

# PROBLÉMATIQUE D'ADHÉRENCE DES REVÊTEMENTS ANODISÉS INORGANIQUES NOIRS POUR APPLICATIONS SPATIALES

Y. Gouëffon<sup>1</sup>, C. Mabru<sup>2</sup>, L. Arurault<sup>3</sup>, P. Guigue<sup>1</sup>, C. Tonon<sup>4</sup>.

1 CNES, 18 avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9 – goueffon@chimie.ups-tlse.fr

2 ENSICA, Département Génie Mécanique, 1 place Emile Blouin, 31056 Toulouse Cedex 5

3 CIRIMAT- Institut CARNOT, UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9

4 EADS ASTRIUM Satellites, 31 avenue des Cosmonautes, 31402 Toulouse Cedex 4

*Les revêtements anodiques noirs sur alliages d'aluminium sont utilisés sur les satellites en raison de leurs propriétés thermo-optiques. Toutefois, l'observation récente d'anomalies, consistant en une fissuration de certains de ces revêtements notamment après essais d'environnement, fait craindre une contamination particulière potentielle des équipements environnants (instruments optiques, équipements électroniques...). Jusqu'à présent quelques essais mécaniques (pelage au scotch, scratch test) ont été réalisés afin d'évaluer ces anomalies critiques. Cependant, il nous est apparu nécessaire d'approfondir la compréhension des mécanismes de dégradation, et de mettre en œuvre des essais quantitatifs, tels que le scratch test ou la flexion quatre points, dans le but de déterminer l'énergie d'adhérence de ce type de revêtements.*

Les revêtements anodiques sont usuellement utilisés sur les pièces en alliage d'aluminium pour leurs propriétés anticorrosives et de résistance à l'abrasion. Le procédé d'anodisation permet en outre de créer au sein du film anodique une nanoporosité, dans laquelle peuvent être ensuite insérés des pigments permettant de colorer le revêtement. De nombreuses variantes du procédé anodisation-coloration ont été mises au point en fonction des applications envisagées. L'oxydation anodique sulfurique noire à pigments inorganiques (OAN) est ainsi particulièrement utilisée dans le secteur spatial [1]. En effet, ce traitement permet de conférer de bonnes caractéristiques thermo-optiques de surface ( $\alpha_s > 0,93$  et  $\varepsilon_n > 0,90$ ) aux alliages d'aluminium alors utilisés pour la régulation thermique passive sur satellites, notamment à proximité d'instruments optiques. De plus, le caractère inorganique de la pigmentation (généralement du sulfure de cobalt) limite le dégazage en environnement spatial, un atout important pour ce procédé par rapport aux peintures.



Figure 1 : Décohésion de particules sur une pièce anodisée.

Si certaines caractéristiques (épaisseur, porosité) et propriétés (dureté, résistance à l'abrasion) du film anodique sont régulièrement étudiées en fonction des paramètres électrochimiques d'élaboration, sa tenue mécanique l'a peu été jusqu'alors. L'anodisation est un traitement de conversion électrochimique aboutissant à la formation d'un revêtement, d'une épaisseur généralement comprise entre 5 et 35 $\mu\text{m}$ , à partir du substrat métallique, ici d'un alliage d'aluminium. Le terme d'adhérence, habituellement défini pour les revêtements

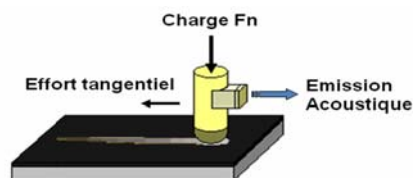
résultant d'un apport de matière sur une surface préexistante, est donc ici utilisé par extension. La nécessité de caractériser la tenue mécanique du film anodique sur son support fait suite à l'observation de décohésions de particules de revêtements OAN sous contraintes thermo-mécaniques (*Figure 1*). Une caractérisation quantitative permettra par la suite d'optimiser le procédé d'élaboration.

Bien que développé pour les couches faiblement adhérentes, le test de mesure d'adhérence réalisé le plus couramment sur les revêtements anodiques noirs est un test d'arrachement [2]. Cet essai consiste à appliquer un ruban adhésif, fixé lui-même sur un support en caoutchouc, sur la surface revêtue. L'arrachement est obtenu par retrait du support en caoutchouc perpendiculairement à la surface. En utilisant différents rubans à force d'adhésion croissante, il est alors possible de classer différents revêtements selon la force d'adhésif utilisé (220, 330, 440 ou 670 g/cm<sup>3</sup>) pour arracher les premières particules de la surface.

Le pelage est un essai proche de celui décrit précédemment, mais pour lequel le ruban adhésif est arraché à partir d'un bord selon un angle défini. Corocher et Pambaguian [3] ont néanmoins mis en évidence la nécessité de mieux maîtriser le procédé. En effet, la nature du ruban, de l'adhésif, ainsi que la souplesse du support en caoutchouc ont une influence importante sur les résultats de l'essai. La comparaison par utilisation de différents rubans adhésifs n'est donc pas aisée et il est encore plus délicat de conclure quantitativement à partir de tels essais.

La méthode de flexion quatre points [4] [5] peut être également utilisée pour les revêtements OAN. Le moment de flexion constant entre les deux appuis intérieurs permet d'observer une zone soumise à un niveau de contraintes uniforme. Un suivi par émission acoustique de l'essai permet de détecter les fissurations et donc de connaître le niveau de contraintes pour lesquelles elles interviennent. Nos premiers essais réalisés sur les revêtements anodisés noirs montrent notamment que la décohésion de particules intervient durant la phase de déformation plastique du substrat et seulement sur la face en compression. Ce résultat met en évidence le fait qu'un essai de traction simple ne serait pas adapté au mode de défaillance que l'on souhaite observer. Par ailleurs, le scratch test sollicitant également les surfaces en compression, les résultats obtenus en flexion ou par scratch test sont donc comparables.

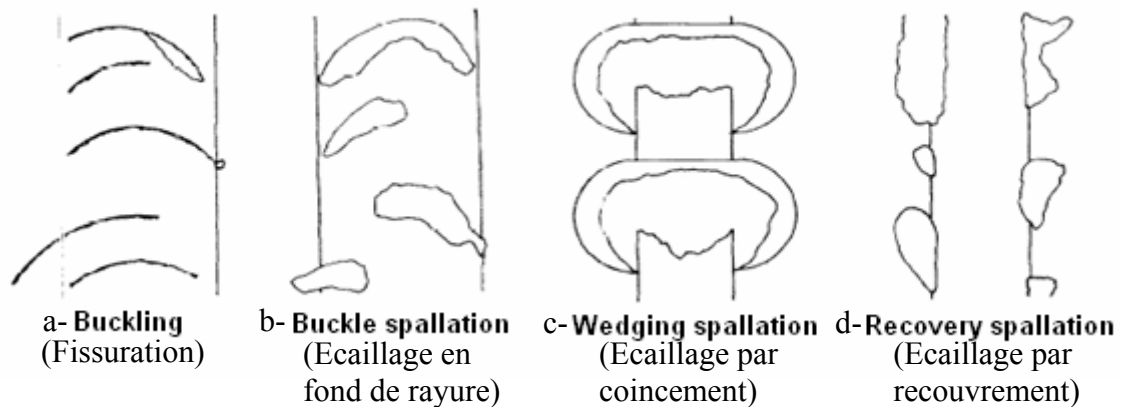
Le scratch test, également appelé essai de rayure, a été conçu par Heavens aux alentours de 1950 afin de déterminer l'adhérence de films minces déposés par vaporisation sous vide. Le principe consiste à déplacer une pointe sur la surface de l'échantillon en contrôlant l'effort normal appliqué. La charge critique ( $L_c$ ) pour laquelle on obtient un délaminage est une indication sur la tenue mécanique du revêtement. En particulier, des essais comparatifs sur de revêtements anodiques noirs avaient été réalisés lors d'une étude de Pambaguian [6].



*Figure 2 : Principe du scratch test*

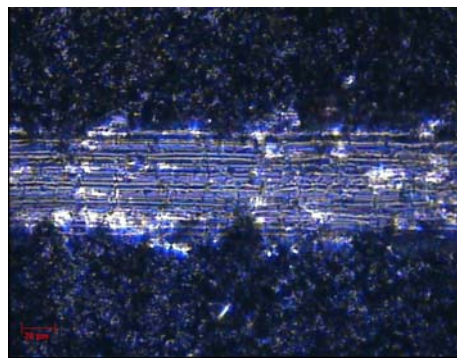
La charge appliquée est croissante et la détermination de la charge critique ( $L_c$ ) se fait par trois moyens différents : Suivi optique de l'empreinte laissée par la pointe, mesure de l'émission acoustique lors de l'essai, suivi du coefficient de frottement. Selon Bull [7], les défaillances se décomposent en deux catégories : la fissuration à travers le revêtement et la

rupture d'interface substrat/revêtement. Les modes de rupture de films envisageables lors des tests en fonction des duretés du substrat et du revêtement sont présentés à la *Figure 3*.



*Figure 3 : Modes de dégradation interfaciale possibles lors du scratch test [7]*

Dans la présente étude, les essais menés sur revêtements anodiques noirs indiquent que, dans les conditions choisies, le mode privilégié est l'écaillage en fond de rayures *Figure 3-b* et *Figure 4*. S.J. Bull [7] associe ce mode de défaillance au cas des interfaces fortement adhérentes et des couches fragiles. La fissuration à travers la couche intervient alors avant la décohésion interfaciale contrairement au cas d'écaillage par coincement *Figure 3-c*.



*Figure 4 : Trace de scratch test sur un revêtement anodisé noir*

Un grand nombre de modèles d'interprétation des analyses par scratch test ont été développés ces dernières années. A l'aide de modèles développés notamment par Laugier [8] pour des matériaux purement élastiques ou encore par Burnett et Rickerby [9] il est ainsi possible de déterminer l'énergie d'adhérence substrat/revêtement à partir de la charge critique mesurée lors du scratch test.

Dans notre cas, la décohésion de la particule se fait en amont de la pointe, ce qui a été modélisé précisément par Bull et Rickerby [10]. Pour l'étude d'alliages d'aluminium, ce modèle présente l'avantage de ne pas poser l'hypothèse de comportement parfaitement élastique du substrat, contrairement au modèle de Laugier [8]. L'énergie élastique emmagasinée dans le revêtement en amont de l'indenteur va être restituée lors de la décohésion interfaciale de la particule, ce qui, pour une épaisseur de revêtement  $t$  et un chargement uniaxial, se traduit par l'équation (1) suivante.

$$\frac{\sigma^2}{2E}t = W_{ad} \quad (1)$$

Dans cette équation,  $E$  est le module de Young du revêtement,  $W_{ad}$  représente le travail d'adhérence et  $\sigma$  les contraintes dans le film. Il est intéressant de noter que la forme exacte

de la particule n'intervient pas dans ce résultat. Pour un stylet en mouvement, on considère ici que l'effort est transmis par la moitié avant de la partie sphérique. Il est alors possible d'exprimer les contraintes induites au moment de la rupture du film en fonction de la charge critique et de  $d$ , la largeur de sillon de la rayure mesurée.

$$L_c = \sigma \frac{\pi d^2}{8} \quad (2)$$

Ce sont ces contraintes de traction qui sont responsables de la décohésion du film. En les exprimant à l'aide de (1), on relie donc directement le travail d'adhérence à notre charge critique mesurée (3).

$$L_c = \frac{\pi d^2}{8} \left( \frac{2EW_{ad}}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Les limites de la méthode reposent d'une part sur l'hypothèse selon laquelle l'intégralité de l'énergie élastique est restituée et d'autre part sur la précision de mesure expérimentale des différents paramètres. En effet, la mesure du module de Young du revêtement est difficile à obtenir précisément pour des couches minces. Une évaluation de ce module pourra néanmoins être effectuée par nanoindentation.

La détermination d'une méthode fiable de mesure d'adhérence associée à la compréhension des anomalies répertoriées sur certains revêtements anodiques noirs constituent les enjeux de notre étude. Par la suite, l'impact de paramètres d'anodisation ou de vieillissement (cyclages thermiques, vibrations) sur l'adhérence pourra ainsi être quantifié. Plus généralement, cette méthode de mesure d'adhérence permettra de caractériser à terme de nouveaux revêtements, aux propriétés proches des couches anodiques noires, actuellement développés pour répondre aux récentes directives environnementales concernant les produits chimiques, comme en particulier le chrome VI.

---

[1] ESA ECSS-Q-70-03A, Black-anodizing of metals with inorganic dyes, April 7<sup>th</sup> 2006.

[2] ESA ECSS-Q-70-13A, Measurement of the peel and pull-off strength of coatings and finishes using pressure-sensitive tapes, October 4<sup>th</sup> 1999.

[3] Corocher G. and Pambaguian L., Tape adhesive testing according to ECSS-Q-70-13A of 4 black anodised aluminium parts (encoder covers and in process-sample), ESA-QM-report-4375, October 3<sup>rd</sup> 2005.

[4] Richard C.S., Béranger G., Lu J., Flavenot J.F., Grégoire T., Four points bending tests of thermally produced WC-Co coatings, Surf. and Coat. Tech., 78, 1996, 284-294.

[5] Ollendorf H., Schneider D., A comparative study of adhesion test methods for hard coatings, Surf. and Coat. Tech., 113, 1999, 86-102.

[6] Pambaguian L., Scratch testing of black anodised AA 7075 samples after thermal vacuum cycling, EAS-QM-Report-4349, August 25<sup>th</sup> 2005.

[7] Bull S.J., Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, Tribology Int., 30, 7, 1997, 491-498.

[8] Laugier M.T., An energy approach to the adhesion of coatings using the scratch test, Thin Solid Films, 117, 1984, 243-249.

[9] Burnett P.J., Rickerby D.S., The relationship between hardness and scratch adhesion, Thin Solid Films, 154, 1987, 403-416.

[10] Bull S.J., Rickerby D.S., The use of scratch testing for the determination of interfacial adhesion: the importance of frictional drag, Surf and Coat. Tech., 36, 1988, 503-517.