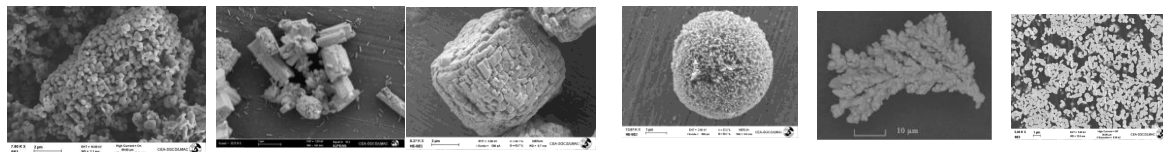


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES POUDRES : NOUVELLES APPROCHES ANALYTIQUES

***E. BRACKX¹, O. DUGNE¹, S. PAGES¹, B. BOICHARD¹,
R. DOMENGER¹, A. CHOCARD¹ M. CABIE², R. PODOR³,
M. LAHAYE⁴, P. PARANT⁵, S. PICART⁵***



1. CEA, Nuclear Energy Division, DTEC, SGCS, LMAC, F-30207 Bagnols sur Cèze, France.
2. CP2M Université d'Aix Marseille III, Faculté des sciences de Saint Jérôme
F-13397 Marseille cedex 20
3. ICSM UMR 5257 – CEA / CNRS / UM2 / ENSCM F-30207 Bagnols sur Cèze
4. CECAMA Université de Bordeaux 1, F-33608 Pessac cedex
5. CEA, Nuclear Energy Division, DRCP, SCPS, LCAR, F-30207 Bagnols sur Cèze, France.

www.cea.fr

GN MEBA 2015- 01 au 02 juillet



Domaines d'applications

- Pharmaceutique, Cosmétique
- Energie, matériaux de construction
- Electronique, matériaux aéronautiques, alimentaire....

Intérêts de la caractérisation avancée des poudres

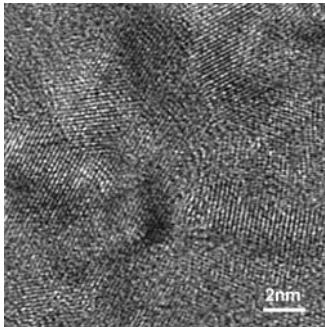
- Etude de la réactivité
 - ❖ Dissolution, biodisponibilité
 - ❖ Réactivité vis-à-vis des gaz
 - ❖ Frittage
- Etude de la coulabilité
- Homogénéité et impuretés chimiques, caractérisation des interfaces...

Types de caractérisation

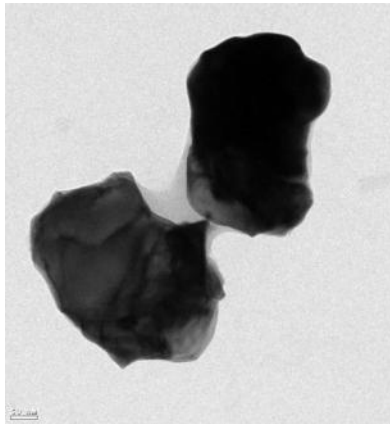
- Dimensionnelle
 - ❖ Taille et forme des grains et agglomérats
 - ❖ Porosité, taille et forme des pores
 - ❖ Surfaces
- Chimique et structurale (impuretés, cristallinité, profils élémentaires, analyse quantitative)
- In situ en cours de transformation (calcination, frittage, oxydation par ESEM)
- In situ micro mécanique

Différentes échelles et assemblages dans une poudre

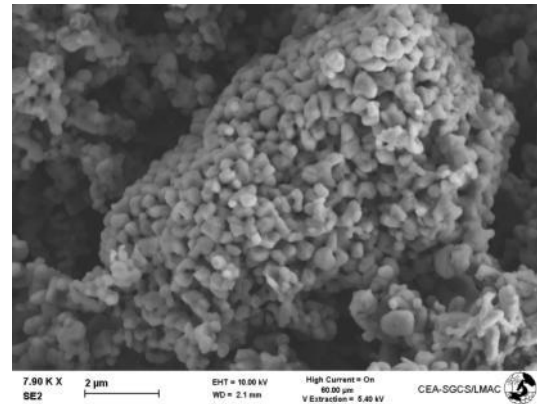
Cristallites
(domaines
cohérents)



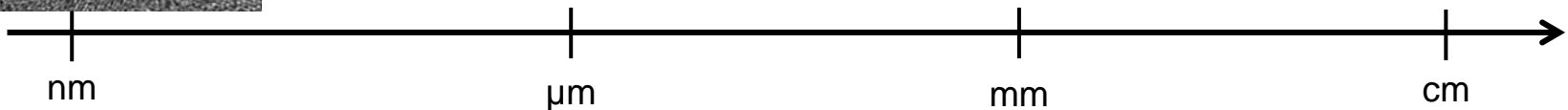
Grain dense



Agglomérat (dur ou mou)



Poudre brute

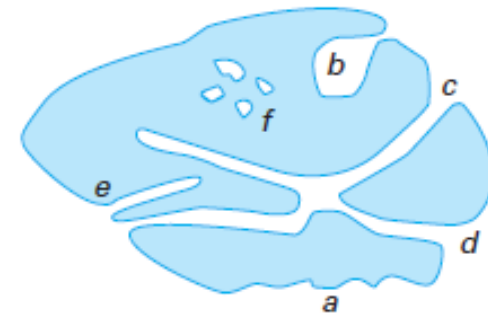


Structure poreuse d'une poudre

Type de pore	Diamètre (nm)
Micropore	$d < 2$
Mésopore	$2 < d < 50$
Macropore	$d > 50$

IUPAC « l'International Union of Pure and Applied Chemistry »

- Porosité en volume (Totale, ouverte, fermée)
- Distribution de taille de pores
- Notions de tortuosité, facteur de forme, circularité...

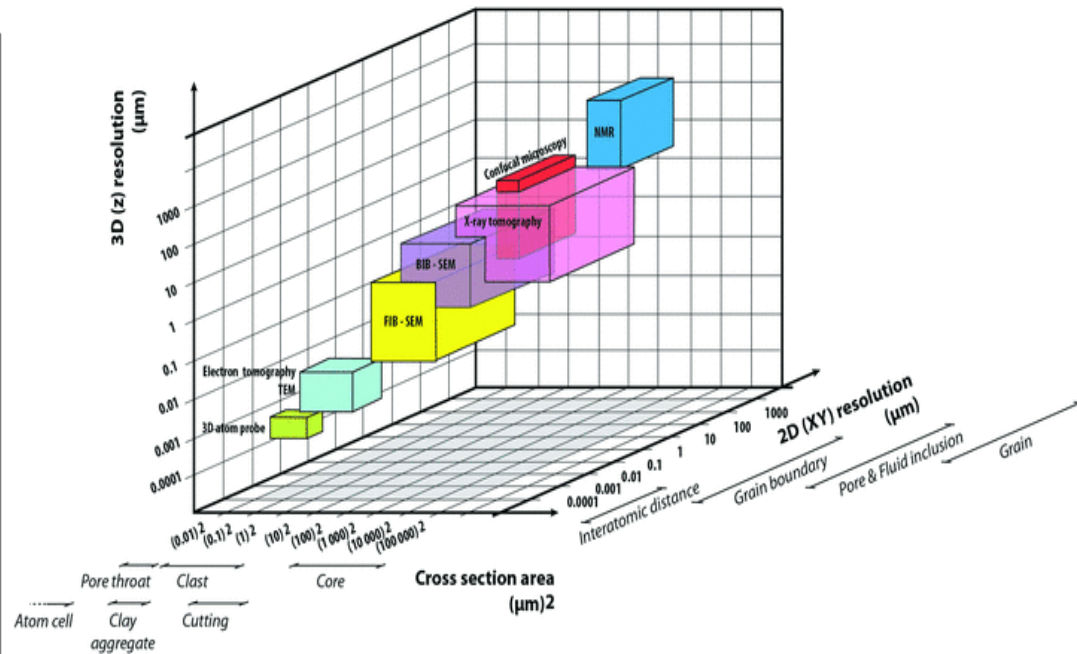
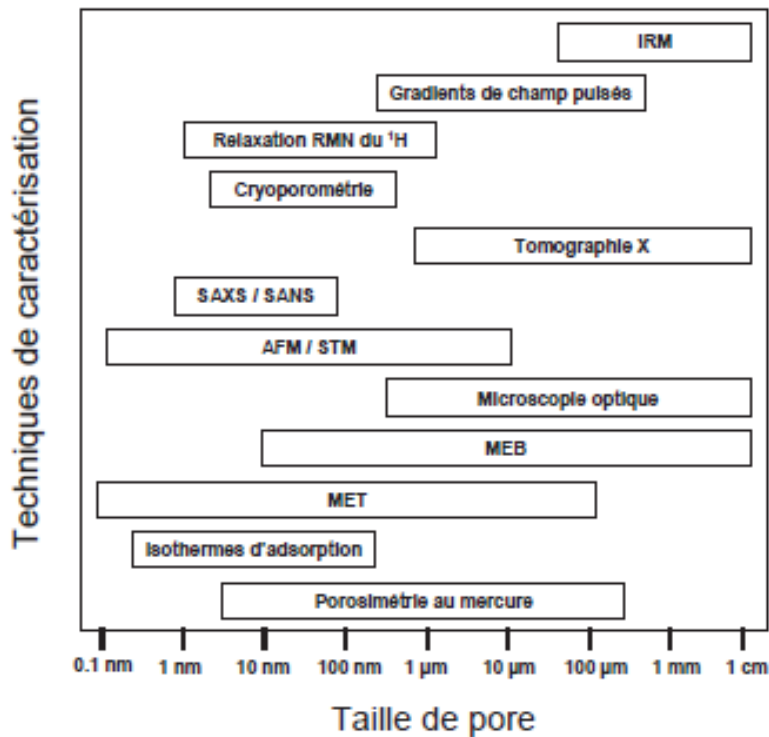


a irrégularité
b, c, d, e pores ouverts
f pore fermé
b, e pores borgnes
c, d pores en intercommunication

Techniques de l'ingénieur

INTRODUCTION

- Large domaine s'étendant de 0,1 nm à 1 cm
- Limitation des techniques de caractérisation en raison de leur résolution.
- Utilisation de différentes techniques

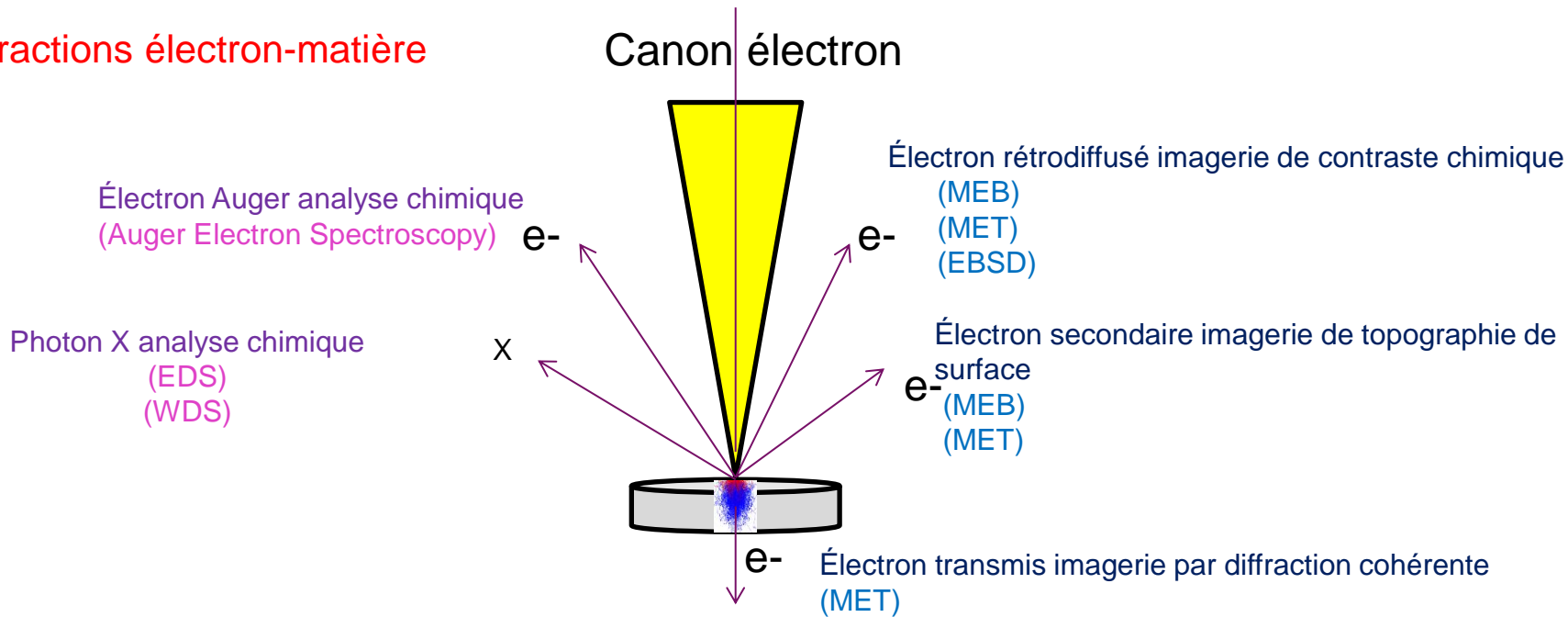


Journal of Microscopy
 Volume 249, Issue 3, pages 215-235, 16 JAN 2013 DOI:
 10.1111/jmi.12011

thèse de Hamouda Jaffel 2006

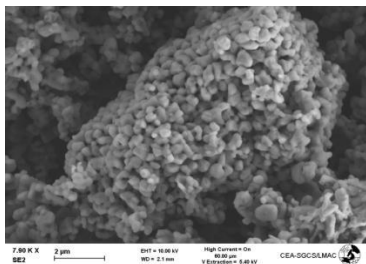
- Intérêt des techniques d'imagerie pour la caractérisation
- Visualisation et localisation des poudres et solides poreux

Interactions électron-matière

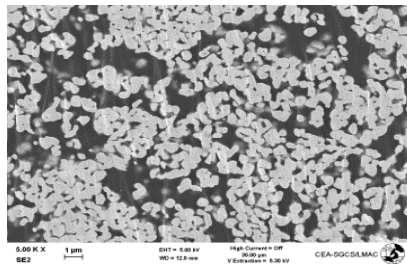


Possibilité d'observation des échantillons

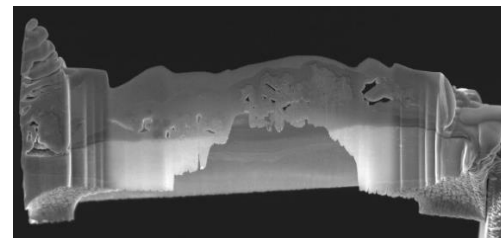
Poudre brute



Coupe polie

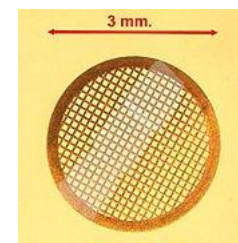


Lame mince



Préparation de poudre brute

- Broyage
- Dépôt sur plot carbone ou alu => Imagerie MEB
- Dépôt sur grille de cuivre => Imagerie MET
- Mise en suspension + ultrasons + dépôt=> Analyse granulométrique imagerie 2D



=> Techniques classiques, préparation rapide

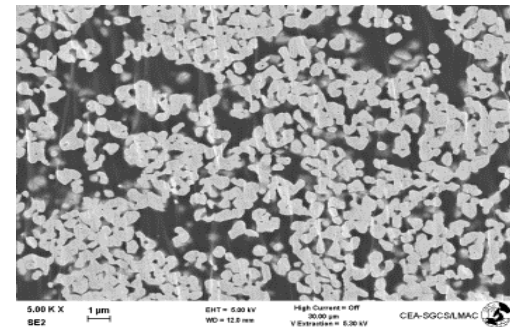
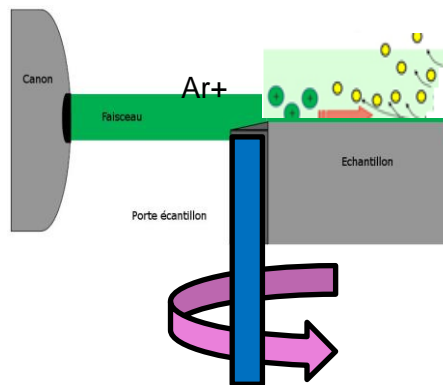
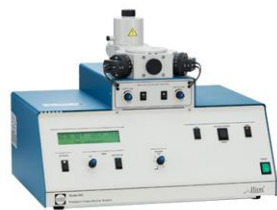
Préparation sur coupe polie

Polissage Mécanique

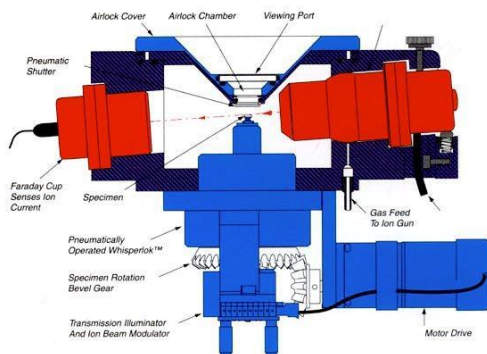
Enrobage

Polissage Ionique

Cross polisher



Coupe polie pour analyse d'image ou cartographies élémentaires



Préparation sur coupe polie

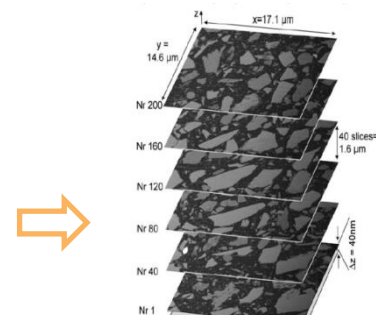
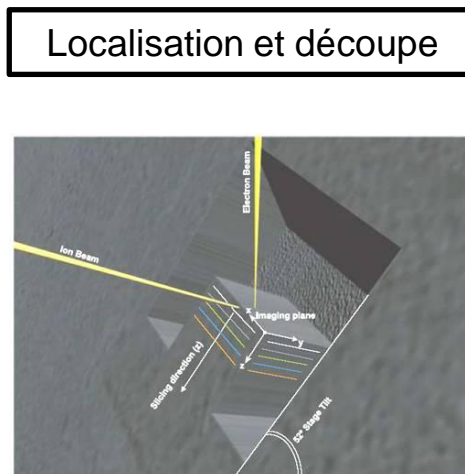
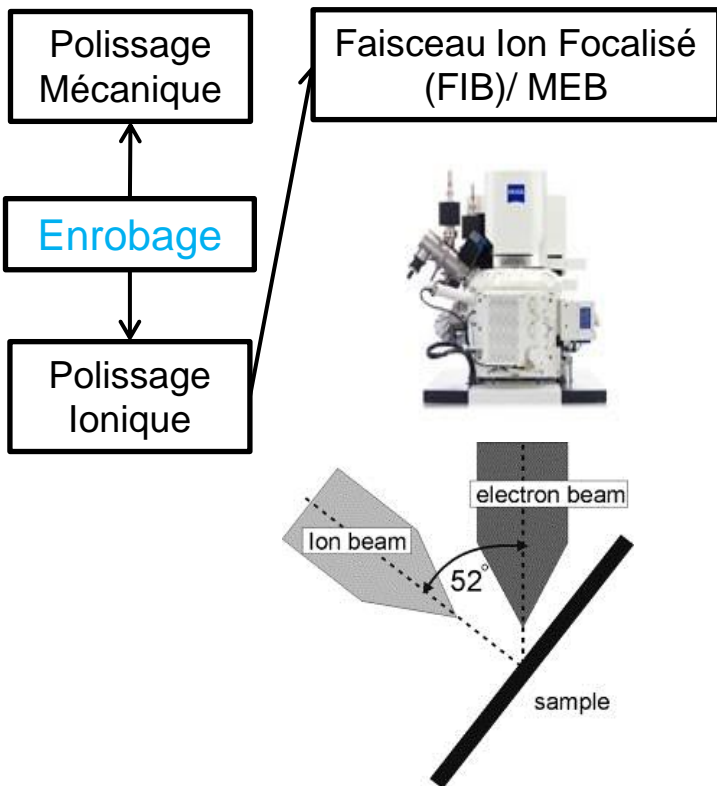
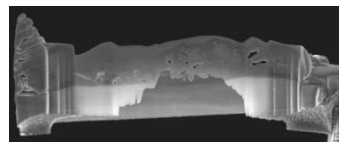


Fig. 1. Stack of images produced with crystal FIB from sample Cu (thin cement paste, hydrated for 6 days, hydration was stopped with high pressure freezing). Only every 40th image is shown from the stack and the distance in the z-direction is enlarged. The true distance in the z-direction between two successive images, e.g. between Nr. 1 and Nr. 2 is not shown in detail. The total thickness of the stack with 210 slices is 9.2 μm. The z-direction is parallel to the ion beam.

L, Holzer 2004



Préparation de lame mince MET



Tomographie FIB/SEM

=> Techniques avancées, plus lourdes, plus d'information

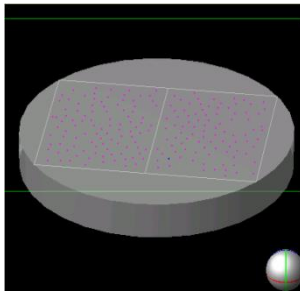
NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS DANS LES TECHNIQUES D'IMAGERIE

ANALYSE D'IMAGE 2D

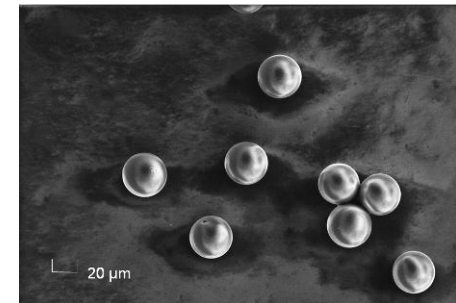
- Analyse granulométriques des grains par analyse d'image MEB taille [0,1 μm -1000 μm]

Répartition de la poudre sur un plot d'analyse

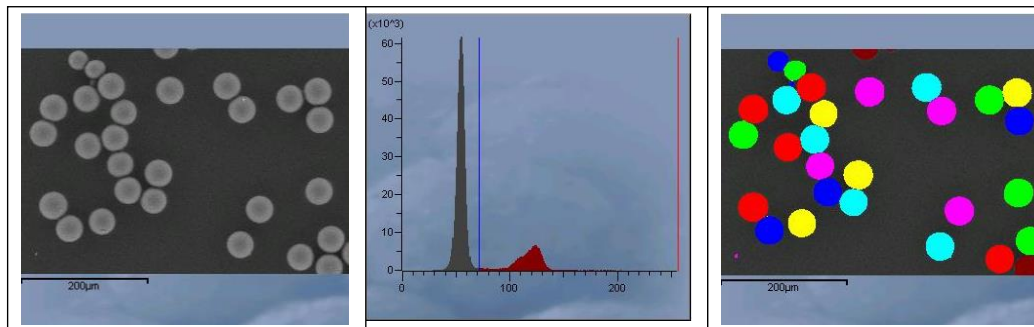
Délimitation de plusieurs zones d'analyse avec un logiciel de pilotage



Réalisation d'une image des grains



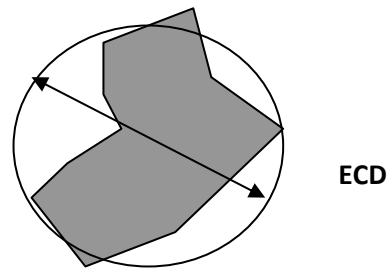
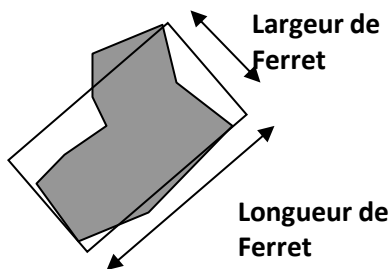
Seuillage en niveau de gris de l'image et extraction des grains par analyse d'image



NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS DANS LES TECHNIQUES D'IMAGERIE ANALYSE D'IMAGE 2D

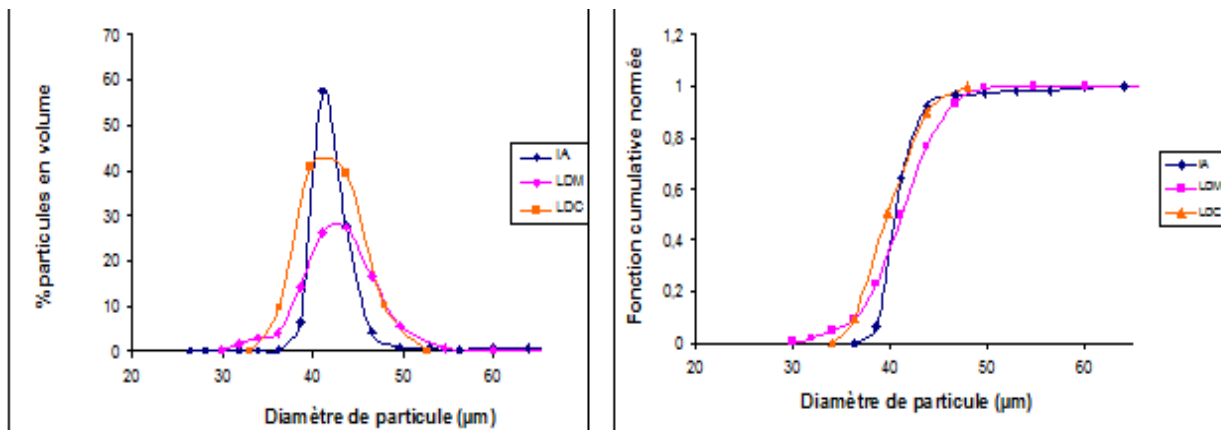
Analyse granulométriques des grains par analyse d'image MEB taille [0,1 µm-1000 µm]

Extraction des paramètres morphologiques des grains par analyse d'image



$$ECD = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Modélisation des données pour le traitement de granulométrie



Dimensions statistiques atteintes grâce au pilotage automatique des champs d'analyses

Particule	NIST		LDM		LDC		IA	
	Moyenne (µm)	Ecart type (µm)	Moyenne (µm)	Ecart type (µm)	Moyenne (µm)	Ecart type (µm)	Moyenne (µm)	Ecart type (µm)
A	42,30	1,50	42,33	0,31	39,91	0,11	44,33	1,90

NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS DANS LES TECHNIQUES D'IMAGERIE ANALYSE D'IMAGE 2D

Facteur de forme de grains brut

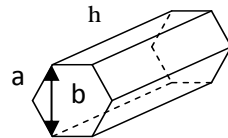
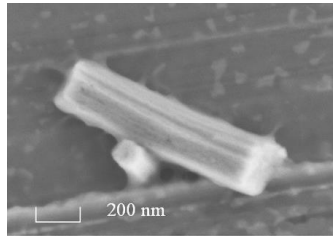
- Circularité
- Elongation
- Volumique en fonction de la morphologie (procédé précipitation, minéraux naturel)

Facteur de forme volumique

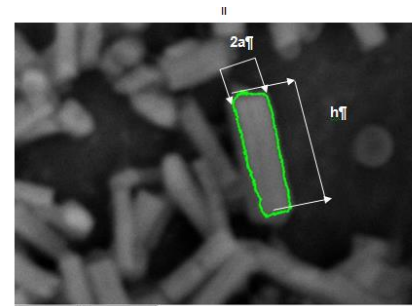
Forme géométrique	ϕ_V
sphère	0,524
tétraèdre parfait	0,118
octaèdre parfait	0,471
prisme hexagonal	0,867
cube	1,000
aiguille 10*1*1	0,01
aiguille 10*10*1	0,100

$$\phi_V = V_p/L^3$$

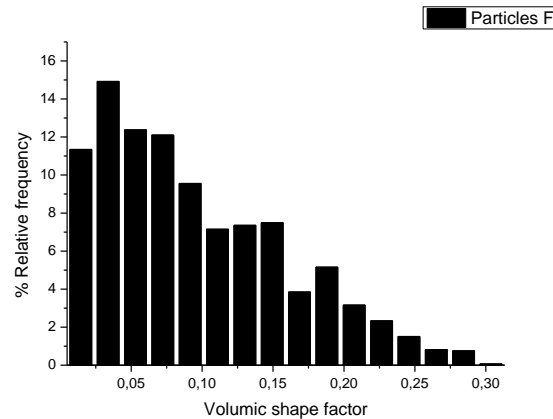
Modèle géométrique observé



Dimensions obtenues par analyse d'image



Dimensions statistiques du facteur de forme
 ⇒ Vérification de la qualité morphologique
 d'une production de poudre



Techniques tomographiques

- Reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesure déportée
- Modèle direct décrivant les phénomènes tels qu'ils sont mesurés
- Modèle inverse de reconstruction servant à retrouver la distribution tridimensionnelle

Micro-tomographie X



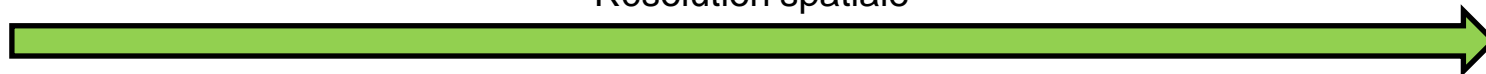
Tomographie FIB/SEM



Tomographie électronique



Résolution spatiale



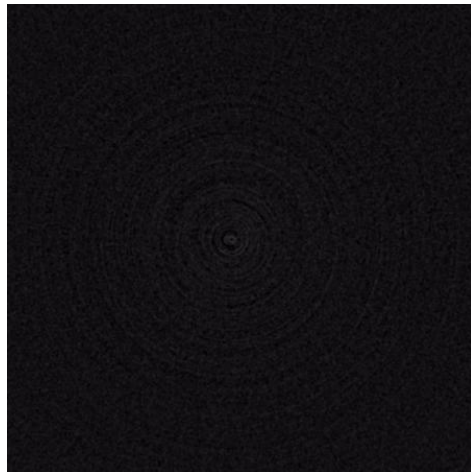
10 μm

10 nm

1 nm

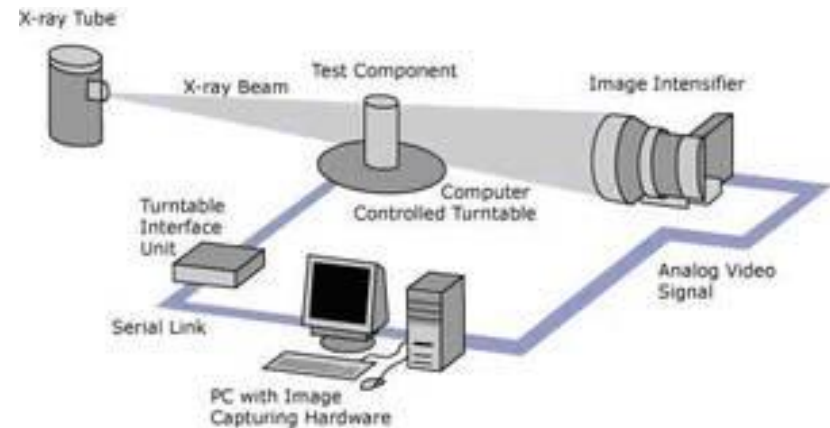
NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS DANS LES TECHNIQUES D'IMAGERIE ANALYSE D'IMAGE 3D

Microtomographie X



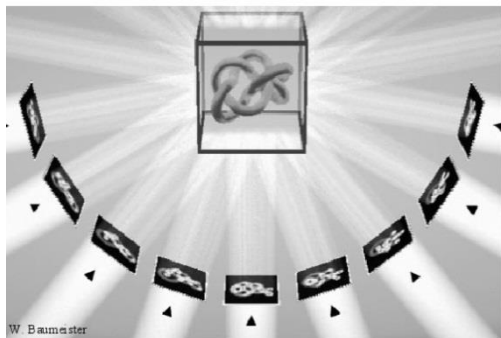
- Sphérule de résine calcinée
- Visualisation d'une partie poreuse au centre de la sphérule
- Résolution (de l'ordre de 10 μm)

Le microtomographe permet de reconstituer une image 3D de l'échantillon soumis à une émission de rayons X en analysant l'atténuation de ces rayons suite à la traversée de l'échantillon.

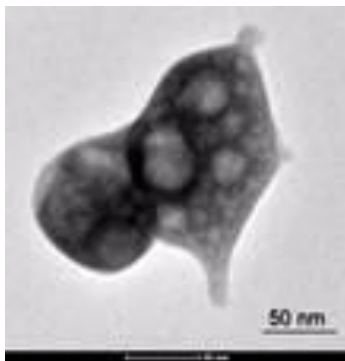


NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS DANS LES TECHNIQUES D'IMAGERIE ANALYSE D'IMAGE 3D

Tomographie électronique



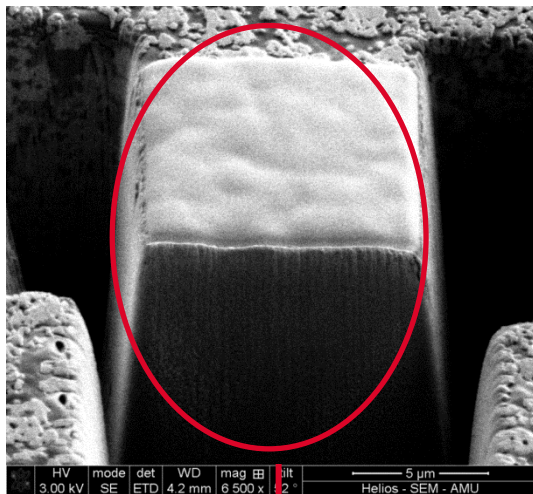
Acquisition d'image de l'objet à différents angles
Reconstruction du volume de l'objet à partir des images de projection



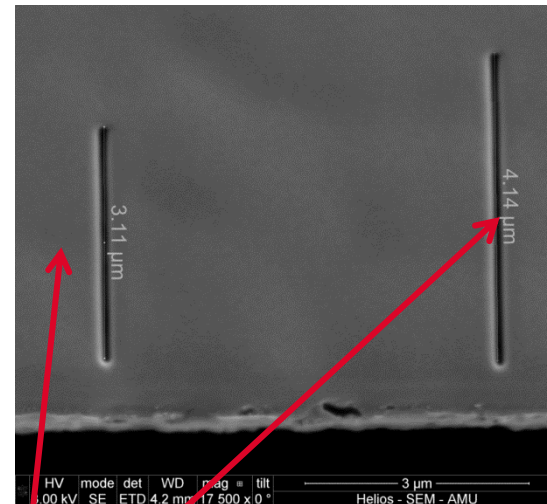
- Rotation 3D d'un grain poreux de poudre d'oxalate
- Résolution nanométrique
- Haute résolution mais représentativité faible

Tomographie FIB/SEM

- Après enrobage de la poudre, on libère un cube de poudre
- Puis on effectue une succession de coupes et d'images MEB à intervalles réguliers
- On reconstruit ensuite une image 3D via les logiciels ImageJ et Aviso Fire



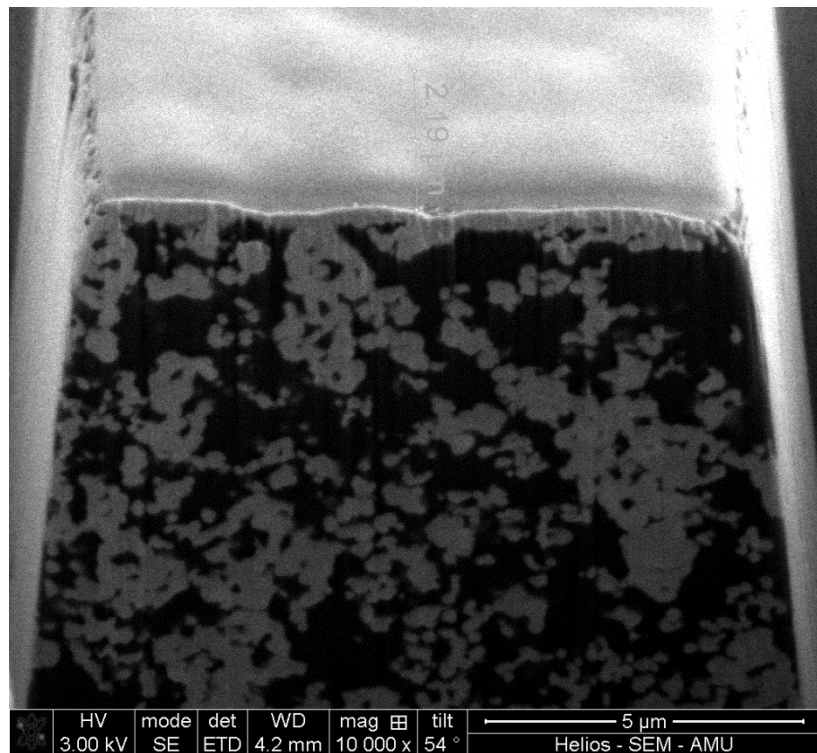
Cube de matière



Repères

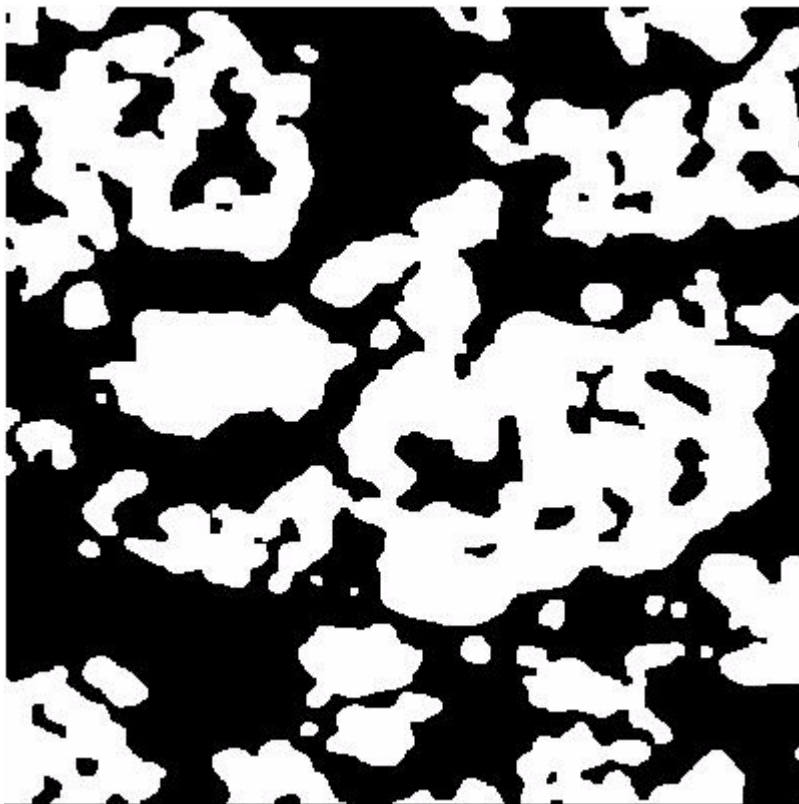
Tomographie FIB/SEM

Reconstruction par alignement des repères



Tomographie FIB/SEM

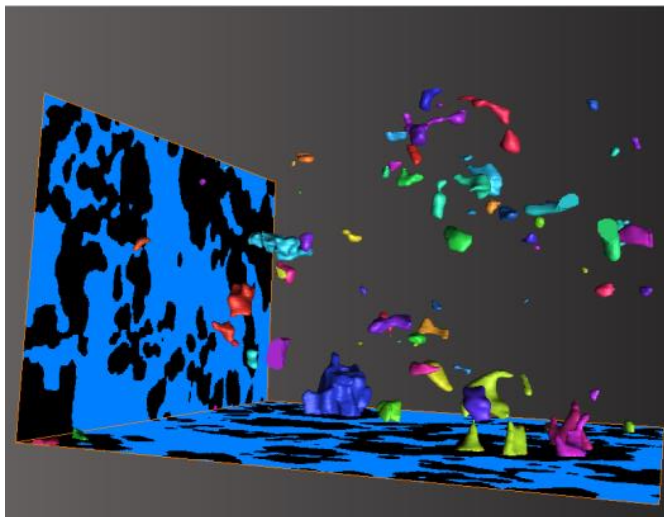
Binarisation



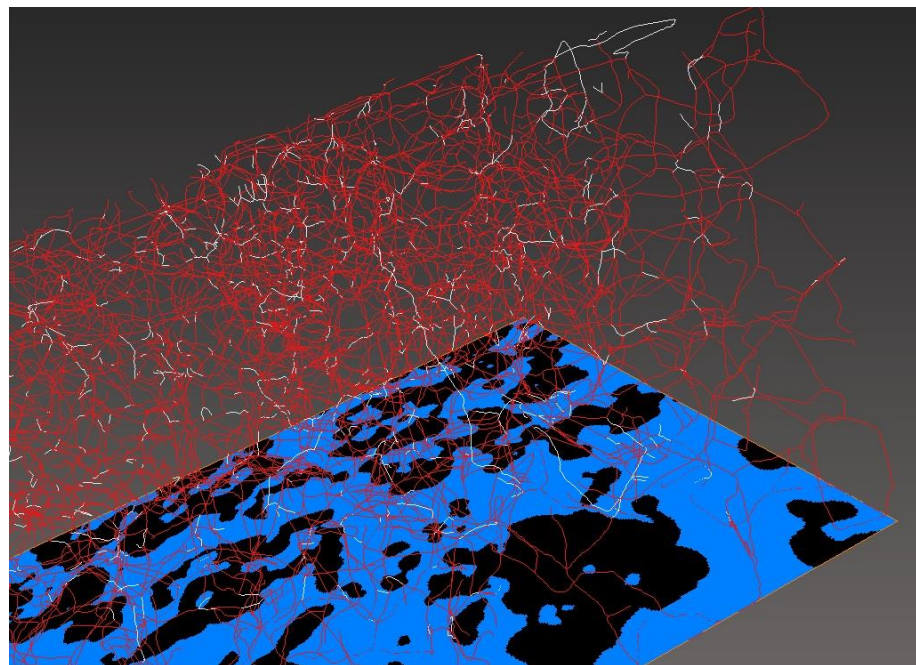
Format 3D utilisé pour
l'analyse

Tomographie FIB/SEM

Résultats d'analyse 3D sur une poudre UO₂



Pores fermés



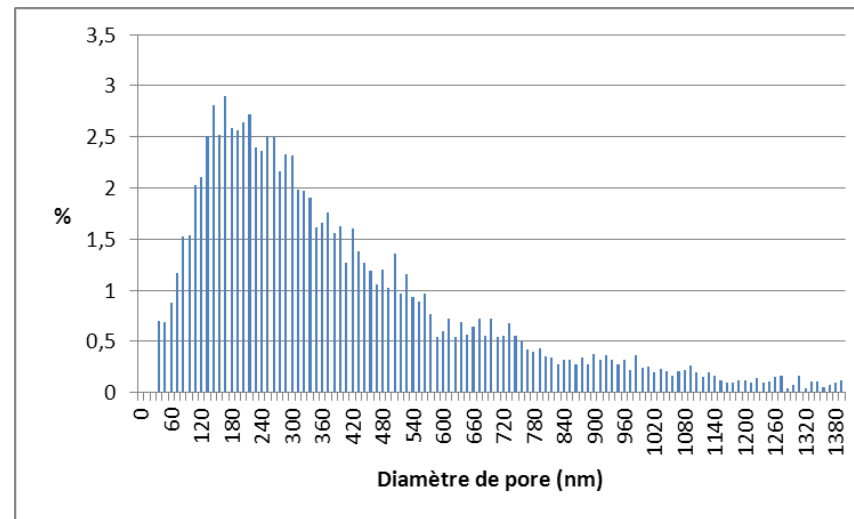
Squelette du réseau poreux, en rouge
10<longueur<100nm

Logiciel Avizo Fire

Tomographie FIB/SEM

Résultats d'analyse 3D sur une poudre UO₂

- Porosité : 56%
- SSA : 1,2m²/g (1,1m²/g par BET)

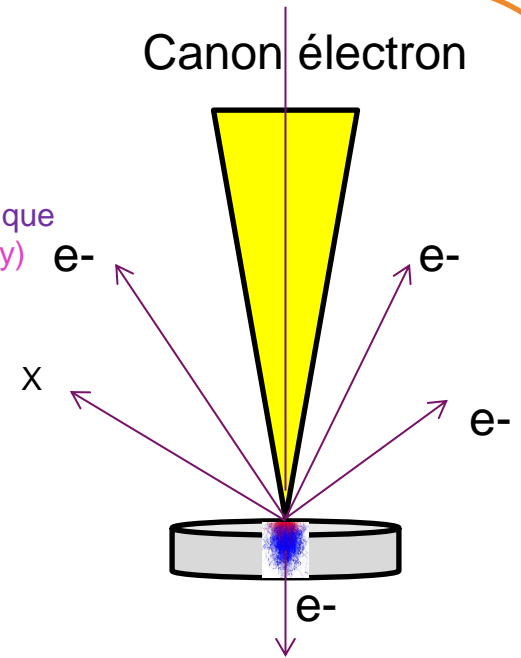


Distribution de taille de pores

Interactions électron-matière

Électron Auger analyse chimique
(Auger Electron Spectroscopy)

Photon X analyse chimique
(Energy Dispersive Spectrometry)
(Wavelengths Dispersive Spectrometry)

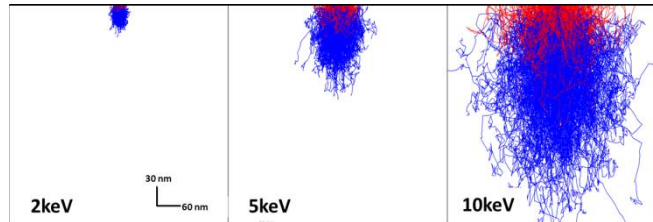


- Cartographie élémentaire qualitative par EDS sur coupe polie
- Analyse quantitative de surface par spectrométrie Auger

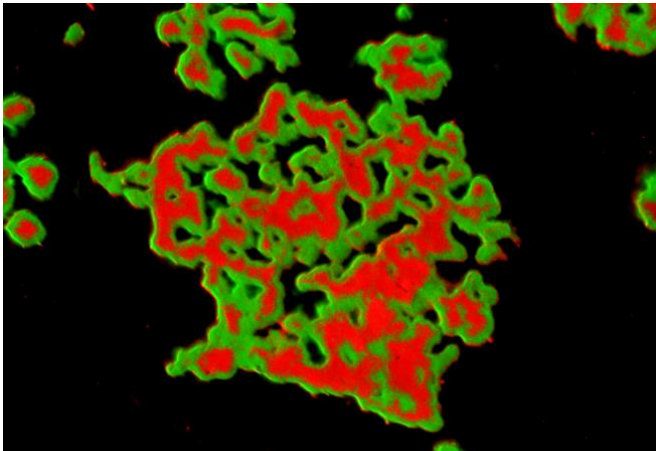
Cartographies élémentaires qualitative par EDS sur coupe polie

- Optimisation des paramètres MEB et EDS (Tension, courant, temps d'acquisition)

=> Interaction de faible profondeur



- Cartographies Oxygène/Fluor sur un oxyde en cours de fluoration

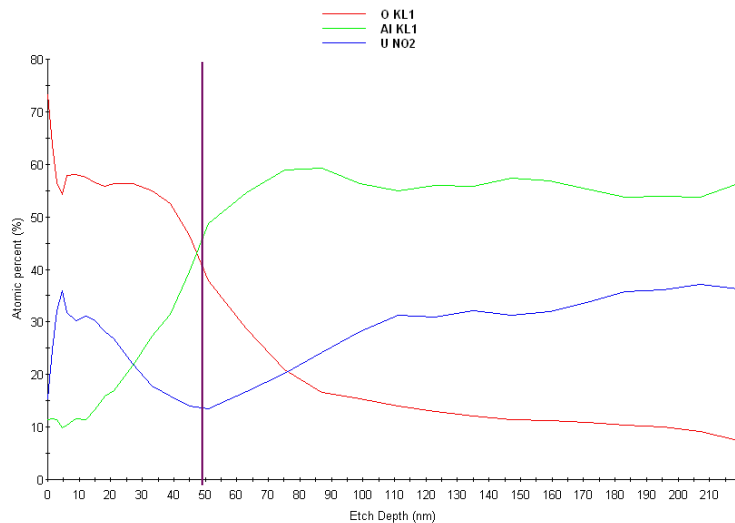


- Détermination du mode de croissance de la phase fluorée
- Calcul de l'avancement de la réaction par analyse d'image
- Méthode applicable à d'autres éléments de faible énergie d'émission X => en raison des faibles tensions

Analyse de surface par spectrométrie Auger

➔ Adaptée à l'analyse de l'extrême surface d'échantillons conducteurs ou isolant, avec possibilité d'analyse des poudres.

- Identification et dosage des éléments présents en surface
- Détermination des états chimiques dans lesquels ils se trouvent.
- Profils élémentaires sur une épaisseur de 200 nm



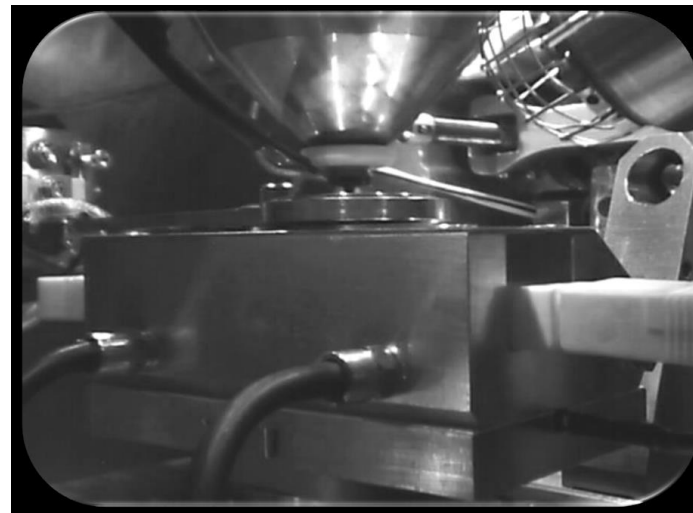
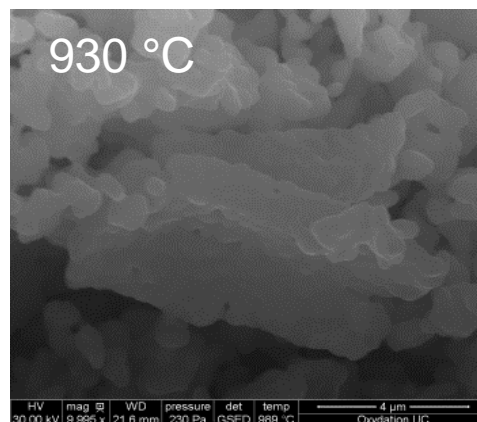
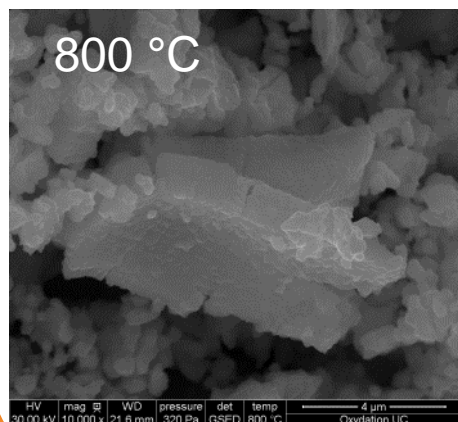
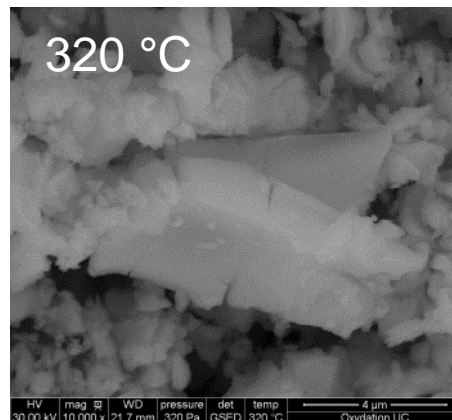
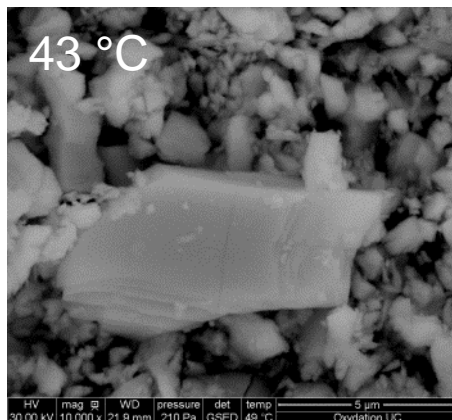
Couche d'oxyde native 50 nm

- Mise en évidence d'une couche d'oxyde native à la surface d'une poudre U-Al



MEB Environnemental

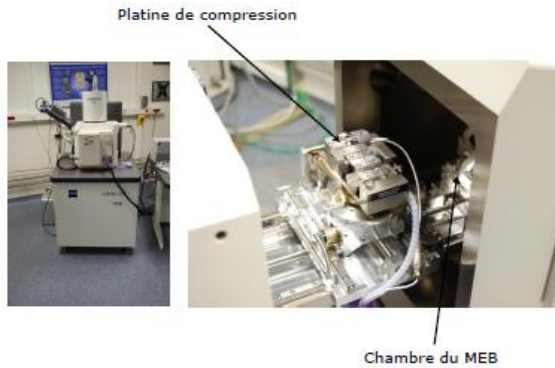
- Visualisation des changements morphologiques au cours d'un traitement thermique oxydant de carbure d'uranium



- Four associé au MEB (température jusqu'à 1450°C)
- Possibilité d'injection de gaz (l'air, N₂, O₂, He, He+4%H₂, H₂, H₂O, CH₄, C₂H₂, CH₃CH₂OH)
- informations inédites sur le comportement en température des matériaux

CARACTÉRISATION MICRO MECANIQUE IN SITU AU MEB

- Etude fondamentale de la compaction de microsphères d'oxyde de lanthanides issues du procédé aux résines "Weak Acid Resin" (WAR)
 - Fabrication de pastilles céramique denses et homogènes
 - Modélisation de la compaction par la Méthode des Éléments Discrets (DEM)



Permet la représentation d'un matériau particulaire comme un assemblage de particules sphériques en interaction par l'intermédiaire de leurs contacts

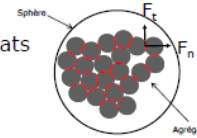
3 paramètres d'entrée :

- a_b/R^* : rayon d'un pont solide
- E_{ag} : module d'Young des agrégats

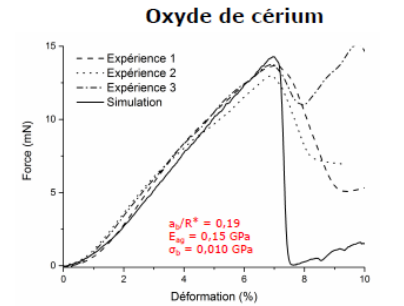
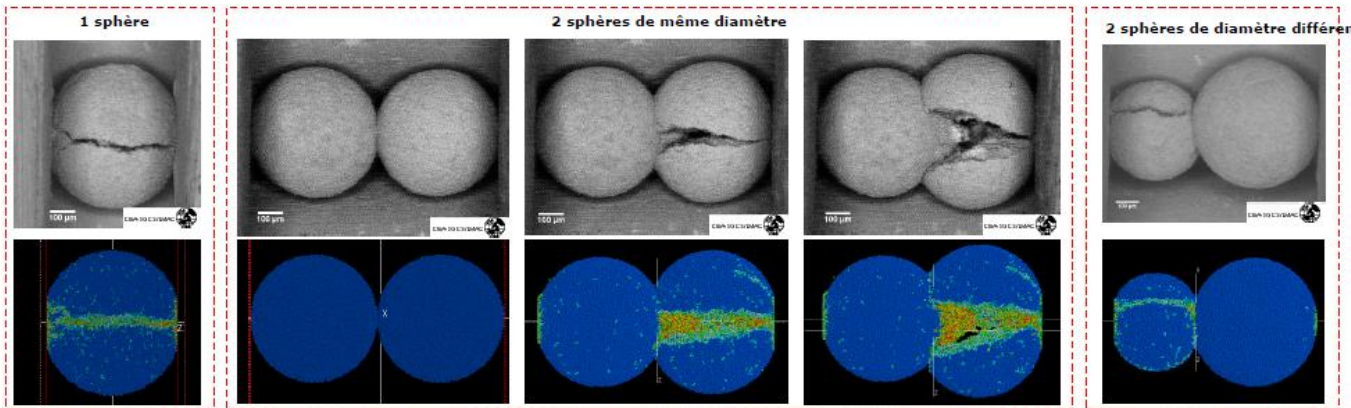
→ Calcul sur tous les ponts solides des contraintes normales (σ_n) et tangentielles (σ_t)

$$\sigma_n = \frac{F_n}{\pi a_b^2} + \frac{4|F_t|}{\pi a_b^3}$$

$$\sigma_t = \frac{|F_t|}{\pi a_b^2} + \frac{2|F_n|}{\pi a_b^3}$$



- σ_b : Contrainte à rupture d'un pont solide



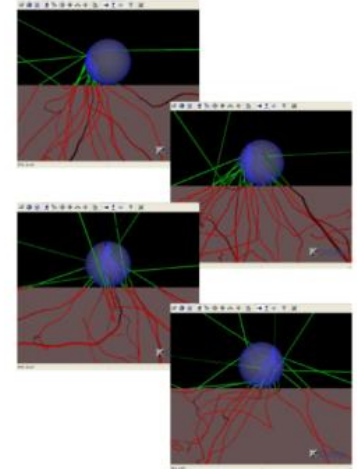
Microsphères très poreuses PO = 83%

➔ Bonne représentation par la DEM du comportement mécanique de 1 ou 2 sphères en compression uniaxiale

- Différentes possibilité de caractérisation (dimensionnelle, chimique, in situ)
- Large choix, leur utilisation dépend des informations que l'on recherche. Optimiser ses besoins nano, macro.
- Nouvelles techniques de caractérisation des matériaux en 2 D et 3D →
 - Aspects quantitatifs et statistiques
 - Informations morphologiques (granulométrie, porosité, facteurs de forme)
 - Informations chimiques
- Les méthodes tomographiques nécessitent une exploitation approfondie pour tirer une info intéressante => modèle complexe mais permet une meilleure observation de la structure de la poudre.

Analyse 2D

- Analyse élémentaire quantitative MEB/EDS, WDS sur coupe de grains de poudre et poudre brute, modélisation du tilt à prendre en compte et du modèle de transport des électrons par modélisation Monte Carlo [*Nicholas W.M. Ritchie, NIST, EMAS 2009*]



Analyse 3D

- Caractérisation cristallographique et élémentaire de la microstructure MEB/FIB/EDS/EBSD [*Andrés F. Lasagni, Fraunhofer IWS, EMAS 2009*]

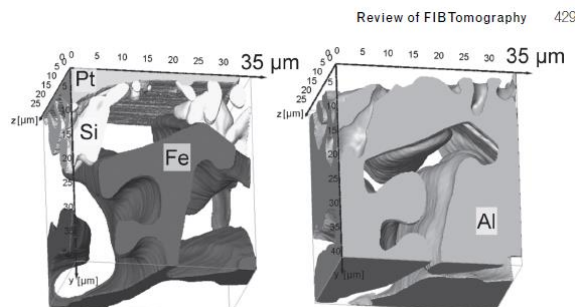
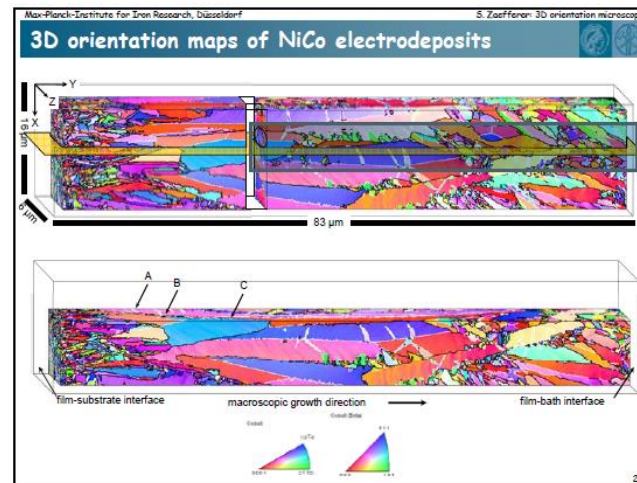


FIGURE 11.13: 3D-reconstruction of FeAl-alloy based on FIB-EDX tomography (adapted from Schäffer et al., 2009).



Merci de votre attention