

# Matériaux pour l'aéronautique et l'espace

Fabien Blas, Lisa Pin, Christophe Casademont, Laurent Arurault, Hélène Cerda, Candida Magalhaes, Alicia Weibel, Christophe Laurent, Lydie Valade, Stéphanie Remaury et Bénédicte Garreau-de Bonneval (coord.)

**Mots-clés** Anodisation, barrière thermique, espace, matériaux, nanotubes de carbone, lubrification, revêtements noirs, sol-gel.

La Région Midi-Pyrénées est réputée pour ses activités reconnues par un pôle de compétitivité mondial « Aéronautique, espace et systèmes embarqués » – Aerospace Valley<sup>1</sup> –, qui associe entreprises, centres de recherche et organismes de formation. L'Institut de recherche technologique Antoine de Saint Exupéry<sup>2</sup> apporte ses compétences par le développement de technologies de rupture matures, en phase avec les besoins de l'industrie. En 2005, une Fondation de Recherche pour l'Aéronautique et l'Espace (FRAE<sup>3</sup>) a été créée pour soutenir des programmes de recherche en partenariat public-privé ; parmi les industriels à l'initiative de cette fondation : Airbus Group (ex EADS), Airbus Defense and Space, Thales, ou encore Latécoère.

La région est riche de ses universités, de ses écoles d'ingénieurs et centres de formation dans ce domaine d'intérêt (UPS, ISAE, INSA, INPT, ENAC...) et l'Université

Paul Sabatier (UPS) héberge une formation spécialisée de niveau master, MSAS (« matériaux et structures pour l'aéronautique et le spatial »), en liaison avec les différents partenaires précités et également avec le CNES et l'ONERA, présents à Toulouse.

Les matériaux, d'une grande diversité, utilisés à tous les niveaux pour les avions, hélicoptères, drones, lanceurs, satellites ou ballons sondes, doivent répondre à des critères contraignants : posséder des caractéristiques précises pour ne pas être dégradés dans l'espace (propriétés optiques, thermo-optiques, mécaniques et électriques) et respecter l'environnement (nocivité des débris spatiaux, cimetière spatial, satellites nucléaires...).

**Bénédicte Garreau-de Bonneval**

<sup>1</sup>[www.aerospace-valley.com](http://www.aerospace-valley.com)

<sup>2</sup>[www.irt-saintexupery.com/irt-2](http://www.irt-saintexupery.com/irt-2)

<sup>3</sup>[www.fnrae.org](http://www.fnrae.org)

## Élaboration et renforcement de barrières thermiques de nouvelle génération par voie sol-gel

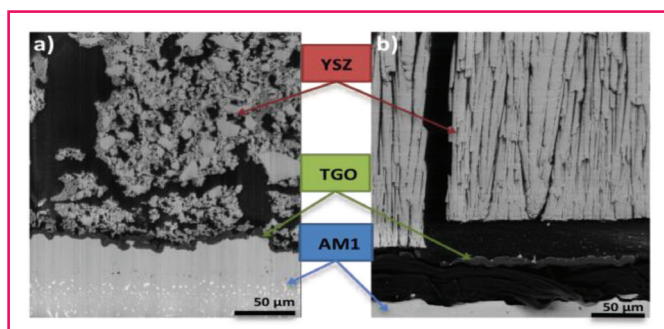
**Fabien Blas et Lisa Pin**

Les températures atteintes dans les turboréacteurs sont supérieures aux températures d'endommagement des matériaux utilisés tels que les superalliages base nickel par exemple. Pour protéger ces superalliages en température et augmenter leur durée de vie, la notion de « barrière thermique » a évolué grâce à de nouvelles approches.

Dans cette étude, une alternative aux procédés industriels classiques est proposée : la voie sol-gel, méthode par chimie douce développée au CIRIMAT, qui a montré un réel potentiel dans l'obtention de barrières thermiques fonctionnalisées à morphologie et composition contrôlées.

L'élaboration des barrières consiste à coupler les techniques du trempage retrait à vitesse contrôlée à la pulvérisation [1]. La première technique permet d'obtenir le revêtement fonctionnel, la deuxième de renforcer le réseau de microfissures obtenu après traitement thermique. Les conditions d'utilisation les plus représentatives sont l'oxydation cyclique (cycle 1 h à 1100 °C ; 5 min de refroidissement).

Ces tests, réalisés à l'Institut Clément Ader (ICA), ont montré que les barrières thermiques issues de la voie sol-gel ont une durée de vie semblable (1 480 cycles) à celles issues du procédé industriel EBPVD (« electron beam physical vapor deposition ») [2]. Le mode d'endommagement des



Micrographies en coupe après 1 480 cycles ; échantillon élaboré par a) voie sol-gel, b) EBPVD.

barrières est néanmoins différent suivant le procédé utilisé. L'avantage du procédé sol-gel est que l'écaillage s'effectue par zones localisées alors que dans le cas du procédé par EBPVD, l'endommagement est soudain et complet (voir figure). Grâce à ces nouvelles techniques, une pièce partiellement endommagée pourra être réparée, ce qui n'était pas le cas actuellement.

Ces travaux ont été encadrés par Florence Ansart, Sandrine Duluard et Jean-Pierre Bonino au CIRIMAT, ainsi que par Philippe Lours et Vanessa Vidal à l'ICA.

- [1] Pin L. *et al.*, Reinforced sol-gel thermal barrier coatings and their cyclic oxidation life, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2013**, 33, p. 269.
- [2] Pin L. *et al.*, Optimized sol-gel thermal barrier coatings for long-term cyclic oxidation life, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2014**, 34, p. 961.

## Élaboration de nouveaux revêtements anodiques pour applications thermo-optiques dans le domaine spatial

Christophe Casademont et Laurent Arurault

Dans le domaine spatial, la température interne des satellites est régulée grâce notamment à des revêtements aux propriétés thermo-optiques – absorptivité solaire ( $\alpha_s$ ) et émissivité ( $\epsilon$ ) – contrôlées. Une des approches actuelles consiste à élaborer des revêtements anodiques noirs, ayant de hautes propriétés thermo-optiques ( $\geq 0,9$ ) et un rapport  $\alpha_s/\epsilon$  proche de 1. Toutefois, ces revêtements présentent parfois des problèmes en environnement spatial [1-2], ce qui a motivé la recherche de revêtements alternatifs.

C'est ainsi que des films anodiques ont été élaborés, dans diverses conditions opératoires, sur substrats d'aluminium (AA1050 ou 7175), puis fonctionnalisés par coloration électrochimique et/ou chimique. La microstructure et la composition chimique de ces revêtements ont été étudiées par MEB-FEG (microscope électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champ) et EDX (« energy dispersive

X-ray »), tandis que leurs propriétés thermo-optiques et leur comportement en environnement spatial ont été évalués, notamment en appliquant des cycles thermiques et des irradiations sous ultraviolets\*. Les résultats obtenus sont très prometteurs.

\*Avec la contribution de Julien Eck et Denis Lavielle de la société TRAD ([www.trad.fr](http://www.trad.fr)) et le soutien financier de la DIRECCTE Midi-Pyrénées ([www.midi-pyrenees.directe.gouv.fr](http://www.midi-pyrenees.directe.gouv.fr)) dans le cadre du projet DOSIMAT.

- [1] Goueffon Y., Arurault L., Mabru C., Tonon C., Guigue P., Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties, *J. Mater. Process. Technol.*, **2009**, 209, p. 5151.
- [2] Goueffon Y., Arurault L., Fontorbes S., Tonon C., Mabru C., Guigue P., Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications, *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, 120, p. 636.

## Le projet « SOL-GREEN » : élaboration de revêtements par voie sol-gel pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie aéronautique

Hélène Cerda et Candida Magalhaes

Le projet SOL-GREEN consiste à proposer une alternative aux systèmes de traitement de surface anticorrosion des alliages d'aluminium formulés à partir de précurseurs chimiques contenant du chrome hexavalent, composé classé CMR\*. Il s'agit d'une véritable rupture technologique : l'élaboration de revêtements hybrides anticorrosion par voie sol-gel.

De tels revêtements ont ainsi été élaborés sur alliage d'aluminium 2024 T3 par trempage-retrait (« dip coating ») d'un sol composé d'un organoalcoxy silane, d'un alcoxyde métallique et d'un inhibiteur de corrosion. Des dépôts d'épaisseur maîtrisée, homogènes, adhérents et présentant de très bonnes propriétés anticorrosion ont été obtenus par cette méthode [1]. La structure chimique de l'hybride a été étudiée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. Les caractérisations mécaniques et électrochimiques de ces dépôts ont permis d'établir des corrélations entre les propriétés anticorrosion et mécaniques des

revêtements et leur structure chimique. Il a été montré d'autre part que l'ajout dans le sol de nanoparticules modifiées permettait de disposer au sein même des revêtements de nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion [2].

Il est à noter que des travaux sur les mêmes thématiques ont été menés avec succès sur d'autres types d'alliages tels que l'acier inoxydable X13VD (thèse de Jean-Baptiste Cambon) ou l'alliage de magnésium Elektron 21 (thèse de Noé Verner Murillo).

\*Classement CMR : identification des dangers cancérigène, mutagène ou toxique.

- [1] Esteban J., Développement par procédé sol-gel de revêtements anticorrosion d'alliages d'aluminium à usage aéronautique : de l'effet barrière à l'auto-cicatrisation, Thèse de l'Université de Toulouse, **2011**.
- [2] Jaubert O., Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique (AA2024-T3), Thèse de l'Université de Toulouse, **2012**.

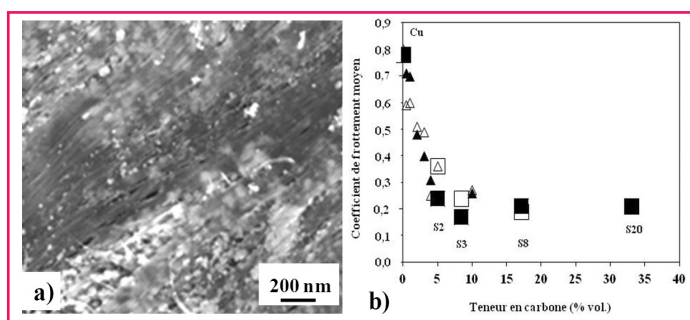
## Matériaux composites nanotube de carbone-cuivre autolubrifiants

Alicia Weibel et Christophe Laurent

L'usure et la fiabilité des pièces sous l'effet de frottements et de mouvements – grande amplitude ou vibrations – concernent particulièrement les engins motorisés et les outils d'usinage. Leur impact économique dans les transports et la production d'énergie est considérable. La lubrification par un fluide est une solution onéreuse, parfois impossible à mettre en œuvre, d'où l'intérêt des matériaux autolubrifiants.

Des composites nanotube de carbone-cuivre\* (*figure a*) ont été préparés par une méthode incluant lyophilisation puis consolidation par « spark plasma sintering ». Par rapport au cuivre pur, le coefficient de frottement est divisé par 3-4 (*figure b*) et le taux d'usure par 10-20. Le nombre moyen de parois (2, 3, 8, 20) des nanotubes de carbone a une influence sur les mécanismes de lubrification [1].

\*Cet article est basé sur la thèse de doctorat de Christophe Guiderdoni (Université Toulouse 3 Paul-Sabatier, 2011, CIRIMAT), financée par la Fédération de Recherche pour l'Aéronautique et l'Espace. Ont notamment contribué au travail les auteurs de la



a) Image de MEB-FEG de la surface d'un composite nanotube de carbone-cuivre ; b) coefficient de frottement moyen en fonction de la teneur en carbone.

référence [1], tous membres du CIRIMAT sauf Ekaterina Pavlenko, Pascal Puech et Wolfgang Basca (CEMES).

- [1] Guiderdoni C., Pavlenko E., Turq V., Weibel A., Puech P., Estournès C., Peigney A., Basca W., Laurent C., The preparation of Cu-matrix composites containing carbon nanotubes with a different number of walls and their hardness, friction and wear properties, *Carbon*, 2013, 58, p. 185.

## La chimie et le développement de projets dans le domaine du spatial

Lydie Valade et Stéphanie Remaury

Le Centre national d'études spatiales (CNES) mène des études avec les laboratoires de chimie du site toulousain (LCC, CIRIMAT, LHFA) dans des domaines comme les matériaux d'assemblages et les nanomatériaux afin d'améliorer les performances d'engins spatiaux ou d'équipements embarqués. Ces études, classiquement conduites en partenariat avec d'autres organismes et un industriel du spatial (TAS, ONERA, MAP<sup>(1)</sup>), sont facilitées par les échanges au sein de la CCT Matériaux<sup>(2)</sup>. Nous citerons trois résultats marquants issus de ces collaborations.

Dans le domaine de la microélectronique hyperfréquence nouvelle génération, un matériau à forte conductivité thermique, susceptible de remplacer les brasures actuelles à base d'or/étain, a été obtenu à partir d'oxalate d'argent par une méthode originale de création transitoire de nanoparticules d'argent au sein même de la brasure, évitant ainsi leur manipulation [1]. Des nanoparticules du conducteur moléculaire tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-

TCNQ) ont été isolées en dispersions colloïdales et leur incorporation dans des matrices polymères est à l'étude. Leurs propriétés permettent d'envisager le remplacement de revêtements de blindage dans le domaine de l'absorption électromagnétique [2]. La compréhension des mécanismes de dégradation par les UV et les particules de l'environnement spatial dans les résines silicones, utilisées par exemple pour le collage des cellules solaires, ouvre des perspectives nouvelles pour la mise en œuvre pratique de solutions de stabilisation de ces résines [3].

- (1) MAP Innovative coatings, Pamiers (France), [www.map-coatings.com](http://www.map-coatings.com).  
 (2) CCT : Communauté de compétences techniques du CNES ([cct.cnes.fr](http://cct.cnes.fr)).  
 [1] Kiryukhina K., Le Trong H., Tailhades P., Lacaze J., Baco V., Gougeon M., Courtade F., Dareys S., Vendier O., Raynaud L., Silver oxalate-based solders: new materials for high thermal conductivity microjoining, *Scripta Materialia*, 2013, 68, p. 623.  
 [2] de Caro D., Souque M., Faulmann C., Coppel Y., Valade L., Fraxedas J., Vendier O., Courtade F., Colloidal solutions of organic conductive nanoparticles, *Langmuir*, 2013, 29, p. 8983.  
 [3] Jochem H., Rejsek-Riba V., Maerten E., Remaury S., Sole S., Sierra G., Baceiredo A., Guillaumon O., Effects of 400 keV electrons flux on two space grade silicone rubbers, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 141, p. 189.

Une bibliographie supplémentaire est disponible en annexe (fichier pdf téléchargeable librement à partir de la page liée à cet article sur le site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)).



F. Blas



C. Casademont



L. Arurault



A. Weibel



C. Laurent



H. Cerda



C. Magalhaes



L. Valade



B. Garreau-de Bonneval



S. Remaury

Fabien Blas et Lisa Pin sont doctorants au CIRIMAT et à l'Institut C. Ader<sup>a-b</sup>.

Christophe Casademont est post-doctorant, Laurent Arurault, Alicia Weibel et Christophe Laurent, enseignants-chercheurs, Hélène Cerda et Candida Magalhaes, doctorantes, au Centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)<sup>a</sup>.

Lydie Valade est directrice de recherche CNRS et Bénédicte Garreau-de Bonneval (auteur correspondant), enseignant-chercheur, au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)<sup>c</sup>.

Stéphanie Remaury est docteur-ingénieur au CNES<sup>d</sup>.

<sup>a</sup> CIRIMAT, UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex.

<sup>b</sup> Institut C. Ader, Université de Toulouse, Mines Albi – Campus Jarlard, F-81013 Albi Cedex.

<sup>c</sup> CNRS-LCC, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4.

Courriel : [benedicte.debonneval@lcc-toulouse.fr](mailto:benedicte.debonneval@lcc-toulouse.fr)

<sup>d</sup> CNES-CST, 18 avenue Édouard Belin, F-31401 Toulouse Cedex 9.