



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi – Tébessa
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Mécanique

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**
Option : **Génie des Matériaux**

Thème

Méthodes d'Analyse de l'Azote et du Carbone par Microsonde Electronique de Castaing

Présenté Par : **BAKHOUCHE Ala Eddine & GUENEZ Saleh**

Devant le jury

Mr. LAOUADI Bouzid	M.C.B	Université Larbi Tébessi - Tébessa	Président
Mr. TORCHANE Lazhar	Professeur	Université Larbi Tébessi - Tébessa	Rapporteur
Mr. KHELIFA Hocine	M.C.B	Université Larbi Tébessi - Tébessa	Examineur

2022/2023



Dédicaces

*A mes parents qui m'ont soutenu durant mes études et ne m'ont jamais
privé de leur amour, de leur attention et de leur encouragement.*

*A toi papa « Abd Errahmane » et à toi maman « Saida » que je dédie ce
travail.*

A mes frères « Zakaria , Oussama »

A mes grandes-mères « Rebeh , Mansoura »

A mes sœurs « Touta et sa fille Saja , Rayane , Douaa »

A mes oncles « El Hamdi, Slama, Abd Elaziz , Nour Eddine »

A mes tantes « Khadija, Aicha, Rebih , Soraya »

A toute ma famille « Bakhouche »

A mon collègue « Saleh Guenez » et sa famille

A tous mes amis « Mohamed, Tayeb, Moatez, Abd enour, Youcef , Khalil »

Et notre Professeur « Torchane Lazhar »

Ala Eddine

Dédicaces

*A mes parents qui m'ont soutenu durant mes études et ne m'ont jamais
privé de leur amour, de leur attention et de leurs encouragements,
A toi papa « Kablouti », A toi maman « Sabra » que je dédie ce travail.*

A mes belles sœurs « fatima , Hadil »

A mes grands-parents « Jemaa , Abd Allah»

Et « Saleh, Dahbiya »

A mes oncles « Abid , Chaher » et mes tantes

A toute ma famille « Guenez »

A mon collègue « Bakhouche Ala Eddine » et sa famille

A tous mes amis « Moatez, Abd El nour, Skander, Samir , Youcef ,

Khalil ,..... »

Et notre Professeur « Torchane Lazhar »

Saleh

Remerciements

Nous remercions d'abord Dieux le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté et de nous avoir permis d'effectuer ce Mémoire.

Un grand merci pour le personnel du Département de Génie Mécanique de nous avoir ouvert ses portes afin d'effectuer notre formation et pour tous ceux qui ont contribué à élaborer ce mémoire de fin d'étude.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre

*Encadreur **Professeur Torchane Lazhar** pour avoir dirigé, contrôlé et corrigé ce travail.*

Nous tenons à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre mémoire

Nos remerciements vont également à TOUS les enseignants de département de Génie Mécanique.

*Nous Remercions également nos collègues de Génie Des Matériaux **promo 2018***

Nos remerciements vont aussi à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

LISTE DES TABLEAUX

N°		page
CHAPITRE I		
II.1	<i>Cristaux utilisés en WDS en fonction des raies α et β des éléments à analyser</i>	17
II.2	<i>Des principes de mesure différents entre EDS et WDS</i>	20
CHAPITRE II		
II.1	<i>Conditions d'analyse des divers éléments</i>	47
II.2	<i>Bruit de fond des divers éléments</i>	47
II.3	<i>Résultats de dépouillement et correction à l'aide du programme ZAF</i>	49
II.4	<i>Résultats des mesures sonde et calculs statistiques obtenus sur les témoins</i>	52
CHAPITRE III		
III.1	<i>Résultats des analyses sonde et des calculs statistiques (échantillon en fer pur nitruré à 570°C).</i>	57
III.2	<i>Résultats des mesures sonde et calculs statistiques (cas des témoins Fe_4N et fer pur).</i>	58
III.3	<i>Résultats de dépouillement et correction à l'aide du programme ZAF</i>	59
III.4	<i>Valeurs de t en fonction du degré de confiance souhaité et du nombre de mesures effectuées (45 mesures effectuées).</i>	60
III.5	<i>Calculs d'incertitudes (relative et absolue) de la concentration superficielle en azote</i>	60
III.6	<i>Résultats des mesures sonde et calculs statistiques obtenus sur les témoins.</i>	61
III.7	<i>Résultats des mesures sonde et calculs statistiques (cas de l'acier XC38 nitrocarburé 4 heures à 570°C, C_S^{N+C} constant égale à 9% en poids).</i>	62
ANNEXE 1		
A1.1-	<i>Données de composition quantitative EPMA de la syénite néphélinique</i>	79
A1.1-	<i>Voici la liste des éléments que chaque cristal peut être utilisé pour détecter.</i>	88

LISTE DES FIGURES

Figures		page
CHAPITRE I		
I.1	<i>Interactions électrons matière et poire d'interaction.</i>	05
I.2	<i>Cercle de Rowland composé de la source de rayons X dans l'échantillon</i>	07
I.3	<i>Photographie de la microsonde électronique CAMECA SX 50 du SRMP du CEA</i>	08
I.4	<i>Schéma de principe d'une microsonde WDS</i>	09
I.5	<i>Détecteur à semi-conducteur</i>	12
I.6	<i>Schéma de principe de la diffraction de Bragg</i>	13
I.7	<i>Cercle de focalisation aussi appelé cercle de Rowland.</i>	14
I.8	<i>Cercle de Rowland</i>	14
I.9	<i>Spectromètre WDS</i>	15
I.10	<i>Sonde avec les deux spectromètres EDS et WDS.</i>	17
I.11	<i>Schéma de microsonde électronique (EPMA).</i>	18
I.12	<i>Schéma de principe de bombardier par la microsonde électronique</i>	18
I.13	<i>Diagramme de résolution du spectre WDS et EDS</i>	19
I.14	<i>Diagramme de la sensibilité (WDS et EDS).</i>	19
I.15	<i>Exemple d'application cartographies des éléments en faible quantité</i>	20
I.16	<i>Témoins</i>	22
I.17	<i>Microsonde de Castaing CAMECA SX100.</i>	23
I.18	<i>Microsonde de Castaing CAMECA SX Five nouvelle génération</i>	24
I.19	<i>Cameca SxFive-Tactis</i>	25
I.20	<i>Microsonde électronique IHP 200F JEOL</i>	25
I.21	<i>EOL JXA-8530F</i>	27
I.22	<i>JEOL Super Probe JXA-iSP100</i>	28
I.23	<i>Configuration des spectromètres et des cristaux de diffraction du microanalyseur à sonde électronique JXA-8200</i>	28
I.24	<i>Platine d'échantillon (y compris les matériaux standard) avec porte-échantillon pour les sections minces et épaisses</i>	29

I.25	<i>La chambre d'échantillon a été ouverte pour l'inspection de la platine d'échantillon</i>	29
I.26	<i>Exemple de résultat par microsonde électronique</i>	30
I.27	<i>Cartographie du Fer La</i>	31
I.28	<i>Spectres de l'alliage Nd_{0.41}Fe_{3.1}Co_{6.4} (analyse globale).</i>	31
I.29	<i>Pics de S et Pb indissociables en EDS.</i>	32
I.30	<i>Balayage linéaire sur un matériau de référence standard en alliage haute température à base de nickel</i>	32

CHAPITRE II

II.1	<i>Enrobeuse à chaud</i>	38
II.2	<i>Schéma de principe de polissage mécanique</i>	39
II.3	<i>Papier abrasif à granulométrie décroissante jusqu'à 1000.</i>	39
II.4	<i>Polisseuse mécanique manuelle à disques (f 200 à 300 mm - 100 à 300 tr/mn).</i>	40
II.5	<i>Refroidissement par eau.</i>	40
II.6	<i>Échantillon adaptée à la taille du cylindre.</i>	41
II.7	<i>Échantillons à la taille du cylindre (30 mm en retrait par rapport à la paroi du cylindre).</i>	41
II.8	<i>Etau pour casser la résine des échantillons</i>	42
II.9	<i>Nettoyage des échantillons par l'effet mécanique d'ondes</i>	42
II.10	<i>Assèchement de la surface de l'échantillon par séchoir</i>	43
II.11	<i>Microscopie optique</i>	43
II.12	<i>Échantillon dans un support cylindrique prêts pour l'analyse par microsonde</i>	44
II.13	<i>Témoins pour l'analyse par microsonde</i>	45
II.14	<i>Techniques de préparation des échantillons pour l'analyse de l'azote et du carbone par microsonde électronique</i>	45
II.15	<i>Porte échantillon contenant les principaux étalons (Témoins), de référence et les échantillons à analyser par microsonde.</i>	46
II.16	<i>Mécanisme d'enfournement des échantillons.</i>	46

II.17	<i>Courbe d'étalonnage du signal recueilli par microsonde pour l'analyse en carbone (durée de comptage 20 secondes).</i>	53
--------------	--	-----------

CHAPITRE III

III.1	<i>Courbe d'étalonnage du signal recueilli à la microsonde pour l'analyse en carbone (durée de comptage 20 secondes).</i>	61
III.2	<i>Profils de concentration en azote des allages Fe-Cr nitrurés 4h à 570°C puis trempés à l'eau.</i>	63
III.3	<i>Profils de concentration en azote et carbone (Comparaison entre les configurations γ'/α' et α' à 520°C)</i>	64
III.4	<i>Profil de concentration en carbone réalisé par microsonde en mode défocalisé sur un échantillon en acier 32CDV13 nitruré à 520° pendant 4 heures puis trempé à l'eau. Balayage (surface analysée 50 X 50μm)</i>	65
III.5	<i>Images X en azote et carbone après nitruration A1 et nitrocarburation A2 à la température de 520°C d'un acier industriel.</i>	66
III.6	<i>Profils de concentration en azote dans l'intervalle (200-650μm) de l'échantillon en acier Z06CND16-04 nitruré 5h à 1050 °C, puis trempe à l'eau.</i>	67

ANNEXE 1

A.1	<i>Raimond Castaing, ingénieur de recherche à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques (ONERA).</i>	74
A.2	<i>(A) Le MS85 - le premier modèle d'EPMA commercial. (B) Le SXFive-TACTIS, annoncé en décembre 2017</i>	75
A.3	<i>Image BSE à faible KV d'un spécimen minéral riche en olivine acquise en 18 secondes</i>	77
A.4	<i>Cartes de rayons X sur une syénite néphélinique révélant clairement les distributions élémentaires.</i>	78
A.5	<i>a) diffusion élastique diffusion inélastique $E_I = E_0$, ($\Phi_e \gg \Phi_i$). b) diffusion inélastique $E_I < E_0$, petit Φ_i grand Φ_e</i>	79
A.6	<i>Montage Johann</i>	82
A.7	<i>Montage Johansson</i>	83
A.8	<i>Schéma de fonctionnement du compteur proportionnel à flux gazeux</i>	84

A.9	<i>Micro-tronçonneuse MECATOME T210</i>	86
A.10	<i>Scie à fil diamanté W3242</i>	87
A.11	<i>Système d'évaporation du carbone à grande chambre (revêtement Edwards entièrement remis à neuf).</i>	87
A.12	<i>Laboratoire de microsonde électronique, les deux ordinateurs et les consoles principale et scénique</i>	88

ANNEXE 2

A2.1	<i>Microsonde de castaing-Caméca-sxfive EPMA</i>	89
A2.2	<i>Caméca sxfive cristaux</i>	92
A2.3	<i>SX Contrôle caméra fenêtre.</i>	93
A2.4	<i>Polariseur ajustement</i>	94
A2.5	<i>Manuel Utilisateur interface (MUI</i>	94
A2.6	<i>Rouleau Fenêtre dans. Dans le SX Contrôle interface</i>	95
A2.7	<i>Refroidisseur unité afficher panneau</i>	96
A2.8	<i>Electronique armoire lumières et clé</i>	97
A2.9	<i>P10 gaz bulle</i>	97
A2.10	<i>Procédure pour ouvrir portail soupape</i>	98
A2.11	<i>Goûter chargement collier position</i>	99
A2.12	<i>Procédure pour fermer portail soupape</i>	100
A2.13	<i>Goûter suppression collier position</i>	101
A2.14	<i>Faisceau panneau dans. Dans SX Contrôle fenêtre</i>	102
A2.15	<i>WDS spectromètre fenêtre</i>	104

Liste des abréviations

EPMA : Electron probe microanalysis

WDS : Wavelength-dispersive spectrometers,

EDS : Energy-dispersive spectrometers

SEM : Scanning electron microscopy

XRD : X-ray diffraction

R : Rayon du cercle de Rowland

L : Position de détection qui est la distance entre la source de rayons X et le cristal diffractant

Θ : Angle de diffraction auquel les rayons X caractéristiques diffractés

X : Caractéristiques diffractés sont en phase et l'intensité est améliorée de manière constructive.

I : L'intensité

K : Rapport

Z : L'influence du numéro atomique

X(A): L'absorption des rayons

K_i : Connaître la concentration en fonction

Z : Numéro atomique

C_A : Concentration de l'élément A dans le spécimen inconnu

I_A : Intensité mesurée des rayons X de l'élément A dans le spécimen inconnu.

C_A : Concentration de l'élément A dans l'échantillon de référence (pur).

I_A : Intensité mesurée des rayons X de l'élément A dans l'échantillon de référence.

I_j^m : Intensité moyenne du signal recueilli après 9 comptages de 20 secondes

I_i : Intensité du signal recueilli après une durée de comptage de 20 secondes

N : Nombre d'impulsions

I_E^m : Intensité moyenne du signal correspondant

N : Nombre de mesures

A_j : Somme des carrés des écarts ($I_i - I_j^M$) à j fixé

σ_j^2 : Variance

σ_E^m : Cart type moyen de l'échantillon

T : Témoin

B : Bruit de fond

E : Représente l'échantillon à analyser

R : Rapport

ZAF : Correction ZAF

Z : Facteur de correction pour différents éléments avec différents numéros atomiques Z présents et l'étalon

A : Facteur de correction pour l'absorption différentielle des rayons X

F : Facteur de correction pour la génération différentielle de fluorescence secondaire

I_B^m : Bruits de fond des échantillons

C_N^m : Concentration moyenne en azote

K : Terme correctif final exprimé

C_T : Concentration superficielle en azote connue du témoin Fe₄N,

k_i : Constantes

ΔI_i : L'erreur expérimentale

C_N : Concentration nombre

σ : Coefficient de confiance

C_m : Commise sur la mesure

K_N : Potentiels de nitruration

$\frac{dc}{dx}$: Tangente à la courbe $C(x,t)$ au point X , t est le temps de diffusion

D_N^γ : Coefficient de diffusion de l'azote correspondant à la phase austénite γ

RESUME

La microanalyse et la microscopie par sonde électronique sont des techniques analytiques modernes largement utilisées principalement pour quantifier les compositions chimiques des matériaux solides et pour cartographier ou imager les distributions élémentaires ou la morphologie de surface des échantillons à l'échelle du micromètre ou du nanomètre. L'objectif de notre travail consiste à apprendre la technique d'analyse et le dosage de l'azote et du carbone par microsonde électronique de Castaing. Après dépouillement des résultats des analyses de l'azote et de carbone, notre tâche a consisté à effectuer des calculs statistiques de la variance, de l'écart type et des calculs d'incertitudes afin, de déterminer les concentrations en azote et en carbone des échantillons nitrurés et nitrocarbures ainsi que les erreurs expérimentales commises sur la mesure de ces concentrations.

Mots-clefs : Microsonde électronique, Analyse ponctuel, Analyse défocalisé, Azote, Carbone, Profil de concentration.

ملخص

التحليل المجهرى والميكروسكوب الإلكتروني هما تقنيات تحليلية حديثة تستخدم على نطاق واسع في المقام الأول لتحديد التراكيب الكيميائية للمواد الصلبة ولرسم خريطة أو تصوير التوزيعات الأولية أو التشكل السطحي للعينات على مقياس ميكرومتر أو نانومتر. يتمثل الهدف من عملنا في تعلم تقنية التحليل وتحديد النيتروجين والكربون بواسطة مسبار الثقب الإلكتروني الدقيق لكاستينج. بعد حساب نتائج تحليلات النيتروجين والكربون، تتمثل مهمتنا في إجراء حسابات إحصائية للتباين والانحراف المعياري وحسابات عدم اليقين من أجل تحديد تركيزات النيتروجين والكربون للعينات النيتروجينية والمركبة بالنيتروجين وكذلك الأخطاء التجريبية في قياس هذه التركيزات.

الكلمات المفتاحية: المسبار الدقيق الإلكتروني، تحليل البقعة، التحليل غير المركز، النيتروجين، الكربون، ملف التركيز.

ABSTRACT

Microanalysis and electron probe microscopy are modern analytical techniques widely used primarily to quantify chemical compositions of solid materials and to map or image elemental distributions or surface morphology of samples at the micrometer or nanometer scale. The objective of our work consists in learning the technique of analysis and the determination of nitrogen and carbon by electron microprobe of Castaing. After counting the results of the nitrogen and carbon analyses, our task consisted in carrying out statistical calculations of the variance, the standard deviation and the calculations of uncertainties in order to determine the nitrogen and carbon concentrations of the nitrated and nitrocarbured samples as well as the experimental errors made on the measurement of these concentrations.

Keywords: Electron microprobe, Point analysis, Defocused analysis, Nitrogen, Carbon, Concentration profile.

Table des matières

	Page
Dédicace	ii
Remerciements	iv
Liste des tableaux	v
Liste des figures	vii
Liste des Annexes	x
Liste des abréviations	xii
Résumé	xiv
Table des matières	xv
Introduction générale	01

CHAPITRE I : Etat de l'art sur la Microsonde Electronique de Castaing

I.1	Introduction.....	04
I.2	Principe.....	04
I.3	Génération de rayons X et volume d'interaction.....	06
I.3.1	Dispersion en longueur d'onde et focalisation des rayons X caractéristiques	06
I.3.2	Normes et correction matricielle	07
I.4	Instrumentation.....	08
I.4.1	Canon à électrons.....	10
I.4.2	Courant de sonde et sa régulation.....	10
I.4.3	Cristaux diffractants.....	11
I.5	Détecteurs.....	11
I.5.1	Détecteurs d'électrons.....	12
I.5.2	Spectromètres	12
I.5.2.1	Spectromètres à sélection d'énergie (EDS).....	12
I.5.2.2	Spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS).....	13
I.5.2.3	Cristal diffractant en WDS.....	15
I.5.2.4	Détecteur de rayons X dans WDS (compteur proportionnel)	16
I.6	Monochromateur.....	16

I.7	Comparaison entre EDS et WDS	17
I.7.1	Résolution.....	19
I.7.2	Détection.....	19
I.7.3	Rapidité.....	19
I.8	Analyse qualitative	20
I.9	Analyse quantitative	21
I.9.1	Analyse par balayage linéaire.....	21
I.9.2	Analyse par balayage de surface.....	22
I.10	Choix des témoins	22
I.11	Différents types de microsonde électronique	23
I.11.1	Microsonde électronique de Castaing-CAMECA.....	23
I.11.2	Microsonde électronique de Castaing- JEOL.....	25
I.12	Applications	33
I.13	Points forts et limites du microanalyseur à sonde électronique (EPMA)	33
I.14	Correction ZAF	34
I.15	Avantages de la microanalyse par sonde électronique	35
I.16	Conclusion	35

Chapitre II : Méthodologie Expérimentales

II.1	Introduction	37
II.2	Préparation des échantillons	37
II.2.1	Échantillonnage.....	37
II.2.2	Enrobage.....	38
II.2.3	Polissage.....	39
II.2.4	Rinçage.....	42
II.2.5	Séchage.....	43
II.2.6	Vérification par microscopie optique.....	43
II.2.7	Conditions d'analyses des divers éléments.....	46
II.3	Analyse de l'azote et du carbone par microsonde électronique de Castaing	47
II.3.1	Analyse de l'azote.....	47
II.3.1.1	<i>Principe de la méthode</i>	47

II.3.1.2	<i>Dépouillement et correction ZAF</i>	48
II.3.1.3	<i>Calcul des incertitudes</i>	50
II.3.2	Analyse du carbone	51
II.3.2.1	<i>Analyse du carbone sur témoins</i>	51
II.3.2.2	<i>Analyse du carbone sur échantillons nitrocarbure</i>	53
II.3.2.3	<i>Calcul des incertitudes</i>	53
II.3.2.4	<i>Erreurs des mesures</i>	54
II.4	Conclusion	55

Chapitre III : Résultats Expérimentaux

III.1	Introduction	57
III.2	Analyse de l'azote en mode ponctuel	57
III.3	Analyse du carbone en mode ponctuel	61
III.4	Influence du chrome sur la cinétique de diffusion de l'azote	63
III.5	Influence de la concentration en azote sur la cinétique de diffusion de l'azote et du carbone	64
III.6	Analyse du carbone par microsonde en mode défocalisé	65
III.7	Image X de l'azote et du carbone	65
III.8	Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de l'azote D_N d'un acier industriel	67
III.9	Conclusion	69
	Conclusion générale	71

Annexe

A.1	Historique e et contexte de la microsonde électronique	73
A.2	Microsonde de castaing caméca sxfive électron sonde microanalyseur en fonctionnement instructions	83
	Références	107

Introduction Générale

Introduction générale

La microsonde électronique de Castaing (EPMA : Electron probe micro-analyzer) est une technique à multiples facettes pour déterminer la concentration et la distribution des éléments dans des échantillons solides, des éléments majeurs aux constituants traces. Il est également connu sous le nom d'un analyseur de microsonde électronique.

La méthode est non destructive et utilise des rayons X caractéristiques excités par un faisceau d'électrons incident sur une surface plane de l'échantillon, puis à analyser les rayons X émis avec deux types de spectromètres différents, un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) et un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).

L'EPMA peut identifier et analyser tous les éléments du tableau périodique, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, dans n'importe quel matériau solide. Étant donné que l'émission de rayons X est largement limitée à la zone du matériau exposée au faisceau d'électrons, l'EPMA peut produire des données quantitatives sur des taches très localisées de moins de 1 μm de diamètre. Il a l'avantage supplémentaire d'être non destructif, ce qui signifie que les mesures quantitatives peuvent être répétées aussi souvent que nécessaire.

La technique est couramment utilisée pour mesurer des éléments à l'état de traces de 100 parties par million (ppm). Avec des paramètres optimisés, les appareils EPMA modernes peuvent même mesurer des éléments à des concentrations allant jusqu'à environ 10 ppm. En plus des analyses ponctuelles, l'EPMA peut également cartographier les distributions élémentaires sur de petites ou de grandes surfaces. Cela se fait soit en balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon, soit en déplaçant la platine qui maintient l'échantillon par rapport à un faisceau fixe.

L'objectif de notre travail consiste à apprendre la technique d'analyse de l'azote et du carbone par microsonde électronique de Castaing.

Après dépouillement des résultats des analyses de l'azote et de carbone, notre tâche consistera à effectuer des calculs statistiques (de la variance, de l'écart type) et des calculs d'incertitudes afin, de déterminer les erreurs expérimentales commises sur la mesure des concentrations en azote et en carbone des échantillons nitrurés et nitrocarburés.

Notre mémoire est subdivisée en **trois chapitre** dans le **premier chapitre** nous présenterons un état de l'art sur d'appareillage expérimentale les techniques l'analyse.

Le **deuxième Chapitre** est consacré entièrement à la présentation de la méthodologie que nous avons adoptée pour le dosage précis de l'azote et du carbone.

Nous avons consacré le **troisième Chapitre** à la présentation des résultats expérimentaux relatifs au dosage de l'azote et du Carbone par microsonde électronique de Castaing.

Nous avons réservé la dernière partie de ce chapitre pour présenter quelque étude de cas mettant en évidence possibilités de la microsonde.

- ❖ Détermination des profils de Concentration en azote et en carbone en mode ponctuel et en mode défocalisé.
- ❖ Détermination des images x des éléments azote et carbone ainsi que leurs répartition dans la matrice.
- ❖ Détermination du Coefficient de diffusion de l'azote, à partir des profils de concentration en azote.

La dernière partie de notre mémoire est réservée à la conclusion générale et aux annexes.

Malgré les avancées technologiques cet équipement demeure indispensable aux chercheurs pour interpréter leur résultats de façon quantitative et qualitative.

Chapitre I :
Etat de l'art sur la microsonde
électronique de Castaing.

I. ETAT DE L'ART SUR LA MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING

I.1 Introduction

L'EPMA utilise un faisceau d'électrons focalisé sur un point très étroit par des lentilles magnétiques. Lorsque ce faisceau frappe un atome à la surface d'un échantillon, il peut éjecter des électrons des coquilles internes à haute énergie de l'atome (connues sous le nom de coquilles **K**, **L** et **M**), créant des lacunes qui sont remplies par des électrons se déplaçant de l'extérieur de l'atome coques énergétiques. Ce mouvement d'électrons des coquilles extérieures vers les coquilles intérieures libère de l'énergie, qui tombe dans la gamme des rayons **X** du spectre électromagnétique. L'énergie des rayons X émis correspond à la différence d'énergie entre les couches impliquées dans la transition. Comme chaque élément a son propre espacement de niveau d'énergie unique entre les coques, ce processus produit des émissions de rayons X caractéristiques qui peuvent être utilisées pour identifier l'élément.

Le **WDS** présente une bien meilleure résolution spectrale que l'**EDS**, mais la collecte des données n'est pas aussi rapide. Lorsqu'ils sont combinés dans l'EPMA, l'EDS et le WDS se complètent pour produire un instrument d'analyse puissant. [1]

Le résultat de base de l'EPMA est un spectre présentant des pics qui représentent des rayons X avec des énergies ou des longueurs d'onde spécifiques, chaque pic correspondant à un élément spécifique. La distribution latérale de chaque élément (comme le montre la figure I.1) est obtenue, soit par balayage du faisceau, soit par balayage de la platine, après avoir acquis l'intensité aux positions de pic et hors pic (**fond**) pour les différentes positions balayées.

Les intensités sont ensuite représentées sous forme de cartes montrant la distribution de l'élément mesuré à travers la surface, les tailles et les proportions des phases identifiées dans le matériau analysé. Elles peuvent être déterminées en combinant plusieurs cartes radiologiques. [1]

I.2 Principe

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (Poire de diffusion, figures I.1) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. [2]

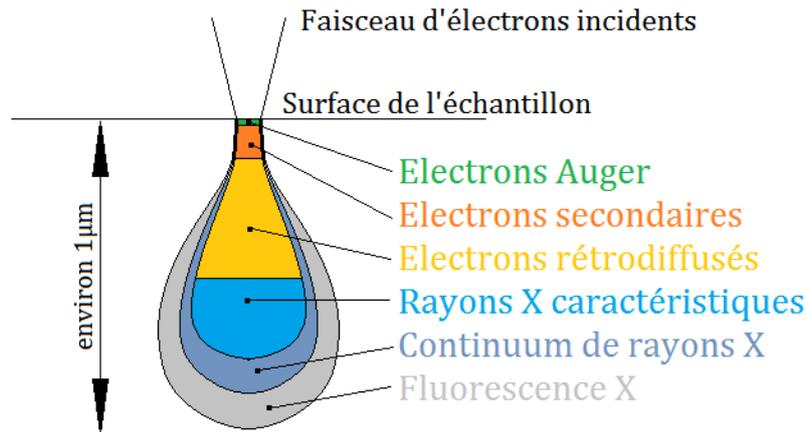


Figure I.1 Interactions électrons matière et poire d'interaction. [2]

➤ **Emission d'électrons secondaires**

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

➤ **Emission d'électrons rétrodiffusés**

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm).

➤ **Émission de rayons X**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

➤ **Émission d'électrons Auger**

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

➤ **Cathodoluminescence**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté. [3]

I.3 Génération de rayons X et volume d'interaction

Les rayons X caractéristiques sont générés par un faisceau d'électrons focalisé qui bombarde et interagit avec des matériaux solides. Mosley (1913) a découvert que la longueur d'onde du rayon X caractéristique d'un élément est inversement proportionnelle à son numéro atomique Z . La gamme d'électrons et de rayons X générés par un faisceau d'électrons dans un échantillon est appelée volume d'interaction ou d'excitation, qui dépend de l'énergie du faisceau d'électrons et le numéro atomique moyen de l'échantillon. La forme et la taille du volume d'interaction représentent la source d'où proviennent les signaux analytiques. [4]

Lorsque les électrons du faisceau traversent l'échantillon, les processus de collision entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon sont élastiques ou inélastiques, selon qu'un changement d'énergie est impliqué ou non. Lors de collisions inélastiques, les électrons du faisceau perdent une partie de leur énergie. Si l'énergie perdue est suffisamment élevée pour surmonter l'énergie d'ionisation critique d'un élément, il sera capable d'éliminer un électron de la coque interne de l'atome, ce qui laisse un vide dans la coque interne. L'atome excité n'est pas stable et un électron de couche supérieur tombera dans la lacune, entraînant la libération d'un photon X caractéristique ou d'un électron auger. [4]

I.3.1 Dispersion en longueur d'onde et focalisation des rayons X caractéristiques

Les rayons X générés dans le volume d'interaction sont détectés à l'aide de spectromètres WDS, un composant clé qui différencie un EPMA des autres SEM, bien que certains SEM modernes puissent être équipés d'un détecteur WDS.

Un détecteur WDS comprend quelques cristaux diffractants et un compteur proportionnel étanche ou à débit de gaz. La source de rayons X dans l'échantillon, la surface d'un cristal diffractant et le compteur proportionnel au gaz définissent un cercle imaginaire de diamètre constant, appelé cercle de Rowland (Fig. I.2).

Les cristaux diffractants sont utilisés pour disperser les longueurs d'onde des rayons X caractéristiques et focaliser une longueur d'onde de rayons X spécifique sur un flux de gaz ou des compteurs proportionnels scellés pour la mesure. Étant donné que seule une petite partie des photons X de l'échantillon atteint un cristal diffractant, l'intensité des rayons X détectée par WDS est généralement inférieure à celle détectée par un spectromètre à dispersion l'énergie (EDS) pour un courant de faisceau donné. [5]

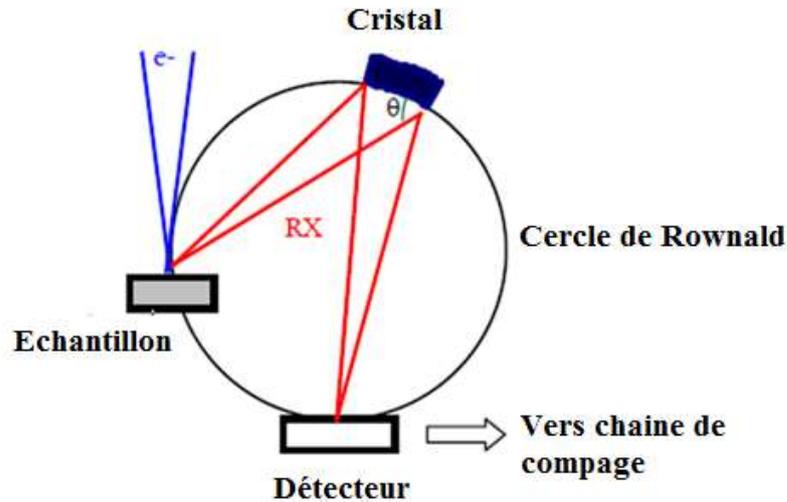


Figure I.2 Un cercle de Rowland imaginaire composé de la source de rayons X dans l'échantillon, du cristal diffractant et du compteur proportionnel de gaz. [5]

R : rayon du cercle de Rowland, **L** : position de détection qui est la distance entre la source de rayons X et le cristal diffractant, **θ** : angle de diffraction auquel les rayons X caractéristiques diffractés sont en phase et l'intensité est améliorée de manière constructive.

Puisque ($L = 2R \sin \theta$), en combinant cette équation avec la loi de Bragg, ($n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$), on obtient ($L = \frac{n \cdot \lambda \cdot R}{d}$).

Les effets de matrice doivent être corrigés pour obtenir la concentration réelle d'un élément.

I.3.2 Normes et correction matricielle

Des normes bien caractérisées et acceptées sont essentielles pour l'EPMA quantitative. Dans l'EPMA quantitative, la concentration d'un élément donné dans un échantillon inconnu est obtenue en comparant l'intensité d'un rayon X caractéristique de cet élément avec celle d'un étalon de composition chimique connue. Les intensités d'une ligne de rayons X à la fois dans l'échantillon et dans l'étalon doivent également être corrigées des effets de matrice, du temps mort, de la dérive de fond et instrumentale, du chevauchement, etc. afin d'obtenir des résultats précis.

Selon l'approximation de Castaing, l'intensité **I** d'un rayon X caractéristique est proportionnelle à la concentration massique **C** de l'élément mesuré. L'intensité mesurée des rayons X d'un élément dans l'EPMA est affectée par les concentrations de tous les autres éléments présents dans l'échantillon. Ces effets de matrice comprennent principalement l'influence du numéro atomique (**Z**), l'absorption des rayons X (**A**) et secondaire.

Le rapport des taux de comptage d'un élément de l'échantillon à celui d'un élément pur est appelé rapport **k**. Cette quantité, en première approximation, donne la concentration de l'élément dans l'échantillon. Cependant, il est nécessaire de corriger cela car le comportement d'un matériau inconnu devrait être différent de celui d'une norme. [6]

I.4 Instrumentation

La microsonde électronique, aussi appelée microsonde de Castaing (ou encore electron probe microanalyse ou EPMA en anglais) est un instrument de mesure permettant l'analyse élémentaire de matériaux. Elle permet de déterminer qualitativement et quantitativement, et de manière non destructive, la composition chimique de petits volumes de matière d'environ quelques $3\mu\text{m}$. Son principe de fonctionnement est le suivant :

Un faisceau d'électrons est envoyé sur un échantillon de matière à analyser.

Les électrons interagissent avec les différents constituants présents, conduisant à l'ionisation des atomes. Ces derniers, se trouvant alors dans un état d'énergie excité, vont retourner à leur état fondamental en se désexcitant au travers d'une cascade de transitions au cours de laquelle sont émis des électrons Auger et des photons appartenant à la gamme des rayons X et dont l'énergie est caractéristique de l'élément ionisé. Une analyse fine du spectre de rayons X ainsi émis va permettre de mettre en évidence les différents matériaux constituant l'échantillon analysé.



Figure I.3 Photographie de la microsonde électronique CAMECA SX 100 du SRMP du CEA de Saclay. [4]

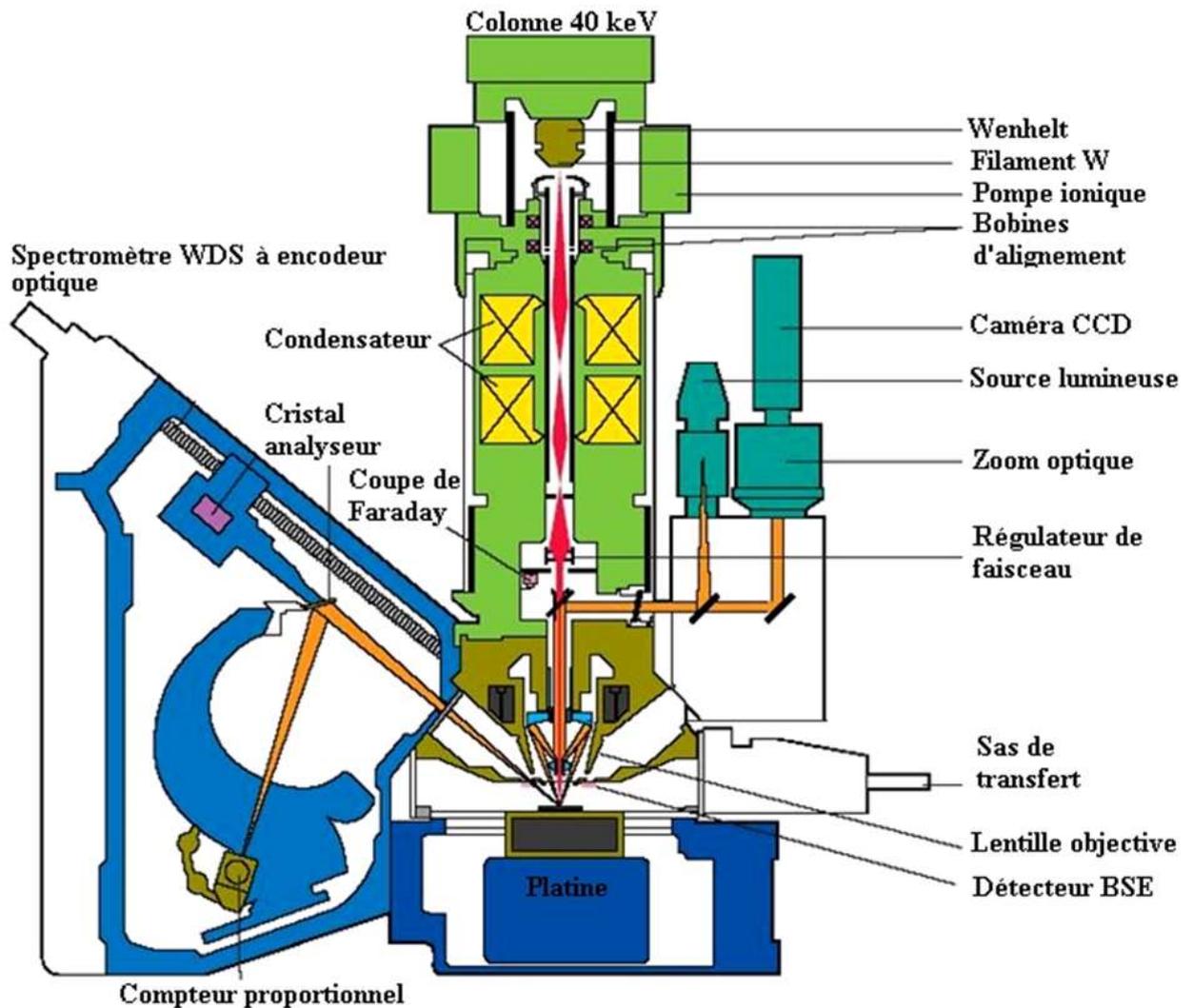


Figure I.4 Schéma de principe d'une microsonde WDS [4].

La microsonde peut être décomposée en trois parties instrumentales distinctes (Figure I.4) :

- ❖ la colonne électronique,
- ❖ les spectromètres,
- ❖ la chaîne d'acquisition,

Chacune de ces parties sera analysée en détail dans la suite de ce chapitre.

La microsonde est aussi composée d'un appareillage de visualisation permettant de placer correctement l'échantillon sous le faisceau d'électrons et permettant ainsi de sélectionner les zones d'intérêt pour l'analyse. Pour cela, elle dispose d'un microscope optique suivant les trajectoires des signaux, d'abord le faisceau d'électrons primaire puis les signaux de l'échantillon (SE, BSE, rayons X, etc....), les principaux composants de l'EPMA comprennent. [4]

- 1) **Le canon à électrons** : tel qu'un filament de tungstène, LaB6 ou canon à émission de champ, utilisé pour générer des électrons,
- 2) **Colonne d'électrons** : composée d'une série de lentilles électromagnétiques, utilisée pour manipuler le faisceau d'électrons d'une manière similaire à l'optique lumineuse,

- 3) **Chambre d'échantillon** avec une platine d'échantillon réglable en X, directions Y et Z,
- 4) **Détecteurs Autour** de la platine d'échantillonnage à l'intérieur de la chambre,
- 5) **Système de vide** pour la colonne et la chambre,
- 6) **Spectromètres WDS** installés autour de la colonne d'électrons, qui sont utilisés pour détecter les rayons X caractéristiques,
- 7) **Lumière microscope** pour l'observation optique de l'échantillon, et
- 8) **Un Système de contrôle** composé d'interfaces et de panneaux de contrôle, et d'ordinateurs pour l'acquisition et le traitement des données. Les composants 1 à 5 ci-dessus sont également des composants communs d'un SEM typique.

Un **EPMA** moderne comprend désormais presque toutes les fonctions d'un SEM, équipé de détecteurs SE, BSE, EDS et parfois de cathodoluminescence (CL) et / ou de diffraction par rétrodiffusion d'électrons (EBSD).

I.4.1 Canon à électrons

Il existe deux types de canons à électrons : les canons thermoïoniques et à émission de champ. La plupart des microsondes électroniques utilisent des filaments thermoïoniques de tungstène ou de LaB₆, mais les microsondes électroniques à canon à émission de champ sont maintenant également disponibles et deviennent populaires. L'émission d'électrons thermoïoniques se produit lorsque le matériau du filament est chauffé à une température de 2600 à 2700 K afin que les électrons aient une énergie thermique suffisamment élevée pour surmonter l'énergie de la fonction de travail du matériau du filament.

Un filament de tungstène thermoïonique pour un EPMA dure généralement pendant quelques mois; et une haute qualité de vide dans la zone du pistolet fournie par une pompe à ions pourrait faire durer un filament de tungstène jusqu'à un an. Une longue durée de vie d'un an ou plus est généralement obtenue par un pistolet LaB₆ ou FEG.

Dans un FEG, les électrons sont extraits d'une aiguille monocristalline de tungstène extraordinairement pointue soudée à une épingle à cheveux en tungstène en plaçant une anode supplémentaire de quelques kilovolts près de la pointe. L'anode principale est utilisée pour accélérer les électrons extraits à la tension de fonctionnement. Un courant de faisceau monochromatique focalisé beaucoup plus élevé peut être obtenu à partir d'un FEG à une basse température de 1500 ° C.

I.4.2 Courant de sonde et sa régulation

La précision de l'analyse quantitative dépend en partie de la stabilité du courant de la sonde électronique. Le courant de la sonde doit être régulièrement surveillé et corrigé au cours d'une séance d'analyse. Une façon d'obtenir une stabilité de courant élevée sur de longues sessions d'analyse consiste à utiliser un stabilisateur de faisceau ou un système de régulation. Plusieurs définitions liées au courant sont utilisées dans EPMA :

- 1) **Le courant de filament** est le courant utilisé pour chauffer le filament pour l'émission d'électrons.
- 2) **Le courant de lentille** est le courant traversant la bobine d'une lentille électromagnétique.
- 3) **Le courant de faisceau** est le courant total émis par le filament.
- 4) **Le courant de sonde** est le courant total délivré à l'échantillon, qui peut être mesuré à l'aide d'une coupelle de Faraday, c'est à dire un détecteur de courant de sonde (PCD).
- 5) **Le courant de l'échantillon** est la fraction résiduelle du courant de la sonde qui reste dans l'échantillon.

Une partie du courant de sonde bombardant l'échantillon est rétrodiffusé hors de l'échantillon (Potts, 1987). Pour un courant de sonde constant, le courant de l'échantillon peut varier d'un échantillon à l'autre en fonction du numéro atomique moyen et de la conductivité de l'échantillon.

Par conséquent, le courant de la sonde sur la tasse de Faraday, et non le courant du faisceau ou le courant de l'échantillon, doit être signalé dans les conditions expérimentales.

I.4.3 Cristaux diffractants

La plupart des microsondes électroniques sont équipées de plusieurs spectromètres WDS et chaque spectromètre de plusieurs cristaux diffractants. L'utilisation de plusieurs spectromètres et de plusieurs cristaux de diffraction est nécessaire non seulement pour analyser plusieurs éléments simultanément, mais également pour optimiser les performances dans différentes plages de longueurs d'onde. Les cristaux de diffraction courants comprennent le fluorure de lithium (LiF), le penta-érythritol (PET), le phtalate acide de thallium (TAP), les éléments de diffraction en couches (LDE) et les pseudo-cristaux (PC).

Théoriquement, d'après la loi de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$ dans l'équation ($n\lambda = 2d \sin\theta$) ne peut pas dépasser l'unité, il définit donc la longueur d'onde maximale pouvant être diffractée par un cristal diffractant avec un pas d donné. Pratiquement, les limitations sur la gamme de longueurs d'onde qui peuvent être diffractées par un cristal sont également imposées par la conception du spectromètre. Une limite de longueur d'onde inférieure est imposée par l'équation de Bragg car il est impossible de déplacer le cristal diffractant trop près de l'échantillon, ce qui limite la valeur θ .

Les cristaux comme **LiF** avec de petits espacements d (0,4027 nm) sont bons pour les rayons X avec des longueurs d'onde courtes (par exemple, Ti $K\alpha$ à Br $K\alpha$ et Sn $L\alpha$ à U $L\alpha$) car leurs espacements inter planaires d sont petits. Les cristaux synthétiques, tels que le **PET** et le **TAP** avec des espacements d plus grands, conviennent aux longueurs d'onde plus longues. [7]

I.5 Détecteurs

La microsonde électronique peut être utilisée pour obtenir des images numérisées à haute résolution de la surface d'un spécimen en rassemblant le faisceau d'électrons sur une

zone de la surface. Le signal est tracé sur le moniteur d'affichage pendant que le faisceau balaye, formant ainsi une image de balayage. Selon le signal utilisé, une image peut être une image électronique à balayage, une carte de rayons X élémentaires ou une image de cathodoluminescence (CL). Les images électroniques à balayage utilisent des électrons secondaires (SE) ou des électrons rétrodiffusés (BE). Les cartes de composition aux rayons X utilisent les rayons X caractéristiques des éléments qui peuvent être obtenus soit par les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) soit par le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Une image CL utilise le signal lumineux généré en réponse au faisceau d'électrons.

I.5.1 Détecteurs d'électrons

Les électrons rétrodiffusés ont des énergies comprises entre **0 keV** et E_0 . En revanche, les électrons secondaires ont des énergies comprises entre 0 et **50 eV**, principalement entre 3 et 5 eV. Par conséquent, différentes méthodes sont nécessaires pour la détection des deux types de signal électronique. [3]

I.5.2 Spectromètres

Afin de recueillir et d'analyser le spectre de rayons X émis par l'échantillon, différents types de spectromètres peuvent être mis en œuvre : les spectromètres à sélection d'énergie (energy dispersive spectrometers ou EDS en anglais) et les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (wavelength-dispersive spectrometers ou WDS en anglais).

I.5.2.1 Spectromètres à sélection d'énergie (EDS)

Un spectromètre à dispersion d'énergie permet d'analyser un spectre de rayons X en fonction de l'énergie des photons. Il est généralement constitué d'un détecteur formé par un semi-conducteur au silicium et dopé au lithium. Les rayons X vont interagir avec le semi-conducteur et vont provoquer des ionisations créant des paires électrons-trous. Sous l'effet d'un champ électrique de polarisation, les électrons et les trous vont migrer vers les extrémités du semi-conducteur (Figure 1.5) provoquant des impulsions de courant dont l'intensité sera proportionnelle à l'énergie du photon incident.

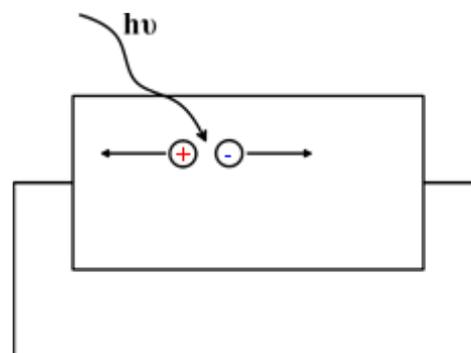


Figure I.5 Détecteur à semi-conducteur. [5]

L'avantage de ce type de spectromètre est de pouvoir analyser toutes les énergies en même temps, ce qui lui confère une analyse de spectre très rapide.

I.5.2.2 Spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Les spectromètres à dispersion de longueur d'onde permettent d'analyser un spectre en fonction de la longueur d'onde des photons émis. Ce type de spectromètre est composé d'un cristal, qui va permettre de sélectionner une unique longueur d'onde parmi le spectre émis, et d'un compteur gazeux dont le rôle est de "compter" le nombre de photons émis par l'échantillon et dont la longueur d'onde aura été sélectionnée par le cristal.

La sélection d'une longueur d'onde par un cristal repose sur un processus appelé diffraction de Bragg. Il se base sur le principe suivant :

Un cristal est constitué d'une superposition de plans atomiques caractérisés par leur éloignement, la distance inter-réticulaire, notée d . Lorsque le cristal est éclairé par une onde plane monochromatique, de longueur d'onde λ , il y a diffraction de cette onde sur les différents plans atomiques. Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. En notant θ l'angle formé par le rayon incident et par le plan atomique (Figure 1.6), dénommé angle de Bragg, la loi de Bragg s'écrit :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad , \quad n \in \mathbb{N}. \quad (1)$$

En choisissant correctement l'angle d'attaque, il sera alors possible de sélectionner une longueur d'onde λ ainsi que tous ses multiples ($2\lambda, 3\lambda, \dots$).

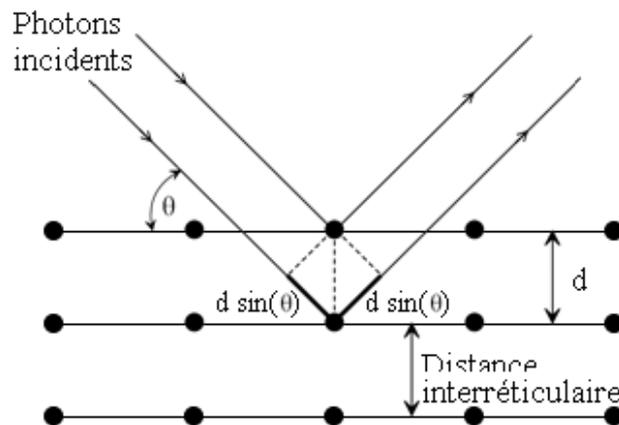


Figure I.6 Schéma de principe de la diffraction de Bragg. [6]

Afin d'obtenir les meilleures conditions de focalisation, la source de rayons X, le cristal, ainsi que le détecteur, doivent se situer sur un même cercle. Ainsi l'angle formé par l'échantillon, le cristal et le détecteur restera constant quel que soit la position du cristal sur le cercle. Ce cercle est appelé cercle de Rowland ou cercle de focalisation (Figure 1.7).

Ce type de spectromètre suppose donc un système de réglage mécanique complexe pour que l'angle d'attaque θ puisse varier tout en conservant la focalisation des rayons X sur le détecteur.

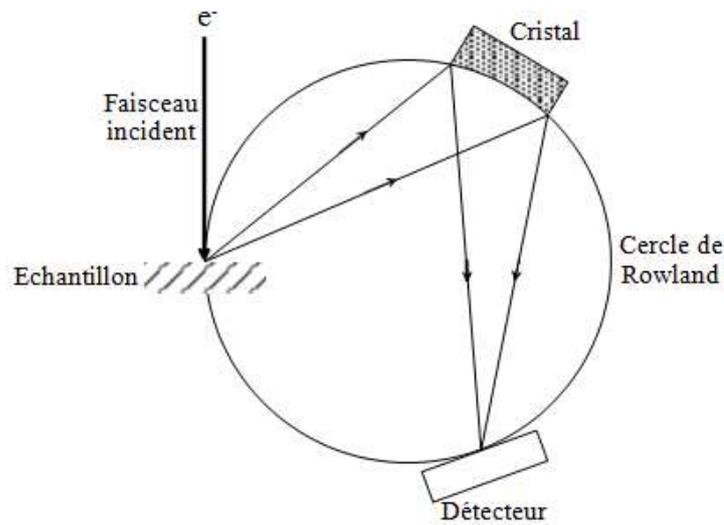


Figure I.7 Cercle de focalisation aussi appelé cercle de Rowland. [6]

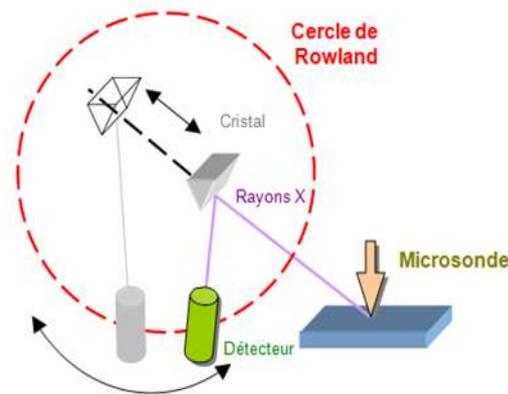


Figure I.8 cercle de Rowland. [6]

Les cristaux monochromateurs

Les cristaux utilisés en microanalyse doivent posséder une géométrie particulière. En effet, le faisceau de rayons **X** incident est issu d'une source quasi ponctuelle et est donc divergent. Afin que l'angle d'attaque du rayonnement **X** sur le cristal soit constant, ce dernier doit présenter une structure particulière. Le cristal est tout d'abord courbé selon un rayon de courbure égal au diamètre du cercle de Rowland. Ceci impose que l'angle d'attaque θ formé entre les rayons **X** incidents et les plans inter-réticulaires, en tout point du cercle de Rowland, reste constant.

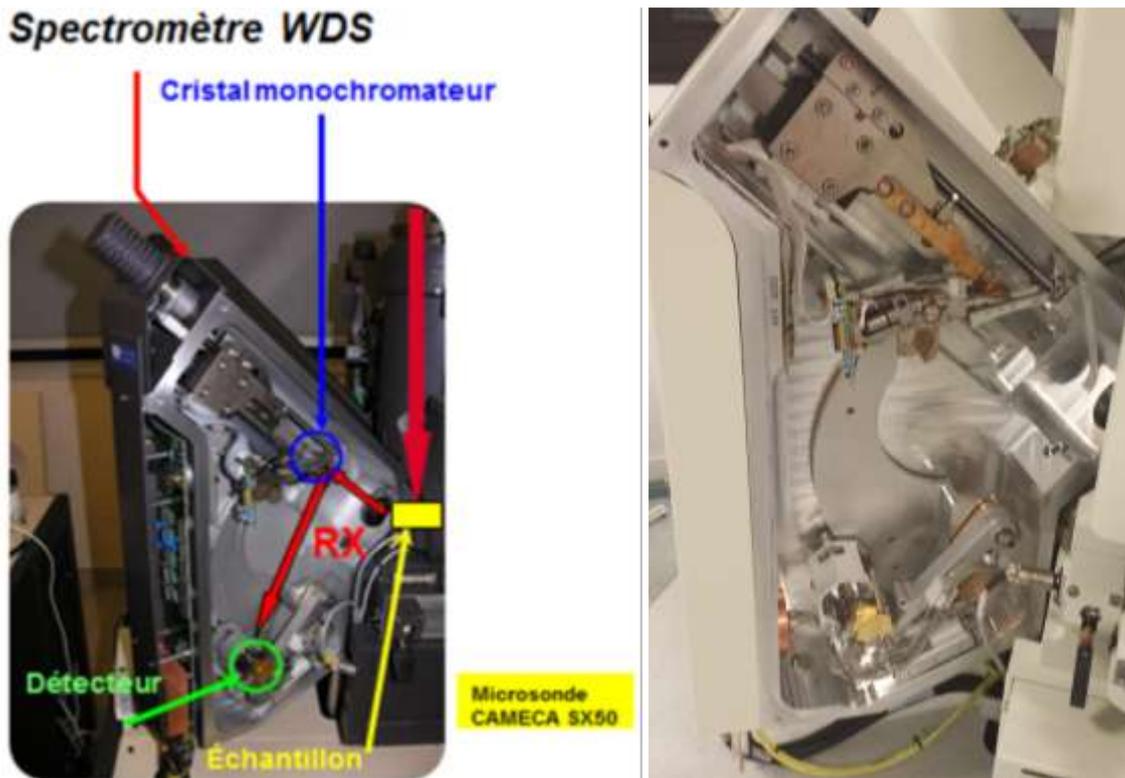


Figure I.9 Spectromètre WDS [5].

I.5.2.3 Cristal diffractant en WDS

En raison des caractéristiques du WDS, les rayons X émis depuis seulement un petit volume elliptique de l'échantillon atteignent le détecteur. La forme de ce volume de foyer de rayons X dépend de la forme du cristal d'analyse et est généralement un ellipsoïde extrêmement allongé. Le grand axe de l'ellipsoïde focalisant est proportionnel à la largeur du cristal diffractant et a une longueur de quelques millimètres. Dans microsondes électroniques, les spectromètres WD sont généralement montés verticalement afin que le cercle de focalisation soit vertical. Dans cette configuration, le grand axe de l'ellipsoïde de focalisation est horizontal et dans le plan de la surface de l'échantillon. Un petit mouvement de l'échantillon dans la direction verticale peut déplacer la surface à l'extérieur de l'ellipsoïde de focalisation et les rayons X émis n'atteindront pas le détecteur. [8]

Au début d'une séance d'analyse, la surface est focalisée à la fois avec le microscope optique et l'objectif contrôle du faisceau d'électrons. Cela garantit que la surface de l'échantillon est au foyer des rayons X lorsqu'elle est au foyer optique. Le volume de production primaire de rayons X est beaucoup plus petit que le volume de l'ellipsoïde de focalisation. Étant donné que la fluorescence des rayons X peut se produire à partir d'un volume beaucoup plus grand que le volume de rayons X primaire, un spectromètre vertical interceptera une quantité importante de rayons X fluorescents. Il s'agit d'un problème mineur dans un spectromètre horizontal ou incliné. Cependant, de telles configurations nécessitent de faibles angles d'émission de rayons X pour maximiser le signal de rayons X dans le détecteur

(par exemple, dans la configuration horizontale, le cercle de Rowland est également horizontal). En raison des problèmes d'absorption et de correction de la fluorescence, les angles de décollage faibles ne sont pas recommandés.

I.5.2.4 Détecteur de rayons X dans WDS (compteur proportionnel)

Le détecteur couramment utilisé dans le WDS est connu sous le nom de compteur proportionnel et se compose d'un tube rempli de gaz avec un fin fil de tungstène le long de l'axe du tube maintenu à un potentiel de 1 à 3 kV. Dans un débitmètre, le gaz s'écoule à travers le tube. Des compteurs scellés sont également utilisés. Les rayons X pénètrent dans le tube par une fine fenêtre et ionisent les atomes de gaz. L'électron éjecté de l'atome de gaz peut ioniser d'autres atomes de gaz. Le fil de tungstène recueille la charge et crée une impulsion de tension qui est amplifiée et comptée par l'électronique.

Étant donné qu'une ionisation dans le gaz peut déclencher une chaîne d'ionisations, le signal est amplifié en interne, ce qui donne des taux de comptage de 0 à 50 000 comptages par seconde. Le facteur d'amplification du gaz, une mesure de l'amplification interne, varie proportionnellement à la polarisation appliquée dans le fil de tungstène avec une plage de tension connue sous le nom de région de compteur proportionnel.

Le type de gaz utilisé dans le compteur dépend de la longueur d'onde du rayon X à détecter. L'efficacité de détection, dite efficacité quantique, de Xe est supérieure à celle d'Ar pour les rayons X de courte longueur d'onde. Étant donné que les cristaux LIF et PET sont appropriés pour la détection à courte longueur d'onde, ces cristaux sont combinés avec des compteurs Xe N. scellés dans les spectromètres WD. La fine fenêtre d'un compteur Xe scellé est en Be. Ar, dilué avec 10% de méthane (gaz P-10), a une meilleure efficacité quantique pour les rayons X à grande longueur d'onde. Par conséquent, les compteurs proportionnels au débit avec P-10 sont combinés avec TAP ou LDE pour la détection des éléments lumineux. Le matériau de la fenêtre d'un débitmètre Ar est généralement un composé organique tel que le Formvar ou le nitrate de cellulose. L'efficacité d'un compteur Ar peut être améliorée en augmentant la pression du gaz à 2-3 atmosphères. [9]

I.6 Monochromateur

Lorsque pour un rayonnement de longueur d'onde donnée λ , le cristal se trouve en position de Bragg, c'est-à-dire lorsque l'angle d'incidence θ rayonnement X sur le cristal ; la longueur d'onde λ et la distance inter réticulaire d obéissent à la relation $2d\sin\theta = n\lambda$ (n étant un entier), ce rayonnement est diffracté vers le compteur, ce type de spectromètre à focalisation parfaite et à angle d'émergence constant (c'est-à-dire qui regarde l'échantillon toujours sous le même angle) est un système mécanique complexe, et extrêmement délicat à mettre en œuvre (usinage inférieur au micromètre) et donc coûteux.

Pour pouvoir mesurer l'ensemble des éléments (Be, U) il est nécessaire d'avoir 4 types de cristaux différents.

Tableau I.1- Cristaux utilisés en WDS en fonction des raies α et β des éléments à analyser,(1) Fluorure de Lithium, (2) Pentaérythriol $C_5H_{12}O_4$, (3) Palatale Acide de Thallium $C_8H_5O_4Tl$, (4) domaine d'analyse calculé pour un angle de Bragg compris entre 13° et 55° . [6]

Nom du Cristal	2d (nm)	Domaine d'analyse ⁽⁴⁾		Raies X analysables (ordre 1)		
		Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)	Raie K	Raie L	Raie M
LiF (1)	0.4026	0.08 à 0.33	14.76 à 3.75	Sc à Sr	Te à U	
PET (2)	0.874	0.18 à 0.72	6.81 à 1.73	Si à Fe	Sr à Ho	W à U
TAP (3)	2.575	0.54 à 2.11	2.31 à 0.59	F à P	Mn à Mo	La à Hg
PC1 (W/Si)	6.100	1.83 à 4.42	0.68 à 0.28	C, N, O, F	K à Ni	La à Ce
PC2 (Ni/C)	9.500	2.36 à 6.74	0.53 à 0.19	B, C, N, O	S à Cr	
PC3 (Mo/B₄C)	14.000	3.10, à 11.62	0.40 à 0.10	Be, B	Si à Sc	

I.7 Comparaison entre EDS et WDS

Encombrement : Pour une analyse WDS, il faut 4 ou 5 spectromètres autour de la sonde. Chaque spectromètre possède une enceinte sous vide, assez grande et avec tout la mécanique pour le déplacement du cristal et du détecteur. [10]



Figure I.10 La sonde avec les deux spectromètres EDS et WDS. [10]

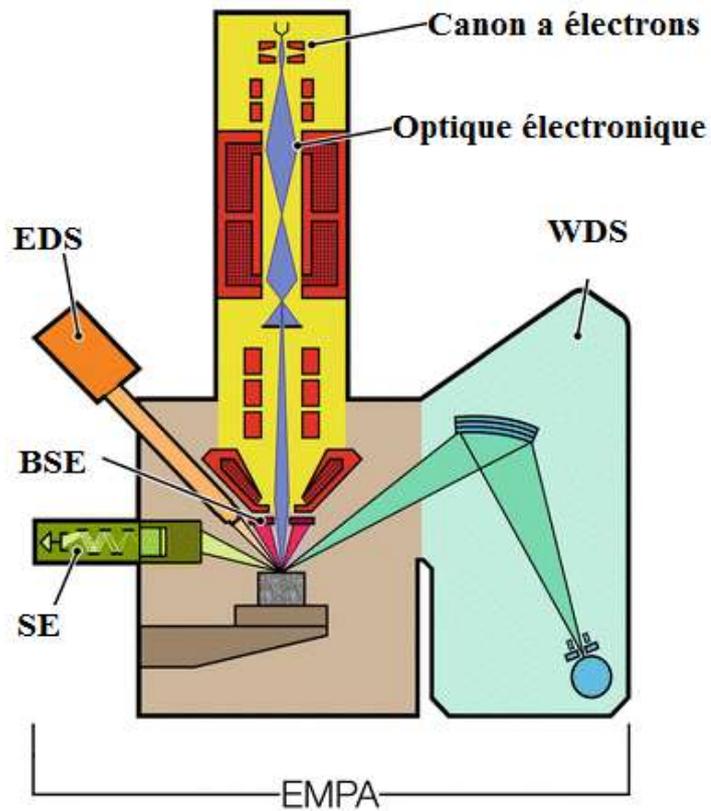


Figure I.11 Schéma de microsonde électronique (EPMA). [10]

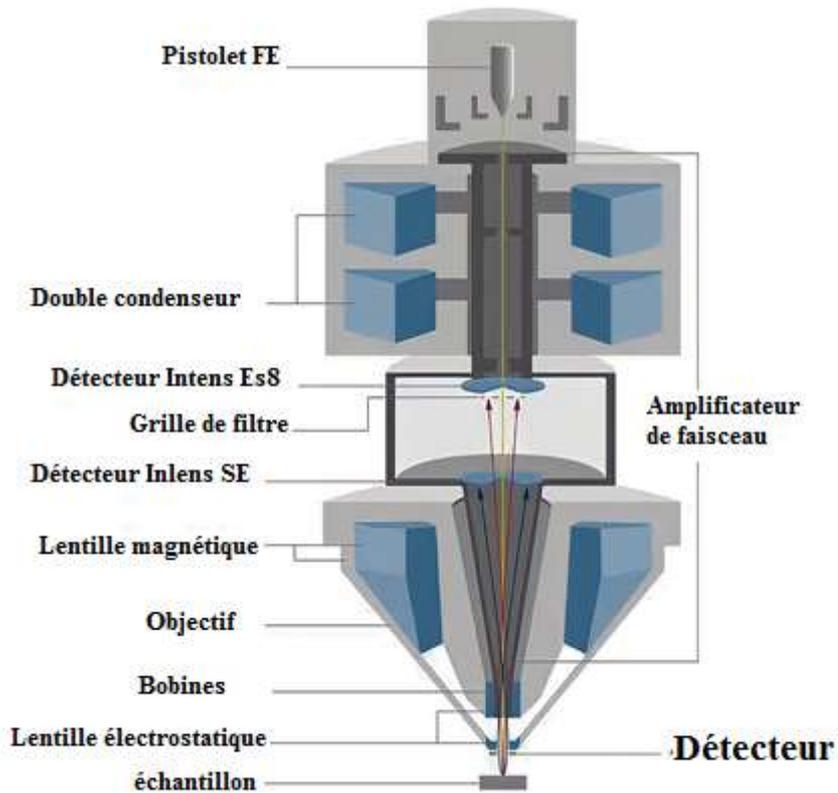


Figure I.12 Schéma de principe de bombardier par la microsonde électronique. [10]

I.7.1 Résolution

La résolution du spectre WDS dépend du cristal, soit généralement quelques eV. On peut ainsi repérer des raies se superposant. La résolution du spectre EDS dépend de la diode, environ 150 eV.

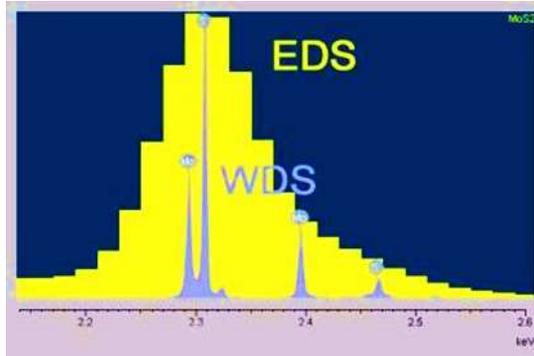


Figure I.13 Diagramme de résolution du spectre WDS et EDS. [11]

I.7.2 Détection

Le spectromètre WDS n'analyse que les longueurs d'onde qu'on lui demande d'analyser. Cependant les amplifications importantes dans le détecteur permettent d'avoir un bruit très faible.

Le spectromètre EDS analyse la totalité du spectre en une fois. Les faibles amplifications dans le détecteur font qu'il y a un bruit de fond important.

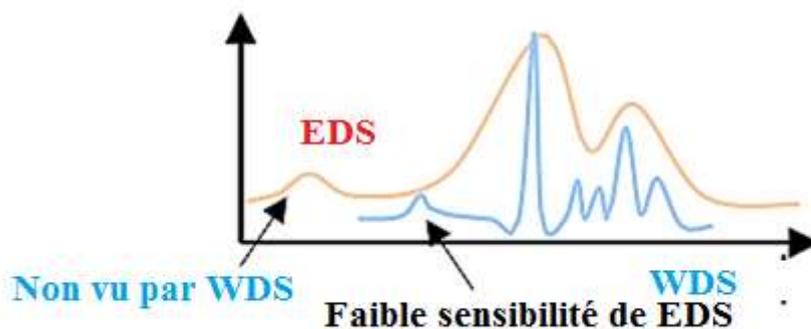


Figure I.14 Diagramme de la sensibilité (WDS et EDS). [11]

I.7.3 Rapidité

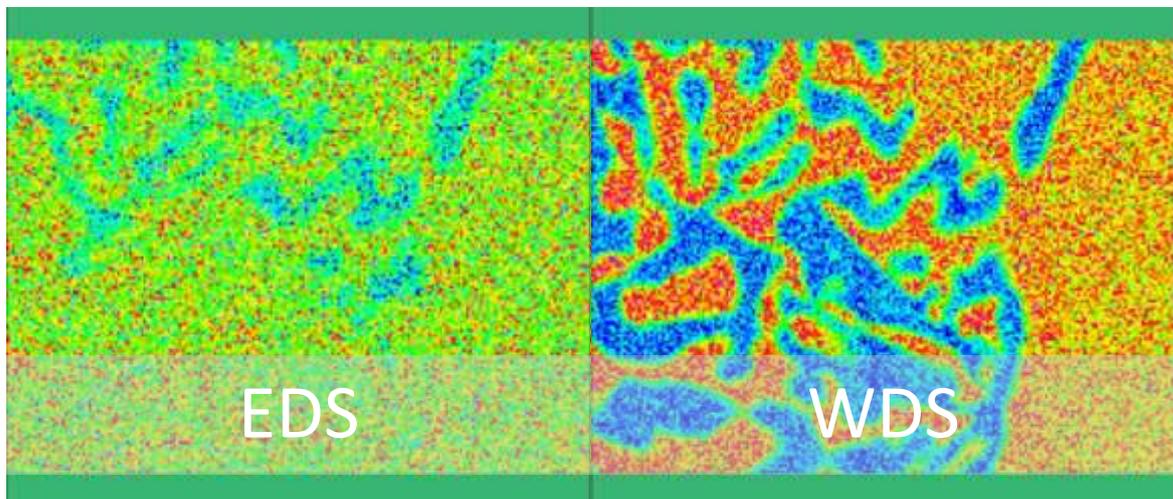
Un spectre **WDS** est acquis en balayant tous les angles pour chaque cristal. Il prend à peu près 5 minutes.

Un spectre **EDS** est obtenu en une seule fois pour toutes les longueurs d'onde. Il prend de 30 secondes à 2 minutes.

Tableau I.2- Des principes de mesure différents entre EDS et WDS. [11]

	Technique EDS (mode semi-quantitatif)	Technique WDS
Détection du photon	en fonction de son énergie	en fonction de sa longueur d'onde
Analyse	globale	séquentielle (un seul élément par cristal)
Témoins	en général non	Obligatoire
Complexité	facile	Difficile
Teneur massique totale	ramenée à 100%	somme de toutes les teneurs
Contrôle du résultat	aucun	par le bouclage

(Rem : Dans les 2 cas, le volume analysé doit absolument être homogène !).

**Figure I.15** Exemple d'application cartographies des éléments en faible quantité. [11]

L'analyse EDS ne comporte qu'un spectrophotomètre. Il faut tout de même une grande cuve contenant de l'azote liquide afin de refroidir la diode de détection.

I.8 Analyse qualitative

Elle consiste à reconnaître les atomes présents dans le volume de la sonde. Il faut faire attention à certaines règles :

- Un élément donne toujours un ensemble de raies d'intensités relatives, qui doivent toutes être observées pour dire que l'élément est présent. Pour un spectromètre WDS, il faut faire attention car on observe des raies d'ordre supérieur.
- Pour les éléments légers, la longueur d'onde émise peut être déplacée en fonction de leur environnement chimique.
- Une longueur d'onde ne peut être observée que si l'énergie des électrons incidents est supérieure à l'énergie du photon mesuré.
- Certaines raies émergentes à peine du bruit de fond, elles sont difficiles à observer.

I.9 Analyse quantitative

Pour mesurer quantitativement la composition d'un certain élément, on mesure son écart par rapport à un échantillon de concentration connue. L'intensité mesurée n'est pas l'intensité brute, il faut la retrancher au bruit de fond.

Pour connaître la concentration en fonction de k_i , on étalonne l'appareil avec un échantillon possédant des variations connues de composition. En effet ce rapport n'évolue pas linéairement, à cause des interactions dans le matériau.

On l'appelle l'effet de matrice, et on obtient un facteur ϕ qui nous permet d'obtenir la concentration à partir de k_i tel que $k_i = C_i \cdot \phi$.

C_i une correction est systématiquement appliquée à l'intensité mesurée. L'intensité mesurée est modifiée par l'absorption des photons par le matériau et par la fluorescence. On effectue une correction dépendant du numéro atomique Z , appelé correction **ZAF**. [16]

A- Méthodes de balayage par microanalyse par sonde électronique

L'EPMA a deux méthodes de balayage : l'analyse par balayage de ligne et l'analyse par balayage de surface

I.9.1 Analyse par balayage linéaire

L'analyse par balayage linéaire est un balayage lent d'un faisceau d'électrons focalisé le long d'une ligne sélectionnée (à travers une particule ou une interface) dans la zone d'observation d'un spécimen.

Le spectromètre à rayons X est dans l'état de détection des rayons X caractéristiques d'un élément connu et dérive la distribution de l'intensité des rayons X caractéristiques le long de la ligne de balayage de l'échantillon reflétant le changement du contenu de l'élément.

Le spectromètre à rayons X est dans l'état de détection d'un élément inconnu, ce qui se traduit par une distribution d'éléments le long de la ligne de balayage, c'est-à-dire quels éléments sont contenus dans la ligne. [16]

I.9.2 Analyse par balayage de surface

Le faisceau d'électrons focalisé est balayé sous la forme d'une trame bidimensionnelle, le spectromètre à rayons X est dans l'état de détection d'un certain rayon X caractéristique d'élément, et une image constituée de nombreux points lumineux est obtenue, c'est-à-dire l'image de balayage aux rayons X ou l'image de distribution de surface élémentaire. [16]

I.10 Choix des témoins

L'ensemble des paramètres du détecteur étant inconnu pour réaliser directement les corrections nécessaires, l'alternative simple et largement répandue est l'utilisation de témoins (STD) aux fins de quantification. À défaut d'avoir des oxydes, des témoins purs sont utilisés pour quantifier les éléments suivants ; **Fe, Mn, Mo, V, Al et C, N**.

Les témoins utilisés ne sont pas idéaux pour tous les éléments puisque la différence de numéro atomique avec celui moyen de l'échantillon ($\bar{z} \sim 14$) est non négligeable, tel que pour Mn et Fe ($z=25$ et $z=26$ respectivement).

Au WDS, la nature de la liaison chimique crée des différences dans les longueurs du pic et affecte légèrement sa position comparativement à celle de l'inconnu. La concentration importante des témoins est cependant favorable pour limiter l'erreur statistique avec *une grande intensité et un fort rapport pic/bruit de fond (P/B)*.

Enfin, des listes de témoins de minéraux ou de composés synthétiques recommandés pour les analyses chimiques quantitatives existent et peuvent aider l'utilisateur à déterminer le témoin à utiliser. [17]



Figure I.16 Témoins. [17]

C'est quoi un bon témoin ?

- qualité du polissage,
- certification,
- homogène,
- conducteur (ou métallisé),
- sans chevauchement de pics,
- proche de la compo de l'échantillon (...),

I.11 Différents types de microsonde électronique

I.11.1 Microsonde électronique de Castaing-CAMECA

Une microsonde électronique de Castaing ou EPMA (Electron Probe MicroAnalyzer) peut être considérée comme un microscope électronique à balayage équipé de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) et muni d'une régulation de courant.

Elle permet l'analyse chimique quantitative à l'échelle du micromètre cube des éléments compris entre le bore et l'uranium par comparaison à des étalons de référence ainsi que l'acquisition de cartographies élémentaires. On peut obtenir par cette technique non destructive, des seuils de détections de l'ordre de 100 ppm.

A-MICROSONDE CAMECA SX100.



Figure I.17 Microsonde de Castaing CAMECA SX100. [12]

Caractéristiques techniques de cet appareil sont les suivantes :

- canon à filament de tungstène
- 5 spectromètres WDS verticaux
- détecteur BSE
- Modèle : SX 100 CAMECA
- analyse en dispersion de longueur d'onde (WDS)
- 3 spectromètres verticaux avec cristaux LPC1, LPC2, LPC3, LLiF, LPET et TAP
- 1 spectromètre incliné avec cristaux LiF, PET, TAP, PC2
- 1 spectromètre EDS SDD permettant l'analyse couplée EDS-WDS. [12]

Logiciel Peak Sight sur PC Windows © : c'est le nouveau logiciel de pilotage de la microsonde SX100 développé par CAMECA qui fonctionne sous environnement Windows. Le laboratoire a un contrat de bêta test avec CAMECA et travaille en collaboration avec CAMECA pour la mise au point de ce nouveau logiciel avec comme nouvelles fonctionnalités entre autres :

- cartographie X quantitative
- analyse semi-quantitative WDS avec et sans témoins
- analyse quantitative avec et sans témoins
- cartographie X

MICROSONDE DE CASTAING CAMECA SX Five

Figure I.18 Microsonde de Castaing CAMECA SX Five nouvelle génération. [13]

La microsonde électronique fait partie des équipements de la plateforme mixte Université/CNRS/BRGM. L'histoire de la microanalyse dans le domaine de la géologie à Orléans a commencé en 1959 avec la microsonde CAMECA MS85, la quatrième dans l'histoire et elle est resté en service jusqu'au 1970.

L'actuelle microsonde de la plateforme commune, en service depuis 2013, fait partie de la dernière génération des microsondes **SX Five** (source à Tungstène). [13]

Caractéristiques techniques :

- Spectromètre vertical équipé de 2 cristaux standards : **TAP, PC0** ;
- Spectromètre vertical équipé de 4 cristaux standards : **TAP, PET, PC1, PC2** ;
- Spectromètre vertical équipé de 2 cristaux standards : **PET, LiF** ;
- Spectromètre vertical équipé de 2 cristaux grands sensibilité: **LPET, LTAP**;
- Spectromètre vertical équipé de 2 cristaux grands sensibilité: **LPET, LLiF**
- Détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés ;

Microscope optique avec zoom motorisé pour vision en lumière polarisée, réfléchie, transmise et système de pompage automatisé comprenant une pompe turbo moléculaire.

CAMECA SXFIVE-TACTIS



Figure I.19 Cameca SxFive-Tactis. [14]

En juin 2019, le LMV s'est équipé d'une microsonde **SxFiveTactis** à source LaB6, la dernière génération de microsonde proposée par Cameca. Cette nouvelle microsonde dispose :

- d'un détecteur d'électrons secondaires (SE),
- de deux détecteurs d'électrons rétrodiffusés dont un détecteur Haute Sensibilité (BSE),
- d'une cathodoluminescence,
- d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS)
- de 5 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS). [14]

I.11.2 Microsonde électronique de Castaing- JEOL

B-MICROSONDE ELECTRONIQUE IHP 200F JEOL



Figure I.20 Microsonde électronique IHP 200F JEOL. [15]

Caractéristiques techniques :

La microsonde électronique JEOL IHP-200F est équipée d'une source d'électrons de type Schottky (haute résolution), de 5 spectromètres WDS, d'un spectromètre EDS et d'un spectromètre de catho do luminescence hyper spectrale. [15]

Les particularités de cet appareil sont :

- un spectromètre WDS équipé d'un cristal multicouche large de $2d \sim 60 \text{ \AA}$, pour l'analyse des éléments azote, oxygène, fluor avec une précision statistique importante ;
- le système d'acquisition et de traitement de catho do luminescence spectrale ayant une gamme w allant de 210 à 970 nm ;
- un logiciel (probe software) permettant la modélisation graphique du fond continu, une méthode itérative avancée pour la correction des interférences en WDS (pour l'analyse des éléments-trace), l'analyse des éléments légers incluant l'analyse par la méthode « area peak factor » et l'analyse d'échantillons stratifiés.

L'appareil permet, via l'utilisation des détecteurs d'imagerie SE (résolution 2.5 nm) et BSE, l'acquisition des images électroniques pour des grossissements de x50 à x300 000 (format « polaroid »). Ces détecteurs offrent des performances satisfaisantes en imagerie dans toutes les conditions d'utilisation de l'appareil, et en particulier dans les conditions suivantes :

- à des courants de faisceau inférieurs à 5nA et supérieures à 200nA
- à des tensions d'accélération de 5kV ou moins

L'intérêt d'utiliser ces conditions plutôt atypiques réside dans le besoin croissant d'analyser : des échantillons fragiles, des échantillons avec des éléments volatils sous le faisceau d'électrons, des échantillons à zonage micrométrique pour des éléments présents en quantités plus ou moins faibles ou encore pour des analyses micrométriques rapides sur des échantillons résistants sous le faisceau d'électrons. [15]

Imagerie de type FEG (2.5nm de résolution à distance analytique)

Diamètre du faisceau en condition analytique :

- 20nm à 10kV et 10nA
- 50nm à 10kV et 100nA

Courant de sonde ajustable en continu de 1pA à 3 μ A

Spectromètre à Dispersion d'Energie (EDS) SDD- Surface active de 30mm² – Résolution en énergie (FWHM): 129 eV sur Mn K α

3 Spectromètres WDS (XM-26050L) haute sensibilité, 2 Spectromètres WDS (XM-86040 FCS) (analyse du Be à l'U)

Cercle de Rowland : 140mm

JEOL JXA-8530F

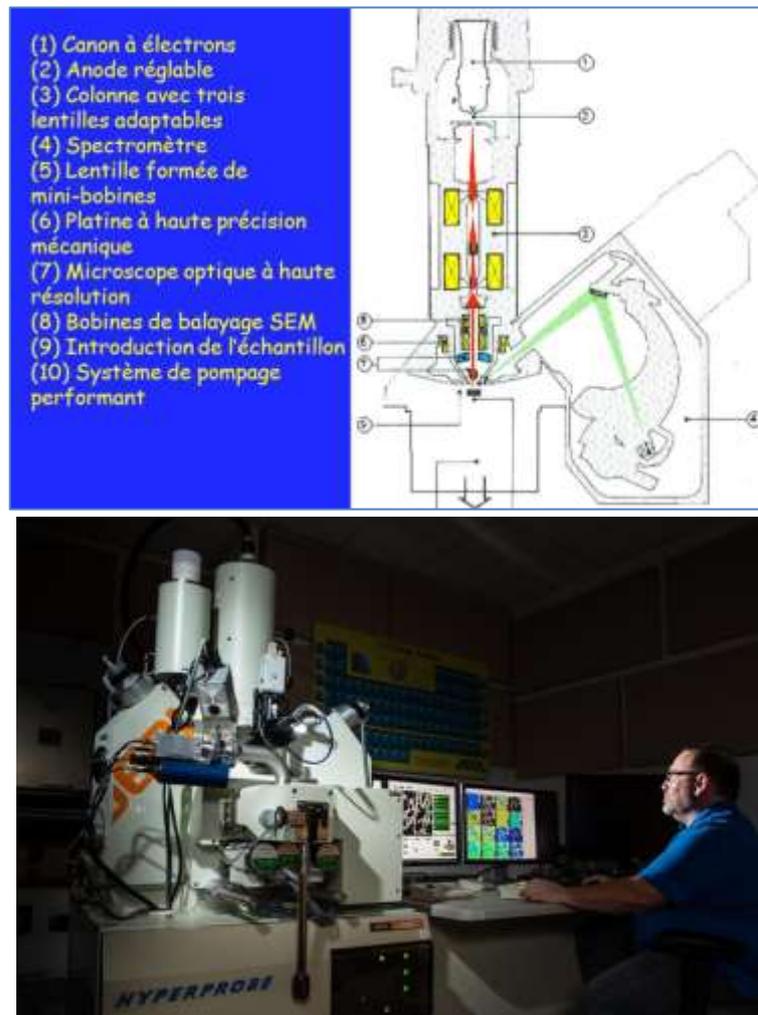


Figure I.21 JEOL JXA-8530F. [15]

Le microanalyseur à sonde électronique à canon à émission de champ du GeoLab, une hyper probe JEOL JXA-8530F, est un instrument de pointe. Il fait partie de la Dutch National Geological Facility (collaboration entre l'Université d'Utrecht, VU Amsterdam et le Naturalis Museum of Natural History) et son installation a été achevée en 2014. [15]

Spécifications techniques:

- Cinq spectromètres WDS avec la configuration suivante :
- Spectro 1 TAP LDE1 (débit de gaz).
- Spectro 2 PETL LIFL (xénon scellé).
- Spectro 3 TAPH PETH (débit de gaz).
- Spectro 4 TAPH LDE2 (débit de gaz).
- Spectro 5 LIFH PETH (xénon scellé).

- Porte-échantillons pour lames minces rectangulaires (25 x 48 mm) et ronds de 1 pouce. D'autres dimensions d'échantillon peuvent être adaptées. Veuillez nous contacter à l'avance.

C- JEOL SUPER PROBE JXA-ISP100 & JEOL FEG-SEM JSM-IT800



Figure I.22 JEOL Super Probe JXA-iSP100. [15]

Caractéristiques techniques

- Emetteur Schottky intégré à l'objectif (FEG)
- Détecteur de diffraction par rétrodiffusion d'électrons (EBSD) (Oxford Instruments, Symmetry 2)
- Système de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) (Oxford Instruments, Ultime Max 100 mm²)
- Détecteurs SE à vide poussé et BSE à 6 secteurs
- Système à faible vide (avec détecteurs SE et BSE)
- Platine 5 axes excentriques (x/y/z/ inclinaison/rotation)
- Taille de l'échantillon jusqu'à 100 * 100 * 50 mm. [15]

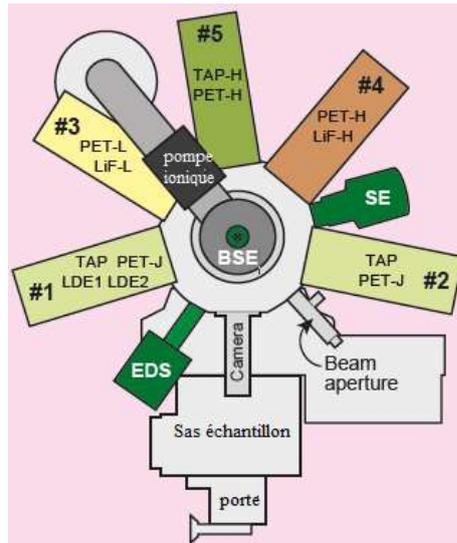


Figure I.23 Configuration des spectromètres et des cristaux de diffraction du microanalyseur à sonde électronique JXA-8200. [15]



Figure I.24 Platine d'échantillon (y compris les matériaux standard) avec porte-échantillon pour les sections minces et épaisses. [16]

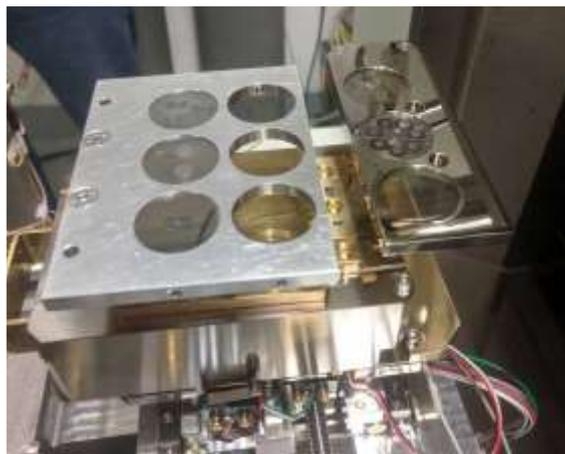


Figure I.25 Chambre d'échantillon ouverte pour l'inspection de la platine d'échantillon. [16]

DOCUMENTS CAMECA & JEOL

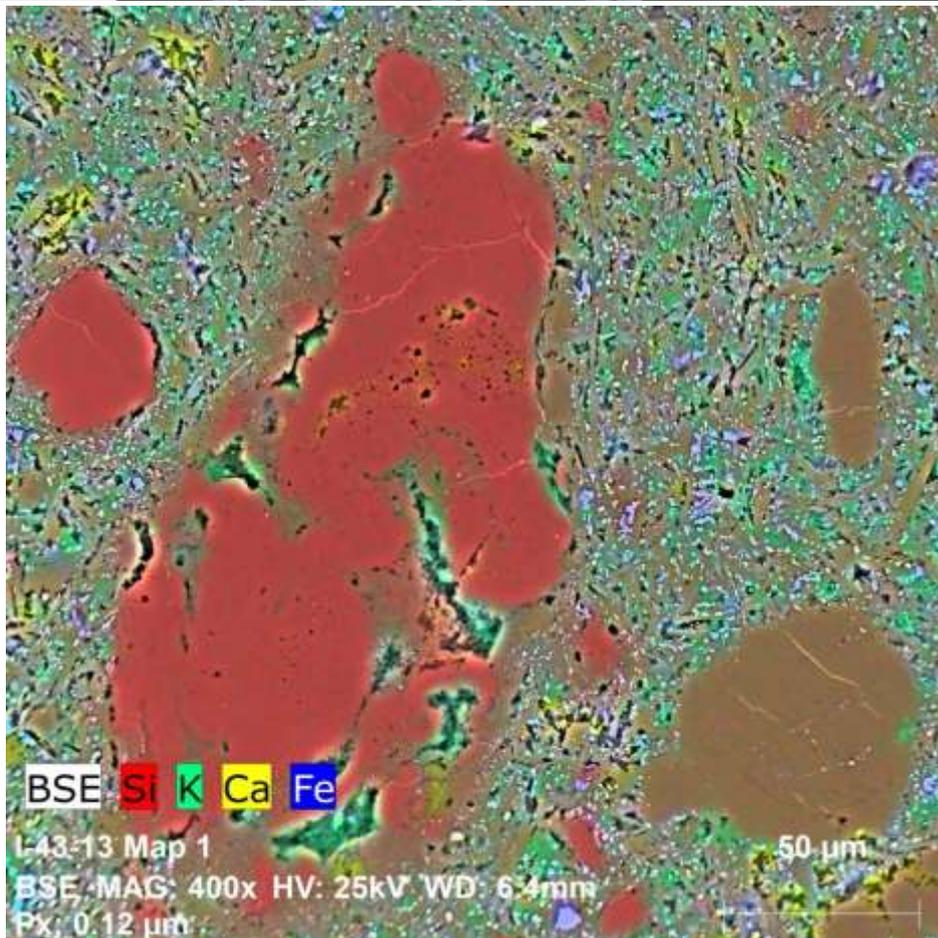
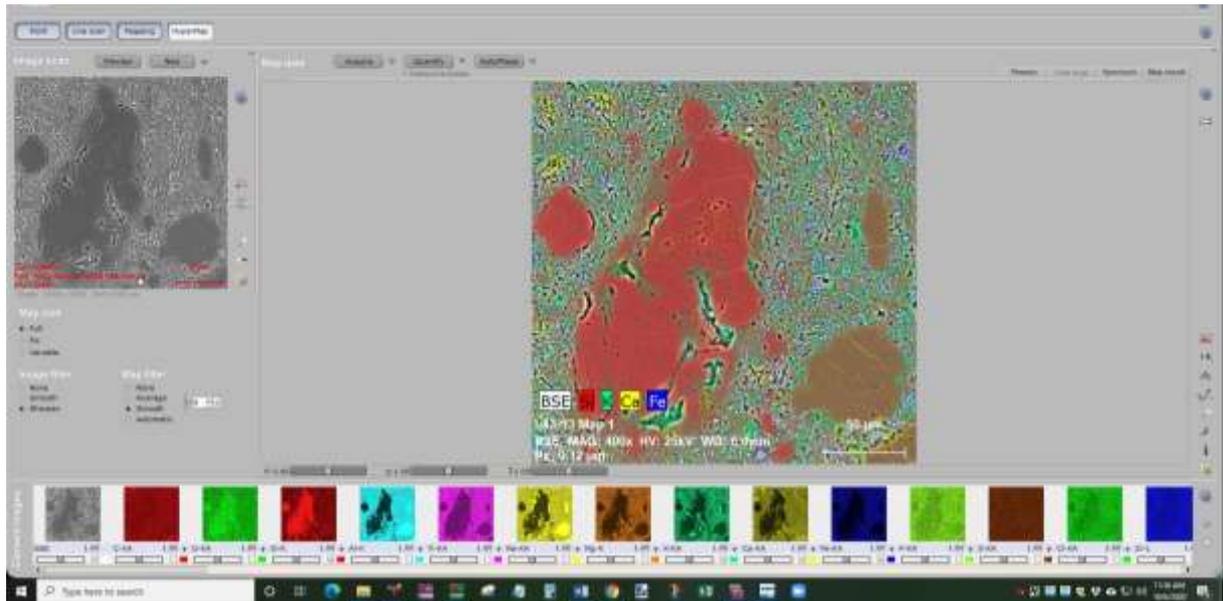


Figure I.26 Exemple de résultat par microsonde électronique (BSE, Si, K, Ca, Fe chaque élément avec un couleur). [17]

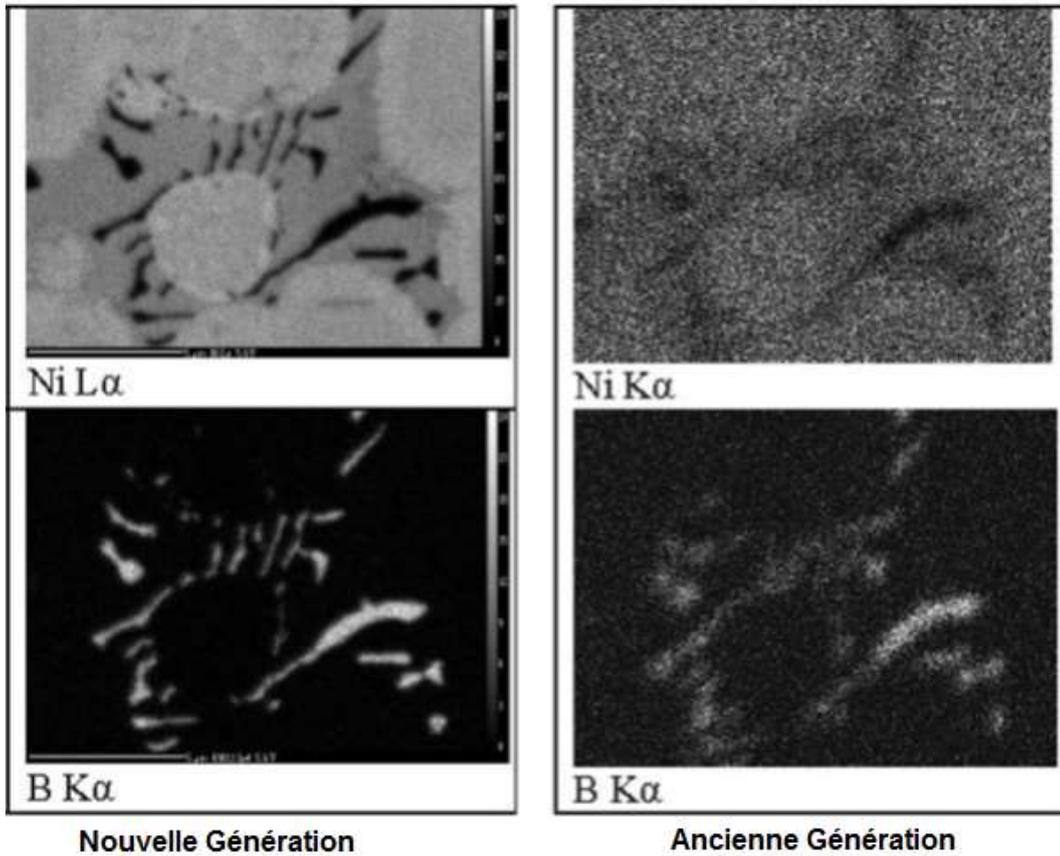


Figure I.27 Cartographie du Fer L α . [17]

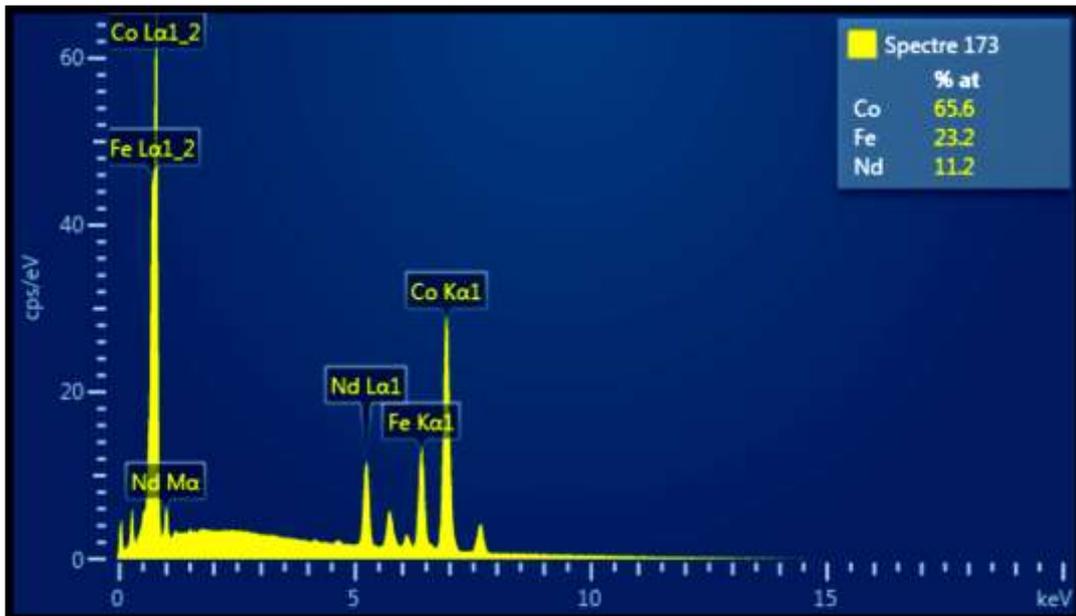


Figure I.28 Spectres de l'alliage Nd 0.41, Fe 3.1, Co 6.4 (analyse globale). [17]

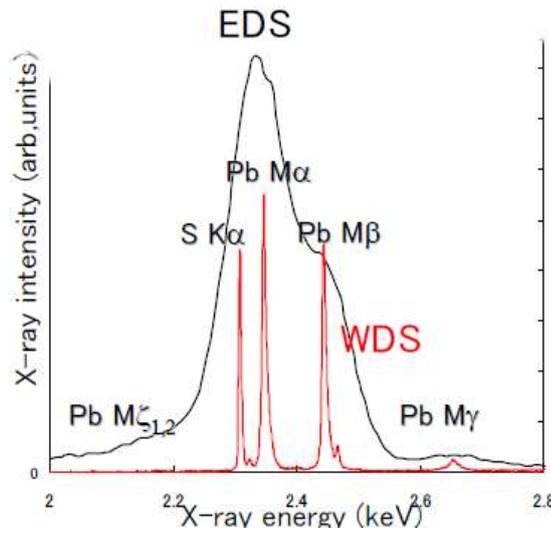


Figure I.29 Pics de S et Pb indissociables en EDS. [17]

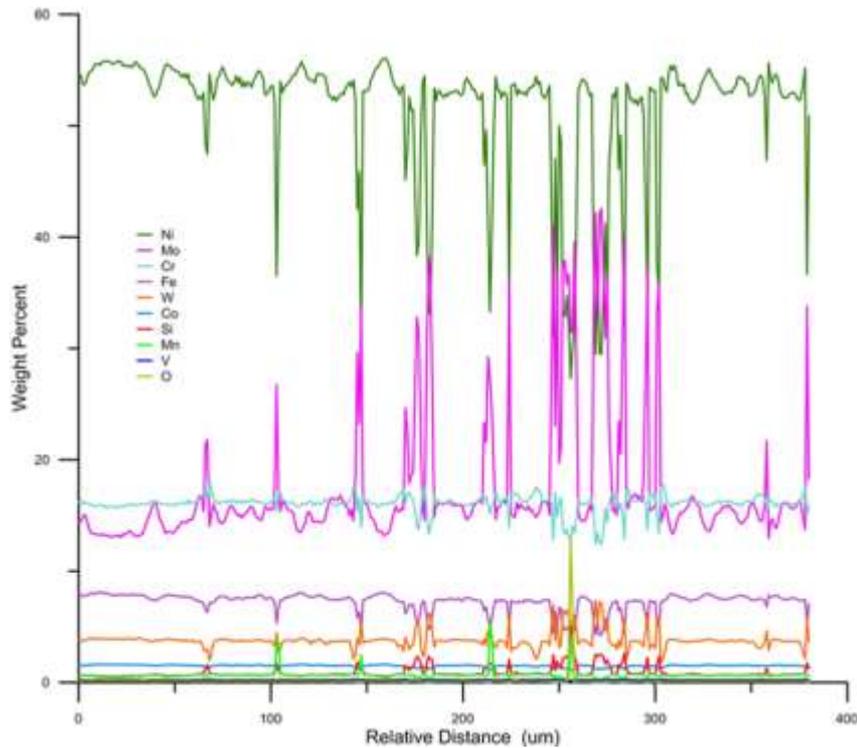


Figure I.30 Balayage linéaire sur un matériau de référence standard en alliage haute température à base de nickel (NIST SRM C2402 – Hastelloy7C). [17]

La microanalyse par sonde électronique (EPMA) est une technique non destructive utilisée pour la détermination quantitative à haute sensibilité de la composition élémentaire d'un matériau.

I.12 Applications

- ✓ L'analyse EPMA quantitative est la méthode la plus couramment utilisée pour l'analyse chimique des matériaux géologiques à petite échelle.
- ✓ Dans la plupart des cas, l'EPMA est choisie dans les cas où des phases individuelles doivent être analysées (par exemple, des minéraux ignés et métamorphiques), ou lorsque le matériau est de petite taille ou précieux pour d'autres raisons (par exemple, produit expérimental, ciment sédimentaire, verre volcanique, matrice d'une météorite, artefacts archéologiques tels que glaçures céramiques et outils).
- ✓ L'EPMA est également largement utilisé pour l'analyse de matériaux synthétiques tels que les plaquettes optiques, les films minces, les microcircuits, les semi-conducteurs et les céramiques supraconductrices.

I.13 Points forts et limites du microanalyseur à sonde électronique (EPMA)

a) Forces

- Une sonde électronique est essentiellement le même instrument qu'un SEM, mais diffère en ce qu'elle est équipée d'une gamme de spectromètres à cristal qui permettent une analyse chimique quantitative (WDS) à haute sensibilité.
- Une sonde électronique est le principal outil d'analyse chimique des matériaux solides à de petites échelles spatiales (aussi petites que 1 à 2 microns de diamètre); par conséquent, l'utilisateur peut analyser même des phases uniques minuscules (par exemple, des minéraux) dans un matériau (par exemple, de la roche) avec des analyses « ponctuelles ».
- Les sondes électroniques ont généralement un réseau de détecteurs d'imagerie (SEI, BSE et CL) qui permettent au chercheur de générer des images de la surface et des structures de composition internes qui facilitent les analyses. [16]

b) Limites

- Bien que les sondes électroniques aient la capacité d'analyser presque tous les éléments, elles sont incapables de détecter les éléments les plus légers (H, He et Li. Certains éléments génèrent des rayons X avec des positions de pic qui se chevauchent (à la fois en énergie et en longueur d'onde) qui doivent être séparées.
- L'analyse par sonde ne peut pas non plus faire la distinction entre les différents états de valence de Fe, de sorte que le rapport ferrique / ferreux ne peut pas être déterminé et doit être évalué par d'autres techniques. [16]

I.14 Correction ZAF

Des normes bien caractérisées et acceptées sont essentielles pour l'EPMA quantitative. Dans l'EPMA quantitative, la concentration d'un élément donné dans un échantillon inconnu est obtenue en comparant l'intensité d'un rayon X caractéristique de cet élément avec celle d'un étalon de composition chimique connue. Les intensités d'une ligne de rayons X à la fois dans l'échantillon et dans l'étalon doivent également être corrigées des effets de matrice, du temps mort, de la dérive de fond et instrumentale, du chevauchement, etc. afin d'obtenir des résultats précis.

Selon l'approximation de Castaing, l'intensité I d'un rayon X caractéristique est proportionnelle à la concentration massique C de l'élément mesuré. L'intensité mesurée des rayons X d'un élément dans l'EPMA est affectée par les concentrations de tous les autres éléments présents dans l'échantillon. Ces effets de matrice comprennent principalement l'influence du numéro atomique (Z), l'absorption des rayons X (A) et secondaire.

Le rapport des taux de comptage d'un élément de l'échantillon à celui d'un élément pur est appelé rapport k . Cette quantité, en première approximation, donne la concentration de l'élément dans l'échantillon. Cependant, il est nécessaire de corriger cela car le comportement d'un matériau inconnu devrait être différent de celui d'une norme. La correction du numéro atomique (Z) est nécessaire pour tenir compte (i) des changements causés par la rétrodiffusion des électrons de l'échantillon. [6]

Par conséquent, la quantification de l'EDS peut être donnée par :

$$\frac{C_{A,specimen}}{C_{A,Reference}} = \frac{I_{A,specimen}}{I_{A,Reference}} \cdot Z \cdot A \cdot F \quad (2)$$

CA, Spécimen : La concentration de l'élément A dans le spécimen inconnu.

IA, spécimen : L'intensité mesurée des rayons X de l'élément A dans le spécimen inconnu.

CA, Référence : La concentration de l'élément A dans l'échantillon de référence (pur).

IA, Référence : L'intensité mesurée des rayons X de l'élément A dans l'échantillon de référence.

Cette méthode peut obtenir une précision de 1 à 2 % pour le WDS et de 5 à 7 % pour l'EDS, mais sera moins bonne si des signaux faibles (pics de faible intensité) sont utilisés. Dans les quantifications EDS modernes, ces effets sont désormais systématiquement combinés pour une épaisseur et une densité d'échantillon données. Il est important que les spécimens inconnus et de référence soient mesurés dans les mêmes conditions géométriques des systèmes à rayons X (par exemple, distance, angle par rapport au détecteur) et que toutes les structures et tous les éléments des spécimens soient similaires.[17]

I.15 Avantages de la microanalyse par sonde électronique

1. Micro-régionaliste, microscopique : Quelques gammes d'une cubique dans le microanalyseur à sonde électronique peuvent correspondre à la composition chimique de la microrégion de la microstructure. L'analyse chimique générale, l'analyse de fluorescence X, l'analyse spectrale, etc., consiste à analyser la composition chimique moyenne de l'échantillon dans une plage plus large, mais ne peut pas non plus correspondre à la microstructure et ne peut pas étudier la relation entre la microstructure du matériau et des propriétés du matériau.
2. Commodité et rapidité : EMPA est simple à préparer des échantillons et rapide à analyser.
3. Diversification des méthodes d'analyse : la microanalyse par rayons X à sonde électronique peut effectuer en continu et automatiquement une variété de méthodes d'analyse, telles que l'analyse ponctuelle, linéaire et de surface des rayons X de l'échantillon. Traitement automatique des données et analyse des données.
4. Large gamme d'applications : la microanalyse par sonde électronique peut être utilisée pour une variété de substances solides, de matériaux, etc. [16]

I.16 Conclusion

Grâce à sa capacité unique à identifier et à quantifier les éléments dans échantillons solides avec une grande sensibilité et une grande précision, EPMA est à la pointe de la technologie analytique depuis plus de 50 ans.

Comme les exigences analytiques des scientifiques ont augmenté et l'éventail des matériaux qu'ils veulent étudier a grandi, EPMA a réussi à rester pertinent. Cela s'explique en partie par les avantages inhérents à la technologie, qui étaient apparentes 50 ans, et en partie à cause des avancées qui ont eu lieu au cours des 50 dernières années, tels que les faisceaux d'électrons à haute résolution et les sophistiqués logiciel.

La capacité d'identifier et de quantifier les éléments dans les échantillons solides deviendront moins utiles ou précieux à l'avenir, la position de l'EPMA est probablement assurée pour au moins également les 50 prochaines années.

Chapitre II :
Méthodologie expérimentales

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

La microanalyse par sonde électronique (**EPMA**), également connue sous le nom de sonde électronique pour la microanalyse à rayons X , est un instrument qui utilise des rayons X caractéristiques générés par l'action d'un faisceau d'électrons sur un échantillon pour analyser la composition de régions minuscules dans des sections minces de minéraux. Des analyses qualitatives et quantitatives sont possibles à l'exception de certains éléments plus légers tels que H, He, Li, Be et des éléments après U.

La grande taille de la sonde électronique consiste à utiliser un faisceau d'électrons très étroit qui est accéléré et focalisé comme sonde. Pour exciter une petite région de l'échantillon afin d'émettre des rayons X caractéristiques, la longueur d'onde et l'intensité des rayons X peuvent être mesurées pour une analyse qualitative ou quantitative des éléments dans la région précise.

L'analyse de l'azote et du carbone par microsonde requiert une surface d'échantillon plane afin que le volume ionisé de ce dernier soit uniforme pour tous les points d'analyses. Celle-ci doit donc être absente de toute saleté ou marque de polissage de taille supérieure à 1 μm pouvant influencer l'uniformité du volume d'émission.

La présence de défauts de surface influence le contraste observé avec les deux signaux principaux pour le domaine de l'imagerie. Également, les corrections pour l'effet de matrice (ZAF) supposent un volume de composition chimique uniforme et entièrement compris à l'intérieur de l'échantillon. Une surface irrégulière peut entraîner l'obtention de valeurs non représentatives de la composition réelle en ce point, rendant ainsi toute comparaison avec d'autres points d'analyse erronée.

II.2 Préparation des échantillons

II.2.1 Échantillonnage

Dans de nombreux cas, les matériaux reçus par le laboratoire sont généralement plus grands que ceux requis pour la mesure. Ainsi, la préparation commence par la question : de quelle taille et de combien d'échantillons ai-je besoin pour la mesure ? La taille maximale de l'échantillon analysé dépend de la conception du porte-échantillon de l'instrument choisi.

Par exemple, la microsonde possède les types de supports suivants : la taille maximale de l'échantillon est de 30 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur. [21]

Pour suivre l'efficacité de nos traitements, nous avons apporté un soin particulier tant pour la préparation d'un bon état de surface exempt de rayures que pour une parfaite planéité entre les témoins (Fe_4N et le fer pur) et l'échantillon (nitruré et ou nitrocarburé).

En général avant chaque traitement de nitruration ou de nitrocarburation, l'échantillon subit les opérations suivantes :

- 1- Polissage sous eau, sur papier abrasif à granulométrie décroissante jusqu'à 1000,
- 2- Polissage sur disques diamantés de 6, 3 et 1 μm ,
- 3- Nettoyage aux ultrasons dans un bain d'alcool éthylique,
- 4- Rinçage à l'eau distillée.
- 5- Séchage à l'air comprimé.

Après traitement, les échantillons qui sont destinés pour l'analyse superficielle de la teneur en azote et en carbone subissent un léger polissage sur disque diamanté de 1 μm suivi des opérations 3, 4 et 5 ci-dessus.

II.2.2 Enrobage

Pour être analysés, les échantillons doivent être solides et présenter un état de surface parfaitement plan. Le laboratoire dans la plupart des cas est équipé de polisseuses et d'un métalliseur de carbone sous vide afin de rendre les échantillons utilisables pour la microsonde.

Avant l'enrobage, l'échantillon doit être nettoyé avant de procéder à l'enrobage afin d'améliorer son adhérence au produit d'enrobage. Utiliser de l'acétone ou au moins de l'alcool. le passage dans un bac à ultrasons pourrait s'avérer nécessaire, ne pas oublier de sécher l'échantillon. le nettoyage des échantillons doit se faire en portant des gants ou à l'aide d'une pince. [18]



Figure II.1 Enrobeuse à chaud. [18]

II.2.3 Polissage

Le polissage mécanique est la dernière étape de la préparation de l'échantillon c'est un procédé de finition permettant de retirer, par abrasion, les défauts, rayures ou aspérités de la pièce figures (4,5,6,7,8). Les abrasifs utilisés pour le polissage mécanique sont généralement plus fins que ceux utilisés pour le meulage, bien que le choix des matériaux soit similaire. De plus, de nombreux échantillons que nous analysons contiennent du Cr et de l'Al. Le diamant dans une pâte soluble dans l'eau, pour un lavage facile, est notre choix dans la séquence de granulométries de 6 μm , 3 μm et 1 μm .

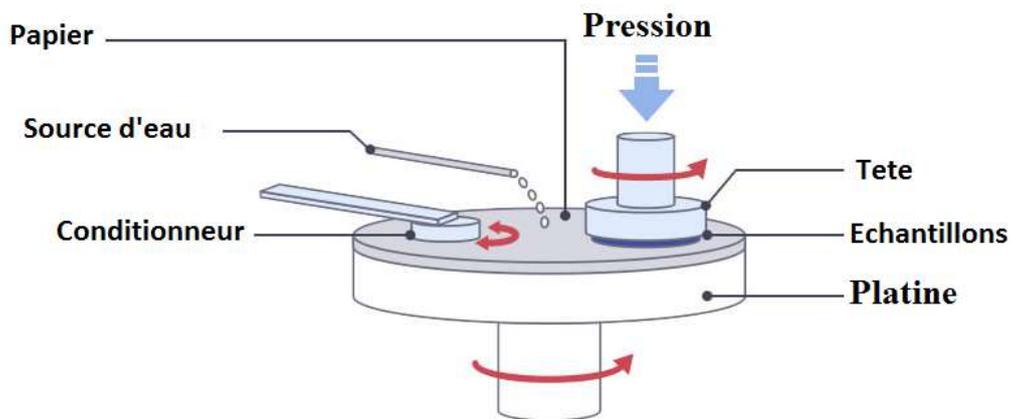


Figure II.2 Schéma de principe de polissage mécanique. [19]



Figure II.3 Papier abrasif à granulométrie décroissante jusqu'à 1000. [19]

Appareillage

Figure II.4 Polisseuse mécanique manuelle à disques (f 200 à 300 mm - 100 à 300 tr/mn). [19]



Figure II.5 Refroidissement par eau. [19]



Figure II.6 Échantillon adaptée à la taille du cylindre. [24]



Figure II.7 Échantillons à la taille du cylindre (30 mm en retrait par rapport à la paroi du cylindre). [24]

L'analyse par microsonde nécessite un échantillon sans résine, nous devons donc casser la résine pour rendre l'échantillon valide pour le dosage de l'azote et du carbone par microsonde.



Figure II.8 Etau pour casser la résine des échantillons. [24]

II.2.4 Rinçage

Lors du polissage, le **rinçage** fréquent de la surface à l'eau distillée est effectué afin d'éviter que des particules délogées de tailles plus grossières ne viennent rayer la surface. Une fois le polissage terminé, les échantillons sont rincés en trois étapes successives dans un **bain ultra-son** à l'intérieur d'un **bécher** d'eau distillée contenant de l'acétone. Il est plus efficace de rincer l'échantillon en plusieurs courtes étapes entre lesquelles l'eau distillée est changée que de le rincer une seule fois pour une durée prolongée.

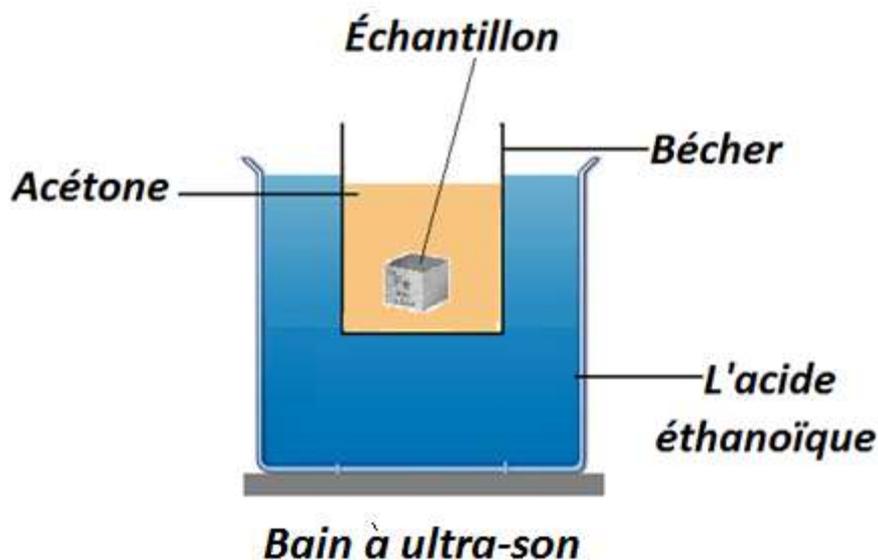


Figure II.9 Nettoyage des échantillons par l'effet mécanique d'ondes ultrasonores de fréquence généralement comprises entre 20 kHz et 400 kHz. [19]

Remarque : Le nettoyage des échantillons aux ultrasons dans de l'alcool éthylique ou de l'eau distillée à chaque changement de grade est nécessaire (sauf pour les matériaux mous pour éviter les risques de micro cavitation). [19]

II.2.5 Sèchage

Finalement, **l'assèchement** de la surface de l'échantillon est nécessaire afin d'éviter un effet de dégazage sous le faisceau d'électrons. Des traces d'eau peuvent être visibles à l'instrument et influencer les résultats. Des lingettes antiparticules de type **Kim Tech** peuvent être utilisées à cet effet. [20]



Figure II.10 Assèchement de la surface de l'échantillon par séchoir. [20]

II.2.6 Vérification par microscopie optique

La vérification périodique d'échantillon à l'aide d'un **microscope optique** est nécessaire à chaque étape de polissage afin de s'assurer de sa bonne progression.

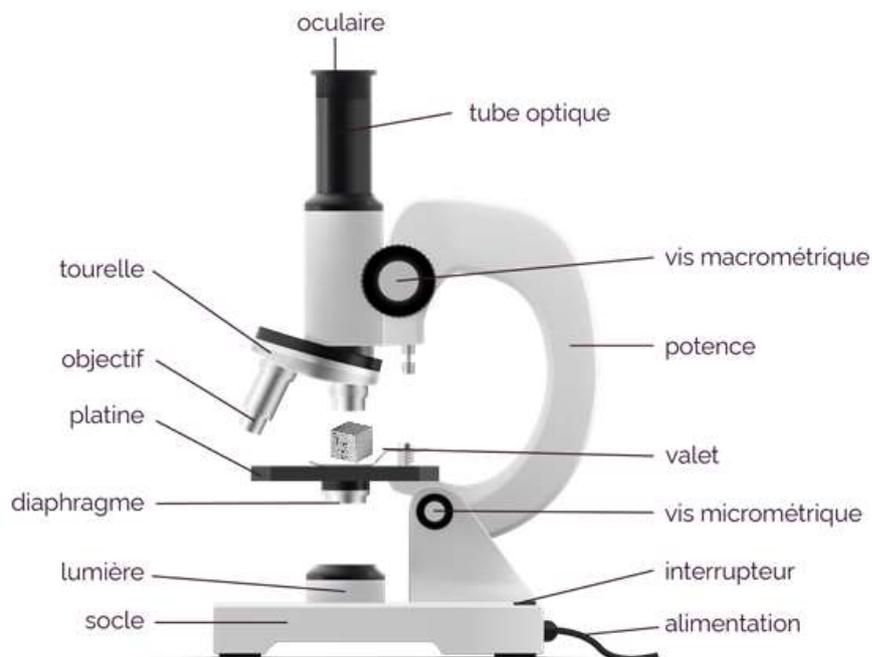


Figure II.11 Microscopie optique. [20]

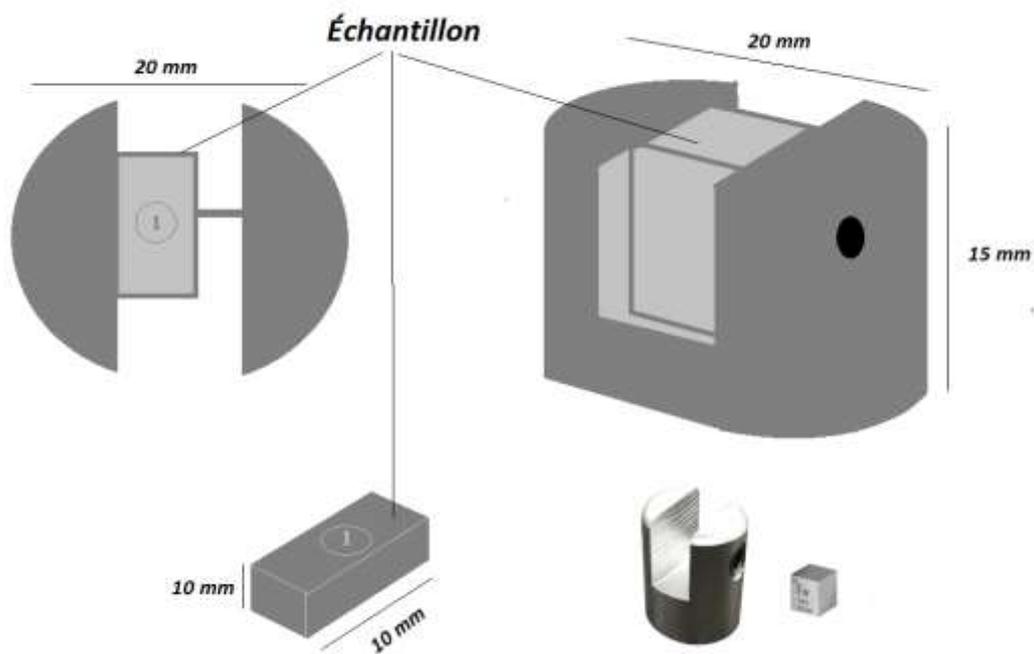


Figure II.12 Échantillon dans un support cylindrique prêts pour l'analyse par microsonde.
[24]



Figure II.13 Témoins pour l'analyse par microsonde – (12. Fer (Fe), 5. Aluminium (Al), 6. Silicium (Si), 3. Carbone (C), 9. Vanadium (V) ,10. Chrome (Cr), 22. Molybdène (Mo))etc...[24]

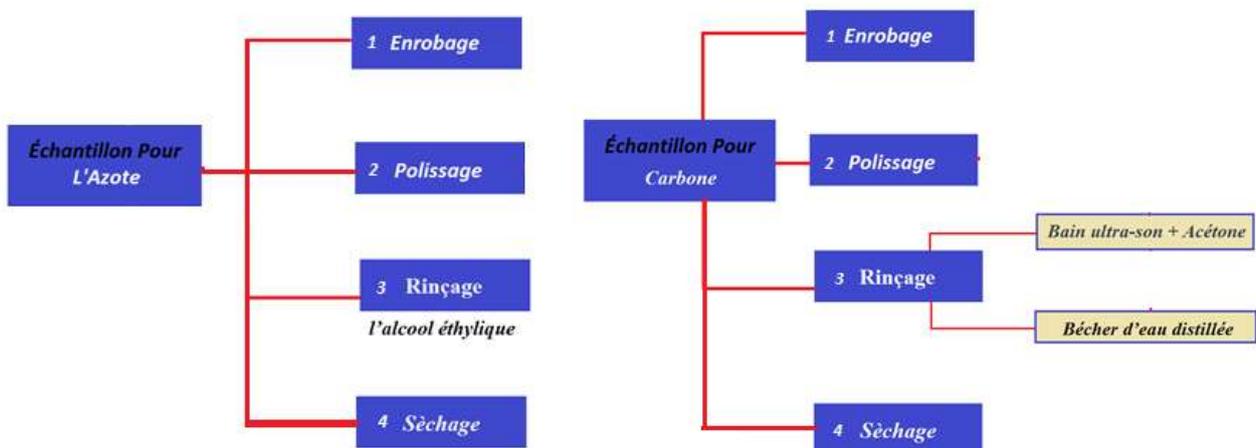


Figure II.14 Techniques de préparation des échantillons pour l'analyse de l'azote et du carbone par microsonde électronique. [24]



Figure II.15 Porte échantillon contenant les principaux étalons (*Témoins*), de référence et les échantillons à analyser par microsonde. [23]



Figure II.16 Mécanisme d'enfournement des échantillons. [23]

II.2.7 Conditions d'analyses des divers éléments

L'analyse du carbone et de l'azote est réalisée au moyen d'un microanalyseur à sonde électronique de Castaing. Les tensions d'accélération généralement employées sont de **5 à 20 Kv** selon l'élément à analyser. En raison des faibles émissions X caractéristiques, l'intensité

du courant électronique est rarement inférieure à **100 nA**. Les conditions d'analyse des divers éléments sont résumées dans les tableaux II.1 et II.2 ci-dessous. [24]

Tableau II.1- Conditions d'analyse des divers éléments. [24]

Eléments à analyser	Témoins	Cristal	Tension de la sonde (KV)	Courant sonde (nA)	Haute tension du compteur
N	Fe ₄ N	PC1	5	101	1320
C	Aciers au carbone À l'état trempé	ODPB	5	103	1485
Fe	Fer pur	LIF	20	28	1280
Cr	Cr pur		20	28	1280
Mo	Mo pur		20	28	1280
V	V pur		20	28	1280

Tableau II.2- Bruit de fond des divers éléments. [24]

Eléments à analyser	Type de raie	Sin θ	Bruit de fond	
			Sin θ (à gauche du pic)	Sin θ (à droite du pic)
N	K _{α}	52660	55200	55200
C	K _{α}	44500	38000	50000
Fe	K _{α}	48089	46000	50089
Cr	K _{α}	48089	46000	50089
Mo	K _{α}	48089	46000	50089
V	K _{α}	48089	46000	50089

II.3 Analyse de l'azote et du carbone par microsonde électronique de Castaing

II.3.1 Analyse de l'azote

II.3.1.1 Principe de la méthode

La méthode consiste à comparer l'intensité I_E du signal recueilli sur l'échantillon à analyser avec celle I_T produite dans les mêmes conditions par un témoin Fe₄N contenant de l'azote à une concentration C_T connue. Il s'agit ensuite de relier le rapport I_E / I_T des intensités mesurées à la concentration C_N de l'échantillon.

Les mesures des intensités I_i du signal recueilli sur l'échantillon et les témoins (Fe₄N et le fer pur) étant essentiellement de nature statistique; il est nécessaire donc de connaître la

valeur de l'erreur expérimentale ΔI_i commise sur la réponse. Les résultats des calculs statistiques que nous présenterons dans le chapitre 3 (tableau 3.1.) sont obtenus sur la base des relations suivantes :

$$I_j^m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=9} I_{ij} \quad (\text{à } j \text{ fixé : } j = 1, 2, \dots, 5) \quad (1)$$

I_j^m - intensité moyenne du signal recueilli après 9 comptages de 20 secondes,

I_{ij} - intensité du signal recueilli après une durée de comptage de 20 secondes,

N - nombre d'impulsions ($N = 9$)

$$I_E^m = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^{j=5} I_j^m \quad (2)$$

I_E^m - Intensité moyenne du signal correspondant à 5 points de mesures réalisés systématiquement sur chaque échantillon analysé,

n - nombre de mesures ($n = 5$),

$$A_j = \sum_{i=1}^{i=9} (I_i - I_j^m)^2 \quad (3)$$

A_j - somme des carrés des écarts ($I_i - I_j^m$) à j fixé.

$$\sigma_j^2 = \frac{A_j}{N - 1} \quad (4)$$

σ_j^2 - variance

$$\sigma_E^m = \sigma_j^m = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=5} \sigma_j^2} \quad (5)$$

σ_E^m - écart type moyen de l'échantillon

Notations:

L'indice **E** représente l'échantillon à analyser, **T** le témoin Fe_4N et **B** le bruit de fond mesuré sur le témoin en fer pur. L'exposant **m** désigne la valeur moyenne.

II.3.1.2 Dépouillement et correction ZAF

En général le programme de correction **ZAF** permet de déterminer les paramètres de correction connaissant les concentrations C_N mesurées à la surface de l'échantillon. Or ce sont précisément ces valeurs que l'on cherche. On utilisera donc une méthode d'itérations successives en introduisant dans ce programme comme concentration moyenne de départ celle donnée par le rapport moyen **R** des intensités moyennes I_E^m de l'échantillon à analyser, du

témoin I_T^m (Fe_4N) et des intensités I_B^m des bruits de fond des échantillons à analyser et des témoins en fer pur :

$$R = \frac{I_E^m - I_B^m}{I_T^m - I_B^m} \quad (6)$$

On obtient ainsi la valeur de la concentration moyenne en azote C_N^m de l'échantillon ainsi que les paramètres de correction. La relation reliant la concentration C_N^m au rapport R des intensités est exprimée par :

$$C_N^m = K.R \quad (7)$$

Où K est un terme correctif final exprimé par :

$$K = k_r \cdot k_z \cdot k_a \cdot k_f \cdot C_T \quad (8)$$

C_T - la concentration superficielle en azote connue du témoin Fe_4N , les constantes k_i sont définies dans le tableau II.3 ci-dessous. [24]

Tableau II.3. Résultats de dépouillement et correction à l'aide du programme ZAF. [24]

$I_E^m - I_B^m$	8910	
$I_T^m - I_B^m$	5980	
R	1,4899	
Constants de correction K_i	Correction de rétrodiffusion (k_r)	$k_r = 0,8790$
	Correction des numéros atomiques (k_z)	$k_z = 1,4485$
	Correction des coefficients d'absorption (k_a)	$k_a = 0,7887$
	Correction de fluorescence (k_f)	$k_f = 1,0024$
	Terme correctif final	$K=0,0573$
$C_N^m = K.R$ (%N en poids)	8,54	

❖ Correction matricielle ZAF

En pratique, la première approximation de Castaing (voir ci-dessus) doit être corrigée pour tenir compte des effets d'autres éléments présents dans l'échantillon (et l'étalon), qui peuvent affecter différemment la production de rayons X (effets de matrice). La correction matricielle la plus courante est appelée **ZAF**. Elle a été proposée pour la première fois par Castaing.

Cela signifie que notre concentration de l'élément "i" calculée en première approximation doit être multipliée par un rapport **ZAF**, où :

- **Z** ; est un facteur de correction pour différents éléments avec différents numéros atomiques Z présents et l'étalon
- **A** ; est un facteur de correction pour l'absorption différentielle des rayons X
- **F** ; est un facteur de correction pour la génération différentielle de fluorescence secondaire.

Les paramètres pour **Z**, **A** et **F** sont généralement utilisés pour multiplier le résultat obtenu par la "première approximation de Castaing". La soi-disant « **correction ZAF** » est $Z \cdot A \cdot F$, appliquée pour les normes, ainsi que pour l'inconnu. Si le matériau standard a des nombres ZAF identiques aux nombres **ZAF** de l'échantillon inconnu, alors l'effet de la correction de la matrice s'annulera ($ZAF_i^{unk} = ZAF_i^{std}$). [24]

II.3.1.3 Calcul des incertitudes

La méthode consiste à estimer l'**erreur** ΔI_i que l'on commet sur la détermination de l'**intensité** I_i et comparer cette erreur à l'effet lui-même I_i .

Trois cas sont possibles:

- 1- L'effet ou l'intensité I_i est bien plus grande que l'erreur : $I_i \gg \Delta I_i$.

dans ce cas la conclusion est aisée, l'effet est influent

- 2- L'effet I_i est plus petit que l'erreur : $I_i \ll \Delta I_i$.

dans ce cas l'effet est sans influence

- 3- L'effet I_i et l'erreur ΔI_i sont du même ordre de grandeur : $I_i = \Delta I_i$.

dans ce cas la conclusion n'est pas évidente: l'effet peut être sans influence ou légèrement influent.

L'**erreur expérimentale** ΔI_i commise sur la réponse I_i peut être calculée en combinant les relations (6) et (7) établies précédemment :

$$C_N^m = K \cdot R = K \cdot \left(\frac{I_E^m - I_B^m}{I_T^m - I_B^m} \right) \quad (9)$$

L'expression (9) ainsi obtenue permet de calculer les incertitudes absolue et relative de la concentration C_N en fonction des rapports des intensités échantillon-témoins.

En effet :

$$\frac{|\Delta C_N^m|}{C_N^m} = \frac{|\Delta R|}{R} = \left(\frac{|\Delta I_E^m| + |\Delta I_B^m|}{I_E^m - I_B^m} \right) + \left(\frac{|\Delta I_T^m| + |\Delta I_B^m|}{I_T^m - I_B^m} \right) \quad (10)$$

$$\frac{\Delta K}{K} = 0$$

Par conséquent :

$$|\Delta C_N^m| = K \cdot |\Delta R| \quad (11)$$

Et

$$|\Delta R| = \left(\frac{I_E^m - I_B^m}{I_T^m - I_B^m} \right) \cdot \left[\left(\frac{|\Delta I_E^m| + |\Delta I_B^m|}{I_E^m - I_B^m} \right) + \left(\frac{|\Delta I_T^m| + |\Delta I_B^m|}{I_T^m - I_B^m} \right) \right] \quad (12)$$

N.B. dans les expressions (6-12) nous avons considéré le cas où l'intensité I_B du bruit de fond de l'échantillon est identique à celle du témoin en **fer pur**. Dans le cas contraire (échantillon différent du témoin), il est nécessaire de mesurer l'intensité I_B au coeur de l'échantillon à analyser.

La concentration vraie de l'échantillon sera égale à :

$$C_N = C_N^m + \Delta C_N^m \quad (13)$$

L'étude de la loi de distribution normale a déjà permis de dégager deux notions importantes: l'intervalle de confiance, mesuré en unités d'écart type σ et le coefficient de confiance, expression en % de la probabilité d'avoir un écart compris dans tel ou tel intervalle ou expression en % de la fréquence des termes de la série statistique observée à l'intérieur de tel ou tel intervalle.

L'erreur expérimentale ΔC_N^m commise sur la mesure de la concentration C_N dépend du nombre de mesures ayant servi à calculer l'écart type σ et de la distribution statistique des points mesurés. Lorsque la loi de distribution est normale, c'est à dire que la répartition des points mesurés est représentée par une courbe de Gauss, alors l'intervalle de confiance ainsi que le seuil de signification exprimé en % peuvent être calculés au moyen de la relation suivante :

$$|\Delta I_i^m| = t \cdot \sigma_i^m \quad (i=E, T \text{ ou } B) \quad (14)$$

Où t est le paramètre de Student qui est fonction du degré de confiance souhaité et du nombre de mesures effectuées (Tableau 3.4. chapitre 3).

II.3.2 Analyse du carbone

II.3.2.1 Analyse du carbone sur témoins

Nous avons tout d'abord procédé à un étalonnage de notre système d'analyse à l'aide de témoins en aciers au carbone à l'état trempé (**XC10, XC18, XC38, XC60 et XC100**). Les résultats des différentes analyses nous ont permis de tracer la dépendance (vois chapitre 3) :

$$(I_T^m - I_B^m) = f(\%C_m) \quad (15)$$

Avec

$$I_T^m = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{j=5} I_j^m \quad (16)$$

Où I_T^m est l'intensité moyenne du signal correspondant à **5** points de mesures réalisées systématiquement sur chaque témoin analysé et n est le nombre de mesures effectuées ($n = 5$),

$$I_j^m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=6} I_{ij} \quad (\text{à } j \text{ fixé : } j = 1, 2, \dots, 5) \quad (17)$$

I_j^m - intensité moyenne du signal relative à **6** comptages de **20 secondes** recueillis sur chaque point de mesure.

I_{ij} - intensité du signal recueilli après une durée de comptage de **20 secondes**.

N - nombre d'impulsions ($N = 6$).

I_B^m - Représente l'intensité moyenne du bruit de fond mesurée sur chaque témoin.

Les principaux résultats des mesures sonde et des calculs statistiques (obtenus sur les témoins à partir des relations précédentes) sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4- Résultats des mesures sonde et calculs statistiques obtenus sur les témoins. [24]

Témoins	XC10	XC18	XC38	XC60	XC100
$\%C_m$	0,090	0,188	0,388	0,588	1,010
I_T^m	422	504	660	825	1150
I_B^m	145				
σ_T^m	27	33	35	34	29
σ_B^m	8				

L'allure générale de la courbe (Figure II.17) donnant la variation $I = f(\%C_m)$ est une droite de la forme :

$$(I_T^m - I_B^m) = 204 + 809.\%C_m \quad (18)$$

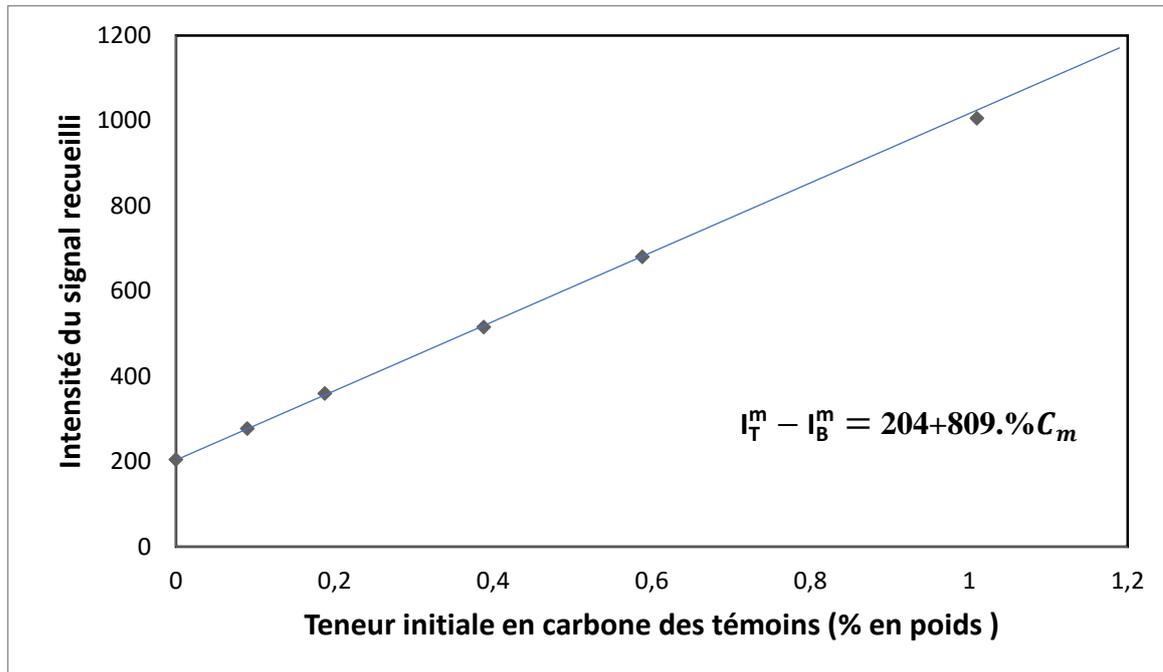


Figure II.17 Courbe d'étalonnage du signal recueilli par microsonde pour l'analyse en carbone (*durée de comptage 20 secondes*). [24]

La relation ainsi obtenue permet de calculer la teneur en carbone à la surface de l'échantillon connaissant l'intensité nette du signal. [24]

II.3.2.2 Analyse du carbone sur échantillons nitrocarburé

La teneur moyenne en carbone à la surface de chaque échantillon traité a été calculée à partir de la relation (18) ci-dessus en remplaçant l'indice **T** par **E**:

$$(I_E^m - I_B^m) = 204 + 809.\%C_m \quad (19)$$

I_E^m représente l'intensité moyenne du signal correspondant à **5 points** de mesures réalisées systématiquement sur chaque échantillon analysé.

II.3.2.3 Calculs des incertitudes

L'erreur expérimentale $\Delta\%C_m$ commise sur la mesure de C_m est calculée à partir de la relation (19) ci-dessus en considérant que les intensités I_E^m et I_B^m sont indépendantes:

$$\frac{|\Delta\%C_m|}{\%C_m} = \left(\frac{|\Delta I_E^m| + |\Delta I_B^m|}{I_E^m - I_B^m} \right) \quad (20)$$

D'où

$$|\Delta\%C_m| = \%C_m \cdot \left(\frac{|\Delta I_E^m| + |\Delta I_B^m|}{I_E^m - I_B^m} \right) \quad (21)$$

$$\text{Avec} \quad \%C_m = \frac{I_E^m - I_B^m - 204}{809} \quad (22)$$

La concentration vraie en carbone à la surface de l'échantillon sera égale à :

$$C_S^C = \%C_m \pm |\Delta\%C_m| \quad (23)$$

Nous avons montré précédemment lors de l'analyse de l'azote, que lorsque la répartition des points mesurés est représentée par une courbe de Gauss, alors l'erreur expérimentale $|\Delta I_i^m|$ est exprimée par :

$$|\Delta I_i^m| = t \cdot \sigma_i^m \quad (i=E \text{ ou } B) \quad (24)$$

Le tableau III.7 (chapitre 3). Regroupe les résultats des mesures sonde et des calculs statistique relatifs à l'acier **XC38** nitrocarburé à 570°C pendant 4 heures puis trempé à l'eau dans un mélange NH_3 -Ar- C_3H_8

II.3.2.4 Erreurs des mesures

Diverses causes d'erreurs limitent la précision des mesures; citons les plus importantes:

a- Erreurs instrumentales

- Dérive du courant de sonde due par exemple à une augmentation de la température (défocalisation du spectromètre par dilatation),
- variation des caractéristiques du système de mesure (variation du gain du détecteur suite à une augmentation de la température).

b- Erreurs dues à l'échantillon

- Erreur de position et d'orientation: en raison de la focalisation du spectromètre, la Position en hauteur de l'échantillon et des témoins est critique,
- L'orientation est critique également pour les corrections d'adsorption ($x = u \sin e^{-1}$); la non-planéité de l'échantillon introduit des erreurs locales par désorientation de la surface ou par affaiblissement du faisceau émergent intercepté par des aspérités, l'erreur est d'autant plus grande que l'angle d'émergence e est plus faible.

c- Erreurs dues à la contamination de l'échantillon (cas de l'analyse de carbone)

- L'échantillon se recouvre rapidement d'une couche de carbone sous l'effet du bombardement électronique intense dans un vide moyen. Cette couche de contamination peut fausser les résultats d'où l'utilité d'un bon vide (piège à azote liquide entre la pompe à diffusion et la colonne) et d'un dispositif anticontamination (diaphragme refroidi par azote liquide proche de l'échantillon pour condenser les vapeurs organiques).

d- Erreurs statistiques de mesures

- Même lorsque toutes les causes d'erreurs systématiques ci-dessus peuvent être éliminées, la précision reste limitée par l'erreur statistique de comptage. En général, la précision de mesure augmente avec le nombre total d'impulsions comptées, mais on est limité par les erreurs systématiques ci-dessus.

e- Erreurs de correction

- La méthode de correction que nous utilisons est appelée méthode ZAF, c'est la méthode classique, relativement simple mais donnant des résultats expérimentaux satisfaisants. Les erreurs de corrections sont dues plus aux incertitudes sur la valeur des paramètres de corrections qu'aux approximations dans les relations de corrections théoriques.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie expérimentale utilisée pour le dosage précis de l'azote et du carbone par microsonde électronique de Castaing on peut conclure que pour l'analyse de l'azote la méthode est facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas beaucoup de temps.

Tandis que le carbone est très sensible aux réactions de ces échantillons qui nécessitent une plus grande attention et précision dans la préparation.

Chapitre III:
Résultats expérimentaux

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux relatifs aux différentes analyses effectuées par microsonde électronique de Castaing. Il s'agit principalement des analyses de l'azote et du carbone réalisés par microsonde en mode ponctuel et en mode défocalisé.

Pour valider les résultats expérimentaux de la concentration en azote et en carbone des échantillons nitrurés, nous avons effectués des calculs statistiques dans le but de déterminer l'intervalle de confiance. Il s'agit du calcul de la moyenne arithmétique, de la variance, de l'écart type et du paramètre de Student.

Nous présenterons à la fin de ce chapitre quelques résultats d'analyses mettant en évidence les possibilités de la microsonde.

III.2 Analyse de l'azote en mode ponctuel

Les **tableaux III.1, III.2** présentent les résultats des différentes analyses superficielles de l'azote et des calculs statistiques réalisés par microsonde en mode ponctuel sur l'échantillon nitruré pendant quatre heures à la température de **570°C** puis trempé à l'eau. Ainsi les différents témoins **Fe₄N** et en fer pur. Toutes les intensités du signal sont effectuées à la surface des échantillons.

Tableau III.1- Résultats des analyses sonde et des calculs statistiques (échantillon en fer pur nitruré à 570°C). [24]

Nombre d'impulsion N_i	Intensité du signal recueilli sur l'échantillon				
	I_{ij}				
	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$	$j = 5$
$i = 1$	9659	9544	9791	9642	9673
$i = 2$	9696	9537	9730	9664	9700
$i = 3$	9714	9662	9723	9593	9620
$i = 4$	9719	9530	9765	9635	9609
$i = 5$	9648	9663	9720	9700	9657
$i = 6$	9599	9588	9660	9721	9715
$i = 7$	9611	9644	9700	9660	9711
$i = 8$	9707	9560	9689	9680	9640
$i = 9$	9705	9598	9782	9568	9658

I_j^m	9673	9592	9729	9651	9665
I_E^m	9662				
A_j	16647	22890	13850	6782	11404
σ_j^2	2081	2861	1731	848	1426
σ_E^m	42				

Tableau III.2- Résultats des mesures sonde et calculs statistiques (cas des témoins Fe_4N et fer pur). [24]

Témoin Fe_4N	Intensité moyenne du signal recueilli				
	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5
I_j^m	6607	6625	6853	6753	6882
I_T^m	6732				
A_j	7810	13615	24301	20310	11441
σ_j^2	976	1702	3038	2539	1430
σ_T^m	44				
Témoin Fer pur	Intensité moyenne du signal recueilli				
	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5
I_j^m	749	760	753	740	760
I_B^m	752				
A_j	3679	1572	3895	1322	3175
σ_j^2	460	197	487	165	397
σ_B^m	18				

Dépouillement et correction ZAF

En général le programme de correction **ZAF** permet de déterminer les paramètres de correction connaissant les concentrations C_N mesurées à la surface de l'échantillon. Or ce sont précisément ces valeurs que l'on cherche. On utilisera donc une méthode d'itérations successives en introduisant dans ce programme comme concentration moyenne de départ celle donnée par le rapport moyen R des intensités moyennes I_E^m de l'échantillon à analyser, du témoin Fe_4N , I_T^m et fer pur du témoin en fer pur, I_B^m :

$$R = \frac{I_E^m - I_B^m}{I_T^m - I_B^m} \quad (6)$$

On obtient ainsi la valeur de la concentration moyenne en azote C_N^m de l'échantillon ainsi que les paramètres de correction. La relation reliant la concentration C_N^m au rapport R des intensités est exprimée par :

$$C_N^m = K.R \quad (7)$$

Où K est un terme correctif final exprimé par :

$$K = k_r \cdot k_z \cdot k_a \cdot k_f \cdot C_T \quad (8)$$

C_T -la concentration superficielle en azote connue du témoin Fe_4N , les constantes k_i sont définies dans le **tableau III.3** ci-dessous.

Tableau III.3- Résultats de dépouillement et correction à l'aide du programme ZAF. [24]

$I_E^m - I_B^m$	8910	
$I_T^m - I_B^m$	5980	
R	1,4899	
Constants de correction K_i	Correction de rétrodiffusion	$k_r = 0,8790$
	Correction des numéros atomiques	$k_z = 1,4485$
	Correction des coefficients d'absorption	$k_a = 0,7887$
	Correction de fluorescence	$k_f = 1,0024$
	Terme correctif final	K=0,0573
$C_N^m = K.R$ (%N en poids)	8,54	

L'erreur expérimentale ΔC_N^m commise sur la mesure de la concentration C_N dépend du nombre de mesures ayant servi à calculer l'écart type σ et de la distribution statistique des points mesurés. Lorsque la loi de distribution est normale, c'est à dire que la répartition des points mesurés est représentée par une courbe de Gauss, alors l'intervalle de confiance ainsi que le seuil de signification exprimé en % peuvent être calculés au moyen de la relation suivante :

$$|\Delta I_i^m| = t \cdot \sigma_i^m \quad (i=E, T \text{ ou } B) \quad (14)$$

Où t est le paramètre de Student qui est fonction du degré de confiance souhaité et du nombre de mesures effectuées (**Tableau III.4**).

Tableau III.4- Valeurs de t en fonction du degré de confiance souhaité et du nombre de mesures effectuées (**45 mesures effectuées**). [24]

% de cas où l'hypothèse est correcte	Nombre de mesures ayant servies à calculer σ						
	2	3	4	5	10	20	∞
70%	1,96	1.38	1.25	1.19	1.10	1.06	1.03
90%	6.31	2.92	2.35	2.13	1.83	1.73	1.64
95%	12.71	4.30	3.18	2.78	2.26	2.09	1.96
99%	63.66	9.92	5.84	4.60	3.25	2.86	2.58

Les résultats de calcul obtenus à partir des relations précédentes sont présentés dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5- Calculs d'incertitudes (relative et absolue) de la concentration superficielle en azote. [24]

Degré de confiance	70%	90%	95%	99%
Paramètre de Student t (n.N=45)	1,03	1,64	1,96	2,58
$ \Delta I_E^m = t \cdot \sigma_E^m \quad (\sigma_E^m = 42)$	43	69	82	108
$ \Delta I_T^m = t \cdot \sigma_T^m \quad (\sigma_T^m = 44)$	45	72	86	114
$ \Delta I_B^m = t \cdot \sigma_B^m \quad (\sigma_B^m = 18)$	19	30	35	46
$ \Delta I_E^m + \Delta I_B^m $	62	99	117	154
$ \Delta I_T^m + \Delta I_B^m $	64	102	121	160
$r_1 = \frac{ \Delta I_E^m + \Delta I_B^m }{I_E^m - I_B^m}$	0,0070	0,0111	0,0131	0,0173
$r_2 = \frac{ \Delta I_T^m + \Delta I_B^m }{I_T^m - I_B^m}$	0,0107	0,0171	0,0202	0,0268
$(r_1 + r_2) = \frac{ \Delta R }{R} = \frac{\Delta C_N^m}{C_N^m}$	0,0177	0,0282	0,0333	0,0441
$ \Delta R = R(r_1 + r_2)$	0,0264	0,0420	0,0496	0,0657
$ \Delta C_N^m = K \cdot \Delta R $	0,0015	0,0024	0,0028	0,0038
$C_N = C_N^m \pm \Delta C_N^m $ (% N en poids)	8,54±0,15	8,54±0,24	8,54±0,28	8,54±0,38

III.3 Analyse du carbone en mode ponctuel

Les principaux résultats des mesures sonde et des calculs statistiques (obtenus à partir des relations précédentes décrites (chapitre 2) sont regroupés dans (**Tableau III.6 ci après**).

Tableau III.6- Résultats des mesures sonde et calculs statistiques obtenus sur les témoins. [24]

Témoins	XC10	XC18	XC38	XC60	XC100
%C _m	0,090	0,188	0,388	0,588	1,010
I _T ^m	422	504	660	825	1150
I _B ^m	145				
σ _T ^m	27	33	35	34	29
σ _B ^m	8				

Nous avons montré dans le chapitre 2 que l'allure générale de la courbe donnant la variation
 $I = f(\%C_m)$.

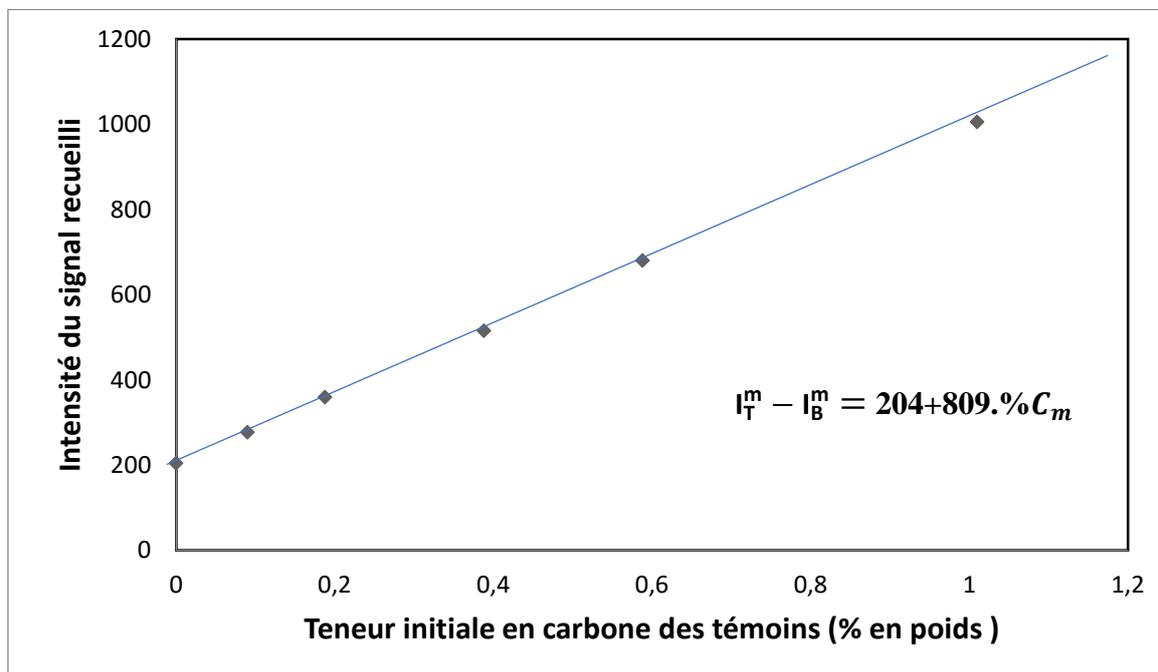


Figure III.1 Courbe d'étalonnage du signal recueilli à la microsonde pour l'analyse en carbone (durée de comptage 20 secondes). [24]

La relation ci-dessus permet de calculer la teneur en carbone $\%C_m$ à la Surface de l'échantillon connaissant l'intensité nette du signal I_E^m :

$$\%C_m = \frac{(I_E^m - I_B^m) - 204}{809} \quad (9)$$

La concentration vraie, en carbone a la surface de l'échantillon nitrocarburée sera donc égal à

$$C_S^C = \%C_m \pm |\Delta\%C_m| \quad (10)$$

Avec

$$|\Delta\%C_m| = \%C_m \cdot \frac{|\Delta I_E^m| + |\Delta I_B^m|}{I_E^m - I_B^m} \quad (11)$$

Est l'erreur expérimentale commues sur la Concentration C_m . Le tableau III.7 ci-dessous présente l'ensemble des résultats des mesures sonde et des calculs statistiques dans le cas de l'acier **XC38** nitrocarburés **4 heures** à la température de **570°C** avec, une concentration, C_S^{N+C} constant égale à **9%** en poids (**Tableau III.7**).

Tableau III.7- Résultats des mesures sonde et calculs statistiques (cas de l'acier XC38 nitrocarburé 4 heures à 570°C, C_S^{N+C} constant égale à 9% en poids). [24]

Degré de confiance	70%	90%	95%	99%
Paraméter de student t (n.N=30)	1,03	1,64	1,96	2,58
I_E^m	1199			
I_B^m	145			
$S_1 = I_E^m - I_B^m$	1054			
$ \Delta I_E^m = t \cdot \sigma_E^m$ avec ($\sigma_E^m = 41$)	42,23	67,24	80,36	105,78
$ \Delta I_B^m = t \cdot \sigma_B^m$ avec ($\sigma_B^m = 8$)	8,24	13,12	15,68	20,64
$S_2 = \Delta I_E^m + \Delta I_B^m $	50,47	80,36	96,04	126,42
$\frac{S_2}{S_1} = \frac{ \Delta\%C_m }{\%C_m}$	0,0476	0,0762	0,0911	0,1199
$\%C_m = \frac{(I_E^m - I_B^m) - 204}{809}$	1,05			
$ \Delta\%C_m = \%C_m \cdot \frac{S_2}{S_1}$	0,050	0,080	0,096	0,126
$C_S^C = \%C_m \pm \Delta\%C_m $ (% en poids)	1,05±0,05	1,05±0,080	1,05±0,096	1,05±0,126
C_S^C (théorique) (% en poids)	1,00			

On constate que l'erreur sur la mesure du carbone est plus élevée lors que l'intervalle ou le degré de confiance augmente.

III.4 Influence du chrome sur la cinétique de diffusion de l'azote

La **Figure III.2** présente les profils de diffusion de l'azote relatifs à cinq échantillons en alliage binaire (Fe-Cr) nitrurés à la température de 570°C pendant 4 heures puis trempés à l'eau.

L'analyse de l'azote en mode ponctuel montre dans le cas des alliages Fe (1-3-5-8 et 12 %Cr) que le gradient de diffusion de l'azote est influencé par la teneur en chrome.

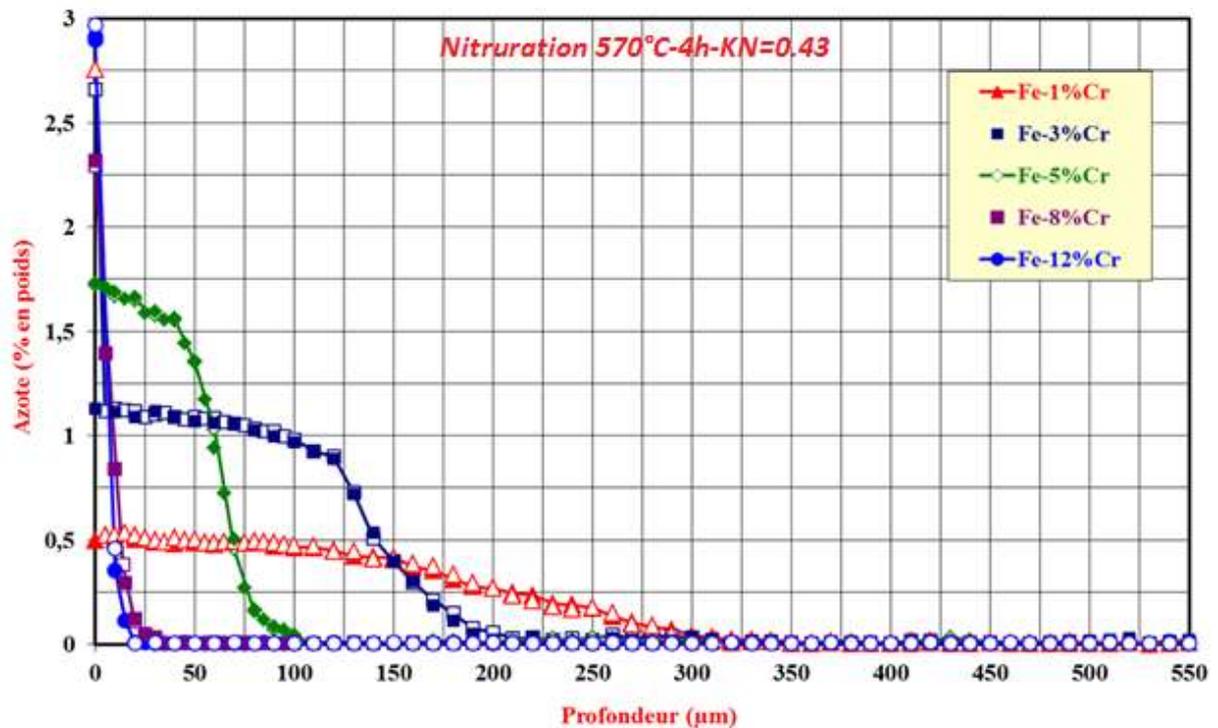


Figure III.2 Profils de concentration en azote des alliages Fe-Cr nitrurés 4h à 570°C puis trempés à l'eau. [25]

L'augmentation de la teneur en chrome favorise la formation du nitrure CrN qui freine la cinétique de diffusion de l'azote.

On constate que la profondeur de diffusion de l'azote est plus élevée dans le cas de l'alliage contenant 1%Cr (350µm).

Dans le cas des alliages contenant 8 et 12%Cr, on constate que la profondeur de diffusion est plus faible (inférieure à 25 µm).

III.5 Influence de la concentration en azote sur la cinétique de diffusion de l'azote et du carbone

Analyse de l'azote et du carbone en mode ponctuelle (influence du potentiel de nitruration K_N sur la cinétique de diffusion de l'azote).

La **figure III.3** présente des profils de concentration en azote et en carbone obtenus par microsonde en mode ponctuel, sur deux échantillons nitrurés avec des potentiels de nitruration K_N différents.

On constate en particulier, que le potentiel de nitruration K_N a une influence significative sur la profondeur de diffusion de l'azote.

En effet, plus le potentiel de nitruration K_N est élevé plus la profondeur de diffusion de l'azote est importante. Le potentiel de nitruration K_N est défini comme étant égal au rapport des pressions partielles de l'ammoniac et de l'hydrogène :

$$K_N = P_{NH_3} / P_{H_2}^{1.5} \quad (\text{atm}^{-1/2}) \quad (12)$$

On constate **figure III.3** que lorsque le potentiel K_N est égal à **0.88**, la profondeur de diffusion est voisine de **450 μm** . En revanche, lorsque le potentiel K_N varie de **0.4** à **0.23**, la profondeur de diffusion est plus faible et environ égale à **350 μm** .

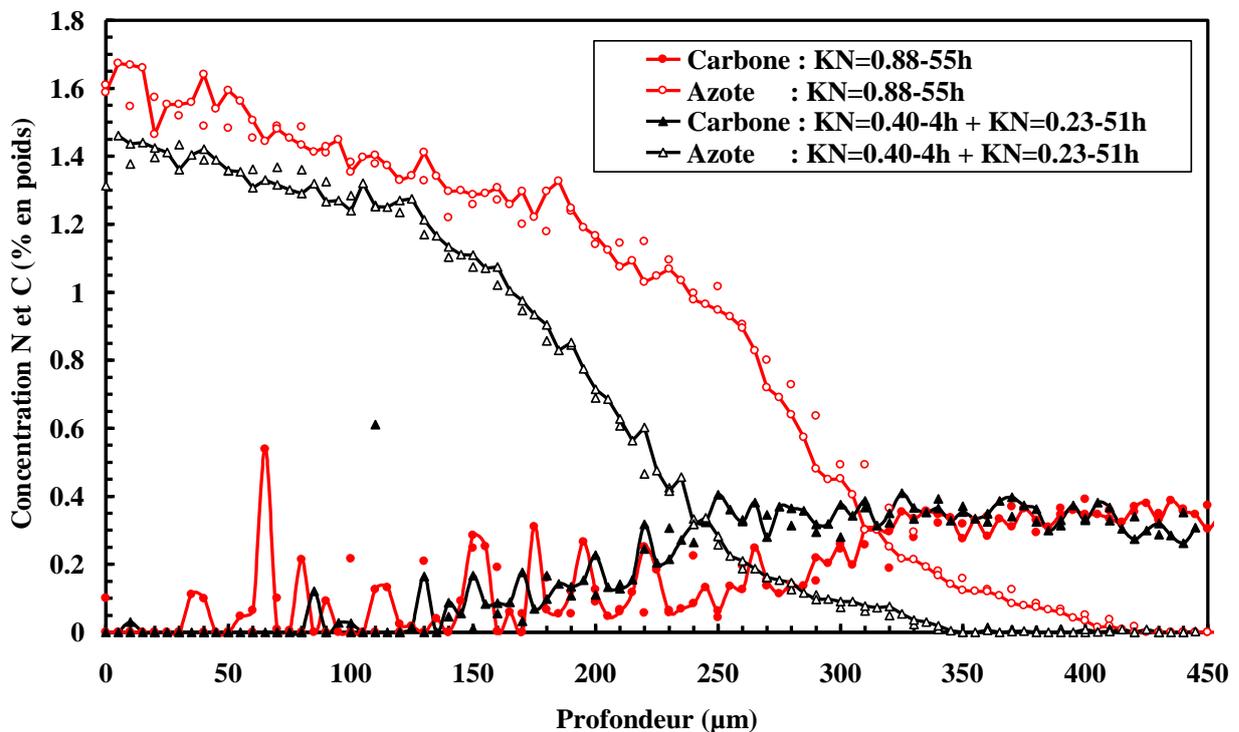


Figure III.3 Profils de concentration en azote et carbone :

Comparaison entre les configurations γ'/α' et α' à 520°C :

- configuration γ'/α' : 55h avec $K_N = 0.88$
- configuration α' : 4h avec $K_N = 0.4$ + 51h avec $K_N = 0.23$

On constate également une nette décarburation de l'acier 32CDV13 sur une profondeur voisine de 250 μm environ. [25]

III.6 Analyse du carbone par microsonde en mode défocalisé

L'analyse du profil de diffusion du carbone réalisé par microsonde électronique en mode défocalisé montre que la concentration en carbone n'est pas constante.

Cette décarburation est due principalement :

- Aux effets répulsifs entre le **carbone** et l'**azote**, le carbone est repoussé en fond de couche dans le front de diffusion de l'azote,
- A la dissociation de la molécule d'ammoniac à la surface de l'échantillon nitruré qui libère de l'hydrogène atomique et provoque une réaction de décarburation à la surface.

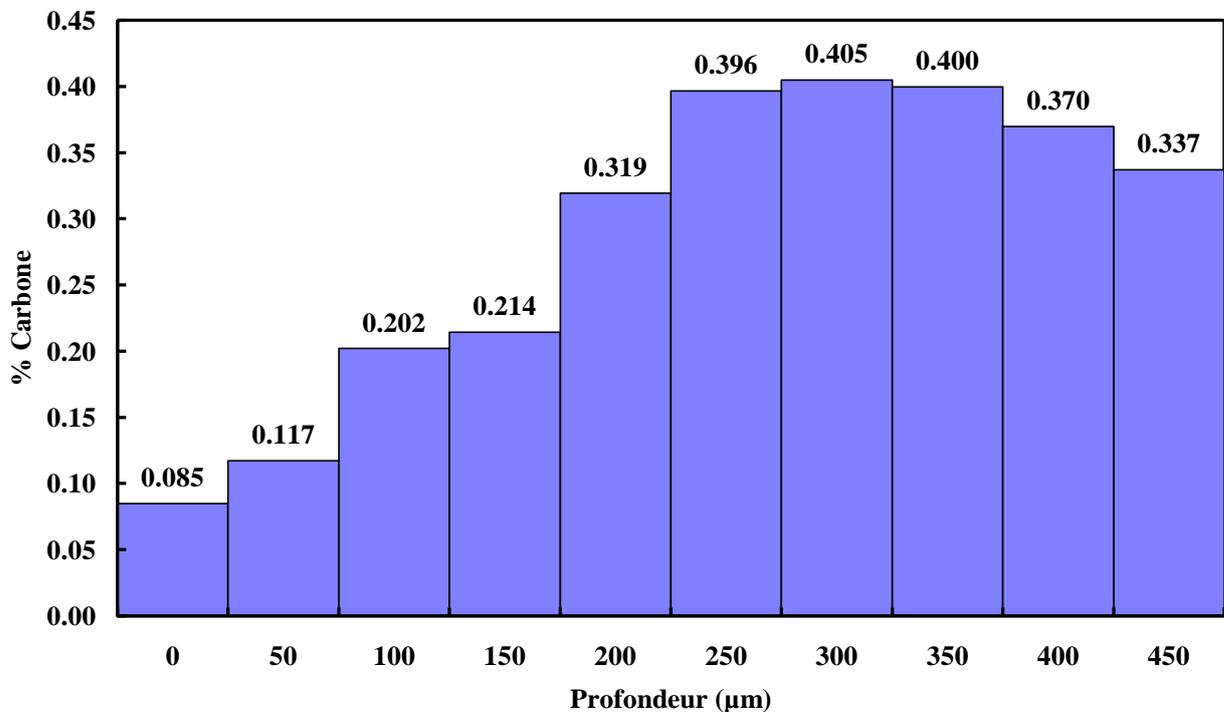


Figure III.4 Profil de concentration en carbone réalisé par microsonde en mode défocalisé sur un échantillon en acier 32CDV13 nitruré à 520° pendant 4 heures puis trempé à l'eau. Balayage (*surface analysée 50 X 50 μm*). [25]

III.7 Image X de l'azote et du carbone

La **Figure III.5** présente à titre indicatif quelques images X réalisées par microsonde sur un acier industriel nitruré. Les images X mettent en évidence la présence de réseaux de nitrures et de nitrocarbures complexes dans la couche de diffusion. [25]

Plus le potentiel de nitruration K_N est important plus les réseaux de nitrures et de carbonitrures sont importants dans la couche de diffusion

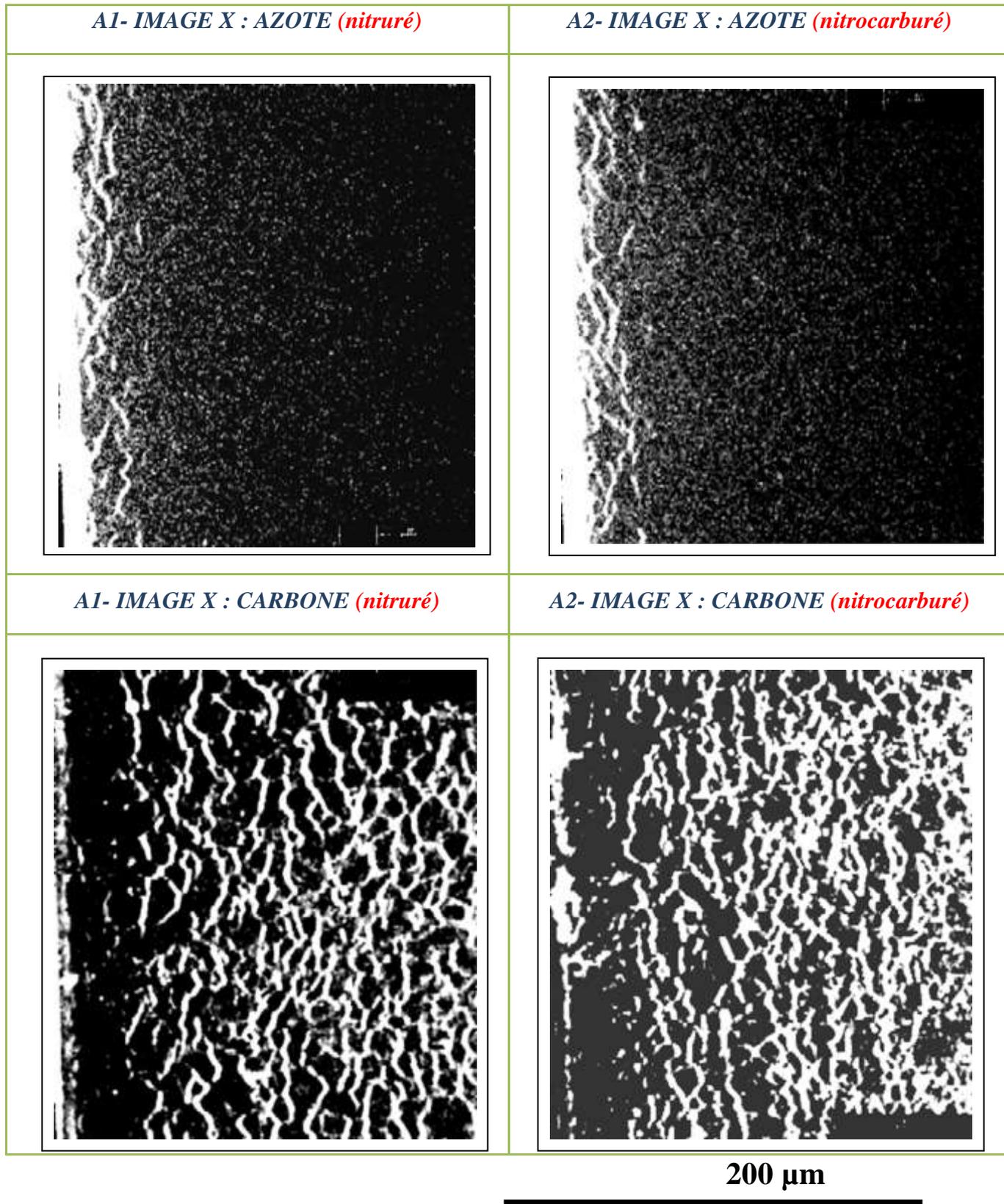


Figure III.5 Images X en azote et carbone après nitruration A1 et nitrocarburation A2 à la température de 520°C d'un acier industriel. [25]

On constate que la densité de réseaux de carbures est plus importante dans le cas de l'échantillon **A2** nitrocarburé par rapport à celui nitruré **A1**.

III.8 Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de l'azote D_N^γ d'un acier industriel

La figure III.6 présente un profil de concentration en azote relative a un acier inoxydable nitruré 5 heures à 1050 °C puis trempé à l'eau.

A l'aide du profil de concentration en azote obtenus par microsonde électronique (**Figure III.6**), il est possible d'accéder au calcul du coefficient de diffusion de l'azote D_N^γ dans la phase γ (austénite) en utilisant la méthode de **Matano**. [25]

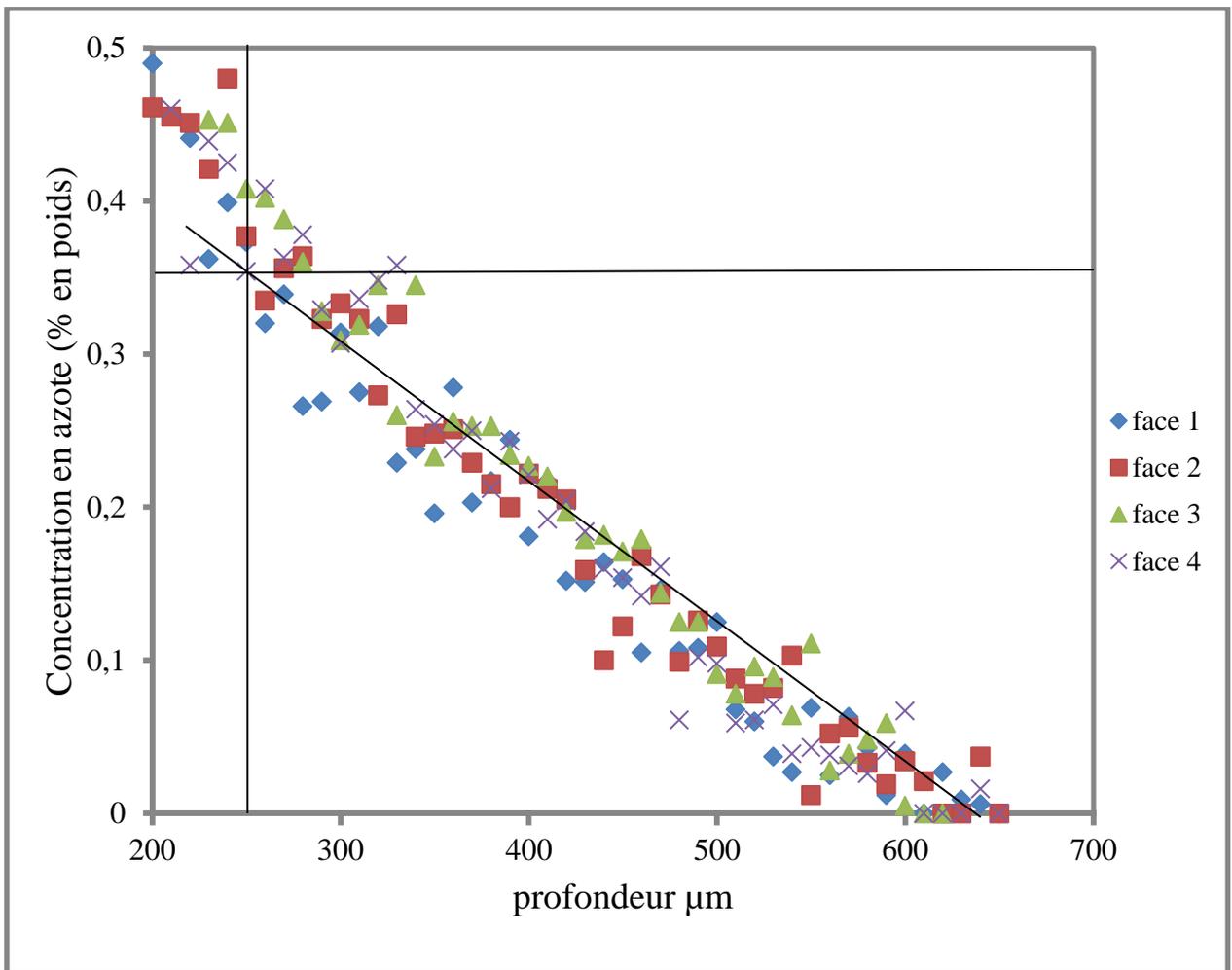


Figure III.6 Profils de concentration en azote dans l'intervalle (200-650µm) de l'échantillon en acier Z06CND16-04 nitruré 5h à 1050 °C, puis trempé à l'eau. [25]

Pour une profondeur X , correspondant à la concentration C , Matano a établi la relation suivante :

$$D_N^\gamma(\mathbf{c}) = -\frac{1}{2t} \cdot \frac{\int_0^c xdc}{\left(\frac{dc}{dx}\right)_c} \quad (13)$$

$\frac{dc}{dx}$: est la tangente à la courbe C (x,t) au point **X**, **t** est le temps de diffusion (**5 heures**). [26]

$$\frac{1}{2t} = 1 / (2.5.3600) = 2,78.10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

✓ Détermination de $\int_0^c xdc$:

$$\int_0^c xdc = \frac{1}{2} [(650 - 250).10^{-4} . (0,35.10^{-2})] = 70.10^{-6} \text{ cm}^2.$$

✓ Détermination de $\frac{dc}{dx}$:

$$\frac{dc}{dx} = \text{tg } \beta = (0,35.10^{-2} - 0) / [(250 - 650).10^{-4}] = - 8,75.10^{-2}.$$

✓ Détermination du coefficient de diffusion de l'azote en phase austénitique :

$$D_N^\gamma(\mathbf{c}) = - 2,78.10^{-5} \left(\frac{70.10^{-6}}{-8,75.10^{-2}} \right) = 2,2.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}. \quad (14)$$

Le coefficient de diffusion de l'azote D_N^γ correspondant à la phase austénite γ est calculé dans l'intervalle 200-650 μm (profils de diffusion de l'azote en phase homogène austénitique à 1050°C).

- La valeur expérimentale du coefficient de diffusion D_N^γ de l'azote de l'acier **Z06CND16-04** est de : $D_N^\gamma(1050^\circ\text{C}) = 2,2.10^{-8} (\text{cm}^2.\text{sec}^{-1})$.
- La valeur calculée du coefficient de diffusion D_N^γ de l'azote dans le système Fe-N est de : $D_N^\gamma(1050^\circ\text{C}) = 18.10^{-8} (\text{cm}^2.\text{sec}^{-1})$.

Le coefficient de diffusion de l'azote en phase austénitique en présence d'éléments d'alliage (**Fe-Cr-Ni-Mo-N**) est plus faible d'un facteur **10** par rapport à celui en phase austénitique, calculé dans le cas du système binaire (**Fe-N**).

III.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentés aux relatifs à l'analyse de l'azote et du carbone par microsonde électronique de castaing.

La méthodologie que nous avons adopté pour répondre aux que objectifs fixé est la suivante :

- Dépouillement des résultats des analyses obtenus par microsonde sur les échantillons nitrures et ou nitrocarburés.
- Calcul Statistique (Variances, écart type, correction ZAF...).
- Détermination de l'intervalle de confiance.
- Calcul des incertitudes et de la valeur moyenne des concentrations en carbone et en azote.

Nous avons présenté à la fin de ce chapitre quelques résultats expérimentaux mettant en évidence les possibilités de la microsonde :

- Détermination de profils de concentrations en azote et en carbone.
- Analyse du carbone en mode ponctuel et en mode défocalisé.
- Image X mettant en évidence la distribution de l'azote et du carbone dans la couche de diffusion.
- Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de l'azote en phase γ par la méthode de MATANO.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La microsonde est un outil indispensable au chercheur pour interpréter leurs résultats expérimentaux.

Notre tâche dans ce travail a consisté d'abord de se familiariser avec cet équipement, de connaître le principe de fonctionnement, les différentes analyses ainsi que les avancées technologiques.

Nous avons par la suite adopté une méthodologie de travail qui nous a permis de répondre aux objectifs fixés:

- 1- Dépouillement des résultats des analyses obtenues par microsonde.
- 2- Calcul statistique de la somme des carrés des écarts, de la variance et de l'écart type.
- 3- Calcul de la concentration en azote et en carbone.
- 4- Calcul des incertitudes.
- 5- Détermination de l'intervalle de Confiance des Concentration d'azote et de carbone.

La dernière partie de notre travail a consisté à présenter, quelques résultats expérimentaux à titre d'illustration afin de mettre en évidence les possibilités que fournit la microsonde.

- ❖ Détermination des profils de Concentration en azote et en carbone en mode ponctuel et en mode défocalisé.
- ❖ Détermination des images x des éléments azote et carbone ainsi que leurs répartition dans la matrice.
- ❖ Détermination du Coefficient de diffusion de l'azote, à partir des profils de concentration en azote.

Malgré les avancées technologiques cet équipement demeure indispensable aux chercheurs pour interpréter leurs résultats de façon quantitative et qualitative.

Annexe

Annexe 1

Historique e et contexte de la microsonde électronique

I.1 Historique e et contexte

Les origines de l'EPMA remontent à la découverte des rayons X en 1895. Bien qu'appliqués d'abord aux domaines médicaux, les rayons X sont rapidement entrés dans les domaines de la physique et de la chimie. À l'Université de Leeds, au Royaume-Uni, William Bragg et son fils Lawrence étaient célèbres pour leurs travaux de cristallographie utilisant les rayons X, qui consistaient à développer une loi critique reliant la diffraction des rayons X à la structure cristalline. En 1913, son collègue physicien Henry Moseley de l'Université d'Oxford, au Royaume-Uni, a mis à profit la loi de diffraction de Bragg en construisant un spectromètre pour mesurer les spectres de rayons X des éléments, en fonction de leur diffraction à travers les cristaux. [1]

Le spectromètre à rayons X de Moseley utilisait un tube à rayons X, des cristaux de ferrocyanure de potassium et des plaques photographiques. Moseley a pu bombarder des échantillons d'éléments disponibles, mesurer les longueurs d'onde émises, puis déterminer les fréquences des raies K et L dans le spectre (produites par les électrons se déplaçant des couches d'énergie inférieures aux couches K et L). Fait important, il a découvert que tracer la racine carrée de la fréquence des lignes par rapport à un nombre entier approprié a donné des lignes droites. L'entier s'est révélé être le numéro atomique, montrant que les éléments de tout échantillon solide pouvaient être identifiés en mesurant les rayons X émis. Bien que Moseley ait été tué alors qu'il combattait pendant la Première Guerre mondiale, son travail avait semé les graines d'une révolution analytique. [1,2]

Pendant ce temps, les développements de la microscopie électronique ouvraient également la voie à l'EPMA. En 1932, la société allemande Siemens construit le premier microscope électronique. En 1944, James Hillier et Richard Baker de RCA Laboratories, Princeton, États-Unis, ont déposé un brevet pour un "microanalyseur électronique", qui associait un microscope électronique à un spectromètre à perte d'énergie et était capable d'analyser des éléments à faible numéro atomique.

Cependant, ils n'ont jamais construit de modèle de travail et les difficultés de communication d'après-guerre ont fait que leur développement n'a jamais été largement diffusé.

Puis, à la fin des années 1940, Raimond Castaing, ingénieur de recherche à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques (ONERA), une institution gouvernementale française de recherche pour les applications aéronautiques, a développé la première microsonde électronique alors qu'il préparait son doctorat. L'ONERA avait obtenu deux microscopes électroniques en 1947, et Castaing a utilisé les microscopes pour étudier les rayons X émis par des alliages bombardés par des électrons. Castaing a adapté l'un des microscopes électroniques pour le transformer en sonde et a utilisé un compteur Geiger pour détecter les rayons X émis, mais a constaté qu'il ne pouvait pas faire la distinction entre les éléments en utilisant cette technique. Cependant, il a intelligemment résolu ce problème en

construisant et en installant un spectromètre incorporant un cristal de quartz unique pour diffracter des longueurs d'onde particulières. [1]

Castaing a dévoilé cette nouvelle technique lors de la première conférence européenne sur la microscopie électronique en 1950. La thèse de doctorat de Castaing, intitulée Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique (Application of electron probes to a localized chemical and crystallographique), a été publiée en 1950. (La méthode d'analyse cristallographique), a été publiée en 1951. Cette thèse a suscité un intérêt mondial pour la microanalyse par rayons X, et une grande partie de l'instrumentation et de la théorie qui y est exposée reste valable aujourd'hui.

Dans les années qui ont suivi la thèse de Castaing, l'ONERA a construit deux prototypes de microsondes électroniques, dont l'un a été envoyé à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, un institut de recherche français sur la métallurgie. Cependant, aucun brevet n'a été déposé, et l'industrie a rapidement compris le potentiel commercial et analytique de la technique. Sur la base des prototypes de Castaing, la société française CAMECA (Compagnie des Applications Mécaniques et Électroniques au Cinéma et à l'Atomistique), une filiale de la Compagnie Générale de la Télégraphie sans Fil, a été la première à produire un EPMA commercial, le MS85, en 1958 (Figure 1.2A).

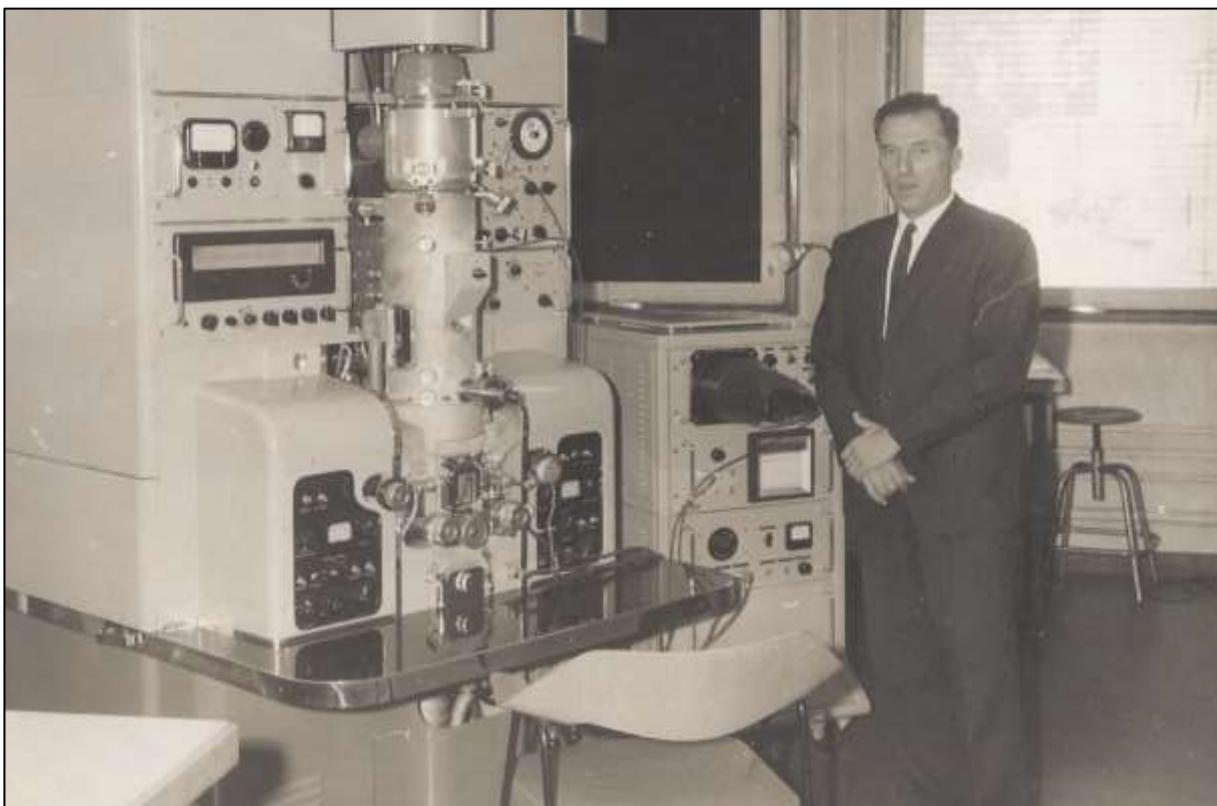


Figure A.1. Raimond Castaing, ingénieur de recherche à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques (ONERA).

CAMECA développe encore aujourd'hui des instruments EPMA -son dernier modèle de la génération EPMA, le SXFive, a été lancé en 2011, et le SXFive-TACTIS (équipé d'une interface tactile) a été annoncé en décembre 2017 (Figure 1.2B).



Figure A.2. (A) Le MS85 - le premier modèle d'EPMA commercial. (B) Le SXFive-TACTIS, annoncé en décembre 2017.

En tant qu'entités quantiques, les rayons X ont des caractéristiques à la fois de particules et d'ondes et peuvent donc être détectés soit par leurs énergies, soit par leurs longueurs d'onde, c'est pourquoi les instruments EPMA utilisent à la fois l'EDS et le WDS. Pour l'EDS, les instruments EPMA utilisent des détecteurs à dérive au silicium pour mesurer le nombre de photons X émis à différentes énergies. Cela donne une analyse semi-quantitative rapide et se limite principalement à fournir une identification rapide des principaux éléments présents dans un échantillon. [1,3]

Contrairement à un seul EDS, les instruments EPMA modernes possèdent généralement jusqu'à cinq WDS, chacun étant équipé de différents AB Figure 1. (A) Le MS85 - le premier modèle d'EPMA commercial. (B) Le SXFive - les cristaux diffractants de dernière génération EPMA de CAMECA qui reflètent des longueurs d'onde spécifiques. Les multiples WDS fournissent une analyse plus précise et précise, car ils ont la capacité de produire des spectres avec une résolution spectrale plus élevée (5 à 10 eV généralement) que l'EDS (120 à 130 eV généralement).

Les instruments EPMA abritent également un microscope optique pour localiser la zone d'intérêt et trois détecteurs pour capturer la cathodoluminescence (CL), les électrons secondaires (SE) et les électrons rétrodiffusés (BSE) qui sont également émis par l'échantillon sous bombardement d'électrons. Ces signaux supplémentaires fournissent des informations sur la structure cristalline, la topographie de surface et le poids atomique de l'échantillon.

Les détecteurs pour CL, qui est la lumière visible générée lorsqu'un faisceau d'électrons impacte un échantillon luminescent, fournissent des informations précieuses qui ne sont pas facilement générées par d'autres moyens, en particulier concernant la structure cristalline, mettant en évidence les traces d'impuretés, les défauts de réseau et la distorsion cristalline. Par

exemple, certains pics CL proviennent de l'écart d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence dans les semi-conducteurs, et peuvent donc être utilisés pour cartographier la contrainte et la composition chimique.

Pour l'imagerie SE, la microsonde électronique fonctionne efficacement comme un microscope électronique à balayage, fournissant des informations topographiques basées sur des électrons secondaires directement libérés de leurs niveaux d'énergie par le faisceau d'électrons. Ces électrons ont de faibles énergies et seuls ceux créés à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon peuvent s'échapper ; les électrons secondaires sont donc très sensibles à la topographie de surface.

Les images utilisant des ESB montrent des différences de numéros atomiques, basées sur le fait que le nombre d'ESB augmente avec l'augmentation du numéro atomique moyen. Dans l'image BSE résultante, les zones plus claires indiquent un numéro atomique moyen plus lourd.

La sortie de base de l'EPMA est un spectre montrant des pics qui représentent des rayons X avec des énergies spécifiques (EDS) ou des longueurs d'onde (WDS), chaque pic correspondant à un élément spécifique. La distribution latérale de chaque élément est obtenue, soit par balayage de faisceau, soit par balayage étagé, après acquisition de cartes de rayons X aux positions de pointe et hors pointe (arrière-plan). Les tailles et les proportions des phases identifiées dans le matériau analysé peuvent être déterminées en combinant plusieurs cartes de rayons X (Figure 2).

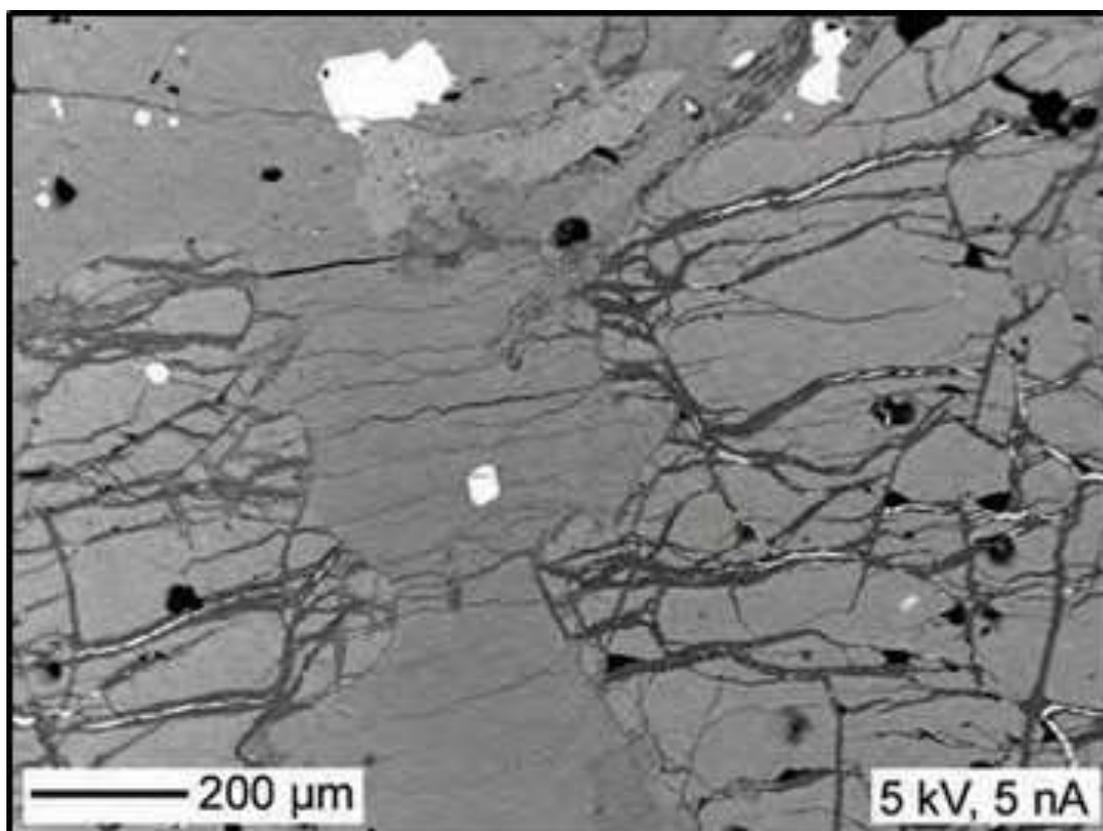


Figure A.3. Image BSE à faible KV d'un spécimen minéral riche en olivine acquise en 18 secondes.

L'EPMA fonctionne en bombardant un micro-volume d'un échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé (énergie typique = 5-30 keV) et en collectant les photons X ainsi émis par les différentes espèces élémentaires. Comme les longueurs d'onde de ces rayons X sont caractéristiques des espèces émettrices, la composition de l'échantillon peut être facilement identifiée en enregistrant les spectres WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy). Les spectromètres WDS sont basés sur la loi de Bragg et utilisent divers monocristaux mobiles et façonnés comme monochromateurs. [3]

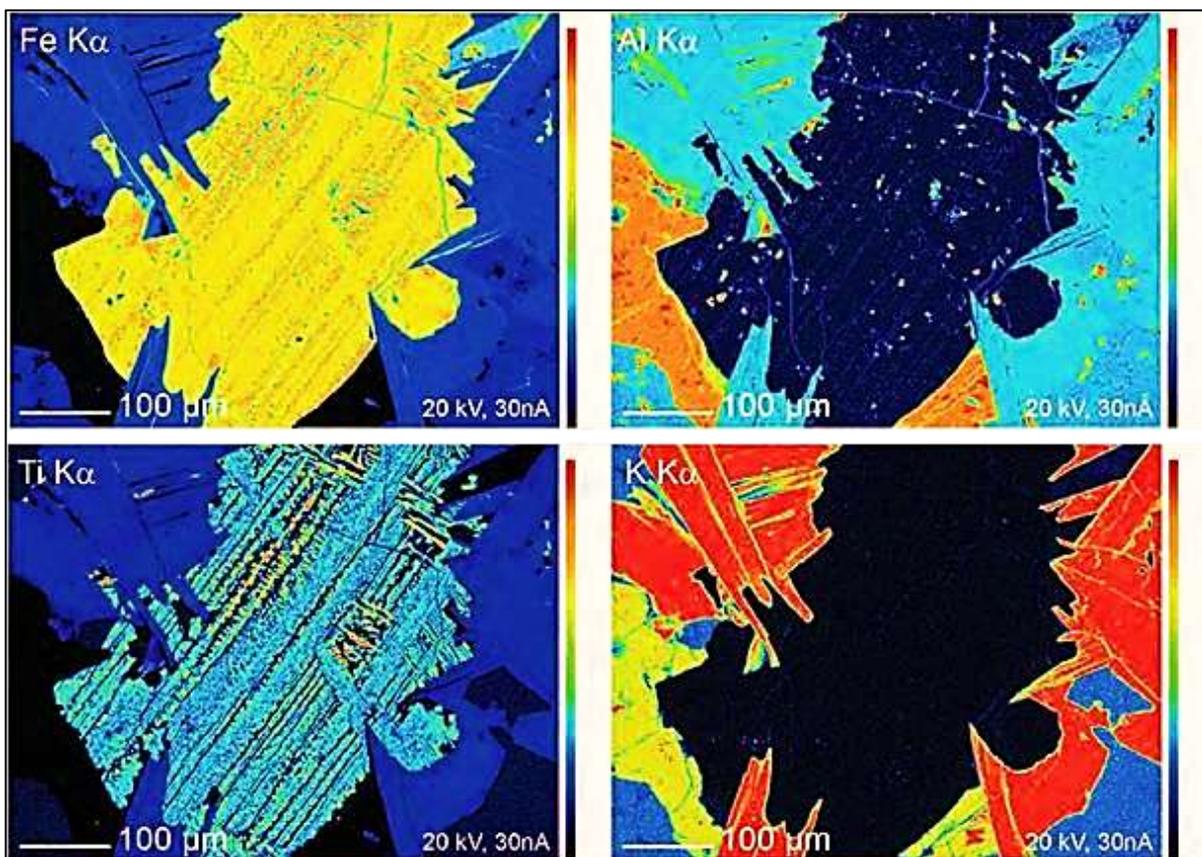


Figure A.4. Cartes de rayons X sur une syénite néphélinique révélant clairement les distributions élémentaires.

L'EPMA peut également déterminer la concentration des éléments en fonction des intensités des rayons X émis, ce qui lui permet de mener des analyses quantitatives absolues. Cela implique généralement d'abord la collecte d'un spectre avec WDS et/ou EDS pour identifier les éléments présents dans un échantillon. L'analyse quantitative est ensuite effectuée à l'aide des seuls WDS, en comparant les intensités de rayons X mesurées pour tous les éléments identifiés dans l'analyse spectrale initiale à des étalons de composition connue. Après correction matricielle pour fluorescence, absorption et effet du numéro atomique, les concentrations de tous les éléments identifiés dans l'échantillon sont déterminées avec précision.

Les résultats des analyses quantitatives EPMA sont généralement affichés sous forme de pourcentages en poids d'éléments et/ou d'oxydes. [3]

Tableau A.1- Données de composition quantitative EPMA de la syénite néphélinique (Figure I.1) fournissant des informations précises sur les caractéristiques à échelle fine.

Point	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	O	H	Total
1	8.82		10.29	32.14					48.80		100.04
2	3.64	0.06	8.88	19.40	1.53	5.12	1.11	14.64	44.92		99.84
3		5.22	7.16	16.80	8.48		10.11	11.75	40.22	0.42	100.15
4							31.62	36.84	31.62		100.08
5								72.44	27.57		100.01

Les chiffres indiquent le pourcentage de poids à une série de points dans l'échantillon.

Les concentrations de tous les éléments identifiés dans le spécimen sont déterminées avec précision. Les résultats des analyses EPMA quantitatives sont généralement affichés sous forme de pourcentage en poids des éléments et/ou des oxydes (tableau 1).

Cette capacité à effectuer des analyses quantitatives est un atout majeur de l'EPMA WDS, qui est reconnue comme la seule technique d'analyse non destructive capable de fournir une quantification absolue et précise pour un spécimen d'intérêt. En utilisant des normes bien définies, il est possible de réaliser une analyse quantitative avec une précision meilleure que $\pm 1\%$. [2]

Interactions électroniques échantillons :

Lorsqu'un faisceau d'électrons frappe une cible (c'est-à-dire l'échantillon), les électrons sont diffusés par les atomes cibles. Il existe deux types de diffusion d'électrons :

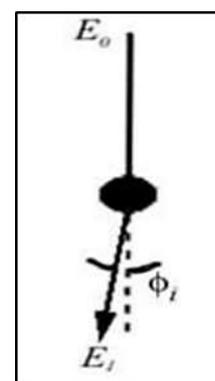
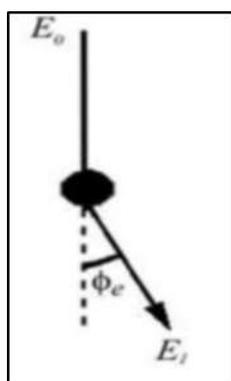


Figure A.5. a) diffusion élastique $E_1 = E_0$, ($\Phi_e \gg \Phi_i$). b) diffusion inélastique $E_1 < E_0$, petit Φ_i grand Φ_e .

Où, E_0 est l'énergie de l'électron incident ; E_1 , l'énergie de l'électron après diffusion ; ϕ_e , l'angle de diffusion élastique ; et ϕ_i , l'angle de diffusion inélastique.

I.2 Diffusion élastique

La diffusion élastique affecte les trajectoires des électrons du faisceau à l'intérieur de l'échantillon sans modifier de manière significative l'énergie cinétique de l'électron (par exemple, la rétrodiffusion des électrons). [3]

✓ **Rétrodiffusion d'électrons**

Lorsque l'angle de diffusion élastique est supérieur à 90° , une rétrodiffusion se produit. Cela peut également se produire par diffusion multiple à des angles élevés.

I.3 Diffusion inélastique

La diffusion inélastique implique le transfert d'énergie des électrons du faisceau vers les atomes de l'échantillon (par exemple, génération d'électrons secondaires, électrons Auger, rayons X caractéristiques et rayonnement de freinage ou rayons X continus). La trajectoire de l'électron du faisceau n'est pas modifiée de manière significative. [3]

✓ **Excitation électronique secondaire**

Certains électrons de l'échantillon mobilisés par diffusion inélastique par les électrons du faisceau franchissent la barrière d'énergie de surface et s'échappent de l'échantillon. Ces électrons sont appelés électrons secondaires. Elle augmente généralement avec une diminution de l'énergie du faisceau.

Bien que les électrons de l'échantillon soient mobilisés dans tout le volume d'interaction, leur probabilité de fuite de la surface de l'échantillon diminue fortement avec la profondeur. La profondeur d'échappement des électrons secondaires n'est que d'environ 1/100 de celle des électrons rétrodiffusés pour des énergies de faisceau incident dans la gamme 10-30 keV. Par conséquent, les électrons secondaires sont utiles pour étudier les caractéristiques de surface de l'échantillon. Les échantillons sont généralement recouverts d'un mince film d'or qui améliore le rendement électronique secondaire.

I.4 Détecteur everhart-thornley (et) pour le contraste topographique

Le détecteur ET consiste en un scintillateur maintenu à un grand potentiel positif de 10 à 12 kV pour attirer les électrons entrants.

Les électrons interagissent avec le scintillateur et produisent de la lumière qui se propage à travers un guide de lumière, une tige solide en plastique ou en verre, jusqu'à un photomultiplicateur. La lumière produit un courant électrique dans le photomultiplicateur et le courant est amplifié par un amplificateur. Le scintillateur est enfermé dans une cage de Faraday qui peut être polarisée à un potentiel négatif ou positif (-50 à +250 V). Lorsque le détecteur ET est polarisé négativement, seuls les électrons rétrodiffusés à haute énergie peuvent entrer dans le détecteur, tandis qu'un détecteur ET polarisé positivement intercepte à la fois les électrons rétrodiffusés et secondaires.

Le détecteur ET est monté sur un côté de la chambre d'échantillon recevant une vue hautement directionnelle de l'échantillon. Par conséquent, lors de l'imagerie d'une surface fracturée, les faces directement dans la ligne de visée du détecteur apparaissent plus lumineuses que les autres faces. Un détecteur polarisé négativement rejette les électrons secondaires et les faces qui ne sont pas dans la ligne de visée du détecteur apparaissent sombres, produisant un effet d'ombrage. Ce contraste sévère est réduit lorsque le détecteur est polarisé positivement car les électrons secondaires produits sur les faces qui ne sont pas dans la ligne de visée sont également attirés dans le détecteur. Le détecteur ET est donc un outil utile pour l'imagerie topographique.

I.5 Détecteur à diode à semi-conducteurs pour le contraste compositionnel et topographique

Le détecteur à diode à semi-conducteur est un semi-conducteur qui suit les changements de tension dans un circuit électrique à la suite de la production d'électrons-trous dans le détecteur à partir d'interactions avec des électrons rétrodiffusés. Il s'agit d'une plaquette plate et annulaire montée sur la pièce polaire

de l'objectif directement au-dessus de l'échantillon. Les électrons de faible énergie tels que les électrons secondaires ne parviennent pas à produire des paires électron-trou dans la diode et ne sont pas détectés.

Le détecteur annulaire est divisé en deux demi-cercles, A et B. Lorsque les signaux des deux parties sont ajoutés (mode A+B), un bon contraste de composition en résulte. Le mode AB est analogue à une vue stéréoscopique et produit un contraste topographique.

I.6 Détecteur de cathodoluminescence

Lorsque les semi-conducteurs interagissent avec des électrons énergétiques, ils produisent des rayonnements ultraviolets, visibles et infrarouges de grande longueur d'onde connus sous le nom de cathodoluminescence (CL). Les matériaux cathodoluminescents ont une bande de valence remplie et une bande de conduction vide séparées par un intervalle d'énergie, E_{gap} , d'états d'énergie interdits. Lorsqu'un électron de faisceau énergétique se diffuse de manière inélastique, un électron de la bande de valence peut se déplacer vers la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Lorsque l'électron et le trou se recombinent, une énergie égale à E_{gap} est libérée sous forme de photon. Cette énergie, E_{gap} , peut être utilisée pour identifier l'échantillon par spectrométrie CL. La présence d'impuretés, cependant, crée des états d'énergie supplémentaires dans l'espace d'énergie et modifie la longueur d'onde et l'intensité de la lumière. Le signal lumineux peut ainsi être utilisé pour identifier l'impureté et obtenir une image CL pour étudier la distribution spatiale de l'impureté. CL peut également être excité par les rayons X générés dans l'échantillon. Par conséquent, le volume d'excitation CL peut être plus grand que le volume d'interaction électronique primaire, ce qui entraîne des résolutions spatiales d'image plus faibles par rapport aux images électroniques à balayage. Les films minces produisent généralement des images CL avec une meilleure résolution que les échantillons en vrac. Un spectromètre CL est fixé au

port de microscope optique de la microsonde électronique. Lors de l'étude de CL, la source de lumière du microscope optique est éteinte de sorte que la seule lumière traversant l'oculaire soit la lumière générée par l'échantillon.

I.7 Détecteurs de rayons x

Une microsonde électronique est généralement équipée d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) et de plusieurs longueurs d'onde spectromètres dispersifs (WDS) pour la spectrométrie X. Un détecteur de rayons X fait partie de l'EDS ou du WDS.

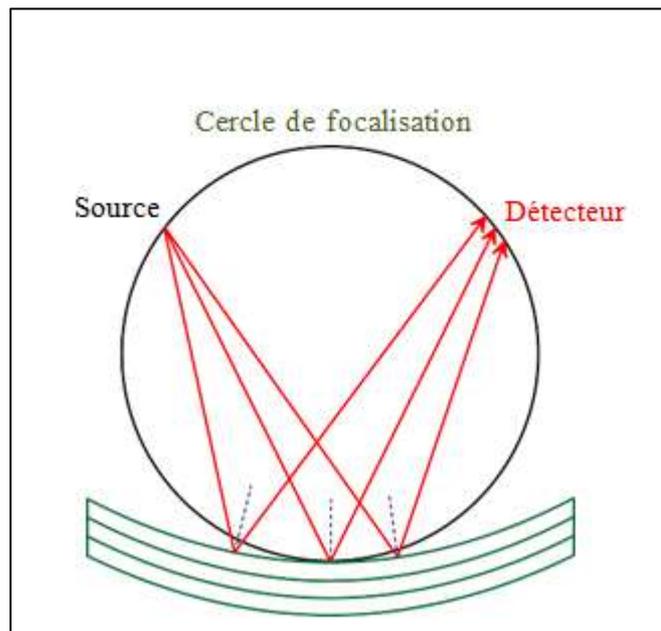


Figure A.6. Montage Johann [6].

Un montage avec un tel cristal est appelé montage "Johann" (Figure 13). Il présente une relativement faible résolution spectrale ainsi qu'un faible rendement de détection dus au fait que les rayons X ne sont pas exactement diffractés sur le cercle de Rowland, excepté dans la partie centrale du cristal. L'angle de Bragg n'est donc pas constant et l'erreur commise sur la sélection de la longueur d'onde est d'autant plus grande que l'on s'éloigne de la partie centrale du cristal. Ceci conduit à un étalement des longueurs d'onde sélectionnées.

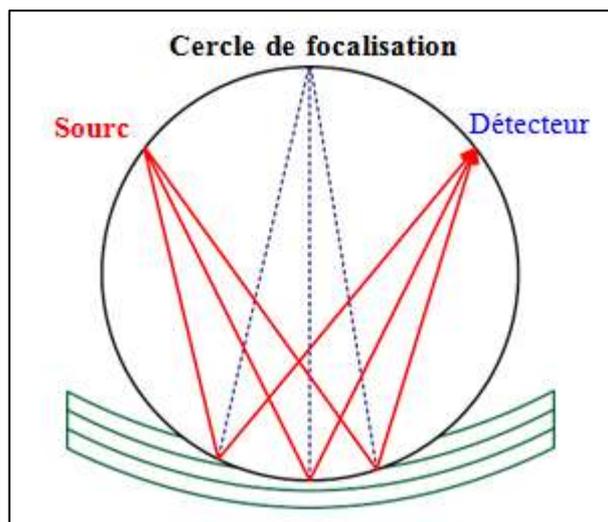


Figure A.7. Montage Johansson [6].

Afin de pallier ce problème, le cristal est taillé pour épouser la forme du cercle de focalisation. Ainsi les rayons X seront réfléchit sur le cercle de Rowland et l'angle de Bragg demeurera constant quel que soit la position du rayon incident. Ce type de montage est appelé montage de "Johansson" (Figure 14). Néanmoins, il n'est pas toujours possible d'obtenir ce montage compte tenu de la fragilité des cristaux qui peuvent ne pas supporter l'opération de taille.

Dû à leurs géométries et à leurs caractéristiques, les cristaux monochromateurs ne peuvent pas analyser l'intégralité de la gamme des rayons X. Chaque type de cristal est restreint à un domaine d'analyse. Il est alors nécessaire de recourir à plusieurs cristaux de natures différentes et possédant des distances inter-réticulaires différentes afin de pouvoir analyser un spectre complet. Dans les spectromètres, les cristaux sont alors montés sur des tourelles rotatives par groupe de deux ou de quatre. De plus, compte tenu de la géométrie des spectromètres classiquement utilisés en microanalyse électronique, les cristaux naturels ne possèdent pas une distance inter-réticulaire suffisamment grande pour diffracter des longueurs d'onde supérieures à celles émises par le fluor c'est-à-dire qu'il n'est en général pas possible d'analyser le rayonnement des éléments plus légers que le fluor avec des cristaux et des spectromètres traditionnels. Pour pouvoir analyser les éléments compris entre le bore et l'oxygène, des pseudo-cristaux et des analyseurs multicouches ont été développés. Ces dispositifs sont constitués d'une alternance de couches contenant un métal lourd et de couches contenant un élément léger. La distance inter-réticulaire entre deux couches de métal lourd est alors suffisamment grande pour pouvoir analyser les éléments légers comme le bore.

Les spectromètres sont en général isolés de la chambre d'analyse du microscope par une fenêtre de séparation. Cette fenêtre est constituée soit d'une feuille de mylar lorsque le spectromètre est destiné à mesurer un rayonnement de forte énergie, soit d'une couche de polypropylène lorsqu'il sert à mesurer des rayons X de faible énergie. Les avantages de cette isolation sont de pouvoir n'utiliser qu'un vide primaire dans le spectromètre et non un vide secondaire comme c'est le cas dans la colonne électronique. De plus, les cristaux sont ainsi protégés de la pollution engendrée par le craquage d'huile de pompe sous le faisceau d'électrons. Bien que complexe à mettre en œuvre, l'avantage principal d'un spectromètre à

dispersion de longueur d'onde, par rapport à un spectromètre à sélection d'énergie, réside dans sa meilleure résolution spectrale.

a) Le compteur proportionnel

Le système utilisé pour détecter les photons X est un compteur à flux gazeux fonctionnant en régime proportionnel. Un tel détecteur est constitué d'une enceinte fermée dans laquelle circule un flux gazeux et dans laquelle se situe également un filament en son centre. Celui-ci est porté, grâce à une tension de polarisation générée par une haute tension, à un potentiel positif compris entre 1500 et 2500 V par rapport à la partie interne de l'enceinte. Le compteur dispose aussi d'une fenêtre d'entrée et d'une fenêtre de sortie transparentes aux rayons X (Figure 15).

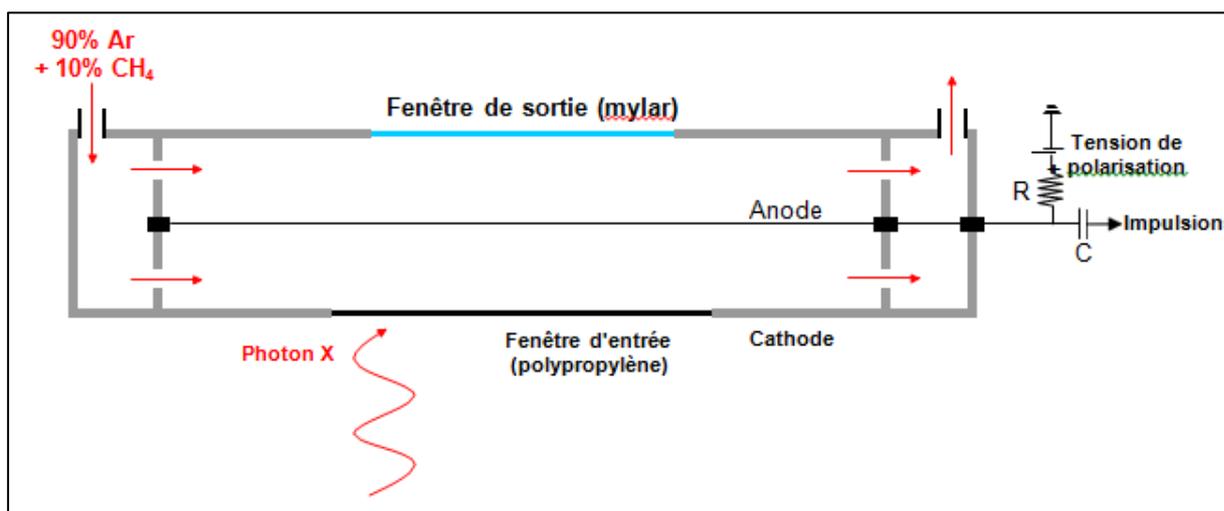


Figure A.8. Schéma de fonctionnement du compteur proportionnel à flux gazeux [7].

Le principe de fonctionnement du compteur est le suivant : lorsqu'un photon pénètre dans la chambre du compteur, il va pouvoir être absorbé par un atome du gaz et va ainsi pouvoir l'ioniser si son énergie est suffisamment élevée. Un électron secondaire (ou photoélectron) peut alors être éjecté de l'atome. Grâce au champ électrique régnant dans le compteur, l'atome ionisé va migrer vers la cathode et le photoélectron va migrer vers l'anode en subissant une accélération. Ce photoélectron va alors pouvoir, si son énergie est suffisante, ioniser d'autres atomes de gaz sur son chemin, créant ainsi d'autres électrons secondaires qui vont à leur tour ioniser d'autres atomes, provoquant ce que l'on appelle une avalanche électronique. L'importance de cette avalanche dépend de la tension de polarisation appliquée au détecteur. Chaque avalanche d'électrons atteignant le filament va générer une impulsion en courant qui va pouvoir être analysée par la chaîne de comptage. Nous pouvons distinguer cinq régimes de fonctionnement différents en fonction de la tension de polarisation :

- 1- Lorsque la tension de polarisation est trop faible, les ionisations primaires se recombinaient avant d'atteindre l'anode.
- 2- A partir d'un certain seuil en tension, le champ électrique est assez intense pour empêcher les recombinaisons mais pas suffisamment pour créer des ionisations secondaires. Toutes les

ionisations primaires sont détectées, c'est le mode de fonctionnement "chambre d'ionisation".

3- Lorsque la tension de polarisation augmente encore, l'ionisation secondaire devient possible et des avalanches électroniques se créent. Le nombre d'ionisations secondaires, et donc le signal en sortie du détecteur, est alors proportionnel à l'énergie du photon incident. C'est le régime proportionnel.

4- A partir d'une certaine tension, le régime cesse d'être proportionnel et le nombre d'ionisations secondaires ne dépend plus de l'énergie du photon X. Ce mode de fonctionnement se nomme régime de Geiger-Müller.

5- Et enfin, lorsque la tension de polarisation devient trop importante, des ionisations se créent même en l'absence de photon et des arcs électriques peuvent apparaître. C'est le régime dit de destruction.

Dans les spectromètres à dispersion de longueur d'onde, le compteur fonctionne en régime proportionnel. Ainsi chaque ionisation secondaire sera amplifiée d'un facteur A variant de 10³ à 10⁴. En notant ϵ l'énergie moyenne d'ionisation dans le gaz et E l'énergie du photon incident, la charge totale recueillie Q sera de [7] :

$$Q = A \frac{E}{\epsilon}$$

Cette charge sera ensuite traitée par la chaîne d'acquisition. Le gaz utilisé dans le détecteur doit respecter certaines conditions afin que la détection soit la plus efficace possible. Tout d'abord, il doit avoir une section efficace d'absorption des photons (i.e. une probabilité d'absorption des photons), dans le domaine des rayons X, la plus élevée possible. Il doit aussi être inerte chimiquement afin de limiter les recombinaisons entre ions et électrons. C'est pour cette raison que l'on utilise un gaz rare. De plus, lors de la neutralisation des ions positifs sur la paroi du compteur, ces derniers engendrent une émission radiative ou électrique qui entretient la charge et augmente la durée des impulsions, ce qui détériore les capacités du compteur. Pour limiter ce phénomène, un gaz polyatomique est utilisé. L'ionisation des atomes monoatomiques est ainsi transférée aux atomes polyatomiques, qui vont alors effectuer une photodissociation lors de leur neutralisation sur la cathode, limitant ainsi l'entretien de la charge. En microanalyse, le gaz le plus fréquemment utilisé et respectant au mieux les conditions décrites ci-dessus, est composé de 90% d'argon et de 10% de méthane.

Initialement, les échantillons ont été préparés par un laboratoire spécialisé dans leur fabrication, France. À la suite d'analyses effectuées sur ces échantillons lors de travaux antérieurs à ce mémoire, la surface a été légèrement rayée et salie. Elle a donc nécessité un léger repolissage afin de la nettoyer ainsi que de réduire la taille des marques de polissages nouvellement créés.

I.8 Coupe des échantillons

❖ Coupe abrasive :

De nombreux types de meules abrasives sont proposés par différents fabricants. Le type est déterminé par le type de grains abrasifs, leur liaison et la porosité des meules. En règle générale, les meules à liant dur coupent les matériaux mous et les meules à liant souple coupent fort matériaux. Afin de minimiser la profondeur des dommages lors de la coupe, il est recommandé de suivre les instructions des fabricants concernant le choix de la meule abrasive, du lubrifiant/liquide de refroidissement et des conditions de fonctionnement. Pour la coupe de précision et pour couper des matériaux extrêmement durs, les meules imprégnées de diamant sont préférées. Ces scies diamantées à faible vitesse coupent lentement, mais la surface telle que coupée est relativement lisse et le temps de préparation supplémentaire est court. De plus, la possibilité de coupe à sec empêche la contamination par le lubrifiant. [4]



Figure A.9. Micro-tronçonneuse *MECATOME T210*.

❖ Scie à fil

L'appareil avec la plus grande précision, le moins de dommages et la plus faible contamination est la scie à fil en principe, un fil fin imprégné de diamant est l'outil de coupe. Bien que les vitesses de coupe soient beaucoup plus faibles que celles des meules abrasives, les dommages produits sont négligeables et le meulage et le polissage ultérieurs ne sont souvent pas nécessaires. Il s'agit d'une méthode de dimensionnement presque sans contamination, car l'eau n'est pas utilisée comme lubrifiant, mais uniquement pour laver les débris qui s'accumuleraient au-dessus du fil. [4]



Figure A.10. Scie à fil *diamanté* W3242



Figure A.9. Système d'évaporation du carbone à grande chambre (revêtement Edwards entièrement remis à neuf).

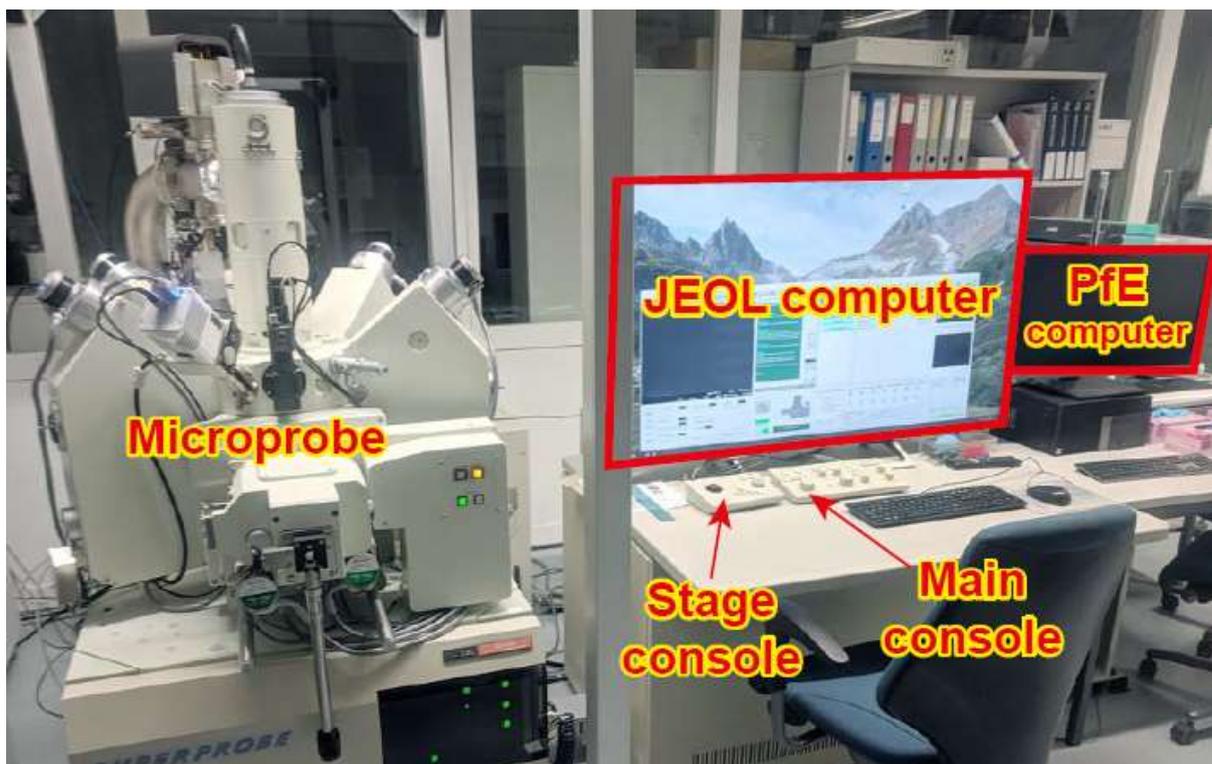


Figure A.10. Laboratoire de microsonde électronique, les deux ordinateurs et les consoles principale et scénique.

Tableau A.2. Voici la liste des éléments que chaque cristal peut être utilisé pour détecter.

Analysing Crystal	Element Range		
LDE1	K α lines N, O, F and (C)		
LDE2	K α lines B, C, N and (O)		
TAPJ	K α lines O-P	K β lines Cr-Nb	M α lines Pd-Au
TAPH	K α lines F-Al	K β lines Cr-Br	M α lines Pd-Au
PETJ	K α lines Al-Mn	K β lines Kr-Tb	M α lines Yb-U
PETL	K α lines Si-Cr	K β lines Kr-Sm	M α lines Lu-U
PETH	K α lines Si-Ti	K β lines Rb-Ba	M α lines Hf-U
LIFL	K α lines Ca-Br	K β lines Sn-Fr	
LIFH	K α lines Ca-Ga	K β lines Sn-Au	

Notre sonde équipée d'un nouveau spectromètre de type L avec trop de cristaux PETL, LIFL. PETL pour résoudre les chevauchements d'éléments traces tels que Pb-U-Th. LIFL utile pour résoudre les pics mineurs tels que les éléments de terres rares

Annexe 2

*Microsonde De Castaing **Caméca Sxfive** Électron Sonde Microanalyseur En FonctionnementInstructions*



Figure 1: Microsonde de **castaing**-Caméca **SXFive** EPMA.

Contenu

1	Présentation	91
2	Matériel	91
2.1	Ordinateurs/Moniteurs	91
2.1.1	Connexion	91
2.1.2	Télécommande Opération et Données Transfert	91
2.2	Dispersion d'énergie radiographie Spectromètre (EDS)	91
2.3	Électron Colonne	91
2.4	Longueur d'onde dispersive Spectromètres	91
2.5	Optique Caméra	92
2.6	Manuel Utilisateur Interface/Ensemble de boutons	92
2.6.1	Multi-fonction Rouleau Roues	94
2.7	Vide Système	95
2.8	Refroidisseur	95
2.9	Électronique Armoire	95
2.10	Gaz	95
3	Goûter Échange	96
3.1	Goûter Porteurs	96
3.2	Goûter Chargement	96
3.3	Goûter Enlèvement.....	96
4	Goûter Navigation	99
5	Électron Colonne configuration	100
5.1	Faisceau Le	100
5.2	Auto Colonne Alignement	100
5.3	Manuel Colonne Alignement	100
5.3.1	Objectif Ouverture Alignement	101
5.4	Se concentrer et Stigmatisation	101
5.4.1	Focus	102
5.4.2	Stigmatisation.....	102
6	Spectromètre configuration	103
6.1	Cristal Sélection	103
6.2	Spectromètre Vérification.....	103
6.3	Culminer Recherche	104

1 Introduction

Le Cameca SXFive est un microanalyseur à sonde électronique. Il possède cinq spectres dispersifs en longueur d'onde avec six cristaux différents permettant des analyses élémentaires de B à U. Les platines peuvent accepter des lames minces géologiques ou des supports de 1". Tous les échantillons doivent être bien polis et recouverts de carbone.

2 Matériel

2.1 Ordinateurs/Écrans

Le système EPMA est contrôlé par deux ordinateurs. Un PC pour le Cameca SXFive (SX-960, ci-dessous le bureau) et l'autre PC (Thermo, derrière les moniteurs) pour faire fonctionner l'EDS et la *sonde pour EPMA (Pfe)* logiciel. Les deux des ordinateurs ont réseau Connexions et peut être accédé à distance pour opération et transfert de données. Il y a deux banques de moniteurs, l'ensemble supérieur est connecté à l'ordinateur SX, le plus bas au Pfe. Une seule souris et un seul clavier contrôlent les deux ordinateurs sur les six moniteurs. UN séparé moniteur outre le colonne pour électron imagerie est pas accessible à distance.

2.1.1 Connexion

- L'utilisateur compte pour le SX-960 ordinateur est sexe, le mot de passe est sexe.
- Là est Non connexion pour le *Thermo Scientifique* ordinateur.

2.1.2 Télécommande Opération et Données Transfert

- *Remote PC* : Veuillez contacter le responsable du laboratoire BSCSC pour les autorisations d'accès à distance à l'EPMA des ordinateurs via *RemotePC* .
- Transfert de données: Aucune clé USB ne doit être utilisée pour transférer des données. Tous les transferts de données doivent être via le réseau, soit par e-mail, par des lecteurs partagés, un service cloud (par exemple Dropbox) ou *RemotePC* .

2.2 Dispersion d'énergie radiographie Spectromètre (EDS)

L'EPMA dispose d'un *Thermo Scientific UltraDry* 10 mm² spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie à dérive de silicium (EDS). Le SDE court sur le Thermo Scientifique ordinateur (inférieur banque de moniteurs). Le SDE peut être contrôlé via le logiciel *Thermo Scientific Pathfinder* ou via le logiciel *Pfe* (par ex. pour combiné EDS/WDS analyses).

2.3 Électron Colonne

Le SXFive a un CeB₆ source. Cette source peut être coupée pour un filament de tungstène s'il y a questions avec le faisceau.

2.4 Longueur d'onde dispersive Spectromètres

Le SXFive dispose de cinq spectromètres dispersifs en longueur d'onde. Les spectromètres 2 à 5 ont deux cristaux de grande surface. (Désignés par les préfixes L) et le spectromètre 1 a quatre cristaux de plus petite surface. Le spectromètre configuration est comme suit :

- Spectromètre 1 - robinet, animal de compagnie, PC1, PC2
- Spectromètre 2 - appuyez, LPET
- Spectromètre 3 - LPET, lif (Haut pression)
- Spectromètre 4 - LPET, LPC0
- Spectromètre 5 - LPET, lif (Haut pression)

Le caractéristique radiographies ce peut être détecté par chaque cristal sont montré dans Figure 2.

CAMECA Cameca crystals

	2d (nm)	Shape	Counter pressure	10	20	30	40	50	60	70	80	90
TAP	2.576	J	LP	110a	250a	410a			67La	80La		
LTAP	2.576	JS	LP	110a	250a	410a			67La	80La		
Ext.TAP	2.576	J	LP	110a	250a	410a			67La	80La		
Ext.LTAP	2.576	JS	LP	110a	250a	410a			67La	80La		
PET	0.8762	J	LP or HP	162	200a	300a	350a		437a		777a	
LPET	0.8762	JS	LP or HP	162	200a	300a	350a		437a		777a	
LIF	0.4027	J	LP or HP (batter)		270a	370a			427a			
LLIF	0.4027	JS	LP or HP (batter)		270a	370a			427a			
(LIPC0)	4.5	J	LP	10								
(LIPC1)	6.0	J	LP	10								
(LIPC2)	10.0	J	LP	10								
(LIPC3)	20.0	J	LP	10								
L Boron	145	J	LP	10								
L Nitrogen	80	J	LP	10								

Figure 2 : Caméca SX-Five cristaux.

2.5 Optique Caméra

La caméra optique peut être visualisée dans la *caméra* de *SX-Control* fenêtre (Figure 3). Dans la *caméra* fenêtre, l'utilisateur peut effectuer la mise au point automatique (*Z mise au point*), changer le zoom optique de la caméra du champ de vision (*FOV*), sélectionner réfléchi (*Refl.*) ou transmis (*Trans.*) polarisation de la lumière et bascule (*Pola.*) allumé et éteint. La rotation des polariseurs par rapport à l'échantillon est contrôlée manuellement sur le côté inférieur gauche du colonne (Figure 4). L'allumage de l'éclairage est automatique mais peut être annulé à l'aide de la menu déroulant en haut à gauche de la fenêtre. La fenêtre de la caméra affiche également le faisceau ou l'absorbe

actuel et le organiser coordonnées.

Le faisceau sera visible sur un échantillon fluorescent (par exemple la benitoite). Le faisceau doit coïncider avec le réticule. Si le faisceau et réticule sont pas coïncident s'il te plaît informer le laboratoire directeur.

2.6 Manuel Utilisateur Interface/Ensemble de boutons

L'interface utilisateur manuelle (MUI) ou le jeu de boutons (figure 5) peut être utilisé pour contrôler un certain nombre de microscope les fonctions:

- Dédie grossier et bien amplifier.
- Dédie grossier et bien se concentrer.
- Organiser X, Oui, et Z mouvement.
- Faisceau analyse rotation.
- Faisceau Numériser/Réparer (trame ou place modes).
- Faisceau Allumé éteint (Faraday tasse sortie/entrée).



Figure 3 : SX Contrôle caméra fenêtre.



Figure 4 : Polarisateur ajustement.

- mise au point automatique.
- radiographie tachymètre.



Figure 5 : Manuel utilisateur interface (MUI).

2.6.1 Multifonction Rouleau roues

Les fonctions des roulettes 1 à 4 sur le MUI (figure 5) peuvent être réglées dans la partie inférieure du *Roller* section de la fenêtre *SX Control* (figure 6). Cliquer sur le bouton *Choix* vous permettra de sélectionner un nombre de les fonctions y compris faisceau paramètres, électron image paramètres et optique paramètres.

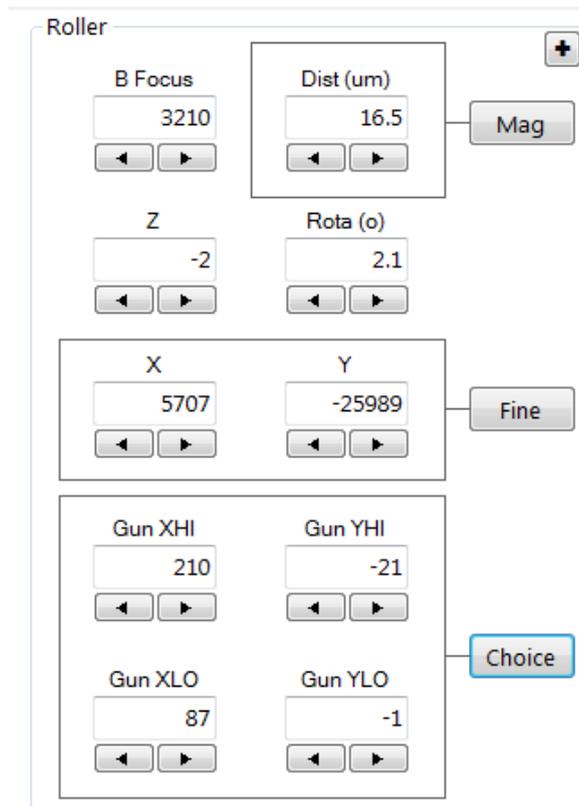


Figure 6 : Fenêtre déroulante dans l'interface SX Control.

Vide Système

Le système de vide se compose d'une pompe dry-scroll (logée derrière l'unité), d'une pompe turbo-moléculaire (sous la colonne) et une pompe ionique (attachée au pistolet). L'état du vide est indiqué dans le *Vide* et *Synoptique des vides onglets* du *SX-Control* fenêtre et aussi sur le devant inférieur de la électronique armoire.

2.7 Refroidisseur

Le refroidisseur devrait être en cours pendant normal opération. Si le refroidisseur est désactivé ou afficher avertissement lumières, vérifier le haut niveau dans le réservoir. Si le niveau est faible s'il te plaît informer le laboratoire directeur.



Figure 7: Panneau d'affichage de l'unité de refroidissement.

2.8 Électronique Armoire

Deux voyants verts doivent être allumés en haut à droite de l'armoire électronique pendant la fonctionnement (figure 8). La clé doit être sur *ON* position. Si l'un de ces voyants est éteint, veuillez informer le laboratoire directeur.

2.9 Des gaz

L'EPMA utilise de l'azote sec pour ventiler le système de vide. Le gaz P10 (90% argon, 10% méthane) est utilisé dans les compteurs proportionnels de débit de gaz. Si les spectromètres ne détectent pas les rayons X ou si le comptage sont extrêmement faibles, vérifiez les bulles de gaz dans la partie inférieure arrière de l'unité de colonne (figure 9). Le couler taux devrait être environ un bulle par deuxième.



Figure 8 : lumières et clé de l'armoire électronique.



Figure 9 : Bulles de gaz P10.

3 Goûter Échange

3.1 Goûter Titulaires

Deux porte-échantillons sont disponibles pour l'EPMA, un porte-échantillons prend deux sections minces et deux 1" montures de diamètre (HOTS2 + 2). L'autre support prend 6 montures de 1" de diamètre (HO6). Il y a un seul Navette pour qui le goûter titulaires attacher en utilisant 4 des vis.

3.2 Goûter Chargement

- charger le Navette sur le deux des rails et pousser jusqu'à il clics (toi devrait pas être capable pour retirerle Navette par tirant).
- Fermer le sas porte jusqu'à il clics.
- Cliquez sur l'onglet *Vide* dans la fenêtre *SX Control* . Sélectionnez *Dans* . Une fenêtre contextuelle vous demandera si la porte du sas est fermée, si c'est le cas, cliquez sur OK. Le sas va maintenant être pompé et un message informer quand le vide est prêt.
- une fois le sas est pompé, ouvrir le portail soupape par pousser le noir levier en haut le long de c'est axe (marcher 1 sur Chiffre dix) alors tirant vers le haut (marcher 2).
- Faire bien sûr le noir collier autour le goûter insertion canne à pêche est tourné donc ce le flèche pointsdans. dans vers le chambre Figure 11).

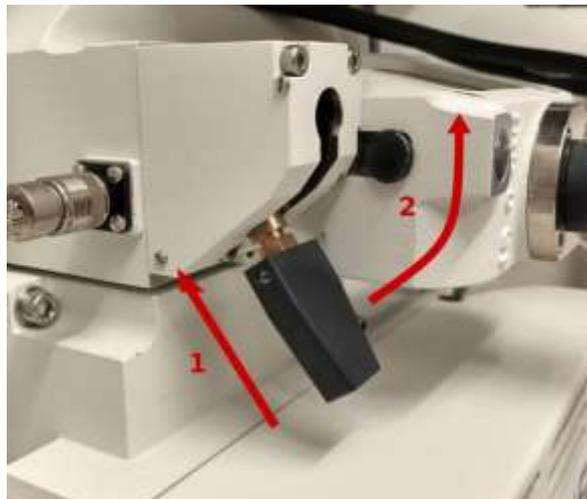


Figure 10 : Procédure d'ouverture de l'obturateur de seuil.



Figure 11 : Poste de collier de chargement de collations.

- Pousser le goûter insertion canne à pêche dans. dans tous le chemin jusqu'à il s'arrête. Retirer le canne à pêche, tirant tous le chemin dehors pour la fin. Le scène/navette devrait maintenant être gauche à l'intérieur le chambre.
- Fermer le portail soupape par torsion le noir bouton pour horizontal (marcher 1 sur Chiffre 1 2) alors pousserbas (marcher 2).
- Clic-droit sur le optique image et sélectionner *Déplacement de référence à*. Ce sera déplacer le organiser pour $lex=0, y=0, z=0$ référence indiquer.

La référence indiquée sur le goûter titulaire est le intersection de deux réticules. Si le réticule de la scène ne s'aligne pas avec le réticule de la caméra, double-cliquez sur le mettre en scène des réticules sur l'image pour les centrer. Faites un clic droit sur l'image et sélectionnez Référence- Mettre à jour.

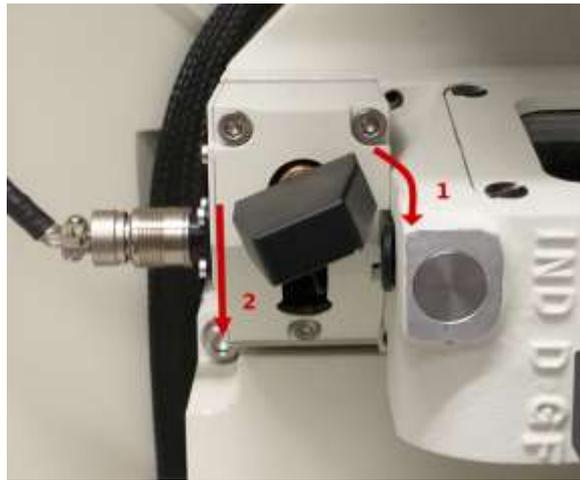


Figure 12 : Procédure de fermeture du robinet-vanne.

3.3 Goûter Suppression

- Cliquez sur l'onglet *Vide* dans la fenêtre *SX Control*. Sélectionnez *Sortie*. La scène conduira à la poste de sas. Si le sas est encore sous vide, une fenêtre vous demandera d'ouvrir la porte soupape.
- ouvrir le portail soupape (noir bouton)
- Faire bien sûr le noir collier autour le goûter insertion canne à pêche est tourné donc ce le flèche pointsloin depuis le chambre (chiffre 13).
- Insérer le goûter canne à pêche tous le chemin pour récupérer le Navette.
- Retirer le canne à pêche tous le chemin pour le fin, le goûter Navette devrait maintenant être dans. dans le sas.
- Fermer le portail soupape par torsion le bouton pour horizontal alors pousser bas.
- Cliquez sur D'ACCORD dans. dans le fenêtre, ce sera lancer ventilation de le sas.

4 Goûter La navigation

Manette: La manette peut être utilisé pour déplacer le organiser dans. dans le X et Oui directions. Dans ajout le droit bouton (A.F.) initie le Z mise au point automatique.

- Caméra Fenêtre : Double-clic sur un indiquer dans. dans la caméra image sera centre ce indiquer dans. dans lecadre.
- Fenêtre de scène/rouleau : L'Étape/Rouleau fenêtre affichera le porte-échantillon sélectionné. Double-en cliquant sur le zone de intérêt sera conduire le organiser pour le choisi indiquer.
- Manuel Utilisateur interface (MUI): Le MUI X, Y, et Z rouleau roues peut être utilisé pour naviguer legoûter.



Figure 13: Position du collier de retrait des collations.

5 Électron Colonne installation

5.1 Faisceau Sur

- Dans le *faisceau* panneau (figure 14) choisir ou entrer dans un accélérateur tension dans *HT (kV)*.
- Sélectionner ou entrer un faisceau actuel (je (ηA)). La régulation sera être tourné sur quand toi entrer unfaisceau actuel. Régulation est un retour mécanisme pour minimiser faisceau actuel dérive.
- Sélectionner un faisceau diamètre si requis (Taille (μm)). Note ce si le faisceau a un diamètre autreque zéro, toi ne peut pas focaliser/stigmatiser le faisceau.

5.2 Auto Colonne Alignement

- Déplacer le organiser pour un cathodoluminescent goûter (par exemple bentonite).
- Sélectionner un faisceau place taille de 0.
- Sélectionner *Auto Aligner* dans. dans le *Faisceau* panneau.
- Une fois l'alignement terminé, vérifiez l'alignement à l'aide du bouton de mise au point grossière pour déplacer à travers le plan de mise au point. Le spot ne doit pas se déplacer mais simplement entrer et sortir de la mise au point. Si la faisceau changements il peut être nécessaire pour effectuer un manuel alignement.

5.3 Manuel Colonne Alignement

- Déplacer le organiser pour un cathodoluminescent goûter (par exemple bénitoïte).
- Sélectionner un faisceau place taille de 0.
- Choisissez un courant de faisceau faible d'environ $5 \eta A$ (la valeur exacte n'a pas d'importance). Le SXFive le faisceau ne peut pas réguler à des courants de faisceau aussi

faibles, activez *la mesure* dans l'onglet *faisceau* pour vérifier le réel valeur avec le Faraday tasse dans. dans (*Faisceau - Couper*).

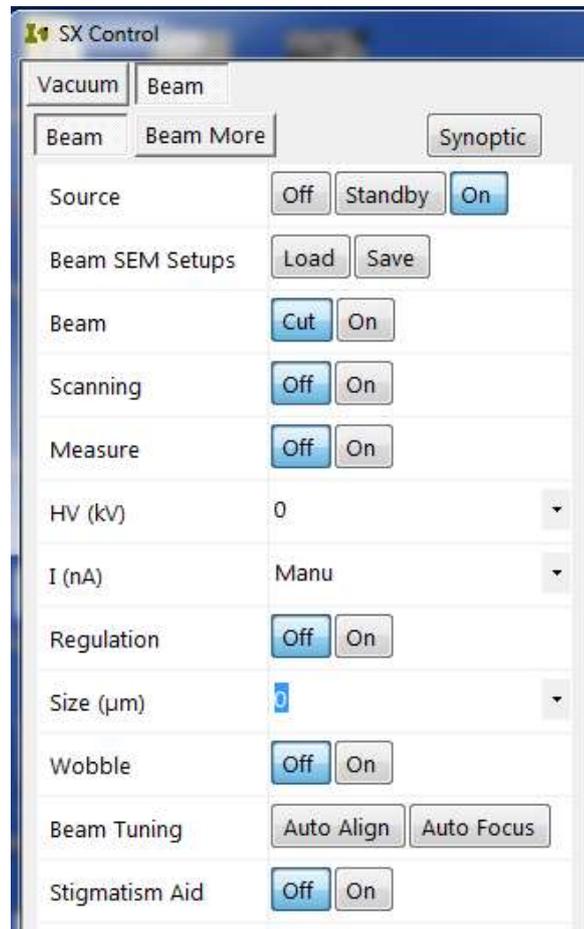


Figure 14: Faisceau de panneau dans le contrôle de fenêtre SX.

- Démagnétiser le faisceau en utilisant *Hystérèse* dans. dans le *Faisceau Plus* languette.
- Tourner sur le faisceau et lieu sur une reconnaissable fonctionnalité.
- Augmenter le faisceau actuel pour 200-300 η A.
- Si le faisceau changements sélectionner *Alignement* dans. dans le *Rouleau* fenêtre (6) et ajuster le *pistolet XLO* et *pistolet YLO* pour recentrer sur le indiquer de intérêt.
- Répéter pour vérifier l'alignement.

5.3.1 Objectif Ouverture Alignement

- Déplacer le organiser pour un cathodoluminescent goûter (par exemple bénitoïte).
- Sélectionner un faisceau place taille de 0.
- En utilisant le moi, ajuster le grossier ou bien se concentrer boutons pour déplacer dos et en avant à travers le avionde se concentrer.
- Si la image changements sélectionner le *Ouverture* option depuis le *Choix* bouton

dans. dans le *Rouleau* fenêtre

- En utilisant rouleau roues 3 et 4 ajuster le *X Ouverture* et *Oui Ouverture* pour minimiser le faisceau changement quand en mouvement à travers le avion de se concentrer.

5.4 Se concentrer et Stigmatisation

5.4.1 Se concentrer

La mise au point peut être ajustée à l'aide des boutons de mise au point grossière et fine sur le MUI. **Notez** que la taille du point doit être mis à zéro pour régler la mise au point. Si l'image n'est pas bien mise au point et s'étire lors du déplacement à travers le avion de se concentrer, le faisceau est astigmatique et a besoin ajustement.

5.4.2 Stigmatisation

- Réduire le faisceau actuel (par exemple $5 \eta A$) et assurer le régulation est désactivé.
- Sélectionner le *Stigmat* option depuis le *Choix* bouton dans. dans le *Rouleau* fenêtre
- Augmenter le amplitude (*Asti ampli*), ce fait du n'importe quel changements évident.
- ajuster le angle pour minimiser le image élongation.
- Réduire le amplitude (*Asti ampli*).
- Réadapter le angle (*Asti Ang*).

6 Spectromètre installation

6.1 Cristal Sélection

Les cristaux de chaque spectromètre peuvent être sélectionnés dans le champ *WDS* de la fenêtre *SX Control* (Fig. 15). Cliquez sur le menu déroulant dans le champ *cristal* pour sélectionner le cristal. Pour vérifier quels éléments peuvent être détecté avec un cristal donné cliquez sur l'icône dans le champ *Ray Position*. Cela ouvre un tableau périodique fenêtre indiquant qui éléments et lignes sont disponible pour le choisi cristal.

6.2 Spectromètre vérification

Après avoir commuté des cristaux sur un spectromètre, en raison de l'hystérésis dans le spectromètre et la tourelle à cristaux moteurs, le spectromètre devra être vérifié. Le processus de vérification consiste à effectuer un pic recherche sur l'élément de vérification pour le cristal donné, une fois le pic acquis le logiciel note ce pic comme position de pic théorique. Dans le volet *WDS* de la fenêtre *SX Control*, un message non vérifié la position du spectromètre sera surligné en rouge. La figure 15 montre la fenêtre *WDS*, dans ce cas spectromètre 2 est pas vérifié. Le éléments utilisé pour le différent cristaux sont:

- robinet - Si
- ANIMAL DE COMPAGNIE - Californie
- FRV - Fe
- PC0 - O
- PC1 - O
- PC2 - O

Pour effectuer spectromètre vérification:

- Déplacer pour un goûter contient le vérification élément pour le cristal de intérêt. le VR (Robert Victor) grenat contient tous de le vérification éléments pour tous le installée cristaux.
- Optiquement se concentrer le goûter.
- Sélectionner le spectromètre(s) pour être vérifié (Sp1, Sp2..).
- Sélectionner *Vérifier Sur Actuel Poste*. Le spectromètre sera être vérifié et le *Rayon Position* sera Non plus long être Souligné dans. dans rouge.

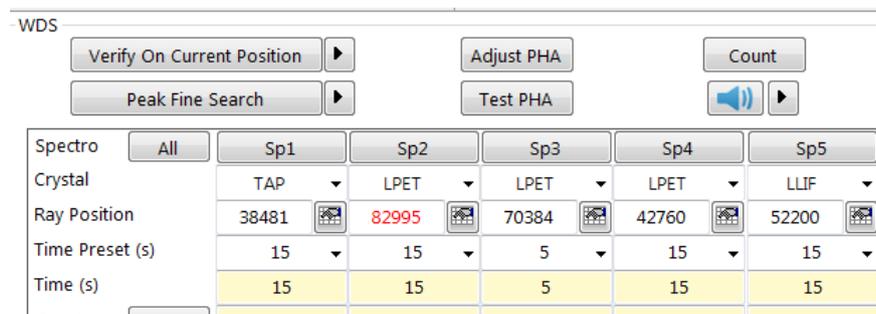


Figure 15: Fenêtre du spectromètre WDS.

6.3 Culminer Recherche

Pour effectuer un élément culminer recherche:

- Sélectionner le spectromètre pour être utilisé dans. dans le *WDS* fenêtre de le *SX Contrôle* fenêtre (chiffre 15).
- Cliquez sur le *Rayon Position* icône sous le approprié spectromètre.
- Double-cliquez le élément de intérêt dans. dans le surgir périodique tableau. Le spectromètre sera déplacer pour le théorique culminer position pour le choisi élément radiographie doubler.
- Dans le menu déroulant de recherche de pic, sélectionnez - *Recherche fine, Recherche large ou Large, puis Fine Recherche* . Les résultats de la recherche de pic seront affichés dans la fenêtre *Spectrum* dans la partie inférieure droite de le *SX Contrôle* fenêtre.

Annexe 3

Méthode de MATANO

Il est possible, grâce à la méthode de MATANO, de relever sur les courbes de distribution, pour calcul le coefficient de diffusion $\times t$, et de calculer une distance de diffusion, pour chaque élément.

En effectuant un changement de variable

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad \frac{d\lambda}{dx} = \frac{1}{\sqrt{t}}$$

La seconde équation de Fick prend la forme de

$$(1) \quad \frac{dC}{d\lambda} \times \frac{d\lambda}{dt} = \frac{dy}{dx} \cdot \left[D \frac{dC}{d\lambda} \times \frac{d\lambda}{dx} \right] \cdot \frac{d\lambda}{dx}$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\frac{1}{2} \times x \times t^{-\frac{3}{2}} = -\frac{1}{2} \times \frac{x}{\sqrt{t^3}} = -\frac{1}{2} \times \frac{\lambda}{t}$$

En reprenant (1)

$$\begin{aligned} -\frac{\lambda}{2} \times dC &= d \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \\ \int_c^c \lambda \times dC &= -2D \times \frac{dC}{d\lambda} \\ D &= \frac{\frac{1}{2} \int_c^c \lambda \times dC}{\frac{dC}{\frac{dx}{\sqrt{t}}}} \\ \lambda &= \frac{x}{\sqrt{t}} \\ \frac{dx}{d\lambda} &= \sqrt{t} \\ D(X) &= \frac{1}{2t} \frac{\int_{c1}^{c2} x \times dC}{\frac{dC}{dx}} \\ D(X) \times t &= \frac{1}{2} \frac{\int_c^c x \times dC}{\frac{dC}{dx}} \end{aligned}$$

Le numérateur est l'aire limitée par les axes horizontaux $C = C1$ et $C = C2$ d'une part, la courbe $C(x)$ et le plan de MATANO d'autre part, le dénominateur n'est autre que la partie de la tangente à la courbe au point M.

Références Bibliographiques

Références

- [1] P. Michałowski, *Microanalyse par sonde électronique, Cameca science and metrology solutions, Première édition, 2015, page n° 4-12.*
- [1] R. Castaing (*Publication O.N.E.R.A., 1951, n° 55.*
- [2] Z. Luan, D. Zhao, et.al, *Tubular Alumino-Phosphate Mesoporous materials contains framework silicon, Vanadium and manganese, Studies in Surface Science And Catalysis, volume-117, 1998, page n° -103-110.*
- [3] N. Chatterjee, *analyse par microsonde électronique, installation de microsonde électronique du MIT, cours 12.141, page n° -5-28.*
- [4] K. Janssens and R. V. Grieken, Eds. (2004). *Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials. Comprehensive analytical chemistry. Elsevier B.V., Amsterdam.*
- [4] D. Zhao, Youxue Zhang, Eric J. Essene, *Microanalyse et microscopie par sonde électronique : principes et applications dans la caractérisation des inclusions minérales dans la chromite provenant d'un gisement de diamants, Ore Geology Reviews, 65, 2015, page n° -733-748.*
- [5] V.G. Varanasi, MF Velten, et.al, *Modifications de surface et caractérisation de surface des biomatériaux utilisés dans la cicatrisation osseuse, Matériaux pour les troubles osseux, Chapitre-9, 2017, page n° -405-452.*
- [6] C. Fournier, *Mise au point d'un système expert pour microsonde de Castaing. . Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2000.*
- [6] R. Castaing , (*Advances Electronics Electron Physics,1960, 13, 317.*
- [7] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon et F. Robaut, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses. EDP Sciences, 2008.*
- [8] S. Ramaiah Kodigala, *Analyse de surface des composés I-III-VI₂, couches minces et nanostructures, chapitre-3, vol-35, 2010, page n° 55-113.*

- [9] C. Katherine, *EPMA-Electron Probe Micro Analyzer for Materials, Pennstate Materials and research institute*, Silva Richter et Mayer.J, *Sample preparation for EPMA, 10 today- Practical aspects*, 2012, page n° 121-126. *E atelier régional sur la microanalyse par sonde électronique*
- [10] D. Waters, *microsonde électronique, Université d'Oxford*.
- [11] J. Goodge, *micro-analyseur à sonde électronique (EPMA), installation de nanotechnologie de l'université d'État du Montana dans le Montana*.
- [12] <https://www.mat.minesparis.psl.eu/plateformes/microsonde-de-castaing-cameca-sx100>
- [13] <https://ccarcastaing.cnrs.fr/spip.php?article13>
- [14] <https://www.cameca.com/>
- [15] <https://www.jeol.com/>
- [16] <https://antiteck.com/fr/microanalyse-par-sonde-%C3%A9lectronique-2/>
- I. Tonzetic, *Analyse quantitative du minerai de fer à l'aide de technologies basées sur SEM,*
- [17] *Minéralogie du minerai de fer, Traitement et durabilité de l'environnement, chapitre-5,* 2015, page n° 161-189.
- [17] S. John. B. Reed 2005. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*.
- [18] M.F. Ashby. "Matériaux. 2. Microstructure et mise en œuvre", Dunod ,*Métallurgie générale des matériaux*. J. Benard J. P. Baillon.
- [19] W.D. Callister, "Science et génie des matériaux".
- [19] D. Bote et F. Salvat, *Calculations of inner-shell ionization by electron impact*.
- [19] A .Phys. Rev., *With the distorted-wave and plane-wave Born approximations.*, 77: 042701, Apr 2008.
- S.T. Perkins et D.E.S. Cullen, *Tables and graphs of atomic subshell and relaxation data derived from the llnl evaluated atomic data library (eavl), z = 1–100. Rapport technique UCRL-50400-Vol.30, Lawrence Livermore National Laboratory, 2020.*
- [20]

-
- [21] C. Walker, *Electron probe microanalysis of irradiated nuclear fuel : an overview. J. Anal. At. Spectrom.*, 14:447–454, 2004.
- [22] C. Fournier, *Mise au point d'un système expert pour microsonde de Castaing. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2019.*
- [23] https://images.cnrs.fr/photo/20160094_0047
- [24] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon et F. Robaut, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses. EDP Sciences.*
- [24] L. Torchane, *Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$ - et $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$. Tèse de doctorat INPL, Ecole des Mines de Nancy (France) juin 1994.*
- [25] L. Torchane, *Congrès International CMMS, Article (diffusion de l'azote en phase austénitique, Application à la nitruration des aciers inoxydables) Tébessa-Alger, 11 (2014).*
- [26] M. Hutchings *Friction and Wear of Engineering Materials Tribology, 1998, London. Publication E. Arnold, p. 158.*