

Journées thématiques des 3 et 4 juin 2010

Ecole des Mines de Nancy (amphi Gallé)

Parc de Saurupt 54042 Nancy



Thème

" Microscopie Electronique à Balayage et essais in-situ "

Jeudi 03 juin 2010

09h00 - 09h30 Accueil

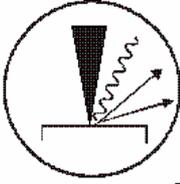
09h30 - 09h45 Mot de Jean-Marie DUBOIS, Directeur de l'Institut Jean Lamour, Nancy

09h45 - 10h15 Etude in-situ de la propriété d'auto-cicatrisation à haute température d'un composite verre-particules métalliques

Renaud PODOR, CEA Marcoule

Dans le cadre du développement de matériaux dits " durables ", une technologie innovante consiste en la conception de matériaux capables de s'auto-réparer lors de l'apparition de fissures à l'échelle macro- et/ou microscopique et ainsi permettre d'améliorer la durée de vie des pièces élaborées. En l'occurrence, le matériau consiste en un composite verre-métal, défini pour présenter cette propriété dans la gamme de températures 600-750°C, et potentiellement être utilisable comme joint de scellement permettant l'étanchéité de la pile à combustible.

L'exposé portera sur la stratégie mise en œuvre pour valider cette propriété d'auto-réparation directement dans la chambre du MEB et la présentation des principaux résultats obtenus. L'influence de la nature du gaz utilisé pour la réalisation des images sur la réactivité du composite, d'une part, et du métal introduit dans le composite sur la cinétique et le mécanisme d'auto-réparation, d'autre part, seront respectivement discutées.

**10h15 - 10h45 Microscopie environnementale à haute température : de l'intérêt de l'approche in-situ en temps réel pour la compréhension des phénomènes de frittage et d'oxydation des films minces**

Lucie JOLY-POTTUZ, INSA, Lyon

L'observation d'échantillons à hautes températures dans un ESEM propose aujourd'hui des perspectives très intéressantes pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux, et pour une amélioration de leur synthèse en vue de prolonger leur durée de vie.

Le premier aspect se rapporte aux matériaux céramiques. Leurs propriétés sont directement liées à la phase d'élaboration, et principalement au frittage. Le frittage se produit à très hautes températures (au dessus de 1000°C) et jusqu'à présent il n'était possible d'aborder les phénomènes de frittage qu'au travers d'observations de matériaux déjà frittés. L'utilisation de l'ESEM permet de suivre durant le chauffage l'évolution de l'échantillon (formation de cou entre les grains de céramiques, grossissement des grains...). Le problème majeur de ce type d'observations est la perte de contraste au dessus de 1000°C due à l'émission d'électrons thermoélectroniques par l'échantillon et le porte échantillon. Pour pallier à ce problème, cette émission indésirable a été limitée par l'emploi d'un porte échantillon en platine, métal dont le travail de sortie des électrons est élevé.

Le second aspect concerne l'étude de l'oxydation de revêtements durs déposés par procédé PVD et développés pour les outils de coupe. Les mesures conventionnelles de résistance thermiques sont menées en thermobalance. On obtient alors une analyse quantitative intéressante, mais dénuée d'informations relatives au mécanisme de dégradation. Ces informations sont en revanche accessibles grâce à l'emploi de l'ESEM à chaud, pour lequel la chambre du microscope se comporte comme un microréacteur, au sein duquel les réactions se déroulent en temps réel. L'évolution des revêtements dans les conditions extrêmes de leur future utilisation sont ainsi simulées. Il est alors possible de comprendre les mécanismes d'oxydation, et ensuite d'optimiser les films pour améliorer leur durée de vie.

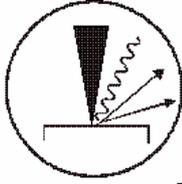
Cette présentation développera les résultats obtenus lors de ces deux études en mettant l'accent sur les points critiques de ces observations ainsi que sur l'apport de ce type d'expériences sur l'étude plus générale des matériaux.

10h45 - 11h15 Pause**11h15 - 11h45 Etude des mécanismes de la recristallisation par couplage EBSD/platine chauffante in-situ. Applications : alliage de zirconium et de tantale**

Suzanne JACOMET, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis

Afin de caractériser les évolutions microstructurales qui conduisent à la recristallisation, on réalise des mesures EBSD sur un échantillon initialement écroui, auquel on fait subir des traitements thermiques successifs de brève durée, directement dans la chambre du microscope électronique, sous haut vide. La montée en température et le refroidissement sont très rapides (environ 100°C.s⁻¹). Entre chaque période de chauffage, l'échantillon est ramené à température ambiante et on effectue une cartographie EBSD sur la zone d'intérêt.

La platine chauffante a été conçue et réalisée au CEMEF, elle est montée dans la chambre d'un MEB XL30 FEI équipé d'un système EBSD TSL. Ce dispositif expérimental permet d'atteindre des températures de recuit jusqu'à 1200 °C.



Cette technique a été utilisée pour comprendre et modéliser la recristallisation d'échantillons issus d'une barre de Zy4- β -trempée puis filée à 685°C. La température de recuit choisie est de 750°C. On assiste simultanément à l'apparition et à la croissance de grains équiaxes jusqu'à 6 μ m de diamètre dans certaines zones, tout en conservant par ailleurs des amas lamellaires très stables de la structure déformée. Ce mécanisme a été intégré dans un modèle permettant de prévoir la fraction du volume recristallisé.

La recristallisation du Tantale a également été étudiée par cette technique. Nous avons notamment pu vérifier que la vitesse de recristallisation dépend non seulement du taux d'écroutissage macroscopique (en comparant des échantillons initialement plus ou moins écroutis), mais également du taux d'écroutissage local (mécanismes et cinétiques de recristallisation différents d'un grain à l'autre au sein d'un même échantillon).

11h45 - 12h15 Suivi in-situ du frittage d'une céramique par MEBE à 1400°C

Johann RAVAUX, CEA Marcoule

L'étude des processus de frittage des céramiques est généralement menée à froid, sur des échantillons préalablement portés à haute température selon un cycle thermique pré-établi. Cette technique laborieuse nécessite l'exploitation de nombreux échantillons, dont les résultats d'analyse conduisent à la proposition d'un mécanisme de frittage.

L'utilisation d'une platine chauffante couplée au microscope électronique à balayage environnemental permet l'observation directe de l'évolution morphologique d'un échantillon, jusqu'à une température de 1500°C, et constitue un outil d'étude complémentaire intéressant.

Dans le cas présent, l'étude directe du frittage de CeO₂ a été menée directement dans la chambre du microscope à T=1400°C. Une première partie de l'exposé sera dédiée à la procédure d'obtention des images obtenues à haute température et à l'influence des différents paramètres-machine (difficulté du contrôle de la température, pression de gaz, nature du gaz, taille de spot, polarisation échantillon, polarisation du bouclier thermique, ...). Les images obtenues seront présentées et discutées en fonction de la connaissance des mécanismes de frittage de ce matériau et comparées avec des informations obtenues par d'autres techniques.

12h15 - 12h45 Récentes avancées dans les techniques de caractérisation de la microstructure des polymères

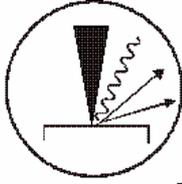
Karine MASENELLI-VARLOT, Agnès BOGNER, INSA, Lyon

Cette communication a pour objet les récents développements dans le domaine de la caractérisation des polymères par microscopie électronique environnementale. Nous présenterons en particulier le mode d'imagerie wet-STEM, appliqué notamment à l'observation de particules submicroniques dans l'eau, ainsi que la tomographie électronique STEM pour l'étude tridimensionnelle de la structure de matériaux hétérogènes.

1. La microscopie environnementale

Les microscopes électroniques à pression contrôlée ont pour particularité de tolérer un environnement gazeux autour de l'échantillon. Ce gaz est de nature et de pression variable, et peut jouer un rôle thermodynamique autant que d'imagerie (amplificateur de signal).

Parmi cette famille de microscopes, l'ESEM permet de travailler à des pressions plus élevées, de sorte par exemple à se placer au dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau. Il



permet ainsi l'observation d'objets isolants non métallisés, hydratés dans leur état natif, et le suivi d'évolutions microstructurales in situ, à des échelles nanométrique à micrométrique.

2. Nouveaux développements en ESEM

Ce type d'équipement montre de nombreux intérêts pour l'étude des polymères. Il a ainsi inspiré au laboratoire MATEIS plusieurs développements techniques, au cours des thèses de A. Bogner et P. Jornsano.

Dans cette présentation, un accent particulier sera mis sur le développement et l'optimisation du mode STEM en SEM, basé sur la collection des électrons transmis dans un microscope électronique à balayage [1]. Quelques exemples de développements mettant à profit les atouts de la microscopie environnementale et du mode STEM seront ensuite présentés: mode d'imagerie wet-STEM pour la caractérisation de nano-objets en suspension [1-4], porte-objet de tomographie en STEM permettant la reconstruction tridimensionnelle de la structure de matériaux à l'échelle de la dizaine de nm [5,6], platine de traction in situ pour l'étude de mécanismes d'endommagement [7].

Références

- [1] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier, *Micron* 38 (2007) 390-401 (Review article)
- [2] A. Bogner, G. Thollet, D. Basset, P.-H. Jouneau, C. Gauthier, *Ultramicroscopy* 104 (2005) 290-301
- [3] M. do Amaral, A. Bogner, C. Gauthier, G. Thollet, P.-H. Jouneau, J.-Y. Cavaillé, J. M. Asua, *Macromol. Rapid. Comm.* 26 (2005) 365-368
- [4] A. Bogner, A. Guimarães, R. C.O. Guimarães, A. M. Santos, G. Thollet, P.-H. Jouneau, C. Gauthier, *Journal of Colloid and Polymer Science* (accepted)
- [5] P. Jornsano, G. Thollet, K. Masenelli-Varlot, C. Gauthier, *FR Patent 06-09-708* (2006)
- [6] P. Jornsano, *Congrès de la Société Française des Microscopies SFμ* (2007), Grenoble (France)
- [7] P. Jornsano, *European Polymer Congress EPF* (2007), Portoroz (Slovenia)

12h45 - 13h00 Informations diverses

13h00 - 14h30 Déjeuner libre (repas possible au restaurant administratif du CROUS pour 11 euros)

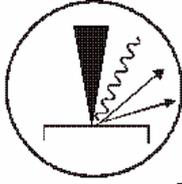
14h30 - 15h00 Quelques aspects pratiques de la microscopie environnementale : manipulations in-situ,
Raphaël PASSAS, Pagora, Grenoble

La microscopie électronique à balayage environnementale permet l'imagerie dans des conditions de température et de pression telles que l'hydratation des échantillons peut être conservée. Dans un premier temps, le choix et l'utilité d'une telle microscopie dans le domaine des pâtes et papiers sont explicités.

Trois accessoires complémentaires (platine Peltier, micro-injecteur, micro-manipulateur) viennent compléter l'équipement.

L'utilisation de la platine Peltier sera illustrée de part la mesure d'angle de contact sur des fibres de carbone avec et sans traitement au téflon. Le séchage et l'humidification des échantillons de manière répétable ont conduit à la mise en place d'un protocole spécifique.

Certains aspects de la micro-injection sont illustrés avec des exemples concrets tels que l'addition de réactifs chimiques sur des fibres papetières ou alors des essais d'imprimabilité de papier. La qualité des gouttes générées apparaît souvent comme un problème. Une étude plus approfondie détaille comment obtenir des gouttes de manière plus répétable.



Enfin, en guise de conclusion et perspectives, une ouverture sur les possibilités qu'offre actuellement la micro-robotique sera faite.

15h00 - 15h30 Etude in-situ de la déshydratation de composés organométalliques

Henri-Pierre BRAU, CEA Marcoule

Les combustibles nucléaires du futur (GEN IV) seront probablement constitués de carbures. La mise en œuvre de ces matériaux est généralement très coûteuse en énergie et des efforts sont réalisés aujourd'hui pour abaisser les températures d'élaboration, en particulier en diminuant les dimensions des particules à fritter. L'une des voies retenues pour obtenir des nanoparticules de carbures est l'utilisation de précurseurs organométalliques. Dans le cas présent, ces précurseurs sont des polymères de coordination de néodyme.

Ces composés présentent une structure en feuillets, similaire à celle de certaines argiles, et l'étude des processus de déshydrations de ces composés est intéressante du point de vue de la compréhension de leur cristalochimie.

L'étude de la déshydratation a été menée in situ dans la chambre du MEB, et comparée au suivi de ce processus par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman. L'utilisation de la platine à effet Peltier, par le biais du contrôle couplé de la température et de la PH₂O dans la chambre du microscope, a permis l'acquisition de courbes de déshydratation en fonction de la température appliquée.

Ces résultats seront présentés lors de cet exposé en décrivant plus particulièrement les difficultés expérimentales auxquelles il a fallu faire face.

15h30 - 16h00 Mise en évidence de la croissance de whiskers en microscopie électronique à balayage

Agnès LINA, EDF, Moret sur Loing

Certaines tôles en acier zingué ou cadmié des matériels électroniques sont sensibles au phénomène d'apparition et de croissance de whiskers. Les whiskers, fines aiguilles ou filaments, en atteignant plusieurs millimètres de long sont susceptibles de créer des courts-circuits intempestifs mettant en défaut les installations.

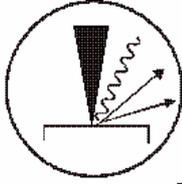
Le mécanisme conduisant à l'apparition des whiskers d'étain est relativement bien connu contrairement à celui conduisant à la formation des whiskers de zinc et de cadmium. Pour mettre en évidence l'apparition du phénomène, nous avons réalisé des tests de vieillissement accéléré. Ces tests sont effectués à l'aide d'un four installé dans un MEB environnemental.

16h00 – 16h30 Un laboratoire dans la chambre du microscope

Christian MATHIEU, Université d'Artois, Lens

La présentation illustrera les possibilités de réaliser des expériences dans le microscope notamment dans le domaine de la catalyse. La chambre du microscope est utilisée comme réacteur et le couplage chimie imagerie permet de suivre in situ des réactions catalytiques.

16h30 - 19h00 Visite



Vendredi 04 juin 2010

09h00 - 09h30 Essais mécaniques et mesures de champs cinématiques sous MEB

Eva HERIPRE, Ecole Polytechnique

Réaliser des essais mécaniques sous MEB est un moyen attrayant pour observer et quantifier les déformations à une échelle fine (de l'ordre du micron). On se propose ici de faire un bilan des essais mécaniques réalisés sous MEB et leur évolution. La procédure utilisée couramment pour des essais mécaniques " classiques " sera présentée depuis la création du contraste artificiel, lorsque cela est nécessaire, jusqu'à la mesure des déplacements de surface par corrélation d'images. Un point sera également fait sur les précautions à prendre afin de minimiser les erreurs de mesure.

09h30 – 10h00 Essais mécaniques in-situ avec analyses micrographiques et EBSD pour l'identification des mécanismes cristallographiques de glissement dans les monocristaux métalliques

Lu Tuan LE, LPMTM Paris 13

La plasticité des métaux résulte de mécanismes élémentaires à l'échelle de la maille cristalline, par mouvements de dislocations plus ou moins aisés selon des trajets combinant différents plans dont il résulte maclages et surtout glissements multiples. L'identification de ces mécanismes, faite pour la structure CFC depuis longtemps, reste incomplète pour les autres structures métalliques majeures, CC, et HC. Cette identification, avec les évaluations de leurs paramètres d'activation, reste indispensable dans les simulations numériques aujourd'hui faites, notamment par techniques de dynamique discrète des dislocations (DDD).

Nous présentons une campagne de mesures menée sur des monocristaux CC de fer alpha (ferrite) visant à identifier selon diverses orientations les mécanismes impliqués dans la déformation plastique. Elle illustre comment, en combinant lors d'essais mécaniques in situ en MEB, l'observation micrographique des traces de glissement apparaissant à différents stades de chargement et le suivi de la rotation de réseau associée par EBSD, on peut identifier les principaux mécanismes impliqués.

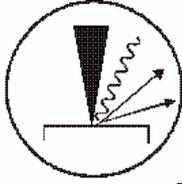
10h00 - 10h30 Endommagement volumique et comportement mécanique vrai intrinsèque d'un polypropylène choc

Marc PONCOT, IJL, Nancy

10h30 - 11h00 Platine de traction in-situ : l'émergence des bandes de glissement dans le nickel

Egle CONFORTO, FR-EDD, La Rochelle

Nous avons utilisé la platine de traction in-situ pour faire une étude statistique de la dynamique d'émergence de bandes de glissement dans des éprouvettes de nickel monocristallin lors d'une sollicitation en traction uniaxiale.



Rappelons que les cristaux se déforment plastiquement par des cisaillements parallèles à des plans cristallographiques et selon des directions denses. A l'échelle atomique, ceci correspond au déplacement de dislocations dont chacune transporte un cisaillement élémentaire d'une distance inter-atomique dans la direction considérée. Dans ces conditions, les lignes de glissement sont les marches qui apparaissent à l'émergence des plans de cisaillement avec la surface.

Des observations " post mortem " de la surface déformée nous permettent donc d'identifier les systèmes de glissement activés lors de la déformation. Les principes de la préparation des échantillons et de l'observation des lignes de glissement seront abordés ainsi que le choix des paramètres d'observation et de déformation.

Les résultats seront corrélés à ceux fournis par d'autres techniques, comme le MET et l'AFM.

11h00 - 11h30 Pause

11h30 - 12h00 Etude expérimentale et simulation numérique des mécanismes de plasticité du zirconium- α

Cyril LEBON, CEA Saclay

Le comportement mécanique macroscopique du zirconium et de ses alliages, métaux de structure hexagonale compacte, utilisés depuis plus de 30 ans dans l'industrie électronucléaire, est bien connu et bien qualifié. Cependant, il apparaît que les mécanismes élémentaires de plasticité du zirconium restent encore insuffisamment caractérisés même avant irradiation. Afin d'étudier les mécanismes de déformation et le comportement monocristallin du zirconium, un matériau spécifique est utilisé : le zirconium Van Arkel de haute pureté à grains millimétriques. Dans ce matériau, des éprouvettes millimétriques sont prélevées de façon à n'avoir qu'un grain dans la section de l'éprouvette. Sur ces éprouvettes testées à température ambiante dans un MEB, une microgrille d'or est déposée. Après essais, le champ de déformation plastique est déterminé par corrélation d'images [1,2] permettant ainsi d'en déduire le comportement du monocristal de zirconium- α .

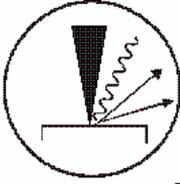
L'étude montre que les grains millimétriques se déforment principalement par activation du système prismatique, en accord avec les résultats de la littérature. D'autre part, le comportement monocristallin déterminé est également en bon accord avec de précédentes expériences [3]. En parallèle de cette étude expérimentale, une modélisation numérique par calculs éléments finis en plasticité cristalline est effectuée afin de proposer une loi de comportement monocristalline adaptée aux métaux de structure hexagonale. Les premiers résultats sont en accords avec les données expérimentales.

Références

[1] Identification of Crystalline Behavior on Macroscopic Response and Local Strain Field Analysis: Application to Alpha Zirconium Alloys, L Gélébart, J Crépin, M Dexet, M Sauzay, A Roos, Journal of ASTM International Vol. 1, Issue 9, 2004.

[2] In situ tensile testing machine and sample for a scanning electron microscope, R. Chiron, J. Fryet, P. Viaris De Lesegno, US Patent US5606168 assigned to CNRS on 02/25/1997.

[3] Plastic deformation of Zr single crystals, A. Akhtar, A. Teghtsoonian, Acta Metallurgica, vol.19, no. 7 pp. 655-633, 1971.

**12h00 - 12h30 Etude de la transformation martensitique et de la rupture fragile dans les aciers 304 et 16MND5 au cours d'essais de traction in-situ à basses températures**

Raphaël PESCI, ENSAM Arts et Métiers, Metz

Afin de bien comprendre le comportement de certains matériaux, il est bien souvent nécessaire de les caractériser à l'échelle microscopique, de déterminer tous les mécanismes qui entrent en jeu. Pour cela, des essais mécaniques in situ peuvent être réalisés directement dans la chambre d'un MEB : cela nécessite le développement de micromachines adaptées, capables notamment de solliciter des éprouvettes suivant plusieurs trajets de chargement (traction, compression, flexion) ou à différentes températures.

Première application : comportement et rupture de l'acier de cuve 16MND5 à -150°C

L'irradiation de l'acier bainitique 16MND5 entraîne une fragilisation qui se traduit par le décalage de sa courbe de résilience vers les hautes températures. Pour caractériser la rupture fragile de type, il est donc nécessaire de travailler à basses températures. Des essais de traction ont donc été réalisés à -150°C dans un MEB, permettant de mettre en évidence la plasticité cristalline, l'endommagement progressif de certaines particules, les sites d'initiation des fissures de clivage ainsi que l'influence des barrières microstructurales et de la désorientation des grains sur le trajet de fissuration (cartographies EBSD). Les mêmes essais de traction ont été réalisés sous un goniomètre de diffraction et avec rayonnement synchrotron, afin de coupler les observations au MEB à des critères de rupture en contrainte par phase.

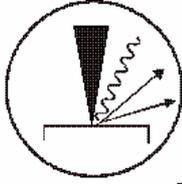
Deuxième application : caractérisation de la transformation martensitique dans l'acier 304

L'acier austénitique AISI 304 est un des plus utilisés dans le monde, car il a en particulier de bonnes propriétés de mise en forme, une bonne ductilité et une résistance mécanique élevée, induites notamment par l'effet TRIP qui le caractérise. Pour étudier et mieux comprendre ces mécanismes de transformation martensitique, des essais de traction ont donc été réalisés dans un MEB. L'objectif est de caractériser in situ cette transformation grain à grain, tout d'abord à température ambiante, puis à basse température (proche de Ms), en montrant en particulier l'influence de l'orientation cristallographique (cartographies systématiques par EBSD). Des analyses intragranulaires complémentaires par microdiffraction Kossel vont également été réalisées, afin de déterminer l'état de contrainte local dans chaque grain associé à cette transformation. Enfin, des analyses de contrainte par phase ont été réalisées in situ en parallèle par DRX, afin de suivre l'évolution de contrainte par phase associée.

12h30 - 13h00 Utilisation des techniques du froid (cryo-fracture et platine à effet Peltier) et de la pression contrôlée pour l'observation et l'analyse X d'échantillons biologiques

Christophe ROSE, INRA, Nancy

Les différents outils de microscopie représentent pour les scientifiques un atout majeur indispensable à l'avancement de leurs thématiques prioritaires comme en témoigne le nombre important de publications scientifiques qui relatent les résultats acquis par utilisation d'un ou plusieurs microscopes. Les outils de microscopie ont à l'évidence une utilité croissante dans l'accomplissement des projets scientifiques. Le plateau de microscopie du centre INRA de Nancy possède un microscope électronique à pression contrôlée qui permet d'observer tous types d'échantillons sans préparation préalable. Le fait qu'il soit équipé d'une platine à effet Peltier (-50°C), d'une platine de cryo-fracture et de deux spectromètres de rayons X (EDS et



WDS) pour l'analyse des éléments minéraux, en fait un outil adéquat pour l'observation d'échantillons biologiques fortement hydratés.

Au cours de l'exposé nous montrerons l'utilité du couplage froid-pression contrôlée et nous l'illustrerons par des exemples en biologie végétale notamment pour l'étude des transferts d'eau dans la plante.

13h00 - 14h30 Déjeuner libre (repas possible au restaurant administratif du CROUS pour 11 euros)

14h30 - 15h00 Mise en oeuvre des polymères via lithographie électronique et nanoimprint

Pierre-Olivier MOUTHUY, Université de Louvain

Mon exposé présentera d'abord la technique de lithographie électronique par faisceau d'électrons (EBL), avec pour applications:

- électrodes pour la mesure d'objets mésoscopiques,
- fabrication de dispositifs électroniques,
- masques pour texturation physico-chimique.

L'utilisation particulière de la lithographie électronique pour la génération de matrices destinées à la lithographie par nano-imprint (NIL) sera expliquée en détail. Quelques exemples concrets d'utilisation de nanoimprint sur de polymères fonctionnels seront présentés. J'insisterai finalement sur la complémentarité des techniques EBL et NIL:

15h00 - 15h30 Lithographie électronique : principe et application aux nanostructures magnétiques

François MONTAIGNE, Institut Jean Lamour, Nancy

Cet exposé présentera les principes généraux de la lithographie électronique en abordant successivement :

- L'intérêt de la lithographie électronique comme méthode de nanofabrication
- Les résines électrosensibles et leur mise en œuvre
- Les interactions électrons/résine et les effets de proximité
- Les différents systèmes de lithographie électronique et la mise en œuvre d'un MEB pour la lithographie

L'exposé se conclura par quelques exemples concrets de fabrication de nanostructures magnétiques.
