

A

- Note C.E.A. n° 385 -

Département de Métallurgie

MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE

Rapport annuel 1961

par

A. KIRIANENKO, F. MAURICE, J. SIOUFFI et Y. ADDA

- 1961 -

GEN

MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE

RAPPORT ANNUEL 1961

M. A.KIRIANENKO, Melles F.MAURICE, J.SIOUFFI, M. Y.ADDA

SONMAIRE

- I Introduction
- II Rappel du principe de la méthode d'analyse chimique ponctuelle
- III Effectif
- IV Analyses faites à la demande des laboratoires C.E.A.
- V Analyses faites à la demande des laboratoires extérieurs au C.E.A.
- VI Contribution aux bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X
- VII Développement des possibilités de l'appareil
- VIII Coopération avec d'autres laboratoires
- IX Relations internationales
- X Références bibliographiques

I - I N T R O D U C T I O N

Le microanalyseur à sonde électronique de Castaing (fig.1), construit par la Société Française "CAMECA" (Compagnie d'Applications Mécaniques à l'Electronique au Cinéma et à l'Atomistique), et destiné à l'analyse chimique ponctuelle, a été installé à Saclay le 14 Janvier 1959. La mise en route et les essais préliminaires de contrôle ont nécessité près de trois mois. La recette définitive a donc été faite en Avril 1959.

Dans sa circulaire N°1 concernant la "sonde électronique" adressée à tous les services et sections des divers départements, Monsieur SALESSE, Chef du Département de Métallurgie, définit comme suit les conditions de fonctionnement de cet appareil :

" La sonde électronique du Département de Métallurgie est gérée par le Service de Métallurgie Chimique (groupe d'étude de la diffusion à l'état solide) qui est responsable du fonctionnement de l'appareil.

Je précise que cette sonde est à la disposition de tous les services du Département, et également, dans la limite du temps disponible, à la disposition des autres départements du Commissariat à l'Energie Atomique".

II - Rappel du principe de la méthode d'analyse chimique ponctuelle :

"Une sonde électronique - faisceau d'électrons extrêmement délié - de diamètre 1μ est dirigée sur tel point d'un échantillon quelconque dont on désire déterminer la composition chimique (c.f. schéma d'ensemble fig.2). Le petit volume de matière baigné par les électrons, volume de rayon voisin du micron, émet dès lors un rayonnement X complexe qui comprend notamment les raies caractéristiques des éléments constituant la région bombardée. L'analyse spectrographique de ce rayonnement X permet de déterminer les concentrations respectives de ces divers éléments. La précision est de l'ordre de 1 %, le pouvoir de résolution 2μ environ " [5]

On voit, dès lors, que cette méthode d'analyse est le complément indispensable de toute étude métallographique sérieuse. Le microscope optique montre les détails à observer dans les échantillons étudiés et la sonde électronique donne par voie directe et non destructive la composition chimique de ces détails.

Comme toute méthode d'analyse, elle comporte des limites d'utilisation. La limite essentielle est relative au Z des éléments à analyser : ne sont analysables que les éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 11, c'est à dire les éléments de la troisième ligne de la classification périodique des éléments et des lignes suivantes (sodium à uranium et au delà). Cette limitation est due à la difficulté de détection des radiations de grande longueur d'onde qui ($\lambda > 12 \text{ \AA}$) correspondent aux raies K des éléments légers ($Z < 11$) (fig.3).

III - EFFECTIF

Le personnel chargé du fonctionnement du microanalyseur comporte :

- Un ingénieur responsable
 - Un ingénieur assistant
 - Un agent technique
- et une aide de laboratoire à mi-temps

Il est à noter que, par suite de mutation en 1960 de l'Agent technique et de difficultés à trouver rapidement un remplaçant suffisamment qualifié, nous n'avons pas disposé d'agent technique en 1961 ce qui a sérieusement entravé la cadence des analyses effectuées pendant cette année.

IV - Analyses faites à la demande des laboratoires du C.E.A.

A - Département de Métallurgie :

1 - Service de Technologie

Groupe des Matériaux de structure (M. WEISZ) -

a) Etudes sur le béryllium

Le microanalyseur permet de déterminer la nature des ségrégations d'impuretés, impuretés dont la présence a une influence considérable sur la ductilité du béryllium.

Les analyses à la sonde ont contribué :

- à une communication à la conférence internationale sur la métallurgie du béryllium tenue à Londres les 16, 17 et 18 Octobre 1961,

- à la préparation d'une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences :

" Contribution à l'étude de la ségrégation des impuretés dans le béryllium de pureté commerciale "

par MM. Yves ADDA, Noël AZAM, Gérard DONZE,
Melle Françoise MAURICE et M. Michel WEISZ

(à paraître) (DM/MC/1140)

b) Etudes sur le zircalloy -(Melle COMBES)

Il est important d'identifier la nature des ségrégations d'impuretés dans le zircalloy de façon à améliorer la résistance à la corrosion de ce matériau.

Les résultats d'analyses sont rassemblés dans le rapport DM/MC/1867 :

" Etude au microanalyseur à sonde électronique de ségrégations dans un zircalloy filé " (fig.4).

2 - Service de Chimie des Solides

Section de métallurgie des combustibles réfractaires

- a) Etude du monocarbure d'uranium fritté sous charge - (M. TROUVE)
Caractérisation des zones UC et UC₂ (fig.5)
- b) Etude de la préparation des carbures d'uranium (M. ROUSSET) (rapport DM/MC/1953)

Nature des différentes phases obtenues au cours du frittage d'un mélange U - C avec 10 % de nickel.

Section d'études des réfractaires

- Etude de l'amélioration du frittage naturel de la glucine - (M. MORIZE - Melle TOURNIER)

CaO - BeO : "Examen au microanalyseur à sonde électronique d'un fritté naturel d'oxyde de béryllium au calcium" (Rapport DM/MC/1848) (Fig.6)

MgO - BeO : "Examen au microanalyseur à sonde électronique d'un fritté naturel d'oxyde de béryllium à la magnésie" (Rapport DM/MC/1927).

Section d'étude de la corrosion par métaux liquides et gaz

- Etude de l'oxydation du Cobalt - (M. PAIDASSI) - (Melle VALLEE)

Influence des impuretés sur la cristallisation de la couche d'oxyde

"Examen d'un échantillon de protoxyde de Cobalt" (rapport DM/MC/1717)

Section des combustibles céramiques (M. DELMAS)

- Nature des inclusions observées dans des échantillons d'oxyde d'uranium fritté.

3 - Service de Métallurgie Chimique

Groupe d'études de la diffusion à l'état solide -(M. Y.ADDA)

a) Etude de la diffusion des gaz dans les métaux :
(Melle V.LEVY - M. G.BREBEC)

Diverses études ont été suivies grâce au microanalyseur :

- Introduction des gaz rares dans les métaux par décharge électrique : influence de la tension sur la quantité de gaz introduit, influence du type d'électrode (argent, zirconium, cuivre) - Essai d'introduction et de précipitation des gaz rares dans l'alliage uranium-molybdène à 5 % de Mo en poids, rôle du molybdène dans la précipitation des gaz.

Les analyses ont permis les communications suivantes :

Communications présentées au 5^e colloque de métallurgie tenu à Saclay les 26 et 27 Juin 1961 et consacré aux gaz dans les métaux :

" Etude de l'introduction et de la diffusion des gaz rares dans les métaux "

par M. G.BREBEC, Melle V.LEVY et M. Y.ADDA

(fig.7)

et

" Etude de la précipitation des gaz rares dans les métaux "

par M. J.LETEURTRE, Melle V.LEVY, MM. Y.QUERE et Y.ADDA

Communication présentée au colloque C.N.R.S. sur le bombardement ionique les 4 à 8 Décembre 1961 à Bellevue

" Etude de l'introduction des gaz rares dans les métaux "

par M. G.BREBEC, Melle V.LEVY, MM. J.LETEURTRE et Y.ADDA

Notes aux comptes rendus de l'Académie des Sciences :
t 252, p. 722-724 - séance du 30 Janvier 1961

" Etude de l'introduction des gaz rares dans
les métaux par décharge électrique "

par M. Gilbert BREBEC, Melle Viviane LEVY et
M. Yves ADDA

t 252, p. 876-878 séance du 6 Février 1961

" Contribution à l'étude de la précipitation
des gaz rares dans les métaux "

par Melle Viviane LEVY, MM. Alexis KIRIANENKO
Gilbert BREBEC et Yves ADDA

b) Etude des conditions d'équilibre dans la forma-
tion des composés par diffusion intermétallique (M. M. BEYELER)

Etudes de diffusion : analyses de couples de
diffusion classiques

Systèmes : Fer - Chrome
Cuivre - Zinc
Fer - Alliage fer-aluminium
Cuivre - Antimoine
Uranium - Aluminium
Uranium - Cuivre

Analyses de couples de diffusion en feuilles minces

Systèmes : Uranium - Aluminium
Uranium - Cuivre
Nickel - Aluminium
Cuivre - Zinc

Ces analyses ont contribué aux communications
suivantes :

Note aux comptes rendus de l'Académie des Sciences :

" Influence des tensions internes sur la compo-
sition des phases formées par diffusion dans les couples
uranium-cuivre et uranium-aluminium "

par MM. Michel BEYELER et Yves ADDA

(en cours de parution)(fig.8)

et

" Etudes des conditions d'équilibre lors de la formation des phases par diffusion intermétallique "
Rapport C.R.A. (à paraître)

Etude de l'influence de l'ordre sur la diffusion
(M. OUDET - thèse de 3ème cycle)

Analyses de couples de diffusion et d'alliages
or-cuivre.

c) Etudes sur le béryllium (M. G.DONZE)

Outre les analyses effectuées en liaison avec MM. WEISZ et MALLÉN sur la nature des ségrégations d'impuretés une étude de la diffusion de quelques métaux dans le béryllium a été entreprise pour préciser la nature de la fragilité.

Les systèmes suivants ont été étudiés :

Béryllium - Cuivre

Béryllium - Aluminium

Béryllium - Cobalt

Béryllium - Fer

Béryllium - Nickel

Les résultats de ces études sont résumés dans les rapports suivants : (à paraître)

" Diffusion et solubilité du fer dans le béryllium "

M. G. DONZE, R. LE HAZIF, Melle F. MAURICE

MM. D. DUTILLOY et Y. ADDA

" Diffusion et solubilité du nickel dans le béryllium "

MM. G. DONZE, R. LE HAZIF, Melle F. MAURICE

M. Y. ADDA

" Contribution à l'étude des diagrammes d'équilibre "

Be - Ni, Be - Fe, Be - Co, et Be - Cu

MM. G. DONZE, D. DUTILLOY, Melle F. MAURICE,

MM. R. LE HAZIF et Y. ADDA (fig.9)

Groupe d'études de pyrométallurgie

Vérification de la formule d'un composé défini du diagramme Magnésium-Thorium - (M. PAOLI)

B - Département de Physico-Chimie :

Service des études de séparation des isotopes de l'uranium

Métallographie (M. HASSON)

Détermination de la nature des ségrégations d'impuretés nécessaire en particulier pour la réalisation de barrières de diffusion capables de résister à la corrosion par UF^6 :

Nature des inclusions dans différents échantillons de nickel : nickel supermétal, nickel 412.

Nature des précipités intergranulaires dans un acier extra-doux, précipités mis en évidence au cours de la corrosion par UF^6 gazeux à 80°C.

Nature des inclusions dans un acier "perminox"

(rapport DM/MC/1866) (fig.10)

C - Département de physique nucléaire et de physique du solide

Service de physique des solides et de résonance magnétique

Groupe des rayons X

Etude des domaines d'ordre dans le système or-manganèse (M. HAUPTMAN)

Vérification de l'homogénéité d'un alliage $Au_3 Mn$.

V - Analyses faites à la demande de laboratoires extérieurs
au C.E.A.

A - Université de Paris

Ecole Nationale Supérieure de Chimie

Laboratoire de chimie minérale (M. BARDOLLE)

Etude de la nature des germes d'oxydes formés au
cours de l'attaque de fer pur de zone fondue par le mélange
 $H_2 - H_2O$ à 800, 900, et 1100°C

Faculté des Sciences d'Orsay

Laboratoire de chimie minérale de M. le Professeur
A. MICHEL (- M. MANCEAUX - travail de thèse -)

Analyse des inclusions présentes dans du chrome
aluminothermique

(Rapport DM/MC/1791)

(fig.11)

B - C. N. R. S.

Laboratoire de chimie métallurgique de Vitry

(M. MONTUELLE - M. BOURELIER)

Recherche d'or et de nickel diffusés dans les sous-
joints du cuivre.

VI - Contribution aux bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X :

Le point essentiel de la méthode de Guinier et Castaing pour l'analyse quantitative ponctuelle est son caractère absolu. Cette méthode ne nécessite pas la préparation d'alliages-étalons, préparation qui rendrait la méthode pratiquement inutilisable. Cependant pour être absolue, cette méthode nécessite la bonne connaissance des différentes corrections à appliquer aux résultats expérimentaux :

R. CASTAING en a donné les bases essentielles $[1] [2]$. Nous avons cherché à utiliser ces corrections pour l'analyse des systèmes binaires à base d'uranium. De telles analyses sont caractérisées par le fait que l'uranium se trouve à l'extrémité de la classification de Mendeleïeff, du moins en ce qui concerne les éléments naturels connus : $Z_u = 92$. Donc d'une façon générale les systèmes à analyser comportent deux éléments dont les Z sont très différents. Il faut par conséquent prendre en considération deux sortes de facteurs :

- d'une part, le ralentissement des électrons qui, s'il dépend du Z sera très différent pour les alliages et pour l'uranium

- d'autre part, la fluorescence due au fond continu dont l'importance augmente avec le Z de l'élément.

Pour vérifier la validité des corrections afférentes à nos systèmes, nous avons dû préparer une série d'échantillons-étalons.

Les résultats analytiques obtenus nous ont conduit à modifier notamment la façon de calculer la correction relative au ralentissement des électrons. Ces résultats seront d'ailleurs publiés prochainement. Ils nous permettent dès à présent d'opérer de façon absolue dans la plupart de nos analyses.

La correction due à l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon, nécessite la connaissance des courbes $f(\chi)$ déduites de la fonction $\Psi(\rho z)$ qui représente la répartition en profondeur de l'émission caractéristique de l'élément A analysé dans l'échantillon [2] et [4] . Il est indispensable de posséder un nombre suffisant de courbes $f(\chi)$ pour les différents éléments de la classification périodique et aux différentes tensions accélératrices généralement utilisées. En particulier, dans notre travail, il nous était nécessaire de connaître les courbes $f(\chi)$ relatives à l'Uranium. R.CASTAING a donné une méthode expérimentale pour déterminer directement ces courbes $f(\chi)$ [1] . Nous avons utilisé cette méthode d'après une variante proposée par J.PHILIBERT*, et avons ainsi obtenu les courbes $f(\chi)$ pour trois tensions accélératrices : 28,8 - 31,5 et 34,5 kV (fig.12).

* Institut de Recherche de la Sidérurgie

VII - Développement des possibilités de l'appareil

A - Tube binoculaire

Le microscope optique du microanalyseur fourni par la "CAMECA" est muni d'un tube monoculaire. L'opérateur est amené à travailler de longues heures en alternant toutes les minutes environ l'observation au microscope et la lecture des échelles de comptage ainsi que le contrôle des nombreux appareils de mesure. Cette accommodation fréquente fatigue la vue. L'emploi d'un tube binoculaire réduit cette fatigue dans de fortes proportions tout en facilitant l'observation. Tous les microscopes métallographiques modernes en sont d'ailleurs munis. Nous avons donc fait étudier et réaliser l'adaptation d'un tube binoculaire sur l'appareil.

B - Deuxième ensemble de mesure de rayonnement X

Rappelons que le microanalyseur de Castaing comporte deux spectrographes pour l'analyse du rayonnement X émis :

1°) Un spectrographe à cristal de quartz et compteur GM destiné à la détection des rayonnements de longueur d'onde moyenne

0,6 - 4,5 Å : Raies K α : argon à molybdène
Raies L α : argent et au delà
(fig.13)

2°) Un spectrographe à cristal de mica et compteur proportionnel à circulation gazeuse destiné à la détection des rayonnements "mous" de 4 à 12 Å

Raies K α : sodium à chlore
Raies L α : argent à zinc
Raies d'ordre supérieur des éléments
lourds
(fig.14)

Ces deux spectrographes sont suivis d'un soul ensemble de comptage, ce qui oblige à travailler alternativement sur l'un ou l'autre des spectrographes .

L'analyse la plus fréquente est celle de deux éléments (alliages binaires ou couples de diffusion). Pour doser deux éléments, il faut opérer successivement sur la raie d'un des éléments puis sur la raie du second élément : ainsi, alternativement, l'un des deux spectrographes reste inactif. De plus, il est difficile de se replacer exactement au même endroit pour la deuxième analyse et il est même déconseillé de le faire lorsqu'on le peut afin d'éviter l'influence de la tache de contamination qui se forme à l'endroit bombardé.

Pour toutes ces raisons, nous avons fait l'acquisition d'un deuxième ensemble de comptage ; chaque spectrographe peut être maintenant utilisé de façon indépendante et il est possible de procéder à une analyse simultanée de deux éléments. On peut objecter que les deux spectrographes sont destinés, ainsi que nous l'avons rappelé au début de cette note, à la détection de domaines de longueurs d'onde différents . Rappelons qu'il est toujours possible d'opérer à l'aide du spectrographe à rayonnements mous sur les raies d'ordre supérieur des éléments lourds. D'autre part, le compteur proportionnel à circulation gazeuse peut être utilisé sans discrimination d'énergie et le cristal réflecteur de mica (dont le plan réflecteur utilisé correspond aux grandes longueurs d'onde) peut être facilement remplacé par un cristal de quartz. En résumé ce deuxième ensemble de comptage permet l'analyse simultanée de deux éléments. Cette analyse simultanée présente les avantages suivants :

1°) Pouvoir séparateur effectif accru, le même point étant analysé et l'influence de la contamination éliminée (dans le cas des systèmes binaires, comptages ou enregistrements sont rigoureusement complémentaires)

2°) Rapidité de l'analyse : le temps d'analyse est pratiquement réduit du tiers environ

3°) Grande sécurité de fonctionnement : toute anomalie dans la stabilité de la haute tension est immédiatement décelée par la comparaison des résultats donnés par les deux spectrographes

4°) Si l'un des ensembles de comptage tombe en panne, le deuxième ensemble évite une immobilisation onéreuse de l'appareil

C - Marqueur d'angle

L'une des opérations les plus courantes est la recherche des éléments contenus dans un point donné de l'échantillon à explorer. Pour cela, on laisse l'échantillon fixe sous l'impact de la sonde et on balaye le spectre X émis avec le spectrographe analyseur. Les différents éléments contenus dans l'échantillon se signalent par leurs raies caractéristiques. Afin d'avoir un temps de réponse valable, il faut éviter de balayer rapidement le spectre. Une opération habituelle demande une vingtaine de minutes. Il est long, malcommode et fastidieux de repérer les angles à la main sur l'enregistrement. Un marqueur d'angle est un accessoire indispensable, tout comme en diffraction X. Nous avons donc adapté à la microsonde un dispositif mis au point pour la diffraction X dans l'un des laboratoires de Saclay.

Le dispositif comporte un ensemble mécanique suivi d'un tiroir électronique. L'ensemble mécanique donne un contact électrique toutes les 10 et 30 minutes d'angle. On pourrait obtenir le marquage sur l'enregistreur à partir de ces deux contacts en utilisant les deux contacts pour shunter l'entrée de l'enregistreur ; mais la durée des contacts pouvant être variable suivant la vitesse de balayage, il est nécessaire d'interposer un tiroir électronique chargé de donner un temps de marquage suffisamment court et constant quelle que soit la durée du contact produit par le rotacteur. (ensemble mécanique étudié et réalisé par le groupement technique de Saclay, tiroir électronique mis au point par le groupe électronique du Service des études de séparation des isotopes de l'uranium du département de Physico-Chimie)

D - Compteur proportionnel pour spectrographe à rayonnements mous (4 à 12 Å⁰)

Un compteur proportionnel à performances accrues a été étudié à l' I.R.S.I.D. Nous avons pu adapter un tel compteur à notre spectrographe grâce à l'amabilité de M. PHILIBERT. Ce compteur permet en particulier de travailler aux faibles angles de Bragg et de doser argon et chlore sans être gênés par le fond continu.

VIII - Coopération avec d'autres laboratoires

Nous entretenons un contact permanent avec M. le Professeur CASTAING, créateur de la microsonde française et auquel nous sommes redevables de conseils précieux.

A - Institut de recherches de la sidérurgie (I.R.S.I.D.)

Département de physique - (M. PHILIBERT)

Cet institut possède actuellement deux microsondes électroniques dont la dernière est munie d'un dispositif de balayage automatique "SCANNING" qui donne une "image X" de la plage explorée de l'échantillon. On observe ainsi la répartition de l'élément choisi dans la plage examinée. Grâce à l'amabilité de l'I.R.S.I.D., nous avons pu examiner quelques-uns de nos échantillons à l'aide de ce dispositif de balayage et en particulier un couple de diffusion niobium-fer (round robin specimen A.S.T.M.) (fig.15) et plusieurs échantillons de béryllium comportant des ségrégations d'impuretés telles que fer, silicium et aluminium (fig.16 - 17).

Notons que notre microanalyseur sera équipé du dispositif de balayage ci-dessus au début de l'année 1962.

B - Centre National d'études des télécommunications

(C.N.E.T.)

Département Physique-Chimie-Métallurgie (MM.DEVAUX et HENOC)

Nous avons pu, dans le cadre d'essais proposés par l'A.S.T.M., collaborer avec le C.N.E.T. pour l'analyse d'un échantillon de diffusion fer-niobium, confrontant d'une part nos résultats avec ceux obtenus sur l'appareil du C.N.E.T. et déterminant d'autre part les différentes corrections à effectuer dans le but d'obtenir une analyse quantitative précise.

C - Atomic Energy Research Establishment (A.E.R.E.)
Centre de Harwell (Dr M.B.WALDRON - Mr D.M.POOLE)

Nous avons reçu à Saclay pendant une semaine le Dr POOLE qui est chargé du fonctionnement de la microsonde de Castaing à Harwell. Le Dr POOLE désirait vérifier à l'aide de notre appareil quelques résultats obtenus par lui à Harwell. Ainsi nous avons établi ensemble les courbes expérimentales de correction des systèmes or-cuivre et fer-chrome à partir d'alliages de composition connue.

D - Laboratoire de chimie physique de la faculté des
Sciences de Paris (Melle Y. CAUCHOIS)

Melle Y. CAUCHOIS, nous a fait l'honneur de s'intéresser à nos études de diffusion des gaz rares dans les métaux et nous a indiqué que le spectre d'émission L du Xénon que nous avons obtenu à la microsonde n'avait pas encore été publié. Nous l'avons donc présenté dans une note aux comptes-rendus de l'Académie des Sciences (C.R. t 252, p 876-878).

(fig.18)

IX - Relations internationales :

A - Etats Unis :

"A.S.T.M." (American Society for Testing Materials)
Committee E-4, Subcommittee XI, Task Group D
on Electron Probe Microanalysis

Ce groupe de l'A.S.T.M. a fait circuler un même échantillon (couple de diffusion fer-niobium traité sous vide à 1100°C pendant 52 heures et comportant des précipités) "round-robin test" entre différents laboratoires afin de comparer les possibilités et performances des différents microanalyseurs à sonde électronique. Ainsi que signalé dans le paragraphe VIII, nous avons effectué cette analyse en collaboration avec le laboratoire "microsonde" du C.N.E.T.

Les résultats sont rassemblés dans le rapport DM/MC/1795.

B - Grande Bretagne :

"A.E.R.E." Harwell; Le Dr POOLE a passé une semaine dans notre laboratoire (c.f. §.VIII)

"Tube Investments Research Laboratories" Cambridge :

Nous sommes en rapport avec les Drs P.DUNCUMB et D.A.MELFORD qui ont mis au point et construit le micro-analyseur de la "Cambridge Instrument Co" (fig. 19)
(Echange de publications concernant les différents problèmes de microanalyse, visite des laboratoires anglais, ..)

The Institute of physics and the Physical Society :

Un groupe "microanalyse X" a été créé en Angleterre. Il sera rattaché à l'"Electron Microscopy Group" de l'"Institute of Physics" et nous sommes invités à prendre part à ses réunions.

C - U.R.S.S.

Institut de Métallurgie (A.A. BAIKOV)

Nous avons reçu à Saclay M. le Professeur I.B. BOROVSKY qui a étudié et mis au point les microanalyseurs russes " R.S.A. Ch 2 et 3 " (fig.20). Nous avons eu des discussions très intéressantes et utiles avec M. BOROVSKY, en particulier en ce qui concerne l'analyse spectrographique des rayonnements issus d'un point.

Au cours d'un voyage à Moscou, l'un de nous a pu rendre visite au laboratoire du Professeur BOROVSKY et voir plusieurs exemplaires des microsondes russes.

D - France

Dans le cadre de l'Association Nationale de la Recherche Technique (A.N.R.T.), à l'intérieur de la commission n°8 "Diffraction X, Diffraction et Microscopie Electroniques", une sous-commission "Microsonde" a été créée sous la présidence de M. J. PHILIBERT. Cette commission a pour but de réunir tous les utilisateurs de la microsonde de Castaing construite actuellement par CAMECA qu'ils soient de France ou d'autres pays.

La première réunion a eu lieu le mardi 19 Décembre 1961 à l'I.R.S.I.D. et a réuni une vingtaine de spécialistes. On pouvait noter la présence du Dr DUNCUMB (microsonde anglaise).

Nous croyons utile de donner la liste des laboratoires ayant fait à ce jour l'acquisition du microanalyseur français. Remarquons tout d'abord qu'il existait avant les appareils "CAMECA", deux prototypes construits à l'O.N.E.R.A, (Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques), l'un fonctionnant au laboratoire de l'ONERA à Chatillon s/ Bagneux, l'autre à l'I.R.S.I.D.

Manuscrit reçu le 16 mars 1962

- FRANCE : - C.E.A. - C.E.N. Saclay
Département de Métallurgie
Service de Métallurgie Chimique
- Département des Applications Militaires
 - C.E.N. Fontenay aux Roses
Département du Plutonium (début 1962)
 - Centre National d'Etudes des Télécommunications
(C.N.E.T.)
à Issy les Moulineaux (Seine)
 - Bureau de Recherches Géographiques, Géologiques
et Minières (B.R.G.G.M.)
à Paris
 - Centre Technique des Industries de la Fonderie
(C.T.I.F.) à Sèvres (S.&.O)
 - Institut de Recherches de la Sidérurgie (I.R.S.I.D.)
à St Germain en Laye (S.&.O)
 - Aciéries Electriques d'Ugine
à Ugine (Savoie)
 - Aciéries Schneider (début 1962)
au Creusot (Saône et Loire)
- ETATS UNIS : International Nickel Co
à New-York
- U.S. Air Force
à Sacramento (Californie)
- SURDE : Institut de Métallographie
à Stockholm
- GRANDE BRETAGNE : A. E. R. E.
à Harwell
- JAPON : N. R. I. M.
à Tokyo

TCHÉCOSLOVAQUIE : Laboratoire de Métallurgie Physique
à Bratislava

U.R.S.S. : Institut des Aciers Spéciaux.
à Moscou

ITALIE : " Euratom "
à Ispra

BELGIQUE : Centre National de la Recherche
Métallurgique (C.N.R.M.)
à Liège

AUTRICHE : Aciéries Böhler (début 1962)
à Vienne

X - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique (thèse de M. R.CASTAING)
Publication ONERA n° 55 - 1952

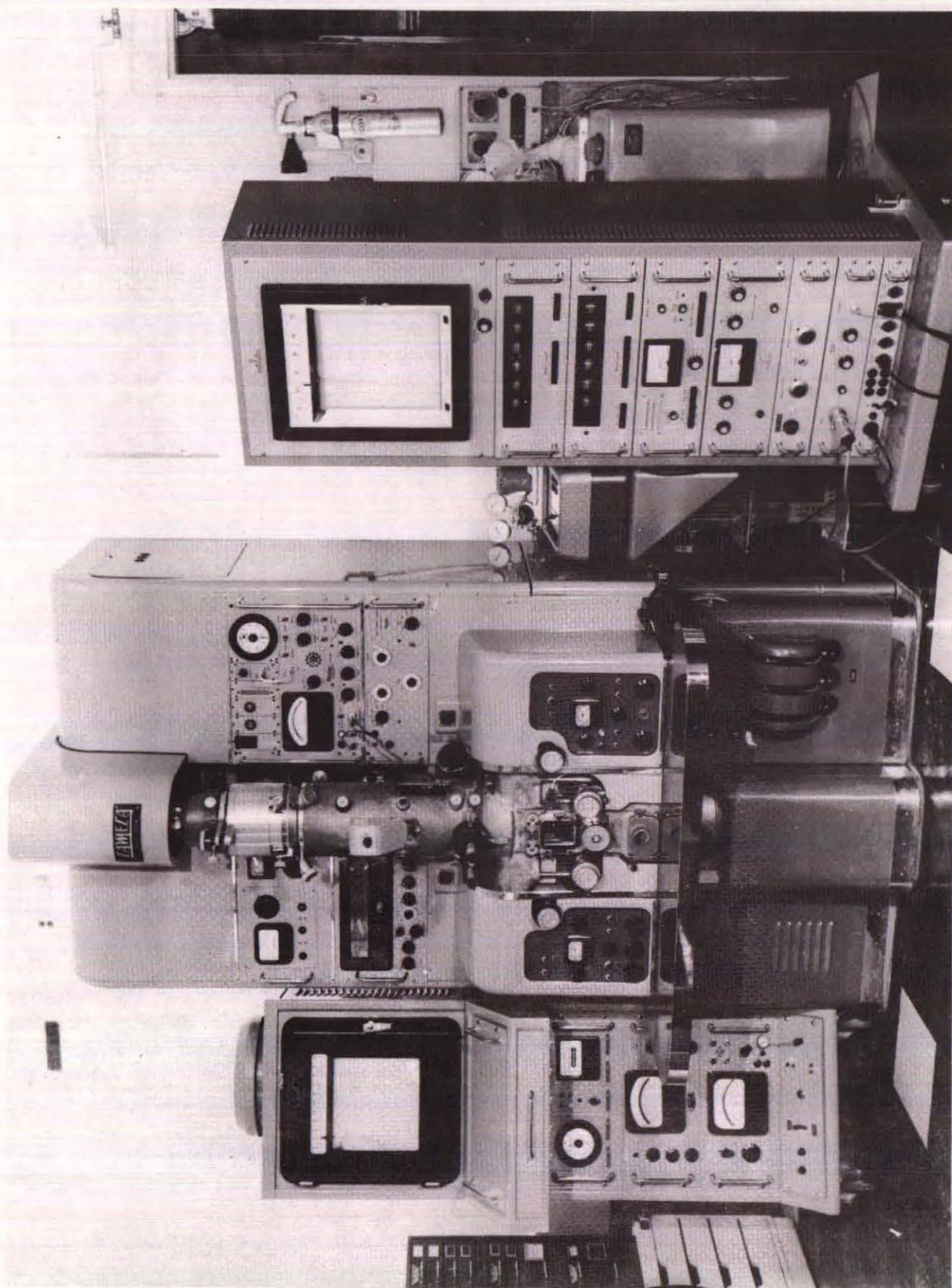
- 2) Journal de Physique et le Radium
Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X
R.CASTAING et J.DESCAMPS
tome 16 - Mars 1955 p. 304 à 317

- 3) Le dosage des éléments légers par le microanalyseur à sonde électronique
R.CASTAING et J.DESCAMPS
La Recherche Aéronautique N°63 - Mars Avril 1958

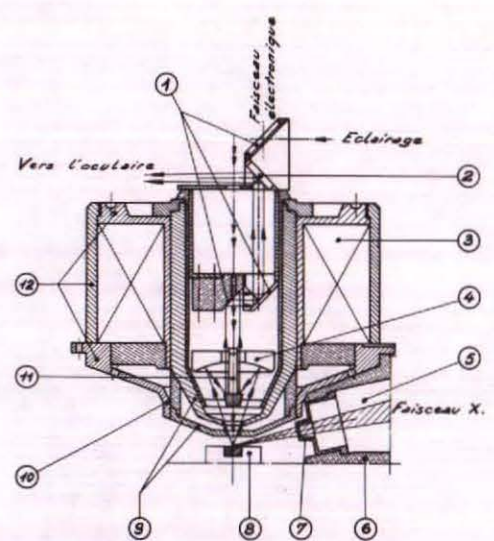
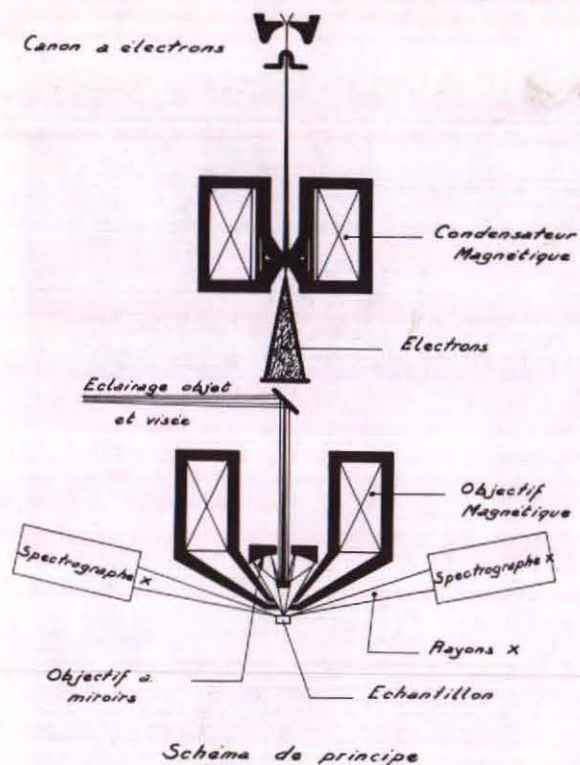
- 4) Electron Probe Microanalysis - R.CASTAING*
Advances in Electronics and Electron Physics
volume XIII, 1960, p. 317 à 386

- 5) Les récents développements de l'analyse ponctuelle par spectrographie X
R.CASTAING
Laboratoires Français, 1956, 17, p. 7 à 13

* nota Il est à signaler qu'à la fin de son article, R.CASTAING donne une liste très utile de nombreuses références bibliographiques



- Fig. 1 -



- 1 Miroirs
- 2 Lame semi-argentée
- 3 Bobinage
- 4 Objectif à miroirs
- 5 Spectrographe à rayons X dans l'air, dans le vide primaire ou dans le vide secondaire.
- 6 Carter
- 7 Fenêtre de sortie manœuvrable en fonctionnement
- 8 Objet
- 9 Pièces polaires
- 10 Correcteur d'astigmatisme électrostatique
- 11 Blindage électrostatique
- 12 Carcasse

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS (1959)

	GROUPE I		GROUPE II		GROUPE III		GROUPE IV		GROUPE V		GROUPE VI		GROUPE VII		GROUPE VIII		GR. O																
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b																			
0	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: auto;"> MASSES ATOMIQUES CHIMIQUES RAPPORTÉES A O = 16,0000 </div>																0 Nn NEUTRON 1,0088	0															
1																	1 H HYDROGÈNE 1,0080																
2	3 Li LITHIUM 6,940	4 Be BÉRYLLIUM 9,013															5 B BORE 10,82	6 C CARBONE 12,010	7 N AZOTE 14,008	8 O OXYGÈNE 16,0000	9 F FLUOR 19,00	10 Ne NÉON 20,183	2										
3	11 Na SODIUM 22,997	12 Mg MAGNÉSium 24,32	/														13 Al ALUMINIUM 26,97	14 Si SILICIUM 28,09	15 P PHOSPHORE 30,974	16 S SOUFRE 32,066	17 Cl CHLORE 35,457	18 Ar ARGON 39,944	3										
4	19 K POTASSIUM 39,100	20 Ca CALCIUM 40,08	21 Sc SCANDIUM 44,96	22 Ti TITANE 47,90	23 V VANADIUM 50,95	24 Cr CHROME 52,01	25 Mn MANGANESE 54,93	26 Fe FER 55,85	27 Co COBALT 58,94	28 Ni NICKEL 58,69	29 Cu CUIVRE 63,542	30 Zn ZINC 65,377	31 Ga GALLIUM 69,72	32 Ge GERMANIUM 72,60	33 As ARSENIC 74,91	34 Se SÉLÉNIUM 78,96	35 Br BROME 79,916	36 Kr KRYPTON 83,60	4														
5	37 Rb RUBIDIUM 85,48	38 Sr STRONTIUM 87,63	39 Y YTTRIUM 88,92	40 Zr ZIRCONIUM 91,22	41 Nb NIOBIUM 92,91	42 Mo MOLYBDÈNE 95,95	43 Tc TECHNÉTIUM 98,91	44 Ru RUTHÈNIUM 101,7	45 Rh RHODIUM 102,91	46 Pd PALLADIUM 106,7	47 Ag ARGENT 107,880	48 Cd CADMIUM 112,41	49 In INDIUM 114,76	50 Sn ÉTAIN 118,70	51 Sb ANTIMOINE 121,76	52 Te TELLURE 127,61	53 I IODE 126,91	54 Xe XÉNON 131,3	5														
6	55 Cs CÉSium 132,91	56 Ba BARYUM 137,34	57 La LANTHANE 138,92	58 Ce CÉRIUM 140,12	59 Pr PRASÉODYME 140,92	60 Nd NÉODYME 144,27	61 Pm PROMÉTHÉUM 147	62 Sm SAMARIUM 150,43	63 Eu EUROPIUM 152,0	64 Gd GADOLINIUM 156,9	65 Tb TERBIUM 159,2	66 Dy DYSPROSIUM 162,46	67 Ho HOLMIUM 164,94	68 Er ERBIUM 167,2	69 Tm THULIUM 169,4	70 Yb YTTÉRIUM 173,04	71 Lu LUTÉCIUM 175,0	72 Hf HAFNIUM 178,61	73 Ta TANTALE 180,89	74 W WOLFRÈME 183,84	75 Re RHÉNIUM 186,31	76 Os OSMIUM 190,2	77 Ir IRIDIUM 192,22	78 Pt PLATINE 195,22	79 Au OR 196,967	80 Hg MERCURE 200,59	81 Tl THALLIUM 204,39	82 Pb PLOMB 207,2	83 Bi BISMUTH 208,98	84 Po POLONIUM 209	85 At ASTATE 210	86 Rn RADIOACTIVITÉ 222	6
7	87 Fr FRANCIUM 223	88 Ra RADIUM 226,07	89 Ac ACTINIUM 227	90 Th THORIUM 232,04	91 Pa PROTACTINIUM 231	92 U URANIUM 238,03	93 Np NEPTUNIUM 237	94 Pu PLUTONIUM 244	95 Am AMÉRICIUM 243	96 Cm CURIUM 248	97 Bk BERKELIUM 251	98 Cf CALIFORNIUM 251	99 Es EINSTEINIUM 252	100 Fm FERMIUM 257	101 Md MÉNDELÉVIUM 258	102 No NOBÉLIUM 259	103	7															

LABORATOIRE CURIE

Spectrographe à cristal de mica
4 < λ < 12 Å

Raies K ou raies d'ordres supérieures

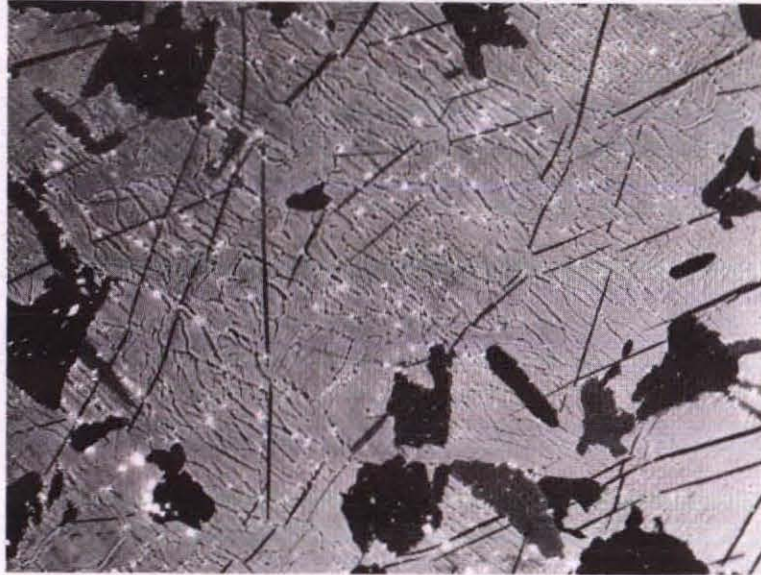
- Fig. 3 -

Établi par R. GRÉGOIRE.

Spectrographe à cristal de quartz
0,6 < λ < 4,5 Å

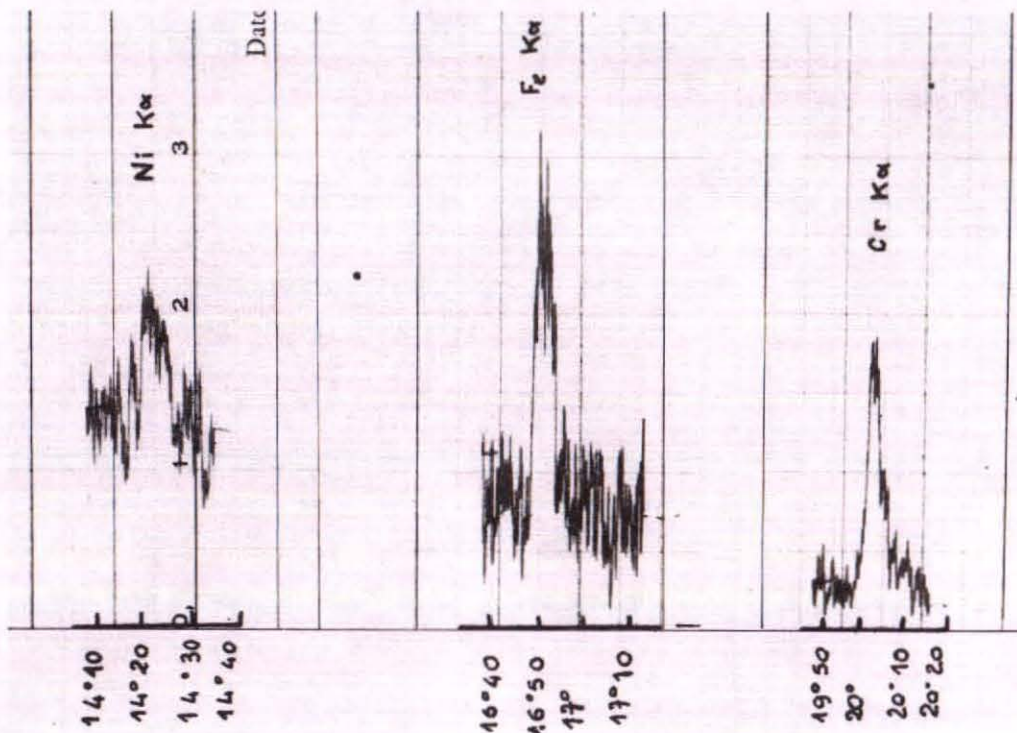
Raies K Raies L

Zircalloy 2 Ugine filé à 850°C recuit 1 heure à 750°



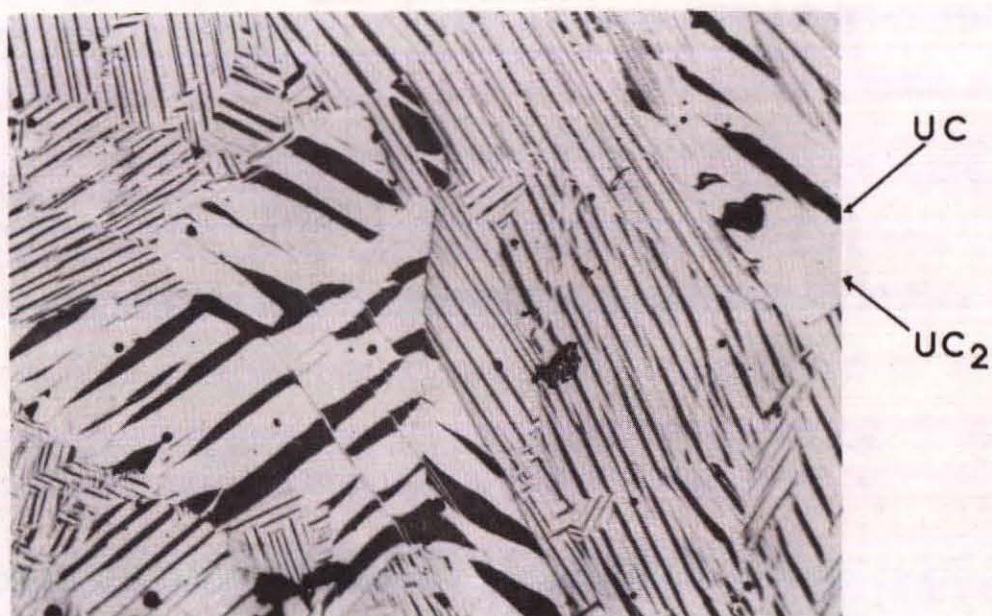
x 450

Recherche des éléments dans les précipités
HT= 25KV



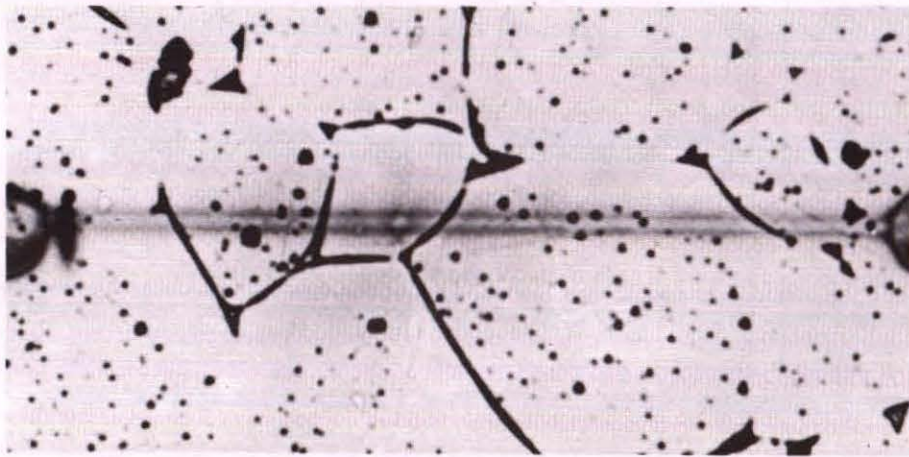
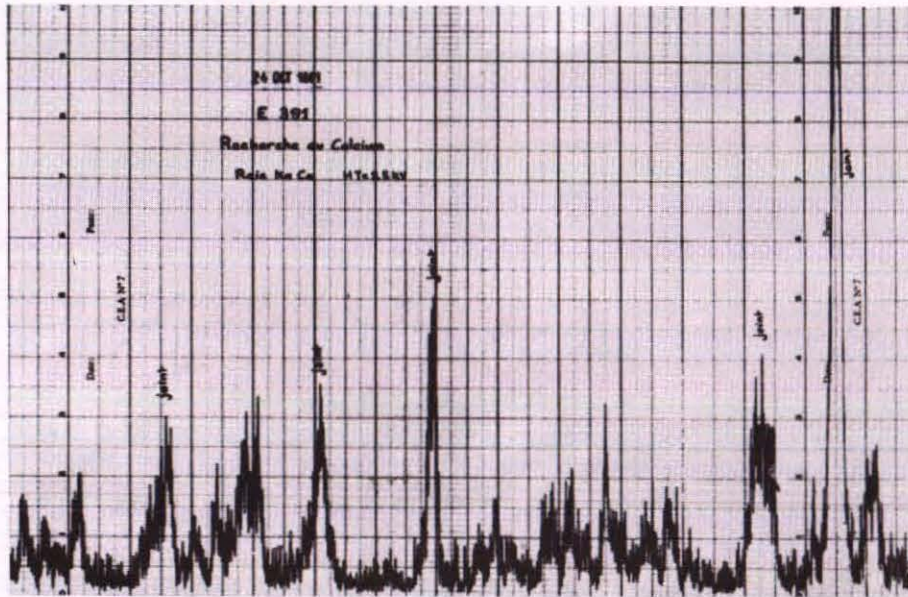
- Fig. 4 -

Carbures d'Uranium frittés sous charge
traités à 2000°C



X 300

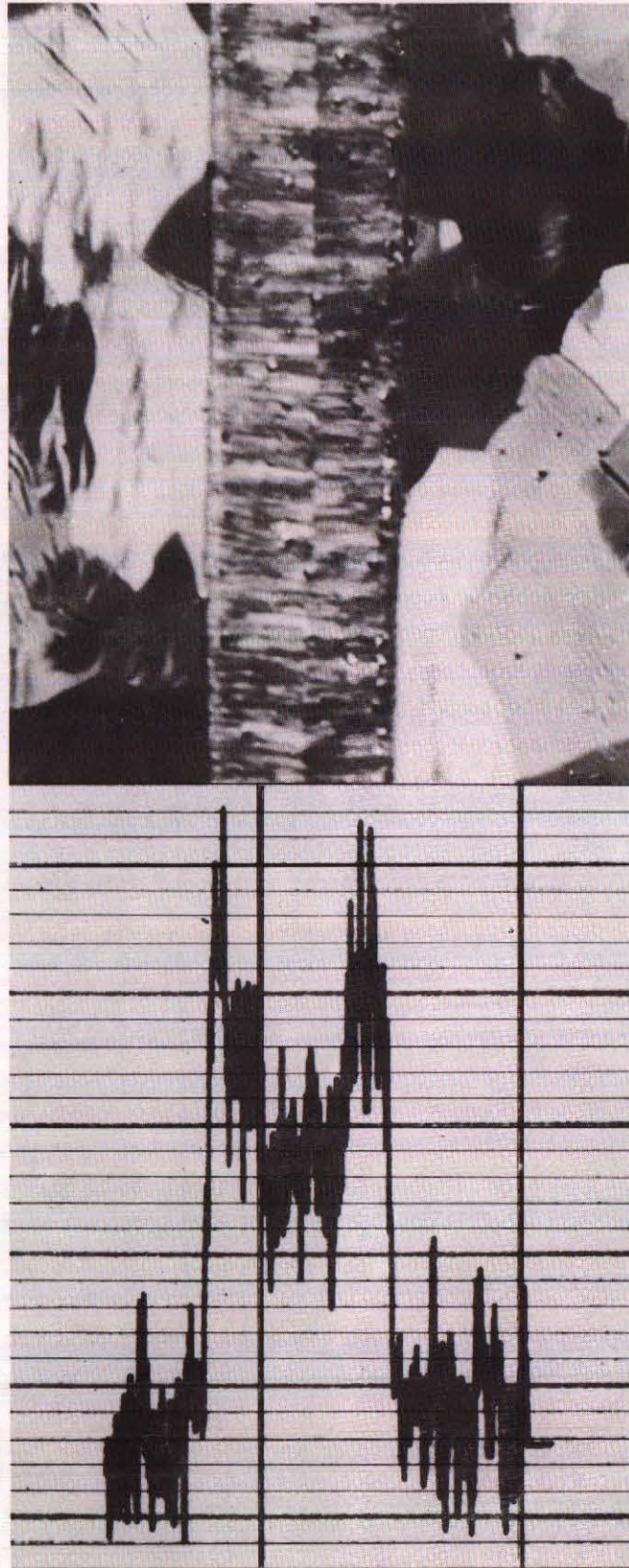
- Fig. 5 -



Fritté naturel d'oxyde de béryllium à la chaux

RÉPARTITION du KRYPTON à l'INTÉRIEUR du ZIRCONIUM

ENREGISTREMENT de la CONCENTRATION - MICROGRAPHIE CORRESPONDANTE
en KRYPTON (raie $K_{\alpha 1}$)

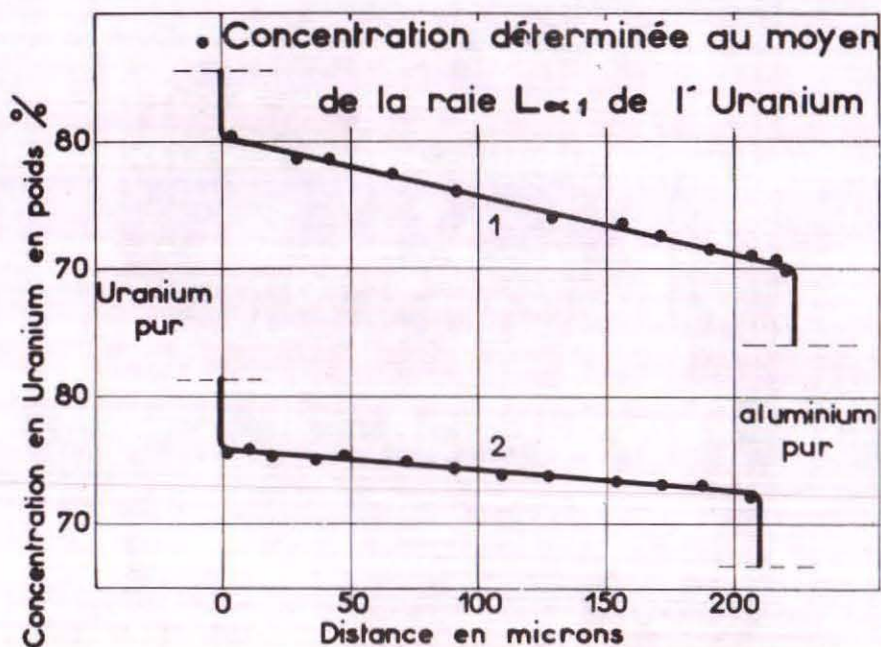


- Fig. 7 -

DIFFUSION URANIUM ALUMINIUM

à 400° C pendant 3 heures

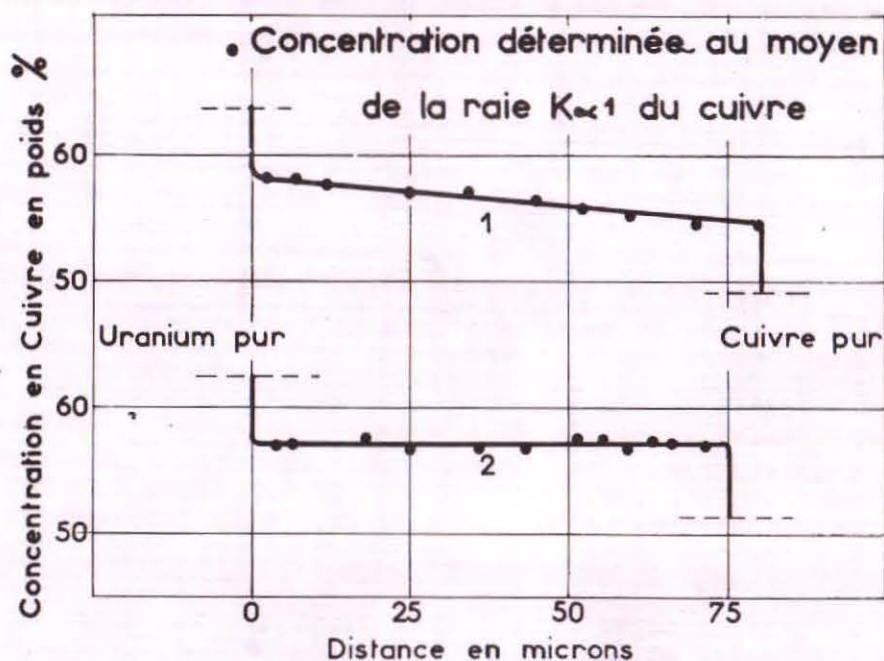
- 1. Echantillons massifs
- 2. Feuilles minces



DIFFUSION URANIUM CUIVRE

à 700° C pendant 48 heures

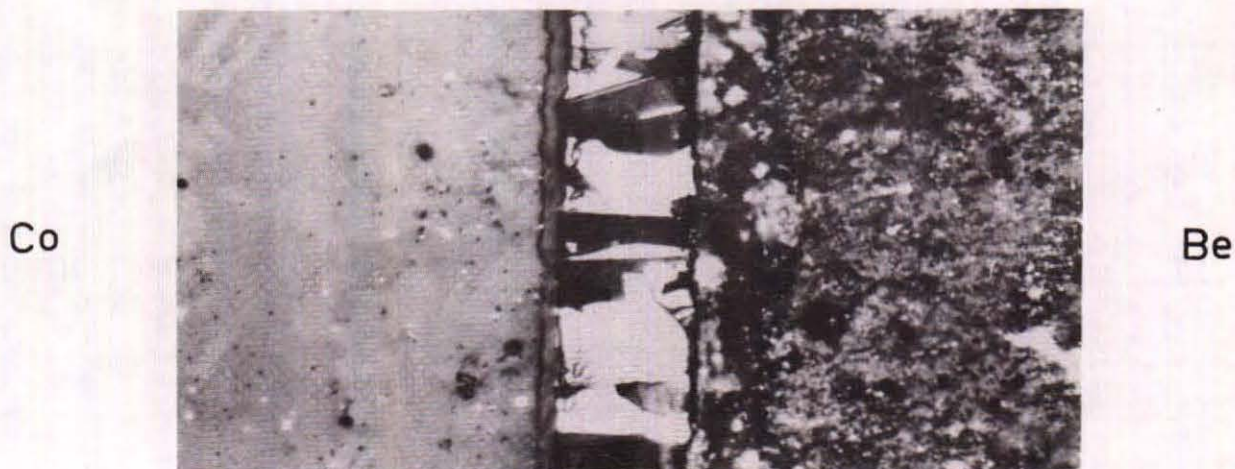
- 1. Echantillons massifs
- 2. Feuilles minces



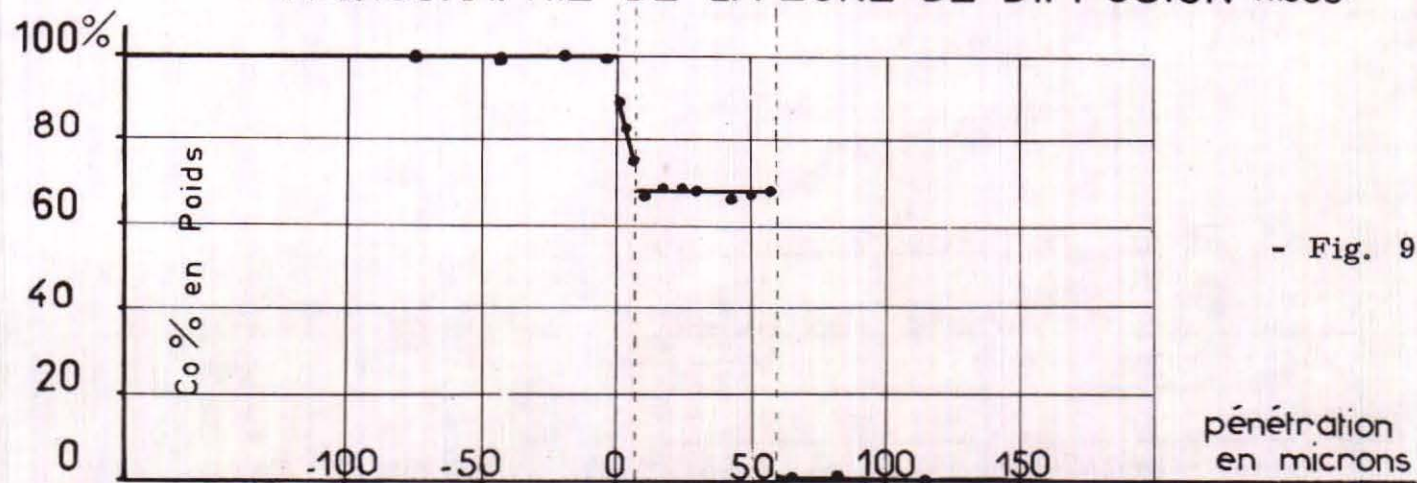
- Fig. 8 -

DIFFUSION BERYLLIUM COBALT

112 HEURES A 800°C

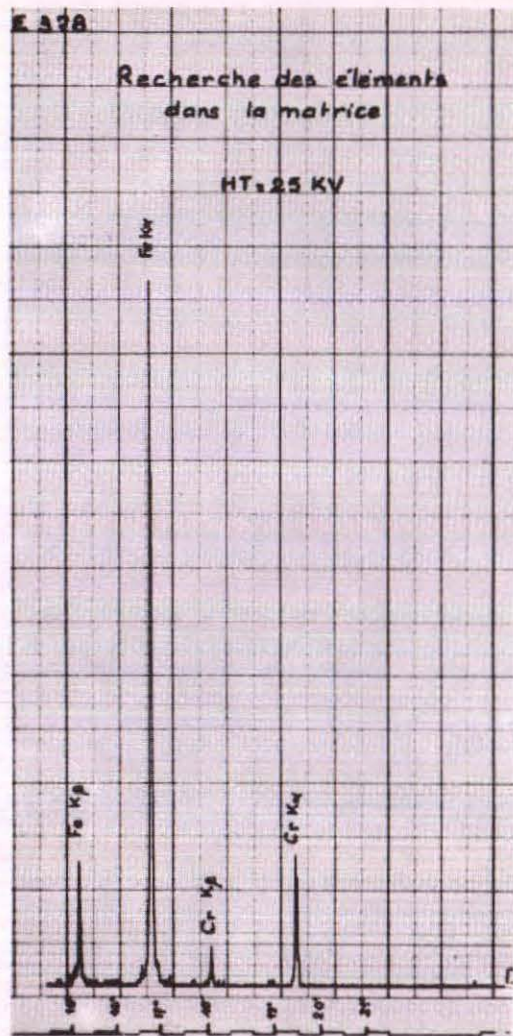
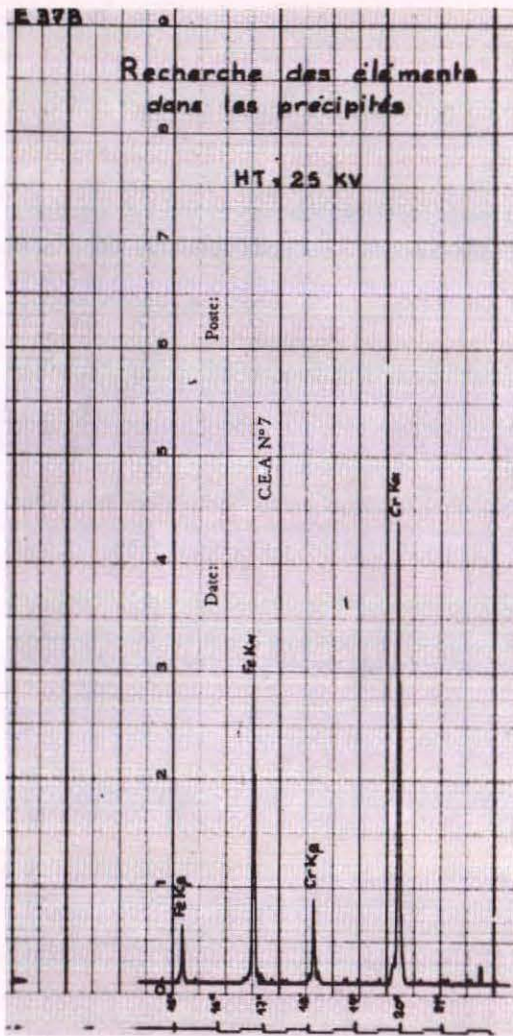


MICROGRAPHIE DE LA ZONE DE DIFFUSION (x500)

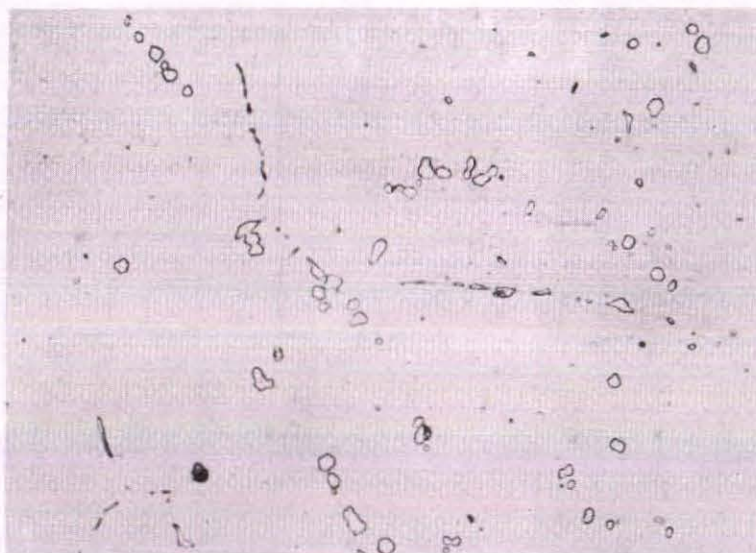


- Fig. 9 -

COURBE DE CONCENTRATION - PENETRATION OBTENUE A L'AIDE DU MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING.



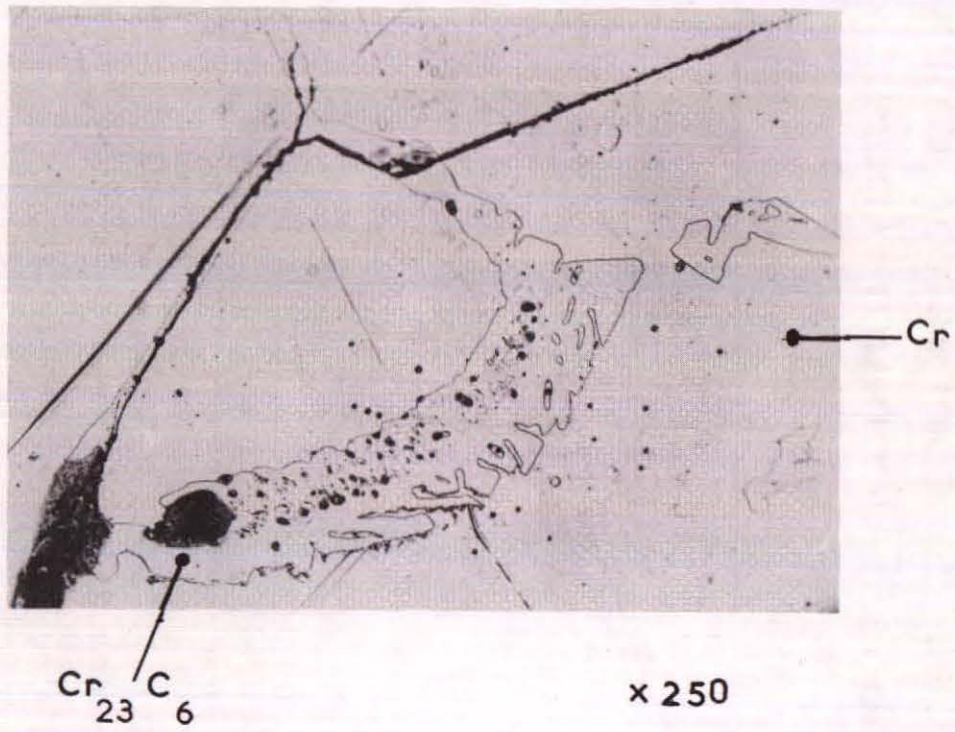
Acier perminox.



- Fig. 10 -

L.N. X500

Chrome aluminothermique
recuit 48h. à 900°C. et trempé



- Fig. 11 -

Courbes de correction d'absorption dans l'Uranium (raie $L\alpha_1$)

$\log f(\chi)$

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \theta$$

0 500 1000 1500

1,9

1,8

1,7

1,6

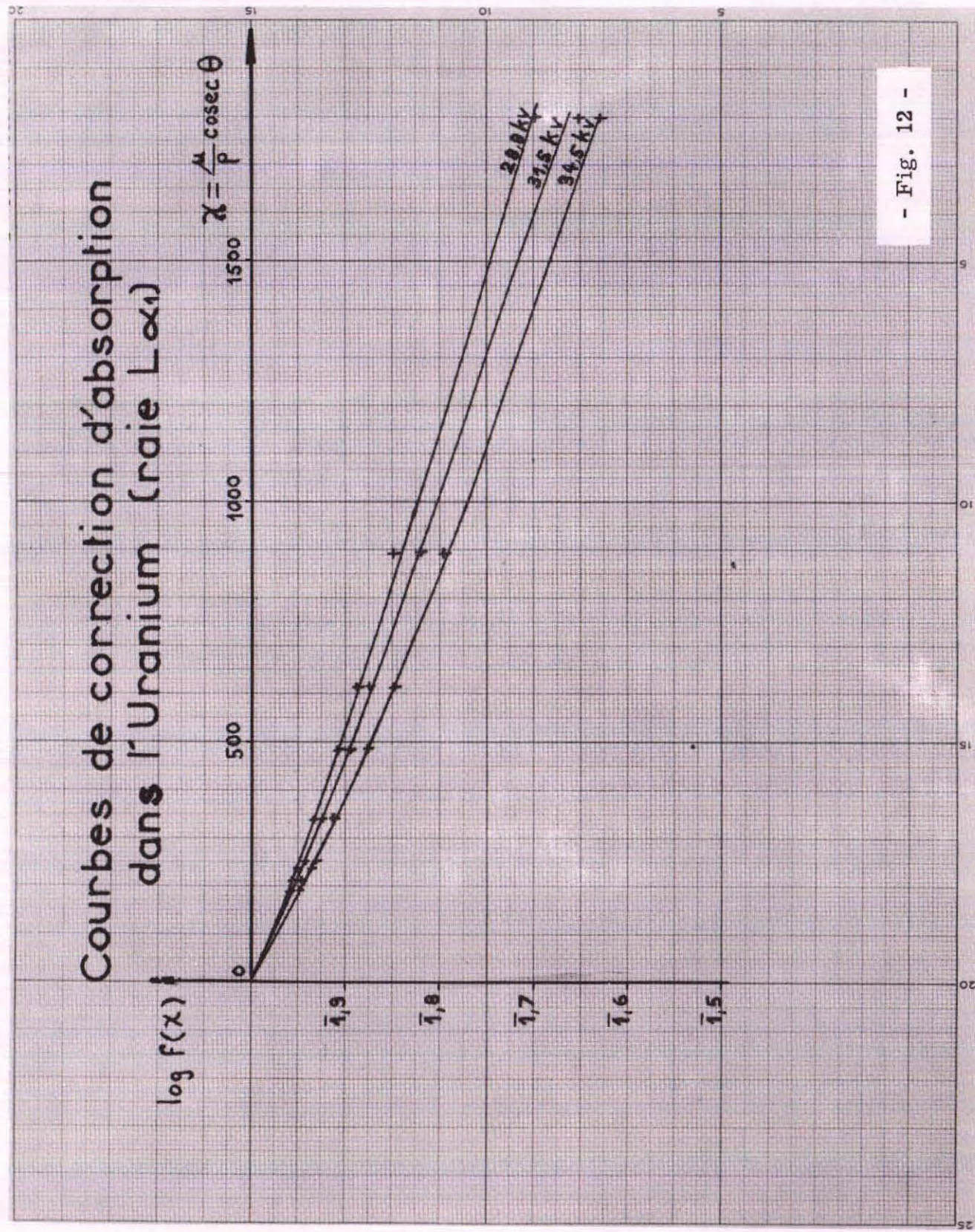
1,5

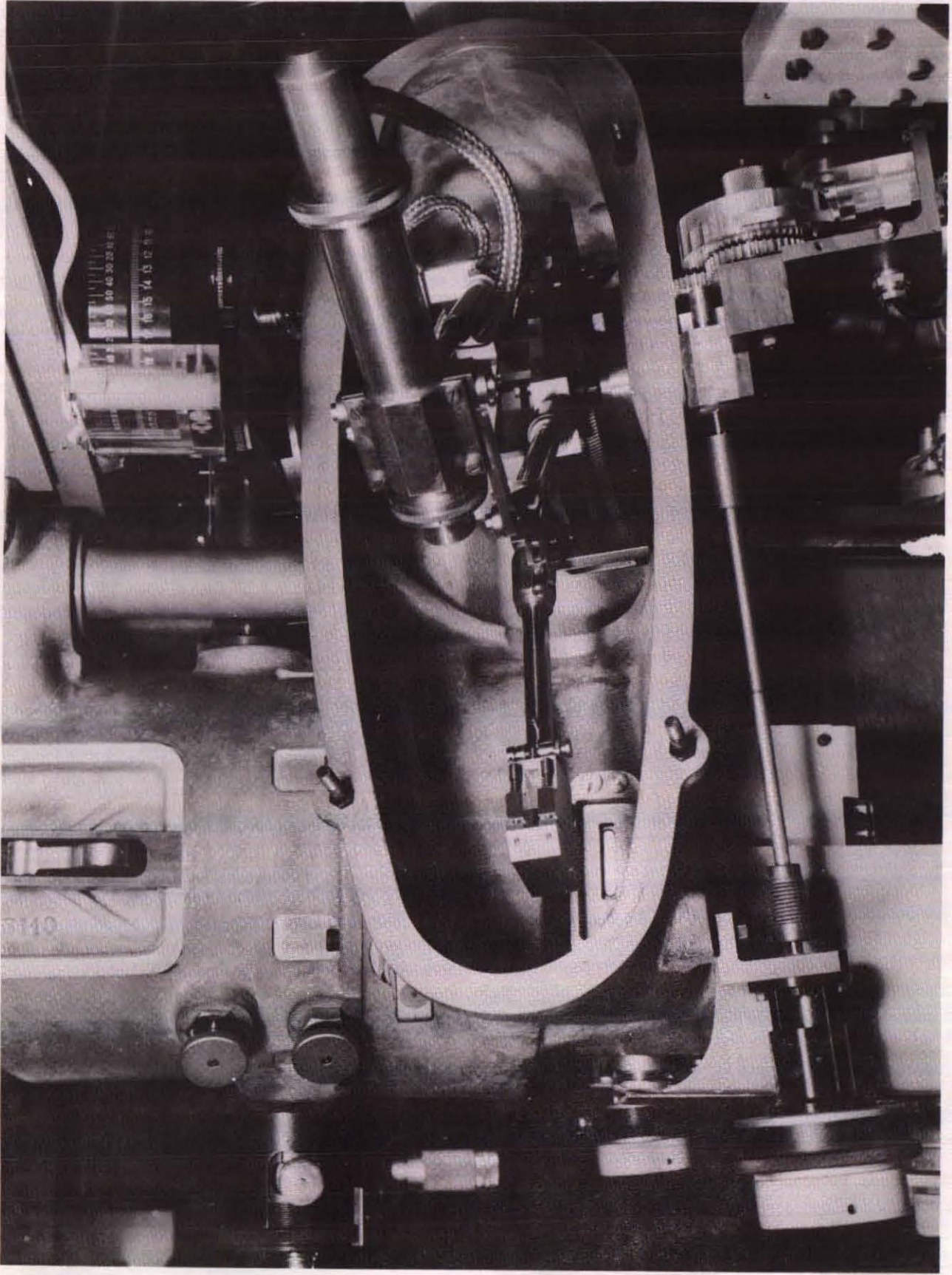
20,0 kV

21,5 kV

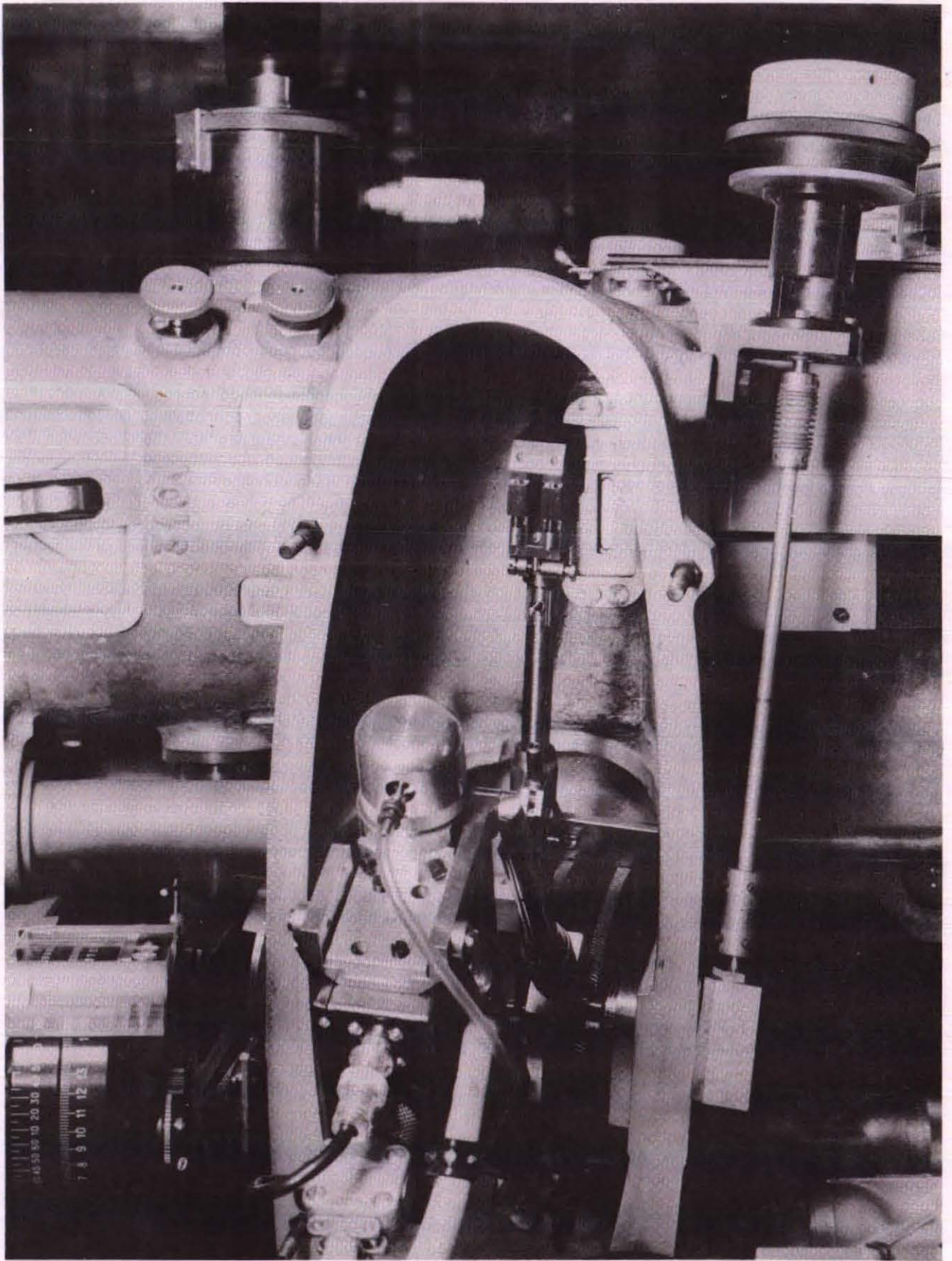
24,5 kV

- Fig. 12 -





- Fig. 13 -



- Fig. 14 -

COUPLE DE DIFFUSION NIOBIUM_FER
(Round robin spécimen A.S.T.M)

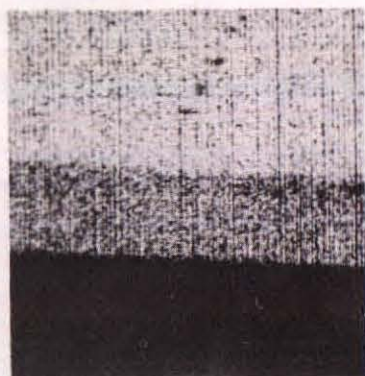
Micrographie optique



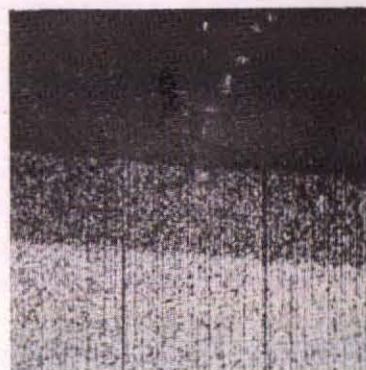
← Fe

← Nb

X 500



Fe K α_1



Nb L α_1

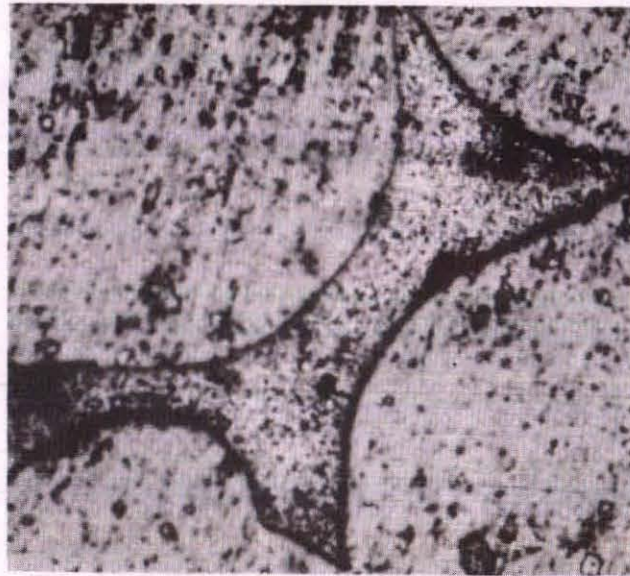
Plage balayée 100 μ X 100 μ

ALLIAGE Be-Al
10%

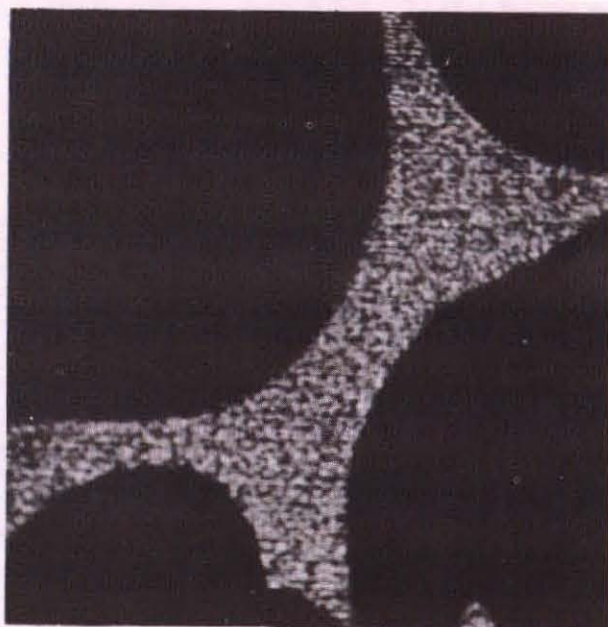
E. 593

63h40 - 898°

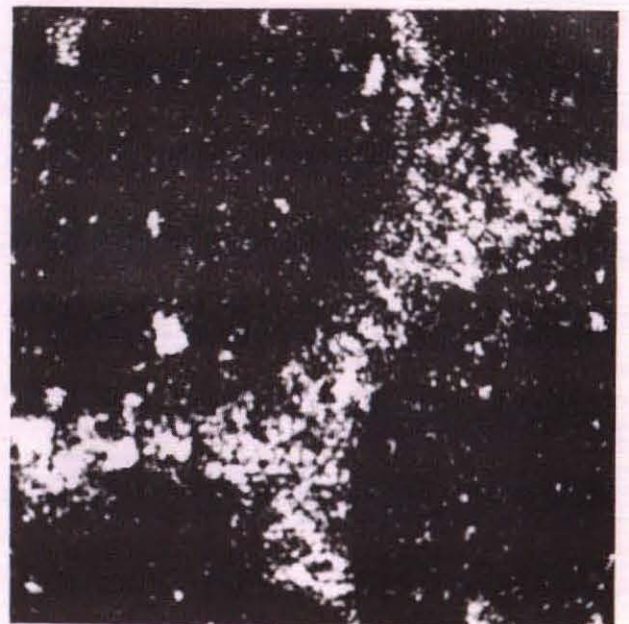
BALAYAGE 200 μ x200 μ - 300 lignes



Micrographie



Al K_{α}



Si K_{α}



Cr_{Kα}



Mn_{Kα}



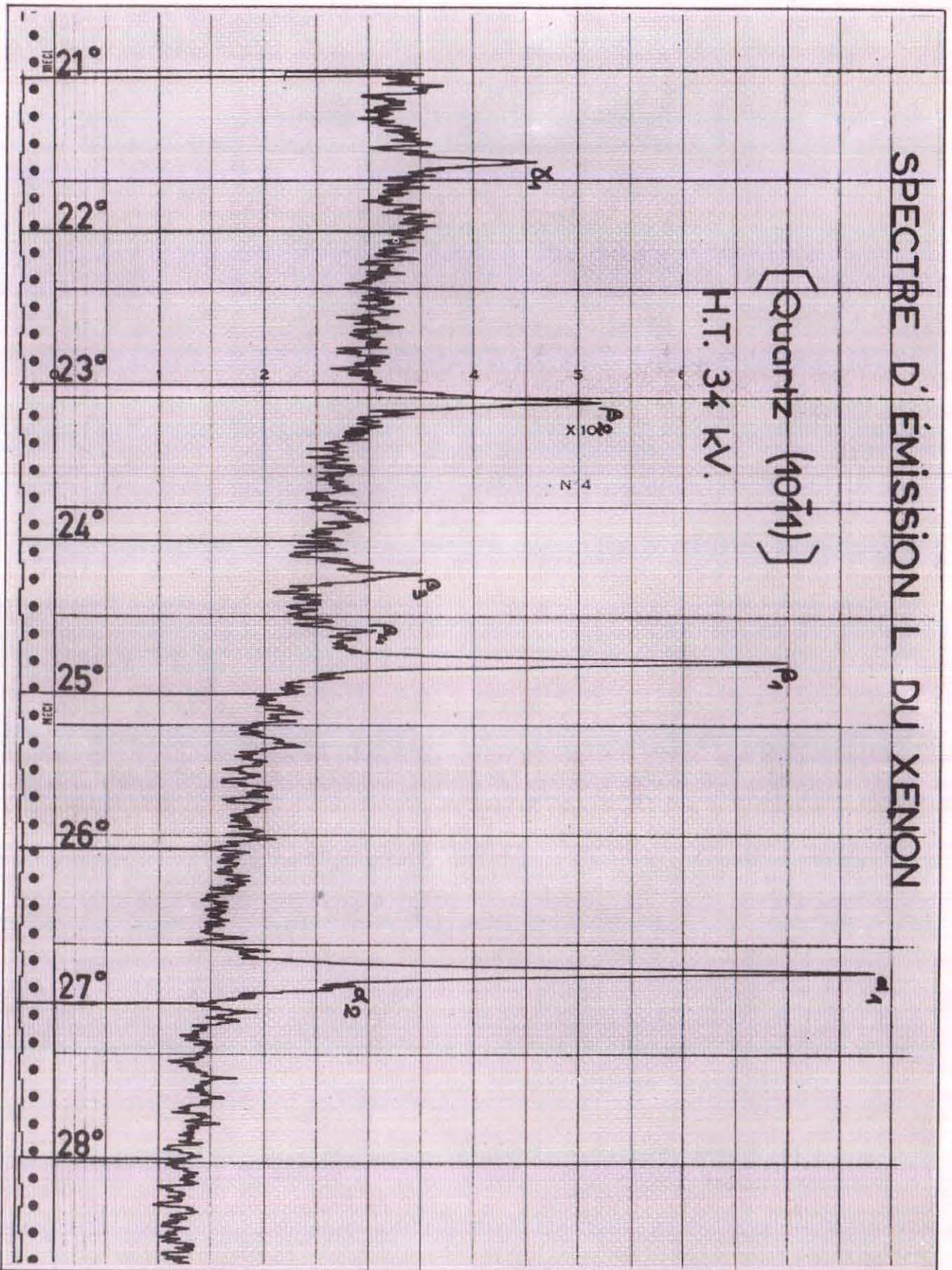
Fe_{Kα}

- Fig. 17 -

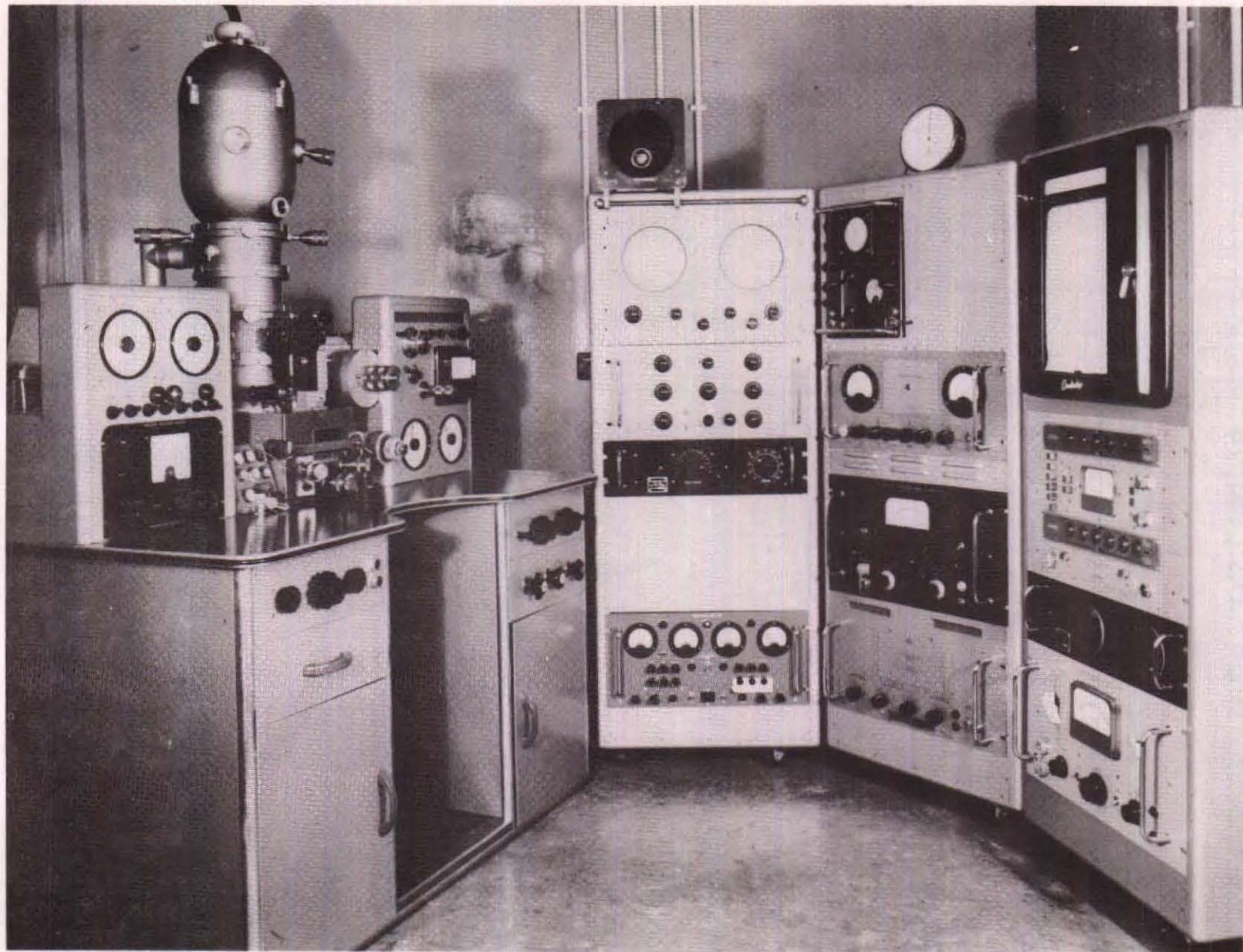
SPECTRE D'ÉMISSION L DU XENON

[Quartz (10 $\bar{1}$ 1)]

H.T. 34 KV.



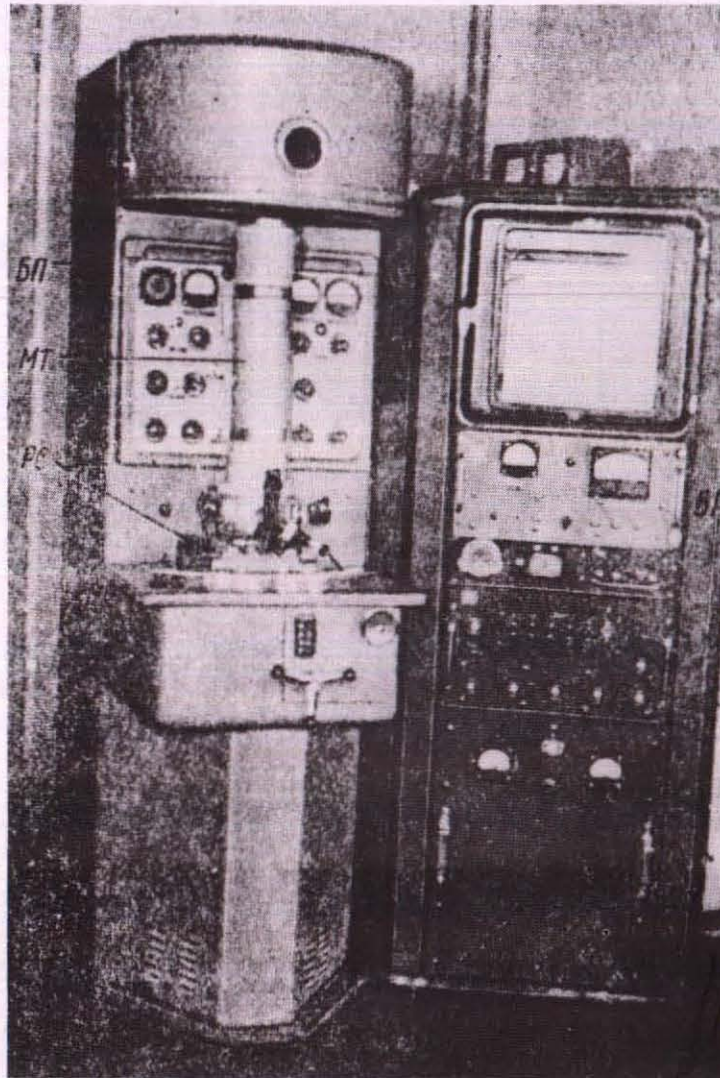
- Fig. 18 -



MICROANALYSEUR "CAMBRIDGE"

photographie fournie gracieusement par les Drs. P.DUNCUMB et D.A.MELFORD.) fig.19

MICROANALYSEUR R. S. A. Ch. 2
(I. B. BOROVSKY et N. P. ILYINE)



- Fig. 20 -

*Edité par
le Service de Documentation du C.E.A.
Centre d'Études Nucléaires de Saclay
Boîte Postale n° 2 - GIF-sur-YVETTE (S.-et-O.)
France.*