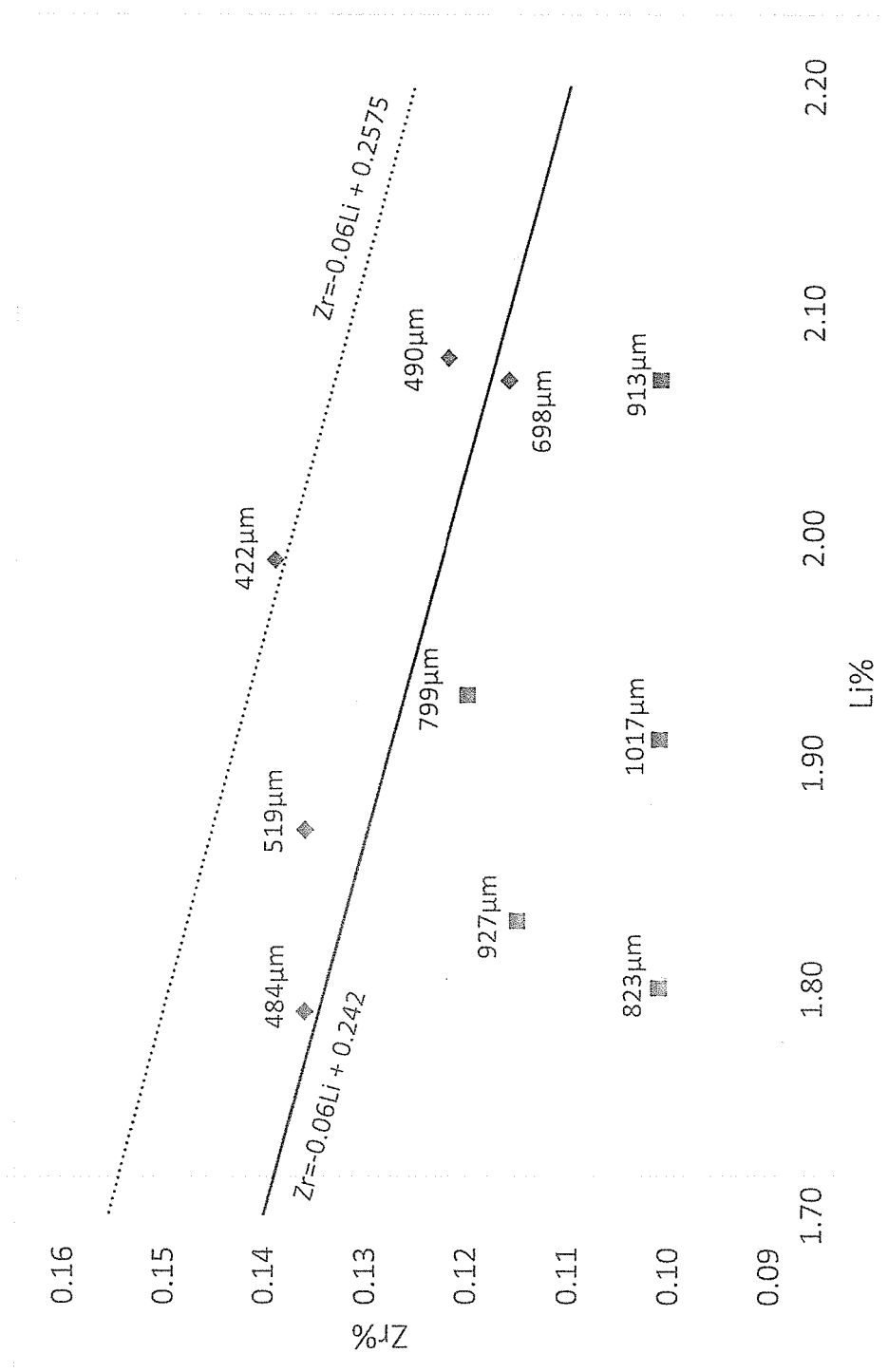
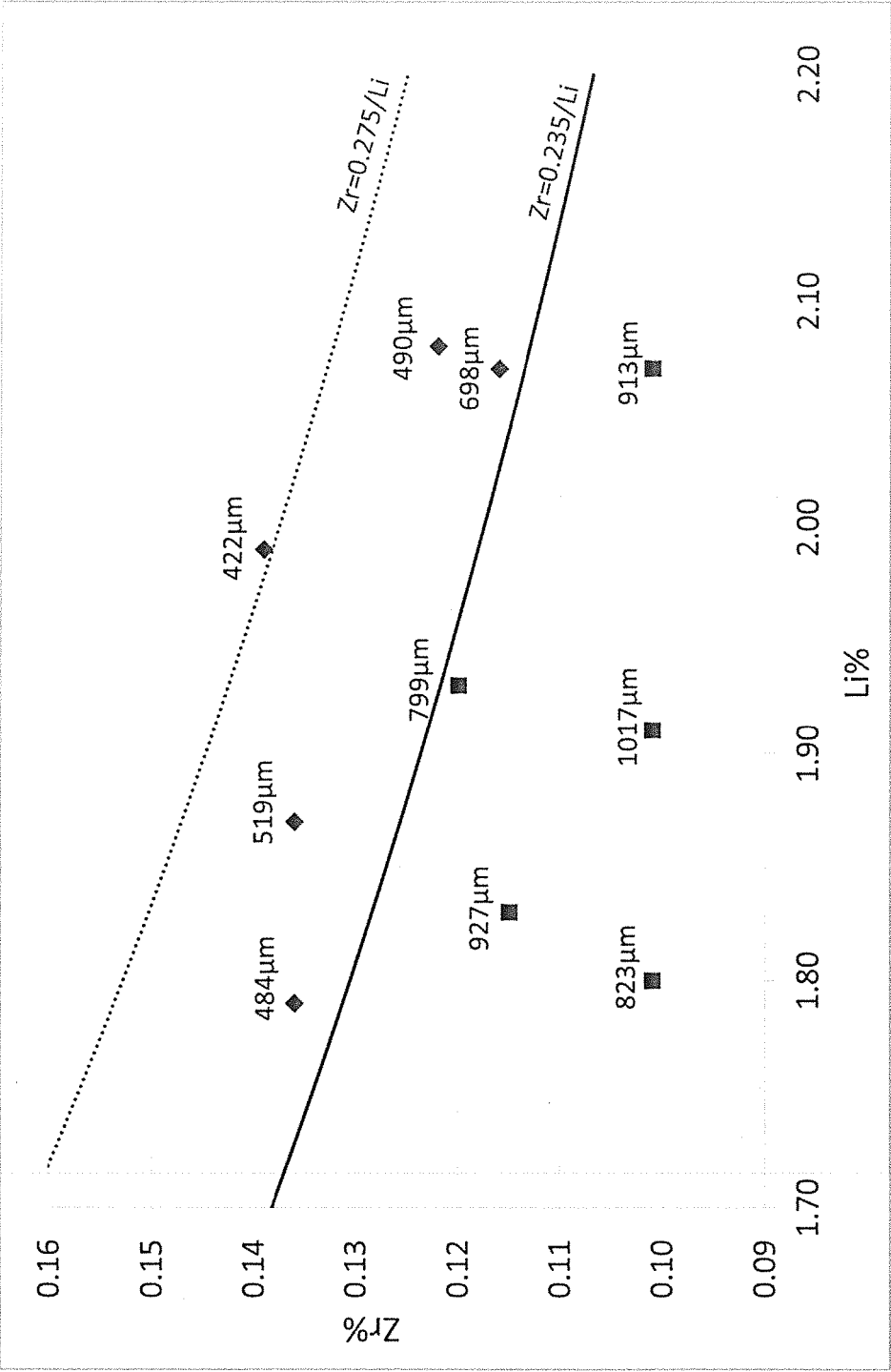


Figure 6 : Taille des grains de coulée (μm) des alliages AlCuLiMgMnZr de l'exemple 3 placée dans le diagramme Zr (% en poids) en fonction de Li (% en poids). Les équations $Zr = 0.275/Li$ et $Zr = 0.235/Li$ sont représentées.



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

- US 5032359 A [0004]
- US 5198045 A [0005]
- US 7229509 B [0006]
- WO 2007080267 A [0007]
- WO 2015086921 A [0025]

Littérature non-brevet citée dans la description

- TP-1 / Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners. 2012 [0054]