



agefpi

Etude des fibres par MEB Environnemental

Raphaël Passas, B. Khélifi, B. Manship, V. Parry

Raphael.Passas@grenoble-inp.fr

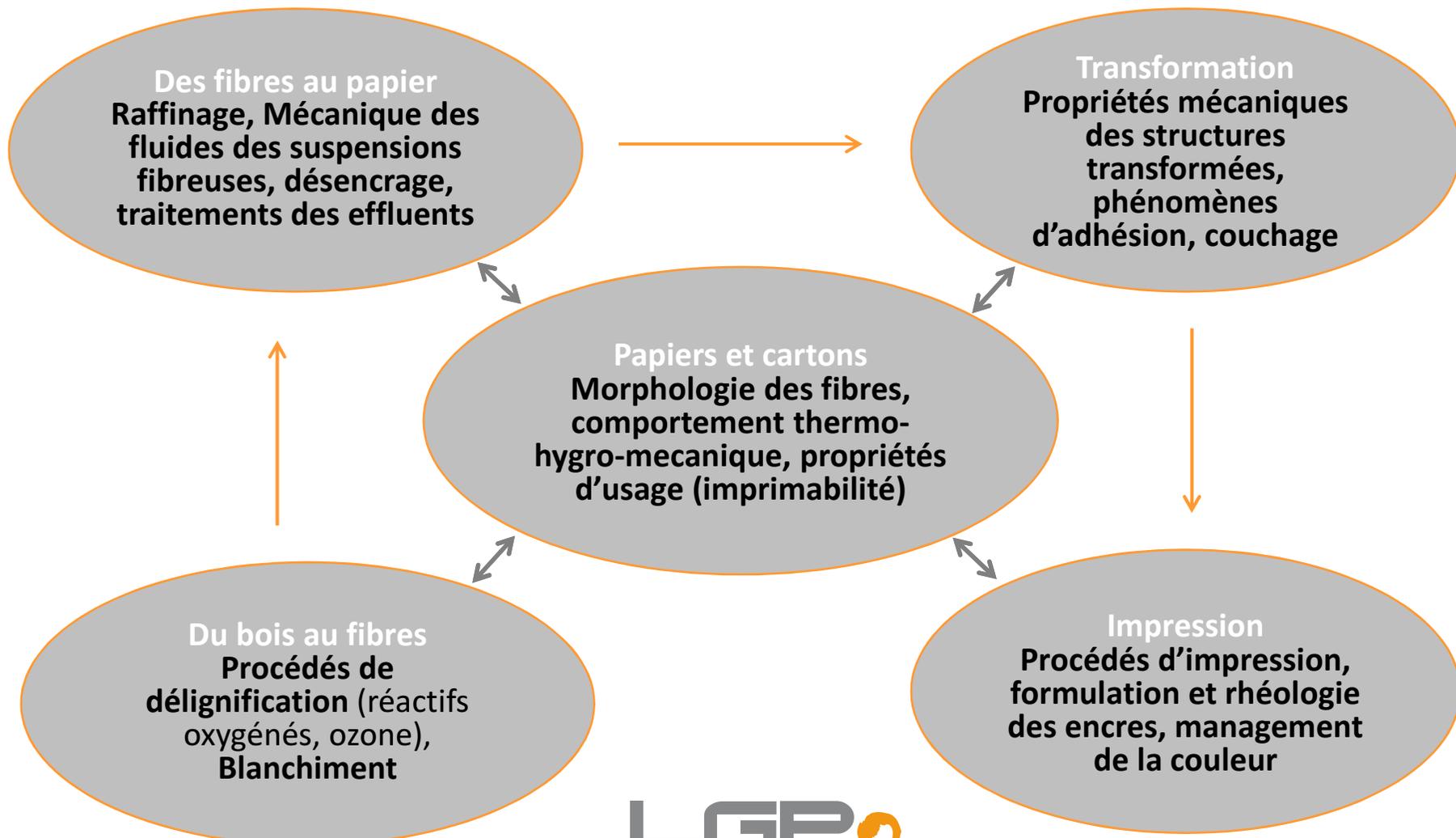
Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers – LGP2

UMR CNRS 5518

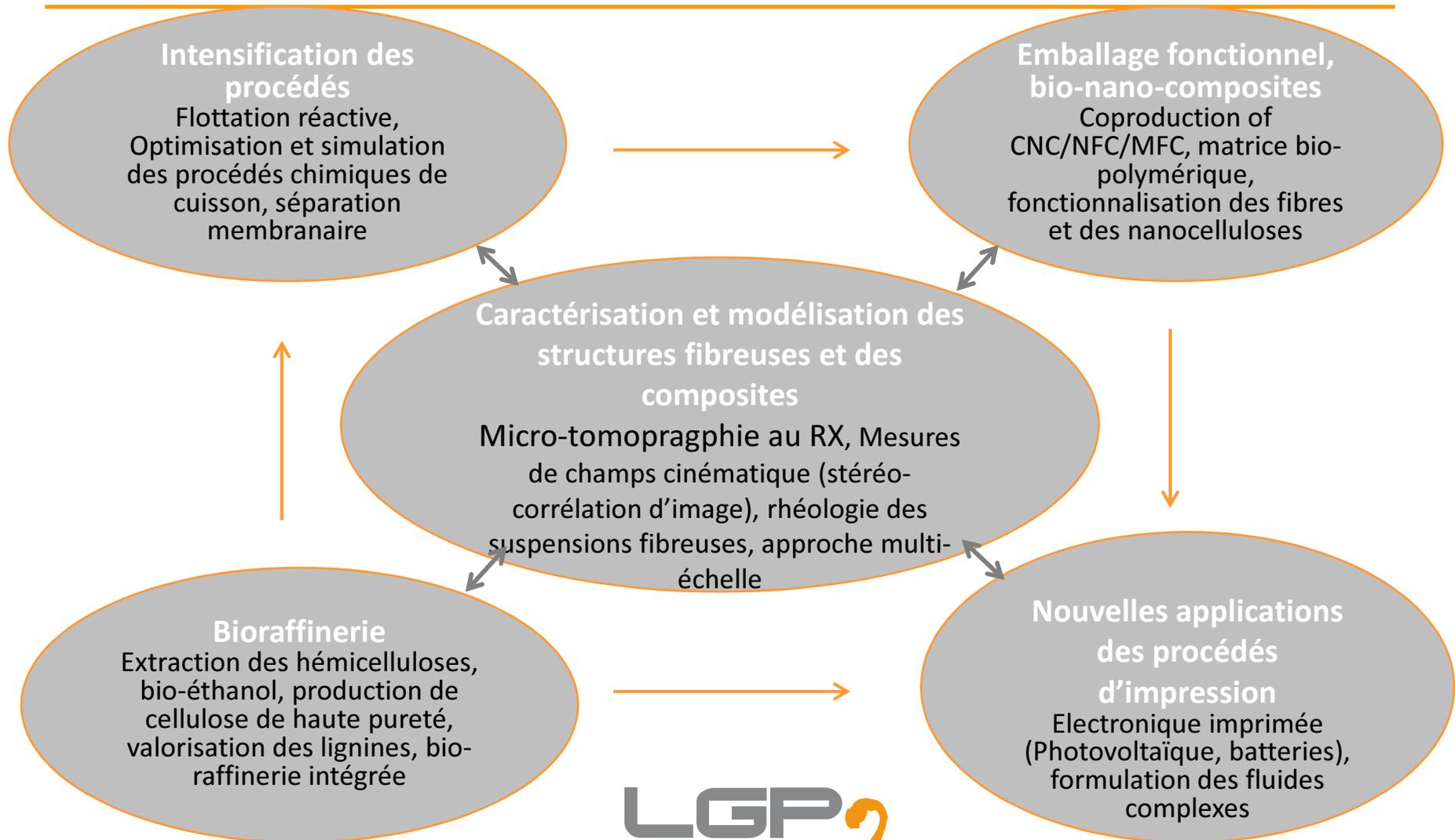


Quelques mots sur le laboratoire...

Les domaines traditionnels...



... et les thématiques en développement.



Matériel



ESEM Quanta 200 (FEI)
EDX Xflash 5010 (Brucker)



Axio Imager.M1m (Zeiss)

Stéréomicroscope DV20 (Zeiss)

AFM Dimension icon (Bruker)

Aspects abordés

1 – Spécificités du mode environnemental

2 – Cycle hydratation / séchage

3 – Essais d'injection



1 – Spécificités du mode environnemental

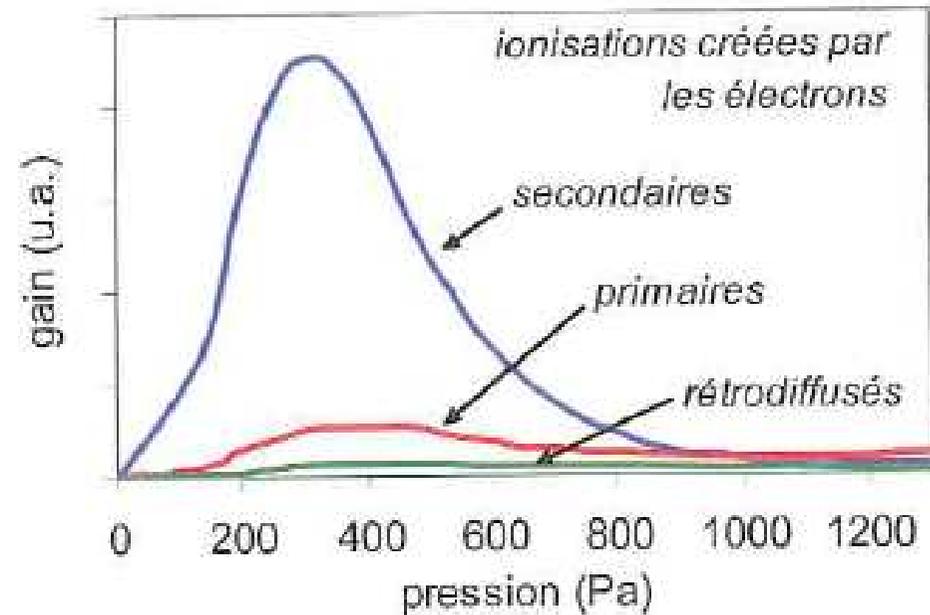
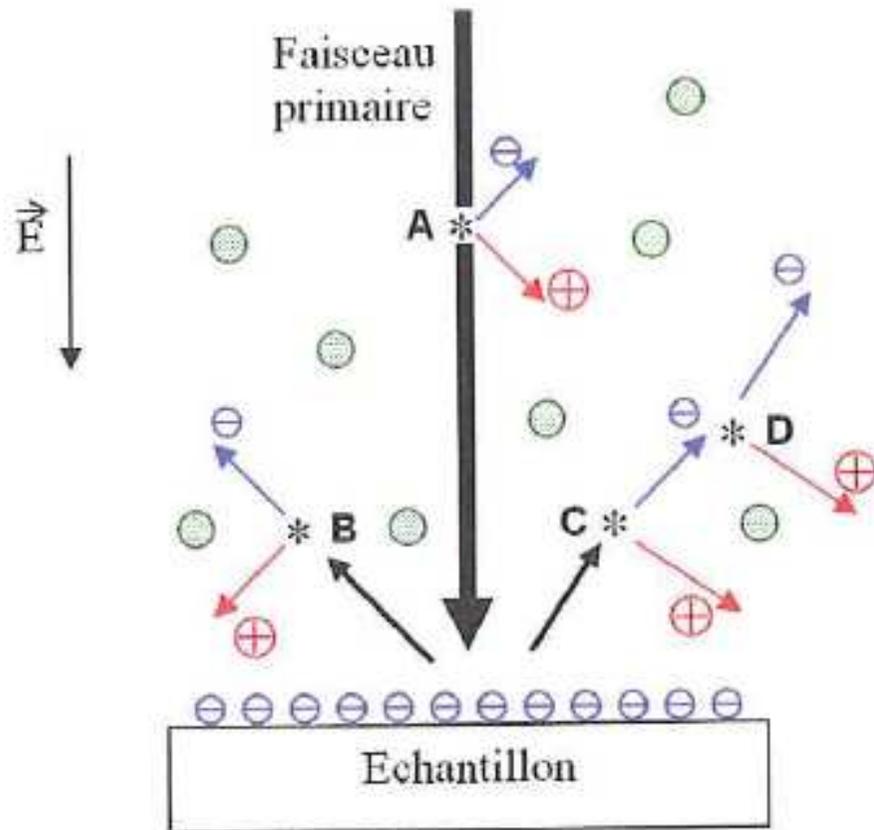
1.1 – Principe

1.2 – Détecteurs

1.3 – Conditions de prise d'image

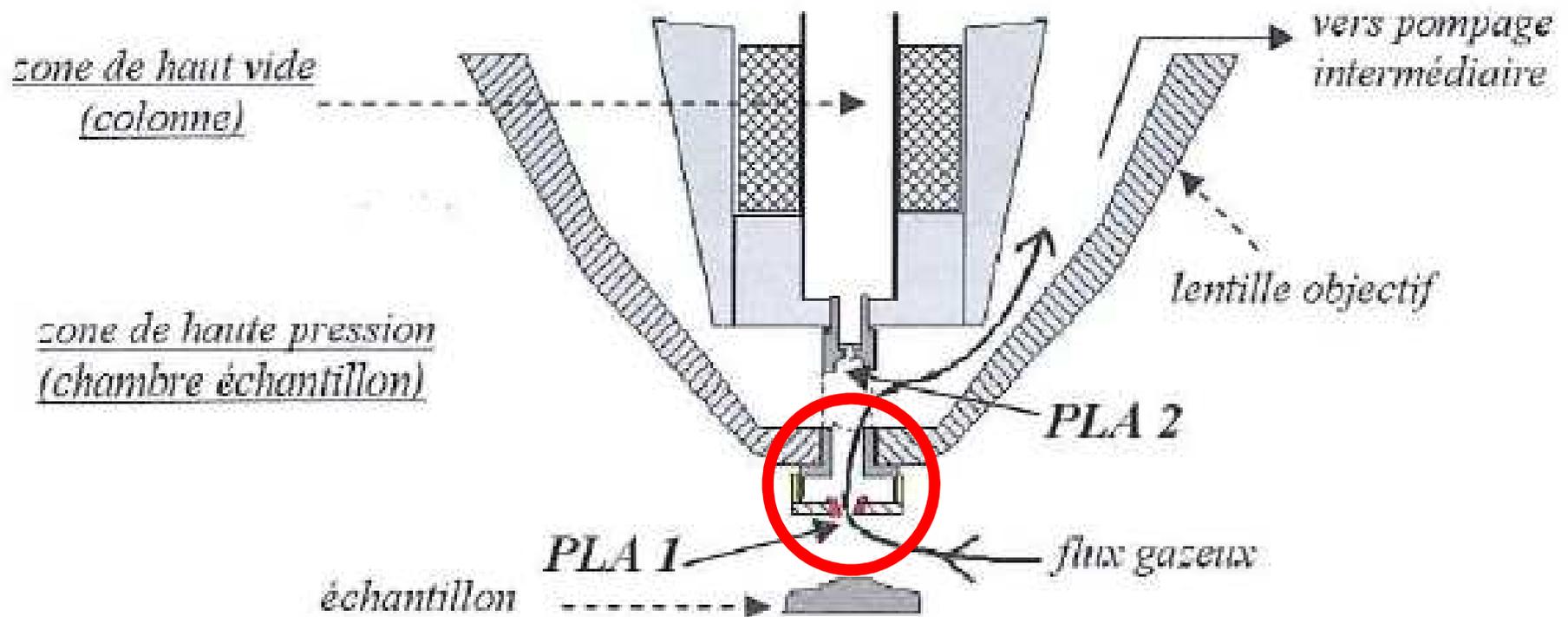


1.1 – Principe



Microscopie électronique à balayage et microanalyses, ed EDP sciences, Paris, 2008, ISBN : 978-2-7598-0082-7, pp269-285

1.1 – Principe

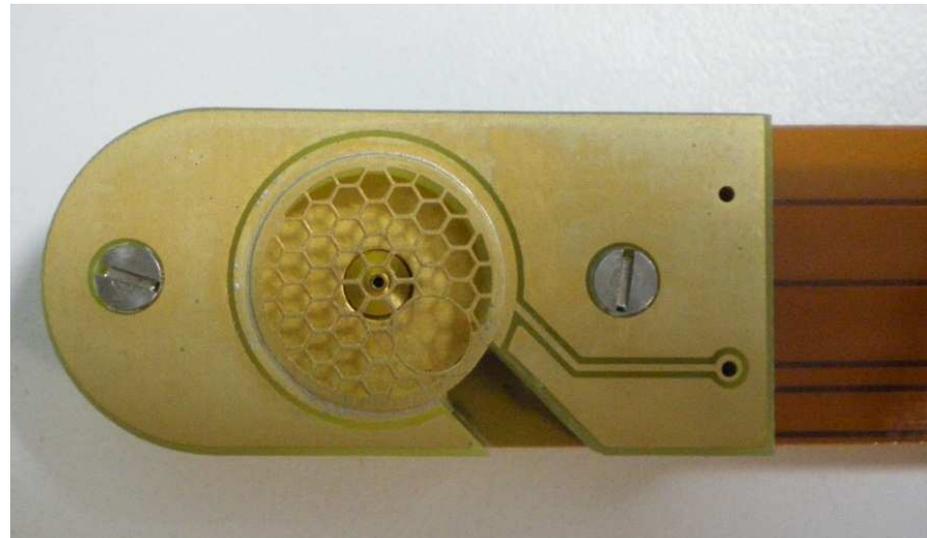


1.2 – Détecteurs

GSED

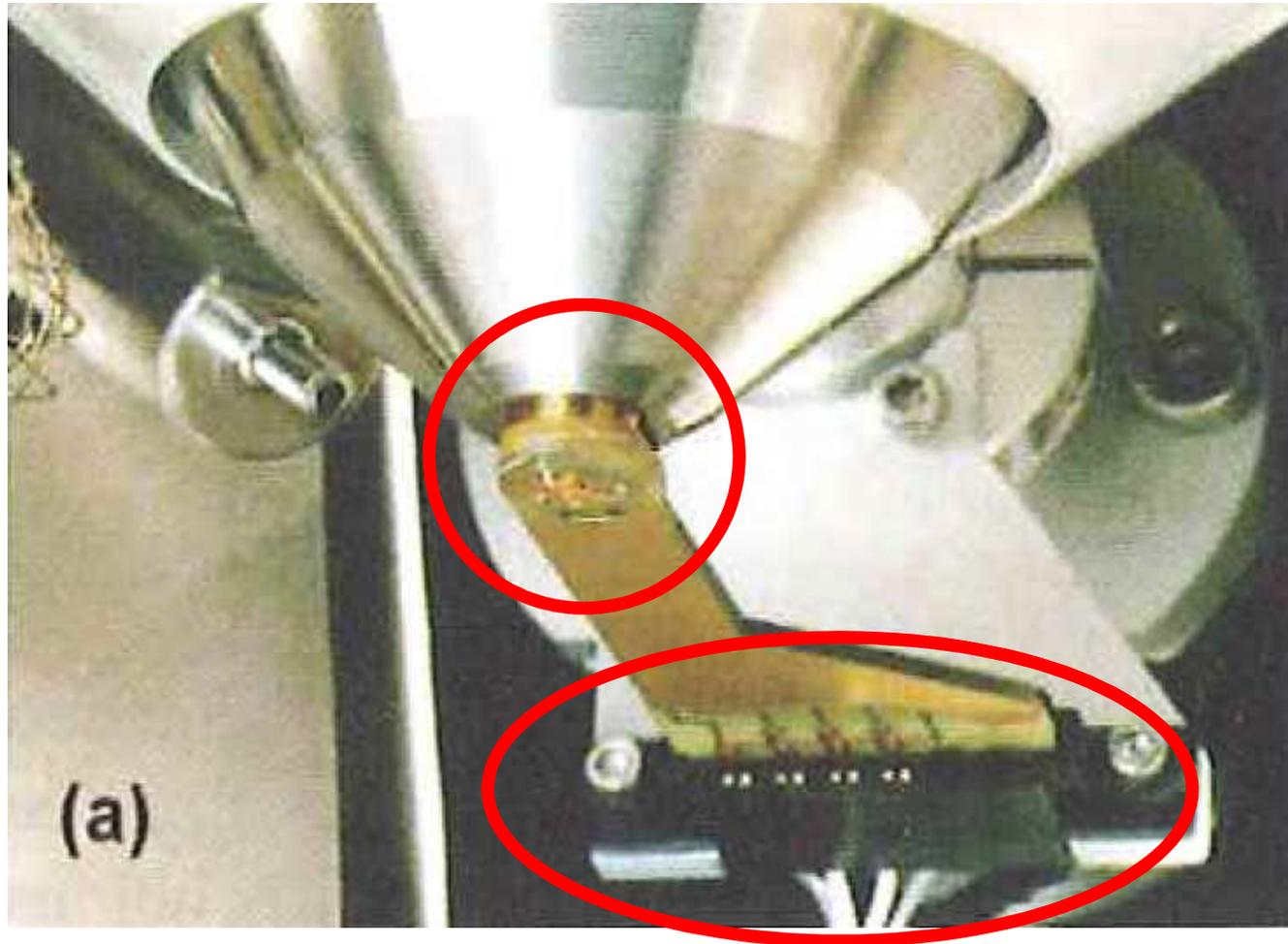


GBSD



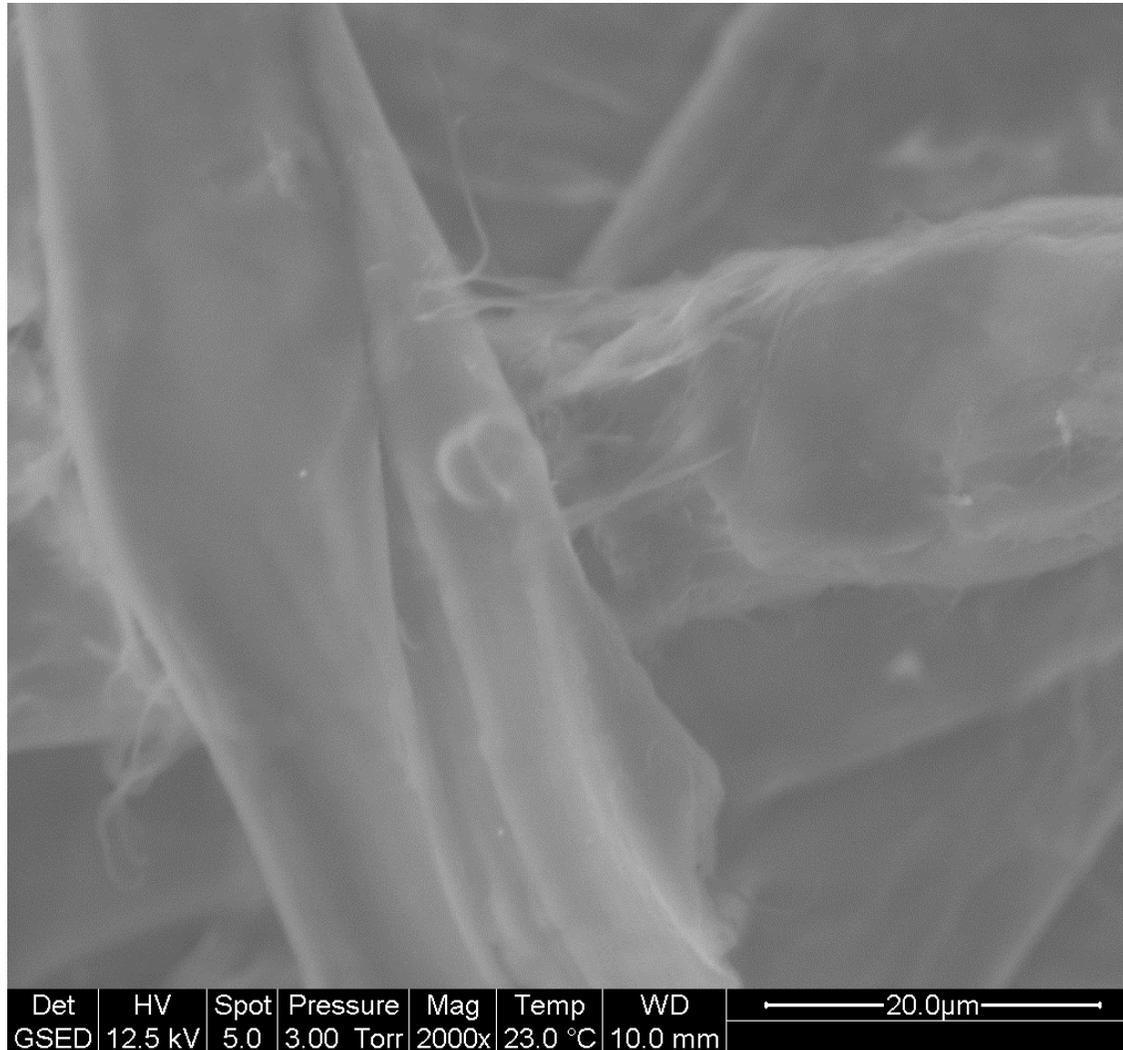
LGP²

1.2 – Détecteurs



LGP²

1.3 – Qualité de l'image



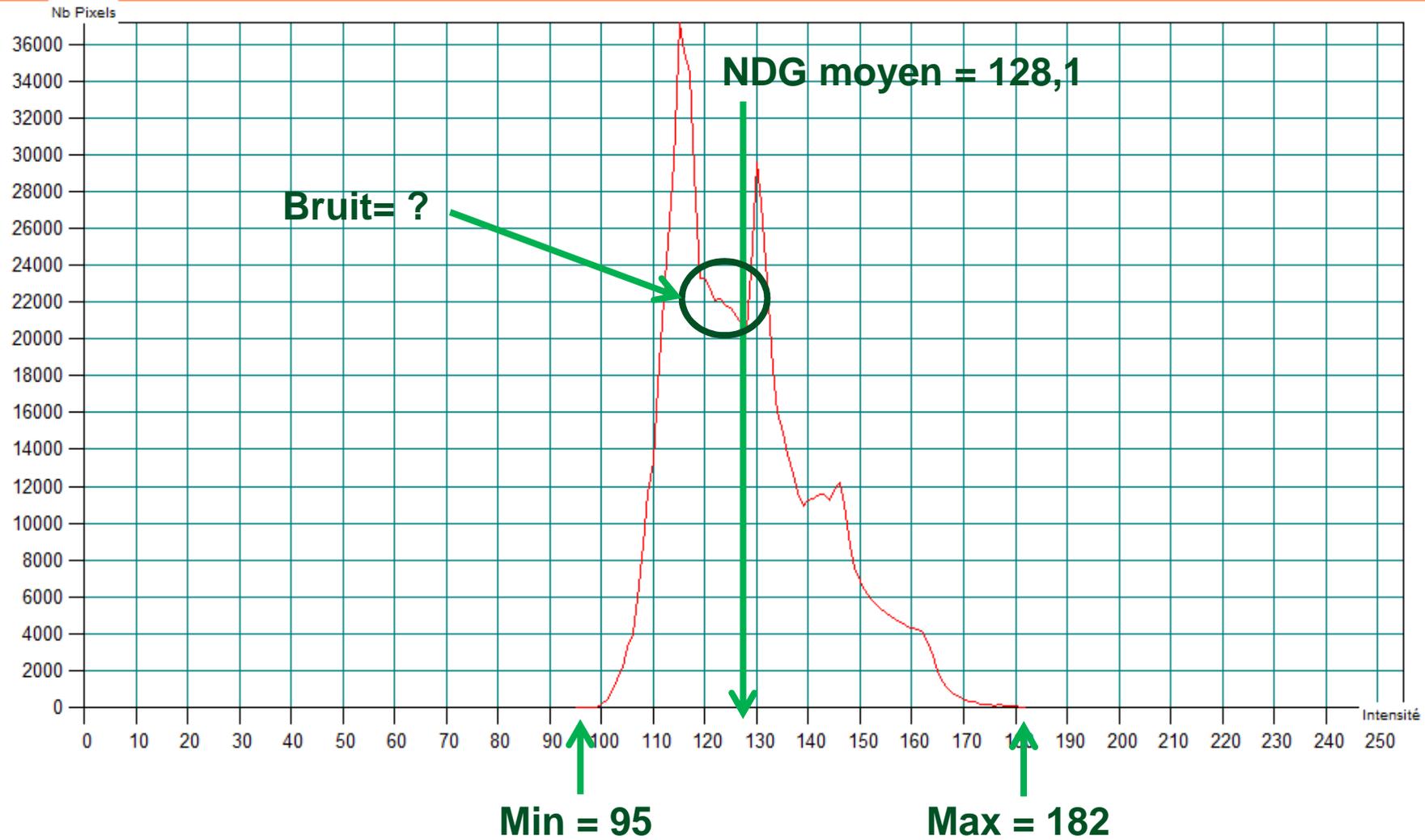
Contrast=99.9
Brightness=35

Signal=SE
Mix=100

ContrastDB=32.5
BrightnessDB=42.5
EnhancedContrast=5



1.3 – Qualité de l'image



1.3 – Qualité de l'image

La qualité des images dépend des paramètres :

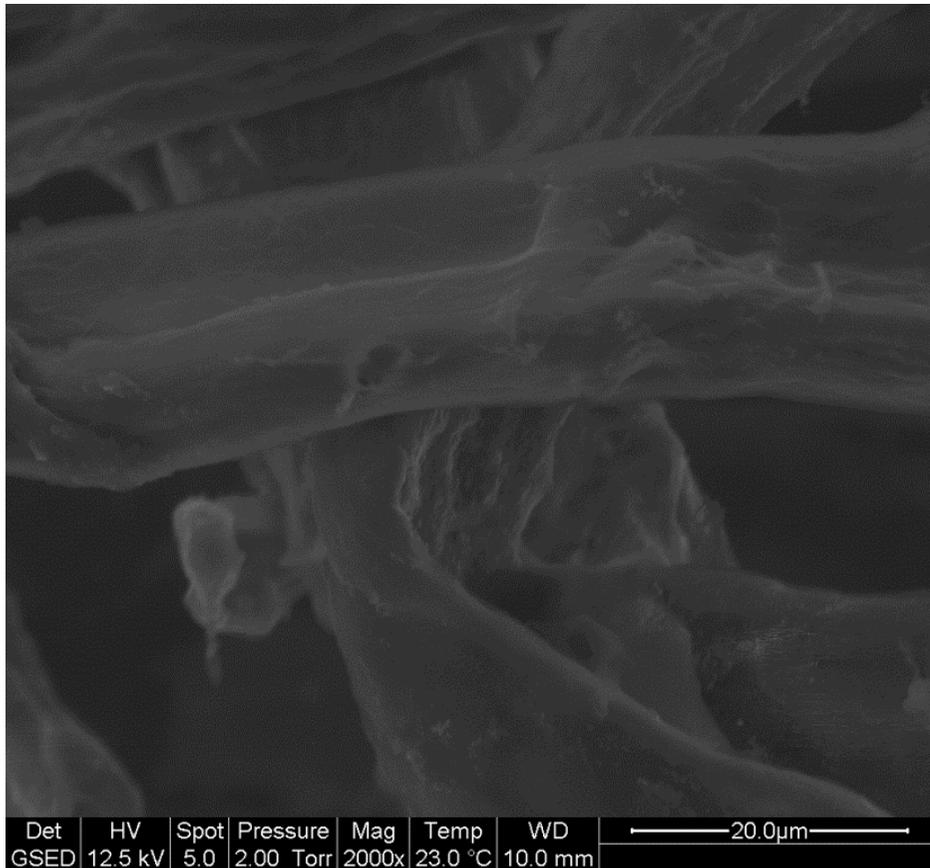
- pression de travail
- humidité de l'échantillon
- distance de travail

Utilisation de l'image :

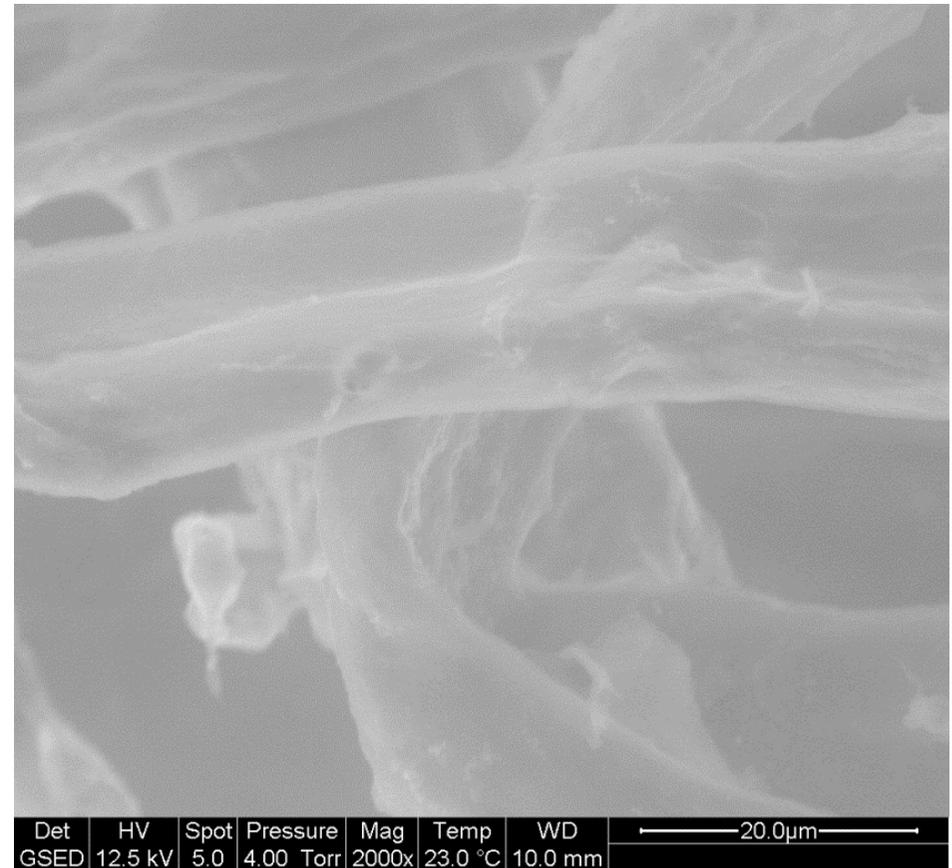
- information visuelle
- information quantitative (analyse d'image)
- belle image



1.3 – Pression de travail



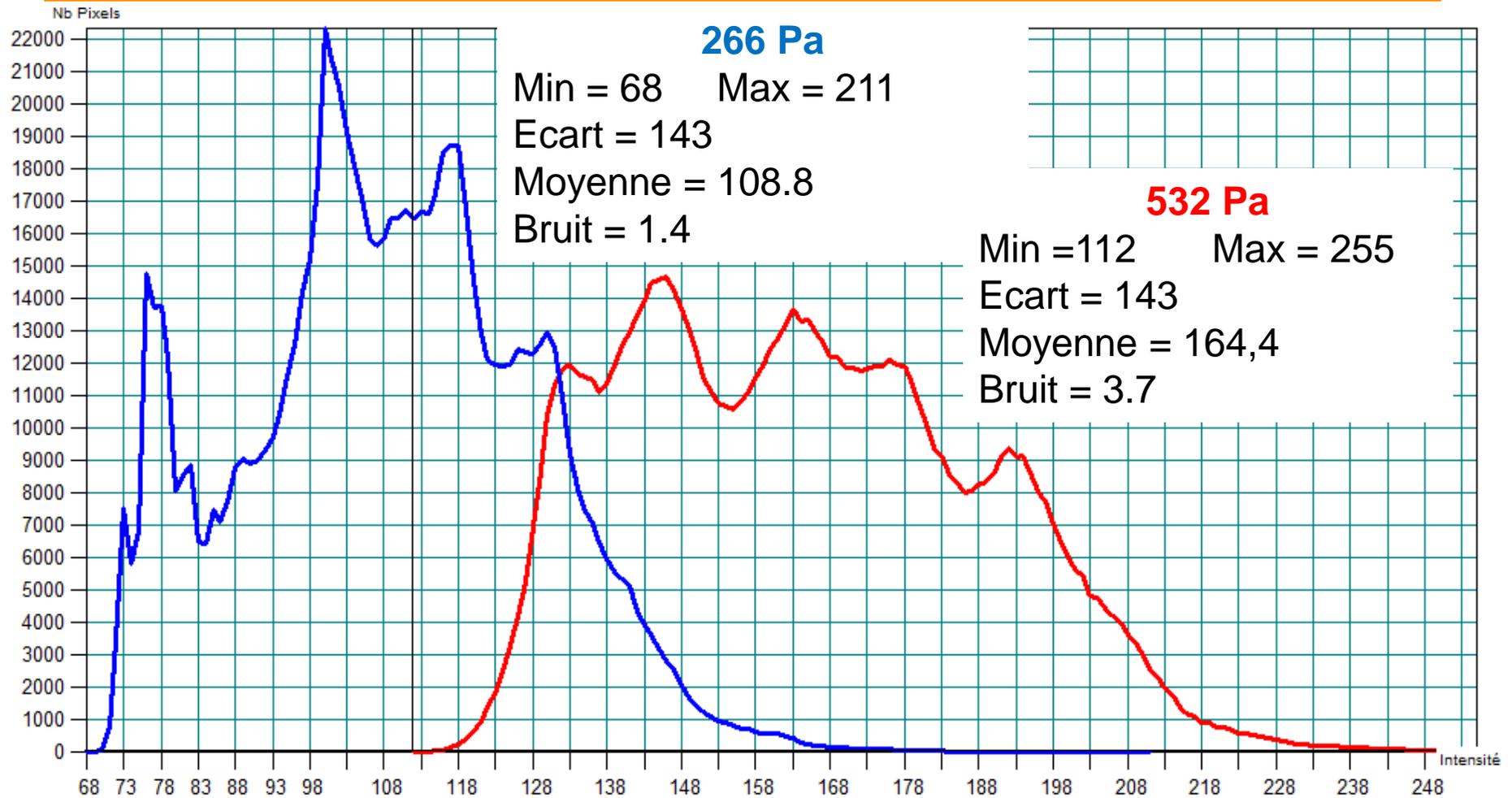
266 Pa



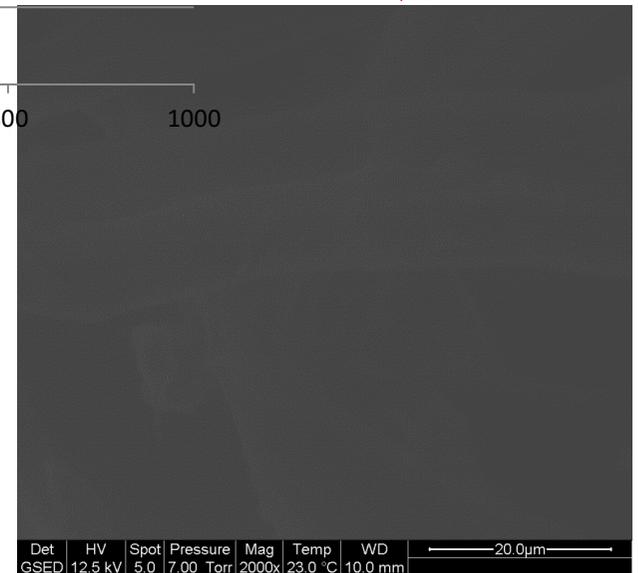
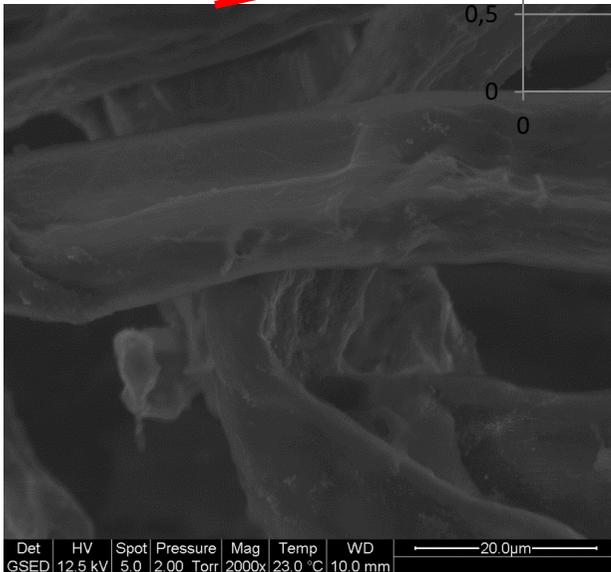
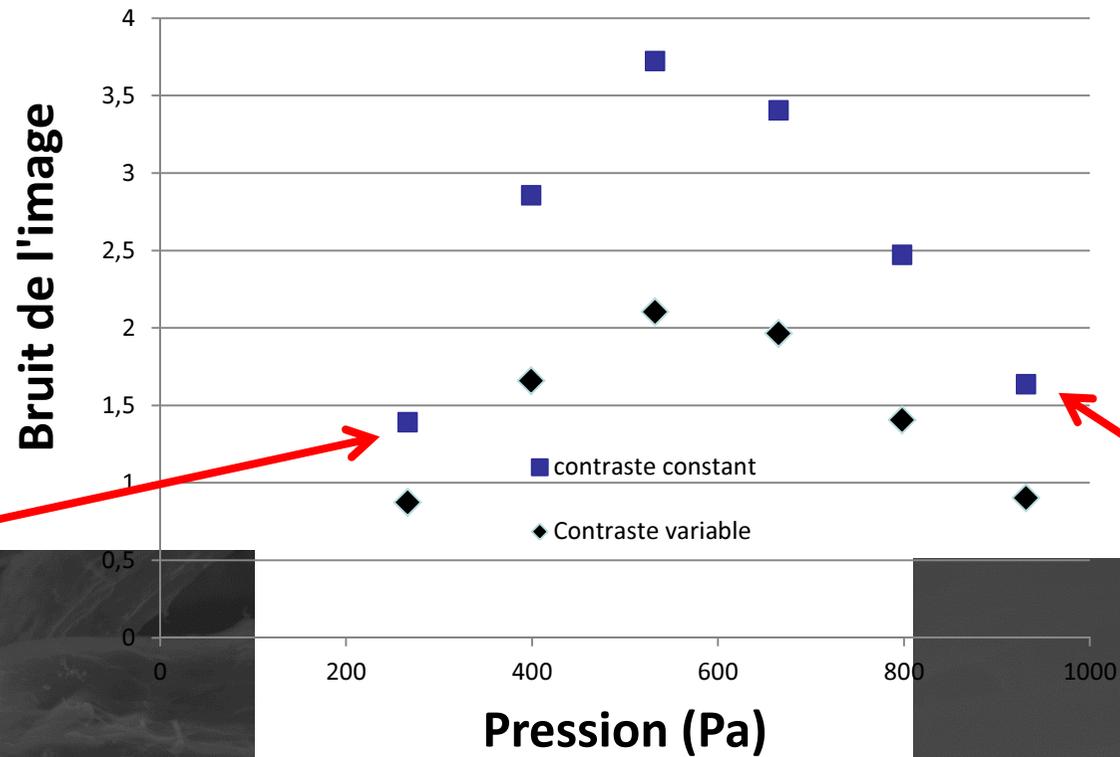
532 Pa

LGP²

1.3 – Pression de travail



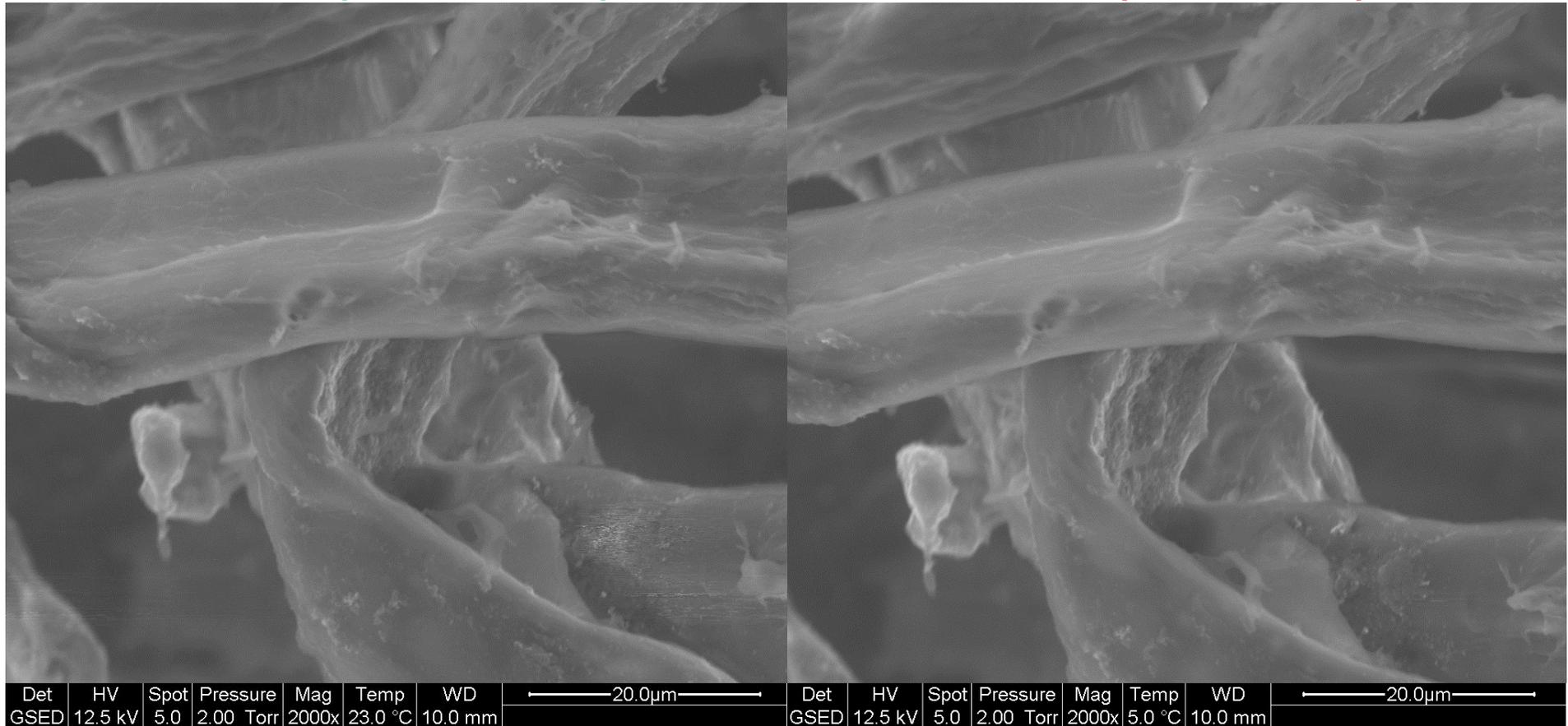
1.3 – Pression de travail



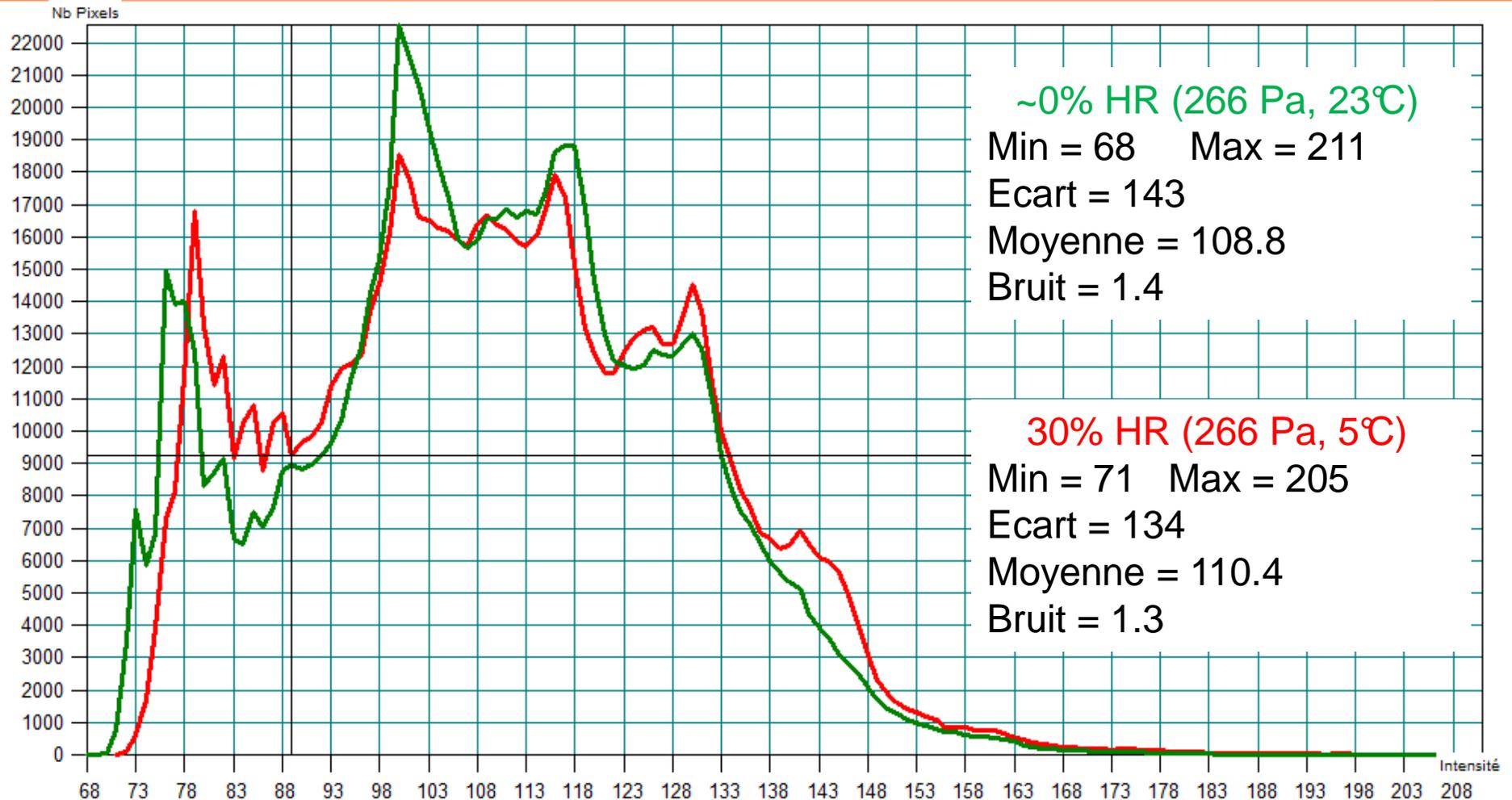
1.3 – Humidité relative de l'échantillon

0% HR (266 Pa, 23°C)

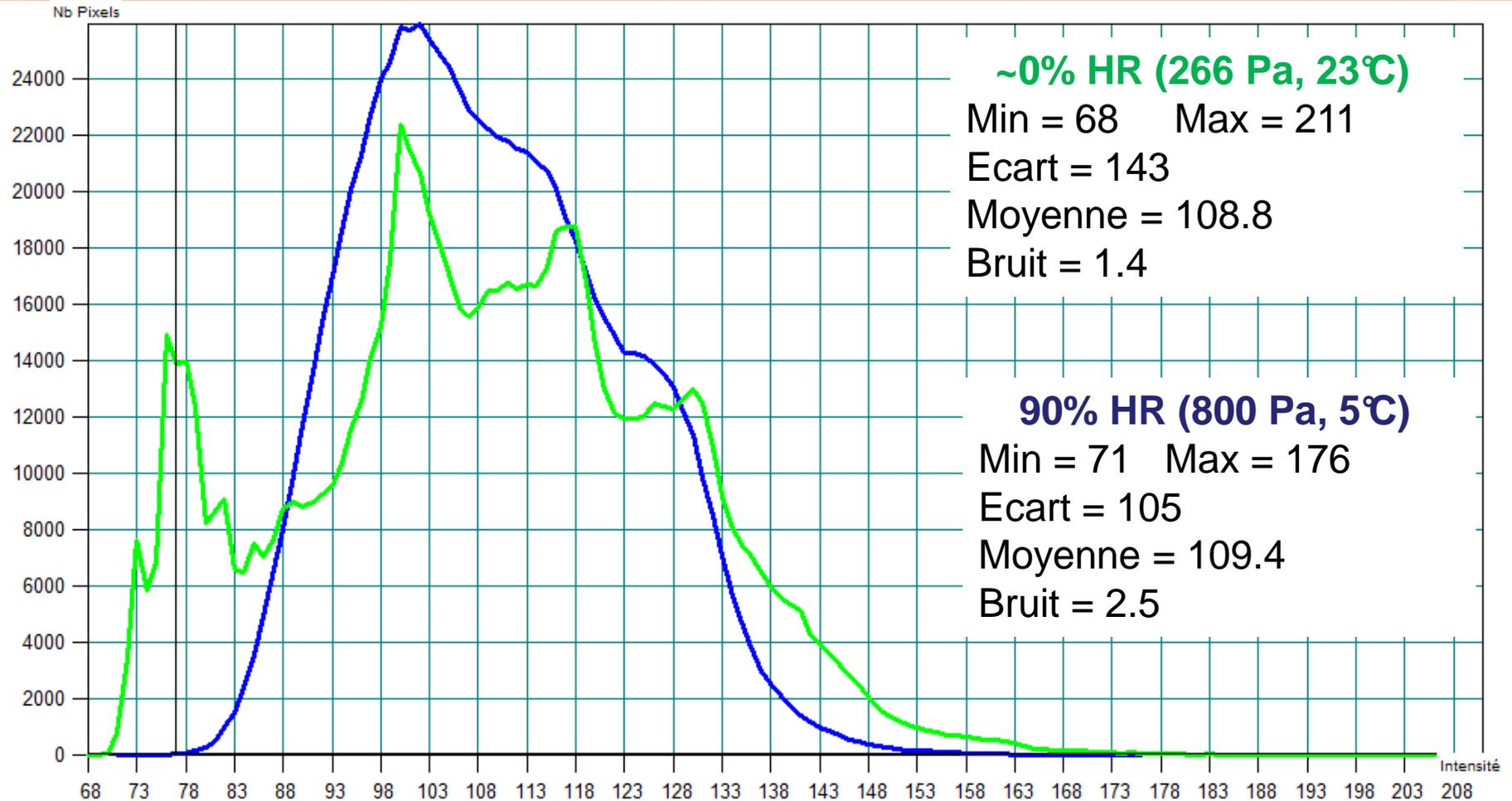
30% HR (266 Pa, 5°C)



1.3 – Humidité relative de l'échantillon

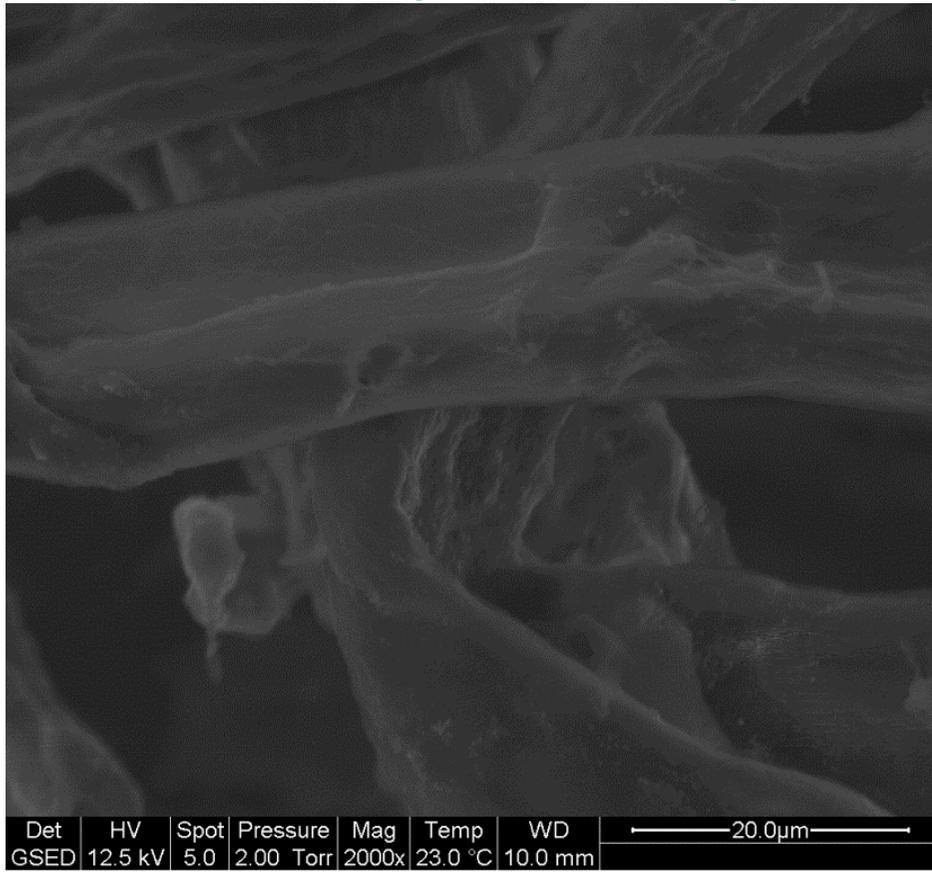


1.3 – Humidité relative de l'échantillon

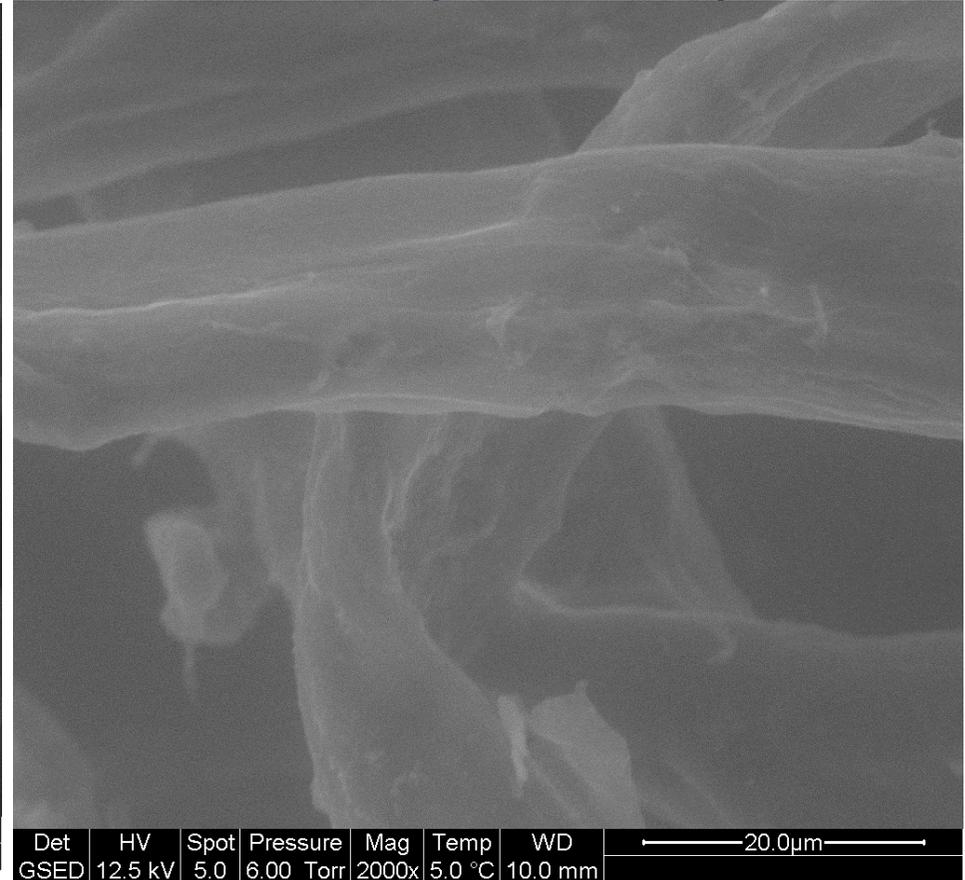


1.3 – Humidité relative de l'échantillon

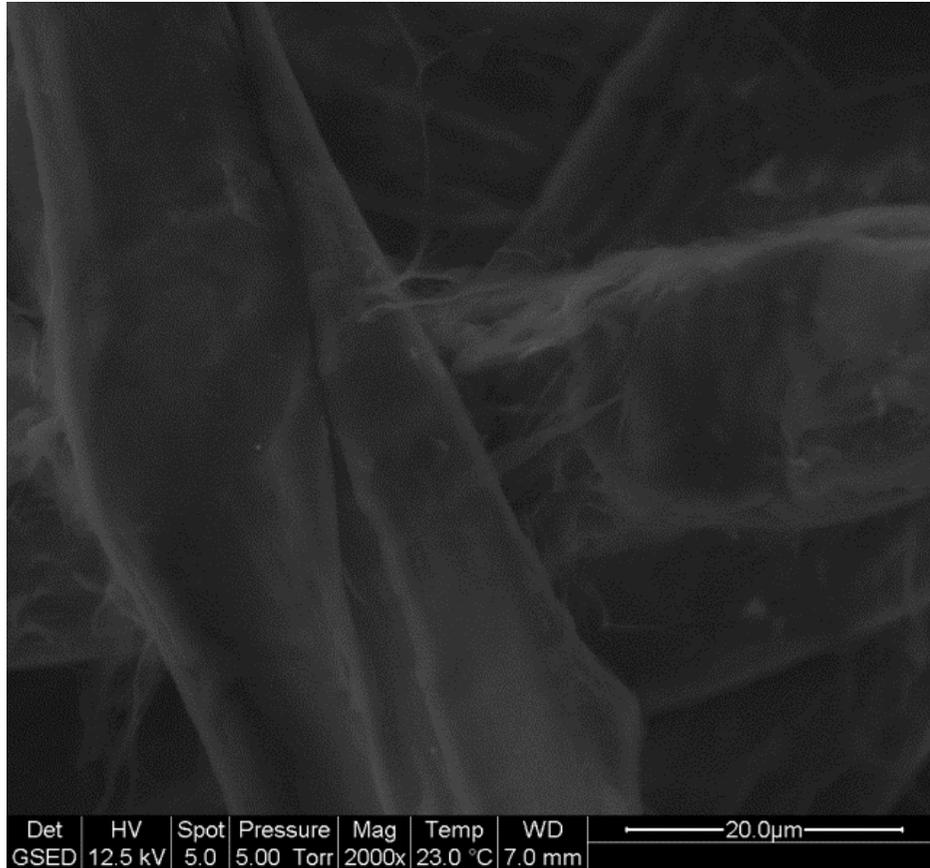
0% HR (266 Pa, 23°C)



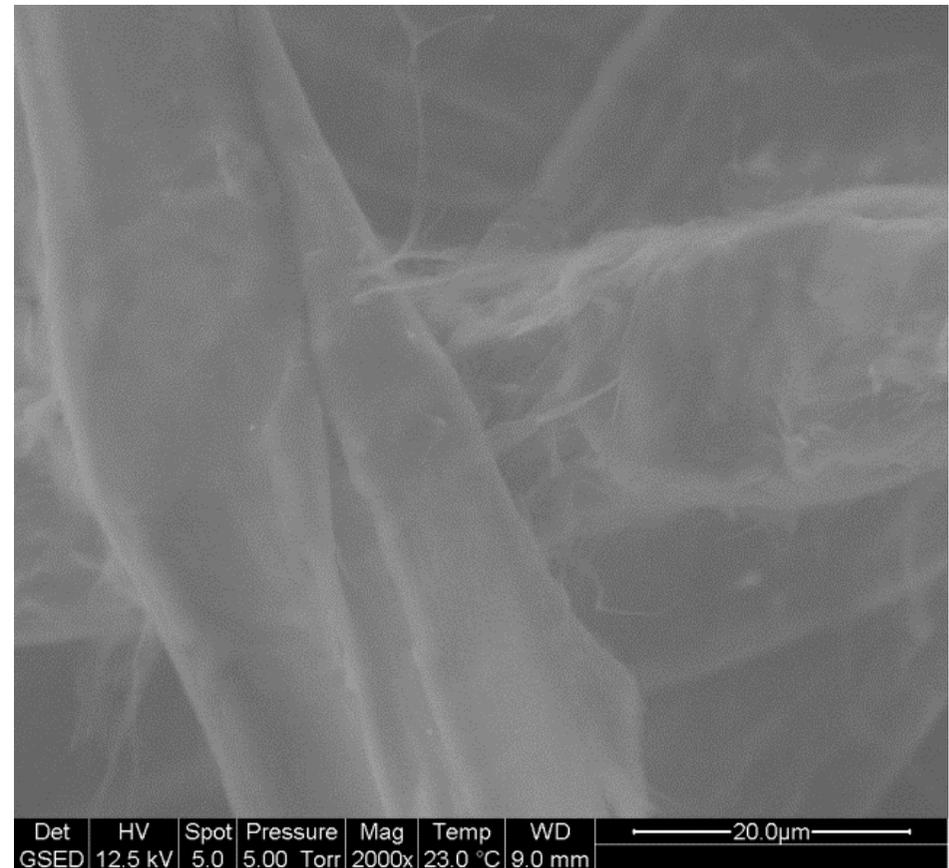
90% HR (800 Pa, 5°C)



1.3 –Distance de travail



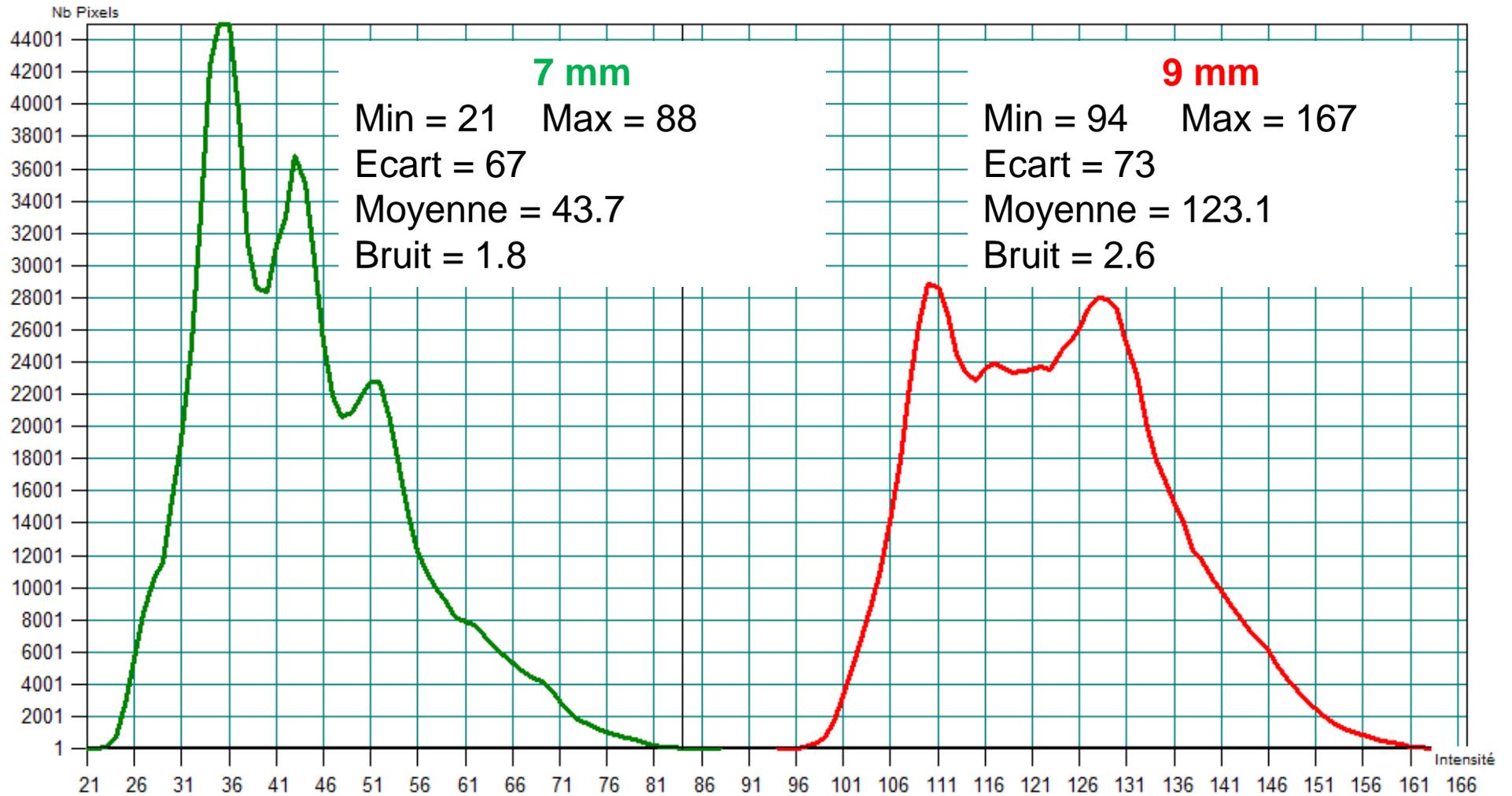
WD = 7 mm



WD = 9 mm



1.3 –Distance de travail



2 – Hydratation / séchage

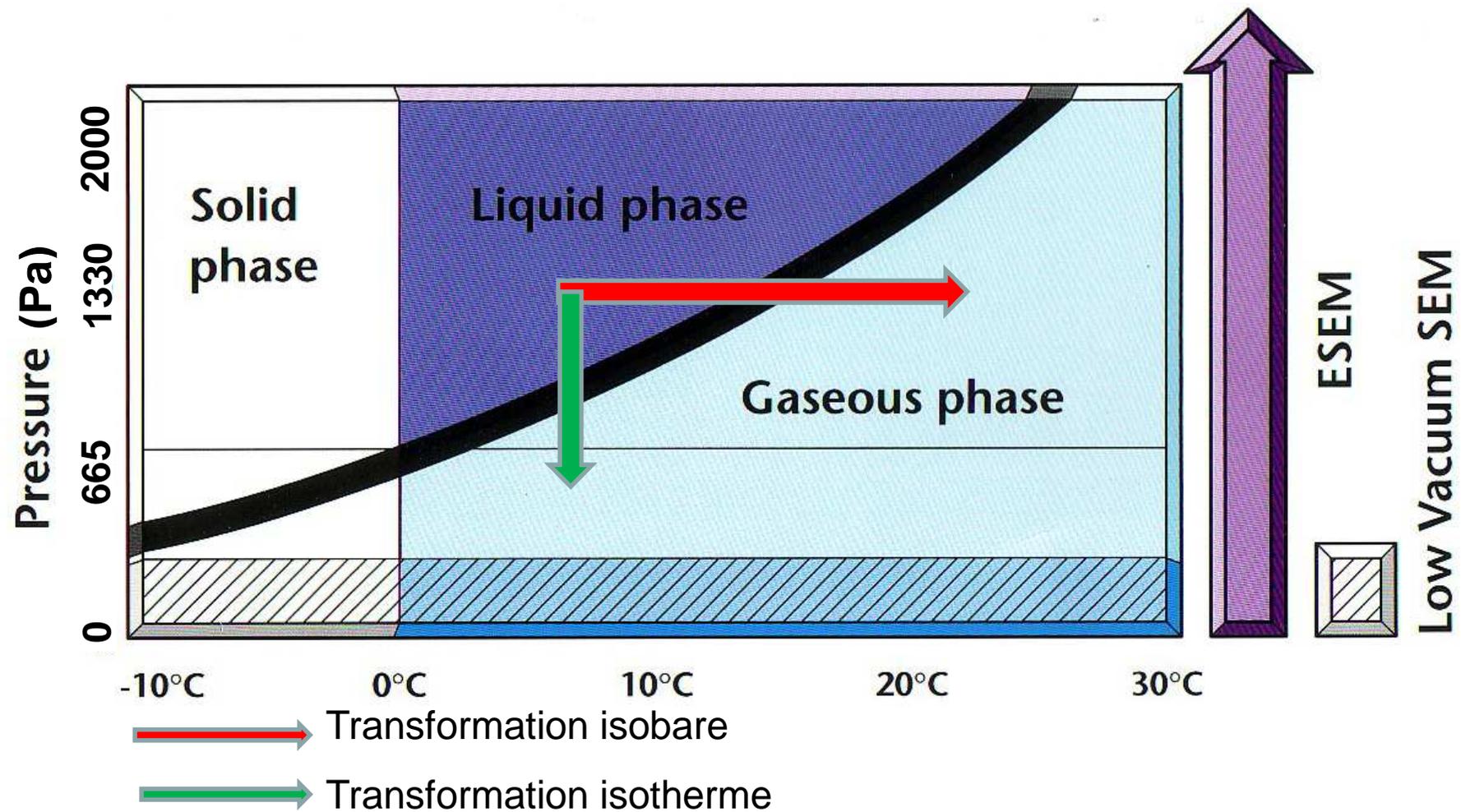
2.1 – Matériel / gestion des cycles

2.2 – Angle de contact

2.3 – Déformations engendrées lors d'un cycle



2.1 - Matériel



LGP²

2.1 - Impact sur l'image

Transformation isobare

variations d'humidité obtenues par des variations de température
=> faible variation du contraste et de la brillance
=> phénomène de dilatation thermique

Transformation isotherme

variations d'humidité obtenues par des variations de pression
=> changement rapide du contraste et de la brillance



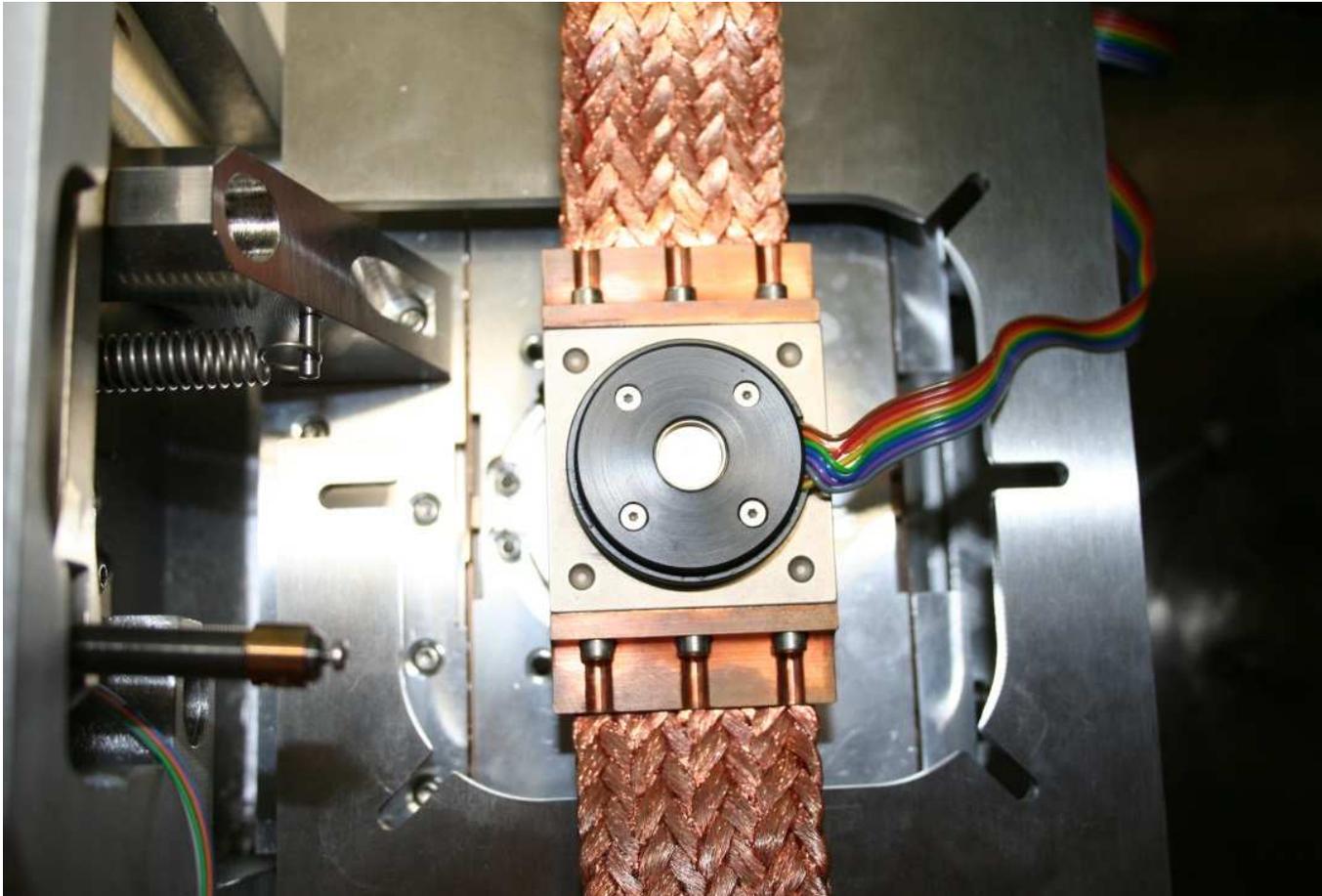
2.1 – La bible...pour l' expérimentation

ESEM Relative Humidity Isobar Chart Temperature (°C) vs. Vapor Pressure (Torr)

°C	% RELATIVE HUMIDITY																										
	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	27.5	25	22.5	20	17.5	15	12.5	10	7.5	5	2.5	0
	Vapor Pressure																										
0	4.6	4.3	4.1	3.9	3.6	3.4	3.2	3.0	2.7	2.5	2.3	2.0	1.8	1.6	1.4	1.3	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.3	0.2	0.1	0.0
1	4.9	4.7	4.4	4.2	3.9	3.7	3.4	3.2	2.9	2.7	2.4	2.2	2.0	1.7	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.2	0.1	0.0
2	5.3	5.0	4.7	4.5	4.2	4.0	3.7	3.4	3.2	2.9	2.6	2.4	2.1	1.8	1.6	1.4	1.3	1.2	1.1	0.9	0.8	0.7	0.5	0.4	0.3	0.1	0.0
3	5.7	5.4	5.1	4.8	4.5	4.2	4.0	3.7	3.4	3.1	2.8	2.5	2.3	2.0	1.7	1.6	1.4	1.3	1.1	1.0	0.8	0.7	0.6	0.4	0.3	0.1	0.0
4	6.1	5.8	5.5	5.2	4.9	4.6	4.3	3.9	3.6	3.3	3.0	2.7	2.4	2.1	1.8	1.7	1.5	1.4	1.2	1.1	0.9	0.8	0.6	0.5	0.3	0.2	0.0
5	6.5	6.2	5.9	5.5	5.2	4.9	4.6	4.2	3.9	3.6	3.3	2.9	2.6	2.3	2.0	1.8	1.6	1.5	1.3	1.1	1.0	0.8	0.7	0.5	0.3	0.2	0.0
6	7.0	6.6	6.3	5.9	5.6	5.2	4.9	4.5	4.2	3.8	3.5	3.1	2.8	2.4	2.1	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.2	0.0
7	7.5	7.1	6.7	6.4	6.0	5.6	5.2	4.9	4.5	4.1	3.7	3.4	3.0	2.6	2.2	2.1	1.9	1.7	1.5	1.3	1.1	0.9	0.7	0.6	0.4	0.2	0.0
8	8.0	7.6	7.2	6.8	6.4	6.0	5.6	5.2	4.8	4.4	4.0	3.6	3.2	2.8	2.4	2.2	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0
9	8.6	8.2	7.7	7.3	6.9	6.4	6.0	5.6	5.2	4.7	4.3	3.9	3.4	3.0	2.6	2.4	2.1	1.9	1.7	1.5	1.3	1.1	0.9	0.6	0.4	0.2	0.0
10	9.2	8.7	8.3	7.8	7.3	6.9	6.4	6.0	5.5	5.1	4.6	4.1	3.7	3.2	2.8	2.5	2.3	2.1	1.8	1.6	1.4	1.1	0.9	0.7	0.5	0.2	0.0
11	9.8	9.3	8.8	8.3	7.9	7.4	6.9	6.4	5.9	5.4	4.9	4.4	3.9	3.4	2.9	2.7	2.5	2.2	2.0	1.7	1.5	1.2	1.0	0.7	0.5	0.2	0.0
12	10.5	10.0	9.4	8.9	8.4	7.9	7.3	6.8	6.3	5.8	5.2	4.7	4.2	3.7	3.1	2.9	2.7	2.4	2.1	1.8	1.6	1.3	1.0	0.8	0.5	0.3	0.0
13	11.2	10.6	10.1	9.5	9.0	8.4	7.8	7.3	6.7	6.2	5.6	5.0	4.5	3.9	3.4	3.1	2.8	2.5	2.2	2.0	1.7	1.4	1.1	0.8	0.6	0.3	0.0
14	12.0	11.4	10.8	10.2	9.6	9.0	8.4	7.8	7.2	6.6	6.0	5.4	4.8	4.2	3.6	3.3	3.0	2.7	2.4	2.1	1.8	1.5	1.2	0.9	0.6	0.3	0.0
15	12.8	12.1	11.5	10.8	10.2	9.6	8.9	8.3	7.7	7.0	6.4	5.7	5.1	4.5	3.8	3.5	3.2	2.9	2.6	2.2	1.9	1.6	1.3	1.0	0.6	0.3	0.0
16	13.6	12.9	12.2	11.6	10.9	10.2	9.5	8.8	8.2	7.5	6.8	6.1	5.4	4.8	4.1	3.7	3.4	3.1	2.7	2.4	2.0	1.7	1.4	1.0	0.7	0.3	0.0
17	14.5	13.8	13.1	12.3	11.6	10.9	10.2	9.4	8.7	8.0	7.3	6.5	5.8	5.1	4.4	4.0	3.6	3.3	2.9	2.5	2.2	1.8	1.5	1.1	0.7	0.4	0.0
18	15.4	14.7	13.9	13.1	12.4	11.6	10.8	10.0	9.3	8.5	7.7	7.0	6.2	5.4	4.6	4.2	3.9	3.5	3.1	2.7	2.3	1.9	1.5	1.2	0.8	0.4	0.0
19	16.4	15.6	14.8	14.0	13.2	12.3	11.5	10.7	9.9	9.0	8.2	7.4	6.6	5.8	4.9	4.5	4.1	3.7	3.3	2.9	2.5	2.1	1.6	1.2	0.8	0.4	0.0
20	17.5	16.6	15.8	14.9	14.0	13.1	12.3	11.4	10.5	9.6	8.8	7.9	7.0	6.1	5.3	4.8	4.4	3.9	3.5	3.1	2.6	2.2	1.8	1.3	0.9	0.4	0.0
21	18.6	17.7	16.8	15.8	14.9	14.0	13.0	12.1	11.2	10.2	9.3	8.4	7.4	6.5	5.6	5.1	4.7	4.2	3.7	3.3	2.8	2.3	1.9	1.4	0.9	0.5	0.0
22	19.8	18.8	17.8	16.8	15.8	14.8	13.9	12.9	11.9	10.9	9.9	8.9	7.9	6.9	5.9	5.4	4.9	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0.0
23	21.0	20.0	18.9	17.9	16.8	15.8	14.7	13.7	12.6	11.6	10.5	9.5	8.4	7.4	6.3	5.8	5.3	4.7	4.2	3.7	3.2	2.6	2.1	1.6	1.1	0.5	0.0



2.1 - Platine Peltier

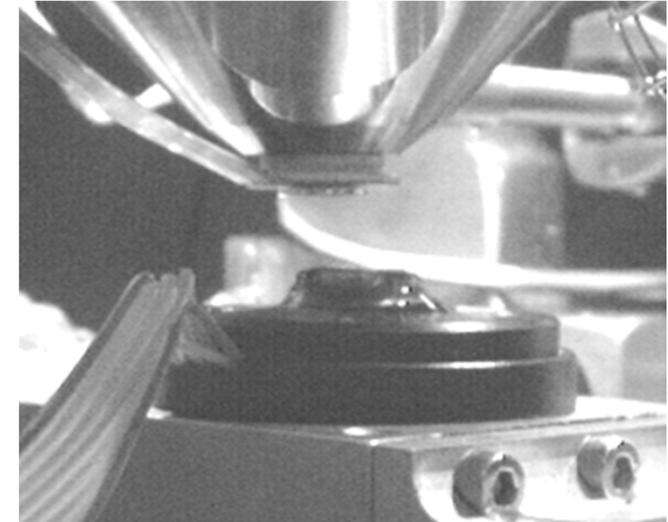
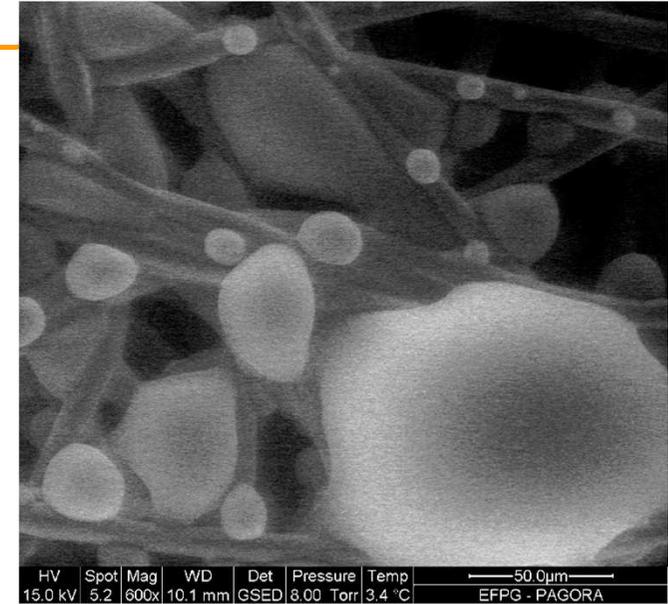


$T_{\text{mini}} - T_{\text{maxi}} : - 5 \text{ to } 55 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\Delta T = 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ Tresse de cuivre

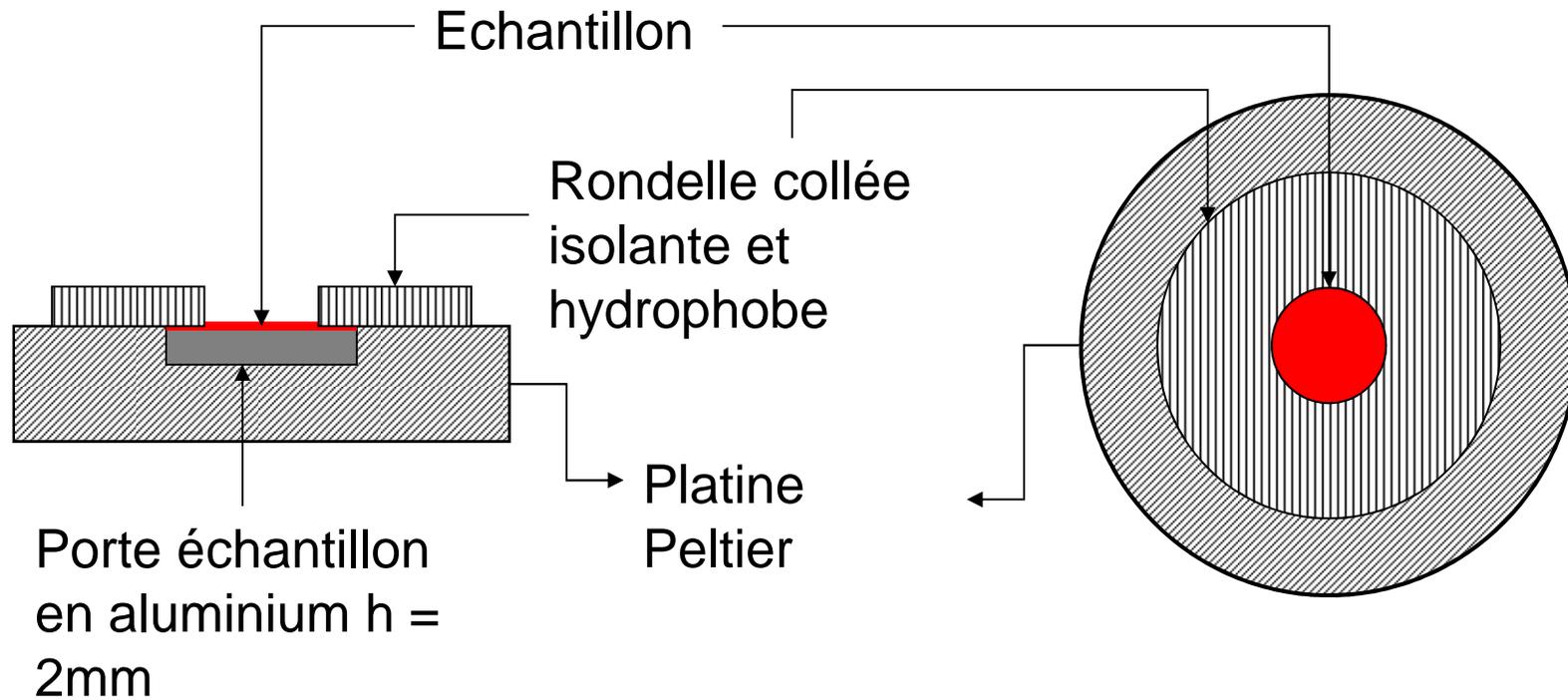
LGP²

2.2 Angle de contact: artéfacts

- Réhydratation non uniforme
 - Pas de réhydratation observée au centre de l'échantillon
 - Gouttelettes sur les bords
- Matériel
 - Perte de contrôle de la platine Peltier
 - Impossibilité d'obtenir une température inférieure à 5°C car formation d'un ménisque



2.2 Angle de contact: remède



2.2 Angle de contact: protocole

1. Introduction de l'échantillon sec

2. Hydratation rapide : $T = 3^{\circ}\text{C}$, $P = 800 \text{ Pa}$

Hydratation lente : $T = 6^{\circ}\text{C}$, $P = 800 \text{ Pa}$

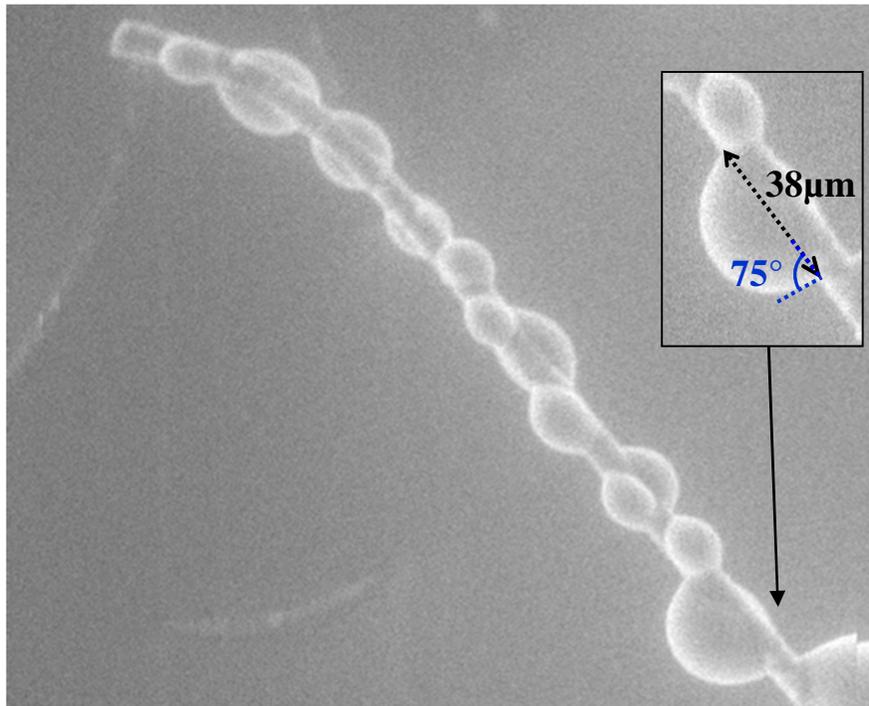
Phénomène de flaque à éviter car percolation de l'eau à travers le matériau

4. Séchage lent : $T = 8^{\circ}\text{C}$, $P = 1064 \text{ Pa}$:

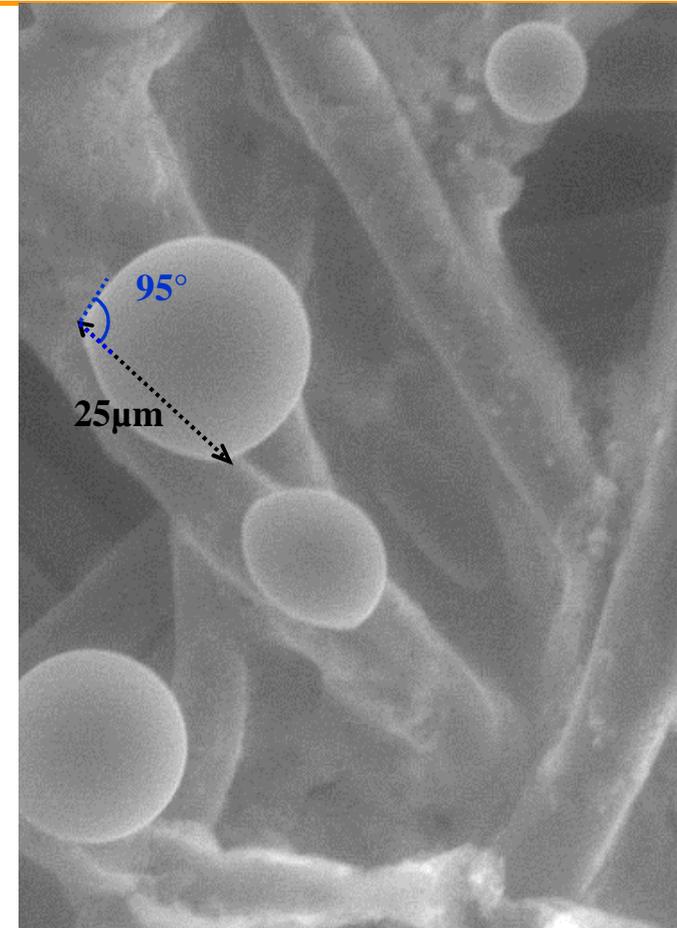


2.2 Angle de contact: résultat

Largeur des fibres $\sim 12\mu\text{m}$



Fibre de carbone sans téflon



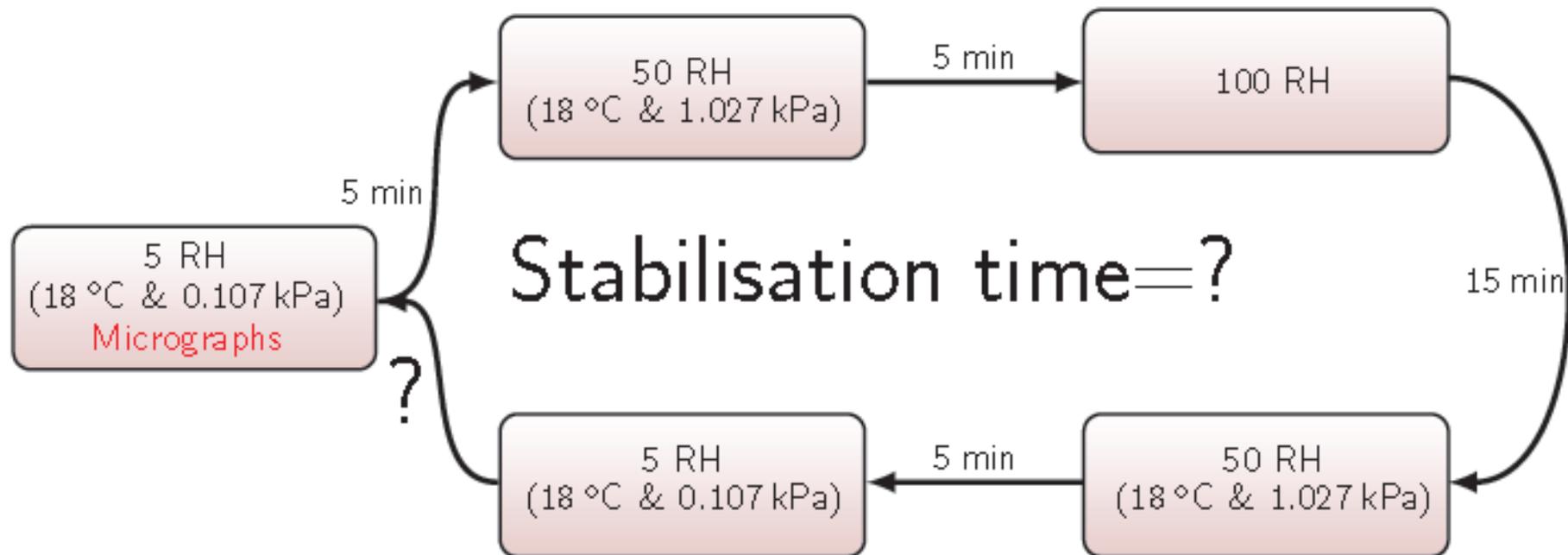
Fibre de carbone avec téflon

Brugnara, Microscopy and analysis 21(3):17-19(EU), 2007



2.3 – Stabilisation des matériaux

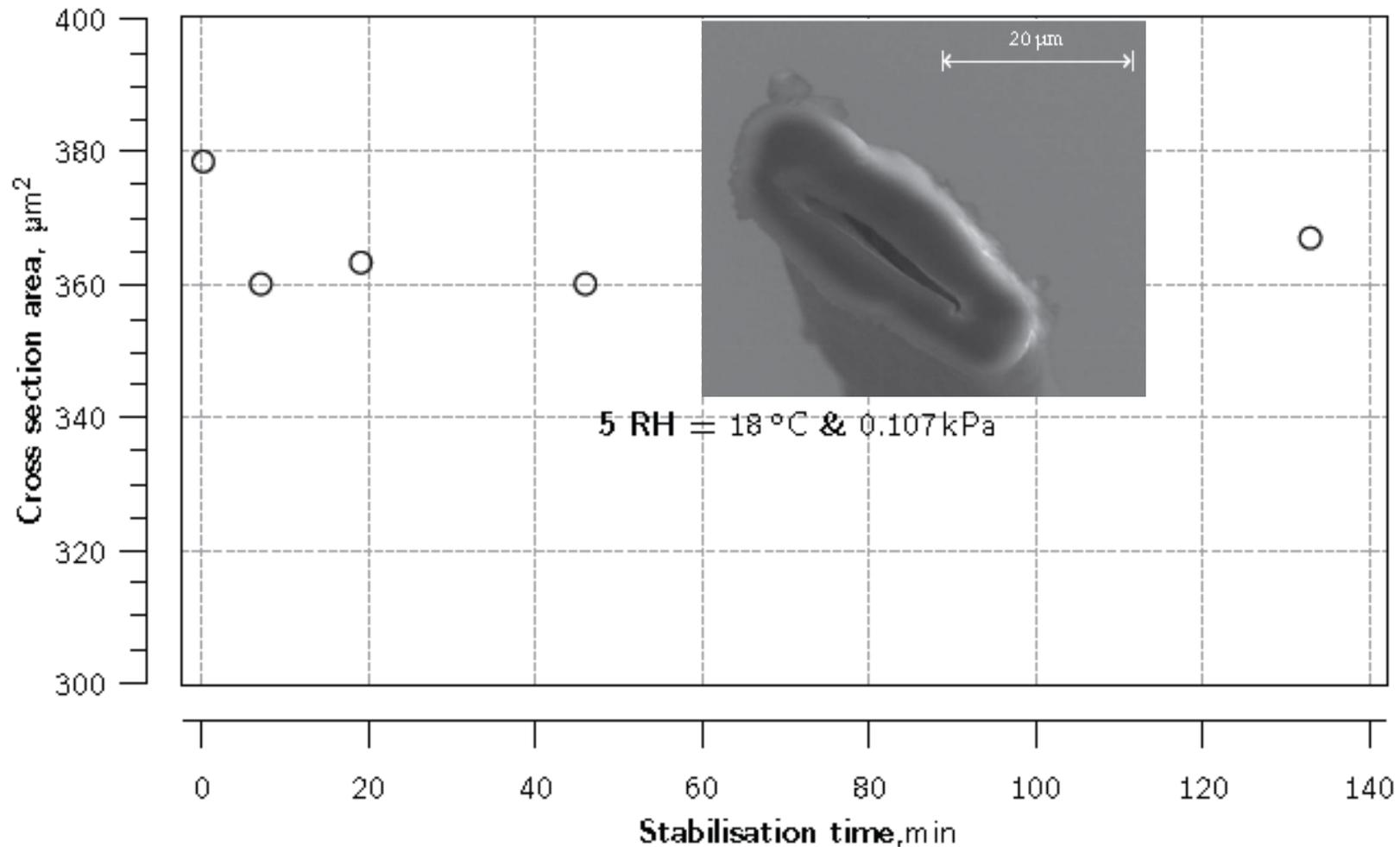
Influence des cycles hydratation/séchage sur la largeur des fibres



Ali I., PhD thesis, 2012



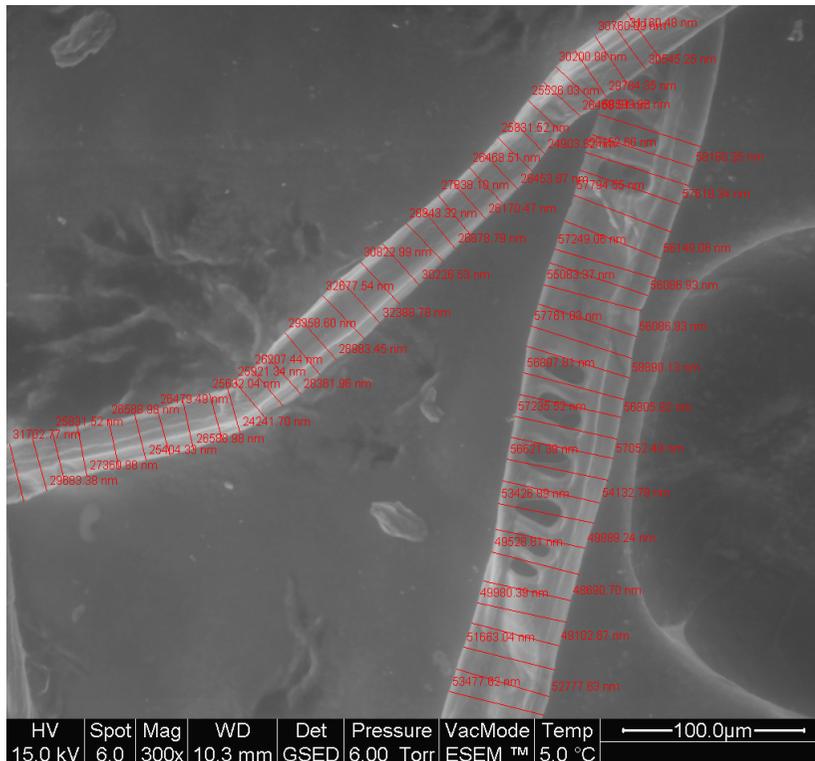
2.3 – Stabilisation des matériaux



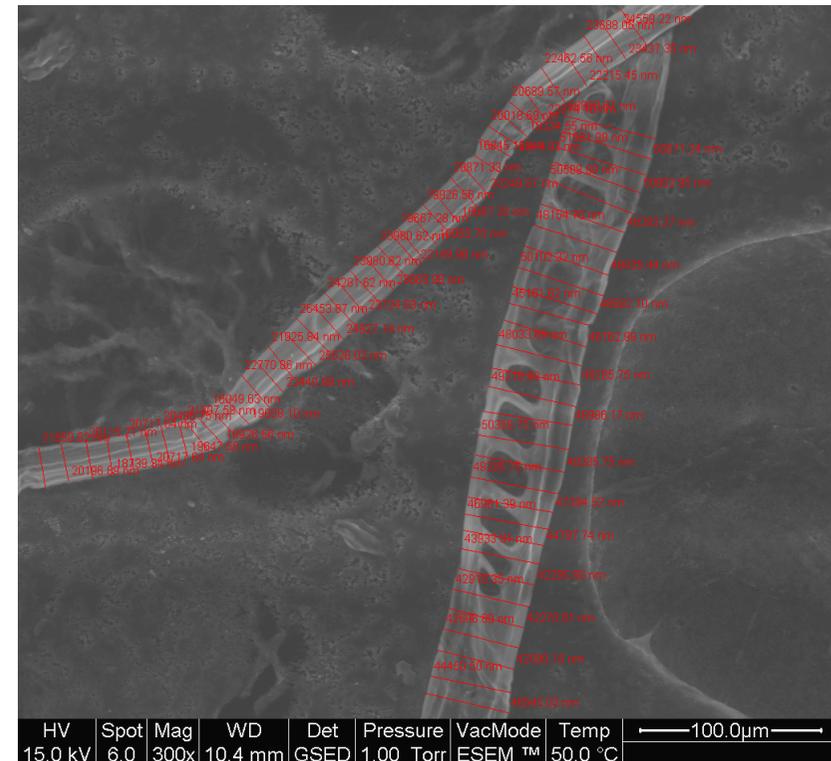
LGP²

2.3 – Variations dimensionnelles

Wet



Dry

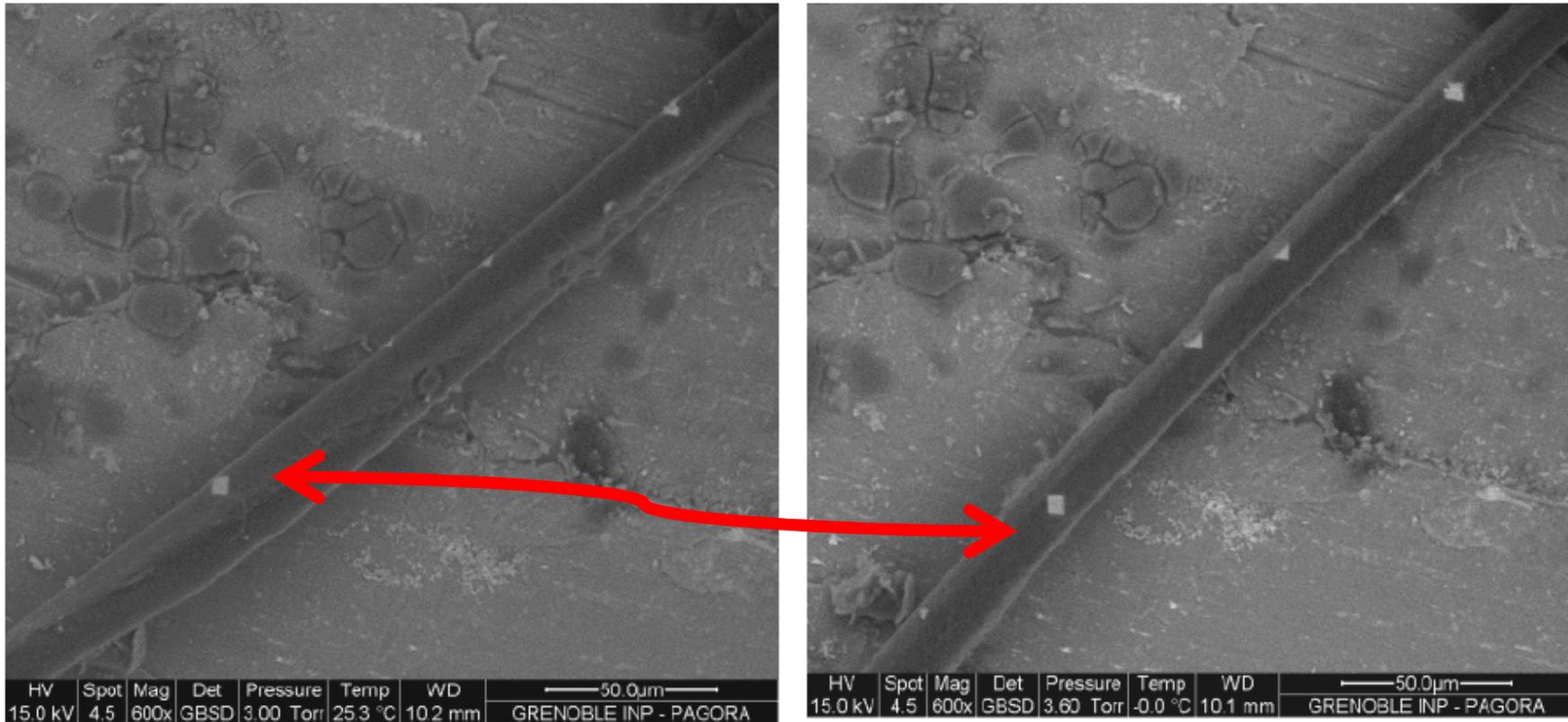


$$C_R = (W_W - W_D) / W_D$$

=> méthode de discrimination des pâtes

LGP²

2.3 – Variations dimensionnelles



10% HR

80% HR

=> Amélioration de la méthode en cours :

topographie 3D

LGP₂

3 – Essais d'injection

3.1 – Fonctionnement de l'injecteur

3.2 – Applications

- réactions chimiques
- dépôt d'encre



3.1 – Fonctionnement de l'injecteur

- **Micro-manipulateur**

3 axes

- **Micro-injecteur**

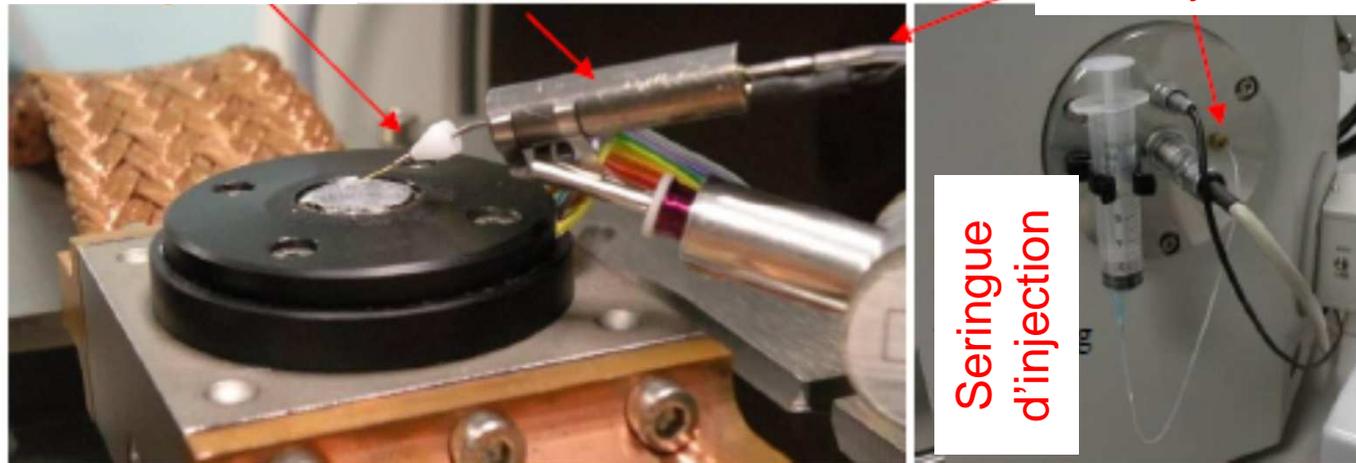
Volume d'injection variable



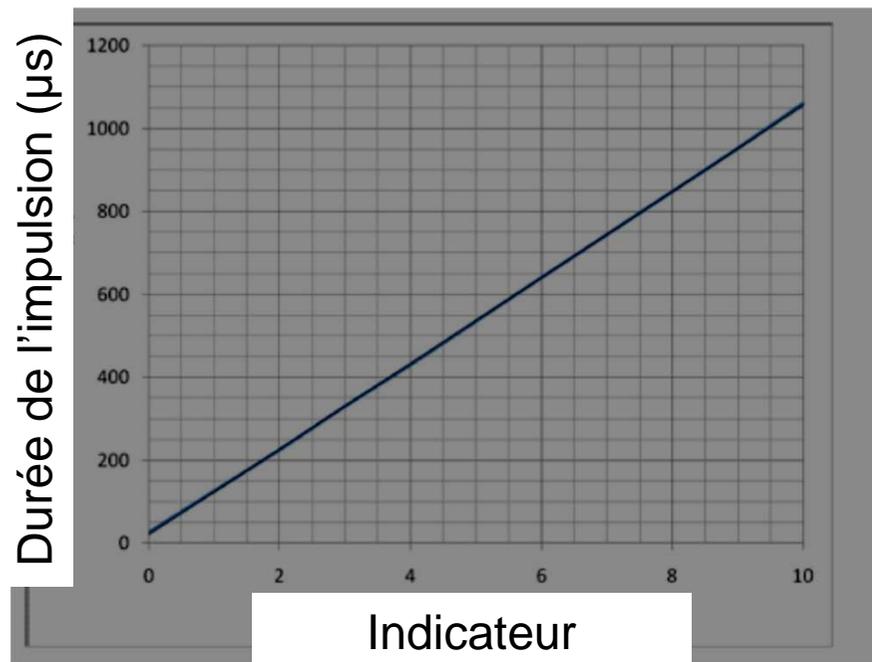
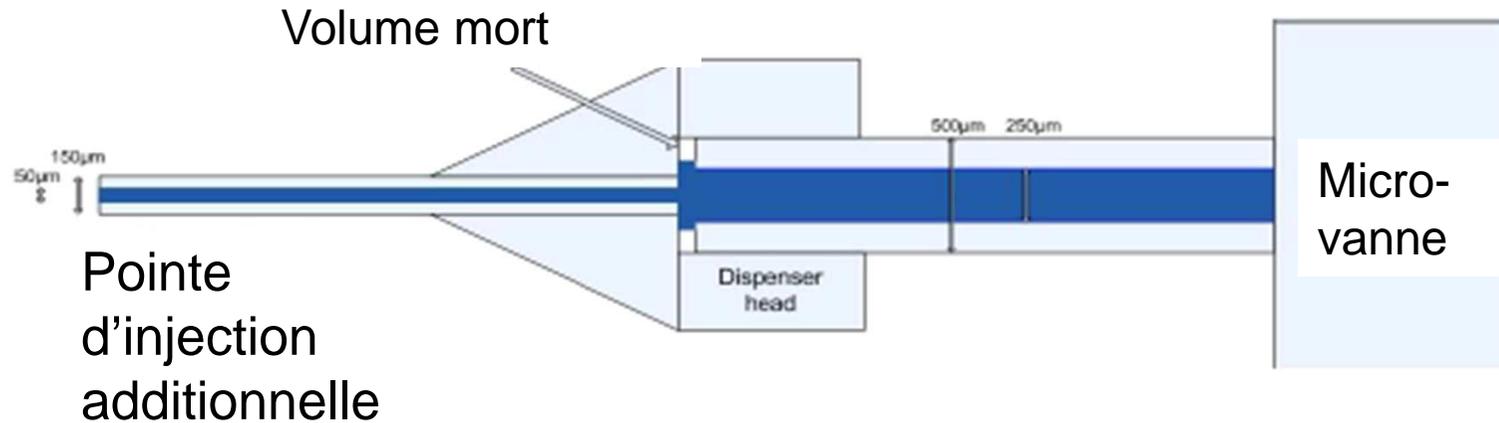
Tête d'injection

Micro-vanne

Tuyau



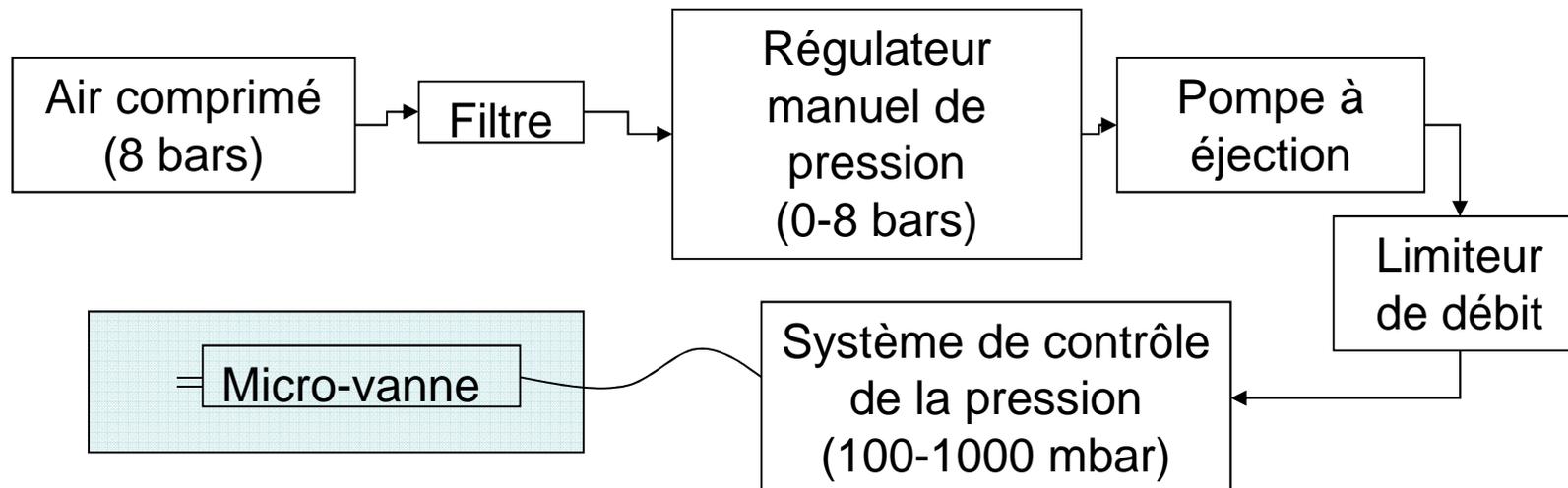
3.1 – Fonctionnement de l'injecteur



=> Mauvaise reproduction du volume des gouttes

LGP₂

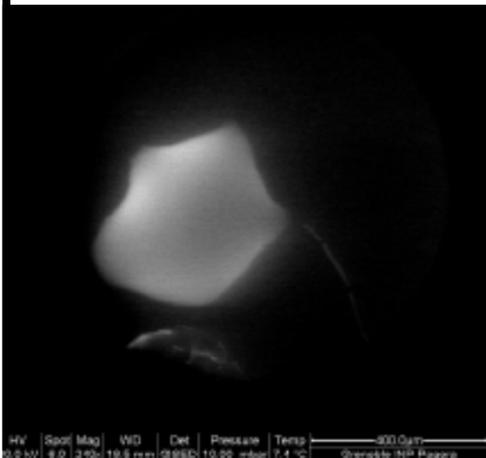
3.1 – Fonctionnement de l'injecteur



=> Amélioration de la reproductibilité

3.1 – Fonctionnement de l'injecteur

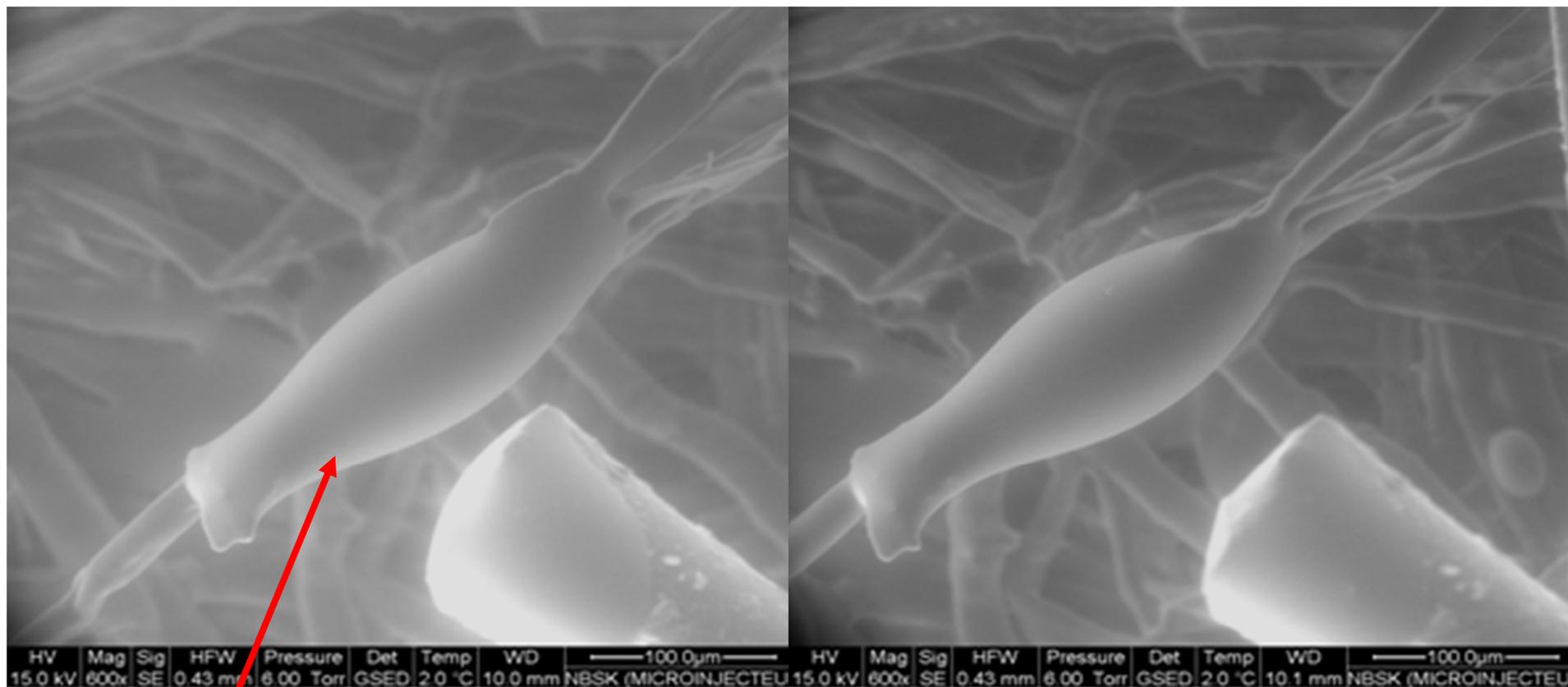
		Graduation du potentiomètre		
		2	3	4
Différentiel de pression (Pa)	1000	205238	264636	404079
	σ (%)	15,9	14,9	16,2
	400	149220	178881	225537
	σ (%)	34	30,7	37,6
	200	95969	68488	140457
	σ (%)	40,6	67,6	10,7



=> Amélioration de la reproductibilité



3.2 – Blanchiment in-situ



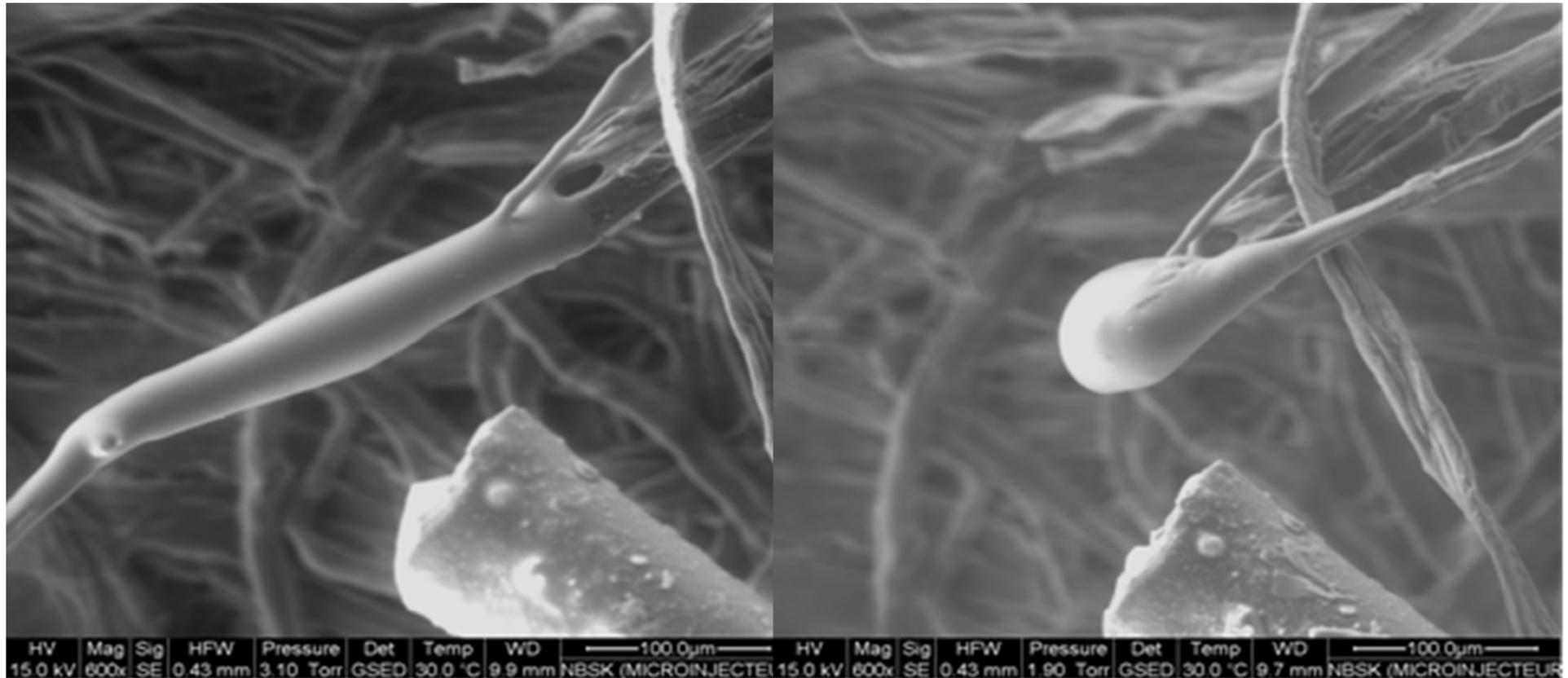
KMnO_4 + acide
sulfurique

Evolution de la réaction sur la fibre
hydratée

LGP²

Collaboration avec M. Trentin (FEI)

3.2 – Blanchiment in-situ



Evolution lors du séchage



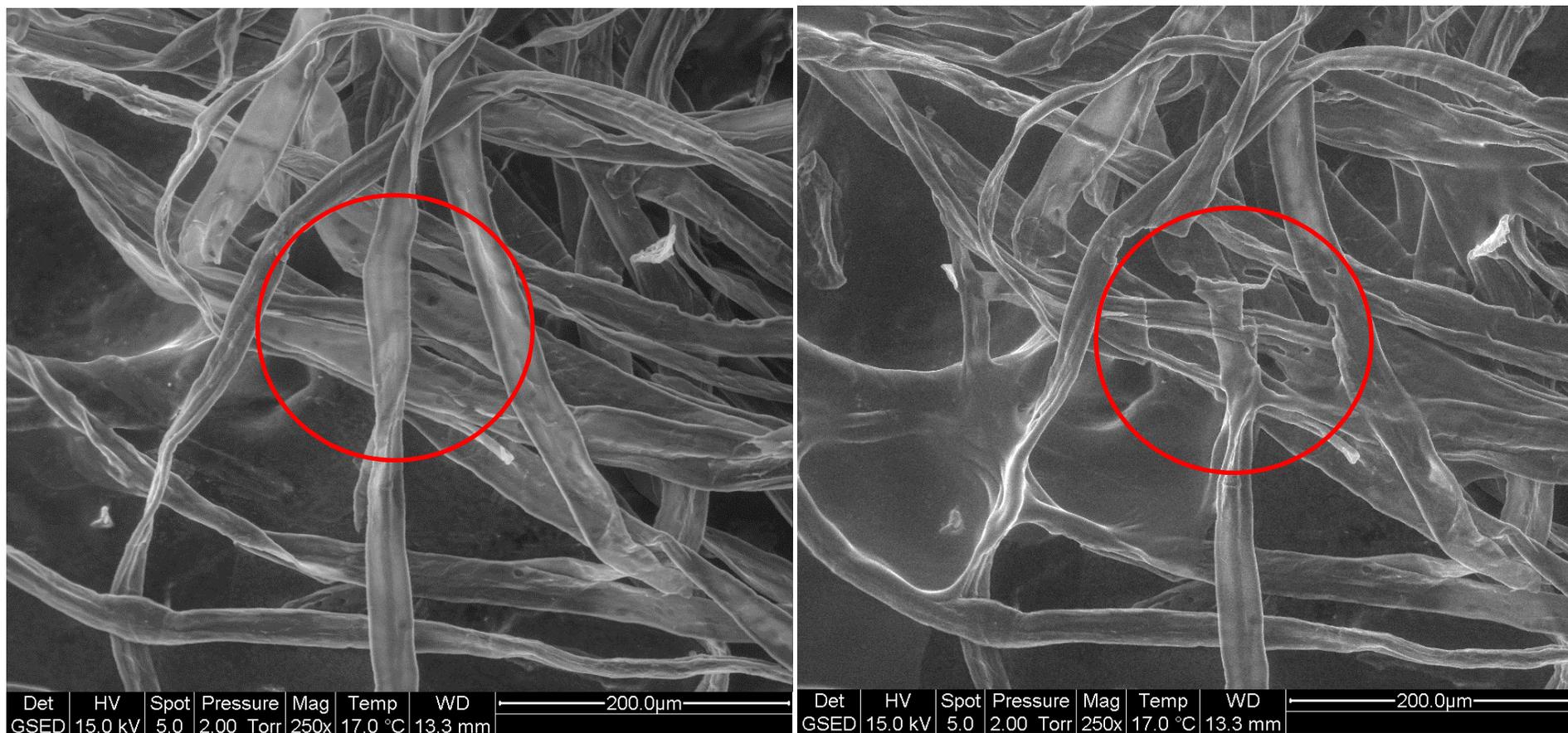
=> Visualisation d'un coude suite à une action chimique non symétrique



Collaboration avec M. Trentin
(FEI)

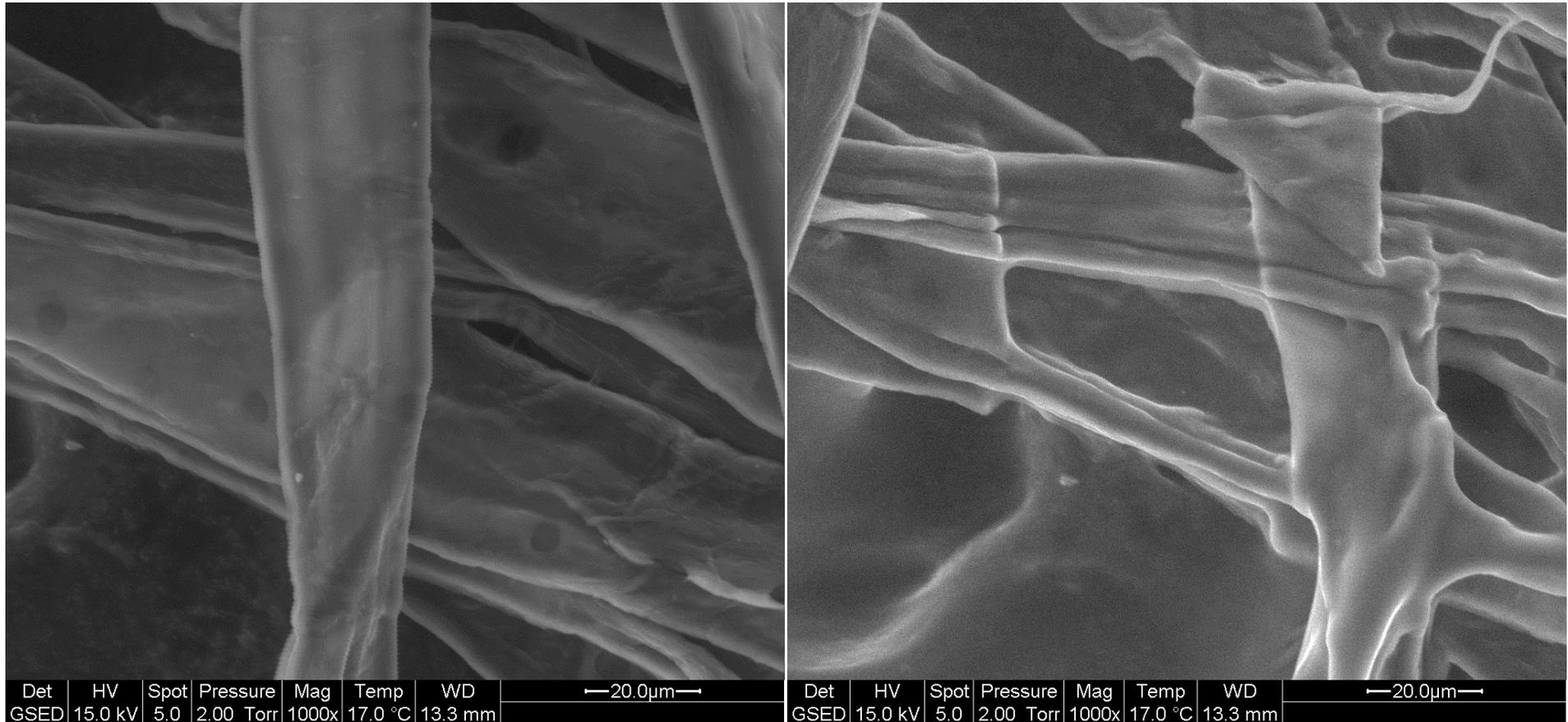
3.2 – Gonflement des fibres

cupriéthylène diamine

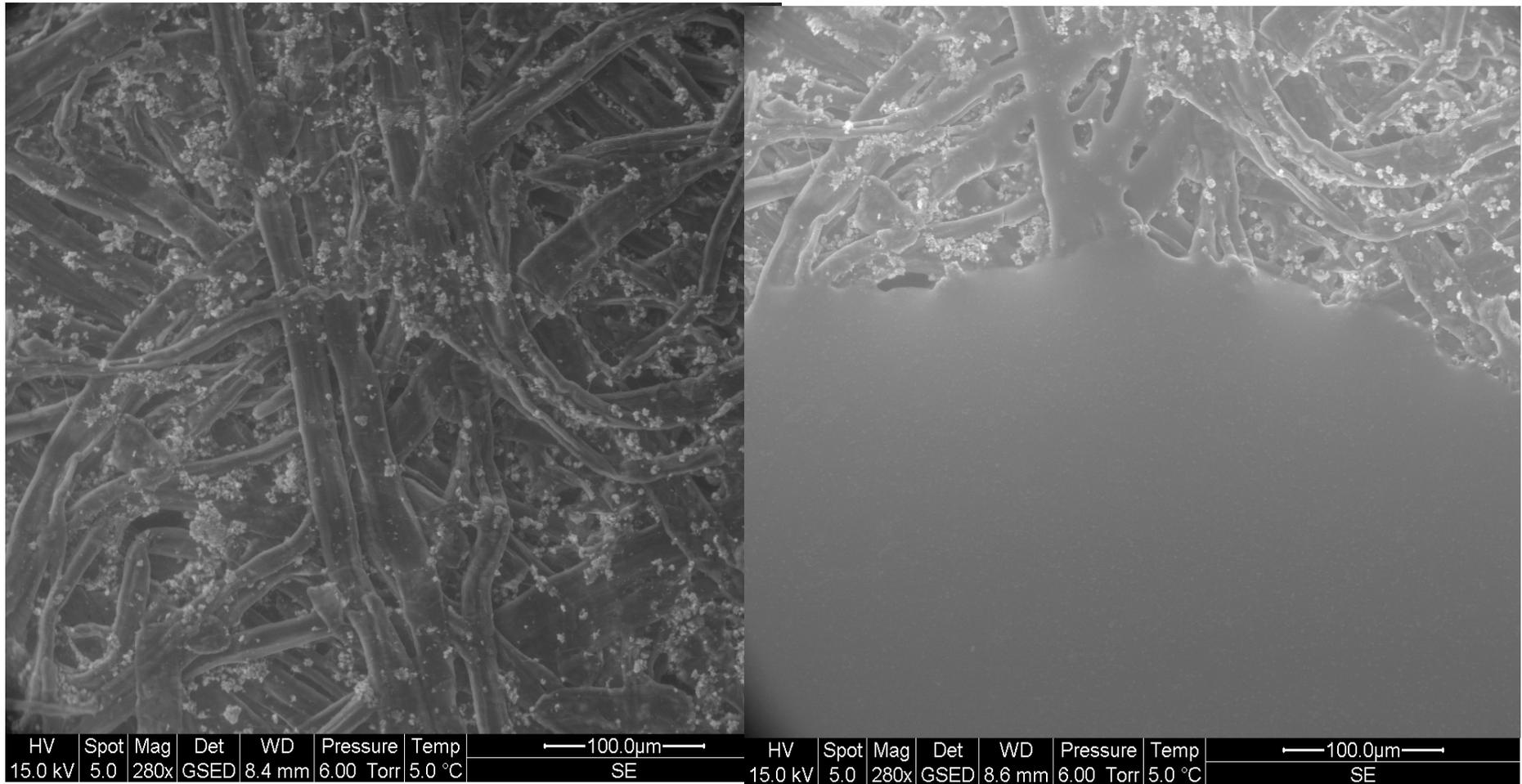


LGP²

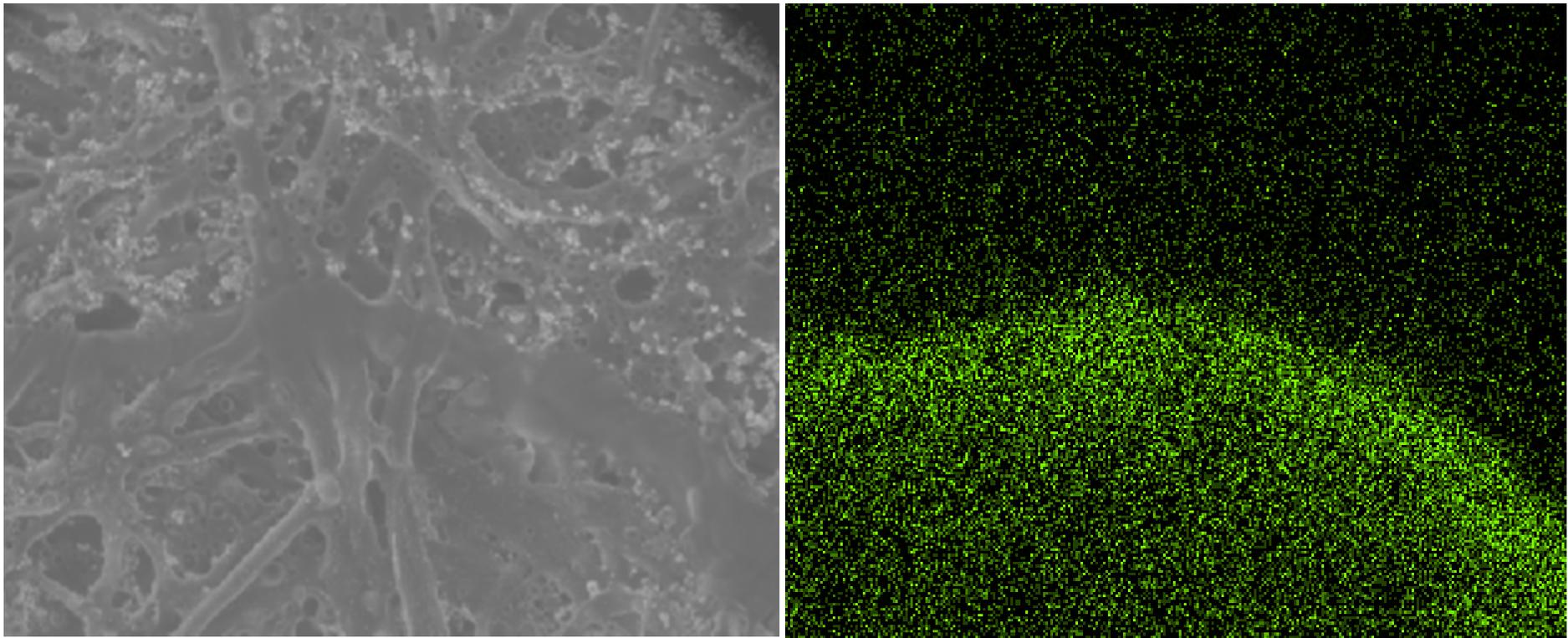
3.2 – Gonflement des fibres



3.2 – Dépôt d'encre in-situ



3.2 – Dépôt d'encre in-situ



- ↳ Vitesse d'absorption et/ou d'étalement de l'encre
- ↳ Migration de l'élément soufre

LGP²

3.2 – La vidéo en direct

A prendre en compte :

- qualité de l'image / vitesse de balayage du MEB / vitesse de prise d'image / vitesse du phénomène à observer
- Concentration locale des réactifs chimiques
≠ des concentrations utilisées dans les réacteurs)

La compilation des problèmes



Conclusion

Les expérimentations en ESEM sont délicates.

=> il faut réfléchir avant d'agir !

Le choix des conditions opératoires est crucial.

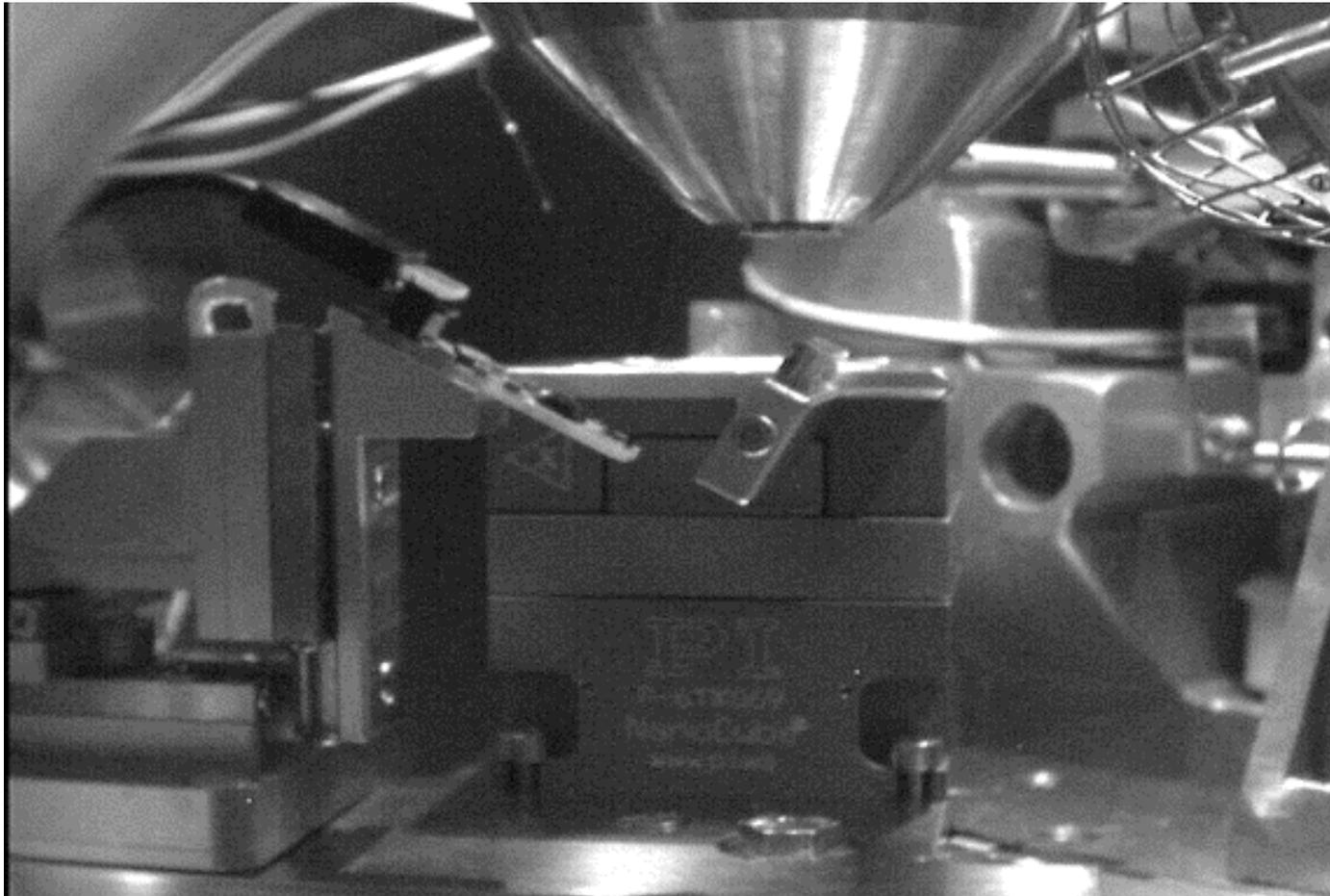
- qualité image/ cinétique des phénomènes
- adaptations des concentrations à utiliser

Développement de protocole pour chaque type de manipulation et de matériaux



Perspectives

Déformations mécaniques = visualisation + quantification



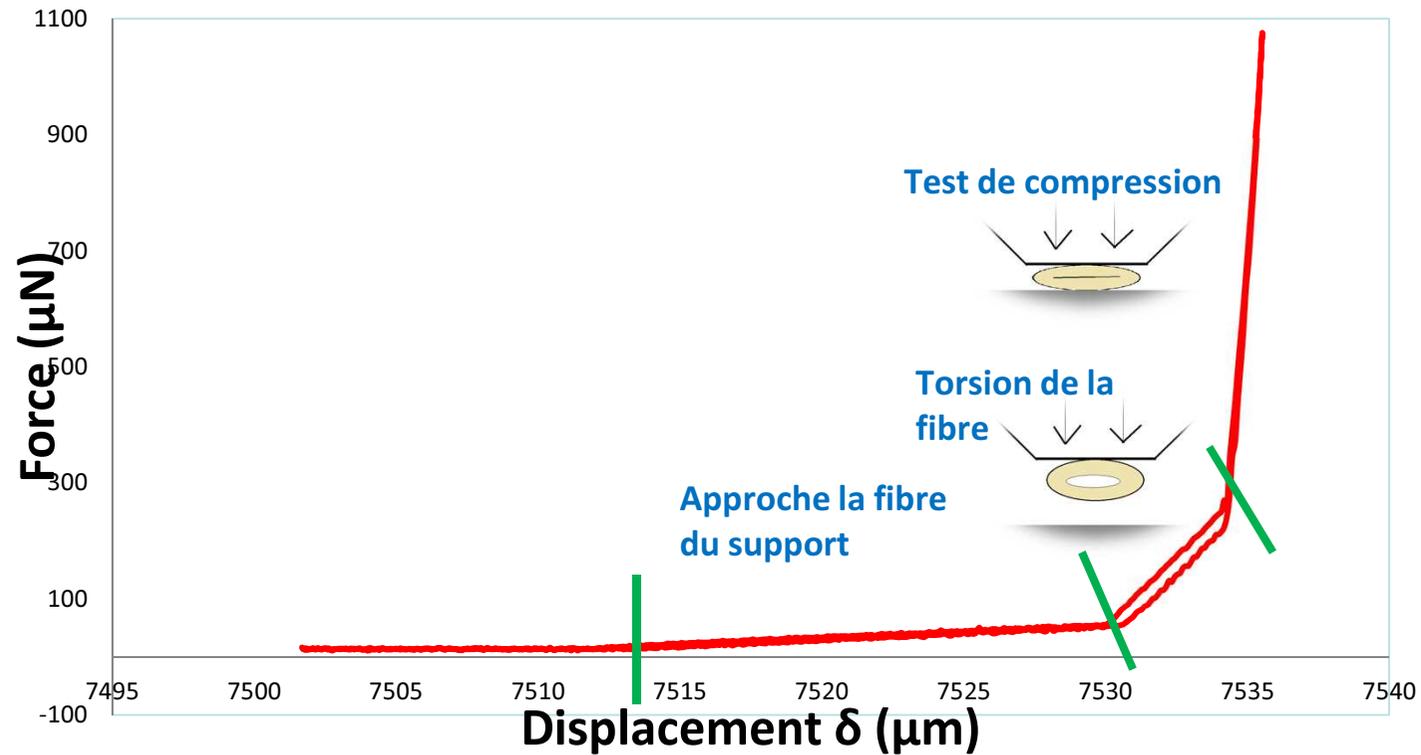
LGP²

Perspectives

Déformations mécaniques = visualisation + quantification



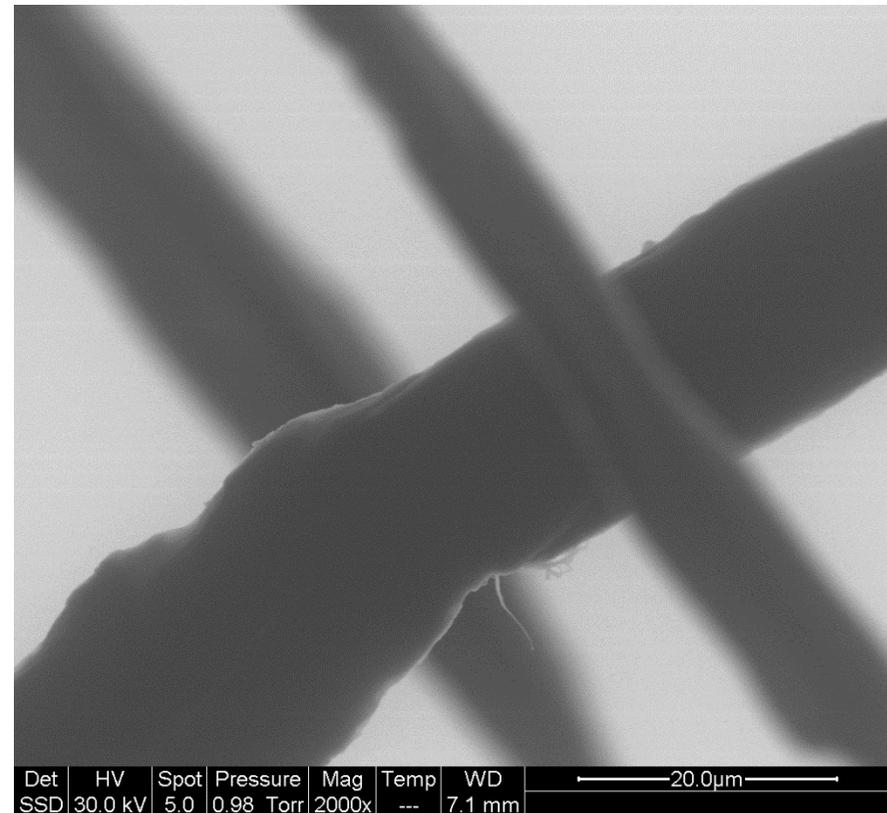
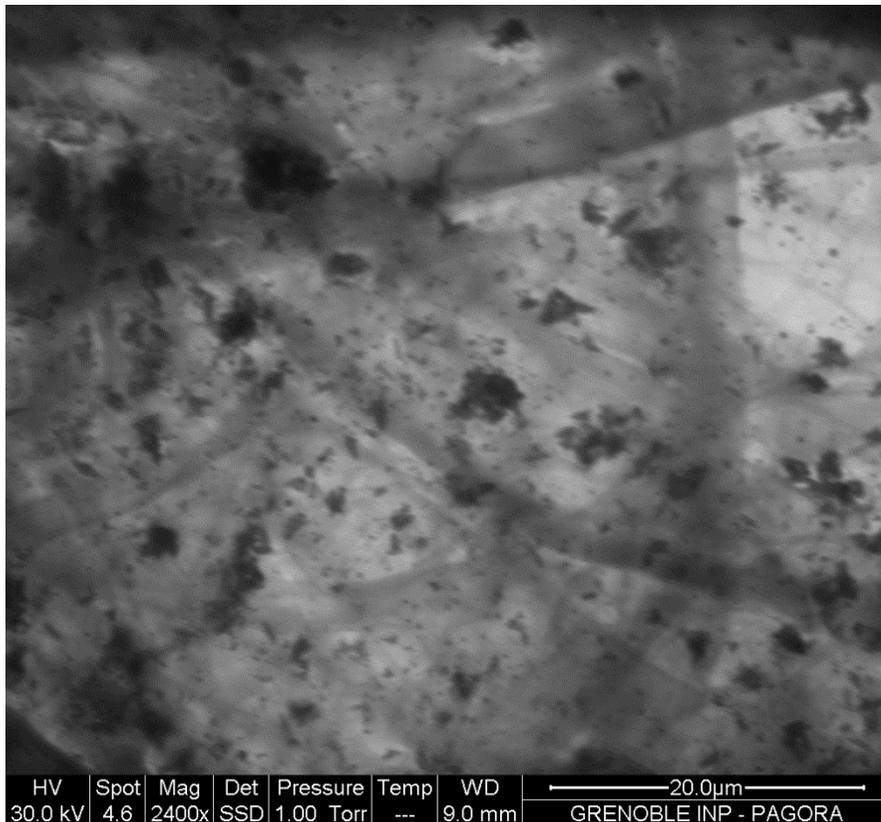
film fibre compression.exe



LGP²

Perspectives

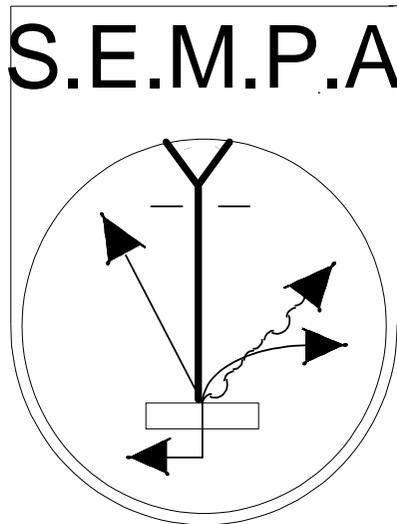
Imagerie STEM : développement d'un système en interne



Merci pour votre attention



Publicité!!!



SCANNING ELECTRON MICROSCOPE PHILIPS ASSOCIATION

Association régie par la loi du 1er Juillet 1901

Prochaines journées : Mercredi 26 Mars (13:00) au Vendredi 28 Mars (12:00)

Organisation : Science et Surface – Céline Brunon (Ecully)

Lieu : Ecole Centrale Lyon (Ecully)

