

Reprint from
Vth International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis

Tübingen, September 9-14, 1968

Edited by G. Möllenstedt and K. H. Gaukler

Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York 1969

Printed in Germany/Not in Circulation

Analyse des précipités extraits sur répliques, à l'aide d'un microanalyseur classique et d'un microanalyseur équipé d'un microscope électronique

M. ANCEY, G. HENRY, J. PHILIBERT et R. TIXIER

Irsid, St. Germain-en-Laye, France

Résumé

L'étude des alliages à hautes caractéristiques, de leurs propriétés mécaniques et de l'influence des traitements mécaniques et thermiques sur leur structure est liée à la détermination de la nature et de la composition des phases qui apparaissent sous forme de fins précipités dans le métal. On expose d'abord les techniques utilisées à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française pour la préparation d'échantillons sous forme de répliques avec extraction. Puis on montre comment la microanalyse par sonde électronique, associée à la microscopie et à la diffraction électroniques, et éventuellement à la diffraction X, constitue un moyen de choix pour mener à bien l'identification complète des précipités extraits. On décrit la méthode utilisée pour l'analyse de ces échantillons minces et on cite quelques exemples d'applications.

I. Introduction

Les propriétés mécaniques à haute ou basse température, ainsi que certaines propriétés physiques des alliages à hautes caractéristiques sont souvent liées à la présence de phases qui apparaissent sous forme de précipités submicroscopiques dans le métal, et dont la nature et la composition peuvent varier suivant les traitements thermiques et mécaniques. L'identification de ces phases est un problème métallurgique important dont la résolution permet une meilleure compréhension des rôles respectifs des différents éléments d'alliages et des mécanismes de la précipitation. Cependant ces précipités sont généralement de taille nettement inférieure au micron, ce qui rend impossible leur observation et leur microanalyse dans les conditions habituelles, c'est-à-dire dans un échantillon massif. On est conduit à utiliser les préparations de microscopie électronique afin de les séparer de la matrice.

II. Techniques d'extraction

A. Intérêt des répliques avec extraction

La technique des lames minces est actuellement largement utilisée en microscopie électronique: elle apporte de précieux renseignements à la physique du métal. Cependant, pour déterminer la nature et la composition des phases précipitées, il est généralement préférable d'utiliser la technique des répliques avec extraction; celle-ci jointe à des méthodes d'attaque préférentielle, permet d'examiner au microscope électronique les précipités extraits, de les identifier par diffraction électronique ou, par diffraction des rayons X, à partir de plusieurs répliques avec extraction superposées, et enfin, de les analyser au moyen du microanalyseur par sonde électronique sans être gêné par la présence de la matrice [1 - 6].

B. Préparation des répliques

1. Attaque d'une surface métallique

Un réactif métallographique approprié permet la mise en évidence des précipités et, si la matrice est attaquée préférentiellement, leur extraction sur réplique. Cependant les réactifs sont rarement sélectifs et conduisent à une extraction globale des différents précipités présents, ce qui complique leur identification et leur analyse. Dans un grand nombre de cas, il est préférable d'effectuer une attaque électrochimique à l'aide d'un potentiostat, méthode beaucoup plus sélective [7].

2. Microfractographie

Une méthode d'extraction de nature complètement différente consiste à casser l'échantillon métallique à basse température (-195°C). La rupture peut alors être fragile et fréquemment intergranulaire, ce qui permet l'extraction des micro-inclusions qui ont été à l'origine de la fracture. En particulier, lorsque celle-ci est intergranulaire, la méthode permet l'extraction sélective des précipités qui s'étaient formés dans les joints de grains [8].

3. Extraction des phases

a) *Support*. Les répliques sont généralement faites en carbone; cependant quand il est nécessaire de rechercher dans les précipités la présence de cet élément, nous employons le monoxyde de silicium¹.

Nous utilisons deux types de répliques [9].

b) *Répliques directes*. La pellicule de carbone ou de monoxyde de silicium déposée sur l'échantillon est détachée par dissolution anodique du métal sous-jacent, ou par dissolution chimique dans le brome-éthanol. Ce réactif ne dissout pas les carbures, la silice, l'alumine, les silicates, certains oxydes, sulfures ou nitrures. Il attaque le nitrure et le sulfure de fer, FeO , MnO et certains composés intermétalliques comme les nickelures.

c) *Répliques en deux temps*. Lorsqu'on veut éviter l'attaque des précipités au moment du décollement ou conserver intacte la matrice, on utilise une technique de réplique en deux temps: dépôt cathodique de nickel, décollement mécanique, puis dépôt de carbone ou de SiO sur l'empreinte obtenue. Le nickel est dissout dans le brome-éthanol; la dissolution est très rapide et les précipités restent intacts même s'ils sont solubles dans le brome [16].

Les répliques avec extraction obtenues ainsi sont déposées sur une grille support qui permet leur examen au microscope électronique et, sur le même échantillon, l'analyse des précipités au micro-analyseur par sonde électronique.

III. Microanalyse par sonde électronique des répliques avec extraction

Les précipités extraits sont généralement de taille inférieure au micron, mais ils se trouvent enrobés dans un film mince de carbone ou de monoxyde de silicium. On peut donc les analyser sans être gêné par la matrice. Il est possible de ce fait d'étudier des précipités bien plus petits que le diamètre de la sonde et d'analyser des volumes plusieurs dizaines de fois inférieurs aux quelques microns cubes excités dans un échantillon massif. La limite inférieure n'est imposée de façon non destructive dans ce cas est de l'ordre de 10^{-14} gramme et l'on est sensible à des quantités inférieures à 10^{-16} gramme d'un élément. Cependant de telles analyses présentent des difficultés plus grandes que celles d'un échantillon massif. Ces difficultés nous ont conduits à définir un mode opératoire particulier, de façon à manipuler sur un microanalyseur de conception classique, puis à réviser partiellement ce mode lorsque nous avons pu utiliser un microanalyseur équipé d'un microscope électronique.

1. Volatilisation sous vide, après préchauffage d'une dizaine de minutes entre 700 et 800°C .

A. Analyse avec un microanalyseur classique

1. Repérage

Le repérage direct de l'échantillon avec le microscope optique de la sonde étant pratiquement impossible, il est nécessaire de l'observer au préalable par microscopie électronique; nous utilisons des grilles supports dont les barreaux sont marqués, ce qui permet de retrouver par observation optique les zones choisies sur la préparation. D'autre part nous avons utilisé un écran fluorescent placé dans la colonne à environ vingt centimètres sous l'objet, et observable par un hublot. Cet écran permet un repérage assez grossier des précipités par microscopie électronique à ombre [10]; il a l'avantage de montrer directement si la sonde dérive sur l'objet au moment de la mesure.

2. Conditions d'analyse

L'échauffement de l'échantillon au point analysé peut conduire à la destruction du film support (fig. 1). On peut rarement dépasser une intensité de sonde de quelques dizaines de nanoampères. Si la préparation se charge trop, la sonde devient instable et on doit métalliser légèrement (100 Å, Cu) la face inférieure de la réplique.

L'émission X caractéristique est souvent faible, mais, si l'on évite d'analyser la réplique au voisinage d'un barreau de la grille support, le bruit de fond est généralement presque nul. Les conditions d'analyse ne seraient donc pas mauvaises si des difficultés pratiques ne les compliquaient pas.

La mise en place du point analysé de l'échantillon au point d'intersection des cercles de Rowland des spectromètres avec le plan du cercle de moindre confusion de la sonde est approchée puisque les conditions d'observation optique sont mauvaises. Il peut en résulter une

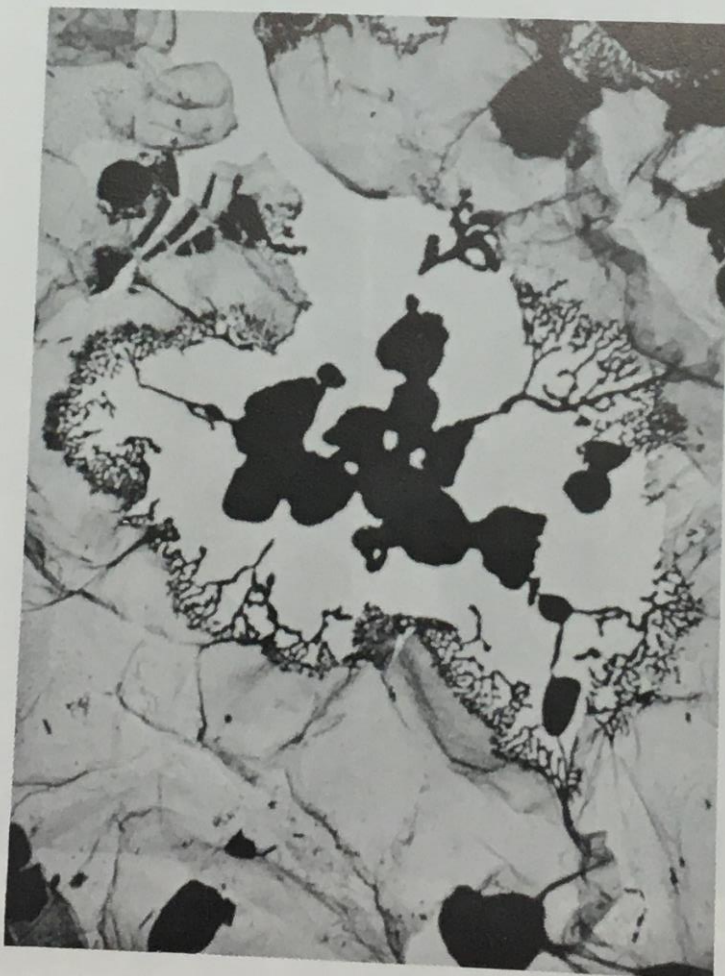


Fig. 1. Réplique partiellement détruite après analyse d'un précipité

défocalisation plus ou moins forte des spectromètres, ce qui fausse l'analyse. Les spectromètres à faible angle d'émergence et dont le plan contient l'axe du faisceau sonde sont les plus sensibles aux défauts de mise au point de l'échantillon. Les spectromètres à grand angle d'émergence, ou ceux dont le plan fait un angle assez grand avec l'axe du faisceau, sont beaucoup plus tolérants. Il faut donc souvent recalibrer les spectromètres sur la réplique, ce qui est rendu difficile par la faiblesse des intensités des rayonnements X caractéristiques. Il faut également recalibrer les amplificateurs des baies de comptage pour tenir compte du glissement de gain des compteurs dû à la grande variation d'intensité entre les témoins et l'échantillon.

3. Analyse qualitative

Il est parfois suffisant d'identifier les éléments présents et d'examiner leur répartition dans une zone de la réplique [2, 12]. On procède alors à des balayages à l'intérieur d'un carreau de grille support et on compare ceux-ci à une micrographie électronique par transmission de la

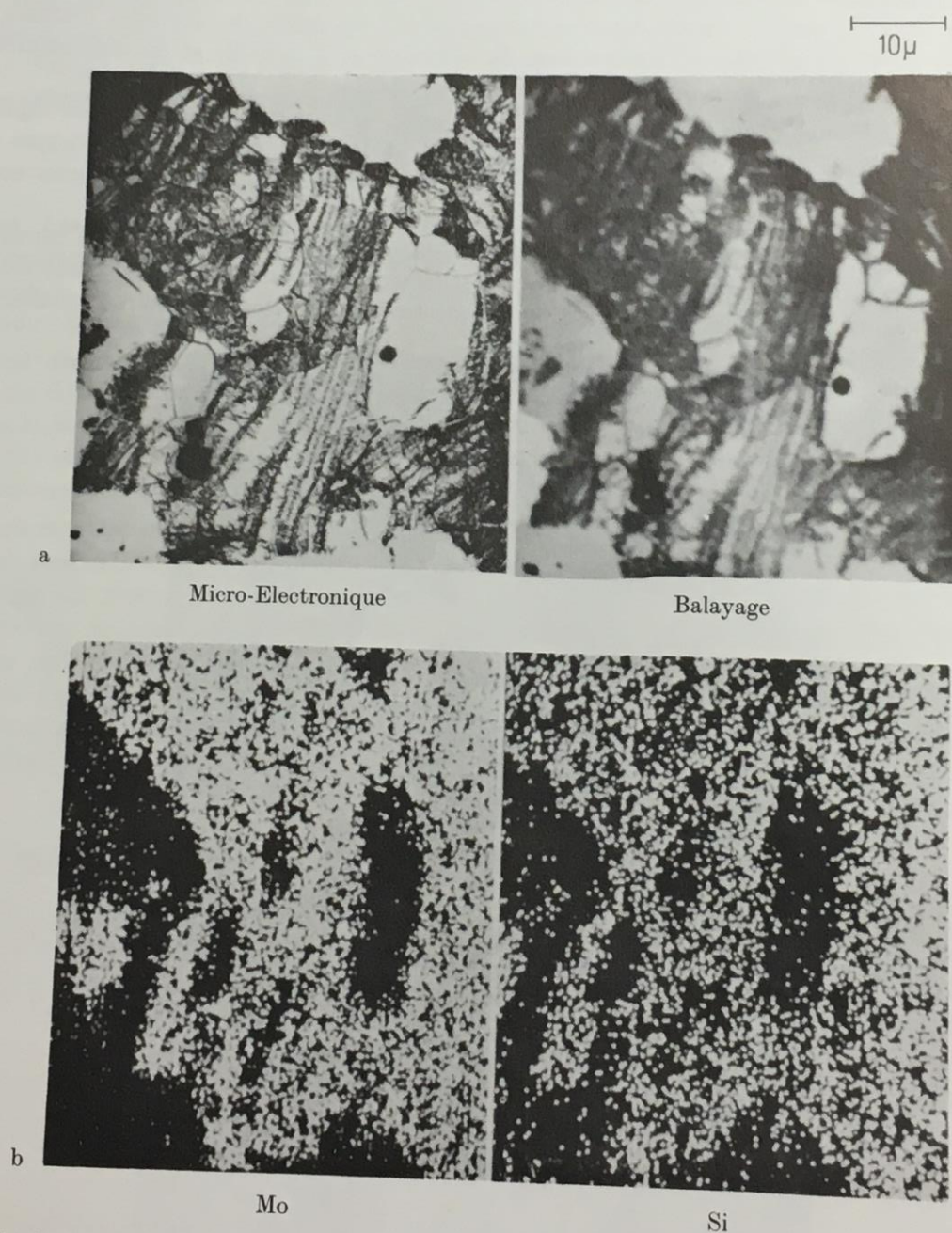


Fig. 2a—d. Analyse qualitative d'une réplique. Précipités extraits de la ferrite δ d'un acier inoxydable austénomartensitique

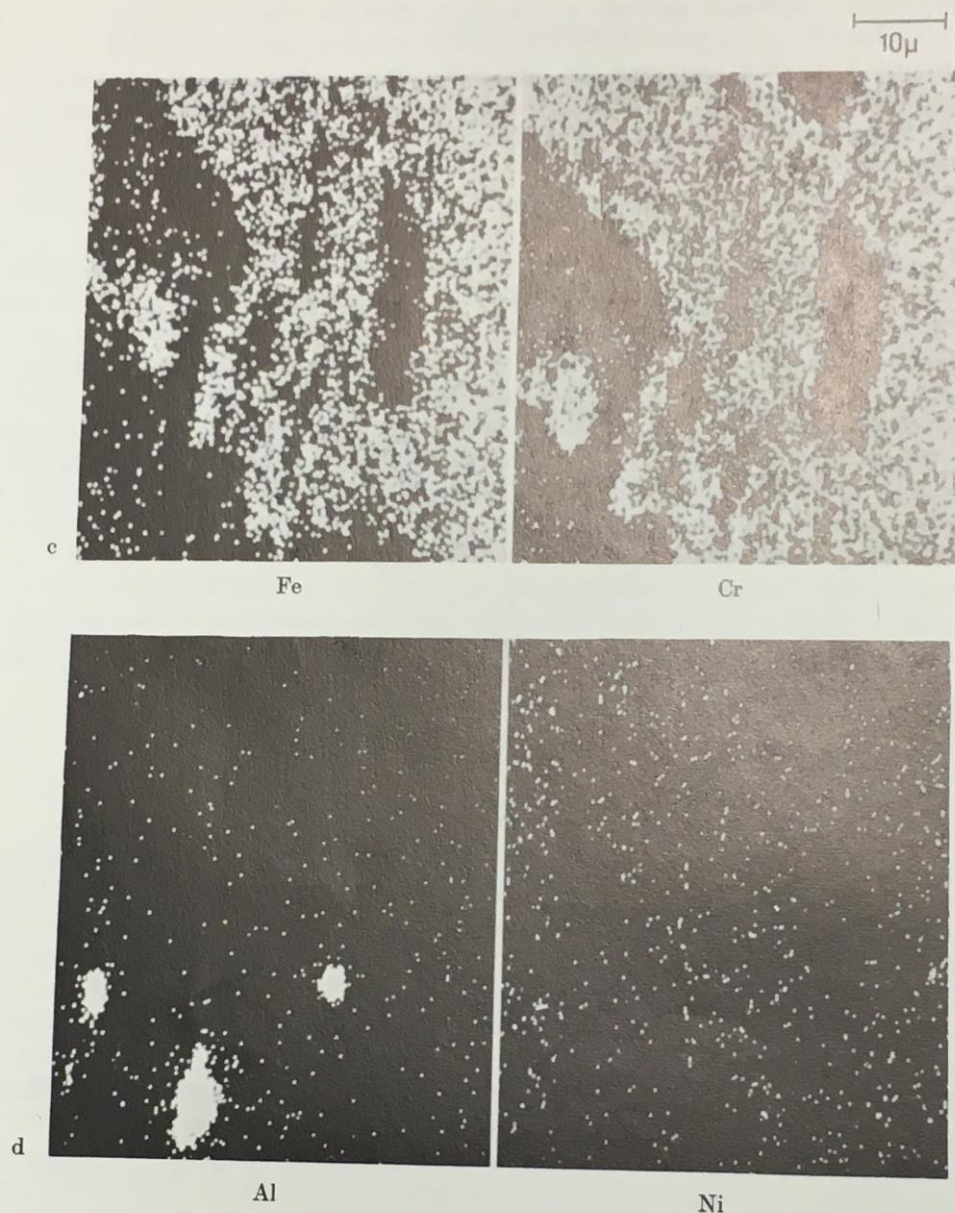


Fig. 2c et d

même plage au même grandissement (environ 1000). Nous avons noté sur ces échantillons que les images électroniques obtenues, par balayage, à l'aide du courant échantillon, permettent dans certains cas de distinguer des détails bien plus petits que le diamètre de la sonde, en raison des conditions de contraste élevé de ces échantillons pour ce type d'images (fig. 2).

4. Analyse quantitative. Méthode

On ne peut pas envisager de disposer de témoins minces qui aient la même épaisseur massique que l'échantillon, ce qui supprimerait toute correction et permettrait des mesures absolues. Il nous a paru peu pratique d'utiliser des témoins sous forme de lames minces d'épaisseur connue en raison des difficultés de préparation de ces lames. Toutefois leur usage diminuerait l'importance des corrections et pourrait être intéressant dans certains cas. Nous utilisons plutôt les témoins massifs habituels.

La concentration apparente mesurée en un point, pour un élément, dépend de la masse volumique de l'échantillon en ce point. Elle varie considérablement puisque la densité en précipités de la réplique est loin d'être uniforme; de plus cette concentration n'a généralement pas de signification physique simple [11]. Par contre le rapport des concentrations apparentes en un point de deux éléments présents dans le précipité est significatif et permet d'obtenir le rapport réel des concentrations dans le précipité analysé. Les corrections à appliquer à la mesure font l'objet d'une autre communication à ce congrès.

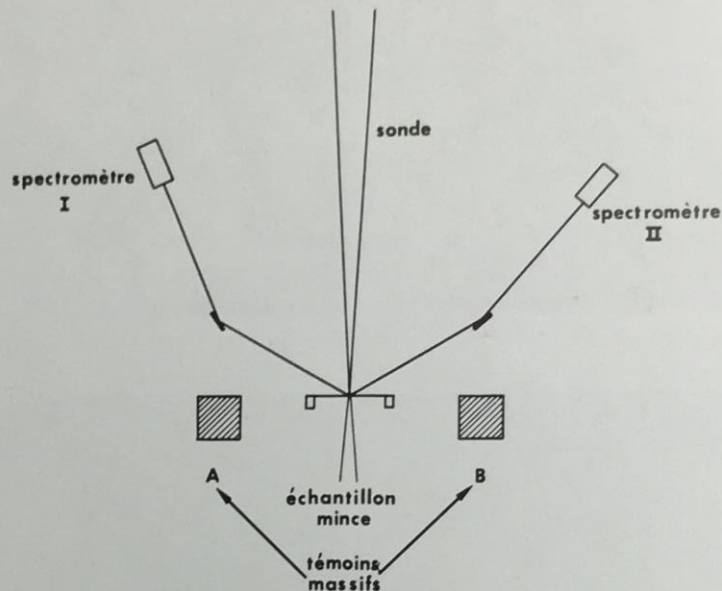


Fig. 3. Schéma de l'analyse d'une réplique

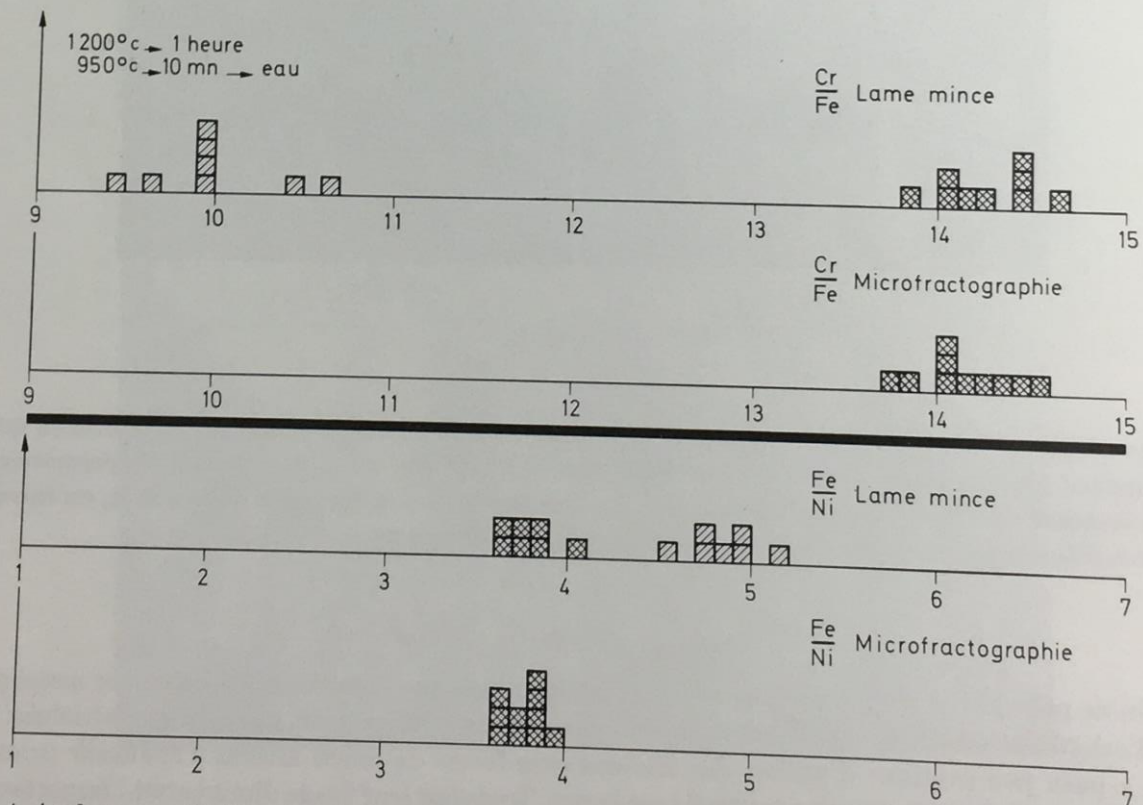


Fig. 4. Analyse quantitative des répliques. Histogramme des valeurs mesurées, carbures extraits d'un acier réfractaire au Cr-Ni

5. Mode opératoire

Il faut mesurer, en un même point de la cible, simultanément les concentrations apparentes de deux éléments. Pour cela (fig. 3) on cale les spectromètres I et II respectivement sur le rayonnement caractéristique des éléments *A* et *B* et, en un point donné de l'échantillon, on effectue les comptages simultanément sur les raies de *A* et *B*. Etant donné l'importance des variations statistiques, dues à la faiblesse des taux de comptage, on est conduit à répéter la mesure sur un assez grand nombre de points. On mesure également les bruits de fond par décalage des spectromètres; on amène ensuite les témoins de *A*, puis de *B*, à la place de l'échantillon, et on mesure les intensités caractéristiques de ces éléments. La tension d'accélération de la sonde est réglée à une valeur fixe, ce qui fait que souvent un seul des deux éléments est mesuré dans des conditions optimales d'excitation. Lors des mesures sur les témoins on peut réduire encore l'intensité, afin de minimiser les glissements de gain et les pertes par temps mort des compteurs.

Les rapports des concentrations apparentes mesurées sont dépouillés statistiquement à l'aide de l'histogramme des mesures. La fidélité de ces mesures a été vérifiée par le test suivant: on avait pu montrer par cette méthode de dépouillement l'existence dans une réplique de deux sortes de précipités bien distincts par les valeurs différentes des rapports de concentration chrome sur fer et fer sur nickel. Une autre extraction fut faite, mais cette fois-ci à partir d'une surface de rupture, de façon à éliminer les précipités intragranulaires. Effectivement les rapports de concentration mirent en évidence une seule sorte de précipités et ces rapports correspondaient avec une précision raisonnable à l'un de ceux déterminés sur les répliques antérieures (fig. 4).

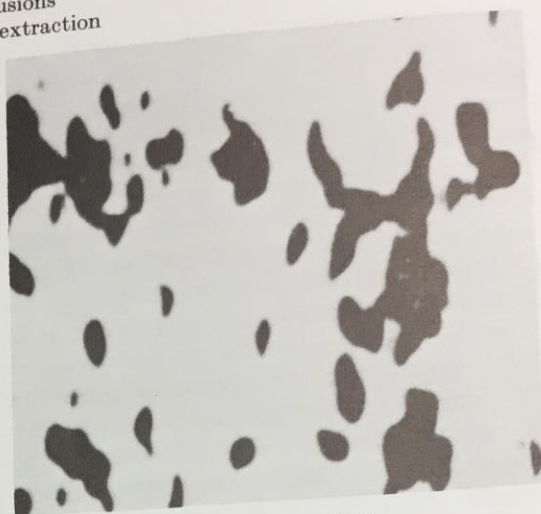
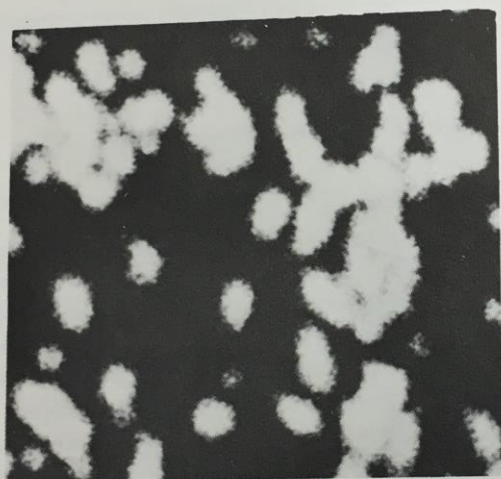
B. Analyse avec un microanalyseur équipé d'un microscope électronique

1. Repérage

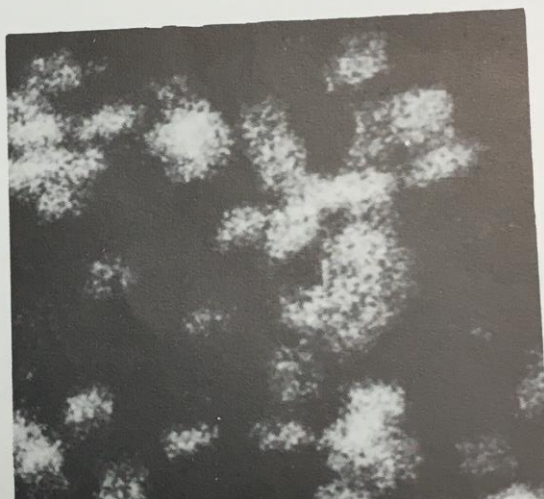
Le problème du repérage est évidemment résolu par le dispositif de microscopie électronique joint à la microsonde [13—15]. On observe une certaine plage de l'objet éclairé par la sonde légèrement défocalisée, l'objectif de la sonde servant alors de second condenseur du microscope électronique. On focalise ensuite la sonde au niveau de l'objet sur les précipités choisis; on peut d'ailleurs ajuster finement la position de la sonde en utilisant les plaques de déflection électromagnétique. La microscopie électronique est caractérisée par une très grande profondeur de champ, en sorte que le déplacement en hauteur de l'échantillon peut défocaliser les spectromètres sans qu'on observe une diminution de netteté de l'image. On peut réduire considérablement cette profondeur de champ en utilisant le balayage rapide de la sonde («Wobbler»). Celui-ci permet une mise au point assez fine de l'image électronique par transmission à faible grandissement. On peut, d'autre part, en examinant l'image électronique par balayage, vérifier que la sonde est bien au point sur l'objet. Il n'en reste pas moins que le calage des spectromètres doit être vérifié avec soin, surtout lorsque ceux-ci ont un pouvoir séparateur élevé.

2. Méthode et mode de mesure

La méthode générale de mesure et le mode opératoire sont analogues à ceux décrits précédemment (microanalyseur classique); mais il est souvent commode de profiter, avant toute mesure quantitative, des facilités d'observation de l'échantillon soumis à un balayage de faible amplitude ($40 \times 40 \mu$) simultanément sur l'écran du microscope électronique et sur les tubes cathodiques donnant les images X et électronique. Ceci permet de mettre en relation directe les formes et la disposition des précipités et les variations de composition. La fig. 5 montre un échantillon où l'on a ainsi trouvé que des inclusions très fines, extraites sur une surface de rupture, étaient constituées les unes de mélanges non-stoechiométriques et variés d'oxydes d'aluminium et de magnésium et les autres d'alumine. Une analyse quantitative suivie d'histogramme n'aurait pas donné de résultat net en raison des variations de composition d'un précipité à l'autre. Les conclusions de cette analyse ont été confirmées par diffraction de rayons X.

Micro-Inclusions
Réplique avec extractionMicro Electronique $G = 3500$ Balayage $G = 2000$ 

Al



Mg

Fig. 5. Inclusions submicroscopiques extraites sur une surface de rupture

L'appareil dont nous disposons ne permet pas la diffraction électronique sur l'échantillon. Cependant le repérage de la réplique est suffisamment précis pour que la même plage puisse être examinée dans un microscope électronique classique, d'autant qu'il est possible de faire une micrographie électronique dans le microanalyseur. On peut d'ailleurs noter qu'un dispositif permettant la diffraction ne serait réellement utile que si l'on pouvait obtenir des tensions d'accélération bien supérieures à la limite actuelle de 40 kV.

3. Limitations pratiques

L'analyse des éléments assez lourds peut se faire à des tensions élevées, de l'ordre de 30 kV, pour lesquelles les répliques sont bien transparentes et facilement observables. Il n'en va pas de même quand la présence d'éléments légers conduit à réduire la tension d'accélération pour améliorer les conditions d'analyse quantitative et diminuer le bruit de fond. Nous avons pu montrer, sur des répliques avec extraction d'un acier inoxydable au bore, que deux rapports différents nickel sur fer correspondaient tantôt à un carbure, tantôt à un carbo-borure. Les

répliques en monoxyde de silicium étaient presque opaques à 15 kV, tension qui conduit encore à un taux d'excitation tellement élevé qu'il rend peu vraisemblable une analyse quantitative des éléments très légers par cette méthode. Par contre, avec des répliques en carbone très fines, nous avons pu analyser des précipités d'un alliage aluminium-manganèse en les observant jusqu'à 10 kV.

IV. Applications

1. Composés intermétalliques

Nous avons recherché la composition des phases précipitées dans un acier inoxydable austéno-martensitique et identifié quelles que soient les conditions du traitement de vieillissement, le composé intermétallique NiAl. Cette analyse a été confirmée par diffraction électronique et par diffraction de rayons X. L'accord des trois mesures a montré la validité de la méthode de micro-analyse et du calcul de correction des rapports apparents. Nous procédons actuellement à une étude systématique de l'évolution de la composition d'un précipité intermétallique nickel-niobium en fonction des traitements thermiques. La microanalyse sur réplique est dans un tel cas pratiquement la seule méthode qui permette ce genre de mesures.

2. Composés semi-métalliques

L'identification des composés semi-métalliques constitue également un domaine prometteur. Nous avons montré que la substitution du bore au carbone entraînait un rapport chrome sur fer différent dans les carbo-borures et les borures. Nous envisageons des études systématiques de l'importance des substitutions du carbone, du bore et de l'azote, et en particulier l'étude des composés du type $M_{23}X_6$ ou M_7X_3 , où X désigne un élément interstitiel. Malheureusement, il ne paraît pas possible à l'heure actuelle de déterminer les taux de substitution des interstitiels (rapports C/N, C/B) en vue de les relier aux taux de substitution des éléments métalliques et aux paramètres réticulaires.

3. Micro-inclusions

Nous avons à plusieurs reprises appliqué cette technique à des cas d'analyse d'inclusions nombreuses mais dispersées et de taille inférieure au micron. Nous préparons alors une réplique avec extraction sur une surface de rupture obtenue à basse température. Les micro-inclusions favorisent la rupture fragile et se trouvent donc en quantité suffisante sur une réplique de la surface de rupture, ce qui permet leur extraction et leur analyse. Ainsi nous avons montré, dans un exemple cité plus haut (paragraphe B 2°) l'existence de mélanges d'oxydes d'aluminium et de magnésium dans des inclusions globulaires d'un diamètre moyen de 0,5 μ .

Remerciements. Les auteurs tiennent à remercier Monsieur A. QUENNEVAT et Mademoiselle D. BRYCKAERT pour de nombreuses mesures expérimentales et Madame S. GAUBE pour la préparation des échantillons.

Bibliographie

1. FISHER, R. M.: Electron probe microanalysis of submicron precipitates in steel. *J. Appl. Phys.* **28**, 1379—1380 (1957).
2. DUNCUMB, P.: Microanalysis with the X-ray scanning microscope. *Proc. 4th Conference on Electron Microscopy 1958*, p. 267—269. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.
3. HENRY, G., J. PLATEAU et J. PHILIBERT: Utilisation du Brome en métallographie électronique. *Compt. Rend.* **246**, 2753—2756 (1958).
4. CASTRO, R., P. DEVORE et R. DEVIN: Le traitement thermique des aciers inoxydables au voisinage du solidus. *Mém. Sci. Rev. Mét.* **49**, No. 5, 343—356 (1962).
5. BAKER, T. N.: Nitride phase in silicon-killed carbon steel. *J.I.S.I.*, 315—320 (1967).
6. RANZETTA, G. V. T., and V. D. SCOTT: Electron metallography of precipitates in irradiated and unirradiated stainless steel. *Metals and Materials* 146—150 (1967).
7. VOELTZEL, J., G. HENRY, J. MANENC et J. PLATEAU: Utilisation du potentiostat électronique pour l'attaque micrographique. *Mém. Sci. Rev. Mét.* **62**, No. 2, 129—134 (1965).

8. WEINRYB, E., G. HENRY, J. PHILIBERT et J. PLATEAU: Analyse de précipités extraits sur répliques au moyen de la microsonde de Castaing. Proc. 5th Conference on Electron Microscopy K-7. New York: Acad. Press 1962.
9. CAMPOS-SOARES, R., J. VOELTZEL et G. HENRY: Description des techniques conduisant à l'examen, l'identification et l'analyse de phases précipitées très fines dans des matériaux métalliques. J. Microscopie 7, 17—38 (1968).
10. BOERSCH, H.: Das Elektronen-Schattenmikroskop I. Z. Techn. Physik 20, 346—351 (1939).
11. PHILIBERT, J., et R. TIXIER: Analyse quantitative des échantillons mines. Communication à ce congrès.
12. CAMPOS-SOARES, R., E. WEINRYB et G. HENRY: Identification et analyse des phases qui précipitent dans un acier inoxydable austénomartensitique à durcissement secondaire. Compt. Rend. 264, 1165—1167 (1967).
13. DUNCUMB, P.: An electron-optical bench for microscopy, diffraction and X-ray microanalysis. Proc. 5th Congr. for Electron Microscopy, K.K-4. New York: Acad. Press 1962.
14. NIXON, W. C., and R. BUCHANAN: An experimental electron-bench for electron microscopy and X-ray microanalysis. X-ray optics and microanalysis (1962), p. 441—444. New York: Acad. Press 1963.
15. ROUBEROL, J. M., M. TONG, C. CONTY et P. DESCHAMPS: Studie und Anwendung eines kombinierten Gerätes „Microsonde-Elektronenmikroskop“. Mikrochim. Acta, Suppl., II, 201—270 (1967).
16. HENRY, G., et J. PLATEAU: Nouvelle méthode d'empreinte métallographique non-destructive. Rev. Nickel 28, 3, 3—8 (1963).