

APPLICATION DES SONDES ELECTRONIQUES A L'ANALYSE METALLOGRAPHIQUE.

R. CASTAING et A. GUINIER, Laboratoire de l'O.N.E.R.A., Paris.

Les sondes électroniques ont été surtout utilisées jusqu'à présent pour l'examen des surfaces à l'aide des électrons secondaires émis, ou bien pour l'étude de la transmission des électrons à travers une couche mince de substance. Or, l'impact des électrons sur la surface d'un objet donne naissance à un rayonnement X qui est fonction de la composition atomique du volume irradié. Nous avons cherché à réaliser des analyses chimiques ponctuelles en mesurant et analysant ce rayonnement X.

Cette méthode peut sembler à première vue devoir permettre pour l'analyse une localisation extrêmement poussée. On a en effet réalisé des sondes dont le diamètre descendait à 200 U.A. environ. Malheureusement, des considérations d'intensité et de diffusion des électrons dans la matière rendent inutile, comme nous le verrons tout à l'heure, l'emploi de sondes inférieures à 1 micron.

Nous avons donc cherché à obtenir une sonde de cet ordre, transportant un courant d'intensité maxima, et nous avons dans ce but réalisé un appareil expérimental par transformation d'un microscope électrostatique de la Compagnie Française de Télégraphie sans fil.

Le montage est représenté sché-

matiquement Fig. 1. La première lentille réductrice est constituée par l'objectif du microscope. Sa distance focale peut varier de 6,5 à 40 mm.

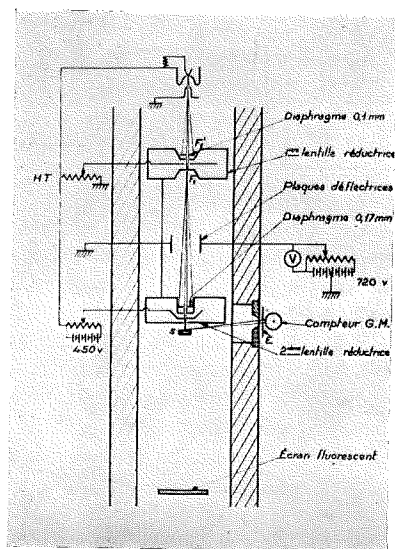


Fig. 1.

environ sous l'action d'un potentiomètre constitué par une simple tige de bakélite. On obtient ainsi au foyer de cette lentille une image du crossover dont le diamètre varie de 7 à 40 μ environ. Cette image est réduite

dans le rapport fixe de 1/20 par une seconde lentille de forme dissymétrique construite au laboratoire. La forme de cette lentille est imposée par la nécessité où l'on se trouve de placer l'échantillon à l'extérieur de la lentille de façon à pouvoir capter le rayonnement X émis. Sa distance focale est de 15 mm. environ et son foyer image se trouve à 5 mm. au dessous de sa face inférieure. L'échantillon peut être déplacé mécaniquement dans deux directions perpendiculaires à l'axe du faisceau. Deux paires de plaques défectrices permettent en outre d'imprimer à la sonde de très petits déplacements dont l'amplitude maxima est de 50 μ environ. L'objet étant un échantillon métallographique opaque aux électrons, la mise au point de la sonde s'effectue sur une arête métallique tranchante placée à la même hauteur que la surface à étudier, et dont l'ombre est observée sur l'écran fluorescent du microscope.

Les rayons X émis par l'objet sortent sous un angle d'émergence de 6° environ, et quittent le microscope en traversant une fenêtre constituée par une feuille d'aluminium de 0,01 mm. d'épaisseur.

Nous avons tout d'abord essayé de déterminer le diamètre réel de la sonde obtenue en cherchant à l'occulter par des fils métalliques de diamètre décroissant, dont l'ombre était observée sur l'écran fluorescent. Ces fils étaient en réalité constitués par l'extrémité d'aiguilles ordinaires amincies par polissage électrolytique. On peut ainsi obtenir à l'extrémité de l'aiguille une partie cylindrique dont le diamètre peut descendre à 1 micron environ.

Nous avons ainsi pu vérifier que le diamètre minimum de la sonde était de l'ordre du micron, le débit électronique étant alors voisin de

10^{-9} A. Par variation de la distance focale de la première lentille réductrice, le diamètre réel de la sonde augmente en même temps que son intensité. Nous avons choisi pour nos essais une sonde de diamètre 1,5 μ environ transportant un courant de $4 \cdot 10^{-9}$ A. pour une tension accélératrice de 30 kV environ, valeur que l'on ne doit pas dépasser comme nous le verrons tout à l'heure. L'intensité théorique maxima que l'on peut atteindre sur une sonde de 1,5 μ de diamètre avec une lentille dont le coefficient d'aberration sphérique Cf est égal à 20 cm et un canon à électrons parfait est d'environ $2 \cdot 10^{-7}$ A.; le rendement est donc de l'ordre de 2 %. Le rendement du canon étant de l'ordre de 7 %, la perte est due à l'astigmatisme de la seconde lentille réductrice. Le défaut de blindage magnétique dû à la position du foyer hors de la lentille est en grande partie responsable de cet astigmatisme.

Cette intensité électronique relativement faible rend difficile l'analyse du rayonnement X par les méthodes usuelles de spectographie; plusieurs méthodes restent cependant pos-

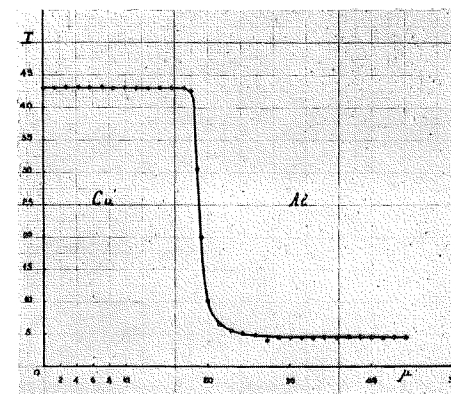


Fig. 2.

sibles dans lesquelles un faisceau de grand angle solide est reçu sur un compteur de Geiger-Müller.

Tout d'abord, la différenciation entre un élément lourd et un élément léger peut s'opérer aisément par la simple mesure de l'intensité totale du rayonnement. Les éléments légers donnent en effet un spectre continu très faible et des raies très absorbables. Il en résulte que l'intensité totale après traversée de deux fenêtres en aluminium est très faible. Les éléments lourds au contraire, donnant un spectre continu intense et des raies pénétrantes, donnent naissance à une forte intensité. La Fig. 2 représente la courbe obtenue par analyse d'un échantillon constitué par un bloc de cuivre et un bloc d'aluminium accolés. On peut voir que l'intensité est dans le cas de l'aluminium plus de 10 fois plus faible que dans le cas du cuivre.

La Fig. 3 représente la courbe obtenue par analyse d'une fonte contenant des inclusions de graphite en forme de filaments de un à quelques microns d'épaisseur. Les décroissances brusques de l'intensité correspondent au passage de la sonde

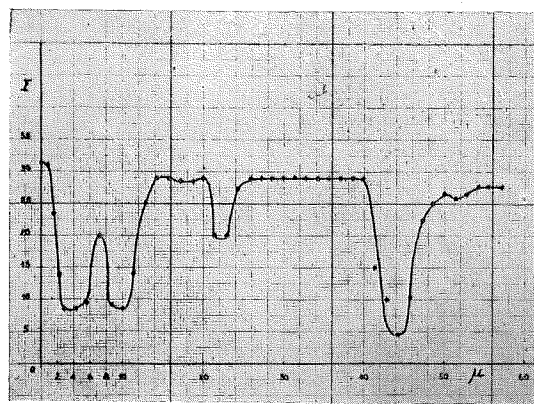


Fig. 3.

sur les inclusions de graphite. Le carbone ayant un nombre atomique très faible, l'émission du graphite est pratiquement nulle; on observe cependant une intensité encore importante sur les inclusions dont le diamètre est de l'ordre du micron; cela tient à ce qu'une épaisseur aussi faible de graphite est impuissante à arrêter les électrons qui atteignent le fer sous-jacent; il y a là une limitation dans la finesse de la méthode du côté des éléments légers.

Pour les éléments de nombres atomiques voisins, l'intensité des raies caractéristiques $K\alpha$ peut être mesurée sans spectrographe par la méthode des doubles filtres de Ross. Cette méthode permet l'analyse de rayonnements de grand angle solide, et par suite l'utilisation d'intensités électroniques incidentes très faibles.

Signalons enfin que des essais de mesure de l'intensité des rayonnements $K\alpha$ au moyen d'un spectrographe à crystal courbé utilisant comme récepteur un compteur Geiger-Müller ont donné des résultats tout à fait satisfaisants.

Il nous reste à voir quelle est la finesse de l'analyse obtenue, c'est-à-dire la valeur minima du volume de matière analysée. Ce volume est déterminé par la diffusion des électrons dans la matière et le calcul théorique en est pratiquement impossible.

Les résultats expérimentaux sur la pénétration diffuse des électrons dans les différents métaux semblent montrer que pour des métaux de nombre atomique moyen et une tension accélératrice de 30 kV, l'intensité électronique est réduite à une valeur négligeable au bout d'un parcours de 2μ environ. Si l'on admet que ce parcours a lieu également dans toutes des directions, on trouve pour la région analysée un diamètre minimum de 4μ et une profondeur de

2μ . L'expérience semble cependant donner des résultats plus encourageants.

Si nous considérons (Fig. 2) la courbe obtenue avec le placage aluminium-cuivre nous pouvons remarquer que la séparation entre le cuivre et l'aluminium se fait pratiquement pour un déplacement de la sonde de $3,5\mu$. Le diamètre de la sonde était dans l'expérience de $1,5\mu$; il en résulte que l'élargissement dû à la diffusion n'est que de 2μ environ; le cas est cependant assez défavorable, l'aluminium étant un métal léger.

La diffusion peut être réduite notablement par l'emploi de tensions accélératrices faibles, mais on est limité dans cette voie par la décroissance rapide de l'intensité du rayonnement X. Il faut donc réaliser un compromis entre des qualités difficilement compatibles de sensibilité et de pouvoir de résolution. L'étude se poursuit actuellement dans le but de préciser les diverses conditions. Les résultats déjà acquis permettent de compter sur un diamètre de 3 à 4μ et une profondeur de 2μ pour la région analysée. Soit un volume de $20\mu^3$ et une masse analysée de l'ordre de 10^{-10} g.

Le gain est déjà d'un facteur 5000

sur la spectrographie ponctuelle et justifie amplement la poursuite des recherches dans cette voie.

Discussion.

Prof. Gabor: If I understand well the volume discrimination could not be made better even if the electron-optical limitations could be overcome, as diffusion limits it to about 1 micron cube?

Réponse: C'est absolument exact.

Ir Le Poole: Is the current 10^{-9} A, the highest possible?

Dr Oosterkamp: The current mentioned, 10^{-9} A, for a focal spot of 1μ , is far below thermal limits. Is it possible by other electron-optical means to obtain a higher current without increasing the size of the focal spot?

Réponse: La limite théorique est d'environ $2 \cdot 10^{-7}$ A, pour des lentilles électrostatiques. L'emploi de lentilles magnétiques pourrait permettre d'élever cette limite théorique à $4 \cdot 10^{-6}$ A.

Prof. Goldsztaub: La cratérisation observée sur les anticathodes est due en grande partie aux gaz occlus. Un dégazage par fusion sous vide la réduit considérablement.

Réponse: Dans nos expériences, l'intensité électronique était beaucoup trop faible pour donner naissance à des effets thermiques appréciables.

Mr Beekhuis: Is the sensitivity of measuring sufficient to determine the different intermetallic compounds and the slight variations in the composition of them?

Réponse: La sensibilité de la méthode varie en raison inverse de son pouvoir de résolution. Son étude est en cours à l'heure actuelle.

Sometimes we also observe inside the slip-lines (Fig. 3) and in the twin planes, very fine precipitates probably originated by the severe strains which are localized in them. Moreover we observe that the slip lines cross strips of a twisted shape,



Fig. 3.

indicating the importance of the disturbances undergone in the lattice. These disturbances could be the cause of the breaking of the grains.

Finally, some grains in certain steels show a very definite broken

state which might be related to the "veining".

The study is still proceeding but our present results may be summarized as follows; our observations show, that the carbides originated in the heat-treatment are not necessarily stable at the creep-test temperature, although this temperature is 225° C lower than the temperature of the initial tempering.

Our observations show also that the tensile strengths play a certain part in the evolution of carbides.

Particularly, we notice in the parts of the metals, submitted to strains and in fact for definite rates of stresses, new constituents characterized by their elongated shape and their orientation.

Finally during the creep the grains may be broken in many fragments.

Discussion.

Dr Rathenau: Do you think that in your experiments the different stages of creep such as defined by Andrade, namely transient creep, and viscous creep can be separated? The flow lines, along which carbide precipitations are to be seen, probably correspond to transient creep.

Answer: We cannot tell much because the samples which have been examined and had undergone some creep were in the viscous state. Actually we are studying samples in their various states of sollicitation and we hope to be able to give you pretty soon some results.

RECHERCHES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE SUR LES PREMIERS STADES DU DURCISSEMENT D'UN ALLIAGE ALUMINIUM-CUIVRE.

R. CASTAING, Laboratoire de l'O.N.E.R.A., Paris.

Les modifications de structure d'un alliage aluminium-cuivre au cours du revenu à diverses températures ont fait l'objet d'études détaillées utilisant les rayons X et le microscope métallographique ordinaire. Elles présentent en effet une grande importance en métallurgie puisqu'elles sont responsables du phénomène de durcissement structural de ces alliages.

Le microscope ordinaire permet de déceler dans des échantillons soumis à un revenu à plus de 150° la présence d'un précipité formé de plaquettes orientées parallèlement aux plans (100) de la matrice; c'est-à-dire parallèlement aux faces du cube du réseau de l'aluminium. La forme et l'orientation des précipités ne sont cependant discernables au microscope ordinaire que pour des dimensions de l'ordre du micron. Ce précipité constitue ce qu'on appelle la phase $Al_2Cu \theta'$ de Wassermann et Weerts. Les rayons X permettent d'autre part de constater, avant l'apparition de la phase θ' la présence de zones de rassemblement d'atomes de cuivre (zones de Guinier-Preston) qui se transforment au cours du revenu en zones à surstructure.

Le microscope électronique était

tout indiqué pour établir la jonction entre les deux techniques et nous avons fait une étude comparative, aux rayons X et au microscope électronique, sur des échantillons d'alliage aluminium-cuivre à 4% aux différents stades du revenu.

Nous avons choisi la méthode de l'empreinte d'oxyde: les échantillons étaient polis électrolytiquement au bain perchlorique-acétique, puis soumis à l'oxydation anodique sous une tension de 24 V dans une solution saturée de phosphate d'ammonium.

Nous allons rapidement passer en revue les aspects micrographiques correspondant aux diverses structures de l'alliage, telles qu'elles sont déterminées par les rayons X.

Les revenus à température comprise entre 150 et 200° font apparaître sur le diagramme de rayons X la phase $Al_2Cu \theta'$. Les micrographies électroniques montrent, dans ce cas, une répartition dense et uniforme de précipités en forme de plaquettes en épitaxie sur le réseau de la matrice. Leur épaisseur moyenne est de 100 U.A. et reste sensiblement constante pour des revenus relativement longs à température inférieure à 250°, tandis que s'accroissent les dimensions latérales des précipités,

certaines pouvant atteindre un micron pour un revenu de 36 heures à 200° (Fig. 1). Les plaquettes formées aux températures inférieures à 250° n'ont d'ailleurs pas une épaisseur uniforme et semblent composées d'éléments de 100 U.A. d'épaisseur et 200 à 400 U.A. de côté séparés par des régions plus minces. Ce phénomène disparaît aux températures supérieures.

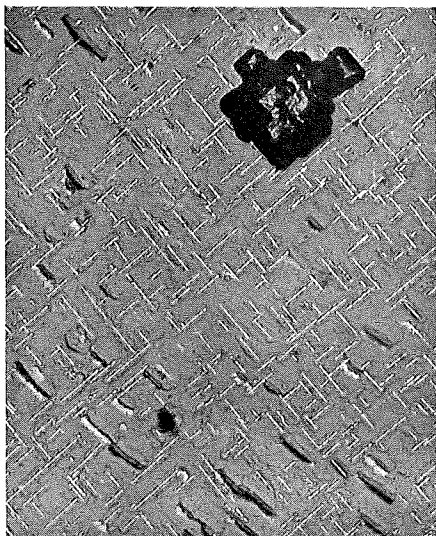


Fig. 1.

La phase Θ' est aisément révélée par le microscope électronique dès le début de sa formation. Les plaquettes sont alors irrégulièrement réparties et leur épaisseur peut être inférieure à 50 U.A.

Le vieillissement aux températures comprises entre 100 et 150° correspond, d'après les rayons X, à un arrangement des atomes d'aluminium et de cuivre conduisant à une sorte de surstructure du réseau de la matrice. Cet arrangement a lieu dans des zones de rassemblement des atomes de cuivre dont les rayons X sont

impuissants à déterminer la forme et les dimensions. Les micrographies électroniques révèlent alors la présence de nombreux points dont certains sont allongés et présentent une nette orientation. Le nombre de ces points est trop élevé pour pouvoir être expliqué par la présence d'un précipité Θ' , puisque celui-ci n'est pratiquement pas visible aux rayons X. Il semble donc que l'on puisse conclure qu'il s'agit de zones à surstructure: celles-ci présenteraient donc également la forme de plaquettes orientées parallèlement aux plans (100) de la matrice; leur épaisseur pouvant atteindre 200 U.A. et leurs dimensions latérales allant de 100 à 400 U.A., il est normal qu'un grand nombre d'entre elles apparaissent sous forme de points sans orientation visible.

Les rassemblements plans d'atomes de cuivre caractérisant le tout premier stade d'hétérogénéité de la solution n'ont pu, jusqu'à présent, être mis en évidence de façon certaine sur les micrographies électroniques. Les dimensions (40 x 40 x 3 U.A.), que l'on peut leur assigner d'après l'étude aux rayons X, semblent d'ailleurs difficilement accessibles aux méthodes d'empreintes actuelles.

Nous allons maintenant aborder un aspect du phénomène de vieillissement que les rayons X ne sauraient mettre en évidence et que les micrographies électroniques révèlent aisément. Il s'agit de la répartition des zones d'hétérogénéité au sein du cristal. Le principal caractère de cette répartition est son extrême irrégularité; cette irrégularité n'est d'ailleurs pas le fait du hasard mais présente une étroite corrélation avec les défauts du réseau cristallin.

L'état de sursaturation préalable au vieillissement étant obligatoire-

ment produit par une trempe de l'échantillon, cette trempe entraîne des tensions internes qui donnent naissance à de nombreuses bandes de glissement. La précipitation sélective de la phase Θ' le long de ces bandes a pu être mise en évidence de façon très nette.

Un second cas d'imperfection du réseau cristallin est constitué par les joints de grains. On y rencontre en général un petit nombre de précipités grossiers et les fines précipitations y sont peu nombreuses ou inexistantes; cela peut s'expliquer par l'appauvrissement en cuivre de la solution au voisinage des gros précipités.

Enfin, l'état polygonisé du cristal est mis en évidence de façon remarquable par l'examen des précipités de vieillissement. Lorsqu'un cristal déformé est soumis à un recuit à température élevée dans certaines conditions, on peut obtenir avant la recristallisation proprement dite un état dans lequel le réseau se scinde en un certain nombre de blocs cohérents présentant entre eux des désorientations très faibles, de l'ordre de quelques minutes. C'est ce phénomène qui a reçu le nom de polygonisation.

La Fig. 2 représente de tels sous-grains de 5 μ environ au sein d'un cristal polygonisé d'alliage Al-Cu 4 % soumis à un revenu de 12 h à 150°. On peut voir aisément que la phase Θ' précipite de façon sélective le long des limites de ces sous-grains, où se sont rassemblées la plupart des imperfections du réseau. Ces imperfections sont représentées dans la théorie de Burgers par des dislocations dont la distance est de l'ordre

de $\frac{d}{a}$, d étant la distance réticulaire

et a l'angle des deux réseaux adjacents. Cet angle étant de quelques

minutes, l'intervalle entre deux dislocations voisines est donc d'environ 2.000 U.A. C'est précisément la distance moyenne des précipités de la Fig. 2; on peut donc considérer que ces précipités révèlent les dislocations individuelles.

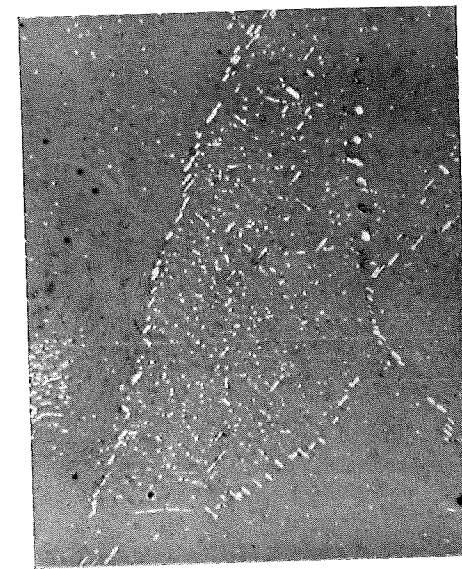


Fig. 2.

Enfin, les zones à surstructure qui apparaissent en général dans des régions isolées dont les dimensions sont de quelques microns, se répartissent à l'intérieur de ces régions de façon préférentielle le long des lamelles de glissement introduites par les tensions de trempe.

Tous ces phénomènes ont une grande importance en métallurgie puisqu'ils montrent que le durcissement structural des alliages légers est en étroite dépendance avec les déformations du réseau cristallin, et que par suite les trempes brutales introduisant dans le réseau de fortes tensions comme la trempe à l'eau doivent conduire à des durcissements

beaucoup plus rapides que les trempes douces comme la trempe à l'huile ou les trempes étagées. Ce phénomène est d'ailleurs complètement vérifié par l'expérience.

Discussion.

Dr Brown: Has the appearance of the platelets been correlated with increasing hardness for one usually finds that hardening is complete and even over-complete before visible platelets appear; the hardening being due to zone formation, increase in size of platelets should reduce the amount

of copper available for zones and thus perhaps lead to a slight softening.

You are certainly to be congratulated on obtaining precipitation on boundaries of polygonisation.

Réponse: La phase Θ' n'est pas responsable du durcissement. L'irrégularité de la précipitation est cependant telle que certaines plaquettes sont déjà formées avant que la dureté maxima soit atteinte.

Mr Trotter: Do I understand that the last four or five slides were structures as formed at room temperature?

Réponse: Les derniers clichés correspondent à un vieillissement à 150°. Nous n'avons rien observé sur les échantillons vieillis à la température ordinaire.

E. M. RESEARCH IN THE OIL INDUSTRY.

T. REIS, French Petroleum Institute, Paris.

The aim of this paper is to present some results, concerning the oil industry, that we obtained at the French Petroleum Institute with an electrostatic microscope. I am aware of the fact that these results are relatively poor and I apologize for presenting them. But in spite of the fact that important work in this field has been achieved in other countries relatively few papers have been published. We thought that presenting a paper on our work might stimulate discussions and further publications.

We distinguish between two types of observation:

A. *on Shape and Size* by direct transmission, and

B. *on Surface Structure* by replica techniques.

A. Shape and Size.

1. Surface calculations.

Various types of powders can be examined. It is obvious that good dispersion is needed in order to count the particles and to measure their size. The data, derived from the micrographs may be used for size distribution curves. Subsequently numerical tables may be dressed like table 1, which concerns a carbon black powder. The number of counted particles and their mean diameter are given. For a given shape

of the particles it is possible to calculate the surface of a powdered material. The results obtained in this field are only in qualitative agreement with those obtained by low temperature adsorption and X-ray diffraction. The agreement depends on the porosity of the studied material. For carbon blacks obtained by hydrocarbon combustion and studied in our laboratory the electron microscope gave always the lowest values. The adsorption method gave an intermediate value between the data obtained by X-ray diffraction and those obtained by electron microscopy. The electron microscopic method for surface measurements has the advantage of taking little time.

2. Clays.

The part clays play in oil industry goes from drilling mud to catalyst supports. The available clays are evidently not all fit for the different uses. For instance we examined a clay of the kaolinite type forming thin sheets of 5 m μ minimum thickness and containing lumps of iron oxide-like material which are clearly visible on the electron micrographs. This clay is not suitable for any use owing to its low adsorption and base exchange capacity. Other studies