



# Suivi *in situ* du frittage d'une céramique par MEBE à 1400°C

Johann RAVAUX, Laurent CLAPAREDE, Renaud PODOR, Nicolas CLAVIER et  
Nicolas DACHEUX

Institut de Chimie Séparative de Marcoule - UMR5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM  
Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols sur Cèze cedex



→ Etude du frittage de  $CeO_2$  comme modèle du frittage de  $AnO_2$

→ Plusieurs auteurs ont déjà tenté d'utiliser la « HT-ESEM » pour l'étude des mécanismes de frittage, mais sans réels succès:

- Images de qualité médiocre (peu de contraste, faible résolution)
- Etudes menées en montée en T (pas en isotherme)
- Problème du contrôle de la température
- Phénomènes parasites (oxydation, formation de phases non attendues)
- Limitation des études à  $T < 1100^\circ C$  (un seul exemple à  $T=1320^\circ C$ )

→ Technique présentant de nombreux avantages a priori (suivi temps réel, observation d'une zone unique,...)

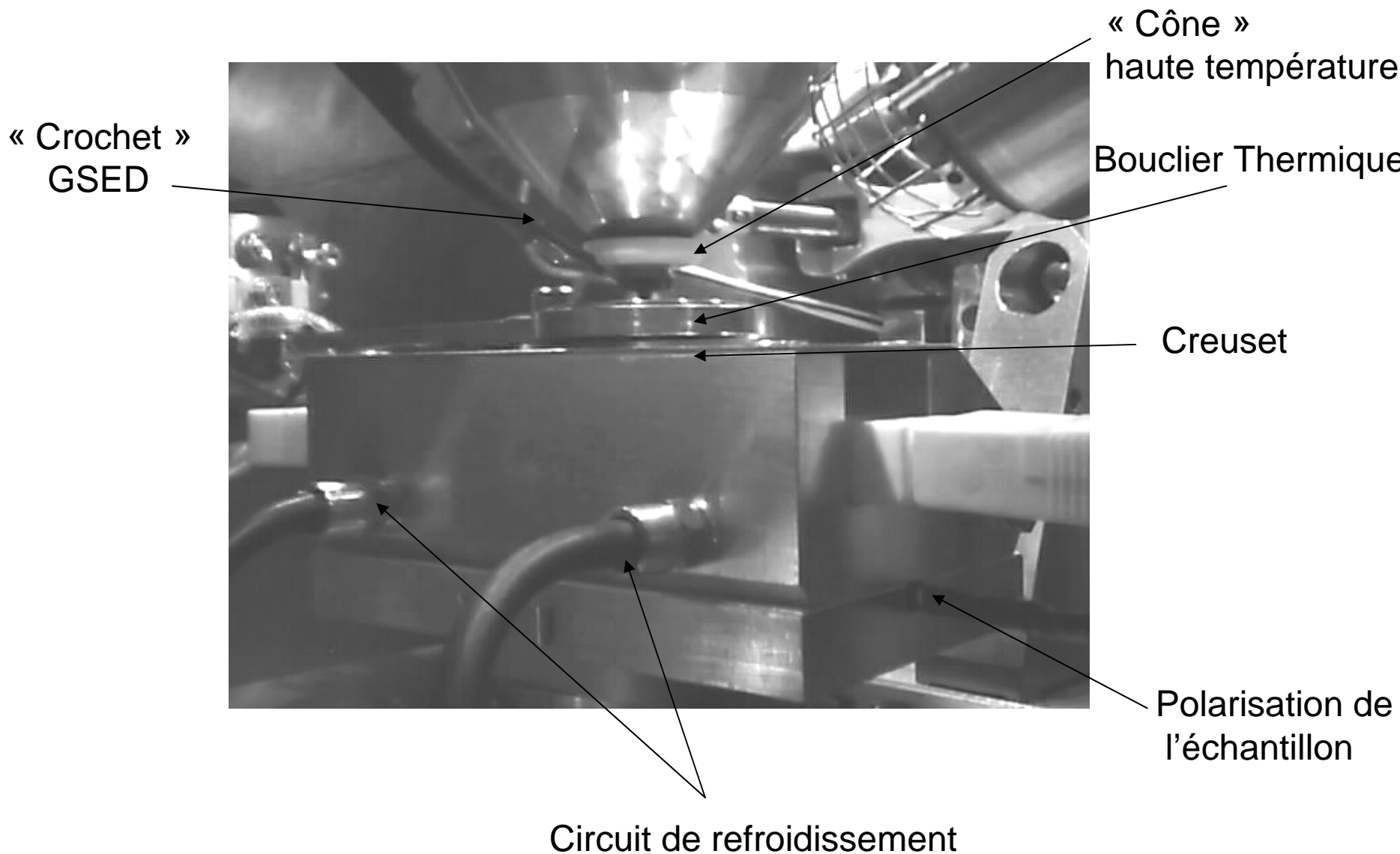
→ Objectifs ambitieux visés lors de cette étude :

- Températures jusqu'à  $1400^\circ C$
- Maintien isotherme pendant 4 à 8 heures
- Résolution 10 nm

## Microscope électronique à balayage environnemental ...

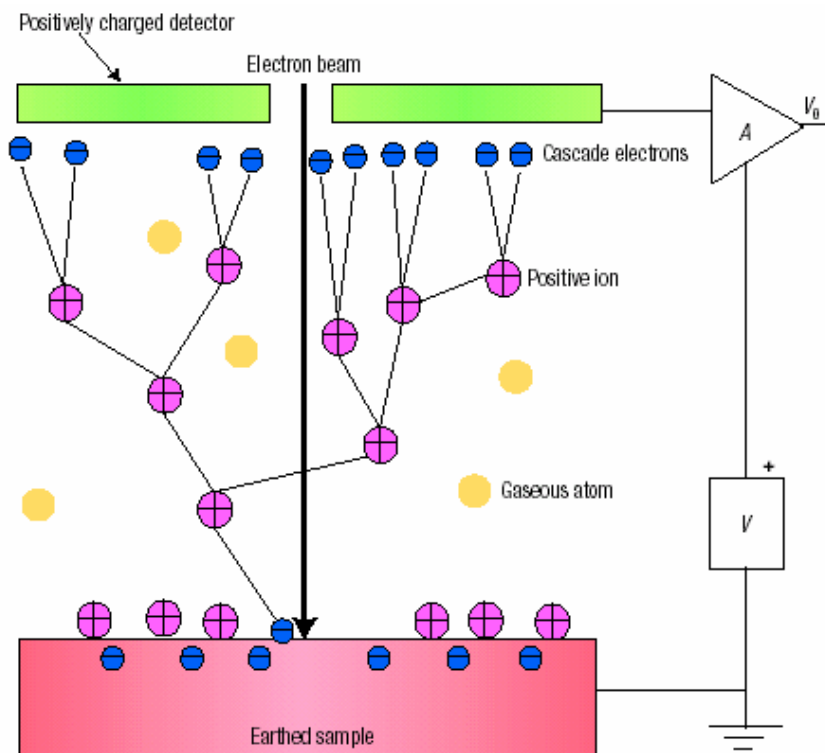


....à haute température (HT-ESEM)

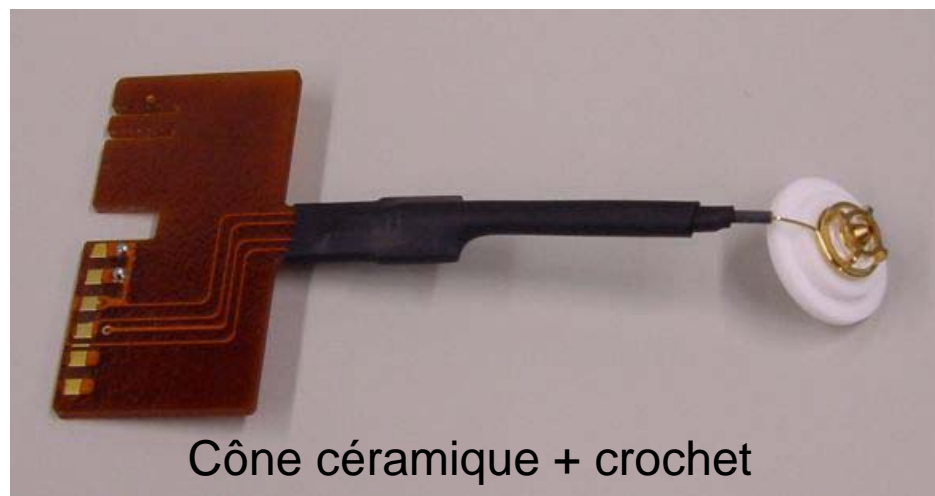


## Détecteur

### Détection en ESEM (GSED)



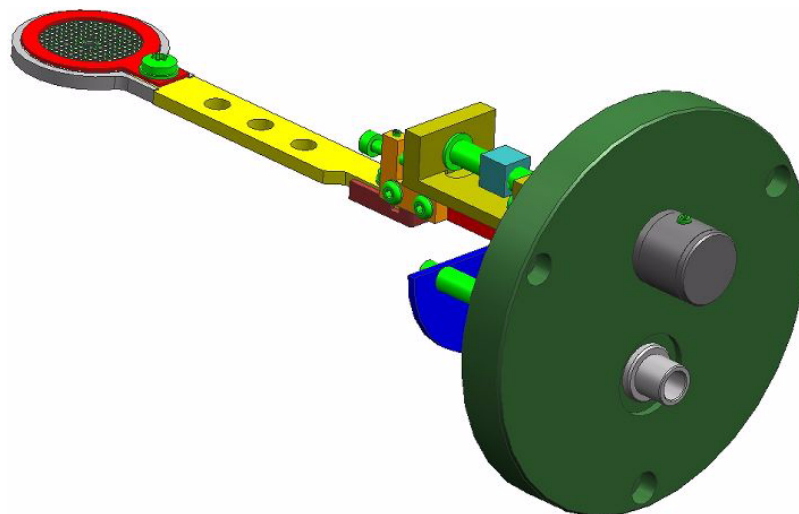
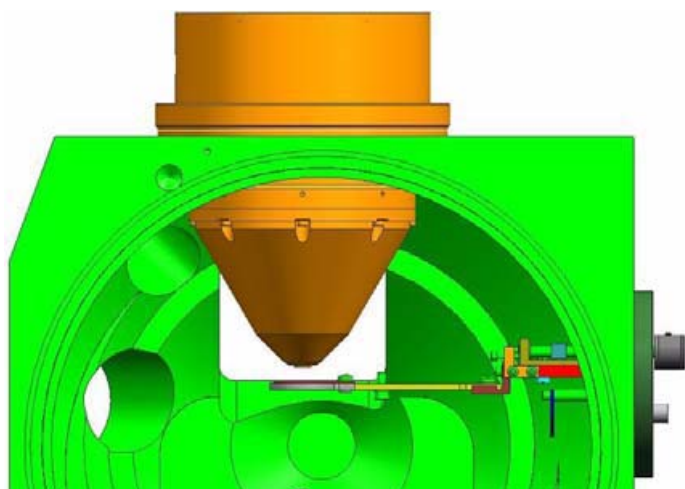
Le détecteur GSED classique peut être endommagé pour des  $T^{\circ} > 500^{\circ}\text{C}$



#### Gaseous detection mechanism

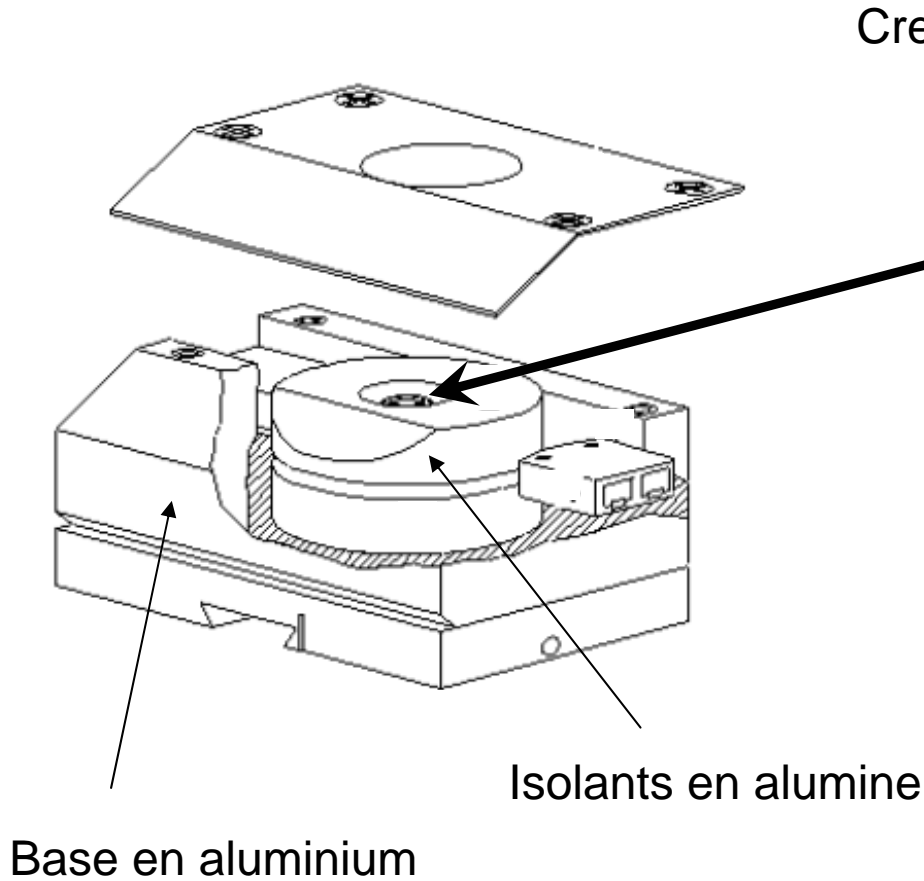
Donald, A.M., *The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials*. Nature Materials, 2003. 2(8): p. 511-16

## Bouclier Thermique



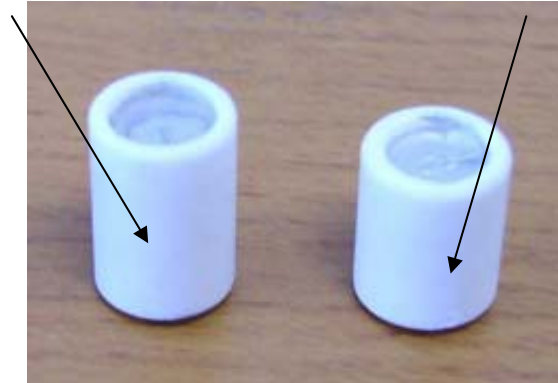
- Protéger les différents éléments de la chambre à haute température
- Diminuer les pertes de chaleur au niveau de l'échantillon
- Limiter les effets des électrons thermiques (en association avec la polarisation de l'échantillon) : polarisation du bouclier entre 0 et 300 V

## Four et creusets



Creuset « standard »

Creuset « bas »

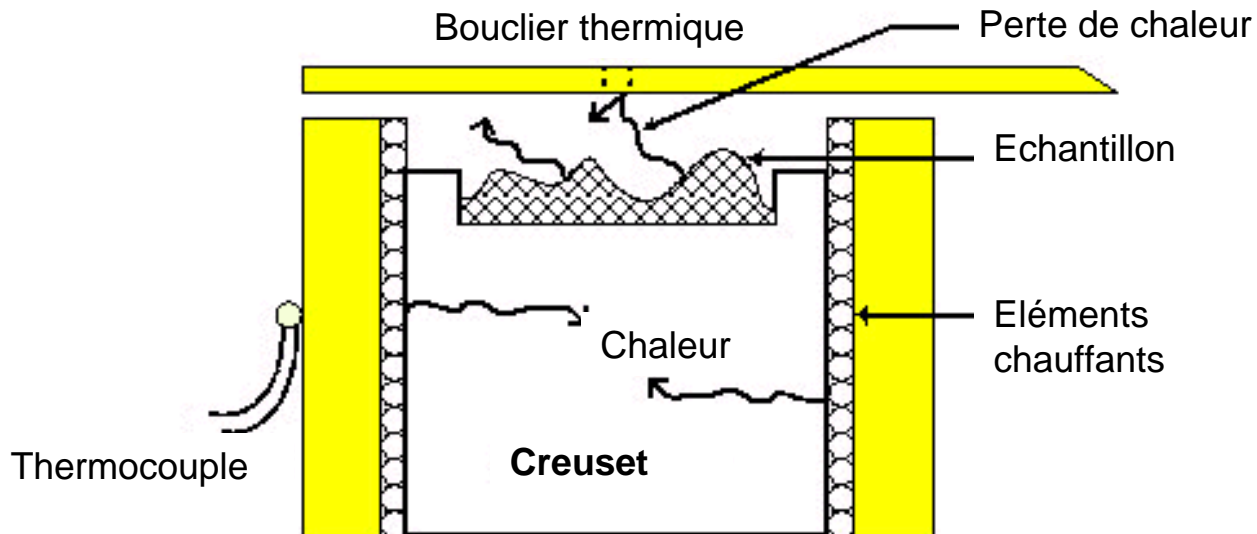


- Creusets en MgO
- Laque de platine + fil de Pt



- Conduction Thermique
- Polarisation de l'échantillon entre -50 et 50V

## Contrôle et ajustement de la température



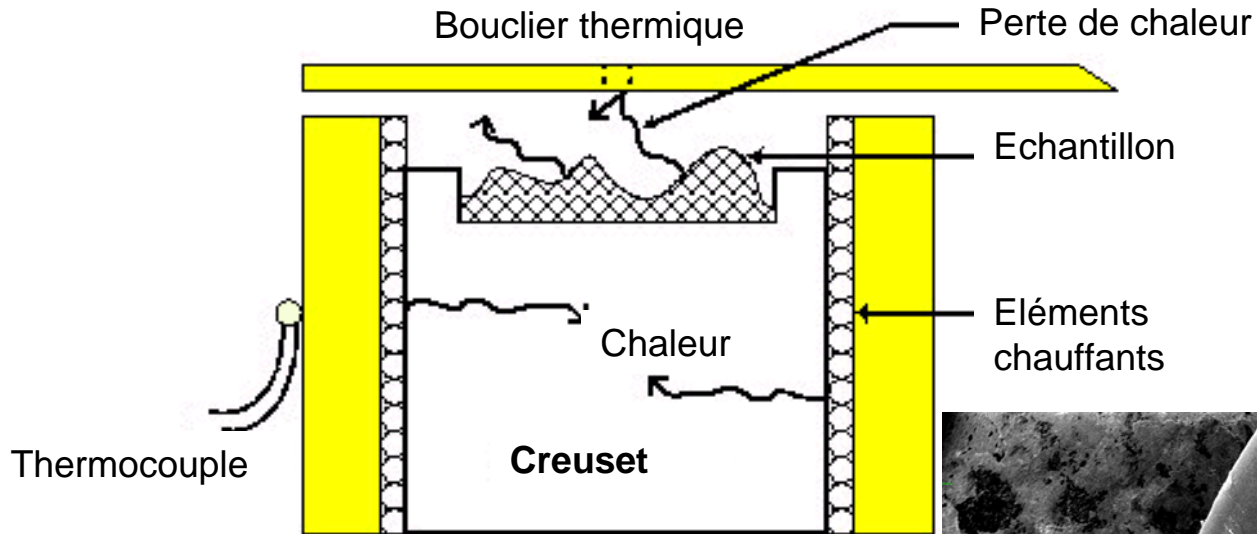
La température de l'échantillon est dépendante de :

- Sa conductivité thermique
- Son épaisseur
- Pression dans la chambre
- Choix du gaz utilisé
- Le type de creuset utilisé



Utilisation systématique d'un fil d'or  
comme étalon de température  
( $T_{\text{fusion}} = 1064^{\circ}\text{C}$ )

## Contrôle et ajustement de la température

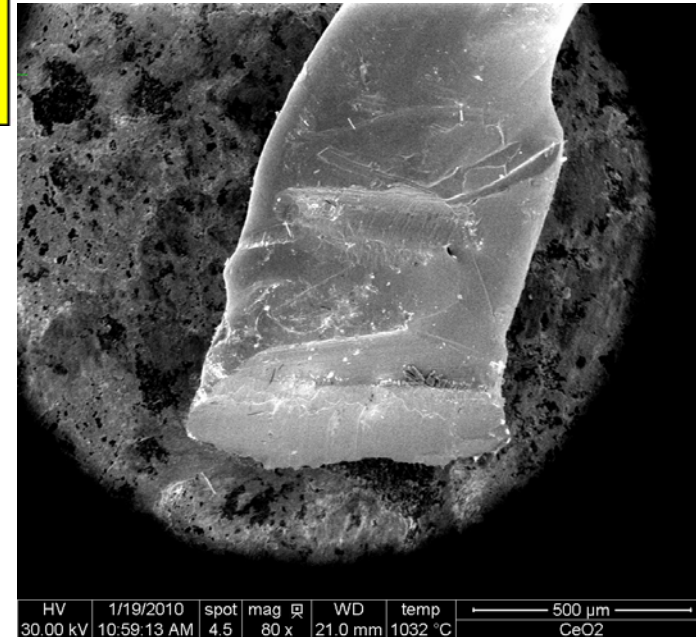


La température de l'échantillon est dépendante de :

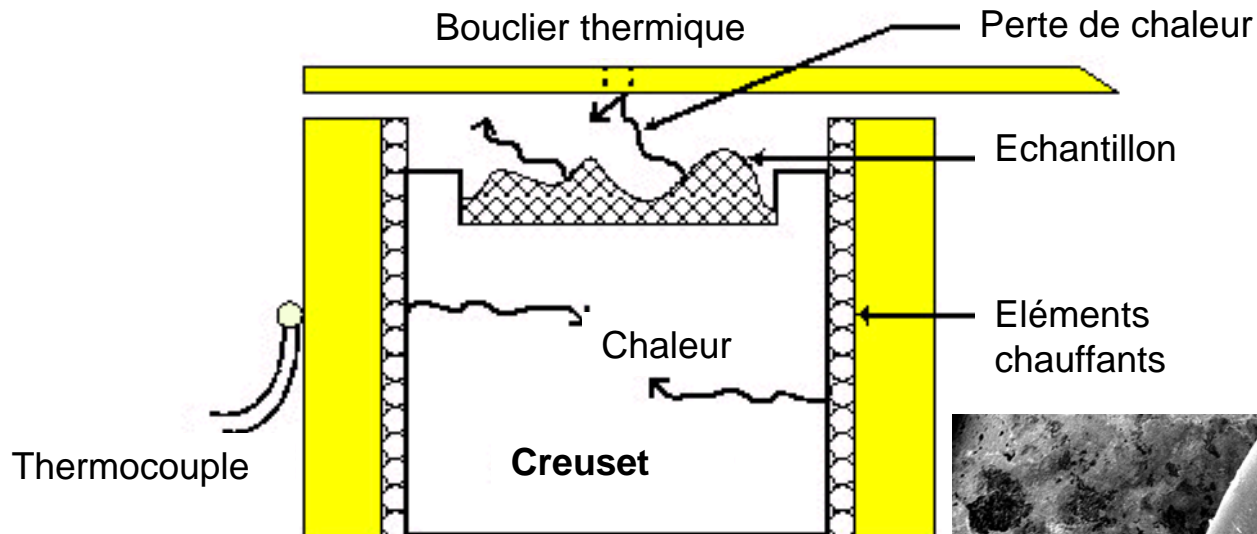
- Sa conductivité thermique
- Son épaisseur
- Pression dans la chambre
- Choix du gaz utilisé
- Le type de creuset utilisé



**1032°C**



## Contrôle et ajustement de la température

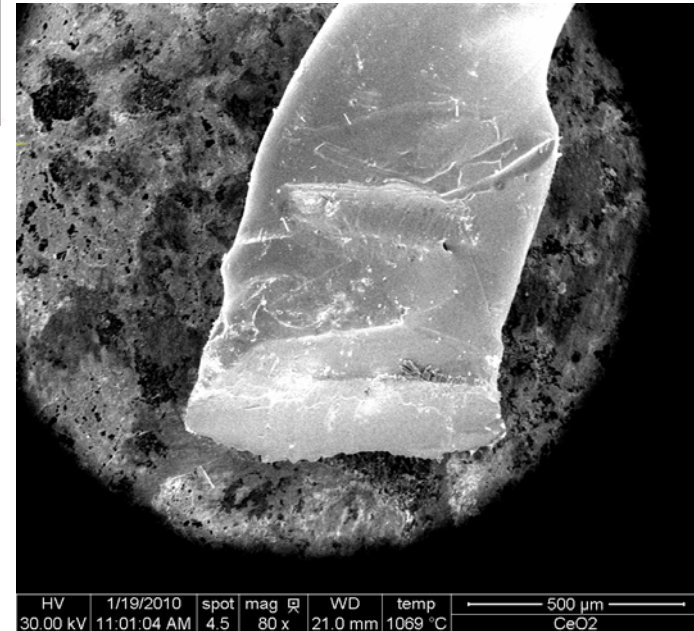


La température de l'échantillon est dépendante de :

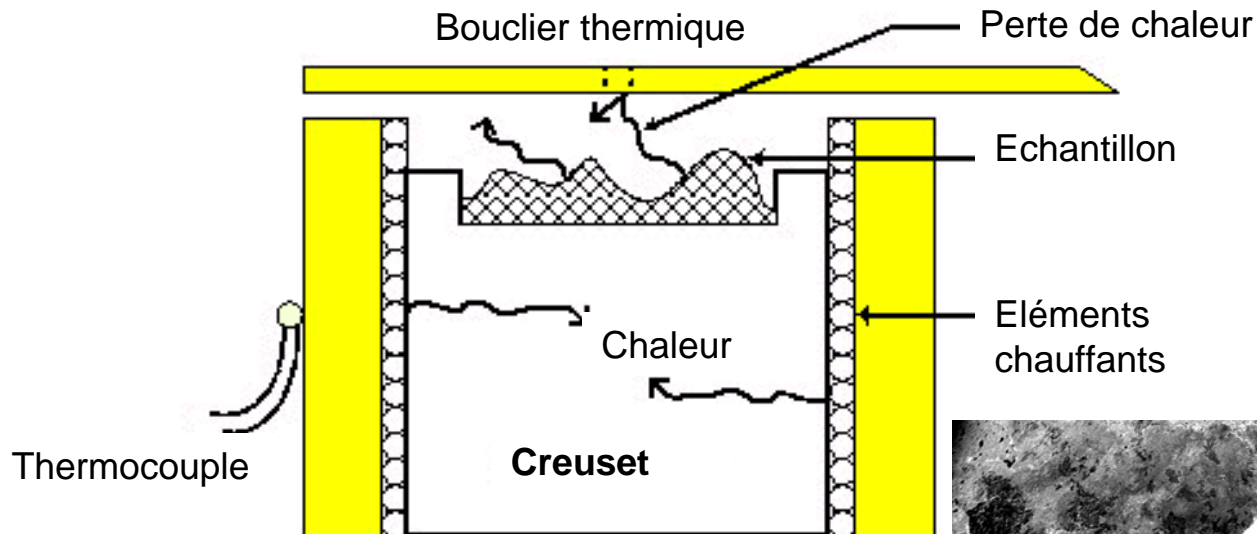
- Sa conductivité thermique
- Son épaisseur
- Pression dans la chambre
- Choix du gaz utilisé
- Le type de creuset utilisé



**1069°C**



## Contrôle et ajustement de la température

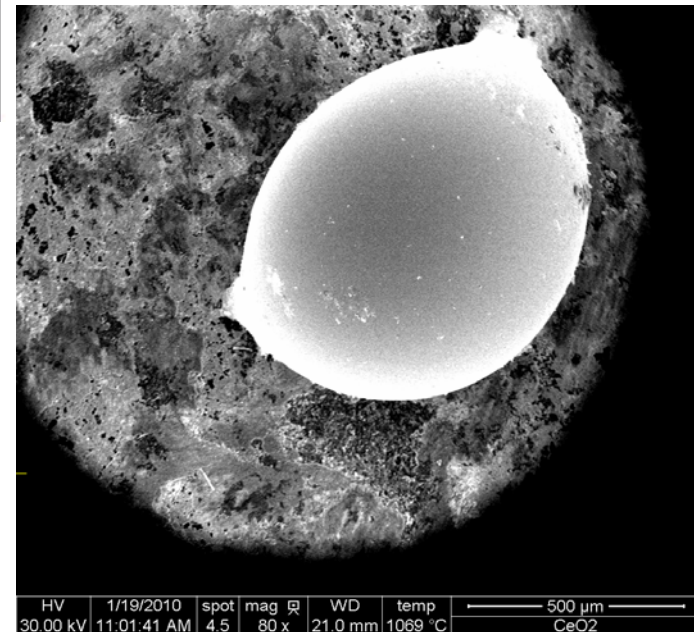


La température de l'échantillon est dépendante de :

- Sa conductivité thermique
- Son épaisseur
- Pression dans la chambre
- Choix du gaz utilisé
- Le type de creuset utilisé



**1069°C**



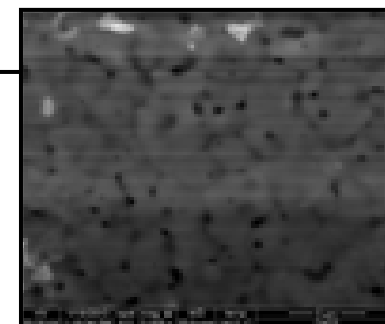
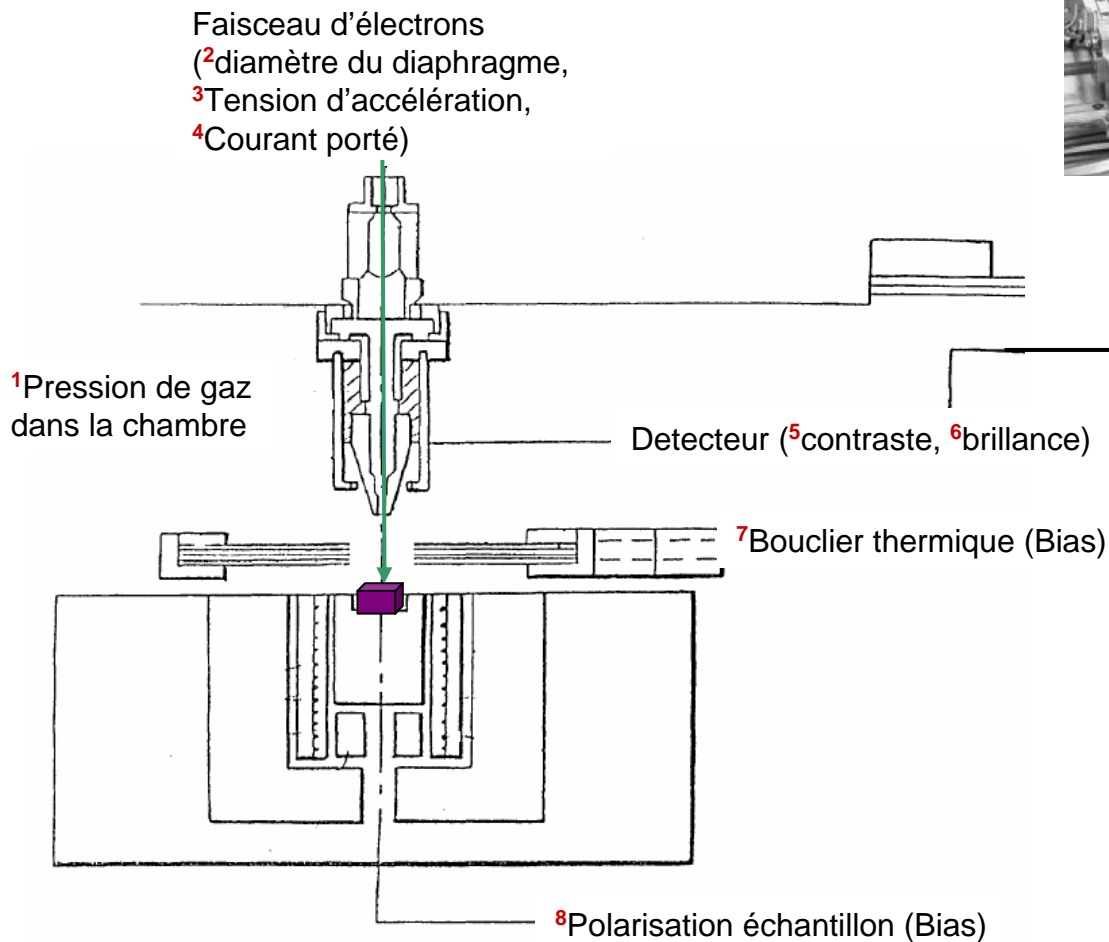
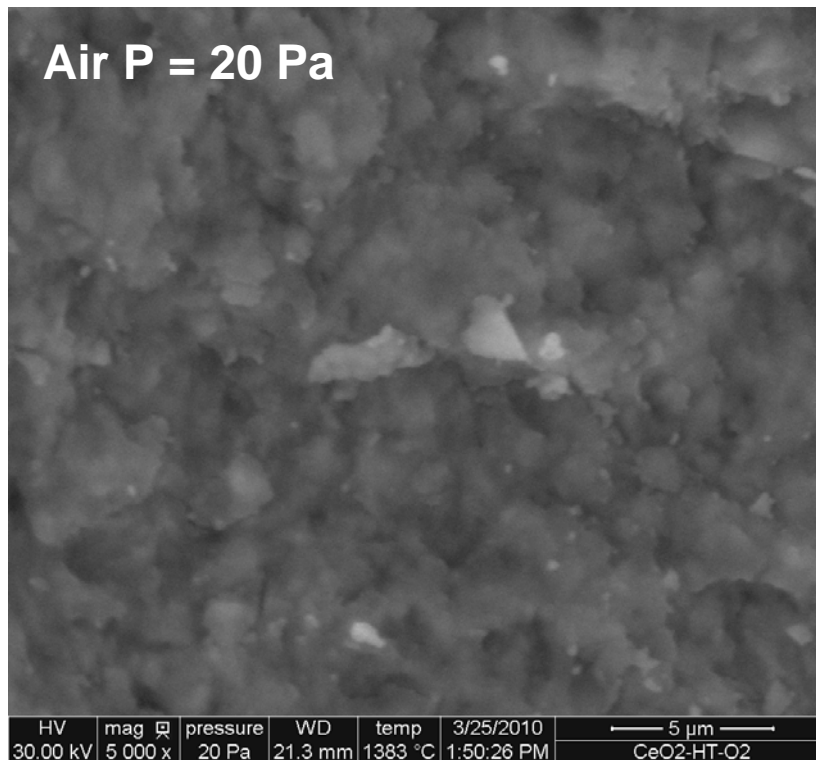


Image (9contraste,  
 10brillance,  
 11gamma)



❖ Choix du gaz et de la pression



Air, H<sub>2</sub>O, He/H<sub>2</sub>

❖ Conditions faisceau électronique

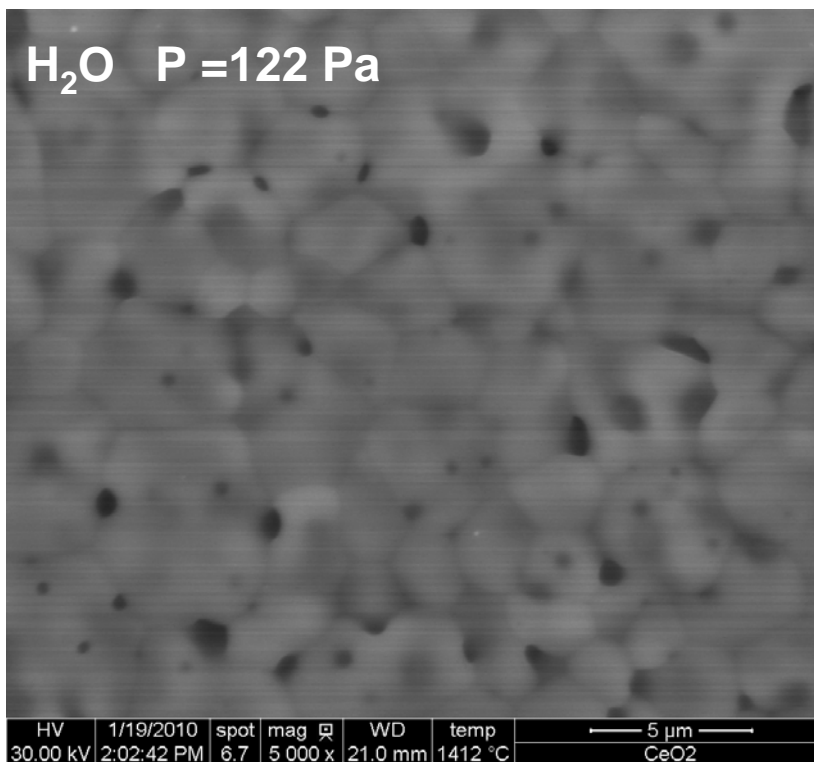
30 KV  
courant de sonde max.

❖ Polarisation échantillon  
bouclier thermique

entre -50 et 50V  
entre 0 et 300V



❖ Choix du gaz et de la pression



Air, H<sub>2</sub>O, He/H<sub>2</sub>

❖ Conditions faisceau électronique

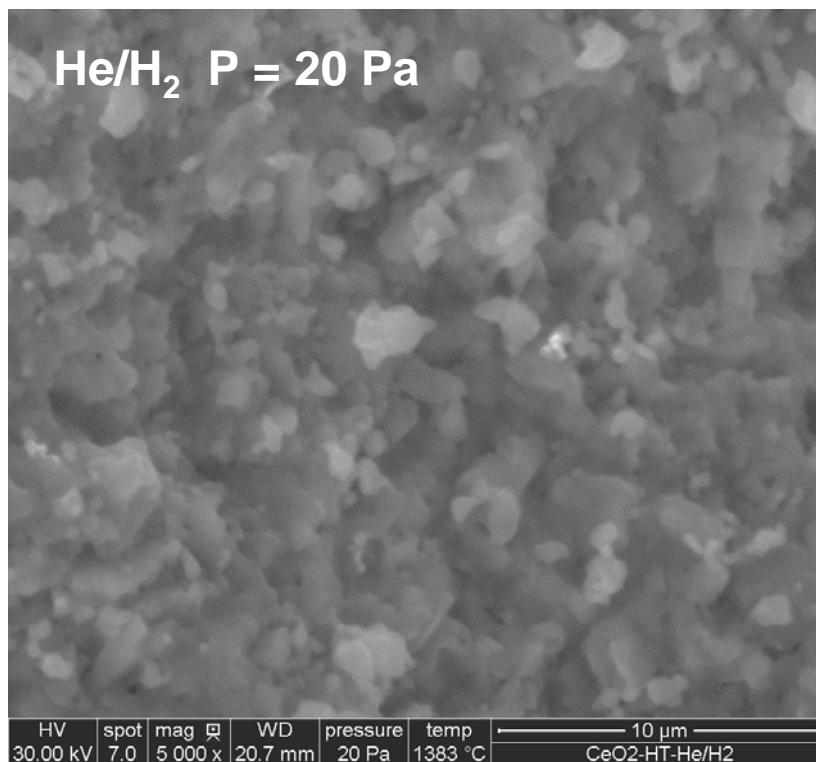
30 KV  
courant de sonde max.

❖ Polarisation échantillon  
bouclier thermique

entre -50 et 50V  
entre 0 et 300V



❖ Choix du gaz et de la pression



Air, H<sub>2</sub>O, He/H<sub>2</sub>

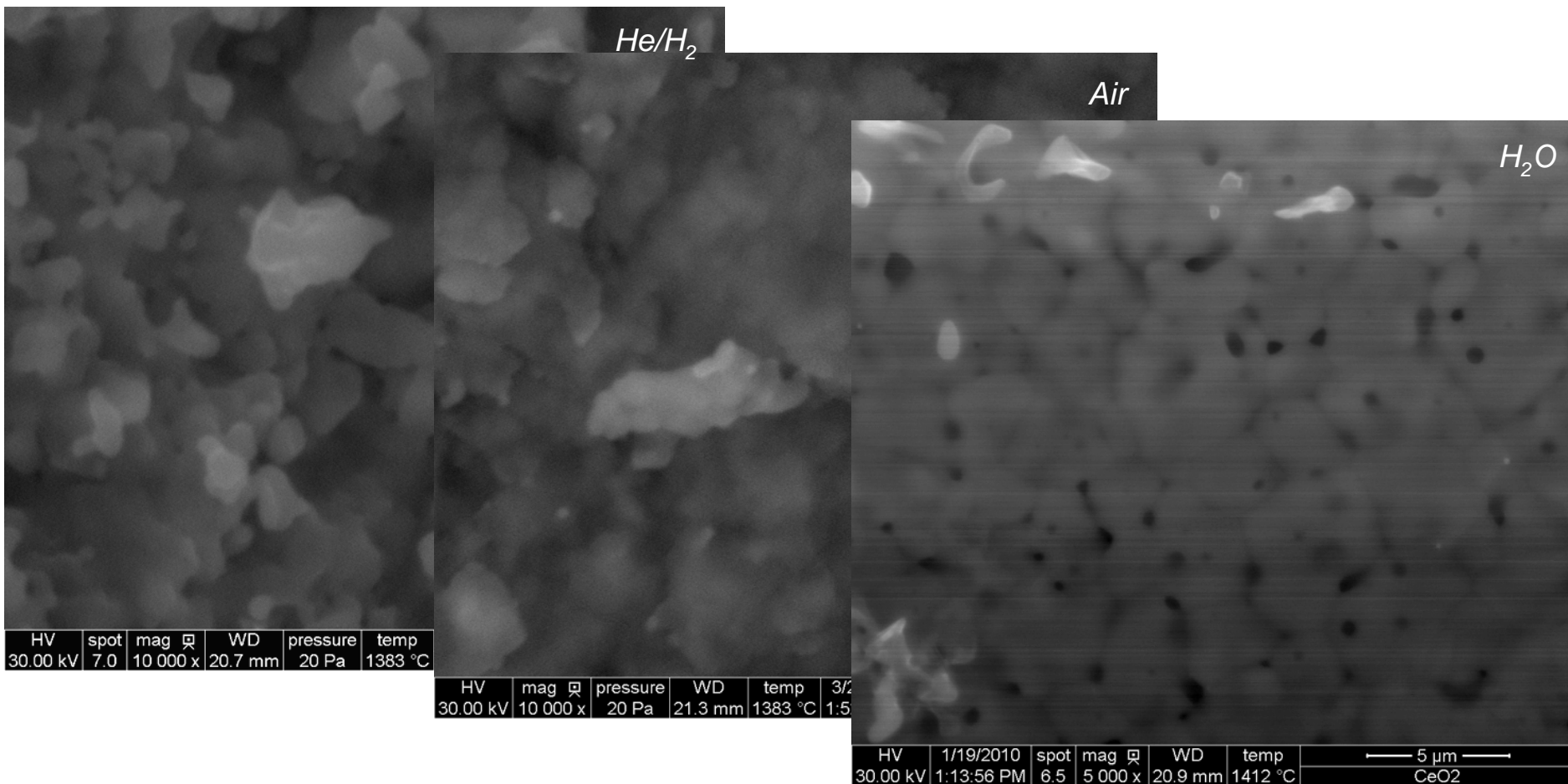
❖ Conditions faisceau électronique

30 KV  
courant de sonde max.

❖ Polarisation échantillon  
bouclier thermique

entre -50 et 50V  
entre 0 et 300V

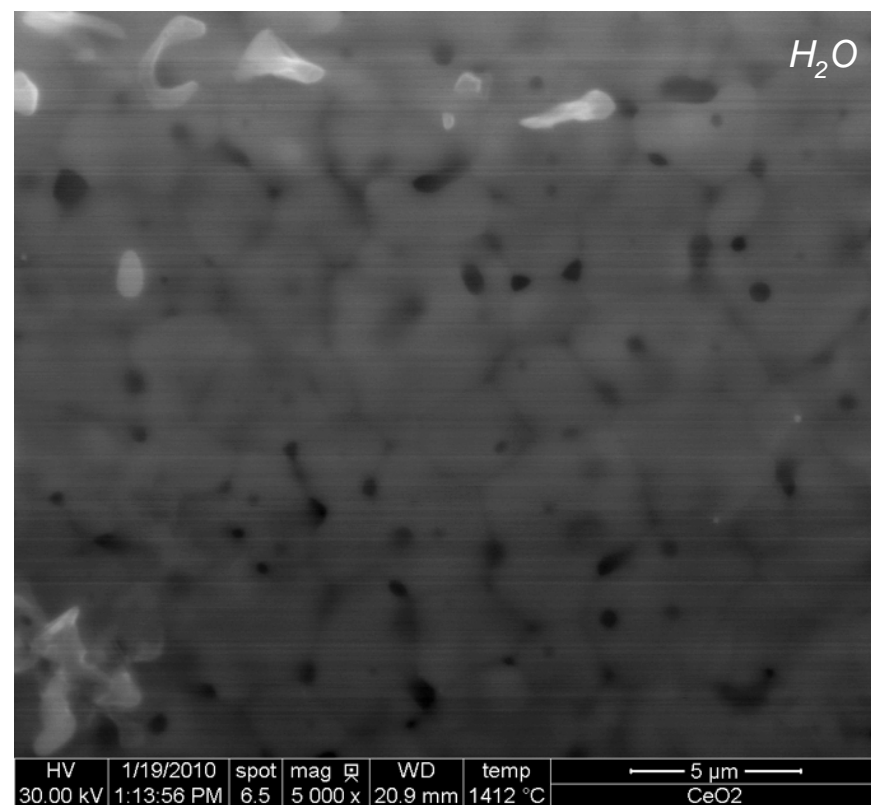
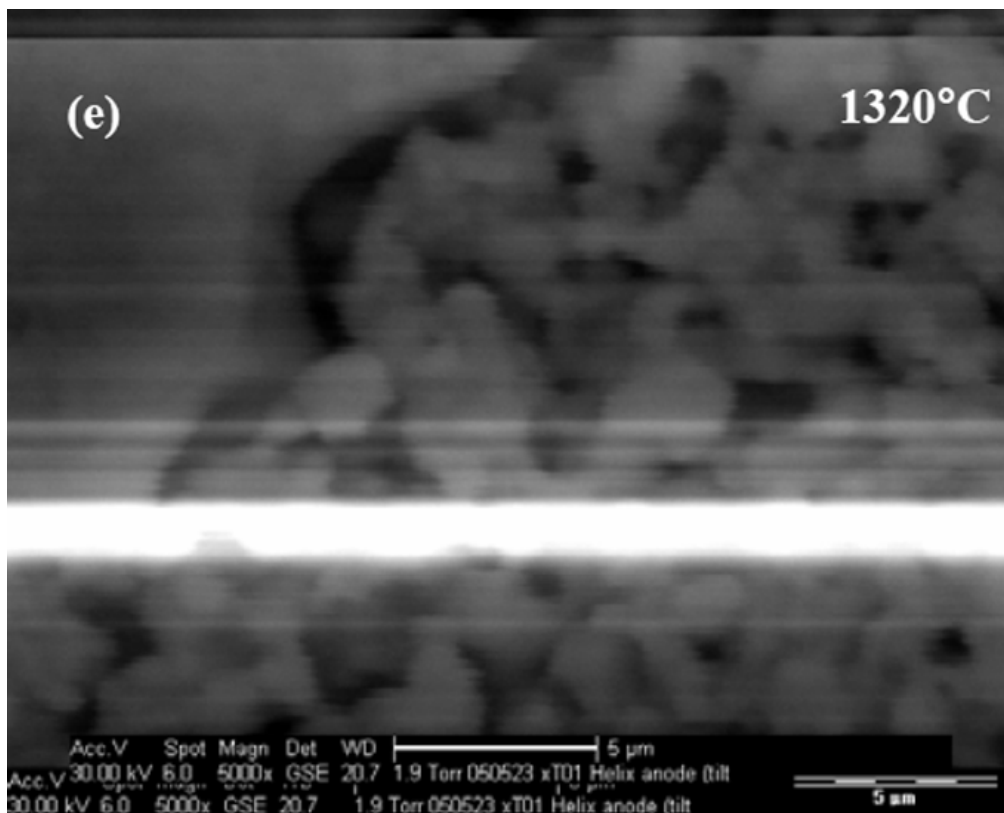
→ Séries d'images obtenues à haute température



Subramaniam S. – Thèse Université de Cincinnati (2006)

→ Images obtenues à T=1400°C, exploitables, avec une résolution de l'ordre de 10-20 nm

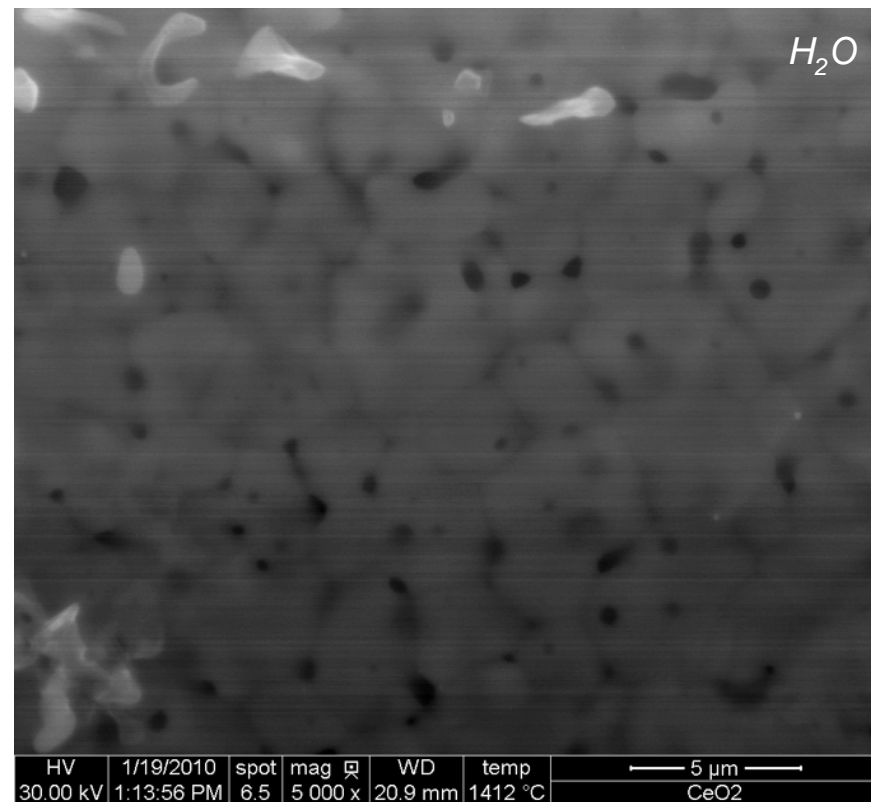
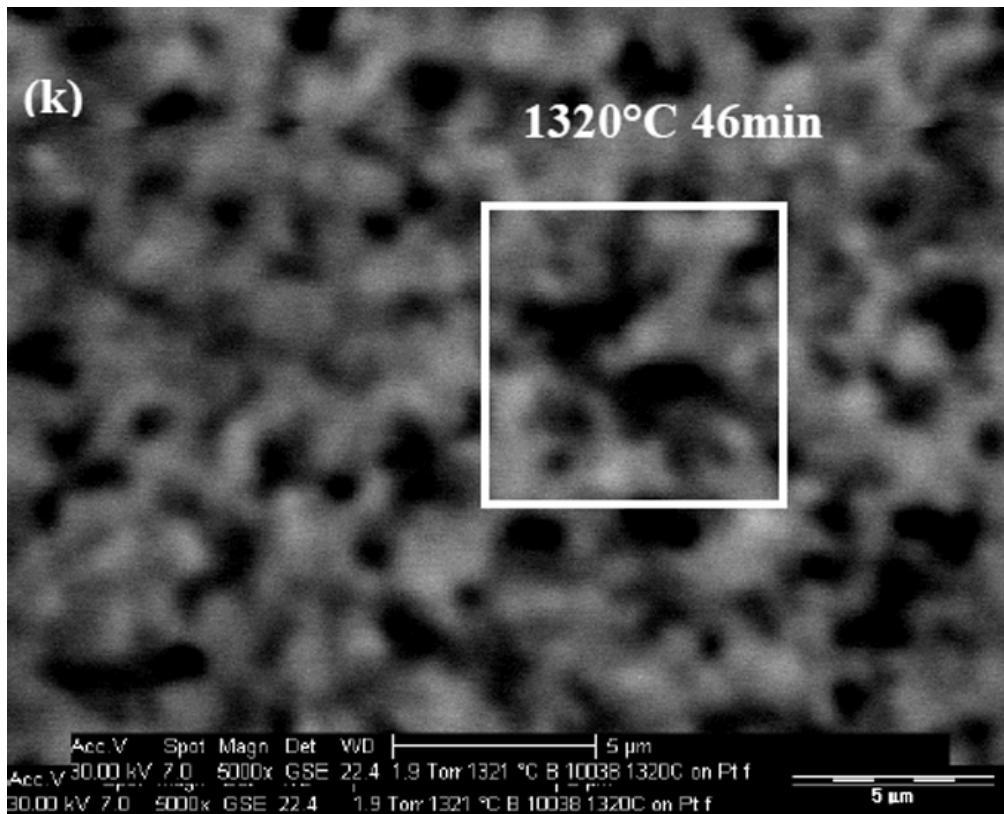
→ Séries d'images obtenues à haute température



Subramaniam S. – Thèse Université de Cincinnati (2006)

→ Images obtenues à  $T=1400^{\circ}C$ , exploitables, avec une résolution de l'ordre de 10-20 nm

→ Séries d'images obtenues à haute température



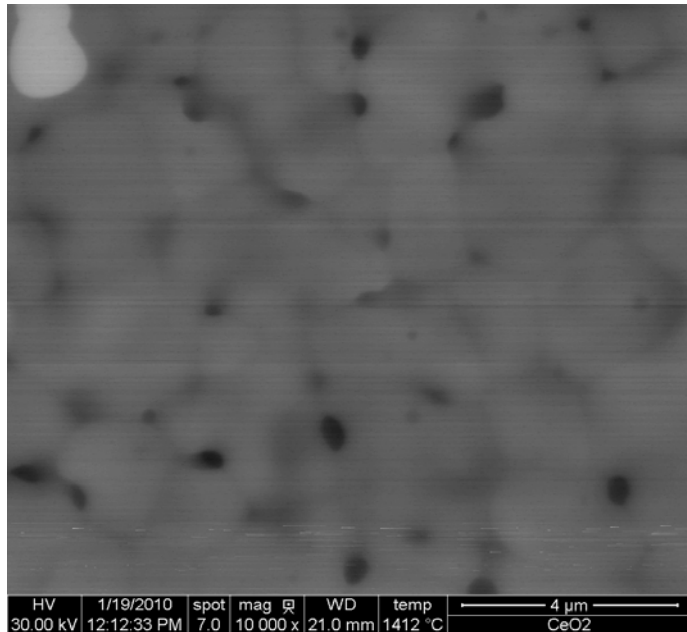
Subramaniam S. – Thèse Université de Cincinnati (2006)

→ Images obtenues à  $T=1400^{\circ}C$ , exploitables, avec une résolution de l'ordre de 10-20 nm

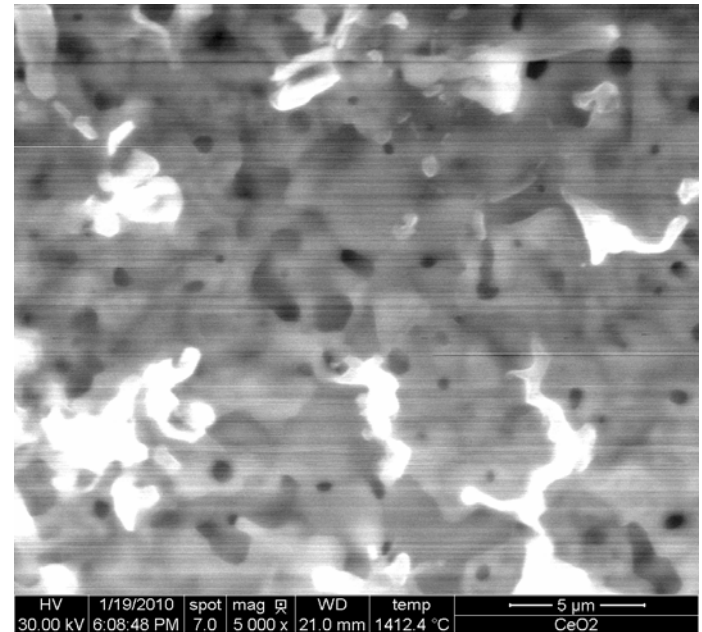
## → Phénomènes parasites

### Apparition de dépôt en surface

Frittage sous  $H_2O$  à 1400 °C



t = 0



t = 6h

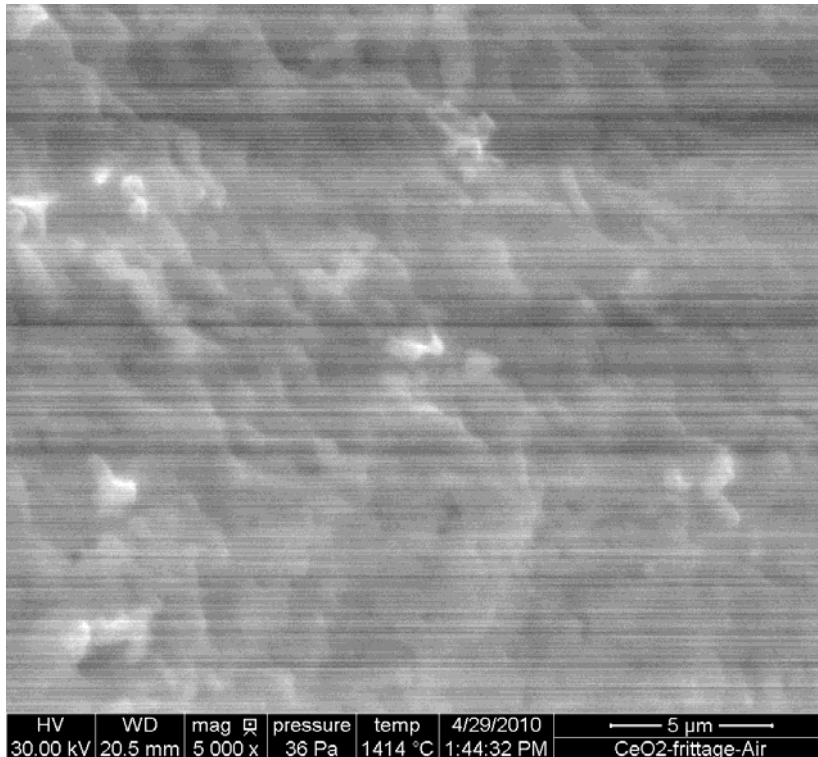
- ✓ Composés à base de Si, Mg
- ✓ Phénomène plus marqué sous atmosphère réductrice He/ $H_2$
- ✓ Toujours présent sous Air

## → Phénomènes parasites

### Emission thermo - électronique

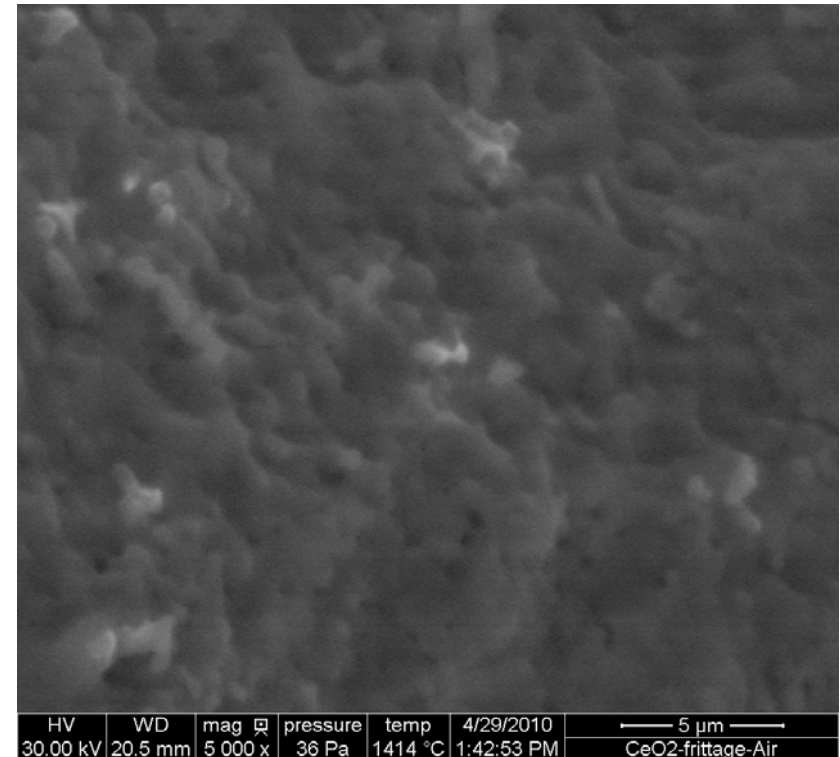
Acquisition en mode « balayage lent »

10 $\mu$ s



Acquisition en mode « accumulation »

300 ns 32 images

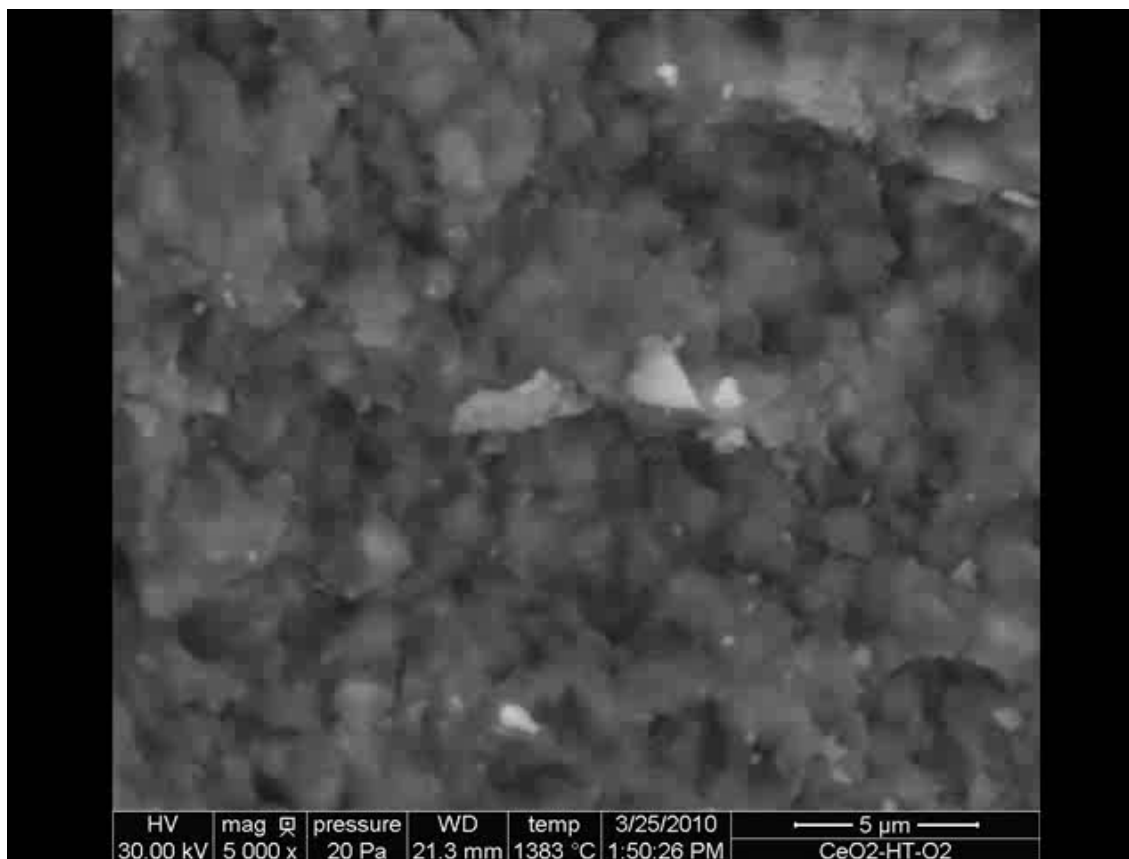


- ✓ Dégradation des contrastes à partir de 1100°C
- ✓ Obligation de travailler à très forts courants de sonde
- ✓ Importance de l'homogénéité de la conduction thermique de l'échantillon

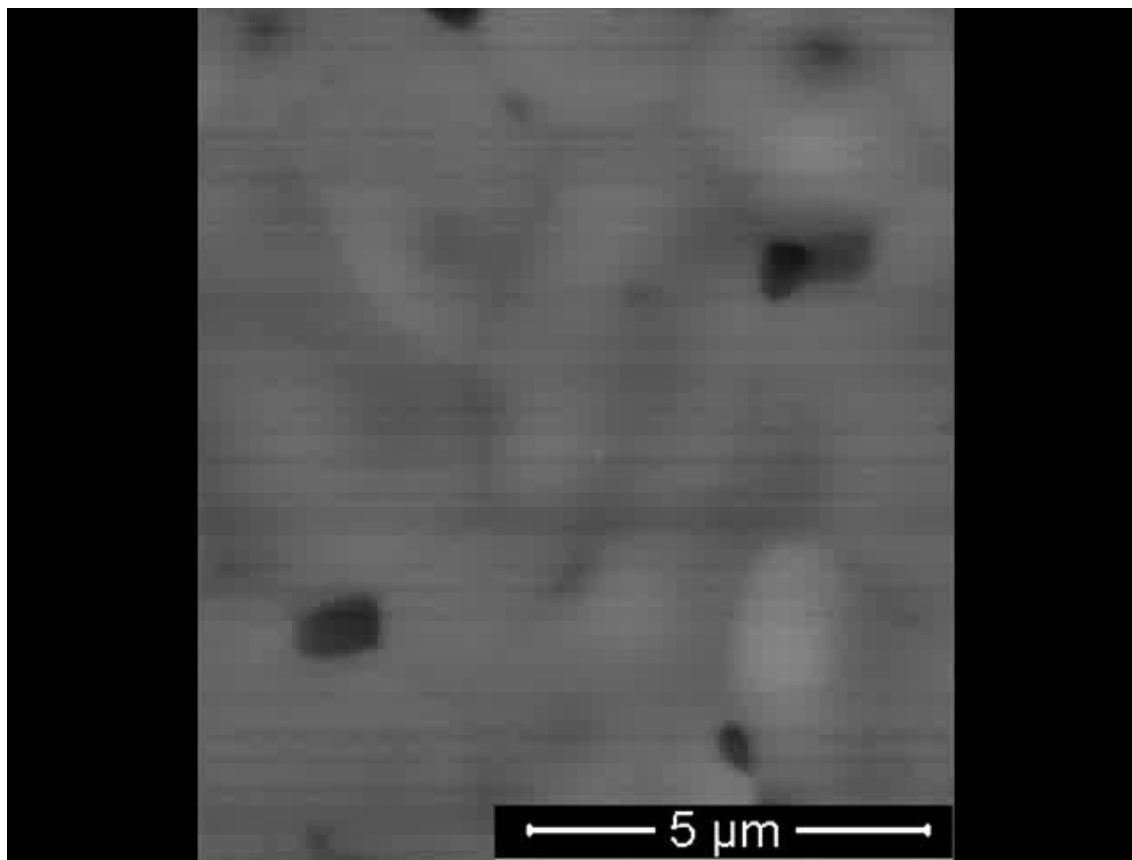
## Traitement des images sous la forme de films

*Echantillon  $\text{CeO}_2$  sous air à 1300°C pendant 5 heures*

- ✓ Frittage
- ✓ Grossissement des grains



→ Frittage in situ sous  $H_2O$  à  $1400^{\circ}C$

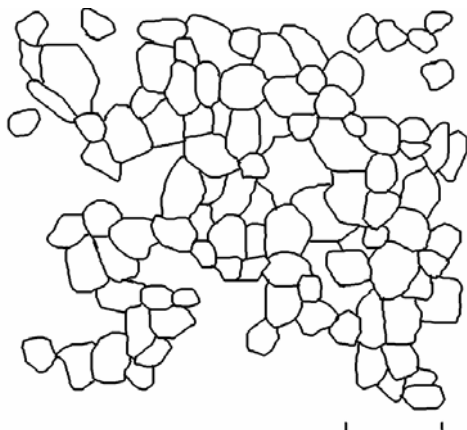
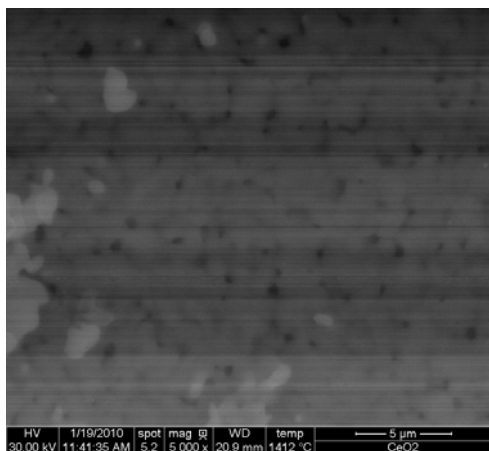


→ Extraction des données relatives à la taille des grains, aux joints de grains, à la porosité

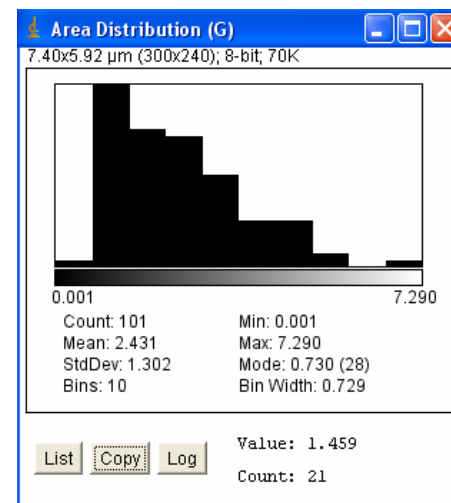
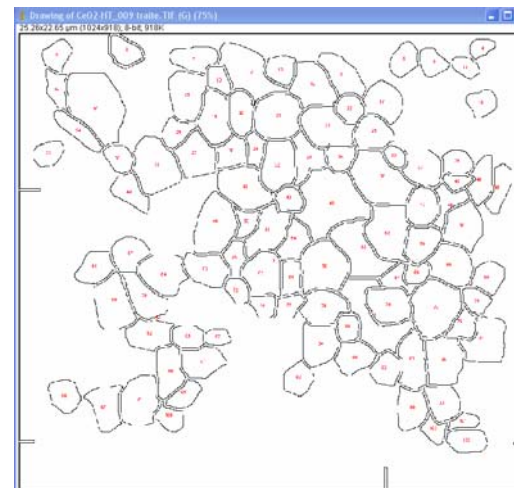
→ Obtention de données cinétiques

## → Traitement des images

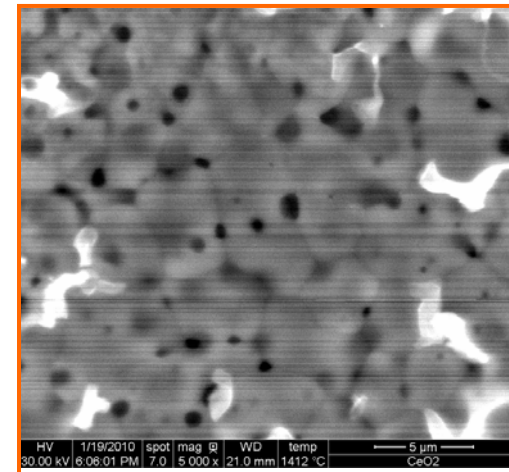
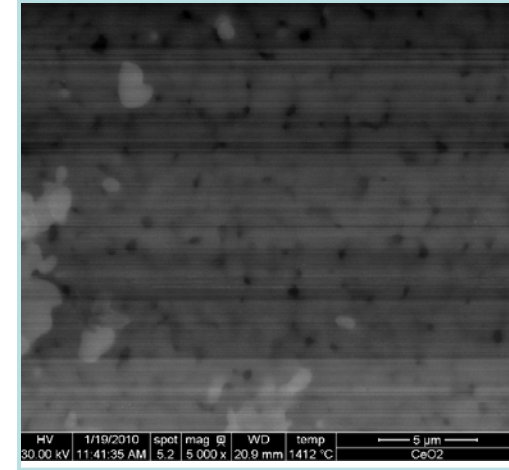
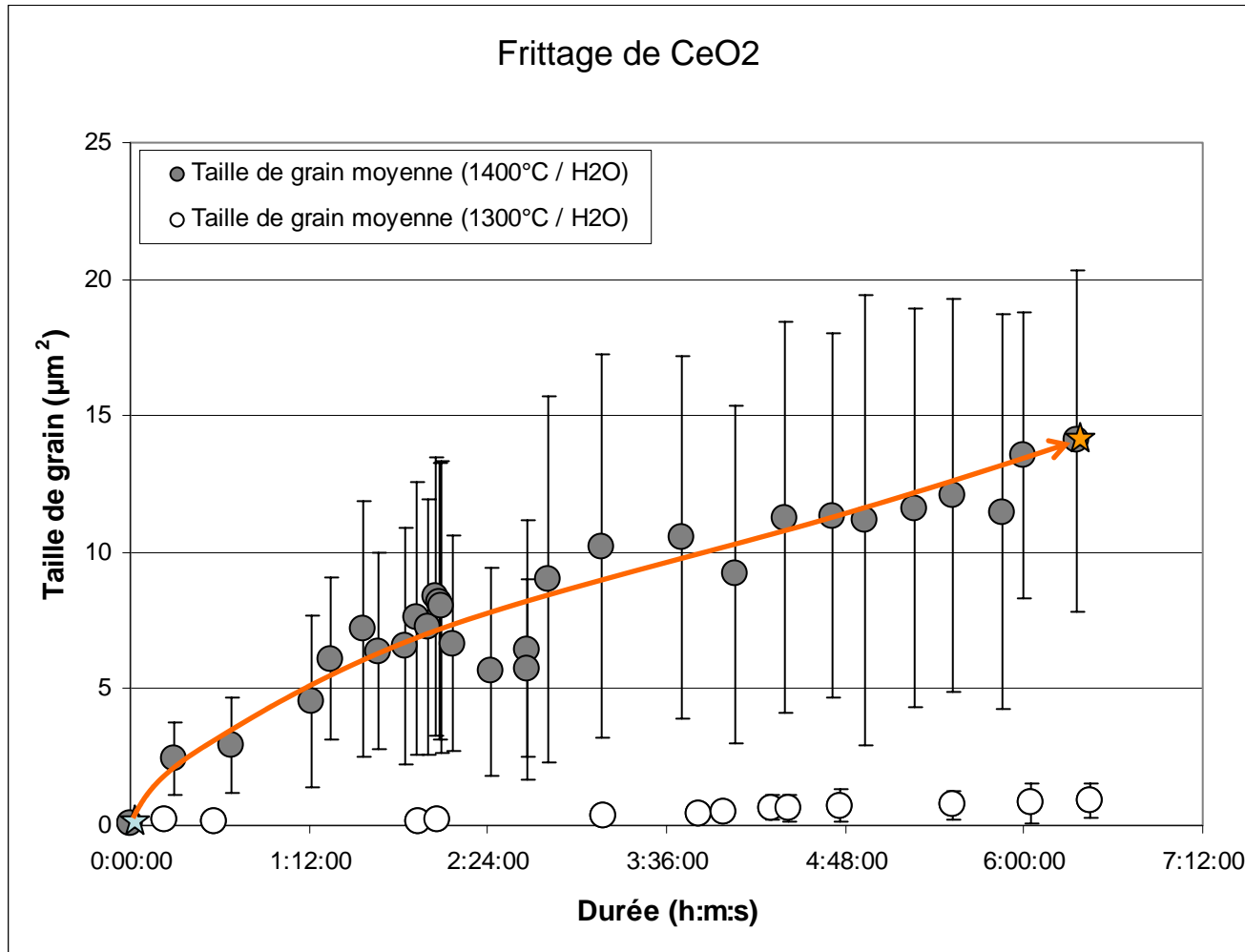
- Utilisation de photoshop pour le travail direct sur les images
- Mesures avec ImageJ



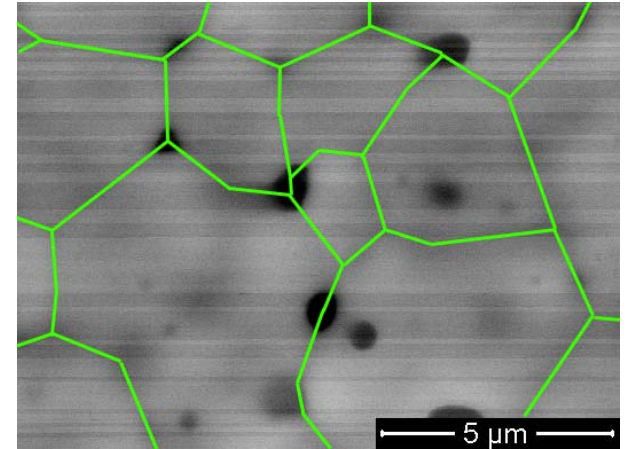
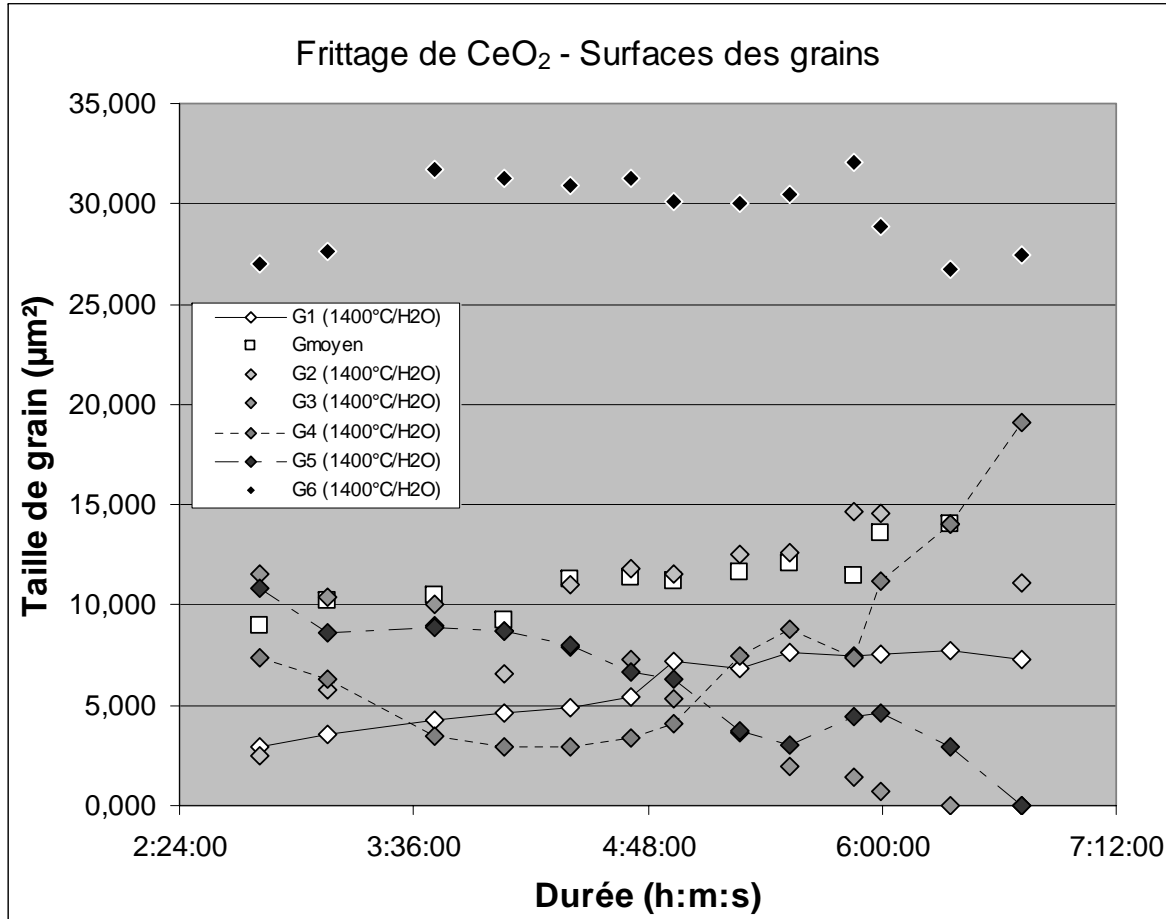
	Area	Mean	Min	Max	Perim.
1	1.564	255	255	255	5.078
2	1.598	255	255	255	5.081
3	0.879	255	255	255	3.763
4	1.758	255	255	255	5.253
5	4.803	255	255	255	11.370
6	2.278	255	255	255	6.488
7	1.455	255	255	255	4.837
8	2.813	255	255	255	7.778
9	1.655	255	255	255	5.118
10	1.047	255	255	255	4.053
11	3.644	255	255	255	8.032
12	1.157	255	255	255	4.479
13	1.407	255	255	255	5.890
14	3.604	255	255	255	7.635
15	7.290	255	255	255	11.198
16	2.865	255	255	255	6.804
17	1.516	255	255	255	4.840
18	3.209	255	255	255	7.492
19	2.191	255	255	255	6.003
20	4.333	255	255	255	8.104
21	1.407	255	255	255	4.500
22	3.846	255	255	255	8.435
23	1.876	255	255	255	7.047
24	2.447	255	255	255	6.019
25	1.537	255	255	255	5.337
26	3.246	255	255	255	7.573
27	2.270	255	255	255	7.907
28	1.151	255	255	255	4.912
29	1.733	255	255	255	5.512
30	4.821	255	255	255	9.041
31	3.429	255	255	255	7.501
32	1.452	255	255	255	4.645



## → Comportement d'une population de grains



## → Comportements individuels des grains



→ Grossissement ou diminution de taille de grains  
 → Cohérent avec les modèles théoriques



## → Objectifs atteints lors de cette étude :

- Imagerie à  $T=1400^{\circ}\text{C}$
- Modification de l'atmosphère autour de l'échantillon
- Maintien isotherme pendant 4 à 8 heures
- Résolution 10-20 nm

## → Améliorations à apporter

- Limiter les phénomènes parasites (formation de phases  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ )
- Contrôle de la température et de la conduction thermique

## → Visualisation directe des phénomènes de frittage :

- Suivi d'une population de grains toujours identique
- Etude de phénomènes locaux
- Détermination de grandeurs cinétiques non accessibles par d'autres techniques
  
- Comparer les résultats avec les modèles théoriques
- Comparer les données « locales » avec des données « générales »