

CEA 2291 - KIRIANENKO A. et MAURICE F.

MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE. DISPOSITIF DE BALAYAGE LINEAIRE (1963)

Sommaire. - Le microanalyseur à sonde électronique de Castaing permet l'analyse statique en des points successifs. Depuis deux ans, cet appareil a été équipé par son constructeur d'un dispositif de balayage automatique "surface".

Afin d'augmenter l'efficacité du microanalyseur, on a adapté un dispositif de balayage "linéaire" qui permet d'obtenir très rapidement des analyses semi-quantitatives.

CEA 2291 - KIRIANENKO A. et MAURICE F.

AN ELECTRONIC PROBE MICRO-ANALYSER. A LINEAR SCAN DEVICE (1963)

Summary. - The Castaing electronic probe micro-analyser makes possible static analysis at successive points. For two years this apparatus has been equipped by its constructor with an automatic device for surface scanning.

In order to increase the micro-analyser's efficiency a "linear" scan device has been incorporated making it possible to obtain semi-quantitative analyses very rapidly.

**PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE
DISPOSITIF DE BALAYAGE LINEAIRE**

par

A. KIRIANENKO et F. MAURICE

Rapport C.E.A. n°2291

**CENTRE D'ETUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY**

- Rapport C.E.A. n° 2291 -

**Service de Recherches
de Métallurgie Physique et Chimique
Section de Recherches de Métallurgie Physique**

**MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE
DISPOSITIF DE BALAYAGE LINEAIRE**

par

A. KIRIANENKO et F. MAURICE

- 1963 -

MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE DISPOSITIF DE BALAYAGE LINEAIRE

I - INTRODUCTION

La microanalyse par rayons X effectuée au moyen du microanalyseur à sonde électronique est devenue le complément indispensable à toute étude métallographique. Elle complète le simple aspect morphologique des échantillons en informant sur la nature et la composition des détails observés.

Rappelons que l'exploration d'un échantillon peut se faire :

1° - Par points successifs : analyse statique qui, après calculs de correction, conduit à un résultat quantitatif.

2° - Par balayage linéaire : détermination de la variation de concentration des éléments à analyser dans une direction donnée, ce qui fournit une analyse semi-quantitative.

3° - Par balayage "surface" : étude de la répartition des éléments à analyser dans la plage choisie de l'échantillon ; on obtient alors des images qualitatives.

Une expérience de plusieurs années de la microanalyse nous a montré que dans un grand nombre de problèmes posés, l'analyse semi-quantitative est amplement suffisante. Or, ainsi que le met particulièrement en évidence HEINRICH (1962) la sonde est susceptible de fournir des informations semi-quantitatives avec une grande rapidité et il convient de profiter au maximum de ces informations. HEINRICH propose, entre autres de généraliser l'emploi d'un oscilloscope pour faciliter la présentation des résultats. Nous avons donc cherché à développer sur notre appareil l'emploi du balayage linéaire pour l'analyse semi-quantitative rapide.

Le balayage peut être obtenu soit en déplaçant la sonde (par déflexion magnétique du faisceau d'électrons), soit en déplaçant l'échantillon sous la sonde (par balayage mécanique).

Le microanalyseur français a été conçu par R. CASTAING (1951) pour obtenir une analyse quantitative ponctuelle aussi précise que possible, d'où deux caractéristiques importantes :

- a) simultanéité de l'observation micrographique et du bombardement électronique.
- b) spectromètres focalisants à cristal courbe et à très haute résolution.

Cette seconde caractéristique interdit le balayage par déflexion magnétique du faisceau utilisé sur l'appareil "CAMBRIDGE".

La société "CAMECA" (ROUBEROL et al, 1962) a réalisé un dispositif de balayage mécanique pour obtenir une "image X" qualitative. Un tel dispositif conduit à d'excellents résultats (PHILIBERT et WEINRYB, 1962 a) mais sa lenteur inévitable (6 à 60 minutes) ne permet pas la vision directe de l'image X par rémanence de la couche fluorescente de l'oscilloscope ; il nécessite donc l'emploi de la technique photographique pour l'obtention d'une image. En fait, ainsi que l'a montré CASTAING (1960), pour des raisons d'ordre statistique et à cause du faible rendement X, la durée de l'image X ne peut être réduite sans que le pouvoir de résolution de la sonde en soit altéré.

Par contre, nous pouvons profiter de la rapidité du balayage mécanique ligne (1 ligne de 100, 200 ou 300 microns peut être parcourue en 4 ou 6 secondes) pour obtenir sur un oscilloscope cathodique une image persistante du profil de concentration de l'élément étudié en fonction de la distance. L'appareil "CAMBRIDGE" offre une telle possibilité dont il est fréquemment fait usage (WOOD et MELFORD 1961, MELFORD 1962, DUNCUMB et MELFORD 1962).

Un tel dispositif permet de sélectionner rapidement les zones intéressantes de l'échantillon à examiner et d'obtenir la courbe concentration-distance en un temps record grâce à l'utilisation de l'appareil photographique à dos Polaroid à développement instantané, appareil dont est muni le dispositif de balayage "CAMECA".

II - REALISATION

On utilise le mouvement mécanique rapide Y du dispositif "CAMECA". Le mouvement X du faisceau d'un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce mouvement mécanique. L'amplificateur vertical de l'oscilloscope est directement attaqué soit par une tension proportionnelle à l'intensité X mesurée et provenant du circuit intégrateur des impulsions X (profil "X"), soit par une tension proportionnelle au courant électronique transmis par l'échantillon et amplifié à l'aide d'un amplificateur à courant continu (profil "électronique") (fig. 1).

Caractéristiques :

- Dimension de la ligne balayée : 100, 200 ou 300 μ
- Durée "ligne" : pour une image persistante, la durée utilisée est de 4, 6 ou 12 secondes.

Pour la prise de vues, afin d'améliorer le pouvoir séparateur compte-tenu des constantes de temps du circuit intégrateur, on peut utiliser des durées plus grandes, telles que 24 et 36 secondes, obtenues par substitution d'engrenages ; des durées plus grandes encore peuvent être réalisées par entraînement direct du potentiomètre Y ("rotapot") à l'aide d'un moteur synchrone extérieur (1, 2, 4, 6 ou 10 minutes).

Balayage intermittent

L'échantillon se déplace pendant un temps T_1 puis reste immobile pendant un temps T_2 ; il repart ensuite pendant un temps T_1 et ainsi de suite (fig. 2). Un tel balayage a été réalisé sur la microsonde "A. R. L." sous le nom de "step scanning". Associé à un dispositif de lecture automatique des échelles de comptage, ce balayage intermittent permet de faire des pointés "automatiquement". Ces pointés peuvent servir à tracer une courbe ; on peut encore, comme le montre

HEINRICH (1962) obtenir directement le tracé de la courbe par points, à l'aide de l'oscilloscope cathodique.

Nous avons réalisé un tel balayage en utilisant deux minuteriers couplés de façon à permettre le choix des temps T_1 et T_2 . Pendant le temps T_1 (1ère minuterie) le moteur qui entraîne le potentiomètre Y fonctionne pendant le temps T_2 (2ème minuterie), l'alimentation du moteur est coupée. La figure 3 montre un exemple d'application dans le cas d'un couple de diffusion (cette figure est à comparer avec la figure 7 qui correspond à un balayage linéaire normal).

Les caractéristiques de cet exemple sont les suivantes :

- dimension ligne : 100 microns
- durée de balayage ligne : 6 minutes
- durée de balayage T_1 : 10 secondes
- temps d'arrêt T_2 : 1 minute
- taux de comptage : 2000 coups/seconde
- inertie du système intégrateur : 6 secondes.

La courbe ainsi tracée comporte une trentaine de points. Le temps d'arrêt étant beaucoup plus grand que la durée du déplacement, nous n'avons pas jugé utile d'éteindre le spot lors du déplacement (une légère trace est visible sur la figure 3).

III - APPLICATIONS

Comme nous l'avons vu, le dispositif de balayage linéaire permet à l'opérateur de "voir" le profil de concentration de l'élément étudié en fonction de la distance.

La photographie de la trace obtenue sur l'écran de l'oscilloscope remplace avantageusement l'enregistrement potentiométrique et permet un gain de temps considérable pour la présentation des résultats. HEINRICH (1962), MELFORD et DUNCUMB (1960) ont donné plusieurs exemples d'applications du dispositif de balayage linéaire dans l'étude des aciers. Nous allons donner quelques exemples d'analyses où ce dispositif nous a rendu service.

A - Etude des diagrammes d'équilibre

1° - Détermination des diagrammes d'équilibre par étude d'alliages.

Cas du système fer-aluminium

Afin de préciser la limite de solubilité de l'aluminium dans le fer, une série d'alliages fer-aluminium à 40 p. 100 en poids d'aluminium nous ont été soumis. Ces alliages ont été recuits à différentes températures dans le domaine à deux phases $\alpha + \zeta$, puis trempés.

Prenons par exemple le cas de l'échantillon recuit à 1090° pendant 24 heures et dans lequel on observe micrographiquement deux phases bien distinctes. Le balayage linéaire "X" (raies Fe $K\alpha$ et Al $K\alpha$) permet de mettre en évidence les compositions différentes et complémentaires des deux phases en fer et en aluminium (fig. 4). Nous avons voulu également illustrer ce fait par des images "X" en utilisant un seuil de discrimination réglé entre les deux phases. De cette façon, nous obtenons une image de la répartition de la phase riche en aluminium et une image complémentaire de la répartition de la phase riche en fer (fig. 5).

Pendant la prise de vues des images "X", il est possible de suivre à tout moment le profil de concentration du balayage ligne et de prendre des photographies de ces profils de concentration. Ainsi, 3 lignes différentes ont été choisies pour obtenir de telles photographies (fig. 6).

Le balayage linéaire "électronique" confirme les résultats précédents. Il permet en outre de résoudre les fines lamelles que l'on observe dans la phase α riche en fer, qui correspond à la limite de solubilité de l'aluminium dans le fer (fig. 6). Ces fines lamelles doivent correspondre à une précipitation de phase β au cours du refroidissement, lorsque la solubilité de l'aluminium dans le fer diminue.

Notons également un effet de "contour" analogue à celui signalé par PHILIBERT et WEINRYB (1962 b) dans le cas d'inclusions non-métalliques, et qui se traduit par une surintensité du courant transmis aux limites de phases.

2° - Etude des diagrammes d'équilibre par diffusion à l'état solide

a) Système nickel-aluminium (ADDA et al 1961)

Le diagramme d'équilibre prévoit l'existence de quatre composés intermétalliques $Ni_3 Al$, $Ni Al$, $Ni_2 Al_3$, $Ni Al_3$. L'échantillon étudié est un couple de diffusion nickel-aluminium, traité à 600° pendant 49 heures, sous une pression de 500 kg/cm². L'effet de la pression se traduit par une diminution de la vitesse de formation des phases.

Un examen par balayage linéaire de la zone de diffusion montre la présence de deux phases intermétalliques seulement, ce qui confirme l'aspect micrographique. L'analyse du nickel au moyen de la raie $Ni K\alpha$ ne nécessitant pas de correction d'absorption $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni K\alpha}^{Ni} = 61$, et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni K\alpha}^{Al} = 58,4$ les compositions de ces deux phases peuvent être lues directement sur la graduation de l'oscilloscope (fig. 7), soit :

1ère phase - 42 p. 100 en poids de nickel

2ème phase - 58 p. 100 en poids de nickel

Nous voyons que ces deux phases correspondent aux composés intermétalliques $Ni Al_3$ (42 p. 100 en poids de nickel) et $Ni_2 Al_3$ (58,2 p. 100 en poids de nickel).

Le balayage électronique confirme l'existence de ces deux phases.

Le balayage intermittent, déjà mentionné au chapitre II, nous fournit une courbe par points (fig. 3).

b) Système béryllium-nickel

Pour connaître avec précision la limite de solubilité d'un métal dans l'autre et les coefficients de diffusion correspondants, on réalise des expériences de diffusion en phases multiples (ADDA et al, 1960), c'est-à-dire que l'on soumet à un traitement thermique un couple de diffusion constitué d'une part d'un élément pur A ou de la phase α et d'autre part d'un mélange de deux phases $\alpha + \beta$.

L'échantillon étudié est un couple de diffusion béryllium-alliage béryllium nickel (domaine $\alpha + \gamma$) ; ce couple est traité à 900°C pendant 72 heures. Au cours du traitement, les atomes de nickel diffusent vers le béryllium. Il se forme, près de l'interface de soudure, une zone où les précipités γ ($Ni_5 Be_{21}$) (GELLES, 1957) ont disparu.

Le balayage linéaire Ni K α montre que la concentration en nickel diminue progressivement depuis le domaine biphasé jusqu'au béryllium pur (fig. 8). La limite de solubilité du nickel dans le béryllium à la température envisagée est égale à la concentration en nickel à la limite de la zone appauvrie et de la zone à précipités (soit 23 p. 100 en poids Ni).

Les différences de concentration dans la zone biphasée (23 et 60,8 p. 100 en poids de Ni) sont bien mises en évidence sur le balayage linéaire électronique où l'on voit que la limite de solubilité correspond à la matrice de la zone biphasée et que les précipités sont plus riches en nickel que la matrice (phase α).

Ces constatations sont moins nettes sur le balayage linéaire "X" car, par suite des fluctuations statistiques et de la vitesse rapide du balayage (300 microns en 24 secondes), on obtient une valeur qui fluctue autour de la valeur moyenne des concentrations dans le domaine biphasé.

B - Applications technologiques

a) Combustibles nucléaires - alliages uranium-molybdène à faible teneur en molybdène. Comme on le sait, le grand intérêt de ces alliages réside dans le fait que l'addition de molybdène améliore considérablement les caractéristiques mécaniques de l'uranium et évite la croissance sous irradiation.

Dans le cadre de l'étude cinétique des transformations des phases α et β , il nous a été demandé de préciser la nature des phases observées dans un alliage uranium-molybdène à 2,1 p. 100 de molybdène (traité 3 h à 800°C puis 20 h à 675° puis trempé). Seul l'examen par pointés successifs permet de préciser la nature des phases observées. Le balayage linéaire montre que, malgré les faibles différences de teneur en molybdène (matrice 3,5 p. 100, phase précipitée 0,5 p. 100) et les difficultés de détection rencontrées, on peut observer un contraste entre les deux phases et même obtenir une image Mo K α de la répartition de la phase riche en molybdène (fig. 9).

b) Matériaux de gainage

Parmi ces matériaux, le zircaloy-2 (Zr + 1,5 p. 100 Sn + 0,12 p. 100 Fe + 0,1 p. 100 Cr + 0,05 p. 100 Ni) est particulièrement intéressant étant donné sa résistance à la corrosion par l'eau, d'où ses applications dans les réacteurs à eau ou eau lourde.

Le comportement du zircaloy-2 vis-à-vis des différents essais de corrosion varie fortement suivant les traitements thermiques auxquels il est soumis. Ces traitements thermiques se traduisent par des précipitations plus ou moins importantes des éléments d'alliages autres que l'étain.

Un échantillon traité à 575° pendant 400 heures présente des précipités alignés parallèlement à une même direction (sens du filage). Les spectres des rayonnements émis par ces précipités révèlent la présence de nickel, de fer et de chrome. Les balayages linéaires et les images X obtenus montrent que la répartition du chrome suit exactement celle du fer, mais que, par contre, le nickel n'est pas présent dans tous les précipités (fig. 10-11).

IV - CONCLUSIONS

L'intérêt de la microanalyse par rayons X incite les utilisateurs à s'efforcer d'exploiter au mieux les grandes possibilités offertes par cette nouvelle méthode d'analyse.

Dans le cadre d'un échange de spécialistes de microanalyse, l'un d'entre nous a pu effectuer un stage de trois semaines en Grande-Bretagne aux "Tube Investments Research Laboratories" auprès du Dr Duncumb et de Miss P. K. Shields que nous tenons à remercier pour leur accueil.

Nous avons été frappés par les avantages que présente le dispositif de balayage linéaire existant sur l'appareil anglais "CAMBRIDGE". Aussi, le microanalyseur de Castaing étant déjà équipé par son constructeur d'un dispositif de balayage "surface", avons nous jugé bon d'adapter le balayage "ligne" sur notre appareil.

Comme nous l'avons vu, ce dispositif permet d'obtenir très rapidement des analyses semi-quantitatives ce qui augmente donc l'efficacité du microanalyseur.

- Remerciements

Nous désirons remercier particulièrement MM. DERIAN et ESCULPAVIT qui ont réalisé l'adaptation électronique de ce dispositif, Mme LEHMANN, Melle COMBES, MM. BEYELER, DUPOUY et SAINFORT pour les exemples d'applications à leurs études, Melle SIOUFFI pour tout le travail photographique et M. Y. ADDA pour des conseils très précieux.

Manuscrit reçu le 7 mai 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- ADDA Y. , Melle LEVY V. , HADARI Z. , et TOURNIER J. 1960
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie LVII n° 4 p 278-284
- ADDA Y. , BEYELER M. , KIRIANENKO A. , Melle MAURICE F. , 1961
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie LVIII n° 9 p 716-724
- CASTAING R. 1951 Thèse Paris - Publication ONERA n° 55
- CASTAING R. 1960 Advances in Electronics and Electron Phys. XIII p 317-386
- DUNCUMB P. et MELFORD D. 1962 T.I.R.L. Technical Report n° 153
- HEINRICH K. 1962 Advances in X ray. analysis 6
- GELLES S.H. 1957 Thèse Massachusetts Institute of Technology
- MELFORD D. 1962 j. of the iron and steel Institute 200 p 290-299
- MELFORD D. et DUNCUMB P. 1960 Metallurgia 61 p 205-212
- PHILIBERT J. et WEINRYB E. 1962 a j. Microscopie 1 p 13-22
- PHILIBERT J. et WEINRYB E. 1962 b Communication au "third International Symposium on X ray optics and X Ray Microanalysis". Stanford 22-24 Aout.
- ROUBEROL J. M. , TONG M. , WEINRYB E. , PHILIBERT J. 1962
Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie LIX n° 4 p 305-320
- WOOD G. et MELFORD D. 1961 j. of the iron and steel Institute 198 p 142-148.

SCHEMA DU DISPOSITIF DE BALAYAGE LINEAIRE

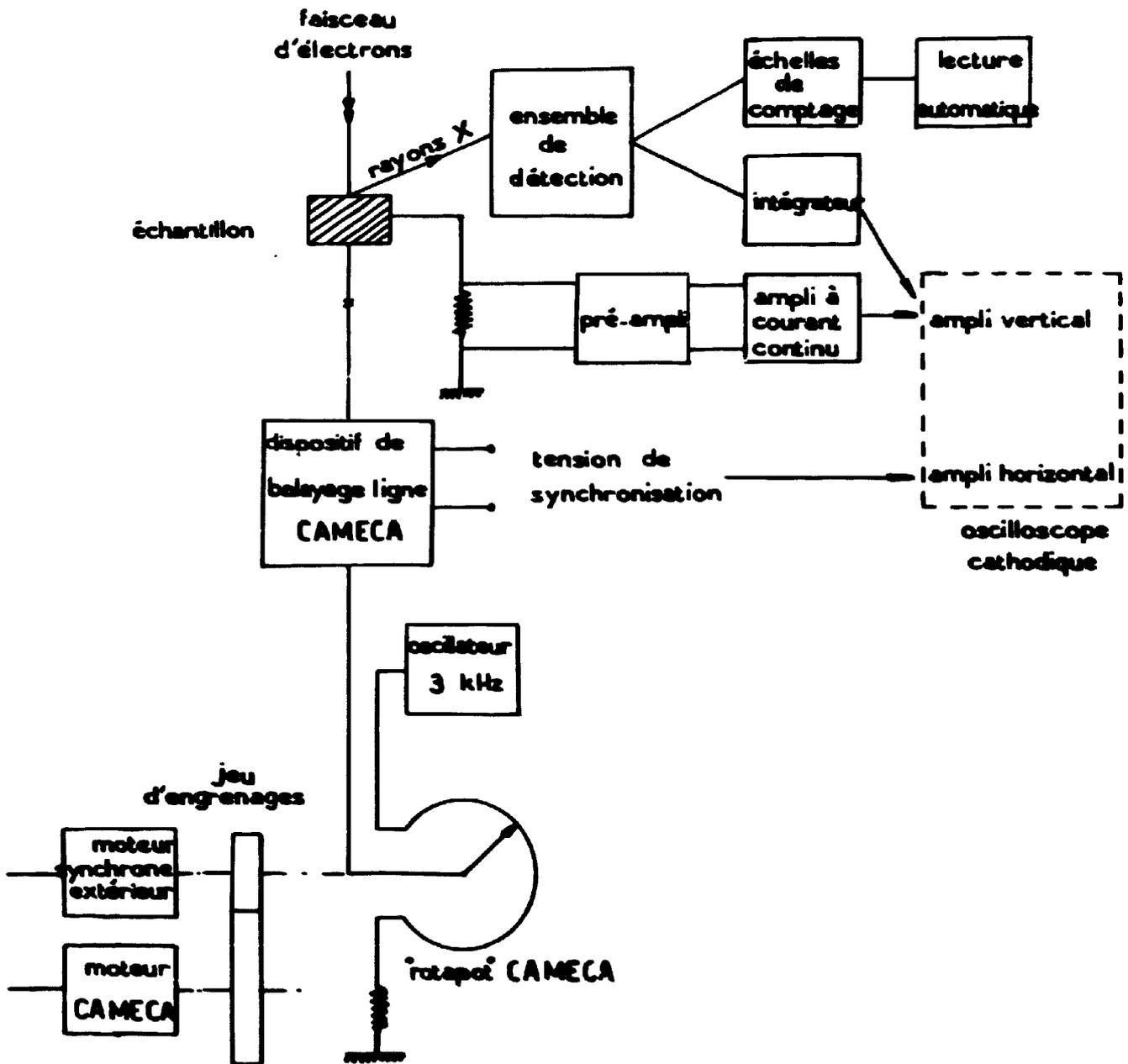


FIG.1

SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU BALAYAGE INTERMITTENT

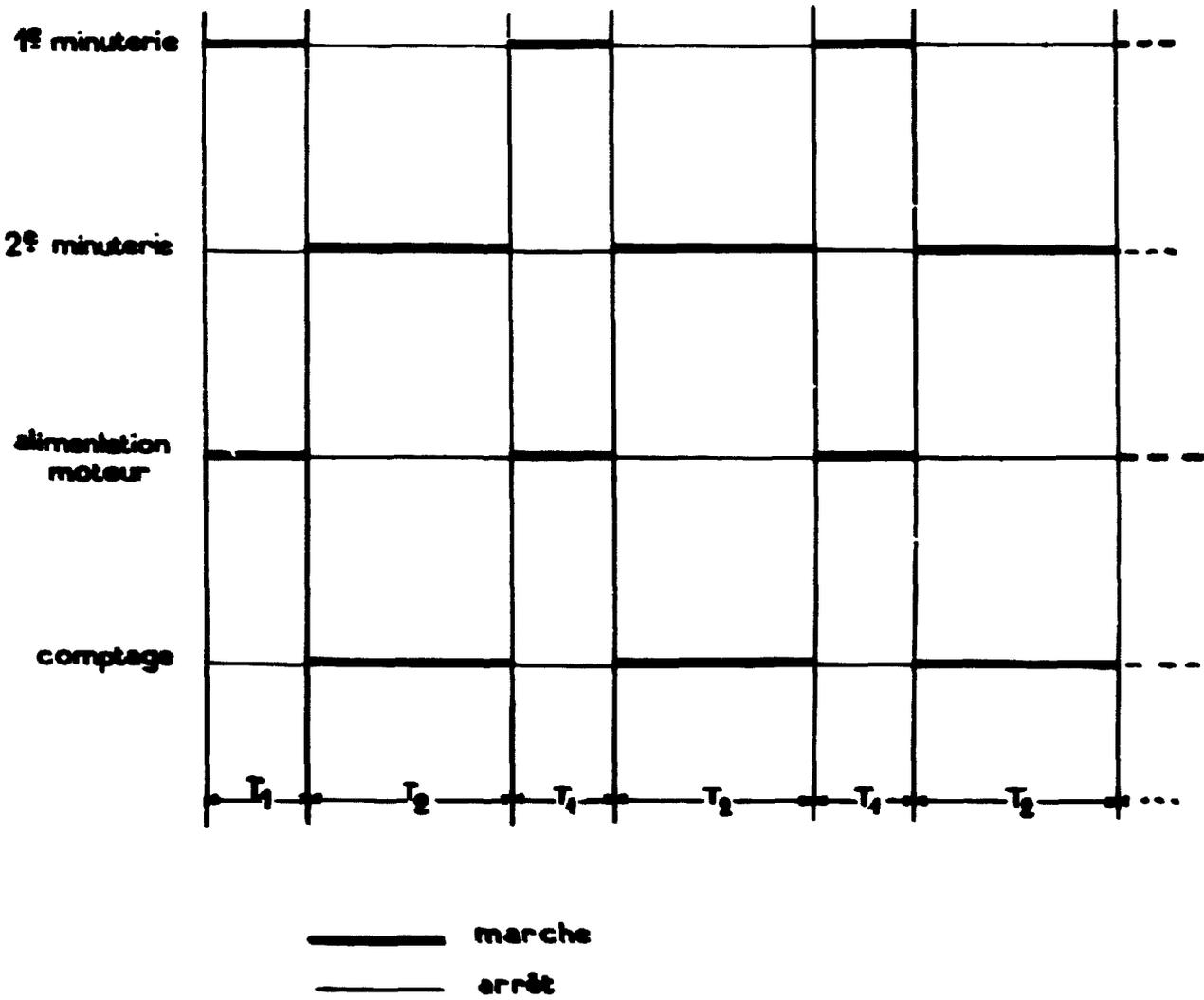
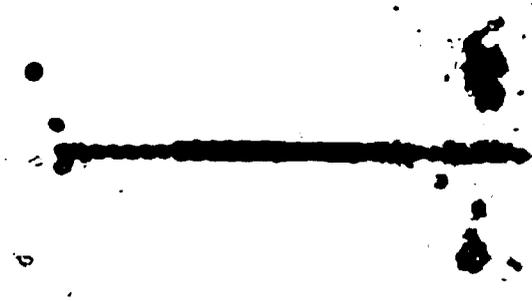


FIG. 2

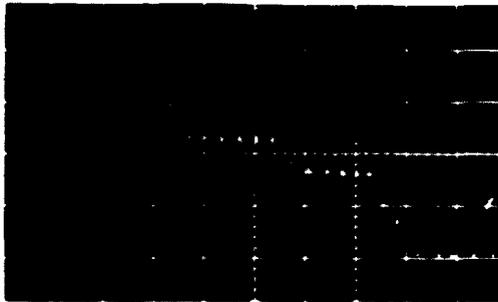
Diffusion Ni-Al

E.603

à 600° pendant 49 heures
sous pression de 500 kg/cm²



micrographie optique



Ni K α

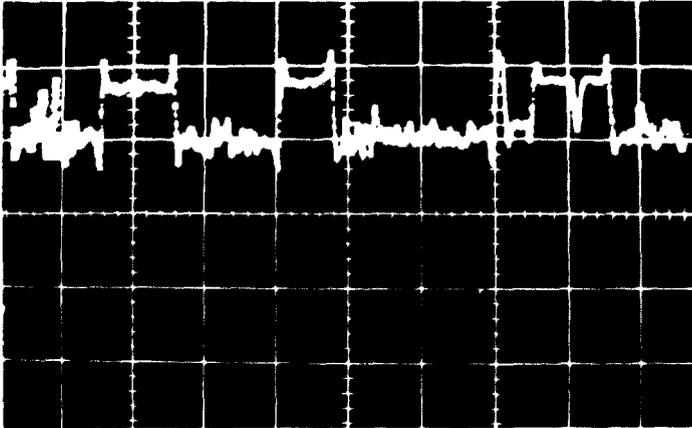
ligne balayée : 100 microns

balayage intermittent

{ durée de déplacement : 10 secondes
durée d'arrêt : 1 minute

Alliage Fe. Al (40% pds Al)
recuit 24 heures à 1090°

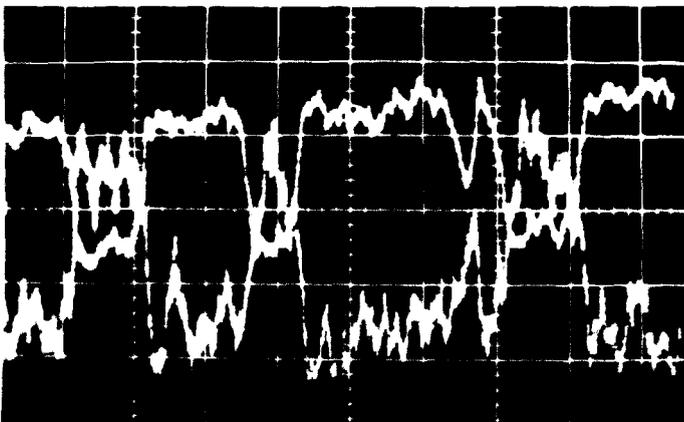
E 602



courant électronique



micrographie optique



intensité Fe K α_1

intensité Al K α_1

- Fig. 4 -

ligne balayée: 300 microns
en 2 minutes

Alliage Fe-Al (40% pds Al) E.602
recuit 24 heures à 1090°

3→
2→
1→



micrographie
optique



Al Kα

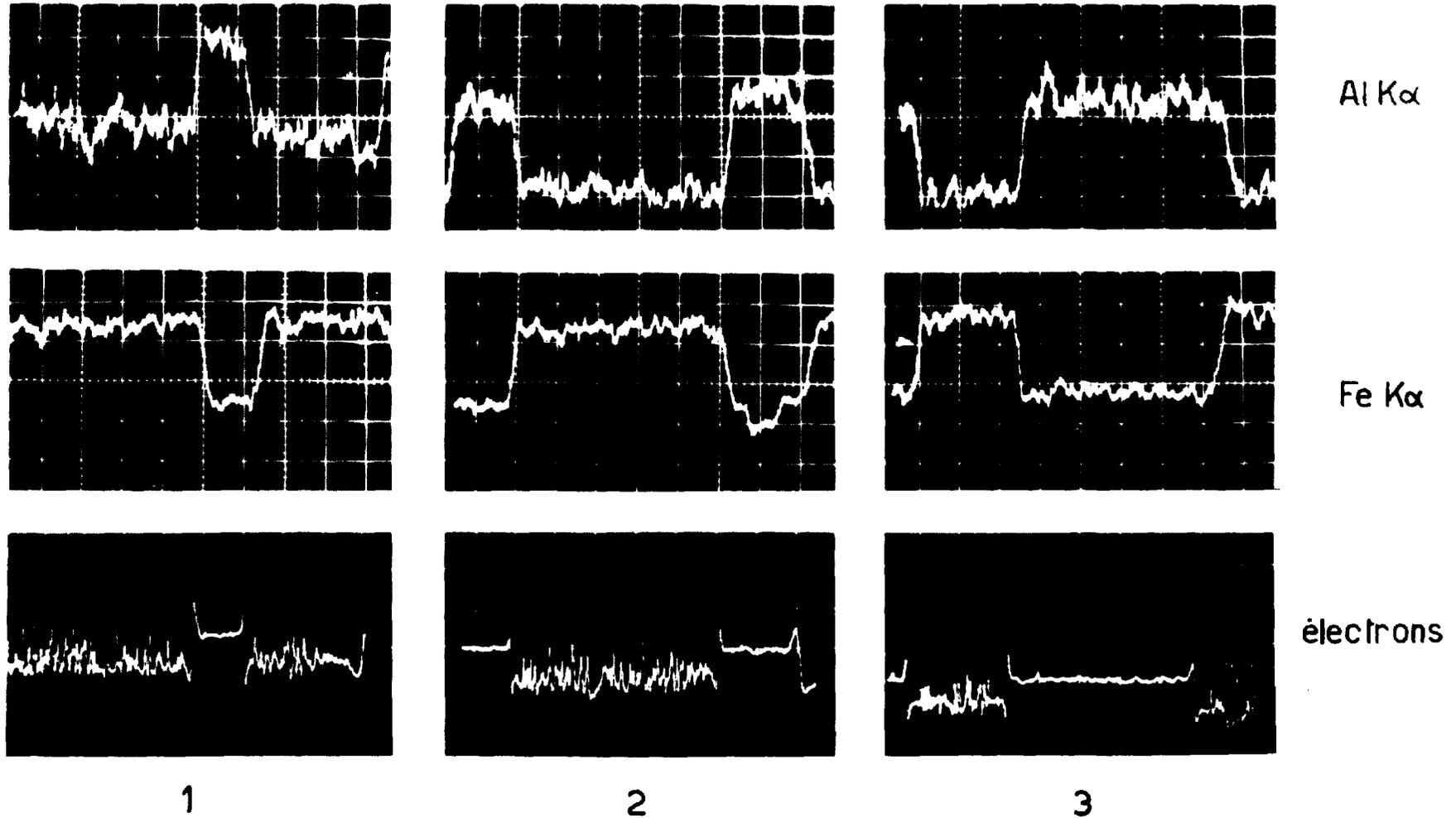


Fe Kα

- Fig. 5 -

plage balayée 200μx200μ

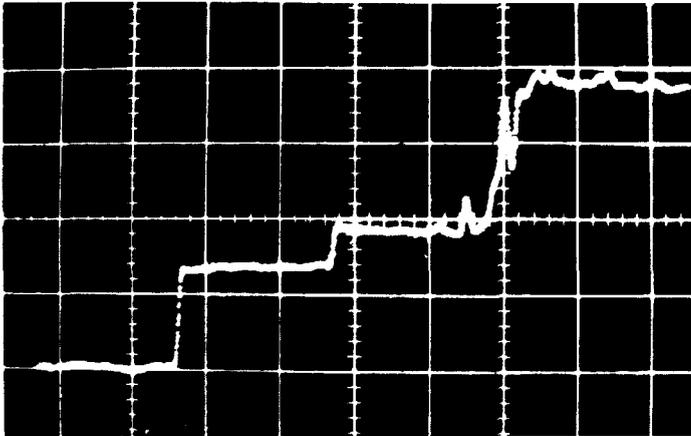
Alliage Fe.Al (40%pds Al) recuit 24heures à 1090°



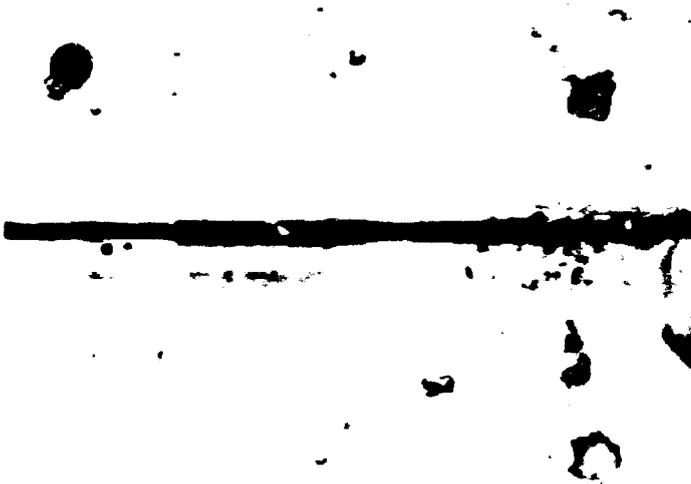
ligne balayée 200microns
en 4 minutes

- Fig. 6 -

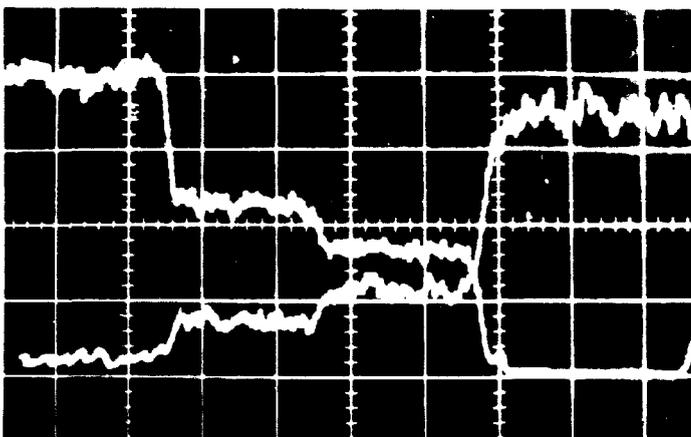
à 600° pendant 49H. sous pression de 500kg/cm²



courant électronique



micrographie optique



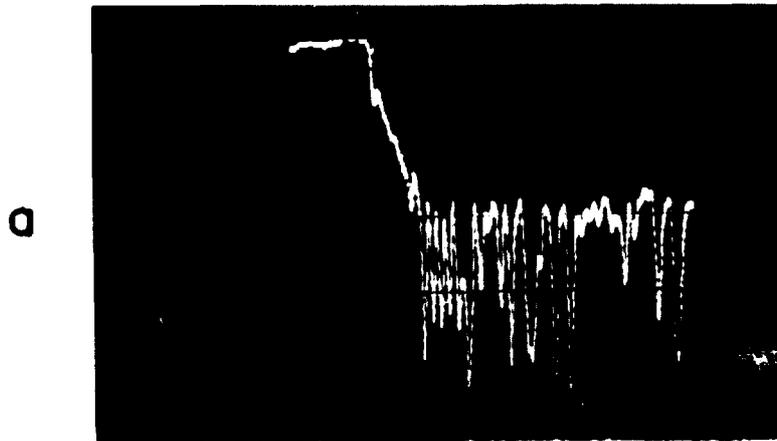
intensité Al Kα₁

intensité Ni Kα₁

ligne balayée : 100 microns
en 4 minutes

- Fig. 7 -

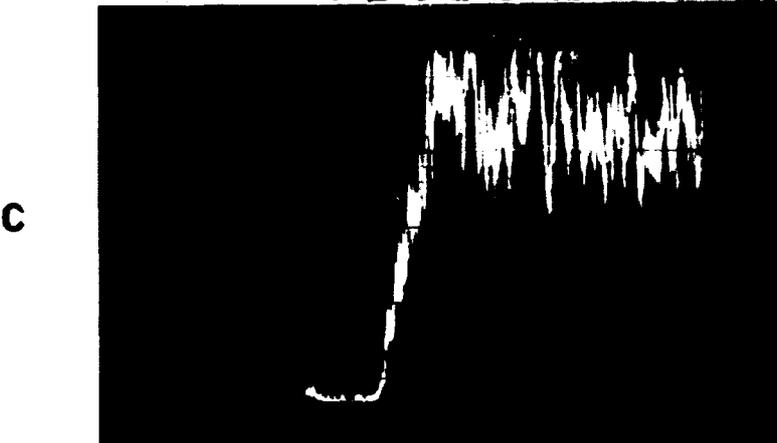
Couple de diffusion Be-alliage Be.Ni



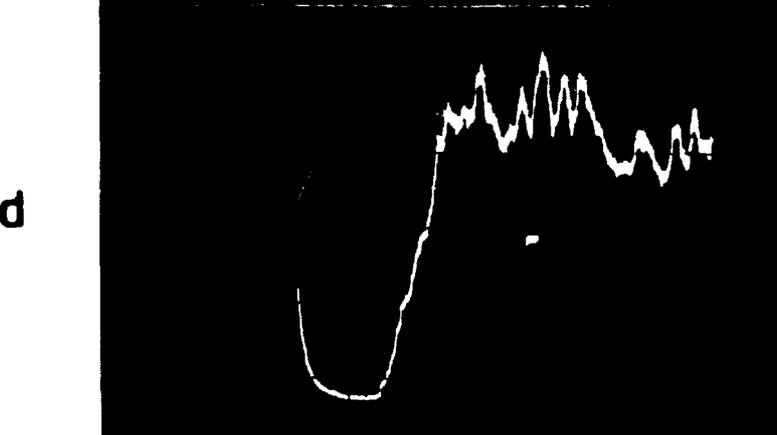
Courant électronique
transmis



Micrographie optique



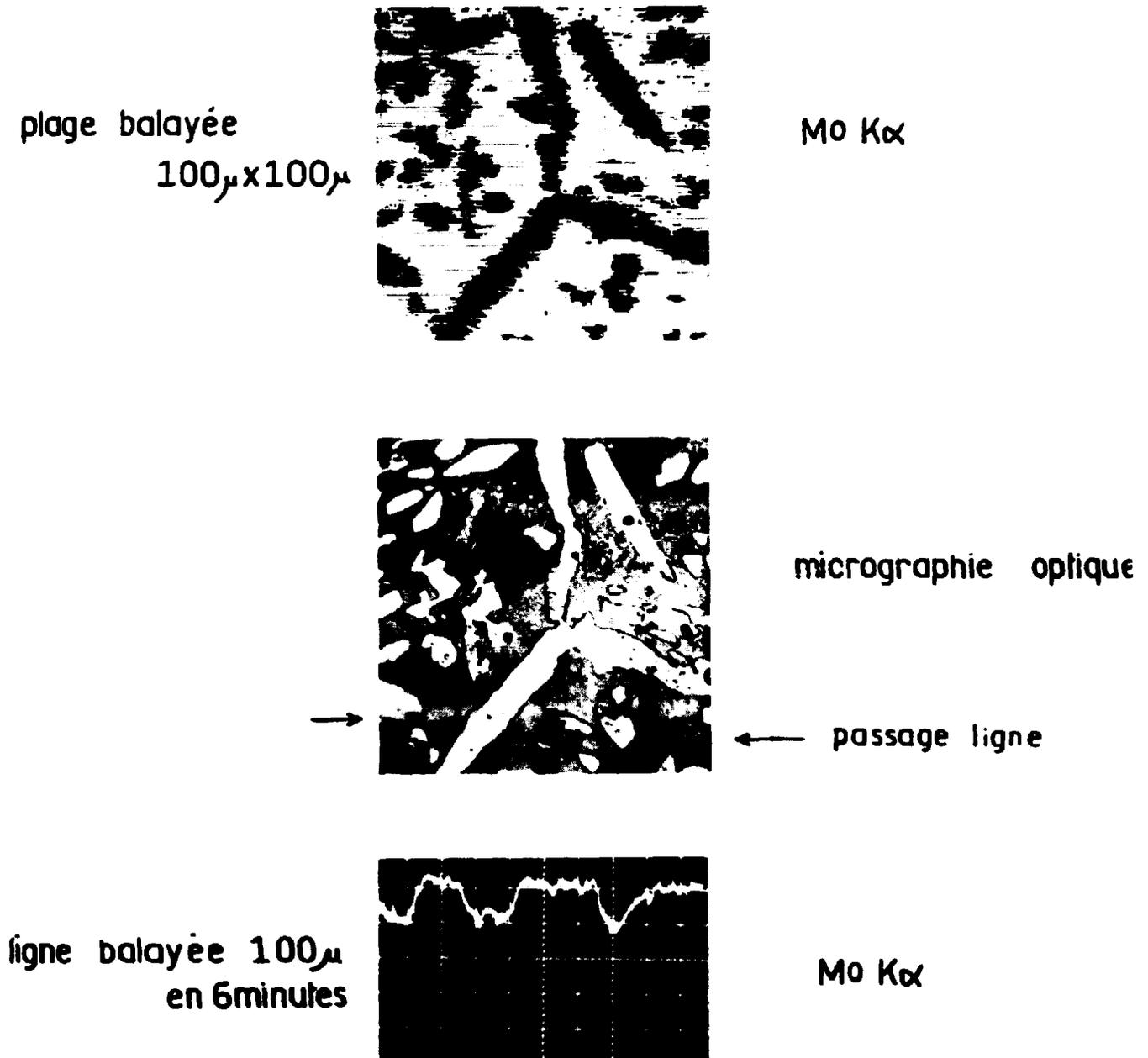
Intensité Ni $K\alpha_1$
(inertie 0,3 s)



Intensité Ni $K\alpha_1$
(inertie 1 s)

Ligne balayée : 300 microns en 24 secondes.

Alliage U.Mo (2,1% pds Mo)
traité 3heures à 800° - 20heures à 675° et trempé

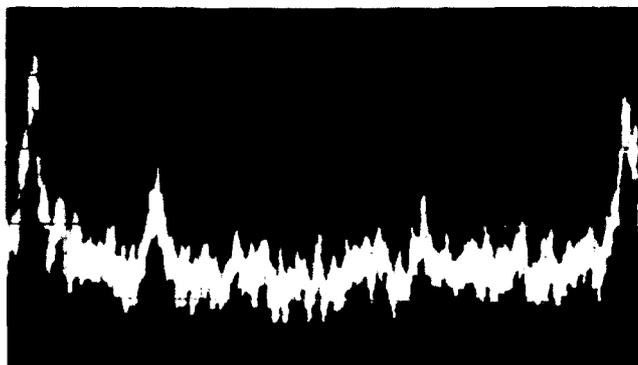
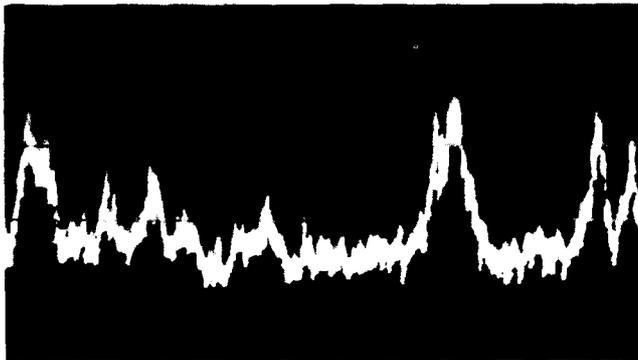
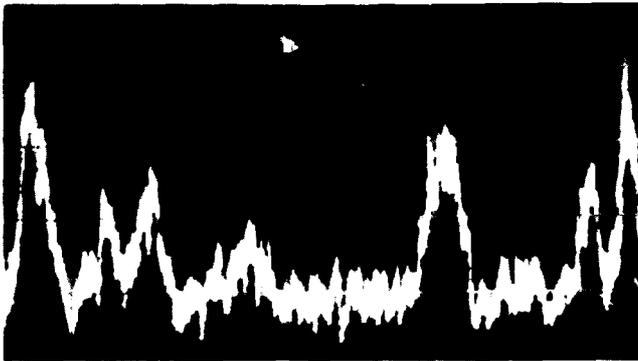
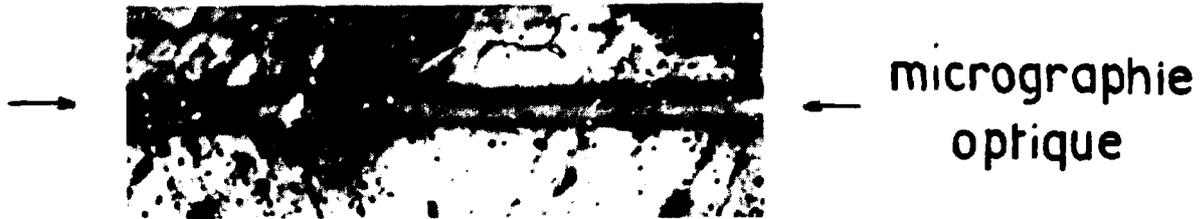


- Fig. 9 -

SEGRÉGATIONS DANS DU ZIRCALLOY 2
traité 400h à 575°

HT : 28,5 KV

E 577



balayage linéaire: 100 μ - 24 secondes

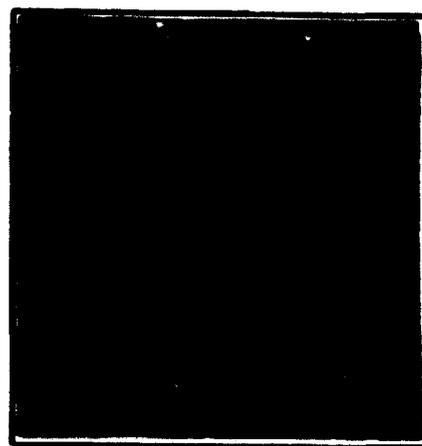
E 577

ETUDE DES SÉGRÉGATIONS
DU ZIRCALLOY 2
traité 400h à 575°

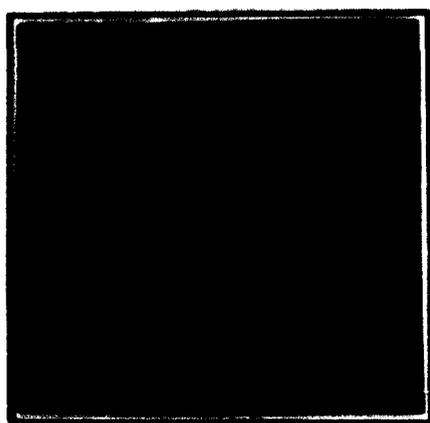
HT- 28,5 KV



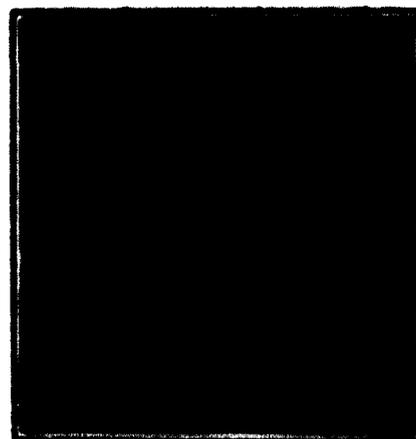
micrographie optique



Fe K α



Ni K α



Cr K α

PLAGE BALAYÉE 100 μ x 100 μ

FIN