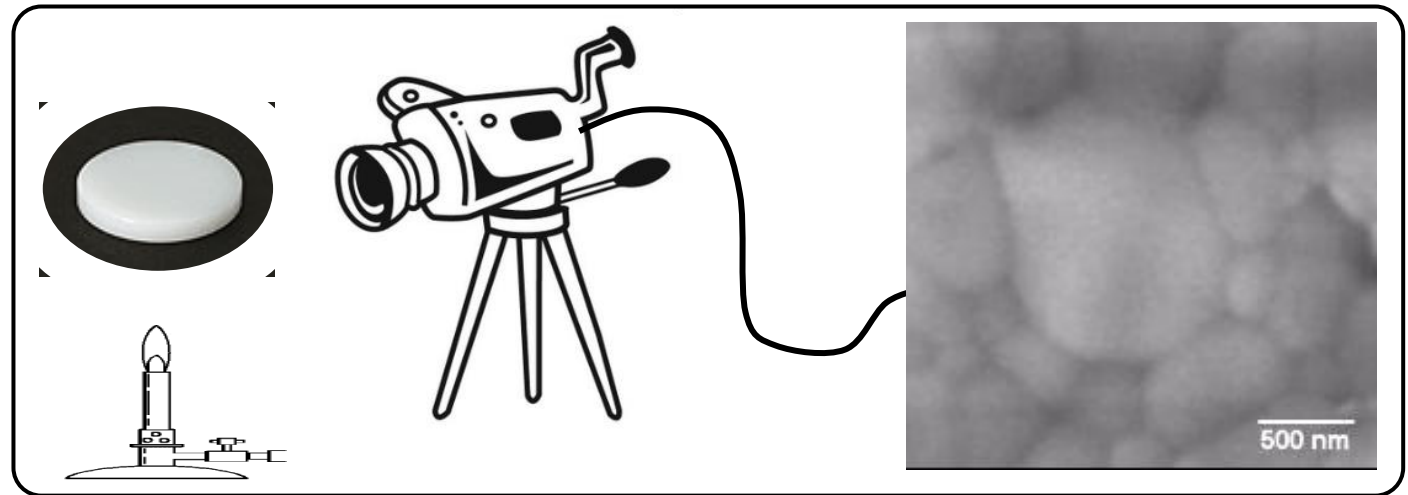
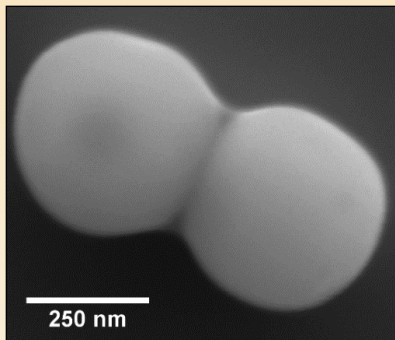
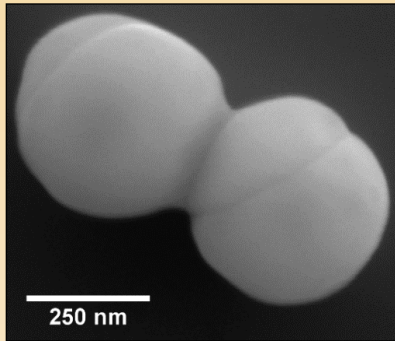
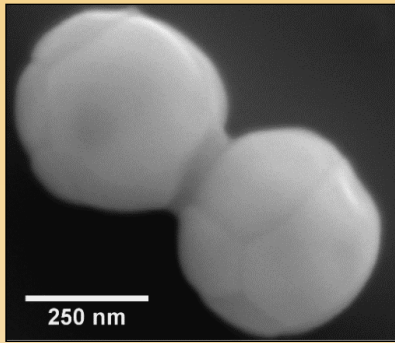




Institut de Chimie Séparative de Marcoule

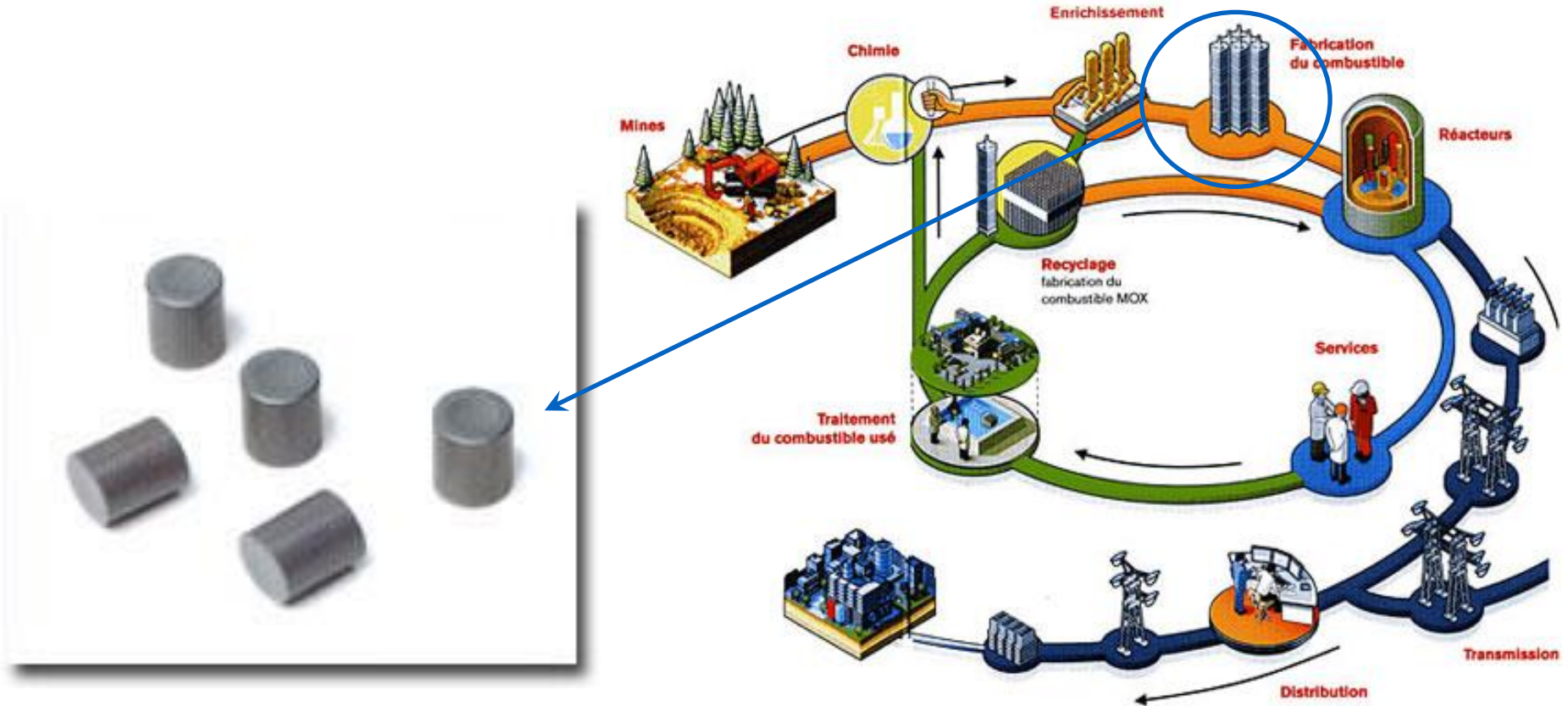
Etude *in situ* du frittage de céramiques par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental à Haute Température

R. Podor, G. I. Nkou Bouala, N. Dacheux, J. Ravaux et N. Clavier





Introduction. Le frittage dans le cycle du combustible



Combustible (UO_x, MO_x)

Document AREVA. www.areva.com

→ Les simulants classiques des éléments du combustible sont CeO₂, UO₂ et ThO₂



Introduction. Frittage, vous avez dit frittage ?

Définition du frittage



Le frittage est un procédé qui permet de passer d'un compact pulvérulent à un matériau massif sous l'effet d'un traitement thermique sans fusion d'au moins un des constituants.

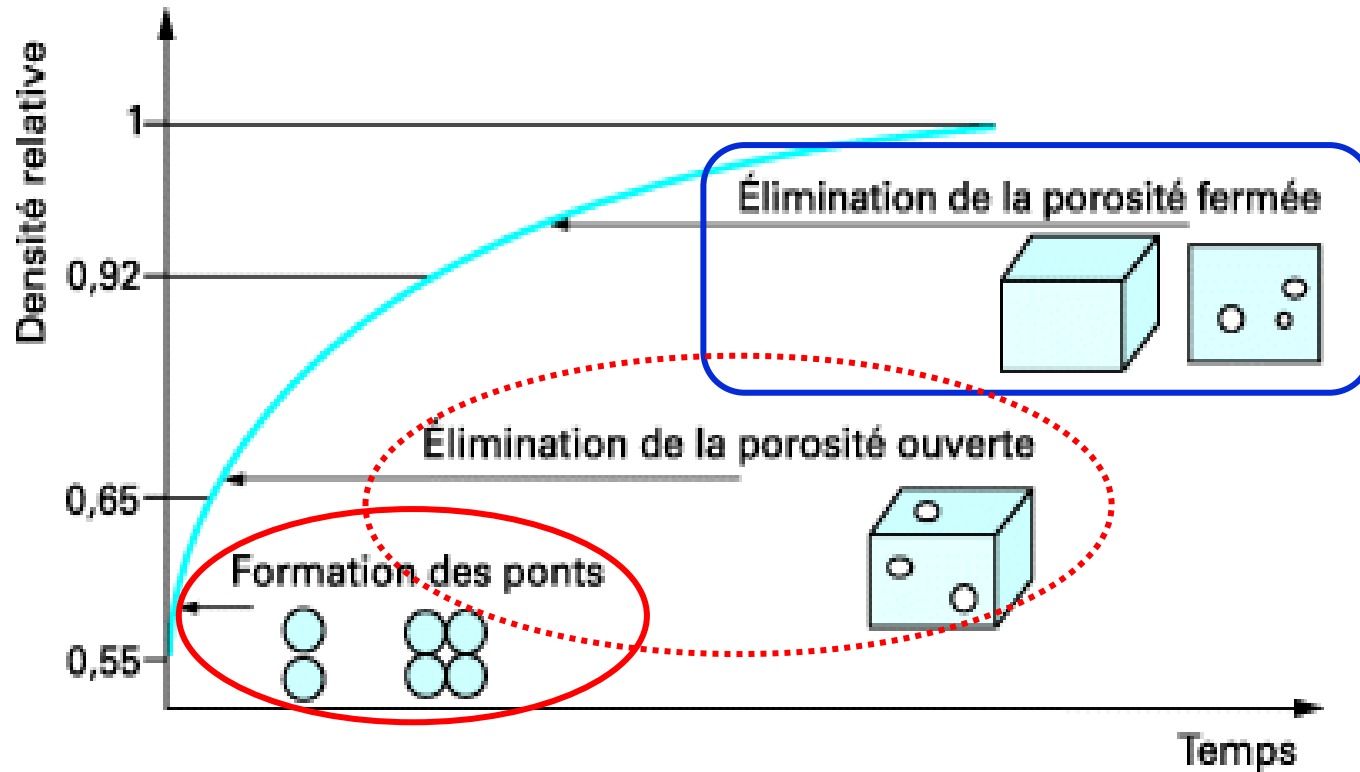
Une technique très ancienne aux applications variées :





Introduction. Les 3 étapes du frittage

Trois étapes pour obtenir un matériau dense*



- Réaliser les premières observations *in situ* de la première et de la troisième étape du frittage à l'aide d'un MEBE-HT.
- Déterminer expérimentalement des grandeurs cinétiques caractéristiques des processus observés.

*D. Bernache-Assolant and J.P. Bonnet, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6 620,1-19 (2005).



1. MEBE avec platine haute température

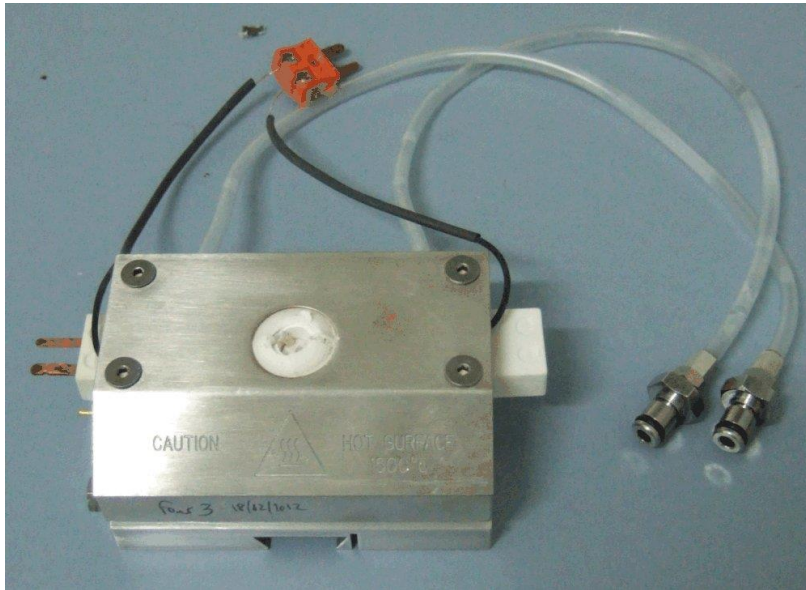
- MEB environnemental FEI Quanta 200 ESEM FEG (déc. 2008)





1. MEBE avec platine haute température

- Principales caractéristiques techniques



+



Le four

- $25^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$ avec une rampe maximale de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Contrôle de la pression de gaz (10-750Pa)
- Composition du gaz : H_2O , air, O_2 , He, $\text{He}+4\%\text{H}_2$, H_2 , CH_3COOH , CH_4 , C_2H_2 ...

Les conditions de travail

- De 1 à 30kV (en fonction de la pression de gaz, de la fragilité de l'échantillon, de la distance de travail)
- Distance de travail supérieure à 19mm

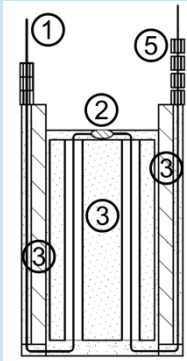
L'échantillon

- 5mm de côté maximum (1 à 2mm) ; 0,2 à 1 mm de hauteur

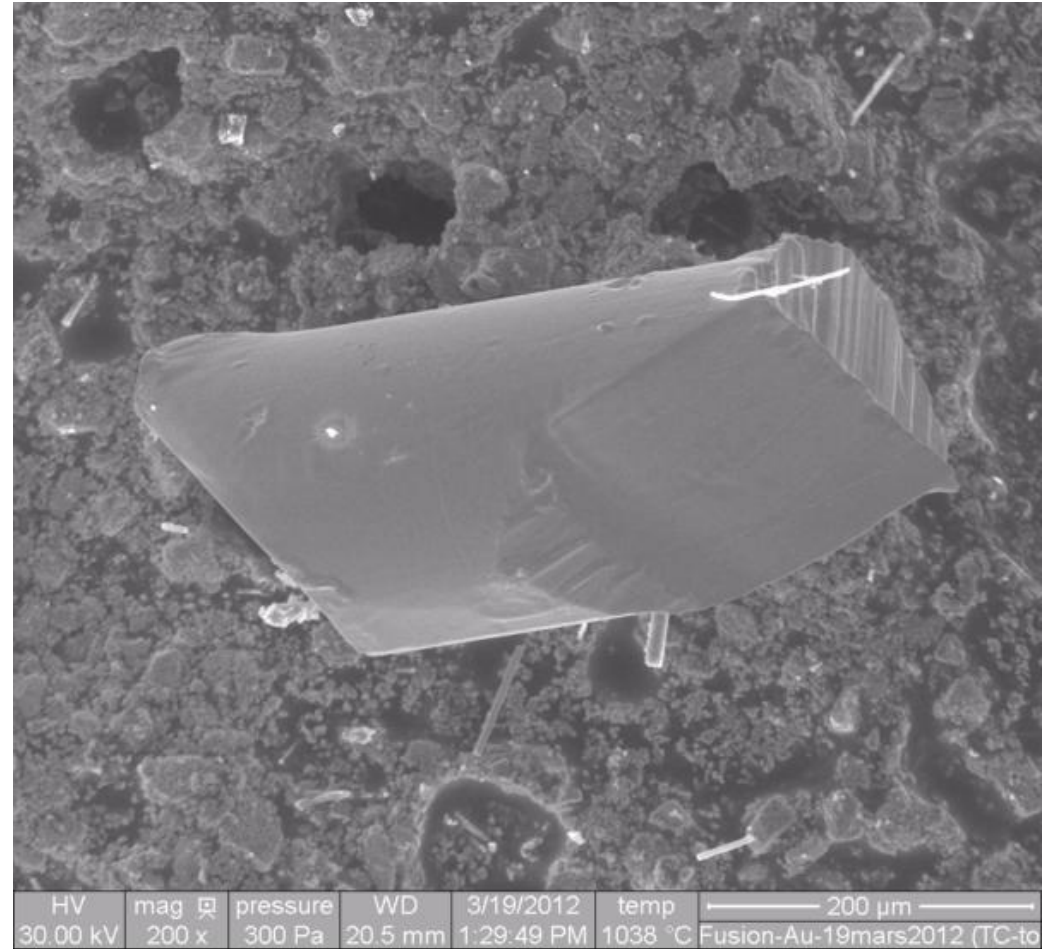
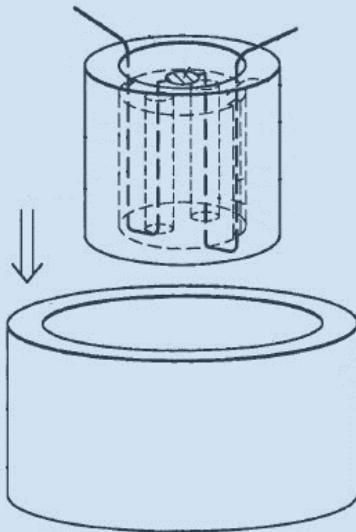


1. MEBE avec platine haute température

- Mesure précise et reproductible de la température échantillon à l'aide d'un dispositif "maison"



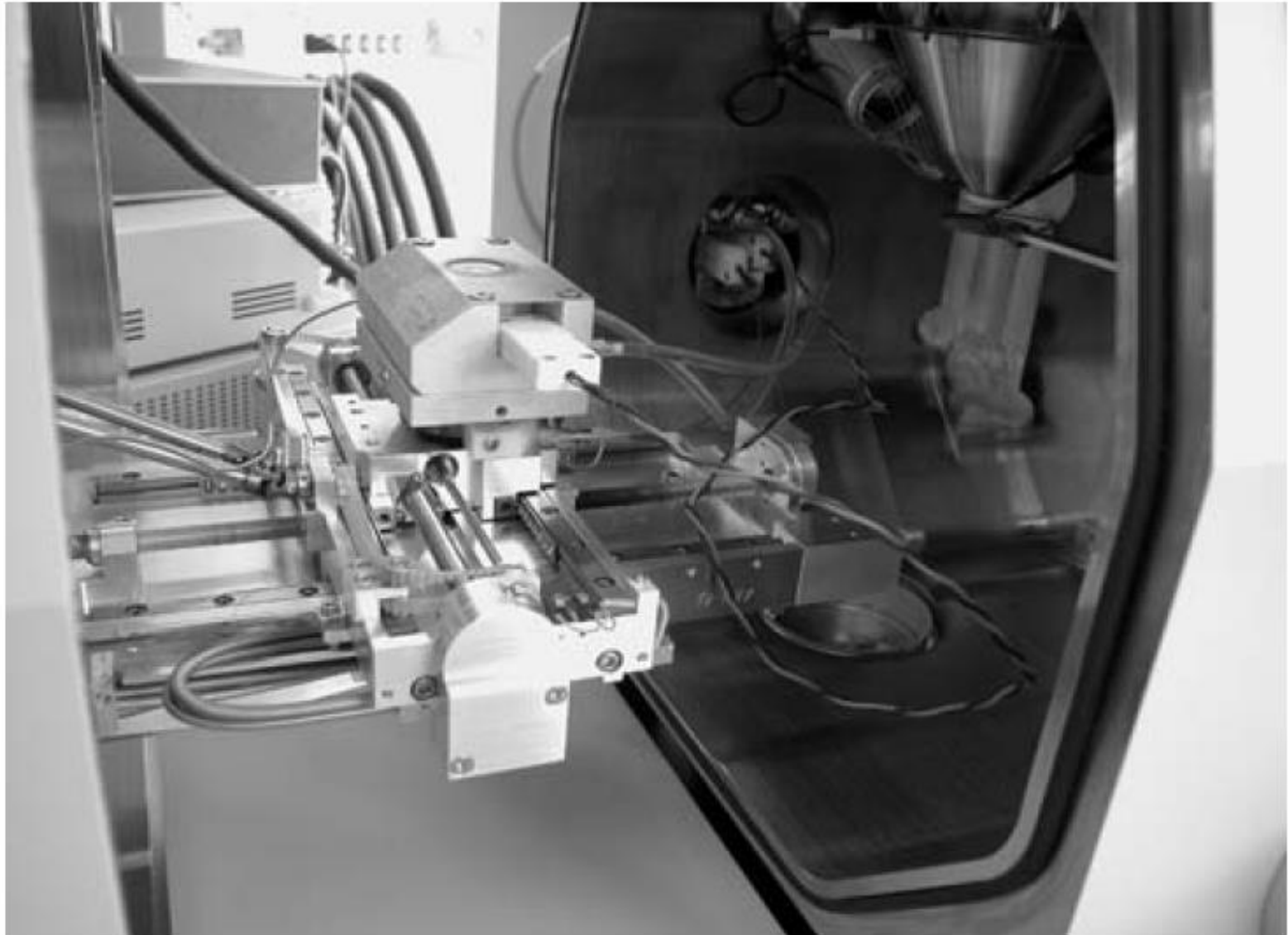
Configuration TC-haut



- Validation du dispositif par mesure de la température de fusion de l'or

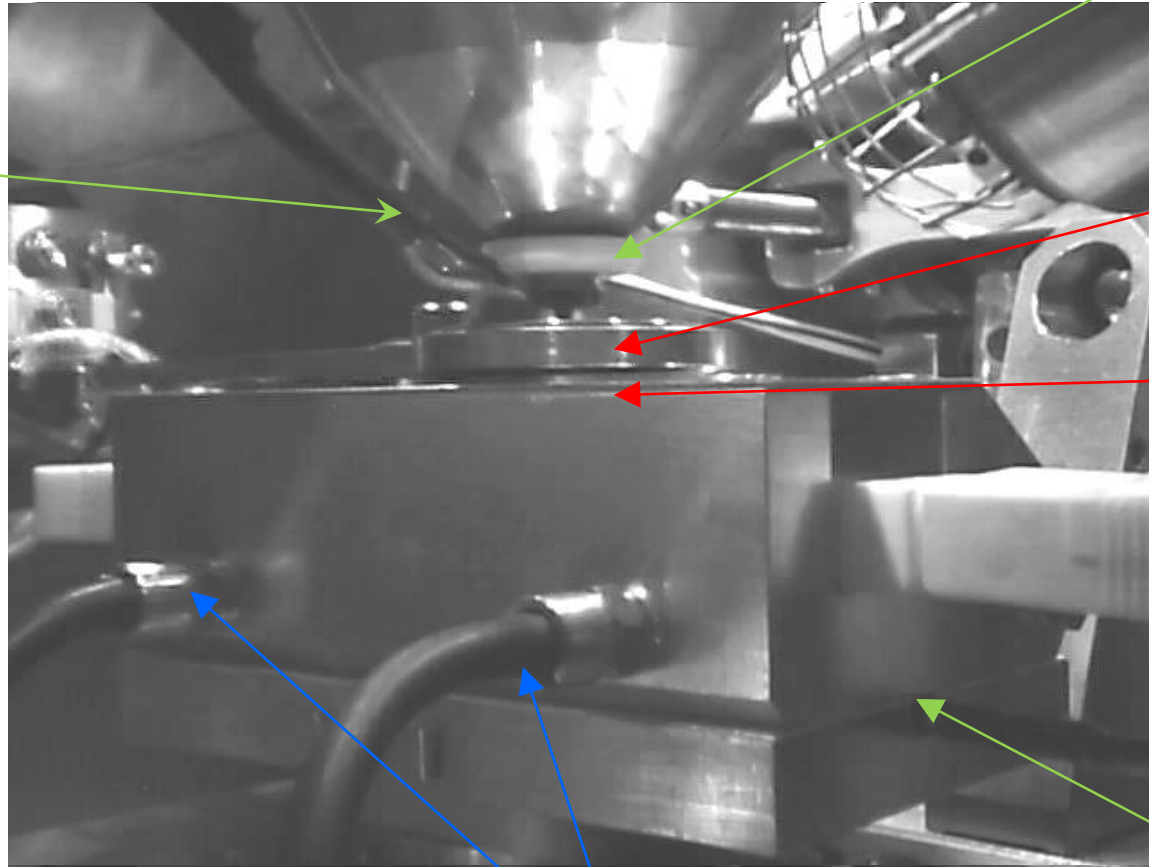


1. MEBE avec platine haute température





1. MEBE avec platine haute température



« Cône »
haute température

Bouclier Thermique

Creuset

Polarisation de
l'échantillon

Circuit de refroidissement

« Crochet »
GSED

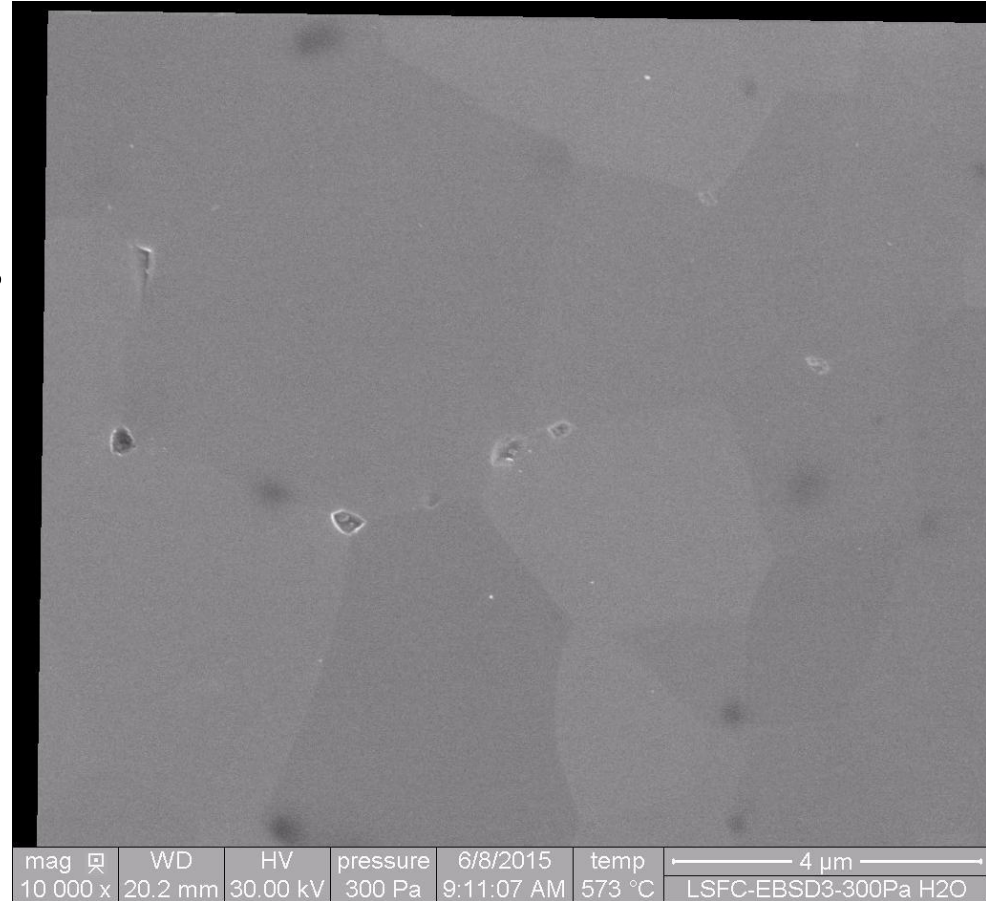
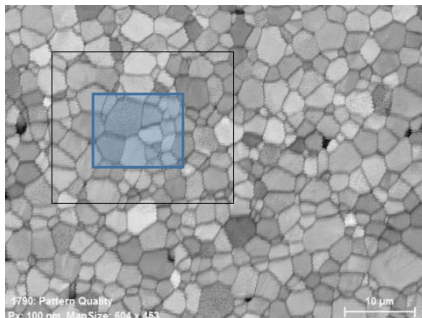
- Chauffage
- Refroidissement
- Détection



1. ... Pour réaliser des expériences originales

- Observer une zone identique de l'échantillon pendant toute la durée de l'expérience
- Travailler à différents grossissements
- Enregistrement en continu des images
- **Continuité de l'information**
- Description de l'ensemble des étapes réactionnelles observées
- *Précipitation aux joints de grains*
- *Précipitation intragranulaire*
- *Coalescence des précipités*
- En fonction de l'orientation cristallographique des grains

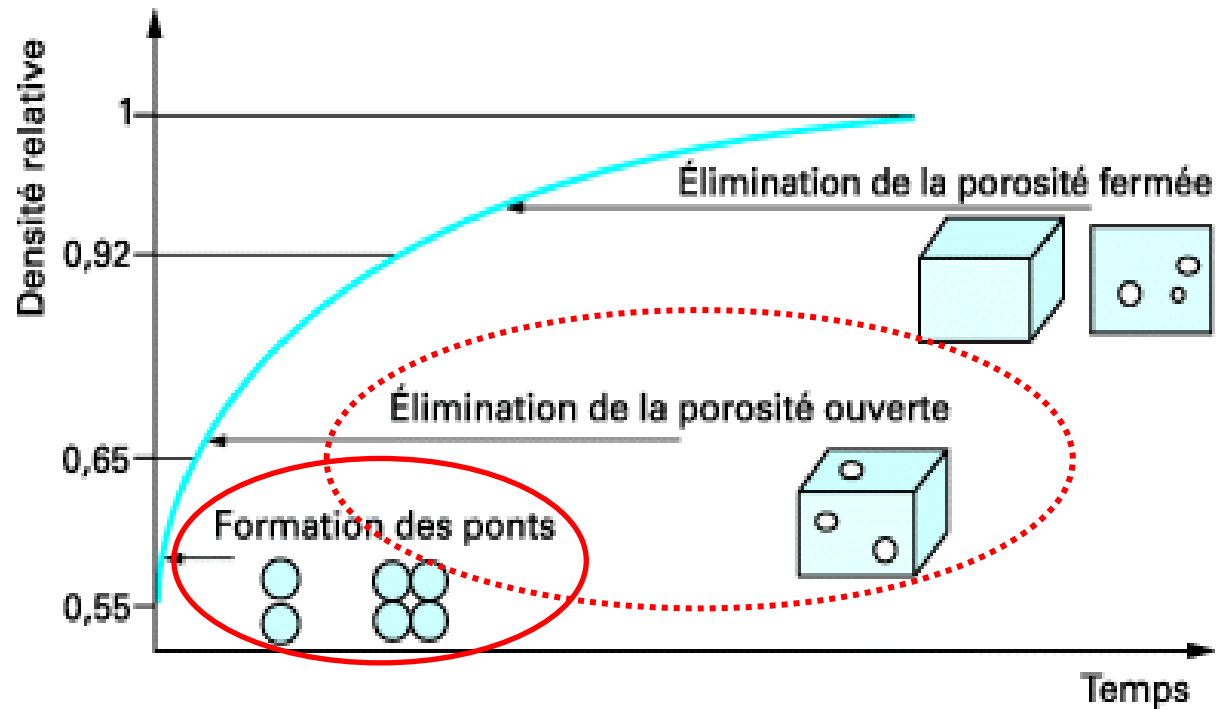
Carte EBSD



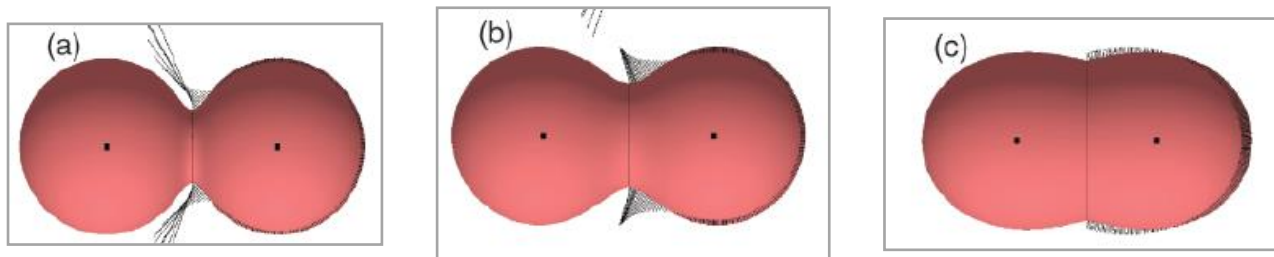
Précipitation de surface de SrO sur une céramique $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ observée à 1000°C (Coll. J. Kilner & M. Niania - Imperial College London)



2. Etude du premier et deuxième stade du frittage



Modélisation de la première étape



Modélisation du frittage de deux grains sphériques en contact *

* F. Wakai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (5), 1471–1484 (2006).



2. Etude du premier et deuxième stade du frittage

①

Synthèse d'oxydes de lanthanide et d'actinides de morphologie sphérique

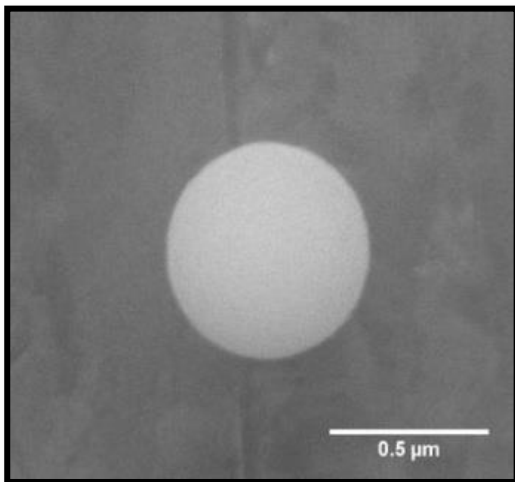
②

Utilisation du microscope électronique à balayage environnemental à haute température (MEBE – HT) comme outil pour le suivi *in situ* du frittage

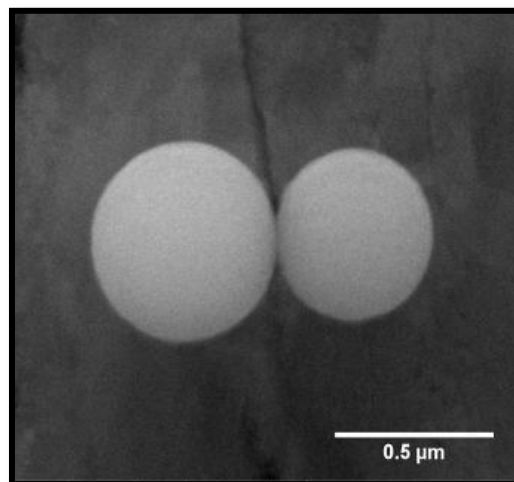
③

Quantification des modifications morphologiques observées au cours de la première étape du frittage

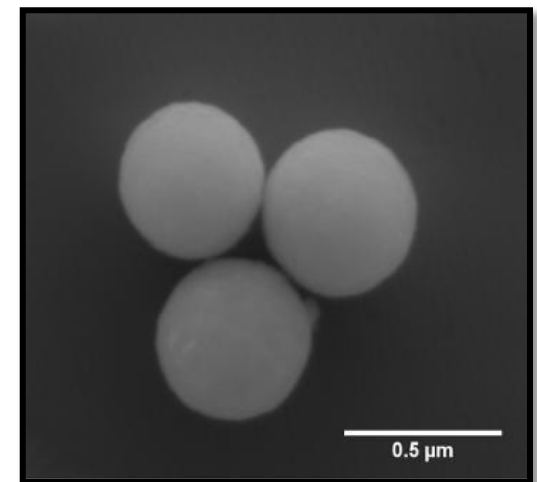
Un grain



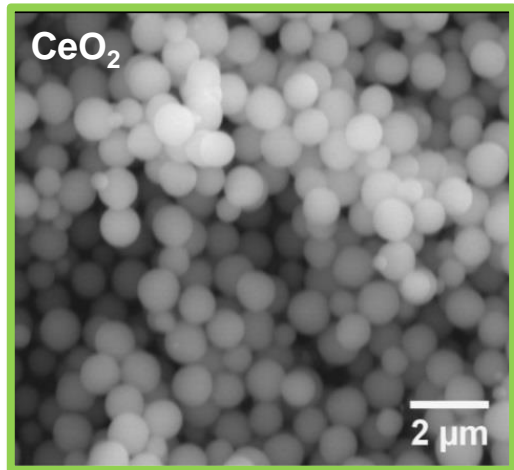
Deux grains



Trois grains



Protocole expérimental



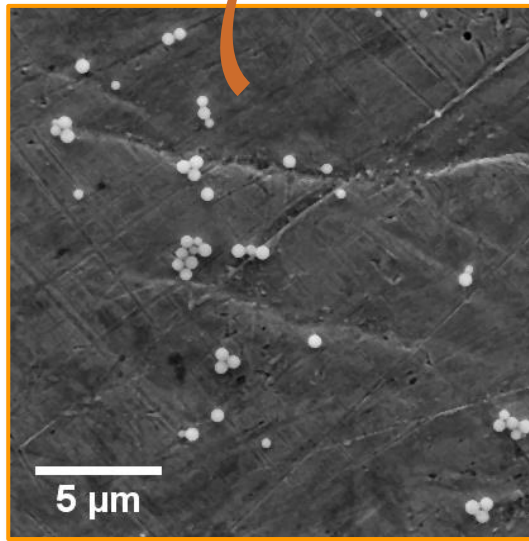
3) Transfert du support dans le four du MEBE

T=1100°C

Température

Temps

1) ≈ 5 mg of CeO₂
dans 1 ml d'acétone



4) Suivi *in situ* du frittage

300 nm

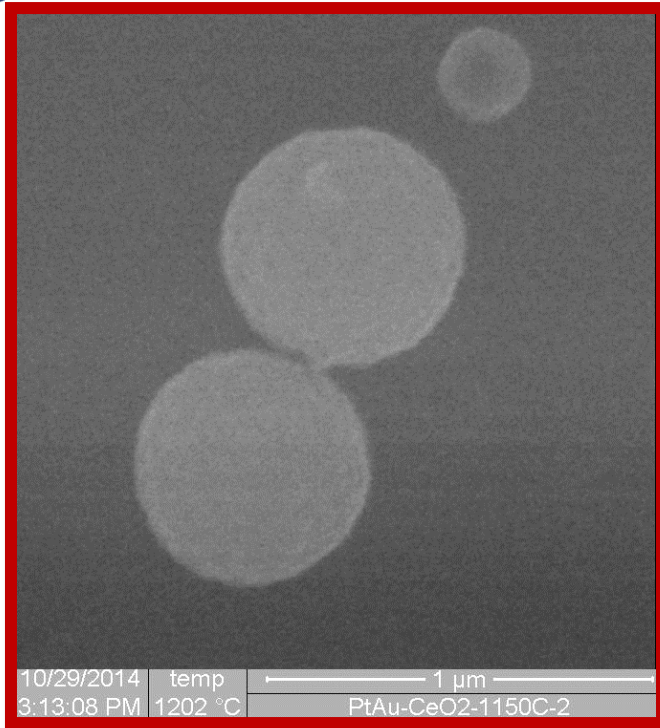
300 nm

300 nm



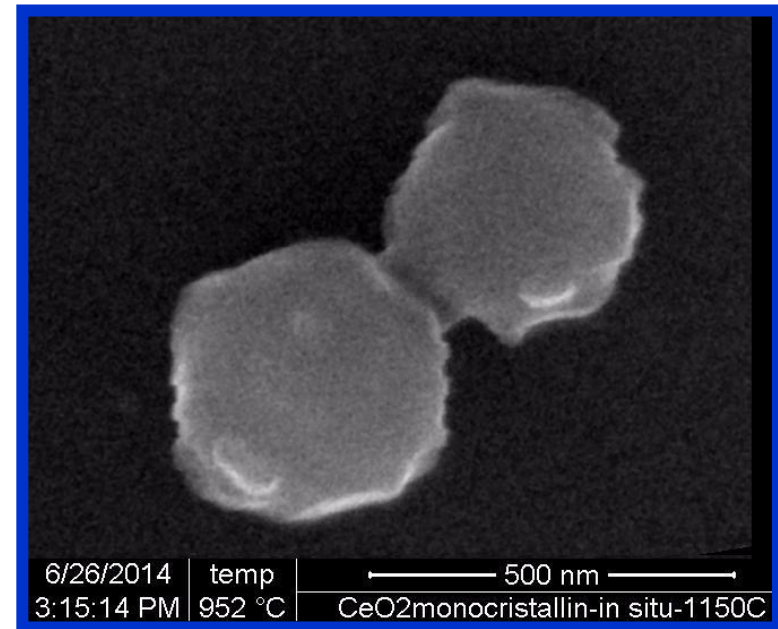
2. Etude du premier et deuxième stade du frittage

Grains polycristallins



Formation et croissance du pont
entre les grains

Grains monocristallins



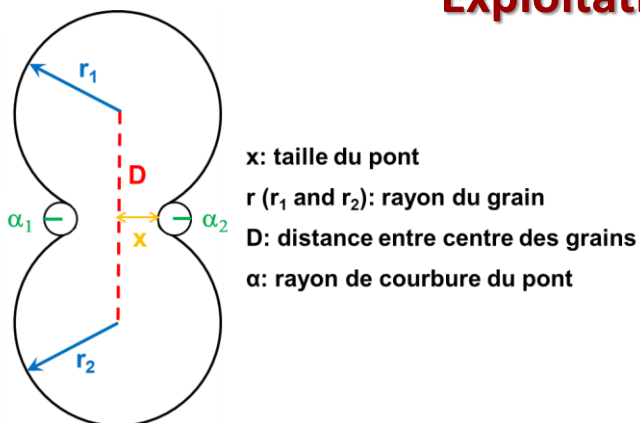
Formation et croissance du pont
entre les grains
Diminution du nombre de cristallites

→ Dans les deux cas, les morphologies prévues par les modèles
sont similaires à celles obtenues expérimentalement



2. Etude du premier et deuxième stade du frittage

Exploitation des images

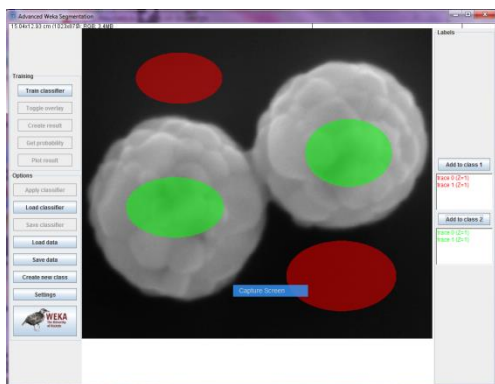


Utilisation de deux logiciels

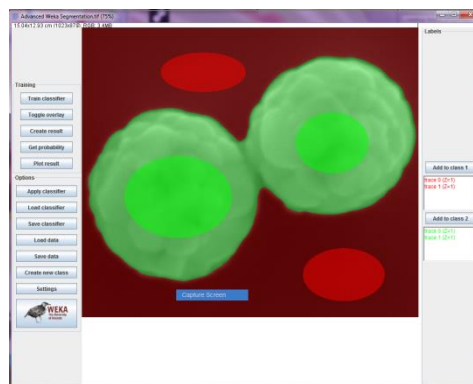
- Fiji pour le traitement et la segmentation des images MEB
- ImageJu pour la détermination de la taille du pont, des angles dièdres, ...

1 – Segmentation des images avec le logiciel Fiji

Segmentation par réseau de neurones : Utilisation du plugin Weka Segmentation



Définition des différentes classes



Processus de segmentation

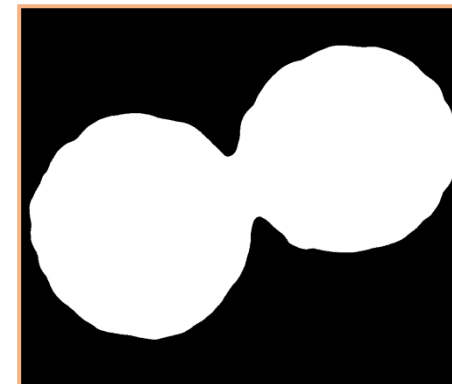


Image segmentée

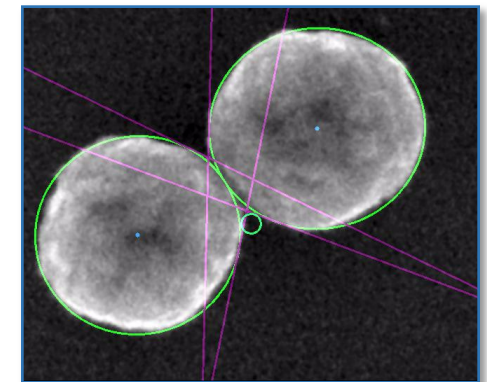
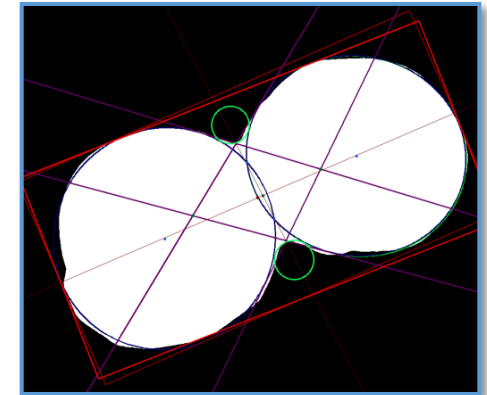
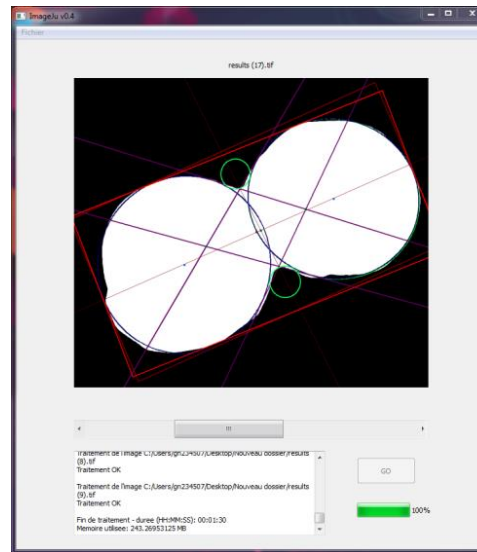
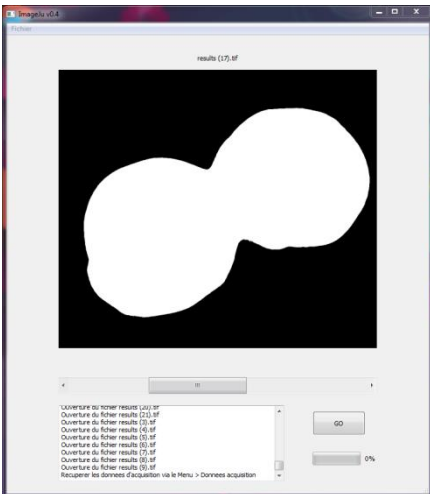
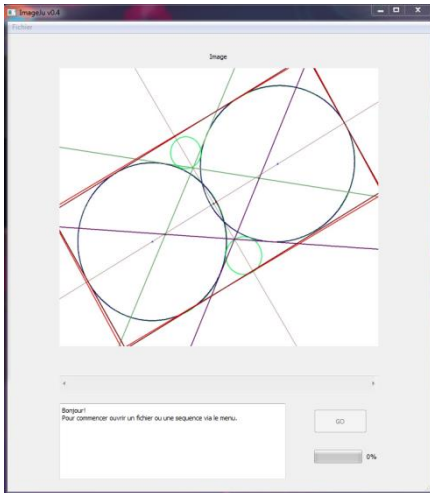
- Définition de deux classes sur l'image : le fond et l'objet
- Obtention d'une série d'images segmentées après calcul



2. Etude du premier et deuxième stade du frittage

2 – Détermination des différents paramètres

Logiciel développé pour déterminer automatiquement les valeurs des différents paramètres



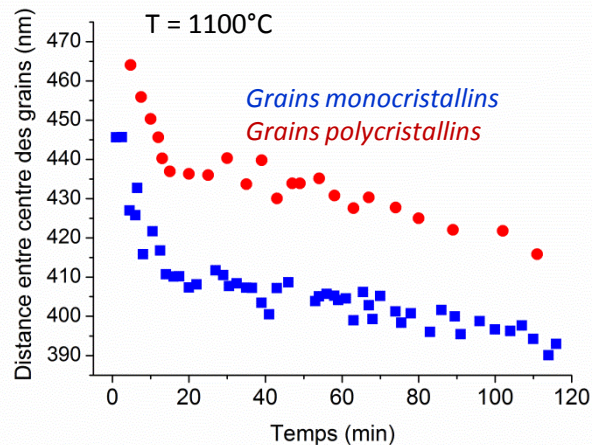
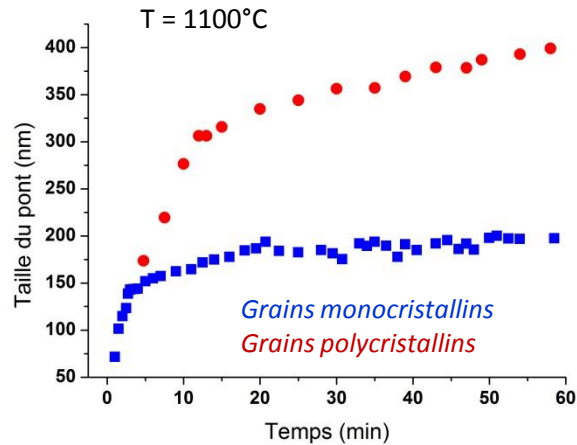
In situ 1100°C

- ✓ Taille du pont
- ✓ Angle entre les grains
- ✓ Taille du système
- ✓ Rayon de courbure, ...



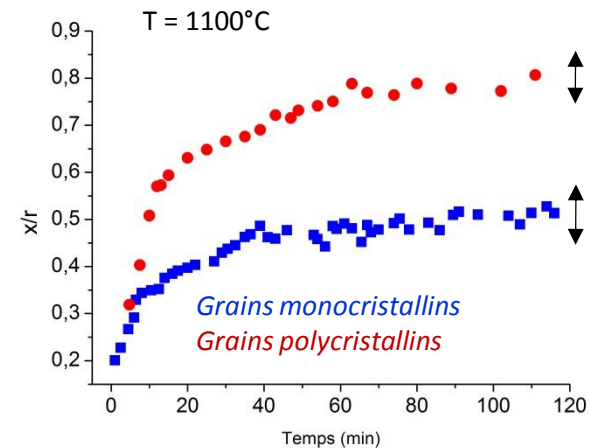
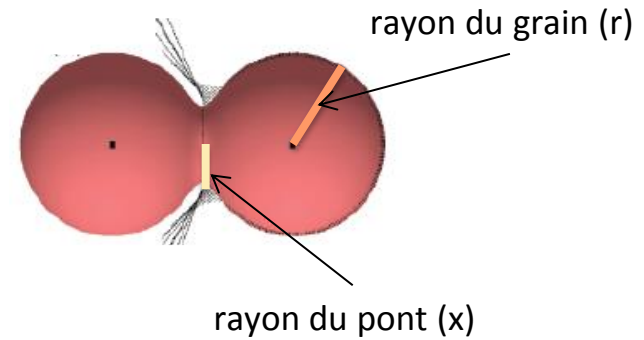
2. Etude du premier et deuxième stade du frittage

Evolution du système à deux grains



Différence de comportement entre le cas idéal représenté par des grains (système modèle) monocristallins et le système réel

Evolution de l'avancement $\lambda = x/r$



Détermination des cinétiques de frittage, des énergies d'activation et des mécanismes associés

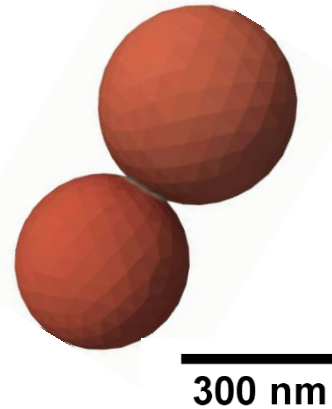
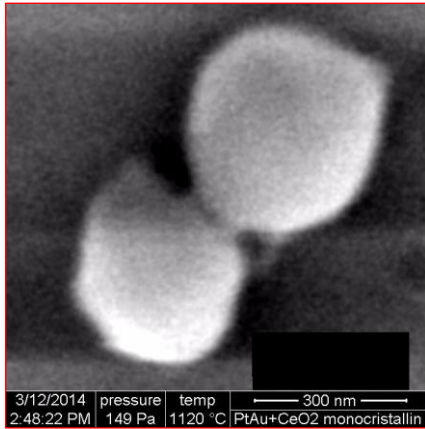


2. Etude du premier et deuxième stade du frittage

Comparaison avec la modélisation

Utilisation des données expérimentales pour la simulation du frittage de CeO_2

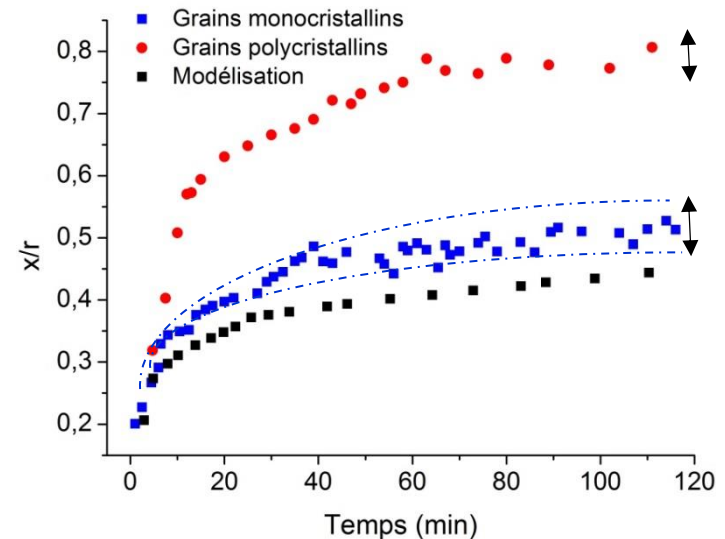
T = 1100°C



Modélisation du frittage en utilisant le code SALAMMBO *

Données d'entrées:

- Taille des grains
- Température de frittage
- Coefficients de diffusion



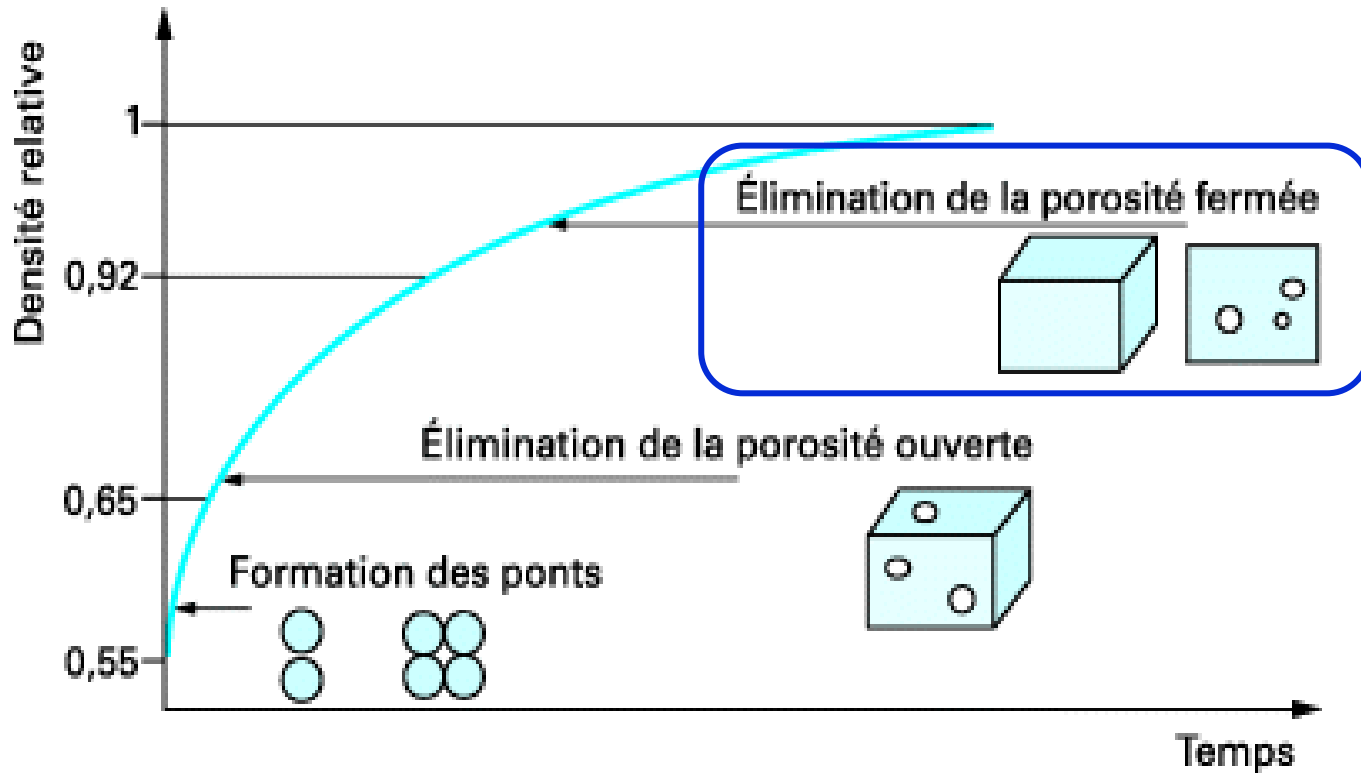
Développement de modèles prédictifs ayant une **échelle temps** et **température**

Bonne corrélation entre le système **modèle** et le système **réel monocristallin**

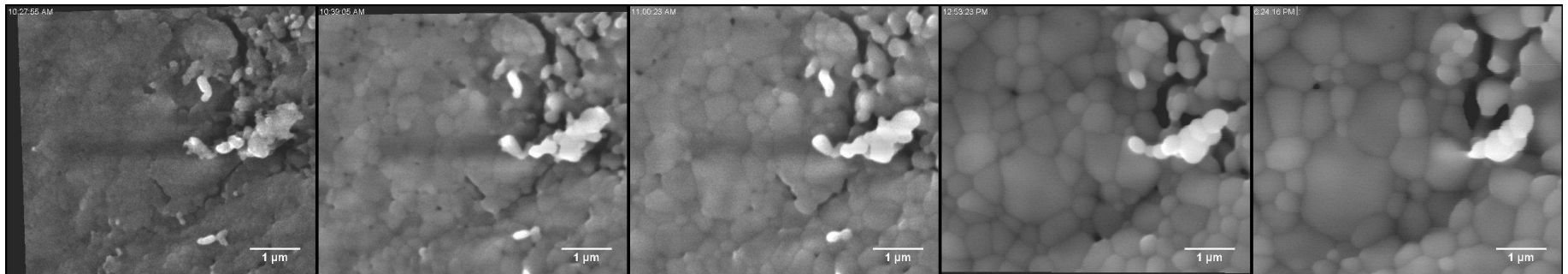
* J. Léchelle, R. Boyer and M. Trotabas, *Materials Chemistry and Physics*, 67, 120–132 (2001).



3. Etude du troisième stade du frittage

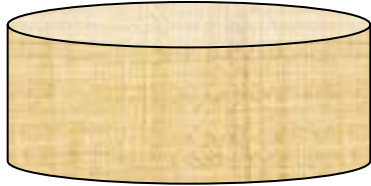


Grossissement des grains





3. Etude du troisième stade du frittage



1) Préparation d'une pastille crue

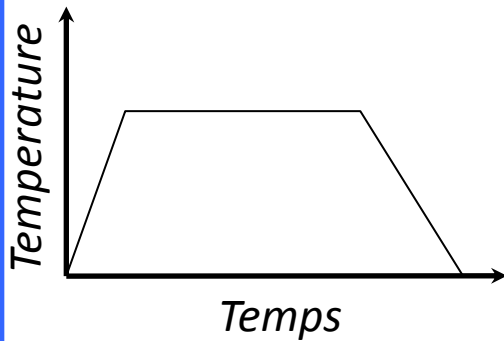
$\sim 200 \times 200 \times 200 \mu\text{m}^3$



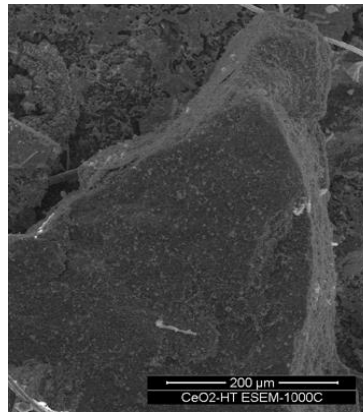
2) Extraction d'un éclat



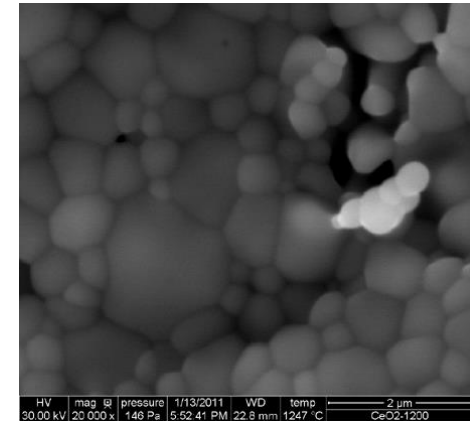
3) Mise en place dans le four



4) Traitement en T



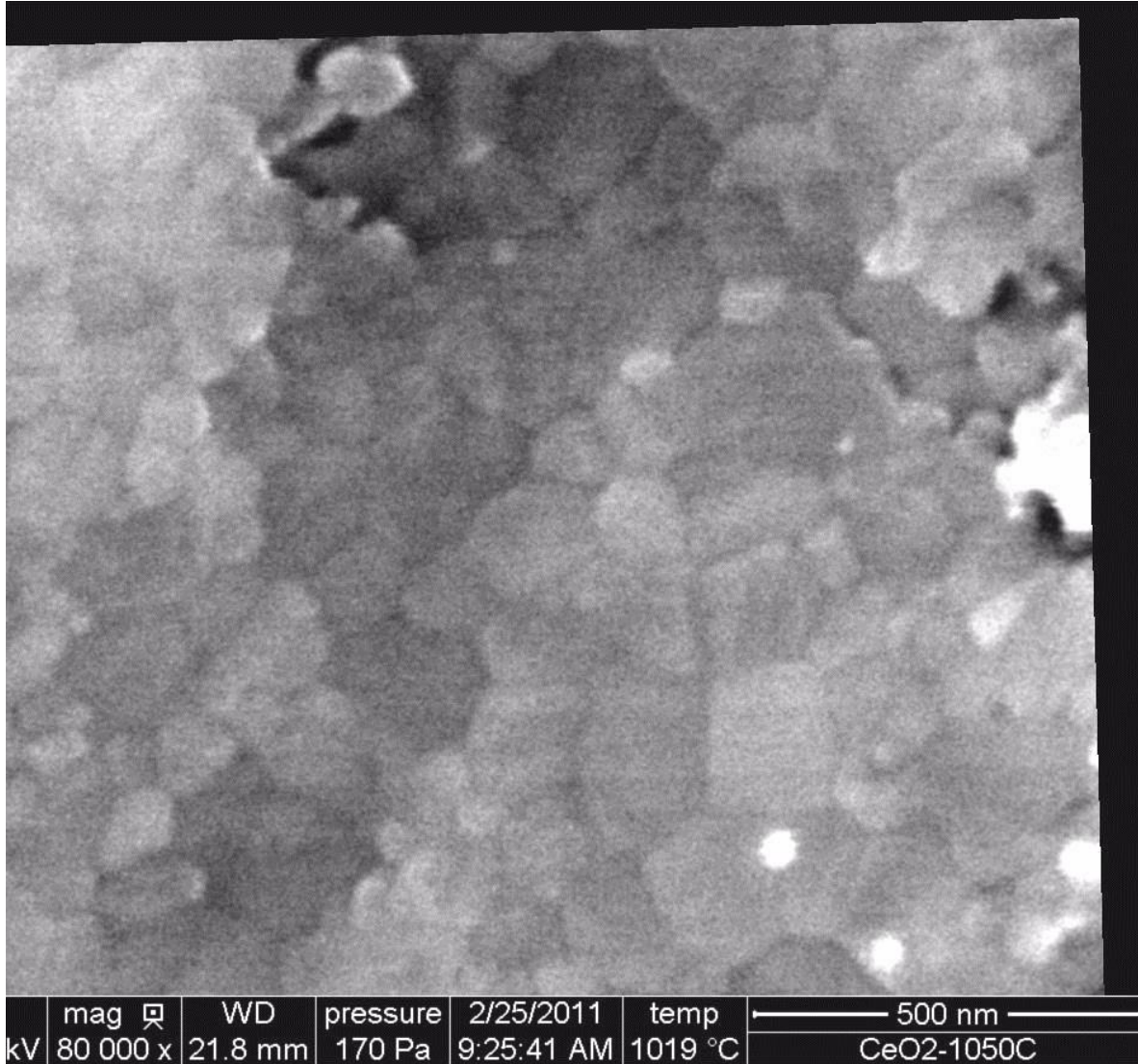
5) Enregistrement des images *in situ*



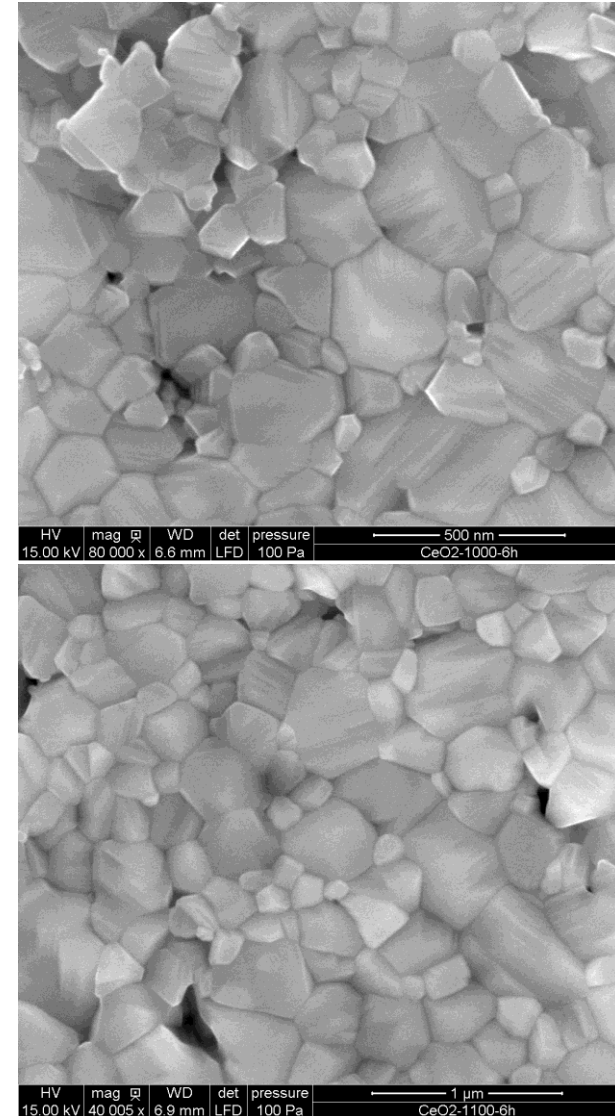


3. Etude du troisième stade du frittage

→ Vidéos enregistrées à différentes températures (T=1050° C / 6 heures)



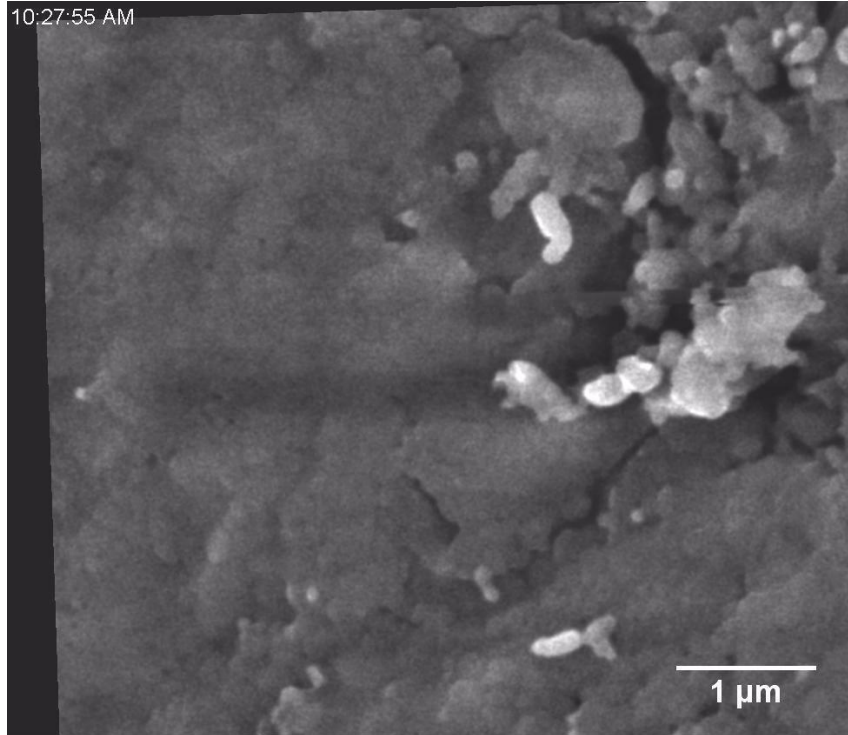
→ Comparaison avec les données *ex situ*



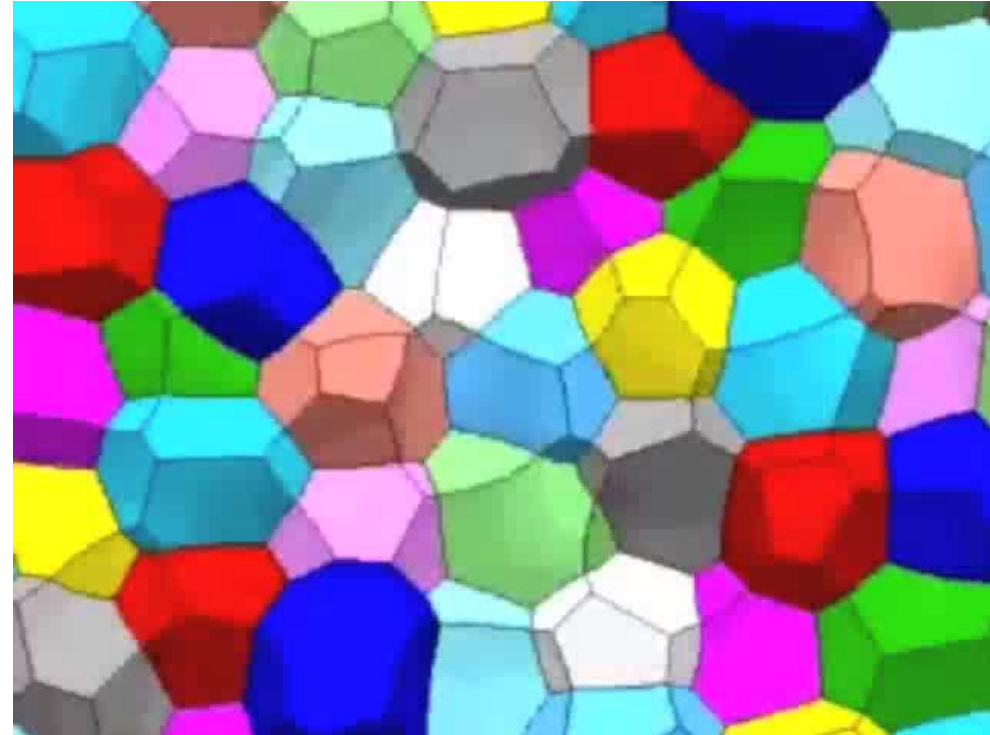


3. Etude du troisième stade du frittage

→ Comparaison entre expérimentation et modélisation



Données *in situ* HT-ESEM (1200° C)



Simulation 3D de croissance de grains*

- Bonne corrélation entre les données expérimentales et la théorie
- Passage d'une échelle [temps ; taille] à une échelle [heures ; microns]
- Détermination de paramètres cinétiques

*Wakai et al., *Acta Materialia* 2000;48:1297

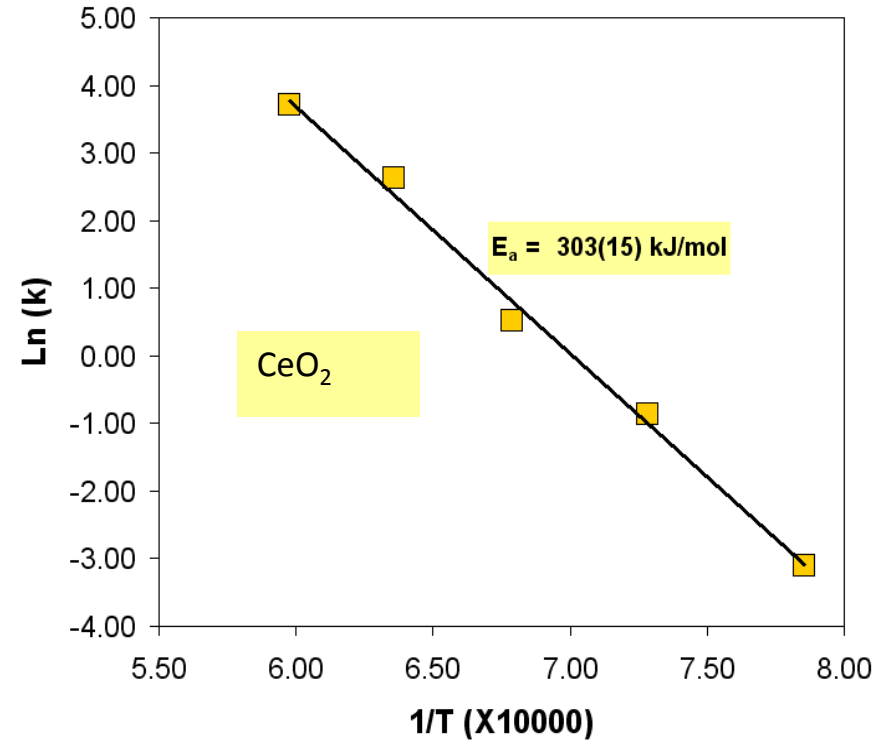
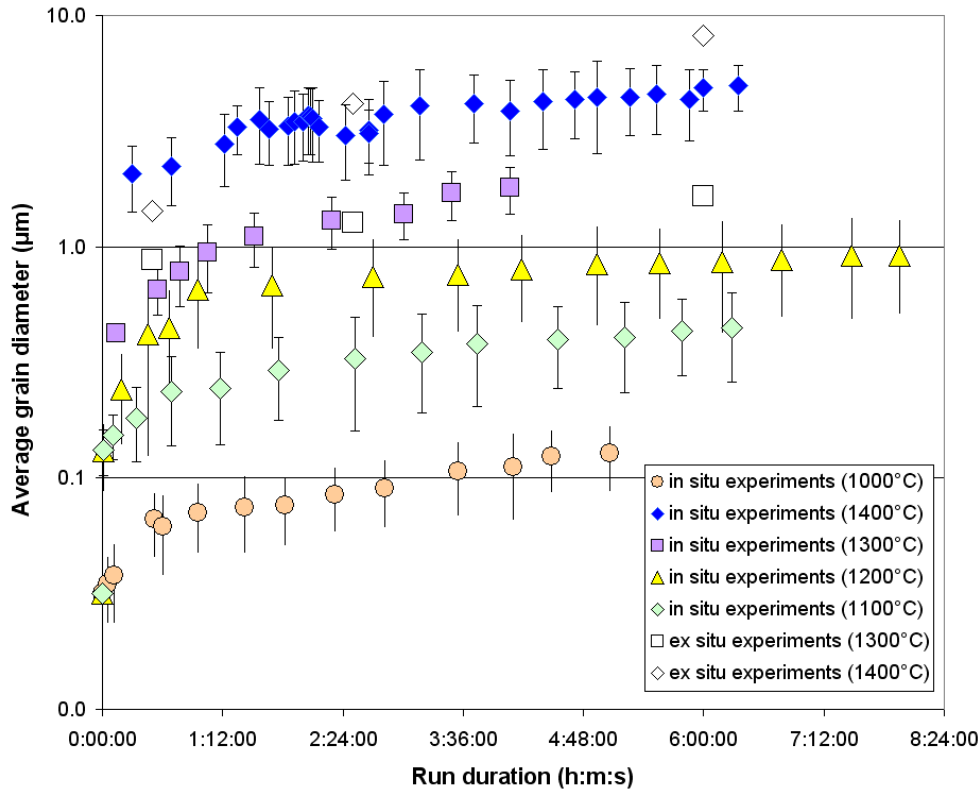


3. Etude du troisième stade du frittage

Cas de CeO₂

→ Lois de croissance granulaire

→ Energie d'activation associée



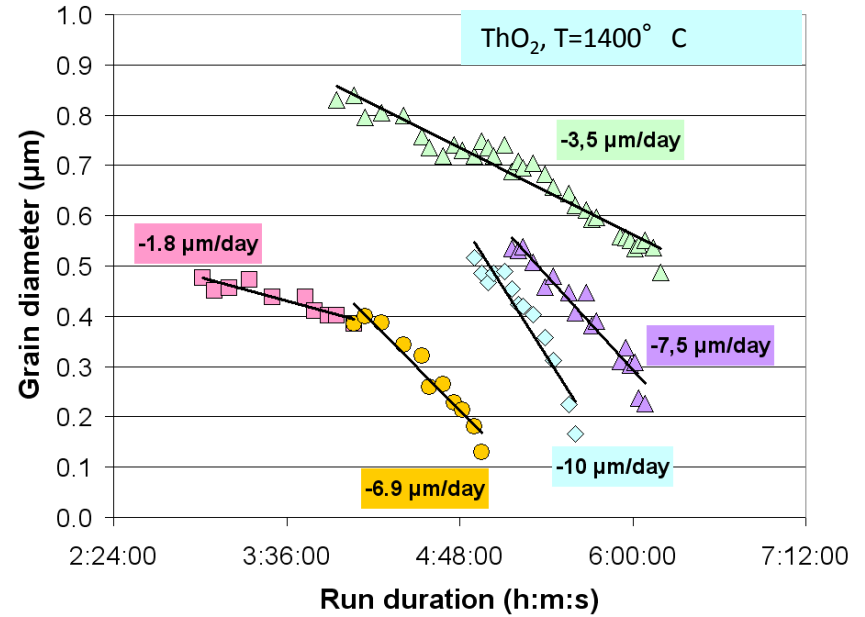
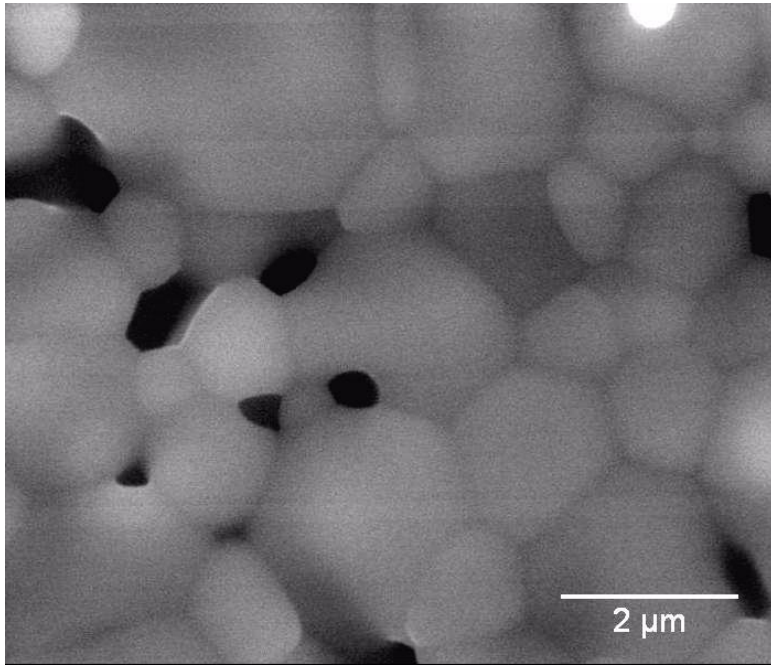
→ Selon: $G^m - G_0^m = kt$

→ Valeur en bon accord avec les données disponibles dans la littérature

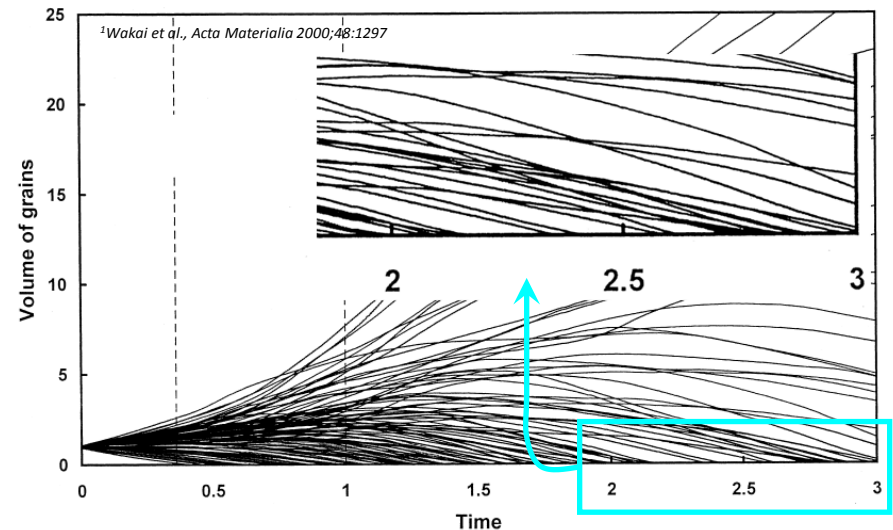
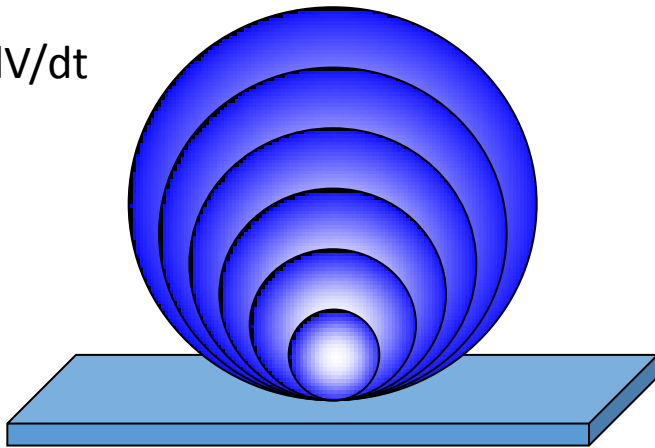


3. Etude du troisième stade du frittage

→ Détermination de la cinétique d'élimination de grains



→ dV/dt

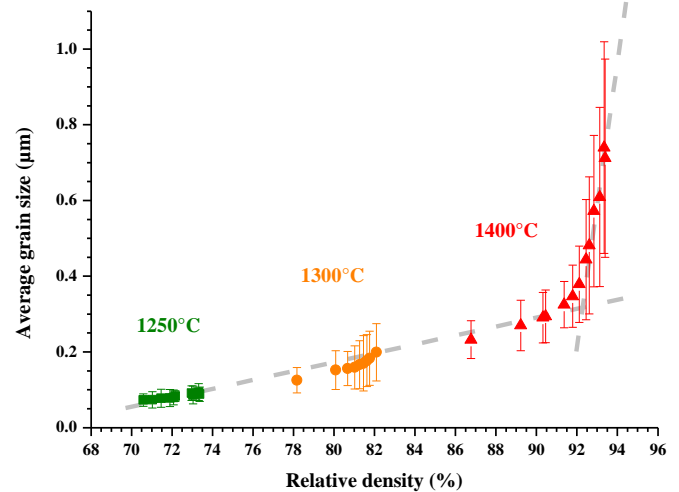
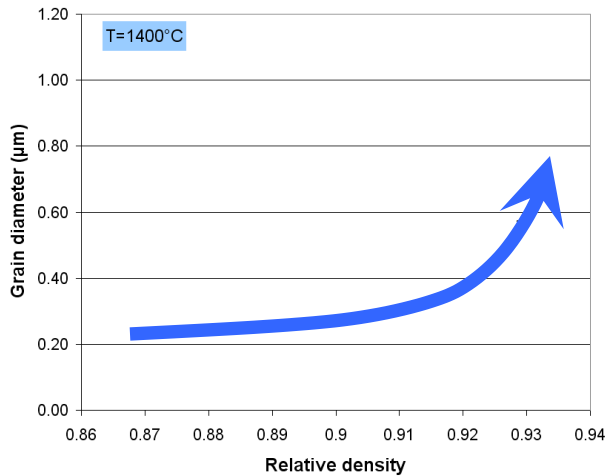
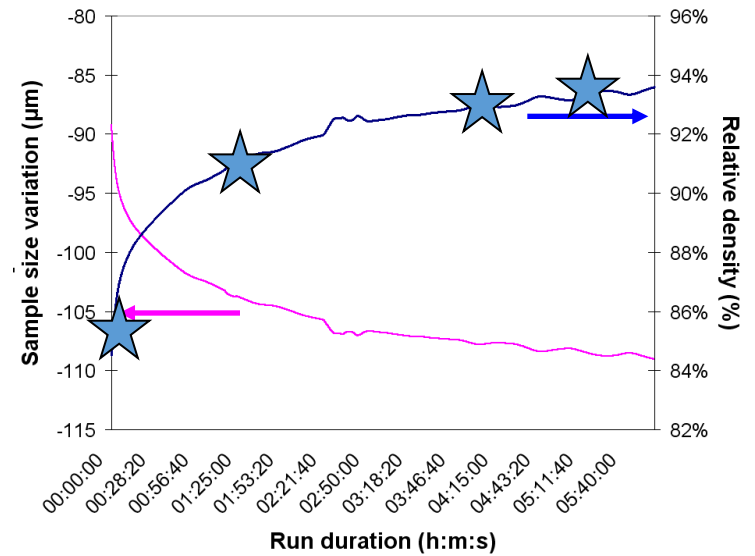
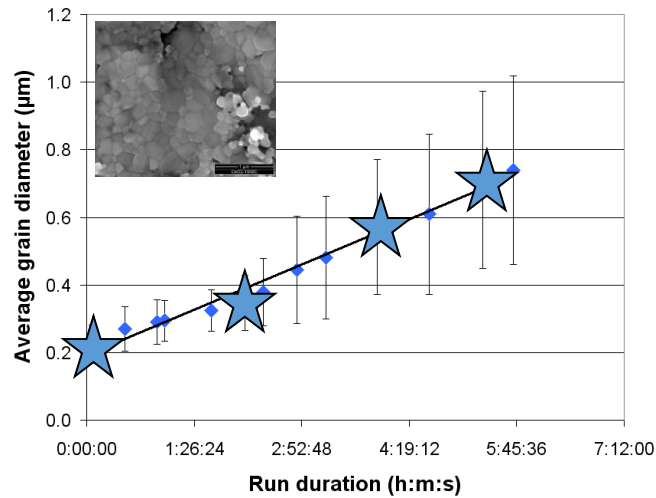


→ Différences avec les modèles existants



3. Etude du troisième stade du frittage

- Couplage MEBE-HT et dilatométrie → Carte de frittage

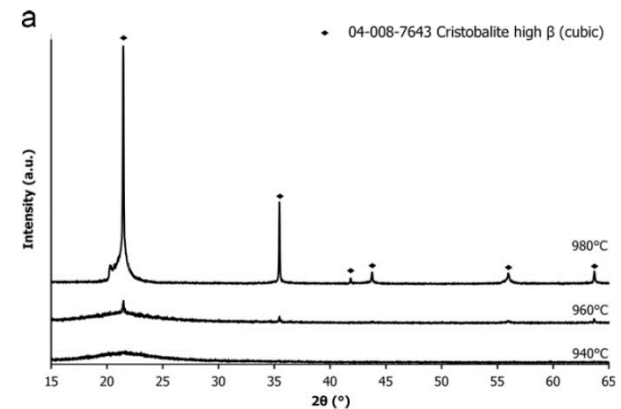
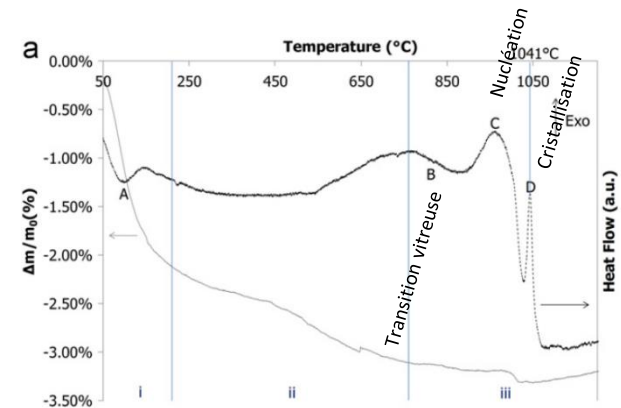
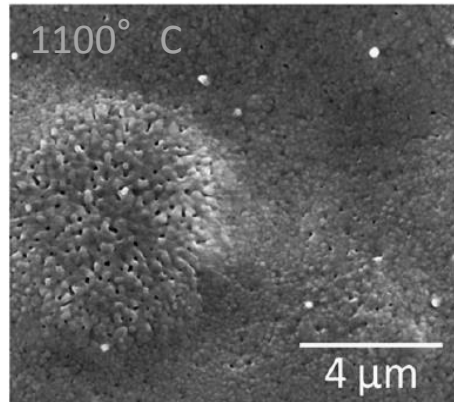
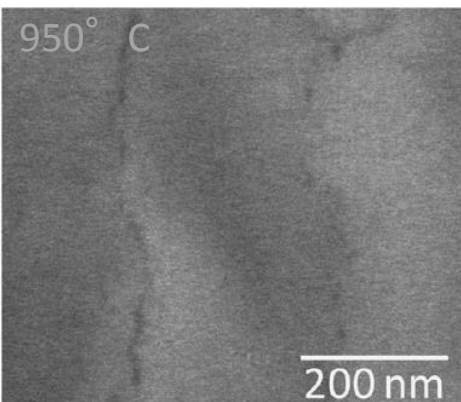
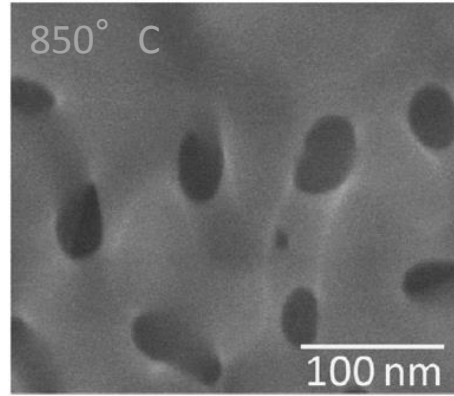
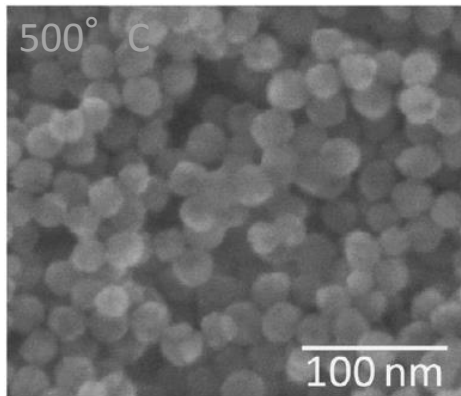


Clavier et al. Combining in situ HT-ESEM observations and dilatometry: an original and fast way to the sintering map of ThO₂ Mater. Chem. Phys. 2013



4. Etude du frittage de silice amorphe

- Etude du frittage de pastilles crues de silice amorphe
 - *Effet des ajouts*
 - Effet de la température
- Etude du frittage à $T < T_{\text{Cristallisation}}$
- Etude de la cristallisation
- Etude du frittage après cristallisation

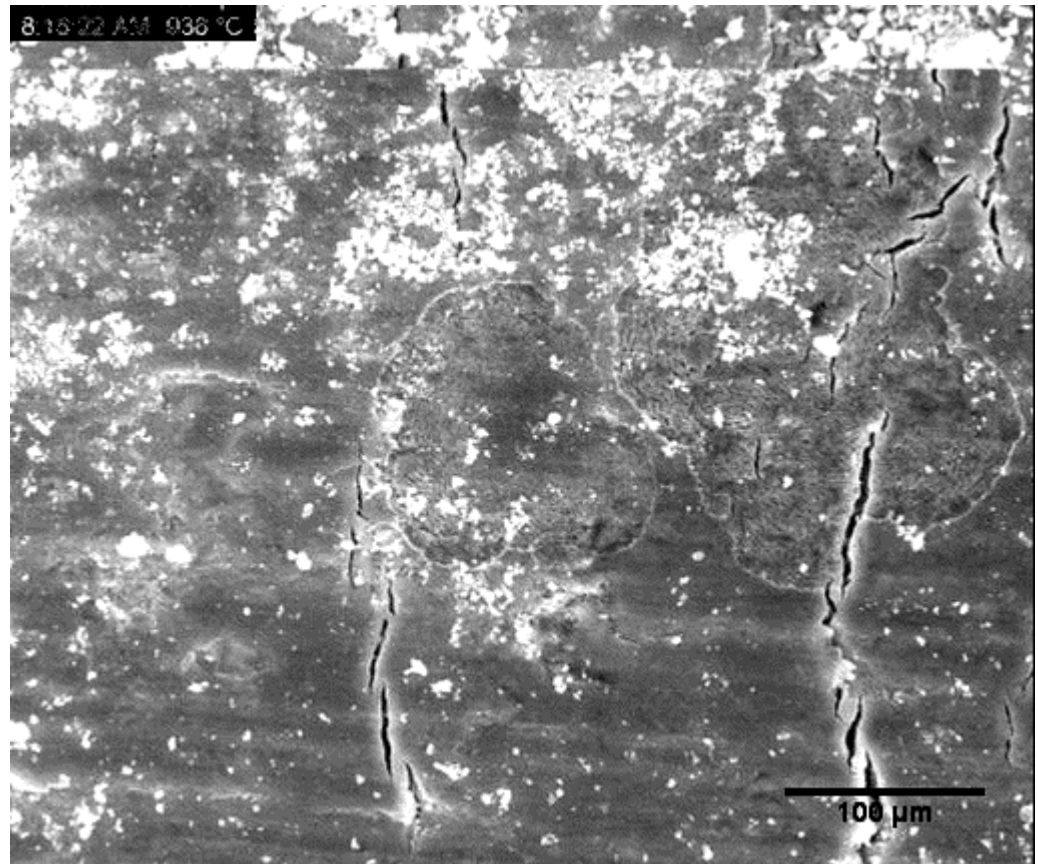
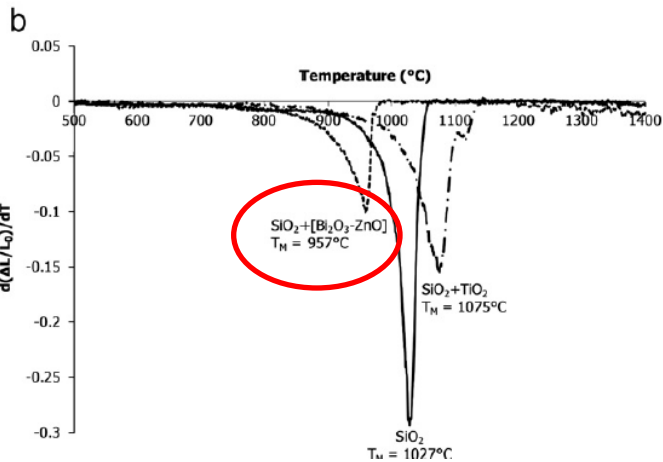
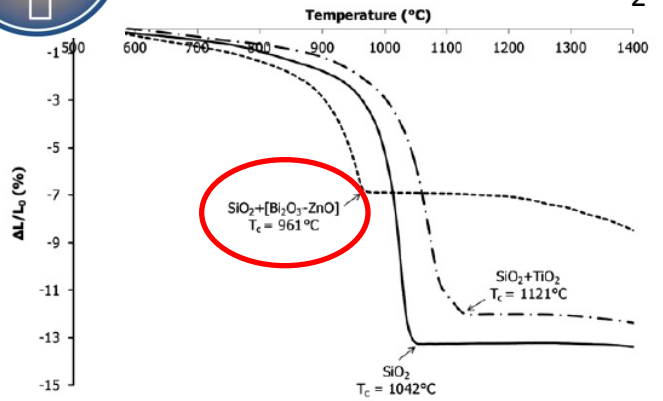


Nguyen et al. Approach of phase transformations and densification in nanostructured and doped silica ceramics. Ceram Int (2013)



4. Etude du frittage de silice amorphe

→ **Cristallisation** de SiO_2 dopée par $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$



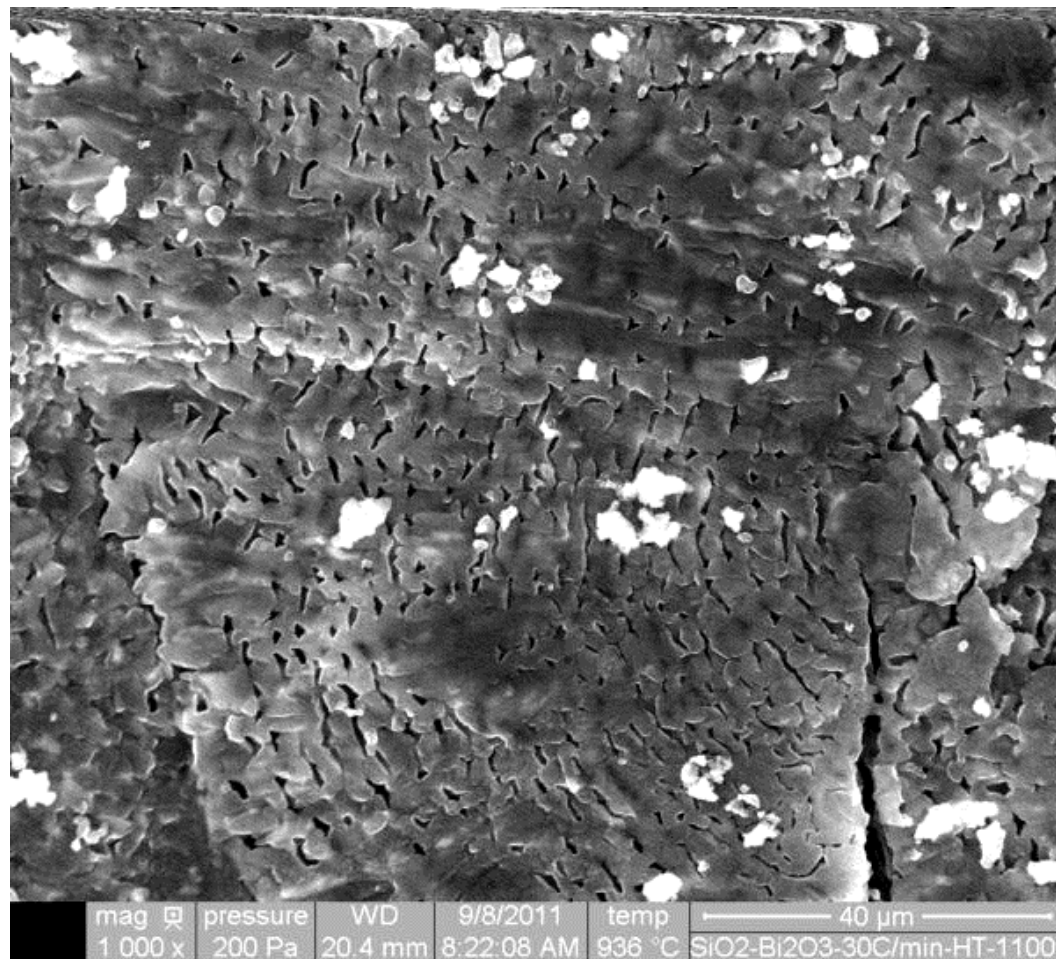
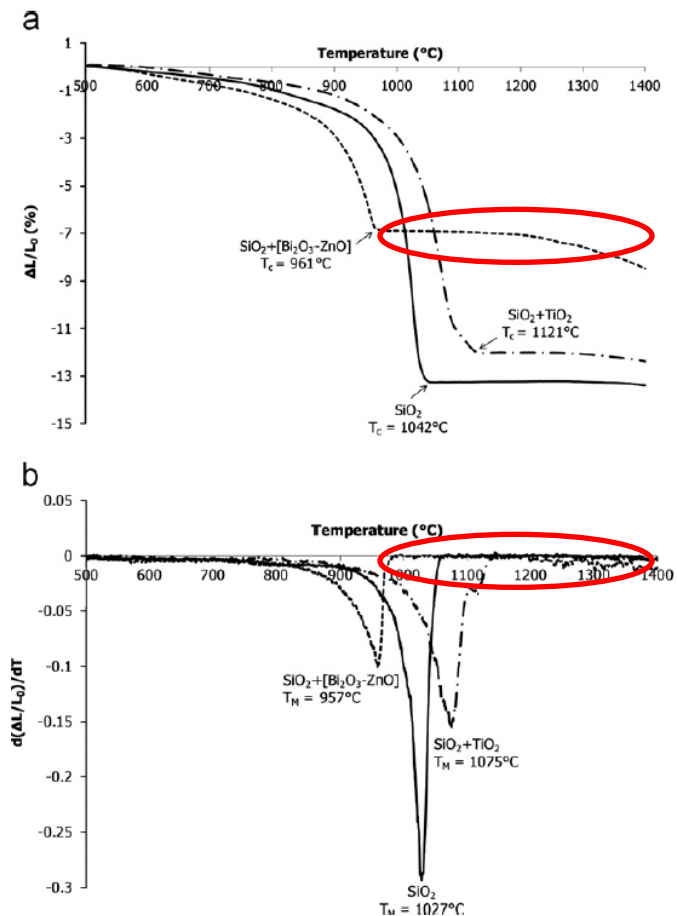
Data collection of the characteristic values determined in this work as a function of the studied system.

Studied effect	Studied system	SiO_2	$\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2+[\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}]$
Sintering	T_M (Dilatometry) (°C)	1027 ± 8	1075 ± 8	957 ± 8
Crystallization	T_c (Dilatometry) (°C)	1042 ± 8	1121 ± 8	961 ± 8
	T_c (DTA) (°C)	1041 ± 2	1132 ± 2	981 ± 2
	T_c (HT-ESEM) (°C)	1080 ± 30	1120 ± 30	980 ± 30
	Average speed of crystallization fronts determined at the crystallization temperature (m s^{-1})	4×10^{-7}	8×10^{-8}	1×10^{-6}



4. Etude du frittage de silice amorphe

→ Frittage de SiO_2 dopée par Bi_2O_3 - ZnO

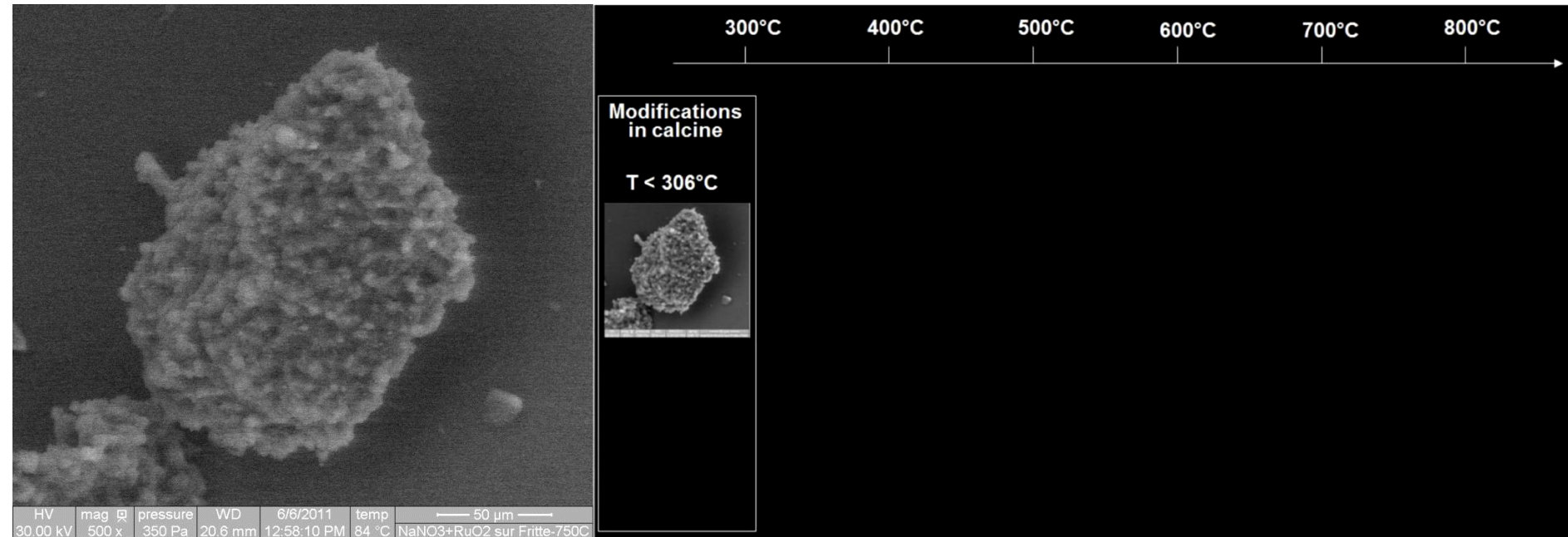


- Très peu de grossissement de grain observé
- Pas de retrait observé sur la durée du traitement thermique
- Cohérent avec les données dilatométriques



Conclusions

- Une technique adaptée et adaptable à de nombreuses problématiques
- Nécessité de bien préparer les expériences avant de les réaliser
- Penser à enregistrer les images pour l'ordinateur et non pas pour l'œil!
- Développer les routines de traitement d'images adaptées à chaque problématique



- **Formation MEBE *in situ* à l'ICSM (courant novembre 2015)**
- **Association SEMPA (Club des utilisateurs de MEB FEI) → Prochaines journées techniques et scientifiques à Saint-Etienne (23-25 mars 2016)**
- **Organisation du prochain Workshop EMAS à l'ICSM (8-11 mai 2016)**



Merci pour votre attention

G. I. Nkou Bouala, J. Ravaux, N. Clavier et N. Dacheux

