



agefpi

---

# Etude des fibres par MEB Environnemental

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

Raphael.Passas@grenoble-inp.fr

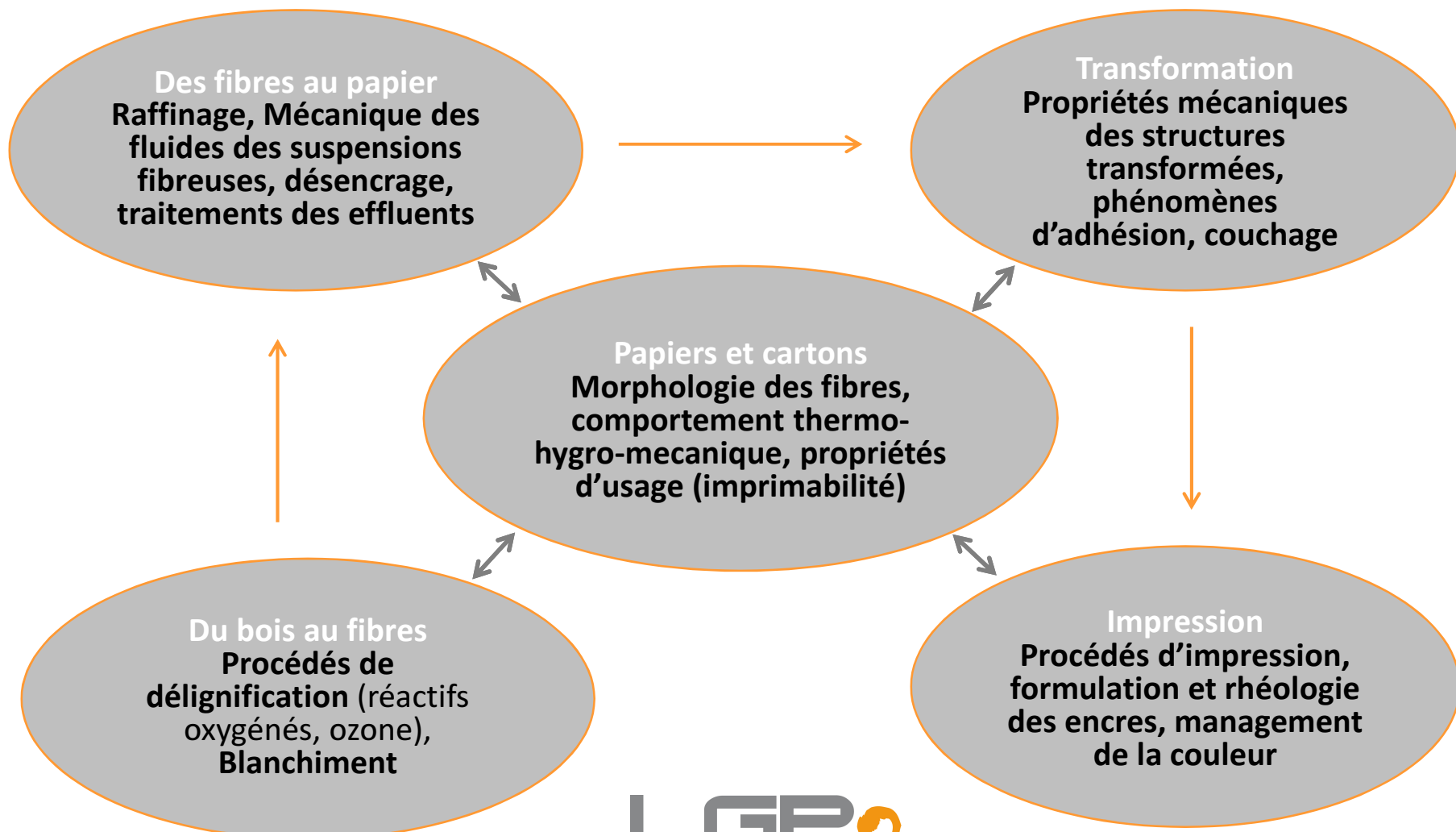
Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers – LGP2

UMR CNRS 5518

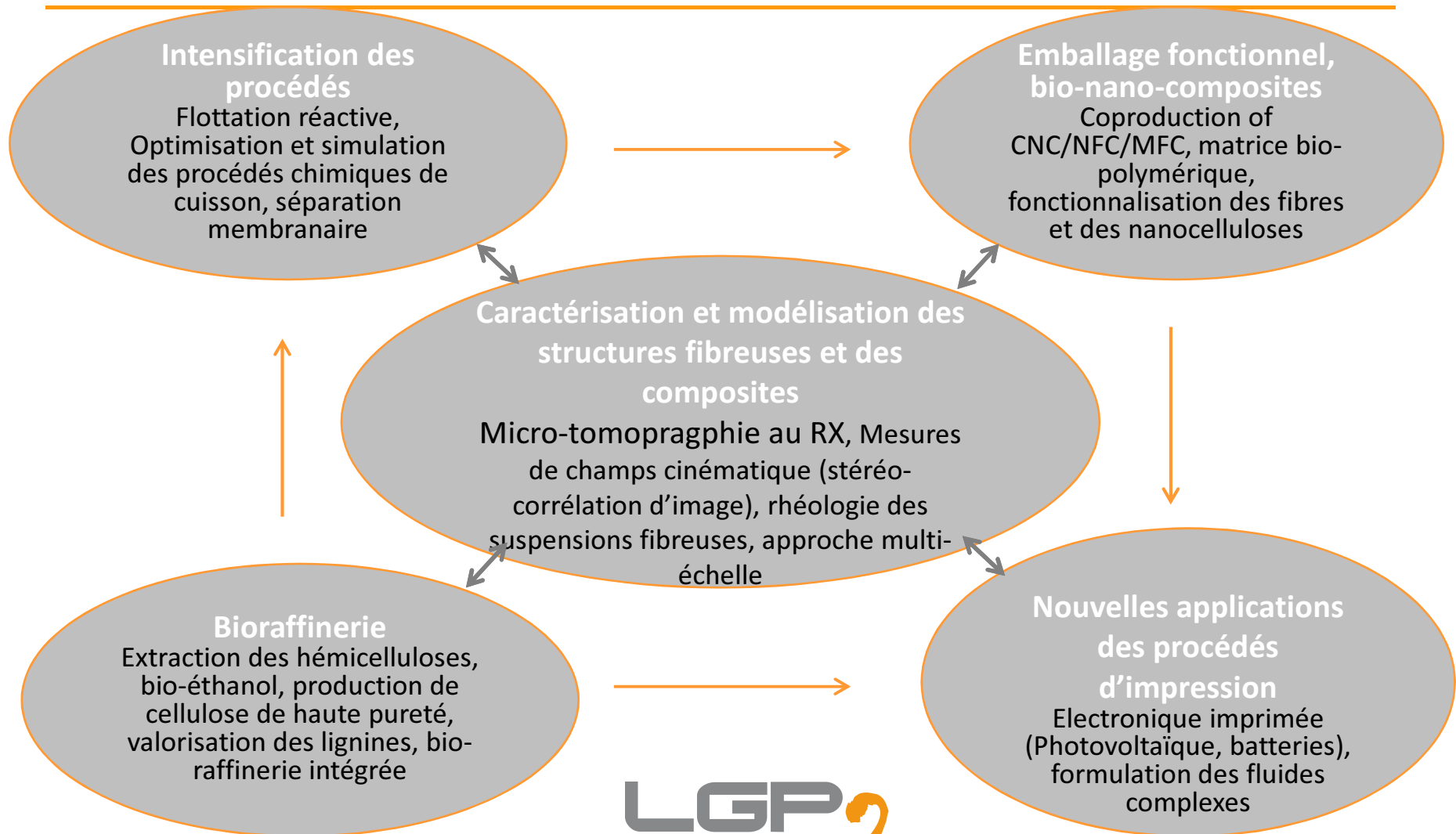


# Quelques mots sur le laboratoire...

## 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

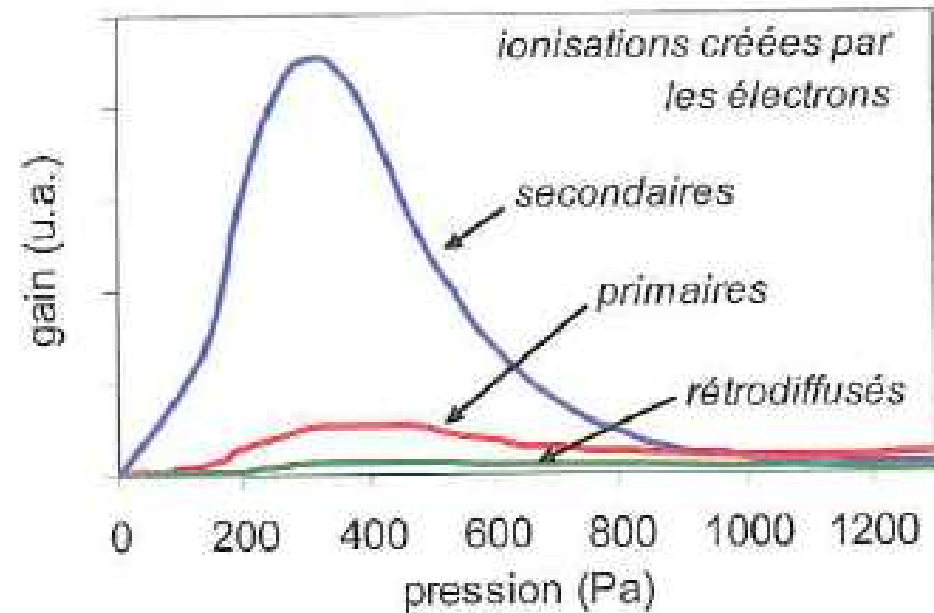
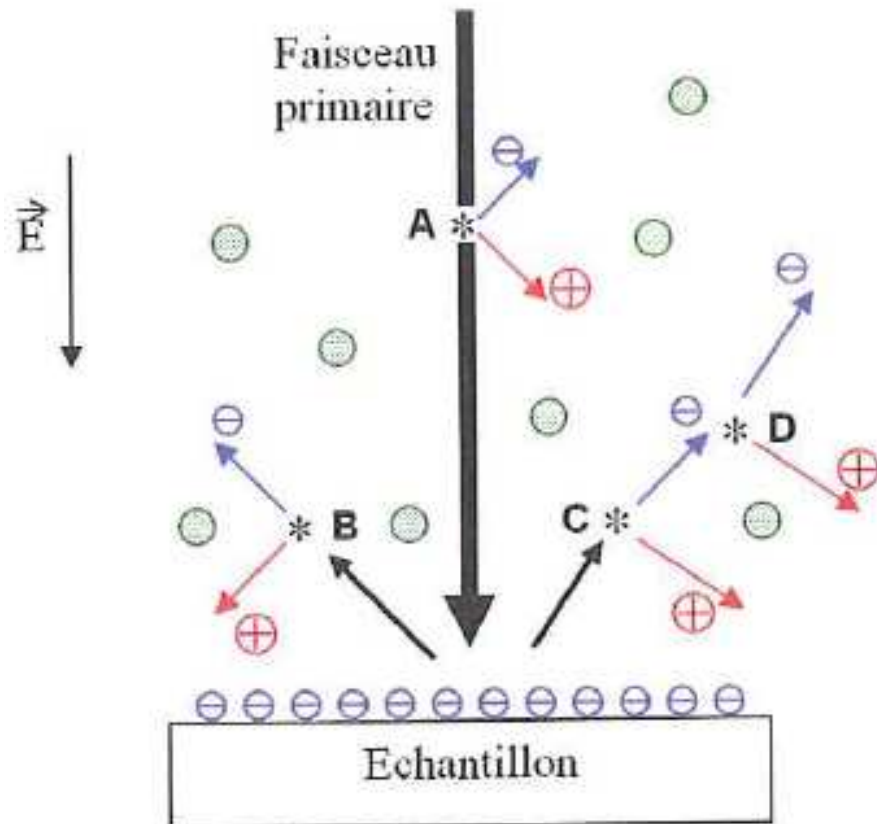
## 1.1 – Principe

## 1.2 – Détecteurs

## 1.3 – Conditions de prise d'image

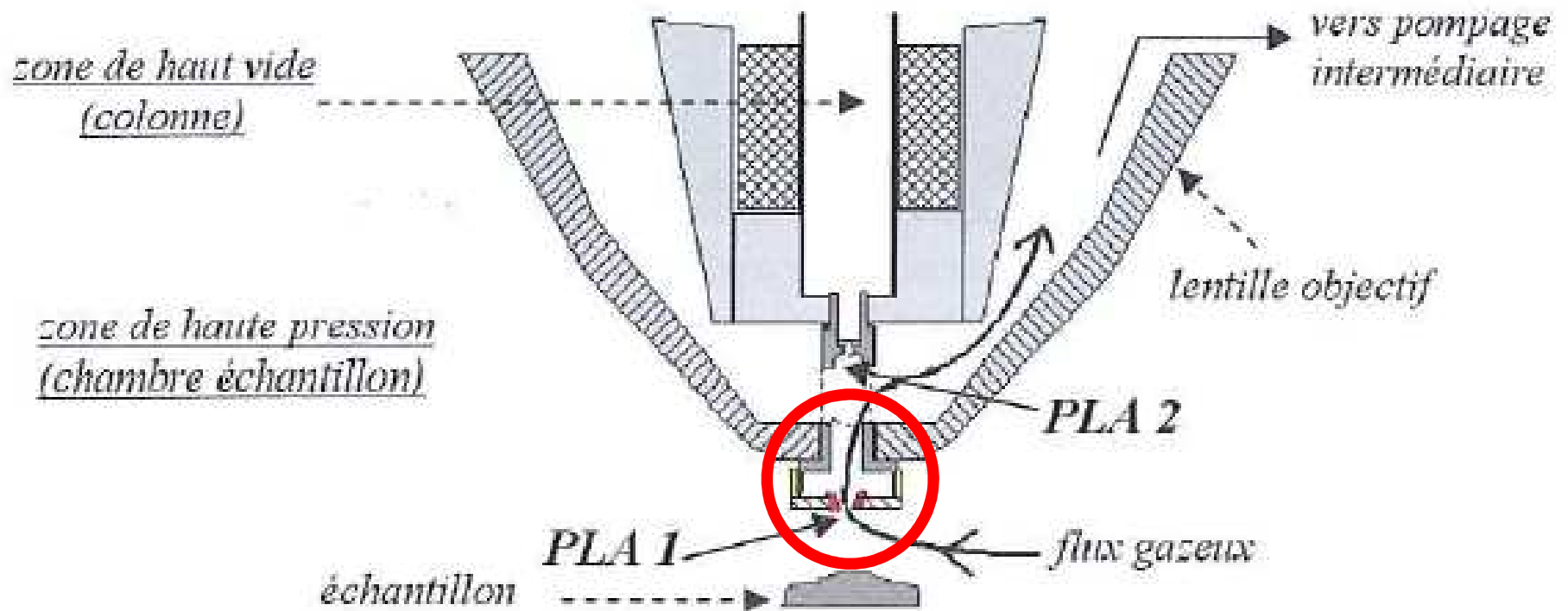


# 1.1 – Principe



*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**



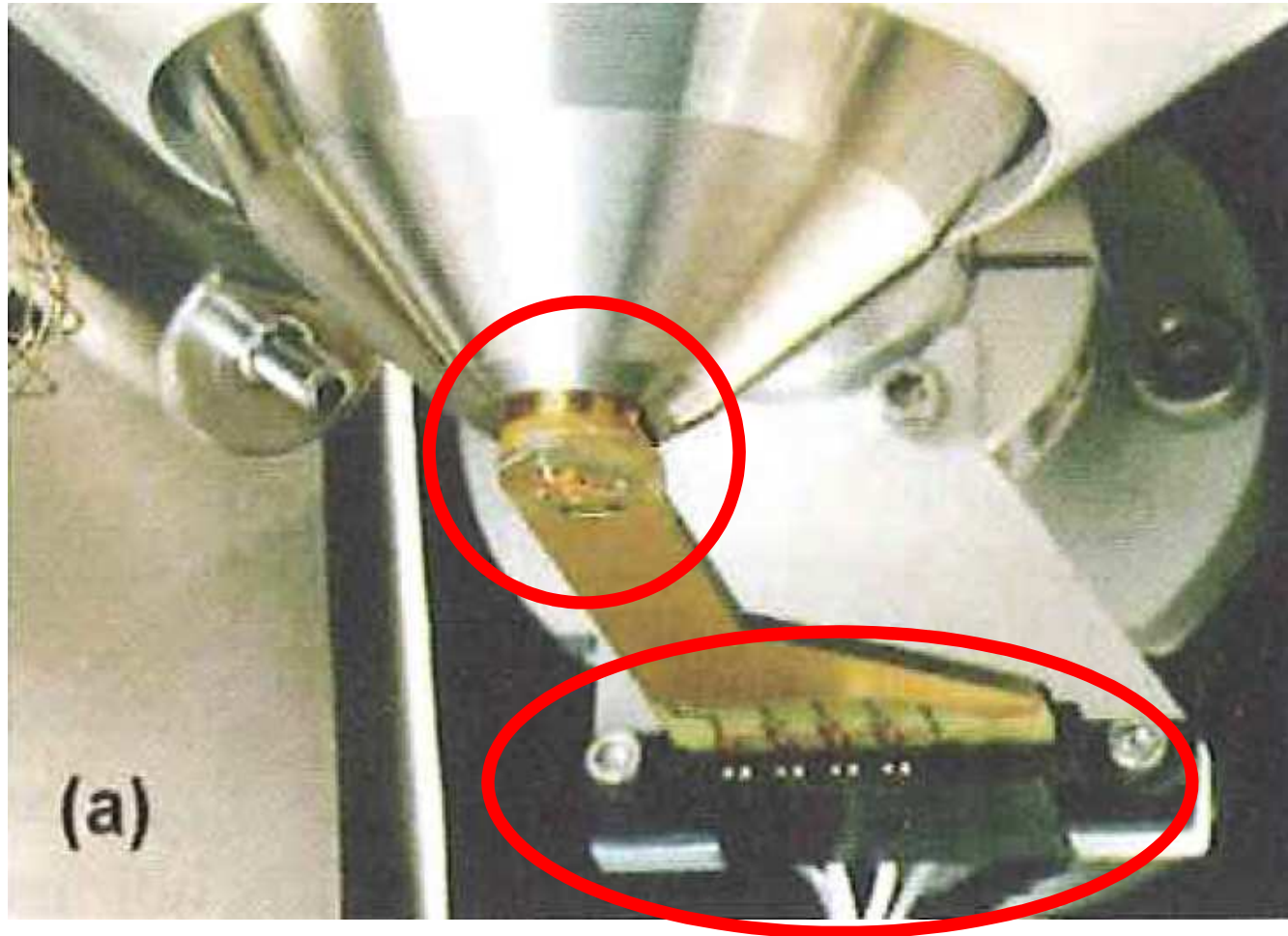
**GBSD**



LGP<sup>2</sup>

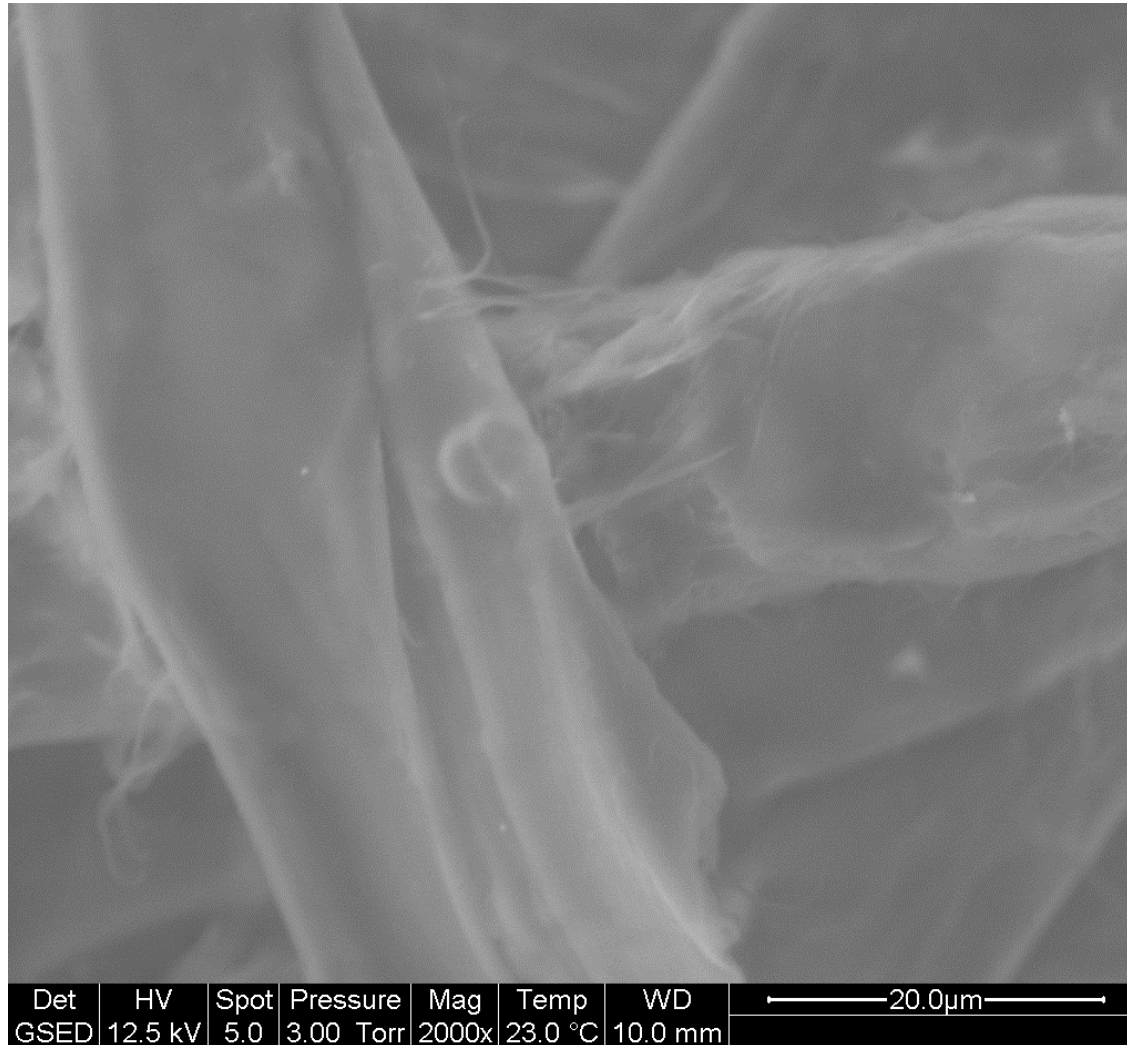
## 1.2 – Détecteurs

---



LGP<sup>2</sup>

# 1.3 – Qualité de l'image



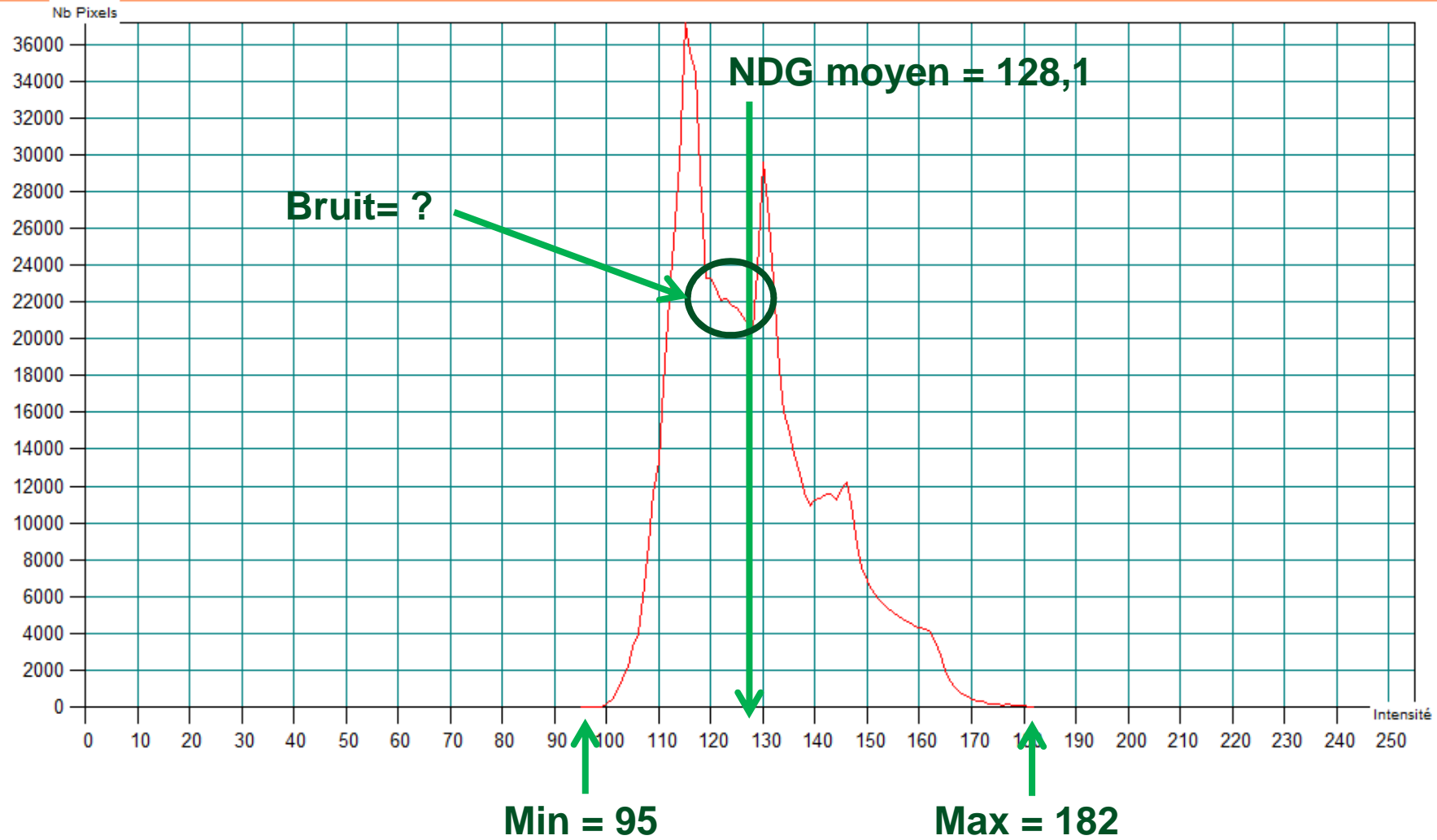
Contrast=99.9  
Brightness=35

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 :

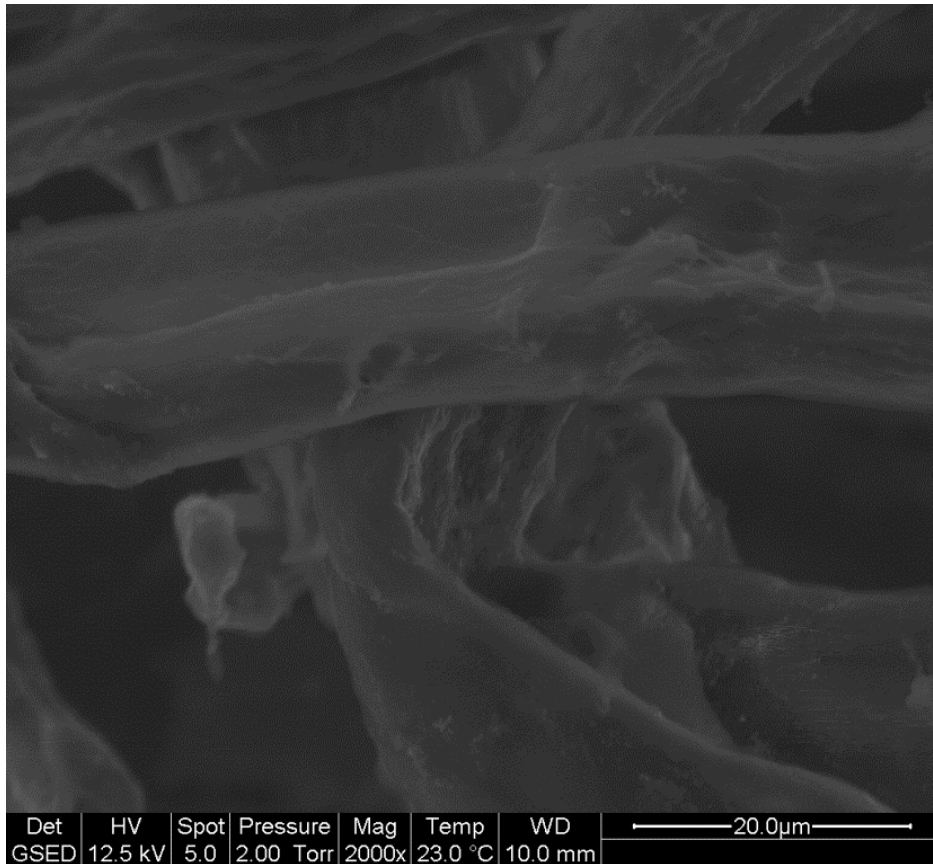
- pression de travail
- humidité de l'échantillon
- distance de travail

### Utilisation de l'image :

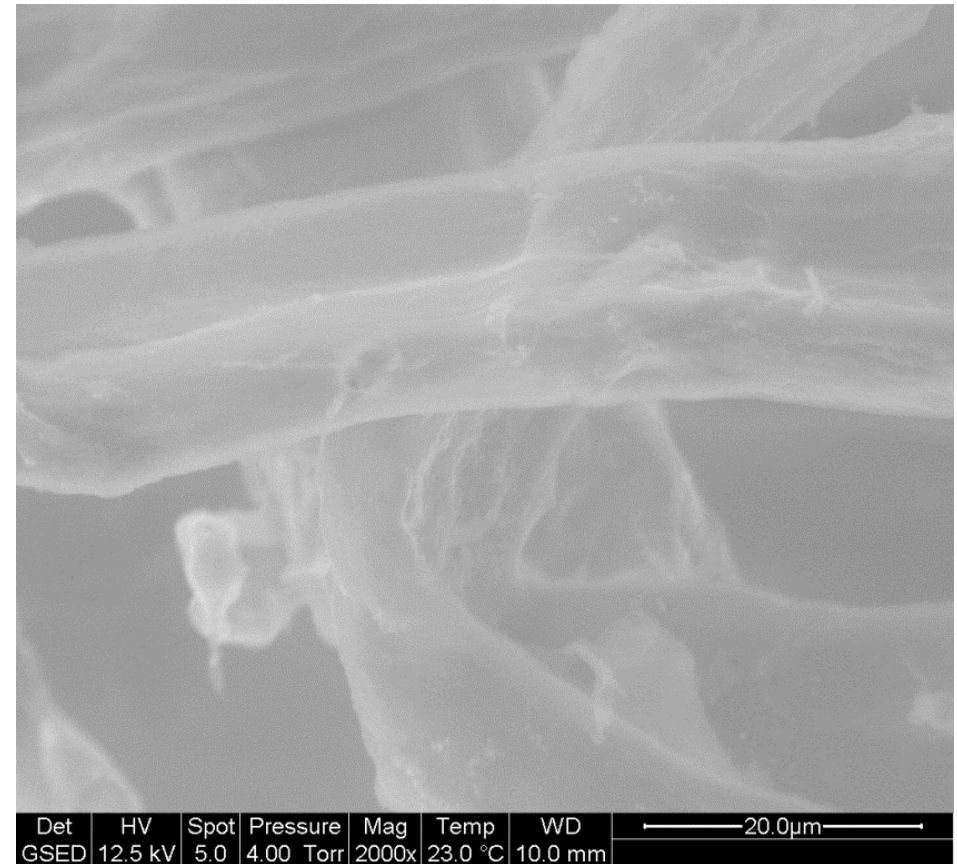
- information visuelle
- information quantitative (analyse d'image)
- belle image



## 1.3 – Pression de travail



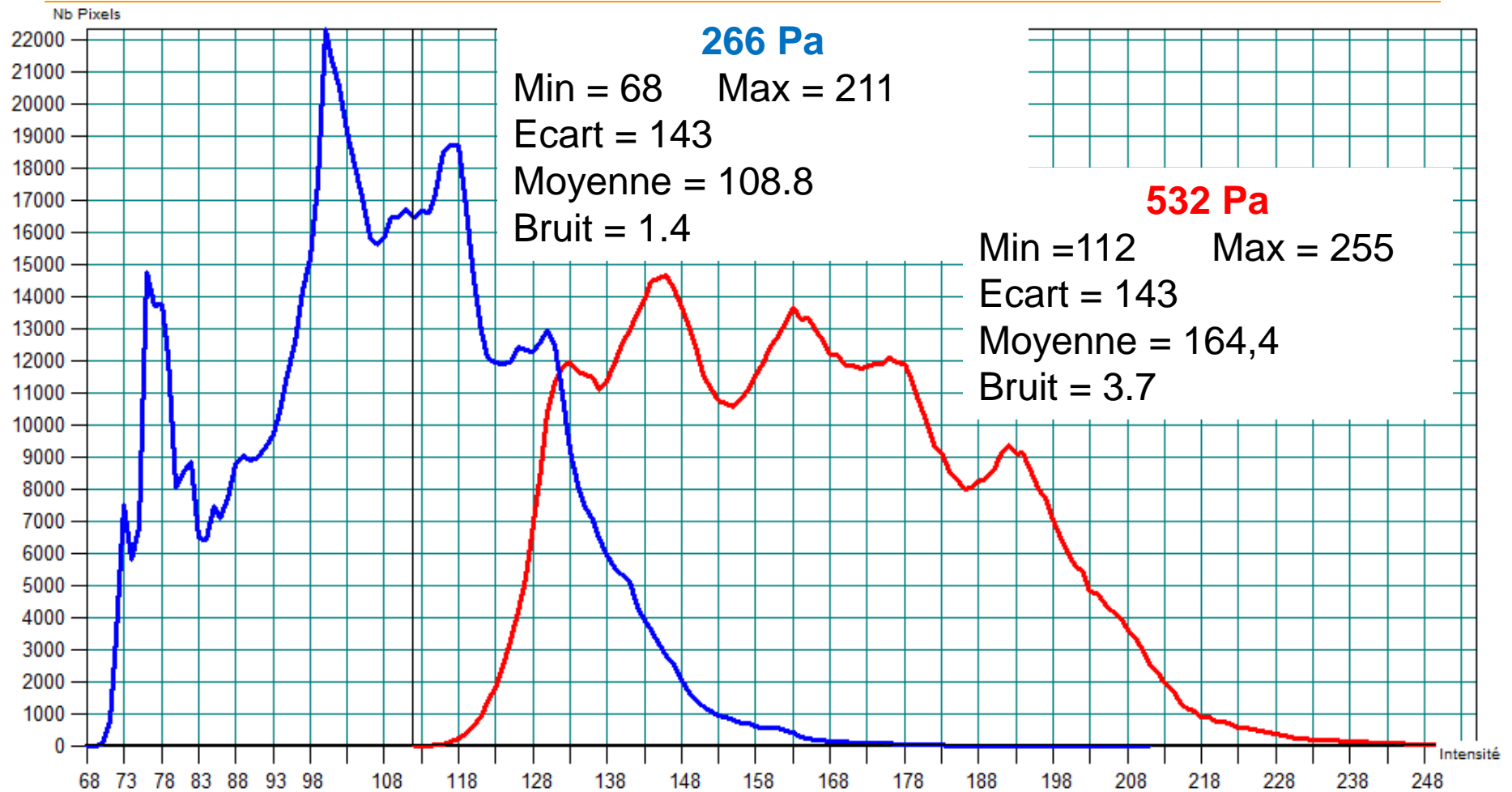
**266 Pa**



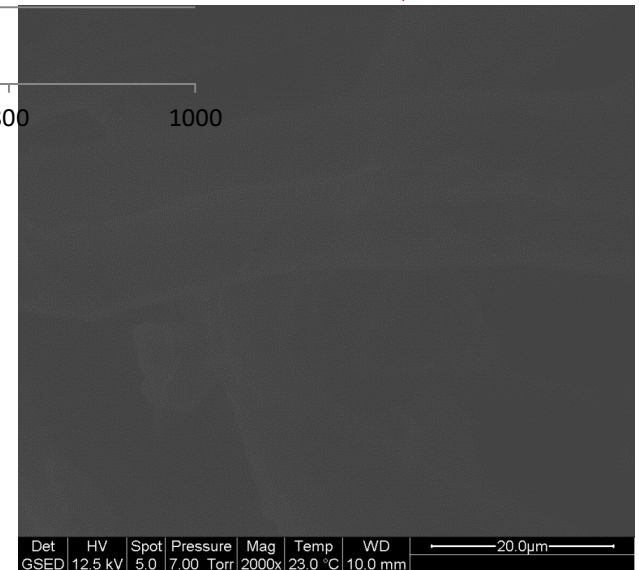
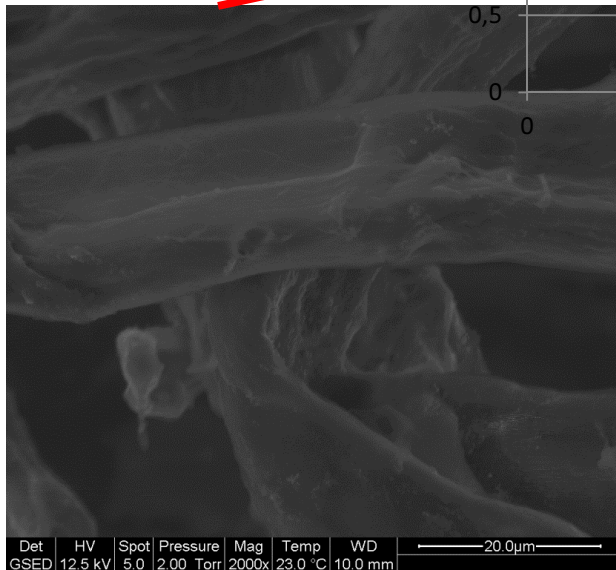
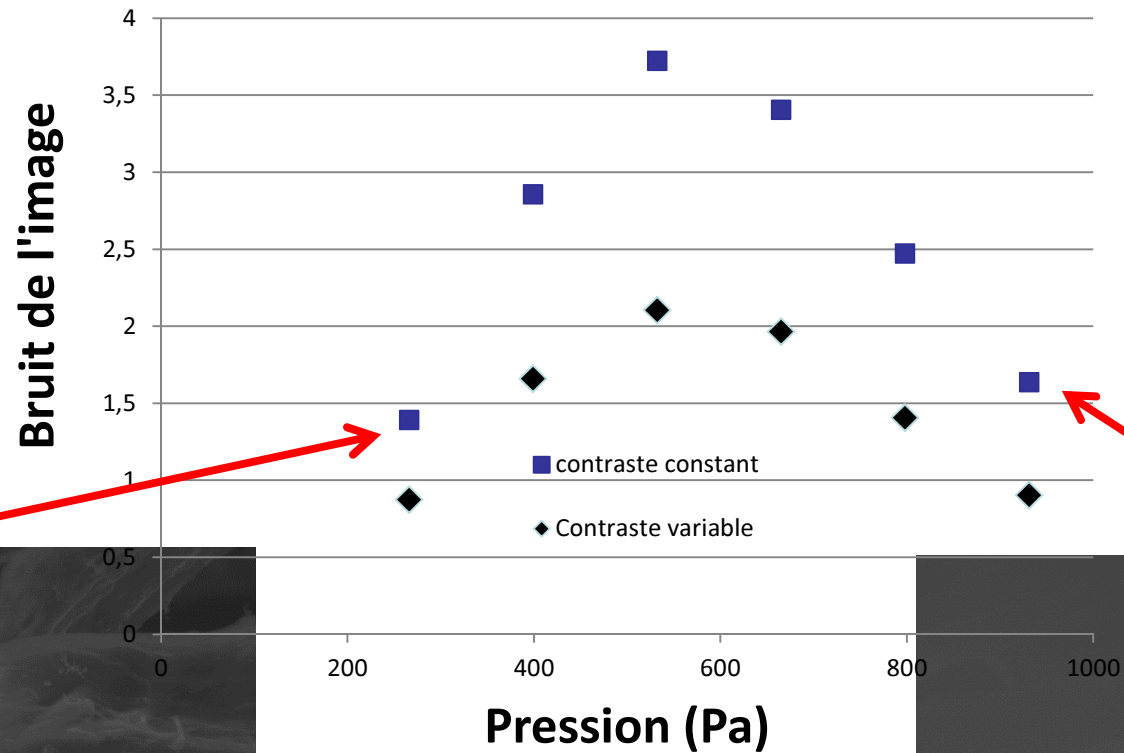
**532 Pa**



# 1.3 – Pression de travail



# 1.3 – Pression de travail



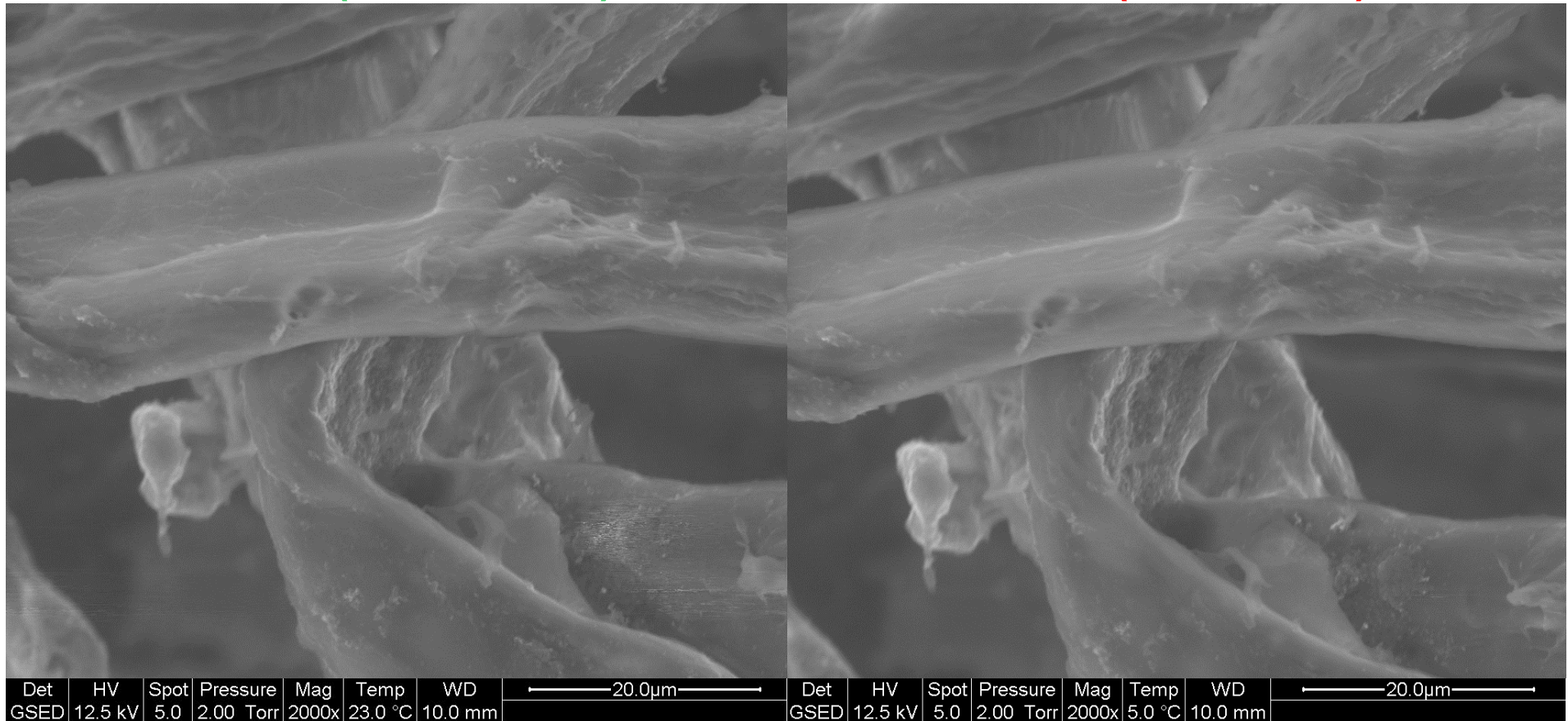
LGP<sup>2</sup>



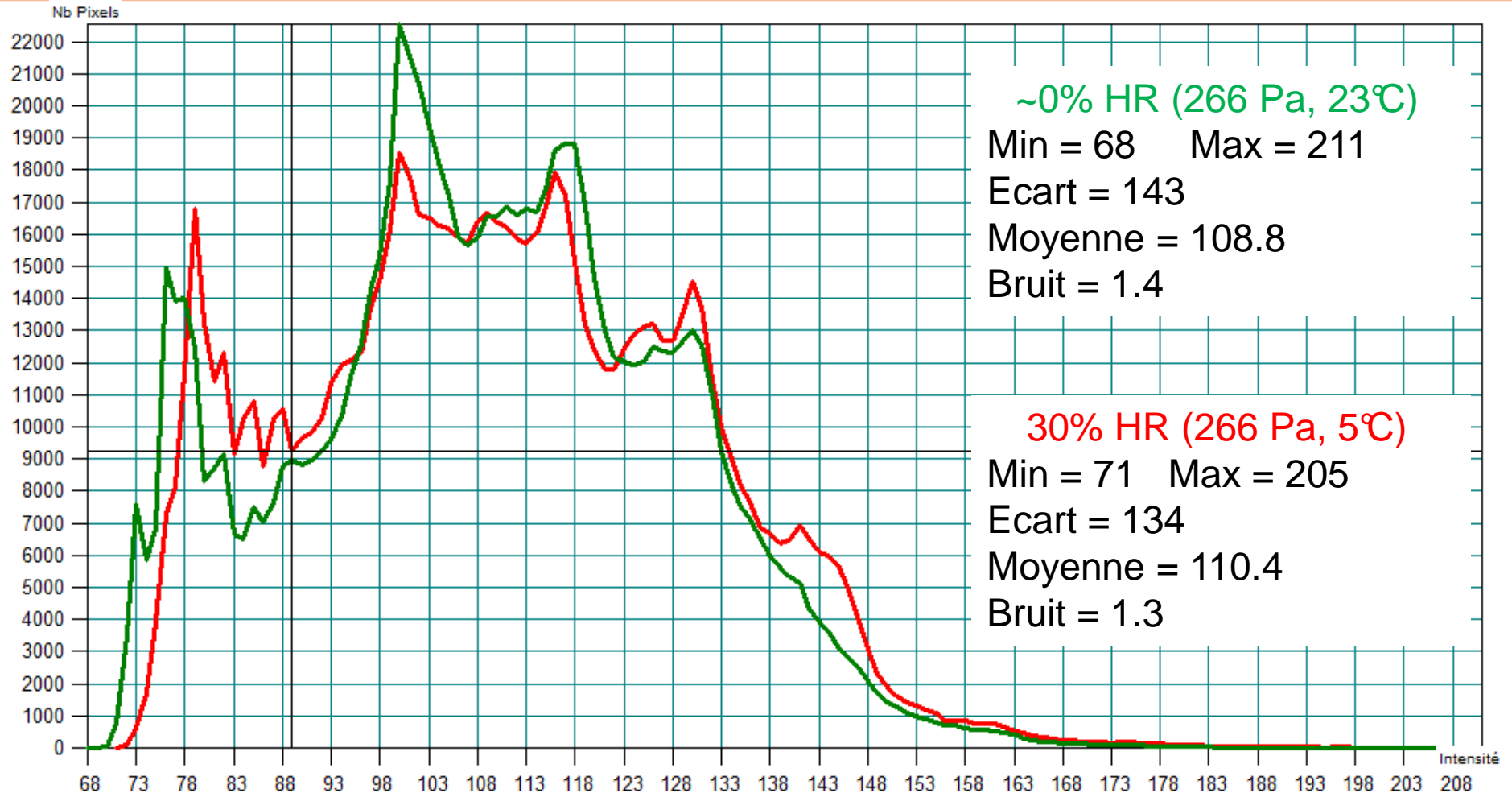
# 1.3 – Humidité relative de l'échantillon

0% HR (266 Pa, 23°C)

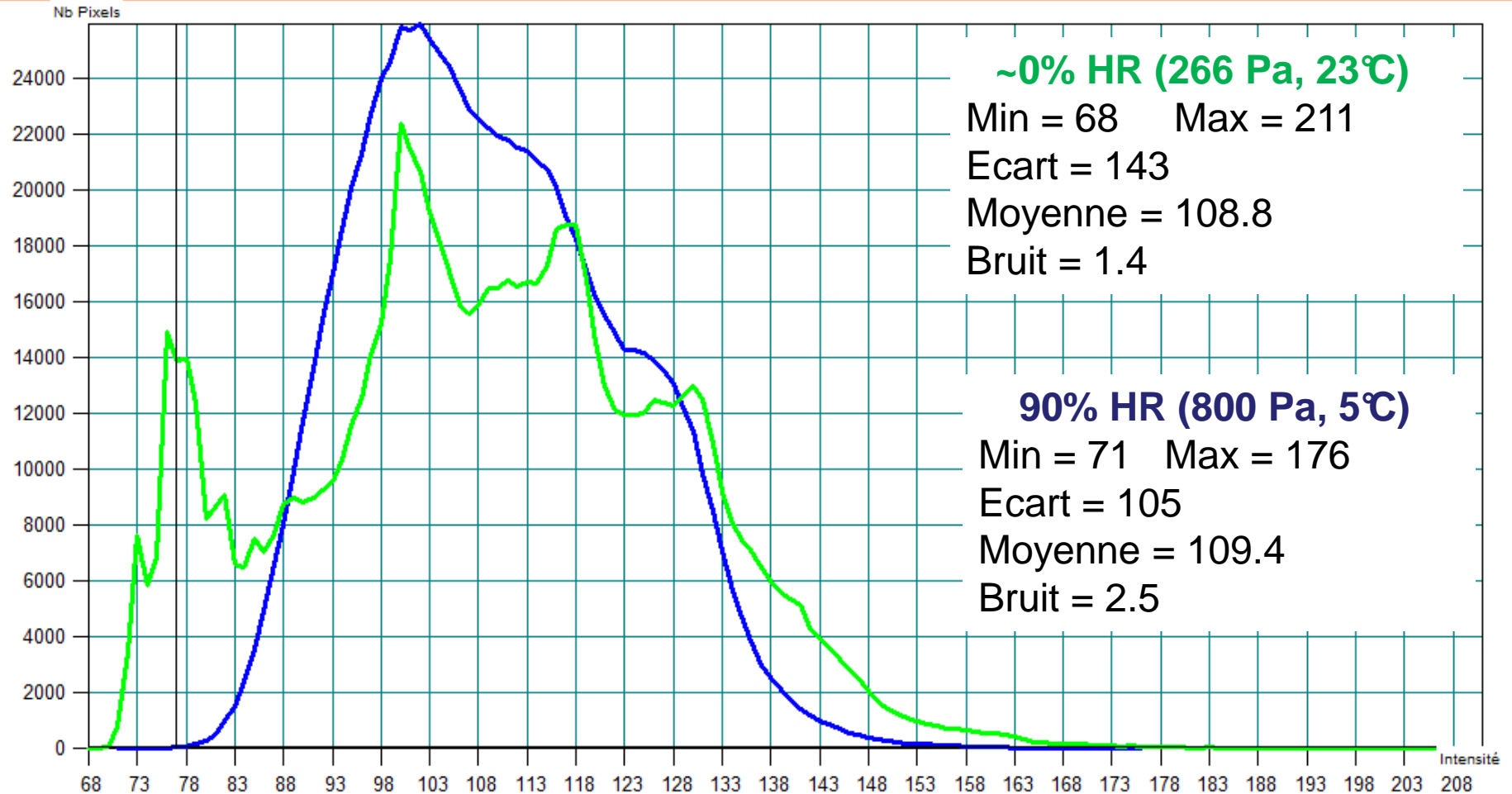
30% HR (266 Pa, 5°C)



# 1.3 – Humidité relative de l'échantillon

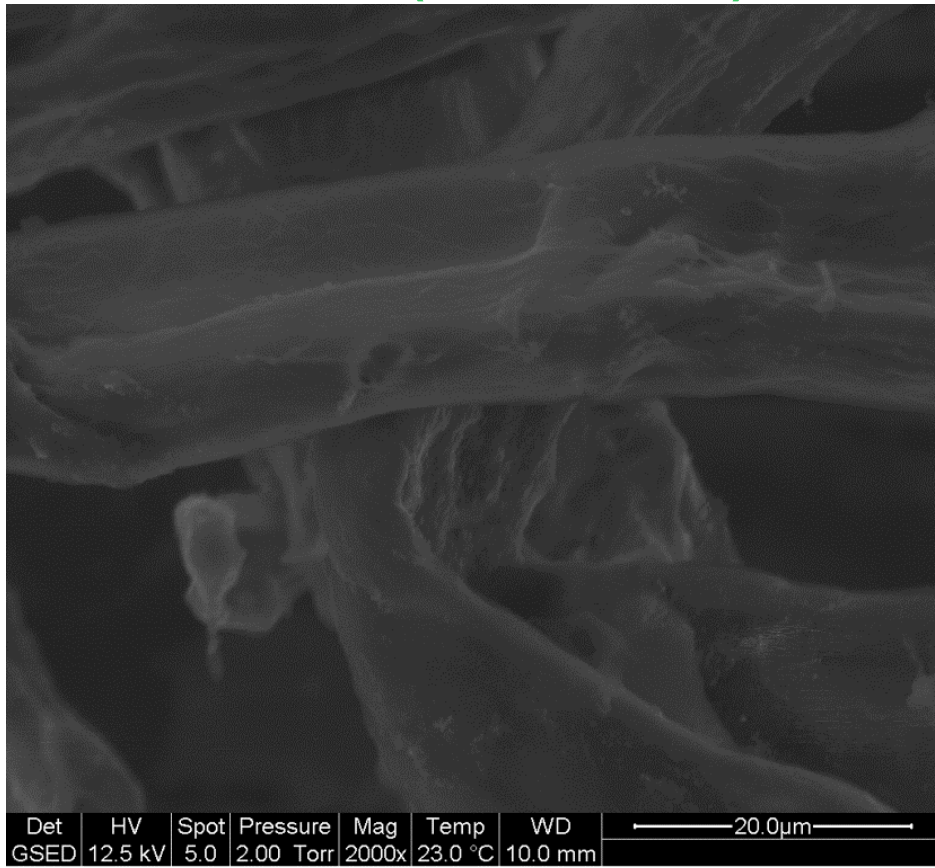


# 1.3 – Humidité relative de l'échantillon

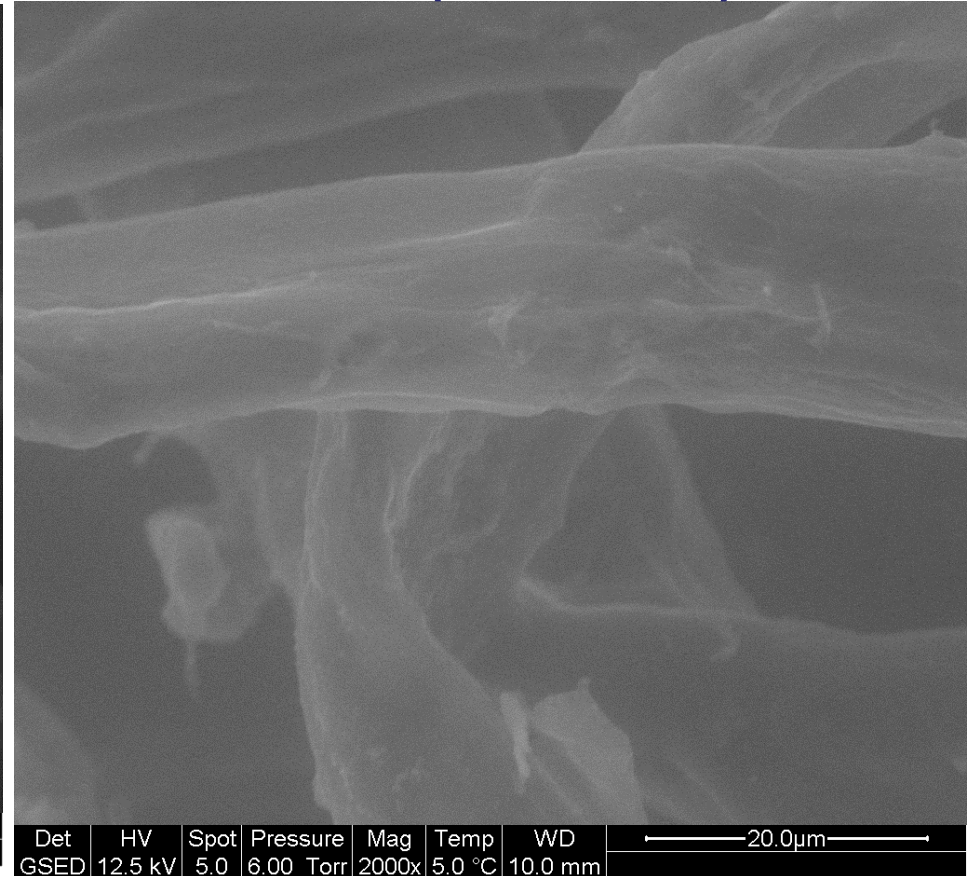


# 1.3 – Humidité relative de l'échantillon

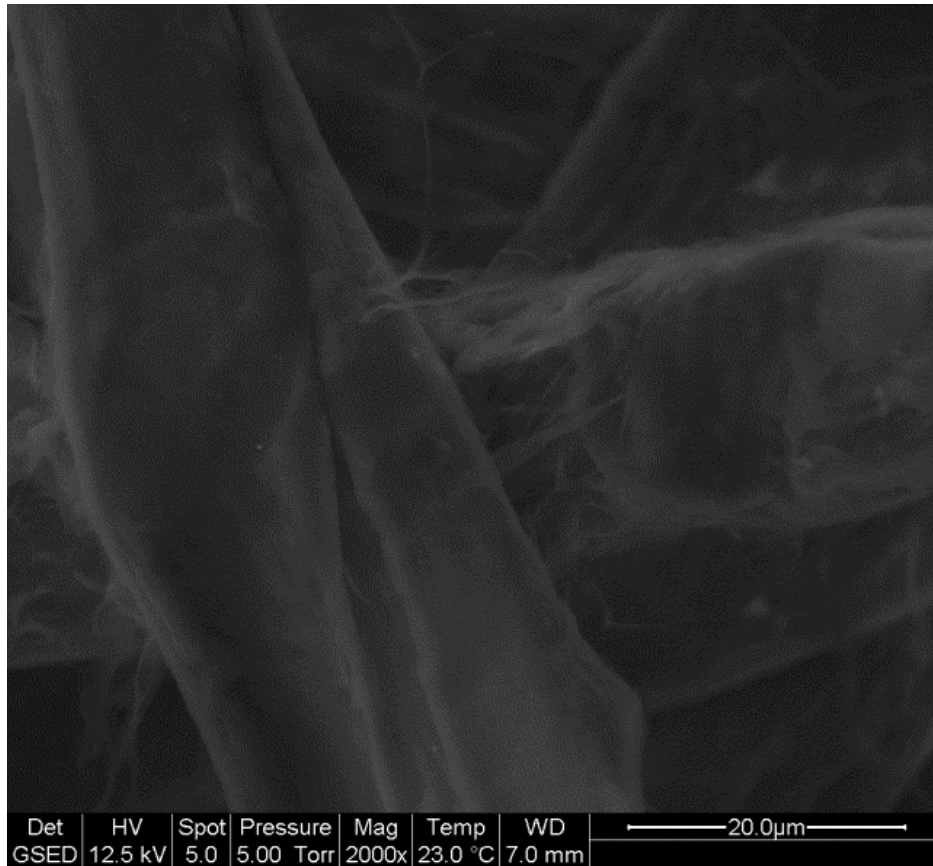
0% HR (266 Pa, 23°C)



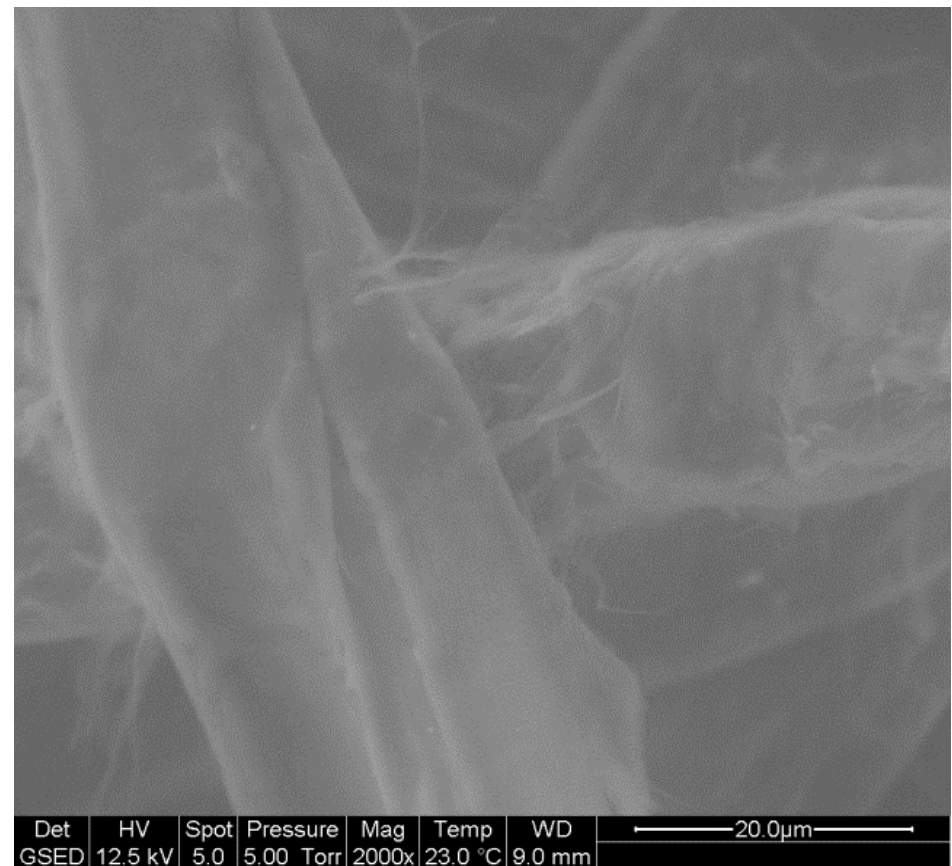
90% HR (800 Pa, 5°C)



## 1.3 –Distance de travail



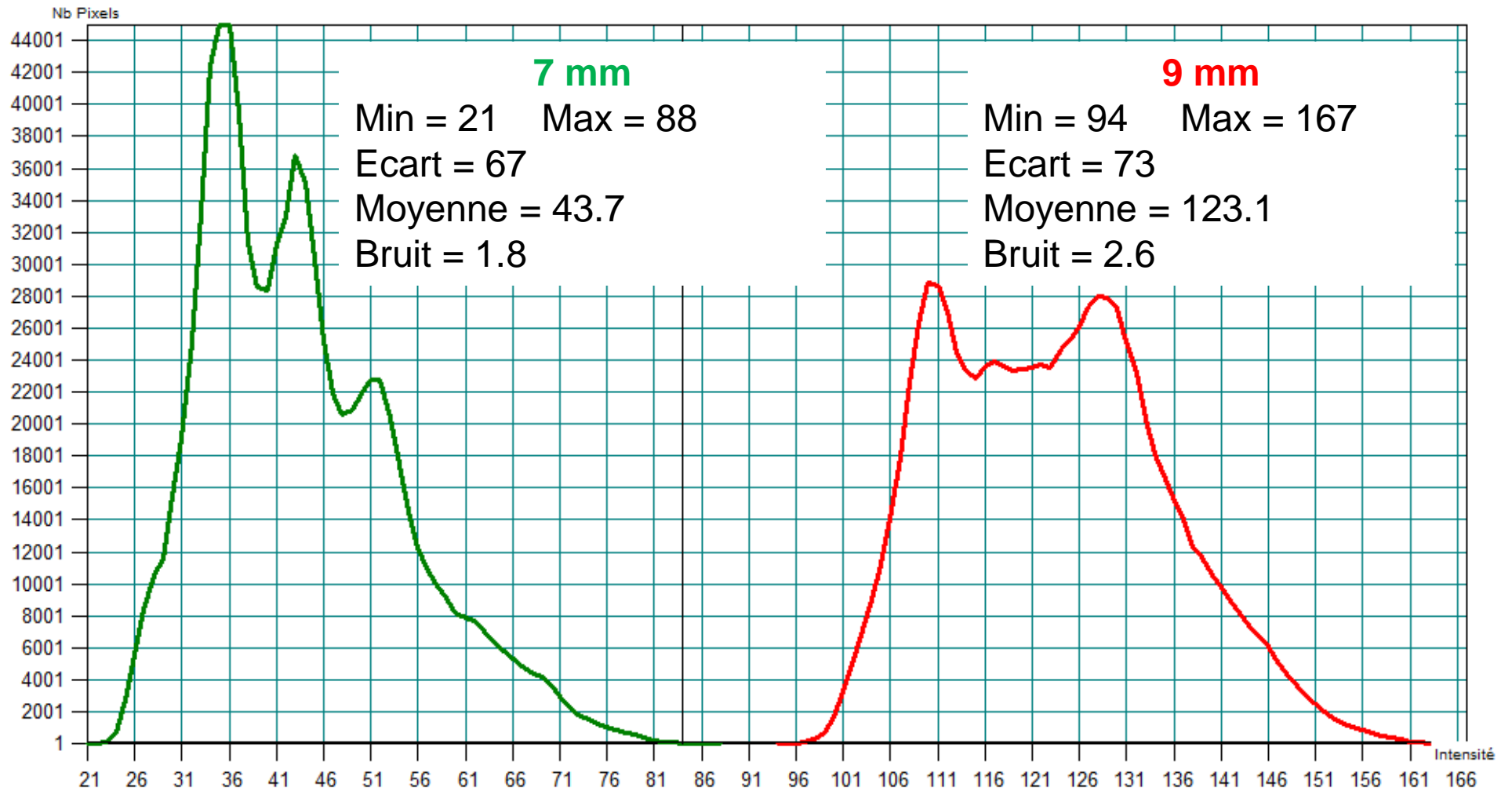
**WD = 7 mm**



**WD = 9 mm**



# 1.3 –Distance de travail



## 2 – Hydratation / séchage

---

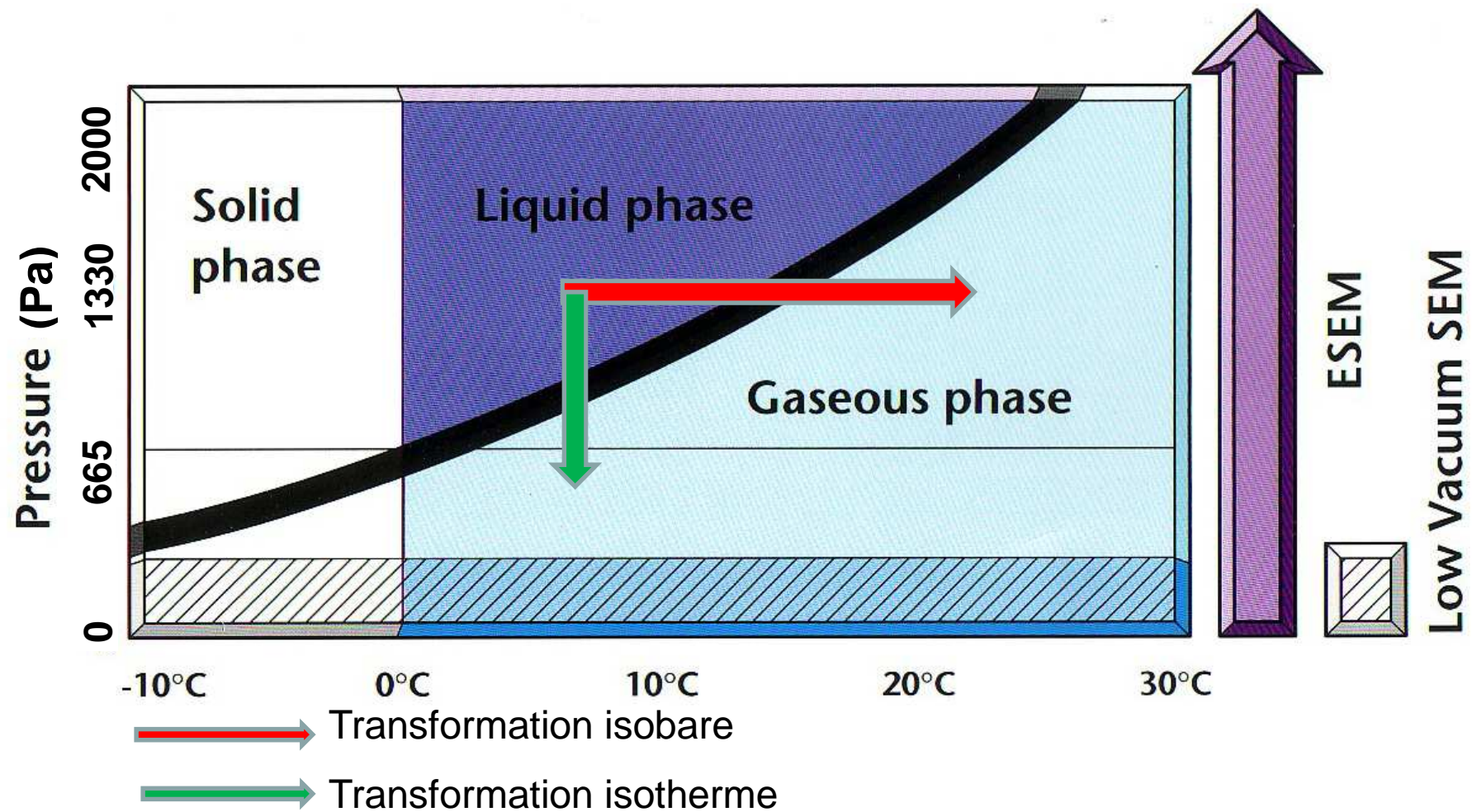
**2.1 – Matériel / gestion des cycles**

**2.2 – Angle de contact**

**2.3 – Déformations engendrées lors d'un cycle**



## 2.1 - Matériel



LGP<sup>2</sup>



## 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

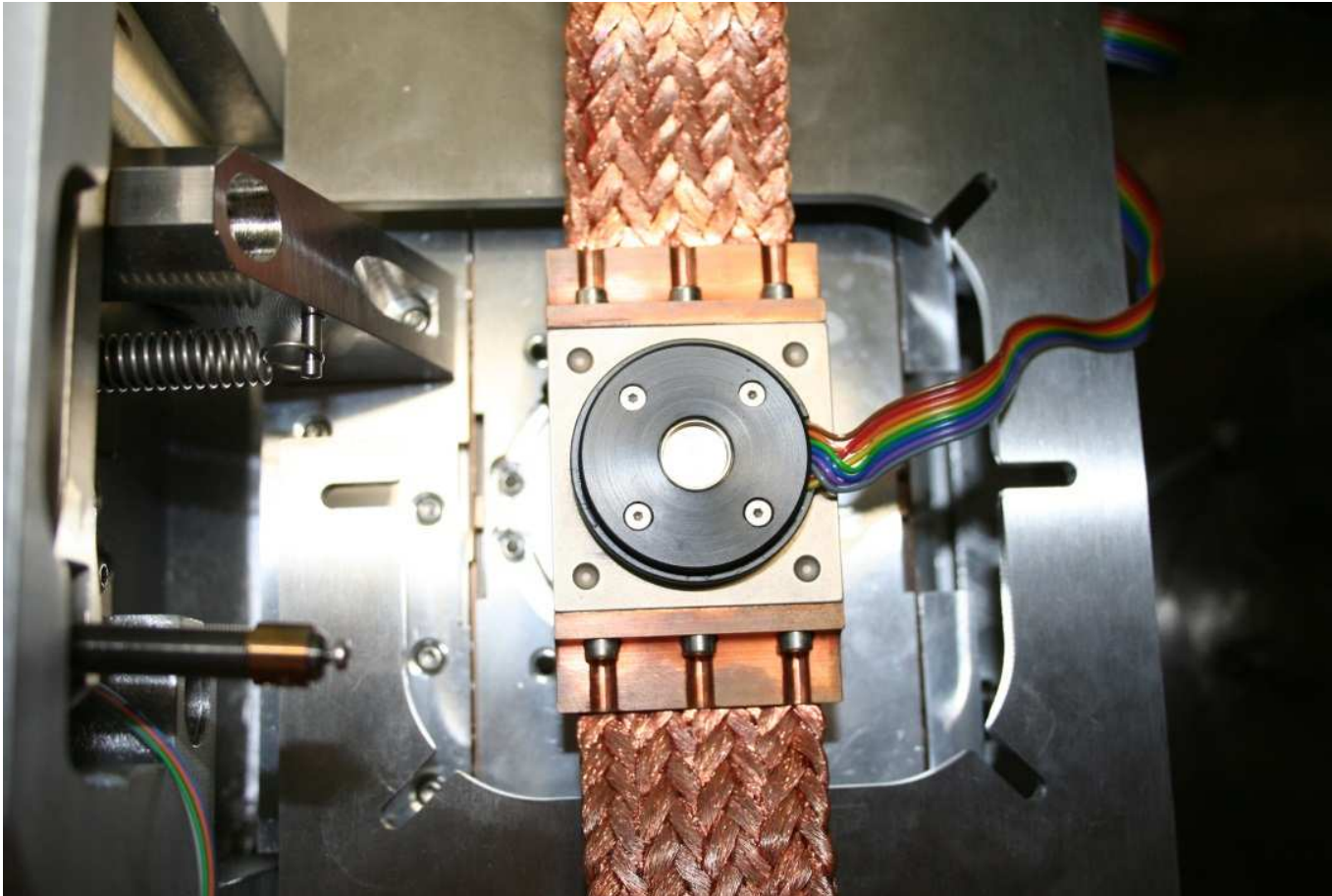
# 2.1 – La bible...pour l' expérimentation

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

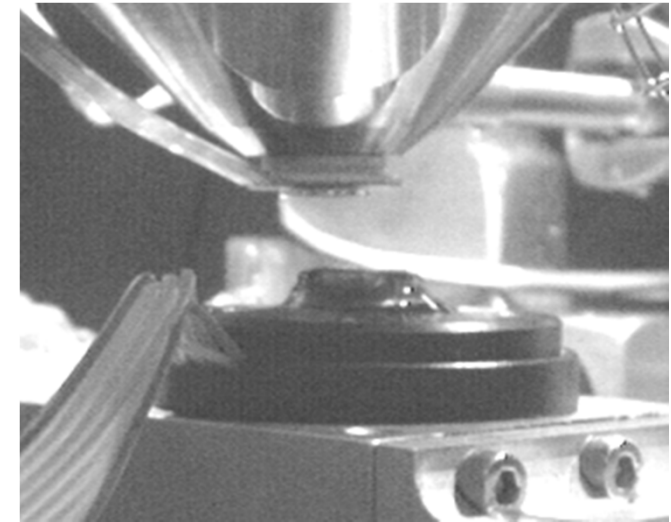
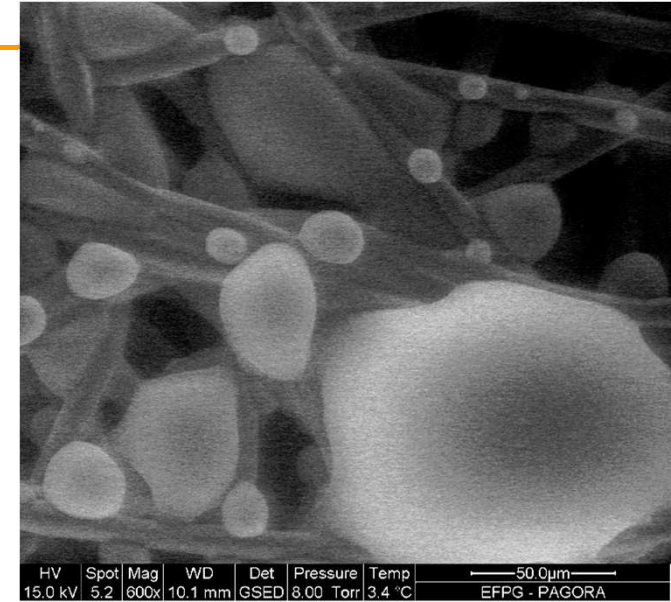


$T_{\text{mini}} - T_{\text{maxi}} : - 5 \text{ to } 55 \text{ } ^\circ\text{C}$        $\Delta T = 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$       Tresse de cuivre

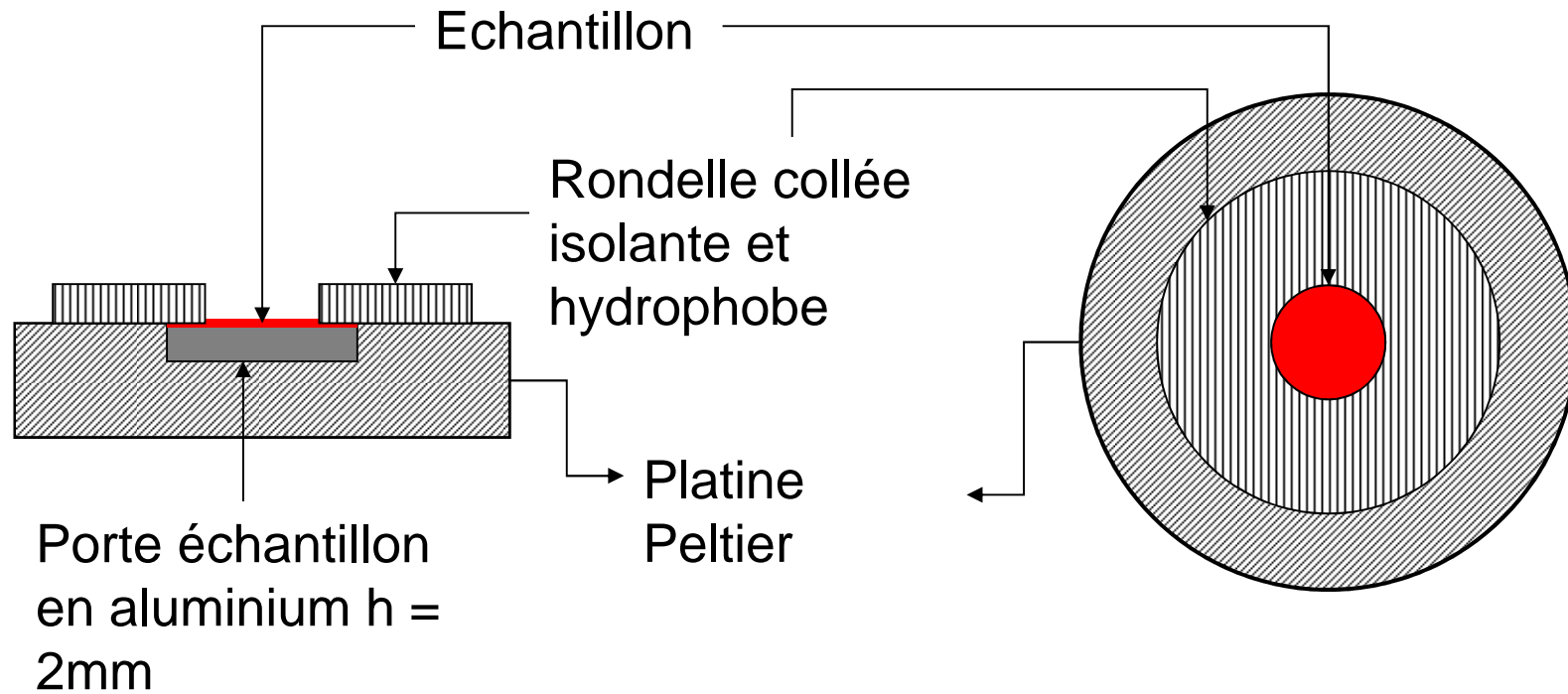
LGP<sup>2</sup>

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

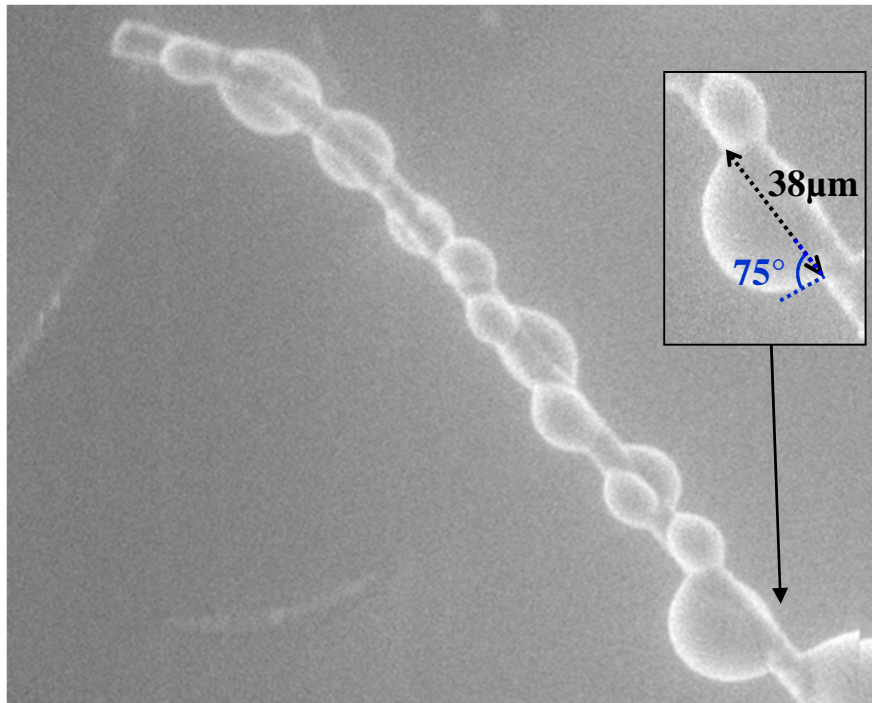
Phénomène de flaque à éviter car percolation de l'eau à travers le matériau

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

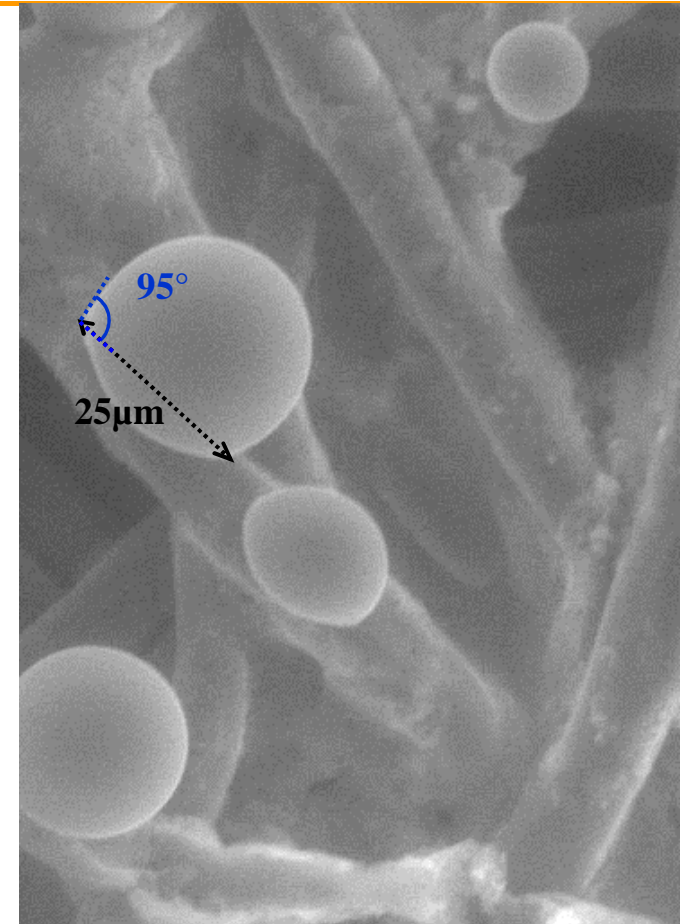


## 2.2 Angle de contact: résultat

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



Fibre de carbone sans téflon



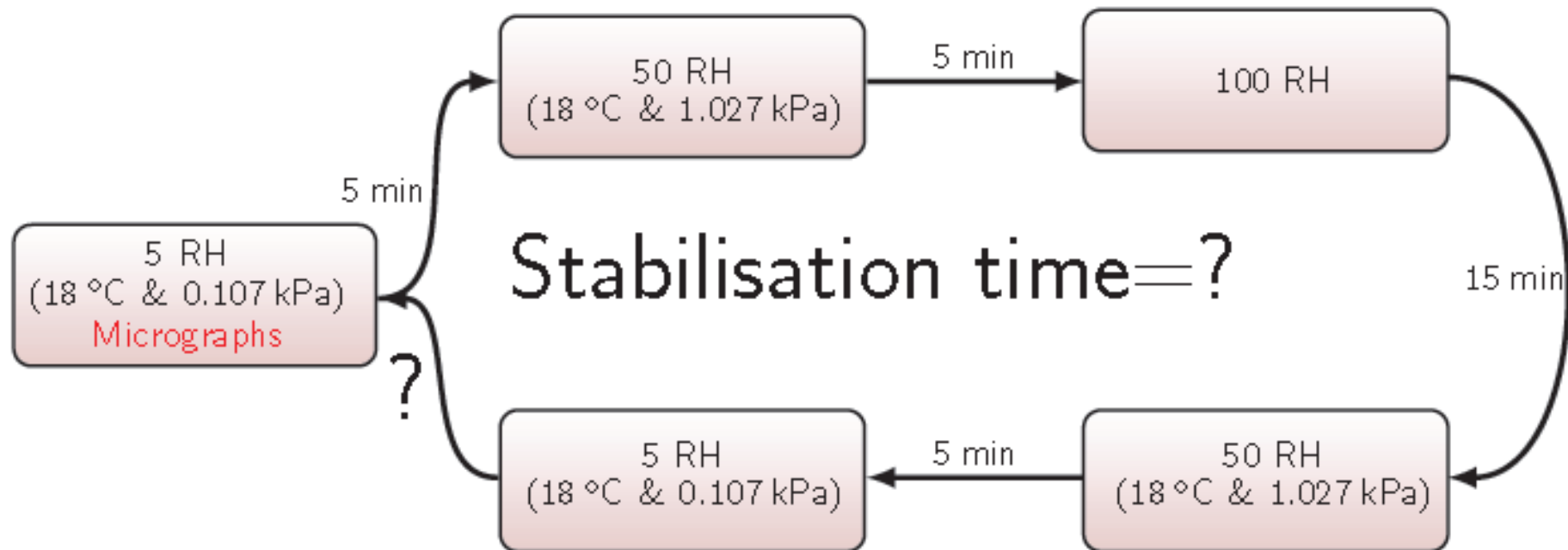
Fibre de carbone avec téflon

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

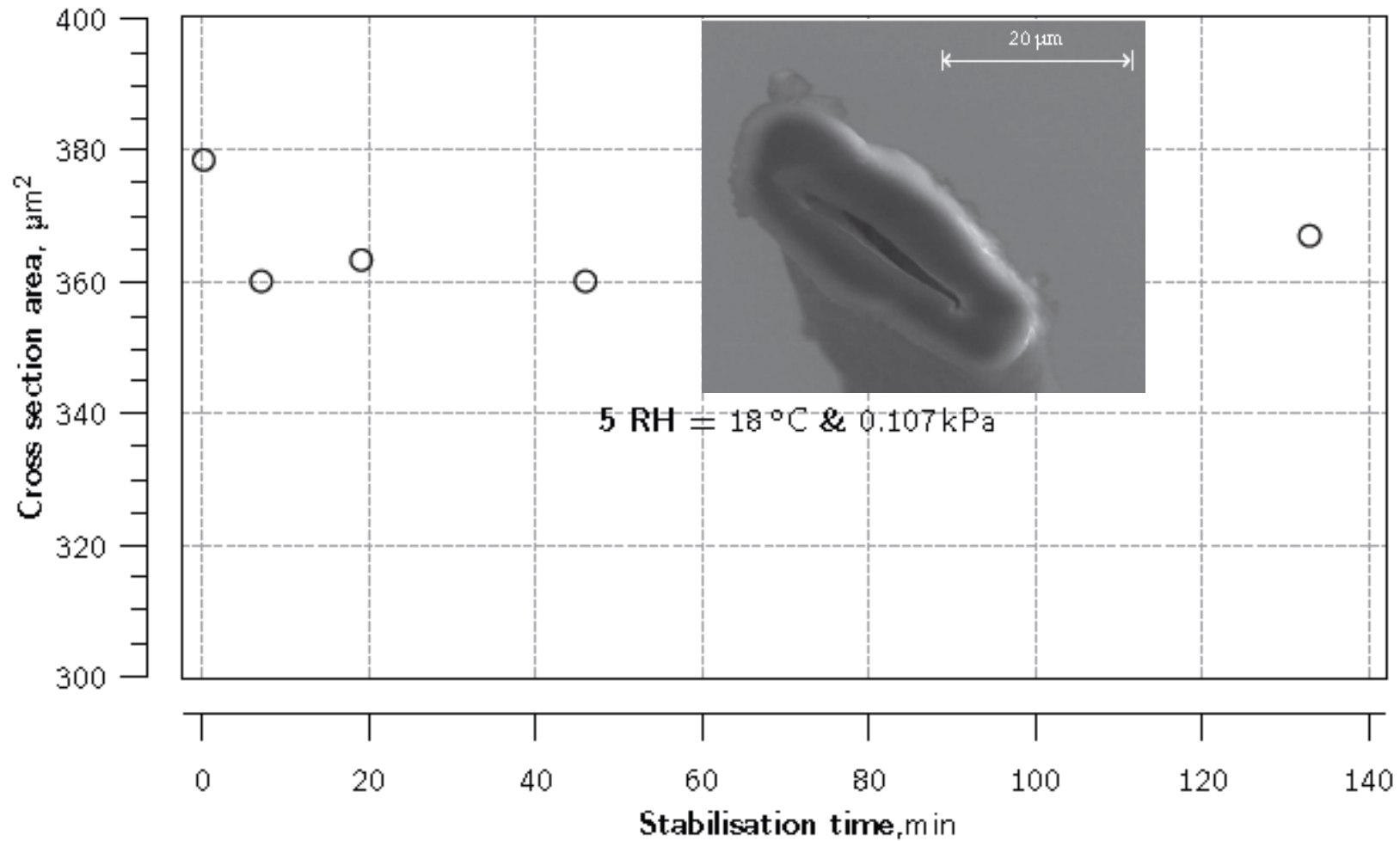


Ali I., PhD thesis, 2012





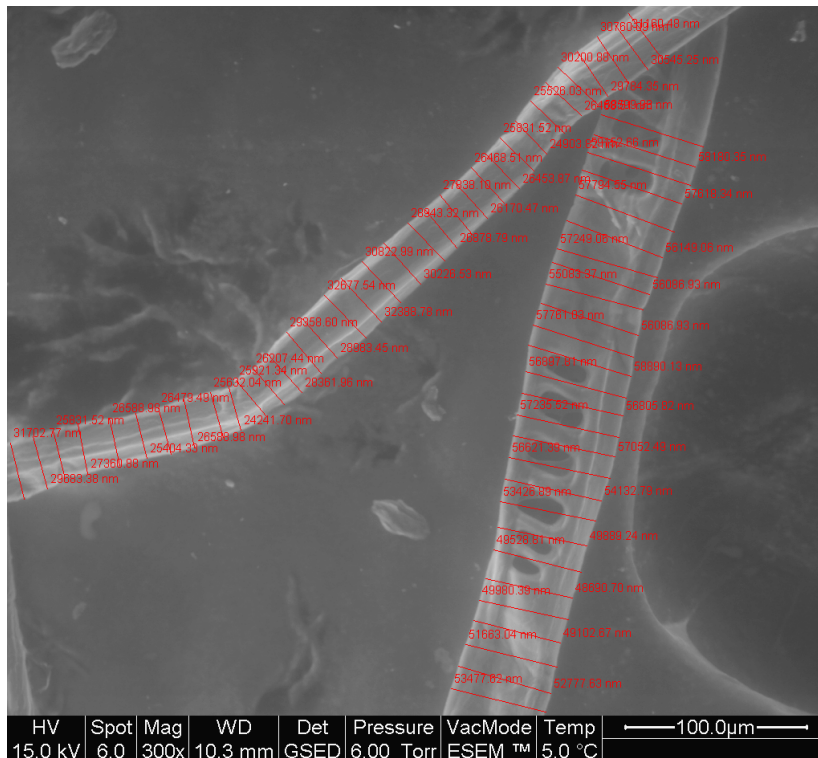
## 2.3 – Stabilisation des matériaux



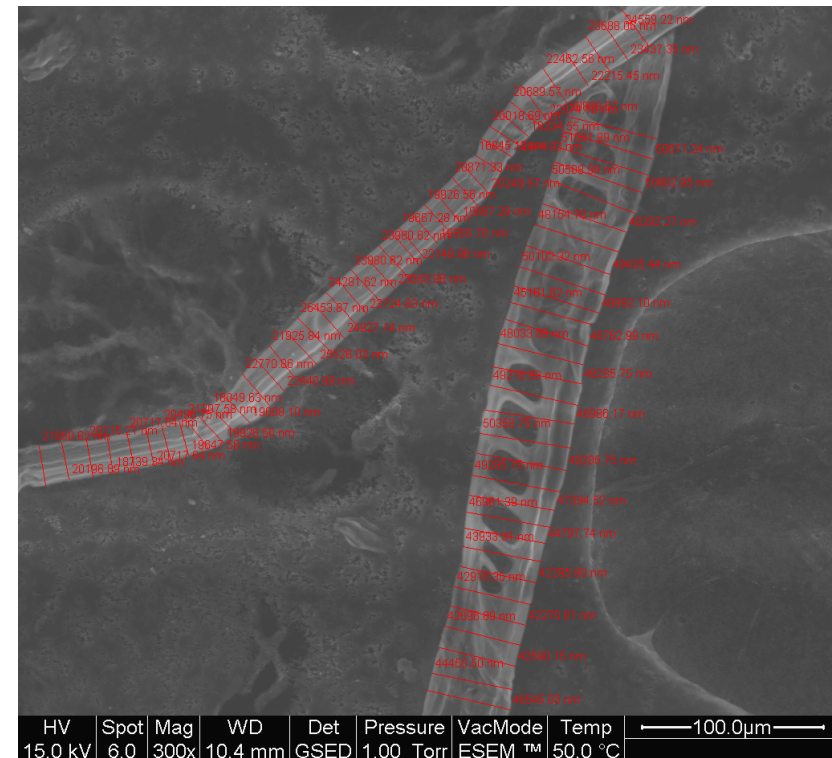
LGP<sup>2</sup>

## 2.3 – Variations dimensionnelles

Wet



Dry

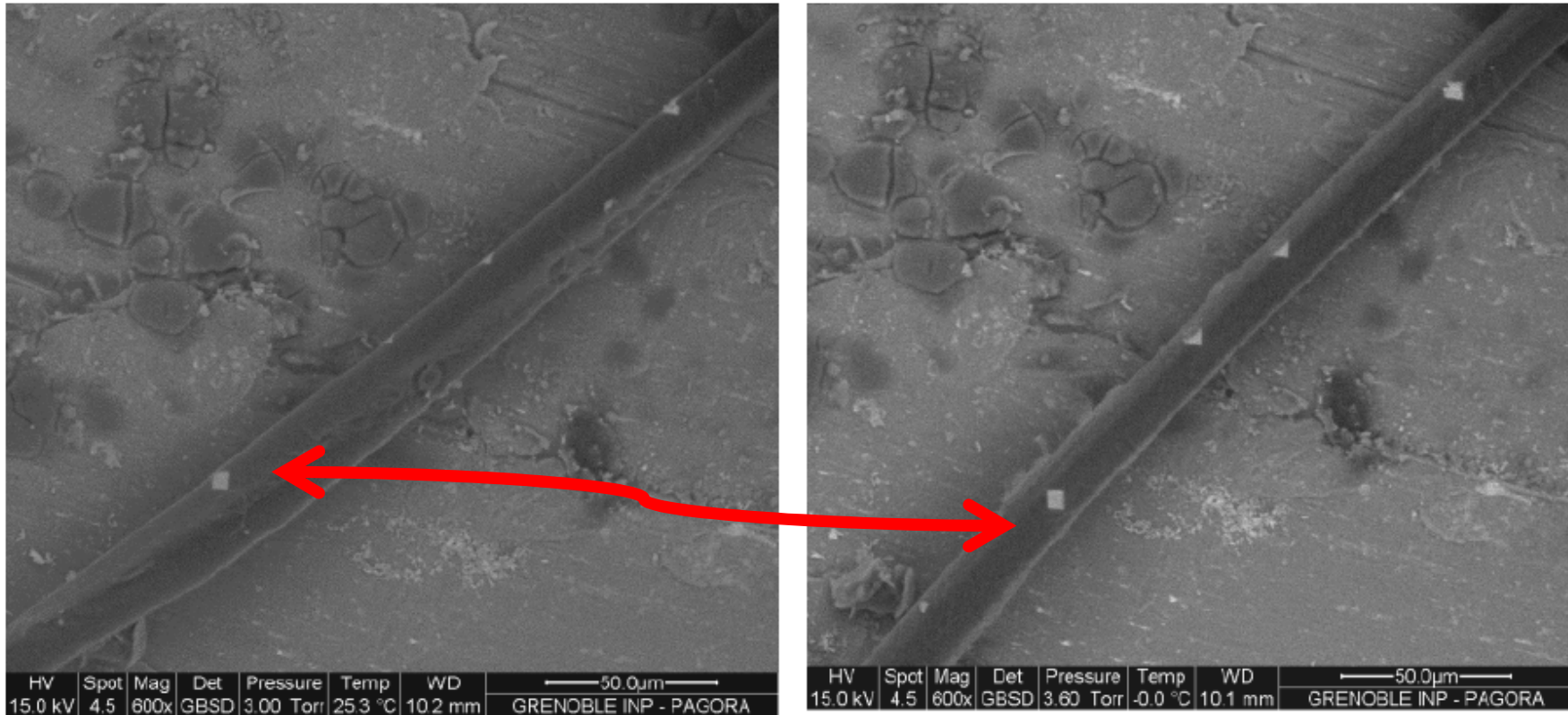


$$C_R = (W_W - W_D) / W_D$$

=> méthode de discrimination des pâtes



## 2.3 – Variations dimensionnelles



10% HR

80% HR

=> Amélioration de la méthode en cours :

topographie 3D

LGP<sub>2</sub>

# 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**

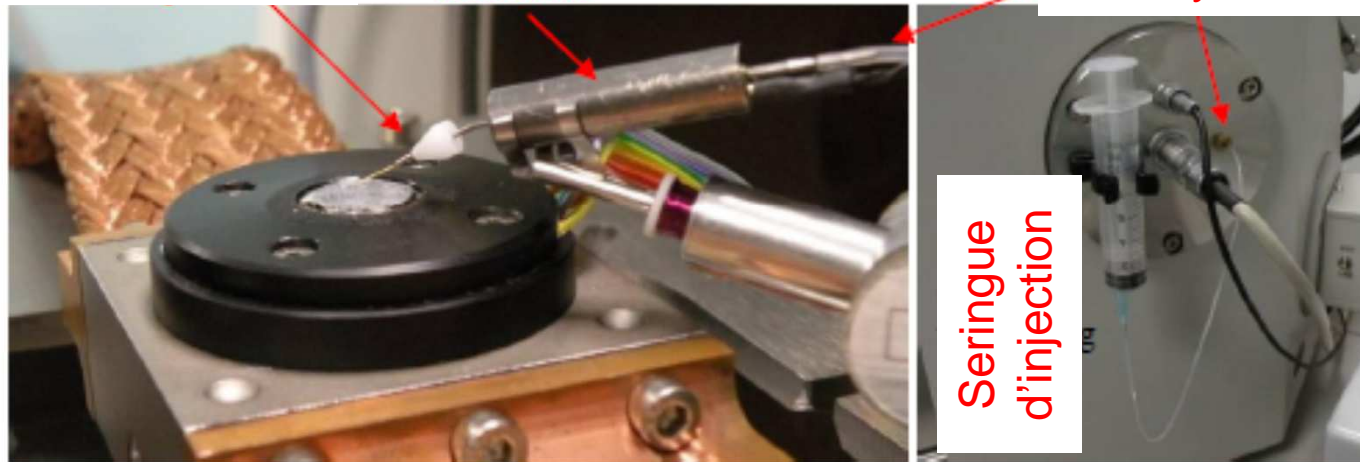
Volume d'injection variable



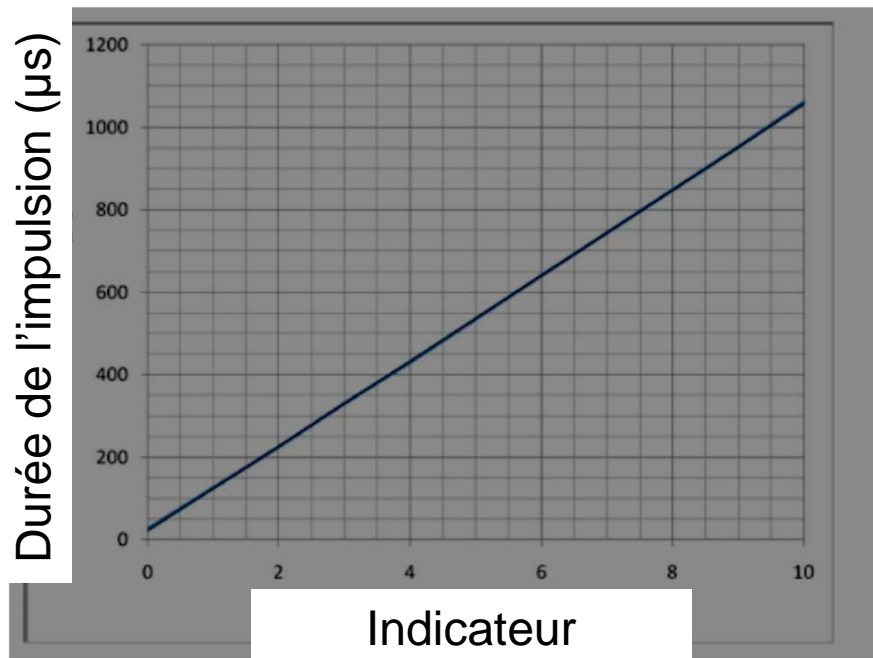
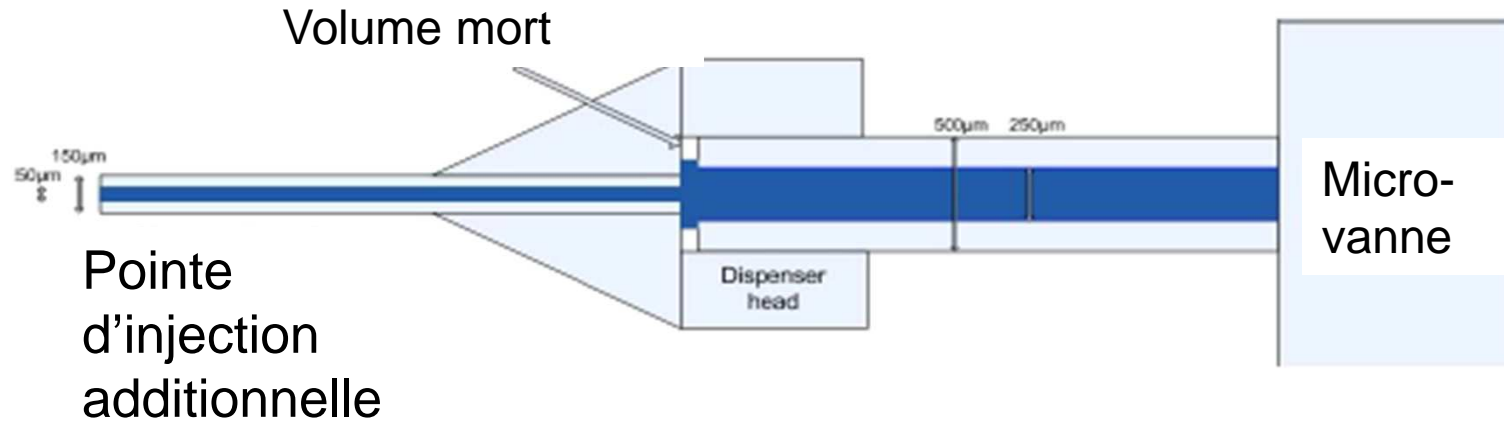
Tête d'injection

Micro-vanne

Tuyau



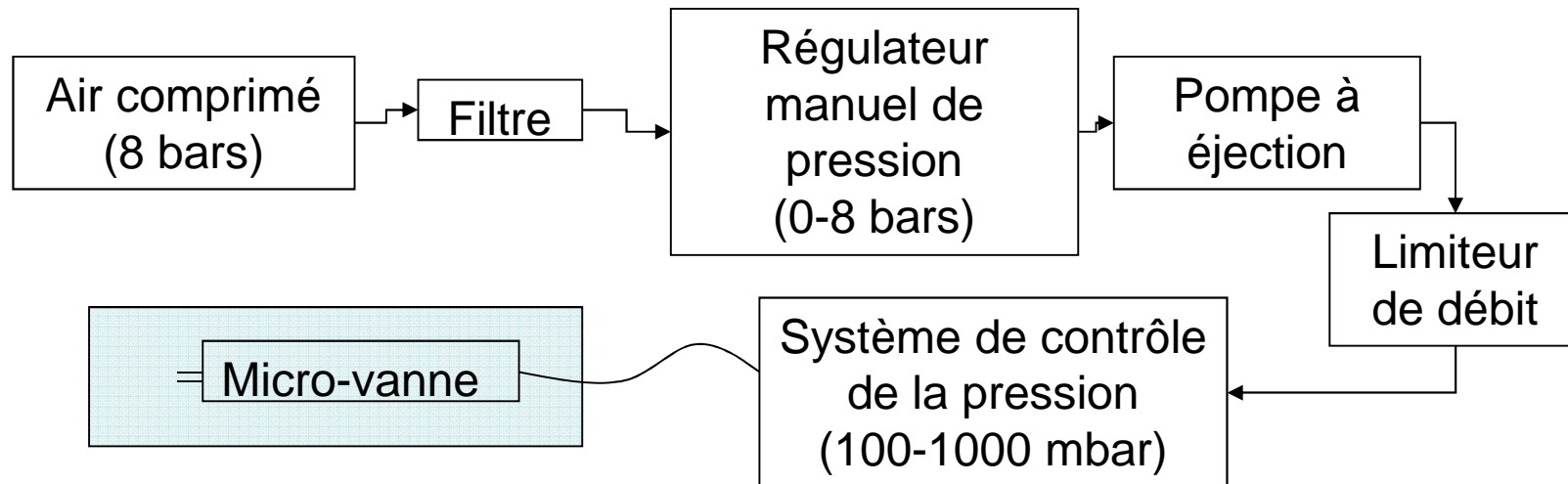
# 3.1 – Fonctionnement de l'injecteur



**=> Mauvaise reproduction du volume des gouttes**

**G.P. 2**

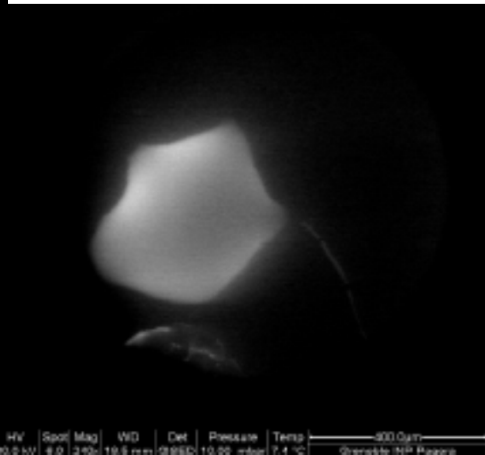
## 3.1 – Fonctionnement de l'injecteur



**=> Amélioration de la reproductibilité**

# 3.1 – Fonctionnement de l'injecteur

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

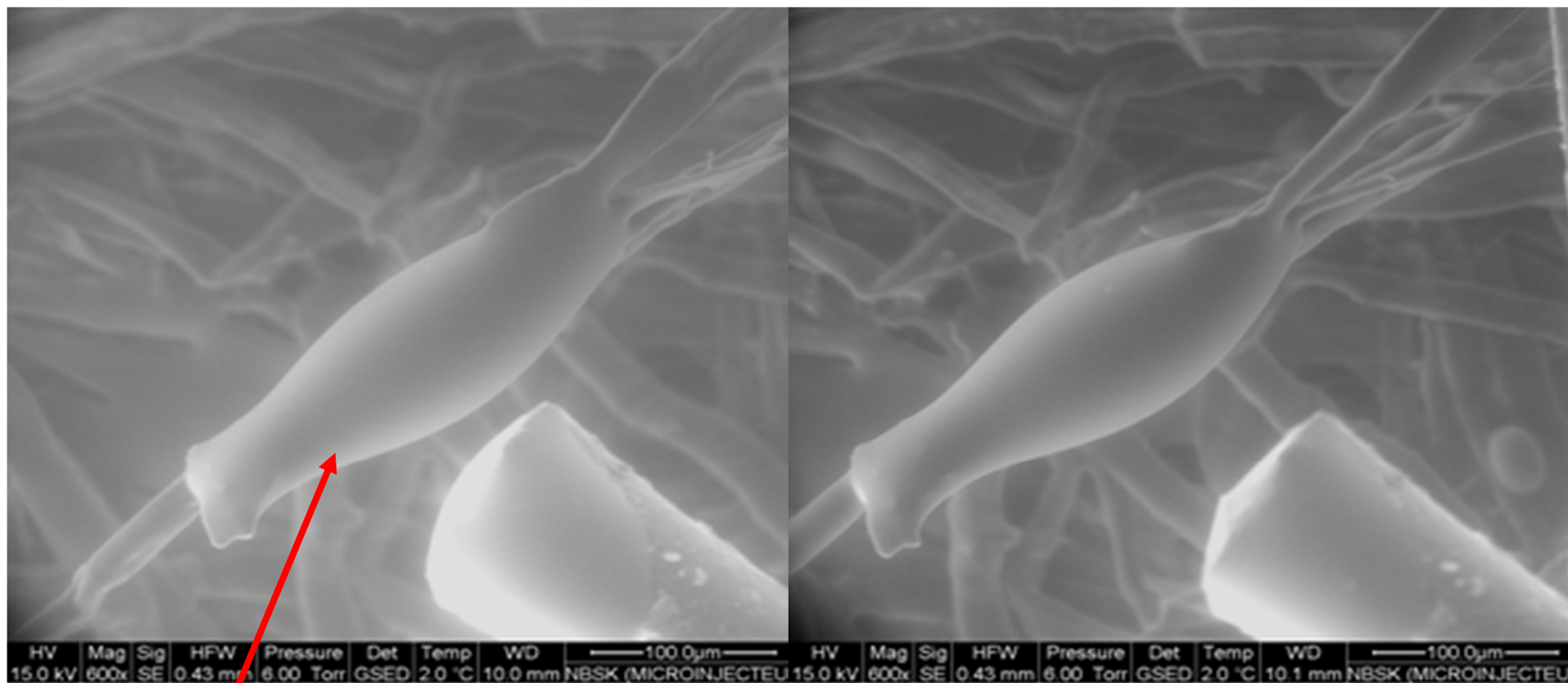


**=> Amélioration de la reproductibilité**





## 3.2 – Blanchiment in-situ



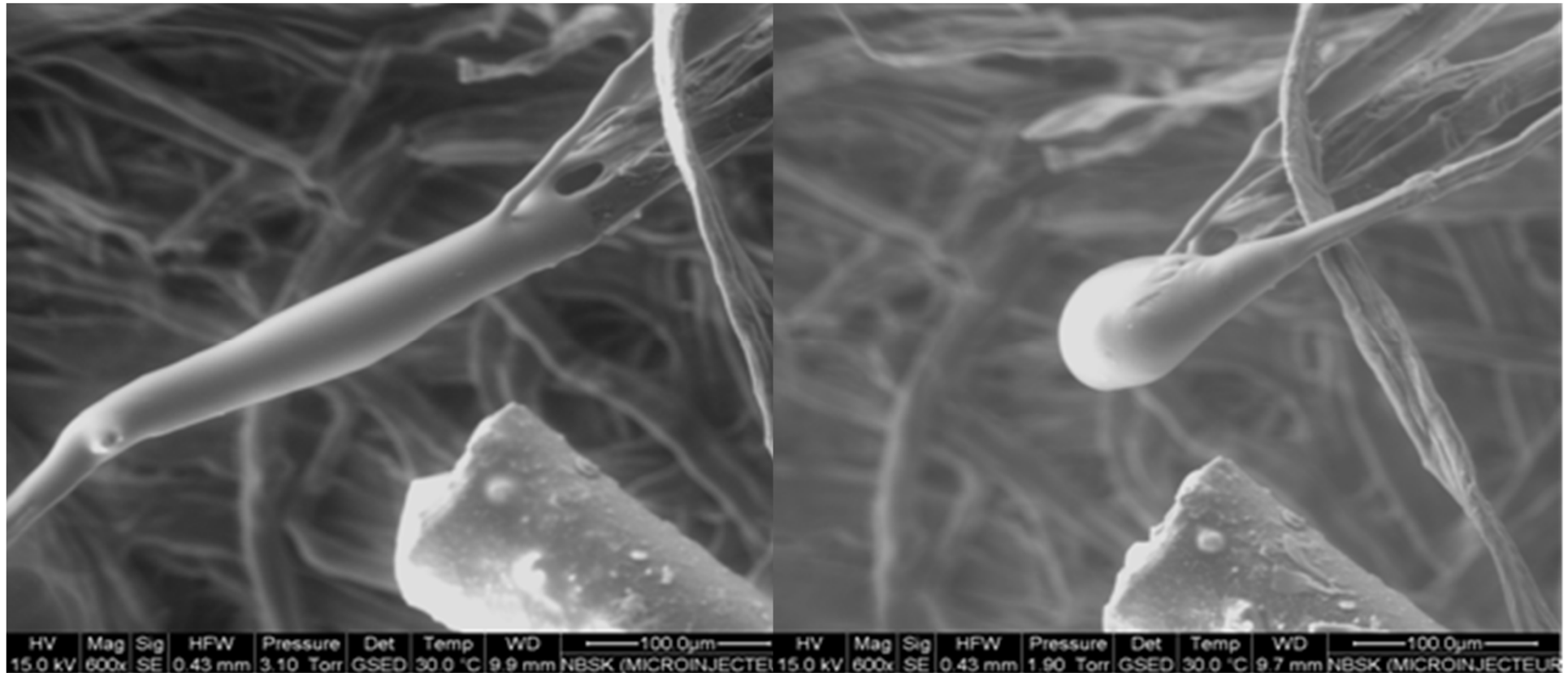
$\text{KMnO}_4$ +acide  
sulfurique

Evolution de la réaction sur la fibre  
hydratée

LGP<sup>2</sup>

Collaboration avec M. Trentin (FEI)

## 3.2 – Blanchiment in-situ



Evolution lors du séchage



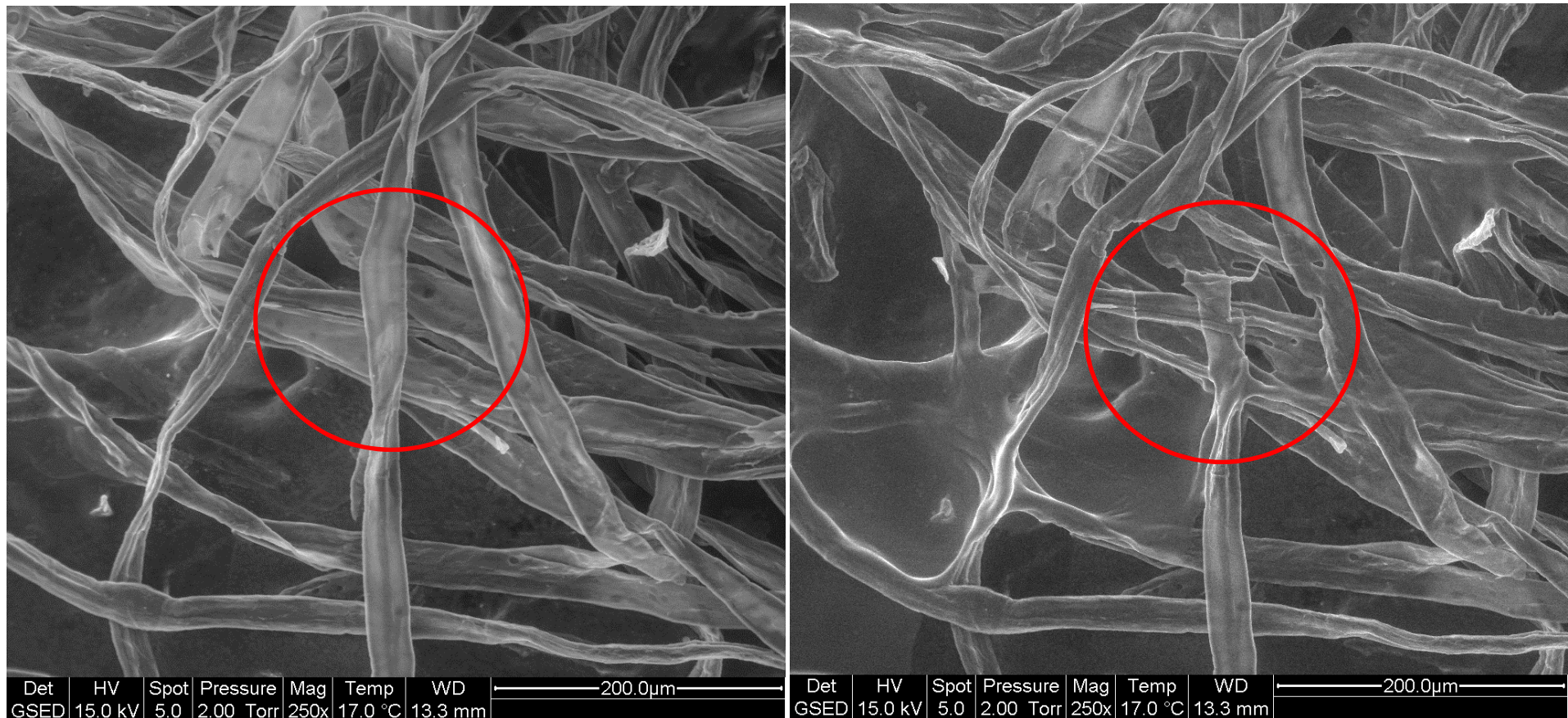
=> Visualisation d'un coude suite à une action chimique non symétrique



Collaboration avec M. Trentin  
(FEI)

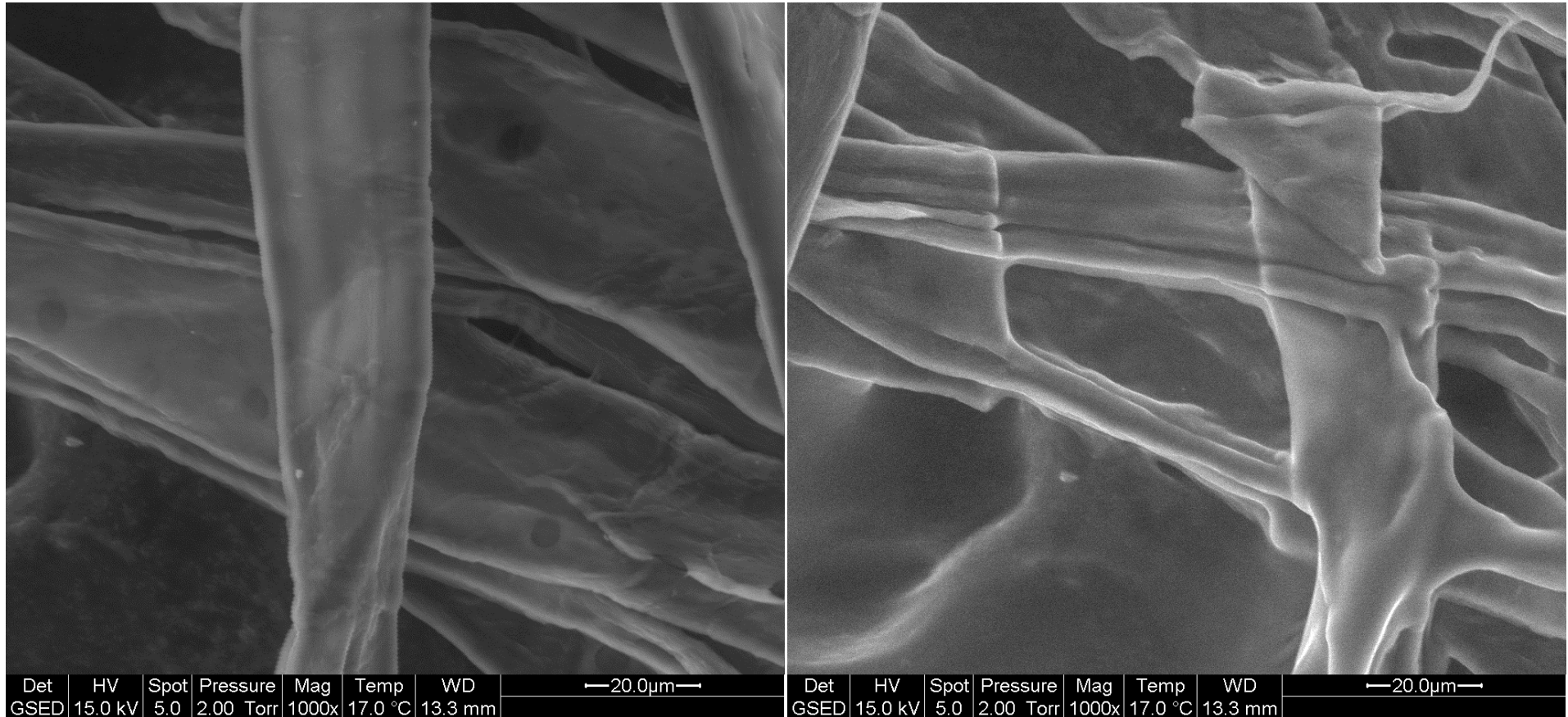
## 3.2 – Gonflement des fibres

cupriéthylène diamine

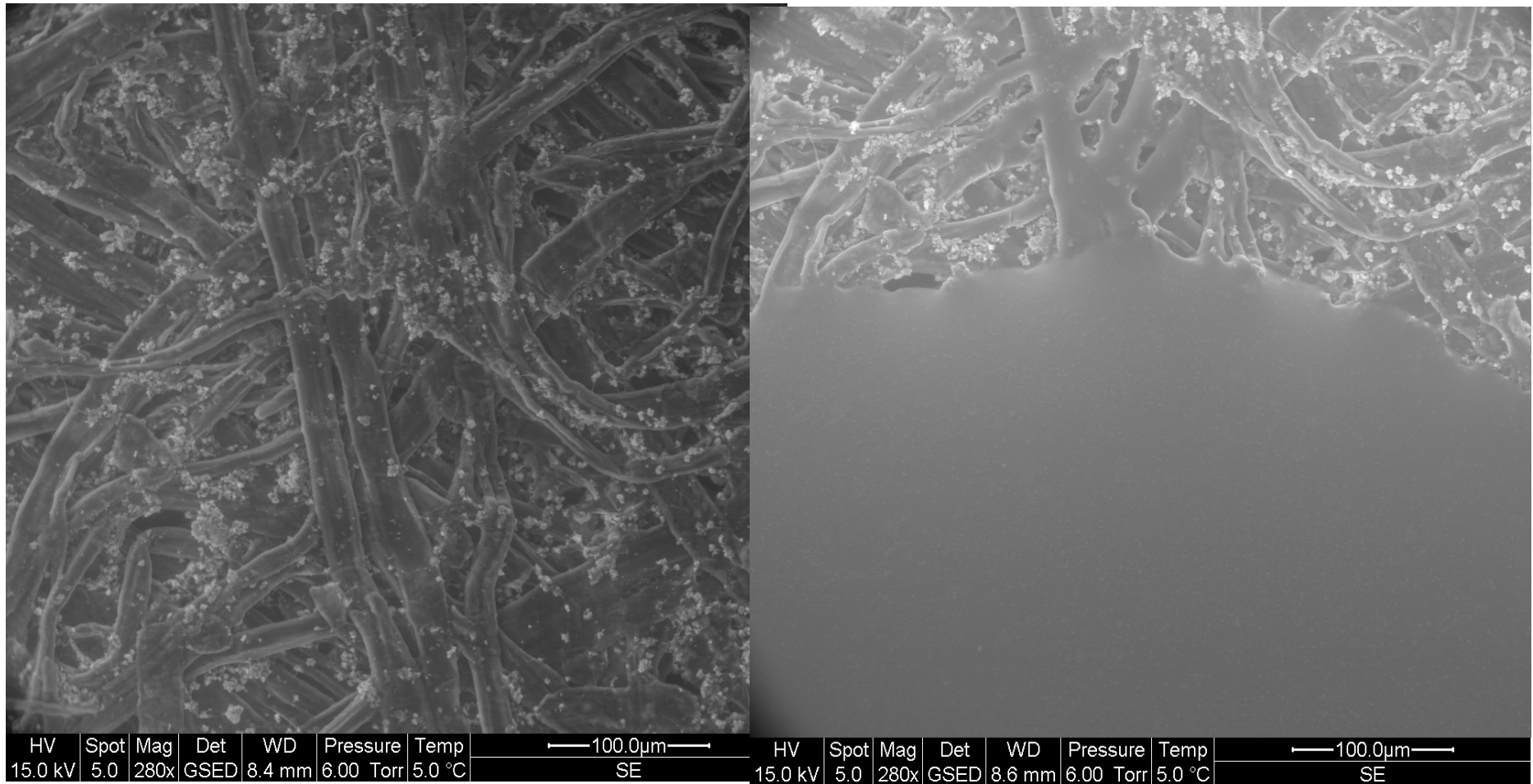


LGP<sup>2</sup>

## 3.2 – Gonflement des fibres

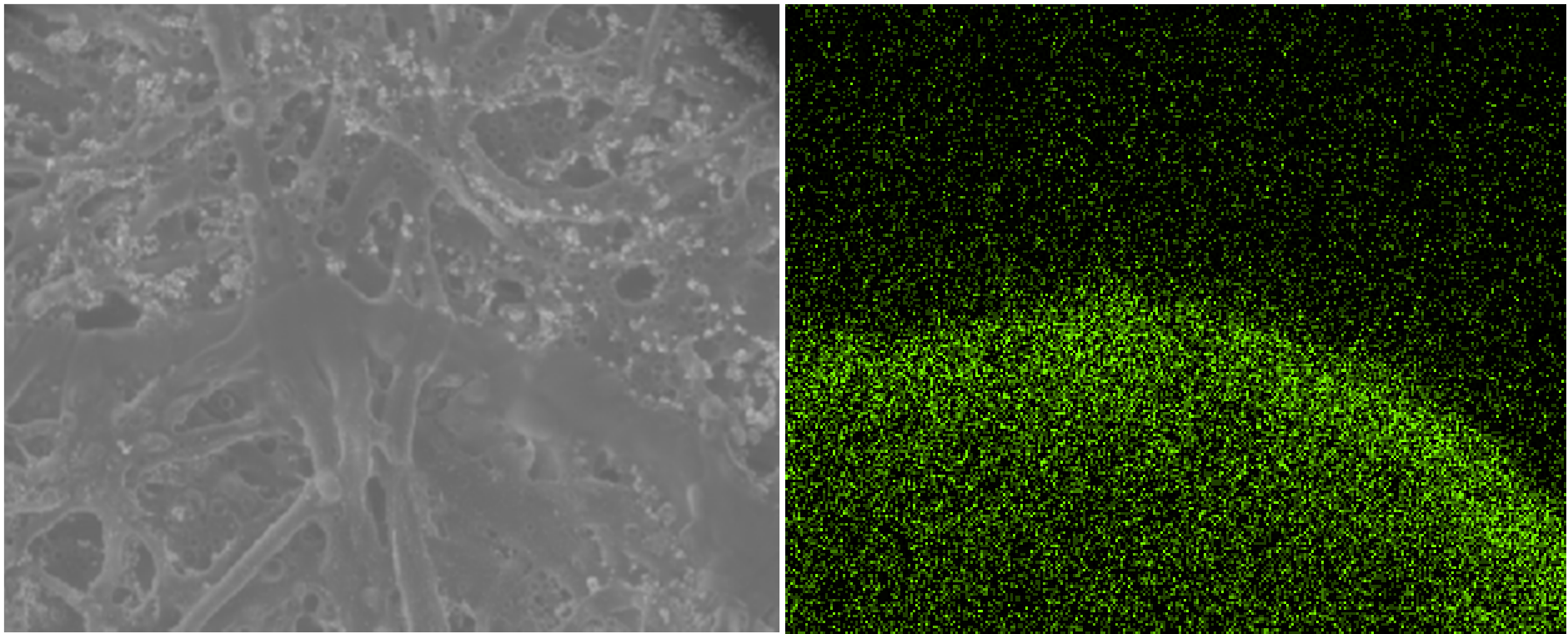


## 3.2 – Dépôt d'encre in-situ



## 3.2 – Dépôt d'encre in-situ

---



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

LGP<sup>2</sup>

## 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**

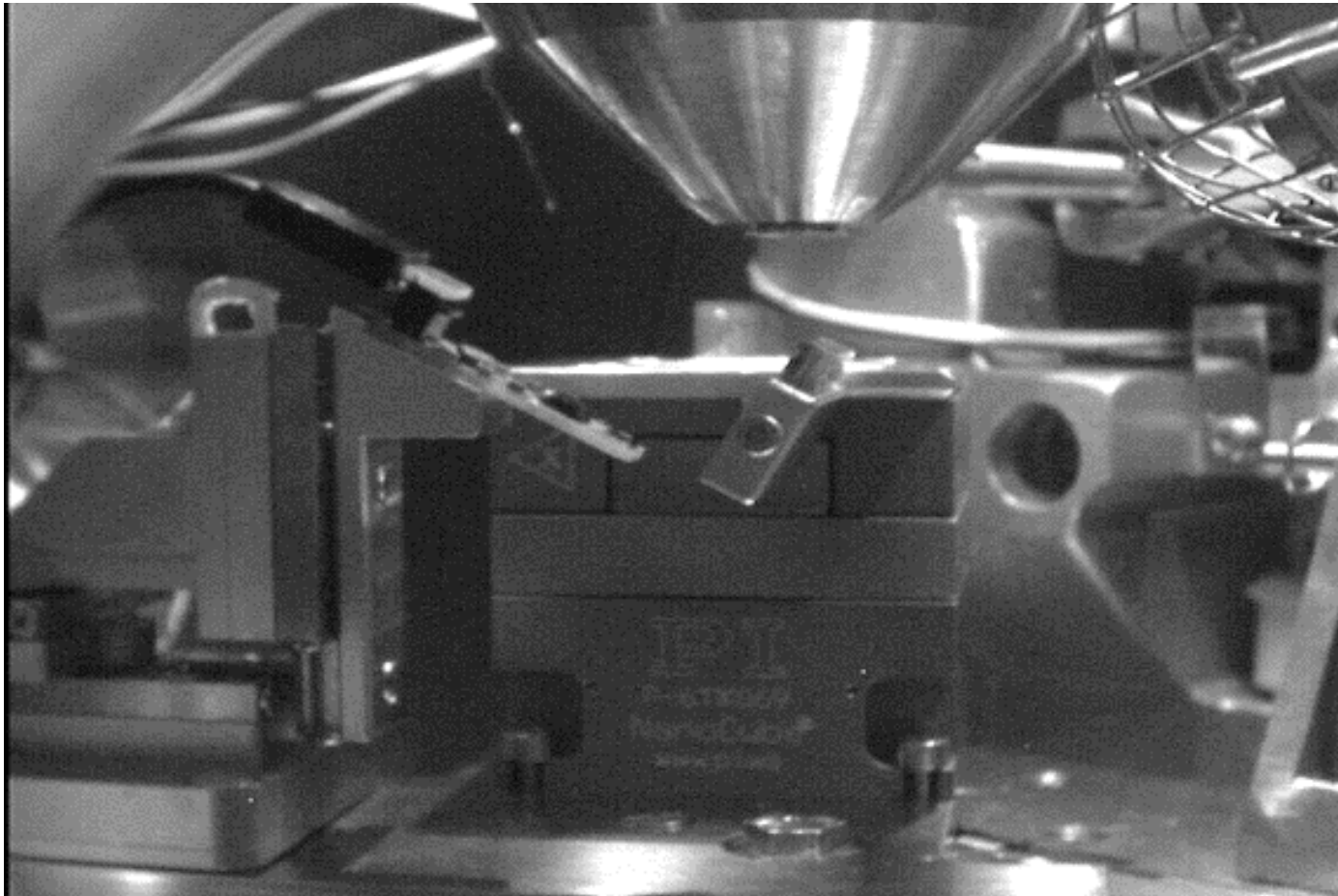




# Perspectives

---

**Déformations mécaniques = visualisation + quantification**



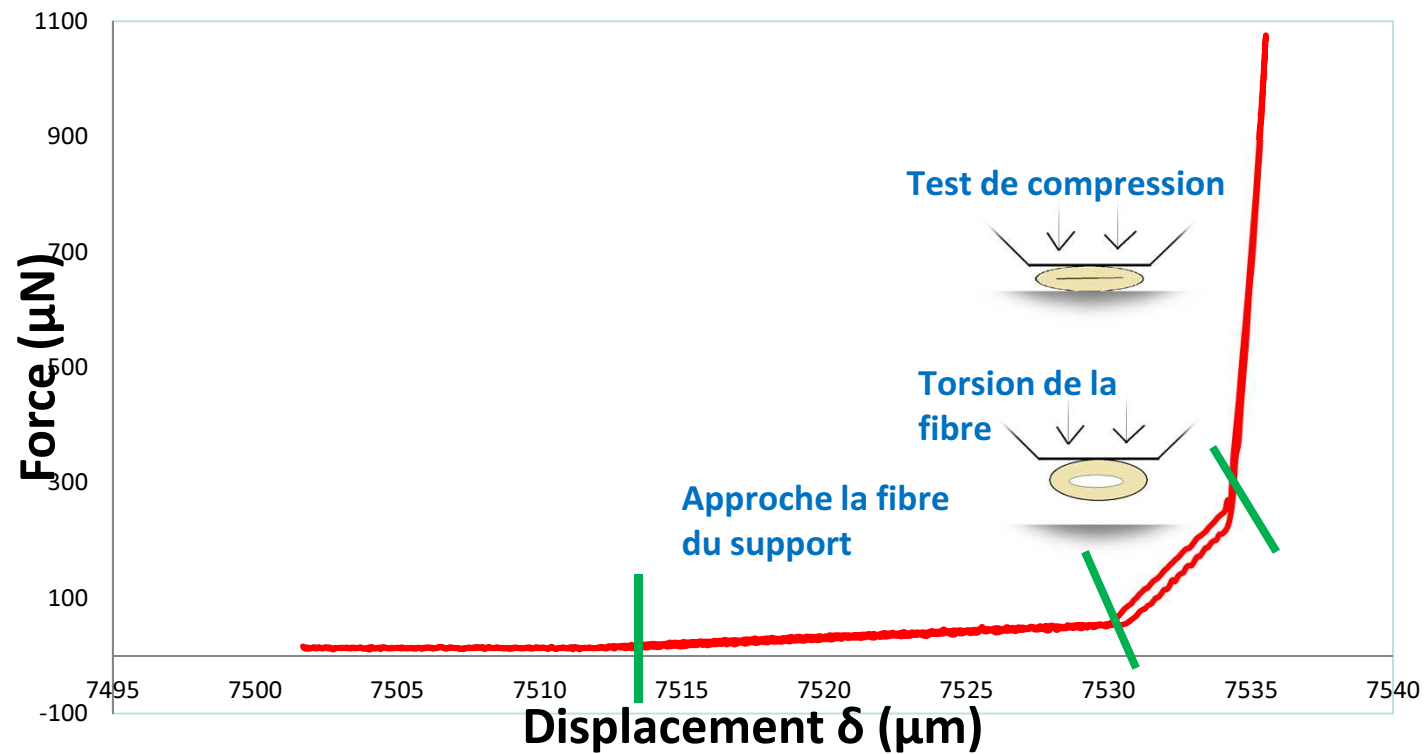
LGP<sup>2</sup>

# Perspectives

Déformations mécaniques = visualisation + quantification



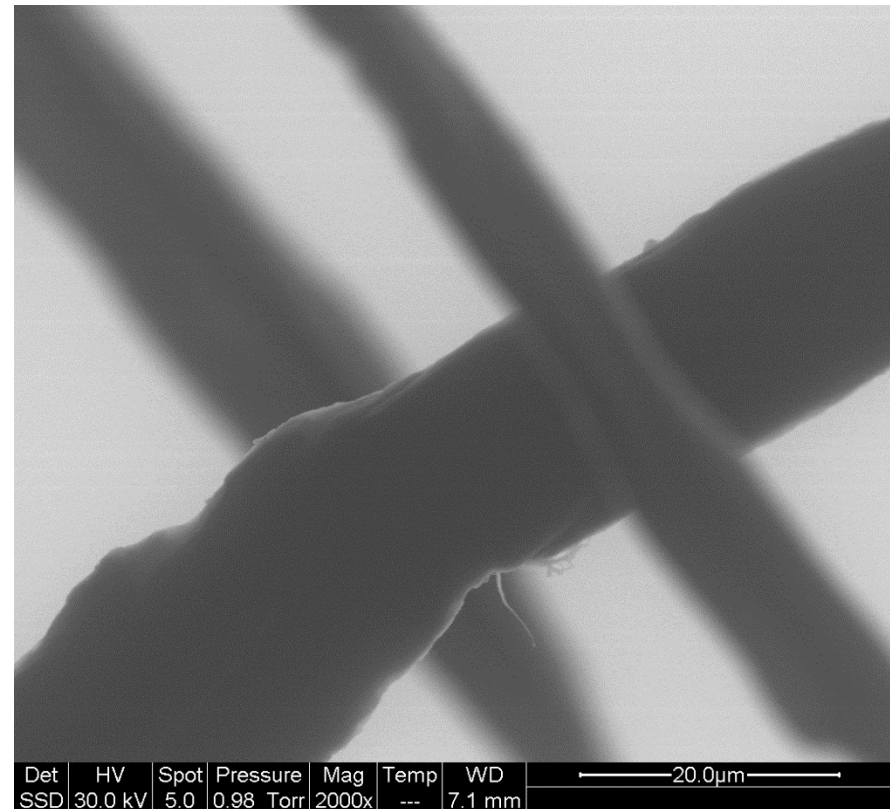
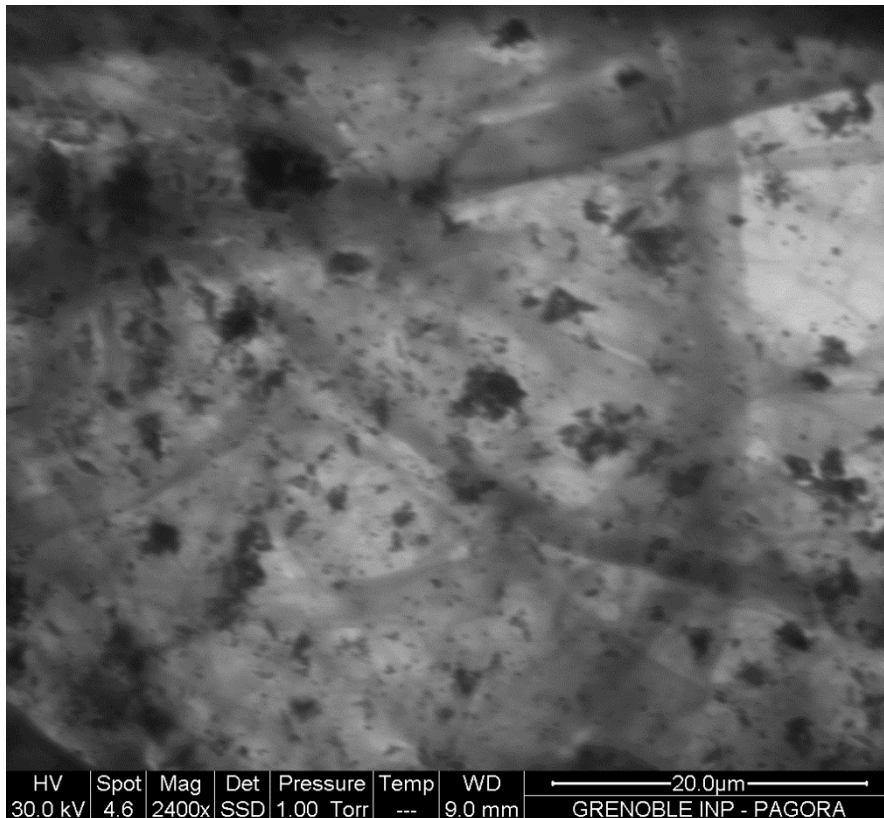
film fibre compression.exe



LGP<sup>2</sup>

# Perspectives

## Imagerie STEM : développement d'un système en interne

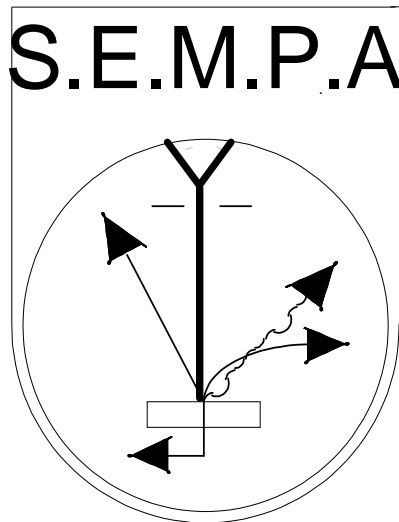


**Merci pour votre attention**



# 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)

