
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 24
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

BRONISŁAW PSIUK*
KINGA CZECHOWSKA**

Przydatność detektora katodoluminescencji w badaniu odporności korozyjnej materiałów ogniotrwałych na działanie szkła

Słowa kluczowe: katodoluminescencja, korozja, SEM, szkło, materiały ogniotrwałe, ceramika.

Istotnym elementem oceny procesów korozyjnych są badania mikrostrukturalne, prowadzone m.in. metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Poszukiwania obszarów ulegających korozji prowadzi się najczęściej z użyciem detektora elektronów wstecznie rozproszonych BSE. Coraz większą popularnością w badaniu materiałów ogniotrwałych cieszy się detektor katodoluminescencji CL. Wyniki badań odporności korozyjnej na działanie szkła próbek tlenku cyrkonu, korundu oraz wyrobu typu AZS wskazują, że w tego typu badaniach detektor CL może być skuteczniejszym narzędziem niż detektor BSE.

1. Wprowadzenie

Badania mikrostruktury materiałów ogniotrwałych są istotnym elementem oceny jakości wyrobów. Pozwalają one między innymi na sprawdzenie jednorodności materiału, określenie wielkości i rozmieszczenia ziaren, porów lub innych elementów strukturalnych (np. wtrąceń) w materiale. Dzięki badaniom zmian mikrostruktury materiału pod wpływem określonych parametrów jego wytwarzania lub użytkowania można ocenić przydatność tego materiału w różnych zastosowaniach, a także opisać mechanizmy jego niszczenia. Istotną częścią tego typu badań jest analiza odporności korozyjnej tworzyw, w tym ogniotrwałych, na określone medium. Doniesienia literaturowe [1] wskazują, że obok tradycyjnie stosowanych w takich badaniach detektorów elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) lub elektronów wtórnych (SE) użyteczne mogą być badania za

* Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, b.psiuk@icimb.pl

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, k.czechowska@icimb.pl

pomocą detektora katodoluminescencji (CL). Informacje dotyczące sygnałów analizowanych przez poszczególne rodzaje detektorów można znaleźć w literaturze źródłowej [2–3].

Kluczowe, z punktu widzenia niniejszej pracy, zjawisko katodoluminescencji polega na pobudzeniu do świecenia niektórych materiałów pod wpływem bombardowania ich wiązką elektronów. Takiemu zjawisku ulega wiele substancji będących składnikami materiałów ogniotrwałych, jak np. tlenki: wapnia, magnezu, cyrkonu, glinu czy spinele. Właściwości katodoluminescencyjne są czułe na lokalne zmiany składu chemicznego, a zatem ich pomiar może być przydatny w badaniu zaburzeń jednorodności materiału występujących między innymi na skutek korozji. Prace nad doborem odpowiednich wyłożeń ogniotrwałych w celu zminimalizowania procesów korozyjnych są istotnym elementem badań prowadzonych na potrzeby przemysłu szklarskiego. Szczególnie ważny jest odpowiedni dobór materiału ogniotrwałego celem ograniczenia zjawisk, takich jak: a) reakcje chemiczne i rozpuszczanie się materiału w szkło, prowadzące do obecności inkluzji; b) reakcje prowadzące do obecności gazowych pęcherzyków w szkło; c) reakcje korozyjne, powodujące skracanie żywotności obmurzy ceramicznych [4–5].

Celem niniejszej pracy jest ocena przydatności detektora katodoluminescencji w badaniach mikrostrukturalnych korozji występującej w obszarze kontaktu szkło–materiał ogniotrwały.

2. Część doświadczalna

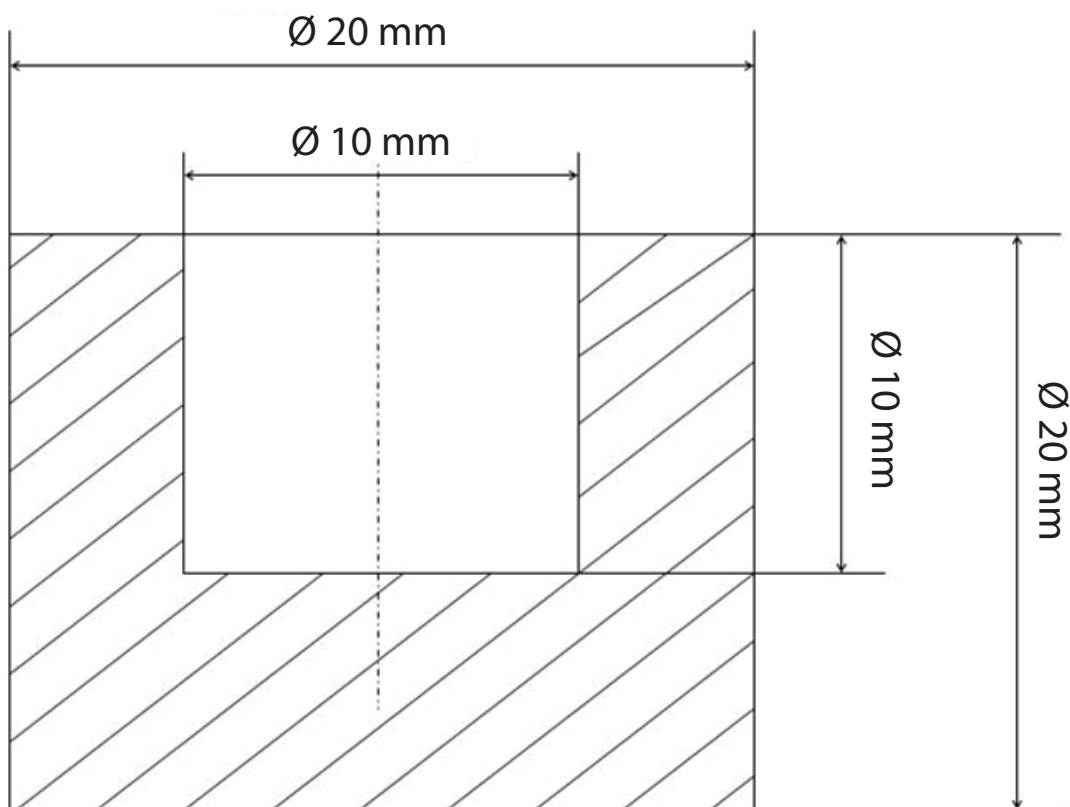
2.1. Przygotowanie próbek

Tabela 1
Skład szkła użytego w badaniach

Składniki szkła	% wag. tlenkowo
SiO ₂	73,15
Al ₂ O ₃	3,34
Na ₂ O	10,63
K ₂ O	0,67
MgO	0,96
CaO	10,87
Fe ₂ O ₃	0,18
TiO ₂	0,05
SO ₃	0,13

Źródło: Opracowanie własne.

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące korozyjnego działania szkła dla trzech różnych typów materiałów ogniotrwałych. Są to: próbka 1 – drobnoziarnisty materiał spiekany ZrO₂ z dodatkiem MgO, próbka 2 – materiał spiekany Al₂O₃, próbka 3 – materiał topiony typu AZS z układu Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂. Do przeprowadzenia badań odporności korozyjnej zastosowano stłuczkę szkła opakowaniowego w postaci rozdrobionej (frakcja < 0,25 mm) o składzie chemicznym podanym w tabeli 1. Skład ten jest typowy dla szkieł sodowo-wapniowych [6].



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Schemat przekroju poprzecznego próbek do badania odporności korozyjnej na działanie szkła

Badania odporności korozyjnej ceramiki na działanie szkła przeprowadzono metodą tygłowo-zasypową, postępując według następującej procedury. Najpierw w próbkach, w postaci walców, wykonywano za pomocą wiertnicy diamentowej otwory o średnicy 10 mm i głębokości 10 mm. Następnie próbki te zostały wyczyszczone w wodzie destylowanej przy wykorzystaniu płuczki ultradźwiękowej, a potem wysuszone. Kolejny etap polegał na tym, że nawiercone otwory w próbkach zasypywano sproszkowanym szkłem, a tak przygotowane próbki przetrzymywano następnie przez 4 godziny w temperaturze 1450°C (zapewniającej stopienie się szkła). Po schłodzeniu walce przecięto na dwie połowy w kierunku prostopadłym do podstawy, a na uzyskanym przekroju wykonano zglądy metalograficzne. Po wykonaniu zglądów próbki zostały umyte w wodzie destylowanej przy wykorzystaniu płuczki ultradźwiękowej, a następnie wysuszone. Tak przygotowane preparaty poddano analizie metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektrometrii rentgenowskiej z rozpraszaniem energii (EDS) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

2.2. Techniki pomiarowe

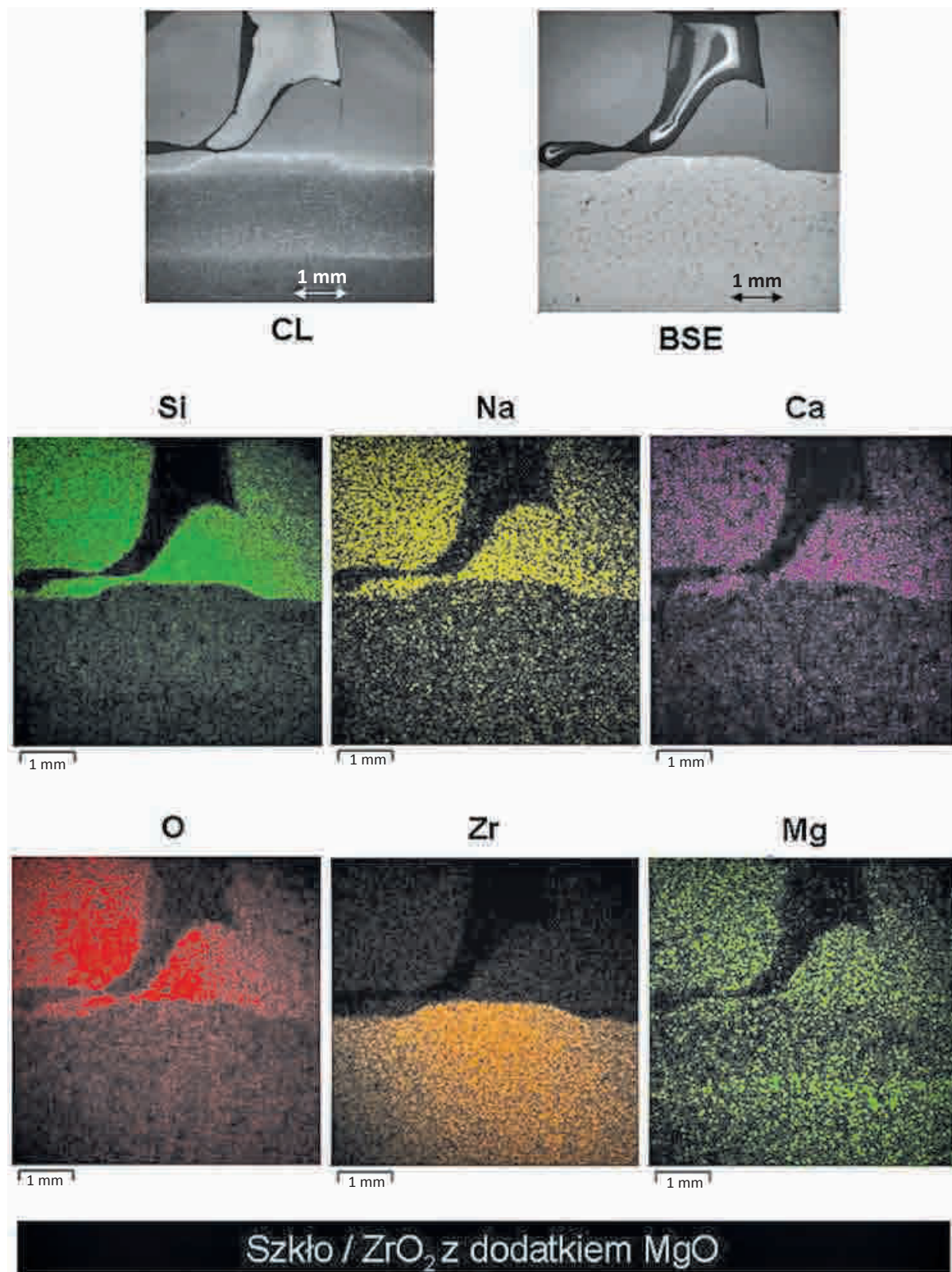
Pomiary mikrostruktury wykonano na wysokorozdzielczym mikroskopie skaningowym Mira III firmy Tescan, wyposażonym w system mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) Aztek Automated produkcji Oxford Instruments. Zdjęcia mikrostruktury metodą SEM uzyskiwano przy użyciu 2 rodzajów detektorów – detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) i detektora katodoluminescencji (CL). Wykorzystany w badaniach detektor CL pozwala na jakościową analizę obrazu fal emitowanych przez próbkę z zakresu o długości od 350 do 650 nm, tzn. fale z wymienionego zakresu ulegają detekcji, ale nie ma możliwości sprawdzenia konkretnej wartości długości fali emitowanej przez próbkę. Skład fazowy próbek określony został na dyfraktometrze X'Pert PRO MPD(Cu K α) firmy PANalytical.

3. Analiza wyników badań

Dla każdej z próbek przeprowadzono analogiczny zestaw pomiarów:

- analizowano skład fazowy w obszarze kontaktu szkła i ceramiki oraz w pewnej odległości od tej granicy – w głębi materiału ceramicznego (metoda XRD);
- obserwowano mikrostrukturę preparatów za pomocą tradycyjnie stosowanego w tego typu pomiarach detektora BSE (metoda SEM);
- obserwowano mikrostrukturę preparatów, wykorzystując detektor katodoluminescencji CL (metoda SEM). Jak wspomniano wcześniej, detektor CL pozwalał na pomiary jakościowe, tzn. obserwowana była jasność świecenia elementów mikrostruktury, bez możliwości pomiaru długości fali emitowanego światła;
- analizowano rozkład pierwiastków na powierzchni przekroju badanych preparatów (metoda EDS).

W przypadku próbki 1 (spiekany ZrO₂ z dodatkiem MgO), której wyniki badań mikrostrukturalnych przedstawiono na rycinie 2, zaobserwować można podwyższoną refleksyjność obrazu katodoluminescencji w strefie kontaktu szkło–ceramika oraz w obszarze 1,5–2,0 mm poniżej strefy kontaktu (tj. w tworzywie ceramicznym). Obszar luminescencji w głębi materiału występuje w strefie wzbogaconej w krzem i magnez, co wynika z mapek rozkładu pierwiastków.



* Uwaga! W środkowym obszarze górnej części był ubytek szkła.

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Próbka 1 (drobnoziarnisty materiał spiekany ZrO₂ z dodatkiem MgO). Fotografie uzyskane przy powiększeniu mikroskopowym 50 x za pomocą detektorów CL i BSE. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków w próbce uzyskano przy użyciu spektrometru EDS*

T a b e l a 2

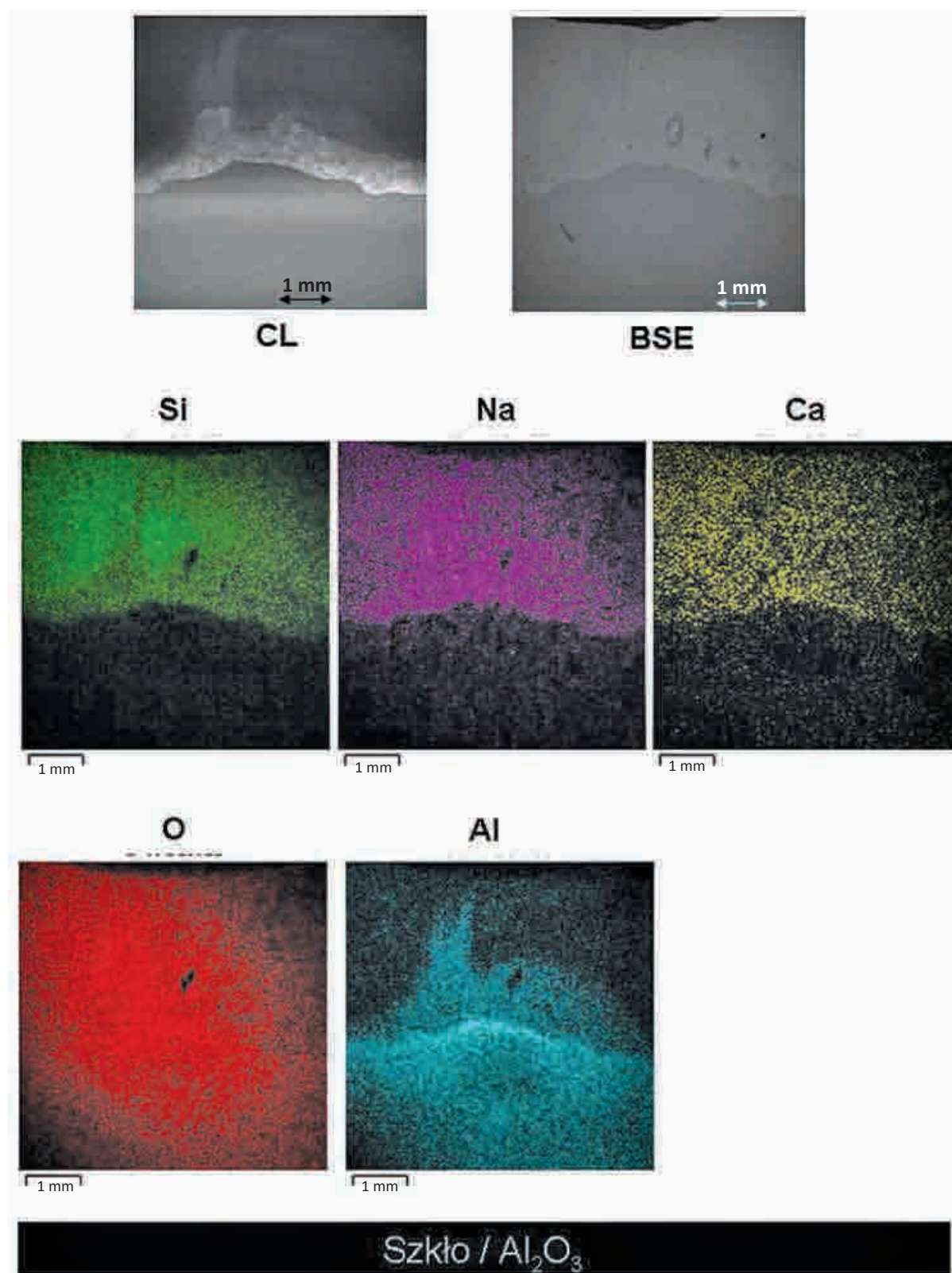
Rozmieszczenie w próbkach faz zidentyfikowanych metodą XRD

Numer próbki (rodzaj ceramiki ogniotrwalej)	Fazy zidentyfikowane w obszarze	
	styku szkła i ceramiki	ceramiki
1 (ZrO ₂)	faza amorficzna ZrO ₂	ZrO ₂ Mg ₂ SiO ₄
2 (Al ₂ O ₃)	faza amorficzna Al ₂ O ₃ (Na,K) ₄ Al ₄ Si ₄ O ₁₆	Al ₂ O ₃ MgAl ₂ O ₄ (Na,K) ₄ Al ₄ Si ₄ O ₁₆
3 (AZS)	faza amorficzna ZrO ₂	ZrO ₂ ZrSiO ₄ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ Al ₂ O ₃

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Na podstawie badań XRD (tab. 2) można wnioskować, że za wzmożony efekt katodoluminescencji odpowiedzialny był forsteryt (Mg₂SiO₄). Przypuszczenie to potwierdzają doniesienia literaturowe, które wskazują, że związek ten ma właściwości katodoluminescencyjne, a w zależności od domieszek luminescencja może występować w szerokim spektrum barw od czerwonej do niebieskiej [7].

Dodać można, że w opisywanym przypadku nie można wykluczyć częściowego podstawienia Fe w miejsce Mg. Związki żelaza, w nieznaczonej ilości, występują również w szkłe użytym do badań (tab. 1). Takie ewentualne podstawienie nie byłoby widoczne w badaniach XRD, gdyż związki z szeregu od forsterytu Mg₂SiO₄ do fajalitu Fe₂SiO₄ są izomorficzne [8]. Powiązanie opisywanej uprzednio podwyższonej intensywności luminescencji w części ceramicznej preparatu z obecnością forsterytu nie budzi jednak wątpliwości. Trudno z kolei jednoznacznie wskazać przyczynę wzmożonej intensywności świecenia na granicy ceramiki i szkła. Można przypuszczać, że powstają tu związki cyrkonu i krzemu, np. ZrSiO₄, które również wykazują zjawisko katodoluminescencji [9]. Jednak obszar ich występowania jest bardzo ograniczony i dlatego prawdopodobnie nie zidentyfikowano tych faz metodą XRD. Jako ciekawostkę można dodać, że naturalnie występujące krzemiany cyrkonu cechują się dużą ilością domieszek izomorficznych, co skutkuje dużym bogactwem barw luminescencyjnych tej fazy [10]. Należy podkreślić, że obszary ulegające korozji chemicznej, wskazane przez detektor CL, nie zostałyby zidentyfikowane gdyby w badaniach używano tylko detektora BSE.

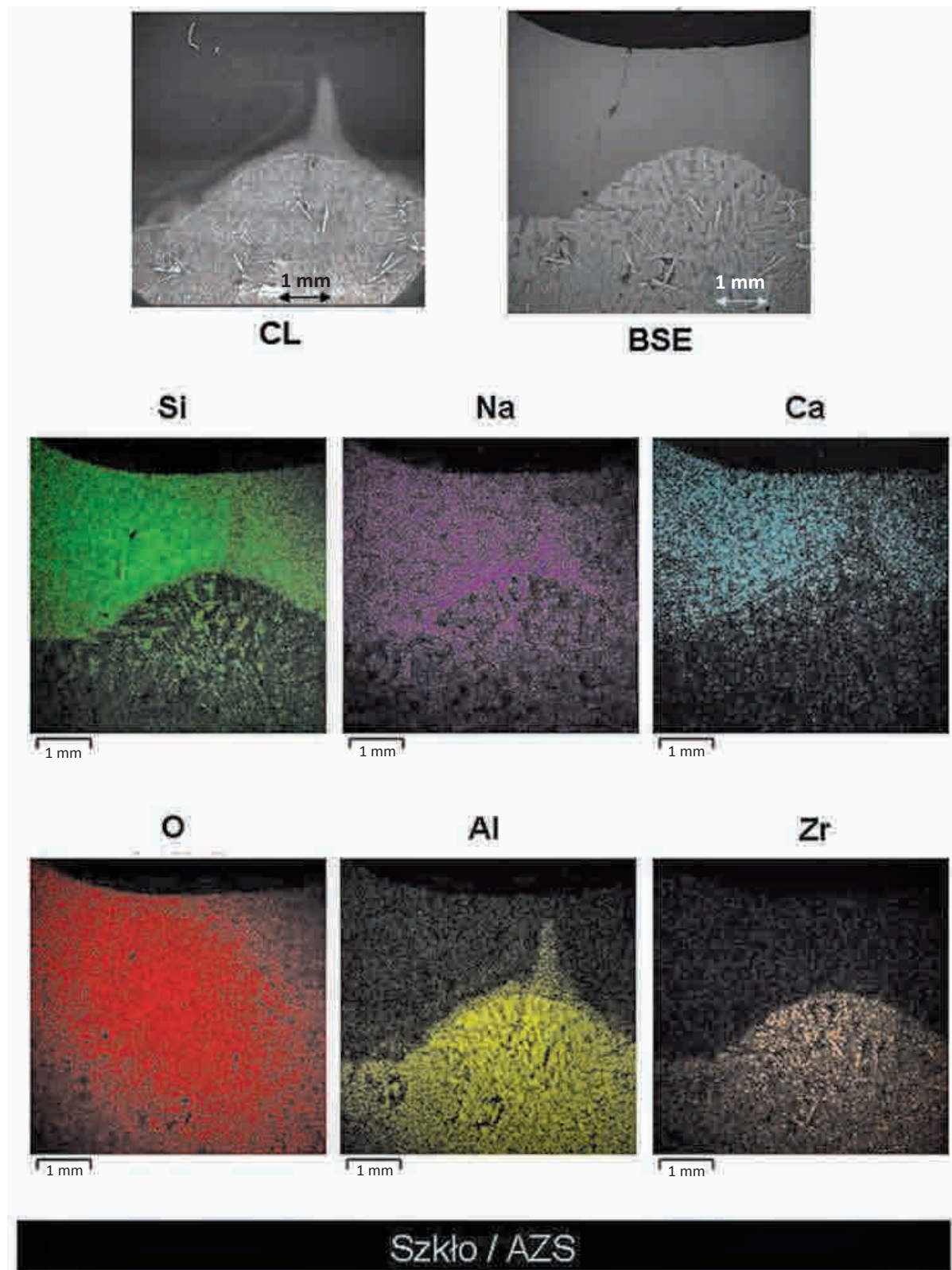


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Próbką 2 (materiał spiekany Al₂O₃). Fotografie uzyskane przy powiększeniu mikroskopowym 50 x za pomocą detektorów CL i BSE. Mapy rozkładu wybranych pierwiastków w próbce uzyskano przy użyciu spektrometru EDS

W próbce drugiej (spiekany Al_2O_3), w której badano odporność korozyjną korundu na działanie szkła, detektor CL wyraźnie wskazuje zmiany intensywności katodoluminescencji w obszarze szkła (ryc. 3). W tym przypadku zmiany zachodzące w próbce zaobserwowano również przy zastosowaniu detektora BSE, aczkolwiek nie są one tak łatwo zauważalne jak w przypadku użycia detektora CL. Detektor CL pokazuje nierównomierną refleksyjność światła w obszarze szkła, w którym, jak wskazują mapy rozkładu pierwiastków, ma miejsce podwyższona koncentracja Al i Na. Na tej podstawie, w powiązaniu z pomiarami metodą XRD (tab. 2), można powiedzieć, że intensywna katodoluminescencja wynika z obecności nefelinu $(\text{Na,K})_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$, który wykazuje właściwości luminescencyjne w obszarze światła niebieskiego. Zmienność właściwości luminescencyjnych w tym obszarze pozwala jednak na dodatkowy wniosek, że mamy do czynienia z roztworami stałymi, gdyż jak stwierdzono właściwości te zmieniają się w zależności od proporcji składników i przeobrażeń w inne skaleniwce [11].

Próbka 3 reprezentuje AZS – często używany materiał w przemyśle szklarskim. Na rycinie 4 widać, że również w tym przypadku występuje korozja wywołana reakcjami szkła i tlenku glinu, tak jak w przypadku wcześniej opisywanej próbki. Na podstawie badań metodą SEM/EDS wzbogacenie obszaru szkła jednocześnie w Al i Na nie budzi wątpliwości, ale pomiary metodą XRD w tym względzie nie pozwoliły na identyfikację nefelinu (tab. 2). Być może zanotowano etap pośredni, w którym doszło już do wymieszania składników, ale nie nastąpiła jeszcze krystalizacja związków (lub występowały one w ilości niewystarczającej do ich identyfikacji metodą dyfrakcyjną). Można dodać, że efekt wymieszania składników zdecydowanie łatwiej wychwycił detektor CL niż BSE.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Próbką 3 (materiał topiony typu AZS z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$). Fotografie uzyskane przy powiększeniu mikroskopowym 50 x za pomocą detektorów CL i BSE. Mapy rozkładu pierwiastków w próbce uzyskano przy użyciu spektrometru EDS

4. Podsumowanie i wnioski

Badaniom korozji występującej na kontakcie szkła i materiałów ogniotrwałych poddano próbki tlenku cyrkonu, korundu oraz wyrób typu AZS. Pomiary prowadzono przy użyciu SEM, z wykorzystaniem detektorów BSE oraz CL, a także spektrometru EDS i dyfraktometru rentgenowskiego. Wyniki wskazują, że katodoluminescencja bardzo wyraźnie uwidacznia strefy korozji chemicznej zarówno w kompozycie, jak i w szkłe. Detektor CL w przeprowadzonych badaniach okazał się skuteczniejszy we wskazywaniu stref korozyjnych niż tradycyjnie stosowany w tego typu analizach detektor BSE. Ponadto zmiana intensywności luminescencji wewnątrz strefy korozyjnej, rozpoznanej za pomocą innych metod (XRD), pozwala na stwierdzenie niejednorodności w obrębie zidentyfikowanej fazy. Pewnym ograniczeniem posiadanego detektora CL był brak możliwości określenia długości fali emitowanej z preparatu w procesie katodoluminescencji. Wykazano jednak, że jakościowa analiza właściwości katodoluminescencyjnych w połączeniu z analizą zmian składu chemicznego metodą EDS również jest użytecznym narzędziem analitycznym w badaniu zmian korozyjnych w obrębie kontaktu szkła i materiału ceramicznego*.

Literatura

- [1] Karakus M., Moore R.E., *Cathodoluminescence (CL) Microscopy Applications to Refractories and Slags*, „Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering” 2002, Vol. 1, No. 1, s. 11–29.
- [2] *Mikroskopia elektronowa*, red. A. Barbacki, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007.
- [3] Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman Ch., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, ed. 3, Springer, 2003.
- [4] Duvierre G., Boussant-Roux Y., *Fused Zirconia or Fused AZS: Which Is the Best Choice?*, in *59th Conference on Glass Problems*, „Ceramic Engineering and Science Proceedings” 1999, Vol. 20, Issue 1, s. 65–80.
- [5] Wałęga-Chwastek H., Wala T., Czechowska K., *Tendencje w stosowaniu materiałów ogniotrwałych w przemyśle szklarskim*, „Prace Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych” 2008, nr 1, s. 69–83.
- [6] Seward T.P., *Aspects of the Glass Melt Properties Database Investigations at Alfred University*, *61st Conference on Glass Problems*, „Ceramic Engineering and Science Proceedings” 2001, Vol. 22, Issue 1, s. 149–174.
- [7] Steele I.M., *Cathodoluminescence and minor elements in forsterites from extraterrestrial samples*, „American Mineralogist” 1986, Vol. 71, s. 966–970.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Badania były częściowo dofinansowane przez NCBIR w ramach projektu PBS1/B5/3/2012.

- [8] D r z y m a ł a J., *Podstawy mineralurgii*, wyd. 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009.
- [9] M a c r a e C.M., W i l s o n N.C., J o h n s o n S.A., P h i l l i p s P.L., O t s u k i M., *Hyperspectral Mapping – Combined Cathodoluminescence and X-ray Collection in an Electron Microprobe*, „Microscopy Research and Technique” 2005, Vol. 67, s. 271–277.
- [10] S i k o r s k a - J a w o r o w s k a M., *Badania katodoluminescencyjne minerałów*, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2005.
- [11] F i n c h A.A., *Conversion of nepheline to sodalite during subsolidus processes in alkaline rocks*, „Mineralogical Magazine” 1991, Vol. 55, s. 459–463.

BRONISŁAW PSIUK
KINGA CZECHOWSKA

CATHODOLUMINESCENCE DETECTOR USEFULNESS
IN THE STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF REFRACTORY
MATERIALS TO THE GLASS

Keywords: cathodoluminescence, corrosion, SEM, glass, refractory materials, ceramics.

An important factor in the assessment of corrosion processes of refractories by molten glass are changes in the microstructure. The observations are provided using scanning electron microscopy SEM. The search for corroded areas is mostly carried out using a backscattered electron detector BSE. In the study of refractory materials cathodoluminescence detector CL has become increasingly popular. The results of corrosion resistance to the glass of zirconia, alumina, and the AZS indicate that in such studies CL detector may be a more effective tool than BSE detector.