

Méthodologie de couplage de la Microscopie Electronique à Balayage et de l'Interférométrie à lumière blanche appliquée à l'étude de revêtements anticorrosion à base polymères

-

Images à 4D

Claire ARNOULT, Olivier BUCHHEIT, Doriane DEL FRARI, Fatima EDDOUMY,
Jean DI MARTINO, David RUCH

Centre de Recherche Public Henri Tudor - Luxembourg
Département Advanced Materials and Structures – Unité Matériaux

Directives européennes : 2000/53/CE, 2002/95/CE

→ Limitation de l'utilisation de Chrome hexavalent (Cr(VI)) dans l'industrie automobile et des produits électriques

→ Trouver des **alternatives**

**CRP Henri Tudor → Alternative aux revêtements de passivation par chromatisation des métaux,
en particulier des aciers galvanisés.**

Conditions à remplir :

- **Transférable** d'un point de vue pratique et coûts vers l'industrie
- Respecter les directives **environnementales**
- Avoir des propriétés anticorrosion proches de celles des revêtements chromatisés :
 - Propriétés passives : **Effet barrière**
 - Propriétés actives : **Effet cicatrisant**

Revêtements d'HMDSO* + nanoparticules d'AlCeO₃
déposés par plasma DBD** à pression atmosphérique

→ Propriétés de protection contre la corrosion par effet barrière

→ Non polluant

→ Augmente les propriétés barrières
→ A base de Ce : propriétés actives de cicatrisation

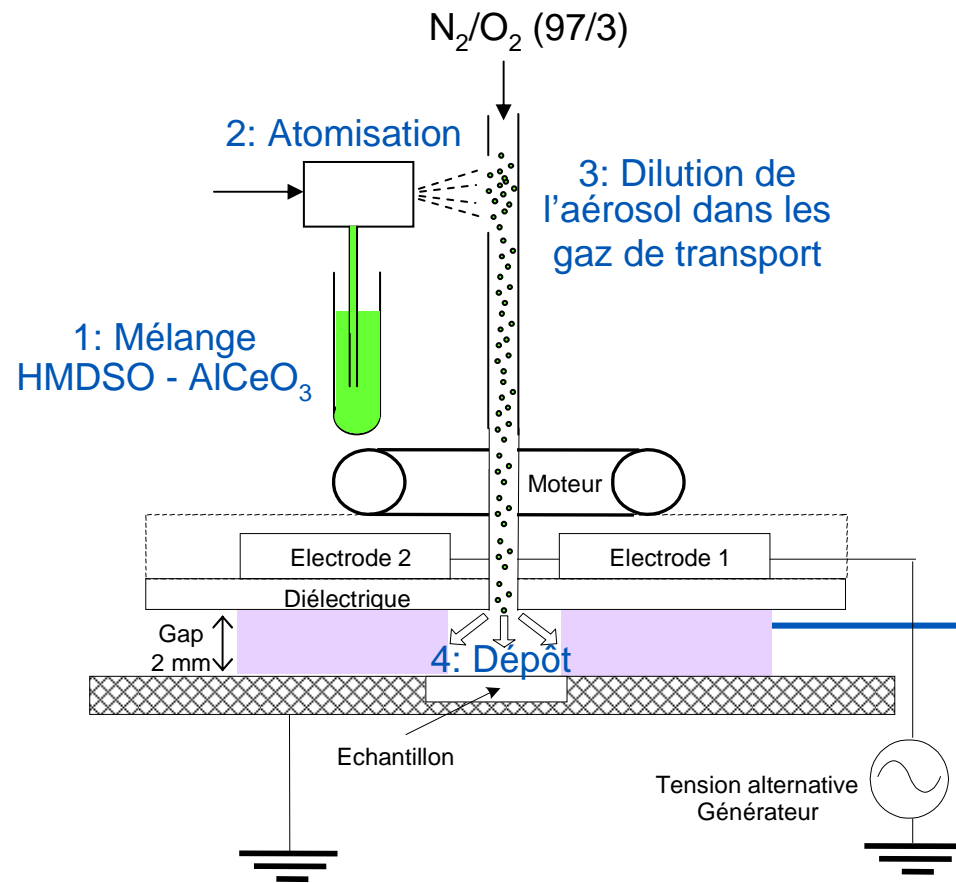
→ Procédé par voie sèche : pas de solvants
→ Configuration adaptée aux traitements des produits plats
→ Technique versatile pour le nettoyage, activation des substrats, dépôts ou recuits des revêtements
→ Transférable à l'industrie

*HMDSO : Hexaméthylsiloxane (CH₃)₃-Si-O-Si-(CH₃)₃

**DBD : Décharge à Barrière Diélectrique

Prototypé de dépôt en **procédé dynamique semi industriel**
 Pression atmosphérique, Température ambiante

- 2 Phases :
- Dépôt (polymérisation plasma)
 - « Curing » : Réticulation par plasma



Notre objectif général pour l'élaboration : Bonne dispersion des nanoparticules
→ Pas/peu d'agrégation
→ Distribution homogène des particules à la surface et dans l'épaisseur

Méthode de caractérisation développée

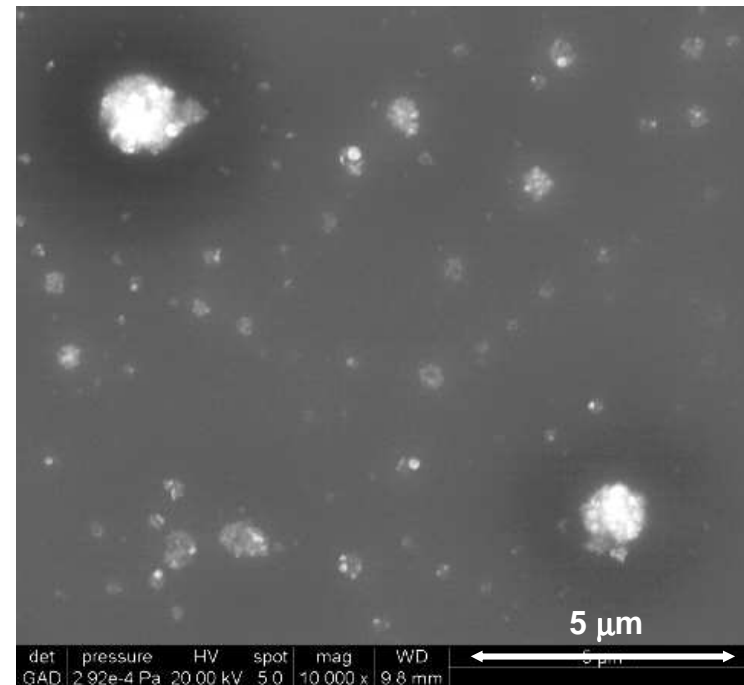
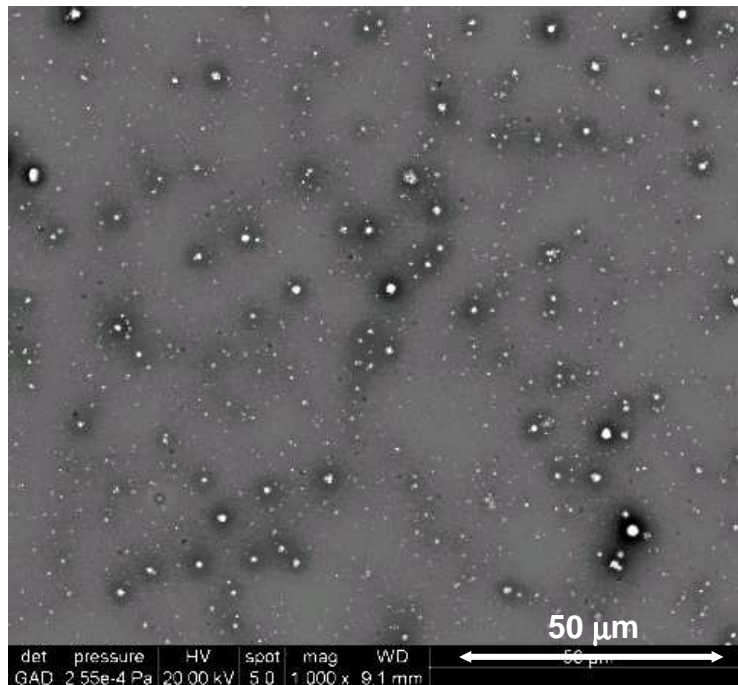
1) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

2) Interférométrie à lumière blanche (WLI)

3) Couplage MEB-WLI

Dispersion des nanocharges → Images BSE de la surface

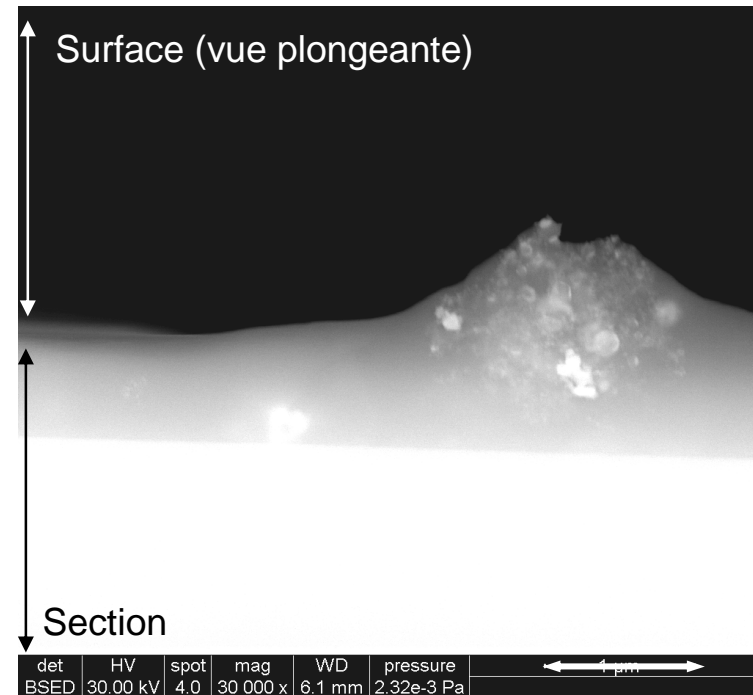
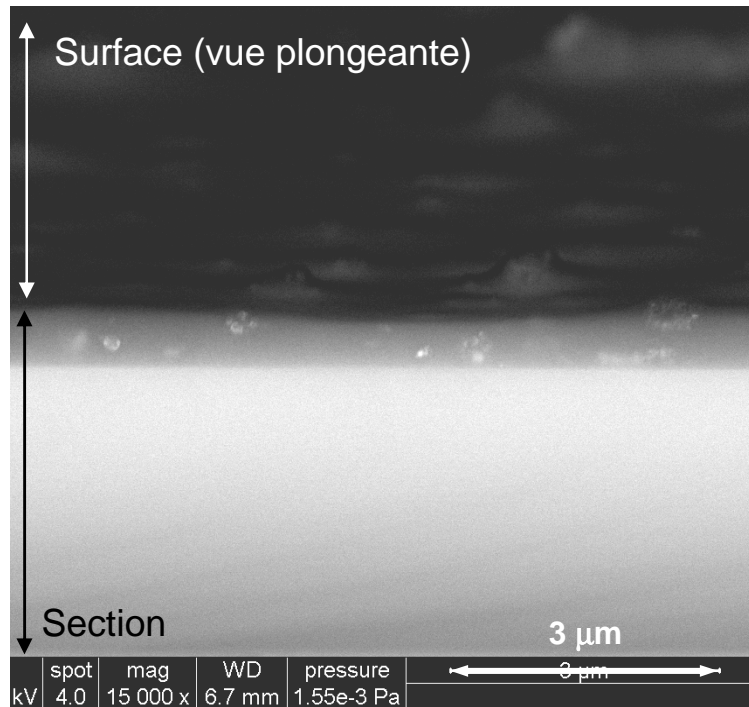
HMDSO + 3 % AlCeO₃, substrat Si



- **Dispersion sous forme d'agrégats** → 100 nm à plusieurs microns
donnée fournisseur : nanoparticules <25 nm
- **Bonne distribution** des agrégats sur l'ensemble de la surface de l'échantillon

Dispersion des nanocharges → Images BSE en section

HMDSO + 3 % AlCeO₃, substrat Si



- Répartition à l'intérieur du revêtement dans toute son épaisseur
- Création d'un relief quand
 - Dimensions de l'agrégat > épaisseur du revêtement
 - Agrégats très en surface

Dispersion des nanocharges → Le problème !

Objectif général à atteindre : **agrégats les plus petits possibles**

Conséquences : Beaucoup d'échantillons à analyser pour la mise au point du procédé

MEB → Observations directes de la dispersion dans l'ensemble du revêtement
Observations locales



→ **Analyses longues et fastidieuses**

Dispersion des nanocharges → Vers une solution?

Interférométrie à lumière blanche (WLI)

→ Caractérisation des propriétés topographiques d'une surface

Avantages: Méthode plus rapide, permet des observations moins locales, risque de dégradation nul et résultats quantifiés

→ **Autre méthode d'évaluer la dispersion des charges? du moins des plus gros agrégats?**

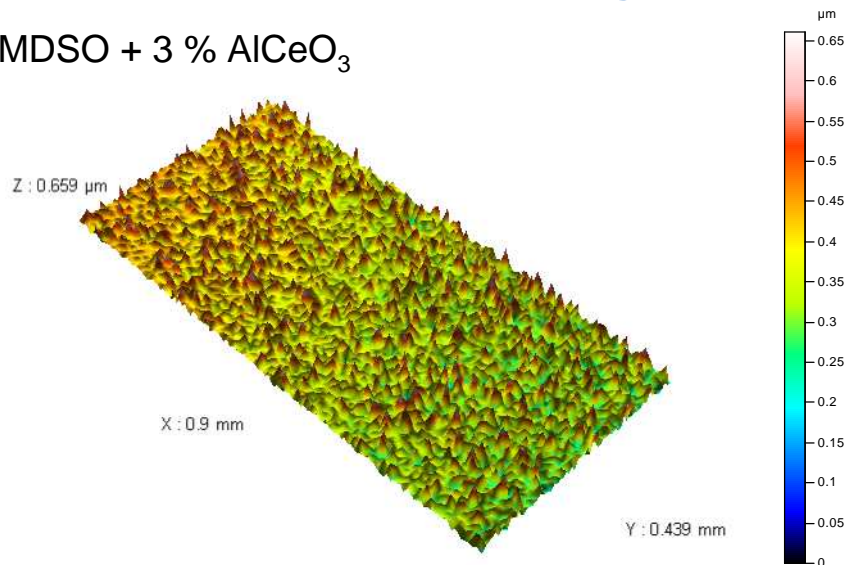
Propriétés topographiques des revêtements

WLI → Résolutions en X et Y jusqu'à 100 nm, en Z = 2 à 5 nm

Informations obtenues :

- Représentation 3D de la topographie

HMDSO + 3 % AlCeO₃



- Caractéristiques quantifiables :

- Hauteur moyenne de la surface par rapport au plan moyen Sa = 31,4 nm
- Surface développée Sdr = 4,07 %
- Pic le plus haut Sp = 461 nm
- Dénivelée maximale Sz = 829 nm
- Symétrie Ssk = 3.21
- Distribution en altitude >0 : plat avec des pics
Sku = 29,3
- Hauteur moy des pics h = 87 nm
- Surface moy des pics s = 7 μm²
- Volume moy des pics V = 0.311 μm³
- Densité de pics 16 pic / μm²
- ...

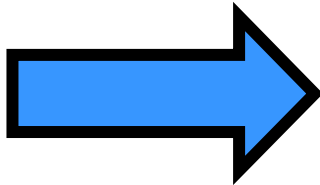
Premières analyses → Bonne corrélation en général

Mais localement

Différences de comportements entre MEB - WLI



A quoi correspondent exactement les pics mesurés en WLI par rapport aux images MEB?



Couplage des images MEB et surfographies WLI

Méthodologie de prise des données

1) Positionnement des mesures :

→ Un point d'origine, une ligne et une direction

2) Prise de mesures WLI

Images unitaires $60 \times 50 \mu\text{m}$

→ Résolution X,Y = $0,1 \mu\text{m}$, en Z = 2 à 5 nm

Matrice 3 x 4

→ Surface totale mesurée : $120 \times 160 \mu\text{m}$

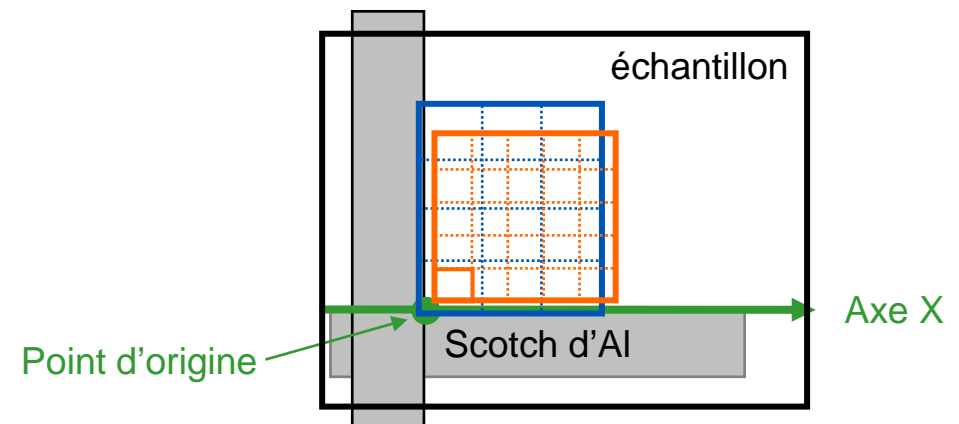
3) Prise d'images MEB

Images en BSE

Images unitaires $30 \times 25 \mu\text{m}$ sur une matrice 5 x 5

→ Surface totale : $120 \times 105 \mu\text{m}$

→ Résolution : agrégats de 100 nm visibles



Traitement des données

1) WLI → Mountains Maps 5.0.3

Rebouchage des points non mesurés

Élimination de la forme (polynôme d'ordre 3)

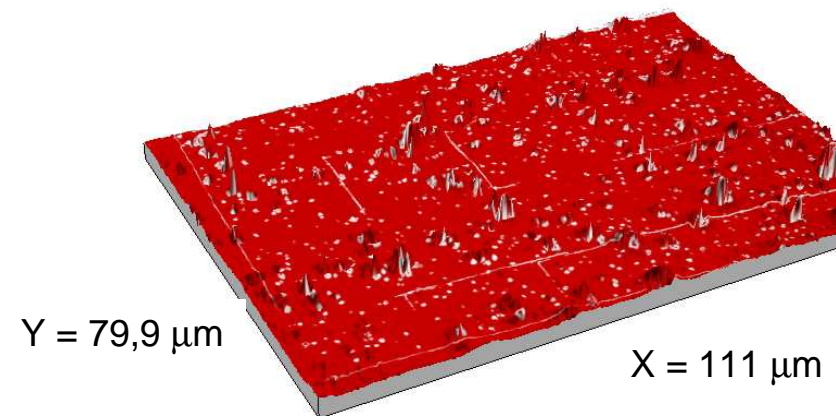
Seuillage de la courbe d'Abbott-Firestone (élimination des points aberrants)

HMDSO + 3 % AlCeO₃

2) MEB → GIMP 2.4.2

Binarisation :

- Polymère → rouge,
- Agrégats → blanc



3) Reconstruction des images

Sélection des zones sans artefact (poussières...)

Collage de l'image MEB comme texture sur l'image topographique

Les résultats

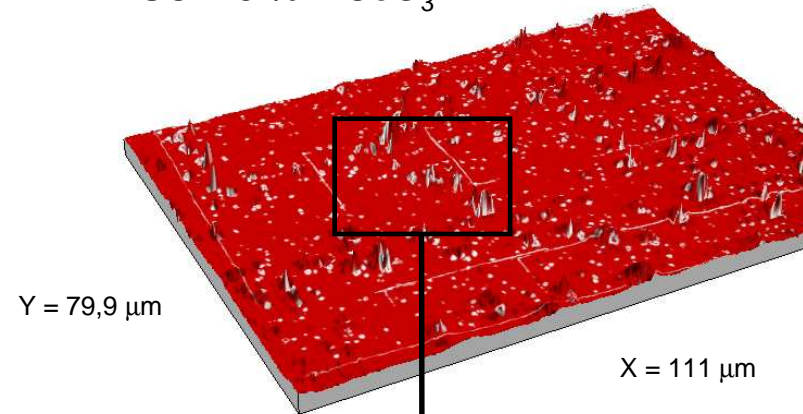
**Tous les pics topographiques
= agrégats**

À l'exception d'une fine rugosité de surface

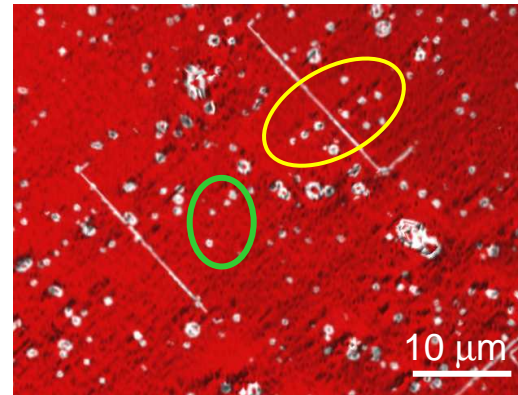
**Tous les agrégats
≠ pics topographiques**

- Petits agrégats, sans reliefs
 → Agrégats à l'intérieur de HMDSO
- Petits agrégats + petits reliefs
 → Agrégats en surface de l'HMDSO

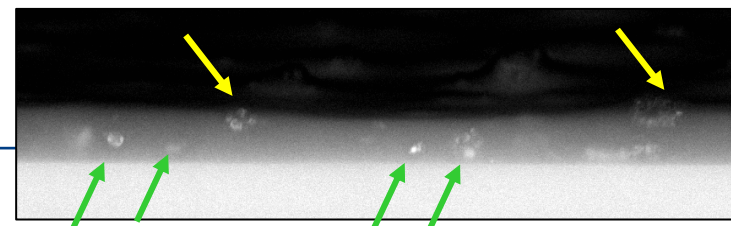
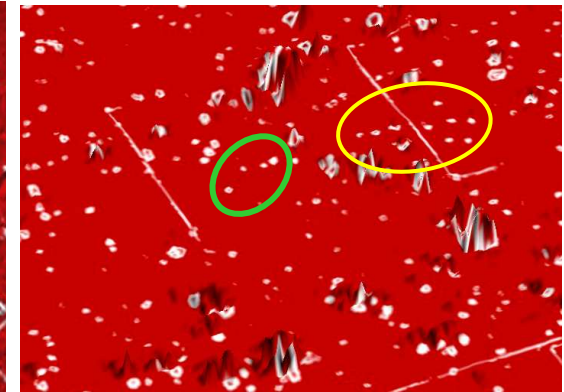
HMDSO + 3 % AlCeO₃



Zoom, vue du dessus



Zoom, vue inclinée



Conclusions

Dans le cas de notre étude,

- **Le WLI : Technique rapide et fiable pour la détection et la quantification des gros agrégats**
- **Le MEB : Technique à privilégier pour la caractérisation des petits agrégats en « volume » dans le revêtement.**

En général,

- **Le couplage des images MEB et surfométries WLI = Images à 4 D contenant les informations topographiques et de composition chimique d'une large surface**

Développements en cours

→ Améliorer les méthodes de traitements des données (MEB et WLI) et la méthode de superposition des images

→ Applications de la méthode à des images de cartographie X

→ Appliquer cette technique à d'autres domaines d'applications:

- Revêtements composites

 - Elaboration

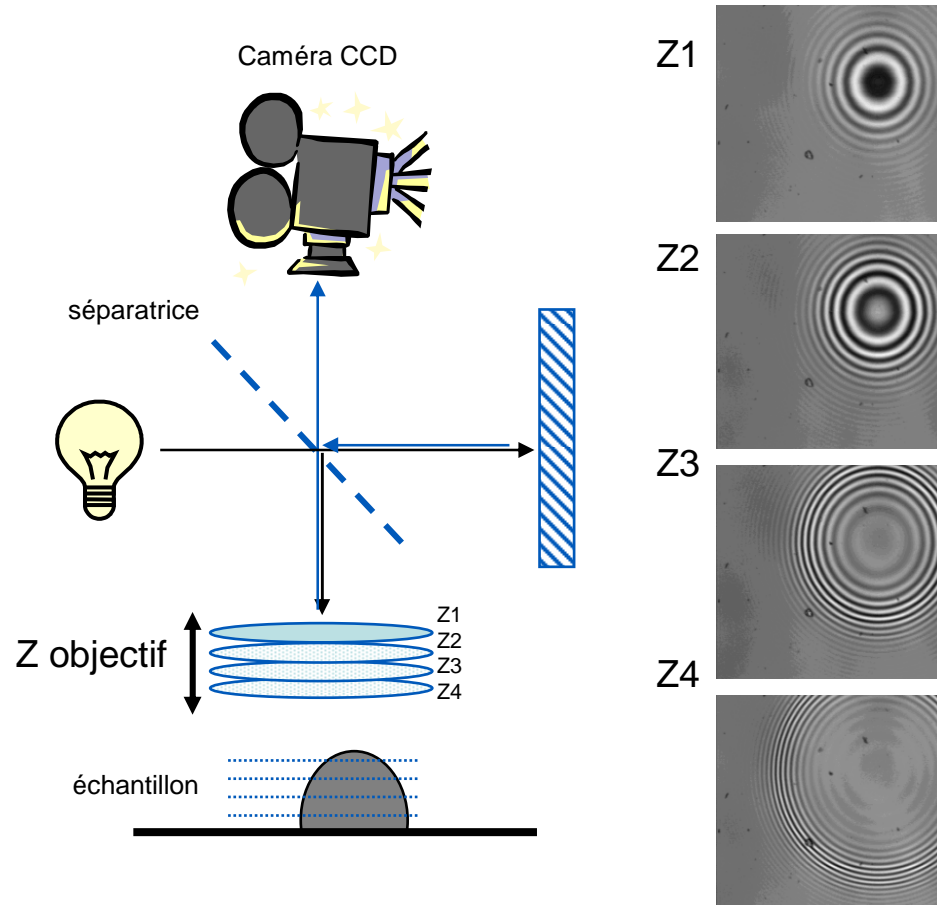
 - Résistance à la rayure et à l'usure

- Assemblages : faciès de rupture

- ...

Merci de votre attention

Principe de l'interféromètre



Distance objectif-échantillon variable
 → Une série d'images composées des figures d'interférences

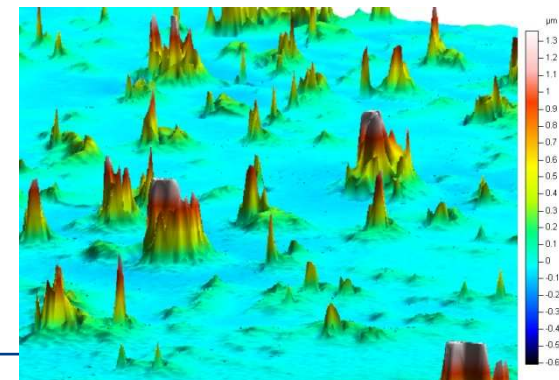
Hauteur de la surface ↔ Intensité de gris du pixel

Intensité du pixel = blanc maximal (interférence constructive) → $Z(\text{point}) = Z(\text{focus})$

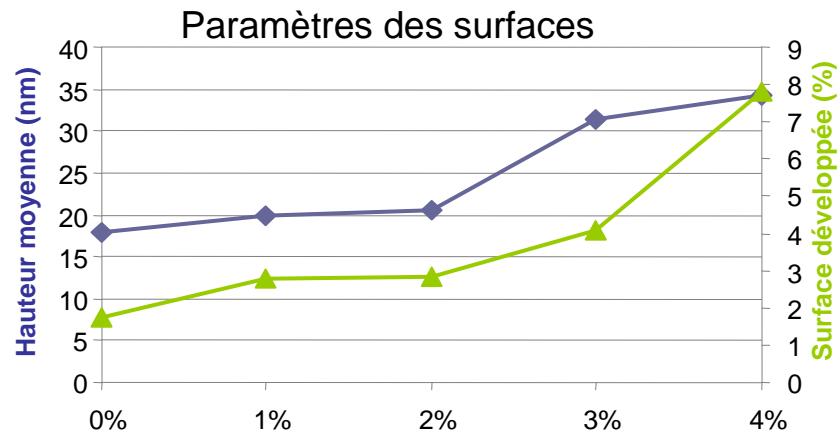
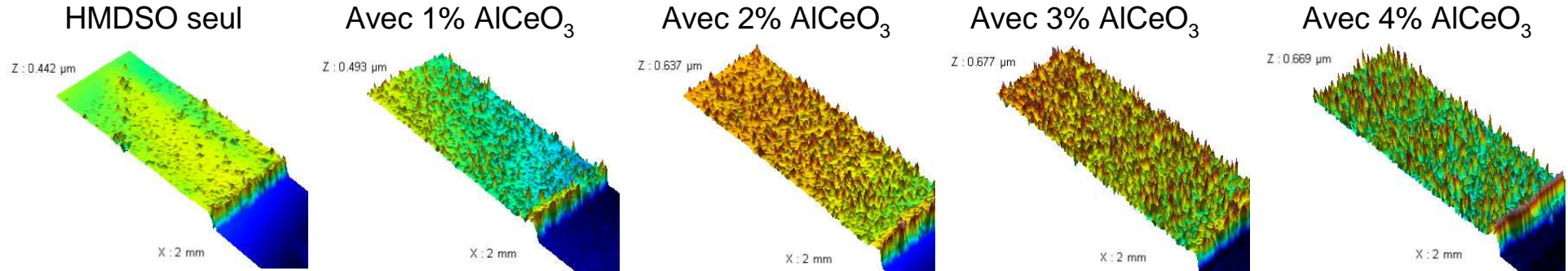
Informations :

- Quantification topographique :
 hauteur moyenne d'une surface par rapport à celle de référence, surface développée, volume moyen des pics, hauteurs et surfaces moyennes, densité de pics....

- Cartographie des reliefs



Rugosité → Effet du taux de charge



Paramètres des pics

% AlCeO ₃	0	1	2	3	4
Volume moyen (µm³)	0,021	0,207	0,163	0,311	0,495
Surface moyenne (µm²)	1,73	6	6	7	11
Hauteur moyenne (nm)	11,8	49	41	87	105
Rapport H/S moyen	6,83	8	7	12	10
Densité	5	16	21	16	17