

**Matériaux céramiques et réfractaires :
Compréhension du comportement à
l'application grâce à la microanalyse par
microsonde**

Saint-Gobain C.R.E.E.

Celine WISS: Structural Lab Manager

celine.wiss@saint-gobain.com

GN MEBA / SFC, Juin 2013



SAINT-GOBAIN

MATERIAUX INNOVANTS

Agenda

- 1. Saint-Gobain CREE :**
 - qui sommes nous ?
- 2. Corrosion des réfractaires**
- 3. Caractérisation de la microstructure**
 - Apport de la microsonde FEG

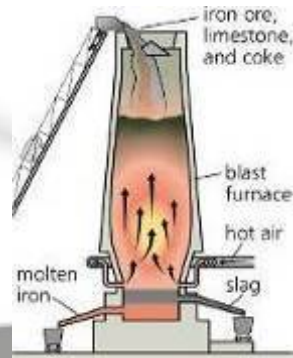
1

Saint-Gobain CREE : qui sommes nous ?

Saint Gobain CREE : un centre de R&D de Saint-Gobain, centré sur les matériaux minéraux



**Solutions réfractaires électro-fondus et frittés
Réfractaires Hautes Performances...**



Grains abrasifs, Billes céramiques, Poudres de zircon, de SiC...



Structural Lab

Electronic Microscopy :

● SEM

➤ **FEG SEM** : FEI NovaNanoSEM 230 (High or Low Vac, SEI, InLens, BSE) + EDS SDD Bruker (2007) : *very high resolution system + qualitative analysis and mapping*

➤ **W tabletop SEM** : Hitachi TM-1000 (2007) : *Low resolution (X10000) and only BSE*

● Microprobe (EPMA)

➤ **W microprobe** : JEOL JXA8800R with 4 spectrometers (1995) : *Quantitative analysis + mapping*

➤ **FEG microprobe** : JEOL JXA8530F (FEG), with 4 spectrometers and EDS SDD (2010) : *very high resolution system for quantitative analysis and mapping*



FEG SEM



Tabletop SEM



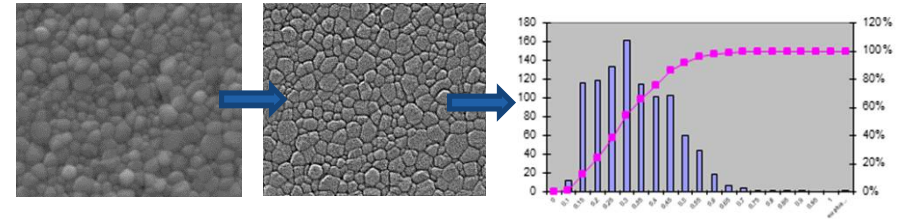
W microprobe



FEG microprobe

Structural Lab

And more...

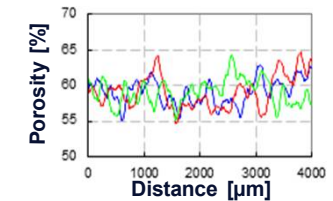
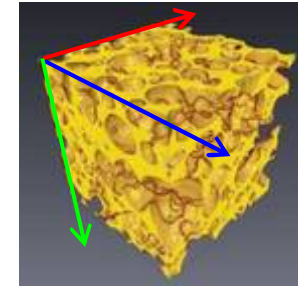


● internal CREE

➤ **2D/3D Image Analysis** : ImageJ, Avizo :
complementary to all imaging analysis (optical & electronic microscopy, tomography...)

➤ **RT and HT (up to 2000°C) X ray Diffraction** :
BRUKER D5000 (1996), PANALYTICAL X'Pert Pro (2005) + ANTON PAAR HTK2000 :
Qualitative analyses on bulk samples + traces detection and quantification + "In Situ" analysis + Rietveld analyses

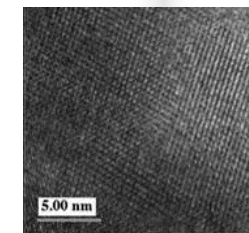
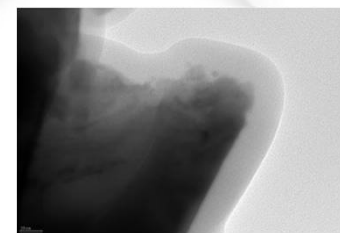
➤ **Optical microscopy**



● with external collaborations

➤ **TEM, HT ESEM...** : UMET Lille, CP2M Marseille, INSA Lyon, ...

➤ **Micro- and Nano-Tomography** : ESRF Grenoble



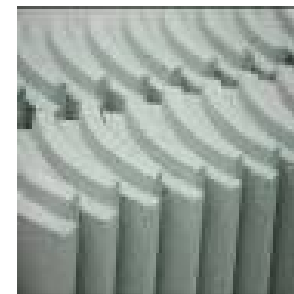
Corrosion des réfractaires

2



Corrosion des réfractaires

Ex : Fours verriers / Marché de l'énergie



Tests d'application :



AVANT TEST

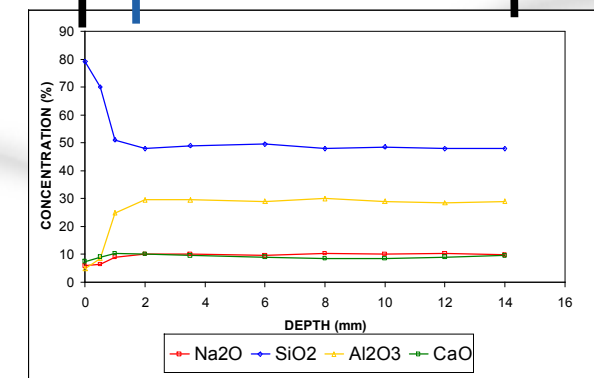
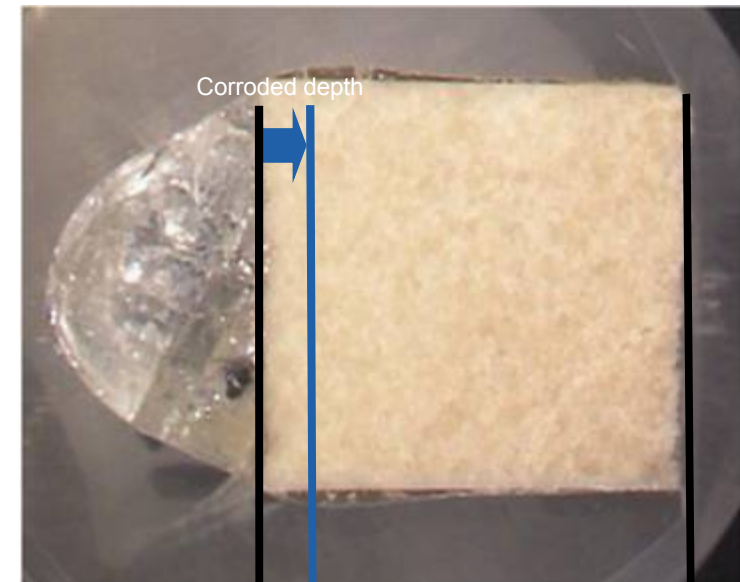
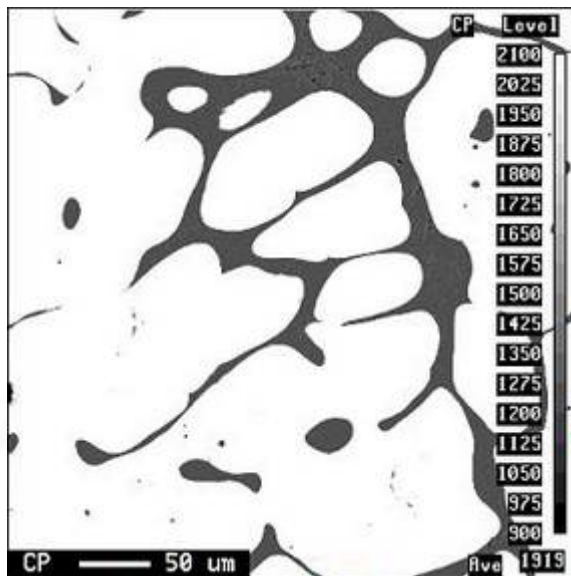


APRES TEST

Corrosion des réfractaires dans les fours verriers

Profil de corrosion :

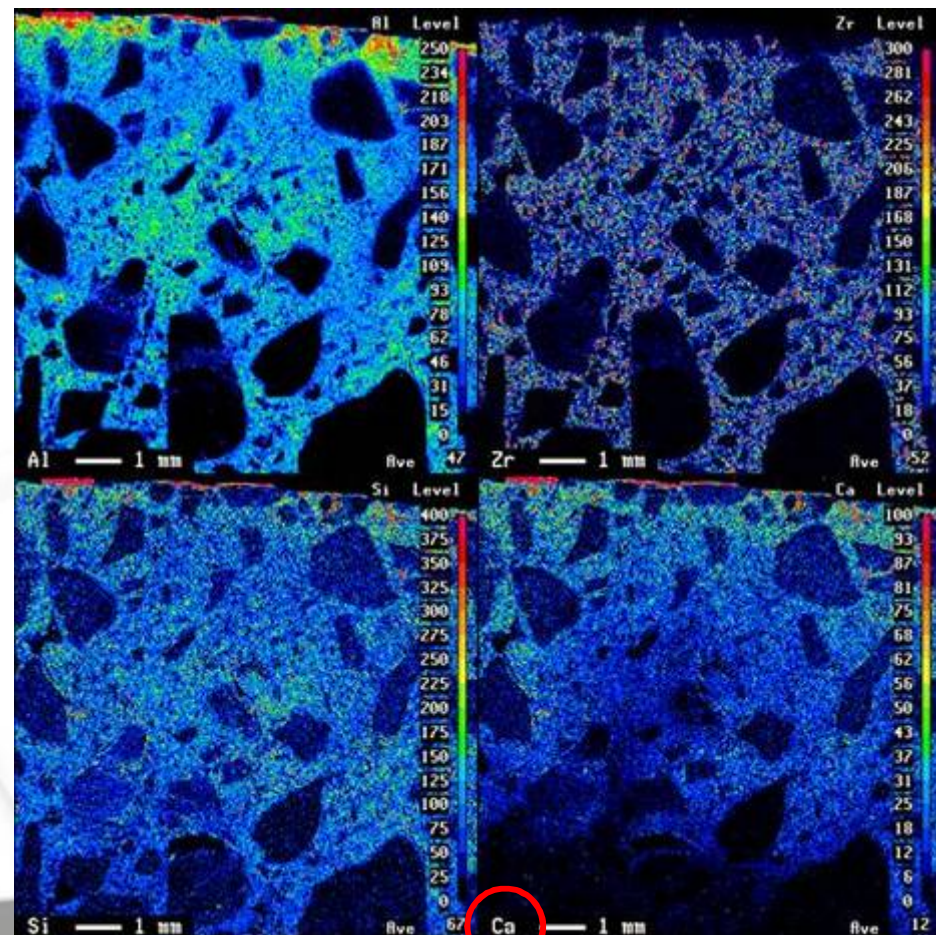
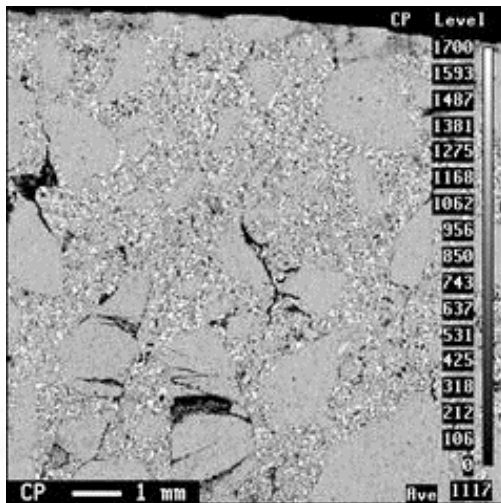
- Analyses quantitative de la phase vitreuse
- attention : migration de la soude
 - Défocalisation : diamètre 20 μ m (10 μ m)
 - Analyse de Na en premier



Corrosion des réfractaires dans gazéifieurs

■ Cartographies élémentaires :

- suivi de la profondeur de pénétration du laitier corrosif (Ca)
- Conditions d'acquisition
 - Cartographie de grande taille (10x10mm)
 - Déplacement de platine



3

Caractérisation de la microstructure Apport de la microsonde FEG

Focus on our FEG microprobe capabilities -1

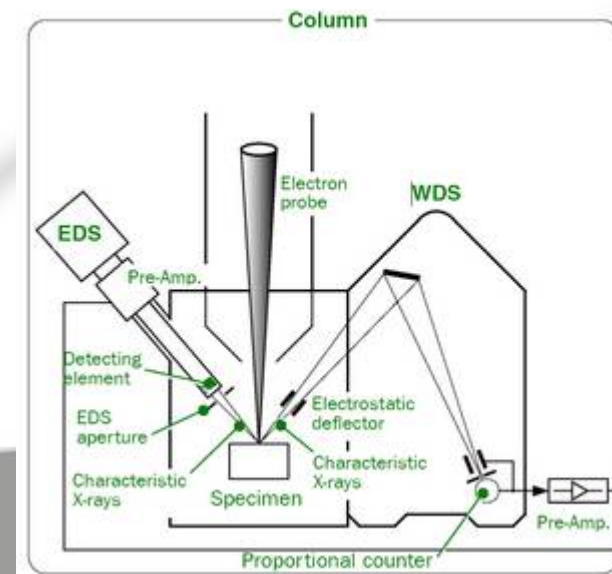
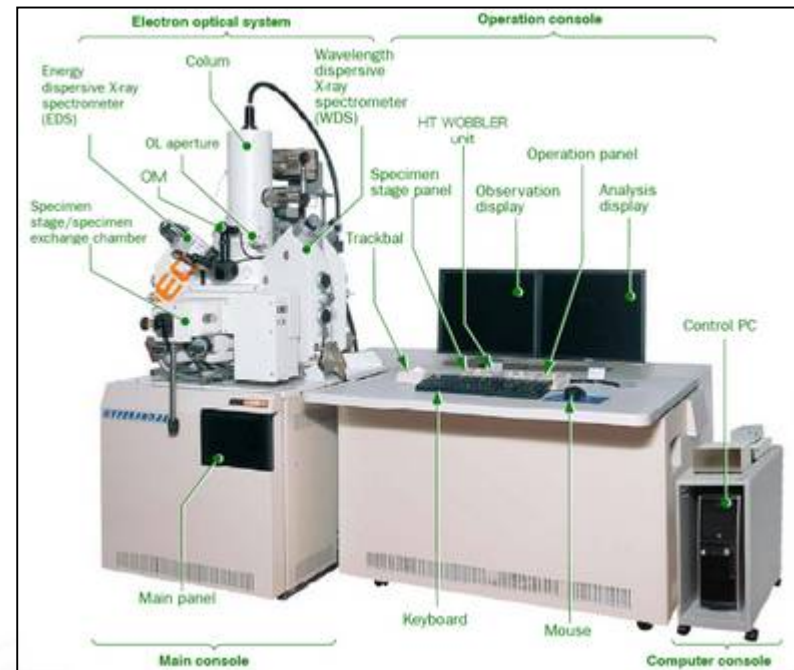
Presentation of the device JEOL JXA8530F :

- **Field Emission Gun (Schottky emitter):**

- ▶ Very fine electron beam (40nm vs 250nm for W at 10 nA)
- ▶ good stability of the current
- ▶ maximal current higher than the W (500 nA vs 100nA)
- ▶ no W filament changes

- **Detectors :**

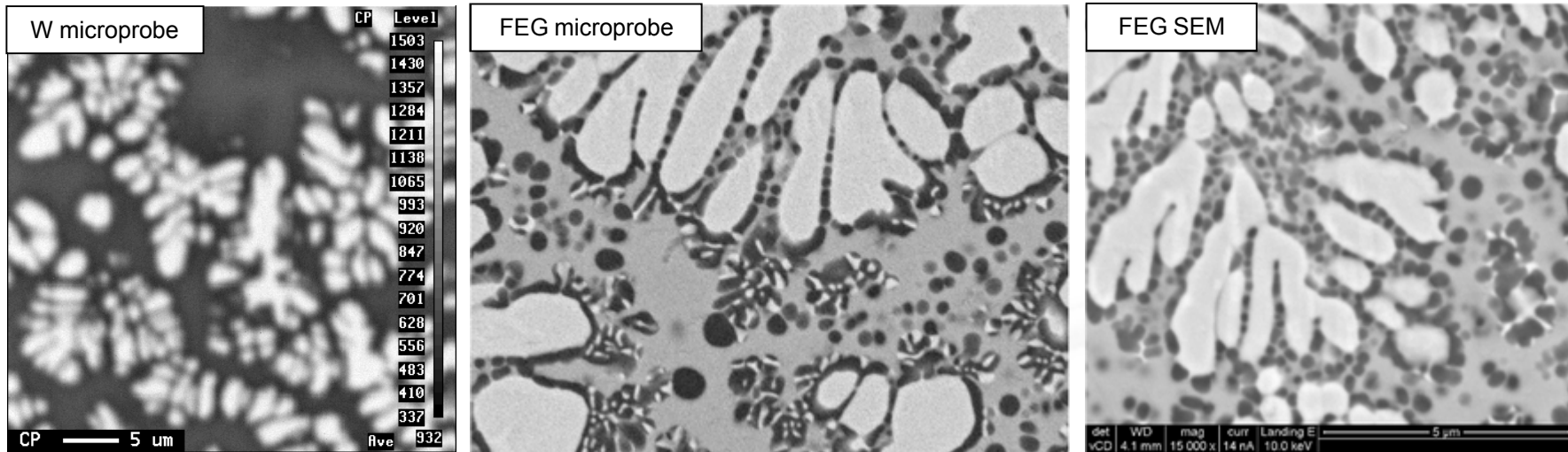
- ▶ 4 WDS detectors (high sensibility for two of them), 10 cristals
- ▶ 1 SDD EDS



Focus on our FEG microprobe capabilities -2

Good quality of imaging

- resolution similar of a standard FEG-SEM device
- very good quality of the detectors



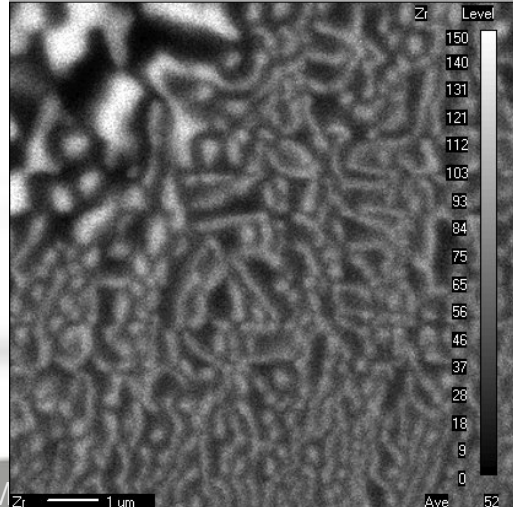
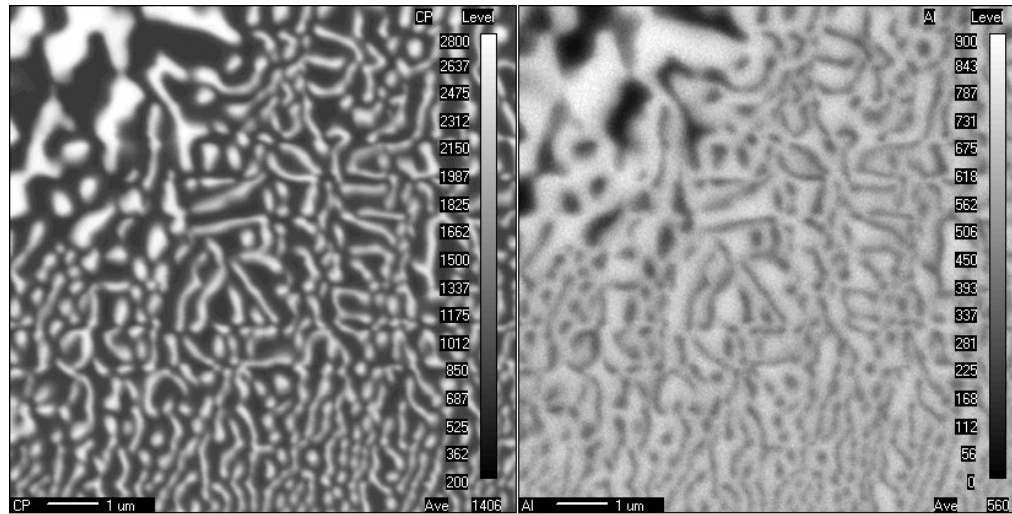
Better quantitative and qualitative analyses for :

- light elements : C, O and N
 - *B could be better detected with a 5th spectrometer and a dedicated crystal*
- quick analysis with the EDS (for the major elements)
- better reproducibility

Focus on our FEG microprobe capabilities -3

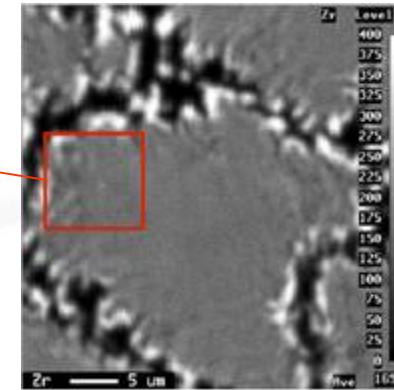
Very good resolution for the elemental mapping

- due to the FEG device
- example : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic \rightarrow very fine structure



- ▶ mapping area : $10 \times 10 \mu\text{m}$
- ▶ resolution : $\sim 200 \text{ nm}$
- ▶ the finest eutectic is seen

- mapping with the W microprobe (6KV – 25nA)

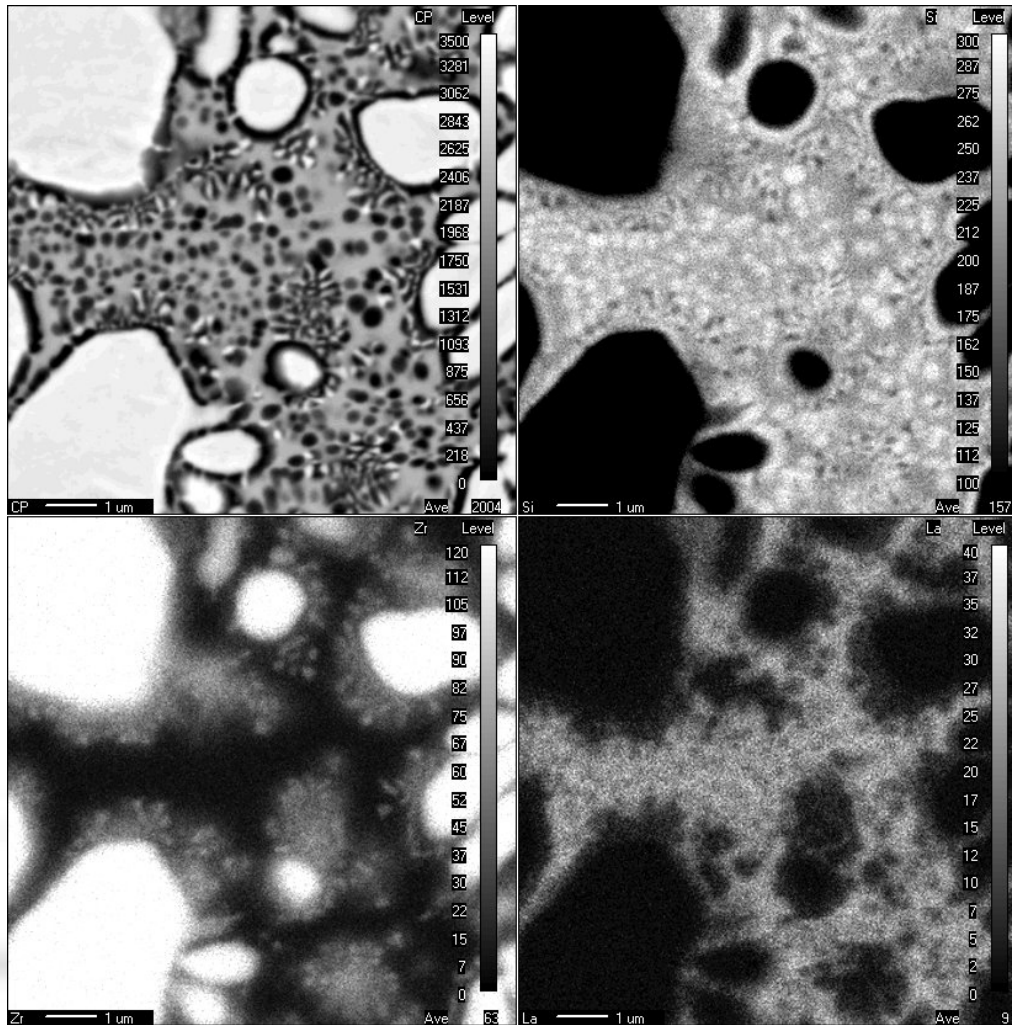


- ▶ mapping area : $40 \times 40 \mu\text{m}$
- ▶ resolution : $1 \mu\text{m}$
- ▶ the finest eutectic is not seen

Focus on our FEG microprobe capabilities -4

Very good resolution for the elemental mapping

- 2nd example : glassy phase → very fine structure

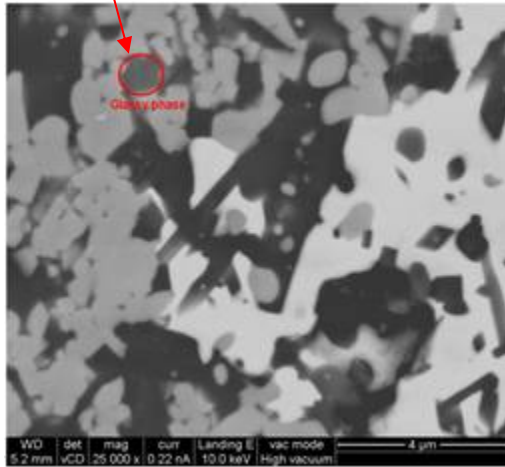


- mapping with the W microprobe (8KV – 30nA)

- ▶ m
 - ▶ 10 x
 - ▶ re
 - ▶ th
 - ▶ the
 - ▶ see
 - ▶ the
 - ▶ ZrO₂
-
- The image shows a low-resolution elemental map of a glassy phase. A red box highlights a specific region. The map includes a 5 μm scale bar and a vertical scale from 0 to 1337. The text to the left of the map lists: ▶ m, ▶ 10 x, ▶ re, ▶ th, ▶ the, ▶ see, ▶ the, ▶ ZrO₂.
- ▶ mapping area : 40 x 40 μm
 - ▶ poor resolution
 - ▶ the crystallisations in the glassy phase are not seen

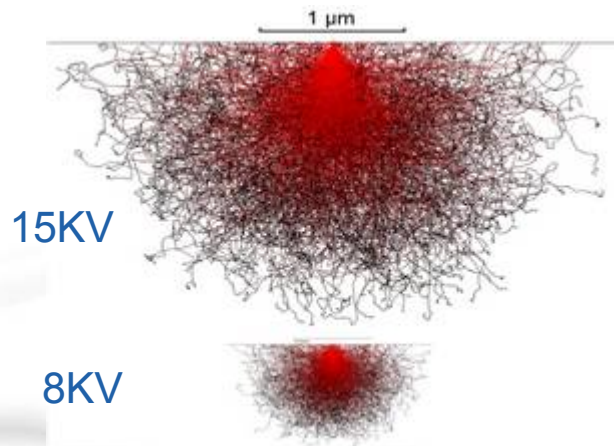
Exemple : analyse quantitative de micro phases vitreuses (<500nm)

Objectif



Elements à doser :

Elément	K α (KeV)	L α (KeV)	2,5 x (K α ou L α)	2 x (K α ou L α)
Mg	1.254		3.135	2.508
Al	1.487		3.718	2.974
Si	1.739		4.348	3.478
P	2.015		5.038	4.030
Ca	3.691		9.228	7.382
Y		1.922	4.805	3.844
Zr		2.042	5.105	4.084



Méthodologie :

- conditions : 8kV, 15mA, sonde ponctuelle
- création des étalons
- Vérification sur un verre de composition proche

Exemple : analyse quantitative de micro phases vitreuses (<500nm)

Vérification du programme sur un verre de composition proche

Elément	Analyse chimie	15KV 20µm		8KV 0µm		
		Moyenne	Ecart relatif / chimie (%)	Moyenne	Ecart relatif / chimie (%)	
SiO ₂	48	47.6	-0.8	49.5	+3.1	
Na ₂ O	1.8	1.9	+5.6	0.44	-75.6	← Migration sous la sonde ponctuelle
Al ₂ O ₃	27.4	27.6	+0.7	27.9	+1.8	
ZrO ₂	/	0.0		0.0		
CaO	5.02	4.9	-2.4	4.1	-18.3	← ZAF ?
MgO	9.7	10.4	+7.2	10.4	+7.2	
K ₂ O	0.53	/		/		
Fe ₂ O ₃	1.26	1.34	+6.3	1.07	-15.1	← Tension d'accélération
TiO ₂	1.27	1.18	-7.1	1.21	-4.7	
Y ₂ O ₃	/	0.0		0.0		
P ₂ O ₅	4.31	4.4	+2.1	4.8	+11.4	← ZAF ?
Total	99.29	99.39		99.44		

Grâce à la colonne FEG, on peut analyser des microphases de l'ordre de 300nm² (selon les éléments présents)

Exemple : cartographie HR de produits à microstructure fine, couplée avec l'analyse d'image

Éléments à cartographier :

- Zr ($L\alpha = 2.042\text{keV}$), La ($L\alpha = 4.650\text{keV}$)

Condition of cartographie (équivalent $17.14 \times 12.86 \mu\text{m}$)

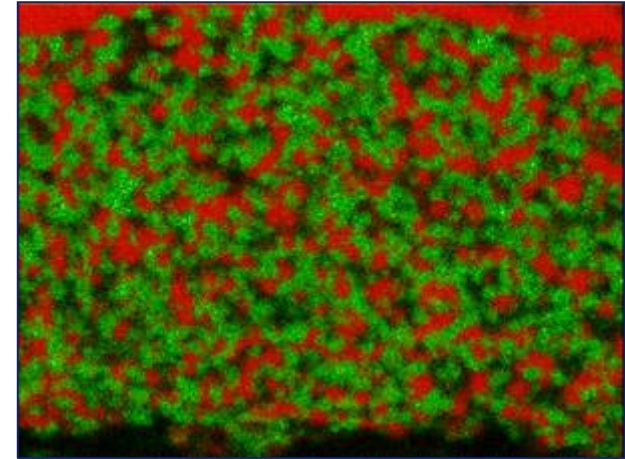
- cartographie de 400×300 pixels
- taille du pixel : $\sim 400\text{nm}$

Conditions d'acquisition à déterminer :

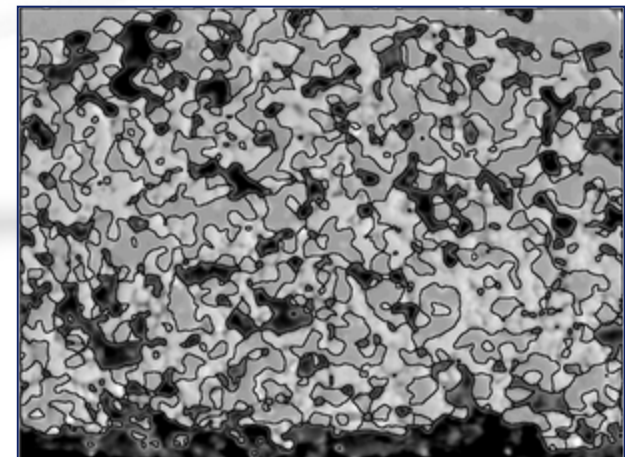
- tension d'accélération : 8 / 10 / 12 kV
- courant de faisceau : 30 / 35 nA
- temps par pixel : 30 / 40 / 50 ms

Traitement d'images

- avec ImageJ



Carto Zr et La combinées



Superposition des « frontières » sur l'image BSE

Conclusion

- **Les analyses par microsonde pour :**
 - **caractériser l'état de corrosion des réfractaires (après test d'application ou sur échantillons usagés réels) pour**
 - ▶ comprendre leur comportement en application
 - ▶ développer de nouvelles solutions répondant mieux aux besoins
 - **caractériser les microstructures (fines) pour**
 - ▶ inventer des nouveaux produits plus performants
- **Toujours couplé à d'autres techniques de caractérisation pour avoir une vision globale**

Merci de votre attention

Saint-Gobain C.R.E.E.
Celine WISS: Structural Lab Manager
celine.wiss@saint-gobain.com

GN MEBA / SFC, Juin 2013



SAINT-GOBAIN

MATERIAUX INNOVANTS