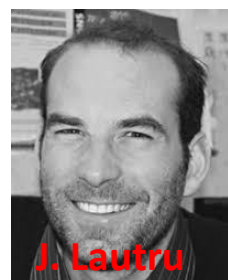
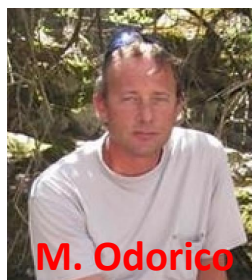




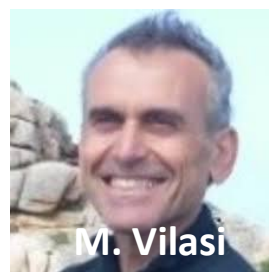
# Oxydation *in situ* de différents matériaux dans un MEBE



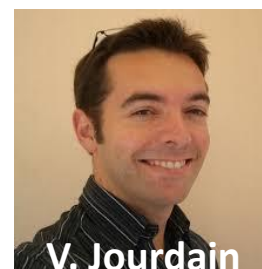
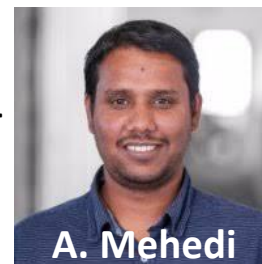
ICSM - Marcoule



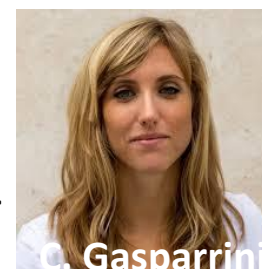
Inst. J. lamour - Nancy



Lab. C. Coulomb - Montpellier



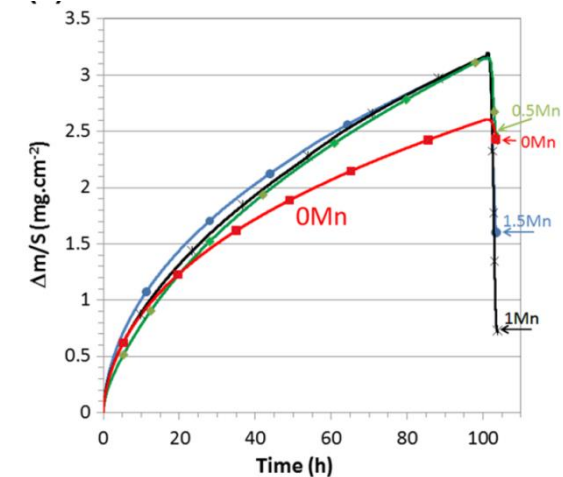
Imperial College - London

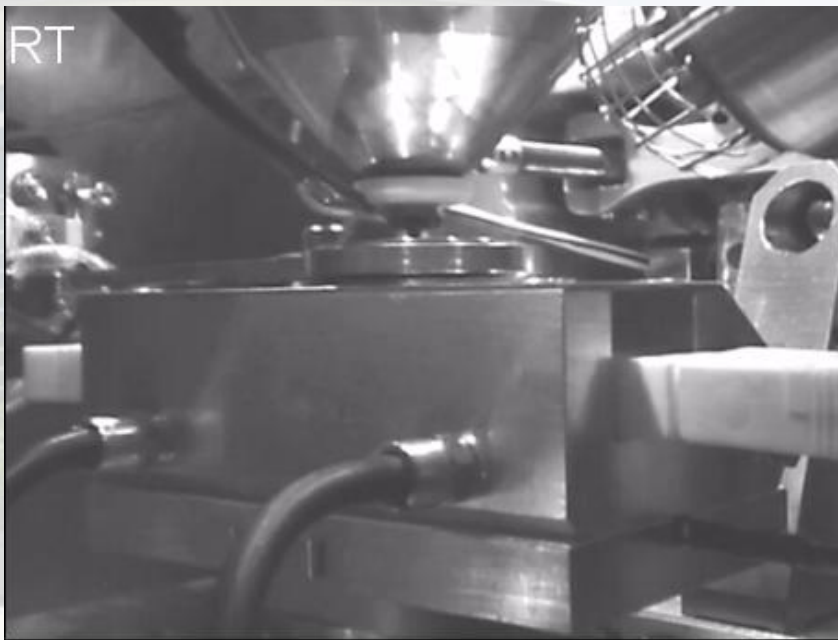




## Problématique générale

- Oxydation des matériaux = subie ou désirée
- Approche classique = études macroscopiques + *post mortem*
- **MEBE+HT** = observations directes à l'échelle microscopique
- 3 exemples d'applications

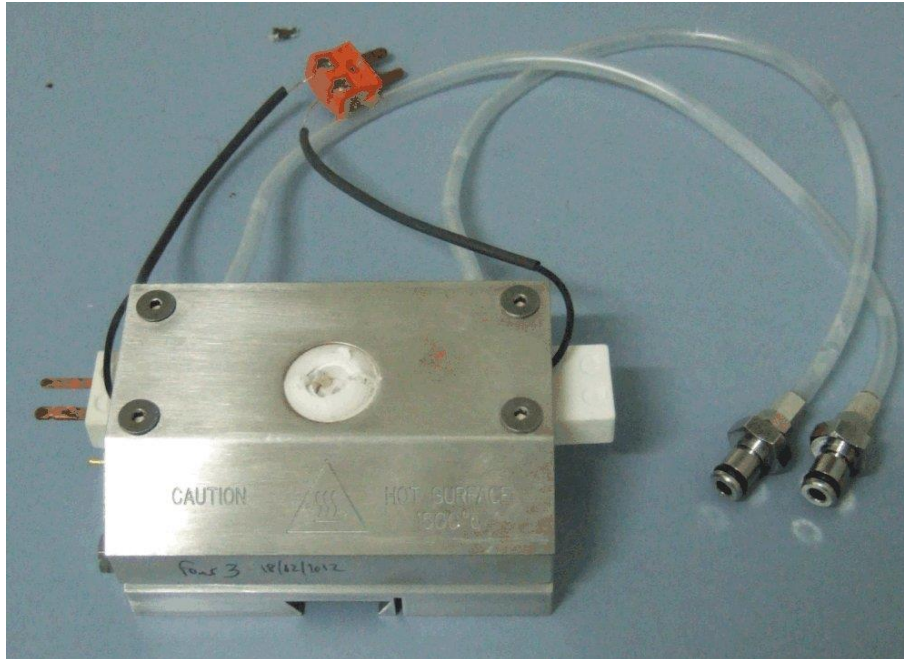




## Matériel et méthodes

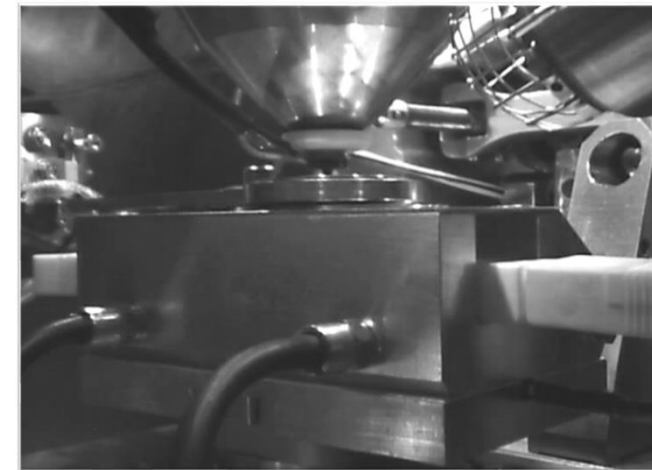
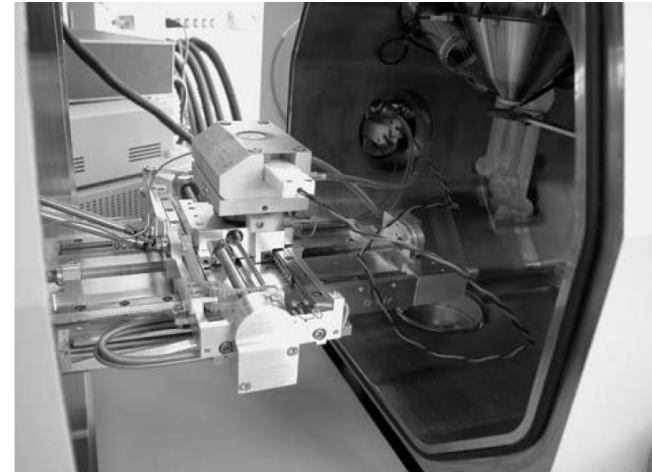
- MEB environnemental
- Equipé d'une platine chauffante 1400°C





## Platine chauffante:

- De 25°C à 1400°C
- 10 à 750Pa
- Gaz réducteurs, neutres et oxydants

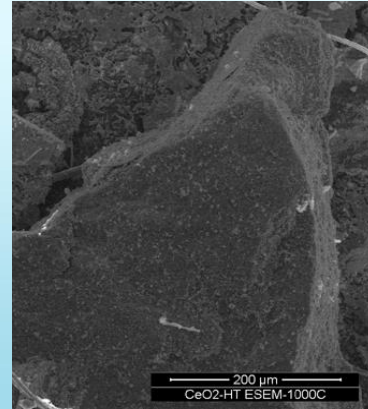


# Experimentation in situ

## Stratégie générale



### 1 – Préparation échantillon

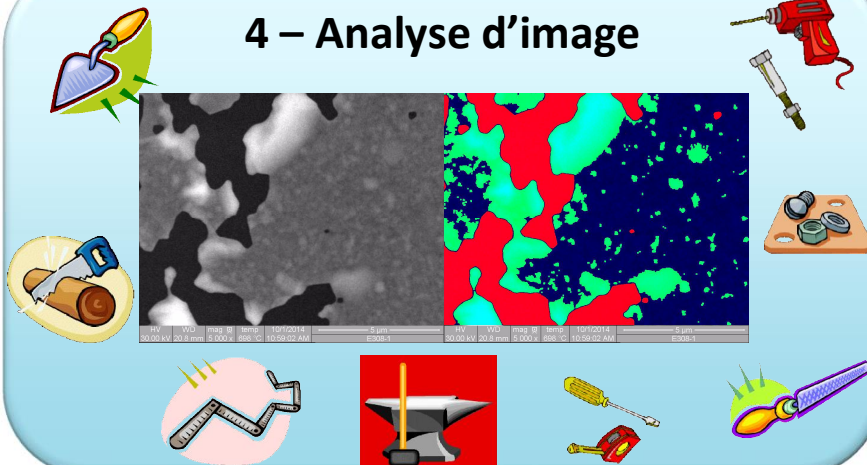


### 2a – Echantillon sous contrainte

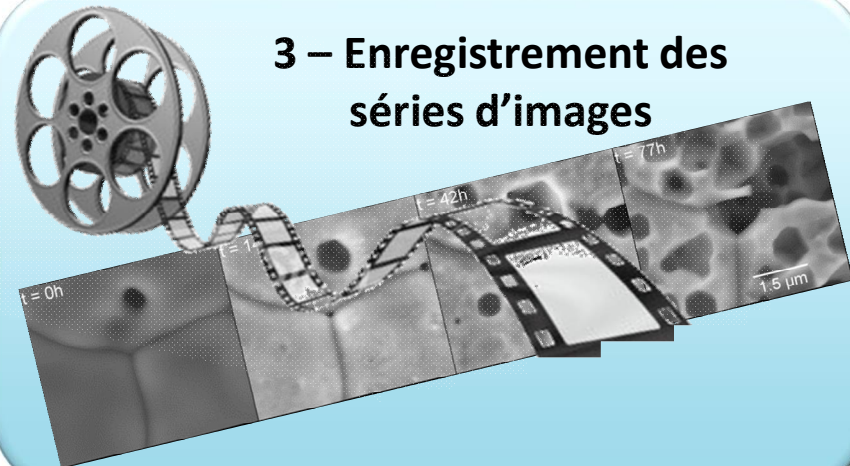


### 2b – Ajustement paramètres image

### 4 – Analyse d'image



### 3 – Enregistrement des séries d'images

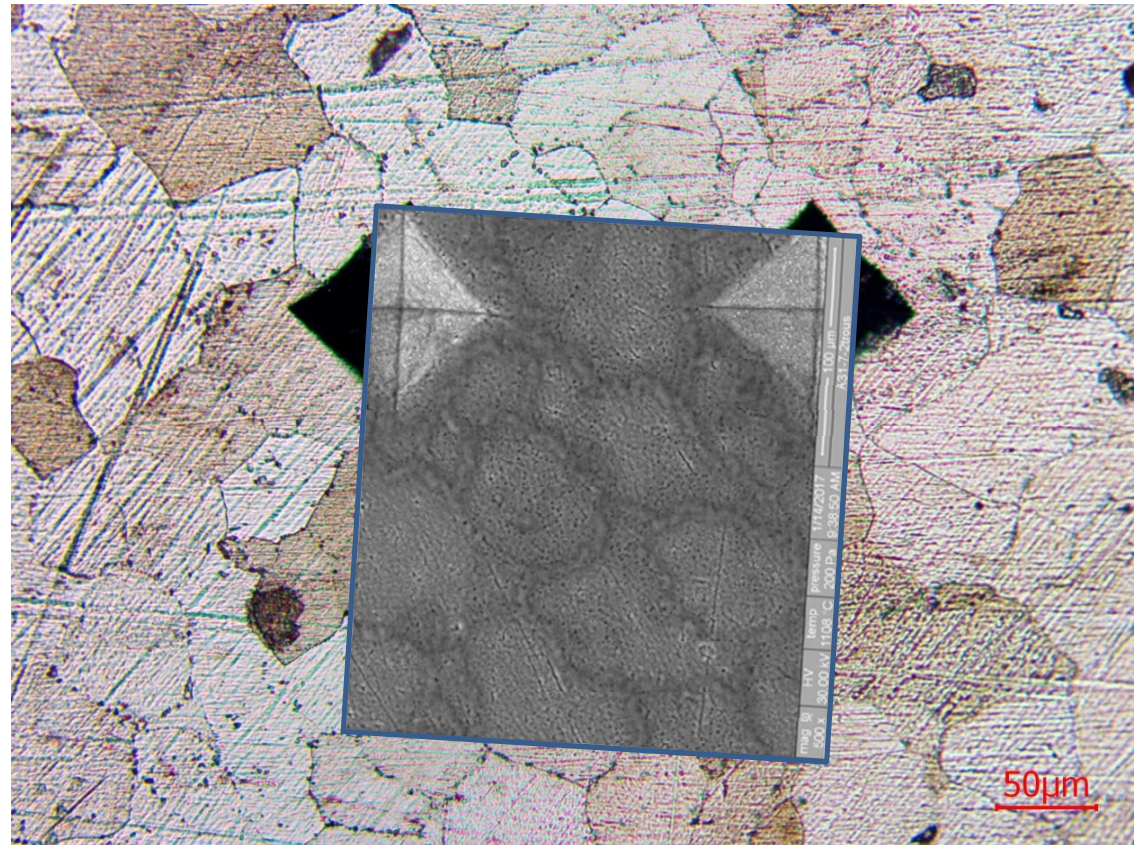


# Oxydation de surface : Cas d'alliages Ni-30Cr + x%Mn



*Collaboration Institut Jean Lamour – Université de Lorraine / Nancy*

- Etude de 4 nuances d'alliages  
( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$ )
- $T = 1000^{\circ}\text{C}$
- $P = 200\text{Pa O}_2$
- $G = 130\text{X à } 10000\text{X}$
- **Morphologie couche de surface ?**
- **Variation de la taille des oxydes**
- Repérage des zones de travail

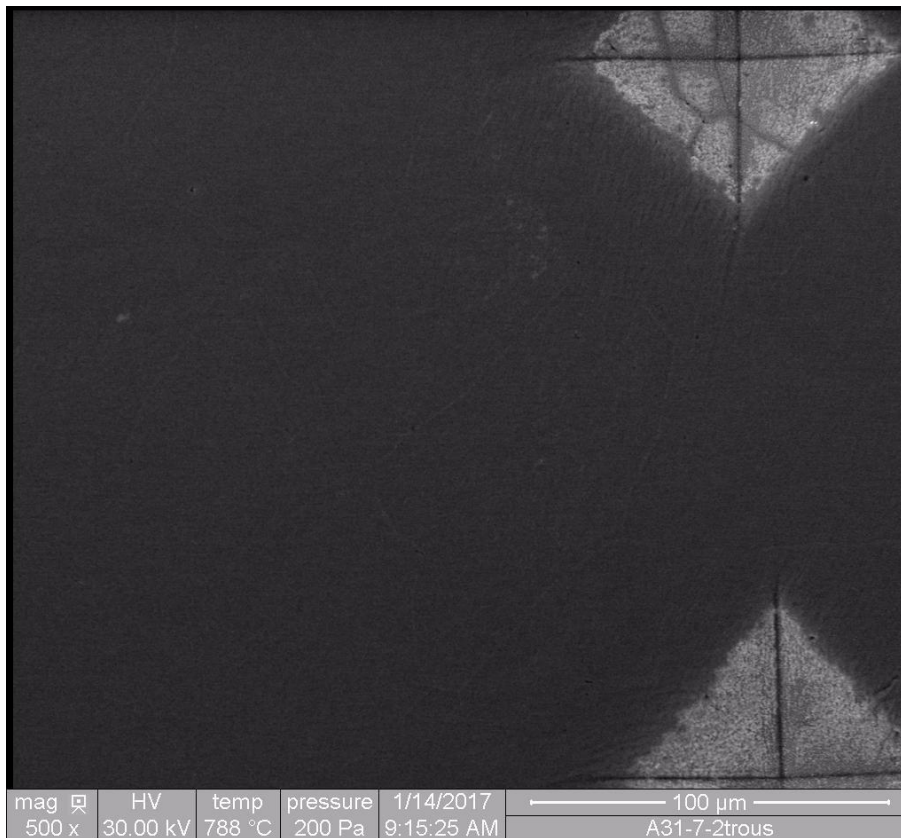


# Oxydation de surface : Cas d'alliages Ni-30Cr + x%Mn

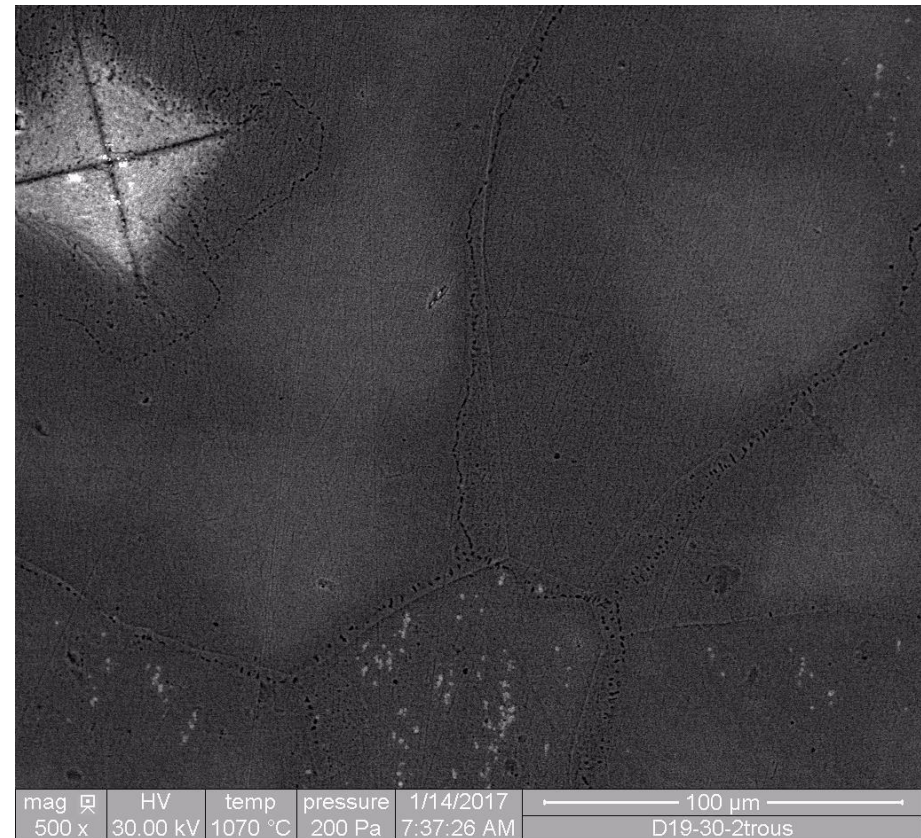


*Oxydation / Formation des couches d'oxydes en fonction de la nature de l'alliage*

(x = 0)



(x = 1,5)

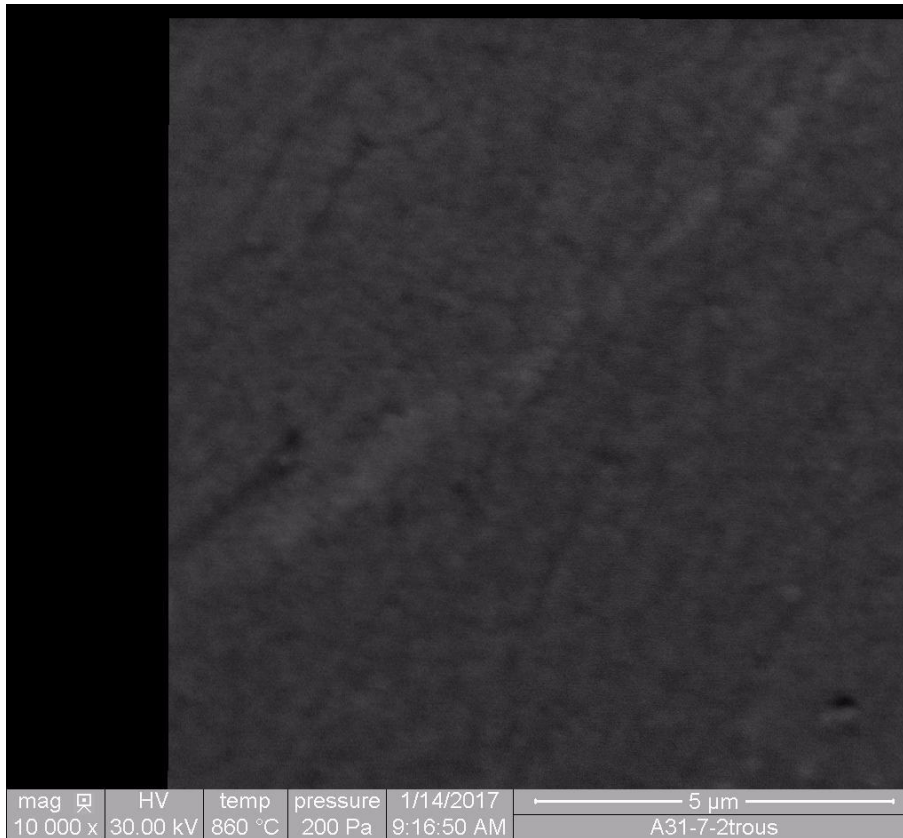


# Oxydation de surface : Cas d'alliages Ni-30Cr + x%Mn

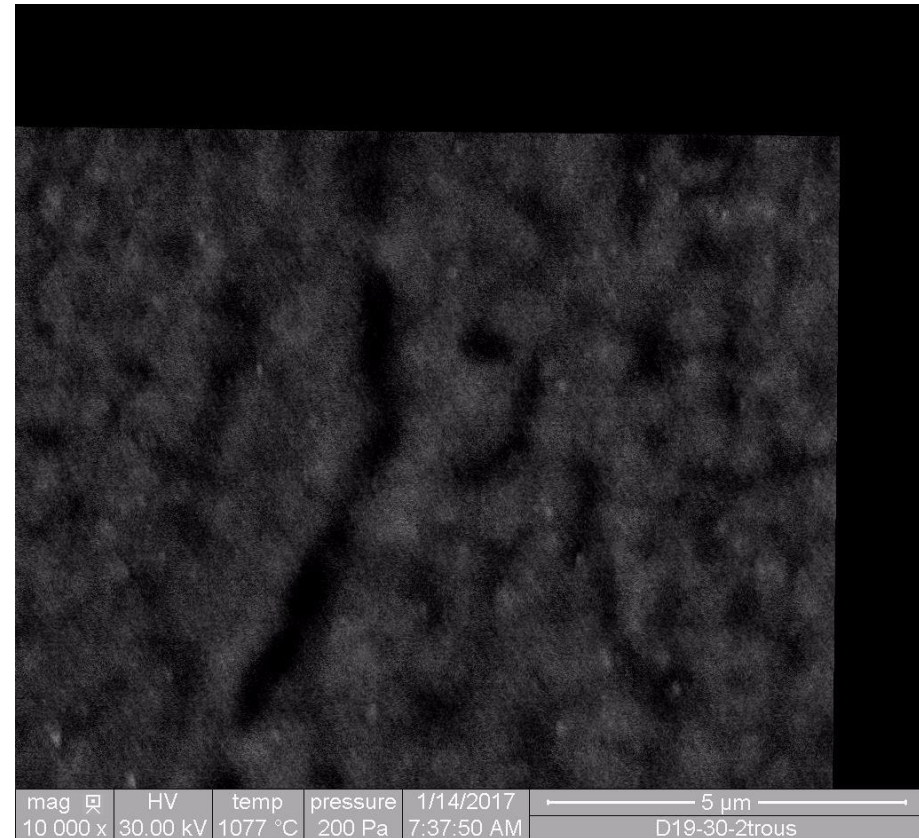


*Oxydation / Formation des couches d'oxydes en fonction de la nature de l'alliage*

(x = 0)



(x = 1,5)

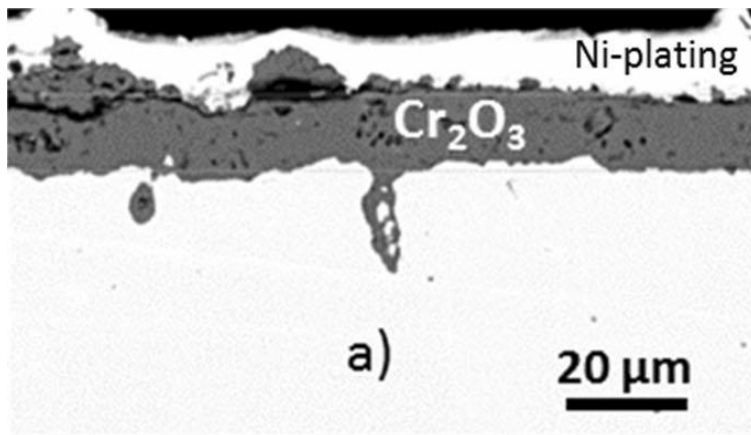


# Oxydation de surface : Cas d'alliages Ni-30Cr + x%Mn

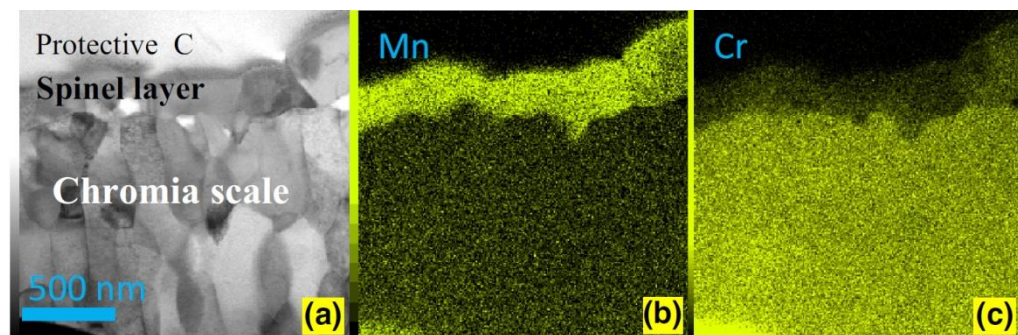
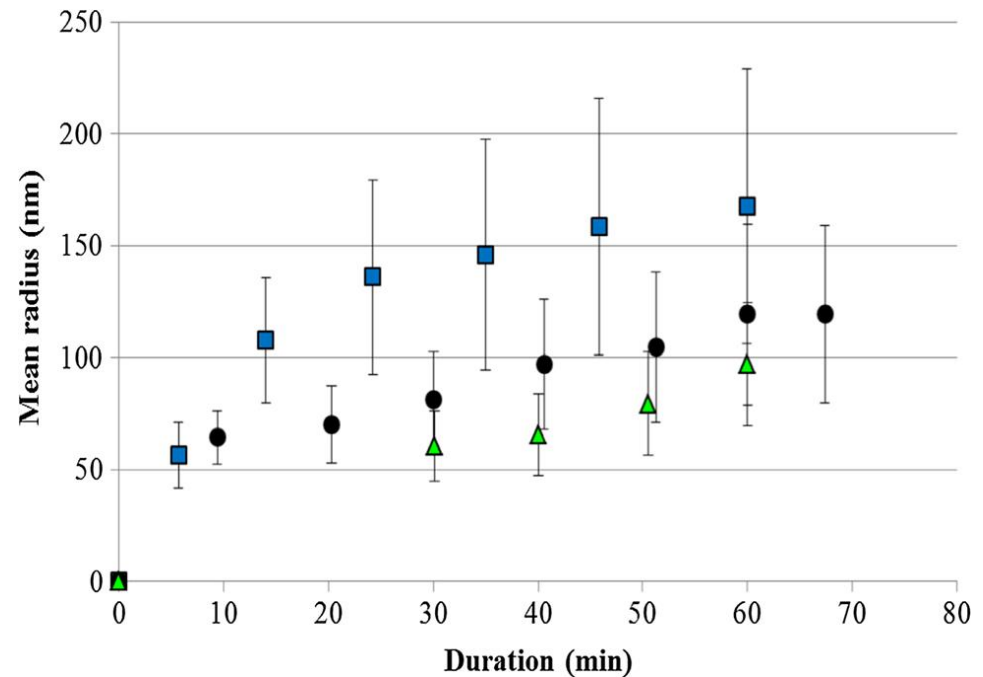
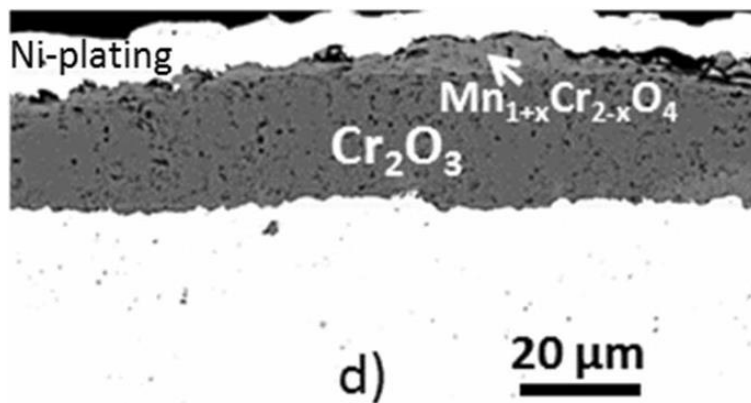


*Caractérisation des couches d'oxydes formées en fonction de la nature de l'alliage*

(x = 0)



(x = 1,5)



# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium



Collaboration Imperial College London / United Kingdom

→ UC fourni par Olivier Fiquet (CEA Cadarache) et manipulé en BAG

→  $T = 450-575^{\circ}\text{C}$

→  $P = 10-100 \text{ Pa O}_2$

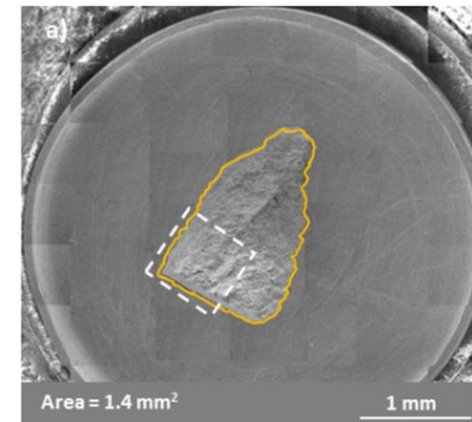
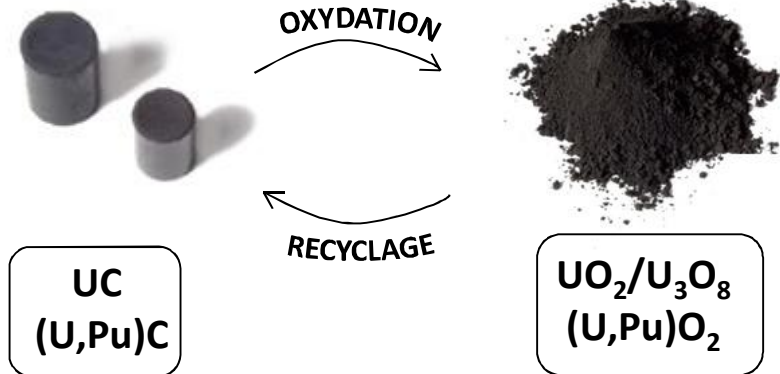
→  $G = 140\text{X}$

→ Phénoménologie de la modification de l'échantillon?

→ Nature des oxydes formés

→ Méthodologie d'analyse

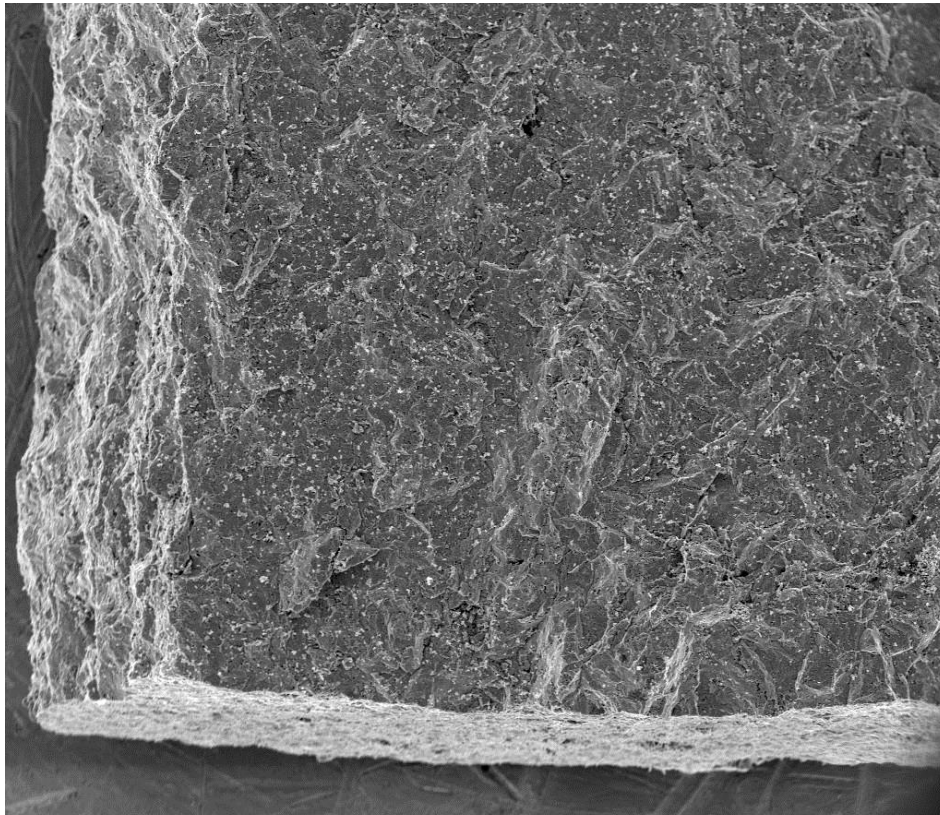
## STOCKAGE / RECYCLAGE



# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium

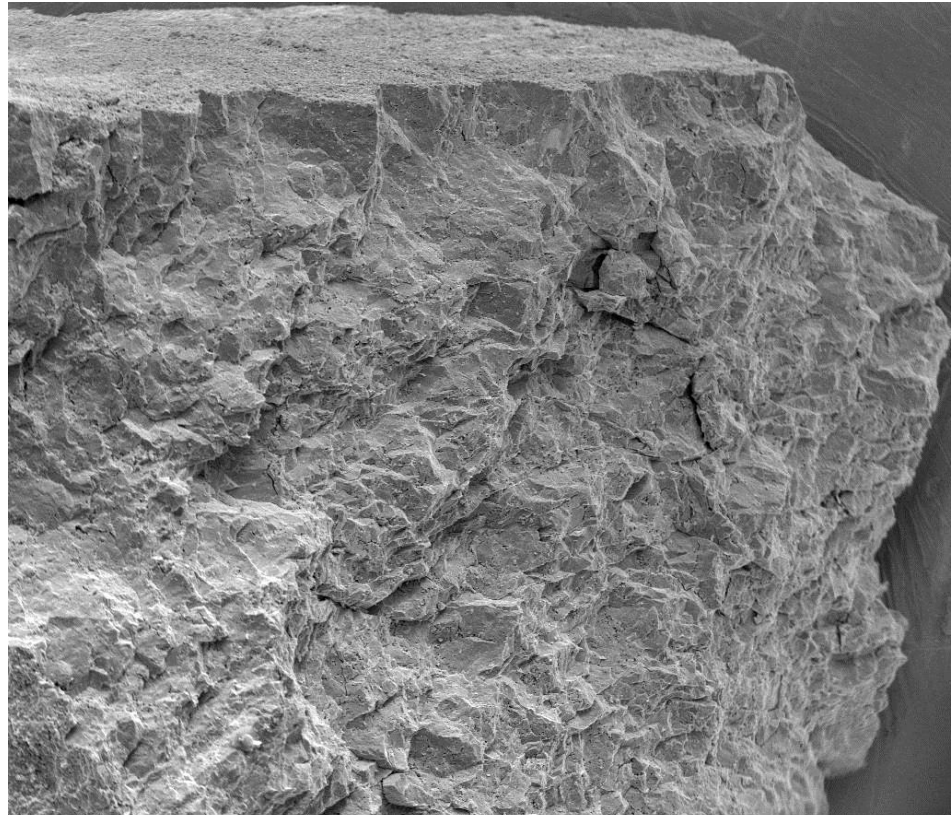


*Résultats des expériences in situ : deux comportements différents*



mag 貝	HV	WD	pressure	temp	5/25/2016	300 µm
140 x	30.00 kV	20.0 mm	10 Pa	451 °C	6:17:26 PM	Sample 17 (A2409-ref7)

T = 450°C / PO<sub>2</sub> = 10 Pa  
Durée = 6h (montrée en 35 secondes)



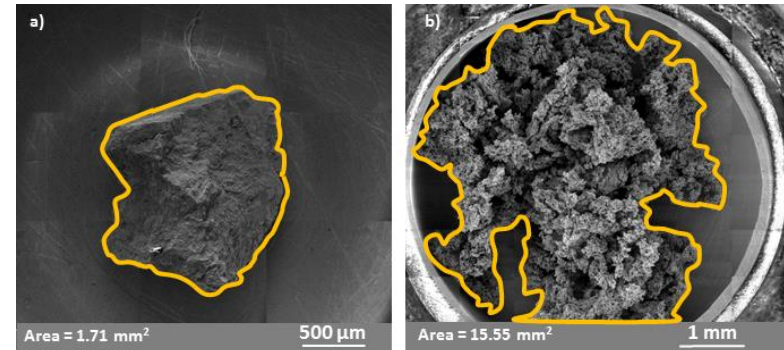
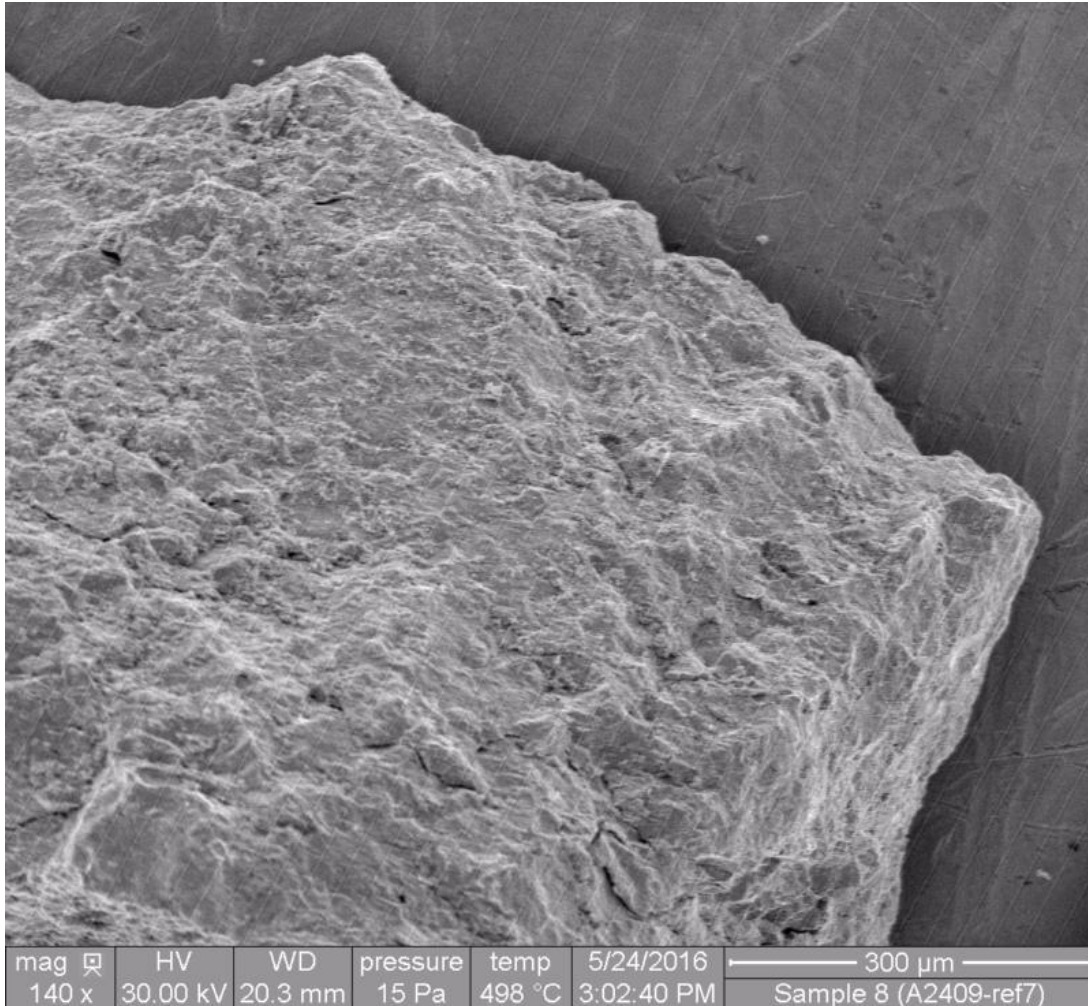
mag 貝	HV	WD	pressure	temp	5/26/2016	200 µm
140 x	30.00 kV	20.1 mm	8.75e-3 Pa	461 °C	11:40:45 AM	Sample 20 (A2409-ref7)

T = 450°C / PO<sub>2</sub> = 50 Pa  
Durée = 3h (montrée en 23 secondes)

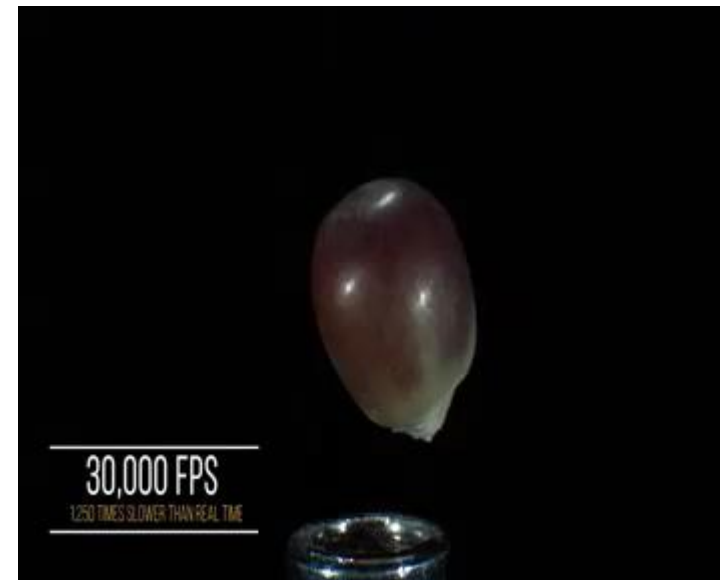
# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium



*Une collaboration explosive – L'effet POP-CORN!*



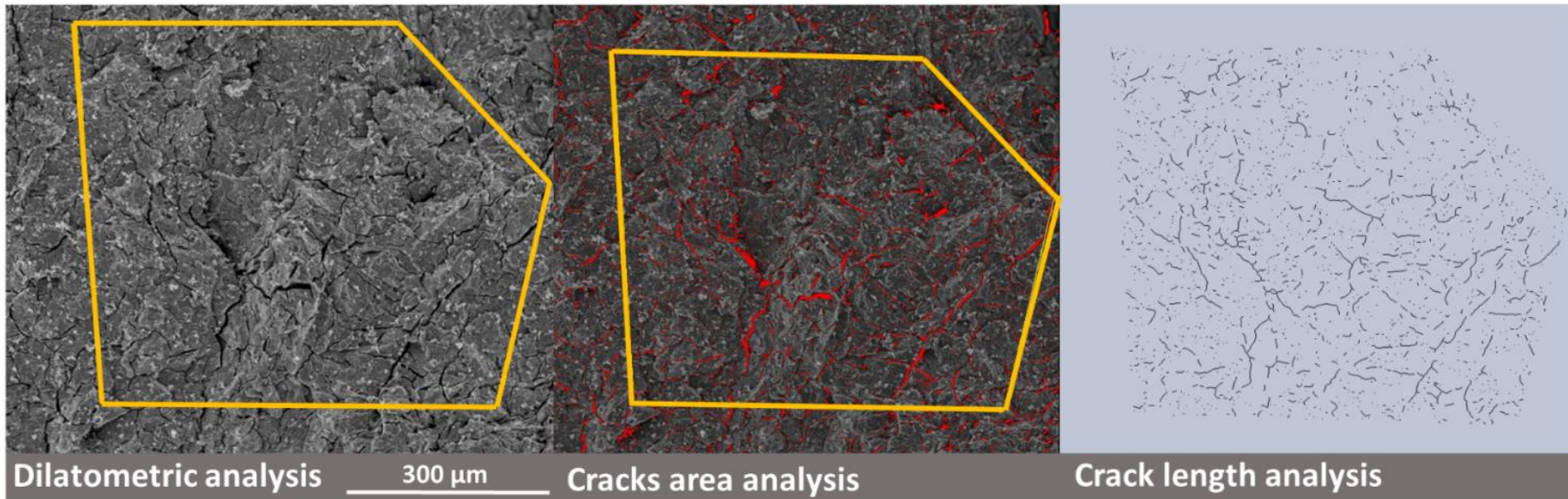
**50 Pa O<sub>2</sub> 450 °C**



# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium



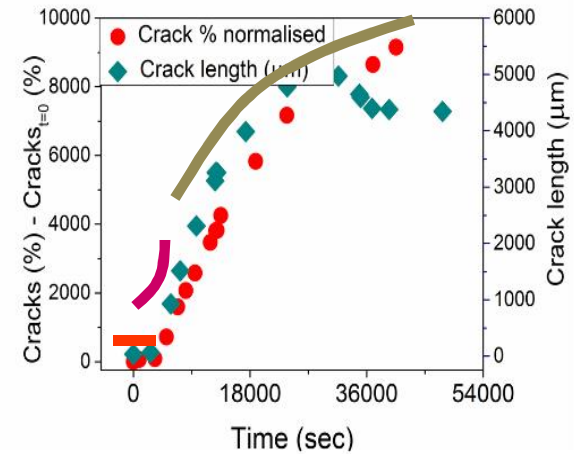
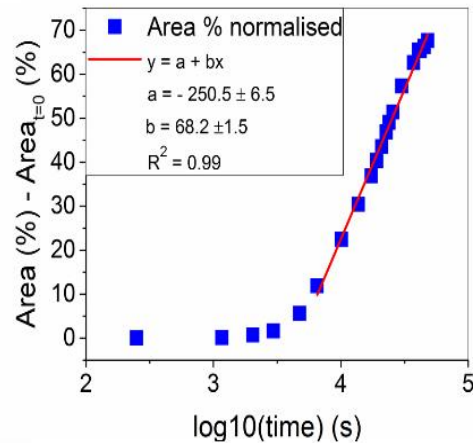
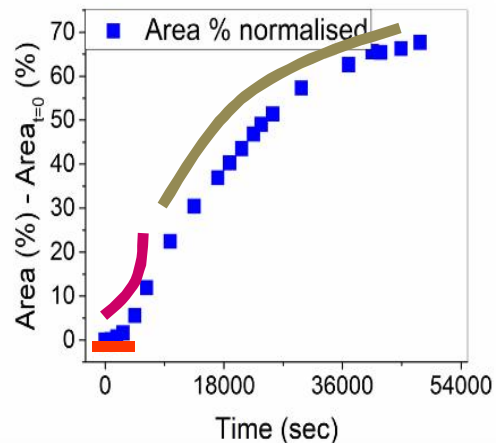
*Analyse d'images & traitement des données*



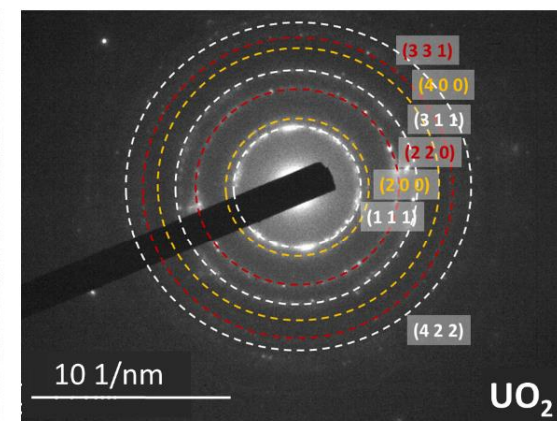
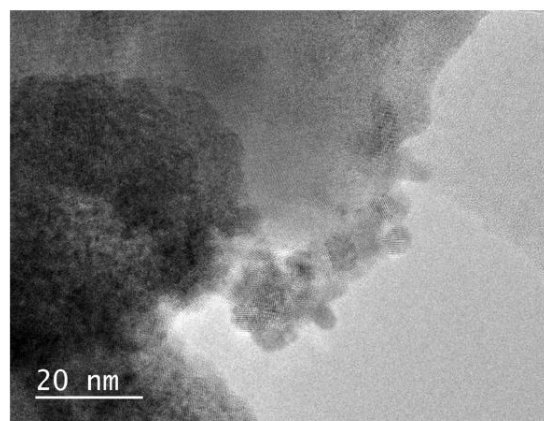
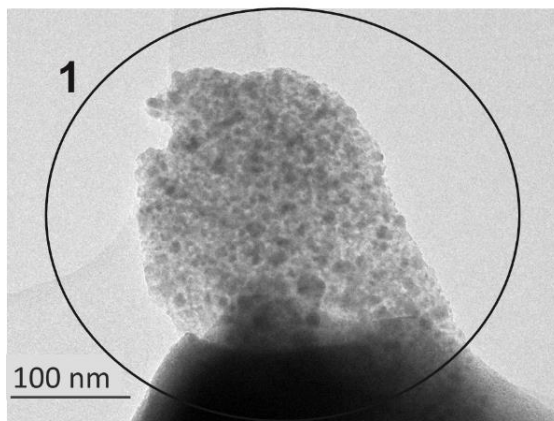
# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium



Cas 1 – 450°C, 10 Pa O<sub>2</sub>



Expansion surfacique et propagation des fissures suivent la même evolution : **période d'induction**, **propagation exponentielle** et **croissance logarithmique**.

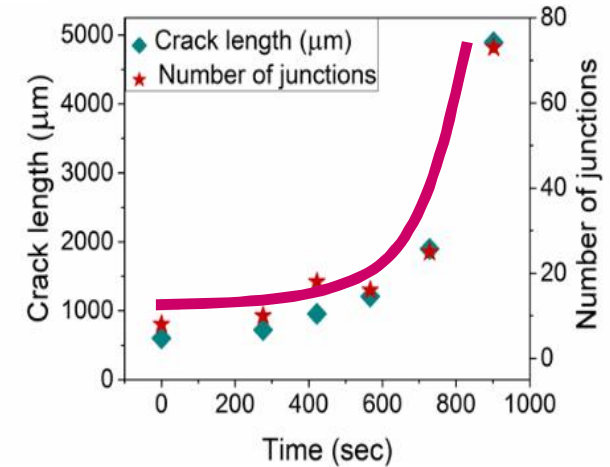
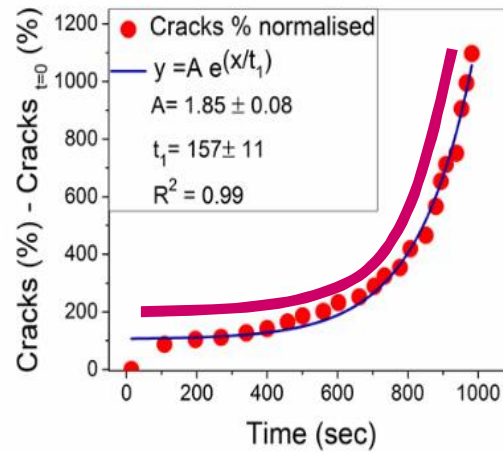
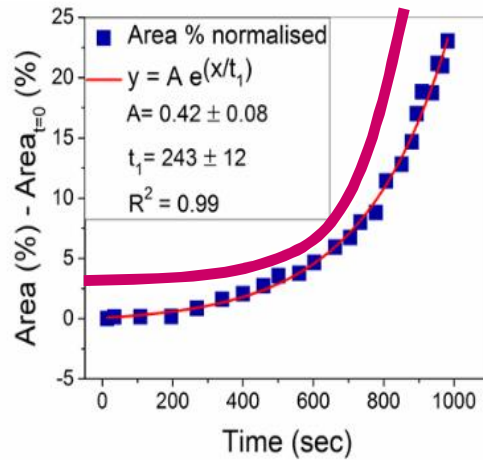


Analyse par HRTEM de l'oxyde final obtenu → UO<sub>2</sub> polycristallin

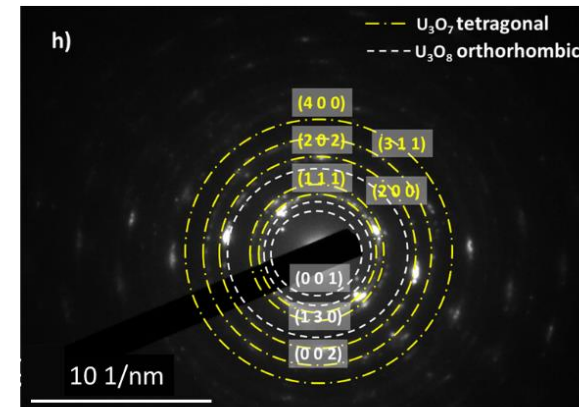
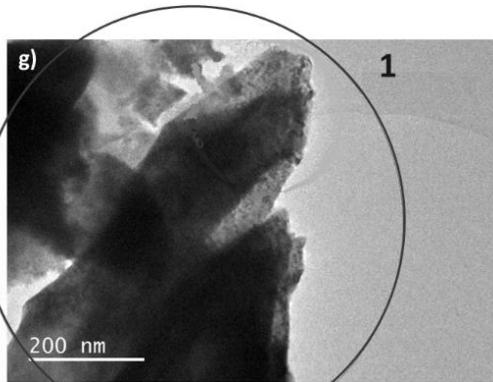
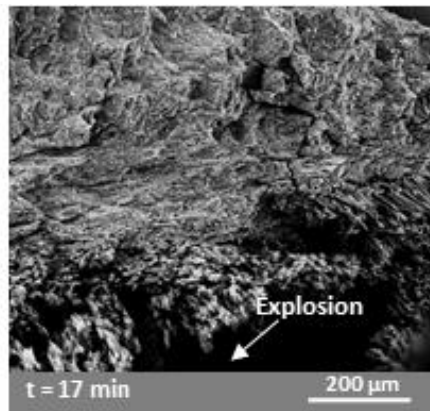
# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium



Cas 2 – 450°C, 50 Pa O<sub>2</sub>



Expansion surfacique et propagation des fissures suivent la même évolution :  
**une croissance exponentielle.**

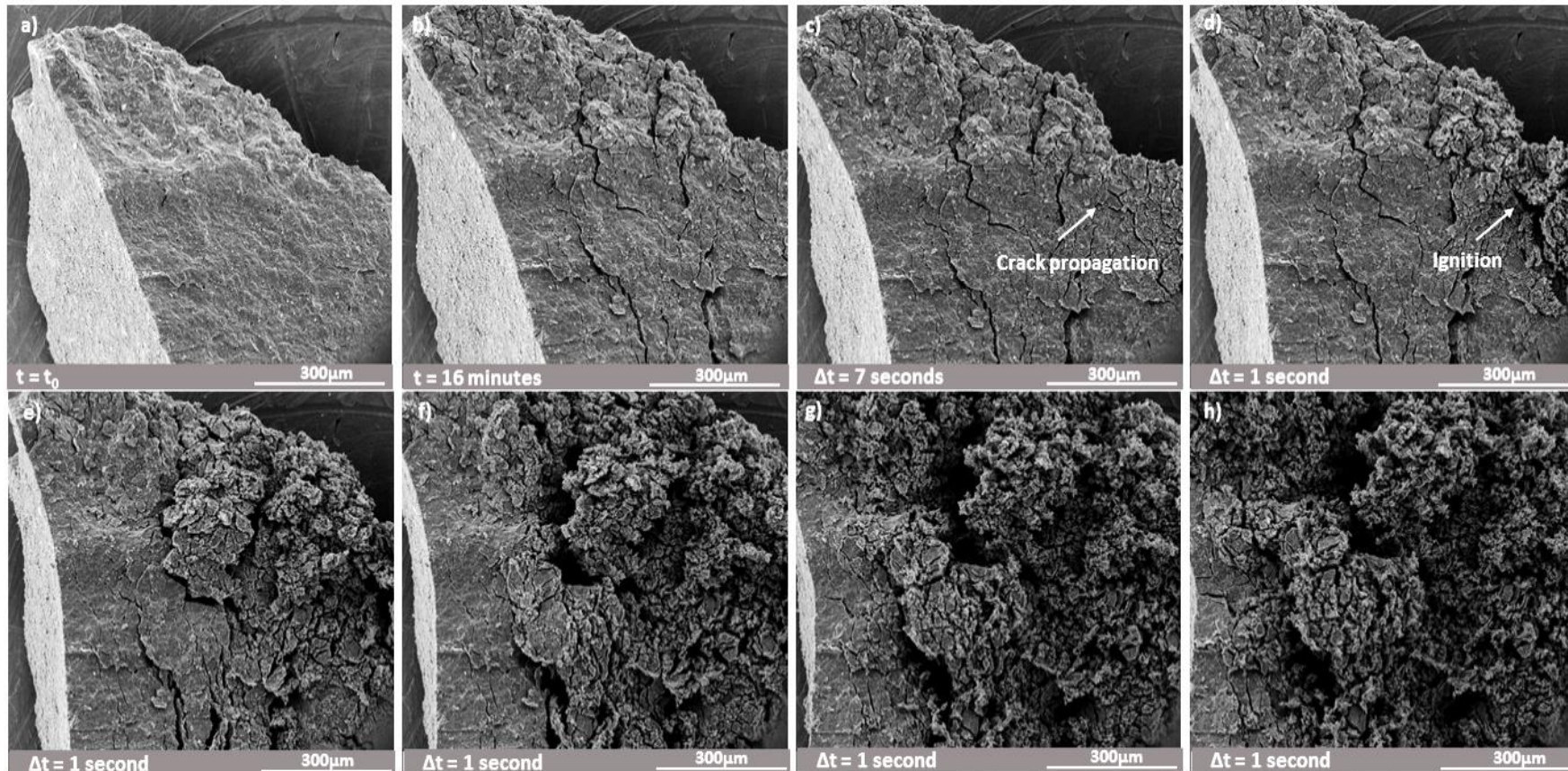


Analyse par HRTEM de l'oxyde final obtenu → U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium



*La cerise sur le gâteau*

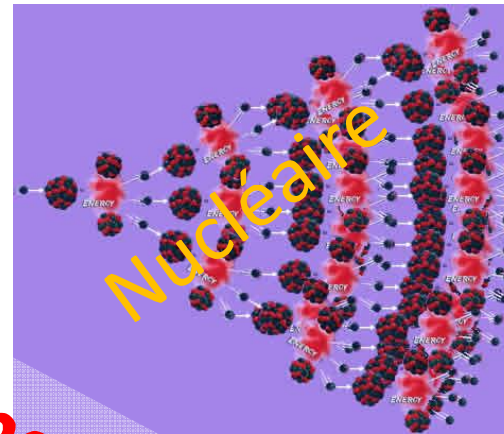
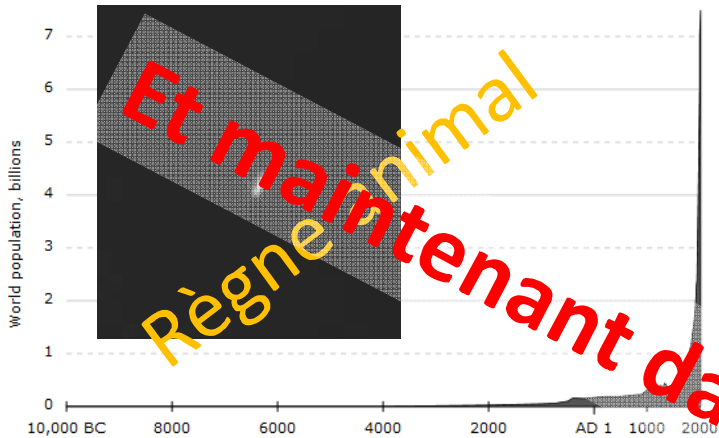


$T = 575 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $10 \text{ Pa O}_2 \rightarrow$  Effet pop-corn enregistré à haute vitesse de balayage  
Réaction autopropagée avec une vitesse de front de  $150\text{-}500 \pm 50 \mu\text{m/s}$  au travers de l'échantillon

# Oxydation en volume: Cas du carbure d'uranium



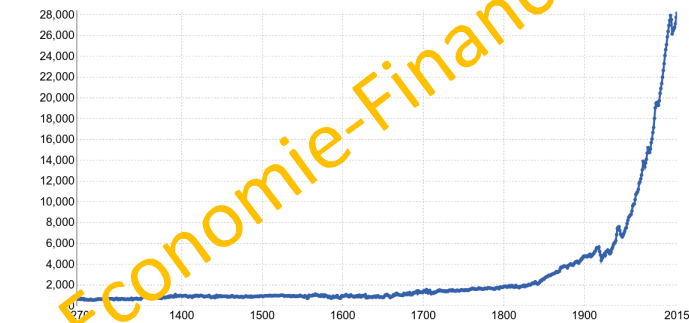
Une loi exponentielle ?



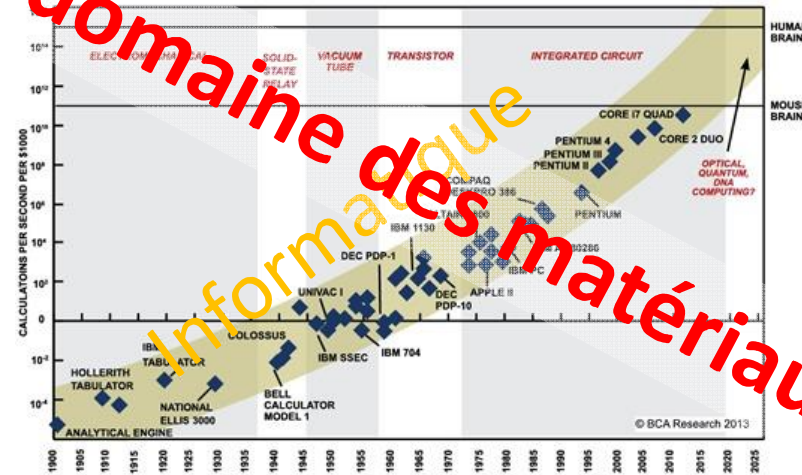
Croissance population mondiale ou colonie de bactéries

Réaction en chaîne

GDP per capita in England and the United Kingdom since 1270  
Adjusted for inflation and measured in British Pounds in 2013 prices



Data source: Broadberry et al. and Bank of England  
OurWorldInData.org • CC BY-SA  
Note: Data refers to England until 1700 and the UK from then onwards.



SOURCE: RAY KURZWEIL, "THE SINGULARITY IS NEAR: WHEN HUMANS TRANSCEND BIOLOGY", P47, THE VIKING PRESS, 2006. DATAPPOINTS BETWEEN 2000 AND 2012 REPRESENT BCA ESTIMATES.

PIB par habitant en Grande-Bretagne

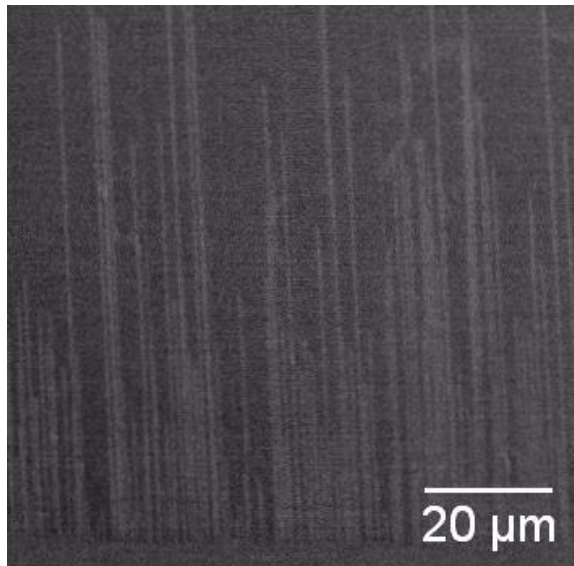
Puissance de calcul des processeurs

# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone

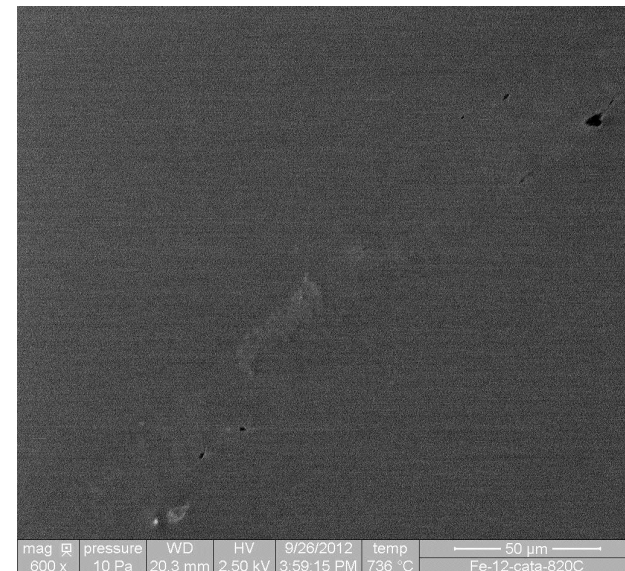


Collaboration Laboratoire Charles Coulomb – Université de Montpellier

- ✓ Première étude de l'oxydation des SWCNT
- ✓ Description d'un mécanisme d'oxydation



- Observation de la croissance des SWCNT



*Nano Research* 2016, 9(2): 517–529

DOI 10.1007/s12274-015-0933-5

Research Article

ISSN 1998-0124

CN 11-5974/O4

**Increased chemical reactivity of single-walled carbon nanotubes on oxide substrates: *In situ* imaging and effect of electron and laser irradiations**

Hasan-al Mehedi<sup>1</sup>, Johann Ravaux<sup>2</sup>, Khadija Yazda<sup>1</sup>, Thierry Michel<sup>1</sup>, Saïd Tahir<sup>1</sup>, Michaël Odorico<sup>2</sup>, Renaud Podor<sup>2</sup>, and Vincent Jourdain<sup>1</sup> (✉)

IOP Publishing

Nanotechnology 27 (2016) 505701 (7pp)

Nanotechnology

doi:10.1088/0957-4484/27/50/505701

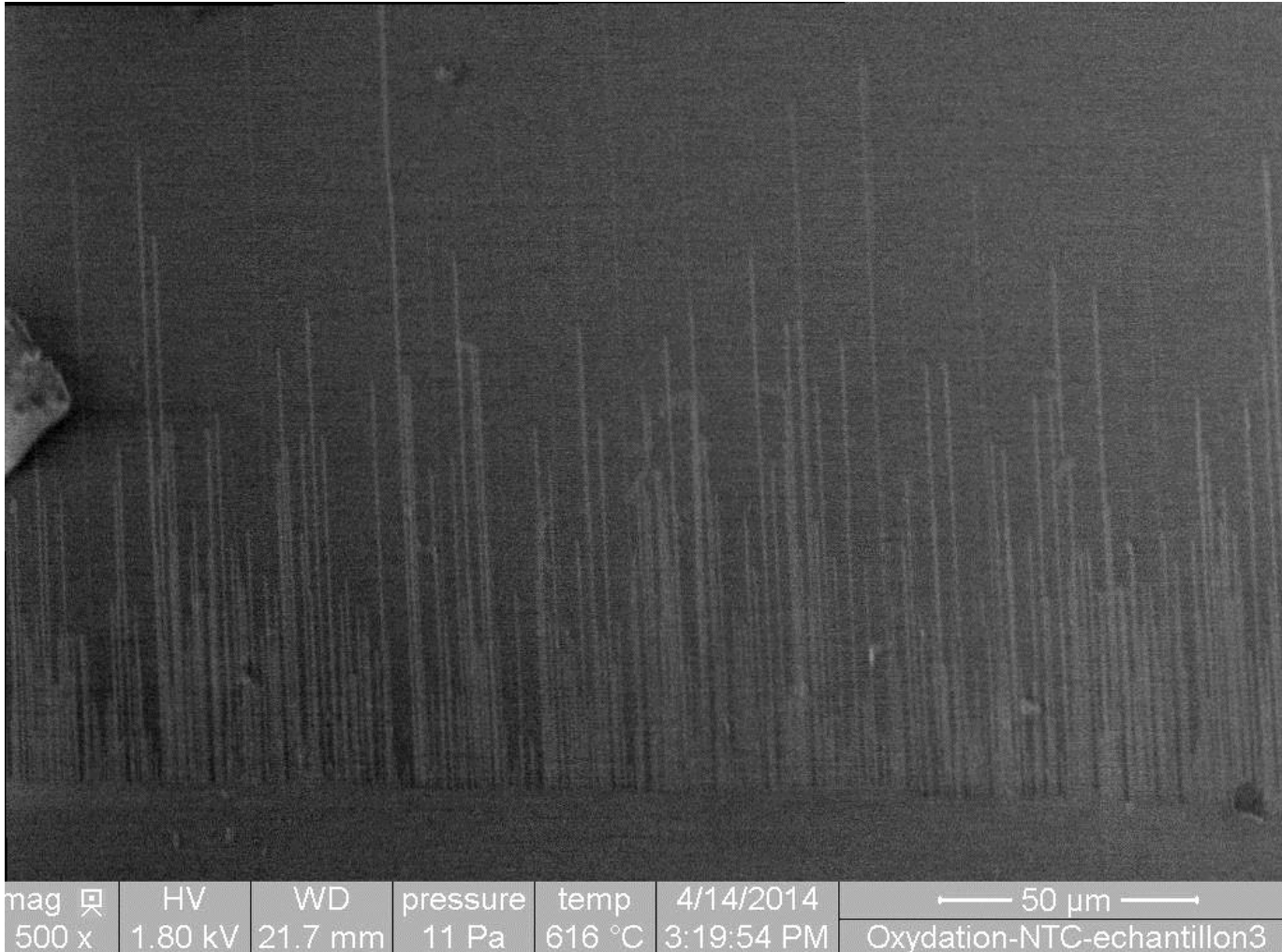
***In situ* study of single-walled carbon nanotube growth in an environmental scanning electron microscope**

H-A Mehedi<sup>1</sup>, J Ravaux<sup>2</sup>, S Tahir<sup>1</sup>, R Podor<sup>2</sup> and V Jourdain<sup>1</sup>

# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



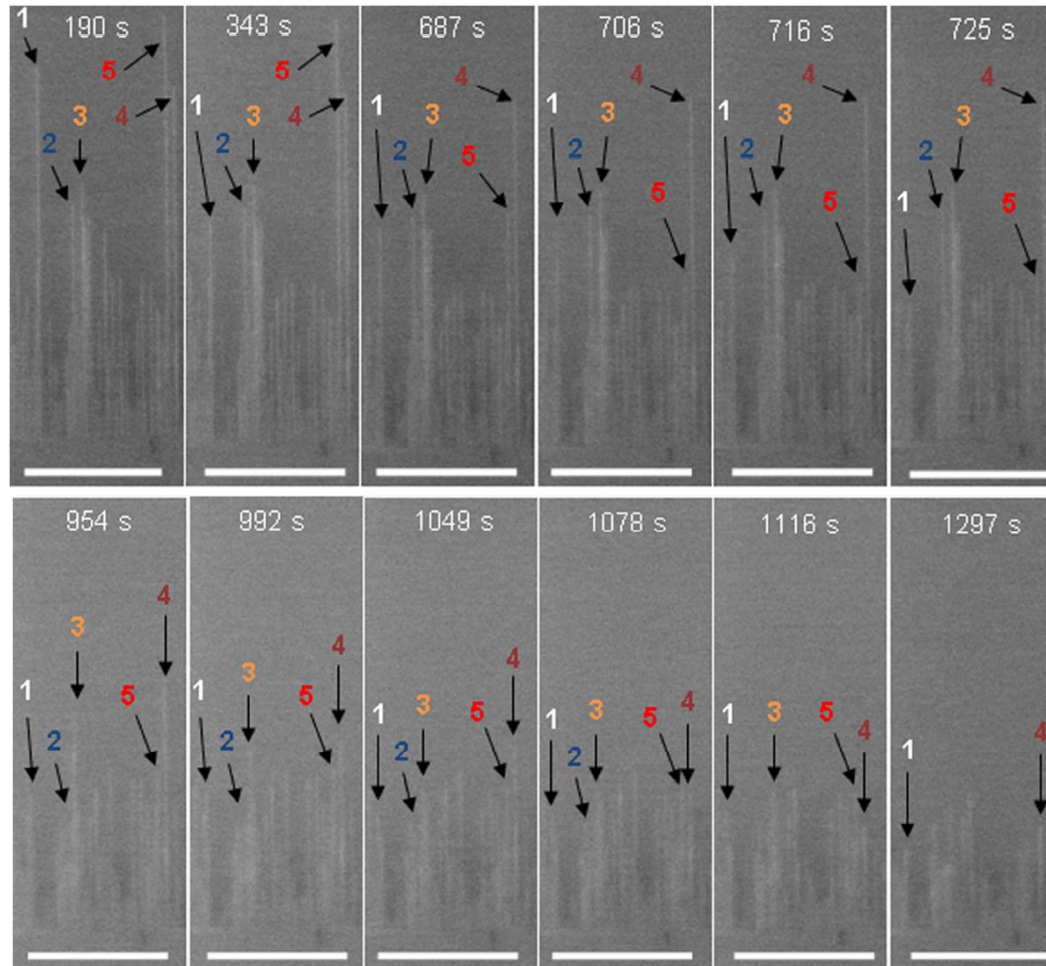
- Caractérisation de l'oxydation des SWCNT ( $T=580^{\circ}\text{C}$ , 11Pa  $\text{O}_2$ ) – Substrat Si



# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



- La longueur apparente de tubes diminue
- Disparition par à-coups ... toujours depuis la partie non connectée vers le catalyseur

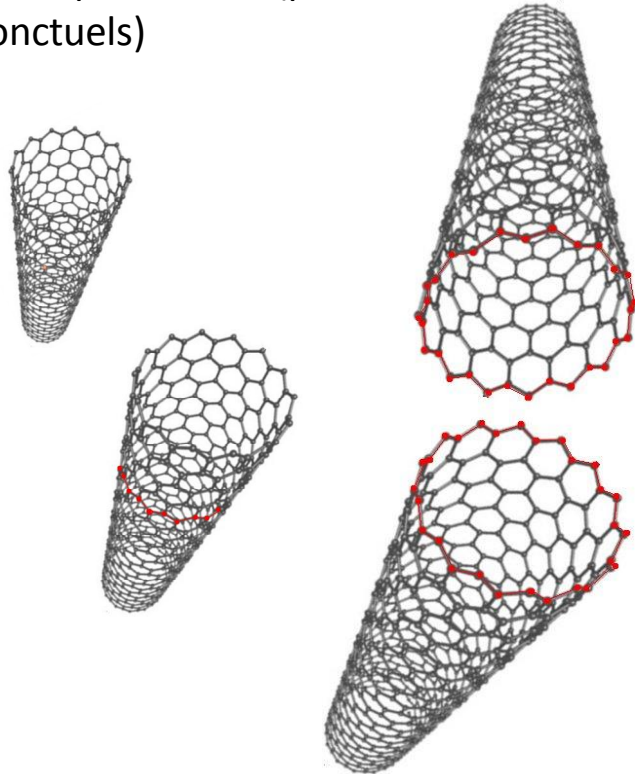


# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



→ Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène

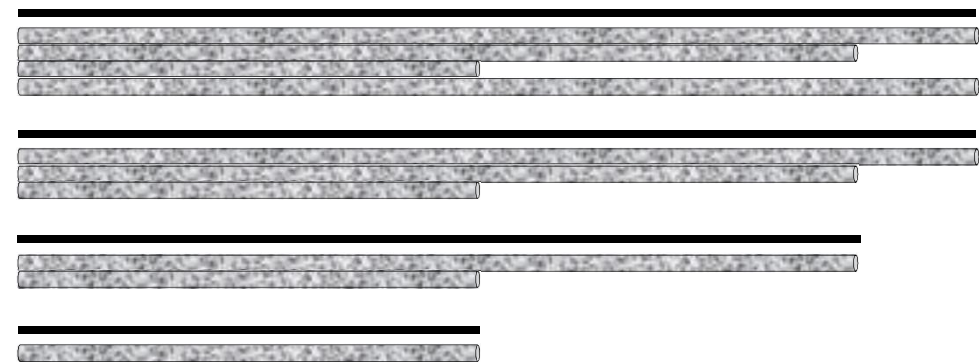
1. Coupure locale (présence de défauts ponctuels)



2. Oxydation rapide et arrêt brusque (échelle de temps inférieure à la vitesse d'enregistrement au MEBE)



3. Fagots de nanotubes (oxydation des nanotubes les uns après les autres)

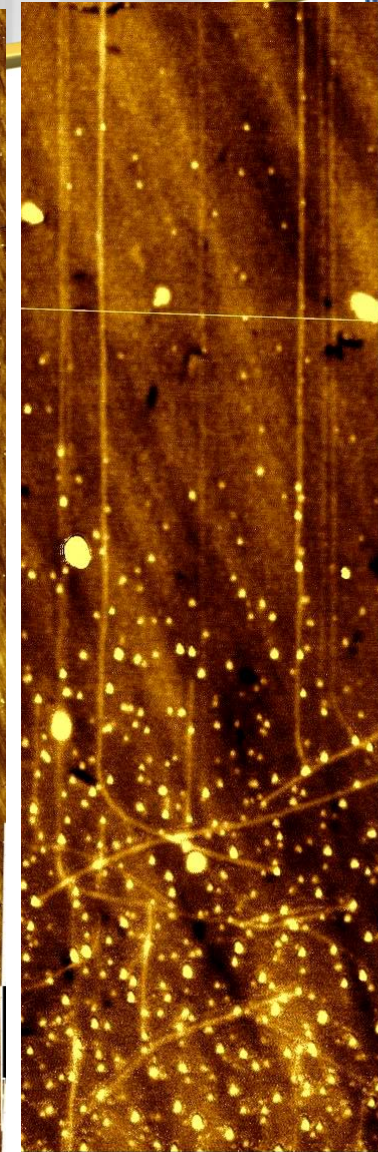
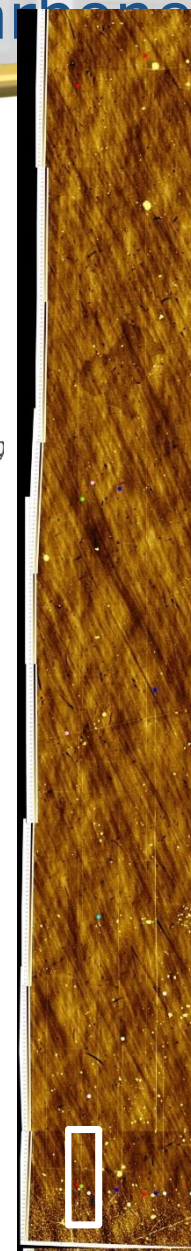
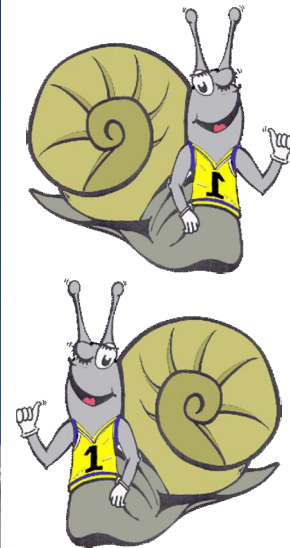


→ Pour lever les incertitudes, il convient de **coupler les informations** enregistrées au **MEBE-HT** avec une autre technique qui permette de visualiser directement les nanotubes de carbone sur le support avec une résolution nanométrique : la **microscopie à force atomique (AFM)**

# Oxydation localisée: Cas des tubes de carbone



- Le premier défi est d'enregistrer des images par AFM de SWCNT de 40 $\mu\text{m}$  de long avec une résolution optimale pour observer les coupures éventuelles (de l'ordre du nanomètre)



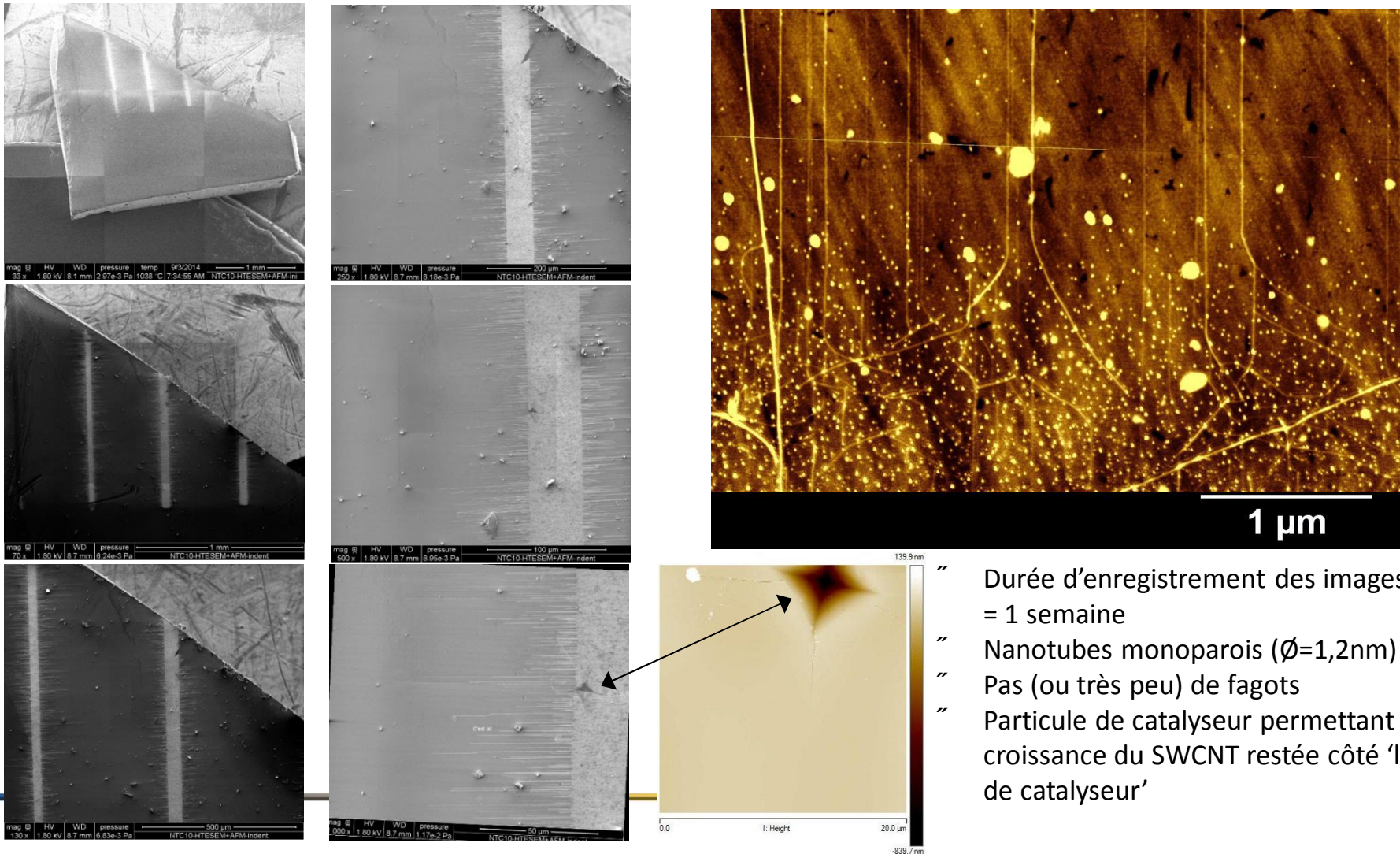
0.5  $\mu\text{m}$

0.5  $\mu\text{m}$

# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



- Le second défi est d'enregistrer des images de la même zone au MEBE-HT et par AFM ...
- Repérage avec des indents de microdureté (MEB / MO+indents / MEB / MO+AFM)

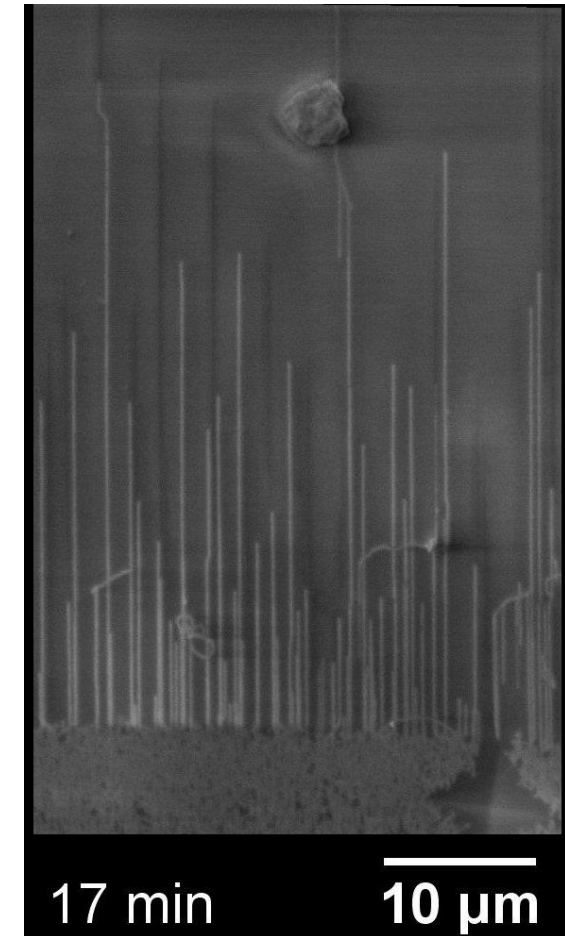
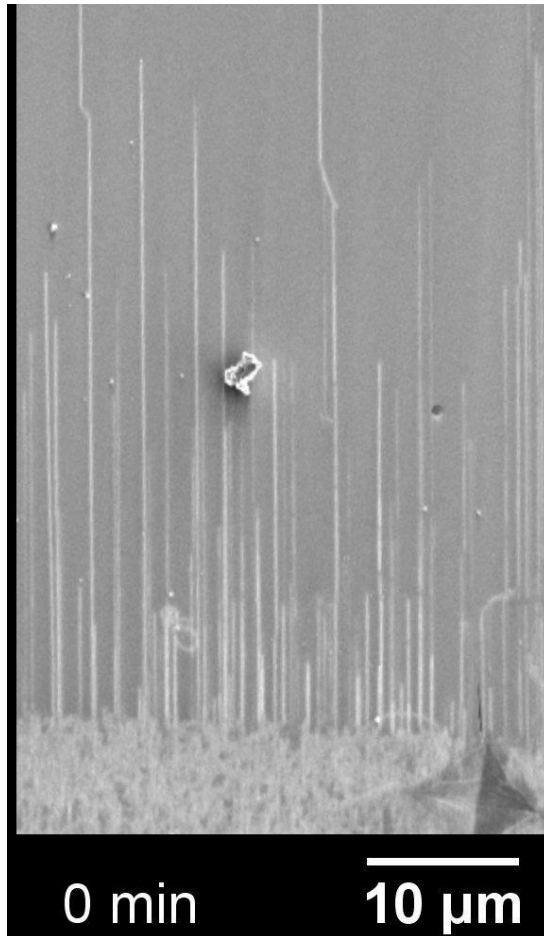


- '' Durée d'enregistrement des images AFM = 1 semaine
- '' Nanotubes monoparois ( $\varnothing=1,2\text{nm}$ )
- '' Pas (ou très peu) de fagots
- '' Particule de catalyseur permettant la croissance du SWCNT restée côté 'ligne de catalyseur'

# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



- Le second défi est d'enregistrer des images de la même zone au MEBE-HT et par AFM ...
- Enregistrement des images par MEBE-HT au niveau de la zone d'intérêt

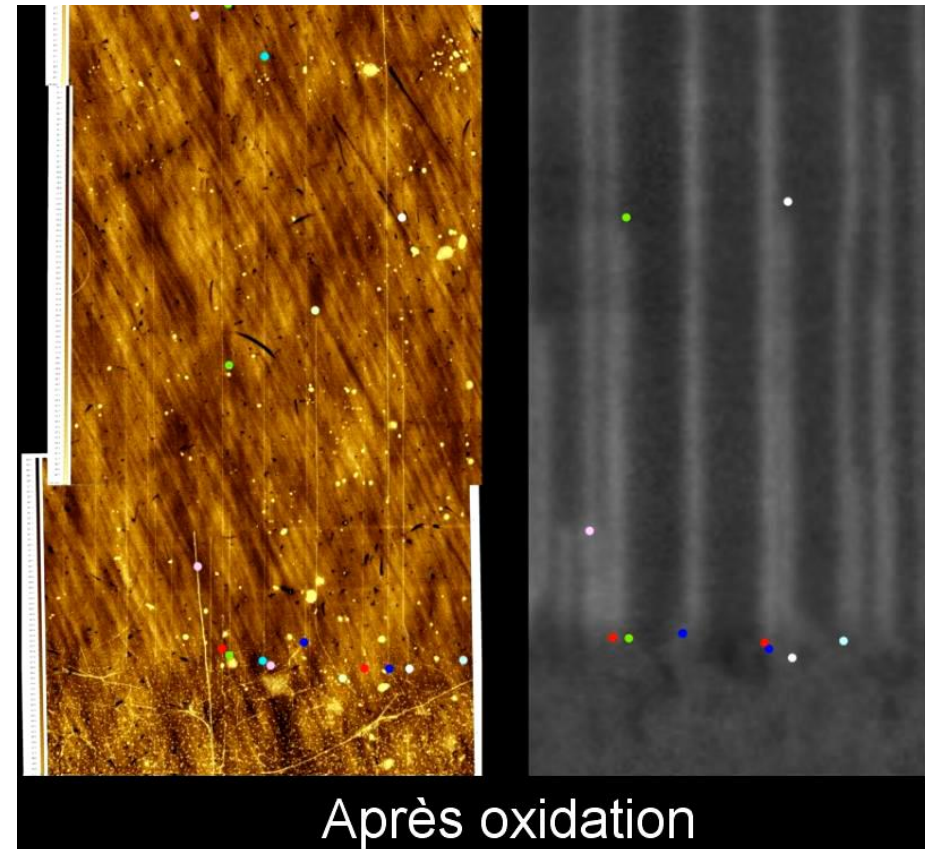
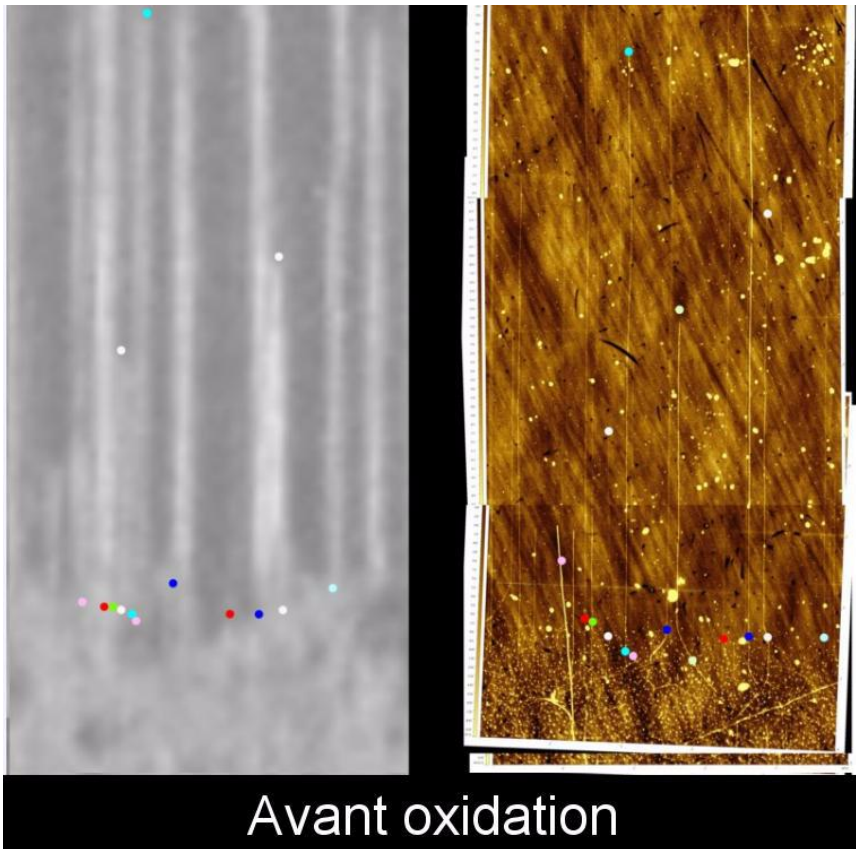


→ Arrêt après 17 minutes d'oxydation pour enregistrer les images par AFM

# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



- Le second défi est d'enregistrer des images de la même zone au MEBE-HT et par AFM ... et de réussir à le faire deux fois de suite sur la même zone de l'échantillon
- Enregistrement des images par MEBE-HT et par AFM

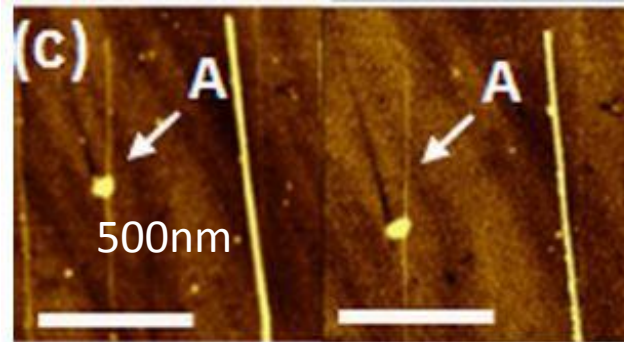
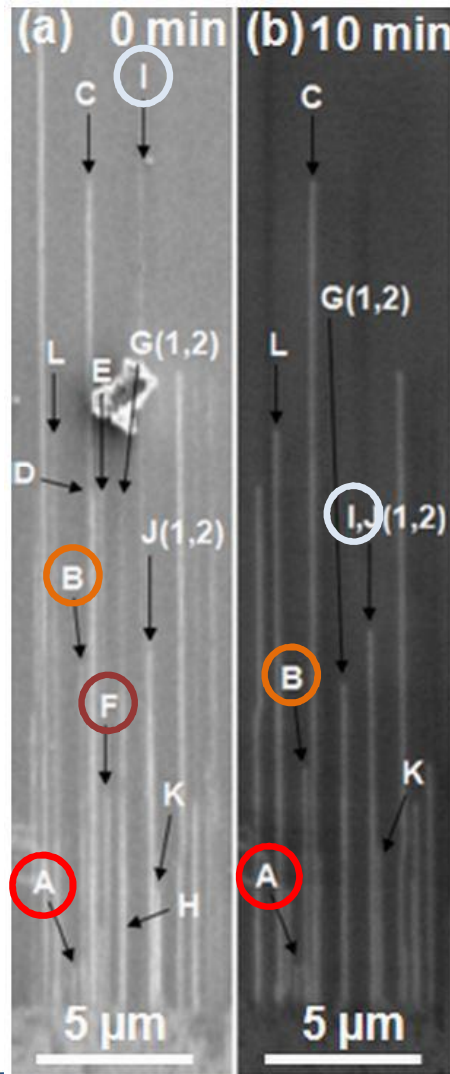


- Repérage des nanotubes de carbone avant et après traitement thermique
- Couplage des informations obtenues par les deux techniques

# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



→ Résultats des deux séries d'images comparées

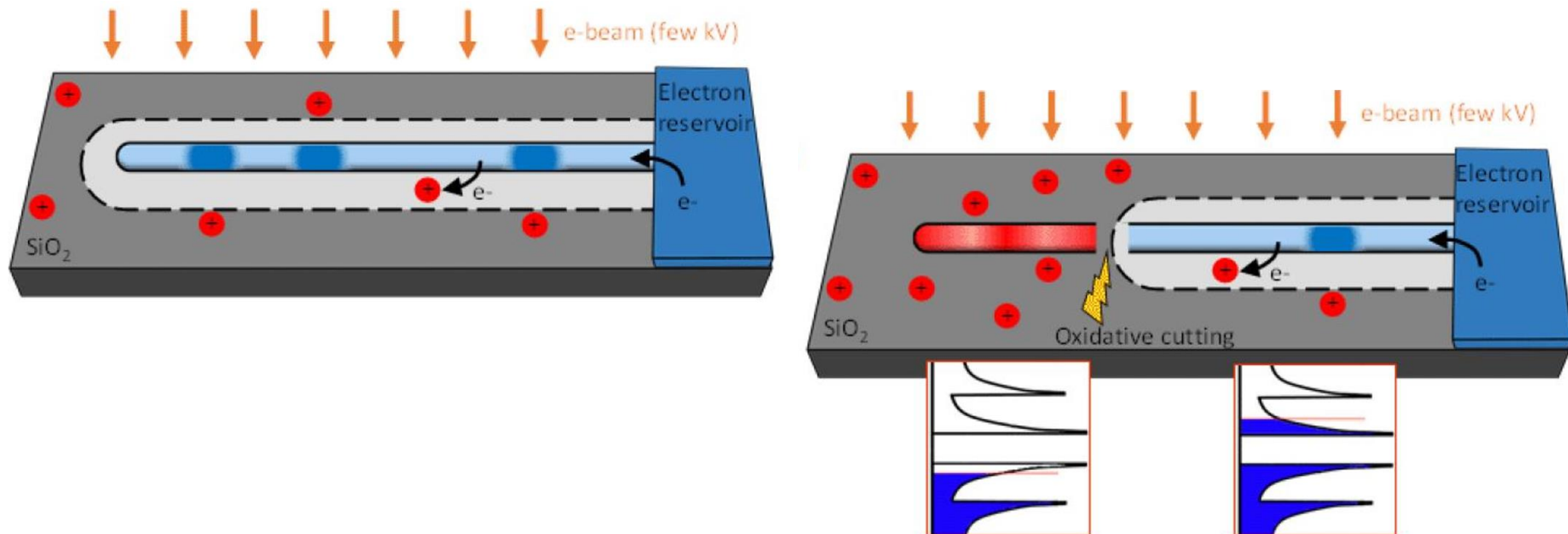


- Pas de différences entre les données MEBE et AFM (nanotube A)  
→ Pas d'oxydation
- Le segment qui a disparu sur les images MEBE est toujours visible sur l'image AFM (nanotube F)  
→ Coupure locale (clignotement sur les images MEB, pas de défaut observé sur l'image AFM)
- Le segment n'est plus visible sur les deux séries d'images (nanotube B)  
→ Le segment a physiquement disparu
- Certains tubes présentent plusieurs des comportements décrits ci-dessus consécutivement (tube I).
- Pas de fagots de nanotubes

# Oxydation localisée: Cas des nanotubes de carbone



→ Quel est le mécanisme d'oxydation des SWCNTs ?



- Coupure des nanotubes au niveau d'un défaut (qui peut être généré par irradiation) ...  
... suivie d'un décollement rapide de la partie coupée du nanotube du support
- Caractérisation de l'oxydation de SWCNT déposés sur un substrat et non pas de la propriété intrinsèque des SWCNT
- Processus plus rapide pour les nanotubes semi-conducteurs que pour les nanotubes conducteurs

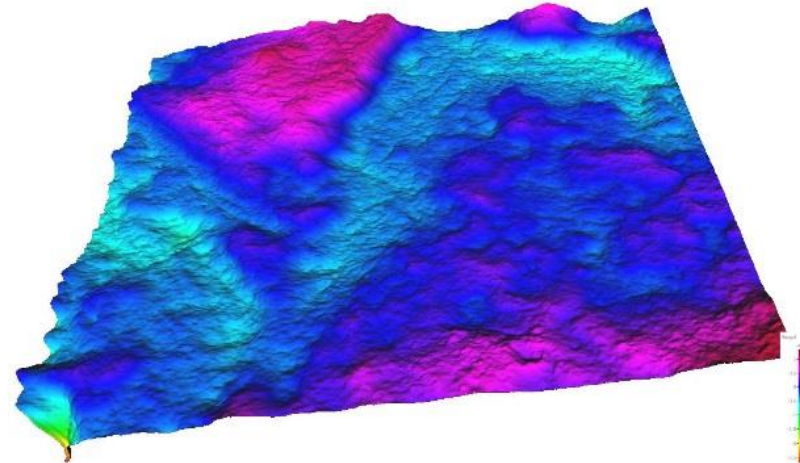
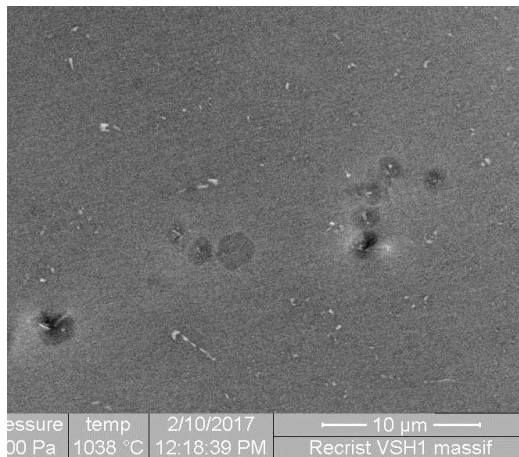
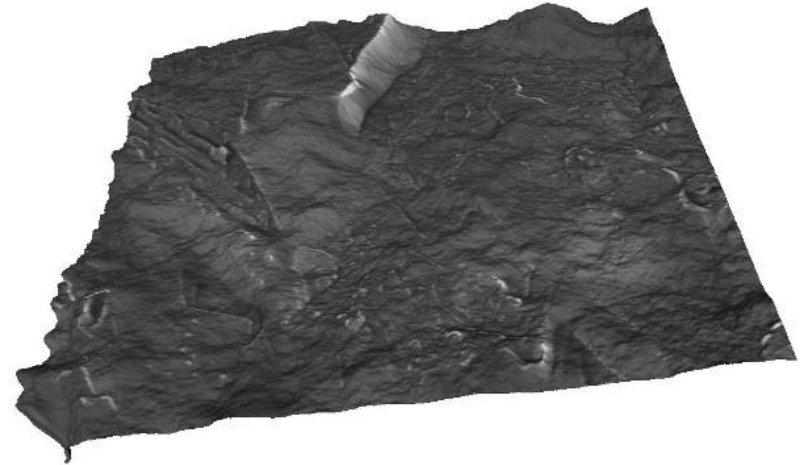


## Conclusions

# Conclusions



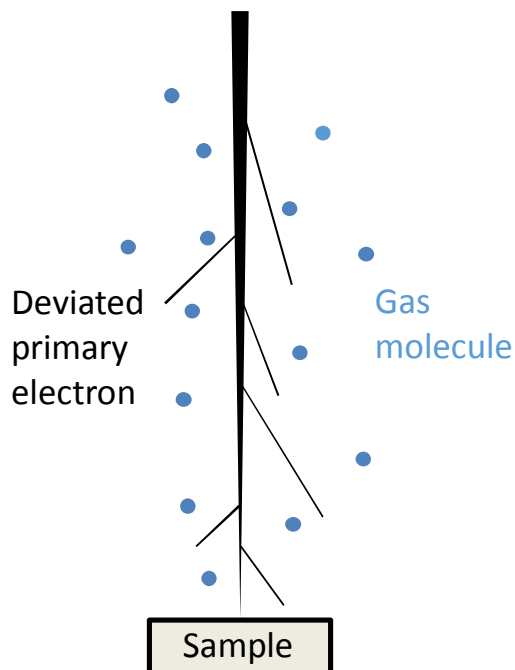
- Observation de phénomènes inédits
- Acquisition de nouvelles connaissances et compétences
  
- Des idées de développements:
  - ✓ Acquisition des images MEBE pour reconstruction 3D en température
  - ✓ Projet Readynov « FurnaSEM » avec NewTEC
  - ✓ De nombreux sujets de recherche



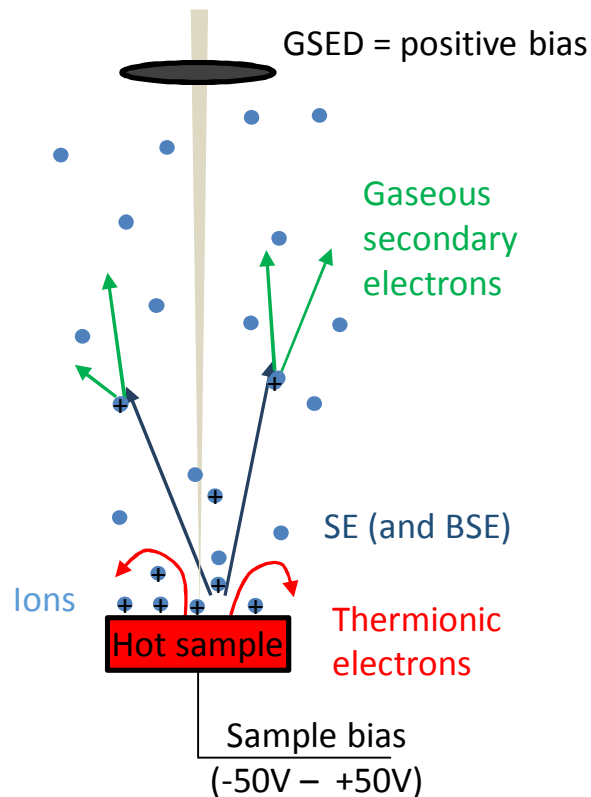
# GSED at high temperature



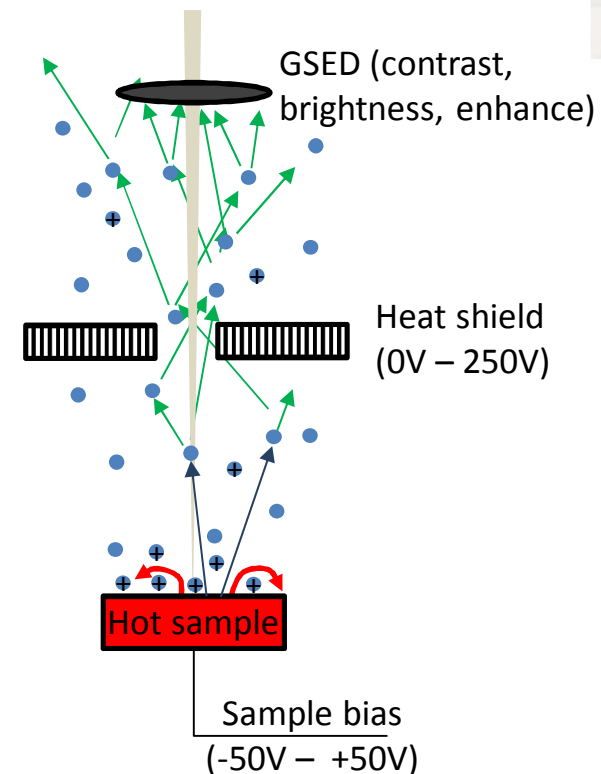
Primary electron beam (HV, i)



*Skirt effect of the primary electron beam with the gas present in the ESEM chamber*



*Electron signal amplification through successive cascade collisions of the SE/BSE with the gas molecules. Annihilation of surface charges by migration of the formed ions.*



*Acceleration of the SE by the heat shield and gaseous secondary electron collection by the GSED.*

# Images MEB des NTCs

