



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique en
Filière : **industrie pétrochimie**
Spécialité : **Génie de raffinage**

Présenté par : **CHADNI Linda Hanane et DJELLOULE Firouz**

Thème

**Contribution à l'étude des effets de l'interaction électron-gaz
(H₂O) application potentielle à l'observation dynamique -
Vieillessement des bitumes.**

Soutenu le, 29/09/2020

Devant le Jury :

CHAKER Yassine	Président	M.C.A.	CU-Tissemsilt
ZEBBAR Souhila	Encadreur	M.C.B.	CU-Tissemsilt
TAIBI Mohamed	Examineur	M.C.B.	CU-Tissemsilt
KERAI Laila	Examinatrice	M.A.A.	CU-Tissemsilt

Année universitaire : 2019-2020



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en
Filière : **industrie pétrochimie**
Spécialité : **Génie de raffinage**

Présenté par : **CHADNI Linda Hanane et DJELLOULE Firouz**

Thème

**Contribution à l'étude des effets de l'interaction électron-gaz
(H₂O) application potentielle à l'observation dynamique -
Vieillessement des bitumes.**

Soutenu le, 29/09/2020

Devant le Jury :

CHAKER Yassine	Président	M.C.A.	CU-Tissemsilt
ZEBBAR Souhila	Encadreur	M.C.B.	CU-Tissemsilt
TAIBI Mohamed	Examineur	M.C.B.	CU-Tissemsilt
KERAI Laila	Examinatrice	M.A.A.	CU-Tissemsilt

Année universitaire : 2019-2020



Remerciement

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mme :Souhila.Z, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



dedicace

Dédicace

Je dédie ce modeste travail a :

A mes parents que dieux me les préserver.

A mes chers frères et sœurs.

*A tout membre de ma famille *Djelloul et Alli bey**

A notre encadreur de mémoire Mme Souhila.Z

A nos jurés de soutenance de mémoire.

Au nos professeur de la spécialité génie de raffinage

A tout nos amis et collègues de la promotion 2018/2020.

A tout les étudiants et étudiantes de l'institut Science et technologie.

Firouz

dedicace

Dédicace

Je dédie ce modeste travail a :

A mes parents que dieux me les préserver.

A mes chers frères et sœurs.

A tout membre de ma famille.

A notre encadreur de mémoire Mme Souhila.Z

A nos jurés de soutenance de mémoire.

Au nos professeur de la spécialité génie de raffinage

A tout nos amis et collègues de la promotion 2018/2020.

A tout les étudiants et étudiantes de l'institut Science et technologie.

linda



**Liste des
Figures et
Tableaux**

Chapitre 1:

Généralité sur les matériaux bitumineux

Fig.1.1- Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole	04
Fig.1.2- Séparation d'un bitume en familles génériques	06
Fig.1.3- La structure colloïdale d'un bitume	07
Fig.1.4- La structure colloïdale d'un bitume : (a) de type Sol,(b) de type Gel	07
Fig.1.5- a) Molécule d'asphaltènes b) Macrostructure des asphaltènes	08
Fig.1.6- Un MEBE FEI Quanta 250 FEG	13
Fig.1.7- Micrographie de la surface d'un bitume (1) Avant la déformation, (2) et (3) après les déformations mécaniques (4) Après oxydation	14
Fig.1.8- (a) Procédure d'échauffement (b) Porte échantillon d'un MEBE (C) Moule d'échantillon	15
Fig.1.9- Images par MEBE: a) échantillon WP4/H+I, b) échantillon WP4/H montrant les positions où l'analyse DRX a été effectuée	16
Fig.1.10- Émulsion B de bitume dans l'eau (contenant des additifs d'aide à la coalescence): a) et b) observée en mode hydraté en <i>ESEM</i> ; c) à g) en conditions de déshydratation.la zone observée se trouve sur la face inclinée du plot de la platine Peltier	17

Chapitre 2:

La microscopie électronique à balayage environnementale

Fig.2.1- Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage MEB	18
Fig.2.2- L'origine et la profondeur des signaux principaux dans le MEB	19
Fig.2.3- (a) Interaction inélastique, (b) Interaction élastique	20
Fig.2.4- (a) et (b) Le phénomène de rétrodiffusion, (c) distribution énergétique des BSE	20
Fig.2.5- Les différentes collisions ionisantes dans un gaz au-dessus de la surface d'unéchantillon. Les collisions : A ionisation due aufaisceau primaire, B: ionisation due aux électrons rétrodiffusés, C: ionisation due auxélectrons secondaires, D: ionisation due aux e- accéléré parle champE	21
Fig.2.6- Ionisation en cascade et phénomène d'avalanche	22
Fig.2.7- Interaction élastique et diffusion d'un électron d'angle θ	24
Fig.2.8- Effet de la nature du gaz (Hélium $Z = 2$ et Krypton $Z = 37$; $U = 5\text{kV}$ et distance de travail = 25 millimètre et pression de gaz = 133 Pa)	25

Fig.2.9- Diagramme schématique illustrant les régimes de diffusion pour un faisceau d'électrons traversant un milieu gazeux	26
Fig.2.10- Echantillon Or - Carbone à 1 Pa et à 270	28
Fig.2.11- Élément caractéristique d'une étape de trajectoire d'un électron	30

Chapitre 3:

Modélisation de l'interaction électron-Gaz par la méthode de Monte Carlo

Fig.3.1- Tracé selon la méthode de Monte Carlo des Trajectoires électroniques pour une énergie de 10 KeV P=2Torr,d=7mm dand différents gaz(He, Kr,H ₂ O et l'aire	35
Fig.3.2- Tracé selon la méthode de Monte Carlo des trajectoires électroniques dans la vapeur d'eau pour (a) E ₀ = 15 keV, (b) E ₀ = 10keV, (c) E ₀ = 6keV et (d) E ₀ = 2kev	36
Fig.3.3- Évolution de skirt en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 2 mm et une énergie de 10 keV	37
Fig.3.4- Évolution de skirt en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10 mm et une énergie de 10 keV	37
Fig.3.5- Évolution de skirt en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10mm et une énergie de 6 keV	38
Fig.3.6- Évolution de la fraction non diffusée en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 2 mm et une énergie de 10keV	39
Fig.3.7- Évolution de la fraction non diffusée en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10 mm et une énergie de 10 keV	39
Fig.3.8- Évolution de la fraction non diffusée en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10 mm et une énergie de 6keV	40
Fig.3.9- Profondeur de pénétration en fonction de l'énergie du faisceau incident et la nature de gaz pour une pression P=2Torr	41
Fig. 3.10- Profondeur de pénétration en fonction de la pression et l'énergie du faisceau incident dans la vapeur d'eau	41
Fig.3.11- Profondeur de pénétration en fonction de la pression et l'énergie du faisceau incident dans la vapeur d'eau	42
Fig.3.12- Coefficient d'ionisation en fonction de p.dpour les gaz purs He, Kr H ₂ O et l'aire et pour une tension de 350V	42

Fig.3.13 -Coefficient d'ionisation en fonction de p.d dans la vapeur d'eau pour différentes tensions	43
Fig.3.14 - Comparaison du gain en fonction du produit p.d pour les gaz purs He, Kr H ₂ O et l'air et pour une tension de 350V	44
Fig.3.15 -Comparaison du gain en fonction du produit p.d pour les gaz purs He, Kr H ₂ O et l'air et pour une tension de 200V	44

Chapitre 1:

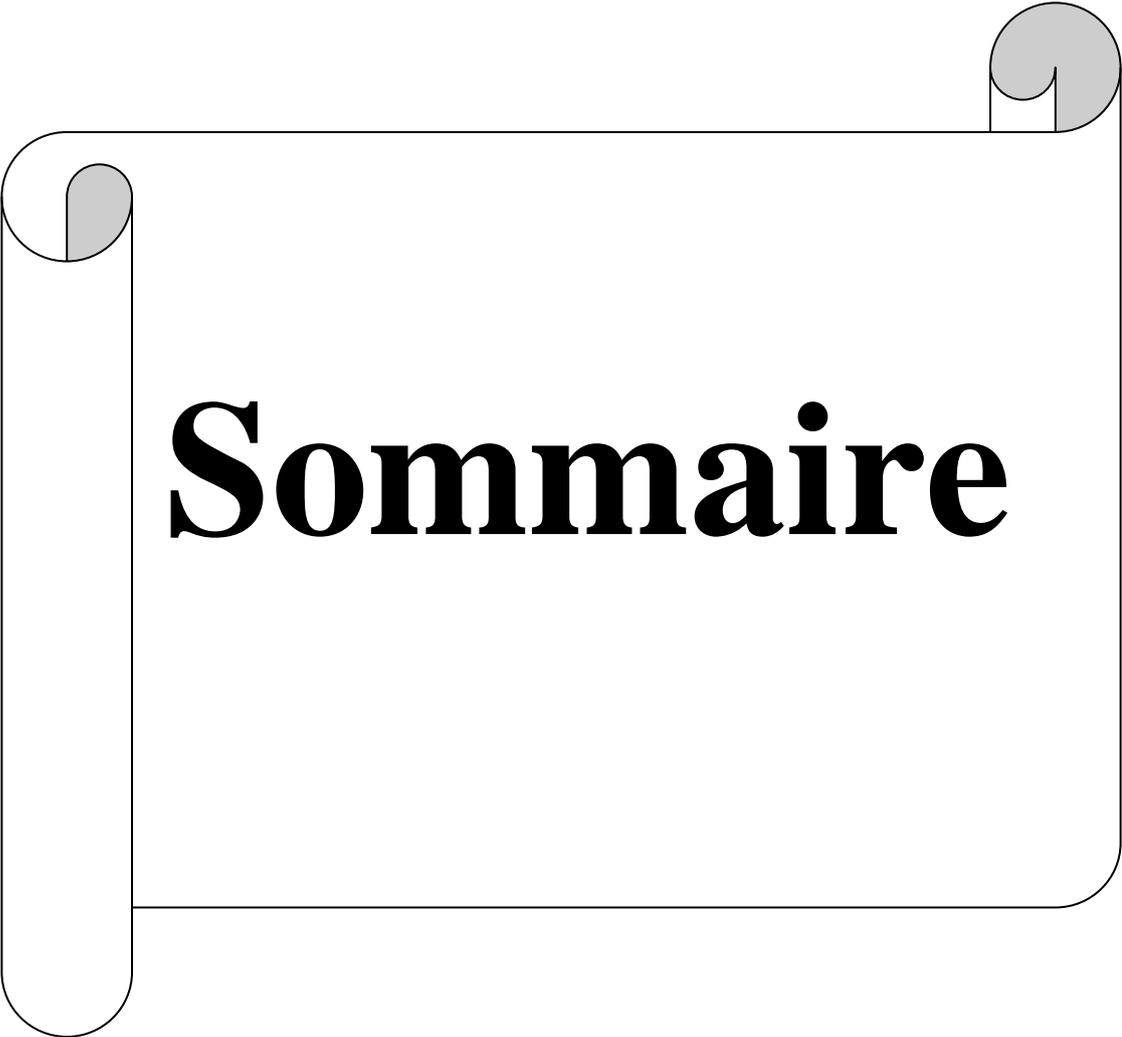
Généralité sur les matériaux bitumineux

Tableau 1.1- Analyse élémentaire des bitumes de différentes sources	05
Tableau 1.2- Types structuraux des.....	07
Tableau 1.3- Structures moléculaires et propriétés proposées pour les composants du bitume ...	11
Tableau 1.4- les compositions de spote	16

Chapitre 2:

La microscopie électronique à balayage environnementale

Tableau 2.1- Constantes A et B du coefficient d'ionisation α pour quelques gaz.....	23
---	-----------



Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste D'abréviation

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre1:

Généralité sur les matériaux bitumineux

1.1. Introduction	03
1.2. Définition.....	03
1.3. Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole	03
1.3.1. La distillation atmosphérique	03
1.3.2. La distillation sous-vide	03
1.3.3 Le désasphaltage	04
1.3.4. Le soufflage	04
1.4. Structure chimique du bitume	05
1.4.1. Analyse élémentaire du bitume	05
1.4.2 La structure moléculaire de bitume	06
1.4.2.1. Structure chimique des maltènes	08
1.4.2.2. Structure chimique des asphaltènes	09
1.5. Concept d'un bitume modifié	10
1.6. Étude du vieillissement de bitume	11

1.6.1. Le vieillissement chimique	11
1.6.2. Le vieillissement physique.....	11
1.7. Analyse de surface : la microscopie électronique à balayage environnemental	12

Chapitre 2:

La microscopie électronique à balayage environnementale

2.1. Introduction	18
2.2. Principe de fonctionnement d'un (MEB)	18
2.2.1. Éléments composant un microscope électronique à balayage.....	18
2.2.2. Le microscope électronique à balayage environnementale (MEBE).....	19
2.2.2.1. Électrons secondaires (SE)	19
2.2.2.2. Électrons rétrodiffusés BSE	20
2.2.2.3. Rayons X	21
2.3. Imagerie dans les conditions environnementale.....	21
2.3.1. L'interactions électron-gaz	21
2.3.1.1. Le processus d'ionisation	21
2.3.1.2. Le phénomène d'avalanche.....	22
2.3.2. Le détecteur à amplification gazeuse (détecteur GSED)	22
2.3.2.1. Gain du détecteur ou facteur d'amplification	23
A) Cas d'un gaz pur.....	23
2.3.2.2. Le processus de diffusion et phénomène de skirting	24
2.3.2.3 .Nombre de diffusion et régime de l'interaction	25
2.3.2.4. Profondeur de pénétration dans le gaz	27
2.4. Modification de la qualité de l'image en fonction de la nature du gaz.....	28
2.5. La microanalyse X.....	28
2.5.1. Imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X (EDS)	28
2.6. Modélisation de l'interaction électron matière	29

2.6.1. Introduction.....	29
2.6.2. Théorie de la méthode de Monte Carlo appliqué aux trajectoires électroniques dans les gaz	29

Chapitre 3:

Modélisation de l'interaction électron-Gaz par méthode Monte Carlo

3.1 Introduction	33
3.2 Description des programmes utilisés	33
3.3 Résultats et discussions	34
3.3.1 Résultats de calculs Monte Carlo relatifs aux interactions électron-gaz.....	34
3.3.1.1. Variation des rayons de skirt en fonction de la nature de gaz	35
3.3.1.2 Calcul de la fraction des électrons non diffusés	39
3.4 Avalanche et gain du détecteur	40
3.4.1 Gain du détecteur	42
Conclusion générale	
Liste Bibliographique	
Résumé	



Liste D'abréviation

Liste d'abréviation

(A.E):électrons Auger

(B.S.E):électrons secondairerétrodiffusé

(C/H) : carbone hydrogène

(C.P.S.E.M): Controlled Pressure SEM

(E.S.E.M):Environnemental SEM

(E.D.S): Energy Dispersive Spectroscopy

(G.P.L) :gaz pétroliers liquéfier

(G.S.E.D) : gaseous secondary electronics detectors

(H.P.S.E.M): High Pressure SEM

(I) : Intensité

(L.V.S.E.M): Low Vacuum SEM

(L.V.S.E.M): Low Vacuum SEM

(M.E.B): microscope électronique à balayage

(M.A.X): maximum

(P): Pression (Pa) /(Kpa)

(P.P.A): PropanePrécipite-Asphalte

(S.A.R.A): saturés, aromatiques, résines et asphaltènes.

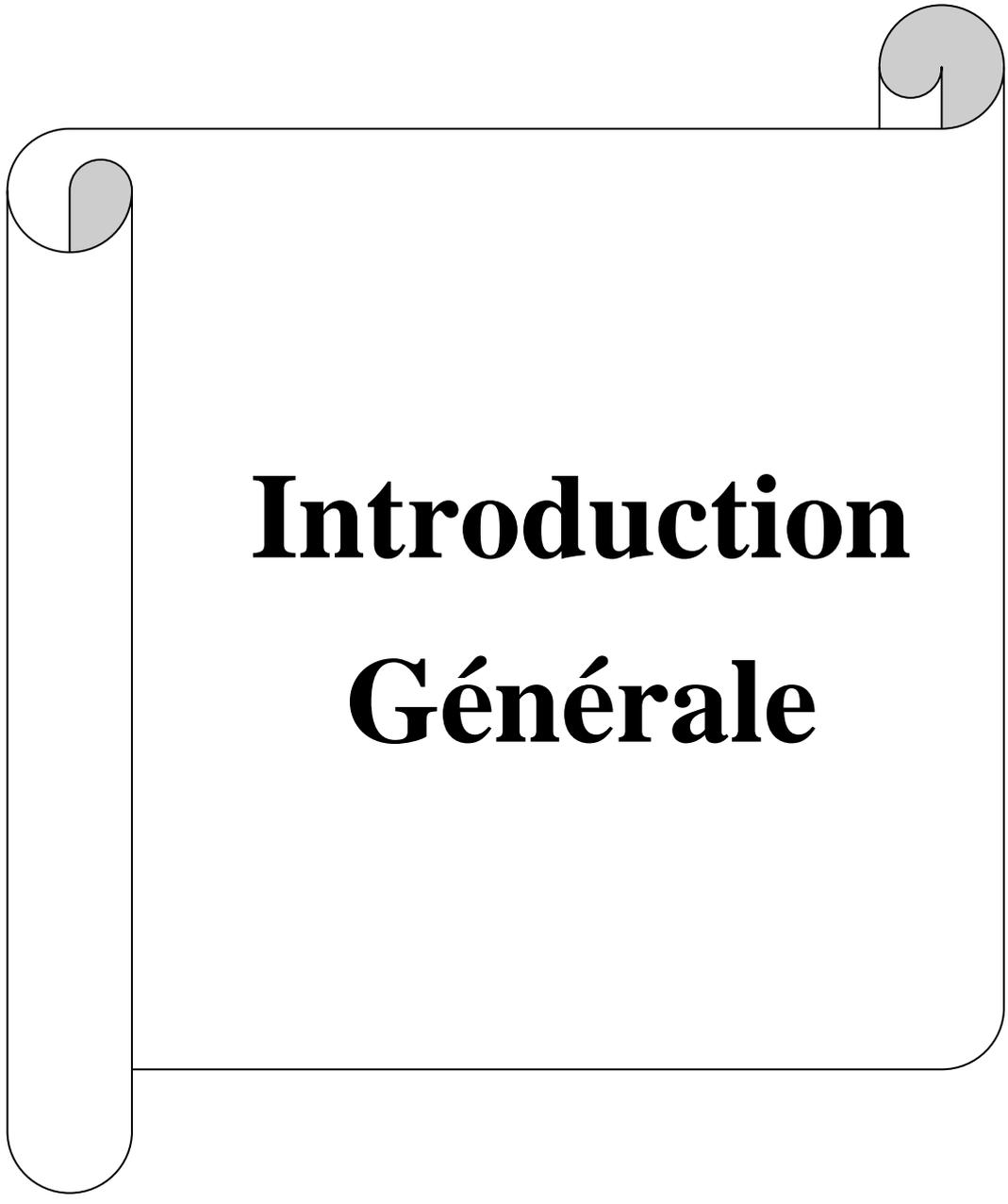
(S.E.M): Scanning électron microscope

(S.E): électrons secondaire

(T): Température (C°)

(V.P.S.E.M): Variable Pressure SEM

(W.D.S): Wavelength Dispersive Spectroscopy.



Introduction Générale

Introduction Générale

Le bitume vieillit et s'altère au cours de son utilisation, depuis sa fabrication en raffinerie jusqu'à son utilisation. Bien que le bitume ne représente généralement que 4 à 6% du poids total des enrobés bitumineux, son impact sur les propriétés du mélange est beaucoup plus significatif. L'impact est particulièrement important sur les chaussées, même si l'entretien régulier puissent atténuer les effets du vieillissement, à long terme les effets du vieillissement conduiront éventuellement à des fissures de surface qui nécessitent le revêtement. En effet, le domaine de l'élaboration des bitumes ou des enrobés bitumineux est en plein essor pour approfondir l'analyse de leurs propriétés morphologique modifié. Cependant ces propriétés telles que la résistance au vieillissement et l'adhésivité, sont fortement dépendantes de la structure et de l'interaction de toutes les familles (composants) présentes dans le bitume. Par conséquent il est d'une importance primordiale de proposer une méthodologie capable de caractériser les différentes interactions tels que les techniques microscopiques (MEBE) microscope électronique à balayage environnementale. Cette technique a facilité l'analyse et la caractérisation d'une plus grande gamme de matériaux, y compris les échantillons humides, huileux et non conducteurs dans leur état naturel. Ces MEB à haute pression peuvent être utilisés dans de très nombreux secteurs d'activité (métallurgie, biologie, industrie pétrolière, médecine...).

Pour observer en MEBE des échantillons non métallisés, la chambre d'analyse doit être remplie d'une certaine quantité de gaz (Hélium, vapeur d'eau, azote, ...). Le rôle important du gaz est la neutralisation de la charge accumulée sur la surface de l'échantillon par les ions positifs produits par l'interaction électron primaire-gaz.

La présence de gaz sur le trajet du faisceau d'électrons n'est pas sans inconvénient car une fraction de ses électrons diffuse loin du point d'impact provoque un élargissement du faisceau (skirt) à cause des collisions des électrons avec les molécules de gaz et introduit un bruit de fond qui réduit la qualité des images, et la précision de la miro analyse X, demeurent intimement liés à la minimisation du skirt qui dépend essentiellement de l'optimisation des quatre paramètres caractérisant le MEBE à savoir : la nature ou la composition du gaz, la pression du gaz, la distance de travail, et la tension d'accélération. Dans ce contexte, nous tenterons de dégager les particularités des gaz He et H₂O en vue de leur application dans les MEBE.

Pour cela, nous nous sommes appuyés sur des calculs de type Monte-Carlo pour simuler les trajectoires électroniques dans le gaz et déterminer les rayons du skirt et les

pourcentages de déviation. L'intérêt de la méthode de Monte-Carlo appliquée à la simulation des trajectoires électroniques réside dans la description détaillée du parcours de l'électron, c'est-à-dire la connaissance des caractéristiques de cet électron (énergie, coordonnée, direction) en tout point de sa trajectoire. Puisque la méthode de Monte Carlo permet de décrire les principes fondamentaux de la pénétration diffuse des électrons dans une cible de géométrie quelconque, il n'est pas étonnant qu'elle ait été largement appliquée aux techniques d'analyse basées sur les interactions électron-matière, soient : la microanalyse X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse de surface, la microscopie électronique en transmission. Nous l'appliquons ici à l'étude de l'interaction électron-gaz (électrons du faisceau primaire – gaz dans la chambre d'analyse).

Le mémoire se compose de trois chapitres :

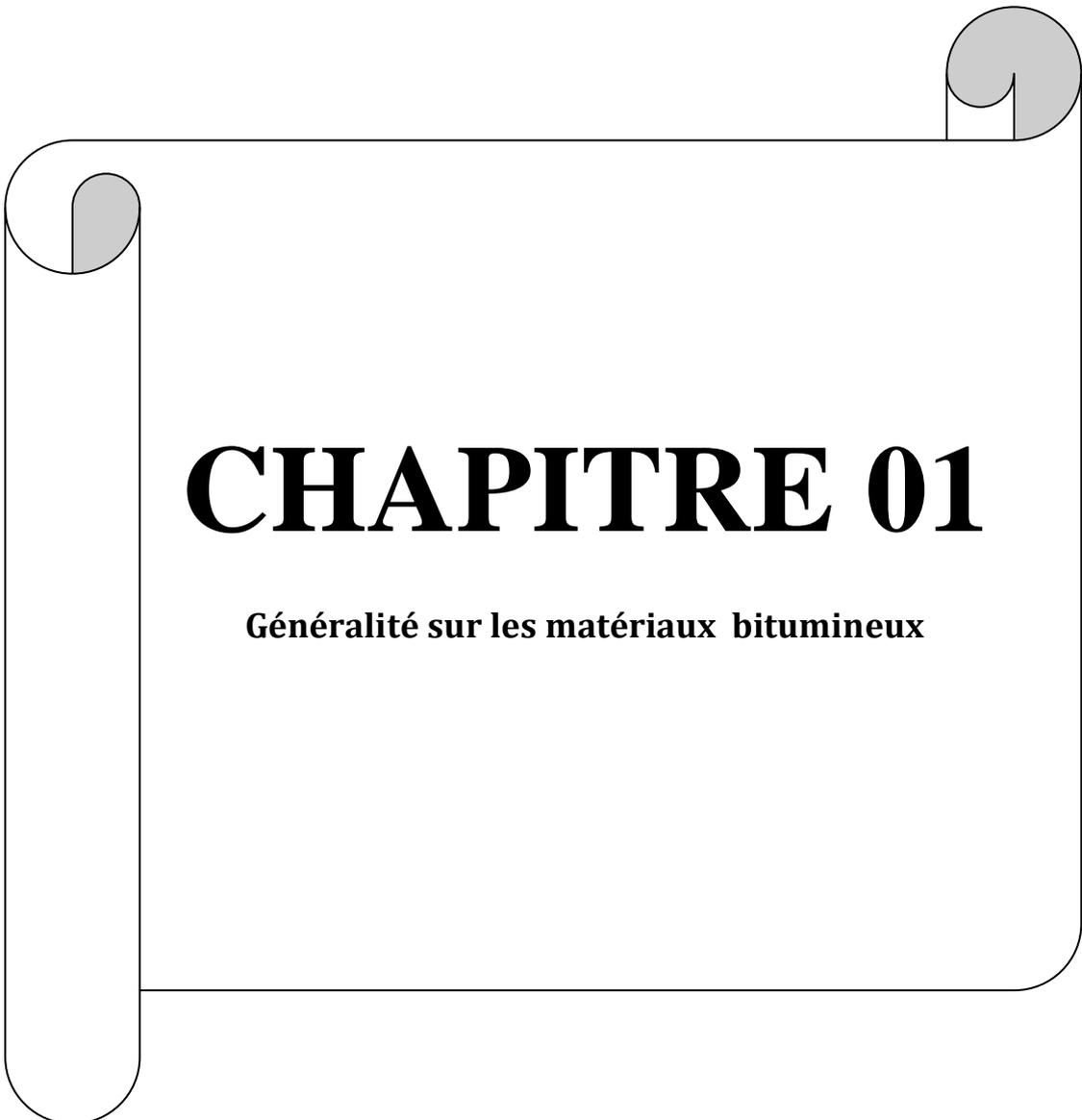
- ✓ Le premier chapitre est une étude bibliographique qui décrit en premier lieu le bitume, sa méthode de fabrication, ses constituants en faisant l'appui sur le phénomène de vieillissement.

Dans un second lieu on a donné un aperçu sur les techniques d'analyse les plus utilisées dans le cadre de caractériser les constituants du bitume par MEBE.

- ✓ Le second chapitre, nous avons décrit en détail l'interaction électron-gaz par les équations de base. Le principe de la microscopie électronique à balayage sous pression de gaz en rappelant brièvement une description simplifiée du détecteur GSED. Nous exposons également l'optimisation de l'imagerie à travers les conditions de détection des électrons secondaires. Nous avons ainsi exposé le principe de la méthode de Monte Carlo permettant de simuler les trajectoires électroniques dans le gaz.

- ✓ Dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus à partir des Programmes utilisés et les interprétations relatives aux simulations des trajectoires électroniques pour différents gaz, différentes pressions, distance de travail et énergies incidentes.

Enfin nous concluons ce mémoire en regroupant dans la conclusion générale les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail en tentant de dégager les conditions optimales d'utilisation du H₂O.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the text.

CHAPITRE 01

Généralité sur les matériaux bitumineux

I.I Introduction

Au fil des ans, la structure du bitume a toujours fait l'objet de nombreuses recherches pour ses qualités d'adhésivité, d'imperméabilité, et comportement thermoplastique. Ce matériau est principalement utilisé pour les revêtements routiers et autres zones pavées (représentant environ 85% de sa consommation totale) [1], autre applications de toitures d'étanchéité, l'isolation, ciment dans la construction de bâtiments, le mastic Le présent chapitre donne un aperçu sur le bitume raffiné issu de la distillation du pétrole brut et les structures des bitumes en faisant l'appui sur le phénomène de vieillissement, l'un des facteurs les plus importants affectant la durée de vie des produit bitumineux.

I.2 Définition

Le bitume considéré dans tout ce travail est la substance extraite du pétrole «bitume raffiné ». C'est un produit hydrocarboné qu'on obtient en éliminant les fractions les plus légères (par exemple GPL, essence, diesel) du pétrole brut. Selon l'origine du pétrole brut et les procédés de raffinage, deux types de bitume peuvent être obtenus: les bitumes mous et les bitumes durs. D'autres types intermédiaires sont obtenus par mélange de ces derniers. [1]

I.3 Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole

1.3.1 La distillation atmosphérique

La distillation atmosphérique est le premier processus de raffinage auquel le brut pétrolier choisi pour la production du bitume est soumis à une température voisine de 340 °C. Il vise à séparer le brut pétrolier en fractions selon leurs températures d'ébullition sous pression atmosphérique. Le brut pétrolier est introduit dans la tour atmosphérique après passage dans un four la fraction la plus lourde appelée « résidu atmosphérique » reste dans le fond de la colonne. Avec certains bruts lourds la distillation atmosphérique seule suffit à obtenir des bitumes de grades routiers. Cependant, avec la plus part des bruts pétroliers Le produit récupéré en fond de tour est le brut réduit et on a recours à une autre technique de raffinage. [2]

1.3.2. La distillation sous-vide

Pour préserver le matériau de dégradations, le brut réduit provenant de la distillation atmosphérique est envoyé dans une colonne où règne une pression réduite à quelques dizaines

d'hPa (1 à 10 kPas). Avec certains bruts pétroliers, il est possible d'obtenir la gamme complète des classes des bitumes routiers allant du 160/220 au 20/30 figure (1) [3].

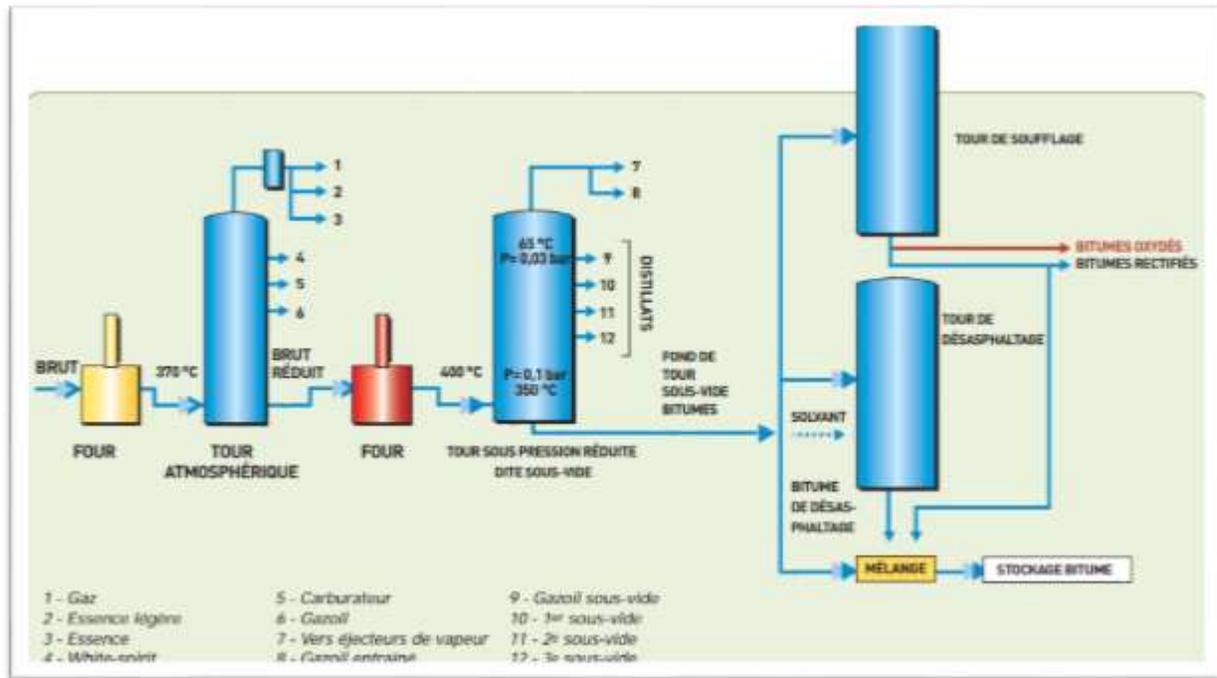


Fig.1.1-Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole.[4]

1.3.3. Le désasphaltage

Le désasphaltage au solvant est employé comme un complément dans le raffinage des “bruts à huile”. Il est le plus souvent pratiqué sur le fond de distillation sous-vide, dont il est difficile de séparer complètement les fractions lubrifiantes dans les conditions normales d'utilisation des colonnes sous-vide opérant sur des bruts peu denses. Selon le solvant employé, butane ou propane, on obtient différentes classes de bitume en faisant varier la nature du fond de distillation sous-vide (degré d'épuisement) et les conditions de fonctionnement de l'unité de désasphaltage, notamment la température et la pression. Le bitume ainsi obtenu est appelé bitume PPA.[5]

1.3.4. Le soufflage

Les techniques de soufflage sont employées lorsque les techniques de distillation ne permettent pas d'obtenir des bitumes à la dureté requise ce qui peut dépendre du brut pétrolier ou encore de l'unité de distillation dont on dispose. Si avec la distillation on élimine les molécules de petites tailles afin d'obtenir un résidu plus dur, avec la technique de soufflage le durcissement du résidu est obtenu par la création d'associations moléculaires de grandes tailles. Pour cela le résidu sous vide, porté à une température comprise entre 250 et 300°C, est soumis à l'injection d'air chaud. Dans ces conditions, des réactions chimiques de déshydrogénation, de craquage, d'oxydation et de condensation ont lieu en permettant la création de molécules de plus

grande taille et d'associations moléculaires qui ont pour conséquence le durcissement du matériau. Le durcissement du bitume pendant le soufflage dépend du débit de l'air injecté, de la température et du temps de cure. On peut distinguer deux types de soufflages : le semi-soufflage ou rectification à l'air qui consiste à traiter un résidu sous vide mou et produire ainsi des grades différents de bitumes et l'oxydation par soufflage qui consiste à traiter une base plus élaborée afin d'obtenir des bitumes industriels (dits spéciaux) utilisés comme produits d'étanchéité.[6]

1.4 Structure chimique du bitume

Le bitume est un mélange complexe d'hydrocarbures possédant une composition chimique et un poids moléculaire variés et dépendent principalement de sa provenance (l'origine du brut pétrolier) et le mode de raffinage.

1.4.1 Analyse élémentaire du bitume

L'analyse élémentaire de bitume montre que tout bitume est composé de 80 à 87 % en masse d'atomes de carbone (en moyenne 83 %), de 8 à 12 % d'atomes d'hydrogène (en moyenne 10 %) et d'hétéroatomes. L'oxygène, l'azote et surtout le soufre représentent globalement, en moyenne 7 % du bitume. D'autres éléments, tels que le fer, le vanadium, le nickel, l'aluminium et le silicium sont aussi présents dans sa composition, à l'état de traces. Une analyse élémentaire des bitumes de sources différentes est représenté voire tableau

Tableau 1.1- Analyse élémentaire des bitumes de différentes sources [7]

	Carbon: % w	Hydrogen: % w	Nitrogen: % w	Sulfur: % w	Oxygen: % w	Nickel: ppm	Vanadium: ppm
Range	80.2–84.3	9.8–10.8	0.2–1.2	0.9–6.6	0.4–1.0	10–139	7–1590
Average	82.8	10.2	0.7	3.8	0.7	83	254
	Iron: ppm	Manganese: ppm	Calcium: ppm	Magnesium: ppm	Sodium: ppm	Atomic ratio: H/C	
Range	5–147	0.1–3.7	1–335	1–134	6–159	1.42–1.50	
Average	67	1.1	118	26	63	1.47	

1.4.2. La structure moléculaire de bitume

Les composants du bitume comprennent quatre groupes de composés. Basé sur la taille et la polarité. Pour séparer ce mélange complexe en fractions génériques en se basant sur la solubilité et la polarité on utilise souvent la méthode appelée SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes). Cette méthode pratique consiste à fractionner chimiquement ces quatre familles : les asphaltènes, par définition, sont insolubles dans les solvants aliphatiques mais sont solubles dans les solvants aromatiques. Tandis que les maltènes sont solubles dans un hydrocarbure de faible poids moléculaire généralement le n-heptane, et sont séparés par chromatographie en (saturés, aromatiques, résines) La figure I.2 résume ce fractionnement SARA [8].

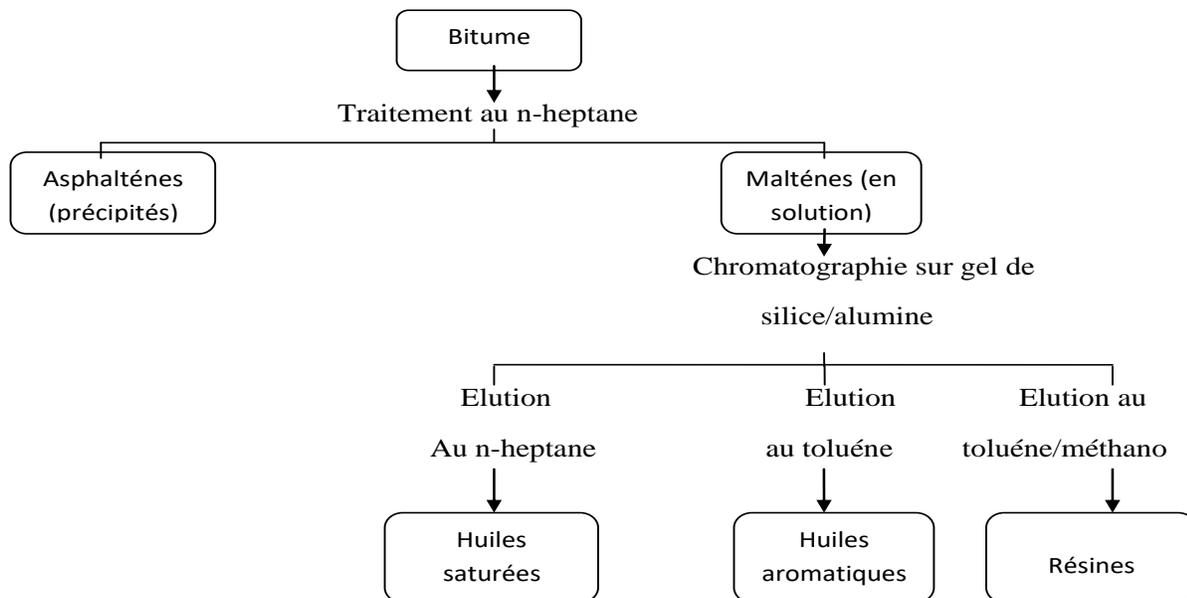


Fig.1.2- Séparation d'un bitume en familles génériques[9]

Ce mélange complexe peut être décrit comme une substance colloïdale (fig.3) dans laquelle les molécules de résines (la fraction la plus lourde des maltènes) s'adsorbent à la périphérie des asphaltènes et forme ainsi des micelles on dit qu'il y a peptisation, ce qui permet leurs dispersion dans le mélange des huiles aromatiques et saturés [10]

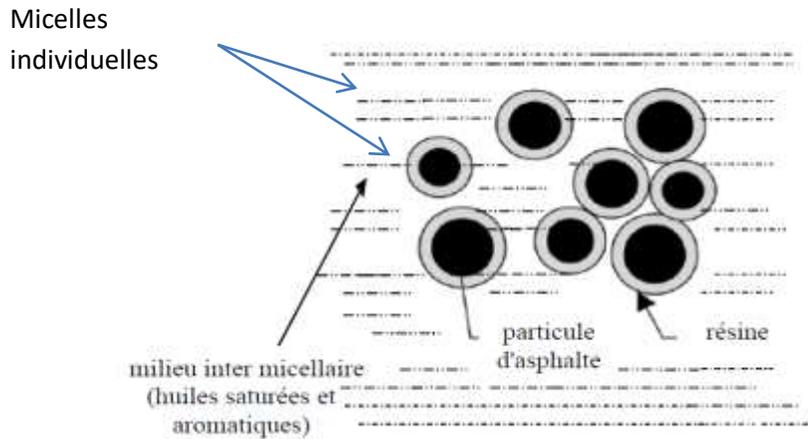


Fig.1.3-La structure colloïdale d'un bitume

On peut distinguer deux configurations pour ce model colloïdale : Sol et Gel (Fig.4 a et b). La structure sol (solution) si la fraction aromatiques/résines est présenter en quantité suffisante (bitume contenant peu d'asphaltènes largement dispersés) ce qui permet le déplacement libre des asphaltènes entourées par des composantes aromatiques de bitume, et lui donne un comportement Newtonien et devient plus ductile (structure visqueuse).

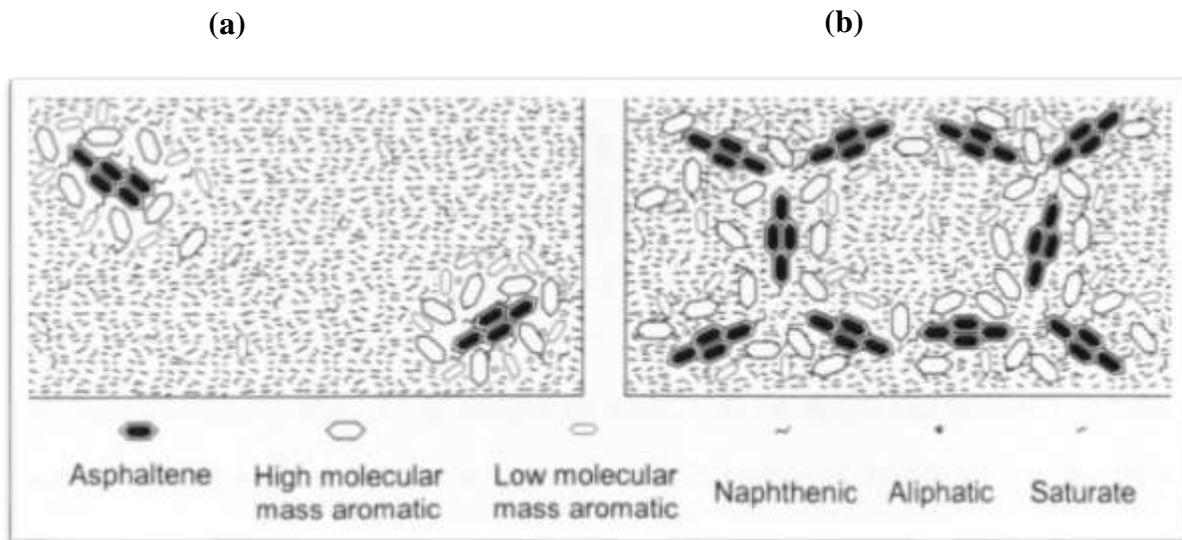


Fig.1.4- La structure colloïdale d'un bitume : (a) de type Sol,(b) de type Gel[11]

Structure de type Gel (gélatineux) les asphaltènes sont moins peptisés et les micelles s'attirent mutuellement. Les agglomérats des asphaltènes deviennent plus denses ce qui confère le caractère non newtonien et présente un seuil d'écoulement pour un bitume. Le bitume routier présente un caractère intermédiaire appelé sol-gel. Le tableau 2 résume le classement de la structure du bitume selon la composition des hydrocarbures :

Tableau 1.2-Types structuraux des bitumes.

Modele	%Asphaltènes	%Résines	%H. Saturés et aromatiques
Gel	> 25	< 24	> 50
Sol	< 18	> 36	< 48
Sol-Gel	21 – 33	30 – 34	45 – 49

Une autre configuration structurale a été proposée par Yen au deux niveaux microstructure et macrostructure. À l'échelle microstructure la molécule est un feuillet polyaromatique supportant des groupements fonctionnels et des chaînes aliphatiques et à l'échelle macrostructure une association de ces entités entre elles qui dépend du milieu dans lequel les asphaltènes sont présents Fig.5_a,

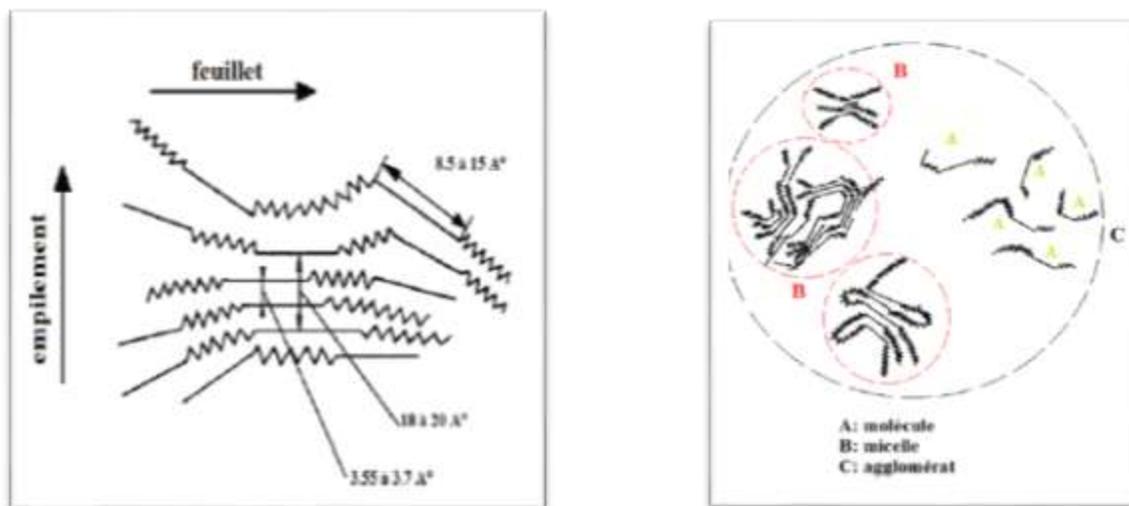


Fig.1.5- a) Molécule d'asphaltènes

b) Macrostructure des asphaltènes

L'empilement de quelques feuillets aromatiques forme des structures organisées appelées micelles Figure I.4b, cette formation dépend des conditions extérieures (concentration, température ou nature chimique du solvant). [12]

1.4.2.1 Structure chimique des maltènes

Les maltènes, constituants principaux du bitume, représentent la fraction la plus légère. Ils contiennent 3 familles chimiques de masse moléculaire croissante :

✓ Les huiles saturées, légèrement colorées, sont liquides à température ambiante. Elles sont composées de paraffines, d'iso paraffines, de cycloparaffines et de naphthènes éventuellement condensés et ne contiennent aucune structure aromatique. D'après Lesueur et Planche [13], ces

huiles saturées ont un effet néfaste sur le bitume pour une utilisation en technique routière. En effet, elles induisent des problèmes d'adhésivité liants-granulats ainsi qu'une forte susceptibilité thermique. Leur cristallisation à froid fragilise le matériau[14].

✓ Les huiles aromatiques et naphthénoaromatiques, liquides colorés jaunes ou rouges. Elles ne contiennent pas de molécules aliphatiques, mais une quantité importante d'hétéroatomes. La plus grande partie des produits sont des hydrocarbures naphthéno-aromatiques. Les huiles saturées, aromatiques et naphthéno-aromatiques.

✓ Les résines sont des solides noirs. Elles sont composées de plusieurs cycles aromatiques condensés et contiennent des composés polaires notamment des acides carboxyliques à caractère tensioactif. Le nombre de noyaux aromatiques par molécule est plus élevé que dans les huiles aromatiques. Les composés à hétérocycles soufrés ou oxygénés sont prépondérants. Les qualités d'adhésivité du bitume sur la matière minérale sont dues en partie aux éléments polaires des résines.[08].

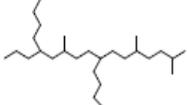
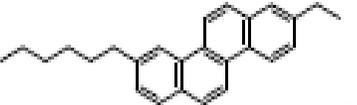
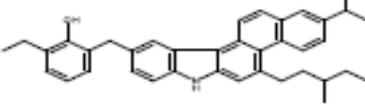
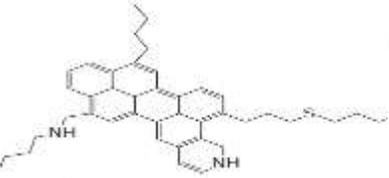
1.4.2.2 Structure chimique des asphaltènes :

Les asphaltènes, solides noirs, durs et friables, de point de ramollissement supérieur à 150°C, sont caractérisés essentiellement par leur solubilité dans le toluène et leur insolubilité dans les solvants paraffiniques, tels que le n-heptane [15]. Malgré la complexité du matériau, Lagunillas a proposé une formule brute moyenne pour les monomères d'asphaltènes :

$C_{74}H_{84}NS_2O$. Composés des mêmes éléments que les résines mais avec un caractère aromatique plus marqué[16], les agrégats d'asphaltènes sont parfois considérés comme le produit de maturation des résines. Les asphaltènes sont essentiellement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. Des études RMN [17] ont permis d'évaluer le rapport C/H à 1,1, et ont montré que près de 40 % des atomes de carbone sont inclus dans des cycles aromatiques et 90 % des atomes d'hydrogène sont portés par un carbone saturé. La concentration en hétéroatomes est élevée (N : 0,5-0,7 %, O : 1,5-5 %, S : 1,6-10 %). Comme la composition globale des bitumes, la composition et la structure des asphaltènes sont différentes suivant le mode de fabrication du bitume. Il reste de nombreuses incertitudes quant à la masse molaire moyenne des asphaltènes. Un facteur 10 peut apparaître entre des masses molaires d'asphaltènes issus d'un même échantillon, mais mesurées avec deux techniques différentes [18]. En effet, les asphaltènes peuvent s'associer sous forme d'agglomérats même à des concentrations aussi faibles que 0,01 g/L d'asphaltènes dans le bitume. Cette organisation sera décrite ultérieurement. De nouvelles

techniques ont permis aux équipes de Badre et coll. [19].et de Groenzin et Mullins de situer la masse moléculaire moyenne de monomères d'asphaltènes à 750 g/mol. Par ailleurs, ces deux équipes ont mis en évidence qu'il n'existe qu'un seul système polycyclique qui comprend un nombre de cycles aromatiques compris entre 8 et 20. Les structures des différents composants sont résumées voir tableau 3 :

Tableau 1.3- Structures moléculaires et propriétés proposées pour les composants du bitume [Sche].

	Structure	H/C	Masse moléculaire	Fraction
Maltènes	Huiles saturées 	2~	470-880g/mol	5- 20%
	Huiles aromatiques 	1.4-1.6	570-980g/mol	40- 65%
	Résine 	1.4-1.7	780-1400 g/mol	(selon Gel-sol)
Asphaltènes		0.98-1.6	800-3500 g/mol	
Asphaltènes				2-25%
	Agrégat			

1.5 Concept d'un bitume modifié

Les propriétés d'un bitume quel qu'il soit sont fortement dépendantes de sa structure colloïdale, Un bitume sol a une bonne résistance au vieillissement mais il est très susceptible à la température ; sa consistance change assez rapidement avec la température, ce qui le rend ou trop fragile à basse température ou trop mou aux températures élevées. Un bitume gel a lui une moindre susceptibilité à la température mais, si les asphaltènes ont été produits par soufflage, le bitume peut vieillir plus rapidement qu'un bitume sol. Les bitumes gel qui sont produits sans

soufflage, par distillation d'un brut approprié par exemple, peuvent présenter une bonne résistance au vieillissement. Il est souvent possible de modifier la structure colloïdale d'un résidu de brut par une combinaison d'additifs et de procédés de traitement appropriés afin d'obtenir un bitume présentant les propriétés recherchées. Ces techniques tendent à être propres à chaque configuration de raffinerie [20].

1.6 Etude du vieillissement de bitume

Le bitume est soumis à des changements notables dus aux conditions environnementales durant leur différente phase d'utilisation. Il évolue dans le temps vers le durcissement ou le vieillissement, ces phénomènes de vieillissement entraînent des modifications de leurs paramètres mécaniques et rhéologiques qui sont fortement dépendant de leur structure chimique. De ce fait, des travaux menés en permanence ont permis de mieux comprendre les interactions moléculaires que ce soit à l'échelle macroscopique ou microscopique impliqués au vieillissement. Deux types d'évolution sont à considérer ; vieillissement physiques et vieillissement chimiques :

1.6.1 Le vieillissement chimique

Le vieillissement chimique est essentiellement dû à des phénomènes d'oxydation et de polymérisation. Il implique une évolution structurale et rhéologique des composants du bitume. Lors du vieillissement, une partie des huiles aromatiques oxydées subit une polycondensation qui les convertit en résines et les résines se condensent en agrégats d'asphaltènes. Les ruptures des chaînes hydrocarbonées des huiles entraînent la formation d'alcane et d'hétéro composés. Les asphaltènes subissent, eux aussi, une oxydation par l'action de l'oxygène de l'air, lors des étapes de vieillissement. Des carbènes peuvent également être engendrés. La viscosité du bitume augmente. La pénétration et la susceptibilité thermique du matériau diminuent. Cette dernière peut être attribuée à des changements de composition chimique. En effet, parmi les 4 familles composant le bitume, la fraction asphalténique est la seule à augmenter, or c'est la fraction de plus basse susceptibilité thermique. De tendance « sol » à « sol-gel », le fluide acquiert une tendance « gel » [15].

1.6.2 Le vieillissement physique

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la viscosité sans modification chimique des constituants. Il touche essentiellement l'organisation colloïdale du matériau. La première cause est le chauffage lors de l'enrobage. L'augmentation de température permet une

solubilisation, dans la matrice malténique, des résines adsorbées sur les micelles asphalténique. Les micelles et les agglomérats d'asphaltènes sont alors déstabilisés. Le réseau se désorganise et tend à se casser. Cette thixotropie est plus ou moins intense selon la nature et la classe du bitume. La remise en structure, par diminution de température, est lente. Avec certains granulats dont le caractère absorbant par porosité est prononcé, les huiles légères peuvent migrer dans les pores des granulats, la composition globale du système est alors modifiée. Si cette migration est faible et lente, elle n'est pourtant pas négligeable et entraîne un déséquilibre à l'origine de la formation d'agglomérats de taille importante.

Cependant le durcissement physique contrairement au vieillissement chimique est un phénomène réversible, la vitesse de retour à l'état initial du système dépend de la viscosité du solvant c'est-à-dire des huiles saturées malténique [15].

1.7 Analyse de surface : la microscopie électronique à balayage environnemental

Expérimentalement, les structures des bitumes ont été largement étudiées en utilisant différentes techniques microscopiques. Ces techniques fournissent des informations structurales différentes échelles. Dans le but de prédire l'évolution de leurs propriétés, in situ, le microscope électronique à balayage environnementale (MEBE) est la technique la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface **Fig.6**. Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Une étude détailler chapitre 2.



Fig.1.6-Un MEBE FEI Quanta 250 FEG[21].

Dans la littérature, il y a eu beaucoup de discussions sur le changement de la microstructure de bitume au cours du temps et les contributions de différents facteurs à la déformation. Comme cela a été observé dans un certain nombre d'études **Fig.7**.

La structure de la surface change lorsque l'échantillon est déformé, par exemple, par allongement ou maculage. Cette déformation semble encore plus dense après l'oxydation (ou le vieillissement).

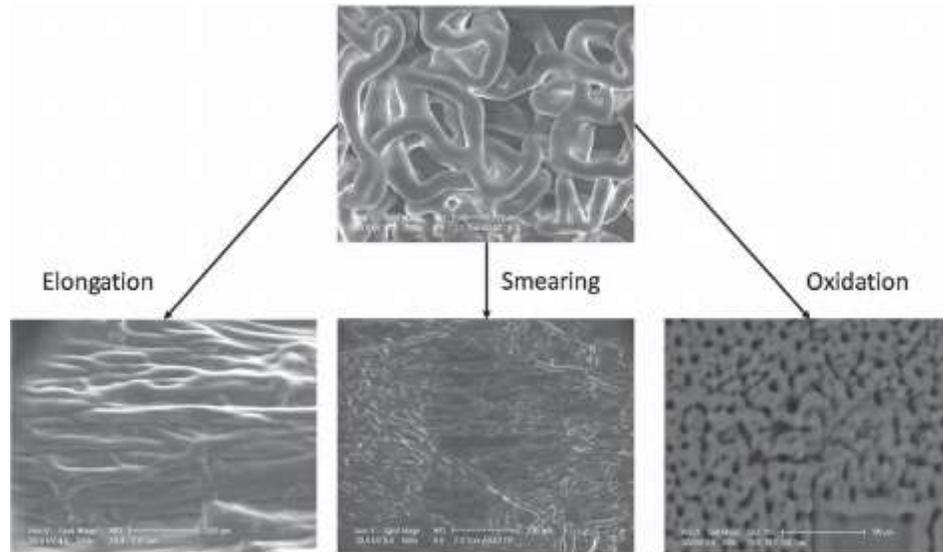


Fig.1.7-Micrographie de la surface d'un bitume (1) Avant la déformation, (2)et (3) après les déformations mécaniques (4) Après oxydation

Malheureusement, pour les échantillons fortement échauffés, la pression de gaz dans la chambre d'analyse peut se révéler insuffisante pour empêcher la déformation et déshydratation de l'échantillon observé. L'utilisation d'une platine refroidie par effet Peltier peut être une solution pour limiter les effets de la déshydratation. Cette platine permet de travailler entre -10 et $+10$ °C..[22]



Fig.1.8- (a)Procédure d'échauffement (b) Porte échantillon d'un MEBE (C) Mouled'échantillon

L'observation topographique est alors possible par le détecteur d'électrons secondaires qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée. Même l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) dans ce mode est possible.

La Fig (9) présente des images obtenues par MEBE lors de l'analyse chimique d'une surface de bitume par diffraction des rayons X. La composition correspondant aux spots est résumée dans le Tableau 4

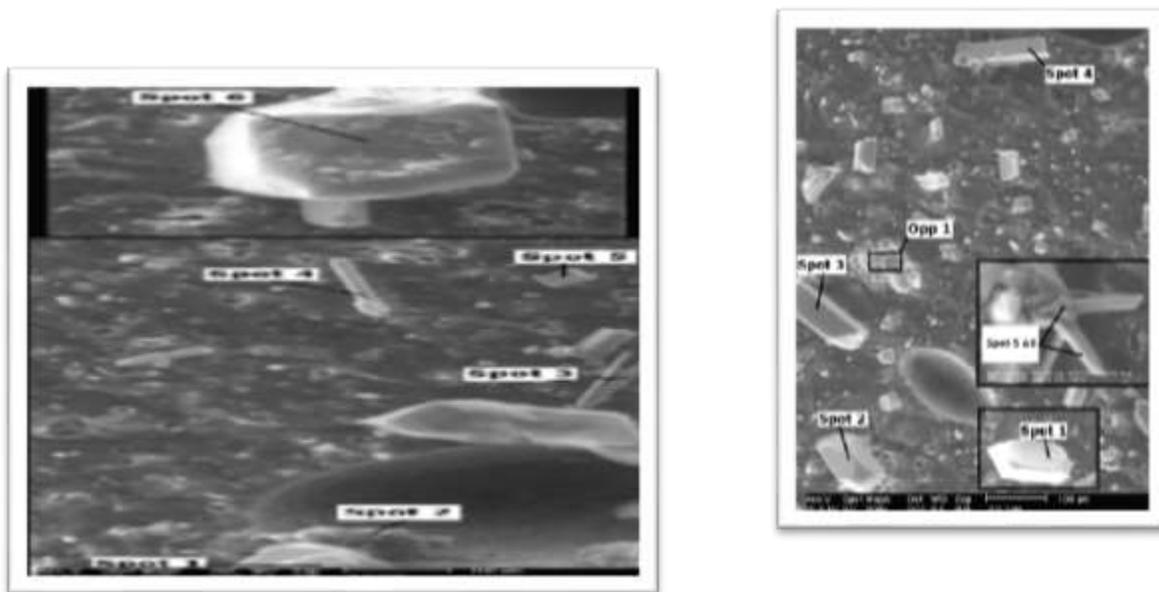


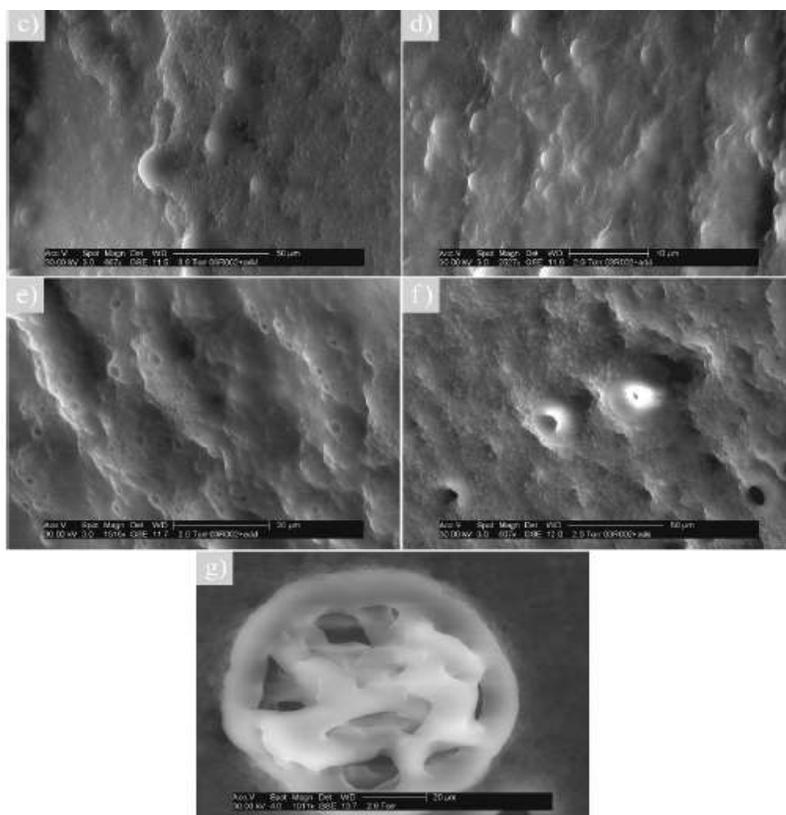
Fig.1.9- Images par MEBE : a) échantillon WP4/H+I, b) échantillon WP4/H montrant les positions où l'analyse DRX a été effectuée[23]

Tableau 1.4- Les compositions de spots

	WP4H+I	WP4/H
Spot 1	O, Na, S Ca	Na, O, C, N, S, K, Ca
Spot 2	C, O, Na, S, Zr, Al, K, Ti, Fe, N	Na, O, C, N, S, Ca
Spot 3	S, Ca, C, O, Na	O, Na, S, K, Ca
Spot 4	S, Ca, C, O, Na	O, Na, S, Ca
Spot 5	C, O, Na, N, S, K, Ca	O, Na, S, Ca
Spot 6	C, O, Na, N, S, K, Ca	S, Ca, O, Na
Opp 1	-	O, Na, S, K, Ca

Les analyses DRX montrent que la plupart des cristaux indiqués sur les Figures I.12 (a) et (b) sont des cristaux de NaNO_3 , seuls les cristaux indiqués par les spots 3 et 4 de la Figure (a) et le spot 6 de la Figure (b) sont probablement des cristaux de CaSO_4 .

Un autre exemple d'étude en milieu hydraté concerne les émulsions bitume-eau, utilisées notamment pour l'enrobage à froid, par exemple pour la réparation rapide de fissures sur les chaussées. L'objectif de l'étude in situ en ESEM été le suivi de la coalescence des particules de bitume en conditions de déshydratation.



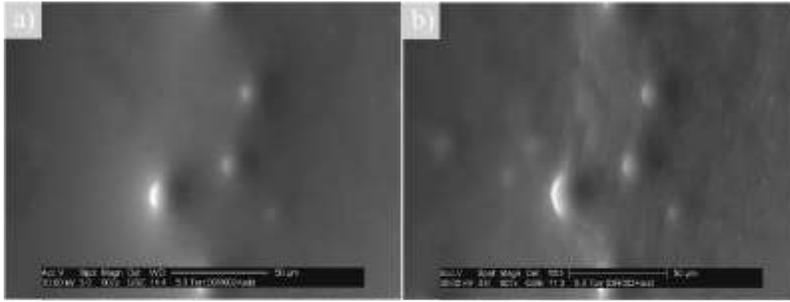
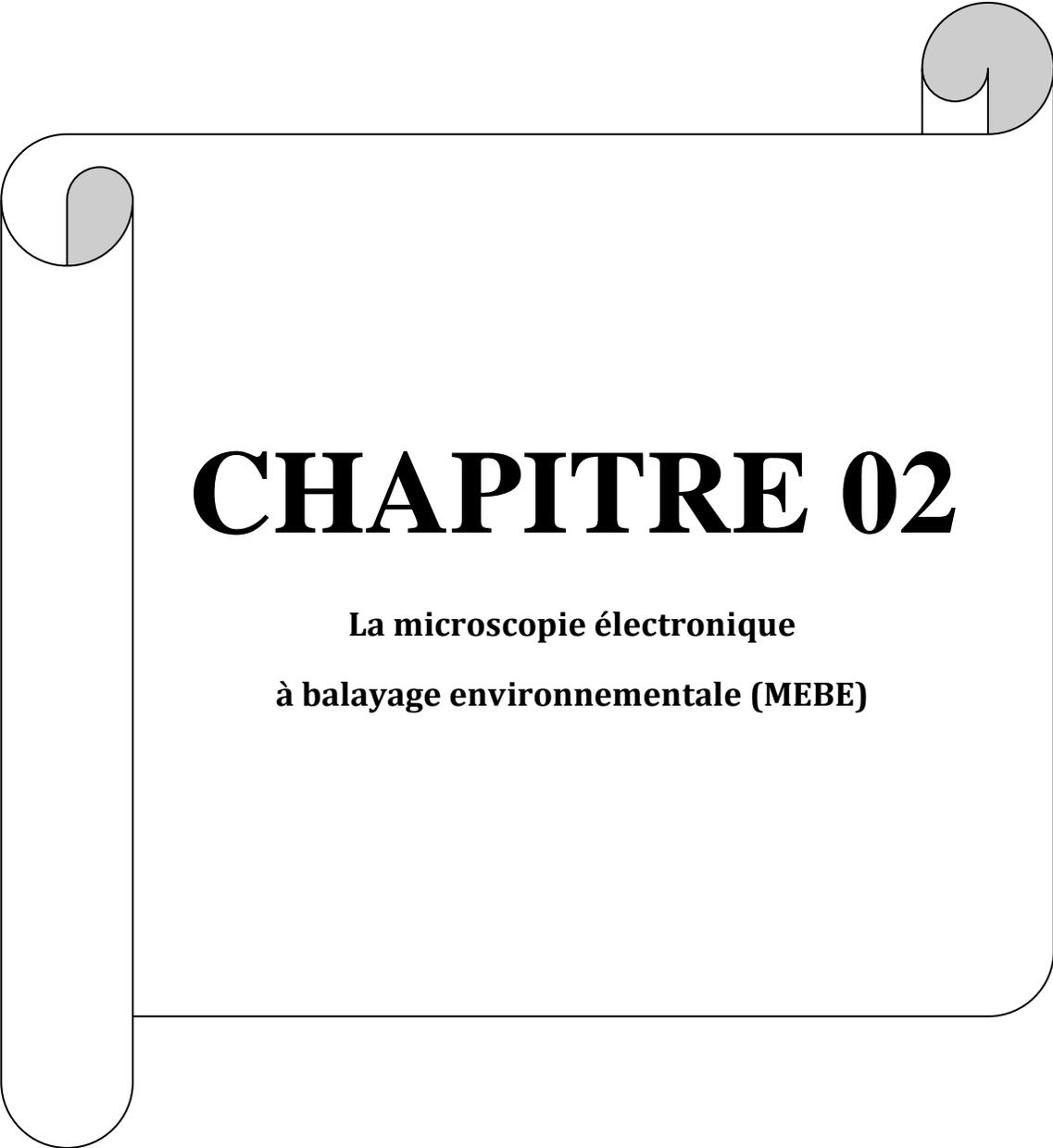


Fig.1.10-Émulsion B de bitume dans l'eau (contenant des additifs d'aide à la coalescence): a) et b) observée en mode hydraté en *ESEM* ; c) à g) en conditions de déshydratation.la zone observée se trouve sur la face inclinée du plot de la platine Peltier

Il a été possible de regarder des objets liquides, comme décrit précédemment, et de leur appliquer des conditions de déshydratation in situ pour observer une éventuelle modification structurale ou la cinétique de coalescence au contact des granulats .[24].



CHAPITRE 02

**La microscopie électronique
à balayage environnementale (MEBE)**

2.1 Introduction

Dans toutes les disciplines scientifiques, le microscope électronique à balayage MEB ou SEM était un outil essentiel dans l'acquisition des connaissances. Ce pendant l'observation de tous types de matériaux : isolants tels que les polymères, les fibres synthétiques, les textiles; matériaux biologiques dans leur état naturel; matériaux archéologiques ne supportant aucune préparation préalable; liquides etc...., a conduit de nombreux fabricants à proposer, depuis le début des années 1990, des microscopes de type ESEM, CPSEM, VPSEM, LVSEM. Ces microscopes qui diffèrent par la nature du gaz dans la chambre d'analyse, le mode opératoire, le domaine de pression utilisable, et par leurs diverses applications, peuvent tous être regroupés sous le vocable de microscopes à haute pression (HPSEM).

2.2 Principe de fonctionnement d'un (M.E.B)

2.2.1 Éléments composant un microscope électronique à balayage

Le microscope Electronique à balayage (M.E.B) (Fig. 2.1) combine l'imagerie à haute résolution avec une grande profondeur de champ, grâce aux courtes longueurs d'onde des électrons et de leur capacité à se concentrer à l'aide de lentilles électrostatiques et électromagnétiques.

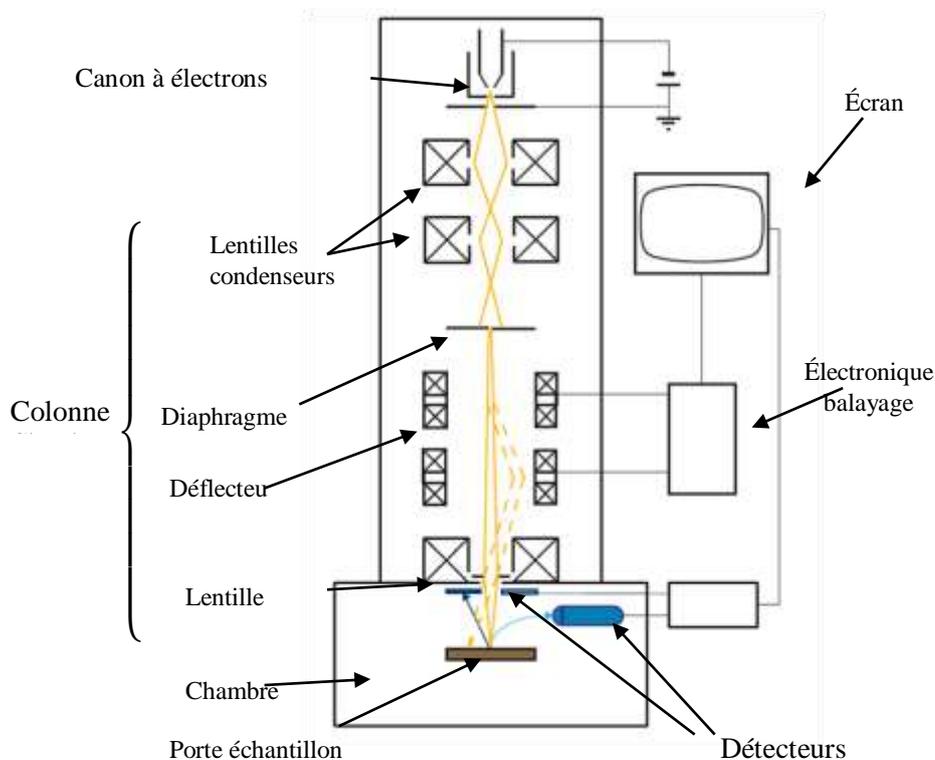


Fig.2.1- Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage MEB

2.2.2 Le microscope électronique à balayage environnementale (M.E.B.E)

Le(M.E.B.E) est un(M.E₀B) conventionnel sauf qu'on utilise un gaz dans la chambre d'analyse ce si est possible grâce aux diaphragmes limiteurs de pression et un pompage différentiel. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, après interaction on obtient différents signaux exploitables pour l'analyse comme les électrons secondaires rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X Fig (2.2) Les signaux présentant le plus d'intérêt pour notre étude sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

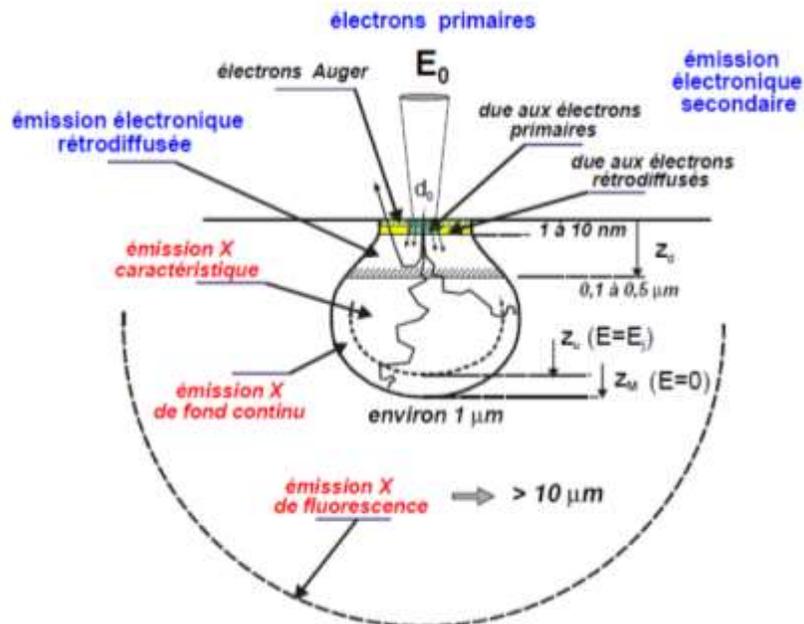


Fig.2.2- L'origine et la profondeur des signaux principaux dans le MEB [25].

2.2.2.1 Electrons secondaires (S.E)

On appelle électron secondaire l'électron éjecté au cours d'une collision inélastique (ou processus d'ionisation) avec l'atome d'échantillon. La détection d'électrons secondaires est le moyen le plus employé pour former des images permettant de visualiser le relief de l'échantillon. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. Fig.3.a

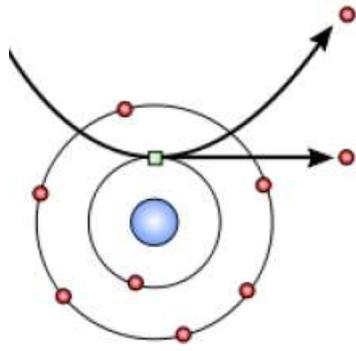
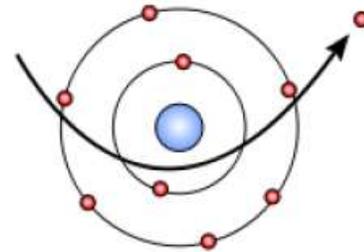


Fig.2.3-(a) Interaction inélastique



(b) Interaction élastique

2.2.2.2 Electrons rétrodiffusés (B.S.E)

Une fraction des électrons primaires est diffusée en dehors de la surface de l'échantillon après avoir ou non subi un certain nombre de collisions élastiques avec les noyaux des atomes à grands angles (force coulombienne), supérieurs à 90° Fig 2.4.a, et/ou d'une succession de collisions à petits angles, inférieurs à 90° , voire Fig2.4.b. Ces électrons sont appelés les électrons rétrodiffusés (backscattered), leur distribution spectrale à la sortie de la cible s'étend de 50eV à l'énergie des électrons primaires E_0 Fig2.4.c.

Les (B.S.E) ont donc une énergie relativement élevée, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires, Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. De ce fait, si on utilise le signal d'électrons rétrodiffusés pour reconstituer une image par balayage, la résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera relativement faible, de l'ordre du micromètre où de quelques dixièmes de micromètres

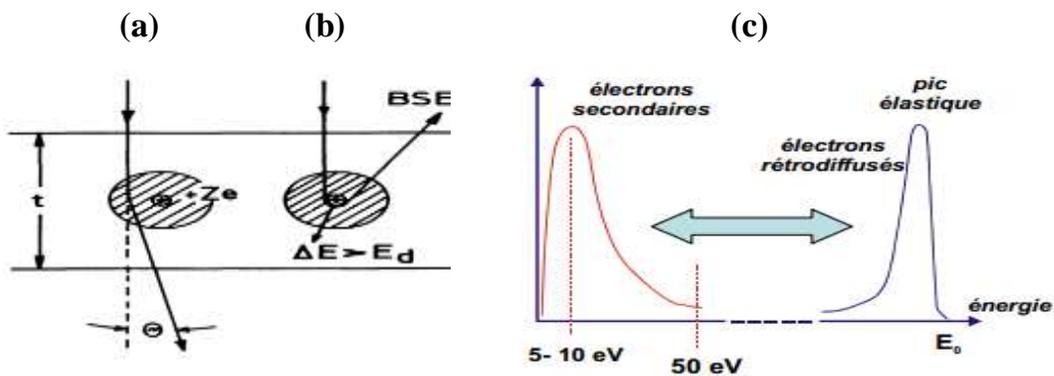


Fig.2.4-(a) et (b) Le phénomène de rétrodiffusion, (c) distribution énergétique des BSE. [25].

2.2.2.3 Rayon X

L'émission de rayon X est dû à l'interaction inélastique on distingue deux types de rayons X :(1) Rayons X émis lors de la désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de

la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. (2) Rayons X émis quand les électrons incidents sont freinés par la matière et constituent un fond continu (Bremsstrahlung).

La grande variété des signaux émis et les dimensions du volume d'interaction dépendent fortement de l'énergie du faisceau incident et le nombre atomique du matériau.

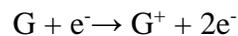
2.3 Imagerie dans les conditions environnementale

2.3.1 L'interactions électron-gaz

Avant de présenter les différentes relations théoriques de calculs, il est utile de comprendre quels phénomènes vont se produire dans la chambre d'analyse.

2.3.1.1 Le processus d'ionisation

Le gaz présent à l'entourage de l'échantillon est utilisé dans l'imagerie. Lorsque l'énergie cinétique de l'électron PE ou l'électron rétrodiffusés BSE et secondaire SE dépasse le seuil d'ionisation du gaz une collision ionisante se produit, créant un ion positif et un électron SE supplémentaire tel que :



Ses événements symbolisés respectivement A, B et C sont figurés (Fig.2.5).

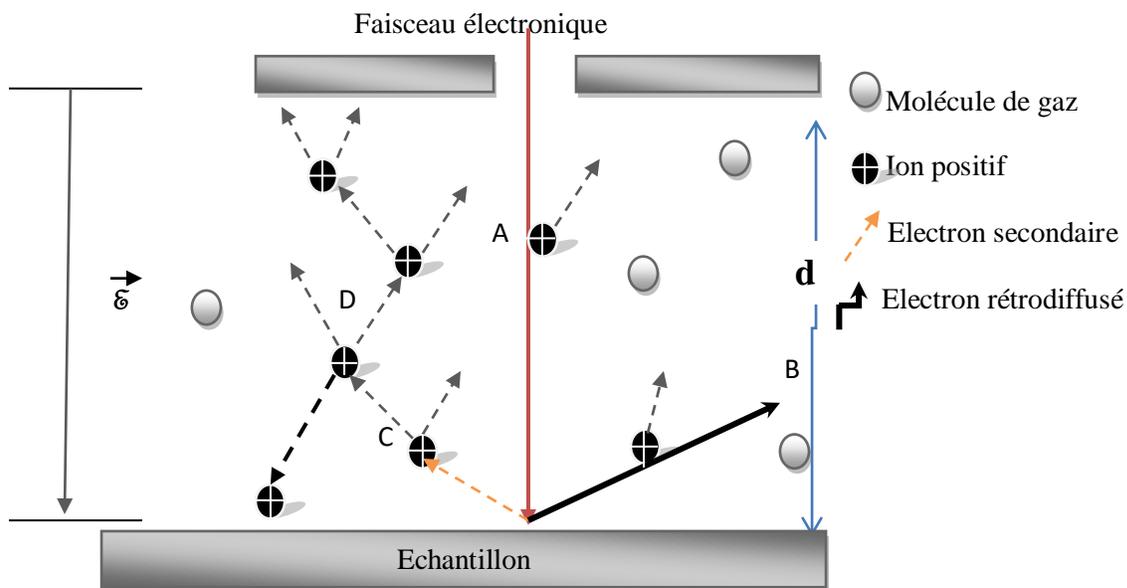


Fig.2.5- Les différentes collisions ionisantes dans un gaz au-dessus de la surface d'un échantillon. Les collisions : A : ionisation due au faisceau primaire,

B : ionisation due aux électrons rétrodiffusés, C : ionisation due aux électrons secondaires, D : ionisation due aux e- accéléré par le champ E.

2.3.1.2 Le phénomène d'avalanche

De plus, sous l'influence du champ électrique, les électrons qui sont créés par l'ionisation du gaz (A, B et C) peuvent être accélérés et à leur tour ionisent le gaz (événement D). Les deux électrons sont alors accélérés par le champ, et le processus se répète, ce qui donne lieu à une avalanche d'ionisation de gaz schématisé par la Fig (2.6) :

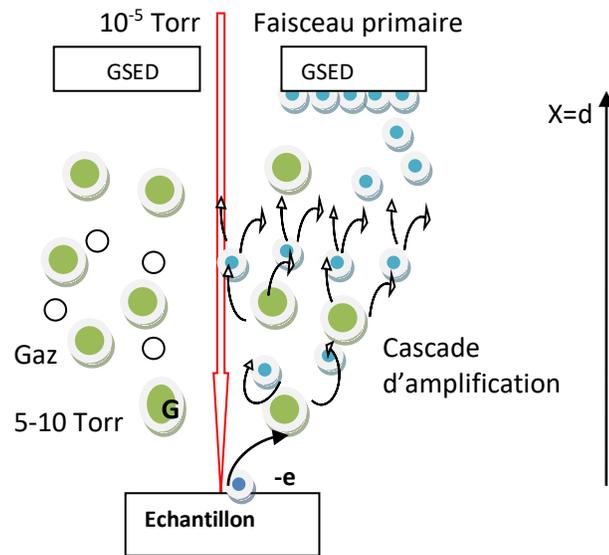


Fig.2.6-Ionisation en cascade et phénomène d'avalanche

2.3.2 Le détecteur à amplification gazeuse(détecteur GSED)

Une multiplication des charges est due à l'application d'un champ électrique dans l'enceinte gazeuse. Cette cascade agit comme un amplificateur de signal à gain élevé en induisant un courant électrique dans l'électrode associée pour former les images en électrons secondaires[26]. C'est le principe du détecteur à amplification gazeuse (détecteur GSED) Fig.2.6

Le principe de détection avec un GSED, est le même principe utilisé dans les compteurs proportionnels. Il est basé sur :

- 1-La multiplication des charges créent dans un volume gazeux.
- 2-L'amplification et la collection du signal généré par le mouvement des charges (électrons + ions).

3-L'utilisation d'un mode de fonctionnement en régime proportionnel ce détecteur peut être assimilé comme une décharge de Townsend.[27]

2.3.2.1 Gain du détecteur ou facteur d'amplification

A) Cas d'un gaz pur

Pour un gaz pur, la multiplication électronique M ou le gain du détecteurs'écrit :

$$\ln M = \alpha d \quad (2.1)$$

Cette approximation du facteur de gain est valable lorsque le champ appliqué $E = \frac{V}{d}$

entre les électrodes est uniforme. Avec d la distance de travail, [28,26,29], α représente le nombre de paires électron-ion produits par unité de longueur ou le premier coefficient de Townsend qui permet de quantifier le phénomène d'amplification de l'ionisation ou d'avalanche induite par ce champ. Une expression analytique de α en fonction de la pression P est donnée par l'expression [28] :

$$\alpha = A.P.\exp\left(-B\frac{Pd}{V}\right) \quad (2.2)$$

Avec V est la tension appliquée, A et B sont des constantes du gaz. Pour chaque gaz ces constantes sont déterminées expérimentalement et sont considérées constants dans un domaine de champ réduit E/P .

Ces constantes sont représentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1-Constantes A et B du coefficient d'ionisation α pour quelques gaz[28]

Gas parameters	A (Torr ⁻¹ cm ⁻¹)	B (V.Torr ⁻¹ cm ⁻¹)	Leve Valid E/p range V .cm ⁻¹ .Torr ⁻¹
He	3	34	20-150
H ₂ O	10	218	113-750
Kr	17	240	100-1000
Aire	11	274	75-600

Le courant d'émission secondaire sera amplifié par un facteur de gain ou facteur de multiplication M . [26,27,28,29] donné par :

$$M_{SE} = \exp(\alpha.d) \quad (2.3)$$

En outre, les signaux provenant d'autres sources comme ceux des électrons secondaires créés par l'impact des électrons primaires PE_s et des électrons rétrodiffusion BSE_s seront amplifiés et contribuent ainsi au signal utile dans le MEBE, le gain de chacune des composantes est donné par :

$$M_{PE} = M_{BSE} = \frac{\exp(\alpha.d) - 1}{\alpha.d} \quad (2.4)$$

Pour une tension V donnée inférieure à la tension de claquage, et un gain maximum $M_{SE_{\max}}$, la pression P_{\max} est donnée par la relation :

$$P_{\max} = \frac{V}{d.B} \quad (2.5)$$

Le gain maximum est une fonction exponentielle de la polarisation d'anode et la nature du gaz seulement [30] :

$$M_{SE_{\max}} = \exp\left(0.368 \frac{A.V}{B}\right) \quad (2.6)$$

2.3.2.2 Le processus de diffusion et phénomène de skirting

Quand le gaz est introduit dans la chambre d'analyse les électrons du faisceau incident peuvent subir des interactions élastiques ou inélastiques avec les atomes / ou molécules qui composent le gaz. Après chaque interaction élastique l'électron perd une partie de son énergie et change de direction.

La nouvelle direction est définie par les angles axial et azimutal figure(2.7). L'angle de diffusion nommé ici θ varie de 0 à 90° , et représente une déviation angulaire par rapport à l'axe z local. L'angle azimutal nommé ici ϕ varie de 0 à 360°

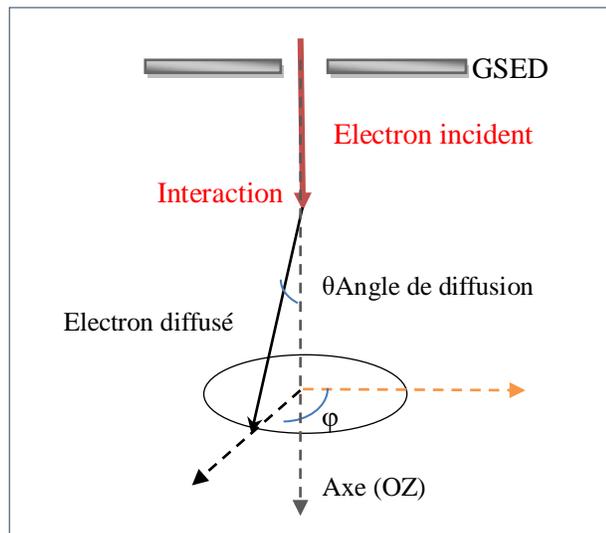


Fig.2.7-Interaction élastique et diffusion d'un électron d'angle θ

Le profil des électrons diffusés autour de l'axe d'incidence dans le gaz, sous forme d'une jupe (skirt), a été étudié par [31]. Qui a donné une formule pour calculer le rayon r_s

$$r_s = \left(\frac{364Z}{E} \right) \left(\frac{P}{T} \right)^{1/2} L^{3/2} \quad (2.8)$$

P : La pression (Pa), L : La distance parcouru dans le gaz (m), T : La température, E : L'énergie du faisceau d'électrons, et Z : Le nombre atomique du gaz.

Le skirt est un inconvénient majeur qui réduit la détection du bon signal utile pour l'imagerie en minimisant le rapport signal sur bruit et limite considérablement la pratique de la microanalyse dans un MEBE. Il est possible d'utiliser la partie du faisceau non déviée à condition que la taille originale de la sonde électronique soit bien plus petite que la largeur du skirt et que cette partie du faisceau contienne suffisamment d'électrons pour avoir un bon contraste. Des simulations de type Monte Carlo pour des gaz monoatomiques montrent que l'élargissement du faisceau est réduit avec l'emploi d'un gaz de numéro atomique faible (Fig.2.8) :

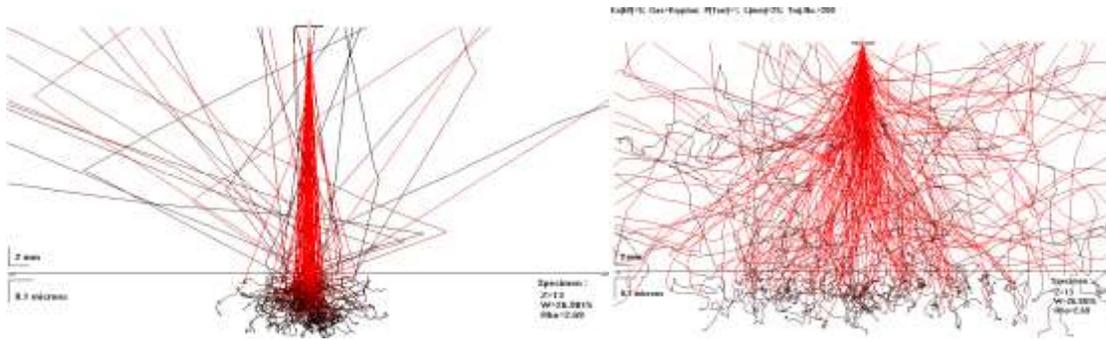


Fig.2.8-Effet de la nature du gaz (Hélium $Z=2$ et Krypton $Z=37$; $U = 5\text{kV}$ et distance de travail = 25 millimètre et pression de gaz = 133 Pa).

Notons qu'il y a beaucoup d'études dans la littérature qui confirment l'utilisation de l'Hélium comme un gaz incontournable pour la microanalyse [32,33,34]. D'autres études ont proposé de travailler avec les mélanges d'hélium, l'ajout de 5% d'un gaz d'électronégativité élevée peut favoriser le processus d'ionisation et augmenter la quantité d'ions positifs pour une bonne neutralisation de charges surfacique [35]. Même que le mélange à 5% de CO_2 est le plus approprié pour assurer une meilleure ionisation que l'hélium pur, tout en gardant un skirt dans des limites raisonnables. [36]

2.3.2.3 Nombre de diffusion et régime de l'interaction

Il est très important d'être en mesure d'estimer la quantité d'électrons diffusés du faisceau primaire. Ceci bien que le processus de la diffusion soit considéré comme un procédé discret, ce qui signifie que chaque électron qui subit des événements de diffusion entre le diaphragme final et la surface de l'échantillon a un nombre bien défini de collisions.

La distribution statistique des électrons diffusés dans les gaz est généralement donnée par la fonction de distribution de probabilité de Poisson. Par conséquent, les résultats de la diffusion basée sur le nombre moyen de collision de tous les électrons (m) permettent de définir trois différents régimes de diffusion[31] :

(1) Le régime de simple diffusion « single-scattering » ($m < 0,355$) : dans ce cas, 95% des électrons primaires subissent une ou zéro collision, ce qui représente le régime de diffusion minimal. Fig.2.8

(2) Le régime d'oligo diffusion « oligo-scattering » ($0,355 < m < 3$) : présente le régime de diffusion partielle où 5 à 95% des électrons primaires passent sans être entrés en collision avec les atomes du gaz. La plupart des microscopes électroniques à balayage à pression variable fonctionnent à ce régime où les effets de la diffusion sur le faisceau primaire deviennent significatifs.

(3) Le régime de diffusion multiple « plural-scattering » ($m > 3$) : présente le régime de diffusion complète où plus de 95% «au moins» des électrons du faisceau primaire sont diffusés. Le régime de diffusion multiple limite la capacité du microscope électronique surtout pour la microanalyse par rayons X. Ces régimes sont bien décrits par la Fig.2.9 ci-dessous.

[37].

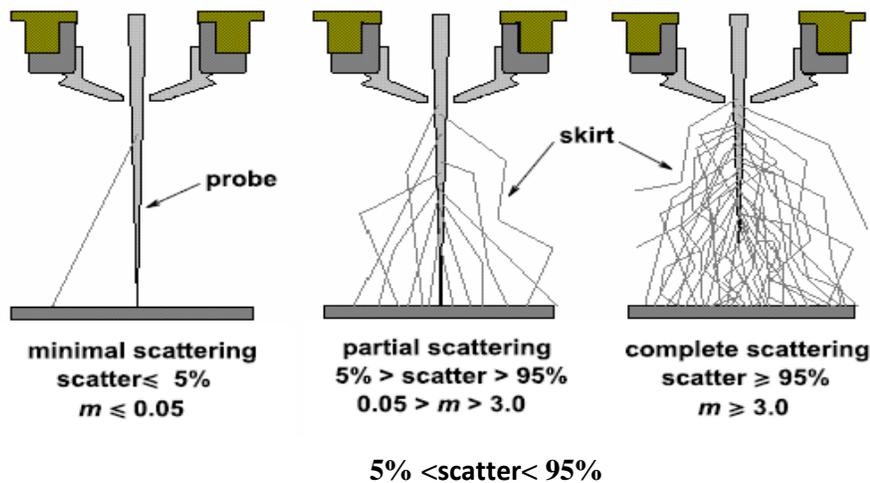


Fig.2.9- Diagramme schématique illustrant les régimes de diffusion pour un faisceau d'électrons traversant un milieu gazeux.[38].

L'interaction des électrons (PE) avec le gaz est presque comme celle d'électron-solide sauf que la distance d'interaction ou le libre parcours moyen de l'électron qui définit la distance entre deux chocs successifs de diffusion, est totalement différent puisque il s'agit d'un gaz dont la densité est 1 million de fois faible de celle d'un solide.[34]

$$\lambda_e = \frac{L}{m} = \frac{1.38.10^{-23}T}{\sigma_T P} \quad (2.9)$$

Si le gaz est suffisamment dilué ou la distance z est très faible, m peut être écrit comme suit. [26] :

$$m = \frac{\sigma_T PL}{kT} \quad (2.10)$$

Ce nombre m est sans dimension lié directement à la pression P (Pa), à la distance de travail L (m), à la température (K), à la section efficace totale d'interaction σ_T (m²) et à la constante de Boltzmann (J K⁻¹).

2.3.2.4 Profondeur de pénétration dans le gaz

La relation générale donnant la profondeur de pénétration proposée par [39] est :

$$L_R = \frac{0.38.T.E^{1.75}}{M.P} \quad (2.11)$$

Où les unités de L_R , P , et de E sont en m et en keV respectivement.

Ce nombre moyen de collision peut être calculé expérimentalement par la formule suivante :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-m} \quad (2.12)$$

Avec $\frac{I}{I_0}$: La fraction du faisceau non diffusée. I : L'intensité du faisceau non diffusé

I_0 : L'intensité du faisceau primaire.

P : La pression (Pa).

L : La distance parcouru dans le gaz (m).

T : La température (K).

K : La constante de Boltzmann (J.K⁻¹).

σ_T : La section efficace de diffusion du gaz (m²).

On remarque d'après la relation (2. 11), que pour $m = 3$, seule une fraction égale à 5% du faisceau primaire survit sans déviation. On peut considérer que cette valeur est la valeur maximale tolérée de m pour un bon fonctionnement du HPSEM. Le régime de diffusion caractérisé par la condition $m < 3$ est appelé régime "oligo-scattering" (oligo-diffusion).

D'autres régimes caractérisant l'interaction électron-gaz sont définis, mais ne concernent pas directement le domaine d'utilisation du MEBE. Aussi, on note que pour $m=3$, est la valeur maximale de m qui permet d'obtenir une image ou de réaliser une microanalyse de manière satisfaisante.

2.4 Modification de la qualité de l'image en fonction de la nature du gaz

L'évolution de la qualité de l'image en fonction de la pression est illustrée sur la fig.2.10. Les résultats présentés ont été obtenus sur un échantillon de référence Or-Carbone. Condition 25 kV sous Air.

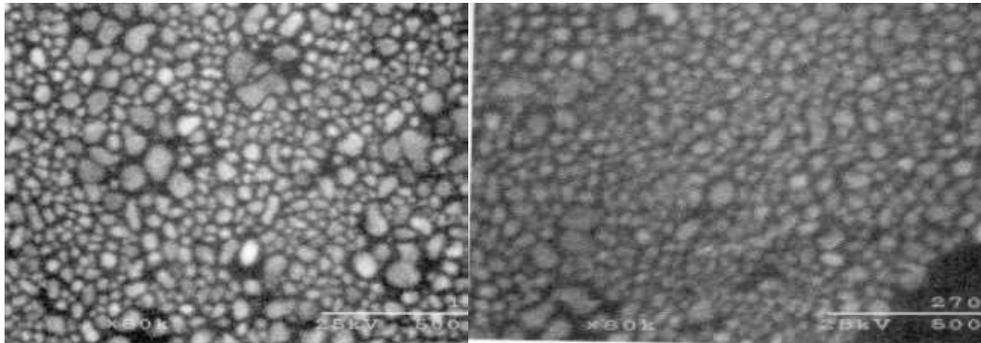


Fig.2.10-Echantillon Or - Carbone à 1 Pa et à 270 Pa[40].

L'augmentation de la pression se traduit par une dégradation du rapport signal sur bruit. Cet effet est d'autant plus sensible que la pression est importante. L'opérateur a aussi la possibilité de changer la nature du gaz dans l'enceinte de son microscope.

2.5 La microanalyse X

La microanalyse X permet une analyse élémentaire qualitative et quantitative. Les rayons X produits par les électrons incidents sont collectés et traités. On distingue deux types d'analyse : L'analyse par dispersion de longueur d'onde (WDS), c'est le principe de la microsonde de Castaing inventée en 1951 par Raymond Castaing, ou par sélection d'énergie (EDS).

2.5.1 Imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X (EDS)

L'analyse utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. En dispersion d'énergie la détection des photons X est réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de silicium dopé en lithium en surface ou d'un cristal de Germanium. Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique, et ainsi améliorer la résolution en énergie et donc la résolution spectrale. Le détecteur est protégé par une fenêtre en béryllium pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant.

2.6 Modélisation de l'interaction électron matière

2.6.1 Introduction

Afin d'interpréter les caractéristiques des images en MEB et de développer les procédures de la microanalyse, il est souvent nécessaire de posséder un modèle de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Ces modèles peuvent fournir une description quantitative d'un ou de plusieurs des produits mesurables de l'interaction faisceau-spécimen: électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, rayons X caractéristiques et bremsstrahlung, courant absorbé, etc. Il existe au moins quatre approches distinctes pour modéliser ces interactions.[41]

- Équations analytiques simples basées sur des sections efficaces de diffusion.
- Simulation de trajectoire électronique Monte Carlo.
- Équations de transport des particules.
- Théorie dynamique de la diffusion.

Dans notre cas, on se limitera à la description de la technique de Monte Carlo. Le véritable développement des méthodes de Monte-Carlo s'est effectué sous l'impulsion de John Von Neumann et Stanislawlam notamment, lors de la seconde guerre mondiale et des recherches sur la fabrication de la bombe atomique. Notamment, ils ont utilisé ces méthodes probabilistes pour résoudre des équations aux dérivées partielles dans le cadre de la Monte-Carlo N-Particule transport. Les méthodes de simulation Monte Carlo sont des outils indispensables pour simuler les trajectoires électroniques dans la matière ce sont les méthodes les plus flexibles et qui se prêtent bien à la modélisation.[42]

2.6.2 Théorie de la méthode de Monte Carlo appliqué aux trajectoires électroniques dans les gaz

La méthode de Monte Carlo est une approche statistique, pour modéliser les phénomènes fortement aléatoires comme la diffusion et la trajectoire des particules. Expérimentalement on ne peut pas envoyer un seul électron incident sur un seul noyau atomique on a recours à une approche statistique, à travers la probabilité d'occurrence de chaque interaction (appelée aussi "événement"). Les trajectoires des particules sont simulées individuellement à partir d'une série de nombres aléatoires et de sections efficaces chargés de reproduire le phénomène physique.

La solution est tirée de la moyenne statistique des grandeurs obtenues à partir de la simulation d'un grand nombre de particules primaires.[43]

Poursimuler les histoires des électrons il est nécessaire de suivre une série d'étapes selon la nature de l'interaction. Premièrement l'électron du faisceau primaire est généré dans des conditions initiale et fixes (par rapport à un repère de laboratoire) d'énergie cinétique initiale E_0 , position de coordonnées (x_0, y_0, z_0) et de direction $d(u, v, w)$. Cet électron n'est pas forcé à faire des collisions avec les molécules de gaz lors de leur première entrée dans la chambre d'analyse. Un choix pourrait être fait entre les deux solutions (collision avec une probabilité p , ou pas de collision) en choisissant un nombre aléatoire ($0 < \text{RND} < 1$) et en précisant que si $\text{RND} > p$, alors il n'y a pas de collision et l'électron suit son parcours sur une distance L_p , sinon, une collision se produit.

La probabilité de collision p , est déterminée par [44]

$$P = 1 - \exp[-L_p \sum(n\sigma_t(E))] \quad (2.13)$$

Après avoir subi une diffusion l'électron change de direction chaque trajectoire simulée est caractérisée par un pas S jusqu'à la prochaine collision et des nouvelles (énergie, position et direction), exemple figure 2.11 S_n est le pas du mouvement après ce n -ième événement. On suppose que la trajectoire a été déjà simulée jusqu'à l'état r_n, E_n, d_n .

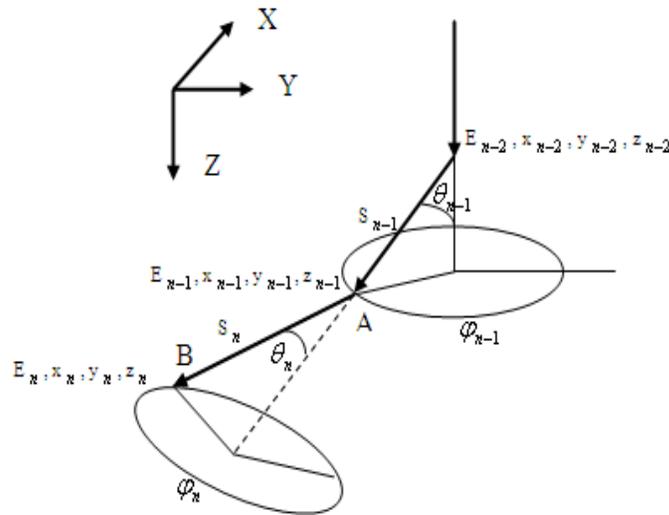


Fig.2.11- Élément caractéristique d'une étape de trajectoire d'un électron.

Le pas S_n jusqu'à la prochaine collision, l'angle de diffusion, le changement de direction et l'énergie perdue dans cette collision sont des variables aléatoires échantillonnées obtenu par simple tirage des nombres aléatoires R_{n1}, R_{n2}, R_{n3} distribué uniformément sur l'intervalle] 0,1]. [43].

L'expression de pas S_n est :

$$S_n = - \lambda_e \cdot \ln(R_{n1}) \quad (2.14)$$

λ_e : le libre parcours moyen (équation II.8).

Pour l'angle de diffusion on obtient :

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{a \cdot R_{n2}}{1 + a - R_{n2}} \quad (2.15)$$

L'angle azimutal (voir figure 2.11) est ensuite obtenu par :

$$\varphi = 2\pi R_{n3} \quad (2.16)$$

Après la collision l'électron perd une certaine quantité d'énergie suivant le type de collision. L'étape suivante dépendra de la quantité de cette perte : a

Selon la loi de Bethe la perte d'énergie peut être calculée par la formule suivante[45]:

$$\frac{dE}{ds} = -78.500 \left(\frac{\rho Z}{AE} \right) \log \left(\frac{1.166E}{J} + 1 \right) \text{KeV/cm} \quad (2.17)$$

J, c'est le potentiel moyen d'ionisation exprimé par

$$j = (9.76Z + 58.5Z^{0.9})10^{-3} (keV) \quad (2.18)$$

Où E est l'énergie de l'électron (keV), Z et A sont, respectivement, le nombre atomique et la masse atomique de la cible (ici c'est le gaz), ρ est la densité du gaz, et S c'est la distance mesurée le long de la trajectoire de l'électron.

Notre travail consiste à étudier la méthode de Monte Carlo en vue de simuler les trajectoires des particules électrons dans la matière. Les gaz moléculaires choisis sont la vapeur d'eau un gaz qui présente une bonne aptitude à l'amplification et l'aire très utilisés. Comme gaz monoatomiques l'hélium et (le krypton non testé jusqu'alors).

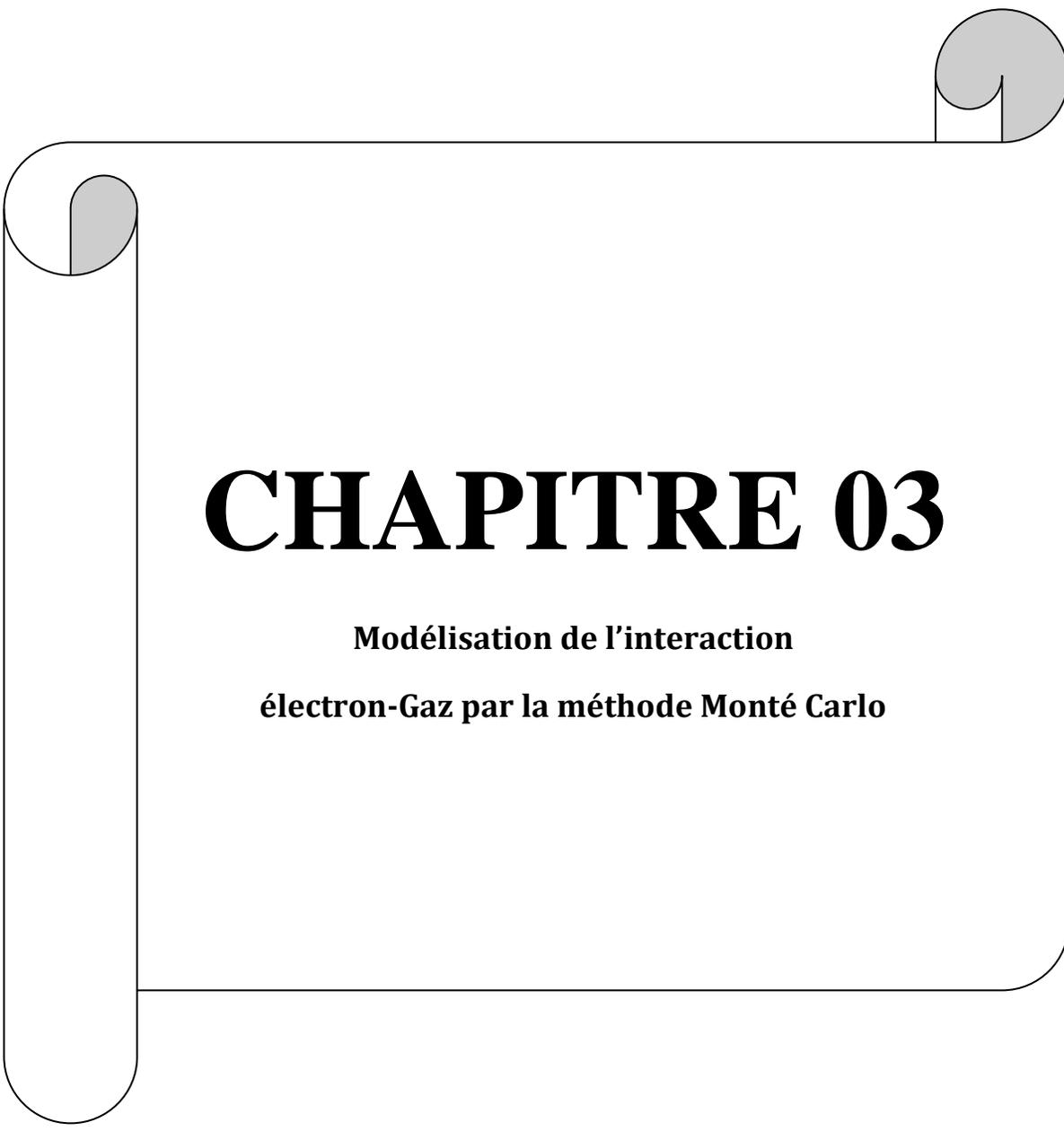
Les programmes originaux ont été développés par le Dr David C. Joy. Et ont été écrits en Turbo Pascal pour DOS 1995. Pour faciliter Le calcul on a choisi le travail avec les programmes MS-Windows qui ont été réécrit par kimioKanda en 1996.[45]

La raison principale d'utiliser la vapeur d'eau est la neutralisation de la charge négative accumulée sur la surface de l'échantillon(isolant tel que le bitume) en attirant les électrons émis vers la cathode du GSED.Cela créé une avalanche d'électrons qui vont ioniser les molécules/ atomes de gaz, à leurs tours les ions positifs sont attirés vers la surface pour la

neutraliser .Par conséquent, les paramètres (pression de gaz, énergie du faisceau, distance de travail et tension du détecteur) adéquats sont nécessaires pour un bon signal.

Mathieu a également considéré que l'utilisation de L'hélium est une solution pratique pour réduire l'effet du skirt. Mais il a été considéré comme insuffisant pour permettre d'extraire des informations précises en microanalyse par le spectromètre EDS. [32,33,34].

Modern research and éducationnel topics in microscopy. [46]

A decorative border resembling a scroll, with a black outline and grey shaded areas at the top and bottom corners, framing the central text.

CHAPITRE 03

**Modélisation de l'interaction
électron-Gaz par la méthode Monté Carlo**

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à une présentation de l'application de la méthode de Monte Carlo dans les cas qui nous intéressent. Cette étude concerne l'effet des quatre paramètres du MEBE (distance de travail, énergie du faisceau, pression, nature chimique de l'environnement) sur les trajectoires et sur l'amplification du détecteur GSED. Après avoir présenté nous montrons l'influence de chacun de ces paramètres sur l'imagerie par une visualisation de rayon de diffusion et du taux d'amplification.

3.2 Description des programmes utilisés

Pour simuler les trajectoires des électrons lors de l'interaction électron-matière. Les méthodes de type Monte Carlo ont permis de trouver des réponses aux différentes questions relatives au volume d'interaction qui n'est pas facile à obtenir expérimentalement. Il existe plusieurs logiciels de simulation, la majorité sont écrits en langage PASCAL qui a les caractéristiques suivantes :

1. C'est un bon exemple de langage de programmation moderne. Il est utilisé dans une programmation structurée et modulaire et il est rapide en exécution.

2. Le style du programme PASCAL est particulièrement dans l'identification des longues et complexes variables, permet de lire et comprendre facilement les programmes.

3. Les différentes versions de PASCAL peuvent être exécutées par tous types de processeur, avec une légère différence et ne posent pas de problème si un programme est utilisé dans une autre version de PASCAL.

4. La conversion de PASCAL en un autre langage est simple et il existe des logiciels qui permettent sans difficulté cette transformation.

On dispose des logiciels suivants :

GAZ-SS95 : Permet de visualiser les trajectoires électroniques traversant le gaz de la chambre d'échantillon et la cible.

The screenshot shows a software window titled "Average Atomic Number and Density Calculator". It contains a periodic table with elements labeled by their symbols. Below the table are two input sections: "Number of Element" with a row of buttons from 0 to 9 and a decimal point, and "Concentration (%)" with a similar row of buttons. A text box contains the chemical formula "N2(80)O2(20)". Below this are two output boxes: "N:" with the value "7.2" and "D:" with the value "1.2861821". At the bottom, there are four buttons: "Clear", "About", "Version", and "Close".

SS_MC : permet de tracer les trajectoires électroniques dans la matière. Dans la fenêtre d'entrée, l'utilisateur doit introduire l'énergie du faisceau d'électrons ainsi que les paramètres de la cible (numéro atomique, masse atomique, densité), nature de la cible (bulk ou cible fine). Dans le cas d'une cible fine l'utilisateur doit introduire l'épaisseur de la cible. Enfin, l'utilisateur doit introduire le nombre de trajectoires qu'il veut étudier.

SE_MC : Est un programme qui permet de tracer le coefficient d'émission secondaire et rétrodiffusé ainsi que le coefficient d'émission total en fonction de l'énergie, pour différents éléments que doit choisir l'utilisateur pendant l'exécution du programme. L'utilisateur doit aussi introduire l'angle d'inclinaison de l'échantillon.

PHIROZ : Est un programme qui permet de tracer les zones d'émission des rayons X dans le volume d'interaction ainsi que la distribution (ρz) en fonction du range. L'utilisateur doit choisir l'élément chimique qu'il veut étudier ainsi que l'angle d'inclinaison et le nombre de trajectoires.

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Résultats de calculs Monte Carlo relatifs aux interactions électron-gaz

En traçant quelques trajectoires (au moins 800), on peut visualiser l'évolution de la diffusion en fonction de l'énergie du faisceau incident E , la pression P , la distance de travail et la nature du gaz.

3.3.1.1. Variation des rayons de skirt en fonction de la nature de gaz:

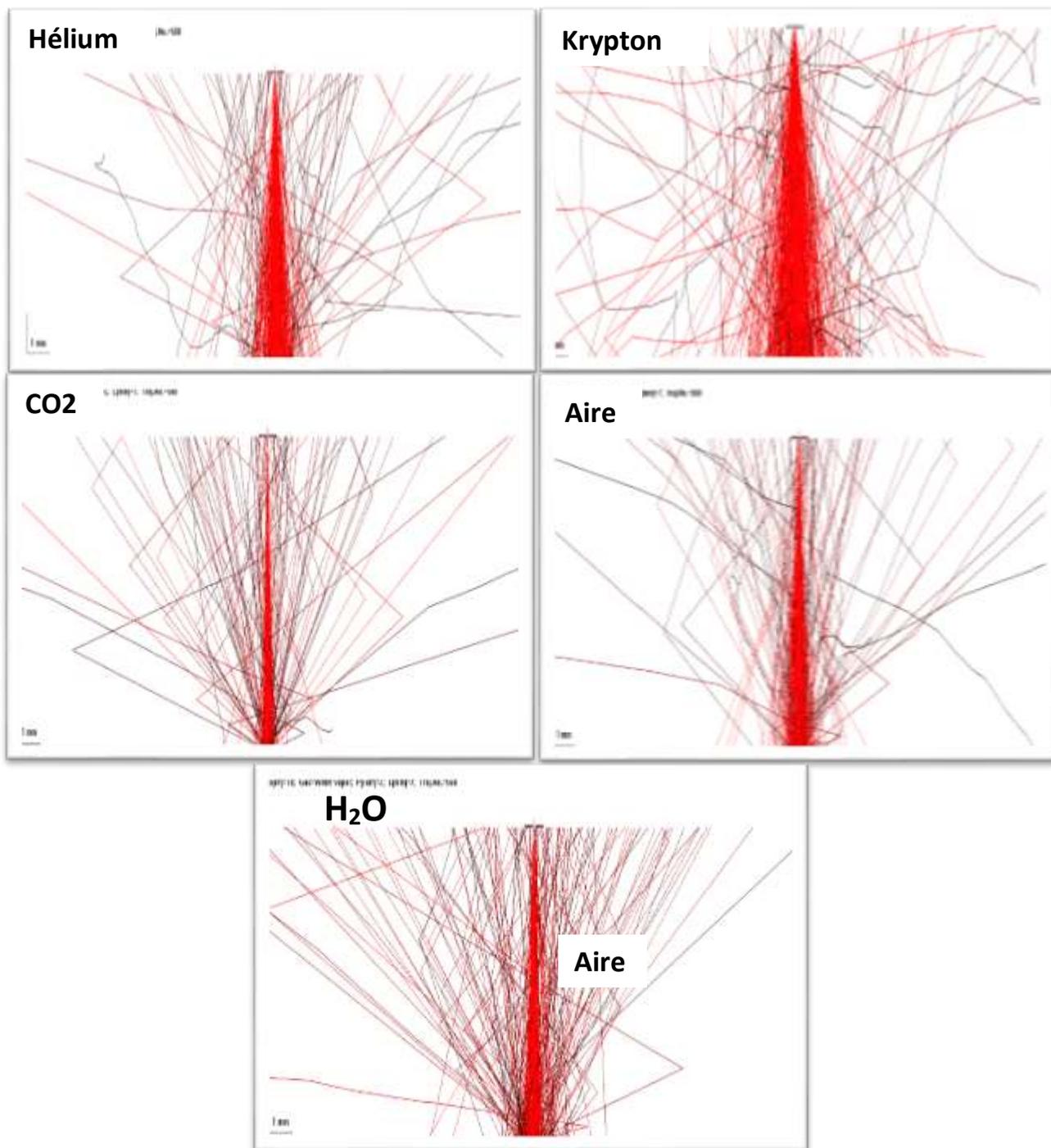


Fig.3.1-Tracé selon la méthode de Monte Carlo des Trajectoires électroniques pour une énergie de 10 KeV P=2Torr,d=7mm dand différents gaz(He, Kr,H₂O et l'aire).

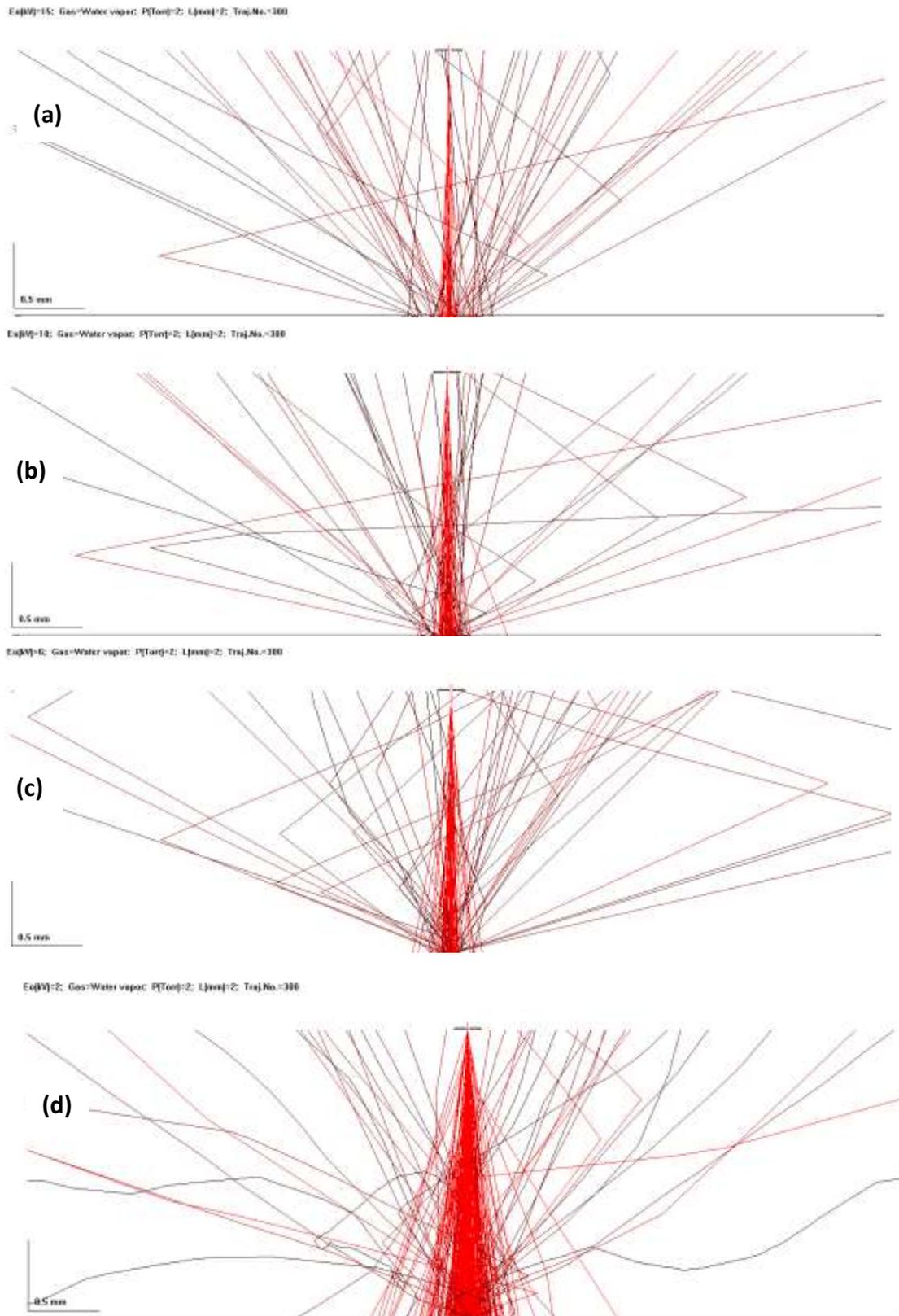


Fig.3.2-Tracé selon la méthode de Monte Carlo des trajectoires électroniques dans la vapeur d'eau pour (a) $E_0 = 15$ keV, (b) $E_0 = 10$ keV, (c) $E_0 = 6$ keV et (d) $E_0 = 2$ keV

Afin de voir l'effet des paramètres tels que la pression du gaz, et la distance de travail sur le comportement du faisceau électronique lors de son passage dans la chambre d'analyse, nous avons regroupé des courbes typiques (de fig.3.3 à fig.3.5) pour les trois gaz He, H₂O, et l'aire

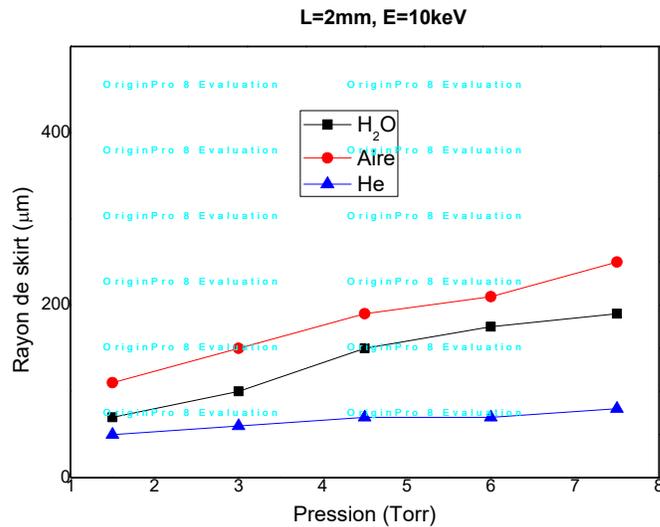


Fig.3.3-Évolution de skirt en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 2 mm et une énergie de 10 keV

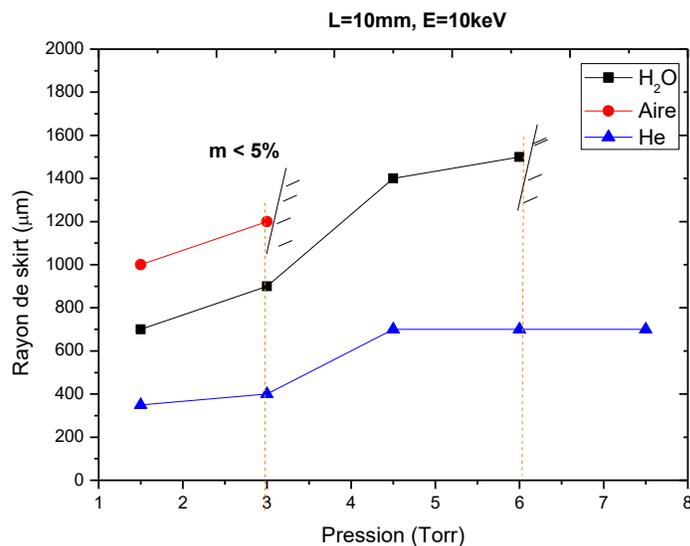


Fig.3.4-Évolution de skirt en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10 mm et une énergie de 10 keV

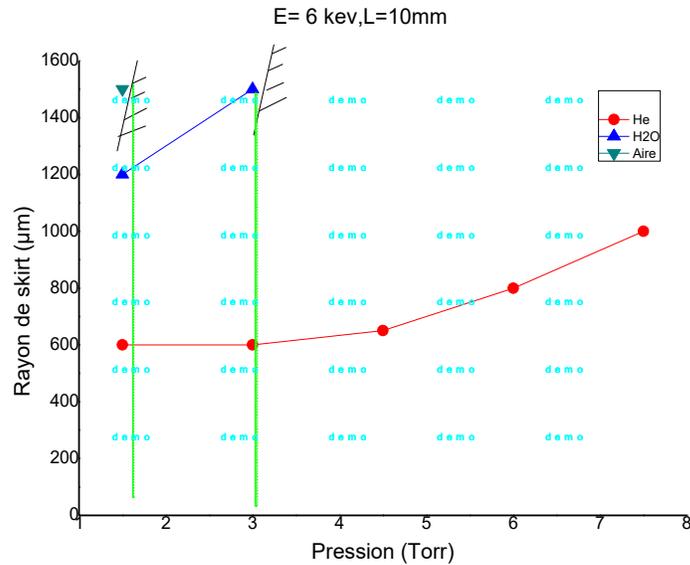


Fig.3.5-Évolution de skirt en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10mm et une énergie de 6 keV

L'examen des courbes (3,4,5) à fait apparaitre que :

✓ L'élargissement du skirt augmente avec l'augmentation de la pression avec une allure exponentielle ceci apparait clairement sur la figure (3.3) où nous avons regroupé des courbes typiques pour les trois gaz. Cette augmentation est moins prononcée pour He que pour H₂O et l'aire.

✓ On voit bien que l'effet de la distance de travail prédomine sur celui de la pression : L'augmentation du skirt est bien visible quand (L : augmente alors que cette augmentation est bien plus faible quand P augmente. Théoriquement ceci résulte du fait que r_s varie en $L^{3/2}$ et en $P^{1/2}$ (2.8)..

✓ Aussi, on note que pour les conditions de travail selon la fig.3.5 et pour les deux gaz moléculaires, existe une valeur maximale de pression qu'on ne peut pas la dépasser et qui permet de réaliser une image topographique de manière satisfaisante voir chapitre 2 equ. (2.12).

3.3.1.2 Calcul de la fraction des électrons non diffusés

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de la variation de la fraction des électrons non diffusés, en fonction de la pression et de l'énergie, pour la vapeur d'eau et l'hélium, ces résultats sont tracés dans les graphes suivants :

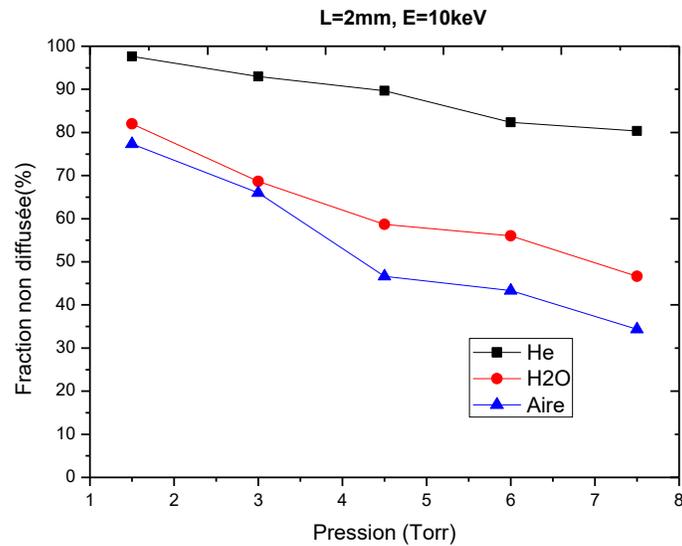


Fig.3.6-Évolution de la fraction non diffusée en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 2 mm et une énergie de 10keV

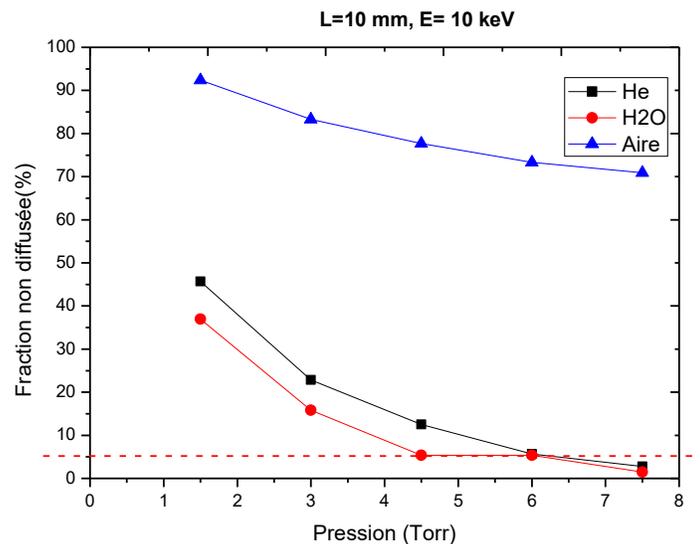


Fig.3.7-Évolution de la fraction non diffusée en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10 mm et une énergie de 10 keV

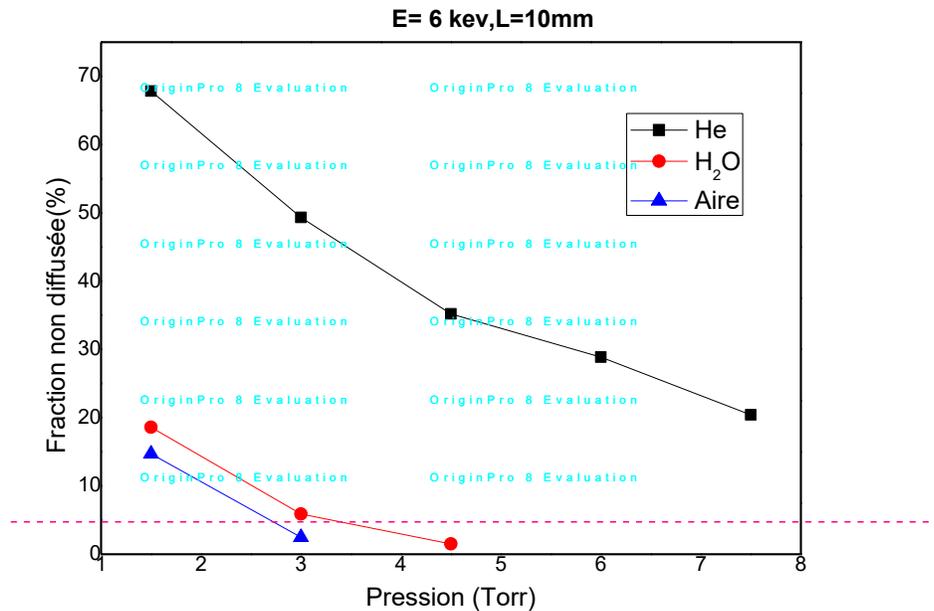


Fig.3.8-Évolution de la fraction non diffusée en fonction de la pression et la nature de gaz, simulés pour une distance de travail de 10 mm et une énergie de 6keV

Nous avons tracé sur les graphes de H₂O et l'aire une ligne horizontale à $f_p = 5\%$ correspondant au minimum requis pour le signal restant. Ainsi on voit sur la fig.8 que pour la vapeur d'eau et pour des basses tensions (ici 6 keV) et une distance de travail de 10 mm (habituellement utilisée dans les MEBE), il faut une pression de travail inférieure à environ 3Torr. Cette ligne horizontale n'est pas tracée pour He car ce gaz convient à toute pression et distance de travail dans les domaines étudiés.

3.4 Avalanche et gain du détecteur

Dans cette partie nous avons choisi de calculer le premier coefficient d'ionisation de Townsend pour la vapeur d'eau, l'aire et l'hélium comme gaz inerte et d'analyser les propriétés de gain de différents environnements gazeux afin de prouver l'effet optimum de la vapeur d'eau qui intègre les différentes contraintes associées à une bonne efficacité du GSED.

Pour visualiser l'évolution du volume d'interaction électron-gaz (H₂O) en fonction de l'énergie du faisceau incident, de la pression, de la nature de gaz, les figures (3.9) et (3.10) représentent les profondeurs de pénétration dans différents gaz. Les tracés de la figure (3.9) montrent bien l'effet de la nature du gaz sur la profondeur des électrons ; ceux de la figure (3.10) montrent l'importance du choix de la vapeur d'eau.

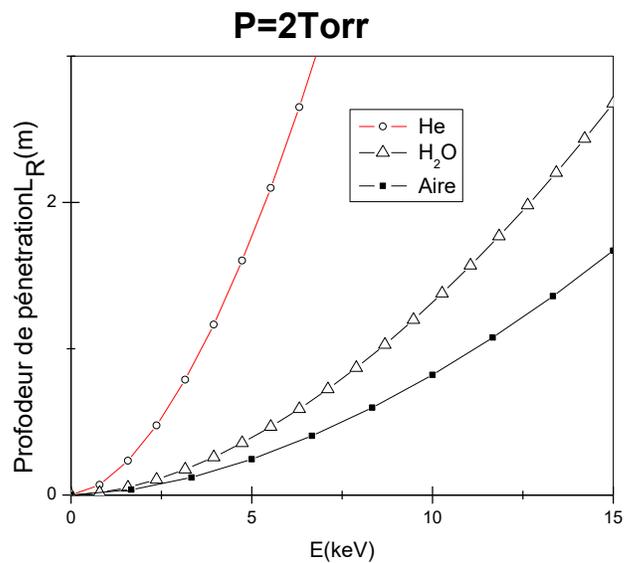


Fig.3.9- Profondeur de pénétration en fonction de l'énergie du faisceau incident et la nature de gaz pour une pression P=2Torr.

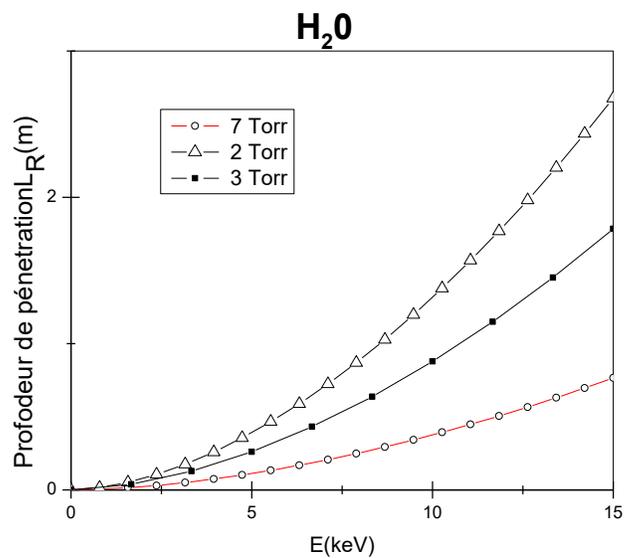


Fig. 3.10- Profondeur de pénétration en fonction de la pression et l'énergie du faisceau incident dans la vapeur d'eau.

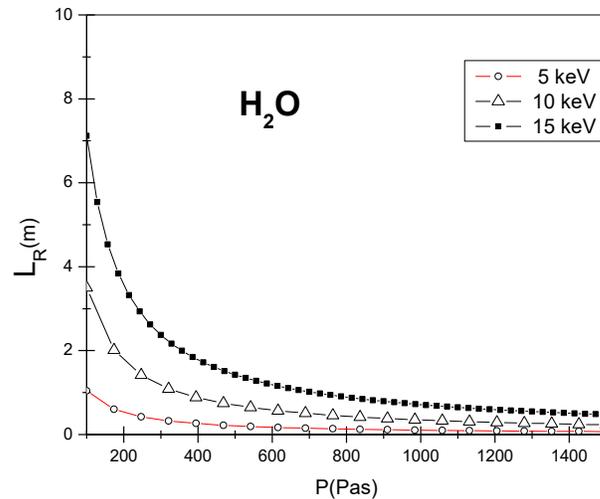


Fig.3.11- Profondeur de pénétration en fonction de la pression et l'énergie du faisceau incident dans la vapeur d'eau

3.4.1 Gain du détecteur

Dans cette partie nous avons choisi de calculer le premier coefficient d'ionisation de Townsend pour la vapeur d'eau, l'aire et l'hélium comme gaz inerte et d'analyser les propriétés de gain de différents environnements gazeux afin de prouver l'effet optimum de la vapeur d'eau et qui intègre les différentes contraintes associées à un bon rendement du GSED.

L'optimisation du coefficient d'ionisation en fonction des paramètres ci-dessus est un élément très important dans la conception du détecteur. La figure 3.12 présente

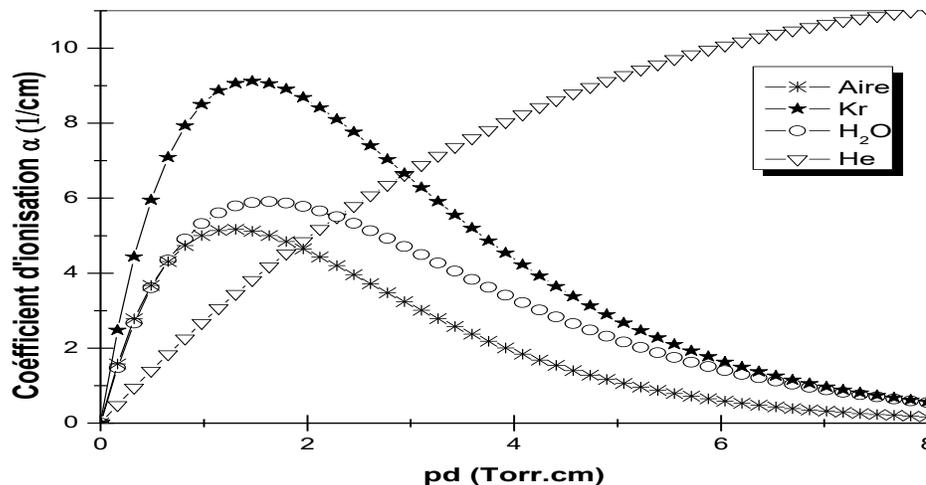


Fig.3.12- Comparaison du gain en fonction du produit p.d pour les gaz purs He, Kr H_2O et l'aire et pour une tension de 350V

La figure 3.12 montrent que les coefficients d'ionisation pour les quatre gaz en fonction de pd à une tension fixée à 350V. Il apparaît que plus le gaz est lourd, plus il présente un coefficient élevé à faible valeur de (Pd), par exemple : le H_2O présente un coefficient élevé mais pour une trop faible valeur de ($p.d$), presque (1.8 Torr.cm), comparée aux conditions de travail d'un MEBE. Alors que pour l'aire ce maximum est aux alentours de 8 Torr.cm. La diminution de α avec une augmentation de p , après la valeur maximale atteinte, est due à l'augmentation de la concentration du gaz. En ce qui concerne le gaz qui nous intéresse, l'aire présente un coefficient élevé à grande valeur de (Pd). Notons que la vapeur d'eau présente une valeur élevée ce qui pourrait être très intéressant pour de faibles valeurs de $Pd < 2$ Torr.cm dans la chambre d'analyse d'un MEBE.

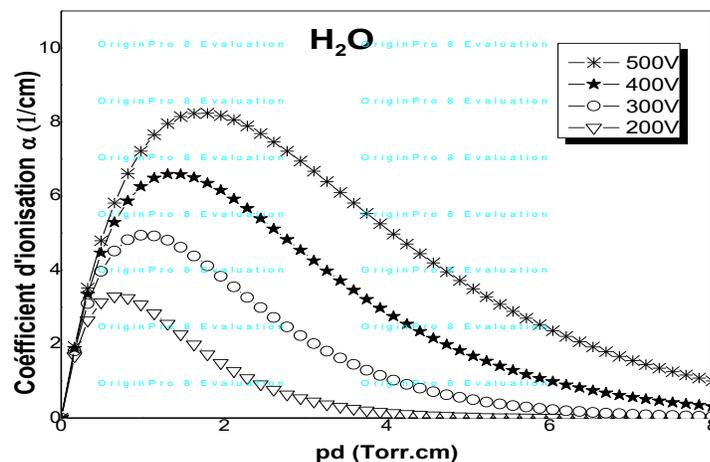


Fig.3.13-Coefficient d'ionisation en fonction de $p.d$ dans la vapeur d'eau pour différentes tensions

La figure 3.14 présente les propriétés de gain en fonction de produit (pression) \times (distance) ou $p \times d$, pour une tension de 350V, et pour différents gaz rares (He et Kr) et gaz moléculaires H_2O et l'aire. Trois gaz se différencient des autres : Le krypton et l'hélium. Le krypton, présente un gain maximum de 10^4 aux alentours de 1.5 Torr et pour une distance de travail de 10 mm tandis que l'hélium ne présente pas un maximum dans cet intervalle, contrairement à la vapeur d'eau qui présente un maximum de 300 aux alentours de 4.3 Torr pour une distance de travail de 3 mm (avec un $pd=1.3$ Torr.cm).

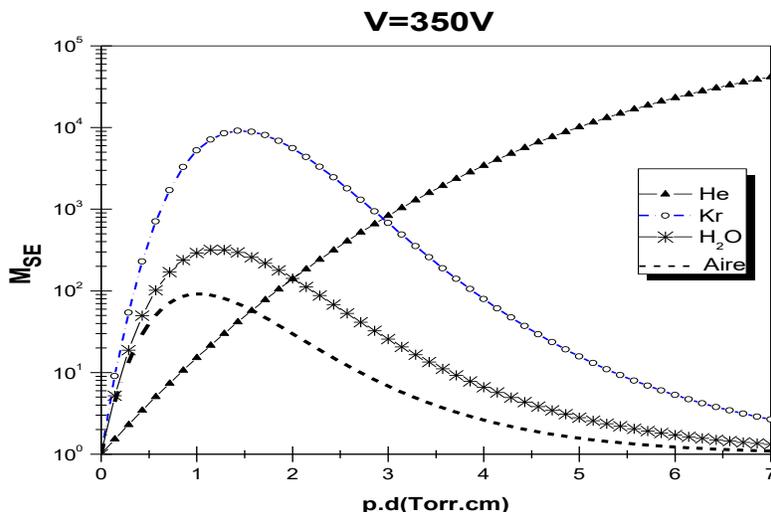


Fig.3.14-Comparaison du gain en fonction du produit p.d pour les gaz purs He, Kr H_2O et l'air et pour une tension de 350V

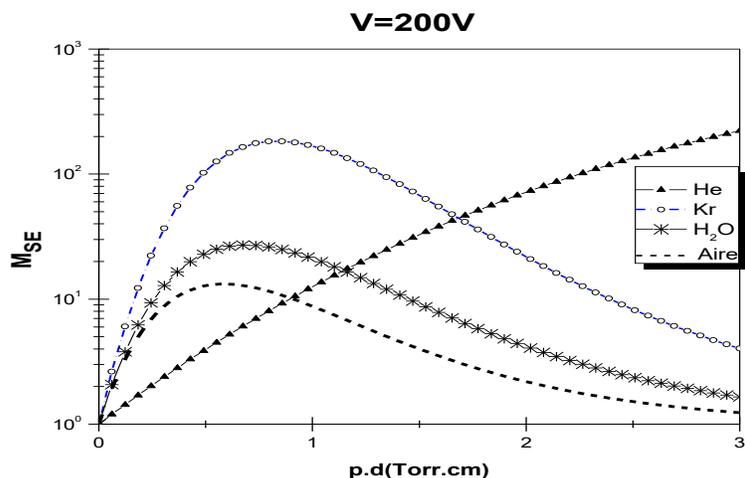


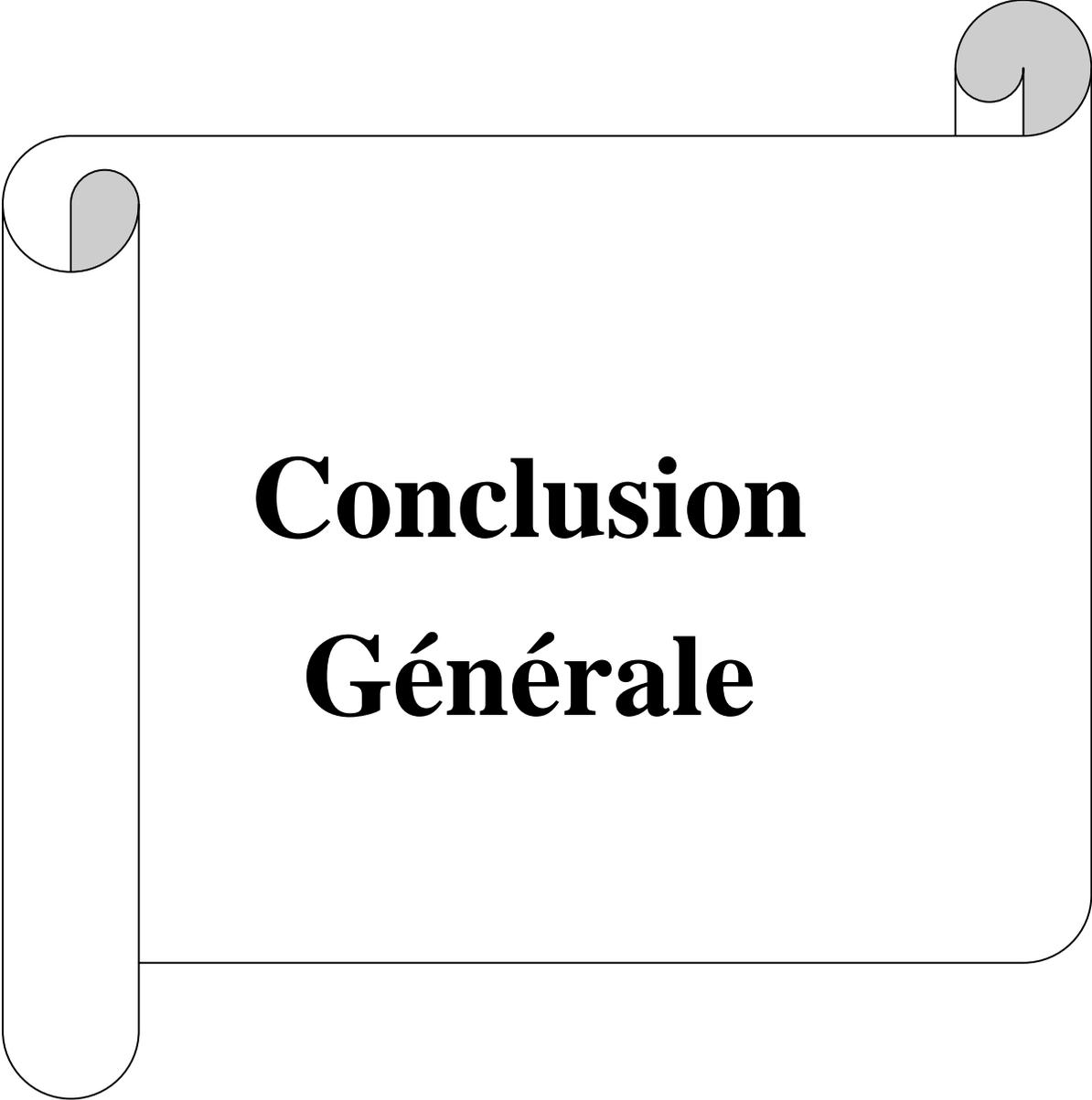
Fig.3.15-Comparaison du gain en fonction du produit p.d pour les gaz purs He, Kr H_2O et l'air et pour une tension de 200V

L'effet d'amplification des électrons secondaires dépend de la tension de polarisation de l'électrode. (Une tension plus grande a pour effet de faire démarrer l'ionisation plus rapidement), de la pression et de la distance entre l'électrode et l'échantillon.

Pour des raisons de stabilité du gain, il est préférable de se placer sur un maximum de la courbe gain, même si ce n'est pas une obligation. Quand on diminue la tension à 200V (fig.3.13), le gain réduit. Pour la vapeur d'eau la valeur du produit pd est presque de 0.6 Torr.cm donc pour travailler avec une distance de 6mm la pression ne doit pas dépasser les 1Torr cette valeur s'avère très faible pour atténuer la charge accumulée. La diminution de la tension a pour effet de réduire rapidement l'ionisation et provoque également un déplacement du maximum vers

les faibles valeurs de p.d (fig.3.14). Puisque le signal collecté provient essentiellement de l'ionisation des électrons secondaires. L'effet d'amplification des électrons secondaires dépend de la tension de polarisation de l'électrode. (Une tension plus grande a pour effet de faire démarrer l'ionisation plus rapidement), de la pression et de la distance entre l'électrode et l'échantillon.

Une augmentation de la pression se traduit par une augmentation du signal détecté (de gain) puisque le courant de la cascade augmente, mais le rapport signal sur bruit diminue à mesure que de plus en plus PE sont dispersés dans le skirt.



**Conclusion
Générale**

Conclusion Générale

Ce manuscrit avait pour objet l'étude de deux phénomènes issus de l'interaction électrons/gaz lorsque l'analyse topographique et le suivi (in-situ) des modifications surfaciques des échantillons non conducteurs (bitume, polymères et oxyde..) sont réalisés par un MEBE: Le premier phénomène est la diffusion des électrons incidents par le gaz « Skirt » et son effet néfaste sur l'imagerie et la micro-analyse. Le deuxième c'est l'ionisation de ce gaz utilisée dans l'amplification du signal détecté par le GSED. En s'appuyant sur des avancées récentes dans le domaine des techniques d'analyses des isolants l'étude bibliographique a permis de donner un aperçu sur les bitumes et de comprendre quelques phénomènes physiques et leur théorie en relation avec cette technique de caractérisation.

Ce travail nous a permis aussi de décrire tout un ensemble d'outils destinés à l'étude de l'interaction du faisceau d'électrons de la sonde avec le gaz dans la chambre d'analyse d'un MEBE et de mettre en lumière une description complète sur l'ionisation utilisée pour former l'image par le détecteur GSED. En effet l'ionisation représente l'étape essentielle du phénomène de neutralisation de la charge créée sur la surface d'un isolant lors des analyses.

L'étude est basée sur une simulation de type Monte Carlo afin de comprendre le comportement du faisceau électronique lors de sa traversée de l'environnement gazeux H_2O que nous avons choisi et aussi le calcul a été réalisé et comparé pour d'autres gaz (l'air, He..). Le calcul des coefficients d'ionisation a été effectué afin de tracer les courbes de gain pour différents gaz et déterminer les conditions optimales. Et enfin les résultats de cette étude peuvent être considérés comme des informations importantes pour de futures applications pratiques telles que l'imagerie de surface ou l'observation de phénomène de vieillissement. Donc en terme de diffusion le rayon du skirt varie peu avec la pression pour l'hélium ensuite c'est la vapeur d'eau. Le calcul de la fraction non diffusée des électrons incidents fait apparaître que pour l'hélium (et pour tous les domaines de pression, d'énergie et de distance de travail utilisés) on a toujours une fraction supérieure à 5 % donc un signal suffisant pour l'imagerie. Ceci n'est pas le cas pour la vapeur d'eau et l'air. Par exemple, pour le cas de H_2O à une énergie de 10 keV et pour une distance de travail de 1 cm (habituellement utilisée dans les MEBE), la fraction non diffusée est inférieure à 5% pour une pression supérieure à 6 Torr ce gaz est donc dans ces conditions inopérant. Il faudrait dans ce cas diminuer la distance de travail. Pour l'air et pour les mêmes conditions (énergie de 10 keV, distances 1 cm), il faut une pression de travail inférieure à environ 3 Torr. En termes d'ionisation le H_2O présente un gain maximum élevé par rapport à l'He et l'air. Ce dernier a un Gain de 80 aux alentours de 1 Torr et pour une distance de travail de 1 cm

contrairement à la vapeur d'eau qui présente un maximum de 300 aux alentours de 1.4 Torr pour une polarisation de 350 V, bien sûr en gardant toujours un skirt dans les limites.

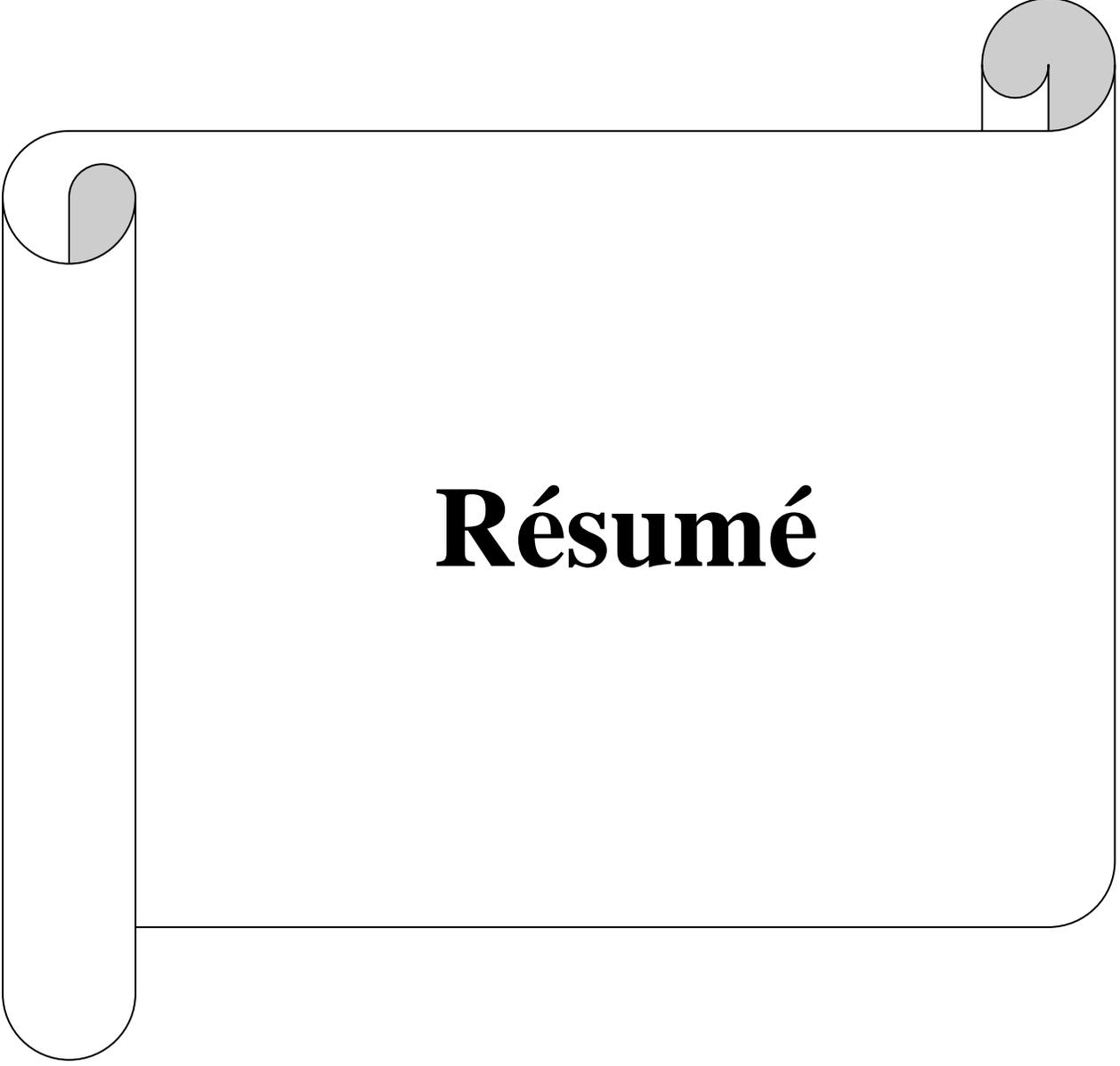


Liste Bibliographique

Liste Bibliographique

- [1] : Rapport de stage cycle de fin d'étude licence 'aperçu générale de la raffinerie d'Arzew par doudou Walid et rouighi Rafik (2015/2016);
- [2] : Ben khelifa abdelbasset, kechida bilal .« Étude d'extraction des hydrocarbures aromatiques et comparaison entre deux solvants utilisés» mémoire fin d'études master académique, université kasdi marbah ouargla (2014/2015);
- [3] :J-F. Corté., H. Di Benedetto, « Matériaux routiers bitumineux, Tome 1 ; description et propriétés des constituants », Mécanique et Ingénierie des Matériaux, Lavoisier, 2005;
- [4] : Groupement professionnel des bitumes, bitume info numéro spécial 1, juin 2005;
- [5] :Wauquier,j-p.,1998.pétrole brut. produits pétroliers.schémas de fabrication, chapitre..., Éditions TECHNIP, institut français du pétrole, pp294-295;
- [6] :Andrea THEMELI., pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université de Strasbourg.03 juillet 2015;
- [7] : R.N. Hunter., A. Self., J. Read., The Shell Bitumen Handbook, Sixth edition., Shell Bitumen UK, 2015;
- [8]:N. LARADI., « caractérisation des liants hydrocarbonés utilisés en Algérie, bilans et perspectives», 1st workshop USTHB-NAFTAL, Alger Avril 2004;
- [9]: Dron,R., bestougeff.M., voinovitch,IA .,contribution à l'étude des états structuraux des bitumes, rapport de recherche LPC n° 75;
- [10]:Lesueur .D.,Rhéologie,2,1 .,2002 ;sauterey,R,irastorzaBerbet.D.,Depetrinr.A.,ossola.Mf ;
- [11]: Gaskin. J., (2013). On bitumen microstructure and the effects of crack healing (Ph Dthesis). University of Nottingham;
- [12]: T.FU.Yen., JGErdman.S.,S.Pollack. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffractio, Analytical Chemistry. 33'1961) 1587-1594;
- [13]: Lesueur.D., planche.P., bull.liaison.Labo.P et Ch.229,3,Nov-Déc.2000;
- [14] : Brulé,B., Rev.gén.routes aérod. .,75 .,7 .,21.Janvier 1998 ;
- [15] : Kennel. B., Rev.liaison.,Labo.P et Ch,numéro spécialV,P 73,décembre 1977 ;
- [16] : Dron,R, bestougeff . M., voinovitch, IA.,contribution à l'étude des états structuraux des bitumes, rapport de recherche LPC n° 75 ;
- [17] : Groenzin,H.,Mullins.O.,J.phys.,chem.A,103,11237,1999;
- [18] : Groenzin.H .,mullins .O.,C pétroleum.Sci.and Technology ;19(1et2) ;863 ;2001 ;
- [19] : Badre.S.,goncalves.C., C .Norinaga.K., Gustavson.,Mullins.O.,C .Fuel.,85,1,2006 ;
- [20] : Y. Jolivet., M. Malot., D. Jamois., Brevet Français FR 2.729.672 (1995);
- [21]: Mikhailenko, P., Kadhim, H., &Baaj, H., (2017). Observation of bitumen microstructure oxidation and blendingwith ESEM. Road Materials and Pavement Design, 18(Sup 2), 216–225;
- [22]:Zargar, M., Ahmadienia, E., Asli, H., & Karim, M. R. (2012). Investigation of the possibility of usingwaste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen. Journal of Hazardous Materials, 233–234,254–258 ;
- [23]: Rapport de stage de fin d'etudescaracterisation de l'eurobitum l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier ,(2009);
- [24]:Agnès bogner ThèseLe mode d'imagerie wet-STEM: développement, optimisation et comprehension Application aux mini-émulsions et latex ,2006;
- [25] :L.Reimer (1985): Scanning Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin;
- [26]: Danilatos, G. C., (1990). Theory of gaseous detector device in the environmental scanning ... Adv. Electronics Electron Phys, 71, 1–102;
- [27] : Nasser E. (1971). Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics Wiley-Inter. science, New York;
- [28] : Von Engel, A. (1965). Ionized Gases, Clarendon Press, Oxford;

- [29]: Thiel B. L. (2004b). Master curves for gas amplification in low vacuum and environmental scanning electron microscopy, *Ultramicro.* 99:35 -47;
- [30]: Tileli V., Knowles W., Toth W., and Thiel, B. L. (2009) Noise characteristics of the gas ionization cascade used in low vacuum scanning electron microscopy. *J. APPL. PHY.* 106: 014904 -1;
- [31]:Danilatos,G.D.(1988). Foundations of environmental scanning electron microscopy. *Advances in electronics and electron physics*, 71,109-250 ;
- [32]:Mathieu C, Khouchaf L, Kadoun A. Modern research and educational topics in microscopy. In: Mendez-Vilas A, Di'az J, editors. *Microscopy Book Series N_3– Edition*; 2007.vol. 2, p. 779–86 ;
- [33]:Khouchaf, L., Verstraete, J., 2002. X-ray microanalysis in the environmental scanning electron microscope (ESEM): small size particles analysis limits. *J. Phys. IV* 12, 341–346 ;
- [34]: Kadoun, A., Belkorissat, R., Khelifa, B., Mathieu, C., 2003. Comparative study of electron beam–gas interaction in an SEM operating at pressures up to 300 Pa. *Vacuum* 69, 537–543 ;
- [35]:O.Mansour, A.Kdoun,al (2010): Monte Carlo simulation of electron beam scattering under gases mixtures environment in an HPSEM at low energy;
- [36]: S.zebbar.(2011). Modélisation et simulation numérique de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un mélange de gaz He-CO₂ dans la chambre d'analyse d'un MEB environnemental ;
- [37]:Zoukel A.(2013). Etude des phénomènes d'interaction faisceau d'électrons gaz-matière dans un MEB à pression variable. Thèse de doctorat doc.univ.lille.fr ;
- [38] : Phillips, Robert , Johnson,1996.Environmental Scanning Electron Microscopy, An Introduction to ESEM.Eindhoven, The Netherlands ;
- [39]:Grün, Zeits (1957): *Naturf*, 12a, 89. *Scanning Microsc.* 8, 219-229 ;
- [40] : S.-J. Rozeveld, E.-E. Shin, A. Bhurke, L. France, L.-T. Drzal,Network Morphology of Straight and Polymer Modified Asphalt Cements, Transportation Research Board, 76th Annual Meeting, 01/12-16/1997, Washington D.C ;
- [41]:Dale E. Newbury, David C.Joy, Patrick Echlin,Chales E. Fiori, JosephI. Goldstein.: *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis.* 1 st edition.Plenum Press, New York (1986). page 3 ;
- [42]: . A.Zoukel .Mémoire de fin d'étude Application de la méthode de Monte Carlo à l'étude de l'interaction rayonnement-matière codes TRIM et Casino ;
- [43] : Deraz, M. (1996) . Simulation et corrélation du courant EBIC par la méthode de Monte Carlo. Mémoire de magistère, université de Sidi Bel Abbés ;
- [44] :Bogaerts A,straaten MV,renaat G.(1995) : *Spectrochimica Acta Part B* 1995;2:179-176 ;
- [45]:Joy DC, Luo S. *Scanning* 1989;11:176e80 ;
- [46] : Mendez-Vilas A, Di'az J, editors. *Microscopy Book Series N_3– Edition*,2007.vol. 2, p. 779–86 ;



Résumé

Résumé

En termes d'imagerie, les microscopes environnementaux et à pression contrôlée offrent une grande souplesse d'utilisation et permettent d'observer tous types d'échantillons. Ce travail s'intéresse essentiellement à la description de l'interaction électron-gaz en vue de simuler par la méthode de Monte Carlo les trajectoires des électrons dans la chambre d'analyse d'un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE). L'étude est orientée sur la vapeur d'eau et aussi comparée par d'autres gaz (l'air, He..) dont on les a proposés de tester la possibilité d'utilisation pour la caractérisation physico-chimique des phénomènes dynamiques comme le vieillissement des bitumes issu de l'industrie pétrolière. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres tels que la pression, la distance de travail et la tension d'accélération sur la dégradation de l'image surtout avec le détecteur GSED. Les résultats obtenus à partir d'un programme de simulation basé sur la méthode de Monte Carlo, permettent de répondre sur les effets des interactions électron-gaz avec le faisceau d'électrons incident sur l'imagerie. Cependant, si la vapeur d'eau est utilisée seule, et compte tenu de nos résultats, nous préconisons son utilisation à faibles pressions où il peut surclasser l'air, surtout à faible distance de travail. Ceci peut constituer les conditions optimales pour l'observation sous H₂O en MEBE le processus de vieillissement des enrobés bitumineux, et donc d'analyser (in situ) les facteurs les plus importants affectant sa durée de vie.

Mots clés : MEBE environnemental, GSED, diffusion, efficacité d'ionisation, Monte Carlo.

ملخص

في مجال التصوير المجهرى، يوفر المجهر الإلكتروني البيئي الماسح (الضغط) مرونة كبيرة في الاستخدام ويسمح بمراقبة جميع أنواع العينات. يهتم هذا العمل بشكل أساسي بوصف تفاعل شعاع الإلكترونات الماسح والغاز أثناء عبوره غرفة التحليل من خلال محاكاة بطريقة مونت كارلو لمسارات الإلكترونات في غرفة التحليل لمجهر إلكتروني مسح بيئي (ESEM). تركزت الدراسة على بخار الماء ومقارنته مع غازات أخرى (الهواء، He...) التي تم اقتراحها لاختبار إمكانية استخدامها للتحليل المجهرى الفيزيائي والكيميائي أثناء دراسة الظواهر الديناميكية مثل تقادم خلائط الإسفلت (شيوخة البيتومين) واهترائفي مجال صناعة النفط. لقد درسنا تأثير العوامل المختلفة مثل الضغط ومسافة العمل والجهد المسارع على تدهور الصورة خاصة مع كاشف (GSED). نتيج النتائج التي تم الحصول عليها من برنامج محاكاة يعتمد على طريقة مونت كارلو من استخلاص تأثيرات الغاز (H₂O) على شعاع الإلكترونات الساقط على العينة. ومع ذلك، إذا تم استخدام بخار الماء بمفرده، وبالنظر إلى النتائج التي توصلنا إليها، فإننا نوصي باستخدامه عند ضغوط منخفضة حيث يمكن أن يتفوق على الهواء، خاصة على مسافة عمل قريبة. يمكن أن يشكل هذا الظروف المثلى للمراقبة و للتحليل المجهرى تحت H₂O في MEBE، وبالتالي تحليل العينات داخل حجرة واستخلاص أهم العوامل التي تؤثر على عمر الخدمة.

الكلمات المفتاحية: ESEM، GSED، الانتثار، كفاءة التأين، مونت كارلو.

summary

In terms of imaging, environmental and pressure controlled microscopes offer great flexibility of use and allow observation of all types of samples. This work is primarily concerned with the description of the electron-gas interaction in order to simulate by the Monte Carlo method the trajectories of electrons in the analysis chamber of an environmental scanning electron microscope (SEM). The study is focused on water vapor and comparing by other gases (air, He...) which it has been proposed to test the possibility of use for the physico-chemical characterization of dynamic phenomena such as the aging of bitumens from the oil industry. We have studied the influence of different parameters such as pressure, working distance and acceleration voltage on the degradation of the image especially with the GSED detector. The results obtained from a simulation program based on the Monte Carlo method make it possible to respond to the effects of gas interactions with the incident electron beam on imaging. However, if water vapor is used alone, and given our results, we recommend its use at low pressures where it can outperform the air, especially at close working distance. This can constitute the optimal conditions for the observation under H₂O in MEBE the aging process of bitume, and therefore to analyze (in situ) the most important factors affecting its service life.

Keywords: environmental SEM, GSED, diffusion, ionization efficiency, Monte Carlo.