



**HAL**  
open science

# Propriétés Diélectriques et Structurales de Revêtements Céramiques Elaborés par Procédé Micro-Arcs pour Application Spatiale

H. Cerda, Gilbert Teysse, Laurent Boudou, L. Arurault, P. Combes, G.  
Aridon

► **To cite this version:**

H. Cerda, Gilbert Teysse, Laurent Boudou, L. Arurault, P. Combes, et al.. Propriétés Diélectriques et Structurales de Revêtements Céramiques Elaborés par Procédé Micro-Arcs pour Application Spatiale. MGE'2010: Colloque sur les Matériaux du Génie Electrique, Montpellier, France, Aug 2010, Montpellier, France. pp.176-181. hal-03942785

**HAL Id: hal-03942785**

**<https://hal.science/hal-03942785>**

Submitted on 18 Jan 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Propriétés Diélectriques et Structurales de Revêtements Céramiques Elaborés par Procédé Micro-Arcs pour Application Spatiale

H. Cerda<sup>1</sup>, G. Teyssedre<sup>2</sup>, L. Boudou<sup>2</sup>, L. Arurault<sup>1</sup>, P. Combes<sup>3</sup>, G. Aridon<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Cirimat, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse,

<sup>2</sup>Laplace, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse

<sup>3</sup>GIT, 7 rue Joseph-Marie Jacquard, 31270 Cugnaux

<sup>4</sup>Astrium Satellites, 31 rue des Cosmonautes, 31400 Toulouse

**Résumé:** Notre étude concerne l'élaboration de revêtements par procédé électrochimique d'oxydation micro-arcs (OMA) sur substrats de titane, ainsi que l'analyse de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leurs propriétés thermo-optiques et diélectriques. La microscopie électronique à balayage et la diffraction RX ont été utilisées pour caractériser respectivement la microstructure et la composition des couches. Les propriétés thermo-optiques ont été déterminées par des mesures hémisphériques d'absorption ( $\alpha$ ) et normales de l'émissivité ( $\epsilon$ ). Les propriétés électriques ont été mesurées par spectroscopie diélectrique et par des mesures de résistivité DC.

Les résultats indiquent que le procédé OMA permet d'obtenir des échantillons reproductibles. Les revêtements répondent aux propriétés cibles pour des applications comme revêtements de contrôle thermique de satellites et demeurent stables en température. L'analyse par DRX met en évidence la formation de phases riches en  $\text{TiO}_2$ , sous forme anatase dans les premiers instants de formation des couches. Pour des traitements prolongés, une partie de la phase anatase se transforme en rutile, avec l'apparition d'une phase amorphe constituée vraisemblablement de silice.

Les mesures diélectriques font apparaître des pertes liées à la présence d'eau dans les couches, qui s'estompent après cyclage thermique à 200°C. Les résultats augurent cependant d'un bon comportement de la couche vis-à-vis du risque de décharge électrostatique.

### INTRODUCTION

Les parois externes des véhicules spatiaux destinés à des missions solaires doivent protéger thermiquement les équipements internes. Le but de la présente étude est d'obtenir des revêtements à forte émissivité infra-rouge et à absorptivité solaire la plus faible possible, stables en environnement spatial, ayant des épaisseurs faibles afin d'abaisser la masse du véhicule, et pouvant être mis en œuvre à des coûts modérés. De plus, ils doivent avoir des propriétés diélectriques telles que les risques de décharges électrostatiques –ESD– soient minimisés.

Le procédé électrochimique d'oxydation micro-arcs (OMA) consiste à appliquer des impulsions de courant de forte densité entre deux électrodes placées dans un bain d'électrolyte, l'une des électrodes constituant le substrat [1], [2]. Ce procédé, appelé également "oxydation par plasma électrolytique", permet usuellement de générer à la surface de certains substrats métalliques (Al, Ti ou Mg) une couche d'oxydes, généralement de faible porosité, de grande dureté et très adhérente au substrat [3], [4].

### MATERIAUX

Le procédé OMA nécessite un équipement classique d'oxydation constitué d'un système d'agitation et de refroidissement, et d'un générateur. Les paramètres électriques comme la tension, le courant et la fréquence peuvent être ajustés. La température du bain est maintenue en-dessous de 25°C. Dans cette étude, les revêtements ont été formés sur des plaques de titane pur (T40) et d'alliage de titane (TA6V) de 1mm d'épaisseur. Les paramètres opératoires tels la formulation des bains, les paramètres électriques et le temps de traitement ont une influence sur l'élaboration des revêtements. Dans le but d'étudier ces effets, différents essais ont été effectués. Les couches ainsi élaborées ont été caractérisées par la suite. Les épaisseurs des couches formées ont été mesurées par courant de Foucault, les propriétés thermo-optiques ont été évaluées à l'aide d'un réflectomètre et d'un absorptiomètre. Les couches ont également été analysées par diffraction RX.

Nous présentons dans le Tableau 1 les conditions opératoires qui ont conduit à l'obtention de revêtements présentant des propriétés thermo-optiques les plus proches des propriétés cibles. Les résultats présentés dans ce qui suit ont été obtenus sur ces deux types d'échantillons.

Substrat	j (A/dm <sup>2</sup> )	Temps (min)	[silicates] (g/L)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
T40	27,9	25	20	28 - 30
TA6V	27,9	30	20	30 - 40

**Tableau 1:** Conditions opératoires pour les revêtements réalisés par procédé OMA.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Propriétés thermo-optiques

Les mesures d'émissivité optique ont été réalisées à l'aide d'un réflectomètre Elan EL510 calibré avec une référence diffusante. La mesure d'absorptivité a été réalisée à l'aide d'un absorptiomètre Elan EL520. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Substrat	$\alpha (\pm 0,04)$	$\epsilon (\pm 0,04)$
T40	0,48	0,97
TA6V	0,51	0,97

Tableau 2: Propriétés thermo-optiques des deux types de couches.

### Caractérisations structurales

#### Topologie de surface

La Fig.1 montre des images de la texture de surface des revêtements, obtenues par microscopie électronique à balayage.

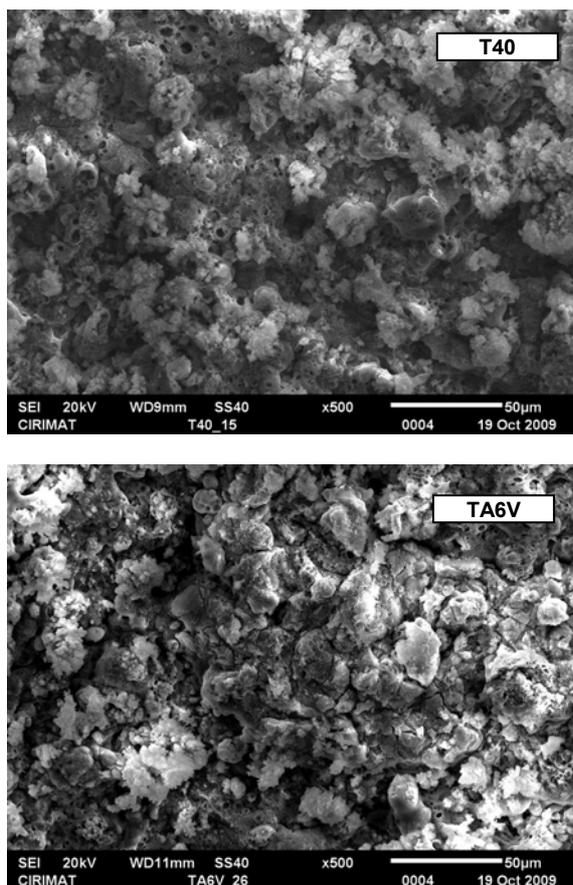


Figure 1 : Clichés MEB de l'échantillon T40 (haut) et TA6V (bas).

La surface observée sur ces deux clichés est caractéristique du procédé d'Oxydation Micro-Arcs [5]. Les cratères correspondant aux tunnels formés lors des micro-décharges sont également visibles.

#### Analyse par diffraction des Rayons X

Le diffractomètre utilisé est un Bruker D4 Endeavor (raie Cu K $\alpha$ ). Les scans ont été réalisés pour un angle  $2\theta$  de  $10^\circ$ - $100^\circ$ . La Fig.2 montre les résultats obtenus pour les deux types de substrats.

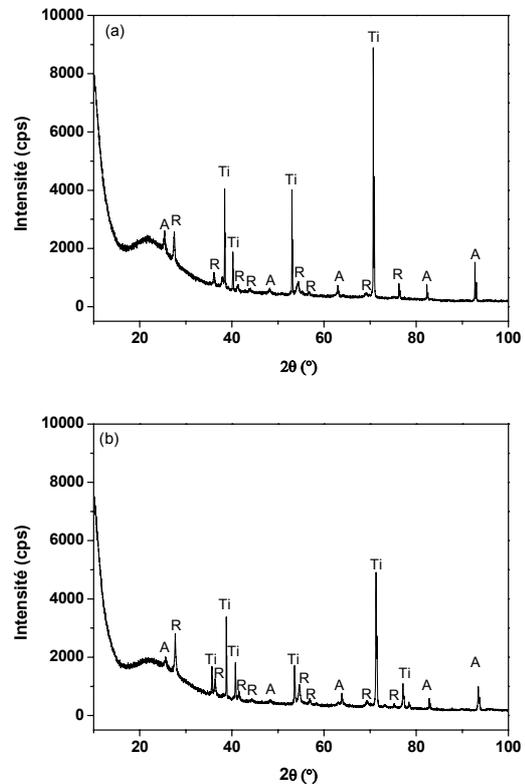


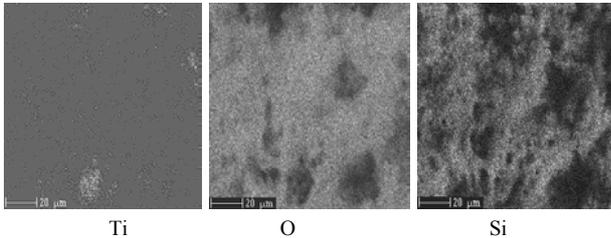
Figure 2 : Diffractogrammes RX des revêtements sur substrat T40 (a) et TA6V (b). Les index correspondent aux pics de diffraction des phases rutile (R), Anatase (A) et Titane (Ti).

Très peu de différences, en termes de composition de couches, sont observées selon que le substrat est du T40 ou du TA6V. Ces analyses montrent en effet que les deux revêtements sont composés de  $\text{TiO}_2$  cristallisé sous forme rutile et anatase et d'une phase amorphe (pic diffus dans la gamme  $15$ - $40^\circ$ ). Il est possible que cette phase amorphe soit de la silice. Le revêtement élaboré sur TA6V semble contenir une quantité plus importante de  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile.

#### Analyse par microsonde de Castaing

Ce type d'analyse permet de définir la composition élémentaire d'un échantillon. Le principe de cette technique (WDS pour *wavelength dispersive spectroscopy* en anglais) repose sur le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons, le spectre en longueur d'onde RX ainsi émis est alors analysé et des images reflétant la composition élémentaire sont obtenues en sélectionnant les longueurs d'onde caractéristiques. La profondeur d'analyse est de  $2$  à  $3 \mu\text{m}$ . La sonde utilisée est une Microsonde Cameca SX50.

Les éléments Ti, Si, O et Mo ont été recherchés par cette technique d'analyse. Cependant, il convient de pondérer les résultats par les deux remarques suivantes : le détecteur utilisé ne permettait pas de détecter à la fois le molybdène et l'oxygène. De plus, la rugosité importante des échantillons a pu conduire à des erreurs de mesures. Une cartographie élémentaire a été réalisée sur l'échantillon T40, cf. Fig.3.



**Figure 3:** Cartographie des éléments Ti, O et Si obtenues par analyse par sonde de Castaing sur le dépôt sur substrat T40. Taille des images ramenée à l'objet:  $\approx 130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

Sur ces clichés les zones les plus claires correspondent aux zones où l'élément recherché est en quantité importante. La zone analysée du dépôt est donc majoritairement composée de  $\text{SiO}_2$ .

Les analyses ont d'ailleurs révélé, pour les deux échantillons, une présence majoritaire de  $\text{SiO}_2$  (70-80 %). Le reste du revêtement serait composé de  $\text{TiO}_2$  et d'oxydes de molybdène.

Ces résultats laissent supposer, compte tenu de la faible profondeur d'analyse, que l'oxydation micro-arc se déroulerait ainsi: il se produirait une oxydation du substrat (T40 ou TA6V) avec formation d'une couche de  $\text{TiO}_2$  cristallisé et surviendrait ensuite un dépôt d'oxydes provenant des éléments constituant l'électrolyte, ceci se traduit par des incorporations de  $\text{SiO}_2$  et la présence d'oxydes de molybdène.

La présence d'une phase amorphe avait été soulignée par les analyses DRX, ces résultats confirment que cette phase est constituée de silice.

### Mesures diélectriques

En environnement spatial, des décharges électrostatiques (ESD) peuvent se produire entre différentes parties des véhicules spatiaux. Ces phénomènes sont liés à l'accumulation de charges issues de l'environnement spatial au sein des matériaux isolants. Ces charges peuvent s'évacuer de deux façons, soit par la surface, soit par le volume. Des règles de design existent pour des revêtements utilisés en orbite géostationnaire :

$$\text{Résistivité de surface} < 10^9 \Omega/\square$$

$$\text{Résistivité de volume} < 10^{13} \Omega.m$$

Ces valeurs sont données uniquement à titre indicatif, le comportement des couches face aux ESD dépend également de leur épaisseur et de leur position sur le véhicule.

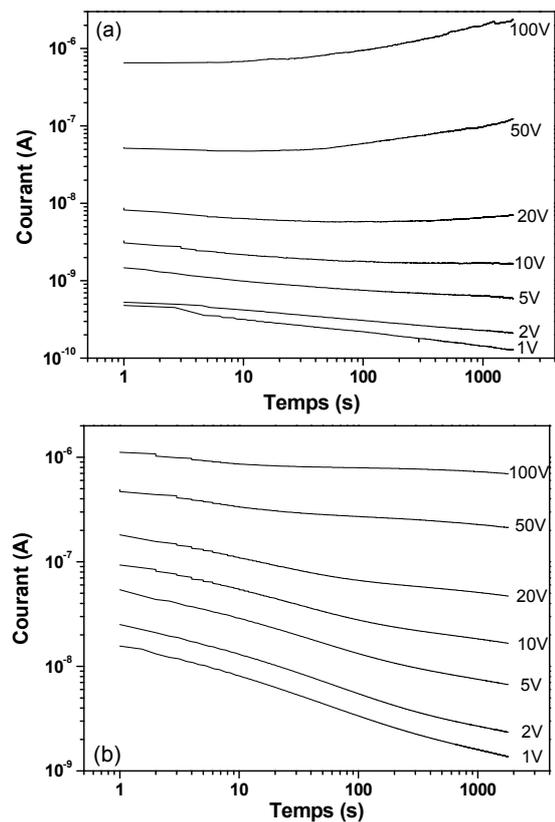
Pour appréhender le comportement diélectrique des revêtements, des mesures de résistivité sous contrainte

continue et des mesures de spectroscopie diélectrique ont été réalisées sur les échantillons présentant les meilleures caractéristiques thermo-optiques.

Les revêtements étant déposés sur les deux faces des substrats métalliques, les mesures ont été réalisées en déposant des électrodes d'aluminium sur une face des échantillons, le substrat de titane servant de contre-électrode. Pour les mesures de conductivité de surface et de volume une électrode avec anneau de garde a été déposée, la distance séparant l'anneau de garde de l'électrode centrale (diamètre 25,4 mm) étant de 3,2 mm. Pour les mesures de spectroscopie diélectrique une électrode d'aluminium de 10 mm diamètre a été utilisée.

### Conductivité DC de volume

Les mesures de conductivité DC ont été réalisées sous vide secondaire et à température ambiante, après un dégazage de 2h. Les transitoires de courant obtenus lors des mesures DC sont représentés à la Fig. 4 pour des tensions allant de 1 à 100V (champ maximum de l'ordre de 3kV/mm).



**Figure 4 :** Courants transitoires de volume pour (a) substrat T40 (b) substrat TA6V.

Un comportement 'anormal' est observé pour le substrat T40 (augmentation du courant dans le temps pour des tensions >10V). S'agissant de couches poreuses ayant été synthétisées en milieu électrolytique, il est probable que des espèces ioniques et de l'eau, soient présentes dans les couches, amenant à un comportement complexe.

Les résultats présentés à la Fig.4 ne montrent pas l'établissement d'un régime stationnaire. Néanmoins, une approche du courant de conduction a été faite en première approximation en considérant les données aux temps les plus longs (1800 s). Les résultats obtenus sont représentés en fonction de la tension appliquée pour les deux échantillons sur la Fig. 5. La réponse apparaît linéaire pour des tensions  $\leq 10V$  (0.3kV/mm).

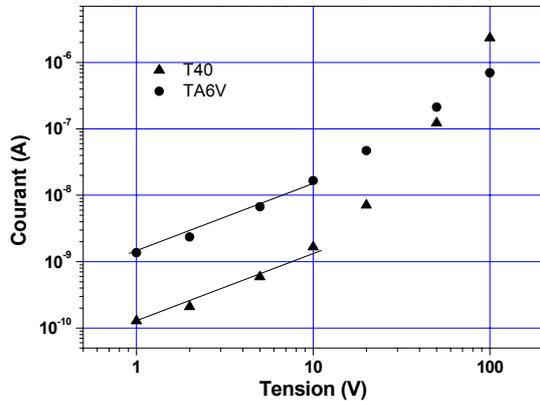


Figure 5 : Caractéristiques Courant de volume/Tension pris à 1800s après application de la tension.

#### Conductivité DC de surface

Les transitoires obtenus lors des mesures de conductivité de surface (Fig. 6) présentent de fortes similitudes avec les mesures de volume. La configuration des échantillons étudiés (dépôt formé directement sur un substrat métallique) est telle que toute la surface inférieure des échantillons est métallisée. Or, l'épaisseur des couches (env.  $40\mu m$ ) est bien inférieure à la distance entre électrode centrale et anneau de garde: il est donc probable qu'une partie – sinon l'essentiel – du courant 'de surface' apparent soit en réalité une contribution de volume via le substrat, d'où la similitude des formes de courants transitoires. Comme pour les courants de volume, l'exploitation des transitoires de courant (Fig. 6) permet de tracer la variation du courant de conduction de surface en fonction de la tension appliquée pour les deux échantillons (Fig. 7).

Dans la zone des tensions faibles ( $< 10V$ ), le comportement observé est ohmique (Figs. 5 et 7), le courant variant linéairement avec la tension avec une pente 1 dans un diagramme  $\log(I)$  vs.  $\log(V)$ . Ceci nous permet donc d'estimer les résistivités de volume et de surface pour les échantillons (Tableau 3).

Substrat	Résistivité de volume ( $\Omega.m$ )	Résistivité de surface ( $\Omega./\square$ )
T40	$1,3 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{12}$
TA6V	$1,2 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{11}$

Tableau 3 : Résistivité de volume et de surface.

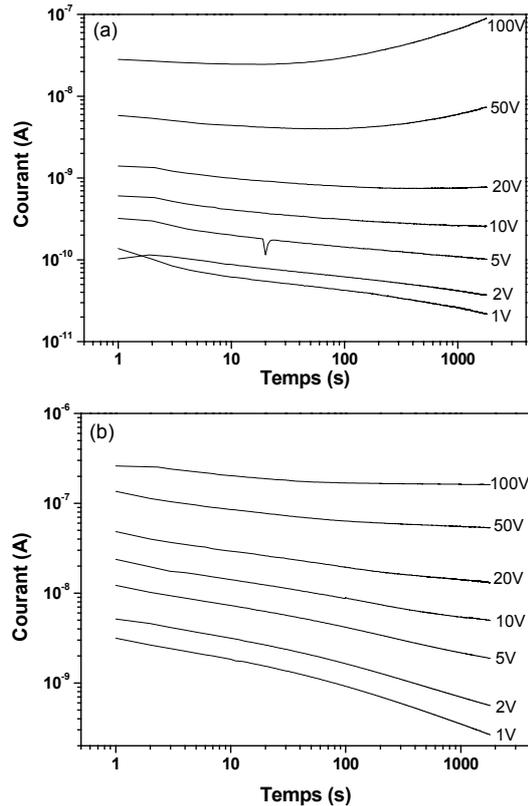


Figure 6 : Courants transitoires de surface pour (a) substrat T40, (b) substrat TA6V.

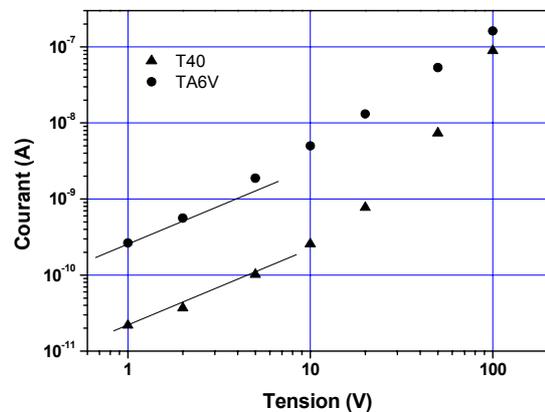
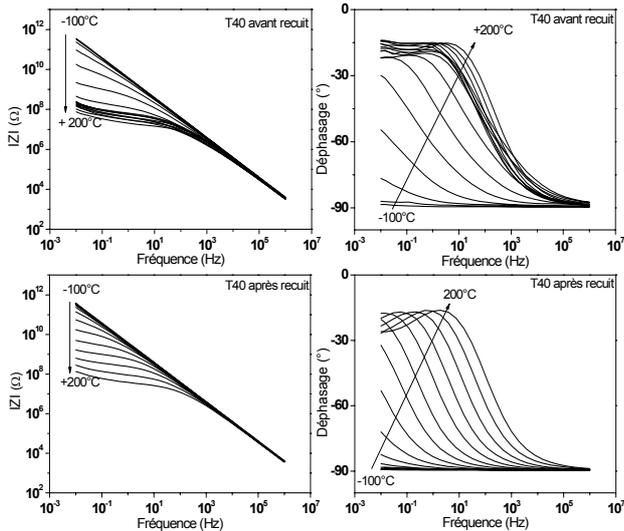


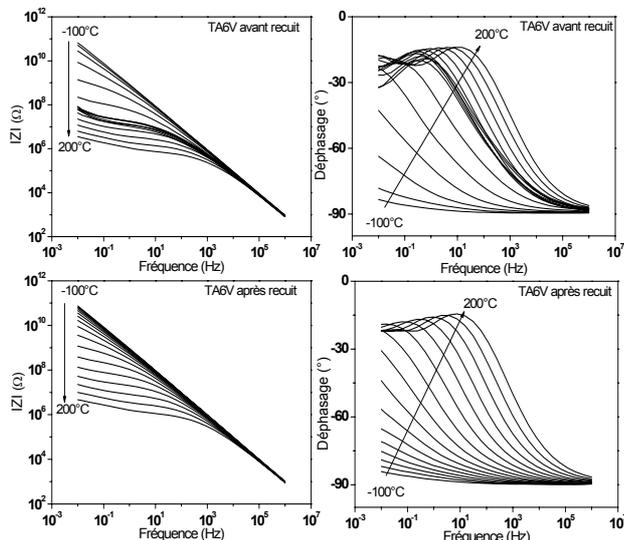
Figure 7 : Caractéristiques Courant de surface/Tension pris à 1800s après application de la tension.

#### Mesures AC

Les mesures d'impédance ont été réalisées sous flux d'azote au moyen d'un spectromètre diélectrique (Novocontrol Alpha-a) pour une gamme de fréquence de  $10^{-1}$  à  $10^6$  Hz et des températures de  $-100^\circ C$  à  $200^\circ C$ . Les figures 8 et 9 donnent les variations du module de l'impédance  $|Z|$  et du déphasage de la tension par rapport au courant en fonction de la fréquence pour les revêtements sur substrats T40 et TA6V. Pour les deux échantillons deux balayages en fréquence ont été réalisés, le deuxième balayage étant effectué après un traitement thermique (ou recuit) in situ à  $200^\circ C$  durant une heure.



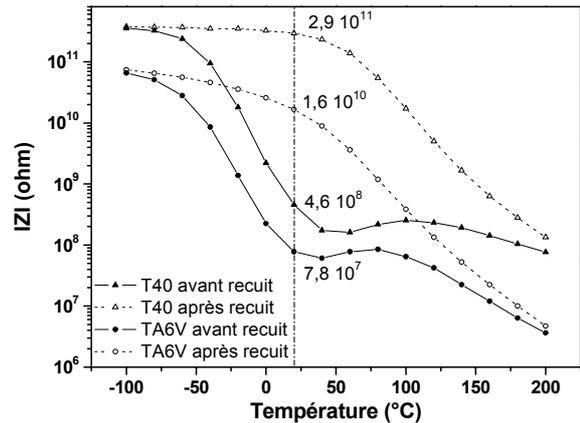
**Figure 8 :** Résultats bruts de spectroscopie d'impédance pour substrat T40: Impédance et déphasage tension/courant fonction de la fréquence.



**Figure 9 :** Résultats bruts de spectroscopie d'impédance pour substrat TA6V: Impédance et déphasage tension/courant fonction de la fréquence.

Pour les deux échantillons, la variation de  $|Z|$  met en évidence un comportement résistif pour les basses fréquences et les hautes températures. Dans le domaine des hautes fréquences et pour toutes les gammes de température le comportement est capacitif.

La Fig. 10 représente les variations de  $|Z|$  en fonction de la température pour une fréquence fixe de  $10^{-1}$  Hz pour les deux échantillons et pour les deux balayages. Le pic observé à  $100^{\circ}\text{C}$  environ pour les échantillons non recuits peut être dû à la présence d'eau au sein du revêtement (la présence d'un pic étant dû au départ progressif d'eau). Après traitement thermique, ce pic disparaît et la valeur de l'impédance augmente, ceci indiquant une augmentation de la valeur de la résistivité. Un comportement très similaire a été observé sur des revêtements réalisés par le même procédé sur substrat aluminium [6].



**Figure 10 :** Variations de  $|Z|$  en fonction de la température pour une fréquence de  $10^{-1}$  Hz.

Les valeurs de résistivité de volume ont été calculées à  $20^{\circ}\text{C}$  avant et après recuit pour une fréquence de  $10^{-1}$  Hz. Ces résultats peuvent donc être comparés à ceux obtenus par les mesures de résistivité de volume sous contrainte de tension continue.

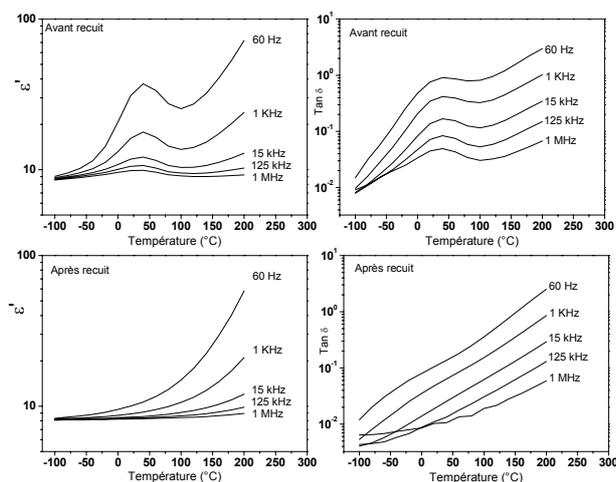
	DC		AC	
	Surface ( $\Omega/\square$ )	Volume ( $\Omega.m$ )	Volume avant recuit ( $\Omega.m$ )	Volume après recuit ( $\Omega.m$ )
T40-15	$3.10^{12}$	$1,3.10^{11}$	$1,2.10^9$	$7,6.10^{11}$
TA6V-26	$2.10^{11}$	$1,2.10^{10}$	$2.10^8$	$4,2.10^{10}$

**Tableau 4 :** Résumé des propriétés électriques (en AC: mesures avant et après recuit de 1h à  $200^{\circ}\text{C}$ ).

Une différence significative entre les valeurs de résistivité de volume sous contrainte de tension continue (DC) et celles en contrainte dynamique (AC) est obtenue. Cette différence peut être expliquée par la présence d'eau, celle-ci a été totalement évacuée après recuit à  $200^{\circ}\text{C}$  lors des mesures sous contrainte dynamique, mais serait présente en partie après pompage sous vide dans le cas des mesures sous contrainte de tension continue.

Les valeurs de résistivité de volume sont, quelle que soit la méthode utilisée, conformes aux valeurs cibles. Cependant, les valeurs de résistivité de surface sont supérieures aux spécifications. Ce résultat ne signifie pas forcément un échec des revêtements aux tests ESD. En effet, notre échantillon peut être considéré comme un bi-couche isolant/conducteur, les charges électriques implantées peuvent donc préférentiellement s'écouler en volume, de la zone oxyde au métal, plutôt qu'en surface, et permettre ainsi au potentiel de surface de rester inférieur aux spécifications requises pour une utilisation en milieu spatial.

Les variations de la permittivité relative  $\epsilon'$  et du facteur de perte  $\tan\delta$  en fonction de la température et de la fréquence obtenues à partir des résultats des Figs 8 et 9 sont représentées à la Fig. 11.



**Figure 11 :** Variation de la permittivité relative  $\epsilon'$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température pour TA6V, avant et après recuit à 200°C.

Si l'on compare les courbes de permittivité relative et de pertes diélectriques avant et après le recuit, l'effet de la présence d'eau dans la couche est visible dans une gamme de température allant de -100 à 100°C. Cet effet se traduit par une augmentation des pertes ainsi que de la permittivité relative.

Pour l'échantillon TA6V la permittivité relative calculée après recuit et à haute fréquence (1 MHz) est comprise entre 8 et 9 (sur toute la gamme de température). La permittivité diélectrique de la silice étant de 3,9, et celle du dioxyde de titane comprise entre 10 et 100 suivant les auteurs [7], [8], il est tout à fait envisageable qu'une permittivité comprise entre 8 et 9 soit caractéristique d'une couche mixte composée de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub>.

## CONCLUSION

Réaliser un revêtement qui satisfait à la fois les spécifications thermo-optiques et de conductivité électrique est un véritable défi dans le domaine spatial. Les différentes caractérisations ont montré que les couches déposées par procédé OMA sur substrat de titane possédaient des propriétés intéressantes pour des applications spatiales, même si les propriétés diélectriques sont très influencées par la présence d'eau résiduelle dans les couches.

Cependant des tests en environnement spatial doivent être menés afin d'évaluer la stabilité de ces revêtements aux cyclages thermiques, aux irradiations UV et particules.

## REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés avec le soutien de la Région Midi-Pyrénées.

## REFERENCES

- [1] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S.J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, pp. 73–93, 1999.
- [2] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland and A. Matthews, "Oxide ceramic coatings on aluminum alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process", *Surface and Coatings Technology*, vol. 199, pp. 150-157, 2005.
- [3] J.E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys - A critical review", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 336, pp. 88–113, 2002.
- [4] F.Y. Jin, P.K. Chu, K. Wang, J. Zhao, A.P. Huang and H.H. Tong, "Thermal stability of titania films prepared on titanium by micro-arc oxidation", *Materials Science and Engineering A*, vol. 476, pp. 78-82, 2008.
- [5] T.B. Wei, F.Y. Yan and J. Tian, "Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy", *J. Alloys and Compounds*, vol. 389, pp. 169-176, 2005.
- [6] J. Kighelman, H. Cerda, L. Arurault, G. Teyssedre, L. Boudou, P. Combes and J. Tschember, "Dielectric and optical characterizations of insulating coatings prepared by Micro-Arc Oxidation process on Aluminum space parts", *Proc. 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, pp. 1110-1113, 2009.
- [7] K. Sudheendran, D. Pamu, M. Ghanashyam Krishna and K.C. James Raju, "Determination of dielectric constant and loss of high-K thin films in the microwave frequencies", *Measurement*, vol. 43, pp. 556-562, 2010.
- [8] T. Busani and R.A.B. Devine, "Dielectric and infrared properties of TiO<sub>2</sub> films containing anatase and rutile", *Semicond. Sci. Technol.*, vol.20, pp. 870-75, 2005.