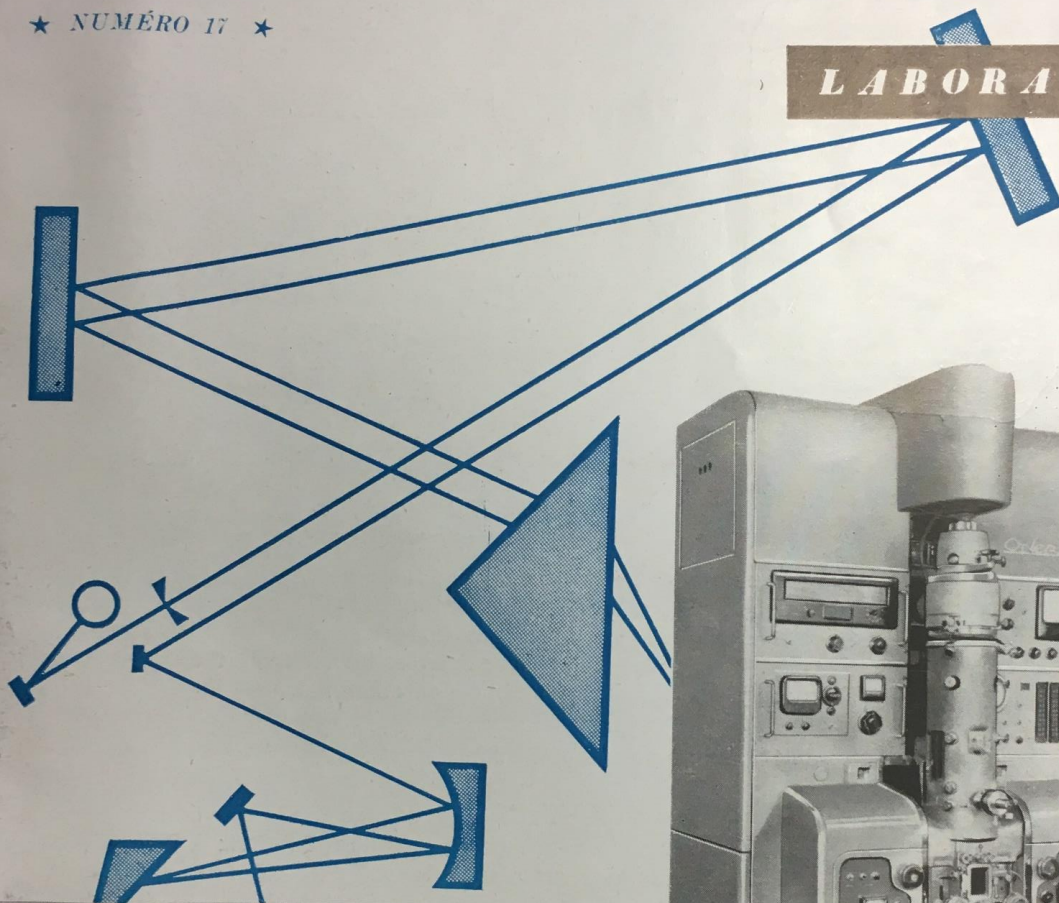


DOSSIER CASTAING

LABORATOIRES

★ NUMÉRO 17 ★

LABORATORIES



Deux remarquables réalisations françaises :
Ci-contre : Le spectrophotomètre infrarouge enregistreur ONERA-Belin (voir article, p. 23).
Ci-dessus : Le Microanalyseur ONERA pour analyse ponctuelle par spectrographie X (voir article, p. 7).

Two French remarkable realizations :
Against : The ONERA-Belin recording infrared spectrophotometer (see paper, p. 23).
Above : The ONERA X-ray spectrographic spot "Micro-analyser" (see paper, p. 7).



Les récents développements de L'ANALYSE PONCTUELLE PAR SPECTROGRAPHIE X



par R. CASTAING,

Maître de conférence à la Faculté des Sciences de Toulouse.

RECENT DEVELOPMENTS IN X RAY SPECTROGRAPHIC SPOT ANALYSIS

La méthode d'analyse chimique ponctuelle utilisant la spectrographie des rayons X a déjà été présentée dans ces colonnes [1]. Rappelons brièvement son principe : une sonde électronique — faisceau d'électrons extrêmement délié — de diamètre $1\ \mu$ est dirigée sur tel point d'un échantillon quelconque dont on désire déterminer la composition chimique (voir le schéma d'ensemble fig. 1). 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 $2\ \mu$ environ.

Chemical spot analysis using X-ray spectrography has already been described in this journal [1]. To recall briefly the principle involved, an electronic "probe", consisting of a very fine electron beam about one micron in diameter, is trained on a selected point on the surface of some sample to be chemically analysed (see the general arrangement in fig. 1). The small volume of material irradiated by the electron beam (about one micron cube), then emits a complex X-ray spectrum including the characteristic lines of the constituent elements in the bombarded area. Spectrographic analysis of this X-ray spectrum allows the relative concentrations of the various elements to be determined. The accuracy is of the order of 1 % and the resolution about $2\ \mu$.

The importance of such a method in both conventional and powder metallurgy may be imagined. It is absolutely non-destructive, extremely localised and is far from limited to the study of metals alone, X-ray spot analysis may equally be employed for insulating materials and for conductors and in this role can be of great importance in mineralogy. In fact, the method has recently been used to solve problems in geochemistry and oceanography!

It was soon apparent that the apparatus originally built to carry out such analyses would not easily lend itself to a sufficiently wide range of applications. Important changes were needed to make the instrument more flexible and more easy to use for non-specialized research-workers. In 1952 the Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques undertook the construction of a greatly improved prototype "microanalyzer". It is this prototype which is to be described here. It works on the same basic principles as the original machine but differs by having a much wider application with greater ease of operation.

On conçoit l'intérêt que peut présenter en métallurgie, qu'il s'agisse de métallurgie courante ou de métallurgie des poudres, une méthode d'analyse chimique locale, rigoureusement non destructive; son domaine d'investigation est d'ailleurs loin de se limiter à la seule étude des métaux. L'analyse ponctuelle par émission X s'applique tout aussi bien à des corps isolants qu'à des échantillons métallographiques; elle peut à ce titre rendre d'importants services à la minéralogie; elle a permis tout récemment de résoudre des problèmes de géochimie et d'océanographie!

Il est ainsi rapidement apparu que le montage conçu initialement pour la mise au point de cette nouvelle méthode d'analyse [2] ne pouvait se prêter commodément à des utilisations aussi variées. Des transformations profondes s'imposaient pour rendre l'appareil plus souple et plus aisément accessible à des chercheurs non spécialisés. L'Office National

GENERAL CONSTRUCTION

As described above an analysis involves bombardment of a selected spot on the sample by an electron beam, and spectrographic analysis of the X-ray radiation which results from this. The apparatus, then, comprises four principal components :

- An electron gun assembly with reducing lenses, to produce the electron-beam probe;
- An aiming device, by means of which the spot on the sample to be bombarded may be selected;
- A mechanism by means of which the sample may be positioned in vacuum in order to bring the point chosen for analysis under bombardment;
- One or more spectrometers for the analysis of the X-ray spectrum emitted.

The main fault of the original apparatus was in the aiming device. This consisted, in effect, of an ordinary microscope objective preceded by a 45° mirror placed between the object and the last reducing lens. The mirror had to be pierced to allow the electron beam to pass and considerations of space limited the numerical aperture of the objective to about 0,2. It will easily be seen that under such conditions the quality of the resulting images was insufficient. The operator should be able to examine the sample with the aiming device with all the facilities found in a first-class metallographic microscope.

It was important, therefore, to improve the aiming facilities. The solution which we have adopted consists in eliminating the mirror and observing the specimen directly by means of an objective co-axial with the electron beam. This solution has only been made possible in practice by means of radical changes in the whole apparatus, involving principally the replacement of the electrostatic lenses of the original instrument by magnetic lenses.

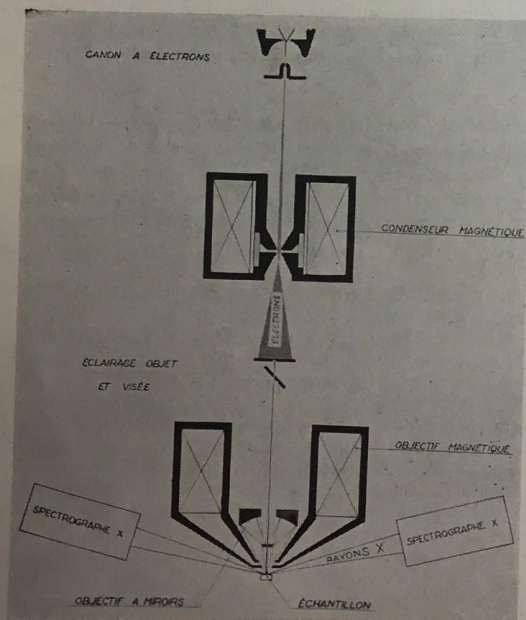


FIG. 1.
Schéma de principe du microanalyseur.
Diagram showing principle of operation of microanalyser.

d'Études et de Recherches Aéronautiques a donc entrepris en 1952 la réalisation d'un « microanalyseur » prototype considérablement perfectionné. C'est ce prototype que nous nous proposons de décrire ici; son principe de fonctionnement est le même que celui de l'appareil original, mais il s'en écarte considérablement par ses possibilités très supérieures et sa bien plus grande commodité d'emploi.

STRUCTURE GÉNÉRALE DE L'ANALYSEUR

Nous avons vu plus haut que l'analyse procède par bombardement électronique d'un point déterminé de l'échantillon, et étude spectrographique du rayonnement X émis sous l'action de ce bombardement. L'appareil comprend dès lors quatre éléments principaux :

- Un ensemble canon à électrons-lentilles réductrices, destiné à produire la sonde électronique;
- Un organe de visée de l'échantillon grâce auquel peut être repéré le point bombardé par le faisceau;
- Un dispositif de déplacement sous vide permettant d'amener sous l'impact de la sonde la région de l'objet que l'on désire analyser;
- Un ou plusieurs spectrographes pour l'analyse du rayonnement X émis.

Le principal défaut de l'appareil original résidait dans la mauvaise qualité du dispositif de visée de l'échantillon. Celui-ci comportait en effet un objectif de microscope ordinaire, précédé d'un miroir à 45° placé entre l'objet et la dernière lentille réductrice. Le miroir est obligatoirement percé d'un trou pour le passage du faisceau d'électrons, et des considérations d'encombrement limitent à 0,2 environ l'ouverture numérique de l'objectif; on conçoit aisément que la qualité des images fournies par le viseur soit insuffisante dans de telles conditions. L'expérimentateur doit en effet pouvoir reconnaître aisément dans l'appareil les détails de structure d'un échantillon qu'il a coutume d'observer avec d'excellents microscopes métallographiques.

Il importait donc d'améliorer considérablement les conditions de visée : la solution que nous avons adoptée consiste à supprimer le miroir et à observer directement l'échantillon au moyen d'un objectif axé sur le faisceau électronique. Cette solution ne s'est toutefois avérée praticable qu'au prix d'une modification radicale de l'ensemble de l'appareil, comportant notamment le remplacement des lentilles électrostatiques de l'analyseur original par des lentilles magnétiques.

PRODUCTION DE LA SONDE

La sonde est obtenue au moyen d'un canon à électrons suivi de deux lentilles magnétiques qui forment de son cross-over une image réduite (voir fig. 1). Le canon, construit par la Compagnie Française de Télégraphie sans Fil, a été modifié par nos soins pour son adaptation au chauffage H.F. du filament. La première lentille réductrice joue le rôle de condenseur, le réglage de son courant magnétisant permet d'ajuster sa distance focale à une valeur quelconque entre 2 mm et l'infini. Le diamètre de la sonde peut ainsi être fixé à volonté entre les

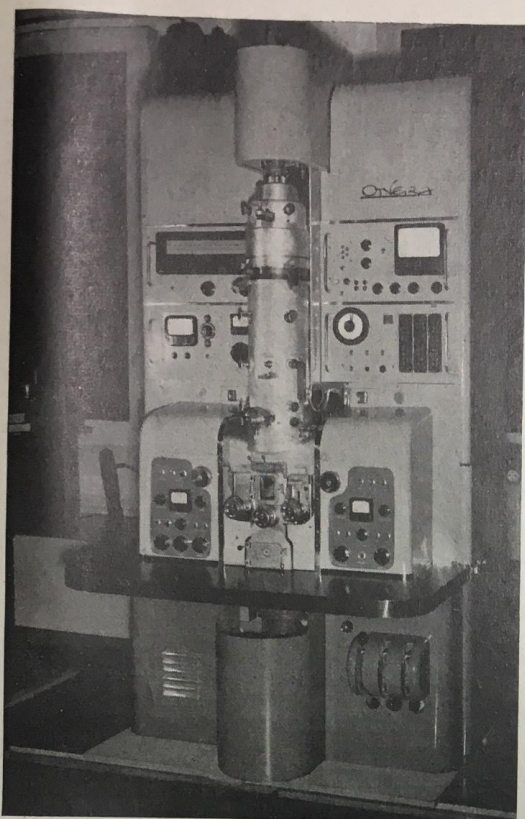


FIG. 2.
Vue d'ensemble du microanalyseur. Échelle 1/25 environ.
View of the complete instrument.

PRODUCTION OF THE PROBE

The probe is formed by an electron gun followed by two magnetic lenses which form a reduced image at their cross-over (see fig. 1). The gun, constructed by the Compagnie générale de Télégraphie sans Fil, has been modified to use an HF filament supply. The first reducing lens acts as a condenser and variation of the exciting current provides adjustment of its focal length to anything between 2 mm and infinity. The diameter of the probe can thus be adjusted at will to any value between about 0,1 and 10 μ . All other things being equal, the beam current is proportional to the square of the probe diameter.

A second reducing lens is used to focus the electron beam precisely into the surface of the sample. Its focal length is about 9 mm, the probe being formed about 6 mm below its lower face. An aperture is used to limit the aberration of this lens to a suitable value which is a compromise between two conflicting requirements, reduction of the probe diameter and increase of the current in the electron probe.

The choice of voltage used to accelerate the electron beam is of chief importance. On this depends the ultimate resolution of the analysis. Diffuse penetration of electrons into the material imposes a minimum value for the volume analysed. To reduce this volume it is only necessary to reduce the accelerating voltage but this must also be high enough to properly excite the characteristic radiations. In the present instrument this voltage can be set to any of seven values

valeurs extrêmes 0,1 μ et 10 μ environ; toutes choses égales d'ailleurs, le débit électronique du faisceau varie proportionnellement au carré du diamètre de la sonde.

Une seconde lentille réductrice permet de faire converger avec précision le faisceau électronique sur la surface de l'échantillon. Sa distance focale est d'environ 9 mm, la sonde se formant 6 mm au-dessus de la face inférieure. Un diaphragme d'ouverture permet d'ajuster ses aberrations à une valeur convenablement choisie, et qui constitue un compromis entre ces deux nécessités contradictoires : réduction du diamètre de la sonde et maintien d'une intensité maximum pour le courant qu'elle transporte.

Le choix de la tension accélératrice du faisceau d'électrons est d'une caractéristique assez fondamentale. C'est de lui que va dépendre en effet le pouvoir de résolution de l'analyse : la pénétration diffuse des électrons dans la matière impose une valeur minimum au volume analysé; il suffit pour réduire ce volume d'abaisser la tension accélératrice, mais celle-ci doit rester suffisante pour une excitation correcte des raies caractéristiques. Dans l'appareil actuel, la tension peut être fixée à sept valeurs, toutes réglées à une fraction de volt près, allant de 10 à 35 kV. L'opérateur choisit la tension la plus basse compatible avec une bonne excitation des raies; cette tension est d'autant plus faible, et le pouvoir de résolution de l'analyse d'autant meilleur, que l'élément analysé est plus léger.

VISÉE DE L'ÉCHANTILLON

Dans l'axe de la seconde lentille réductrice se trouve un objectif à miroirs destiné à viser la surface de l'échantillon et à repérer le point frappé par le faisceau d'électrons. Les avantages de l'objectif à miroirs sont multiples, comme on pourra aisément en juger.

Tout d'abord, sa distance frontale est extrêmement grande si on la compare à celle d'un objectif classique de même ouverture et de même focale; l'espace libre au-dessus de l'objet passe de 0,5 mm à 17 mm, il devient possible d'y introduire tout l'entrefer de la lentille magnétique, comme le montre la figure 3.

En second lieu, la partie axiale de cet objectif, qui fonctionne uniquement à l'aide des rayons marginaux, n'est pas utilisée pour la formation de l'image. On peut donc sans inconvénient la percer d'un trou pour le libre passage du faisceau d'électrons.

L'optique à miroirs permet en outre l'utilisation de surfaces entièrement métalliques, et par suite parfaitement conductrices; ceci élimine les phénomènes parasites de charge électrostatique sous l'action du faisceau et de déviation de la sonde, qu'il serait très malaisé d'éviter dans le cas d'une optique de verre.

Enfin, un avantage fondamental réside dans le fait que la structure de l'objectif à miroirs le met à l'abri de toute contamination sous l'action du faisceau. L'impact des électrons sur une surface quelconque provoque toujours, dans de tels appareils où subsiste constamment une atmosphère résiduelle, le dépôt d'une couche brunâtre, connue sous le nom de « contamination », et formée de substances organiques hautement polymérisées. Le miroir placé au-dessus de l'objectif dans l'appareil original était rapidement contaminé par des électrons diffusés et devait être nettoyé tous les mois. Il en serait de même d'un objectif de verre dont la face avant, très proche de l'échantillon, deviendrait opaque en quelques jours.

between 10 and 35 kV, all regulated to within a fraction of a volt. The operator then uses the lowest voltage compatible with satisfactory excitation of the radiation. The lighter the element to be analysed, the lower the voltage and the higher the resolution.

AIMING MECHANISM

On the axis of the second lens there is a reflecting objective used to see the surface of the sample and to locate the spot to be bombarded by the electron beam. A reflecting objective has many advantages as may be judged from the following.

Firstly, it has a very large frontal distance compared to a conventional objective of the same focal length and aperture. The space left free above the object is increased from 0,5 mm to 17 mm and it becomes possible to introduce below the objective the gap of the magnetic lens as shown in figure 3.

Secondly the axial part of the objective, is not used in the formation of the image, and a hole may be drilled along the axis to allow the passage of the electron beam.

Thirdly, a reflecting optical system permits the use of surfaces which are metallic and hence perfectly conducting. This eliminates parasitic effects due to charging up by the electron beam and the consequent deflection of the probe which would be very difficult to avoid with a glass optical system.

Finally, there is a fundamental advantage in the fact that the construction of the mirror objective renders it quite free from contamination by the electron beam. When electrons impinge on any surface within an instrument where some residual gas always remains, the impact causes the deposit of a brownish layer of contamination consisting of high organic polymers. The mirror placed above the object in the original instrument becomes rapidly contaminated in this way and had to be cleaned every month. The same thing would apply to a glass objective whose front face, very close to the sample, become opaque in a few days. With a reflecting objective the only reflecting surface directed towards the object is very far from it.

The objective which we have adopted is one developed by M. NOMARSKI who was responsible for its construction at the Institut d'Optique. It comprises two concentric spherical mirrors, its focal length is 12 mm and a numerical aperture of 0,48 gives it a resolution of about 0.7 μ .

SPECIMEN STAGE

The object holder is supported by a rigid bar which passes through the casing of the instrument via two flexible, vacuum-tight bellows. External slides controlled by graduated spindles control the displacement of the object, both in height for location in the focal plane of the aiming microscope and in the two horizontal directions in order to bring the selected target under bombardment by the probe.

The reflecting objective is first adjusted (in situ) by replacing the object by a small fluorescent target-screen. In this way the probe is easily adjusted. The objective is shifted until the fluorescent spot coincides with cross-lines on a graticule, which there after mark the spot of impact of the electron-probe.

X-RAY ANALYSIS

As in the first instrument the X-ray analysis is carried out using a spectrometer G.M. counter. The crystal, held by a metal press, and the G.M. counter rotates on the same focal circle (see fig. 4).

Dans l'objectif à miroirs, la seule surface réfléchissante tournée vers l'objet est très éloignée de celui-ci.

L'objectif que nous avons retenu est du type mis au point par M. NOMARSKI, qui s'est chargé de son montage à l'Institut d'Optique. Il comporte deux miroirs sphériques concentriques, sa distance focale est 12 mm et une ouverture numérique de 0,48 lui confère un pouvoir séparateur de 0,7 μ environ.

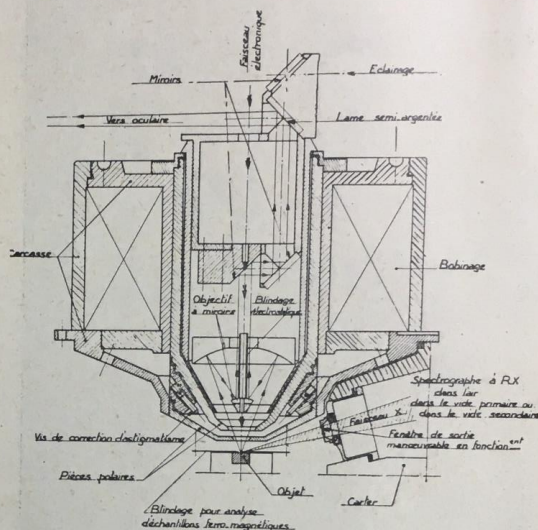


FIG. 3.

Coupe de la lentille magnétique et du dispositif de visée. La marche du faisceau lumineux est représentée par des flèches simples, celle du faisceau électronique par des flèches doubles.

Section through the magnetic lens and aiming device. The paths of light rays are marked with single arrows, that of the electron beam by double arrows.

DÉPLACEMENT DE L'OBJET

Le porte-objet est soutenu par une barre rigide, qui sort de l'enceinte de l'appareil par l'intermédiaire de deux membranes flexibles étanches au vide. Des glissières extérieures, commandées par des boutons gradués, permettent commodément de déplacer l'échantillon, en hauteur pour sa mise au point sur le microscope de visée, puis suivant les deux directions horizontales pour amener le point choisi sous l'impact de la sonde. On règle préalablement la position de l'objectif à miroirs (qui peut être centré en fonctionnement); l'objet est remplacé dans ce but par un petit écran fluorescent. La mise au point de la sonde est ainsi très aisée; l'objectif est ensuite déplacé jusqu'à ce que la tache brillante coïncide avec la croisée de réticule qui matérialise dorénavant le point d'impact du faisceau.

ANALYSE DU RAYONNEMENT X

Comme dans l'appareil initial, l'analyse du rayonnement X s'effectue au moyen d'un spectrographe à cristal courbé associé à un compteur G.M. Le cristal, maintenu par une presse métallique, et le compteur tournent tous deux sur le même cercle de focalisation (voir fig. 4); un cadran gradué en degrés et minutes permet de repérer constamment l'angle d'incidence

A scale graduated in degrees and minutes gives a continuous indication of the angle of incidence of the X-ray beam into the crystal and hence of the wave length of the reflected ray. The drive mechanism is true to better than one minute and allows lines to be identified without ambiguity, even L rays in a complex spectrum.

The instrument uses two vacuum spectrometers placed either side of the main tube (fig. 5). The right-hand one uses a curved quartz and covers the wavelength band from 0.7 to 4.5 Å. This permits analysis, with either K or L rays, of all elements heavier than chlorine. The left-hand spectrometer is not yet in service but it is intended for analysis of the very soft radiation emitted by light elements. It is hoped in this way to get down the scale of atomic numbers as far as magnesium. Very light elements like boron and carbon remain inaccessible to this type of analysis due to the strong absorption of their characteristic spectra.

This extension towards the light elements is above all due to the use of vacuum spectrometers since long-wavelength X-rays are strongly absorbed by air. This is clearly shown by the fact that the spectrometer adjusted on the Silver line ($\text{Ag } L\alpha_1$, wavelength 4.15 Å) shows a gain in output of 100 000 times when put under vacuum.

Normally a spectrometer is run under a primary vacuum but may also be operated under the high vacuum. This allows one to do without the exit window of the tube and still obtain an appreciable gain in sensitivity. As an example of this a block of pure Titanium under normal excitation (Beam current 0.02 μA , Accelerating voltage 25 kV) gives, on the line $\text{Ti } K\alpha_1$, a count-rate of about 250 cps, even though the line (Wavelength 2.74 Å) is already soft. Such a figure is quite sufficient for an analysis which is both quick and accurate.

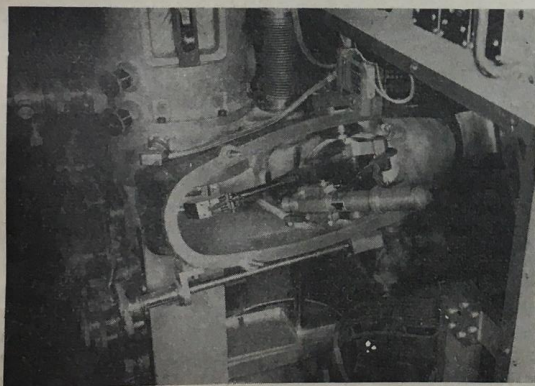


FIG. 4.
Spectrographe de droite, capot enlevé.
Right-hand spectrograph, cover removed.

POWER SUPPLIES AND VACUUM SYSTEM

The supply for the lenses is current stabilised electronically (Battery reference voltage). Should the lenses heat up during a long run there is no appreciable change in the exciting current and hence no change in the focal length (the heating of the coils has, in fact, been found to be negligible). The same system has been applied to the H.V. supply which is obtained rectification of an H.F. voltage (75 Kc/s).

du faisceau X sur le cristal, et par suite la longueur d'onde du rayonnement réfléchi. La fidélité du système d'entraînement est supérieure à la minute d'arc et permet d'identifier sans aucune ambiguïté les raies enregistrées même s'il s'agit de raies L faisant partie d'un spectre assez serré et complexe.

L'appareil comporte deux spectrographes sous vide, disposés de part et d'autre du tube principal (fig. 5). Celui de droite utilise un quartz courbé, il couvre la bande de longueur d'onde 0,7 Å—4,5 Å, et permet ainsi l'analyse, soit par leurs raies K, soit par leurs raies L, de tous les éléments plus lourds que le chlore. Le spectrographe de gauche n'est pas encore en service actuellement, il sera destiné à l'analyse des rayonnements très mous émis par les éléments légers; l'on peut ainsi espérer descendre dans l'échelle des nombres atomiques jusqu'au magnésium; les éléments très légers comme le carbone et le bore restent pratiquement inaccessibles à cette méthode d'analyse, leurs raies caractéristiques étant trop absorbables.

Cette extension vers les éléments légers des possibilités d'analyse a surtout été rendue possible par l'utilisation de spectrographes dans le vide, les rayonnements X de grande longueur d'onde étant fortement absorbés par l'air. On s'en convaincra aisément si l'on songe que la mise sous vide du spectrographe réglé sur la raie de l'argent ($\text{Ag } L\alpha_1$, longueur d'onde 4,15 Å) élève l'intensité mesurée dans la proportion de 1 à 100 000!

Les spectrographes sont normalement sous vide primaire, ils peuvent aussi être placés sous vide secondaire, ce qui permet d'escamoter la fenêtre de sortie du tube et de réaliser encore un gain appréciable en sensibilité. Indiquons à titre d'exemple que l'intensité émise par un bloc de titane pur dans la raie $\text{Ti } K\alpha_1$ dans des conditions d'excitations normales (sonde transportant un courant de 0,02 μA , tension accélératrice 25 kV) se situe au voisinage de 250 impulsions/seconde dans le compteur, bien que la raie $\text{Ti } K\alpha_1$ (longueur d'onde 2,74 Å) soit déjà fortement absorbable. Un tel chiffre est très suffisant pour une mesure rapide et précise des intensités de raies.

ALIMENTATION ET ORGANES DE VIDE

L'alimentation des lentilles est stabilisée en intensité par des procédés électroniques (référence à une batterie de piles); les lentilles s'échaufferaient-elles pendant une mesure de longue durée (l'échauffement est en fait négligeable) que leur courant magnétisant et par suite leur distance focale ne varieraient pas de façon sensible. Le même procédé de régulation est appliqué à la haute tension, obtenue par redressement d'une tension HF (75 kCs).

L'enceinte est vidée par une pompe à diffusion d'huile, précédée d'une pompe à palettes à deux étages. Le vide normal de fonctionnement est $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.

MARCHE D'UNE ANALYSE

L'opération débute généralement par une analyse qualitative : le point à étudier est amené sous la croisée de réticule et se trouve alors bombardé par la sonde électronique, il suffit de faire balayer par le spectrographe tout son domaine de fréquences pour repérer immédiatement les éléments présents au point

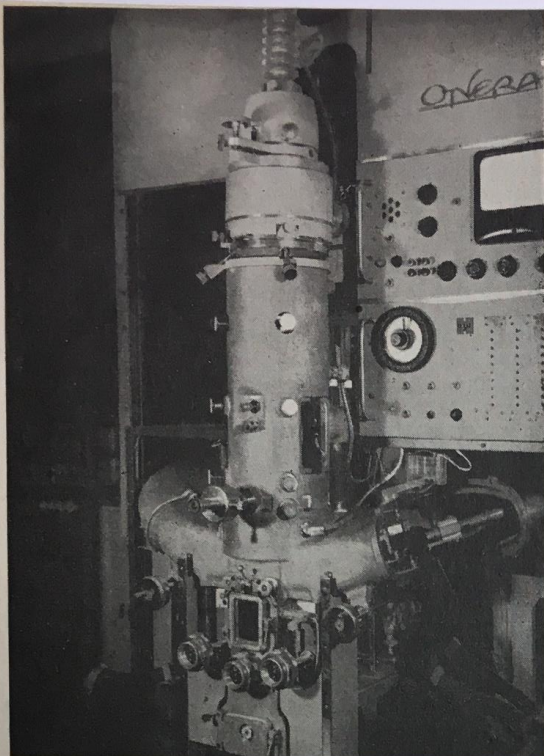


FIG. 5.

Vue d'ensemble du tube. On remarque en bas et en dans la partie centrale, les trois boutons de commande du déplacement d'objet. View of the tube assembly. The three knobs controlling the displacement of the sample can be seen at the bottom and in the central part of the tube.

The casing is evacuated by an oil-diffusion pump preceded by a two-stage backing-pump. The normal operating pressure is 2×10^{-5} mm Hg.

PROCEDURE OF AN ANALYSIS

This usually begins with a qualitative analysis. The point to be examined is brought under the cross-lines of the graticule and then bombarded by the electron probe. The spectrometer is then swept through its whole wavelength range in order to find which elements are present at the point of bombardment. They show up as strong reflection at the characteristic wavelengths.

Quantitative analysis is nearly as quick. The procedure (already described many times else where [1,2]) will be briefly recalled. Suppose, for example one wishes to measure the percentage of nickel at a selected point on a sample. The spot is brought under the crosslines of the graticule and the spectrometer is set on the line $NiK\alpha_1$. The count rate is noted and then, **without touching the spectrometer or the controls of the electron-beam**, the sample is replaced under the cross-lines by a reference-sample of pure nickel. The reference-samples for the various elements are built into the instrument and are integral with the object-displacement mechanism, which greatly simplifies the operation. The new count rate due to the pure nickel is then noted and the ratio of the two readings gives, to a first approximation [2,3] the desired concentration of nickel.

For a more precise determination allowance must be made for the absorption of X-rays in the sample itself and for secondary fluorescent radiation, but these will not be treated here as they are described in detail else where [2,3]. The important point is that the measurements are very rapid, complete analysis being possible in a few minutes.

bombardé; ils se signalent par une intensité réfléchie importante pour la longueur d'onde de leur raie caractéristique.

L'analyse quantitative est presque aussi rapide; nous rappellerons brièvement la marche à suivre, maintes fois décrite par ailleurs (1,2). Soit à mesurer par exemple la teneur en nickel d'un point déterminé de l'échantillon. Ce point est amené sous la croisée de réticule et le spectrographe est réglé sur la raie $NiK\alpha_1$. On note l'intensité enregistrée par le compteur, en impulsions par seconde, puis **sans toucher au spectrographe ni au réglage du faisceau d'électrons**, on remplace, sous la croisée de réticule, l'échantillon par un bloc témoin de nickel pur (des témoins correspondants aux divers éléments sont présents en permanence dans l'appareil, et leur ensemble est solidaire du dispositif de déplacement d'objet, ce qui simplifie grandement l'opération). On note la nouvelle intensité, émise par le nickel pur, le rapport des deux lectures fournit en première approximation (2,3) la concentration en nickel cherchée. Pour une mesure plus précise, on tiendra compte de l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon lui-même et des rayonnements secondaires de fluorescence; nous n'insisterons pas ici sur ces corrections, décrites en détail par ailleurs (2,3). Le point important est que les mesures sont très rapides, une analyse complète pouvant être menée en quelques minutes.

L'APPLICATION DE L'ANALYSE PONCTUELLE A LA MÉTALLOGRAPHIE

Le microanalyseur a déjà fourni la solution de nombreux problèmes, posés par des laboratoires français ou étrangers; la grande majorité d'entre eux étaient d'ordre métallographique (études de diffusions ou de ségrégations, analyse de précipités ou d'inclusions diverses). Il est intéressant de noter ici que les résultats ont souvent infirmé, tout au moins par leur ordre de grandeur, des présomptions fortement ancrées dans l'esprit des métallurgistes.

Considérons par exemple cette question si importante des variations de concentrations dans les alliages, au voisinage des limites cristallines; de nombreux chercheurs, s'en référant à des variations notables d'aspect micrographique, présumaient l'existence aux joints de grains de sérieuses différences de composition chimique. L'expérience que l'analyse ponctuelle nous a permis d'acquérir dans ce domaine semble bien indiquer que, le plus souvent, il n'en est rien : les variations de teneur aux joints de grains sont généralement trop faibles (bien inférieures à 1%) ou trop localisées (quelques couches atomiques) pour pouvoir être décelées. C'est donc avec prudence qu'il conviendra d'interpréter les résultats obtenus par des voies indirectes comme l'attaque chimique : on conçoit dès lors l'intérêt d'une méthode universelle et sûre d'analyse ponctuelle.

Il est d'ailleurs des cas où l'analyse ponctuelle est venue pleinement confirmer les résultats métallographiques, nous citerons en exemple l'étude du « light phenomenon » sur l'alliage RR 57. Le light phenomenon, découvert par GAYLER en 1947 sur un alliage d'aluminium à 4% de cuivre, consiste en l'apparition, sur certaine limites cristallines, de zones paraissant claires après attaque chimique. Depuis, le phénomène a été maintes fois étudié, et notamment en 1953 par

APPLICATIONS OF SPOT ANALYSIS IN METALLOGRAPHY

The micro-analyzer has already provided solutions to many problems met in laboratories in France and abroad. The great majority of these problems were metallographic ones (study of diffusion and segregation, analysis of precipitates or various inclusions). It is interesting to note here that results obtained in this way have often disproved, relating to their magnitude, some of the metallurgists most cherished and deeply-rooted ideas.

Consider, for example, the very important question of the variations in concentrations in alloys occurring near crystal boundaries. Many workers have inferred from the marked micrographic changes they have observed, that there were big variations in chemical composition at these boundaries. Spot analysis has yielded results which indicate that such changes do not occur in most case. Any variation, at least, which occurs at grain-boundaries are generally too small (much less than 1 %) or too localized (a few atomic layers) to show up. Thus results obtained by indirect means such as chemical attack must be interpreted with caution and one can appreciate the importance in such cases of a method of point analysis which is universal and sure in its application.

In other cases point analysis has given full support to micrographic results. One may cite the example of the "light phenomenon" in the alloy RR 57. The "light phenomenon" described in 1947 by GAYLER in a 4 % copper-aluminium alloy, consists in the appearance of certain crystal boundaries of zones which appear light after etching. The phenomenon has been the subject of many investigations since then particularly in 1953 by Ch. RENON-CHANGARNIER and J. CALVET [4] with the alloy RR 57 refined (alloy of aluminium with 6 % copper, 0.25 % manganese and 0.12 % titanium). Taking advantage of the great size of the light-phenomenon zones in this alloy, these workers were able to determine the copper percentage in them which they estimated as being 1 to 2 %. They have since submitted their samples to us for verification of their micrographic results by a direct method. Because of the great size of the zones to be analysed (fig. 6) it was possible to select a large number of points for analysis in each zone. Considerable inhomogeneity was found the copper concentration in the light zones varying between 1.4 and 2.6 %. Numerous systematic analyses will be necessary before any conclusions may be drawn regarding the relation between these variations and the mechanism of the light phenomenon. We will only remark here that in this case point analysis has been able to confirm the results obtained micrographically for the copper concentration in the light zones.

We have not described here the crystallographic analysis which is made possible in the present instrument by means of a special device. The possibilities of this method have as yet hardly been explored but, coupled with chemical spot analysis which the new instrument places at the disposal of research workers unfamiliar with electronics they will certainly contribute to making the microanalyzer a powerful research tool.

REFERENCES

- [1] R. CASTAING : A new method of local metallographic analysis. "Laboratoires", Issue 3 (1951), p. 12.
- [2] R. CASTAING : Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique, thèse de Doctorat (1951). Publication O.N.E.R.A., n° 55.
- [3] R. CASTAING et J. DESCAMPS : Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X, J. de Phys., 16 (1955), p. 304.
- [4] Ch. RENON-CHANGARNIER et J. CALVET : Sur un développement important du "light phenomenon", de GAYLER dans l'alliage RR 57 raffiné, La Recherche Aéronautique, n° 36 (1953), p. 25.

Ch. RENON-CHANGARNIER et J. CALVET [4] sur l'alliage RR 57 raffiné (alliage d'aluminium à 6 % de cuivre, 0,25 % de manganèse et 0,12 % de titane). Tirant parti de la taille importante des zones de light phenomenon dans cet alliage, ces auteurs ont pu déterminer leur teneur en cuivre, qu'ils ont estimée à 1 à 2 %, et nous ont ensuite confié leurs échantillons pour une vérification directe des résultats micrographiques. La grande dimension des zones à analyser (fig. 6) permettait le choix, dans chacune d'elles, d'un grand nombre de points de mesure; une hétérogénéité notable a pu être constatée, la concentration en cuivre dans les zones claires allant de 1,4 à 2,6 %.



FIG. 6.

Alliage RR 57 (Cliché CHANGARNIER-CALVET). La zone de "light phenomenon" est constituée par la partie claire située entre les deux empreintes carrées de micro-dureté.

Alloy RR 57 (negative by CHANGARNIER-CALVET) The "light phenomenon" zone is the light patch between the two square microhardness indentations.

De nombreuses analyses, conduites de façon systématique, seront nécessaires pour que l'on puisse dégager de ces variations de teneur des conclusions sur le mécanisme du light phenomenon. Nous retiendrons simplement que la méthode d'analyse ponctuelle vient ici confirmer et étendre les prévisions sur la teneur en cuivre des zones claires que l'on avait pu déduire de leur examen micrographique.

Nous n'avons pas décrit ici les possibilités d'analyse cristallographique locale [2] qu'un dispositif spécial rend très accessibles dans l'appareil actuel. Ces possibilités sont à peine explorées; jointes à l'analyse chimique ponctuelle, que les perfectionnements de l'appareil ont mises à la portée de chercheurs peu familiarisés avec l'électronique, elles contribueront certainement à faire du microanalyseur un puissant outil de recherche.

RÉFÉRENCES

- [1] R. CASTAING : Une nouvelle méthode d'analyse métallographique ponctuelle. Laboratoires, n° 3 (1951), p. 12.
- [2] R. CASTAING : Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique, thèse de Doctorat (1951), Publication O.N.E.R.A., n° 55.
- [3] R. CASTAING et J. DESCAMPS : Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X, J. de Phys., n° 16 (1955), p. 304.
- [4] Ch. RENON-CHANGARNIER et J. CALVET : Sur un développement important du "light phenomenon" de GAYLER dans l'alliage RR 57 raffiné, La Recherche Aéronautique n° 36 (1953), p. 25.