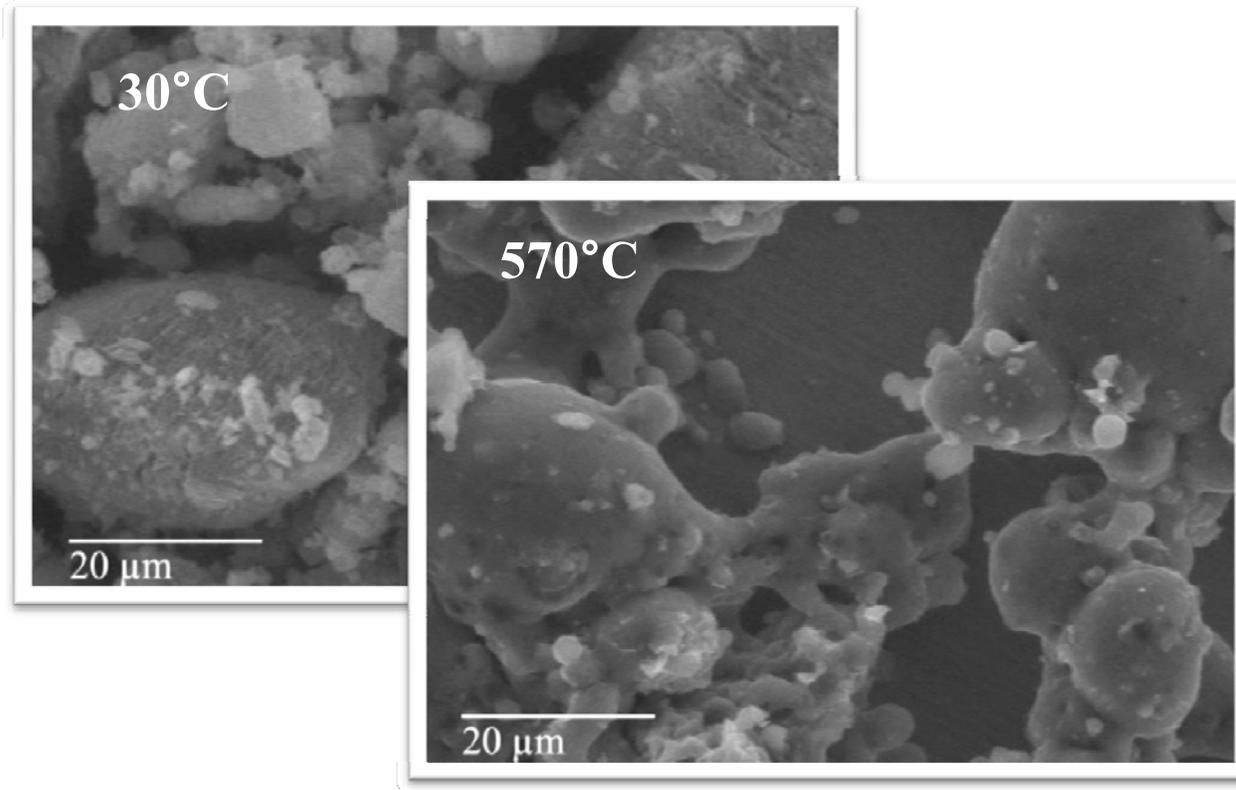


# Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température



GDR Verres  
GDR 3338

Emmanuel Véron ([emmanuel.veron@cnrs-orleans.fr](mailto:emmanuel.veron@cnrs-orleans.fr))

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation - Orléans, France



**Ecole thématique VERRESHT, Fréjus, Mars-Avril 2015**



# Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température

## Application aux verres et liquides

### - Microscopie électronique à balayage conventionnelle

- Instrumentation
- interaction électrons-matière
- Limitations

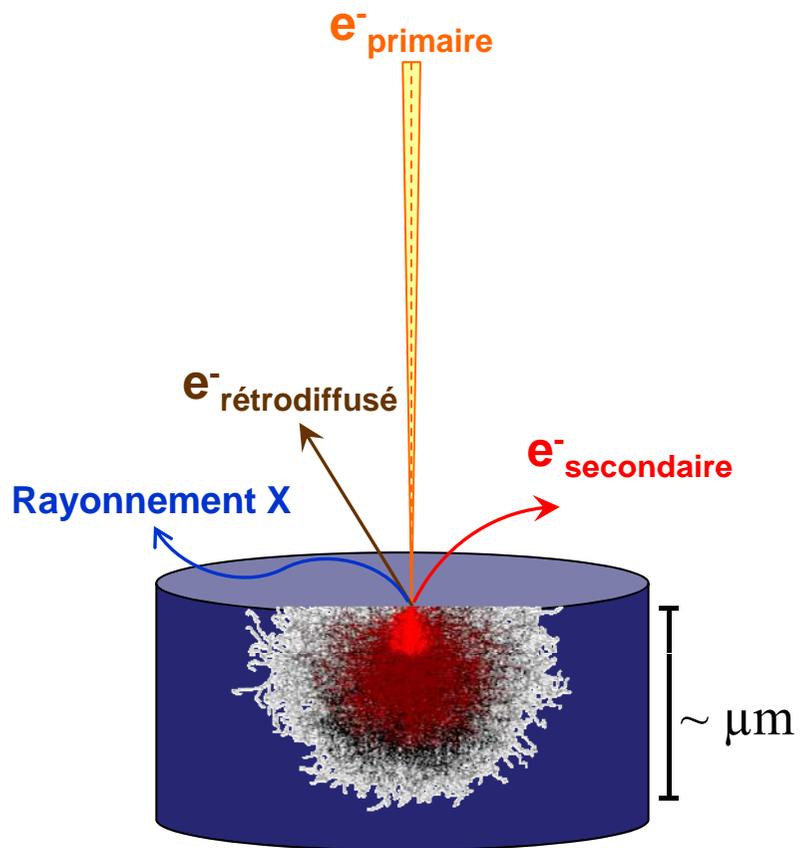
### - Microscopie électronique à balayage à pression contrôlée

- Principe
- Aspects techniques
- Phénomène de diffusion

### - MEBE HT : Applications aux verres et liquides

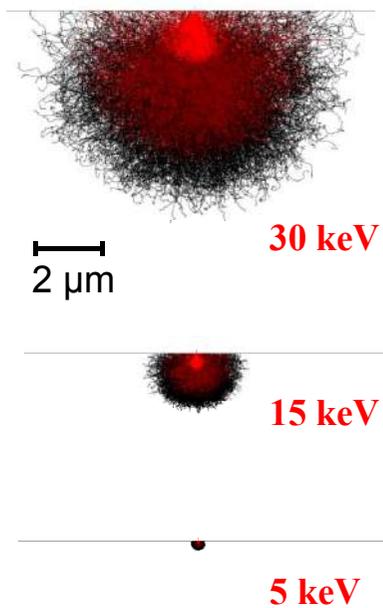
- Fusion d'un mélange vitrifiable (Verre E)
- Cinétique de cristallisation
- Phénomènes de réaction-dissolution dans les verres
- Matériaux vitreux auto-cicatrisants

## Interaction électron-matière

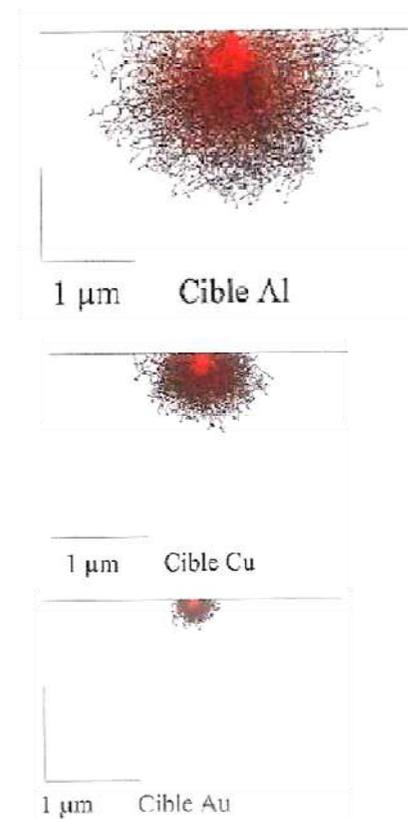


### Effet sur le volume d'interaction

Energie  $e^-$  incident



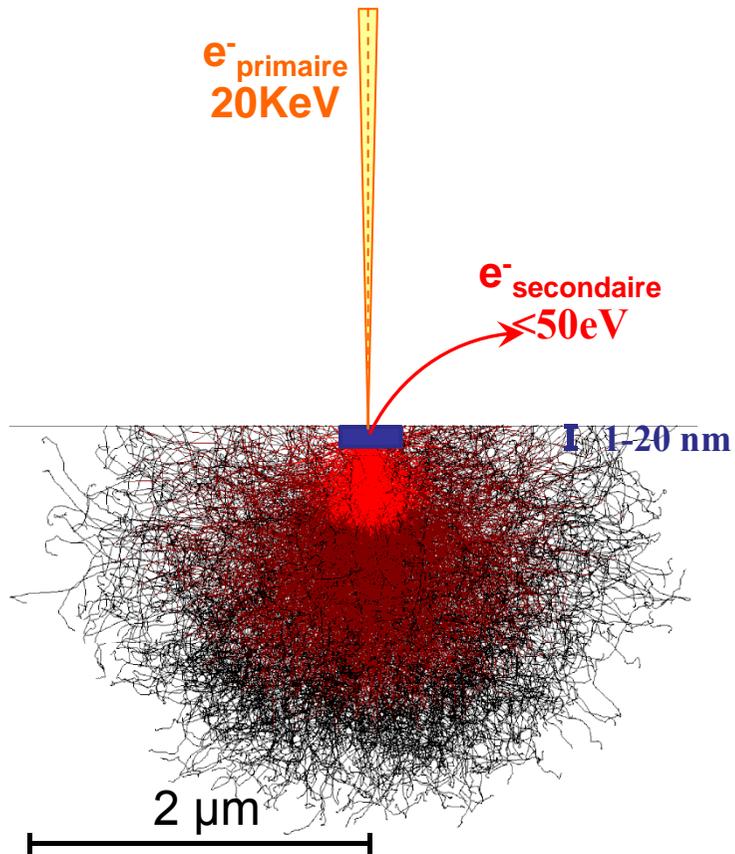
Nature de la cible



Cible aluminium

HT = 20keV

## Émission électrons secondaires (SE)



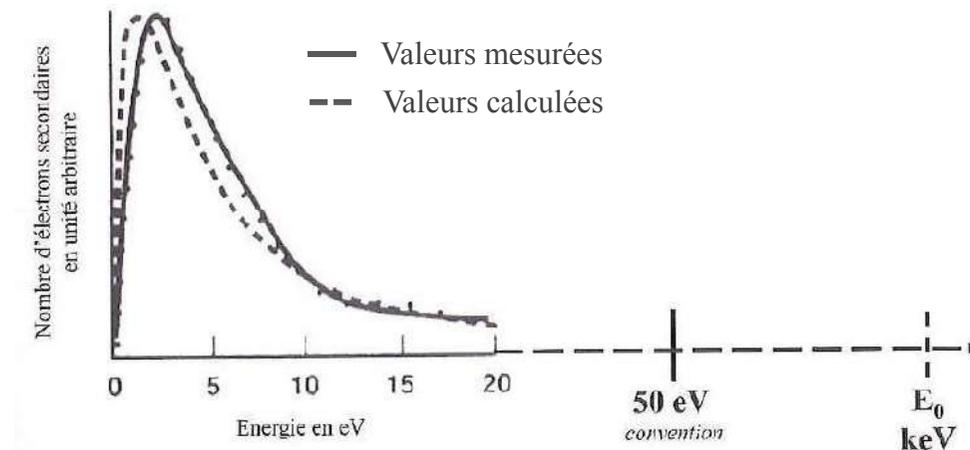
### Interaction inélastique électron- atome cible

- Production liée à la section efficace d'ionisation

### Electrons de faible énergie ( $< 50eV$ )

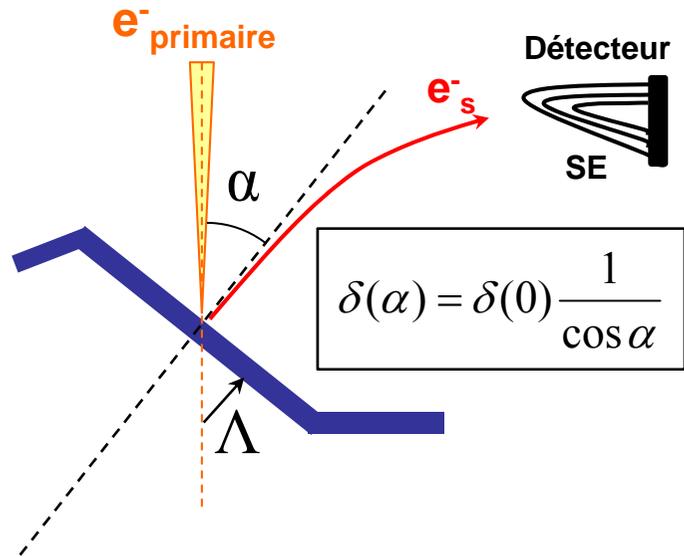
- Faible profondeur d'échappement ( $\sim nm$ )
- Résolution accrue

*Distribution énergétique du rendement d'émission secondaire*

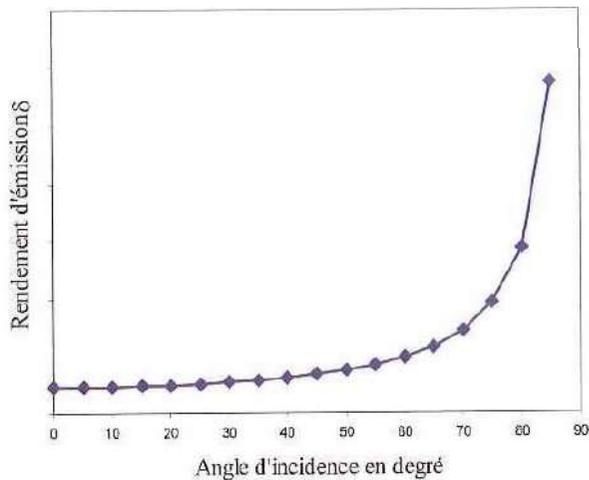


Koshikawa et Shimizu, J. Phys. D, Appl. Phys. 7 (1974)

## électrons secondaires ➡ contraste topographique



$$\delta(\alpha) = \delta(0) \frac{1}{\cos \alpha}$$

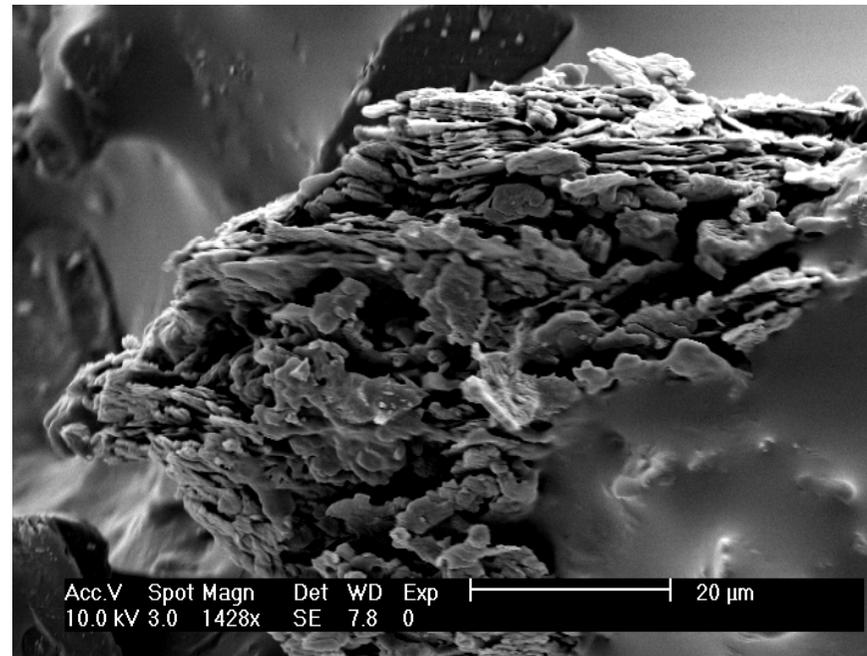


Koshikawa et Shimizu, J. Phys. D, Appl. Phys. 7 (1974)

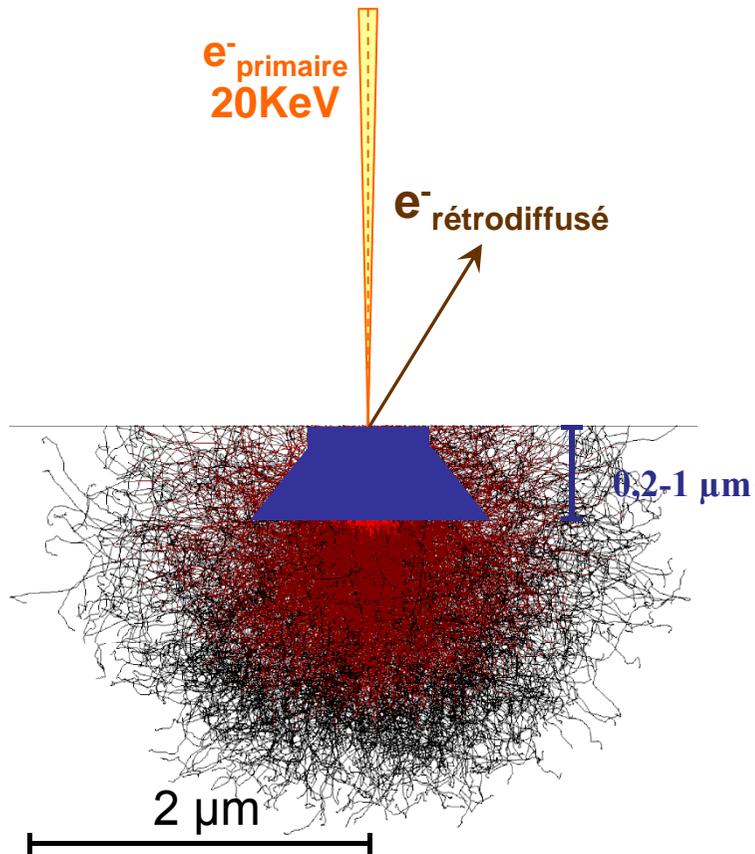
Rendement  $\delta_s$  varie avec l'angle d'incidence

- Imagerie du relief de l'échantillon

Grain de kaolinite infondu dans un verre



## Émission électrons rétrodiffusés (BSE)



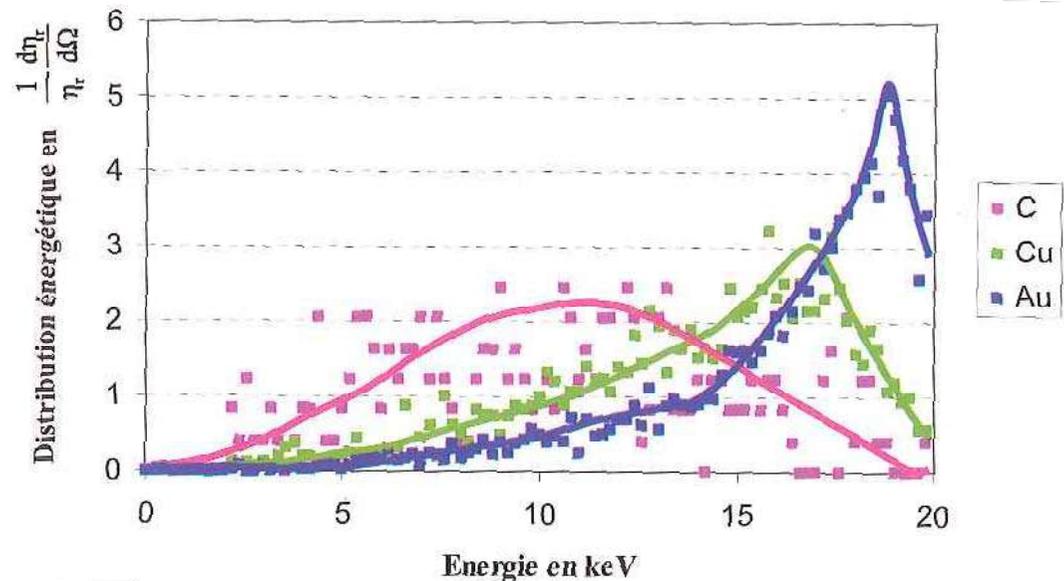
### Interaction élastique électron- atome cible

Diffusion électron incident avec peu de perte d'énergie

### Electrons de plus forte énergie (>50 ev)

-Distribution en énergie dépendante de Z atome cible

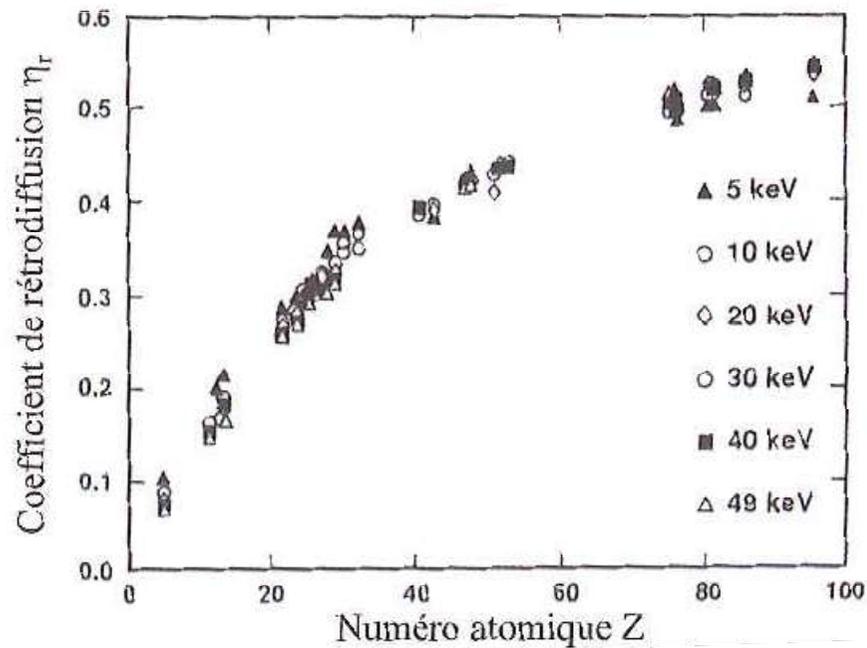
### Profondeur échappement $\sim \mu\text{m}$ (dépendant de Z)



## électrons rétrodiffusés ➡ contraste chimique

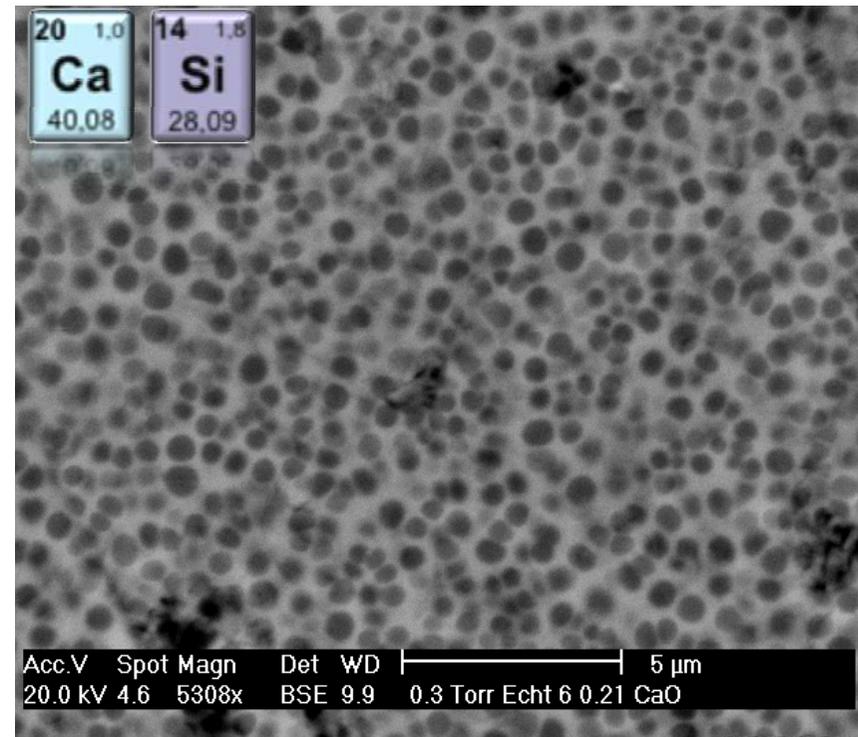
coefficient  $\epsilon_r$  varie en  $Z^2$

- Imagerie en contraste de phase



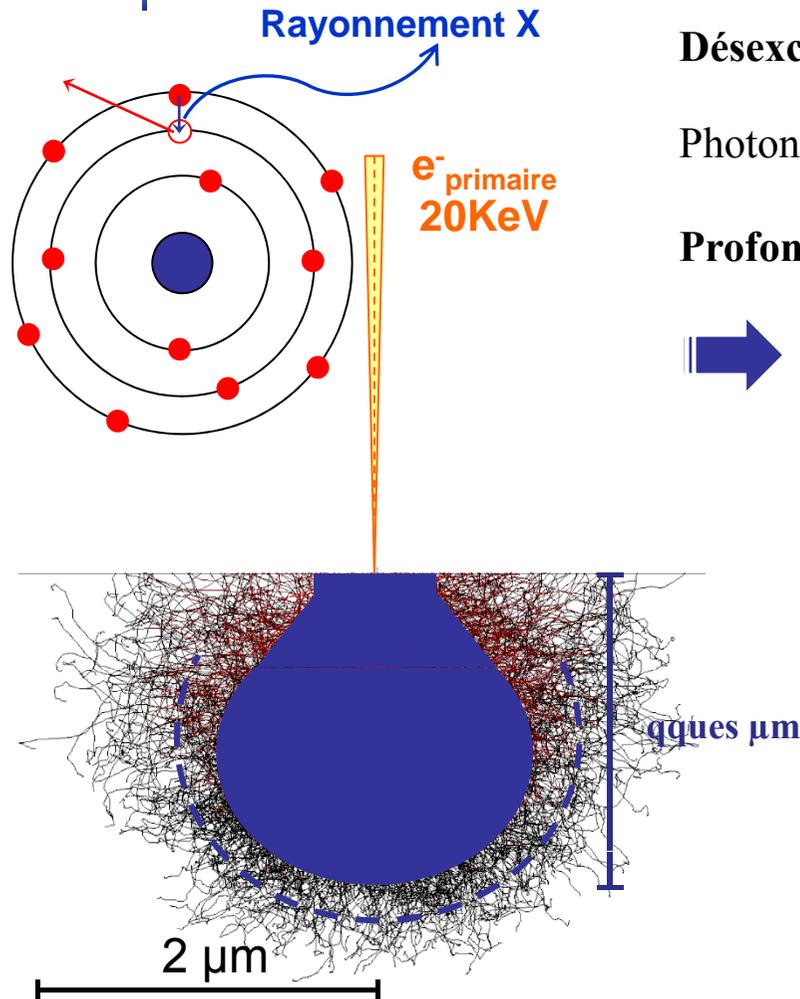
D'après les travaux de Bishop et Heinrich

Démixtion dans un verre 79SiO<sub>2</sub>-21CaO (%mol.)



- ✓ Nodule SiO<sub>2</sub> pure
- ✓ Matrice 68SiO<sub>2</sub>-32CaO (%mol.)

## Émission X caractéristique

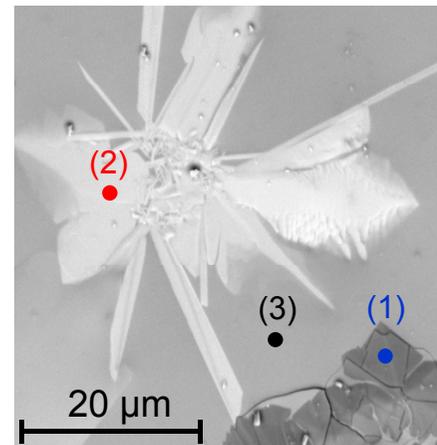


### Désexcitation radiative

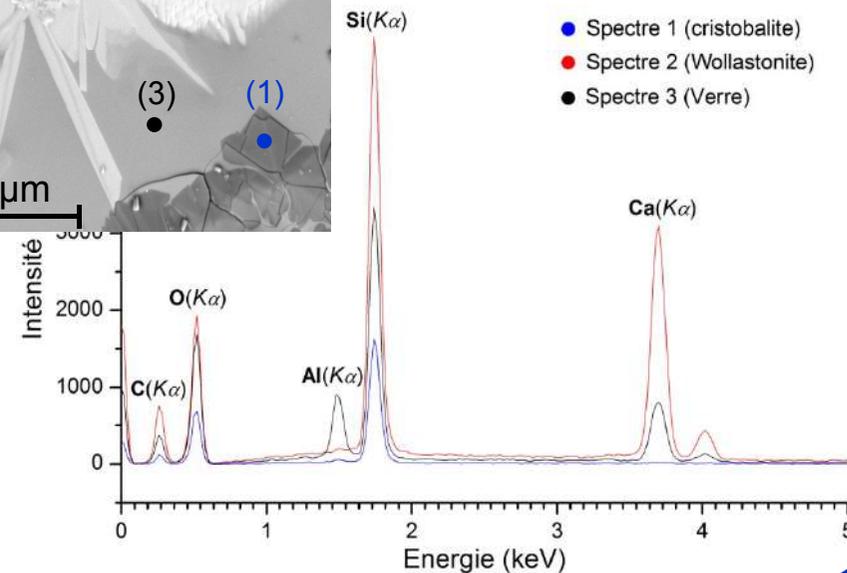
Photons X caractéristique de l'atome cible

Profondeur échappement ~ volume d'interaction (qqes μm)

➡ Microanalyse élémentaire qualitative/ quantitative



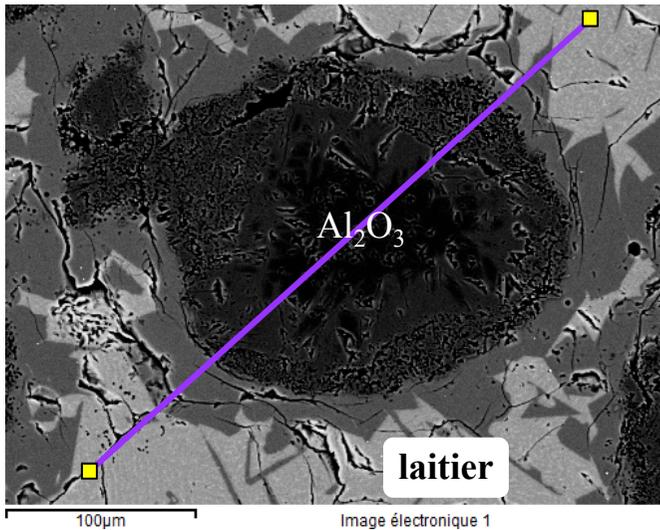
Cristallisation verre (%w)  
 $4B_2O_3-14,3Al_2O_3-57,4SiO_2-24,3CaO$



## Émission X caractéristique

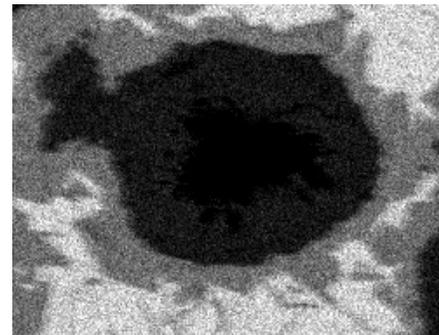
### Cartographie X

Réaction d'un grain d'alumine  
avec un laitier ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ )

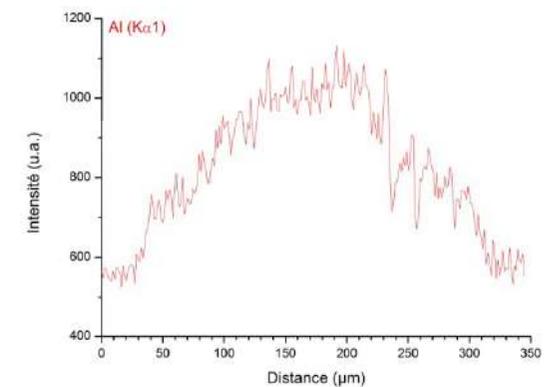
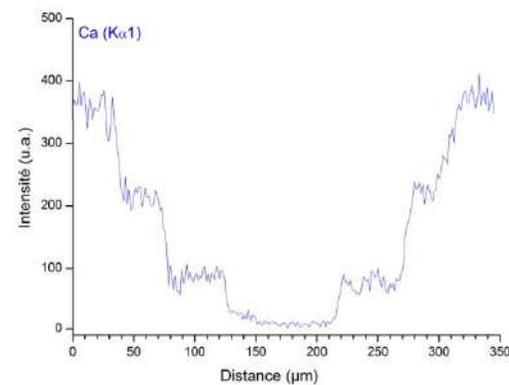
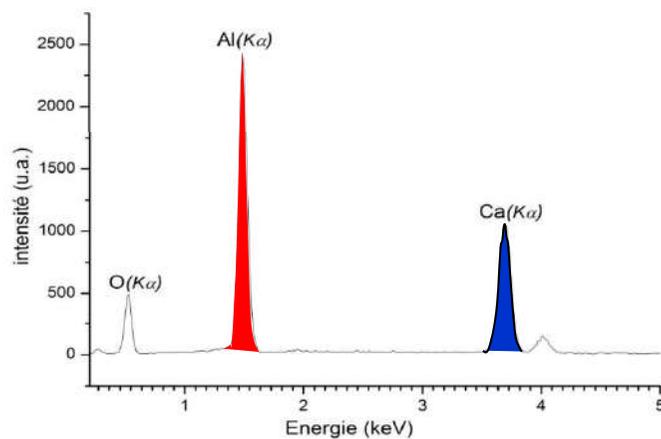
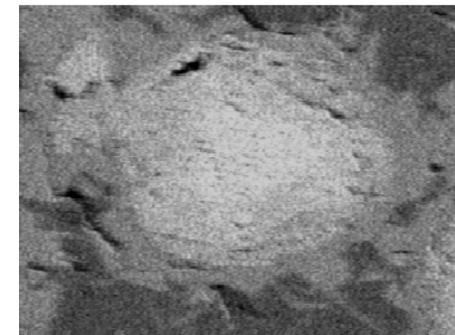


- Répartition élémentaire des éléments associée à l'image
- Profils de diffusion des éléments

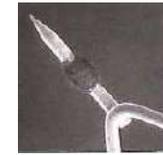
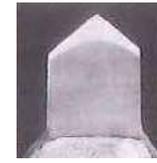
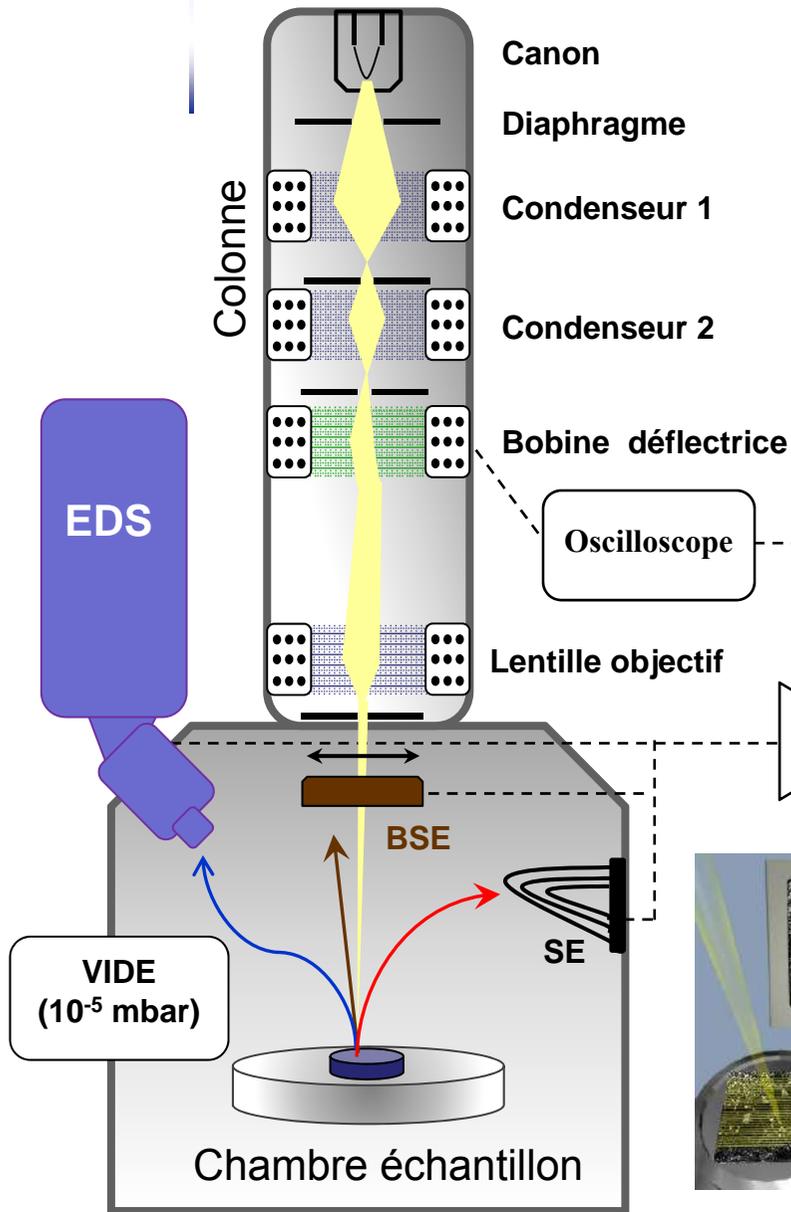
Ca ( $K\alpha$ )



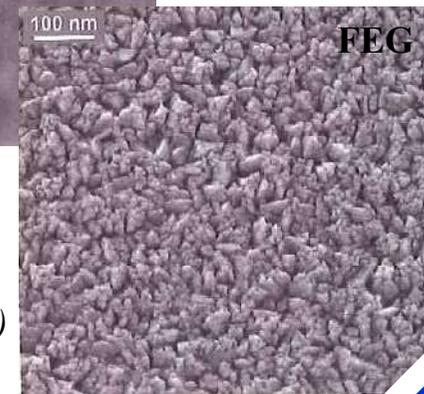
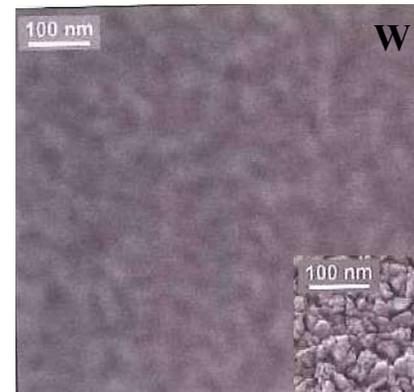
Al ( $K\alpha$ )



## Instrumentation



| Canon                                 | W      | LaB <sub>6</sub> | W-ZrO           | W (tunnel) |
|---------------------------------------|--------|------------------|-----------------|------------|
| Cross-over ( $\mu\text{m}$ )          | 50     | 20               | 0,015           | 0,005      |
| B ( $\text{Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ ) | $10^5$ | $10^6$           | $10^7$ - $10^8$ | $>10^9$    |
| Durée (h)                             | 100    | 1000             | $>>1000$        | $>>1000$   |



HfO<sub>2</sub> sur Si  
X 100 000  
(document CMTC)

## Limitations

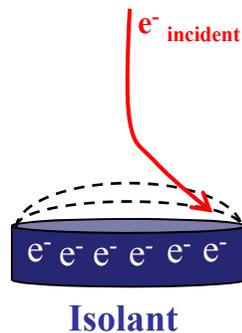
### MEB conventionnel permet

- ✓ **Imagerie de surface** à haute résolution ( $\sim 10$  nm)
  - Contraste topographique / de phase (frittage de grains, inhomogénéité chimique, cristallisation...)
- ✓ **Analyse élémentaire** à l'échelle du micron
  - pointés EDS / Cartographie X (analyse quantitative de phase, diffusion d'éléments...)

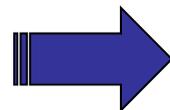
### Mais impose

### A haute température

- ✓ Vide secondaire  $< 10^{-5}$  mbar  $\rightarrow$  Dégazage ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ...), pollution
- ✓ Echantillon conducteur électrique  $\rightarrow$  Observation de verres, liquides, céramiques...

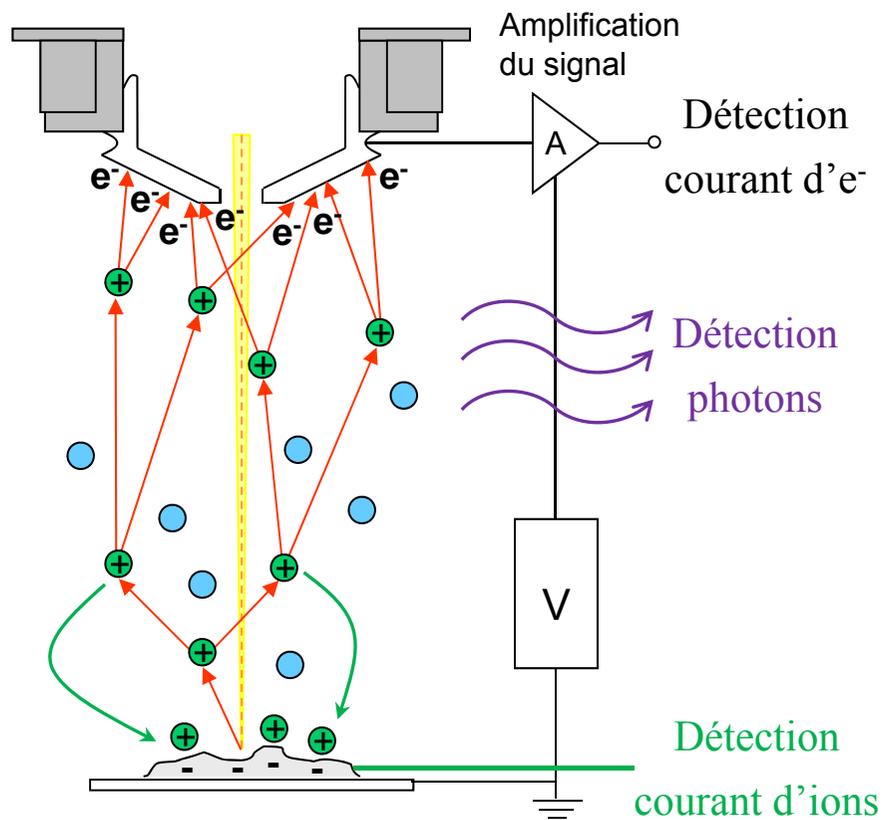


- ➔ Déformation de l'image
- ➔ Modification des rendements d'émission

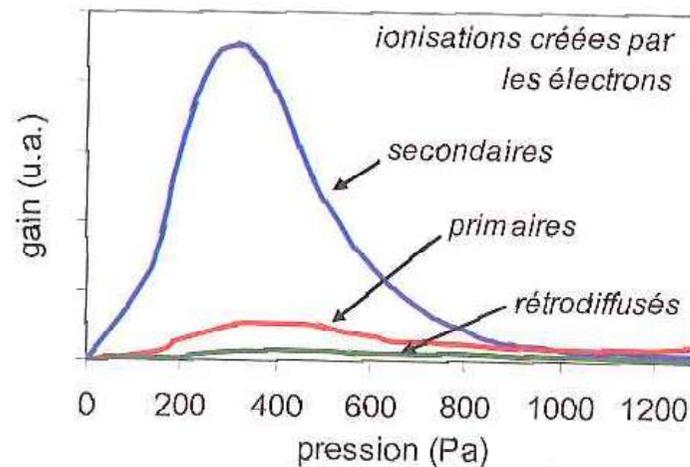


**MEB à pression contrôlée**

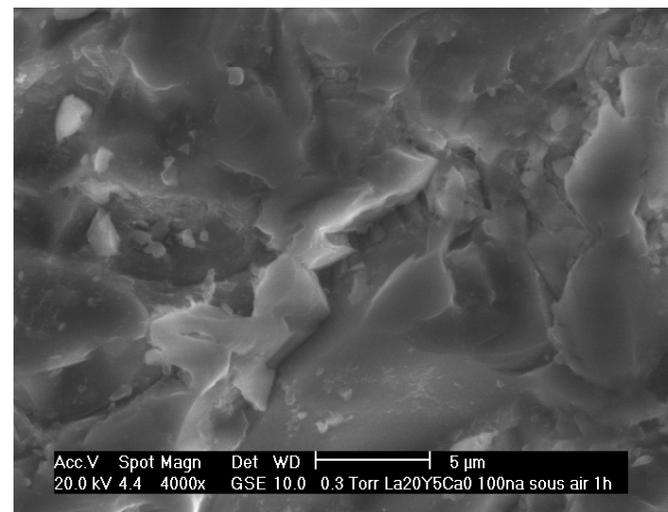
## Principe du MEB à pression contrôlée



- ⊕ Ion positif
- Molécule de gaz
- e<sup>-</sup> électron

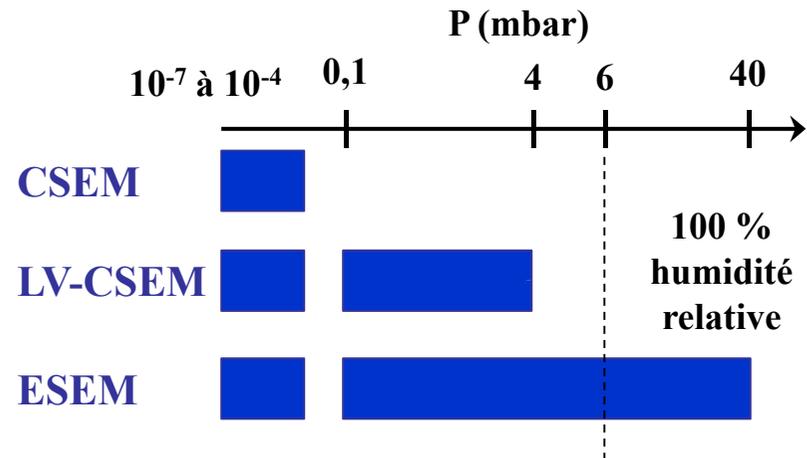
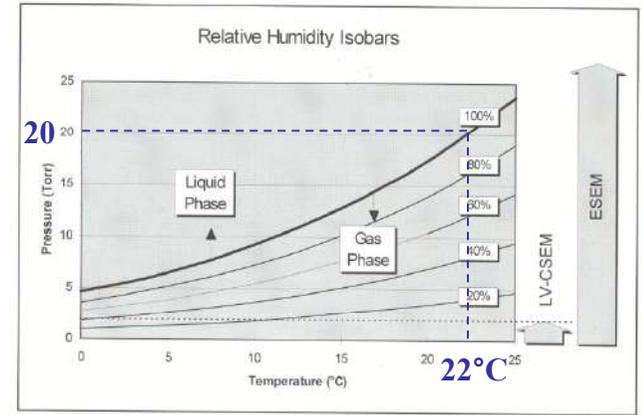
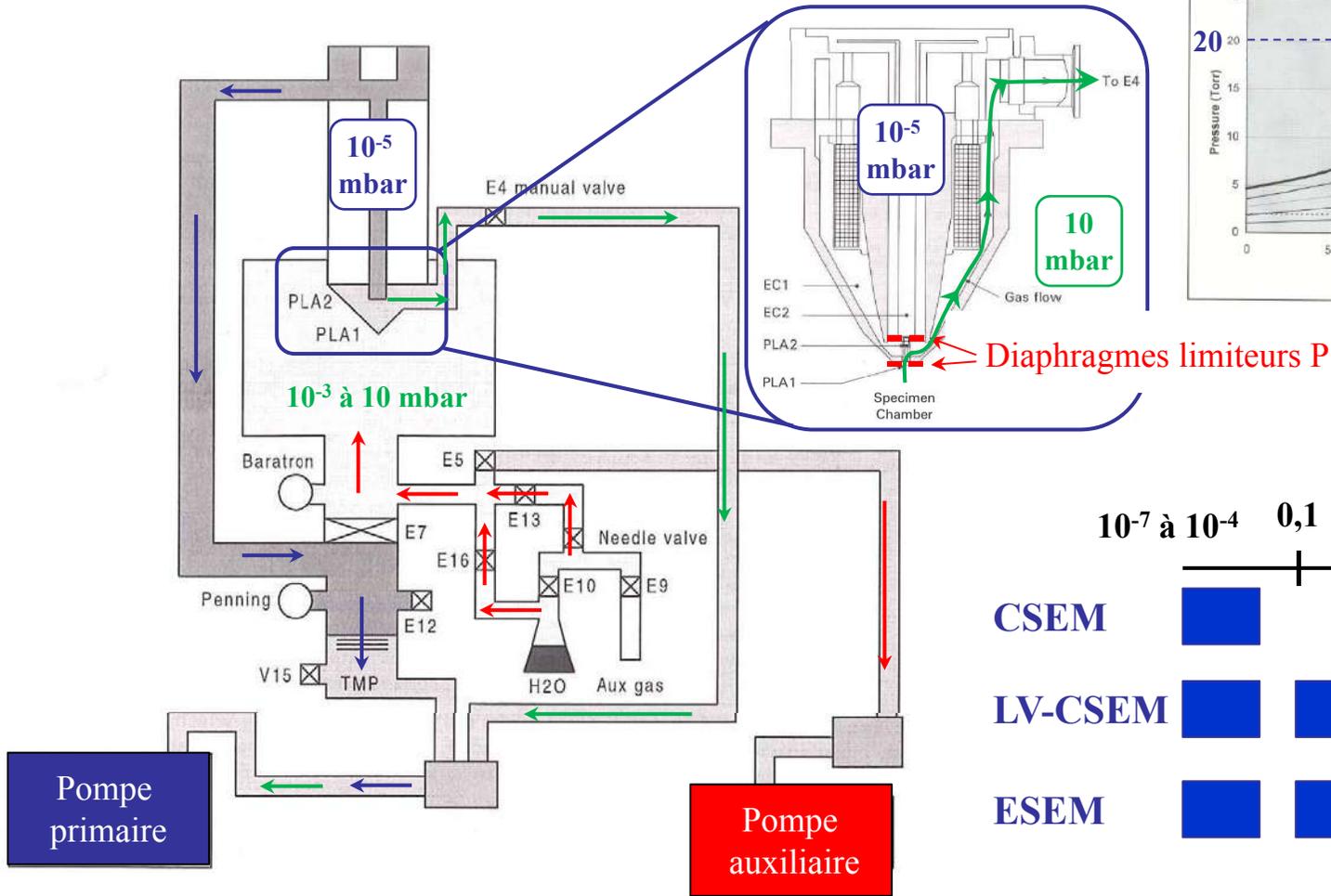


Verre  $\text{SiO}_2\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  lixivié



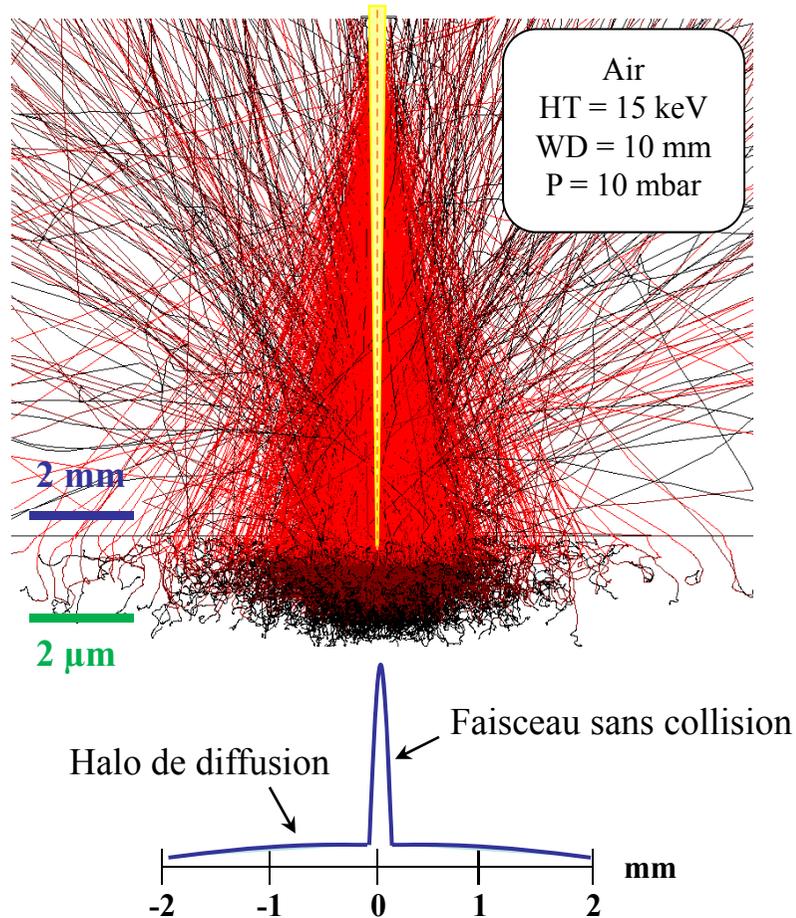
## Instrumentation du MEB à pression contrôlée

### ➤ Vide différentielle colonne / chambre échantillon



D'après document FEI

## Phénomène de diffusion (skirting)



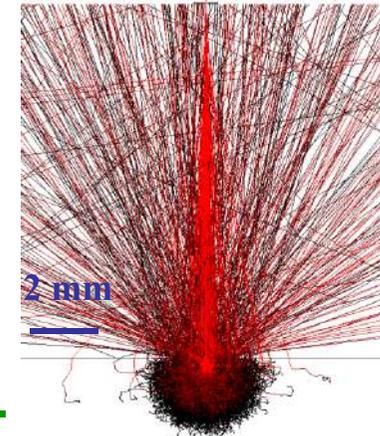
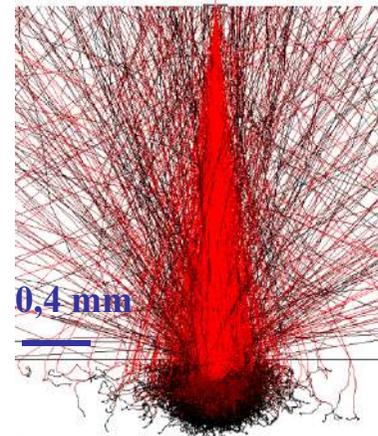
$$\text{Rayon du halo : } r_s = \frac{364Z}{E} \left( \frac{P}{T} \right)^{1/2} L^{3/2}$$

*Reimer (1985)*

**E** : Energie du faisceau (ev)  
**Z** : Numéro atomique du gaz  
**P** : Pression (Pa)  
**L** : Parcours du faisceau dans le gaz (m)

WD 10 → 2 mm

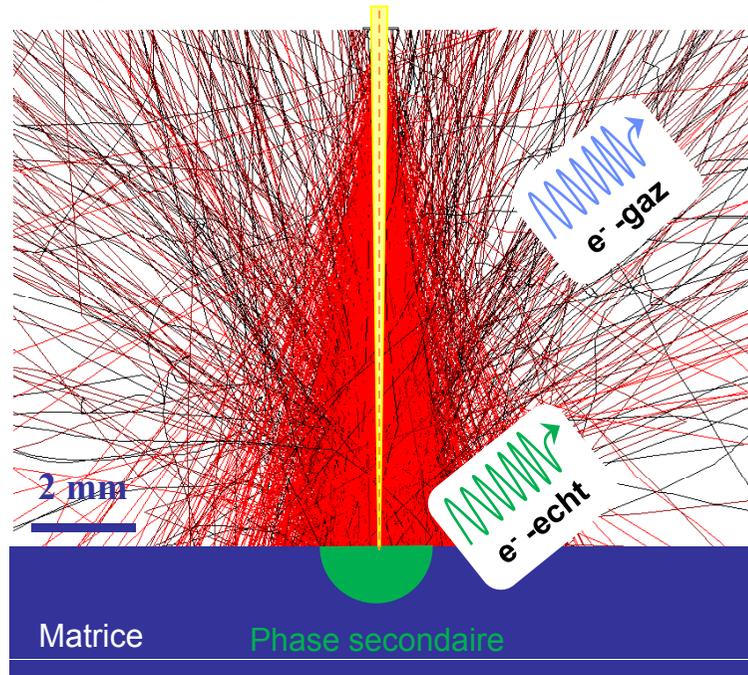
P 10 → 0,2 mbar



2 μm

- Faible perte de résolution
- augmentation du bruit de l'image

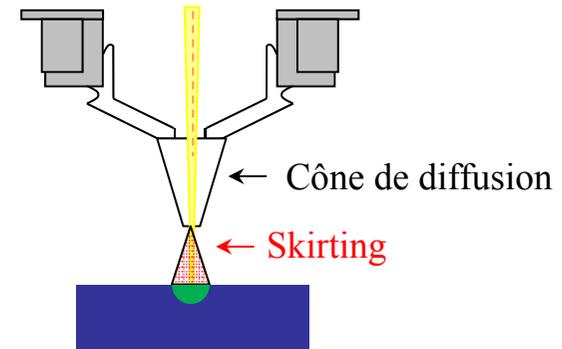
## Conséquences pour la microanalyse



- ✓ Perte de la résolution spatiale
- ✓ Contribution des photons X générés par  $e^-$ -gaz ( $O\alpha$ )
- ✓ Absorption des photons de faible énergie

### ➤ Solution technologique

- ↳ Réduction parcours des  $e^-$  dans le gaz



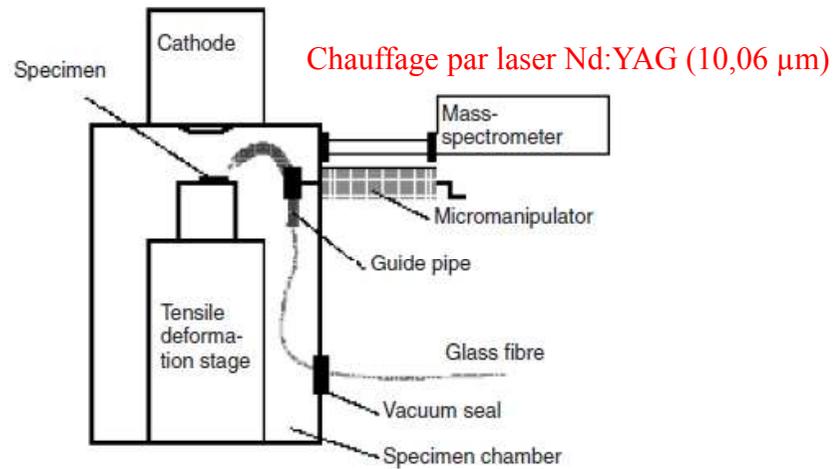
### ➤ Solutions méthodologiques

- ↳ Soustraction de spectres
  - Faisceau primaire occulté
  - Spectres à différentes pressions

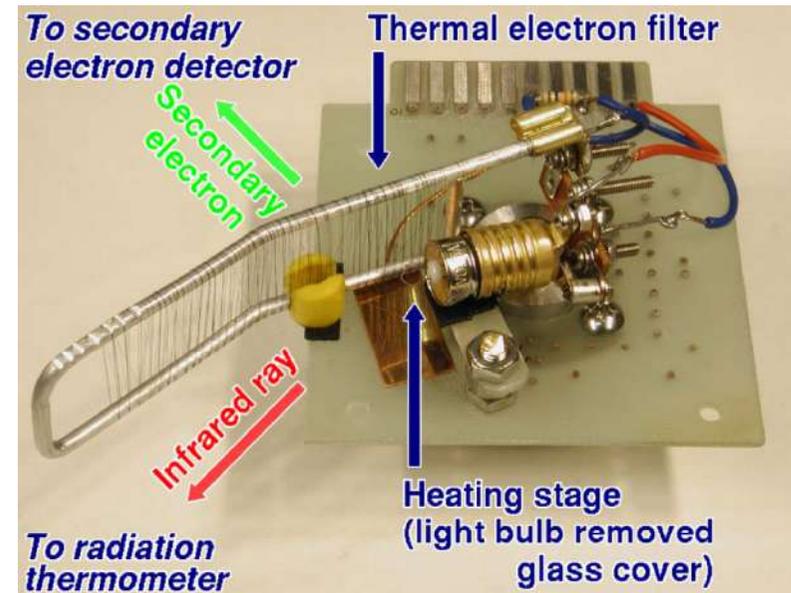
➡ Quantification par MEB conventionnel

## Instrumentation en MEBE-HT

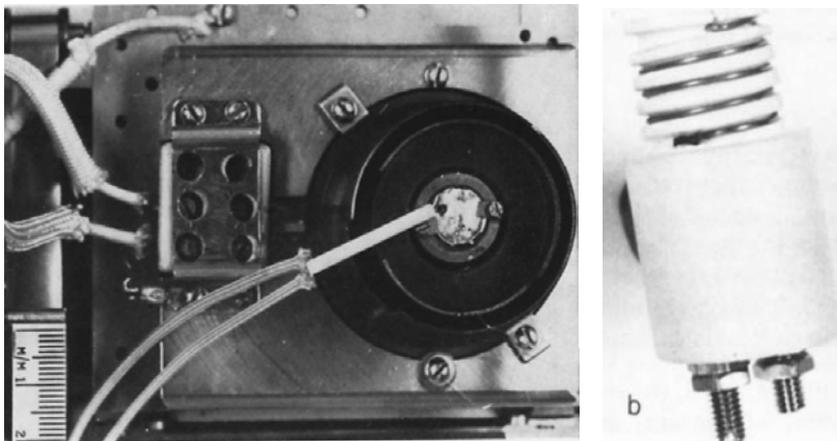
### Développement système de chauffage couplé au MEB



A. H. FOITZIK et al. Scanning, 19 (1997)

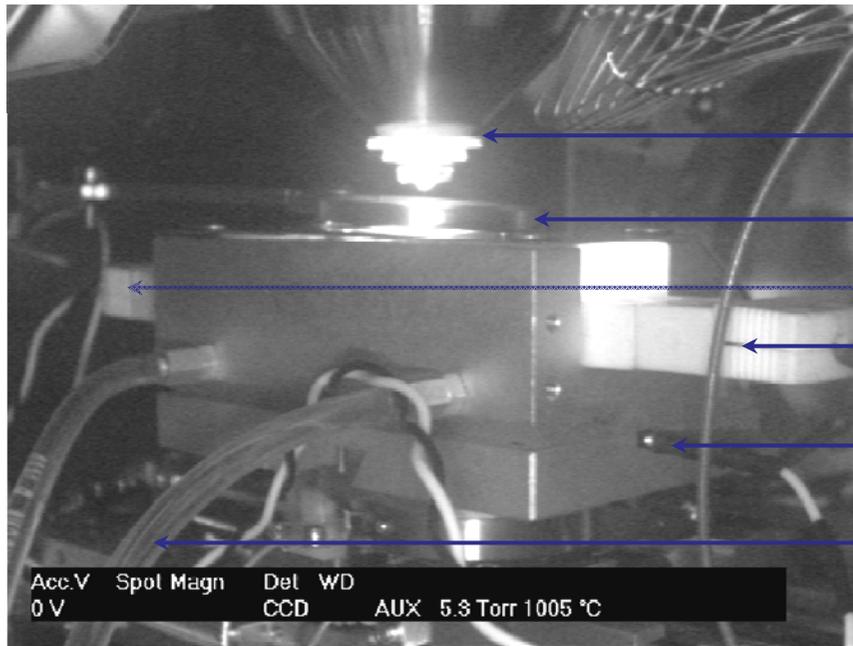


N. Nakamura et al. Kyoto institute of technologie



J. M. Cohen et al. Journal of Microscopy, 118 (1980)

## Instrumentation en MEBE-HT (FEI Compagny)



Détecteur GSE

Ecran thermique

Thermocouple

Alimentation courant

Polarisation creuset

Circuit de refroidissement

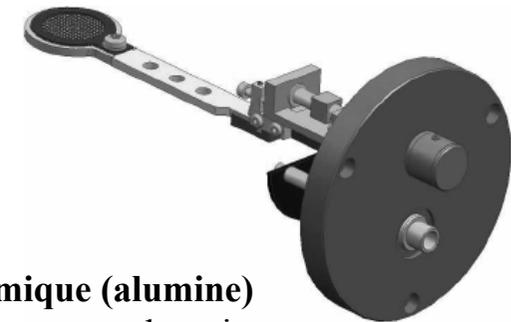
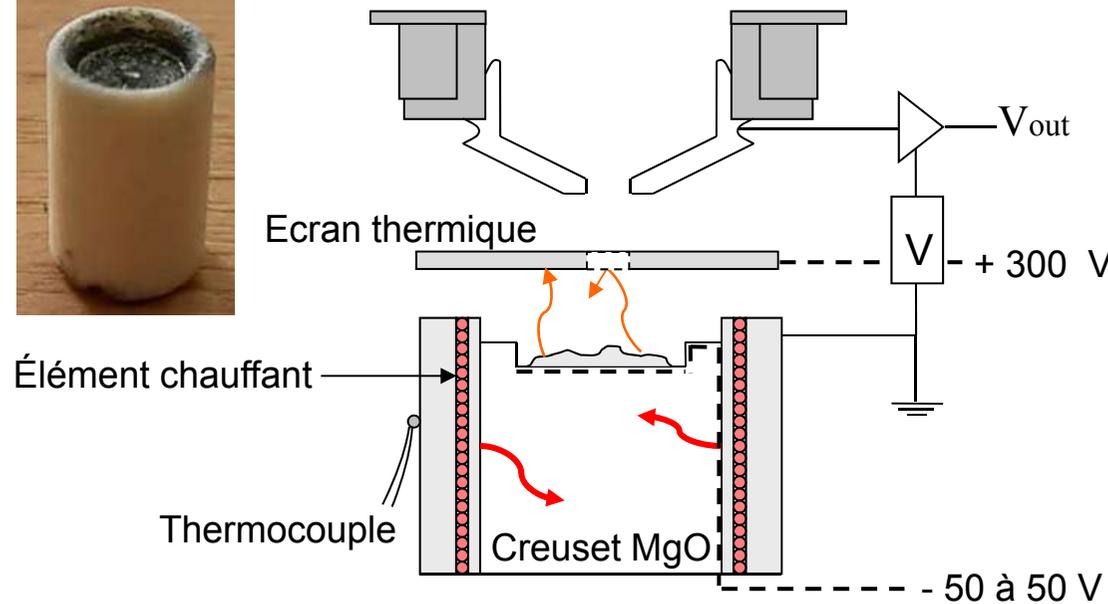


### Détecteur GSE HT

- Cône de diffusion
- Protection alumine

- ➡ **Observation *in situ* jusqu'à 1500°C**
- ➡ **Différentes atmosphères de travail : H<sub>2</sub>O, air, O<sub>2</sub>, He**
- ➡ **Résolution autour de 5 nm (dépend T de travail, qualité microscope...)**
- ➡ **Grande profondeur de champs**

## Instrumentation en MEBE-HT

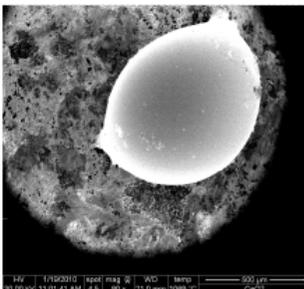


### Ecran thermique (alumine)

- Evite les pertes thermiques
- Protège la colonne
- Polarisation pour la collecte des  $e^-$

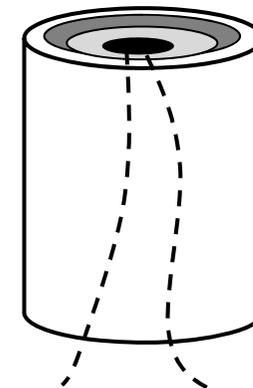
*R. Podor, D. Pailhon, H.P. Brau and J. Ravaux  
Patent n° WO2013011022 (01/24/2013)*

- **Chauffage du creuset par effet joule (spire en platine)**
- **Problématique de la calibration en température**

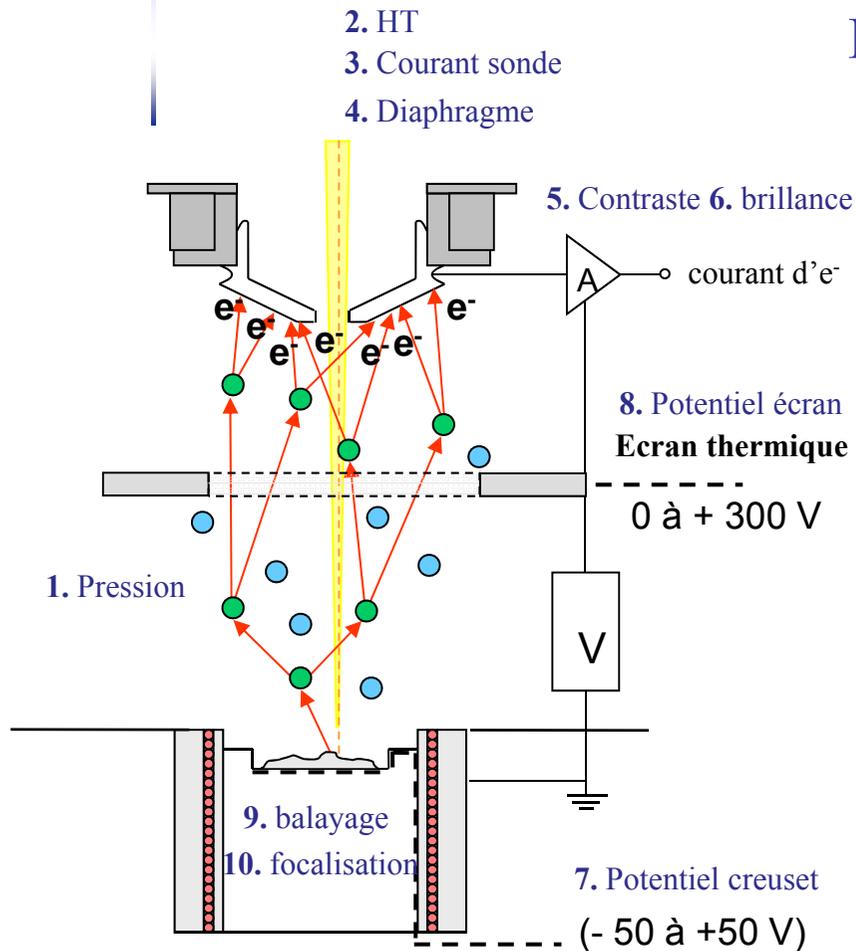


Fusion de métaux purs (Au, Ag...)

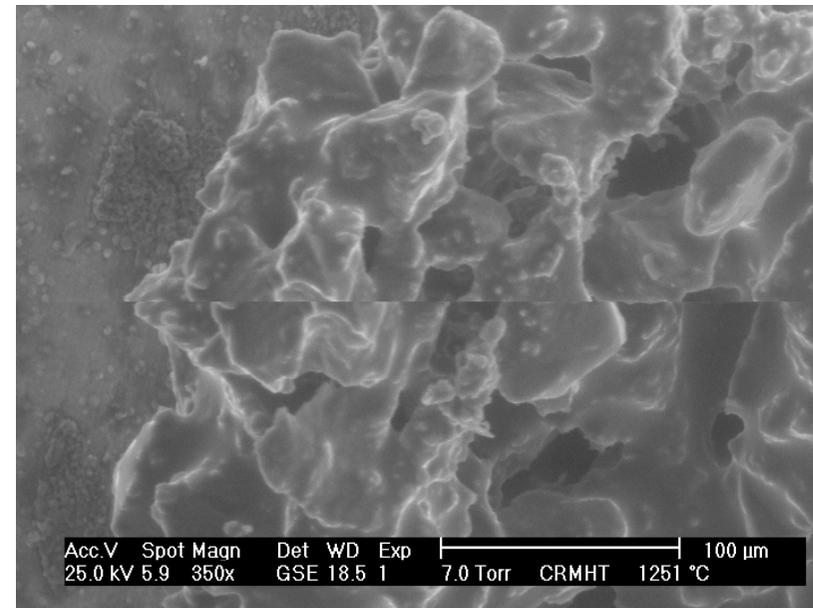
- $T_{\text{calibrée}} = \text{surface du creuset}$
- Effet de la conduction thermique de l'échantillon



## Difficultés



- Grande distance de travail (encombrement)
- Mouvement de l'échantillon
- Electrons thermiques ( $T > 1200^{\circ}\text{C}$ )
- Nombreux paramètres d'ajustement
- Nombreux essais souvent nécessaires



### Acquisition d'images ↔ cinétique

- Etapes clés (manuelle)
- Intervalles de temps réguliers (automatique)
- Prise directe du signal GSE (continue)

VERRE E



## MEBE HT : Applications aux verres

### Mécanisme de fusion d'un mélange vitrifiable

Thèse S. Pédèche CEMHTI-SGR



➤ Etude des transformations et réactions entre matières premières

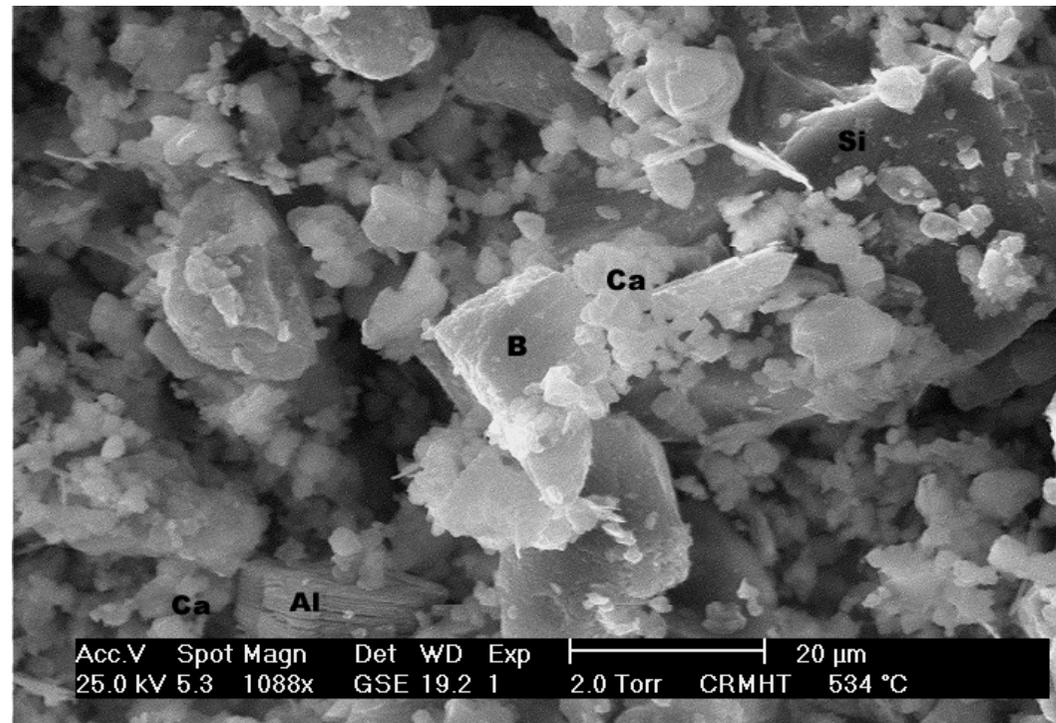
- Evolution des phases cristallines par DRX HT
- Caractérisation des phases amorphes par RMN

Oxydes apportés par

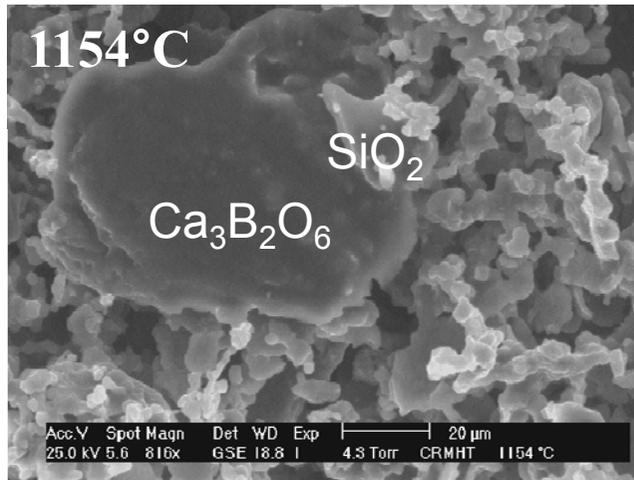
- Colémanite ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
ou acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )
- Kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )
- Quartz ( $\text{SiO}_2$ )

Identification des phases à température ambiante par

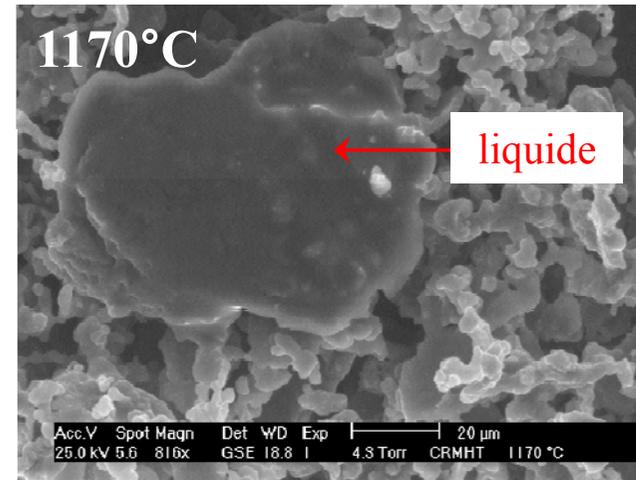
- ✓ Morphologie
- ✓ Granulométrie des grains
- ✓ Microanalyse X



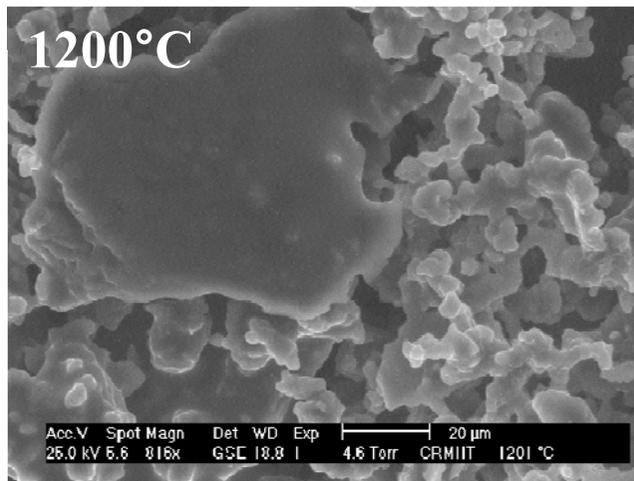
## 1. Fusion d'un mélange vitrifiable (étape finale)



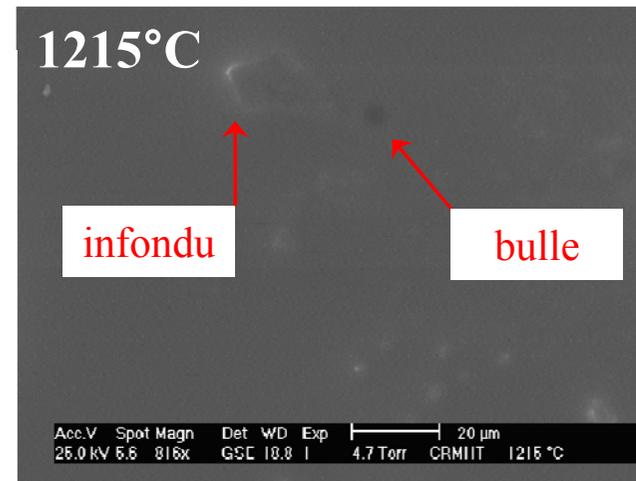
Frittage important obtenu progressivement depuis 1000°C



$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{phase boratée fondue}$

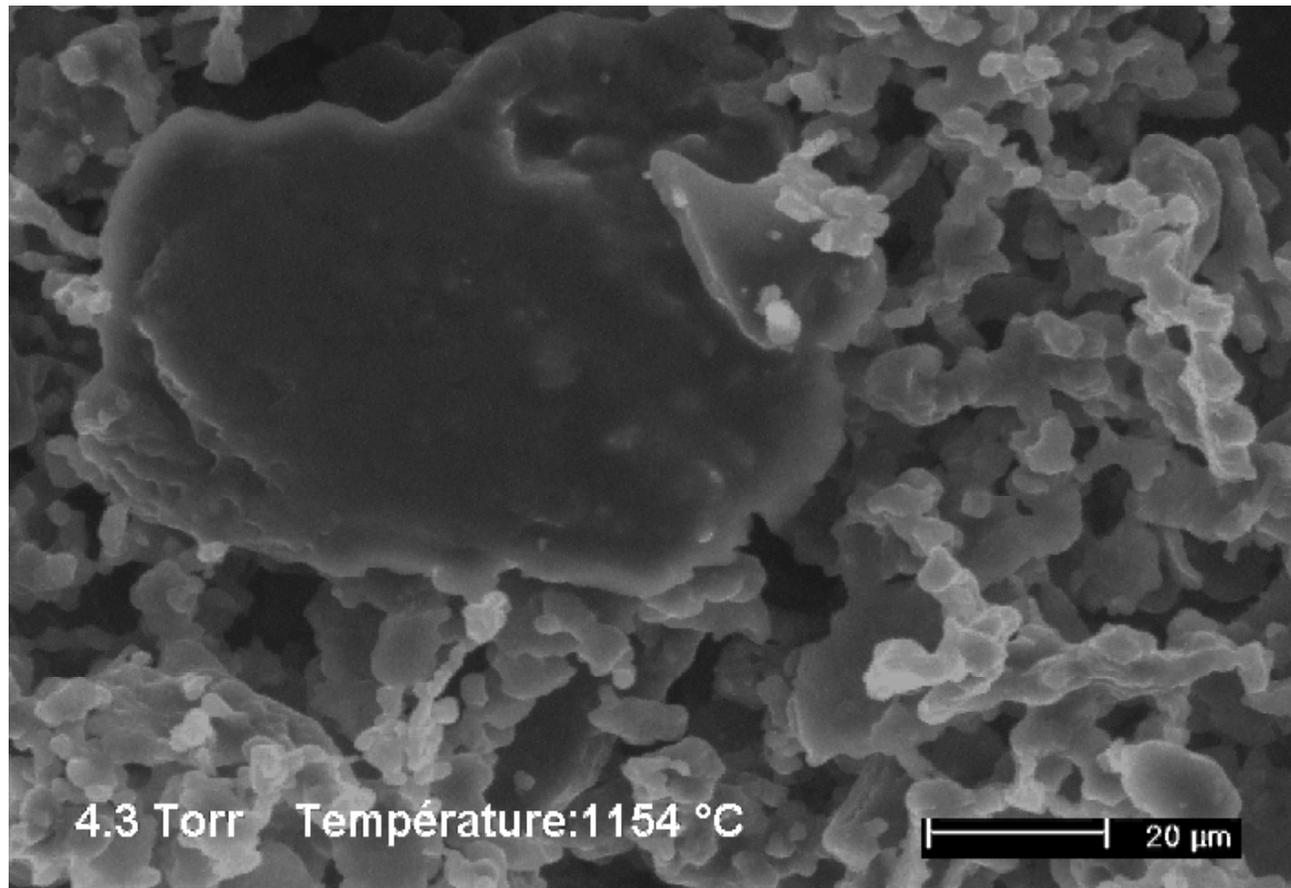


Début de fusion



Fusion totale (bulles)

## 1. Fusion d'un mélange vitrifiable (étape finale)



Conditions opératoires : rampe 10°C/min, 1 image/12s, 1154°C → 1220°C sous H<sub>2</sub>O

### ➤ Visualisation du comportement du mélange vitrifiable soumis à une montée en température

- Réactions entre matières premières
- Apparition de liquides

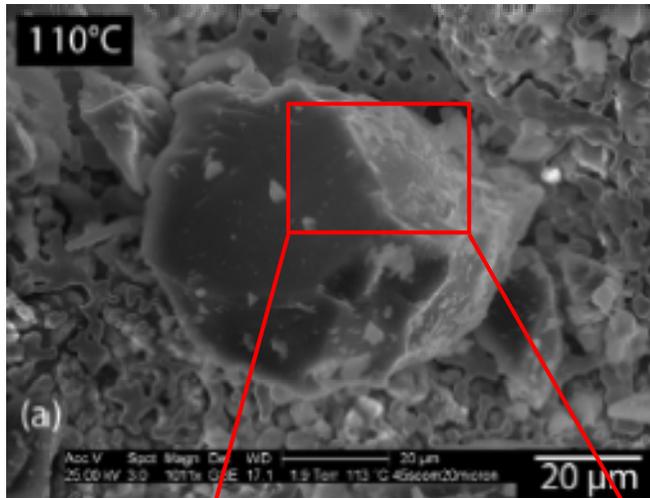
## 2. Observation de la cristallisation d'un verre

### Comportement à la cristallisation d'un bioverre

L. LeFebvre, L. Gremillard et al. *Acta Materiala*, 55, 2007



- Verre 45S5 (Bioglass® ( $45\text{SiO}_2$ - $24,5\text{Na}_2\text{O}$ - $24,5\text{CaO}$ -  $6\text{P}_2\text{O}_5$  %w) utilisé pour la réparation osseuse
- Amélioration des propriétés mécaniques par l'élaboration d'une vitrocéramique de même composition

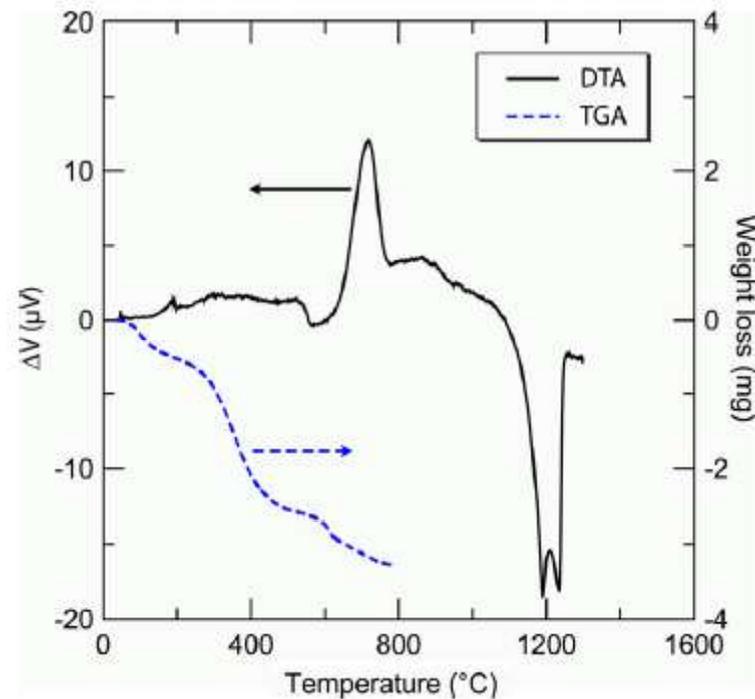
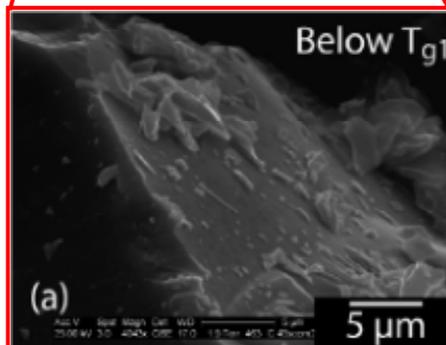


Sous  $\text{H}_2\text{O}$   
1,9 Torr

**T ambiante**

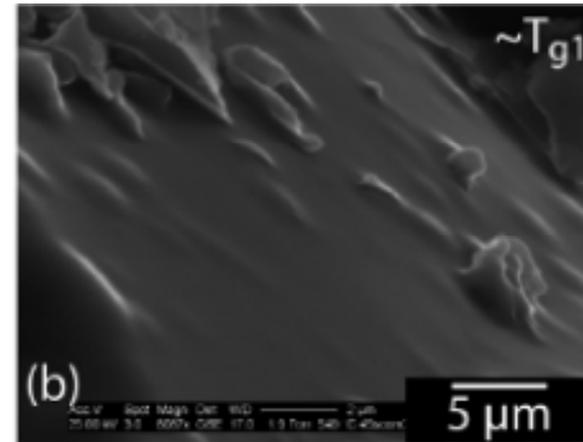
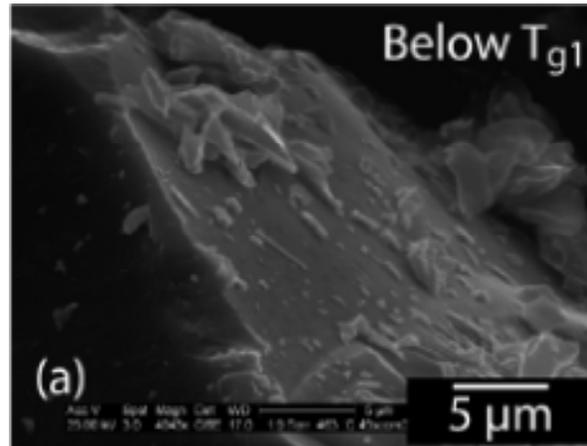
↓ 5°C/min

**950°C**

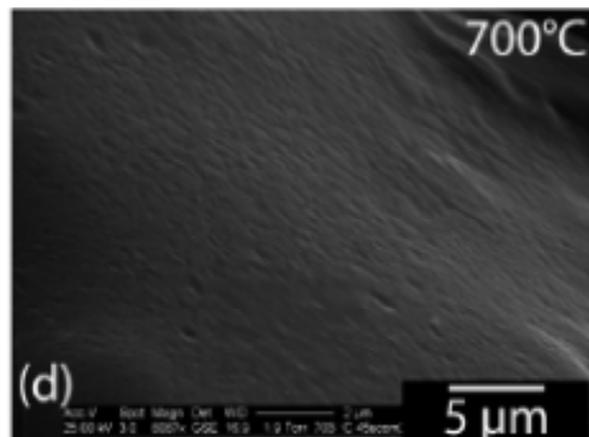


Courbe d'analyse thermique du verre 45S5 (ATD-ATG)  
+ DRX à l'ambiante

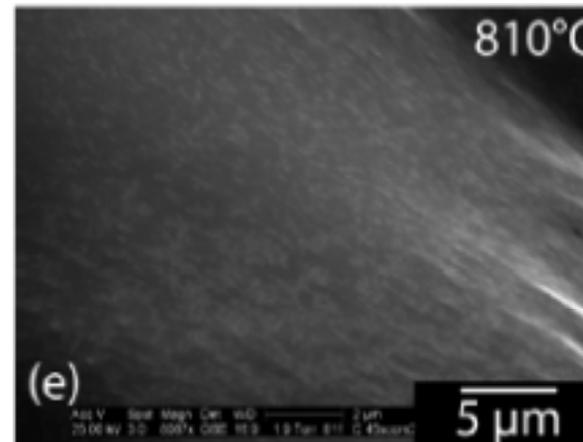
## 2. Observation de la cristallisation d'un verre



Arrondissement des grains à l'approche de Tg



Cristallisation phase principale  
 $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$



Cristallisation phase secondaire  
 $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_6$

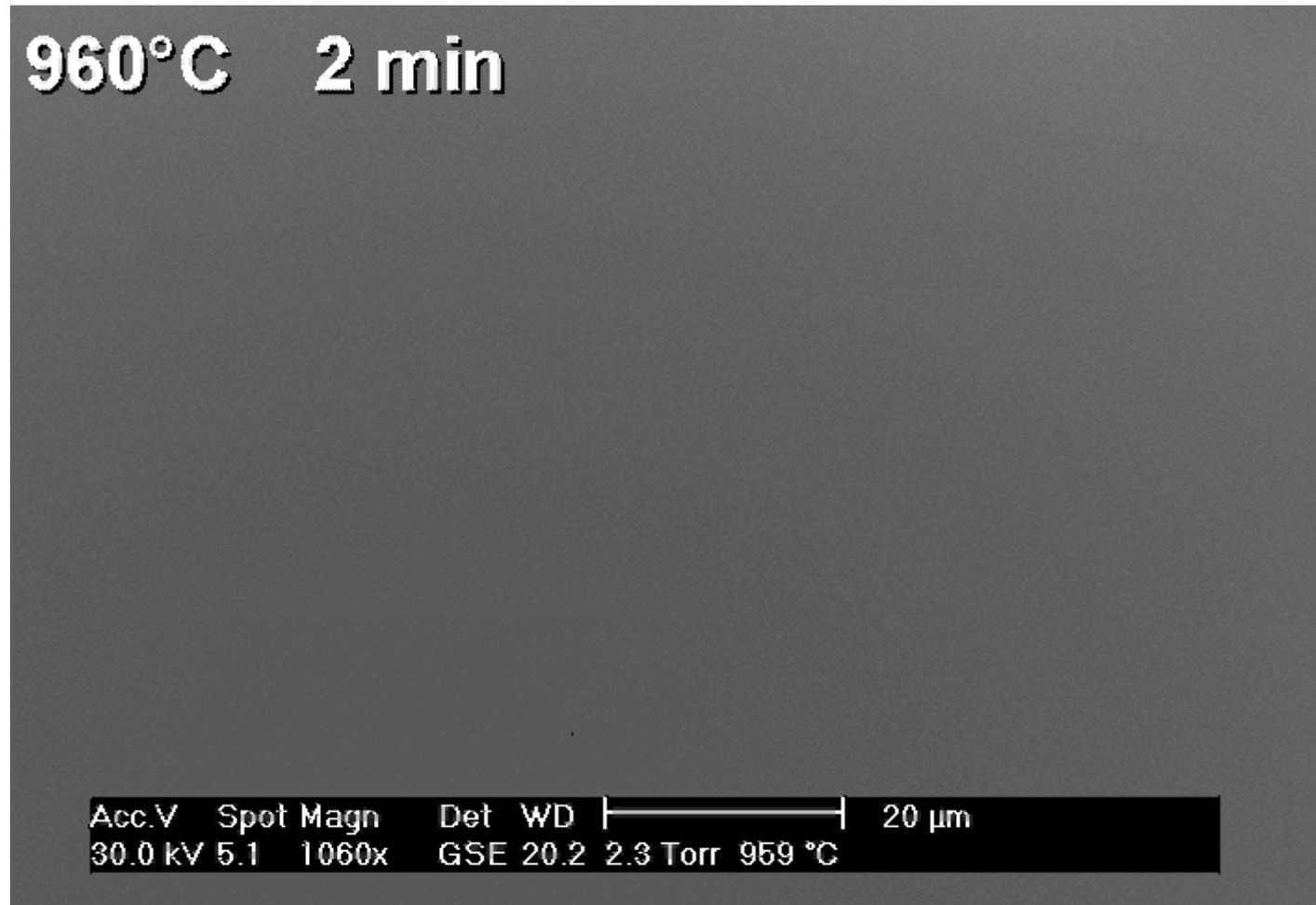
➤ Suivi de l'évolution microstructurale d'un verre au cours d'un traitement thermique

### 3. Mesure d'une cinétique de cristallisation

M.Hillers et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 720-726 (2007)



960°C 2 min



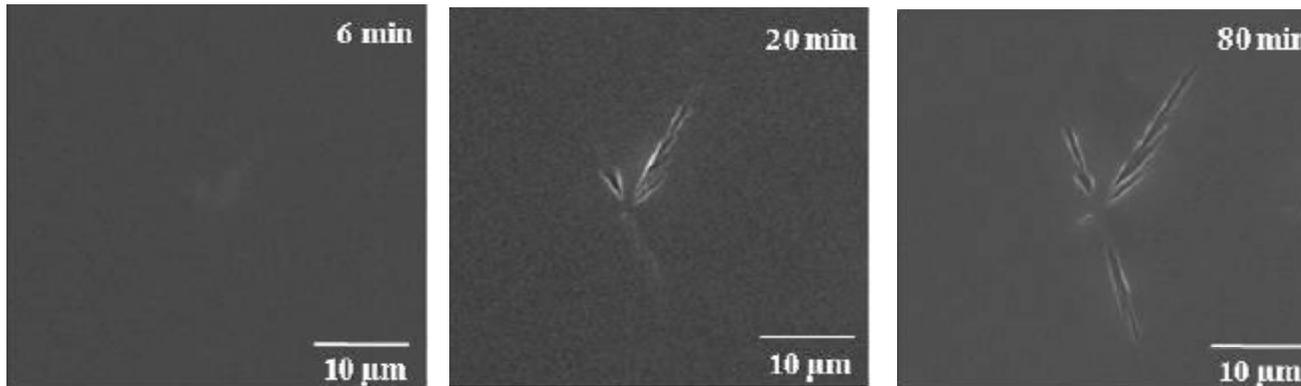
Verre 0B : 14,9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-59,8SiO<sub>2</sub>-25,3CaO (%w)

Conditions opératoires : sous H<sub>2</sub>O (2,3 Torr) rampe 50°C/min, prise d'images en palier (image/2min)

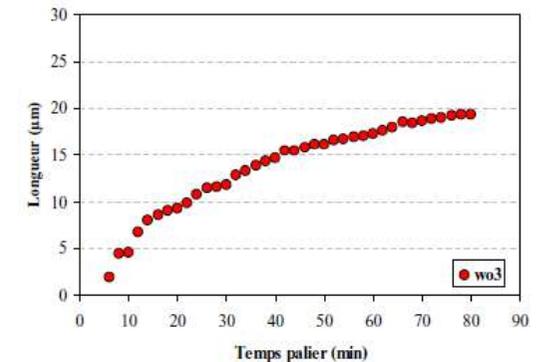
### 3. Mesure d'une cinétique de cristallisation

- Effets de l'oxyde de bore sur la cristallisation d'un verre d'aluminosilicates de calcium

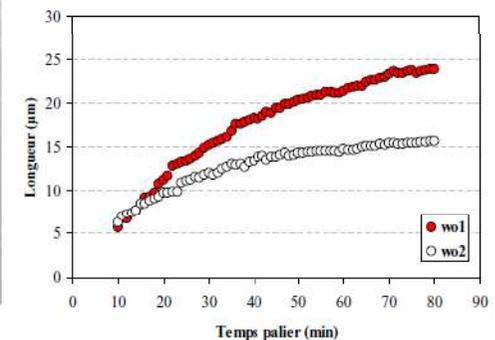
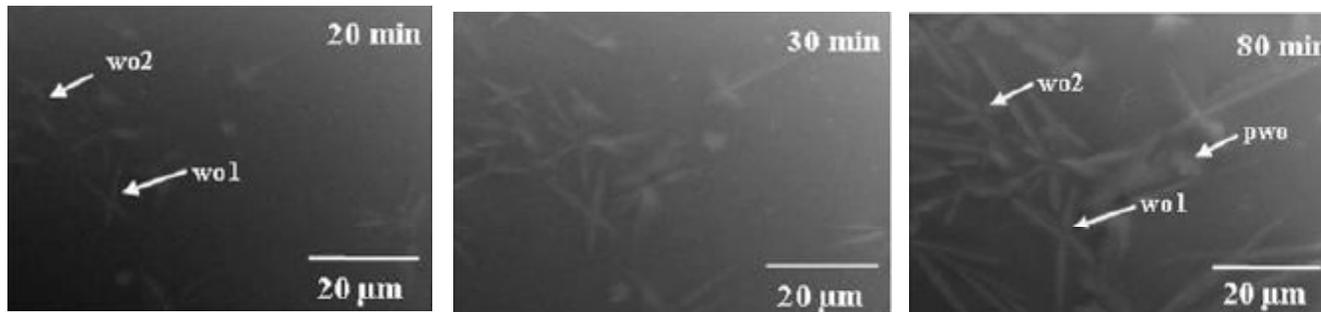
Verre 0B : 14,9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-59,8SiO<sub>2</sub>-25,3CaO (%w) - 1020°C



Croissance de cristaux de wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>)



Verre 7.3B : 13,8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-55,4SiO<sub>2</sub>-23,5CaO + 7,3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%w) - 980°C

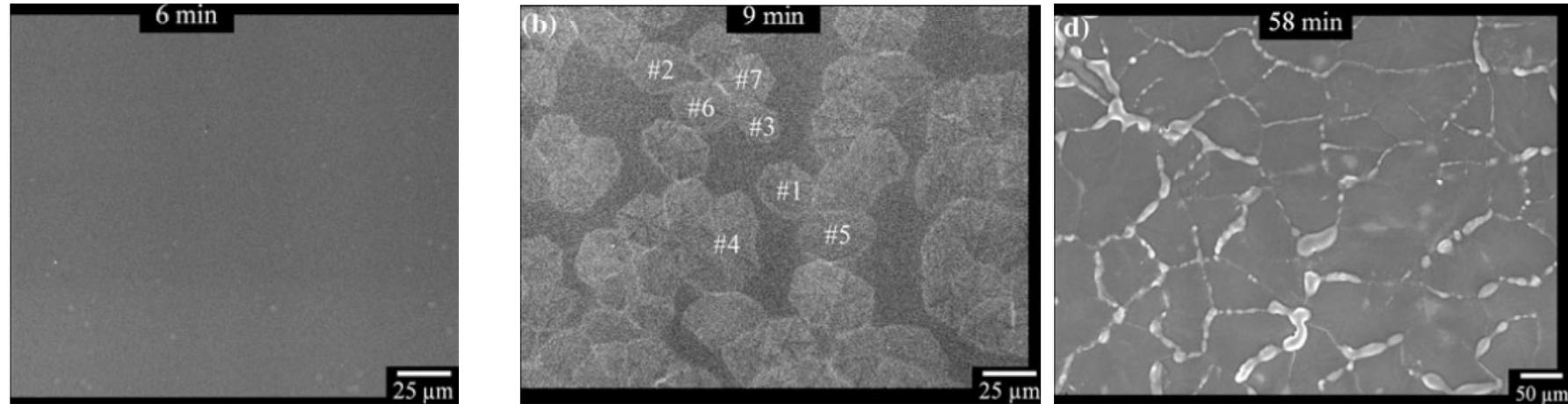


- Mesure directe de la croissance cristalline
- Effet inhibiteur de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la cristallisation

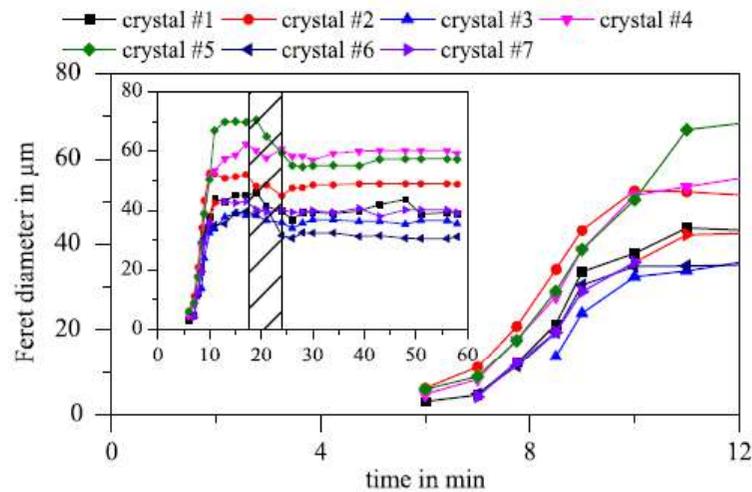
### 3. Mesure d'une cinétique de cristallisation

C. Bocker et al. *J. Mater. Sci.*, 49, 2795-2801, (2014)

➤ **Cristallisation congruente d'un verre de cordiérite  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$**



Conditions opératoires : palier 1000°C, prise d'images (image/35s)



➤ Mesure directe de la croissance cristalline ( $15\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ )

➤ Arrêt de la croissance après  $\sim 20\text{min}$

## 4. Réaction-Dissolution dans les verres

H. Boucetta, R. Podor et al. *Inorg. Chem.*, 51(6), 3478-3489 (2012)



### ➤ Etude de la réaction $\text{RuO}_2\text{-NaNO}_3$ et un verre de borosilicate de sodium

Retraitement du combustible (UOX) usagé



Mis en solution dans l'acide nitrique et  
étape de rinçage en milieu basique



Calcination NaRu précurseurs ( $\text{NaNO}_3$   
 $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  nano et  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$ )



Vitrification des déchets  
(verre modèle SBN)

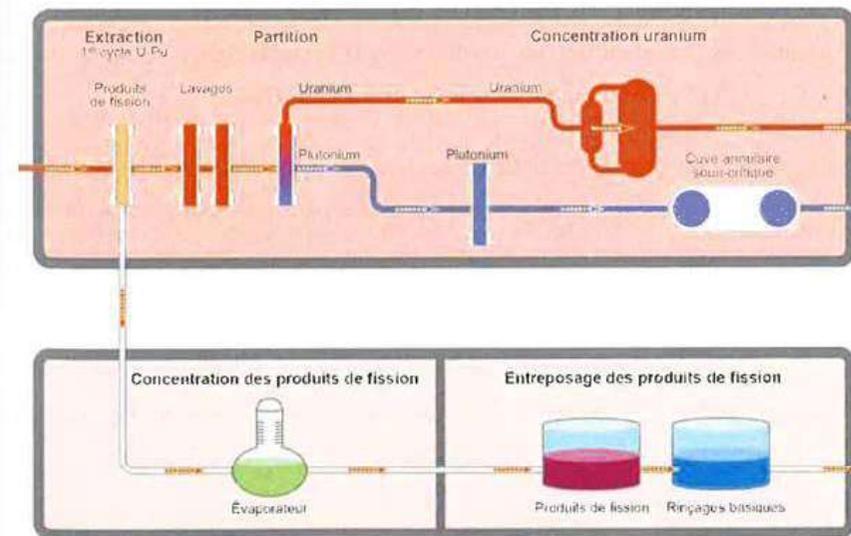


Figure 3 : Schéma du procédé PUREX – Extraction et séparation du Plutonium, de l'Uranium et des produits de fission <sup>11</sup>.

### ➤ Deux types de morphologies $\text{RuO}_2$ différentes (modification des propriétés du verre)

- $\text{RuO}_2$  aciculaires
- $\text{RuO}_2$  polyédriques

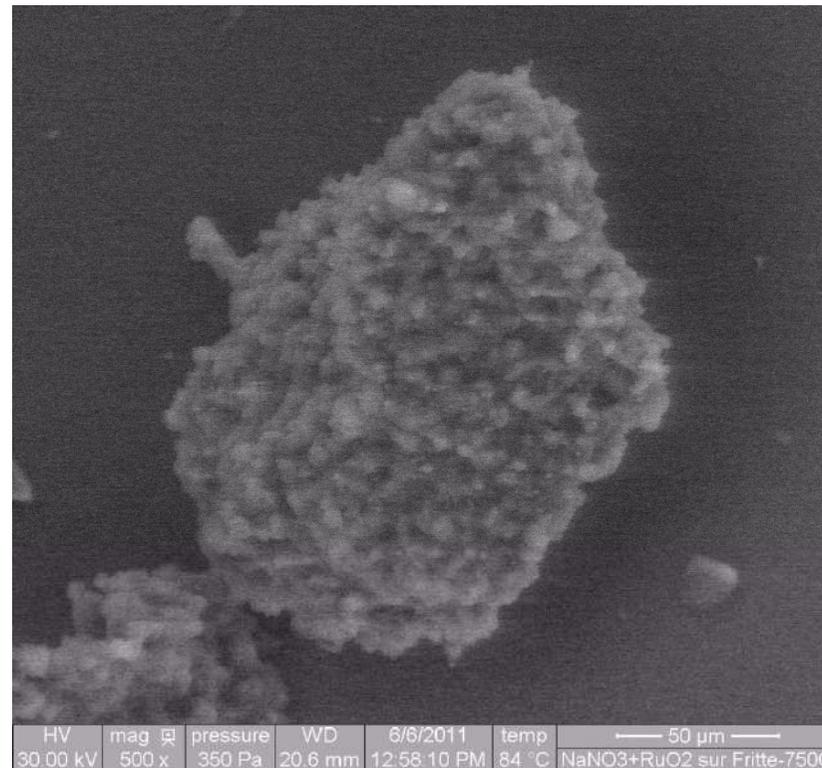
### ➤ Compréhension du mécanisme de formation des cristaux $\text{RuO}_2$

## 4. Réaction-Dissolution dans les verres

H. Boucetta, R. Podor et al. *Inorg. Chem.*, 51(6), 3478-3489 (2012)



Réaction de précurseurs NaRu ( $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  nano et  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$ ) avec le verre SBN



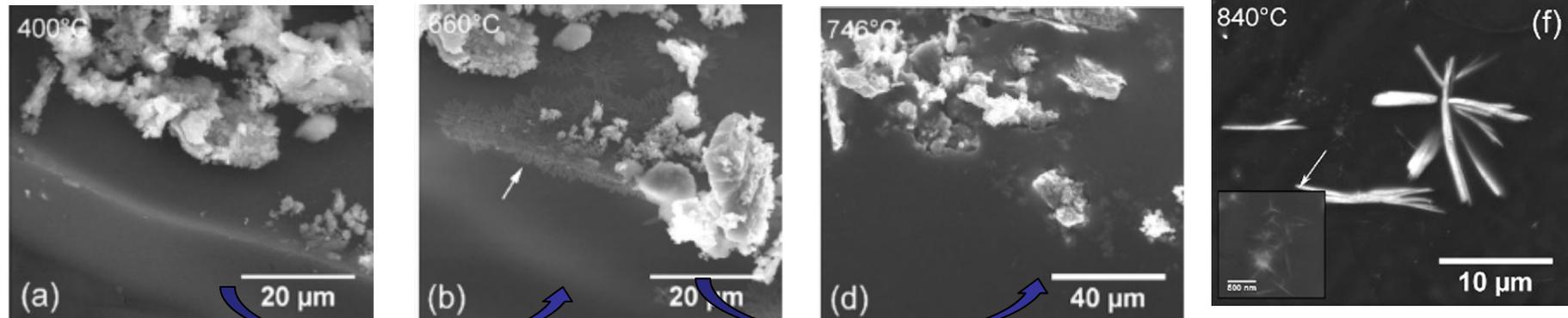
- Fusion du mélange  $\text{NaO}_2\text{-NaO}_3$  vers  $300^\circ\text{C}$ . Dispersion des particules à base de Ru
- Cristallisation de silicates et borates de sodium entre  $400^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$
- Dissolution des cristaux vers  $800^\circ\text{C}$
- Dégazage lors de la décomposition du nitrate de sodium

## 4. Réaction-Dissolution dans les verres

H. Boucetta, R. Podor et al. *Inorg. Chem.*, 51(6), 3478-3489 (2012)



### Réaction de $\text{Na}_3\text{RuO}_4$ avec le verre SBN (sous air - 3,5 mbar)

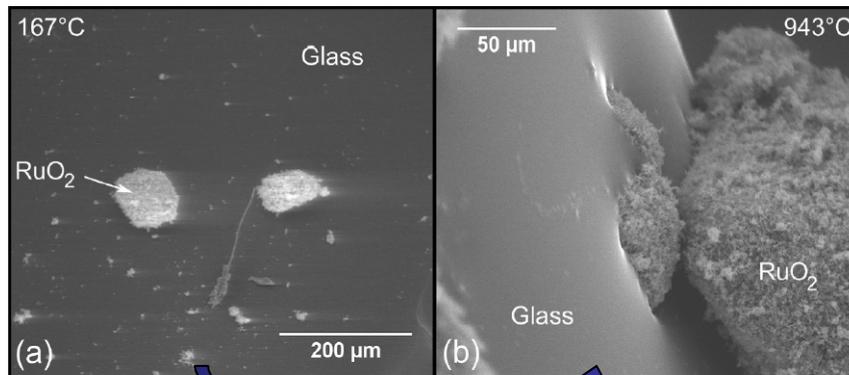


Formation d'une phase intermédiaire à l'interface  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$  - verre SBN

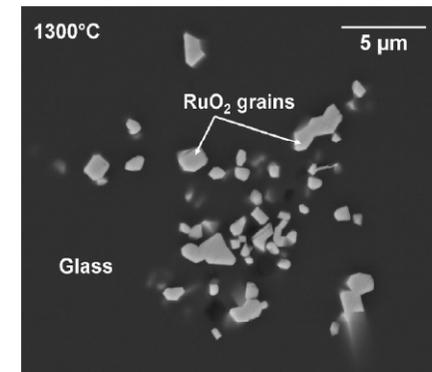
Abaissement local de la viscosité de SBN  
Dissolution  $\text{Na}_3\text{RuO}_4$  vers 750°C

$\text{RuO}_2$  (aiguilles)

### Réaction de $\text{RuO}_2$ avec le verre SBN (sous air)



Peu de réactivité. Incorporation de  $\text{RuO}_2$  pour  $T > 950^\circ\text{C}$



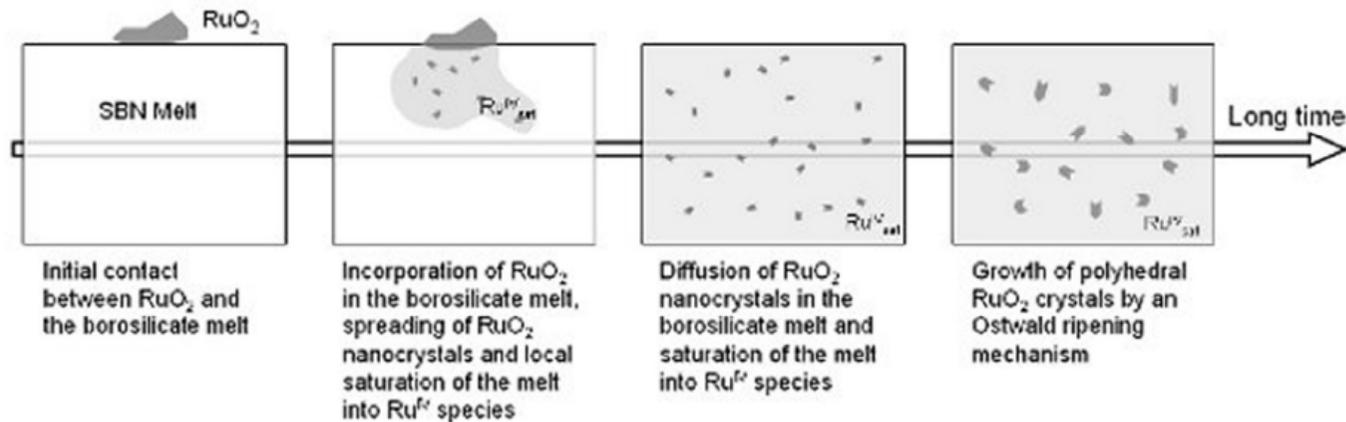
$\text{RuO}_2$  (polyédriques)

## 4. Réaction-Dissolution dans les verres

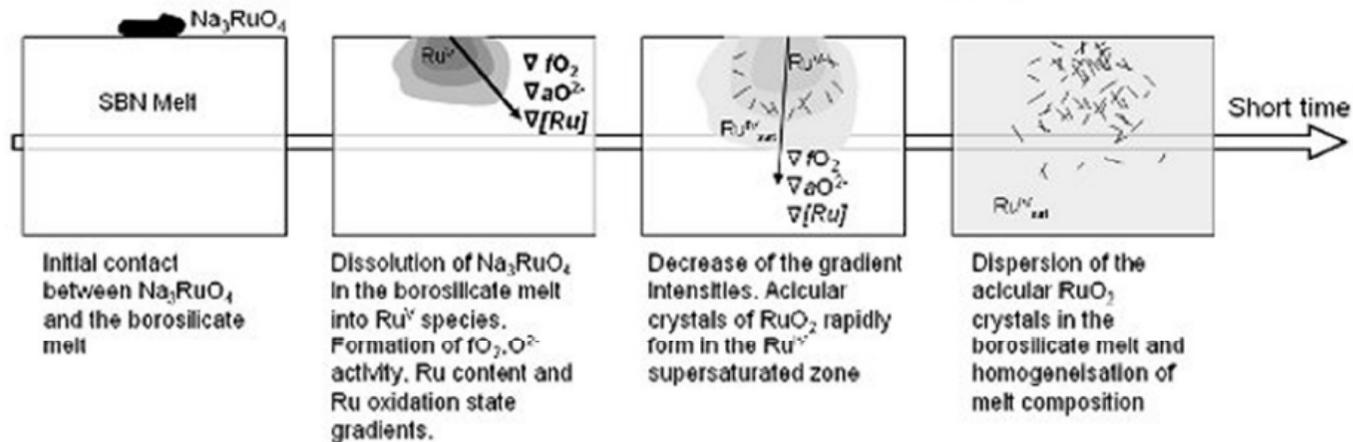
H. Boucetta, R. Podor et al. *Inorg. Chem.*, 51(6), 3478-3489 (2012)



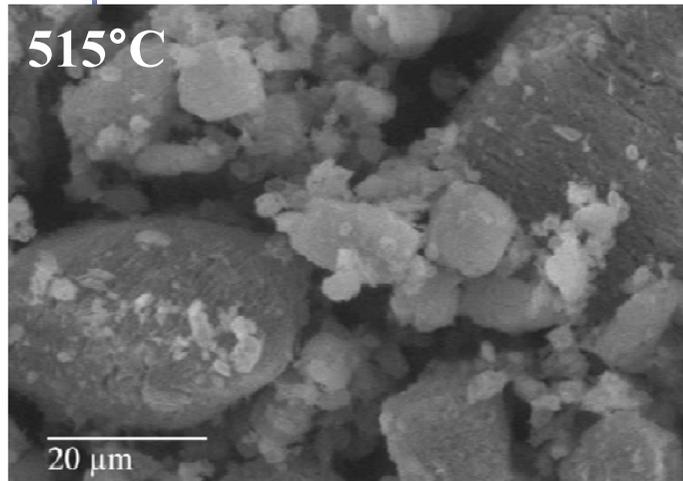
Mechanism for the formation of polyhedral  $\text{RuO}_2$  crystals (a)



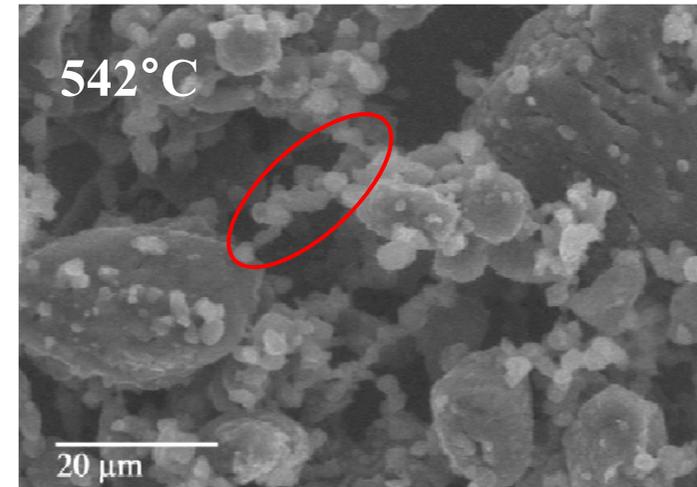
Mechanism for the formation of acicular  $\text{RuO}_2$  crystals (b)



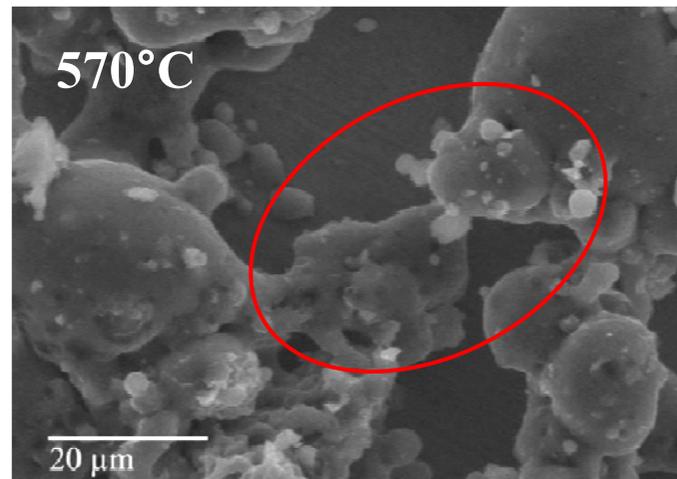
## 5. Frittage de la Colémanite ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )



Grains poreux de borate de calcium  
 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

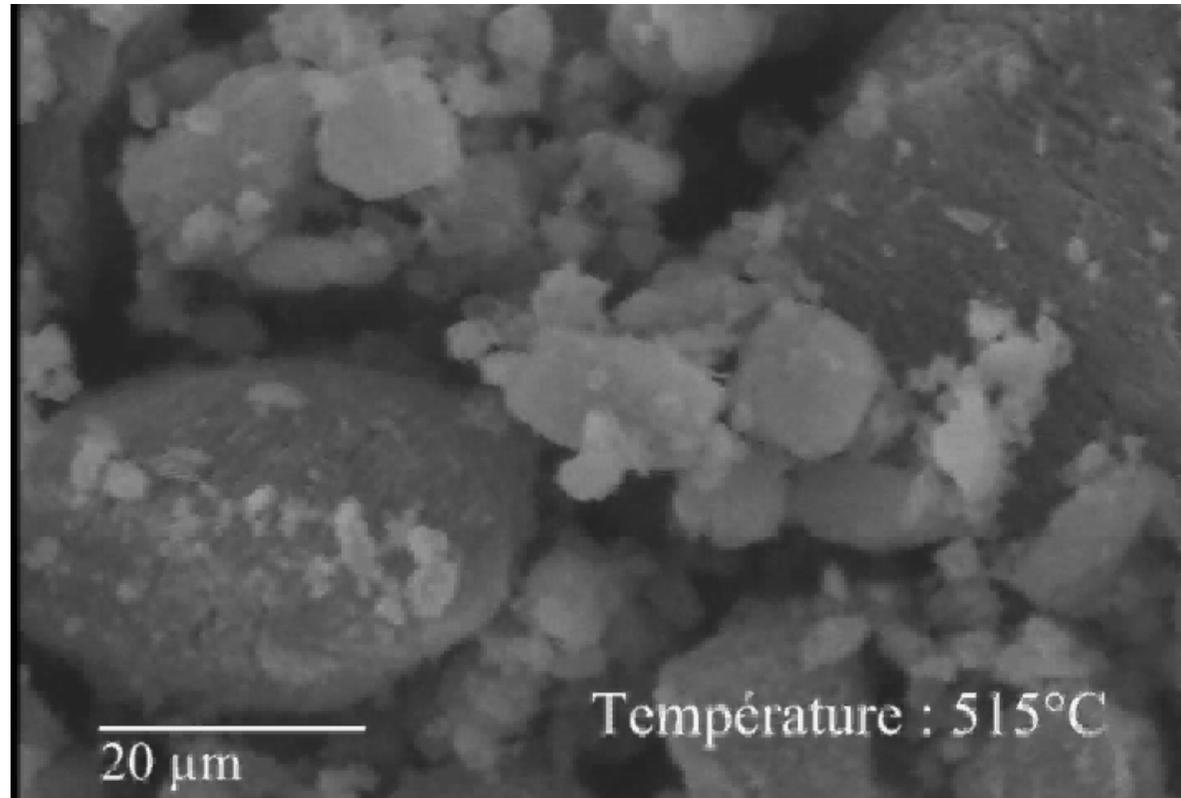


- Développement de ponts de frittage
- Densification du matériau par réduction de la porosité.



Coalescence des grains par écoulement visqueux

## 5. Frittage de la Colémanite



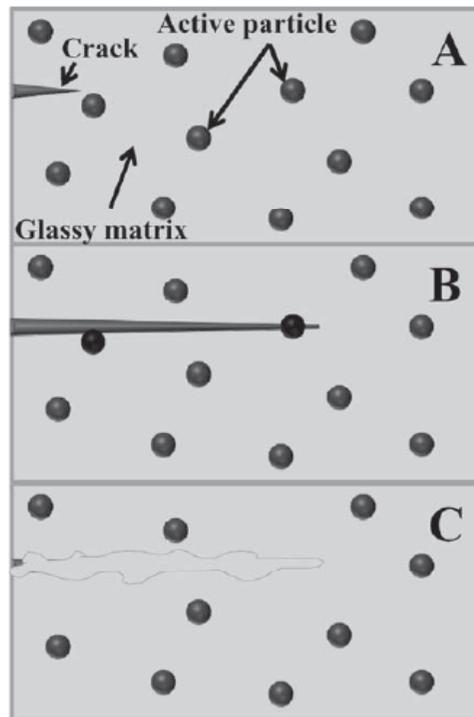
Conditions opératoires : rampe 20°C/min, Vidéo continue, durée réelle 3 minutes 20 secondes

## 6. Matériaux vitreux Auto-Cicatrisants

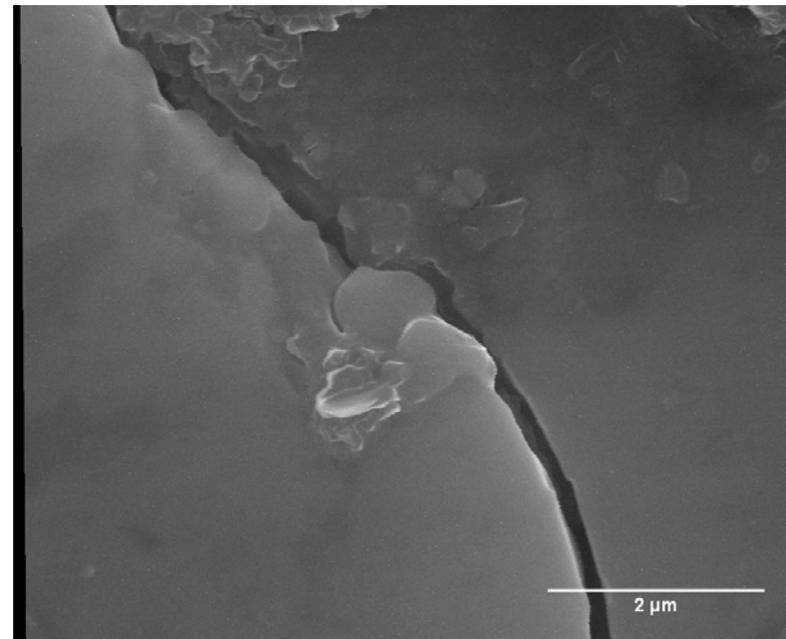
D. Coillot, F. Méar, R. Podor et L. Montagne. *Adv. Funct. Mater.*, 20, (2010)



- Comblement autonome des fissures ( $T_{\text{fonctionnement}}$ ) par ajout de particules actives (B, V, VB,  $\text{SiB}_4$ ...)
- Oxydation de la PA puis écoulement dans les fissures ( $\text{fusion Pa}_{\text{oxydé}} < T_g \text{ matrice}$ )



Film fourni par R. PODOR (ICSM)



palier 730°C, sous air (4,5 mbar)

PA : 20%VB

Matrice Vsh1: 47,6  $\text{SiO}_2$ -28,6BaO-14,3CaO-9,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 6. Matériaux vitreux Auto-Cicatrisants

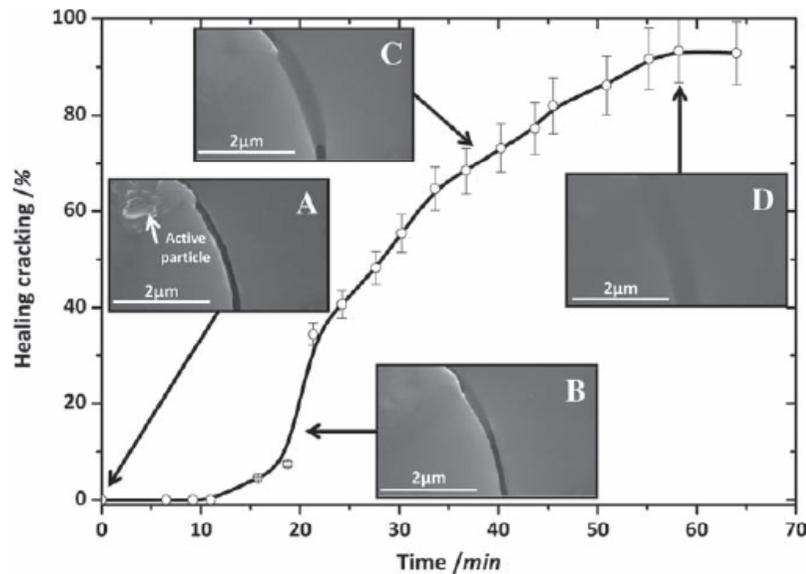
S. Castanié, Thèse UCCS, Université de Lille 1, 2013



### ➤ Mesure du "taux de guérison" par MEBE HT

Monté à l'isotherme sous H<sub>2</sub>O

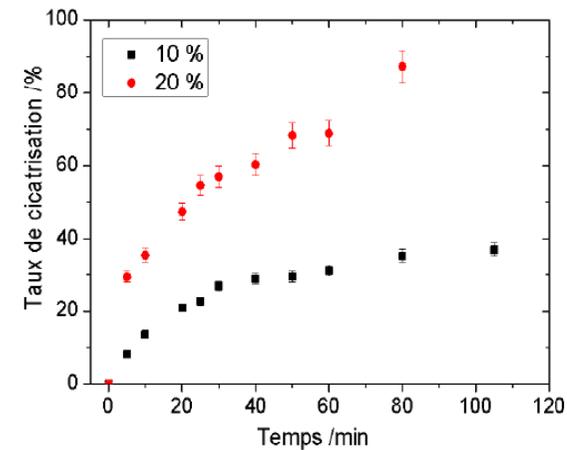
Passage H<sub>2</sub>O → air puis enregistrement d'images



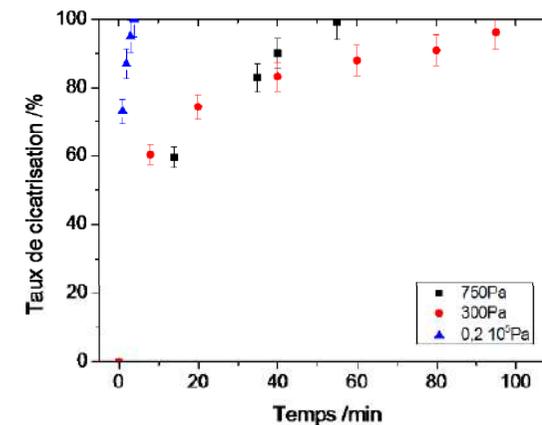
$$\text{Taux de guérison (\%)} = \frac{\text{Aire cicatrice comblée}}{\text{Aire cicatrice initiale}}$$

### ➤ Influence de différents paramètres

Taux de PA (Vsh1+VB, 730°C, 0.6 mbar air)



PO<sub>2</sub> (Vsh1+VB, 750°C)



## 6. Matériaux vitreux Auto-Cicatrisants

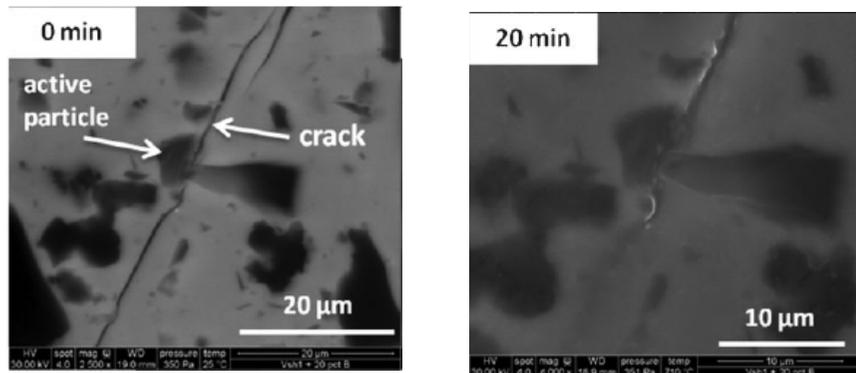
S. Castanié, Thèse UCCS, Université de Lille 1, 2013



### ➤ Réactivité des particules actives avec la matrice

*In situ* palier 700°C, sous air (3,3 mbar)

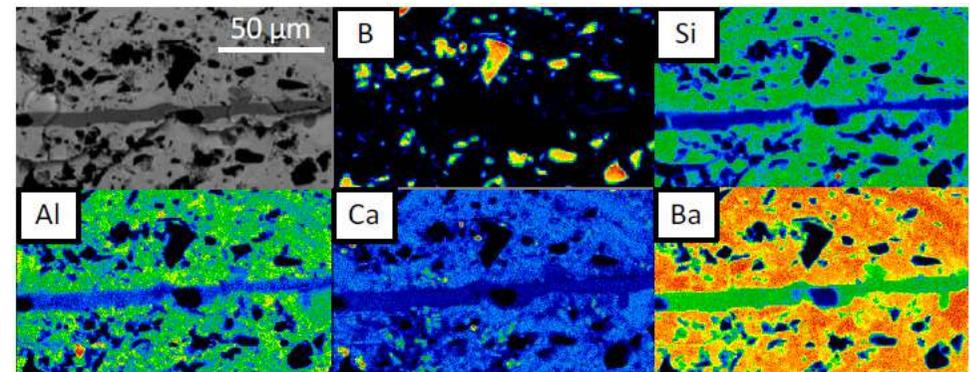
MEBE-HT



Composite : 48,6 BaO-31,75SiO<sub>2</sub>-10,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-  
8,9CaO (w%) + PA : 20%B

*Ex situ* palier 700°C, 1h sous air

Cartographie X



➤ Formation d'un aluminoborosilicate de calcium et barium

Choix des particules actives en fonction

- Composition de la matrice
- Température de travail (500-800°C et 1000-1200°C)

## Conclusion

### **Observation d'une même zone submicronique**

- Jusqu'à 1300-1400°C
- Possibilité de modifier le type de gaz dans la chambre

### **Outils performants pour des études dynamiques**

- Observation des différentes réactions se produisant au cours du mécanisme de fusion, cristallisation frittage.
- Réalisation d'études cinétiques de longues durées

## Bibliographie

- ❖ GN-MEBA “*Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*”, EDP Sciences, 2008.
- ❖ Documents FEI Compagny “*XL ESEM TMP Scanning Electron Microscope*”
- ❖ R. Podor, J. Ravaux and H.P. Brau “ In situ experiments in the scanning electron microscope chamber” Book chapter in "The Scanning Electron Microscope", In Tech Publisher (2012)
- ❖ M.Hillers et al. “*The Application of In-Situ High Temperature Techniques to Investigate the Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Crystallization Behavior of Aluminosilicate E-Glass*” *J. Am. Ceram. Soc.* 90 720-726 (2007)
- ❖ H. Boucetta, R. Podor et al. “ *Mechanism of RuO<sub>2</sub> crystallization in simplified borosilicate containment glass: an original in situ ESEM approach* ” *Inorg. Chem.* 51(6), 3478-3489 (2012)
- ❖ D. Coillot, F. Méar, R. Podor et L. Montagne “ *Matériaux vitreux autocicatrisants pour application à haute température* ” *Matériaux & Techniques*, 98, 403–407 (2010)
- ❖ S. Pedeche “ *Etude in situ du mécanisme de fusion d’un mélange vitrifiable : application au verre E* ” Thèse CEMHTI-SGR, Université d'Orléans, 2002
- ❖ M. Hillers “ *Cristallisation dans un verre d’aluminosilicate de calcium: effet du bore et apport de techniques in situ* ” Thèse CEMHTI, Université d'Orléans, 2007
- ❖ S. Castanié “ *Matériaux vitreux Auto-cicatrisants pour applications hautes températures*” Thèse UCCS, Université de Lille 1, 2013

