

Schrifttum

- ANGLA, B. (1947). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **224**, 402.
 BENGEN, M. F. & SCHLENK, W. (1949). *Experientia*, **5**, 200.
 LONSDALE, K. & SMITH, H. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **179**, 8.

- REDLICH, O., GABLE, C. M., BEASON, L. R. & MILLAR, R. W. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4161.
 SCHLENK, W. (1949). *Liebigs Ann.* **565**, 204.
 SCHLENK, W. (1951). *Liebigs Ann.* **573**, 142.
 SMITH, A. E. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 150.
 SMITH, A. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 224.
Strukturbericht (1928–1932). **2**, 805.

Acta Cryst. (1954). **7**, 15

Enregistrement Continu par Diffraction Électronique, de Transformations Chimiques ou Physiques et Applications

PAR JEAN-JACQUES TRILLAT ET NOBORU TAKAHASHI

Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S., Bellevue (Seine et Oise), France

(Reçu le 6 avril 1953, revu le 20 juillet 1953)

Modifications are described in electron diffraction apparatus which make it possible to obtain a continuous photographic record of structural changes taking place as a function of time, temperature or other factors. The technique opens up a wide field of investigation, particularly in the study of structural changes, diffusion of metals, alloy formation and chemical reactions.

On sait que les diagrammes de diffraction électronique, obtenus par transmission ou par réflexion, sont généralement d'une grande intensité et qu'ils peuvent être enregistrés par l'émulsion photographique en des temps extrêmement courts, souvent inférieurs à 1 seconde. Cette propriété, qui n'existe pas pour les rayons X, peut être mise à profit pour suivre d'une façon quasi-continue les transformations d'une substance disposée dans le diffractographe électronique et soumise dans l'appareil à des actions diverses (temps, température, action propre des électrons, etc.). Plusieurs exemples en ont été donnés dans nos travaux récents (transformation de BrAg en Ag (Trillat, 1952, 1953); cémentation du fer (Trillat & Oketani, 1952); évolution des alliages Al-Cu (Trillat & Takahashi, 1952, 1953)) ainsi que dans les travaux de Goldstaub & Michel (1951) sur les alliages, de Lecuir (1952a, b) sur la déshydratation, de Conjeaud (1952) sur le passage de l'état amorphe à l'état cristallin, de Gulbransen (1948) sur l'oxydation de divers métaux, etc.

Mais dans toutes ces recherches, les diagrammes sont obtenus isolément; ils ne permettent pas de suivre d'une façon continue les diverses transformations.

Dès 1935, nous avions dans ce but utilisé pour l'enregistrement un film photographique que l'on déplaçait pendant la pose dans un plan perpendiculaire au faisceau d'électrons. Boettcher a montré que les résultats sont considérablement améliorés en masquant le film par une plaque métallique munie d'une fente fine passant par le point d'impact du faisceau électronique non diffracté, et en l'entraînant à l'aide d'un moteur électrique muni d'un réducteur permettant d'obtenir la vitesse de déplacement la plus favorable

(quelques centimètres/minute par exemple). Cet auteur a appliqué cette méthode à l'étude de l'évolution de couches minces métalliques. (Ces travaux ont fait l'objet de communications orales du Colloque de Chimie-Physique à Berlin (Boettcher & Thun, 1952a, b).)

Considérons ce qui se passe lorsqu'un diagramme composé d'anneaux de Debye-Scherrer tombe sur ce dispositif. Il est évident que, dans ces conditions, l'émulsion photographique ne reçoit que les électrons passant à travers la fente et localisés le long des petits arcs dont la longueur est égale à l'ouverture de celle-ci (Fig. 1). Par suite du déplacement du film, ces arcs s'enregistrent sous forme de lignes parallèles, dont la finesse est fonction de la largeur de la fente et dont les intensités restent dans le même rapport que pour le

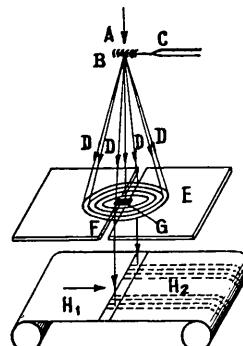


Fig. 1. Schéma de la méthode d'enregistrement continu.
 A: faisceau électronique primaire; B: support chauffant avec la préparation; C: thermocouple; D,D: faisceaux électroniques diffractés; E: plaque métallique; F: fente réglable; G: masque du faisceau direct; H₁: film vierge; H₂: film impressionné.

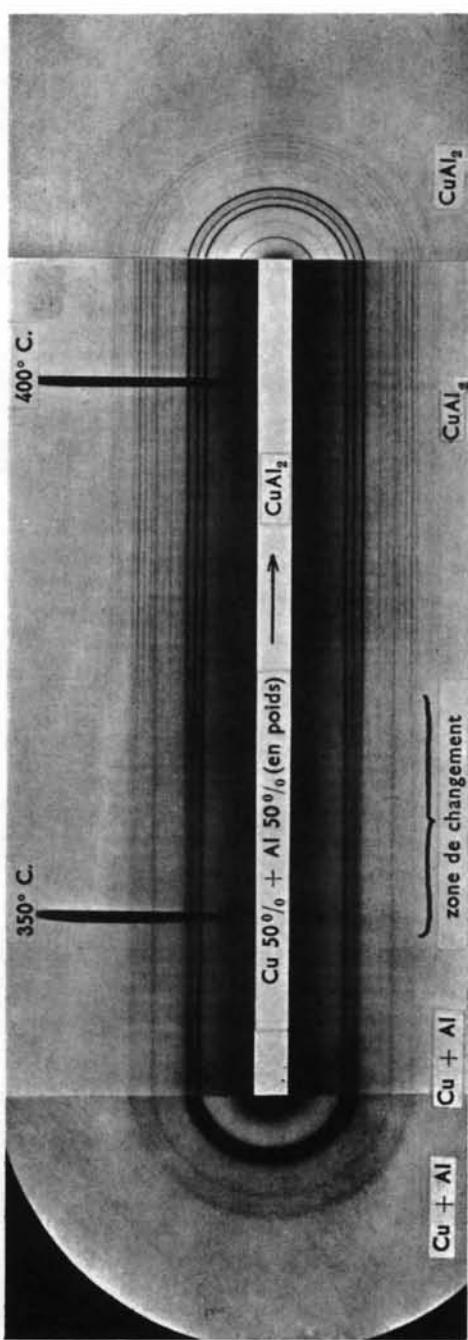
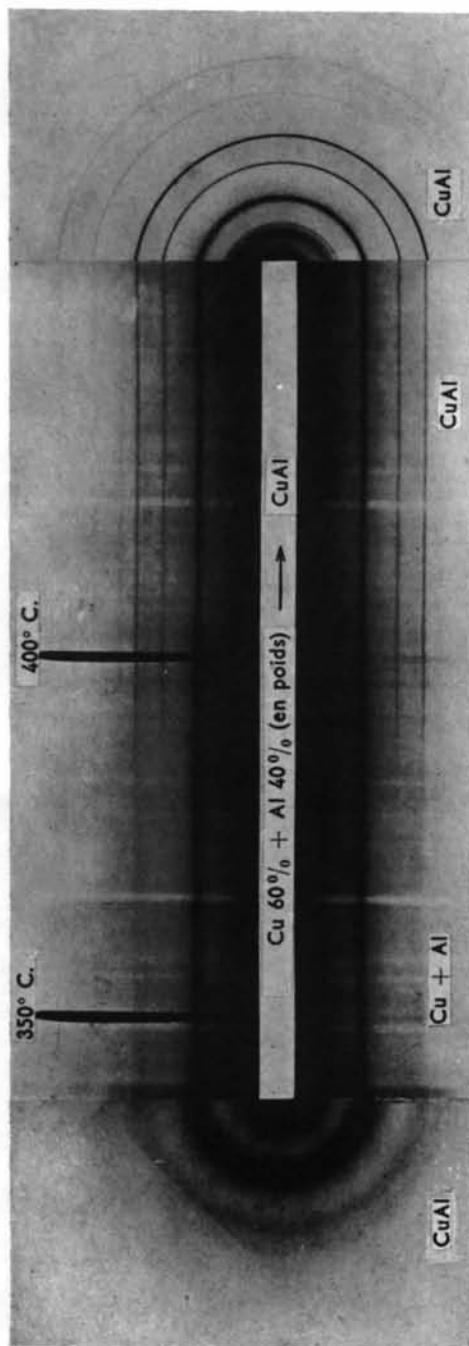
Fig. 2. Transformation du mélange Cu 50 % + Al 50 % en CuAl₂.

Fig. 3. Transformation du mélange Cu 60 % + Al 40 % en CuAl.

diagramme complet. Il est donc aisément, après développement, d'interpréter les clichés obtenus de la même façon que les diagrammes de cercles de Debye-Scherrer.

La Fig. 1 montre le schéma de ce dispositif, qui s'applique aussi au cas de la réflexion.

La méthode de Boettcher prend tout son intérêt lorsqu'il s'agit de suivre par exemple les variations de structure des alliages en fonction de la température. Pour cela, nous disposons le film d'alliage sur un support chauffant pouvant aller jusqu'à 1000° C. et nous l'examinons par transmission.

L'enregistrement de la température se fait très simplement par une illumination de l'émulsion photographique à travers la fente, tous les 50° C. par exemple. Ces repères de température peuvent être complétées par des repères de temps.

Il nous a été ainsi possible d'enregistrer d'une façon complète l'évolution de nombreuses phases d'alliages préparés par évaporation dans le vide de Cu et Al, que nous avions étudiées antérieurement par la méthode habituelle (Trillat & Takahashi, 1952, 1953). La Fig. 2 représente un exemple d'enregistrement continu relatif à un mélange 50% Al-50% Cu, où l'on voit clairement le passage d'une structure inhomogène à réseau c.f.c. (caractérisée par des raies diffuses) au composé défini CuAl_2 (phase θ du diagramme d'équilibre), caractérisé par des raies fines et nombreuses d'une structure quadratique; de part et d'autre de l'enregistrement, nous avons fait figurer les diagrammes électroniques obtenus sans déplacement du film au début et à la fin de la transformation. Il est intéressant de remarquer le trouble d'homogénéité qui se produit peu avant la cristallisation du composé CuAl_2 , et dont l'étude détaillée est de nature à apporter des renseignements intéressants sur le mécanisme du durcissement structural. Ce trouble d'homogénéité avait été signalé autrefois par Chevenard (1934) et par Portevin & Chevenard (1936).

La Fig. 3 est relative à l'évolution, en fonction de la température, d'un mélange comprenant 40% Al et 60% Cu; on peut y voir la transformation rapide, vers 370° C.* de la phase initiale mal cristallisée en un composé défini, qui est ici CuAl (réseau cubique centré du type CsCl). Nous avons appliqué cette méthode à l'étude systématique des différentes régions du diagramme d'équilibre Al-Cu.

Nous avons également utilisé cette technique dans de nombreux autres cas, comme par exemple l'étude de la transformation de l'antimoine amorphe en anti-

moine cristallisé. Un autre exemple est donné par la transformation allotropique du cobalt hexagonal en cobalt cubique.

Nous pouvons affirmer dès maintenant que la méthode d'enregistrement continu est susceptible de nombreuses applications, telles que l'étude de la diffusion d'atomes différents, l'évolution des alliages avec apparition des phases nouvelles, le durcissement structural, le vieillissement, l'étude de transformations de structures cristallines en fonction de la température, le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé avec tous ses détails, la décomposition de corps par la chaleur, l'étude des zones de stabilité, les diverses étapes de déshydratation d'un composé, etc.

Enfin, des essais préalables nous ont montré la possibilité de suivre, d'une façon continue et aussi lente qu'on le désire, des phénomènes d'oxydation en fonction du temps et de la température. Nous avons ainsi réussi à enregistrer l'oxydation de l'aluminium et sa transformation progressive en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en présence de traces d'oxygène. On peut prévoir également l'action d'autres gaz (nitrurations par N_2 , carbonatations par CO_2 , carburations par CO , hydrogénations par H_2 , etc.). Dans bien des cas enfin, la préparation peut être réalisée dans l'appareil même, en évaporant par voie thermique ses éléments constitutifs; il devient ainsi possible d'enregistrer toute son évolution à partir du moment même où les atomes ou molécules sont condensés sur un support.

Bibliographie

- BOETTCHER, A. & THUN, R. (1952a). *Phys. Verh.* **3**, 115.
 BOETTCHER, A. & THUN, R. (1952b). D.R.P. Nr. 8.45.275.
 CHEVENARD, P. (1934). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **199**, 861.
 CONJEAUD, P. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **253**, 1213.
 GOLDSZTAUB, S. & MICHEL, P. (1951). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 1843.
 GULBRANSEN, E. (1948). *Rev. Métall.* **45**, 191.
 LECUIR, R. (1952a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 234.
 LECUIR, R. (1952b). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 833.
 MICHEL, P. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **235**, 377.
 MICHEL, P. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 820.
 PORTEVIN, A. & CHEVENARD, P. (1936). *Rev. Métall.* **23**, 96.
 TAKAHASHI, N., TRILLAT, J. J. & SAULIER, A. (1953). *Métaux*, **333**, 185.
 TRILLAT, J. J. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 471.
 TRILLAT, J. J. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 60.
 TRILLAT, J. J. & OSETANI, S. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 469.
 TRILLAT, J. J. & TAKAHASHI, N. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **235**, 1306.
 TRILLAT, J. J. & TAKAHASHI, N. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 790.

* Cette température dépend d'ailleurs, dans une certaine mesure, de la vitesse de montée en température.