

RECHERCHE



INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

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

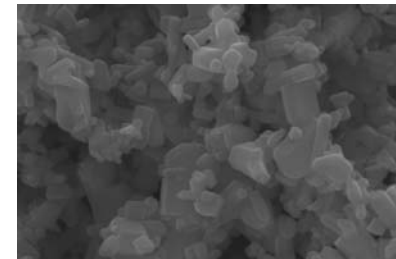
L. Joly-Pottuz, P. Steyer, G. Thollet, A. Bogner

Laboratoire MATEIS

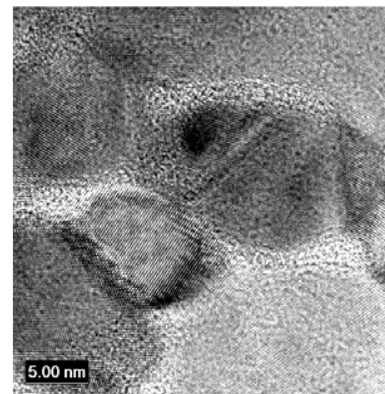
Plan

Expériences hautes températures → comportement des matériaux → amélioration de la synthèse et de leur durée de vie

- Etude du frittage de céramiques
 - ZnO – optimisation du creuset
 - Céramiques biomimétiques – optimisation des conditions d'imagerie

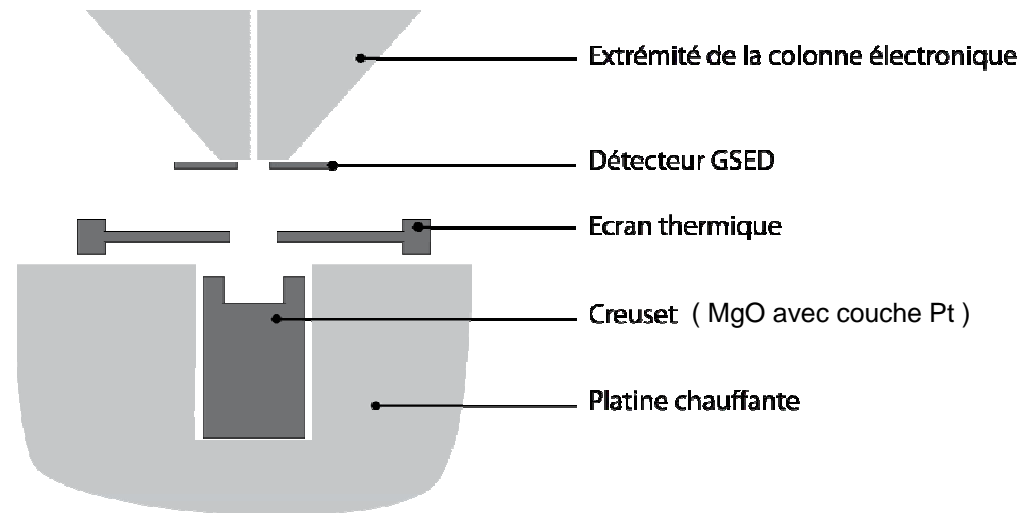
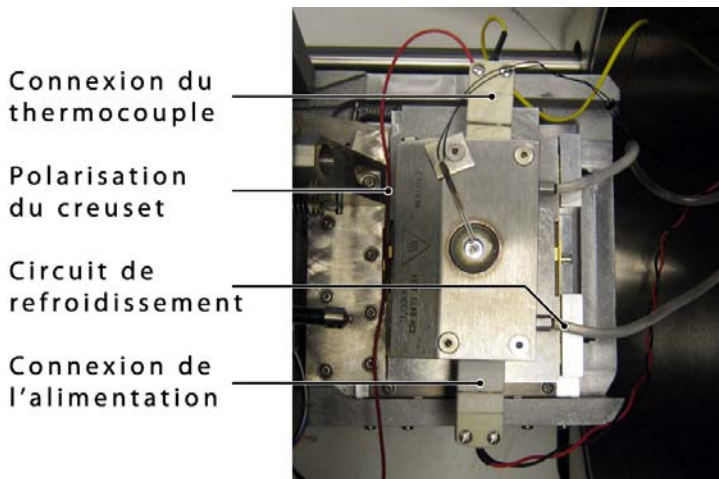
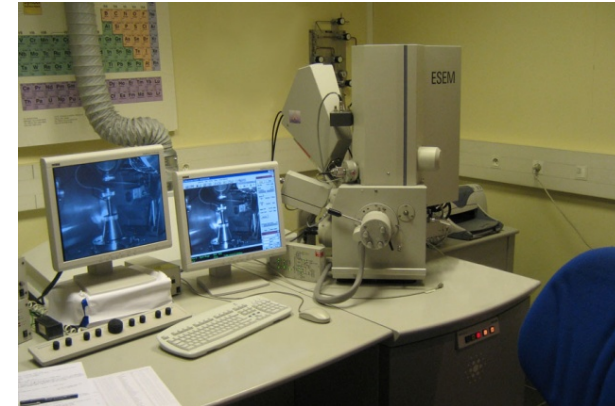


- Oxydation de revêtements

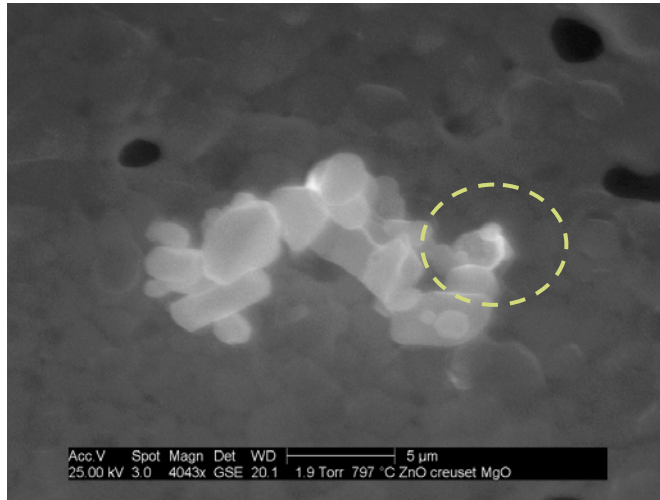


Dispositif expérimental

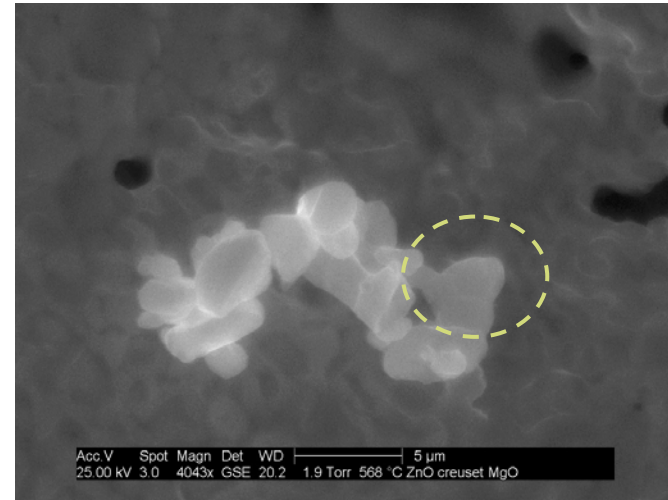
- Microscope ESEM FEG FEI XL-30
 - Canon à émission de champ (résolution de 2 nm)
 - Mode pression partielle de vapeur d'eau
- Platine chauffante 1500°C



Observation avec le creuset en MgO

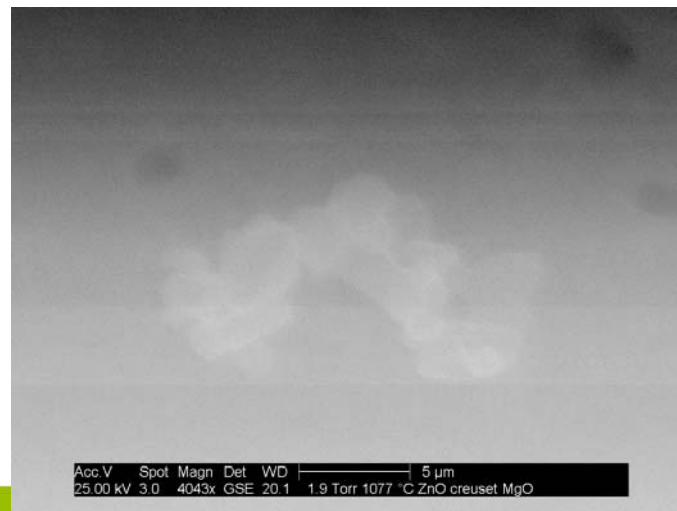


Avant chauffage



Après 30 min à 1100°C

Durant le chauffage



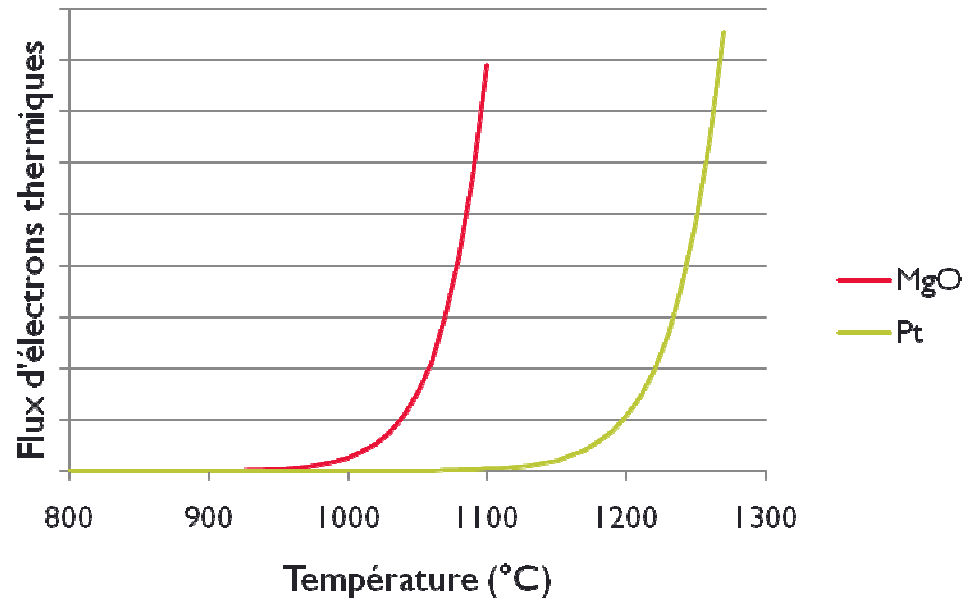
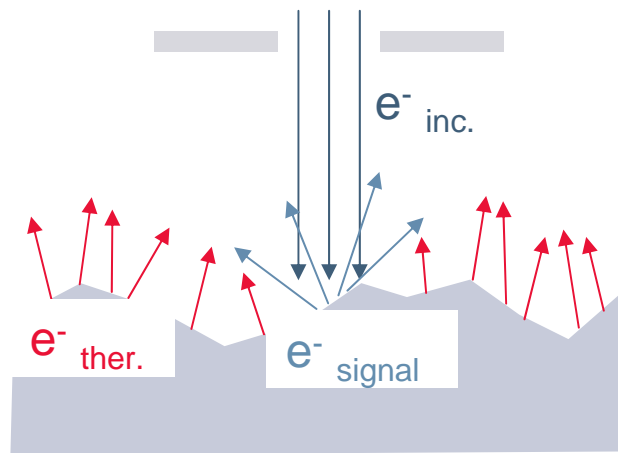
Difficultés des observations hautes températures

- Effet thermoélectronique

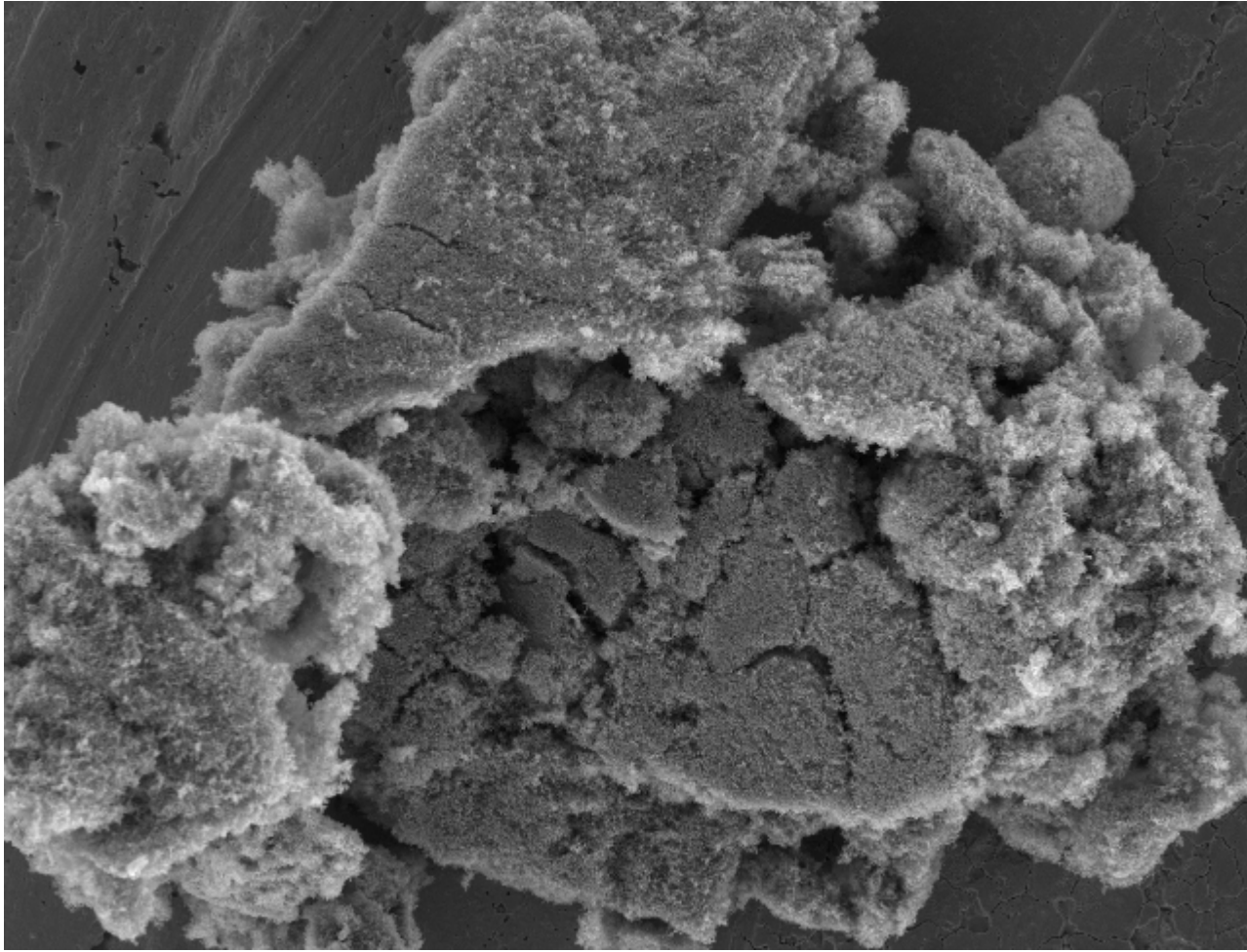
- Émission d'électrons sous l'effet de la chaleur
- Formation d'un fond continu
- Dégradation du rapport signal sur bruit

Loi de Richardson-Dushman

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-W}{kT}\right)$$



Observation avec le creuset en platine



$V_{\text{acc}} = 25 \text{ kV}$

Taille de spot = 4,0

WD = 19,4 mm

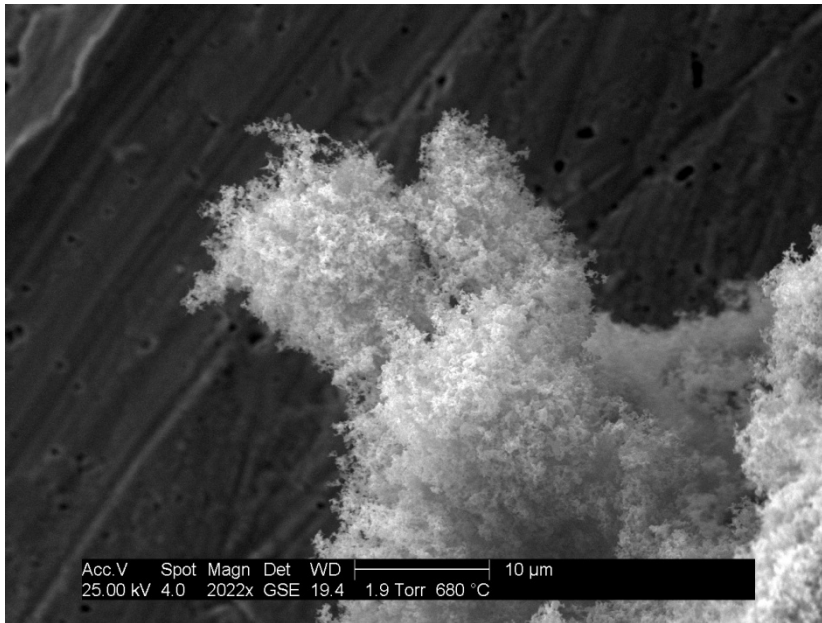
mode GSE

$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,9 \text{ torr}$

$T = 1030^\circ\text{C}$

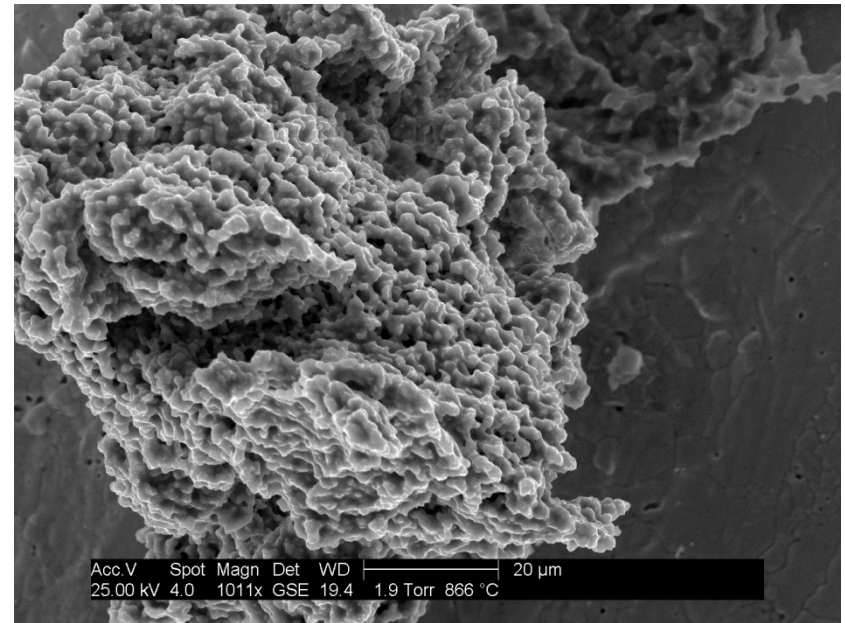
Observation avec le creuset en platine

Etat initial



D_{grains} initial: 100 à 500 nm

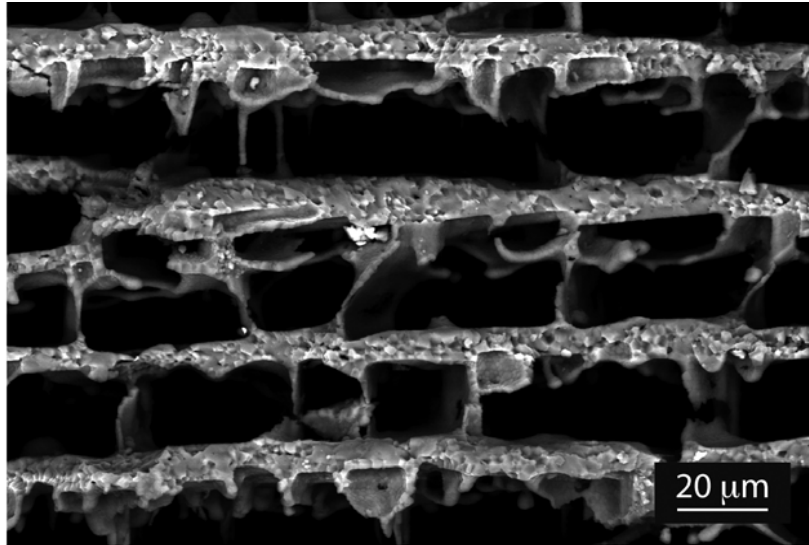
Etat final



D_{grains} final : 1,5 à 5 µm

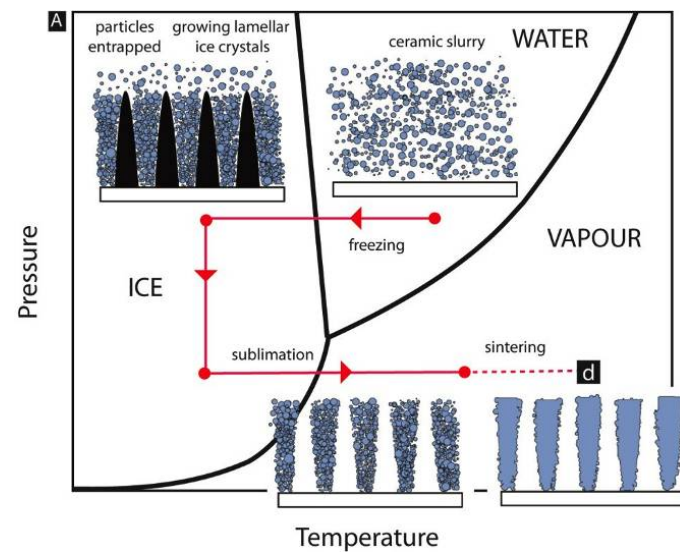
Optimisation des conditions d'imagerie

Observation d'une céramique biomimétique



Alumine 100-200 nm
T frittage = 1250°C

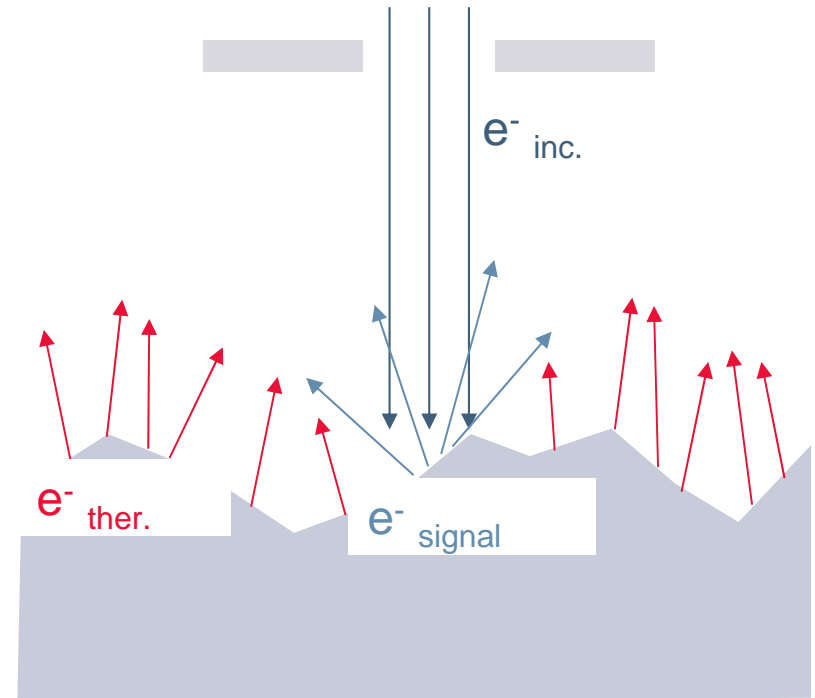
ANR Nacre : Matériaux Biomimétiques
hiérarchiques obtenus par congélation
Collaboration avec le CREE de St Gobain



Structure hiérarchique ayant des contrastes topographiques très intéressants

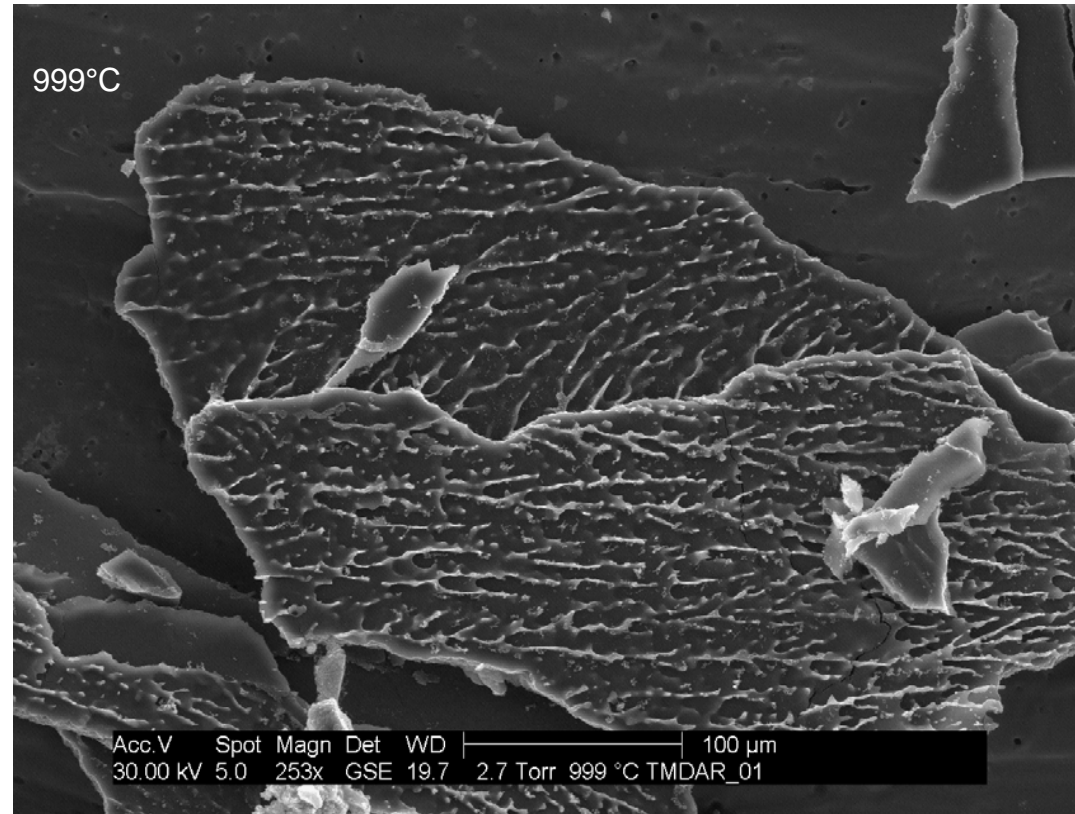
Polarisation du creuset

- Basse température : Polarisation négative du creuset
- Haute température :
 - Polarisation négative du creuset : mode SE
 - Polarisation positive du creuset : mode BSE



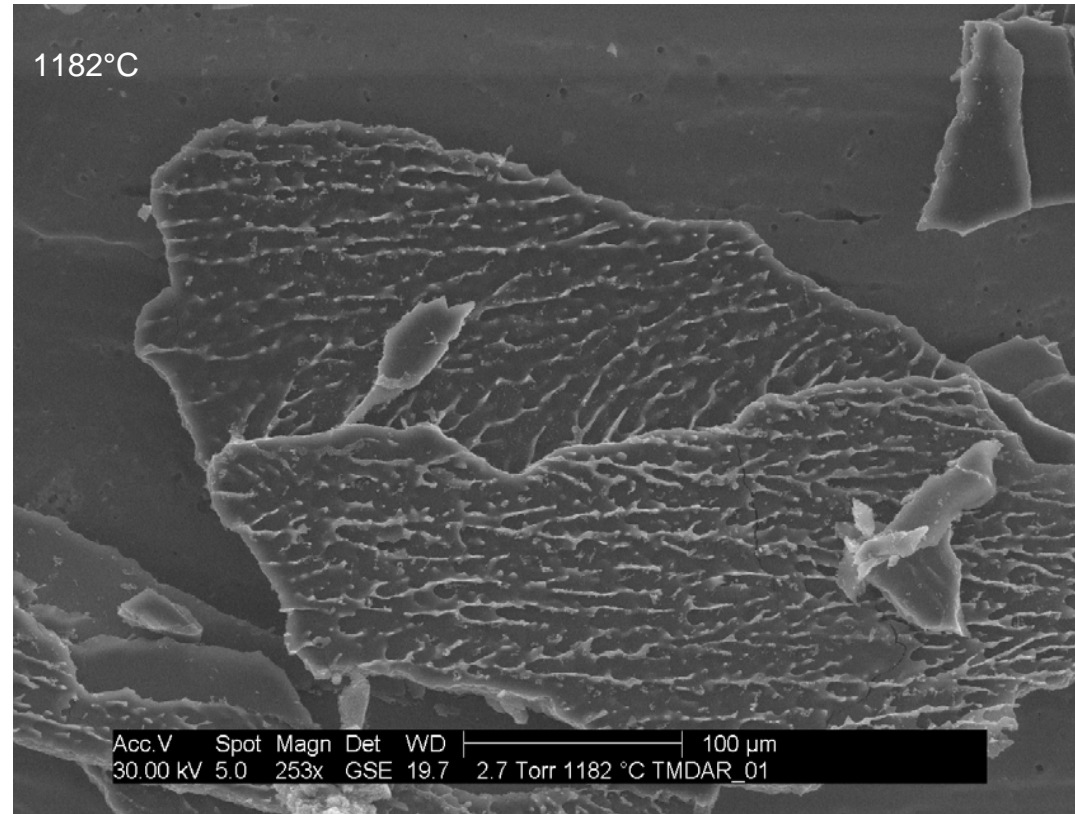
Influence de l'atmosphère

Vapeur d'eau



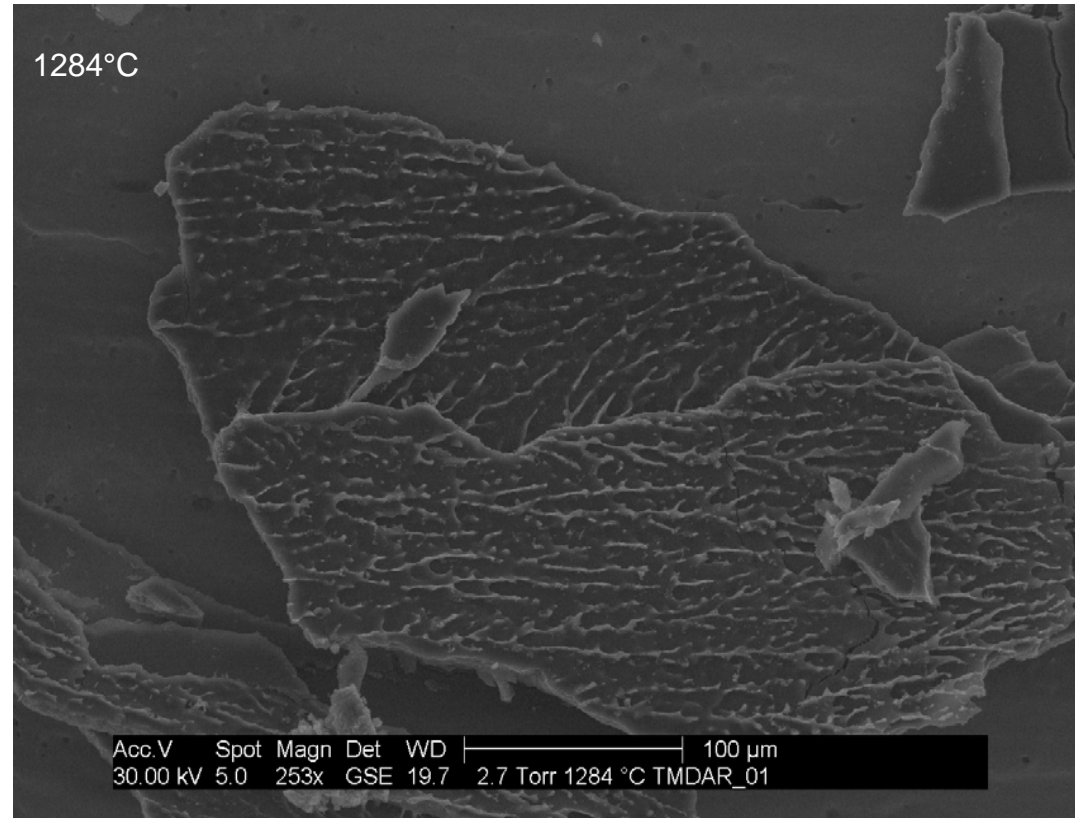
Influence de l'atmosphère

Vapeur d'eau



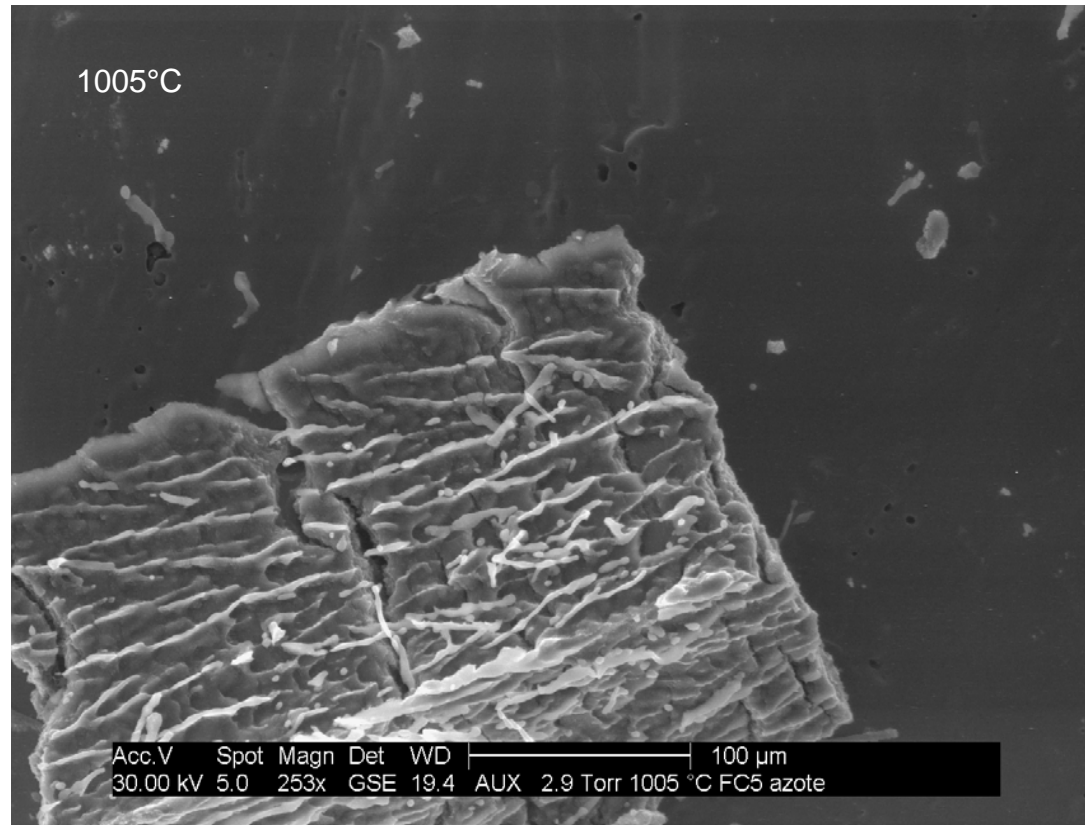
Influence de l'atmosphère

Vapeur d'eau



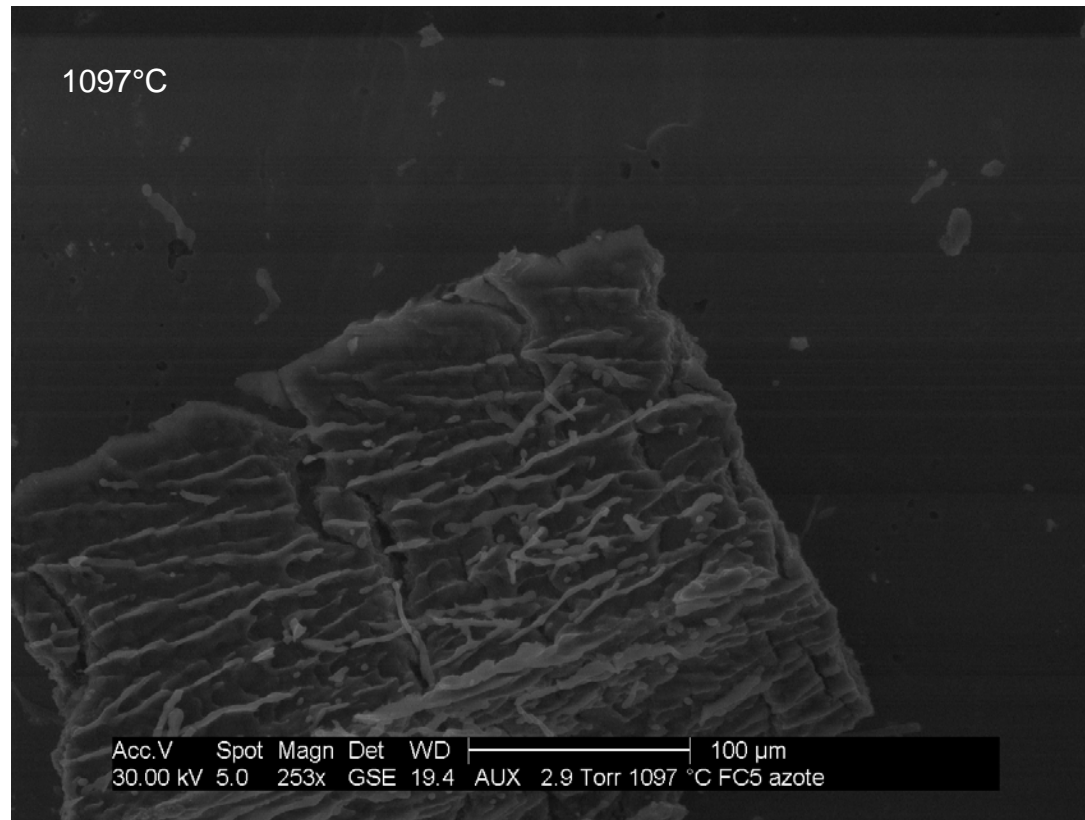
Influence de l'atmosphère

Azote



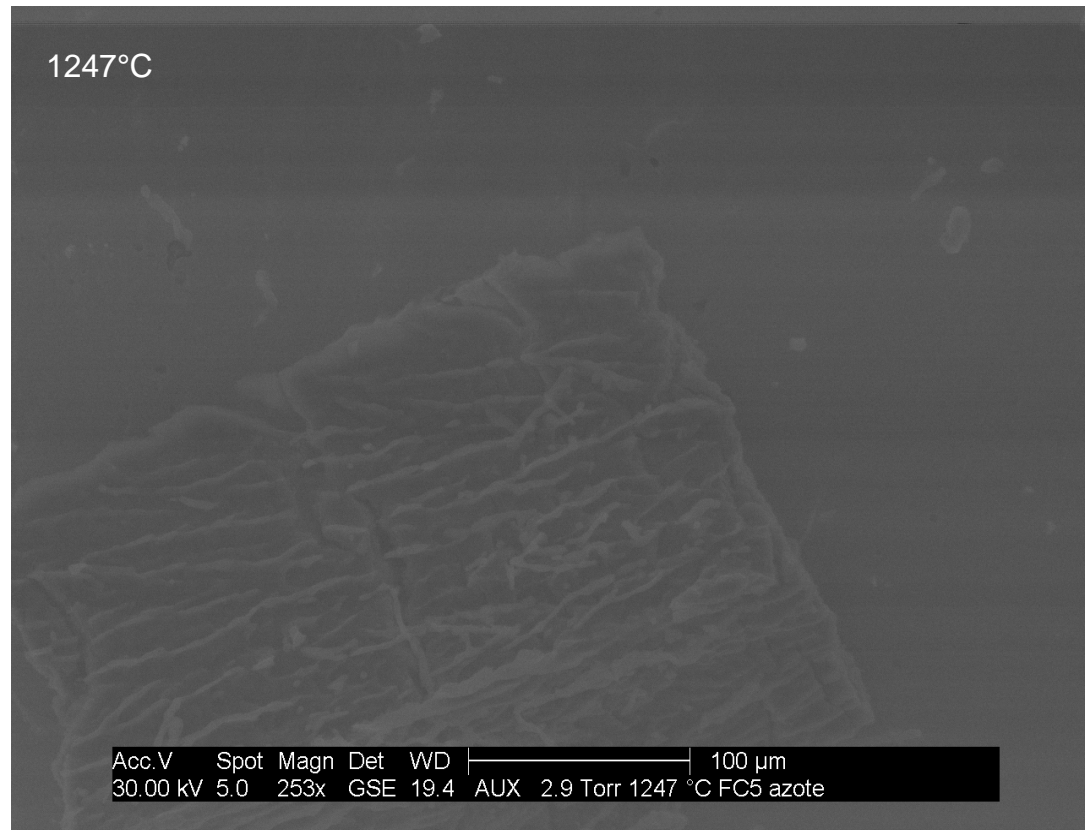
Influence de l'atmosphère

Azote



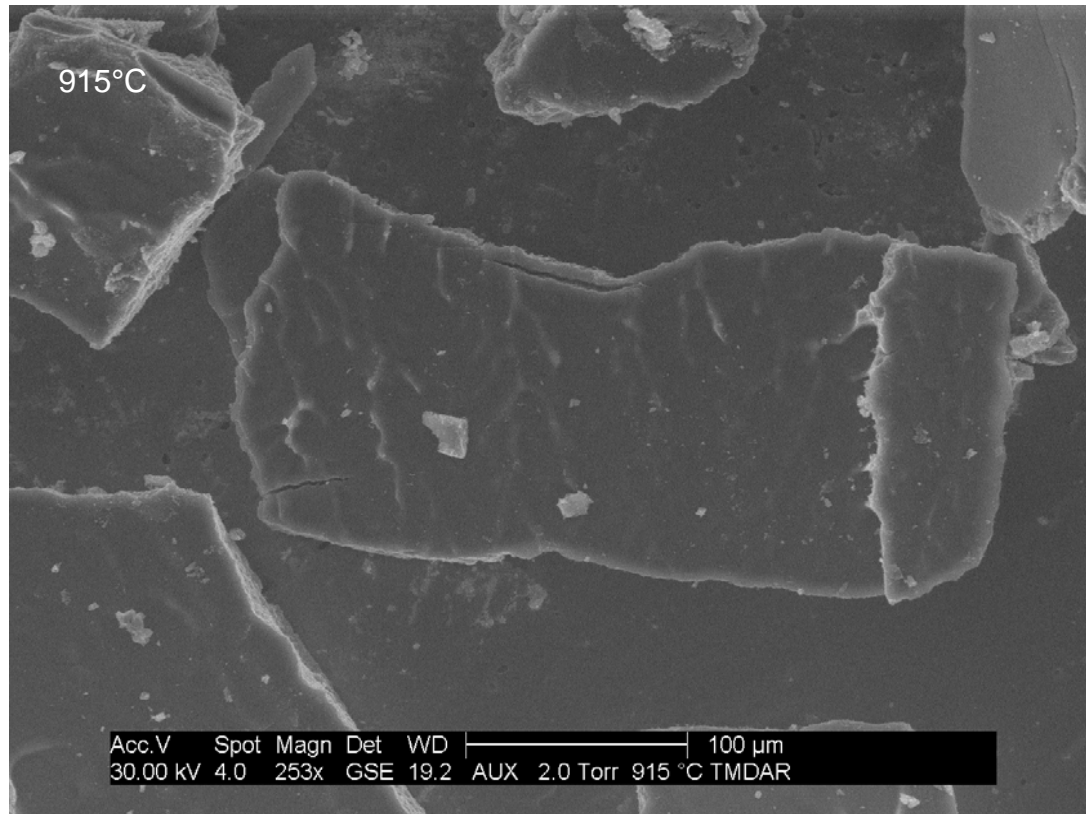
Influence de l'atmosphère

Azote



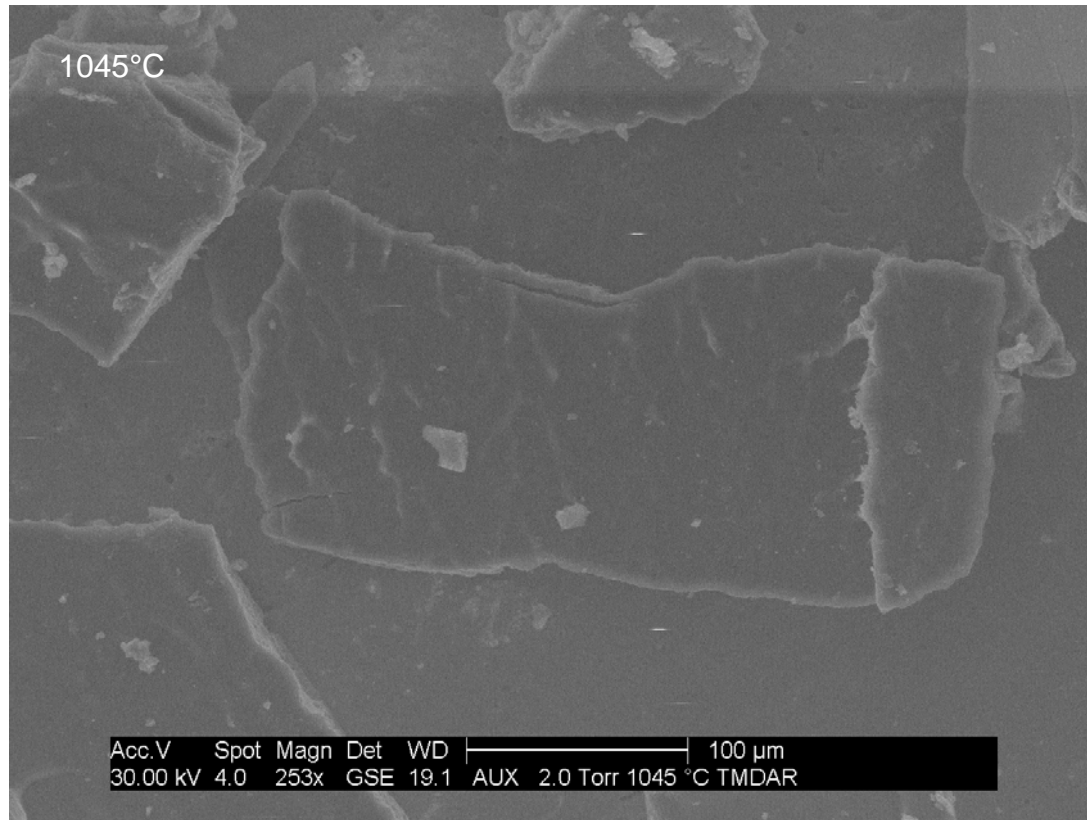
Influence de l'atmosphère

Air sec



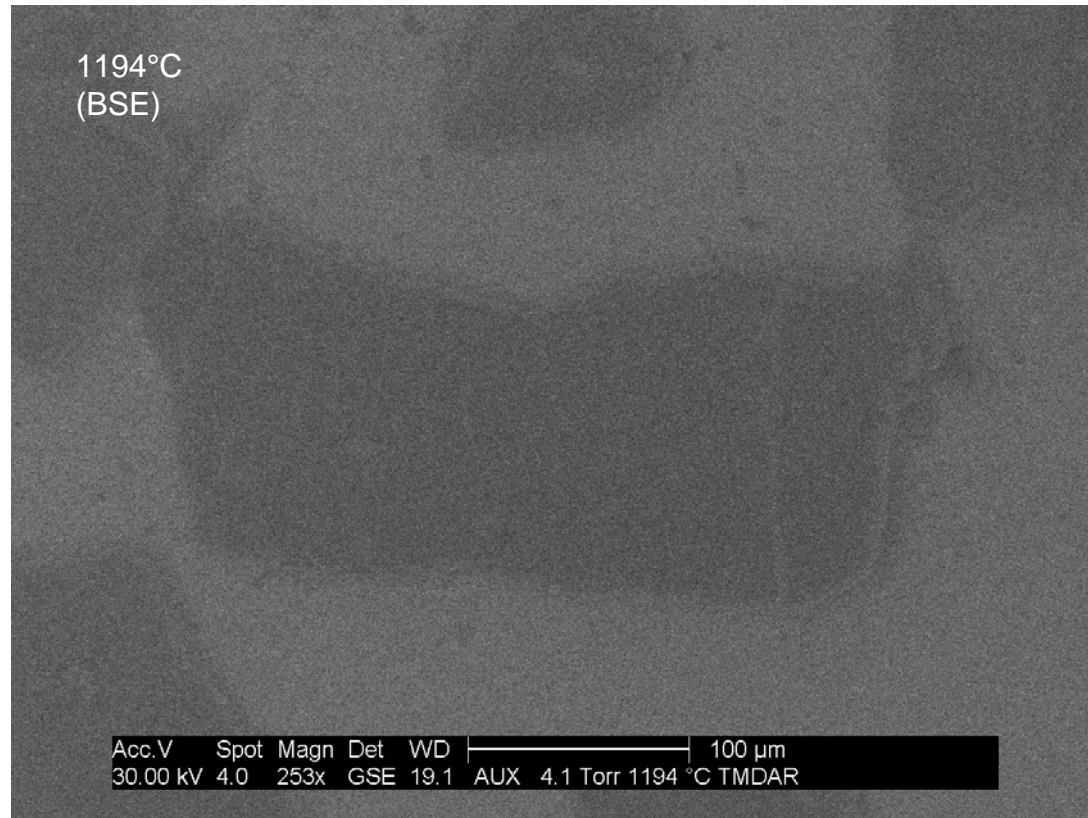
Influence de l'atmosphère

Air sec

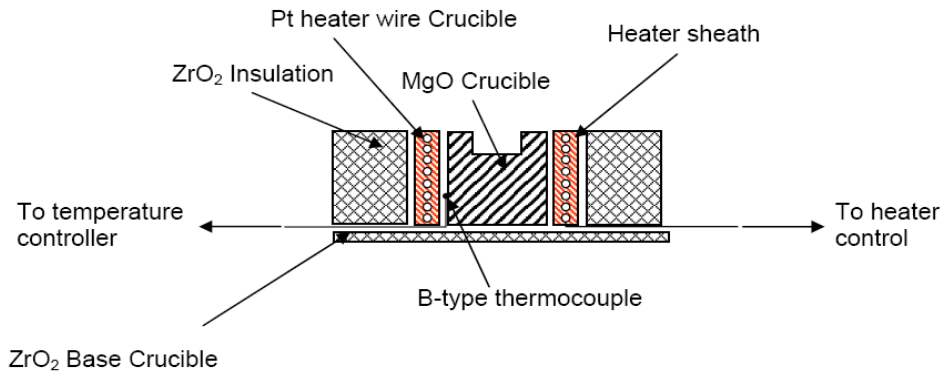
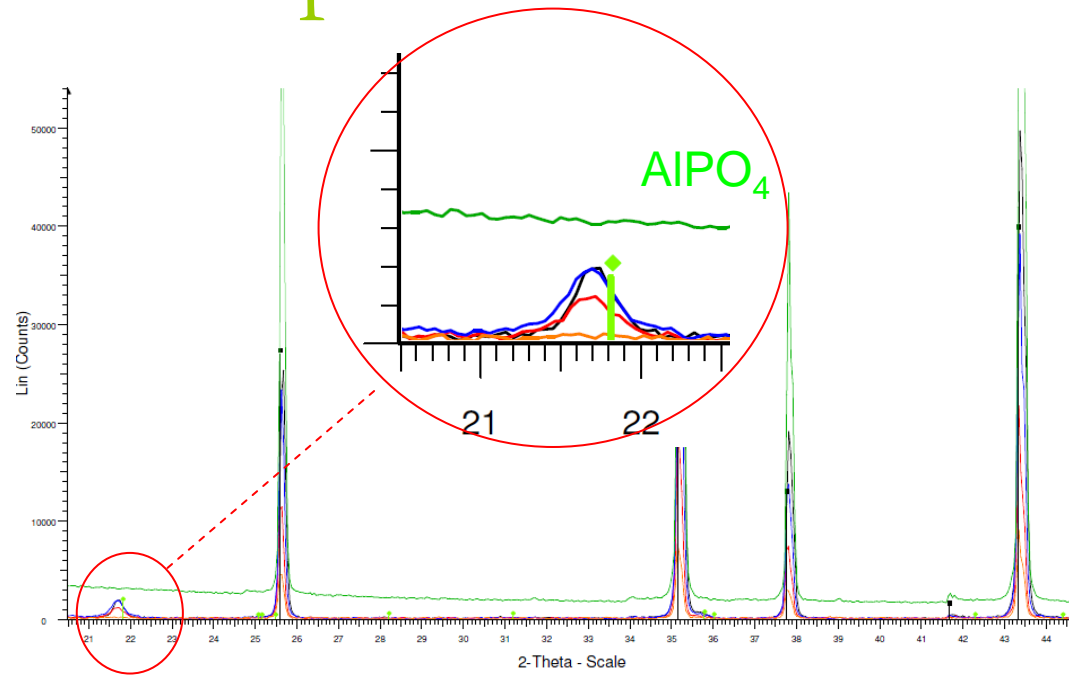
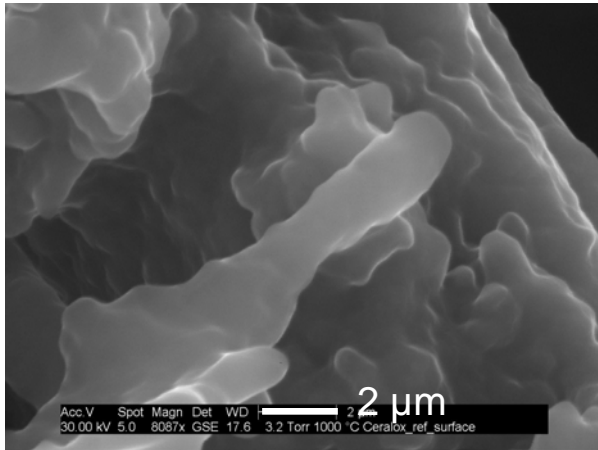
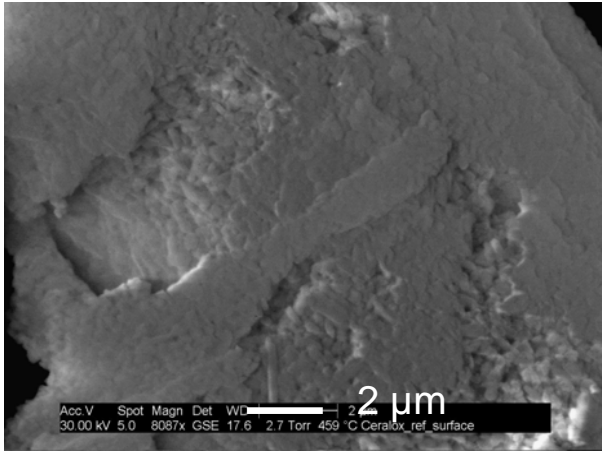


Influence de l'atmosphère

Air sec



Problème avec la platine chauffante



S. Subramaniam. *In situ high temperature environmental scanning electron microscopic investigations of sintering behavior in barium titanate.* Thèse, University of Cincinnati, 2006.

Conclusion

- Utilisation du creuset en platine
 - permet de travailler à plus haute température
 - Améliore les contrastes
- Influence de l'atmosphère (H_2O , N_2 , air sec)
 - Jusqu'à 900°C , bons contrastes avec les 3 gaz
 - Eau permet d'obtenir les meilleurs contrastes d'image au moins jusqu'à 1300°C
 - Eau > N_2 > air sec

Perspectives

- Dépouiller les images obtenues pour étudier la densification
- Corréler les expériences réalisées dans l'ESEM avec les expériences de frittage « classique »

Revêtements pour outils de coupe

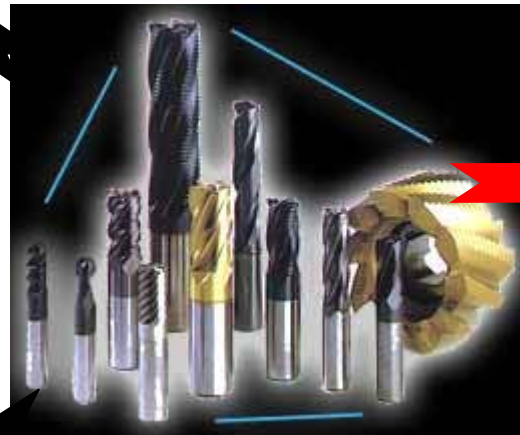
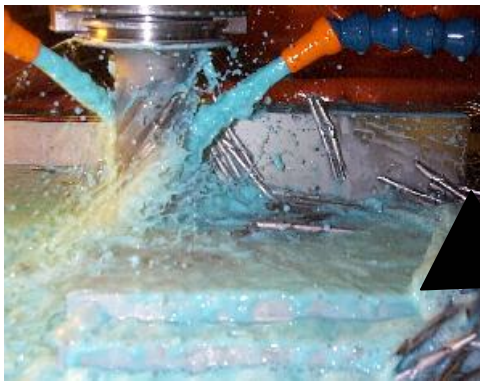


Usure

OXYDATION

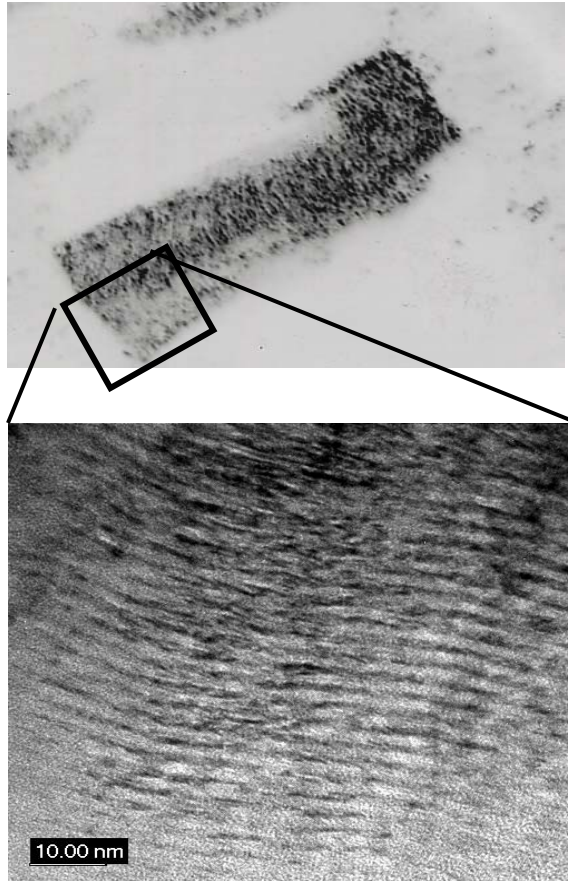


Corrosion



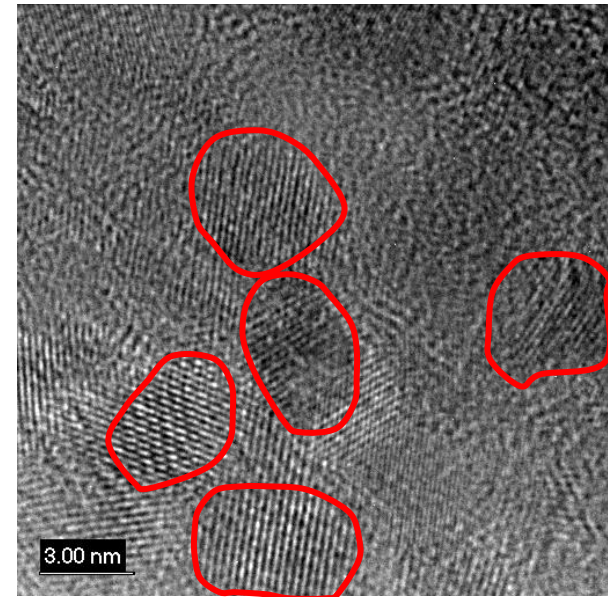
Revêtements nanostructurés

Distribution 2D



Nanomultilayered films (TiN/CrN)

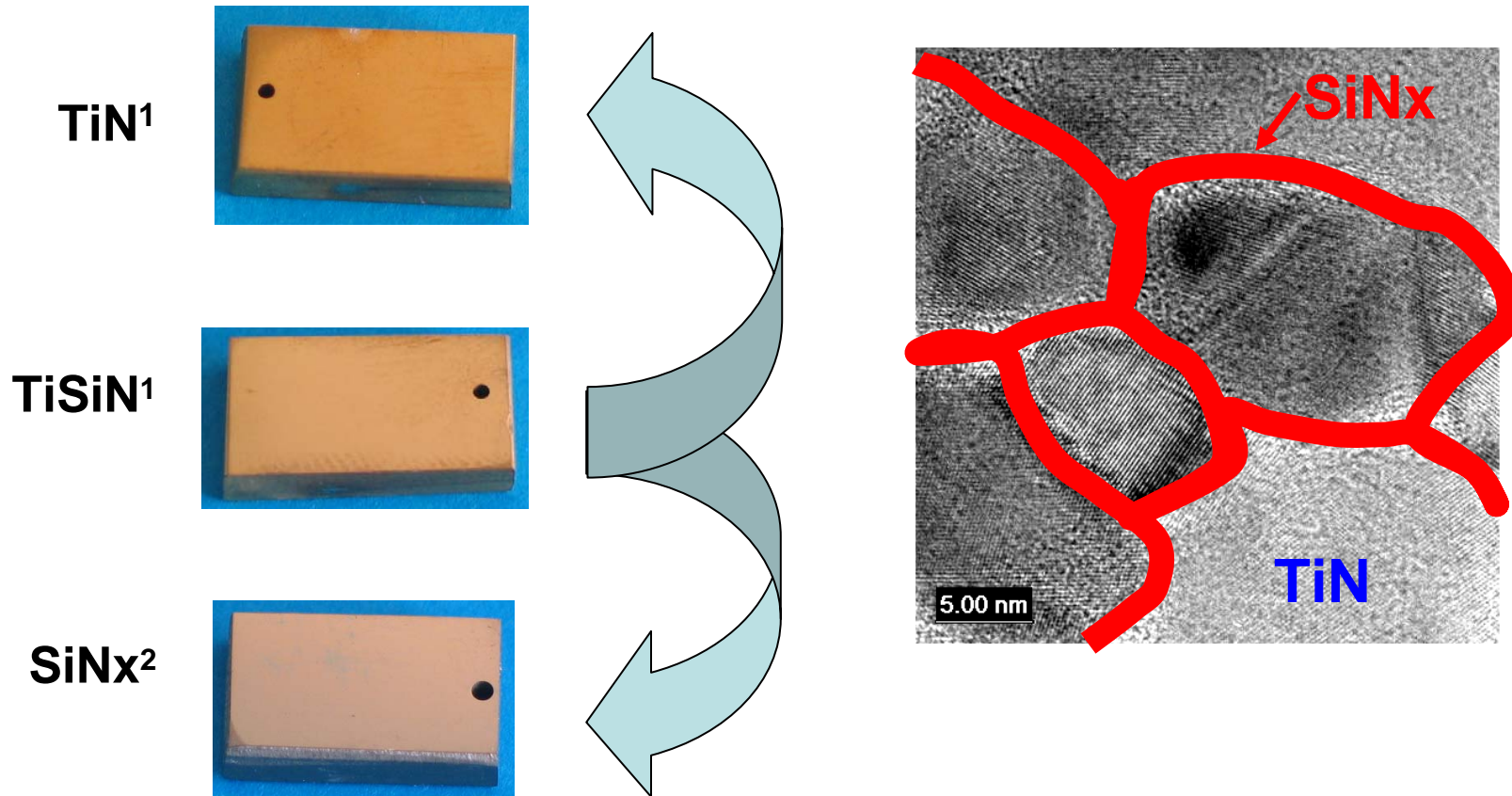
Distribution 3D



Nanocomposite films (TiBN)

Comprendre le rôle de la nanostructure 3D

Approche binaire



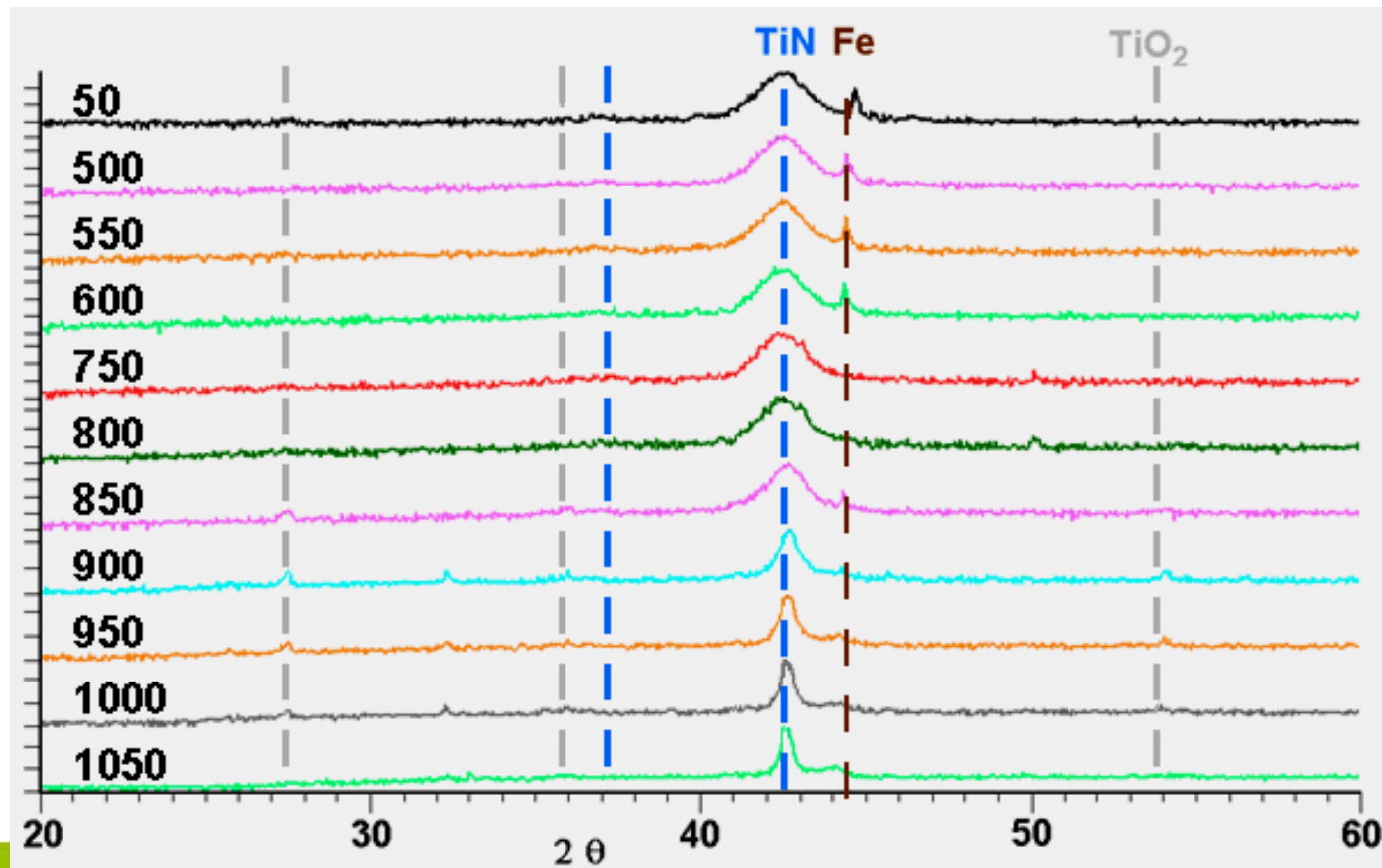
¹: P. Steyer et al., Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 2268.

²: D. Pilloud et al., Materials Letters, 61 (2007) 2506.

Comportement thermique

Resistance à haute température :

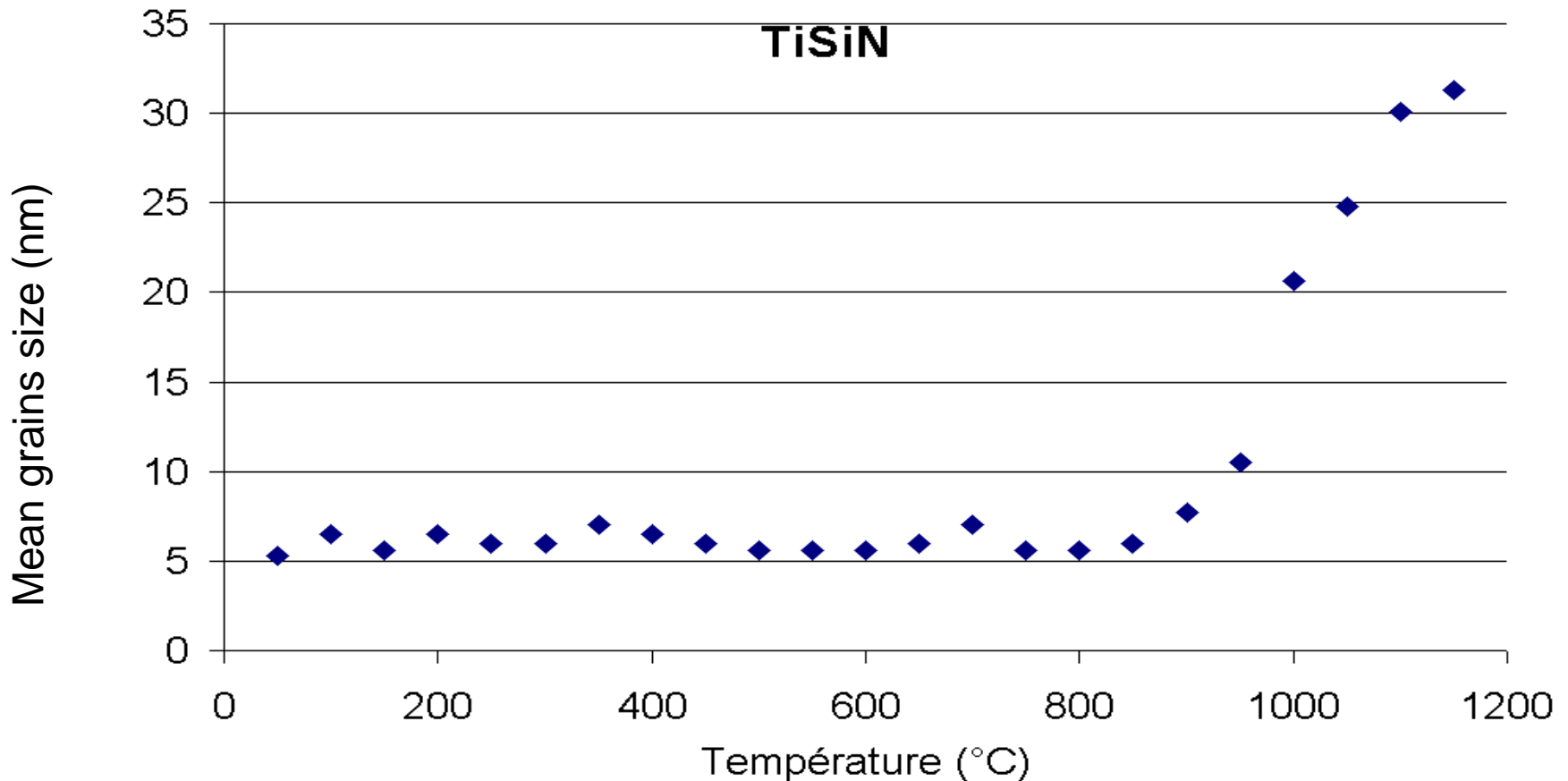
- Stabilité thermique de la structure nano-distribuée,
- Stabilité chimique.



Comportement thermique

Resistance à haute température :

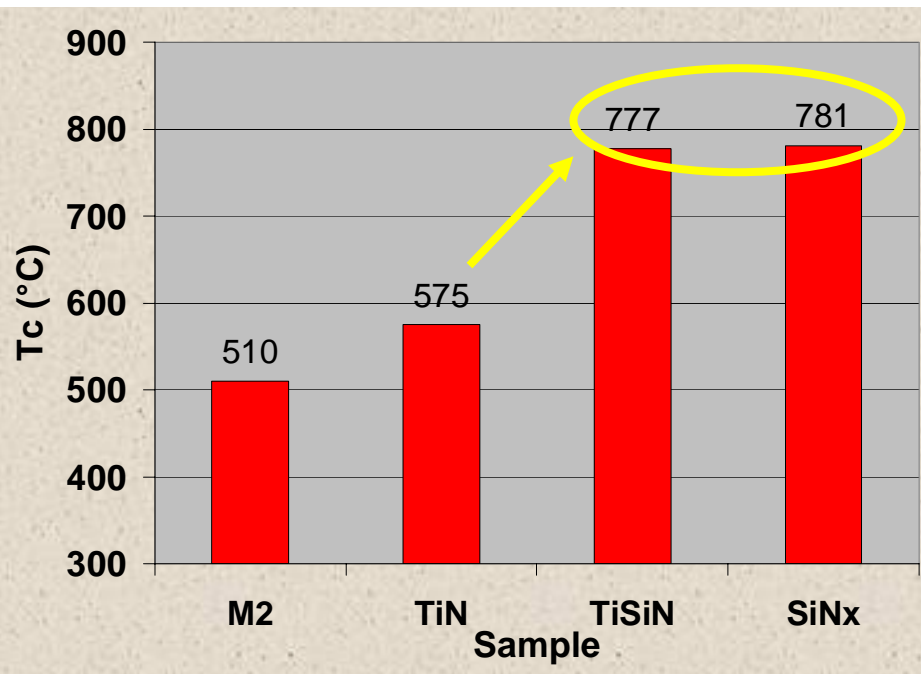
- Stabilité thermique de la structure nano-distribuée,
- Stabilité chimique.



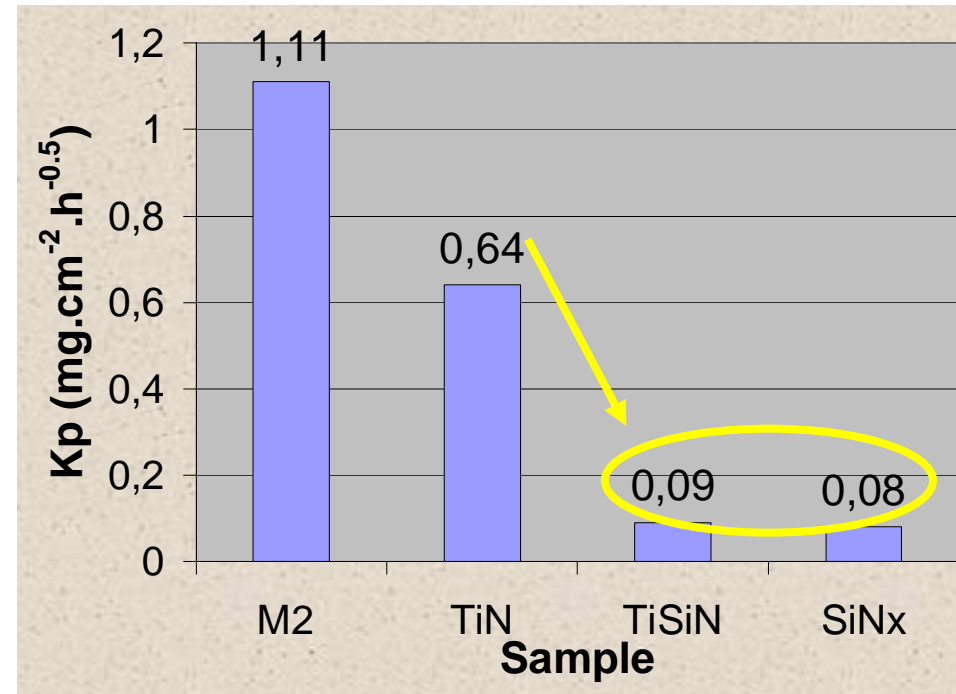
Stabilité chimique, aspects quantitatifs

Thermogravimétrie

Température d'oxydation



Etude cinétique

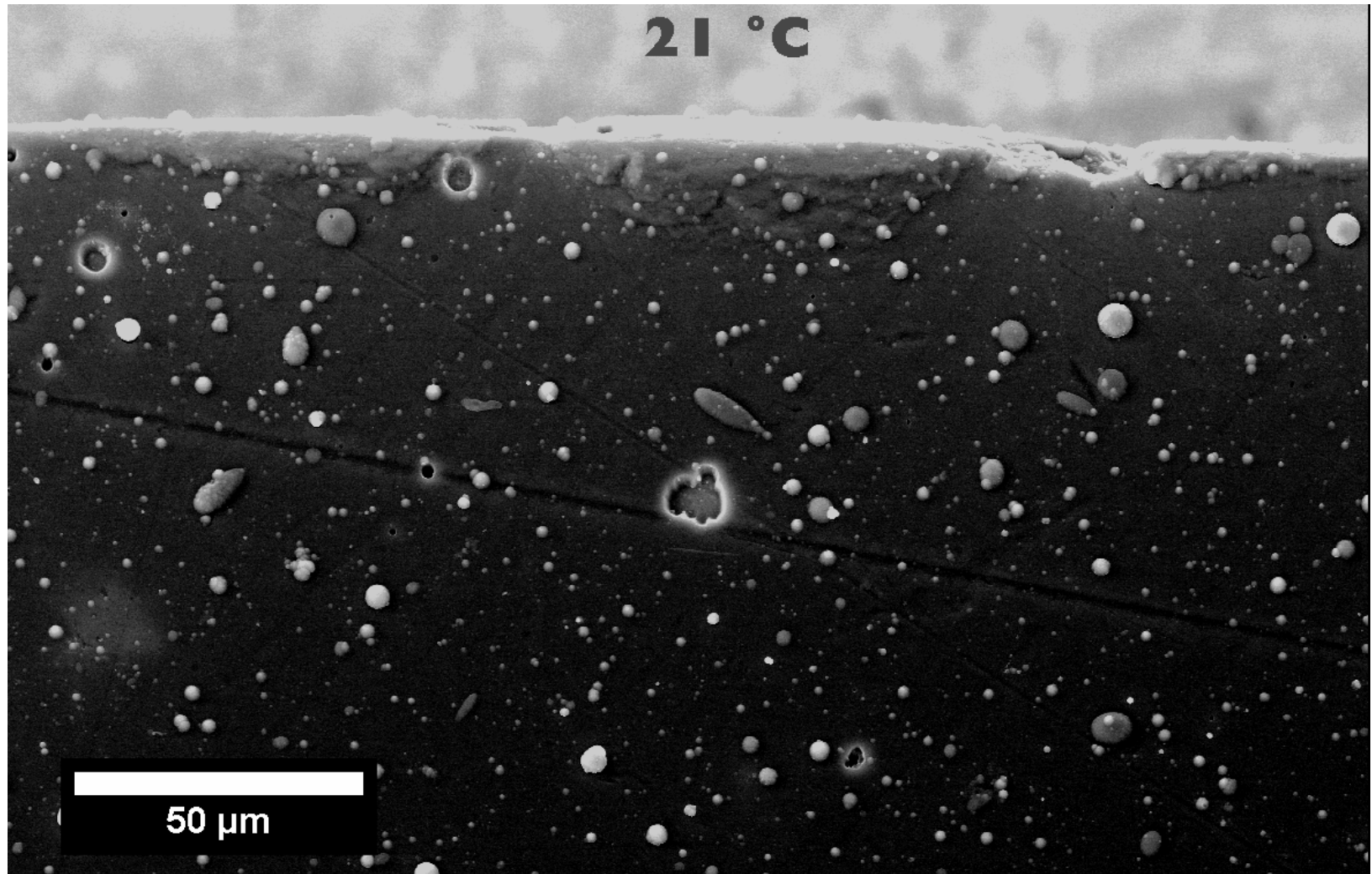


SiNx protège les grains TiN corrodable MAIS

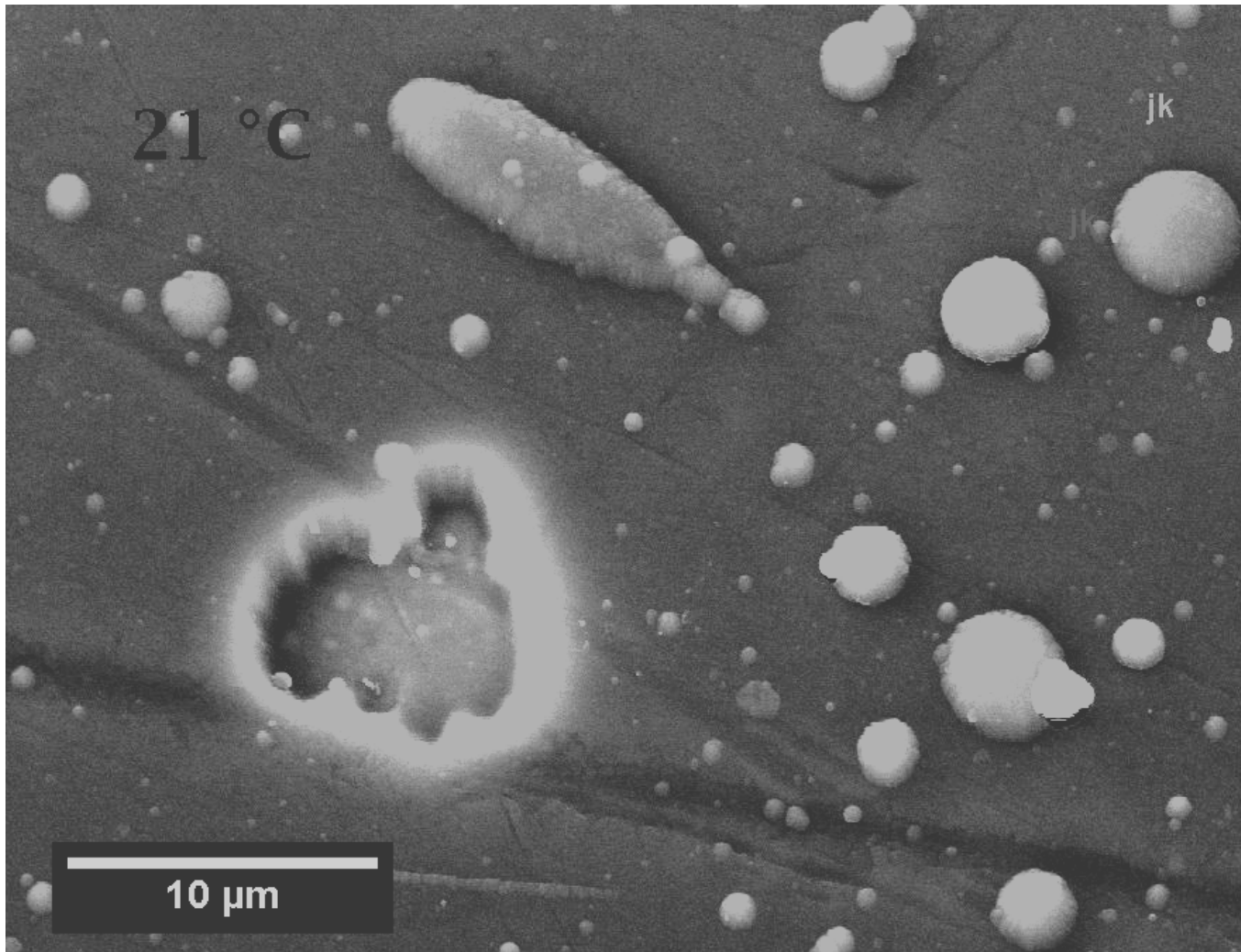
- quelle(s) phases s'oxyde(nt) ?
- Où s'initie l'attaque ?...

ESEM

Oxydation in-situ



Oxydation in-situ



Résistance au cyclage thermique

Oxydation

Usure



Outil en opération

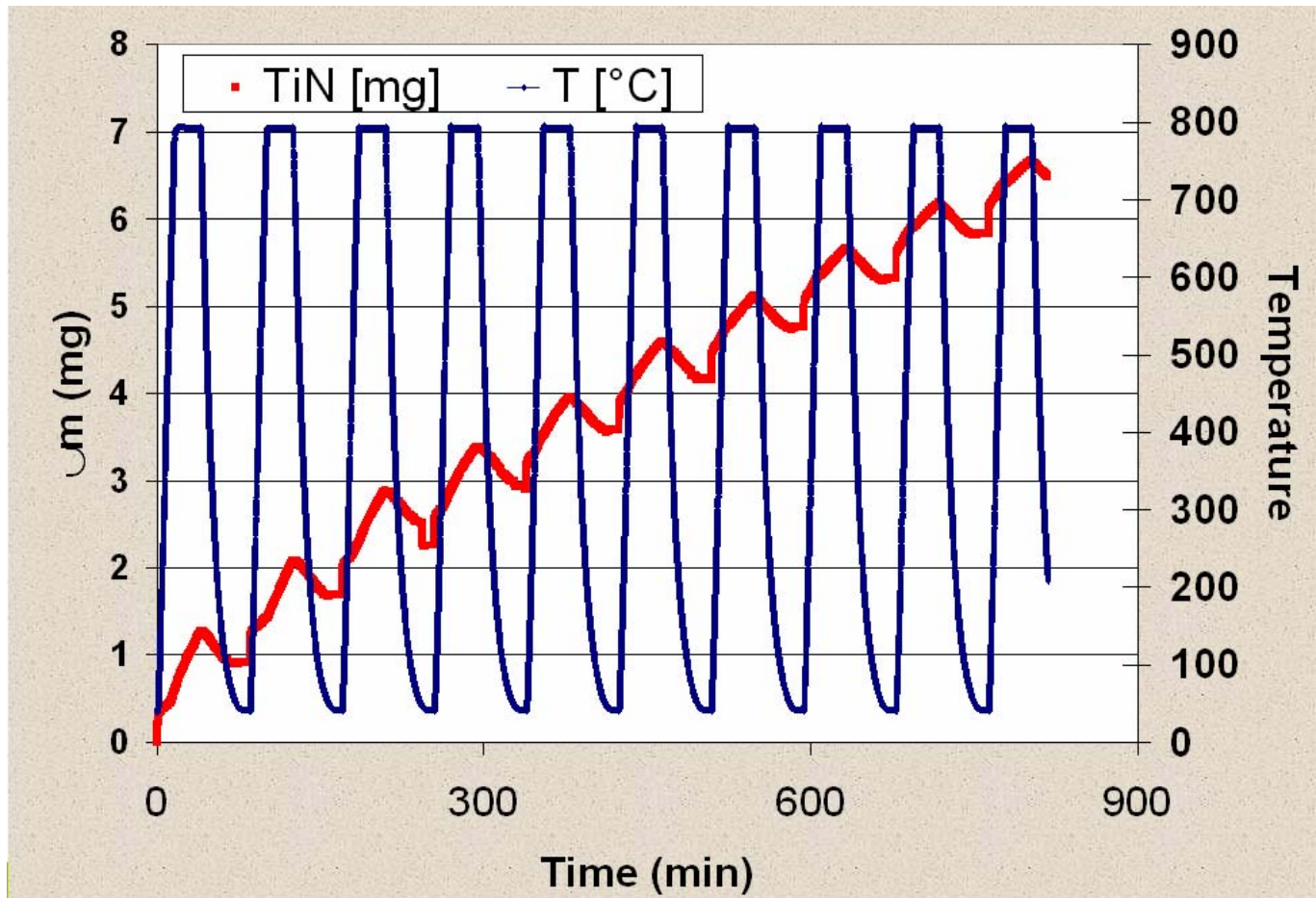


Corrosion

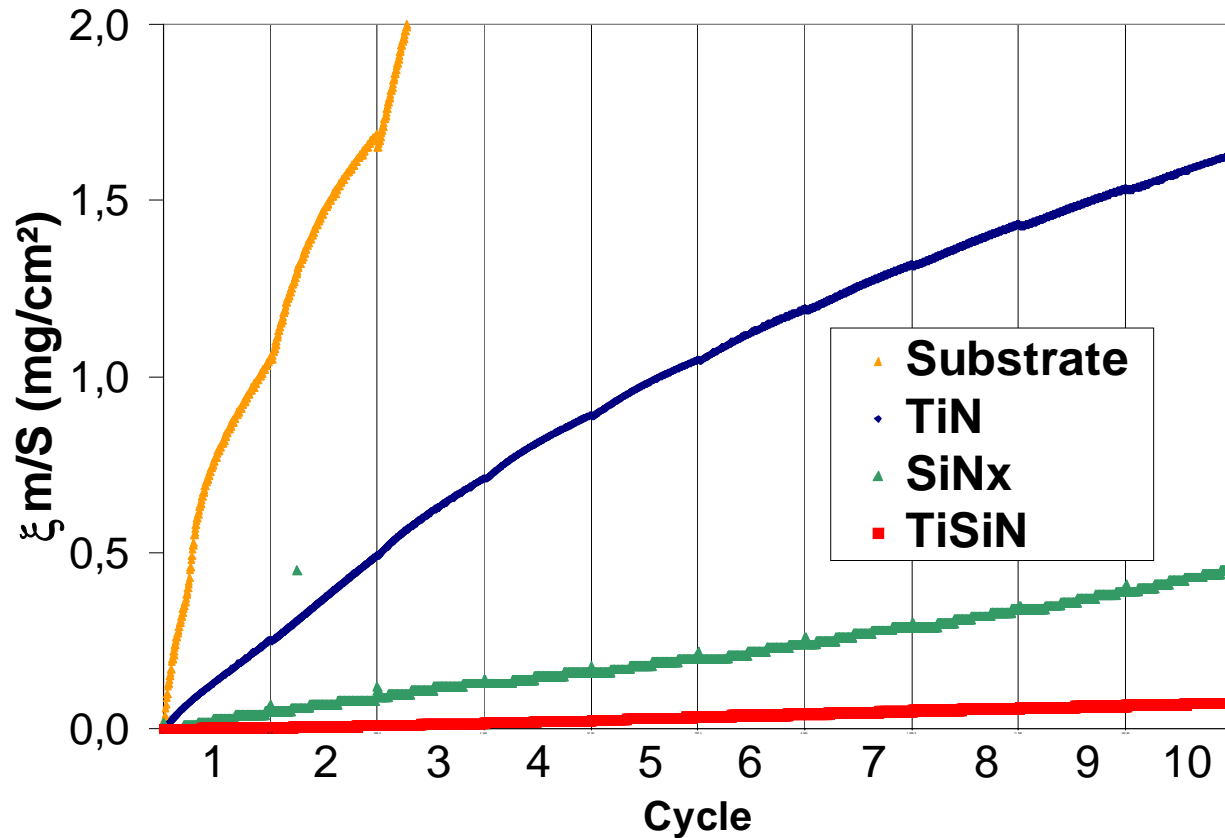


Résistance au cyclage thermique (ATG)

Thermogravimétrie (10 μg)



Résistance au cyclage thermique



TiSiN est plus résistant à la fatigue thermique que SiNx.

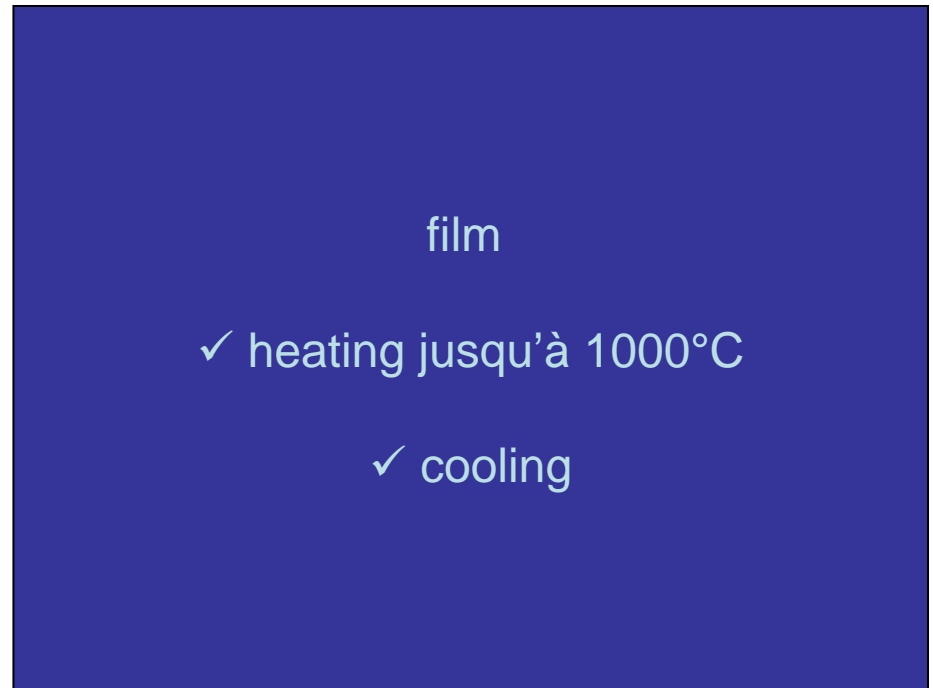
Pourquoi ?

Cyclage in-situ

**Cyclage dans le
MEB**

SiN_x

TiSiN résiste



Interprétation Thermo-mécanique

	M2	TiN	TiSiN	SiN_x
Coefficient d'expansion thermique (ppm/K)	13.0	6.8-9.4^a	8.4-9.3^b	0.8

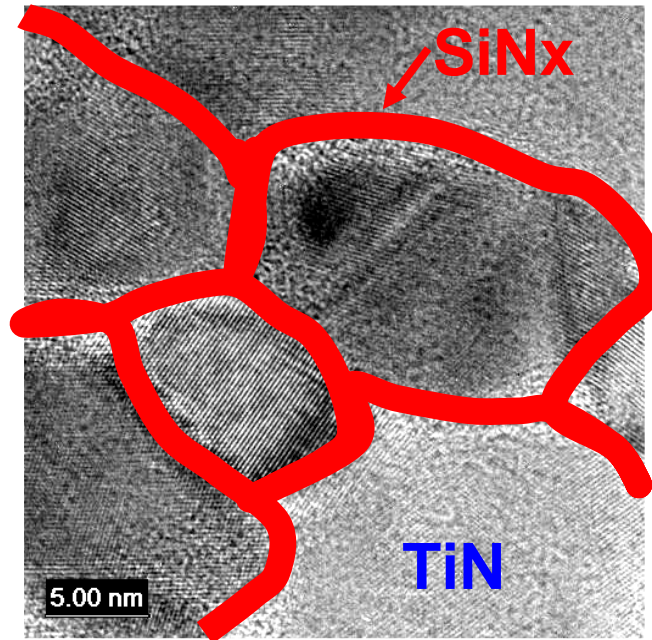
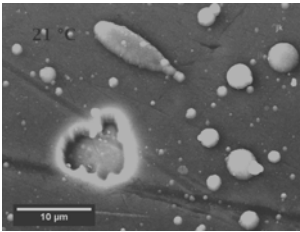
^a: K.S. Gadre et al. Thin Solid Films, 394 (2001) 125.

^b: S. Zhang et al., Diamond and Relat. Mater. 13 (2004) 1777.

Conclusion

- TiSiN = nanocomposite résistant à la température

- Pores ouverts, gouttelettes = points faibles



SiNx monophasé: résistant à l'oxydation mais ne supporte pas les variations de température

TiN monophasé oxydable

Oxydation:

Tox

Kp

Cyclage thermique

TiN

-

-

+/-

SiNx

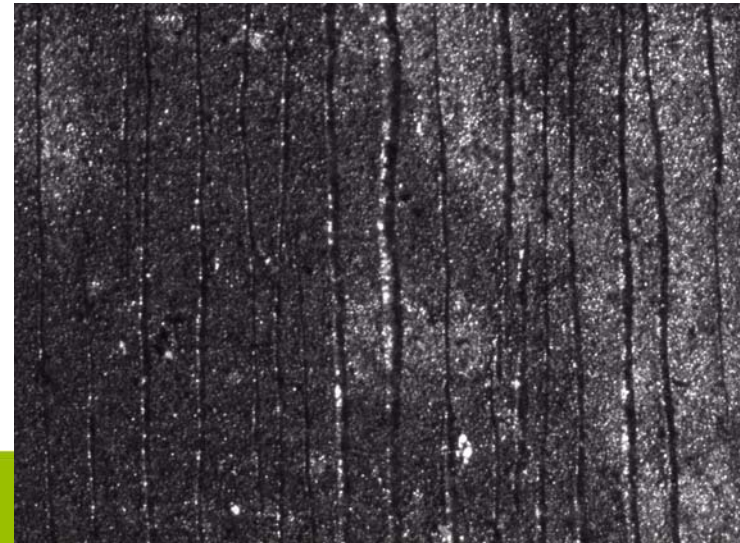
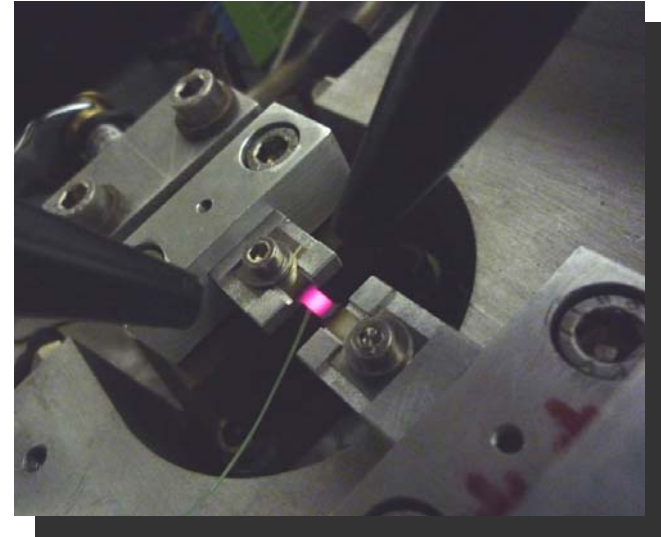
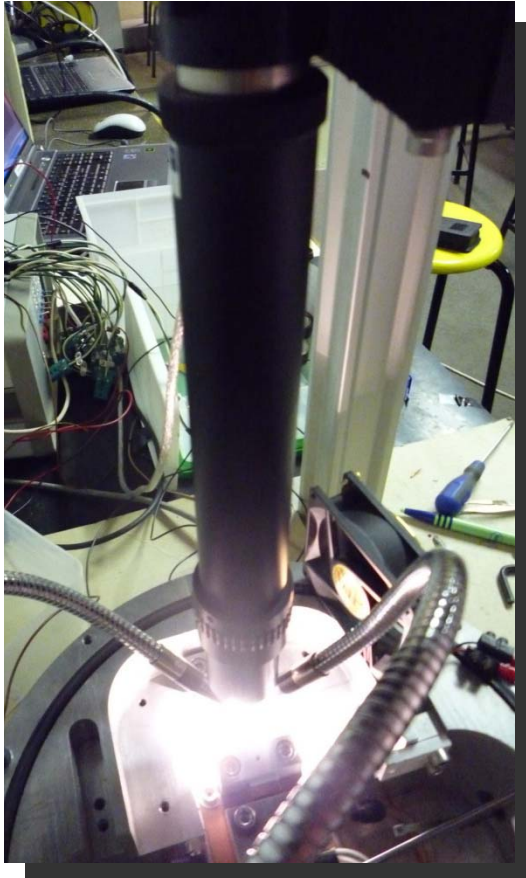
+

+

-

Perspectives

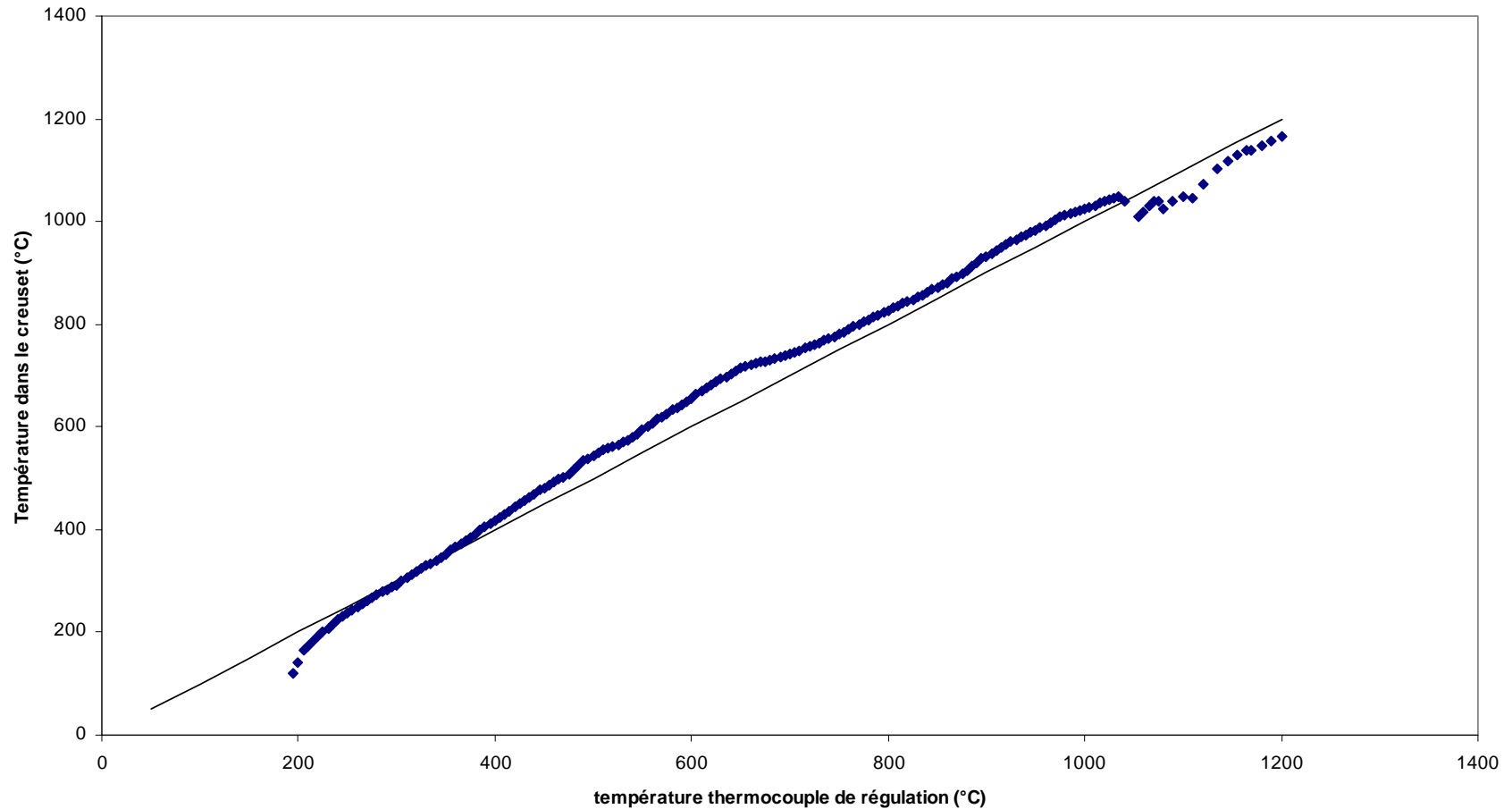
Fissuration dans le MEB à Haute T^{re}



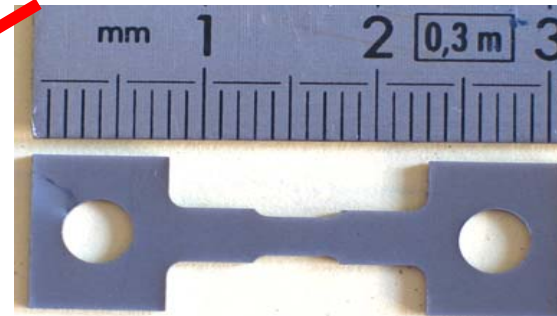
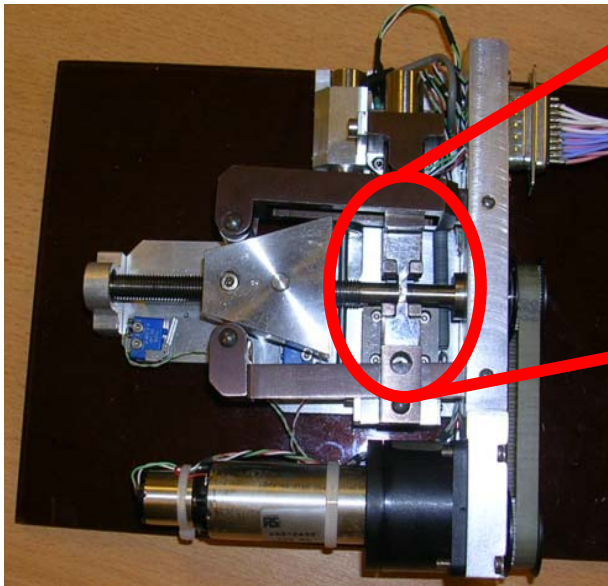
Conclusion générale

- Les expériences hautes températures dans l'ESEM permettent d'observer le comportement de matériaux sous hautes températures
- Ces expériences sont complémentaires d'autres types d'analyses DRX, observations MEB effectuées sur les matériaux après traitement thermique

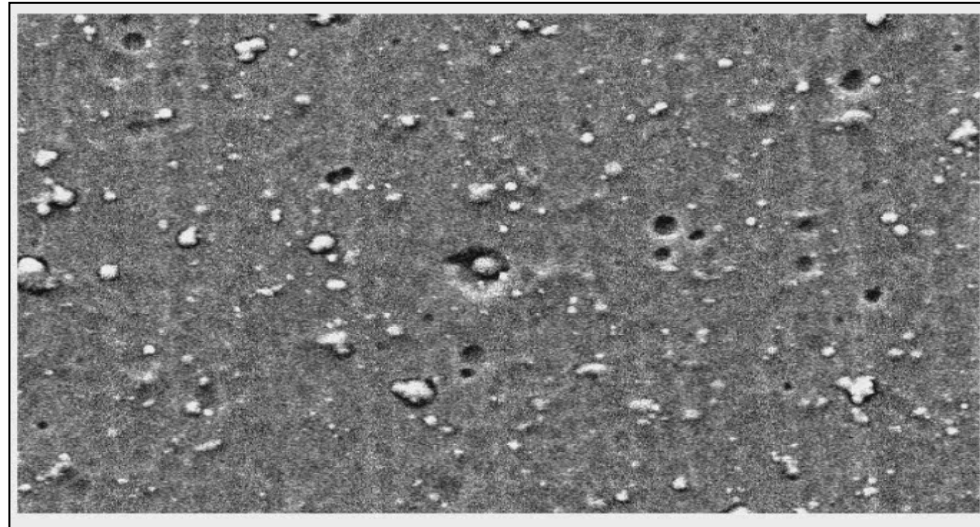
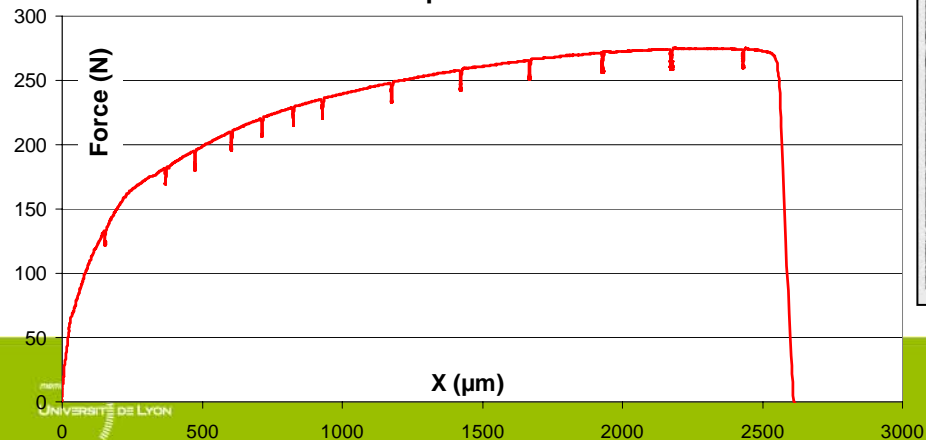
Courbe de calibration du creuset platine



Fissuration dans le MEB



Force-Displacement Curve



20 μm

Observation avec le creuset en platine

