

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 septembre 2018 (13.09.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/162823 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 21/08 (2006.01) C25D 11/04 (2006.01)
C22F 1/05 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050481

(22) Date de dépôt international :
01 mars 2018 (01.03.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1751981 10 mars 2017 (10.03.2017) FR

(71) Déposant : CONSTELLIUM ISSOIRE [FR/FR] ; Rue
Yves Lamourdedieu, ZI des Listes, 63500 Issoire (FR).

(72) Inventeurs : DELGRANGE, Guillaume ; 18b, Rue Charrel, 38000 GRENOBLE (FR). CHABRIOL, Christophe ; 39, route du Bailly, 38260 CHAMPIER (FR). BERNES, Romain-Fabrice ; 4, Chemin des Chapelles, 63500 ISSOIRE (FR).

(74) Mandataire : C-TEC CONSTELLIUM TECHNOLOGY CENTER ; CS10027, Propriété Industrielle, 725, Rue Aristide Berges, 38341 Voreppe (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

(54) Title: ALUMINIUM ALLOY VACUUM CHAMBER ELEMENTS WHICH ARE STABLE AT HIGH TEMPERATURE

(54) Titre : ELEMENTS DE CHAMBRES A VIDE EN ALLIAGE D'ALUMINIUM STABLES A HAUTE TEMPERATURE

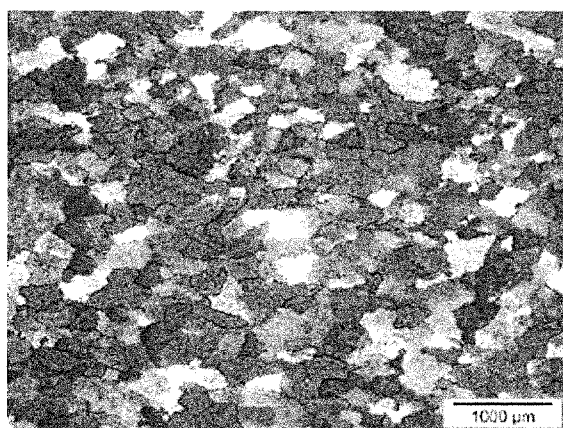


FIG 3B

(57) Abstract: The invention relates to a vacuum chamber element obtained by machining and surface treatment of sheet metal with a thickness of at least 10 mm made of aluminium alloy with the following composition, as wt%: Si: 0.4 – 0.7; Mg: 0.4 – 1.0; the ratio of Mg/Si in wt% being less than 1.8; Ti: 0.01 – 0.15, Fe 0.08 – 0.25; Cu < 0.35; Mn < 0.4; Cr: < 0.25; Zn < 0.04; other elements < 0.05 each and < 0.15 in total, the remainder being aluminium, characterised in that the grain size of said sheet metal is such that the mean linear intercept length $\bar{l}$ measured on the L/TC plane according to the ASTM E112 standard, is at least 350 μm between surface and $\frac{1}{2}$ thickness. The invention likewise relates to the method for manufacturing such a vacuum chamber element. The products according to the invention are particularly advantageous in their resistance to creeping at high temperature, while having high properties of corrosion resistance, uniformity of properties in the thickness, and machinability.

(57) Abrégé : L'invention concerne un élément de chambre à vide obtenu par usinage et traitement de surface d'une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm en alliage d'aluminium de composition, en % en poids, Si : 0,4 – 0,7; Mg : 0,4 – 1,0; le rapport en % en poids Mg/Si étant inférieur à 1,8; Ti: 0,01 – 0,15, Fe 0,08 – 0,25; Cu < 0,35; Mn < 0,4; Cr: < 0,25; Zn < 0,04; autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium, caractérisée en ce que la taille de grain de ladite tôle est telle que la longueur moyenne d'interception linéaire $\bar{l}$ mesurée dans le plan L/TC selon la norme ASTM E112, est au moins égale à 350 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur. L'invention concerne également le procédé de fabrication d'un tel élément de chambre à vide. Les produits selon l'invention sont particulièrement

[Suite sur la page suivante]

WO 2018/162823 A1

PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))*

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

avantageux en particulier en termes de résistance à la déformation par fluage à haute température, tout ayant des propriétés élevées de résistance à la corrosion, d'homogénéité des propriétés dans l'épaisseur et d'aptitude à l'usinage.

ELEMENTS DE CHAMBRES A VIDE EN ALLIAGE D'ALUMINIUM STABLES A HAUTE TEMPERATURE

Domaine de l'invention

5

L'invention concerne des produits en alliage d'aluminium destinés à être utilisés comme éléments de chambres à vide notamment pour la fabrication de circuits électroniques intégrés à base de semi-conducteurs, d'écrans d'affichage plats ainsi que de panneaux photovoltaïques et leur procédé de fabrication.

10

Etat de la technique

15

Les éléments de chambres à vide pour la fabrication de circuits électroniques intégrés à base de semi-conducteurs, d'écrans d'affichage plats ainsi que de panneaux photovoltaïques, peuvent typiquement être obtenus à partir de tôles en alliage d'aluminium.

20

Les éléments de chambre à vide sont des éléments destinés à la fabrication des structures de chambre à vide et des composants internes de chambre à vide notamment des corps de chambres à vide, des corps de vanne, des brides, des éléments de connexion, des éléments d'étanchéité, des passages, des diffuseurs, des électrodes. Ils sont notamment obtenus par usinage et traitement de surface de tôles en alliage d'aluminium.

Pour obtenir des éléments de chambre à vide satisfaisants, les tôles en alliage d'aluminium doivent présenter certaines propriétés.

25

En effet, les tôles doivent tout d'abord présenter des caractéristiques mécaniques satisfaisantes pour réaliser par usinage des pièces présentant les dimensions et la rigidité souhaitées de façon à pouvoir atteindre, sans déformation, un vide généralement du niveau au moins du vide moyen (10^{-3} - 10^{-5} Torr). Ainsi la résistance à rupture (R_m) souhaitée est généralement d'au moins 260 MPa et même davantage si possible. De plus, pour être aptes à l'usinage les tôles destinées à être usinées dans la masse doivent avoir des propriétés homogènes dans l'épaisseur et présenter une faible densité d'énergie élastique stockée provenant des contraintes résiduelles. De plus dans certaines applications les éléments de chambre à vide sont soumis à des températures élevées et il est important que leur résistance à la déformation par fluage à haute température soit importante.

30

Le niveau de porosité des tôles doit par ailleurs être suffisamment faible pour atteindre si nécessaire le haut-vide (10^{-6} - 10^{-8} Torr). De plus, les gaz utilisés dans les

chambres à vide sont fréquemment très corrosifs et de façon à éviter les risques de pollution des plaquettes de silicium ou des dispositifs à cristaux liquides par des particules ou des substances provenant des éléments de chambres à vide et/ou un remplacement fréquent de ces éléments, il est important de protéger les surfaces des éléments de chambre à vide.

- 5 L'aluminium s'avère être un matériau avantageux à ce point de vue car il est possible de réaliser un traitement de surface générant une couche d'oxyde résistante aux gaz réactifs. Ce traitement de surface comprend une étape d'anodisation et la couche d'oxyde obtenue est en général appelée couche anodique. Dans le cadre de l'invention on entend plus particulièrement par « résistance à la corrosion » la résistance de l'aluminium anodisé aux
- 10 gaz corrosifs utilisés dans les chambres à vides et aux tests correspondants. Cependant, la protection apportée par la couche anodique est affectée par de nombreux facteurs liés notamment à la microstructure de la tôle (taille et forme de grains, précipitation des phases, porosité) et il est toujours souhaitable d'améliorer ce paramètre. La résistance à la corrosion est notamment évaluée par le test dit « test de bulles » qui consiste à mesurer la durée
- 15 d'apparition de bulles d'hydrogène en surface du produit anodisé lors du contact avec une solution diluée d'acide chlorhydrique. Les durées connues dans l'état de la technique sont de l'ordre de dizaines de minutes à quelques heures.

Pour améliorer les éléments de chambre à vide on peut améliorer les tôles en aluminium et/ou le traitement de surface réalisé.

- 20 Le brevet US 6,713,188 (Applied Materials Inc.) décrit un alliage adapté à la fabrication des chambres pour fabrication de semi-conducteur de composition (en % en poids) Si : 0,4 – 0,8; Cu : 0,15-0,30; Fe : 0,001 – 0,20 ; Mn 0,001 – 0,14 ; Zn 0,001 – 0,15 ; Cr : 0,04 – 0,28 ; Ti 0,001 – 0,06 ; Mg : 0,8 – 1,2. Les pièces sont obtenues par extrusion ou usinage jusqu'à la forme désirée. La composition permet un contrôle de la taille des
- 25 particules d'impuretés ce qui améliore la performance de la couche anodique.

- Le brevet US 7,033,447 (Applied Materials Inc.) revendique un alliage adapté à la fabrication des chambres pour fabrication de semi-conducteur de composition (en % en poids) Mg : 3,5 – 4,0; Cu : 0,02 – 0,07; Mn : 0,005 – 0,015 ; Zn 0,08 – 0,16 ; Cr 0,02 – 0,07 ; Ti : 0 – 0,02 ; Si < 0,03 ; Fe < 0,03 . Les pièces sont anodisées dans une solution comprenant
- 30 10% à 20% en poids d'acide sulfurique, 0,5 à 3% en poids d'acide oxalique à une température de 7 à 21 °C. Le meilleur résultat obtenu au test de bulles est de 20 heures.

Le brevet US 6,686,053 (Kobe) revendique un alliage ayant une résistance à la corrosion améliorée, dans lequel l'oxyde anodique comprend une couche barrière et une

couche poreuse et dans lequel au moins une partie de la couche est altérée en boehmite et/ou pseudo-boehmite. Le meilleur résultat obtenu au test de bulles est de l'ordre de 10 heures.

La demande de brevet US 2009/0050485 (Kobe Steel, Ltd.) décrit un alliage de composition (en % en poids) Mg : 0,1 – 2,0 ; Si : 0,1 – 2,0 ; Mn : 0,1 – 2,0 ; Fe, Cr, et Cu ≤ 0,03, anodisé de façon à ce que la dureté de la couche d'oxyde anodique varie dans l'épaisseur. La très faible teneur en fer, chrome et cuivre entraîne un surcoût important pour le métal utilisé.

La demande de brevet US 2010/0018617 (Kobe Steel, Ltd.) décrit un alliage de composition (en % en poids) Mg : 0,1 – 2,0 ; Si : 0,1 – 2,0 ; Mn : 0,1 – 2,0 ; Fe, Cr, and Cu ≤ 0,03, l'alliage étant homogénéisé à une température de plus de 550 °C jusque 600 °C ou moins.

Les demandes de brevet US 2001/019777 et JP2001 220637 (Kobe Steel) décrivent un alliage pour chambres comprenant (en % en poids) Si : 0,1 – 2,0, Mg : 0,1 – 3,5, Cu : 0,02 – 4,0 et des impuretés, la teneur en Cr étant inférieure à 0,04 %. Ces documents divulguent en particulier des produits obtenus en réalisant avant mise en solution une étape de laminage à chaud.

La demande internationale WO2011/89337 (Constellium) décrit un procédé de fabrication de produits coulés non laminés adaptés à la fabrication d'éléments de chambre à vide de composition, en % en poids, Si : 0,5 – 1,5 ; Mg : 0,5 – 1,5 ; Fe < 0,3 ; Cu < 0,2 ; Mn < 0,8 ; Cr < 0,10 ; Ti < 0,15.

Le brevet US 6,066,392 (Kobe Steel) décrit un matériau en aluminium ayant un film d'oxydation d'anodique avec une résistance à la corrosion améliorée, dans lequel des criques ne sont pas générées même dans des cycles thermiques à haute température et dans des environnements corrosifs.

Le brevet US 6,027,629 (Kobe Steel) décrit un procédé de traitement de surface amélioré pour éléments de chambres à vide dans lequel le diamètre des pores de la couche anodique est variable dans l'épaisseur de celle-ci.

Le brevet US 7,005,194 (Kobe Steel) décrit un procédé de traitement de surface amélioré pour éléments de chambres à vide dans lequel le film anodisé est composé d'une couche poreuse et d'une couche non-poreuse dont la structure est au moins en partie de la boehmite ou de la pseudo-boehmite.

La demande de brevet WO2014/060660 (Constellium France) concerne un élément de chambre à vide obtenu par usinage et traitement de surface d'une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm en alliage d'aluminium de composition, en % en poids, Si : 0,4 – 0,7 ;

Mg : 0,4 - 0,7 ; Ti 0,01 - < 0,15, Fe < 0,25 ; Cu < 0,04 ; Mn < 0,4 ; Cr 0,01 - < 0,1 ; Zn < 0,04 ; autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium.

Ces documents ne mentionnent pas le problème d'amélioration de la résistance à la déformation par fluage à haute température.

Il existe un besoin pour des éléments de chambre à vide encore améliorés, en particulier en termes de résistance à la déformation par fluage à haute température, tout en maintenant des propriétés élevées de résistance à la corrosion, d'homogénéité des propriétés dans l'épaisseur et d'aptitude à l'usinage.

Objet de l'invention

Un premier objet de l'invention est un élément de chambre à vide obtenu par usinage et traitement de surface d'une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm en alliage d'aluminium de composition, en % en poids, Si : 0,4 – 0,7 ; Mg : 0,4 – 1,0 ; le rapport en % en poids Mg/Si étant inférieur à 1,8 ; Ti : 0,01 - 0,15, Fe 0,08 - 0,25 ; Cu < 0,35 ; Mn < 0,4 ; Cr : < 0,25 ; Zn < 0,04 ; autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium, caractérisée en ce que la taille de grain de ladite tôle est telle que la longueur moyenne d'interception linéaire $\bar{\ell}$, mesurée dans le plan L/TC mesurée selon la norme ASTM E112, est au moins égale à 350 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur.

Un second objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un élément de chambre à vide dans lequel successivement

- a. on coule une plaque de laminage en alliage d'aluminium de composition en % en poids, Si : 0,4 – 0,7 ; Mg : 0,4 – 1,0 ; le rapport en % en poids Mg/Si étant inférieur à 1,8 ; Ti : 0,01 - 0,15, Fe 0,08 - 0,25 ; Cu < 0,35 ; Mn < 0,4 ; Cr : < 0,25 ; Zn < 0,04 ; autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium,
- b. optionnellement, on homogénéise ladite plaque de laminage,
- c. on lamine ladite plaque de laminage à une température supérieure à 400 °C pour obtenir une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm,
- d. on réalise un traitement de mise en solution de ladite tôle, optionnellement précédé par une opération d'écrouissage à froid, et on la trempe,
- e. on détensionne ladite tôle ainsi mise en solution et trempée par traction contrôlée avec un allongement permanent de 1 à 5%,

- f. on réalise un revenu de la tôle ainsi tractionnée,
- g. optionnellement on réalise une déformation à froid supplémentaire d'au moins 3% et un traitement de recuit à une température d'au moins 500 °C, le traitement de recuit pouvant être réalisé avant ou après les étapes h ou i
- 5 d'usinage et de traitement de surface,
- h. on usine la tôle ainsi revenue en élément de chambre à vide,
- i. on réalise un traitement de surface de l'élément de chambre à vide ainsi obtenu comprenant de préférence une anodisation réalisée à une température comprise entre 10 et 30 °C avec une solution comprenant 100 à 300 g/l
- 10 d'acide sulfurique et 10 à 30 g/l d'acide oxalique et 5 à 30 g/l d'au moins un polyol,

ledit procédé comprenant des étapes de laminage et/ou de mise en solution et/ou de déformation à froid supplémentaire et recuit adaptées pour obtenir une taille de grain telle

15 que longueur moyenne d'interception linéaire $\bar{\ell}$, mesurée dans le plan L/TC selon la norme ASTM E112, soit au moins égale à 350 µm entre surface et ½ épaisseur.

Description des figures

20

La figure 1 montre la structure granulaire du produit A obtenu dans l'exemple 1 sur des coupes L / TC après attaque Barker.

25

La figure 2 montre la géométrie de l'éprouvette utilisée pour les tests de déformation à chaud par fluage.

La figure 3 montre la structure granulaire du produit F-1 (Figure 3A) et F-2 (Figure 3B) obtenus dans l'exemple 2 sur des coupes L / TC après attaque Barker.

30

La figure 4 montre la structure granulaire des produits G et H obtenus dans l'exemple 3 sur des coupes L / TC après attaque Barker, en surface à ¼ épaisseur et à ½ épaisseur.

La figure 5 montre le profil de contrainte dans l'épaisseur pour la direction L des produits obtenus dans l'exemple 3.

Description détaillée de l'invention

5

La désignation des alliages se fait en conformité avec les règlements de The Aluminium Association (AA), connus de l'homme du métier. Les définitions des états métallurgiques sont indiquées dans la norme européenne EN 515. Sauf mention contraire, les définitions de la norme EN12258-1 s'appliquent.

10 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 $R_{p0,2}$ et l'allongement à la rupture $A\%$, sont déterminées par un essai de traction selon la norme ISO 6892-1, le prélèvement et le sens de l'essai étant définis par la norme EN 485-1. La dureté est mesurée selon la norme EN ISO 6506.

15 Les tailles de grain sont mesurées selon la norme ASTM E112. Les tailles de grain moyennes sont mesurées dans le plan L/TC selon la méthode d'interceptes de la norme (ASTM E112-96 §16.3). La longueur moyenne d'interception linéaire est mesurée dans le sens longitudinal $\bar{\ell}_\ell(0^\circ)$ et le sens transverse $\bar{\ell}_\ell(90^\circ)$. Une valeur moyenne dans le plan

L/TC $\bar{\ell}$, nommée longueur moyenne d'interception linéaire dans le plan L/TC, est

20 calculée selon $\bar{\ell} = (\bar{\ell}_\ell(0^\circ) \cdot \bar{\ell}_\ell(90^\circ))^{1/2}$. L'indice d'anisotropie AI_ℓ est calculé selon $AI_\ell = \bar{\ell}_\ell(0^\circ) / \bar{\ell}_\ell(90^\circ)$. On calcule également la variation dans l'épaisseur de $\bar{\ell}_\ell(90^\circ)$, $\Delta \bar{\ell}_\ell(90^\circ)$ selon la formule :

$$\Delta \bar{\ell}_\ell(90^\circ) = (\max(\bar{\ell}_\ell(90^\circ) (S, \frac{1}{2} Ep, \frac{1}{4} Ep)) - \min(\bar{\ell}_\ell(90^\circ) (S, \frac{1}{2} Ep, \frac{1}{4} Ep))) / \text{moy}(\bar{\ell}_\ell(90^\circ) (S, \frac{1}{2} Ep, \frac{1}{4} Ep))$$

25 dans laquelle S : signifie Surface, $\frac{1}{2} Ep$ signifie mi-épaisseur et $\frac{1}{4} Ep$ signifie quart-épaisseur.

Par taille de grain en surface, on entend dans le cadre de la présente invention la taille de grain mesurée après un usinage permettant d'enlever 2 mm dans la direction de l'épaisseur. La tension de claquage est mesurée selon la norme EN ISO 2376 :2010.

Les présents inventeurs ont trouvé que des éléments de chambre à vide ayant des propriétés très avantageuses en terme de résistance à la déformation par fluage à haute température, tout en ayant également des propriété avantageuses termes de résistance à la corrosion, d'uniformité des propriétés et d'aptitude à l'usinage, sont obtenus pour un alliage d'aluminium de la série 6xxx spécifique dont la taille de grain est élevée et homogène dans l'épaisseur par rapport aux produits connus selon l'état de la technique. Un procédé de fabrication d'élément de chambre à vide comprenant des étapes permettant d'obtenir la taille de grain selon l'invention a également été inventé.

10 La composition des tôles en alliage d'aluminium permettant d'obtenir les éléments de chambre à vide selon l'invention est en % en poids, Si : 0,4 – 0,7 ; Mg : 0,4 – 1,0 ; le rapport en % en poids Mg/Si étant inférieur à 1,8 ; Ti : 0,01 - 0,15, Fe 0,08 - 0,25 ; Cu < 0,35 ; Mn < 0,4 ; Cr : < 0,25 ; Zn < 0,04 ; autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium.

15 Les teneurs de ces éléments permettent notamment d'obtenir, en combinaison avec la taille de grain selon l'invention, une résistance élevée à la déformation en fluage à haute température.

Le magnésium et le silicium sont les éléments majeurs d'addition dans les produits en alliage selon l'invention. Leur teneur a été choisie avec précision de façon à atteindre des propriétés mécaniques suffisantes, notamment une résistance à la rupture dans le sens TL d'au moins 260 MPa et/ou une limite d'élasticité dans le sens TL d'au moins 200 MPa et également une structure granulaire homogène dans l'épaisseur. La teneur en silicium est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids et de préférence entre 0,5% et 0,6 % en poids. La teneur en magnésium est comprise entre 0,4 et 1,0 % en poids. De préférence la teneur minimale en magnésium est de 0,5 % en poids. Préférentiellement, la teneur maximale de magnésium est 0,7% en poids et de manière préférée de 0,6 % en poids. Dans un mode de réalisation avantageux la teneur en magnésium est de 0,4 à 0,7 % en poids et de préférence de 0,5 à 0,6 % en poids. Les teneurs préférées en silicium et/ou en magnésium permettent notamment d'atteindre tant en surface qu'à mi-épaisseur, des durées d'apparition de bulles d'hydrogène au test de bulles particulièrement remarquables pour les produits selon l'invention. De plus le rapport en % en poids Mg/Si doit rester inférieur à 1,8 et de préférence inférieur à 1,5. Les présents inventeurs ont en effet constaté que si ce rapport est trop élevé, la résistance à la déformation en fluage à haute température diminue. Les présents inventeurs pensent qu'une teneur en Mg

trop élevée en solution solide pourrait affecter la résistance à la déformation en fluage à haute température.

Les présents inventeurs ont constaté que de manière surprenante une quantité trop faible de fer affecte la résistance à la déformation en fluage à haute température. Ainsi la teneur minimale de fer est 0,08 % en poids et de préférence 0,10 % en poids. Une quantité trop élevée de fer peut avoir un effet néfaste sur les propriétés de la couche d'oxyde anodique. Ainsi la teneur en fer est au plus de 0,25 % en poids et de préférence au plus de 0,20 % en poids. Dans une réalisation avantageuse de l'invention, la teneur en fer est de 0,10 à 0,20 % en poids.

L'addition d'une teneur trop élevée en cuivre peut avoir un effet défavorable sur la résistance à la déformation en fluage à haute température. La teneur en cuivre est donc inférieure à 0,35 % en poids. De plus une teneur en cuivre élevée peut dégrader les propriétés de la couche d'oxyde protectrice et/ou contaminer les produits fabriqués dans les chambres à vide. De préférence la teneur en cuivre est inférieure à 0,05 % en poids, préférentiellement inférieure à 0,02 % en poids et de manière préférée inférieure à 0,01 % en poids.

Une quantité trop élevée de titane peut également avoir un effet néfaste sur les propriétés de la couche d'oxyde anodique. Ainsi la teneur en titane est inférieure à 0,15 % en poids. Cependant l'addition d'une faible quantité de titane a un effet favorable sur la structure granulaire et son homogénéité, ainsi la teneur en titane est au moins de 0,01 % en poids. Dans une réalisation avantageuse de l'invention, la teneur en titane est de 0,01 à 0,1 % en poids et de préférence de 0,01 à 0,05 % en poids. De façon avantageuse la teneur en titane est au moins de 0,02 % en poids et préférentiellement au moins 0,03 % en poids.

Une quantité trop élevée de chrome peut également avoir un effet néfaste sur la résistance à la déformation en fluage à haute température. Ainsi la teneur en chrome est inférieure à 0,25 % en poids. Cependant l'addition d'une faible quantité de chrome peut avoir un effet favorable sur la structure granulaire, ainsi la teneur en chrome est de préférence au moins de 0,01 % en poids. Dans une réalisation avantageuse de l'invention, la teneur en chrome est de 0,01 à 0,04 % en poids et de préférence de 0,01 à 0,03 % en poids. L'addition simultanée de chrome et de titane est avantageuse car elle permet notamment d'améliorer la structure granulaire et en particulier de diminuer l'indice d'anisotropie des grains.

Le contrôle des teneurs maximales de certains autres éléments est important car ces éléments peuvent, s'ils sont présents à des teneurs supérieures à celles préconisées, dégrader les

propriétés de la couche d'oxyde anodique et/ou contaminer les produits fabriqués dans les chambres à vide. Ainsi, la teneur en manganèse est inférieure à 0,4 % en poids, de préférence inférieure à 0,04 % en poids et de manière préférée inférieure à 0,02 % en poids. La teneur en zinc est inférieure à 0,04 % en poids, de préférence inférieure à 0,02 % en poids et de manière préférée inférieure à 0,001 % en poids.

Les tôles en alliage d'aluminium selon l'invention ont une épaisseur d'au moins 10 mm. Avantageusement les tôles en alliage d'aluminium selon l'invention ont une épaisseur comprise entre 20 et 110 mm et de préférence entre 30 et 90 mm. Dans un mode de réalisation de l'invention les tôles en alliage d'aluminium selon l'invention ont une épaisseur d'au moins 50 mm et de préférence d'au moins 60 mm.

Les tôles selon l'invention ont une taille de grain telle que la longueur moyenne d'interception linéaire $\bar{\ell}$, mesurée dans le plan L/TC selon la norme ASTM E112, est au moins égale à 350 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur, et de préférence au moins égale à 400 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur, ce qui contribue à obtenir une résistance à la déformation en fluage à haute température élevée. De manière avantageuse la taille de grain est particulièrement homogène dans l'épaisseur, et la tôle est telle que la variation dans l'épaisseur de la longueur moyenne d'interception linéaire dans le plan L/TC dans le sens transverse, nommée $\bar{\ell}_{\perp(90^\circ)}$ selon la norme ASTM E112, est inférieure à 30 % et de préférence inférieure à 20%. La variation de la taille de grain est calculée en prenant la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale à $\frac{1}{2}$ épaisseur, $\frac{1}{4}$ épaisseur et surface et en divisant par la moyenne des valeurs à $\frac{1}{2}$ épaisseur, $\frac{1}{4}$ épaisseur et surface. De préférence, la longueur moyenne d'interception linéaire mesurée dans le plan L/TC selon la norme ASTM E112 dans le sens transverse $\bar{\ell}_{\perp(90^\circ)}$ est au moins égale à 200 μm et de préférence au moins égale à 230 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur.

Les tôles selon l'invention ont une résistance à la déformation en fluage à haute température élevée. Ainsi, avantageusement, la déformation en fluage sous une contrainte de 5 MPa à 420 °C est après 10 heures au plus de 0,40 % et de préférence au plus de 0,27 %.

Les tôles selon l'invention sont aptes à l'usinage. Ainsi la densité d'énergie élastique stockée W_{tot} , dont la mesure est décrite dans l'exemple 1, pour les tôles selon l'invention dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 80 mm est avantageusement inférieure à 0,2 kJ/m³.

Les éléments de chambre à vide selon l'invention sont obtenus par un procédé dans lequel

- a. on coule une plaque de laminage en alliage d'aluminium de composition selon l'invention,
- 5 b. optionnellement, on homogénéise ladite plaque de laminage,
- c. on lamine ladite plaque de laminage à une température supérieure à 400 °C pour obtenir une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm,
- d. on réalise un traitement de mise en solution de ladite tôle, optionnellement précédé par une opération d'écrouissage à froid, et on la trempe,
- 10 e. on détensionne ladite tôle ainsi mise en solution et trempée par traction contrôlée avec un allongement permanent de 1 à 5%,
- f. on réalise un revenu de la tôle ainsi tractionnée,
- g. optionnellement on réalise une déformation à froid supplémentaire d'au moins 3% et un traitement de recuit à une température d'au moins 500 °C, le
- 15 traitement de recuit pouvant être réalisé avant ou après les étapes h ou i d'usinage et de traitement de surface,
- h. on usine la tôle ainsi revenue en élément de chambre à vide,
- i. on réalise un traitement de surface de l'élément de chambre à vide ainsi obtenu comprenant de préférence une anodisation réalisée à une température
- 20 comprise entre 10 et 30 °C avec une solution comprenant 100 à 300 g/l d'acide sulfurique et 10 à 30 g/l d'acide oxalique et 5 à 30 g/l d'au moins un polyol,

le procédé comprenant des étapes de laminage et/ou de mise en solution et/ou de déformation à froid supplémentaire et recuit adaptées pour obtenir une taille de grain telle que longueur

25 moyenne d'interception linéaire $\bar{\ell}$, mesurée dans le plan L/TC selon la norme ASTM E112, soit au moins égale à 350 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur.

L'homogénéisation est avantageuse, elle est de préférence réalisée à une température comprise entre 540 °C et 600 °C. Préférentiellement la durée d'homogénéisation est d'au

30 moins 4h.

Quand une homogénéisation est réalisée, la plaque peut être refroidie après homogénéisation puis réchauffée avant le laminage à chaud ou directement laminée après homogénéisation sans refroidissement intermédiaire.

Les conditions de laminage à chaud sont importantes pour obtenir la microstructure souhaitée, notamment pour améliorer la résistance à la corrosion des produits. En particulier, la plaque de laminage est maintenue à une température supérieure à 400 °C tout au long du laminage à chaud. De manière préférée, la température du métal est au moins 450 °C lors du laminage à chaud. Les tôles selon l'invention sont laminées jusqu'à une épaisseur d'au moins 10 mm.

On réalise ensuite un traitement de mise en solution de la tôle optionnellement précédé par une opération d'écrouissage à froid, et on la trempe. La trempe peut être réalisée notamment par aspersion ou par immersion. La mise en solution est de préférence réalisée à une température comprise entre 540 °C et 600 °C. Préférentiellement la durée de mise en solution est d'au moins 15 min, la durée étant adaptée en fonction de l'épaisseur des produits.

La tôle ainsi mise en solution est ensuite détensionnée par traction contrôlée avec un allongement permanent de 1 à 5%.

Un revenu de la tôle ainsi tractionnée est ensuite réalisé. La température de revenu est avantageusement comprise entre 150 °C et 190 °C. La durée de revenu est typiquement comprise entre 5h et 30h. De préférence on réalise un revenu au pic permettant d'atteindre une limite d'élasticité maximale et/ou un état T651.

Optionnellement on réalise une déformation à froid supplémentaire d'au moins 3% et un traitement de recuit à une température d'au moins 500 °C, le traitement de recuit pouvant être réalisé avant ou après les étapes d'usinage ou de traitement de surface.

Pour obtenir une taille de grain selon l'invention les étapes de laminage et/ou de mise en solution et/ou de déformation à froid supplémentaire et recuit sont adaptées.

Dans un premier mode de réalisation, la température de laminage est maintenue à une température supérieure à 500 °C et de préférence supérieure à 525 °C pendant toute les étapes de laminage. Avantageusement dans ce premier mode de réalisation, le logarithme népérien du paramètre de Zener-Hollomon Z défini par l'équation (1), $\ln Z$, est compris entre 21 et 25 et de préférence entre 21,5 et 24,5 pour la majorité des passes et de préférence pour l'ensemble des passes réalisées lors du laminage à chaud.

$$Z = \dot{\epsilon} e^{Q/(RT)} \quad (1)$$

où $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation moyenne dans l'épaisseur exprimée en s^{-1} , Q est l'énergie d'activation de 156 kJ/mol, R est la constante des gaz parfaits $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T est la température de laminage exprimée en Kelvin.

Dans ce premier mode de réalisation la dernière passe de laminage est avantageusement telle que L/H est au moins 0,6 où H est l'épaisseur en entrée de laminoir et L est la longueur de contact dans le laminoir.

- 5 Dans un second mode de réalisation, la durée et/ou la température de mise en solution sont modifiées par rapport à la durée et/ou la température de mise en solution nécessaire pour mettre en solution les éléments d'alliage, de façon à obtenir un grossissement des grains. Typiquement, la durée utilisée est au moins le double et/ou la température est supérieure d'au moins 10°C par rapport à la durée et/ou la température de mise en solution nécessaire pour mettre en solution les éléments d'alliage.

10

Dans un troisième mode de réalisation, la mise en solution est précédée par une opération d'écrouissage à froid par laminage ou traction avec une déformation d'au moins 4% et de préférence d'au moins 7 %.

- 15 Dans un quatrième mode de réalisation on réalise une déformation à froid supplémentaire d'au moins 3% après l'étape de revenu et un traitement de recuit à une température d'au moins 500 °C, et de préférence d'au moins 525°C, le traitement de recuit pouvant être réalisé avant ou après les étapes d'usinage ou de traitement de surface.

20 Les quatre modes de réalisation peuvent être combinés pour obtenir la taille de grain selon l'invention.

Un élément de chambre à vide est obtenu par usinage et traitement de surface d'une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm selon l'invention.

Le traitement de surface comprend de préférence un traitement d'anodisation pour obtenir une couche anodique dont l'épaisseur est typiquement comprise entre 20 et 80 µm.

- 25 Le traitement de surface comprend de préférence avant anodisation un dégraissage et/ou un décapage avec des produits connus, typiquement des produits alcalins. Le dégraissage et/ou décapage peut comprendre une opération de neutralisation notamment en cas de décapage alcalin, typiquement avec un produit acide tel que l'acide nitrique, et/ou au moins une étape de rinçage.

- 30 L'anodisation est réalisée à l'aide d'une solution acide. Il est avantageux que le traitement de surface comprenne après anodisation une hydratation (aussi appelée « colmatage ») de la couche anodique ainsi obtenue.

Dans un mode de réalisation avantageux, on anodise à une température comprise entre 10 et 30 °C avec une solution comprenant 100 à 300 g/l d'acide sulfurique et 10 à 30 g/l d'acide

oxalique et 5 à 30 g/l d'au moins un polyol et avantageusement on hydrate le produit ainsi anodisé dans de l'eau déionisée à une température d'au moins 98 °C préférentiellement pendant une durée d'au moins environ 1h. Ces conditions d'anodisation avantageuses permettent d'atteindre tant en surface qu'à mi-épaisseur, des durées d'apparition de bulles d'hydrogène au test de bulles particulièrement remarquables, notamment pour les produits préférés selon l'invention dont la teneur en Mg est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids, la teneur en Si est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids et la teneur en Cu est inférieure à 0,05 % en poids pour lesquels les durées au test de bulles sont de préférence au moins 750 min.

Préférentiellement, la solution aqueuse utilisée pour l'anodisation de ce traitement de surface avantageux ne contient pas de sel de titane. La présence d'au moins un polyol dans la solution d'anodisation contribue également à l'amélioration de la résistance à la corrosion des couches anodiques. L'éthylène glycol, le propylène glycol ou de préférence le glycérol sont des polyols avantageux. L'anodisation est de préférence réalisée avec une densité de courant comprise entre 1 et 5 A/dm². La durée d'anodisation est déterminée de façon à atteindre l'épaisseur de couche anodique recherchée.

Après anodisation, il est avantageux de réaliser une étape d'hydratation (aussi appelée colmatage) de la couche anodique. De préférence l'hydratation est réalisée dans de l'eau déionisée à une température d'au moins 98 °C préférentiellement pendant une durée d'au moins environ 1 h. Les présents inventeurs ont observé qu'il est particulièrement avantageux de réaliser l'hydratation postérieure à l'anodisation en deux étapes dans de l'eau déionisée, une première étape d'une durée d'au moins 10 min à une température de 20 à 70 °C et une seconde étape d'une durée d'au moins environ 1 h à une température d'au moins 98 °C. Avantageusement un additif antipoudrant dérivé de triazine tel que le Anodal-SH1® est ajouté à l'eau déionisée utilisée pour la deuxième étape de l'hydratation.

Les éléments de chambre à vide traités avec le procédé de traitement de surface avantageux et obtenus à partir de tôles dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 80 mm atteignent aisément à mi-épaisseur une durée d'apparition de bulles d'hydrogène dans une solution d'acide chlorhydrique 5% (« test de bulles ») d'au moins environ 400 min et de préférence d'au moins 750 min et même d'au moins environ 900 min, au moins pour la partie correspondant à la surface de la tôle. Les éléments de chambres à vide obtenus à partir d'une tôle en alliage selon l'invention dont l'épaisseur est comprise entre 60 et 80 mm et avec le procédé de traitement de surface avantageux peuvent atteindre en surface de la tôle une durée

d'apparition de bulles d'hydrogène dans une solution d'acide chlorhydrique 5% d'au moins 500 min et de préférence d'au moins 900 min à mi-épaisseur.

Les produits préférés selon l'invention dont la teneur en Mg est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids, la teneur en Si est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids et la teneur en Cu est inférieure à 0,05 % en poids atteignent à mi-épaisseur une durée d'apparition de bulles d'hydrogène dans une solution d'acide chlorhydrique 5% (« test de bulles ») d'au moins d'au moins 750 min et une déformation en fluage sous une contrainte de 5 MPa à 420 °C est après 10 heures au plus de 0,27 %.

10

L'utilisation des éléments de chambre à vide selon l'invention dans des chambres à vide est particulièrement avantageuse car leur propriétés sont très homogènes et de plus, notamment pour les éléments anodisés avec le procédé de traitement de surface avantageux, la résistance à la corrosion est élevée ce qui permet d'éviter la pollution des produits fabriqués dans les chambres tels que par exemple que les microprocesseurs ou les dalles pour écrans plats.

15

Exemples

20 Exemple 1

Dans cet exemple des tôles en alliage 6xxx d'épaisseur 16 mm ont été préparées.

Des plaques dont la composition est donnée dans le Tableau 1 ont été coulées.

25 Tableau 1 – composition des alliages (% en poids)

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Mg/Si
A (Invention)	0,6	0,23	0,30	0,12	1,0	0,20	0,06	1,7
B (Référence)	0,6	0,23	0,29	0,12	1,2	0,20	0,07	2,0
C (Référence)	0,4	0,24	0,29	0,12	1,0	0,19	0,06	2,5
D (Référence)	0,6	0,07	0,29	0,12	1,0	0,20	0,06	1,7
E (Référence)	0,6	0,06	0,29	< 0,01	1,0	0,30	0,06	1,7

Les plaques ont été homogénéisées à une température de 560°C pendant 2 heures, laminées à chaud jusqu'à une épaisseur de 16 mm à une température d'au moins 400 °C. Les tôles ainsi obtenues ont été mises en solution pendant 2 heures à une température de 575 °C (A,

D, E), 545°C (C) ou 570 °C (B) adaptée à leur composition, trempées et tractionnées. Les tôles obtenues ont subi un revenu adapté pour atteindre un état T651. La durée et la température de la mise en solution étaient destinées à obtenir une taille de grain telle que la longueur moyenne d'interception linéaire dans le plan L/TC mesurée selon la norme ASTM

5 E112, nommée $\bar{\ell}$, soit au moins égale à 350 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur. La micrographie obtenue pour la tôle A, représentative de l'ensemble des tôles, est présentée sur la Figure 1.

10 La résistance à la déformation par fluage à haute température a été évaluée sur des éprouvettes telles que décrites à la Figure 2, à la température de 420 °C sous une contrainte de 5 MPa. La déformation après 10 heures est fournie dans le tableau 2

Tableau 2 – Déformation après 10 h de test de fluage à 420 °C sous une contrainte de 5 MPa.

Alliage	Déformation (%)
A (Invention)	0,15
B (Référence)	0,29
C (Référence)	0,45
D (Référence)	0,46
E (Référence)	0,61

15 La tôle A a subi un usinage et un traitement de surface. Dans le traitement de surface le produit est dégraissé, décapé à l'aide d'une solution alcaline, puis neutralisé avec une solution d'acide nitrique avant de subir une anodisation à une température d'environ 20 °C dans un bain sulfo-oxalique (acide sulfurique 160 g/l + acide oxalique 20g/l + 15 g/l de glycérol). Après anodisation, un traitement d'hydratation de la couche anodique est réalisé

20 en deux étapes : 20 min à 50 °C dans de l'eau déionisée puis environ 80 min dans de l'eau déionisée à ébullition en présence d'un additif antipoudrant dérivé de triazine le Anodal-SH1®. La couche anodique obtenue avait une épaisseur d'environ 50 μm .

La couche anodique obtenue a été caractérisée par les tests suivants.

25 La tension de claquage caractérise la tension à laquelle un premier courant électrique traverse la couche anodique. La méthode de mesure est décrite dans la norme EN ISO 2376:2010. La valeur obtenue était de 2,6 kV.

Le « test de bulles » est un test de corrosion qui permet de caractériser la qualité de la couche anodique en mesurant la durée d'apparition des premières bulles dans une solution d'acide chlorhydrique. Une surface plane de 20 mm de diamètre de l'échantillon est mise en contact à température ambiante, avec une solution à 5% en masse d'HCl. La durée caractéristique est la durée à partir de laquelle un flux continu de bulles de gaz provenant d'au moins un point discret de la surface de l'aluminium anodisé est visible. Le résultat obtenu était de 450 minutes.

Exemple 2

Dans cet exemple des tôles en alliage de composition telle qu'indiquée dans le Tableau 3 et d'épaisseur 280 mm ont été préparées par homogénéisation et laminage à chaud à une température supérieure à 400 °C.

Tableau 3 – composition de l'alliage (% en poids)

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Mg/Si
F	0.56	0.13	0.011	0.016	0.54	0.021	0.018	1

Une tôle F-1 a ensuite subi une traction de 8% tandis que l'autre F-2 ne recevait pas ce traitement. Les tôles ainsi obtenues ont été mises en solution pendant 6 heures à une température de 500 °C trempées et tractionnées. Les tôles obtenues ont subi un revenu adapté pour atteindre un état T651.

La structure granulaire des différents produits obtenus a été observée à mi-épaisseur sur des coupes L / TC par microscopie optique après attaque Barker. Les micrographies sont présentées sur la Figure 3A (tôle F1) et 3B (tôle F-2).

Les tailles de grains mesurées dans le plan L – TC sont présentées dans le tableau 4

Tableau 4 – taille de grain dans le plan L - TC (µm)

Alliage	Position	$\bar{\ell}_{\perp}(90^{\circ})$ µm	$\bar{\ell}_{\parallel}(0^{\circ})$ µm	$\bar{\ell}$ µm	$AI_{\perp}$ (L/TC)
F1	½ épaisseur	435	567	497	1,3
F2	½ épaisseur	223	359	283	1,6

La résistance à la déformation par fluage à haute température a été évaluée sur des éprouvettes telles que décrites à la Figure 2, à la température de 420 °C sous une contrainte de 5 MPa. La déformation après 10 heures est fournie dans le tableau 5.

5

Tableau 5 – Déformation après 10 h de test de fluage à 420 °C sous une contrainte de 5 MPa.

Alliage	Déformation (%)
F-1 (Invention)	0,08%
F-2 (Référence)	0,7%

Exemple 3

10

Dans cet exemple des tôles en alliage 6xxx d'épaisseur 64 mm ont été préparées.

Des plaques dont la composition est donnée dans le Tableau 6 ont été coulées.

Tableau 6 – composition des alliages (% en poids)

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Mg/Si
G	0,6	0,14	< 0,01	< 0,01	0,6	0,02	0,04	1.0
H	0,5	0,13	< 0,01	< 0,01	0,5	0,04	0,03	1.0

15

Les plaques ont été homogénéisées à une température de 595°C pendant 12 heures.

La plaque G a été laminée à chaud jusqu'à une épaisseur de 64 mm à une température d'au moins 530 °C et en maintenant le paramètre de Zener – Hollomon pour chaque passe de laminage tel que $\ln Z$ soit compris entre 22 et 24,5.

20 La plaque H a été laminée à chaud jusqu'à une épaisseur de 64 mm à une température d'au comprise entre 480 et 500 °C, le paramètre de Zener – Hollomon étant tel que $\ln Z$ était supérieur à 26 pour la majorité des passes de laminage.

Les tôles ainsi obtenues ont été mises en solution pendant 4 heures à une température de 535 °C et tractionnées de 3%. Les tôles obtenues ont subi un revenu adapté pour atteindre un

25 état T651.

Les propriétés mécaniques dans la direction TL ont été mesurées à quart-épaisseur et sont rapportées dans le Tableau 7

Tableau 7 – propriétés mécaniques à quart-épaisseur dans la direction TL

Alliage	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A(%)
G	268	289	7,2
H	>220	>260	>5

La résistance à la déformation par fluage à haute température a été évaluée sur des épreuves telles que décrites à la Figure 2, à la température de 420 °C sous une contrainte de 5 MPa. La déformation après 10 heures est fournie dans le tableau 8.

Tableau 8 – Déformation après 10 h de test de fluage à 420 °C sous une contrainte de 5 MPa.

Alliage	Déformation (%)
G	0.26%
H	2.5%

La structure granulaire des différents produits obtenus a été observée sur des coupes L / TC par microscopie optique après attaque Barker, en surface à quart et mi-épaisseur. Les micrographies sont présentées sur la Figure 4.

Les tailles de grain moyennes mesurées dans le plan L/TC selon la méthode d'interceptes de la norme (ASTM E112-96 §16.3) sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9 – taille de grain dans le plan L - TC (µm)

Alliage	Position	$\bar{\ell}_{\ell(90^\circ)}$ µm	$\bar{\ell}_{\ell(0^\circ)}$ µm	$\bar{\ell}$ µm	AI_{ℓ} (L/TC)	$\Delta \bar{\ell}_{\ell(90^\circ)}$
G	Surface	246	770	435	3,1	14%
	¼ épaisseur	264	682	424	2,6	
	½ épaisseur	284	732	456	2,6	
H	Surface	185	364	259	2,0	31%
	¼ épaisseur	226	688	394	3,0	
	½ épaisseur	254	738	433	2,9	

On constate que le produit G selon l'invention présente une taille de grain plus élevée que le produit H et également plus homogène dans l'épaisseur.

Les contraintes résiduelles dans l'épaisseur ont été évaluées en utilisant la méthode d'usinage étape par étape de barreaux rectangulaires prélevés en pleine épaisseur dans les directions L et TL, décrite par exemple dans la publication "Development of New Alloy for Distortion Free Machined Aluminum Aircraft Components", F.Heymes, B.Commet, B.Dubost, P.Lassince, P.Lequeu, GM.Raynaud, in 1st International Non-Ferrous Processing & Technology Conference, 10-12 March 1997 – Adams's Mark Hotel, St Louis, Missouri.

Cette méthode s'applique principalement aux plaques dont la longueur et la largeur sont notablement plus élevées que l'épaisseur et pour lesquelles l'état de contrainte résiduelle peut être raisonnablement considéré comme étant biaxial avec ses deux composantes principales dans les directions L et T (i.e. pas de contrainte résiduelle dans la direction S) et tel que le niveau de contraintes résiduelles varie seulement dans le sens S. Cette méthode est basée sur la mesure de la déformation de deux barres rectangulaires de pleine épaisseur qui sont découpées dans la plaque le long des directions L et TL. Ces barres sont usinées vers le bas dans la direction S étape par étape, et à chaque étape la flèche est mesurée, ainsi que l'épaisseur de la barre usinée.

La largeur de la barre était de 30 mm. La barre doit être suffisamment longue pour éviter tout effet de bord sur les mesures. Une longueur de 400 mm a été utilisée.

Les mesures sont effectuées après chaque passe d'usinage.

Après chaque passe d'usinage, la barre est retirée de l'étau, et un temps de stabilisation est observé avant que la mesure de déformation soit réalisée, de manière à obtenir une température homogène dans la barre après usinage.

À chaque étape i , l'épaisseur $h(i)$ de chaque barre et la flèche $f(i)$ de chaque barre sont collectées.

Ces données permettent de calculer le profil de contraintes résiduelles dans la barre, correspondant à la contrainte $\sigma(i)_L$ et à la contrainte $\sigma(i)_{LT}$ sous la forme d'une moyenne dans la couche enlevée lors du i étape, données par les formules suivantes, dans lesquelles E est le module d'Young, lf est la longueur entre les appuis utilisée pour la mesure de flèche et ν est le coefficient de Poisson :

de $i = 1$ à $N-1$

$$u(i)_L = -E \frac{4}{3} \frac{E}{lf^2} [f(i+1)_L - f(i)_L] \frac{h^3(i+1)}{h(i)(h(i) - (h(i+1)))} - S(i)_L$$

$$S(i)_L = \frac{4E}{lf^2} \sum_{k=1}^{i-1} [f(k+1)_L - f(k)_L] \left[- (h(i) + (h(i+1))) + \frac{h(k+1)(3h(k) - h(k+1))}{3h(k)} \right]$$

$$\sigma(i)_L = \frac{u(i)_L + \nu u(i)_{LT}}{1 - \nu^2}$$

$$5 \quad \sigma(i)_{LT} = \frac{u(i)_{LT} + \nu u(i)_L}{1 - \nu^2}$$

Enfin, la densité d'énergie élastique stockée dans la barre W_{tot} peut être calculée à partir des valeurs de contraintes résiduelles à l'aide des formules suivantes:

$$W_{tot} = W_L + W_{LT}$$

10 avec

$$W_L (kJ / m^3) = \frac{500}{Eth} \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_L(i) [\sigma_L(i) - \nu \sigma_{LT}(i)] dh(i)$$

$$W_{LT} (kJ / m^3) = \frac{500}{Eth} \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_{LT}(i) [\sigma_{LT}(i) - \nu \sigma_L(i)] dh(i)$$

15 Le profil de contrainte dans l'épaisseur pour la direction L est donné dans la figure 5.

L'énergie totale mesurée W_{tot} était de 0,18 kJ/m³ pour l'échantillon G et de 0,17 kJ/m³ pour l'échantillon H.

20 Les produits ont subi un usinage et un traitement de surface. Dans le traitement de surface le produit est dégraissé, décapé à l'aide d'une solution alcaline, puis neutralisé avec une solution d'acide nitrique avant de subir une anodisation à une température d'environ 20 °C dans un bain sulfo-oxalique (acide sulfurique 160 g/l + acide oxalique 20g/l + 15 g/l de glycérol). Après anodisation, un traitement d'hydratation de la couche anodique est réalisé en deux étapes : 20 min à 50 °C dans de l'eau déionisée puis environ 80 min dans de l'eau

25 déionisée à ébullition en présence d'un additif antipoudrant dérivé de triazine le Anodal-SH1®. La couche anodique obtenue avait une épaisseur d'environ 50 µm.

Les couches anodiques ont été caractérisées par les tests suivants.

La tension de claquage caractérise la tension à laquelle un premier courant électrique traverse la couche anodique. La méthode de mesure est décrite dans la norme EN ISO 2376:2010. Les valeurs sont indiquées en valeur absolue après mesure en courant continu (DC).

- 5 Le « test de bulles » est un test de corrosion qui permet de caractériser la qualité de la couche anodique en mesurant la durée d'apparition des premières bulles dans une solution d'acide chlorhydrique. Une surface plane de 20 mm de diamètre de l'échantillon est mise en contact à température ambiante, avec une solution à 5% en masse d'HCl. La durée caractéristique est la durée à partir de laquelle un flux continu de bulles de gaz provenant d'au moins un
- 10 point discret de la surface de l'aluminium anodisé est visible.

Les résultats mesurés en surface et à mi-épaisseur sont présentés dans le tableau 10.

15

Tableau 10 – caractérisation des produits après anodisation

Position	Produit	Test de bulles (min)	Tension de claquage (KV)
Surface	G	1020	2,0
	H	1380	2,6
$\frac{1}{4}$ épaisseur	G	> 1440	2,0
	H	> 1500	3,3
$\frac{1}{2}$ épaisseur	G	900	2,0
	H	1320	2,8

Le produit selon l'invention présente d'excellentes propriétés après traitement de surface.

20

Revendications

1. Elément de chambre à vide obtenu par usinage et traitement de surface d'une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm en alliage d'aluminium de composition, en % en poids,
 - Si : 0,4 – 0,7 ; Mg : 0,4 – 1,0 ; le rapport en % en poids Mg/Si étant inférieur à 1,8 ; Ti : 0,01 – 0,15, Fe 0,08 – 0,25 ; Cu < 0,35 ; Mn < 0,4 ; Cr : < 0,25 ; Zn < 0,04 ; autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium, caractérisée en ce que la taille de grain de ladite tôle est telle que la longueur moyenne d'interception linéaire $\bar{\ell}$, mesurée dans le plan L/TC selon la norme ASTM E112, est au moins égale à 350 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur.
2. Elément selon la revendication 1 caractérisée en ce que la taille de grain de ladite tôle est telle que la variation dans l'épaisseur de la longueur moyenne d'interception linéaire dans le plan L/TC dans le sens transverse, nommée $\bar{\ell}_{\perp(90^\circ)}$ selon la norme ASTM E112, est inférieure à 30 % et de préférence inférieure à 20%.
3. Elément selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel la déformation par fluage à la température de 420 °C sous une contrainte de 5 MPa est après 10 heures au plus de 0,40 % et de préférence au plus de 0,27%.
4. Elément selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la teneur en magnésium est de 0,4 à 0,7 % en poids et de préférence de 0,5 à 0,6 % en poids.
5. Elément selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la teneur en cuivre est inférieure à 0,05 % en poids, préférentiellement inférieure à 0,02 % en poids et de préférence inférieure à 0,01 % en poids.
6. Elément selon une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel ladite tôle est telle que son épaisseur est comprise entre 20 et 80 mm et sa densité d'énergie élastique stockée W_{tot} est inférieure à 0,2 kJ/m³.
7. Elément selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel ledit traitement de surface comprend une anodisation réalisée à une température comprise entre 10 et 30 °C

avec une solution comprenant 100 à 300 g/l d'acide sulfurique et 10 à 30 g/l d'acide oxalique et 5 à 30 g/l d'au moins un polyol et dans lequel ladite tôle est telle que son épaisseur est comprise entre 20 et 80 mm qu'elle présente à mi-épaisseur une durée d'apparition de bulles d'hydrogène dans une solution d'acide chlorhydrique 5% supérieure à 400 min et de préférence dans lequel ladite tôle est telle que son épaisseur est supérieure à 60 mm et présente en surface une durée d'apparition de bulles d'hydrogène dans une solution d'acide chlorhydrique 5% d'au moins 500 min.

8. Elément selon la revendication 7 dont la teneur en Mg est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids, la teneur en Si est comprise entre 0,4 et 0,7 % en poids et la teneur en Cu est inférieure à 0,05 % en poids dont à mi-épaisseur la durée d'apparition de bulles d'hydrogène dans une solution d'acide chlorhydrique 5% est d'au moins d'au moins 750 min et dont la déformation en fluage sous une contrainte de 5 MPa à 420 °C est après 10 heures au plus de 0,27 %.

9. Procédé de fabrication d'un élément de chambre à vide dans lequel successivement

- a. on coule une plaque de laminage en alliage d'aluminium de composition en % en poids, Si : 0,4 – 0,7 ; Mg : 0,4 – 1,0 ; le rapport en % en poids Mg/Si étant inférieur à 1,8 ; Ti : 0,01 - 0,15, Fe 0,08 - 0,25 ; Cu < 0,35 ; Mn < 0,4 ; Cr : < 0,25 ; Zn < 0,04 ; autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium,
- b. optionnellement, on homogénéise ladite plaque de laminage,
- c. on lamine ladite plaque de laminage à une température supérieure à 400 °C pour obtenir une tôle d'épaisseur au moins égale à 10 mm,
- d. on réalise un traitement de mise en solution de ladite tôle, optionnellement précédé par une opération d'écrouissage à froid, et on la trempe,
- e. on détensionne ladite tôle ainsi mise en solution et trempée par traction contrôlée avec un allongement permanent de 1 à 5%,
- f. on réalise un revenu de la tôle ainsi tractionnée,
- g. optionnellement on réalise une déformation à froid supplémentaire d'au moins 3% et un traitement de recuit à une température d'au moins 500 °C, le traitement de recuit pouvant être réalisé avant ou après les étapes h ou i d'usinage et de traitement de surface,
- h. on usine la tôle ainsi revenue en élément de chambre à vide,

- i. on réalise un traitement de surface de l'élément de chambre à vide ainsi obtenu comprenant de préférence une anodisation réalisée à une température comprise entre 10 et 30 °C avec une solution comprenant 100 à 300 g/l d'acide sulfurique et 10 à 30 g/l d'acide oxalique et 5 à 30 g/l d'au moins un polyol,

ledit procédé comprenant des étapes de laminage et/ou de mise en solution et/ou de déformation à froid supplémentaire et recuit adaptées pour obtenir une taille de grain telle que longueur moyenne d'interception linéaire $\bar{\ell}$, mesurée dans le plan L/TC selon la norme

ASTM E112, soit au moins égale à 350 μm entre surface et $\frac{1}{2}$ épaisseur.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel la température de laminage est maintenue à une température supérieure à 500 °C et de préférence à une température supérieure à 525 °C.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel le logarithme népérien du paramètre de Zener-Hollomon Z défini par l'équation (1), $\ln Z$, est compris entre 21 et 25 et de préférence entre 21,5 et 24,5 pour la majorité des passes et de préférence pour l'ensemble des passes réalisées lors du laminage à chaud.

$$Z = \dot{\epsilon} e^{Q/(RT)} \quad (1)$$

12. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 11 dans lequel la mise en solution est précédée par une opération d'écrouissage à froid par laminage ou traction avec une déformation d'au moins 4% et de préférence d'au moins 7 %.

13. Procédé selon une quelconque des revendications 9 à 12 dans lequel on réalise une déformation à froid supplémentaire d'au moins 3% après l'étape de revenu et un traitement de recuit à une température d'au moins 500 °C, et de préférence d'au moins 525°C, le traitement de recuit pouvant être réalisé avant ou après les étapes d'usinage et de traitement de surface.

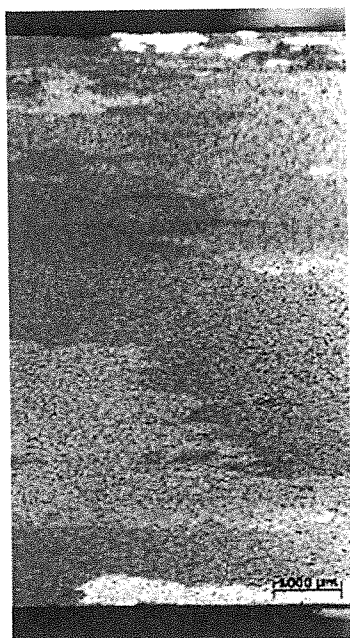


FIG 1

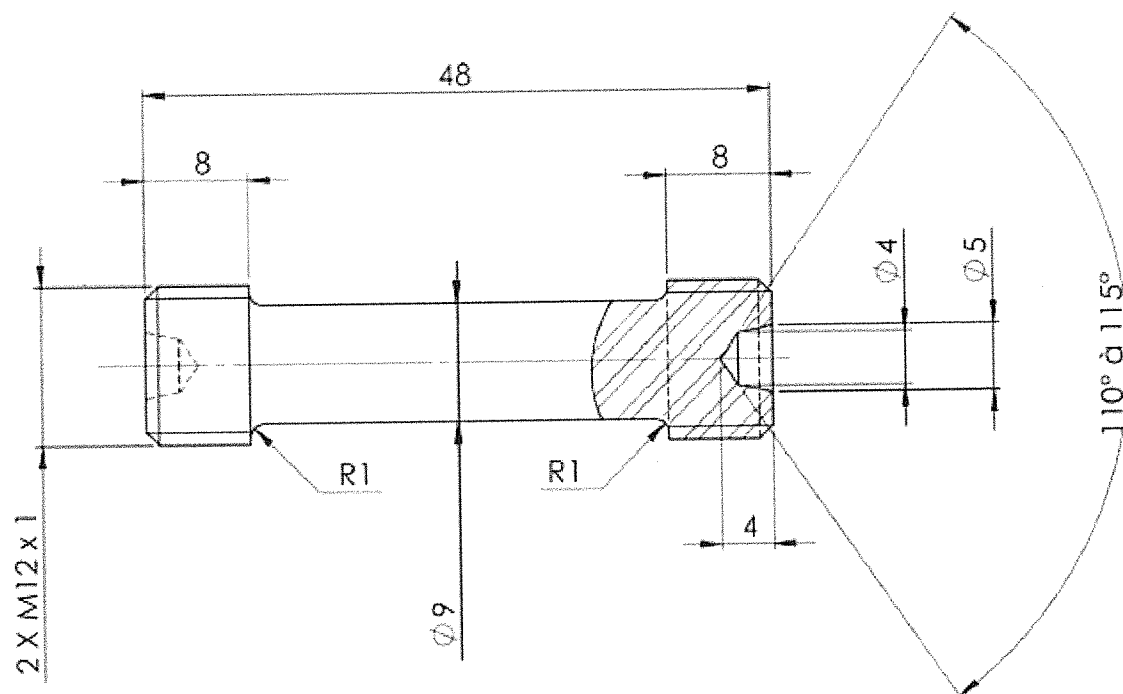


FIG 2

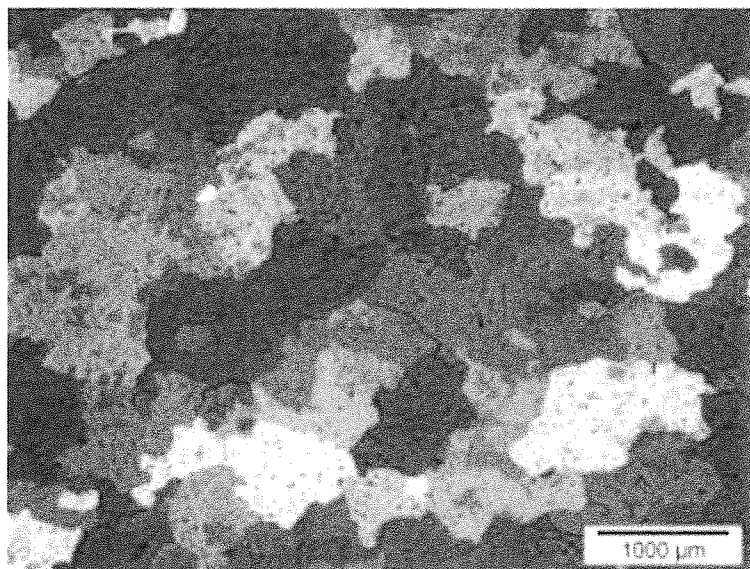


FIG 3A

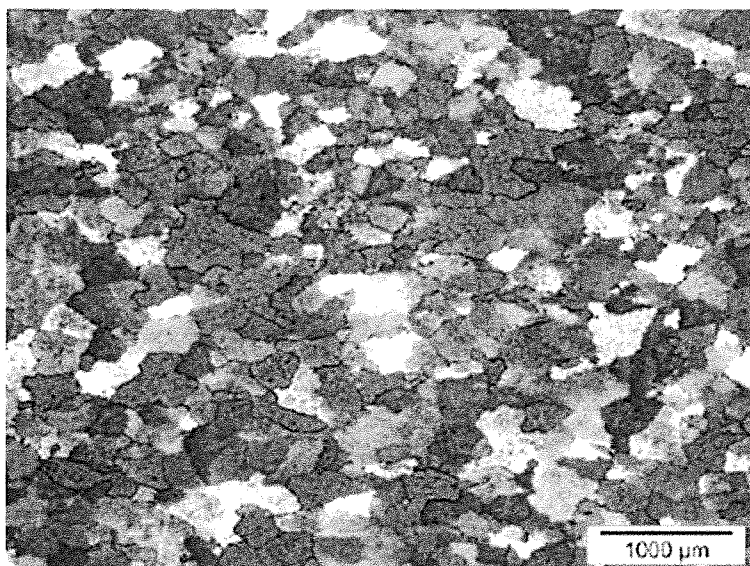


FIG 3B

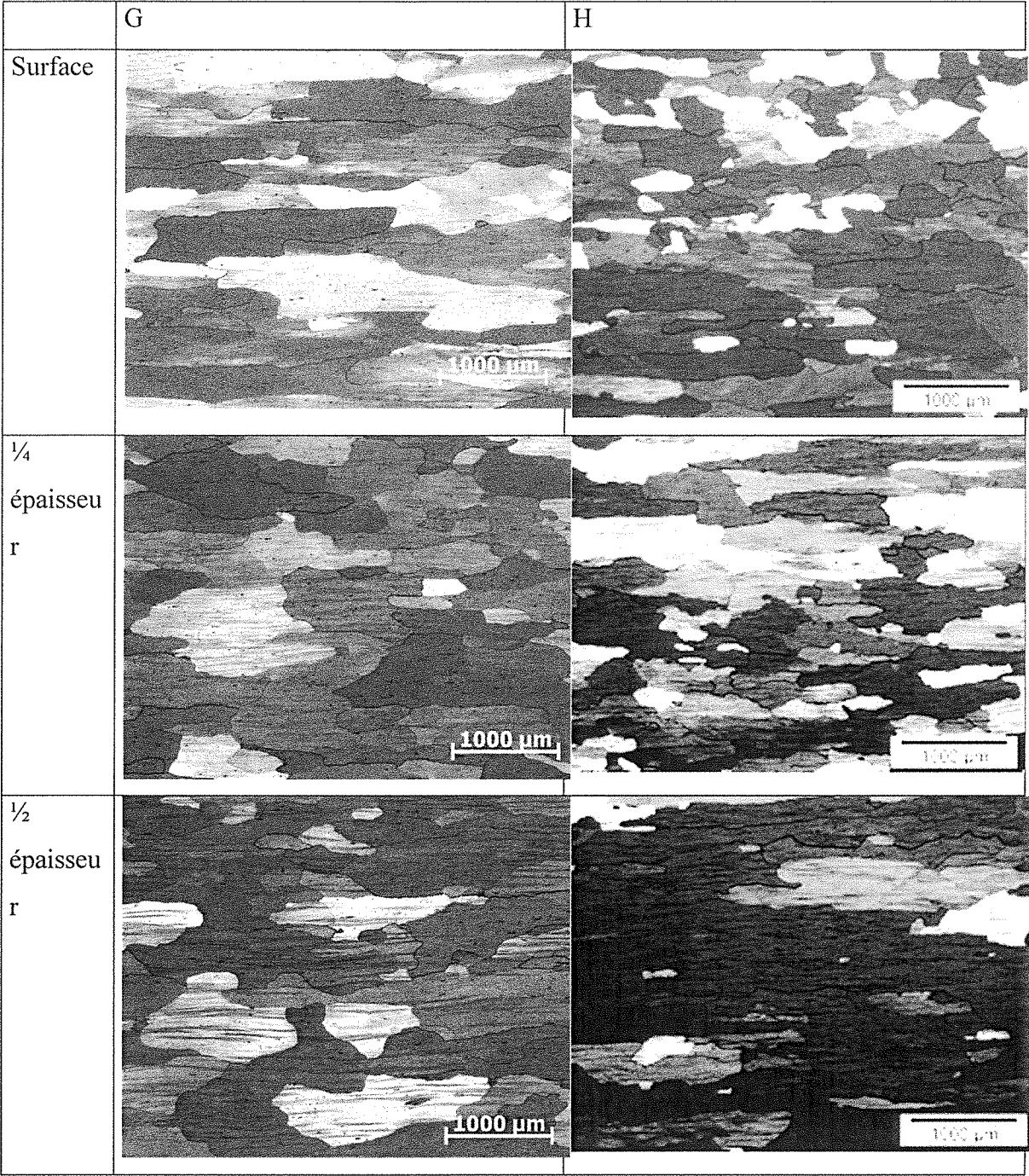


FIG 4

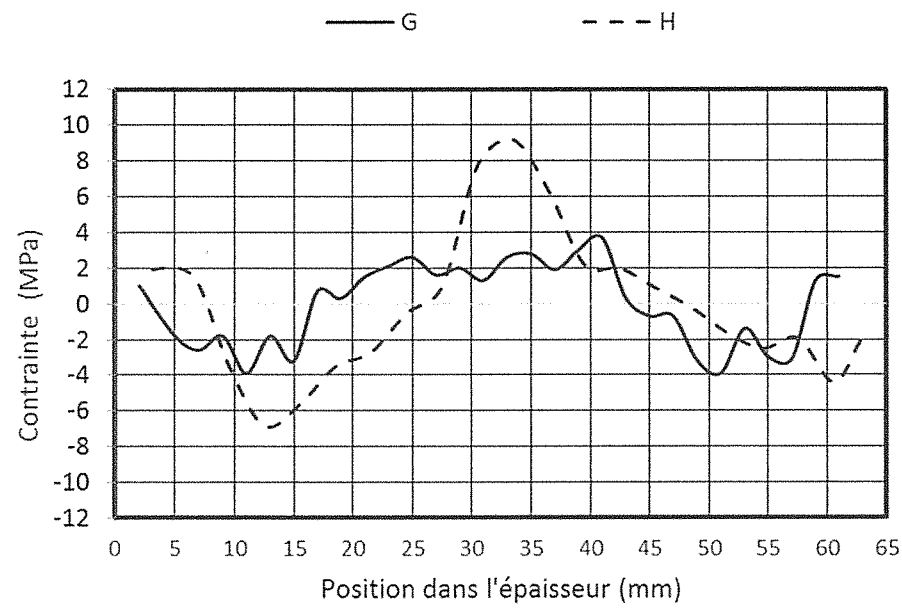


Figure 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C22C21/08 C22F1/05 C25D11/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C C22F C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/060660 A1 (CONSTELLIUM FRANCE [FR]) 24 April 2014 (2014-04-24) page 4, line 10 - page 5, line 6; table 3 -----	1-13
A	MOHRI M ET AL: "Surface study of Type 6063 aluminium alloys for vacuum chamber materials", VACUUM, PERGAMON PRESS, GB, vol. 34, no. 6, 1 June 1984 (1984-06-01), pages 643-647, XP025735079, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/0042-207X(84)90055-1 [retrieved on 1984-06-01] abstract -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2018

Date of mailing of the international search report

08/05/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

González Junquera, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014060660 A1	24-04-2014	CN 104797726 A	22-07-2015
		EP 2909351 A1	26-08-2015
		EP 3168316 A1	17-05-2017
		FR 2996857 A1	18-04-2014
		FR 2996859 A1	18-04-2014
		JP 2016500757 A	14-01-2016
		KR 20150067211 A	17-06-2015
		SG 11201503003Y A	28-05-2015
		TW 201422821 A	16-06-2014
		US 2015255253 A1	10-09-2015
		WO 2014060660 A1	24-04-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050481

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22C21/08 C22F1/05 C25D11/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22C C22F C25D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2014/060660 A1 (CONSTELLIUM FRANCE [FR]) 24 avril 2014 (2014-04-24) page 4, ligne 10 - page 5, ligne 6; tableau 3	1-13
A	----- MOHRI M ET AL: "Surface study of Type 6063 aluminium alloys for vacuum chamber materials", VACUUM, PERGAMON PRESS, GB, vol. 34, no. 6, 1 juin 1984 (1984-06-01), pages 643-647, XP025735079, ISSN: 0042-207X, DOI: 10.1016/0042-207X(84)90055-1 [extrait le 1984-06-01] abrégé -----	1-13
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 25 avril 2018	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/05/2018	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé González Junquera, J	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050481

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014060660 A1	24-04-2014	CN 104797726 A	22-07-2015
		EP 2909351 A1	26-08-2015
		EP 3168316 A1	17-05-2017
		FR 2996857 A1	18-04-2014
		FR 2996859 A1	18-04-2014
		JP 2016500757 A	14-01-2016
		KR 20150067211 A	17-06-2015
		SG 11201503003Y A	28-05-2015
		TW 201422821 A	16-06-2014
		US 2015255253 A1	10-09-2015
		WO 2014060660 A1	24-04-2014
