

Apport de la chimie au développement de matériaux pour l'aéronautique

*Marie-Joëlle Menu est professeure à l'Université Paul Sabatier, membre du CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, à Toulouse, **Encart** : « **Le CIRIMAT** »), et spécialiste des revêtements et des traitements de surface. Elle est responsable de l'une des sept équipes de recherche du CIRIMAT, l'équipe « Revêtements et Traitements de Surface ». Marie Gressier est maître de conférences et Florence Ansart professeure à l'Université Paul Sabatier. Pierre Alphonse est ingénieur de recherche au CIRIMAT.*

Le chimiste apporte une contribution importante dans la fabrication de matériaux pour l'aéronautique notamment,

et cela constitue une partie des activités de l'équipe « Revêtements et Traitements de surface » du CIRIMAT.

LE CIRIMAT

Le CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), avec un effectif d'environ 240 personnes, 100 permanents et environ 90 doctorants, développe des recherches pluridisciplinaires sur toutes les familles de matériaux, métaux, alliages, céramiques, polymères, composites¹ et hybrides², allant de leur conception à l'étude de leurs propriétés et de leur comportement en service.

Les travaux de recherche concernent quatre axes scientifiques pérennes : la science des matériaux, son cœur de métier, l'élaboration de nanomatériaux³, des revêtements et des procédés de dépôts innovants, et le vieillissement et la durabilité des matériaux.

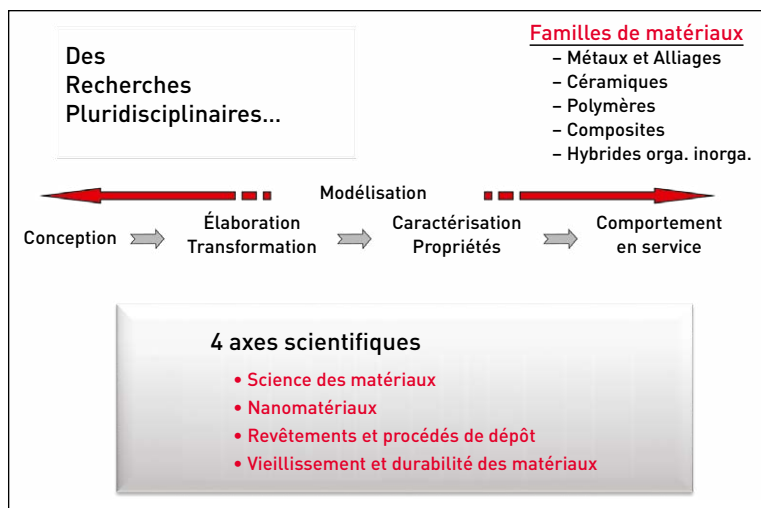


Figure 1

Axes de recherche au CIRIMAT.

Ces recherches, fondamentales et appliquées, s'inscrivent dans le cadre de problématiques à fort impact industriel et sociétal : Aéronautique (avions et moteurs) et Spatial pour plus de 50 %, Énergie (production et stockage), Électronique, Santé, Environnement, Bâtiment. Cela se traduit par le dépôt d'une dizaine de brevets par an et, surtout, la soutenance de près d'une trentaine de doctorats par an. Le CIRIMAT entretient des relations pérennes avec de nombreux industriels, un partenariat reconnu, puisqu'il est labellisé « Institut Carnot » depuis 2006.

1. Matériau composite : assemblage d'au moins deux composants non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adhésion. Le matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des performances supérieures à celles des composants pris séparément. Les matériaux composites sont constitués d'une matrice (qui assure la cohésion) contenant un renfort (apportant une tenue mécanique) et parfois d'autres additifs qui permettent de modifier l'aspect ou les caractéristiques. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice : les composites à matrices organiques (CMO), les composites à matrices céramiques (CMC) et les composites à matrices métalliques (CMM).

2. Matériau hybrides : dans le domaine des matériaux, les matériaux hybrides sont des matériaux généralement amorphes constitués d'une composante organique et d'une composante inorganique, organosilicatée par exemple.

3. Nanomatériau : matériau, naturel ou synthétique, dont au moins 50 % des particules primaires, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

Une particularité pour un laboratoire de recherche, le CIRIMAT est certifié ISO 9001⁴ depuis 2012, et ce, sur toutes ses activités, que ce soit la formation ou la recherche.



Figure 2
Principales thématiques du CIRIMAT.

4. ISO 9001 : norme qui établit les exigences relatives à un système de management de la qualité.

1 Revêtements et traitements de surface

Tout matériau réagit avec l'environnement par sa surface. Pour exemple, trois pièces que l'on rencontre dans un avion : un fuselage, donc une pièce de structure sujette à des phénomènes de corrosion⁵ (Figure 3), un échangeur thermique, qui est utilisé dans les systèmes de purification d'air, siège d'une

activité catalytique (Figure 4), et enfin des aubes de turbine⁶, qui subissent de très hautes températures et nécessitent d'être protégées par des barrières thermiques, également sujettes à l'usure (Figure 5). Ces problématiques sont toutes gouvernées par des effets de surface. Il faut donc concevoir et fabriquer des surfaces artificielles qui vont réagir avec le milieu extérieur de façon contrôlée et prédéfinie.

L'équipe « Revêtements et Traitements de Surface » du

5. Corrosion : réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés.

6. Aube de turbine : partie d'une turbine en forme de cuillère ou de pale sur laquelle s'exerce l'action du fluide moteur.



Figure 3

Fuselage d'avion, exemple de pièce de structure sujette aux phénomènes de corrosion.

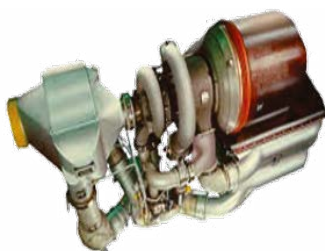


Figure 4

Échangeur thermique impliqué dans le traitement de l'air cabine.



Figure 5

Disque de turbine devant résister aux très hautes températures aux fonctionnements des moteurs.



Figure 6

Techniques de revêtements
de matériaux par voie liquide.

Figure 7

J.-J. Ebelmen, chimiste qui réalisa
la première synthèse d'un verre
en 1845 ; F.O. Schott, chimiste qui
déposa le premier brevet sol-gel
et logo de l'actuelle « International
Sol-Gel Society » qui perpétue les
conférences sur cette thématique.

CIRIMAT développe l'ingénierie et la chimie des surfaces, interfaces et revêtements (Figure 6). La spécificité de l'équipe est de mettre en œuvre des techniques en voie liquide telles que les procédés de conversion chimique ou électrochimique ; le dépôt d'un revêtement par électrodéposition⁷, par électrophorèse⁸, ou par le procédé sol-gel, etc.

On traitera ici des revêtements que l'on peut obtenir par le procédé sol-gel.

2 Qu'est-ce que le procédé sol-gel ?

La chimie sol-gel (ou procédé sol-gel) peut être décrite comme l'élaboration d'un verre à partir de réactions

de polymérisation⁹ de pré-curseurs moléculaires en solution¹⁰. C'est le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen qui a réalisé la première synthèse d'un verre, en 1845, et il s'est aperçu qu'un tétraéthoxysilane, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, s'hydrolysait pour donner un verre de silice (Figure 7). Il a fallu attendre presque une centaine d'années pour qu'un premier brevet sol-gel soit déposé ; c'est une firme allemande, Schott Glaswerke, qui a déposé un brevet sur l'élaboration de rétroviseurs. La curiosité scientifique a tardé encore un peu, et c'est en 1981 qu'a eu lieu la première conférence internationale « Glass and Ceramics from gels », à Padoue (Italie). Depuis, ces conférences internationales organisées par l'International Sol-Gel Society (ISGS) se réunissent tous les deux ans

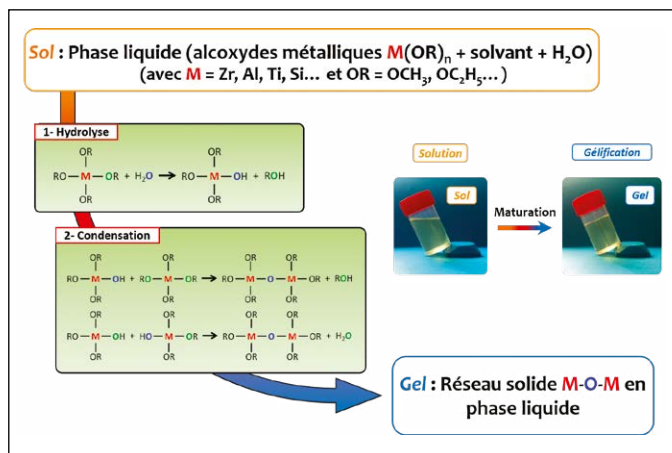
7. Électrodéposition : technique de recouvrement d'une pièce par un film métallique. Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques sont réduits et se déposent sur l'objet à revêtir.

8. Électrophorèse : technique fondée sur la migration de particules chargées en suspension. Le déplacement des particules est généré par l'application d'un champ électrique, le dépôt se formant sur une des électrodes.

9. Polymérisation : réaction chimique ou procédé par lequel des molécules dites monomères réagissent entre elles pour former, par leur enchaînement répétitif, des molécules de masses molaires plus élevées.

10. Livage J. (1997). *L'Actualité Chimique*, 10 : 4-10 ; Brinker C.J., Sol-Gel Science, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press 1990.

| | | |
|--|---|---|
|  <p>J.J. Ebelmen (1814-1852)</p> $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <p>1845</p> |  <p>F.O. Schott (1814-1935)</p> <p>1^{er} brevet « Sol-gel » par la firme Schott Glaswerke</p> <p>1939</p> |  <p>1^{re} Conférence internationale « Glasse and Ceramics from gels » à Padoue</p> <p>1981</p> |
|--|---|---|


Figure 8

Définition du procédé sol-gel : passage de l'état « Sol » à l'état de « Gel » via des étapes d'hydrolyse et de condensation, le gel étant constitué d'un réseau de liaisons métal-oxane M-O-M.

avec plus d'une centaine de scientifiques académiques et industriels.

Dans « sol-gel », le terme sol vient de solution, c'est une phase liquide contenant des alcoxydes métalliques dans un mélange de solvants, qui sont très souvent un alcool et de l'eau. Des réactions d'hydrolyse¹¹ puis de condensation¹² interviennent ensuite. L'alcoxyde se transforme en hydroxyde (MOH), lequel va réagir, soit avec l'alcoxyde (MOR), soit avec lui-même (MOH), pour former au final, et c'est cela qui est important, un enchaînement de liaisons M-O-M, des liaisons métal-oxane (quand M est un métal). On passe ainsi d'une solution à un réseau solide

qu'on peut décrire comme constitué d'un réseau métal-oxane emprisonné dans une phase liquide qui constitue un gel, d'où le terme sol-gel (**Figure 8**).

Les principes généraux de la chimie sol-gel qui viennent d'être présentés peuvent donner naissance à une grande variété de céramiques selon la nature chimique de l'alcoxyde et les conditions expérimentales. La taille des particules primaires peut également être contrôlée sur un domaine allant de quelques nanomètres à plusieurs microns (**Figure 9A**). Avec le type de séchage, conventionnel ou dans des conditions supercritiques, on obtient des solides, respectivement appelés xérogels ou aérogels. Dans ce dernier cas le séchage en milieu supercritique permet de conserver la nature aérée du gel évitant l'effondrement du réseau observé dans le xérogel. Les matériaux obtenus présentent des propriétés différentes, les aérogels par exemple sont bien connus et utilisés comme isolants thermiques (**Figure 10**).

11. Hydrolyse : réaction chimique au cours de laquelle une molécule d'eau est utilisée pour rompre une liaison covalente.

12. Réaction de condensation : réaction chimique au cours de laquelle deux molécules, ou deux parties d'une même molécule, se combinent pour former une nouvelle molécule en éliminant une molécule simple (généralement eau ou alcool).

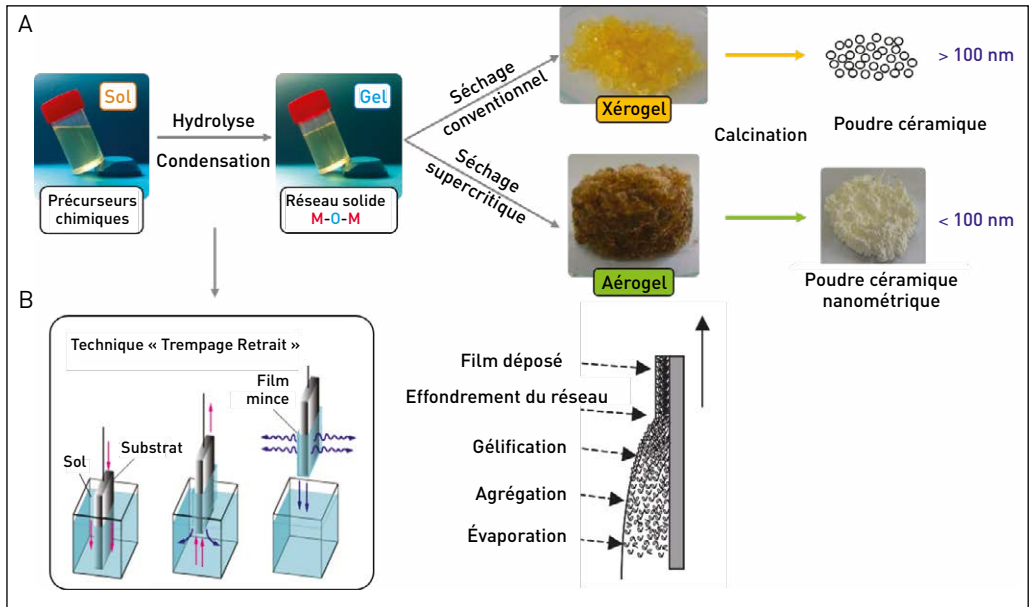


Figure 9

A) Schéma montrant la possibilité de moduler les propriétés physiques de poudres céramiques selon le type de séchage mis en œuvre. Un séchage conventionnel donnera un xérogel, et, après calcination, une poudre céramique dont les particules sont généralement micrométriques. Tandis qu'un séchage supercritique donnera un aérogel, et, après calcination, une poudre céramique constituée de particules primaires nanométriques ; B) technique de trempage-retrait permettant de déposer un revêtement sur un substrat ; C) schéma illustrant les différents phénomènes produisant le film lors d'un trempage-retrait. Le solvant va d'abord s'évaporer, permettant l'agrégation des particules, ce qui va entraîner la gélification du sol. Il va ensuite y avoir un effondrement du réseau lors de la rigidification du film.



Figure 10

Photo d'un aérogel, matériau ayant une grande porosité, principalement utilisé comme matériau d'isolation.

De façon générale, le produit final obtenu est fonction de la durée de la « phase de maturation », qui est la durée pendant laquelle se font les réactions d'hydrolyse et de condensation. Selon les précurseurs utilisés, cette phase peut durer quelques secondes comme quelques années ! La Figure 9B donne l'exemple d'un dépôt par trempage-retrait, mais il existe de nombreuses autres méthodes de mise en forme (pulvérisation, enduction

centrifuge¹³...) qui permettent d'obtenir un film ou revêtement. La Figure 9C décrit les différents phénomènes qui ont lieu à la surface du substrat revêtu tout de suite après l'étape de trempage : évaporation, agrégation des petites particules (les oligomères¹⁴ formés en solution), gélification, effondrement du réseau. Le revêtement est ensuite consolidé par un traitement thermique.

13. Enduction centrifuge : technique de dépôt de couche mince et uniforme sur la surface plane d'un substrat. Un matériau liquide (gel, encre, suspension) est déposé sur une plaque du substrat tournant à haute vitesse constante afin d'étaler le matériau de façon uniforme par force centrifuge. Le liquide sèche ensuite pour devenir un film.

14. Oligomère : molécule caractérisée par une chaîne constituée d'un petit nombre de motifs monomères, les degrés de polymérisation des oligomères varient de deux à quelques dizaines.

La chimie sol-gel permet, en définissant les étapes de séchage et de traitement thermique, ainsi que la formulation des sols, de contrôler la structure et la microstructure des matériaux : objets massifs, poudres ou revêtements... L'intérêt est qu'il s'agit toujours de matériaux de très haute pureté et dont la composition chimique est bien contrôlée. La flexibilité de ce procédé vient également du très grand choix de précurseurs disponibles commercialement.

La mise en œuvre du procédé sol-gel sera illustrée au travers des trois exemples cités en introduction car ils montrent la possibilité d'obtenir des revêtements de quelques microns à plusieurs centaines de microns d'épaisseur, de nature hybride organique-inorganique ou purement céramique pour des applications allant de la température ambiante aux très hautes températures.

3 Revêtements hybrides organiques-inorganiques pour la protection contre la corrosion

Décrivons d'abord l'intérêt de la chimie sol-gel pour développer des revêtements « hybrides organiques-inorganiques », pour la

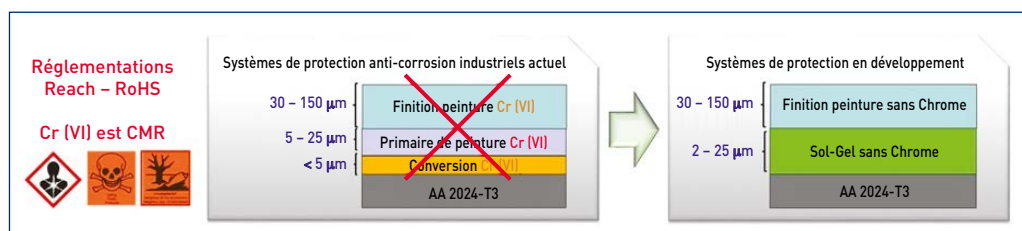
protection contre la corrosion d'alliages légers (par exemple l'alliage d'aluminium AA2024T3). Le système de protection actuellement utilisé dans les industries de traitements de surface sur ces alliages est un procédé de conversion chimique ou électrochimique à base de chrome (VI) (l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). L'utilisation du chrome (VI) est aujourd'hui restreinte par les réglementations REACH¹⁵ et RoHS¹⁶, on doit donc supprimer ces traitements de surface et trouver une alternative. Le procédé sol-gel amène une solution qui est en cours de développement (Figure 11). C'est ce que nous avons développé au CIRIMAT, dans le cadre des projets SOLGREEN, puis SOLGREEN 2 (Figure 13).

15. REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) : règlement du Parlement européen et du Conseil de l'Union Européenne qui met en place un système intégré unique d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques dans l'Union Européenne depuis 2007.

16. RoHS : Restriction of Hazardous Substances Directive, directive visant à limiter l'utilisation de six substances dangereuses, le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome hexavalent, les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE).

Figure 11

Problématique des traitements de surface actuellement utilisés vis-à-vis des réglementations REACH et RoHS que l'on tend à remplacer par des systèmes de protection à base de sol-gel.



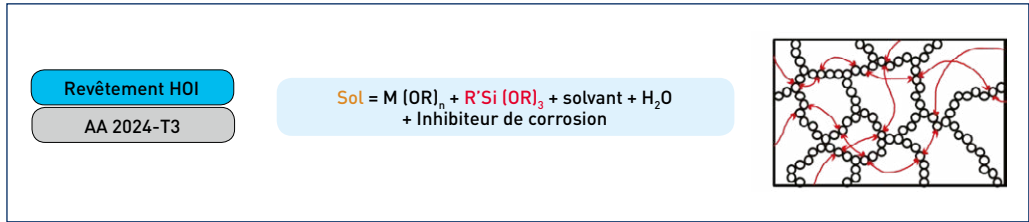


Figure 12

Obtention d'un revêtement hybride organique-inorganique (HOI) à partir d'un sol standard dans lequel les organosilanes (en rouge) vont se lier aux alcoxydes métalliques (en noir) afin de créer deux sous-réseaux, organique (rouge) et inorganique (noir) interconnectés.

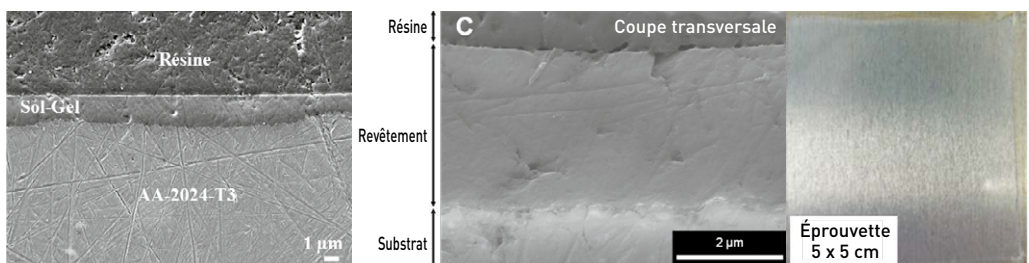
Figure 13

A) Microscopie électronique à balayage d'un revêtement sol-gel sur un substrat. Le revêtement est bien couvrant, nivelant et ne présente pas de fissures, ce qui permet une protection optimale du substrat ; B) zoom de la microscopie précédente sur le revêtement montrant la très bonne adhérence et cohérence entre le substrat et le sol-gel ; C) photographie d'une éprouvette d'aluminium AA 2024-T3 revêtue d'un sol-gel après 2 000 heures d'immersion dans un brouillard salin neutre de NaCl 5%. L'éprouvette ne présente pas de signes apparents de corrosion.

On obtient un revêtement hybride organique-inorganique (noté HOI sur la **Figure 12**) en formulant un sol contenant un alcoxyde métallique ($M(OR)_n$) et un organoalcoxyasilane ($R'Si(OR)_3$) dans un mélange eau-alcool. Les réactions d'hydrolyse et de condensation s'établissent entre les deux alcoxydes pour constituer la partie inorganique de l'hybride, la partie organique (R') étant apportée par l'organosilane (**Figure 12**), formant ainsi deux réseaux interpénétrés, l'un organique l'autre inorganique. On réussit ainsi, avec en plus l'ajout d'un inhibiteur de corrosion, à développer un revêtement sol-gel, bien conforme, couvrant, et nivelant, qui fait entre 3 et 5 microns, qui ne présente pas de fissures et possède au final toutes les propriétés attendues (**Figure 13**). Cela est illustré sur la **Figure 13** qui présente une micrographie d'un revêtement, obtenue par microscopie

électronique à balayage¹⁷. L'image de droite, agrandissement de l'interface substrat-revêtement, indique une parfaite adhérence de revêtement en accord avec les bonnes propriétés anticorrosion de ce dernier. Cette propriété est évaluée par plusieurs tests, le test industriel le plus courant est le test BSN qui consiste à soumettre l'éprouvette à une attaque corrosive accélérée par une exposition continue à un brouillard salin artificiel de composition définie (NaCl 5 %) dans des conditions précises de température et de pression. À des fins de comparaison, ces tests sont encadrés par des normes, ici ASTM B117. La validation se fait par contrôle

17. Microscopie électronique à balayage : technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électromagnétiques.



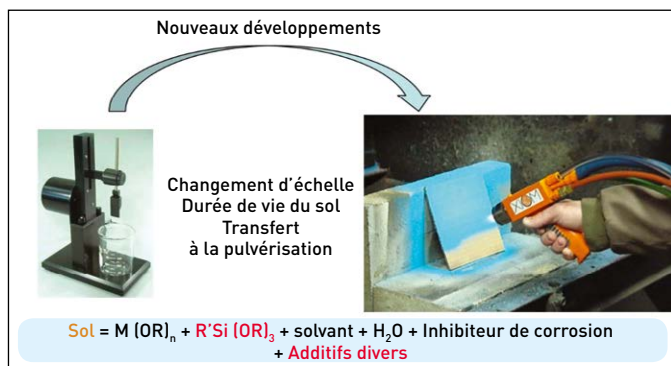

Figure 14

Schéma décrivant les verrous en développement actuellement : changement d'échelle, augmentation de la durée de vie du sol, passage d'un procédé de trempage-retrait pour de petites surfaces à un procédé de pulvérisation pour de plus grandes surfaces.

visuel d'éventuels défauts apparaissant sur l'éprouvette (piqûre¹⁸, coulures...). La **Figure 13C** présente la photographie d'un revêtement après 2 000 heures de BSN, il reste très propre, sans piquûre ; le revêtement est transparent puisqu'on voit apparaître le substrat d'aluminium. D'autres techniques, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique¹⁹, permettent de caractériser plus finement les propriétés anti-corrosion. Le critère du cahier des charges des industriels qui exige une résistance à la corrosion pendant au moins 500 heures est dans ce cas largement validé. Ce type de revêtement sol-gel est une solution alternative au traitement de surface au chrome (VI). Le projet SOLGREEN

18. Corrosion par piquûre : forme extrêmement localisée de corrosion conduisant à la création d'un ou plusieurs petits trous dans le métal.

19. Spectroscopie d'impédance électrochimique : abrégée SIE, c'est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, suite à une perturbation volontaire du système.

a ainsi permis d'en faire la preuve de concept.

Les développements actuels visent à lever de nouveaux verrous (**Figure 14**) tels que le changement d'échelle en vue du transfert industriel, la durée de vie du sol, ou encore passer du procédé au « trempé », intéressant pour les pièces complexes, à la pulvérisation, plus adaptée aux surfaces très grandes. Ces verrous ont nécessité une adaptation de la formulation²⁰ avec ajout de quelques additifs²¹.

Un démonstrateur industriel, représentatif d'une pièce complexe, défini par le consortium d'industriels, a pu être convenablement revêtu (**Figure 15**), ici le revêtement a été coloré de façon à permettre à l'opérateur dans l'industrie d'identifier rapidement les pièces traitées ou non. Ces derniers développements, notamment

20. Formulation : ensemble des substances qui entrent dans la composition d'un sol.

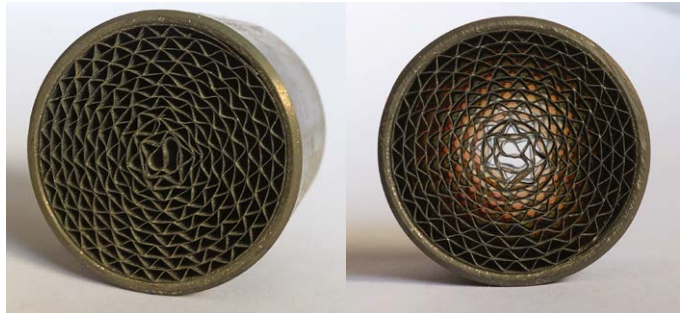
21. Additif : substance chimique souvent liquide ou en poudre, qui est en général introduite avant ou pendant la mise en forme du matériau, pour apporter ou améliorer une (ou parfois plusieurs) propriété(s) spécifique(s).


Figure 15

Démonstrateur industriel : pièce complexe revêtu d'un sol-gel hybride organique-inorganique par pulvérisation.

Figure 16

Convertisseur catalytique ; pièce constituée d'une tôle ondulée enroulée sur elle-même afin d'augmenter la surface de contact avec l'air à purifier tout en limitant la perte de charge.



le dépôt par pulvérisation, constituent une avancée significative sur le transfert industriel de ce type de traitement pour atteindre le niveau de maturité de TRL6.

3 Mise au point de catalyseurs pour la purification de l'air cabine dans les avions

Le deuxième exemple est le développement d'une nouvelle génération d'équipements liés au contrôle et à la qualité de l'air dans les avions. L'idée est de détruire les polluants, c'est à dire l'ozone (O_3) et les COV (Composés Organiques Volatils), à une température proche de l'ambiante. Cela exige de traiter, très rapidement, un très grand volume de gaz.

La **Figure 16** représente un convertisseur catalytique. Il s'agit d'un réacteur « microstructuré » en acier inoxydable. On peut décrire cette pièce comme une tôle ondulée enroulée sur elle-même, ce qui génère un faisceau

de canaux parallèles. Cette géométrie a pour but d'augmenter la surface de contact entre le flux gazeux et le revêtement catalytique qui est déposé sur la surface des canaux. Ce revêtement devra avoir des propriétés « catalytiques » mais aussi une surface spécifique²² et un volume poreux²³ les plus grands possibles. Donc, là aussi, la technologie sol-gel est intéressante puisqu'elle permet de contrôler la structure et la micro-structure, la taille des pores et le volume poreux. Les matériaux développés ici sont à base d'alumine et leur procédé de fabrication est résumé dans l'**Encart : « Le procédé sol-gel appliqué à la fabrication de revêtements »**.

22. Surface spécifique : rapport de la superficie de la surface réelle d'un objet et de la quantité de matière de l'objet (en général sa masse, parfois son volume apparent). On l'exprime donc généralement comme une aire massique.

23. Volume poreux : volume des vides (pores) d'un matériau solide.

LE PROCÉDÉ SOL-GEL APPLIQUÉ À LA FABRICATION DE REVÊTEMENTS

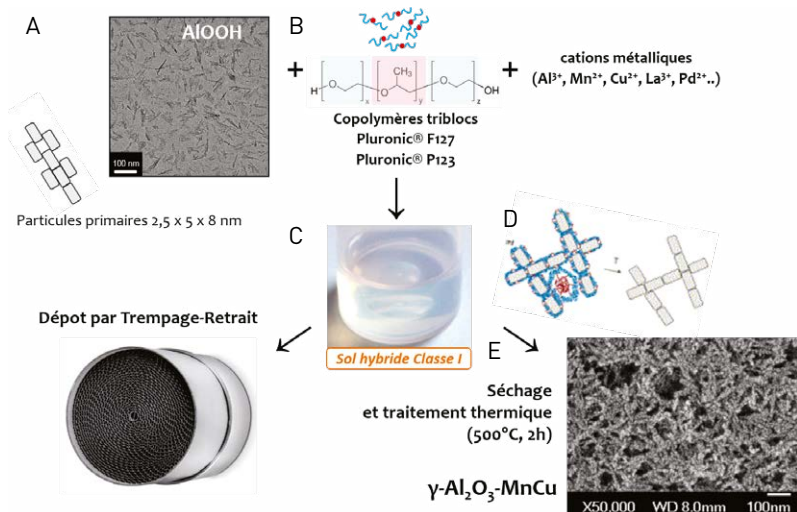


Figure 17

A) Microscopie électronique à balayage d'un sol contenant des particules primaires de dimension $3 \times 5 \times 8$ nm. Les conditions ont été contrôlées afin que le sol soit colloïdal ; B) formule du copolymère tribloc contenant des blocs hydrophiles (en bleu) et un bloc hydrophobe (en rouge) ; C) photo d'un sol hybride de classe I, ne contenant pas de silanes, contrairement au sol utilisé pour la protection de l'aluminium contre la corrosion. Le sol obtenu est toujours transparent ; D) schéma de l'évolution de la structure du sol-gel lors de l'étape de traitement thermique. Les parties organiques hydrophiles (en bleu) et hydrophobes (en rouge) vont être éliminées, ce qui ne laissera plus que la partie céramique, ayant gardé une forte porosité ; E) microscopie électronique à balayage du xérogel obtenu après calcination du sol de classe I. Ce revêtement possède une très grande porosité.

Source : Alphonse P. et coll. [2013]. Microporous and Mesoporous Materials, 181 : 23-28.

On synthétise par voie sol-gel un « sol » de boehmite (oxyhydroxyde d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$). On est capable de contrôler les conditions pour s'arrêter à un sol colloïdal²⁴, c'est-à-dire un sol de nanoparticules dont la dimension moyenne est $3 \times 5 \times 8$ nanomètres (Figure 17A). On mélange le sol de boehmite à des copolymères²⁵ triblocs, molécules organiques permettant de structurer le revêtement. Dans ces copolymères triblocs, le bloc central, représenté ici par un point rouge, est une partie hydrophobe²⁶ ; les deux parties bleues adjacentes sont hydrophiles (Figure 17B). L'agent structurant est donc un tensioactif²⁷, qui va s'organiser, créer des micelles²⁸ et construire un réseau.

24. Colloïde : suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées.

25. Copolymère : polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère différents.

26. Composé hydrophobe : composé qui ne peut pas interagir physiquement avec l'eau, contrairement au composé hydrophile, qui a une affinité pour l'eau et tendance à s'y dissoudre.

27. Tensioactif : molécule qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Il est généralement composé d'une partie hydrophile (tête) et d'une partie hydrophobe (queue).

28. Micelles : en solution aqueuse, à partir d'une concentration limite, les molécules de tensioactif vont s'associer pour former des agrégats appelés micelles, dont le cœur est constitué des parties hydrophobes et la surface des parties hydrophiles.

On ajoute aussi à ce type de sol des cations métalliques, qui ont un rôle catalyseur pour la décomposition des COV et de l'ozone, mais aussi un rôle sur la structuration et la surface spécifique du matériau obtenu. Le sol obtenu est un sol hybride, de classe I (interactions faibles entre le réseau inorganique et le tensioactif) puisqu'on n'a pas de liaison chimique entre les parties organique et inorganique (absence de fonction alcoxysilane qui permettrait une réaction de condensation avec formation d'enchaînement métal-oxane) (**Figure 17C**). Par calcination, au moment du traitement thermique, les parties bleu et rouge vont être éliminées (décomposition à haute température) (**Figure 17D**), pour donner une céramique poreuse (**Figure 17E**). Le sol obtenu, transparent, pourra être déposé sur le support adapté, ici le convertisseur. Au laboratoire, on caractérise le xérogel²⁹.

29. Xérogel : lors du séchage d'un gel avec effondrement partiel de la structure poreuse lors du départ du solvant, le matériau obtenu est un xérogel. Un séchage réalisé dans des conditions permettant d'éliminer le solvant sans effondrement de la structure produit un matériau de très faible densité car extrêmement poreux, appelé aérogel.

La **Figure 18** compare le revêtement obtenu en présence du tensioactif P123 et de sels métalliques (manganèse et cuivre) avec de l'alumine³⁰ pure, c'est-à-dire sans tensioactif ni sel métallique. La microscopie électronique à balayage met en évidence une porosité nettement plus grande dans le premier cas.

Afin de quantifier ces observations, on a reporté sur la **Figure 19** l'évolution de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la concentration en polymère. Dès que l'on augmente cette concentration, on voit la

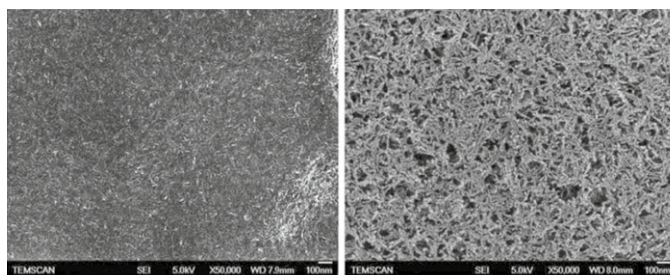
surface spécifique augmenter jusqu'à des valeurs de 450 m²/g, ce qui est très élevé pour une alumine. Le volume poreux augmente de la même façon jusqu'à arriver, dans les deux cas, à une valeur optimale pour une concentration comprise entre 5 et 10 % (**Figure 19B**).

On peut expliquer cette évolution par le rôle du copolymère dans l'élaboration de ce revêtement : le tensioactif va créer des micelles qui vont forcer les particules de boehmite à s'organiser. Le traitement thermique décompose à 500 °C toute la partie organique et l'on récupère donc l'alumine poreuse. La concentration optimale en copolymère est comprise

30. Alumine, ou oxyde d'aluminium : Al₂O₃.

Figure 18

Comparaison des revêtements obtenus à partir de sols de classe I en présence de manganèse, de cuivre et du tensioactif P123, à droite, et sans tensioactif ni sel métallique, à gauche. Les sels métalliques et le P123 permettent d'obtenir une porosité et une surface spécifique, beaucoup plus importante.



γ -Al₂O₃

γ -Al₂O₃-MnCu en présence du P123

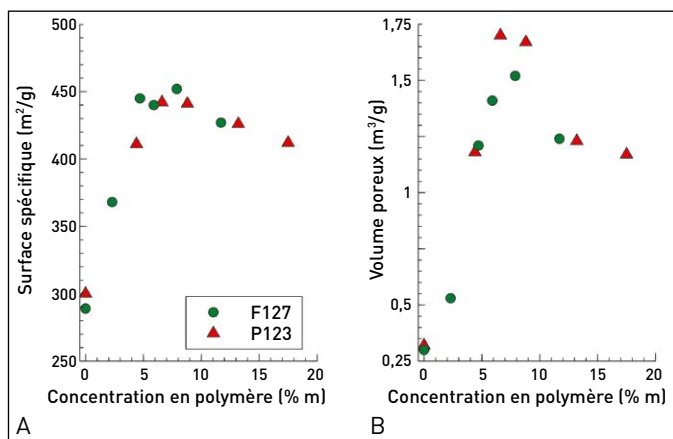


Figure 19

A) Évolution de la surface spécifique du revêtement en fonction de la concentration en polymère pour les polymères F127 en vert, et P123 en rouge. La surface spécifique va augmenter avec la concentration en polymère, jusqu'à une concentration optimale comprise entre 5 et 10 %. Cette tendance est moins liée à la nature du polymère qu'à la concentration puisque les deux polymères testés ont le même comportement ; B) évolution de la porosité du revêtement en fonction de la concentration en polymères pour les polymères F127 en vert, et P123 en rouge. Comme pour la surface spécifique, la porosité augmente avec la concentration en polymère, jusqu'à une concentration optimale comprise entre 5 et 10 %.

entre 5 et 10 %. Les points verts et les triangles rouges correspondent aux deux types de tensioactifs qui ont été utilisés. On note que la structure du polymère a peu d'importance au regard de sa concentration.

En plus d'avoir le rôle catalytique recherché, l'introduction de sels métalliques dans ce sol va encore augmenter la porosité. La **Figure 20A**

représente les isothermes d'adsorption³¹ du revêtement.

31. Isothermes d'adsorption : ils sont établis en mesurant, à température constante, la quantité d'un gaz inerte (ici le diazote N₂) fixé sur la surface d'un solide en fonction de la pression. La pression relative (variant entre 0 et 1) est la pression normalisée en la divisant par la pression de vapeur saturante P₀ (pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec la phase liquide).

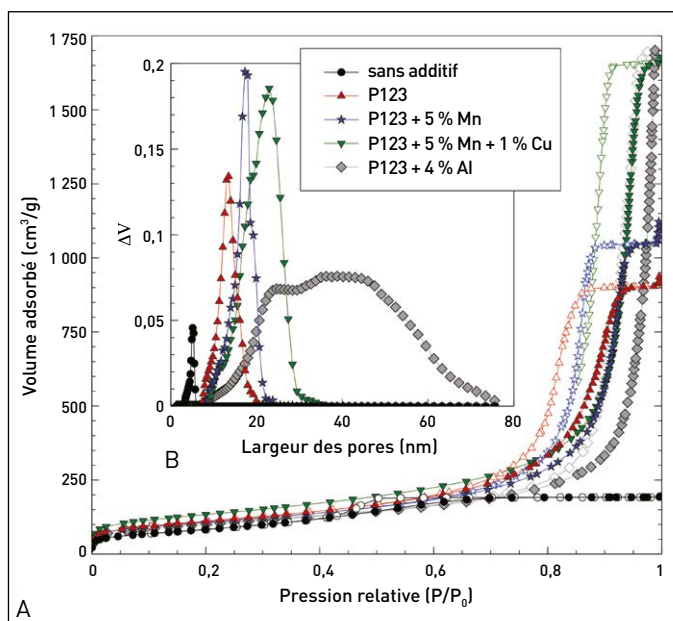


Figure 20

A) Grand graphique : isothermes d'adsorption du revêtement montrant l'influence de l'ajout dans le sol des tensioactifs et des sels métalliques. L'alumine, préparée avec le sol sans additif, adsorbe environ 200 cm³/g. L'ajout du copolymère tensioactif produit une forte augmentation du volume adsorbé (>900 cm³/g) qui peut encore être quasiment doublé en ajoutant un sel métallique (≈ 1 700 cm³/g avec ajout de Mn+Cu) ; B) petit graphique : distribution de la taille des pores calculée à partir des isothermes d'adsorption. Sauf pour l'ajout d'un sel d'aluminium, il n'y a qu'une seule famille de pores (un seul pic) dont la taille moyenne augmente de 5 nm pour l'alumine seule à 23 nm avec ajout de P123+Mn+Cu. L'ajout du copolymère et d'un sel d'aluminium produit un fort élargissement de la distribution avec apparition de pores de plus grande taille. Ce profil a été confirmé pour différentes concentrations de sel d'aluminium.

Plus la porosité est grande, plus la quantité de gaz adsorbé est importante. Ces isothermes montrent clairement l'effet considérable de l'ajout des additifs sur la porosité :

- l'alumine seule, sans additif, possède le plus faible volume poreux (courbe noire) ;
 - l'ajout du tensioactif (courbe rouge) permet d'accroître le volume poreux d'un facteur quatre ;
 - l'ajout de sels métalliques permet encore d'accroître la porosité ; en particulier on observe que l'ajout de sel d'aluminium ou de sels de manganèse et de cuivre produit une augmentation d'un facteur 8 à 9 du volume poreux par rapport à l'alumine seule ;
- Grâce à des modèles de calcul, il est possible de déterminer, à partir de ces isothermes, la distribution poreuse³². Ces distributions, reproduites sur la **Figure 20B**, montrent qu'il

n'y a qu'une seule famille de pores (un seul pic) dont la taille moyenne augmente avec le volume adsorbé, sauf lors de l'ajout d'un sel d'aluminium qui produit un fort élargissement de la distribution avec apparition de pores de plus grande taille.

4 Barrières thermiques sur superalliage

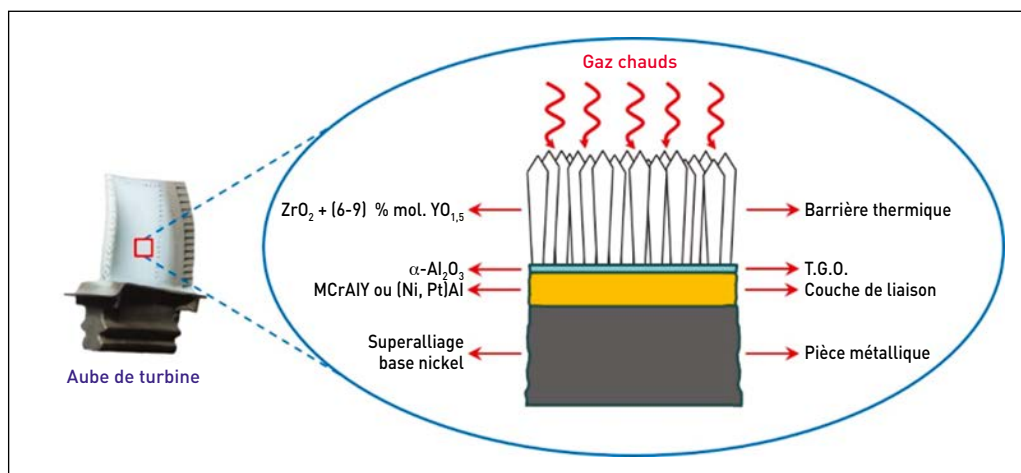
Ce dernier exemple concerne le développement de barrières thermiques. Une aube de turbine est faite en superalliage³³. Ce superalliage, de façon générale, est recouvert d'un alliage nickel, du type NiCrAlY, sur lequel croît une couche d'alumine (« *Thermally Grown Oxide* », ou TGO) et qui sera revêtu de la barrière thermique. Celle-ci, déposée

Figure 21

Schéma de la structure du revêtement déposé sur un superalliage. C'est la couche de zircone yttriée déposée par EBPVD ayant une structure colonnaire qui va servir de barrière thermique.

32. La distribution poreuse correspond à la variation du volume adsorbé (ΔV) en fonction de la taille des pores.

33. Superalliage : alliage métallique présentant une excellente résistance mécanique et une bonne résistance au fluage à haute température (typiquement 0,7 à 0,8 fois sa température de fusion), une bonne stabilité surfacique, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation.



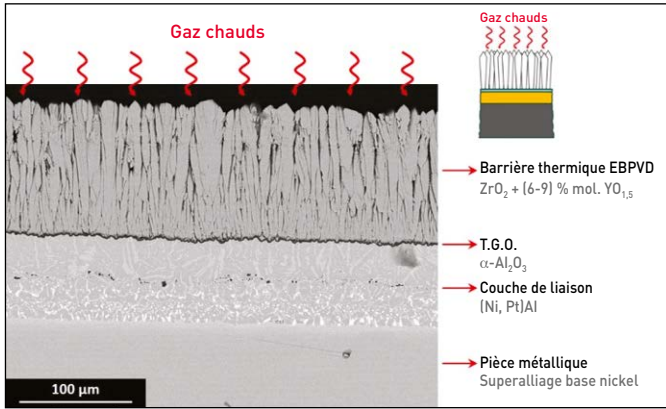


Figure 22

Microscopie à balayage du revêtement sur un superalliage montrant la structure colonnaire de la couche de zircone yttrée servant de barrière thermique.

par exemple par EBPVD³⁴, est en général en zircone yttrée³⁵, matériau présentant une bonne résistance à la température (**Figure 21**).

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la totalité des couches qui composent la pièce : le superalliage, la couche de liaison, la couche d'alumine et cette croissance colonnaire³⁶ de la barrière thermique déposée par EBPVD (**Figure 22**). L'intérêt de cette composition chimique est d'assurer une très bonne tenue au cyclage thermique : de 500 à 800 cycles, sachant que chaque cycle correspond à une heure à 1 100 °C. En outre, l'accommodation au niveau des contraintes latérales est également bien gérée par cette structure. Il reste toutefois une possibilité de dégradation due

à la diffusion du dioxygène O₂ ainsi qu'à une réaction avec les CMAS³⁷.

Pour limiter ces dégradations liées à la structure colonnaire, le procédé sol-gel est utilisé car il conduit à des microstructures non directionnelles mais généralement équiaxes. Il permet, en contrôlant la formulation du sol, de moduler la microstructure de la zircone yttrée et son dépôt en phase tétragonale métastable t', intéressante sur un large domaine de compositions (**Figure 23**).

37. CMAS : oxydes et poussières d'oxydes de calcium (Ca), magnésium (Mg), aluminium (Al) et silicium (Si).

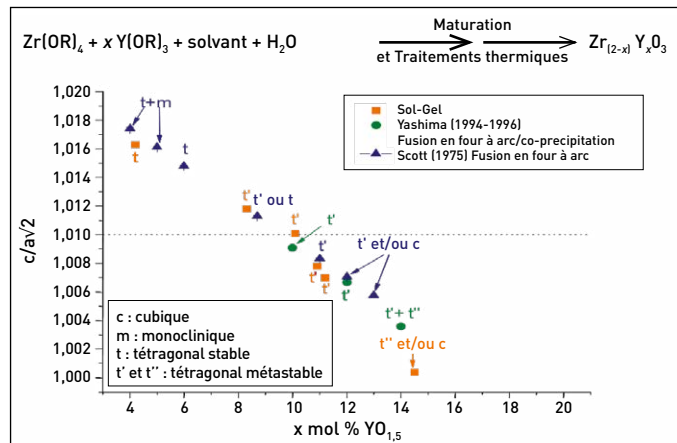
Figure 23

Évolution des phases de la zircone yttrée en fonction de la teneur en YO_{1,5}, pour différents types de synthèse. On portera une attention particulière à la phase t', tétragonale métastable, présente par voie sol-gel, dans un large domaine de compositions.

34. EBPVD (« *Electron beam physical vapor deposition* ») : dépôt physique en phase vapeur, qui est une méthode de dépôt sous vide de films minces.

35. Zircone yttrée : structure cristalline de composition ZrO₂ + (6-9) % mol. YO_{1,5}.

36. Structure colonnaire : structure d'un cristal ramifié, on a donc des cristaux dont une direction dense est perpendiculaire à la paroi.



Surtout, le revêtement permet la génération d'une microstructure non directionnelle, avec une porosité équirépartie, qui est à l'origine de l'excellente tenue au cyclage thermique avec une barrière thermique qui tient plus de 1 000 cycles d'une heure à 1 100 °C (**Figure 24**).

La solution sol-gel est donc une alternative au dépôt par EBPVD. Elle permet d'envisager de plus la réparation de ces barrières thermiques. Par ailleurs, ils peuvent protéger en top-coat (couche de revêtement supérieure) les systèmes conventionnels de la dégradation due aux CMAS (**Figure 25**).

La **Figure 26A** montre l'effet du dépôt d'un revêtement sol-gel sur la barrière thermique synthétisée par EBPVD. D'abord on montre une très bonne affinité du revêtement sol-gel sur la barrière par EBPVD, cela signifie en fait qu'on va pouvoir réparer ou traiter les barrières conventionnelles

afin de prévenir ces dégradations (**Figure 26B**). À très fort grossissement, on observe le développement d'un « pont de frittage³⁸ » entre la barrière produite par EBPVD et la matrice sol-gel (**Figure 26C**), cela assure des propriétés mécaniques performantes.

Enfin, sous exposition aux CMAS, on a effectivement un piégeage des CMAS dans la barrière sol-gel, sous forme apatitique³⁹. La solution sol-gel est donc à la fois alternative et complémentaire au procédé EBPVD (**Figure 27**).

38. Pont de frittage : pont entre deux matériaux réalisé par frittage. Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce.

39. Forme apatitique : composés dérivés de l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, minéraux isostructuraux de formule générale : $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}_2$.

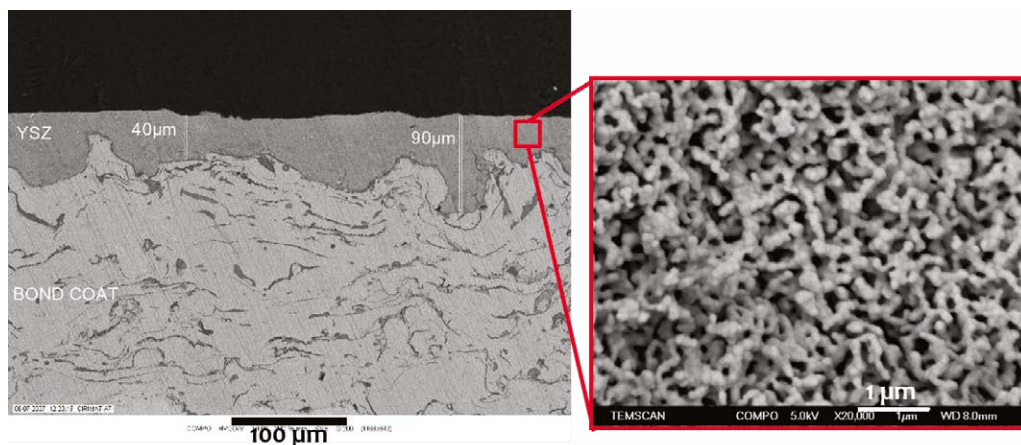


Figure 24

Microscopie électronique à balayage du revêtement de zircone yttrée montrant la structure non directionnelle du revêtement, ce qui lui permet d'être nivelant et de recouvrir parfaitement le matériau. À droite : zoom sur la structure de la zircone yttrée qui montre une très grande porosité, équirépartie, ce qui va assurer l'efficacité de la barrière thermique.

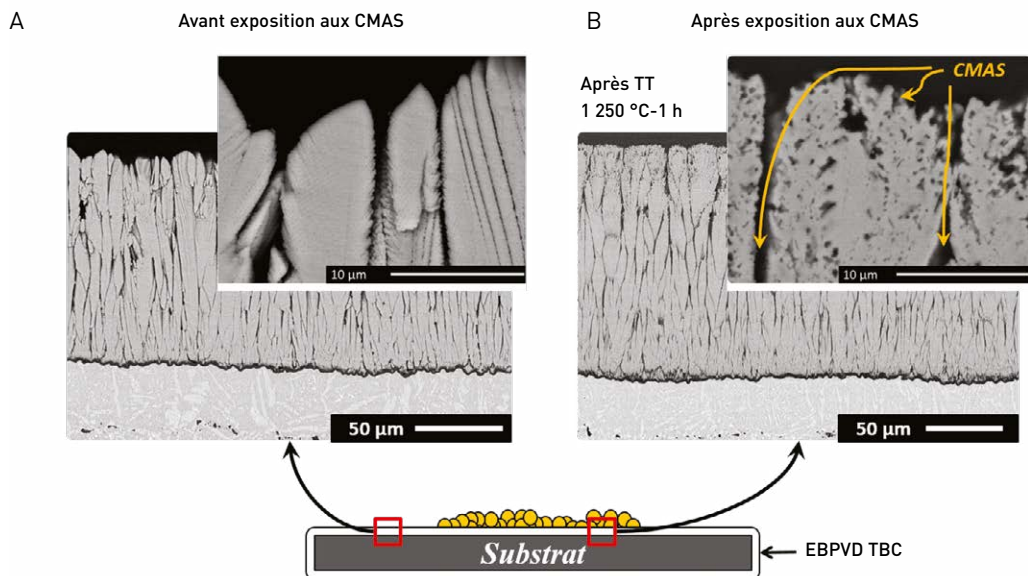


Figure 25

A) Microscopie électronique à balayage de la barrière thermique avant l'exposition aux CMAS. Le zoom sur la zircone yttrée montre que la structure colonnaire crée des failles dans le matériau ; B) après l'exposition aux CMAS à 1 250 °C pendant une heure, les CMAS vont s'insérer dans les failles et vont ronger le matériau, ce qui va dégrader la barrière thermique.

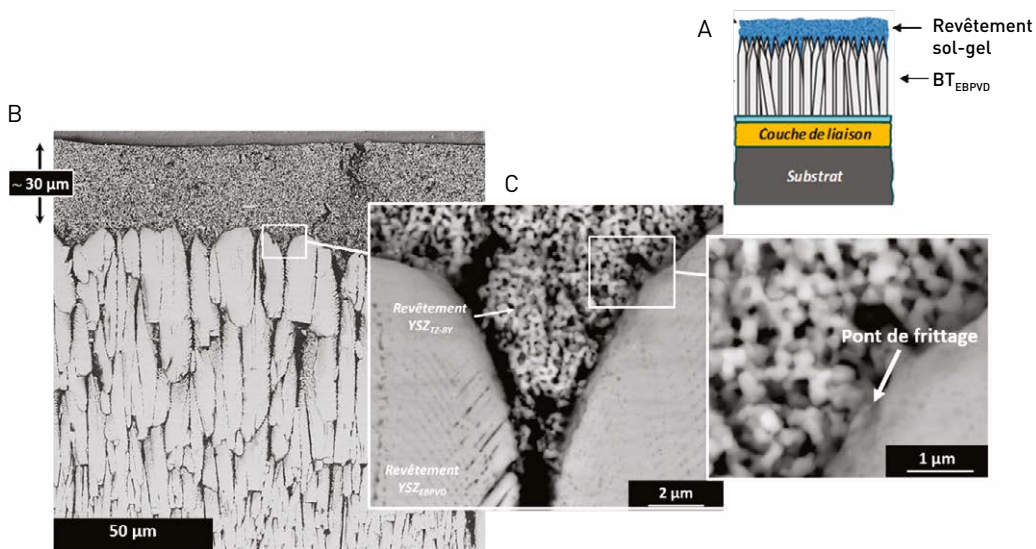
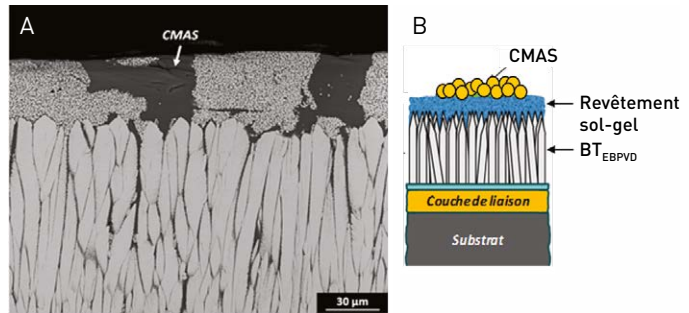


Figure 26

A) Schéma de la structure des différentes couches formant le revêtement céramique protecteur ; B) microscopie électronique à balayage de la barrière thermique de zircone yttrée sur laquelle on a déposé un revêtement de type sol-gel. Le revêtement est nivelant et recouvre parfaitement le substrat ; C) zoom de la microscopie précédente sur l'interface entre la barrière thermique et le sol-gel, qui montre que l'affinité entre les deux matériaux est très grande, ce qui va permettre notamment de réparer des revêtements sol-gel. Un zoom encore plus important met en évidence un pont de frittage entre le revêtement et la barrière thermique, ce qui explique la très bonne affinité entre les deux matériaux.

Figure 27

A) Microscopie électronique à balayage du revêtement céramique protégé par le revêtement sol-gel après une exposition aux CMAS. Les CMAS sont piégées dans la couche sol-gel et la barrière thermique reste intacte ; B) schéma montrant l'arrêt des CMAS par le revêtement sol-gel, ce qui permet la protection de la barrière thermique.



Le procédé sol-gel : un procédé d'intérêt pour l'aéronautique

Les revêtements sol-gel comportent de multiples intérêts pour le développement de matériaux pour l'aéronautique (**Figure 28**). Ce chapitre a porté sur trois types de revêtements, mais tout un panel de propriétés peuvent être adressées et sont actuellement en développement. Le procédé sol-gel met en jeu des connaissances de chimie moléculaire, de chimie du solide, des sciences des matériaux et des procédés. Les nouveaux développements résultent d'efforts pluridisciplinaires qui ouvrent la voie à de très nombreux domaines d'application.

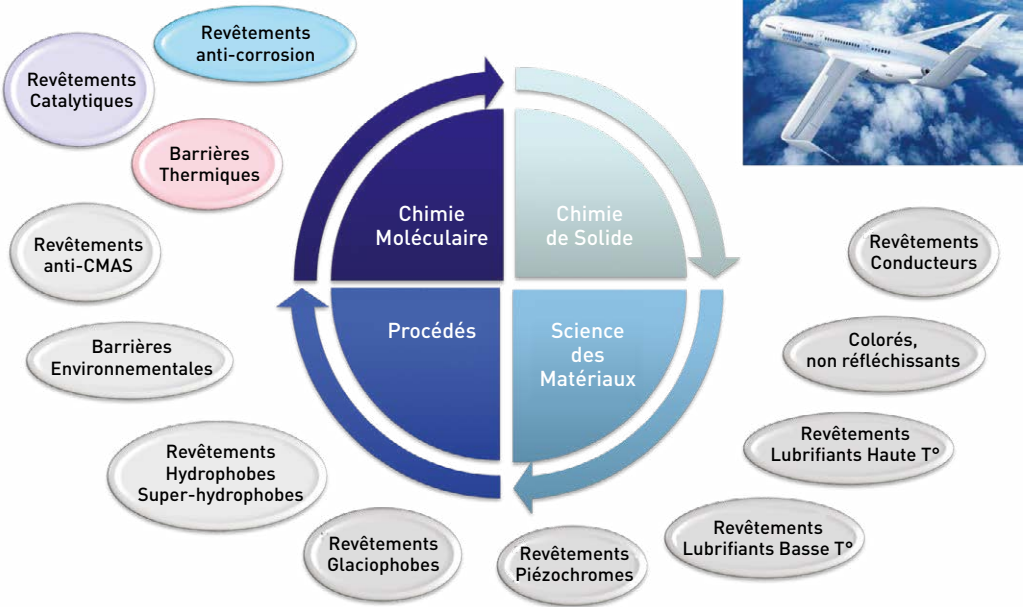


Figure 28

Schéma illustrant la flexibilité du procédé sol-gel pour le développement d'une grande diversité de revêtements fonctionnels dans le domaine de l'aéronautique.