



Apport de la Cryo-MEB dans le domaine des matériaux céramiques

Ariane MEGUEKAM

MEB et analyse chimique et structurale

SPCTS (UMR7513) – Centre Européen de la Céramique

Les céramiques...



*Carrelage mur/sol en grès, faïence.
Secteur Design et habitat*



*Implant crânien en hydroxyapatite.
Secteur Médical*



*Parafoudre à base d'oxyde de zinc.
Secteur thermique*



*Filtres à particules sur moteur
Diesel en carbure de silicium.
Secteur Energie et transport*



*Volets chauds tuyère moteur M88
du Rafale en composite céramique.
Secteur Aéronautique*



*Isolant électrique en oxyde d'aluminium.
Secteur Electronique et électrotechnique*



*Revêtement pour les incinérateurs de
déchets ménagers en oxyde de
zirconium. Secteur de l'Environnement*



*Boîtier de montre en carbure de
bore. Industrie du Luxe*



*« Balloon Dog (Yellow) » en porcelaine
Jeff Koons chez Bernardaud. Art*

Les céramiques...

« Céramiques »: Matériaux inorganiques non métalliques

Tableau périodique des éléments

I										II										III										IV										V										VI										VII										VIII									
1 H Hydrogène																				2 He Hélium																																																											
3 Li Lithium	4 Be Béryllium																			9 F Fluor	10 Ne Neon																																																										
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium																			17 Cl Chlore	18 Ar Argon																																																										
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton																																																														
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Paladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon																																																														
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 La-Lu Lanthanoïdes	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon																																																														
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Ac-Lr Actinoïdes	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Uun Ununennium	111 Uuu Ununtrium	112 Uub Unbibium																																																																				
57 La Lanthane	58 Ce Cérite	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhée	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium																																																																	
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium																																																																	

Légende
 = métaux
 = non-métaux
 = métalloïdes

Association éléments métalliques ou métalloïdes avec O, C, N, B,...

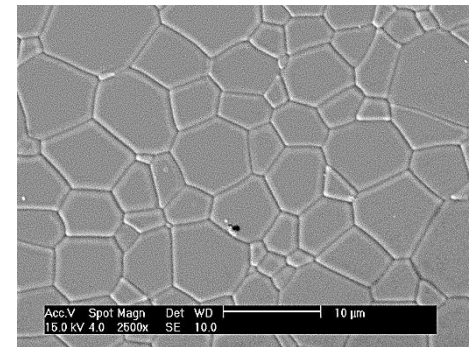
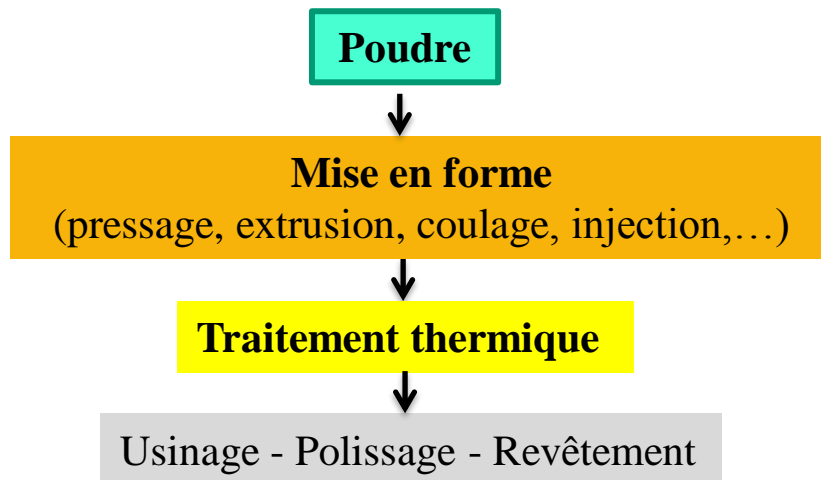
Oxydes: SiO_2 , Al_2O_3 ,

Carbures: SiC

Nitrures: Si_3N_4 Oxynitrures: SiAlON

Borures: B_4C

Siliciures: MoSi_2



Exemple: Microstructure typique de surface céramique polie et traitée thermiquement

Le laboratoire SPCTS

Laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS)

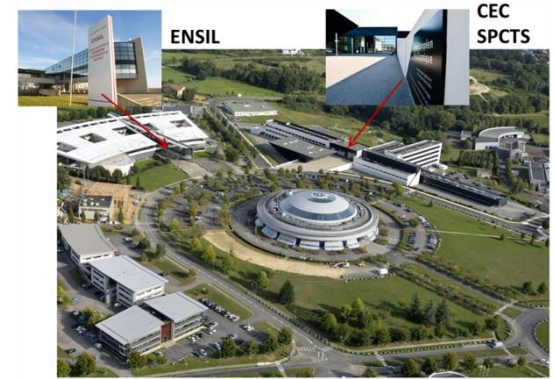
Etude, élaboration et mise en forme des matériaux céramiques

Axe 1: Procédés céramiques

Axe 2: Procédés plasmas et lasers

Axe 3: Organisation structurale multiéchelle des matériaux

Axe 4: Céramique sous contrainte environnementale



LIMOGES TECHNOPOLE

Plateforme de Caractérisation des Matériaux du Limousin (CarMaLim)

Service commun de caractérisation de l'université de limoges

Pôle Microscopie

2 MEB conventionnels: XL30-Phillips, Cambridge SC260

1 MEB-FEG: JEOL JSM 7400F

1 MEB-FEG environnemental: FEI Quanta 450FEG

1 MET JEOL100 CX2 (W, 100kV)

1 MET JEOL JEM 2010 (LaB6, 200kV)

1 MET JEOL JEM 2100F (FEG, 200kV)

2 AFM: Agilent 5500, Agilent 5500LS

Plan

- 1. La Cryo-MEB**
- 2. Les étapes pour la Cryo-MEB**
- 3. Exemples d'application**
- 4. Les problèmes rencontrés**
- 5. Conclusion**

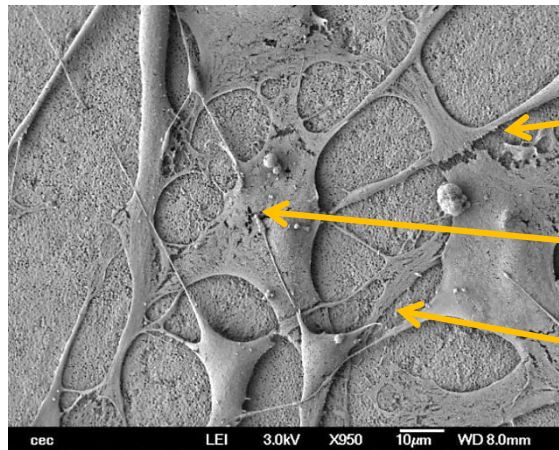
1. La Cryo-MEB

Qu'est ce que la Cryo-MEB?

L'observation directe par MEB « classique » d'un échantillon hydraté est impossible: dégradation du vide, problème de charges.

Trois solutions possibles:

- Le MEB environnemental (Taux d'humidité: T° platine Peltier, P_{chambre})
- La déshydratation de l'échantillon et l'observation au « MEB classique »



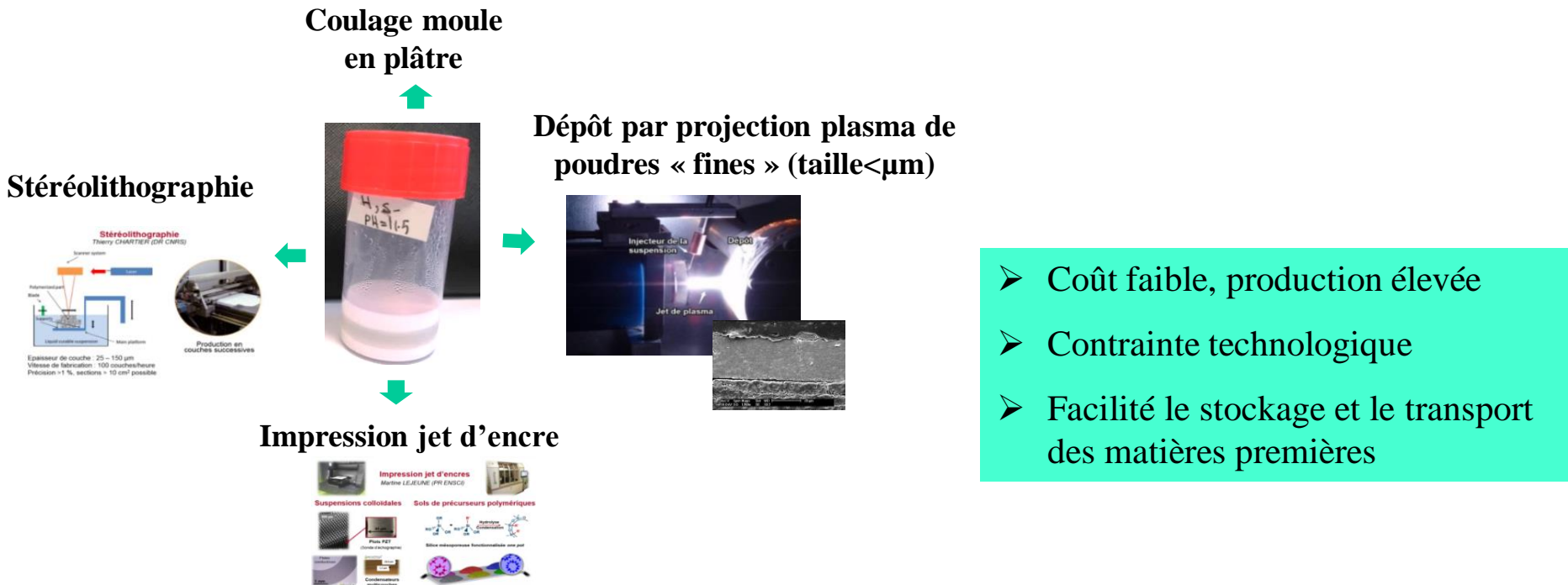
*Echantillon biologique **déshydraté** par la méthode du contournement du point critique*

- **La Cryo-Microscopie Electronique à Balayage (Cryo-MEB)**

C'est l'étude d'échantillons hydratés, sans avoir à les déshydrater avant observation, dans un MEB. La méthode de préparation de l'échantillon consiste à 'figer' l'échantillon dans N_2 liquide

Pourquoi la Cryo-MEB pour les matériaux céramiques?

La Cryo-MEB permet de caractériser des suspensions colloïdales



Il faut donc maîtriser les propriétés de ces suspensions

- Etude de la morphologie des particules
- Etude de l'état de dispersion ou l'organisation des particules dans une suspension
- Discrimination des suspensions céramiques (en fonction du PH, de l'excès de dispersant...)

2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

Dispositif expérimental

MEB - JSM 7400F, *Jeol*

- Source à effet de champ, cathode froide
- Résolution 1nm à 10 kV et 1,5 nm à 1kV
- Mode « haut vide »
- Détecteur EDS (138 eV), *PGT*

Cryo transfert haute résolution Alto 2500, *Gatan*

Platine « froide », *Gatan*

Bacs de transfert, *Gatan*

Système de congélation sous haute pression
EMPACT, *Leica*

➤ **Campagne cryogénique 2 fois /an**



Microscope Electronique à Balayage JSM 7400F équipé d'un système EDS et d'un Cryo transfert Alto 2500

2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

Comment ça marche?

Étape 1: Préparation de l'échantillon

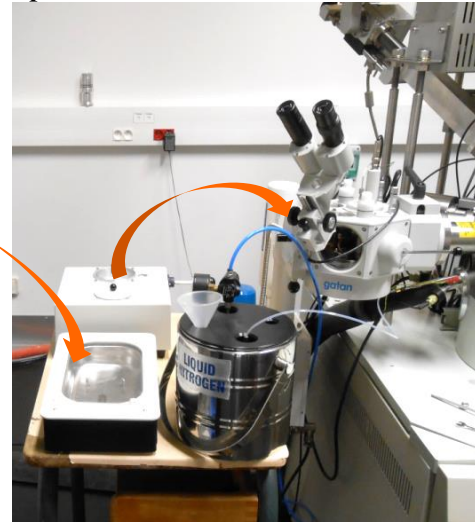
b) *Congélation sous haute pression (40ms à 2000 bars)*



Leica EMpact

Étape 2: Transfert de l'échantillon

a) *Fixation sur la canne porte-échantillon*



b) *Transfert dans le cryo-transfert*

- cryofracture
- sublimation
- Métallisation

Non rupture de la « Chaine de froid »

Étape 3: Observation de l'échantillon

*Transfert de l'échantillon dans le microscope sur une platine refroidie à la température allant jusqu'à -180°C.
Observation de l'échantillon à basse tension.*

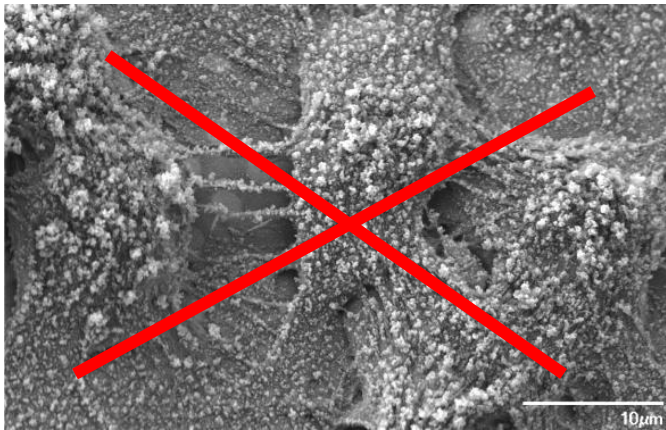
2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

Etape 1: Préparation de l'échantillon

La méthode de préparation de l'échantillon consiste à 'figer' la suspension dans l' N_2 liquide

Trois situations peuvent avoir lieu pendant **une** congélation :

- l'eau n'est pas vitrifiée et les cristaux de glace sont présents



Doc. Perrine Bomme, Institut pasteur

Il sera **difficile de distinguer les particules céramiques des cristaux de glace**

- la majeure partie de l'eau est vitrifiée et il existe quelques nano cristaux
- l'eau initiale est entièrement vitrifiée

**cas congélation
sous haute pression**

2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

a) *Fixation de l'échantillon*

Les échantillons à observer sont des particules céramiques de **formes et tailles très variées** mises en suspension dans un solvant: eau avec ou sans additifs (dispersant , liants)



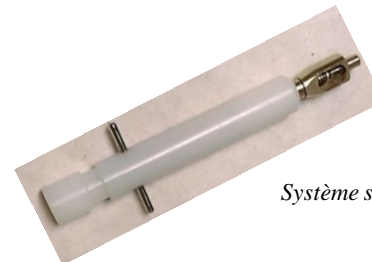
Une goutte de la suspension est placée sur une pastille



La pastille est ensuite serrée dans le système support plat à l'aide d'une clé dynamométrique



L'ensemble sera ensuite vissé sur le dispositif de montage



Système support plat et dispositif de montage

2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

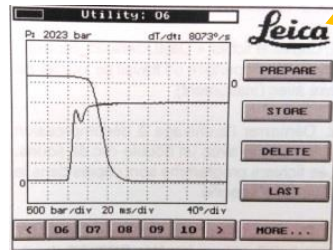
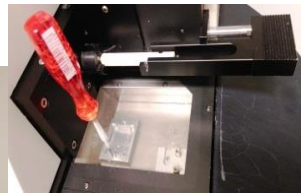
b) Congélation sous haute pression

L'échantillon doit avoir une épaisseur < 200 μm

L'échantillon doit être congelé entre 10^3 et 10^5K/s ($T_{\text{congé}}$)

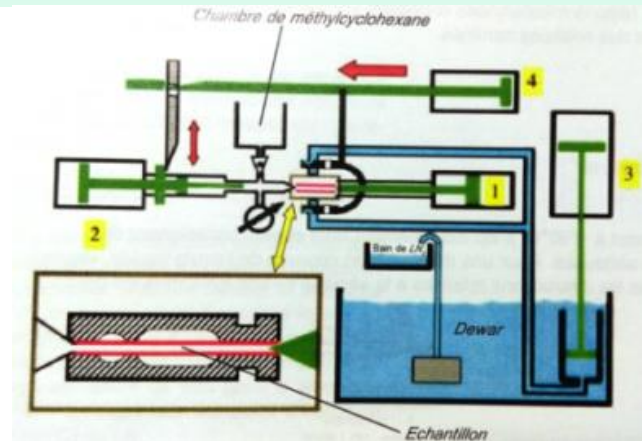
Les particules en suspension doivent être **plus conductrices thermiquement** ($\lambda_p/\lambda_s \gg 1$) que le solvant

La **vitesse de refroidissement doit être suffisante** pour accéder à l'état amorphe voulu



Courbe température pression:
 $T_{\text{congé}}$ ($^{\circ}\text{C/s}$), P (bars)

Système de congélation sous haute pression
EMPACT, Leica



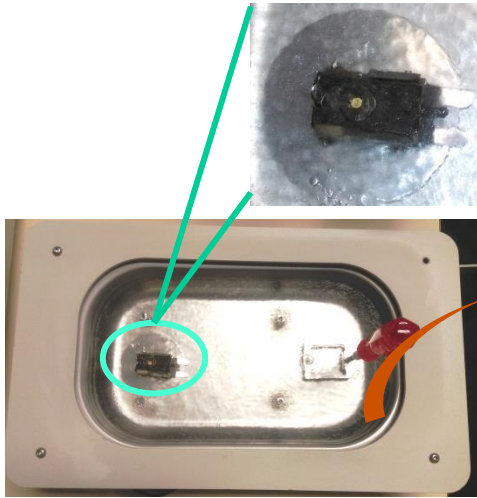
La congélation ultra-rapide (quelques millisecondes) des échantillons se fait au moyen d'un équipement Leica EMPACT soumettant l'échantillon à un jet d'azote liquide sous haute pression ($P \sim 2000 \text{bars}$)

La présence d'un système de déchargement rapide permet d'«éviter» la formation de cristaux après congélation.

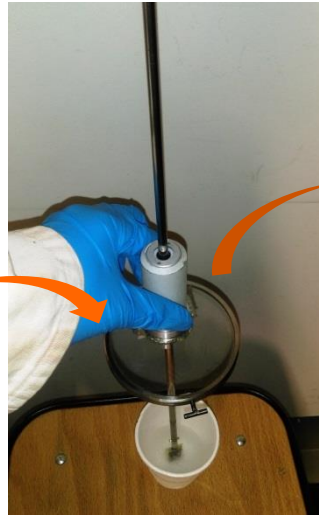
2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

Etape 2: Transfert de l'échantillon

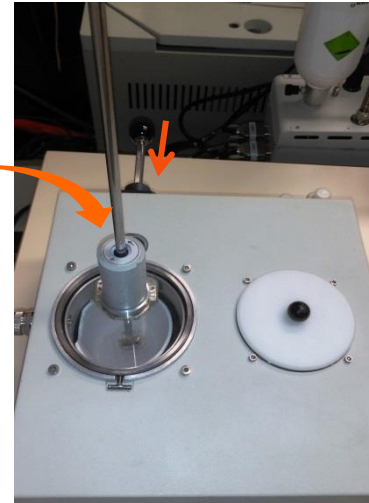
a) *Fixation sur la canne porte échantillon (non rupture de la chaîne de froid)*



Fixer la pastille sur le porte objet dans l' N_2 liquide



Récupérer l'ensemble canne porte objet et échantillon dans un gobelet en polystyrène contenant l' N_2 liquide



Transférer l'échantillon sous vide dans la canne porte objet

Lorsqu'il y a apparition d' N_2 pâteux alors l'enceinte est sous vide primaire.

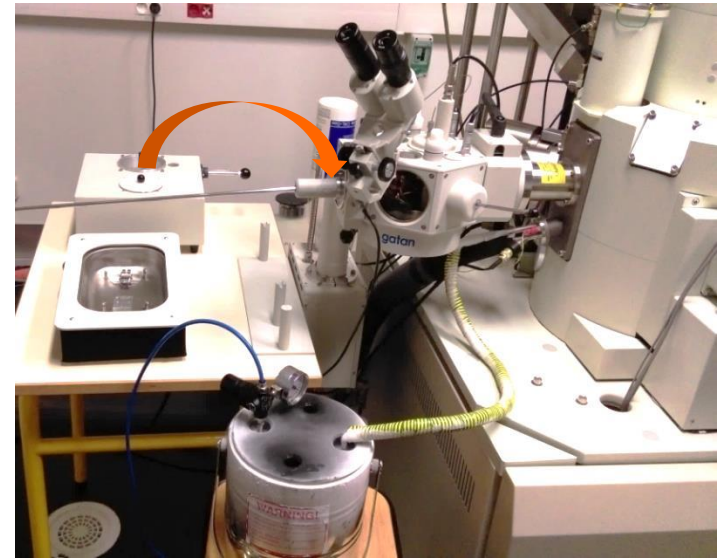
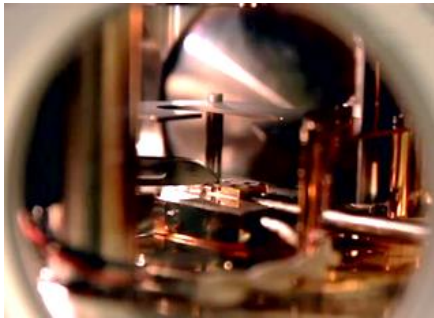


Échantillon sous vide dans la canne porte objet

2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

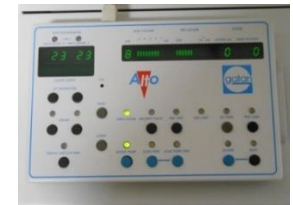
b) *Transfert dans le cryo-transfert*

Cryo-transfert haute résolution Alto 2500, refroidi par N2 liquide T° ~ -180°C, P ~ 10⁻⁵ mbar, connecté à la chambre du MEB.



« chaîne de froid » et système ALTO 2500

- Cryofracture avec un couteau pour dégager la zone à observer (observation in-situ sous binoculaire)
- **Sublimation** (Ts ~ -100°C, durée t sont fonction de l'échantillon)
- Redescente en température (même T° que la platine froide du MEB ~ -180°C)
- Métallisation in-situ (pulvérisation magnétron Pt ~ nm)
- Transfert sur platine « froide » dans la chambre du MEB



2. Les étapes pour la caractérisation par Cryo-MEB

Etape 3: Observation de l'échantillon

a) *Transfert de l'échantillon sur une platine « froide » dans le microscope*

La température de la platine s'ajuste grâce à un flux d' N_2 gazeux qui est refroidi en passant dans un serpentin baignant dans de l' N_2 liquide.

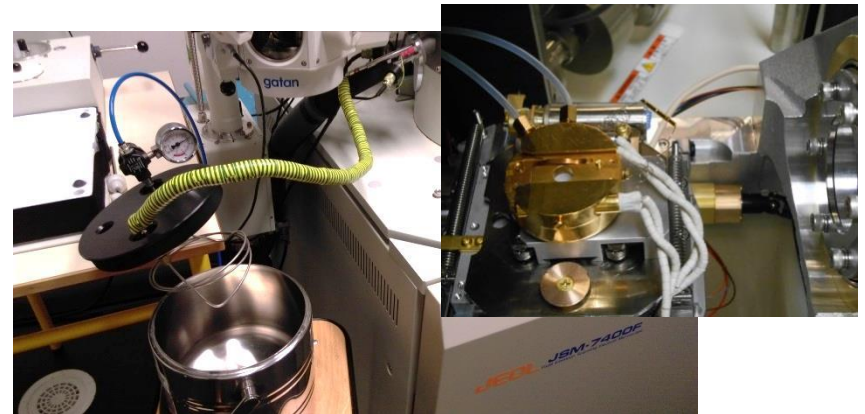
Pression non ajustable dans la chambre du MEB: travail en « haut vide »

b) *Observation de l'échantillon*

Observation à basse tension (< 5 kV) avec des vitesses de balayage rapide pour éviter les échauffements de la surface

Observation en haute résolution de la cryofracture

Baisse ou arrêt du débit de N_2 gazeux pendant l'acquisition de l'image pour éviter l'effet de vibrations sur l'image. Possibilité de dérive si temps d'acquisition trop long



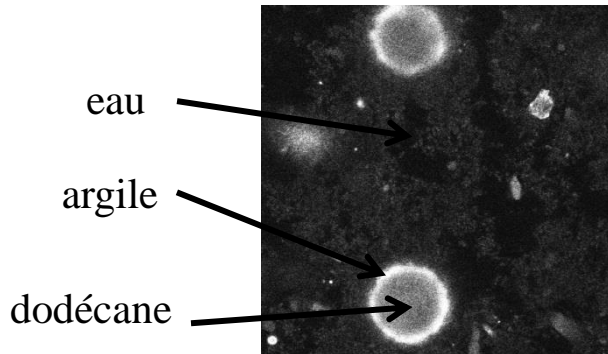
Système de refroidissement de la platine « froide » du MEB

3. Exemples d'application

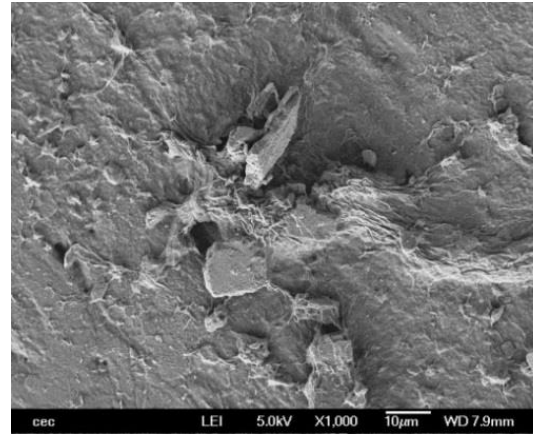
Exemple 1: Etude de l'émulsion (eau + dodécane) stabilisée à l'hectorite

Gisèle Lecomte /SPCTS/CNRS/

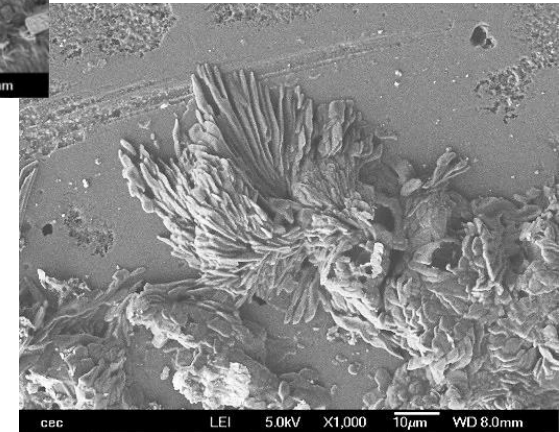
Suspension colloïdale
stable dans le temps



Microscopie confocale



MEB « classique »
Organisation spécifique des
plaquettes non préservée



Cryo-MEB:
Agencement des
plaquettes visibles

Hectorite + émulsion (*eau + dodécane*)

$T_{\text{congél}} = -11710^{\circ}\text{C/s}$ $P = 1983 \text{ bars}$
 $T_s = -95^{\circ}\text{C}$ pendant $t = 6 \text{ min}$

➔ **Cryo-MEB pour caractériser l'arrangement des particules en suspension**

3. Exemples d'application

Exemple 2: Etude de la structuration des suspensions colloïdales d'allumine silice

The Royal Society of Chemistry 2010, Soft Matter, 2010, 6, 370–382, M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abelard, C. Pagnoux, F. Rossignol, R. Ferrando

Procédé de granulation par voie liquide

Etude de la structuration en fonction de la quantité de silice

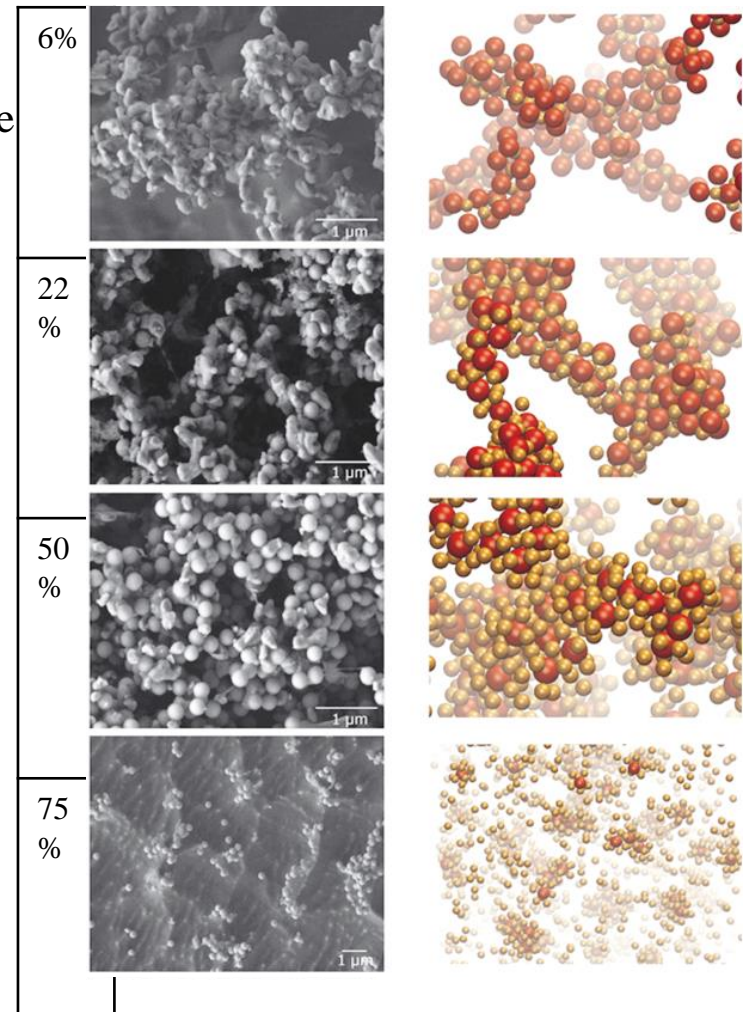
En MEB « classique »: perte de la structuration des particules du fait du séchage, les suspensions étant diluées (3% vol) elles ne sont pas auto porteuses.

Cryo-MEB: Hétéro-agrégation entre les particules
Bonne idée de la structuration réelle des particules en suspension

$[\text{SiO}_2]^-$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$	+ eau	Particules ~100 nm	MEB (V= 5kV)
A 20°C	$\lambda_{\text{pSiO}_2}/\lambda_s \sim 246$,	$\lambda_{\text{pAl}_2\text{O}_3}/\lambda_s \sim 77$	
$T_{\text{congél.}}=10^4 \text{ °C/s}$	P= 2000 bars	$T_s=-100 \text{ °C}$	pendant t =5-10 min

Simulation dynamique Brownienne (après 10 s):

Description de la structuration des particules en suspension. Validation de la méthode de simulation



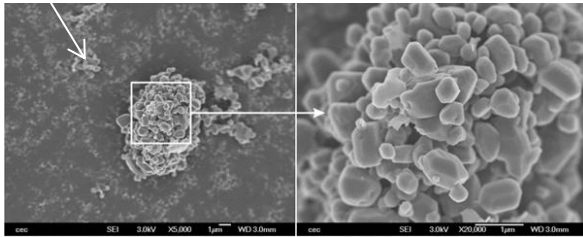
➡ **Cryo-MEB pour valider les résultats numériques**

3. Exemples d'application

Exemple 3: Etude de la mise en suspension du carbure de bore

Nicolas Pareilles, Thèse Mathias Georges en cours/SPCTS/CNRS

Mise en suspension des céramiques, stable dans le temps

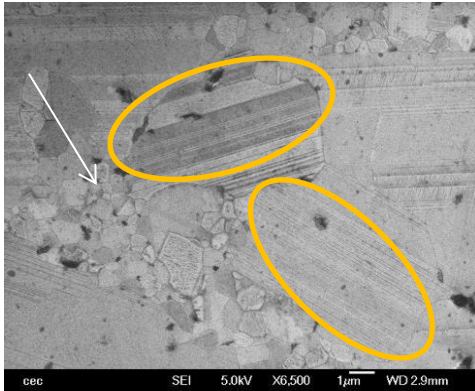


3. Exemples d'application

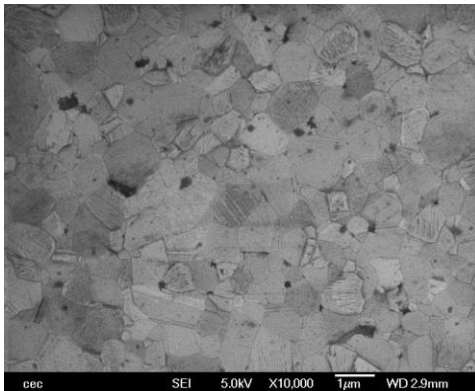
Exemple 3: Etude de la mise en suspension du carbure de bore

Nicolas Pareilles, Thèse Mathias Georges en cours/SPCTS/CNRS

Mise en suspension des céramiques, stable dans le temps



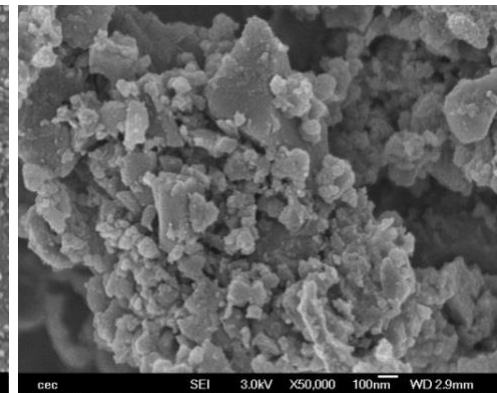
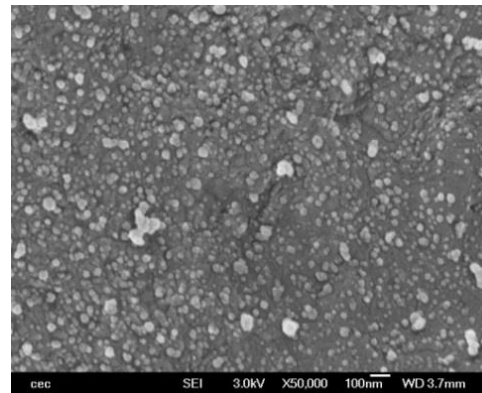
Microstructure hétérogène due au « frittage » des agglomérats



Microstructure homogène

Cryo-MEB

B4C(H3BO3) + éthylène glycol Particules ~50 nm []=0,5 g/l	B4C (H3BO3) + eau déionisée PH= 4 ~50 nm []=0,5 g/l
A 20°C $\lambda_p/\lambda_s \sim 118$ $T_{\text{congél}}=12971^\circ\text{C/s}$ P= 1978 bars $T_s=-100^\circ\text{C}$ pendant t= 5 min	A 20°C $\lambda_p/\lambda_s \sim 55$ $T_{\text{congél}}=9230^\circ\text{C/s}$ P= 1980 bars $T_s=-100^\circ\text{C}$ pendant t= 8 min



Particules bien dispersées

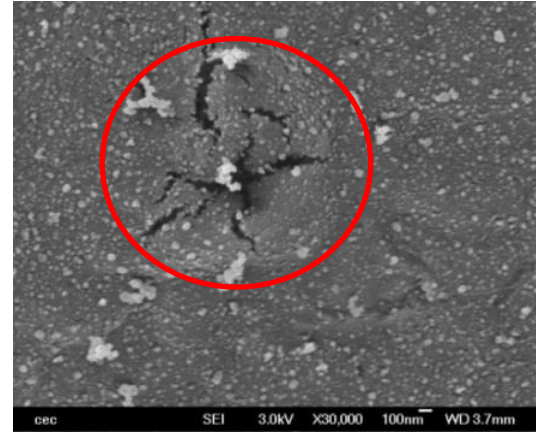
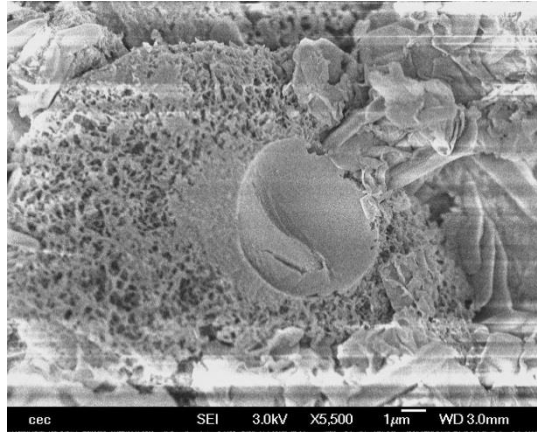


Cryo-MEB pour discriminer les suspensions

4. Les problèmes rencontrés

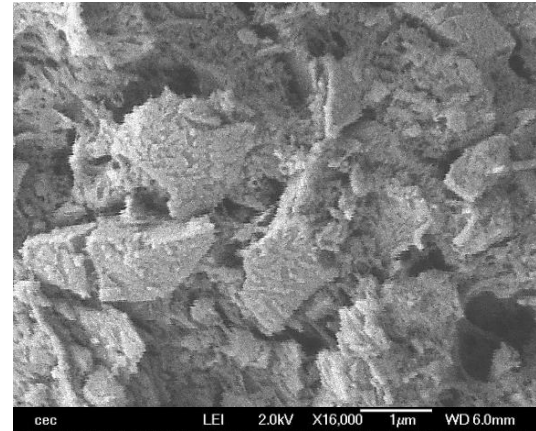
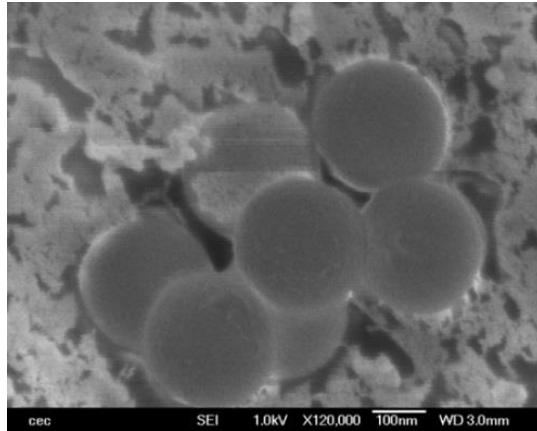
a) *Problèmes sur l'imagerie*

Charges et dérive
de l'échantillon



Dégradation de la
zone d'observation
par le faisceau

Artéfact du à la
contamination de
surface

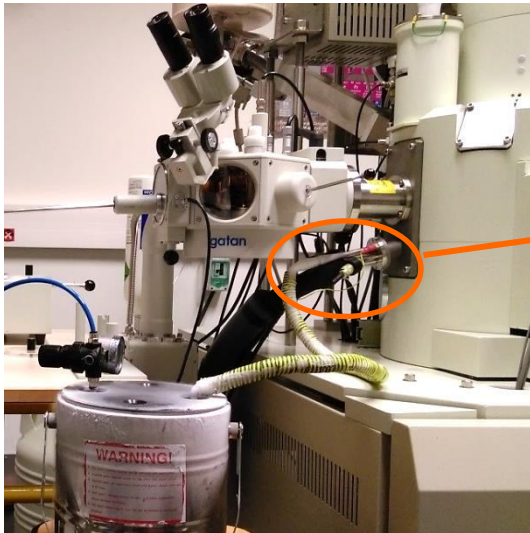


Vibration, instabilité
du au passage de gaz
dans la platine
« froide »

4. Les problèmes rencontrés

b) Problèmes liés à la technique

- Possibilité d'apparition de givre à la surface de l'échantillon pendant le transfert dans le cryo-transfert
- Difficulté à maîtriser la sublimation (durée, température) qui est fonction de la composition de la suspension
- Difficulté à observer les échantillons dans certain solvant (forte acidité,...)
- Technique très « gourmande » en N₂ liquide et N₂ gazeux
- Problème lié au montage



Obturation fréquente du tuyau d'alimentation d' N₂ gazeux refroidissant la platine MEB:

importance de faire un balayage d'N₂ gazeux dans la platine avant la manipulation et de laisser passer un flux permanent d'N₂ gazeux avant l'arrêt de la manipulation.

5. Conclusion

- ❖ La cryo-Microscopie Electronique à Balayage est une « bonne » technique pour caractériser les suspensions céramiques par Microscopie électronique à balayage
- ❖ La préparation des échantillons par **congélation rapide** (~ quelques ms) sous **haute pression** (~ **2000 bars**) est indispensable pour conserver la structure (la morphologie, l'organisation des particules,...)
- ❖ L'observation se fait à basse tension (<5 kV) → MEB à effet de champ conseillé
- ❖ La cryo-MEB est une technique expérimentale → Pas une technique de routine
- ❖ Les paramètres de sublimation sont primordiales → Plus de détails de la structure et bonne reproductibilité des résultats

Merci pour votre attention