



# Etude de cas

## Matériaux

### Comprendre le mécanisme de réactivité chimique d'un procédé industriel afin de l'optimiser

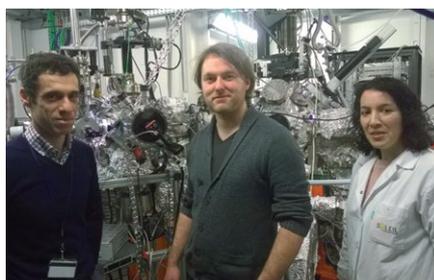
Safran Electronics & Defense utilise avec un savoir-faire reconnu un procédé de polissage pour divers matériaux durs et fragiles requérant des exigences de fabrication poussées (rugosité sub-nanométrique).

Bien qu'approuvé et largement utilisé pour différentes applications stratégiques du Groupe (aéronautique, astronautique, défense et sécurité), ce procédé n'est à ce jour pas entièrement connu comme en témoigne cette citation de Shelley R. Gilliss et al. de 2005 :

« *Malgré sa large utilisation, le mécanisme de réactivité chimique (le « C » du PMC – Polissage Mécano-Chimique) n'est pas entièrement compris* »<sup>1</sup>.

#### Le challenge :

Comprendre le mécanisme de réactivité chimique entre un abrasif à base d'oxyde de cérium et le substrat à polir (vitrocéramique LAS : majoritairement à base d'oxydes de lithium, aluminium et silicium) permettrait de remonter aux conséquences mécaniques du procédé pour tenter de l'optimiser. Des expériences sur l'identification d'une liaison chimique Ce-O-Si supposée se former et jouer un rôle essentiel dans ce procédé, ont déjà été réalisées sur des oxydes de cérium de quelques nanomètres déposés sur une surface en silicium. Il s'agit ici de détecter en quantités infimes, le cérium issu du bain de polissage, présent en surface du substrat poli (0.05 % atomique analysé par photoémission (XPS) sur une très faible profondeur) et le silicium présent dans les résidus de bain. Détecter ces éléments traces et connaître leur état d'oxydation pour



Bastien HENAULT (au centre), doctorant CIFRE chez SAFRAN en partenariat avec l'ICCF (Institut de Chimie Clermont-Ferrand), Jean-Pascal RUEFF, Responsable de la ligne GALAXIES et Karine CHAOUCHI, assistante Ingénieure du Laboratoire de Chimie de SOLEIL.

remonter aux liaisons chimiques est très complexe avec des techniques de surface conventionnelles telles que l'XPS.

Identifier les liaisons chimiques en présence entre la suspension et le substrat, avant et après polissage permettrait de renforcer des hypothèses actuelles? ● ● ●

l'entreprise

### Le mécanisme « chimique » du polissage mécano-chimique du Zerodur® par l'oxyde de cérium

Safran est un groupe international de haute technologie, équipementier de premier rang dans les domaines de l'Aéronautique, de l'Espace et de la Défense.



Implanté sur tous les continents, le Groupe emploie près de 58 000 personnes pour un chiffre d'affaires de 15,8 milliards d'euros en 2016. Composé de nombreuses sociétés, Safran occupe, seul ou en partenariat, des positions de premier plan mondial ou européen sur ses marchés. Pour répondre à l'évolution des marchés, le Groupe s'engage dans des programmes de recherche et développement qui ont représenté en 2016 des dépenses de 1,7 milliard d'euros. Sur le site Safran Electronics & Defense de Montluçon, les métiers de l'optique ont vu le sacrement de 5 Meilleurs Ouvriers de France (MOF) dont 2 sont encore aujourd'hui en activité au niveau du polissage optique. Afin d'optimiser les process de production, il est devenu nécessaire de capitaliser leurs compétences et de les transposer en mécanismes théoriques. ▶

## La solution de SOLEIL :

La ligne GALAXIES (gamme d'énergie des rayons X durs de 2,3 à 12 keV) dispose de deux stations expérimentales dont l'une est dédiée à la photoémission de hautes énergies cinétiques (HAXPES). La technique permet de sonder le matériau sur une plus grande profondeur (10 nm contre 1 nm habituellement pour les techniques classiques de photoémission en basse énergie) grâce à l'énergie cinétique élevée des électrons photoémis. Par ailleurs, la grande brillance du rayonnement synchrotron permet des mesures rapides avec un meilleur rapport signal/bruit par rapport aux sources de laboratoire, ceci afin d'obtenir un signal exploitable sur un élément présent en faible quantité.

## Acquisitions haute résolution sur GALAXIES.

**Montage expérimental:** plusieurs échantillons de résidus de bains de polissage natifs et après polissage sont préparés sous boîte à gants et transférés via une mini-chambre à vide puis fixés sur des portes échantillons.

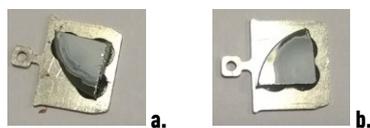


Figure 1 : échantillons d'abrasif avant (a) et après (b) polissage



Figure 2 : les échantillons placés dans une chambre de transfert sur la ligne GALAXIES, puis transférés vers la chambre expérimentale pour analyse, une fois les conditions de vide atteintes (10<sup>-9</sup> mbars).

## Les résultats obtenus :

Des scans rapides permettent dans un premier temps d'identifier les différents éléments d'intérêt (Ce, Si, O) puis des scans haute résolution sont ensuite enregistrés au seuil de ces éléments sur les différents échantillons. La plage énergétique correspondant à la bande Ce3d est ciblée ci-après afin de mettre

en évidence l'état d'oxydation du cérium :

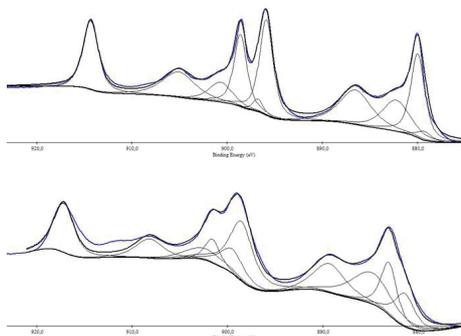


Figure 3 : Bande spectrale Ce3d de l'abrasif neuf (en haut) et usagé (en bas).

En effectuant un ratio des aires relatives aux formes +III et +IV du cérium, un taux de présence des deux formes d'oxydation du cérium a pu être déterminé. Il est de 19 % en Ce<sup>3+</sup> pour l'abrasif neuf et de 45 % pour l'abrasif usagé. On peut estimer en première approche que l'action même de polissage influe chimiquement sur l'abrasif (hypothèse de polissage mécano-chimique) via une réduction du cérium : Ce<sup>4+</sup> à Ce<sup>3+</sup>. Cette hypothèse est conforme aux résultats d'une publication de Skála et al. (2013) indiquant un résultat similaire sur la bande Ce3d lors de dépôt de Si sur du CeO<sub>2</sub><sup>3</sup>.

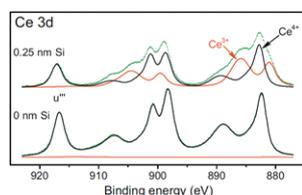


Figure 4 : Ce3d de CeO<sub>2</sub> (bas) et de Si déposé sur CeO<sub>2</sub> (haut).

En rapprochant les résultats de cette publication avec les mesures réalisées sur la ligne GALAXIES, nous sommes en mesure de vérifier l'hypothèse de polissage chimique du Zerodur® : création d'un composé présentant une liaison du type «Ce-O-Si».

**Références:** [1] S. R. Gilliss, J. Bentley, and C. B. Carter, "Electron energy-loss spectroscopic study of the surface of ceria abrasives," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 241, no. 1-2, pp. 61-67, Feb. 2005. [2] L. M. Cook, "Chemical processes in glass polishing," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 120, no. 1-3, pp. 152-171, 1990. [3] T. Skála and V. Matolin, "Photoemission study of cerium silicate model systems," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, pp. 817-822, Jan. 2013.

l'entreprise suite

Pour le polissage, il s'agit d'obtenir des états de surface parfaits, sans défaut cosmétique, combinés à une planéité géométrique nanométrique. C'est pourquoi une thèse CIFRE a été amorcée sur « l'étude des mécanismes de polissage et superpolissage ».

Plus largement, l'entité de Support à la Fabrication à Montluçon a pour objectif le soutien des équipes de production sur le terrain afin de maîtriser les compétences pour pérenniser l'activité industrielle.

## De nouvelles perspectives de recherche

Le polissage du Zerodur® par l'oxyde de cérium induit l'apparition d'une couche modifiée en extrême surface. Elle est caractérisée par un enrichissement en cérium, dont la forme est à déterminer. Au travers de l'expertise sur la ligne GALAXIES, nous sommes en mesure de démontrer le mécanisme « chimique » du polissage mécano-chimique du Zerodur® par l'oxyde de cérium. L'intérêt de la méthode repose sur la possibilité d'obtenir un spectre riche en informations sur un temps court. L'objectif est à terme d'obtenir une déconvolution suffisante des pics du cérium 3d.

Ces résultats seront suivis de nouvelles études qui porteront sur l'impact de la modification chimique sur les propriétés mécaniques du Zerodur®.

À terme, une connaissance accrue du comportement mécano-chimique d'extrême surface permettra d'accroître la compréhension théorique du procédé de polissage.

Bastien HENAUULT,  
doctorant CIFRE chez SAFRAN



Mme Alice GARNIER, Ingénieur d'étude au support à la fabrication et tutrice de thèse, M. Bastien HENAUULT, doctorant CIFRE chez SAFRAN et M. Bruno LETOURNEUR, Responsable Pôle Expertise des procédés au support à la fabrication.