UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET CARACTÉRISATION CHIMIQUE DE PRÉCIPITÉS CONTENANT DU Cu

VOLUME 1: PARTIE TEXTE

NICODÈME NTAKABURIMVO

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

NOVEMBRE 1996

© Nicodème Ntakaburimvo, 1996

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26502-1

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET CARACTÉRISATION CHIMIQUE DE PRÉCIPITÉS CONTENANT DU Cu

présenté par: NTAKABURIMVO Nicodème

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., président

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. HAMEL François, M.Sc.A., membre.

A l'inégalable feu mon Père Bonaventure NTAKABURIMVO, source inépuisable des qualités d'homme honnête, juste, sociable, intègre et dynamique. Que Dieu vous garde dans ses bons côtés. Vous avez tellement fait du bien à vos semblables qu'il saura vous récompenser.

A feu mon cousin Victor NSABIMANA, un sage avec des conseils sages. Que Dieu te garde en paix.

A vous ma chère Maman, mes chers frères et mes chères soeurs qui avez tant supporté mon absence au cours de mes études.

A mon épouse Odile NTANDIKIYE et à mes enfants Marlène NIJIMBERE et Axel NTAKABURIMVO-NDAYIRAGIJE qui m'avez témoigné d'un support moral sans égal tout au long de mes travaux.

A vous tous, je vous dis sincèrement: Grand Merci.

REMERCIEMENTS

Au bout de ce travail, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le Docteur Gilles L'Espérance qui a proposé et dirigé cette thèse qui m'a permis d'approfondir mes connaissances dans le domaine de la microscopie électronique en transmission. Les discussions enrichissantes que nous avons eues ensemble sur ce sujet m'ont permis d'aller toujours de l'avant. Je le remercie aussi et très sincèrement pour l'aide financière qu'il m'a accordée durant les vingt derniers mois de mes travaux.

Je tiens également à remercier Messieurs Sylvain Turenne et François Hamel, respectivement président et membre du jury, d'avoir accepté de consacrer une partie de leur précieux temps à la lecture de ce travail.

Je ne manquerai pas de remercier à cette occasion l'ACDI (Agence Canadienne de Développement International) qui a financé le gros de cette formation. Parallèlement, nous tenons à remercier très remarquablement M.Jacques MARTIN, actuellement directeur du Service de la Coopération Internationale de l'École Polytechnique de Montréal pour son travail fructueux en qualité de directeur du projet ITS qui liait l'École Polytechnique de Montréal et l'Université du Burundi. Sa sagesse, sa simplicité, son savoir-faire et son dynamisme ont été très appréciés par nous.

Je remercie également tout le personnel technique, administratif et ainsi que mes collègues du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux, le $(CM)^2$ pour leur collaboration au cours de la réalisation du présent ouvrage. Il s'agit de: Élise CAMPEAU

pour l'aspect administratif et l'organisation des rencontres avec mon directeur, Gérard GUERIN pour la préparation des répliques et les travaux sur l'analyse d'images, René Veillette pour l'initiation à l'utilisation du microscope électronique à transmission, Éric BARIL pour l'initiation à l'utilisation de son logiciel "GRAPHESP", André Désilets pour son aide lors des traitements thermiques des échantillons, Jacques Desrochers pour le côté informatique au niveau de l'utilisation d'autres logiciels dont SIGMAPLOT, Josée LAVIOLETTE pour le développement des photos et Jean CLAUDINON pour l'initiation à l'utilisation du microscope électronique à balayage ainsi qu'à d'autres aspects relatifs au polissage mécanique des échantillons.

À la fin de ce travail, il me fait plaisir de remercier de façon très particulière mon épouse Odile NTANDIKIYE et mes enfants Marlène NIJIMBERE et Axel NTAKABURIMVO-NDAYIRAGIJE pour leur soutien moral et surtout pour la patience dont ils ont fait preuve pendant mes longues et multiples séances nocturnes de microscopie.

Enfin, que tous mes proches et amis qui nous ont soutenu de près ou de loin durant les présentes études ou dans tout autre projet ou initiative qui nous tenait à coeur trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude. En réponse, nous leur garantissons notre soutien pour les faire avancer d'un pas dans ce que nous pourrons.

RÉSUMÉ

La présente recherche visait trois objectifs. Le premier consistait à évaluer les contributions instrumentales possibles lors des analyses chimiques par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie au microscope électronique à transmission analytique du type JEOL 2000 FX. Le deuxième visait la détermination des conditions optimales d'analyse permettant de minimiser ces contributions et d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit. lors des analyses sur échantillon. Le troisième objectif consistait à quantifier chimiquement dans ces conditions optimales des précipités formés dans un acier au Si traité à 800° C, 950°C ainsi que 1150°C à raison de 15°C/h et renfermant du Cu, élément se retrouvant dans la colonne du microscope et dans les pièces connexes. Le microscope utilisé est équipé d'un détecteur R-X muni d'une fenêtre ultra-mince en parylène permettant de détecter des R-X d'éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 5. La quantification chimique peut dans certains cas s'avérer peu précise par suite de l'émission de rayons x additionnels provenant de l'environnement microscopique.

On distingue deux sortes de contributions instrumentales possibles lors des analyses EDS en MET analytique: il existe des contributions pré-échantillon introduites par le système d'illumination et des contributions post-échantillon. Les R-X parasites qu'elles génèrent causent de sérieux problèmes lors de la quantification d'un échantillon surtout lorsque celui-ci renferme des éléments existant dans l'environnement

microscopique; d'où la nécessité de rechercher des conditions optimales d'analyse visant à minimiser les contributions de toute nature et l'obtention d'un meilleur rapport signal/bruit lors des analyses sur un échantillon.

La méthodologie que nous avons adoptée pour étudier les différentes contributions parasites au MET 2000 FX a été de déterminer la nature et la quantité de R-X parasites possibles en augmentant progressivement la quantité de matière entourant le point d'intérêt. Ainsi, nous avons procédé dans l'ordre à l'analyse spectrale de la colonne du microscope seule, de la colonne avec le porte-échantillon, de la colonne avec le porte-échantillon et une grille métallique (Ni, Cu, Ti et Be) ainsi que de la colonne avec une grille recouverte d'un film de carbone. Les autres paramètres que nous avons considérés sont : la taille du diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 et 70 μm de diamètre, la taille du faisceau électronique incident, le mode de fonctionnement (faisceau parallèle ou faisceau convergent), l'angle d'inclinaison du porte-échantillon, l'angle de convergence du faisceau en mode d'opération S, le temps de traitement des R-X , la taille ainsi que la nature et la face de la grille de support.

L'analyse spectrale de la colonne seule sans porte-objet a montré qu'on détecte significativement du Cu à des tailles de faisceau supérieures ou égales à 4L pour le mode L et 2S pour le mode S dans le cas des 2 diaphragmes du condenseur C2 en Pt. Celles dues à la colonne et au porte-échantillon sont plus importantes que celles-là et sont

constituées de pics de Cu et de Fe. Leur importance varie selon les paramètres expérimentaux indiqués ci-haut, en l'occurrence l'angle d'inclinaison, la taille du faisceau, etc.

L'analyse EDS des diverses grilles a montré l'existence d'artefacts apparaissant à environ 0.80, 0.86 et 0.93 de l'énergie de la raie Kα du pic de l'élément composant la grille pour le cas des grilles de Ni et de Cu ainsi qu'à environ 0.82 de l'énergie du TiKα dans le cas d'une grille de Ti. Nous avons constaté que les contributions dues à la grille diffèrent d'une face à l'autre. De manière générale, elles sont plus élevées sur la face brillante, moins rugueuse car les électrons rétrodiffusés remontent du point d'interaction vers le haut de la colonne sans perdre beaucoup d'énergie. Les contributions dues aux différentes grilles sont d'autant plus importantes que l'on se déplace du centre du trou de la grille vers les barreaux. Les présents travaux ont montré que la méthode du test dans le trou préconisée dans la littérature pour éliminer les contributions du système d'illumination n'est pas efficace.

Les conditions optimales retenues après l'étude de l'effet de chacun des paramètres sus-mentionnés sont: le mode d'opération S, le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm, l'angle d'inclinaison du porte-objet compris entre 30° et 35°, l'angle de convergence maximal en mode S, la taille de faisceau 4S, une grille de support en béryllium, un temps de traitement le plus long possible, un temps d'accumulation du

spectre de 300 secondes. L'effet de la tension d'accélération n'a pas été étudié mais nous avons utilisé celle maximale en vue de l'obtention d'une meilleure résolution spatiale.

La caractérisation chimique des précipités analysés a montré un important arrachement de la matrice lors de la réplication car nous avons détecté des quantités considérables et variables des éléments potentiellement présents dans celle-ci, à savoir le Fe et le Si. En plus de l'arrachement, ces deux éléments peuvent provenir d'autres sources que nous avons expliquées en détail dans ce travail. Leur présence dans les précipités a été par conséquent ignorée. Les précipités caractérisés sont du MnS et MnS_2 avec très peu de Cu à 800°C mais ils deviennent en majorité du CuS et CuS_2 à 1150°C après avoir été du (Mn,Cu)S et (Mn,Cu)S_2 à 950°C. Cependant, le rapport atomique (Mn+Cu)/S reste à peu près constant pour les 3 températures et ceci prouve qu'il y a un remplacement progressif du Mn par du Cu lorsqu'on passe de 800°C à 1150°C. Les conditions optimales d'analyse obtenues nous permettent de conclure que le Cu détecté provient des précipités analysés et non des contributions instrumentales.

Ce mémoire est présenté en deux volumes: le premier volume comprend la partie texte, les figures ainsi que quelques tableaux plus pertinents contenant des informations spécifiques, tandis que le deuxième donné en annexe contient le reste des tableaux.

ABSTRACT

This research followed three objectives: 1) evaluate instrumental contributions, which occur during chemical analysis by energy dispersive spectrometry (EDS) in a transmission electron microscope Jeol 2000 FX; 2) determine the optimum conditions, which allow to minimise these contributions and to obtain a better peak-to-background ratio; 3) when these optimum conditions are defined, quantify the chemical composition of precipitates formed in a silicon steel heated to a temperature of 800° C, 950° C and 1150° C, with a heating rate of 15° C/h in hydrogen atmosphere and quenched in water at room temperature. These precipitates are very interesting because they contain various quantities of copper, an element which is present in the microscope column and/or in other sources like the sample mount. The accuracy of the chemical quantification decreases when spurious X-rays are present. The microscope used is equipped with an ultra-thin window, which allows the detection of X-rays coming from boron and heavier elements.

Two types of instrumental contributions may occur in an analytical transmission electron microscope: i.e contributions coming from the illumination system and from the microscope stage. The spurious X-rays introduced by these contributions cause serious problems during the quantitative analysis, mostly when the sample contains elements that are present in the microscope's environment. Thus, it is essential to find optimum

analysis conditions, allowing the elimination of all kinds of spurious x-rays in order to obtain a better peak-to-background ratio.

The method, we adopted to study the different spurious x-rays which occured when we used the 2000 FX TEM, consisted in identifying the nature and the amount of x-ray parasites by progressively increasing the matter around the point of interest. Thus, we first made a spectral analysis of the microscope column independently; afterwards, we added the sample mount and, then, joined the column, the mount and metallic grids (Ni, Cu, Ti and Be); furthermore, we studied the contributions from the column and a grid covered with a carbon film. The other parameters we considered are: the diameter of C2 Pt condenser apertures, i.e 50 μm and 70 μm; the diameter of the incident electron beam; the functioning mode (parallel beam or convergent beam); the tilting angle of the specimen holder; the convergent angle of the beam when operating in S mode; the process time of the x-ray; the dimension, the type and the side of the supporting grid.

The spectral analysis of the column has shown that there are important quantities of Cu, when using beam dimensions superior or equal to 4L in the L mode and 2S in the S mode, for the two C2 Pt condenser apertures. The analysis of the column and the specimen holder revealed more important contributions of Cu and Fe. These contributions vary according to the experimental parameters mentioned above, such as the tilt angle, the beam diameter, etc.

The EDS analysis of the different metallic grids revealed the presence of artifacts which appeared at approximately 0.80, 0.86 and 0.93 of the energy of the Kα line of the element composing the grid for Ni and Cu grids, and at 0.82 of TiKα in the case of titanium grid. We noted that contributions of grids vary from one side to the other. Generally, these contributions are higher on its less rugged brilliant side because the backscattered electrons rise from interaction point to the top of the column without losing much energy. The contributions of different grids become greater when we move the beam from the center of the hole towards the bars. This investigation has shown that the hole-count testing method, suggested by various authors in order to eliminate contributions of illumination system, is inefficient.

The optimum conditions, which were retained after having studed the effect of each of the parameters mentioned above, are: the S functioning mode, the diaphragm of the C2 Pt condenser of 50 μm, the tilt angle of the specimen holder between 30° and 35°, the maximum convergent angle in S mode, the 4S beam, a beryllium grid support, the longest process time available, a counting time of 300 seconds. The effect of the accelerating voltage has not been studed but we have used the maximum voltage in order to obtain a good spatial resolution.

The chemical quantification of the precipitates has shown that part of the matrix was substantially torn out during the extraction of the precipitates, since we have detected

considerable and variable amounts elements which are main components of the matrix, i.e. Fe and Si. Furthermore, these two elements may have also been produced by the other sources that we have explained in detail in this study. Consequently, we have ignored their presence in the precipitates. The precipitates we quantified are: MnS and MnS_2 with Cu traces at 800° C; (Mn, Cu)S and (Mn, Cu)S_2 at 950° C; and mostly CuS and CuS_2 at 1150° C. However, the atomic ratio (Mn+Cu)/S remained almost constant at all three temperatures and this proves that Cu progressivelly replaces Mn when the temperature was rised from 800° C to 1150° C. The optimum analysis conditions obtained allow us to conclude that detected Cu comes from the precipitates but not from instrumental contributions.

This work is presented in two volumes: the first volume includes the text, the figures and a few relevant tables revealing specific informations; the second volume, joined in annex, contains the remaining tables.

TABLE DES MATIÈRES

Page

DÉDICACE.....iv

REMERCIEMENTS.....v

RÉSUMÉ.....vii

ABSTRACT.....xi

TABLE DES MATIÈRES.....xv

LISTE DES TABLEAUX.....xxvi

LISTE DES FIGURES.....lxix

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE 1: ASPECTS THÉORIQUES.....5

1.1 INTERACTIONS ÉLECTRON-MATIÈRE DANS UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE ANALYTIQUE.....5

1.1.1 La diffusion élastique.....9

1.1.2 La diffusion inélastique.....10

1.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMÈTRE RAYONS X.....16

1.3. ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE PAR SPECTROMÉTRIE DES R-X EN SÉLECTION D'ÉNERGIE.....19

1.3.1 Émission des R-X primaires.....19

1.3.2 Équations de quantification chimique et détermination du facteur K_{AB} ou facteur de Cliff-Lorimer.....22

1.3.2.1 Équations de quantification chimique.....22

1.3.2.2 Notion de limite minimale de détectabilité.....26

1.3.2.3 Détermination des facteurs de Cliff-Lorimer.....28

1.3.2.3.1 Mesures des facteurs K_{AB} par voie expérimentale.....29

1.3.2.3.2 Détermination des facteurs K_{AB} à partir des valeurs publiées.....33

1.3.2.3.3 Détermination des facteurs de Cliff-Lorimer par calculs théoriques.....34

1.3.2.3.3.1 Détermination de la section efficace d'ionisation "Q".....35

1.3.2.3.3.2 Détermination du rendement de fluorescence "w" d'un élément donné de l'échantillon.....37

1.3.2.3.3.3 Calcul de l'intensité relative "a_A" ou poids d'une raie.....38

1.3.2.3.3.4 Calcul de l'efficacité de détection d'un détecteur R-X pour un élément donné.....39

1.3.3 Critère de la lame mince.....43

1.3.4 Corrections d'absorption et de fluorescence.....51

1.3.4.1 Correction d'absorption..... 52

1.3.4.2 Correction de fluorescence..... 54

1.3.5 Calcul d'erreurs sur l'intensité nette et le facteur K_{AB}.....58

1.3.5.1 Erreurs absolue et relative sur une intensité nette "I" d'une raie caractéristique d'un élément donné.....59

1.3.5.1.1 Calcul de l'erreur absolue.....59

1.3.5.1.2 Calcul de l'erreur relative.....59

1.3.5.2 Calcul de l'erreur relative sur le facteur K_{AB} de Cliff-Lorimer.....60

1.3.6 Calcul du pourcentage atomique d'un élément donné.....61

1.3.7 Méthode de Cliff-Lorimer pour la quantification chimique de précipités enfermés dans une matrice de lame mince.....62

1.3.7.1 Introduction.....62

1.3.7.2 Description sommaire de la méthode.....62

1. 4. REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LES CONTAMINATIONS ET CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A TRANSMISSION ANALYTIQUE.....67

1.4.1 Artefacts de la préparation des échantillons.....67

1.4.2 Origine et effets de la contamination de l'échantillon dans la colonne du microscope.....68

1.4.3 Artefacts instrumentaux de la colonne dumicroscope.....71

1.4.3.1 Contributions instrumentales issues du système d'illumination et des divers étages du microscope.....72

1.4.3.1.1 Effets du système d'illumination.....72

1.4.3.1.1.1. R-X parasites dus aux électrons incidents non collimatés.....74

1.4.3.1.1.2 R-X parasites introduits par les R-X durs ou bruit de fond continu ("bremsstrahlung").....76

1.4.3.1.1.3 Spectre dans le trou: définition, origine et utilité.....76

1.4.3.1.1.4 Solutions proposées dans la littérature pour minimiser les

contributions instrumentales issues
du système d'illumination.....81
1.4.3.1.2 R-X parasites issus des divers étages du
microscope (effets post-échantillon).....88
1.4.3.1.2.1 Origines de ces radiations.....88
1.4.3.1.2.2. Solutions proposées pour éliminer
les contributions dues aux
interactions post-échantillon.....96

1.4.4 Artefacts liés au système de détection EDS.....101

1.4.4.1 Les pics d'échappement.....101
1.4.4.2 Les pics de sommation.....101
1.4.4.3 Le problème lié à la collection incomplète
de charges.....102

CHAPITRE 2: PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES.....103

2.1 Description succincte du microscope électronique à transmission
utilisé (MET JEOL 2000 FX)..... 103
2.2. Conditions d'opération du spectromètre R-X utilisé.....106

2.3 Traitements thermiques et préparations des échantillons analysés.....110

2.3.1 Traitements thermiques.....110

2.3.2 Préparation des échantillons.....112

2.3.2.1 Répliques d'extraction.....112

2.3.2.2 Échantillons sous forme de poudre.....116

2.4 MÉTHODES DE MESURE D'ÉPAISSEUR D'UNE LAME MINCE OU D'UNE RÉPLIQUE.....118

2.4.1 Mesure de l'épaisseur d'un échantillon mince par faisceau convergent.....119

2.4.1.1 Introduction.....119

2.4.1.2 Étapes expérimentales de mesure d'épaisseur d'une lame mince par faisceau convergent.....120

2.4.2 Mesure de l'épaisseur par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (SPET).....126

2.4.3. Détermination de l'épaisseur par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie.....130

2.5. Détermination de la fraction volumique des particules.....131

CHAPITRE 3: PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS.....135

3.1 MÉTHODOLOGIE D'ANALYSE, PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS SUR LES DIFFÉRENTES CONTRIBUTIONS EN R-X PARASITES EN EDS AU MET ANALYTIQUE JEOL 2000 FX.....135

3.1.1 INTRODUCTION.....135

3.1.2 MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE.....136

3.1.3 PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS ASSOCIÉS AUX CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES.....138

3.1.3.1 Contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope seule.....138

3.1.3.2 Contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope et le porte-échantillon.....154

3.1.3.3 Contributions instrumentales liées à l'angle d'inclinaison du porte-échantillon.....161

3.1.3.4 Contributions dues aux différentes grilles métalliques de support et au substrat de carbone.....176

3.1.3.4.1 Introduction.....176

3.1.3.4.2 Contributions dues aux grilles de Ni (50 mesh, 75 mesh, 100 mesh, 300 mesh et 400 mesh).....178

3.1.3.4.3 Contributions dues aux grilles de Cu (50 mesh, 75 mesh, 200 mesh, 300 mesh et 400 mesh) avec et sans film de carbone..... 215

3.1.3.4.4 Contributions dues à une grille de Ti de 200 mesh..... 247

3.1.3.4.5 Contributions dues à une grille de Be de 75 mesh..... 251

3.1.3.5 Contributions instrumentales liées à l'angle de convergence du faisceau incident en mode d'opération S..... 260

3.1.3.5.1 Introduction..... 260

3.1.3.5.2 Mesure du diamètre de faisceau électronique incident pour les 11 niveaux de convergence du faisceau..... 261

3.1.3.5.3 Influence de l'angle de convergence "α-selector" en mode S sur les contributions instrumentales avec le porte-objet supportant une grille de Be de 75 mesh..... 264

3.1.3.5.4 Influence de l'angle de convergence "α-selector" en mode S sur les analyses EDS lorsque le

faisceau incident est focalisé sur l'échantillon.....272

3.1.6 Synthèse des conditions optimales d'analyses chimiques par EDS au MET JEOL 2000 FX.....278

3.2. QUANTIFICATION CHIMIQUE PAR EDS DES PRÉCIPITÉS ANALYSÉS.....279

3.2.1 Points de vue sur la technique de Cliff-Lorimer sur la quantification chimique des particules de seconde phase emprisonnées dans une matrice de lame mince.....279

3.2.2 QUANTIFICATION CHIMIQUE DES PRÉCIPITÉS FORMÉS DANS L'ACIER TX931 AUX TEMPÉRATURES DE CHAUFFAGE DE 800° C, 950° C ET 1150° C A RAISON DE 15°C/HEURE.....283

3.2.2.1 Calcul de l'épaisseur critique d'absorption.....283

3.2.2.1.1 Calcul de la densité du standard de CuS utilisé.....283

3.2.2.1.2 Calcul des coefficients d'absorption massique du cuivre et du soufre dans le standard de CuS.....284

3.2.2.1.3 Calcul de l'épaisseur critique proprement

dite à 10% d'absorption.....286

3.2.2.2. Détermination des facteurs K_{AB} pour la quantification chimique des précipités analysés.....288

3.2.2.2.1 Introduction.....288

3.2.2.2.2 Mesure du facteur K_{CuS} expérimental.....289

3.2.2.2.2.1 Discussion.....297

3.2.2.2.2.1.1 Pourquoi une si grosse différence entre nos facteurs K_{CuS} et K_{SCu} expérimentaux et ceux de la littérature ?.....301

3.2.2.2.3 Détermination du facteur K_{CuMn} par calcul théorique.....313

3.2.2.2.3.1 Calcul de la section efficace d'ionisation "Q".....313

3.2.2.2.3.2 Calcul du rendement de fluorescence " W" pour le Cu et le Mn.....315

3.2.2.2.3.3 Calcul des intensités relatives "a_{Cu}" du cuivre et "a_{Mn}" du Mn.....316

3.2.2.2.4 Calcul du facteur K_{MnS}.....317

3.2.2.3. Détermination de la composition chimique des

précipités formés dans l'acier TX931 aux températures de 800° C, 950° C et 1150°C 323

3.2.2.3.1 Introduction.....323

3.2.2.3.2 Présentation et discussion des résultats des analyses sur précipités et sur la réplique à côté des précipités.....324

3.2.2.3.2.1 Origines possibles du Fe et du Si détectés dans les précipités.....338

3.2.2.3.3 Présentation et discussion des intensités nettes et de leurs rapports pour les éléments des précipités analysés.....348

3.2.2.3.4 Détermination des concentrations massiques et atomiques des éléments des précipités analysés.....360

3.3 DÉTERMINATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DES PRÉCIPITÉS CARACTÉRISÉS.....404

CHAPITRE 4: CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....410

BIBLIOGRAPHIE.....420

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Composition chimique de l'acier au Si TX931 analysé (analyses effectuées par l'entreprise Technitrol).

Tableau 3.1: Contributions instrumentales (sans mesurer le courant) introduites par la colonne du microscope seule pour les diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm en mode d'opération L.

Tableau 3.2: Contributions instrumentales (avec mesure du courant) introduites par la colonne seule au MET JEOL 2000 FX pour les diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm en modes L et S aux temps d'accumulation de 500 et 1000 secondes.

Tableau 3.3: Contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon Gatan en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm à un angle d'inclinaison de 25° avec un temps d'accumulation des spectres de 1000 secondes.

Tableau 3.4: Contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon en modes L et S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm et une inclinaison du porte-objet de 35°.

Tableau 3.5: Contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon en mode S avec le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm et pour un temps d'accumulation de 1000 secondes et une inclinaison du porte-échantillon de 35°.

Tableau 3.5: Moyennes des contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon en mode S avec le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm et pour un temps d'accumulation de 1000 secondes

Tableau 3.6: Intensités nettes des contributions instrumentales de la colonne du microscope, du porte-échantillon et de l'angle d'inclinaison en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 2L.

Tableau 3.7: Intensités nettes des contributions instrumentales de la colonne du microscope, du porte-échantillon et de l'angle d'inclinaison en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L.

Tableau 3.8: Intensités nettes des contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope, du porte-échantillon et de l'angle d'inclinaison en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 4L.

Tableau 3.9. Variation des intensités nettes des éléments d'un précipité de l'acier TX931 (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon en mode L avec le diaphragme C2 en Pt et une taille de faisceau 3L.

Tableau 3.9a Variation des valeurs moyennes des intensités nettes des éléments d'un précipité de l'acier TX931 (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 3L.

Tableau 3.9b Valeurs des barres d'erreur 3σ sur les intensités nettes du tableau 10

Tableau 3.9c Variation des valeurs moyennes des intensités nettes normalisées des éléments d'un précipité de l'acier TX931 (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon en mode L avec une taille de faisceau 3L.

Tableau 3.9d Variation des rapports signal/bruit des éléments d'un précipité (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon pour les valeurs données dans le tableau 3.9.

Tableau 3.10 Variation des intensités nettes des éléments du précipité 2 (échantillon chauffé à 950° C) en fonction de l'angle d'inclinaison de porte-échantillon (30°, 33° et 35°) en mode d'opération S.

Tableau 3.11 Variation des intensités nettes des éléments du précipité 3 (échantillon chauffé à 950° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon (30°, 33° et 35°) en mode S avec seul spectre accumulé pour chaque angle d'inclinaison.

Tableau 3.12 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.12 Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.13 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.13a Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.14 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.14a Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.15 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.16 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face moins brillante d'une grille de Ni 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.16a Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, le

porte-échantillon et la face moins brillante d'une grille de Ni 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.16b Intensités nettes normalisées des contributions normalisées dues à la colonne, le porte-échantillon et la face moins brillante d'une grille de Ni 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.17 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.17a Intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.17b Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque le pic $I_{NiK\beta}$ n'est pas déconvolué.

Tableau 3.18 Intensités nettes des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaph2ragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la raie NiKß est déconvoluée.

Tableau 3.18a Intensités nettes moyennes des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la raie NiKß est déconvoluée.

Tableau 3.18b Intensités nettes des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la raie NiKß est n'est pas déconvoluée.

Tableau 3.19 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face moins brillante d'une grille de Ni 300 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.20 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L et S avec

le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.20a Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, du porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.20b Intensités nettes normalisées des contributions de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.21 Intensités nettes des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.22* Intensités nettes des contributions provenant de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.22a* Intensités nettes moyennes des contributions provenant de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.22b* Valeurs normalisées des intensités du tableau 3.22a*

Tableau 3.23* Intensités nettes des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.23a* Intensités nettes moyennes des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.23b* Intensités nettes moyennes normalisées des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.22 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.22a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh.

Tableau 3.22b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh.

Tableau 3.22c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh.

Tableau 3.23 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.23a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh.

Tableau 3.23b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh

Tableau 3.24 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 75 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.24a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des

barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Tableau 3.24b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Tableau 3.24c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Tableau 3.25 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 75 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.25a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face non brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Tableau 3.25b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Tableau 3.25c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles artefacts

Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face non brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Tableau 3.26 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.26a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Tableau 3.26b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Tableau 3.26c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Tableau 3.27 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.27a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des

barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Tableau 3.27b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Tableau 3.27c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Tableau 3.28 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 300 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.28a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face non brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Tableau 3.28b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Tableau 3.28c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts

Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face non brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Tableau 3.29 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 300 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.29a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Tableau 3.29b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Tableau 3.29c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Tableau 3.30 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm en déconvoluant le pic $Cu_{K\alpha}$.

Tableau 3.30a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des

barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic CuKα.

Tableau 3.30b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic CuKα.

Tableau 3.30c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh.

Tableau 3.31 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.31a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.31b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.31c Rapports entre l'intensité nette $I_{NiK\beta}$, celles des artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.32 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.32a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.32b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.32c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts

Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.33 Analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm en déconvoluant le pic CuKα.

Tableau 3.33a Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs 2σ sur les intensités nettes des analyses de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic CuKα.

Tableau 3.33b Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic CuKα.

Tableau 3.33c Rapports entre les intensités nettes $I_{NiK\beta}$, $I_{CuK\alpha}$, celles des artefacts Art_{Co}, Art_{Fe}, Art_{Mn} et $I_{NiK\alpha}$ pour la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic CuKα.

Tableau 3.35 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de

50 μm.

Tableau 3.36 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.37 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.38 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Cu 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.39 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Cu 100 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.40 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à

la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face moins brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.40a Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone (41.2nm d'épaisseur) en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.41 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone (41.2nm d'épaisseur) en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.42 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone (41.2nm d'épaisseur) en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.42a Moyennes des valeurs du tableau 3.42

Tableau 3.43a Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone (41.2nm d'épaisseur) en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.47 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque le faisceau électronique incident est focalisé au centre du trou de la grille et loin de la zone large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.47a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.47b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.47.

Tableau 3.48 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau

électronique incident est focalisé au centre du trou.

Tableau 3.48a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou).

Tableau 3.48b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.48.

Tableau 3.49 Résultats des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau électronique incident focalisé au centre du trou du barreau.

Tableau 3.49a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé dans le trou mais sans vérifier s'il est au centre.

Tableau 3.49b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau

3.49.

Tableau 3.50 Résultats des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou et loin de la région large du barreau en forme de triangle.

Tableau 3.50a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou et loin de la région large en forme de triangle.

Tableau 3.50b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.50.

Tableau 3.51 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou entouré d'une région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.51a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou loin de la région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.51b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.51.

Tableau 3.52 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille et loin de la région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.52a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille et loin de la région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.52b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau

3.52.

Tableau 3.53 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 200 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.53a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 200 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.53b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.53.

Tableau 3.54 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 200 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.54a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.54b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.54.

Tableau 3.55 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 300 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.55a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 300 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.55b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.55.

Tableau 3.60 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 300 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.60a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une

grille de Cu 300 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille.

Tableau 3.60b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.60.

Tableau 3.61 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille et loin de la région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.61a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille et loin de la région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.61b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.61.

Tableau 3.62 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille et loin de la région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.62a Moyennes des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau focalisé au centre du trou de la grille et loin de la région large (en forme de triangle) du barreau.

Tableau 3.62b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.62

Tableau 3.63 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Ti 200 mesh (face brillante) en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.64 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 25° et la face 1

d'une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.64a Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 25° et la face 1 d'une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.65 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 25° et la face 2 d'une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.65a Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 25° et la face 2 d'une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.66 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50

μm.

Tableau 3.66a Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.67 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.67a Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Tableau 3.68 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3.

Tableau 3.68a Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3.

Tableau 3.69 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et un temps de traitement égal à 3.

Tableau 3.69a Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et un temps de traitement égal à 3.

Tableau 3.70 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3.

Tableau 3.70a Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3.

Tableau 3.71 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 5.

Tableau 3.71a Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 5.

Tableau 3.72 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3 et celui d'accumulation de 200

secondes.

Tableau 3.72a Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3 et celui d'accumulation de 200 secondes.

Tableau 3.73 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3 et celui d'accumulation de 100 secondes.

Tableau 3.75 Diamètres (nm) des différentes tailles de faisceaux en mode S et à différents angles de convergence au MET 2000 avec le diaphragme du condenseur en platine C2 = 50 μm.

Tableau 3.76 Variation de la densité du courant sur les deux écrans du microscope électronique à transmission JEOL 2000 FX en mode S en fonction de la position de l'angle de "convergence α-selector" et de la taille du faisceau

pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Tableau 3.77 Intensités nettes des contributions liées à la colonne, le porte-échantillon et une grille de béryllium de 75 mesh ainsi que l'angle de convergence du faisceau "α-selector" pour le diaphragme du condensateur C2 en platine de diamètre égal à 50 μm au MET 2000 FX.

Tableau 3.77a Intensités moyennes des contributions liées à la colonne, le porte-échantillon et une grille de béryllium de 75 mesh ainsi que l'angle de convergence du faisceau "α-selector" pour le diaphragme du condenseur C2 en platine de diamètre égal à 50 μm au MET 2000 FX.

Tableau 3.77b Intensités moyennes normalisées des contributions liées à la colonne, le porte-échantillon et une grille de béryllium de 75 mesh ainsi que l'angle de convergence du faisceau "α-selector" pour le diaphragme du condenseur C2 en platine de diamètre égal à 50 μm au MET 2000 FX.

Tableau 3.78 Variation des intensités nettes des éléments contenus dans le précipité 1 (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de la position de l'angle de

convergence "α-selector" pour le diaphragme C2 en Pt et une taille de faisceau 45.

Tableau 3.78a Variation des intensités nettes moyennes des éléments du précipité 1 (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau 4S.

Tableau 3.78b Variation des rapports signal/bruit des éléments du précipité 1 en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau 4S.

Tableau 3.79 Variation des intensités nettes des éléments du précipité 2 (échantillon chauffé à 950°C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

Tableau 3.79a Variation des moyennes d'intensités nettes des éléments du précipité 2 (échantillon chauffé à 950°C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et une taille de

faisceau 4S.

Tableau 3.79c Variation des rapports signal/bruit des éléments du précipité 2 (échantillon chauffé à 950°C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

Tableau 3.82 Détermination de la composition chimique des particules de seconde phase emprisonnés dans une matrice de l'alliage d'Al 3004 selon la méthode de Cliff-Lorimer.

Tableau 3.83a Intensités nettes du S et du Cu ainsi que le rapport I_S/I_{Cu} pour le standard CuS.

Tableau 3.83b Intensités nettes du S et du Cu ainsi que le rapport I_S/I_{Cu} obtenus après redistribution des intensités des pics d'artefacts dans celles des pics parents pour le standard CuS.

Tableau 3.83c Ratio intensités nettes des artefacts/intensité nette du pic parent pour le S et le Cu du standard CuS, le Ti de la grille de support ainsi que le rapport I_S^{tot}/I_{Cu}^{tot} de ce standard après redistribution des

intensités nettes d'artefacts dans les pics parents.

Tableau 3.84 Comparaison des valeurs des facteurs K_{CuS} et K_{SCu} obtenues expérimentalement avec celles calculées à partir des facteurs K_{ASi} (K_{CuSi} et K_{SSi}) et K_{AFe} (K_{SFe} et K_{SFe}) expérimentaux obtenus à 100 Kv et 120 Kv et donnés dans la littérature.

Tableau 3.85 Comparaison des valeurs de nos facteurs K_{CuS} et K_{SCu} expérimentaux obtenus à E_0 = 200 kV avec celles déduites à partir des facteurs K_{CuFe} et K_{SFe} calculés théoriquement par Wood et al. (1984) à E_0 = 120 kV [20] et al. à l'aide des valeurs de sections efficaces des différents auteurs.

Tableau 3.86 Comparaison des valeurs de la section efficace Q du Mn, Cu et du S calculée pour E_0 = 200 kV avec celles publiées dans la littérature pour E_0 = 120 kV.

Tableau 3.87 Comparaison des valeurs du rendement de fluorescence, de l'efficacité de détection et de l'intensité relative calculées avec celles données dans la littérature.

Tableau 3.88 Calcul de l'efficacité de détection du S et du Cu pour différentes épaisseurs des diverses couches composant le détecteur EDS à fenêtre ultra-mince et en Be.

Tableau 3.89 Comparaison des valeurs des facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} obtenus avec celles des facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} déduits des facteurs K_{ASi} et K_{AFe} expérimentaux de la littérature à 100 kV et 120 kV.

Tableau 3.90 Comparaison des valeurs de nos facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} théoriques à E_0 = 200 kV avec celles déduites à partir des facteurs K_{CuFe} et K_{MnFe} déterminés théoriquement pour E_0 = 120 KV et données dans la littérature [20].

Tableau 3.91 Comparaison des valeurs de nos facteurs K_{MnS} et K_{SMn} avec celles des facteurs K_{MnS} et K_{SMn} déduits des facteurs K_{ASi} et K_{AFe} expérimentaux obtenus à 120 kV et publiés dans la littérature.

Tableau 3.92 Comparaison de nos facteurs K_{MnS} et K_{SMn} calculés pour E_0 = 200 kV à partir des facteurs K_{CuS} et K_{SCu} expérimentaux et des facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} théoriques avec ceux déduits des facteurs K_{MnFe} et K_{SFe} théoriques de la littérature pour E_0 = 120 kV.

Tableau 3.93a Intensités nettes dans le précipité et sur la réplique dans à côté du précipité pour l'échantillon chauffé à 800° C.

Tableau 3.93b Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité diminuées de celles des éléments détectés dans la réplique à côté du précipité pour l'échantillon chauffé à 800° C.

Tableau 3.93b Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités formés dans l'échantillon chauffé à 800° C

Tableau 3.94a Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité et dans la réplique à côté du précipité pour l'échantillon chauffé à 950° C.

Tableau 3.94b Intensités nettes des éléments des précipités diminuées de celles des éléments détectés dans la réplique à côté du précipité pour l'échantillon chauffé à 950° C.

Tableau 3.94c Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités formés dans l'échantillon chauffé à 950°C

Tableau 3.95a Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité et sur la réplique à côté du précipité pour l'échantillon chauffé à 1150° C

Tableau 3.95b Intensités nettes des éléments des précipités diminuées de celles des éléments de la réplique à côté des précipités pour l'échantillon chauffé à 1150° C.

Tableau 3.95c Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités formés dans l'échantillon chauffé à 1150°C

Tableau 3.96 Rapports $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ et $I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$ des analyses effectuées sur les précipités et sur la réplique à côté des précipités pour l'acier TX931 traité à 800° C, 950° C et 1150°C

Tableau 3.97 Intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon TX931 traité à 800° C.

Tableau 3.97a Rapports d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon de l'acier TX931 traité à 800° C.

l'échantillon de l'acier TX931 traité à 950°.C

Tableau 3.98a Rapports d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon de l'acier TX931 traité à 950° C.

Tableau 3.99 Intensités nettes des éléments dans contenus dans les précipités de l'échantillon de l'acier TX931 traité à 1150°.C

Tableau 3.99a Rapports d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon de l'acier TX931 traité à 1150° C.

Tableau 3.100 Comparaison des rapports I_{Mn}/I_{Cu} et $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$ pour les précipités formés dans les 3 échantillons traités à 800° C, 950° C et 1150° C.

Tableau 3.101 Comparaison des rapports I_{Cu}/I_S et $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$ pour les précipités formés dans les 3 échantillons traités à 800° C, 950° C et 1150° C

Tableau 3.102 Concentrations massiques et atomiques des précipités formés dans l'échantillon de l'acier TX931 chauffé à 800° C à raison de 15° C/heure puis trempé dans l'eau.

Tableau 3.103 Concentrations massiques et atomiques des précipités formés dans l'échantillon de l'acier TX931 chauffé à 950° C à raison de 15° C/heure puis trempé dans l'eau.

Tableau 3.104 Concentrations massiques et atomiques des précipités formés dans l'échantillon de l'acier TX931 chauffé à 1150° C à raison de 15° C/heure puis trempé dans l'eau.

Tableau 3.105 Rapports des concentrations atomiques (Mn+Cu)/S des précipités formés dans l'acier TX931 aux températures de 800° C, 950° C et 1150° C.

Tableau 106 Concentrations massiques des éléments des composés répertoriés dans la littérature et ayant une composition chimique proche de celle des précipités analysés.

Tableau 107a Détermination de la stoechiométrie des précipités analysés basée sur la comparaison des concentrations massiques des éléments constitutifs avec celles des éléments des composés de la littérature pour les précipités formés dans l'échantillon traité à 800°C.

Tableau 107b Détermination de la stoechiométrie des précipités analysés basée sur la comparaison de leurs ratios massiques avec ceux des composés de la littérature pour les précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité à 800°C.

Tableau 108a Détermination de la stoechiométrie des précipités analysés basée sur la comparaison de les concentrations massiques des éléments constitutifs avec celles des éléments des composés de la littérature pour les précipités formés dans l'échantillon traité à 950°C.

Tableau 108b Détermination de la stoechiométrie des précipités analysés basée sur la comparaison de leurs ratios massiques avec ceux des composés de la littérature pour les précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité à 950°C.

Tableau 109a Détermination de la stoechiométrie des précipités analysés basée sur la comparaison de les concentrations massiques des éléments constitutifs avec celles des éléments des composés de la littérature pour les précipités formés dans l'échantillon traité à 1150°C.

Tableau 109b Détermination de la stoechiométrie des précipités analysés basée sur la comparaison de leurs ratios massiques avec ceux des composés de la littérature pour les précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité à 1150°C.

Tableau 3.110 Détermination de la stoechiométrie des précipités formés à 800° C lorsque la concentration du Cu est négligée.

Tableau 3.111 Détermination de la composition chimique des précipités formés à 950°C après déduction des données du tableau 3.107b.

Tableau 3.112 Composition chimique des précipités formés à 1150°C et contenant du Mn, S, et Cu: Valeurs obtenues après déduction à partir des données du tableau 3.108b.

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1: Aspects théoriques

Fig.1.1 Signaux émis lors de l'interaction d'un faisceau électronique incident de haute énergie avec un échantillon cristallin mince (David Williams).

Fig.1.2 Étapes du processus d'émission: 1-Excitation, 2-Relaxation, 3-Émission (M.M DISKO et al., 1992, pp. 243)

Fig.1.3 Diagramme schématique d'un spectromètre des R-X à dispersion d'énergie (David B. WILLIAMS).

Fig.1.4 Considération géométrique pour la correction d'absorption des analyses R-X au MET analytique lorsque l'échantillon est normal au faisceau électronique incident [20].

Fig.1.5 Géométrie typique détecteur-échantillon dans un microscope électronique à transmission analytique lorsque l'échantillon est incliné vers le détecteur [6].

Fig.1.6 Illustration schématique des régions activées ayant différentes fractions

d'un film mince supporté par une grille de Cu ou de Be (Joy et al., 1989, pp 133).

Fig.1.18 Situation idéale pour minimiser les interactions post-échantillon (Joy et al., 1989, pp 133).

Fig.1.19 Angles de collection désirables et indésirables pour un système EDS dans les étages du microscope électronique analytique (David B. Williams).

Chapitre 2: Procédures expérimentales

Fig.2.1 Illustration schématique des modes de fonctionnement (L et S) au MET JEOL 2000 FX [71].

Fig.2.2 Géométrie du détecteur R-X du MET 2000 FX par rapport à la colonne et à l'échantillon.

Fig.2.3 Disques diffracté et transmis obtenus à l'aide d'un faisceau convergent dans les conditions 2 faisceaux-1g.

Chapitre 3: Résultats

Fig.3.1 Spectre R-X illustrant les contributions de la colonne seule pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm et la taille de faisceau 1L.

Fig.3.2 Spectre R-X illustrant les contributions de la colonne seule pour le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et la taille de faisceau 2L.

Fig.3.3 Spectre R-X illustrant les contributions de la colonne seule pour le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et la taille de faisceau 4L.

Fig.3.5 Variation de l'intensité nette du Cu dû à la colonne en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm.

Fig.3.6 Variation de l'intensité nette normalisée du Cu dû la colonne seule en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm, un temps de traitement des R-X de 5 et un temps d'accumulation des spectres de 300 secondes.

Fig.3.7 Spectre EDS accumulé le 27/02/95 pour la colonne seule et le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, le faisceau 1L ainsi qu'un temps d'accumulation de 1000 secondes et montrant les contributions en Cu et en Fe et la présence d'un pic parasite à l'énergie de 9.360-9.380 KeV.

Fig.3.8 Spectre EDS illustrant les contributions instrumentales en Cu et en Fe dues à la colonne seule en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L pour un temps d'accumulation de 1000 secondes.

Fig.3.9 Spectre R-X illustrant les contributions en Cu dû à la colonne pour le diaphragme C2 en Pt de 70 μm, un temps d'accumulation de 300 secondes, la taille de faisceau 1L et un temps de traitement des R-X (par l'analyseur multicanal) égal à 5.

Fig.3.11 Spectre EDS accumulé le 01/03/95 pour la colonne seule en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm, le faisceau 1L ainsi qu'un temps d'accumulation de 1000 secondes et montrant les contributions en Cu et en Fe et la présence d'un pic parasite à l'énergie de 9.360-9.380 keV.

Fig.3.12a Variation des intensités nettes du Cu et du Fe provenant de la colonne et du porte-échantillon en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, un angle d'inclinaison du porte-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes.

Fig.3.12b Variation des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe provenant de la colonne et du porte-échantillon en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, un angle d'inclinaison du porte-objet de 25°, un temps d'accumulation de 1000 secondes ainsi qu'un temps de traitement de 5.

Fig.3.13 Variation des intensités nettes du Cu et du fe dus à la colonne et au porte-échantillon en fonction de la taille du faisceau en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm, un temps d'accumulation des spectres de 300 secondes et un temps de traitement des R-X égal à 3.

Fig.3.14 Spectre R-X accumulé le 31 octobre 1994 et illustrant les contributions en Cu et en Fe dus à la colonne et au porte-échantillon pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4L.

Fig.3.15a Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dus à la colonne et au porte-

échantillon en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 2l, 3L, 4L et 5L.

Fig.3.15b Variation des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe dus à la colonne et au porte-échantillon en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 2l, 3L,4L et 5L.

Fig.3.16a Variation des intensités nettes des éléments de la colonne et du porte-objet ainsi que de la colonne + porte-échantillon + précipité 1 en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet pour le diaphragme du condenseur C2 de 50 μm et une taille de faisceau 3L.

Fig.3.16b Variation des intensités nettes normalisées des éléments de la colonne + porte-objet + précipité 1 en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 3L.

Fig.3.16c Variation du rapport S/B des intensités présentées à la fig.3.16a.

Fig.3.16d Variation des intensités nettes du Cu et du Fe de la colonne avec le port-objet ainsi que de la colonne avec le porte-échantillon et le précipité 1 (fig.3.16a) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L.

Fig.3.17a Variation des intensités nettes des éléments du précipité 2 (échantillon traité à 950^{0}C.) en fonction des angles d'inclinaison du porte-échantillon de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

Fig.3.17b Variation du rapport S/B pour les éléments du précipité 2 (échantillon traité à 950° C) en fonction des angles d'inclinaison du porte-objet de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

Fig.3.18a Variation des intensités nettes des éléments du précipité 3 (échantillon traité à 950° C) en fonction des angles d'inclinaison du porte-objet de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

Fig.3.18b Variation du rapport Signal/bruit des éléments du précipité 3 (échantillon

traité à 950°c.) en fonction des angles d'inclinaison du porte-objet de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

Fig.3.19 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Ni de 75 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4L.

Fig.3.20 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L.

Fig.3.21 Spectre EDS illustrant les contributions provenant de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni de 400 mesh en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et la taille de faisceau 5S.

Fig.3.22 Spectre EDS accumulé au MEB sur la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh et montrant l'absence des pics d'artefacts Art_{Co}, Art_{Mn} et Art_{Fe} détectés au MET et associés au pic intense du NiKα.

Fig.3.23 Spectre EDS accumulé au MEB sur la face non brillante d'une grille de Ni de 50 mesh et montrant l'absence des pics d'artefacts Art_{Co}, Art_{Mn} et Art_{Fe} détectés au MET et associés au pic intense NiKα.

Fig.3.24 Variation des intensités nettes de NiKα, du CuKα et des artefacts (Art_{Fe}, Art_{Mn} et Art_{Co}) associés au pic de NiKα en fonction de la taille du faisceau pour la face non brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant les deux diaphragmes C2 en Pt de 50 μm et de 70 μm.

Fig.3.25 Photos prises au MEB sur le barreau central des deux faces d'une grille de Ni de 200 mesh et qui montrent que la face non brillante (photo a) est plus rugueuse que celle brillante (photo b).

Fig.3.27 Variation de l'intensité nette du NiKα obtenue en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Ni de 400 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.28 Variation de l'intensité nette du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Ni 75 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.29 Variation de l'intensité nette du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.30 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.31 Variation de l'intensité de l'artefact Art_{Co} associé au pic intense de NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.32 Variation de l'intensité de l'artefact Art_{Fe} (et du Fe de la colonne + porte-objet) associé au pic intense de NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.33 Variation des intensités nettes normalisées du NiKα, du CuKα et des artefacts en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Ni de 100 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur

C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.34 Variation des intensités nettes normalisées du NiKα, du CuKα et des artefacts détectés en fonction de la taille du faisceau en mode d'opération L sur les deux faces d'une grille de Ni de 300 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.35 Variation de l'intensité nette normalisée du Cu en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.36 Variation de l'intensité nette normalisée de NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm pour les deux faces de différentes grilles de Ni.

Fig.3.37a Variation des intensités nettes normalisées du NiKβ, du CuKα et des artefacts associés au pic du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant les deux diaphragmes du condenseur en Pt de 50 μm et 70 μm.

Fig.3.37b Variation des intensités nettes normalisées du NiKα, du NiKβ, du CuKα

et des artefacts associés au pic du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant les deux diaphragmes du condenseur en Pt de 50 μm et 70 μm.

Fig.3.38 Variation des intensités nettes du NiKα et du CuKα ainsi que des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Fe} et Art_{Co}) associés au pic intense du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode S pour une grille de Ni de 50 mesh en utilisant les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm.

Fig.3.39 Variation des intensités nettes des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Fe} et Art_{Co} associés au pic intense du NiKα) ainsi que du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode S pour la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.40 Variation des intensités nettes des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Fe} et Art_{Co} (associés au pic intense du NiKα) ainsi que du Cu en fonction de la taille du faisceau en mode S pour la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm.

Fig.3.41 Variation des intensités nettes des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Fe} et Art_{Co} (associés au pic intense du NiKα) ainsi que du Cu en fonction de la taille du

faisceau en mode S pour la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm.

Fig.3.43 Spectre EDS accumulé en mode L dans le trou d'une grille de Cu de 400 mesh (face brillante) en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm avec une taille de faisceau 3L et montrant la présence de deux artefacts (Art_{Fe}, Art_{Ni}, Art_{Mn}) associés au pic intense CuKα et apparaissant aux énergies du FeKα et du NiKα.

Fig.3.44 Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm ainsi que le faisceau 4L et montrant un pic prononcé du SiKα et un pic du FeKα (ou artefact Art_{Fe}).

Fig.3.45 Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, la taille de faisceau 3L et montrant un pic de SiKα moins prononcé que celui détecté avec le faisceau 4L (plus petit que 3L) de la fig.3.44.

Fig.3.46a Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Cu de 300 mesh (face

non brillante) et montrant les pics CuKα et CuKß de l'élément de la grille ainsi que des pics d'artefacts Art_{Fe}, Art_{Co} et Art_{Ni} associés au pic intense CuKα pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4L.

Fig.3.46b Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Cu de 400 mesh (face brillante) en utilisant le diaphragme C2 en pt de 50 μm ainsi que la taille de faisceau 3L et montrant les pics CuKα et CuKß de l'élément de la grille et les pics d'artefacts Art_{Fe}, Art_{Co} et Art_{Ni} associés au pic intense de CuKα.

Fig.3.46c Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu de 400 mesh en mode d'opération L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4L et montrant des raies Kα et Kß de l'élément de la grille et des pics d'artefacts Art_{Fe}, Art_{Co} et Art_{Ni} associés au pic CuKα de la grille.

Fig.3.47 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode d'opération L pour les deux faces d'une grille de Cu de 200 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et lorsque le faisceau incident est positionné au centre du trou de la grille.

Fig.3.48 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Cu de 300 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et lorsque le faisceau incident est focalisé au centre du trou .

Fig.3.49 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau pour les deux faces d'une grille de Cu de 400 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la sonde électronique est positionnée au centre du trou.

Fig.3.50 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.51 Variation de l'intensité nette normalisée du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Cu de 400 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.52 Photos prises au MEB sur le barreau central des deux faces d'une grille de Cu de 200 mesh et montrant une certaine différence entre l'état de surface de la face non brillante (photo a) et celui de la face brillante

(photo b).

Fig.3.53 Comparaison de l'intensité nette du CuKα accumulée en mode L lorsque le faisceau est focalisé au centre du trou normal et au centre du trou ayant des barreaux larges (en fonction du triangle) pour le cas de la face brillante d'une grille de Cu de 75 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.54 Photos prises au MEB sur des grilles de 200 mesh (photo a) et 300 mesh (photo b) et montrant des régions larges (en forme de triangle) des barreaux au centre de la grille.

Fig.3.55 Photos prises au MEB sur des grilles de Cu de grosses tailles (50 mesh et 75 mesh) montrant l'absence de régions plus larges des barreaux.

Fig.3.56 Variation de l'intensité nette de CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Cu de 50 mesh et le diaphragme du condenseur C2 de 50 μm avec le faisceau focalisé au centre du trou (face brillante) dans une région du trou située à environ un tiers des barreaux.

Fig.3.57 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu.

Fig.3.58 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Co} associé au pic intense CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu et le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.59 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Ni} associé au pic intense de CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu et le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.60 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Fe} associé au pic intense de CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes tailles de grilles de Cu et le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.62 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Ni} en fonction de la taille du faisceau en mode L pour la face brillante de différentes grilles de Cu en utilisant le diaphragme C2 en point de 50 μm.

Fig.3.63 Variation de l'intensité nette normalisée du CuKα en mode L en fonction

de la taille du faisceau pour la face brillante de différentes grilles de Cu.

Fig.3.64 Variation de l'intensité nette normalisée de l'artefact Art_{Fe} pour les deux faces d'une grille de Cu de 200 mesh en mode d'opération L en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Fig.3.65a Spectre R-X accumulé en mode L le 27 juillet 1994 sur une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 3L et montrant des pics prononcés de FeKα (et/ou Art_{Fe}), de CaKα et de SiKα en plus des pics Kα, Kβ et Lα de l'élément de la grille.

Fig.3.65b Spectre R-X accumulé en mode L le 28/07/94 sur une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 5L et montrant des pics prononcés de FeKα (et/ou Art_{Fe}), de CaKα et de SiKα en plus des pics Kα, Kβ e t Lα de l'élément de la grille.

Fig.3.66 Spectre R-X accumulé sur la face brillante d'une grille de Cu de 75 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et faisceau 3L.

Fig.3.67 Spectre R-X accumulé en mode S dans le trou d'une grille de Ti de 200 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 1S et montrant un pic d'artefact Art_{C_a} en plus des pics Kα et Kβ de l'élément de la grille.

Fig.3.68 Spectre R-X accumulé en mode S dans le trou d'une grille de Ti de 200 mesh (face brillante) en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 4S et montrant l'absence du pic d'artefact Art_{C_a} et du pic Kβ de l'élément de la grille.

Fig.3.69 Photos prises au MEB sur le barreau pour les deux faces d'une grille de Ti et montrant une faible différence de rugosité entre les deux faces.

Fig.3.70 Spectre EDS accumulé illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et une taille de faisceau 2L.

Fig.3.71 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et une taille de faisceau 1S.

Fig.3.72 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et une taille de faisceau 4S.

Fig.3.73 Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'aux deux faces d'une grille de Be de 75 mesh en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm, un angle d'inclinaison du port-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes.

Fig.3.74 Variation des intensités nettes normalisées de Cu et de Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'aux deux faces d'une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm, un angle d'inclinaison du porte-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes.

Fig.3.75 Variation des intensités nettes de Cu et de Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S pour les deux diaphragmes C2 en Pt de 70 μm et 50 μm une inclinaison, un temps de traitement de 5 et une inclinaison du porte-objet de 35^{0}.

Fig.3.76 Variation des intensités nettes de Cu et de Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S pour les deux diaphragmes C2 en Pt de 70 μm et 50 μm, un temps de traitement de 3 et une inclinaison du porte-objet de 45^0.

Fig.3.77 Variation du diamètre de faisceau en fonction de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 1S, 2S, 3S, 4S et 5S.

Fig.3.78 Variation du courant en mode S en fonction de la position de l'angle de convergence α-selector pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 1S, 2S, 3S, 4S.

Fig.3.79 Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dues à la colonne, au porte-échantillon et à une grille de béryllium 75 mesh en fonction de l'angle de convergence α-selector en mode d'opération S avec le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 1S, 2S et 3S.

Fig.3.80 Variation des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe dus à la colonne, au porte-échantillon et à une grille de Be de 75 mesh en fonction de l'angle de convergence α-selector pour le diaphragme C2 en Pt de 50

μm et les tailles de faisceaux 1S, 2S et 3S.

Fig.3.81 Spectre EDS accumulé en mode S et illustrant les contributions en Cu et en Fe lors des analyses de la colonne+porte-échantillon et une grille de Be de 75 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, une taille de faisceau 1S, un temps d'accumulation de 300 secondes et l'angle de convergence maximal (α-selector en position 11)

Fig.3.82 Spectre EDS accumulé en mode S et illustrant les contributions en Cu et en Fe lors des analyses de la colonne+porte-objet et grille de Be de 75 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, une taille de faisceau 4S, un temps d'accumulation de 300 secondes ainsi que l'angle de convergence maximal (α-selector en position 11) et montrant que les contributions instrumentales sont minimisées.

Fig.3.83 Variation de la densité de courant sur le petit écran du MET JEOL 2000 FX en mode S en fonction de l'angle de convergence α-selector et la taille de faisceau pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceau 1S, 2S, 3S et 4S.

Fig.3.84 Variation des intensités nettes des éléments contenus dans un précipité de

l'échantillon chauffé à 950°C (précipité 2) en fonction de l'angle de convergence α-selector en mode S en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 4S.

Fig.3.85 Variation du rapport signal/bruit des éléments contenus dans un précipité de l'échantillon chauffé à 950°C (précipité 2) en fonction de l'angle de convergence α-selector en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 4S.

Fig.3.86 Variation des intensités nettes des éléments contenus dans un précipité de l'échantillon traité à 1150°C (précipité 1) en fonction de l'angle de convergence "α-selector" en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 4S.

Fig.3.87 Variation du rapport Signal/bruit des éléments contenus dans un précipité de l'échantillon traité à 1150°C (précipité 1) en fonction de l'angle de convergence "α-selector" en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 4S.

Fig.3.88 Détermination de la composition chimique des particules de seconde phase enfermées dans une matrice d'un alliage d'Al 3004 (recuit) selon la

méthode de Cliff-Lorimer pour le cas d'un système multicomposant.

Fig.3.89a Spectre représentatif numéro 1 du standard de CuS (poudre) montrant la présence des pics intenses de SKα et de CuKα ainsi qu'à celui du TiKα (élément de la grille de support).

Fig.3.89b Spectre représentatif numéro 2 du standard de CuS (poudre) montrant la présence d'artefacts associés aux pics intenses de SKα, de CuKα et de TiKα (élément de la grille).

Fig.3.89c Spectre représentatif numéro 3 du standard de CuS (poudre) montrant la présence des pics d'artefacts dus aux pics intenses de SKα et de CuKα ainsi qu'à celui de TiKα (élément de la grille de support).

Fig.3.89c Spectre représentatif numéro 3 du standard de CuS (poudre) montrant la présence des pics d'artefacts dus aux pics intenses de S et de Cu ainsi qu'à celui de Ti (élément de la grille de support).

Fig.3.90 Variation des intensités nettes I_S et I_{Cu} en fonction de leur somme I_S+I_{Cu} pour l'échantillon standard de CuS.

Fig.3.91 Mesure du rapport I_S/I_{Cu} à l'épaisseur nulle pour un standard de CuS (poudre) en fonction de $\Sigma(I_S+I_{Cu})$ en vue de déterminer le facteur K_{CuS} expérimental.

Fig.3.92 Variation des concentrations atomiques du Cu et de S recalculées en utilisant le facteur K_{CuS} expérimental obtenu.

Fig.3.93 Comparaison de l'intensité du S avant et après redistribution de l'intensité des artefacts Art_{Si} et Art_P dans le pic parent SKα dans le cas du standard de CuS.

Fig.3.94 Comparaison de l'intensité nette du Cu dans le standard de CuS avant et après redistribution de l'intensité des artefacts Art_{Fe} et Art_{Ni} dans le pic parent CuKα dans le cas du standard CuS.

Fig.3.95 Comparaison des ratios $(Art_{Si}+Art_P)/I_S$ et $(Art_{Fe}+Art_{Ni})/I_{CuK\alpha}$ pour le S et le Cu du standard CuS.

Fig.3.96 Variation du ratio d'intensités I_S/I_{Cu} avant et après la redistribution des intensités d'artefacts dans les pics parents.

Fig.3.97 Comparaison des ratios $(Art_{Si}+Art_{P})/I_{S}$, $(Art_{Ca}+Art_{Sc})/I_{Ti}$ et $(Art_{Fe}+Art_{Ni})/I_{Cu}$ pour l'échantillon standard CuS.

Fig.3.98 Spectre représentatif des éléments de la réplique (échantillon traité à 800°C).

Fig.3.99 Variation des rapports des intensités nettes des éléments des précipités après soustraction des intensités nettes des éléments de la réplique pour l'échantillon de l'acier au Si (Dofasco) traité à 800° C.

Fig.3.100 Variation des rapports des intensités nettes des éléments des précipités après soustraction des intensités nettes des éléments de la réplique pour l'échantillon de l'acier au Si (Dofasco) traité à 950° C.

Fig.3.101 Variation des rapports des intensités nettes des éléments des précipités après soustraction des intensités nettes des éléments de la réplique pour l'échantillon de l'acier au Si (Dofasco) traité à 1150° C.

Fig.3.102a Variation de l'intensité nette du Fe détecté dans la réplique pour les 3 échantillons traités à 800° C, 950° C et 1150° C.

Fig.3.102b Variation du ratio $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ pour les 3 trois températures de traitement (800° C, 950°° et 1150° C).

Fig.3.103a Variation de l'intensité nette du Si détecté dans la réplique pour les 3 échantillons traités à 800° C, 950° C et 1150° C.

Fig.3.103b Variation du ratio $I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$ pour les 3 trois températures de traitement (800° C, 950° C et 1150° C).

Fig.3.104 Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 800°C.

Fig.3.105 Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 950°C.

Fig.3.106a Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 1150°C et montrant la présence du Mn, du S et du Cu.

Fig.3.106a Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 1150°C et montrant l'absence du Mn.

Fig.3.107 Variation du rapport d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon traité à 800° C.

Fig.3.108 Variation du rapport d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon traité à 950° C.

Fig.3.109 Variation du rapport d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon traité à 1150° C.

Fig.3.110 Variation de la concentration atomique du S des précipité formés dans l'acier au Si TX931 aux températures de 800° C, 950° C et 1150° C à raison de 15° C/heure.

Fig.3.111 Variation de la concentration atomique du Mn des précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité à 800° C, 950° C et 1150° C à raison de 15° C /heure.

Fig.3.112 Variation de la concentration atomique du Cu des précipités formés dans l'acier au Si Tx931 traité à 800° C, 950° C et 1150° C à raison de 15° C/heure.

Fig.3.113a Variation du ratio de concentrations atomiques C_{Mn}/C_S des précipités formés dans l'échantillon de l'acier au Si TX931 traité à 800^0 C.

Fig.3.113b Variation du ratio de concentrations atomiques C_{Mn}/C_S des précipités formés dans l'échantillon de l'acier au Si TX931 traité à 950^0 C.

Fig.3.113c Variation du ratio de concentrations atomiques C_{Mn}/C_S des précipités formés dans l'échantillon de l'acier au Si TX931 traité à 1150^0 C.

Fig.3.114 Variation du rapport atomique Cu/S des précipités formés dans les trois échantillons de l'acier au Si de Dofasco traité aux températures de 800^0 C, 950^0 C et 1150^0 C à raison de 15^0 C/heure.

Fig.3.115 Variation du rapport atomique Mn/Cu pour les trois échantillons de l'acier au Si de Dofasco traité aux températures de 800^0 C, 950^0 C et 1150^0 C à raison de 15^0 C/heure sous atmosphère d'hydrogène.

Fig.3.116 Variation du rapport des concentrations atomiques (Mn+Cu)/S des précipités formés dans l'acier au Si Tx931 traité à 800^0 C, 950^0 C et 1150^0 C à raison de 15^0 C/heure.

Fig.3.117 Photo représentative des précipités formés dans l'échantillon traité à 800° C.

Fig.3.118a Photo représentative des précipités formés dans l'échantillon traité à 950° C.

Fig.3.118b Photo représentative des précipités formés dans l'échantillon traité à 950° C et montrant l'existence d'un arrachement de l'acier lors de la réplication.

Fig.3.119a Photo représentative des précipités formés dans l'échantillon traité à 1150° C.

Fig.3.119b Photo représentative des précipités formés dans l'échantillon chauffé à 1150° C et montrant l'existence d'un grand arrachement de l'acier lors de la réplication.

INTRODUCTION.

Le monde de la microscopie électronique moderne est doté d'outils de recherche hautement puissants dont les microscopes électroniques à transmission analytique. Ceux-ci fonctionnent à des voltages d'accélération très élevés (jusqu'à 200-300 KV ou plus) leur permettant de fournir des informations ponctuelles de nature cristallographique et chimique d'une zone aussi petite que 0.20 à 0.28 nm de diamètre. Les échantillons qui y sont analysés sont des lames minces, des répliques ou des poudres très fines. C'est-à-dire des échantillons suffisamment minces (épaisseur comprise entre 50 et 400 nm) pour être transparents aux électrons incidents émis par une cathode en tungstène, en hexaborure de lanthane chauffée à haute température ou un canon à effet de champ. Les lames minces peuvent être préparées par une des trois méthodes: l'électropolissage, l'amincissement ionique et l'ultramicrotomie. Cette dernière technique permet d'obtenir des sections d'épaisseur uniforme. La technique de préparation des échantillons minces par réplication consiste en l'extraction des précipités de leur matrice après dissolution préférentielle de la matrice par une solution chimique appropriée. C'est une méthode de préparation relativement rapide qui permet normalement d'obtenir de meilleures informations chimiques des précipités par suite de la réduction très remarquable des contributions provenant de la matrice. Néanmoins, la méthode de réplication ne s'applique pas pour tous les systèmes, notamment les alliages d'Al. L'excellente résolution spatiale des microscopes électroniques à transmission qui est à peu égale à la

taille du faisceau fait d'eux les seuls outils appropriés jusqu'à date pour caractériser de petits volumes tels que de fins précipités formés dans les aciers. En effet, une connaissance exacte de la composition chimique de telles particules est très importante car elle permet de mieux prédire le comportement du matériau dans son milieu d'utilisation.

Un des aspects probablement problématique des microscopes électroniques à transmission est que les analyses chimiques réalisées par spectrométrie des rayons X en sélection d'énergie (EDS = energy dispersive spectrometry) peuvent êtres associées à des contributions instrumentales non négligeables. Il s'agit d'une certaine quantité de rayons parasites provenant de l'interaction du faisceau électronique incident avec certaines composantes du microscope et/ou des pièces connexes ainsi qu'avec l'échantillon lui-même dans une région environnant celle d'intérêt. La résolution spatiale est par conséquent détériorée car elle devient plus élevée que la taille du faisceau et la qualité des analyses devient peu fiable. La caractérisation s'avère encore plus compliquée lorsqu'un des éléments de l'échantillon d'intérêt se retrouve dans ces composantes.

Ainsi, le premier but du présent travail est d'étudier qualitativement et quantitativement les contributions instrumentales possibles en EDS au microscope électronique à transmission analytique pour le cas du MET JEOL 2000 FX et ses accessoires en variant divers paramètres expérimentaux. Sur ce, nous évaluerons les contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope seule, celles provenant de la colonne et du porte-échantillon, les contributions liées à la taille des

diaphragmes du condenseur C2 en Pt, à la taille du faisceau électronique incident sélectionné, à l'angle d'inclinaison du porte-échantillon, au mode d'opération L (faisceau parallèle) ou S (faisceau convergent) ainsi que celles dues à l'angle de convergence de la sonde électronique incidente au point d'intérêt en mode S, etc. Étant donné que les échantillons analysés sont des répliques d'extraction supportées par des grilles métalliques recouvertes de substrat de carbone, il est également important de connaître et de quantifier les contributions liées à la nature et à la taille des grilles les plus utilisées en vue d'utiliser et de recommander celles qui en introduisent le moins ou pas du tout. La combinaison des divers paramètres expérimentaux ci-haut cités nous permettra d'atteindre le deuxième objectif qui est de faire connaître les conditions optimales d'analyse où ces contributions sont minimisées. Dans ces conditions, nous quantifierons chimiquement des précipités formés dans une tôle d'un acier au Si fournie par l'entreprise DOFASCO et chauffée à 800° C, 950° C et 1150° C sous atmosphère d'hydrogène à raison de 15° C/heure, puis trempée dans l'eau à température ambiante. Le traitement de cet acier à ces différentes températures aura certainement un effet remarquable sur la chimie, la taille et la fraction volumique des précipités. Le choix de cet acier et de ces températures est justifié par le fait qu'on espère obtenir des précipités renfermant du cuivre, élément aussi présent dans l'environnement microscopique. L'idée est de pouvoir montrer que les éléments détectés proviennent de l'échantillon d'intérêt et non des contributions instrumentales; ce qui constitue le troisième objectif. Le présent travail comporte 4 chapitres. Le premier contient des informations concernant les aspects théoriques, le

second parle des procédures expérimentales utilisées, le troisième est consacré aux résultats obtenus pendant que le dernier rassemble les conclusions importantes auxquelles nous sommes arrivés ainsi que les recommandations suggérées pour des travaux futurs.

CHAPITRE 1 ASPECTS THÉORIQUES.

1.1 INTERACTIONS ÉLECTRON-MATIÈRE DANS UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE ANALYTIQUE.

Une fois émis par une cathode constituée d'un filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB6) portée à haute température, les électrons incidents sont accélérés par une anode. Après focalisation par une série de lentilles électromagnétiques condensatrices, ils atteignent l'échantillon et interagissent avec les atomes de celui-ci. Il s'ensuit des collisions élastiques et/ou inélastiques, c'est-à-dire des processus de diffusion par lesquels le faisceau d'électrons incidents change de trajectoire et/ou perd une partie plus ou moins importante de son énergie respectivement. Selon Joy et al. [20], la diffusion élastique ou inélastique de ces électrons est mesurée par la section efficace (éq.1) appelée aussi probabilité qui fait qu'un des processus sus-mentionnés ait lieu. La section efficace symbolisée par la lettre "Q" ou "σ" est généralement exprimée en terme de libre parcours moyen (éq.2) "λ" qui représente la distance parcourue par les électrons entre deux événements de diffusion élastique ou inélastique donnés.

$$Q = \sigma = N/n_t n_i \text{ (événements/électron)/(atome/cm}^2\text{)} \qquad (1)$$

Où:

N = nombre d'événements d'un type donné par unité de volume

(événements/cm^3)

n_t = nombre total de sites cibles par unité de volume (atomes/cm^3)

n_i = nombre de particules incidentes par unité de surface

(électrons/cm^2)

Q = (événements /électron)* (cm^2/électron) (2)

La section efficace peut être transformée en libre parcours moyen:

$1/\lambda$ (événements/cm) = σ (événements/électron(atome/cm^2) * N_0 (atomes/mole) * 1/A (moles/g) * ρ (g/cm^3) (3)

d'où,

$\lambda = A/\sigma\rho N_0$ (cm) (4)

où: A = masse atomique (g/mole)

σ = section efficace (cm^2) ou (événement/e$^-$/(atome/cm^2)

N_0 = nombre d'Avogadro = $6.02*10^{23}$ (atomes/mole)

ρ = densité de l'élément considéré (g/cm^3)

λ = libre parcours moyen (cm)

En cas de plusieurs événements (élastiques ou inélastiques) qui se produisent en même

temps, le libre parcours moyen total λ_t est donné par la relation de ci-dessous:

$$1/\lambda = \Sigma_i 1/\lambda_i \qquad (5)$$

où λ_i = libre parcours moyen pour le type "i" d'événement.

Lorsqu'on connaît l'épaisseur de l'échantillon, Joy et al. (July, 1986) proposent la relation ci-après pour calculer la probabilité "P" de production d'un événement donné.

$$P = \sigma N_0 \rho t/A \quad \text{(événements/électron)} \qquad (6)$$

C'est-à-dire $P = t/\lambda$ (7)

Où t = épaisseur

La diffusion élastique est caractérisée par le fait que l'électron incident voit sa trajectoire déviée par le champ coulombien des noyaux des atomes de la cible mais sans perdre de l'énergie. Cette diffusion peut être simple ou multiple, c'est-à-dire que le nombre d'événements que cet électron peut subir est égal ou supérieur à 1 selon que l'épaisseur "t" est inférieure ou égale à λ_e ou supérieure à λ_e (λ_e = libre parcours moyen élastique) respectivement. Selon Joy et.[20], la diffusion est dite multiple lorsque le nombre d'événements par électron est ≥ 25. Celle-ci est généralement rencontrée dans le cas d'échantillons épais renfermant des éléments de numéro atomique intermédiaire ou élevé. Lors de la diffusion inélastique par contre, la trajectoire des électrons primaires est peu ou presque pas déviée mais ces derniers subissent une perte d'énergie discrète ou

continue par les mécanismes mentionnés ci-dessous. Les principales émissions qui prennent naissance au point d'impact électron incident-matière sont représentées dans la **fig.1.1.**

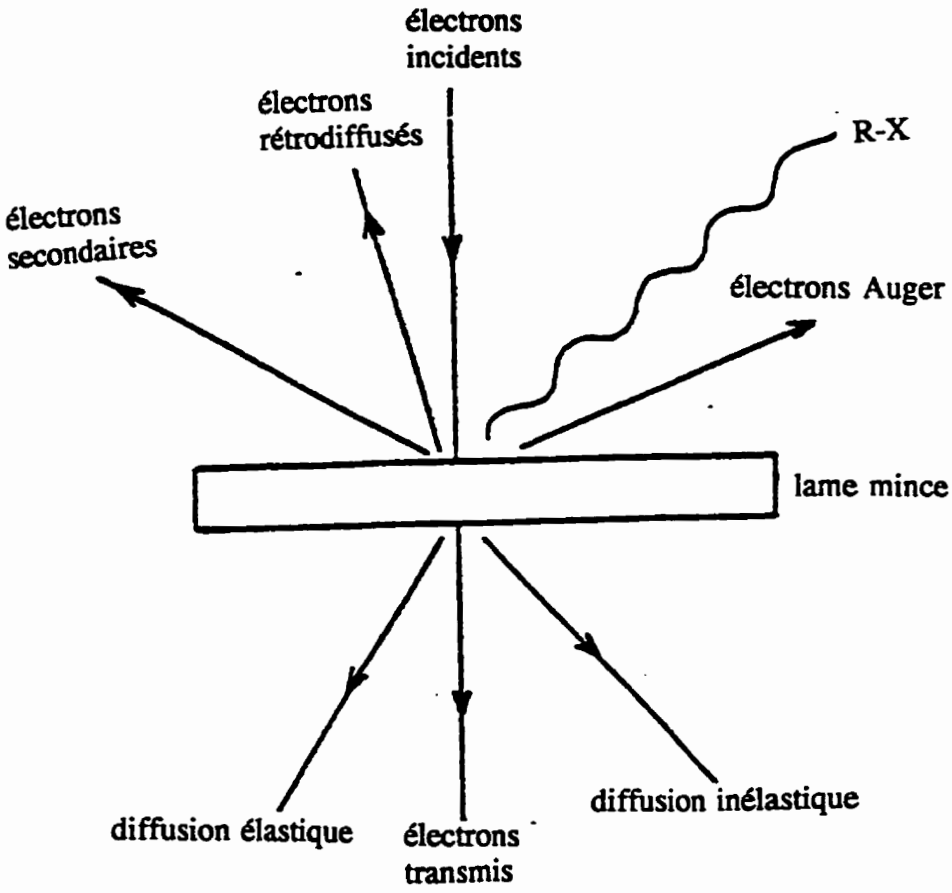


Fig.1.1 **Signaux émis lors de l'interaction d'un faisceau électronique avec un échantillon cristallin (David B.Williams).**

1.1.1 La diffusion élastique.

Elle représente l'interaction des électrons incidents avec le champ électrostatique d'un noyau atomique. Les électrons diffusés élastiquement ou électrons diffusés de manière cohérente résultent du fait que la charge positive du noyau permet une diffusion des électrons avec changement de leurs trajectoires mais en gardant la même vitesse. La section efficace de diffusion élastique est inversement proportionnelle au carré de l'énergie des électrons incidents ($Q \approx 1/E^2$). La diffusion élastique est principalement représentée par les électrons rétrodiffusés définis ci-après ainsi que les électrons diffractés pour le cas de la microscopie électronique en transmission.

- **Électrons rétrodiffusés (fig.1.1):** ce sont des électrons primaires déviés par des chocs quasi-élastiques des atomes de la cible et qui, par rapport à la taille de la sonde, proviennent d'une zone relativement large et profonde (environ 200 à 250 nm en dessous de la surface) de l'échantillon. Leur énergie est assez élevée, environ la moitié de celle des électrons primaires, d'où leur facilité de remonter à la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés donnent des informations d'origine chimique et selon les relations (8), on voit que la rétrodiffusion η ou proportion d'électrons rétrodiffusés créés par les électrons primaires est d'autant plus grande que le numéro atomique "z" de la cible est élevé.

Selon F.MAURICE et al.(1978), on a:

- pour une incidence normale à l'échantillon, incidence oblique $\eta = (2)^{-9/\sqrt{Z_{moy}}}$ (8a) et,

- pour une incidence oblique $\eta = (1+\cos\alpha)^{-9/\sqrt{Z_{moy}}}$ (8b)

où z_{moy} = nombre atomique moyen de l'échantillon et α = angle entre la normale à la cible et la direction des électrons incidents.

1.1.2 La diffusion inélastique.

À cause de la charge électrostatique négative de l'électron, le faisceau électronique incident subit des collisions pendant son passage à travers l'échantillon. La vitesse du faisceau d'électrons qui parvient à quitter l'échantillon devient par conséquent plus petite que celle du faisceau incident (sauf dans le cas des échantillons très minces où une partie des électrons incidents sortent avec une perte d'énergie nulle) par suite de la perte d'une quantité non négligeable de leur énergie par absorption dans l'échantillon. Les électrons diffusés inélastiquement contribuent à l'élévation de l'intensité du bruit de fond et se manifestent sous forme d'émission des radiations suivantes:

- **Électrons secondaires (fig.1.1):** Ce sont des électrons de la bande de conduction ou

de valence éjectés des atomes de la cible par des chocs inélastiques au cours desquels l'électron primaire transfert aux secondaires une énergie cinétique fixée arbitrairement dans l'intervalle énergétique de zéro à 50 eV. Étant donné leur faible énergie, ils ne peuvent s'échapper de l'échantillon que s'ils proviennent d'un petit volume de matière situé à une profondeur d'environ 50 à 100 nm en dessous de la surface. L'information qu'ils contiennent est de nature topographique et est fonction de l'angle d'incidence par rapport à la surface. En plus des électrons secondaires issus des électrons incidents, d'autres électrons secondaires d'intensité moins grande peuvent être produits par des électrons rétrodiffusés.

- **Électrons secondaires ultra-rapides (en MET):** ils sont très énergiques mais sont moins nombreux que les électrons secondaires habituels et proviennent de certaines collisions entre les électrons incidents et ceux de la cible. Par ces collisions, les électrons primaires transfèrent à ce type d'électrons secondaires une énergie égale à peu près à la moitié de la leur. Ils sont générés à une distance d'environ 500 nm à partir du point d'impact et de façon presque perpendiculaire à la direction du faisceau incident lorsque la perte d'énergie est comprise entre 1 et 10 keV. A cause de leur forte énergie, ils peuvent interagir avec les atomes de l'échantillon et produire des rayons x caractéristiques non tenus en compte par l'équation de quantification chimique de Cliff-Lorimer (éq.17) en spectrométrie des rayons x en sélection d'énergie (section 1.3.2.1). Cet effet se fait beaucoup plus remarquer dans le cas des échantillons constitués

d'éléments légers. L'autre effet est que leur présence conduit à la détérioration de la résolution spatiale par le fait que les R-X détectés proviennent dans ce cas d'un volume plus large.

- **Rayons X :** Lorsqu'un faisceau d'électrons incidents suffisamment énergiques excite une couche profonde (exemple: la couche K) d'un atome de l'échantillon, un électron y est expulsé et la désexcitation de l'atome ionisé se fait par une transition électronique par laquelle un électron du niveau d'énergie plus externe passe au niveau excité pour combler le vide électronique. Ceci s'accompagne de l'émission d'un photon R-X **(fig.1.2b)** d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (par exemple $E_h = E_K - E_L$) ou l'émission d'un électron Auger. A partir des R-X émis et détectés, on peut faire une quantification chimique et déterminer ainsi les pourcentages massique et atomique des éléments présents dans la zone ciblée de l'échantillon tel que montré dans la section 1.3.6. L'efficacité de production des R-X est essentiellement fonction de deux facteurs: le rendement de fluorescence et la section efficace d'ionisation dont les détails sont donnés plus loin.

- **Électron Auger** (e^-_A)**:** Lors de l'ionisation de la matière, au lieu que l'atome ionisé revienne à l'état d'équilibre par émission d'un R-X, sa désexcitation se fait par émission d'un électron moins lié **(fig.1.2b)** et d'énergie inférieure à la différence d'énergie entre les deux couches subséquentes plus proches du noyau (ex:$E_{eA} = E_K - E_{L1} - E_{L2}$); c'est

"l'électron Auger" dont le rendement est W' = 1 - W (W = rendement de fluorescence des R-X). Étant donné que les électrons Auger sont très faibles en énergie et que par conséquent ils ne peuvent s'échapper qu'à partir des atomes de la couche superficielle de l'échantillon, leur analyse spectrale permet d'obtenir uniquement des informations d'ordre chimique de surface (jusqu'à environ 50 nm de profondeur à partir de la surface).

- **Électrons transmis (fig.1.1):** Lorsque l'échantillon est suffisamment mince (épaisseur allant des dizaines à une centaine de nanomètres) et que le voltage d'accélération des électrons incidents est élevé (100 kV à 400 kV ou plus), ceux-ci parviennent à traverser l'échantillon avec une perte d'énergie très faible (ceux qui n'ont pas interagi de façon significative) ou moyennant une certaine perte d'énergie plus ou moins importante selon l'épaisseur de la lame. Les électrons collectés après interaction au bas du cristal contiennent plusieurs informations dont notamment celles de nature chimique. De plus, les électrons transmis propres à la microscopie électronique en transmission permettent de recueillir des informations sur l'épaisseur de l'échantillon, la cristallographie et la structure électronique de l'échantillon.

- **Bremsstrahlung ou fond continu :** Il s'agit d'une émission continue de photons d'énergie allant de zéro à l'énergie incidente et représentant la conséquence de la décélération des électrons primaires lors de leur passage dans un champ coulombien des noyaux des atomes de la cible. Le fond continu R-X constitue le bruit de fond du spectre

R-X d'une lame mince. L'intensité totale I du "bremsstrahlung" à une énergie particulière E du faisceau incident et à une énergie E_b de ce même bremsstrahlung est exprimée par la relation de Kramers (Joy et al., 1989) suivante:

$$I = (1.43 * 10^{-21} * Z^2 / 4\pi) * (E-E_b) / E E_b \qquad (9)$$

Où Z = numéro atomique.

- **Plasmons** : Cette diffusion constitue une perte d'énergie discrète de l'ordre de 3 à 30 eV en fonction de la cible (Joy et al.) et a lieu lorsque le faisceau d'électrons incidents excite des oscillations appelées "plasmons" dans la bande de conduction du gaz d'électrons libres d'un échantillon métallique avec perte des électrons des couches externes. Les plasmons excités apparaissent sous-forme de pics dans le spectre de perte d'énergie des électrons transmis.

- **Diffusion thermique ou excitation des phonons:** Elle se produit avec une perte d'énergie très faible (environ 0.02 eV) et a lieu lorsque le faisceau d'électrons excite des vibrations thermiques des sites atomiques des réseaux de la cible portée à haute température. L'interaction des électrons incidents avec ces vibrations peut créer ou annihiler des photons.

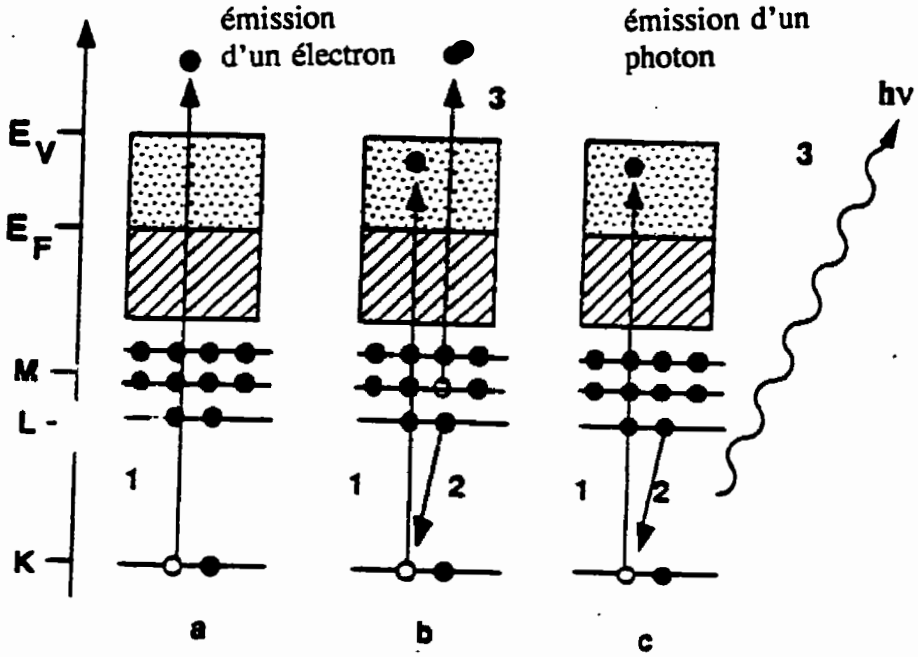


Fig.1.2 **Étapes du processus d'émission: 1-Excitation, 2-Relaxation, 3-Émission**

(M.M Disko et al., 1992, pp 243)

1.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMETRE DES RAYONS X EN SÉLECTION D'ÉNERGIE (EDS).

Des photons R-X générés et émis après interaction **(fig.1.1 et fig.1.2)** par un atome ionisé entrent dans un détecteur au Si dopé au Li **(fig.1.3)** positionné à un certain angle par rapport à l'échantillon (l'inclinaison habituelle au MET 2000 FX est de 35° mais le fabricant recommande celle d'environ 30°). Les pulsations (comptes R-X) collectées sont amplifiées puis envoyées à un analyseur multicanal **(fig.1.3)** qui les discrimine selon leur énergie. Un pic caractéristique de forme gaussienne correspondant à chaque R-X est recueilli sur un écran CRT ou vidéo et l'ensemble des pics détectés constitue le spectre EDS (intensité R-X en fonction de l'énergie) composé de bruit de fond ou spectre continu caractéristique sur lequel sont superposées les raies caractéristiques des éléments présents dans le volume analysé. Deux paramètres importants caractérisent le détecteur EDS: sa surface active dont la valeur est généralement comprise entre 10 et 30 mm^2 et son angle de collection qui se trouve dans l'intervalle de 0.01 à 0.1 stéradian. L'angle de collection est fonction de la surface active du détecteur et de la distance séparant celui-ci de l'échantillon. En fonction de l'espace disponible dans le microscope à proximité de l'échantillon, cet angle peut être agrandi par l'augmentation de la surface active du détecteur ou en approchant celui-ci de l'échantillon. En vue de minimiser le bruit électronique, le détecteur est refroidi à l'azote liquide (température d'environ -186°C). Une fenêtre de Béryllium ou ultra-mince

(polymère en C_8H_8) est installée entre l'échantillon et le détecteur pour protéger celui-ci contre la contamination (substances riches en carbone, la glace) provenant du microscope (dans le cas d'une fenêtre ultra-mince, le détecteur partage le même vide avec le microscope) ou de l'échantillon. Toutefois, la fenêtre de Be qu'on retrouve dans les microscopes électroniques traditionnels ne permet pas de détecter les éléments légers (éléments dont le numéro atomique Z est inférieur à 11) parce qu'elle absorbe les R-X qu'ils émettent (signalons aussi qu'une partie non négligeable de R-X émis sont absorbés par la couche d'or et la couche morte de Si du détecteur). C'est ainsi qu'on la substitue par une fenêtre ultra-mince "UTW" (ultra-thin window) qui permet de détecter des éléments dont le numéro atomique est supérieur ou égal à 5. Cette solution est la plus pratique sans être idéale car l'efficacité de détection diminue rapidement lorsqu'il s'agit des éléments dont les pics caractéristiques apparaissent à des énergies inférieures ou égales à 1 KeV. L'utilisation du détecteur sans fenêtre augmenterait l'efficacité de détection mais, le danger est que les effets négatifs de contamination deviennent très importants. A cause du problème de convolution des pics rencontré surtout dans le cas des alliages multicomposants, la résolution énergétique du détecteur EDS conventionnel est faible : environ 142 à 160 eV à 5.9 KeV (le détecteur utilisé a une résolution énergétique de 148 eV à 5.9 KeV). La résolution spatiale en EDS est pauvre (quelques centaines d'Angstrõm) parce que le volume de génération des R-X est plus large que le diamètre de la sonde électronique incidente et, de ce fait, les électrons qui subissent une diffusion élastique peuvent produire des R-X à partir des régions éloignées de la position

du faisceau électronique incident.

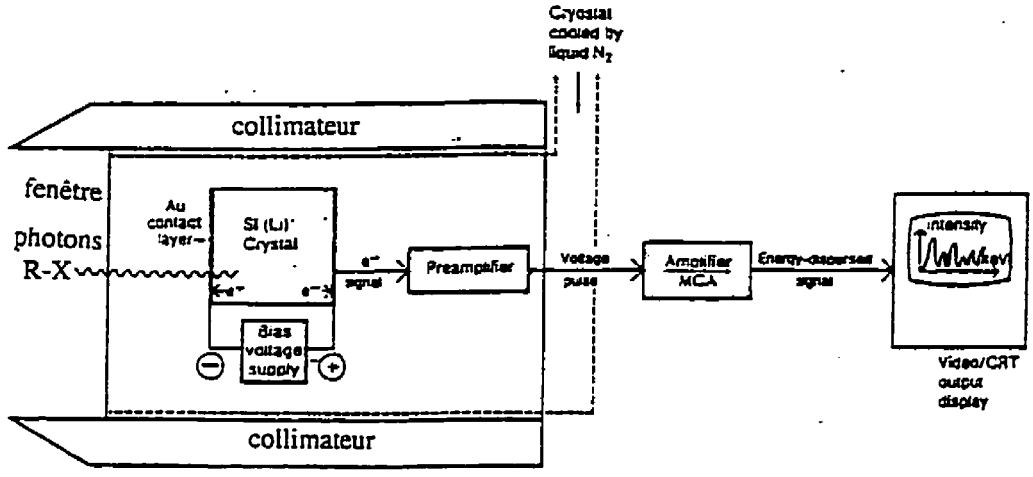


Fig.1.3 Diagramme schématique d'un spectromètre des R-X à sélection d'énergie (David B.Williams).

1.3 ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE PAR SPECTROMÉTRIE DES R-X EN SÉLECTION D'ÉNERGIE.

1.3.1 Émission des R-X primaires.

L'analyse chimique quantitative d'un échantillon par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie (EDS = energy dispersive spectrometry) est fonction du nombre de R-X générés au point d'analyse et détectés par le système EDS. Le nombre moyen d'ionisations " **n** " produites lors de l'interaction d'un faisceau électronique incident d'énergie E_0 avec un échantillon contenant un élément A donné est exprimé dans l'équation de CASTAING (1951) suivante:

$$n=\left(\frac{NoC_A\rho}{A_A}\right)\int_{E_C}^{E_0}\left(\frac{Q_A}{\left(\frac{dE}{dx}\right)}\right)dE \qquad (10)$$

Où : dE/dx = énergie moyenne échangée par un électron incident lorsqu'il parcourt une distance x dans la matière.

N_o = nombre d'Avogadro = $6.022 * 10^{23}$ mol^{-1} (nombre d'atomes dans une mole d'un élément donné)

ρ = densité du matériau (g/cm^3)

A_A = masse atomique de l'élément A (g)

C_A = concentration massique de l'élément A considéré

E_c = énergie critique d'excitation des R-X d'une couche électronique donnée (K, L, M). C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour arracher un électron sur une couche ou sous-couche électronique donnée.

Q_A = section efficace d'ionisation de l'élément A. Elle représente la probabilité par unité de longueur de parcours d'un électron d'une énergie donnée de pouvoir ioniser une couche particulière (K, L, M) d'un élément A contenu dans l'échantillon d'intérêt. La section efficace d'ionisation est donc fonction de l'énergie d'accélération E_0 et de la longueur de parcours de l'électron dans la matière.

Lors de l'interaction d'un faisceau électronique incident avec un échantillon solide donné, une certaine fraction d'électrons primaires notée 1-R est rétrodiffusée (R = coefficient de rétrodiffusion) et ne génère donc pas d'ionisations de la matière. Selon J.I

Goldstein et al.[21], l'intensité I_A des R-X caractéristiques des photons émis par un élément A d'un échantillon est donnée par le produit de 4 termes: le nombre moyen d'ionisations " n " dont la valeur est calculée à partir de la relation (10) donnée ci-haut, le rendement de fluorescence W_A de l'élément A pour la couche caractéristique K ou L, l'intensité relative a_A de la raie K ou L appelée aussi poids de la raie pour l'élément A et le coefficient de rétrodiffusion R tel que montré dans l'équation qui suit.

$$I_A = \left(\frac{constante}{A_A}\right) R C_a W_A a_A \int_{E_c}^{E_0} \left(\frac{Q_A}{\frac{dE}{dX}}\right) dE \qquad (11)$$

Cette intensité est généralement corrigée pour les effets d'absorption mais également de ceux de fluorescence générés à partir d'autres éléments de la zone ciblée lorsque les conditions du critère de la lame mince définies plus loin ne sont pas remplies. Dans le cas des microscopes électroniques à transmission analytique où on n'analyse que des échantillons minces, le coefficient de rétrodiffusion est généralement négligé car peu d'électrons incidents sont rétrodiffusés. Dans les échantillons minces transparents aux électrons incidents, la section efficace d'ionisation Q_A est considérée constante parce que ces électrons incidents perdent très peu d'énergie (environ 5 eV/nm) lorsqu'ils les traversent (D. Joy et al., 1989). La distance parcourue par ces électrons est alors considérée égale à l'épaisseur de la lame, d'où l'intensité des R-X caractéristiques

générés et émis par un élément A de la cible est donnée sous une forme plus simplifiée (Joy et al., 1989):

$$I_A^{émise} = \text{constante}.\ C_A.\ W_A.\ Q_A\ a_A.\ t\ /A_A \qquad (12)$$

où t = épaisseur de la lame. Les autres termes de l'équation gardent la signification donnée précédemment.

1.3.2 ÉQUATIONS DE QUANTIFICATION CHIMIQUE ET DÉTERMINATION DU FACTEUR K_{AB} OU FACTEUR DE CLIFF-LORIMER.

1.3.2.1 ÉQUATIONS DE QUANTIFICATION CHIMIQUE.

La détermination de la composition chimique dans une région donnée de l'échantillon se base sur la mesure de l'intensité des R-X émis et détectés et sur le calcul d'autres termes définis dans les lignes qui suivent mais qu'on ne sait pas toujours évaluer avec précision. Cette inexactitude est due en partie à des facteurs géométriques et à la variation de l'épaisseur de l'échantillon d'un point d'analyse à un autre. La méthode de quantification chimique proposée par divers analystes: DUNCUMB(1968), PHILIBERT et TIXIER (1969), TIXIER et PHILIBERT (1969) puis par CLIFF et LORIMER (1975)

consiste à mesurer simultanément les intensités nettes (intensités caractéristiques obtenues après extraction de celles du bruit de fond) du niveau K ($I_{K\alpha}^{nette}$ dans l'échantillon par paire de deux (A et B), de calculer le ratio I_A/I_B de leurs intensités nettes respectives et de déterminer le rapport de leurs concentrations massiques selon l'équation (17) formulée après le cheminement suivant:

$$I_A^{K\alpha} = (C_A * t * i_p * Q_A^K * W_A^K * a_A * \epsilon_A^{K\alpha})/A_A * \Omega/\pi \qquad (13)$$

Où: $I_A^{K\alpha}$ = intensité nette de la raie K_α de l'élément A.

C_A = concentration massique de l'élément A.

Q_A^K = section efficace d'ionisation de l'élément A pour la couche K.

W_A^K = rendement de fluorescence de l'élément A pour la couche K.

i_p = courant des électrons primaires (électrons incidents).

t = épaisseur de l'échantillon dans la région d'analyse.

$\Omega/4$ = angle solide de détection.

$\epsilon_A^{K\alpha}$ = efficacité de détection du détecteur R-X pour la raie Kα de l'élément A. Dans les relations qui suivent, nous noterons l'efficacité de détection par la lettre "ϵ_i" (i = élément d'intérêt) avec (ou sans) l'exposant K_α qui représente la raie spectrale

concernée.

Le rapport des intensités nettes de deux éléments A et B donne alors:

$$I_A^{K\alpha}/I_B^{K\alpha} = C_A/C_B * (Q_A^{K*}W_A^{K*}a_A^{K*}\epsilon_A*A_B)/(Q_B^{K*}W_B^{K*}a_B^{K*}\epsilon_B*A_A) \quad (14)$$

Celui des concentrations massiques pour ces mêmes éléments est:

$$C_A/C_B = [(Q_B\, W_B\, a_B\epsilon_B)\, A_A\, /(\, Q_A\, W_A\, a_A\epsilon_A)\, A_B] * I_A/I_B \quad (15)$$

où:

$$K_{AB} = (Q_B\, W_B\, a_B\epsilon_B\, A_A)\, /\, (Q_A\, W_A\, a_A\epsilon_A\, A_B) \quad (16)$$

et donc,

$$C_A/C_B = K_{AB} * I_A/I_B \quad (17)$$

Finalement, pour un système binaire on a:

$$C_A + C_B = 1 \quad 18)$$

En cas de trois éléments ou plus, $C_A + C_B + C_C + \ldots = 1$ (19)

Où :

C_A, C_B, C_C = concentrations massiques des éléments A, B et C dans l'échantillon.

K_{AB} = facteur de Cliff-Lorimer pour la paire d'éléments A et B quelconques considérés.

Q_A, Q_B = section efficace d'ionisation de la couche K des éléments A et B

W_A, W_B = rendement de fluorescence des éléments A et B pour la couche K

ϵ_A,ϵ_B = efficacité de détection du détecteur pour les éléments A et B respectivement.

A_A, A_B = poids atomiques des éléments A et B

L'équation (17) connue sous le nom d'équation de Cliff-Lorimer n'est valable que dans le cas où les effets d'absorption et de fluorescence ou des contributions d'autres sources sont négligés. C'est-à-dire que le critère de la lame mince est respecté. Cette méthode de quantification porte communément le nom de méthode de Cliff-Lorimer.

1.3.2.2 NOTION DE LIMITE MINIMALE DE DÉTECTABILITÉ.

Se basant sur les travaux de ZIEBOLD (1967), ROMING et GOLDSTEIN (1978) admettent que le pic caractéristique (de forme gaussienne) d'un élément A donné d'un échantillon n'est statistiquement significatif que lorsque le critère posé dans l'équation suivante est vérifié.

$$I_A - I_b^{\wedge} \geq 3\sqrt{2I_b^{\wedge}} \qquad (20)$$

Où: I_A = intensité nette de l'élément considéré

$I_b^{\wedge}$ = intensité du bruit de fond sous le pic caractéristique de l'élément considéré.

ROMING et GOLDSTEIN (1979) considèrent finalement qu'un pic I_A d'un élément A contenu dans une matrice d'un autre élément B est statistiquement réel lorsque le critère suivant est satisfait:

$$I_A \geq 3\sqrt{2I_b^{\wedge}} \qquad (21)$$

Il est donc important que l'intensité du pic caractéristique de l'élément d'intérêt soit considérablement plus grande que celle du bruit de fond correspondant pour que cet élément soit facilement quantifiable chimiquement. Pour cela, il convient que

l'échantillon soit suffisamment mince (critère de lame mince respecté) et il est conseillé de travailler au plus haut voltage d'accélération disponible. La masse minimale détectable dépend du volume d'interaction et par conséquent de l'épaisseur de l'échantillon dans la zone d'intérêt ainsi que de la taille de sonde utilisée. Les auteurs estiment que le critère défini dans l'équation (20) prédit la présence de l'élément dans l'échantillon à 95%. Lorsqu'on connaît la concentration massique de l'élément A dans l'échantillon, Goldstein propose la relation suivante pour déterminer la masse minimale détectable.

$$C_{CL} = C_A * 3\sqrt{2I_b^A}/(I_A - I_b^A) * 100\ (\%) \qquad (22)$$

Où: C_{CL} = concentration limite détectable

C_A = concentration massique de l'élément dans l'échantillon.

Pour un échantillon binaire AB pour lequel le facteur de Cliff-Lorimer K_{AB} est connu, la littérature propose la relation suivante pour déterminer la limite minimale de masse détectable "C_A" pour l'élément A:

$$C_A = 3(2\sqrt{I_b^A}/(I_A - I_b^A) * C_B * 1/K_{AB} \qquad (23)$$

Où : C_B = concentration de l'élément B dans l'échantillon.

Les autres termes gardent la signification donnée ci-haut.

1.3.2.3 DÉTERMINATION DU FACTEUR DE CLIFF-LORIMER.

Le facteur K_{AB} ou facteur de Cliff-Lorimer dont l'équation est explicitée ci-dessus (éq.16) dépend comme on le voit de la section efficace d'ionisation, de l'efficacité de détection, du rendement de fluorescence, de l'intensité relative et du numéro atomique des éléments A et B considérés. Lorsque le critère de la lame mince est satisfait, les facteurs K_{AB} des divers éléments d'intérêt sont indépendants de l'épaisseur et de la composition chimique. Ils varient avec le voltage d'accélération ils sont constants à un voltage d'accélération donné.

Actuellement, les facteurs de Cliff-Lorimer peuvent être déterminés par une des trois méthodes suivantes:

- La détermination d'une série de mesures expérimentales à partir des échantillons standards minces de composition connue.

- L'utilisation des valeurs K_{AB} publiées dans la littérature pour un même voltage.

- La détermination des facteurs K_{AB} par la méthode dite "des premiers principes", c'est-à-dire par des calculs théoriques comme montré ci-dessous.

1.3.2.1 Mesure des facteurs K_{AB} par voie expérimentale.

Dès 1984, Hall faisait remarquer déjà que les facteurs K_{AB} expérimentaux sans absorption ni fluorescence et à la limite pour une épaisseur nulle pouvaient être obtenus sur une gamme d'épaisseurs de la lame mince en extrapolant les mesures obtenues à une épaisseur nulle. Néanmoins, étant donné les difficultés qu'on rencontre lors de la mesure d'épaisseur, les résultats obtenus pourraient renfermer des incertitudes. C'est ainsi que les travaux de VAN CAPPELLEN (1986) et HORITA et al. (1986a-d) ont abouti à l'amélioration de la méthode d'extrapolation en admettant que pour un courant constant, les intensités des pics caractéristiques varient linéairement avec l'épaisseur de l'échantillon. L'intensité du pic R-X est donc considérée comme une mesure indirecte de l'épaisseur. La régression linéaire des résultats des intensités mesurées donne les valeurs K_{AB} d'intérêt lorsqu'on fait l'extrapolation de l'intensité à zéro (correspondant à l'épaisseur nulle).

La méthode expérimentale actuellement utilisée pour la mesure des facteurs K_{AB} consiste d'abord à accumuler à partir d'un échantillon standard de composition chimique bien connue, plusieurs spectres R-X dans des régions d'épaisseurs différentes de la phase d'intérêt. On détermine ensuite les intensités nettes I_A et I_B des éléments A et B dans chaque spectre du standard et on trace le **graphique** $\mathbf{I_A/I_B = f(\Sigma(I_A+I_B))}$ qui est une ligne droite. En faisant l'extrapolation de cette droite (voir la **figure 3.91** pour le cas su standard de CuS), celle-ci intercepte l'axe des ordonnées en un point correspondant à une

épaisseur nulle (valeur nulle de $I_A + I_B$). Connaissant les concentrations C_A et C_B des éléments A et B de l'échantillon standard et la valeur de ce point "coordonnée à l'origine de la droite", on détermine facilement la vraie valeur du facteur K_{AB} expérimental des deux éléments A et B considérés à partir de la relation de Cliff-Lorimer suivante:

$$K_{AB} = (C_A/C_B)_{standard} * (I_B/I_A)_{standard} \qquad (24)$$

La valeur du facteur K_{AB} ainsi déterminée est par la suite utilisée pour la quantification de l'échantillon inconnu tel qu'indiqué dans la relation (17).

On peut également porter sur l'abscisse l'intensité caractéristique d'un seul élément ou la somme des intensités de plus d'un pic mais, il est conseillé d'utiliser la somme des intensités nettes (intensité nette = intensité totale d'une raie moins l'intensité du bruit de fond) de plusieurs pics pour améliorer la qualité statistique des valeurs. Selon G.J.C CARPENTER et M.CHAREST, O.T.WOO (1985), on peut aussi porter sur l'ordonnée soit le ratio des intensités paire par paire, soit le facteur K_{AB} non corrigé des effets d'épaisseur ou soit le ratio des concentrations massiques par paire de deux éléments. Ces mêmes auteurs admettent que l'extrapolation écarte de façon satisfaisante les R-X parasites issus de la matrice. La fiabilité de la méthode d'extrapolation peut être vérifiée en faisant des mesures avec des sondes électroniques de tailles différentes. L'extrapolation des résultats de ces mesures devrait aboutir aux mêmes valeurs de K_{AB}

pour chaque taille de sonde utilisée.

Cette méthode donne des valeurs de K_{AB} plus précises que celles obtenues par les deux autres méthodes (utilisation des valeurs K_{AB} publiées dans la littérature et celles déterminées théoriquement) décrites ci-dessous pour des raisons invoquées dans les sections 1.3.2.3.2 et 1.3.2.3.3. La méthode demande néanmoins beaucoup de travail et suppose que l'échantillon standard utilisé soit homogène chimiquement et ne se dégrade pas lors de son interaction avec un faisceau électronique incident de haute énergie d'accélération (énergie supérieure ou égale à 100 kV). L'homogénéité chimique est l'aspect généralement le plus difficile à satisfaire mais qu'on peut vérifier facilement en faisant plusieurs analyses dans plusieurs régions de l'échantillon standard.

En plus de la connaissance exacte de la composition chimique (massique ou atomique) du standard, celui-ci doit être analysé dans les mêmes conditions que l'échantillon inconnu qu'on veut quantifier. Il s'agit notamment de l'utilisation du même voltage d'accélération pour le standard et l'inconnu, du même détecteur pour le standard et l'inconnu, de l'accumulation des R-X caractéristiques de la même façon dans l'échantillon standard que dans l'inconnu (exemple: utilisation du même temps de traitement pour chaque spectre du standard et de l'inconnu, etc.).

La méthode de détermination des facteurs K_{AB} à partir des standards minces nécessite en outre la connaissance additionnelle de l'épaisseur et de la densité des régions

analysées. Étant donné les difficultés dans la détermination de l'épaisseur d'un film mince, cette méthode reste peu utilisée en pratique.

Les échantillons standards sont généralement des composés binaires mais, des standards multicomposants peuvent être aussi utilisés. La seule difficulté avec ceux-ci est qu'il peut y avoir superposition des pics mais, ce problème peut être facilement écarté à l'aide des programmes de déconvolution. On note qu'il n'y a pas de standards universels et que les facteurs de Cliff-Lorimer qu'on trouve dans la littérature ont été déterminés soit à partir des solutions solides bien homogénéisées, des intermétalliques stoechiométriques, des oxydes céramiques, des minéraux et des verres. Cliff-Lorimer (1975) spécifie qu'il est possible d'obtenir des facteurs K_{AB} expérimentaux à partir d'un échantillon que l'on veut quantifier si celui-ci est homogène dans certaines régions. Dans le cas d'un échantillon de composition hétérogène autour des joints de grain mais ayant une matrice sursaturée dans la composition massique de l'échantillon, on peut mesurer les facteurs K_{AB} en accumulant des spectres dans la matrice, puis en les utilisant dans la quantification des précipités ou des régions riches se trouvant autour des joints de grain une fois que les intensités I_A et I_B sont collectées à partir de ces zones.

En cas de non-satisfaction du critère de la lame mince (voir définition plus loin) pour l'échantillon standard, on fait des corrections d'absorption et de fluorescence tel que montré plus bas pour obtenir des facteurs K_{AB} absolus, c'est-à-dire des valeurs K_{AB}

indépendantes de l'épaisseur. Comme dans le cas d'un échantillon inconnu, on doit viser l'obtention d'un nombre élevé de comptes dans les pics caractéristiques en vue de minimiser les erreurs statistiques.

1.3.2.3.2 Détermination des facteurs K_{AB} à partir des valeurs publiées.

La plupart des valeurs des facteurs K_{AB} expérimentaux qu'on trouve dans la littérature ont été déterminés relativement au Si (Cliff-Lorimer, 1975) car les minéraux utilisés contenaient du Si. Des valeurs K_{ASi} ont été alors calculées pour un bon nombre d'éléments A. Étant donné que $K_{CA} = K_{CB}/K_{AB}$ (c'est-à-dire $K_{AB} = K_{AC}/K_{BC}$) (25) et connaissant K_{ASi} et K_{BSi} (A et B sont deux éléments quelconques d'un échantillon donné), on peut calculer facilement le facteur K_{AB} comme suit:

$$K_{AB} = K_{ASi}/K_{BSi} \qquad (26)$$

Toutefois, étant donné que plusieurs éléments métallurgiques ne sont pas abondants dans les échantillons minéraux mais qu'ils peuvent être alliés de manière homogène avec les métaux de transition, compte tenu également du fait que les facteurs K_{ASi} sont dépendants de l'instrument (les R-X émis par le Si peuvent être considérablement absorbés dans les différentes fenêtres composant le détecteur), certains chercheurs préfèrent choisir un élément dans cette catégorie de métaux à la place du Si.

C'est ainsi qu'on trouve dans la littérature des facteurs K_{AB} déterminés relativement au Fe (K_{AFe}). Ceux-ci constituent un avantage par rapport à ceux à base du Si parce que les R-X du FeKα ne sont pas significativement absorbés dans les différentes couches du détecteur au Si comme le sont ceux du SiKα. Aussi longtemps que l'intensité I_A d'un élément A donné de la zone d'intérêt n'est pas absorbée dans les diverses couches du détecteur, les facteurs K_{AFe} sont considérés comme universels. L'inconvénient d'utiliser des valeurs K_{AB} tabulées est qu'elles sont souvent obtenues sur un appareil différent de celui dont se sert l'usager. De plus, elles sont obtenues dans des conditions expérimentales parfois différentes de celles dans lesquelles ce dernier travaille. Nous pensons notamment au voltage d'accélération et à la fenêtre du détecteur (détecteur avec une fenêtre en béryllium ou une fenêtre ultra-mince).

1.3.2.3.3 Détermination des facteurs de Cliff-Lorimer par des calculs théoriques.

En général, lorsqu'on ne dispose pas de standards, les facteurs K_{AB} sont déterminés théoriquement (éq.27) à l'aide des valeurs de la section efficace, du rendement de fluorescence, de l'efficacité de détection et de l'intensité relative ou poids de la raie d'intérêt. La méthode est d'usage très courant mais, les valeurs théoriques de K_{AB} peuvent s'avérer peu précises à cause des incertitudes liées notamment à la section efficace qu'on ne connaît pas exactement et à l'efficacité de détection (surtout pour les

éléments légers) dont la valeur varie d'un instrument à l'autre et/ou change au cours du temps au sein d'un même détecteur.

$$K_{AB} = (Q.W.a.\epsilon/A)_B / (Q.W.a.\epsilon/A)_A \qquad (27)$$

Les termes de cette équation gardent la signification de ci-haut et/ou de ci-dessous et sont pour la plupart calculés à partir des équations des paragraphes suivants.

1.3.2.3.3.1 Détermination de la section efficace d'ionisation "Q".

La section efficace d'ionisation "Q" représente physiquement la surface de la couche K, L ou M d'un atome de la cible, heurtée par un faisceau d'électrons. Elle est calculée de façon générale selon la relation suivante formulée par Bethe (1930) et reprise par Powell (1976) et D.Joy et al.(1986).

$$Q = 6.51*10^{-20}*n_s*b_s*\ln(c_s*U)/(E_c^2*U) \text{ (ionisations/e}^-\text{/(atome/cm}^2\text{)} \qquad (28)$$

où : $6.51*10^{-20} = \pi e^4$ (en kev^2.cm^2 ; e = charge de l'électron)

$$U = E_o/E_c \qquad (29)$$

E_o = énergie d'accélération des électrons incidents (kV)

E_c = énergie critique d'ionisation d'une couche électronique (K,L,M) d'un élément donné (keV)

n_s = nombre maximal d'électrons que peut contenir la couche ionisée (n_s = 2, 8, et 18 pour les couches K, L et M respectivement).

b_s, c_s sont également des constantes qui dépendent de la couche ionisée. Pour la couche K, $c_s = 0.80$. Suite à l'effet de survoltage observé par Schreiber et Wims (1981), ceux-ci suggèrent d'utiliser $C_s = 1.0$. La constante b_s pour la couche K des éléments de numéro atomique Z inférieur ou égal à 30 peut être calculée à l'aide de la relation de Schreiber et Wims (1981b) citée par D.Joy (1989) et donnée ci-dessous.

$$b_s = 8.874 - 8.158 \ln(Z) + 2.9055(\ln Z)^2 - 0.35778(\ln Z)^3 \qquad (30)$$

Pour les éléments dont le numéro atomique Z est supérieur à 30, ces auteurs donnent $b_s = 0.661$.

Schreiber et Wims (1981b) ont recalculé la section efficace d'ionisation en utilisant les valeurs des facteurs K_{AB} expérimentaux et sont arrivés à la conclusion que la valeur de la section efficace Q devient plus précise lorsqu'on la calcule avec la relation suivante:

$$Q = 6.51*10^{-20}/E_c^2 \; U^{ds} * n_s b_s \ln(C_s U) \qquad (31)$$

où d_s indique l'effet du survoltage. Selon D.Joy [20], les valeurs de d_s sont :

Pour la couche K, $d_s = 1.0667 - 0.00476\ (Z)$ (32)

et, pour les couches L et M, $d_s = d_L = d_M = 1.0$

Dans la plupart des cas, on prend la moyenne des valeurs de sections efficaces obtenues par différents auteurs (Mott-Massey, Green-Cosslett, Powell, Brown-Powell, Zaluzec, Schreiber et Wims, etc.) au même voltage d'accélération. L'idéal pour l'usager serait évidemment d'utiliser des valeurs de sections efficaces déterminées expérimentalement sur l'appareil dont il se sert pour les analyses quantitatives de l'échantillon à caractériser.

1.3.2.3.3.2 Détermination du rendement de fluorescence "W" d'un élément.

Le rendement de fluorescence pour un élément chimique donné représente sa probabilité d'émettre des R-X par suite de l'ionisation d'une couche électronique donnée par une sonde électronique incidente de haute énergie. Il est calculé à partir de la relation de Burhop (1955) utilisée par D.Joy (1986) et donnée ci-après:

$$[Wi/(1-Wi)]^{1/4} = A+BZ+CZ^3 \quad (33)$$

Où:

W_i = rendement de fluorescence de l'élément i

Z = numéro atomique de l'élément i

A,B,C = constantes pour une couche électronique donnée. Pour les raies K_α et pour un numéro atomique Z > 11, les valeurs de ces constantes pour la couche K sont selon Bambyenek et al.(1972) égales à: A = 0.015, B = 0.0327,
C = - 0.64 * 10^{-6} (David Joy et al.[20]).

1.3.2.3.3.3 Calcul de l'intensité relative "a_A" ou poids d'une raie.

L' intensité relative a_A pour la couche K d'un élément donné est égale au rapport de l'intensité de la raie K_α sur l'intensité totale des raies K_α et K_β de cette même couche selon la relation :

$$a_A = I_{AK\alpha}/(I_{AK\alpha} + I_{AK\beta}) \qquad (34)$$

Schreiber et Wims (1981a, 1982) cités par D.Joy [20] donnent les relations suivantes de l'intensité relative pour la couche K des éléments dont le numéro atomique Z est compris entre 11 et 60.

$$a_A = 1.052 - 4.39 * 10^{-4}(Z^2) \quad \text{pour } Z = 11 \text{ à } 19 \text{ et} \qquad (35)$$

$$a_A = 0.896 - 6.575 * 10^{-4}(Z) \quad \text{pour } Z = 20 \text{ à } 29 \qquad (36)$$

$$a_A = 1.0366 - 6.82 + 10^{-3}(Z) + 4.815 * 10^{-5}\,(Z^2) \quad \text{pour } Z = 20 \text{ à } 60 \qquad (37)$$

où Z = numéro atomique d'un élément donné et compris dans l'intervalle indiqué.

Pour la couche L, l'intensité relative se calcule comme suit:

$$a_A = I_{L\alpha}/(I_{L\alpha} + I_{L\beta}+...) \qquad (38)$$

1.3.2.3.3.4 Calcul de l'efficacité de détection d'un détecteur EDS pour un élément donné.

Idéalement, lorsque l'échantillon satisfait le critère de la lame mince, le nombre de R-X générés dans l'échantillon par suite de l'interaction des électrons incidents avec la matière devrait être égal au nombre de rayons X détectés. Néanmoins, après que les R-X sont émis, il peut y avoir absorption d'une certaine quantité de photons dans les diverses couches du détecteur ou dans les couches de contamination (couches de carbone et/ou de la glace) qui se forment sur la surface de celui-ci ou sur l'échantillon. Comme

les R-X émis par deux éléments différents ne sont pas identiquement absorbés dans ces diverses couches, l'intensité des R-X émis par un élément A et parvenant au détecteur est fonction de l'efficacité de détection ϵ_A du détecteur pour cet élément selon la relation suivante.

$$I_A^{\text{mesurée}} = I_A^{\text{émise}} . \epsilon_A \qquad (39)$$

La détermination de l'efficacité de détection pour un élément donné de l'échantillon cause des problèmes car elle varie non seulement d'un détecteur à l'autre mais elle change également au sein d'un même détecteur en fonction du temps (surtout pour des énergies inférieures à 5 keV) par suite de l'absorption. Les difficultés de mesure de ce paramètre sont beaucoup plus ressenties lors de la quantification des échantillons renfermant des éléments légers par le fait que ceux-ci émettent des R-X de faible énergie. Ainsi, les éléments plus légers que le Na (c'est-à-dire les éléments dont le numéro atomique Z est plus petit que 11 et dont l'énergie des photons émis est par conséquent inférieure à 1 keV) ne peuvent pas être détectés par un détecteur muni d'une fenêtre de protection en Be (l'épaisseur souhaitée pour la fenêtre de Be est de 7.5 μm).

L'utilisation d'un détecteur sans fenêtre permettrait d'augmenter l'efficacité de détection dans le cas des microscopes ayant un vide très élevé mais, l'inconvénient est que cette performance, une fois atteinte, n'est maintenue que pendant une courte durée.

En effet, l'efficacité de détection chute après un certain temps par suite de la formation de couches de contamination sur la surface du détecteur parce que celui-ci a un vide commun avec le microscope.

Les détecteurs à fenêtre ultra-mince en mylar, formvar, parylène, diamant, bore etc. sont actuellement les plus utilisés. Leur utilisation croissante est motivée par le fait que les fenêtres ultra-minces absorbent moins de R-X que la fenêtre de Be. Ces détecteurs parviennent à détecter des R-X émis par des éléments de numéro atomique Z supérieur ou égal à celui du Bore (Z plus grand ou égal à 5). L'inconvénient de ce type de détecteurs est la convolution fréquente des pics caractéristiques L des éléments lourds avec des pics caractéristiques Kα des éléments légers. Par exemple, la raie AlKα (1.487 keV) avec la raie BrLα (1.480 keV), la raie SKα (2.308 keV) avec la raie MoLα (2.293 keV), la raie NeKα (0.849 keV) avec la raie NiLα (0.852 keV), la raie OKα (0.523 keV) avec les raies VLα1 (0.510 keV) et VLß1 (0.519 keV), la raie GeKα (9.885 keV) et HgLα (9.987 keV) etc. On peut également rencontrer des raies Kß de certains éléments qui se convoluent avec des raies Kα des éléments qui les suivent directement dans le tableau périodique. C'est notamment le cas de la raie du FeKα (6.403 keV) avec la raie du MnKß (6.492 keV) et de la raie du CuKα (8.041 keV) avec la raie du NiKß (8.265 keV). Pour des énergies comprises entre 5 keV et 15 keV, l'efficacité de détection est pratiquement égale à 1.

De façon générale, l'efficacité de détection se détermine à partir des paramètres du détecteur et des éventuelles couches de contamination selon la relation suivante. En effet, selon la loi de Lambert, la quantité de R-X traversant les différentes fenêtres composant le détecteur est égale à:

$$I = I_o * \exp(-(A_{Be}+A_{Pa}+A_{Al}+A_{Au}+A_{Sim})) \quad (40a)$$

où $A_x = (\mu/\rho)^i_x * \rho_x * t_x$

Où :

$(\mu/\rho)_x^i$ = coefficient d'absorption massique du photon émis dans la couche (fenêtre) de l'élément x et où x = Be, parylène, Al, Au et la couche morte de Si.

Si_m = couche morte de Si

ρ_x = densité de l'élément x (g/cm^3)

t_x = épaisseur de la fenêtre x (cm)

I_0 = intensité à l'entrée de la fenêtre

I = intensité à la sortie de la fenêtre

$$I = I_0 * (1-\exp(-A_{Si}))$$

L'efficacité de détection du détecteur EDS pour un élément d'une énergie E donnée est alors égale à :

$$\epsilon(E) = \exp(-(A_{Be}+A_{Pa}+A_{Al}+A_{Au}+A_{Sim}))(1-\exp(-A_{Si})) \quad (40b)$$

En présence de la glace et du carbone provenant de la contamination, on doit tenir aussi compte de l'absorption des R-X dans ces deux couches.

Dans le cas qui nous concerne, le détecteur R-X du microscope électronique à transmission JEOL 2000 FX que nous avons utilisé est doté d'une fenêtre ultra-mince en parylène (polymère). Les épaisseurs nominales des différentes couches de ce détecteur (qu'on appelle aussi paramètres du détecteur) seraient idéalement (selon différents auteurs) les suivantes:

- Couche d'Al = 120 nm. Le film d'Al a le rôle d'empêcher la lumière de pénétrer à l'intérieur du cristal.
- Fenêtre de parylène = 132 nm
- Couche d'Or = 20 nm
- Couche de Si inactif (couche morte de Si) = 31 nm
- Couche de la diode de Si = 0.25 cm

1.3.3 CRITERE DE LA LAME MINCE.

Avant toute analyse quantitative par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie, il est nécessaire de s'assurer que le critère de la lame mince est satisfait. Ainsi, lorsque l'échantillon est suffisamment mince, les effets d'absorption et de fluorescence sont

négligés. Ceci signifie que l'intensité des R-X générée dans un point d'analyse de l'échantillon est égale (ou à peu près égale) à l'intensité des R-X qui sort de ce même échantillon après interaction. On admet dans ce cas que la condition du critère de lame/film mince est remplie. En pratique, tous les R-X qui émergent de l'échantillon ne peuvent pas être tous quantifiés car une certaine quantité peut être absorbée par les différentes couches composant le détecteur. Plusieurs interprétations ont été avancées par différents analystes en rapport avec le critère de lame mince. En effet, certains pensaient que le critère de la lame mince était satisfait aussi longtemps que la lame était transparente aux électrons au voltage d'accélération utilisé. D'autres, tels que TIXIER et PHILIBERT (1969) trouvent que cette condition reste insuffisante car des effets d'absorption peuvent se manifester dans une lame mince pourtant transparente aux électrons. Ceci a été confirmé pour les raies AuMα dans Cu-75%Au (JACOBS et BABORVSKA, 1972), AlKα dans $CuAl_2$ (Lorimer et.,1976), AlKα dans NiAl (ZALUZEC et FRASER, 1976) et PKα dans $(FeNi)_3P$ (GOLDSTEIN et al., 1976) et beaucoup d'autres exemples. En effet, lorsqu'une des intensités R-X caractéristiques I_A ou I_B de deux éléments A et B d'un échantillon donné est absorbée, le rapport de concentrations C_A/C_B correspondant varie avec l'épaisseur de l'échantillon. En effet, l'absorption de l'une des deux intensités ou de toutes les deux est fonction de l'épaisseur de l'échantillon au point d'intérêt. Il s'avère donc nécessaire d'appliquer dans certains cas des corrections d'absorption pour obtenir une quantification chimique précise. C'est dans ce sens que TIXIER et PHILIBERT (1969), GOLDSTEIN et al. (1977) ont été

d'autres critères de lame mince plus sévères définis ci-dessous. En effet, ceux-ci n'admettent pas une absorption qui diminue de 10 % le ratio d'intensités I_A/I_B par rapport au même ratio qui proviendrait d'un échantillon très mince du même matériau. Conventionnellement et arbitrairement, le critère de lame mince souvent utilisé n'admet pas une absorption de plus de 10%. Ce niveau d'absorption correspond à l'erreur de $\pm$ 10% généralement enregistrée lors des mesures expérimentales des intensités I_A et I_B et des facteurs K_{AB}.

Les équations (41) et (42) définies par TIXIER et PHILIBERT ainsi que GOLDSTEIN et al. permettent de calculer l'épaisseur critique à 10% d'absorption. Le critère de la lame mince de TIXIER et PHILIBERT tient compte d'un seul élément à la fois (éq. (41)) alors que celui de GOLDSTEIN et al. (éq.(42)) considère deux éléments de l'échantillon. Ce dernier critère porte également le nom de critère à demi-lame car il suppose que les R-X sont générés au centre de la lame (**fig.1.4**).

$$\chi_A \rho t/2 < 0.1 \qquad (41)$$

$$(\chi_B - \chi_A)\rho t/2 < 0.1 \qquad (42)$$

Le terme χ_A et/ou χ_B pour les deux équations tient compte de la géométrie du faisceau électronique incident par rapport à l'échantillon et de celle du détecteur par rapport à la lame.

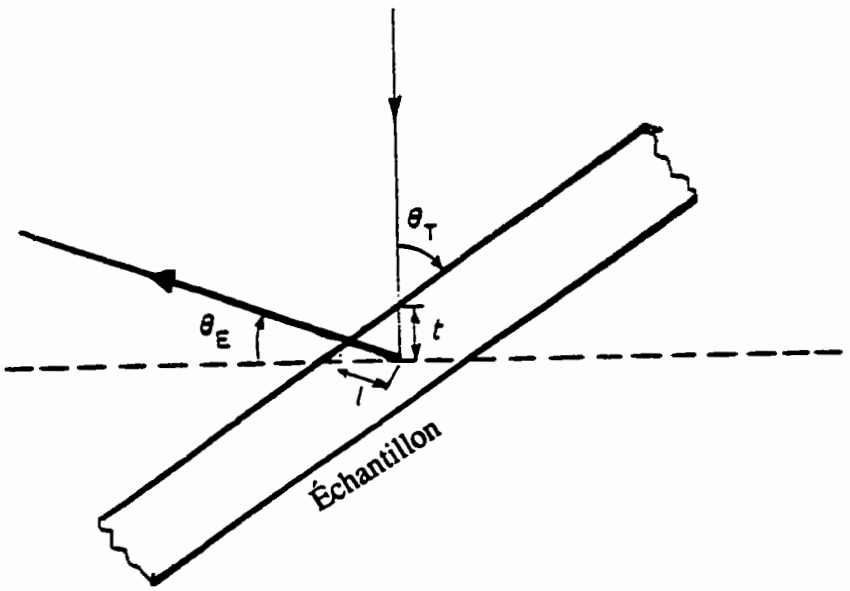


Fig 1.4 **Géométrie typique détecteur-échantillon dans un microscope électronique à transmission lorsque l'échantillon est incliné vers le détecteur [20].**

Ainsi, lorsque le faisceau d'électrons incidents est normal au plan de l'échantillon **(fig.1.5)**, on a:

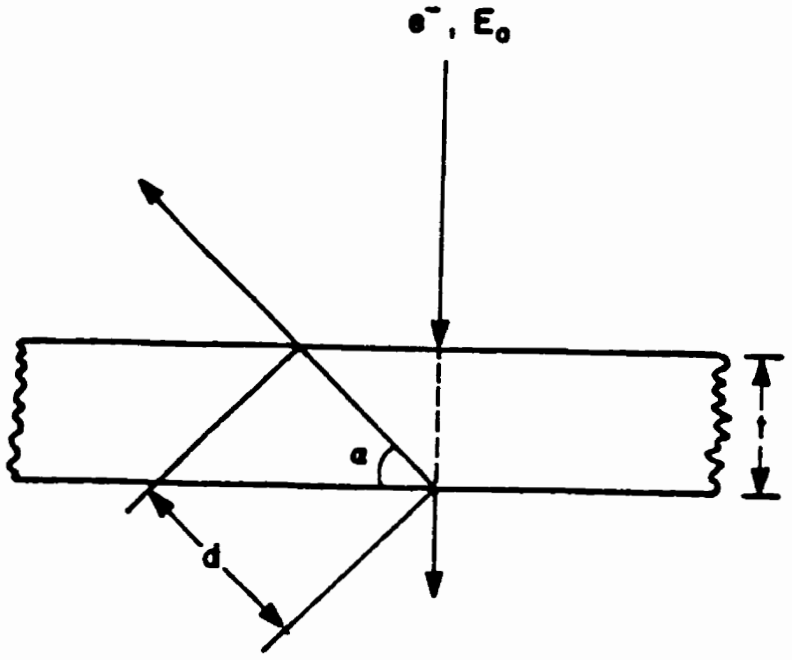
$$\chi_A = (\mu/\rho)^A_{\text{échantillon}} \text{ coséc } \alpha \qquad (43)$$

Où: 1) $(\mu/\rho)^A_{\text{échantillon}}$ = coefficient d'absorption massique de l'élément A dans l'échantillon constitué d'éléments A,B,C etc.

2) α = angle d'élevation du détecteur. C'est l'angle formé par l'axe du détecteur et la perpendiculaire au faisceau incident. Il est généralement compris entre 15 et 20°. Maher et al. (1981) considèrent que l'angle de 20° est l'angle optimal pour minimiser la distance d'absorption des R-X dans l'échantillon. Dans le cas où la lame est normale au faisceau incident, la distance d'absorption "d" devient égale à:

$$d = t.\text{coséc } \alpha \qquad (44)$$

Où : t = trajet des électrons le long du faisceau incident jusqu'au point de génération des R-X situé à la face inférieure de la lame. On voit bien que dans le cas où l'échantillon est perpendiculaire au faisceau incident, l'épaisseur de la lame le long du faisceau incident correspond à l'épaisseur réelle de l'échantillon.



distance d'absorption d = t * cosec α

Fig.1.5 Considération géométrique pour la correction d'absorption des analyses R-X au MET analytique lorsque l'échantillon est normal au faisceau électronique incident [6].

3) ρ = densité de l'échantillon. Lorsqu'elle n'est pas connue, on la calcule à partir de la relation suivante:

$$1/\rho = \Sigma\ (C_i/\rho_i) \qquad (45)$$

et on sait que $\Sigma C_i = 1$ (46)

C_i = concentration massique de l'élément i de l'échantillon,

ρ_i = densité du même élément i contenu dans l'échantillon.

Par contre, lorsque l'échantillon est incliné par rapport au faisceau incident (fig.1.4), le terme χ_A ou χ_B est déterminé à partir de l'expression suivante:

$$\chi_A = (\mu/\rho)^A_{AB}\ \text{Sin}\ \theta_T\ /\ \cos\ (\theta_T - \theta_E) \qquad (47)$$

et la distance d'absorption "l" des R-X devient égale à:

$$l = t^*\ \sin\ \theta_T\ /\ \cos\ (\theta_T - \theta_E) \qquad (48)$$

où :

- $(\mu/\rho)^{A}_{AB}$ = coefficient d'absorption massique de l'élément A dans l'échantillon binaire AB et dont la valeur est calculée comme suit:

$$(\mu/\rho)^{A}_{AB} = (\mu/\rho)^{A}_{A}\, C_A + (\mu/\rho)^{A}_{B}\, C_B \qquad (49)$$

où C_A, C_B = concentrations massiques des éléments A et B dans l'échantillon AB,

$(\mu/\rho)^{A}_{A}$ et $(\mu/\rho)^{A}_{B}$ = coefficients d'absorption massique de l'élément A dans A et de l'élément A dans l'élément B, respectivement.

- t^* = profondeur dans l'échantillon au point de génération des R-X. Elle correspond à la moitié de l'épaisseur de la lame le long du faisceau incident pour l'angle d'inclinaison considéré.

- Θ_T = angle d'inclinaison de l'échantillon vers le détecteur,

- Θ_E = angle formé par l'axe du détecteur et l'axe de la hauteur eucentrique.

TIXIER et al. ainsi que GOLDSTEIN al. estiment qu'une absorption de 0.5 à 1% peut être obtenue lorsqu'on se fixe des critères plus sévères. C'est-à-dire $\chi_A \rho t/2 < 0.01$ et $((\chi_B - \chi_A)\rho t/2) < 0.01$ respectivement.

1.3.4 CORRECTIONS D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE.

Lorsque le critère de lame mince n'est pas satisfait selon les conditions définies ci-dessus, on procède à des corrections d'absorption et de fluorescence qu'on introduit dans l'équation de quantification chimique de Cliff-Lorimer (**éq.17**). Les effets d'absorption et de fluorescence sont évidemment moins importants dans un échantillon mince que dans celui massif. En microscopie électronique en transmission analytique, les lames minces ne sont pas toujours d'épaisseur uniforme (surtout celles obtenues par électropolissage ou par amincissement ionique). Il est donc important de positionner l'échantillon par rapport au détecteur de manière à diminuer autant que possible le trajet que doivent parcourir vers le détecteur les R-X générés au point d'interaction du faisceau électronique incident avec la matière. Le fait que ces R-X soient directement dirigés vers le détecteur diminue leur distance d'absorption et maximise leur détection.

1.3.4.1 Correction d'absorption.

La correction d'absorption des R-X dans des échantillons minces intervient dans l'équation de quantification de Cliff-Lorimer comme suit:

$$C_A/C_B = K_{AB}.(I_A/I_B).\ f(\chi)_B/f(\chi)_A \qquad (50)$$

Où $f(\chi)_A$ et $f(\chi)_B$ sont des corrections d'absorption pour les éléments A et B.

Le facteur de correction pour l'absorption, $f(\chi)_B/f(\chi)_A$ défini par TIXIER et PHILIBERT (1969) est calculé à l'aide de la relation suivante:

$$f(\chi)_B/f(\chi)_A = [(\mu/\rho)^A{}_{éch.}/(\mu/\rho)^B{}_{éch.}]\ \{1-\exp[-(\mu/\rho)^B{}_{éch.}\ \rho t\ (1/\sin\alpha)]\ /$$
$$[1-\exp[-(\mu/\rho)^A{}_{éch}\rho t\ (1/\sin\alpha)]\} \qquad (51)$$

Où: $(\mu/\rho)^A{}_{éch.} = \Sigma\ C_i(\mu/\rho)_i^A \qquad (52)$

α = angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport au détecteur (voir **fig.1.4**).

$(\mu/\rho)^A{}_{éch.}, (\mu/\rho)^B{}_{éch.}$ = coefficients d'absorption massique des R-X des éléments A et B dans l'échantillon

t = épaisseur de la région analysée.

En remplaçant le terme de correction d'absorption par sa valeur dans l'équation (50), on obtient:

$$C_A/C_B = K_{AB}\,(I_A/I_B)\,[(\mu/\rho)^A_{éch.}/(\mu/\rho)^B_{éch.}]*[(1-e(-\mu/\rho)^B_{éch.}.\ \text{cosec}\ \alpha.\rho t)/ (1 - e(\mu/\rho)^A_{éch.}\ \text{cosec}\alpha.\rho t)] \qquad (53)$$

La correction d'absorption est fonction des concentrations massiques C_A, C_B, C_C etc. des éléments A, B et C présents dans l'échantillon car les coefficients d'absorption massique et la densité dépendent de la composition chimique. Les difficultés reliées au calcul de la correction d'absorption sont dues au fait qu'il faut mesurer chaque fois l'épaisseur de l'échantillon pour chaque point d'intérêt. A partir des années 1975, plusieurs méthodes, certaines moins compliquées que d'autres mais peu précises ont été suggérées dans la littérature pour la mesure de l'épaisseur d'une lame mince. C'est notamment le cas de :

- la technique de Cliff-Lorimer (1976) qui consiste à incliner l'échantillon après chaque analyse et de mesurer l'espacement des tâches de contamination qui se forment au-dessus et en dessous de la lame,

- la technique suggérée par Joy et Maher (1975) qui consiste à mesurer l'épaisseur du cristal en utilisant une courbe de calibration développée pour une transmission relative du faisceau d'électrons incidents à travers l'échantillon.

- la méthode basée sur le comptage des contours d'extinction,

- la technique du faisceau convergent développée par Kelly et al. (1975),

- la mesure de l'épaisseur d'un film mince par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (SPET = EELS = Electron energy loss spectrometry),

- la détermination de l'épaisseur par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie (G. L'ESPÉRANCE et al. 1991).

Les trois dernières techniques sont décrites plus loin et sont les plus utilisées actuellement. Toutefois, la méthode du faisceau convergent est considérée comme étant la plus précise.

1.3.4.2 Correction de fluorescence.

Ce genre de correction s'applique lorsqu'un élément A de la lame est excité par des R-X caractéristiques ou continus émis par un autre élément B du même échantillon. Il faut se rappeler que les radiations émises par un élément B ne peuvent fluorescer l'élément A que lorsqu'elles ont une énergie supérieure ou tout au moins égale à

l'énergie critique d'ionisation d'une couche donnée (généralement la couche K) d'un atome de l'élément de A. En 1975, PHILIBERT et TIXIER (1975) concluaient que la fluorescence provenant des R-X continus était négligeable et que celle issue des R-X caractéristiques le devenait lorsque $(\mu/\rho)^{B}_{éch.}t << 1$. Quatre années plus tard (1979), TIXIER imposait des limites plus sévères. Selon lui, la fluorescence des radiations R-X caractéristiques est considérée négligeable lorsque $(\mu/\rho)^{B}_{éch.}t < 0.1$. Comme dans le cas de la correction d'absorption, on voit qu'il faut connaître l'épaisseur de l'échantillon dans la zone d'analyse, la densité de l'échantillon et le coefficient d'absorption linéaire μ de l'élément d'intérêt dans l'ensemble de l'échantillon. L'expression développée par PHILIBERT et TIXIER (1975) pour corriger la fluorescence d'un élément A par un élément B dans une lame mince est de forme suivante:

$$I^{A}_{F}/I_{A} = 2\, W_{B}\, C_{B}((r_{A}-1)/r_{A}).A_{A}/A_{B}.(\mu/\rho)^{B}_{A}.(\mu/\rho)^{B}_{éch.}(E_{cA}/E_{cB})(\rho t)^{2} \qquad (54)$$

Où :

I^{A}_{F} = intensité de fluorescence de l'élément A et qui s'ajoute à l'intensité primaire caractéristique I_{A}.

W_{B} = rendement de fluorescence de l'élément B

r_{A} = ratio d'absorption de l'élément A = rapport des coefficients d'absorption massique

à l'énergie critique d'ionisation de la couche K, L ou M de l'élément A considéré.

A_A, A_B = poids atomiques des éléments A et B respectivement.

E_{cA}, E_{cB} = énergies critiques d'excitation pour les radiations caractéristiques des éléments A et B.

$(\mu/\rho)^B_A$ = coefficient d'absorption massique des radiations de l'élément B dans l'élément A.

$(\mu/\rho)^B$éch. = coefficient d'absorption massique des rayons x de l'élément B dans l'échantillon. Il est calculé à partir de la relation suivante:

$$(\mu/\rho)_{éch.}^{B} = \Sigma\, C_i\, (\mu/\rho)_i^B \qquad (55)$$

La relation de PHILIBERT et TIXIER donnée ci-dessus pour la correction de fluorescence fut formulée en considérant que les R-X sont générés à la mi-épaisseur de la lame le long du faisceau électronique incident. Elle fut critiquée plus tard par NOCKOLS et al. (1979) qui la trouvent inadéquate pour deux raisons: 1) elle ne tient pas compte du fait que l'échantillon peut être incliné à un certain angle vers le détecteur, 2)

le point de génération des R-X n'est pas fixé au centre de la lame mais peut se trouver n'importe où le long du trajet du faisceau incident. Ce trajet est fonction de l'angle d'inclinaison de la lame vers le spectromètre. Ces derniers chercheurs proposent ainsi l'expression suivante pour la correction de fluorescence:

$$I^A/I_A = C_B\, w_B((r_A-1)/r_A)A_A/A_B(\mu/\rho)_A^B(E_{tA}/E_{cB})(\ln E_0/E_{cB}/\ln E_0/E_{cA})\rho t/2 * (0.932 - \ln \mu/\rho)\sec\alpha \qquad (56)$$

où α = angle d'inclinaison de l'échantillon vers le détecteur. Les autres termes gardent la signification donnée précédemment.

TWIGG et FRASER (1982) ont réévalué le modèle de Philibert et Tixier et en donnent la forme corrigée sous forme de l'équation ci-dessous. D'après eux, les résultats qu'on obtient ne diffèrent pas significativement de ceux obtenus avec le modèle de Nockolds et al.

$$I^A/I_A = C_B w_B((r_A-1)/r_A)A_A/A_B(E_{cA}/E_{cB})(\mu/\rho)^B_A\rho t/2(1.12+(\mu/\rho)^B_{éch}\rho t/4-\ln(\mu/\rho)^B_{éch}\rho t) \qquad (57)$$

Les deux types de correction sont fonction des concentrations des éléments concernés. Les erreurs dans les corrections d'absorption et de fluorescence sont minimisées en faisant des analyses dans les régions les plus minces de l'échantillon.

L'équation de quantification de Cliff-Lorimer affectée des deux sortes de correction est alors formulée comme suit:

$$C_A/C_B = K_{AB}.\ I_A/I_B\ [f(\chi)_B/f(\chi)_A] * 1/[1+I^{\wedge}/I_A] \qquad (58)$$

Où $(1+I^{\wedge}/I_A)$ = facteur de correction pour la fluorescence lorsque l'élément B fluoresce l'élément A.

$I^{\wedge}/I_A$ = ratio de l'intensité fluorescée sur l'intensité primaire pour l'élément A

1.3.5 CALCUL D'ERREURS SUR L'INTENSITÉ NETTE ET LE FACTEUR K_{AB}.

Les erreurs enregistrées lors des analyses chimiques quantitatives par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie (EDS) sont minimisées lorsque les statistiques des mesures sont bonnes. Ainsi, un comptage R-X de 10 000 comptes est souhaitable pour chacun des éléments A et B qui entrent dans la formule de quantification de Cliff-Lorimer énoncée précédemment.

1.3.5.1 ERREURS ABSOLUE ET RELATIVE SUR UNE INTENSITÉ NETTE "I" D'UNE RAIE CARACTÉRISTIQUE D'UN ÉLÉMENT DONNÉ.

1.3.5.1.1 Calcul de l'erreur absolue

L'écart-type σ (ou S_n) pour les intensités nettes I_A et I_B lorsque le nombre de comptes s'élève à 10 000 comptes est égale à:

$$\sigma = S_n = \sqrt{I} = \sqrt{10^4} = 10^2. \qquad (59)$$

Où I = intensité nette (nombre de comptes) d'un élément donné (A ou B) du point d'analyse de l'échantillon.

L'erreur absolue sur une intensité nette I pour un intervalle de confiance de 99% ou 3σ est $\Delta I = 3\sqrt{I}$.

1.3.5.1.2 Calcul de l'erreur relative.

L'erreur relative associée à une intensité nette I_A ou I_B donnée pour un niveau de confiance 3σ = 99% est égale à:

$$3\sigma(\%) = 3S_n = 3\sqrt{N} = \Delta I/I = 3\sqrt{I}/I * 100\% = 3 * 10^2/10^4 = \pm 3\% \quad (60)$$

1.3.5.2 Calcul de l'erreur relative sur le facteur K_{AB} de Cliff-Lorimer.

L'erreur relative sur le facteur de Cliff-Lorimer K_{AB} est égale à la somme des erreurs relatives sur les intensités nettes I_A et I_B qui équivaut à $\pm$ 6% pour des intensités nettes de 10 000 comptes, additionnée de l'erreur pour le standard qu'on évalue à $\pm$ 1% dans le meilleur des cas d'un standard bien caractérisé. D'où, l'erreur totale sur K_{AB} mesuré expérimentalement à partir d'un standard peut atteindre une valeur de $\pm$ 7%. Ce niveau d'erreur reste inchangé même dans le cas où le nombre de comptes collectés pour I_A et I_B est supérieur à 10 000 comptes. Par contre, lorsqu'un des deux éléments A et B est présent en petite quantité dans une région d'analyse donnée de manière à ce que le nombre de comptes R-X collectés se retrouve en deçà de 10^4, l'erreur sur K_{AB} augmente rapidement. C'est ainsi que pour un standard binaire AB, il est préférable que les éléments A et B qui le composent y soient présents à 50% chacun.

Sachant que $K_{AB} = (C_A/C_B)/(I_A/I_B)$ (61)

L'erreur devient : $\Delta K_{AB} = \Delta I_A/I_A + \Delta I_B/I_B = 3\sqrt{I_A}/I_A + 3\sqrt{I_B}/I_B$ (62)

égal à 10^4, l'erreur relative totale K_{AB} est estimée à 9% dont les 2/3 (6%) proviennent du ratio d'intensités I_A/I_B et le 1/3 (3%) appartient au facteur K_{AB} lui-même. Certaines références admettent que l'erreur relative sur les facteurs K_{AB} serait comprise dans les limites de 5 à 10%. En effectuant plusieurs mesures indépendantes (30 mesures par exemple) de K_{AB}, cette erreur peut être diminuée si on la calcule avec l'écart-type et la distribution de Student dont les valeurs se trouvent dans les tables statistiques.

1.3.6 CALCUL DU POURCENTAGE ATOMIQUE (X_i) D'UN ÉLÉMENT DONNÉ.

A partir du pourcentage en poids (concentration massique) calculé avec l'équation de Cliff-Lorimer (éq.17), on détermine le pourcentage atomique de chaque élément présent dans la zone d'analyse de l'échantillon selon la relation (51).

$$X_i(\%) = (g_i/A_i)* 100/(\Sigma_i\, g_i/A_i) \qquad (63)$$

et,

$$g_i(\%) = (X_i.A_i)* 100 /(\Sigma X_i.A_i) \qquad (64)$$

Où g_i = pourcentage en poids de l'élément i

X_i = pourcentage atomique de l'élément i

A_i = poids atomique de l'élément i

1.3.7 MÉTHODE DE CLIFF-LORIMER POUR LA QUANTIFICATION CHIMIQUE DE PRÉCIPITÉS ENFERMÉS DANS UNE MATRICE DE LAME MINCE.

1.3.7.1 Introduction.

La méthode de LORIMER et al.[1] pour l'analyse in situ des particules de seconde phase dans des lames minces existe depuis 1983. Les auteurs la présentent comme l'unique façon de quantifier la composition chimique de précipités contenus dans des systèmes tels que les alliages d'Al et les minerais où, selon la référence, l'extraction des précipités de leur matrice s'avère difficile ou impossible.

1.3.7.2 Description sommaire de la méthode.

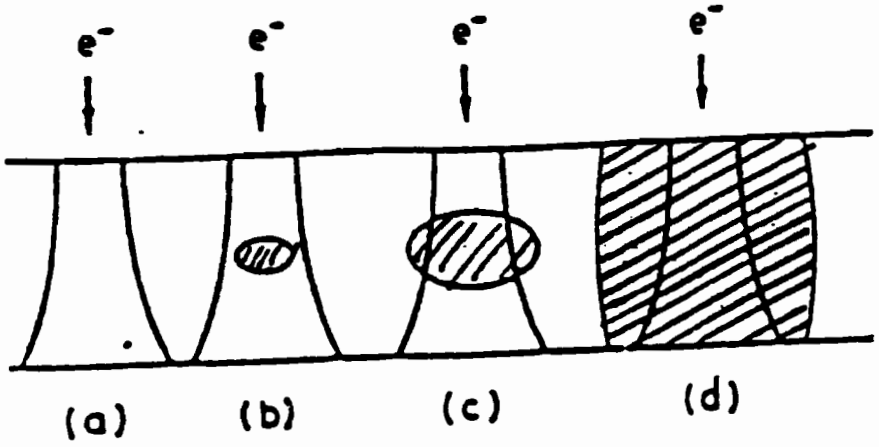
La technique repose sur deux conditions essentielles: **1)** Le critère de la lame mince doit être satisfait. **2)** La section efficace d'ionisation doit rester la même dans toute l'épaisseur de la lame. Lors de l'analyse des particules de seconde phase enfermées dans une matrice, l'opérateur peut rencontrer une des quatre situations suivantes:

a) Le faisceau d'électrons incidents interagit avec la matrice seule (**Fig.1.6a**).

b) et **c)** La sonde électronique incidente échantillonne simultanément la matrice et le précipité. En passant du cas (b) au cas (c) (**fig.1.6b** et **1.6c**), on remarque un agrandissement de la taille du précipité, ce qui entraîne une diminution progressive des contributions de la matrice et par conséquent une amélioration de la précision des analyses quantitatives.

d) Le faisceau incident échantillonne uniquement la particule de seconde phase (**fig 1.d**).

D'après les auteurs, cette technique s'applique aussi bien dans le cas des systèmes binaires que dans celui des systèmes multicomposants.



Région hachurée = matrice + précipité (b) et (c), précipité seul (d)

Région non hachurée = matrice

Fig.1.6 **Illustration schématique des régions activées ayant différentes fractions volumiques des particules (Cliff-Lorimer et al.).**

Pour un système binaire constitué d'éléments A et B concentrés dans la matrice et dans la particule respectivement, les deux relations qui suivent montrent que les intensités nettes de ces éléments sont proportionnelles aux trajets parcourus par le faisceau d'électrons incidents dans la matrice et dans le précipité.

$$I_A \alpha C_A^M L_M + C_A^P L_P \qquad (65a)$$

$$\text{et } I_B \alpha C_B^M L_M + C_B^P L_P \qquad (65b)$$

Où:

I_A, I_B = intensités nettes des éléments A et B dans une région d'analyse donnée du système considéré.

C_A^M, C_B^M = concentrations massiques des éléments A et B dans la matrice,

C_A^P, C_B^P = concentrations massiques des éléments A et B dans la particule.

L_M et L_P = trajets parcourus par le faisceau d'électrons incidents dans la matrice et dans la particule respectivement.

A l'aide du rapport des intensités nettes I_A/I_B et des facteurs K_{AB} déterminés

expérimentalement (éq.24) ou théoriquement (éq.27), on calcule le ratio des concentrations C_A/C_B selon la relation (17) que l'on combine avec l'équation (18) pour déterminer les concentrations C_A et C_B des deux éléments A et B. Cliff-Lorimer et al. prévoient des méthodes spécifiques suffisamment décrites dans leur article pour des systèmes binaire et ternaire.

Dans le cas de la microanalyse d'un échantillon multicomposant, la quantification se fait comme précédemment à l'aide des mêmes équations. Néanmoins, pour chaque point d'analyse, on porte la concentration atomique de l'élément de référence en abscisse et celles des autres éléments d'intérêt (le soluté) en ordonnée. Les résultats de chaque élément portés en ordonnée sont extrapolés relativement à l'élément de référence (voir **fig.3.88** donnée plus loin dans le chapitre 3 pour le cas des résultats de la quantification des précipités contenus dans une lame mince de l'alliage d'Al 3004). En présence de trois éléments détectables, les auteurs proposent une méthode spécifique de quantifier les précipités dans l'une des trois situations suivantes: la matrice a une composition fixe et celle des précipités varie ou inversement, la matrice et les précipités ont des compositions variables. Le détail de ceci est donné dans la référence [1].

Qu'il s'agisse d'un système binaire ou multicomposant, une extrapolation fiable des résultats n'est obtenue que lorsque au moins 50% du volume d'émission des R-X proviennent des précipités. Ainsi, il est précisé que le diamètre de la plus petite particule

analysable doit être égal ou supérieur à la moitié de l'épaisseur de la lame. Dans le cas de particules de taille inférieure à cette demie-épaisseur, on comprend que les R-X caractéristiques proviendraient majoritairement de la matrice et que les analyses chimiques quantitatives seraient peu précises.

1.4 REVUE DE LA LITTÉRATURE SUR LES CONTAMINATIONS ET LES CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A TRANSMISSION ANALYTIQUE.

1.4.1 ARTEFACTS DE LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

Les échantillons destinés à la micro-analyse en MET doivent être de haute qualité. La méthode de préparation ne doit donc pas introduire des artefacts de nature chimique ou microstructurale dans l'échantillon. On doit prendre beaucoup de précautions surtout lors du polissage chimique ou électrochimique car, une contamination due aux solutions de polissage peut rester sur la surface de l'échantillon et générer des R-X que l'analyste peut associer par erreur à un élément réellement présent dans la zone d'analyse de l'échantillon. De plus, dans le cas de la préparation des lames minces par électropolissage, il peut se former des films d'oxydes qui compliquent davantage la micro-analyse par suite de la formation des couches superficielles riches en un élément

donné sur l'échantillon. C'est pour cette raison qu'il est conseillé de conserver les échantillons fraîchement polis immédiatement sous vide. Selon la littérature, l'amincissement ionique peut s'avérer quelquefois efficace pour enlever ces films d'oxydes superficiels mais, le problème est que ce procédé peut introduire à son tour des changements microstructuraux ou des effets de chauffage du faisceau.

1.4.2 ORIGINE ET EFFETS DE LA CONTAMINATION DE L'ÉCHANTILLON DANS LA COLONNE DU MICROSCOPE.

La contamination observée en micro-analyse R-X peut provenir de l'une des trois sources suivantes: des hydrocarbures des huiles et de la graisse du système à vide qui se polymérisent au contact du faisceau électronique et qui se condensent sur l'échantillon, de l'échantillon lui-même et du porte-échantillon. Les plus importants dépôts de contamination sont principalement liés à la qualité du vide à l'intérieur du microscope. Ainsi, dans les microscopes à vide très élevé (10^{-6} à 10^{-8} torr, vide atteint lorsqu'on utilise un filament d'hexaborure de Lanthane LaB_6 et une pompe turbomoléculaire ou ionique), la contamination est négligeable. Par contre, dans ceux opérant à un vide ordinaire (10^{-4} à 10^{-6} torr) comme les microscopes dotés d'une pompe à diffusion ou à palette et dont la source d'électrons est le filament de tungstène, on peut observer des dépôts de contamination en soufre et en chlore sur l'échantillon lorsque celui-ci est monté

sur un support froid. La masse de contamination provient généralement du carbone qui recouvre le collimateur en Pb et les chicanes d'Al (ce recouvrement a pour but de minimiser sinon d'empêcher la pénétration dans le collimateur, des R-X générés par une radiation incidente en dehors de celui-ci) ou des débris organiques.

Les effets négatifs générés par la contamination de l'échantillon dans le microscope sont multiples:

- la réduction de la résolution de l'image,

- la limitation de l'exposition pour la microdiffraction.

- l'absorption préférentielle par le contaminant des R-X provenant d'un élément donné d'une région d'analyse de l'échantillon, d'où diminution de la précision des analyses chimiques quantitatives.

- l'élargissement du faisceau électronique dès son entrée dans l'échantillon et par conséquent,

- la réduction de la résolution spatiale de la micro-analyse,

- la contamination contribue à l'augmentation des R-X parasites dans le spectre continu et baisse par conséquent le rapport signal/bruit de fond.

Selon Nestor J. ZALUZEC, la limite de masse détectable est de ce fait affectée par la contamination et, lorsque le fluide du vide contient du Si ou autres éléments de numéro atomique Z supérieur à 10, des pics parasites additionnels peuvent être détectés.

Pour minimiser la contamination et garantir ainsi la précision des analyses quantitatives en spectrométrie des R-X en sélection d'énergie (EDS), les précautions suivantes sont recommandées:

1°) Effectuer des analyses EDS dans les meilleures conditions de vide possible car, si l'ensemble colonne microscopique-détecteur n'est pas sous un bon vide, les électrons incidents peuvent perdre une partie de leur énergie par suite des chocs qu'ils subissent au contact des atomes de l'atmosphère résiduel du microscope. Ceci peut entraîner la réduction de l'énergie d'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon, d'où génération d'une quantité insuffisante de R-X dans la zone d'intérêt.

2°) Ne pas laisser d'empreinte digitale lorsqu'on touche sur les parties de l'intérieur du microscope comme le filament, le whenelt, la caméra et les parties plates.

3°) Ne jamais conserver les échantillons sous l'alcool ou des substances gélatineuses,

4°) Nettoyer le porte-échantillon.

Le seul point positif d'un dépôt de contamination est qu'il peut aider à mesurer l'épaisseur de l'échantillon dans un point d'analyse donné car, les contaminants marquent le sommet et le fond de la lame. Il peut également servir comme point de repère de la

région analysée.

1.4.3 ARTEFACTS INSTRUMENTAUX DE LA COLONNE DU MICROSCOPE.

Les facteurs instrumentaux susceptibles d'influencer la micro-analyse des R-X sont essentiellement : la géométrie de l'échantillon par rapport au détecteur (exprimée en terme d'angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe du détecteur) et la position du détecteur par rapport à la colonne du microscope, le voltage d'accélération des électrons, les artefacts instrumentaux, le canon d'électrons et probablement le mode d'imagerie TEM (transmission electron microscopy = microscopie électronique à transmission) ou STEM (scanning transmission electron microscopy = microscopie électronique à balayage en transmission).

L'analyse chimique qualitative et surtout quantitative d'une région donnée de l'échantillon renfermant des éléments aussi présents dans l'environnement du microscope (étages du microscope, supports de l'échantillon) pose de sérieux problèmes. Ceci est dû au fait que le détecteur ne sait pas distinguer les R-X provenant de la région d'analyse de ceux qui sont issus des régions environnantes. La quantification chimique d'un élément d'intérêt présent en petites quantités dans une matrice ou dans un précipité devient encore plus difficile lorsque cet élément existe en proportions plus importantes dans les diverses parties du microscope et/ou dans ses accessoires. Ceci fait qu'il y ait

génération des R-X parasites provenant de l'environnement de l'échantillon dans le microscope et qui limitent la masse minimale détectable de cet élément. Ces R-X nuisibles proviennent principalement de trois sources: le système d'illumination, les étages du microscope et le détecteur EDS lui-même. Concrètement, lorsque l'élément à détecter est plus abondant dans l'environnement microscopique que dans la zone d'intérêt de l'échantillon, le pic utile va convoluer avec le pic parasite et on enregistre un nombre de comptes R-X erroné.

1.4.3.1 CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES ISSUES DU SYSTEME D'ILLUMINATION ET DES DIVERS ÉTAGES DU MICROSCOPE.

1.4.3.1.1 EFFETS DU SYSTEME D'ILLUMINATION.

Contrairement à ce que l'on devrait s'attendre, les R-X détectés lors des analyses EDS (spectrométrie des R-X en sélection d'énergie) ne proviennent pas uniquement du volume d'interaction entre la sonde électronique incidente et l'échantillon. En effet, des électrons incidents non-collimatés et des R-X durs issus du système d'illumination peuvent interagir avec l'échantillon dans des régions autres que celle d'intérêt et produire des R-X additionnels. La quantification par EDS donne dans ce cas des résultats erronés, surtout lorsqu'il s'agit d'un échantillon de composition chimique hétérogène. En effet,

la diversité de R-X additionnels provenant des régions entourant le point d'analyse s'avère plus importante dans le cas d'un échantillon hétérogène. Il est donc important d'identifier ce genre de radiations parasites et indésirables et d'essayer de les minimiser autant que possible pour enfin définir les conditions optimales d'analyse qui permettent d'obtenir des résultats plus fiables.

Selon Joy et al. (1986), les effets dus au système d'illumination varient d'un instrument à l'autre et sont de deux types : les R-X parasites provenant des électrons incidents de haute énergie et non-collimatés ainsi que les R-X parasites issus des R-X durs générés par le diaphragme variable du condenseur C2. La détection et l'identification des R-X parasites du système d'illumination se font par accumulation d'un spectre dans le trou de la lame ou de la réplique. La méthode est reconnue sous le nom de " **Test dans le trou** " et consiste à positionner la sonde électronique incidente dans le trou de l'échantillon et voir si on détecte un spectre caractéristique de l'échantillon. La nature, la force et la source de toutes ces radiations parasites du système d'illumination varient d'un instrument à l'autre mais aboutissent aux mêmes résultats : la dégradation de la résolution spatiale et la réduction de la précision des mesures chimiques quantitatives.

1.4.3.1.1.1. R-X PARASITES DUS AUX ÉLECTRONS INCIDENTS NON-COLLIMATÉS.

Des électrons incidents très énergiques (100 Kev ou plus) et non-collimatés peuvent heurter l'échantillon dans des régions éloignées de celle d'intérêt et produire des RX de cette zone (**fig.1.7**). Selon la conception spécifique du système des diaphragmes du condenseur, les électrons incidents peuvent diffuser autour de la périphérie des diaphragmes fixe (C1) et variable (C2), et aller bombarder l'échantillon dans des régions autres que celle ciblée par la sonde électronique focalisée (**fig.1.7** et **fig.1.8**). Les diaphragmes typiques du condenseur sont relativement minces et confectionnés normalement en matériau de numéro atomique élevé avec une masse d'épaisseur suffisante pour arrêter les électrons incidents.

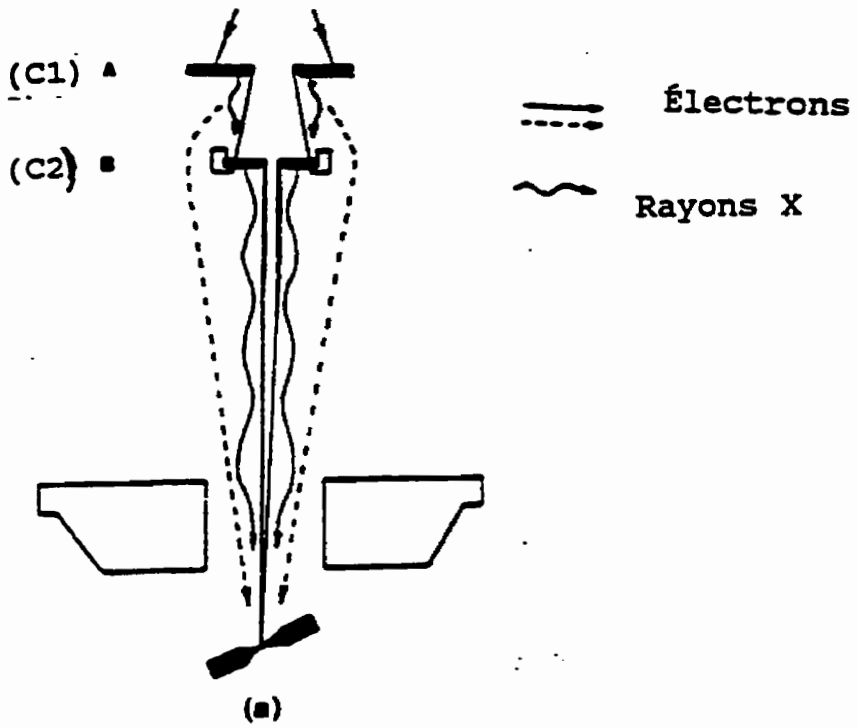


Fig.1.7 **Schéma montrant l'interaction de l'échantillon avec des électrons incidents non-collimatés provenant des diaphragmes fixe (C1) et variable (C2) (Nestor J.ZALUZEC).**

1.4.3.1.1.2. R-X PARASITES INTRODUITS PAR LES R-X DURS OU BRUIT DE FOND CONTINU "BREMSSTRAHLUNG".

En plus des électrons non-collimatés, des radiations du bruit de fond continu appelées aussi **rayons x durs** provenant du système d'illumination (condenseur C2) inondent l'échantillon et le fluorescent dans des zones autres que celle du point d'analyse (**fig.1.8**). En effet, malgré leur pouvoir d'arrêter les électrons incidents, les diaphragmes conventionnels du condenseur restent transparents aux R-X durs plus pénétrants. Ceci fait que ces diaphragmes agissent comme des cibles fines et deviennent par conséquent des sources de R-X indésirables aussi bien caractéristiques que bremsstrahlung (bruit de fond continu). La situation est aggravée par le fait que ce bruit de fond continu est très anisotrope, contrairement aux rayons x caractéristiques qui eux sont isotropes.

1.4.3.1.1.3 SPECTRE DANS LE TROU: DÉFINITION, ORIGINE ET UTILITÉ.

a. Définition.

Un spectre dans le trou est un spectre R-X accumulé lorsque le faisceau électronique incident n'excite pas l'échantillon.

Pour une lame mince obtenue par électropolissage ou amincissement ionique, le spectre dans le trou est celui qu'on accumule lorsque la sonde électronique incidente est

positionnée dans le trou réel de la lame (**fig.1.9**). Dans le cas d'une réplique, le trou de l'échantillon correspond à la zone de la grille de support non recouverte d'aucun film (film de carbone ou de l'échantillon) (**fig.1.10**).

b. L'origine.

Les origines du spectre dans le trou proviennent de l'échantillon entier et de son environnement qui deviennent excités par des radiations non-collimatées, c'est-à-dire des électrons incidents de haute énergie et/ou des rayons non confinés dans la sonde électronique utile définie par le diamètre du diaphragme du condenseur C2.

c. L'utilité.

Le spectre dans le trou permet de détecter des R-X parasites provenant du système d'illumination et de les soustraire dans le spectre R-X expérimental en vue de rendre le spectre plus propre et obtenir une quantification chimique plus fiable. Lorsque ce spectre existe, on pense que les impulsions détectées proviennent des R-X durs (bremsstrahlung du condenseur C2) ou des électrons non confinés dans la sonde électronique utile (**fig.1.9**) et dans le pire des cas des deux origines.

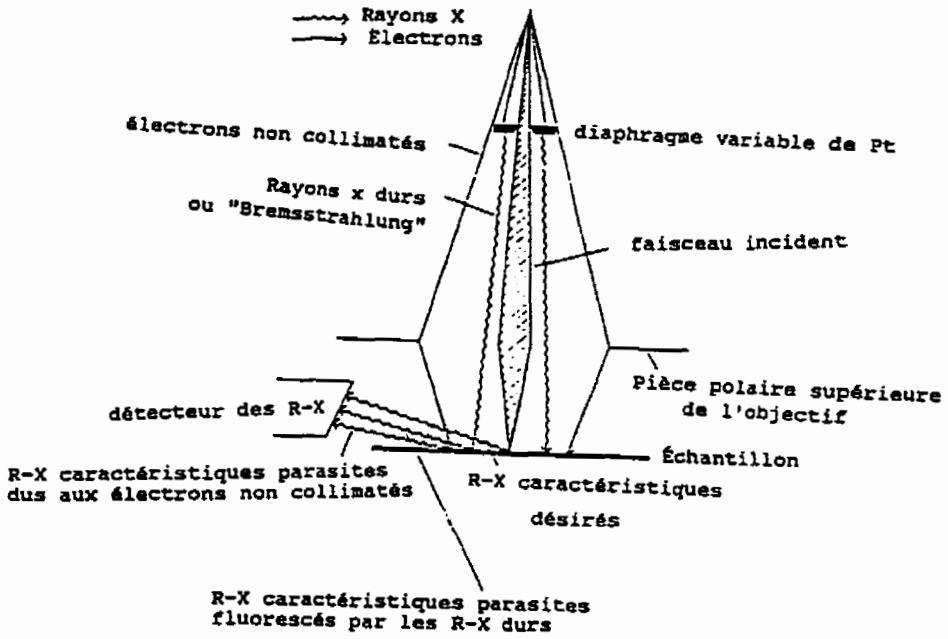


Fig.1.8 **Schéma général illustrant les sources des R-X parasites dus au système d'illumination dans les microscopes électroniques analytiques: les R-X de haute énergie et les électrons non-collimatés (David Joy et al., 1989)**

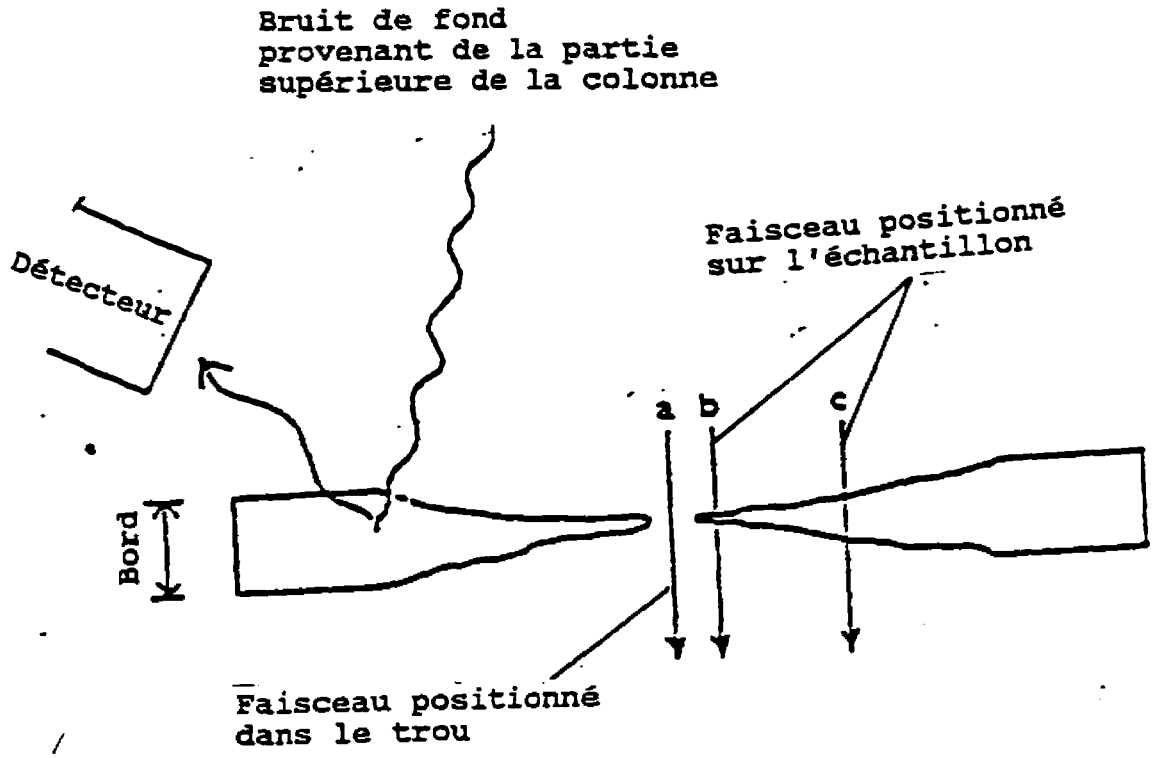


Fig.1.9 **Positionnement du faisceau électronique incident dans le trou d'une lame mince-échantillon de Mo sous forme de disque.** Dans la position a), les bords de l'échantillon sont plus épais que le centre et constituent une zone privilégiée pour la production des R-X parasites par le bruit de fond de la partie supérieure de la colonne. L'intensité des R-X MoK_α collectés lorsque le faisceau est dans le trou est rapportée à l'intensité $I_{Mo}K_\alpha$ collectée lorsque la sonde électronique est positionnée dans une épaisseur typique de la lame. Les tests sur des échantillons de Mo ont montré que le compte dans le trou peut être plusieurs fois plus large si les R-X sont générés dans la position b que dans la position c.(C.E. Lyman, D.W Ackland et al., Microbeam analysis, 1989).

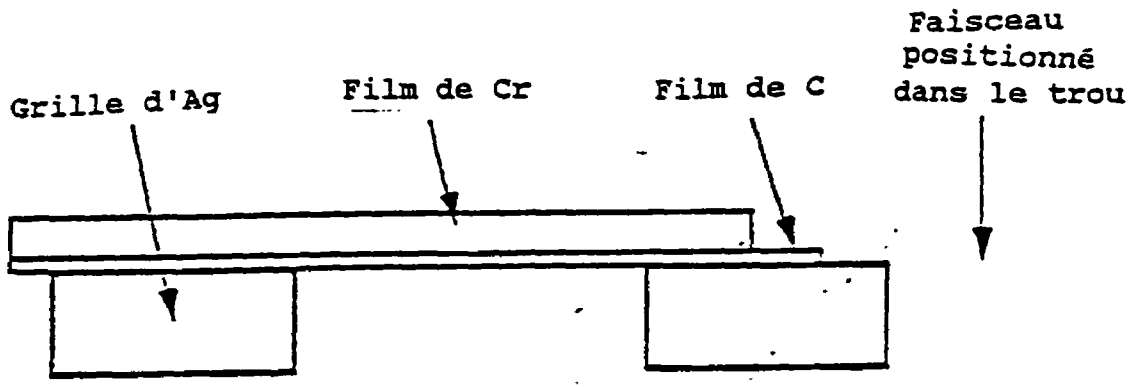


Fig.1.10 **Diagramme schématique du test dans le trou dans le cas d'un film mince supporté par une grille d'Ag sur laquelle on a déposé une couche de carbone (C.E. Lyman et al., Microbeam analysis, 1989).**

Pour distinguer ces deux sources de R-X parasites émanant du système d'illumination, on conseille d'utiliser un échantillon qui génère à la fois des R-X des lignes L de faible énergie (1 à 3 keV) et des R-X des lignes K de forte énergie (énergie supérieure à 20 keV). Pour cela, le matériau utilisé traditionnellement et fréquemment est l'Ag mais; on peut aussi utiliser l'or, le Mo etc. L'observation des intensités relatives des lignes L et K donne des indications liées à l'origine du spectre dans le trou. En effet, lorsque les R-X durs traversent le diaphragme C2 de Pt d'épaisseur conventionnelle (25 μm, 50 μm et 70 μm), ils inondent l'échantillon et fluorescent beaucoup plus les R-X caractéristiques des lignes de haute énergie que ceux des lignes L qui elles sont de faible énergie. Par contre, si ce sont les électrons non confinés dans la sonde principale qui bombardent l'échantillon dans des régions autres que celle d'intérêt, les R-X parasites émis forment un spectre caractéristique où les R-X de faible énergie (R-X de la ligne L) sont plus excités que ceux de haute énergie (les R-X de la ligne K).

1.4.3.1.1.4 SOLUTIONS ENVISAGÉES DANS LA LITTÉRATURE POUR MINIMISER LES CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES ISSUES DU SYSTEME D'ILLUMINATION.

Les solutions proposées par David B. Williams pour minimiser les contributions instrumentales des R-X durs et des électrons non-collimatés sont les suivantes:

a) Lorsque ce sont les radiations des électrons non-collimatés qui sont détectées,

les techniques recommandées pour éliminer leurs effets sont les suivantes:

- Utilisation d'un diaphragme C1 suffisamment épais au-dessus des diaphragmes variables C2,

- Utilisation d'autres diaphragmes épais de protection en dessous des diaphragmes variables C2,

- Utilisation d'une autre catégorie de diaphragmes plus épais au-dessus de la pièce polaire de la lentille objective tel qu'indiqué dans la figure **1.11.**

b) En présence des R-X générés suite à l'excitation de certaines régions de l'échantillon par des R-X durs du système du condenseur C2, il est recommandé d'utiliser un diaphragme ultra-épais de Pt avec une bordure légèrement chanfreinée "tapered bore " pour limiter davantage la diffusion des électrons. L'autre alternative suggérée est d'insérer, au-dessus de l'échantillon, d'autres diaphragmes pour protéger l'échantillon contre le flux de ces R-X durs (**fig.1.11**).

c) Compte tenu des solutions proposées en a) et b), il est évident que la combinaison des deux méthodes de prévention s'avère plus efficace pour minimiser ces deux types de contributions instrumentales. Ceci demeure une préoccupation des manufacturiers des microscopes électroniques analytiques depuis un certain temps.

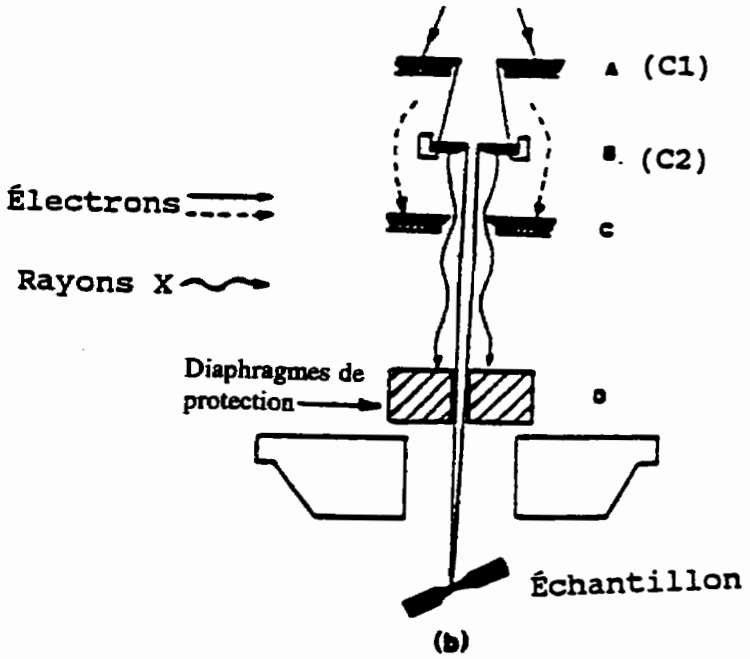


Fig. 1.11 **Techniques pour minimiser les R-X parasites dus aux électrons incidents non-collimatés (Nestor J. ZALUZEC).**

Lorsque les R-X du bremsstrahlung constituent la seule contribution du système d'illumination, les R-X parasites détectés proviennent essentiellement des régions épaisses de l'échantillon. Étant donné que le libre parcours moyen de fluorescence des R-X durs est de quelques microns: environ 1 à 2 μm (Joy et al., 1989), les effets des R-X parasites peuvent être réduits lorsque la micro-analyse est effectuée dans des régions les plus minces pour le cas des échantillons d'épaisseurs variables ou sur des films évaporés puis recueillis sur une grille de Be dans le cas des répliques. Ceci fait que les R-X du bruit de fond continu passent directement à travers l'échantillon sans interaction significative avec ce dernier. La conséquence positive qui s'en suit est que la totalité de la contribution des R-X parasites liés au système d'illumination devient négligeable car elle se retrouve au même niveau que le bruit de fond ou en dessous de celui-ci dans le spectre dans le trou. La méthode pratique couramment utilisée en microscopie électronique analytique quantitative pour éliminer les R-X parasites est de soustraire le spectre dans le trou dans le spectre expérimental. La technique est simple et efficace mais, elle peut s'avérer peu précise dans le cas d'un échantillon épais et présentant des zones de compositions différentes que celle de la région d'intérêt.

De plus, dès 1982, CLIFF et KENWAY concluaient déjà que, même dans le cas où on parvenait à éliminer les problèmes des R-X durs et des électrons qui passent autour du diaphragme du condenseur variable C2, les contributions instrumentales du système d'illumination n'étaient pas complètement écartées. En effet, ces auteurs ont fait

remarquer que dans plusieurs cas, les électrons émergeant du diaphragme de définition du faisceau final (condenseur C2) ne sont pas tous confinés dans la sonde incidente à cause de l'aberration sphérique des lentilles. Celle-ci fait que les électrons qui ont emprunté des trajectoires éloignées de l'axe optique deviennent plus focalisés que ceux qui ont suivi des trajectoires plus proches de cet axe. L'aberration sphérique constitue donc un handicap non négligeable. En effet, elle devient plus importante lorsqu'on utilise des faisceaux de tailles inférieures à 40 nm, alors que les analyses EDS sont habituellement effectuées avec des sondes électroniques de tailles de cet ordre. L'aberration de sphéricité dans la lentille C2 tend à augmenter la taille théorique du faisceau et résulte d'un halo d'électrons qui se forme à l'extérieur du pic gaussien principal (**fig.1.12**). Cette situation se manifeste lorsqu'on utilise de larges diaphragmes ($2\alpha_s$ larges) et que de petites sondes sont sélectionnées. Au dessus de 40 nm, la sonde gaussienne est définie par le diaphragme C2. La solution suggérée pour éviter le problème d'aberration de sphéricité est d'utiliser des faisceaux de tailles assez grandes mais, ceci doit être bien contrôlé car cette augmentation peut réduire considérablement la résolution spatiale et conduire par conséquent à des résultats erronés. L'autre alternative serait d'insérer un diaphragme C2 de petite taille (20 à 30 microns par exemple). Néanmoins, on note que le halo d'électrons contient une large fraction d'électrons incidents et que par conséquent le taux de R-X caractéristiques utiles chuterait dramatiquement, d'où perte de précision des analyses. La minimisation de ce problème est accomplie lorsque le plan eucentrique du microscope est identique à celui du disque

de moindre confusion. Ceci est faisable mais c'est difficile à réaliser pratiquement.

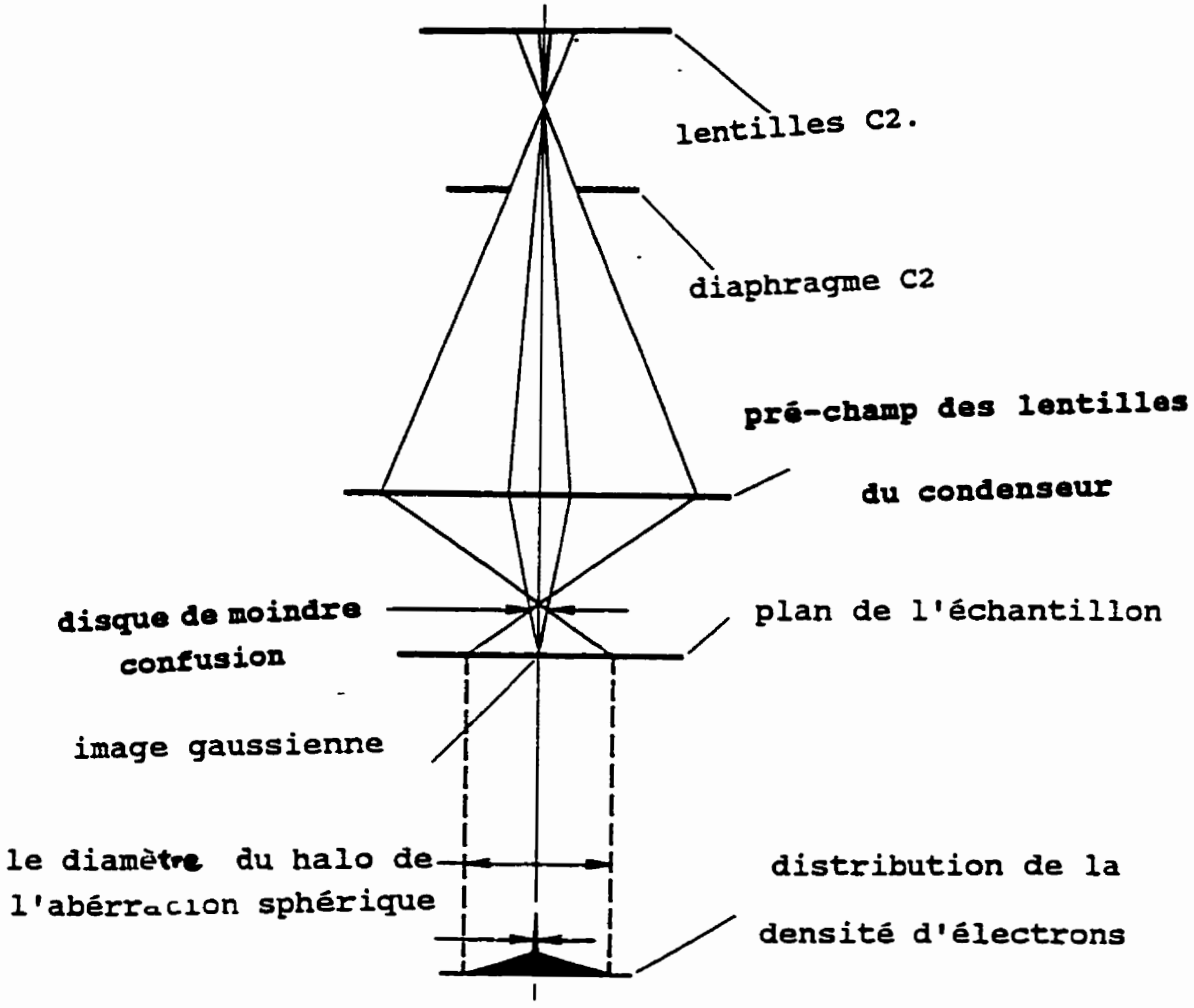


Fig.1.12. **Diagramme montrant l'effet d'un halo d'électrons autour de l'intensité centrale du pic gaussien causé par la présence de l'aberration sphérique (Cliff et Kneway 1982, Courtesy G. Cliff).**

En revanche, la conception des microscopes modernes constitue la meilleure façon de minimiser ce problème parce que ceux-ci permettent de faire un ajustement externe de l'ensemble de l'étage du microscope en positionnant son plan eucentrique co-planaire avec le cross-over de la sonde électronique. Lorsque le bruit de fond généré par le système d'illumination persiste, il est conseillé d'utiliser des échantillons sous-forme de lamelles très minces montées sur une grille de Béryllium à la place d'échantillons sous-forme de disques. La littérature recommande que la région d'intérêt soit plus mince qu'un libre parcours moyen de fluorescence dont la valeur est d'environ 1 à 2 μm. Le béryllium étant un élément léger, l'utilisation d'une grille de cet élément permet de limiter les R-X parasites. Ceci est dû au fait que les photons R-X qu'il émet sont tellement faibles qu'ils ne peuvent pas se propager assez pour ensuite interagir avec l'environnement microscopique à fin de générer des R-X parasites additionnels.

1.4.3.1.2 RAYONS X PARASITES ISSUS DES DIVERS ÉTAGES DU MICROSCOPE (EFFETS POST-ÉCHANTILLON).

1.4.3.1.2.1 Origines de ces radiations.

Avant les recherches de Williams et Goldstein (1981a), d'Allard et Blacke (1982) sur les problèmes qui apparaissent après que la sonde électronique ait interagi avec l'échantillon, l'on pensait que le problème des R-X parasites en microanalyse R-X des échantillons minces était minimisé une fois que le compte dans le trou était réduit à une valeur négligeable. En effet, d'autres problèmes connus sous le nom d'"**Effets post-échantillon**" nuisent à la micro-analyse rayons x de tels échantillons. Ces complications résultent d'une part du fait qu'un échantillon mince est transparent aux électrons de haute énergie qui par conséquent le traversent, et que d'autre part; ce même échantillon permet la diffusion des électrons dans les régions se trouvant au-dessus et en dessous de lui.

En effet, certains électrons incidents de haute énergie peuvent être rétrodiffusés vers la chambre de l'échantillon dans le microscope et générer par conséquent des R-X caractéristiques et du bremsstrahlung de cette zone (la pièce polaire supérieure, le doigt froid, le collimateur du détecteur, etc.) (**fig.1.13**)). Dans le cas où l'échantillon est incliné à un angle plus grand que zéro degré par rapport à l'axe du détecteur, les électrons rétrodiffusés par l'échantillon peuvent heurter l'axe optique du microscope, se

replier vers l'arrière en suivant un mouvement hélicoïdal **(figure 1.15)** suite au pré-champ de la lentille objective et aller interagir avec l'échantillon ou le porte-échantillon pour générer par la suite des R-X additionnels loin de la zone d'intérêt. Aussi, une rétrodiffusion directe vers le détecteur EDS n'est pas écartée **(fig.1.13)** même si la pièce polaire supérieure de l'objectif tente de minimiser cet effet lorsque le microscope fonctionne en mode STEM (Joy et al., 1989). De plus, des R-X caractéristiques et une haute énergie du bremsstrahlung générés à partir d'un point d'analyse peuvent fluorescer certaines régions de l'échantillon **(fig.1.13** et **fig.1.16)** et produire ainsi un spectre R-X parasite qui se superpose avec celui du point d'intérêt. Si l'échantillon est un disque positionné à un certain angle par rapport au détecteur, il y a auto-fluorescence **(fig.1.16)**. Tout ceci est fonction de l'épaisseur, de la forme et de la microstructure de l'échantillon ainsi que de l'énergie et l'intensité de la distribution des R-X du bremsstrahlung (Joy et al., 1989). Dans le cas où l'échantillon est un film mince monté sur une grille (par exemple, une grille de Cu qui peut contenir d'autres éléments dont le Mn, Co, Fe et le Ni [20, pp.134]), ces R-X continus fluorescent le support de l'échantillon **(fig.1.17)**. Les effets de fluorescence de l'échantillon sont plus importants en microanalyse d'un échantillon massif que dans celle d'une lame mince et augmentent avec le numéro atomique. Pour cela, Henoc (1968) est arrivé à la conclusion que dans un échantillon massif analysé au MEB (microscope électronique à balayage)/EPMA (electron probe microanalysis), le pourcentage de l'intensité de fluorescence par rapport à l'intensité totale est évalué à 10% pour les radiations des lignes K du Cu et à 35% pour les

radiations des lignes L de l'Au. De son côté, Twigg (1984) admet que les effets de fluorescence du bremsstrahlung dans une lame mince de Fe de 100 nm d'épaisseur à E_0 = 100 kV ne peuvent pas dépasser 3%, ce qui est inférieur à l'erreur maximale de 5 à 10% qu'on peut enregistrer en microanalyse des lames minces par EDS. Le fait de travailler avec une lame très mince diminue donc considérablement les risques de production de R-X par fluorescence.

Certains des électrons de haute énergie qui sont transmis, diffractés et/ou diffusés selon des angles plus grands en dessous de l'échantillon peuvent produire des R-X caractéristiques et des R-X du bremsstrahlung de cette région pendant que d'autres génèrent des électrons rétrodiffusés à partir de la pièce polaire inférieure ou du support du diaphragme de l'objectif (lorsque celui-ci est très proche du faisceau d'électrons) (**Fig.1.13, Fig.1.14** et **Fig.1.17**). Le problème qui résulte de toutes ces radiations R-X indésirables est que le détecteur ne peut pas distinguer les R-X de la zone d'intérêt de ceux de ces autres nouvelles interactions.

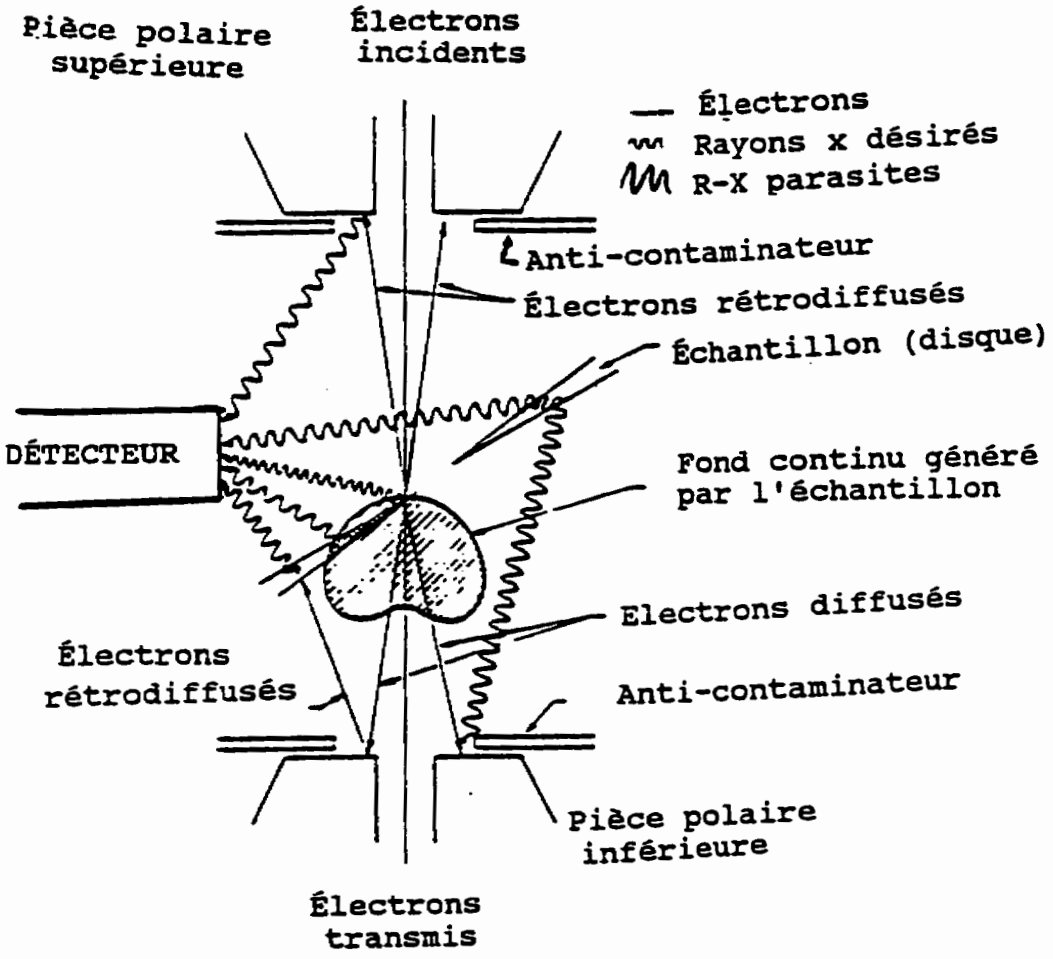


Fig.1.13 **Schéma illustrant les interactions post-échantillon: situation couramment rencontrée dans le cas d'une lame mince sous forme de disque (Joy et al., 1989, pp 133).**

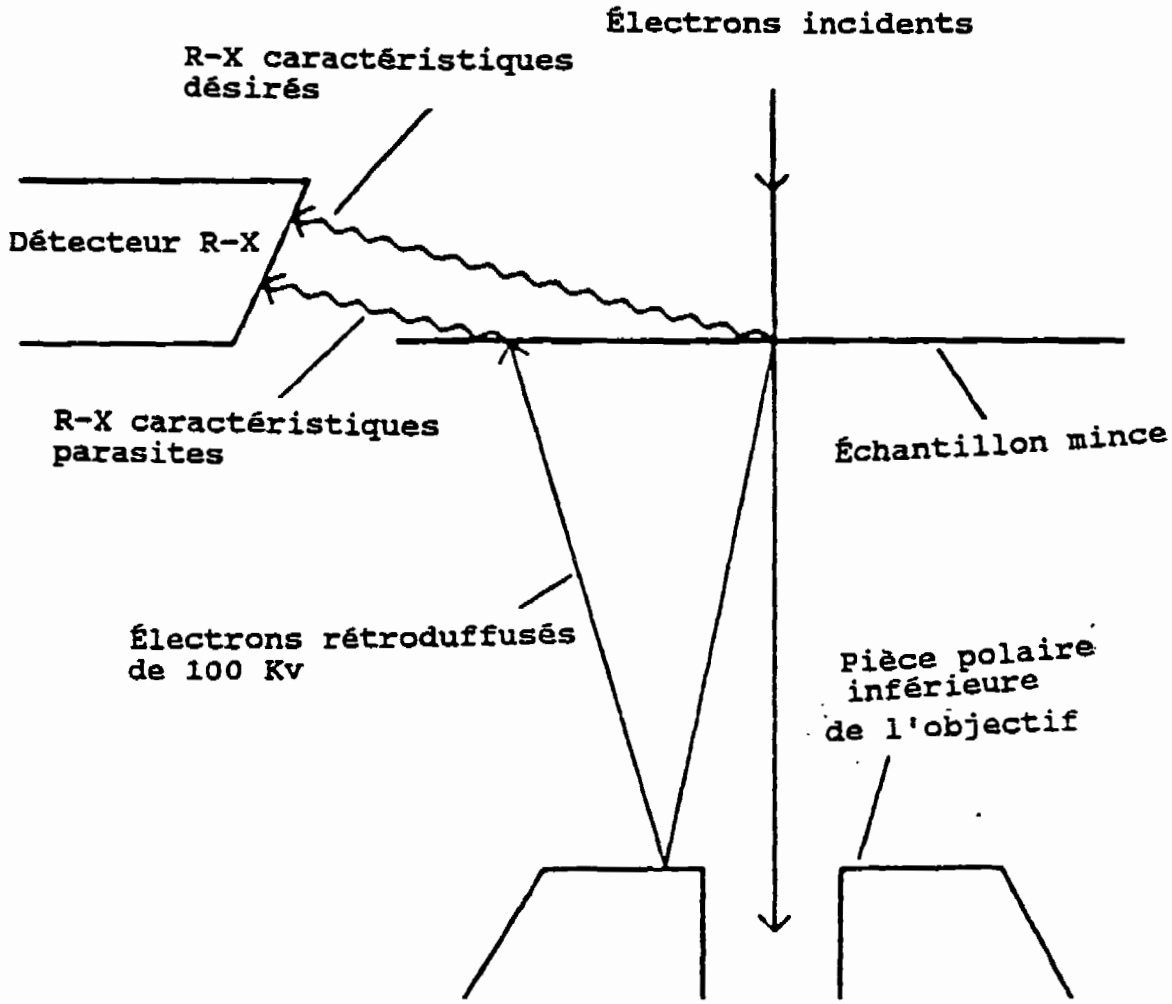


Fig.1.14. **Sources possibles de radiations parasites dues aux électrons de haute énergie rétrodiffusés à partir d'un matériau épais (pièce polaire inférieure de l'objectif pour le cas présent) en dessous d'un échantillon normal au faisceau incident (David B.Williams).**

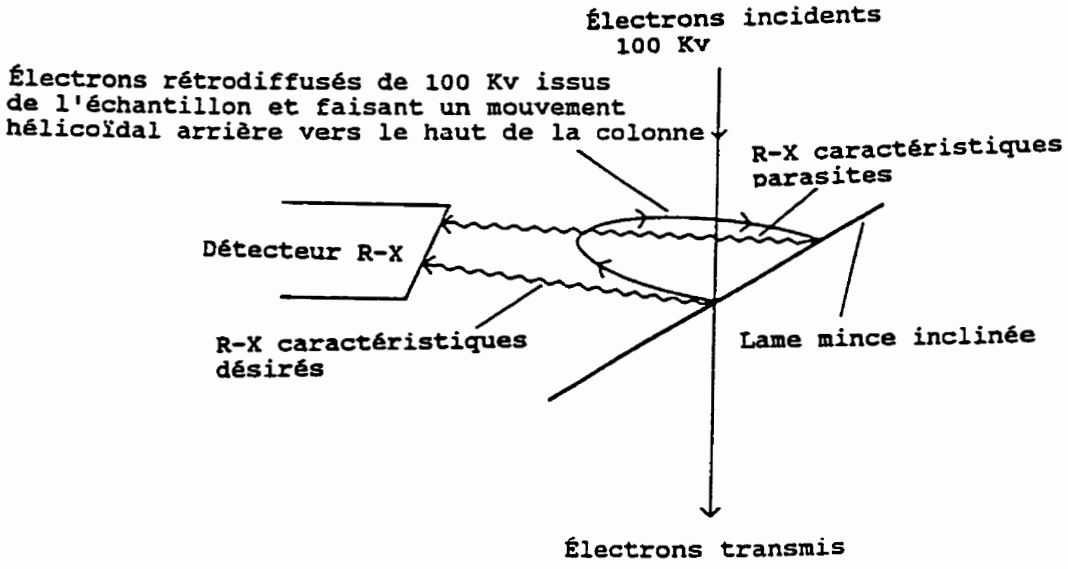


Fig.1.15 **Génération des R-X parasites dus à l'interaction de l'échantillon avec les électrons rétrodiffusés de haute énergie issus du point d'intérêt [45]. Dans le cas d'un échantillon supporté par une grille, l'auteur suppose que ces électrons peuvent exciter des rayons x provenant de la grille dans une région éloignée du point d'analyse.**

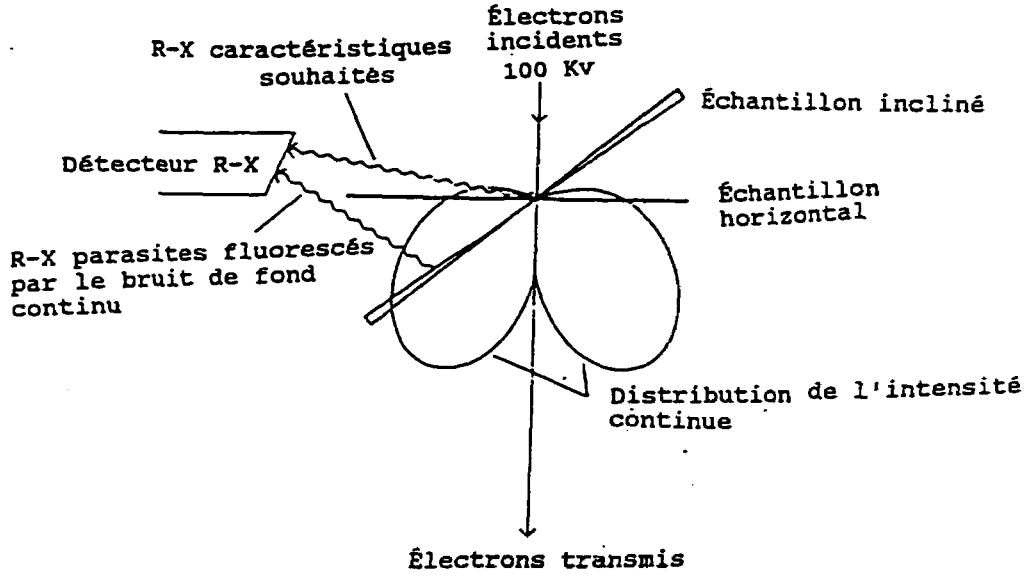


Fig.1.16. **Diagramme schématique montrant l'interaction croissante d'un échantillon mince avec son propre bremsstrahlung au fur et à mesure que son angle d'inclinaison par rapport à l'horizontale augmente (David Williams).**

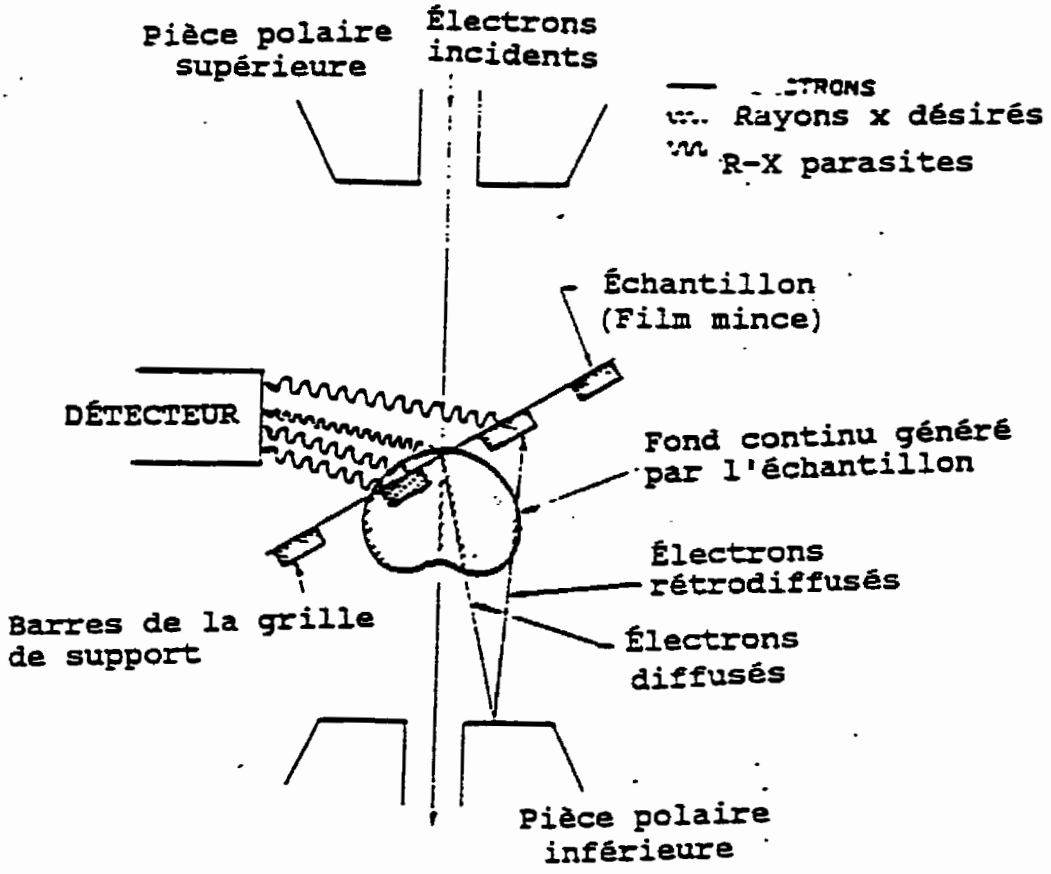


Fig.1.17 **Interactions post-échantillon : Situation couramment rencontrée dans le cas d'un film mince supporté par une grille de Cu ou de Be (Joy et al., 1989, pp 133).**

1.4.3.1.2.2 Solutions proposées pour éliminer les contributions dues aux interactions post-échantillon.

La solution proposée dans la littérature (par Nicholson et al. (1982), Joy et al., 1989) pour minimiser les contributions des effets post-échantillon est de recouvrir les parties épaisses des divers étages du microscope (**fig.1.18**), en l'occurrence la pièce polaire inférieure et l'anticontaminateur d'une plaque faite en matériau de faible numéro atomique (les R-X provenant d'un matériau de numéro atomique inférieur à celui du bore ne sont pas détectés par un détecteur EDS équipé d'une fenêtre ultra-mince). On doit se rappeler que le détecteur R-X au Si(Li) doté d'une fenêtre de Be ou d'une fenêtre ultra-mince (UTW) collecte tous les R-X se trouvant dans son angle de vision (**figure 1.19**). Il est aussi recommandé d'incliner l'échantillon à un angle relativement petit par rapport au détecteur.

L'inclinaison de l'échantillon doit tenir compte à la fois de la minimisation des contributions instrumentales et de la maximisation du ratio Signal/Bruit de fond de l'élément d'intérêt. David B. Williams (1987, pp 61) a montré que pour un film d'or recueilli sur un film de carbone soutenu par une grille de Cu, les pics K_α et K_β du Cu collectés à une inclinaison de l'échantillon de 45 degrés étaient plus élevés que ceux accumulés à zéro degré. On croit que cette augmentation des R-X du Cu provient soit de l'interception des radiations du bruit de fond générés par l'échantillon ou de celles des

électrons rétrodiffusés par les étages se trouvant en bas de l'échantillon (notamment la pièce polaire inférieure). Toutefois, on n'est pas encore arrivé jusqu'aujourd'hui à distinguer de façon évidente la source de cet effet. On pense néanmoins que la contribution du bremsstrahlung vient au second plan comparativement à celle des électrons rétrodiffusés à partir des régions épaisses se trouvant en dessous de l'échantillon. Il a été déjà conclu que lorsqu'il y a diffusion des électrons de haute énergie vers le détecteur, le spectre des R-X caractéristiques contient souvent des R-X des éléments constituant les étages du microscope tel que le Cu, le Fe et le Ni mais surtout le Cu. Ce phénomène est d'autant plus important que l'épaisseur et le numéro atomique de la région d'analyse sont élevés (David B. Williams).

De façon condensée, la littérature propose le cheminement suivant pour minimiser les contributions issues des étages du microscope:

- travailler à une inclinaison de zéro degré toutes les fois que c'est possible,

- placer si possible des éléments à faible numéro atomique dans les divers étages et des boucliers (après concertation avec le manufacturier) pour arrêter les électrons de haute énergie **(fig.1.18)**,

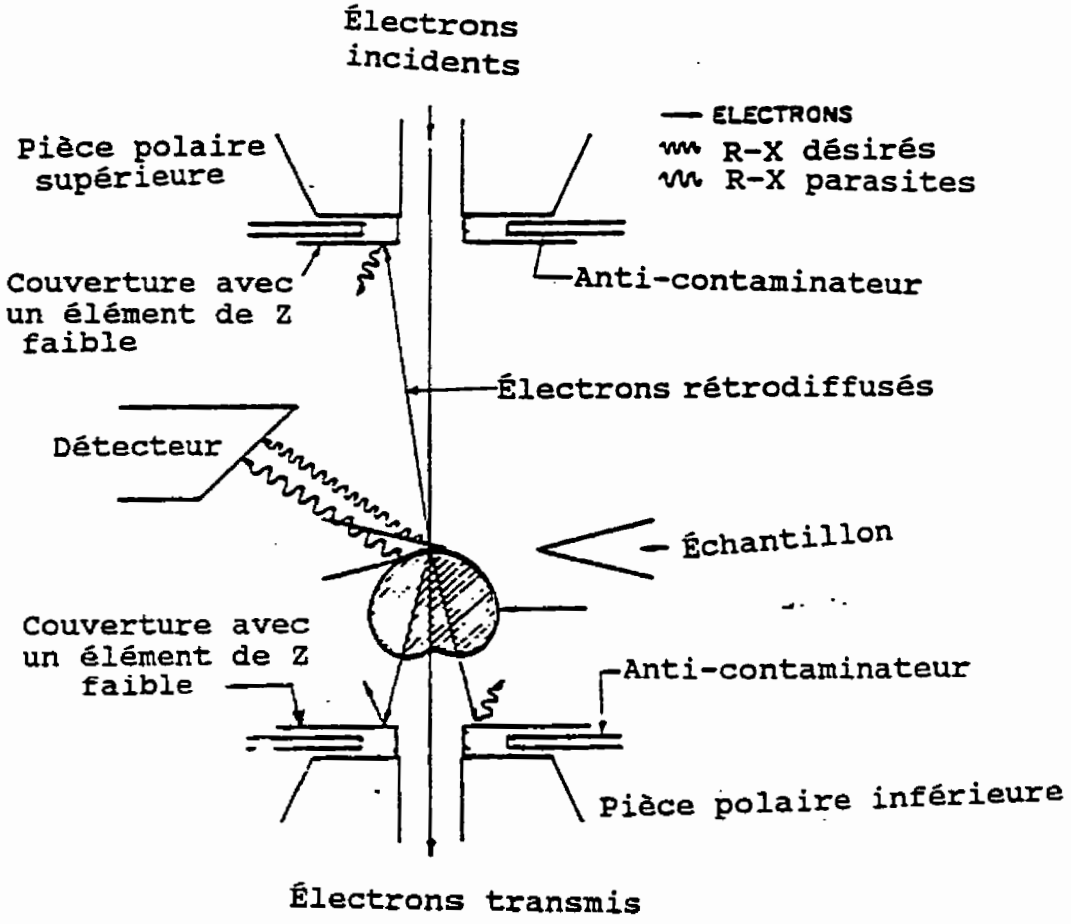


Fig.1.18 **Situation idéale pour minimiser les interactions post-échantillon (Joy et al., 1989, pp 133).**

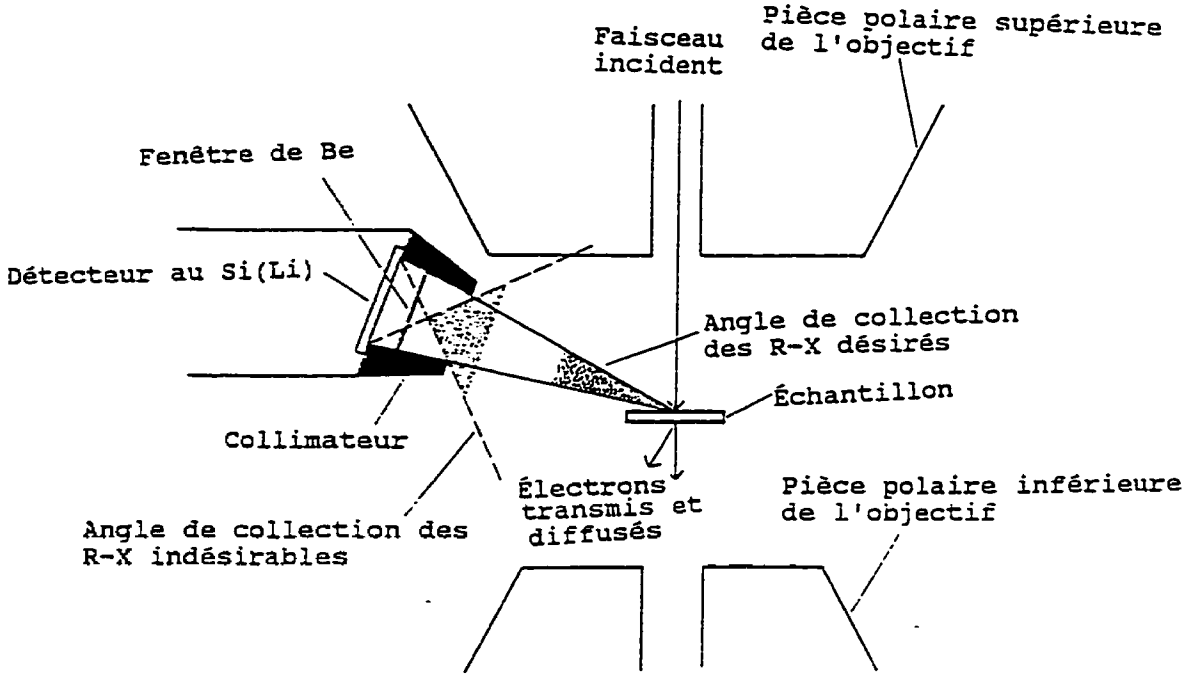


Fig.1.19 **Angles de collection désirables et indésirables du système EDS dans un microscope électronique analytique (David Williams).**

- utiliser des échantillons minces montés sur des grilles de Be. L'utilisation d'une grille de faible numéro atomique comme le Be permet de réduire considérablement les R-X parasites post-échantillon. Le problème de ceci est que les éléments légers génèrent une forte contribution au bruit de fond, d'où les R-X caractéristiques peuvent être excités loin du point d'intérêt. Le spectre EDS accumulé est dans ce cas à la fois tributaire des pics de l'échantillon et des pics provenant des régions environnantes.

Toutes ces voies de solutions aux problèmes inhérents aux microscopes électroniques analytiques doivent être envisagées en visant parallèlement l'obtention d'un meilleur rapport Signal/Bruit de fond.

Avec toutes ces limitations causées par les contributions instrumentales décrites ci-haut, les résultats quantitatifs obtenus par micro-analyse en microscopie électronique en transmission peuvent s'avérer peu précis. D'où nécessité de les confronter si possible avec ceux obtenus en utilisant des méthodes plus crédibles telle que l'EPMA (electron probe microanalysis). Le degré d'incertitude dans la quantification devient encore plus considérable dans l'un des trois cas suivants: lorsque: un élément A est présent en petites quantités (pourcentage plus petit que 1 à 2%) dans un élément B, l'élément A se trouve en proportions importantes n'importe où dans l'échantillon ou dans les différents étages du microscope. Dans ces trois cas, il est très difficile de quantifier avec précision l'élément A dans B. Ce problème n'est complètement résolu que lorsque les étages du

microscope sont couverts de boucliers ou confectionnés en éléments de faible numéro atomique qui permettent de minimiser la diffusion des électrons et celle du bremsstrahlung.

1.4.4 ARTEFACTS LIÉS AU SYSTEME DE DÉTECTION EDS.

Les principaux effets instrumentaux introduits par le système EDS sont de plusieurs sortes: les pics d'échappement, les pics de sommation et la collection incomplète de charges.

1.4.4.1 Les pics d'échappement.

Un pic d'échappement est émis suite à la dé-excitation d'un atome de Si ionisé. Cette dé-excitation fait que les R-X du SiKα échappent la surface active du détecteur et il se crée une raie à l'énergie égale à la différence entre l'énergie de l'élément concerné et celle du SiKα; c'est-à-dire un R-X d'énergie E_c -1.74 keV (1.74 keV étant l'énergie du pic caractéristique du SiKα).

1.4.4.2. Les pics de sommation.

Ils proviennent de deux photons d'énergie critiques E_{c1} et E_{c2} que le détecteur enregistre simultanément (ou presque) mais sans les discriminer et desquels résulte un R-X d'énergie égale à la somme des deux énergies (E_{c1} + E_{c2}) et que le système considère comme étant une seule impulsion provenant d'un élément de cette énergie. Ce problème est heureusement déjà écarté dans les microscopes électroniques modernes car ceux-ci sont munis de systèmes de protection très performants (surtout à forte énergie) contre le traitement des pics de sommation.

1.4.4.3. Le problème lié à la collection incomplète de charges.

C'est un phénomène qui a lieu surtout à faible énergie et qui résulte d'une collection incomplète de paires d'électrons-trous crées dans le cristal de Si(Li). Cet effet varie non seulement d'un détecteur à l'autre mais aussi au sein d'un même détecteur en fonction du temps. La collection incomplète de charges cause des problèmes car elle modifie la forme des raies caractéristiques et du bruit de fond. Son effet est plus accentué dans le cas d'une raie de faible intensité apparaissant à une faible énergie et convoluée avec une raie plus intense.

CHAPITRE 2: PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES.

2.1. Description succincte du microscope électronique à transmission utilisé (MET JEOL 2000 FX).

Notre outil principal de recherche qu'est le microscope électronique en transmission analytique JEOL 2000 FX peut fonctionner à une tension d'accélération allant de 80 à 200 kV. L'appareil est muni d'un spectromètre à sélection d'énergie dont les conditions d'opération sont définies plus bas. Il est également couplé à un spectromètre de perte d'énergie des électrons transmis à détection séquentielle dont les informations contenues dans le spectre permettent de faire une micro-analyse jusqu'aux éléments légers et de mesurer l'épaisseur relative d'un point d'analyse de l'échantillon. Les échantillons qui y sont analysés sont soit des répliques d'extraction ou des lames minces (obtenues par polissage électrolytique, par amincissement ionique ou par ultramicrotomie). Il fonctionne dans des conditions de température de 20 ± 5°C avec une humidité de moins de 60% et peut être utilisé aussi bien en mode MET qu'en mode MEBET (microscopie électronique à balayage en transmission). Les parties essentielles dans la formation de l'image ou du cliché de diffraction sont : le canon à électrons, le filament (du tungstène "W" ou de l'hexaborure de lanthane LaB6), l'anode accélératrice, le système d'illumination constitué de deux diaphragmes du condenseur 1 (fixe) et 2 (variable), la chambre de l'échantillon (où la pression ultime est de 10^{-5} Pa), le

goniomètre, la lentille objectif, les lentilles intermédiaires et projectrices et l'écran d'observation de l'image finale. La **figure 2.1** montre les différents modes de fonctionnement L et S. Le mode L (faisceau parallèle) est généralement utilisé pour l'observation pendant que le mode S (faisceau convergent) sert pour la microanalyse et la microdiffraction. Le fonctionnement normal du microscope passe par l'alignement de la colonne. C'est-à-dire le réglage successif des lentilles condensatrices, le centrage des faisceaux (le plus grand et le plus petit) dans celles-ci, le centrage du filament (source émissive des électrons incidents), le réglage de l'astigmatisme (s'il y en a), le réglage de la hauteur eucentrique une fois que l'échantillon est installé, sans oublier le centrage du courant. Après ces réglages, on peut fonctionner soit en mode image soit en mode diffraction.

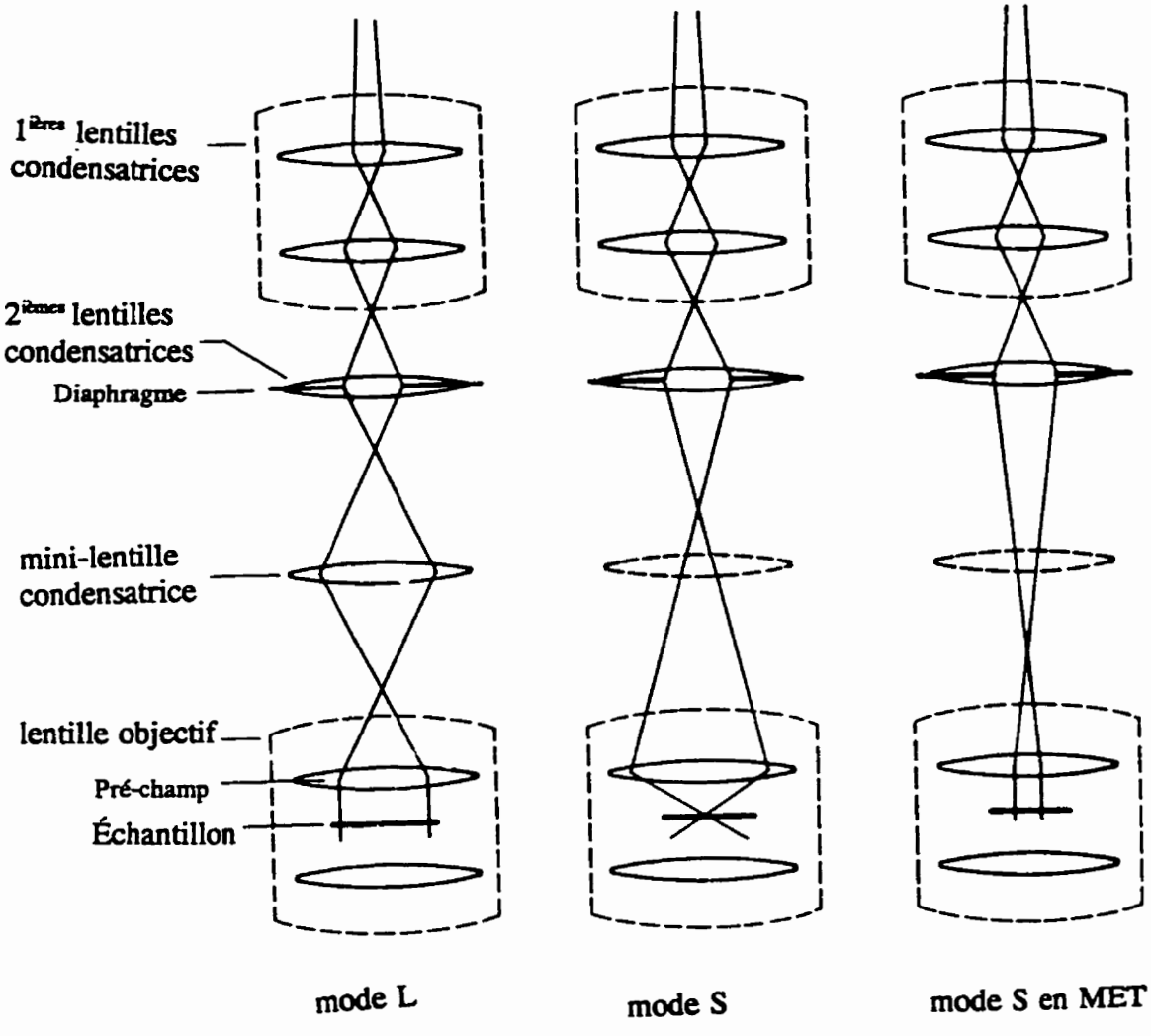


Fig.2.1 **Modes de fonctionnement au microscope électronique à transmission JEOL 2000 FX.**

2.2 Conditions d'opération du spectromètre R-X utilisé.

Le détecteur EDS du MET 2000FX que nous avons utilisé est du type LINK AN1000. Il est constitué d'un cristal de Si (semi-conducteur) dopé au Li (lithium) et comporte une fenêtre ultra-mince en parylène (plastique) lui permettant de détecter des R-X provenant du bore et des éléments plus lourds. C'est-à-dire des R-X émis par des éléments dont le numéro atomique "Z" est supérieur ou égal à 5. Cette fenêtre laisse donc passer plus de R-X que la fenêtre de béryllium autrefois utilisée comme seule fenêtre pour les spectromètres à sélection d'énergie et ne permettant pas la détection des R-X provenant des éléments plus légers que le sodium (Na). Son rôle est d'absorber la lumière émise par certains échantillons comme la fenêtre de béryllium par ailleurs mais, elle peut se briser par suite de la différence de pression entre le vide du détecteur (le détecteur a un vide commun avec la colonne du microscope) et l'air ambiant; d'où l'existence d'un système pouvant résister à cette différence de pression. Le détecteur du MET 2000 FX peut être retiré de la colonne et est placé orthogonalement à l'axe de rotation du goniomètre dans lequel on insère le porte-échantillon. Il est refroidi à l'azote liquide (température de -186 °C) tous les 3 à 4 jours pour réduire le bruit en provenance des diverses composantes électroniques l'entourant. Le détecteur est inséré et retiré mécaniquement. Toutefois, pendant la détection, il se retire automatiquement dès qu'il reçoit un nombre de comptes très élevé entraînant un temps mort supérieur à 50%. Les éléments (dont le numéro atomique est égal ou supérieur à 5) présents dans un point

d'analyse de l'échantillon sont détectés simultanément et leurs pics R-X caractéristiques apparaissent dans un système analyseur multicanal de 1024 canaux selon leurs énergies. Les bonnes conditions d'analyse doivent permettre l'accumulation d'un nombre élevé de comptes (10000 comptes et plus) provenant du point d'interaction entre le faisceau électronique incident et la cible tout en minimisant les rayons x parasites provenant des différentes sources (voir chapitre sur les contributions instrumentales). Le porte-échantillon doit être incliné vers le détecteur à un angle optimal compris entre 30° et 35° (voir section des conditions optimales suggérées plus loin). L'utilisation du détecteur n'est recommandée que si le niveau du vide atteint au moins une valeur de 5.10^{-5} Pa (Pascal). Le détecteur doit être conditionné toutes les trois semaines pour enlever d'éventuelles couches de contamination formées sur sa surface. La contamination réduit en effet l'efficacité de détection du détecteur qui est aussi dépendante de l'absorption des R-X émis dans les différentes fenêtres composant le détecteur. Ce sont les couches d'Al, de parylène, d'Au ainsi que les couches morte et active du Si dont les épaisseurs idéales sont données plus haut. Les rôles des couches d'Al et d'Au sont d'empêcher la pénétration de la lumière à l'intérieur du cristal de Si(Li) et d'assurer un contact électrique lors de l'application d'une haute tension aux bornes de ce dernier, respectivement. La surface active du détecteur utilisé est de 30 mm^2 et sa résolution énergétique à la pleine mi-hauteur du pic caractéristique de MnKα est de 148 eV (électron-volt). La **figure 2.2** illustre la géométrie du détecteur utilisé par rapport à la colonne et à l'échantillon au cours de la détection. Pendant celle-ci, le détecteur introduit

des artefacts dont les plus nuisibles pour la précision de la quantification sont : l'élargissement des raies spectrales par suite de la faible résolution énergétique caractérisant les détecteurs EDS, la collection incomplète de charges et l'effet d'entrée de la lumière dans le détecteur.

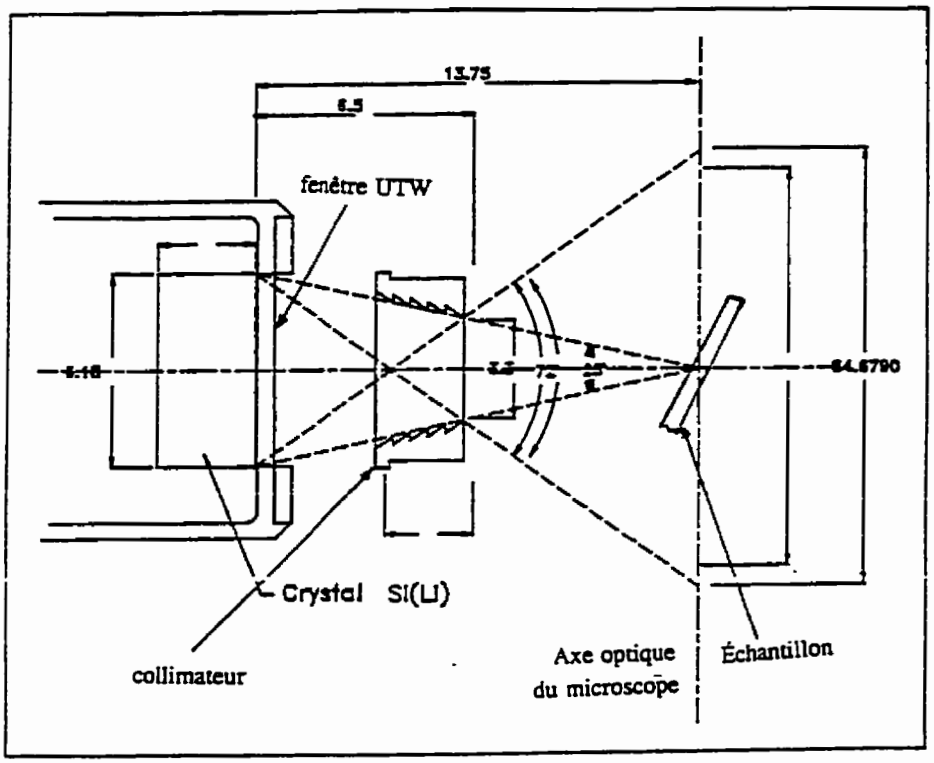


Fig.2.2 **Géométrie du détecteur EDS utilisé par rapport à la colonne.**

2.3 Traitements thermiques et préparation des échantillons analysés.

2.3.1 Traitements thermiques.

Les échantillons que nous avons caractérisés proviennent d'une tôle d'acier au silicium TX931® fourni et identifié " **202278T**" par l'entreprise DOFASCO Inc. La composition chimique de cet acier est donnée dans le **tableau 2.1**. La tôle avait une épaisseur de 0.4 mm. Trois échantillons ont été découpés dans la tôle dans le sens longitudinal (sens du laminage) et ont été chauffés à différentes températures dans un four couplé à un régulateur de température pour contrôler la montée de celle-ci. Les températures de chauffage ont été : 800 °C, 950°C et 1150°C à raison d'un taux de chauffage de 15°C/heure à partir de la température ambiante. Le chauffage a été effectué sous atmosphère d'hydrogène. Pour ce faire, les deux premiers échantillons ont été placés dans un tube de quartz ouvert à ses deux bouts pour permettre l'entrée de l'hydrogène dans la chambre de traitement et sa sortie après le traitement. Chaque échantillon a été chauffé séparément pour éviter tout risque d'oxydation lors de la sortie d'un échantillon lorsqu'on atteint une des températures de chauffage. Le four utilisé pour les deux premiers échantillons ne pouvait pas chauffer jusqu'à 1150° C. C'est pour cela que le troisième échantillon a été chauffé dans une thermobalance couplée également à un régulateur de température et capable de chauffer jusqu'à des températures plus élevées. Une fois la température de chauffage atteinte, l'alimentation en hydrogène était arrêtée

pour être remplacée par celle de l'argon pendant environ cinq minutes afin de purger le tube de quartz pour le premier cas et la chambre de chauffage du four pour le cas de la thermobalance. L'échantillon était par la suite retiré rapidement du four pour être trempé dans de l'eau à température ambiante. Le fait de chauffer les échantillons de cette tôle d'acier au silicium à ces différentes températures avec un même taux de chauffage était d'étudier l'influence de la température de traitement sur la chimie des précipités qui se forment, leur taille et leur fraction volumique. En effet, des résultats de quelques analyses chimiques qualitatives préliminaires effectuées en 1992 sur cet acier par le $(CM)^2$ pour Dofasco semblaient indiquer que la composition chimique de précipités formés passe de Mn_xS_y à Cu_xS_y lorsque la température de traitement passe de 800° C à 1150° C pour la vitesse de chauffage ci-haut indiquée. En définitive, nous recherchons des conditions de traitement qui nous permettent d'avoir des précipités contenant des éléments également présents dans l'environnement microscopique (notamment le cuivre) ou dans les composantes connexes. Nous rappelons que ce travail a un triple objectif: 1) étudier les différentes contributions instrumentales possibles en EDS au MET 2000 FX, 2) définir des conditions optimales d'analyse permettant non seulement de minimiser ces contributions mais aussi d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit de fond lors des analyses sur échantillon, 3) caractériser chimiquement dans ces conditions optimales des précipités renfermant des éléments se retrouvant également dans l'environnement microscopique et pouvoir ainsi affirmer que les éléments détectés proviennent réellement des précipités et non pas des contributions instrumentales ou de celles provenant d'autres

dispositifs accessoires .

Tableau 2.1. Composition chimique de l'acier au Si TX931 analysé (analyses effectuées par l'entreprise Technitrol).

Fe (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cu (%)	S (%)	Ti (%)	Al (%)
96.72	0.008	3.09	0.05	0.04	0.03	< 0.01	< 0.01

2.3.2 Préparation des échantillons.

2.3.2.1 Répliques d'extraction.

Après le traitement thermique, les échantillons ont été d'abord enrobés dans une résine (la bakélite) puis polis mécaniquement avant de subir une attaque légère au nital 3% (97% méthanol). Les échantillons finaux ont été préparés par réplication. Cette technique est très intéressante car elle permet d'extraire des précipités de leur matrice et d'éviter par conséquent les contributions de cette dernière lors des analyses chimiques quantitatives subséquentes des précipités. La méthode s'applique bien dans le cas des

échantillons d'aciers mais, il semble qu'il est très difficile et voire même impossible d'extraire des particules de seconde phase dans des matrices d'alliages d'aluminium [1]. Les étapes de la technique sont les suivantes:

1°) Après l'attaque légère au nital mentionnée ci-dessus, l'échantillon est gardé dans un système à vide doté d'un pompage primaire et d'un pompage à diffusion durant un minimum de 2 heures et trente minutes. On actionne d'abord le système de pompage primaire pendant environ une heure et lorsque le niveau de vide est jugé satisfaisant, on ouvre la pompe à diffusion qui permet d'atteindre un vide élevé dans l'enceinte où est placé l'échantillon. Celui-ci est situé en-dessous de deux tiges de carbone juxtaposées et dont l'une est pointue. C'est de celles-ci que provient le film de carbone qui est déposé sur l'échantillon. L'estimation de l'épaisseur de la couche de carbone déposée se fait visuellement à partir de la couche de carbone évaporée simultanément sur un morceau de verre déposé préalablement au voisinage de l'échantillon en dessous des deux tiges de carbone.

2°) On procède au chauffage des tiges de carbone pendant environ 3 minutes. Ce chauffage permet l'évaporation du carbone sur la surface de l'échantillon et sur celle du verre préalablement enduit d'huile permettant de visualiser la couche du film de carbone déposé.

3°) On segmente par la suite la surface de l'échantillon en plusieurs carrés de côté n'excédant pas 3 mm (soit le diamètre du trou du porte-échantillon) pour délimiter les dimensions des répliques à obtenir.

4°) L'échantillon subit une deuxième attaque plus profonde avec la même solution au nital ou avec une autre plus concentrée: nital 4% et voire même 5% pendant quelques secondes. Cette seconde attaque dissout remarquablement la matrice et laisse les précipités en relief. On constate que les répliques s'écaillent. Les précipités se retrouvent emprisonnés sur le film de carbone.

5°) L'échantillon est immédiatement rincé dans de l'alcool (méthanol) pendant quelques minutes.

6°) On rince l'échantillon dans de l'eau distillée très propre en l'inclinant légèrement afin que les répliques quittent la surface de l'échantillon massif pour flotter à la surface de l'eau.

7°) L'étape finale consiste à récupérer soigneusement les répliques sur une grille métallique (Be, Ni, Ti et Cu, etc.) et de déposer la grille avec la réplique sur un papier mouchoir afin de les sécher. Il est conseillé de récupérer les plus grosses répliques afin d'éviter qu'elles passent à travers les carreaux de la grille (surtout dans le cas de grosses

grilles comme celles de 50 mesh et 75 mesh). Il est également recommandé de placer les répliques au centre de la grille. Ceci permet de minimiser la détection de rayons X parasites qui proviendraient de la périphérie de la grille lors de l'analyse chimique des précipités. Les échantillons obtenus doivent être conservés dans un dessiccateur sous-vide pour éviter leur oxydation qui pourrait engendrer des erreurs au cours de leur quantification chimique.

Lors de la récupération d'une réplique sur une grille métallique, il importe de souligner qu'il faut éviter que le film de carbone se courbe. Sinon, l'épaisseur de la couche de carbone pourrait doubler ou tripler dans certains endroits et les précipités risqueraient de se superposer. Ceci pourrait conduire à une quantification chimique erronée.

Lorsque les précipités sont de nature chimique différente, on peut s'imaginer que la solution d'attaque peut dissoudre préférentiellement des précipités d'une phase donnée.

2.3.2.2 Échantillon sous forme de poudre (standard de CuS).

La microanalyse d'échantillons minces sous forme de poudre en microscopie électronique à transmission suppose que les grains soient disposés sur une grille supportant un film de carbone. Étant donné que la grille comporte plusieurs trous, le dépôt du film de carbone sur celle-ci nécessite un dépôt préalable d'un autre film, généralement du collodion ou du formvar. Aussitôt que le film de carbone est déposé, celui de collodion ou de formvar est dissout à l'aide d'une solution chimique appropriée à fin d'éviter l'apparition de R-X parasites additionnels et de limiter le trajet des électrons incidents vers la zone d'intérêt (c'est-à-dire l'épaisseur de l'échantillon dans la direction du faisceau incident) et celui des R-X provenant du point échantillonné et se dirigeant vers le détecteur. Pour le cas présent, nous avons utilisé un film de formvar. Les étapes du dépôt du film de carbone se succèdent comme suit:

1) On remplit (jusqu'au 3/4 par exemple) un bêcher avec de l'eau distillée et l'on s'assure qu'il n'y a pas d'impuretés à la surface de l'eau.

2) On verse ensuite quelques gouttes de formvar dans l'eau et au même endroit du vase puis on attend quelques minutes jusqu'à ce qu'un film uniforme se forme sur toute la surface de l'eau et durcisse. Pour être sûr que le film a suffisamment durci, il bouge en bloc lorsqu'on le touche avec un couteau ou un bâtonnet (très propre).

3) On prépare des grilles et on les applique sur le film en se souvenant que c'est la face introduisant moins de contributions (voir les analyses EDS des grilles plus loin) qui doit être en contact avec le film.

4) On prend par la suite du papier cigarette ou de la paraffine qu'on applique à la surface de l'ensemble film/grille. Le film et les grilles collent à la surface du papier ou de la paraffine et on laisse sécher.

5) L'étape suivante consiste à récupérer les grilles et de les installer dans un évaporateur en vue du dépôt du film de carbone. L'installation se fait en veillant à ce que la face comportant le film soit au-dessus. Dans le cas d'un papier cigarette, on peut déposer les grilles dans l'évaporateur avec le papier (contrairement à la paraffine, celui-ci ne colle pas aux grilles). Le dépôt du film de carbone se fait tel qu'indiqué dans la section précédente.

6) Après le dépôt du film de carbone, le film de formvar (ou de collodion) qui sépare le film de carbone de la grille doit être dissout par une solution appropriée. Pour le cas présent, les grilles (plus les films de formvar et de carbone) ont été placées sur une bosse (pour éviter qu'elles soient mouillées) d'un papier et le tout à été mis dans un bêcher contenant du dichlorure d'éthylène (1,2-dichloroéthane). On attend environ 12 à 24 heures pour que le film de formvar soit entièrement dissout.

7. La dernière étape consiste à déposer la poudre sur la grille de manière à ce que les grains ne se superposent pas. Sur ce, nous avons fait passer une fois la grille dans une poudre suffisamment broyée et l'avons secouée légèrement en l'inclinant pour que les particules collées se détachent.

2.4. MÉTHODES DE MESURE D'ÉPAISSEUR D'UNE LAME MINCE OU D'UNE RÉPLIQUE EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION.

Dans le présent travail, nous n'avons pas eu besoin de mesurer l'épaisseur des échantillons analysés car les diamètres des particules sont plus petits que l'épaisseur correspondant à 10% d'absorption. Toutefois, compte tenu de l'effet considérable de l'épaisseur de l'échantillon sur les analyses chimiques quantitatives par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie en MET, nous avons jugé nécessaire de décrire dans les lignes qui suivent les trois techniques actuellement utilisées pour la mesure d'épaisseur. Nous pensons également que ces informations pourront s'avérer utiles à ceux qui en ont besoin.

2.4.1 Mesure de l'épaisseur d'un échantillon mince par faisceau convergent.

2.4.1.1 Introduction.

La technique de diffraction par illumination convergente fut décrite pour la première fois par KOSSEL et MÖLLENSTEDT (1938). Elle est la plus vieille technique de diffraction utilisée en microscopie électronique en transmission mais, à cause des limitations instrumentales, notamment la contamination de l'échantillon, son utilisation ne s'est répandue qu'à partir des années 80 grâce à l'avènement des microscopes électroniques en transmission à vide amélioré et la mise au point des techniques plus propres pour la préparation des échantillons. Cette technique a ainsi supplanté celle de diffraction par sélection d'aire utilisée en illumination parallèle et ce pour deux raisons: une meilleure résolution spatiale (inférieure à 50 nm, comparativement à 0.5 μm pour le cas de la diffraction par sélection d'aire) et une plus grande quantité d'informations. La technique du faisceau convergent est utilisée dans plusieurs disciplines et pour diverses applications dont la détermination de l'épaisseur.

2.4.1.2 Étapes expérimentales de mesure d'épaisseur d'une lame mince par faisceau convergent.

La méthode de mesure de l'épaisseur d'un échantillon mince par faisceau convergent ne peut s'appliquer qu'aux échantillons cristallins qui diffractent. La technique utilisée fut développée par Kossel-Möllenstedt et consiste à mesurer l'espacement entre les franges sombres (franges de Kossel-Möllenstedt) dans un disque de diffraction obtenu à l'aide d'un faisceau convergent (**fig.2.3**). Il faut un minimum de 3 franges sombres visibles de part et d'autre de la frange centrale claire du disque hkl diffracté pour qu'on puisse mesurer l'épaisseur de la lame par extrapolation de la droite obtenue à partir de l'équation (69) donnée ci-dessous. Ces franges représentent la variation de l'intensité diffractée en fonction de l'écart à l'angle de Bragg.

Les étapes expérimentales sont les suivantes:

1°) On choisit un diaphragme convenable du condenseur C2 de façon à ce que les disques des faisceaux transmis (000) et diffracté (hkl) ne se superposent pas. Pour cela, M.T. Otten [29] suggère de sélectionner le diaphragme moyen ou mieux encore le plus grand disponible. C'est la taille du diaphragme du condenseur qui contrôle l'angle de convergence du faisceau incident dont la valeur est inférieure au double de l'angle de Bragg [39].

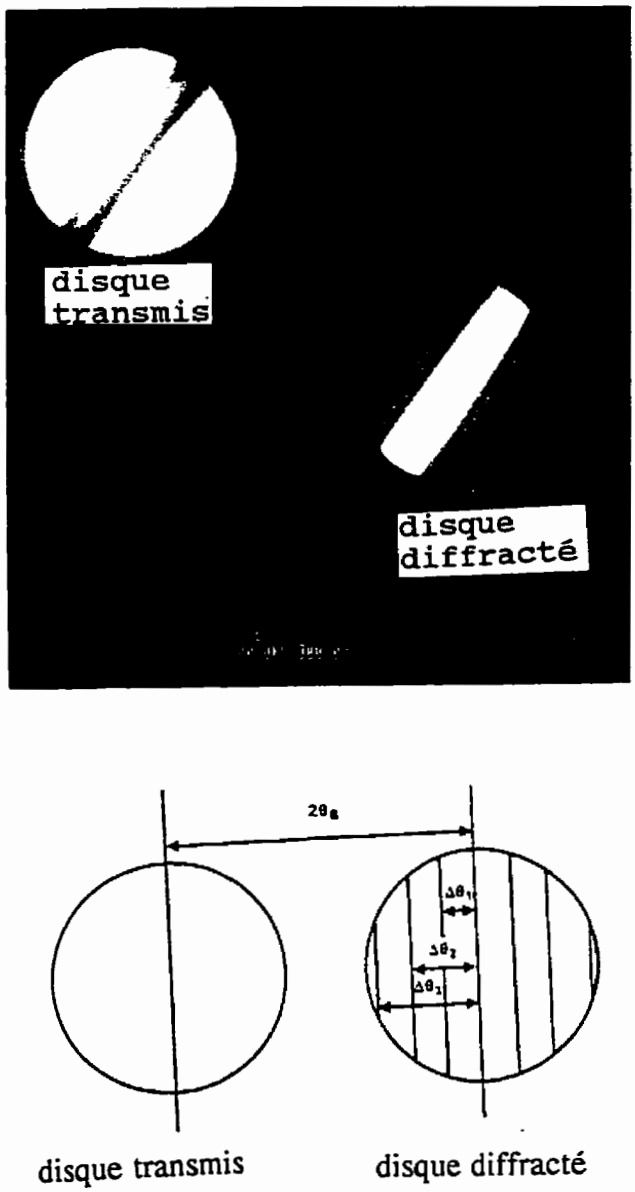


Figure 2.3 **Disques diffracté et transmis obtenus à l'aide d'un faisceau convergent dans les conditions 2 faisceaux-1g.**

Il est également préférable d'utiliser un petit faisceau pour que le cliché de diffraction provienne d'un petit volume de l'échantillon. En effet, selon M.T. Otten, une grande sonde illumine une large région. Celle-ci est susceptible de contenir des défauts et d'avoir une épaisseur variable dans certains endroits, ce qui peut entraîner la disparition des franges. Celles-ci changent rapidement avec l'épaisseur et les mesures sont d'autant plus exactes que les indices de ces franges sont élevés (les effets d'absorption qui perturbent les mesures deviennent dans ce cas moins importants). Lorsque le cliché de diffraction provient d'une zone épaisse, il devient très difficile de distinguer les franges sombres de celles claires [2].

2°) On incline l'échantillon de manière à ce que la zone d'intérêt soit dans de fortes conditions de diffraction deux faisceaux-1g "2F-1g" (S=0) pour une tache (hkl) diffractée ayant de préférence des indices élevés (par exemple les indices (311)). Les conditions de diffraction 2 faisceaux-1g sont celles où la ligne sombre de Kikuchi (ligne déficitaire ou ligne moins intense) passe au centre du disque champ-clair (disque du faisceau transmis) pendant que la ligne claire (ligne plus intense) de Kikuchi passe au centre du disque champ-sombre (disque diffracté).

3°) Ajustement des lentilles de l'objectif pour que la sonde électronique soit positionnée sur le plan de l'échantillon.

4°) Prise des photos du cliché au pôle et des deux disques (000) et (hkl).

5°) Indexation du cliché de diffraction du pôle. Il est important de souligner qu'il faut connaître la tache de diffraction qui a donné lieu au disque (hkl) diffracté.

6°) Indexation du disque diffracté et détermination de l'épaisseur de la lame.

L'indexation du cliché de diffraction du pôle permet de calculer la distance d_{hkl} entre les plans pour le disque hkl correspondant. Connaissant la longueur d'onde de la sonde électronique, il devient alors possible d'indexer le disque diffracté. L'espacement d'un bord à l'autre ou d'un centre à l'autre des deux disques transmis et diffracté vaut le double de l'angle de Bragg (angle entre le faisceau transmis et celui diffracté). Les distances $\Delta\theta_i$ et $2\theta_B$ sont mesurées dans une même unité et sont utilisées dans l'équation suivante qui donne la valeur de la déviation S pour chaque valeur de i (i = 1, 2, 3,...).

$$S_i = (\lambda/d^2_{hkl}) * (\Delta\theta_i/2\theta_B) \qquad (66)$$

où S_i = déviation à partir de la position de Bragg du ième minimum d'intensité dans le faisceau diffracté obtenu en utilisant un faisceau convergent.

$2\Theta_B$ = distance entre le centre du disque transmis et celui du disque diffracté **(fig.2.3)**

$\Delta\theta_i$ = distance entre le centre de la frange centrale claire et le centre de la frange sombre du ième minimum dans le disque diffracté **(fig.2.3).**

λ = longueur d'onde de l'électron incident

d_{hkl} = distance entre les plans (hkl) qui diffractent.

La valeur de la déviation S_i calculée à l'aide de la relation précédente est utilisée dans l'équation ci-après comme suit:

$$(S_i^2 + 1/\xi_g^2) * t^2 = n_i^2 \qquad (67)$$

D'où on peut écrire : $(S_i/n_i)^2 + (1/n_i)^2(1/\xi_g)^2 = 1/t^2$ **(68)**

Et donc: $(S_i/n_i)^2 = -(1/\xi_g)^2(1/n_i) + 1/t^2$ **(69)**

Où ξ_g = distance d'extinction pour une réflexion particulière (hkl).

n_i = nombre entier positif.

t = épaisseur de la lame.

On assigne par la suite des valeurs n_i aux différentes déviations (n_1 à s_1, n_2 à S_2 etc.) et on trace un graphe $(S_i/n_i)^2$ en fonction de $(1/n_i)^2$ selon l'équation (68) mise sous la forme d'équation $y = ax + b$ dans la relation (69). L'assignation continue jusqu'à ce que l'on ait obtenu par extrapolation une droite de pente $1/\xi_g^2$ et dont l'intersection avec l'axe des ordonnées (l'ordonnée à l'origine) donne l'inverse du carré de l'épaisseur cherchée. Il devient également possible de connaître la valeur de la distance d'extinction ξ_g. D'après EGERTON [7, PP.134], dans des conditions idéales de 2 faisceaux-1g (la loi de Bragg $\lambda = 2d\sin\theta_B$ est entièrement satisfaite) et où les effets de diffusion inélastique sont négligés, l'intensité du faisceau incident est diffractée à 50% et à 100% lorsque l'épaisseur "t" de la lame est égale à $\xi_g/4$ et $\xi_g/2$ respectivement. L'intensité du faisceau diffracté décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de la lame (t supérieur à $\xi_g/2$). Elle peut s'annuler lorsque cette épaisseur est égale à la distance d'extinction ou aux multiples de celle-ci si les diffusions inélastiques sont négligées [7].

2.4.2 Mesure de l'épaisseur par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (SPET).

La technique n'est fiable que lorsque l'échantillon est transparent aux électrons et que toutes les collisions obéissent à la distribution de Poisson. L'épaisseur se détermine selon la relation (70) après accumulation d'un spectre SPET et après avoir mesuré l'intensité totale du spectre et celle du pic de perte nulle. Les mesures peuvent se faire aussi bien en mode image qu'en mode diffraction. Néanmoins, le mode image introduit des aberrations chromatiques et c'est pourquoi il est préférable d'effectuer les analyses en mode diffraction qui génère moins d'erreurs car les informations proviennent dans ce cas d'un petit volume de l'échantillon. La relation qui suit permet de déterminer l'épaisseur relative de l'échantillon. Celle-ci est d'autant plus faible que le voltage d'accélération des électrons est élevé car l'élévation de la tension d'accélération équivaut à un échantillon mince.

$$t/\lambda_i(\beta) = \ln(I_t/I_o) \qquad (70)$$

Où I_o = intensité du pic de perte nulle

I_t = intensité totale spectre (l'aire sous le spectre SPET)

β = demi-angle de collection.

En mode image, le demi-angle de collection ß est limité par le diaphragme de l'objectif et augmente avec celui-ci. Par contre, en mode diffraction, ß est limité par le diaphragme d'entrée du spectromètre selon la relation:

$$ß = D\, d'/D_a\, 2L_p \text{ (mrad)} \qquad (71)$$

Où D = distance séparant le cross-over de la lentille projectrice et la plaque photographique.

D_a = distance entre le cross-over de la projectrice et l'entrée du spectromètre.

L_p = longueur se trouvant entre la caméra et la plaque.

d' = diamètre du diaphragme d'entrée du spectromètre.

λ = libre parcours inélastique moyen qu'on exprime en terme de section efficace de diffusion inélastique totale σ_i selon la relation:

$$\lambda_i = M_A/N_o \rho \sigma_i \text{ (cm)} \qquad (72)$$

Où: M_A = masse atomique de l'élément

N_o = nombre d'Avogadro

ρ = densité de l'élément

Pour chaque processus de perte d'énergie, le libre parcours moyen peut être aussi déterminé à partir de la relation ci-après:

$$\lambda_i(\beta) = 1/(n\ \sigma_i(\beta)) \qquad (73)$$

Où n = nombre d'atomes par unité de volume

σ_i = section efficace pour le processus i

Le libre parcours moyen inélastique λ_i décroît pour les éléments ayant un nombre atomique Z élevé. Sa valeur peut être calibrée pour un matériau donné et pour des conditions expérimentales précises en utilisant d'autres techniques de mesure d'épaisseur d'une lame mince telle que la méthode du faisceau convergent décrite ci-dessus. DISKO et al. [22] proposent la relation suivante pour le calcul du libre parcours moyen λ en fonction du voltage d'accélération des électrons incidents, de l'énergie moyenne perdue par ces électrons en traversant l'échantillon ainsi que du semi-angle de collection du spectromètre.

$$\lambda = (106\ \text{nm})(FE_o/E_m)/\ln(2\beta\ E_o/E_m) \qquad (74)$$

où: $E_m = 7.6\ Z^{0.36}$ [60] = dépendance du matériau sur l'énergie moyenne perdue.

ß = semi-angle de collection défini plus haut.

F = facteur relativiste tendant vers 1 pour $E_o < 300$ kV [22] mais qu'on peut calculer avec la relation ci-dessous.

$$F = (1+(E_o/1022))/(1+(E_o/511))^2 \text{ [60]} \qquad (75)$$

Où E_o = énergie d'accélération des électrons incidents.

L'épaisseur absolue devient alors : $t = \lambda (\ln I_t/I_0)$ (76)

Cette technique a l'avantage d'être plus rapide que celle du faisceau convergent et s'applique aussi bien aux échantillons amorphes que cristallins. Toutefois, elle est moins précise que cette dernière. En effet, l'erreur enregistrée dans la mesure d'épaisseur par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis est d'environ ± 20 à 25% [60] contre ± 2% [6] en faisceau convergent.

2.4.3 Détermination de l'épaisseur par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie.

La technique de mesure d'épaisseur d'une lame mince par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie a été développée par G. L'ESPÉRANCE et G. BOTTOM [3]. Elle consiste à collecter des spectres EDS dans plusieurs régions de l'échantillon et de tracer le graphique des ratios des intensités nettes des éléments présents par paire de deux en fonction de la somme de leurs intensités, c'est-à-dire $I_A/I_B = f(\Sigma I_i)$. Ceci équivaut à tracer la courbe $I_A/I_B = f(t)$ car l'intensité R-X émise varie de façon linéaire avec l'épaisseur t de l'échantillon. Les étapes expérimentales de la technique sont les suivantes:

1°) Acquisition d'un spectre EDS suivie de la mesure du ratio des intensités nettes I_A/I_B (A et B sont deux éléments quelconques d'un point d'analyse donné) et de leur somme ΣI_i pour un certain nombre de points pris au hasard dans des régions différentes. Ceci doit se faire d'un point d'analyse à l'autre dans des conditions bien connues, notamment le courant qu'on mesure avec la cage de Faraday.

2°) Mesurer l'épaisseur dans les mêmes points de l'échantillon par illumination convergente et/ou par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis pour confirmer les résultats.

3°) Tracer la courbe $t = f(\Sigma I_i)$ pour un courant et un temps de comptage normalisé.

4°) La courbe tracée au point précédent peut alors être utilisée pour déterminer l'épaisseur pour n'importe quelle valeur ΣI_i dans un échantillon inconnu contenant les mêmes éléments et analysé dans des conditions de courant également bien connues.

2.5 DÉTERMINATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE DES PARTICULES.

Par définition, la fraction volumique "F_v" de particules dans un échantillon est donné par le rapport entre le volume occupé par les particules et le volume total de l'échantillon dans une région d'analyse de ce dernier. La fraction surfacique des précipités est quant à elle égale au rapport entre la surface occupée par ces précipités et celle de l'échantillon dans la région d'analyse choisie. Dans le cas qui nous concerne, la détermination de la fraction volumique des particules sera déterminée à l'aide de l'analyseur d'images IBAS du Centre de caractérisation microscopique des matériaux, le $(CM)^2$ à partir des photos prises des régions de précipités analysés au MET 2000FX. Cet analyseur d'images est doté d'un programme permettant de déterminer le diamètre de chaque particule et le diamètre moyen par classe de taille des particules sur toute la plaque photographique. Pour des particules de forme sphérique, le volume d'une

particule est égal à :

$$V_p = 4/3 * \pi * (D_{pi}/2)^3 \qquad (nm^3) \qquad (77)$$

Où D_{pi} = diamètre d'une particule "i"

Le volume total occupé par les particules est calculé en faisant la sommation des volumes de toutes les particules selon la relation:

$$V_{ptot} = 4/3\ \pi\ \Sigma_i(D_{pi}/2)^3 \qquad (78)$$

La fraction volumique est alors calculée à l'aide de l'équation suivante ci-dessous.

$$F_v = 4/3\ \pi\ \Sigma_i(D_{pi}/2)^3 / V_t \qquad (79)$$

J. L'ÉCUYER et al. [58] proposent une méthode plus exacte pour calculer la fraction volumique des précipités sphériques. La méthode relie le nombre de précipités observés sur les répliques par unité de surface noté N_s au nombre de précipités par unité de volume noté N_v selon la relation (80) donnée ci-dessous. La technique suppose que les particules de diamètre d_i proviennent d'une région d'épaisseur égale au double du diamètre de la particule $2d_i$, selon les travaux de Ashby et Ebelling [69]. Le nombre de particules de diamètre d_i par unité de volume devient:

$$Nv_i = Ns_i / 2d_i \qquad (80)$$

Ns_i = nombre de particules d'un diamètre donné ou d'une classe donnée par unité de surface.

La fraction volumique d'une classe de particules est alors calculée à partir de la relation suivante:

$$Fv_i = 4/3\ \pi\ (d_i/2)^3 * Nv_i \qquad (81)$$

et la fraction volumique totale des particules Fv_{tot} devient égale à:

$$Fv_{tot} = \Sigma_i Fv_i = 4/3\ \pi\ \Sigma_i\ (d_i/2)^3\ Nv_i \qquad (82)$$

Le diamètre moyen "d_{moy}" des précipités peut être calculé à partir de la relation ci-après:

$$d_{moy} = [\Sigma_i\ Nv_i\ d_i^3\ / \Sigma_i Nv_i]^{1/3} \qquad (83)$$

C'est cette dernière méthode que nous utiliserons pour déterminer la fraction volumique des précipités sphériques formés dans l'acier au Si TX931 traités à différentes températures.

Dans le cas des particules de forme allongée, X.XIAOXIN et J.MARTIN [11] proposent la relation suivante pour déterminer le volume des précipités.

$$V_p = \Sigma V_{pi} = \Sigma_i (A_i * (B_i/2)^2 * \pi * N_s) \qquad (84)$$

Où:

A = longueur moyenne d'une particule sur la photo MET

B = diamètre moyen d'une particule

V_{pi} = volume occupé par une particule "i"

N_s = nombre total de particules comptées sur une photographie MET.

Selon Martin [11], le volume total de l'échantillon devient :

$$V_{tot} = L * W * t = V_m + V_p \qquad (85)$$

Où:

L, W, t = longueur, largeur et épaisseur de la région analysée.

V_m = volume de l'échantillon non occupé (matrice) par les précipités.

La fraction volumique des précipités est donc donnée par l'équation suivante:

$$F_v = V_p * 100 /(V_m + V_p) \qquad (86)$$

CHAPITRE 3: PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS.

3.1 MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE, PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS SUR LES DIFFÉRENTES CONTRIBUTIONS EN R-X PARASITES EN EDS AU MET ANALYTIQUE JEOL 2000 FX.

3.1.1 INTRODUCTION.

Les résultats des analyses chimiques quantitatives qu'on obtient par spectrométrie des rayons x en sélection d'énergie peuvent être affectés sensiblement par des contributions instrumentales importantes. Étant donné que nous avons à caractériser par EDS des précipités qui pourraient renfermer des éléments se retrouvant également dans les diverses pièces composant le microscope et/ou les pièces connexes, il est important de connaître d'abord la nature des contributions instrumentales possibles, de les évaluer quantitativement en fonction des conditions d'analyse pour enfin essayer de les minimiser autant que possible et définir par conséquent les conditions idéales d'analyse.

Dans le but de ne pas alourdir le texte, nous avons placé la grande partie des tableaux dans un volume à part (volume 2) mais les résultats qui sont contenus sont pour la plupart représentés graphiquement dans le présent volume. Seuls quelques tableaux bien spécifiques sont donnés dans le volume principal.

3.1.2 MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE.

La méthodologie adoptée est d'identifier progressivement tel qu'indiqué ci-dessous, les diverses contributions instrumentales possibles générées par les différents paramètres expérimentaux tels que: la nature et la taille du diaphragme du condenseur C2, la taille du faisceau électronique incident, le porte-échantillon, l'angle d'inclinaison du porte-objet, le temps d'accumulation du spectre, la nature et la taille ainsi que la face de la grille qui supporte l'échantillon (réplique d'extraction ou échantillon sous forme de poudre) et le film de carbone. Les analyses ont été effectuées en mode MET.

Chronologiquement, nous présenterons premièrement les résultats de l'analyse spectrale de la colonne microscopique seule en variant le diaphragme du condenseur C2. Deuxièmement, nous montrerons les contributions de la colonne et du porte-échantillon incliné à un angle donné par rapport à l'axe du détecteur. Troisièmement, nous étudierons l'effet de l'angle d'inclinaison du porte-objet sur les contributions instrumentales. Ceci nous permettra de vérifier si l'angle d'inclinaison de 35° souvent utilisé est à la fois l'angle optimal de collection des R-X provenant de l'échantillon et l'angle optimal de minimisation des contributions instrumentales de toute nature et de toute origine. Quatrièmement, nous déterminerons l'influence de la nature et de la taille de la grille métallique de support sur les R-X parasites. Pour chaque grille, on analysera ses deux faces pour savoir laquelle génère moins ou plus de contributions.

Cinquièmement, nous étudierons les contributions introduites par l'ensemble colonne microscopique-porte-échantillon-grille métallique et film de carbone. Étant donné qu'il existe deux modes d'opération (modes L et S) au MET 2000FX, la plupart des analyses des étapes énumérées ci-haut seront faites dans les deux modes de fonctionnement pour faire ressortir la différence au niveau de la quantité de R-X parasites. Enfin, la sixième et la dernière étape sera d'étudier l'effet de la variation de l'angle de convergence en mode S sur les contributions instrumentales. A chaque étape expérimentale, on pourra préciser dans la mesure du possible les meilleures conditions d'analyse. Toutes les analyses ont été effectuées à la tension maximale d'accélération des électrons incidents (200 kV) avec diverses tailles de faisceaux. En effet, il est conseillé de travailler au voltage d'accélération le plus élevé disponible parce qu'il permet d'obtenir une meilleure résolution spatiale des analyses.

A la fin de ces analyses, nous pourrons connaître exactement les sources des différentes contributions instrumentales au microscope électronique en transmission JEOL 2000 FX, les évaluer quantitativement et déterminer ainsi les conditions optimales de travail dans lesquelles nous quantifierons des précipités formés dans un acier au Si TX931. Pour un point d'analyse donné d'un échantillon, il est important de souligner que les meilleures conditions d'analyse sont celles qui permettent de minimiser davantage l'ensemble des contributions en R-X parasites tout en garantissant un signal suffisant de l'élément recherché et par conséquent une valeur élevée du rapport signal/bruit de fond.

La séparation de l'intensité nette de celle du bruit de fond de chaque élément détecté a ont été obtenues après déconvolution des spectres R-X à l'aide du logiciel "graphesp" développé par Eric BARIL et Pierre HOVINGTON.

3.1.3 PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS ASSOCIÉS AUX CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES.

Le lecteur voudra bien nous excuser de certains spectres peu visibles présentés tels qu'obtenus à partir du système Link. Nous n'avons pu les traiter plus proprement par suite de l'endommagement des disquettes contenant les fichiers link respectifs.

3.1.3.1 Contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope seule.

La première étape de l'étude des contributions instrumentales a été d'accumuler des spectres R-X de la colonne avec rien. C'est-à-dire sans porte-échantillon, l'échantillon ainsi que la grille de support de celui-ci. Cette étape est très importante car elle permet de vérifier l'existence des contributions instrumentales liées au système d'illumination. Les paramètres que nous avons variés pour étudier les contributions instrumentales issues de la colonne du microscope sont le diaphragme du condenseur C2 et la taille du faisceau électronique incident. Sur ce, le microscope électronique à

transmission analytique JEOL 2000 FX que nous avons utilisé est doté de 5 diaphragmes dont deux sont faits en platine (numéro atomique Z = 78) et les trois autres en molybdène (numéro atomique Z = 42). Les deux diaphragmes en Pt ont des diamètres de 70 μm et 50 μm pendant que les trois de Mo ont des diamètres de 20 μm, 120 μm et 200 μm. Pour chacun des 5 diaphragmes, on peut sélectionner la taille de faisceau dans la gamme 1L à 6L et 1S à 6S selon qu'on est en mode de fonctionnement L et S respectivement.

Les diaphragmes de Pt sont les plus épais. Ceci laisse entendre qu'ils réduisent mieux les contributions instrumentales provenant du système d'illumination. De ce fait, ils sont les plus utilisés et ce sont ceux-là dont nous nous sommes servis pour évaluer ce type de contributions instrumentales et d'autres décrites dans les pages qui suivront. Pour ce qui est de la taille du faisceau, on utilise habituellement des faisceaux de tailles moyenne et petite (3L à 5L pour le mode L et 3S à 5S pour le mode S). Toutefois, pour une meilleure connaissance de toutes les contributions instrumentales possibles à ce niveau, nous avons utilisé toute la gamme de tailles de faisceaux disponibles, c'est-à-dire de 1L à 6L pour le mode L et de 1S à 6S pour le mode S. De plus, étant donné qu'il s'agit de l'analyse spectrale de la colonne seule (sans échantillon), on risquerait de manquer de signal si on se sert uniquement des faisceaux de petites tailles. Les **figures 3.1** et **3.2** et **fig.3.3** qui illustrent les spectres représentatifs accumulés pendant 300 secondes en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et des tailles de faisceaux 1L, 2L et 4L, constituent une évidence de l'existence des contributions en Cu. Le but de cette

partie du travail est de montrer les limites maximales et minimales des diverses contributions instrumentales associées aux deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt et à la taille de la sonde électronique incidente.

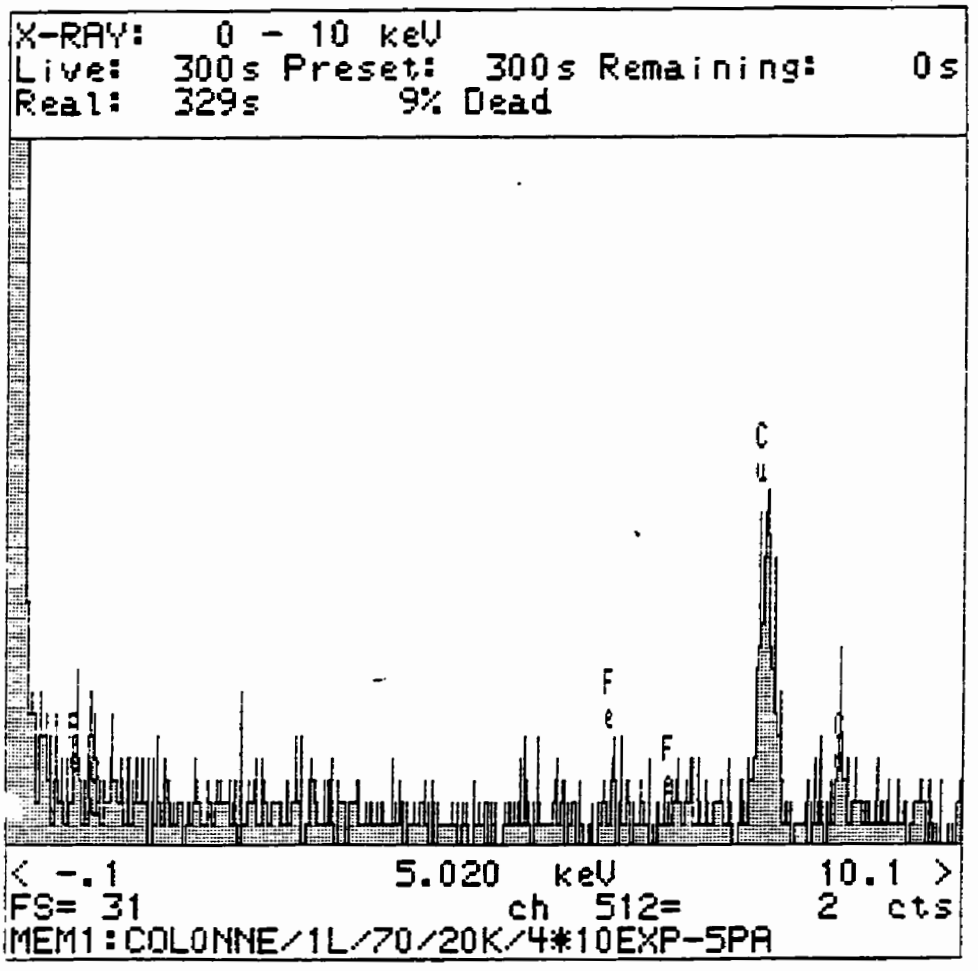


Fig.3.1 Spectre R-X illustrant les contributions de la colonne seule pour le diaphragme du condenseur de 70 μm et la taille de faisceau 1L.

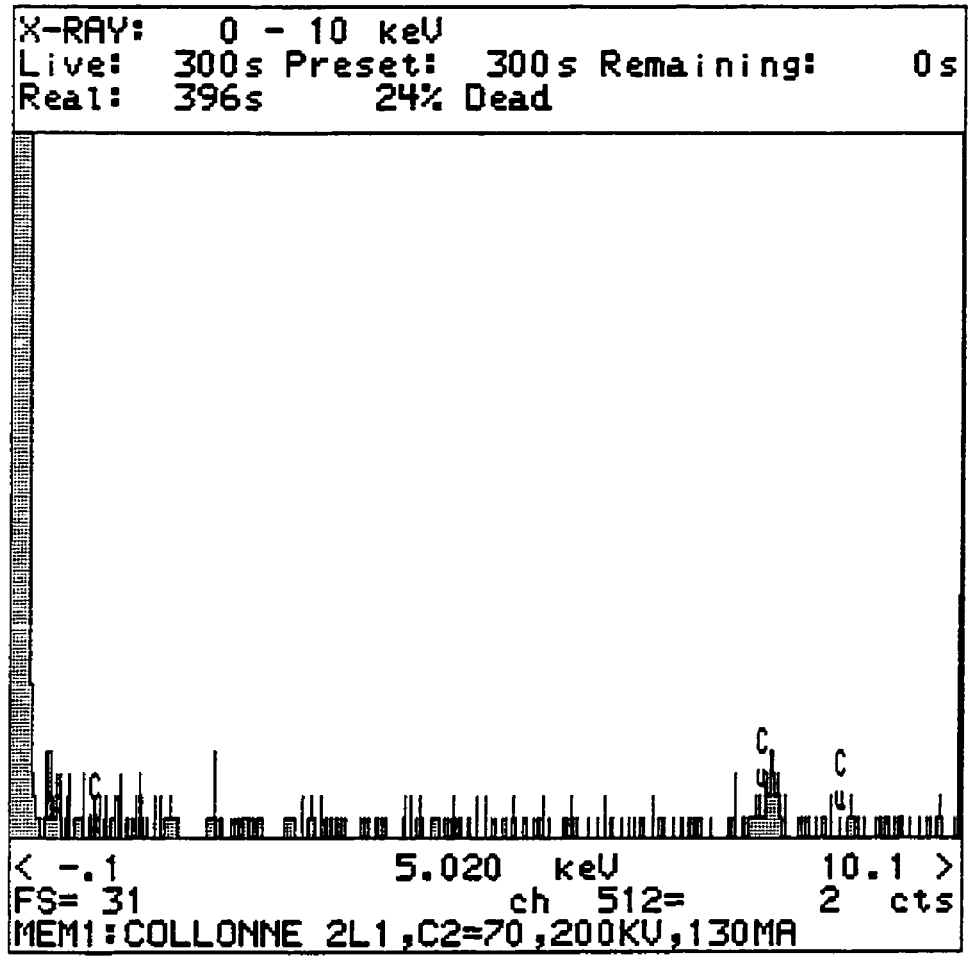


Fig.3.2 Spectre R-X illustrant les contributions de la colonne seule pour le diaphragme du condenseur de 70 μm et la taille de faisceau 2L.

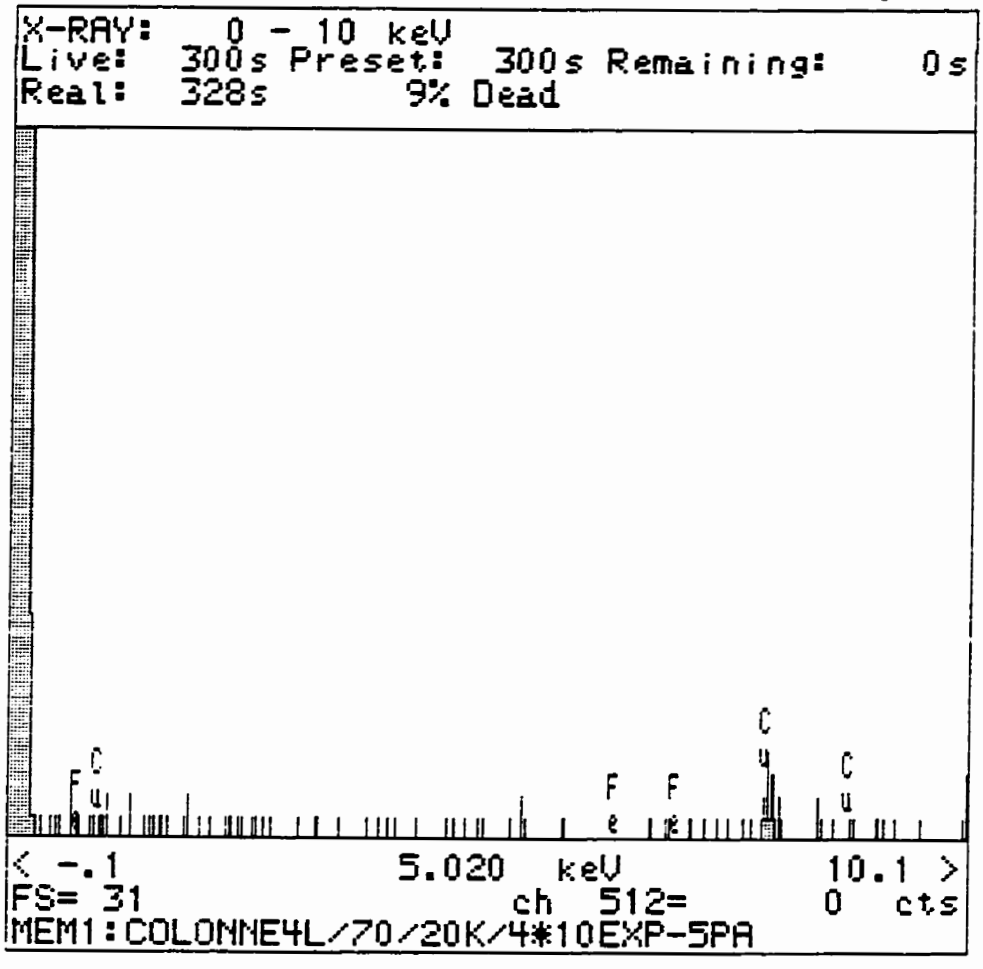


Fig.3.3 Spectre R-X illustrant les contributions de la colonne seule pour le diaphragme du condenseur de 70 μm et la taille de faisceau 4L.

Les résultats détaillés obtenus en variant la taille du faisceau pour les 2 diaphragmes du condenseur C2 en Pt sont donnés dans les **tableaux 3.1** et **3.2** et sont illustrés graphiquement dans les **figures 3.5** et **3.6**. La **fig.3.5** illustre la variation de l'intensité nette du Cu pour les valeurs du **tableau 3.1** pendant que la **fig.3.6** montre la variation de l'intensité nette normalisée du Cu par rapport au courant et au temps d'accumulation des spectres pour les valeurs du **tableau 3.2**. D'après cette dernière figure, on remarque que les contributions les plus élevées par électron et par unité de temps sont introduites par le diaphragme du condenseur de 50 μm. Ce qui est important aussi de constater est que les contributions normalisées sont à peu près constantes pour toutes tailles de faisceau même si elles semblent augmenter lorsque la taille du faisceau diminue. Dans l'intérêt d'améliorer les statistiques de mesure, trois spectres ont été accumulés pour chaque taille de faisceau utilisé. Les conditions d'opération, c'est-à-dire : le diaphragme C2, la taille du faisceau incident, le temps de traitement des rayons x et le temps d'accumulation des spectres, sont indiquées dans le titre de chaque tableau et dans chaque figure. Pour tous les résultats contenus dans les différents tableaux, le nombre donné en parenthèses et suivant celui de l'intensité nette de l'élément détecté représente la valeur de l'intensité du bruit de fond (B.F) correspondant. Les autres valeurs données entre parenthèses sont des valeurs normalisées de l'intensité nette de l'élément détecté et de la barre d'erreur 2σ associée à chaque intensité nette.

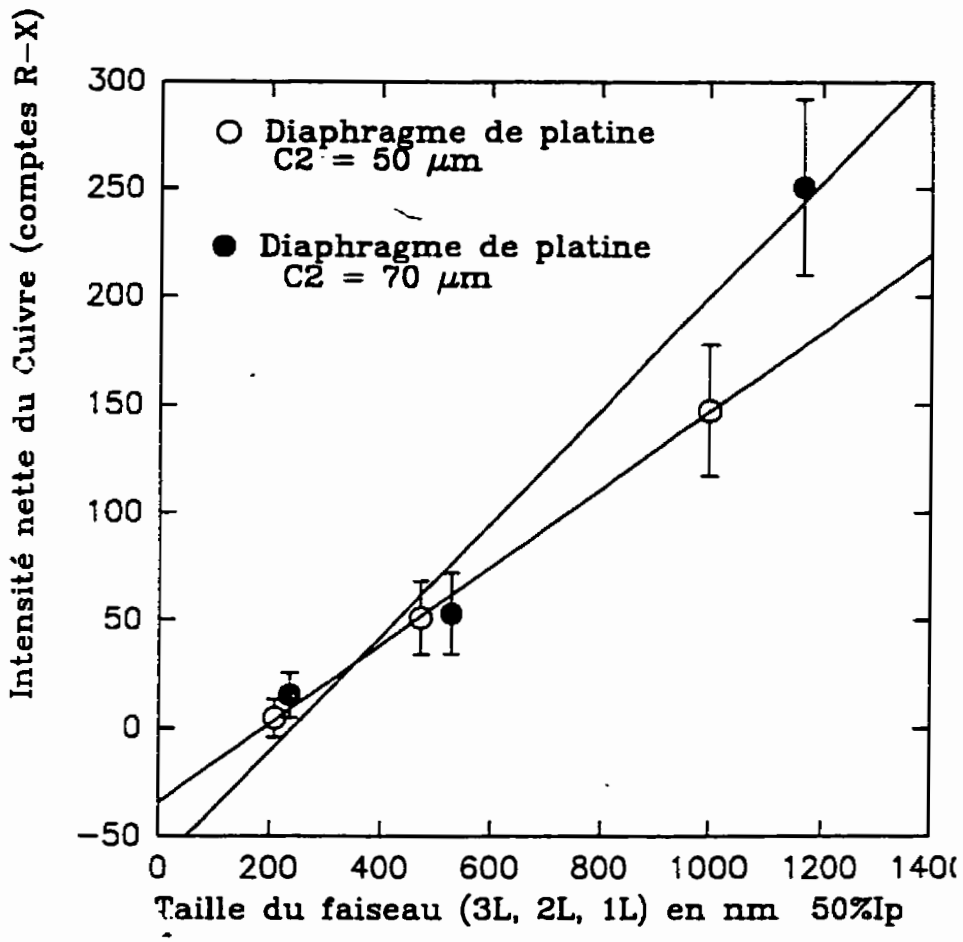


Fig.3.5 Variation des intensités nettes du Cu dû à la colonne en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm, un temps de traitement de 5 et un temps d'accumulation des spectres de 300 secondes.

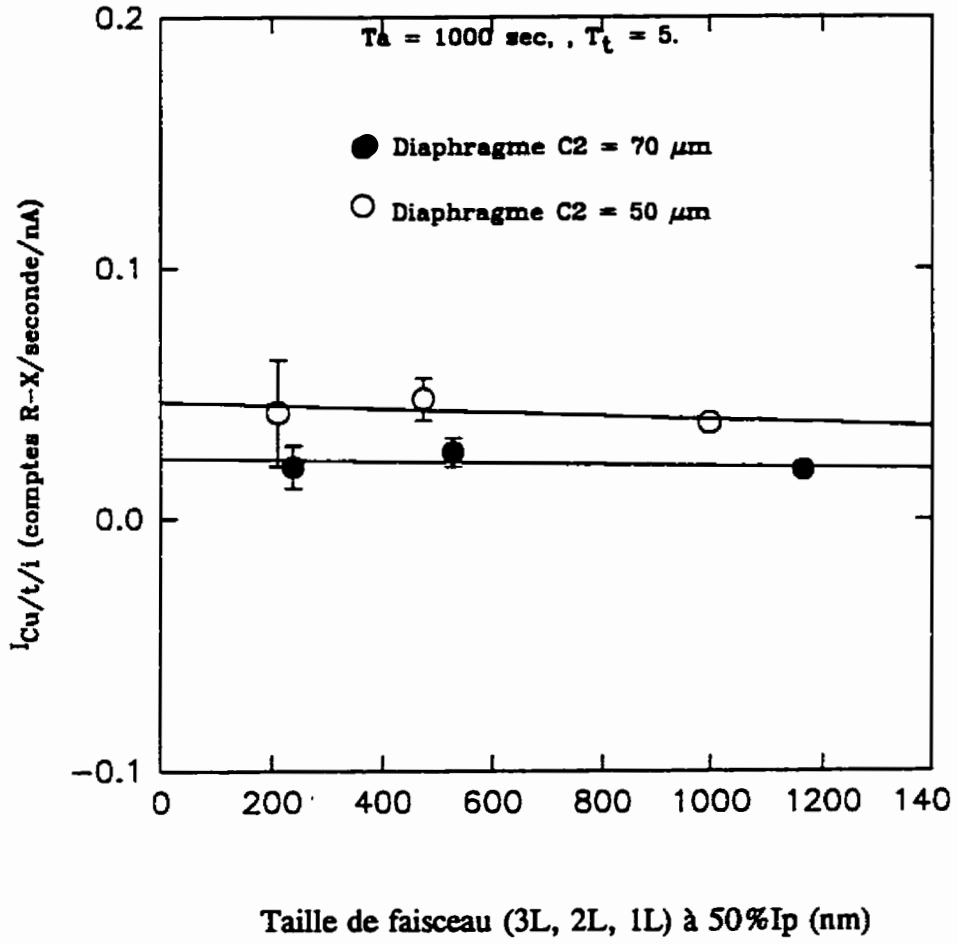


Fig.3.6 Variation de l'intensité nette normalisée du Cu dû à la colonne seule en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux diaphragmes du condenseur de 50 μm et 70 μm, un temps de traitement des R-X de 5 et un temps d'accumulation des spectres de 1000 secondes.

Pour les deux diaphragmes, on remarque que l'intensité nette du Cu est d'autant plus importante que la taille du faisceau est grande. Dans le cas où la sonde interagit avec un échantillon, ceci est normal car le volume d'interaction électrons/échantillon (et par conséquent le nombre de R-X générés) augmente avec la quantité d'électrons. Aussi, pour une même taille de faisceau, que ce soit en mode L ou S, les résultats du **tableau 3.1** permettent de constater que les intensités nettes du cuivre augmentent avec la taille du diaphragme. Cette conclusion reste provisoire car, n'ayant pas mesuré le courant, on ne peut pas comparer les contributions par électron pour les deux diaphragmes. On note néanmoins que pour des faisceaux de tailles plus petites que 3L (4L, 5L et 6L) et 1S (2S, 3S, 4S, 5S et 6S), l'intensité nette du Cu n'est pas mentionnée dans le tableau parce qu'elle est non significative; c'est-à-dire inférieure à la masse minimale détectable définie à la section 1.3.2.2.

En plus des contributions liées à la variation de la taille du diaphragme et de celle du faisceau d'électrons incidents, nous avons mesuré l'effet de l'augmentation du temps d'accumulation des spectres. Ainsi, après la série d'analyses effectuées à un temps d'acquisition de 300 secondes (**tableau 3.1**), les résultats du **tableau 3.2** illustrent les contributions instrumentales enregistrées à des temps d'accumulation de spectres de 500 secondes (diaphragme C2 = 70 μm et C2 = 50 μm, taille de faisceau 1L et 2L) puis de 1000 secondes (faisceaux 1L à 3L pour le mode L et 1S à 3S pour le mode S). L'augmentation du temps d'accumulation de 500 secondes à 1000 secondes a été motivée

par le fait que les acquisitions à 500 secondes donnaient d'une part des contributions en Cu plus importantes que celles du **tableau 3.1** obtenues à 300 secondes et que d'autre part, elles ont permis de voir qu'il peut exister des contributions instrumentales d'autre nature. Il s'agit d'un pic parasite qu'on associerait beaucoup plus au GaKα (9.243 keV) qu'au GeKα (9.876 keV) ou au ZnKα (9.572 keV) et qui se manifeste à une énergie de 9.360 - 9.380 keV (voir **Fig.3.7**), soit à 7 canaux à droite de celui de l'énergie du GaKα. Au temps d'accumulation de 1000 secondes, nous constatons qu'il apparaît un pic de Fe plus ou moins significatif pour les tailles de faisceau 1L et ce pour les deux diaphragmes de Pt (voir **tableau 3.2** pour les deux diaphragmes et la **fig.3.8** pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm). Pour une bonne comparaison des contributions observées pour les deux diaphragmes, les valeurs des intensités nettes du tableau 3.2 ont été normalisées par rapport au courant du faisceau électronique incident et au temps d'accumulation du spectre (voir **fig.3.6**). Le courant de la sonde est mesuré à l'aide d'une cage de Faraday montée au bout du porte-échantillon GATAN.

La normalisation des intensités nettes des éléments détectés permet de mieux comparer les résultats obtenus dans des conditions d'analyses différentes et/ou à des dates distinctes. A titre d'exemple, les résultats des analyses effectuées à un temps d'accumulation de 500 secondes et 1000 secondes pour le diaphragme de 70 μm avec une taille de faisceau 1L ont été obtenus à 7 jours d'intervalle. Ainsi, pour une même taille de faisceau et pour un même diaphragme du condenseur, **le tableau 3.2** permet de

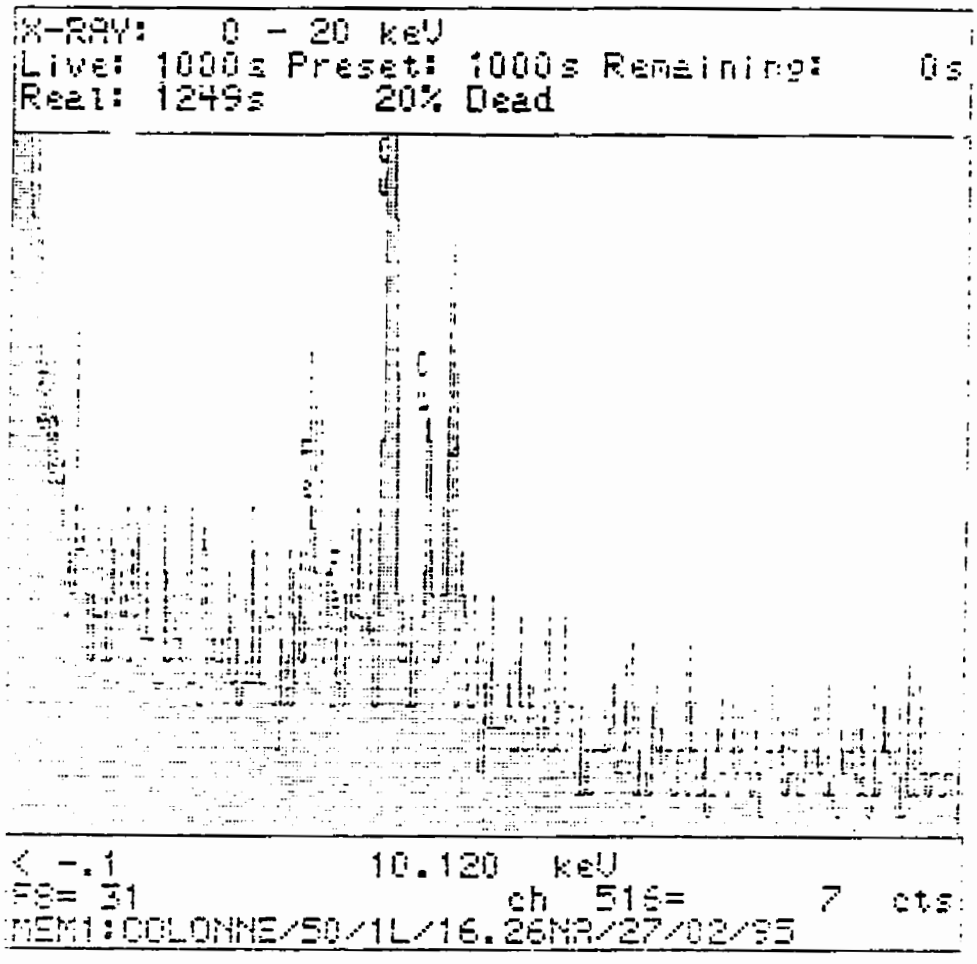


Fig.3.7 Spectre EDS accumulé le 27/02/95 pour la colonne seule en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm , le faisceau 1L ainsi qu'un temps d'accumulation de 1000 secondes et montrant les contributions en Cu et en Fe et la présence d'un pic parasite à l'énergie de 9.360-9.380 keV.

constater que pour des temps d'acquisition de 500 secondes et 1000 secondes (diaphragme de 70 μm et une taille de faisceau de 1L), les intensités nettes sont plus élevées à 1000 secondes. Cependant, les intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps de comptage sont presque identiques (voir **tableau 3.2**). Ceci veut dire que les intensités nettes peuvent différer significativement pour un même temps de comptage, un même diaphragme du condenseur C2 et une même taille de faisceau par suite de la variation du courant d'une période à une autre tout en ayant des contributions par électron et par seconde comparables.

Les résultats contenus dans les deux tableaux démontrent que le mode L (illumination parallèle) introduit plus de contributions que le mode S (illumination convergente). En effet, les tailles de faisceau en mode L sont plus grandes que celles du mode S. La sonde électronique incidente échantillonne une zone plus large en mode L qu'en mode S. Dans les deux modes de fonctionnement L et S, les contributions de la colonne deviennent négligeables à des sondes plus faibles que 3L et 3S, respectivement. Il devient donc possible de conclure déjà que les tailles de faisceau 5L et 4S minimiseraient ces contributions. Les tailles 6L et 5S permettraient d'éliminer plus considérablement les contributions instrumentales du système d'illumination mais, nous pensons qu'elles sont trop petites pour générer un signal important de façon à avoir une valeur élevée du rapport signal/bruit de fond lors des analyses sur un échantillon.

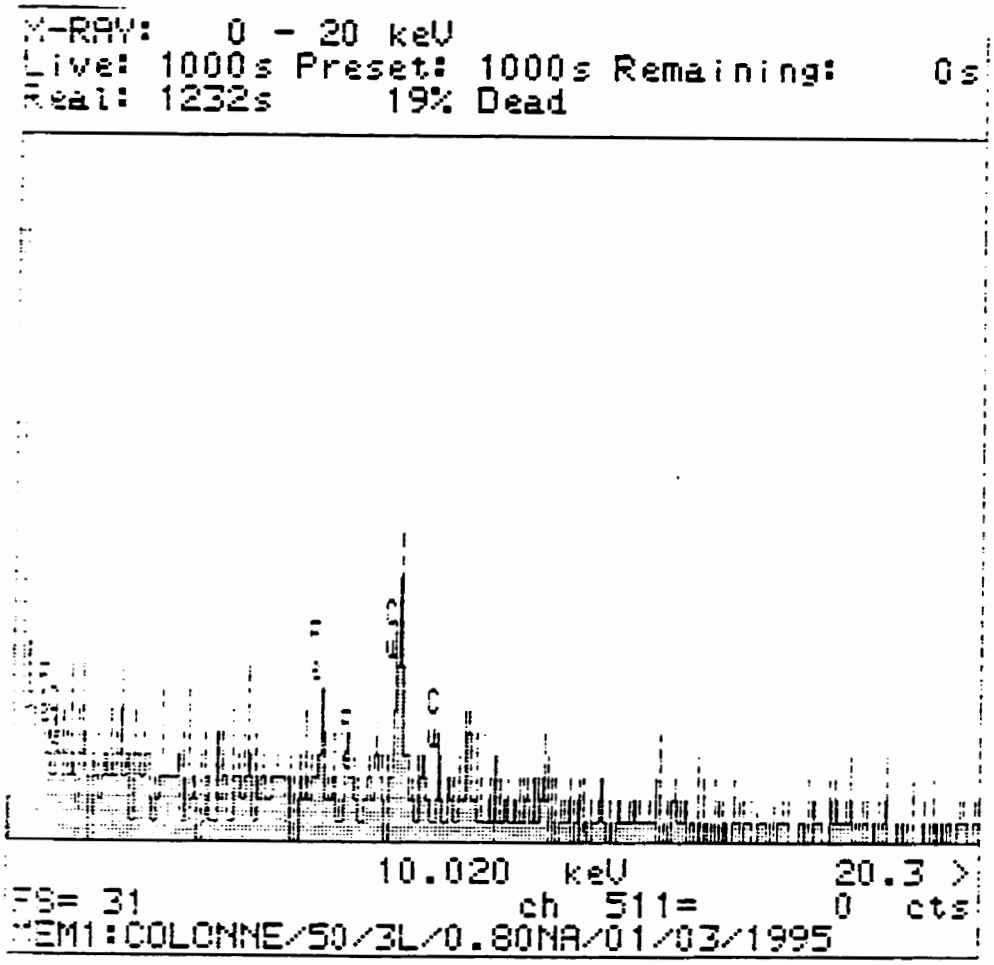


Fig.3.8 Spectre EDS illustrant les contributions instrumentales en Cu et en Fe dues à la colonne seule en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L pour un temps d'accumulation de 1000 secondes.

S'agissant des contributions provenant des deux diaphragmes de Pt, les résultats du **tableau 3.1** (sans mesure du courant avec la cage de Faraday) indiquent que le diaphragme de 70 μm introduit plus de contributions instrumentales. Par contre, ceux du **tableau 3.2** pour lesquels une mesure de courant a été effectuée avant et après l'accumulation d'une série de 3 spectres semblent démontrer le contraire. Ces derniers ont été obtenus sur un échantillonnage plus large et à des temps et dates d'acquisition différentes pour une même taille de faisceau. Ces nouveaux résultats nous amènent à penser que les contributions détectées proviennent essentiellement des électrons non focalisés par le diaphragme du condenseur et qui interagissent avec les parois internes de la colonne du microscope. Sinon, étant donné que le diaphragme de 70 μm a un diamètre plus grand, ça devrait être lui qui introduit plus de contributions car il laisse passer plus d'électrons qui diffusent à des angles plus larges dans la colonne du microscope autour du point d'intérêt. Le système d'illumination est donc à l'origine des contributions détectées. Ce sont certainement des électrons incidents non-collimatés qui interagissent avec certaines composantes en Cu et en Fe du microscope, notamment le doigt froid. Pour ce qui est du pic que nous supposons être du GaKα ou du HgLα **(Fig.3.7)**, nous pensons qu'il provient probablement du système à vide car il n'y a pas à notre connaissance de composantes en Ga ou en Hg à l'intérieur de la colonne du microscope. Si c'était un pic d'un élément réellement présent dans les parois internes de la colonne du microscope, on l'aurait détecté en tout instant lorsqu'on utilise des tailles de faisceaux auxquelles on l'a détecté une fois (surtout dans le cas de grandes tailles de

faisceau). Or, nous ne retrouvons pas ce pic dans les spectres accumulés en date du 08/08/1994 (voir **figure 3.9**) avec la taille de faisceau 1L. Avec cette même taille de sonde, nous avons par contre observé ce pic dans les spectres accumulés en octobre 1994 et plus récemment les 27 février (**Fig.3.7**) et premier mars 1995 (**fig.3.11**). La seule différence est que les analyses du 8 août 1994 ont été effectuées avec un temps d'accumulation de 300 secondes alors que celles de février/mars 1995 ont été faites à un temps plus élevé: 500 secondes et 1000 secondes. Ce qui est important de souligner est que lorsque présent, ce pic parasite est observé pour les deux diaphragmes de Pt. C'est donc une contribution temporaire ne provenant pas du système d'illumination mais qui pourrait fortement nuire lors de la quantification d'un échantillon contenant du Ga.

Pour conclure cette partie, on peut retenir provisoirement que le diaphragme en Pt de 70 μm et des tailles de faisceau plus petites que 5L et 4S introduisent moins de contributions instrumentales pour les modes d'opération L et S respectivement. Au niveau du mode de fonctionnement et de la taille de la sonde électronique incidente, le mode S et le faisceau 4S constituent le meilleur choix. Ceci pourra être confirmé par les résultats des sections qui suivront.

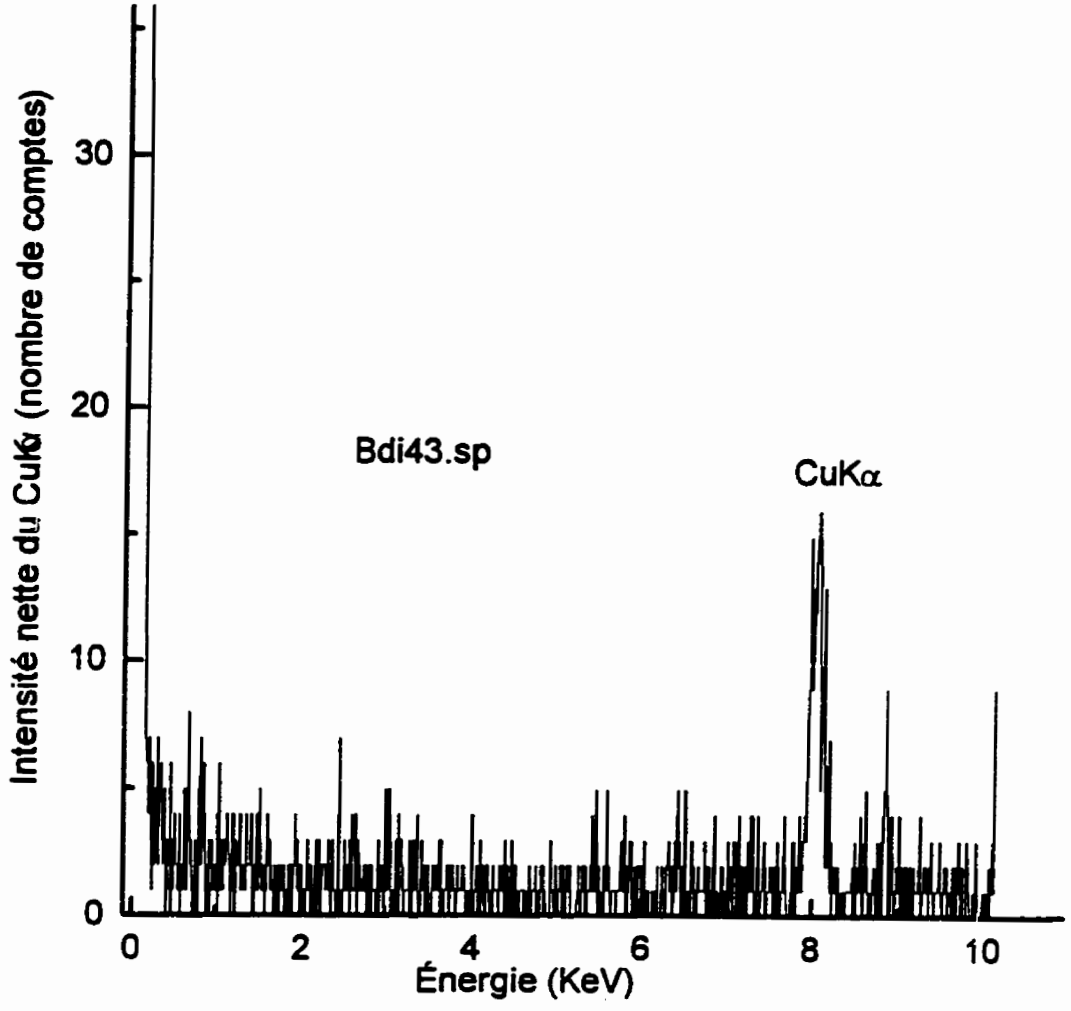


Fig.3.9 Spectre R-X illustrant les contributions en Cu dû à la colonne pour le diaphragme C2 en pt de 70 μm , un temps d'accumulation de 300 secondes, la taille de faisceau 1L et un temps de traitement des R-X (par l'analyseur multicanal) égal à 5.

3.1.3.2 Contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope et le porte-échantillon.

Les **tableaux 3.3, 3.4 et 3.5** contiennent des résultats des contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope et le porte-échantillon obtenus dans des conditions différentes (pas de graphique pour les résultats du tableau 3.5 car la taille du faisceau n'a pas été mesurée pour l'angle de convergence α-selector utilisé). En effet, les contributions en Cu et en Fe données dans le **tableau 3.3** et illustrées graphiquement dans les **figures 3.12a et 3.12b** ont été obtenues en utilisant un diaphragme du condenseur C2 de 50 μm, le mode d'opération S, un angle d'inclinaison du porte-objet de 25°, un temps de traitement de 5 (sélectionné sur l'analyseur multicanal) et un temps d'accumulation des spectres de 1000 secondes. Les résultats du **tableau 3.4** représentés dans la **fig.3.13** montrent les mêmes contributions obtenues dans d'autres conditions: diaphragme de 70 μm, temps de traitement égal à 3, modes d'illumination L et S, temps d'accumulation de 300 secondes et une inclinaison du porte-échantillon de 35°. Dans les deux cas, on observe des contributions importantes en Fe en plus de celles de Cu introduites par la colonne. Ces contributions de Fe qui n'avaient pas été observées de manière significative même avec les plus gros faisceaux électroniques (1L pour le mode L et 1S pour le mode S) lors de l'analyse spectrale de la colonne seule proviennent donc du porte-objet. Celles-ci restent détectables de façon remarquable jusqu'à la taille de faisceau 3L et 2S dans les modes L et S respectivement.

Quant aux contributions de Cu, elles restent significatives jusqu'aux tailles de faisceaux de 3L et 3S comme dans le cas de l'analyse spectrale de la colonne seule. En comparant les résultats du **tableau 3.3** enregistrés en mode S avec ceux du **tableau 3.2** obtenus dans les mêmes conditions (diaphragme en Pt de 50 μm, taille de faisceau 1S, temps de traitement sélectionné sur l'analyseur multicanal = 5, temps d'accumulation de 1000 secondes) pour le cas de la colonne seule, on remarque que les intensités nettes et les intensités nettes normalisées du Cu sont plus élevées dans le cas de l'analyse spectrale de la colonne + porte-échantillon (**tableau 3.3**). On remarque d'ailleurs que le Cu est significativement détecté avec une taille de faisceau de 3S dans le cas de l'analyse spectrale de la colonne et du porte-échantillon. Ces différences démontrent qu'il y a une certaine contribution introduite par le porte-échantillon et/ou probablement par l'angle d'inclinaison de celui-ci. Ceci pourra être précisé dans la section suivante lors de l'étude de l'effet de l'angle d'inclinaison du porte-objet. De même, les résultats du **tableau 3.5** obtenus en mode S avec le diaphragme C2 de 70 μm à un temps d'accumulation de 1000 secondes et une inclinaison du porte-objet de 35° montrent que pour une même taille de faisceau, les intensités nettes et les intensités normalisées du Cu sont plus importantes que celles du **tableau 3.2** (analyse spectrale de la colonne seule) et que celles du Fe sont considérables à la taille de faisceau 1S. Un spectre représentatif des contributions de la colonne avec le porte-échantillon est donné à la **figure 3.14.** On peut également remarquer que les contributions du tableau 3.4 (colonne + porte-échantillon) sont

beaucoup plus élevées que ceux du tableau 3.2 (colonne seule) pour le même diaphragme de 70 μm, les mêmes tailles de faisceau, les mêmes temps de traitement et de comptage.

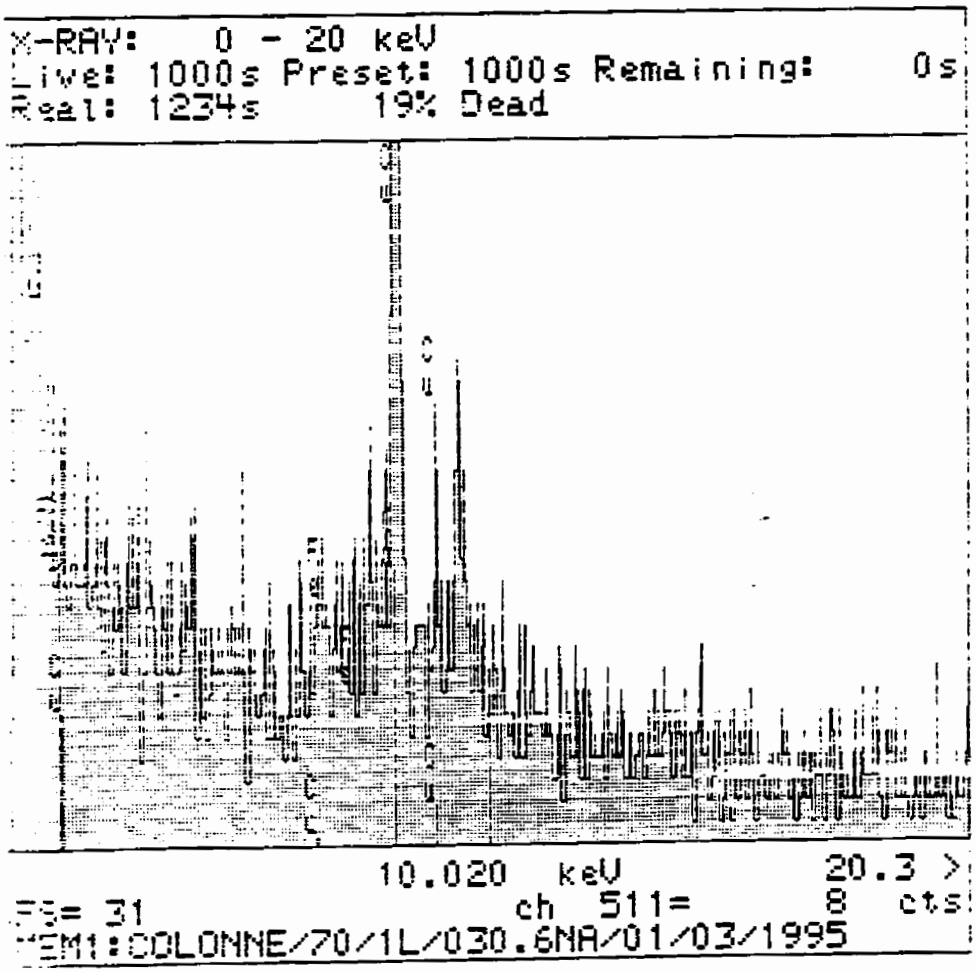


Fig.3.11 Spectre EDS accumulé le 01/03/95 pour la colonne seule en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm , le faisceau 1L ainsi qu'un temps d'accumulation de 1000 secondes et montrant les contributions en Cu et en Fe et la présence d'un pic parasite à l'énergie de 9.360-9.380 keV.

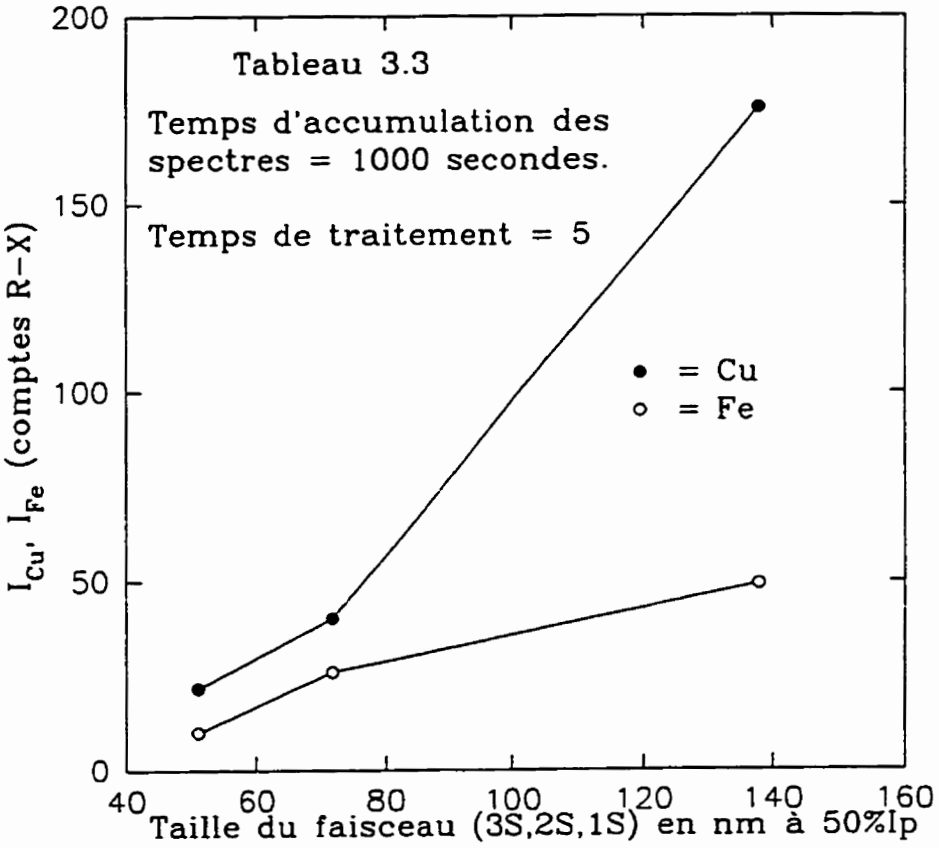


Fig.3.12a **Variation des intensités nettes du Cu et du Fe provenant de la colonne et du porte-échantillon en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, un angle d'inclinaison du porte-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes.**

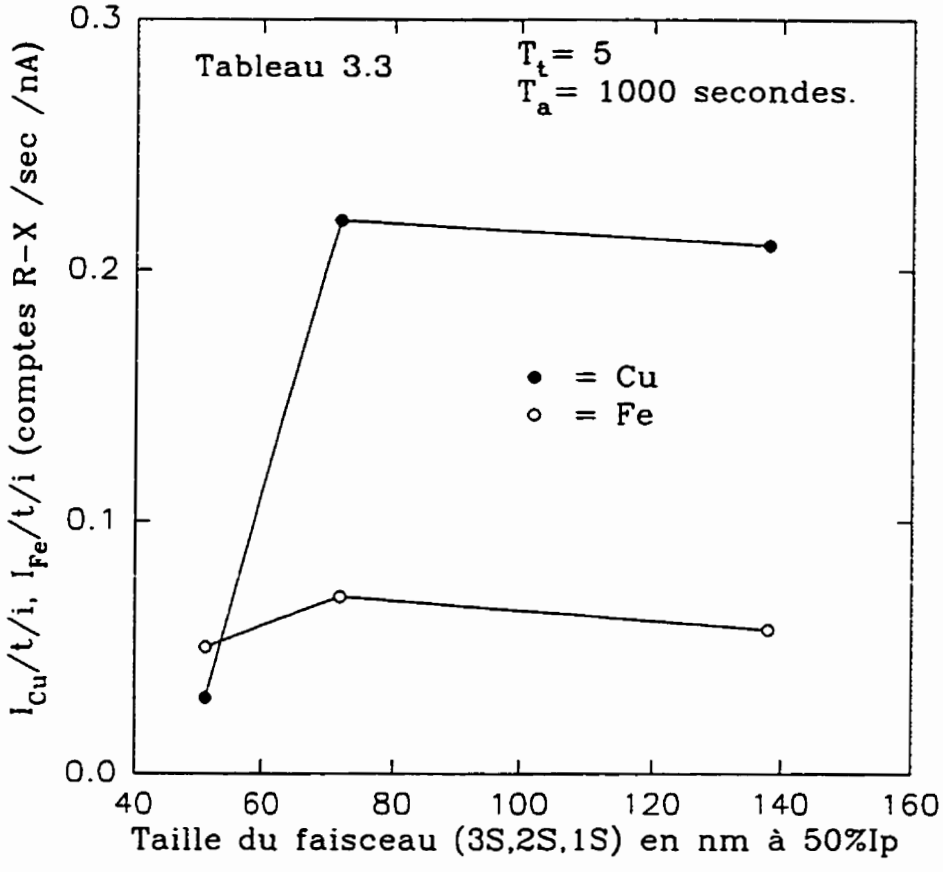


Fig.3.12b **Variation des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe provenant de la colonne et du porte-échantillon en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, un angle d'inclinaison du porte-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes et un temps de traitement de 5.**

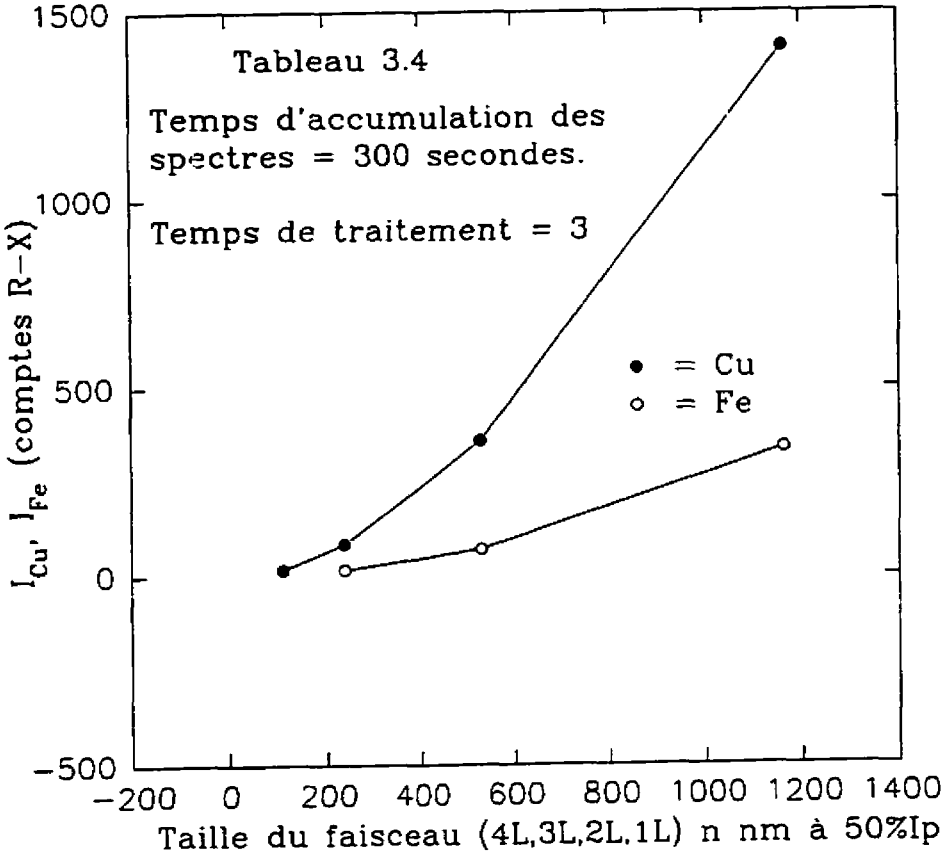


Fig.3.13 **Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dus à la colonne et au porte-échantillon en fonction de la taille du faisceau en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm, un temps d'accumulation de spectres de 300 secondes et un temps de traitement (sélectionné sur l'analyseur multicanal) des R-X égal à 3.**

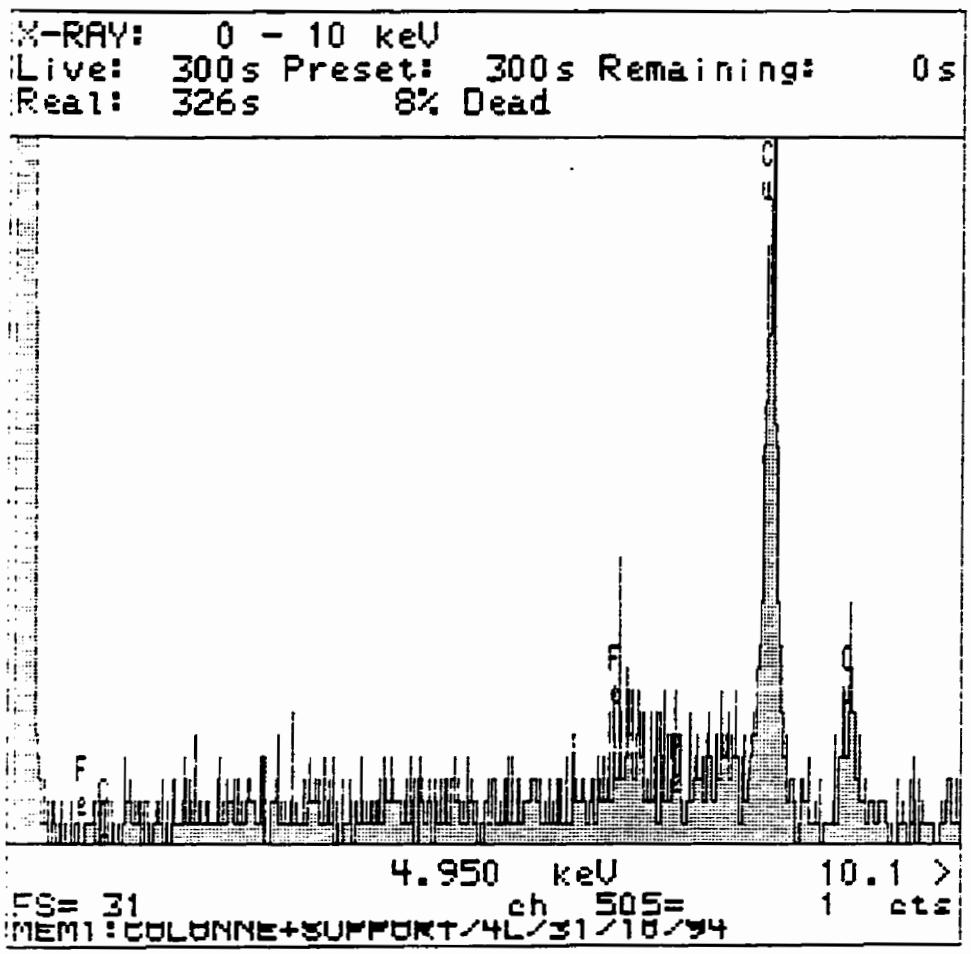


Fig.3.14 Spectre R-X accumulé le 31 octobre 1994 et illustrant les contributions en Cu et Fe dus à la colonne et au porte-échantillon pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, une taille de faisceau 4L, un temps de traitement de et un temps d'accumulation de 300 secondes.

3.1.3.3 Contributions instrumentales liées à l'angle d'inclinaison du porte-objet.

L'un des points importants à considérer dans cette démarche de recherche de meilleures conditions d'analyse chimique quantitative par EDS en MET analytique est le bon choix de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon vers le détecteur. Le choix de l'angle optimal d'inclinaison repose sur deux buts essentiels: l'absence ou l'apparition minimale de contributions instrumentales de toutes nature et origine d'une part, et sur la génération d'un signal maximal de l'élément d'intérêt avec un bruit de fond de faible intensité d'autre part. Ceci conduit par conséquent à l'obtention d'un meilleur rapport signal/bruit (S/B). Celui-ci sera noté I_i/B.F (I_i = intensité nette de l'élément i détecté, B.F = bruit de fond en dessous de la raie caractéristique K_α de l'élément i détecté) dans les différents tableaux et figures qui suivront. Les analyses ont été effectuées en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en platine de diamètre égal à 50 μm car, comme on le verra dans la section 3.1.3.4 pour le cas de l'analyse des grilles de Ni (**fig.3.37, 3.38, 3.42**) et de Be (**fig.3.75 et fig.3.76**), le diaphragme de 50 μm introduit mois de contributions instrumentales que celui de 70 μm.

Pour étudier l'effet de l'angle d'inclinaison du porte-objet sur les contributions instrumentales, nous avons d'abord effectué des analyses de la colonne seule et avec le porte-objet sans échantillon pour plusieurs angles d'inclinaison de celui-ci : 0°, 10°, 25°, 30°, 33°, 35°, 38°, 40° et 45°. Dans les pages précédentes, nous avons vu que des

électrons incidents non-collimatés ou rétrodiffusés par l'échantillon et/ou la pièce polaire inférieure ainsi que des R-X de haute énergie provenant du système d'illumination peuvent interagir avec l'échantillon dans des points autres que celui d'intérêt, d'où génération et détection des R-X caractéristiques indésirables. Ceci laisse prévoir que les contributions instrumentales de la colonne seule avec le porte-échantillon diffèrent certainement de celles de la colonne avec le porte-échantillon, l'échantillon et son support (grille + film de carbone pour le cas présent). C'est pour cette raison que nous avons procédé à une autre série d'analyses sur l'ensemble colonne + porte-échantillon + grille de béryllium (d'une taille de 75 mesh) + film de carbone + précipité aux mêmes angles d'inclinaison et dans les mêmes conditions pour le reste des paramètres expérimentaux (voltage d'accélération, diaphragme du condenseur C2, taille de faisceau, temps de traitement des R-X, temps d'accumulation des spectres) que ci-dessus. Dans le premier cas, vu que les analyses se font sans l'échantillon, l'on devrait s'attendre à des contributions plus faibles que dans le deuxième cas parce que ces interactions secondaires n'ont lieu qu'avec l'intérieur de la colonne (vide) et le porte-échantillon. Étant donné le risque de manquer de signal en mode d'opération S lors de l'analyse de la colonne seule avec le porte-objet pour certaines des inclinaisons mentionnées ci-haut, nous avons mesuré ce type de contributions en mode L. Pour toutes les tailles de faisceau utilisées et pour toute inclinaison du porte-objet, nous avons accumulé 3 spectres à raison de 300 secondes chacun et avons mesuré le courant à l'aide d'une cage de Faraday (celle-ci est montée au bout du porte-échantillon) avant et après l'acquisition de ceux-ci. Cette mesure

permet non seulement de connaître la valeur du courant mais également de déterminer sa stabilité au cours des analyses et de pouvoir normaliser l'intensité nette de chaque élément par rapport à ce dernier. Les conditions d'analyse sont indiquées en haut de chaque tableau et dans la figure correspondante. En vue de ne pas alourdir le texte, nous plaçons dans celui-ci les graphiques illustrant les résultats expérimentaux plus importants. Le lecteur pourra se référer aux tableaux correspondants donnés en annexe (tableaux 3.6 à 3.11) dans le volume 2 pour plus de détails.

L'effet de l'angle d'inclinaison sur les contributions instrumentales de la colonne seule avec le porte-échantillon a été étudié en accumulant des spectres à des tailles de faisceau suivantes : 2L, 3L, 4L et 5L. Ceci permet de dégager aussi la variation des contributions instrumentales en fonction de la taille de faisceau pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm. D'après les résultats des **tableaux 3.6 (faisceau 2L), 3.7 (faisceau 3L)** et **3.8 (faisceau 4L)** et des **figures 3.15a** et **3.15b** correspondantes représentant la variation des intensités nettes et des intensités nettes normalisées **(fig.3.15b)**, on voit que deux sortes de contributions instrumentales sont détectées à ce niveau: le Cu et le Fe. Les contributions en Cu sont plus importantes car elles sont introduites à la fois par la colonne et le porte-échantillon et sont fonction de l'angle d'inclinaison. Les contributions en Fe proviennent principalement du porte-objet. Pour toutes les inclinaisons et pour les 4 tailles de faisceaux utilisées, les contributions en Fe ne sont significatives qu'à la taille de faisceau 2L. Nous n'avons pas présenté les résultats obtenus avec la taille de faisceau

5L car les intensités nettes accumulées sont inférieures à la masse minimale détectable définie à la section 1.3.2.2 et ne sont donc pas quantifiables. L'autre observation importante est que les contributions en Cu et Fe (lorsque présentes) varient de façon générale d'une inclinaison à l'autre. Dans l'ensemble, on en déduit que les contributions instrumentales augmentent avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon.

Pour la série d'angles d'inclinaison considérés et pour les tailles de faisceau utilisées, on remarque que les intensités nettes normalisées en Cu et en Fe augmentent avec l'angle d'inclinaison du porte-objet (fig.3.15b). Le constructeur de l'appareil recommande une inclinaison d'environ 30°.

Pour déterminer la variation des contributions sans échantillon et avec échantillon, nous avons analysé dans les mêmes conditions que ci-haut avec une sonde électronique de taille 3L, un précipité (échantillon traité à 1150° C) supporté par une grille de Be recouverte d'un substrat de carbone. Ces analyses permettent de confirmer ou d'infirmer les conclusions arrêtées ci-dessus en rapport avec l'angle d'inclinaison du porte-échantillon. Les **tableaux 3.9a à 3.9d** donnent les valeurs moyennes des intensités nettes (et du bruit de fond) et des intensités nettes normalisées des éléments détectés, celles des rapports signal/bruit (S/B.F noté aussi I$_i$/B.F) ainsi que celles des erreurs 3σ associées aux intensités nettes pour le cas du précipité.

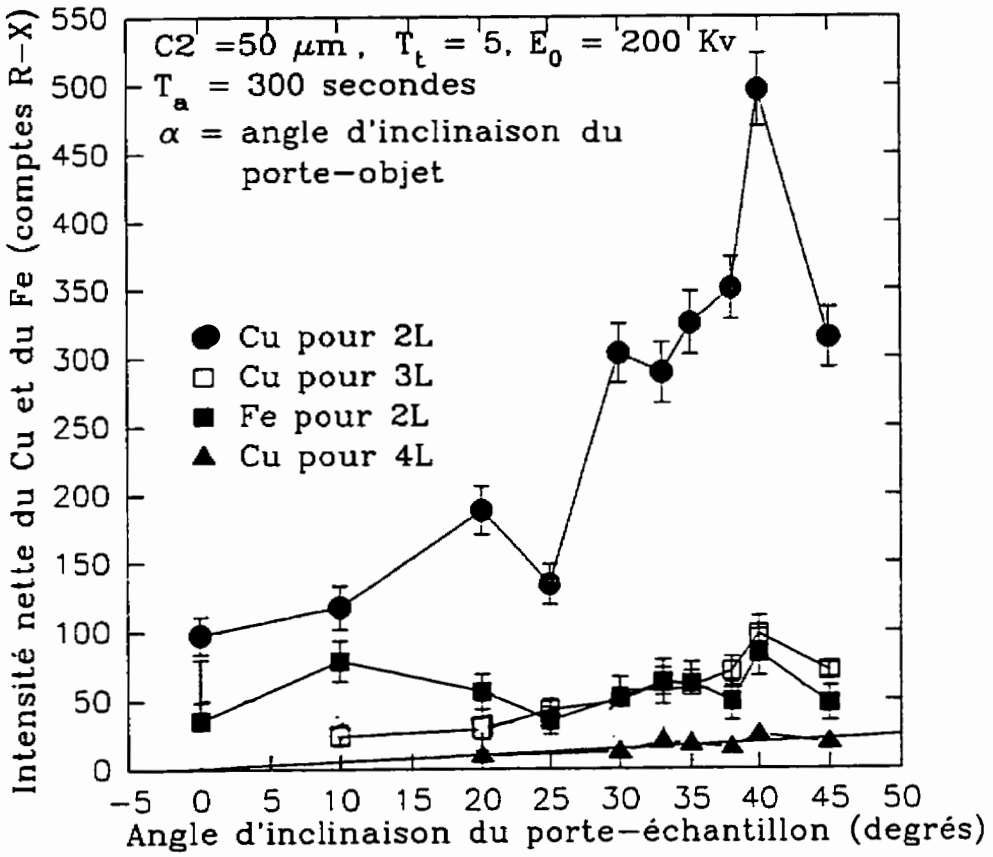


Fig.3.15a **Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dus à la colonne et au porte-échantillon en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 2L, 3L, 4L et 5L.**

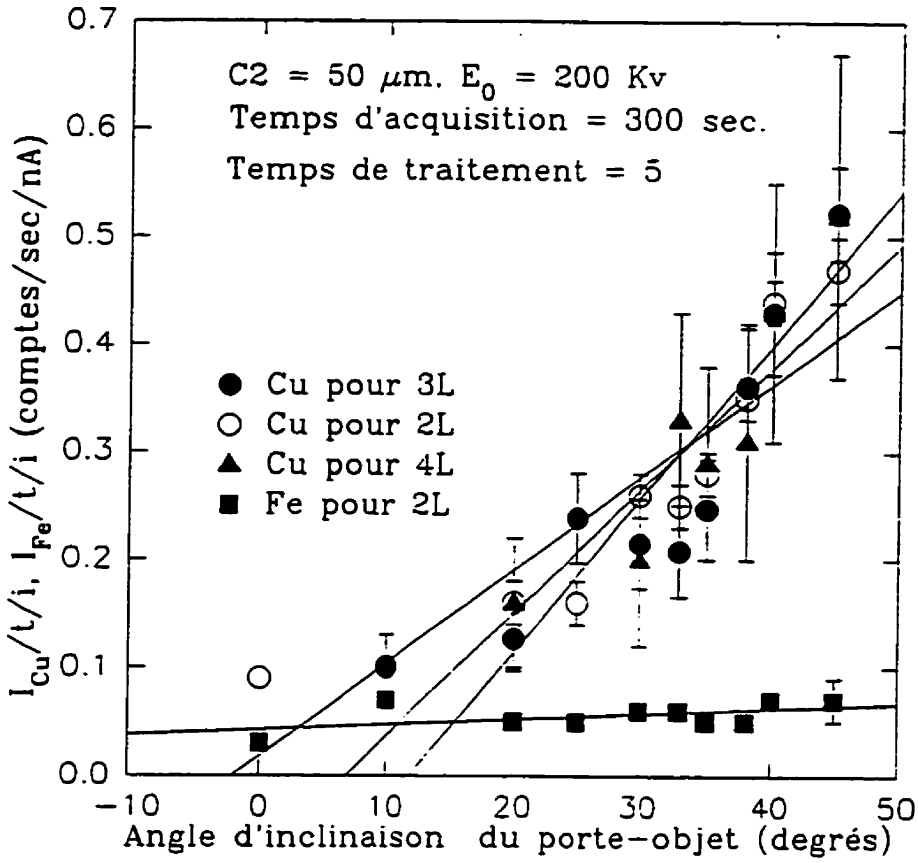


Fig.3.15b **Variation des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe dus à la colonne et au porte-échantillon en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 2L, 3L, 4L et 5L.**

Les **figures 3.16a, 3.16b** et **3.16c** et **3.16d** illustrent graphiquement la comparaison des résultats de la colonne + porte-objet avec ceux de la colonne avec le porte-objet et un précipité. En faisant la sommation des rapports I_i/B.F du Cu et Fe (éléments aussi présents dans la colonne et le porte-échantillon) puis de tous les éléments détectés dans le précipité **(tableau 3.9d et fig.3.16c)**, nous arrivons à la conclusion que l'angle d'inclinaison du porte-objet de 33° semble donner le meilleur rapport I_i/B.F. Toutefois, contrairement aux résultats de l'analyse de la colonne avec le porte-échantillon, les plus hautes intensités nettes et normalisées sont enregistrées à 25° (**fig.3.16a** et **fig.3.16b**) pour le cas du Cu alors qu'elles l'étaient à 40° - 45°. Nous avons analysé deux autres précipités (de l'échantillon traité 950° C) en mode S avec la taille de faisceau 4S aux angles d'inclinaisons de 30°, 33° et 35°. Il s'agit du précipité 2 analysé en accumulant 2 spectres pour chaque inclinaison (**tableau 3.80** puis **fig.3.17a** pour les intensités nettes et **fig.3.17b** pour les rapports S/B.F) et du précipité 3 analysé en accumulant un seul spectre pour chacun des 3 angles (**tableau 3.81** puis **fig.3.18a** pour les intensités nettes et **fig.3.18b** pour les ratios S/B.F). Dans l'ensemble, on observe que les 3 inclinaisons donnent des résultats comparables au niveau du rapport signal/bruit. Nous en concluons que l'inclinaison optimale devrait être choisie dans l'intervalle de 30° à 35° parce qu'il répond mieux aux deux conditions recherchées; à savoir la minimisation des contributions instrumentales et l'obtention d'un meilleur rapport signal/bruit lors des analyses sur l'échantillon. Pour l'analyse ultérieure des précipités, nous utiliserons l'inclinaison de 33° parce ce que le ratio S/B obtenu est un peu plus élevé que ceux obtenus à 30° et 35°.

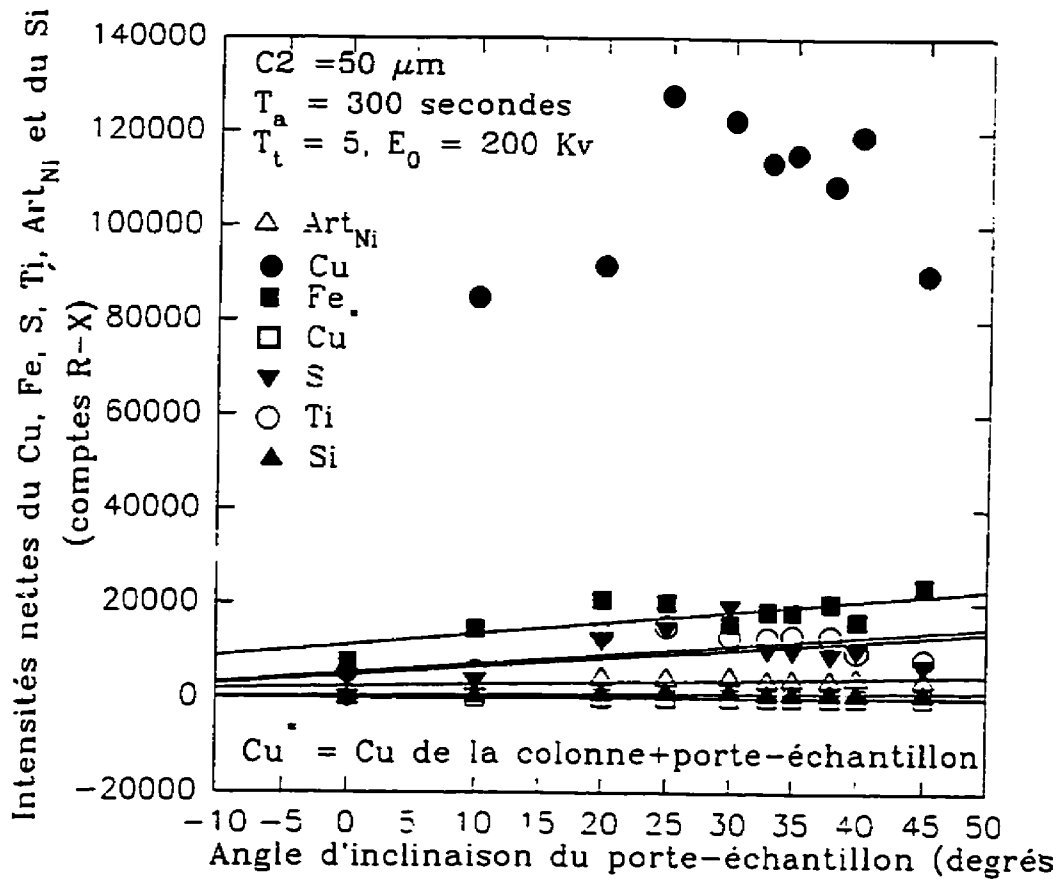


Fig.3.16a Variation des intensités nettes des éléments de la colonne et du porte-échantillon ainsi que de la colonne + porte-échantillon + précipité 1 en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L.

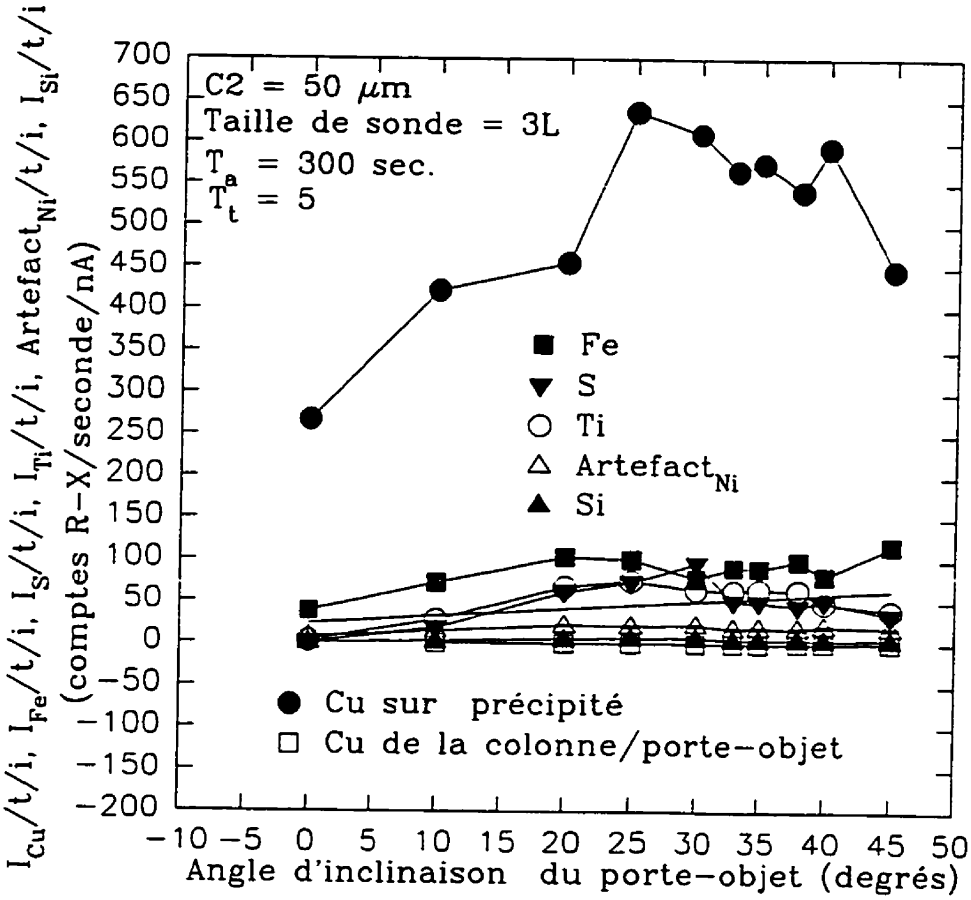


Fig.3.16b **Variation des intensités nettes normalisées des éléments de la colonne + porte-objet + précipité 1 en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L.**

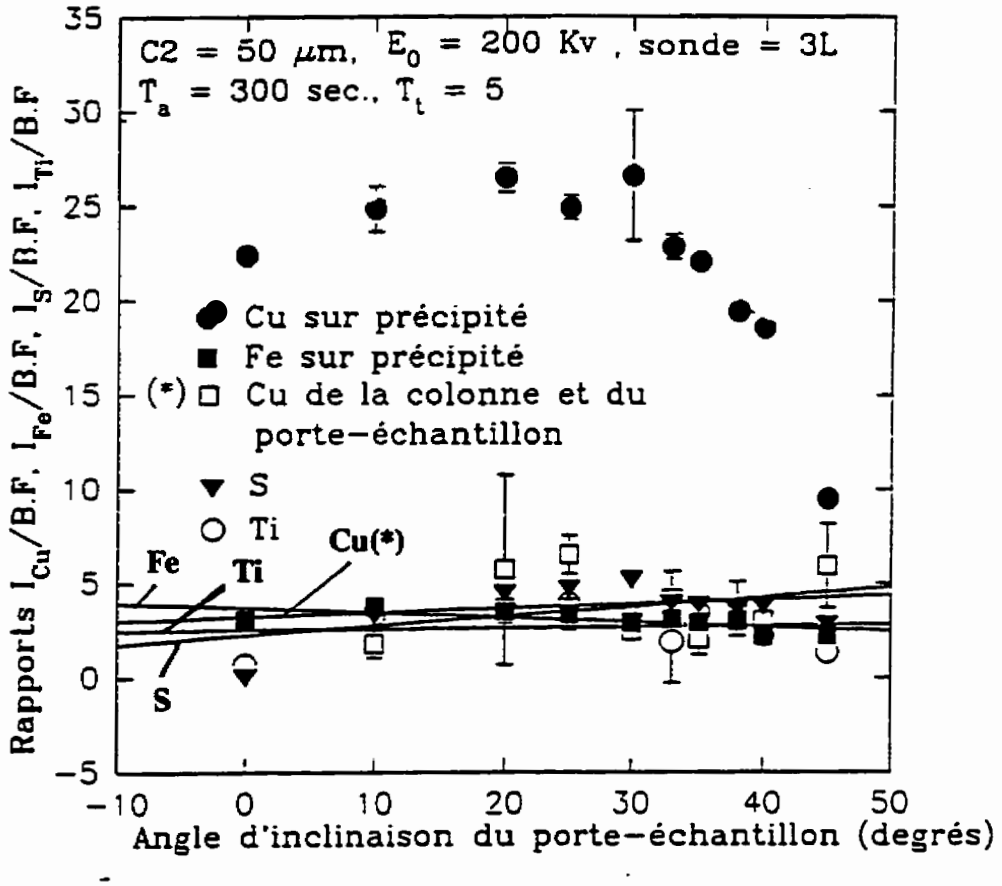


Fig.3.16c Rapports signal/bruit des intensités nettes présentées à la fig.3.16a.

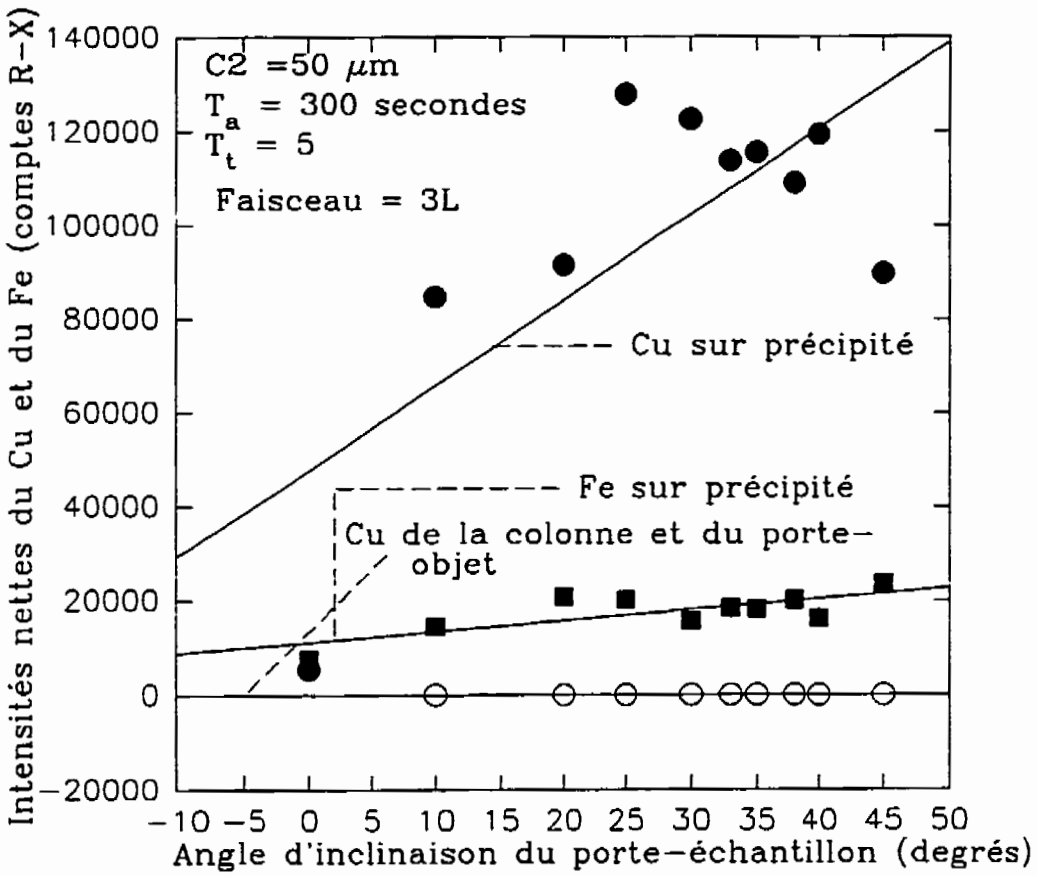


Fig.3.16d **Variation des intensités nettes du Cu et du Fe de la colonne avec le porte-objet ainsi que de la colonne avec le porte-échantillon et le précipité 1 (fig.3.16a) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L.**

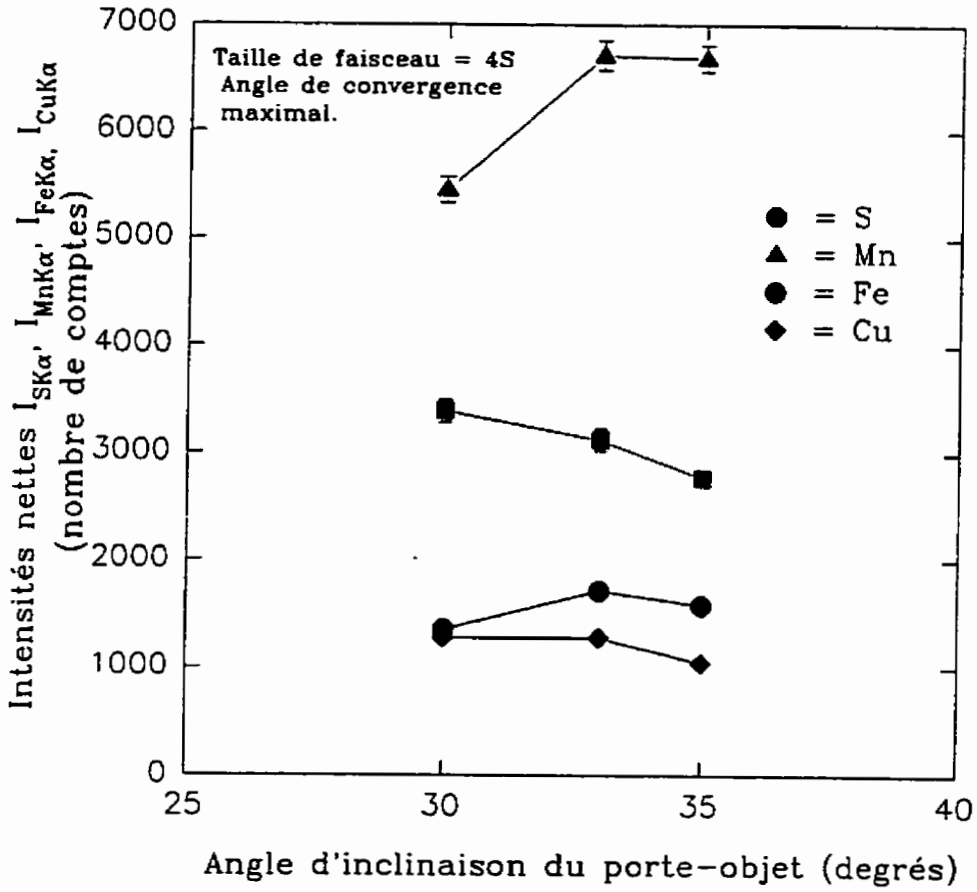


Fig.3.17a Variation des intensités nettes des éléments du précipité 3 (échantillon traité à 950° C) en fonction des angles d'inclinaison du porte-objet de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

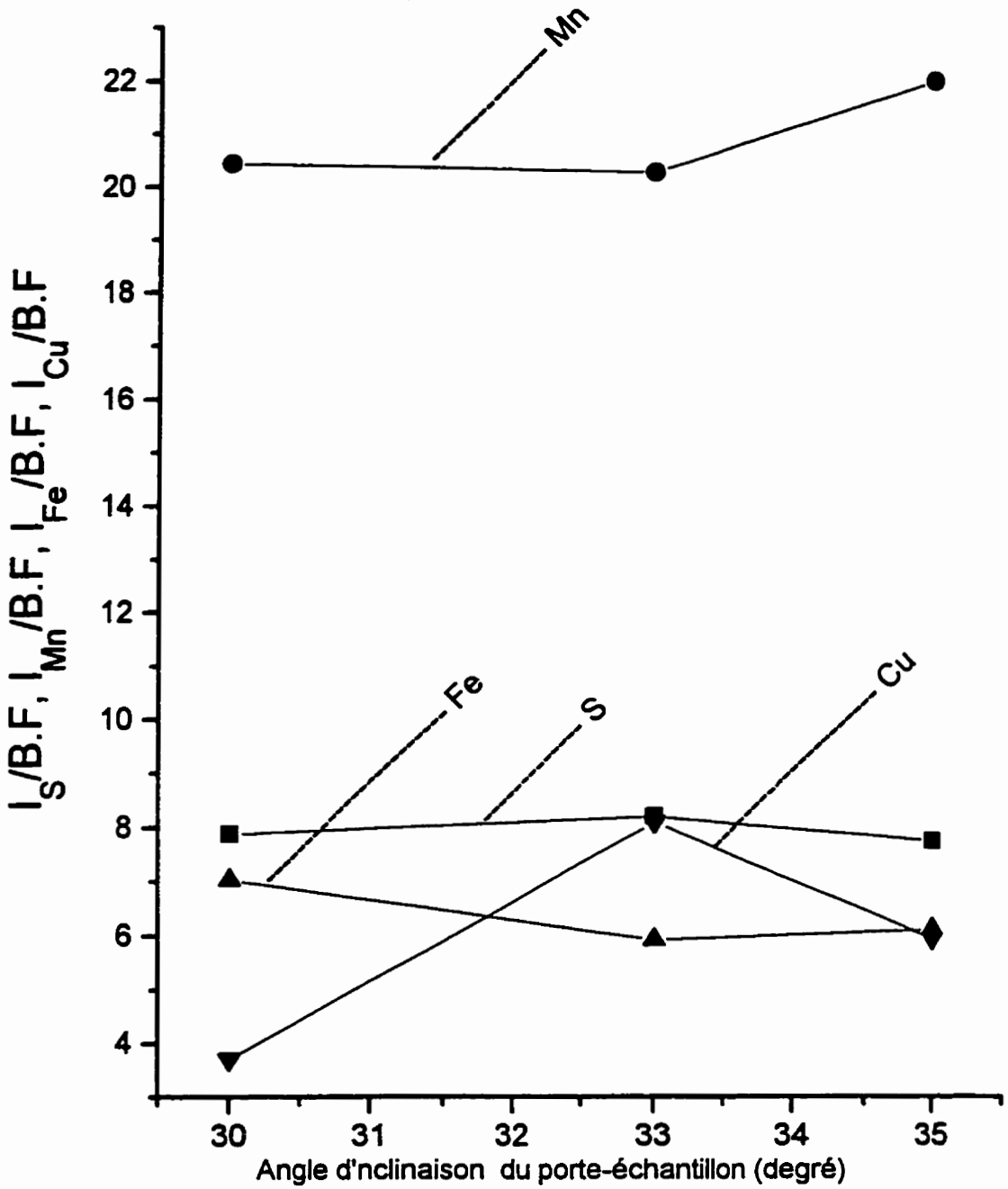


Fig.3.17b Variation du rapport S/B pour des éléments du précipité 2 (échantillon traité à 950° C) en fonction des angles d'inclinaison du porte-objet de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

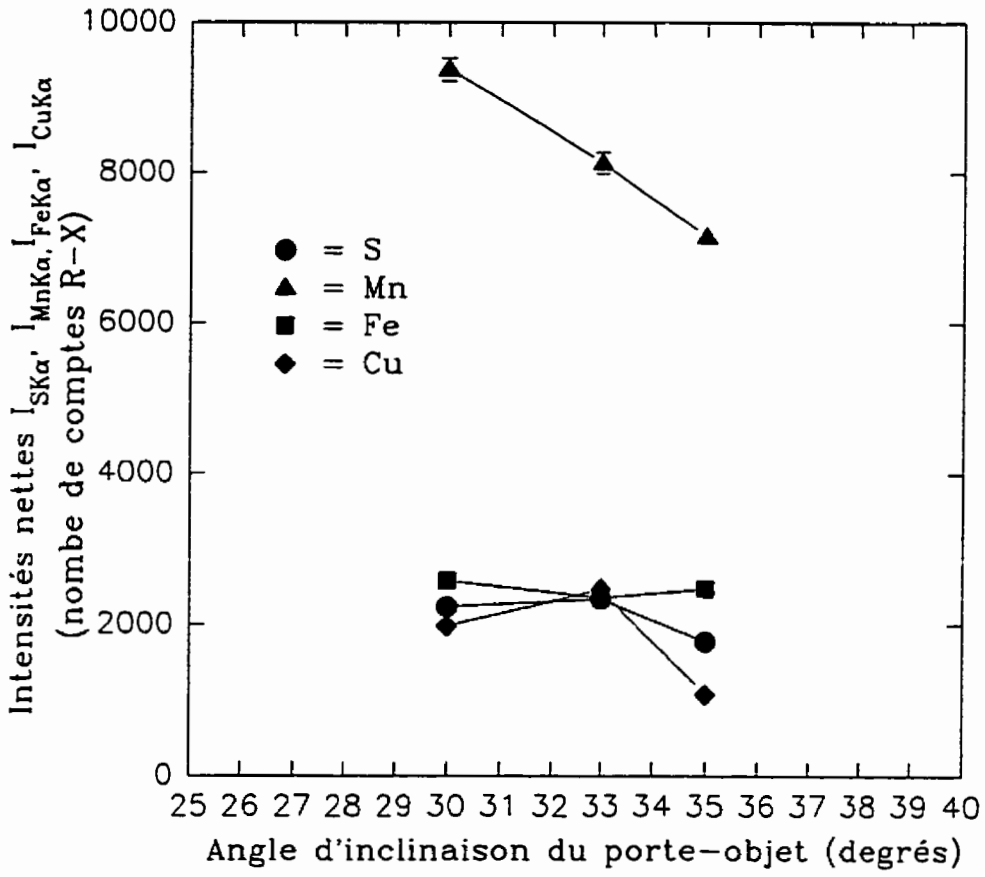


Fig.3.18a Variation des intensités nettes des éléments du précipité 2 (échantillon traité à 950°C) en fonction des angles d'inclinaison du porte-échantillon de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme du condenseur C2 de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

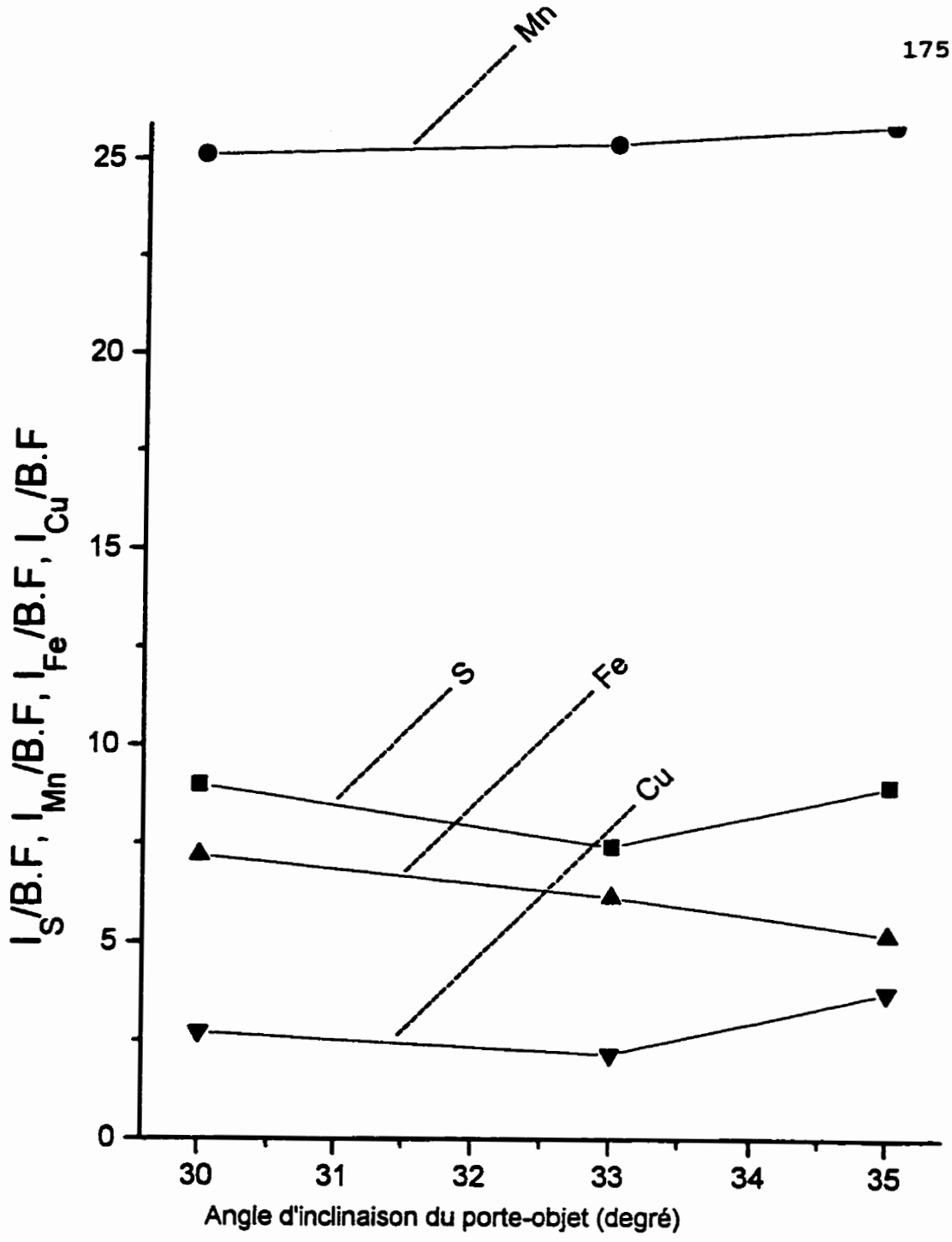


Fig.3.18b Variation du rapport signal/bruit des éléments du précipité 3 (échantillon traité à 950°C) en fonction des angles d'inclinaison du porte-échantillon de 30°, 33° et 35° en mode S en utilisant le diaphragme du condenseur C2 de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

3.1.3.4 Contributions dues aux différentes grilles métalliques de support et au substrat de carbone.

3.1.3.4.1 Introduction.

Nous venons de voir plus haut qu'il existe des contributions instrumentales de Cu et de Fe introduites par la colonne et/ou le porte-échantillon. Il a été également remarqué que ces contributions sont plus ou moins importantes selon la taille du diaphragme du condenseur C2 utilisé, l'angle d'inclinaison du porte-échantillon et d'après la taille de la sonde électronique incidente sélectionnée. Dans le cas des analyses chimiques quantitatives de précipités emprisonnés dans un film de carbone supporté par une grille métallique donnée, il apparaît une nouvelle catégorie de R-X additionnels dus à la grille. Il devient alors très difficile de caractériser quantitativement et voire même qualitativement un échantillon dont certains des éléments le constituant se retrouvent à la fois dans les composantes de la colonne du microscope, le porte-échantillon et/ou dans la grille de support. Ceci étant, il est dès lors important de connaître les contributions des grilles métalliques les plus utilisées et les évaluer quantitativement. Dans le cas du présent travail, nous avons analysé les contributions introduites par 4 types de grilles: Ni, Cu, Ti et Be. Il s'agissait d'étudier les contributions liées à la nature de la grille, à la taille de celle-ci pour une série de grilles de même nature mais également d'évaluer l'effet des deux faces pour chaque grille. L'objectif est de pouvoir déterminer les grilles

qui introduisent moins de contributions (ou presque pas) en vue de les utiliser comme supports des répliques pour la quantification des précipités formés dans l'acier au Si TX931 chauffé à différentes températures. Nos résultats sur les contributions des grilles pourront également être utiles aux analystes des MET analytiques qui se servent souvent de grilles comme supports de leurs échantillons. Cette étude s'avérait indispensable pour notre recherche car les précipités que nous avions à quantifier et dont les résultats sont donnés plus loin contiennent du Cu et probablement du Fe, éléments déjà identifiés comme provenant en partie des sources sus-mentionnées. L'effet du système d'illumination a été réévalué via de nouvelles analyses sur une grille avec les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt en vue de déterminer définitivement le diaphragme qui génère moins de contributions. On retrouvera cette réévaluation dans les sections des analyses EDS des grilles de Ni et de Be.

3.1.3.4.2 Contributions dues aux grilles de Ni de 50 mesh (297 μm), 75 mesh (≈ 190 μm), 100 mesh (149 μm), 300 mesh (≈ 45,5 μm) et 400 mesh (37 μm).

Alors que nous nous attendions seulement à l'apparition des pics caractéristiques de l'élément constituant la grille et des éléments de la colonne et du porte-échantillon (pour le cas de grandes tailles de faisceaux : 1L à 4L pour le mode L et 1S à 3S dans le cas du mode S), les analyses EDS effectuées dans le trou des grilles de Ni ont révélé l'existence de 3 pics parasites. Ces pics apparaissent à gauche du pic intense de NiKα dans des positions énergétiques identiques (ou presque) à celles des pics caractéristiques Kα des éléments de numéros atomiques directement inférieurs (Z_{i-1}, Z_{i-2}, Z_{i-3}, Z_i étant le numéro atomique du Ni), soient CoKα FeKα et MnKα. Ils apparaissent donc à des positions énergétiques de 0.93 ($E_{CoK\alpha}/E_{NiK\alpha}$ = 6.930 keV/ 7.477 keV = 0.93), 0.86 ($E_{FeK\alpha}/E_{NiK\alpha}$ = 6.403 keV/ 7.477 keV = 0.86) et 0.80 ($E_{MnK\alpha}/E_{NiK\alpha}$ = 5.898 keV/ 7.477 keV = 0.80) de l'énergie du pic principal $Ni_{K\alpha}$. Ces artefacts seront notés comme suit dans le reste du texte: Art_{Co} pour le cas du pic parasite apparaissant à l'énergie du CoKα, Art_{Fe} pour le pic se manifestant à l'énergie du FeKα ainsi que Art_{Mn} dans le cas de l'artefact détecté à l'énergie du MnKα. La **fig.3.19** qui illustre le spectre R-X accumulé dans le trou d'une grille de Ni de 75 mesh (face non brillante) en mode L avec le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 4L permet

d'observer la présence de ces 3 pics indésirables. On peut également observer dans les **figures 3.20** et **3.21** qui représentent:

- **fig 3.20:** spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Ni de 50 mesh (face non brillante) en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 3L,

- **fig.3.21**: Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Ni de 400 mesh (face brillante) en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et une taille de faisceau 5S.

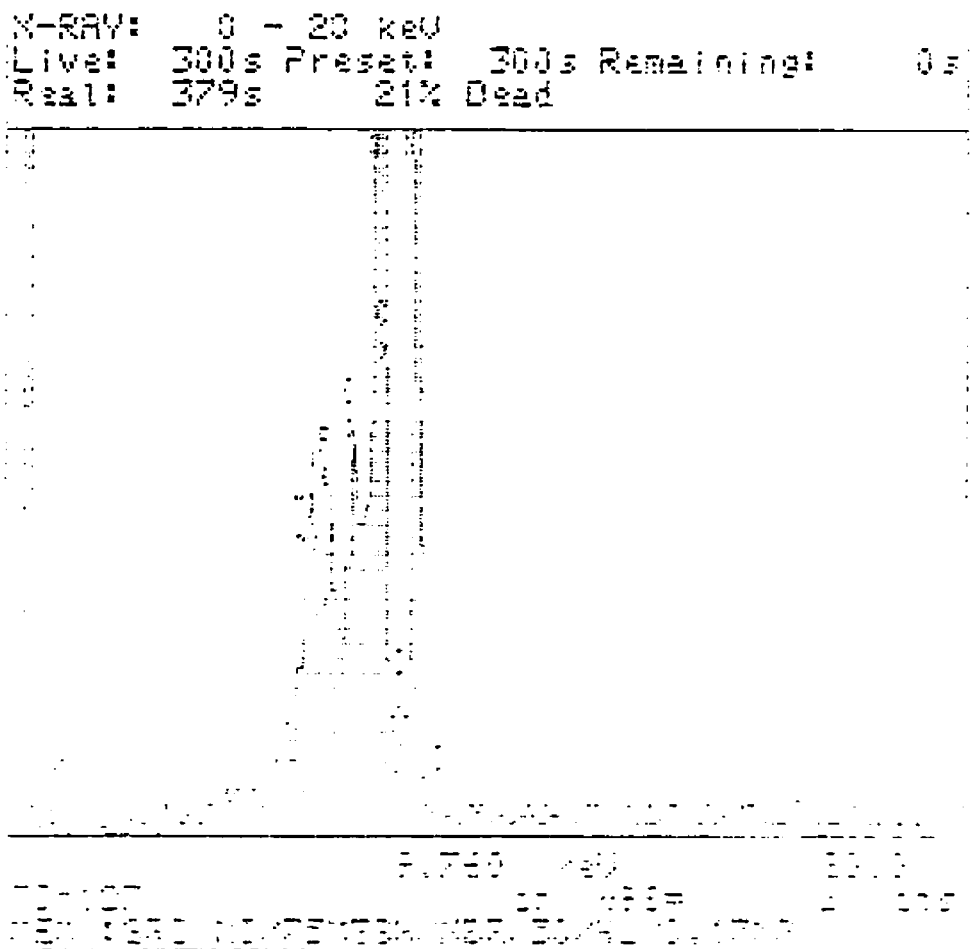


Fig.3.19 Spectre EDS illustrant les contributions dues à colonne, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Ni de 75 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 4L.

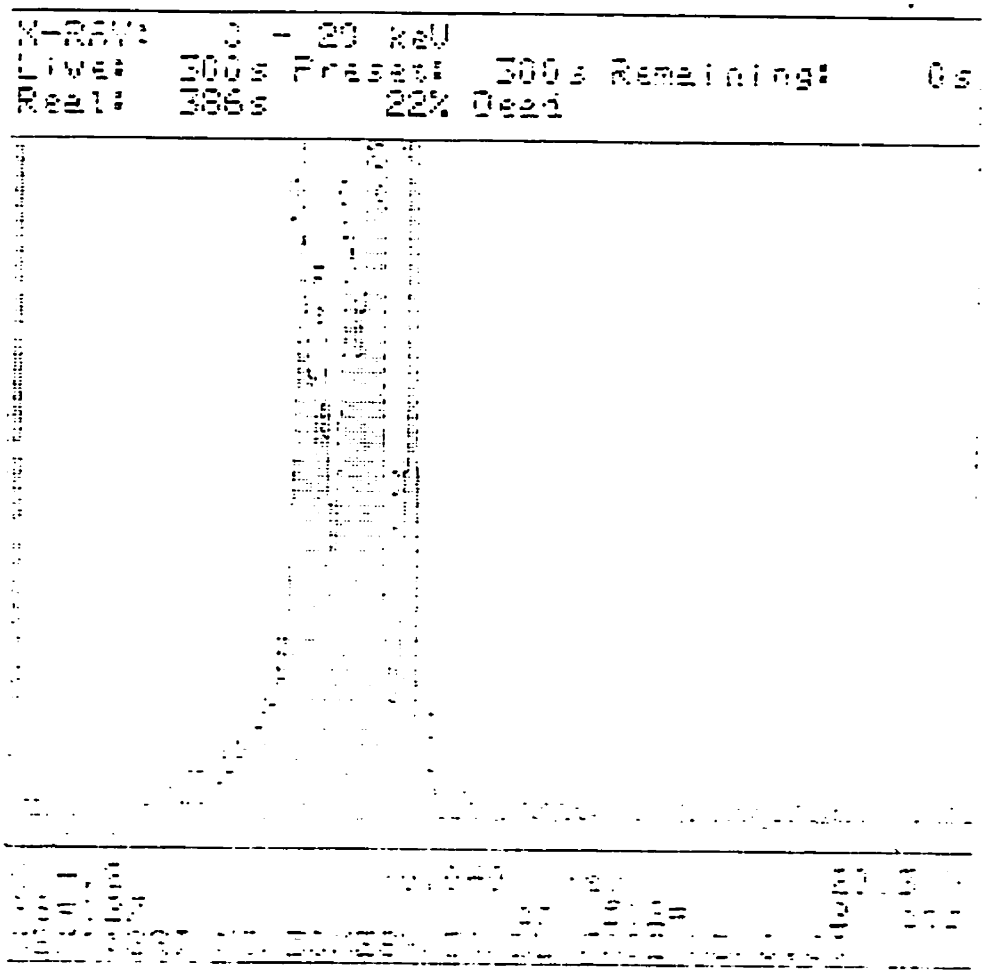


Fig.3.20 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et la taille de faisceau 3L.

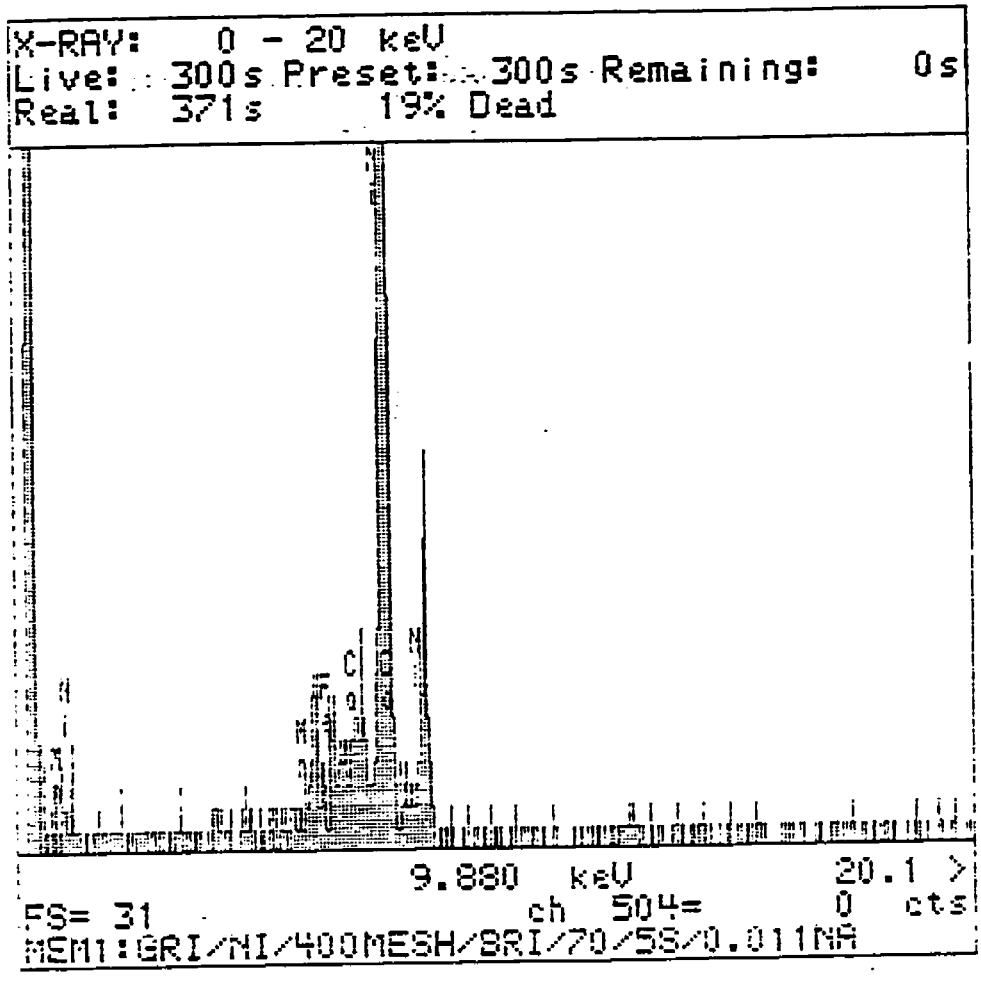


Fig.3.21 Spectre EDS illustrant les contributions provenant de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni de 400 mesh en mode S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et la taille de faisceau 5S.

Comme on le verra dans les lignes qui suivront, on remarque à travers ces 3 spectres, qu'il semble y avoir un effet dû à la taille de la grille, à la taille du diaphragme du condenseur C2 et à la face de la grille. Ainsi, à première vue, on croirait que les grilles de Ni contiennent une certaine quantité de Co, Mn et de Fe. Ces pics sont des artefacts du spectromètre dont la cause reste encore inconnue mais qui serait probablement liée à la dégradation des performances du détecteur. Les artefacts sont en fait des phénomènes artificiels qui apparaissent de façon inattendue au cours d'une analyse donnée. Dans ce cas-ci, les artefacts détectés sont associés au pic principal NiKα et ils ont été observés aussi bien lors des analyses EDS en mode de fonctionnement L qu'en mode S. Ils compliquent davantage la quantification de l'échantillon surtout lorsqu'ils se manifestent aux mêmes énergies que celles des raies caractéristiques K_α des éléments du point d'intérêt de ce dernier. La raison qui nous pousse à admettre que ce sont des artefacts est que ces pics n'avaient pas été détectés dans le passé par d'autres utilisateurs du même détecteur. Pour nous assurer davantage que ce sont des artefacts et pas des éléments réellement présents dans la grille, nous avons fait des analyses EDS sur les barreaux d'une grille de Ni de 50 mesh sur chaque côté de celle-ci au microscope électronique à balayage (MEB). Les spectres accumulés au MEB pour cette grille sont donnés dans les **figures 3.22 et 3.23**. Contrairement aux spectres obtenus au MET qui sont présentés dans les **fig. 3.19, 3.20** et **3.21**, on peut bien constater que les spectres caractéristiques obtenus au MEB ne contiennent que des pics caractéristiques de l'élément dans lequel la grille est confectionnée, c'est-à-dire le nickel.

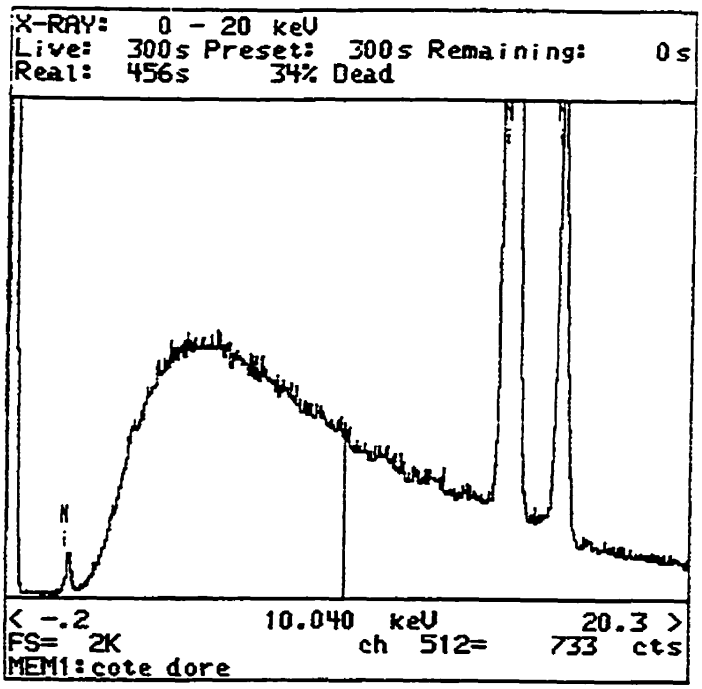


Fig.3.22 Spectre EDS accumulé au MEB sur la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh et montrant l'absence des pics d'artefacts Art_{Co}, Art_{Mn} et Art_{Fe} détectés au MET et associés au pic intense du Nikα.

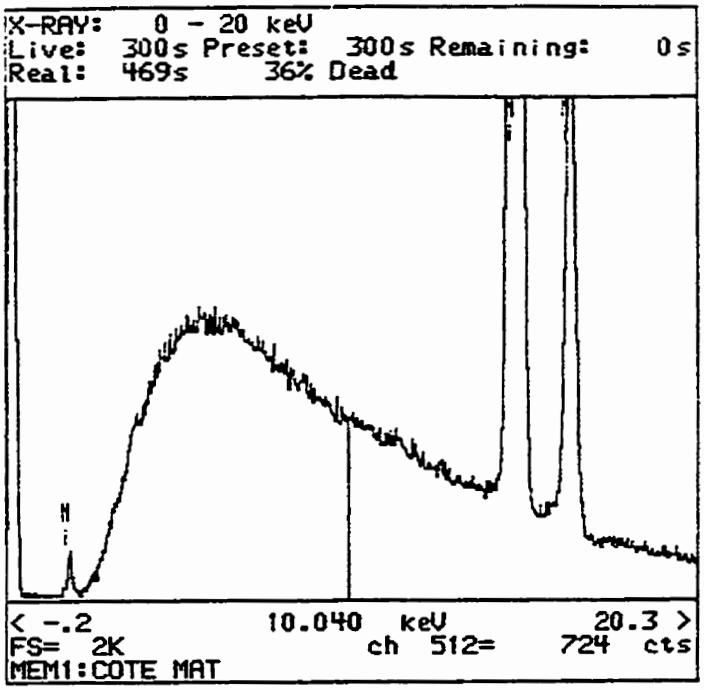


Fig.3.23 Spectre EDS accumulé au MEB sur la face non brillante d'une grille de Ni de 50 mesh et montrant l'absence des pics d'artefacts Art_{Co}, Art_{Mn} et Art_{Fe} détectés au MET et associés au pic intense du Nikα.

Au cours des analyses EDS des grilles de Ni au MET, nous avons remarqué que les intensités nettes augmentent avec la taille du faisceau parce que le courant est plus élevé dans une grande sonde. Toutefois, nous avons enregistré un cas très douteux mais en même temps intéressant lors de l'analyse d'une grille de Ni de 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm. En effet, pour ce même diaphragme, nous avons remarqué que les contributions introduites par la taille de faisceau 2S (diamètre de 88 nm) étaient plus élevées que celles dues à la taille de faisceau 1S (diamètre de 148 nm) (voir à la **figure 3.24** et les intensités nettes des **spectres Nig2S1, Nig2S2 et Nig2S3 du tableau 3.13**) alors que le courant était de 0.60 nA et 2.61 nA respectivement. Étant donné que cela paraissait anormal et vu que nous avions rencontré des situations pareilles lors de l'analyse des grilles de Cu sans film de carbone et avec film de carbone (voir plus bas dans la section 3.1.6.3), nous avons entrepris une seconde série d'analyses pour les deux types de grilles en contrôlant cette fois-ci la position du faisceau dans le trou de la grille pour mieux comprendre l'origine de ces anomalies. Nous avons en fait pensé que le spectre dans le trou de la grille varie d'une région d'analyse à une autre en fonction de la distance séparant le point d'intérêt par rapport aux barreaux. Par conséquent, dans la deuxième série d'expériences, nous avons essayé de positionner autant que possible la sonde électronique incidente au centre du trou de la grille pour obtenir des résultats qui soient comparables et facilement interprétables. Il a été observé que la plupart des grilles de Ni possèdent en leur centre une région plus large en forme de deux triangles

de sommets juxtaposés (voir photos prises au MEB à la **figure 3.54** pour le cas de la face non brillante des grilles de Cu de 200 mesh (74 μm) et 300 mesh).

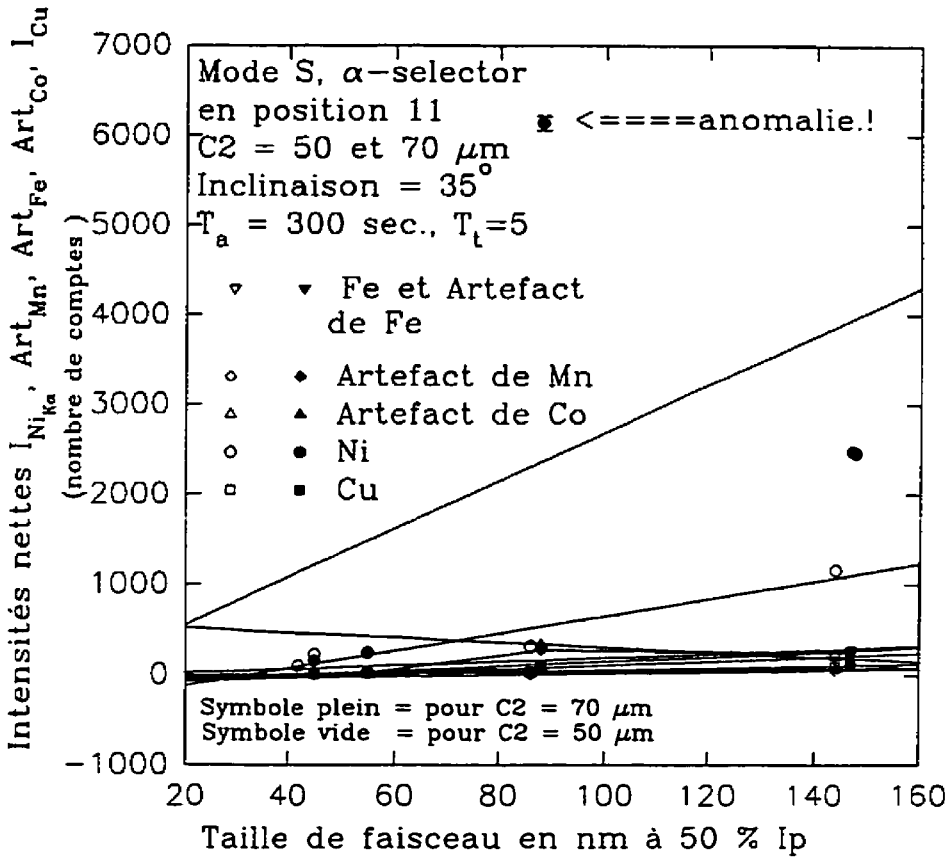


Fig.3.24 Variation des intensités nettes de NiKα, du CuKα et des artefacts (Art_{Fe}, Art_{Mn} et Art_{Co}) associés au pic de NiKα en fonction de la taille du faisceau pour la face non brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant les deux diaphragmes C2 en Pt de 50 μm et 70 μm.

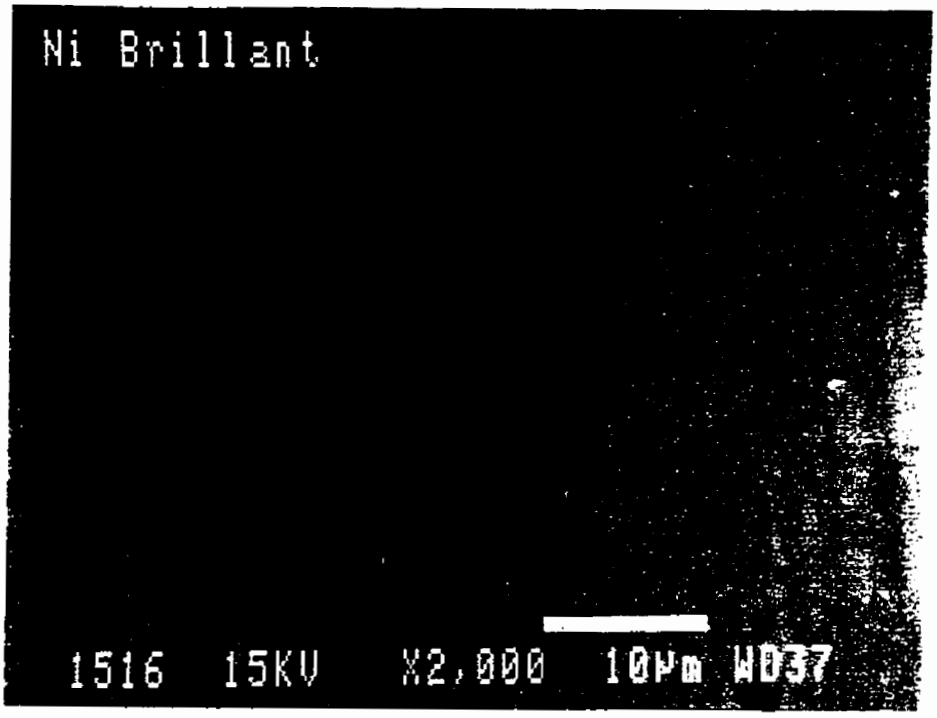
Ainsi, pour le cas douteux annoncé ci-haut, il est possible que la sonde électronique incidente se soit rapprochée de cette région large des barreaux sans qu'on puisse le remarquer sur l'écran du microscope pendant l'analyse. On peut également penser que le faisceau se trouvait focalisé tout près des bords des barreaux de largeur normale. Dans les deux cas, la conséquence est que la douche d'électrons non collimatés interagit substantiellement avec les barreaux de la grille, d'où émission d'une quantité imprévue de R-X.

Les résultats des premières expériences sont donnés dans les **tableaux 3.10 à 3.21.** Ceux de la seconde série d'analyses sont contenus dans les **tableaux 3.22 à 3.33c.** Dans le cas de la deuxième série d'expériences, les résultats de chaque face de la grille sont présentés en 4 tableaux comprenant: les intensités nettes, les intensités nettes moyennes, les intensités nettes moyennes normalisées par rapport au temps et au courant ainsi que les rapports entre les intensités nettes de CuKα, de NiKß, des artefacts et l'intensité du pic principal NiKα. C'est-à-dire les ratios d'intensités nettes $I_{NiK\beta}/I_{NiK\alpha}$, $Art_{Co}/I_{NiK\alpha}$, $Art_{Fe}/I_{NiK\alpha}$, $Art_{Mn}/I_{NiK\alpha}$ et $I_{CuK\alpha}/I_{NiK\alpha}$.

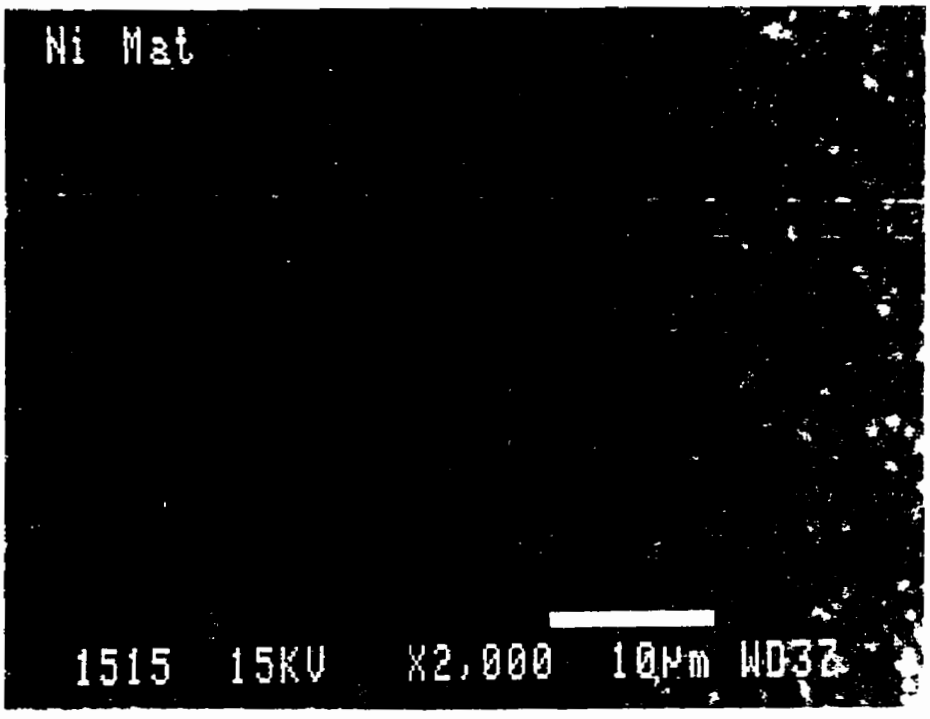
L'analyse des différentes grilles de Ni nous a permis de constater que chaque grille comporte une face brillante et une autre non brillante. La différence de brillance observée sur les deux faces des différentes grilles résulte certainement du procédé de leur fabrication. Il a été observé que la quantité de R-X générés sur les deux faces de la grille

est différente. La **figure 3.25** qui représente les photos prises au MEB sur le barreau central des deux faces d'une grille de Ni de 200 mesh montre que la face non brillante est plus rugueuse que celle brillante. Dans les deux séries d'expériences, les analyses des différentes grilles ont été effectuées dans la majorité des cas sur les deux faces de la grille dans le but de vérifier s'il existe des différences au niveau de la nature et de l'importance des contributions. Ainsi, il a été constaté qu'en dehors des pics caractéristiques des raies NiKα et NiKβ (élément constituant la grille), les résultats des deux séries d'analyses indiquent que toute grille de nickel introduit des pics parasites de même nature (voir artefacts correspondant aux raies Kα du Co, du Mn et du Fe indiqués plus haut) mais d'importance différente selon la face de la grille.

En effet, à partir des résultats de la première série d'analyses, nous avons remarqué que pour n'importe quelle taille de grille, les contributions sont plus importantes sur la face brillante que sur celle non brillante. Ceci s'explique par le fait que la face brillante rétrodiffuse plus d'électrons car ceux-ci perdent moins d'énergie en remontant à la surface que dans le cas de la face non brillante où la surface des barreaux est plus rugueuse. De même, les résultats de la deuxième série d'analyses donnés ci-dessous montrent que pour une même grille, les contributions en R-X parasites provenant de la grille elle-même (intensité nette de l'élément constituant la grille) et des artefacts associés sont en général plus considérables sur la face brillante que sur celle non brillante.



(b)



(a)

Fig.3.25 Photos prises au MEB sur le barreau central des deux faces d'une grille de Ni de 200 mesh et qui montre que la face non brillante (photo a) est plus rugueuse que celle brillante (photo b).

Nous pouvons l'observer par exemple dans les figures suivantes qui représentent les intensités nettes accumulées (dans le trou d'une série de grilles métalliques) en mode L en fonction de la taille du faisceau pour les pics de:

1) nickel pour une grille de 400 mesh (**figure 3.27**),

2) cuivre pour une grille de 75 mesh (**figure 3.28**)

3) nickel pour toutes le grilles analysées(**figure 3.29**)

4) cuivre pour toutes les grilles analysées (**figure 3.30**)

5) artefact Art_{Co} pour toutes les grilles (**figure 3.31**) et

6) artefact art_{Fe} pour toutes les grilles (**figure 3.32**).

La conclusion selon laquelle la face brillante introduit plus de contributions que celle non brillante est aussi remarquée lorsqu'on observe la variation des intensités nettes normalisées (avec quelques exceptions) en fonction de la taille du faisceau dans les exemples ci-après:

1) fig 3.33 : la variation des intensités nettes normalisées en fonction de la taille de faisceau pour tous les pics détectés en mode L sur les deux faces d'une grille de Ni de 100 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm,

2) fig.3.34 : variation des intensités nettes normalisées de tous les pics détectés (excepté le pic NiKß) en fonction de la taille du faisceau en mode d'opération L sur les deux faces d'une grille de Ni de 300 mesh avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm,

3) fig.3.35: la variation de l'intensité nette normalisée du Cu en fonction de la taille de faisceau en mode L pour les deux faces de toutes les grilles de Ni analysées (50 mesh, 75 mesh, 100 mesh, 300 mesh et 400 mesh) en se servant du même diaphragme en Pt de 50 μm,

4) fig. 3.36: variation de l'intensité nette normalisée du NiKα en fonction de la taille de faisceau en mode L pour les deux faces de toutes les grilles de Ni analysées en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

La face brillante de la grille donne lieu à une rétrodiffusion plus importante des électrons. Elle renvoie donc par rétrodiffusion une partie des électrons incidents vers le haut de la colonne du microscope. Certains de ces électrons rétrodiffusés peuvent frapper les parties supérieures de celle-ci pendant que d'autres génèrent des R-X qui vont parvenir au détecteur. Toutefois, dans les résultats de la première série d'expériences, une exception a été observée pour le cas d'une grille de 400 mesh analysée en mode d'opération L avec le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm. On peut remarquer en effet dans les **tableaux 3.22a et 3.22b** que les intensités nettes et les intensités nettes normalisées de la face non brillante pour le faisceau 3L (voir les valeurs d'intensités nettes des **spectres NINB3L1, NINB3L2 , NINB3L3 du tableau 3.22**) sont plus importantes que celles de la face brillante (**tableaux 3.23a et 3.23b**) pour cette même taille de faisceau (voir les valeurs d'intensités nettes des **spectres 29DEC3L1, 29DEC3L2 . 29DEC3L3 du tableau 3.23b**) et le même diaphragme en Pt de 50 μm.

Ceci est probablement dû au fait que la sonde électronique incidente était plus près des barreaux de la grille dans le cas de la face non brillante que dans celui de celle brillante. En effet, étant donné que nous avons toujours mesuré le courant avant et après l'accumulation d'une série de 3 spectres dans un même point d'analyse pour chaque taille de faisceau, il est possible qu'en revenant sur l'écran du microscope on se positionne à une distance plus ou moins éloignée du centre du trou si on ne vérifie pas. D'où, avant d'accumuler un spectre dans le trou de la grille, il fallait et il faut baisser d'abord le grossissement de façon à voir les barreaux de la grille et pouvoir ainsi focaliser la sonde au centre du trou. Pour les grilles de grosses tailles (50 mesh et 75 mesh, on devait descendre à très faible grossissement ("**LOW MAG**" selon les contrôles du microscope) pour pouvoir placer le faisceau au centre du trou. Toutefois, le détecteur des R-X ne peut être inséré que lorsqu'on est au grossissement moyen ou fort; c'est-à-dire "**MAG 1**" ou "**MAG2**". Il fallait donc recentrer approximativement le trou de la grille au centre de l'écran une fois revenu en "**MAG 1**" ou "**MAG 2**" au grossissement de 1000 fois. Aussi, les **fig.3.29, 3.30, 3.31, 3.32** (intensités nettes) et la **fig.3.35** (intensités nettes normalisées) montrent que les contributions de la face non brillante pour la grille de Ni de 50 mesh restent plus importantes que celles de la face brillante (cas de la première série d'analyses). Nous pensons que ceci est probablement causé par les difficultés de focaliser le faisceau au centre du trou de la grille d'une taille aussi grande parce qu'on ne parvient pas à voir les bords des barreaux entourant le trou dans le cas d'un si gros maillage.

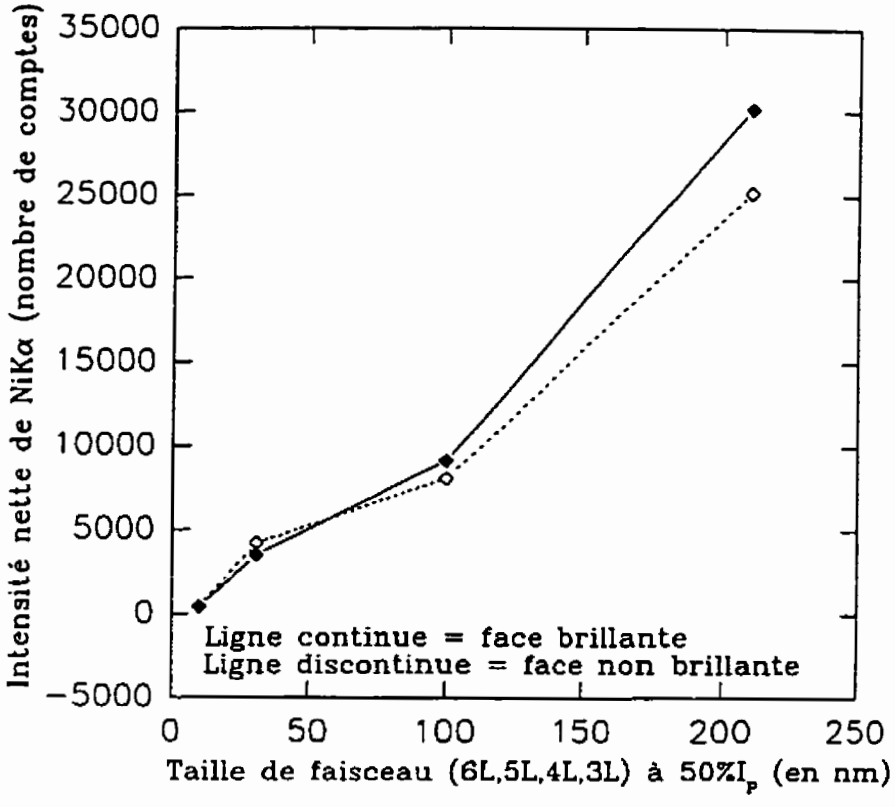


Fig.3.27 **Variation de l'intensité nette du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Ni de 400 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.**

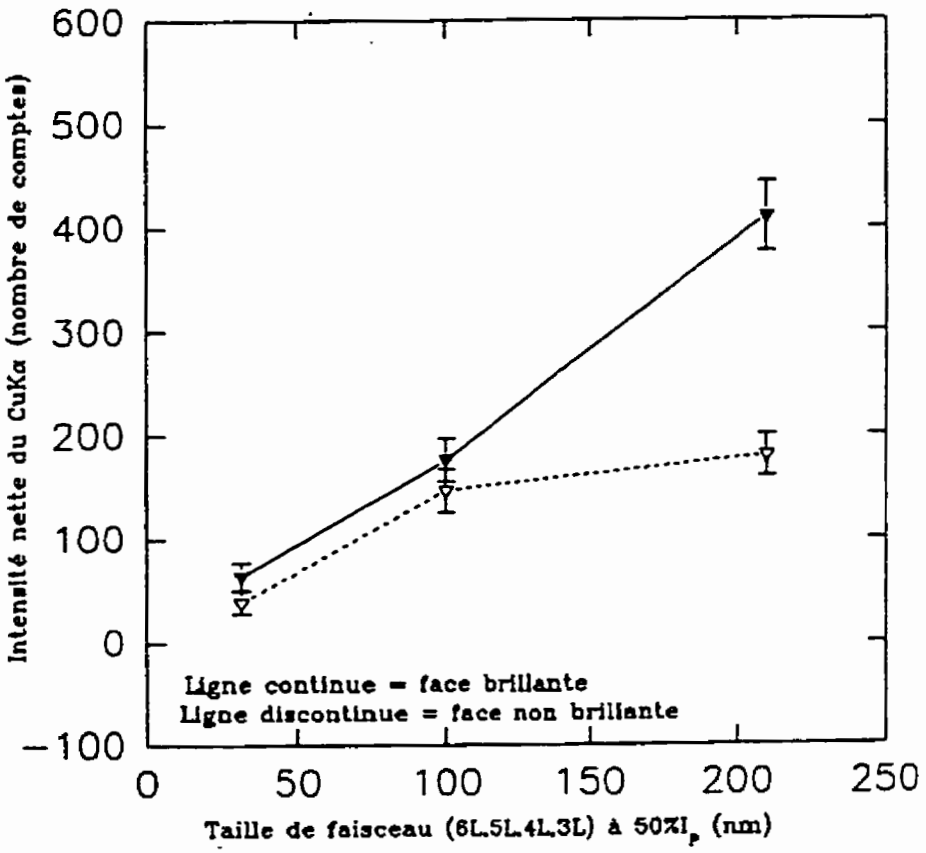


Fig.3.28 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Ni de 75 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

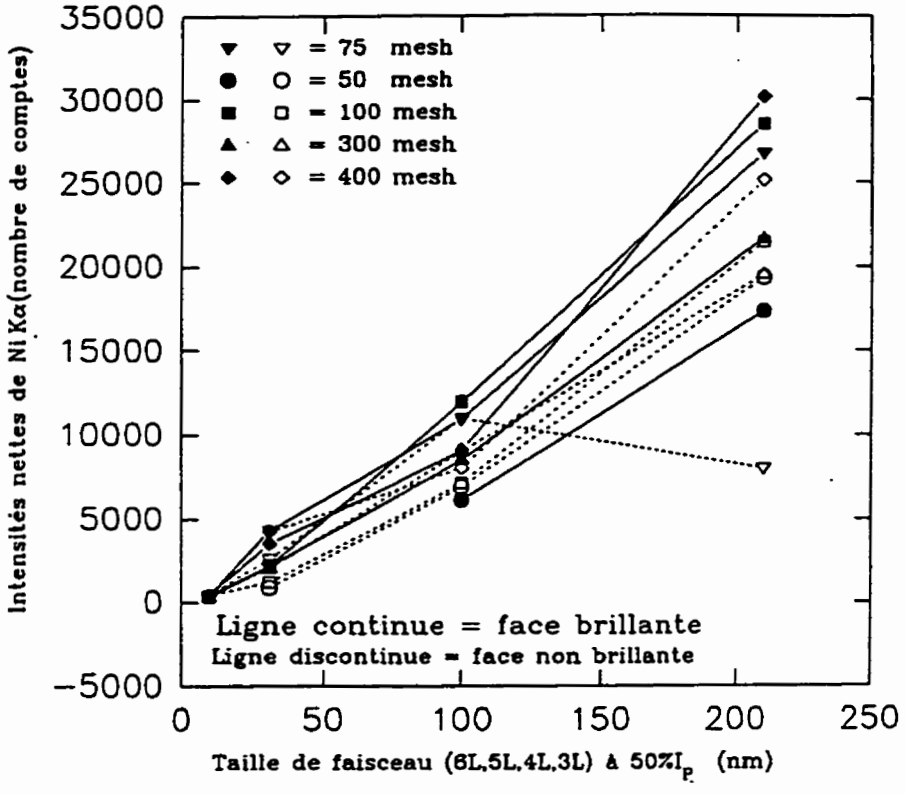


Fig.3.29 Variation de l'intensité nette du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

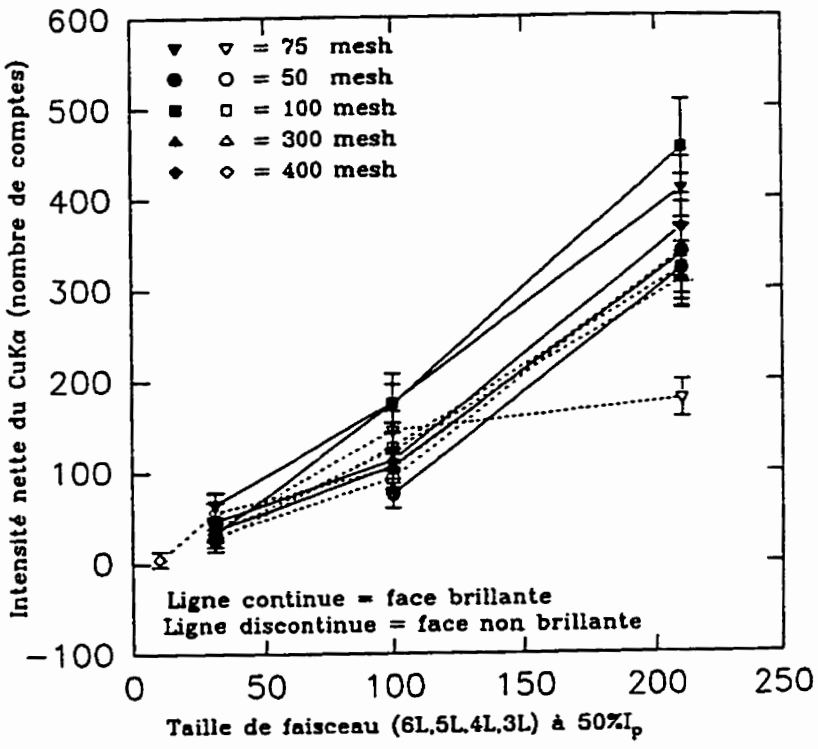


Fig.3.30 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

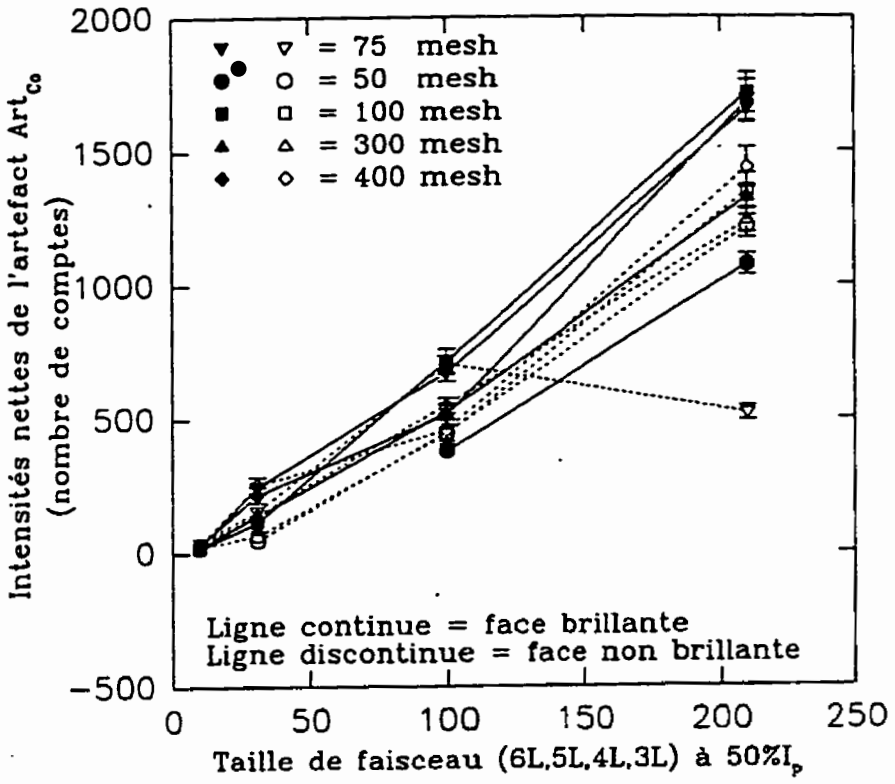


Fig.3.31 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Co} associé au pic intense NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

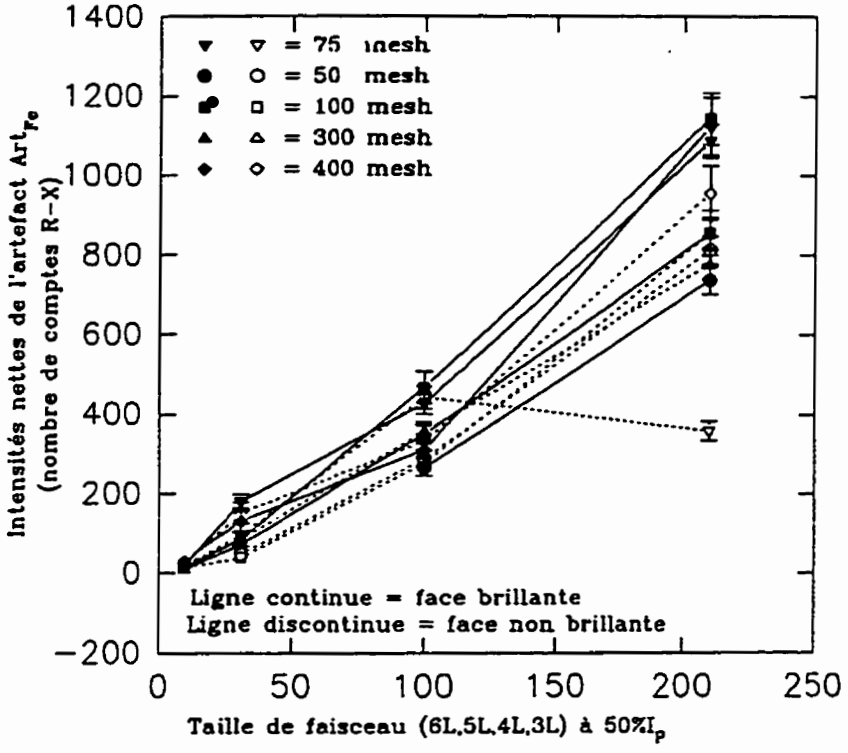


Fig.3.32 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Fe} (et Fe de la colonne et du porte-objet) associé au pic du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Les résultats de la deuxième série d'analyses sont plus acceptables que ceux de la première car nous n'avons pas enregistré de situations anormales à l'image de celle de la **figure 3.24.** Autrement dit, pour une même région du trou de la grille (ici c'est le centre du trou qui a été pris comme point de référence et d'intérêt), les intensités nettes des divers pics observés diminuent avec la réduction de la taille de faisceau. Toutefois, nous restons surpris par le fait que les intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation sont parfois plus importantes pour les petits faisceaux que les grandes sondes. En effet, dans la plupart des cas, nous avons observé qu'elles semblent plutôt diminuer lorsque la taille de faisceau augmente. Nous pouvons le remarquer par exemple dans les **figures 3.33, 3.34, 3.35 et 3.36** présentées ci-dessus. En regardant la variation des intensités nettes des contributions en fonction de la taille du faisceau présenté dans les **figures 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31** et **3.32** données ci-haut, on observe que les écarts entre les contributions de la face brillante et celles de la face non brillante augmentent de manière générale avec l'augmentation de la taille du faisceau. Ceci s'explique par le fait qu'une grande sonde contient plus d'électrons et la face brillante en rétrodiffuse beaucoup plus que celle non brillante.

Les rapports INiKß/INiKα, Art_{Co}/INiKα, Art_{Fe}/INiKα, Art_{Mn}/INiKα et ICuKα/INiKα donnés dans les **tableaux 3.27, 3.28, 3.30, 3.31, 3.34, 3.35, 3.39** et **à 3.40** ont été calculés dans le but de vérifier s'ils varient d'une taille de grille à une autre ou d'une face à l'autre mais, on se rend compte qu'ils restent à peu près constants, bien

que de façon générale, les intensités nettes des pics des artefacts et de NiKα et NiKß augmentent pour les grilles avec les petits barreaux. Nous rappelons ici que les pics de Co et de Mn sont des artefacts dus à la présence du pic intense NiKα.

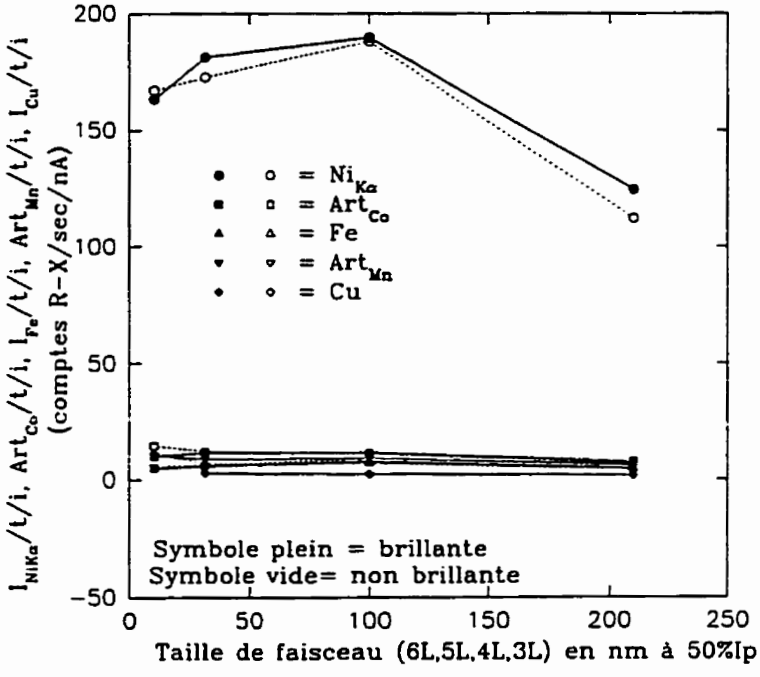


Fig.3.33 Variation des intensités nettes normalisées du NiKα, du CuKα et des artefacts en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Ni de 100 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

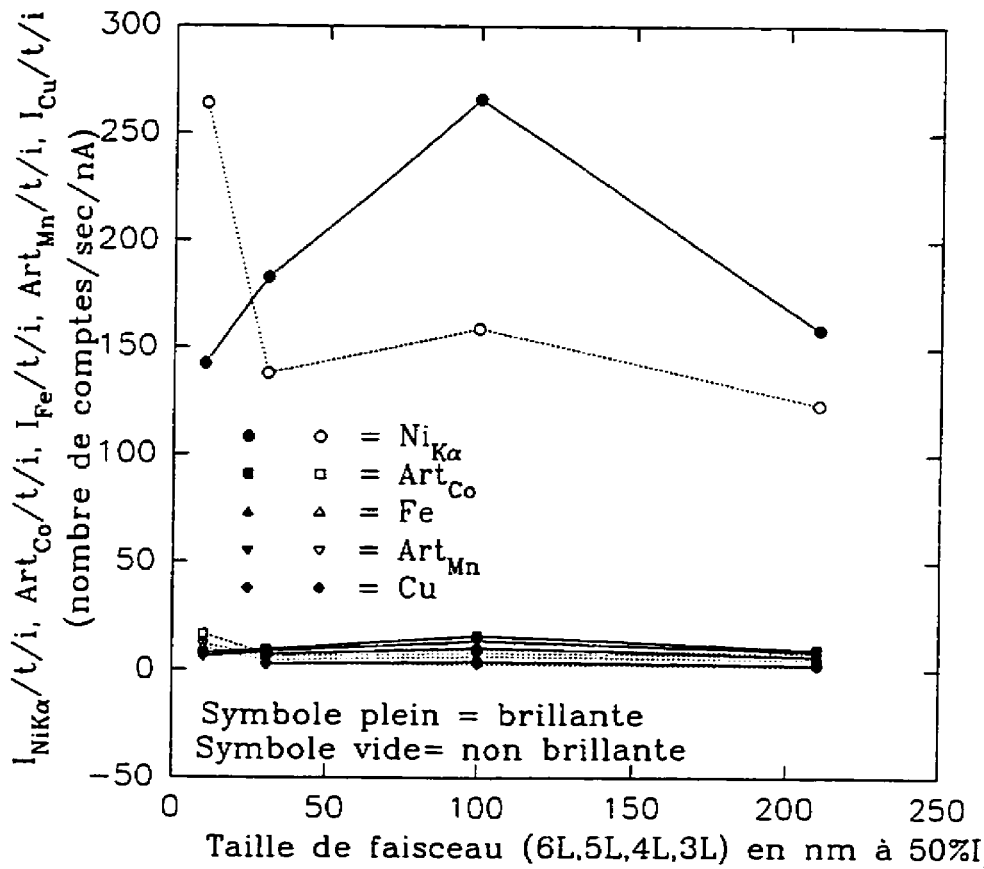


Fig.3.34 **Variation des intensités nettes normalisées du NiKα, du CuKα et des artefacts détectés en fonction de la taille de faisceau en mode d'opération L sur les deux faces d'une grille de Ni de 300 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.**

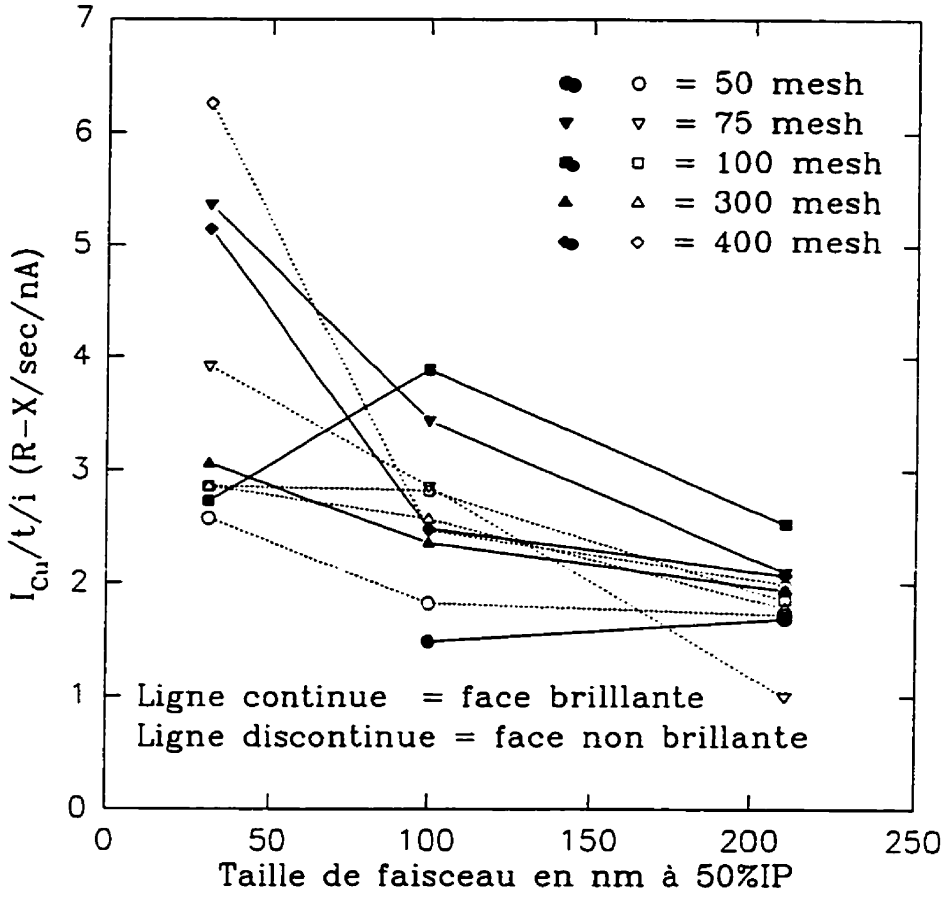


Fig.3.35 **Variation de l'intensité nette normalisée du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Ni en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.**

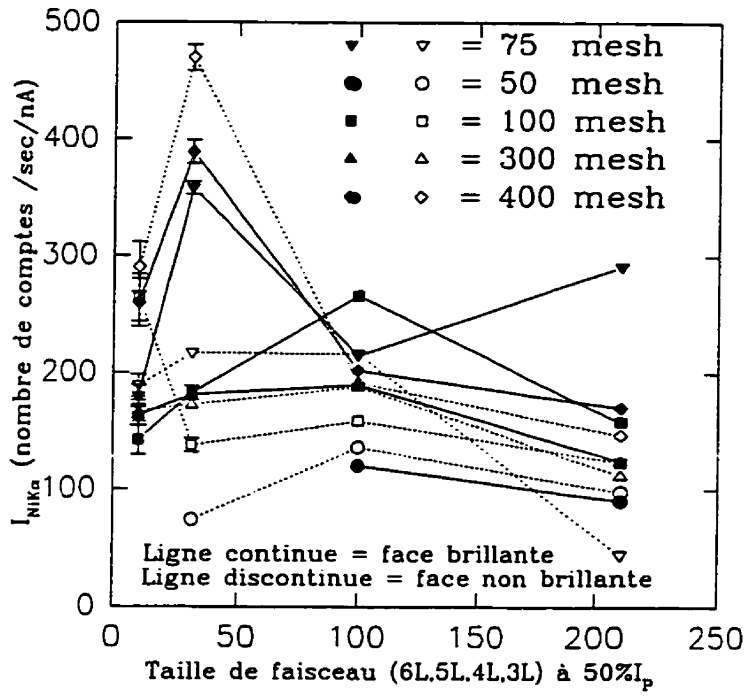


Fig.3.36 **Variation de l'intensité nette normalisée du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode L en utilisant le diaphragme du condenseur C2 de 50 μm pour les deux faces de différentes grilles de Ni.**

En ce qui concerne le pic de Fe, on se rappelle que cet élément avait été significativement détecté lors de l'analyse des contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon. Toutefois, étant donné que son intensité devient plus importante lorsqu'on analyse des grilles de Ni et, vu qu'elle augmente avec la diminution de la taille de la grille (diminution de la taille du trou entre les barreaux par suite de l'augmentation du nombre de mailles par unité de surface), nous concluons qu'une certaine quantité de R-X détectés est associée à un artefact (Art_{Fe}). On se souvient en fait que lors des analyses de la colonne et du porte-échantillon le Fe n'avait pas été détecté lorsqu'on utilisait des tailles de faisceaux plus petites que 3L et 2S en modes de fonctionnement L et S, respectivement. Par contre, lors de l'analyse de ces grilles de Ni, le Fe a été détecté même avec les tailles de faisceaux 6L et 5S pour le même diaphragme C2 en Pt de 50 μm (voir par exemple les valeurs des **tableaux 3.20** et **3.21** pour la taille de faisceau 5S puis les **tableaux 3.26** et **3.28** pour la taille de faisceau 5L). Il y a donc une contribution évidente due aux grilles de Ni. Nous avons constaté toutefois que le pic de l'artefact Art_{Fe} n'est pas toujours évident. Nous avons quand même évalué l'intensité des radiations parasites apparaissant dans la zone énergétique du Fe pour montrer combien leur présence serait nuisible lors de la quantification d'un échantillon supporté par une grille de Ni et contenant du Fe.

S'agissant des contributions en Cu, en apparence, presque tous les spectres accumulés ne mettent pas en évidence le pic de CuKα (énergie = 8.047 keV) car il est

convolué avec le pic NiKß (énergie = 8.265 keV) de la grille. Toutefois, se basant toujours sur les analyses de la colonne seule et de la colonne avec le porte-échantillon effectuées précédemment, nous sommes certains qu'il doit y avoir un pic de cuivre dû justement aux contributions instrumentales de la colonne et du porte-objet. A l'aide du logiciel **"graphesp"** de P. HOVINGTON et E.BARIL, nous avons déconvolué ces deux raies pour pouvoir déterminer l'intensité nette du Cu.

Même si on parvenait à éliminer ou isoler les pics associés aux artefacts apparaissant à d'autres énergies que celles du Fe et du Cu, il ne serait donc pas étonnant de voir par exemple que l'utilisation d'une grille d'Au entraînerait une augmentation considérable des R-X de ces deux éléments par suite de ces électrons rétrodiffusés qui interagissent avec les pièces de l'environnement microscopique (paroi intérieure de la colonne et/ou le porte-échantillon) contenant du Fe et du Cu. D'ailleurs, comme nous pouvons le remarquer dans tous les résultats de cette section, l'analyse des grilles de Ni révèle que l'intensité des R-X du Fe est plus élevée que celle du Cu alors que nous avions vu que les résultats de l'analyse des contributions instrumentales de la colonne seule et de la colonne avec le porte-échantillon indiquent totalement l'inverse.

Dans l'intérêt de minimiser les contributions issues des différentes grilles de support, il convient de souligner qu'on doit les manipuler avec beaucoup de soin de manière à les garder planes (il y a des grilles confectionnés en matériaux plus mous que

d'autres). En effet, tout point de courbure de la grille peut être le siège de nouvelles interactions entre les électrons incidents et les barreaux de la grille. Dans un tel cas, il est également possible qu'une partie des R-X générés au point d'intérêt aille interagir avec les barreaux de la grille et/ou un autre point de l'échantillon que celle-ci supporte et produire d'autres radiations parasites supplémentaires.

Nous avons effectué des analyses sur une grille de Ni de 50 mesh dans le but de confirmer si oui ou non la conclusion arrêtée lors de l'analyse de la colonne seule et qui stipulait que le diaphragme C2 de 50 μm introduit plus de contributions que celui de 70. En effet, contrairement à ce qui a été observé précédemment dans la section des contributions dues à la colonne du microscope, on arrive à la conclusion que c'est plutôt le diaphragme C2 de 70 μm qui introduit plus de contributions comparativement à celui de 50 μm. On peut le remarquer par exemple à partir des résultats des **tableaux 3.12a et 3.13a** représentés graphiquement dans la **figure 3.37** pour le cas des intensités nettes normalisées de la face brillante d'une grille de 50 mesh en mode S. Les **figures 3.39** et **3.40** permettent de visualiser séparément la variation des intensités nettes de Cu et des artefacts pour cette même face de grille avec les diaphragmes C2 en Pt de 50 μm et de 70 μm alors que la **figure 3.41** permet de comparer ces contributions directement sur une même échelle pour les 2 diaphragmes. Aussi, les résultats des **tableaux 3.14 et 3.15** et de la **figure 3.24** permettent de comparer les contributions des deux diaphragmes pour

la face non brillante de la même grille de 50 mesh analysée en mode S et montrent qu'on aboutit à la même conclusion que dans le cas de la face brillante.

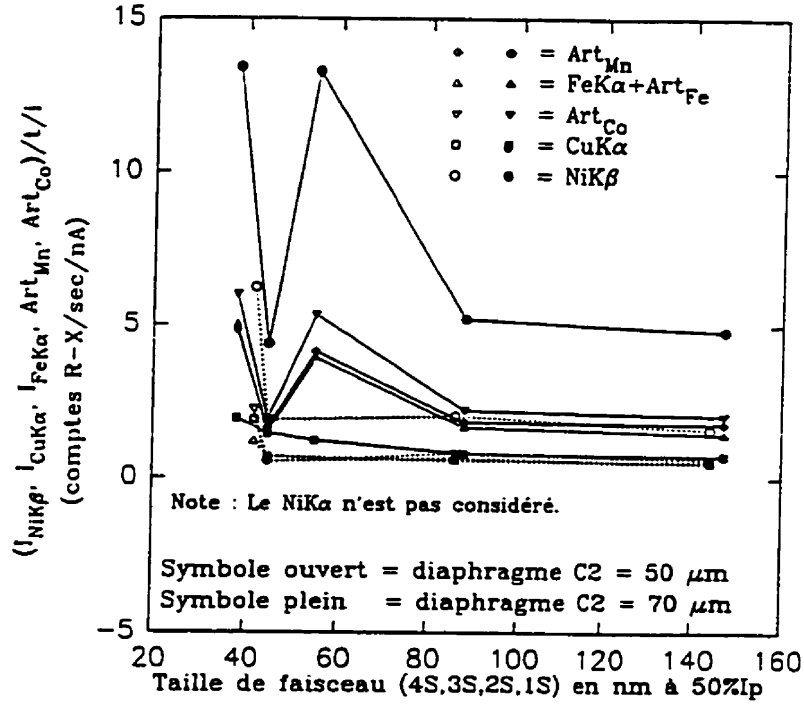


Fig.3.37a Variation des intensités nettes normalisées du NiKß, du CuKα et des artefacts associés au pic du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant les deux diaphragmes du condenseur en Pt de 50 μm et 70 μm pour le cas de la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh.

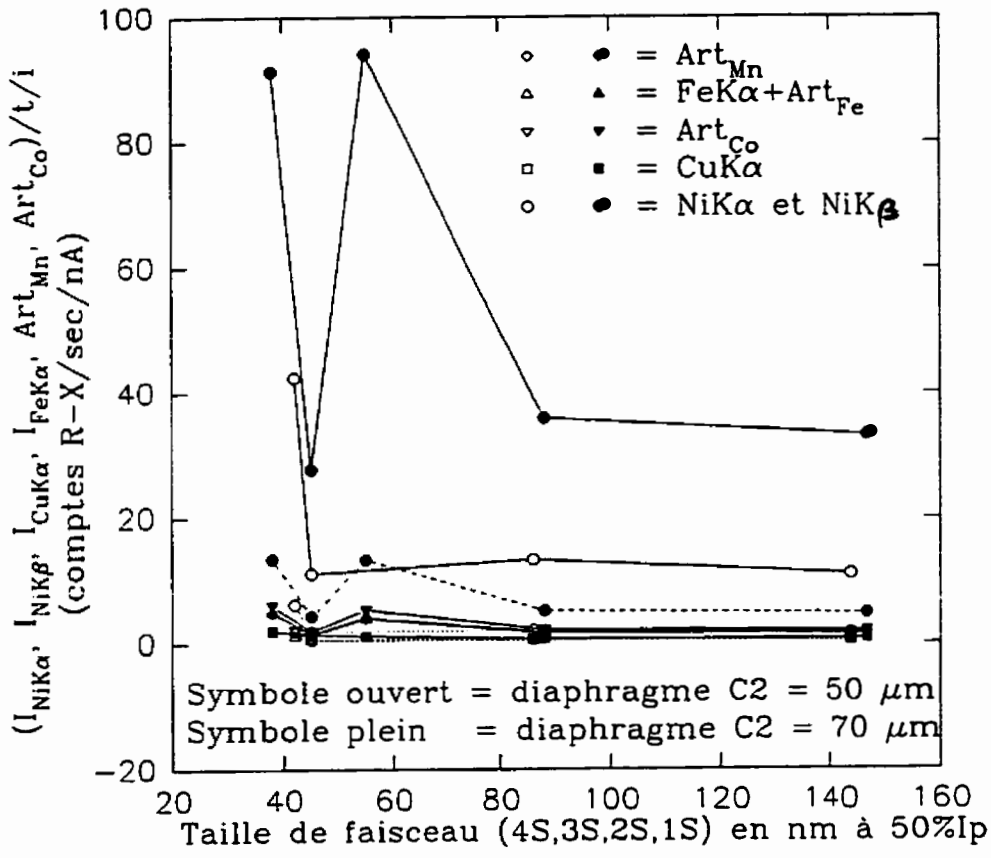


Fig.3.37b **Variation des intensités nettes normalisées du NiKα, NiKß, du CuKα et des artefacts associés au pic du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode S en utilisant les deux diaphragmes du condenseur en Pt de 50 μm et 70 μm pour le cas de la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh.**

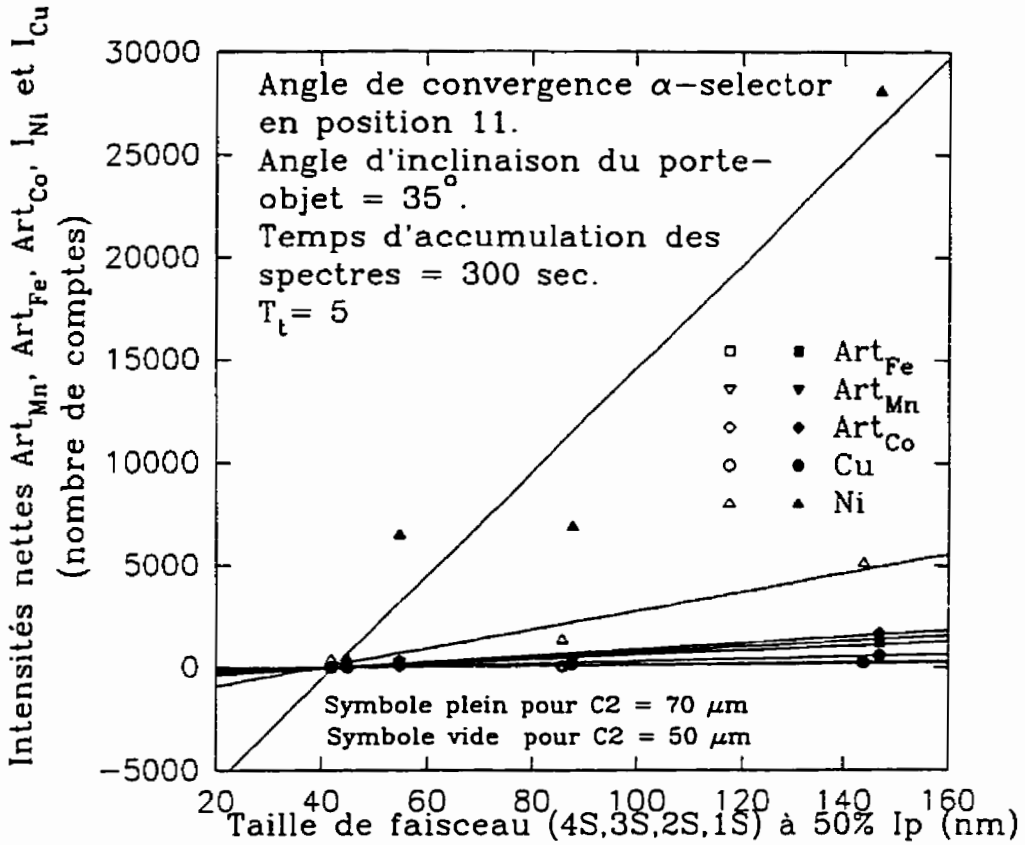


Fig.3.38 Variation des intensités nettes du NiKα et du CuKα ainsi que des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Fe} et Art_{Co}) associés au pic intense du NiKα en fonction de la taille du faisceau en mode S pour une grille de Ni de 50 mesh en utilisant les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm.

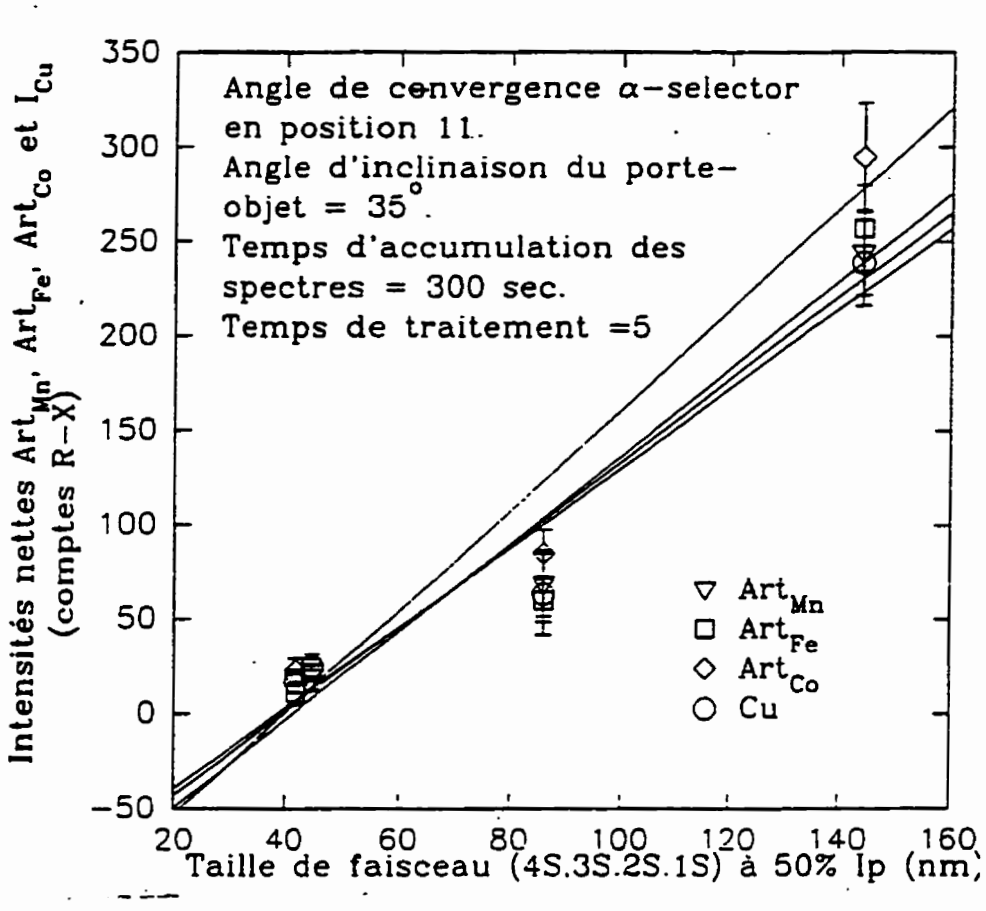


Fig.3.39 Variation des intensités nettes des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Co} et Art_{Fe} (associés aux pics intenses du NiKα) ainsi que du Cu en fonction de la taille du faisceau en mode S pour la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

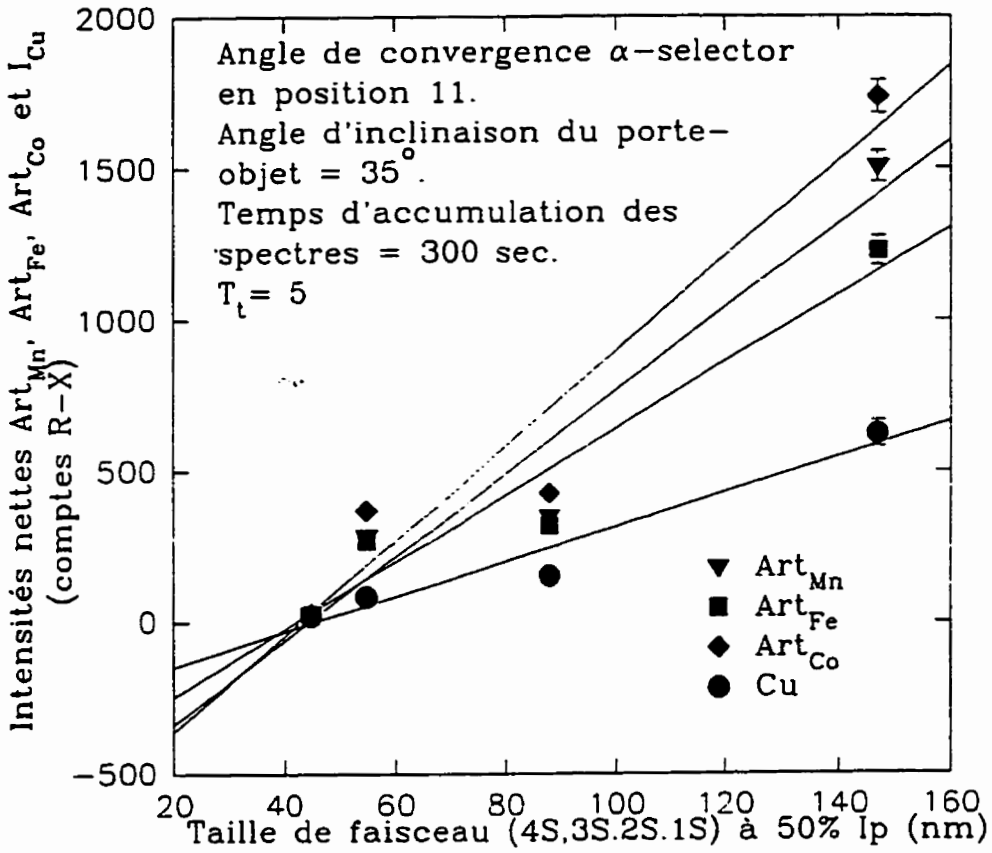


Fig.3.40 Variation des intensités nettes des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Co} et Art_{Fe} (associés aux pics intenses du NiKα) ainsi que du Cu en fonction de la taille du faisceau en mode S pour la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm.

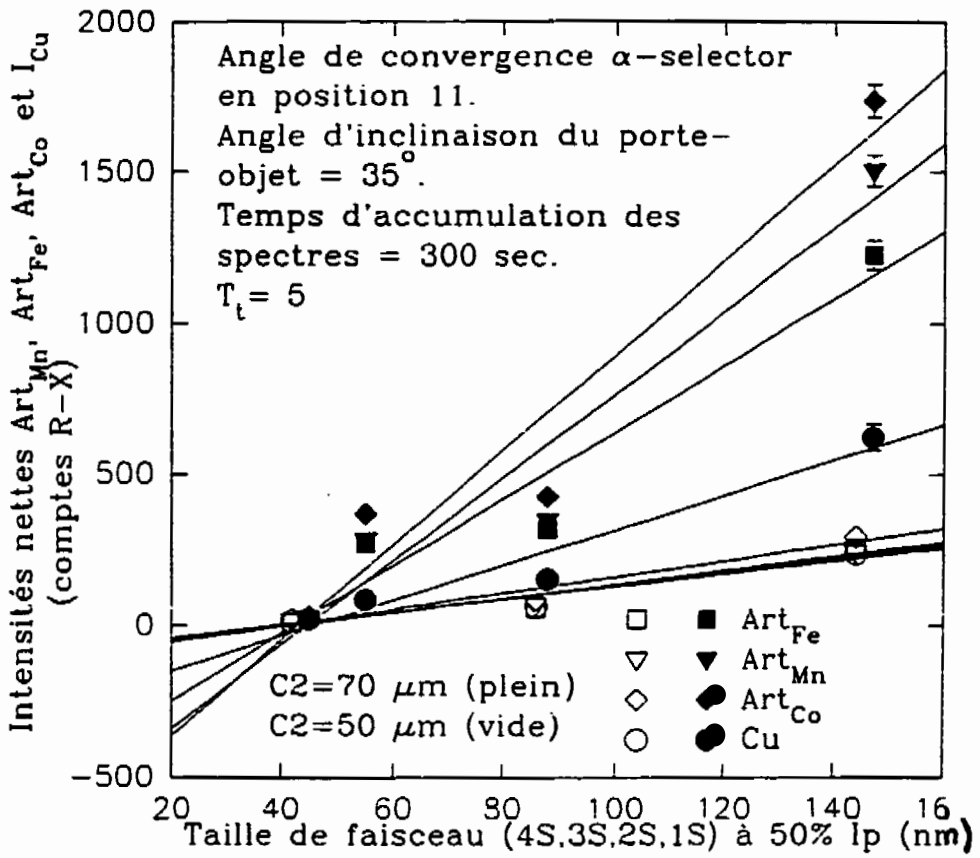


Fig.3.41 **Variation des intensités nettes des artefacts (Art_{Mn}, Art_{Co} et Art_{Fe} (associés aux pics intenses du NiKα) ainsi que du Cu en fonction de la taille du faisceau en mode S pour la face brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en utilisant les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et de 70 μm.**

Pour terminer cette partie, dans l'état actuel du spectromètre R-X utilisé, nous concluons que les grilles de Ni ne sont pas recommandables comme support d'échantillons minces, surtout lorsque ceux-ci contiennent du Ni, Mn, Co, Cu et Fe et ce pour les raisons suivantes:

a) Dans le cas d'un échantillon contenant du Ni, on aurait des pics caractéristiques de Ni constitués à la fois des R-X de la grille et de l'échantillon, d'où impossibilité de déterminer le pourcentage du Ni dans l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon qui contiendrait du Co et du Mn, il y aurait des R-X additionnels provenant des artefacts Art_{Co} et Art_{Mn} identifiés plus haut. S'agissant d'échantillons comprenant du Cu et du Fe (une partie), le danger est qu'on détecterait des R-X additionnels provenant des contributions instrumentales. Pour le cas du Fe, une autre partie de R-X provient de l'artefact associé au pic intense de NiKα.

b) Même dans l'état de fonctionnement normal du détecteur, c'est-à-dire sans la présence des artefacts de détection discutés plus haut, nos résultats ne permettent pas de recommander l'utilisation des grilles de Ni comme supports d'échantillons destinés à la microanalyse R-X. En effet, étant donné qu'on a vu que les contributions dues au système d'illumination, au porte-échantillon et à la grille varient d'une région du trou de la grille à une autre et qu'on suppose qu'elles deviennent plus importantes lorsque la grille supporte un échantillon, on ne saurait pas éliminer les R-X provenant du volume

environnant le point d'intérêt car la soustraction du spectre du trou dans celui du point d'intérêt de l'échantillon est inefficace. D'où la quantification serait très imprécise.

3.1.3.4.3 Contributions dues aux grilles de Cu (50 mesh, 75 mesh, 100 mesh, 200 mesh, 300 mesh et 400 mesh).

Comme dans le cas des grilles de Ni, les analyses EDS des grilles de Cu ont été effectuées en deux séries parce qu'il était arrivé dans certains cas que les intensités nettes accumulées avec des sondes plus petites devenaient plus importantes que celles accumulés avec des sondes plus grosses. Les premiers résultats obtenus sans vérifier si la sonde électronique incidente était focalisée au centre du trou de la grille sont donnés dans ies **tableaux 3.35 à 3.43**. Ils contiennent les résultats des analyses des grilles de Cu de 50 mesh, 75 mesh et 100 mesh (**tableaux 3.35 à 3.39**) sans film de carbone et celles d'une grille de Cu de 200 mesh supportant un film de carbone. Ces résultats sont surprenants pour la plupart des cas. En effet, on peut remarquer dans le **tableau 3.36** (face brillante d'une grille de 100 mesh) que les intensités nettes accumulées avec la taille de faisceau 5L sont presque le double de celles obtenues avec la taille de faisceau 4L où le courant est d'environ 4 fois plus élevé. De même, dans les résultats du **tableau 3.37** (grille de 75 mesh), on constate que les intensités nettes pour les tailles de faisceaux 5S et 4S sont plus grandes que celles accumulées avec la taille de faisceau 3S alors que le courant est

d'environ de 6 et 10 fois plus élevé. Pareilles anomalies ont été aussi enregistrées lors de l'analyse de la grille de 200 mesh avec un film de carbone. C'est le cas par exemple des résultats des **tableaux 3.40 et 3.40a** où on observe que les intensités accumulées avec les tailles de faisceaux 5S et 6S deviennent plus importantes que celles des faisceaux 3S et 4S ayant des valeurs de courant plus grandes. Malgré les anomalies enregistrées, ces résultats permettent quand même de constater que, outre les pics caractéristiques du Cu, les grilles de cet élément introduisent principalement deux types d'artefacts: l'un apparaît dans le canal énergétique du FeKα et il sera appelé Art_{Fe}, et l'autre dans celui du NiKα que nous appelerons Art_{Ni}; c'est-à-dire à 0.80 ($E_{FeK\alpha}/E_{CuK\alpha}$ = 6.043 keV/8.047 keV = 0.80) et 0.93 ($E_{NiK\alpha}/E_{CuK\alpha}$ = 7.477 keV/8.047 keV = 0.93) de l'énergie du pic principal CuKα. Le spectre représentatif illustrant ces artefacts sont donnés dans la **figure 3.43** (spectre accumulé en mode L avec le diaphragme C2 de 50 μm et une taille de faisceau 3L dans le trou d'une grille de Cu de 400 mesh, face brillante). Suite aux anomalies observées lors de la première série d'analyses et qui sont dues à la position de la sonde dans le trou de la grille, l'effet du film de carbone n'a pas été étudié. Toutefois, nous pensons qu'il est négligeable parce qu'on peut contrôler l'épaisseur de ce film de manière à minimiser la diffusion des électrons dans celui-ci. Nous pouvons néanmoins signaler la présence du pic de SiKα dans certains spectres accumulés sur un film de carbone supporté par des grilles de Cu. On a l'exemple aux **fig.3.44** et **fig.3.45** qui représentent les spectres accumulés en mode L dans le trou d'une grille de Cu de 100 mesh supportant

un film de carbone en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et des tailles de faisceau 4L et 3L, respectivement.

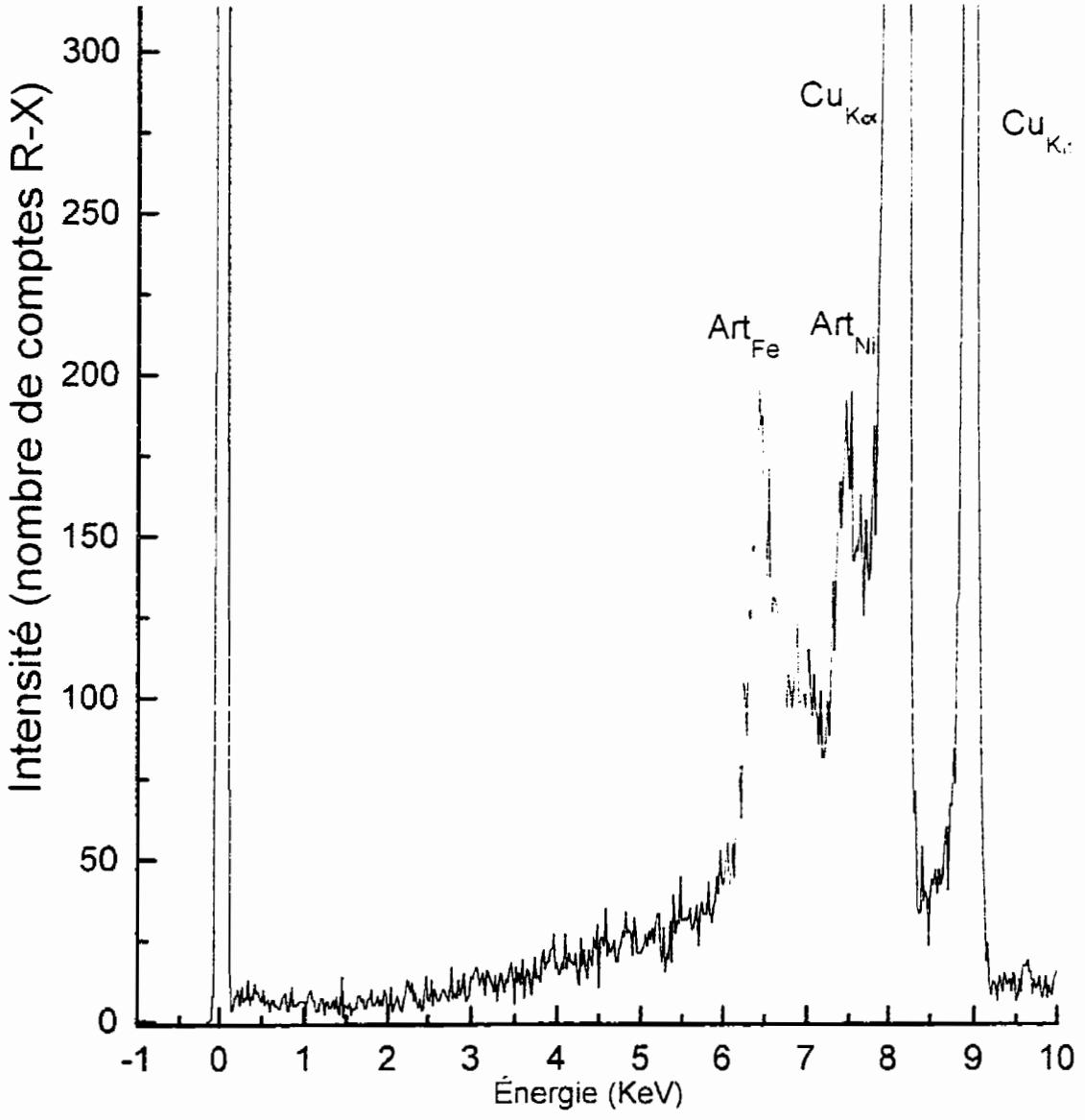


Fig.3.43 Spectre EdS accumulé en mode L dans le trou d'une grille de Cu de 400 mesh (face brillante) en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm avec la taille de faisceau 3L et montrant la présence de deux artefacts associés au pic intense CuKα et apparaissant aux énergies du FeKα et du NiKα.

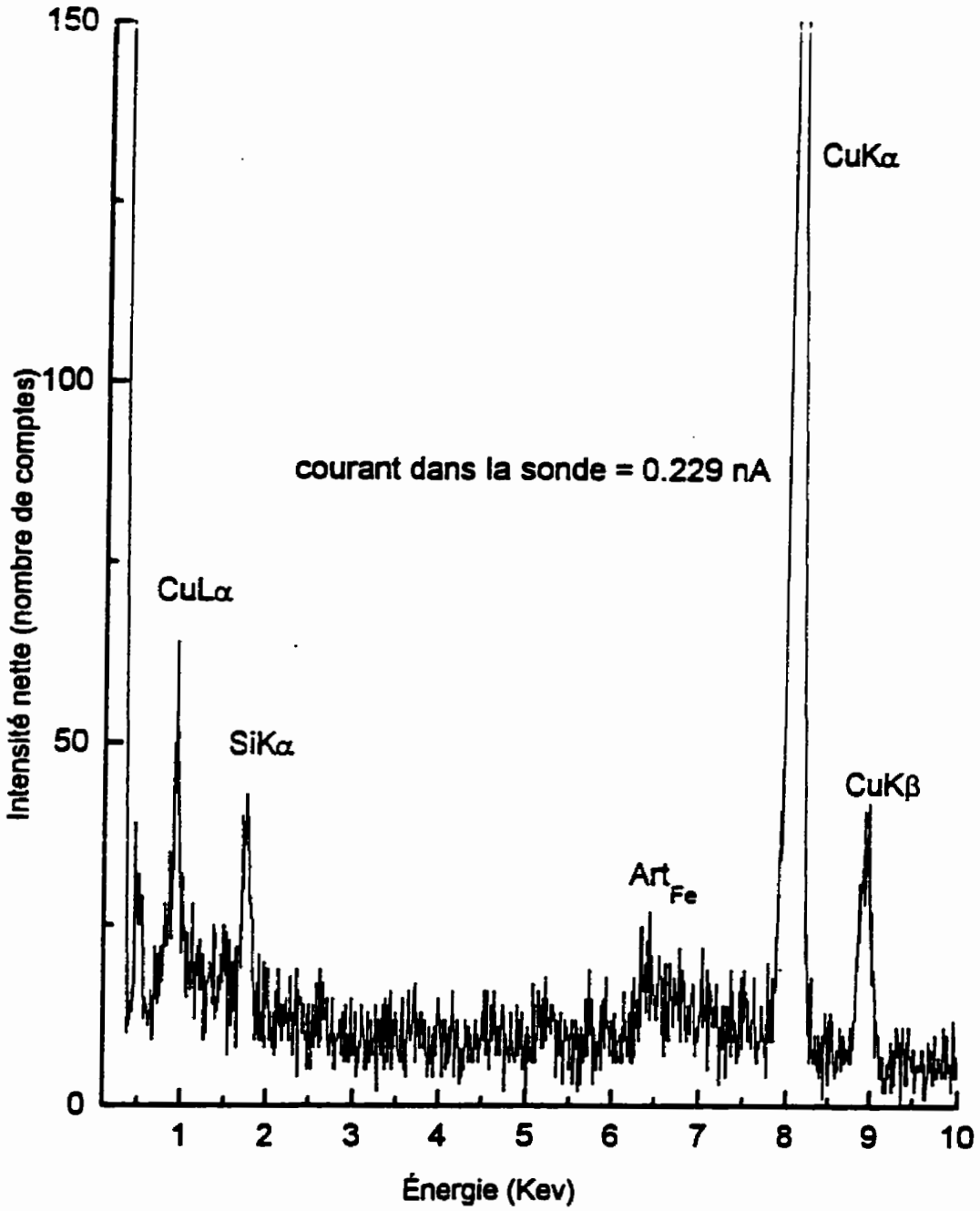


Fig.3.44 Spectre EDS accumulé en mode L dans le trou d'une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm ainsi que le faisceau 4L et montrant un pic prononcé du SiKα et un pic de FeKα (ou artefact Art_{Fe}) en plus des raies caractéristiques K et L de l'élément de la grille.

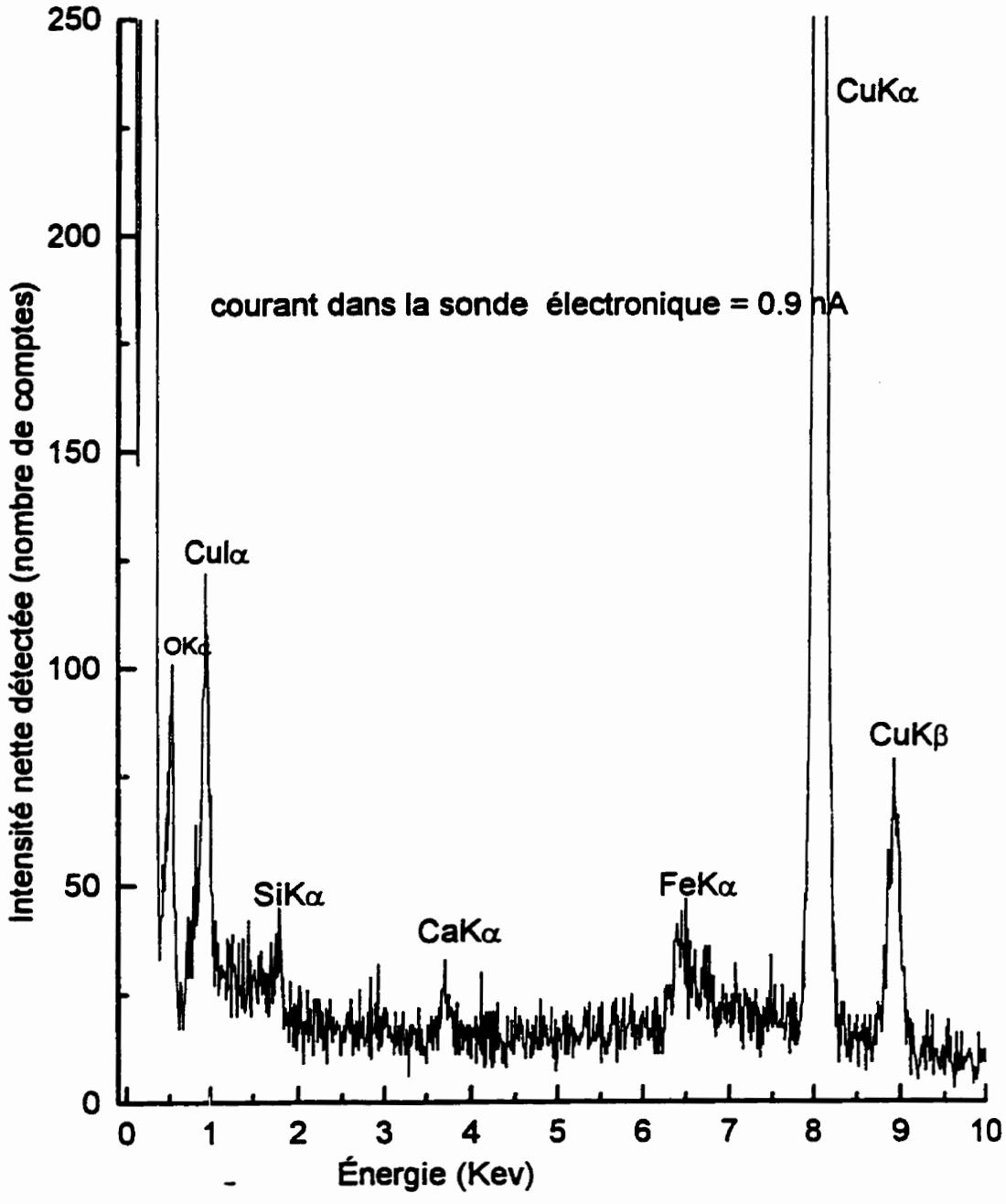


Fig.3.45 Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm, la taille de faisceau 3L et montrant un pic de SiKα moins prononcé que celui détecté avec le faisceau 4L (plus petit que 3L) de la fig.3.44.

Les résultats de la deuxième série d'expériences effectuées en août 1995 sont donnés dans les **tableaux 3.46 à 3.57C.** Ces expériences ont été effectuées en mode L sur des grilles de 50 mesh, 75 mesh, 200 mesh, 300 mesh et 400 mesh mais sans film de carbone. Dans certains cas, ces analyses ont été effectuées pour comparer les contributions des deux faces de la grille de support. Dans d'autres, elles ont été faites de manière à pouvoir mettre en évidence l'importance des contributions possibles lorsque le faisceau électronique incident est focalisé dans plusieurs régions du trou. Dans ces derniers résultats, en plus des artefacts de Art_{Ni} et de Art_{Fe} déjà identifiés ci-haut, il semble y avoir aussi un artefact moins prononcé apparaissant à l'énergie du Co (il s'agit des analyses plus récentes datant du mois d'août 1995), soit à environ 0.86 ($E_{CoK\alpha}/E_{CuK\alpha}$ = 6.930 keV/8.047 keV = 0.86) de l'énergie du CuKα. Nous l'appelerons Art_{Co} tout au long du texte. La **figure 3.46a** qui illustre un spectre EDS accumulé sur la face non brillante d'une grille de Cu de 300 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau 4L permet d'observer ce nouveau petit pic parasite. On peut également le remarquer dans la **fig.3.46b** qui représente le spectre accumulé en mode L dans le trou d'une grille de Cu de 400 mesh (face brillante) à l'aide du même diaphragme de 50 μm et d'une taille de faisceau 3L. Les R-X associés à cet artefact ont été considérés pour montrer que leur présence peut nuire à la quantification d'un échantillon qui renfermerait du Co. Les résultats obtenus dans cette deuxième série d'analyses sont donc plus intéressants que les premiers pour deux raisons: 1) ils sont très différents quand la sonde électronique incidente est focalisée dans des régions différentes du trou de la grille, 2)

pour une même grille, les résultats des deux faces sont comparables lorsque les analyses sont effectuées dans les mêmes conditions.

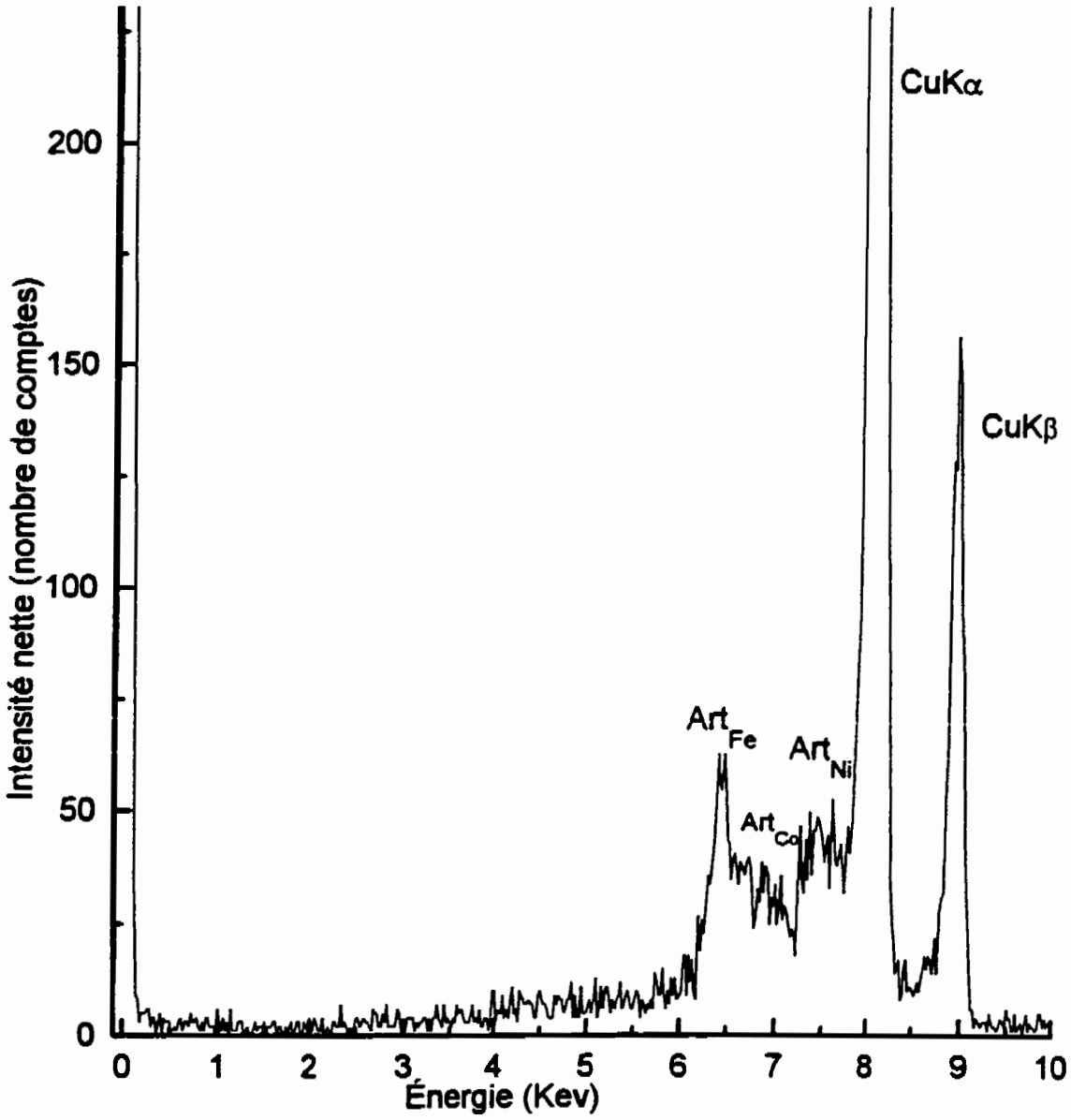


Fig.3.46a Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Cu de 300 mesh (face non brillante) et montrant les pics CuKα et CuKß de l'élément de la grille ainsi que des pics d'artefacts Art_{Fe}, Art_{Co} et Art_{Ni} associés au pic intense CuKα pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4L.

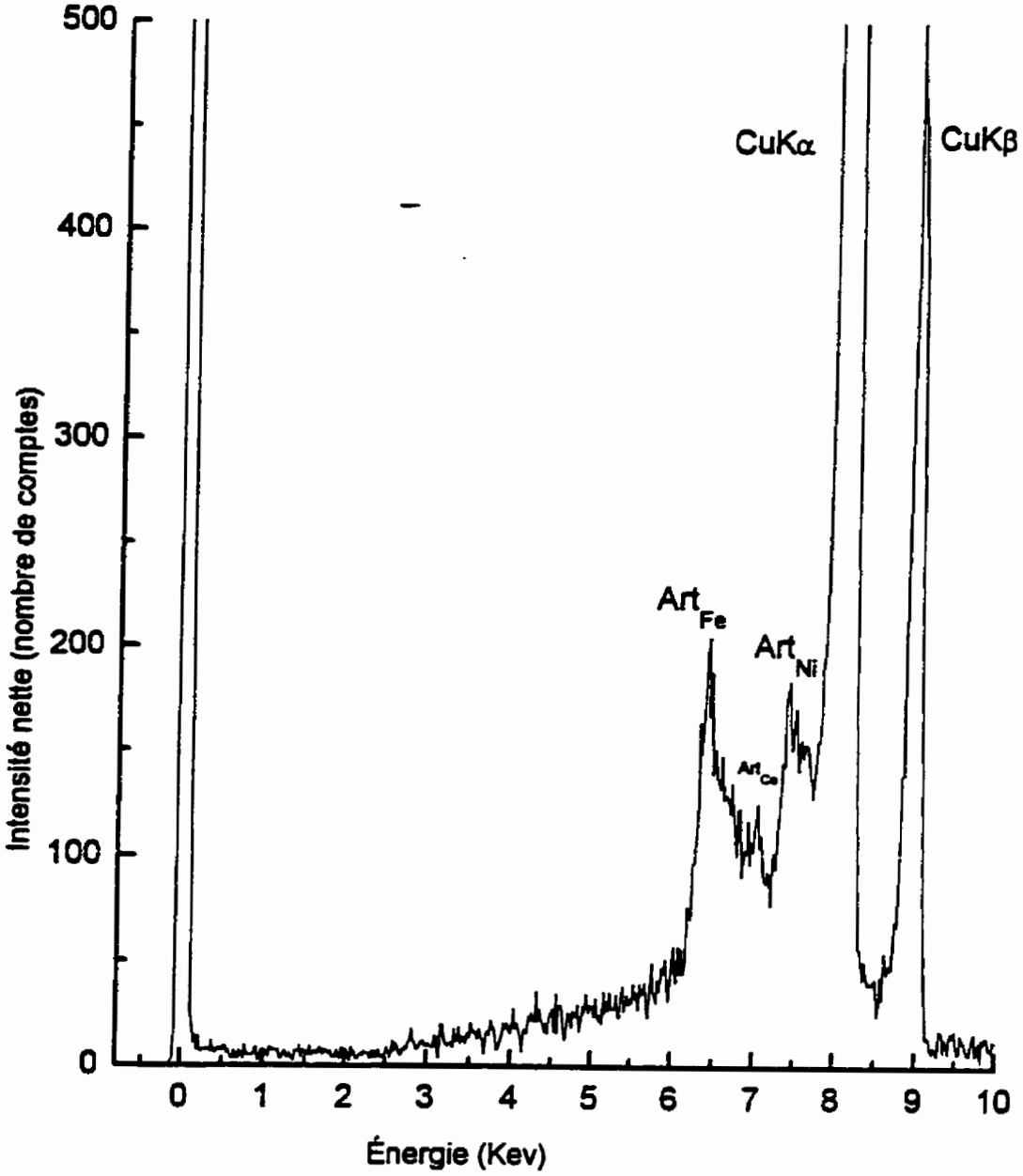


Fig.3.46b Spectre EDS accumulé dans le trou d'une grille de Cu de 400 mesh (face brillante) en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm ainsi que la taille de faisceau 3L et montrant les pics CuKα et CuKβ de l'élément de la grille et les pics d'artefacts Art_{Fe}, Art_{Co} et Art_{Ni} associés au pic intense de CuKα.

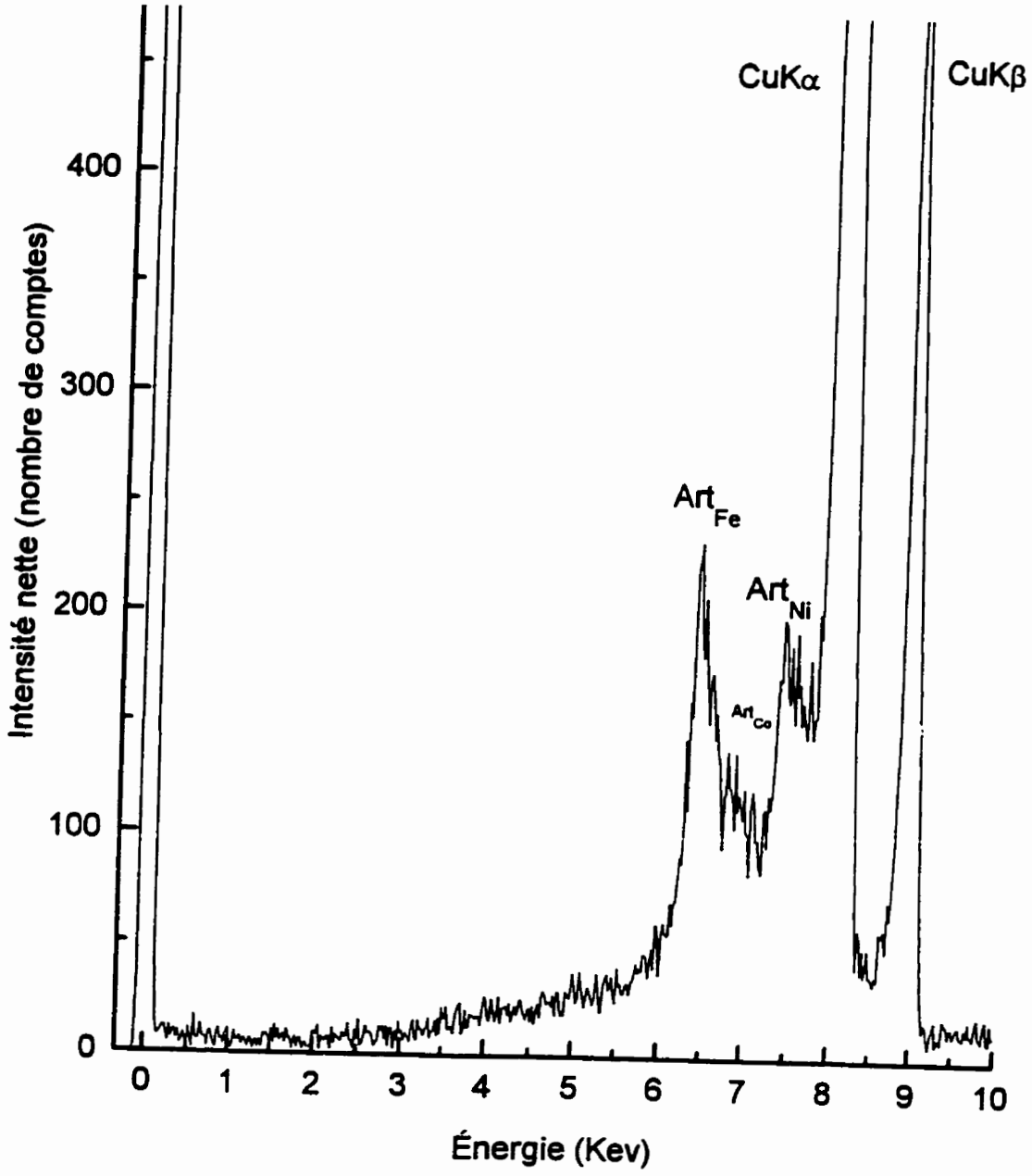


Fig.3.46c Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu de 400 mesh en mode d'opération L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4L et montrant des raies Kα et Kβ de l'élément de la grille et des pics d'Artefacts Art_{Fe} , Art_{Co} et Art_{Ni} associés au pic CuKα de la grille.

Ainsi, on peut remarquer par exemple que la variation des intensités nettes de CuKα en fonction de la taille du faisceau donne des droites parallèles (**voir tableaux 3.52a** et **3.53a** ainsi que **la figure 3.47, tableaux 3.54a et 3.55a** avec **la figure 3.48)** ou presque (**voir tableaux 3.56a et 3.57a** ainsi que la **figure 3.49**) pour les deux faces d'une même grille (200 mesh, 300 mesh et 400 mesh pour le cas présent). A partir de ces figures et de celles représentant la variation des intensités nettes normalisées (**fig.3.50 et fig.3.51**), on observe que les contributions dues à la face brillante sont plus importantes que celles de la face non brillante. Comme dans le cas des grilles de Ni, nous pensons que ceci est dû à la rétrodiffusion des électrons incidents qui s'avère plus importante dans le cas d'une face plus brillante que dans celle non brillante. Les photos de la **figure 3.52** montrent que la surface des barreaux sur la face non brillante est moins lisse que celle de la face brillante. On note que la rugosité dans ce cas-ci est moins prononcée que dans le cas de la grille de Ni vu plus haut. Les électrons rétrodiffusés interagissent avec l'intérieur de la colonne pour générer une quantité additionnelle de R-X. On comprend donc que les pics des éléments existant dans la colonne deviennent plus élevés dans le cas de la face brillante. Les contributions dues à la face non brillante de la grille de 50 mesh paraissent plus importantes que celles de la face brillante car nous n'avions pas centré le faisceau au centre du trou à faible grossissement "low magnification" dans le cas de la face non brillante. La **figure 3.53** permet de mettre en évidence les différences remarquables entre les contributions enregistrées lorsque le faisceau incident est focalisé au centre du trou (loin de la région large) des barreaux et celles obtenues quand la sonde

incidente échantillonne une autre zone du trou près d'une région large des barreaux. Cette figure permet aussi de voir que les contributions de la face non brillante près de la zone large en forme de triangle sont plus importantes que celles de la face brillante avec le faisceau focalisé à environ un tiers du bord des barreaux mais loin de la zone large triangulaire (voir **figure 3.54a**). Ceci est dû au fait que le faisceau incident interagit avec plus de matière dans le cas de la face non brillante (pour ce cas ci) par suite de l'existence de cette région ayant des barreaux plus larges (en forme de triangle) que ceux de la zone analysée dans le cas de la face brillante. Les photos de la **figure 3.55** montrent que certaines grilles de grosse taille ne comportent pas de barreaux larges au centre. La **figure 3.56** compare les intensités nettes du Cu obtenues lorsque le faisceau est focalisé au centre du trou avec celles où la sonde est positionnée dans une autre région quelconque de ce même trou. La conclusion est que les contributions augmentent au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre du trou et qu'on se rapproche des barreaux. Les **figures 3.57, 3.58, 3.59, 3.60, 3.61** et **3.62** qui illustrent la variation des intensités nettes du CuKα et des artefacts associés en fonction de la taille du faisceau pour différentes grilles montrent que les intensités nettes augmentent avec la diminution de la taille de la grille, c'est-à-dire l'augmentation du nombre de mailles par pouce. Les **fig.3.63** et **3.64** qui indiquent la variation de l'intensité nette normalisée de: CuKα pour la face brillante des différentes tailles de grilles de Cu (**fig.3.63**), l'artefact Art_{Fe} pour les deux faces d'une grille de Cu de 200 mesh montrent plutôt que les intensités nettes normalisées connaissent des maxima et des minima à faible taille de faisceau.

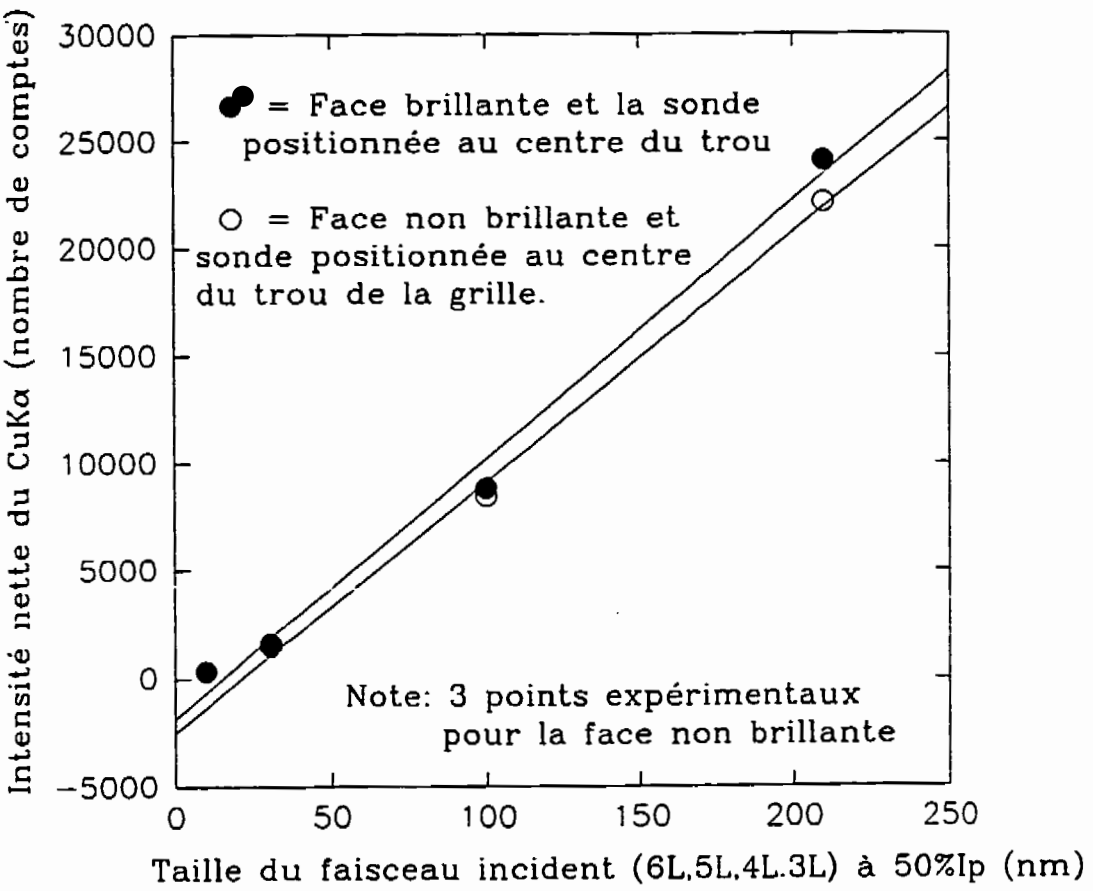


Fig.3.47 **Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode d'opération L pour les deux faces d'une grille de Cu de 200 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et lorsque le faisceau incident est positionné au centre du trou de la grille.**

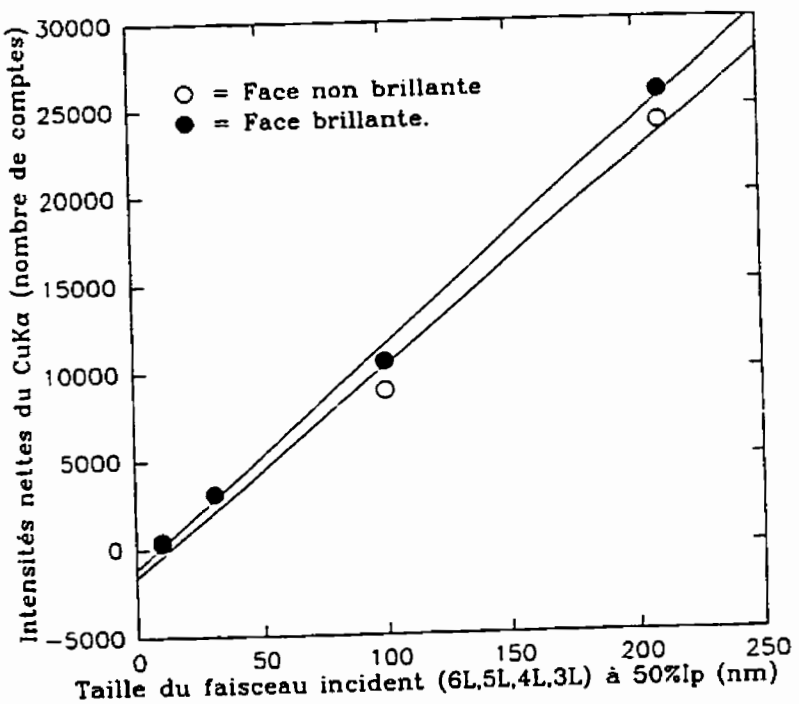


Fig.3.48 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Cu de 300 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et lorsque le faisceau incident est focalisé au centre du trou.

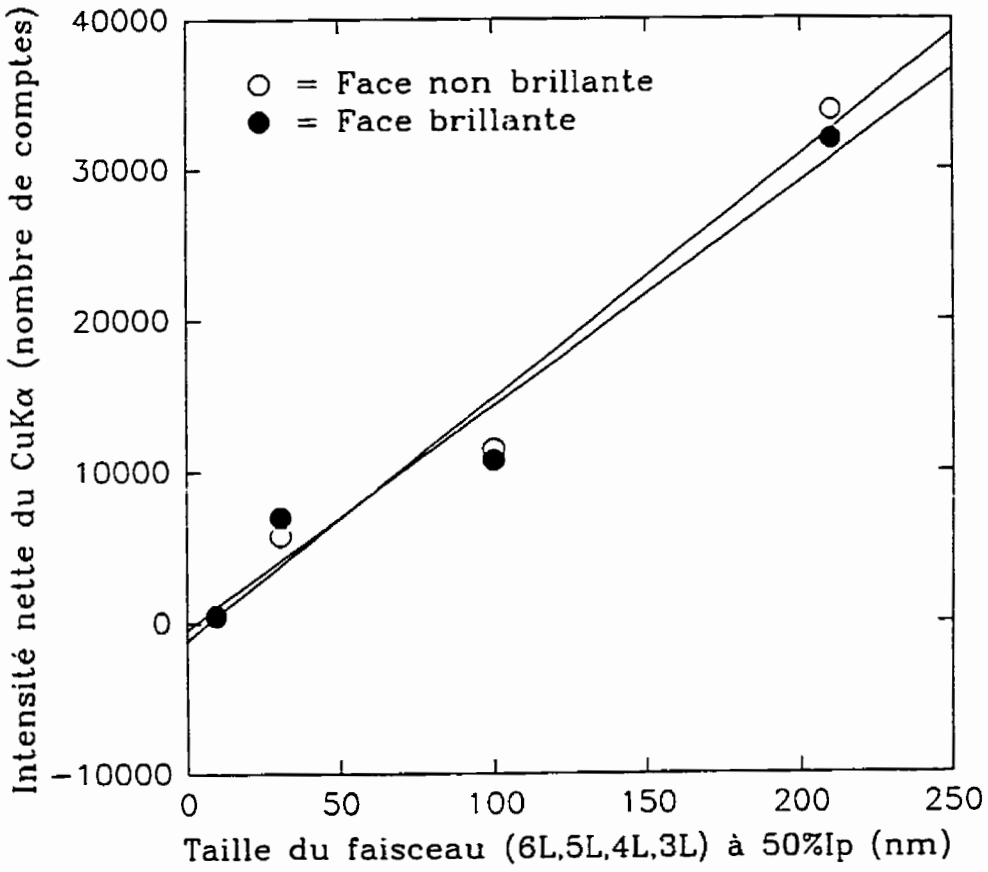
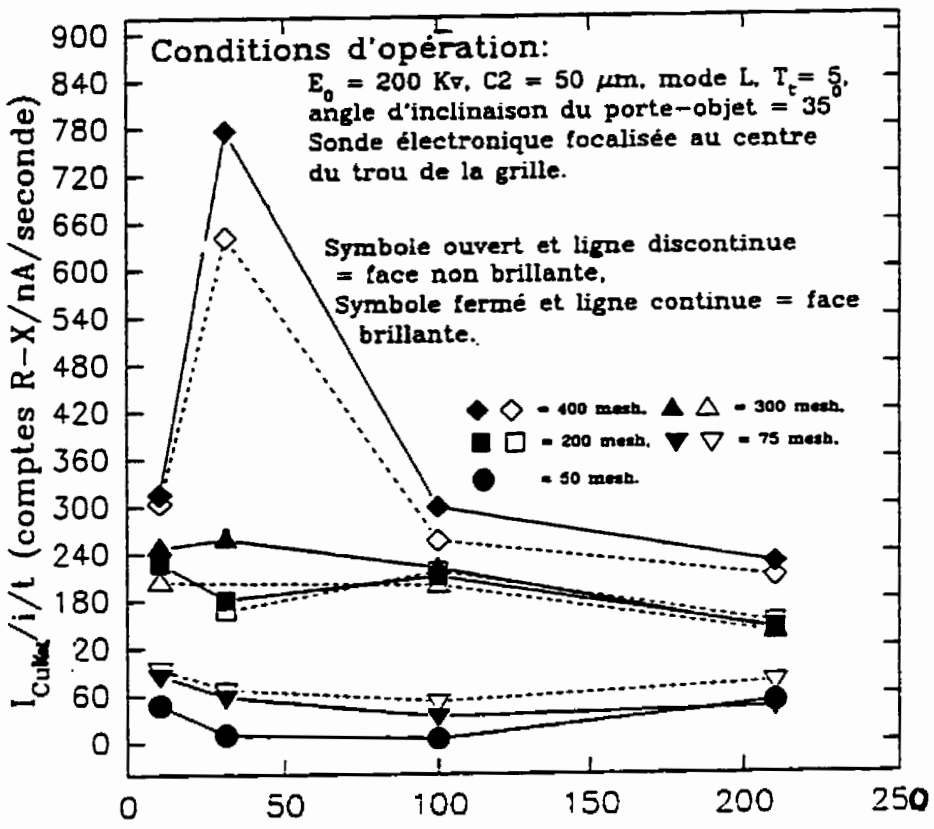


Fig.3.49 **Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau pour les deux faces d'une grille de Cu de 400 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la sonde électronique est positionné au centre du trou.**



Taille du faisceau (6L,5L,4L,3L) à 50% Ip (nm).

Fig.3.50 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu en utilisant le diaphragme C2 Pt de 50 μm.

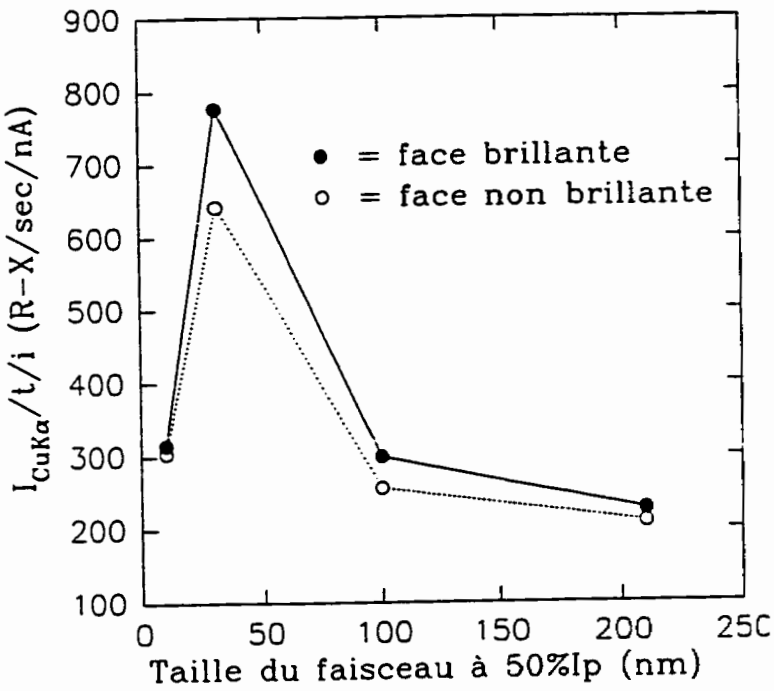


Fig.3.51 **Variation de l'intensité nette normalisée du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Cu de 400 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.**

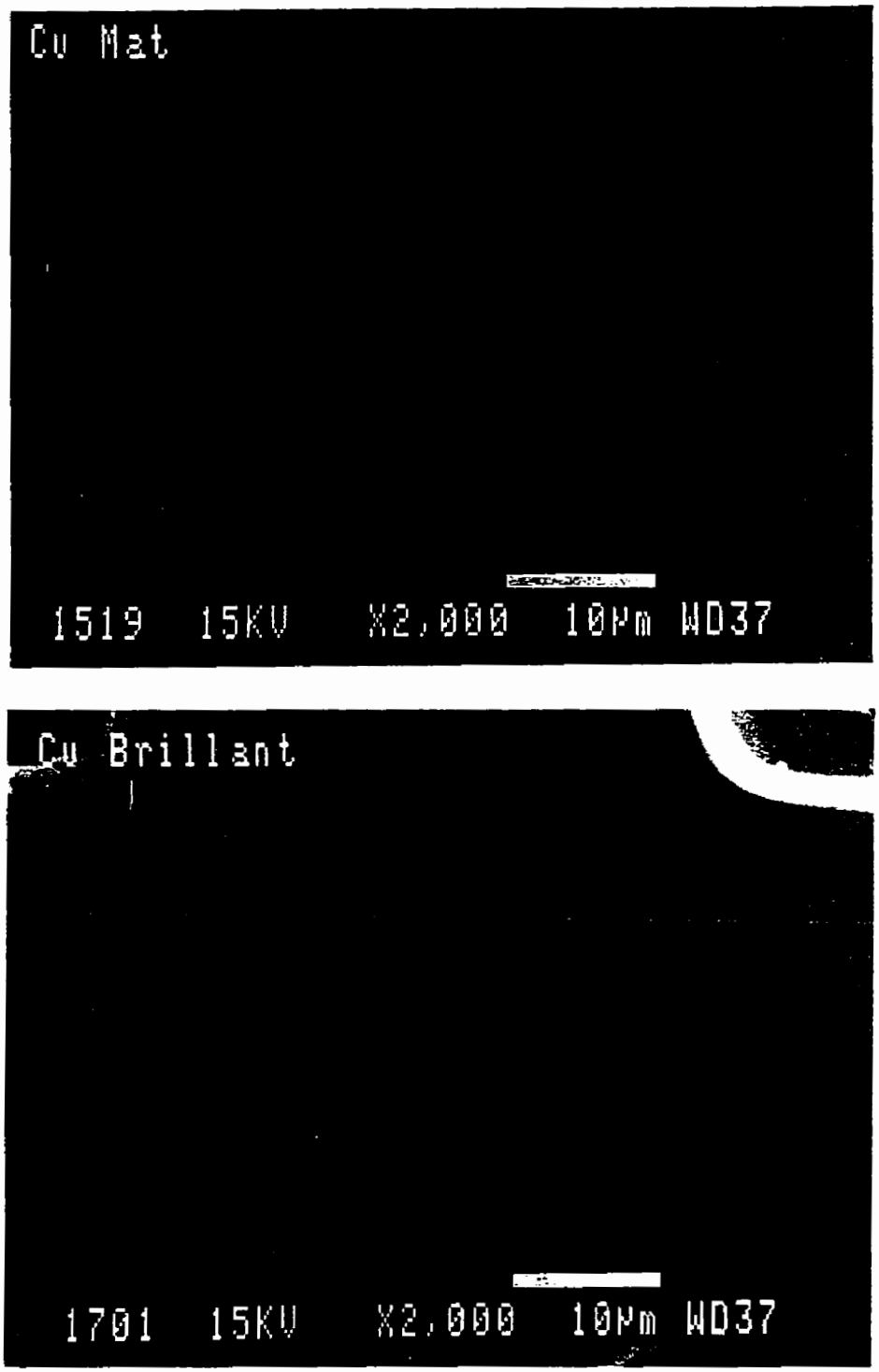


Fig.3.52 Photos prises au MEB sur le barreau central des deux faces d'une grille de Cu de 200 mesh et montrant une certaine différence entre l'état de surface de la face non brillante (photo a) et celui de la face brillante (photo b).

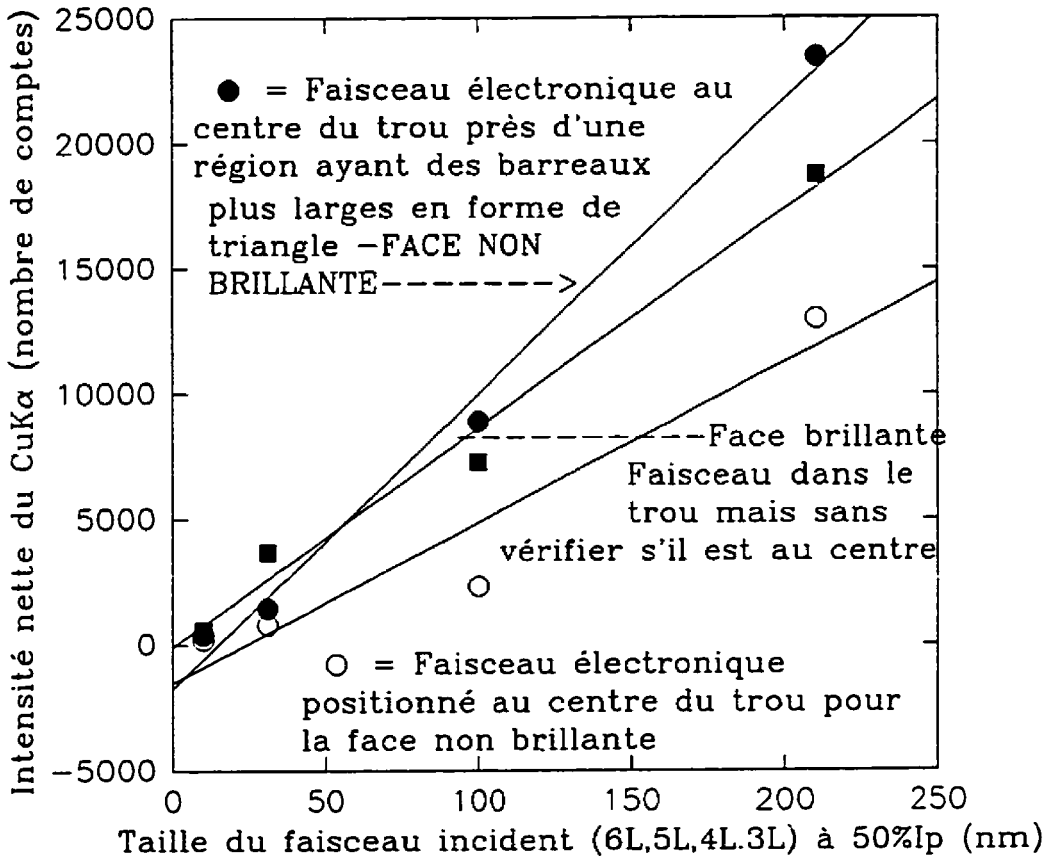
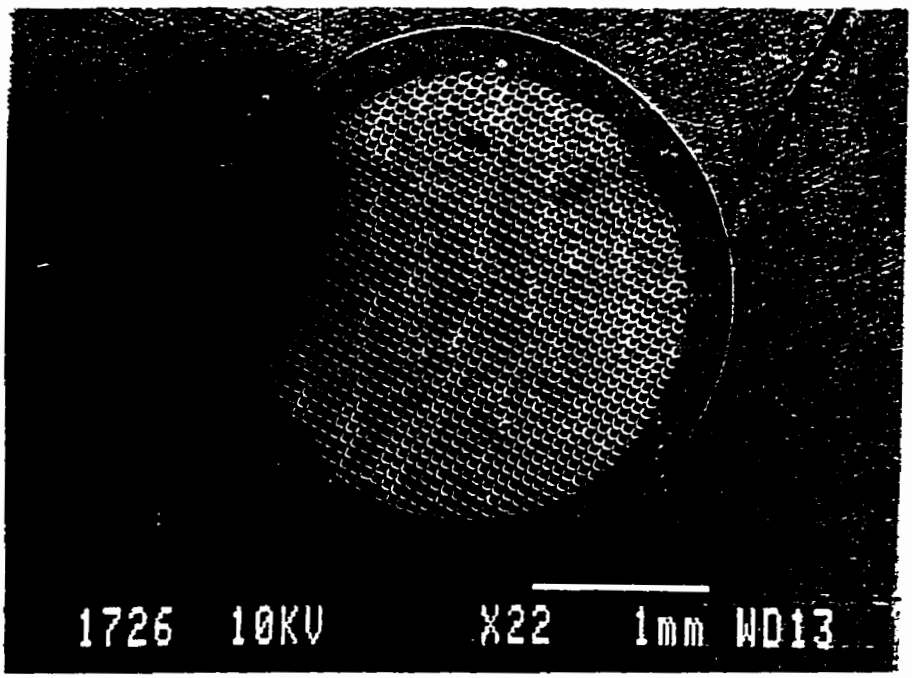


Fig.3.53 **Comparaison de l'intensité nette du CuKα accumulée en mode L lorsque le faisceau électronique incident est focalisé au centre du trou normal et dans celui du trou ayant des barreaux larges (en forme de triangle) pour le cas de la face brillante d'une grille de cu de 75 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.**



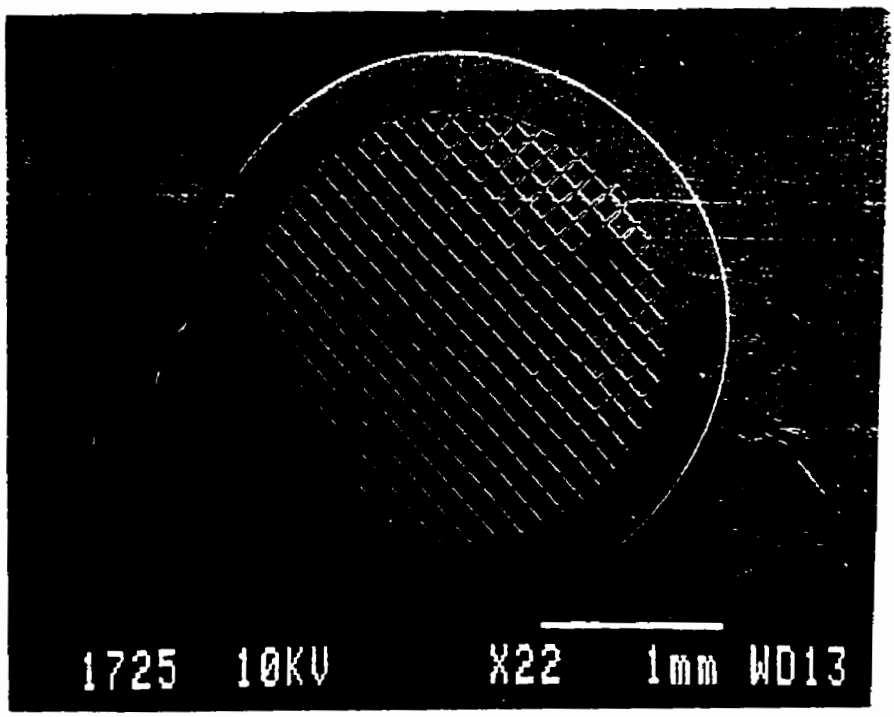


Fig.3.54 Photos prises au MEB sur des grilles de Cu de 200 mesh (**Fig.3.54a**) et 300 mesh (**Fig.3.54b**) et montrant des régions larges (en forme de triangle) des barreaux au centre de la grille

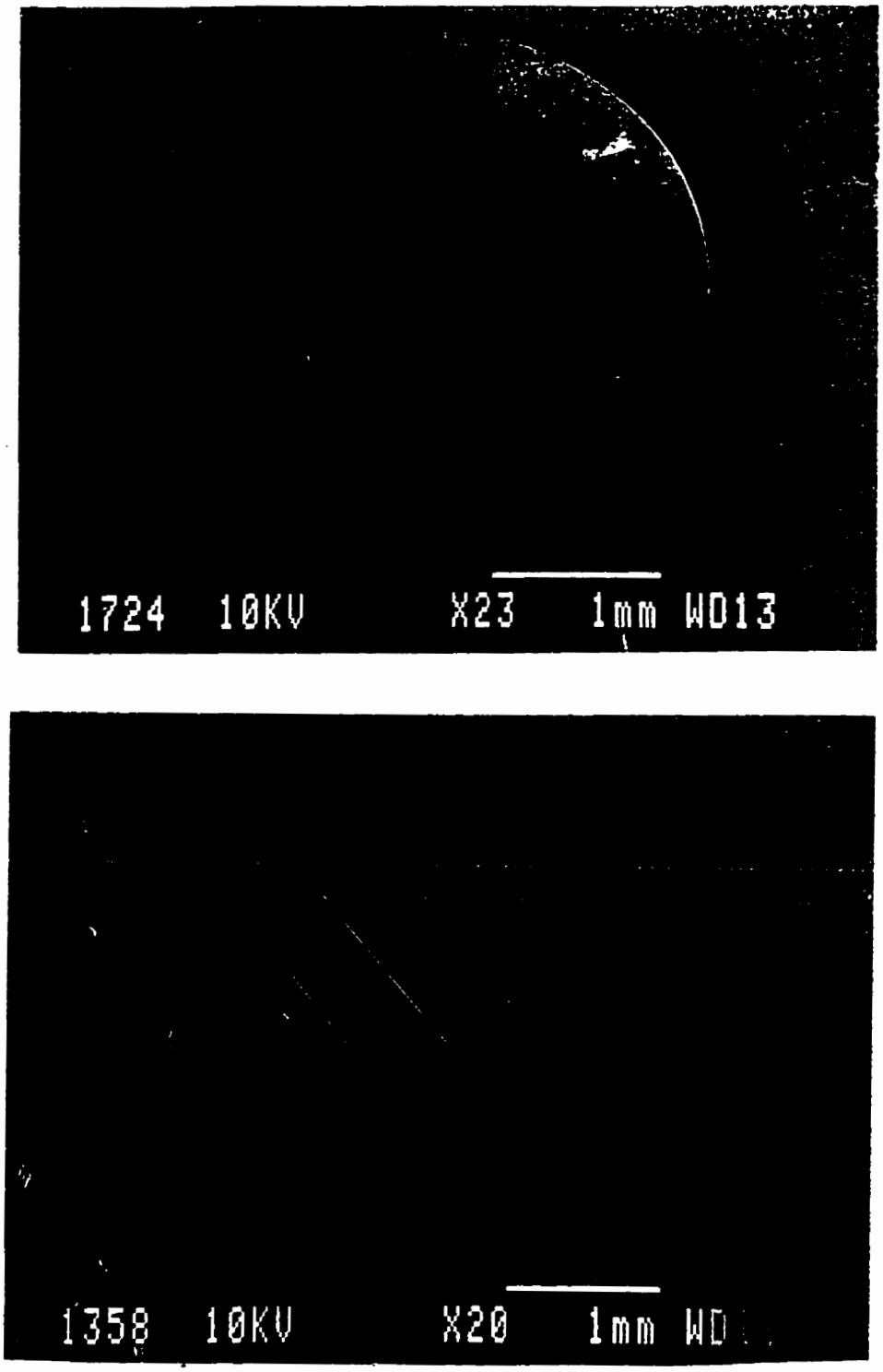


Fig.3.55 Photos prises au MEB sur des grilles de Cu de grosses tailles (50 mesh et 75 mesh) et montrant l'absence de régions plus larges des barreaux.

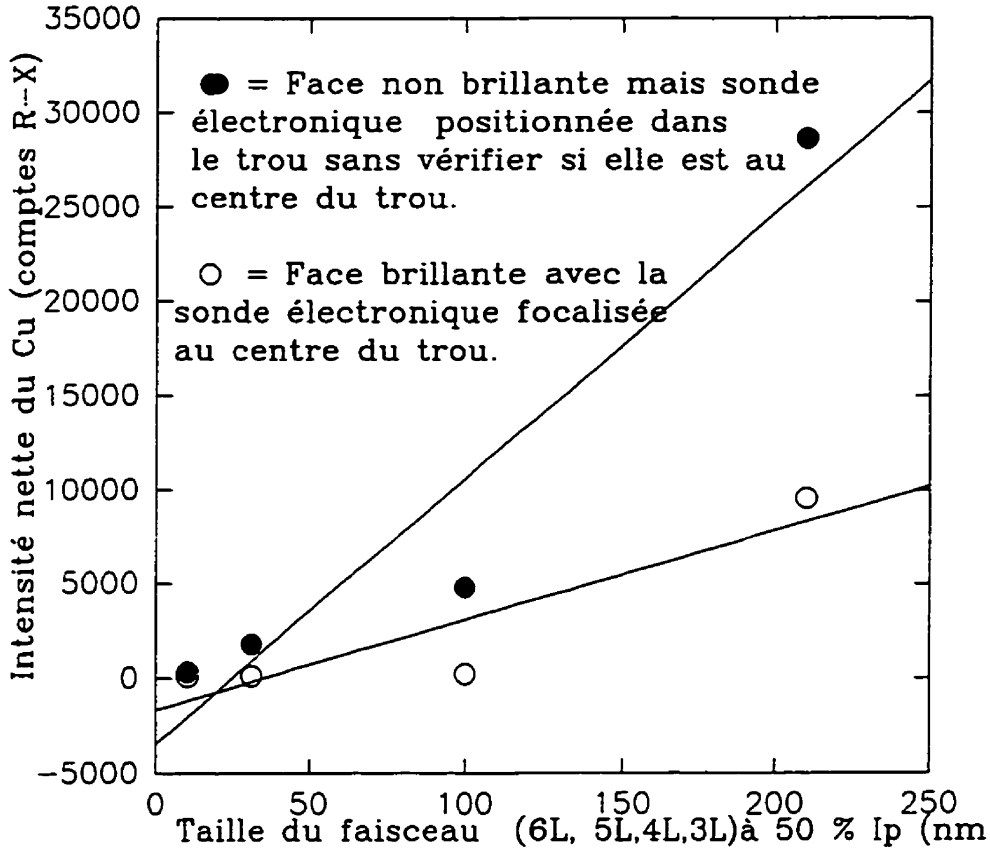


Fig.3.56 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces d'une grille de Cu de 50 mesh et le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm lorsque le faisceau est focalisé au centre du trou (face brillante) et dans une région du trou située à environ un tiers des barreaux (face non brillante).

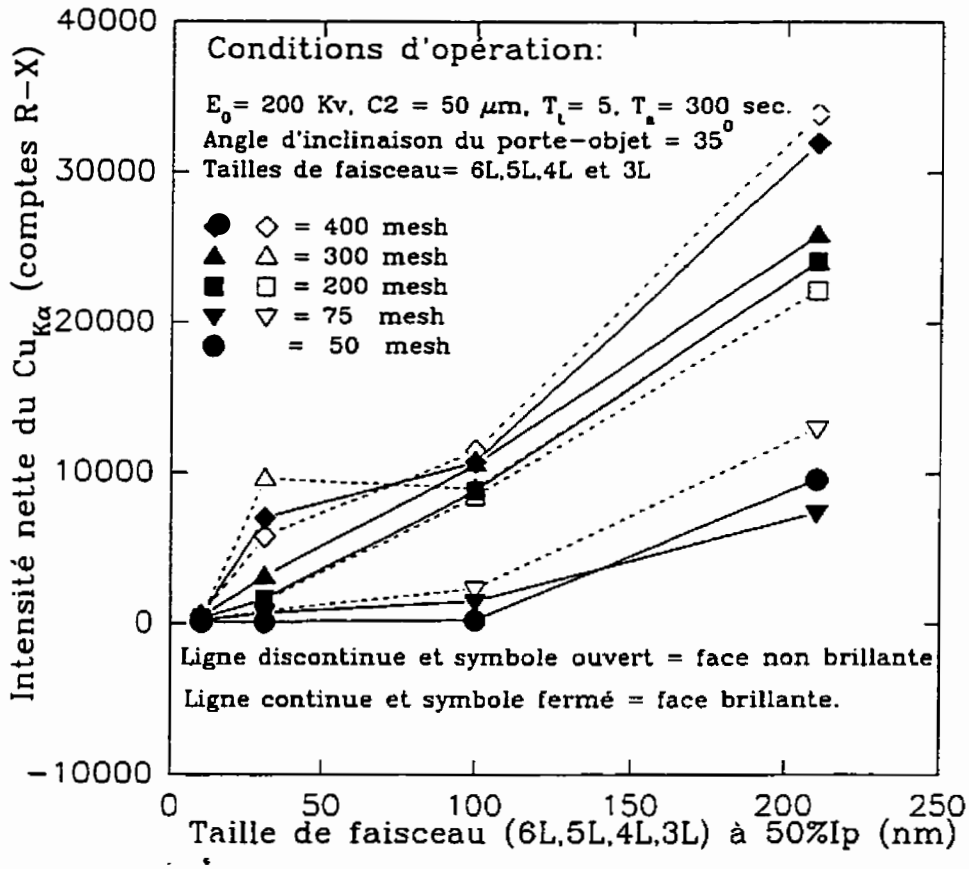


Fig.3.57 Variation de l'intensité nette du CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu.

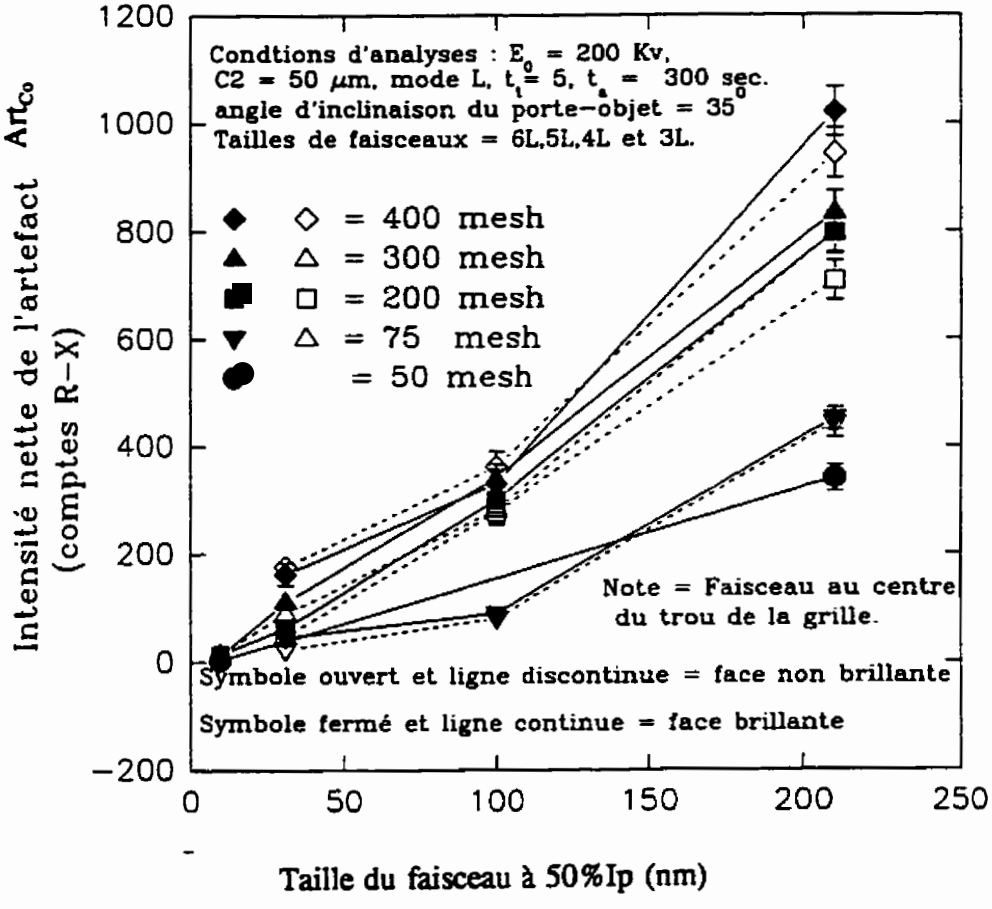


Fig.3.58 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Co} associé au pic intense CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu et le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

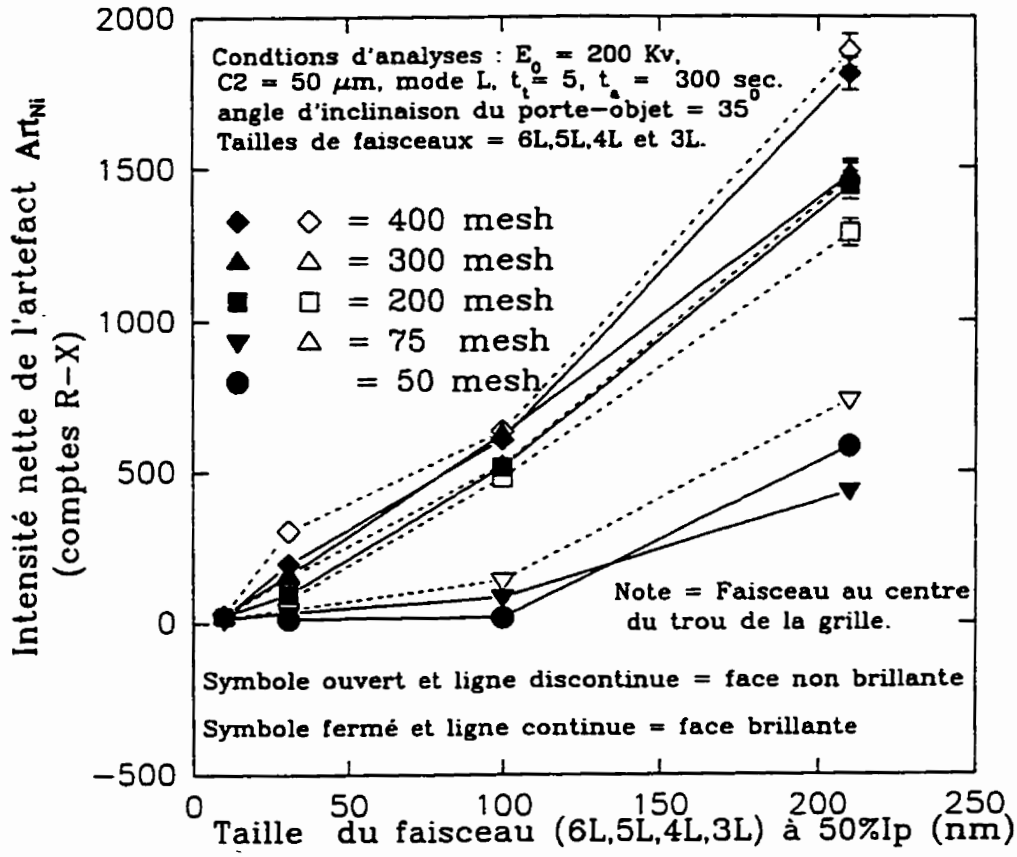


Fig.3.59 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Ni} associé au pic intense CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu et le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

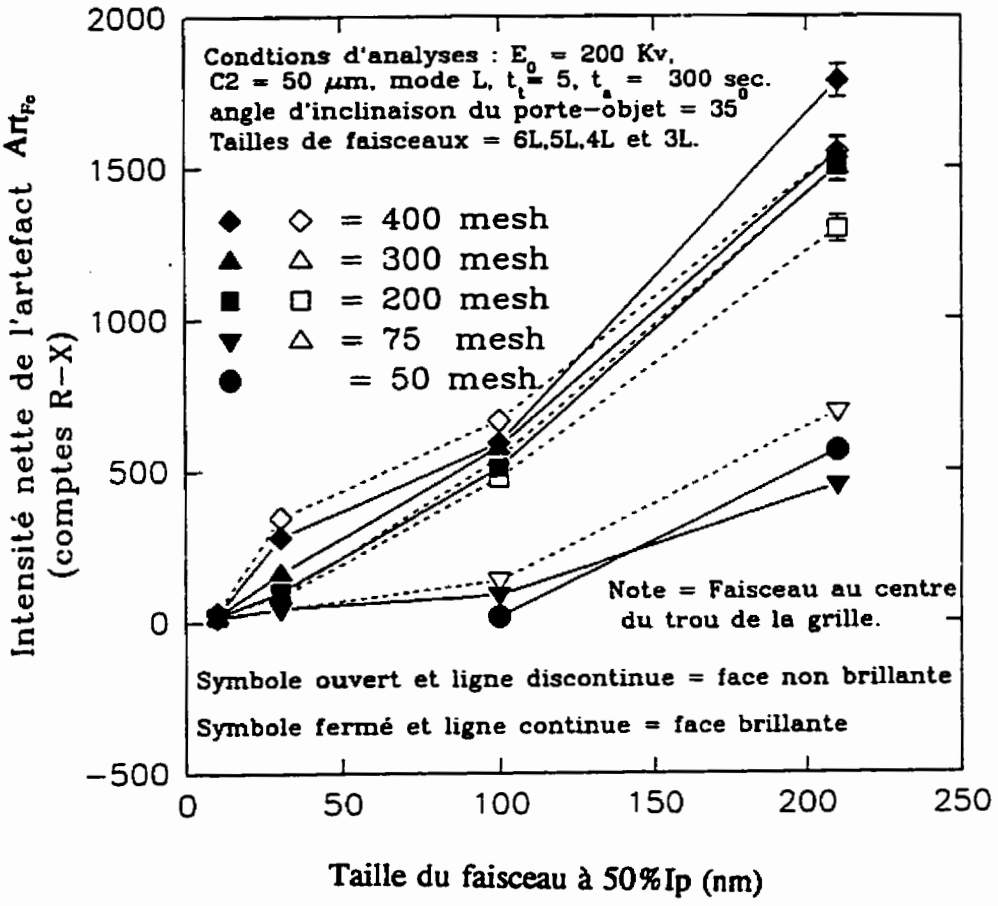


Fig.3.60 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Fe} associé au pic intense CuKα en fonction de la taille du faisceau en mode L pour les deux faces de différentes grilles de Cu et le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

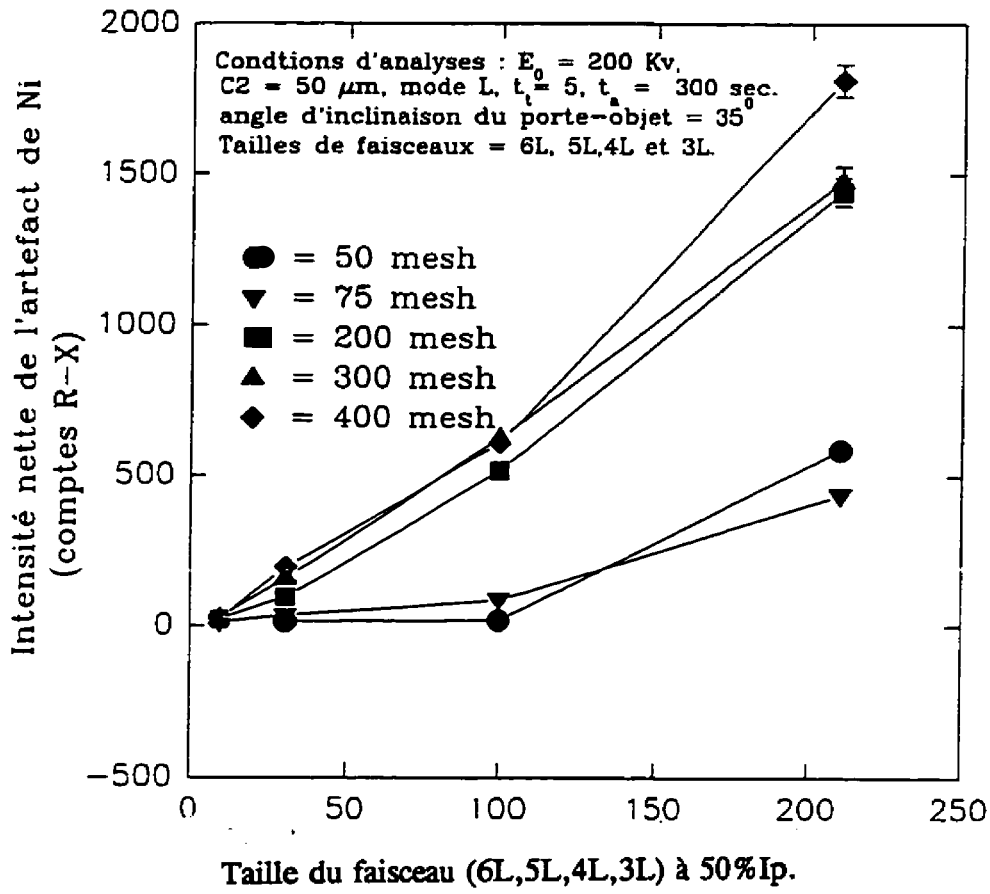


Fig.3.62 Variation de l'intensité nette de l'artefact Art_{Ni} en fonction de la taille du faisceau en mode L pour la face brillante de différentes grilles de Cu en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

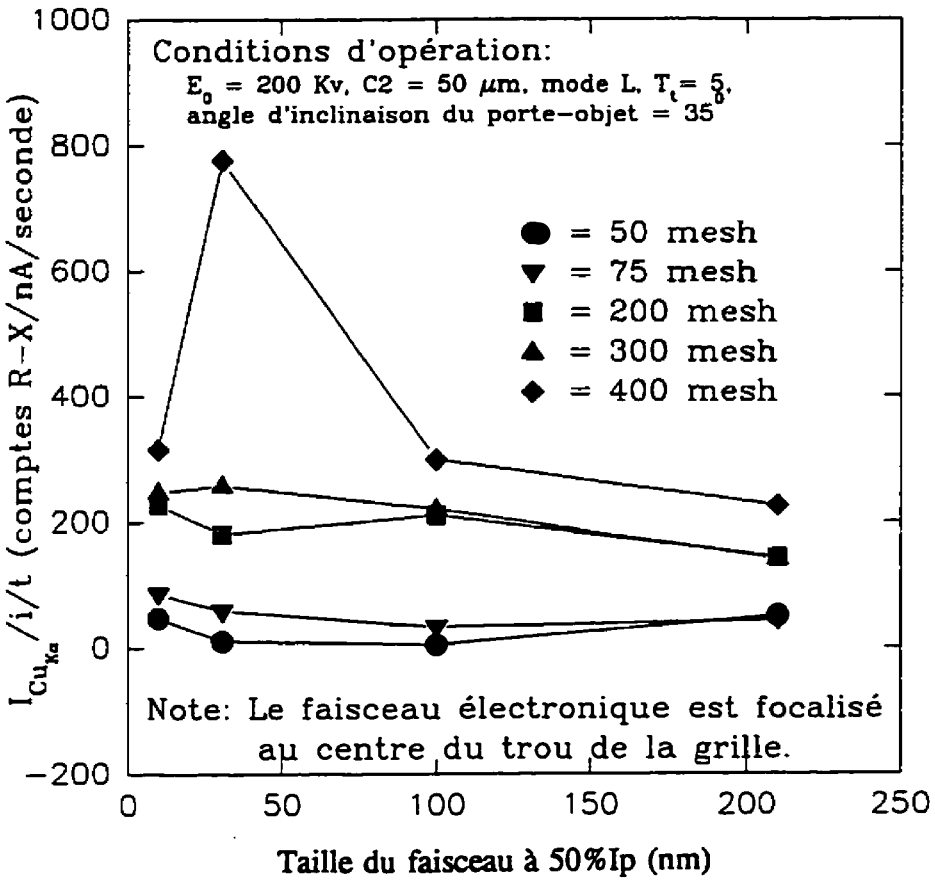


Fig.3.63 Variation de l'intensité nette normalisée du CuKα en mode L en fonction de la taille du faisceau pour la face brillante de différentes grilles de Cu.

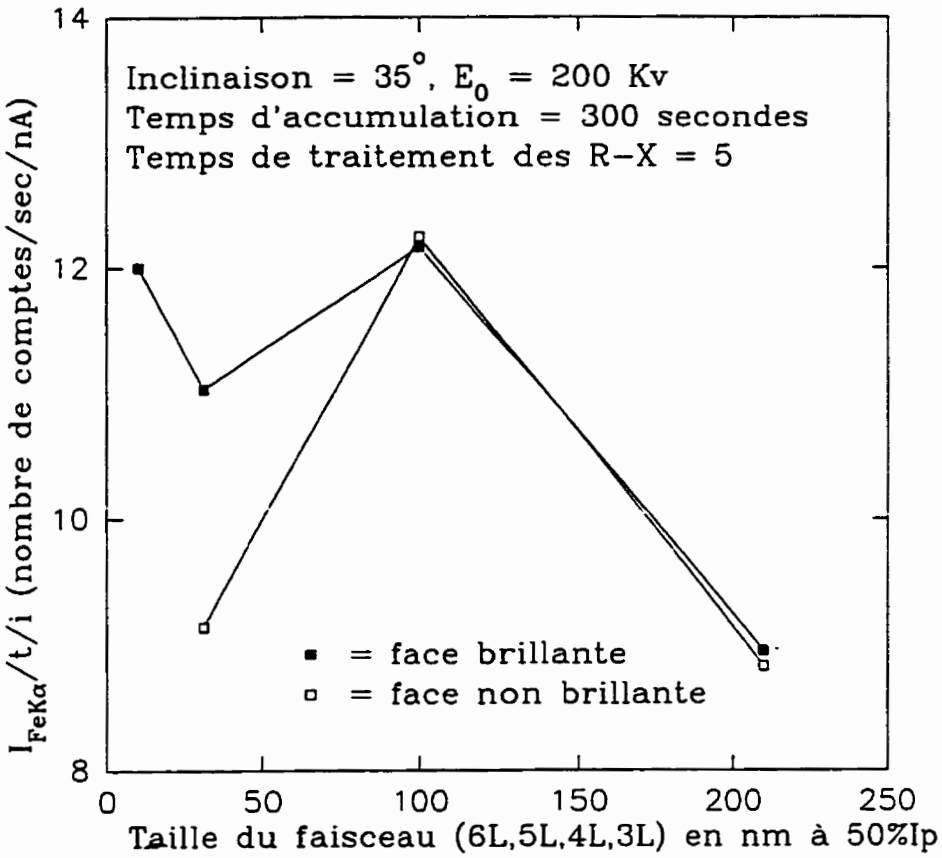


Fig.3.64 **Variation de l'intensité nette normalisée de l'artefact Art_{Fe} pour les deux faces d'une grille de Cu de 200 mesh en mode d'opération L en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.**

A travers ce qui précède, l'état actuel du détecteur ne permet pas de recommander l'utilisation des grilles de Cu pour supporter des échantillons destinés aux analyses chimiques par EDS au MET de manière générale et en particulier lorsque ces échantillons renferment un des éléments suivants: Cu, Ni, Fe et du Co. En effet, pour un échantillon contenant du Ni et du Fe, il y aurait des R-X caractéristiques de l'échantillon et des R-X associés aux artefacts de détection dus au pic CuKα de l'élément de la grille. Dans le cas d'un échantillon renfermant du Cu, le pic caractéristique CuKα serait composé de comptes provenant de la grille et de l'échantillon qu'elle supporte. En conséquence, étant donné que la méthode du test dans le trou ne permet pas d'éliminer les R-X générés aux alentours du point d'intérêt, la quantification chimique serait peu fiable.

Avant de terminer cette section, il est important de souligner que les performances du détecteur utilisé se sont dégradées progressivement avec le temps. En effet, contrairement aux analyses de novembre 1994 à janvier 1995 ainsi que celles plus récentes d'août 1995, quelques spectres accumulés en juillet 1994 ne montrent pas nettement la présence de l'artefact de Ni. Nous pouvons le constater dans les **figures 3.65a** et **3.65b** représentant les spectres accumulés les 27 et 28 juillet 1994 en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les faisceaux 3L et 5L sur une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone. La **fig.3.66** qui illustre le spectre accumulé (dans la même période) en mode L dans le trou d'une grille de Cu de 75 mesh en mode

L avec ce même diaphragme et la taille de faisceau 3L montre l'absence de l'artefact Art_{Ni} à gauche du pic CuKα.

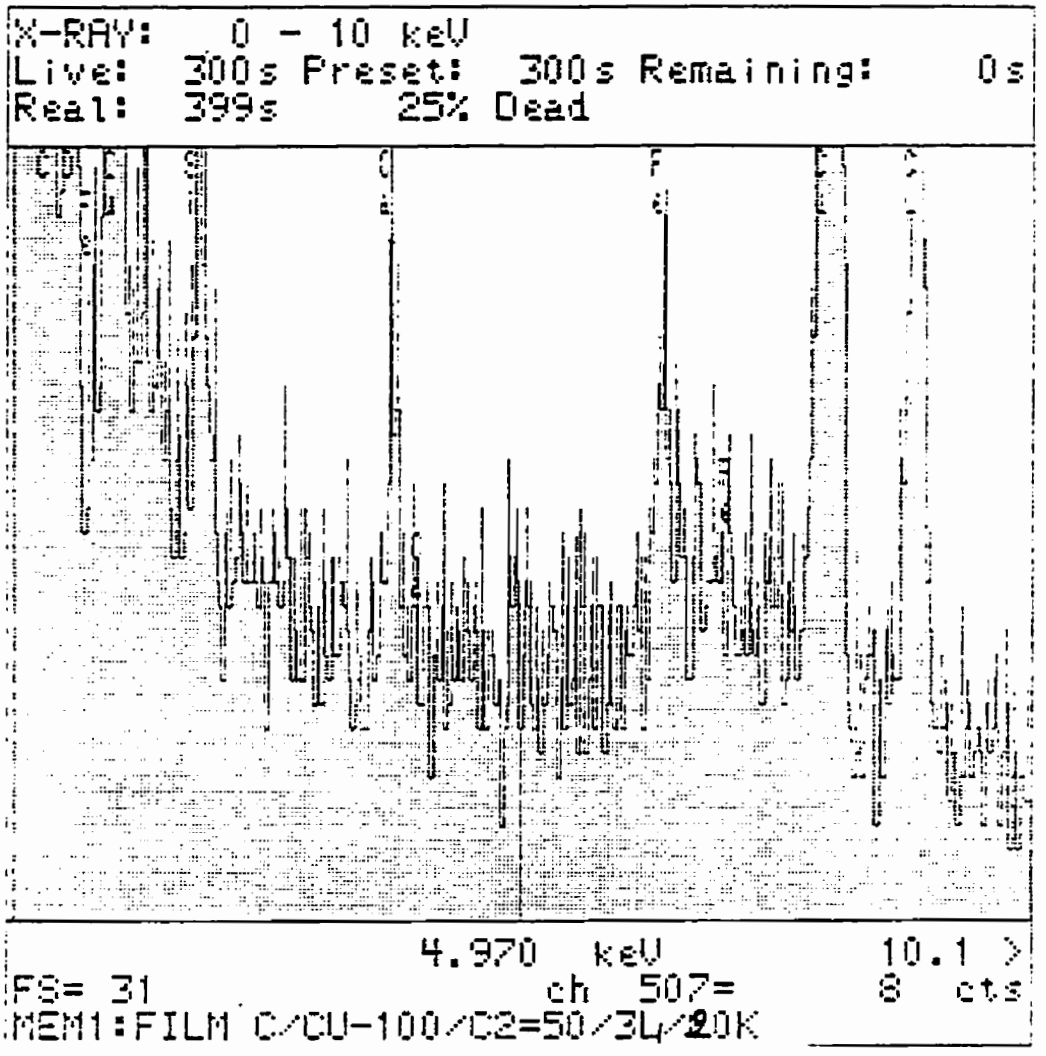


Fig.3.65a Spectre R-X accumulé en mode L le 27/07/94 sur une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 3L et montrant des pics prononcés de FeKα (et/ou Art_{Fe}), de CaKα et de SiKα en plus des pics Kα, Kβ et Lα de l'élément de la grille.

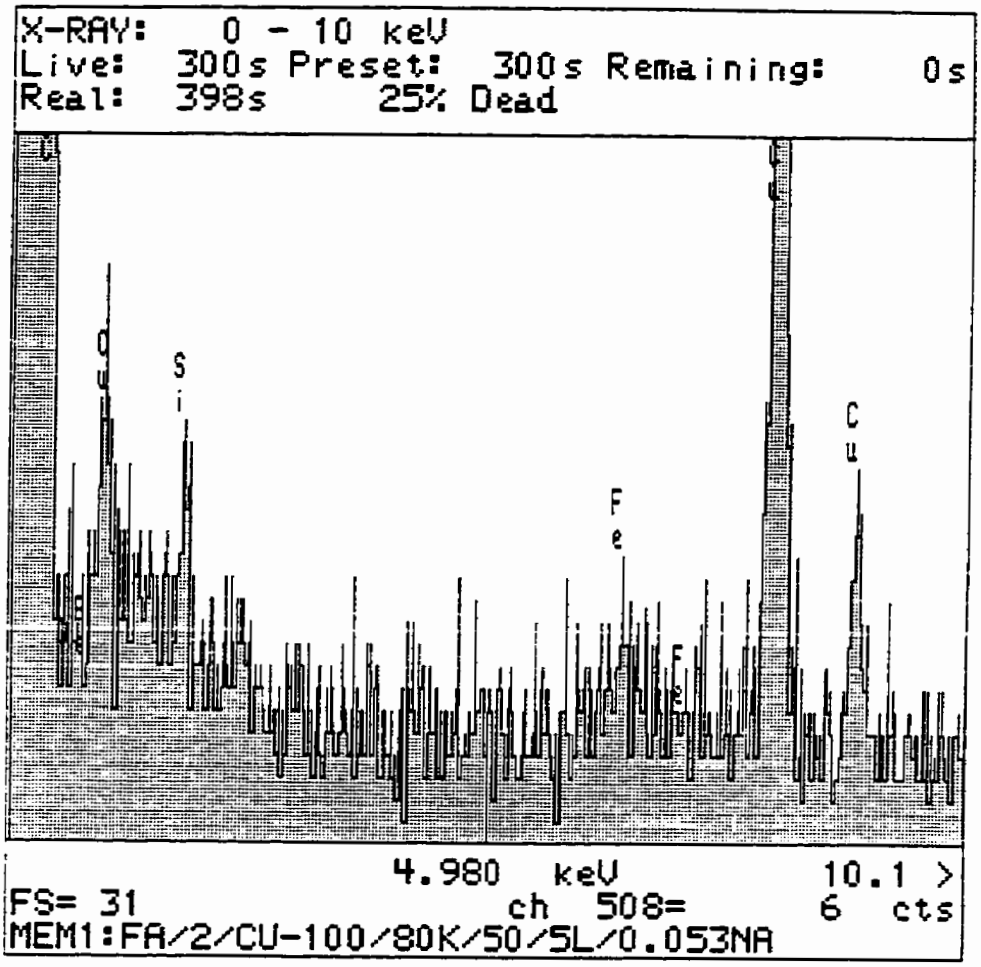


Fig.3.65b Spectre R-X accumulé en mode L le 28/07/94 sur une grille de Cu de 100 mesh supportant un film de carbone en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 5L et montrant des pics de FeKα (et/ou Art_{Fe}) et de SiKα en plus des pics Kα, Kβ et Lα de l'élément de la grille.

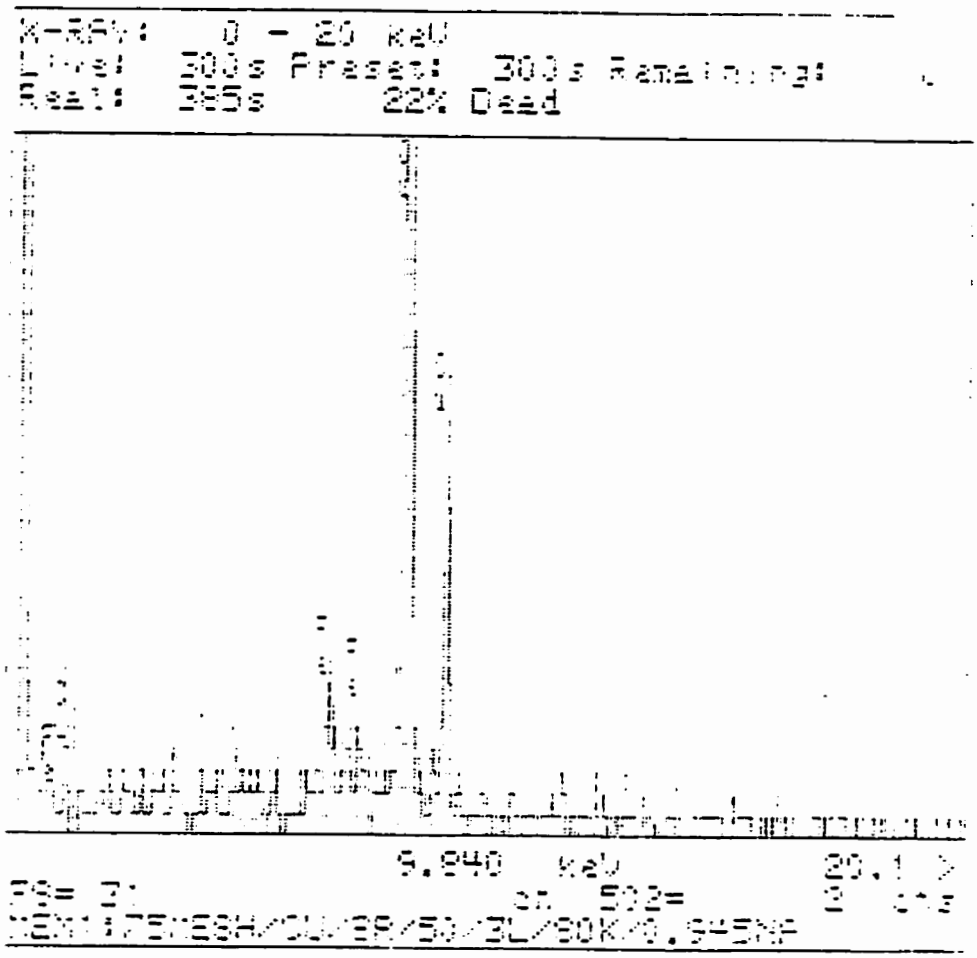


Fig.3.66 Spectre R-X accumulé sur la face brillante d'une grille de Cu de 75 mesh en mode L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau 3L.

3.1.3.4.4 Contributions dues à une grille de Ti de 200 mesh

L'analyse des contributions dues aux grilles de Ti est illustrée par celle de la face brillante d'une grille de 200 mesh. Outre les pics caractéristiques de Ti, nous avons observé, dans le spectre accumulé, la présence des pics de Cu et de Fe de même ordre de grandeur que celles enregistrées lors de l'analyse de la colonne avec le porte-objet. Deux spectres représentatifs sont donnés dans les **figures 3.67** et **3.68**. Il s'agit des spectres accumulés sur une grille de Ti de 200 mesh en utilisant le diaphragme du condenseur C2 de 50 μm et des tailles de faisceaux 1S et 4S respectivement. Un pic parasite apparaissant dans la zone énergétique du Ca a été également enregistré. Ce pic peut être soit un artefact apparaissant à une position énergétique de 0.82 ($I_{CaK\alpha}/I_{TiK\alpha}$ = 3.61 keV/ 4.51 keV = 0.82) par rapport à l'énergie du pic principal $I_{TiK\alpha}$ ou soit dû à une contamination. En effet, il arrive qu'on détecte occasionnellement un pic parasite à l'énergie du Ca lors des analyses EDS. Comparées aux grilles de Ni et de Cu, les grilles de Ti sont préférables comme supports d'échantillons destinés à la quantification chimique par EDS car elles introduisent moins d'artefacts (nombre d'artefacts détectés) par rapport à ces dernières. Mais elles ne sauraient être utilisées pour quantifier des éléments contenant du Ti, du Ca et du Sc. C'est pour cette raison que nous nous sommes servis d'une grille de Ti comme support de notre standard de CuS (poudre) en vue de déterminer le facteur K_{CuS} expérimental nécessaire à la quantification ultérieure des précipités formés dans l'acier au Si TX931. Comme dans le cas des grilles de Ni et de

Cu, les photos de la **fig.3.69** permettent de constater qu'il y a une face plus rugueuse que l'autre. Toutefois, la différence de brillance entre les deux faces n'est pas évidente comme dans le cas des grilles de Ni et de Cu mais, on remarque que la face numéro 2 semble être plus rugueuse.

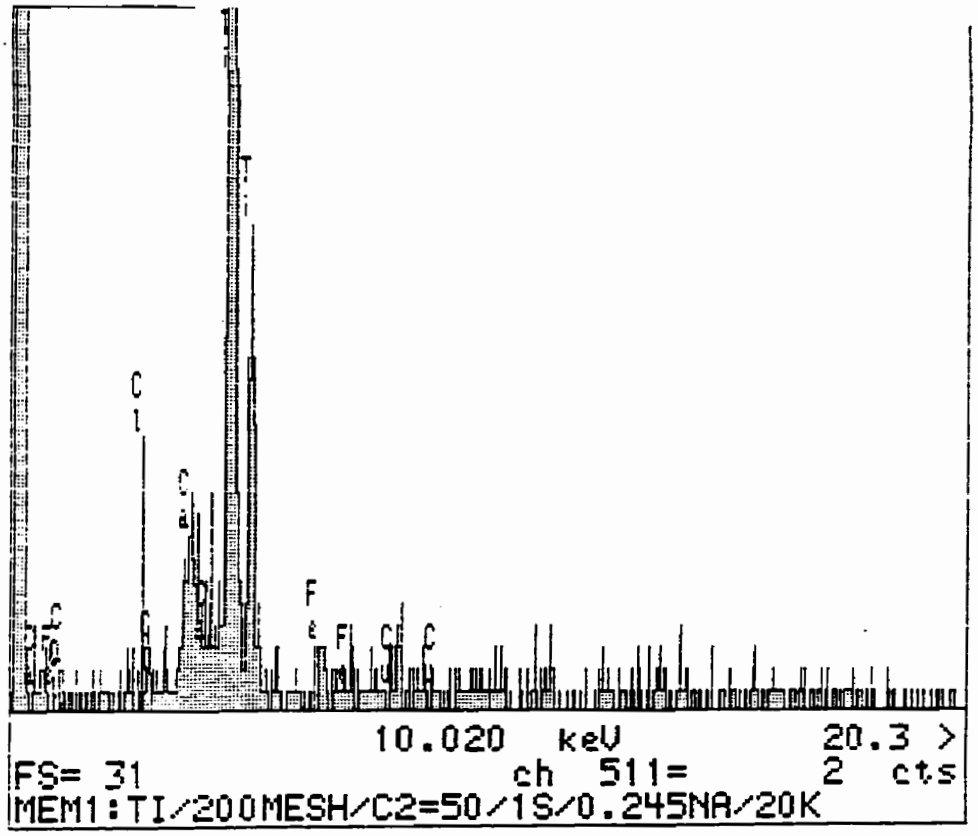


Fig.3.67 Spectre R-X accumulé en mode S dans le trou d'une grille de Ti de 200 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 1S et montrant un pic d'Artefact Art_{C_α} en plus des pics Kα et Kβ de l'élément de la grille.

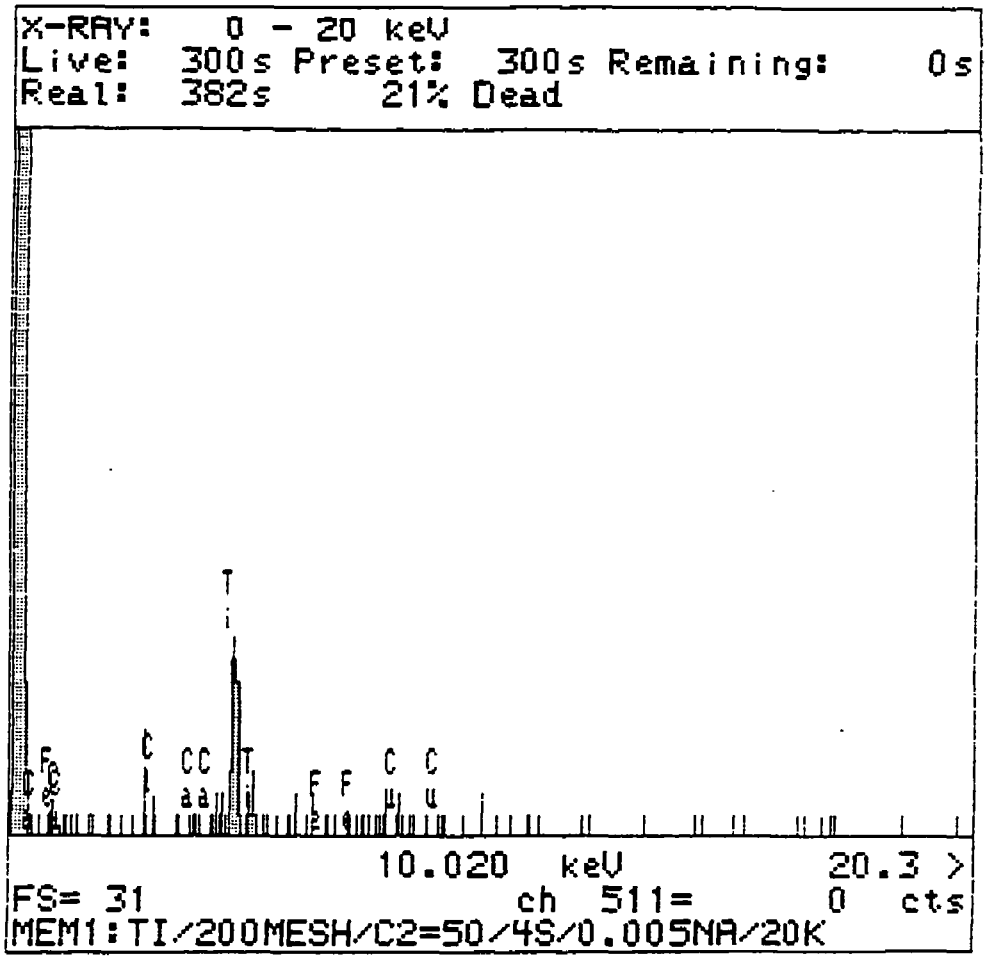


Fig.3.68 Spectre R-X accumulé en mode S dans le trou d'une grille de Ti de 200 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm ainsi qu'une taille de faisceau 4S et montrant l'absence du pic d'Artefact Art_{C_a} et du pic Kß de l'élément de la grille.

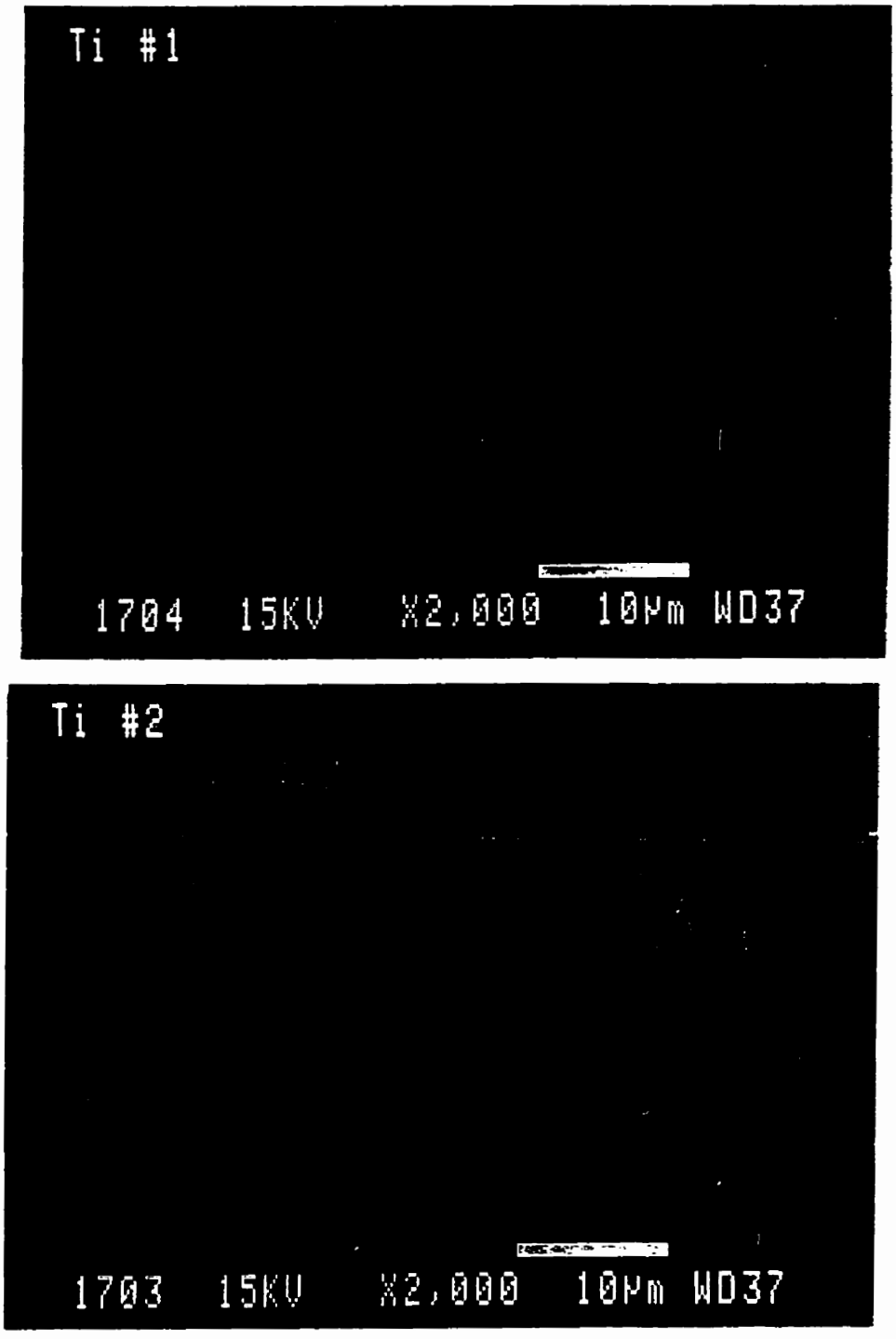


Fig.3.69 Photos prises au MEB sur le barreau pour les deux côtés d'une grille Ti montrant une faible différence de rugosité entre les deux faces.

3.1.3.4.5 Contributions dues à une grille de Be de 75 mesh.

De toutes les grilles analysées (et probablement de toutes les grilles disponibles dans le commerce), les grilles de béryllium offrent les meilleures conditions d'analyses car elles n'introduisent aucune autre contribution permanente en dehors de celles introduites par la colonne et le porte-échantillon. Les spectres représentatifs sont donnés dans les **figures 3.70, 3.71, et 3.72.** Un intérêt particulier a été réservé à ce type de grilles. En effet, nous avons effectué plusieurs analyses sur une grille de Be de 75 mesh en variant soit l'angle d'inclinaison du porte-échantillon, le temps d'accumulation des spectres (T_a), le temps de traitement (T_t) des R-X dans l'analyseur multicanal, la taille du diaphragme du condenseur C2 (70 μm et 50 μm), la face de la grille ainsi que l'angle de convergence en mode S (α-selector). Nous n'avons pas pu mesurer l'influence des contributions en fonction de la taille de la grille car nous ne disposions que de cette taille de 75 mesh lors de ces analyses. Dans tous les cas, étant donné que les analyses précédentes (grilles de Ni et de Cu) ont montré que les contributions augmentent avec la diminution de la taille de la grille (c'est-à-dire l'augmentation du nombre de barreaux) et vice-versa, la taille de 75 mesh (75 mailles par pouce) est en très bonne position car elle est la deuxième plus grosse taille disponible sur le marché après celle de 50 mesh. Le centre du trou est donc plus éloigné des barreaux pour les grilles de 50 mesh et 75 mesh. Les résultats obtenus en variant les différents paramètres énumérés ci-haut sont présentés dans les **tableaux 3.63 à 3.73.**

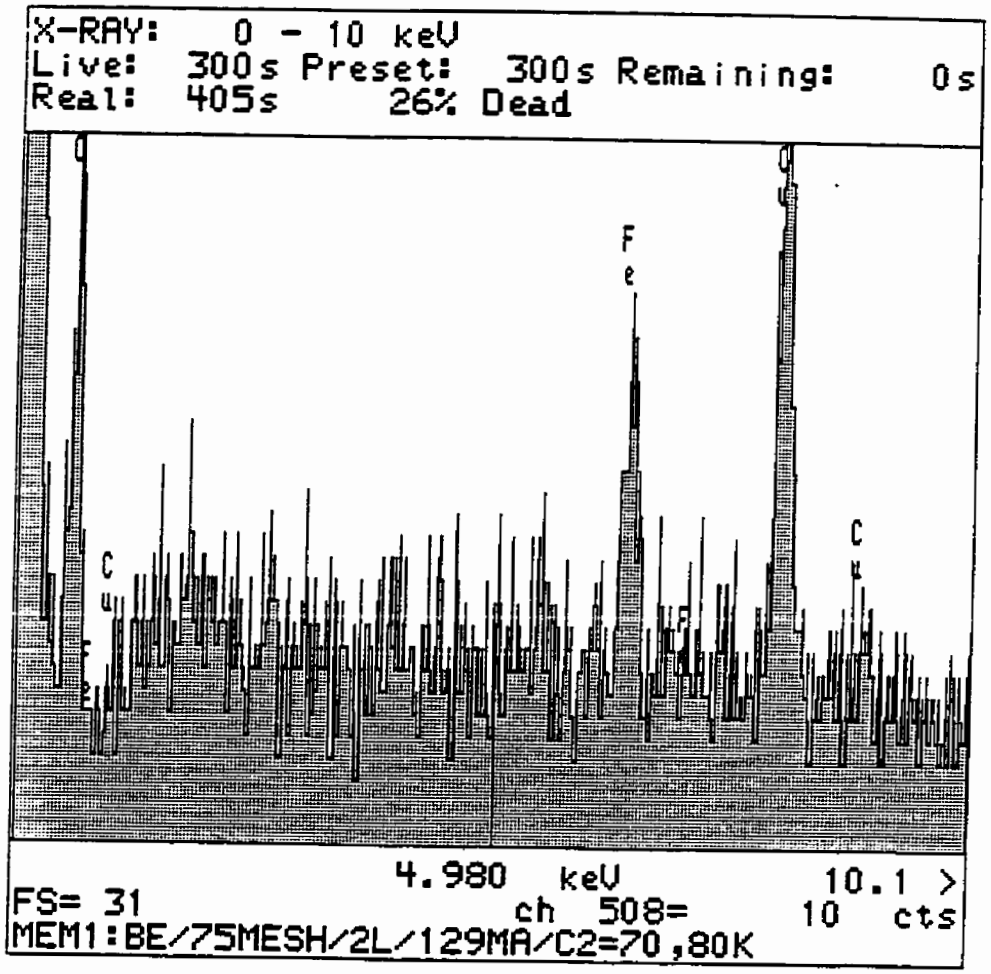


Fig.3.70 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération L en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et une taille de faisceau 2L.

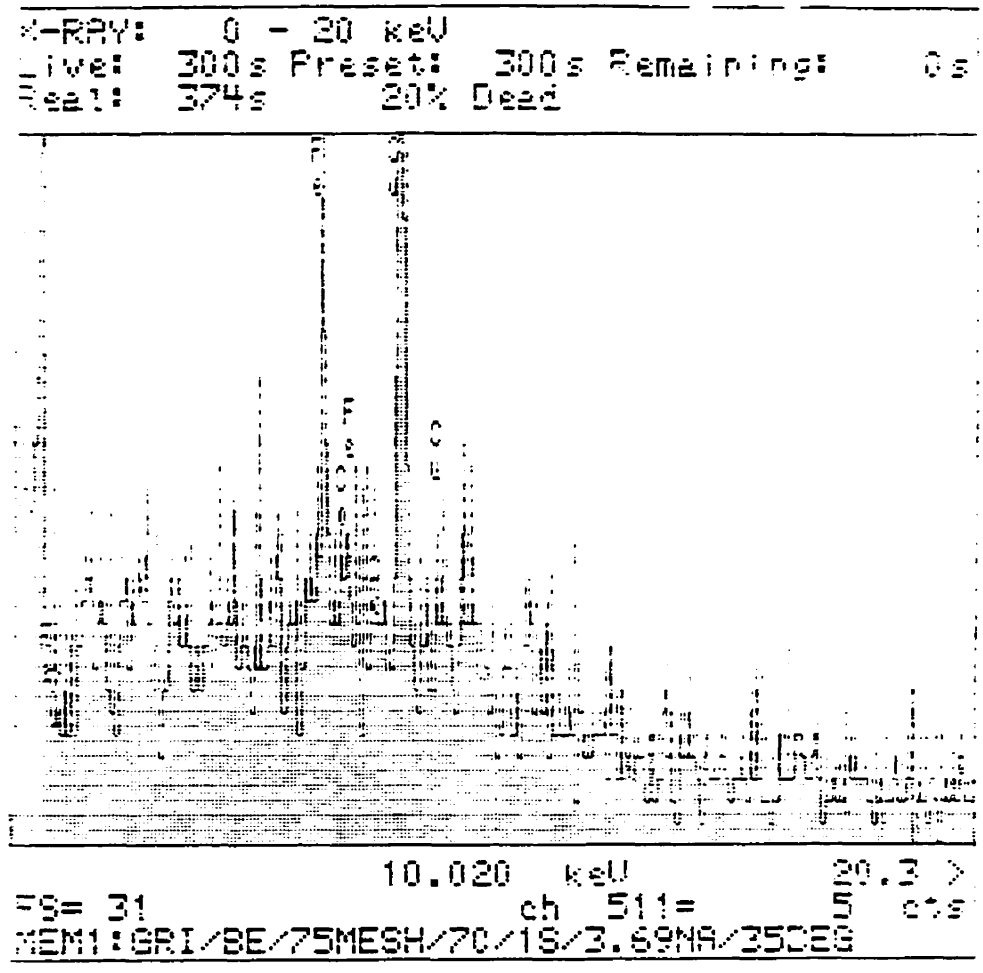


Fig.3.71 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et une taille de faisceau 1S.

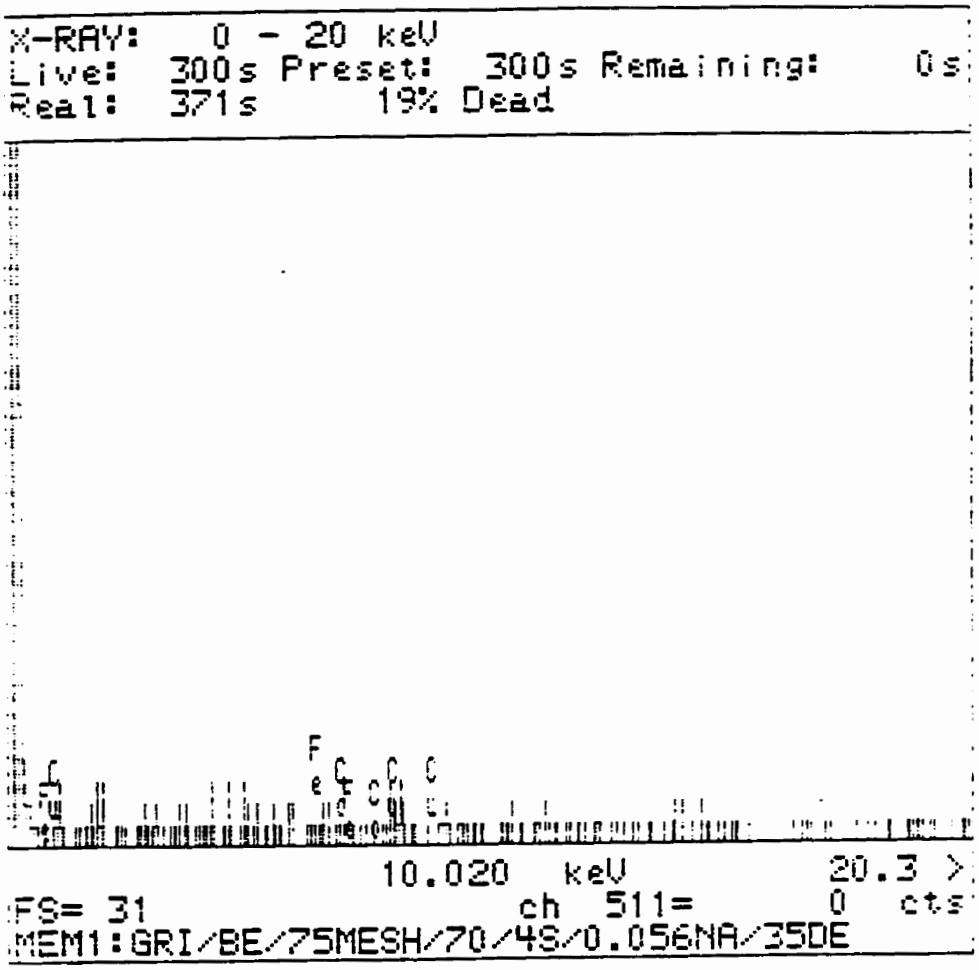


Fig.3.72 Spectre EDS illustrant les contributions dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et une taille de faisceau 4S.

Pour les grilles de Be, il est difficile de distinguer la brillance d'une face par rapport à celle de l'autre mais, il y a une face qui introduit plus de contributions que l'autre (il existe un côté plus lisse que l'autre). Ainsi, les **figures 3.73 et 3.74** illustrent la variation des intensités nettes et des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe en fonction de la taille du faisceau pour les deux faces (face 1 et face 2) dans les conditions d'analyse suivantes: diaphragme C2 en Pt de 70 μm, angle d'inclinaison du porte-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes. A partir de ces deux figures, on remarque que la face 1 introduit plus de contributions que la face 2. Comme montré dans les résultats des sections précédentes, les **figures 3.75 et 3.76** qui illustrent la variation des intensités nettes du Cu et du Fe aux inclinaisons du porte-objet de 35° et 45° démontrent que le diaphragme du condenseur C2 de 70 μm reste celui qui introduit plus de contributions par rapport à celui de 50 μm.

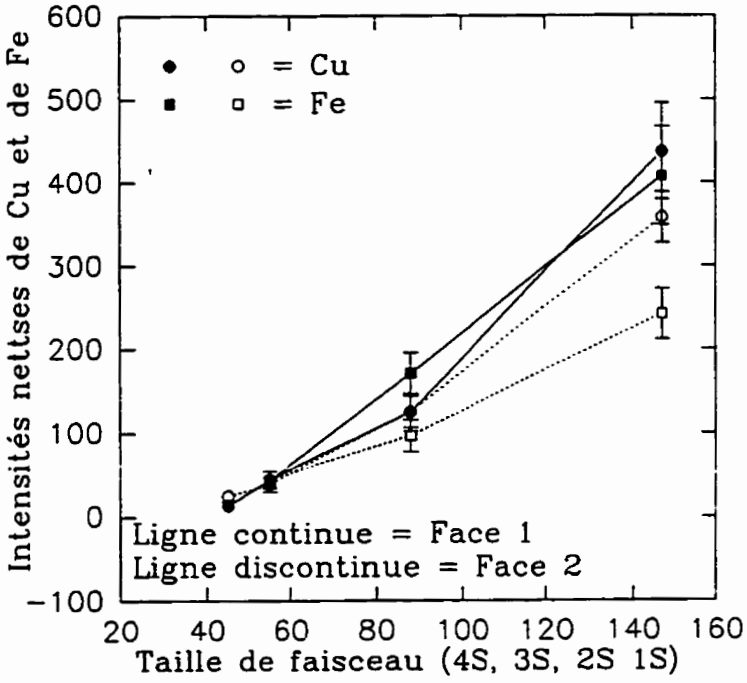


Fig.3.73 **Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'aux deux faces d'une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm , un angle d'inclinaison du pote-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes.**

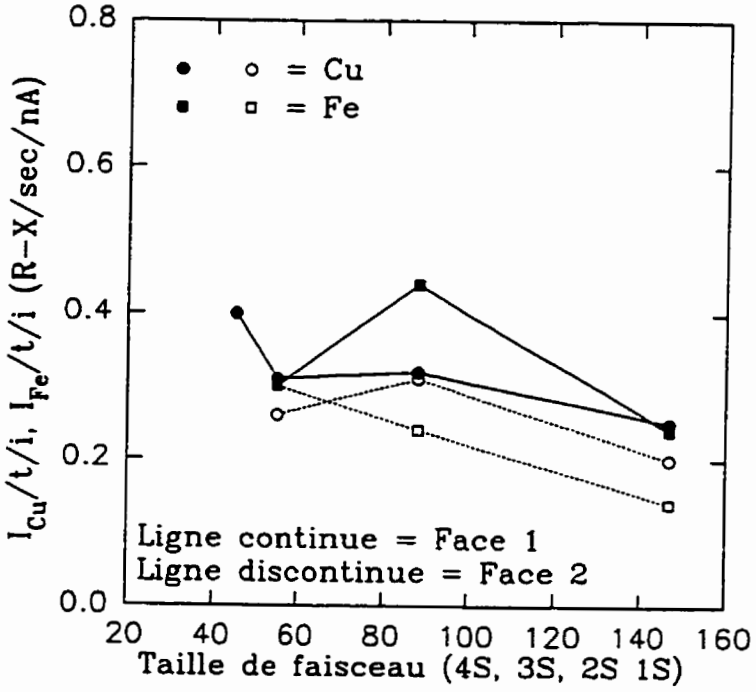


Fig.3.74 Variation des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'aux deux faces d'une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 70 μm , un angle d'inclinaison du pote-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes.

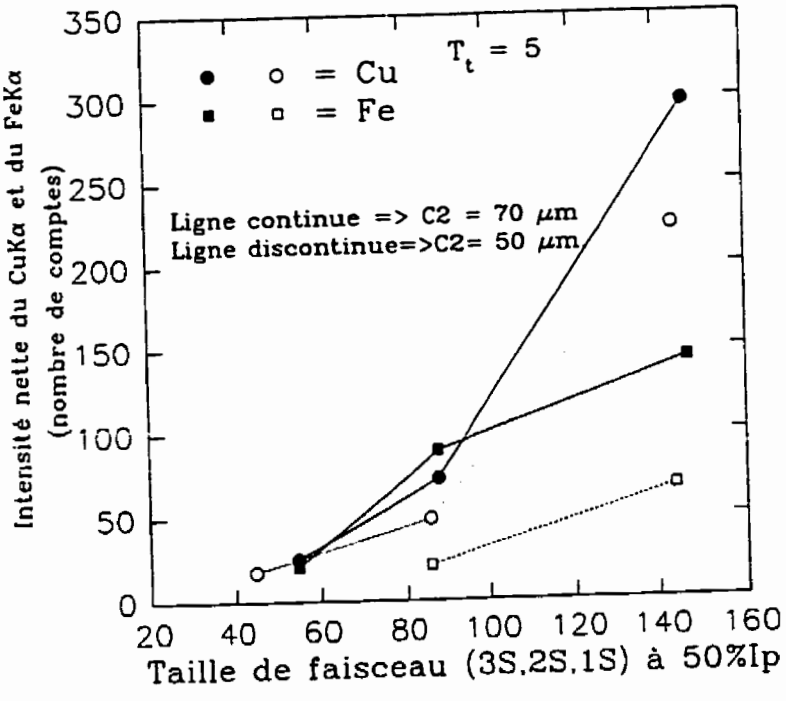


Fig.3.75 Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S pour les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm, un temps de traitement de 5 et une inclinaison du porte-objet de 35°.

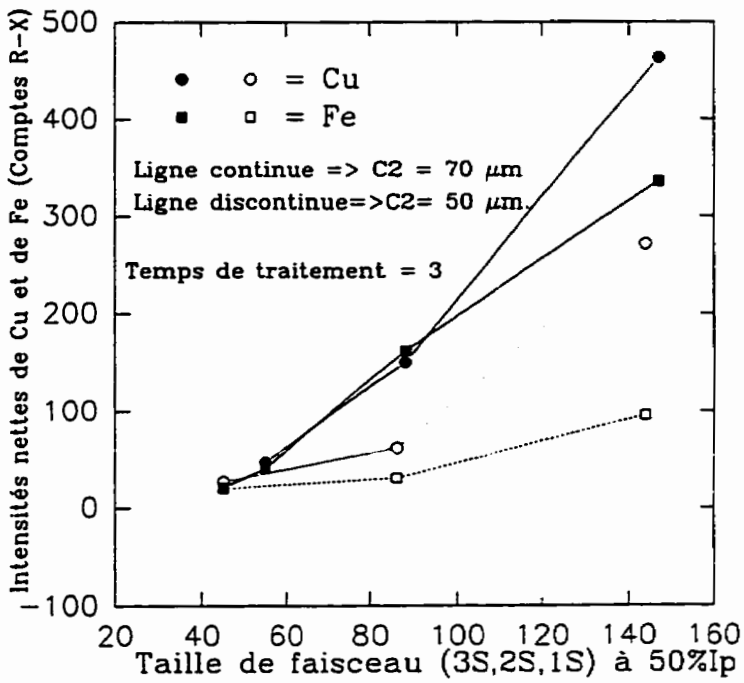


Fig.3.76 Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dues à la colonne, au porte-échantillon ainsi qu'à une grille de Be de 75 mesh en mode d'opération S pour les deux diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 µm et 70 µm, un temps de traitement de 3 et une inclinaison du porte-objet de 45°.

3.1.3.5 Contributions instrumentales liées à l'angle de convergence du faisceau électronique incident en mode d'opération S.

3.1.3.5.1 Introduction

Les résultats des analyses EDS de la colonne seule, de la colonne avec le porte-échantillon ainsi que de la colonne avec le porte-échantillon et des grilles métalliques de béryllium, de cuivre et de nickel ont montré que le mode d'opération S (faisceau convergent) introduit moins de contributions que le mode L (faisceau parallèle). En effet, pour un même diaphragme du condenseur C2, les tailles de faisceaux 1S à 6S du mode S sont plus petites que les tailles des faisceaux 1L à 6L du mode L. Par conséquent, la sonde électronique incidente en mode S interagit avec un volume plus petit de l'échantillon. De plus, la quantité de R-X parasites générées au voisinage du point d'intérêt devient considérablement réduite. Toutefois, étant donné que le mode d'opération S au MET JEOL 2000 FX a 11 positions différentes de convergence de la sonde électronique incidente au point d'intérêt, les contributions vont varier à la fois en fonction de l'angle de convergence du faisceau et de la taille de celui-ci. Ainsi, pour étudier l'effet de l'angle de convergence sur les contributions instrumentales, nous avons d'abord mesuré le diamètre de chacun des 6 faisceaux pour les 11 niveaux de convergence du faisceau en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en platine de diamètre égal à 50 μm. Ceci nous permet d'évaluer les contributions instrumentales en

fonction du diamètre du faisceau pour chaque angle de convergence et de déterminer par conséquent la taille du faisceau permettant de minimiser les R-X indésirables tout en garantissant l'obtention d'un meilleur rapport signal/bruit lors des analyses sur l'échantillon.

3.1.3.5.2 Mesure du diamètre de faisceau électronique incident pour les 11 niveaux de convergence du faisceau.

Après focalisation du faisceau électronique incident sur l'écran du microscope, nous avons pris 4 photos de l'image de chaque sonde sur une même plaque photographique à 4 temps d'exposition dans les proportions 1, 2, 4 et 8 (par exemple: 4 secondes, 8 secondes, 16 secondes et 32 secondes). Le temps d'exposition en mode manuel a été fixé à partir du temps d'exposition automatique. En effet, le plus petit temps d'exposition manuel est égal (ou à peu près égal) au temps d'exposition automatique affiché sur le petit écran d'observation du microscope. A partir des négatifs de ces photos et à l'aide de l'analyseur d'images IBAS, il est possible de déterminer le diamètre du faisceau à 50% et à 90% de l'intensité totale du pic gaussien **"Ip"** (intensité lumineuse du faisceau électronique incident contenue dans l'image du faisceau) pour chacun des 4 temps d'exposition. L'extrapolation au temps d'exposition nul de la droite **diamètre faisceau = f(temps d'exposition)** obtenue donne le vrai diamètre du faisceau électronique considéré. Les valeurs mesurées pour les tailles de faisceau 1S à 5S se

trouvent dans le **tableau 3.75 et la figure 3.77**. De façon générale, on remarque que les diamètres vont en diminuant lorsqu'on passe du faisceau 1S au faisceau 6S. Pour toutes les 11 positions de l'angle de convergence "α-selector", nous constatons également que le diamètre du faisceau 1S est environ deux fois celui du faisceau 2S. L'écart entre les diamètres des autres faisceaux se suivant successivement est plus petit (voir **tableau 3.75 et figure 3.77**). Comme on le remarque dans la **figure 3.77**, les courbes diamètre faisceau = f (position de l'angle α-selector) présente des irrégularités surtout dans les positions 3 et 6 pour les tailles de faisceaux 1S et 4S. Nous pensons qu'elles sont dues au fait qu'il n'y a eu que 3 temps d'exposition au lieu de 4 dans l'ordre indiqué ci-haut et, dans certains cas, le temps d'exposition en mode manuel était pris aléatoirement à défaut d'un temps d'exposition automatique qui sert de référence. En effet, le temps d'exposition maximal en mode manuel au MET 2000 FX est de 90 secondes. Pour le diamètre du faisceau 4S par exemple avec α-selector en position 6, il n'y a avait pas de temps d'exposition affiché en mode automatique (pour les 2 écrans). Le temps d'exposition en mode manuel a été pris au hasard et nous avons utilisé le même temps que pour le faisceau 3S.

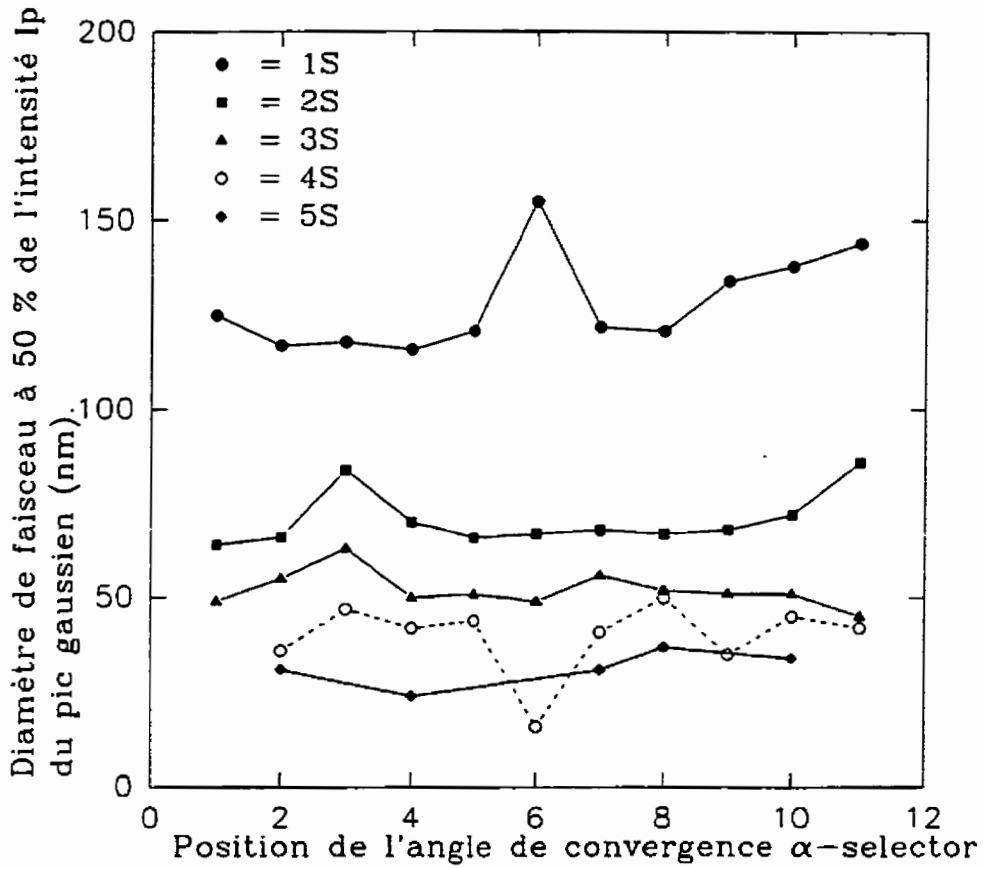


Fig.3.77 **Variation du diamètre de faisceau en fonction de l'angle de convergence α-selector en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 1S, 2S, 3S ,4S et 5S**

3.1.3.5.3 Influence de l'angle de convergence "α-selector" sur les contributions instrumentales avec le porte-objet supportant une grille de Be de 75 mesh.

Nous avons vu précédemment qu'une grille de béryllium introduit moins de contributions que toutes les autres grilles analysées. C'est pour cela que l'étude de l'influence de l'angle de convergence sur les contributions instrumentales en mode S a été faite initialement sur l'ensemble colonne, porte-échantillon et grille de béryllium 75 mesh à une inclinaison du porte-objet de 35° en utilisant un diaphragme du condenseur C2 de 50 μm. Trois spectres (à raison de 300 secondes chacun) ont été accumulés pour chaque taille de faisceau et chaque angle de convergence. Une mesure de courant a été effectuée au début et à la fin de chaque série d'analyses (soit après 900 secondes) pour un triple but: connaître la valeur du courant pour chaque taille de faisceau et chaque angle de convergence, vérifier si ce courant varie et pouvoir ainsi normaliser les intensités nettes par rapport à la moyenne des valeurs du courant mesuré. La variation du courant en fonction de l'angle de convergence en mode S avec le diaphragme du condenseur C2 sus-mentionné et pour les tailles de faisceau 1S à 5S est illustrée par les valeurs du **tableau 3.75** et la **fig.3.78.** Avec une grille de béryllium de 75 mesh, les contributions détectées sont le Cu et le Fe. Alors que les valeurs du **tableau 3.77** et de la **figure 3.79** montrent la variation des intensités des contributions en Cu et Fe en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector", celles du **tableau 3.77b**

et de la **figure 3.80** illustrent la même variation pour ces mêmes contributions normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation. Nous en concluons que les intensités nettes de ces contributions augmentent de façon générale avec l'angle de convergence et la taille du faisceau électronique. Les contributions normalisées sont quant à elles constantes pour certaines tailles et variables pour d'autres. Les **figures 3.81** et **3.82** représentent les spectres accumulés à l'angle de convergence maximal (α-selector en position 11) avec les tailles de faisceaux 1S et 4S respectivement. A partir de tous ces résultats, il est important de constater que les contributions en Fe sont minimisées à toutes les tailles de faisceau plus petites que 1S et que celles de Cu qui sont plus importantes le deviennent à des tailles de sonde inférieures à 3S et ce pour tous les onze niveaux de convergence. Ainsi, aucune contribution en Cu et en Fe n'apparaît aux tailles de faisceaux 4S, 5S, et 6S pour le diaphragme C2 en platine de 50 μm et pour tous les 11 niveaux de convergence. Seulement, étant données les valeurs très faibles du courant et de densité de courant (**fig. 3.83**) pour les faisceaux 5S et 6S (voir **tableau 3.76**) et par conséquent le risque de ne pas pouvoir accumuler des intensités assez élevées, nous considérons la taille du faisceau 4S comme taille idéale pour atteindre les deux objectifs recherchés et annoncés plus haut.

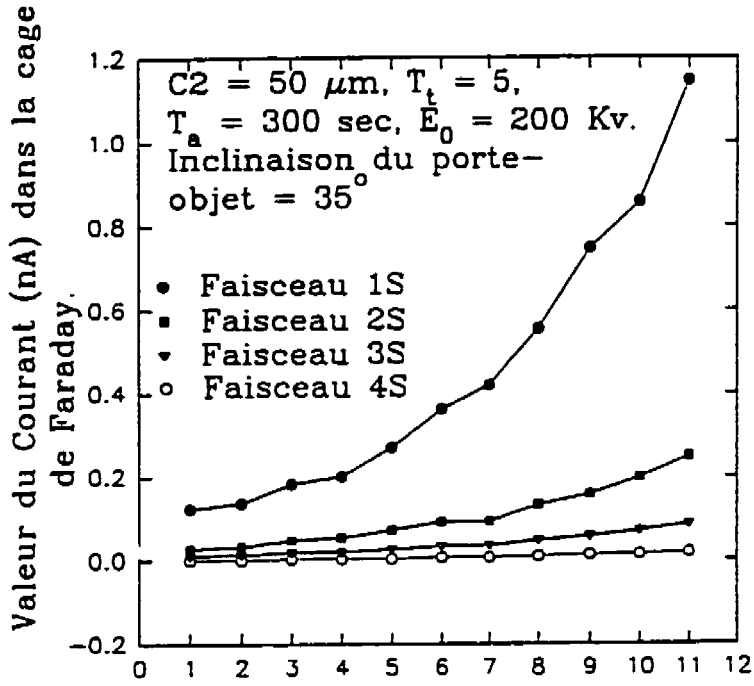


Fig.3.78 Variation du courant en mode S en fonction de la position de l'angle de convergence α-selector pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et des tailles de faisceaux 1S, 2S, 3S et 4S.

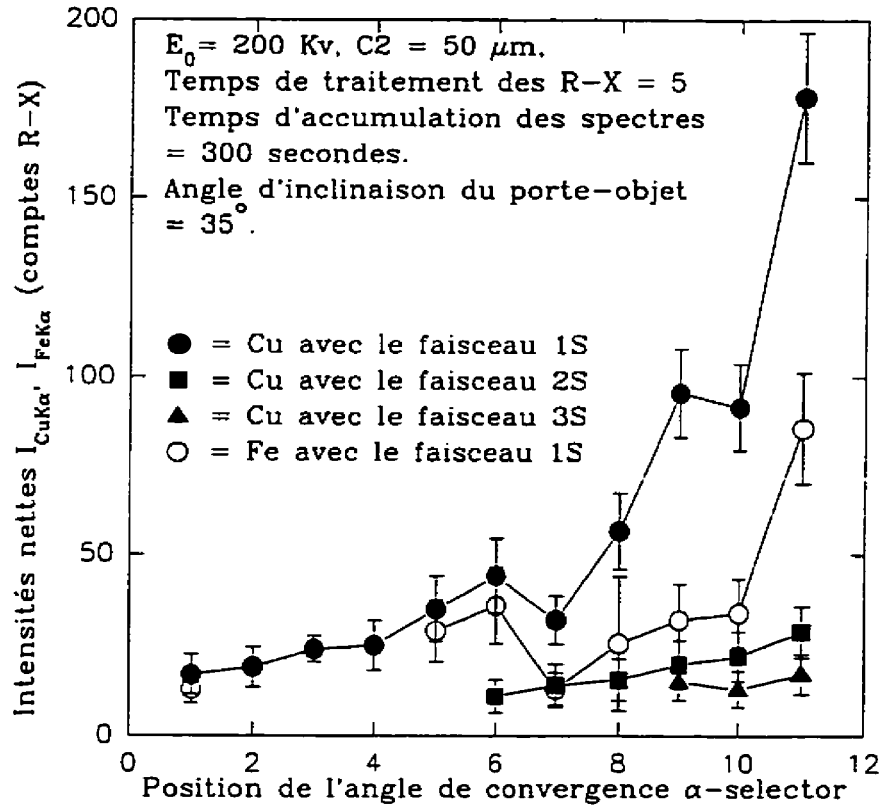


Fig.3.79 Variation des intensités nettes du Cu et du Fe dus à la colonne, au porte-échantillon et à une grille de béryllium de 75 mesh en fonction de l'angle de convergence α-selector en mode d'opération S pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 1S, 2S et 3S.

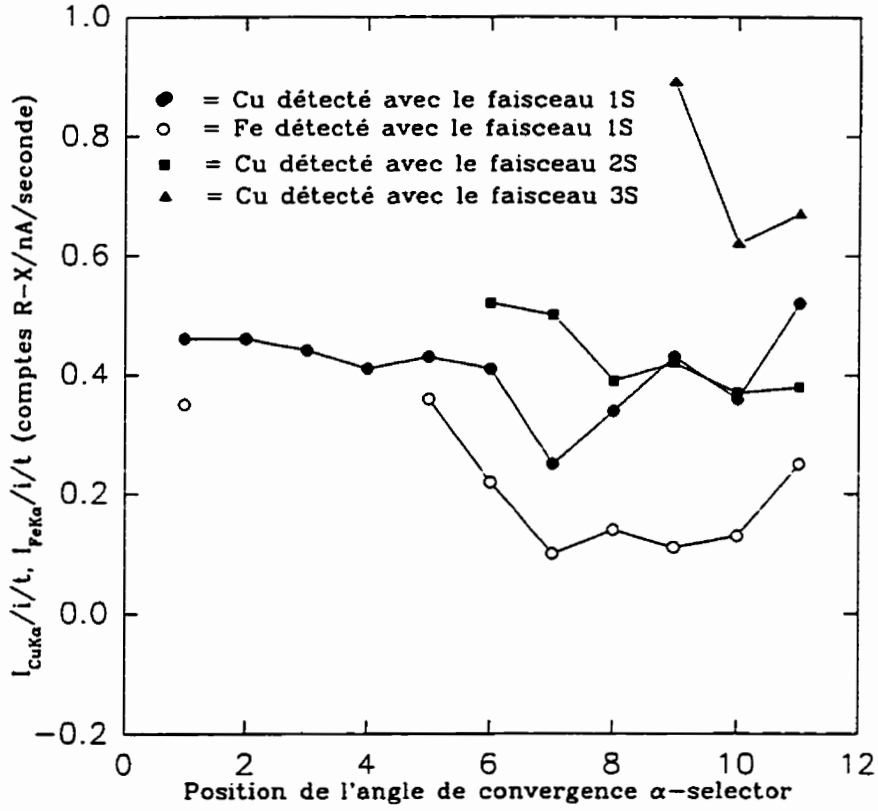


Fig.3.80 Variation des intensités nettes normalisées du Cu et du Fe dus à la colonne, au porte-échantillon et à une grille de béryllium de 75 mesh en fonction de l'angle de convergence α-selector en mode d'opération S pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceaux 1S, 2S et 3S.

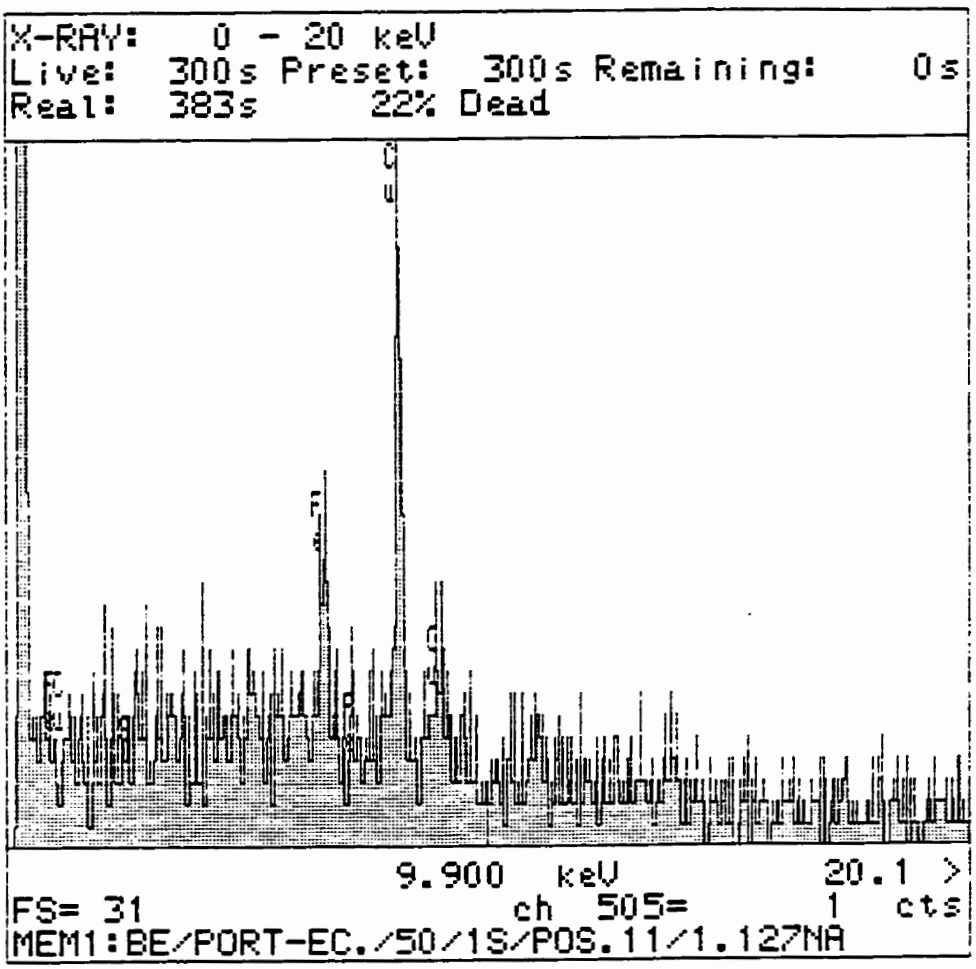


Fig.3.81 Spectre EDS accumulé en mode S à illustrant les contributions en Cu et Fe lors des analyses de la colonne+porte-objet et grille de Be de 75 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm , une taille de faisceau 1S, un temps d'accumulation de 300 secondes et l'angle de convergence maximal (α-selector en position 11).

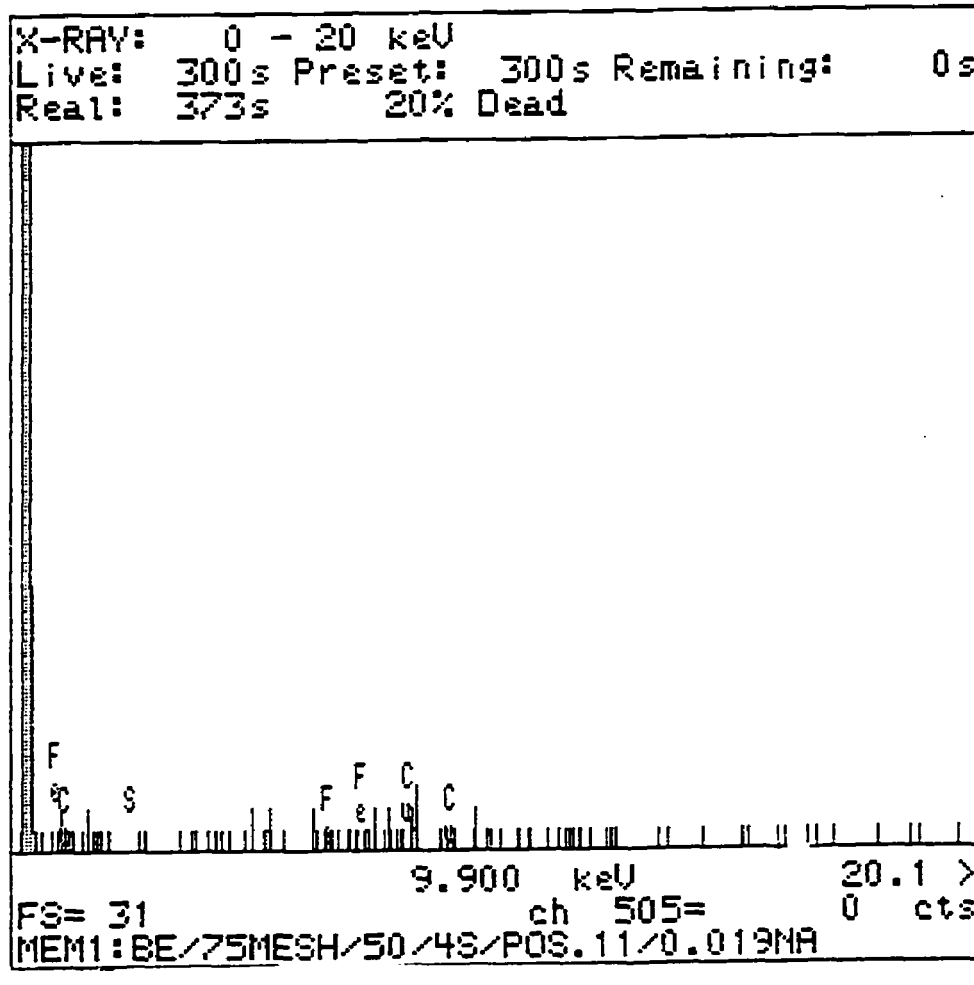


Fig.3.82 Spectre EDS accumulé en mode S à illustrant les contributions en Cu et Fe lors des analyses de la colonne+porte-objet et grille de Be de 75 mesh en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm , une taille de faisceau 4S, un temps d'accumulation de 300 secondes ainsi que l'angle de convergence maximal (α-selector en position 11) et montrant que les contributions instrumentales sont minimisées.

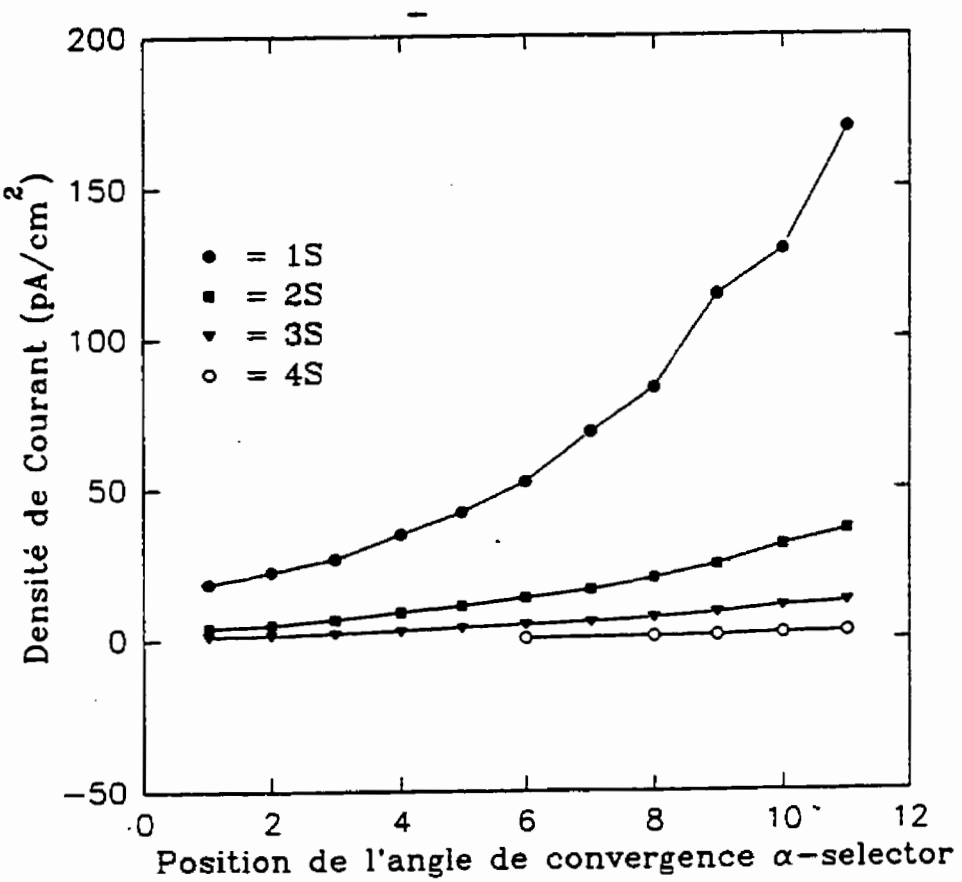


Fig.3.83 Variation de la densité du courant sur le petit écran du MET 2000 FX en mode S en fonction de l'angle de convergence α-selector pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et les tailles de faisceau 1S, 2S, 3S et 4S.

3.1.3.5.4 Influence de l'angle de convergence "α-selector" en mode S sur les analyses EDS lorsque le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon.

Pour déterminer finalement l'angle de convergence qui permet à la fois de minimiser les différentes contributions en R-X parasites et d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit et des intensités nettes élevées, il était important d'effectuer des analyses sur un échantillon dans les mêmes conditions que ci-haut. Ainsi, nous avons analysé deux précipités de deux échantillons de l'acier TX931 chauffé à 950° C et 1150° C avec le faisceau 4S et avons accumulé 2 à 3 spectres pour chacun des différents angles de convergence. Les valeurs moyennes des intensités nettes, des moyennes de celles-ci ainsi que des rapports signal/bruit des éléments contenus dans le précipité 2 (échantillon chauffé à 950° C) sont indiquées dans les **tableaux 3.79, 3.79a et 3.79b** puis représentées graphiquement dans les **figures 3.84** et **3.85**. Celles des éléments contenus dans le précipité 1 (échantillon chauffé à 1150° C) sont représentées selon le même ordre dans les **tableaux 3.78, 3.78a** et **3.78b** ainsi que dans les **figures 3.86** et **3.87.** Ces résultats indiquent clairement que l'angle maximal de convergence (α-selector en position 11) est le plus favorable pour les analyses EDS. En effet, il permet d'obtenir un signal plus intense et globalement le meilleur rapport signal/bruit des éléments de la zone d'intérêt.

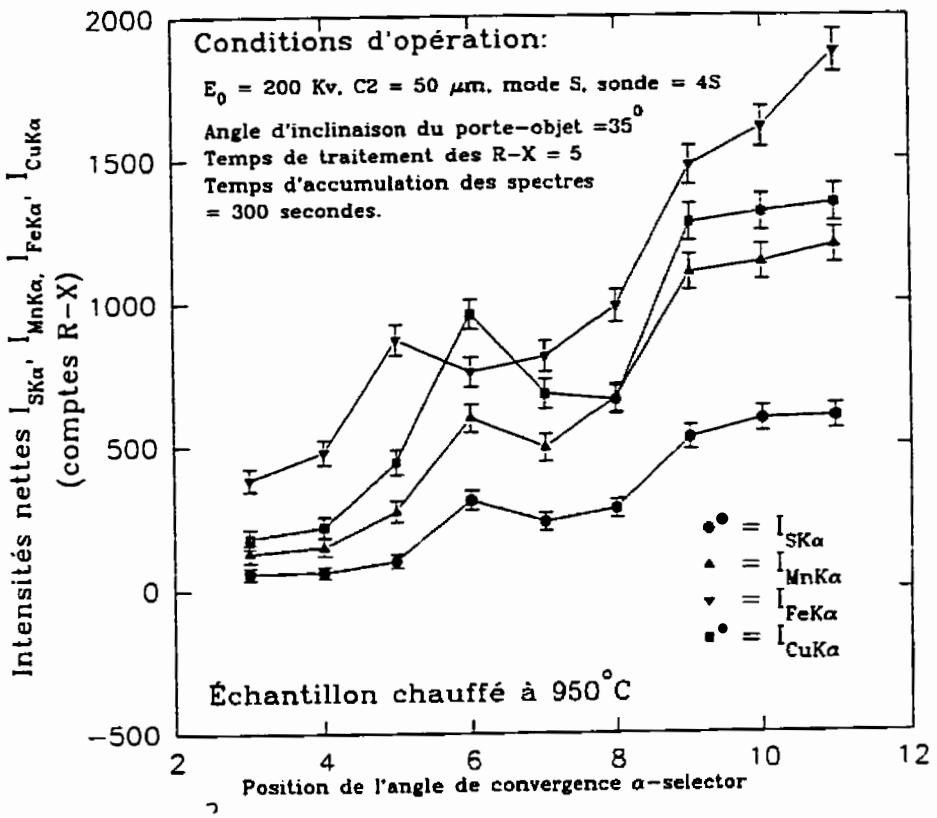


Fig.3.84 Variation des intensités nettes des éléments contenus dans un précipité de l'échantillon traité à 950° C (précipité 2) en fonction de l'angle de convergence α-selector en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

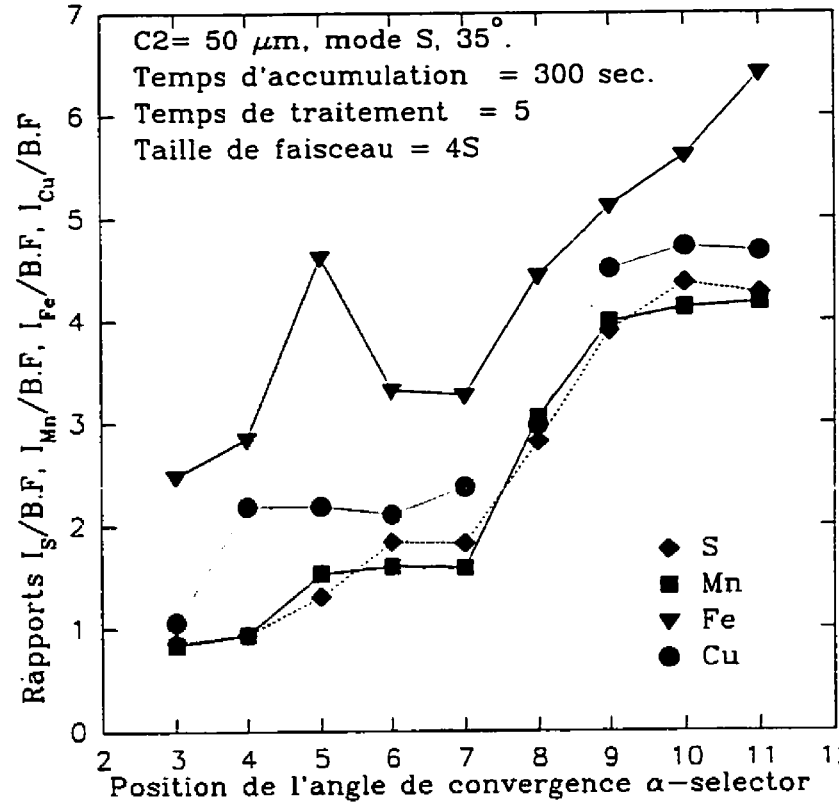


Fig.3.85 **Variation du rapport signal/bruit des éléments contenus dans un précipité de l'échantillon traité à 950° C (précipité 2) en fonction de l'angle de convergence α-selector en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.**

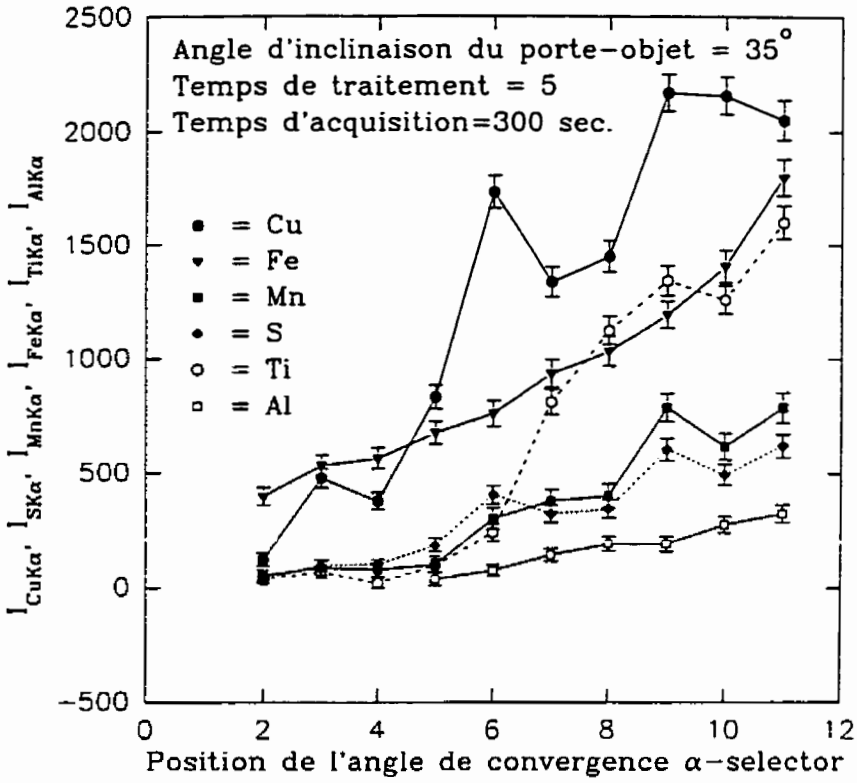


Fig.3.86 **Variation des intensités nettes des éléments contenus dans un précipité de l'échantillon traité à 1150° C (précipité 1) en fonction de l'angle de convergence α-selector en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.**

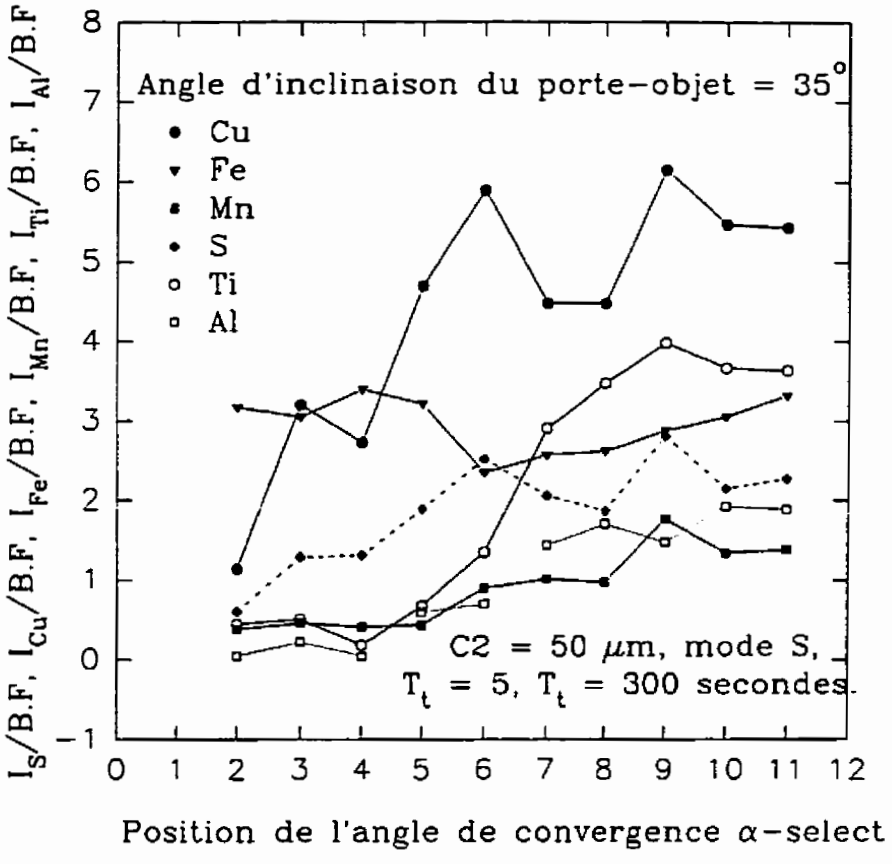


Fig.3.87 **Variation du rapport signal/bruit des éléments contenus dans un précipité de l'échantillon traité à 1150° C (précipité 1) en fonction de l'angle de convergence α-selector en utilisant le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.**

Ainsi, nous pouvons conclure que la taille de faisceau 4S et l'angle maximal de convergence (α-selector en position 11) constituent les conditions optimales d'analyse à ce niveau. Nous faisons remarquer que les contributions instrumentales en Cu et en Fe sont déjà minimisées lorsque le sélecteur d'angle de convergence est dans les positions 1, 2, 3, 4 et 5 et ce pour des tailles plus grandes: 2S et 3S. Toutefois, les résultats des analyses sur l'échantillon (les précipités pour le cas présent) montrent que les intensités nettes et les rapports signal/bruit sont peu élevés. De plus, en utilisant des tailles de faisceaux plus grandes, on augmenterait le risque de générer et par conséquent de détecter des R-X indésirables provenant de l'interaction de la douche d'électrons non focalisés avec des régions de l'échantillon autres que le point d'intérêt.

3.1.4 Synthèse des conditions optimales d'analyses chimiques au MET JEOL 2000 FX.

Après tout ce cheminement à travers lequel nous avons essayé de varier les différents paramètres expérimentaux les plus influents lors des analyses chimiques par EDS au MET JEOL 2000 FX, il convient de faire le résumé des conditions optimales permettant à la fois de minimiser les contributions des R-X parasites et d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit lors des analyses chimiques sur échantillon. Celles-ci sont:

1. Diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm,
2. Mode d'opération S
3. Taille de faisceau "4S"
4. Angle d'inclinaison du porte-échantillon compris entre 30° et 35°
5. Grille de support en Be ou à la limite en Ti (cas des échantillons sous forme de réplique ou de poudre). L'échantillon devrait être déposé sur la face non brillante.
6. Angle de convergence maximal (α-selector en position 11)
7. Tension d'accélération des électrons incidents = la plus haute disponible (200 kV pour le cas du MET JEOL 2000 FX) afin d'obtenir une meilleure résolution spatiale des analyses chimiques.
8. Temps d'accumulation des spectres = 300 secondes
9. Temps de traitement des R-X par l'analyseur multicanal = 5

3.2. QUANTIFICATION CHIMIQUE PAR EDS DES PRÉCIPITÉS ANALYSÉS.

3.2.1 Points de vue sur la technique de Cliff-Lorimer sur la quantification chimique des particules enfermées dans une matrice de lame mince (section 1.3.7).

Lors de la caractérisation chimique quantitative des précipités contenus dans une lame mince par spectrométrie des R-X en sélection d'énergie, la situation de la **figure 1.6d** est la plus souhaitée parce que les contributions de la matrice deviennent négligeables. A notre avis, elle ne peut être obtenue que si les précipités sont largement plus gros que la taille du faisceau d'électrons incidents ou si ceux-là sont situés plus au bord du trou de la lame que dans la matrice. On peut probablement rencontrer pareille situation dans le cas des lames minces préparées par ultramicrotomie, technique de préparation de sections minces d'épaisseur uniforme.

Les résultats quantitatifs qu'on obtient à l'aide de la méthode de Cliff-Lorimer seule ne permettent pas de déterminer exactement la composition des précipités. En effet, dans un travail effectué précédemment, nous avons essayé de quantifier chimiquement la composition des précipités présents dans une lame mince de l'alliage d'Al 3004 laminé à froid. Les résultats obtenus ne nous ont pas permis de déterminer sans ambiguïté la nature de ces précipités. Qualitativement, ceux-ci contiennent les éléments suivants: Al, Mn, Si et Fe. Quantitativement, nos analyses révèlent que les

précipités de cet alliage sont du type $Al_{75}Mn_{15.4}Fe_{3.6}Si_6$ (**fig.3.88**). Toutefois, en comparant les rapports des pourcentages atomiques des éléments de ce composé avec ceux de trois autres composés retrouvés dans la littérature (tableau 3.83, volume 2): $Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$ [8,10] et $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ [8], $Al_{74}Mn_{20-x}Fe_xSi_6$ (avec x inférieur ou égal à 7) [61]; il devient difficile d'identifier lequel des quatre composés est finalement présent dans ces précipités. Comme les auteurs de la technique l'ont précisé dans leurs exemples [1] et tel que Horita et al.[2] le font remarquer, cette technique est généralement assistée par une diffraction des zones d'analyse pour confirmer les résultats. HORITA et al. ont utilisé la méthode pour caractériser de fins précipités formés dans une phase α-Mo d'un eutectique Ni-Al-Mo. Ils sont arrivés à la conclusion que la composition chimique des précipités de taille inférieure à celle de la sonde électronique incidente avait des valeurs différentes bien que tous les points expérimentaux soient situés sur la droite de composition chimique de la matrice [2].

Sur la base de ces constatations, on peut admettre que la méthode de Cliff-Lorimer décrite précédemment permet de déterminer les ratios des concentrations des éléments présents dans les précipités mais, qu'elle ne permet pas nécessairement de préciser sans ambiguïté la composition chimique des précipités. Cette conclusion pourrait être mieux soutenue si on applique la méthode sur au moins trois composés différents renfermant des précipités dont on connaît d'avance la composition chimique. Dans le cas des précipités qui ne diffractent pas, on devrait recourir à la spectrométrie des pertes

d'énergie des électrons transmis (SPET) pour confirmer les résultats. En outre, les exemples donnés par LORIMER et al.[1] et HORITA et al. [2] concernent des précipités constitués d'éléments plus lourds que le Na (Mg, Al, Cu, Zn, Ni, Mo). On peut prédire que la quantification peut être plus erronée lorsque les précipités renferment des éléments légers. On sait en effet que les détecteurs EDS dotés de fenêtres de Béryllium et ultra-mince absorbent des R-X provenant des éléments plus légers que le Na et le B respectivement. De plus, dans le cas des précipités constitués d'éléments aussi présents dans certaines composantes du microscope et/ou d'autres organes connexes, les résultats peuvent être affectés par des contributions instrumentales plus ou moins importantes selon le type d'appareil utilisé.

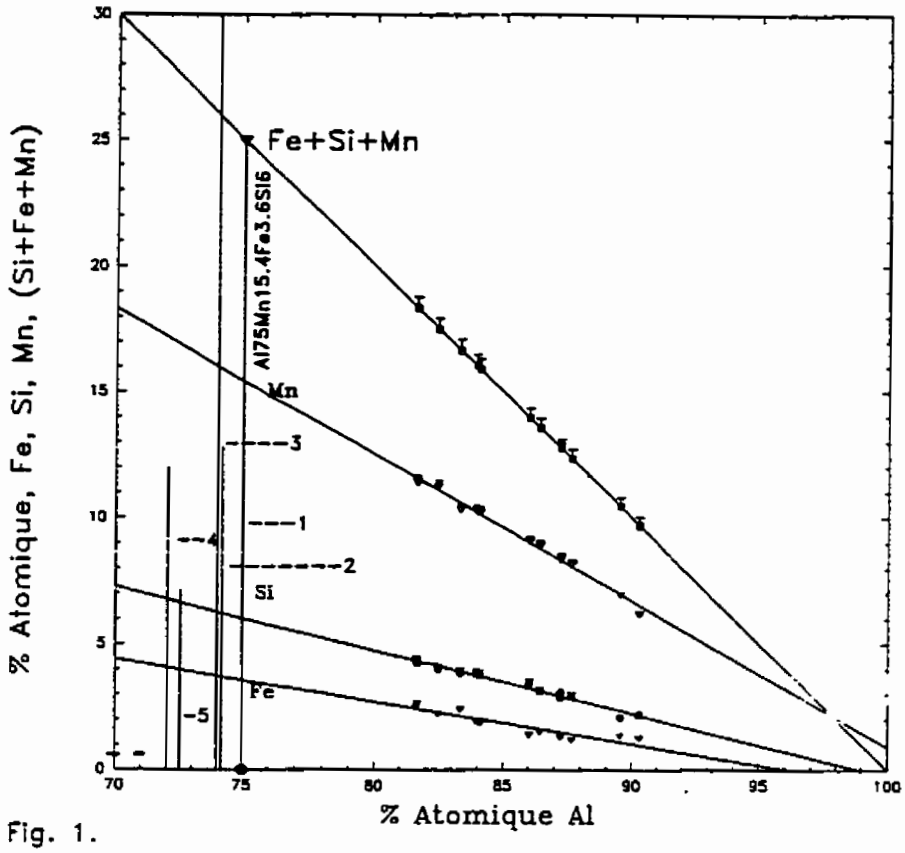


Fig. 1.

Fig.3.88 **Détermination de la composition chimique des particules de seconde phase enfermées dans la matrice d'un alliage d'Al 3004 (recuit) selon la méthode de Cliff-Lorimer pour la cas d'un système multicomposant.**

3.2.2 QUANTIFICATION CHIMIQUE DES PRÉCIPITÉS FORMÉS DANS L'ACIER TX931 AUX TEMPÉRATURES DE CHAUFFAGE DE 800°C, 950°C et 1150° C A RAISON DE 15° C/HEURE.

3.2.2.1. Calcul de l'épaisseur critique d'absorption.

Nous avons calculé l'épaisseur critique à 10% d'absorption à l'aide d'un standard de CuS.

3.2.2.1.1 Calcul de la densité du standard de CuS utilisé.

Connaissant les masses atomiques de cuivre (m_{Cu} = 63.55 g/mole) et de soufre (m_S = 32.02 g/mole), on calcule facilement les concentrations massiques C_{Cu} et C_S des deux éléments dans le CuS.

$$C_{Cu} = 63.55/ (63.55 + 32.06) = 0.6647 \quad (87)$$

et,

$$C_S = 32.06 /(63.55 + 32.06) = 0.3353 \quad (88)$$

A partir des densités "ρ_{Cu}" du cuivre (ρ_{Cu} = 8.96 g/cm^3) et "ρ_S" du soufre (ρ_S = 2.06 g/cm^3) et de leurs concentrations massiques respectives, on arrive à déterminer la densité du composé CuS à l'aide de la relation (40).

Ainsi, $1/\rho_{CuS} = 0.6647/8.96 + 0.3353/2.06 = 0.236$ [cm^3/g] (89)

d'où:

$\rho_{CuS} = 1/0.2362 = 4.234$ [g/cm^3] (89a)

3.2.2.1.2 Calcul des coefficients d'absorption massique du cuivre et du soufre dans le standard de CuS.

Par définition, le coefficient d'absorption massique d'un élément "i" donné d'un échantillon est égal à la somme des produits coefficients d'absorption massique de l'élément "i" dans l'élément "j" * concentration massique de l'élément "j" (l'élément j concerne tout élément composant l'échantillon). Ainsi connaissant les coefficients d'absorption massique du cuivre dans lui-même et dans le soufre ainsi que les coefficients d'absorption massique du soufre dans le soufre et dans le cuivre, on parvient à calculer les coefficients d'absorption massique du Cu et du S dans le CuS. C'est-à-dire les coefficients $(\mu/\rho)^{CuK\alpha}{}_{CuS}$ et $(\mu/\rho)^{SK\alpha}{}_{Cu}$ déterminés selon les relations suivantes dans le cas des raies caractéristiques Kα.

$$(\mu/\rho)^{CuK\alpha}{}_{CuS} = C_{Cu}\,(\mu/\rho)^{CuK}{}_{Cu} + C_S\,(\mu/\rho)^{CuK\alpha}{}_{S} \quad (90)$$

$$(\mu/\rho)^{SK\alpha}{}_{CuS} = C_S\,(\mu/\rho)^{SK\alpha}{}_{S} + C_{Cu}\,(\mu/\rho)^{SK\alpha}{}_{Cu} \quad (91)$$

Où:

- C_{Cu} et C_S = concentrations massiques du cuivre et du soufre dans l'échantillon CuS.

- $(\mu/\rho)^{CuK}_{Cu}$ et $(\mu/\rho)^{CuK\alpha}_{S}$ = coefficient d'absorption massique du cuivre dans le cuivre et dans le soufre respectivement,

- $(\mu/\rho)^{SK\alpha}_{S}$, $(\mu/\rho)^{SK\alpha}_{Cu}$ = coefficients d'absorption massique du soufre dans le soufre et dans le cuivre.

Avec les concentrations massiques calculées ci-dessus et les valeurs des coefficients d'absorption massique des raies CuKα et SKα dans le Cu et dans le S tirées du livre de GOLDSTEIN [21], on obtient:

$$(\mu/\rho)^{CuK\alpha}_{CuS} = 0.6647 * 53.7 + 0.3353 * 89.2 = 65.60315 \text{ [cm}^2\text{/g]} \quad (92)$$

et

$$(\mu/\rho)^{SK\alpha}_{CuS} = 0.3353 * 239.4 + 0.6647 * 1620.5 = 1157.41717 \text{ [cm}^2\text{/g]} \quad (93)$$

On en conclut que le soufre est environ 17.6 fois plus absorbé que le cuivre dans le CuS.

3.2.2.1.2 Calcul de l'épaisseur critique pour 10% d'absorption.

Au microscope JEOL 2000 FX utilisé, la façon dont le détecteur des R-X est installé exige que l'échantillon soit incliné à un certain angle vers le spectromètre. Nous avons donc la situation de la **figure 1.5**, d'où l'utilisation du critère à demi-lame de Goldstein. Les résultats de l'étude des contributions instrumentales en fonction de l'angle d'inclinaison (section 3.1.3.3) ont montré qu'une inclinaison de 33° (par rapport à l'horizontale représentée par la hauteur eucentrique) permet de minimiser les R-X parasites tout en assurant un meilleur rapport signal/bruit. L'angle d'inclinaison de l'échantillon vers le détecteur " Θ_T " défini dans la relation (47) devient donc égal à 90°-33° = 57°. L'angle d'élevation du détecteur "Θ_E" est quant à lui égal à 20°. On obtient alors:

$$\chi_{Cu} = (\mu/\rho)^{CuK\alpha}_{CuS} \cdot \sin 57°/\cos(57°-20°) \quad (94)$$

$$= 65.60315 * 0.83867 /0.79864 = 68.89136 \ [cm^2/g] \quad (94a)$$

$$\text{et } \chi_S = (\mu/\rho)^{SK\alpha}_{CuS} \cdot \sin 57°/\cos(57°-20°) \quad (95)$$

$$= 1157.41717 * 0.83867/0.79864 = 1215.43771 \ [cm^2/g] \quad (95a)$$

Le critère à demi-lame devient par conséquent égal à:

$$(\chi_S - \chi_{Cu})\rho_{CuS}t/2 < 0.1 \quad (96)$$

ce qui équivaut à:

$$(1215.43771 - 68.89179) * 4.234\ t/2 < 0.1 \qquad \textbf{(96a)}$$

D'où:

$$4854.475417 * t/2 = 0.1 \qquad \textbf{(96b)}$$

et, par conséquent, l'épaisseur critique "t" totale le long du faisceau incident devient égale à:

$$t = 0.1 /2427.237709 \ [1/cm]$$

$$t = 4.1173651 * 10^{-5}\ [cm] = 4.1174 * 10^{-7}\ [m] \qquad \textbf{(97)}$$

$$\mathbf{t = 411.74\ [nm]}$$

La distance d'absorption "l" définie dans l'équation (48) est alors égale à: $l = 411.7/2 * \sin 57° / \cos 37° = 216.17$ [nm] **(98)**

Étant donné que la taille des précipités à quantifier est inférieure à l'épaisseur critique à 10 % d'absorption, nous considérons que le critère de la lame mince est satisfait. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer des corrections d'absorption.

3.2.2.2 Détermination des facteurs K_{AB} pour la quantification chimique des précipités analysés.

3.2.2.2.1 Introduction.

Tel que montré plus loin, les précipités formés dans l'acier TX931 chauffé à 800° C, 950° C et 1150° C contiennent essentiellement les trois éléments suivants: le soufre, le manganèse et le cuivre. Nous avons donc besoin des facteurs K_{CuS}, K_{MnS} et K_{MnCu} pour quantifier chimiquement les différents précipités à l'aide de l'équation (20) définie par Cliff-Lorimer. L'idéal serait d'utiliser des facteurs K_{CuS}, K_{MnS} et K_{MnCu} déterminés expérimentalement à partir des standards de compositions chimiques homogènes et bien connues. Néanmoins, comme nous ne disposions que d'un seul standard: le CuS, seul le facteur K_{CuS} a pu être déterminé expérimentalement. Le facteur K_{MnCu} a été déterminé théoriquement à partir de l'équation (23) en supposant que l'efficacité de détection du détecteur pour le manganèse et le cuivre est égal à l'unité ($\epsilon_{Mn} = \epsilon_{Cu} = 1$). En effet, le manganèse et le cuivre sont des éléments suffisamment lourds et de ce fait, on considère que les R-X qu'ils émettent ne sont pas absorbés significativement dans les différentes couches composant le détecteur. Ainsi, connaissant les facteurs K_{CuS} et K_{MnCu}, il devient possible de déterminer le facteur K_{MnS} selon la relation "$K_{AB} = K_{AFe}/K_{BFe}$".

3.2.2.2.2 Mesure du facteur K_{CuS} expérimental.

L'échantillon standard de CuS à partir duquel nous avons déterminé le facteur K_{CuS} expérimental est une poudre. Celle-ci a été d'abord broyée suffisamment pour la rendre plus transparente aux électrons incidents puis a été recueillie sur une grille de Ti 200 mesh (à défaut d'une grille de Be) préalablement recouverte d'un substrat de carbone. La poudre a été alors analysée dans les mêmes conditions que les précipités (voir conditions optimales définies dans la section 2.3.2.2 du chapitre 3). Au cours de ces analyses, nous avons pris soin d'échantillonner les régions les plus transparentes et orientées vers le détecteur pour minimiser l'absorption des R-X émis au point d'intérêt. Nous avons accumulé 38 spectres à raison de 300 secondes chacun dans 38 régions différentes de l'échantillon. Les intensités nettes $I_{CuK\alpha}$ et $I_{SK\alpha}$ obtenues, leurs sommes "I_S+I_{Cu}", leurs rapports I_S/I_{Cu} ainsi que les erreurs relatives 2σ ($2\sigma = 2\sqrt{I}/I$) associées aux intensités nettes I_S et I_{Cu} et au ratio I_S/I_{Cu} se trouvent dans le **tableau 3.83** donné en annexe dans le volume 2. Les intensités nettes accumulées sont comprises entre 1259 et 5073 comptes pour le soufre et entre 3637 et 13720 comptes pour le cuivre. Les spectres R-X représentatifs de l'échantillon standard de CuS sont donnés dans les **figures 3.89a** à **3.89c**. Les pics de TiKα et TiKβ proviennent de la grille de support. Ceux du FeKα et NiKα sont des artefacts dus à la présence du pic de $Cu_{K\alpha}$. La **figure 3.90** représente la variation des intensités nettes I_{Cu} et I_S en fonction de la somme I_S+I_{Cu}. La **figure 3.91** quant à elle illustre la variation du ratio d'intensités nettes I_S/I_{Cu} en fonction de la somme

I_S+I_{Cu} des mêmes intensités. Pour cette dernière figure, la droite obtenue a été extrapolée à l'épaisseur nulle correspondant à $\Sigma(I_S+I_{Cu}) = 0$ pour obtenir le ratio I_S/I_{Cu} indépendant de l'épaisseur. Ce ratio $I_S/I_{Cu(à\ t=0)}$ est égal à 0.37 et correspond au rapport des intensités nettes "I_S/I_{Cu}" obtenu en extrapolant les droites $I_S = f(I_S + I_{Cu})$ et $I_{Cu} = f(I_S+I_{Cu})$ de la **figure 3.90**. En effet, ce nouveau rapport I_S/I_{Cu} est égal à: $I_{S(à\ t=0)}/I_{Cu(à\ t=0)} = 1098/2980 = 0.368 = 0.37$.

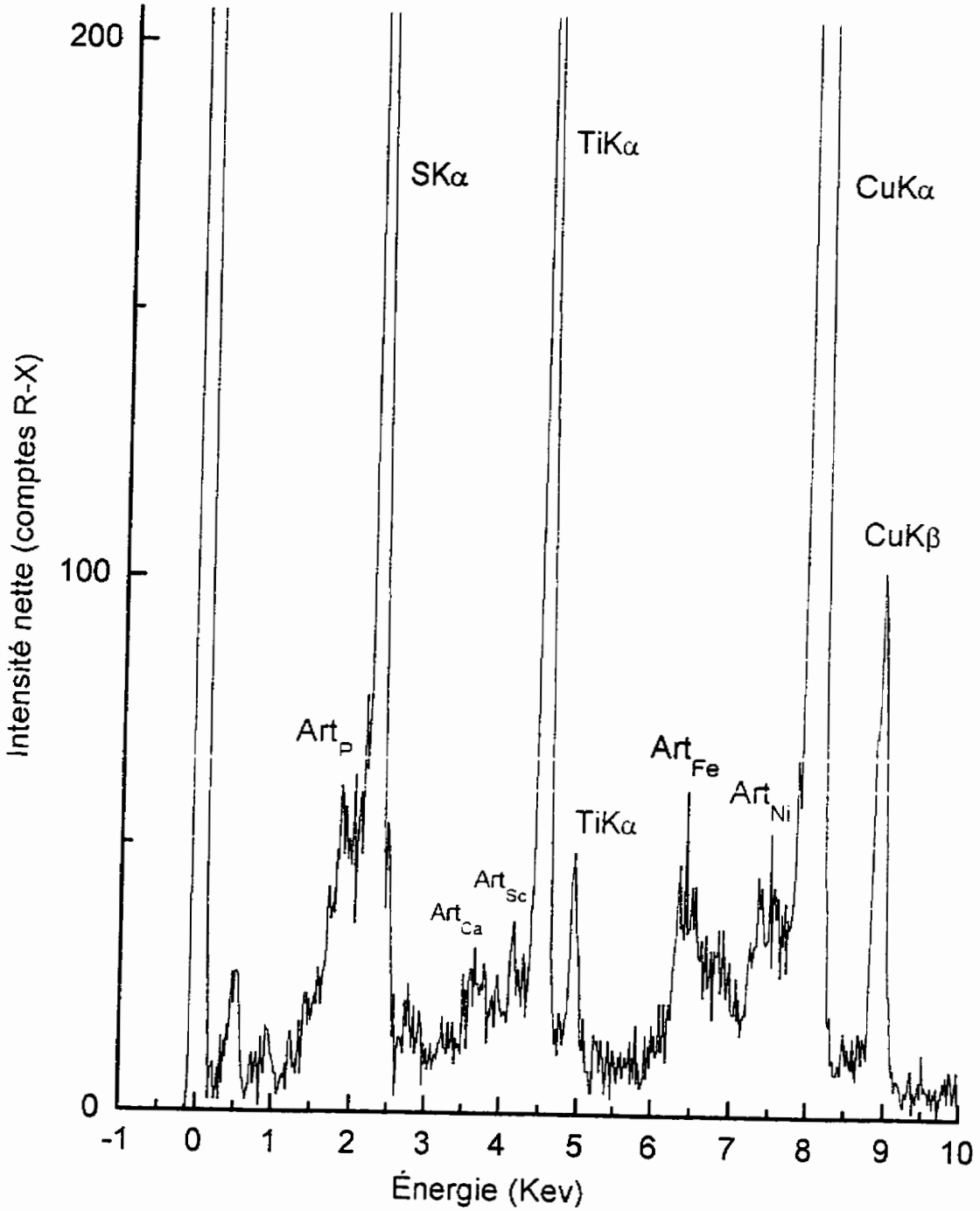


Fig.3.89a Spectre représentatif numéro 1 du standard de CuS (poudre) montrant la présence des pic d'artefacts dus aux pics intenses de SKα et de CuKα ainsi qu'à celui du TiKα (élément de la grille de support).

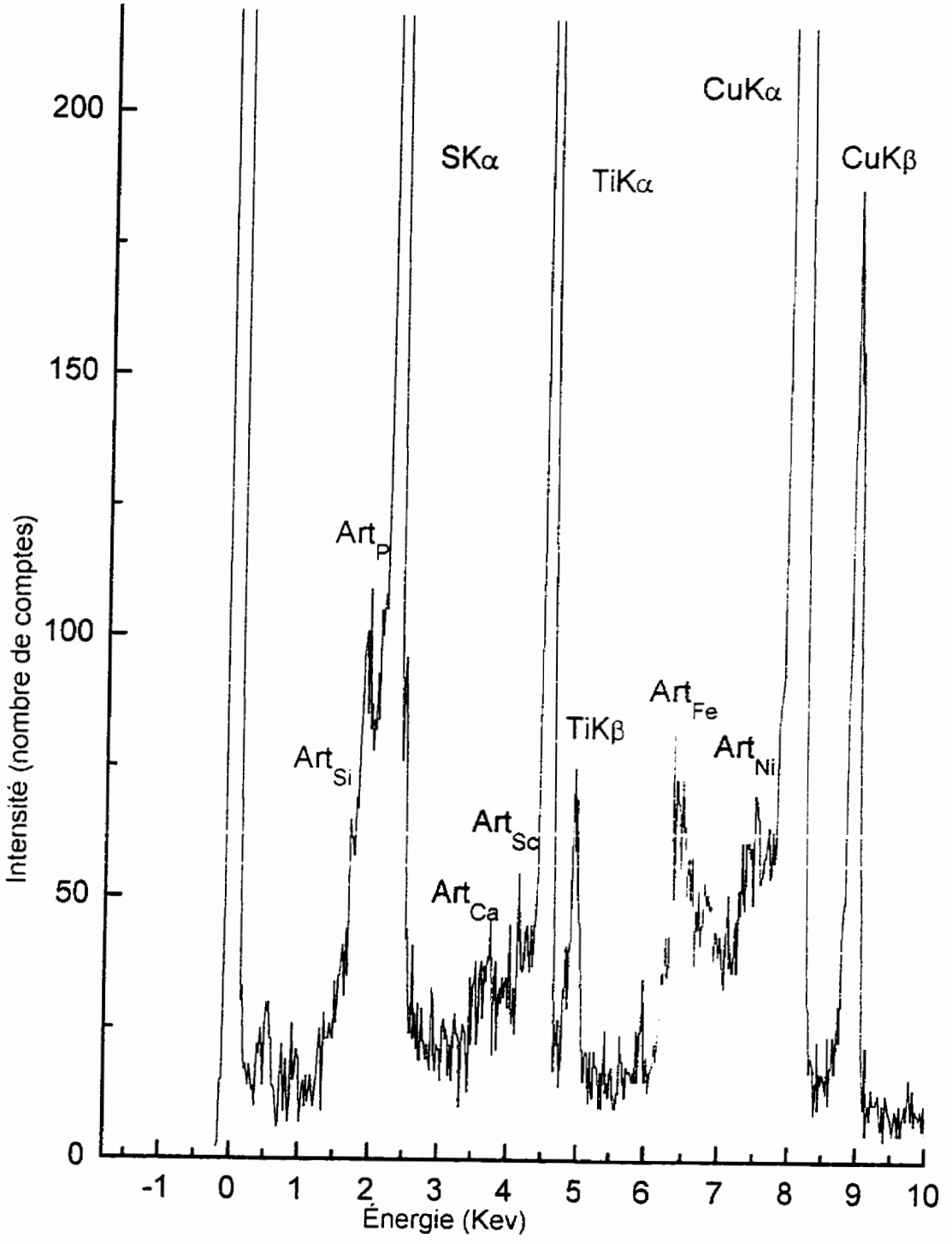


Fig.3.89b Spectre représentatif numéro 2 du standard de CuS (poudre) montrant la présence des pic d'artefacts dus aux pics intenses de SKα et de CuKα ainsi qu'à celui du TiKα (élément de la grille de support).

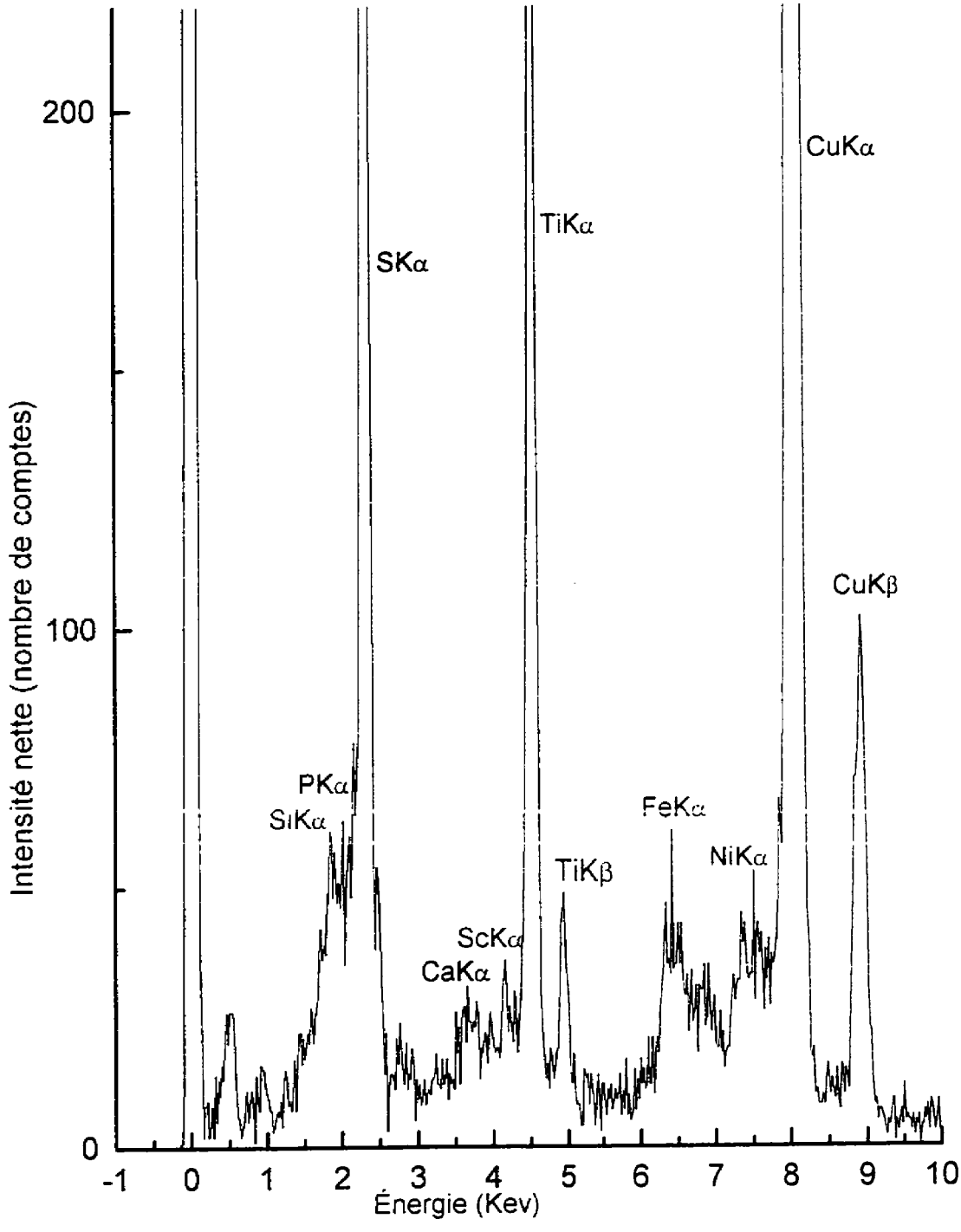


Fig.3.89c Spectre représentatif numéro 3 du standard de CuS (poudre) montrant la présence des pic d'artefacts dus aux pics intenses de SKα et de CuKα ainsi qu'à celui du TiKα (élément de la grille de support).

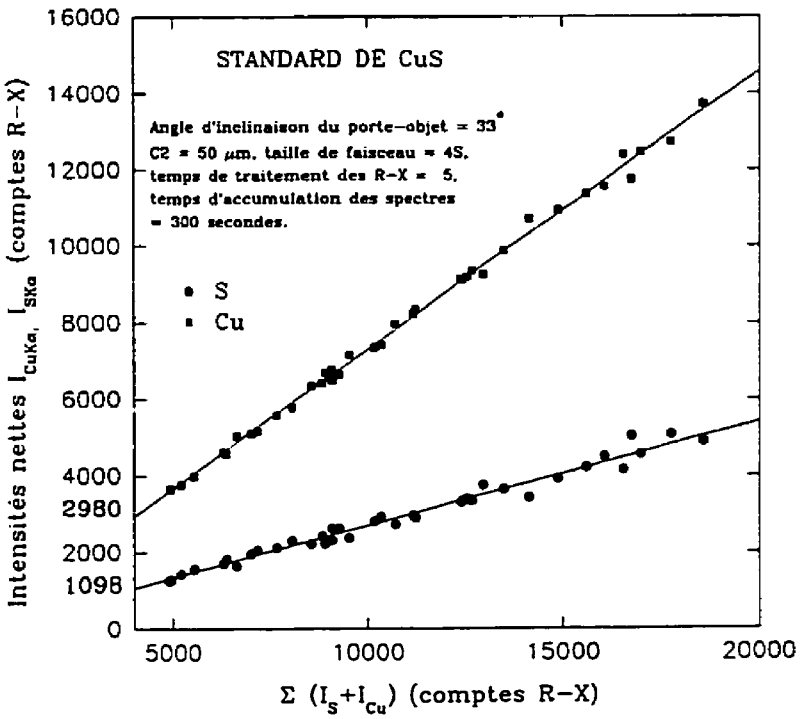


Fig.3.90 Variation des intensités nettes $I_{SK\alpha}$ et $I_{CuK\alpha}$ du standard CuS en fonction de leur somme I_S+I_{Cu} pour les conditions optimales obtenues.

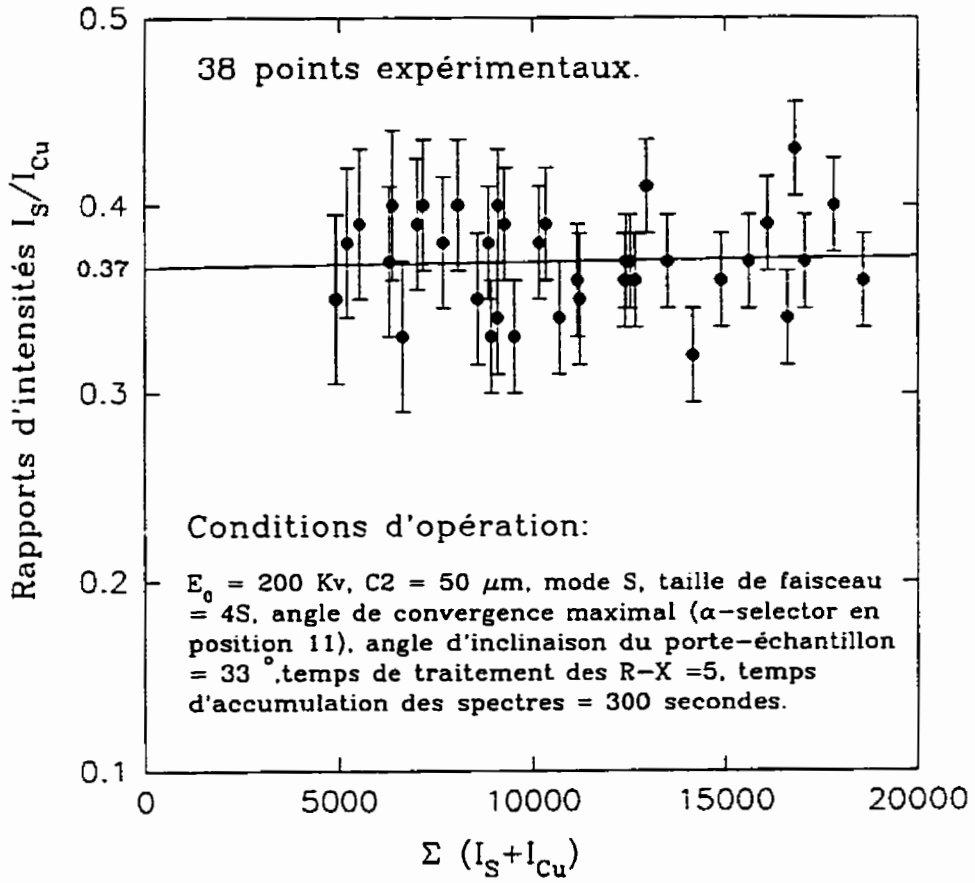


Fig.3.91 **Mesure du rapport I_S/I_{Cu} à l'épaisseur nulle pour le standard CuS (poudre) en fonction de la somme (I_S+I_{Cu}) en vue de déterminer le facteur K_{CuS} expérimental.**

Sachant que $C_A/C_B = K_{AB}^{\text{expérimental}} * I_A/I_B$ et que $K_{AB}^{\text{expérimental}} = C_A/C_B * I_B/I_A$, on en déduit que $K_{CuS}^{\text{expérimental}} = C_{Cu}/C_S * I_S/I_{Cu} = 0.6647/0.3353 * 0.37 = 0.73$. Le facteur $K_{SCu}^{\text{expérimental}}$ devient égal à $1/0.73 = 1.37$. L'écart-type 2σ associé au ratio I_S/I_{Cu} est égal à 0.0256. La moyenne des valeurs des facteurs $K_{CuS}^{\text{expérimentaux}}$ pour les 38 spectres est: $K_{Cus}^{\text{expérimental}}(\text{moyen}) = 27.74/38 = 0.73$. On voit bien que cette valeur correspond à celle de $K_{CuS}^{\text{expérimental}}$ obtenu à partir de la droite $I_S/I_{Cu} = f(I_S+I_{Cu})$ extrapolée à l'épaisseur nulle. Ceci prouve que notre standard de CuS est chimiquement homogène. L'erreur associée à la mesure du facteur $K_{CuS}^{\text{expérimental}}$ aux niveaux de confiance de 95 et 99% pour les 38 mesures expérimentales est calculée selon l'équation de Student suivante:

$$\textbf{erreur(\%)} = [t_{99(\text{ou }95)}^{n-1} / \sqrt{n} * S/K_{AB}^{\text{moyen}}] * 100 \qquad \textbf{(99)}$$

où : 1) t_{99}^{n-1}, t_{95}^{n-1} = valeurs tabulées du test de Student aux intervalles de confiance de 95% et 99%. Selon Judah Rosenblatt et Julius R.Blum [62],

$t_{95}^{37} = 1.64$ et $t_{99}^{37} = 2.33$.

2) S = écart-type pour les n (n = 38 pour le cas présent) mesures expérimentales,

3) K_{AB}^{moyen} = valeur moyenne des facteurs K_{AB} pour les n mesures.

D'où:

ΔK_{CuS} pour $t_{95}^{37} = (1.64/\sqrt{38} * 0.0256/0.73) * 100 = 0.93\%$ **(100)** et,

ΔK_{CuS} pour $t_{99}^{37} = (2.33/\sqrt{38} * 0.0256/0.73) * 100 = 1.33\%$ **(101)**

La moyenne des erreurs relatives associées au ratio I_S/I_{Cu} pour un niveau de confiance de 95% (2σ) est égale à 6.2%. Ainsi, la sommation de cette erreur avec celle associée à la mesure de K_{CuS} pour ce même niveau de confiance donne l'erreur totale de K_{CuS} qui devient: $\Delta K_{CuS}^{totale} = 6.2\% + 0.93\% = 7.13\%$. Nous en concluons que l'erreur que nous trouvons correspond à l'erreur de 7% généralement prédite par la littérature. La **figure 3.92** montre la variation des pourcentages atomiques recalculés pour le Cu et le S du standard utilisé.

3.2.2.2.2.1 Discussions

En comparant les valeurs des facteurs K_{CuS} et K_{SCu} obtenues ci-dessus avec celles que nous avons déduites des facteurs K déterminés expérimentalement relativement au Si (K_{ASi}: K_{CuSi} et K_{SSi}) et au Fe (K_{AFe} : K_{CuFe} et K_{SFe}) par d'autres chercheurs (voir **tableau 3.84** donné ci-après), nous constatons que la valeur de notre facteur $K_{CuS}^{expérimental}$ tend plutôt vers celle du facteur K_{SCu} de la littérature et vice-versa. Nous remarquons les mêmes différences lorsque nous comparons nos facteurs K_{CuS} et K_{SCu} avec ceux déduits à partir des facteurs K_{CuFe} et K_{SFe} théoriques donnés dans le **tableau 3.85** (voir ci-dessous) et calculés par Wood et al.[20] en utilisant les sections efficaces des divers auteurs.

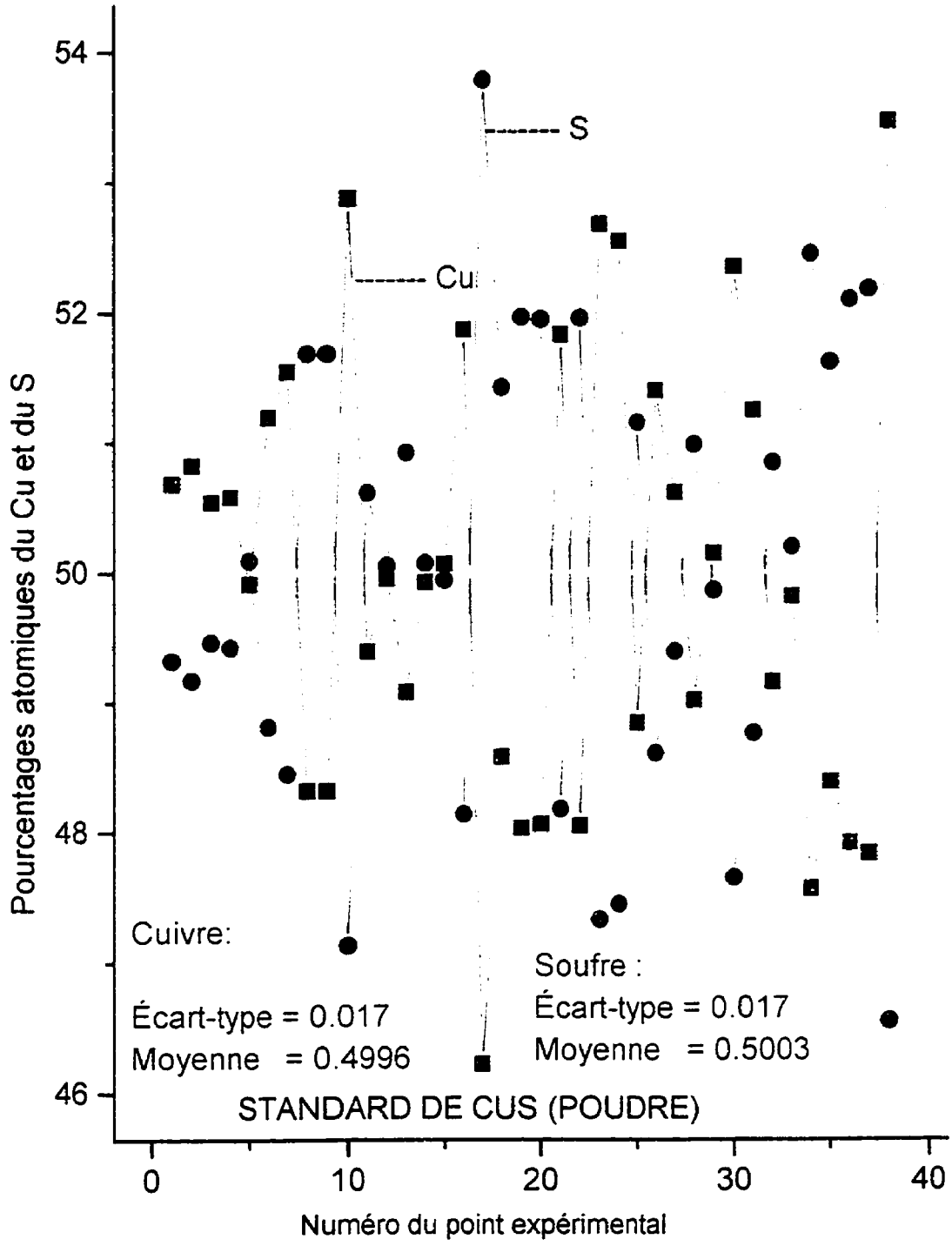


Fig.3.92 Variation des concentrations atomiques de Cu et de S du standard CuS recalculées en utilisant le facteur $K_{CuS}^{expérimental}$ obtenu.

Tableau 3.84 **Comparaison des valeurs des facteurs K_{CuS} et K_{SCu} obtenues expérimentalement avec celles calculées à partir des facteurs K_{ASi} (K_{CuSi} et K_{SSi}) et K_{AFe} (K_{SFe} et K_{CuFe}) expérimentaux obtenus à 100 kV et 120 kV et donnés dans la littérature.**

Valeurs K_{CuS} et K_{SCu} de la littérature (Nos valeurs expérimentales à E_0 = 200 kV pour une fenêtre ultra-mince en parylène sont: K_{CuS} = 0.73 et K_{SCu} = 1.37).			
E_0 = 100 kV (Shreiber T.P et Wims A.M. (1981)).	E_0 = 120 kV (Wood J.E, Williams D.B et Goldstein (1981)	E_0 = 120 kV (Wood J.E, Williams D.B et Goldstein J.I (1982))	E_0 = 200 kV (Shreiber T.P et Wims A.M. (1981)).
$K_{CuSi}^{expt.}$ = 1.72 $K_{SSi}^{expt.}$ = 1.008 d'où: $K_{CuS} = K_{CuSi}/K_{SSi}$ = 1.71, $K_{SCu} = 1/K_{CuS}$ = 0.58	$K_{CuSi}^{expt.} = 1.59 \pm 0.05$ $K_{SSi}^{expt.} = 1.08 \pm 0.05$ d'où: K_{CuS} = 1.59/1.08 = 1.47, K_{SCu} = 1/1.47 = 0.68	$K_{CuFe}^{expt.} = 1.17 \pm 0.03$ $K_{SFe}^{expt.} = 0.83 \pm 0.03$ d'où: $K_{CuS} = K_{CuFe}/K_{SFe}$ = 1.41, K_{SCu} = 1/1.41 = 0.71	$K_{CuSi}^{expt.}$ = 1.50 $K_{SSi}^{expt.}$ = 0.989 d'où: K_{CuS} = 1.50/0.989 = 1.52, K_{SCu} = 1/1.52 = 0.66

Tableau 3.85 Comparaison des valeurs de nos facteurs K_{CuS} et K_{SCu} expérimentaux obtenus à E_0 = 200 kV avec celles déduites à partir des facteurs K_{CuFe} et K_{SFe} calculés théoriquement par Wood et al. (19984) à E_0 = 120 kV [20] et al. à l'aide des valeurs de sections efficaces des différents auteurs.

Nos valeurs expérime-ntales E_0 = 200 kV	Valeurs publiées dans la littérature pour E_0 = 120 kV (Cfr David C.Joy)					
	Mott-Massey (1949)	Green-Cosslett	Powell (1976)	Brouwn (1974)-Powell (1976)	Zaluzec	Schreiber et Mims
K_{CuS}^{*} = 0.73 K_{SCu}^{*} = 1.85 K_{CuS}^{**} = 0.82 K_{SCu}^{**} = 1.22	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.185 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.827 d'où: K_{CuS} = 1.185/0.827 K_{CuS} = 1.43 et K_{SCu} = 0.70	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.209 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.776 d'où: K_{CuS} = 1.209/0.776 K_{CuS} = 1.56 et K_{SCu} = 0.64	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.227 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.743 d'où: K_{CuS} = 1.227/0.743 K_{CuS} = 1.65 et K_{SCu} = 0.61	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.19 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.817 d'où: K_{CuS} = 1.19/0.817 K_{CuS} = 1.45 et K_{SCu} = 0.69	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.24 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.689 d'où: K_{CuS} = 1.24/0.689 K_{CuS} = 1.80 et K_{SFe} = 0.55	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.31 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.688 d'où: K_{CuS} = 1.31/0.688 K_{CuS} = 1.90 et K_{SCu} = 0.53

* = avant la redistribution des intensités des artefacts dans les pics parents;
** = après la redistribution des intensités des artefacts dans le pic parent.

3.2.2.2.2.1.1 Pourquoi une si grosse différence entre nos facteurs K_{CuS} et K_{SCu} expérimentaux et ceux de la littérature?

Dans l'équation de calcul du facteur K_{AB} ($K_{AB} = (Q_B.W_B.a_B.\epsilon_B{}^*A_A)/(Q_A.W_A.a_A.\epsilon_A{}^*A_B)$, on se rappelle que seuls deux de ces termes comportent des incertitudes. Il s'agit de la section efficace d'ionisation "Q" et de l'efficacité de détection "ϵ". C'est donc possible que la différence observée est liée à ces deux paramètres et c'est pour cela que nos explications de ci-dessous sont basées principalement là-dessus.

i) Différences basées sur la section efficace d'ionisation .

Les résultats de littérature que nous avons donnés ci-dessus ont été obtenus à des tensions d'accélération de 100 kV et 120 kV (exceptés ceux de Shreiber T.P et Wims A.M (1981) obtenus à 200 kV) alors que nos analyses ont été effectuées à 200 kV. La section efficace est le seul paramètre du facteur K_{AB} à être influencé par la tension d'accélération. Toutefois, en comparant le ratio des sections efficaces "Q_S/Q_{Cu}" du S et du Cu calculées pour une tension d'accélération de 200 kV ($Q_S/Q_{Cu} = 6.03$) avec ceux des sections efficaces déterminées par différents auteurs (Q_S/Q_{Cu} = compris entre 4.94 et 5.59) (voir tableau **tableau 3.86** donné ci-dessous), on remarque que les valeurs sont comparables et que l'écart observé ne justifie pas la différence entre nos facteurs K_{CuS} et ceux de la littérature.

Tableau 3.86 Comparaison des valeurs de la section efficace Q du Mn, Cu et du S calculée pour E_0 = 200 kV avec celles publiées dans la littérature pour E_0 = 120 kV.

Q Unité*	Nos valeurs pour E_0 = 200 Kv	Valeurs publiées dans la littérature pour E_0 = 120 kV (Cfr David C. Joy [20]).					
		Mott-Massey (1949)	Green-Cosslett	Powell (1976)	Brouwn (1974)-Powell (1976)	Zaluzec	Schreiber et Mims
Q_{Mn}	3.201 * 10^{-22}	2.030 * 10^{-22}	2.737 * 10^{-22}	3.462 * 10^{-22}	2.660 * 10^{-22}	4.421 * 10^{-22}	3.760 * 10^{-22}
Q_{Cu}	1.931 * 10^{-22}	1.358 * 10^{-22}	1.783 * 10^{-22}	2.212 * 10^{-22}	1.770 * 10^{-22}	2.592 * 10^{-22}	2.360 * 10^{-22}
Q_S	1.165 * 10^{-21}	6.712 * 10^{-22}	9.578 * 10^{-22}	1.261 * 10^{-21}	8.893 * 10^{-22}	1.708 * 10^{-21}	1.470 * 10^{-21}
Q_S/Q_{Cu}	6.03	4.94	5.37	5.70	5.02	5.59	6.23
Q_{Mn}/Q_{Cu}	1.66	1.49	1.53	1.56	1.50	1.70	1.59

* = (événements/atome * cm^2/électron).

ii) Différences basées sur l'efficacité de détection.

Il faut se rappeler que nous avons utilisé un détecteur EDS à fenêtre ultra-mince. Les valeurs expérimentales de la littérature donnée ci-haut datent des années 1981-1982 et on ne mentionne pas explicitement le type de fenêtre utilisé. Nous pensons néanmoins qu'elles sont probablement obtenues à l'aide d'un détecteur doté d'une fenêtre en béryllium car les détecteurs à fenêtre ultra-mince n'étaient pas encore répandus à cette époque. S'il en est ainsi, les résultats que nous avons obtenus sont surprenants car la fenêtre ultra-mince (épaisseur d'environ 130 nm selon la littérature) est supposée absorber moins de R-X que celle de béryllium (épaisseur comprise entre 7.5 μm et 12 μm).

Étant donné que l'échantillon standard de CuS analysé est de composition chimique homogène et compte tenu du fait que le facteur $K_{CuS}^{\text{expérimental}}$ ($K_{CuS} = (C_{Cu}/C_S) * I_S/I_{Cu}$) trouvé est plus petit que les facteurs K_{CuS} de la littérature, ceci signifie que le S est considérablement absorbé car le rapport I_S/I_{Cu} est faible. Nous avons fait alors le chemin inverse en déterminant son efficacité de détection à partir du facteur $K_{CuS}^{\text{expérimental}}$ en supposant que celle du Cu est égale à 1. On trouve effectivement une valeur très faible: $\epsilon_S = 0.33$ que celles de la littérature qui sont supérieures à 0.50 (voir **tableau 3.87** donné plus bas).

Tableau 3.87 Comparaison des valeurs de rendement de fluorescence, de l'efficacité de détection et de l'intensité relative calculées avec celles données dans la littérature.

	Nos valeurs pour E_0 = 200 kV				Valeurs publiées dans la littérature pour E_0 = 120 kV (Cfr David C. Joy [20]).			
	Élément				Élément			
Paramètre	S	Mn	Fe	Cu	S	Mn	Fe	Cu
ω	0.076	0.3140	0.3472	0.446	0.066	0.314	0.347	0.446
a	0.9396	0.8769	0.8789	0.8796	0.940	0.880	0.879	0.877
c	0.37	≈ 1.00	≈ 1.00	= 1.00	0.792	0.975	0.980	0.987
					0.83 (1)			
					0.81 (2)			
					0.695 (3)			
					0.69 (4)			
					0.62 (5)			
					0.594 (6)			

(1) Calculée à partir de $K_{Si_{K\alpha}}^{théor.}$ de Wood et al.
(2) Calculée à partir de $K_{Si_{K\alpha}}^{théor.}$ de Mott. Massey
(3) Calculée à partir du facteur K_{CaS} déterminé à partir des facteurs $K_{AlS}^{exp.}$ et $K_{AlFe}^{exp.}$ de Shreiber T.P et Wims (1981) pour E_0 = 100 kV).
(4) Calculée à partir du facteur K_{CaS} (K_{CaS} = 1.52) déterminé à partir des facteurs $K_{AlS}^{exp.}$ et $K_{AlFe}^{exp.}$ de Shreiber T.P et Wims (1981) pour E_0 = 200 kV.
(5) Calculée à partir du facteur K_{CaS} (K_{CaS} = 1.47) déterminé à partir des facteurs K_{CaFe} et K_{SiFe} expérimentaux de Wood et al. pour E_0 = 120 kV (1981).
(6) Calculée à partir du facteur K_{CaS} (K_{CaS} = 1.41) déterminé à partir des facteurs K_{CaFe} et K_{SiFe} de Wood J.E et al (1982).

En plus de l'épaisseur de la fenêtre elle-même, il existe d'autres couches composant la fenêtre (couche d'Au, de Si morte ainsi que d'Al pour le cas de la fenêtre ultra-mince) ou émanant de la contamination (couche de glace et celle de carbone) que les R-X émis par la cible doivent traverser. A l'aide de l'équation (23), nous avons calculé l'efficacité de détection du S et du Cu en variant les épaisseurs de ces diverses couches pour la fenêtre ultra-mince en parylène et la fenêtre de béryllium. Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau 3.88**. A travers ces résultats, on remarque que des épaisseurs de glace et de carbone de 2970 nm et 79 nm diminuent l'efficacité de détection du S de 7% alors que celle de Cu est baissée de moins de 1%. Encore une fois, cette chute de détection n'explique pas l'écart enregistré au niveau des facteurs K_{CuS} et K_{SCu}. Par contre, une épaisseur de 100 nm pour la couche d'or diminue l'efficacité de détection du S d'environ 35% et celle du Cu d'environ 10%. C'est donc dans la couche d'or qu'a lieu la plus grande absorption du soufre. Il est important de souligner aussi que son épaisseur est difficilement contrôlable car le dépôt se fait par placage. On peut donc conclure que le fenêtres ultra-minces permettent de détecter des éléments légers mais que la hauteur du pic dépend fortement de l'épaisseur de la couche d'or.

Tableau 3.88: Calcul de l'efficacité de détection du soufre (E_S = 2.308 Kev) et du Cu (E_{Cu} = 8.047 Kev) pour différentes épaisseurs des diverses couches composant le détecteur EDS à fenêtre ultra-mince et en béryllium.

#	Efficacité de détection du S et du Cu	t_{Be} (μm)	$t_{parylène}$ (nm)	t_{Al} (nm)	t_{Au} (nm)	t_{diode} (mm)	$t_{Simorte}$ (nm)	t_{glace} (nm)	$t_{Carbone}$ (nm)
1	S = 0.554 Cu = 0.958	0	130	120	100	30	100	0	0
2	S = 0.825 Cu = 0.995	0	30	120	0	30	32	2970	79
3	S = 0.489 Cu = 0.956	0	130	120	100	30	100	2970	79
4	S = 0.902 Cu = 0.997	0	132	120	0	30	100	0	0
5	S = 0.552 Cu = 0.956	7.5	0	0	100	30	100	0	0
6	S = 0.898 Cu = 0.997	7.5	0	0	0	30	100	0	0
7	S = 0.926 Cu = 0.998	7.5	0	0	0	30	32	0	0

iii) Effet des artefacts

Dans l'hypothèse que les intensités nettes des divers artefacts observés constituent une perte d'intensité pour le pic parent, l'autre cause non moins importante de la baisse de détection du S est liée à la présence d'artefacts dans les zones énergétiques de Si et de P. Les **figures 3.93** et **3.94** illustrent les différences entre les intensités nettes obtenues avant et après la redistribution des intensités nettes des artefacts dans les pics parents de S et de Cu du standard de CuS. En comparant les rapports $I_{artefacts}(Art_{Si}+Art_{P})/I_S$ et $I_{artefacts}(Art_{Fe}+ Art_{Ni})/I_{Cu}$ (**figure 3.95**), on observe que les ratios sont plus élevés pour le S que pour le Cu. En recalculant le ratio I_S/I_{Cu} et par conséquent le facteur K_{CuS} après redistribution des intensités nettes d'artefacts dans les raies-mères, on trouve que le ratio I_S/I_{Cu} et le facteur $K_{CuS}^{expérimental}$ augmentent d'environ 5% et 9% (I_S/I_{Cu} devient 0.42 et K_{CuS} est égal 0.82), respectivement. La **figure 3.96** illustre la différence entre le ratio "I_S/I_{Cu}" d'avant et d'après la redistribution des intensités d'artefacts dans les pics parents. Les artefacts ont donc un effet important dans le cas de la raie Kα du S.

La **figure 3.97** permet de comparer le ratio $I_{artefacts}(Art_{Ca}+Art_{Sc})/I_{Ti}$ (le pic de Ti provient de la grille de support) aux deux ratios précédents. Cette nouvelle comparaison permet de conclure que le rapport $I_{artefacts}/I_{pic\ parent}$ diminue lorsque le numéro atomique augmente.

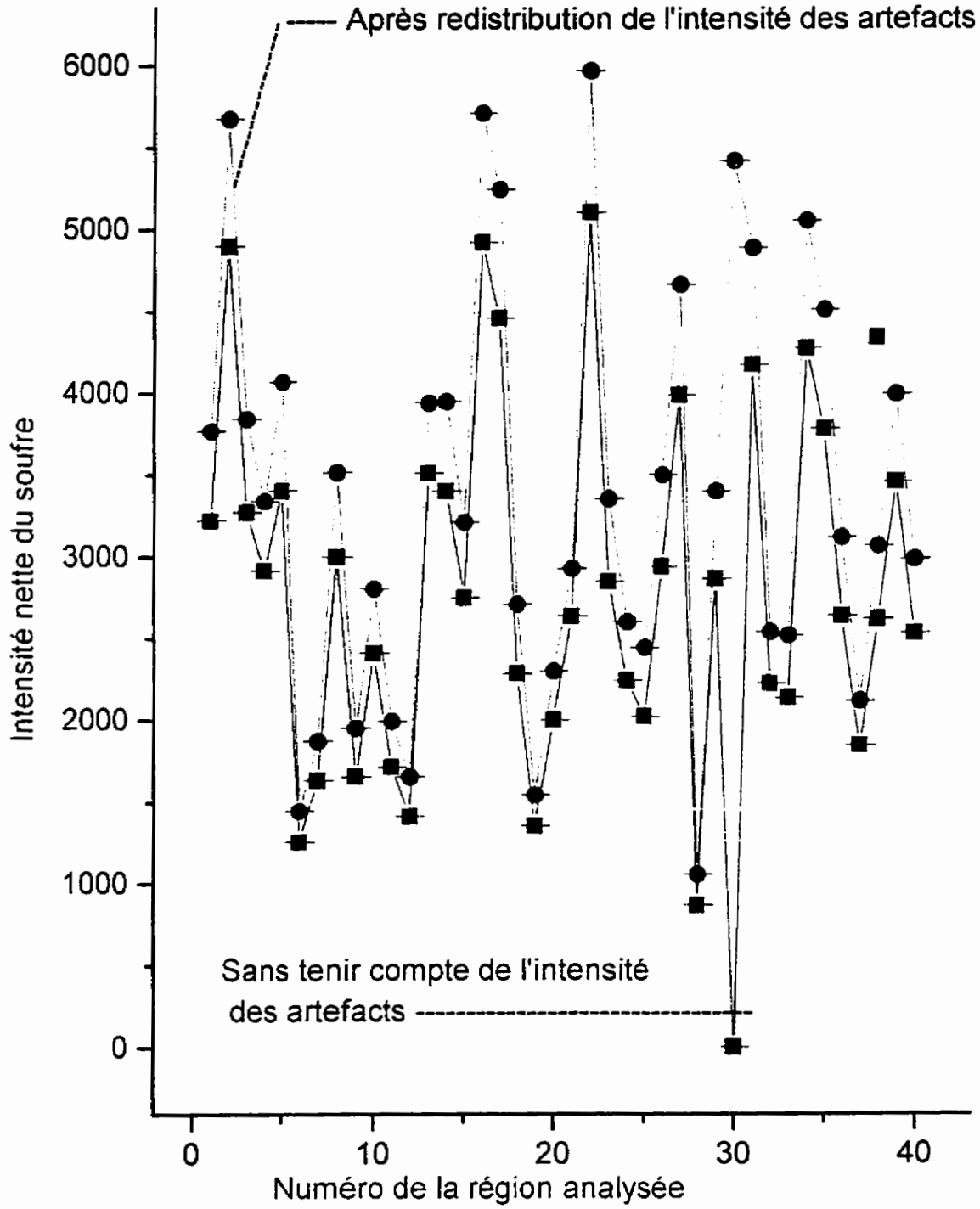


Fig.3.93 Comparaison de l'intensité nette du S avant et après la redistribution de l'intensité des artefacts Art_{Si} et Art_{P} dans le pic parent SKα dans le cas du standard CuS.

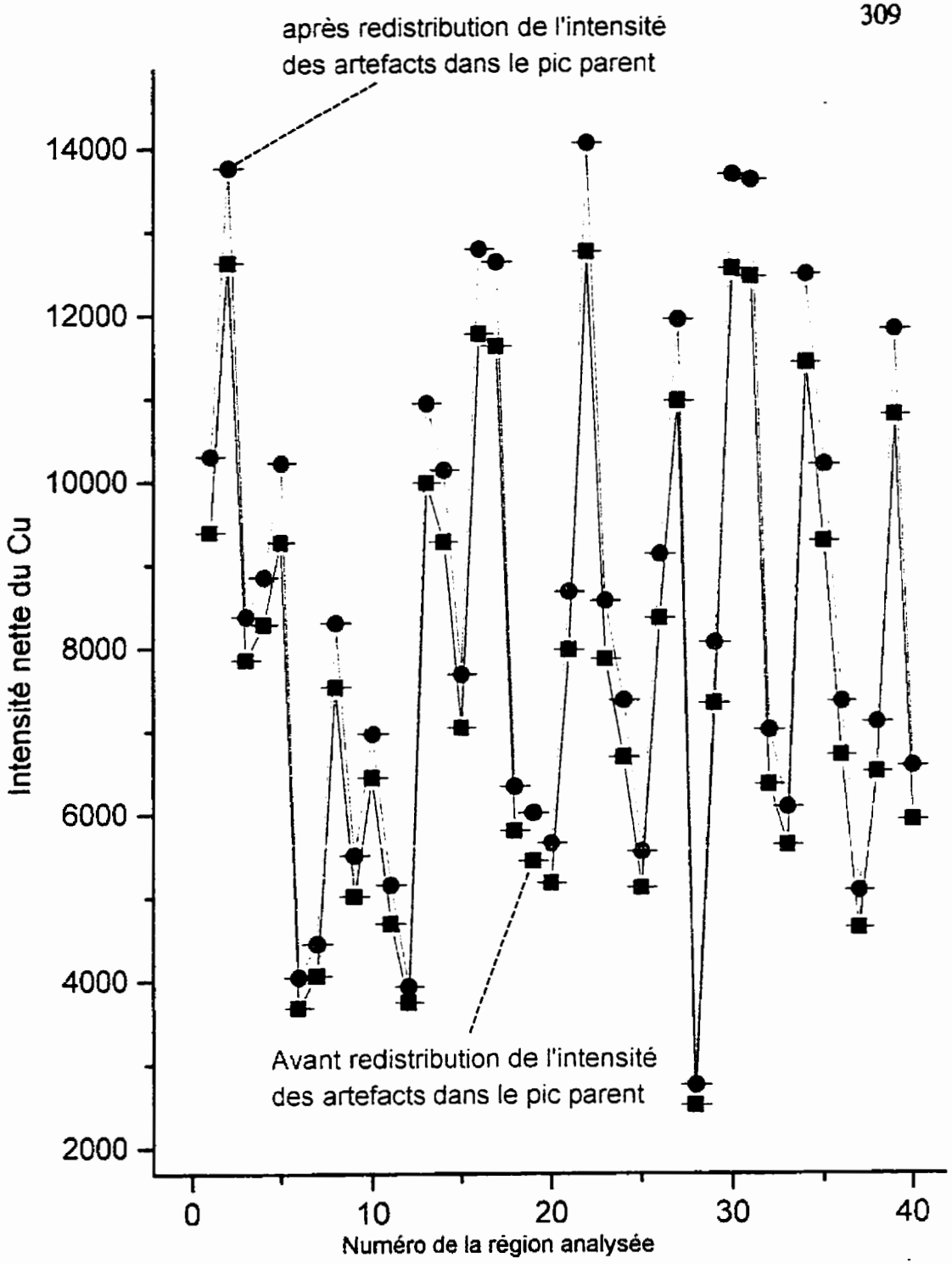


Fig.3.94 Comparaison de l'intensité nette du Cu avant et après la redistribution de l'intensité des artefacts Art_{Fe} et Art_{Ni} dans le pic parent CuKα dans le cas du standard CuS.

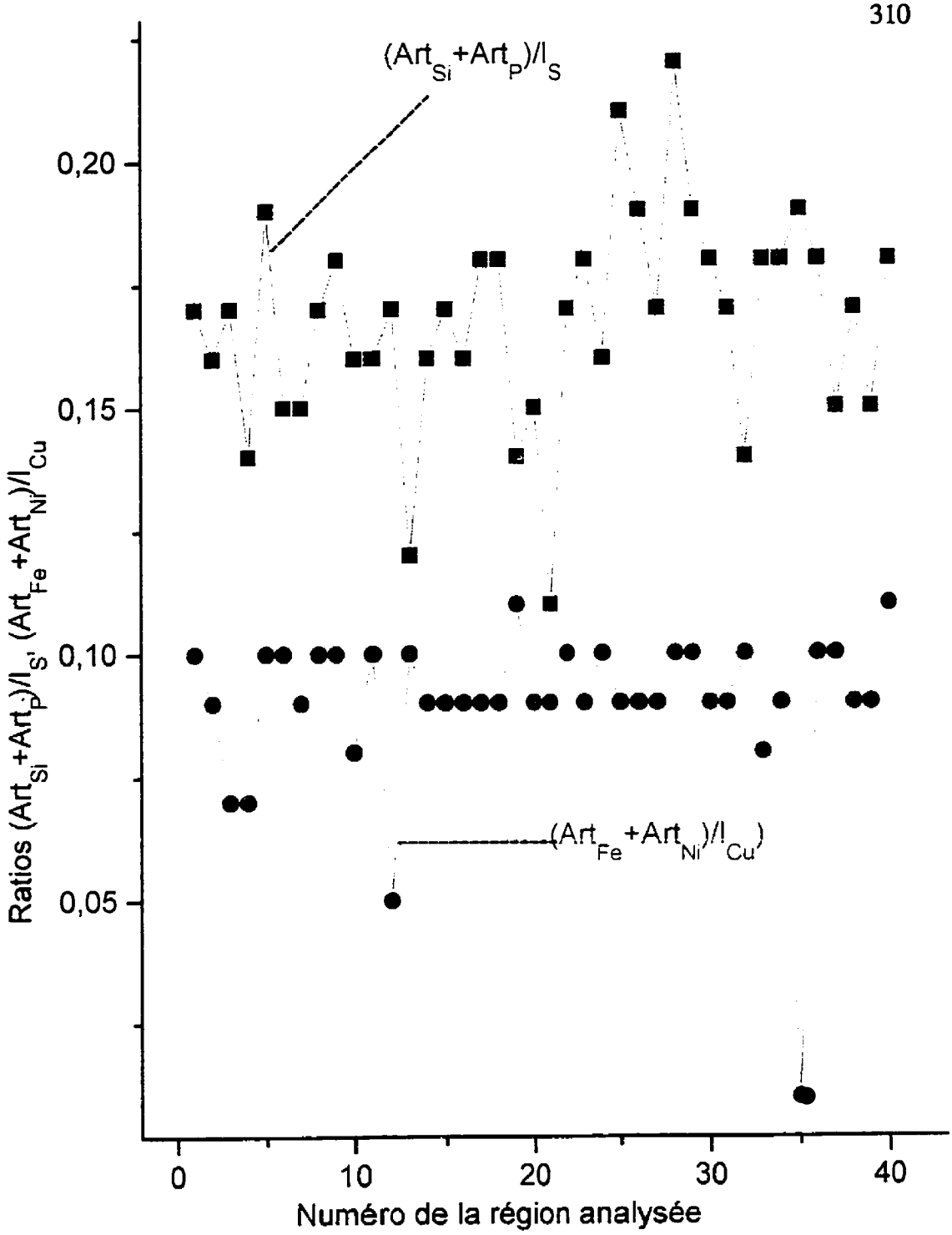
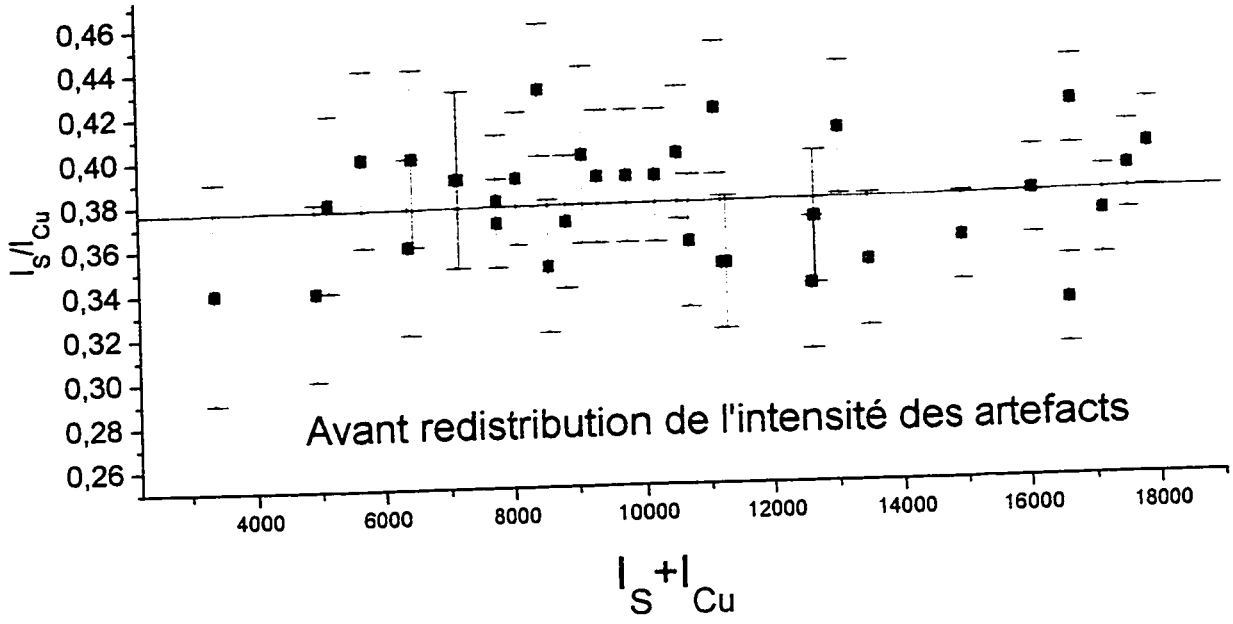


Fig.3.95 Comparaison des ratios $(Art_{Si}+Art_P)/I_S$ et $(Art_{Fe}+Art_{Ni})/I_{Cu}$ pour le S et Cu du standard CuS utilisé.



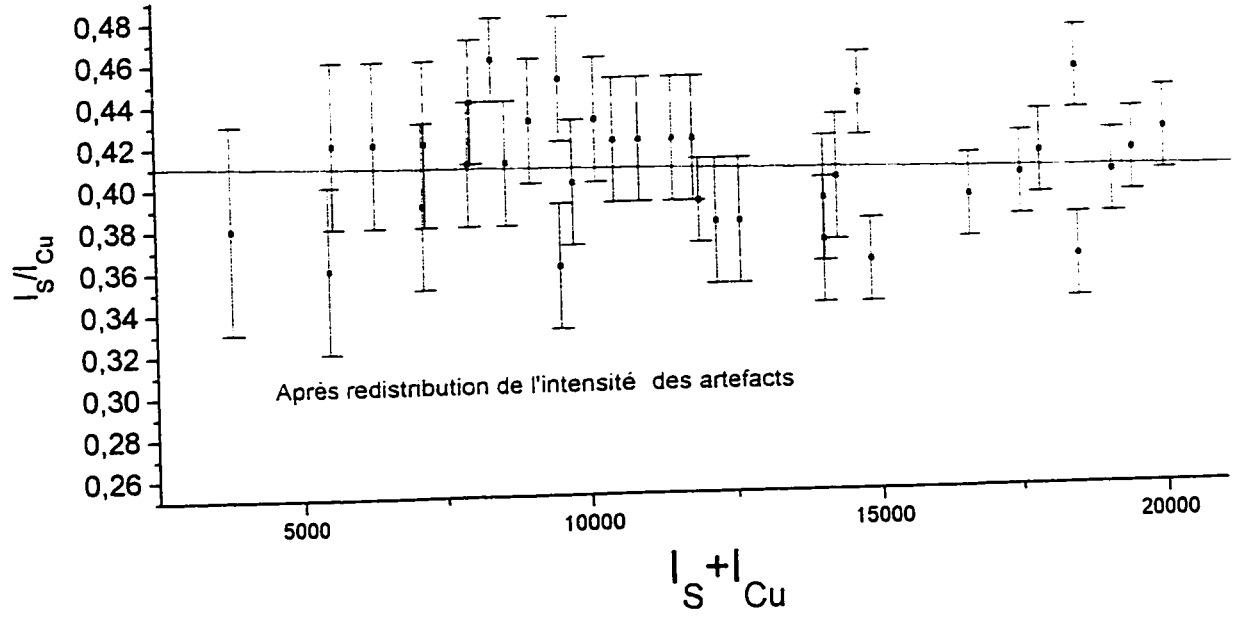


Fig.3.96 Variation du ratio d'intensités I_S/I_{Cu} avant et après la redistribution des intensités nettes des artefacts dans les pics parents.

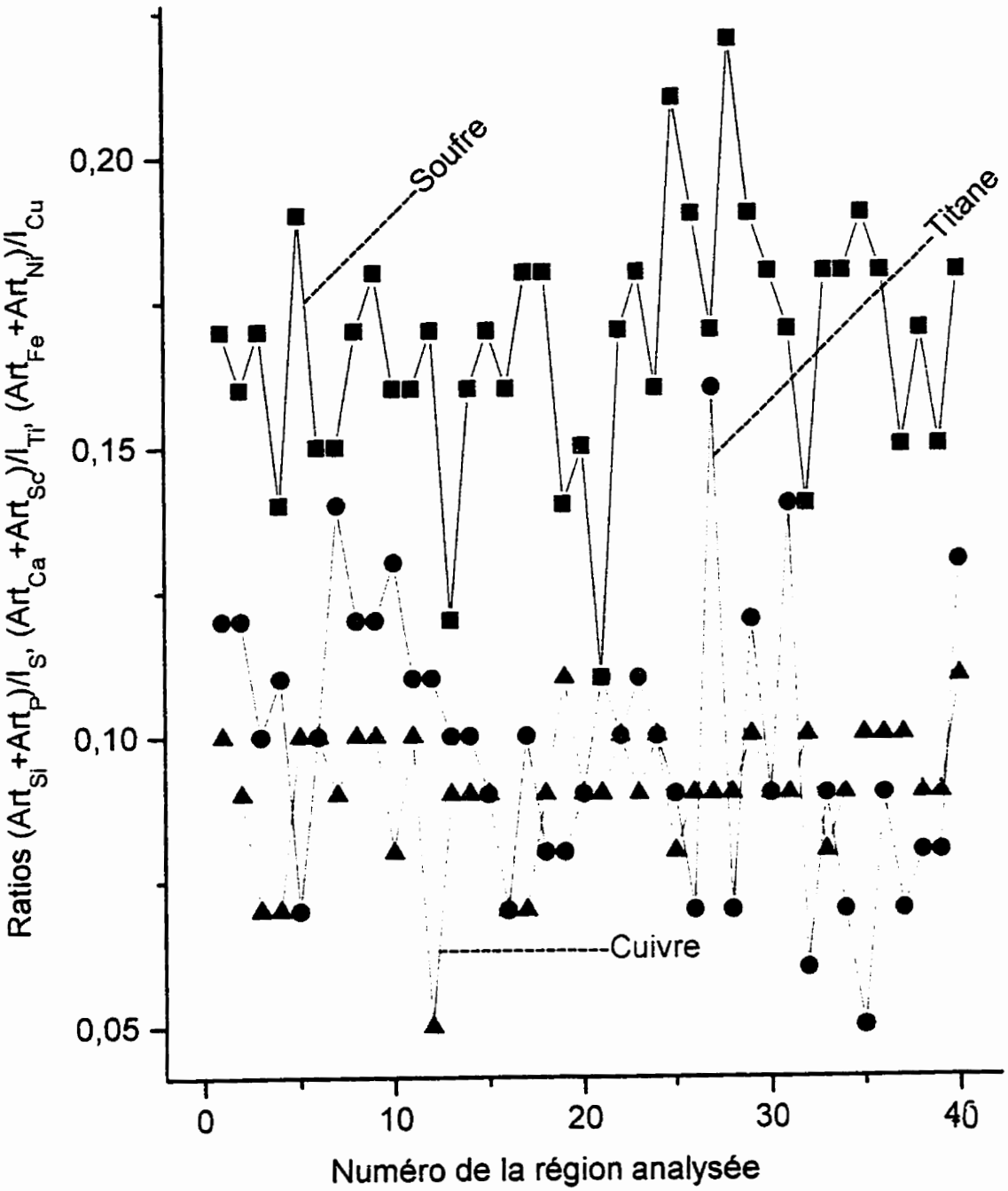


Fig.3.97 Comparaison des ratios $(Art_{Si}+Art_P)/I_S$, $(Art_{Fe}+Art_{Ni})/I_{Cu}$ et $Art_{Ca}+Art_{Sc})/I_{Ti}$ pour le standard CuS (le Ti provient de la grille de support)

3.2.2.2.3 Détermination du facteur K_{CuMn} par calcul théorique.

Selon l'équation (23), le facteur K_{CuMn} théorique est égal à:

$$K_{CuMn} = (Q_{Mn}*W_{Mn}*a_{Mn}*\epsilon_{Mn}/A_{Mn}) /(Q_{Cu}*W_{Cu}*a_{Cu}*\epsilon_{Cu}/A_{Cu})$$

$$= (Q_{Mn}*W_{Mn}*a_{Mn}*\epsilon_{Mn}*A_{Cu}) /(Q_{Cu}*W_{Cu}*a_{Cu}*\epsilon_{Cu}*A_{Mn}) \quad (102)$$

La signification des termes de ces deux équations et de celles qui suivront pour le calcul de la section efficace d'ionisation, du rendement de fluorescence et de l'intensité relative a été donnée dans le chapitre I.

3.2.2.2.3.1 Calcul de la section efficace d'ionisation Q.

On la détermine à partir de la relation (24) reprise ci -dessous.

$$Q = 6.51 * 10^{-20} * n_s * b_s * \ln (c_s* U)/(E_c^{2}*U^{d_s}) \quad (103)$$

Où d_s = l'effet du survoltage (voir section 1.3.2.3.3.1)

Sachant que $U = E_0/E_c$ (104), avec les valeurs E_c tirées du livre de Goldstein et al.[20], on obtient:

$$U_{Cu} = 200/8.980 = 22.272 \quad (105)$$

et

$U_{Mn} = 200/6.538 = 30.590.$ **(106)**

Étant donné que les numéros atomiques "Z" du Cu (Z = 29) et du Mn (Z = 25) sont inférieurs à 30, la constante b_s est calculée à l'aide de la relation (26). On a alors :

$b_s = 8.874 - 8.158 \ln 25 + 2.9055 (\ln 25)^2 - 0.35778 (\ln 25)^3 = 0.7863$ **(107)**

pour le Mn et,

$b_s = 8.874 - 8.158 (\ln 29) + 2.9055 (\ln 29)^2 - 0.35778 (\ln 29)^3 = 0.6878$ **(108)** pour le Cu.

En considérant l'effet du survoltage "d_s" qui pour la couche K est égal à : $d_s = 1.0667 - 0.00476 * Z$, on obtient:

$Q_{Cu} = 6.51 * 10^{-20} * 2 * 0.6878 * \ln (1.0*22.272)/ (8.980)^2 * 22.272^{0.92866}$

$= 1.9308049*10^{-22}$ [événements/atomes * cm^2/électrons] **(109)** et

$Q_{Mn} = 6.51* 10^{-20} * 2 * 0.7863 \ln (1.0 * 30.590)/(6.538)^2 * 30.590^{0.9477} =$

$3.2028545*10^{-22}$ [événements/atomes *cm^2/électrons] (110)

En comparant les valeurs de ces deux sections efficaces avec celles de la littérature données dans le **tableau 3.86** et déterminées Mott-Massey (1949), Green-Cosslet, Powell (1976), Brown (1974)-Powell, Schreiber et Wims et Zaluzec pour une tension d'accélération de 120 kV, nous remarquons que nos résultats sont plus proches de ceux de Powell.

3.2.2.2.3.2 Calcul du rendement de fluorescence W pour le Cu et le Mn.

Nous le calculons avec l'équation (27). En considérant que les valeurs des constantes A, B et C de Bambynek et al.(1972) sont celles données à la page 31 pour la couche K, on a pour le cuivre:

$(W_{Cu}/(1-W_{Cu}))^{1/4} = 0.015 + 0.0327 * 29 + (-0.64*10^{-6}*29^3) = 0.9477$

$W_{Cu}/(1-W_{Cu}) = 0.9477^4 = 0.8066$ **(111)**

$W_{Cu} = (1-W_{Cu}) * 0.806 =$ **$0.8066/1.8066 = 0.4465$**

et pour le manganèse:

$[W_{Mn}/1-W_{Mn}]^{1/4} = 0.015 +0.0327*25 + (-0.64 * 10^{-6} * 25^3) = 0.8225$ **(112)**

$W_{Mn}/(1-W_{Mn}) = 0.8225^4 = 0.4577$ et

$W_{Mn} = (1-W_{Mn})* 0.4577$. Par conséquent W_{Mn} $(1+0.4677) = 0.4577$,

$W_{Mn} = 0.4577/1.4577 = 0.3140$

Nous remarquons que ces valeurs sont très proches de celles publiées par Wood et al.(1984) que nous avons tirées du livre de D.Joy et al.(1989, page 165) et qui sont : $W_{Cu} = 0.446$ et $W_{Mn} = 0.314$.

3.2.2.2.3.3 Calcul des intensités relatives du cuivre et du manganèse "a_{Cu}" et "a_{Mn}"

Comme les numéros atomiques du Cu et du Mn sont compris entre 20 et 29 et qu'il s'agit de déterminer le poids de leurs raies K, celui-ci se calcule avec la relation (30) reprise ci-dessous:

$$\mathbf{a_A = 0.896 - 6.575 * 10^{-4} * Z} \qquad \textbf{(113)}$$

d'où:

$$a_{Cu} = 0.896 - 6.575 * 10^{-4} * 29 = 0.8769 \qquad \textbf{(114)}$$ et

$$a_{Mn} = 0.896 - 6.575 * 10^{-4} * 25 = 0.8796 \qquad \textbf{(115)}$$

Le **tableau 3.87** montre que les valeurs de a_{Cu} et a_{Mn} trouvées sont identiques à celles de la littérature.

Ainsi, le facteur K_{CuMn} théorique calculé à partir de l'expression (102) est :

$$K_{CuMn} = 3.2028545*10^{-22} * 0.3140 * 0.8796 * 63.55/(1.9308049*10^{-22} * 0.4465 * 0.8769 * 54.94) \qquad \textbf{(116)}$$

C'est-à-dire: $K_{CuMn} = 1.35$ et $K_{MnCu} = 1/K_{CuMn} = 0.74$.

Les **tableaux 3.89** et **3.90** donnés ci-dessous comparent ces deux valeurs de K_{CuMn} et K_{MnCu} avec celles déduites des facteurs $K_{ASi}^{expérimentaux}$ (K_{CuSi} et K_{MnSi}) et $K_{AFe}^{expérimentaux}$ (K_{CuFe} et K_{MnFe}) publiés. A partir de ce tableau, on remarque que les valeurs que nous trouvons ne sont pas très différentes de celles calculées à partir des valeurs expérimentales données dans la littérature. La différence observée réside dans la tension d'accélération utilisée: 200 kV pour le cas présent contre 100 kV et 120 kV pour les valeurs de la littérature. Nous avons calculé le rapport Q_{Mn}/Q_{Cu} de nos résultats et de ceux de la littérature (voir **tableau 3.86**) et l'erreur relative sur le facteur K_{MnCu} a été fixée à 7% sur base des valeurs extrêmes Q_{Mn}/Q_{Cu} des données de la littérature.

3.2.2.2.4 Calcul du facteur K_{MnS}

A partir du facteur $K_{CuS}^{expérimental}$ et du facteur K_{CuMn} ainsi calculé, nous pouvons déterminer le facteur K_{MnS}: $\mathbf{K_{MnS} = K_{MnCu}/ K_{SCu} = 0.74/1.37 = 0.54}$, d'où: $\mathbf{K_{SMn} = 1.85}$

Les **tableaux 3.91a** et **3.91b** donnés ci-après permettent de comparer ces deux valeurs avec celles déduites des facteurs K_{ASi}(K_{MnSi} et K_{SSi}) et K_{AFe} (K_{MnFe} et K_{SFe}) expérimentaux et théoriques publiés dans la littérature et obtenus à une tension d'accélération de 120 kV. Comme dans le cas du facteur K_{CuS}, nous remarquons une très

grande différence entre les facteurs K_{MnS} et K_{SMn} obtenus avec ceux déduits des facteurs K_{ASi} et K_{AFe} de la littérature. La valeur du facteur K_{MnS} obtenue est inférieure à la moitié de chacun des facteurs K_{MnS} déduits de ceux publiés. Cette différence est due au facteur K_{CuS}. L'erreur relative sur le facteur K_{MnS} devient donc la somme des erreurs relatives de $K_{CuS}^{expt.}$ et de $K_{MnCu}^{théor.}$; c'est-à-dire 7% + 7% = 14%.

Tableau 3.89 **Comparaison des valeurs des facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} obtenus (K_{CuMn} = 1.35 et K_{MnCu} = 0.74) avec celles des facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} déduits des facteurs K_{ASi} et K_{AFe} expérimentaux de la littérature à 100 kV et 120 kV.**

E_0 = 100 kV (Cliff G. et Lorimer G.W, 1975)	E_0 = 100 kV (Lorimer G.W et al.,1977)	E_0 = 120 kV (Wood J.I et al.,1981)	E_0 = 120 kV (Wood et al, 1982)
K_{CuSi}^{expt} = 1.58 ± 0.07 K_{MnSi}^{expt} = 1.22 ± 0.07 d'où : K_{CuMn} = 1.58/1.22 = 1.295 et K_{MnCu} = 0.77	K_{CuSi}^{expt} = 1.60 K_{MnSi}^{expt} = 1.24 d'où: K_{CuMn} = 1.60/1.24 = 1.29 et K_{MnCu} = 0.775	K_{CuSi}^{expt} = 1.59 ± 0.05 K_{MnSi}^{expt} = 1.34 ± 0.04 d'où: K_{CuMn} = 1.59/1.34 = 1.187 K_{MnCu} = 0.84	K_{CuFe}^{expt} = 1.17 ± 0.03 K_{MnFe}^{expt} = 1.04 ± 0.025 d'où: K_{CuMn} = 1.17/1.04 = 1.125 et K_{MnCu} = 0.89

Tableau 3.90 Comparaison des valeurs de nos facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} théoriques à E_0 = 200 kV avec celles déduites à partir des facteurs K_{CuFe} et K_{MnFe} déterminés théoriquement pour E_0 = 120 kV et données dans la littérature [20].

Nos valeurs théoriques à E_0 = 200 kV	Valeurs publiées dans la littérature pour E_0 = 120 kV (Cfr David C. Joy [20]).					
	Mott-Massey (1949)	Green-Cosslett (1961)	Powell (1976)	Brouwn (1974)- Powell (1976)	Zaluzec	Schreiber et Mims
K_{CuMn} = 1.35 K_{MnCu} = 0.74	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.185 $K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.98 d'où: K_{CuMn} = 1.185/0.98 K_{CuMn} = 1.209 et K_{MnCu} = 0.827	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.209 $K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.974 d'où: K_{CuMn} = 1.209/0.974 K_{CuMn} = 1.241 et K_{MnCu} = 0.806	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.227 $K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.970 d'où: K_{CuMn} = 1.227/0.970 K_{CuMn} = 1.265 et K_{MnCu} = 0.790	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.19 $K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.979 d'où: K_{CuFe} = 1.19/0.979 K_{CuMn} = 1.215 et K_{MnCu} = 0.823	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.24 $K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.965 d'où: K_{CuMn} = 1.24/0.965 K_{CuMn} = 1.285 et K_{MnCu} = 0.778	$K_{CuFe}^{théor.}$ = 1.31 $K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.953 d'où: K_{CuMn} = 1.31/0.953 K_{CuMn} = 1.375 et K_{MnCu} = 0.73

Tableau 3.91a **Comparaison des valeurs de nos facteurs K_{MnS} (0.54) et K_{SMn}(1.85) avec celles des facteurs K_{MnS} et K_{SMn} déduits des facteurs K_{ASi} et K_{AFe} expérimentaux obtenus à 120 KV et publiés dans la littérature.**

E_0 = 120 kV **(Wood J.E, Williams D.B et Goldstein J.I,1981)**	**E_0 =120 kV** **(Wood J.E, Williams D.B et Goldstein J.I,1982)**	**Valeurs de nos facteurs K_{MnS} et K_{SMn} calculés à partir de K_{CuS}^{expt} et K_{CuMn} à E_0 = 200 kV.**
K_{MnSi}^{expt} = 1.34 ± 0.04 K_{SSi}^{expt} = 1.08 ± 0.05, d'où: K_{MnS} = 1.34/1.08 = 1.24 et K_{SMn} = 0.81.	K_{MnFe}^{expt} = 1.04±0.025 K_{SFe}^{expt} = 0.83 ± 0.03 d'où: K_{MnS} = 1.04/0.83 = 1.25 et K_{SMn} = 0.80	K_{MnS} = 0.54 K_{SMn} = 1.85 Note: $K_{MnS}^{(*)}$ = 0.61 $K_{SMn}^{(*)}$ = 1.64

(*) = Si on considère le facteur K_{CuS} obtenu après redistribution des intensités d'artefacts dans les pics parents.

Tableau 3.91b Comparaison de nos facteurs K_{MnS} et K_{SMn} calculés pour E_0 = 200 Kv à partir des facteurs K_{CuS} et K_{SCu} expérimentaux et des facteurs K_{CuMn} et K_{MnCu} théoriques avec ceux déduits des facteurs K_{MnFe} et K_{SFe} théoriques de la littérature pour E_0 = 120 Kv [20]. Kv [20].

Nos valeurs sémi-théoriques à E_0 = 200 Kv	Valeurs publiées dans la littérature pour E_0 = 120 Kv (Cfr David C. Joy [20]).					
	Mott-Massey (1949)	Green-Cosslett (1961)	Powell (1976)	Brouwn (1974)-Powell (1976)	Zaluzec	Schreiber et Wims
K_{MnS}^{*}= 0.54 K_{SMn}^{*}= 1.85	$K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.98 $K_{SFe}^{théor.}$= 0.827 d'où:	$K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.974 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.776 d'où:	$K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.970 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.743 d'où:	$K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.979 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.817 d'où:	$K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.965 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.689 d'où:	$K_{MnFe}^{théor.}$ = 0.953 $K_{SFe}^{théor.}$ = 0.688 d'où:
K_{MnS}^{**}= 0.61 K_{SMn}^{**}= 1.64	K_{MnS} = 0.98/0.827 K_{MnS} = 1.185 et K_{SMn} = 0.80	K_{MnS} = 0.97/0.776 K_{MnS} = 1.255 et K_{SMn} = 0.797	K_{MnS} = 0.970/0.743 K_{MnS} = 1.305 et K_{SMn} = 0.766	K_{MnS} = 0.979/0.817 K_{MnS} = 1.198 et K_{SMn} = 0.823	K_{MnS} = 0.965/0.689 K_{MnS} = 1.40 et K_{SMn} = 0.70	K_{MnS} = 0.95/0.68 K_{MnS} = 1.385 et K_{SMn} = 0.722

* = en utilisant le facteur $K_{CuS}^{expérimental}$ obtenu avant redistribution des intensités des artefacts dans les pics parents de S et Cu.
** = en utilisant le facteur $K_{CuS}^{expérimental}$ obtenu après redistribution des intensités des artefacts dans les pics parents de S et Cu.

3.2.2.3. Détermination de la composition chimique des précipités formés dans l'acier TX931 aux températures de 800°C, 950° C et 1150° C.

3.2.2.3.1 Introduction.

Les précipités formés dans les 3 échantillons de l'acier TX931 chauffés à 800° C, 900° C et 1150° C ont été analysés dans les conditions optimales définies ci-haut et où les contributions instrumentales sont minimisées. C'est-à-dire: un diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm, le mode d'opération S et une taille de faisceau 4S, un angle de convergence maximal en mode S (α-selector en position 11), un angle d'inclinaison du porte-objet de 33° (nous l'avons préféré par rapport aux 2 inclinaisons arce de 30° et 35° parce qu'il a donné un ratio S/B légèrement plus élevé), une grille de support en Be, un temps d'accumulation de 300 secondes, un temps de traitement égal à 5, une tension d'accélération de 200 kV. Il est très important de préciser que les analyses des précipités ne sont pas affectées par par les contributions instrumentales car celles-ci sont négligeables dans ces conditions optimales. Pour chaque échantillon, plus d'une quarantaine de précipités ont été analysés et un seul spectre a été accumulé pendant 300 secondes pour chaque précipité. Les résultats donnés ci-dessous nous montreront l'effet de la température de traitement sur la chimie des précipités formés. Ces résultats seront d'abord présentés sous forme d'intensités nettes et de rapports de celles-ci pour tous les éléments identifiés, puis sous forme de concentrations massiques et atomiques

pour le cas des éléments réellement présents dans les précipités. Avant de discuter en détail des résultats spécifiques aux précipités de chacun des 3 échantillons, nous présentons d'abord certaines considérations qui leur sont communes et qui compliquent la quantification. A l'exception des résultats sur les concentrations atomiques, la plupart des tableaux contenant les résultats sont présentés en annexe dans le volume 2.

3.2.2.3.2 Présentation et discussion des résultats des analyses sur précipités et sur la réplique à côté des précipités.

Ayant soupçonné une contribution possible des éléments de la réplique dans les spectres des précipités analysés, nous avons fait d'autres analyses complémentaires en accumulant cette fois-ci et successivement un spectre sur le précipité et un autre sur la réplique à côté du même précipité. Six spectres ont été alors accumulés sur des précipités et six autres ont été accumulés sur la réplique à côté de ceux-ci pour chacun des 3 échantillons. Le but était de vérifier si les éléments détectés dans les précipités se retrouvaient également dans le spectre de la réplique et, dans l'affirmative, éliminer ce type de contributions en soustrayant le spectre de la réplique dans celui du précipité correspondant. Selon notre entendement, cette procédure devait déboucher sur une quantification plus précise des précipités.

De façon générale, les éléments contenus dans les précipités sont à première vue les suivants: S, Mn, Cu, Fe, Si et Cr ainsi que du Ti et/ou de l'Al dans certains cas (Ti pour l'échantillon chauffé à 950° C et Ti + Al dans celui traité à 1150° C). Ceux détectés dans la réplique sont essentiellement du Fe et du Si (voir la **fig.3.98** ainsi que les **tableaux 3.93, 3.94** et **3.95** donnés ci-après). Les intensités nettes des éléments des précipités et celles provenant des éléments de la réplique sont données dans les **tableaux 3.93, 3.94 et 3.95.**

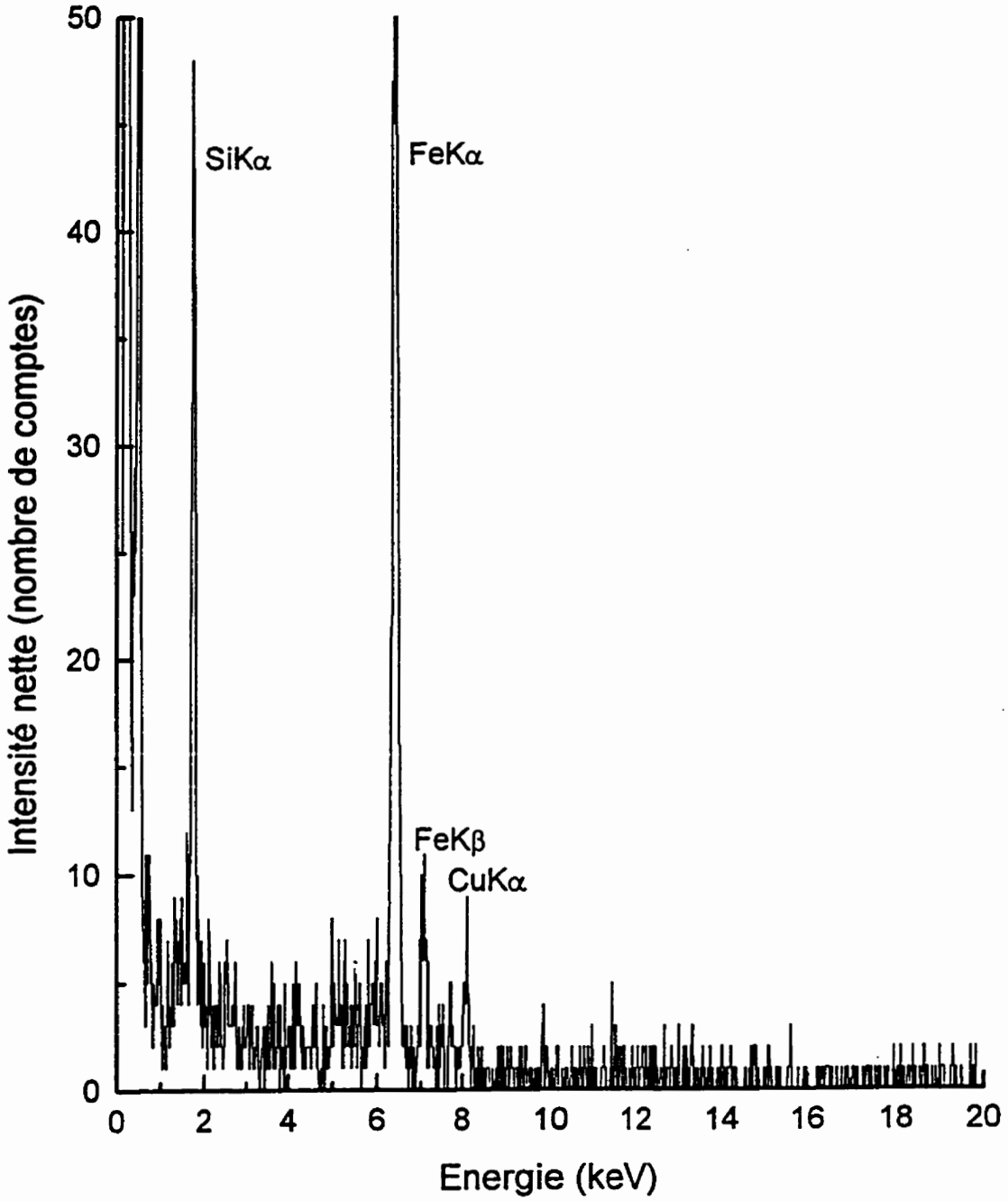


Fig.3.98 Spectre représentatif des éléments de la réplique (échantillon traité à 800° C).

Tableau 3.93a **Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité et sur la réplique à côté du précipité pour l'échantillon chauffé à 800° C.**

Numéro	ANALYSE SUR PRÉCIPITÉ							ANALYSE SUR LA RÉPLIQUE A CÔTÉ DU PRÉCIPITÉ				
	I_{Si}	I_S	I_{Ti}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}	I_{Si}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}
1	645	5666	-	290	4960	460	1878	538	40	84	903	43
2	370	1693	-	75	1544	2206	654	162	90	-	385	32
3	462	4032	262	139	3029	615	2360	172	-	-	173	32
4	475	5382	-	376	7533	438	598	235	-	-	546	48
5	727	23551	162	1191	21735	963	242	228	-	52	557	36
6	644	12384	-	844	21178	1942	844	210	-	-	442	36

Tableau 3.93b **Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité diminuées de celles des éléments détectés sur la réplique à coté du précipité pour l'échantillon chauffé à 800° C.**

Numéro	I_{Si}	I_S	I_{Ti}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}
1	107	5666	-	250	4876	-443*	1835
2	208	1693	-	-15*	1544	1821	622
3	290	4032	-	139	3029	442	2328
4	240	5382	262	376	7533	108	550
5	499	23551	-	1191	21683	379	206
6	434	12384	162	844	21178	1500	808

*** = l'élément n'est pas présent dans le précipité. L'intensité détectée provient de la zone de la réplique à coté du précipité.**

Tableau 3.93c **Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités formés dans l'échantillon chauffé à 800° C.**

#	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
1	2.66	0.86	1.18	0.64	0.65	0.64	-
2	2.72	0.91	1.28	0.36	0.67	0.61	0.45
3	1.73	0.75	1.33	0.43	0.48	0.46	0.05
4	9.78	1.40	1.50	1.20	1.27	1.22	0.01
5	114.32	0.92	0.93	0.88	0.91	0.89	0.01
6	15.33	1.71	1.77	1.40	1.61	1.55	0.04

Tableau 3.94a **Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité et sur la réplique à coté du précipité pour l'échantillon chauffé à 950° C.**

Numéro	ANALYSE SUR PRÉCIPITÉ							ANALYSE SUR LA RÉPLIQUE A CÔTÉ DU PRÉCIPITÉ				
	I_{Si}	I_S	I_{Ti}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}	I_{Si}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}
1	890	10252	-	822	15514	3013	1853	259	-	195	2047	-
2	845	8291	-	775	13487	3019	1634	313	75	189	2481	45
3	627	4808	-	426	7336	2404	1280	230	67	170	1947	35
4	324	1567	-	-	1875	2450	1267	170	67	44	1038	35
5	488	4282	-	264	6717	3192	1655	160	-	73	978	29
6	4526	4604	101	487	7578	3694	1671	190	33	94	1214	-

Tableau 3.94b **Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité diminuées de celles des éléments détectés sur la réplique à coté du précipité pour l'échantillon chauffé à 950° C.**

Numéro	I_{Si}	I_S	I_{Ti}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}
1.	631	10252	-	822	15319	966	1853
2.	532	8291	-	700	13298	539	1589
3.	397	4808	-	426	7166	457	1245
4.	154	1567	-	-67*	1831	1412	1267
5.	328	4282	-	264	6644	2214	1626
6.	4146	4604	-	454	7484	2480	1671

*** = l'élément n'existe pas dans le précipité. L'intensité détectée provient de la région de la réplique à coté du précipité.**

Tableau 3.94c **Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités formés dans l'échantillon chauffé à 950° C.**

#	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
1	8.27	1.49	1.67	1.12	1.27	1.20	0.03
2	8.37	1.60	1.80	1.21	1.35	1.28	0.02
3	5.76	1.49	1.75	1.04	1.18	1.11	0.03
4	1.45	1.17	1.98	0.42	0.65	0.61	0.29
5	4.09	1.55	1.93	0.79	1.12	1.07	0.17
6	4.48	1.63	1.99	0.58	1.19	0.72	0.14

Tableau 3.95a Intensités nettes des éléments détectés dans le précipité et sur la réplique à coté du précipité pour l'échantillon chauffé à 1150°C.

#	ANALYSE SUR PRÉCIPITÉ								ANALYSE SUR LA RÉPLIQUE A CÔTÉ DU PRÉCIPITÉ.						
	I_{Si}	I_{Al}	I_S	I_{Ti}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}	I_{Al}	I_{Si}	I_S	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}
1	271	-	2948	-	1668	33245	1653	-	-	87	-	-	48	1079	-
2	139	-	341	-	325	8279	393	-	-	81	-	-	-	549	48
3	193	4246	2938	185	403	4014	1677	2395	-	375	-	-	-	532	77
4	253	11574	5371	166	552	7474	1653	1849	74	861	94	-	68	7472	73
5	1626	86	174	-	335	530	14955	246	54	435	55	-	740	1812	73

Tableau 3.95b **Intensités nettes des éléments des précipités moins les intensités nettes des éléments détectés sur la réplique à coté des précipités pour l'échantillon chauffé à 1150° C.**

Numéro	I_{Si}	I_{Al}	I_{S}	I_{Ti}	I_{Cr}	I_{Mn}	I_{Fe}	I_{Cu}
1	184	-	2948	-	1668	33197	574	-
2	58	-	341	-	325	8279	**-156***	**-48***
3	**- 182***	4246	2938	185	403	3946	1145	2395
4	**- 608***	11500	5277	166	338	6734	**-5819***	1772
5	**1190***	32	119	-	272	383	13143	173

*** = l'élément n'est pas présent dans le précipité. L'intensité détectée provient de la région de la réplique à coté du précipité.**

Tableau 3.95c Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités formés dans l'échantillon traité à 1150° C.

#	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
1	Pas de Cu	11.26	11.26	8.96	11.26	10.60	0.02
2	Pas de Cu	24.28	24.28	20.75	24.28	20.75	Pas de Fe
3	1.65	1.34	2.16	0.61	0.74	0.74	0.12
4	3.8	1.28	1.61	0.96	0.96	0.96	Pas de Fe
5	2.21	3.22	4.67	0.026	1.31	0.26	7.05

Le pic de chrome détecté dans les différents précipités est associé à l'artefact introduit par la présence d'un pic intense de MnKα (voir tableaux 3.93, 3.94 et 3.95). A partir des résultats de ces analyses additionnelles, on remarque de manière générale que le pic de cet artefact est d'autant plus important que l'intensité nette du pic MnKα est élevée. Cet artefact fait partie de la catégorie d'artefacts apparaissant à une énergie de 0.92 de celles des pics intenses se trouvant directement à droite (ici $E_{CrK\alpha}/E_{MnK\alpha}$ = 5.415 keV/5.899 keV = 0.92) tel que montré précédemment dans la section traitant des contributions dues aux différentes grilles métalliques de Cu et de Ni.

Pour le reste des éléments détectés, on voit bien qu'on détecte du Fe et du Si dans les précipités et sur la réplique. Il devient dès lors difficile de préciser si ces deux éléments existent réellement dans les précipités ou s'ils proviennent de la réplique. Pour essayer de déterminer l'origine de ces éléments, nous avons calculé les rapports des intensités nettes du Fe et du Si sur la réplique et sur le précipité pour les trois échantillons; c'est-à-dire les ratios $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ et $I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$ dont les valeurs obtenues se trouvent dans le **tableau 3.96** donné ci-dessous. Mis à part les précipités 2 et 3 de l'échantillon chauffé à 950° C où on remarque que ces rapports sont égaux pour un même élément, ceux-ci diffèrent d'un précipité à l'autre et d'une région de la réplique à une autre. Ceci nous amène à conclure que le Fe et le Si ne sont probablement pas présents dans les précipités mais qu'ils proviendraient d'autres origines que nous expliquons ci-dessous.

Ainsi, pour tous les précipités formés aux trois températures, on remarque que les rapports $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$ sont plus élevés que les ratios $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$ et que ceux-ci sont à leur tour plus grands que $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si}+I_{Fe})$. Ceci confirme la présence de ces deux éléments (le Fe et le Si) mais, à la lumière des explications fournies précédemment, on ne saurait préciser si le Fe et le Si détectés proviennent réellement des précipités.

Tableau 3.96 **Rapports $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ et $I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$ des analyses effectuées dans le précipité et sur la réplique à côté du précipité pour les 3 échantillons traités à 800° C, 950° C et 1150° C.**

N0.	$I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$			$I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$		
	800°C	950° C	1150° C	800° C	950° C	1150° C
1	1.97	0.68	1.53	0.83	0.29	0.32
2	0.17	0.82	1.40	0.43	0.37	0.58
3	0.28	0.81	0.32	0.37	0.37	1.94
4	1.25	0.42	4.52	0.49	0.52	3.4
5	0.58	0.31	0.12	0.31	0.33	0.27
6	0.23	0.73	-	0.33	0.04	-

3.2.2.3.2.1 Origines possibles du Fe et du Si détectés dans les précipités.

Nous pensons d'une part que la présence des pics de ces deux éléments dans les spectres des précipités est due à l'arrachement d'une certaine quantité de l'acier lors de la réplication. Aussi, le fait que les rapports $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ et $I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$ varient nous pousse à croire que cet arrachement de matière diffère non seulement d'un précipité à l'autre mais également d'une région de la réplique à une autre. A partir de ces considérations, il y a lieu d'affirmer que la technique de réplication n'est pas parfaite de manière à permettre l'extraction des précipités seuls sans arrachement d'une quelconque couche de la matrice. La solution d'attaque n'a donc pas pu dissoudre complètement la matrice à côté et en-dessous des précipités de façon à laisser ceux-ci en relief et détachés de la phase-mère. Il est évidemment important de souligner que le courant restait stable durant les analyses. Ainsi, si l'arrachement de matière était uniforme sur la réplique en dessous des précipités et à côté de ceux-ci, les quantités de Fe et de Si détectées dans ces zones seraient identiques. Par conséquent, il aurait été logique et facile d'éliminer les contributions en provenance des éléments de la réplique en soustrayant le spectre de la réplique accumulé à côté du précipité de celui accumulé successivement à partir de ce même précipité. Deux éléments doivent être considérés pour expliquer ces observations: 1) D'un côté, on serait tenté de conclure que le Fe est absent dans les précipités où la soustraction donne des valeurs négatives et que la quantité de Fe détectée provient uniquement de la réplique. 2) Par ailleurs, les rapports $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ (voir **tableau**

3.96 donné ci-dessus) n'étant pas constants, ceci indique une variation d'arrachement. Les **tableaux 3.93a, 3.94a et 3.93a** indiquent les résultats obtenus après cette opération pour le cas présent. Tel qu'on peut le constater dans les **tableaux 3.93a et 3.95a**, cette soustraction donne dans certains cas des valeurs négatives pour le Fe parce que son intensité nette est plus importante sur la réplique que dans le précipité. Devant une telle situation, il devient impossible de déterminer réellement la quantité de cet élément dans le précipité et dans la réplique. Les **tableaux 3.93b, 3.94b et 3.95b** ainsi que les **figures 3.99, 3.100 et 3.101** indiquent la variation des divers rapports d'intensités inclusivement celles de Fe et de Si. Ces rapports indiquent que la somme des intensités nettes de manganèse et de cuivre obtenues après la soustraction des intensités nettes des éléments de la réplique tend à être le double de celle du soufre pour le cas de l'échantillon traité à 950° C.

D'autre part, même si les analyses ont été effectuées avec une sonde électronique de petite taille (faisceau 4S et dont le diamètre est d'environ 40 nm), il est bien possible qu'une certaine quantité de R-X du Fe et du Si provienne de l'interaction du halo d'électrons non collimatés avec la réplique dans les zones entourant les précipités. Ceci est une conséquence indirecte de l'existence d'un arrachement de matière dans la phase-mère lors de l'extraction des précipités. Aussi, dans le cas des spectres où l'intensité du pic CuKα est plus élevée que celle du Fe, il est possible qu'une certaine quantité de R-X du Fe soit associée à l'artefact introduit par le pic de Cu plus intense. Nous rappelons à ce sujet que des pics de FeKα avaient été remarquablement détectés lors de l'analyse

du standard de CuS pourtant dépourvu de cet élément. Pour ce qui est du Si, nous faisons remarquer qu'une contribution additionnelle peut provenir du système à vide. Selon Joy et al. [20], Zaluzec (1978) mentionnait déjà que le Si provient des fluides et des graisses des composants du vide. Le Si peut également provenir de deux autres sources: la pompe à diffusion lors du dépôt du film de carbone sur la grille devant supporter la réplique et/ou du système à vide du microscope. Nous avons en effet déjà signalé la présence possible des pics R-X de Si dans les résultats des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et une grille de Be 75 mesh ainsi que dans celles des analyses de la colonne, du porte-échantillon et d'une grille de cuivre avec un substrat de carbone dessus. Les **fig.3.102a** et **3.103a** illustrent la variation des intensités nettes du Fe et du Si dans la réplique alors que les **fig.3.102b** et **3.103b** montrent celle des rapports d'intensités $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ et $I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$. On remarque que ces valeurs sont variables d'un point d'analyse à l'autre (surtout pour le cas de l'échantillon traité à 1150°C).

Après toutes ces considérations, nous arrivons à la conclusion qu'il est fort probable que le Fe et le Si détectés ne soient pas réellement présents dans les précipités analysés mais qu'ils proviennent essentiellement des diverses sources ci-haut mentionnées. Il nous semble donc plus réaliste et logique d'indiquer et de commenter seulement leurs intensités mais de ne pas les considérer dans la quantification finale des précipités. Nous faisons remarquer néanmoins que rien ne nous garantit de l'absence totale du Fe et/ou du Si dans tous les précipités.

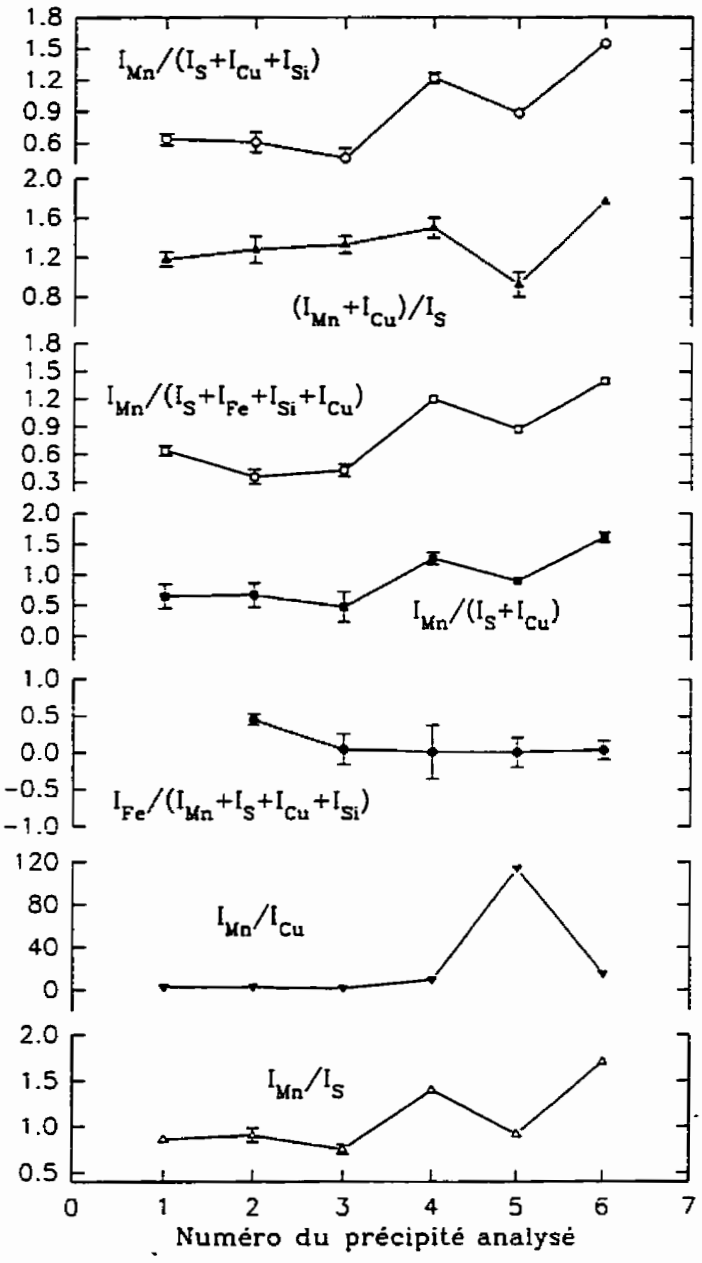


Fig.3.99 **Variation des rapports des intensités nettes des éléments des précipités après soustraction des intensités nettes des éléments de la réplique pour l'échantillon de l'acier au Si (Dofasco) traité à 800° C.**

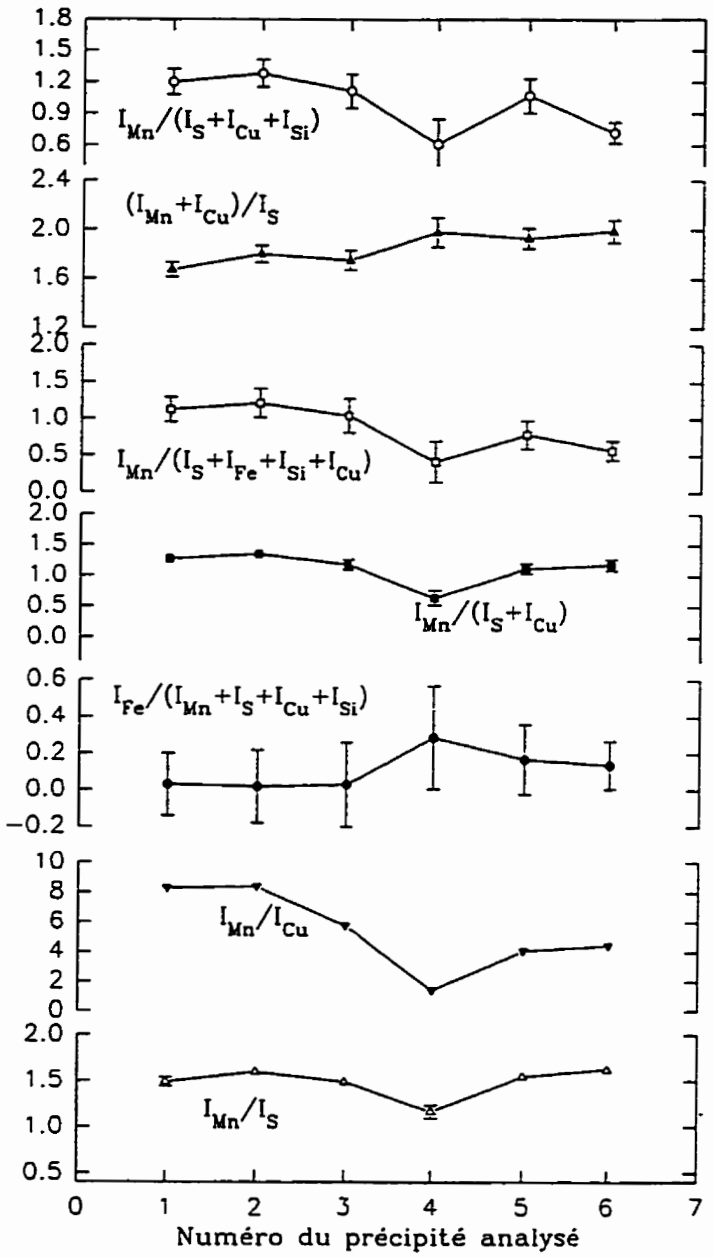


Fig.3.100 **Variation des rapports des intensités nettes des éléments des précipités après soustraction des intensités nettes des éléments de la réplique pour l'échantillon de l'acier au Si (Dofasco) traité à 950° C.**

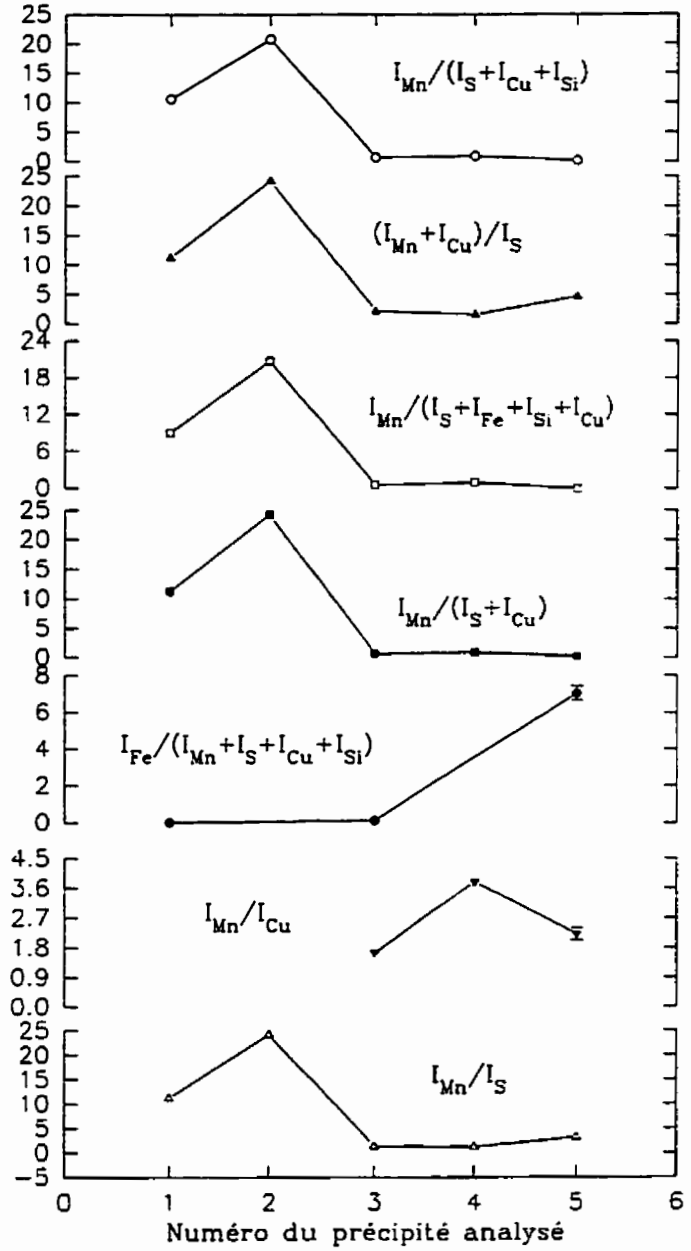


Fig.3.101 **Variation des rapports des intensités nettes des éléments des précipités après soustraction des intensités nettes des éléments de la réplique pour l'échantillon de l'acier au Si (Dofasco) traité à 1150° C.**

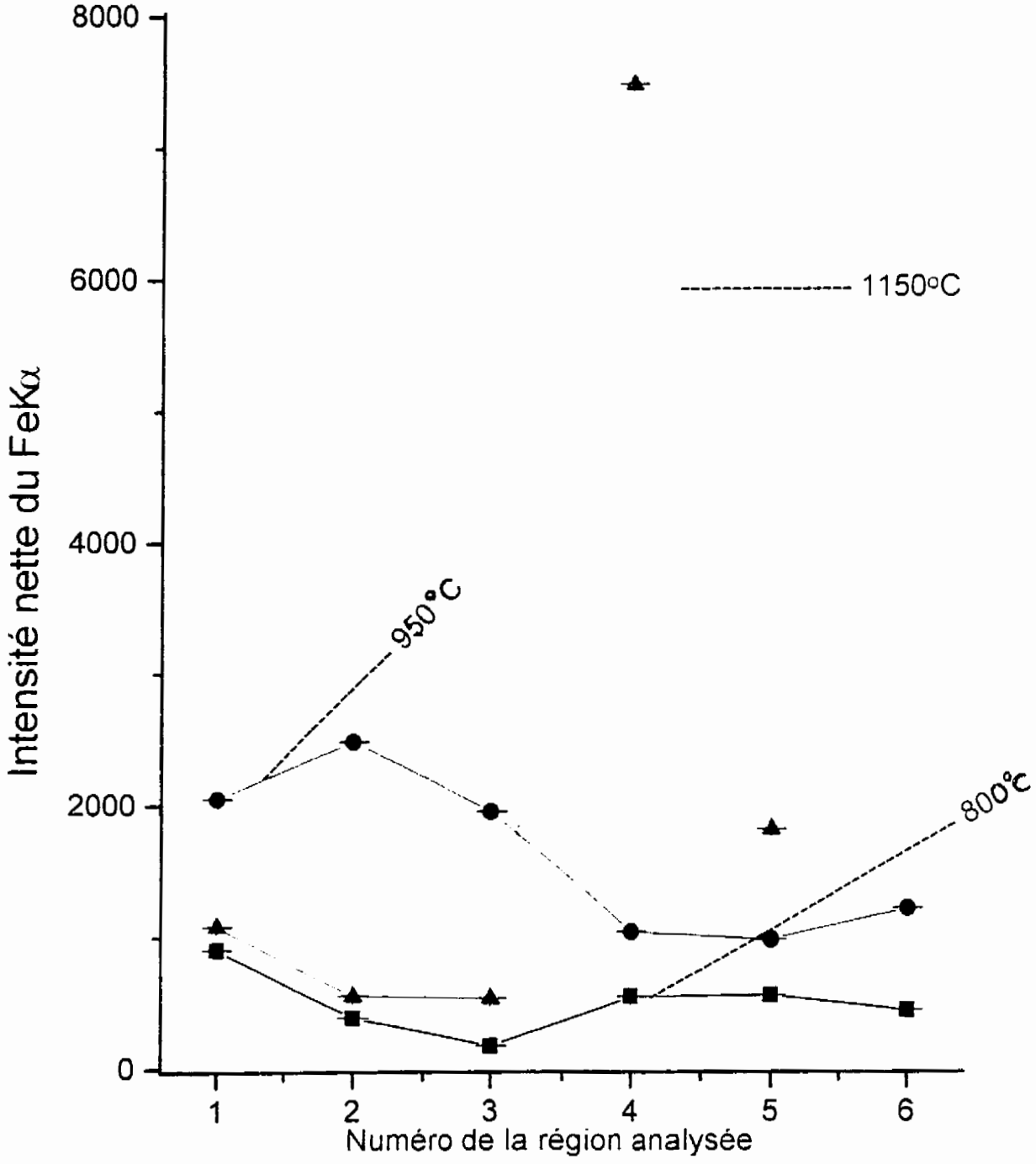


Fig.3.102a Variation de l'intensité nette du Fe détecté dans la réplique pour les 3 échantillons traités à 800°C, 950°C et 1150°C.

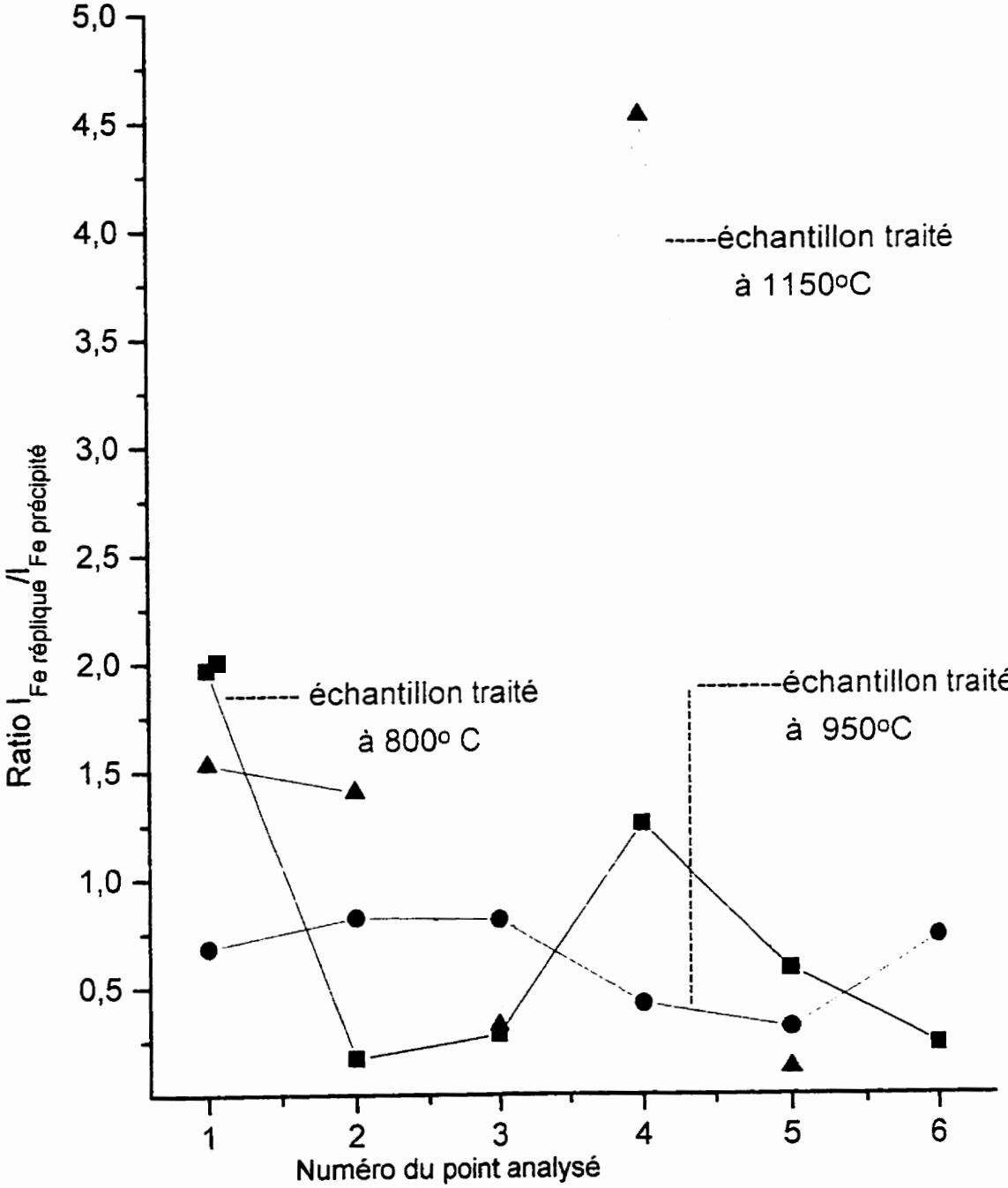


Fig.3.102b Variation du ratio $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ pour les 3 températures de traitement (800°C, 950°C et 1150°C).

Fig.3.102b Variation du ratio $I_{Fe\ réplique}/I_{Fe\ précipité}$ pour les 3 températures de traitement (800°C, 950°C et 1150°C).

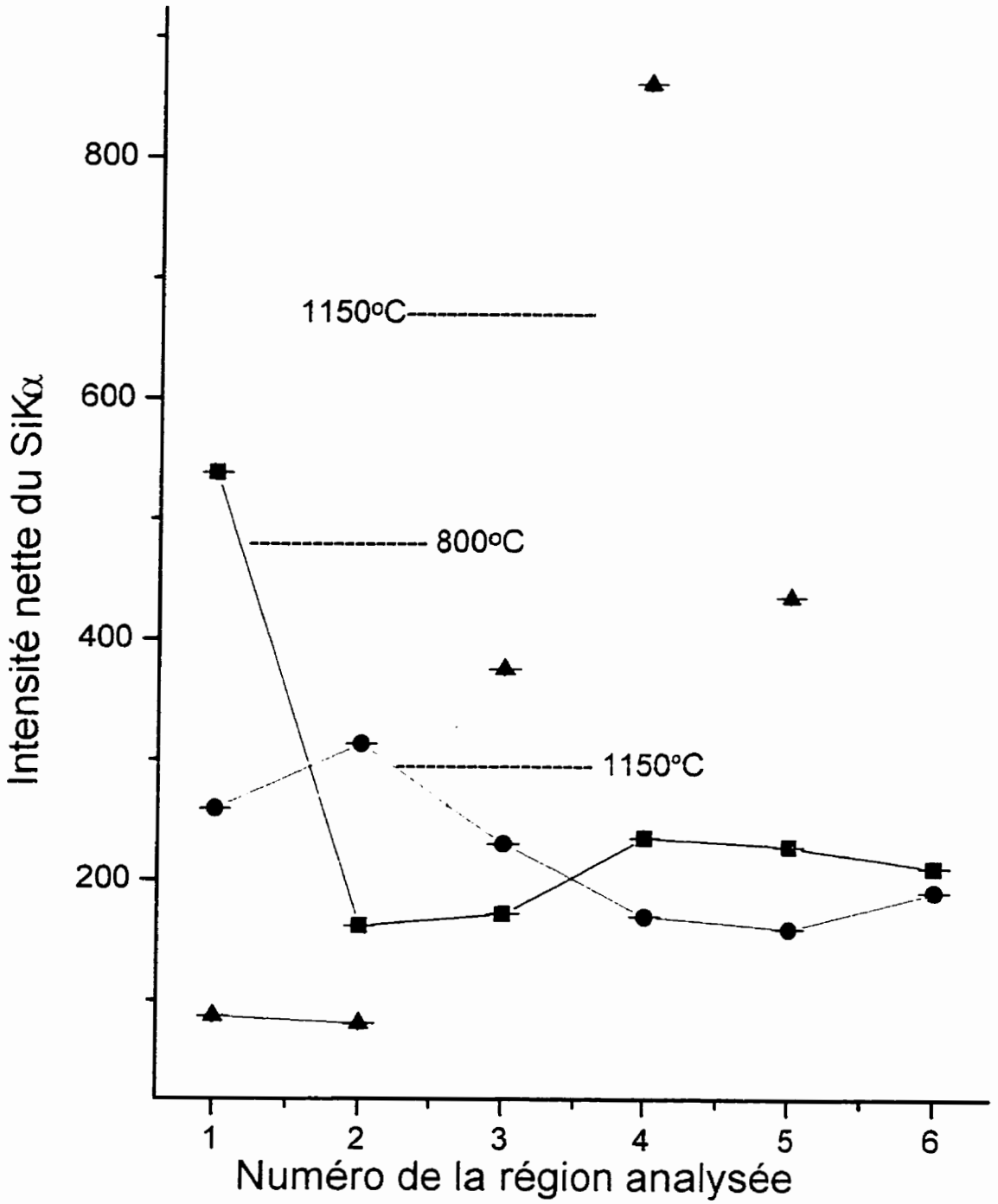


Fig.3.103a Variation de l'intensité nette du Si détecté dans la réplique pour les 3 échantillons traités à 800°C, 950°C et 1150°C.

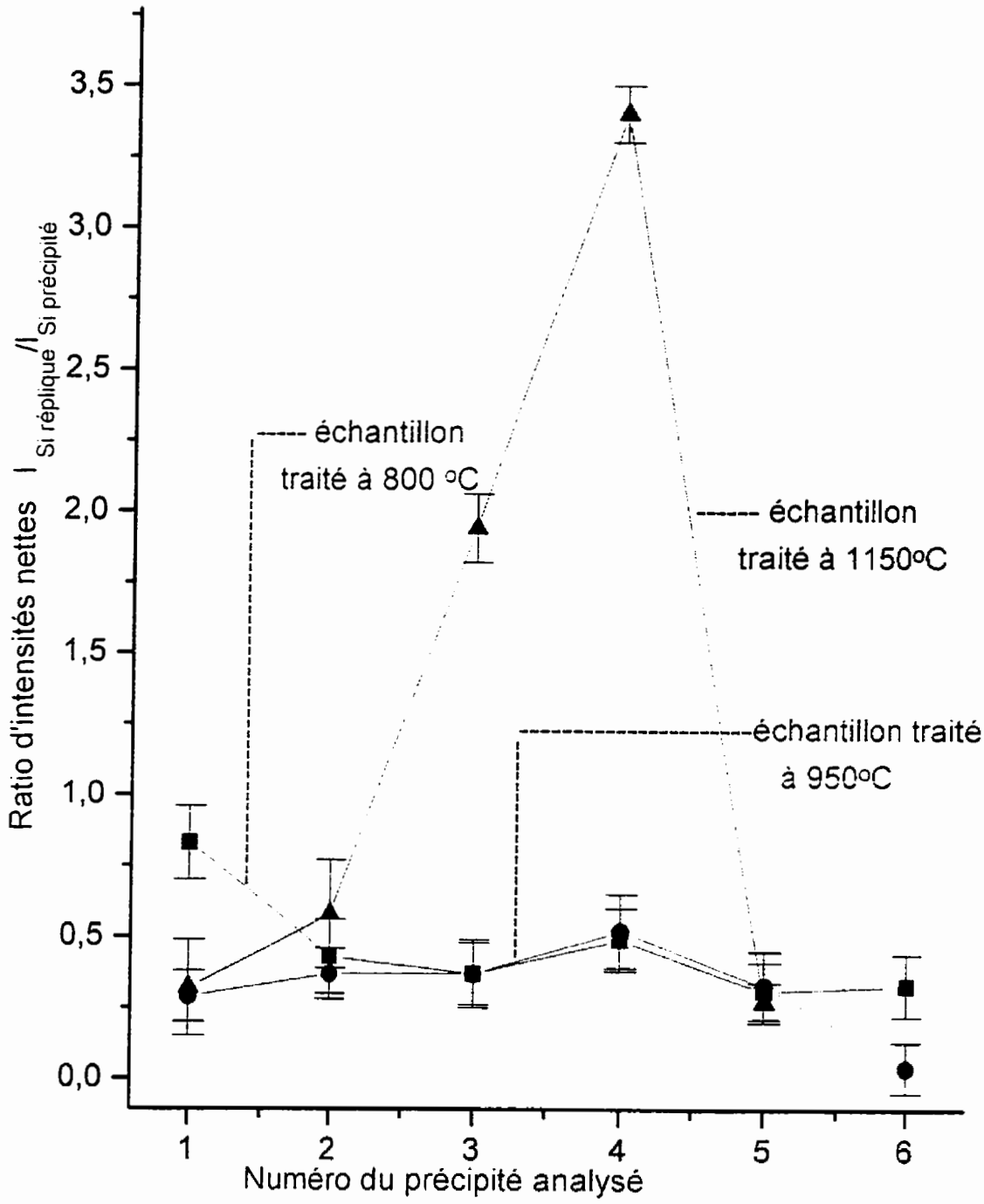


Fig.3.103b Variation du ratio $I_{Si\ réplique}/I_{Si\ précipité}$ pour les 3 températures de traitement (800°C, 950°C et 1150°C).

3.2.2.3.3 Présentation et discussion des intensités nettes et de leurs rapports pour les éléments des précipités analysés.

En vue de mettre en évidence l'effet de la température de chauffage sur la chimie des précipités des 3 échantillons, nous présenterons et commenterons les résultats obtenus pour les 3 échantillons de façon parallèle tout au long du texte. Au total, nous avons analysé quarante-deux précipités pour l'échantillon chauffé à 800° C et cinquante-quatre pour chacun des deux autres échantillons chauffés à 950° C et 1150° C. Comme ci-dessus, un seul spectre a été accumulé pour chaque précipité. Dans le but de faciliter l'identification, chaque spectre porte un nom dont les 3 premiers chiffres (4 pour l'échantillon chauffé à 1150° C) indiquent la température de chauffage de l'échantillon. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de tableaux et de figures lorsque nécessaire. Les conditions expérimentales sont communes pour les trois échantillons et sont indiquées dans chaque tableau.

Les intensités nettes des précipités obtenues à 800° C, 950°C et 1150° C sont présentées dans les **tableaux 3.97, 3.98 et 3.99** respectivement. Cinq éléments ont été détectés dans les précipités formés à 800°C : Mn, S, Cu, Fe et Si. Le spectre représentatif des précipités de cet échantillon est donné dans la **figure 3.104.** Les valeurs du **tableau 3.97** permettent de remarquer que le Mn est majoritairement présent et qu'il est secondé par le S.

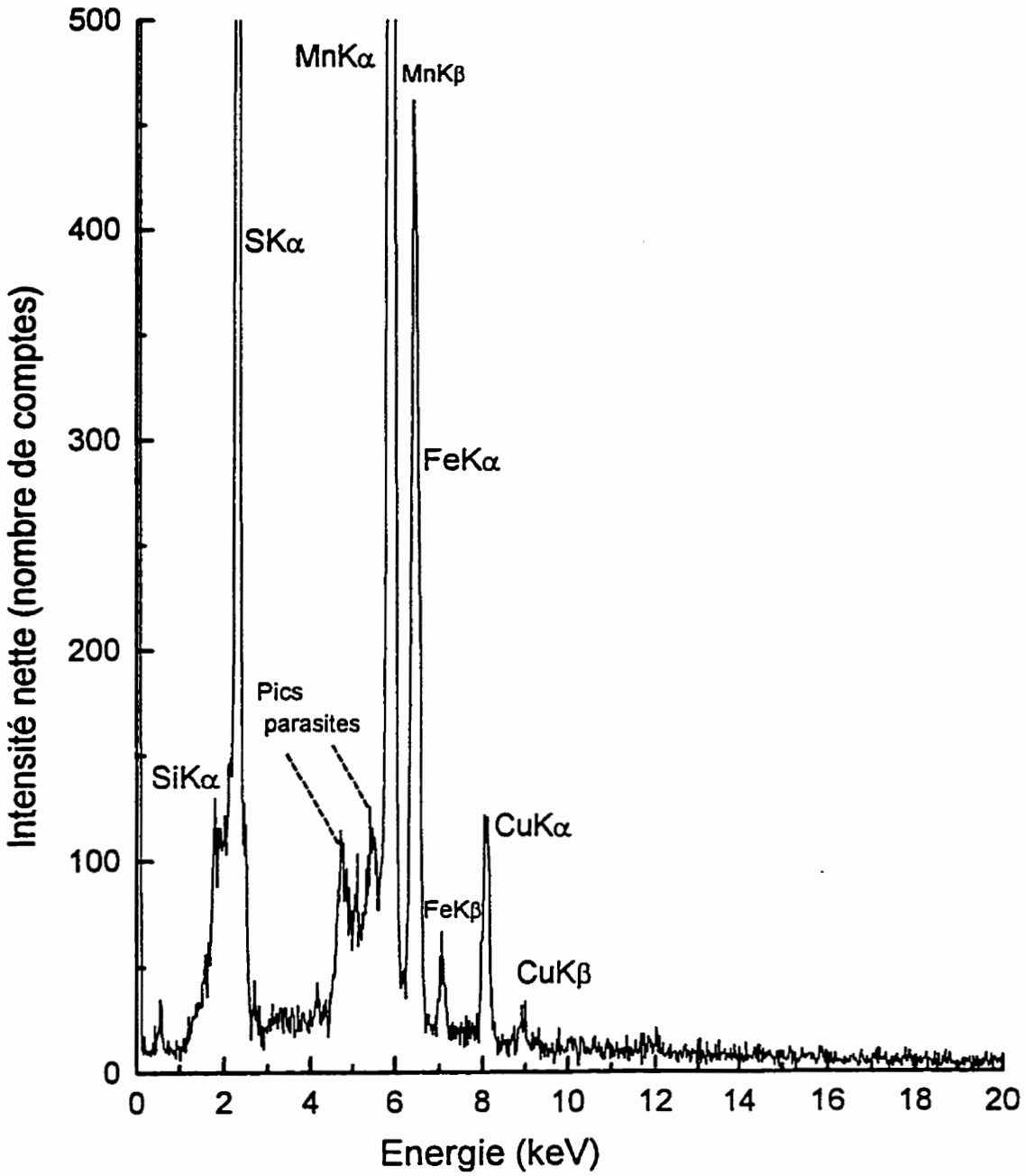


Fig.3.104 Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 800° C.

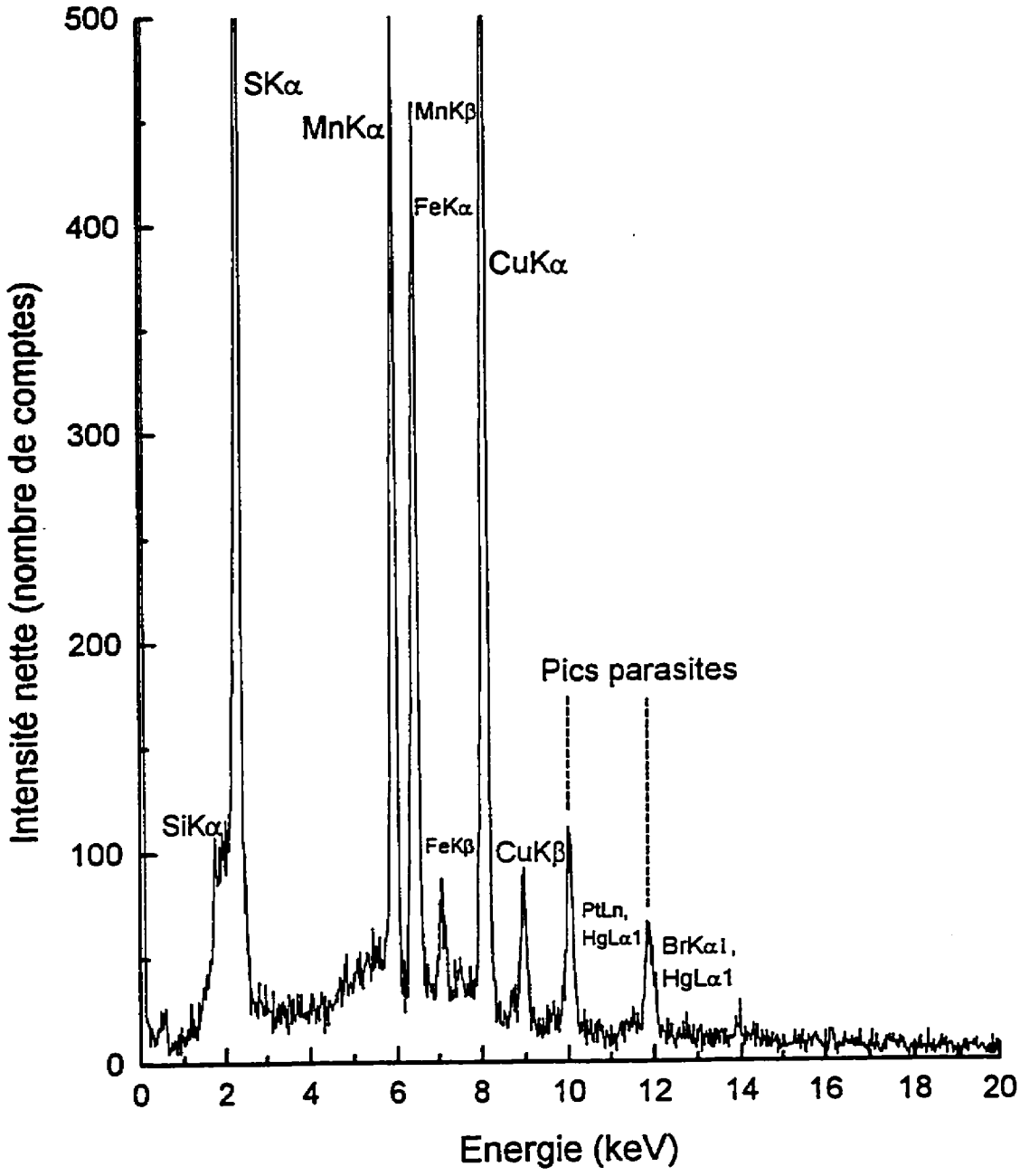


Fig.3.105 Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 950°C.

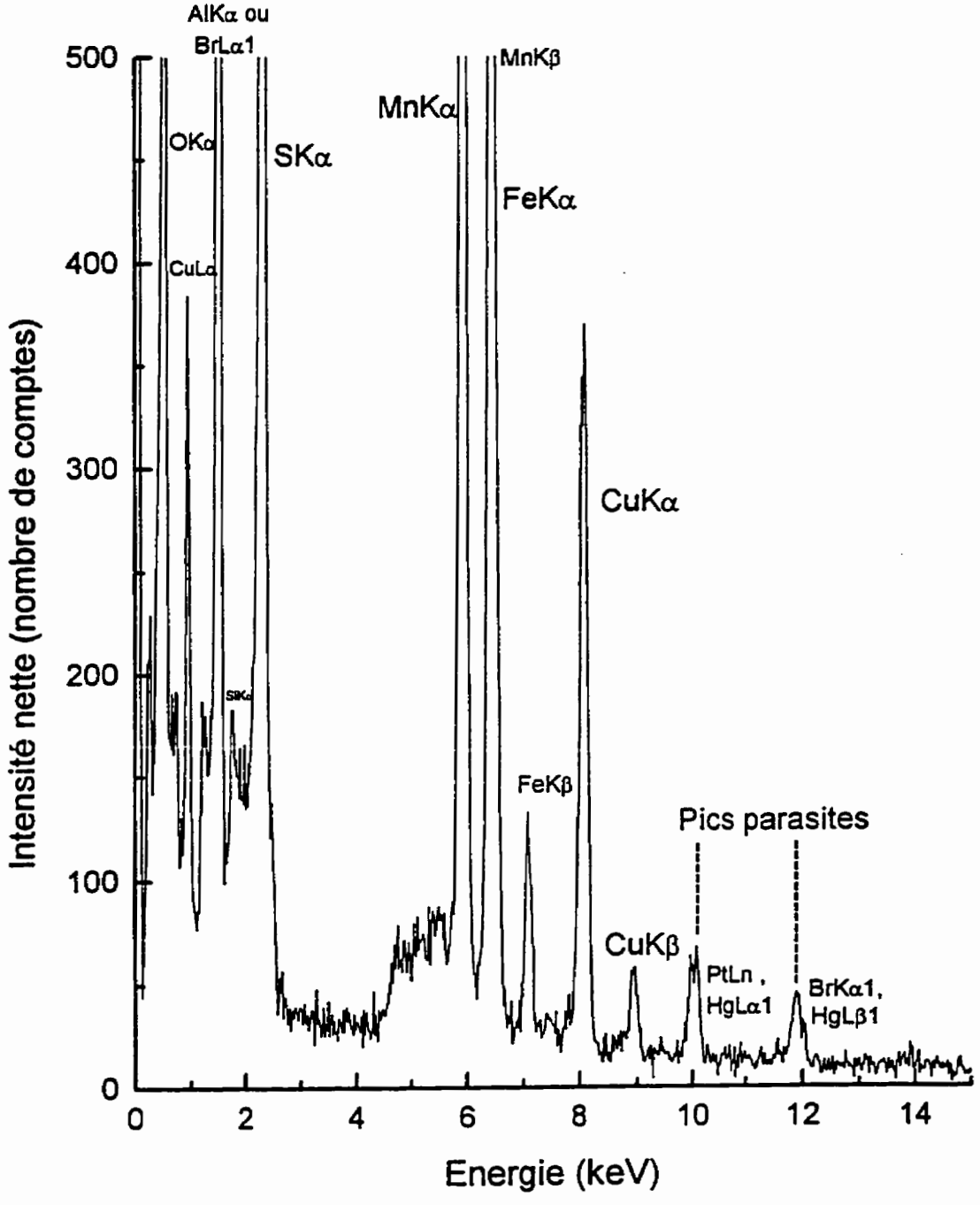


Fig.3.106a Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 1150°C et montrant la présence du Mn, du S et du Cu.

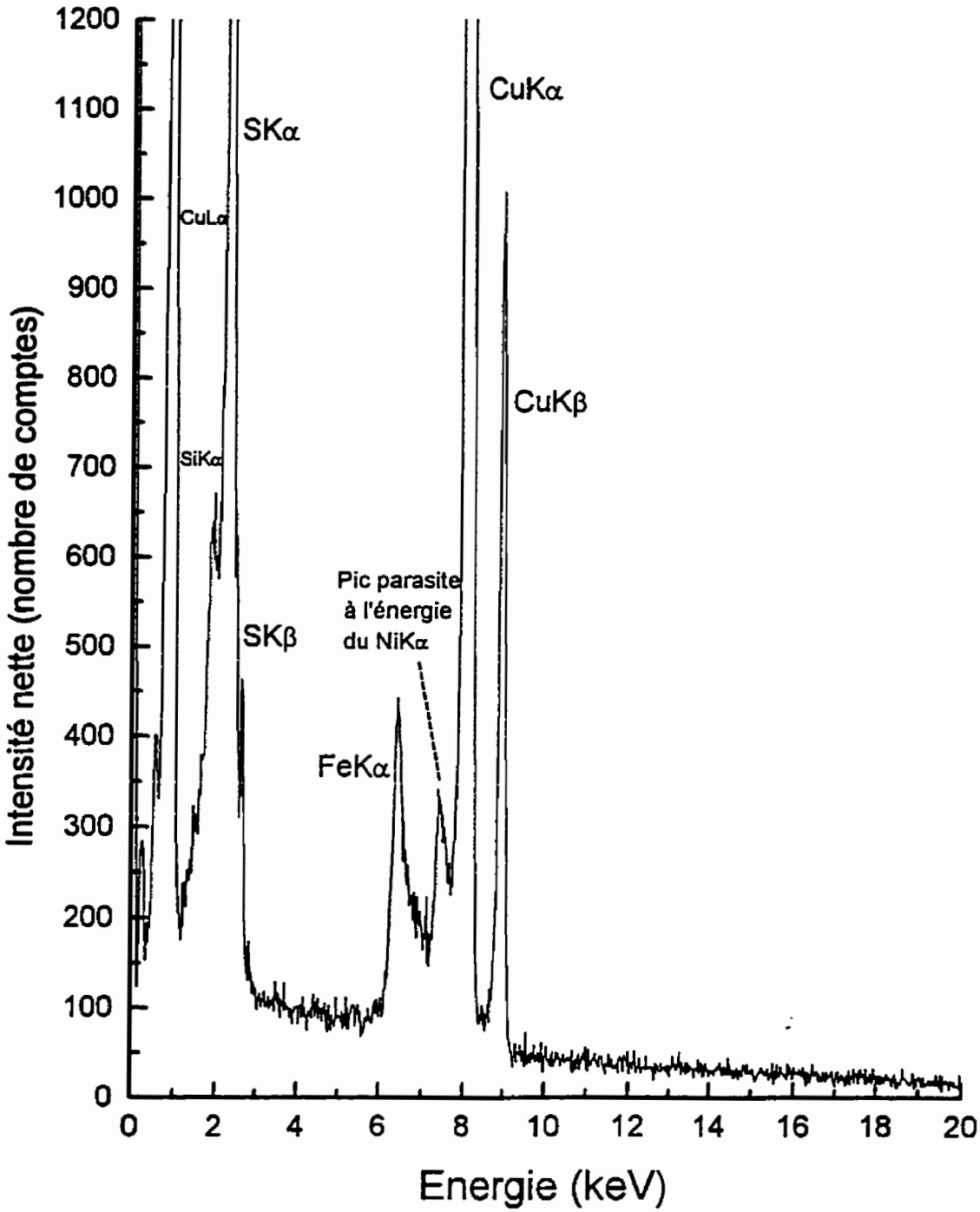


Fig.3.106b Spectre représentatif des précipités formés dans l'échantillon traité à 1150°C et montrant l'absence du Mn.

Comme ci-dessus, les éléments détectés dans les précipités de l'échantillon traité à 950° C sont essentiellement du Mn, S, Cu, Fe et du Si mais nous avons détecté en plus du Ti et de l'oxygène dans certains précipités. Nous pensons que l'oxygène provient de l'oxydation et sera par conséquent négligé lors de la quantification. A partir des valeurs du **tableau 3.98** (échantillon traité à 950 °C), on peut déjà remarquer que la présence du Cu est plus importante que dans les précipités formés à 800° C. La **figure 3.105** montre un spectre représentatif des précipités formés à 950° C.

S'agissant des éléments détectés dans les précipités de l'échantillon chauffé à 1150° C, comparativement à ceux de l'échantillon traité à 950° C, on remarque une présence additionnelle de l'Al dans certains cas et l'absence d'oxygène. De façon générale, on observe dans le **tableau 3.97** que les intensités du Cu sont plus importantes que celles des échantillons traités aux températures de 800° C et 950° C. On remarque également l'absence du Mn dans environ une quinzaine de précipités alors que le Si est absent dans presque la moitié du total des précipités analysés. Deux spectres représentatifs sont donnés dans les **figures 3.106a (présence du Mn et du Cu)** et **3.106b (absence du Mn)**. A l'exception du spectre **"1150P51" (voir tableau 3.97)**, tous les autres spectres contiennent du Fe comme dans les deux échantillons précédents. Il existe une dizaine de spectres où on n'a détecté que presque essentiellement du Fe et du Si. Pour ceux-ci, nous pensons qu'il ne s'agit pas de précipités mais plutôt de morceaux d'acier non suffisamment dissous par la solution d'attaque et qui ont été arrachés lors de

la réplication. On peut s'imaginer que cette dissolution incomplète peut être causée par un enfoncement plus profond ou trop superficiel du scalpel lors de la segmentation de la surface de la tôle avant la deuxième attaque pour délimiter les dimensions des répliques. Nous rappelons que ces dimensions ne doivent pas dépasser le diamètre de la grille de support et qui équivaut à celui du trou du porte-échantillon, c'est-à-dire 3 mm. Ainsi, sur base de ceci et compte tenu des considérations discutées plus haut, nous négligerons la présence du Fe et du Si dans la quantification des précipités. Les seuls spectres à considérer sont ceux contenant du S, Mn et du Cu ainsi que le Ti et l'Al lorsque ceux-ci sont présents. Il est à noter que le pic de Cr n'a pas été considéré car nous savons déjà qu'il s'agit d'un artefact introduit par le pic de MnKα.

Pour montrer l'influence de la température de traitement sur la composition chimique des précipités formés et mettre ainsi en évidence l'importance de chaque élément par rapport aux autres dans chaque précipité, nous avons calculé les rapports d'intensités suivants pour les 3 échantillons: I_{Mn}/I_{Cu}, I_{Cu}/I_S, I_{Mn}/I_S, $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$. Ces rapports sont donnés dans les tableaux et les figures suivants: **tableau 3.97a** et **figure 3.107** pour les précipités de l'échantillon chauffé à 800° C, **tableau 3.98a** et **figure 3.108** pour ceux obtenus à 950°C, puis **tableau 3.99a et figure 3.109** pour les précipités de l'échantillon traité à 1150° C. Ces trois dernières figures comprennent d'autres rapports d'intensités incluant celles du Fe et Si. Néanmoins, étant donné les raisons avancées ci-dessus, ces deux éléments ne sont pas considérés dans la

quantification subséquente. Sur ce, un spectre représentatif des éléments détectés dans la réplique et qui est donné dans la **figure 3.98** appuie ces raisons.

Pour être visualisées de façon comparative pour les 3 températures, les valeurs des ratios I_{Mn}/I_{Cu} et $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$ puis I_{Cu}/I_S et $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$ ont été recopiées dans deux tableaux-synthèse: **tableaux 3.100 et 3.101** respectivement. Tel qu'on le remarque dans ces tableaux et les **figures 3.107 à 3.109**, le rapport I_{Mn}/I_{Cu} est maximal à 800° C (maximum de 124) et décroît lorsque la température augmente (maximum de 70.58 pour 950°C et 64.17 pour 1150° C). Comme signalé plus haut, certains précipités formés à 1150° C ne contiennent pratiquement pas de Mn. Le rapport I_{Cu}/I_S croît lorsqu'on passe de 800° C à 1150° C. En effet, sa valeur qui est de quelques centièmes (0.07) à 800° C s'élève à quelques dixièmes (0.32) à 950° C pour atteindre des valeurs égales ou supérieures à l'unité (1.69) pour la plupart des précipités formés à 1150° C. Par contre, le rapport I_{Mn}/I_S décroît de façon générale avec l'augmentation de la température de chauffage mais reste supérieure ou égale à l'unité pour tous les précipités contenant du Mn. La plupart des rapports I_{Mn}/I_S, I_{Mn}/I_{Cu} et $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$ pour la température de 1150° C sont nuls car les précipités concernés ne contiennent pas de Mn. Toutefois, sauf pour quelques précipités de l'échantillon traité à 1150° C, il est important de constater que le rapport $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$ reste constant et à peu près égal à deux. Ceci veut dire que la variation décroissante de la quantité de Mn est compensée par une augmentation équivalente de la quantité de Cu lorsqu'on passe de 800° C à 1150° C.

En considérant les intensités nettes du S, du Mn et du Cu obtenues pour les 3 températures ainsi que leurs rapports, on observe que la tendance est de passer des précipités contenant essentiellement du Mn et du S à des précipités contenant principalement du S et du Cu lorsque la température augmente. Il est donc possible que les précipités de Mn_xS_y sont plus stables à 800°C mais qu'ils deviennent progressivement instables au fur et à mesure que la température augmente pour céder la place aux précipités de Cu_xS_y. Le Mn se redistribue donc de plus en plus dans la solution solide lorsqu'on passe de 800° C à 1150° C alors que le Cu diffuse vers le précipité.

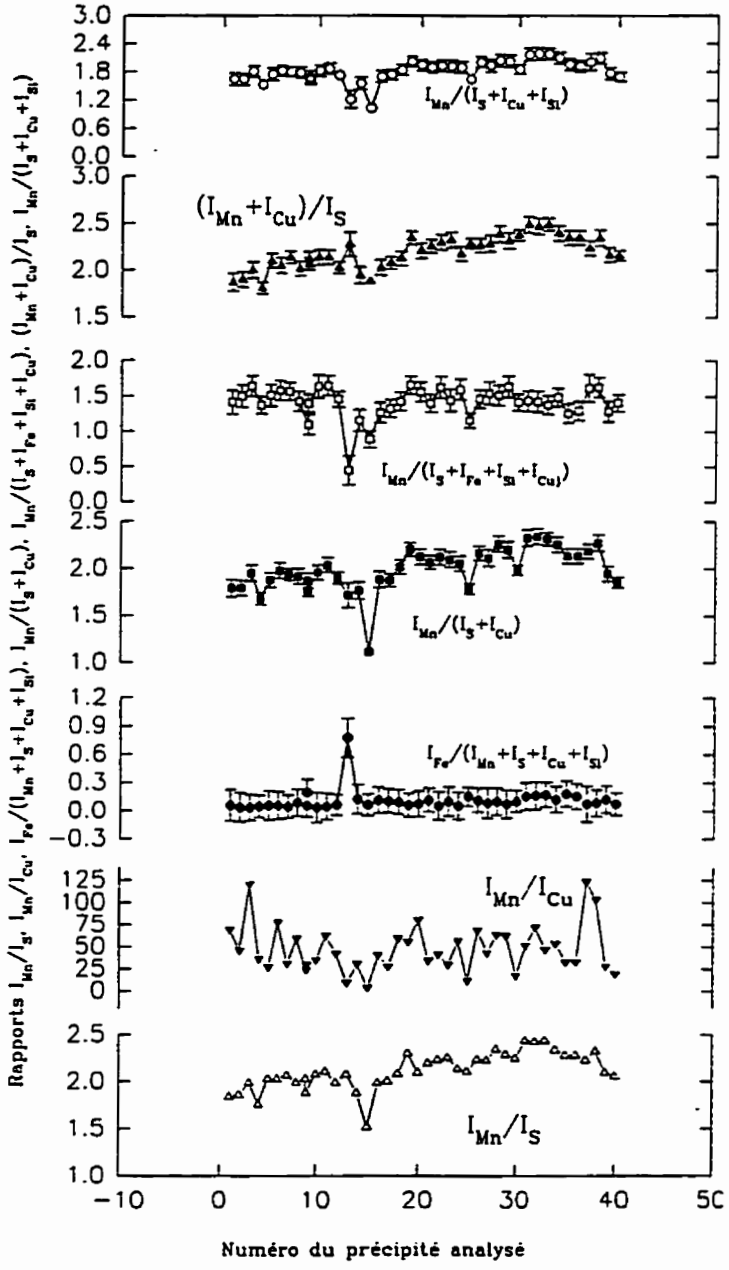


Fig.3.107 Variation des rapports d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'acier de l'échantillon traité à 800°C.

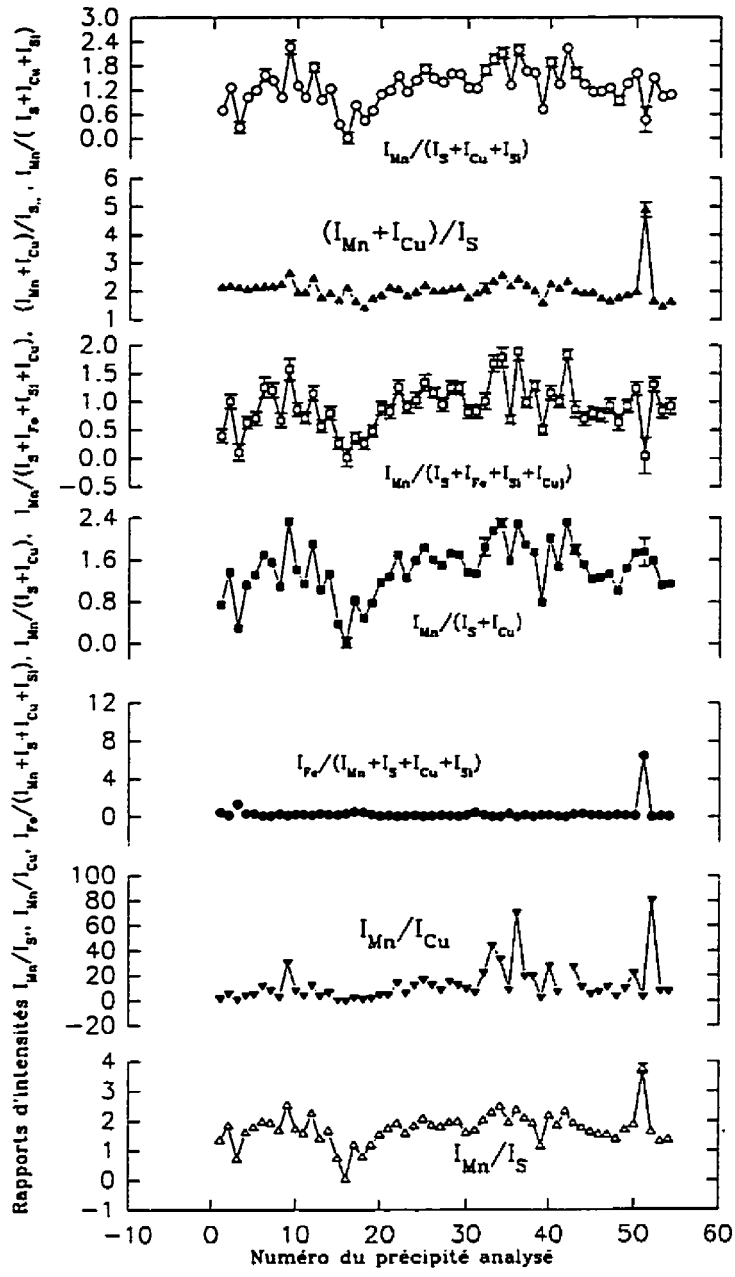


Fig.3.108 Variation des rapports d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'acier de l'échantillon traité à 950°C.

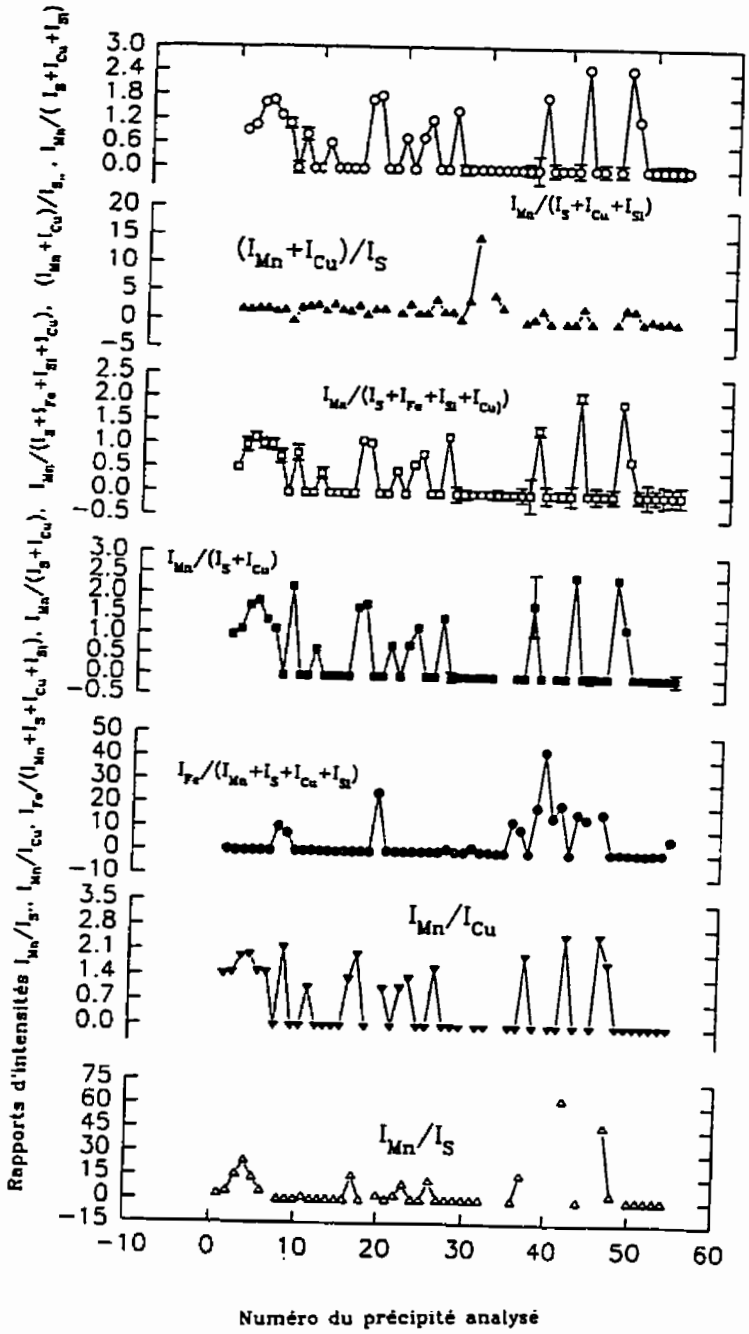


Fig.3.109 **Variation des rapports d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'acier de l'échantillon traité à 1150°C.**

3.2.2.3.4 Détermination des concentrations massiques et atomiques des éléments des précipités analysés.

Les concentrations massiques des divers éléments constituant les précipités ont été calculées à l'aide de l'équation de Cliff-Lorimer $C_A/C_B = K_{AB}*I_A/I_B$ (éq.23). Après l'élimination du Fe et du Si pour les raisons ci-haut invoquées, on remarque que la majorité des précipités contiennent essentiellement du soufre, du manganèse et/ou du cuivre. Ainsi, avec les facteurs K_{CuS}, K_{CuMn} et K_{MnS} déterminés plus haut et à partir des relations données ci-après, il devient possible de calculer la concentration massique de chacun des 3 éléments. En effet, dans le cas des précipités ne contenant que du soufre, du manganèse et du cuivre, les concentrations massiques C_S, C_{Cu} et C_{Mn} sont liées par la relation suivante:

$$C_S+C_{Cu}+C_{Mn} = 1 \qquad (117)$$

Selon l'équation (23), on obtient les expressions suivantes:

$$C_{Cu}/C_S = K_{CuS} * I_{Cu}/I_S \qquad (118)$$

$$C_{Mn}/C_{Cu} = K_{MnCu} * I_{Mn}/I_{Cu} \qquad (119)$$

$$C_{Mn}/C_S = K_{MnS} * I_{Mn}/I_S \quad (120)$$

Où I_{Cu}, I_S et I_{Mn} sont les intensités nettes du cuivre, du soufre et du manganèse respectivement (voir leurs valeurs dans les tableaux donnés ci-haut).

A partir des relations (118) et (120), nous pouvons déduire les équations permettant de déterminer les concentrations massiques du cuivre et du manganèse. On a alors:

$$C_{Cu} = C_S * K_{CuS} * I_{Cu}/I_S \quad (121)$$

$$C_{Mn} = C_S * K_{MnS} * I_{Mn}/I_S \quad (122)$$

En remplaçant les concentrations C_{Cu} et C_{Mn} par leurs valeurs dans l'équation (117), on obtient la relation permettant de déterminer la concentration du soufre comme suit:

$$C_S+C_S(K_{CuS}*I_{Cu}/I_S)+C_S(K_{MnS}*I_{Mn}/I_S) = 1 \quad (123)$$

C'est-à-dire:

$$C_S(1+K_{CuS}*I_{Cu}/I_S + K_{MnS}*I_{Mn}/I_S) = 1 \quad (124)$$

D'où :

$$C_S = 1/(1+K_{CuS}*I_{Cu}/I_S+K_{MnS}*I_{Mn}/I_S) \quad (125)$$

Où: 1) $K_{CuS} = 0.73$ et $K_{MnS} = 0.54$,

2) I_{Cu}/I_S et I_{Mn}/I_S sont donnés dans les tableaux de ci-dessus.

Connaissant la concentration massique C_S du soufre dans chaque précipité, on parvient à calculer celles du cuivre et du manganèse à partir des relations (117) et (118). Avec les concentrations massiques ainsi trouvées, on détermine les fractions atomiques correspondantes (équation (42)) et par conséquent la stoechiométrie des précipités formés dans chacun des échantillons caractérisés. Les concentrations massiques, leurs rapports C_{Cu}/C_S, C_{Mn}/C_{Cu} et C_{Mn}/C_S ainsi que leurs fractions atomiques correspondantes sont donnés dans les **tableaux 3.102, 3.103 et 3.104.** Pour les précipités où nous avons détecté du Ti et/ou de l'Al, nous pensons que ces deux éléments appartiennent à des oxydes de Ti et d'Al qui se trouvent juxtaposés aux sulfures complexes de Mn et de Cu. On remarque que les rapports des concentrations massiques C_{Mn}/C_S et C_{Mn}/C_{Cu} diminuent au fur et à mesure que la température de chauffage augmente alors que le rapport C_{Cu}/C_S croît avec celle-ci. Les **figures 3.110, 3.111 et 3.112** illustrent la variation des fractions atomiques du soufre (**fig.3.110**), du manganèse (**fig.3.111**) et du cuivre (**fig.3.112**) en fonction du numéro de précipités analysés pour les 3 températures. La **figure 3.110** permet de constater que la concentration atomique du soufre est presque constante et

égale à 0.57 à 800° C. Elle semble augmenter à 950° C mais les valeurs maximales et minimales sont obtenues à 1150° C. Comme conclu plus haut à partir des rapports d'intensités nettes, la **figure 3.111** nous montre que la fraction atomique du manganèse chute lorsque la température augmente. Par contre, la **figure 3.112** met en évidence l'augmentation nette de la fraction atomique du cuivre avec la température. Les **fig.3.113a, 3.113b, et 3.113c** illustrent la variation du rapport atomique C_{Mn}/C_S. On observe que ce rapport diminue au fur et à mesure que la température augmente par suite de la baisse de la présence du Mn dans les précipités. La **fig.114** illustre la variation du ratio atomique Cu/S et on observe qu'il augmente avec la température de traitement. La **fig.3.115** qui montre la variation du rapport des concentrations atomiques C_{Mn}/C_{Cu} permet de visualiser la réduction de la présence du Mn et par conséquent de l'augmentation de celle du Cu lorsqu'on passe de 800°C à 1150°C. Le **tableau 3.105** et la **fig.3.116** donnés ci-après permettent d'observer la variation du rapport des concentrations (Mn+Cu)/S pour les 3 températures. On remarque que ce ratio est "globalement"(il existe quelques exceptions) constant et égal à peu près à 0.75 pour les trois températures. En considérant les résultats de cette figure avec ceux des **fig.3.113 à 3.115**, on remarque que la baisse de la présence du Mn à température élevée est compensée par une augmentation du Cu et vis-versa.

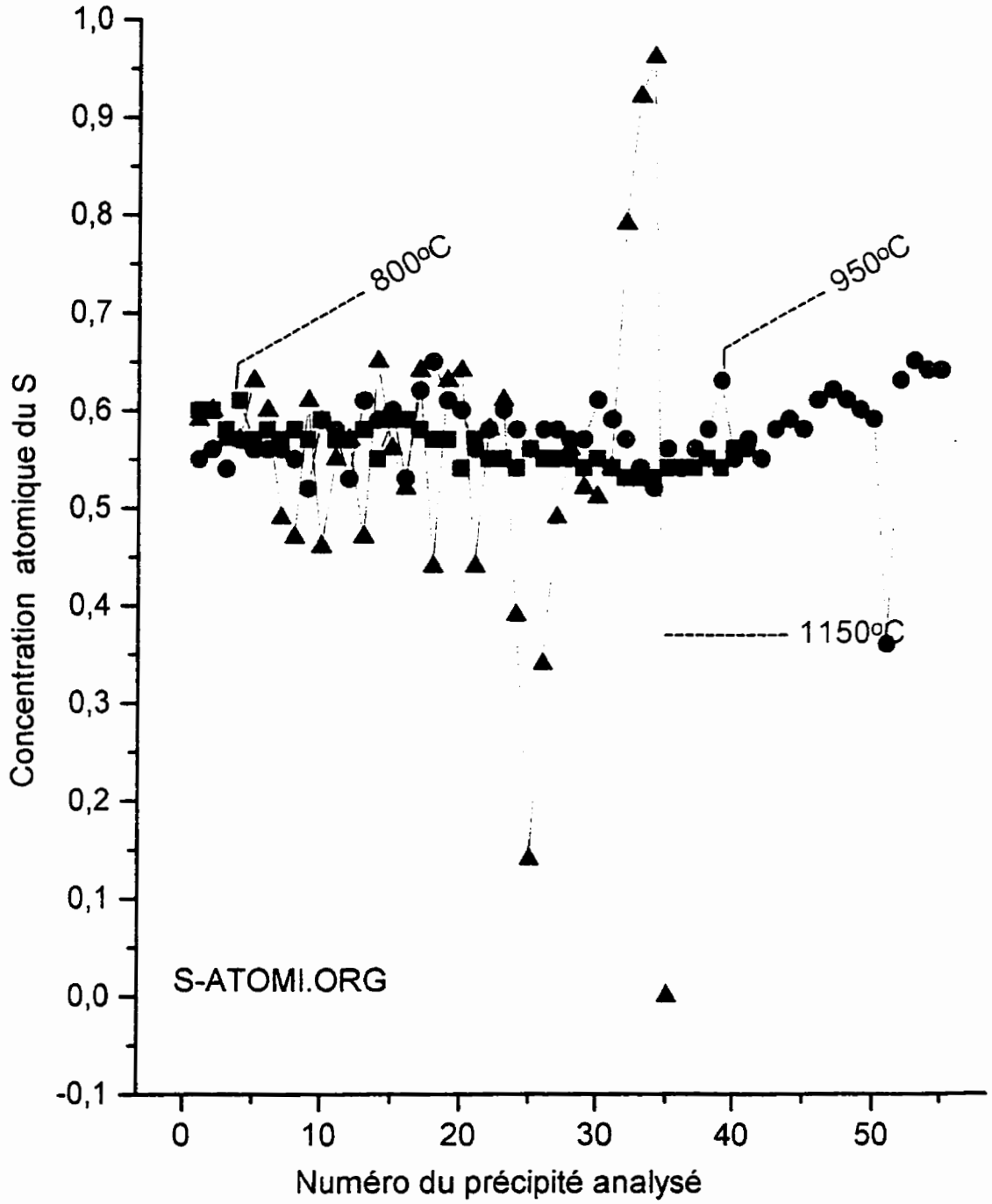


Fig.3.110 Variation de la concentration atomique du S des précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité aux températures de 800°C, 950°C et 1150°C et 1150°C à raison de 15°C/heure.

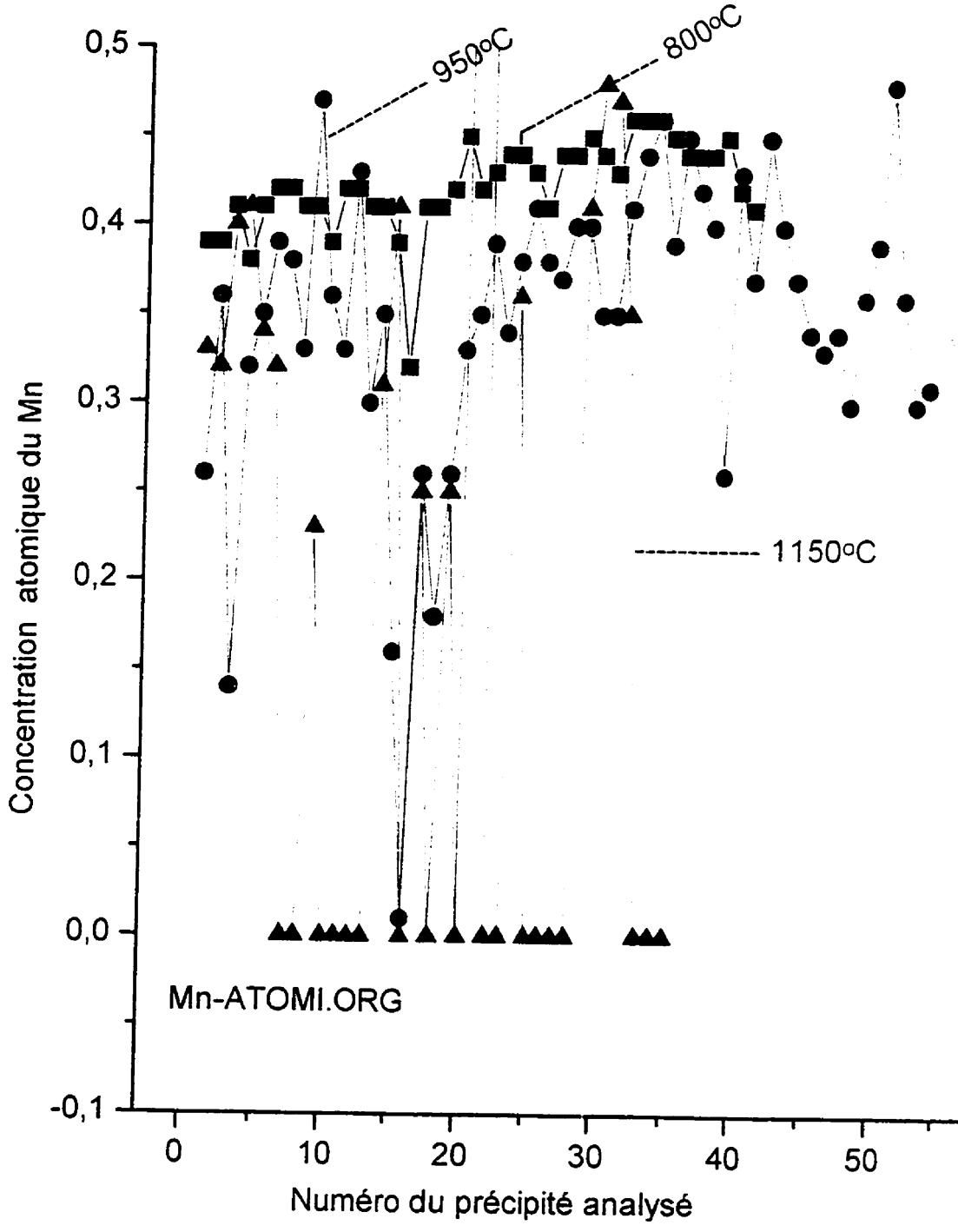


Fig.3.111 Variation de la concentration atomique du Mn des précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité aux températures de 800°C, 950°C et 1150°C et 1150°C à raison de 15°C/heure.

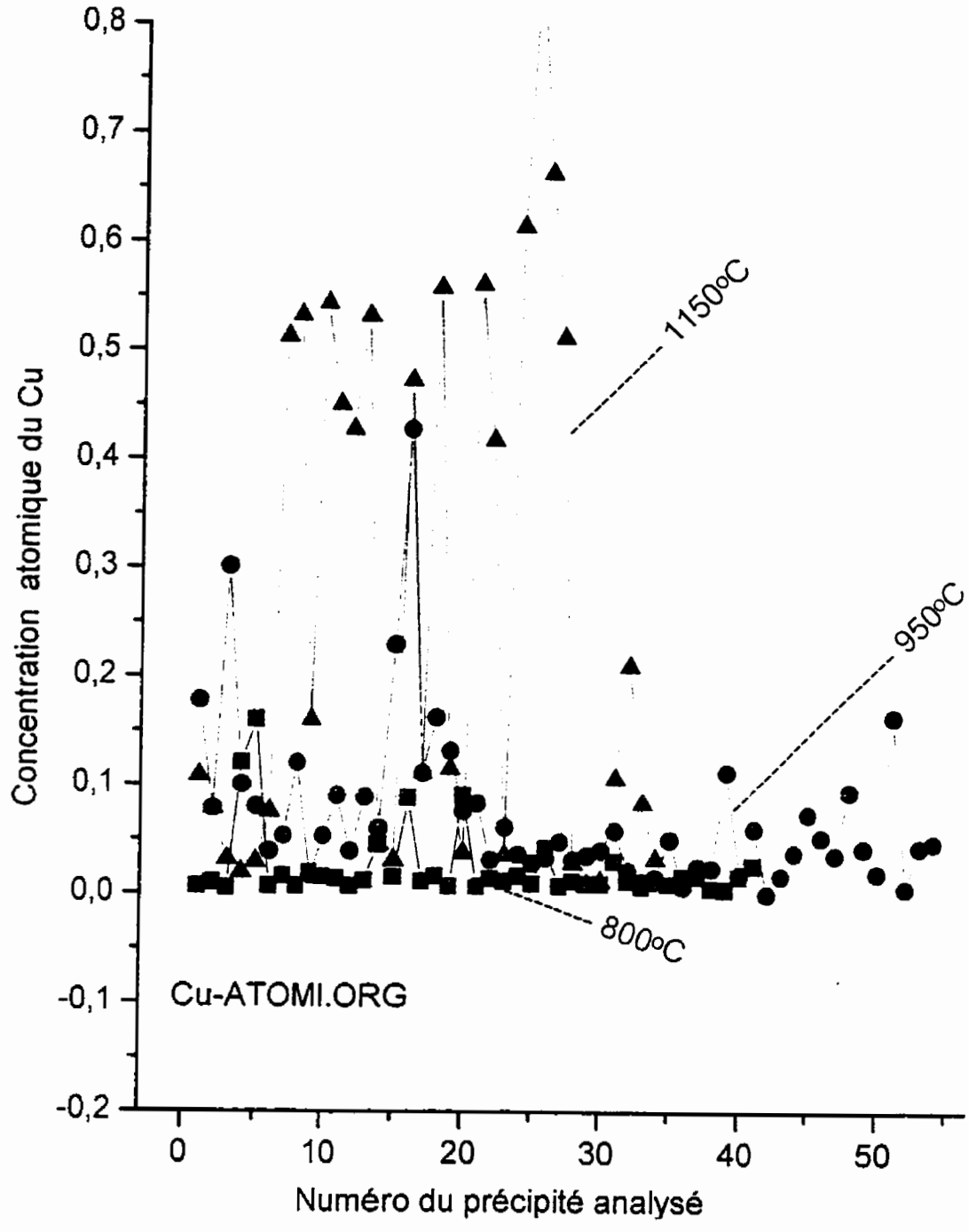


Fig.3.112 Variation de la concentration atomique du Cu des précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité aux températures de 800°C, 950°C et 1150°C et 1150°C à raison de 15°C/heure.

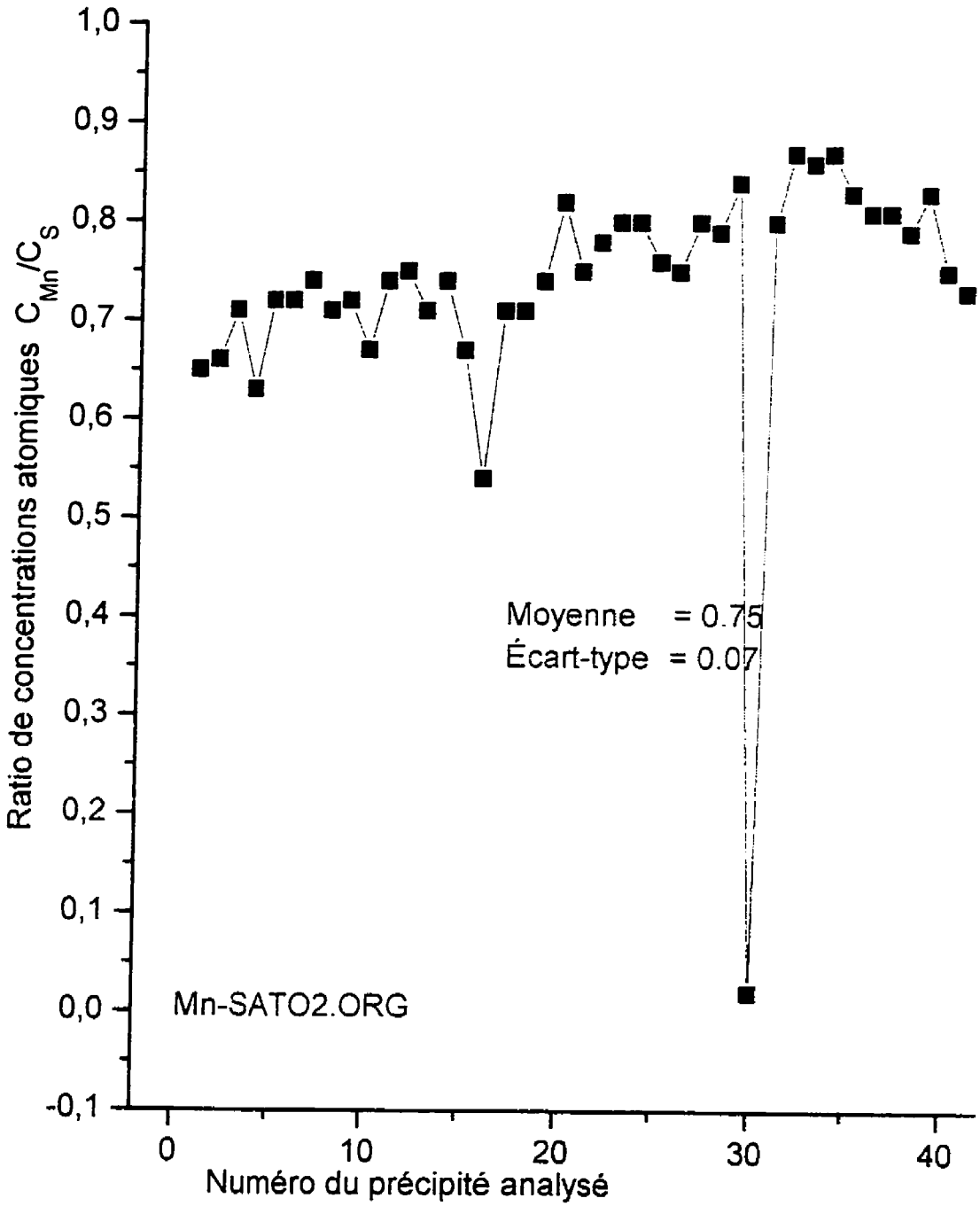


Fig.3.113a Variation du ratio de concentrations atomiques C_{Mn}/C_S des précipités formés dans l'échantillon de l'acier au Si TX931 traité à 800°C.

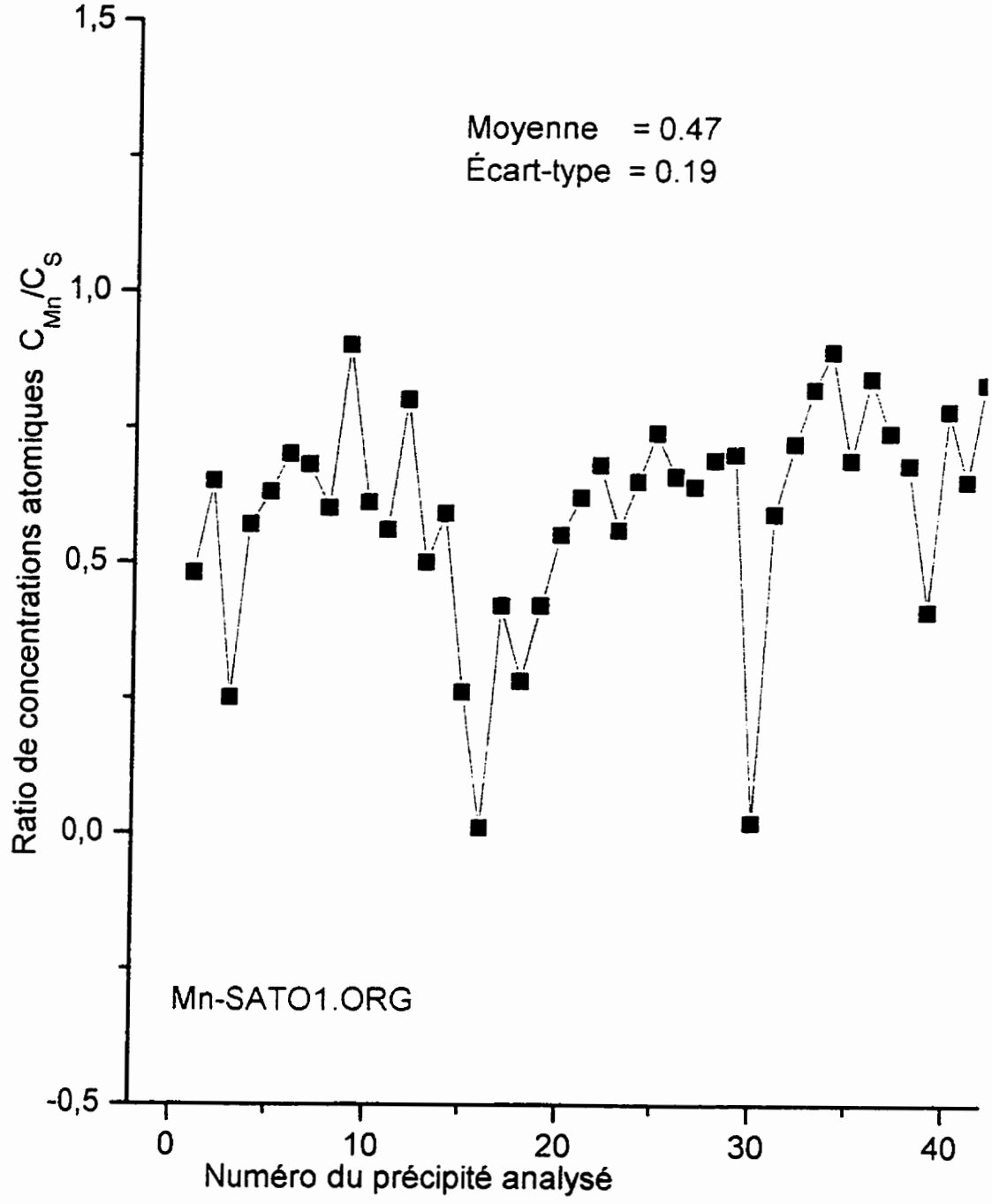


Fig.3.113b Variation du ratio de concentrations atomiques C_{Mn}/C_S des précipités formés dans l'échantillon de l'acier au Si TX931 traité à 950°C.

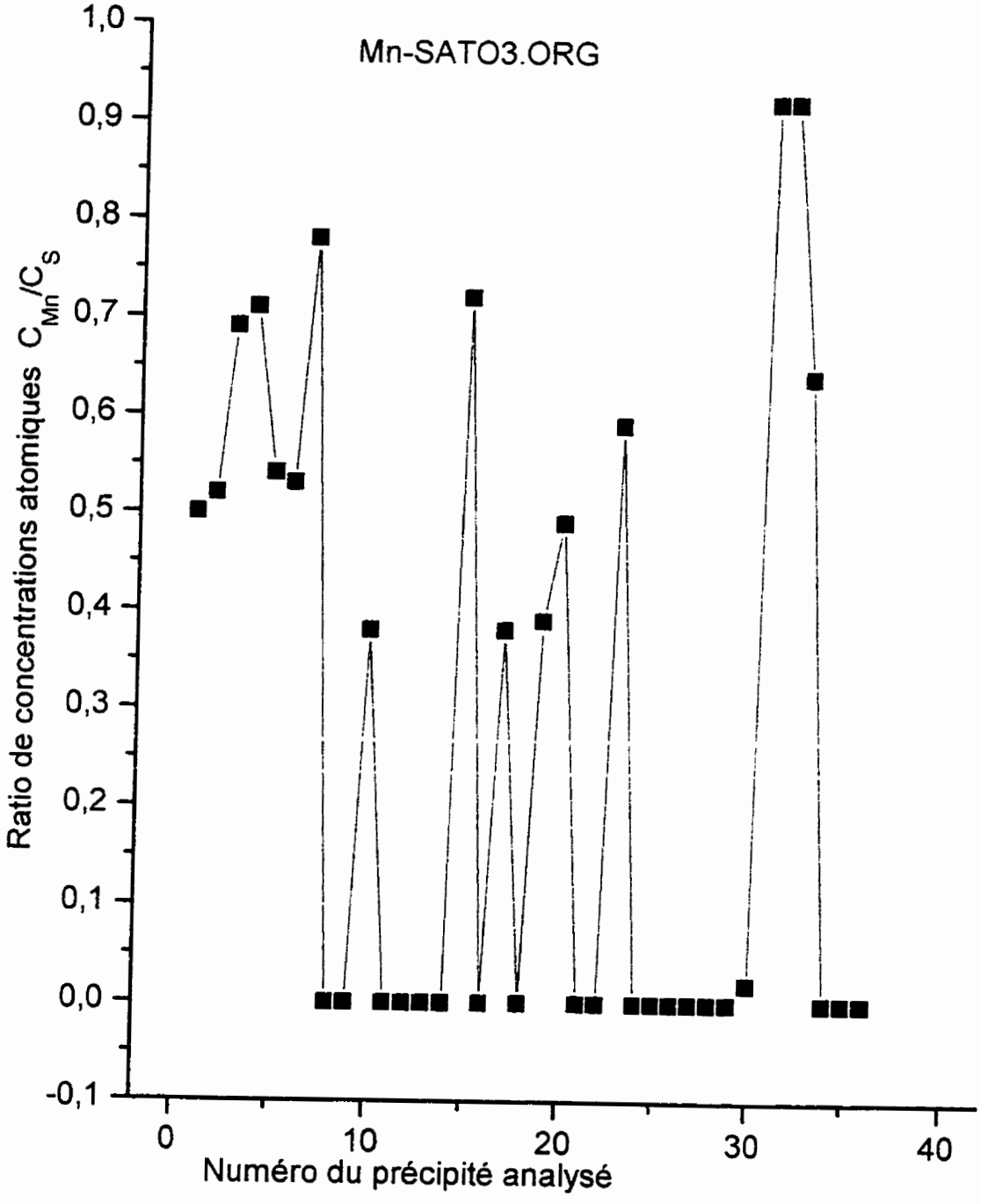


Fig.3.113c Variation du ratio de concentrations atomiques C_{Mn}/C_S des précipités formés dans l'échantillon de l'acier au Si TX931 traité à 1150°C.

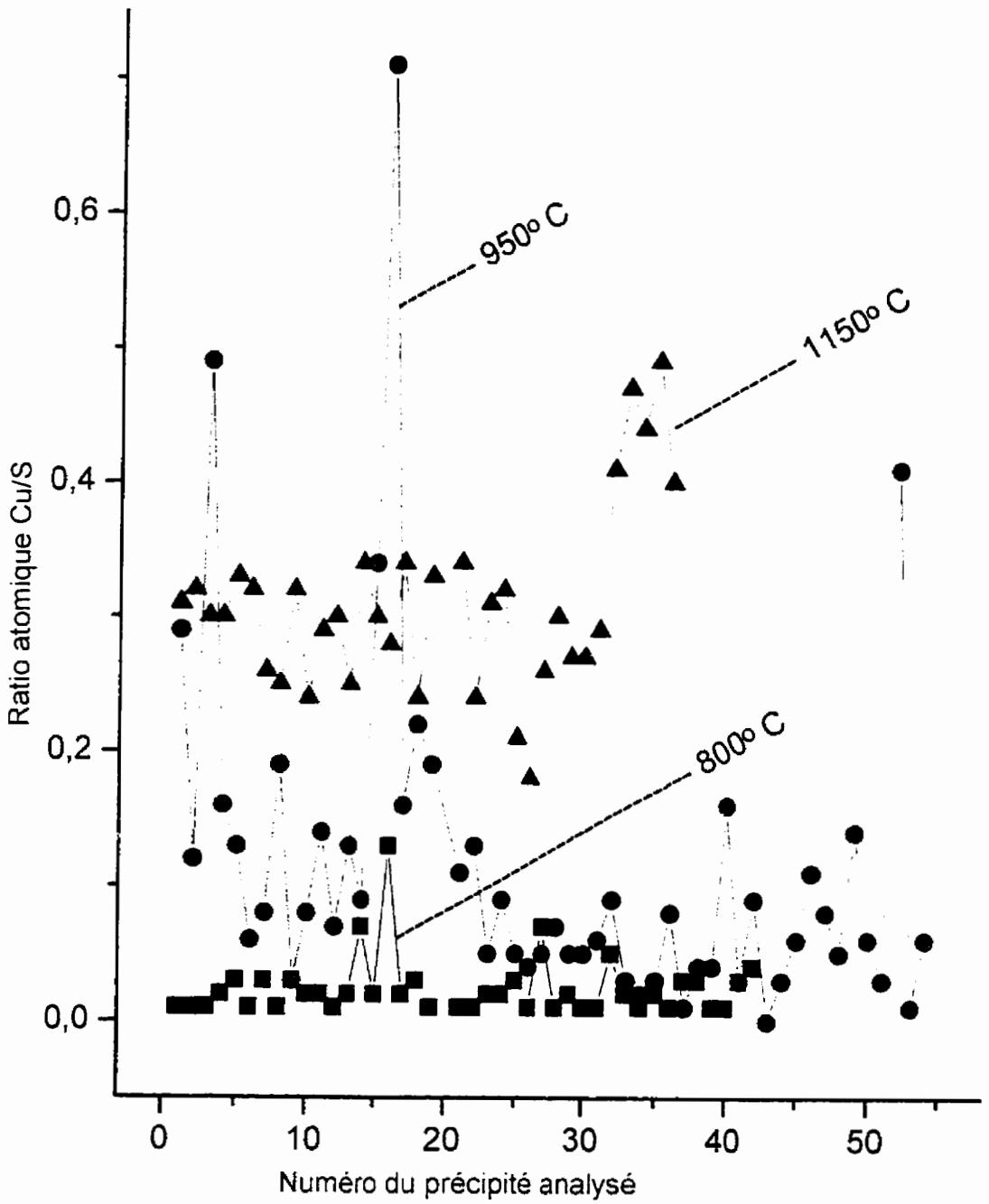


Fig.3.114 Variation du rapport atomique Cu/S des précipités formés dans les 3 échantillons de l'acier au Si de Dofasco traité aux températures de 800°C, 950°C et 1150°C à raison de 15°C/heure.

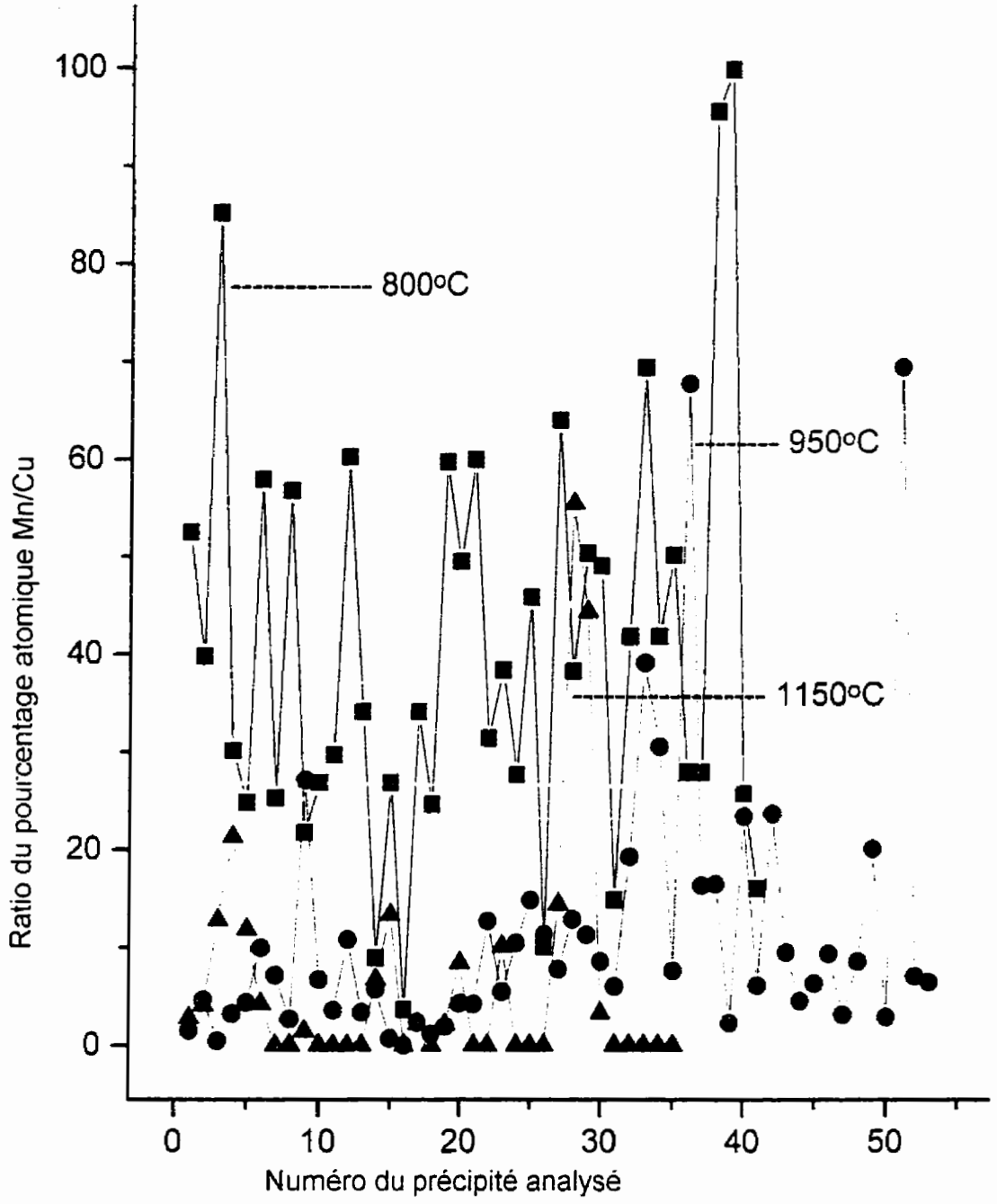


Fig.3.115 Variation du rapport atomique Mn/Cu des précipités formés dans les 3 échantillons de l'acier au Si de Dofasco traité aux températures de 800°C, 950°C et 1150°C à raison de 15°C/heure.

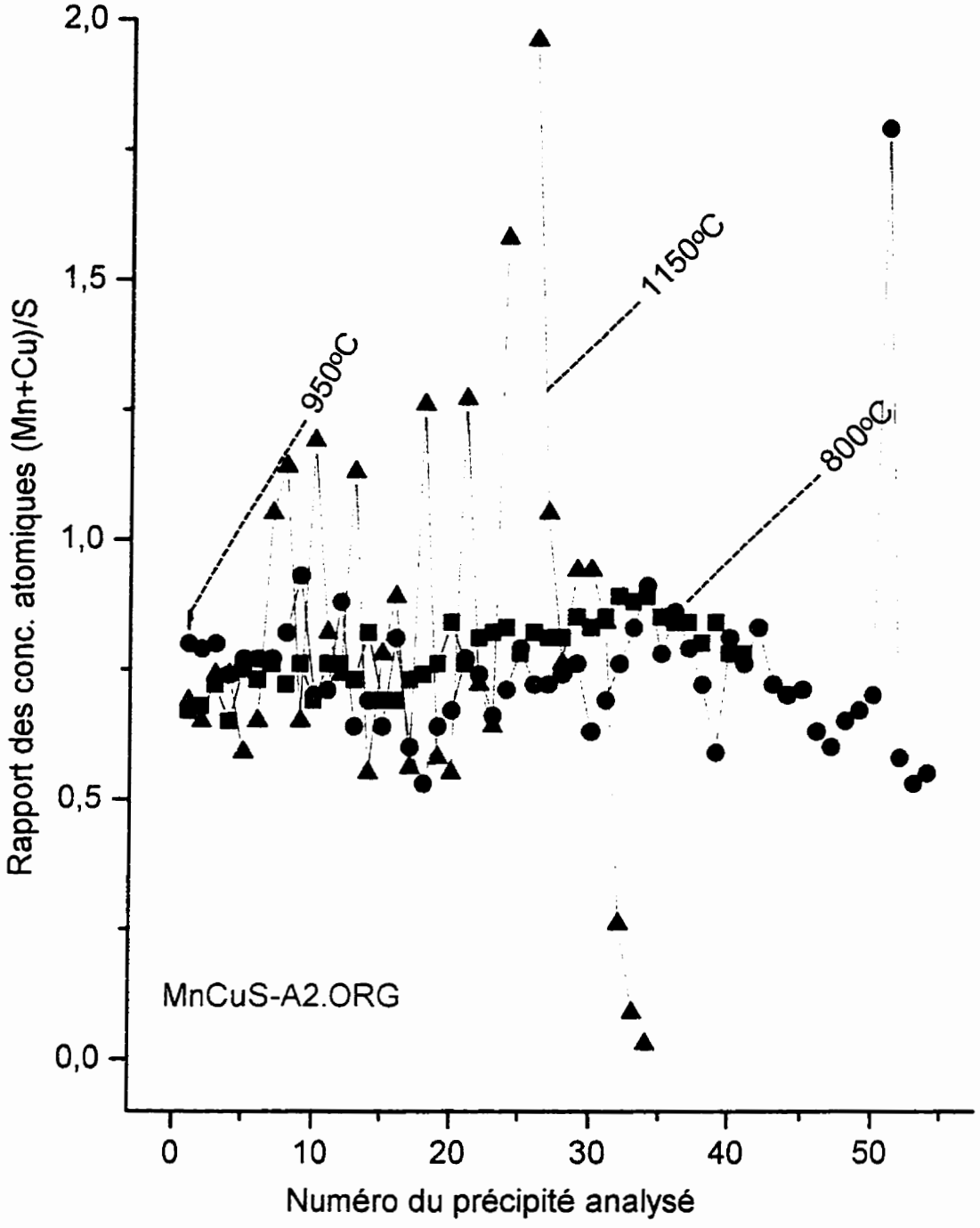


Fig.3.116 Variation du rapport des concentrations atomiques (Mn+Cu)/S des précipités formés dans l'acier au Si TX931 de Dofasco traité aux températures de 800°C, 950°C et 1150°C à raison de 15°C/heure.

Étant donné les différentes erreurs associées aux intensités nettes et aux 3 facteurs K_{AB} utilisés ($K_{CuS}^{expérimental}$, $K_{CuMn}^{théorique}$ et K_{MnS} déduit de ceux-ci) ainsi que celles enregistrées au niveau des concentrations massiques, il n'est pas facile de préciser exactement la stoechiométrie des précipités caractérisés. A ce stade, nous ne pouvons qu'affirmer que ces précipités sont des sulfures complexes de Mn et de Cu avec un ratio atomique (Mn+Cu)/S moyen de 0.75.

Pour contourner ce problème, nous avons cherché à savoir s'il existe des composés de la littérature qui renferment les 3 éléments. Parmi, les composés répertoriés, il n'y a aucun qui les contient. Les composés répertoriés sont : MnS, MnS_2, CuS, CuS_2 et Cu_2S. Nous avons déterminé les concentrations massiques (dépourvues d'erreur) des éléments de ces composés ainsi que les ratios (Mn+Cu)/S de celles-ci (voir **tableau 3.106**). Nous avons par la suite essayé de déterminer la stoechiométrie des précipités analysés de deux façons:

1) Sur base de la concentration massique de chaque élément pris individuellement en vérifiant si la concentration massique de l'élément du composé de la littérature est comprise dans la gamme (intervale entre la valeur minimale et celle maximale) de concentration du même élément dans le précipité (voir **tableaux 3.107a, 3.108a** et **3.109a** donnés dans les pages suivantes).

2) Sur base du ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S en regardant si la valeur du composé de la littérature est dans la gamme du même ratio pour les précipités analysés (voir **tableaux 3.107b, 3.108b** et **3.109b** donnés ci-dessous).

. Au bout des deux méthodes, il ressort que les précipités formés à 800°C sont à 88% du type MnS et/ou MnS_2 avec très peu de Cu (inférieure à 2%) et à 12% des précipités du type (Mn,Cu)S et/ou $(Mn,Cu)S_2$. Pour le cas de l'échantillon traité 950°C, il y a formation de 3 types de précipités (**voir tableaux 3.108a et 3.108b**): (Mn,Cu)S et/ou $(Mn,Cu)S_2$ (72%), MnS_2 (13%), $(Mn,Cu)_xS_y$ (15%) qui n'ont pas été répértoriés ou qui seraient des composés nouveaux). Ceux formés à 1150°c sont plus variés: on en a type CuS (21%), Cu_2S (18%), (Mn,Cu)S et/ou $(Mn,Cu)S_2$ (47%), MnS et/ou MnS_2 ainsi que des composés non répértoriés du type $(Mn,Cu)_xS_y$ (8%) ou qui seraient probablement des composés nouveaux (voir **tableaux 3.109a** et **3.109b**).

En voulant déterminer exactement les fractions du Mn et du Cu dans le cas des précipités du type (Mn,Cu)S et $(Mn,Cu)S_2$ dans le cas des échantillons traités à 950°C et 1150°C, nous avons calculé les concentrations massiques par déduction en considérant la fraction atomique du (Mn+Cu) qui vaut 0.5 et 1 selon qu'on a du (Mn,Cu)S ou du $(Mn,Cu)S_2$. Les résultats obtenus se trouvent dans les **tableaux 3.111** (échantillon chauffé à 950°C) et **3.112** (échantillon traité à 1150°C) donnés ci-dessous. On remarque qu'on a des précipités de plusieurs types: $Mn_{0.6}Cu_{0.4}S$, $Mn_{0.6}Cu_{0.4}S_2$, $Mn_{0.8}Cu_{0.2}S$, $Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$,

$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$, $Mn_{0.7}Cu_{0.3}S$, etc. dans le cas de l'échantillon traité à 950°C ainsi que des précipités du type $Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$, $Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$, $Mn_{0.6}Cu_{0.4}S_2$, $Mn_{0.94}Cu_{0.06}S_2$ pour l'échantillon chauffé à 1150°C.

Tableau 3.105 Rapports des pourcentages atomiques (Mn+Cu)/S des éléments contenus dans les précipités formés dans l'acier au Si TX931 aux températures de 800°C, 950° C et 1150°C.

(Mn+Cu) /S							
No	800° C	950°C	1150° C		800°C	950°C	1150°C
1	0.59	0.71	0.61	19	0.67	0.57	1.12
2	0.60	0.70	0.58	20	0.74	0.60	0.51
3	0.63	0.72	0.66	21	0.67	0.68	0.49
4	0.57	0.66	0.66	22	0.71	0.65	1.13
5	0.66	0.68	0.52	23	0.72	0.59	0.64
6	0.65	0.68	0.58	24	0.74	0.63	0.57
7	0.68	0.69	0.69	25	0.69	0.70	1.41
8	0.64	0.72	0.93	26	0.73	0.63	1.74
9	0.67	0.83	1.01	27	0.72	0.64	0.93
10	0.61	0.62	0.58	28	0.72	0.66	0.68
11	0.68	0.63	1.05	29	0.75	0.68	0.83
12	0.68	0.78	0.73	30	0.74	0.56	0.74
13	0.64	0.57	0.66	31	0.76	0.61	0.24
14	0.73	0.61	1.00	32	0.87	0.67	0.08
15	0.61	0.57	0.48	33	0.78	0.74	0.15
16	0.61	0.73	0.69	34	0.79	0.81	0.02
17	0.64	0.53	0.79	35	0.75	0.69	0.24
18	0.66	0.47	0.49	36	0.74	0.76	-

Tableau 3.105 (suite)

S/(Mn+Cu)							
No	800° C	950°C	1150° C	#	800° C	950° C	1150° C
37	0.74	0.70	-	-	-	-	-
38	0.71	0.64	-	-	-	-	-
39	0.74	0.52	-	-	-	-	-
40	0.68	0.72	-	-	-	-	-
41	0.69	0.67	-	-	-	-	-
42	-	0.73	-	-	-	-	-
43	-	0.63	-	-	-	-	-
44	-	0.62	-	-	-	-	-
45	-	0.63	-	-	-	-	-
46	-	0.56	-	-	-	-	-
47	-	0.53	-	-	-	-	-
48	-	0.57	-	-	-	-	-
49	-	0.59	-	-	-	-	-
50	-	0.62	-	-	-	-	-
51	-	1.58	-	-	-	-	-
52	-	0.51	-	-	-	-	-
53	-	0.47	-	-	-	-	-
54	-	0.49	-	-	-	-	-

Tableau 3.106 Concentrations massiques des éléments des composés répértoriés dans la littérature.

Composé répertorié	Concentration massique du S	Concentration massique du Mn	Concentration massique du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S
MnS	0.37	0.63	-	1.70
MnS_2	0.54	0.46	-	0.85
CuS	0.34	-	0.66	1.94
CuS_2	0.50	-	0.50	1.00
Cu_2S	0.20	-	0.80	4.00

Tableau 3.107a Composition chimique des précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité à 800° C à raison de 15° C/heure.

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification du précipité basée sur la concentration massique de chaque élément
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	
1	0.50	0.24-0.77	0.49	0.23-0.75	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
2	0.49	0.25-0.73	0.49	0.25-0.73	0.01	0.05-0.01	MnS avec très peu de Cu*
3	0.49	0.24-0.73	0.51	0.26-0.76	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
4	0.50	0.28-0.72	0.48	0.28-0.68	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*
5	0.47	0.25-0.69	0.51	0.27-0.74	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*
6	0.47	0.24-0.70	0.52	0.27-0.77	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
7	0.46	0.26-0.66	0.51	0.30-0.72	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*
8	0.48	0.25-0.71	0.51	0.27-0.75	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
9	0.46	0.23-0.69	0.51	0.26-0.75	0.03	0.01-0.04	(Mn,Cu)S
10	0.49	0.28-0.70	0.49	0.28-0.70	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*
11	0.46	0.24-0.68	0.51	0.27-0.75	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*
12	0.46	0.24-0.68	0.53	0.28-0.78	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
13	0.47	0.27-0.67	0.51	0.30-0.72	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*
14	0.44	0.13-0.75	0.50	0.16-0.84	0.06	0.02-0.10	(Mn,Cu)S
15	0.48	0.23-0.73	0.49	0.24-0.74	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*

* = concentration massique du Cu inférieure ou égale à 2%.

Tableau 3.107a (Suite 1)

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification du précipité basée sur la concentration massique
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	
16	0.48	0.29-0.67	0.39	0.24-0.54	0.13	0.08-0.18	Non rép. ou nouveau préc.
17	0.47	0.24-0.70	0.51	0.27-0.75	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu
18	0.47	0.26-0.68	0.51	0.29-0.73	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu
19	0.46	0.24-0.68	0.52	0.28-0.76	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu
20	0.44	0.24-0.64	0.55	0.30-0.79	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu
21	0.46	0.23-0.69	0.53	0.27-0.79	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu
22	0.45	0.24-0.66	0.53	0.29-0.77	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu
23	0.44	0.23-0.65	0.54	0.29-0.79	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu
24	0.44	0.22-0.66	0.54	0.27-0.80	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu
25	0.46	0.24-0.68	0.53	0.28-0.78	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu
26	0.44	0.27-0.61	0.50	0.31-0.69	0.06	0.04-0.08	(Mn,Cu)S
27	0.45	0.24-0.66	0.54	0.29-0.79	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu
28	0.45	0.22-0.68	0.54	0.27-0.80	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu
29	0.44	0.22-0.66	0.55	0.28-0.82	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu
30	0.44	0.22-0.66	0.55	0.28-0.82	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu

* = concentration massique de Cu inférieure ou égale à 2%.

Tableau 3.107a (Suite 2)

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification du précipité basée sur la concentration massique
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	
31	0.43	0.25-0.61	0.53	0.32-0.74	0.04	0.02-0.06	(Mn,Cu)S
32	0.43	0.22-0.64	0.56	0.29-0.83	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
33	0.43	0.23-0.65	0.56	0.28-0.84	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
34	0.43	0.23-0.63	0.56	0.31-0.81	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
35	0.44	0.23-0.65	0.55	0.29-0.81	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
36	0.44	0.23-0.65	0.54	0.29-0.79	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de cu*
37	0.44	0.23-0.65	0.54	0.29-0.79	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de cu*
38	0.45	0.23-0.67	0.54	0.28-0.79	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
39	0.44	0.22-0.66	0.55	0.28-0.82	0.01	0.005-0.01	MnS avec très peu de Cu*
40	0.46	0.23-0.69	0.52	0.27-0.77	0.02	0.01-0.03	MnS avec très peu de Cu*
41	0.45	0.26-0.64	0.51	0.30-0.71	0.04	0.02-0.06	(Mn,Cu)S

* = concentration massique du Cu inférieure ou égale à 2%.

Tableau 3.107b Concentrations des précipités formés dans l'acier au Si TX931 traité à 800° C à raison de 15° C/heure.

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentration massiques (Mn+Cu)/S
	Valeur	Valeur	Valeur	Valeur	Gamme	Composé possible
1	0.50	0.49	0.01	1.00	0.26-1.74	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
2	0.49	0.49	0.01	1.02	0.32-1.72	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
3	0.49	0.51	0.01	1.06	0.32-1.80	MnS_2 avec très peu de Cu*
4	0.50	0.48	0.02	1.00	0.41-1.59	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
5	0.47	0.51	0.02	1.13	0.39-1.86	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
6	0.47	0.52	0.01	1.13	0.35-1.90	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
7	0.46	0.51	0.02	1.15	0.47-1.83	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
8	0.48	0.51	0.01	1.08	0.35-1.81	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
9	0.46	0.51	0.03	1.17	0.39-1.96	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
10	0.49	0.49	0.02	1.04	0.42-1.66	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
11	0.46	0.51	0.02	1.15	0.40-1.91	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
12	0.46	0.53	0.01	1.17	0.39-1.95	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
13	0.47	0.51	0.02	1.13	0.47-1.79	MnS, MnS^2 avec très peu de Cu*
14	0.44	0.50	0.06	1.27	0.08-2.46	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
15	0.48	0.49	0.02	1.06	0.29-1.83	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*

Tableau 3.107b (Suite 1)

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S
				Valeur	Gamme	
16	0.48	0.39	0.13	1.08	0.54-1.62	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
17	0.47	0.51	0.02	1.13	0.37-1.88	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
18	0.47	0.51	0.02	1.13	0.43-1.82	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
19	0.46	0.52	0.01	1.15	0.40-1.91	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
20	0.44	0.55	0.01	1.27	0.47-2.07	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
21	0.46	0.53	0.01	1.27	0.37-1.98	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
22	0.45	0.53	0.02	1.17	0.45-2.00	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
23	0.44	0.54	0.02	1.22	0.43-2.11	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
24	0.44	0.54	0.02	1.27	0.39-2.15	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
25	0.46	0.53	0.01	1.27	0.40-1.95	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
26	0.44	0.50	0.06	1.17	0.62-1.93	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
27	0.45	0.54	0.01	1.27	0.42-2.02	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
28	0.45	0.54	0.02	1.22	0.37-2.12	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
29	0.44	0.55	0.01	1.24	0.38-2.16	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
30	0.44	0.55	0.01	1.27	0.39-2.16	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*

* = concentration massique du Cu inférieure ou égale à 2%.

Tableau 3.107b (Suite 2)

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S
	Conc.	Conc.	Conc.	Valeur	Gamme	
31	0.43	0.53	0.04	1.27	0.59-2.06	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
32	0.43	0.56	0.01	1.33	0.43-2.22	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
33	0.43	0.56	0.01	1.33	0.48-2.25	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
34	0.43	0.56	0.01	1.33	0.48-2.17	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
35	0.44	0.55	0.01	1.33	0.42-2.12	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
36	0.44	0.54	0.02	1.27	0.44-2.10	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
37	0.44	0.54	0.02	1.27	0.44-2.10	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
38	0.45	0.54	0.01	1.22	0.40-2.04	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
39	0.44	0.55	0.01	1.27	0.39-2.15	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
40	0.46	0.52	0.02	1.17	0.38-1.96	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
41	0.45	0.51	0.04	1.22	0.53-1.92	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$

* = concentration massique du Cu inférieure ou égale à 2%.

Tableau 3.108a Identification des précipités formés à 950° C sur base de des concentrations massiques des éléments pris individuellement.

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification du précipité basée sur la concentration massique
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	
1	0.44	0.24-0.64	0.31	0.17-0.45	0.25	0.15-0.35	Non répertorié ou nouveau précipité $(Mn,Cu)_xS_y$.
2	0.45	0.26-0.64	0.44	0.26-0.62	0.11	0.07-0.15	$(Mn,Cu)S_2$
3	0.42	0.19-0.65	0.46	0.20-0.72	0.42	0.23-0.61	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
4	0.46	0.27-0.65	0.40	0.24-0.56	0.14	0.09-0.19	$(Mn,Cu)S_2$
5	0.45	0.25-0.65	0.43	0.25-0.61	0.11	0.07-0.15	$(Mn,Cu)S_2$
6	0.46	0.22-0.70	0.49	0.25-0.73	0.05	0.02-0.07	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
7	0.45	0.26-0.63	0.47	0.28-0.66	0.07	0.04-0.10	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
8	0.43	0.25-0.61	0.39	0.23-0.55	0.17	0.11-0.23	$(Mn,Cu)S_2$
9	0.41	0.20-0.62	0.56	0.29-0.83	0.02	0.01-0.03	MnS, MnS_2 avec Cu^*
10	0.48	0.28-0.68	0.44	0.26-0.62	0.08	0.05-0.11	$(Mn,Cu)S_2$
11	0.47	0.28-0.66	0.40	0.24-0.56	0.13	0.08-0.18	$(Mn,Cu)S_2$
12	0.42	0.24-0.60	0.52	0.30-0.74	0.06	0.03-0.08	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
13	0.49	0.28-0.69	0.37	0.22-0.52	0.12	0.08-0.18	$(Mn,Cu)S_2$
14	0.48	0.28-0.68	0.43	0.25-0.60	0.09	0.05-0.12	$(Mn,Cu)S_2$
15	0.48	0.29-0.67	0.19	0.11-0.26	0.33	0.22-0.44	Non rép. ou nouv. préc.
16	0.39	0.17-0.60	0.01	0.003-0.02	0.60	0.32-0.88	Non rép. ou nouv préc.
17	0.51	0.29-0.72	0.33	0.19-0.47	0.16	0.10-0.22	$(Mn,Cu)S_2$

Tableau 3.108a (Suite 1)

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification du précipité basée sur la concentration massique
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	
18	0.53	0.32-0.74	0.23	0.14-0.32	0.24	0.16-0.32	Non rép. ou nouv. préc.
19	0.49	0.30-0.68	0.32	0.19-0.44	0.19	0.13-0.25	Non rép. ou nouv. préc.
20	0.49	0.30-0.68	0.40	0.25-0.55	0.11	0.07-0.15	$(Mn,Cu)S_2$
21	0.45	0.26-0.64	0.43	0.25-0.61	0.12	0.07-0.17	$(Mn,Cu)S_2$
22	0.47	0.27-0.67	0.49	0.29-0.69	0.04	0.02-0.06	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
23	0.49	0.30-0.68	0.42	0.26-0.58	0.09	0.06-0.12	$(Mn,Cu)S_2$
24	0.48	0.27-0.69	0.47	0.27-0.67	0.05	0.03-0.07	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
25	0.45	0.25-0.65	0.51	0.29-0.73	0.04	0.02-0.06	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
26	0.48	0.28-0.68	0.47	0.28-0.66	0.05	0.02-0.07	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
27	0.47	0.28-0.66	0.46	0.28-0.64	0.07	0.04-0.10	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
28	0.47	0.28-0.66	0.49	0.29-0.69	0.04	0.02-0.06	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
29	0.46	0.27-0.65	0.49	0.30-0.68	0.05	0.03-0.07	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
30	0.51	0.29-0.73	0.43	0.25-0.61	0.06	0.03-0.08	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
31	0.48	0.28-0.68	0.43	0.26-0.60	0.08	0.05-0.11	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
32	0.46	0.24-0.68	0.51	0.27-0.75	0.03	0.01-0.05	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
33	0.44	0.23-0.65	0.54	0.29-0.79	0.02	0.01-0.03	MnS, MnS_2 avec Cu^*
34	0.42	0.20-0.64	0.56	0.28-0.84	0.02	0.01-0.03	MnS, MnS_2 avec Cu^*
35	0.45	0.28-0.62	0.47	0.29-0.65	0.07	0.05-0.09	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$

Tableau 3.108a (Suite 2)

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification basée sur la concentration massique
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	
36	0.43	0.22-0.64	0.56	0.29-0.83	0.01	0.004-0.02	MnS, MnS_2 avec Cu*
37	0.45	0.27-0.63	0.51	0.31-0.71	0.04	0.02-0.06	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
38	0.47	0.29-0.65	0.49	0.31-0.67	0.04	0.02-0.05	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
39	0.51	0.32-0.70	0.32	0.20-0.44	0.16	0.11-0.21	Non rép. ou nouv. préc.
40	0.45	0.25-0.65	0.53	0.30-0.76	0.02	0.01-0.03	MnS, MnS_2 avec Cu*
41	0.46	0.28-0.64	0.45	0.28-0.62	0.09	0.06-0.12	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
42	0.44	0.31-0.57	0.56	0.40-0.72	0.00	0.00-0.00	MnS, MnS_2
43	0.48	0.23-0.73	0.50	0.25-0.75	0.02	0.01-0.03	MnS, MnS_2 avec Cu*
44	0.48	0.26-0.70	0.46	0.25-0.67	0.06	0.03-0.09	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
45	0.47	0.29-0.65	0.42	0.26-0.58	0.11	0.07-0.15	$(Mn,Cu)S_2$
46	0.50	0.29-0.71	0.42	0.25-0.59	0.08	0.05-0.11	$(Mn,Cu)S_2$
47	0.52	0.30-0.74	0.43	0.25-0.61	0.05	0.03-0.07	$(Mn,Cu)S_2$
48	0.49	0.27-0.71	0.37	0.21-0.53	0.14	0.08-0.20	$(Mn,Cu)S_2$
49	0.49	0.30-0.68	0.45	0.28-0.62	0.06	0.04-0.08	$(Mn,Cu)S_2$
50	0.48	0.28-0.68	0.49	0.28-0.67	0.03	0.02-0.04	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
51	0.26	0.14-0.38	0.53	0.29-0.77	0.21	0.10-0.32	Non rép. ou nouv. préc.
52	0.53	0.31-0.75	0.46	0.31-0.75	0.01	0.006-0.01	MnS, MnS_2 avec Cu*
53	0.55	0.32-0.78	0.39	0.33-0.77	0.06	0.04-0.08	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$

Tableau 3.108b Identification des précipités formés à 950° C sur base de des concentrations massiques des éléments pris individuellement.

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Gamme	
1	0.44	0.31	0.25	1.27	0.59-1.95	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
2	0.45	0.44	0.11	1.22	0.55-1.89	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
3	0.42	0.46	0.42	2.09	0.73-3.46	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
4	0.46	0.40	0.14	1.17	0.56-1.79	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
5	0.45	0.43	0.11	1.20	0.53-1.87	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
6	0.46	0.49	0.05	1.17	0.37-1.97	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
7	0.45	0.47	0.07	1.20	0.55-1.85	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
8	0.43	0.39	0.17	1.30	0.63-1.97	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
9	0.41	0.56	0.02	1.41	0.43-2.40	MnS, MnS_2
10	0.48	0.44	0.08	1.08	0.49-1.67	$(Mn,Cu)S_2$
11	0.47	0.40	0.13	1.13	0.56-1.70	$(Mn,Cu)S_2$
12	0.42	0.52	0.06	1.38	0.59-2.17	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
13	0.49	0.37	0.12	1.02	0.48-1.56	$(Mn,Cu)S_2$
14	0.48	0.43	0.09	1.08	0.50-1.67	$(Mn,Cu)S_2$
15	0.48	0.19	0.33	1.08	0.58-1.58	$(Mn,Cu)S_2$

Tableau 3.108b (Suite 1)

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S
	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Gamme	
16	0.39	0.01	0.60	1.56	0.44-2.69	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
17	0.51	0.33	0.16	0.96	0.46-1.46	$(Mn,Cu)S_2$
18	0.53	0.23	0.24	0.89	0.46-1.31	$(Mn,Cu)S_2$
19	0.49	0.32	0.19	1.04	0.54-1.54	$(Mn,Cu)S_2$
20	0.49	0.40	0.11	1.04	0.52-1.56	$(Mn,Cu)S_2$
21	0.45	0.43	0.12	1.22	0.57-1.88	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
22	0.47	0.49	0.04	1.13	0.49-1.77	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
23	0.49	0.42	0.09	1.04	0.52-1.56	$(Mn,Cu)S_2$
24	0.48	0.47	0.05	1.08	0.44-1.72	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
25	0.45	0.51	0.04	1.22	0.50-1.95	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
26	0.48	0.47	0.05	1.08	0.49-1.68	$(Mn,Cu)S_2$
27	0.47	0.46	0.07	1.13	0.52-1.73	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
28	0.47	0.49	0.04	1.13	0.50-1.75	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
29	0.46	0.49	0.05	1.17	0.54-1.81	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
30	0.51	0.43	0.06	0.96	0.41-1.51	$(Mn,Cu)S_2$
31	0.48	0.43	0.08	1.06	0.50-1.63	$(Mn,Cu)S_2$

Tableau 3.108b (Suite 2)

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S
				Conc.	Gamme	
32	0.46	0.51	0.03	1.17	0.40-1.95	(Mn,Cu)S, (Mn,Cu)S_2
33	0.44	0.54	0.02	1.27	0.45-2.09	MnS, MnS_2
34	0.42	0.56	0.02	1.38	0.49-2.36	MnS, MnS_2
35	0.45	0.47	0.07	1.20	0.59-1.81	(Mn,Cu)S, (Mn,Cu)S_2
36	0.43	0.56	0.01	1.32	0.43-2.22	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
37	0.45	0.51	0.04	1.22	0.56-1.89	(Mn,Cu)S, (Mn,Cu)S_2
38	0.47	0.49	0.04	1.13	0.55-1.71	(Mn,Cu)S_2
39	0.51	0.32	0.16	0.94	0.51-1.37	(Mn,Cu)S_2
40	0.45	0.53	0.02	1.22	0.48-1.97	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
41	0.46	0.45	0.09	1.17	0.58-1.76	(Mn,Cu)S, (Mn,Cu)S_2
42	0.44	0.56	0.00	1.27	0.75-1.79	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
43	0.48	0.50	0.02	1.08	0.31-1.86	MnS, MnS_2 avec très peu de Cu*
44	0.48	0.46	0.06	1.08	0.41-1.75	(Mn,Cu)S, (Mn,Cu)S_2
45	0.47	0.42	0.11	1.13	0.57-1.69	(Mn,Cu)S, (Mn,Cu)S_2

* = concetration massique du Cu est égale ou inférieure à 2%.

Tableau 3.108b (Suite 3)

#	Conc. S	Conc. Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S
				Valeur	Gamme	
46	0.50	0.42	0.08	1.00	0.45-1.55	$(Mn,Cu)S_2$
47	0.52	0.43	0.05	0.92	0.40-1.44	$(Mn,Cu)S_2$
48	0.49	0.37	0.14	1.04	0.56-1.62	$(Mn,Cu)S_2$
49	0.49	0.45	0.06	1.04	0.49-1.59	$(Mn,Cu)S_2$
51	0.26	0.53	0.21	2.85	1.19-4.51	$(Mn,Cu)S_2$
50	0.48	0.49	0.03	1.08	0.47-1.70	$(Mn,Cu)S,(Mn,Cu)S_2$
52	0.53	0.46	0.01	0.89	0.37-1.40	MnS_2 avec très peu de Cu*
53	0.55	0.39	0.06	0.82	0.37-1.26	$(Mn,Cu)S_2$

Tableau 3.109a **Composition chimique des précipités de l'échantillon traité à 1150°C basée sur les concentrations massiques.**

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification du précipité basée sur la concentration massique
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	
1	0.48	0.30-0.66	0.37	0.23-0.50	0.15	0.11-0.19	$(Mn,Cu)S_2$ ou nouv.préc.
2	0.49	0.29-0.68	0.39	0.24-0.54	0.11	0.07-0.14	$(Mn,Cu)S_2$
3	0.47	0.28-0.66	0.49	0.30-0.68	0.04	0.03-0.05	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
4	0.47	0.26-0.67	0.50	0.29-0.71	0.03	0.02-0.04	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
5	0.53	0.32-0.74	0.43	0.26-0.60	0.04	0.03-0.05	$(Mn,Cu)S_2$
6	0.49	0.28-0.70	0.40	0.23-0.57	0.11	0.07-0.15	$(Mn,Cu)S_2$
7	0.35	0.24-0.46	0.00	0.00-0.00	0.65	0.51-0.78	CuS
8	0.33	0.22-0.44	0.00	0.00-0.00	0.67	0.52-0.82	CuS
9	0.49	0.29-0.69	0.28	0.17-0.40	0.23	0.15-0.31	Non rép. ou nouv. préc.
10	0.32	0.22-0.42	0.44	0.32-0.56	0.68	0.54-0.82	CuS
11	0.41	0.28-0.54	0.00	0.00-0.00	0.59	0.47-0.71	Cu_2S ou nouv.préc.
12	0.43	0.32-0.54	0.00	0.00-0.00	0.57	0.47-0.66	Cu_2S ou nouv. préc.
13	0.33	0.23-0.43	0.00	0.00-0.00	0.67	0.53-0.81	CuS
14	0.46	0.27-0.65	0.46	0.27-0.65	0.04	0.03-0.05	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
15	0.39	0.29-0.49	0.00	0.00-0.00	0.61	0.50-0.71	CuS

Tableau 3.109a (Suite 1)

#	Conc. massique du S		Conc. massique du Mn		Conc. massique du Cu		Identification du précipité basée sur la concentration massique
	Valeur	Gamme	Valeur	Gamme	Valeur	Gamme	
16	0.53	0.33-0.73	0.31	0.19-0.43	0.16	0.11-0.21	Non rép. ou nouv. préc.
17	0.31	0.21-0.41	0.00	0.00-0.00	0.69	0.54-0.83	Cu_2S
18	0.52	0.31-0.73	0.31	0.18-0.43	0.17	0.11-0.23	Non rép. ou nouv. préc.
19	0.54	0.31-0.76	0.40	0.24-0.56	0.06	0.04-0.08	$(Mn,Cu)S_2$
20	0.31	0.22-0.40	0.00	0.00-0.00	0.69	0.56-0.82	Cu_2S
21	0.44	0.31-0.57	0.00	0.00-0.00	0.56	0.45-0.67	CuS
22	0.50	0.30-0.70	0.45	0.28-0.62	0.05	0.03-0.07	$(Mn,Cu)S_2$
23	0.26	0.16-0.35	0.00	0.00-0.00	0.74	0.57-0.91	Cu_2S
24	0.08	0.05-0.10	0.00	0.00-0.00	0.92	0.71-1.13	Non rép. ou nouveau préc.
25	0.22	0.15-0.29	0.00	0.00-0.00	0.78	0.62-0.94	Cu_2S
26	0.35	0.23-0.47	0.00	0.00-0.00	0.65	0.50-0.80	CuS, Cu_2S,
27	0.46	0.23-0.69	0.50	0.26-0.74	0.04	0.02-0.06	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
29	0.41	0.22-0.60	0.57	0.32-0.82	0.01	0.005-0.014	MnS, MnS_2 avec Cu*
30	0.41	0.23-0.59	0.57	0.32-0.82	0.02	0.01-0.03	MnS, MnS_2 avec Cu*
31	0.43	0.23-0.63	0.42	0.23-0.61	0.15	0.09-0.21	$(Mn,Cu)S_2$
33	0.68	0.34-1.02	0.00	0.00-0.00	0.32	0.21-0.43	Non rép. ou nouveau préc.
34	0.86	0.36-1.36	0.00	0.00-0.00	0.14	0.08-0.20	Non rép. ou nouveau préc.

* = concentration massique du Cu inférieure ou égale à 2%.

Tableau 3.109b Composition chimique des précipités formés à 1150°C selon le ratio massique (Mn+Cu)S

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentration massiques (Mn+Cu)/S
	Conc.	Conc.	Conc.	Valeur	Gamme	
1	0.48	0.37	0.15	1.08	0.53-1.63	$(Mn,Cu)S_2$
2	0.49	0.39	0.11	1.02	0.46-1.58	$(Mn,Cu)S_2$
3	0.47	0.49	0.04	1.13	0.50-1.75	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
4	0.47	0.50	0.03	1.13	0.44-1.81	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
5	0.53	0.43	0.04	0.89	0.39-1.38	$(Mn,Cu)S_2$
6	0.49	0.40	0.11	1.04	0.42-1.66	$(Mn,Cu)S_2$
7	0.35	0.00	0.65	1.86	1.15-2.56	CuS
8	0.33	0.00	0.67	2.03	1.20-2.86	CuS
9	0.49	0.28	0.23	1.04	0.46-1.62	$(Mn,Cu)S_2$
10	0.32	0.00	0.68	2.12	2.14-4.85	Cu_2S
11	0.41	0.00	0.59	1.44	0.91-1.97	CuS, CuS_2
12	0.43	0.00	0.57	1.33	0.92-1.73	CuS_2
13	0.33	0.00	0.67	2.03	1.27-2.79	CuS
14	0.46	0.50	0.04	1.17	0.46-1.72	$(Mn,Cu)S_2$
15	0.39	0.00	0.61	1.56	1.07-2.06	CuS

Tableau 3.109b (Suite 1)

#	Conc. du S	Conc. du Mn	Conc. du Cu	Ratio (Mn+Cu)/S		Identification du précipité basée sur le ratio des concentrations massiques (Mn+Cu)/S
	Conc.	Conc.	Conc.	Valeur	Gamme	
16	0.53	0.31	0.16	0.89	0.43-1.34	$(Mn,Cu)S_2$
17	0.31	0.00	0.69	2.23	1.36-3.09	CuS
18	0.52	0.31	0.17	0.92	0.41-1.43	$(Mn,Cu)S_2$
19	0.54	0.40	0.06	0.85	0.36-1.34	$(Mn,Cu)S_2$
20	0.31	0.00	0.69	2.22	1.43-3.02	CuS
21	0.44	0.00	0.56	1.27	0.81-1.73	CuS_2
22	0.50	0.45	0.05	1.00	0.45-1.55	$(Mn,Cu)S_2$
23	0.26	0.00	0.74	2.86	1.61-4.08	Cu_2S
24	0.08	0.00	0.92	11.50	6.52-16.48	Non répertorié ou nouveau précipité
25	0.22	0.00	0.78	3.54	2.18-4.91	Cu_2S
26	0.35	0.00	0.65	1.86	1.07-2.64	CuS
27	0.46	0.50	0.04	1.17	0.36-1.99	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
29	0.41	0.58	0.01	1.44	0.51-2.32	MnS, MnS_2 avec Cu^*
30	0.41	0.57	0.02	1.44	0.55-2.33	MnS, MnS_2 avec Cu^*
31	0.43	0.42	0.15	1.33	0.50-2.15	(Mn,Cu)S, $(Mn,Cu)S_2$
33	0.68	0.00	0.32	0.47	0.19-0.75	Non répertorié ou nouveau précipité
34	0.86	0.00	0.14	0.16	0.05-0.28	Non répertorié ou nouveau précipité

Tableau 3.110 Composition chimique des précipités formés à 800°C lorsque la concentration du Cu est négligée.

#	Concentration massique du S		Concentration massique du Mn		Ratio Mn/S		Identification basée sur la concentration massique	Identification basée sur le ratio des conc. massiques Mn/S
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Valeur	Gamme	Composé possible	Composé possible
1	0.50	0.40-0.60	0.50	0.40-0.60	1.00	0.71-1.29	MnS_2	MnS_2
2	0.50	0.40-0.60	0.50	0.40-0.60	1.00	0.71-1.30	MnS^2	MnS_2
3	0.48	0.39-0.57	0.52	0.42-0.61	1.07	0.79-1.36	MnS_2	MnS_2
4	0.51	0.41-0.61	0.49	0.39-0.58	0.95	0.69-1.21	MnS_2	MnS_2
5	0.48	0.38-0.58	0.52	0.41-0.63	1.09	0.77-1.42	MnS_2	MnS_2
6	0.48	0.38-0.57	0.52	0.42-0.62	1.09	0.79-1.40	MnS_2	MnS_2
7	0.47	0.38-0.56	0.53	0.42-0.63	1.12	0.81-1.43	MnS_2	MnS_2
8	0.48	0.39-0.58	0.52	0.42-0.62	1.07	0.77-1.37	MnS_2	MnS_2
9	0.48	0.37-0.58	0.52	0.41-0.64	1.10	0.76-1.44	MnS_2	MnS_2
10	0.50	0.40-0.60	0.50	0.40-0.60	1.02	0.73-1.30	MnS_2	MnS_2
11	0.47	0.37-0.57	0.53	0.42-0.64	1.12	0.79-1.45	MnS, MnS_2	MnS_2
12	0.47	0.38-0.56	0.53	0.43-0.64	1.14	0.82-1.45	MnS_2	MnS_2
13	0.48	0.39-0.57	0.52	0.42-0.62	1.07	0.78-1.36	MnS_2	MnS_2
14	0.47	0.32-0.62	0.53	0.36-0.69	1.12	0.63-1.62	MnS, MnS_2	$MnSt_2$

Tableau 3.110 (suite 1).

#	Concentration massique du S		Concentration massique du Mn		Ratio Mn/S		Identification basée sur la concentration massique	Identification basée sur le ratio des conc. massiques Mn/S
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Valeur	Gamme	Composé possible	Composé possible
15	0.50	0.39-0.61	0.50	0.39-0.62	1.02	0.70-1.34	MnS_2	MnS_2
16	0.55	0.43-0.67	0.45	0.35-0.55	0.82	0.54-1.07	MnS_2	MnS_2
17	0.48	0.38-0.58	0.52	0.41-0.62	1.07	0.76-1.38	MnS_2	MnS_2
18	0.48	0.38-0.58	0.52	0.41-0.63	1.09	0.77-1.40	MnS_2	MnS_2
19	0.47	0.38-0.56	0.53	0.43-0.63	1.13	0.82-1.44	MnS_2	MnS_2
20	0.45	0.36-0.53	0.55	0.45-0.66	1.24	0.90-1.59	MnS	MnS_2
21	0.46	0.37-0.55	0.54	0.43-0.65	1.18	0.86-1.51	MnS, MnS_2	MnS_2
22	0.46	0.36-0.55	0.54	0.43-0.65	1.19	0.84-1.53	MnS, MnS_2	MnS_2
23	0.45	0.36-0.54	0.55	0.44-0.66	1.21	0.86-1.56	MnS, MnS_2	MnS_2
24	0.45	0.35-0.55	0.55	0.43-0.67	1.22	0.84-1.60	MnS, MnS_2	MnS_2
25	0.46	0.37-0.55	0.54	0.43-0.64	1.16	0.83-1.48	MnS, MnS_2	MnS_2
26	0.47	0.37-0.56	0.53	0.43-0.64	1.14	0.82-1.46	MnS, MnS_2	MnS_2
27	0.45	0.36-0.54	0.55	0.44-0.65	1.21	0.88-1.54	MnS, MnS_2	MnS_2
28	0.45	0.36-0.55	0.55	0.43-0.66	1.21	0.85-1.57	MnS, MnS_2	MnS_2

Tableau 3.110 (suite 2).

#	Concentration massique du S		Concentration massique du Mn		Ratio Mn/S		Identification basée sur la concentration massique	Identification basée sur le ratio des conc. massiques Mn/S
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Valeur	Gamme	Composé possible	Composé possible
29	0.44	0.35-0.53	0.56	0.45-0.67	1.27	0.91-1.63	MnS_2	MnS_2
30	0.45	0.36-0.54	0.55	0.44-0.66	1.23	0.88-1.59	MnS, MnS_2	MnS_2
31	0.45	0.36-0.54	0.55	0.44-0.66	1.22	0.87-1.56	MnS, MnS_2	MnS_2
32	0.43	0.34-0.52	0.57	0.45-0.68	1.32	0.94-1.70	MnS	MnS
33	0.43	0.35-0.52	0.57	0.45-0.68	1.31	0.94-1.69	MnS	MnS_2
34	0.43	0.35-0.52	0.57	0.46-0.68	1.32	0.95-1.69	MnS	MnS_2
35	0.44	0.35-0.53	0.56	0.45-0.67	1.27	0.91-1.64	MnS	MnS_2
36	0.45	0.35-0.54	0.55	0.44-0.68	1.23	0.87-1.60	MnS, MnS_2	MnS_2
37	0.45	0.35-0.54	0.55	0.44-0.67	1.23	0.87-1.59	MnS, MnS_2	MnS_2
38	0.45	0.37-0.54	0.55	0.44-0.65	1.20	0.89-1.52	MnS, MnS_2	MnS_2
39	0.44	0.36-0.53	0.56	0.45-0.66	1.26	0.92-1.60	MnS	MnS_2
40	0.47	0.37-0.57	0.53	0.42-0.64	1.13	0.79-1.48	MnS, MnS_2	MnS_2
41	0.47	0.38-0.57	0.53	0.42-0.63	1.11	0.79-1.43	MnS_2	MnS_2

Tableau 3.111 Composition chimique des précipités formés à 950°C après déduction à partir des données du tableau 3.107b

#	Fraction atomique du Mn		Fraction atomique du Cu		Ratio Mn/Cu	Identification basée sur les concentrations atomiques déduites
	Valeur	Gamme	Valeur	Gamme	Valeur	Composé possible
1	0.6	0.3-0.9	0.4	0.2-0.6	1.5	$Mn_{0.6}Cu_{0.4}S$; $Mn_{0.6}Cu_{0.4}S_2$
2	0.8	0.4-1.3	0.2	0.1-0.3	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S$; $Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
3	0.6	0.2-0.9	0.4	0.2-0.7	1.5	$Mn_{0.6}Cu_{0.4}S$; $Mn_{0.6}Cu_{0.4}S_2$
4	0.8	0.4-1.2	0.2	0.1-.03	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S$; $Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
5	0.8	0.4-1.3	0.2	0.1-0.3	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.4}S$; $Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
6	0.9	0.3-1.5	0.1	0.02-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
7	0.9	0.4-1.4	0.1	0.05-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
8	0.7	0.4-1.1	0.3	0.1-0.4	2.3	$Mn_{0.7}Cu_{0.3}S$; $Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$
9	0.97	0.3-1.6	0.03	0.01-0.05	32.3	$Mn_{0.97}Cu_{0.03}S$
10	0.9	0.4-1.3	0.1	0.06-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
11	0.8	0.4-1.2	0.2	0.1-0.3	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
12	0.9	0.4-1.4	0.1	0.03-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
13	0.8	0.4-1.2	0.2	0.1-0.3	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
14	0.85	0.4-1.3	0.15	0.07-0.2	5.7	$Mn_{0.85}Cu_{0.15}S_2$

Tableau 3.111 (suite 1).

#	Fraction atomique du Mn		Fraction atomique du Cu		Ratio Mn/Cu	Identification basée sur les concentrations atomiques déduites
	Valeur	Gamme	Valeur	Gamme	Valeur	Composé possible
15	0.4	0.2-1.6	0.6	0.3-0.8	0.7	$Mn_{0.4}Cu_{0.6}S_2$
16	0.02	0.0-0.035	0.98	0.3-1.6	0.02	$Mn_{0.02}Cu_{0.98}S$; $Mn_{0.02}Cu_{0.98}S_2$
17	0.7	0.3-1.1	0.3	0.1-0.4	2.3	$Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$
18	0.5	0.3-0.8	0.5	0.3-0.7	1.0	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}S_2$
19	0.7	0.3-1.0	0.3	0.2-0.5	2.3	$Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$
20	0.8	0.4-1.2	0.2	0.1-0.3	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
21	0.8	0.4-1.2	0.2	0.1-0.3	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S$; $Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
22	0.9	0.4-1.5	0.1	0.03-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
23	0.85	0.4-1.3	0.15	0.1-0.2	5.7	$Mn_{0.85}Cu_{0.15}S_2$
24	0.9	0.4-1.4	0.1	0.03-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
25	0.9	0.4-1.5	0.1	0.02-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
26	0.9	0.4-1.4	0.1	0.04-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
27	0.9	0.4-1.3	0.1	0.1-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
28	0.9	0.4-1.4	0.1	0.03-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$

Tableau 3.111 (suite 2).

#	Fraction atomique du Mn		Fraction atomique du Cu		Ratio Mn/Cu	Identification basée sur la concentration atomique déduite
29	0.9	0.4-1.4	0.1	0.04-1.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
30	0.9	0.4-1.4	0.1	0.05-1.7	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
31	0.9	0.4-1.3	0.1	0.1-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
32	0.95	0.3-1.6	0.05	0.01-0.08	19.0	$Mn_{0.95}Cu_{0.05}S$; $Mn_{0.95}Cu_{0.05}S_2$
33	0.97	0.3-1.6	0.03	0.01-0.05	32.3	$Mn_{0.97}Cu_{0.03}S$; $Mn_{0.97}Cu_{0.03}S_2$
34	0.97	0.3-1.6	0.03	0.01-0.05	32.3	$Mn_{0.97}Cu_{0.03}S$; $Mn_{0.97}Cu_{0.03}S_2$
35	0.9	0.4-1.3	0.1	0.1-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
36	0.98	0.3-1.6	0.02	0.004-0.03	9.0	$Mn_{0.98}Cu_{0.02}S$; $Mn_{0.98}Cu_{0.02}S_2$
37	0.9	0.4-1.4	0.1	0.03-0.1	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
38	0.9	0.4-1.4	0.1	0.03-1.0	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
39	0.7	0.4-1.0	0.3	0.2-0.4	2.3	$Mn_{0.7}Cu_{0.3}S$; $Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$
40	0.97	0.4-1.5	0.03	0.01-0.5	32.3	$Mn_{0.97}Cu_{0.03}S$; $Mn_{0.97}Cu_{0.03}S_2$
41	0.85	0.4-1.3	0.15	0.07-0.2	5.7	$Mn_{0.85}Cu_{0.15}S$; $Mn_{0.85}Cu_{0.15}S_2$
42	0.97	0.3-1.6	0.03	0.01-0.06	32.3	$Mn_{0.97}Cu_{0.03}S$; $Mn_{0.97}Cu_{0.03}S_2$

Tableau 3.111 (suite 3)

#	Fraction atomique du Mn		Fraction atomique du Cu		Ratio Mn/Cu	Identification basée sur la concentration atomique déduite
	Valeur	Gamme	Valeur	Gamme	Valeur	Composé possible
43	0.9	0.3-1.4	0.1	0.04-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
44	0.8	0.4-1.2	0.2	0.1-0.3	4.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
45	0.9	0.4-1.3	0.1	0.6-0.02	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S$; $Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
46	0.9	0.4-1.4	0.1	0.04-0.14	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
47	0.75	0.3-1.2	0.25	0.1-0.4	3.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.25}S_2$
48	0.9	0.4-1.4	0.1	0.05-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
49	0.95	0.4-1.5	0.05	0.02-0.1	19.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
50	0.75	0.3-1.2	0.25	0.1-0.4	3.0	$Mn_{0.75}Cu_{0.25}S$; $Mn_{0.75}Cu_{0.25}S_2$
51	0.98	0.4-1.5	0.02	0.01-0.03	49.0	$Mn_{0.98}Cu_{0.02}S_2$
52	0.9	0.4-1.4	0.1	0.05-0.2	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$

Tableau 3.112 Composition chimique des précipités formés à 1150°C et contenant du Mn, S, Cu. Valeurs obtenues après déduction à partir des données du tableau 3.108b.

#	Fraction atomique du Mn		Fraction atomique du Cu		Ratio Mn/Cu	Identification basée sur la concentration déduite
	Conc.	Gamme	Conc.	Gamme	Valeur	Composé possible
1	0.7	0.6-0.9	0.3	0.2-0.3	2.3	$Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$
2	0.8	0.6-1.0	0.2	0.2-0.25	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
3	0.93	0.7-1.2	0.07	0.05-0.08	13.3	$Mn_{0.93}Cu_{0.07}S_2$
4	0.95	0.7-1.2	0.05	0.03-0.06	19	$Mn_{0.95}Cu_{0.05}S_2$
5	0.93	0.7-1.2	0.07	0.05-0.09	13.3	$Mn_{0.93}Cu_{0.07}S_2$
6	0.8	0.6-1.0	0.2	0.1-0.25	4.0	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$
7	0.6	0.4-1.2	0.4	0.3-0.5	1.5	$Mn_{0.6}Cu_{0.4}S_2$
8	0.93	0.7-1.2	0.07	0.05-0.09	13.3	$Mn_{0.93}Cu_{0.07}S_2$
9	0.7	0.5-0.8	0.3	0.2-0.4	2.3	$Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$
10	0.7	0.5-0.8	0.3	0.25-0.4	2.3	$Mn_{0.7}Cu_{0.3}S_2$
11	0.9	0.7-1.1	0.1	0.08-1.14	9.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
12	0.9	0.7-1.1	0.09	0.06-0.11	10.0	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}S_2$
13	0.94	0.6-1.3	0.06	0.04-0.09	15.5	$Mn_{0.94}Cu_{0.06}S_2$
14	0.99	0.6-1.3	0.01	0.01-0.02	99.0	$Mn_{0.99}Cu_{0.01}S_2$
15	0.97	0.6-1.3	0.03	0.02-0.04	32.3	$Mn_{0.97}Cu_{0.03}S_2$
16	0.8	0.5-1.00	0.2	0.16-0.31	4.00	$Mn_{0.8}Cu_{0.2}S_2$

3.3. Fraction volumique des précipités caractérisés.

Les photos représentatives des précipités formés dans les 3 échantillons sont données dans les figures suivantes: **Fig.3.117** pour 800°C, **Fig.118a et 3.118b** pour 950°C ainsi que dans les **fig.3.119a** et **fig.3.119b** pour le cas de l'échantillon traité à 1150°C. La fraction volumique a été calculée à l'aide de la relation de L'Écuyer (éq.82). Elle est égale à 0.05% pour le cas de l'échantillon traité à 800°c et 6% pour celui chauffé à 950°C. Elle n'a pas été calculée pour le cas de l'échantillon traité à 1150°C, car comme on le voit sur la photo de la **fig.3.119b**, il y a eu beaucoup d'arrachement et la valeur qu'on obtiendrait serait erronée.

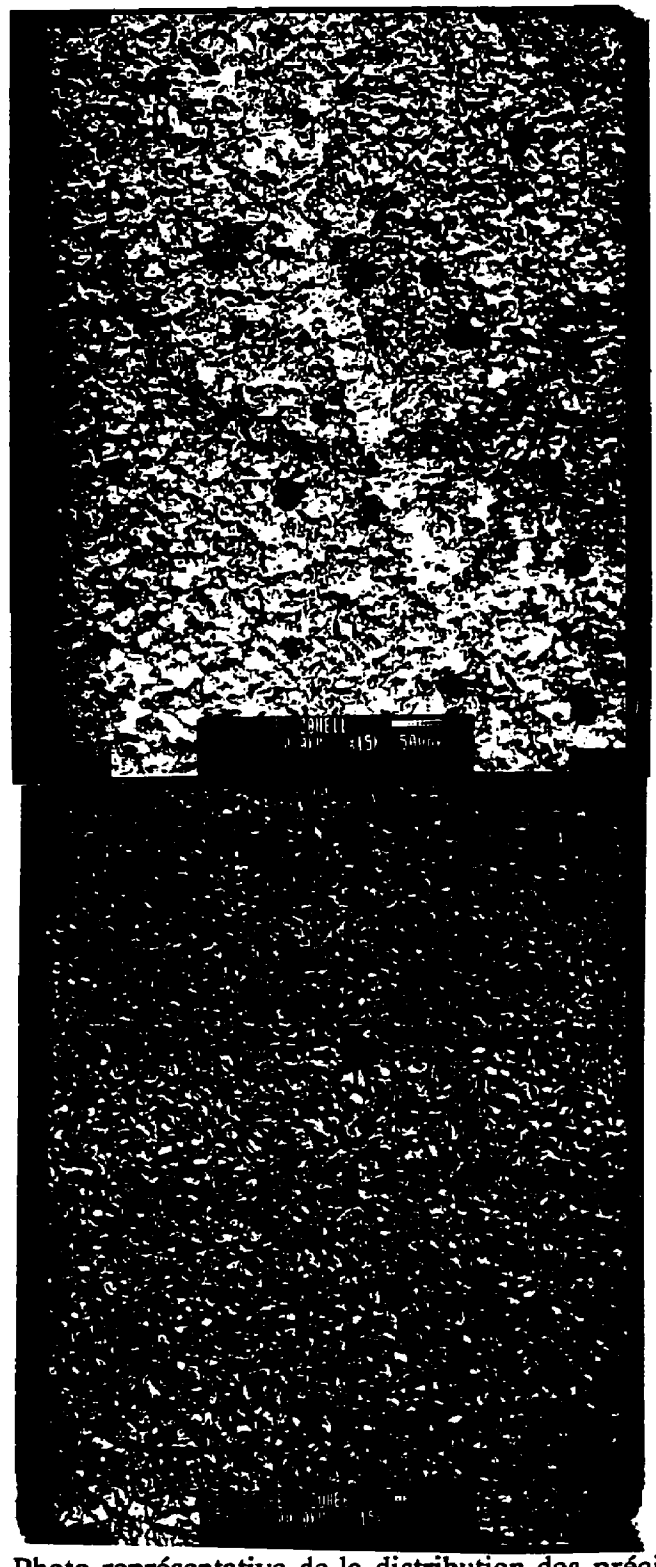


Fig.3.117 Photo représentative de la distribution des précipités formés dans l'échantillon traité à 800°C.

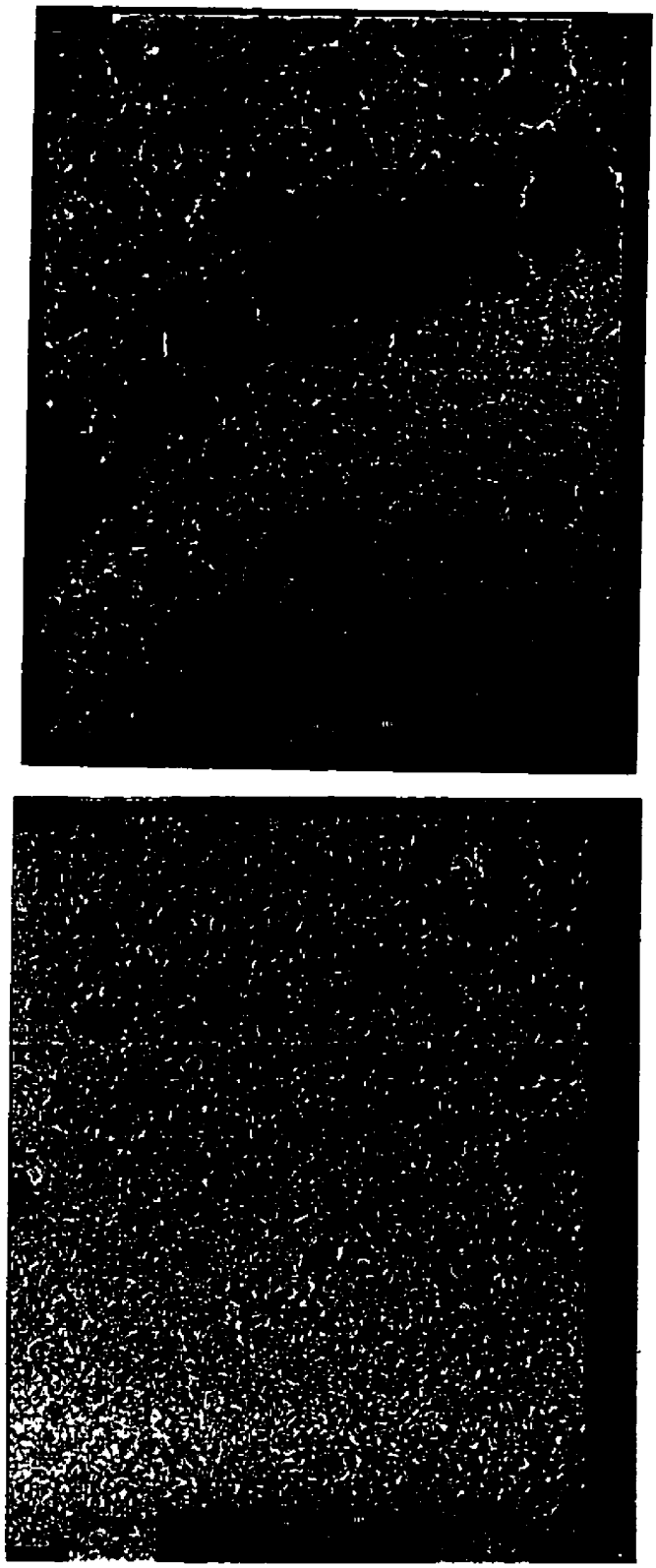


Fig.3.118a Photo représentative de la distribution des précipités formés dans l'échantillon traité à 950°C.

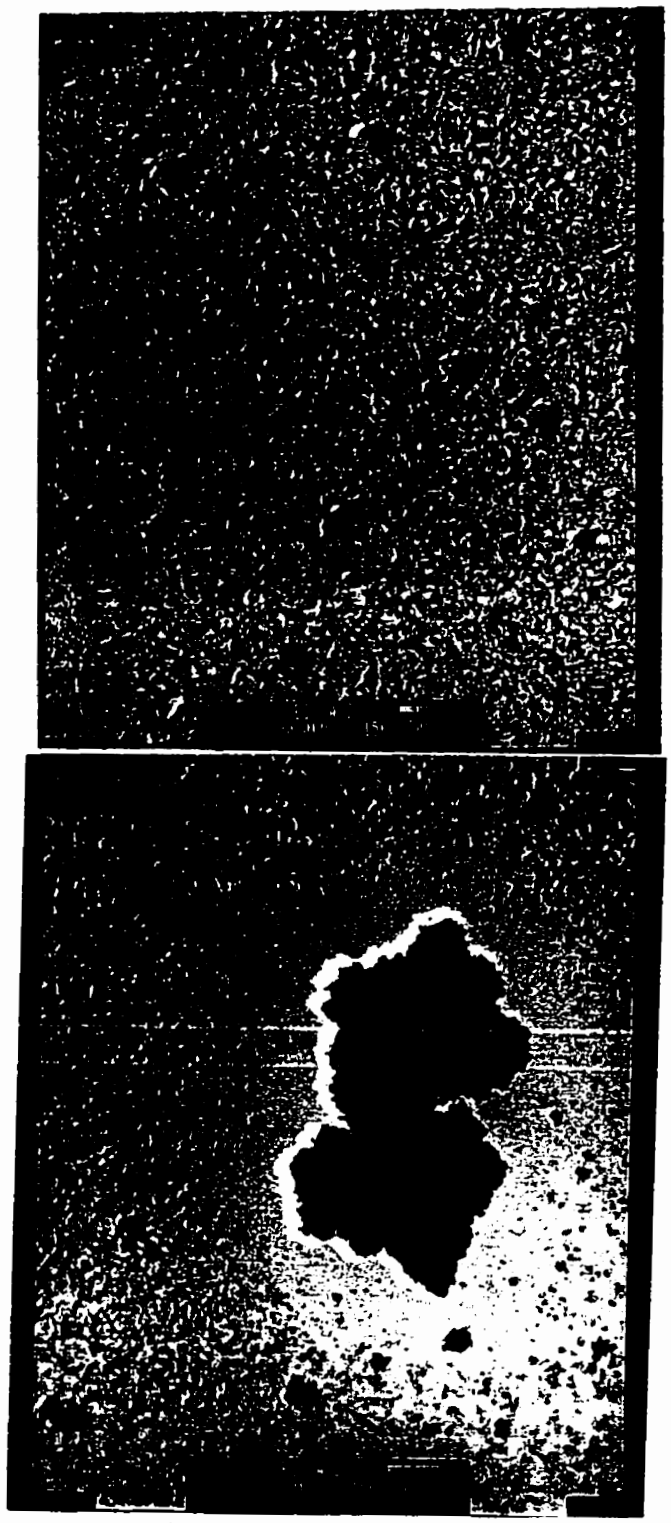


Fig.3.118b Photo représentative de la distribution des précipités formés dans l'échantillon traité à 950°C et montrant l'existence d'un certain arrachement de l'acier.

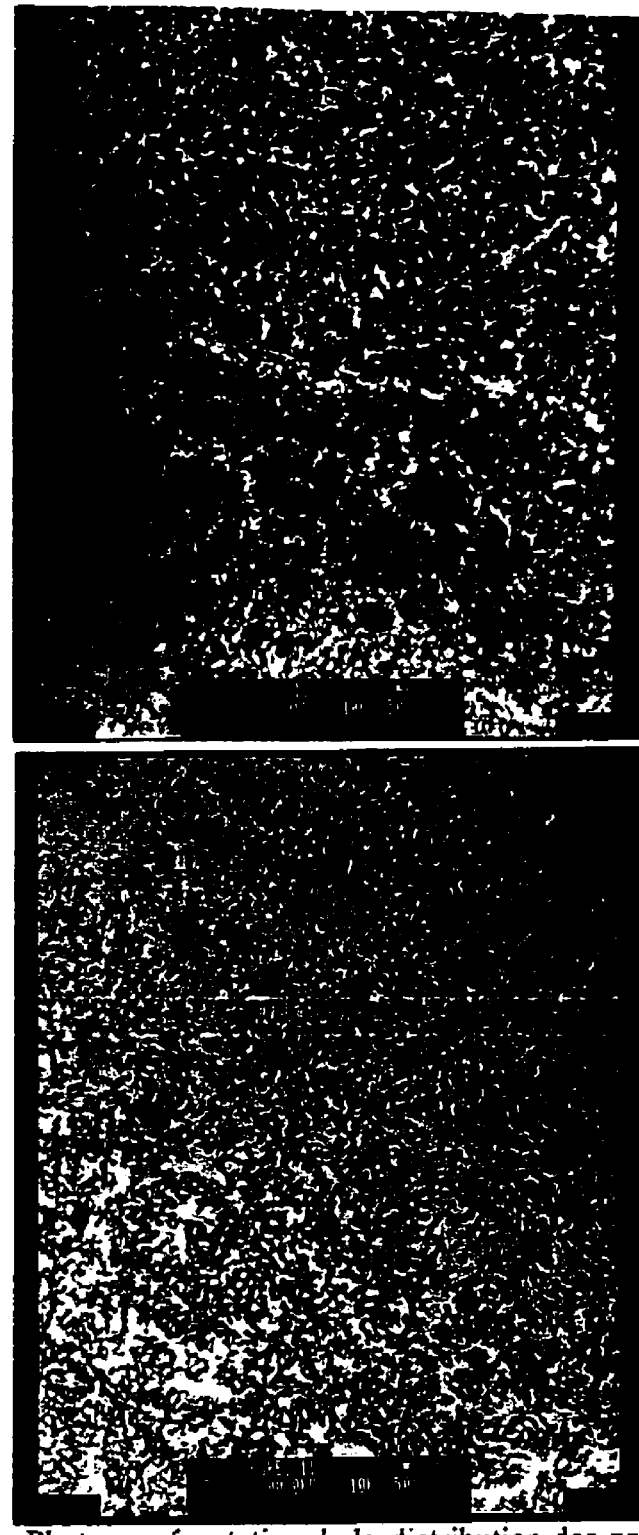


Fig.3.119a Photo représentative de la distribution des précipités formés dans l'échantillon traité à 1150°C.

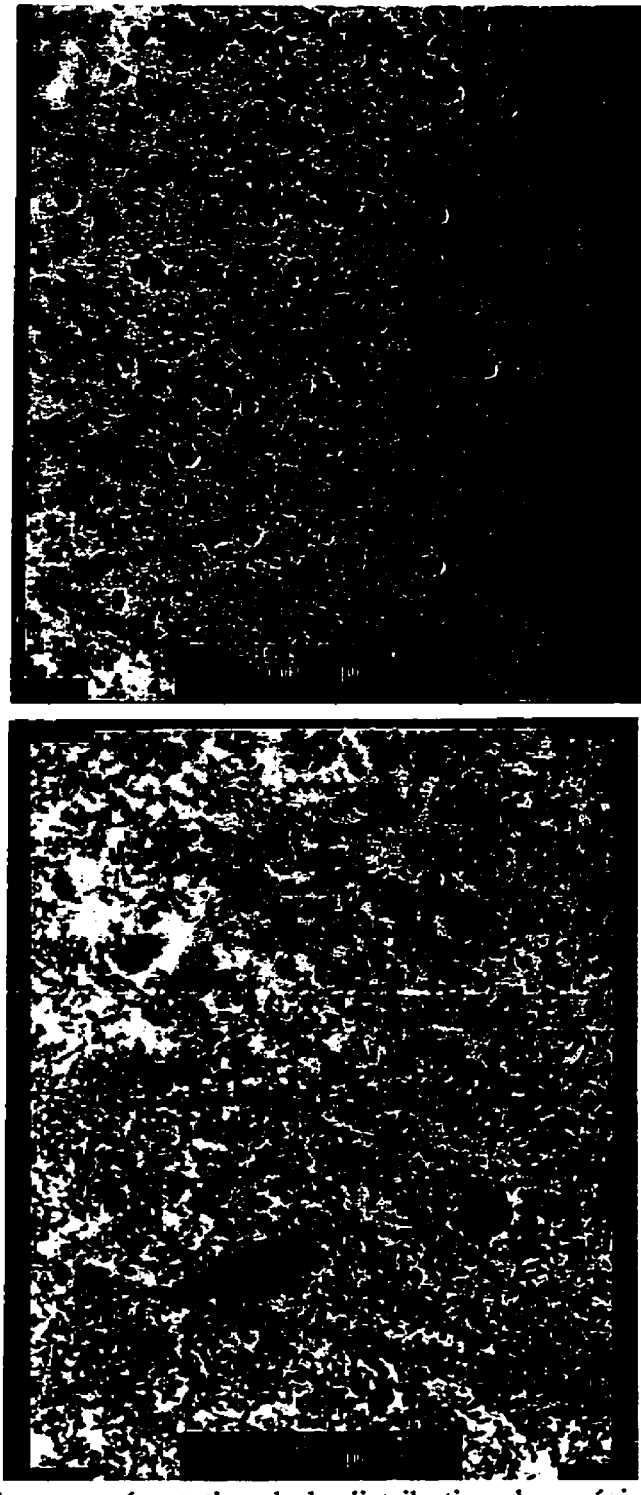


Fig.3.119b Photo représentative de la distribution des précipités formés dans l'échantillon traité à 1150°C et montrant l'existence d'un grand arrachement de l'acier.

CHAPITRE 4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.

Les contributions instrumentales au MET JEOL 2000 FX ont été étudiées étape par étape en augmentant la quantité de matière entourant le point d'interaction entre le faisceau électronique incident et la cible et en variant divers paramètres expérimentaux (diaphragme du condenseur C2 en Pt, taille du faisceau, angle d'inclinaison du porte-échantillon, angle de convergence du faisceau, etc.).

La réalisation du présent travail nous a permis de déboucher sur les conclusions et les recommandations suivantes:

4.1 Conclusions.

1. Il existe des contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope et le porte-échantillon. Il s'agit du Cu et du Fe. Le Fe provient principalement du porte-échantillon.

2. Il a été nécessaire de normaliser les intensités nettes des diverses contributions par rapport au courant et au temps d'accumulation pour mieux comparer l'effet des divers paramètres expérimentaux considérés et les résultats obtenus à des dates différentes pour des conditions d'analyse données.

3. Les contributions en mode d'opération L sont plus importantes que celles du mode S parce que les tailles des faisceaux sont plus grandes dans le premier cas que dans le second.

4. En mode d'opération S, les contributions augmentent avec l'angle de convergence du faisceau "α-selector" mais, pour tous les 11 niveaux de convergence, elles sont minimisées aux tailles de faisceaux plus petites que 3S. C'est-à-dire les faisceaux 4S, 5S et 6S. L'angle de convergence maximal (α-selector en position 11) est l'angle optimal d'analyse parce qu'il permet d'avoir le meilleur rapport signal/bruit.

5. Les contributions dues à la grille sont doublement gênantes. En effet, même si la grille est chimiquement pure à 100 % (c'est-à-dire une grille de métal avec 0 % d'éléments additionnels), il apparaît en plus des pics des éléments de la grille des artefacts à 0.80, 0.86 et 0.93 (cas des grilles de Ni et de Cu) ainsi qu'à environ 0.82 (cas d'une grille de Ti) de l'énergie de la raie Kα de l'élément de la grille. La nature de ces artefacts varie donc d'une grille à une autre. Aussi, leurs intensités nettes et leurs intensités nettes normalisées varient non seulement en fonction de la taille de la grille de même nature mais également d'un côté à l'autre dans le cas d'une même grille à cause de la différence de rugosité sur les deux faces de la grille. Les grilles de Cu, de Ni et de Ti ne sont pas recommandables comme supports d'échantillons renfermant des éléments dont les raies caractéristiques Kα sont de même énergie que ceux des artefacts

associés au pic Kα de l'élément de la grille car, en plus des pics associés à l'élément de la grille, elles introduisent des artefacts de détection apparaissant aux énergies des pics Kα du Co, du Fe et du Mn pour les grilles de Ni et aux énergies des raies Kα du Ni, du Fe et du Co pour les grilles de cuivre ainsi qu'aux énergies des pics Kα du Ca et du Sc pour le cas d'une grille de Ti. On a remarqué aussi que les grilles de Ni augmentent les contributions instrumentales en Cu. L'origine de ces artefacts reste encore inconnue. Nous pensons qu'elle est probablement liée à la dégradation des performances du détecteur.

6. Pour toutes les grilles analysées, la face brillante introduit plus de R-X parasites parce qu'elle rétrodiffuse davantage les électrons incidents, d'où nécessité de déposer l'échantillon (réplique d'extraction ou poudre) sur la face non brillante.

7. Les contributions liées au film de carbone qu'on intercale entre la grille de support et l'échantillon sont supposées négligeables car on peut contrôler son épaisseur et limiter par conséquent l'effet de diffusion des électrons dans cette épaisseur.

8. Les conditions optimales d'opération permettant d'obtenir un meilleur rapport signal utile/bruit et dans lesquelles les R-X parasites sont négligeables sont: le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm, le mode de fonctionnement S, la taille de faisceau 4S, un angle d'inclinaison du porte-échantillon compris entre 30° et 35°,

l'angle de convergence du faisceau en mode S maximal (α-selector en position 11), la tension d'accélération maximale (200 kV), une grille de support en béryllium (les R-X du Be ne sont pas détectés) ou à la limite une grille de Ti (elle introduit moins de contributions par rapport aux grilles de Ni et Cu), un temps de traitement des R-X de 5 et un temps d'accumulation des spectres de 300 secondes.

9. L'efficacité de détection du détecteur à fenêtre ultra-mince utilisé était très faible. Cela est probablement due à la couche d'or de contact qui est difficilement contrôlable lors de son dépôt et qui serait plus épaisse. Ainsi, les détecteurs EDS à fenêtre ultra-mince permettent de détecter des éléments légers mais, ils ne garantissent pas nécessairement l'obtention d'un signal élevé. Sur ce, il est important de mentionner que le rapport d'intensités I_S/I_{Cu} obtenu pour le standard CuS est trop faible. Ceci a fait que le facteur K_{CuS} expérimental soit environ égal à la réciproque de ceux déduits à partir des facteurs K_{CuSi} et K_{SSi} ainsi que K_{CuFe} et K_{SFe} expérimentaux et théoriques donnés dans la littérature.

10. Il a été observé que l'effet des artefacts est plus néfaste à faible énergie qu'à forte énergie. On ne sait pas si l'intensité des artefacts constitue une perte pour celle du pic parent.

11. Un arrachement important a été observé lors de la réplication car les analyses R-X de la réplique a révélé des quantités variables des éléments potentiellement présents dans la matrice, à savoir le Fe et le Si. Dans certains cas, leur présence s'est avérée plus importante dans la réplique que dans les précipités. De plus, des pics R-X parasites dus aux artefacts introduits par les pics intenses CuKα et SKα, respectivement; ainsi qu'au système à vide (pompe à diffusion lors du dépôt du film de carbone, vide dans la colonne du microscope) pour le cas du Si. Tout ceci nous a amené à négliger la présence de ces deux éléments dans les précipités.

12. Nous avons remarqué un remplacement progressif du Mn par du Cu lorsque la température de traitement passe de 800°C à 1150°C. Ceci est montré dans le ratio atomique (Mn+Cu)/S qui est à peu près constant pour les 3 températures de chauffage (800°C, 950°C et 1150°C).

13. Les précipités analysés sont majoritairement du type: MnS et/ou MnS_2 (avec environ 1 à 2% Cu) à 800°C, (Mn,Cu)S et/ou (Mn,Cu)S_2 à 950°C et CuS ainsi que CuS_2 à 1150°C. Il serait intéressant de faire la diffraction de la zone des précipités pour essayer de confirmer leur chimie.

14. Le Cu détecté provient des précipités et non des contributions instrumentales.

15. La méthode du spectre dans le trou proposée dans la littérature pour l'élimination des contributions dues au système d'illumination n'est pas valide. En effet, les résultats obtenus lors de l'étude des contributions associées aux grilles de Cu et de Ni nous ont montré que ces contributions varient d'une région du trou à une autre. Les contributions augmentent au fur et à mesure qu'on s'écarte du centre du trou et qu'on se rapproche des bords des barreaux.

16. Nous n'avons pas pu mesurer l'effet des contributions post-échantillon mais nous pensons qu'il est négligeable par rapport à celui des contributions dues au système d'illumination.

17. Nous n'arrivons pas à interpréter pourquoi les contributions par électron et par unité de temps sont plus élevées à petit faisceau qu'à gros faisceau.

4.2 Recommandations.

1. Étant donné que les pics parasites observés sont apparus à une période donnée de la vie du détecteur, nous recommandons le suivi de l'état du détecteur au moins une fois par semaine en analysant notamment un échantillon standard de composition chimique bien connue et renfermant deux ou plusieurs éléments. L'obtention d'un bon nombre d'échantillons standards binaires ou multicomposants permettrait aussi de déterminer les facteurs K_{AB} expérimentaux. Dans le but de comparer les contributions introduites par deux grilles de Ni et de Cu de même taille, il serait probablement intéressant de s'en servir comme support d'échantillon (poudre ou précipités) de composition chimique bien connue et de redéterminer celle-ci.

2. Nous jugeons utile de mettre à la disposition des utilisateurs du spectromètre R-X un cahier de bord inventoriant tous les pics parasites déjà observés.

3. Ayant constaté la présence d'arrachement de matière lors de la réplication et son effet néfaste sur l'analyse quantitative des précipités, nous recommandons la démarche suivante pour éradiquer ce problème:

1) Optimiser la concentration de la solution d'attaque pour les 2 étapes d'attaque précédant la réplication: prendre par exemple 4 concentrations différentes (nital 2%, nital 3%, nital 4%, nital 5%):

2) Optimiser le temps d'attaque: par exemple : 15 secondes, 20 secondes, 25 secondes et 30 secondes pour chacune des 4 solutions

3) Accumuler successivement des spectres dans le précipité et sur la réplique à côté de chaque précipité.

4) Comparer les résultats afin de pouvoir ainsi définir les meilleurs paramètres pour l'obtention des répliques idéales.

5) Préparer alors de nouvelles répliques pour une quantification définitive des précipités.

4. L'installation des caches épaisses en matériaux lourds permettrait d'arrêter les électrons incidents non collimatés et les R-X de haute énergie provenant du système d'illumination.

5. L'utilisation des anticontaminants en matériaux légers (par exemple du Be comme recommandé dans la littérature) recouvrant les pièces polaires inférieures et supérieures permettrait également de réduire les contributions instrumentales en minimisant l'effet des électrons rétrodiffusés.

6. La conception des microscopes dotés d'une cage de Faraday permettant l'enregistrement automatique du courant pendant toute la durée d'analyse permettrait de mieux contrôler celui-ci.

7. En plus du choix judicieux de la concentration de la solution d'attaque et du temps d'attaque, la conception d'un mécanisme permettant de contrôler l'enfoncement du scalpel lors du sectionnement du matériau en vue de la réplication permettrait de résoudre en partie le problème d'arrachement observé.

8. Pour toute analyse EDS des particules sur des répliques, avant l'insertion de l'échantillon, nous suggérons à l'opérateur d'accumuler d'abord quelques spectres de la colonne avec le porte-objet dans les mêmes conditions que celles des analyses à effectuer en vue de s'assurer qu'il n'y a pas de contributions instrumentales. Ensuite, il faut accumuler d'autres spectres sur la réplique dans plusieurs régions en vue de vérifier s'il y a arrachement et dans l'affirmative s'assurer s'il est uniforme ou variable. En cas d'uniformité, il faudrait soustraire le spectre de la réplique dans celui de chaque

précipité. Dans le cas contraire, nous pensons qu'il faudrait chaque fois accumuler successivement un spectre dans le précipité et sur la réplique à côté de celui-ci et faire la soustraction comme ci-dessus. Néanmoins, lorsqu'un élément donné est plus présent dans la réplique que dans le précipité, la soustraction donne une valeur négative et il devient très difficile d'affirmer que cet élément existe réellement dans le précipité.

BIBLIOGRAPHIE.

1. G.W. LORIMER et al., D.B. WILLIAMS and D.C. JOY, Eds. In Situ Microanalysis of Second-phase Particules in Thin Foils. Analytical Electron Microscopy-1984.

2. Zenji HORITA et al. Energy Dispersive X-ray Microanalysis in The Analytical Electron Microscope. ISJI International, Vol.29 (1990), No 3, pp.179-190.

3. Gilles L'ESPÉRANCE. Thickness Measurement by EDX, July 1991. Ecole Polytechnique de Montréal-Département de Métallurgie et de Génie des Matériaux. July,1991.

4. P.M. KELLY et al. Determination of Foil Thickness. Phys.Stat.sol.(a),31,771-780 (1975).

5. H.D. MERCHANT, J.G MORRIS and D.S. HODGSON. Characterisation of Intermetallics in Aluminum Alloy 3004.Materials Characterisation 25:339-373 (1990).

6. M.H. LORETTO (1984). Electron Beam Analysis of Materials.

7. R.F.EGERTON, University of Albertra, Canada. Electron Energy-Loss Spectrometry in The Electron Microscope, 1986. Plenum Press, New-York.

8. Joseph R.DAVIS et al.Metals Handbook Tenth Edition Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. A.S.M. International Committee: October 1990. U.S.A.

9. G.BOTTOM, G. L'ESPÉRANCE. Development of a Technique for Volume Fraction Measurement of Dispersoids in a Thin Foil by Parallel Energy Loss Spectrometry.

10. Donald C.SONGER, Alcoa Laboratories, Alcoa Center,Pa 15064, U.S.A. Short communications. A new etchant for alloy 3004-H19 thin gauge sheet. Metallography 22:271-274 (1989).

11. Xia XIAOXIN and J.W.MARTIN. Transmission electron microscopy convergent beam. Measurement of S-phase volume fraction in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy (8090). Materials Characterization 25:325-337 (1990).

12. A.TEKIN, A.UGUZ. and J.W. MARTIN. Rapid method for determination of TEM foil thickness. Materials Characterization 25:107(1990).

13. B.J.THOMAS. Diffraction à faisceau convergent. Détermination de l'épaisseur d'une lame mince.

14. H.D. MERCHANT, D.S. HODGSON, I.O'REILLY and J.D. EMBURY. Structure and property evolution during drawing and wall ironing of aluminum alloy 3004. Materials Characterization 25:251-61 (1990).

15. Kathleen MILLS et al., ASM. Metals Handbook Ninth Edition, Volume 9, Metallography and Microstructures.

16. ASM Metals Reference Book, Second Edition 1983.

17. J.M DORLOT, J.P BAILON, J.MASOUNAVE. Des Matériaux, 2e Édition revue et augmentée. Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, 1986.

18. Joseph R.DAVIDS et al., 1991. ASM Handbook Volume 4, Heating Treating.

19. K.C THOMPSON RUSSELL-Philips' GLOEILAMPEN FABRIKEN, ENDHOVEN, HOLLAND and J.W EDINGTON, Professor of Mechanical Aerospace and Materials Engineering, University of Delware, USA. Philips

Technical Library Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science Chap.5.

20. David JOY et al. Principles of Analytical Electron Microscopy. Plenum Press. New York and London, July 1986.

21. Joseph I.GOLDSTEIN et al. 1981. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Plenum Press, New York.

22. M.M DISKO, C.C AHN and B.FULTZ, TMS, January 1992. Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science.

23. Zenji HORITA et al. Energy dispersive x-ray microanalysis in the analytical electron microscopy. ISIJ International, Vol.29 (1989), No 3, pp 179-190.

24. SEVELY J. Voltage dependence in electron energy loss spectrometry. Inst.Phys. Conf. Ser. No 78: chapter 6 - EMAG'85.

25. D. MCMULLAN. Parallel detection for EELS. Inst. Phys. Conf. Ser. No 78: Chapter 6, EMAG'85.

26. J. N. CHAPMAN et al. The separation of characteristic signals from complex EELS Spectra. Inst. Phys. Conf. Ser. No 78: chapter 6. EMAg' 85.

27. A. J. CRAVAN et al. Incomplete charge collection and x-ray microanalysis. Inst. Phys. Conf.Ser. No 78: chapter 7.

28. Gilles L'ESPÉRANCE, Gianluigi BOTTOM, and Mario CARON. Detection and quantification problems in the analysis of light elements with UTW detectors. Eds Microbeam Analysis-1990.

29. M.T.OTTEN. On line measurement of specimen thickness by convergent beam electron diffraction. Eds Microbeam Analysis-1990.

30. J.P. BRADLEY and J.K. BATES. Leached nuclear waste glasses: Ultramicrotomy and electron microscopic characterisation. Eds. Microbeam Analysis-1990. PP. 313.

31. T. MALIS and TITCHMARSH. A 'K-Factor approach to EELS analysis. Inst. Phys. Conf. Ser. No 78: chapter 6.

32. F.E SMALLAMAN et al. Modern physical metallurgy - Fourth Edition, Butterworth & Co (Pubishers) Ltd, 1985.

33. C.C AHN et al., January 1983. EELS Atlas. A reference guide of Electron Energy Loss spectra covering all stable elements.

34. G. BOTTOM. Thèse de Doctorat (Décembre 1992). École Polytechnique de Montréal, Département de Métallurgie et de Génie des Matériaux.

35. Herman HERBERT. Departement of Materials Science, State University of New York at Stony Brook, 1971. Advances in Materials Research Volume 5.

36. P. BOLSAITIS and M. KAHLWEIT. Acta Metallurgica 15, 767 (1967).

37. Gareth THOMAS, Michael J. GORINGE. Transmission Electron Microscopy of Materials, PP.45.

38. Marie Claudette CAPLETTE, Avril 1993. Évaluation des contributions instrumentales dans l'analyse des précipités - projet de fin d'études. École Polytechnique de Montréal.

39. Nestor J. ZALUZEC. Introduction to Analytical Electron Microscopy, chapter 4: Quantitative x-rays microanalysis - Instrumental considerations and applications to materials science.

40. D.B. WILLIAMS AND E.B. STEEL. A standard Cr thin-films specimen to measure the x-ray peak-to-background ratio (according to Fiori definition) in analytical electron microscopy. Analytical Electron Microscopy, 1987, pp 228.

41. C.E LYMAN, D.W. ACKLAND, D.B. WILLIAMS, and J.I. GOLDSTEIN. The hole-count test revisited : Effects of test specimen thickness. Microbeam Analysis, 1989, pp 507.

42. C.E LYMAN and D.W. ACKLAND. The standard hole-count test: A progress report. Microbeam Analysis, 1991, pp 461.

43. L.F. ALLARD and D.F BLAKE. The practice of modifying an analytical electron to produce clean x-ray spectra. Microbeam Analysis, 1982, pp 8.

44. C.F. KLEIN, Raghavan AYER, and D.B. WILLIAMS. Comparison of methods for quantitative thin-film x-ray microanalysis from strongly overapping peaks. Microbeam Analysis, 1985 pp.357.

45. David B.WILLIAMS. Pratical analytical electron microscopy in materials science, chapters 2 and 4.

46. C.E FIORI, C.R SWYT, and J.R. ELLIS. The theorectical characteristic to continuum ratio in energy dispersive analysis in the analytical electron microscope. Microbeam Analysis, 1982.

47. C.E. LYMAN and J.R. MICHAEL. A sensitive test for energy -dispersive x-rays spectrometry in the analytical electron microscopy. Analytical Electron Microscopy, 1987, pp 231.

48. D.B.WILLIAMS. Standardied definitions of x-rays analysis. Performance criteria in critia in the AEM. Microbeam Analysis 1986, pp.443.

49. W.A.P. NICHOLSON, P.F. ADAM, A.J. CRAVEN, and J.D. STEEL. The shape of the bremsstrahlung background in thin film x-ray spectra. Analytical Electron Microscopy 1984, pp.258.

50. J.I GOLDSTEIN, C.E. LYMAN, and Jing ZHANG. Spatial resolution and detectability limits in thin-film x-rays microanalysis. Microbeam Analysis, 1990, pp.265.

51. W.A.P NICHOLSON, C.C. GRAY, J.N. CHAPMAN and B.W. ROBERSON. Optimizing thin film x-ray spectra for quantitative analysis. Journal of Microscopy, vol.125 Pt, January 1982, pp 25-40.

52. Frank GLAS. Quantitive study of spurious x-ray production in thin film microanalysis. Journal of Microscopy, vol.154 Pt 1, April 1989, pp 19-29.

53. Eric VAN CAPPLEN (Belgium), Rudy DEBEBLIECK (Netherlands) and Dirk VAV DYCK (Belgium). On the secondary x-ray emission induced by electron irradition in thin samples. Micros. Microanal. Microstruct.1 (1990), 127-140.

54. A.R. WILSON and L.T. LAMBRIANIDIS. Backscatered electron effects in a high-angle EDXS. J.Phys. E: Sci. Instrum. 22 (1989) 726-729, printend in the UK.

55. A.R. WILSON and L.T. LAMBRIANIDIS. Compton-scattered x-rays artefacts observed in STEM with take-off angle EDS detector. Journal of Microscopy, vol. 160, Pt 1, October 1990, pp 1-7.

56. J.H. PATERSON, J.N CHAPMAN, W.A.P. NICHOLSON and J.M. TITCHMARSH. Characteristic x-ray production cross-sections for standardless

elemental analysis in EDX. Journal of Microscopy, Vol. 154, Pt 1, April 1989, pp 1-17.

57. J.N CHAPMAN, W.A.P NICHOLSON and P.A.CROZIER. Understanding thin film x-ray spectra. Journal of Microscopy, Vol.136, Pt 2, November 1984, pp. 179-191.

58. J.D. L'ÉCUYER, G. L'ESPÉRANCE, M.G. AKBEN and B.BACROIX. Precipitation behavior of hsla steel containing molybden, aluminum and trace amounts of titanium. Acta Metall, Vol.35 N0 5, pp 1149-1158, 1987.

59. M. EIBSCHUTZ et al., G. PAPAEFTHYMIOU et al. Substitutional site preference in a quasicrystal. J.Appl.Phys. 63 (8), 16 April 1988.

60. T.MALIS et al. EELS log-ratio technique for specimen thickness measurement in the TEM. Journal of Electron Microscopy Technique 8: 193-200 (1988).

61. Aide-mémoire pratique des techniques statistiques pour ingénieurs et techniciens supérieurs. Revues de statistique appliquée 1986-Vol. XXXIV, numéro spécial.

62. Julius R.BLUM et Judah I. ROSENBLATT, 1972. Probability and Statistics, ISBN 0-7216-1763-8.

63. He KJIAN and T.N BAKER. Copper containing sulfide phases present in controlled niobium-titanium bearing high strength low alloy steels. Materials Science and Technology, December 1992, vol.8.

64. G.J.G. CARPENTER and M.CHAREST; O.T.WOO. Some applicactions of extrapolation technique for x-rays microanalysis to the determination of calibration K-factors for thin foils. EMSA Bulletin 18:1 May 1988.

65. R.J GRAHAM and J.W. STEEDS.Determination of Cliff-Lorimer k-factors by analysis of crystallized microdroplets. Journal of Microscopy, Vol.133, Pt 3, March 1984, pp. 275-280.

66. G.Cliff, D.M. MAHER and D.C JOY. Determination of UTW K_{xsi} factors for seven elements from oxygen to iron. Journal of Microscopy, Vol.136, Pt 2, November 1984, pp 219-225.

67. W.P Sun, M.MILITZER and J.J.JONAS. Diffusion-controlled growth and coarsening of MnS during hot deformation. Metallurgical Transactions A, Vol.23A, November 1992-3013.

68. J.E WOOD, D.B. WILLIAMS and J.I GOLDSTEIN. Experimental and theoretical determination of K_{AFe} factors for quantitative x-rays microanalysis in the analytical electron microscope. Journal of Microscopy, Vol.133, Pt 3, March 1984, pp.255-284.

69. M.F.ASHBY and R.EBELLING. On the determination of the number, size, spacing, and volume fraction of spherical second-phase particles from extraction replicas. Transactions of The Metallurgical Society of Aime, Volume 236, 1397-1404, October 1966.

70. F.MAURICE, L.MENY et R.TIXIER. Microanalyse et microscopie électronique à balayage, École d'Été de St-Martin - d'Hères 11-16 Septembre 1978.

71. Manuel technique du microscope électronique à transmission Jeol 2000 FX.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONTRIBUTIONS INSTRUMENTALES EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET CARACTÉRISATION CHIMIQUE DE PRÉCIPITÉS CONTENANT DU Cu

VOLUME 2: PARTIE TABLEAUX

NICODÈME NTAKABURIMVO

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

NOVEMBRE 1996

© Nicodème Ntakaburimvo, 1996

Tableau 3.1. Contributions instrumentales (sans mesurer le courant) introduites par la colonne du microscope seule pour les diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm en mode d'opération L..

Autres conditions d'opération : E_0 = 200 Kv, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes. Échelle énergétique = 0-10 Kev.

Nom du Spectre	I_{Ox}^{min} (B.F) (comptes R-X)	I_{Ox}/B.F	Erreur 2σ (comptes R-X)	Diaphragme C2 utilisé (μm)	Taille du faisceau
Bdi17 Bdi18 Bdi19	111 (36) 154 (57) 177 (32)	3.08 2.70 5.53	27 33 31	50	1L
Bdi16 Bdi15 Bdi14	35 (13) 52 (11) 66 (12)	2.69 4.733 5.50	16 17 19	50	2L
Bdi10 Bdi11 Bdi12	1 (7) 0 (2) 8 (7)	0.14 - 1.14	8 4 9	50	3L
Bdi21 Bdi22 Bdi23	29 (2) 41 (11) 11 (5)*	14.50 3.73 2.20	11 16 9	50	1S
Bdi43 Bdi42 Bdi41	250 (43) 236 (29) 267 (31)	5.81 8.14 8.61	37 50 36	70	1L
Bdi40 Bdi39 Bdi38	64 (9) 54 (15) 41 (36)	7.11 3.60 1.14	18 18 21	70	2L
Bdi37 Bdi36 Bdi35	15 (8) 15 (6) 15 (6)	1.88 2.50 2.50	11 10 10	70	3L
Bdi44 Bdi45 Bdi46	36 (12) 64 (12) 51 (7)	3.00 5.33 7.29	16 12 16	70	1S

Note: Le courant n'a pas été mesuré pour ces analyses.

Tableau 3.2. Contributions instrumentales (avec mesure du courant) introduites par la colonne seule au MET JEOL 2000 FX pour les diaphragmes du condenseur C2 en Pt de 50 μm et 70 μm en modes L et S aux temps d'accululation de 500 et 1000 secondes.

Autres conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 500 secondes et 1000 secondes.

Nom spectre	Diaphragme C2 (μm)	Sonde	I_{c_v} (B.F) (comptes R-X)	I_{c_v}/B.F	I_{o_x} (B.F) (comptes R-X)	I_{o_x}/B.F	Courant (nA) Début-fin Moyenne	I_{c_v}/i/t (R-X/ sec/nA)	I_{o_x}/i/t (R-X/ sec/ nA)	$2\sigma(I_{c_v})$ et (2σ/i/t) (R-X) et R-X/nA/ sec)	$2\sigma(I_{o_x})$ et (2σ/i/t) (R-X) et (R-X/nA/ sec)	Temps (sec)
Colo1l1			222 (23)	9.65	50 (16)	3.13	21.5-19.8	0.02	0.005	33 (0.003)	18 (0.002)	
Colo1l2	70	1L	182 (59)	3.08	63 (53)	1.19		0.02	0.006	35 (0.003)	26 (0.002)	500
Colo1l3			207 (61)	3.39	51 (54)	0.94	20.65	0.02	0.005	36 (0.003)	25 (0.002)	
1mar1l1		2)	543 (156)	3.48	107 (139)	0.77	30.6-27.5	0.02	0.004	58 (0.002)	39 (0.001)	1000
1mar1l2	70	1L	603 (198)	3.05	115 (186)	0.62		0.02	0.004	63 (0.002)	44 (0.001)	
1mar1l3			577 (188)	3.07	76 (171)	0.44	29.05	0.02	0.003	62 (0.002)	41 (0.001)	
Colo2l1			59 (17)	3.47	13 (19)*	0.68	5.13-5.11	0.02	0.005	19 (0.007)	14 (0.006)	
Colo2l2	70	2L	23 (24)	0.06	0 (23)*	0.00		0.01	0.000	17 (0.007)	14 (0.006)	500
Colo2l3			63 (13)	4.85	12 (17)*	0.71	5.12	0.02	0.005	19 (0.007)	14 (0.006)	
1mar3l1		2)	25 (2)	12.25	-	-	1.43-1.355	0.02	-	11 (0.008)	-	
1mar3l2	70	3L	33 (3)	11.00	-	-		0.02	-	12 (0.009)	-	1000
1mar3l3			29 (3)	9.67	-		1.3925	0.02	-	12 (0.009)	-	
Col1s1			35 (11)	3.18	-	-	1.09-1.09	0.06	-	15 (0.014)	-	
Col1s2	70	1S	27 (10)	2.70	-	-		0.05	-	14 (0.013)	-	1000
Col1s3			20 (3)	6.67	-	-	1.09	0.04	-	10 (0.018)	-	
1mar1s1		2)	35 (3)	11.67	-		1.327-1.415	0.03		13 (0.009)	-	
1mar1s2	70	1S	38 (3)	12.67	-			0.03		13 (0.009)	-	1000
1mar1s3			29 (3)	9.67	-		1.371	0.02		12 (0.009)	-	
Col2s1		1)	-	-		-	0.17-0.234	-	-	-	-	
Col2s2	70	2S	-	-		-		-	-	-	-	1000
Col2s3			-	-		-	0.202	-	-	-	-	

Tableau 3.2. (suite 1).

Nom spectre	Diaphragme C2 (µm)	Sonde	I_{O_α} (B.F) (comptes R-X)	I_{O_α}/B.F	I_{O_α} (B.F) (comptes R-X)	I_{O_α}/B.F	Courant (nA) Début-fin Moyenne	I_{O_α}/i/t (R-X/sec/nA)	I_{O_α}/i/t (R-X/sec/nA)	$2\sigma(I_{O_\alpha})$ et $(2\sigma/i/t)$ (R-X) et R-X/nA/sec)	$2\sigma(I_{O_\alpha})$ et $(2\sigma/i/t)$ (R-X) et (R-X/nA/sec)	Temps (sec)
1mar2s1 1mar2s2 1mar2s3	70	2) 2S	23 (3) 20 (9) 11 (19)**	7.67 2.22 0.58			0.327-0.316 0.3215	0.07 0.06 0.03		11 (0.034) 12 (0.037) 11 (0.034)		1000
1mar3s1	70	3S	12 (8)**	1.50			0.118-0.119	0.01		8 (0.007)		1000
Cont2l1 Cont2l2 Cont2l3	70	#1) 2L	134 (37) 139 (37) 137 (37)	3.62 3.76 3.70	21 (7) 21 (8) 47 (28)	3.00 0.13 1.68	5.13-5.11 5.12	0.03 0.03 0.03	- - -	29 (0.006) 29 (0.006) 29 (0.006)	12 (0.002) 12 (0.002) 20 (0.039)	1000
Cm1l1 Cm1l2 Cm1l3	50	#1) 1L (**)	586 (175) 630 (208) 626 (165)	3.35 3.03 3.79	123 (172) 148 (203) 113 (148)	0.72 0.73 0.76	16.26-15.55 15.905	0.04 0.04 0.04	0.008 0.009 0.007	61 (0.004) 65 (0.004) 62 (0.004)	43 (0.003) 47 (0.003) 40 (0.003)	1000
Cm2l1 Cm2l2 Cm2l3	50	#1) 2L	191 (34) 168 (14) 176 (44)	5.62 12.00 4.00	43 (50) 35 (14) 43 (42)	0.86 2.50 1.02	3.83-3.64 3.735	0.05 0.05 0.05	0.012 0.009 0.012	34 (0.009) 28 (0.075) 32 (0.009)	24 (0.006) 23 (0.006) 23 (0.006)	1000
50ma2l1 50ma2l2 50ma2l3	50	#2 2L	119 (26) 68 (22) 52 (30)	4.58 3.09 1.73	- - -	- - -	3.81-3.90 3.735	0.06 0.04 0.03	- - -	26 (0.014) 22 (0.012) 21 (0.011)	- - -	500
Cm1s1 Cm1s2 Cm1s3	50	1S	43 (12) 27 (10) 19 (13)	3.58 2.70 1.46	- - -	- - -	0.76-0.76 0.76	0.06 0.04 0.03	- - -	16 (0.021) 14 (0.018) 13 (0.017)		1000
Cm2s1	50	2S	filament brûlé!	-	-	-	0.17	-	-	-	-	1000
cm3l1	50	3L	33 (19)	1.74	**	-	0.78	0.04	-	17 (0.022)	-	1000

* = intensité nette inférieure à 3σ.

** = intensité nette non significative, c'est-à-dire une intensité nette inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.2 (suite 2).

Taille du diaphragme du C2 en Pt	Taille de sonde utilisée	$I_{Fe K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe}/B.F	I_{Fe}/i/t (R-X/ nA/sec)	I_{Fe} (2σ)	Nom du spectre
50 µm	1L	67 (161) 57 (200)** 12 (177)**	0.42 0.25 0.07	0.004 0.003 0.001	39 42 37	CM1L1 CM1L2 CM1L3
70 µm	1L	30 (145)** 46 (88) 15 (138)**	0.21** 0.52 0.11**	0.001 0.002 0.001	36 30 34	1MAR1L1 1MAR1L2 1MAR1L3

** = Intensité nette inférieure au critère ....

Tableau 3.3 Contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon Gatan en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm à un angle d'inclinaison de 25° avec un temps d'accumulation des spectres de 1000 secondes.

Autres conditions d'analyse : E_0 = 200 Kv, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation du spectre = 1000 secondes, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 25°. Tailles de faisceaux utilisées = 1S, 2S, 3S et 4S.

Nom spectre	Sonde	I_{Cv}^{max} (B.F)	I_{Cv}/B.F	I_{Fv}^{max} (B.F)	I_{Fv}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	I_{Cv}/I/i	I_{Fv}/I/i	$2\sigma(I_{Cv})$ (2σ normalisée)	$2\sigma(I_{Fv})$ (2σ normalisée)
24fev1s1		166 (34)	4.88	61 (20)	3.05	0.83-0.82	0.20	0.07	31 (0.04)	20 (0.02)
24fev1s2	1S	191 (31)	6.16	52 (38)	1.37		0.23	0.06	32 (0.04)	23 (0.03)
24fev1s3		170 (28)	6.07	35 (29)	1.21	0.825	0.21	0.04	30 (0.04)	19 (0.02)
24fev2s1		36 (3)	12.00	6 (3)**	2.00	0.19-0.18	0.19	0.03	13 (0.07)	7 (0.04)
24fev2s2	2S	35 (3)	11.67	7 (3)**	2.33		0.19	0.04	13 (0.07)	7 (0.04)
24fev2s3		50 (17)	2.94	26 (17)	1.53	0.185	0.27	0.14	18 (0.10)	15 (0.08)
24fev3s1		20 (9)	2.22	0	0.00	0.071-0.069	0.03	0.00	12 (0.02)	
24fev3s2	3S	34 (11)	3.09	10 (11)**	0.09		0.05	0.05	15 (0.02)	11 (0.02)
24fev3s3		11 (7)*	1.57	0	0.00	0.070	0.02	0.00	-	
24fev4s1	4S	**				0.014-0.14	-			
							-			
						0.014	-			

* = Intensité nette inférieure à 3σ.

** = Intensité nette non significative.

Tableau 3.4. Contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon en modes L et S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm et une inclinaison du porte-objet de 35°.

Autres conditions d'opération : E_0 = 200 Kv, temps de traitement des R-X = 3, temps d'accumulation de chaque spectre = 300 secondes.

Taille sonde	I_{Cu}^{max} (B.F)	I_{Cu}/B.F	I_{Cu} (2σ)	I_{Fe}^{max} (B.F)	I_{Fe}/B.F	$I_{Fe}(2\sigma)$	Courant (nA)	I_{Cu}/t/i (comptes/sec/nA)	I_{Fe}/t/i (comptes/sec/nA)
1L	1468 (274) 1413 (185) 1333 (268)	5.36 7.64 4.97	90 84 56	333 (251) 338 (255) 346 (223)	1.33 1.33 1.55	87 87 86	37.3-41.6 39.45	0.12 0.12 0.12	0.03 0.03 0.03
2L	389 (84) 345 (110) 347 (69)	4.63 3.14 5.03	47 48 44	80 (79) 62 (59) 69 (77)	1.01 1.05 0.90	46 40 45	9.57-9.4 9.485	0.14 0.12 0.12	0.03 0.02 0.02
3L	90 (24) 72 (14) 96 (11)	3.75 5.14 8.73	23 20 22	18 (16) 20 (15) 14 (11)*	1.13 1.33 1.27	20 21 21	1.880-1.886 1.883	0.16 0.13 0.17	0.03 0.03 0.02
4L	16 (7) 13* (7) 19 (6)	2.29 0.87 3.17	11 10 11	- - -	- - -	- - -	0.485-0.481 0.483	0.11 0.09 0.13	- - -
1S	193 (52) 210 (34) 210 (40)	3.71 6.18 5.25	34 33 34	51 (56) 51 (47) 44 (53)	34.54 40.82 31.99	38 36 37	4.84-4.85 4.845	0.13 0.14 0.14	0.03 0.03 0.03
2S	47 (14) 53 (9) 60 (17)	3.36 5.89 3.53	17 17 19	- - -	- - -	- - -	0.978-0.978 0.978	0.16 0.18 0.20	- - -

* = *inférieure à 3σ.*

NOTE: En mode L, les intensités nettes du Cu et du Fe deviennent non significatives pour les tailles de faisceaux plus petites que 4L et 3L respectivement. En mode S, l'intensité nette du Cu est non significative pour les tailles de sonde plus petites que 2S alors que celle du Fe l'est pour les faisceaux électroniques de tailles plus petites que 1S.

Tableau 3.5. Contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon en mode S avec le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 μm et pour un temps d'accumulation de 1000 secondes et une inclinaison du porte-échantillon de 35°.

Autres conditions d'analyse: angle d'inclinaison = 35°, temps de traitement sélectionné = 5.

Nom du spectre	I_{Co} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Co}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	I_{Co} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Co}/t/i (R-X/ nA/sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/ nA/sec)
20AV1S1	313 (77)	116 (83)	4.09	1.40	1.793-1.775	43	24	0.18	0.07
20AV1S2	291 (127)	85 (125)	2.29	0.68		47	37	0.16	0.05
20AV1S3	254 (131)	91 (137)	1.94	0.66	1.784	45	38	0.14	0.05
20AV2S1	63 (29)	31 (28)	2.17	1.11	0.430-0.428	22	19	0.15	0.07
20AV2S2	78 (31)	33 (31)	2.52	1.06		24	20	0.18	0.08
20AV2S3	66 (28)	15 (28)**	2.36	0.54	0.429	22	17	0.15	0.03
20AV3S1	29 (13)	15 (13)**	2.23	1.15	0.157-0.160	15	13	0.18	0.09
20AV3S2	36 (16)	12 (16)**	2.25	0.75		17	13	0.23	0.08
20AV3S3	26 (13)	9 (12)**	2.00	0.75	0.159	14	12	0.16	0.06
20AV4S1	12 (8)*	3 (9)**	1.5	0.33	0.037	11	9	0.32	0.08

Note :

* = intensité nette inférieure à 3σ.

** = intensité nette inférieure à 2σ.

Tableau 3.5a. Moyennes des contributions instrumentales dues à la colonne et au porte-échantillon en mode S avec le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 70 µm et pour un temps d'accumulation de 1000 secondes.

Autres conditions: angle d'inclinaison = 35 degrés, temps de traitement sélectionné sur l'analyseur.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/I_{Fe}	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/I/i (R-X/ nA/ sec)	I_{Fe}/I/i (R-X/ nA/ sec)
20AV1S1 20AV1S2 20AV1S3	286 (117.7)	97.3 (115)	2.94	2.8	0.8	1.78	45	33	0.16	0.06
20AV2S1 20AV2S2 20AV2S3	69 (29.3)	32 (29.5)	2.16	2.4	0.9	0.43	22.7	18.7	0.16	0.06
20AV3S1 20AV3S2 20AV3S3	30.3 (14)	12 (13.7)	2.5	2.2	0.9	0.16	15.3	12.7	0.19	0.08
20AV4S1	12(8)*	3(9)*	4.0	1.5	0.33	0.04	11	9	0.32	0.08

* = Intensité inférieure à 3σ

Note : On détecte significativement le Cu et le Fe jusqu'à la taille de faisceau 3S et voire-même 4S

Tableau 3.6. Intensités nettes des contributions instrumentales de la colonne du microscope, du porte-échantillon et de l'angle d'inclinaison en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm et la taille de faisceau 2L.

Autres conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

α (degré)	I_{Cu} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	Courant (nA) Début - Final Moyenne	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$	$I_{Cu}/B.F$	$I_{Fe}/B.F$	2σ (I_{Cu})	2σ (I_{Fe})
0°	98 (15) 88 (88) 106 (45)	14 (31)* 35 (53) 17 (44)*	3.81 - 3.81 3.810	0.09 0.08 0.09	0.01* 0.03 0.01*	6.53 1.00 2.36	0.45* 0.66 0.39*	23 30 28	17 24 21
10°	129 (68) 101 (71) 121 (60)	55 (53)! 95 (88) 86 (78)	4.02 - 3.94 3.980	0.11 0.08 0.10	0.05 0.08 0.07	1.90 1.42 2.05	1.04 1.08 1.10	33 31 31	25 33 30
20°	222 (30) 172 (92) 172 (65)	59 (54) 52 (57) 58 (50)	3.90 - 3.90 3.900	0.19 0.15 0.15	0.05 0.04 0.05	7.40 1.87 2.65	1.09 0.91 1.16	34 38 35	26 26 25
25°	115 (42) 139 (31) 149 (60)	59 (17) 17 (49)* 29 (35)	2.71 - 2.72 2.715	0.14 0.17 0.18	0.07 0.02 0.04	2.74 4.48 2.48	3.47 0.35 0.83	28 28 33	19 21 20
30°	294 (103) 300 (71) 316 (66)	12 (117) 47 (80) 96 (97)	3.84 - 3.83 3.835	0.26 0.26 0.27	0.01* 0.04 0.08	2.85 4.23 4.79	0.10* 0.59 0.99	45 42 42	31 29 34
33°	299 (299) 295 (99) 273 (115)	52 (112) 76 (100) 60 (100)	3.82 - 3.74 3.780	0.26 0.26 0.24	0.05 0.07 0.05	2.96 2.98 2.37	0.46 0.76 0.60	45 44 45	31 33 32
35°	321 (77) 317 (110) 338 (111)	62 (77) 62 (80) 62 (105)	3.88 - 3.95 3.915	0.27 0.27 0.29	0.05 0.05 0.05	4.17 2.88 3.04	0.80 0.78 0.59	44 46 47	29 30 33
38°	380 (72) 316 (91) 357 (74)	40 (85) 63 (70) 46 (52)	3.43 - 3.30 3.365	0.38 0.37 0.35	0.04 0.05 0.06	5.28 3.47 4.82	0.47 0.90 0.88	46 45 45	29 29 24
40°	491 (86) 485 (124) 513 (103)	83 (88) 87 (93) 83 (110)	3.62 - 3.81 3.715	0.44 0.44 0.46	0.07 0.08 0.07	5.71 3.91 4.98	0.94 0.94 0.75	52 54 54	32 33 35
45°	331 (82) 336 (98) 277 (65)	65 (57) 40 (49) 37 (67)	2.33 - 2.13 2.23	0.49 0.50 0.41	0.10 0.06 0.06	4.04 3.43 3.26	1.14 0.82 0.55	44 46 42	27 24 26

Tableau 3.7. Intensités nettes des contributions instrumentales de la colonne du microscope, du porte-échantillon et de l'angle d'inclinaison en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm et la taille de faisceau 3L.

Autres conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Inclinaison	I_{Cu}^{nette} (B.F)	I_{Cu}/B.F	Courant (nA)	I_{Cu}/t/i	Erreur 2σ (2σ normalisée)	Nom du spectre
0°			0.78 - 0.78 0.78			zerodeg311 zerodeg312 zerodeg313
10°	22 (17) 29 (11) 20 (14)	1.29 2.64 1.43	0.79 - 0.77 0.78	0.09 0.12 0.09	15 (0.06) 14 (0.06) 12 (0.05)	10deg311 10deg312 10deg313
20°	34 (3) 30 (7) 22 (14)	11.33 4.28 1.57	0.749 - 0.758 0.753	0.15 0.13 0.10	13 (0.06) 13 (0.06) 14 (0.06)	20deg311 20deg312 20deg313
25°	46 (6) 45 (8) 38 (6)	6.57 5.63 6.33	0.60 - 0.60 0.60	0.26 0.25 0.21	15 (0.08) 16 (0.09) 14 (0.08)	25deg311 25deg312 25deg313
30°	54 (20) 43 (22) 50 (18)	2.70 1.95 2.78	0.770 - 0.748 0.759	0.24 0.19 0.22	19 (0.08) 19 (0.08) 19 (0.08)	30deg311 30deg312 30deg313
33°	50 (13) 75 (13) 65 (22)	3.85 5.77 2.95	0.77 - 0.77 0.77	0.22 0.32 0.28	18 (0.08) 20 (0.09) 21 (0.09)	33deg311 33deg312 33deg313
35°	69 (24) 53 (44) 57 (27)	2.88 1.20 2.11	0.81 - 0.80 0.805	0.29 0.22 0.24	22 (0.09) 24 (0.10) 21 (0.09)	35deg311 35deg312 35deg313
38°	70 (20) 60 (26) 83 (16)	3.50 2.31 5.19	0.67 - 0.64 0.655	0.36 0.31 0.42	21 (0.11) 21 (0.11) 22 (0.11)	38deg311 38deg312 38deg313
40°	89 (44) 97 (29) 108 (29)	2.02 3.34 3.72	0.76 - 0.76 0.76	0.39 0.43 0.47	27 (0.12) 25 (0.11) 26 (0.11)	40deg311 40deg312 40deg313
45°	76 (13) 82 (10) 56 (15)	5.85 8.20 3.73	0.45 - 0.46 0.455	0.56 0.60 0.41	20 (0.09) 20 (0.09) 19 (0.08)	45deg311 45deg312 45deg313

Tableau 3.8. Intensités nettes des contributions instrumentales introduites par la colonne du microscope, du porte-échantillon et de l'angle d'inclinaison en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de de 50 μm et la taille de faisceau 4L.

Autres conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

α (degre)	I_{Cu}^{nette}	I^{Cu}/B.F	Courant (nA) Début-final (Moyenne)	I_{Cu}^{nette}/t/i	2σ (I_{Cu})	I_{Cu} moyenne	Nom du spectre
0°	-	-	0.20-0.20 0.20	-			zerodeg411 zerodeg412 zerodeg413
10°	-	-	0.20-0.19 0.195	-			10deg411 10deg412 10deg413
20°	-	-	0.196-0.192 0.1975	-			20deg411 20deg412 20deg413
25°	-	-	0.16-0.16 0.16	-			25deg411 25deg412 25deg413
30°	-	-	0.96-0.92 0.94	-			30deg411 30deg412 30deg413
33°	20 (6) 19 (2) 20 (9)	3.33 9.50 2.22	0.20-0.19 0.195	0.34 0.32 0.34	11 (0.19) 12 (0.20) 12 (0.20)	0.34	33deg411 33deg412 33deg413
35°	12 (8)* 23 (7) 18 (3)	1.50 3.29 6.00	0.20-0.20 0.20	0.20 0.38 0.30	11 (0.18) 12 (0.20) 10 (0.17)	0.29	35deg411 35deg412 35deg413
38°	-	-	0.16-0.16 0.16	-	-	-	38deg411 38deg412 38deg413
40°	25 (9) 22 (14) 27 (14)	2.78 1.57 1.93	0.19-0.19 0.19	0.44 0.39 0.47	13 (0.26) 14 (0.25) 15 (0.23)	0.43	40deg411 40deg412 40deg413
45°	21 (3) 15 (6) 20 (4)	7.00 2.50 5.00	0.12-0.12 0.12	0.58 0.42 0.56	11 (0.31) 10 (0.28) 11 (0.31)	0.52	45deg411 45deg412 45deg413

Tableau 3.9. Variation des intensités nettes des éléments d'un précipité de l'acier au Si TX931 (échatillon chauffé à 1150° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon en mode L en utilisant le diaphragme du condensuer C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 3L.

Autres paramètres d'analyse: E_0 = 200 kv, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, temps de traitement sélectionné sur l'analyseur = 5.

Angle (°)	$I_{Cr K\alpha}$ (B.F)	$I_{Fe K\alpha}$ (B.F)	$I_{Mn K\alpha}$ (B.F)	$I_{Ni K\alpha}$ (B.F)	$I_{Mo L\alpha}$ (B.F)	Artefact $_{Mo L\alpha}$ (B.F)
0°	54173 (2415) 54028 (2406) 53187 (2384)	7638 (2505) 7821 (2475) 7458 (2432)	18 (163)** 0 (180)** 0 (180)**	498 (634) 453 (613) 353 (603)	0 (173) 14 (182) 2 (189)	1358 (2460) 1390 (2448) 1320 (2423)
10°	85698 (3270) 85513 (3524) 83175 (3460)	15041 (3667) 14304 (3961) 14283 (3955)	3756 (1099) 3640 (1113) 3500 (1025)	5708 (1684) 5441 (1713) 5592 (1655)	406 (834) 430 (798) 404 (785)	2775 (3676) 3057 (3875) 3036 (3646)
20°	120496 (4689) 135691 (5101) 140647 (5172)	2357 (5603) 19784 (5958) 19061 (6309)	11519 (2605) 12675 (2782) 13064 (2761)	14851 (3512) 13343 (3681) 12540 (3693)	1035 (1943) 1034 (2102) 993 (2095)	4083 (5236) 4352 (5675) 4612 (5752)
25°	141652 (5611) 131385 (5186) 110527 (4569)	17582 (6685) 19267 (5955) 23731 (5593)	18271 (3500) 14347 (3024) 11620 (2627)	13966 (3953) 15025 (3838) 16355 (3777)	1246 (2698) 1235 (2283) 1153 (1941)	4666 (6180) 4262 (5734) 3547 (4893)
30°	137786 (5313) 12603 (4152) 103923 (4407)	19081 (6139) 13665 (4956) 14481 (4984)	19339 (3470) 21353 (4131) 17282 (3394)	12726 (3960) 15672 (4491) 10635 (3536)	1260 (2707) 1411 (3241) 1283 (2854)	5364 (5541) 3881 (4584) 4136 (4580)
33°	103065 (4604) 124344 (5332)	17722 (5450) 19035 (6306)	9276 (2365) 11324 (2747)	11619 (3462) 14058 (4055)	858 (1759) 953 (2177)	3394 (5109) 4018 (5920)
35°	115013 (5141) 116032 (5325)	16566 (5980) 19801 (6350)	10144 (2500) 10092 (2652)	11173 (3539) 15267 (4137)	928 (1930) 903 (1858)	3807 (5673) 3862 (5638)
38°	112143 (5631) 106169 (5543) 108601 (5645)	15569 (6447) 21875 (6599) 22717 (6780)	9713 (2480) 9066 (2462) 8967 (2488)	10525 (3866) 14166 (4268) 14293 (4363)	1060(1953) 872 (1854) 1002(1773)	3670 (6176) 3606 (6127) 3801 (6257)
40°	119319 (6526) 122243 (6562) 116365 (6180)	16556 (7430) 17215 (7536) 15101 (7097)	10429 (2673) 10418 (2701) 9885 (2547)	10063 (4472) 10947 (4507) 8566 (4138)	841 (2146) 835 (2166) 786 (2059)	4171 (7123) 4306 (7488) 4130 (6756)
45°	89341 (9129) 90448 (9594) 89995 (9656)	22684 (10378) 23169 (10347) 24945 (10537)	6747 (2403) 7032 (2364) 6901 (2400)	8022 (5759) 7726 (5899) 8323 (5866)	800 (1836) 871 (1940) 871 (1844)	3904 (9833) 3544 (10294) 3711 (10374)

** = Intensité nette inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.9a. Moyennes des valeurs du tableau 3.9.

Angle (degré)	$I_{Cr_2O_3}$ (B.F)	$I_{FeK\alpha}$ (B.F)	$I_{SK\alpha}$(B.F)	$I_{TiK\alpha}$(B.F)	Artefact $I_{MgK\alpha}$	$I_{AlK\alpha}$
0°	53796 (2401.7)	7639 (2470.7)	6 (174.3)**	434.7 (616.7)	1356 (2443.7)	5.3 (181.3)*
10°	84795.3 (3418)	14542.7 (3861)	3632 (1079)	5580 (1684)	2956 (3732.3)	413.3 (805.7)
20°	91611.3 (4987.3)	20805.3 (5956.7)	12419.3 (2716)	13578 (36287)	4349 (5554.3)	1020.7 (2046.7)
25°	127854.7 (5122)	20193.3 (6077)	14746 (3050.3)	15115.3 (3856)	4158.3 (5602.3)	1211.3 (2307.3)
30°	122580 (4624)	15742.3 (5359.7)	19324.7 (3665)	13011 (3995.7)	4460.3 (4901.7)	1318 (2934)
33°	113704.5 (3312)	18378.5 (5878)	10300 (2556)	12838.5 (3758.5)	3706 (5514.5)	915.5 (1968)
35°	115522.5 (5233)	18183.5 (6165)	10118 (2576)	13220 (3838)	3834.5 (5655.5)	915.5 (1894)
38°	108971 (5606.3)	20053.7 (6608.7)	9248.7 (2476.7)	12994.7 (4165.7)	3692.3 (6186.7)	978 (1860)
40°	119309 (6422.7)	16290.7 (7354.3)	10244 (2640.3)	9858.7 (4372.3)	4202 (7122.3)	820.7 (2123.7)
45°	89928 (9459.7)	23599.3 (10420.7)	6893.3 (2389)	8023.7 (5841.3)	3719.7 (10167)	847.3 (1873.3)

** = Intensité nette inférieure à 3σ.

Tableau 3.9b. Valeurs des barres d'erreur 3σ sur les intensités nettes du tableau 3.9.

Les valeurs en parenthèses représentent les valeurs des barres d'erreur 3σ normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation des spectres.

Angle d'inclinaison (degré)	I_{Cu} (3σ)	I_{Fe} (3σ)	I_{δ} (3σ)	I_{Π} (3σ)	Artefact I_{Ni} (3σ)	I_{Π} (3σ)
0°	725.7 (3.61)	336.3 (1.67)	56 (0.28)	122.3 (0.61)	237.3 (1.18)	57.3 (0.29)
10°	907.7 (4.52)	447.3 (2.23)	228 (1.13)	283.7 (1.41)	306.3 (1.52)	135 (0.67)
20°	1130 (5.62)	542.3 (2.70)	400.7 (1.99)	432.7 (2.15)	373 (1.86)	214.3 (1.07)
25°	1112.7 (5.54)	539 (2.68)	431.7 (2.15)	453.3 (2.26)	371 (1.85)	228.3 (1.14)
30°	1086.3 (5.40)	486.7 (2.42)	497.3 (2.47)	430.7 (2.14)	358 (1.78)	254 (1.26)
33°	1052.5 (5.24)	520 (2.59)	372 (1.85)	327 (1.63)	364 (1.81)	208.5 (1.04)
35°	1064 (5.29)	523.5 (2.60)	370.5 (1.84)	432.5 (2.15)	369 (1.84)	206 (1.02)
38°	1089 (5.42)	546 (2.72)	357.3 (1.78)	437.3 (2.18)	380 (1.89)	205.3 (1.02)
40°	1089.3 (5.42)	527.7 (2.63)	373.7 (1.86)	408.7 (2.03)	407.3 (2.03)	213.7 (1.06)
45°	989 (4.92)	632 (3.14)	323.7 (1.61)	421.0 (2.09)	465 (2.31)	203.3 (1.01)

Tableau 3.9c Variations des valeurs moyennes des intensités nettes normalisées des éléments d'un précipité de l'acier TI931 (échatillon chauffé à 1150° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon en mode L avec une taille de faisceau 3L (tableau 3.9).

Angle (degré)	$I_{CrK\alpha}$/t/i	$I_{FeK\alpha}$/t/i	$I_{SK\alpha}$/t/i	$I_{TiK\alpha}$/t/i	Artefact I_{Mo}/t/i	I_{Bi}/t/i	Courant (Début-Fin) Moyenne
0°	267.64	38.00	0.03*	2.16	6.75	0.03	0.65-0.69 0.67
10°	421.87	72.35	18.07	27.76	14.71	2.06	idem
20°	455.78	103.51	61.79	67.55	21.64	5.08	idem
25°	636.09	100.46	73.36	75.2	20.69	6.03	idem
30°	609.85	78.32	96.14	64.73	22.19	6.56	idem
33°	565.69	91.44	51.24	63.87	18.44	4.55	idem
35°	574.74	90.47	50.34	65.77	19.08	4.55	idem
38°	542.14	99.77	46.01	64.65	18.37	4.87	idem
40°	593.58	81.05	50.96	49.05	20.91	4.08	idem
45°	447.4	117.41	34.30	39.92	18.51	4.22	idem

Tableau 3.10 : Variation des intensités nettes des éléments du précipité $\mathfrak{L}$ (échantillon chauffé à 950°C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon (30°,33° et 35°) en mode S avec un seul spectre accumulé pour chaque angle d'inclinaison.

Conditions d'analyse: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μm, T_t = 5,T_a = 300 secondes, taille de faisceau = 4 S, angle de convergence maximal (σ-selector en position 11).

Nom du spectre	I_S (B.F)	I_{Cr} (B.F)	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_S(3\sigma)$	$I_{Cu}(3\sigma)$	$I_{Mn}(3\sigma)$	$I_{Fe}(3\sigma)$	$I_{Cu}(3\sigma)$
4S1P35	1778 (226)	243 (341)	7147 (350)	2469 (351)	1073 (290)	142	91	266	169	122
4S1P33	2340(285)	466 (420)	8135 (402)	2354 (397)	2469 (305)	162	108	283	168	166
4S1P30	2231(287)	517 (447)	9371 (427)	2574 (420)	1981 (333)	159	113	303	175	154

Tableau 3.11: Variation des intensités nettes des éléments du précipité 3 (échantillon chauffé à 950° C) en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-échantillon (30°,33°,35°) en mode d'opération S.

Conditions d'analyse: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μm, T_1 = 5,T_2 = 300 secondes, taille de faisceau = 4 S, angle de convergence maximal (σ-selector en position 11).

Nom du spectre	I_s (B.F)	I_{Cr} (B.F)	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Cu}(B.F)	$I_s(3\sigma)$	$I_{Cr}(3\sigma)$	$I_{...}(3\sigma)$	$I_{Fe}(3\sigma)$	$I_{Cu}(3\sigma)$
35P4S1 35P4S2	2364(277) 2341(247)	631(442 379(386)	10498(43 9) 10447(39 5)	3178(408) 2603(395)	1079(311) 661(331	162 160	117 102	320 318	189 175	124 109
33P4S1 33P4S2	2920(388) 1696 (233)	696(563) 447(358)	14006(53 6) 8677(360)	2350(525) 3055(352)	1005(394) 389(250)	182 139	128 102	368 291	175 184	153 89
30P4S1 30P4S2	2579(265) 2876(342)	387(442) 689(528)	11674(45 9) 13148(50 2)	2391(467) 2597(491)	1417(421) 1629(384)	167 179	107 125	336 357	173 179	143 147

Tableau 3.12a. Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Autres conditions: temps de traitement = 5, temps d'accumulation du spectre = 300 secondes, angle d'inclinaison.

Nom spectre	I_{Mo} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (B.F)	I_{Cr} (B.F)	$I_{Ni}^{K\beta}$ (B.F)	I_{Mo} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	I_{Co} (2σ)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (2σ)	I_{Cu} (2σ)	$I_{Ni}^{K\beta}$	Courant (nA)
NICO1S1 NICO1S2 NICO1S3	244.3 (133.3)	257 (131..3)	294.7(13 5)	5141(1 34)	238.7 (137)	744.7 (136.7)	45	45.7	47.7	147	45.3	63.7	1.56
NICO2S1 NICO2S2 NICO2S3	69 (33.7)	60 (34.3)	85 (35.7)	1389(3 4.7)	63.3 (36)	212 35.3)	35	22.7	25	76.3	23.3	33.7	0.35
NICO3S1 NICO3S2 NICO3S3	19.5 (11)	24.3 (13)	18.7(13. 3)	400.3 · (13.3)	25 (9)	67.7 (13.7)	13.3	14	13.3	41.3	12.7	19.3	0.12
NICO4S1 NICO4S2 NICO4S3	17.3(9.7)	10.7 (9.7)	23 (13.5)	381.7(10)	17 (8.5)	56 (10)	12	12	12.7	40	12	17.3	0.03
NICO5S1	2(5)**	4 (6)**	8(6)**	125 (6)	6(6)**	22(6)	7	8	9	9	9	12	0.008

** = intensité nette inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.12b. Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation des spectres.

Nom spectre	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$(B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Mo}^{K\beta}$(B.F)
NICO1S1 NICO1S2 NICO1S3	0.52	0.55	0.63	10.99	0.51	1.59
NICO1S1 NICO1S2 NICO2S3	0.66	0.57	0.81	13.23	0.60	2.02
NICO1S1 NICO1S2 NICO3S3	0.54	0.67	0.52	11.12	0.69	1.88
NICO1S1 NICO1S2 NICO4S3	1.92	1.19	2.55	42.41	1.89	6.22

** = intensité nette inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.13 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 µm.

Autres conditions: temps de traitement sélectionné = 5 , temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{co} (B.F)	I_p (B.F)	I_{ob} (B.F)	I_{ob}^{ka} (B.F)	I_{ob} (B.F)	I_{ob}^{kb} (2σ)	I_{co} (2σ)	I_p (2σ)	$I_{ob}K$ (2σ)	I_{ob}^{ka} (2σ)	I_{ob} (2σ)	I_{ob}^{kb}	Courant (nA)
NIC181	1668(550)	1281 (555)	1872(557)	28370(574)	609(504)	4215 (552)	106	97	109	543	84	146	2.82
NIC182	1428(527)	1122(554)	1634(552)	27650(543)	556(501)	3990(550)	100	94	105	539	85	141	
NIC183	1431(550)	1280(532)	1701(501)	28369(550)	705(563)	4122 (557)	100	97	107	472	86	145	
NIC281	362 (128)	305(135)	415(133)	6878(137)	151 (139)	1014 (137)	50	48	52	189	41	72	0.64
NIC282	351 (129)	307(136)	435(135)	6875(133)	163(142)	981 (140)	49	48	53	189	42	71	
NIC283	355 (123)	349(130)	453(129)	6927(133)	148 (136)	1004 (134)	49	49	53	169	41	71	
NIS041	349 (103)	294(104)	348(108)	6550(108)	69 (108)	908(107)	43	45	47	164	34	69	0.229
NIS042	300 (97)	245(102)	344(108)	6437(105)	106 (107)	924 (108)	44	42	47	163	36	67	
NIS043	305 (101)	272(106)	416(110)	6494 (113)	77 (111)	855 (116)	45	44	50	164	35	66	
NIC451	55 (17)	22(17)	39 (18)	404 (18)	6(18)**	49 (18)	17	15	17	42	13	18	0.053
NIC452	17(15)*	23915)	27(16)	407 (15)	23 (16)	68 (15)	14	15	15	42	15	20	
NIC453	15(15)**	26(16)	26(16)	419 (16)	6(17)**	92 (16)	15	15	15	42	13	22	
NIC581	30(15)	33(15)	31(15)	553(15)1	13 (14)**	84(15)	15	16	16	48	13	21	0.017
NIC582	25(14)	25(14)	36 (15)	551 (15)	9(14)**	92 (14)	15	15	16	48	12	22	
NIC583	32(15)	32(15)	39(15)	554 (15)	13 (13)**	65 (14)	16	16	16	47	13	19	
NIC681	54 (16)	30 (17)	55(19)	700 (18)	(17)**	121(18)	19	17	19	57	15	25	

** = intensité nette inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.13a Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grile de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Autres conditions: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mo} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{Ni}^{F-} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{E.S}$	I_{Mo} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	$I_{Ni}^{E.S}$	I_{Cu} (2σ)	$I_{Ni}^{E.S}$	Courant (nA)
NIC1S1 NIC1S2 NIC1S3	1505.7 (538.3)	1227.7 (540.3)	1735.7 (563.3	28096.3(556.3)	624(576)	4079 (553)	102	96	107	341.3	84.3	144	2,82
NIC2S1 NIC2S2 NIC2S3	349.3(126.7)	319.7 (133.7)	427(132.3)	6893.3 (134.3)	154(139)	999.7 (137)	49.3	48.3	52.7	169	41.3	71.3	0,64
NI50M1 NI50M2 NI50M3	284.7 (100.3)	270.3 (104)	369.3 (108)	6493.7(108)	84 (108.7)	915.7 (109)	44	43.7	48	163.7	35	67.33	0,23
NIC4S1 NIC4S2 NIC4S3	26(16)	23.7(16)	30.7	410(16.3)	23(16)	69.7 (16.3)	14.7	15.7	15.7	42	13.7	20	0,053
NIC5S1 NIC5S2 NIC5S3	29(14,67)	30(14,67)	36(15)	548(15)	11,67(14,33)	80,33 (14,33)	15,33	16	16	47,67	12,67	20,67	0,02

Tableau 3.13b Intensités nettes normalisées des valeurs du tableau 3.13a

Nom du spectre	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{K\beta}$
NIC1S1 NIC1S2 NIC1S3	1.78	1.45	2.05	33.21	0.74	4.82
NIC2S1 NIC2S2 NIC2S3	1.82	1,66	2.22	35.90	0.80	5.21
NI5OM1 NI5OM2 NI5OM3	4.13	3.92	5.35	94.11	1.22	13.2
NIC4S1 NIC4S2 NIC4S3	1.63	1,49	1.93	27.79	1.45	4.38
NIC5S1 NIC5S2 NIC5S3	4.83	5.00	6.00	91.33	1.94	13.39

Tableau 3.14. Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions: angle d'inclinaison du porte-objet = 35 degrés, temps de traitement sélectionné = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Ka} (B.F)	I_{γ_0} (B.F)	I_{O_2} (B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (B.F)	I_{O_2} (B.F)	$I_{Ni}^{M\beta}$ (B.F)	I_{O_2} (2σ)	I_{γ_0} (2σ)	I_{O_2} (2σ)	I_{Ni} (2σ)	I_{Ca} (2σ)	$I_{Ni}^{K\beta}$ (2σ)
Nin1s1	56(38)	144(37	88(36)	1152 (34)	230 (33)	185	23	30	25	70	34	32
Nin1s2	67(63)	98(64)	81(65)	1148 (65)	226 (65) 209 (72)	(33) 164((64)	28	30	29	71	38	34
Nin1s3	50 (70)	88 (72)	65(74)	1171 (71)		170 (71)	28	30	29	72	38	35
Nin2s1	17 (18)**	27(18)	25(17)	314 (17)	46 (17)	42 (17)	14	16	15	37	18	17
Nin2s2	8(20)** 4 (20)**	21(19)	22(20)	309 (20)	33	35 (19) 40	14	15	16	37	17	17
Nin2s3		26(20)	17(21)**	332 (21)	(19) 45 (21)	(22)	13	16	15	39	19	18
Nin3s1	12(11)**	11(12)**	12(12)**	243(12)	6(13) **	47	12	12	12	33	11	17
Nin3s2	4(11)** 5(11)**	11(11)** 12(11)**	12(11)** 16(11)	213 (11)	0(10)** 11	(13) 20	10	12	12	31	14	13
Nin3s3				231 (10)	(10)**	(11) 27 (11)	10	12	12	32	11	14
Nin4s1	0(7)**	0(7)**	0(7)**	90(8)	5(7)** 17(5)	12(8)* 18(5)	8	8	8	21	9	11
Nin4s2	1(5)**	6(5)**	6(5)**	102(5)	16(7)	13 (7)*	7	8	8	21	10	10
Nin4s3	0(7)**	9(7)**	7(7)**	120(7)			7	10	9	23	11	11
Nin5s1 Nin5s2 Nin5s3	5(10)**	4(10)**	3(11) **	94(10)	6(10)**	6(10)	10	10	10	21	10	10

** = intensité nette inférieure à $3/2I_b$

Tableau 3.14a. Intensités nettes moyennes et normalisées des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm (tableau 3.14).

Nom du spectre	I_{Mo} (B.F) (comptes	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X	I_{Co} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA)	I_{Cu} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	$I_{Cu}/t/i$ (R-X/sec/nA)	$I_{Fe}/t/i$ (R-X/sec/nA)
Nin1s1 Nin1s2 Nin1s3	57.67 (57)	110 (57.67)	78 (58.33)	221.67 (56.67)	1.431- 1.401 1.416	26.33 (0.06)	30 (0.07)	0.52	0.26
Nin2s1 Nin2s2 Nin2s3	9.67 (19.33) **	24.67 (19)	23.5 (18.5)	41.33 (19)	0.325- 0.323 0.324	13.67 (0.14)	15.67 (0.16)	0.43	0.25
Nin3s1 Nin3s2 Nin3s3	7 (11) *8	11.33 (11.33) **	20 (11.33) **	8.5 (11.5) **	0.114- 0.113 0.114	11.0 (0.32)	12 (0.35)	0.25**	0.33**
Nin4s1 Nin4s2 NIn4s3	1 (5) **	7.5 (6)**	6.5 (6)**	16.5 (6)	0.024- 0.024 0.024	7 (0.97)	9 (1.25)	2.29!	1.04**
Nin5s1	5 (10)**	4 (10)**	3 (11)**	6 (10)**	0.007- 0.007 0.007	**	**	**	**

** = intensité nette inférieure à $3/2I_b$

Tableau 3.15. Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni de 50 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 µm.

Autres conditions d'analyse:temps de traitement = 5, temps d'accumulation du spectre = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-objet = 35 degrés.

Nom du spectre	$I_{Ni_{K\alpha}}$ (B.F) (complexe K-X)	$I_{Ni_{K\alpha}}$(B.F) (complexe K-X)	I_{Cu} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{K\beta}$	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Ni_{K\alpha}}$ (2σ)	$I_{Ni_{K\alpha}}$ (2σ)	I_{Cu} (2σ)	I_{Ni} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	$I_{Ni}^{K\beta}$ 2σ
Nig1s1	122 (205)	249 (208)	178 (219)	2535(217) 2475 (239)	234(222) 269	342(220)	2.61	46	52	50	109	52	56
Nig1s2	106 (214)	223 (228)	190 (229)	2451 (225)	360 (235) 310 (232)			46	52	51	109	54	57
Nig1s3	135 (204)	273 (217)	178 (227)		(231)	384 (229)		47	53	50	108	56	58
Nig2s1	308 (166)	284 (167) 297	338 (166)	6037 (172) 6130	107 (174) 117	881 (171) 885	0.60	51	50	52	160	43	70
Nig2s2	271 (158)	(168) 257	348 (168)	(174) 6252	(170) 129	(175) 844		48	50	52	161	43	70
Nig2s3	274 (158)	(167)	333 (167)	(172)	(175)	(173)		49	49	52	162	44	69
Nig3s1	6 (19)**	14 (20)** 9	16 (21)**	258 (22)	21 (22)	44 (21)	0.21	13	15	15	35	16	19
Nig3s2	4 (16)**	(17)**	7 (18)**	226 (18)	26 (18)	43 (19)		12	13	13	32	16	18
Nig3s3	9 (17)**	24 (18)	15 (20)**	256 (19)	29 (19)	36 (20)		13	15	15	34	16	17

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$

Tableau 3.15.(suite)

Nig4s1	0(9)**	15(9)	13(10)**	159(10)	15(10)	18(9)	0.04	9	12	11	27	12	12
Nig4s2	12(9)**	13(10)**	8(10)*	180(9)	23(10)	31(9)		11	11	10	28	13	14
Nig4s3	1(10)**	9(10)*	1(10)*	137(10)	11(10)**	27(10)		9	11	9	25	11	14
Nig5s1	5(7)**	4(8)**	4(8)**	172(8)	10(8)*	25(7)	0.016	9	9	9	27	10	13
Nig6s1	3(8)**	5(9)**	8(10)*	169(8)	2(8)**	20(8)	0.007 0.007	9	9	10	27	9	12

** = Intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$

Tableau 3.16. Intensités nettes des contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face moins brillante d'une grille de Ni-75mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom spectre	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{K\beta}$	$2\sigma_{(Mn)}$	$2\sigma_{(Fe)}$	$2\sigma_{(Co)}$	$2\sigma_{(Ni)}$	$2\sigma_{(Cu)}$	Ni^{K}
Nbni3l1	89(31)	102(33)	107(33)	2365(31)	75(28)	329(27)	25	26	26	98	23	39
Nbni3l2	65(70)	104(69)	130(68)	2138(64)	72(55)	271(53)	29	31	33	95	27	39
Nbni3l3	107(46)	125(44)	133(43)	2138(43)	81(39)	319(38)	28	29	30	94	25	40
Nbni4l1	21(14)	33(15)	23(16)	525(16)	13(16**	97(16)	14	16	15	47	13	23
Nbni4l2	27(14)	23(13)	39(13)	548(13)	30(13	75(13)	15	14	16	48	15	20
Nbni4l3	33(17)	15(17)**	32(17)	517(16)	)1 (14**	60(14)	16	14	16	47	13	(19
Nbni5l1	7(9)**	8(9)**	3(9)**	134(8)	10(7)	21(7)	10	10	9	24	10	12
Nbni5l2	2(11)*	12	6(12)*	113(11)	3(10)	21(10)	10	12	11	23	10	13
Nbni5l3	2(7)**	(1)** 9(7)	3 (7)**	136(6)	6(5)*	15(5)	9	10	8	24	8	10
Nbni6l1	**	**	**	54(3)	**	5(3)**	-	-	-	15	-	-
Nbni6l2				68(4)		10(3)*				17		
Nbni6l3				46(5)		8(5)**				15		

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$

Tableau 3.16a. Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face moins brillante d'une grille de Ni 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mo} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	$I_{Ni\ K\alpha}$ (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$Ni^{K\beta}$ (B.F)	Courant (nA)	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$
NBNI3L1 NBNI3L2 NBNI3L3	87 (49)	110.3 (48.7)	123.3 (48)	2213. 7 (46)	76 (40.7)	306.3 (39.3)	0.52-0.48 0.50	0.51	0.74
NBNI4L1 NBNI4L2 NBNI4L3	27 (15)	28 (14)	31.3 (15.3)	530 (15)	30 (13)	77.3 (14.3)	0.123-0.12 0.12	0.83	0.78
NBNI5L1 NBNI5L2 NBNI5L3	3.7 (9)	9.7 (9)	4 (9.3)	467.7 (8.3)	6.3 (7.3)* *	19 (7.3)	0.028-0.027 0.03	0.70	1.08
NBNI6L1 NBNI6L2 NBNI6L3	**	**	**	56 (4)	**	7.7 (3.7)* *	0.004-0.004 0.004	**	**

** = intensité nette inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.16b. Intensités nettes normalisées des contributions normalisées dues à la colonne, le porte-échantillon et la face moins brillante d'une grille de Ni 75 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation = 300 secondes.

Nom du spectre	Art_{Mn}/ t/i	Art_{Fe}/ t/i	Art_{Co} /t/i	$I_{Ni}^{K\alpha}$/t /i	I_{Cu}/t/ i	Art_{M} $_{n}(2\sigma)$ nor.	Art_{Fe} (2σ) nor.	Art_{Co} (2σ) nor.	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (2σ) nor./2	I_{Cu} (2σ) nor.	Courant (nA)
Nbni311 Nbni312 Nbni313	0.58	0.74	0.82	14.78	0.51	0.18	0.18	0.20	0.64	0.16	0.517-0.490 0.50
Nbni411 Nbni412 Nbni413	0.75	0.78	0.87	14.72	0.83	0.42	0.40	0.44	1.31	0.42	0.123-0.117 0.12
Nbni511 Nbni512 Nbni513	**	**	**	14.19	**	**	**	**	2.63	**	0.028-0.027 0.03
Nbni611 Nbni612 Nbni613	**	**	**	46.67 !	**	**	**	**	13.05	**	0.004-0.04

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2}I_b$

Tableau 3.17 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}(B.F) (compte s R-X)	I_{Fe}(B.F) (compte s R-X)	I_{Co}(B.F) (comptes R-X)	I_{Ni}(B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}(B.F) (comptes R-X)	$I_{Ni}^{K\beta}$ (comptes R-X)	2σ(Mn) R-X)	2σ(Fe) (R-X)	2σ(Co) (R-X)	2σ($Ni^{K\alpha}$) (R-X)	2σ(Cu) (R-X)	2$\sigma Ni_{K\beta}$ (R-X)
BON1 BON2 BON3	89(114 150(160 125(129)	79(119 169(178 128(138	143(122 96(178) 192(136	3380(118 3589(161 3710(118	127(106 93(119 86(99)	457 (99) 547 (108) 528 (89)	36 43 39	36 46 40	39 43 43	120 125 125	37 36 34	51 55 53
BON4 BON5 BON6	115(113 111(98 115(113	59(123 96(107 66(126	150(118 143(107 148(116	3024(109 2999(93) 3048(98)	27(94)** 46 (76) 55 (77)	426(8443 5(65 480(69	37 35 37	35 35 36	39 38 39	114 113 114	29 28 29	49 48 50
BON7 BON8 BON9	86(54) 81(62) 74(67)	61(50 58(65 56(75	103(49 96(63 102(75	1871(43) 1860	32 (34) 22 (43)**	249 248(80 253	28 29 29	25 27 29	28 30 32	88 91 89	20 21 24	35 40 37
BON 12 BON 14	** **	** **	** **	103(6) 98(6)	**	12(3)** 9(6)**				21 21		9 9

** = inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.17a. Intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes. Intensités nettes normalisées.

Taille de sonde	$Art_{L\alpha}/I/i$	$Art_{\gamma..\gamma}/I/i$	$Art_{Cu}/I/i$	$I_{Ni}^{E=}/I/i$	$I_{Cu}/I/i$	$Art_{L\alpha}$ $(2\sigma_{ave})$	$Art_{\gamma\gamma..\gamma\gamma}$ $(2\sigma_{ave})$	Art_{Cu} $2\sigma_{ave})$	$I_{Ni}^{E=}$ $(2\sigma_{ave})$	$I_{Cu}(2\sigma_{ave})$
BON1 BON2 3L BON3	0.69	0.71	0.81	20.11	0.58	0.22	0.22	0.24		0.8
BON4 BON5 4L BON6	2.53	1.64	3.27	67.19	1.12	0.8	0.78	0.86		0.64
BON7 BON8 5L BON9	8.92	6.48	11.14	207.28	3.56	3.16	3.0	3.34		2.42
BON12 6L BON14	••	••	••		••	••	••	••		••

•• = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2}I_b$.

Tableau 3.17b Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque le pic $I_{NiL\beta}$ n'est pas déconvolué.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation du spectre = 300 sec.

Nom du spectre	I_{Mn}(B.F) (comptes R-X)	I_{Fe}(B.F) (comptes R-X)	I_{Co}(B.F) (comptes R-X)	I_{Ni}(B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}(B.F) (comptes R-X)	2σ (Mn) (R-X)	2σ (Fe) (R-X)	2σ (Co) (R-X)	2σ (Ni) (R-X)	2σ(Cu) (R-X)
Bon1	148 (127)	130 (119)	201 (113)	3822 (101)	153 (72)	40	38	41	127	34
Bon2	139 (173)	86 (195)	160 (197)	3572 (179)	126 (138)	44	44	47	125	40
Bon3	114 (145)	119 (152)	181 (159)	3695 (138)	155 (112)	40	41	45	126	39
Bon4	3 (106)**	79 (125)	122 (129)	3011 (118)	404 (86)!	29	36	39	114	48
Bon5	100 (110)	90 (123)	142 (124)	2989 (107)	75 (88)	36	37	39	113	32
Bon6	108 (132)	56 (136)	135 (134)	3033 (114)	65 (90)	39	36	40	114	31
Bon7	86 (62)	58 (59)	101 (59)	1864 (50)	6 (27)**	29	27	30	89	15
Bon8	75 (69)	59 (74)	163 (68)	1945 (58)	42 (46)	29	29	30	91	23
Bon9	66 (77)	43 (84)	87 (86)	1849 (75)	44 (63)	30	29	32	89	26
Bon12	**			60 (21)					20	
Bon14	**			98 (6)					21	

Note: Le pic $Ni^{L\alpha}$ n'a pas été considéré.
** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.18: Intensités nettes des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la raie $Ni_{L\beta}$ est déconvoluée.

Nom spectre	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{L\beta}$	2σ Mn	2σ Fe	2σ Co	2σ Ni	2σ Cu	2σ $Ni^{L\beta}$
BON15 BON16 BON17	77(135 133(93112 (104)	63(153 90(95 72(107	94(155 149(92 144 (107	2724 (135 2697 (80 2719	55(110 78(68 73(89	419 (96 364 (62) 399 (82)	37 36 36	38 33 34	40 36 38	109 107 108	33 29 32	49 44 47
BON18 BON19 BON20	104(72) 81(86 110(88	79(70 71(90 90(85	126(67 114(95 109(83	2606 (57 2611 (84 2501 (75	50(48 32(71 43(62	382 (46) 360 (64) 375 (55)	32 32 34	30 32 32	32 35 33	104 105 103	24 26 26	43 44 44
BON21 BON22 BON23	 **	 **	 **	206(8 185(10 166(14	 **	28(8) 16(8) 20(12)				30 29 28		13 11 13
BON24 BON25 BON26	 ** 	 ** 	** 	102(3 91(7 115(9	** 	11(3) 9(6) 16(8)				21 20 23		8 9 11

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.18a: Intensités nettes moyennes des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la raie $Ni_{L\alpha}$ est déconvoluée.

Nom du spectre	I_{Mo} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{K\beta}$	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	I_{Mo} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (2σ)	I_{Cu} (2σ)
BON15 BON16 BON17	107.3 (110.7)	75 (118.3)	129 (118)	2713.3 (107.5)	68.7 (89)	394 (80)	0.610-0.585	36.3	35	38	108	31.3
BON18 BON19 BON20	98.3 (82)	80 (81.7)	116.3 (81.7)	2572.7 (10.7)	41.7 (60.3)	372.3(55)	0.151-0.148	32.7	31.3	33.3	104	25.3
BON21 BON22 BON23				185.7(10 .7)		21.3 (9.3)	0.036-0.036				29	
BON24 BON25 BON26				102.7 (9.5)		12 (8.5)	0.006-0.006				21.3	

* = intensité nette inférieure à 3σ.
** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.18b: Intensités nettes des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm lorsque la raie $Ni_{L\alpha}$ est n'est pas déconvoluée. .

Nom du spectre	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	2σ (Mn)	2σ (Fe)	2σ (Co)	2σ (Ni)	2σ (Cu)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne
BON15 BON16 BON17	56(142 123(99 83(111	56(165 89(104 73(122	86(169 146(101 141(119	2712(147 2689(92 2710(111	88(112 114(75 113(92	37 36 35	39 34 36	41 37 39	110 107 108	35 32 34	0.610-0.585
BON18 BON19 BON20	74(79 69(95 90(93	74(79 71(106 94(102	1212(77 120(103 108(97	2598(69 2609(95 2490(87	68(55 55(76 107(68	32 32 33	30 34 35	33 36 35	105 106 103	27 29 31	0.151-0.148
BON21 BON22 BON23	••	•	•	205(8) 185(10) 165(15	•	•	•	•	30 29 28	•	0.036-0.036
BON24 BON25 BON26	••	•	•	102(3) 90(7) 115(9)	•	•	•	•	21 20 23	•	0.006-0.006

• = intensité nette inférieure à 3σ.
•• = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.19 : Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face moins brillante d'une grille de Ni 300 mesh en mode L avec le diaphragme C3 en Pt de 50 μm.

Nom du spectre	I_{Ma} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{E=}$ (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{E\delta}$ (B.F)	Courant	I_{Ma} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	$I_{Ni}^{E=}$ (2σ)	I_{Cu} (2σ)	$I_{Ni}^{E\delta}$ (2σ)
30NI3L1	386	269	418 (209)	8064	166	1174	0.748	58	53	58	184	43	76
30NI3L2	(232)	(220)	445	(186	(148134	(133120							
30NI3L3	362	267	(237)	8078	(186	9		58	55	61	184	45	79
	(239)	(243)	446	(220	156	(178							
	338	291	(221)	8235	(160	1158		58	55	60	186	44	76
	(250)	(235)		(197		(151							
30NI4L1	128	181	171	4213	58	594	0.195	42	44	42	133	33	56
30NI4L2	(153)	(153)	(138)	(123	(104	(99)							
30NI4L3	115	89	194	4217	82	572		38	36	41	133	31	54
	(120)	(117)	(114	(98)	(82	(74)							
	72	77	159	3859	58	523		43	43	46	129	37	56
	(193	(188	(183	(163	(143	(132							
30NI5L1	103	95	146	2534	23**	385	0.048	32	32	34	103	23	44
30NI5L2	(80)	(80)	(73)	(65)	(55)	(49)							
30NI5L3	49	41**	24**	2064	0**	280		31	31	31	95	30	45
	(92)	(97)	(105)	(107	(112	(113							
	56	67	95	2215	4**	303		32	33	34	98	26	43
	(99)	(102)	(101)	(95)	(83)	(81)							
30NI6L1	12**	14**	11**	254	7**	44	0.009	12	12	12	33	10	16
30NI6L2	(11)	(12)	(11)	(10)	(9)	(9)							
30NI6L3	7**	8**	17	283	8**	26		11	11	13	35	12	15
	(10)	(12)	(13)	(14)	(14)	(14)							
	7**	12**	9**	269	8**	42		11	12	11	34	10	15
	(11)	(11)	(10)	(9)	(8)	(8)							

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.20: Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 µm.

Autres conditions d'analyse: Temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°.

Nom spectre	I_{Mo} (B.F)	I_{Y} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{Ni}^{Ka} (B.F)
30dec3l1	3425 (1161)	2974 (1124)	4320 (1133)	74221 (1088)	1079 (1039)	10687 (1063)
30dec3l2	3458 (1094)	2991 (1097)	4314 (1142)	74187 (1126)	1045 (1101)	10636 (1135)
30dec3l3	3204 (1156)!	2887 (1121)	4205 (1131)	74511 (1087)	1115 (1039)	10695 (1018)
30dec5l1	346 (132)	263 (138)	457 (142)	8484 (144)	100 (138(	1217 (141)
30dec5l2	324 (119)	324 (124)	465 (128)	8545 (130)	120 (125)	1199 (128)
30dec5l3	324 (119)	324 (124)	465 (128)	8545 (130)	120 (125)	1199 (128)
30dec6l1	36 (17)	29 (17)	52 (18)	938 (17)	14 (17)	130 (17)
30dec6l2	31 (10)	54 (10)	51 (10)	898 (10)	12 (10) **	130 (10)
30dec6l3	31 (10)	54 (10)	51 (10)	898 (10)	12 (10)**	130 (10)
30dec1s1	2828 (917)	2421 (919)	3402 (954)	59701 (940)	841 (919)	8484 (947)
30dec1s2	2659 (906)	2379 (908)	3378 (943)	59719 (929)	789 (908)	8727 (936)
30dec1s3	2801 (855)	2417 (855)	3381 (890)	59963 (917)	840 (895)	8304 (922)
30dec3s1	396 (107)	284 (112)	434 (116)	7404 (114)	126 (111)	1107 (114)
30dec3s2	354 (107)	326 (113)	430 (117)	7536 (121)	91 (118)	1067 (121)
30dec3s3	307 (114)	280 (119)	441 (122)	7524 (124)	90 (119)	990 (122)
30dec5s1	38 (19)	26 (19)	45 (19)	781 (19)	18 (19)**	95 (18)
30dec5s2	30 (15)	27 (16)	44 (16)	753 (16)	7 (15)**	102 (15)
30dec5s3	31 (12)	44 (12)	55 (13)	712 (13)	9 (13)**	97 (13)

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.20a: Intensités nettes moyennes des contributions dues à la colonne, du porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison de 35 degrés.

Nom du spectre	I_{Mo} (B.F)	I_{Fe}(B.F)	I_{Cu}(B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{Ni}^{K\beta}$ (B.F)	I_{Mo} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	I_{Ni} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	I_{Ni}
30DEC3L1 30DEC3L2 30DEC3L3	3362.3 (1137)	2950.7 (1135.3)	4279.7 (1135.3)	74306.3 (1100.3)	1079.7 (129.3)	10672.7 (1072)	150	143.7	161.7	552.7	113	226.3
30DEC5L1 30DEC5L2 30DEC5L3	331.3 (123.3)	303.7 (128.7)	462.3 (132.7)	8524.7 (134.7)	113.3 (129.3)	1205 (32.3)	47.7	54	54	187.7	39	76.3
30DEC6L1 30DEC6L2 30DEC6L3	32.7 (12.3)	45.7 (12.3)	51.3 (12.7)	911.3 (12.7)	14 (17) 12(10)**	130 (12.3)	15	16.7	17.7	61.3	12	24.7
30DEC1S1 30DEC1S2 30DEC1S3	2762.7 (892.7)	2405.7 (894)	3387 (929)	59794.3 (928.7)	823.3 (907.3)	8505 (935)	135	129	145	496.3	102.7	203.7
30DEC3S1 30DEC3S2 30DEC3S3	352.3 (109.3)	296.7 (114.7)	435 (118.3)	7488 (119.7)	102.3 (116)	1054.7 (119)	47.7	45.7	52	175.7	36.3	71.7
30DEC5S1 30DEC5S2 30DEC5S3	33 (15.3)	32.3 (15.7)	48 (16)	748.7 (16)	11.3 (12.3)	98 (12)	16	15.7	17.7	55.7	13	22.7

** = Intensité nette inférieure à la masse minimale détectable.

Tableau 3.20b: Intensités nettes normalisées des contributions de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C3 en Pt de 70 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation du spectre = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35 degrés.(Suite)

Nom du spectre	I_{Ox}	I_{Y}	I_{Ox}/B.F	I_{Y}/B.F	I_{Ox}/I_{Y}	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	I_{Ox}/t/i (R-X /sec/nA)	I_{Y}/t/i (R-X sec/nA)
30DEC3L1 30DEC3L2 30DEC3L3	1079.7	2950.7	8.35	2.60	0.37	1.43-1.376 1.40	2.57	7.06
30DEC5L1 30DEC5L2 30DEC5L3	113.3	303.7	0.88	2.36	0.37	0.087-0.085 0.086	4.39	11.77
30DEC6L130DEC6L2 30DEC6L3	14	45.7	0.82	3.72	0.31	0.014-0.014 0.014	3.33	10.88
30DEC1S130DEC1S2 30DEC2S3	823.3	2405.7	0.91	2.69	0.34	1.57-1.565 1.57	1.75	5.11
30DEC3S1 30DEC3S230DEC3S3	102.3	296.7	0.88	2.59	0.34	0.134-0.138 0.136	2.51	7.27
30DEC5S1 30DEC5S2 30DEC5S3	11.3	32.3	0.92	2.06	0.35	0.011-0.011 0.011	3.42	9.79

Tableau 3.21: Intensités nettes des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = S, temps d'accumulation = 300 secondes, inclinaison = 35°.

Nom spectre	I_{Ka} (B.F)	I_{Ky} (B.F)	I_{Ca} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{Ni}^{L3} (B.F)
400ni311*	3399 (1149)	3137 (1152)	4708 (1197)	74788 (1178)	990 (1149)	10654 (1184)
400ni312*	3050 (1221)	2831 (1273)	4274 (1252)	75788 (1270)	1045 (1218)	10674 (1141)
400ni313*	3010 (1206)	2730 (1198)	4078 (1231)	75307 (1249)	1038 (1195)	10585 (1119)
400ni511	296 (119)	348 (119)	423 (122)	7653 (124)	79 (119)	1164 (122)
400ni512	246 (114)	301 (125)	449 (122)	7547 (124)	108 (119)	1067 (116)
400ni513	235 (117)	300 (123)	437 (127)	7452 (129)	98 (124)	1060 (122)
400ni611	30 (18)	26 (19)	50 (19)	990 (19)	13 (19)**	159 (19)
400ni612	30 (18)	28 (19)	41 (21)	1052 (20)	16 (20)**	133 (19)
400ni613	32 (17)	31 (17)	54 (17)	1069 (17)	15 (18)**	154 (17)
400ni1s1	2569 (1102)	2501 (1148)	3589 (1128)	67997 (1146)	986 (1099)	9577 (1076)
400ni1s2	265 (1113)	2521 (1161)	3670 (1142)	68447 (1160)	957 (1112)	9556 (1089)
400ni1s3	2705 (1114)	2673 (1159)	3663 (1138)	68111 (1155)	977 (1106)	9755 (1131)
400ni3s1	409 (175)	432 (183)	551 (189)	10982 (191)	163 (183)	1594 (187)
400ni3s2	387 (167)	457 (175)	571 (180)	10916 (182)	126 (175)	1537 (179)
400ni3s3	411 (170)	293 (168)	580 (165)	10830 (174)	165 (167)	1515 (170)
400ni5s1	12 (21)**	27 (21)	22 (21)	784 (22)	0 (20)**	11 (21)**!
400ni5s2	34 (17)	36 (18)	36 (17)	816 (17)	11 (18)**	108 (17)
400ni5s3	27 (18)	37 (19)	41 (19)	850 (19)	10 (19)**	113 (18)

* Fit index pour les trois spectres de la taille de faisceau 3L: 13.269652; 13.042531; 11.905813.

Tableau 3.22: Intensités nettes des contributions provenant de la colonne, du porte-échantillon et de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Autres conditions de traitement: temps de traitement = 5, temps d'accumulation du spectre = 300 secondes, inclinaison = 35°.

Nom spectre	I_{Mn} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Co} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{Ni}^{45} (B.F)
Ninb311	388 (190)	349 (196)	484 (188)	8990 (184)	159 (175)	1250 (168)
Ninb312	348 (188)	337 (184)	560 (185)	9102 (185)	186 (165)	1290 (158)
Ninb313	397 (177)	339 (181)	437 (181)	9096 (169)	182 (162)	1301 (1620
Ninb511	78 (52)	80 (53)	152 (53)	2500 (50)	44 (45)	327 (45)
Ninb512	94 (49)	102 (47)	161 (47)	2545 (46)	25 (43)*	371 (43)
Ninb513						
Ninb611	2 (7)**	5 (7)**	12 (7)**	121 (7)	7 (6)**	16 (6)
Ninb612						
Ninb613	3 (8)**	0 (8)**	15 (8)	131 (8)	0 (8)**	16 (8)

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.22a: Intensités nettes moyennes des contributions provenant de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison = 35 degrés.

Nom des spectres	Art_{Mo} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Co} (B.F)	I_{MoKa} (B.F)	I_{Ca} (B.F)	I_{MoKb} (B.F)	Courant (nA)	I_{Mo} 2σ	I_{Fe} 2σ	I_{Ca} (2σ)	$I_{Ni}^{E=}$	I_{Ca} 2σ
NINB3L1 NINB3L2 NINB3L3	377.7 (185)	341.7 (187)	493.7 (184.7)	9062.7 (179.3)	175.7 (167.3)	1280.3 (162.7)	0.683- 0.677 0.68	55 54 55	54 53 53	59 61 57	454 5 45	80 80 81
NINB5L1 NINB5L2 NINB5L3	86 (50.5)	91 (50)	156.5 (50)	2 522,5	34.5 (44)	349 (44)	0.043- 0.042 0.043	27 28	27 28	32 32	23 21	41 43
NINB6L1 NINB6L2 NINB6L3	2.5 (7.5)**	2.5 (7.5)**	12 (7)** 15 (8)	126 (7.5)	3.5(7)**	8 (7)	0.007	8 9	9 8	10 11	9 8	11 11

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.22b*: Valeurs normalisées des intensités nettes du tableau 3.22 a

Nom des spectres	$Art_{Mo}/I/i$	$Art_{Fe}/I/i$	$Art_{Cr}/I/i$	$I_{NKa}/I/i$	$I_{Cr}/I/i$	$I_{NKb}/I/i$
3L	1.85	1.67	2.42	44.42	0.86	6.27
5L	6.67	7.05	12.13	195.54	2.67	27.05
6L	1.19**	1.19**	5.17	60	1.67**	3.81**

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.23: Intensités nettes des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps d'accumulation = 300 secondes, inclinaison = 35°.

Nom du spectre	I_{Mo} (B.F)	I_{Pt} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	I_{Co} (B.F)	I_{Ni}^{2A} (B.F)
29dec311	293 (113)	276 (109)	360 (108)	6151 (103)	123 (92)	927 (87)
29dec312	318 (156)	241 (155)	335 (156)	6114 (153)	130 (138)	897 (136)
29dec313	262 (143)	241 (143)	343 (141)	6143 (146)	129 (134)	877 (129)
29dec511	140 (64)	148 (62)	181 (65)	3276 (62)	37 (57)	423 (58)
29dec512						
29dec513	130 (46)	114 (43)	206 (41)	3191 (39)	45 (37)	431 (37)
29dec611	**	38 (27)	**	296 (31)	**	40 (28)
29dec612	**		18 (10)	295 (9)		38 (9)
29dec613		18 (10)	26 (11)	230 (11)		31 (10)
29dec1s1	243 (127)	184 (124)	290 (124)	4860 (122)	160 (113)	712 (114)
29dec1s2	232 (139)	201 (139)	293 (148)	4949 (147)	113 (136)	677 (136)
29dec1s3	187 (145)	195 (153)	271 (150)	4994 (151)	148 (142)	719 (143)
29dec3s1	71 (45)	69 (48)	127 (47)	1887 (46)	18 (45)**	274 (44)
29dec3s2	116 (41)	92 (41)	121 (39)	1985 (38)	26 (36)	266 (37)
29dec3s3	61 (39)	91 (38)	123 (35)	1976 (33)	39 (30)	292 (29)
29dec5s1	11 (5)*	10 (5)*	11 (5)*	199 (5)	8 (5)**	28 (5)
29dec5s2	13 (8)*	11 (8)**	13 (8)*	224 (7)	7 (7)**	32 (7)
29dec5s3	7 (12)**	2 (13)**	13 (13)**	229 (13)	0 (13)**	34 (12)

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.23a: Intensités nettes moyennes des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison = 35 degrés.

Nom du spectre	I_{Ma} (B.F) (Com-ptes R-X)	I_{Y} (B.F) (com-ptes R-X)	I_{Cu} (B.F) (com-ptes R-X)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (B.F) (com-ptes R-X)	I_{Cu} (B.F) (com-ptes R-X)	$I_{Ni}^{L\beta}$ (B.F) (com-ptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu}/I/I$ (R-X/sec/nA)	$I_{Y}/I/I$ (R-X/sec/nA)
29DEC3L1 29DEC3L2 29DEC3L3	291 (137.3)	252.7 (135.7)	346 (135)	6136 (134)	127.3 (121.3)	900.3 (117.3)	0.715-0.722 0.72	0.59	1.17
29DEC5L1 29DEC5L2 29DEC5L3	135 (55)	131 (52.5)	193.5 (53)	3233.5 (50.5)	41 (47)	427 (42.5)	0.045-0.044 0.04	3.92	10.92
29DEC6L1 29DEC6L2 29DEC6L3	**	28 (18.5)	22 (10.5)	273.7 (17)	**	36.3 (15.7)	0.007-0.007 0.01	**	9.33
29DEC1S1 29DEC1S2 29DEC1S3	220.7 (137)	193.3 (138.7)	284.7 (140.7)	4934.3 (140)	140.3 (130.3)	702.7 (131)	0.827-0.849 0.84	0.56	0.77
29DEC3S1 29DEC3S2 29DEC3S3	82.7 (220.7)	84 (42.3)	123.7 (40.3)	1949.3 (39)	32.5 (33)	277.3 (36.7)	0.071-0.071 0.07	1.53	3.94
29DEC5S1 29DEC5S2 29DEC5S3	10.3 (8.3)	7.7 (13)**	12.33 (13)	217.3 (12.5)	7.5 (6)**	31.3 (12)	0.005-0.005 0.005	5.00	5.13

** = intensité nette inférieure à $3\sqrt{2I_b}$.

Tableau 3.23b: Intensités nettes moyennes normalisées des contributions issues de la colonne, du porte-échantillon et de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en modes L et S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison = 35 degrés.

Nom du spectre	Art_{Ni}/I/i	Art_{Cu}/I/i	I_{NiL}/I/i	I_{NiK}/I/i	I_{Cu}/I/i	Art_{γ}/I/i (1)
29DEC3L1 29DEC3L2 29DEC3L3	1.34	1.60	28.41	4.17	0.59	1.17
29DEC5L1 29DEC5L2 29DEC5L3	11.25	16.12	269.46	35.58	3.92	10.92
29DEC6L1 29DEC6L2 29DEC6L3	**	7.33	91.23	12.10	**	9.33
29DEC1S1 29DEC1S2 29DEC1S3	0.87	1.13	19.58	2.79	0.56	0.77
29DEC3S1 29DEC3S2 29DEC3S3	3.94	5.89	92.82	13.20	1.53	3.94
29DEC5S1 29DEC5S2 29DEC5S3	6.87	8.22**	144.87	20.87	5.00	5.13**

** = intensité non significative.

(1) Existe une certaine quantité de R-X provenant de la colonne plus porte-échantillon.

Tableau 3.22 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh.
Conditions d'opération: C2 = 50 μ_m, mode L, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)
Ni50N3L1	19654 (238)	2842 (232)	1245 (234)	820 (232)	1124 (233)	366 (244)	283	115	83	72	79	58
N150N3L2	19093 (260)	2743 (264)	1213 (263)	810 (264)	1124 (251)	308 (278)	260	114	83	73	81	59
Ni50N3L3	19263 (243)	2841 (238)	1194 (255)	812 (236)	1121 (225)	349 (250)	281	115	81	72	79	59
Ni50N4L1	7048 (92)	1049 (94)	465 (93)	275 (89)	365 (89)	65 (95)	170	70	51	43	47	32
Ni50N4L2	6830 (88)	1022 (90)	468 (89)	284 (85)	354 (85)	115 (91)	167	69	49	44	46	34
Ni50N4L3	6938 (88)	1016 (93)	418 (89)	303 (86)	359 (86)	98 (94)	168	69	49	44	46	34
Ni50N5L1	906 (16)	132 (16)	55 (16)	55 (16)	34 (15)	9 (16)	61	26	19	19	16	13
Ni50N5L2	869 (16)	127 (16)	46 (16)	41 (15)	39 (15)	31 (17)	60	25	18	17	17	16

B.F = Intensité du bruit de fond

Tableau 3.22a:. Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses de la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.22).

Taille de faisceau	$I_{NK\alpha}$ (B.F)	$I_{NK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NK\alpha}$ (2σ)	$I_{NK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{M} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	Courant (nA)
3 L	19336.7 (247)	2808.7 (244.7)	1217.3 (243)	814 (244)	1123 (236.3)	341 (257.3)	274.7	114.7	82.3	72.3	79.7	58.3	0.66
4 L	6938.7 (89.3)	1029 (92.3)	450.3 (90.3)	287.3 (90.3)	359.3 (86.7)	92.7 (93.3)	168.3	69.3	50.3	43.3	46.3	33.3	0.17
5 L	887.5 (16)	129.5 (16)	50.5 (16)	48 (15.5)	36.5 (15)	31(17)	60.5	25.5	18.5	18	16.5	14.5	0.04

Tableau 3.22b: Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 50 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	I_{NiK_α}/ i/t (R-X /nA /sec)	I_{NiK_β} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{C_α}/ i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe}/ i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{C_α}/ i/t (R-X /nA /sec)	I_{NiK_α} /i/t (R-X/nA /sec)	I_{NiK_β}/i/t (R-X /nA /sec)	Art_{C_α}/i/t (R-X /nA /sec)	Art_{Fe} /i/t	Art_{Mn} / i/t	I_{C_α}/ i/t
3 L	97.66	14.19	6.15	4.11	5.67	1.72	1.39	0.58	0.42	0.37	0.40	0.29
4 L	136.05	20.18	8.83	5.63	7.05	1.82	3.3	1.36	0.99	0.85	0.91	0.65
5L	73.96	10.79	4.21	4.00	3.04	2.58	5.04	2.13	1.54	1.5	1.34	1.29

Tableau 3.22c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.22

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,03	0,06
4L	0,14	0,06	0,03	0,06
5L	0,14	0,06	0,03	0,06
6L	0,15	0,06	0,02	0,06

Tableau 3.23c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.23

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,15	0,06	0,03	0,06
4L	0,17	0,08	0,03	0,08
5L	0,16	0,11	0,03	0,07
6L	0,18	0,04	0,03	0,04

Tableau 3.23. Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh.

Conditions d'opération: C2 = 50 μ_m, mode L, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)
Ni50B3L1	17860 (223)	2532 (234)	1105 (226)	771 (218)	980 (218)	326 (237)	270	109	79	69	75	57
Ni50B3L2	17227 (224)	2460 (228)	1084 (228)	751 (230)	946 (230)	338 (230)	266	108	78	70	74	56
Ni50B3L3	16942 (223)	2589 (236)	1041 (226)	690 (217)	894 (218)	301 (238)	263	111	77	67	73	56
Ni50B4L1	6155 (91)	900 (95)	349 (92)	264 (89)	328 (90)	75 (96)	159	66	46	42	45	33
Ni50B4L2	6001 (81)	972 (81) 925	370 (83) 422	245 (80)	322 (81)	69 (86)	157	67	46	40	44	31
N150B4L3	6188 (84)	(82)	(78)	291 (79)	345 (83)	83 (83)	159	66	48	42	45	31

B.F = Intensité du bruit de fond

Tableau 3.23a. Valeurs moyennes des intensités nettes , du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.23)

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	Courant (nA)
3 L	17343 (223.3)	2527 (232.7)	1076.7 (232.7)	737.7 (221.7)	940 (218.7)	321.7 (235)	266.3	109.3	78	68.7	74	56. 3	0.64
4 L	6144.3 (85.3)	932.3 (86)	380.3 (84.3)	266.7 (82.7)	331.7 (82.3)	75.7 (88.3)	158.3	66.3	46.7	41.3	44.7	31. 7	0,17

Tableau 3.23b: Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 50 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /(sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} /i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\alpha}(2\sigma)$/ i/t (R-X /nA/sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/I/t	Art_{Co} (2σ)/ I/t	Art_{Fe} / I/t	Art_{Mn} (2σ)/I/t	I_{Cu} (2σ)/I/t
3 L	90.33	13.16	5.61	3.84	4.90	1.68	1.39	0.57	0.41	0.36	0.38	0.29
4 L	120.48	18.28	7.46	5.23	6.50	1.48	3.10	1.30	0.92	0.81	0.88	0.62

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.24. Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	I_{MKa} (B.F)	I_{NKb} (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{MKa} (2σ)	I_{NKb} (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)
Ni75B3L1	27486 (367)	4014 (362)	1665 (380)	1178 (372)	1494 (368)	413 (368)	336	138	98	88	95	68
Ni75B3L2	26345 (360)	3907 (360)	1702 (369)	1062 (359)	1317 (363)	416 (368)	329	136	99	84	20	68
Ni75B3L3	26409 (365)	3971 (347)	1612 (360)	1021 (368)	1370 (356)	401 (352)	329	136	97	84	91	66
Ni75B4L1	11082 (149)	1578 (141)	681 (146)	421 (143)	541 (138)	182 (144)	213	86	62	53	57	43
Ni75B4L2	10909 (144)	1616 (137)	622 (141)	430 (145)	507 (134)	184 (139)	211	87	60	54	56	43
N175B4L3	10860 (138)	1599 (131)	714 (131)	430 (135)	595 (132)	160 (128)	211	86	62	53	59	41
Ni75B5L1	4313 (58)	636 (59)	272 (59)	178 (57)	193 (57)	56 (59) 67	133	55	34	34	35	26
Ni75B5L2	4183 (57)	626 (57)	237 (58)	189 (56)	204 (53)	(59) 70	131	54	38	35	35	27
Ni75B5L3	4397 (56)	603 (56)	238 (55)	177 (55)	215 (51)	(54)	134	53	37	34	36	27
Ni75B5L1	379(7)	56(8)	24(8)	13(7)	17(8)	3 (8)	40	17	12	11	11	9
Ni75B5L2	390(9)	59(9)	20(9)	15(9)	16(9)	5(9)	40	17	12	14	12	9
Ni75B5L3	365(7)	54(6)	28(7)	19(7)	16(7)	4(7)	39	16	13	11	11	8

B.F = Intensité du bruit de fond

Tableau 3.24a. Valeurs moyennes des intensités nettes , du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 75 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.24).

Taille de faisceau	$I_{NiKα}$ (B.F)	$I_{NiKβ}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiKα}$ (2σ)	$I_{NiKβ}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	Courant (nA)
3 L	26746.7 (358)	3964 (355.7)	1659.7 (369.7)	1087 (366.3)	1393.7 (366.3	410 (362.7)	331.3	136.7	98	85.3	92	67.3	0.65
4 L	10950.3 (142)	1597.7 (136.3)	672.3 (139.3)	427 (423)	547.7 (134.7)	175.3 (137)	211.7	86.3	61.3	53.3	57.3	42.3	0.17
5 L	4297.7 (57)	621.7 (57)	249 (57.3)	181.3 (56)	204 (53.7)	64.3 (57.3)	132.7	54	36.3	34.3	35.3	26.7	0.04
6 L	378 (7.7)	56.3 (7.7)	24 (8)	15.7 (7.7)ou 17 (8)	16.3 (7.7)	3(7.7) ••	39.7	16.7	12.3	11	11.3	8.7	0.007

•• = Intensité nette non significative

Tableau 3.24b: Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 75 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{Ni K\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{Ni K\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /(sec)	Art_{Mn}/i /t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} /i/t (R-X /nA /sec)	$I_{Ni K\alpha}(2\sigma)$ /i/t (R-X /nA/sec)	$I_{Ni K\beta}$ (2σ)/i/t	Art_{Co} (2σ)/ i/t	Art_{F} (2σ)/ i/t	Art_{Mn} (2σ)/i /t	I_{Cu} (2σ)/ i/t
3 L	291.01	20.33	8.51	5.57	10.22	2.10	1.70	0.70	0.50	0.44	0.47	0.3
4 L	214.71	31.33	13.18	8.37	10.74	3.44	4.15	1.69	1.20	1.05	1.12	0.8
5 L	358.14	51.81	20.75	15.11	17	5.36	11.06	4.5	3.03	2.86	2.94	2.2
6 L	180	26.81	11.43	7.48	7.76	1.43**	18.90	7.95	5.86	5.24	5.38	4.19

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.24c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artafacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.24

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,03	0,06
4L	0,14	0,06	0,03	0,06
5L	0,14	0,06	0,03	0,06
6L	0,16	0,05	0,04	0,05

Tableau 3.25C: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.25

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,13	0,06	0,03	0,06
4L	0,13	0,06	0,03	0,06
5L	0,14	0,05	0,03	0,07
6L	0,14	0,07	0,04	0,08

Tableau 3.25. Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 75 mesh. Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)
Ni75N3L1	8092 (133)	1165 (123)	523 (133)	384 (132)	445 (131)	198 (126)	183	75	56	51	53	42
Ni75N3L2	7860 (125)	1089 (129	554 (124)	346 (128)	452 (125)	174 (126)	180	74	49	49	53	41
Ni75N3L3	8088 (124)	1215 (121)	479 (120)	346 (116)	455 (112)	165 (122)	182	76	54	48	52	40
Ni75N4L1	11155 (150)	1599 (147)	713 (156)	407 (160)	568 (156)	162 (150)	214	87	64	54	59	43
Ni75N4L2	11044 (152)	1619 (144)	722 (150)	457 (146)	590 (149)	122 (146	213	87	64	55	60	41
Ni75N4L3	10855 (148)	1679 (140)	681 (146)	463 (143)	556 (139)	153 (142)	211	88	62	56	58	42
Ni75N5L1	2592 (42)	348 (41)	154 (40)	100 (42)	129 (41)	36 (42)	103	41	31	27	29	22
Ni75N5L2	2611 (36)	390 (36)	159 (35)	97 (35)	136 (34)	44 (35)	104	43	30	26	29	21
Ni75N5L3	2603 (37)	375 (36)	162 (39)	92 (38)	93 (39)	36 (37)	103	42	31	26	26	21
Ni75N6L1	397 (10)	63 (10)	36 (9)	11 (9)	35 (9)	4 (9)	41	18	15	11	14	18
Ni75N6L2	401(7	60(7)	47(7)	18(7)	26(7)	7 (7)	41	17	16	11	13	9
Ni75N6L3	392(8	80(8)	35(71	18(7)	12(7)	7 (8)	40	20	14	11	10	10

Tableau 3.25a. Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 75 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.25).

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (3σ)	Courant (nA)
3 L	8013.3 (127.3)	1159.7 (124.3)	518.7 (125.7)	358.7 (125.3)	450.7 (122.7)	179.3 (124.7)	181.7	75	53	49.3	52.7	41	0.60
4 L	11018 (148)	1632.3 (143.7)	705.3 (150.7)	442.3 (149.7)	571.3 (148)	145.7 (146)	212.7	87.3	63.3	54.7	59	42	0.17
5 L	2602 (38.3)	371 (38.7)	158.3 (38)	96.3 (38.3)	119.3 (38)	38.7 (38)	103.3	42	30.7	26.3	28	21.3	0.04
6 L	396.7 (8.3)	67.7 (8.3)	39.3 (7.7)	18 (7)	30.5(8) sans* et 24.3 (7.7) avant *	6(8)**	40.7	18.3	15	11	8.7	9.7	0.007

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.25b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} i/t/ (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)	I_{Cu} (3σ) i/t (R-X/nA/sec)
3L	44.52	6.44	2.88	1.99	2.50	1:00	1.01	0.42	0.29	0.27	0.29	0.23
4L	216.04	32.01	13.83	8.67	11.20	2.86	4.17	1.71	1.24	1.07	1.16	0.82
5L	216.83	30.92	13.19	8.02	9.94	3.92	8.61	3.50	2.56.	2.19	2.33	1.77
6L	188.90	32.24	18.71	8.57	14.52 sans **	2.86**	19.38	8.71	7.14	5.24	4.14	4.62

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.26 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh.
Conditions d'opération: E_o = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Ar_{tMn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)
FA23L1	28553 (367)	4267 (357)	1760 (369)	1173 (352)	1635 (332)	447 (76)	513	211	150	130	144	106
FA23L2	28590 (373)	4139 (363)	1765 (363)	1765 (376)	1121 (358)	1505 (338)	513	209	150	129	140	103
FA23L3	28348 (350)	4179 (355)	1627 (353)	1139 (353	1432 (352)	474 (359)	511	210	145	129	137	104
FA24L1	11998 (145)	1796 (148)	688 (146)	455 (138)	631 (136)	180 (149)	332	137	94	81	90	66
FA24L2	12028 (149)	1740 (145)	731 (143)	464 (137)	615 (135)	169 (146)	333	135	96	81	89	64
FA24L3	11887 (138)	1760 (140)	729 (140)	483 (134)	598 (127)	176 (141)	330	135	95	82	87	64
FA25L1	2242 (27)	343 (28)	117 (28)	84 (26)	117 (26)	25 (26)	144	60	39	35	39	27
FA25L2	2161 (29)	327 (28)	115 (28)	93 (26)	98 (26)	33 (28)	141	59	39	36	37	28
FA25L3	2181 (33)	331 (33)	113 (32)	79 (31)	92 (31)	40 (31)	142	60	40	36	37	31
FA26L1	320(7)	49(7)	17(7)	3(7)**	13 (6)	5(7)**	55	24	17	12	15	13
FA26L2	293(4)	58(5)	15(4)	15(4)	16 (4)	11(5)**	52	25	15	15	15	14
FA26L3	283(8)	38(8)	17(8)	8(7)**	10 (7)	1(8)**	52	22	17	14	14	12

B.F = Intensité du bruit de fond, ** = Intensité nette non significative

Tableau 3.26a. Valeurs moyennes des intensités nettes , du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 100 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.26).

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	I_{Cu} (3σ)	Courant (nA)
3 L	28497 (363.3)	4195 (358.3)	1717.3 (366)	1144.3 (354)	1524 (334)	454.7 (367.3)	512.3	210	148.3	129.3	140.3	104.3	0.60
4 L	11971 (144)	1765.3 (144.3)	716 (143)	467.3 (136.3)	614.7 (132.7)	175 (145.3)	331.7	135.7	95	81.3	88.7	64.7	0.15
5 L	2194.7 (29.7)	333.7 (29.7)	115 (29.3)	85.3 (28)	102.3 (27.7)	32.7 (29.7)	142.3	59.7	39.3	35.7	37.7	28.7	0.035 ≈0.04
6 L	298.7 (6.3)	48.3 (6.7)	16.3 (6.3)	15(4) et 5.5(7)	13(57)	5.6 (6.7)**	53	23.7	16.3	13.7	114.7	13	0.007

** = intensité nette non significative

Tableau 3.26b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} i/t/ (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)	I_{Cu} (3σ) i/t (R-X/nA/sec)
3 L	158.32	23.31	9.54	6.36	8.47	2.53	2.85	1.17	0.82	0.72	0.78	0.58
4 L	266.02	39.23	15.91	10.38	13.66	3.89	7.37	3.02	2.11	1.81	1.97	1.44
5 L	182.82	27.81	9.58	7.11	8.53	2.73	11.86	4.98	3.28	2.98	3.14	2.39
6 L	142.24	23	7.76	7.14**	6.19	2.67**	25.24	11.29	7.76	6.52	7.00	6.19

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.26c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.26

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,04	0,07
4L	0,14	0,06	0,03	0,06
5L	0,14	0,06	0,03	0,06
6L	0,17	0,06	0,03	0,07

Tableau 3.27c: Rapports des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.27

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,03	0,05
4L	0,14	0,06	0,03	0,06
5L	0,13	0,06	0,03	0,05
6L	0,14	0,08	0,02	0,11

Tableau 3.27. Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh.
Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C_2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	I_{Cu} (3σ)
FA13L1	21695 (280)	3247 (270)	1349 (271)	923 (271) 819 (300)	118 (253)	295 (273)	447	184	130	115	124	87
FA13L2	21247 (295)	3172 (297)	1293 (299)	830 (261)	1020 (285)	291 (300)	443	184	130	113	122	90
FA13L3	21462 (272)	3098 (276)	1225 (274)		1110 (258)	382 (279)	444	181	130	110	121	92
FA14L1	7130 (90)	984 (87)	444 (86)	298 (86)	389 (81) 320 (82)	131 (88)	256	102	74	65	70	53
FA14L2	7172 (87)	1000 (88)	440 (88)	280 (84)	355 (81)	101 (89)	257	102	74	63	66	50
FA14L3	7148 (88)	1085 (88)	443 (89)	250 (86)		149 (89)	256	106	75	62	68	54
FA15L1	1199 (17)	194 (17)	79 (17)	38 (16)	51 (16)	27 (18)	105	45	32	25	27	24
FA15L2	1286 (17)	184 (17)	59 (17)	49 (17)	53 (17)	23 (18)	109	44	29	27	28	23
FA15L3	1238 (20)	155 (21)	60 (19)	33 (20)	67 (19)	27 (20)	107	42	30	26	31	25
FA16L1	419(7)	64(7)	23(7)	12(7)*	14(6)	2(7)**	62	27	18	15	15	12
FA16L2	412(7)	50(7)	27(7)	15(7)	21(7)	12(7)**	62	24	19	16	18	15
FA16L3	357(8)	59(7)	24(9)	6 (9)**	13(10)**	5(8)**	58	26	19	15	17	14

B.F = Intensité du bruit de fond, * = Intensité nette inférieure à 3σ, ** = Intensité nette non significative

Tableau 3.27a. Valeurs moyennes des intensités nettes , du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.27).

Taille de faisceau	I_{NiKe} (B.F)	$I_{NiKβ}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	I_{NiKe} (3σ)	$I_{NiKβ}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	I_{Cu} (3σ)	Courant (nA)
3 L	2146 8 (847)	3173. 3 (281)	1352. 7 (281.3)	857.3 (277.3)	1129.3 (266)	322.7 (284)	444.7	183	130	112.7	122.3	89. 7	0.58
4 L	7150 (88.3)	1023 (87.7)	442.3 (8737	276 (85.3)	354.7 (81.3)	127 (88.7)	256.3	103. 7	74.3	63.3	68	52. 3	0.15
5 L	1241 (18)	177.7 (18.3)	66 (17.7)	40 (17.7)	57 (17.3)	25.7 (18.7)	107	43.7	30.3	26	28.7	24	0.03
6 L	396 (7.3)	57.7 (7.7)	24.7 (7.7)	15(7) et 9(8)**	17.5 (65) et 13110)	6.3 (7.3)**	60.7	25.7	18.7	15.3	16.7	13. 7	0.005

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.27b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 100 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} i/t/ (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)	I_{Cu} (3σ) i/t (R-X/nA/sec)
3L	123.38	18.24	7.77	4.93	6.49	1.85	2.56	1.05	0.75	0.65	0.70	0.51
4L	158.89	22.73	9.83	6.13	7.88	2.82	5.70	2.30	1.65	1.41	1.51	1.16
5	137.89	19.74	7.33	4.44	6.33	2.86	11.89	4.86	3.37	2.89	3.19	2.67
6L	264.00	38.47	16.47	10.00 sans ••	11.67	4.20 ••	40.47	17.13	12.47	10.2	11.13	9.13

•• = Intensité nette non significative

Tableau 3.28. Résultats des analyses EDS de la face plus non brillante d'une grille de Ni 300 mesh. Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	$I_{Nik\sigma}$ (B.F)	$I_{Nik\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\sigma}$ (2σ)	$I_{Nik\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)
Ni300N3L1	19277 (270)	2856 (271)	1287 (274)	777 (277)	1119 (264)	307 (274)	281	116	86	73	81	58
Ni300N3L2	19507 (303)	2787 (304)	1248 (308)	734 (297)	1076 (298)	307 (308)	283	116	86	73	82	61
Ni300N3L3	19826 (297)	2792 (301)	1186 (301)	822 (289)	1055 (275)	314 (304)	285	116	85	75	80	61
Ni300N4L1	9014 (128)	1300 (129)	563 (125)	353 (126)	446 (121)	141 (125)	192	79	57	49	52	40
Ni300N4L2	9142 (128)	1319 (135)	550 (129)	352 (124)	446 (118)	122 (131)	194	80	57	49	52	39
Ni300N4L3	8924 (135)	1290 (137)	540 (129)	364 (123)	432 (122)	107 (138)	192	79	56	49	52	39
Ni300N5L1	2025 (35)	309 (34)	150(35)	90(36)	77(33)	30 (33)	91	58	30	25	24	20
Ni300N5L2	2106 (36)	293 (36)	135(36)	82(35)	91(36)	39 (35)	93	38	29	25	25	21
Ni300N5L3	2088 (32)	302 (33)	150(33)	82(33)	57(34)	34 (34)	93	38	29	24	22	20
Ni300N6L1	298(9)	40(9)	25(10)	10(10)	17(9)	10(9)**	36	15	10	11	12	11
Ni300N6L2	421(11)	57(10)	37(10)	26(10)	6(10)	0(11)**	42	18	15	13	10	9
Ni300N6L3	335(10)	41(10)	30(10)	23(9)	13(9)	8(10)	37	16	14	13	11	11

Tableau 3.28a. Valeurs moyennes des intensités nettes , du bruit de fond et des barres d'erreur des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 300 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.28)

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	Courant (nA)
3 L	19536.7 (290)	2811.7 (292)	1240.3 (294.3)	777.7 (287.7)	1083.3 (279)	309.3 (295.3)	283	116	85.7	73.7	81	60	0.58
4 L	9026.7 (130.3)	1303 (133.7)	551 (127.7)	356.3 (124.3)	441.3 (120.3)	123.3 (131.3)	192.7	79.3	56.7	49	52	39.3	0.16
5 L	2073 (34.3)	301.3 (34.3)	145 (34.7)	84.7 (34.7)	75 (34.3)	34.3 (34)	92.3	44.7	29.3	24.7	23.7	20.3	0.04
6 L	351.3 (10)	46(9.7)	30.7 (10)	24.5 (9.5) sans **	12(9.3)	6(10)**	38.3	16.3	13	13 sans **	11	10.3	0.00

** = intentité nette non significative

Tableau 3.28b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} i/t/ (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)	I_{Cu} (3σ) i/t (R-X/nA/sec)
3L	112.28	16.16	7.13	4.47	6.23	1.78	1.63	0.67	0.49	0.42	0.46	0.34
4L	188.06	27.15	11.48	7.42	9.19	2.57	4.01	1.65	1.18	1.02	1.08	0.82
5L	172.75	25.11	12.08	7.06	6.25	2.86	7.69	3.72	2.44	2.06	1.97	1.69
6L	167.29	21.90	14.62	11.67 sans **	5.71	2.86	18.24	7.76	6.19	6.19 sans **	5.24	4.90

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.28c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.28

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,03	0,06
4L	0,14	0,06	0,03	0,06
5L	0,13	0,05	0,03	0,05

Tableau 2.29c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.29

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,03	0,06
4L	0,13	0,06	0,03	0,06
5L	0,13	0,06	0,04	0,06
6L	0,15	0,06	0,04	0,05

Tableau 3.29. Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)
Ni300BR1	21920 (336)	3133 (331)	1364 (333)	889 (327)	1203 (350)	393 (323)	300	123	90	78	87	64
Ni300BR2	21745 (32)	3070 (316)	1300 (331)	850 (340)	1073 (332)	291 (321)	299	122	89	78	83	61
Ni300BR3	21358 (316)	3098 (297)	1321 (313)	832 (308)	1136 (315)	327 (302)	296	121	88	76	84	61
Ni300BR4	8594 (125)	1283 (119)	534 (123)	372 (120)	419 (122)	109 (121)	188	78	56	49	51	37
Ni300BR5	8599 (116)	1224 (116)	533 (113)	348 (110)	409 (107)	115 (112)	188	76	55	48	50	37
Ni300BR6	8433 (120)	1222 (119)	505 (124)	328 (126)	404 (116)	94 (121)	186	76	55	48	50	37
Ni300BR7	2210(36)	303(35)	146(36)	66(37)	119(36)	25(35)	95	39	29	24	28	20
Ni300BR8	2186 (38)	307(37)	129(37)	57 (36)	69(38)	48 (38)	95	39	29	23	24	22
Ni300BR9	2137 (37)	332(37)	140(37)	97 (37)	125 (36)	37(37)	94	40	29	26	28	21
Ni300BRA	324(10)	53 (10)	25(10)	13 (10)	9 (10)	2 (10)	37	17	13	11	11	10
Ni300BRB	378(10)	51 (10)	16(10)	6 (10)	15 (11)	0 (10)	40	17	12	10	12	9
Ni300BRC	328 (9)	49(9)	23(10)	12 (10)	22 (10)	2(9)	37	16	13	11	13	9

B.F = Intensité du bruit de fond

Tableau 3.29a. Valeurs moyennes des intensités, du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face brillante dùne grille de NI 300 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.29).

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)	Art_{Co} (2σ)	Art_{Fe} (2σ)	Art_{Mn} (2σ)	I_{Cu} (2σ)	Courant (nA)
3 L	21674.3 (324)	3100.3 (314.7)	1328.3 (325.7)	857 (325)	1137.3 (332.3)	337 (315.3)	298.3	122	89	77.3	84.7	62	0.58
4 L	8542 (120.3)	1243 (118)	524 (120)	349.3 (119.3)	410.7 (115)	106 (118)`	187.3	76.7	55.3	48.7	50.7	37	0.15
5 L	2177.7 (37)	314 (36.3)	138.3 (36.7)	73.3 (36.7)	104.3 (36.7)	36.7 (36.7)	94.7	39.7	29	24.3	26.7	21	0.04
6 L	343.3 (10)	51(9.7)	21.3 (10)	10.3 (10)**	22(10) sans ** et 18.5 (10.5) avec**	1.3 (9.7)**	38	16.7	12.7	10.7	12	9.7	0.007

** = intensité nette non significative

Tableau 3.29b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 300 mesh.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} i/t/ (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)	I_{Cu} (3σ) i/t (R-X/nA/sec)
3L	124.56	17.82	7.63	4.92	6.54	1.94	1.71	0.70	0.51	0.44	0.49	0.36
4L	189.82	27.62	11.62	7.76	9.13	2.36	4.16	1.70	1.23	1.08	1.13	0.82
5L	181.47	26.17	11.52	6.11	8.69	3.06	7.89	3.31	2.42	2.02	2.22	1.75
6L	163.48	24.29	10.14	4.90	10.48	0.62**	18.09	7.95	6.05	5.09	5.71	4.62

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.30 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic $I_{CuK\alpha}$.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, T_t = 5, T_a = 300 sec, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	I_{Cu} (3σ)
Ni400NB1	25570 (499)	3529 (458)	1426 (530)	1004 (549)	1322 (530)	325 (477)	488	200	169	138	146	107
Ni400NB2	24672 (508)	3645 (468)	1517 (539)	918 (557)	1321 (539)	341 (587)	480	203	153	135	147	109
Ni400NB3	25209 (482)	3578 (450)	1373 (508)	948 (500)	1196 (480)	355 (467)	484	201	147	132	139	108
Ni400NB4	8013 (158)	1181 (146)	477 (168)	305 (166)	380 (160)	115 (151)	274	115	85	76	79	61
Ni400NB5	7995 (158)	1122 (146)	440 (167)	322 (164)	376 (157)	94 (152)	273	113	83	76	79	60
Ni400NB6	8148 (157)	1121 (146)	462 (166)	372 (163)	410 (164)	102 (152)	276	113	84	79	81	60
Ni400NB7	4224(85)	594(78)	255(90)	143(89)	182(90)	51(81)	199	82	61	54	57	44
Ni400NB8	4175(82)	599(79)	285(83)	173(86)	211(80)	78(79)	197	83	64	56	58	46
Ni400NB9	4294 (87	624(81)	243(991	140(90)	182(86)	40(84)	200	84	62	54	56	43
Ni400NBA	437 (13)	48(12)	37(13)	20 (13)	23 (13)	7 (13)	65	26	24	20	21	17
Ni400NBB	418 (14)	54(12)	439(14)	28 (14)	21 (14)	8<(13)	63	27	25	22	21	17
Ni400NBC	452 (15)	68 (14)	19(15)	20 (15)	24 (15)	0(15)	66	29	21	21	22	16

B.F = Intensité du bruit de fond

Tableau 3.30a. Valeurs moyennes des intensités nettes , du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh (moyennes des valeurs du tableau 3.30a).

Taille de faisceau	$I_{NK\alpha}$ (B.F)	$I_{NK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NK\alpha}$ (3σ)	$I_{NK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	I_{Cu} (3σ)	Courant (nA)
3 L	25117 (496.3)	3584 (458.7)	1438. 7 (525.7)	956.7 (536)	1279.7 (516.3)	340.3 (477)	484	201. 3	149. 7	135	144	108	0.57
4 L	8052 (157.7)	1141. 3 (146)	459.7 (167)	333 (164.3)	388.7 (160.3)	103.7 (151.7)	274. 3	113. 7	84	77	79.7	60. 3	0.14
5L	4231 (84.7)	605.7 (79.3)	254.3 (88)	152 (88.3)	191.7 (85.3)	56.3 (81.3)	198. 7	83	62.3	54.7	57	44. 3	0.03
6L	435.7 (14)	56.7 (12.7)	33 (14)	22.7 (14)	22.7 (14)	5 (13.7)	64.7	27.3	23.3	21	21.3	18. 7	0.005

Tableau Ni 3.30b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic I_{CuKe}.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	I_{NiKe}/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiKβ}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} i/t/ (R-X /nA /sec)	I_{NiKe} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiKβ}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)	I_{Cu} (3σ) i/t (R-X/nA/sec)
3L	146.88	20.96	8.41	5.59	7.48	1.99	2.83	1.18	0.87	0.79	0.84	0.63
4L	191.71	27.17	10.94	7.93	9.25	2.47	6.53	2.71	2.00	1.83	1.90	1.44
5L	470.11	67.30	28.26	16.89	21.30	6.26	22.08	9.22	6.92	6.08	6.33	4.92
6L	290.47	37.80	22.00	15.13	15.13	3.33	43.13	18.20	15.53	14.0	14.20	11.1

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.30c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.30

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,16	0,06
4L	0,14	0,06	0,03	0,06
5L	0,03	0,02	0,01	0,01
6L	0,14	0,06	0,04	0,06

Tableau 3.31c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.31

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,03	0,06
4L	0,13	0,06	0,03	0,05
5L	0,14	0,06	0,04	0,05
6L	0,12	0,06	0,02	0,05

Tableau 3.31 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic $I_{CuK\alpha}$.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, T_t = 5, T_a = 300 sec, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)
Ni400BR1 Ni400BR2 Ni400BR3	30392 (6861) 30118 (680) 29707 (640)	4331(608) 4465(586) 4241(568)	1656 (704) 1647 (711) 1545 (658)	1054(768) 112 (707) 983 (687)	1419(719) 1327 (713) 1293 (697)	534 531 528	223 225 220	166 166 160	153 151 146	161 157 155
Ni400BR4 Ni400BR5	9109 (202) 9052 (196)	1342(179) 1372(174)	492 (217) 493 (201)	287 (216) 289 (210)	336 (207) 391 (202)	292 291	124 124	91 90	80 80	82 85
Ni400BR7 Ni400BR8 Ni400BR9	3459(85) 3533(83) 3484(78)	508(78) 514(78) 501(72)	218(86) 194(89) 220(84)	124(89) 128(88) 122(84)	258(81) 128(89) 162(81)	181 182 181	77 78 76	59 58 59	52 52 51	54 53 54
Ni400BRA Ni400BRB Ni400BRC	370 (11) 394 (11) 403 (14)	52 (11) 68 (10) 58 (13)	20 (12) 38 (11) 26 (14)	11 (12) 33 (12) 28 (14)	10 911) 27 (11) 21 (13)	59 61 62	26 28 27	20 23 22	17 23 22	17 21 21

Tableau 3.31a: Valeurs moyennes des intensités nettes , du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mash sans déconvoluer le pic $Cu_{K\alpha}$ (moyennes des valeurs du tableau 3.31).

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	Courant (nA)
3 L	25030.3 (589)	3625.3 (516)	1367 (638.3)	881.3 (657.7)	1203 (635)	430.7	182	149.3	145	149	0.57
4L	8028 (183.3)	1154.7 (164.3)	440.7 (198)	312.7 (194.3)	370 (193)	274.7	115.3	87	79.3	82.3	0.14
5L	4185 (98.5)	606 (86)	249 (105)	146 (107)	185.5 (106.5)	198.5	83.5	64.5	57	89	0.03
6L	434.3(18)	58(14.7)	31.7(16)	21.3(16.3)	22(16)	64.7	28	23.7	22	22	0.005

Tableau 3.31b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic I_{CuKa}.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	I_{NiKa}/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiKβ}$/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiKα}$ i/t/ (2σ) (R-X /nA /sec)	$I_{NiKβ}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	I_{NiCo} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn} (2σ) /i/t (R-X/nA/sec)
3L	146.38	21.20	7.99	5.15	7.03	2.52	1.06	0.87	0.85	0.87
4L	191.14	24.49	10.49	7.44	8.81	6.54	2.74	2.07	1.89	1.96
5L	465.00	67.33	27.67	16.22	20.611	22.06	9.28	7.17	6.33	9.89
6L	289.53	38.67	21.13	14.20	14.67	43.13	18.67	15.80	14.67	14.67

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.32 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic $I_{CuK\alpha}$.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, T_t = 5, T_a = 300 sec, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	Taille de faisceau
Ni400NB1	25483 (592)	3568 (515)	1352 (644)	926 (675)	1243 (653)	326	136	153	143	151	
Ni400NB2	24587 (598)	3687 (524)	1448 (648)	846 (678)	1246 (656)	481	206	157	141	152	3L
Ni400NB3	25021 (577)	3621 (509)	1301 (623)	872 (620)	1120 (596)	485	204	138	151	144	
Ni400NB4	7989 (184)	1196 (162)	458 (22)	285 (190)	362 (192)	274	117	88	77	82	
Ni400NB5	7972 (182)	1135 (161)	422 (196) 442 (198)	303 (196)	357 (188)	274	114	86	79	81	4L
Ni400NB6	8123 (184)	11133 (170)		350 (197)	391 (199)	276	115	87	82	84	
Ni400NB7	4210 (99)	600 (86)	224 (108)	131 (108)	170 (110)	199	83	63	56	59	
Ni400NB8	4160 (98)	612 (86)	274 (102)	161 (106)	201 (103)	198	84	66	58	60	5L
Ni400NBA	436 (15)	51 (14)	36 (15)	19 (15)	22 (15)	65	26	24	21	21	
Ni400NBB	415 (17)	57 (14)	41 (17)	25 (18)	19 (17)	63	28	26	23	22	6L
Ni400NBC	452 (16)	66 (16)	18 (16)	20 (16)	25 (16)	66	30	21	22	23	

B.F. = Intensité du bruit de fond

Tableau 3.32a: Valeurs moyennes des intensités, du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les inensités nettes des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic de $Cu_{K\alpha}$ (moyennes des valeurs du tableau 3.32).

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	Courant (nA)
3 L	30072.3 (662)	4345.7 (587.3)	1616 (691)	1049.7 (720.7)	1346.3 (716.3)	531	222.7	164	150	157.7	0.59
4L	9080.5 (199)	1357 (176.5)	492.5 (209)	288 (213)	363.5 (204.5)	291.5	124	90.5	80	84.5	0.15
5L	3492 (82)	507.7 (76)	210.7 (86.3)	124.7 (87)	152.7 (83.7)	181.3	77	58.7	51.7	53.7	0.03
6L	389 (12)	59.3 (11)	28 (12.3)	30.5(13) sans **	24(12) sans **	60.7	27	21.7	22.5	21	0.005

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.32b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh sans déconvoluer le pic $I_{CuK\alpha}$.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)
3L	169.90	24.55	9.13	5.93	7.61	3.00	1.26	0.93	0.85	0.89
4L	201.79	30.16	10.94	6.40	8.08	6.48	2.76	2.01	1.78	1.88
5L	388.00	56.41	23.41	13.86	16.97	20.14	8.56	6.52	5.74	5.97
6L	259.33	39.53	18.67	20.33	16.00	40.47	18.00	14.47	15.0	14.00

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.32c: Normalisation des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.32

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,13	0,06	0,03	0,05
4L	0,14	0,05	0,03	0,06
5L	0,14	0,05	0,03	0,06
6L	0,13	0,05	0,02	0,06

Tableau 3.33c: Rapports des intensités nettes du $Cu_{k\beta}$ et des artefacts de Ni, Co et Fe par rapport à l'intensité nette du $Cu_{k\alpha}$ pour les valeurs du tableau 3.33

Taille du faisceau	$I_{CuK\beta}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Ni}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Co}/I_{CuK\alpha}$	$Art_{Fe}/I_{CuK\alpha}$
3L	0,14	0,06	0,03	0,06
4L	0,14	0,06	0,03	0,05
5L	0,10	0,03	0,03	0,04
6L	0,13	0,04	0,02	0,05

Tableau 3.33 Analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic $I_{CuK\alpha}$.
Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, T_1 = 5, T_s = 300 sec, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°

Nom du spectre	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	$I_{CuK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	I_{Cu} (3σ)
Ni400BR1	30484 (586)	4292 (546)	1733 (618)	1136 (636)	1502 (612)	361 (568)	533	220	163	147	157	116
Ni400BR2	30205 (569)	4411 (529)	1777 (590)	1187 (590)	1405 (594)	389 (549)	530	22	162	146	153	116
Ni400BR3	29785 (558)	4193 (520)	1608 (561)	1053 (578)	1365 (583)	350 (539)	527	217	157	141	151	113
Ni400BR4	9139 (169)	1329 (157)	515 (179)	310 (177)	358 (170)	128 (163)	292	121	89	77	79	64
Ni400BR6	9077 (169)	1361 (158)	513 (178)	311 (174)	412 (167)	98 (164)	291	123	88	77	82	63
Ni400BR7	3469(74)	500(71)	226(74)	132(75)	165(72)	45 (73)	180	76	58	50	53	42
Ni400BR8	3543(73)	505(68)	201(77)	134(76)	144(76)	52 (71)	182	76	56	51	52	42
Ni400BR9	3493(68)	495(67)	227(72)	129(75)	169(69)	42 (69)	181	75	58	50	52	40
Ni400BRA	371 (10)	50 (10)	20 (11)	11(11)	10 (11)	8 (10)	59	25	19	17	17	16
Ni400BRB	394 (10)	67 (10)	39 (10)	34 (11)	27 (10)	4 (10)	61	28	23	22	21	15
Ni400BRC	404 (12)	58 (12)	27 (12)	29 (12)	23 (11)	1 (12)	62	27	21	22	20	15

Tableau 3.33a: Valeurs moyennes des intensités nettes, du bruit de fond et des barres d'erreurs sur les intensités nettes des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic $I_{CuK\alpha}$ (moyennes des valeurs du tableau 3.33).

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$ (B.F)	$I_{NiK\beta}$ (B.F)	Art_{Co} (B.F)	Art_{Fe} (B.F)	Art_{Mn} (B.F)	I_{Cu} (B.F)	$I_{NiK\alpha}$ (3σ)	$I_{NiK\beta}$ (3σ)	Art_{Co} (3σ)	Art_{Fe} (3σ)	Art_{Mn} (3σ)	I_{Cu} (3σ)	Courant (nA)
3 L	30158 (571)	4298.7 (531.7)	1686 (589.7)	1125.3 (601.3)	1424 (596.3)	366.7 (551.3)	530	219.7	160.7	144.7	153.7	115	0.59
4L	9108 (169)	1345 (157.5)	514 (178.5)	310.5 (175.5)	385 (168.5)	112 (163.5)	291.5	122	88.5	77	80.5	63.5	0.15
5L	3501.7 (71.7)	500 (68.7)	218 (74.3)	131.7 (75.3)	159.3 (72.3)	46.3 (71)	181	75.7	57.3	50.3	52.3	41.3	0.03
6L	389.7 (10.7)	58.3 (10.7)	28.7	31.5(11.5) sans ** 24.7(14)	25(10.5) 20(10.7)	4.3 (10.7)**	60.7	26.7	21	20.3	19.3	15.3	0.005

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.33b : Intensités nettes normalisées des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Ni 400 mesh en déconvoluant le pic $I_{CuK\alpha}$.

Conditions d'opération: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μ_m, mode L, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Taille de faisceau	$I_{NiK\alpha}$/ i/t (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Mn}/i/t (R-X/nA /sec)	I_{Cu} i/t/ (R-X /nA /sec)	$I_{NiK\alpha}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	$I_{NiK\beta}$ (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Co} (2σ)/i/t (R-X/nA /sec)	Art_{Fe} /i/t (R-X/nA/sec)	Art_{Mn} /i/t(R-X /nA /sec)	I_{Cu} (3σ) i/t (R-X/nA/sec)
3L	170.38	24.29	9.52	6.36	8.04	2.07	2.99	1.24	0.91	0.82	0.87	0.64
4L	202.40	29.89	11.42	6.90	8.56	2.49	6.48	2.71	1.97	1.71	1.79	1.41
5L	389.08	55.56	24.22	14.63	17.70	5.14	20.11	8.41	6.37	5.59	5.81	0.46
6L	259.80	38.87	19.13	21	16.67	2.87**	40.47	17.80	14.00	13.5	12.87	10.2

** = Intensité nette non significative

Tableau 3.35 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Taille sonde	I_{Cu}^{nette}	3σ sur I_{Cu}	I_{Fe}^{nette}	3σ sur I_{Fe}	$I_{Cu}/I/i$	Courant (nA)	$I_{Fe}/I/i$
3L	778 704 726	85 85 87	53 99 86	24 36 35	3.39	0.723	0.37
4L	261 245 255	52 51 51	–	–	4.45	0.190	–
5L	110 123 122	34 36 36	–	–	8.39	0.047	–
6L	85 73 37	30 28 22	–	–	30.95 (21.67)	0.007 0.01	–

Tableau 3.36: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face brillante d'une grille de Cu 50 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Taille sonde	I_{Cu}	3σ sur I_{Cu}	I_{Fe}	3σ sur I_{Fe}	I_{Ni}	3σ sur I_{Ni}	cou-rant (nA)	I_{Cu}/ t/i	I_{Fe}/t/i	I_{Ni}/t/i
3L	1717 1808 1704	129 130 129	89 109 84	46 42 45	66 114 96	43 43 47	0.87 3	6.65	0.36	0.3 5
4L	546 524 556	73 72 72	23 <3σ 34	23 28 25	49 <3σ 37	28 25	0.21 9	24.75	0.43	0.6 5
5L	9147 8967 9627	95 94 96	49 35 42	34 32 32	40 <3σ 33	34 31 31	0.05 4	54.04	2.59	2.2 5
6L	239 218 261	48 46 	16 16 <3σ	17 17 	<3σ 16 <3σ	 17 	0.00 6	132.2 6	8.89	8.8 9

Tableau 3.37: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Nom du spectre	I_{Cu}(B.F) (R-X)	I_{Fe} (B.F) (R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X) / sec/nA)	I_{Fe}/t/i (R-X / sec/nA)
70Cu1s1 70Cu1s2 70Cu1s3	322 (7) 296 (34) 299 (44)	36 (7) 11 (43)** 17 (37)**	46 8.7058 6.795	5.143 0.256 0.46	0.294- 0.286 0.29	37 34 39	14 20 19	3.51	0.41 sans **
70Cu3s1 70Cu3s2 70Cu3s3	154 (9) 142 (14) 139 (14)	10 (9)** 8 (12)** 13 (18)**	17.111 10.143 9.9286	1.111 0.667 0.722	0.030- 0.029 0.03	26 26 26	11 11 14	16.11	1.15 **
70Cu4s1 70Cu4s2 70Cu4s3	206 (13) 175 (4) 180 (17)	3 (12)** 5 (5)** 12 (15)**	15.846 43.75 10.588	0.25 1.00 0.8	0.006- 0.005 0.0055	30 27 29	10 8 13	113.11	4.04 **
70Cu5s1 70Cu5s2 70Cu5s3	252 (16) 215 (19) 229 (16)	13 (17)** 12 (15)** 14 (13)**	15.75 11.316 14.313	0.765 0.8 1.077	0.003- 0.003 0.003	34 32 25	14 12 13	257.78	14.44 **

** = intensité non significative

Tableau 3.38: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et la face brillante d'une grille de Cu 100 mesh en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Taille sonde	I_{Cu}	3σ sur I_{Cu}	I_{Fe}	3σ sur I_{Fe}	I_{Ni}	3σ sur I_{Ni}	Courant (nA)	I_{Cu}/t/i	I_{Fe}I/t/i	I_{Ni}/t/i
3L	13393 13655 13912	365 368 371	685 685 695	139 140 139	678 629 707	140 137 138	0.780	58.35	2.94	2.87
5L	220 241 269	62 70 76	98 110 104	54 62 68	52 72 <3σ (33)	49 59 61	0.049	16.55	7.07	3.56
6L	60 75 57	34 36 34	<3σ				0.007	30.48	-	-

Tableau 3.38 (suite).

Taille sonde	I_{Si}	3σ sur I_{Si}	I_{Ca}
3L	222 157 <3σ	190 197 197	<3σ (133)
5L	<3σ		
6L	<3σ		
1S	720 833 869	240 270 288	<3σ 367

Tableau 3.39 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et la face non brillante d'une grille de Cu 100 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Taille sonde	I_{Cu}	3σ sur I_{Cu}	I_{Fe}	3σ sur I_{Fe}	I_{Ni}	3σ sur I_{Ni}	Courant (nA)	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$	$I_{Ni/M}$
1S	1641 2391 2175	229 262 274	745 963 950	217 242 262	1038 574 1308	219 232 263	0.910	7.58	3.24	3.56
3S	629	80	<3σ (0)	28	76	38	0.077	27.23	0	3.29
4S	65 56 1141 ?	33 36	<3σ(24) (12) 64	27 311 39	(21)<3 σ (4)<3σ (9)<3σ	26 29 33	0.017	11.86 sans(*)	6.53	2.22
5S	47 68 969? (*)	31 37 101? (*)			(24) 47 (0)	(28) 31 37	0.005	38.33 sans (*)		23.6 7

* = Chercher les spectres qui manquent>
(*) = Douteux ---> refaire l'analyse.

Tableau 3.40 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face moins brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Taille sonde	I_{Cu}	3σ sur I_{Cu}	I_{Fe}	3σ sur I_{Fe}	I_{Ni}	3σ sur I_{Ni}	Courant (nA)	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$
1S	6199	239	421	72	366	67	1.722	0.07	0.06
3S	1057 1095 1108	100 101 103	72 69 62	35 33 34	41 61 40	31 31 31	0.148	0.06	0.04
4S	1119 1136 1071	102 103 100	69 69 68	33 32 31	51 62 54	30 31 29	0.034	0.06	0.05
5S	1981 2000 2026	136 136 137	129 85 119	42 38 42	114 111 96	41 40 39	0.012	0.05	0.05
6S	1216 1292 1340	107 110 112	60 87 68	34 36 34	70 55 61	35 31 33		0.06	0.05

Note: * = spectres à chercher.

Tableau 3.40a Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone (41.2nm d'épaisseur) en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Taille de sonde	I_{Cu} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$	I_{Cu} (2σ) /t/i	I_{Fe} (2σ)/ t/i	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (2σ) /t/i	Courant (nA)	I_{Cu}/t/i (R-X/sec/ nA)	I_{Fe}/t/i (R-X/sec/ nA)	I_{Ni}/t/i (R-X/sec/ nA)
1S	6.99	421	366	0.116	0.14	0.13	1.722	12.00	0.81	0.71
3S	1086.7	67.7	47.3	0.20	0.76	0.70	0.148	24.47	1.52	1.06
4S	1108.7	68.7	55.7	2.27	3.14	2.94	0.034	108.69	6.73	5.46
5S	2002.3	111	107	13.37	11.30	11.20	0.012	556.20	30.83	29.72
6S	1282.7	71.7	62	30.46						

Tableau 3.41 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone (41.2nm d'épaisseur) en mode L avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Taille sonde	I_{Cu}	3σ sur I_{Cu}	I_{Fe}	3σ sur I_{Fe}	I_{Ni}	3σ sur I_{Ni}	Courant (nA)	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$	$I_{Ni}/t/i$
3L	5469 5316	226	295 262	68 70	277<3 σ 246<3 σ	382? 382?	1.474	12.19	0.63	0.59
6L	1471 1551 1536	116 120 119	82 82 78	34 37 34	97 76 87	35 36 35	0.016	316.53	16.80	18.05

Tableau 3.42 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues à la colonne du microscope, au porte-échantillon et à la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh supportée par un film de carbone (41.2nm d'épaisseur) en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Taille sonde	I_{Cu}	3σ sur I_{Cu}	I_{Fe}	3σ sur I_{Fe}	I_{Ni}	3σ sur I_{Ni}	Courant (nA)	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$	$I_{Ni}/t/i$
1S	2447 2022 6189 ?	176 162 239	646 802 413	122 124 72	258 587 357	108 117 68	0.865	13.59	2.39	1.54
3S	151 178 159	38 41 39	<3σ 15	12 15	<3σ	13 14 13	0.074	7.33	0.67	-
4S	302 318 301	54 55 53	26 22 22	20 21 16	<3σ 15 18	17 17 16	0.017	60.20	4.57	3.23
5S	287 267 278	52 53 51	<3σ <3σ 16 16	21 17	<3σ <3σ(16) 24	21 18	0.006	154.07	8.89	11.11

Tableau 3.42a Moyennes des valeurs du tableau 3.42.

Taille de faisceau	I_{Cu} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (B.F)	I_{Cu} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	$I_{Ni}^{K\alpha}$ (2σ)	Courant (nA)	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$
1S	3552.7	620.3	400.7	192.33	106	97.67	0.865	13.69	3.39
2S	162.7	15	-	39.33	13.5	13.33	0.074	7.33	-
3S	307	23.3	16.5	54.00	19	16.67	0.017	60.20	3.23
4S	277.3	16	20	52.00	19	19.5	0.006	154.06	11

Tableau 3.43a Valeurs moyennes des contributions instrumentales de la colonne, du porte-échantillon et d'une grille de Cu 200 mesh (face moins brillante) supportée par un film de carbonne (41.2nm) dans les conditions: diaphragme C2 = 50 μm, temps de traitement sélectionné = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison = 35 degrés.

Taille de sonde	I_{Cu} (B.F)	I_{Fe} (B.F)	I_{Ni} (B.F)	Courant (nA)	I_{Cu} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	I_{Ni} (2σ)	$I_{Cu}/t/i$	$I_{Fe}/t/i$	$I_{Ni}/t/i$
3L	9568.3	450.3	442	0.73				43.69	2.06	2.02
5L	433.7	169.7	131.7	0.042				34.42	13.47	10.45
6L	98.5	44	24.3	0.007				46.9	20.95	11.57

Tableau 3.47 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 50 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. Le faisceau électronique incident est positionné dans le trou de la grille mais sans vérifier s'il est au centre du trou.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$(B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	Art_{γ_0} (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{γ_0} (2σ) (comptes R-X)
CU50N3L1	28698 (307)	4183 (308)	1739 (336)	961 (337)	0.64-0.60	1782 (335)	342	138	98	81	99
CU50N3L2	28814 (334)	4132 (340)	1776 (347)	958 (344)	0.62	1635 (354)	343	139	99	81	97
CU50N3L3	28371 (318)	4003 (324)	1660 (346)	947 (343)		1635 (339)	340	136	97	81	96
CU50N4L1	4837 (62)	653 (62)	291 (65)	149 (64)	0.16-0.16	276 (63)	141	56	41	33	40
CU50N4L2	4890 (58)	748 (59)	290 (61)	161 (60)	0.16	257 (58)	141	59	41	33	39
CU50N4L3	4673 (58)	679 (57)	262 (57)	152 (58)		272 (57)	138	56	39	33	39
CU50N5L1	1745 (25)	264 (26)	109 (26)	66 (25)	0.04-0.04	89 (25)	85	35	25	22	23
CU50N5L2	1762 (25)	264 (25)	113 (26)	70 (25)	0.04	115 (25)	85	35	26	22	26
CU50N5L3	1886 (26)	236 (25)	113 (26)	37 (25)		108 (26)	88	34	26	19	25
CU50N6L1	337 (7)	59 (7)	23 (7)	9 (7)**	0.007-0.007	19 (7)	37	17	12	9	11
CU50N6L2	345 (7)	46 (8)	18 (8)	2 (7)**	0.007	10 (7)**	38	16	12	8	10
CU50N6L3											

** = intensité nette non significative (voir critère (2) défini au point ....

Tableau 3.47a Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 50 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 μm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. La sonde électronique incidente est focalisée au centre du trou de la grille, loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre	$I_{Cu\,K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu\,K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	Art_{γ_0} (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu\,K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu\,K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{γ_0} (2σ) (comptes R-X)
Cu50B3L1	9939 (114)	1500 (116)	614 (119)	338 (119)	0.66-0.60	597 (118)	201	83	58	48	58
CU50B3L2	9420 (119)	1400 (121)	583 (124)	340 (123)	0.63	562 (126)	196	81	58	48	57
CU50B3L3	9392 (122)	1368 (117)	557 (122)	341 (122)		533 (127)	196	80	57	48	56
CU50B4L1	228 (11)	26 (11)	18 (11)	6 (11)**	0.16-0.16	9 (11)**	32	14	13	11	11
CU50B4L2	236 (12)	37 (12)	10 (12)**	1 (12)**	0.16	19 (12)	32	15	10	10	13
CU50B4L3	225 (10)	54 (8)	1 (12)**	11 (10)**		11 (12)**	31	17	10	11	12
CU50B5L1	136 (5)	22 (4)	7 (5)**	4 (5)**	0.04-0.04	11 (5)**	24	11	8	8	9
CU50B5L2	107 (5)	19 (5)	14 (5)	6 (5)**	0.04	4 (4)**	22	11	10	8	7
CU50B5L3	124 (9)	18 (9)	11 (9)**	3 (10)**		12 (9)**	24	12	11	8	11
CU50B6L1	105 (4)	21 (4)	4 (4)**	1 (4)**	0.007-0.007	2 (4)**	21	11	7	6	7
CU50B6L2	86 (4)	20 (4)	1 (4)**	8 (4)**	0.007	9 (4)**	19	11	6	8	8
CU50B6L3	117 (9)	16 (5)	6 (6)**	0 (6)**		0 (6)**	23	10	8	7	7

** = intensité nette non significative (voir critère (2) défini au point ....

Tableau 3.47b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.47

Taille de faisceau	$I_{Cu K_\alpha}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Cu K\beta}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Hf} /i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Cr}/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Y}/i/t (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K_\alpha}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Hf}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cr}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/t)
3L	153.91	22.07	9.27	5.14	9.05	1.84	0.74	0.53	0.43	0.52
4L	100.00	14.44	5.85	3.21	5.59	2.92	1.19	0.84	0.69	0.82
5L	149.77	21.22	9.31	4.64	8.67	7.17	2.89	2.14	1.75	2.00
6L	162.38	25.00	9.76	2.62	9.05	17.86	7.86	5.71	3.57	5.00

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.48 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 50 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. La sonde électronique incidente est focalisée au centre du trou de la grille, loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Co} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	Art_{V_2} (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Co} (2σ) (comptes R-X)	Art_{V_2} (2σ) (comptes R-X)
Cu50B3L1	9939 (114)	1500 (116)	614 (119)	338 (119)	0.66-0.60	597 (118)	201	83	58	48	58
CU50B3L2	9420 (119)	1400 (121)	583 (124)	340 (123)	0.63	562 (126)	196	81	58	48	57
CU50B3L3	9392 (122)	1368 (117)	557 (122)	341 (122)		533 (127)	196	80	57	48	56
CU50B4L1	228 (11)	26 (11)	18 (11)	6 (11)**	0.16-0.16	9 (11)**	32	14	13	11	11
CU50B4L2	236 (12)	37 (12)	10 (12)**	1 (12)**	0.16	19 (12)	32	15	10	10	13
CU50B4L3	225 (10)	54 (8)	1 (12)**	11 (10)**		11 (12)**	31	17	10	11	12
CU50B5L1	136 (5)	22 (4)	7 (5)**	4 (5)**	0.04-0.04	11 (5)**	24	11	8	8	9
CU50B5L2	107 (5)	19 (5)	14 (5)	6 (5)**	0.04	4 (4)**	22	11	10	8	7
CU50B5L3	124 (9)	18 (9)	11 (9)**	3 (10)**		12 (9)**	24	12	11	8	11
CU50B6L1	105 (4)	21 (4)	4 (4)**	1 (4)**	0.007-0.007	2 (4)**	21	11	7	6	7
CU50B6L2	86 (4)	20 (4)	1 (4)**	8 (4)**	0.007	9 (4)**	19	11	6	8	8
CU50B6L3	117 (9)	16 (5)	6 (6)**	0 (6)**		0 (6)**	23	10	8	7	7

** = intensité nette non significative

Tableau 3.48a Moyenne des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 50 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. La sonde électronique incidente est focalisée au centre du trou de la grille, loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Co} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Co} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU50B3L1 CU50B3L2 (3L) CU50B3L3	9583.7 (118.3)	1422.7 (118)	584.7 (121.7)	339.7 (121.3)	564 (123.7)	0.66-0.60 0.63	197.7	81.3	57.7	48	57
CU50B4L1 CU50B4L2 (4L) CU50B4L3	229.7 (11)	39 (10)	18 (11) sans **	6 (11)**	19 (12) sans **	0.16-0.16 0.16	31.7	15.3	13 sans **	10.7	12
CU50B5L1 CU50B5L2 (5L) CU50B5L3	122.3 (6.3)	19.7 (6)	14 (5) sans **	4.3 (6.7) **	9 (6)**	0.04-0.04 0.04	23.3	11.3	10 sans **	8.3	9
CU50B6L1 CU50B6L2 (6L) CU50B6L3	102.7 (4.3)	19 (4.3)	3.7 (4.7) **	3 (3.3)	3.7 (5.3)**	0.007-0.007 0.007	21	10.7	7	7	7.3

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.48b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.48

Taille de faisceau	$I_{Cu K_\alpha}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K_\beta}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ni}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}/i/t$ (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K_\alpha}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K_\beta}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ni}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/t)
3L	50.71	7.53	3.09	1.80	2.98	1.05	0.43	0.30	0.25	0.30
4L	4.78	0.81	0.37	0.12	0.40	0.66	0.32	0.27	0.22	0.25
5L	10.19	1.64	1.17	0.36	0.75	1.94	0.94	0.83	0.69	0.75
6L	48.09	9.05	1.76	1.43	1.76	10.00	5.09	3.33	3.33	3.48

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.49 Résultats des analyses de la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. Le faisceau électronique incident est positionné dans le trou de la grille mais sans vérifier s'il est focalisé au centre du trou.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU75B3L1	19064 (241)	2712 (243)	1165 (250)	654 (245)	1141 (248)	0.61-0.57	279	113	82	68	81
CU75B3L2	18681 (251)	2645 (242)	1174 (249)	580 (255)	1018 (259)	0.59	277	112	82	66	78
CU75B3L3	18513 (237)	2656 (241)	1116 (245)	584 (239)	1098 (241)		275	112	82	65	79
CU75B4L1	7370 (93)	965 (91)	432 (92)	231 (94)	411 (90)	0.16-0.15	174	68	50	41	49
CU75B4L2	7277 (89)	1011 (87)	451 (88)	247 (87)	460 (88)	0.16	173	69	50	41	50
CU75B4L3	7179 (84)	1089 (86)	418 (86)	233 (84)	396 (85)		171	71	49	40	48
CU75B5L1	3714 (45)	491 (44)	208 (47)	111 (46)	199 (44)	0.04-0.04	123	48	35	28	34
CU75B5L2	3686 (48)	527 (50)	224 (49)	98 (47)	224 (45)	0.04	123	50	36	28	35
CU75B5L3	3615 (50)	553 (49)	226 (49)	117 (50)	208 (48)		122	51	36	29	35
CU75B6L1	597 (10)	110 (10)	24 (10)	22 (10)	31 (9)	0.007-0.007	50	23	13	13	14
CU75B6L2	549 (11)	77 (10)	35 (10)	24 (10)	36 (11)	0.007	48	20	15	13	15
CU75B6L3	547 (10)	82 (9)	24 (10)	19 (10)	26 (9)		48	20	13	12	13

Tableau 3.49a Moyenne des résultats des analyses de la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. Le faisceau électronique incident est positionné dans le trou de la grille mais sans vérifier s'il est focalisé au centre du trou.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU75B3L1 CU75B3L2 (3L) CU75B3L3	18752.7 (244)	2671 (242)	1151.7 (148)	606 (246.3)	1085.7 (249.3)	0.61-0.57 0.59	277	112.3	81.3	66.3	79.3
CU75B4L1 CU75B4L2 (4L) CU75B4L3	7275.3 (88.7)	1021.7 (88)	433.7 (88.7)	237 (88.3)	422.3 (87.7)	0.16-0.16 0.16	172.7	69.3	49.6	40.6	49
CU75B5L1 CU75B5L2 (5L) CU75B5L3	3671.7 (47.7)	523.7 (47.7)	219.3 (48.3)	108.7 (47.7)	210.3 (45.7)	0.04-0.04 0.04	122.7	49.7	35.7	28.7	34.7
CU75B6L1 CU75B6L2 (6L) CU75B6L3	564.3 (10.3)	89.7 (9.7)	27.7 (10)	21.7 (10)	31 (9.7)	0.007-0.007 0.007	48.7	21	13.7	12.7	14

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.49b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.49

Taille de faisceau	$I_{Cu K\alpha}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Hf}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{O}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}/i/t$ (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K\alpha}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Hf}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{O}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/t)
3L	105.15	15.09	6.51	3.42	6.13	1.56	0.63	0.46	0.37	0.45
4L	151.7	21.28	9.03	4.94	8.80	3.60	1.44	1.03	0.85	1.02
5L	305.97	43.64	18.27	2.26	17.52	10.22	4.14	2.97	2.39	2.89
6L	268.71	42.71	13.19	10.33	14.76	23.19	10.00	6.52	6.04	6.67

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.50. Résultats des analyses de la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, la sonde électronique incidente est positionnée au centre du trou et loin de la zone triangulaire épaisse.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$(B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU75B1	7294 (104)	963 (105)	454 (108)	229 (106)	0.56-0.56	464 (108)	173	68	52	42	52
CU75B3	7471 (107)	1014 (108)	418 (111)	239 (108)	0.56	438 (105)	175	70	51	43	51
CU75B4	1468 (24)	172 (22)	87 (24)	58 (24)	0.15-0.15	91 (23)	78	29	23	20	23
CU75B5	1429 (22)	219 (21)	67 (23)	49 (23)	0.15	92 (23)	77	32	21	20	24
CU75B6	1531 (22)	198 (23)	102 (23)	44 (23)		86 (22)	79	31	24	19	23
CU75B7	695 (12)	101 (11)	26 (12)	22 (11)	0.04-0.04	40 (12)	54	22	14	13	16
CU75B8	679 (11)	100 (10)	40 (11)	21 (11)	0.04	52 (11)	53	22	16	13	17
CU75B9	726 (10)	96 (10)	36 (10)	17 (10)		46 (10)	55	22	15	12	16
CU75B10	172 (5)	34 (6)	13 (5)	7 (6)**	0.007-0.007	10 (6)**	27	13	10	8	9
CU75B11	165 (6)	14 (6)	7 (6)**	7 (6)**	0.007	14 (6)	27	10	9	9	11
CU75B12	201 (8)	26 (7)	7 (8)**	10 (8)**		11 (8)**	29	13	10	10	10

** = intensité nette non significative (voir critère 2 défini au point ....)

Tableau 3.50a Moyenne des résultats des analyses de la face brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, la sonde électronique incidente est positionnée au centre du trou et loin de la zone triangulaire épaisse.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{γ_0} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{γ_0} (2σ) (comptes R-X)
CU75B1 (3L) CU75B3	7382.5 (105.5)	988.5 (106.5)	436 (109.5)	234 (107)	451 (106.5)	0.56-0.56 0.56	174	69	51.5	42.5	51.5
CU75B4 CU75B5 (4L) CU75B6	1476 (22.7)	196.3 (22)	85.3 (23.3)	50.3 (23.3)	89.7 (22.7)	0.15-0.15 0.15	78	30.7	22.7	19.7	23.3
CU75B7 CU75B8 (5L) CU75B9	700 (11)	99 (10.3)	34 (11)	20 (10.7)	46 (11)	0.04-0.04 0.04	54	22	15	12.7	16.3
CU75B10 CU75B11 (6L) CU75B12	179.3 (6.3)	24.7 (6.3)	13 (5) sans **	8 (6.7)**	14 (6) sans **	0.007-0.007 0.007	27.7	12	10	9	11

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.50b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.50

Taille de faisceau	$I_{Cu K\alpha}$/i/t (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Cu K\beta}$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Hf} /i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Os}/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Y}/i/t (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K\alpha}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Hf}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Os}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/t)
3L	43.94	5.88	2.59	1.39	2.68	1.04	0.41	0.31	0.25	0.31
4L	32.80	4.36	1.90	1.12	1.99	1.73	0.68	0.50	0.44	0.52
5L	58.33	8.25	2.83	1.67	3.83	4.50	1.83	1.25	1.06	1.36
6L	85.38	11.76	6.19	3.81	6.67	13.19	5.71	4.76	4.29	5.24

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.51. Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes. E_0 = 200 Kv, la sonde électronique incidente est positionnée au centre du trou de la grille entouré d'une zone triangulaire épaisse.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Co} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Co} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU75N3L1	23947 (227)	3432 (227)	1502 (235)	896 (234)	1659 (243)	0.54-0.56	312	125	89	74	93
CU75N3L2	23458 (218)	3393 (217)	1526 (225)	850 (224)	1566 (221)	0.55	309	124	89	72	90
CU75N3L3	3229 (219)	3338 (220)	1464 (225)	813 (221)*	1437 (217)		305	123	87	71	86
CU75N4L1	8991 (105)	1234 (108)	531 (109)	297 (107)	528 (110)	0.12-0.12	192	76	55	45	55
CU75N4L2	8930 (105)	1267 (103)	485 (110)	288 (110)	472 (108)	0.12	191	77	55	45	52
CU75N4L3	8812 (113)	1259 (112)	491 (112)	320 (110)	540 (108)		190	77	53	46	55
CU75N5L1	1458 (20)	206 (19)	102 (21)	50 (21)	85 (22)	0.03-0.03	77	31	24	19	22
CU75N5L2	1414 (19)	222 (18)	75 (19)	31 (19)	57 (19)	0.03	76	32	21	17	19
CU75N5L3	1512 (22)	186 (21)	81 (22)	53 (22)	85 (23)		79	30	22	20	23
CU75N6L1	381 (8)	48 (8)	31	12 (7)*	27 (7)	0.005-0.005	40	16	14	10	13
CU75N6L2	392 (6)	75 (6)	20	10 (7)**	26 (7)	0.005	40	19	11	10	13
CU75N6L3	392 (6)	75 (6)	20	10 (7)**	26 (7)		40	19	11	10	13

Tableau 3.51a Moyenne des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes. E_0 = 200 Kv, la sonde électronique incidente est positionnée au centre du trou de la grille entouré d'une zone triangulaire épaisse.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{CuK\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{CuK\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{γ} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{CuK\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{CuK\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{γ} (2σ) (comptes R-X)
CU75N3L1 CU75N3L2 (3L) CU75N3L3	23441.7 (221.3)	3387.7 (221.3)	1497.3 (228.3)	853 (226.3)	1554 (227)	0.54-0.56 0.55	308.7	124	88.3	72.3	89.7
CU75N4L1 CU75N4L2 (4L) CU75N4L3	8911 (107.7)	1253.3 (107.7)	502.3 (110.3)	301.7 (109)	513.3 (108.7)	0.12-0.12 0.12	191	76.7	54.3	45.3	54
CU75N5L1 CU75N5L2 (5L) CU75N5L3	1461.3 (20.3)	204.7 (19.3)	86 (20.7)	44.7 (20.7)	75.7 (21.3)	0.03-0.03 0.03	77.3	31	22.3	18.7	21.3
CU75N6L1 CU75N6L2 (6L) CU75N6L3	388.3 (6.7)	66 (6.7)	23.7 (6.7)	10.7 (7)**	26.3 (7)	0.005-0.005 0.005	40	18	12	10	13

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.51b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3,5|

Taille de faisceau	$I_{Cu K_\alpha}$/i/t (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Cu K_\beta}$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Yt} /i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Cu}/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Y}/i/t (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K_\alpha}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K_\beta}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Yt}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/t)
3L	142.07	20.53	9.07	5.17	9.36	1.87	0.75	0.53	0.44	0.54
4L	247.53	34.81	13.95	8.3	14.26	5.31	2.13	1.51	1.26	1.50
5L	162.37	22.74	9.56	4.97	8.41	8.58	3.44	2.48	2.08	2.37
6L	258.87	44.00	15.80	7.13	17.53	26.67	12.00	8.00	6.67	8.67

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.52. Résultats des analyses de la face non brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions : C2 = 50 μm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, la sonde électronique incidente est focalisée au centre du trou de la grille loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre	I_{CuK} (B.F) (comptes R-X)	I_{CuKa} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Co} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{CuK\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	I_{CuKa} (2σ) (Comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Co} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU75NB1	13010 (151)	1875 (153)	743 (158)	433 (157)	712 (162)	0.56-0.57	230	93	65	55	64
CU75NB2	13039 (164)	1892 (165)	699 (172)	424 (171)	640 (178)	0.57	231	94	65	55	63
CU75NB3	12969 (164)	1844 (165)	785 (172)	470 (171)	726 (169)		230	93	67	57	65
CU75NB4	2285 (28)	331 (27)	140 (28)	70 (30)	128 (30)	0.15-0.15	97	39	28	23	27
CU75NB5	2305 (32)	335 (30)	151 (33)	81 (33)	153 (33)	0.15	97	40	29	24	30
CU75NB6	2391 (29)	309 (28)	132 (29)	91 (30)	132 (31)		99	38	25	25	28
CU75NB7	831 (13)	105 (13)	48 (13)	27 (14)	43 (15)	0.04-0.04	59	23	17	15	17
CU75NB8	831 (13)	105 (13)	48 (13)	27 (14)	43 (15)	0.04	59	23	17	15	17
CU75NB9	768 (14)	104 (13)	38 (14)	19 (13)	47 (13)		56	23	16	13	17
CU75NB10	226 (6)	22 (6)	15 (6)	3 (6)	12 (6)*	0.007-0.007	31	12	11	8	10
CU75NB11	184 (5)	27 (5)	12 (6)*	1 (6)*	21 (6)	0.007	28	12	10	7	11
CU75NB12	181 (6)	34 (6)	12 (7)*	5 (6)*	10 (6)**		28	14	10	8	10

Tableau 3.52a Moyenne des résultats des analyses de la face non brillante d'une grille de Cu 75 mesh dans les conditions : C3 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, la sonde électronique incidente est focalisée au centre du trou de la grille loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{φ_0} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{φ_0} (2σ) (comptes R-X)
CU75NB1 CU75NB2 (3L) CU75NB3	13003.7 (159.7)	1870.3 (161)	739.3 (167.3)	442.3 (166.3)	692.7 (169.7)	0.56-0.57 0.57	230.3	93.3	65.7	55.7	64
CU75NB4 CU75NB5 (4L) CU75NB6	2327 (29.7)	325 (28.3)	141 (30)	80.7 (31)	137.7 (31.3)	0.15-0.15 0.15	97.7	39	27.3	23.7	28.3
CU75NB7 CU75NB8 (5L) CU75NB9	810 (13.3)	104.7 (13)	44.7 (13.3)	24.3 (13.7)	44.3 (14.3)	0.04-0.04 0.04	58	23	16.7	14.3	17
CU75NB10 CU75NB11 (6L) CU75NB12	197 (5.7)	27.7 (5.7)	15 (6) sans **	3 (6) **	21 (6) sans **	0.007- 0.007 0.007	29	12.7	11	7.7	10.3

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.52b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.52

Taille de faisceau	$I_{Cu K\alpha}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Mo}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ag}/i/t$ (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K\alpha}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Mo}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ag}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/t)
3L	76.04	10.94	4.32	2.59	4.05	1.35	0.55	0.38	0.32	0.37
4L	51.71	7.22	3.13	1.79	3.06	2.17	0.87	0.61	0.52	0.63
5L	67.50	8.72	3.72	2.02	3.69	4.83	1.92	1.39	1.19	1.42
6L	93.81	13.19	7.14	1.43	10.00	13.81	6.05	5.24	3.67	4.90

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.53 Résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh dans les conditions : C2 = 50 μm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, le faisceau électronique incident est positionné au centre du trou de la grille loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre	I_{CuK} (B.F) (comptes R-X)	I_{CuKA}(B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{CuK\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	I_{CuKA} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU200NB2	21894 (296)	3014 (296)	1301 (309)	731 (322)	1323 (318)	0.51-0.49	300	120	88	74	88
CU200NB3	22417 (316)	3055 (306)	1275 (316)	686 (313)	1272 (323)	0.50	303	121	87	72	88
CU200NB4	8438 (117)	1182 (112)	476 (119)	265 (119)	446 (125)	0.13-0.13	186	75	53	45	53
CU200NB5	8566 (117)	1168 (114)	473 (116)	275 (119)	501 (116)	0.13	187	75	53	45	54
CU200NB6	8385 (117)	1233 (108)	496 (114)	294 (120)	486 (121)		186	76	54	46	54
CU200NB7	1519 (23)	211 (22)	77 (24)	37 (24)	71 (23)	0.03-0.03	79	32	22	18	22
CU200NB8	1509 (24)	198 (23)	87 (24)	87 (24)	92 (25)	0.03	79	31	23	20	24
CU200NB9	1490 (24)	190 (23)	73 (24)	73 (24)	84 (23)		78	31	22	20	23
CU200NB10						0.005-0.005					
CU200NB11						0.005					
CU200NB12											

Tableau 3.53a *Moyenne des résultats des analyses EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 200 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, le faisceau électronique incident est positionné au centre du trou de la grille loin de la zone épaisse triangulaire.*

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU200NB2 (3L) CU200NB3	22155.5 (306)	3034.5 (302.5)	1288 (312.5)	708.5 (317.5)	1297.5 (320.5)	0.51-0.49 0.49	301.5	120.5	87.5	73	88
CU200NB4 CU200NB5 (4L) CU200NB6	8463 (117)	1194.3 (111.3)	481.7 (116.3)	278 (119.3)	477.7 (120.7)	0.13-0.13 0.13	186.3	75.3	53.3	45.3	53.6
CU200NB7 CU200NB8 (5L) CU200NB9	1506 (23.7)	199.7 (22.7)	79 (24)	47.7 (24)	82.3 (23.7)	0.03-0.03 0.03	78.7	31.3	22.3	19.3	23
CU200NB10 CU200NB11 (6L) CU200NB12						0.005-0.005 0.005					

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.53b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 353

Taille de faisceau	$I_{Cu K_{\alpha 1}}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Hf}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}/i/t$ (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K_{\alpha 1}}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Hf}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/t)
3L	150.72	20.64	8.76	4.82	8.83	2.05	0.82	0.59	0.50	0.60
4L	217.00	30.62	12.35	7.13	12.25	4.78	1.93	1.37	1.16	1.37
5L	167.33	22.19	8.78	5.30	9.14	8.74	3.48	2.48	2.14	2.56
6L										

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.54 Résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 200 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angles d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. La sonde électronique incidente est focalisée au centre du trou de la grille.

Nom du spectre	I_{CuK} (B.F) (comptes R-X)	I_{CuKB} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{γ_0} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{CuK\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{CuK\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{γ_0} (2σ) (comptes R-X)
Cu200B1	24024 (302)	3398 (299)	1460 (319)	809 (335)	1586 (335)	0.58-0.53	313	126	92	77	95
Cu200B2	24497 (344)	3388 (331)	1440 (346)	808 (361)	1513 (359)	0.56	317	127	92	78	94
Cu200B3	23780 (321)	3305 (321)	1428 (337)	775 (353)	1413 (351)		312	126	92	77	92
Cu200B4	9122 (125)	1256 (120)	517 (126)	320 (127)	538 (132)	0.14-0.14	193	77	55	48	57
Cu200B5	8855 (124)	1174 (125)	507 (129)	283 (127)	507 (125)	0.14	191	75	55	46	55
Cu200B6	8551 (122)	1158 (118)	524 (122)	298 (122)	489 (121)		187	75	55	47	54
Cu200B7	1656 (26)	212 (26)	91 (27)	61 (27)	94 (27)	0.03-0.03	83	33	24	21	24
Cu200B8	1617 (25)	212 (26)	91 (26)	55 (25)	98 (25)	0.03	82	32	24	21	24
Cu200B9	1618 (23)	205 (24)	104 (24)	75 (23)	106 (24)		82	32	25	22	25
Cu200B10	375 (8)	51 (8)	22 (8)	14 (8)	18 (8)	0.005-0.005	40	16	12	11	12
Cu200B11	321 (9)	49 (9)	26 (9)	13 (9)*	15 (9)	0.005	37	16	13	11	12
Cu200B12	328 (8)	53 (8)	16 (7)	11 (8)**	21 (8)		37	17	11	10	12

* = intensité nette non significative (voir critère 2 défini au point ....)

** = intensité nette inférieure à 3σ.

Tableau 3.54a Moyenne des résultats des analyses EDS de la face brillante d'une grille de Cu 200 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angles d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. La sonde électronique incidente est focalisée au centre du trou de la grille.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU200B1 CU200B2 (3L) CU200B3	24100.3 (322.3)	3363.7 (317)	1442.7 (334)	797.3 (349.7)	1504 (348)	0.58-0.53 0.56	314	126.3	92	77.3	93.7
CU200B4 CU200B5 (4L) CU200B6	8842.7 (123.7)	1196 (121)	516 (125.7)	300.3 (125.3)	511.3 (126)	0.14-0.14 0.14	190.3	75.7	55	47	55.3
CU200B7 CU200B8 (5L) CU200B9	1630.3 (24.7)	209.7 (25.3)	95.3 (25.3)	63.7 (25)	99.3 (25.3)	0.03-0.03 0.03	82.3	32.3	24.3	21.3	24.3
CU200B10 CU200B11 (6L) CU200B12	341.3 (8.3)	51 (8.3)	21.3 (8)	13.5(8.5) sans **	18 (8.3)	0.005-0.005 0.005	38	16.3	12.5	11	12

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

* = intensité nette inférieure à 3σ.

Tableau 3.54b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.54

Taille de faisceau	$I_{Cu K\alpha}$/i/t (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Cu K\beta}$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Ni} /i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Cr}/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Y}/i/t (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K\alpha}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ni}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cr}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/t)
3L	143.45	20.02	8.59	4.75	8.95	1.87	0.75	0.55	0.46	0.56
4L	210.54	28.48	12.29	7.15	12.17	4.53	1.80	1.31	1.20	1.32
5L	181.14	23.30	10.59	7.08	11.03	9.14	3.59	2.70	2.37	2.70
6L	227.53	34.00	14.20	9.00	12.00	25.33	10.87	8.33	7.33	8.00

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.55. Résultats de l'analyse EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 300 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, faisceau électronique incident focalisé au centre du trou de la grille.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (Comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
Cu300NB1	24344 (350)	3445 (352)	1460 (367)	809 (367)	1592 (381)	0.59-0.56	316	129	94	79	97
Cu300NB2	23940 (326)	3262 (314)	1450 (342)	836 (358)	1546 (357)	0.58	313	125	92	79	95
Cu300NB3	23806 (320)	3266 (322)	1498 (336)	737 (336)	1364 (351)		312	125	93	75	91
Cu300NB4	8923 (133)	1218 (132)	530 (139)	264 (140)	519 (145)	0.15-0.15	191	77	57	47	57
Cu300NB5	8872 (126)	1244 (128)	536 (132)	266 (132)	555 (136)	0.15	191	77	57	46	58
Cu300NB6	9024 (124)	1188 (119)	500 (130)	315 (131)	553 (131)		192	75	55	48	57
Cu300NB7	2639 (39)	337 (37)	161 (39)	90 (41)	141 (42)	0.03-0.03	104	41	31	26	30
CU300NB8	2604 (41)	354 (39)	147 (42)	82 (43)	144 (45)	0.03	104	42	30	26	31
Cu300NB9	2601 (38)	334 (36)	147 (38)	95 (40)	126 (40)		103	40	30	27	29
Cu300NBA	348 (8)	49 (8)	25 (9)	16 (9)	23 (9)	0.006-0.006	38	16	13	12	13
Cu300NBB	379 (8)	49 (8)	25 (8)	9 (9)••	13 (8)•	0.006	40	16	13	10	11
Cu300NBC	369 (9)	57 (8)	20 (8)	11 (8)••	33 (8)		39	17	12	10	14

•• = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

• = intensité nette inférieure à 3σ.

Tableau 3.55a Moyenne des résultats de l'analyse EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 300 mesh dans les conditions suivantes: C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du port-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, faisceau électronique incident focalisé au centre du trou de la grille.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K_\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K_\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{O_2} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K_\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K_\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{O_2} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU300NB1 CU300NB2 (3L) CU300NB3	24030 (332)	3324.3 (329.3)	1469.3 (353.7)	3797 (353.7)	1500.7 (363)	0.59-0.56 0.58	313.7	126.3	92.3	77.7	94.3
CU300NB4 CU300NB5 (4L) CU300NB6	8939.7 (127.7)	1216.7 (126.3)	522 (133.7)	281.7 (134.3)	542.3 (137.3)	0.15-0.15 0.15	191.3	76.3	56.3	47	57.3
CU300NB7 CU300NB8 (5L) CU300NB9	9614.7 (39.3)	341.7 (37.3)	151.7 (39.7)	89 (41.3)	137 (42.3)	0.03-0.03 0.03	103.7	41	30.3	26.3	30
CU300NB10 CU300NB11 (6L) CU300NB12	365.3 (7.7)	51.7 (8)	23.3 (8.3)	16 (19) sans **	23 (8.3)	0.006-0.006 0.006	39	16.3	12.7	12	12.7

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

* = intensité nette inférieure à 3σ.

Tableau 3.55b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.55

Taille de faisceau	$I_{Cu K\alpha}$/i/t (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Cu K\beta}$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Pt} /i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{O}/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Y}/i/t (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K\alpha}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Pt}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{O}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/t)
3L	138.10	19.10	8.44	21.82	8.62	1.80	0.73	0.53	0.45	0.54
4L	198.62	27.04	11.60	6.26	12.05	4.45	1.70	1.25	1.04	1.27
5L	1068.301	37.97	16.86	9.89	15.52	11.52	4.56	3.37	2.92	3.33
6L		28.72	12.94	8.89	12.78	21.67	9.06	7.06	6.67	7.06

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.60 Résultats de l'analyse de la face brillante d'une grille de Cu 300 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, faisceau électronique incident positionné au centre du trou de la grille.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$(B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
Cu300B1	25730 (369)	3627 (367)	1513 (389)	833 (391)	1652 (409)	0.61-0.60	325	132	96	80	99
Cu300B2	25865 (387)	3468 (374)	1491 (388)	851 (405)	1504 (422)	0.61	326	130	95	81	97
Cu300B3	25913 (382)	3499 (369)	1430 (399)	820 (399)	1495 (296)		326	130	94	80	96
Cu300B4	10602 (160)	1491 (155)	598 (168)	337 (168)	578 (167)	0.16-0.16	209	85	61	52	60
Cu300B5	10581 (157)	1440 (159)	617 (164)	329 (164)	605 (162)	0.16	209	84	61	51	61
Cu300B6	1060 (158)	1366 (152)	661 (159)	357 (166)	552 (173)		209	82	63	52	60
Cu300B7	3206 (49)	443 (43)	178 (52)	106 (52)	154 (52)	0.04-0.04	115	47	34	29	32
Cu300B8	2977 (43)	448 (40)	159 (43)	99 (43)	172 (44)	0.04	111	46	31	27	32
Cu300B9	3106 (44)	443 (42)	138 (46)	130 (45)	161 (47)		113	46	30	30	32
Cu300B10	407 (9)	63 (8)	30 (9)	11 (10)**	27 (10)	0.006-0.006	41	18	11	11	14
Cu300B11	473 (10)	56 (10)	23 (10)	11 (10)**	15 (9)	0.006	44	17	11	11	12
Cu300B12	456 (8)	48 (8)	26 (8)	11 (8)**	21 (8)		43	16	10	10	12

** = intensité nette non significative (voir critère 2 défini au point ....).

Tableau 3.60a Moyenne des résultats de l'analyse de la face brillante d'une grille de Cu 300 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, faisceau électronique incident positionné au centre du trou de la grille.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu L\alpha 1}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu L\alpha 1}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU300B1 CU300B2 (3L) CU300B3	25836 (379.3)	3531.3 (370)	1478 (392)	834.7 (398.3)	1550.3 (409)	0.61-0.60 0.61	325.7	130.7	95	80.3	97.3
CU300B4 CU300B5 (4L) CU300B6	10594.7 (158.3)	1432.3 (155.3)	625.3 (163.4)	341 (166)	578.3 (167.3)	0.16-0.16 0.16	209	83.7	61.7	51.7	60.3
CU300B7 CU300B8 (5L) CU300B9	3096.3 (45.3)	444.7 (43.7)	158.3 (47)	111.7 (46.7)	162.3 (47.7)	0.04-0.04 0.04	113	46.3	31.7	28.7	32
CU300B10 CU300B11 (6L) CU300B12	445.3 (9)	55.7 (8.7)	26.3 (9)	11 (9.3)**	21 (9)	0.006-0.006 0.006	42.7	17	13.3	10.6	12.7

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.60b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.60

Taille de faisceau	$I_{Cu K_\alpha}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Cu K\beta}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Ni} /i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}/i/t$ (comptes R-X/i/t)	$I_{Cu K_\alpha}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cu K\beta}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ni}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Cu}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Y}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/t)
3L	141.18	19.27	8.08	4.56	8.47	1.78	0.71	0.52	0.44	0.53
4L	220.72	29.84	13.03	7.10	12.05	4.35	1.74	1.28	1.08	1.26
5L	258.02	37.06	13.19	9.31	13.52	9.42	3.86	2.64	2.39	2.67
6L	247.39	30.39	14.94	6.11	11.67	23.72	9.44	7.39	5.89	7.06

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.61 Résultats de l'analyse EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 400 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, sonde électronique incidente positionnée au centre du trou de la grille loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre	$I_{Cu\,K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu\,K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	$Art_{Y_2O_3}$ (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu\,K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu\,K\beta}$ (2σ) (Comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	$Art_{Y_2O_3}$ (2σ) (comptes R-X)
Cu400NB1	34654 (563)	4501 (566)	1909 (583)	1106 (598)	2136 (578)	0.53-0.55	378	111	111	96	115
Cu400NB2	33937 (592)	4532 (572)	1862 (614)	697 (601)	702 (598)	0.54	374	151	111	87	87
Cu400NB3	33074 (529)	4382 (538)	1890 (546)	1029 (557)	1817 (537)		369	148	109	93	107
Cu400NB4	11931 (208)	1571 (208)	619 (206)	359 (211)	663 (203)	0.15-0.14	222	89	64	56	65
Cu400Nb5	11456 (184)	1593 (186)	664 (190)	379 (186)	702 (178)	0.15	217	89	65	55	65
Cu400NB6	11150 (183)	1524 (186)	624 (189)	349 (185)	632 (179)		214	87	63	54	63
Cu400NB7	5750 (93)	785 (89)	339 (92)	174 (95)	356 (192)	0.03-0.03	154	62	46	38	46
Cu400NB8	5838 (98)	789 (95)	294 (96)	164 (93)	319 (98)	0.03	155	63	44	37	45
Cu400NB9	5745 (96)	776 (96)	283 (100)	190 (98)	364 (95)		154	62	44	39	47
Cu400NBA	570 (9)	69 (9)	26 (9)	14 (10)**	27 (9)	0.006-0.006	48	19	13	12	14
Cu400NBB	528 (10)	68 (9)	22 (10)	15 (10)**	33 (10)	0.006	47	19	13	12	15
Cu400NBC	545 (11)	71 (10)	32 (10)	11 (10)**	37 (11)		48	19	14	11	15

** = intensité nette non significative (voir critère 2 défini au point ....).

Tableau 3.61a Moyenne des résultats de l'analyse EDS de la face non brillante d'une grille de Cu 400 mesh dans les conditions : C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv, sonde électronique incidente positionnée au centre du trou de la grille loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Co} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Co} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
CU400NB1 CU400NB2 (3L) CU400NB3	33888.3 561.3)	4471.7 (558.7)	1887 (581)	944 (585.3)	1551.7 (571)	0.53-0.55 0.54	373.7	149.7	110.3	92	103
CU400NB4 CU400NB5 (4L) CU400NB6	11512.3 (191.7)	1562.7 (193.3)	635.7 (195)	362.3 (194)	665.7 (186.7)	0.15-0.14 0.15	217.7	88.3	64	55	64.3
CU400NB7 CU400NB8 (5L) CU400NB9	5777.7 (95.7)	783.3 (93.3)	305.3 (96)	176 (95.3)	346.3 (95)	0.03-0.03 0.03	154.3	62.3	44.7	38	46
CU400NB10 CU400NB11 (6L) CU400NB12	547.7 (10)	69.3 (9.3)	26.7 (9.7)	13.3 (10)**	32.3 (10)	0.006-0.006 0.006	47.7	19	13.3	11.7	14.7

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.61b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.61

Taille de faisceau	$I_{Ox.K}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Ox.K\beta}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ni}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{O}/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{\gamma}/i/t$ (comptes R-X/i/t)	$I_{Ox.K}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Ox.K\beta}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ni}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{O}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{\gamma}(2\sigma)/i/t$ (comptes R-X/nA/t)
3L	209.19	27.60	11.65	5.83	9.58	2.31	0.92	0.68	0.57	0.64
4L	255.83	34.73	14.13	8.05	14.79	4.84	1.96	1.42	1.22	1.43
5L	641.97	87.03	33.92	19.05	38.48	17.14	6.92	4.97	4.22	5.11
6L	304.28	38.50	14.83	7.39	17.94	26.50	10.56	7.39	6.50	8.17

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.63. Résultats de l'analyse de la face brillante d'une grille de Cu 400 mesh brillante dans les conditions C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. Le faisceau électronique incident était positionné au centre du trou de la grille et loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Fe} (2σ) (comptes R-X)
Cu400B1	31815 (507)	4250 (510)	1761 (530)	1067 (553)	1819 (548)	0.47-0.046	362	145	106	93	108
Cu400B2	32280 (501)	4401 (485)	1819 (523)	1009 (520)	1778 (512)	0.47	364	146	107	90	106
Cu400B3	31818 (490)	4404 (472)	1853 (513)	986 (511)	1760 (529)		362	146	107	90	106
Cu400B4	10759 (166)	1473 (160)	602 (1740	344 (173)	615 (171)	0.12-0.12	210	85	62	53	62
Cu400B5	10674 (172)	1462 (174)	623 (179)	333 (1760	586 (172)	0.12	210	85	63	52	61
Cu400B6	10819 (163)	1487 (157)	601 (170)	315 (169)	574 (166)		211	85	61	51	60
Cu400B7	5322 (79)	693 (80)	300 (82)	145 (81)	281 (79)	0.03-0.03	148	58	43	35	42
Cu400B8	5104 (81)	716 (78)	304 (86)	166 (86)	280 (86)	0.03	145	59	44	37	42
Cu400B9	5218 (83)	680 (79)	251 (83)	178 (86)	282 (85)		147	41	41	43	43
Cu400B10	502 (11)	64 (10)	24 (11)	10 (11)**	19 (10)	0.005-0.005	46	18	14	11	13
Cu400B11	450 (11)	61 (11)	22 (11)	15 (11)**	32 (11)	0.005	43	18	13	12	15
Cu400B12	465 (10)	66 (9)	17 (10)	9 (9)**	23 (9)		44	18	12	10	13

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.62a Moyenne des résultats de l'analyse de la face brillante d'une grille de Cu 400 mesh brillante dans les conditions C2 = 50 µm, mode d'observation L, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, E_0 = 200 Kv. Le faisceau électronique incident était positionné au centre du trou de la grille et loin de la zone épaisse triangulaire.

Nom du spectre et (Taille de faisceau)	$I_{Cu K\alpha}$ (B.F) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (B.F) (comptes R-X)	Art_{Ni} (B.F) (comptes R-X)	Art_{Co} (B.F) (comptes R-X)	Art_{γ} (B.F) (comptes R-X)	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$I_{Cu K\alpha}$ (2σ) (comptes R-X)	$I_{Cu K\beta}$ (2σ) (comptes R-X)	Art_{Ni} (2σ) (comptes R-X)	Art_{Co} (2σ) (comptes R-X)	Art_{γ} (2σ) (comptes R-X)
CU400B1 CU400B2 CU400B3	31971 (499.3)	4351.7 (489)	1811 (522)	1020.7 (528)	1785.7 (529.7)	0.47-0.46 0.47	362	145.7	106.7	91	106.7
CU400B4 CU400B5 CU400B6	10750.7 (167)	1474 (163.7)	608.7 (1743)	330.7 (172.7)	591.7 (169.7)	0.12-0.12 0.12	210.3	85	62	52	61
CU400B7 CU400B8 CU400B9	6988.7 (81)	696.3 (79)	195 (83.7)	163 (84.3)	281 (83.3)	0.03-0.03 0.03	146.7	52.7	41.3	38.3	42.3
CU400B10 CU400B11 CU400B12	472.3 (10.7)	63.7 (10)	21 (10.7)	11.3 (10.3)**	24.7 (10)	0.005-0.005 0.005	44.3	18	13	11	13.7

** = intensité nette non significative (voir critère défini au point ....)

Tableau 3.62b Intensités nettes normalisées par rapport au courant et au temps d'accumulation pour les valeurs des intensités nettes du tableau 3.62

Taille de faisceau	$I_{Cr K\alpha}$/i/t (comptes R-X/nA/sec.)	$I_{Cr K\beta}$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{Ni} /i/t (comptes R-X/nA/sec)	Art_{O_2}/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{\gamma'}$/i/t (comptes R-X/i/t)	$I_{Cr K\alpha}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$I_{Cr K\beta}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{Ni}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{O_2}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/sec)	$Art_{\gamma'}(2\sigma)$/i/t (comptes R-X/nA/t)
3L	226.74	309.86	12.84	7.24	12.66	2.57	1.03	0.76	0.64	0.76
4L	298.63	40.94	16.91	9.19	16.44	5.84	2.36	1.72	1.44	1.69
5L	776.52	77.37	21.67	18.11	31.22	16.30	5.86	4.59	4.26	4.70
6L	314.87	42.47	14.00	7.53	16.47	29.53	12.00	8.67	7.33	9.13

** = intensité nette non significative

Tableau 3.64 Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 25° et la face 1 d'une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement, temps d'accumulation du spectre = 1000 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F)	I_{Fe}(B.F)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	2σ (I_{Cu})	2σ (I_{Fe})	I_{Cu}/t/i	I_{Fe}/t/i
Be1s1	458 (1421)	397 (1501)	0.32	0.26	1.714-	115	117	0.27	0.2314
Be1s2	475 (1459)	422 (1539)	0.33	0.27	1.718	116	118	0.28	0.2459
Be1s3	379 (1495)	405 (1556)	0.25	0.26		116	119	0.22	0.2360
					1.716				
Be2s1	148 (192)	194 (212)	0.77	0.92	0.386-	46	50	0.38	0.5032
Be2s2	132 (170)	163 (190)	0.78	0.86	0.385	43	47	0.34	0.4228
Be2s3	93 (184)	156 (206)	0.51	0.76		43	48	0.24	0.4047
					0.3855				
Be3s1	62 (12)	45 (14)	5.17	3.21	0.144-	18	17	0.43	0.3125
Be3s2	39 (46)	41 (45)	0.85	0.91	0.144	23	23	0.27	0.2847
Be3s3	31 (23)	20 (24)*	1.35	0.83		18	17*	0.22	0.1389
					0.144				
Be4s1	12 (2)	8 (2)*	6.00	4.00*	0.034-	8	7	0.35	0.2353
Be4s2	15 (7)	12**(9)	2.14	1.33**0.0	0.034	11	11	0.44	0.3529
Be4s3	0** (25)	0** (27)	0.00	0		14**	15**	0.00	0.0000
					0.034				

Tableau 3.64 (suite)

Autres conditions d'analyse: temps de traitement, temps d'accumulation du spectre = 1000 secondes.

Nom spectre	I_{Si} (B.F)	I_{Cl} (B.F)	I_{Si}/B.F	I_{Cl}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	$2\sigma(I_{Si})$	$2\sigma(I_{Cl})$	$I_{Si}/t/i$	$I_{Cl}/t/i$
Be1s1	138 (1096)*	221 (1267)	0.1259	0.1744	1.714-1.718	97	105	0.0804	0.1288
Be1s2	125 (1143)*	297 (1324)	0.1094	0.2243		98	109	0.0728	0.1731
Be1s3	243 (1088)	292 (1279)	0.2233	0.2283	1.716	98	107	0.1416	0.1706
Be2s1	52 (225)**	38 (232)**	0.2311	0.1638	0.386-0.385	45	45	0.1349	0.0986
Be2s2	33 (203)*	75 (218)	0.1626	0.3440		42	45	0.0856	0.1946
Be2s3	64 (167)	36 (42)**	0.3832	0.8571	0.3855	40	42	0.1661	0.0934
Be3s1	15 (22)**	10 (21)**	0.0682	0.4762	0.144-0.144	15	14	0.1042	0.0694
Be3s2	16 (34)**	15 (39)**	0.4706	0.3846		18	19	0.1111	0.1042
Be3s3	4 (21)**	14 (24)**	0.1905	0.5833	0.144	14	16	0.0278	0.0972

Tableau 3.64a Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 25° et la face 1 d'une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement, temps d'accumulation du spectre = 1000 secondes - valeurs moyennes.

Nom spectre	I_{Cu}(B.F)	I_{Fe}(B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Valeurmoy	$2\sigma(I_{Cu})$	$2\sigma(I_{Fe})$	I_{Cu}/t/i (comptes R-X/sec/nA)	I_{Fe}/t/i (comptes R-X/sec/nA)
Be1s1 Be1s2 Be1s3	437.33 (1458.33)	408 (1532)	0.2999	0.2663	1.716	115	118	0.2549	0.2378
Be2s1 Be2s2 Be2s3	124.33 (182)	171 (202,67)	0.6831	0.8437	0.3855	44	48.33	0.3225	0.4436
Be3s1 Be3s2 Be3s3	44 (27)	43 (29.5)	1.6296	1.4576	0.144	20.5	13.33	0.3056	0.2986
Be4s1 Be4s2 Be4s3	13.5(4.5)	**	3.0000	-	0.034	9.5	-	0.3971	-

Tableau 3.65 Intensités nettes des contributions dues à la colonne, le porte-échantillon et la face 2 d'une grille de Be 75 mesh en mode S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm à une inclinaison du porte-objet de 25° et un temps d'accumulation de 1000 secondes.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement du spectre = 5, E_0 = 200kV.

Nom du spectre	I_{Cu}(B.F)	I_{Fe}(B.F)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	2σ(I_{Cu})	2σ(I_{Fe})	I_{Cu}/t/i	I_{Fe}/t/i
Benb1s1	354 (272)	239 (349)	1.3015	0.6848	1.767-1.742	60	61	0.2018	0.1362
Benb1s2	374 (306)	262 (361)	1.2222	0.7258		63	63	0.2132	0.1493
Benb1s3	346 (298)	225 (310)	1.1611	0.7258	1.7545	61	58	0.1972	0.1282
Benb2s1	141 (109)	75 (124)	1.2936	0.6048	0.401-0.401	38	36	0.3516	0.1870
Benb2s2	119 (118)	112 (143)	1.0085	0.7832		38	40	0.2968	0.2793
Benb2s3	115 (113)	103 (131)	1.0177	0.7863	0.401	37	38	0.2868	0.2569
Benb3s1	37 (38)	34 (42)	0.9737	0.8095	0.149-0.148	21	22	0.2492	0.2290
Benb3s2	30 (11)	57 (16)	2.7273	2.5625		14	19	0.2020	0.3838
Benb3s3	49 (10)	42 (12)	4.9000	3.5000	0.1485	17	16	0.3300	0.2828
Benb4s1	29 (5)	1 **(6)	5.8000	0.1667	0.034-0.033	13	7	0.8658	0.0296
Benb4s2	11 (3)*	3 **(3)	3.6667	1.0000		8	6	0.3286	0.0896
Benb4s3	20 (17)	11**(16)	1.1765	0.6875	0.0335	15	13	0.5970	0.3284

Tableau 3.65a: Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 25° et la face 2 d'une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 1000 secondes. Valeurs moyennes.

Nom spectre	I_{Cu}(B.F) (comptes R-X)	I_{Fe}(B.F) (comptesR-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant moyen (nA)	$2\sigma(I_{Cu})$	$2\sigma(I_{Fe})$	I_{Cu}/t/i	I_{Fe}/t/i
Benb1s1 Benb1s2 Benb1s3	358 (292)	242 (340)	1.23	0.71	1.75	61.33	60.67	0.20	0.14
Benb2s1 Benb2s2 Benb2s3	125 (113.33)	96.67 (132.67)	1.10	0.73	0.40	37.67	38.00	0.31	0.24
Benb3s1 Benb3s2 Benb3s3	38.67 (19.67)	44.33 (23.33)	1.97	1.90	0.15	17.33	19.00	0.26	0.30
Benb4s1 Benb4s2 Benb4s3	24.5 (11)	-	2.23	-	0.03	14.00	10.00	0.73	-

Observations:

Comme pour la face 1, le rapport signal sur bruit de fond du Cu et du Fe croît avec la diminution de la taille du faisceau. Contrairement à la situation de la face 1, le ratio signal/bruit de fond du Fe est plus important que celui du Cu et cela pour toutes les tailles du faisceau. Pour toutes les tailles de faiseau utilisées, le rapport signal/bruit du Cu est supérieur à l'unité parce que l'intensité nette du Cu est toujours supérieure à celle du bruit de fond. Ceci indique donc que la face 2 introduit plus de contributions en Cu que la face 1.

Tableau 3.66: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, 300 secondes, porte-échantillon incliné à 35 °.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptesR-X)	I_{Fe} (B.F) (comptesR-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	$I_{Cu}(2\sigma)$ (comptes R-X)	$I_{Fe}(2\sigma)$ (comptes R-X)	I_{Cu}/t/i (comptes R-X/sec/nA)	I_{Fe}/t/i (comptes R-X/sec/nA
Ber1s1 Ber1s2 Ber1s3	222 (74) 219 (72) 229 (73)	53 (73) 60 (80) 78 (78)	3.0 3.04 3.14	0.73 0.75 1	1.87-1.93 1.9	38 38 39	28 30 31	0.39 0.38 0.40	0.09 0.11 0.14
Ber2s1 Ber2s2 Ber2s3	45 (12) 44 (13) 58 (16)	18 (12) 24 (13) 8(15)**	3.75 3.38 3.63	1.5 1.85 0.53	0.395-0.395 0.395	17 17 16	13 14 12	0.38 0.37 3.49	0.15 0.20 0.07
Ber3s1 Ber3s2 Ber3s3	15 (6) 18 (4) 20 (6)	8 (7)** 10 (4)* 7 (6)	2.5 4.5 3.33	1.14 2.5 1.17	0.131-0.131 0.131	11 10 12	9 9 9	0.38 0.46 0.51	0.20 0.25 0.18
Ber4s1 Ber4s2 Ber4s3	9* (3) 16 (4) 8** (4)	5 (3)** 5 (4)** 7 (4)**	3 4 2	1.67 1.25 1.75	0.027-0.027 0.027	8 10 8	7 7 8	1.11 1.97 0.99	0.62 0.62 0.86

Note : * = intensité nette inférieure à 3σ
** = intensité nette non significative.

Tableau 3.66a: Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-échantillon = $35_{\circ}$.

Taille de sonde	I_{Cu}(B.F) (comptes R-X)	I_{Fe}(B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	$I_{Cu}(2\sigma)$	I_{Fe} (2σ)	I_{Cu}/t/i (comptes/sec/i)	I_{Fe}/t/i (comptes/sec/nA)
Ber1s1 Ber1s2 Ber1s3	223.33 (73)	63.67 (77)	3.06	0.83	1.9	38.33	29.67	0.39	0.11
Ber2s1 Ber2s2 Ber2s3	49 (13.67)	21 (12.5)	3.59	1.12	0.395	16.67	13.50	0.50	0.18
Ber3s1 Ber3s2 Ber3s3	17.67 (5.33)	7 (6) **	3.44	1.17	0.131	11	9	0.45	0.18
Ber4s1 Ber4s2 Ber4s3	16 (4)..	**	4.00	**	0.027	8.67	**	1.36	**

Note:

1) Seules les intensités ayant des valeurs supérieures à 3σ ont été considérées,

2).. = une mesure non significative et une autre dont l'intensité est inférieure à 3σ,

3)** = intensité nette inférieure à 2σ,

Tableau 3.67: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°.

Nom spectre	I_{Cu}(B.F)	I_{Fe}(B.F)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	I_{Cu} (2σ)	I_{Fe} (2σ)	I_{Cu}/t/i	I_{Fe}/t/i
Be701s1	308 (162)	131 (152)	1.90	0.83	3.69-3.75	50	42	0.28	0.11
Be701s2	255 (188)	151 (182)	1.36	0.83		50	45	0.23	0.13
Be701s3	329 (176)	148 (184)	1.87	0.80	3.72	52	45	0.29	0.13
Be702s1	78 (68)	76 (70)	1.15	1.08	0.767-0.772	29	29	0.34	0.33
Be702s2	66 (74)	112 (78)	0.89	1.43		29	33	0.29	0.48
Be702s3	75 (71)	81 (68)	1.06	1.19	0.77	29	29	0.32	0.35
Be703s1	22 (18)	19 (17)	1.22	1.12	0.258-0.258	15	15	0.28	0.25
Be703s2	23 (21)	17 (22)**	1.09	0.77		16	15	0.30	0.30
Be703s3	31 (19)	22 (19)	1.63	1.15	0.258	17	15	0.40	0.28
Be704s1	10 (6)**	6 (6)**	1.67	1.0	0.056-0.056	9	8	0.59	0.36
Be704s2	15 (7)	9 (7)	2.14	1.28		11	9	0.89	0.54
Be704s3	8 (7)**	5 (7)	1.14	0.71	0.056	10	9	0.48	0.30
Be705s1	6 (4)**	2 (4)	1.5	0.5	0.017-0.017	8	7	1.18	0.39
Be705s2	2 (4)**	3 (5)	0.5	0.6	0.017	7	7	0.39	0.59
Be705s3	4 (4)**	0 (4)	1.0	0.0		7	6	0.78	0.00

Tableau 3.67a: Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 µm.

Autres conditions d'analyse: temps de traitement = 5, temps d'accumulation du spectre = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35°.

Taille de sonde	$I_{C_{VL}}$(B.F) (comptes R-X)	I_{F_eL}(B.F) (comptes R-X)	$I_{C_{VL}}$/B.F	I_{F_eL}/B.F	Courant (nA)	$I_{C_{VL}}(2\sigma)$ (R-X)	$I_{F_eL}(2\sigma)$ (R-X)	$I_{C_{VL}}$/t/i (R-X/ nA/sec)	I_{F_eL}/t/i (R-X /nA/sec)
Be701s1 Be701s2 Be701s3	297.33 (175.33)	143.33 (174.67)	1.71	0.82	3.72	50.67	43.33	0.27	0.13
Be702s1 Be702s2 Be702s3	73 (71)	89.67 (72)	1.03	1.24	0.77	29	30.33	0.32	0.39
Be703s1 Be703s2 Be703s3	25.33 (19.33)	20.5 (18)	1.32	1.14	0.26	16	15	0.33	0.26
Be704s1 Be704s2 Be704s3	15 (7) - **	**	2.14	**	0.05	11	**	0.89 -**	**
Be705s1 Be705s2 Be705s3	**	**	**	**	0.02	**	**	**	**

Note: On remarque que le rapport signal/bruit de fond augmente lorsque la taille de faisceau diminue. Ceci montre que l'intensité du bruit de fond diminue plus rapidement que l'intensité nette lorsque la taille de la sonde électronique incidente décroît.

Tableau 3.68: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 µm et un temps de traitement égal à 3.

Autres conditions d'analyse: temps d'acquisition des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Début-fin Moyenne	I_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	I_{Fe} (2σ) (comptes R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X/sec/i)	I_{Fe}/t/i (R-X/sec/i)
1s1be45	284 (80)	106 (85)	3.55	1.2471	1.438-1.47	42	33	0.6511	0.2430
1s2be45	254 (112)	84 (112)	2.2678	0.75		44	35	0.5823	0.1926
1s3be45	277 (124)	97 (129)	2.2339	0.7519	1.454	46	38	0.6350	0.2224
2s1b245	51 (32)	32 (33)	1.5938	0.9697	0.311-	21	20	0.5279	0.3313
2s2be45	56 (37)	36 (39)	1.5135	0.9231	0.333	23	21	0.5797	0.3727
2s3be45	78 (38)	24 (38)*	2.0526	0.6316		25	20	0.8074	0.2484
					0.322				
3s1be45	31 (16)	20 (17)	1.9375	1.1765	0.115-	16	15	0.8947	0.5772
3s2be45	22 (15)	10 (15)**	1.4667	0.6667	0.116	14	13	0.6345	0.2886
3s3be45	16 (15)**	11 (15)**	1.0667	0.7333		14	13	0.4618	0.3175
					0.1155				
4s1be45	11 (7)**	7 (7)**	1.5714	1.00**	0.026-	10	9	1.4103	
4s2be45			**		0.026				
4s3be45									
					0.026				

Tableau 3.68a: Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3.

Autres conditions d'analyse: temps d'accumulation = 300 sec. Valeurs moyennes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	$I_{Cu}(2\sigma)$ (comptes R-X)	$I_{Fe}(2\sigma)$ (Comptes R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X/nA/sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/nA/sec)
1s1be45 1s2be45 1s3be45	271.7 (105.3)	95.7 (108.7)	2.7	0.9	1.5	44	35.3	0.62	0.22
2s1be45 2s2be45 2s3be45	61.7 (35.7)	30.7 (36.7)	1.8	0.8	0.3	23	20.3	0.64	0.32
3s1be45 3s2be45	26.5 (15.5)	20 (17) et 13.7 avec **	1.5	1.2	0.1	16	15 et 13.7 avec **	0.66	0.58(un seul point) et 0.39 avec **
4s1be45	**	**	**	**	0.03	**	**	**	**

Note: Seules les intensités dont les valeurs sont supérieures à 2σ ont été considérées.

Tableau 3.69: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et un temps de traitement égal à 3.

Autre condition d'analyse: temps d'acquisition des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (Comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/ B.F	I_{Fe}/B .F	Courant (nA) Début-fin Moyenne	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/t /i (R-X /sec /nA)	I_{Fe}/t /i (R-X /sec/ nA)
Be31s1	470 (681)	353 (701)	0.69	0.50	2.89-	86	85	0.54	0.41
Be31s2	471 (607)	333 (662)	0.78	0.50	2.91	83	81	0.54	0.38
Be31s3	448 (678)	321 (690)	0.66	0.47		85	82	0.52	0.37
					2.9				
Be32s1	129 (284)	179 (309)	0.45	0.58	0.66-	53	56	0.65	0.90
Be32s2	134 (248)	160 (261)	0.54	0.61	0.66	50	52	0.68	0.81
Be32s3	188 (308)	146 (369)	0.61	0.40		57	59	0.95	0.74
					0.66				
Be33s1	60 (56)	43 (64)	1.07	0.67	0.05-	26	26	4.00	2.87
Be33s2	34 (67)	26(73)**	0.51	0.36	0.05	26	26	2.27	1.73
Be33s3	46 (66)	38 (68)	0.70	0.56		27	26	3.07	2.53
					0.05				
Be34s1	17(16)**	21 (16)	1.06	1.31	0.017-	15	15	3.33	4.12
Be34s2	6 (21)**	10 (20)**	0.29	0.50	0.017	14	14	1.18	1.96
Be34s3	14(17)**	8 (20)**	0.82	0.40		14	14	2.74	1.57
					0.017				

Tableau 3.69a: Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 45° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 70 μm et un temps de traitement égal à 3.

Autre condition d'analyse: temps d'acquisition de 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu}(B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	$I_{Cu}(2\sigma)$ (comptes R-X)	$I_{Fe}(2\sigma)$ (comptes R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X/nA/sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/nA/sec)
Be31s1 Be31s2 Be31s3	463 (653.3)	335.7 (684.3)	0.71	0.49	2.9	84.7	82.7	0.53	0.39
Be32s1 Be32s2 Be32s3	150.3 (280)	161.7 (313)	0.53	0.53	0.66	53.3	55.7	0.76	0.82
Be33s1 Be33s2 Be33s3	46.7 (63)	40.5 (66)	0.76	0.62	0.05	26.3	26	4.67	2.70 sans **
Be34s1 Be34s2 Be34s3	12.3 (18)**	21 (16) et **	0.72 **	1.06 et 0.73 avec **	0.02	14.3 **	15 et 14.3 avec **	2.4 **	4.12 sans **

Tableau 3.70: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération B avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3.

Autre condition d'analyse: temps d'accumulation = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X /nA/ sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/ nA/ sec)
Bet3s11	139 (20)	47 (23)	6.95	2.04	0.880-880	27	19	0.53	0.18
Bet3s12	143 (49)	62 (52)	2.92	1.19		31	26	0.54	0.23
Bet3s13	123 (64)	66 (71)	1.92	0.93	0.88	32	29	0.47	0.25
Bet3s21	25 (17)	5 (17)**	1.47	0.29	0.208- 0.207	15	12	0.40	0.08
Bet3s22	25 (18)	15 (20)**	1.39	0.75		16	15	0.40	0.24
Bet3s23	20 (19)	5 (19)**	1.05	0.26	0.208	15	13	0.32	0.08
Bet3s31	19 (7)	3 (8)**	2.71	0.38	0.075-0.075	11	9	0.84	0.13
Bet3s32	11 (7)*	6 (7)**	1.57	0.86		10	9	0.49	0.27
Bet3s33	13 (6)*	4 (6)**	2.17	0.67	0.075	10	8	0.58	0.18
Bet3s41	7 (5)**	1 (5)**	1.4	0.20	0.016-0.016	8	7	1.46	0.21
Bet3s42	6 (3)**	0 (3)**	2.00	0.00		7	5	1.25	0.00
Bet3s43					0.016				

Tableau 3.70a: Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3.

Autre condition d'analyse: temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	$I_{Cu}(2\sigma)$ (R-X)	$I_{Fe}(2\sigma)$ (R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X/nA/sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/nA/sec)
Bet3s11 Bet3s12 Bet3s13	135 (44.3)	58.3 (48.7)	3.93	1.39	0.88	30	24.7	0.51	0.22
Bet3s21 Bet3s22 Bet3s23	23.3 (18)	6.7 (18.7) **	1.30	0.43 **	0.21	15.3	13.3	0.37	0.13
Bet3s31 Bet3s32 Bet3s33	14.3 (6.7) * compris	4.3 (7) **	6.5	0.64 **	0.08	11	8.3	0.64	0.19
Bet3s41 Bet3s42 Bet3s43	6.5 (6) **	1 (4) **	1.7 **	0.2	0.02	8	6	1.36	0.21

Tableau 3.71: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 5.

Autre condition d'analyse: temps d'acquisition des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA) Début-Fin Moyenne	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X/nA/sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/nA/sec)
Bet5s1	143 (24)	53 (29)	5.96	1.83	0.876-0.878	28	21	0.54	0.20
Bet5s2	121 (66)	81 (68)	1.83	1.19		32	29	0.46	0.31
Bet5s3	117 (70)	65 (76)	1.48.	0.86	0.88	32	30	0.44	0.25
Bet5s4	23 (10)	17 (10)	2.30	1.70	0.21-0.21	13	12	0.37	0.27
Bet5s5	25 (16)	2 (15)**	1.56	0.13		15	11	0.40	0.03
Bet5s6	37 (11)	6 (13)**	3.36	0.46	0.21	15	11	0.59	0.10
Bet5s7	13 (11)**	11 (11)**	1.18	1.00	0.076-0.078	12	12	0.56	0.48
Bet5s8	13 (8)**	8 (9)**	1.63	0.89		11	10	0.56	0.35
Bet5s9	12 (14)**	4 (13)	0.86	0.31	0.077	13	11	0.52	0.17
Bet5s10	4 (4)**	5 (4)**	1.00	1.25	0.017	7	7	0.78	0.98

Tableau 3.71a: Moyennes des intensités nettes et des intensités nettes normalisées des contributions dues introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 5.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X/nA/sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/nA/sec)
Bet5s1 Bet5s2 Bet5S3	127 (53.3)	66.3 (57.7)*	3.1	1.3	0.88	30.7	27.3	0.48	0.25
Bet5s4 Bet5s5 Bet5s6	28.3 (12.3)	8.3 (12.7)**	2.4	0.76 avec **	0.21	14.3	11.3	0.45	0.13
Bet5s7 Bet5s8 Bet5s9	12.7 (11)**	7.7 (11)**	1.2	0.73 **	0.02	12	11	0.55**	0.33

Tableau 3.72: Intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3 et celui d'accumulation de 200 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant(nA) Début-Fin Moyenne	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X /nA/ sec)	I_{Fe}/t/i (R-X /nA/ sec)
T3s11	69 (8)	45 (8)	8.63	5.63	0.894-0.899	18	16	0.38	0.25
T3s12	50 (37)	51 (38)	1.35	1.34		22	23	0.28	0.28
T3s13	79 (34)	32 (35)	2.32	0.91	0.90	24	20	0.44	0.18
T3s14	18 (11)	9 (10)**	1.64	0.90	0.212-0.208	12	11	0.43	0.21
T3s15	0 (10)**	2 (11)**	0.00	0.18		9	10	0.00	0.05
T3s16	8 (7)**	10 (7)**	1.14	1.43	0.21	9	10	0.19	0.24
T3s17	1 (7)**	0 (7)**	0.14	0.00	0.076-0.076	7	8	0.06	0.00
T3s18	2 (6)**	1 (7)**	0.33	0.14	0.08	8	7	0.13	0.06
T3s19	2 (5)**	9 (6)**	0.40	1.50		7	9	0.13	0.56

** = intensité nette inférieure à 2σ.

Tableau 3.72a **Moyennes des intensités nettes et intensités nettes normalisées des contributions introduites par la colonne, le porte-échantillon incliné à 35° et une grille de Be 75 mesh en mode d'opération S avec le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et un temps de traitement égal à 3 et celui d'accumulation de 200 secondes.**

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	I_{Cu} (2σ) (comptes R-X)	I_{Fe} (2σ) (comptes R-X)	I_{Cu}/t/i (R-X/ nA/ sec)	I_{Fe}/t/i (R-X/ nA/sec)
T3s11 T3s12 T3s13	66 (26.3)	42.7	4.1	2.63	0.9	21.3	19.7	0.37	0.24
T3s14 T3s15 T3s16	18 (11)	7 (9.3) **	1.64 sans **	0.84 **	0.21	12 (sans **)	10.3 sans **	0.43 sans **	0.17 **
T3s17 T3s18 T3s19	1.7 (5.7) **	3.3 (6.7)**	0.29 **	0.2 **	0.08	07.3	12 **	0.11 **	0.21 **

Tableau 3.73. Contributions instrumentales de l'ensemble colonne/porte-échantillon/grille de béryllium de 75 mesh dans les conditions : mode s, C2 = 50 µm, angle d'inclinaison, temps de traitement sélectionné = 3, temps d'accumulation des spectres = 100 secondes.

Nom du spectre	I_{Cu} (B.F) (comptes R-X)	I_{Fe} (B.F) (comptes R-X)	I_{Cu}/B.F	I_{Fe}/B.F	Courant (nA)	I_{Cu} (2σ) (R-X)	I_{Fe} (2σ) (R-X)	I_{Cu}/t /i (R-X /nA/ sec)	I_{Fe}/t /i (R-X /nA/ sec)
T3s1	50 (20)	13 (20)**	2.50	0.65	0.895-0.895	19	15	0.56	0.15
T3s2	49 (20)		2.45	0.81		19	15	0.55	0.19
T3s3	38 (20)	17 (21)**	1.90	0.82	0.895	18	16	0.42	0.20
		18 (22)**							
T3s4	14 (4)	5 (4)**			0.210-0.210	9	7	0.67	0.24
T3s5								0.52	0.14
T3s6	11 (4)*	3 (4)**			0.21				
T3s7					0.076-0.076				
T3s8									
T3s9					0.076				
T3s10					0.016				

Tableau 3.75: Diamètre de la sonde en mode d'opération S pour les onze niveaux de convergence du faisceau en utilisant le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Taille du faisceau		Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11
1S	50%Ip	125	117	118	116	121	155	122	121	134	138	144
	90%Ip	137	128	128	126	132	171	133	132	147	152	160
2S	50%Ip	64	66	84	70	66	67	68	67	68	72	86
	90%Ip	68	69	89	74	69	70	71	70	71	75	92
3S	50%Ip	49	55	63	50	51	49	56	52	51	51	45
	90%Ip	51	66	65	58	58	56	63	64	60	63	46
4S	50%Ip	*	36	47	42	44	15	41	50	35	45	42
	90%Ip	*	41	48	48	50	17	51	58	44	56	51
5S	50%Ip	*	31	*	24	*	*	31	37	*	34	*
	90%Ip	*	33	*	27	*	*	38	46	*	42	*

Ip = intensité totale du pic gaussien (intensité lumineuse du faisceau électronique incident) déterminée à l'aide de l'analyseur d'image IBAS.

* = pas mesuré

Tableau 3.76 : Variation de la densité de courant sur les deux écrans du microscope électronique à transmission JEOL 2000 FX en mode S en fonction de la position de l'angle de "convergence α-selector" et de la taille du faisceau pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Position de α-selector	Taille de faisceau	Densité de courant affichée lorsque le faisceau est focalisé sur l'un des deux écrans du microscope (pA/cm²)	
		GRAND ÉCRAN	PETIT ÉCRAN
	1S	0.9	18.6
	2S	-	3.8
Position 1	3S	-	1.3-
	1S	1.0	22.6
	2S	-	4.9
Position 2	3S	-	1.7
Position 3	1S	1.2	27
	2S	0.5	6.8
	3S	-	2.3
Position 4	1S	1.5	35.1
	2S	0.6	9.1
	3S		3.1
Position 5	1S	1.7	42.6
	2S	0.7	11.2
	3S	-	4.0
	4S	-	-
	5S	-	-

Tableau 3.76 (suite 1) :

Position de l'angle de convergence α-selector	Taille de faisceau	Densité de courant affichée lorsque le faisceau est focalisé sur l'un des deux écrans du microscope(pA/cm²)	
		GRAND ÉCRAN	PETIT ÉCRAN
Position 6	1S 2S 3S 4S 5S	2.2 0.8 - - -	52.5 13.9 5.0 0.6 -
Position 7	1S 2S 3S 4S 5S	2.7 0.8 0.5 - -	69.2 16.7 5.9 - -
Position 8	1S 2S 3S 4S 5S	3.2 1.0 0.5 - -	83.7 20.6 7.3 1.3 -
Position 9	1S 2S 3S 4S 5S	4.3 1.8 0.6 - -	114.5 24.9 8.8 1.4
Position 10	1S 2S 3S 4S	4.9 1.4 0.6 -	129.5 31.5 11.0 2.0
Position 11	1S 2S 3S 4S	6.1 1.6 0.7 -	169.7 36.5 12.3 2.5

Note: La densité de courant pour les 11 niveaux de convergence est nulle.

Tableau 3.77: Intensités nettes des contributions liées à la colonne, le porte échantillon + grille de béryllium de 75 mesh ainsi que l'angle de convergence du faisceau "α-selector" pour le diaphragme du condenseur C2 en platine de 50 μm.

Autres conditions d'analyse : Voltage d'accélération = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35 degrés, temps d'accumulation du spectre = 300 secondes, temps de traitement sélectionné sur l'analyseur=5.

Taille sonde	Intensités	Position de l'angle de convergence "α-selector."										
		Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11
1S	I_{Cu}	17,10 *,12*	5*,8*, 19	23,27, 22	24,12 *, 26	32,38	31,58 44	38,29 29	44,44 82.	128,67 ,92.	71,11 0,94	196, 168, 171.
	(B.F.)	7,10,9	8,8,6	7,8,7	9,10, 10	24,21	28,37, 26	4,19, 4	32,26 26	32,29, 34	34,8, 37	56,73, 105
	$I_{Cu}(2\sigma)$	11,11, 11	9,10, 11	12,13, 12	13,11 ,14	18,18	19,23 20	12,16, 12	21,20 23	28,22, 25	24,23, 26	35,35, 39
	I_{Fe}	13@,2* , 0*	0*,5*, 4*	11*,5 * 6*	4*,0* , 4*	9*,29	18*,3 6 18*	12,16 *,14 4,20,4	27,18 *,24	32,23@ ,18*	30,44, 28	83,10 9,65
	(B.F.)	8,10,9	8,7,5	7,8,7	9,10, 11,	24,21 15,17	29,36 25 17,21 16	9,15,9	30,27, 27 19,17, 18	32,30, 34 20,18, 19	33,9, 38 20,16, 20	61,74, 107 29,32, 33
	$I_{Fe}(2\sigma)$	11,9,9	8,9,7	10,9, 9	9,9, 10							

* = intensité nette < 3 * sqrt (2*I_{bg})
@ = intensité nette < 3σ

Tableau 3.77 (suite):

2S	I_{Cu}				10°,7°, 6°	6°,7°,	7°,6°, 11@	14,14	16,9°, 15	17,17,2 5	23,23, 20	32,27 27
	(B.F.)	—	—	—	7,4,5	8,5..	5,6,5	5,11	5,8,8	15,11, 9	15,9, 12	10,13, 9
	$I_{Cu}(2\sigma)$				10,8,8	9,8..	8,9,9	10,12	10,10, 11	14,13,1 3	15,13, 13	14,14, 14
	I_{Fe}	—	—	—	8°,10°, 3°	1°,6°..	0°,4°, 3°	3°,1°	7°,6°, 7°	14°,6°, 9°	0°,6°, 9°	0°,4°, 10°
	(B.F.)				7,3,5	7,5..	5,6,5	5,11	7,8,9	13,12, 10	15,10, 11	10,13, 10
	$I_{Fe}(2\sigma)$				9,8,7	8,8..	6,8,7	7,10	9,9, 10	13,11, 11	11,10, 11	11,111 1
3S	I_{Cu}									22,8@, 8°	6°,13, 4°	17,6° ,7°
	(B.F.)	—	—	—	—	—	—	—	—	6,2,5	5,7,4	5,6,5
	$I_{Cu}(2\sigma)$									11,7,9	8,10,7	11,9,8
	I_{Fe}	—	—	—	—	—	—	—	—	0°,5°, 0°	0°,0°, 4°	0°,6°, 5°
	(B.F.)									6,2,5	5,7,4	5,6,5
	$I_{Fe}(2\sigma)$									7,6,7	6,7,10	6,8,8
4S	I_{Cu}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	I_{Fe}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

° = intensité nette < 3 * sqrt ($2*I_{bg}$)
@ = intensité nette < 3σ

Tableau 3.77a: Intensités nettes moyennes des contributions liées à la colonne, le porte-échantillon et une grille de béryllium de 75 mesh ainsi que l'angle de convergence du faisceau "α-selector" pour le diaphragme du condenseur C2 en platine de 50 μm.

Autres conditions d'analyse: Voltage d'accélération = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35 degrés, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, temps de traitement sélectionné sur l'analyseur = 5. Échelle énergétique = 0 - 20 Kev.

Taille du faisceau	Identification	Position de l'angle de convergence "α-selector".										
		Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11
1S	I_{Cu} (B.F.) I_{Cu} (2σ)	17 7 11	19 6 11	24 7.3 12.3	25 9.5 13.5	35 22.5 18	44.3 30.3 20.7	32 9 13.3	56.7 28 21.3	95.7 31.7 25	91.7 26.3 24.3	178.3 78 36.3
	I_{Fe} (B.F.) I_{Fe} (2σ)	13• 8 11	••	••	••	29 21 16	36 36 21	13 4 11	25.5 28.5 18.5	32 32 20	34 26.7 18.7	85.7 80.7 31.3
2S	I_{Cu} (B.F.) I_{Cu} (2σ)	--	--	--	••	••	11 5 9	14 5 10	15.5 6.5 10.5	19.7 11.7 13.3	22 12 13.7	28.7 10.7 14
	I_{Fe} (B.F.) I_{Fe} (2σ)	••	••	••	7' 5 8 ••	3.5' 6 8 ••	2.3' 5.3 7 ••	2' 8 8.5 ••	6.7' 8 9.3 ••	9.7' 11.7 11.7 ••	5' 12 10.3 ••	4.7•• 11 11 ••
3S	I_{Cu} (B.F.) I_{Cu} (2σ) I_{Fe}	--	--	--	--	--	--	--	--	15 9 1.7' 4.3 6.7'	13 10 8.3 1.3' 5.3 7.7	17 5 9.3 3.7 5.3 8.7
4S	I_{Cu} I_{Fe}	-- --	-- --	-- --	-- --	-- --	-- --	-- --	-- --	-- --	-- --	-- --

Tableau 3.77b: Intensités moyennes normalisées des contributions liées à la colonne, le porte-échantillon et une grille de béryllium de 75 mesh ainsi que l'angle de convergence du faisceau "α-selector" pour le diaphragme du condenseur C2 en platine de 50 μm.

Autres conditions d'analyse : Voltage d'accélération = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 35degrés, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes, temps de traitement sélectionné sur l'analyseur = 5. Échelle énergétique = 0 - 20 Kev.

Sonde	Intensité nette/ temps/ courant (R-X/sec /nA)	Position de l'angle de convergence "α-selector".										
		Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11
1S	I_{Cu} I_{Cu} (2σ) I_{Fe} I_{Fe}(2σ)	0.47 0.31 0.36	0.45 0.26 ••	0.44 0.23 ••	0.42 0.21 ••	0.43 0.22 0.36 0.20	0.41 0.19 0.33 0.17	0.25 0.07 0.10 0.09	0.34 0.13 0.15 0.11	0.43 0.11 0.14 0.08	0.36 0.09 0.13 0.07	0.52 0.11 0.25 0.09
2S	I_{Cu} I_{Cu} (2σ) I_{Fe} I_{Fe}(2σ)	••	••	••	••	0.31 0.40 0.17 0.38	0.30 0.32 0.08 0.26	0.52 0.41 ••	0.40 0.27 ••	0.41 0.28 ••	0.37 0.23 ••	0.38 0.15 ••
3S	I_{Cu} I_{Cu} (2σ)	--	--	--	--	--	--	--	--	0.83 0.61	0.62 0.48	0.63 0.41
4S	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tableau 3.78: Variation des intensités nettes des éléments contenus dans le précipité 1 (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de la position de l'angle de convergence "*α*-selector" pour le diaphragme C2 en Pt et une taille de faisceau 4S.

Position de l'angle de convergence *α*-selector	I_{Cr}(B.F.)	I_{Fe}(B.F.)	I_{Mn}(B.F.)	I_{Si}(B.F.)	I_{Ni}(B.F.)	I_{Al}(B.F.)	$I_{Cr}(3\sigma)$	$I_{Fe}(3\sigma)$	$I_{Mn}(3\sigma)$	$I_{Si}(3\sigma)$	$I_{Ni}(3\sigma)$	$I_{Al}(3\sigma)$
Position 2	87 (109) 153 (120) 131 (97)	422 (123) 385 (137) 386 (116)	50 (128) 41 (136)** 12 (122)**	19 (46)** 33 (54) 8 (44)**	4 (86)** 40 (84) 33 (77)	4 (28)** 0 (33)** 0 (25)**	52 59 54	77 77 74	52 53 48	32 36 30	40 36 41	23 24 21
Position 3	613 (146) 499 (152) 326 (152)	559 (170) 548 (178) 493 (177)	92 (188) 77 (189) 90 (175)	143 (87) 85 (78) 69 (66)	66 (128) 25 (104)** 18 (110)**	10 (48)** 4 (46)** 16 (37)**	90 85 75	90 90 87	65 64 63	53 46 43	54 46 46	31 29 28
Position 4	760 (161) 263 (128) 108 (125)	665 (195) 547 (162) 484 (142)	90 (203) 64 (168) 47 (114)**	147 (88) 54 (64) 26 (64)**	17 (124)** 13 (105)** 31 (97)**	6 (52)** 0 (35)** 0 (33)**	99 68 57	97 88 83	67 60 64	54 41 37	49 45 45	31 25 24
Position 5	1204 (203) 961 (189) 334 (142)	653 (241) 658 (224) 720 (165)	124 (256) 85 (244) 94 (169)	262 (112) 232 (112) 64 (69)	99 (143) 26 (147)** 6 (108)**	21 (69)** 37 (61) 8 (34)**	120 110 75	101 100 97	76 73 62	66 64 43	59 61 45	38 38 26
Position 6	1689 (281) 2110 (297) 1407 (304)	800 (312) 771 (309) 715 (350)	276 (312) 172 (324) 459 (358)	385 (149) 451 (187) 381 (146)	127 (186) 115 (197) 477 (238)	82 (99) 67 (119) 76 (97)	142 156 135	113 112 113	90 86 103	78 86 78	67 68 93	50 52 49
Position 7	1540 (267) 1114 (292) 1363 (337)	936 (333) 906 (368) 965 (390)	277 (329) 299 (382) 560 (398)	321 (148) 271 (157) 377 (165)	529 (230) 885 (274) 1022 (332)	161 (99) 143(93) 129 (107)	137 124 135	120 122 125	92 98 110	74 73 80	94 114 123	57 54 56
Position 8	1319 (296) 1555 (337) 1477 (337)	1030 (357) 1078 (400) 892 (425)	382 (372) 370 (414) 449 (442)	330 (169) 327 (208) 377 (177)	1024 (303) 1454 (347) 895 (318)	179 (102) 213 (114) 182 (119)	131 142 139	125 130 129	101 104 109	77 82 81	121 139 117	59 63 62
Position 9	1948 (339) 1922 (360) 2643 (359)	1254 (417) 1140 (411) 1185 (415)	1286 (457) 451 (448) 624 (426)	659 (223) 736 (207) 418 (216)	778 (300) 1971 (365) 1279 (346)	184 (143) 162 (115) 225 (128)	154 164 177	137 89 135	141 110 115	100 102 87	108 156 133	65 59 66
Position 10	2036 (382) 1769 (378) 2670 (424)	1398 (443) 1494 (422) 1330 (519)	452 (439) 507 (417) 889 (527)	410 (222) 629 (249) 442 (218)	1327 (331) 1450 (388) 1002 (312)	258 (134) 267 (142) 300 (151)	159 151 178	143 145 146	109 110 132	88 101 89	134 141 121	69 70 74
Position 11	2265 (412) 2782 (517)	1864 (492) 1748 (592)	640 (529) 736 (616)	616 (242) 625 (304)	881 (366) 2326 (514)	282 (153) 366 (189)	167 185	160 162	131 133	99 106	120 174	73 82

Tableau 3.78a: Variation des intensités nettes moyennes des éléments du précipité 1 (échantillon chauffé à 1150° C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau 48.

Position de α-selector	I_{Cu} (B.F.)	I_{Fe} (B.F.)	I_{Mn} (B.F.)	I_S (B.F.)	I_{Ti} (B.F.)	I_{Al} (B.F.)	I_{Cu} (3σ)	I_{Fe} (3σ)	I_{Mn} (3σ)	I_S (3σ)	I_{Ti} (3σ)	I_{Al} (3σ)
Position 2	123.7 (108.7)	397.7 (125.3)	50 (128) sans **	33 (54) sans **	36.5 (80.5)	1.3 (28.7) **	55	76	51	32.7	39	22.7
Position 3	479.3 (150)	533.3(175)	86.3 (184)	99 (77)	66 (128) sans **	10 (43.7) **	83.3	89	64	47.3	48.7	29.3
Position 4	377 (138)	565.3 (166.3)	77 (185.5) sans **	100.5 (76)	20.3 (108.7) **	2 (40) **	74.7	89.3	60.3	44	46.3	26.7
Position 5	833 (178)	677 (210)	101 (223)	186 (97.7)	99 (143)	37 (61) sans **	101.7	99.3	70.3	57.7	55	34
Position 6	1735.3 (294)	762 (323.7)	302.3 (331.1)	405.7 (160.7)	239.7 (176.3)	75 (105)	144.3	112.7	93	80.7	78	50.3
Position 7	1339 (298.7)	935.7 (363.7)	378.7 (369.7)	323 (156.7)	812 (278.8)	144.3 (99.7)	132	122.3	100	75.7	110.3	55.7
Position 8	1450.3 (323.3)	1033.3 (394)	400.3 (409.3)	344.7 (184.7)	1124.3 (322.7)	191.3 (111.7)	137.3	128	104.7	80	125.7	61.3
Position 9	2171 (352.7)	1193 (414.3)	787 (443.7)	604.3 (215.3)	1342.7 (337)	190.3 (128.7)	161.7	120.3	122	96.3	132.3	63.3
Position 10	2158.3 (394.7)	1407 (461.3)	616 (461)	493.7 (229.7)	1259.7 (343.7)	275 (142.3)	162.7	144.7	117	92.7	132	71
Position 11	2053.5 (464.5)	1801 (542)	788 (572.5)	620.5 (273)	1603.5 (440)	324 (171)	176	161	132	102	147	77.5

** = Intensité nette non significative.

Tableau 3.78b: Variation des rapports signal/bruit des éléments du précipité 1 en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme C2 en Pt de 50 μm et le faisceau 4S.

Position α-selector	I_{Cu} / B.F	I_{Fe} / B.F	I_{Mn} / B.F	I_S /B.F	I_{Ti} /B.F	I_{Al} / B.F
Position 2	1.14	3.17	0.39	0.61	0.45	0.05
Position 3	3.20	3.05	0.47	1.29	0.52	0.23
Position 4	2.73	3.40	0.42	1.32	0.19	0.05
Position 5	4.70	3.22	0.45	1.90	0.69	0.61
Position 6	5.90	2.35	0.91	2.52	1.36	0.71
Position 7	4.48	2.57	1.02	2.06	2.91	1.45
Position 8	4.48	2.62	0.98	1.87	3.48	1.71
Position 9	6.15	2.88	1.77	2.81	3.98	1.48
Position 10	5.47	3.05	1.34	2.15	3.67	1.93
Position 11	5.43	3.32	1.38	2.27	3.64	1.89

Tableau 3.79: Variation des intensités nettes des éléments du précipité 2 (échantillon chauffé à 950°C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm et une taille de faisceau 4S.

Conditions d'analyse: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μm, mode d'opération S, T_1 = 5, T_2 = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, taille de faisceau = 4S.

Position α-selector	$I_{SKα}$ (B.F.)	$I_{MnKα}$ (B.F.)	$I_{FeKα}$(B.F.)	$I_{CuKα}$ (B.F.)	$I_{SKα}$ (3σ)	$I_{MnKα}$ (3σ)	$I_{FeKα}$ (3σ)	$I_{CuKα}$ (3σ)	Noms des spectres
Pos. 11	665 (153) 494 (109) 636 (158)	1189 (311) 1154 (235) 1245 (312)	1982 (309) 1801 (244) 1840 (324)	1447 (308) 1045 (233) 1541 (320)	93 80 93	128 121 130	153 143 150	136 117 140	P11S3 P11S1 P11S2
Pos. 10	625 (135) 558 (136)	1090 (253) 1186 (298)	1522 (264) 1698 (310)	1331 (266) 1294 (290)	90 86	120 127	136 144	129 130	P10S1 P10S2
Pos. 9	553 (136) 505 (135)	1167 (274) 1038 (279)	1535 (286) 1417 (291)	1299 (276) 1255 (290)	85 83	124 120	138 134	129 128	P9S1 P9S2
Pos. 8	305 (100) 258 (100)	731 (224) 600 (212)	1051 (222) 922 (222)	633 (218) 685 (225)	67 64	103 96	116 111	98 101	P8S1 P8S2
Pos. 7	161 (88)	333 (209)	716 (219)	521 (219)	55	82	102	93	P7S1
Pos. 6	164 (89)	345 (215)	715 (215)	461 (218)	55	83	101	90	P6S1
Pos. 5	100 (79) 101 (75)	271 (186) 276 (171)	872 (196) 871 (181)	445 (205) 446 (201)	48 47	76 75	107 105	88 87	P5S1 P5S2
Pos. 4	26 (66) •• 60 (64)	271 (162) 148 (158) ••	469 (171) 179 (168)	129 (185) 219 (100)	38 41	56 65	85 86	67 73	P4S1 P4S2
Pos. 3	71 (61) 37 (69) 67 (71)	163 (160) 96 (150) 122 (142)	358 (162) 387 (152) 407 (150)	228 (173) 140 (172) 168 (160)	421 40 43	66 60 60	78 79 80	73 66 66	P3S1 P3S2 P3S3

•• = Intensité nette non significative.

Tableau 3.79 (suite 1) Comparaison des rapports I_{Mn}/I_{Cu} et $I_{Mn}/(I_s+I_{Cu})$ pour les précipités formés dans les 3 échantillons traités à 800°C, 950°C et 1150°C.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Mn}/I_{Cu}			$I_{Mn}/(I_s+I_{Cu})$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
11	35.38	4.11	1.68	1.96	1.14	0.66
12	63.21	12.31	pas de Mn	2.04	1.91	pas de Mn
13	42.72	3.91	pas de Mn	1.90	1.03	idem
14	10.12	6.76	pas de Mn	1.72	1.33	idem
15	30.91	0.78	pas de Mn	1.77	0.38	idem
16	4.19	0.02	11.85	1.12	0.02	1.69
17	40.63	2.72	15.15	1.89	0.83	1.79
18	27.94	1.27	-	1.88	0.49	-
19	60.37	2.23	pas de Mn de Cu	2.02	0.78	pas de Mn de Cu
20	56.12	4.92	2.57	2.21	1.17	0.76

Tableau 3.79a: Variation des moyennes d'intensités nettes des éléments du précipité 2 (échantillon chauffé à 950°C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 μm.

Conditions d'analyse: E_0 = 200 Kv, C2 = 50 μm, T_l = 5, T_e = 300 secondes, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, taille de faisceau = 4S.

Position de α-selector	I_{SKe} (B.F.)	I_{MnKe} (B.F.)	I_{FeKe}(B.F.)	I_{CuKe} (B.F.)	I_{SKe} (3σ)	I_{MnKe} (3σ)	I_{FeKe} (3σ)	I_{CuKe} (3σ)	Noms des spectres
Pos. 11	598.3 (140)	1196 (286)	1874.3 (292.3)	1344.3 (287)	88.7	126.3	148.7	131	P11S3 P11S1 P11S2
Pos. 10	591.5 (135.5)	1138 (275.5)	1610 (287)	1312.5 (278)	88	123.5	140	129.5	P10S1 P10S2
Pos. 9	529 (135.5)	1102.5 (276.5)	1476 (288.5)	1277 (283)	84	122	136	128.5	P9S1 P9S2
Pos. 8	281.5 (100)	665.5 (218)	986.5 (222)	659 (221.5)	65.5	99.5	113.5	99.5	P8S1 P8S2
Pos. 7	161 (88)	333 (209)	716 (219)	521 (219)	53	82	102	93	P7S1 P7S2
Pos. 6	164 (89)	345 (215)	715 (215)	461 (218)	55	83	101	90	P6S1 P6S2
Pos. 5	100.5 (77)	273.5 (178.5)	871.5 (188.5)	445.5 (203)	47.5	75.5	106	87	P5S1 P5S2
Pos. 4	60 (64)	148 (158)	479 (168)	219 (100)	39.5	60.5	85.5	70	P4S1 P4S2 P4S3
Pos. 3	58.3 (67)	127 (150.7)	384 (154.7)	178.7 (168.3)	41.7	62	79	68.3	P3S1 P3S2

B.F = Intensité du bruit de fond

Tableau 3.79b: Variation des rapports signal/bruit des éléments du précipité 2 (échantillon chauffé à 950°C) en fonction de la position de l'angle de convergence "α-selector" en mode S pour le diaphragme du condenseur C2 en Pt de 50 µm et une taille de faisceau 4S.

Conditions d'opération: C2 = 50 µm , mode S, E_0 ⊟ 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-objet = 35°, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 sec.

Position de α-selector	I_s / B.F	I_{Mn} / B.F	I_{Fe} / B.F	I_{Cu} / B.F	Noms des spectres
Pos. 11	4.27	4.18	6.41	4.68	P11S1 à P11S3
Pos. 10	4.37	4.13	5.61	4.72	P10S1, P10S2
Pos. 9	3.90	3.99	5.12	4.51	P9S1, P9S2
Pos. 8	2.82	3.05	4.44	2.98	P8S1, P8S2
Pos. 7	1.83	1.59	3.27	2.38	P7S1, P7S2
Pos. 6	1.84	1.60	3.32	2.11	P6S1, P6S2
Pos. 5	1.31	1.53	2.19	2.19	P5S1, P5S2
Pos. 4	0.94	0.94	2.85	2.19	P4S1 à P4S3
Pos. 3	0.87	0.84	2.48	1.06	P3S1, P3S2

B.F = Intensité de bruit de fond

Tableau 3.83a **Résultats des analyses chimiques par EDS du standard de CuS (poudre) au MET 2000 FX.**

#	Nom du spectre	I_S	I_{Cu}	I_S+I_{Cu}	I_S/I_{Cu}	Erreur relative 2σ		Erreur relative 2σ sur I_S/I_{Cu}	$K_{CuS}^{expt.}$
						$2\sqrt{I_S}/I_S$	$2\sqrt{I_{Cu}}/I_{Cu}$		
1	STAND2	3359	9371	12730	0.36	0.03	0.02	0.05	0.71
2	STAND3	4889	13720	18609	0.36	0.03	0.02	0.05	0.71
3	STAND4	3298	9151	12449	0.36	0.03	0.02	0.05	0.71
4	STAND5	2960	8227	11187	0.36	0.04	0.02	0.06	0.71
5	STAND6	3401	9203	12604	0.37	0.03	0.02	0.05	0.73
6	STAND7	1284	3656	4940	0.35	0.06	0.03	0.09	0.69
7	STAND8	1259	3637	4896	0.35	0.06	0.03	0.09	0.69
8	STAND9	1572	3991	5563	0.39	0.05	0.03	0.08	0.77
9	STAND10	2924	7423	10347	0.39	0.04	0.02	0.06	0.77
10	STAND11	1653	5035	6688	0.33	0.05	0.03	0.08	0.65
11	STAND12	2423	6421	8844	0.38	0.04	0.02	0.06	0.75
12	STAND13	1708	4628	6336	0.37	0.05	0.03	0.08	0.73
13	STAND14	1441	3772	5213	0.38	0.05	0.03	0.08	0.75
14	STAND15	3651	9884	13535	0.37	0.05	0.02	0.05	0.73
15	STAND16	3353	9126	12479	0.37	0.03	0.02	0.05	0.73
16	STAND17	2315	6771	9086	0.34	0.04	0.02	0.06	0.67

Tableau 3.82a (suite 1) : Résultats des analyses chimiques par EDS du standard de CuS (poudre au MET 2000 FX.

#	Nom du spectre	I_S	I_{Cu}	I_S+I_{Cu}	I_S/I_{Cu}	Erreur relative 2σ		Erreur relative 2σ sur I_S/I_{Cu}	$K_{CuS}^{expt.}$
						$2\sqrt{I_S}/I_S$	$2\sqrt{I_{Cu}}/I_{Cu}$		
17	STAND18	5037	11754	16791	0.43	0.03	0.02	0.05	0.85
18	STAND19	4508	11563	16071	0.39	0.03	0.02	0.05	0.77
19	STAND20	2306	5788	8094	0.40	0.04	0.03	0.07	0.79
20	STAND22	2058	5171	7229	0.40	0.04	0.03	0.07	0.79
21	STAND23	2732	7978	10710	0.34	0.04	0.02	0.06	0.67
22	STAND24	5073	12742	17815	0.40	0.03	0.02	0.05	0.79
23	STAND25	2368	7156	9524	0.33	0.04	0.02	0.06	0.65
24	STAND26	2226	6693	8919	0.33	0.04	0.02	0.06	0.65
25	STAND27	1967	5100	7067	0.39	0.04	0.03	0.07	0.77
26	STAND28	2906	8343	11249	0.35	0.04	0.03	0.07	0.69
27	STAND29	3935	10948	14883	0.36	0.03	0.02	0.05	0.71
28	STAND31	2818	7356	10174	0.38	0.04	0.02	0.06	0.75
29	STAND32	4568	12472	17040	0.37	0.03	0.02	0.05	0.73
30	STAND33	4163	12417	16580	0.34	0.03	0.02	0.05	0.67
31	STAND34	2225	6348	8573	0.35	0.04	0.03	0.07	0.69
32	STAND35	2129	5589	7718	0.38	0.04	0.03	0.07	0.75

Tableau 3.83a (suite 2) : Résultats des analyses chimiques par EDS du standard de CuS (poudre) au MET 200 FX.

#	Nom du spectre	I_S	I_{Cu}	I_S+I_{Cu}	I_S/I_{Cu}	Erreur relative 2σ		Erreur relative 2σ sur I_S/I_{Cu}	$K_{CuS}^{exp.}$
						$2\sqrt{I_S}/I_S$	$2\sqrt{I_{Cu}}/I_{Cu}$		
33	STAND36	4222	11377	15599	0.37	0.03	0.02	0.05	0.73
34	STAND37	3760	9259	13019	0.41	0.03	0.02	0.05	0.81
35	STAND38	2616	6659	9275	0.39	0.04	0.02	0.06	0.77
36	STAND39	1834	4581	6415	0.40	0.05	0.03	0.08	0.79
37	STAND40	2607	6491	9098	0.40	0.04	0.02	0.06	0.79
38	STAND41	3439	10721	14160	0.32	0.03	0.02	0.05	0.63

Tableau 3.83b **Intensités nettes du S, du Ti (élément de la grille) du Cu et des artefacts associés (Art_{Si} et Art_{P} pour le Si, Art_{Ca} et Art_{Sc} pour le Ti, Art_{Fe} et Art_{Ni} pour le Cu) pour l'échantillon standard de CuS (poudre).**

Spectre	Art_{Si}	Art_{P}	I_{S}	Art_{Ca}	Art_{Sc}	I_{Ti}	Art_{Fe}	Art_{Ni}	I_{Cu}
STAND 1	174	278	2528	97	97	1462	298	351	5920
STAND 2	377	170	3221	174	161	2872	460	450	9386
STAND 3	270	504	4898	233	201	3574	566	571	12622
STAND 4	199	370	3270	150	151	2899	222	301	7849
STAND 5	168	256	2913	162	149	2903	406	162	8281
STAND 6	299	365	3402	87	150	3376	468	491	9265
STAND 7	88	103	1251	116	119	2433	193	174	3675
SATND 8	88	103	1251	116	119	2433	193	174	3675
STAND 9	94	149	1627	80	128	1457	192	190	4062
STAND 10	215	299	2997	118	110	1842	380	385	7529
STAND 11	121	174	1651	84	110	1645	255	232	5014
STAND 12	163	231	2406	96	146	1874	245	282	6436
STAND 13	116	164	1710	68	106	1595	250	217	4681
STAND 14	127	114	1410	81	90	1526	172	21	3735
STAND 15	122	308	3506	118	152	2765	461	494	9974
STAND 16	192	355	3397	134	138	2609	451	413	9263
STAND 17	184	280	2743	87	77	1803	314	333	7030
STAND 18	279	508	4917	93	79	2292	494	523	117860
STAND 19	266	520	4454	115	116	2384	490	519	11614
STAND 20	146	275	2282	71	68	1617	261	272	5793
STAND 21	68	122	1349	93	105	2334	286	291	5429
STAND 22	127	270	1999	67	189	1684	245	233	5167
STAND 23	100	191	2631	88	140	2121	331	372	7964
STAND 24	303	561	5098	119	111	2324	650	651	12747

Tableau 3.83b **(suite)**

Spectre	Art_{Si}	Art_{P}	I_{S}	Art_{Ca}	Art_{Sc}	I_{Ti}	Art_{Fe}	Art_{Ni}	I_{Cu}
STAND 25	180	326	2843	53	103	1375	346	352	7856
STAND 26	135	225	2236	74	61	1372	335	346	6679
STAND 27	173	248	2017	52	57	1170	237	202	5109
STAND 28	207	356	2933	40	62	1397	362	406	8348
STAND 29	196	478	3974	144	121	1613	483	500	10951
STAND 30	84	105	865	30	40	940	114	126	2504
STAND 31	203	331	2862	87	79	1353	366	360	7326
SATND 32	308	515	4590	81	74	1668	570	555	12545
STAND 33	284	433	4167	110	114	1620	592	568	12442
STAND 34	129	187	2218	45	29	1129	337	318	6347
STAND 35	144	238	2133	81	103	2042	222	236	5623
STAND 36	300	480	4269	84	112	2824	525	508	11411
STAND 37	284	440	3779	43	47	1921	468	452	9269
STAND 38	183	298	2633	83	71	1670	324	322	6699
STAND 39	120	153	1840	51	63	1519	206	247	4625
STAND 40	183	262	2616	74	100	2066	302	300	6498
STAND 41	197	338	3453	148	115	3104	498	528	10784

Tableau 3.83c . Ratio intensités nettes des artefacts/intensité nette des pics parents pour le S et le Cu du standard CuS le Ti de la grille de support ainsi que le rapport des intensités I_S^{tot} / I_{Cu}^{tot} après redistribution des intensités d'artefacts dans les pics parents.

spectre	$(Art_{Si} + Art_P / I_s$	$(Art_{Ca} + Art_{Sc} / T_i$	$(Art_{Fe} + Art_{Ni} / I_{Cu}$	I_S^{tot} / I_{Cu}^{tot}
STAND 1	0.18	0.13	0.11	0.45
STAND 2	0.17	0.12	0.10	0.37
STAND 3	0.16	0.12	0.09	0.41
STAND 4	0.17	0.10	0.07	0.46
STAND 5	0.14	0.11	0.07	0.38
STAND 6	0.23	0.07	0.10	0.40
STAND 7	0.15	0.10	0.10	0.36
STAND 8	0.15	0.14	0.10	0.36
STAND 9	0.15	0.12	0.09	0.42
STAND 10	0.17	0.12	0.10	0.42
STAND 11	0.18	0.12	0.10	0.35
STAND 12	0.16	0.13	0.08	0.40
STAND 13	0.16	0.11	0.10	0.39
STAND 14	0.17	0.11	0.05	0.42
STAND 15	0.12	0.10	0.09	0.36
STAND 16	0.16	0.10	0.09	0.39
STAND 17	0.17	0.09	0.09	0.42
STAND 18	0.16	0.07	0.09	0.44
STAND 19	0.18	0.10	0.09	0.42
STAND 20	0.18	0.09	0.09	0.43
STAND 21	0.14	0.08	0.11	0.27
STAND 22	0.14	0.09	0.09	0.41
STAND 23	0.11	0.11	0.09	0.34

Tableau 3.83c **(suite).**

Spectre	$(Art_{Si} + Art_{P} / I_{s}$	$(Art_{Ca} + Art_{Sc} / T_{i}$	$(Art_{Fe} + Art_{Ni} / I_{Cu}$	$I_{S}^{tot} / I_{Cu}^{tot}$
STAND 24	0.17	0.10	0.10	0.42
STAND 25	0.18	0.11	0.09	0.39
STAND 26	0.16	0.10	0.10	0.35
STAND 27	0.21	0.09	0.08	0.44
STAND 28	0.17	0.07	0.09	0.38
STAND 29	0.17	0.16	0.09	0.39
STAND 30	0.22	0.07	0.09	0.38
STAND 31	0.19	0.12	0.10	0.42
STAND 32	0.18	0.09	0.09	0.40
STAND 33	0.17	0.14	0.09	0.36
STAND 34	0.14	0.06	0.10	0.36
STAND 35	0.18	0.09	0:08	0.41
STAND 36	0.18	0.07	0.09	0.40
STAND 37	0.19	0.05	0.10	0.44
STAND 38	0.18	0.09	0.10	0.42
STAND 39	0.15	0.07	0.10	0.42
STAND 40	0.17	0.08	0.09	0.43
STAND 41	0.15	0.08	0.09	0.34

Tableau 3.97 Intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon TX931 traité à 800°C.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)
8004S1	6819	12563	1253	181	640
8004S2	6445	11989	726	262	581
8004S3	11846	23524	1340	195	974
8004S4	9758	17155	1326	472	948
8004S5	5201	10535	943	392	436
8004S6	8727	17693	1618	227	786
8004S7	8177	16944	1369	541	711
8004S8	7962	15837	2157	266	675
8004S9	4250	8646	2737	361	499
8004S10	8143	15348	1522	518	740
8004S11	5801	12066	738	341	491
8004S12	8305	17509	1257	277	754
8004S13	10380	20635	2212	483	1066
8004S14	867	1802	2547	178	433

Tableau 3.97 (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)
8004S15	4055	7635	1674	247	591
8004S17	5375	8196	1189	1955	650
8004S18	6097	12109	2382	298	735
8004S19	6579	13242	2294	474	571
8004S20	8505	17809	2790	295	880
8004S21	8615	19867	2164	354	856
8004S23	8462	18511	2296	230	846
8004S24	6200	13625	2520	394	611
8004S25	5934	13305	1273	317	643
8004S26	4081	9215	1568	310	415
8004S27	7712	16513	1599	291	697
8004S28	7204	15210	3809	1297	786

Tableau 3.97 (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)
8004S29	8724	19561	3585	285	726
8004S30	4926	11009	1402	255	503
8004S31	6417	15103	2548	235	618
8004S32	6563	15015	1748	239	589
8004S33	6681	15052	2453	868	559
8004S34	6040	14751	3424	285	472
8004S35	6725	16357	3943	226	533
8004S36	7185	17519	4637	371	483
8004S37	6666	15731	3046	291	547

Tableau 3.97 (suite 3).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)
8004S38	5366	12263	3445	373	522
8004S39	5459	12463	3103	377	656
8004S40	12418	27661	3298	223	113
8004S41	9305	21661	2918	210	824
8004S43	4576	9592	2012	343	498
8004S44	6694	13764	1677	712	665
8004S45	-	-	806	-	5932

Tableau 3.97a: Rapports d'intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon TX931 traité à 800°C: I_{Mn}/I_{Cu}, I_{Mn}/I_S, $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Cu}+I_{Si})$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$, $I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
8004S1	69.41	1.84	1.87	1.41	1.79	1.64	0.06
8004S2	45.76	1.86	1.90	1.50	1.79	1.64	0.04
8004S3	120.64	1.99	2.00	1.64	1.95	1.81	0.04
8004S4	36.34	1.76	1.81	1.37	1.68	1.53	0.05
8004S5	26.88	2.03	2.10	1.51	1.88	1.75	0.06
8004S6	77.94	2.03	2.05	1.58	1.98	1.82	0.06
8004S7	31.32	2.07	2.14	1.57	1.94	1.80	0.05
8004S8	59.54	1.99	2.02	1.43	1.92	1.78	0.09
8004S9	23.95	2.03	2.12	1.10	1.87	1.69	0.20
8004S10	29.63	1.88	2.07	1.40	1.77	1.63	0.06
8004S11	35.38	2.08	2.14	1.64	1.96	1.82	0.04
8004S12	63.21	2.11	2.14	1.65	2.04	1.87	0.05
8004S13	42.72	1.99	2.03	1.46	1.90	1.73	0.07

Tableau 3.97a (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
8004S14	10.12	2.08	2.28	0.45	1.72	1.22	0.78
8004S15	30.91	1.88	1.95	1.16	1.77	1.56	0.13
8004S17	4.19	1.52	1.89	0.89	1.12	1.03	0.07
8004S18	40.63	1.99	2.03	1.27	1.89	1.70	0.12
8004S19	27.94	2.01	2.08	1.33	1.88	1.74	0.11
8004S20	60.37	2.09	2.13	1.43	2.02	1.84	0.10
8004S21	56.12	2.31	2.35	1.66	2.21	2.02	0.07
8004S23	80.48	2.10	2.21	1.56	2.13	1.94	0.08
8004S24	34.58	2.20	2.26	1.40	2.07	1.89	0.12
8004S25	41.97	2.24	2.30	1.63	2.13	1.93	0.06
8004S26	29.73	2.26	2.33	1.45	2.10	1.92	0.11
8004S27	56.75	2.14	2.18	1.60	2.06	1.90	0.06
8004S28	11.73	2.11	2.29	1.16	1.79	1.64	0.16
8004S29	68.64	2.24	2.27	1.47	2.17	2.01	0.12

Tableau 3.97a (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Cu})$
8004S30	43.17	2.23	2.29	1.55	2.12	1.94	0.09
8004S31	64.27	2.35	2.39	1.52	2.27	2.05	0.11
8004S32	62.82	2.29	2.32	1.64	2.21	2.03	0.08
8004S33	17.34	2.25	2.38	1.42	1.99	1.86	0.11
8004S34	51.76	2.44	2.49	1.44	2.33	2.17	0.16
8004S35	72.38	2.43	2.47	1.43	2.35	2.19	0.17
8004S36	47.22	2.44	2.49	1.38	2.32	2.18	0.18
8004S37	54.06	2.34	2.40	1.49	2.26	2.10	0.13
8004S38	32.88	2.28	2.35	1.26	2.14	1.96	0.19
8004S39	33.06	2.28	2.35	1.30	2.14	1.92	0.16
8004S40	124.04	2.23	2.24	1.62	2.19	2.01	0.08
8004S41	103.15	2.33	2.35	1.63	2.28	2.09	0.09
8004S43	27.96	2.10	2.17	1.29	1.95	1.77	0.13
8004S44	19.33	2.06	2.16	1.41	1.86	1.70	0.08

Tableau 3.98: Intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon TX931 traité à 950°C.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{TiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{OK\alpha}$ (3σ)
9504S1	2573	3443	3750	2046	388	-	50(48)
9504S2	3709	6740	1346	1245	457	569	-
9504S3	1332	945	5635	1866	325	-	-
9504S4	3894	6246	3717	1689	555	-	63(64)
9504S5	3401	6034	3493	1191	482	-	-
9504S6	2609	5142	860	441	214	-	-
9504S7	5074	9681	1289	1185	526	-	-
9504S8	3636	6121	3155	1983	362	-	-
9504S9	3784	9591	1880	314	137	-	-
9504S10	4950	8541	3423	1093	504	203	61(63)
9504S11	4860	7629	3286	1857	724	359	214(44)
9504S12	4651	10499	3204	853	434	-	-

Tableau 3.98 (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{TiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{OK\alpha}$ (comptes R-X)
9504S13	4220	5930	4171	1517	518	-	-
9504S14	4848	8047	3550	1191	526	-	67(66)
9504S15	4902	3615	3204	4637	659	-	-
9504S16	4363	186	4495	9023	555	-	-
9504S17	3964	4708	6285	1728	753	-	-
9504S18	4993	3959	6013	3109	793		-
9504S19	5011	5978	3818	2683	796	-	-
9504S21	5676	8725	1802	1774	563	-	-
9504S22	3930	6894	2502	1425	405	87	-
9504S23	6030	11602	1624	813	701	129	-
9504S24	6493	10254	2465	1622	699	-	

Tableau 3.98 (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{TiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{OK\alpha}$ (3σ)
9504S25	4697	8554	2387	698	495	-	-
9504S26	5218	10783	1780	641	422	103	-
9504S27	6315	11675	2210	918	600	103	-
9504S28	5770	10359	3392	1178	518	-	-
9504S29	6763	13120	2287	857	604	152	100(76)
9504S30	6554	12901	2211	1011	562	104	-
9504S31	5118	8150	3366	837	577	-	-
9504S32	5306	8879	3600	1296	532	-	-
9504S33	4252	8579	3451	383	427	-	-
9504S34	6664	15170	1361	342	686	179	84(65)
9504S35	3761	9351	814	279	367	-	72(57)
9504S36	6726	13085	9121	1484	1645	377	-

Tableau 3.98 (suite 3).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{BiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{NiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{OK\alpha}$ (3σ)
9504S37	7560	17927	1311	254	346	251	79(69)
9504S38	8072	16883	6846	855	1198	193	-
9504S39	11092	21324	3380	1061	951	-	-
9504S40	7114	8235	4967	3169	1023	-	-
9504S41	6458	14058	4699	498	484	-	-
9504S42	6326	11662	2950	1617	614	140	84(78)
9504S43	8945	20861	2047	-	357	225	91(73)
9504S44	3901	7539	3986	275	476	-	226(81)
9504S45	3797	6707	4530	611	590	-	572(123)
9504S46	5858	9569	3732	1825	594	-	516(136)
9504S47	5003	7704	3477	1059	529	-	521(126)

Tableau 3.98 (suite 4).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{MnK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{FeK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{CuK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{SiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{TiK\alpha}$ (comptes R-X)	$I_{OK\alpha}$ (3σ)
9504S49	6139	9321	2495	834	529	-	426(137)
9504S50	3192	4420	2100	1202	381	-	218(87)
9504S51	7076	11932	4115	1193	554	-	514(123)
9504S52	8053	15076	2837	684	696	-	88(91)
9504S53	84	314	6444	95	505	-	401(85)
9504S54	13998	22740	2074	282	981	201	571(144)
9504S56	6064	7935	1723	989	641	-	626(148)
9504S57	5885	7938	1250	1090	404	-	330(135)

Tableau 3.98a : Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon TX931 traité à 950°C. I_{Mn}/I_{Cu}, I_{Mn}/I_S, $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Cu}+I_{Si})$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$, $I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Non du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si}+I_{Mn})$
9504S1	1.68	1.34	2.13	0.39	0.74	0.69	0.44
9504S2	5.41	1.82	2.15	1.00	1.36	1.25	0.11
9504S3	0.51	0.71	2.11	0.10	0.29	0.27	1.26
9504S4	3.70	1.60	2.04	0.63	1.12	1.02	0.30
9504S5	5.07	1.77	2.12	0.70	1.31	1.19	0.31
9504S6	11.66	1.97	2.14	1.25	1.69	1.57	0.10
9504S7	8.17	1.91	2.14	1.20	1.55	1.43	0.08
9504S8	3.09	1.68	2.23	0.67	1.09	1.02	0.26
9504S9	30.54	2.53	2.62	1.57	2.34	2.26	0.14
9504S10	7.81	1.72	1.95	0.86	1.41	1.30	0.23
9504S11	4.11	1.57	1.95	0.71	1.14	1.02	0.22
9504S12	12.31	2.26	2.44	1.15	1.91	1.77	0.19
9504S13	3.91	1.40	1.76	0.57	1.03	0.95	0.34

Tableau 3.98a (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (σ-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Non du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si}+I_{Mn})$
9504S14	6.76	1.66	1.91	0.80	1.33	1.23	0.24
9504S15	0.78	0.74	1.68	0.27	0.38	0.35	0.23
9504S16	0.02	0.04	2.11	0.01	0.02	0.01	0.32
9504S17	2.72	1.19	1.62	0.37	0.83	0.82	0.56
9504S18	1.27	0.79	1.42	0.27	0.49	0.44	0.47
9504S19	2.23	1.19	1.73	0.49	0.78	0.70	0.26
9504S21	4.92	1.54	1.85	0.89	1.17	1.09	0.11
9504S22	4.84	1.75	2.12	0.83	1.29	1.20	0.20
9504S23	14.27	1.92	2.06	1.26	1.70	1.54	0.08
9504S24	6.32	1.58	1.83	0.91	1.26	1.16	0.13
9504S25	12.25	1.82	1.97	1.03	1.59	1.45	0.16
9504S26	16.82	2.07	2.19	1.34	1.84	1.72	0.10
9504S27	12.72	1.85	1.99	1.16	1.61	1.49	0.11

Tableau 3.98a (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
9504S28	8.79	1.80	2.00	0.95	1.49	1.39	0.19
9504S29	15.31	1.94	2.07	1.25	1.72	1.60	0.11
9504S30	12.76	1.97	2.12	1.25	1.70	1.59	0.10
9504S31	9.74	1.59	1.76	0.82	1.37	1.25	0.23
9504S32	6.85	1.67	1.92	0.83	1.34	1.24	0.50
9504S33	22.40	2.02	2.11	1.01	1.85	1.69	0.25
9504S34	44.36	2.28	2.33	1.68	2.16	1.97	0.06
9504S35	33.52	2.49	2.56	1.79	2.31	2.12	0.06
9504S36	8.82	1.94	2.17	0.69	1.59	1.33	0.40
9504S37	70.58	2.37	2.40	1.89	2.29	2.20	0.05
9504S38	19.75	2.09	2.20	0.99	1.89	1.67	0.25
9504S39	20.10	1.92	2.02	1.29	1.75	1.63	0.10

Tableau 3.98a (suite 3).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
9504S40	2.60	1.16	1.60	0.51	0.80	0.73	0.25
9504S41	28.23	2.18	2.25	1.16	2.02	1.89	0.22
9504S42	7.21	1.84	1.10	1.01	1.47	1.36	0.14
9504S43	Cu*	2.33	2.33	1.84	2.33	2.24	0.07
9504S44	27.41	1.93	2.00	0.87	1.80	1.62	0.33
9504S45	10.98	1.77	1.93	0.70	1.52	1.34	0.39
9504S46	5.24	1.63	1.94	0.80	1.24	1.16	0.21
9504S47	7.27	1.54	1.75	0.76	1.27	1.17	0.24
9504S49	11.18	1.52	1.65	0.93	1.34	1.24	0.15
9504S50	3.68	1.38	1.76	0.64	1.01	0.93	0.23
9504S51	10.00	1.69	1.85	0.92	1.44	1.35	0.20
9504S52	22.04	1.87	1.96	1.23	1.73	1.60	0.12

Cu* = $I_{CuK\alpha}$ non significative

Tableau 3.98a (suite 4).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
9504S53	3.3	3.74	4.87	0.04	1.75	0.46	6.46
9504S54	80.64	1.62	1.64	1.31	1.59	1.49	0.05
9504S56	8.02	1.31	1.47	0.84	1.12	1.03	0.11
9504S57	7.28	1.35	1.63	0.92	1.14	1.08	0.08

Tableau 3.99. Intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon TX931 traité à 1150°C.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$	$I_{MnK\alpha}$	$I_{FeK\alpha}$	$I_{CuK\alpha}$	$I_{SiK\alpha}$	$I_{AlK\alpha}$	$I_{TiK\alpha}$
1150P1	6459	9216	8345	2853	731	426	-
1150P2	5471	8035	514	1723	454	4330	-
1150P3	7541	14637	3751	956	640	1917	1281
1150P4	6765	13439	5315	556	706	2391	-
1150P5	8438	12826	3021	966	501	-	1142
1150P6	3981	5933	2491	1195	265	-	4413
1150P7	115	-	6237	-	486	-	-
1150P8	258	567	9478	-	422	-	-
1150P9	5238	-	3180	13332	-	-	-
1150P10	3534	-	2884	9724	-	-	-
1150P11	4081	4426	3619	2627	463	1645	968
1150P12	5845	-	3561	16777	-	-	-
1150P13	7117	-	1745	14100	-	-	-
1150P14	37821	-	3764	68259	-	-	-

Tableau 3.99 (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$	$I_{MnK\alpha}$	$I_{FeK\alpha}$	$I_{CuK\alpha}$	$I_{BK\alpha}$	$I_{AlK\alpha}$	$I_{TiK\alpha}$
1150P15	5802	-	3363	15918	-	-	-
1150P16	6382	12597	3944	1063	-	2076	1891
1150P17	6132	12426	4755	820	-	2019	-
1150P18	22605	-	5642	48940	1777	-	-
1150P19	-	-	17030	-	682	6364	-
1150P20	6794	7342	6036	2856	-	-	-
1150P21	4472	-	3117	13592	-	-	-
1150P22	4824	5366	1820	2123	-	4660	334
1150P23	6434	8892	3208	907	-	3702	1390
1150P24	7745	-	3707	23883	-	-	-
1150P25	7934	-	2323	13746	-	-	-
1150P26	7898	13008	1785	1086	-	5513	-
1150P27	408	-	881	188	-	-	-
1150P28	2321	-	1281	8897	386	-	-

Tableau 3.99 (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$	$I_{MnK\alpha}$	$I_{FeK\alpha}$	$I_{CuK\alpha}$	$I_{SiK\alpha}$	$I_{AlK\alpha}$	$I_{TiK\alpha}$
1150P29	1837	-	1942	27282	-	-	-
1150P30	-	-	682	331	-	-	20058
1150P31	4136	-	2234	19570	-	-	-
1150P32	3022	-	1032	7651	429	-	-
1150P33	-	-	8966	-	491	-	-
1150P34	-	-	3596	-	408	-	-
1150P35	122	-	5702	-	307	-	-
1150P36	75	-	2711	45	148	-	-
1150P37	3224	6498	1072	403	-	-	-
1150P38	112	-	5718	-	181	-	-
1150P39	-	-	7928	-	183	-	-
1150P40	376	-	13410	-	506	-	-
1150P41	89	-	4398	-	123	-	-
1150P42	8479	21948	1666	342	-	-	-

Tableau 3.99 (suite 3).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	$I_{SK\alpha}$	$I_{MnK\alpha}$	$I_{FeK\alpha}$	$I_{CuK\alpha}$	$I_{SiK\alpha}$	$I_{AlK\alpha}$	$I_{TiK\alpha}$
1150P43	411	-	21255	-	831	-	-
1150P44	-	-	7241	74	422	-	-
1150P45	-	-	1292	-	-	-	62408
1150P46	135	-	6892	-	267	-	-
1150P47	7726	20020	2086	426	-	-	-
1150P48	2596	4696	2534	1228	-	-	-
1150P49	4266	-	516	-	158	-	-
1150P50	1152		60	737	225	-	-
1150P51	1134	-	-	253	320		-
1150P52	907	-	246	369	208	-	-
1150P53	2152	-	918	178	323	-	-
1150P56	207	-	9062	138	459	74	-

Tableau 3.99a. Rapports des intensités nettes des éléments contenus dans les précipités de l'échantillon TX931 traité à 1150°C. I_{Mn}/I_{Cu}, I_{Mn}/I_S, $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Cu}+I_{Si})$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$, $I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$, $I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
1150P1	3.23	1.43	1.87	0.50	0.99	0.92	0.43
1150P2	4.66	1.47	1.78	0.98	1.12	1.05	0.03
1150P3	15.31	1.94	2.07	1.14	1.72	1.60	0.16
1150P4	24.17	1.99	2.07	1.01	1.84	1.67	0.25
1150P5	13.28	1.52	1.63	0.99	1.36	1.29	0.13
1150P6	4.96	1.49	1.79	0.75	1.15	1.09	0.18
1150P7	***	0--> *	0---> ***	0----> ***	0---> ***	0---> ***	10.38, ***
1150P8	0---> **	2.20	2.20, **	0.83, **	2.20, **	0.83, **	7.60, **
1150P9	0---> *	0---> *	2.54, *	0---> *	0---> *	0---> *, (*)	0.17, (*), *
1150P10	0---> *	0---> *	2.75, *	0---> *, (*)	0---> *	0---> *, (*)	0.22, *, (*)
1150P11	1.68	1.08	1.73	0.41	0.66	0.62	0.31
1150P12	0---> *	0---> *	2.87, *	0---> *, (*)	0---> *	0---> *, (*)	0.16, *, (*)
1150P13	0--->	0--->	1.98, *	0---> *, (*)	0---> *	0---> *, (*)	0.08, *, (*)

* = pas de Mn, ** = pas de Cu, *** = pas de Cu et de Mn, (**) = pas de Mn et S, (***) = pas de Mn, S et Cu.
(*) = pas de Si, (IV) = pas de Fe.

Tableau 3.99a (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Cr})$
1150P14	0---> *	0---> *	1.80, *	0---> *, (*)	0---> *	0---> *, (*)	0.03
1150P15	0---> *	0----> *	2.74, *	0----> *, (*)	0---> *	0----> *, (*)	0.15
1150P16	11.85	1.97	1.14	1.11, (*)	1.69	1.69, (*)	0.20
1150P17	15.15	2.03	2.16	1.06, (*)	1.79	7.79, (*)	0.24
1150P18	0---> *	0---> *	2.16, *	0---> *	0----> *	0----> *	0.08, *
1150P19	(***)	(***)	(***)	0---> (***)	0---> (***)	0---> (***)	24.97,(***)
1150P20	2.57	1.08	1.50	0.47, (*)	0.76	0.76,(*)	0.36, (*)
1150P21	0----> *	0---> *	3.04, *	0----> *, (*)	0----> *	0---> *, (*)	0.17, *, (*)
1150P22	2.53	1.11	1.55	0.61, (*)	0.77	0.77, (*)	0.15, (*)
1150P23	9.80	1.38	1.52	0.84, (*)	1.21	1.21, (*)	0.20, (*)
1150P24	0---> *	0---> *	3.08, *	0---> *, (*)	0---> *, (*)	0---> *, (*)	0.12, *, (*)
1150P25	0---> *	0---> *	1.73, *	0---> *, (*)	0---> *	0---> *, (*)	0.11, *, (*)
1150P26	11.98	1.65	1.78	1.21,(*)	1.45	1.45, (*)	0.08, (*)

* = pas de Mn, ** = pas de Cu, *** = pas de Mn et cu, (**) = pas de Mn et S, (***) = pas de Mn, S et C
(*) = de Si.

Tableau 3.99a (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
1150P27	0---> *	0---> *	0.46, *	0---> *	0---> *	0---> *, (*)	1.48, *, (*)
1150P28	0---> *	0---> *	3.83, *	0---> *	0---> *	0----> *	0.11, *
1150P29	0---> *	0---> *	14.85, *	0---> *, (**)	0---> *	0---)*, (*)	0.07, *, (*)
1150P30	0---> *	(**)	(**)	0---> *, (**)	0---> (**)	0---> *, (**)	2.08, *, (**)
1150P31	0---> *	0---> *	4.73, *	0---> *, (*)	0---> *	0---> *, (*)	0.09, *, (*)
1150P32	0---)*	0---> *	2.53, *	0---)*	0---> *	0---> *	0.10, *
1150P33	(***)	(***)	(***)	0----> (***)	(***)	0---> (***)	0.05, (***)
1150P34	(***)	(***)	(***)	0---> (***)	(***)	0---> (***)	0.11, (***)
1150P35	***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	13.29, ***
1150P36	0---> *	0---> *	0.60, *	0---> *	0----> *	0---> *	10.12, *
1150P37	16.12	2.02	2.14	1.38, (*)	1.79	1.79, (*)	0.11, (*)
1150P38	***	0--> *	0---> ***	0---> ***	0---> ***	***	19.51
1150P39	(***)	(***)	(***)	0---> (***)	(***)	0---> (***)	43.32, (***)

* = pas de Mn, ** = pas de Cu, *** = pas de Mn et Cu, (**) = pas de Mn et S, (***) = pas de Mn, S et Cu, (*) = pas de Si.

Tableau 3.99a (suite 3).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
1150P40	***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	15.20
1150P41	***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0----> ***	0----> ***	20.74
1150P42	64.17	2.59	2.63	2.09, (*)	2.49	2.49, (*)	0.05
1150P43	***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0----> ***	0---> ***	17.11
1150P44	0---> (**)	(**)	(**)	0---> (**)	0---> (**)	0----> (**)	14.60
1150P45	(***)	(***)	(***)	0---> (***)	0---> (***)	(***), (*)	(*), (***)
1150P46	***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	17.14
1150P47	47.00	2.59	2.65	1.96, (*)	2.46	2.46, (*)	0.07, (*)
1150P48	3.82	1.81	2.28	0.74, (*)	1.23	1.23, (*)	0.30, (*)
1150P49	***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0---> ***	0----> ***	0.12
1150P50	0---> *	0---> *	0.64, *	0---> *	0---> *	0---> *	0.03
1150P51	0---> *	0---> *	0.22, *	0----> *, (IV)	0----> *	0---> *	0.00
1150P52	0---> *	0---> *	0.41, *	0---> *	0----> *	0---> *	0.17

* = pas de Mn, ** = pas de Cu, *** = pas de Mn et Cu, (**) = pas de Mn et S, (***) = pas de Mn, S et Cu, (*) = pas de Si, (IV) = pas de Fe.

Tableau 3.99a (suite 4).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions : C2 = 50 μm, E_0 = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Nom du spectre	I_{Mn}/I_{Cu}	I_{Mn}/I_S	$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Fe}+I_{Si}+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu})$	$I_{Mn}/(I_S+I_{Cu}+I_{Si})$	$I_{Fe}/(I_{Mn}+I_S+I_{Cu}+I_{Si})$
1150P53	0---> *	0---> *	0.08	0---> *	0----> *	0----> *	0.35
1150P54(1)	0---> *	0---> *	(***)	0----> *	0---> *	0----> *	2.97
1150P55(1)	0---> *	0---> *	(**)	0---> (**)	0---> (**)	0---> (**)	8.72
1150P56	0--- *	0---> *	0.67	0----> *	0----> *	0---> *	11.27
1150P57(1)	0----> *	0----> *	(**)	0---> *	0---> (**)	0---> (**)	6.08

* = pas de Mn, (**) = pas de Mn et S, (***) = pas de Mn, S et Cu, (*) = pas de Si.

(1) = analyses sur le film de carbone.

Tableau 3.100. Comparaison des rapports I_{Mn}/I_{Cu} et $I_{Mn}/(I_s+I_{Cu})$ pour les précipités formés dans les 3 échantillons traités à 800°C, 950°C et 1150°C.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Mn}/I_{Cu}			$I_{Mn}/(I_s+I_{Cu})$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
1	69.41	1.68	3.23	1.79	0.74	0.99
2	45.76	5.41	4.66	1.79	1.36	1.12
3	120.64	0.51	15.31	1.95	0.29	1.72
4	36.34	3.70	24.17	1.68	1.12	1.84
5	26.88	5.07	13.28	1.88	1.31	1.36
6	77.94	11.66	4.96	1.98	1.69	1.15
7	31.32	8.17	pas de Cu ni de Mn	1.94	1.55	pas de Mn et Cu
8	59.54	3.09	pas de Cu	1.92	1.09	2.200
9	23.95	30.54	pas de Mn	1.87	2.34	pas de Mn
10	29.63	7.81	pas de Mn	1.77	1.41	idem

Tableau 3.100 (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Mn}/I_{Cu}			$I_{Mn}/(I_o + I_{Cu})$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
11	35.38	4.11	1.68	1.96	1.14	0.66
12	63.21	12.31	pas de Mn	2.04	1.91	pas de Mn
13	42.72	3.91	pas de Mn	1.90	1.03	idem
14	10.12	6.76	pas de Mn	1.72	1.33	idem
15	30.91	0.78	pas de Mn	1.77	0.38	idem
16	4.19	0.02	11.85	1.12	0.02	1.69
17	40.63	2.72	15.15	1.89	0.83	1.79
18	27.94	1.27	-	1.88	0.49	-
19	60.37	2.23	pas de Mn de Cu	2.02	0.78	pas de Mn de Cu
20	56.12	4.92	2.57	2.21	1.17	0.76

Tableau 3.100 (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Mn}/I_{Cu}			$I_{Mn}/(I_o+I_{Cu})$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
21	80.48	4.84	pas de Mn	2.13	1.29	pas de Mn
22	34.58	14.27	2.53	2.07	1.70	0.77
23	41.97	6.32	9.80	2.13	1.26	1.21
24	29.73	12.25	pas de Mn	2.10	1.59	pas de mn
25	56.75	16.82	pas de Mn	2.06	1.84	idem
26	11.73	12.72	11.98	1.79	1.61	1.45
27	68.64	8.79	pas de Mn	2.17	1.49	pas de Mn
28	43.17	15.31	pas de Mn	2.12	1.72	idem
29	64.27	12.76	pas de Mn	2.27	1.70	idem
30	62.82	9.74	idem	2.21	1.37	idem

Tableau 3.100 (suite 3).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{m_n}/I_{c_u}			$I_{m_n}/(I_c+I_{c_u})$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
31	62.82	9.74	idem	2.21	1.37	idem
32	51.76	22.40	idem	2.33	1.85	iden
33	72.38	44.36	pas de Mn et de Cu	2.35	2.16	idem
34	42.22	33.52	pas de Mn et de Cu	2.32	2.31	idem
35	54.06	8.82	pas de Mn et de Cu	2.26	1.59	idem
36	32.88	70.58	idem	2.14	2.29	pas de Mn
37	33.66	19.75	16.12	2.14	1.89	1.79
38	124.04	20.10	pas de Mn et Cu	2.19	1.75	pas de Mn et de Cu
39	103.15	2.60	idem	2.28	0.80	idem
40	27.96	28.23	idem	1.41	2.02	idem

Tableau 3.100 (suite 4).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{m_n}/I_{c_u}			$I_{m_n}/(I_{fe}+I_{c_u})$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
41	19.33	7.21	pas de Mn et de Cu	1.95	1.47	pas de Mn et de Cu
42	-	Cu*	64.17	1.86	2.33	2.49
43	-	27.41	pas de Mn	-	1.80	pas de Mn et de Cu
44	-	10.98	idem	-	1.52	pas de Mn et de S
45	-	7.27	idem	-	1.27	-
46	-	11.18	47.00		1.34	2.46
47	-	11.18	47.00	-	1.34	2.46
48	-	3.68	3.82	-	1.01	1.23
49	-	10.00	pas de Mn et de Cu	-	1.44	pas de Mn et Cu
50	-	22.04	pas de Mn	-	1.14	idem

Tableau 3.100 (suite 5).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_s = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (σ-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Mn}/I_{Cu}			$I_{Mn}/(I_c + I_{Cu})$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
51	-	80.64	pas de Mn	-	1.59	pas de Mn
52	-	7.28	idem	-	1.14	idem

Tableau 3.101. Comparaison des rapports I_{Cu}/I_S et $(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$ pour les précipités formés dans les 3 échantillons traités à 800°C, 950°C et 1150°C.

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Cu}/I_S			$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_S$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
1	0.03	0.79	0.44	1.87	2.13	1.87
2	0.04	0.34	0.31	1.90	2.15	1.78
3	0.02	1.40	0.13	2.00	2.11	2.07
4	0.05	0.43	0.08	1.81	2.04	2.07
5	0.07	0.35	0.11	2.10	2.12	1.63
6	0.03	0.17	0.30	2.05	2.14	1.79
7	0.07	0.23	*	2.14	2.14	0--> **
8	0.03	0.54	*	2.02	2.23	2.20
9	0.08	0.08	2.54	2.12	2.62	2.54
10	0.06	0.22	2.75	2.07	1.95	2.75

* = pas de Cu, ** = pas de Mn et Cu

Tableau 3.101 (suite 1).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{cu}/I_s			$(I_M + I_{cu})/I_s$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
11	0.06	0.38	0.64	2.14	1.95	1.73
12	0.03	0.18	2.87	2.14	2.44	2.87
13	0.05	0.36	1.98	2.03	1.76	1.98
14	0.20	0.25	1.80	2.28	1.91	1.80
15	0.06	0.95	2.74	1.95	1.68	2.74
16	0.36	2.07	0.17	1.89	2.11	2.14
17	0.05	0.44	0.13	2.03	1.62	2.16
18	0.07	0.62	2.16	2.08	1.42	2.16
19	0.03	0.53	(**)	2.13	1.73	-
20	0.04	0.31	0.42	2.35	1.85	1.50

(**) = pas de Cu et S

Tableau 3.101 (suite 2).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Cr}/I_{Fe}			$(I_{Mn}+I_{Cr})/I_{Fe}$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
21	0.03	0.36	3.04	2.21	2.12	3.04
22	0.06	0.13	0.44	2.26	2.06	1.55
23	0.05	0.25	0.14	2.30	1.83	1.52
24	0.07	0.15	3.08	2.38	1.97	3.08
25	0.04	0.12	1.73	2.18	2.19	1.73
26	0.18	0.14	0.14	2.29	1.99	1.78
27	0.03	0.20	0.46	2.27	2.00	0.46
28	0.05	0.13	3.83	2.29	2.07	3.83
29	0.04	0.15	14.85	2.39	2.12	14.85
30	0.04	0.16	- -->(*)	2.32	1.76	- --->***

(*) =pas de S, *** = pas de Mn et S

Tableau 3.101 (suite 3).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Cu}/I_o			$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_o$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
31	0.13	0.24	4.73	2.38	1.92	4.73
32	0.05	0.09	2.53	2.49	2.11	2.53
33	0.03	0.05	-	2.47	2.33	-
34	0.05	0.07	-	2.49	2.56	-
35	0.04	0.22	*	2.40	2.17	**
36	0.07	0.03	0.60	2.35	2.40	0.6
37	0.07	0.01	0.12	2.35	2.20	2.14
38	0.02	0.10	*	2.24	2.02	**
39	0.02	0.44	(**)	2.35	1.60	-
40	0.07	0.08	(**)	2.17	2.25	**

(**) = pas de Cu et S, * = pas de Cu , ** = pas de Mn et Cu

Tableau 3.101 (suite 4).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_c/I_e			$(I_{ss}+I_c)/I_e$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
41	0.11	0.26	(**)	2.16	2.10	**
42	-	-	0.04	-	2.33	2.63
43	-	0.07	*	-	2.00	**
44	-	0.16	(*)	-	1.93	***
45	-	0.31	(**)	-	1.94	-
46	-	0.21	*	-	1.75	**
47	-	0.14	0.05	-	1.65	2.65
48	-	0.38	0.47	-	1.76	2.28
49	-	0.17	*	-	1.85	**
50	-	0.08	0.64	-	1.96	0.64

* = pas de Cu, (*) = pas de S, ** = pas de Mn et Cu, (**) = pas de Cu et S, *** = pas de Mn et S

Tableau 3.101 (suite 5).

Les analyses ont été effectuées dans les conditions: C2 = 50 μm, E_o = 200 Kv, angle d'inclinaison du porte-échantillon = 33°, mode S, angle de convergence maximal (α-selector en position 11), taille du faisceau électronique utilisé = 4S, temps de traitement des R-X = 5, temps d'accumulation des spectres = 300 secondes.

Ordre des spectres	I_{Cu}/I_c			$(I_{Mn}+I_{Cu})/I_c$		
	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C	Échantillon chauffé à 800°C	Échantillon chauffé à 950°C	Échantillon chauffé à 1150°C
51	-	0.02	0.22	-	1.64	0.22
52	-	0.18	0.41	-	1.53	0.4
53	-	-	0.08	-	-	0.08
54	-	-	0.67	-	-	0.67

Tableau 3.102 Concentrations massiques et atomiques des précipités formés dans l'acier TX931 traité 800° C à raison de 15°C/heure puis trempé dans l'eau.

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
1	8004S1	49.61	49.30	1.09	0.02	45.37	0.99	0.63	0.36	0.007
2	8004S2	49.17	49.39	1.44	0.03	34.40	1.00	0.62	0.37	0.009
3	8004S3	47.87	51.43	0.70	0.01	73.60	1.07	0.61	0.38	0.004
4	8004S4	50.33	47.83	1.84	0.04	26.04	0.95	0.64	0.35	0.012
5	8004S5	46.57	51.05	2.38	0.05	21.45	1.10	0.60	0.38	0.015
6	8004S6	47.21	51.75	1.03	0.02	50.05	1.10	0.60	0.39	0.007
7	8004S7	46.11	51.54	2.36	0.05	21.87	1.12	0.60	0.39	0.015
8	8004S8	47.70	51.26	1.04	0.02	49.07	1.07	0.61	0.38	0.007
9	8004S9	46.41	50.88	2.71	0.05	18.77	1.10	0.60	0.38	0.018
10	800S10	48.57	49.30	2.13	0.04	23.18	1.01	0.62	0.37	0.014
11	8004S11	46.15	51.83	2.02	0.04	25.64	1.12	0.60	0.39	0.013
12	8004S12	46.27	52.72	1.01	0.02	52.03	1.14	0.60	0.40	0.007
13	8004S13	47.37	50.90	1.73	0.04	29.44	1.07	0.61	0.38	0.011
14	8004S14	44.07	49.50	6.43	0.15	7.69	1.12	0.58	0.38	0.043
15	8004S15	48.57	49.30	2.13	0.04	23.18	1.01	0.62	0.37	0.014
16	8004S17	47.99	39.39	12.61	0.26	3.12	0.82	0.62	0.30	0.082

Tableau 3.102 (suite 1) :

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des pourcentages massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
17	8004S18	47.37	50.90	1.73	0.04	29.44	1.07	0.61	0.38	0.011
18	8004S19	46.80	50.80	2.39	0.05	21.24	1.08	0.60	0.38	0.015
19	8004S20	46.51	52.48	1.01	0.02	51.53	1.13	0.60	0.39	0.007
20	8004S21	43.92	54.79	1.28	0.03	42.72	1.25	0.57	0.42	0.008
21	8004S23	46.38	52.60	1.01	0.02	51.78	1.13	0.60	0.40	0.007
22	8004S24	44.81	53.23	1.96	0.04	27.12	1.19	0.58	0.40	0.013
23	8004S25	44.52	53.85	1.62	0.04	33.14	1.21	0.59	0.41	0.011
24	8004S26	44.02	53.73	2.02	0.05	23.88	1.22	0.57	0.41	0.015
25	8004S27	45.77	52.89	1.34	0.03	39.57	1.15	0.59	0.40	0.009
26	8004S28	44.04	50.18	5.79	0.13	8.67	1.14	0.58	0.38	0.038
27	8004S29	44.81	54.21	0.98	0.02	55.23	1.21	0.58	0.41	0.006
28	8004S30	44.63	53.74	1.63	0.04	32.99	1.20	0.58	0.41	0.011
29	8004S31	43.51	55.22	1.27	0.03	43.46	1.27	0.57	0.42	0.008
30	8004S32	44.13	54.58	1.29	0.03	42.35	1.24	0.58	0.42	0.008
31	8004S33	43.29	52.60	4.11	0.09	12.80	1.21	0.57	0.40	0.027
32	8004S34	42.48	55.97	1.55	0.04	36.10	1.32	0.56	0.43	0.010

Tableau 3.102 (suite 2)

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
33	8004S35	42.84	56.22	0.94	0.02	59.92	1.31	0.56	0.43	0.006
34	8004S36	42.48	55.97	1.55	0.03	36.10	1.32	0.56	0.43	0.010
35	8004S37	43.61	55.11	1.27	0.03	43.27	1.26	0.57	0.42	0.008
36	8004S38	43.81	53.94	2.24	0.05	24.09	1.23	0.57	0.41	0.015
37	8004S39	43.81	53.94	2.24	0.05	24.09	1.23	0.57	0.41	0.015
38	8004S40	45.07	54.27	0.66	0.01	82.48	1.20	0.58	0.41	0.004
39	8004S41	44.00	55.36	0.64	0.01	86.18	1.26	0.57	0.42	0.004
40	8004S43	45.76	51.90	2.34	0.05	22.19	1.13	0.59	0.39	0.015
41	8004S44	45.60	50.73	3.66	0.08	13.85	1.11	0.59	0.38	0.024
42	8004S45	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 3.103 Concentrations massiques et atomiques des précipités formés dans l'acier TX931 chauffé à 950° C à raison de 15°C/heure puis trempé dans l'eau.

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
1	9504S1	43.33	31.36	25.31	0.58	1.24	0.72	0.58	0.25	0.17
2	9504S2	44.82	44.05	11.12	0.25	3.96	0.98	0.59	0.34	0.07
3	9504S3	41.57	15.94	42.49	1.02	0.37	0.38	0.57	0.13	0.28
4	9504S4	45.92	39.67	14.41	0.31	2.75	0.86	0.60	0.30	0.09
5	9504S5	45.22	43.22	11.55	0.25	3.74	0.96	0.59	0.33	0.07
6	9504S6	45.71	48.62	5.67	0.12	8.57	1.06	0.59	0.37	0.04
7	9504S7	45.47	46.90	7.63	0.17	6.14	1.03	0.59	0.36	0.05
8	9504S8	43.45	39.42	17.13	0.39	2.30	0.91	0.58	0.31	0.11
9	9504S9	41.24	56.35	2.41	0.06	23.39	1.37	0.55	0.44	0.02
10	9504S10	47.86	44.45	7.69	0.16	5.78	0.93	0.62	0.33	0.05
11	9504S11	47.05	39.89	13.05	0.28	3.06	0.85	0.61	0.30	0.08
12	9504S12	42.52	51.89	5.59	0.13	9.29	1.22	0.56	0.40	0.04
13	9504S13	49.53	37.45	13.02	0.26	2.88	0.76	0.63	0.28	0.08
14	9504S14	48.10	43.12	8.78	0.18	4.91	0.90	0.62	0.32	0.06
15	9504S15	47.78	19.09	33.13	0.69	0.58	0.40	0.63	0.15	0.21
16	9504S16	39.48	0.85	59.66	1.51	0.01	0.02	0.56	0.01	0.40
17	9504S17	50.92	32.72	16.35	0.32	2.00	0.64	0.65	0.24	0.10

Tableau 3.103 (suite 1).

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
18	9504S18	53.21	22.70	24.08	0.45	0.94	0.43	0.68	0.17	0.15
19	9504S19	49.27	31.66	19.06	0.37	1.66	0.64	0.64	0.24	0.12
20	9504S21	48.59	40.41	11.00	0.23	3.67	0.83	0.62	0.30	0.07
21	9504S22	45.29	42.80	11.90	0.26	3.59	0.94	0.59	0.33	0.08
22	9504S23	46.91	48.64	4.45	0.09	10.92	1.04	0.60	0.37	0.03
23	9504S24	49.12	41.91	8.96	0.18	4.67	0.85	0.63	0.31	0.06
24	9504S25	47.79	46.97	5.23	0.11	8.97	0.98	0.61	0.35	0.03
25	9504S26	45.34	50.68	3.97	0.09	12.76	1.12	0.59	0.38	0.02
26	9504S27	47.59	47.54	4.86	0.10	9.77	1.00	0.61	0.36	0.03
27	9504S28	47.21	45.89	6.89	0.15	6.66	0.97	0.61	0.34	0.04
28	9504S29	46.67	48.90	4.43	0.09	11.04	1.05	0.60	0.37	0.03
29	9504S30	46.01	48.95	5.04	0.11	9.71	1.06	0.60	0.37	0.03
30	9504S31	50.62	43.46	5.91	0.12	7.35	0.86	0.64	0.32	0.04
31	9504S32	48.15	43.42	8.43	0.17	5.15	0.90	0.62	0.33	0.05
32	9504S33	46.37	50.58	3.04	0.06	16.60	1.09	0.60	0.38	0.02
33	9504S34	44.10	54.29	1.61	0.04	33.73	1.23	0.58	0.41	0.01

Tableau 3.103 (suite 2).

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
34	9504S35	41.74	56.13	2.13	0.05	24.31	1.34	0.55	0.43	0.01
35	9504S36	45.29	47.44	7.27	0.16	6.52	1.05	0.59	0.36	0.05
36	9504S37	43.45	55.60	0.95	0.02	58.42	1.28	0.57	0.42	0.01
37	9504S38	45.27	51.09	3.63	0.08	14.05	1.13	0.59	0.39	0.02
38	9504S39	47.39	49.14	3.46	0.07	14.20	1.04	0.61	0.37	0.03
39	9504S40	51.34	32.16	16.49	0.32	1.95	0.63	0.65	0.24	0.10
40	9504S41	44.73	52.66	2.61	0.06	20.16	1.18	0.58	0.40	0.02
41	9504S42	45.80	45.51	8.69	0.19	5.23	0.99	0.60	0.35	0.06
42	9504S43	44.28	55.72	-	-	-	1.25	0.58	0.42	-
43	9504S44	47.77	49.79	2.44	0.05	20.39	1.04	0.61	0.37	0.02
44	9504S45	48.25	46.12	5.63	0.12	8.18	0.96	0.62	0.34	0.04
45	9504S46	47.47	41.78	10.74	0.23	3.89	0.88	0.61	0.31	0.07
46	9504S47	50.38	41.90	7.72	0.15	5.42	0.83	0.64	0.31	0.05
47	9504S49	52.00	42.68	5.31	0.10	8.03	0.82	0.65	0.31	0.03
48	9504S50	49.44	36.84	13.71	0.28	2.69	0.74	0.63	0.28	0.09
49	9504S51	49.10	44.81	6.09	0.12	7.35	0.91	0.63	0.33	0.04

Tableau 3.103 (suite 3).

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
50	9504S52	48.35	48.82	2.82	0.06	17.29	1.01	0.62	0.36	0.02
51	9504S53	26.01	52.53	21.46	0.82	2.45	2.02	0.38	0.45	0.16
52	9504S54	52.93	46.30	0.77	0.01	59.92	0.87	0.66	0.34	0.005
53	9504S56	54.82	38.78	6.40	0.12	6.06	0.71	0.68	0.28	0.04
54	9504S57	53.75	39.18	7.06	0.13	5.54	0.73	0.67	0.28	0.04

Tableau 3.104 Concentrations massiques et atomiques des précipités formés dans l'acier TX931 chauffé à 1150°C à raison de 15° C/heure puis trempé dans l'eau.

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
1	1150P1	47.77	36.89	15.34	0.32	2.40	0.77	0.62	0.28	0.10
2	1150P2	49.50	39.29	11.20	0.23	3.51	0.79	0.63	0.29	0.07
3	1150P3	46.67	48.90	4.43	0.09	11.04	1.04	0.60	0.37	0.03
4	1150P4	46.88	50.38	2.74	0.06	18.40	1.07	0.60	0.38	0.02
5	1150P5	52.60	43.17	4.22	0.08	10.22	0.82	0.66	0.31	0.03
6	1150P6	49.42	39.76	10.82	0.22	3.67	0.80	0.63	0.30	0.07
7	1150P7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	1150P8	45.70	54.30	0.00	0.00	-	1.19	0.59	0.41	-
9	1150P9	35.04	0.00	64.96	1.85	0.00	0.00	0.52	0.00	0.48
10	1150P10	33.25	0.00	66.75	2.01	0.00	0.00	0.50	0.00	0.50
11	1150P11	48.77	28.44	22.78	0.47	1.25	0.58	0.63	0.22	0.15
12	1150P12	32.31	0.00	67.69	2.09	0.00	0.00	0.49	0.00	0.51
13	1150P13	40.89	0.00	59.11	1.44	0.00	0.00	0.58	0.00	0.42
14	1150P14	43.21	0.00	56.78	1.31	0.00	0.00	0.60	0.00	0.40
15	1150P15	33.33	0.00	66.67	2.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.50
16	1150P16	n.d	n.d	n.d	0.12	8.77	0.72	n.d	n.d	n.d

n.d = non déterminé. Le précipité contient aussi du Ti et/ou de l'Al.

Tableau 3.104 (suite 1).

#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
17	1150P17	45.64	50.00	4.33	0.09	11.55	1.10	0.59	0.38	0.03
18	1150P18	38.81	0.00	61.19	1.58	0.00	0.00	0.56	-	0.44
19	1150P19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1150P20	52.92	30.86	16.22	0.31	1.90	0.58	0.67	0.23	0.10
21	1150P21	31.06	0.00	68.94	2.22	0.00	0.00	0.47	-	0.53
22	1150P22	52.07	31.21	16.72	0.32	1.87	0.60	0.66	0.23	0.11
23	1150P23	54.13	40.34	5.53	0.10	7.29	0.74	0.67	0.29	0.03
24	1150P24	30.78	0.00	69.22	2.25	0.00	0.00	0.47	-	0.53
25	1150P25	44.19	0.00	55.81	1.26	0.00	0.00	0.61	-	0.39
26	1150P26	50.17	44.70	5.13	0.10	8.72	0.89	0.64	0.33	0.03
27	1150P27	74.86	0.00	25.14	0.34	0.00	0.00	0.85	0.00	0.15
28	1150P28	26.34	0.00	73.66	2.80	0.00	0.00	0.41	0.00	0.58
29	1150P29	8.44	0.00	91.55	10.84	-	-	0.15	0.00	0.84
30	1150P30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	1150P31	22.46	0.00	77.54	3.45	0.00	0.00	0.36	0.00	0.63
32	1150P32	35.12	0.00	64.87	1.85	0.00	0.00	0.52	0.00	0.48

n.d = non déterminé. Le précipité contient aussi du Ti et/ou de l'Al.

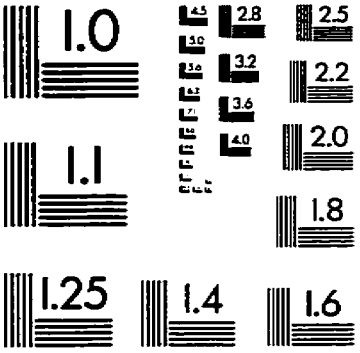
Tableau 3.104 (suite 2).

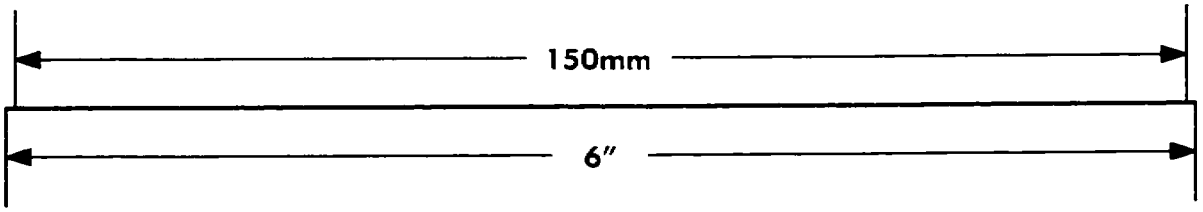
#	Nom du spectre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
33	1150P33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	1150P34	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	1150P35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	1150P36	-	-	-	-	-	-	0.82	0.00	0.18
37	1150P37	45.90	50.07	4.02	0.09	12.45	1.09	0.59	0.38	0.03
38	1150P38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	1150P39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	1150P40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	1150P41	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	1150P42	41.19	57.61	1.20	0.03	47.90	1.40	0.41	0.58	0.01
43	1150P43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	1150P44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	1150P45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	1150P46	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	1150P47	41.07	57.43	1.50	0.04	38.32	1.40	0.54	0.44	0.01
48	1150P48	43.09	42.12	14.78	0.34	2.85	0.98	0.57	0.33	0.10

Tableau 3.104 (suite 3).

#	Nom du spetre	Pourcentages massiques des éléments			Rapports des concentrations massiques			Fractions atomiques des éléments		
		C_S	C_{Mn}	C_{Cu}	C_{Cu}/C_S	C_{Mn}/C_{Cu}	C_{Mn}/C_S	S	Mn	Cu
49	1150P49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	1150P50	68.16	0.00	31.84	0.47	0.00	0.00	0.81	0	0.19
51	1150P51	86.16	0.00	13.84	0.16	0.00	0.00	0.92	0	0.07
52	1150P52	76.96	0.00	23.04	0.30	0.00	0.00	0.87	0	0.13
53	1150P53	94.48	0.00	5.52	0.06	0.00	0.00	0.97	0	0.03
54	1150P56	-	-	-	-	-	-	-	-	-

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)





APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved