

ETUDES MICROSTRUCTURALES DE CÉRAMIQUES : analyses de défauts ponctuels et comparatifs de produits par microsonde.



Le 02/07/2015

M.-E. Couturier, C. Hervy-Labrosse
SFC
Département LC2M – Pôle Microstructure



1. CTIC : Céramiques Fines /Carreaux/Sanitaire
2. LC₂M : Laboratoire Caractérisations
3. R&D, environnement, documentation
4. ICAR (filiale) : Matériaux Haute T°

LC2M

Préparation générale	Microstructure	Physique	Chimie de spécialité	Contact alimentaire
<ul style="list-style-type: none"> • 1 Concasseur • 1 Vibrobroyeur • 1 Broyeur à billes • Mortiers de porcelaine • Divers tamis 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 DRX à détecteur linéaire : configuration réflexion ou transmission • 2 Microscopes optiques • 1 Microsonde de Castaing SX50 • 1 polisseuse semi-automatique • 1 Evaporateur carbone • 1 Métalliseur or 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 analyseur thermique : DSC-TG, ATD-TG, calcul de Cp, sous air ou atmosphère contrôlée • Mesure de masse volumique absolue 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 XRF WDS • 2 ICP-OES visée axiale • 1 SAAF • 1 analyseur carbone/soufre • 1 ICP-MS • 2 UV-VIS • 2 GCMS SQ • 1 GCMS TQ + head space 	

Intégration labo démo Agilent

Les différents domaines d'application

1. Art de la table (défauts ponctuels)
2. Sanitaire (défaut ponctuel)
3. Carreaux (comparaison de structures entraînant un comportement mécanique différent)
4. Céramiques réfractaires (comparatif des performances de différentes briques réfractaires)
5. Céramiques techniques (étude de prothèses dentaires)
6. Les nouvelles « céramiques » (fer à lisser à technologie « céramique »)



1. Domaine de l'art de la table

Assiette décorée rouge



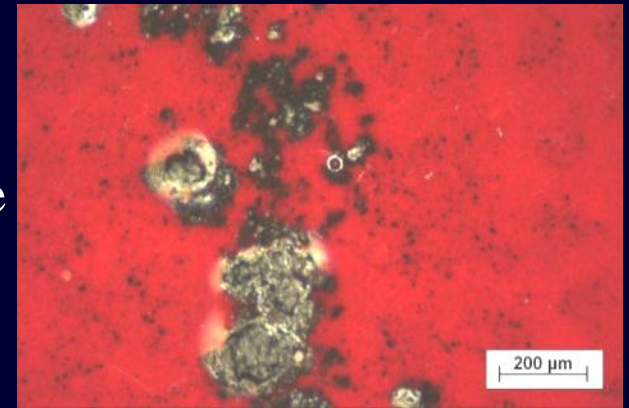
1. Domaine de l'art de la table

(Assiette décorée rouge)

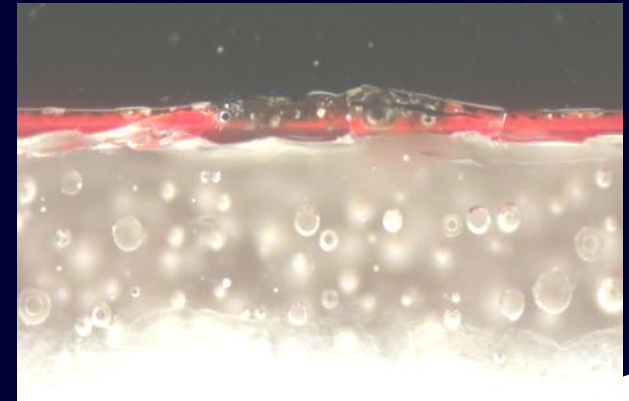
Type de défaut : micro-trainées noires, situées en surface



Vue en surface



Vue en coupe



Observation du défaut en microscopie optique : prise de décision de la méthode de préparation : polissage délicat

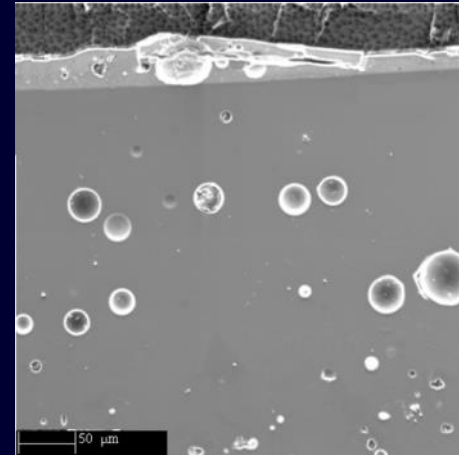
1. Domaine de l'art de la table

(Assiette décorée rouge)

Type de défaut : micro-trainées noires, situées en surface

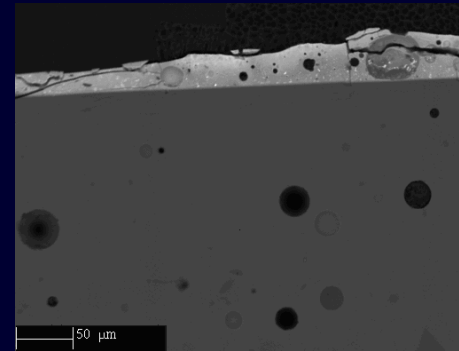


Vue en SE
Contraste
topographique



Observation :
Fragilisation
du décor

Vue en BSE
Contraste
chimique



Observation :
Modification
locale de la
chimie



Analyse de la microstructure : localisation du défaut
Analyses chimiques qualitatives

1. Domaine de l'art de la table

(Assiette décorée rouge)

Type de défaut : micro-trainées noires, situées en surface



OXYDES	Pourcentages Massiques (%)			
	Grain 1	Grain 2	Grain 3	Email Rouge
B ₂ O ₃	15.3	13.2	10.1	9.6
Na ₂ O	1.2	1.9	1.5	2.0
Al ₂ O ₃	3.3	4.9	3.6	7.5
SiO ₂	24.4	29.0	21.0	44.2
K ₂ O	1.6	1.5	1.1	1.7
CaO	0.5	0.9	1.1	1.4
Cr ₂ O ₃	1.8	2.0	5.4	ND
Fe ₂ O ₃	7.5	10.1	16.7	0.2
NiO	1.0	2.1	3.8	0.1
ZnO	0.2	1.6	1.3	3.2
ZrO ₂	0.4	0.4	0.6	0.2
Cd ₂ O ₅	10.8	8.3	4.9	2.4
PbO	31.8	24.2	28.9	27.4
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

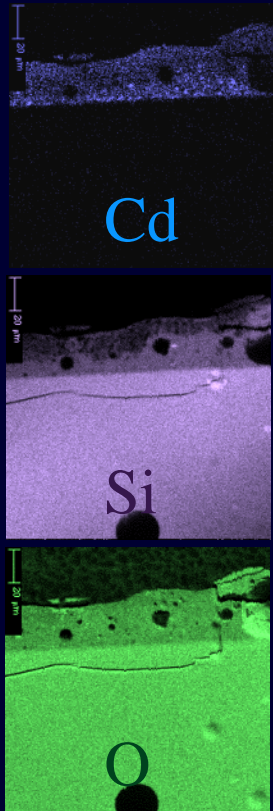
Caractéristiques du programme : 10 nA, 15kV

→ Composition du défaut : Fer [65-73]%, Chrome [14-21]%, et Nickel [10-15]%.
Acier austénitique de type X2CrNi18-9

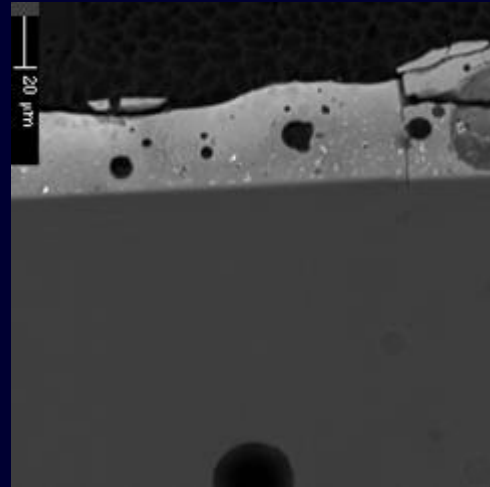
1. Domaine de l'art de la table

(Assiette décorée rouge)

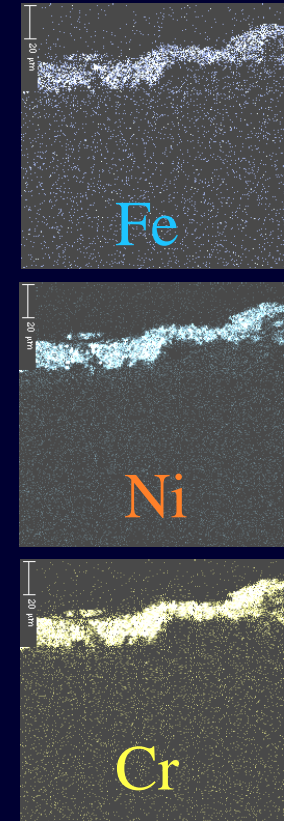
Type de défaut : micro-trainées noires, situées en surface



Eléments appartenant au décor



Eléments étrangers



Ccl : Poussière métallique à base de Fer, Chrome, Nickel déposée après émaillage et avant cuisson finale

1. Domaine de l'art de la table

Assiette jaune



1. Domaine de l'art de la table

(Assiette émaillée jaune)

Type de défaut : taches noires, situées en surface d'assiette



Vue en surface



Vue en coupe



Observation du défaut en microscopie optique
Méthode de préparation : polissage normal



1. Domaine de l'art de la table

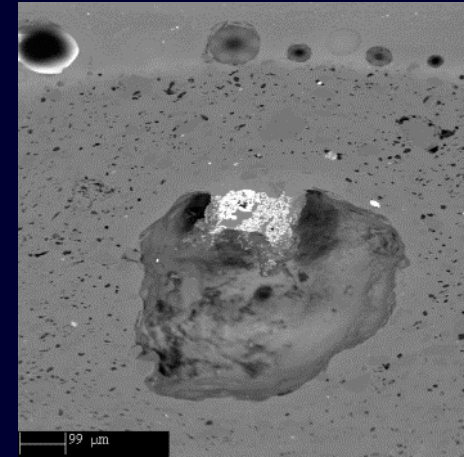
(Assiette émaillée jaune)

Type de défaut : taches noires, situées en surface d'assiette



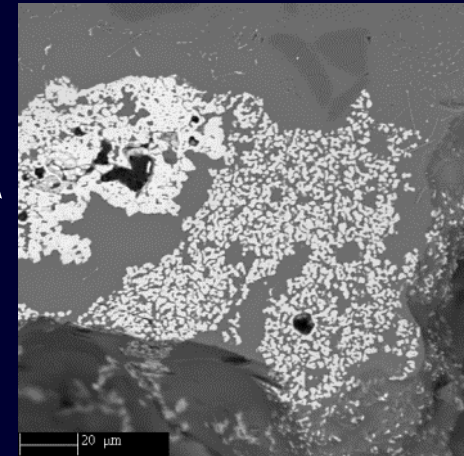
Vues en BSE
Contraste chimique

X 63



Observation :
cavité cc d'un
dégagement
gazeux

X 500



Observation :
Fusion du corps
étranger avec
l'émail

→ Analyse de la microstructure : localisation du défaut
Analyses chimiques qualitatives

1. Domaine de l'art de la table

(Assiette émaillée jaune)

Type de défaut : taches noires, situées en surface d'assiette



OXYDES	Tesson	Email sain	Défaut
B ₂ O ₃	1.5	20.8	1.0
Na ₂ O	1.6	1.8	0.5
MgO	0.4	0.3	0.3
Al ₂ O ₃	27.6	11.6	9.6
SiO ₂	65.4	59.2	9.9
K ₂ O	1.7	2.4	0.5
CaO	0.5	0.4	0.2
TiO ₂	0.4	0.0	0.4
Fe ₂ O ₃	0.8	0.2	77.5
ZnO	0.0	2.0	0.0
BaO	0.0	1.2	0.0
Total	100.0	100.0	100.0

Caractéristiques du programme : 10 nA, 15kV

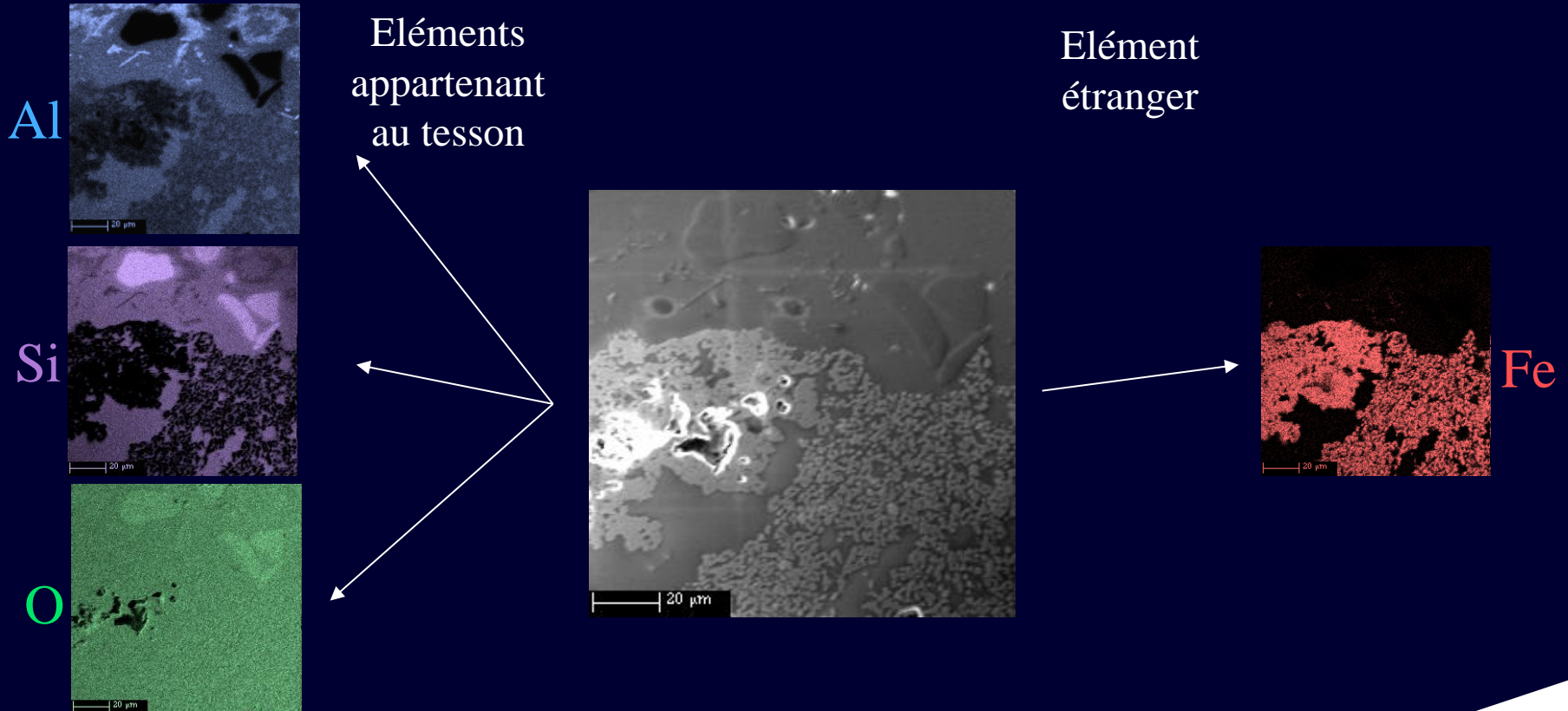
→ Composition du défaut : Fe₂O₃ [100]%
Fonte de type GL ou fer métallique



1. Domaine de l'art de la table

(Assiette émaillée jaune)

Type de défaut : taches noires, situées en surface d'assiette



Ccl : Résidu d'origine métallique à base de **fer** présent dans le tesson et se révélant en surface lors de la cuisson finale

2. Domaine du sanitaire

Evier émaillé blanc



2. Domaine du sanitaire

(Evier émaillé blanc)

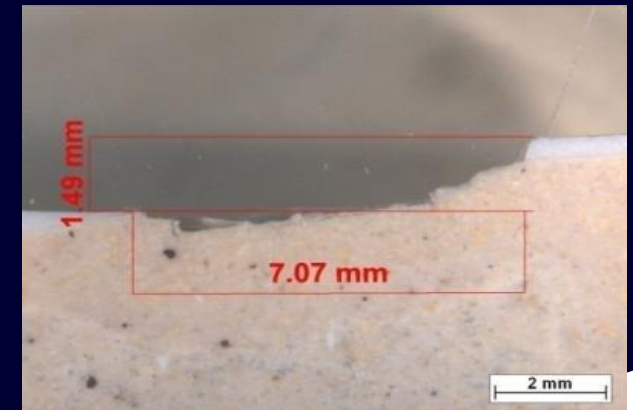
Type de défaut : décollement critique de l'émail



Vue en surface



Vue en coupe



Observation du défaut en microscopie optique : prise de décision de la méthode de préparation : polissage normal

2. Domaine du sanitaire

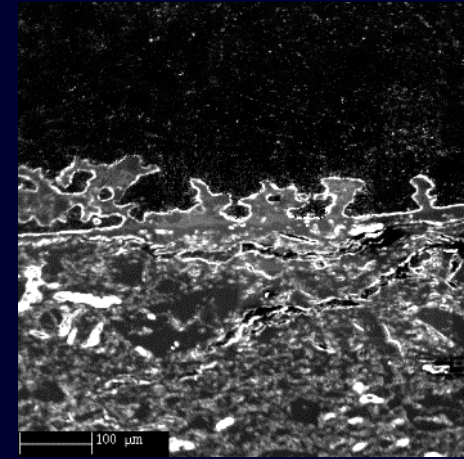
(Evier émaillé blanc)

Type de défaut : décollement critique de l'émail



Vue en SE

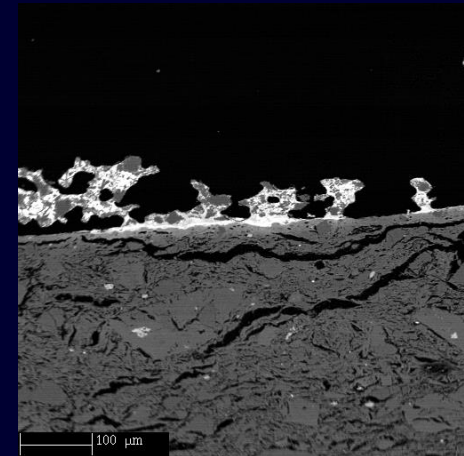
Contraste topographique



Observation :
structure poreuse

Vue en BSE

Contraste chimique



Observation :
dépôt d'un corps étranger



Analyse de la microstructure : localisation du défaut
Analyses chimiques qualitatives

2. Domaine du sanitaire

(Evier émaillé blanc)

Type de défaut : décollement critique de l'émail



OXYDES	Pourcentages Massiques (%)			
	Email	Tesson : Matrice	Tesson : Grain	Défaut
Na ₂ O	0.6	0.2	0.1	0.1
MgO	0.2	0.3	0.1	0.2
Al ₂ O ₃	11.3	38.6	45.1	3.5
SiO ₂	60.0	58.4	53.4	58.1
K ₂ O	2.7	1.8	0.4	0.1
CaO	15.9	0.3	0.1	0.2
TiO ₂	ND	ND	ND	22.4
Fe ₂ O ₃	ND	ND	0.4	ND
ZnO	4.3	0.4	0.4	0.1
ZrO ₂	4.9	ND	ND	0.1
BaO	0.1	ND	ND	15.3
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

Caractéristiques du programme : 10 nA, 15kV
Moyennes sur 10 points d'analyse

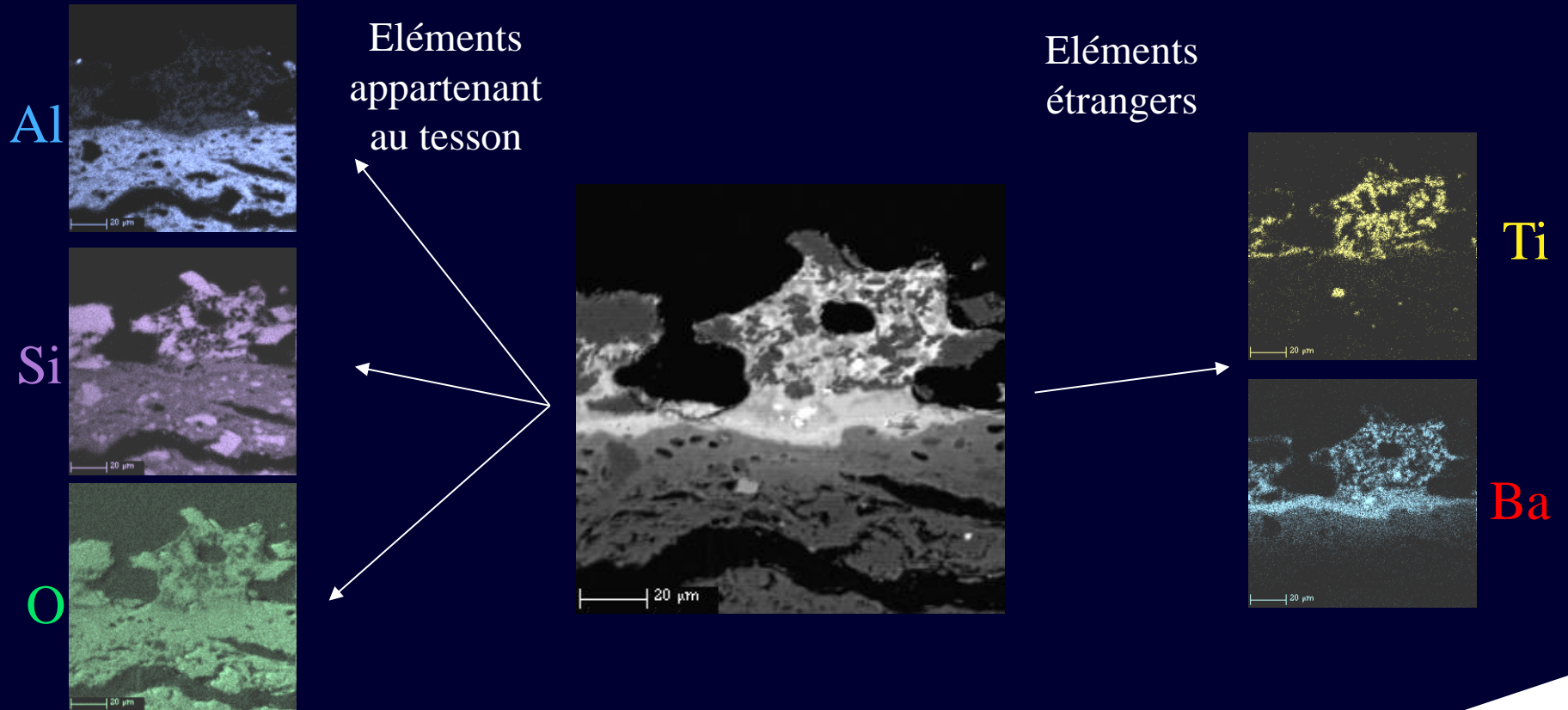
→ Composition du défaut : TiO₂ [~59]%, BaO [~41]%,
Structure de type BaTiO₃ + Ba₆Ti₁₇O₄₀



2. Domaine du sanitaire

(Evier émaillé blanc)

Type de défaut : décollement de l'émail, critique pour un lavabo



Ccl : Impureté à base de **titane** et de **baryum** déposée sur la surface du tesson avant émaillage et avant cuisson

3. Domaine des carreaux

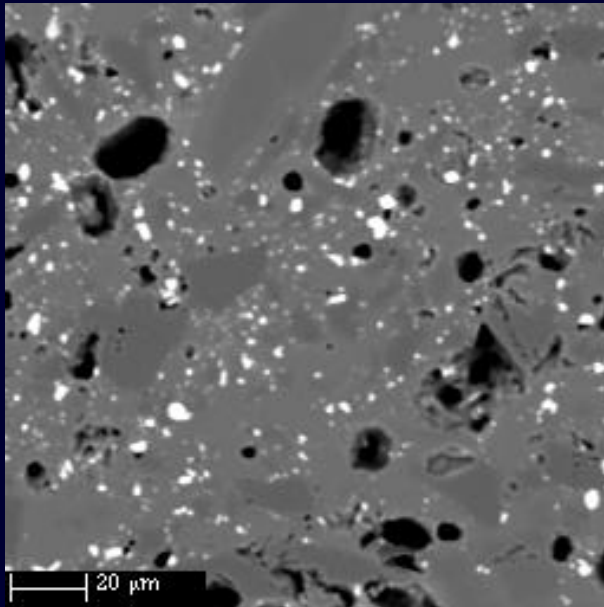
Carreaux à comportements mécaniques différents



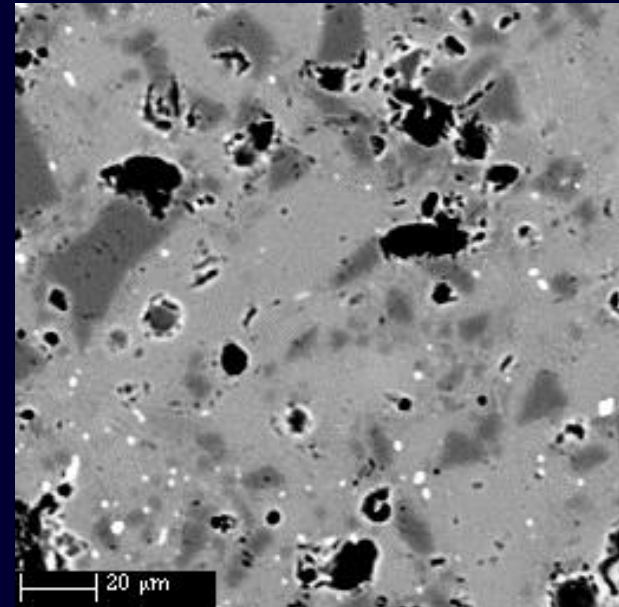
3. Domaine des carreaux

(Carreaux à haute résistance mécanique)

Type d'analyse : comparaison de la microstructure de 2 carreaux ayant des performances mécaniques différentes



Carreau n°1 : forte détérioration aux essais de « choc lourd »
Image en BSE



Carreau n°2 : faible détérioration aux essais de « choc lourd »
Image en BSE

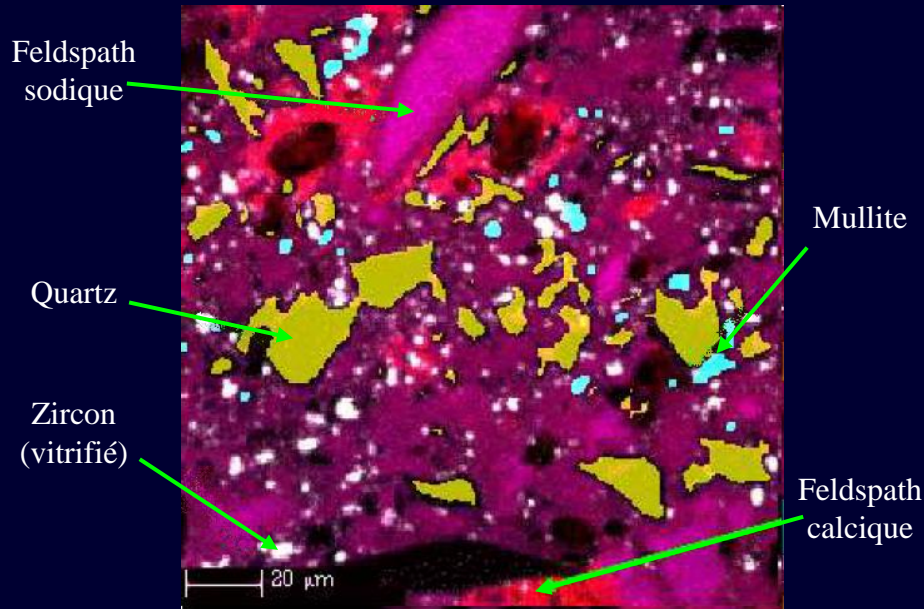


Observation du défaut en microscopie électronique

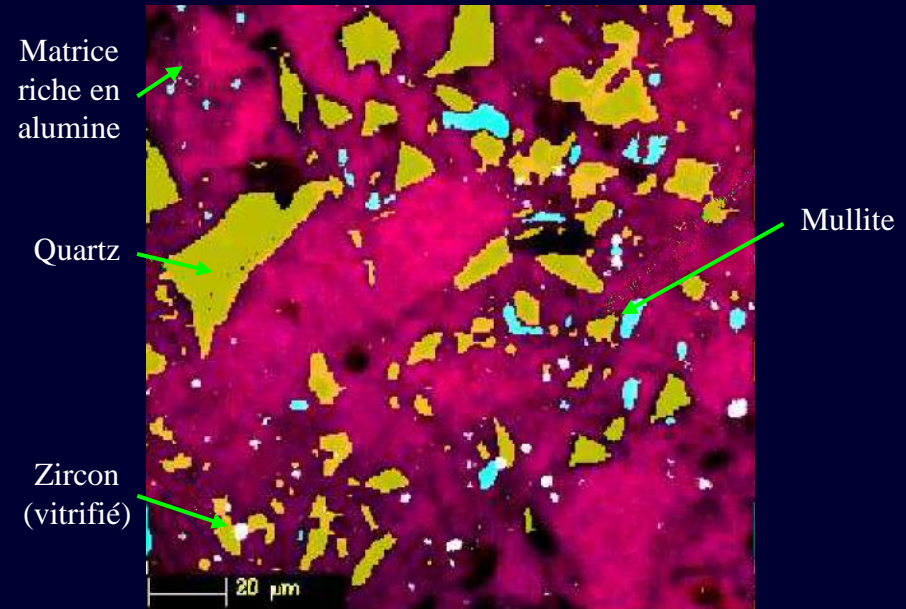
3. Domaine des carreaux

(Carreaux à haute résistance mécanique)

Type d'analyse : comparaison de la microstructure de 2 carreaux ayant des performances mécaniques différentes



Carreau n°1 : forte détérioration aux essais de « choc lourd »
Images X recombinaées



Carreau n°2 : faible détérioration aux essais de « choc lourd »
Images X recombinaées

Points semblables :

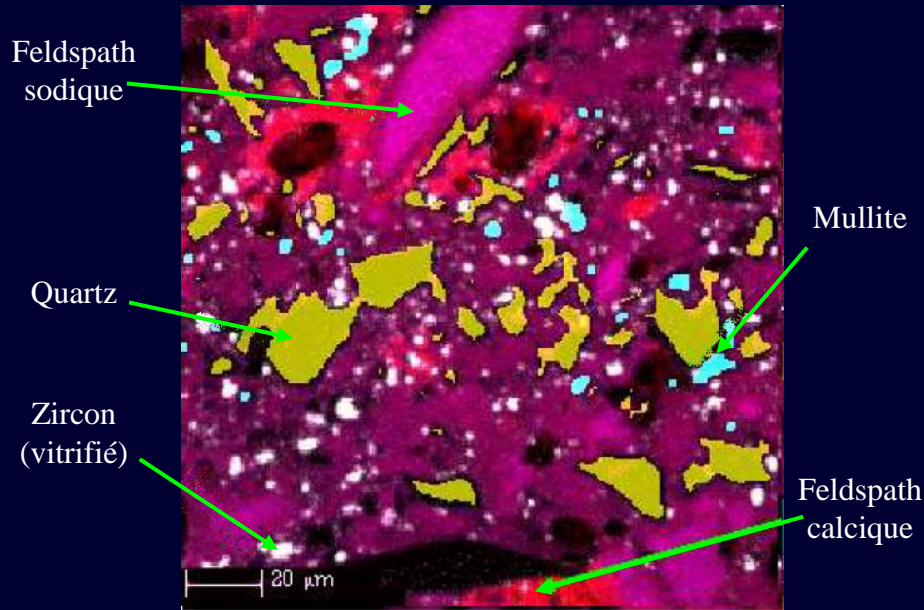
- Nbx grains de quartz résiduels (jusqu'à 70 μm)
- Relative pauvreté en cristaux de mullite : apparition d'un réseau de petits cristaux riches en aluminium attribuable à de la mullite en début de cristallisation



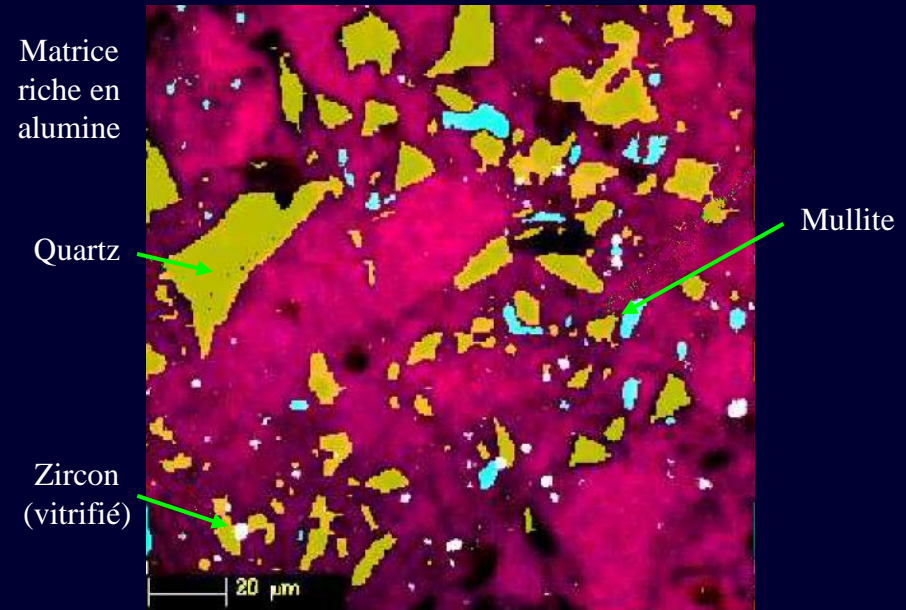
3. Domaine des carreaux

(Carreaux à haute résistance mécanique)

Type d'analyse : comparaison de la microstructure de 2 carreaux ayant des performances mécaniques différentes



Carreau n°1 : forte détérioration aux essais de « choc lourd »
Images X recombinaées



Carreau n°2 : faible détérioration aux essais de « choc lourd »
Images X recombinaées

Distinctions :

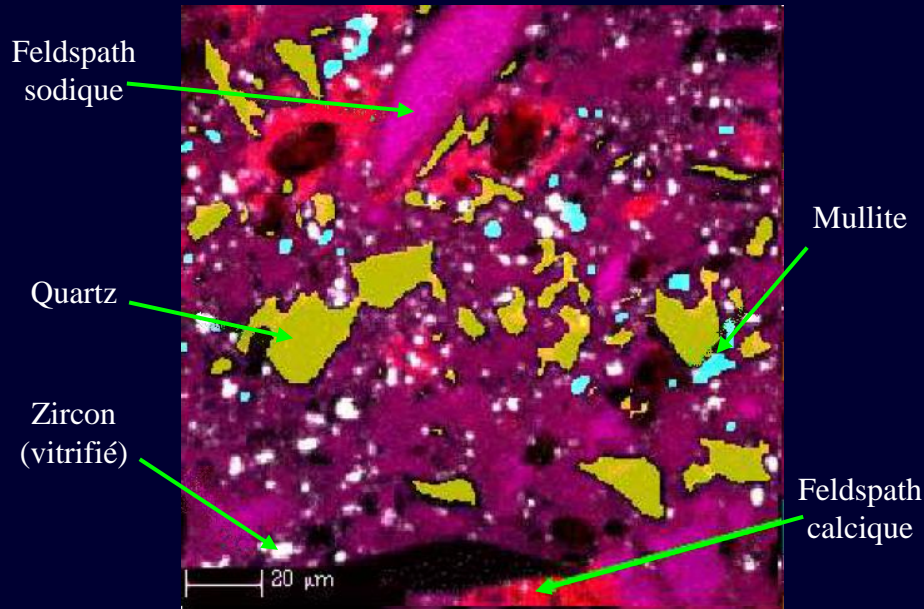
- Nbx grains de feldspath sodiques et calciques (jusqu'à 80 µm)
- Nbx grains de zircon
- Grains de feldspath plus vitrifiés et liés à la matrice
- Matrice plus riche en alumine



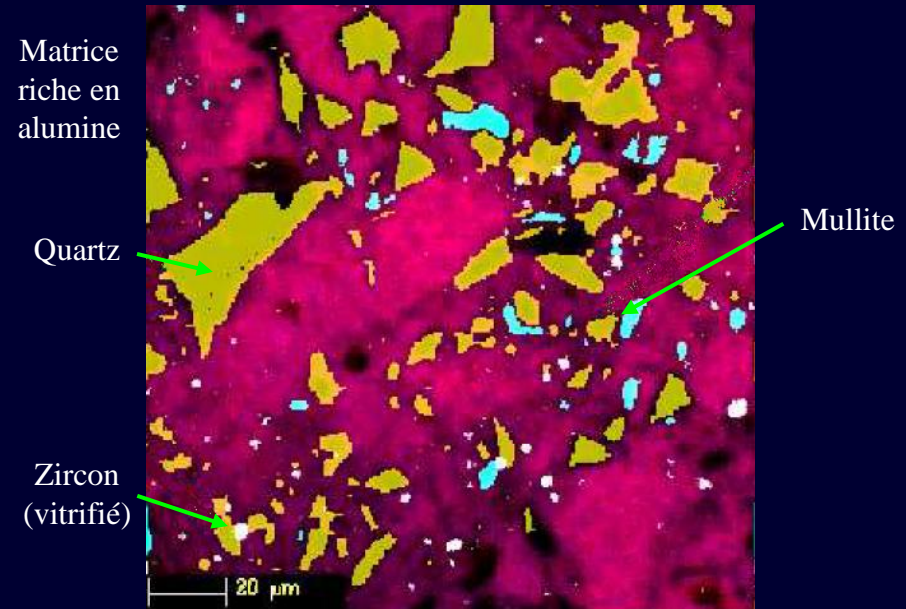
3. Domaine des carreaux

(Carreaux à haute résistance mécanique)

Type d'analyse : comparaison de la microstructure de 2 carreaux ayant des performances mécaniques différentes



Carreau n°1 : forte détérioration aux essais de « choc lourd »
Images X recombinaées



Carreau n°2 : faible détérioration aux essais de « choc lourd »
Images X recombinaées

Conclusions :

- Le taux d'alumine élevé dans le carreau le plus résistant peut être un facteur de renforcement en assurant le développement d'une phase liante + résistante et - poreuse
- l'apport de zircon micronisé (sûrement à des fins de blancheur) dans le carreau moins résistant n'apporte aucun renforcement

4. Les céramiques réfractaires

Comparatif des performances de différentes briques réfractaire



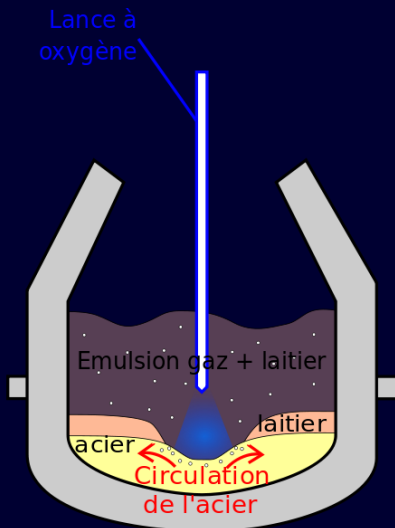
4. Les céramiques réfractaires

(Briques réfractaires)

Type d'analyse : comparatif des performances de différentes briques réfractaires soumises à des agents corrosifs



- Convertisseur à oxygène
- Fabrication de l'acier
- Revêtement réfractaire MgO-C
- Le laitier : coproduit de la métallurgie composé d'oxydes qui sont formés en cours de fusion ou d'élaboration de métaux par voie liquide
- Étude de la corrosion du réfractaire par le laitier



4. Les céramiques réfractaires

(Briques réfractaires)

Type d'analyse : comparatif des performances de différentes briques réfractaires soumises à des agents corrosifs

Numéro	Liaison	MgO	Particularité	Usure / épaisseur totale(%)	Comportement au test de corrosion
28197	Résine	Electrofondue	Antioxydants	5,3	Moyen
28199	Résine	Naturelle		6,7	Médiocre
28200	Brai écologique	Electrofondue	Haute densité	6,7	Moyen
28201	Brai écologique	Electrofondue	Haute densité	5,7	Moyen
28202	Brai	Large cristaux	Haute densité	6,4	Moyen
28203	Brai post imprégné	Electrofondue	Haute densité	2,4	Bon
28204	Brai post imprégné	Electrofondue	Haute densité	6,8	Médiocre



sfc

Société Française de Céramique

4. Les céramiques réfractaires

(Briques réfractaires)

Type d'analyse : comparatif des performances de différentes briques réfractaires soumises à des agents corrosifs

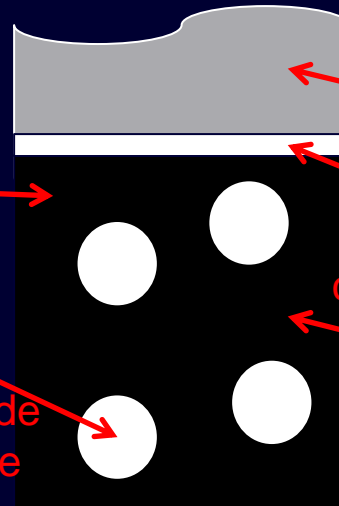
Cœur de la brique



Image au stéréomicroscope

Matrice

Granulat de magnésie



Laitier

Front de corrosion

Matrice

Front de corrosion

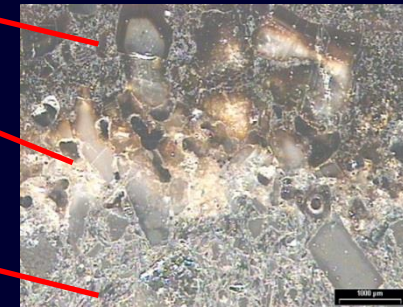
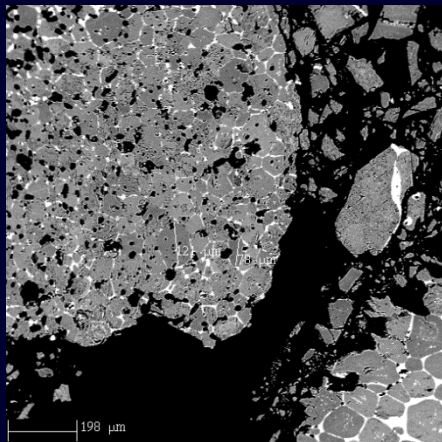
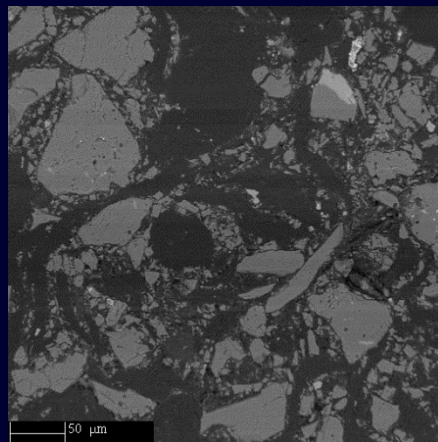


Image au stéréomicroscope



Granulat



Matrice

4. Les céramiques réfractaires

(Briques réfractaires)

Type d'analyse : comparatif des performances de différentes briques réfractaires soumises à des agents corrosifs

N° brique	Nature du granulat de magnésie	Taille du granulat de magnésie	Taille des cristaux dans le granulat de magnésie	Charge granulaire de la matrice
28197	Electrofondue	Granulat moyen pouvant atteindre 3 mm	$\approx 300 \mu\text{m}$	Grains MgO $> 10 \mu\text{m}$ Quasi absence de micrograins
28199	Naturelle	Granulat grossier pouvant atteindre 10 mm	$\approx 100 \mu\text{m}$	Grains de MgO $> 10 \mu\text{m}$ Abondance de micrograins $< 5 \mu\text{m}$
28200	Electrofondue	Granulat grossier pouvant atteindre 5 mm	Macrocristaux $\approx 1 \text{ mm}$	Grains de MgO $> 10 \mu\text{m}$ Présence de micrograins $< 5 \mu\text{m}$
28201	Electrofondue	Granulat moyen pouvant atteindre 3 mm	$\approx 100 \mu\text{m}$	Grains de MgO $> 10 \mu\text{m}$ Abondance de micrograins $< 5 \mu\text{m}$
28202	Large cristaux	Granulat grossier pouvant atteindre 5 mm	$\approx 100 \mu\text{m}$	Grains de MgO $> 10 \mu\text{m}$ Abondance de micrograins $< 5 \mu\text{m}$
28203	Electrofondue	Granulat moyen pouvant atteindre 3 mm	Macrocristaux $\approx 1 \text{ mm}$	Grains de MgO $> 10 \mu\text{m}$ Abondance de micrograins $< 5 \mu\text{m}$
28204	Electrofondue	Granulat grossier pouvant atteindre 6 mm	Macrocristaux $\approx 1 \text{ mm}$ ou cristaux $\approx 200 \mu\text{m}$ suivant les grains	Grains de MgO $> 10 \mu\text{m}$ Abondance de micrograins $< 5 \mu\text{m}$

4. Les céramiques réfractaires

(Briques réfractaires)

Type d'analyse : comparatif des performances de différentes briques réfractaires soumises à des agents corrosifs

N° brique	Nature du granulat de magnésie	% MgO Dans les granulats	% C Dans la matrice	% MgO Dans la matrice
28197	Electrofondue	98,8 %	97,8	0,3
28199	Naturelle	99,2 à 99,8 %	79,1	19,3
28200	Electrofondue	99,2 %	79,4	19,1
28201	Electrofondue	98,2 %	99,0	0,4
28202	Large cristaux	98,4 à 98,8 %	85,2	13,1
28203	Electrofondue	99,1 %	78,1	20,7
28204	Electrofondue	99,0 %	83,9	13,9

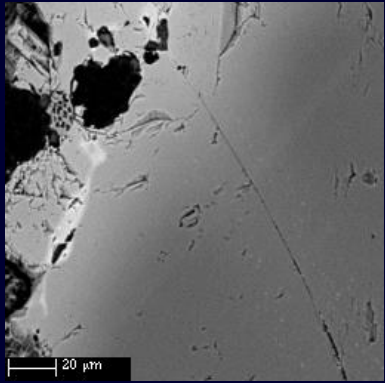
Caractéristiques du programme : 10 nA, 15kV
Moyennes sur 10 points d'analyse



4. Les céramiques réfractaires

(Briques réfractaires)

Type d'analyse : comparatif des performances de différentes briques réfractaires soumises à des agents corrosifs



Brique 28202
image BSE

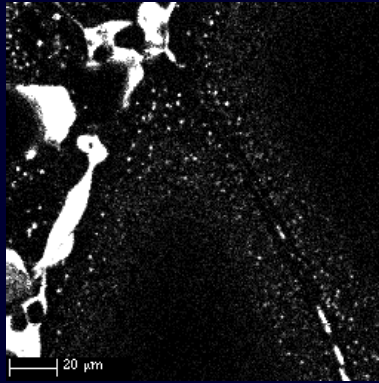


Image X de
l'aluminium Al

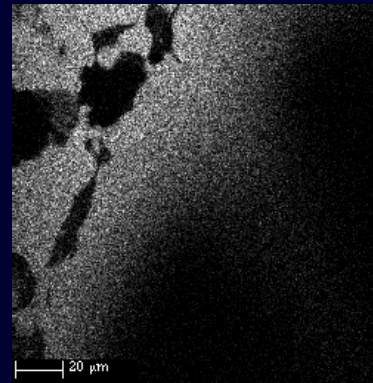


Image X du fer
Fe

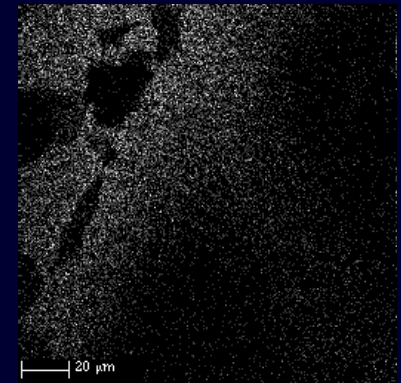


Image X du
manganèse Mn

N° brique	Profondeur de pénétration (1 mesure à titre indicatif)	Éléments pénétrants
28197	Moyenne (80 µm)	Fe, Mn, Al
28199	Élevée (170 µm)	Fe, Mn, Al
28200	Élevée (120 µm)	Fe, Mn, Al
28201	Élevée (230 µm)	Fe, Mn, Al
28202	Moyenne (60 µm)	Fe, Mn, Al
28203	Faible (30 µm)	Fe, Mn
28204	Faible (30 µm)	Fe, Mn, Al

4. Les céramiques réfractaires

(Briques réfractaires)

Type d'analyse : comparatif des performances de différentes briques réfractaires soumises à des agents corrosifs

Conclusion :

- Pénétration de Fe + Mn → corrosion : fusion et érosion des granulats de magnésie
- Résistance à la corrosion
 - ✓ Taille des cristaux : pénétration par les joints de grains
→ petits cristaux plus vulnérables
 - ✓ Nature de la matrice :
 - Charge magnésienne
 - Proportion de carbone
 - Nature de la matière carbonée

5. Les céramiques techniques

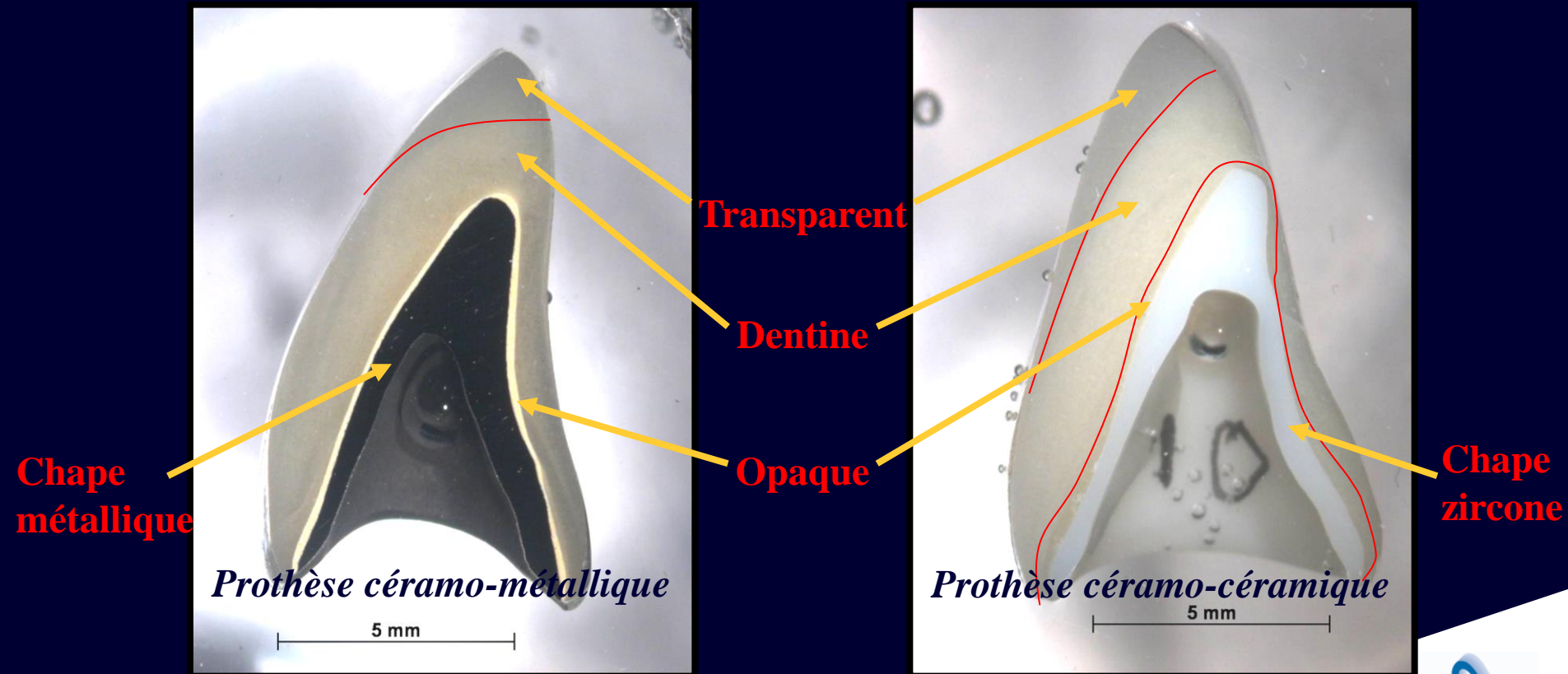
Etude de prothèses dentaires



5. Les céramiques techniques

(Prothèses dentaires)

Type d'analyse : étude de la microstructure de 6 prothèses dentaires

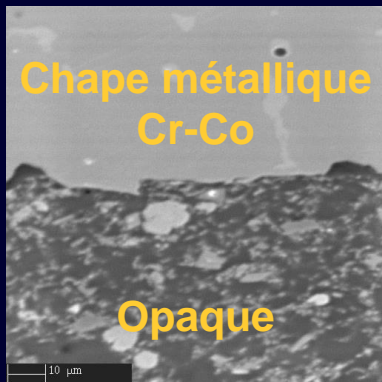
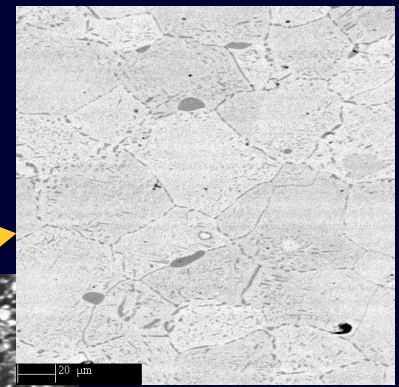
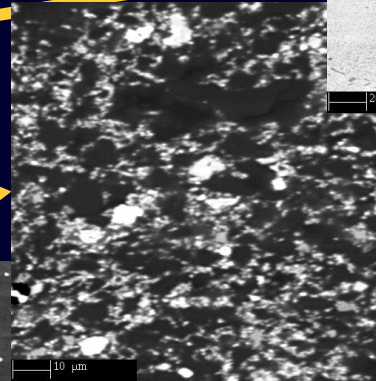
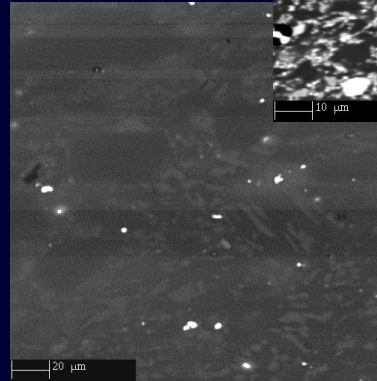
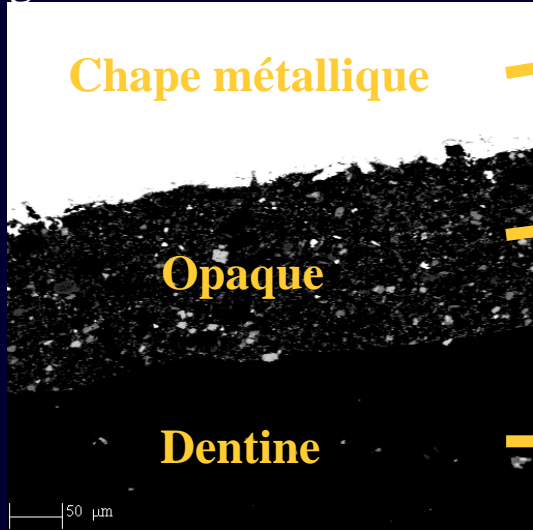


5. Les céramiques techniques

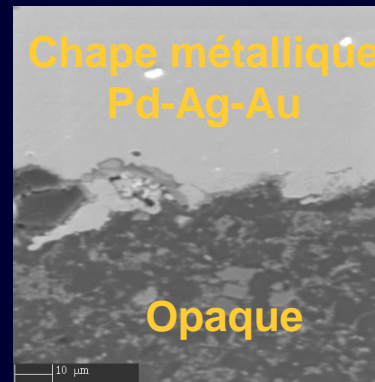
(Prothèses dentaires)

Prothèse céramo-métallique

Images en électrons rétrodiffusés



- Interface torturée
- Pas de fissure
- Pas de bulle



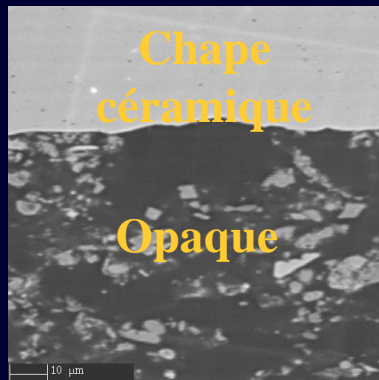
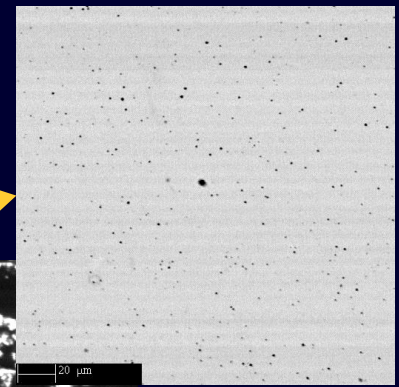
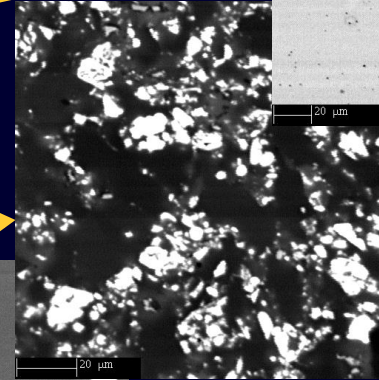
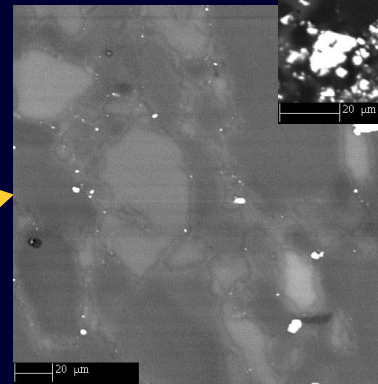
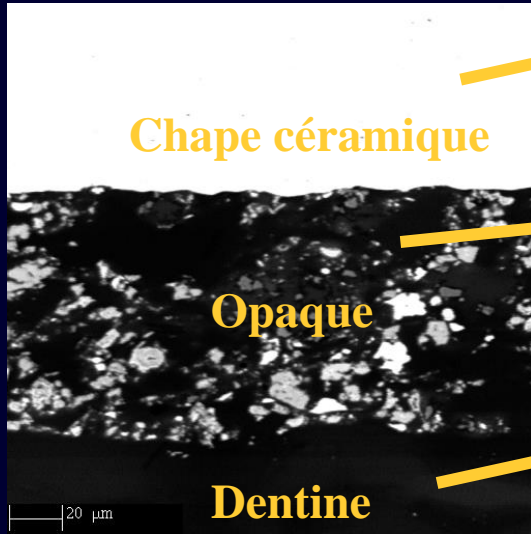
- Interface torturée
- Fissures
- Piquûres dans le métal
- Décohésion
- Bulles

5. Les céramiques techniques

(Prothèses dentaires)

Prothèse céramo-céramique

Images en électrons rétrodiffusés



- Interface torturée
- Pas de fissure
- Pas de bulle

5. Les céramiques techniques

(Prothèses dentaires)

Titres massiques (%)	Dentines	
	Céramo-métallique	Céramo-céramique
Silice SiO_2	60 %	60 à 65 %
Alumine Al_2O_3	15 %	10 %
Oxyde de potassium K_2O	10 %	3 à 6 %
Chaux CaO	6 à 8 %	7 à 9 %
Grains	Zircone ZrO_2 , Yttrine Y_2O_3 , Oxyde de zinc ZnO , Alumine Al_2O_3	

Titres massiques (%)	Opaques
Silice SiO_2	40 à 60 %
Zircone ZrO_2	2 à 26 %
Alumine Al_2O_3	2 à 20 %
Oxyde de potassium K_2O	2 à 10 %
Oxyde de sodium Na_2O	4 à 13 %

Caractéristiques du programme : 10 nA, 15kV

Moyennes sur 10 points d'analyse



5. Les céramiques techniques

(Prothèses dentaires)

Chapes	
Métalliques	Céramiques
Chrome-Cobalt : 60% Co, 33% Cr, 2,5% Mo, 2,5% W	Zircone : 91% ZrO ₂ , 6% Y ₂ O ₃ , 2% HfO ₂
Palladium-Argent-Or : 50% Pd, 25% Ag, 25% Au	

Caractéristiques du programme : 10 nA, 15kV
Moyennes sur 10 points d'analyse

Recherche de métaux lourds

Plomb et cadmium :

Étalonnage très précis permettant d'abaisser la limite de détection

Résultats :

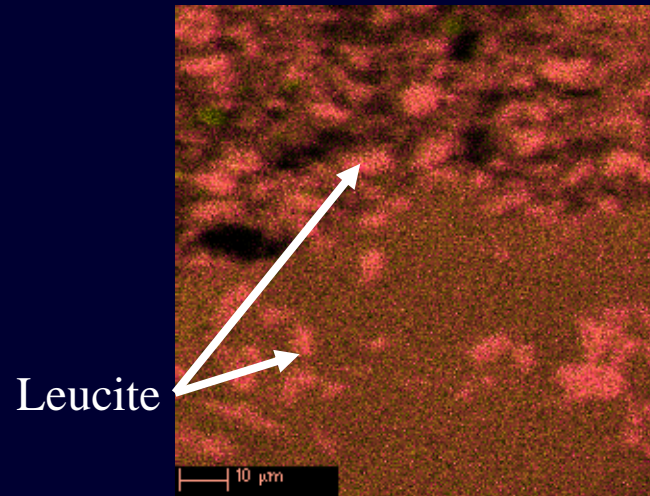
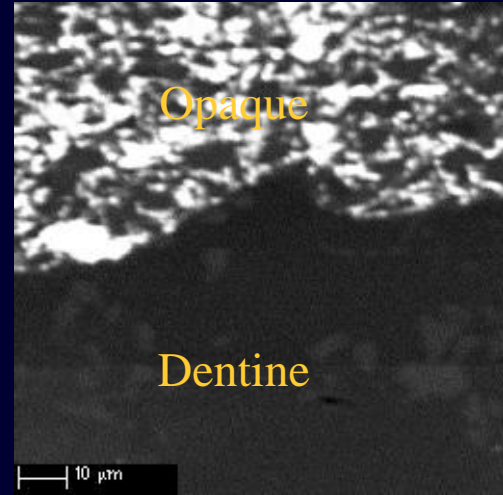
Aucune trace de plomb ou de cadmium détectée



5. Les céramiques techniques

(Prothèses dentaires)

Présence de leucite



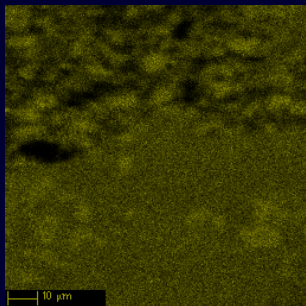
Coefficient de dilatation thermique de la leucite $\approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Adaptation plus facile du coefficient de dilatation des opaques et dentines sur les chapes

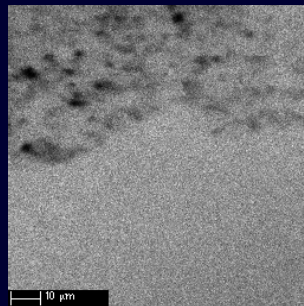
Electrons rétrodiffusés

Image recomposée

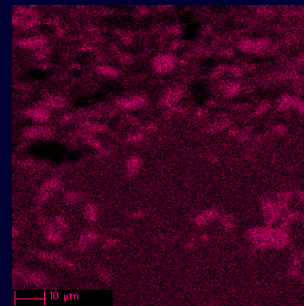
Al



Si



K



5. Les céramiques techniques


(Prothèses dentaires)

Type d'analyse : étude de la microstructure de 6 prothèses dentaires

- **Analyses chimiques et cartographies chimiques :**
 - > Dentine : matrice silico-alumineuse avec grains
 - > Opaque: grains de zircone et silico-alumineux
 - > Chapes métalliques : Cr-Co ou Pd-Ag-Au
 - > Chapes céramiques : zircone

 Biocompatibilité

- **Étude des interfaces :**
 - > Céramique / céramique : meilleure tenue
 - > Céramique / métal : qualité dépendant des matières utilisées

 Tenue mécanique

6. Les nouvelles « céramiques »

Fer à lisser



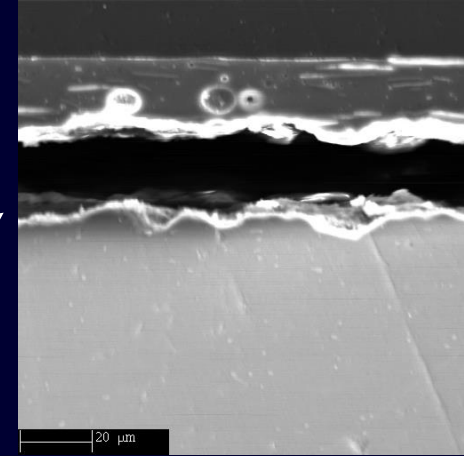
5. Les nouvelles « céramiques »

(Fer à lisser)

Type d'analyse : caractérisation d'un revêtement dit céramique

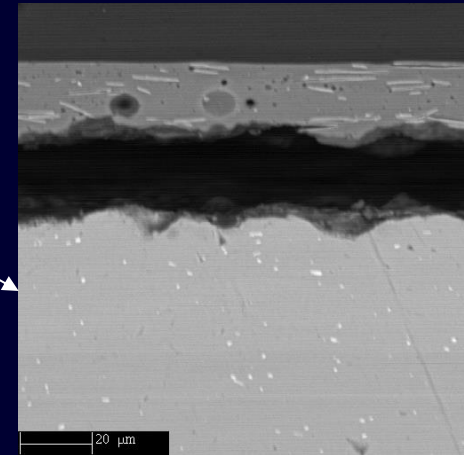


Vue en SE
Contraste
topographique
X 500



Observation :
Mauvaise
accroche du
revêtement de
surface

Vue en BSE
Contraste
chimique
X 500



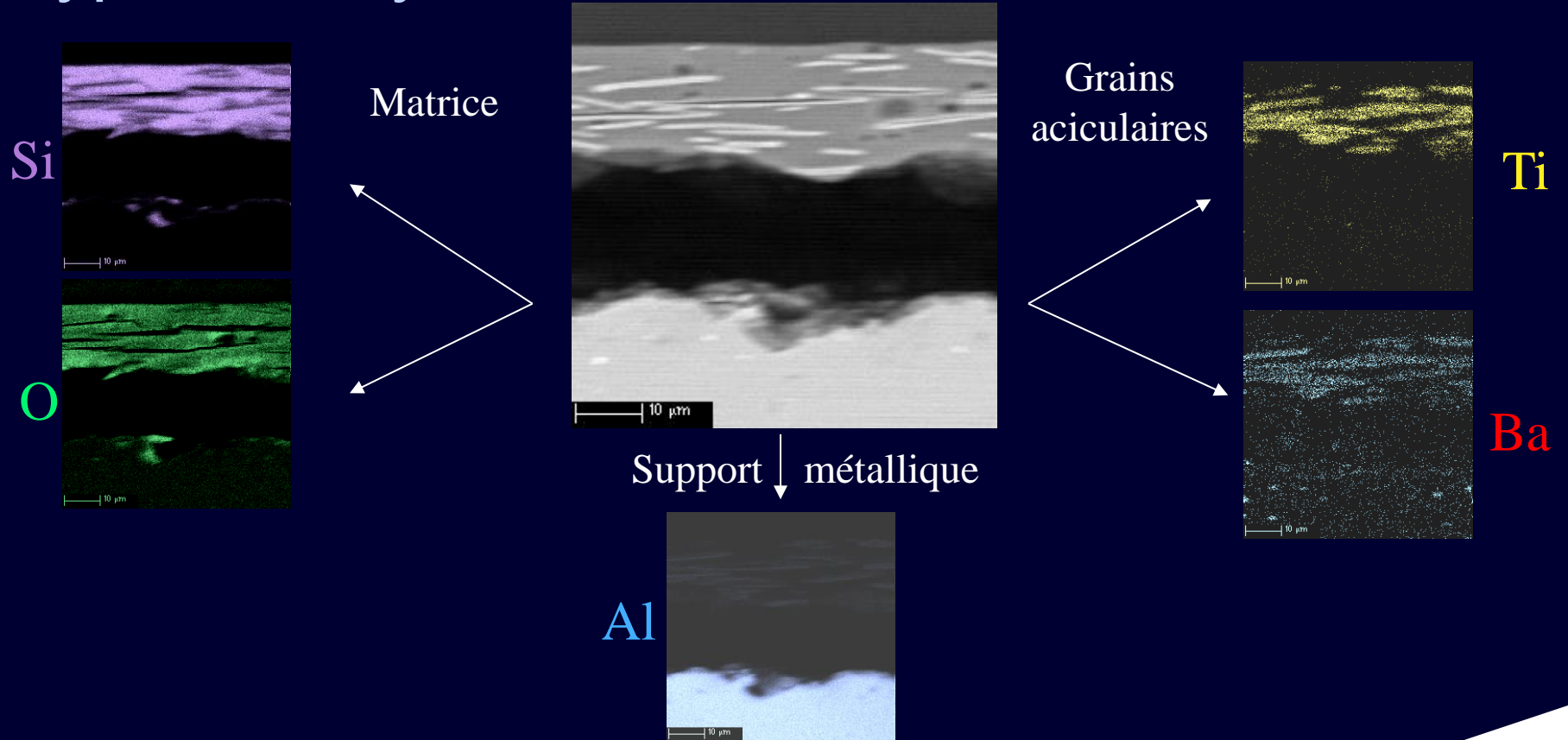
Observation :
présence de
grains aciculaires
dans le
revêtement de
surface



5. Les nouvelles « céramiques »

(Fer à lisser)

Type d'analyse : caractérisation d'un revêtement dit céramique



Ccl : Inclusions de titanate de baryum oxydé et d'alumine dans une matrice base silicone

Merci pour votre attention

Marie-Eline COUTURIER

Responsable Analytique Microstructure

Laboratoire LC₂M – Pôle Microstructure

01 56 56 70 92

couturier.sfc@ceramique.fr



Nice, 1^{er} et 2 juillet 2015



Société Française de Céramique