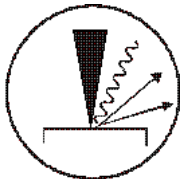


GN
MEBA



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Réunion GN-MEBA novembre 2013

Circuit d'intercomparaison 2012-2013

*Nouvelle version avec
compléments...*

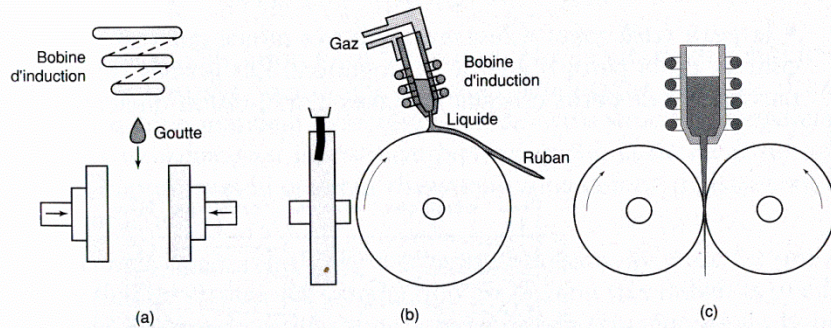
Jacky Ruste
(GN-MEBA)
jacky.ruste@free.fr

<http://micro.icaunais.free.fr>

Lors de la réunion de décembre 2012, un nouveau « round-Robin test » a été proposé :

- 60 laboratoires inscrits**
- 38 participants (résultats reçus)(63%)(48 instruments)**

L'échantillon qui a été choisi est un « verre métallique » base Ni



Ces matériaux sont élaborés par une trempe ultra rapide (« melt spinning ») ($\Delta T > 10^6$ °C/s.) qui empêche toute cristallisation : le matériau se présente sous la forme d'un ruban ultra mince amorphe.

Modes de fabrication d'un verre métallique

L'échantillon d'origine était un ruban très fin de 15 cm sur 2cm

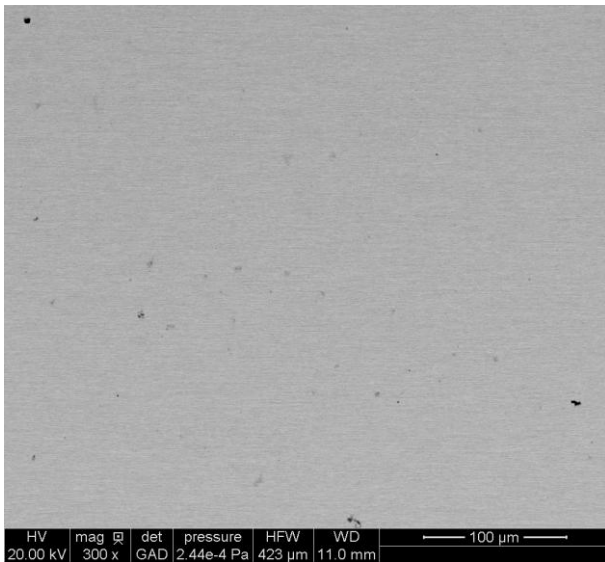
En parallèle, cet échantillon a également été proposé :

1 - Dans le cadre d'un circuit en Belgique, organisé par l'Université Catholique de Louvain la Neuve (synthèse présentée lors du séminaire du 18 avril 2013) :

7 laboratoires participants, 8 instruments,

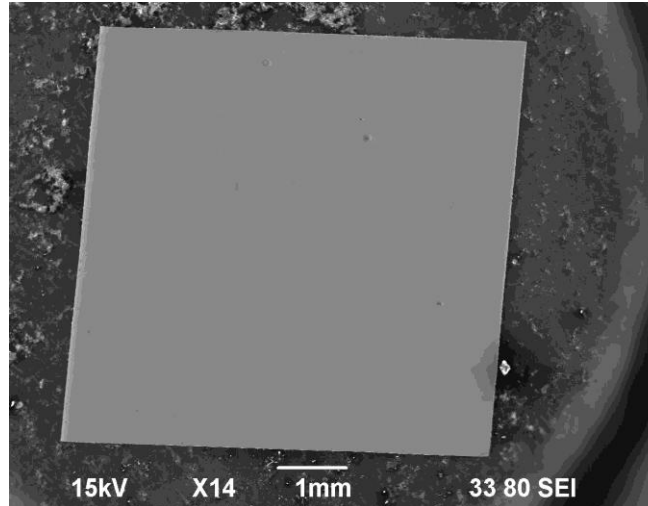
2 – Dans le cadre d'un Club Utilisateur MEB synthèse présentée lors du colloque annuel en mai 2013) :

11 laboratoires participants, 13 instruments



Document « science et surface » (Lyon)

**L'échantillon se présente sous la forme d'un petit carré (5mmx5mm) à coller sur un support.
Conducteur il ne nécessite pas de préparation particulière (sauf un nettoyage de la surface).
Il est de plus homogène**



Document CTIF

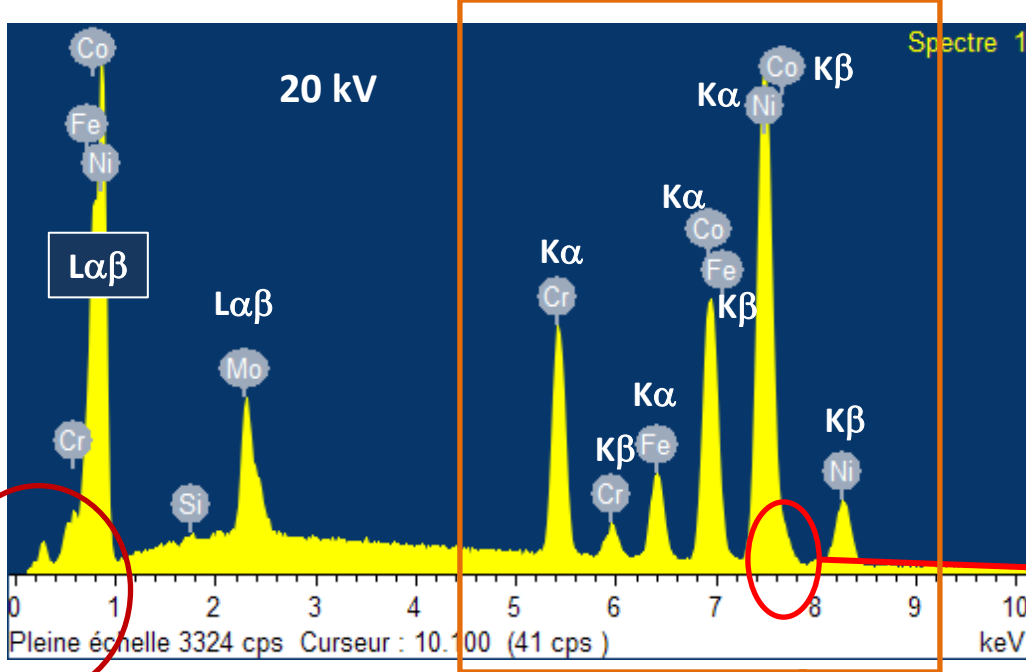
Composition massique

B :	3,6%
Cr :	10,4%
Fe :	5,6%
Co :	23,4%
Ni :	50,3%
Mo :	6,7%

plus des traces d'Al et Si (entre 0,1 et 0,2%)

Des analyses complémentaires par différentes techniques d'analyse ont été effectuées afin de préciser la composition

Une étude par EBSD a vérifié l'état de cristallisation du matériau



15/ 20 kV Spectres EDS

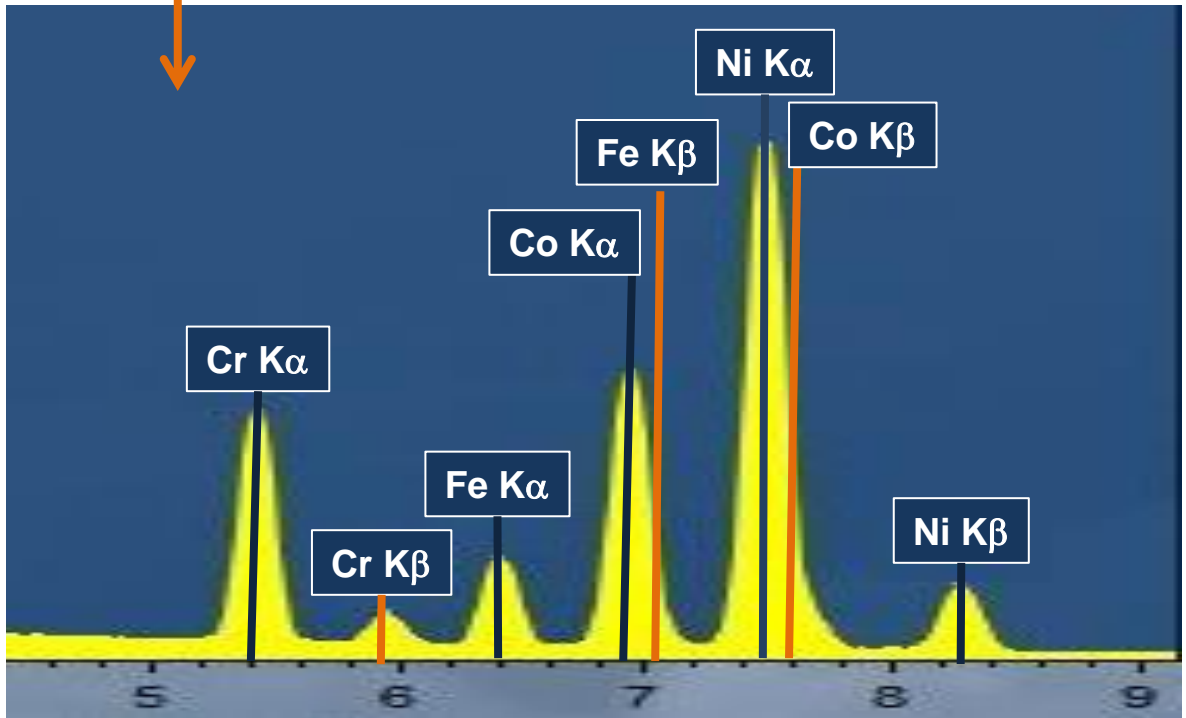
interférences
 Fe K β – Co K α
 Co K β – Ni K α

Le bore (3,6%) ?

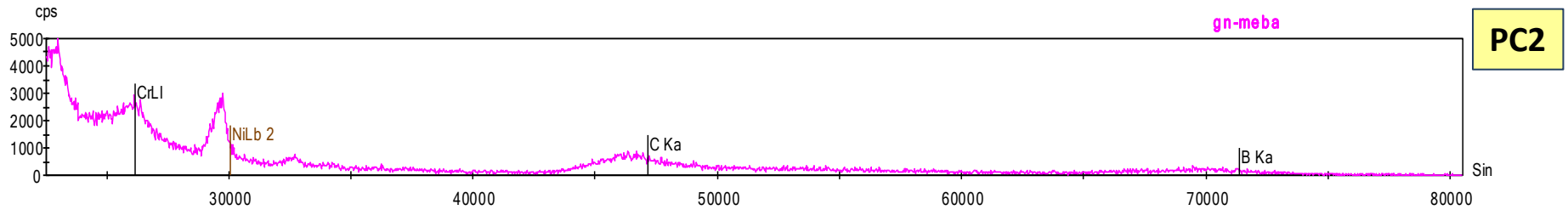
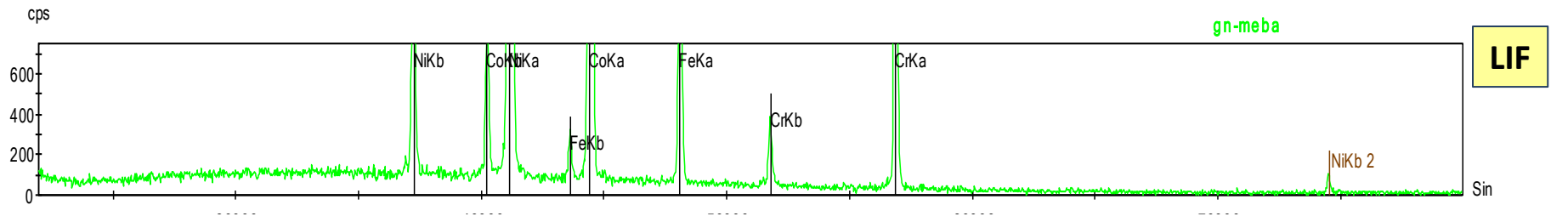
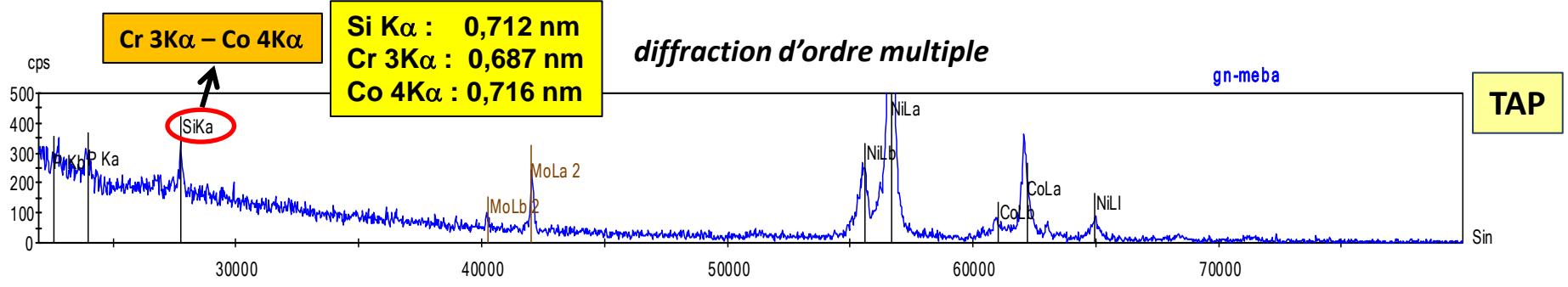
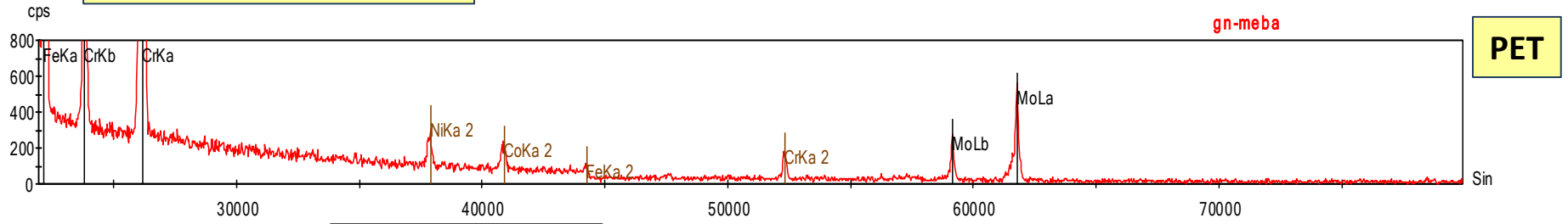
- 1 – taux d'excitation 75 à 100
- 2 – interférence avec Mo M ξ

B K α : 183 eV
 Mo M ξ : 193 eV

Termes correctifs :
 15 kV : 6,5
 20kV : 6,8



Spectres WDS (15kV)



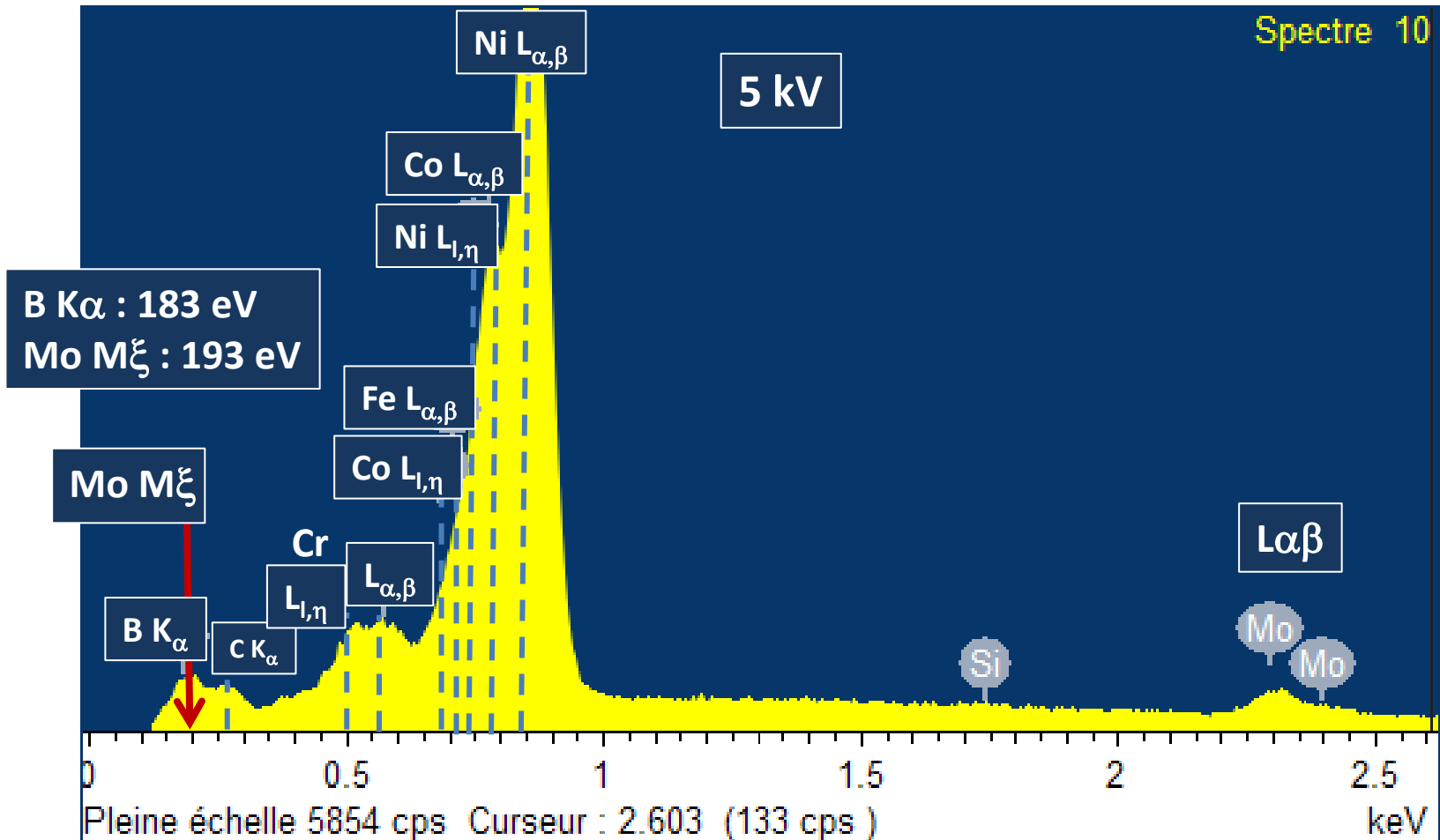
(Doc SX100)

PC2 : Ni/C 2d=9,5nm

5 kV
Spectre EDS

Difficultés d'analyse :

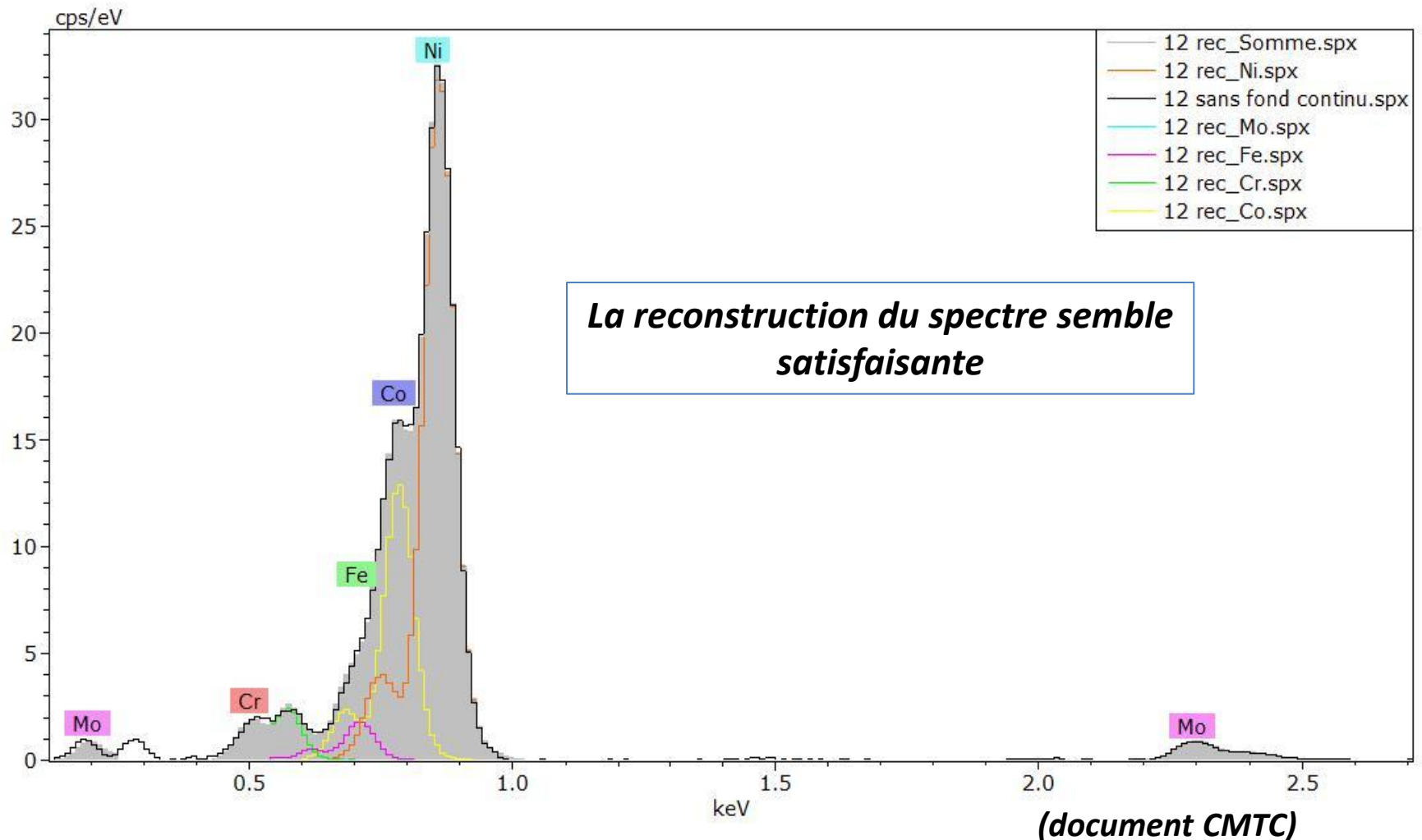
- 1 – raies L du Mo : peu intenses (U=2)
- 2 – raies L du Cr, Fe, Co et Ni : fortes interférences
- 3 – B K α : interférence avec la raie Mo M ξ
teneur en bore : 3,6% (U=25, terme correctif 2,2)
est-ce analysable ?



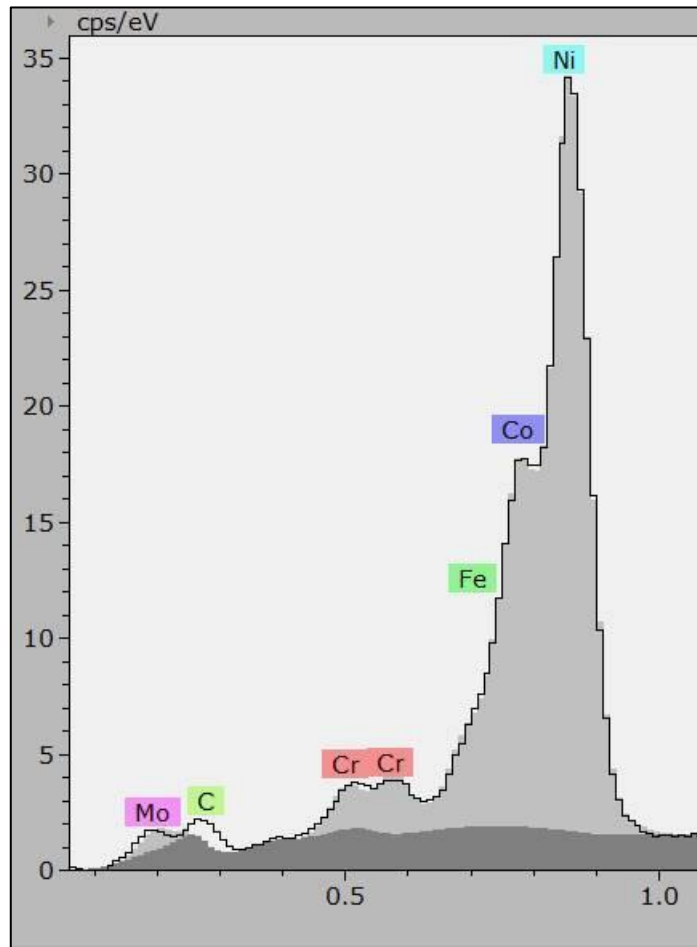
De plus la détermination de la variation du fond continu est peu précise... surtout par modélisation

I – Problèmes des interférences

Analyse EDS 5 kV :
Exemple de résolution des interférences par « déconvolution » des pics

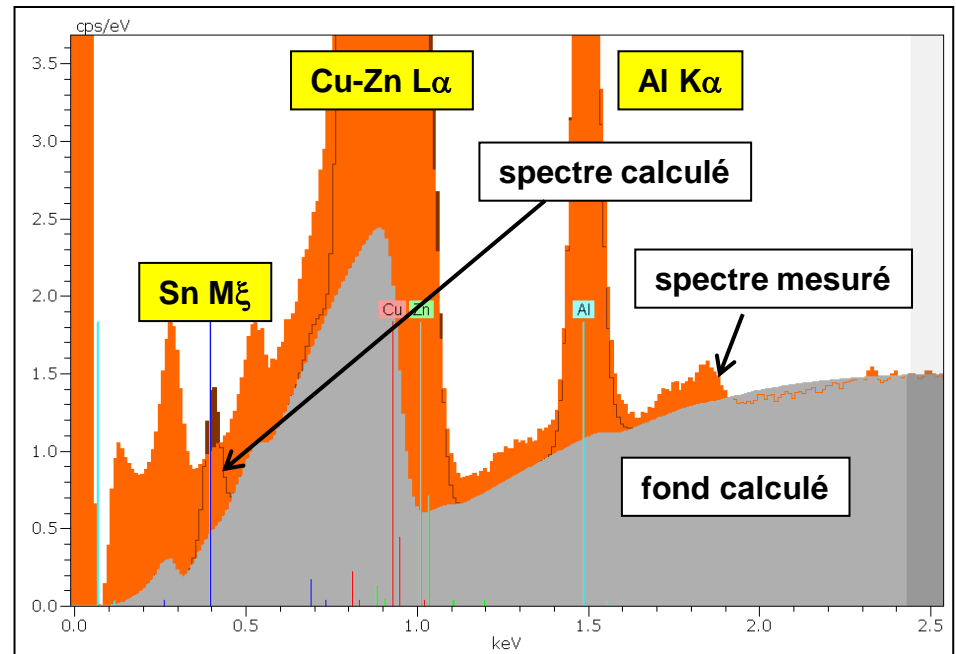


II - Détermination du fond continu dans les basses énergies



1 - par la méthode de modélisation numérique

Dans le domaine des basses énergies (<1 keV) la principale difficulté par la méthode de modélisation est d'estimer avec précision le facteur de transmission de la fenêtre d'entrée du spectromètre :

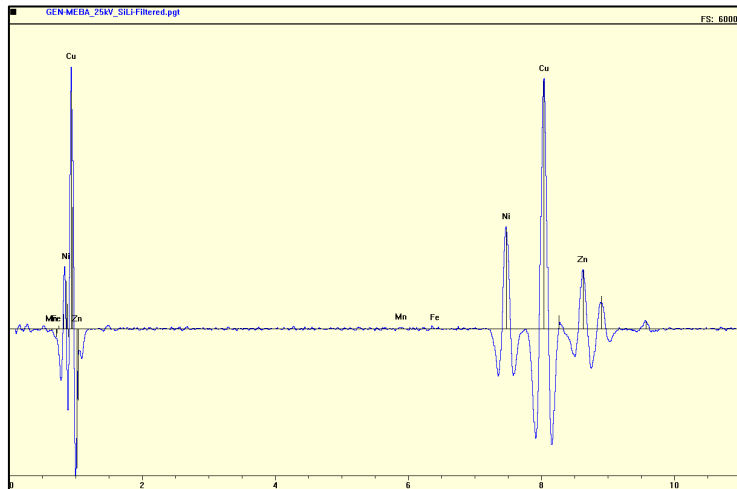
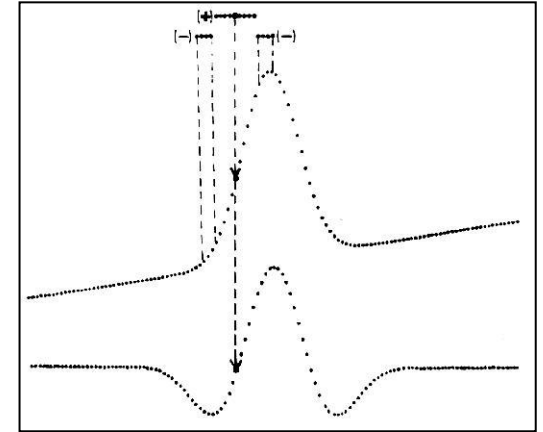


Alliage cupro-aluminium

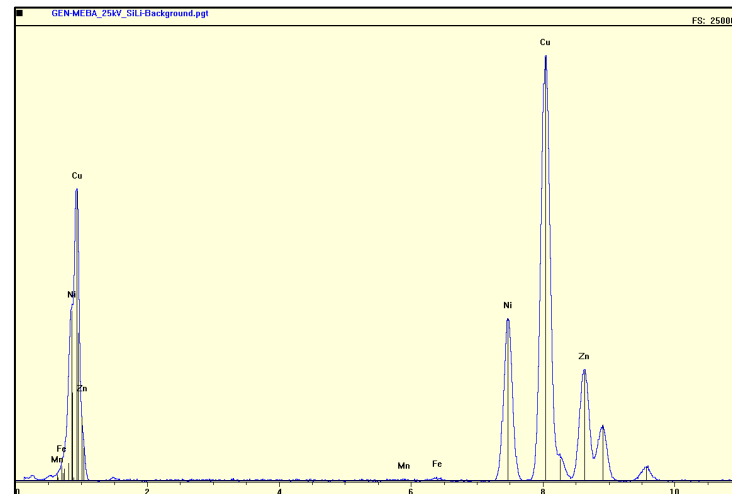
Sur cet exemple, le pic de la raie Sn M ξ est très mal évalué, ainsi que les pics du Cu, Zn et Al (ce qui est moins grave compte tenu du plus grand rapport pic/fond)

2 - par la méthode du filtre numérique (« top-hat » ou « chapeau haut-de-forme »)

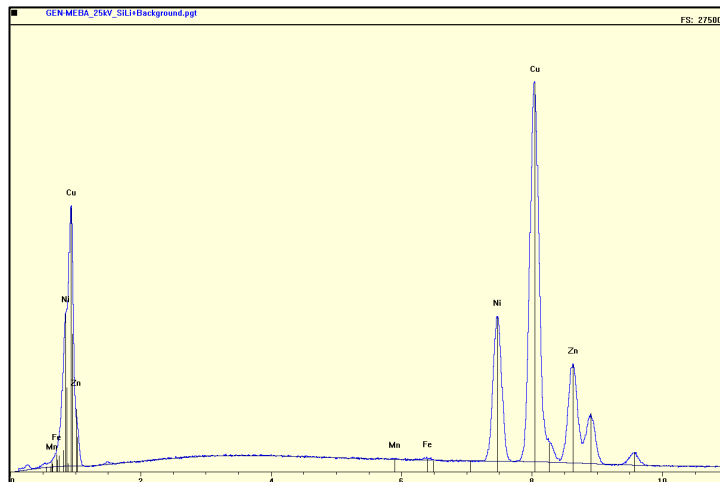
Equivalent à une dérivation seconde, elle suppose que la variation du fond continu est représentée par une droite ($I_{BF}=aE+b$), ce qui est acceptable pour des énergies supérieures à 1 keV mais peu réaliste pour des énergies plus faibles...



spectre dérivé

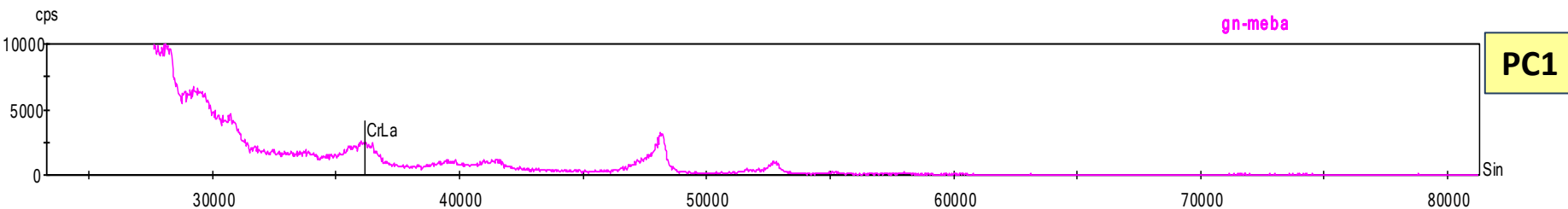
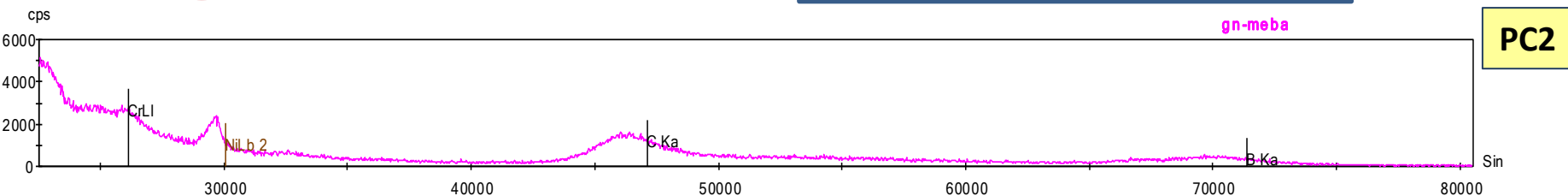
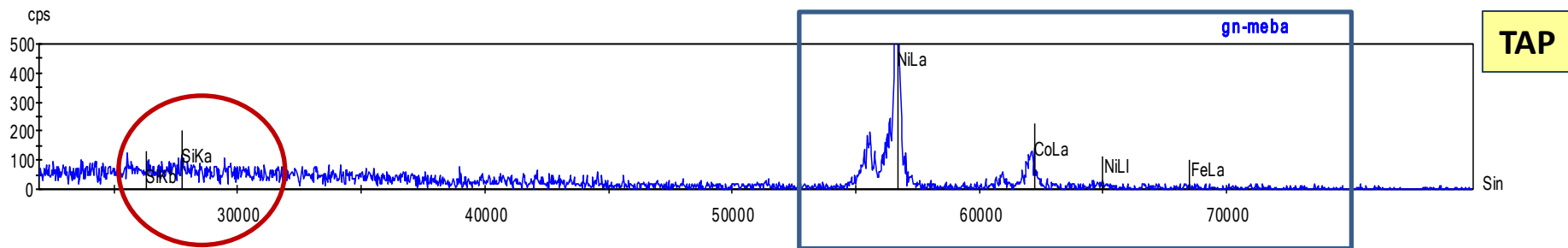
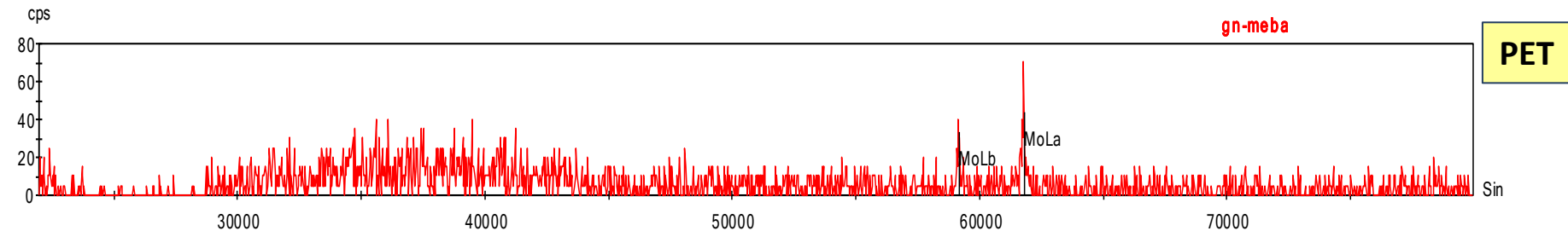


spectre après soustraction du FC



spectre reconstitué (avec FC)

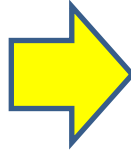
Spectres WDS (5kV)



PC1 : W/Si 2d=6nm PC2 : Ni/C 2d=9,5nm

Analyse EDS du bore en présence de Mo

	λ (Å)		E (keV)
$M_{II}M_{IV}$	68.9	2	0.1798
$M_{II}N_I$	35.3	3	0.351
$M_{II}N_{IV}$			
$M_{III}M_V$	74.9	1	0.1656
$M_{III}N_I$	37.5	2	0.331
$\gamma M_{III}N_{IV,V}$			
$\zeta M_{IV,V}N_{II,III}$	64.38	7	0.1926
$M_{IV,V}O_{II,III}$	54.8	2	0.2262



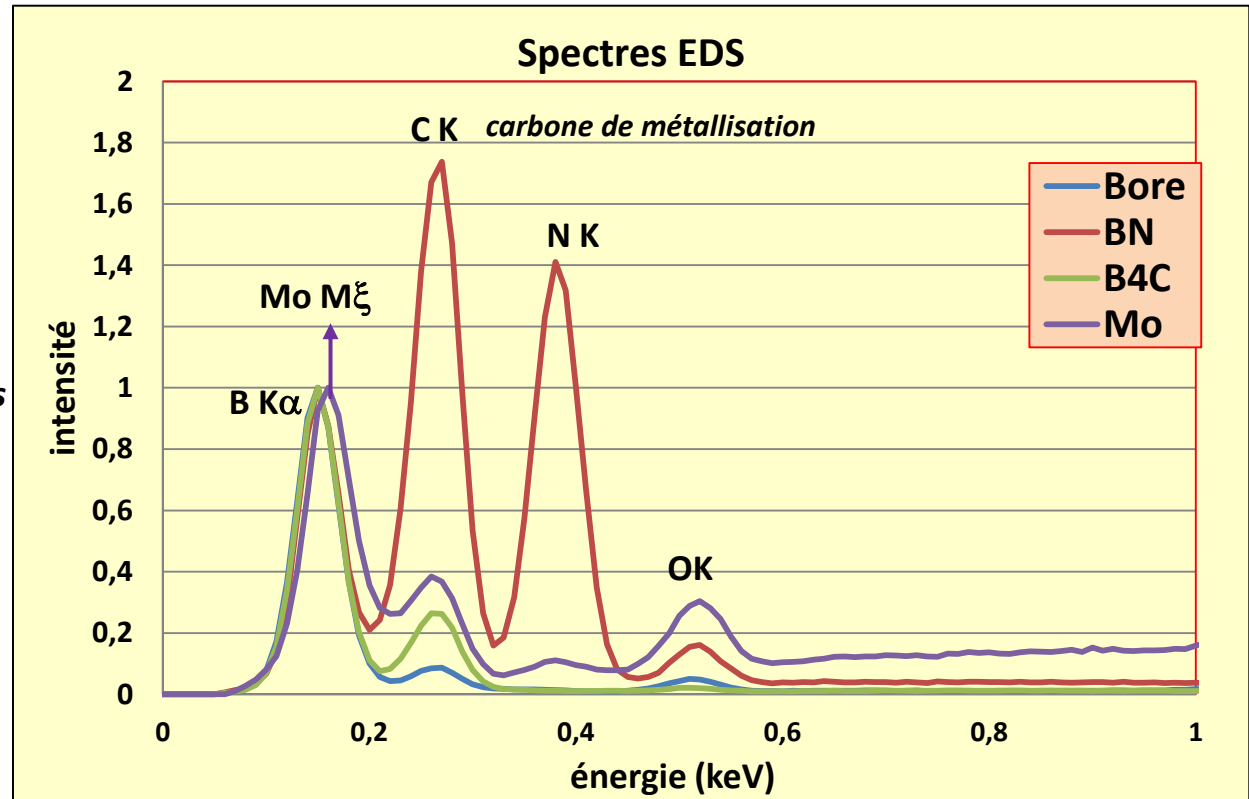
		eV	ΔE (eV)
B	K α	183,3	
Mo	M ξ	192,6	9,3
Mo	M $_{III}M_{IV}$	165,6	17,7
Mo	M $_{IV,V}O_{II,III}$	226,2	33,6

Résolution EDS
raie du carbone :
FWHM : 45 à 60 eV

Raies M du Mo (*)

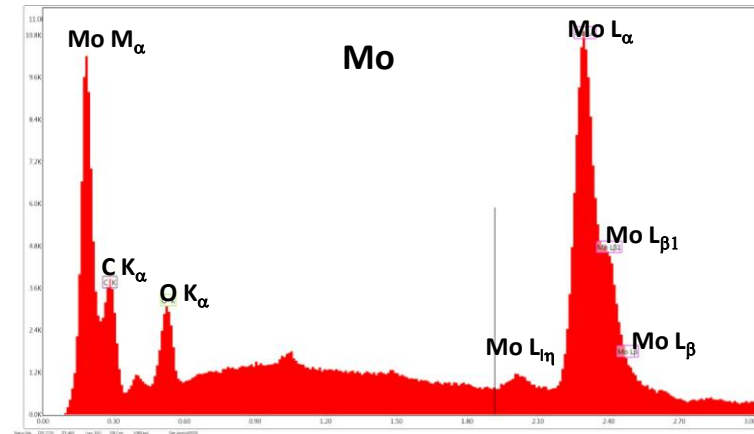
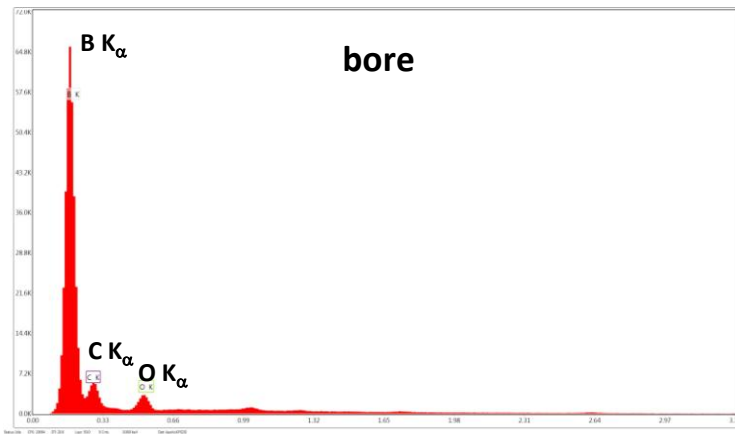
spectres EDS obtenus
sur des éléments purs
à 5 kV

(les spectres ont été normalisés
au niveau de la raie du bore)



(*) J.A. Bearden - X ray wavelengths, Reviews of modern physics, Vol39, n°1, Janvier 1967

(G. Wille, BRGM)



L'analyse de 3,6% de bore en présence de Mo est-elle possible en EDS ?

Rapport des intensités $I_{B K\alpha} / I_{Mo M\xi}$ (au niveau de la raie du bore) à 5 kV

témoin pur(*) : $I_B / I_{Mo} = \frac{63670}{9070} = 7 \longrightarrow$ **échantillon : 3,7**

*en tenant compte
des teneurs respectives
en B (3,6%) et Mo (6,7%)*

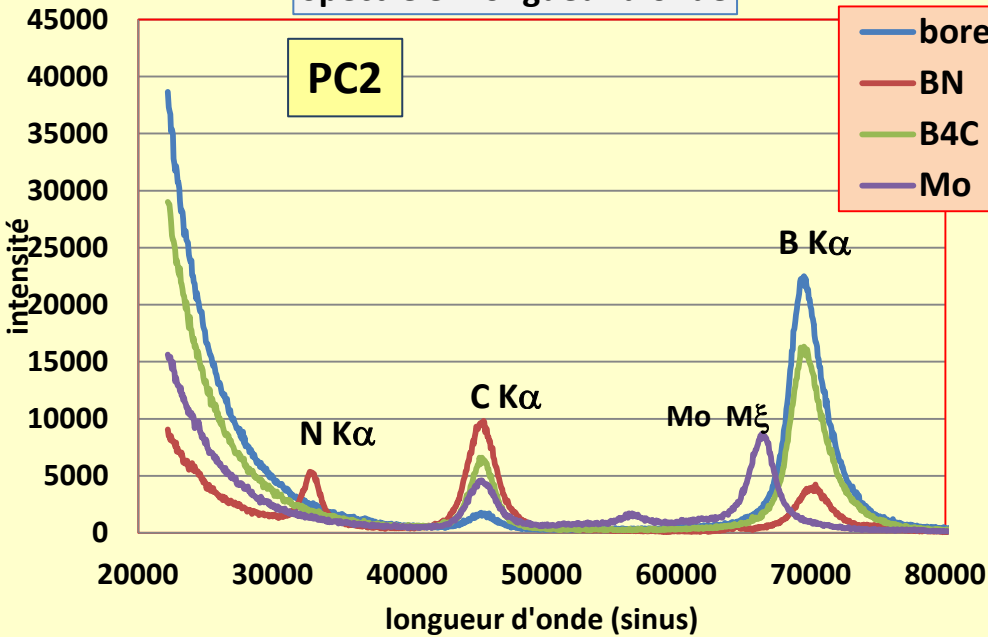
Il faudrait naturellement tenir compte des facteurs correctifs respectifs...

- a) Les énergies des rayonnements étant identiques, les corrections d'absorption sont similaires
- b) les corrections de nombre atomique (Z) sont certainement différentes (rendement de fluorescence, poids des raies, section efficace d'ionisation etc.) mais dans quelle mesure ?

Hors correction, la raie du B est environ 3,5 fois plus importante que la contribution de la raie du Mo (~1%) c'est « jouable » !

(*) G. Wille (BRGM)

Spectre en longueur d'onde



Et par WDS ?

1 – la résolution spectrale est meilleure

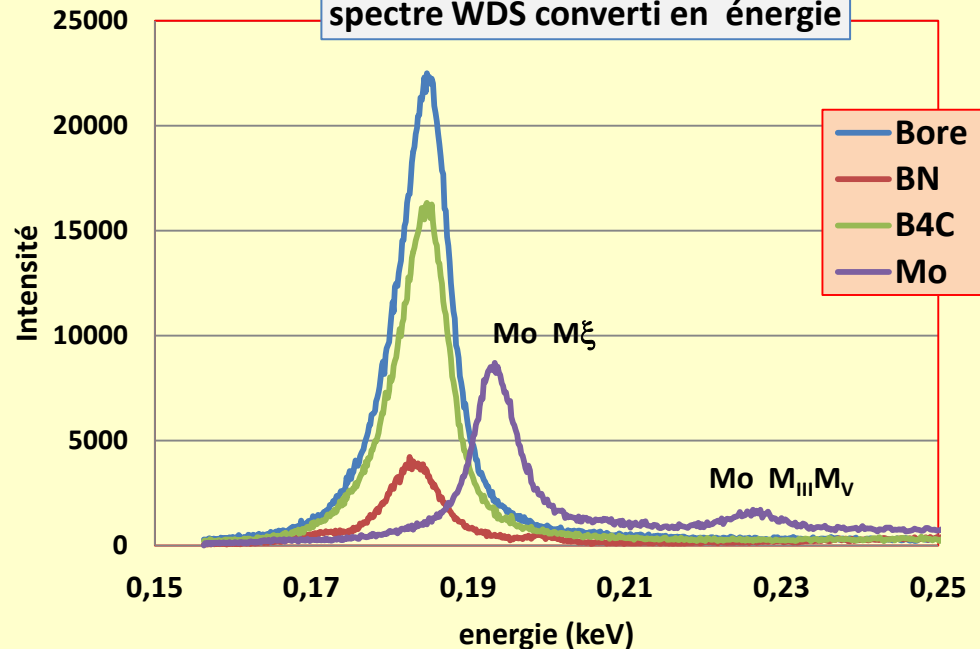
2 – Donc, la contribution de la raie Mo $M\xi$ au niveau de la raie du bore sera plus faible

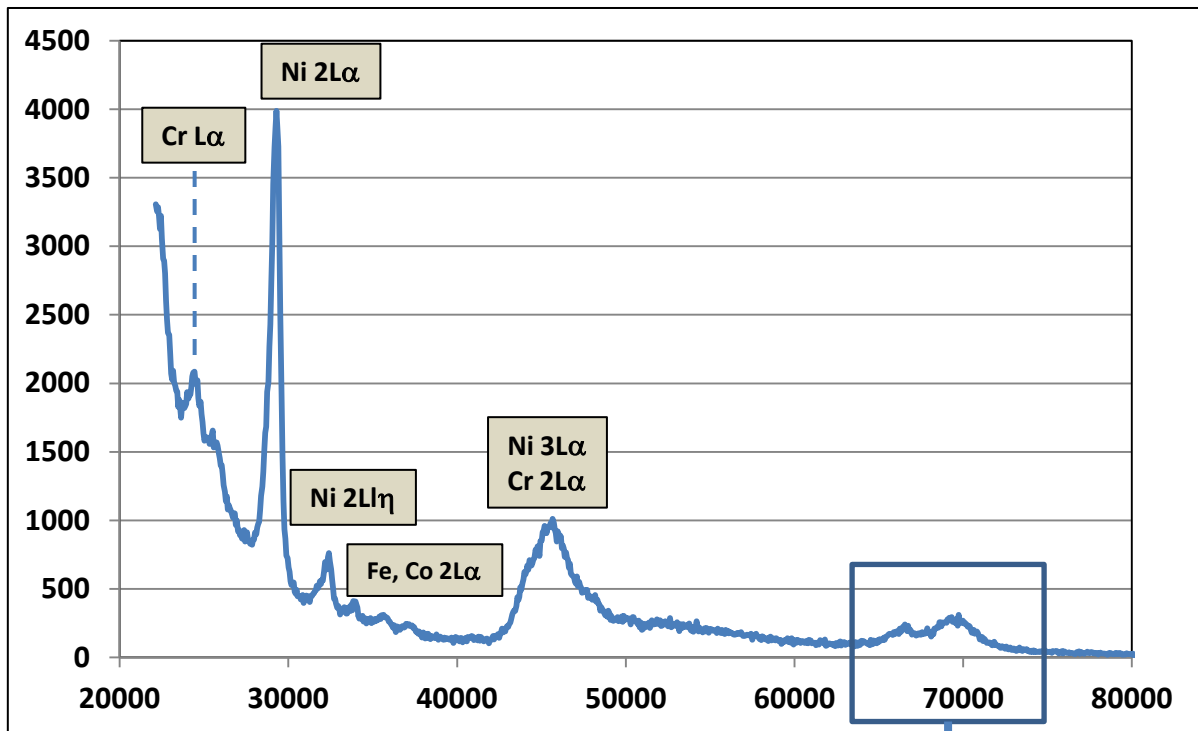
1 - Le rapport des intensités sur les témoins purs est de 20 (au lieu de 7)

2 – le rapport des intensités sur l'échantillon est de 10 (hors correction)

La contribution de Mo est donc très inférieure à l'intensité du bore... (~0,4%) mais qui peut poser un problème si on ne dispose pas de logiciel permettant de soustraire en WDS la contribution du Mo

spectre WDS converti en énergie

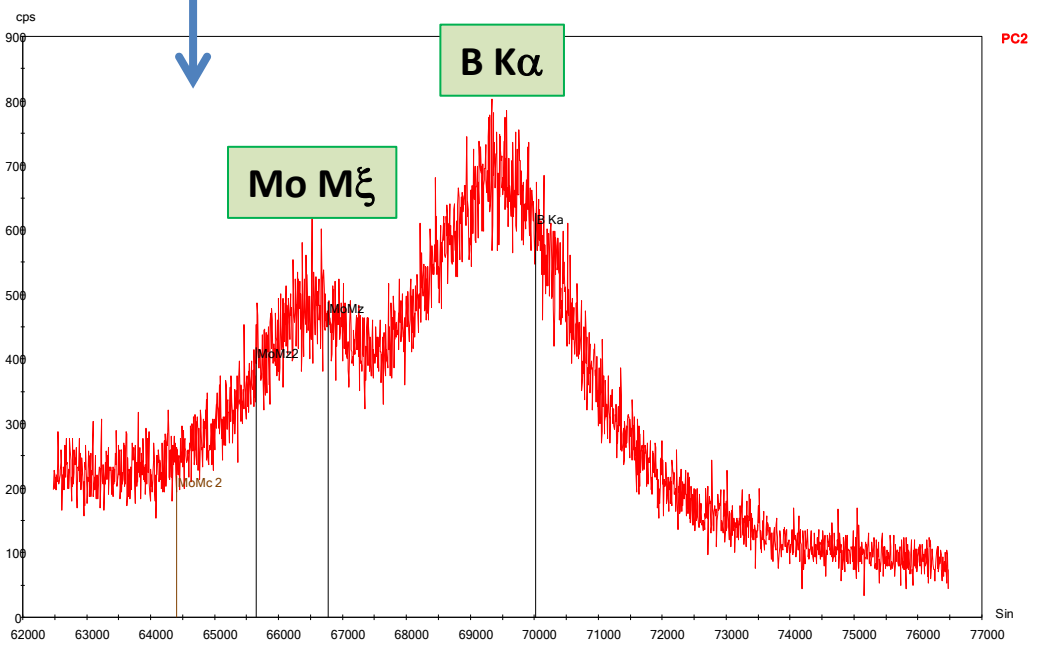




PC2

PC2 : Ni/C 2d=9,5nm

**5 kV
200 nA**



document G. Wille, BRGM

Analyses complémentaires par d'autres techniques analytiques

	#	B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	total
théorique		3,6	10,4	5,6	23,4	50,3	6,7	100
EDS	64	4,5	10,5	5,4	23,5	51,4	7,1	102,3
WDS μ sonde	13	3,8	10,4	5,4	23,3	50,6	6,7	100,2
ICP MS			10,1	5,3	23,1	51,5	4,4	94,4
Fluo X			10,3	5,4	23,8	53,0	7,5	100
PIXE			10,0	5,5	24,1	53,6	6,8	100

titres massiques

circuits participants

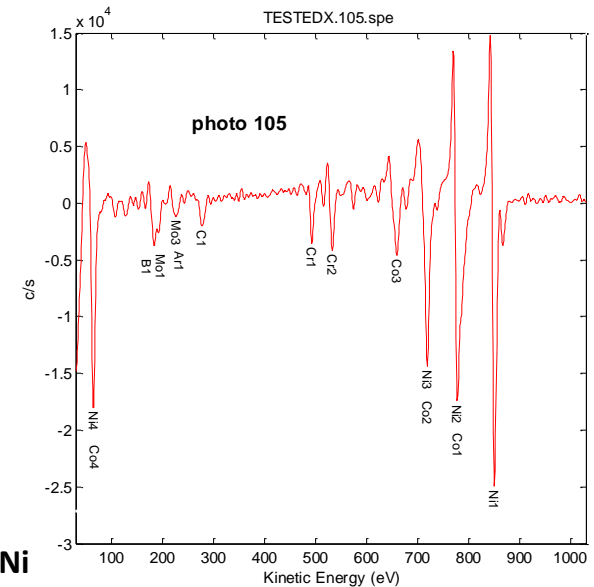
sans étalon de Mo, le coefficient de réponse du spectromètre a été estimé d'où une forte imprécision

- Analyse par ICP MS
- Analyse par fluorescence X
- Analyse par PIXE
- EDS : moyenne des 64 analyses
- WDS : moyenne des 13 analyses par microsonde

Des analyses par spectroscopie Auger ont été également réalisées :

	B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
1	2,4	7,7		30,7	59,2	
2	2	7,1		28,5	54,9	7,5
3	2,8	7,5		30,2	50,7	8,8
4	3,1	9,7		32,8	54,4	

le fer n'a pas pu être détecté...

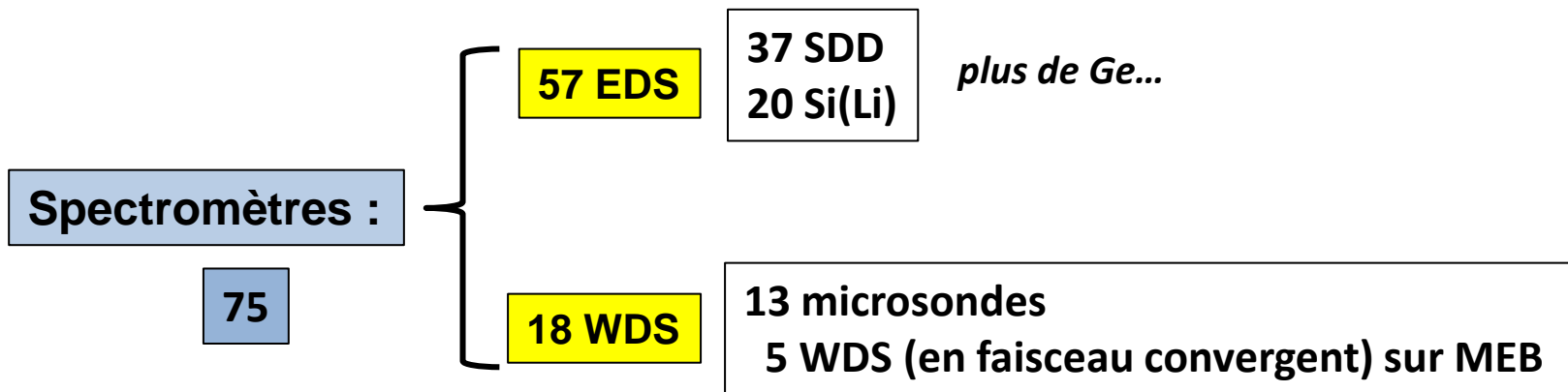
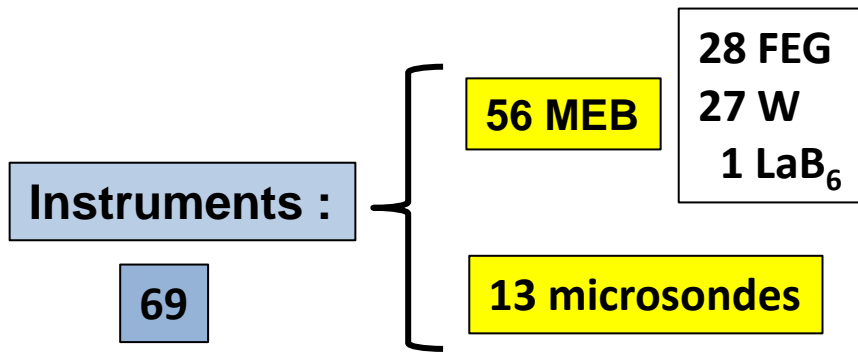


spectre Auger du verre Ni
(dérivée $dN(E)/dE$ de la distribution en énergie)

Quelques statistiques

Comme pour chaque circuit d'intercomparaison
les résultats sont anonymes...

56 laboratoires participants
GNMEBA : 38
Club utilisateur : 11
Circuit belge : 7



Les dernières campagnes « round robin test » GN-MEBA

Echantillons :

2005 : alliage de mallechort

2009 : alliage cupro-aluminium

2013 : verre de nickel

	2005	2009	2013
Labos	66	50	56
EDS	69	57	57
<i>Ge</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>0</i>
<i>Si(Li)</i>	64	37	20
<i>SDD</i>	3	19	37
Microsonde	21	12	13
WDS/MEB	0	2	5

la suite de la présentation...

I – Analyse des résultats EDS à 15/20 kV en vide secondaire

- *Influence de la nature du détecteur*
- *Influence de la nature du témoin*
- *Influence de la méthode de soustraction du fond continu*
- *Influence de la méthode de quantification*

II – Analyse des résultats EDS à 5kV en vide secondaire

- *Influence de la méthode de soustraction du fond continu*

III – Analyse des résultats WDS à 15/20 kV

IV – Analyse des résultats WDS à 5 kV

V– Analyse des résultats EDS à 15/20 kV en pression contrôlée

VI– Les facteurs de correction

VII– Exemples d'artefacts

VIII – Applications des statistiques aux analyses

IX - Compléments : autres comparaisons « analyse EDS/analyse WDS »

Conclusions

I - Analyse EDS 15/20 kV vide secondaire

57 spectromètres EDS, 64 analyses(*) (22 SiLi, 42 SDD)

(*)certaines analyses ont été faites dans des conditions différentes

B : 22
Al: 28
Si : 38
Cr, Fe, Co, Ni, Mo : 64

Fenêtre :

polymère : 59
Be : 3
NP? : 2

Mode d'analyse :

sonde balayée : 36
sonde ponctuelle : 19
sonde défocalisée : 1
NP ? : 8

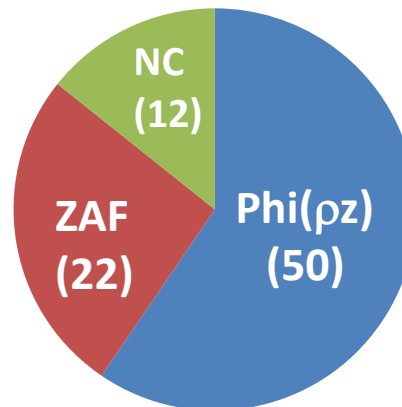
Témoins :

bibliothèque : 25
sans : 23
réel : 14
NP ? : 2

Détermination de
l'intensité de
fond continu

modélisation : 31
filtre num. : 20
inconnu ? : 13

Méthodes de quantification
(EDS + WDS)



PAP 6
XPP 25
XPHI 6
Proza 2

Dans la suite de cet exposé, le calcul de la moyenne est défini au sens des moindres carrés, c'est-à-dire par la moyenne arithmétique :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

La dispersion est calculée par l'écart-type de la distribution, c'est-à-dire la racine carrée de la variance :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [x_i - \bar{X}]^2}{n-1}}$$

L'intervalle de confiance est donné pour un seuil statistique de 32% (1 écart-type), ce qui signifie qu'il y a 68% de chance que la valeur vraie de x soit comprise entre :

$$\bar{X} - S \leq X \leq \bar{X} + S \quad \longrightarrow \quad \bar{X} \pm S$$

En microanalyse :



En toute rigueur, les titres massiques ne suivant pas une loi normale, on ne doit pas calculer l'intervalle de confiance par cette formule ! Mais elle a l'avantage d'être simple, pratique et généralement assez proche de la valeur réelle, d'où son utilisation qui permet une comparaison entre les différentes distributions...

Résultats des analyses 15-20 kV

Titres massiques

Cr $10,5 \pm 0,6$ [9,1 → 12,5]

Fe $5,4 \pm 0,4$ [2,9 → 5,9]

Co $23,5 \pm 0,8$ [21,3 → 25,3]

Ni $51,4 \pm 2,1$ [45,4 → 56,9]

Mo $7,1 \pm 1,4$ [4,2 → 14,1]

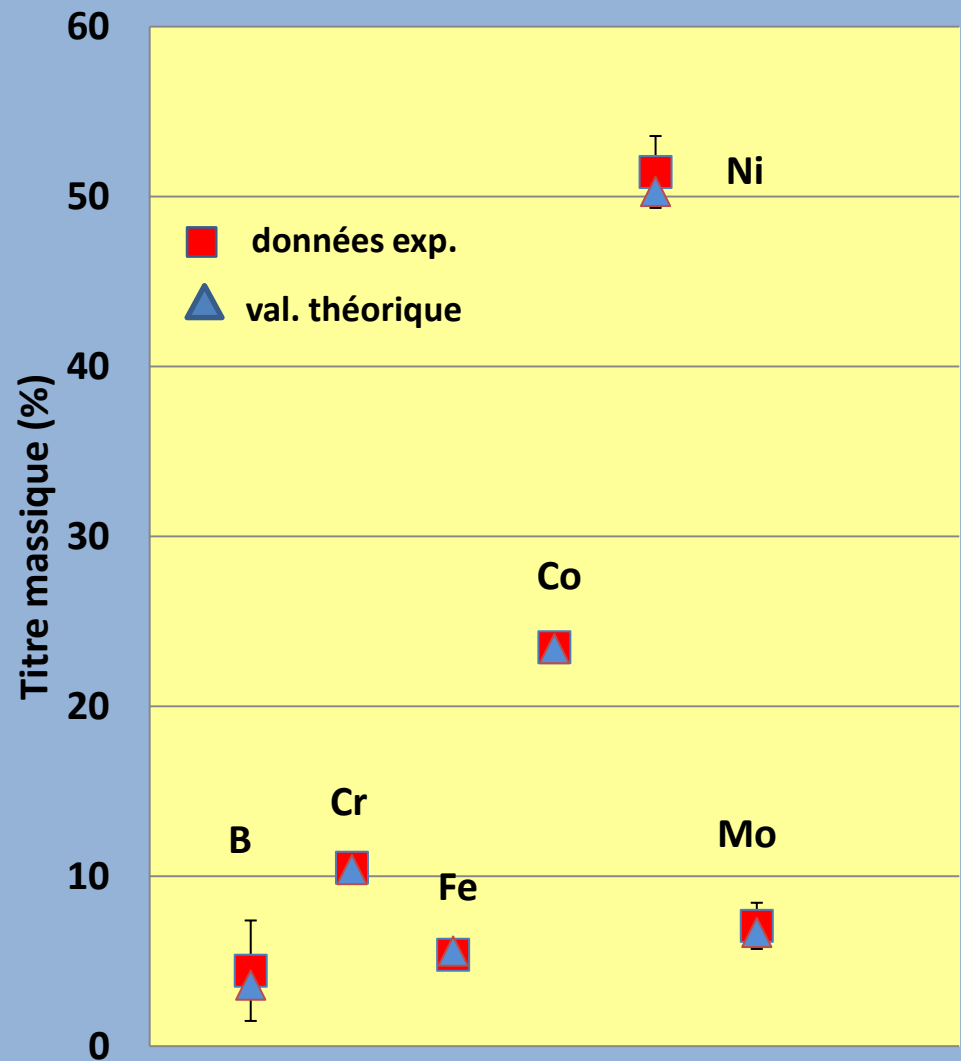
B $4,4 \pm 3,0$ [1,2 → 10,6]

La moyenne de l'ensemble des résultats est très proche des valeurs théoriques

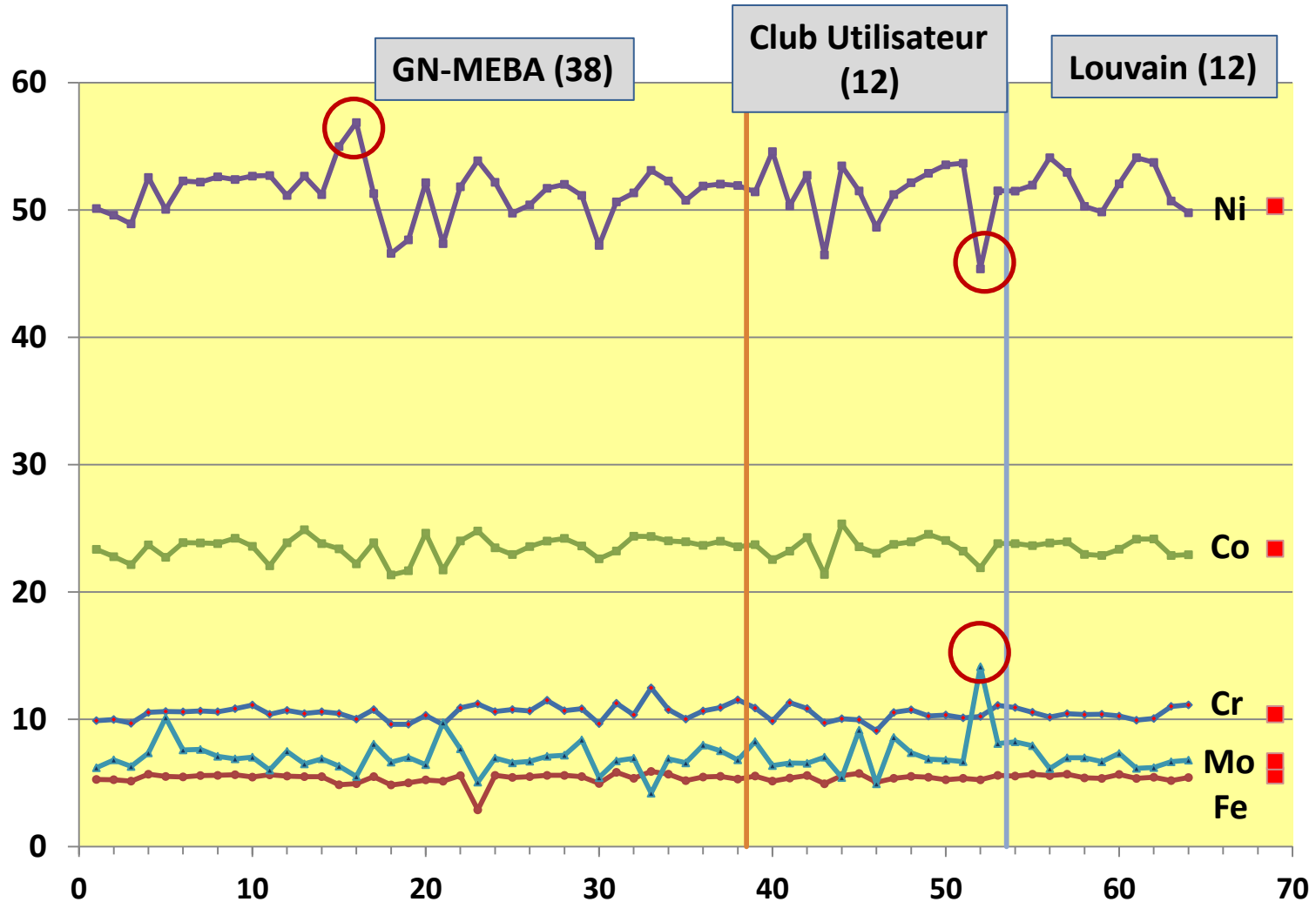
→ « *la sagesse des foules* » !

Mais avec une certaine dispersion (!)
(surtout pour le bore...)

Analyses EDS - 15/20kV



Ensemble des analyses EDS – vide secondaire – 15/20 kV

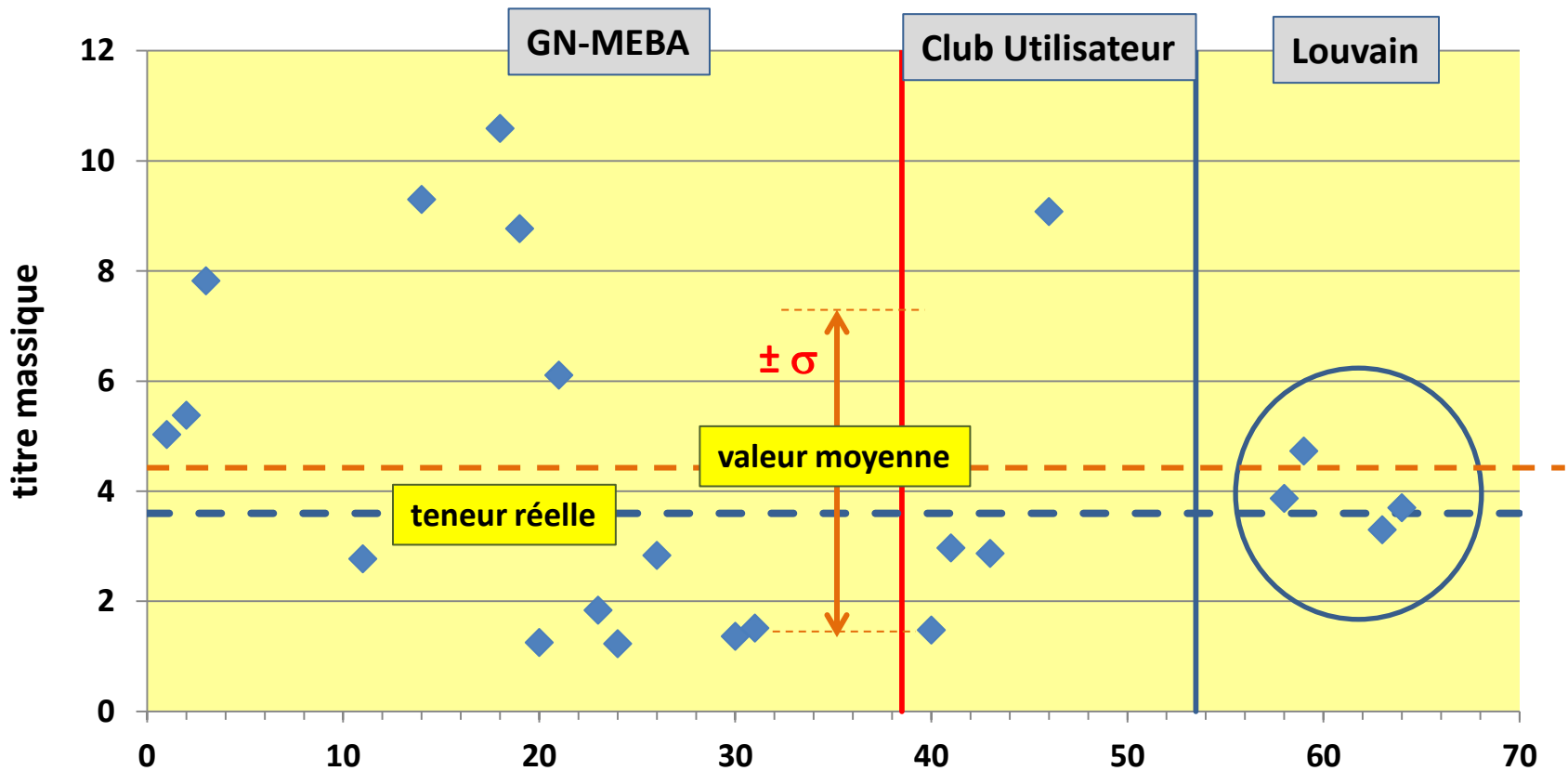


1 - Pas de différence globale entre les 3 circuits...

2 – on observe au sein de chaque circuit d'assez fortes dispersions...

3 – quelques analyses sont franchement...

Ensemble des analyses EDS du bore – vide secondaire – 15/20 kV



22 résultats pour 64 analyses

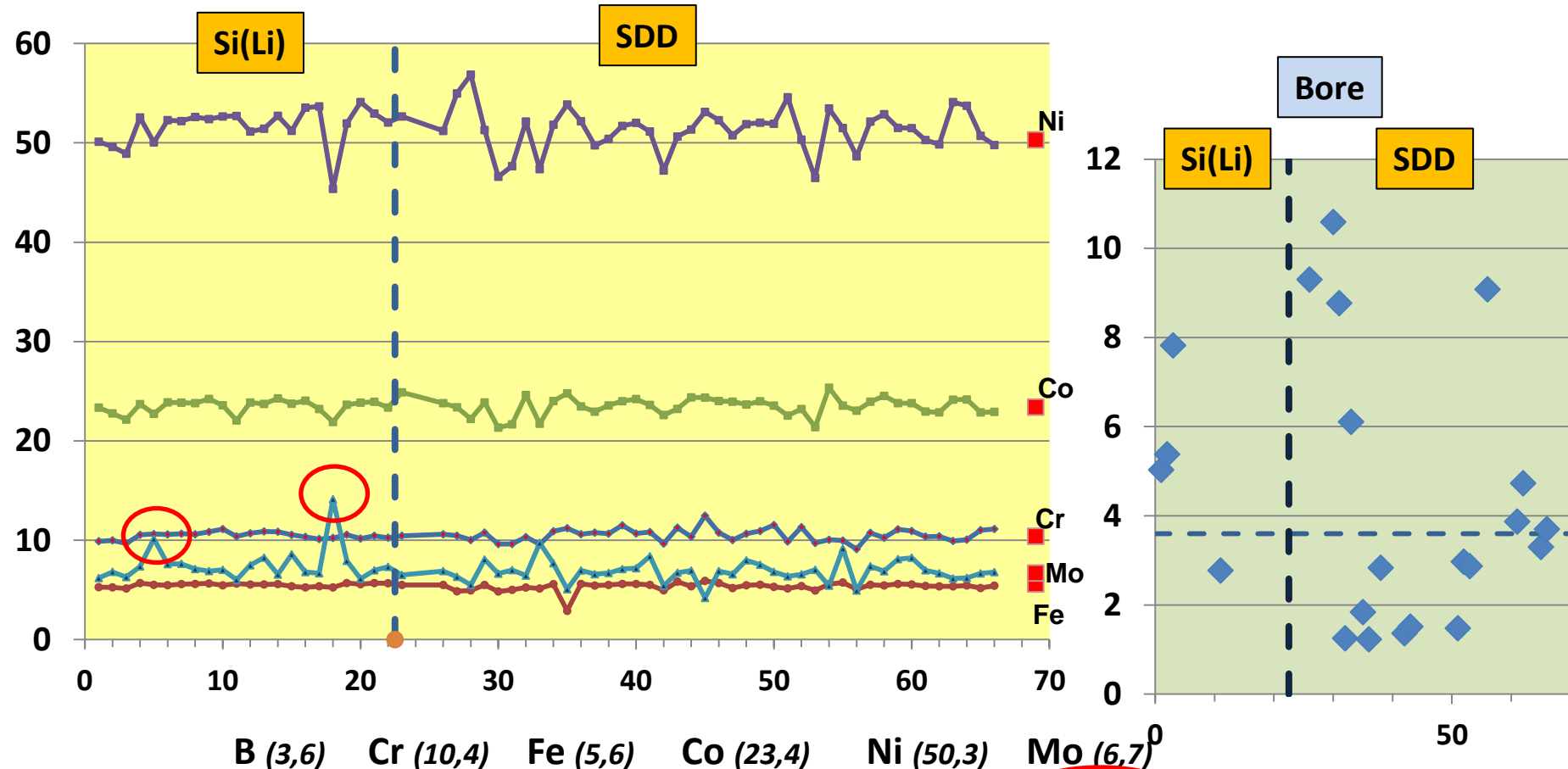
$4,4 \pm 3,0$ [1,2 → 10,6]

1 – 2 laboratoires sur 3 n'ont pas pu analyser le bore...

2 - La moyenne de l'ensemble des mesures est correcte (4,4% pour 3,6%)...

mais au sein de chacun des 3 circuits la dispersion est énorme ! (de 1,2 à 11%)

20 kV – Influence de la nature du détecteur



	B (3,6)	Cr (10,4)	Fe (5,6)	Co (23,4)	Ni (50,3)	Mo (6,7) ⁰
Si(Li)	5,2±2,1	10,5±0,3	5,5±0,2	23,4±0,7	51,6±1,9	7,5±1,7
SDD	4,3±3,4	10,5±0,6	5,3±0,4	23,5±0,9	51,3±2,2	6,8±1,1

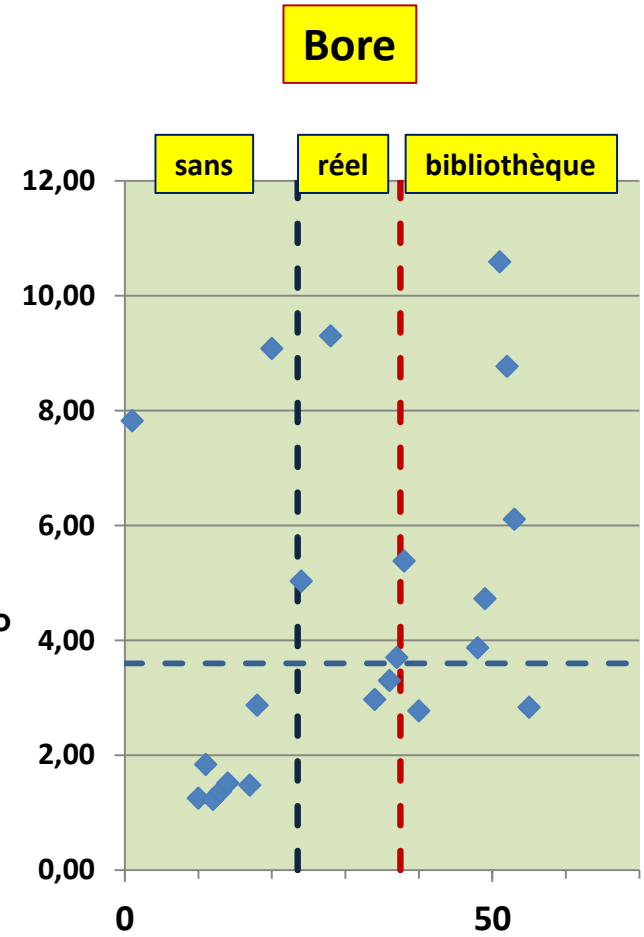
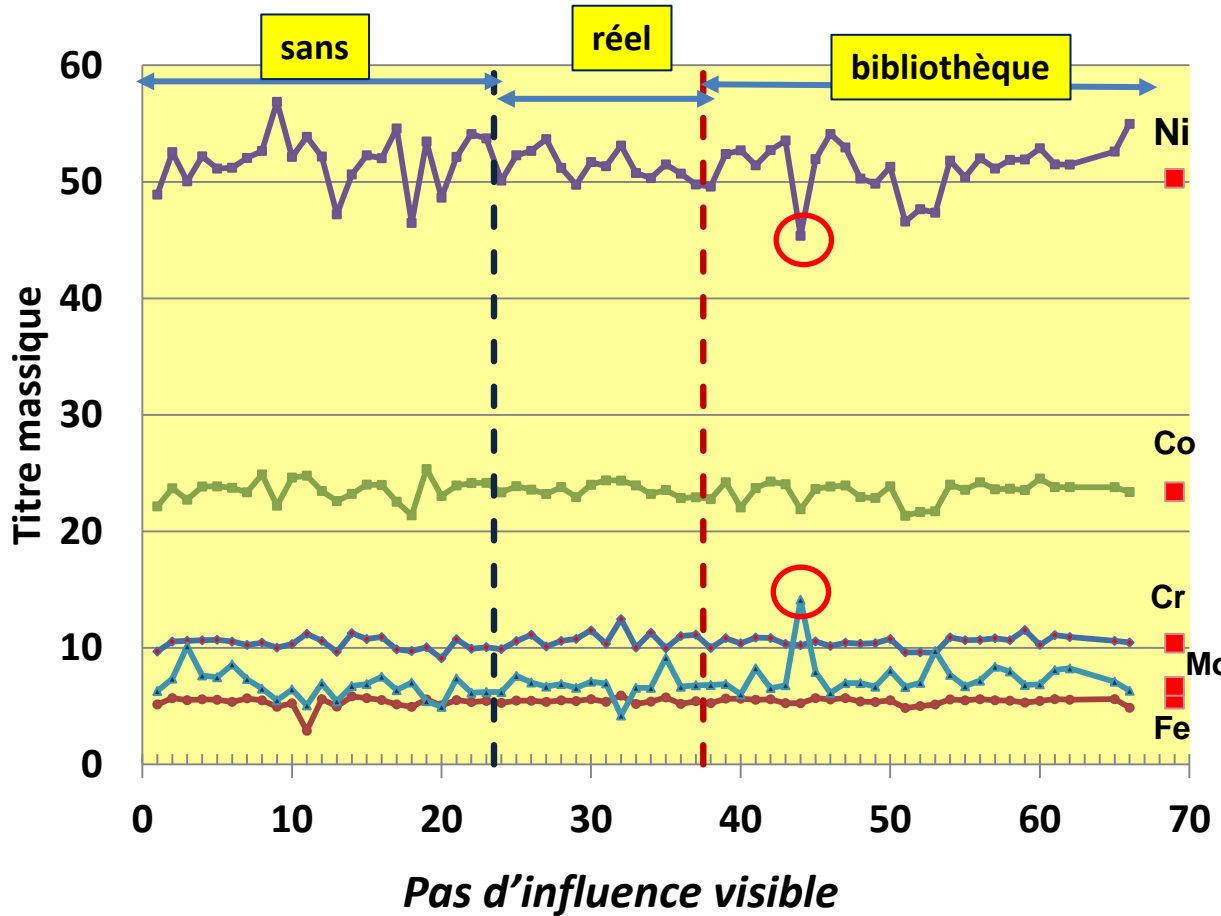
Il ne semble pas y avoir une influence de la nature du détecteur

titres massiques

7,1±0,7

peut être une plus forte dispersion pour SDD

20 kV – Influence de la nature du témoin

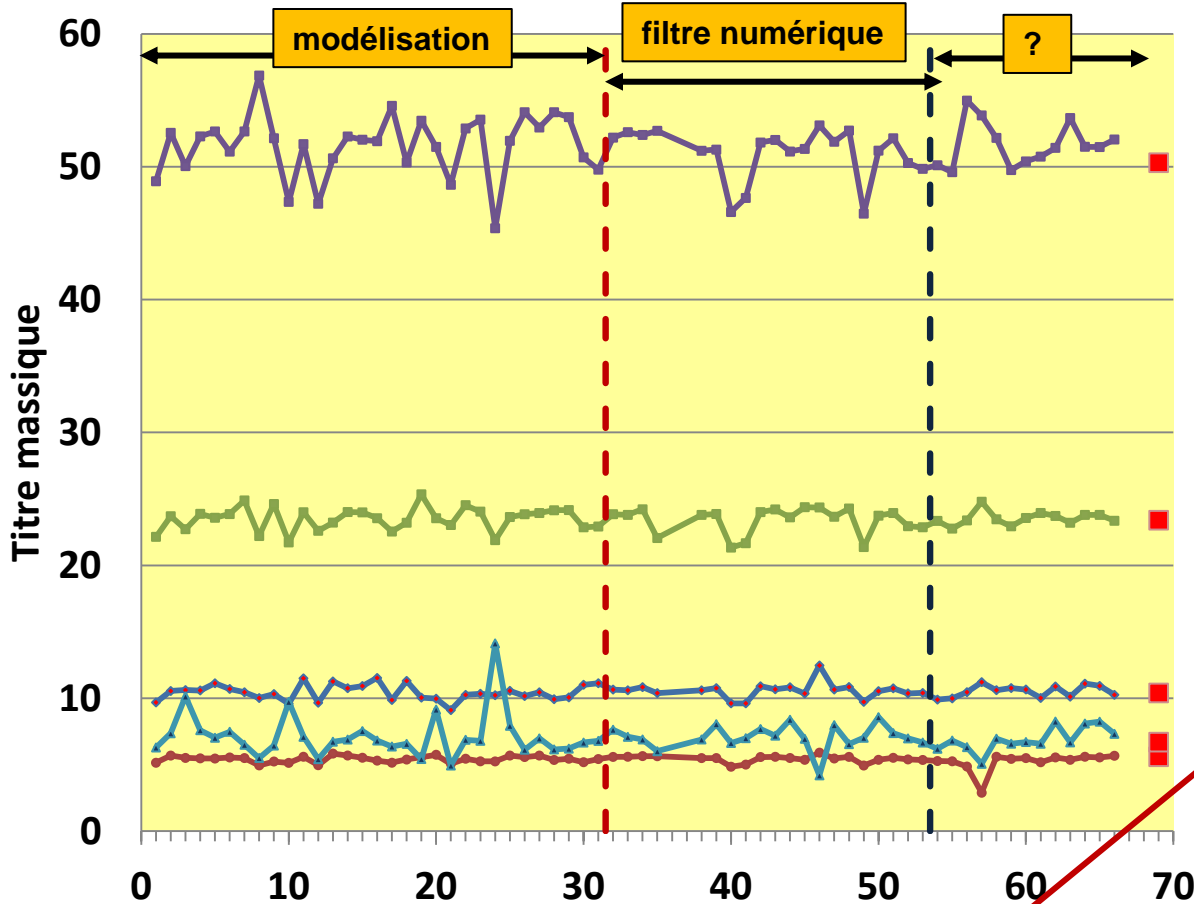


B (3,6) Cr (10,4) Fe (5,6) Co (23,4) Ni (50,3) Mo (6,7)

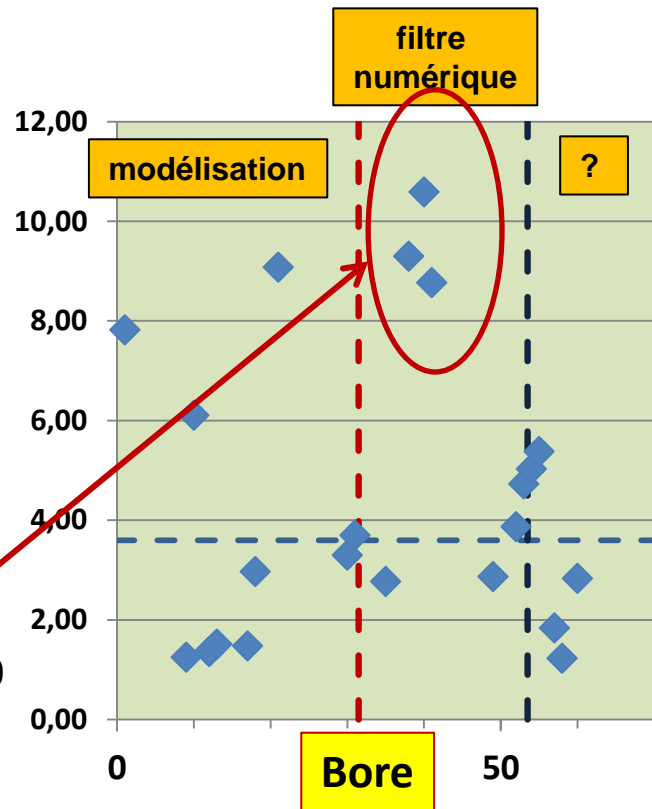
Sans	3,2±3,1	10,3±0,5	5,3±0,6	23,6±1,0	51,8±2,4	6,8±1,2
Réel	4,9±2,6	10,8±0,7	5,4±0,2	23,6±0,5	51,3±1,2	6,8±1,0
bibli.	5,6±2,8	10,5±0,4	5,4±0,2	23,4±0,9	51,2±2,3	7,5±1,3

titres massiques

20 kV – Influence de la méthode de soustraction du fond continu



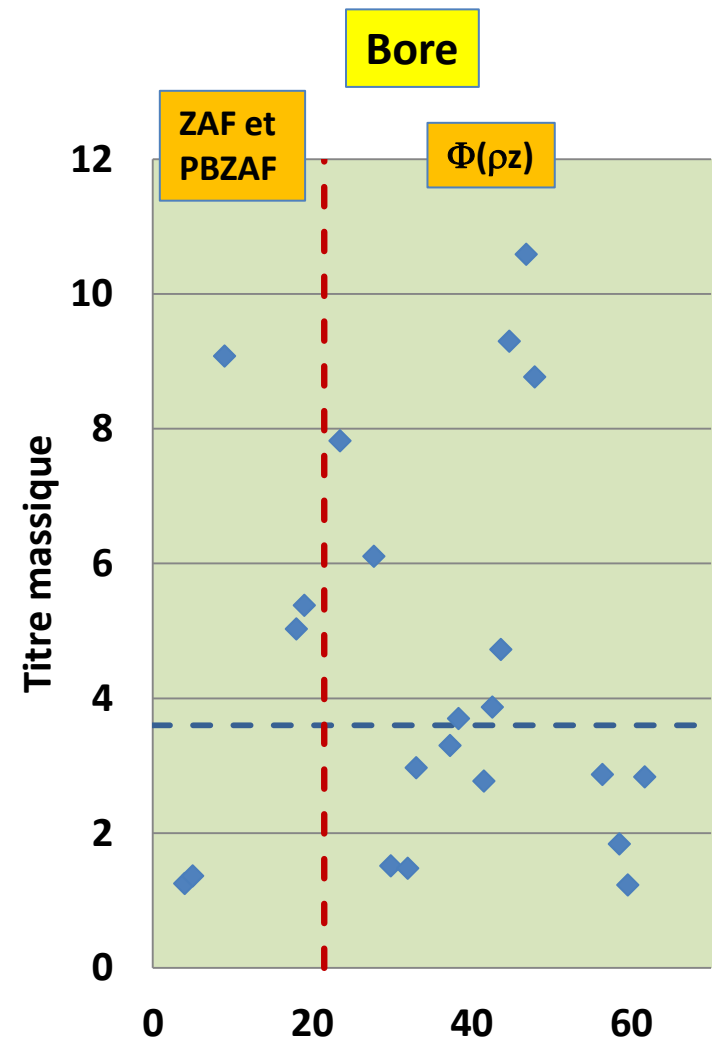
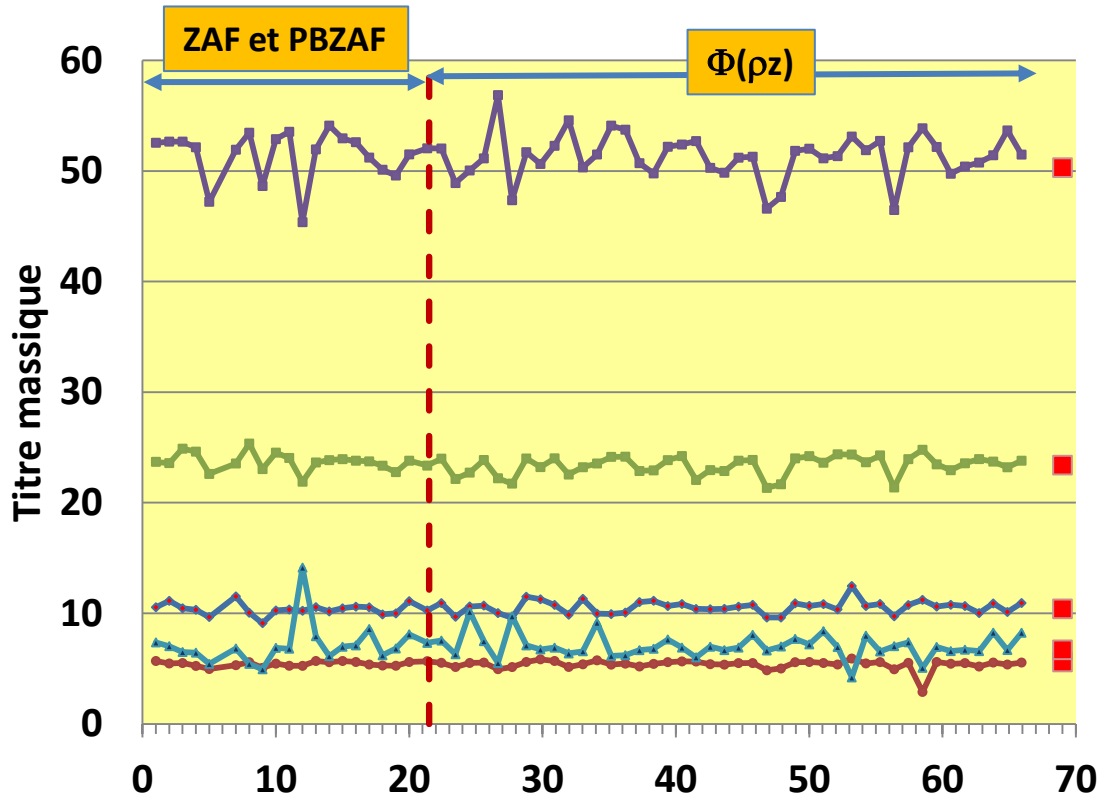
Difficile de constater une certaine influence...



B (3,6) Cr (10,4) Fe (5,6) Co (23,4) Ni (50,3) Mo (6,7)

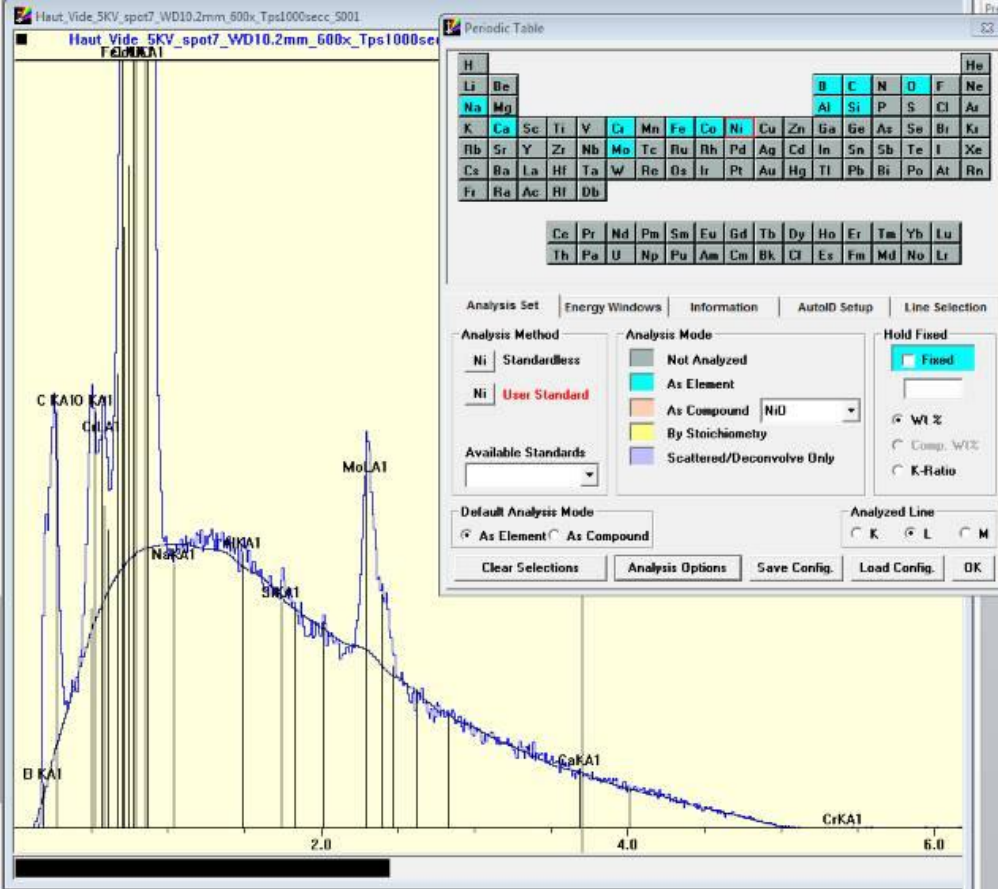
Modélisation	3,9±2,8	10,4±0,6	5,4±0,2	23,5±0,9	51,6±2,4	7,1±1,7
Filtre numérique	6,1±3,3	10,6±0,6	5,4±0,3	23,4±1,0	51,0±2,0	7,1±0,9

20 kV – Influence de la méthode de Quantification



A priori pas de différence selon que l'on utilise la méthode ZAF ou une procédure Phi(rhoz)
Peu surprenant pour les éléments « lourds » ça l'est plus dans le cas du bore...

	B (3,6)	Cr (10,4)	Fe (5,6)	Co (23,4)	Ni (50,3)	Mo (6,7)
ZAF/PBZAF	4,4±3,3	10,4±0,5	5,4±0,2	23,7±0,8	51,4±2,2	7,1±1,9
Phi (rhoz)	4,4±3,0	10,6±0,6	5,4±0,5	23,4±0,9	51,3±2,1	7,1±1,1

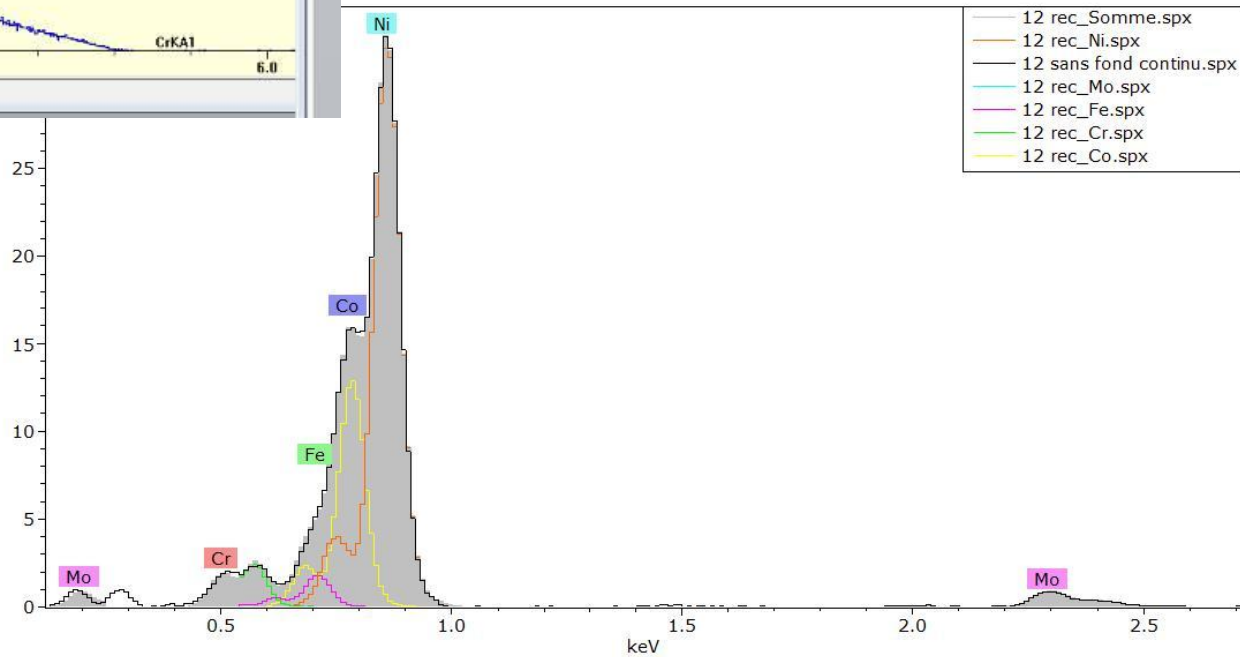


II - Analyse EDS 5 kV

1 – Exemple de détermination du fond continu (par filtrage numérique)

2 – déconvolution des pics

(document CMTC)



Analyse EDS 5 kV : ensemble des analyses

20 kV : 64 analyses (Bore 22)

5 kV : 43 analyses

Bore : 21

Fe : 37

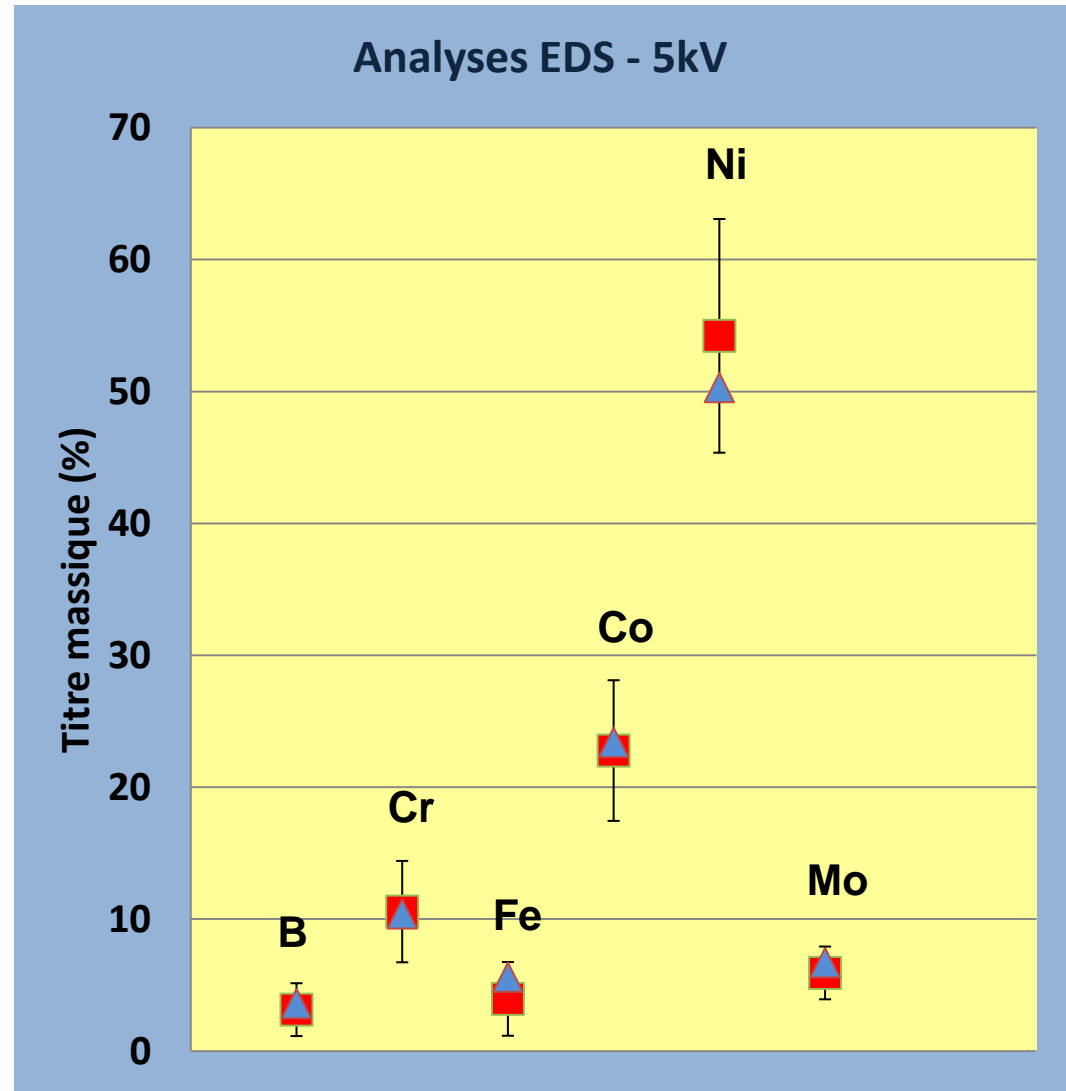
Cr : 41

Co : 42

Ni, Mo : 43

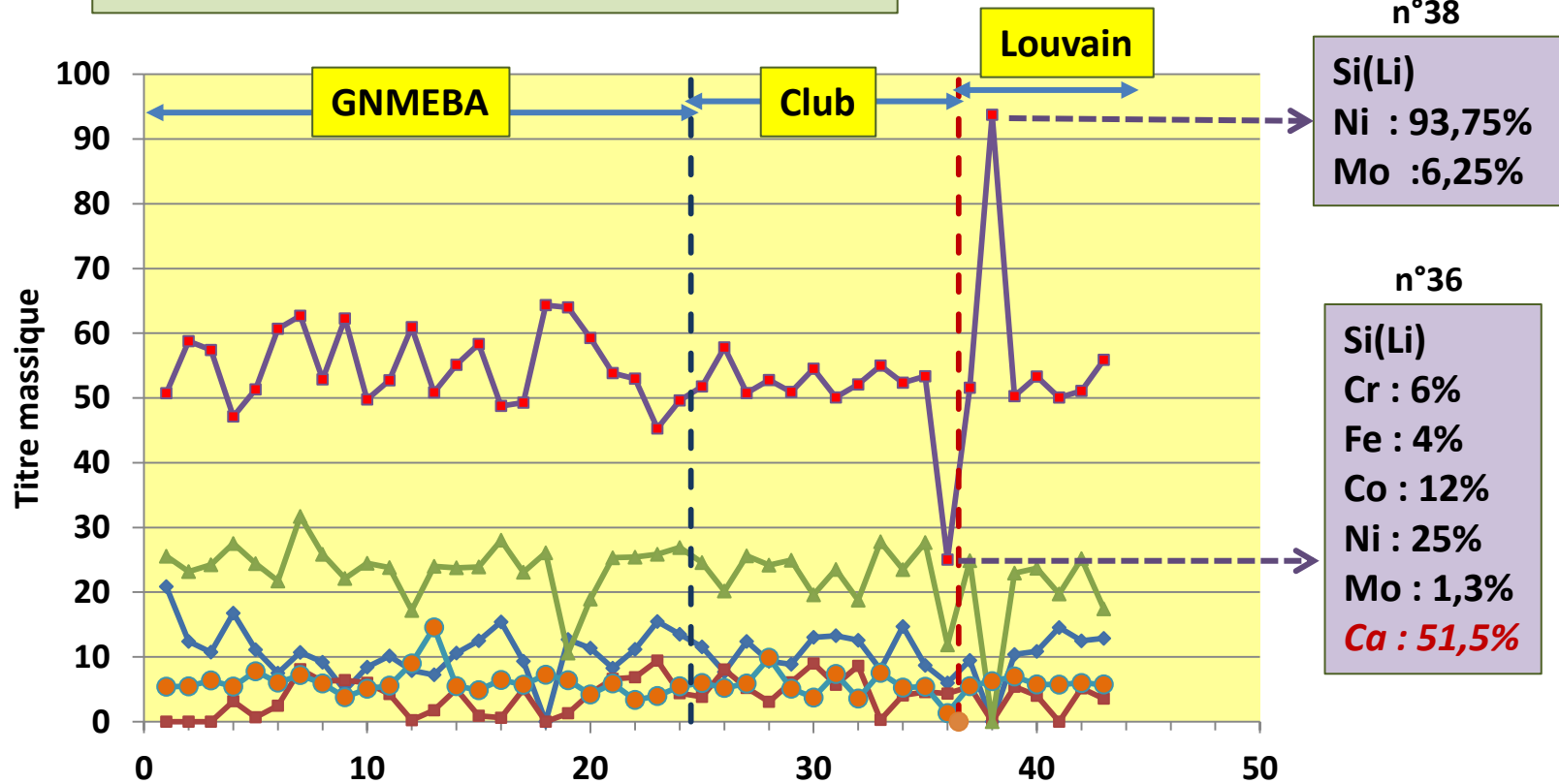
Les valeurs moyennes de l'ensemble des analyses sont correctes (la teneur en Ni est un peu surévaluée avec une très forte dispersion)

la « sagesse des foules » a encore frappé...



5 kV : ensemble des résultats EDS

analyses aberrantes

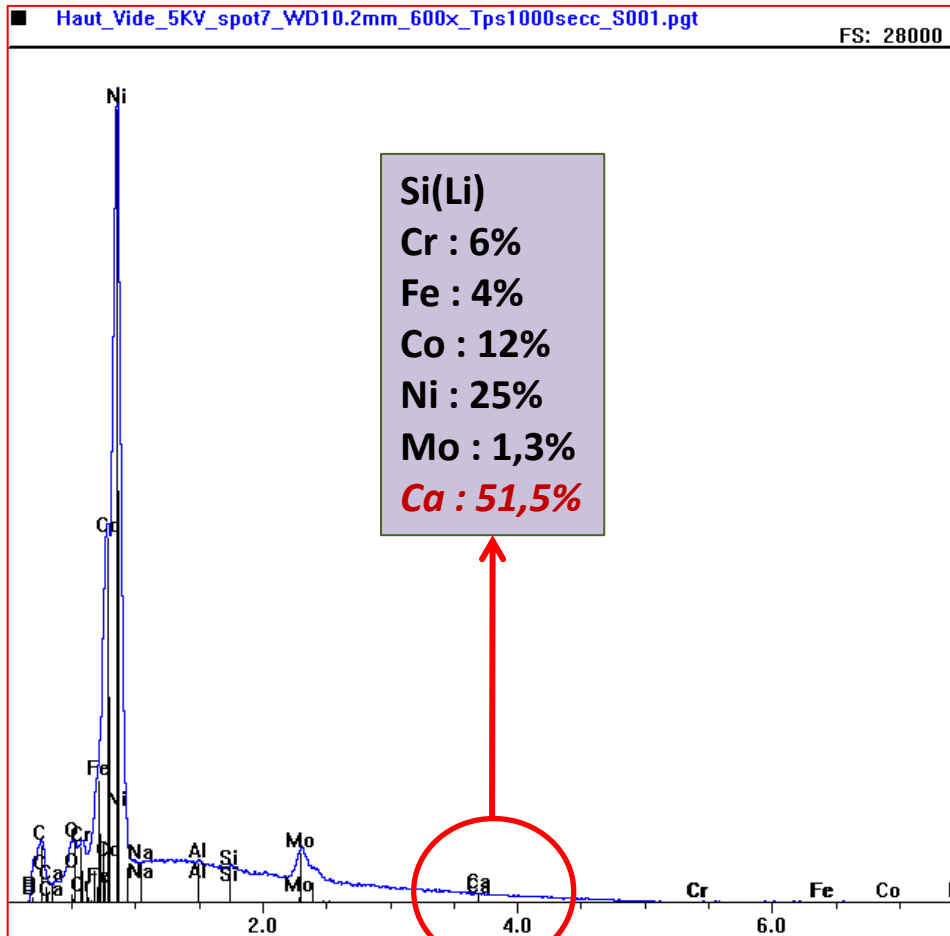


B : $3,1 \pm 2,0$ [0,5 → 7,7]
 Cr : $10,5 \pm 3,8$ [0 → 20,8]
 Fe : $3,9 \pm 2,8$ [0 → 9,4]
 Co : $22,8 \pm 5,3$ [0 → 31,7]
Ni : $54,2 \pm 8,8$ [25,0 → 93,8]
 Ni : $54,0 \pm 4,7$ [45,3 → 64,3]
Mo : $5,9 \pm 2,0$ [1,3 → 14,6]
 Mo : $6,0 \pm 1,9$ [3,3 → 14,6]

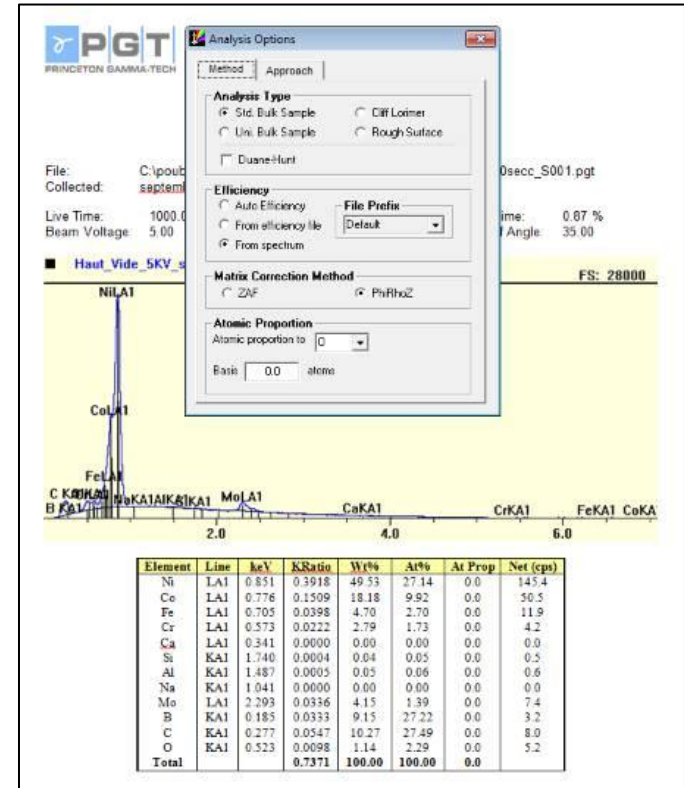
Par rapport à 20 kV, les analyses à 5 kV sont beaucoup plus dispersées
 Certains éléments (Fe, Cr et Co) n'ont pas toujours pu être détectés

} → sans les 2 analyses « aberrantes »

Analyse n°36 : Ce résultat en Ca est surprenant compte tenu du spectre obtenu...



*Le passage de l'intensité de pic au k-ratio pour le Ca est plus que « surprenant » !
D'autant plus qu'il a été impossible par la suite de reproduire cette erreur !*

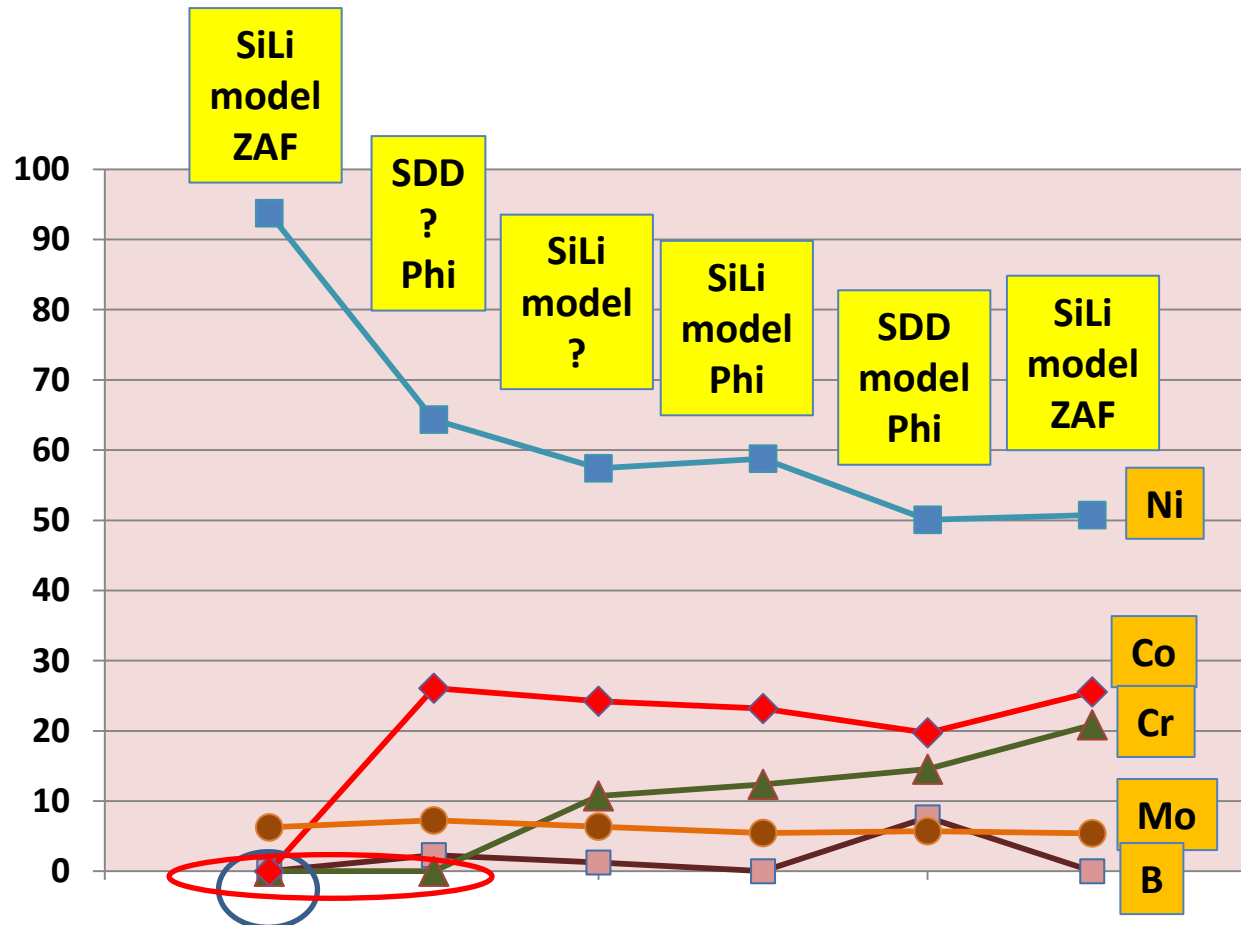


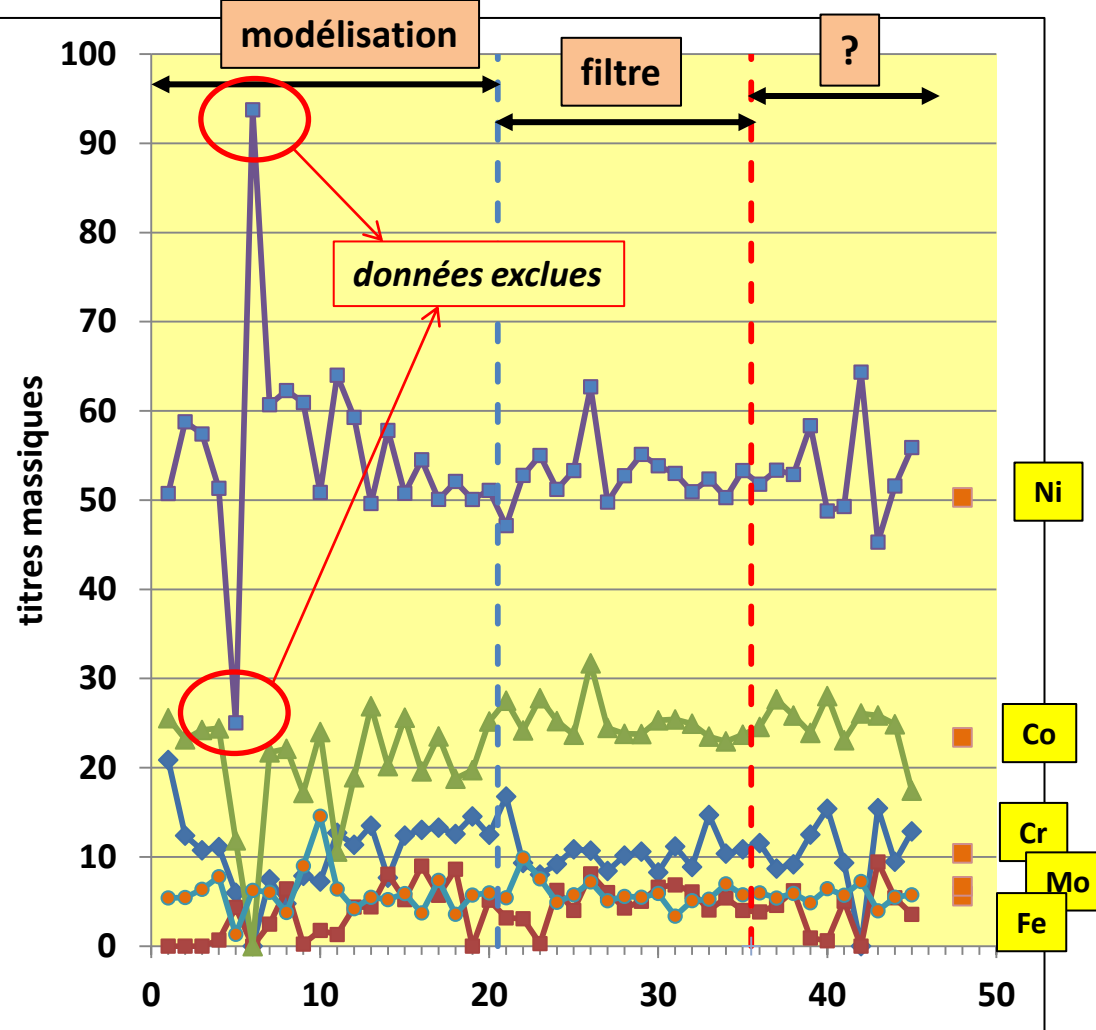
	Mo	Fe	Co	Ni	Cr	Al	Si	Ca
intensité	7,25	13,30	49,15	135,48	6,00	1,17	0,87	2,03
k ratio	0,0106	0,0297	0,0834	0,1827	0,0353	0,0004	0,0003	0,4144
titre	1,32	4,34	11,86	25,04	5,98	0,04	0,03	51,40

Eviter d'introduire dans la liste des éléments un élément qui n'existe pas ça peut induire en erreur le programme !

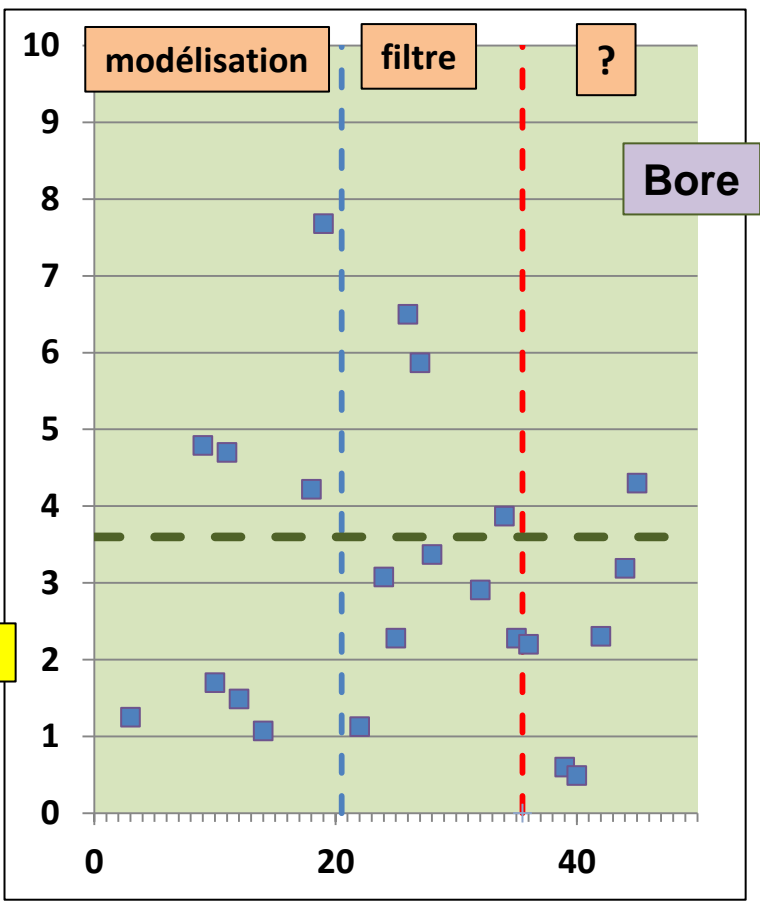
6 laboratoires n'ont pu détecter le fer à 5 kV
Parmi ceux-ci 2 n'ont pas détecté le Cr, un le Co et 3 le Bore...

Apparemment le type et la marque du détecteur n'est pas en cause, ni la procédure de quantification... On peut juste remarquer que 5 laboratoires sur 6 utilisent la modélisation pour soustraire le fond continu (le 6^{ème} ignore la méthode employée)





5 kV
Influence de la méthode de soustraction du fond continu



Il semble que par filtrage numérique, les résultats (valeurs et dispersions) soient meilleurs

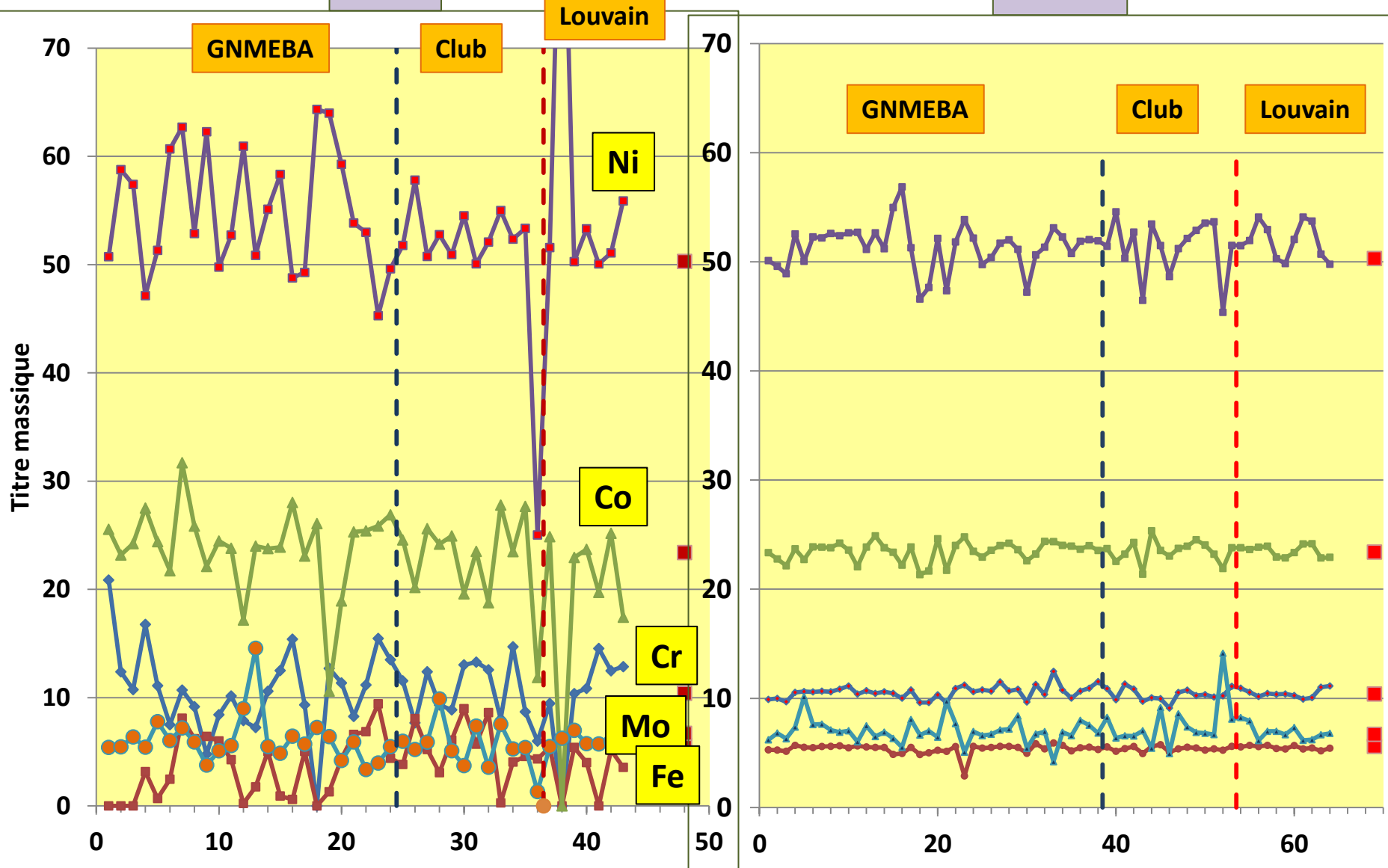
B (3,6) Cr (10,4) Fe (5,6) Co (23,4) Ni (50,3) Mo (6,7)

Modélisation	3,4±2,4	11,4±3,6	3,5±3,2	21,7±3,9	55,1±4,9	6,2±2,5
Filtre numérique	3,5±1,7	10,6±2,4	4,9±1,9	25,2±2,3	52,9±3,4	5,9±1,5

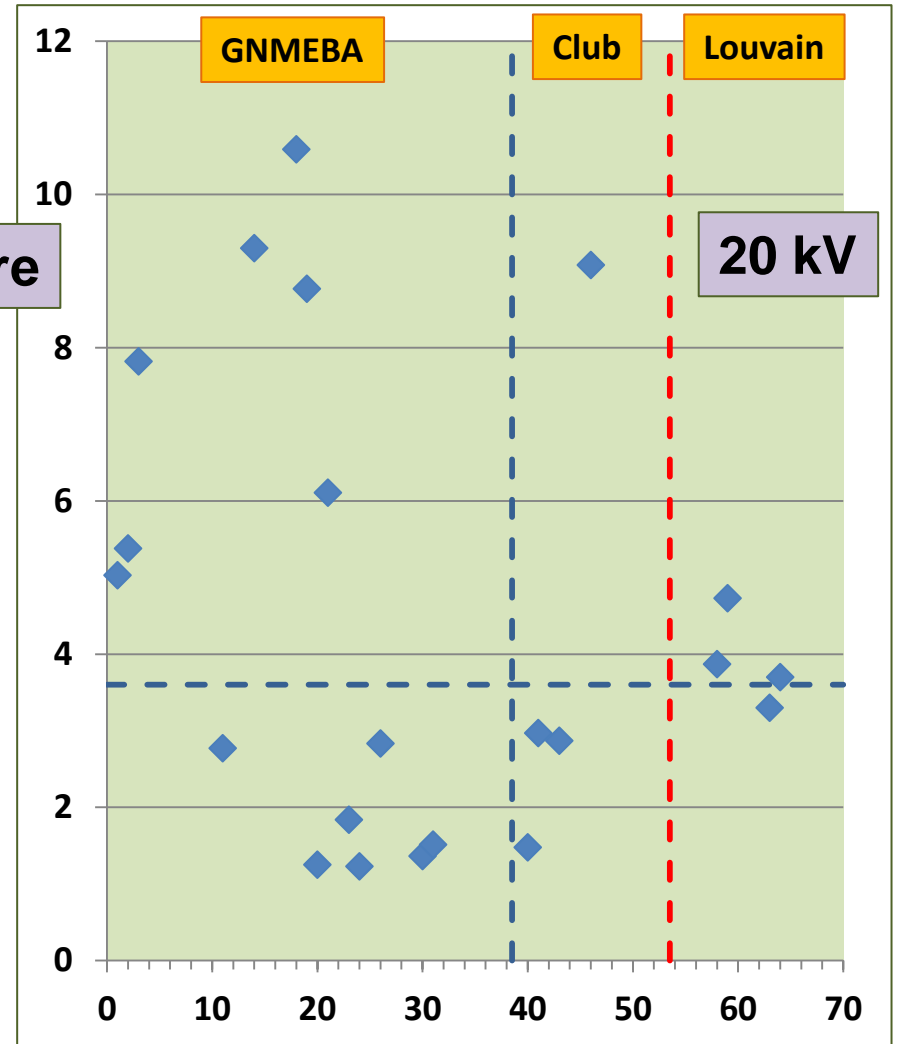
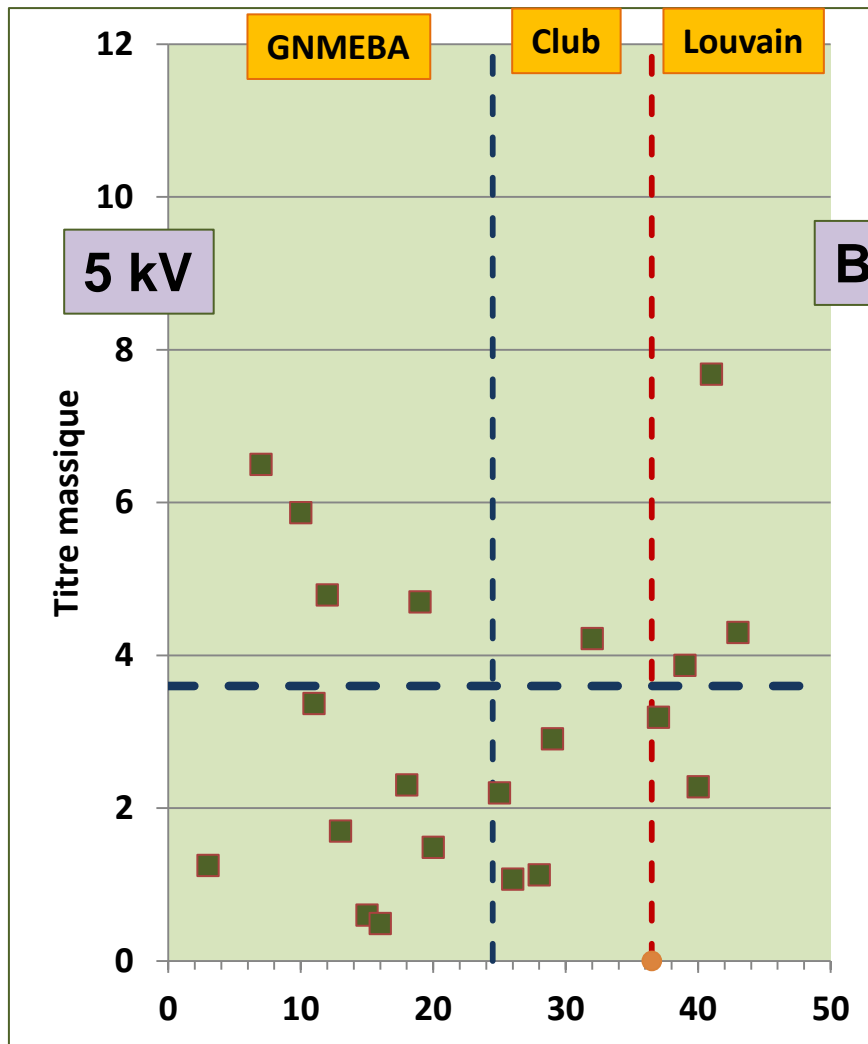
Comparaison 20 – 5 kV

5 kV

20 kV



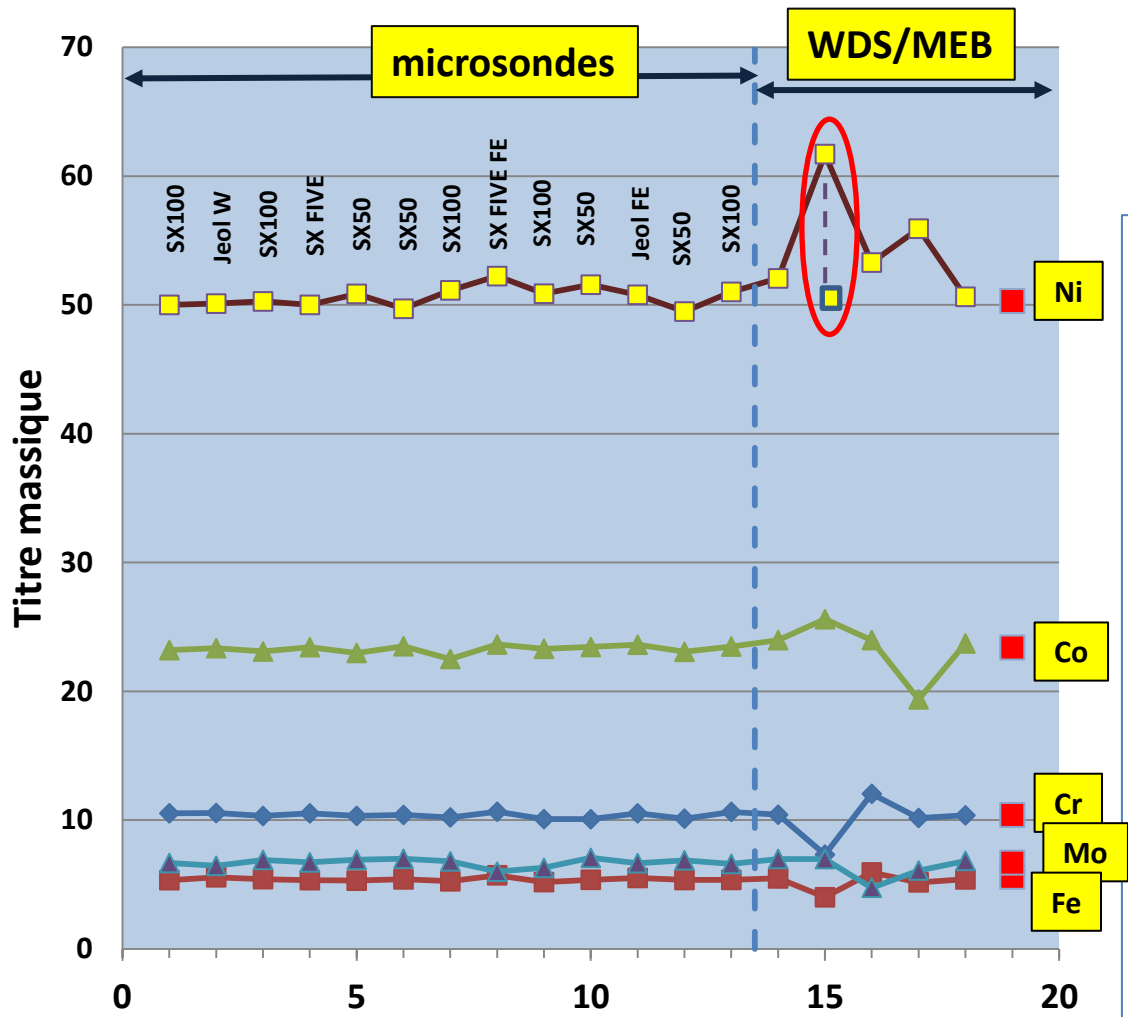
Comparaison 20 – 5 kV



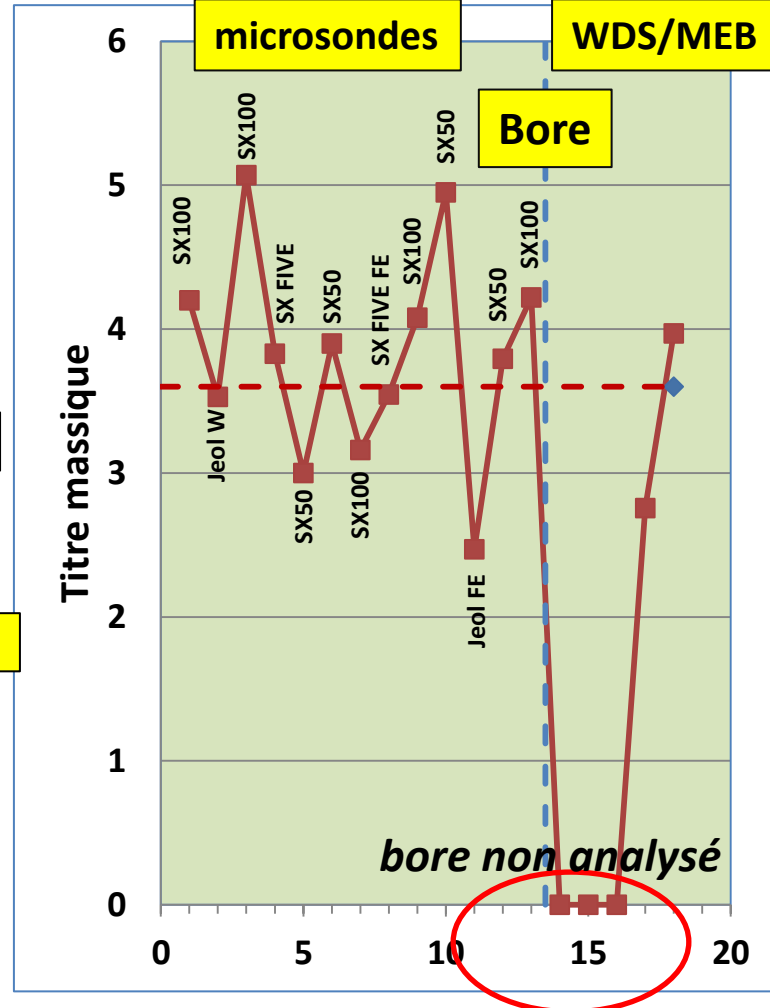
Par contre pour le bore, la dispersion à 5 kV est légèrement plus faible qu'à 20kV

20 kV : $4,4 \pm 3,0$ [1,2 → 10,6]
5 kV : $3,1 \pm 2,0$ [0,5 → 7,7]

III - Analyse WDS 15/20 kV



Circuit GNMEBA



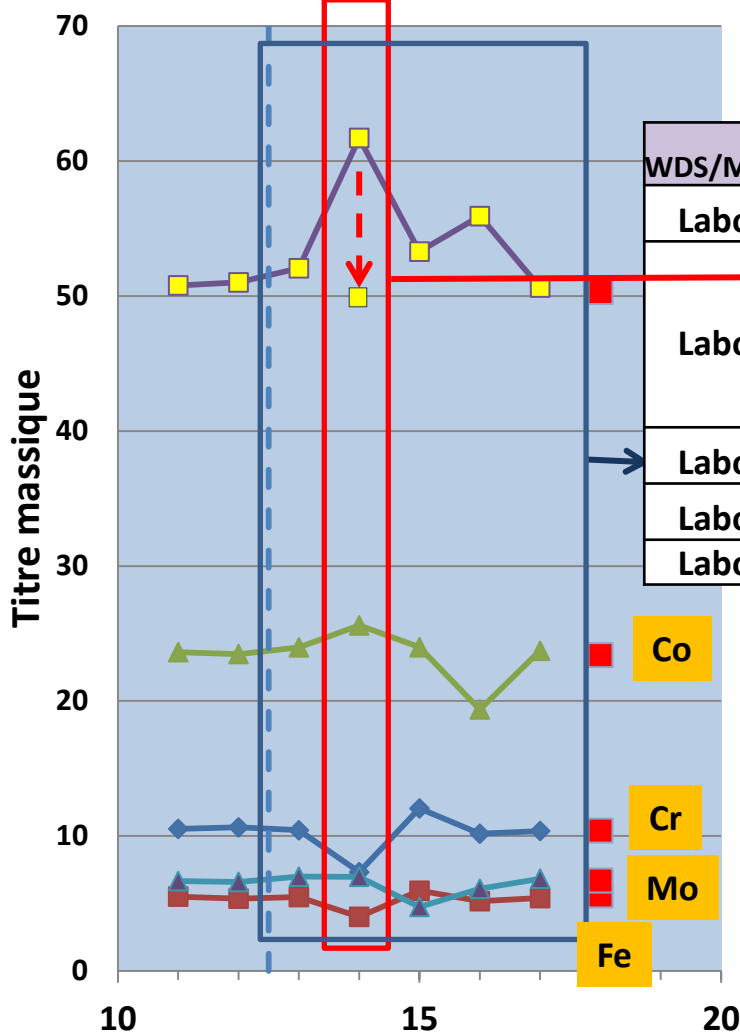
- 1 - Les analyses microsondes sont excellentes
- 2 - les analyses faites en WDS sur MEB présentent une dispersion beaucoup plus importante
- 3 - A 20kV les analyses en Bore , lorsque celui-ci est analysé, sont bonnes

Analyse microsonde 20 kV – Conditions analytiques

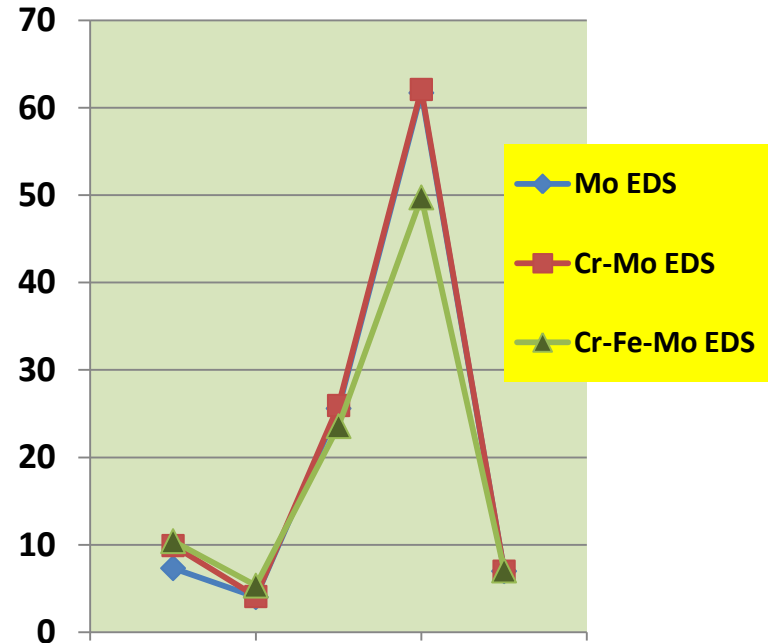
Microsonde		B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
labo1	SX 100	K α -Ni/C	K α PET	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α PET
labo2	JSM 8530F	K α -Ni/C	K α LIF	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α PET
labo3	SX 100	K α -Ni/C	K α LIF	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α PET
labo4	SX FIVE FE	K α -Ni/C	K α LIF	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α LPET
labo5	SX 50		<i>non précisé</i>				
labo6	SX 50	K α -Mo/B $_4$ C	K α PET	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α PET
labo7	SX 100	K α -Ni/C	K α LPET	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α LPET
labo8	SX FIVE	K α -Ni/C	K α LIF	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α LPET
labo9	SX 100	K α -Ni/C	K α LPET	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α LPET
labo10	SX 50	K α -Ni/C	K α LIF	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α LPET
labo11	JSM 8230	K α -Ni/C	K α PET	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α PETH
labo12	SX 100	K α -Ni/C	K α LPET	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α LPET

- Pour l'analyse du bore le choix s'est porté sur le multicouche Ni/C (2d=10nm)(sauf un Mo/B $_4$ C, 2d=15nm)
- Pour les analyses du Fe, Co et Ni (raies K α) : un cristal LIF
- Pour les analyses du Mo (raie L α) : un cristal PET
- Pour le Cr (raie K α), choix entre PET et LIF

20 kV WDS/MEB : conditions opératoires



WDS/MEB	B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
Labo1		L α TAP	L α TAP	L α TAP	L α TAP	L α TAP
Labo2		L α TAP	L α TAP	L α TAP	L α TAP	EDS
		EDS	L α TAP	L α TAP	L α TAP	EDS
Labo3		EDS	EDS	L α TAP	L α TAP	EDS
		K α LIF	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α PET
Labo4	K - LSM80	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α TAP	L α PET
Labo5	K LSM200	K α LIF	K α LIF	K α LIF	K α LIF	L α PET



1 - On aurait pu s'attendre à un couplage EDS-WDS où les éléments majeurs sont analysés en EDS, le WDS étant réservé aux éléments en plus faibles teneurs... (pour éviter une permutation de cristal pendant l'analyse source possible d'erreur...)

2 - Le choix de raies L α à 20kV pour Cr, Fe, Co et Ni est surprenant et déconseillé...

valeurs
théoriques

Microsondes

20 kV

WDS sur MEB

10,4%

5,6%

23,4 %

50,3 %

6,7 %

3,6 %

Cr $10,4 \pm 0,2$ [10,1 → 10,6]

Fe $5,4 \pm 0,1$ [5,2 → 5,7]

Co $23,3 \pm 0,3$ [22,5 → 23,6]

Ni $50,6 \pm 0,8$ [49,5 → 52,2]

Mo $6,7 \pm 0,3$ [6,0 → 7,1]

B $3,8 \pm 0,7$ [2,5 → 5,1]

13 mesures

Cr $10,1 \pm 1,7$ [7,3 → 12,0]

Fe $5,2 \pm 0,7$ [4,0 → 5,9]

Co $23,3 \pm 2,3$ [19,7 → 25,6]

Ni $54,7 \pm 4,3$ [50,6 → 61,7]

Mo $6,3 \pm 1,0$ [4,7 → 7,0]

B $3,4 \pm 0,9$ [2,8 → 4,0]

5 mesures

2 mesures

EDS

Cr $10,5 \pm 0,6$ [9,1 → 12,5]

Fe $5,4 \pm 0,4$ [2,9 → 5,9]

Co $23,5 \pm 0,8$ [21,3 → 25,3]

Ni $51,4 \pm 2,1$ [45,4 → 56,9]

Mo $7,1 \pm 1,4$ [4,2 → 14,1]

B $4,4 \pm 3,0$ [1,2 → 10,6]

Microsondes

Cr $10,4 \pm 0,2$ [10,1 → 10,6]

Fe $5,4 \pm 0,1$ [5,2 → 5,7]

Co $23,3 \pm 0,3$ [22,5 → 23,6]

Ni $50,7 \pm 0,8$ [49,5 → 52,2]

Mo $6,7 \pm 0,3$ [6,0 → 7,1]

B $3,8 \pm 0,7$ [2,5 → 5,1]

valeurs
théoriques

10,4%

5,6%

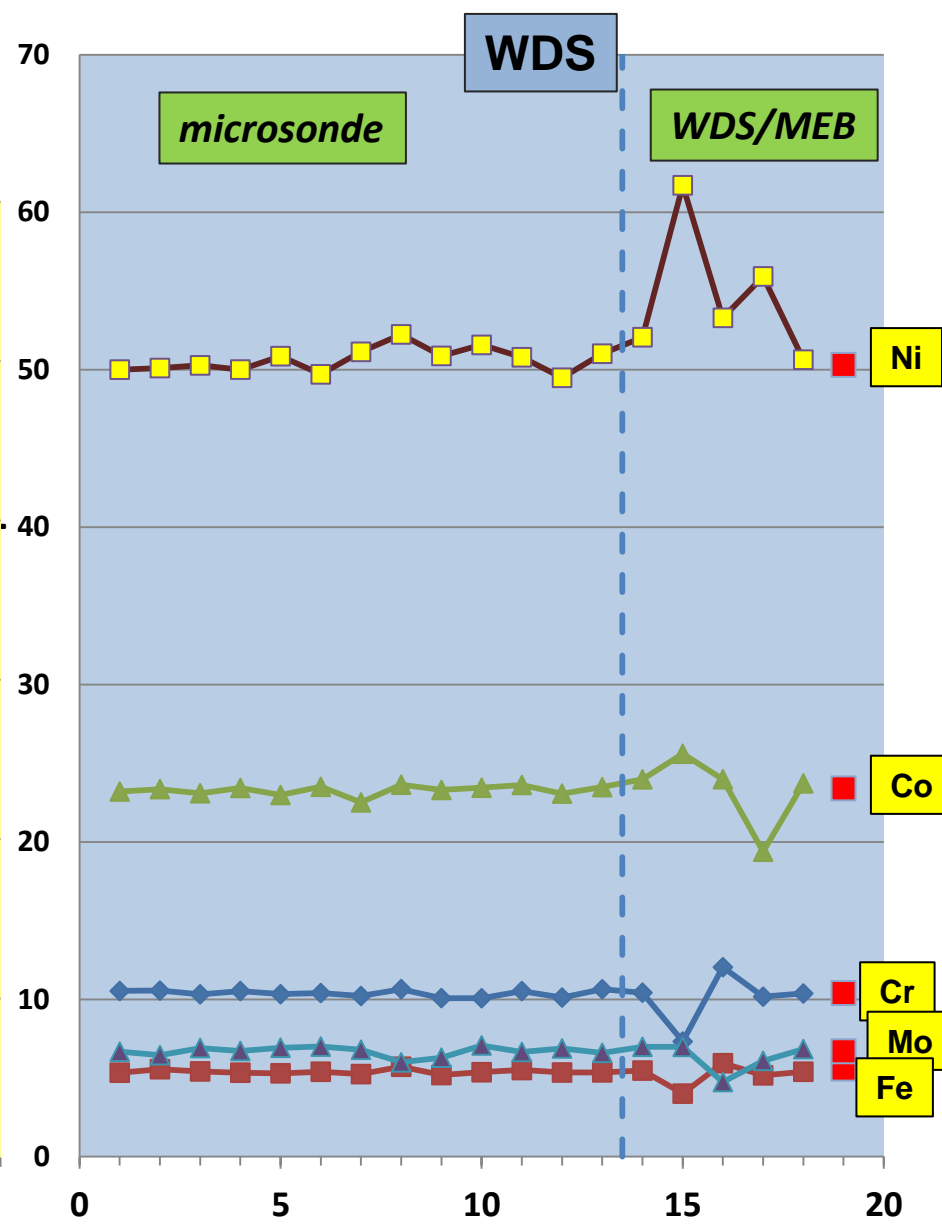
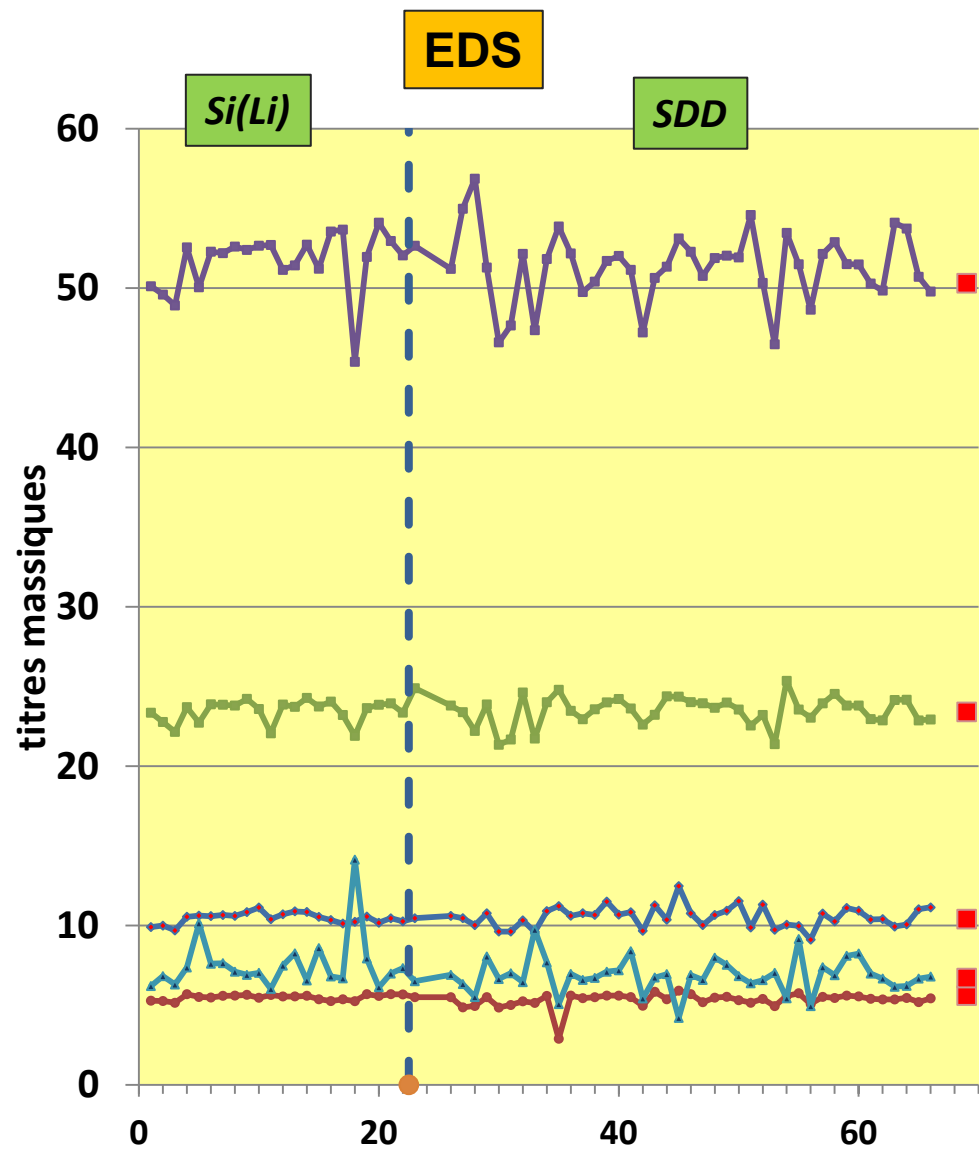
23,4 %

50,3 %

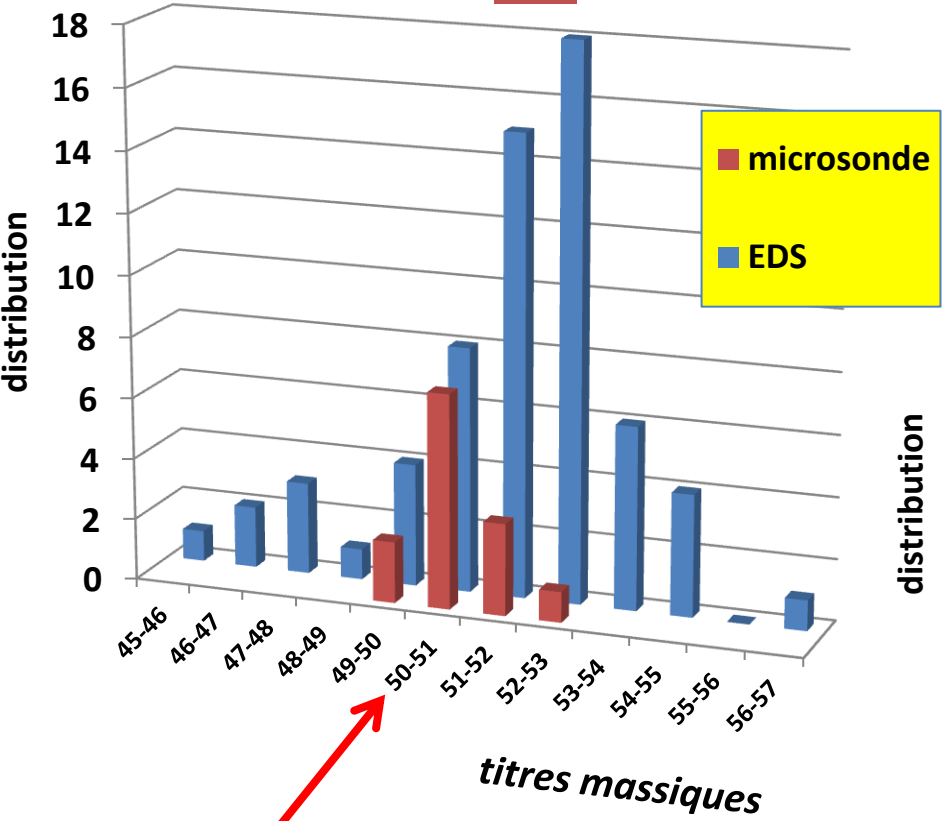
6,7 %

3,6 %

Comparaison EDS/WDS 15/20 kV

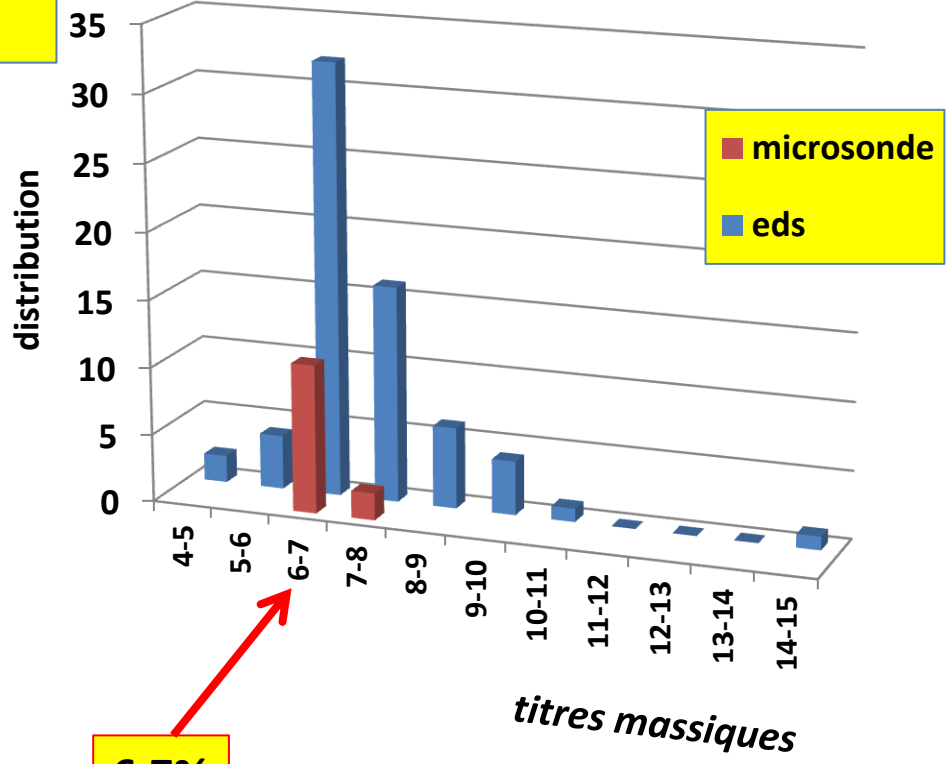


Ni



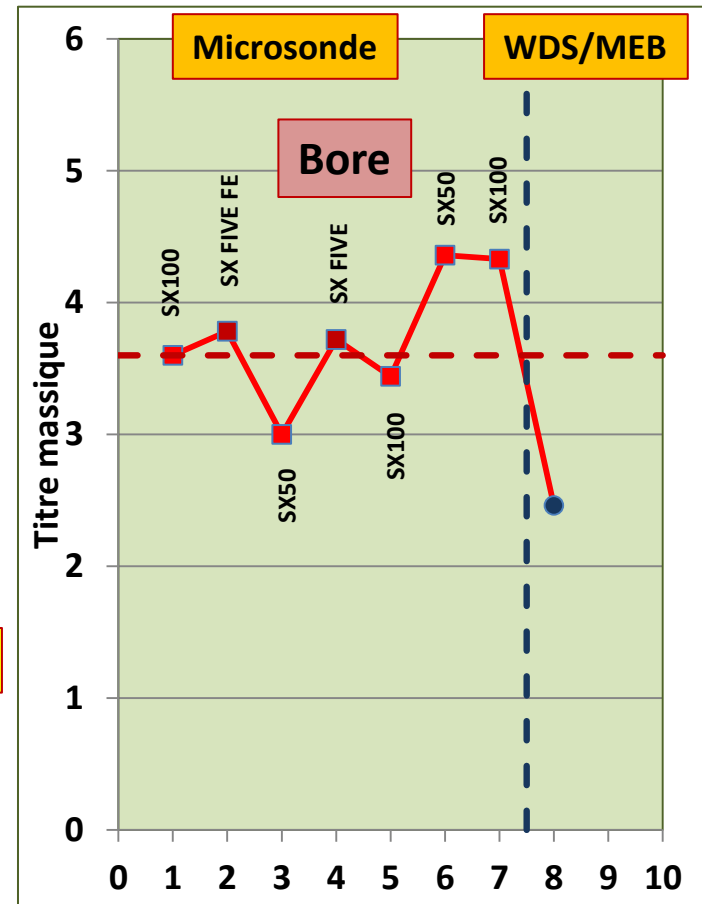
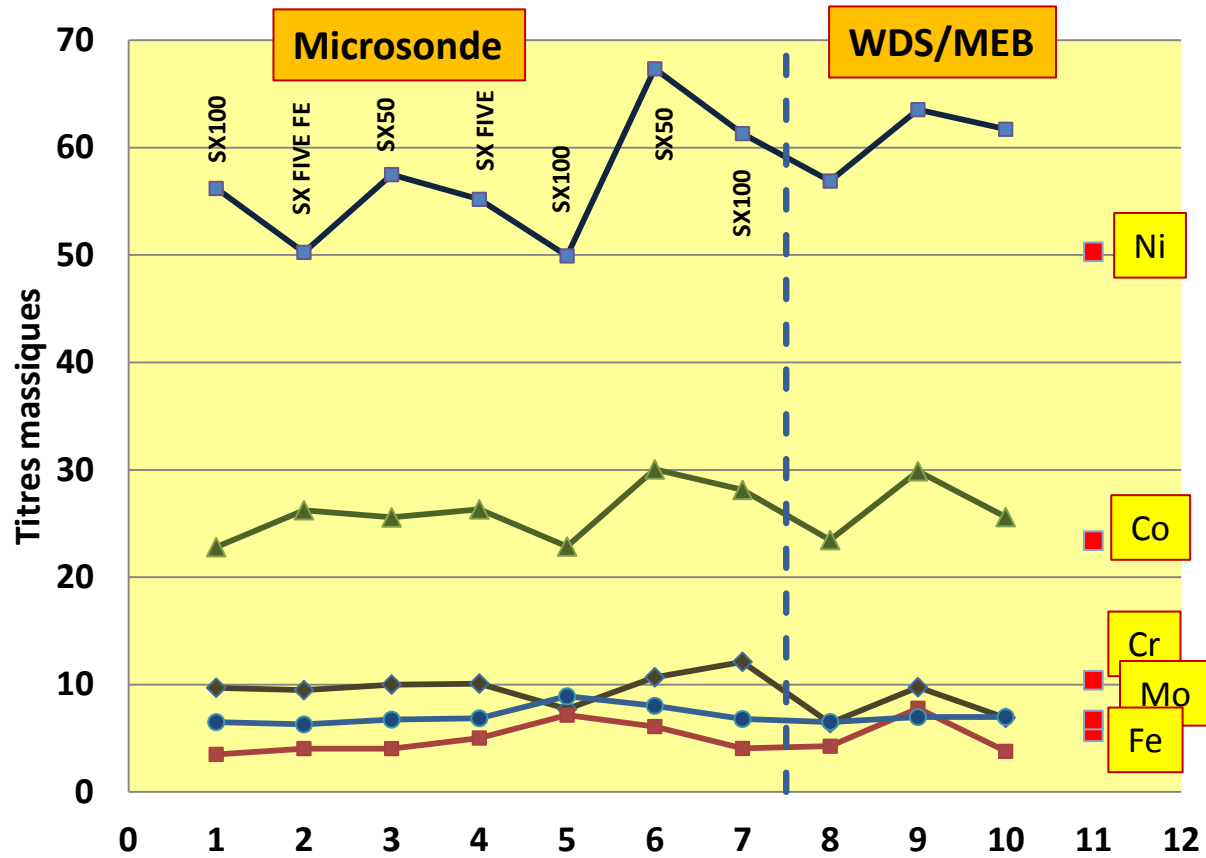
50,3%

Mo



6,7%

IV - Analyse WDS 5 kV



-sur les 13 microsondes, 7 analyses à 5 kV (7 en bore)
 -sur les 5 WDS sur MEB, 3 analyses à 5 kV (1 en bore)

WDS sur MEB :
 conditions analytiques

WDS/MEB	B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
Labo1	K α - ?	L α TAP	L α TAP	L α TAP	L α TAP	L α TAP
Labo2		L α TAP	L α TAP	L α TAP	L α TAP	EDS
Labo3		L α LSM60	L α LSM60	L α TAP	L α TAP	L α PET

Analyse WDS 5 kV

	B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
Microsonde	3,7±0,5	10,0±1,3	4,8±1,3	26,0±2,6	56,8±6,1	7,1±0,9
WDS sur MEB	2,5	7,7±1,8	5,3±2,2	26,3±3,3	60,7±3,4	6,8±0,3
teneur théorique	3,6	10,4	5,6	23,4	50,3	6,7

- 1 – L'analyse en bore par microsonde est correcte
- 2 – L'analyse en Fe est sous évaluée pour les 2 techniques
- 3 – l'analyse en Cr par microsonde est correcte , celle par WDS est sous évaluée
- 4 – les analyses en Co et Ni sont fortement surévaluées par les 2 techniques
(*quantification ? coefficient d'absorption massique des raies L ?*)
- 5 – le Mo est correctement évalué

EDS 5 kV

B : 3,1 ± 2,0 [0,5 → 7,7]
 Cr : 10,5 ± 3,8 [4,8 → 20,8]
 Fe : 3,9 ± 2,8 [0,2 → 9,4]
 Co : 22,8 ± 5,3 [10,6 → 31,7]
 Ni : 54,0 ± 4,7 [45,3 → 64,3]
 Mo : 6,0 ± 1,9 [3,3 → 14,6]

microsonde 5 kV

B : 3,7 ± 0,5 [3 → 4,4]
 Cr : 10,0 ± 1,3 [7,7 → 12]
 Fe : 4,8 ± 1,3 [3,5 → 7,1]
 Co : 26,0 ± 2,6 [22,8 → 30,0]
 Ni : 56,8 ± 6,1 [50,0 → 67,3]
 Mo : 7,1 ± 0,9 [4,2 → 8,9]

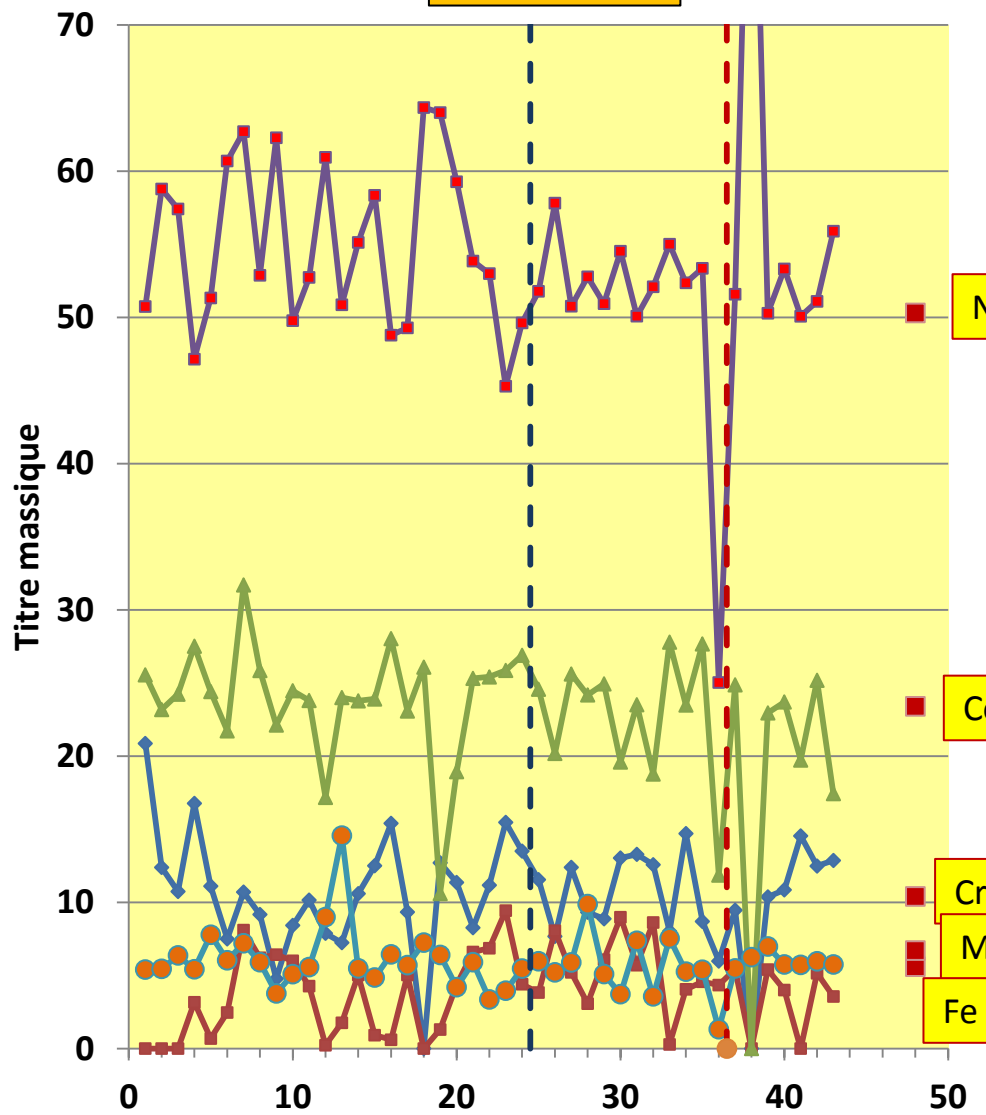
valeurs théoriques

3,6 %
 10,4%
 5,6%
 23,4 %
 50,3 %
 6,7 %

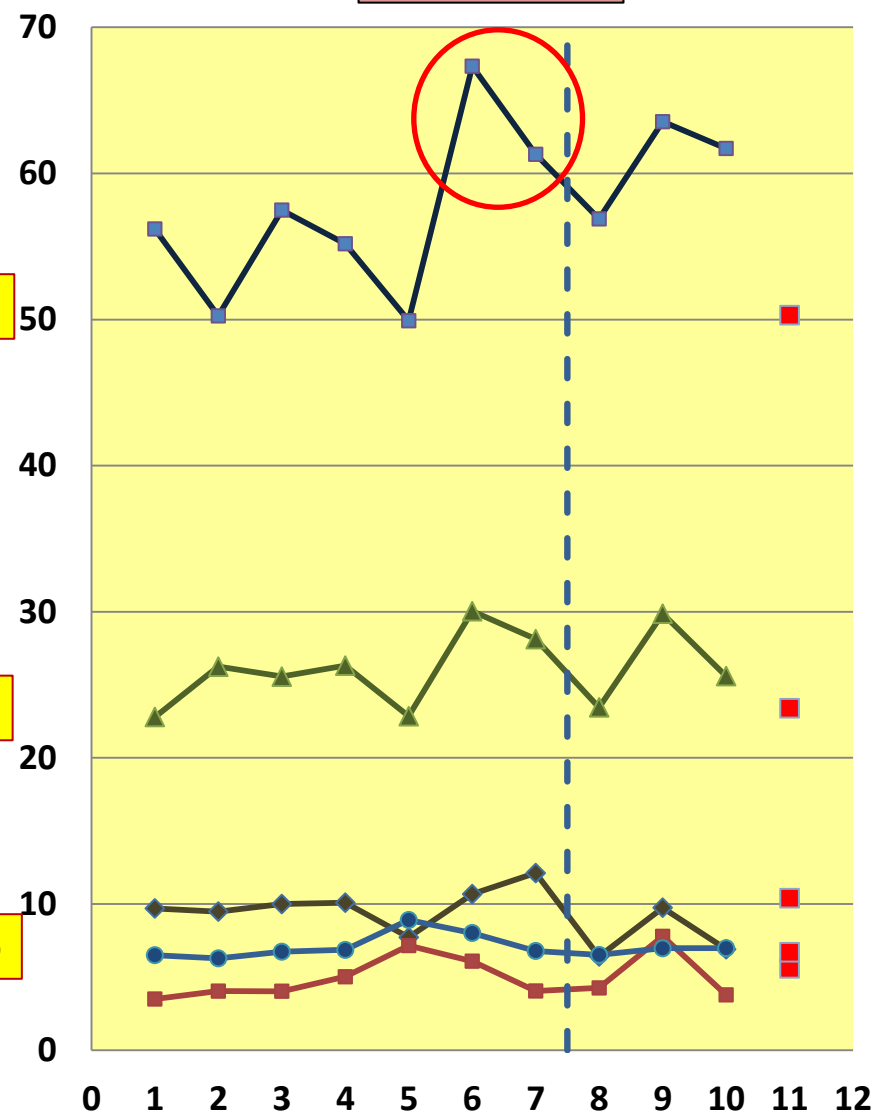
Les résultats des analyse à 5kV par EDS sont plus dispersées que par microsonde

Comparaison EDS/WDS 5 kV

EDS 5 kV

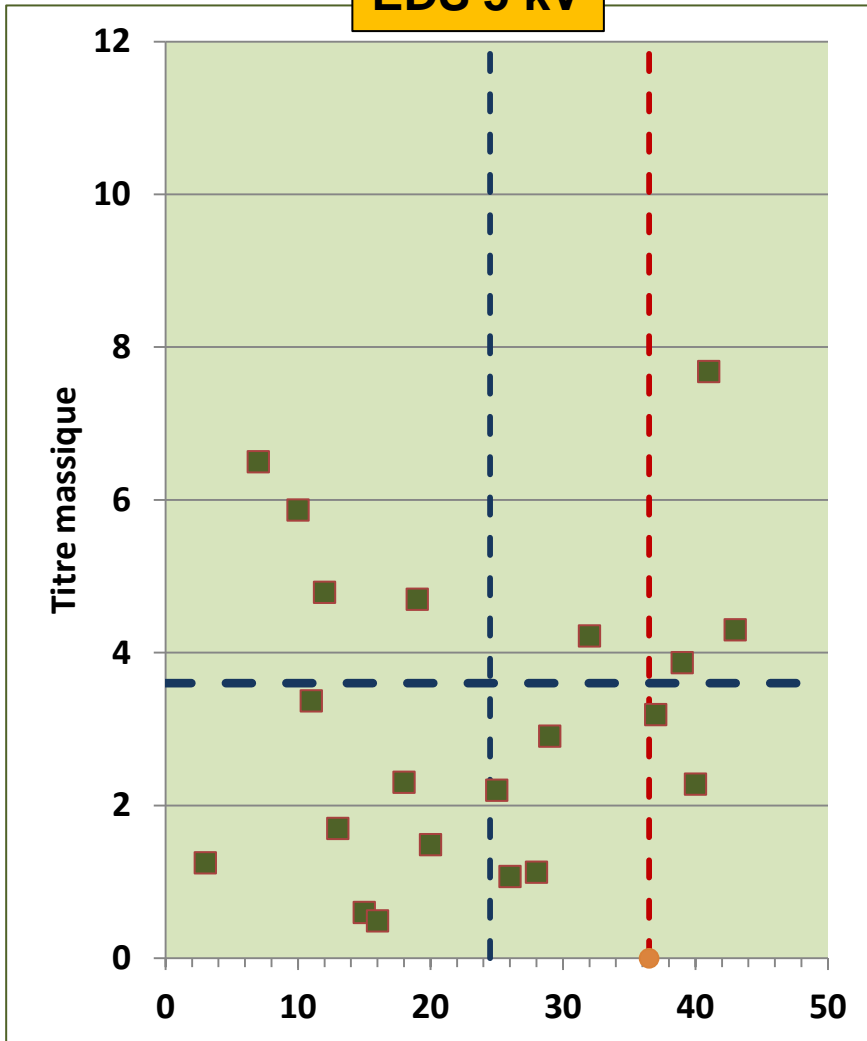


WDS 5 kV



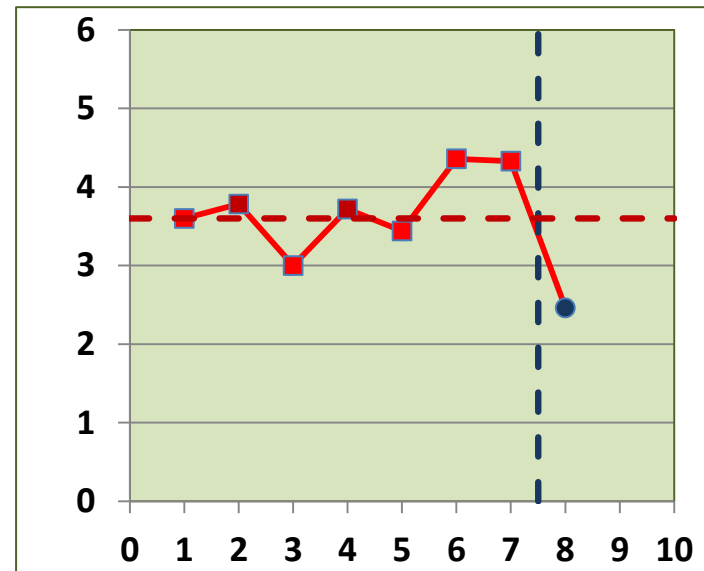
Analyse du Bore

EDS 5 kV

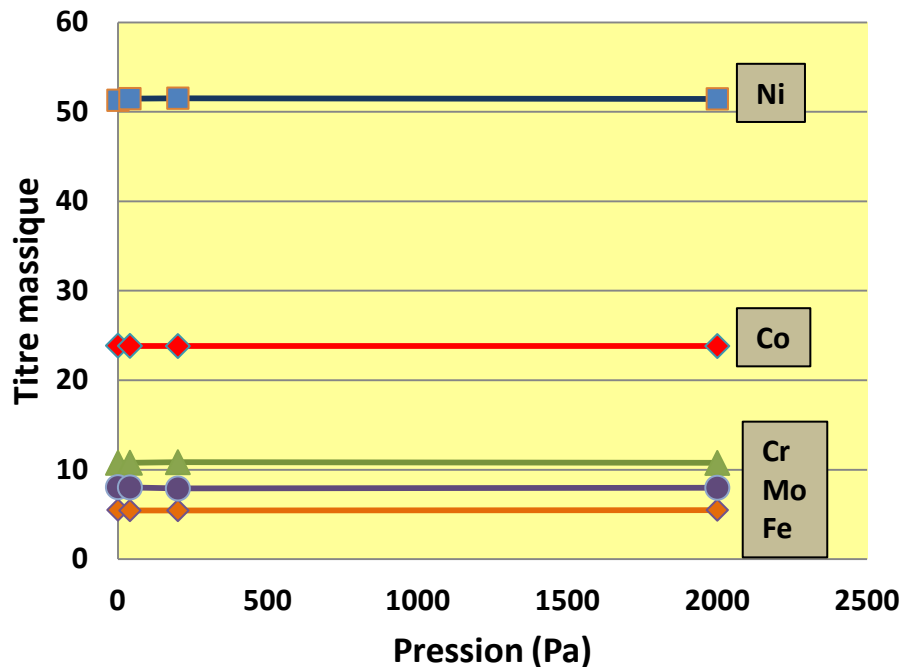


Il est évident que pour l'analyse d'un élément comme le bore, le WDS est de loin le plus performant

WDS 5 kV



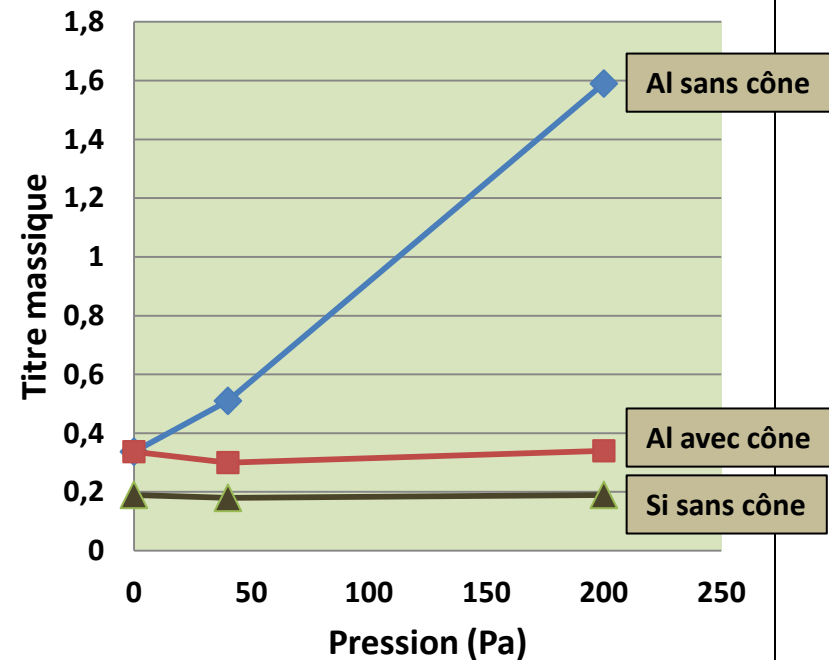
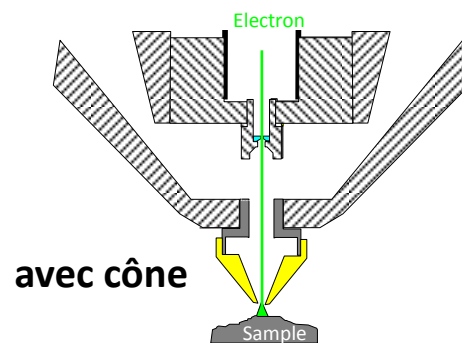
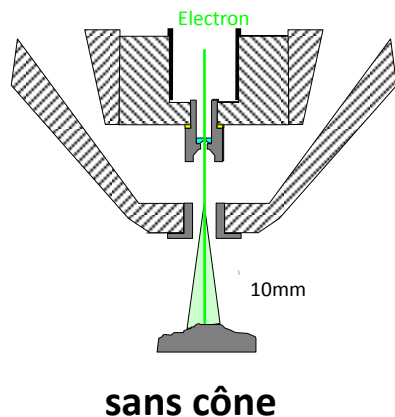
V - Analyses en « pression contrôlée »



L'échantillon étant homogène, on n'observe pas de variation de la teneur mesurée en fonction de la pression

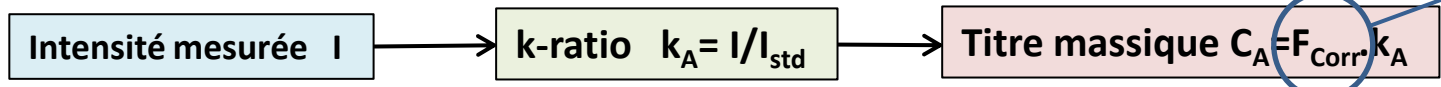
Cependant dans le cas de l'analyse de l'Al on a observé une augmentation de la teneur en fonction de la pression : influence du portoir en Al.

En ESEM, l'usage d'un cône (qui réduit la distance parcourue sous pression et donc le skirting) limite cet effet.

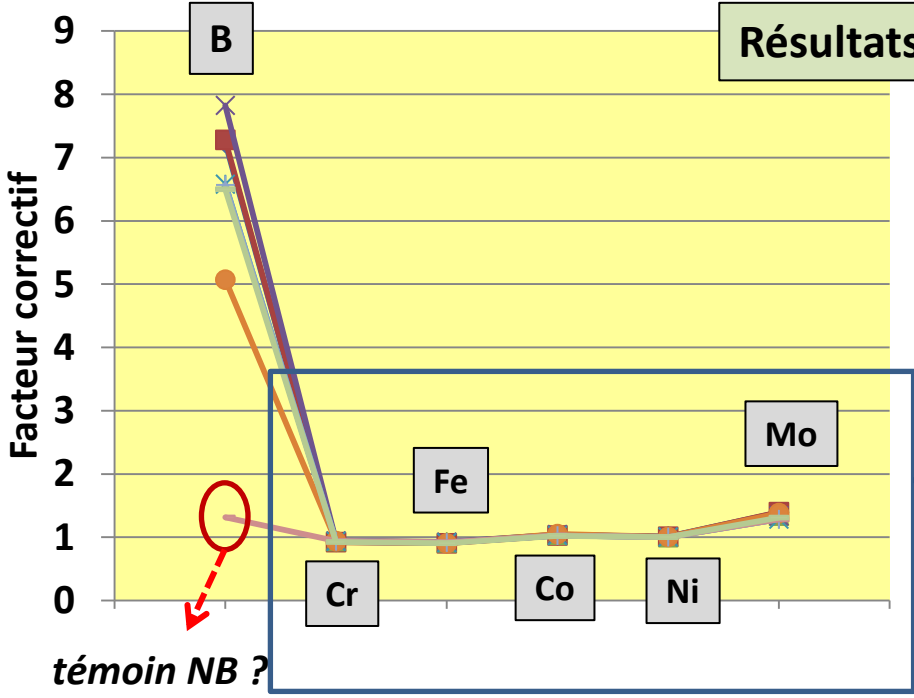


VI - Les facteurs correctifs (20 kV)

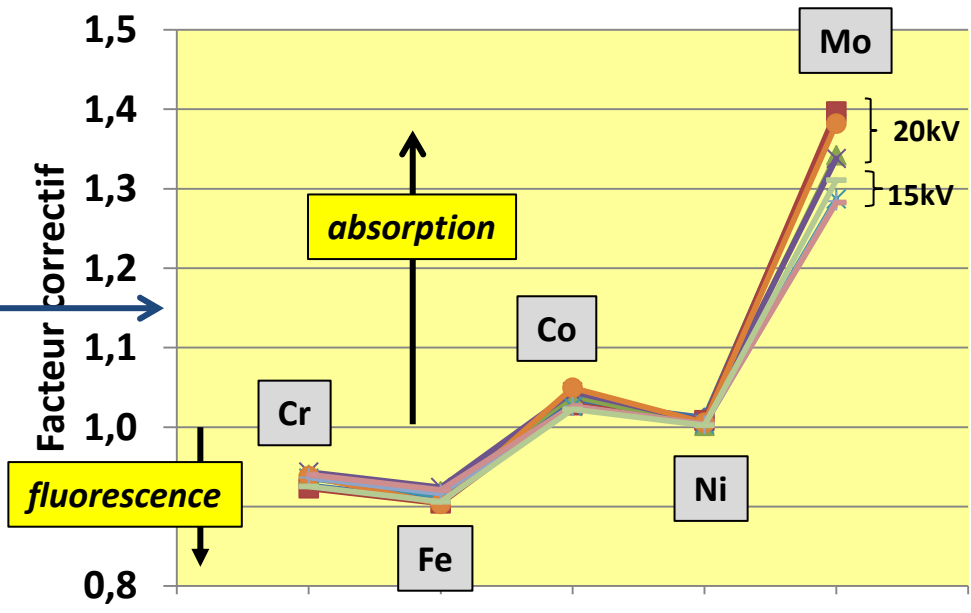
ZAF, PBZAF, Phiroz



Facteur de correction

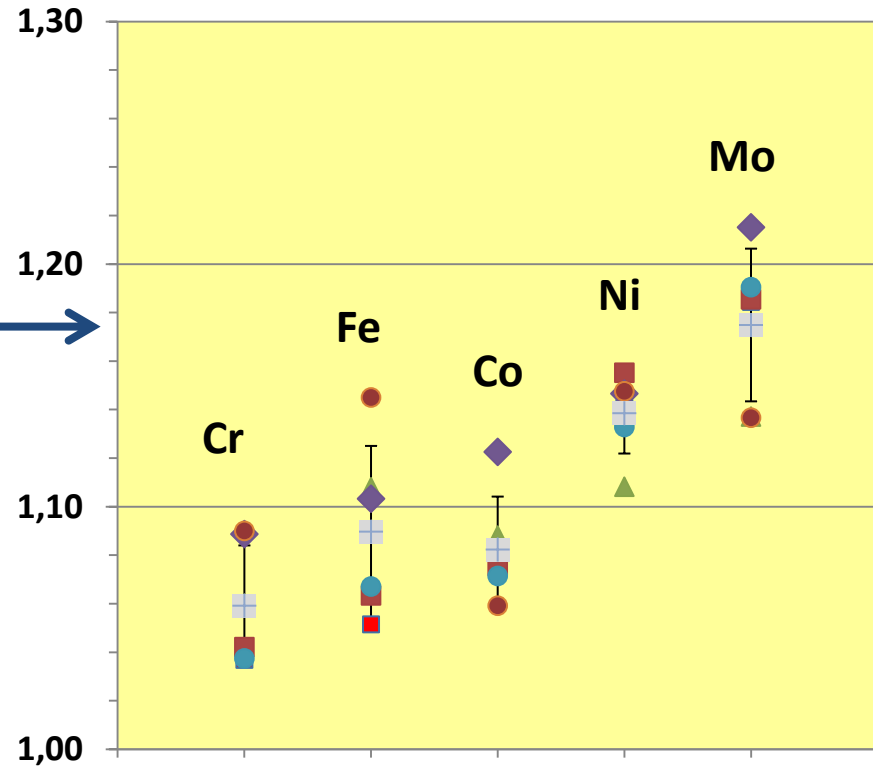
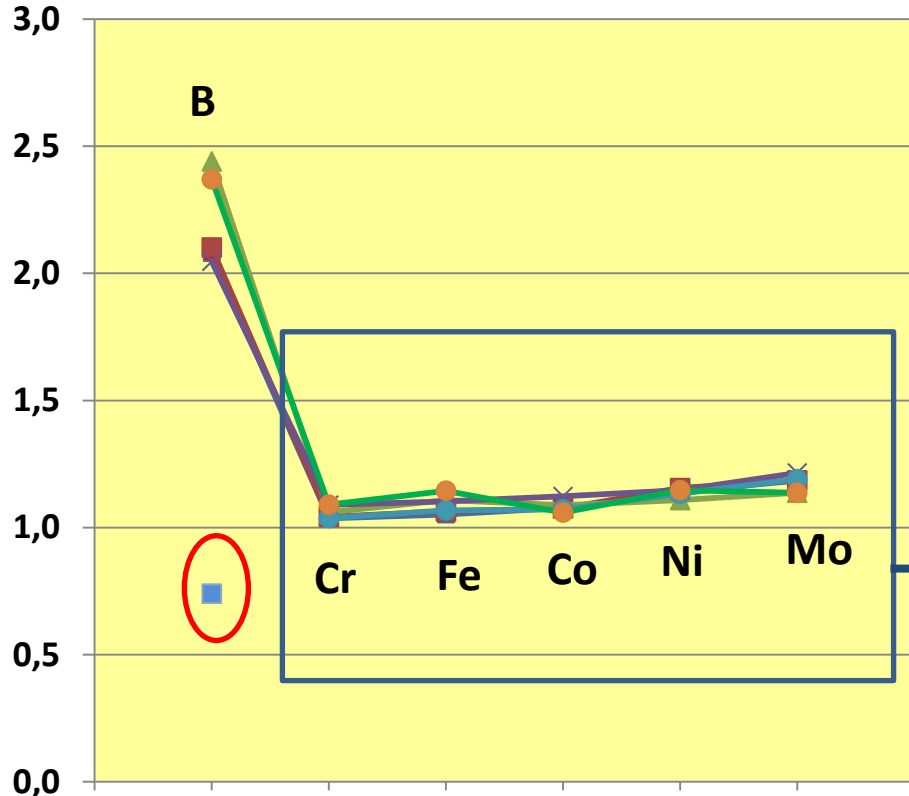


Facteur de correction



		B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
20kV	moyenne	6,798	0,934	0,912	1,037	1,006	1,357
	sigma	1,062	0,008	0,008	0,009	0,004	0,042
15kV	moyenne	6,534	0,934	0,914	1,025	1,003	1,293
	sigma	0,048	0,008	0,008	0,002	0,001	0,016

Facteurs correctifs à 5 kV

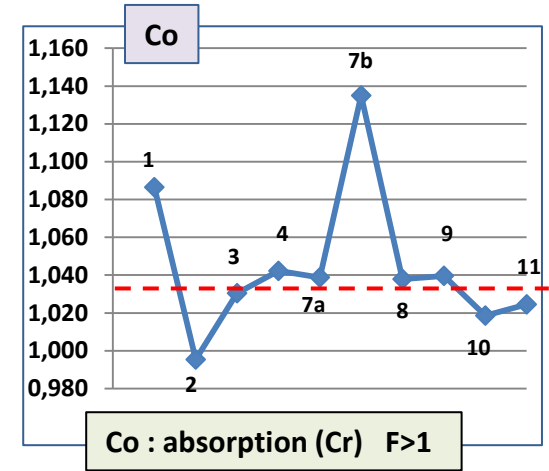
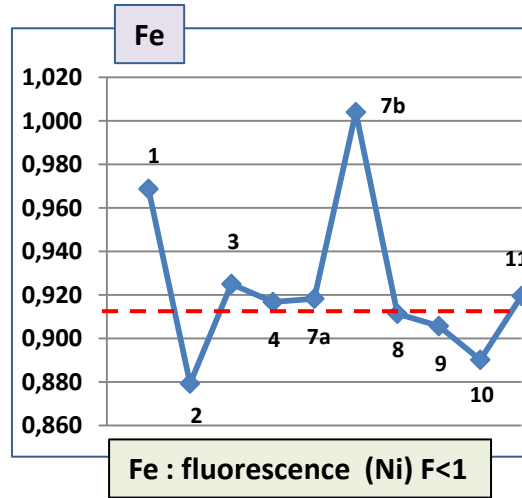
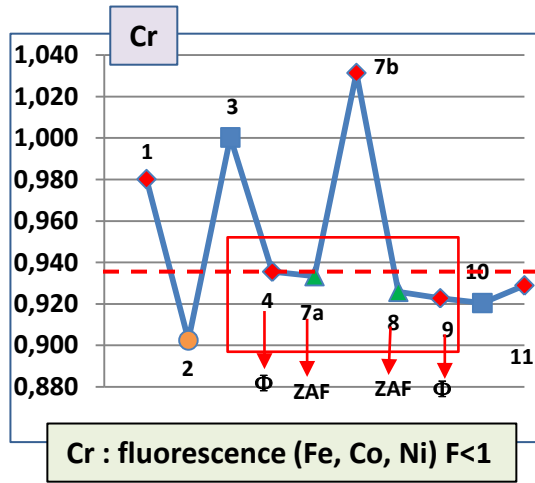


A 5 kV peu d'absorption, très peu de fluorescence

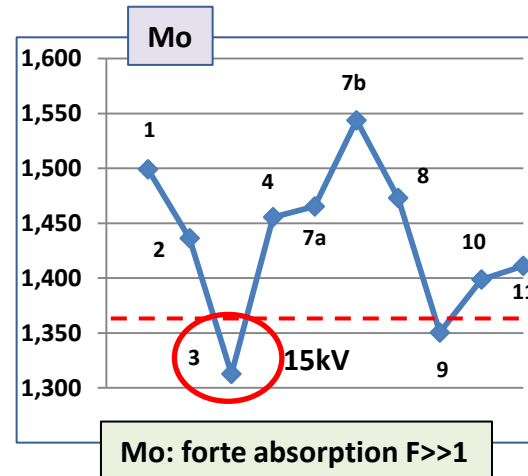
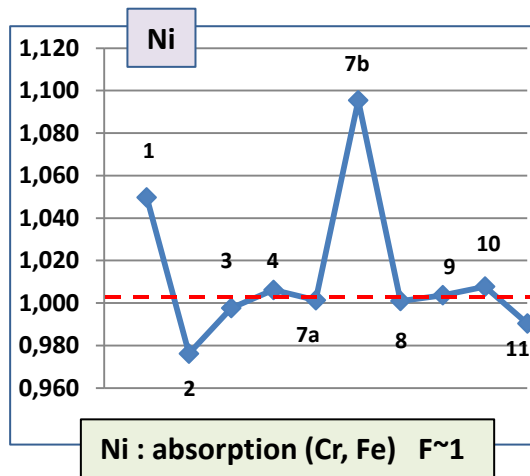
	B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
<i>facteur</i>	2,208	1,059	1,090	1,082	1,139	1,175
<i>écart-type</i>	0,183	0,025	0,035	0,022	0,017	0,031

Quelques données EDS (20/15 kV)

----- microsonde



- 1 phi
- 2 phi
- 3 phi (15kV)
- 4 phi
- 7a ZAF
- 7b phi
- 8 ZAF
- 9 phi
- 10 PBZAF
- 11 ZAF



Variations maximales

- Cr : 14,3%
- Fe : 14,2%
- Co : 14,0%
- Ni : 12,2%
- Mo : 17,6%

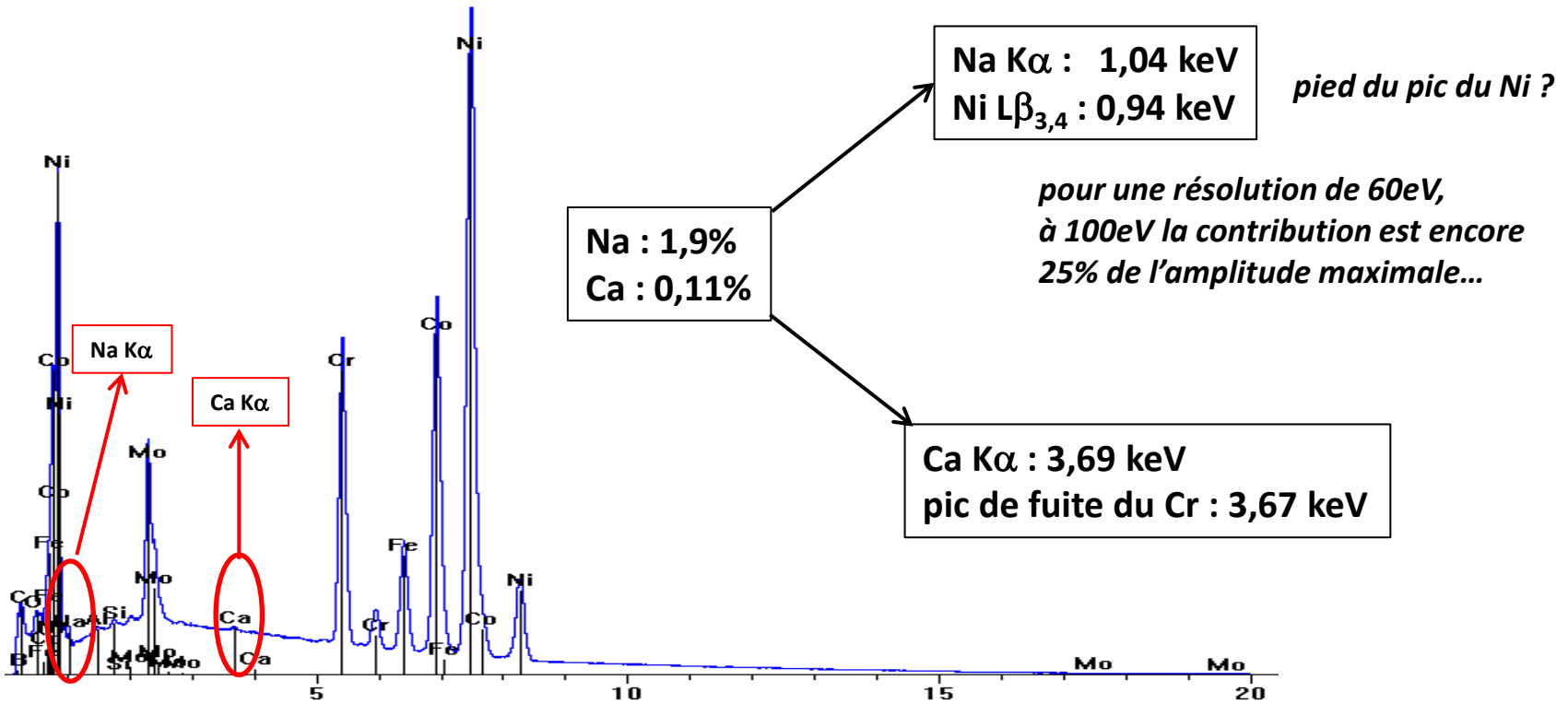
Quelle est la signification du k-ratio?

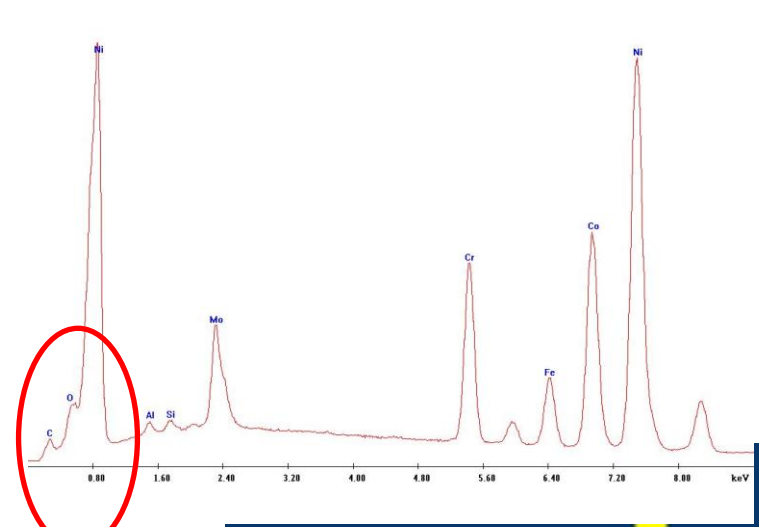
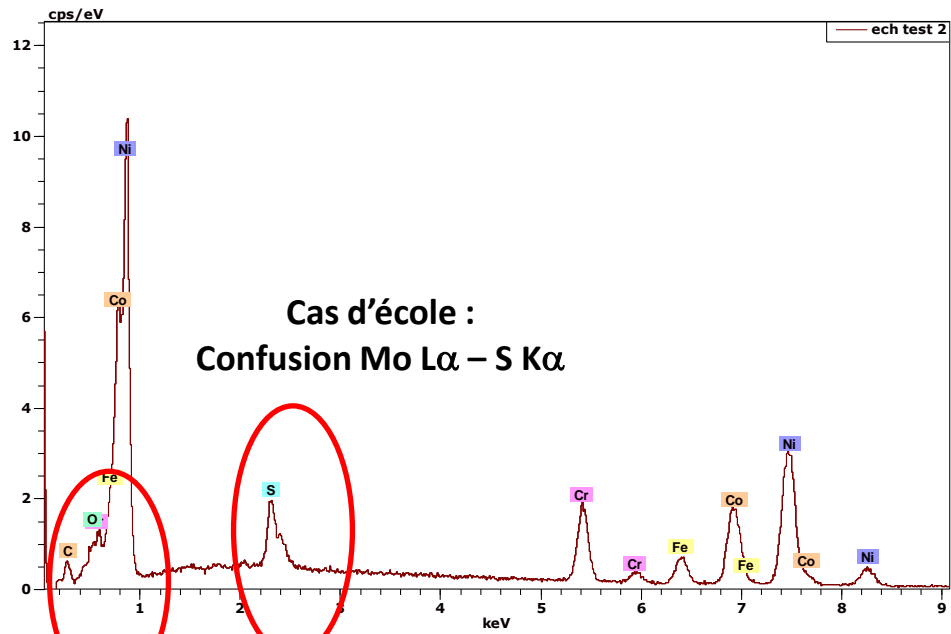
VII - Quelques artefacts possibles

Identifications suspectes

Haut_Vide_20KV_spot7_WD10.2mm_600x_Tps300sec_S001.pgt

FS: 100000

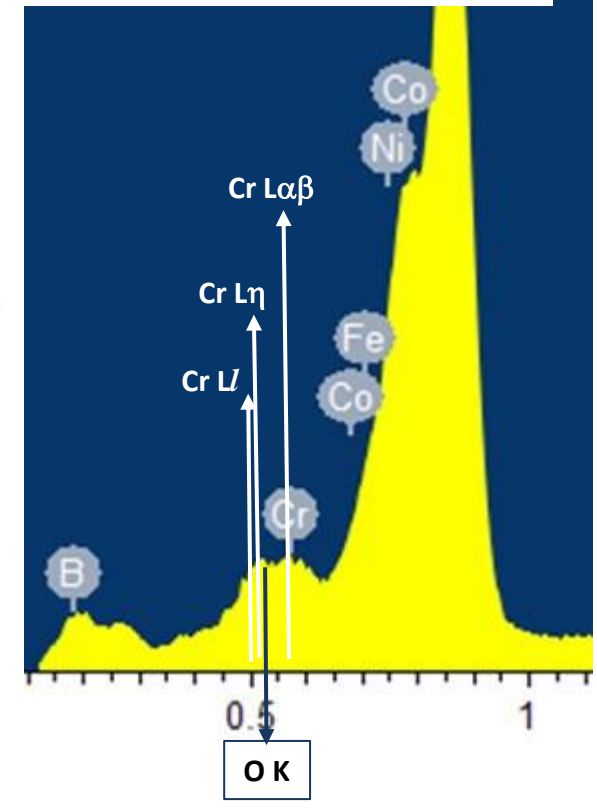




présence d'oxygène ?

Confusion probable avec des raies du Cr (mais qui n'exclut pas une très faible teneur en O)

21.85	2	25 Mn	$L\eta$	$L_{II}M_I$	0.5675
22.1	1	46 Pd		$M_{II}N_{IV}$	0.560
22.29	1	25 Mn	Ll	$L_{III}M_I$	0.5563
22.9	2	48 Cd		$M_{II}N_I$	0.540
23.32	1	8 O	K	Abs. Edge	0.5317
23.3	1	46 Pd	$M\gamma$	$M_{III}N_{IV,v}$	0.531
23.62	3	8 O	$K\alpha$	KL	0.5249
23.88	4	23 Va	$L\beta_1$	$L_{II}M_{IV}$	0.5192
24.25	3	23 Va	$L\alpha_{1,2}$	$L_{III}M_{IV,v}$	0.5113
24.28	5	50 Sn	$M_{IV,v}$	Abs. Edge	0.511
→ 24.30	3	24 Cr	$L\eta$	$L_{II}M_I$	0.5102
24.4	2	47 Ag		$M_{V}N_I$	0.509
24.5	1	48 Cd		$M_{III}N_I$	0.507
→ 24.78	1	24 Cr	Ll	$L_{III}M_I$	0.5003
25.01	9	45 Rh	$M\gamma$	$M_{III}N_{IV,v}$	0.496



VIII – Applications des statistiques aux analyses

Précision, dispersion, exactitude (justesse)

Accord entre plusieurs mesures analytiques effectuées exactement dans les mêmes conditions expérimentales

détermination expérimentale

répétabilité : « fiabilité » intrinsèque de l'instrument
dispersion observée pour une série d'analyses faites rigoureusement dans les mêmes conditions, par la même personne, sur le même échantillon et dans un court intervalle de temps

reproductibilité : sensibilité de l'instrument aux conditions opératoires
dispersion observée pour une série d'analyses faites dans des conditions différentes, par des personnes différentes, dans un espace de temps plus grand mais sur le même échantillon

Accord entre la mesure analytique et la valeur vraie

la différence c'est l'erreur !

- erreurs instrumentales
mauvais fonctionnement de l'appareil de mesures
- erreurs de méthodes
mauvais choix de la technique opératoire
- erreurs personnelles
mauvaise utilisation de la technique

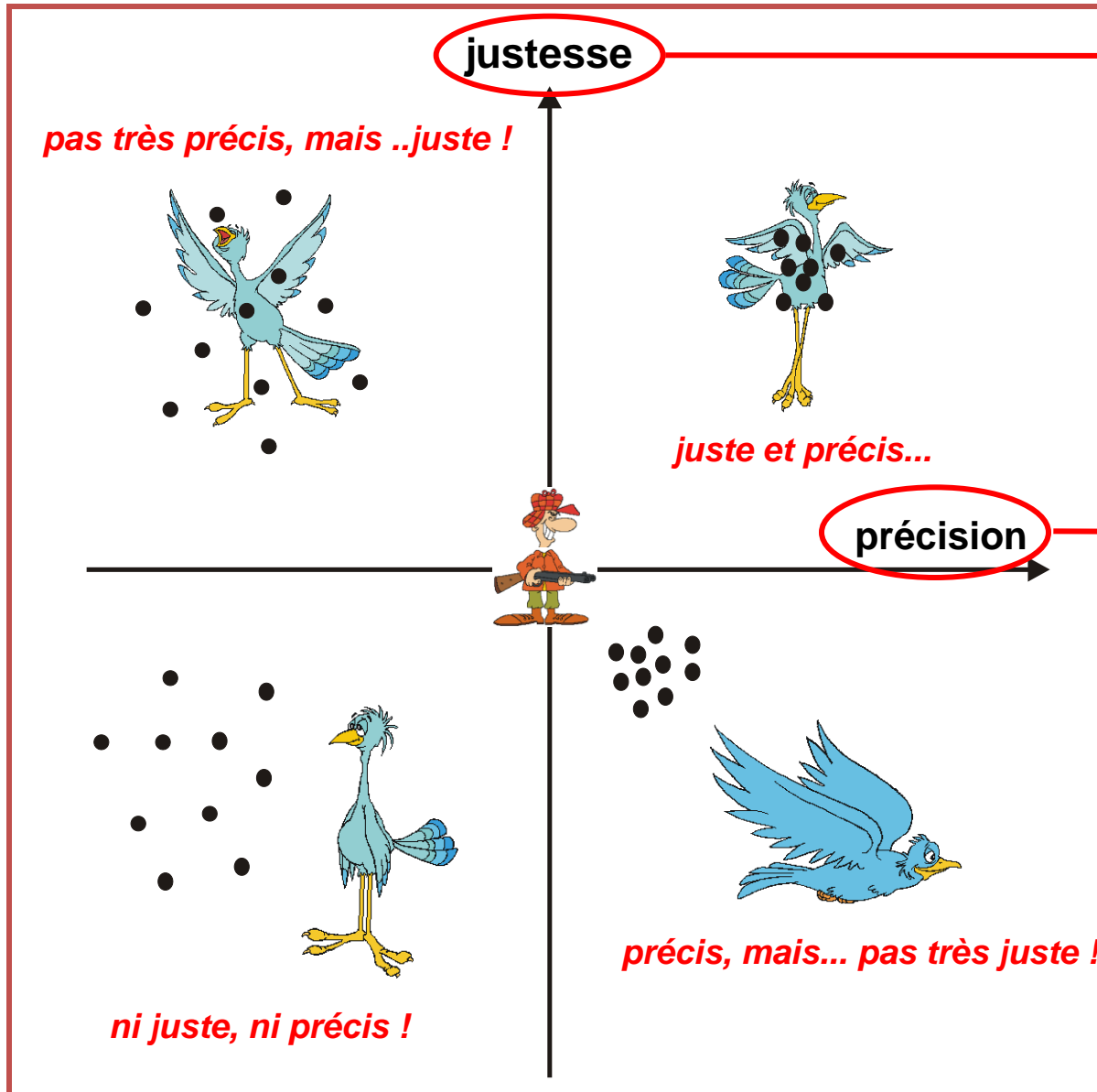
*- doit être réduite le plus possible
- peut être confondue avec la dispersion statistique*

Variation de la mesure due à des causes physiques (aspect aléatoire de l'émission)

*peut être estimée (lois statistiques)
mais non supprimée*

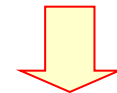
! Attention ne confondons pas justesse et précision (ou exactitude)...

une série de mesures peut être précise (faible dispersion) mais fausse... et inversement !



doit être évaluée et vérifiée
par des échantillons tests
(circuit de comparaison)

doit être évaluée et vérifiée
par des tests statistiques
(variance, khi2...)
et tri des données



MSP
(Maîtrise Statistique des Procédés)
ou **SPC**
(Statistical Process Control)

1 - Précision des analyses (« répétabilité »)

Chaque laboratoire a effectué plusieurs analyses (en moyenne 10) de cet échantillon. A partir des moyennes des résultats obtenus on en a déduit une certaine dispersion qui est caractéristique de la variabilité entre les laboratoires.

Spectre	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	B
1	0,16	11,38	5,40	23,26	50,35	6,59	2,86
2	0,42	11,33	5,41	23,13	50,65	6,85	2,22
3	0,18	11,36	5,41	23,20	50,34	6,57	2,94
4	0,18	11,26	5,41	23,30	50,30	6,51	3,05
5	0,18	11,22	5,34	23,22	50,30	6,49	3,25
6	0,15	11,35	5,37	23,17	50,31	6,50	3,16
7	0,20	11,33	5,41	23,21	50,19	6,50	3,16
8	0,20	11,23	5,37	23,22	50,12	6,56	3,30
Moy.	0,21	11,31	5,39	23,21	50,32	6,57	2,97
sig	0,09	0,06	0,03	0,05	0,15	0,12	0,40

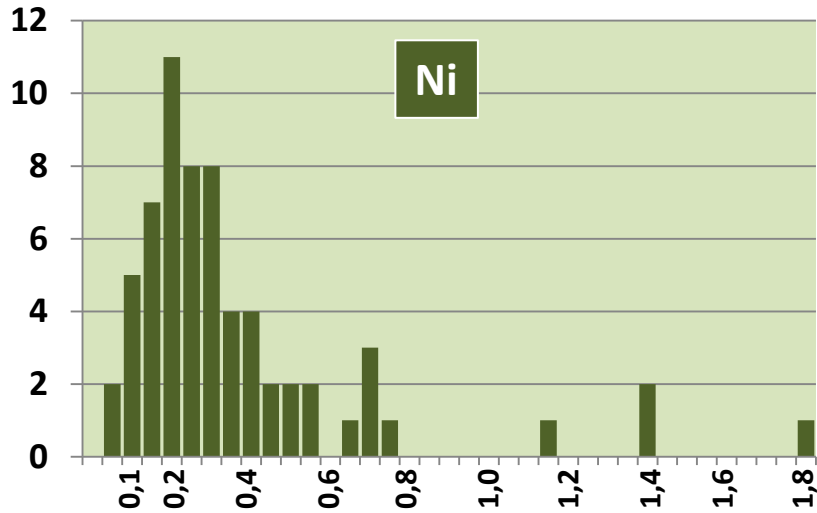
Exemple 1 - Spectres EDS
(le bore est analysé par différence)

?

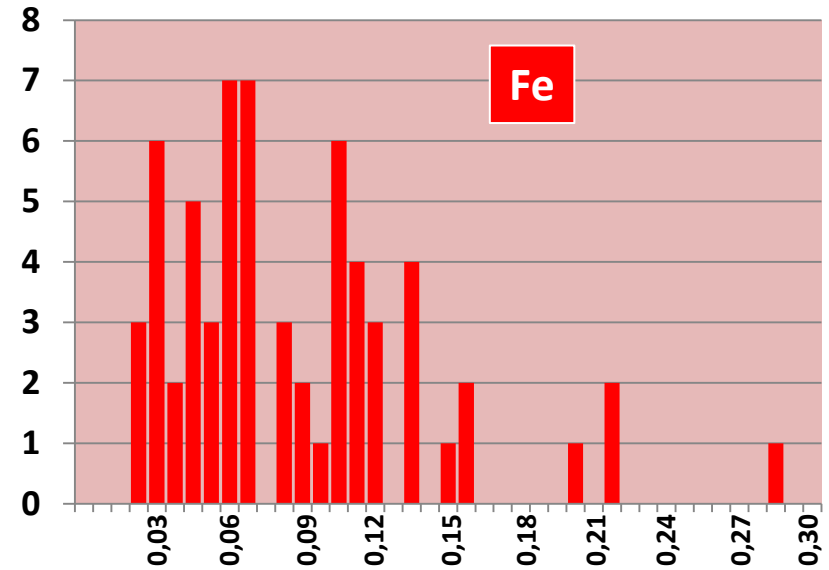
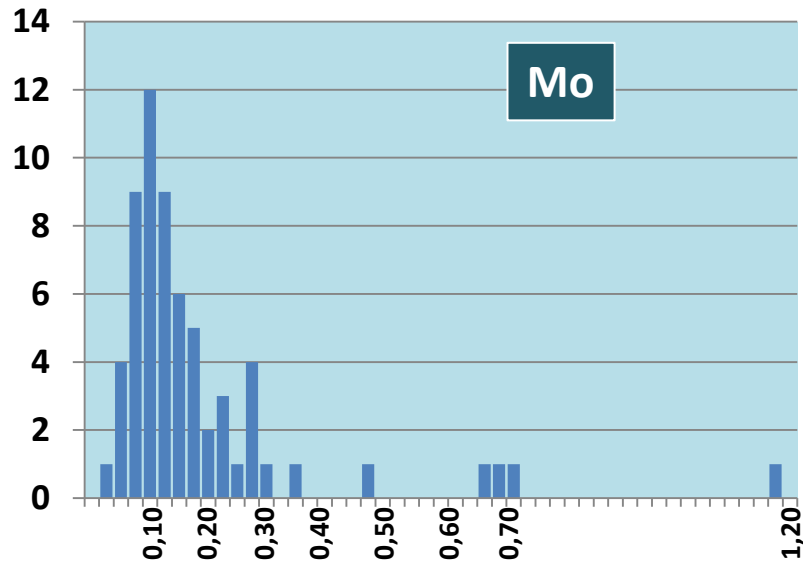
point	B	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	P	somme
1	4,31	0,12	10,53	5,35	23,30	50,05	6,82	0,07	100,55
2	4,22	0,11	10,46	5,29	23,20	49,96	6,66	0,06	99,97
3	4,21	0,12	10,51	5,35	23,21	50,14	6,74	0,07	100,34
4	4,13	0,12	10,49	5,42	23,09	50,08	6,59	0,06	99,97
5	4,43	0,11	10,54	5,38	23,23	50,22	6,51	0,07	100,48
6	4,12	0,11	10,55	5,35	23,39	49,95	6,75	0,07	100,29
7	4,08	0,11	10,51	5,34	23,13	50,00	6,76	0,06	100,00
8	4,08	0,11	10,59	5,39	23,32	49,87	6,55	0,07	99,97
9	4,26	0,12	10,61	5,32	23,11	50,03	6,64	0,07	100,14
10	4,15	0,11	10,48	5,28	23,19	49,84	6,66	0,07	99,77
Moy.	4,20	0,11	10,53	5,34	23,22	50,01	6,67	0,07	
sig.	0,11	0,00	0,05	0,04	0,10	0,12	0,10	0,00	

Exemple 2
Analyse microsonde (SX100)

Pour l'ensemble des analyses EDS à 20 kV, on peut tracer la distribution des incertitudes liées à chaque analyse (dans l'approximation gaussienne !)



Exemples de distribution pour le Ni, Fe et Mo



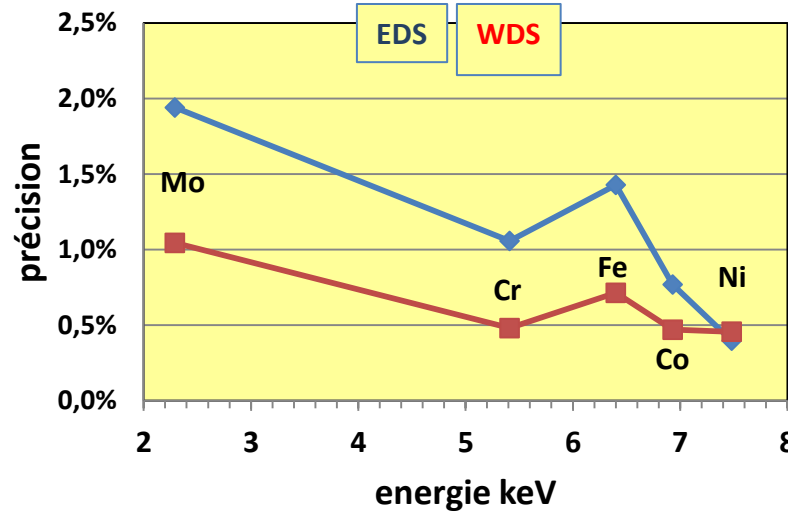
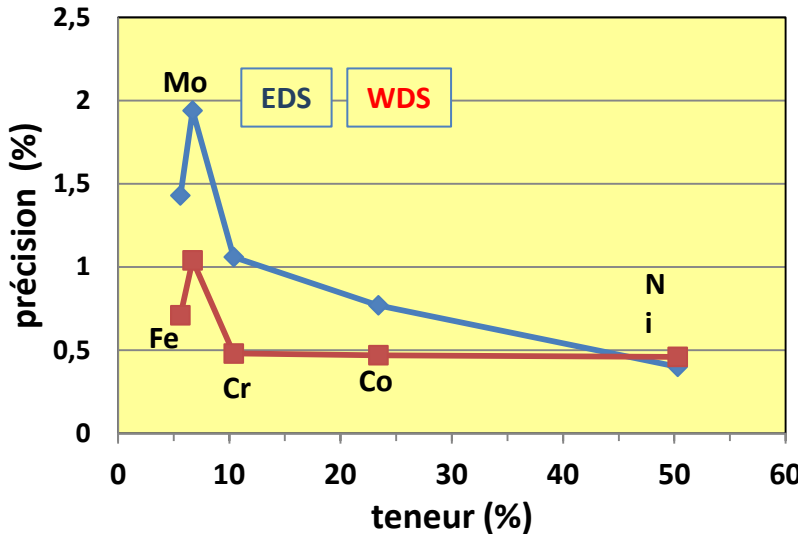
Bien que ce ne soit pas rigoureusement exact, on peut essayer de déterminer une dispersion moyenne pour l'analyse de chaque élément, donnant ainsi une idée de la précision analytique (« répétabilité »)(les valeurs les plus extrêmes ont été supprimées)

	20kV	EDS		WDS	
Cr	10,4	0,11	1,06%	0,05	0,48%
Fe	5,6	0,08	1,43%	0,04	0,71%
Co	23,4	0,18	0,77%	0,11	0,47%
Ni	50,3	0,2	0,40%	0,23	0,46%
Mo	6,7	0,13	1,94%	0,07	1,04%

teneurs théoriques (%)

rapport de l'écart-type à la teneur théorique

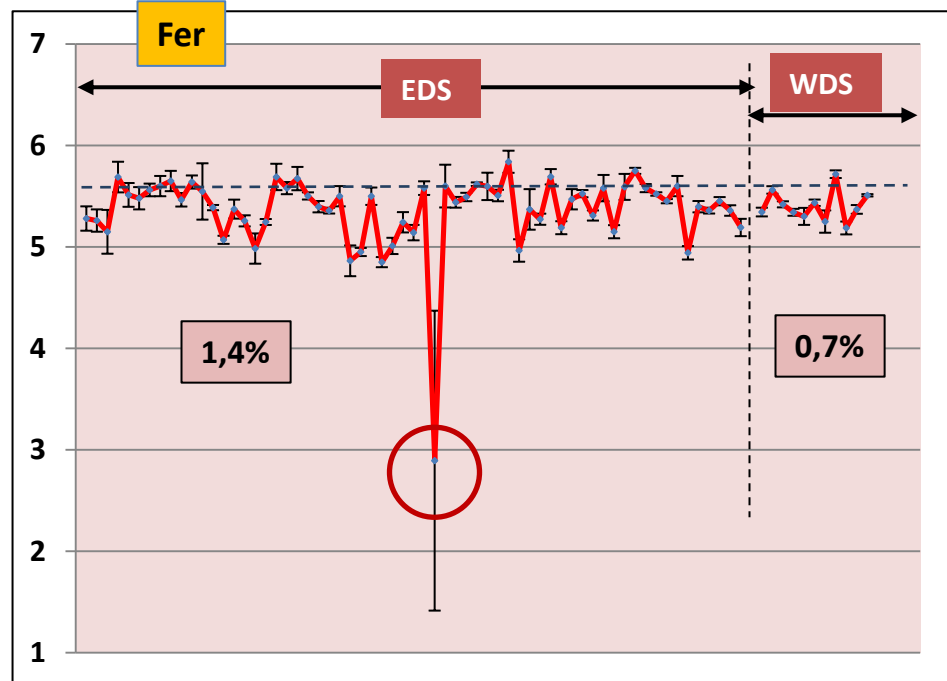
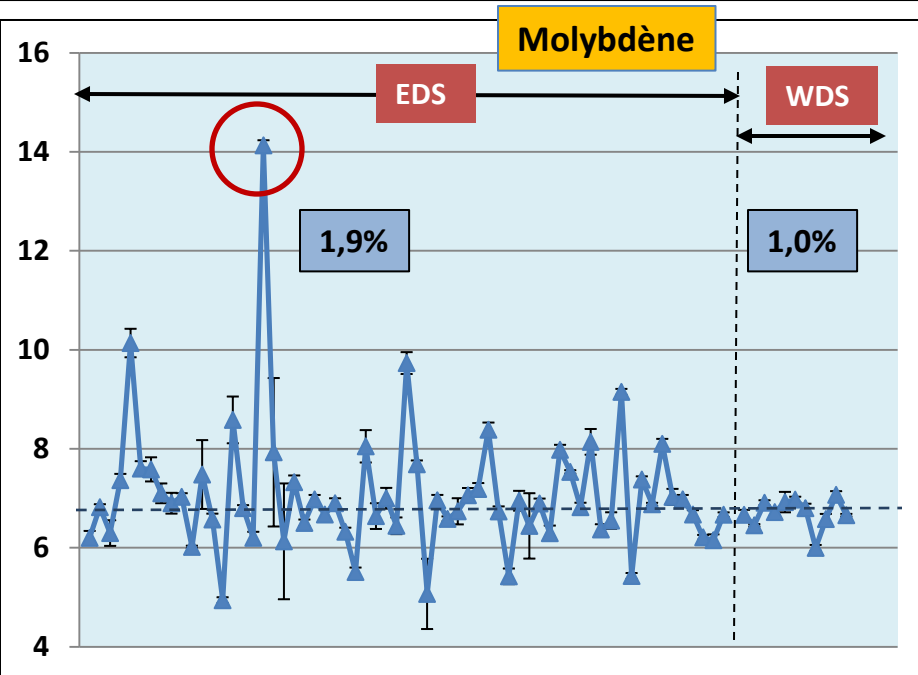
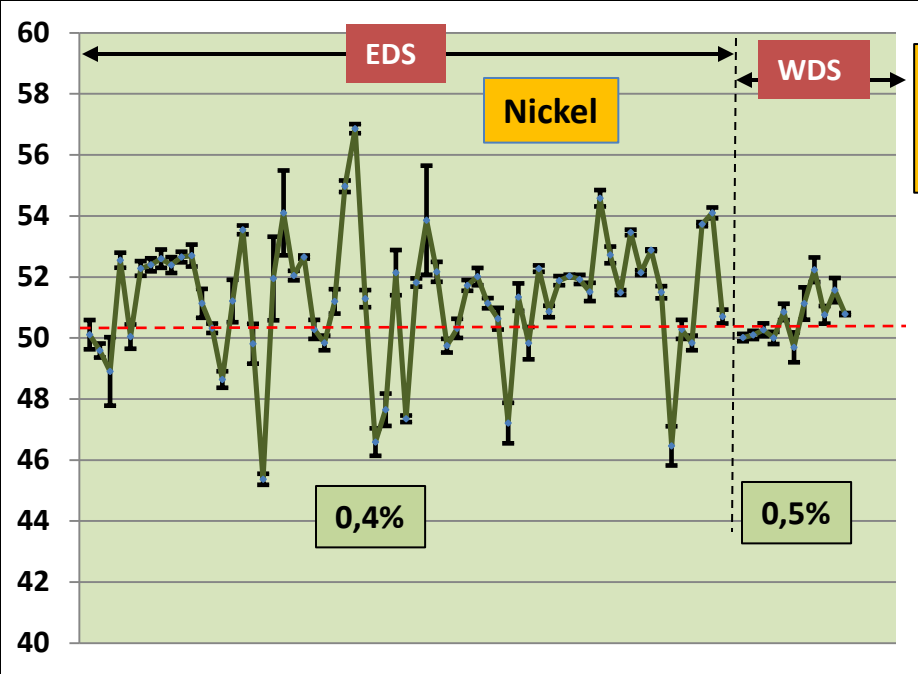
valeur moyenne de l'écart-type

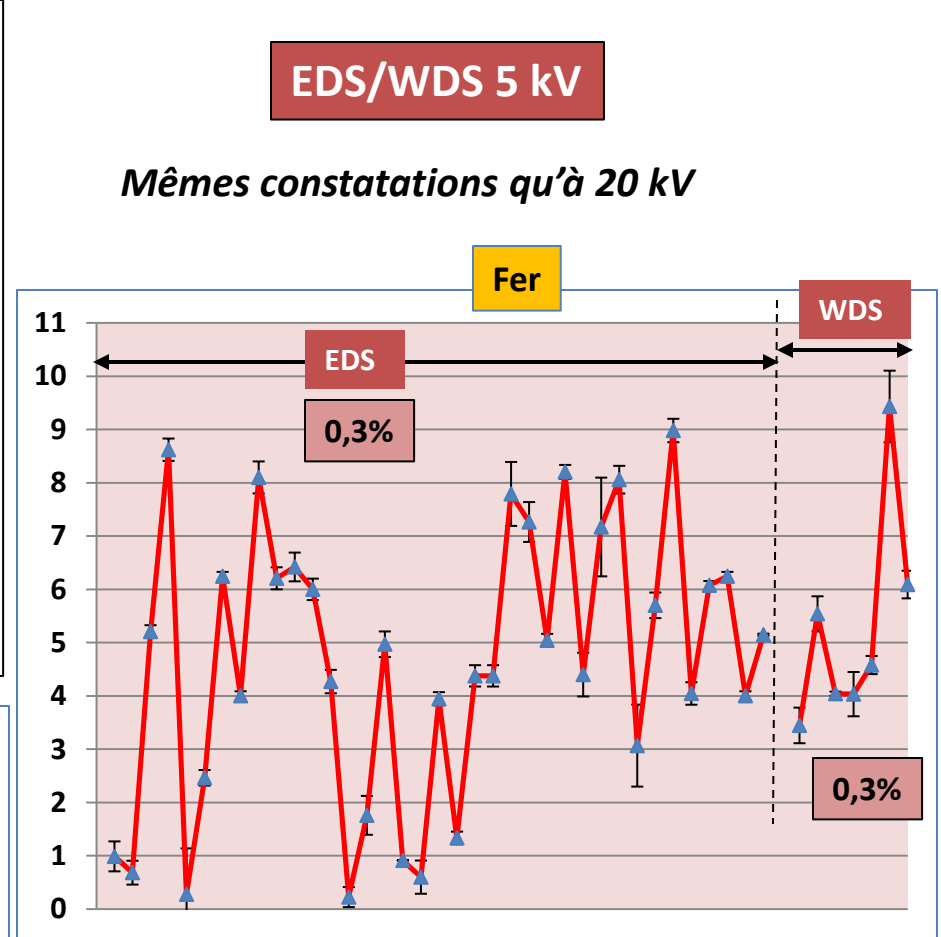
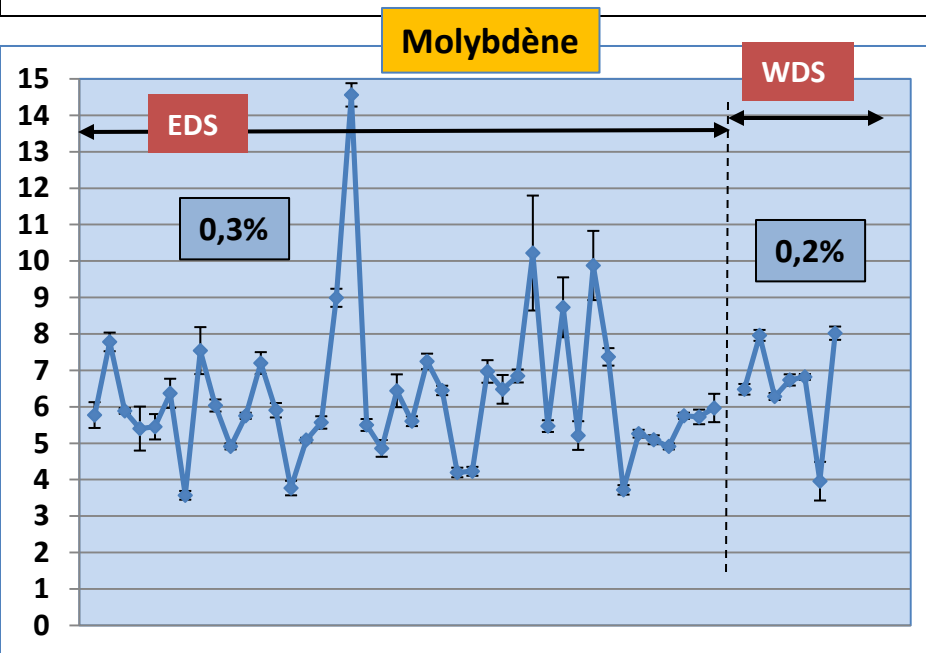
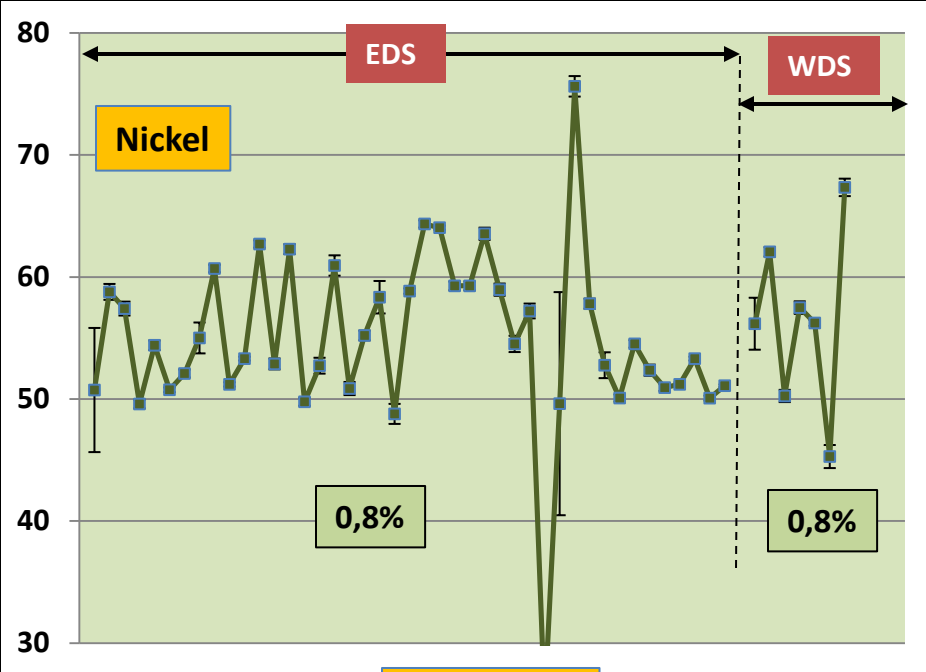


2 – Comparaison « reproductibilité » et « répétabilité » des analyses

EDS/WDS – 20 kV

La précision pour chaque analyse (« répétabilité ») est meilleure que la dispersion entre les analyses (« reproductibilité »)

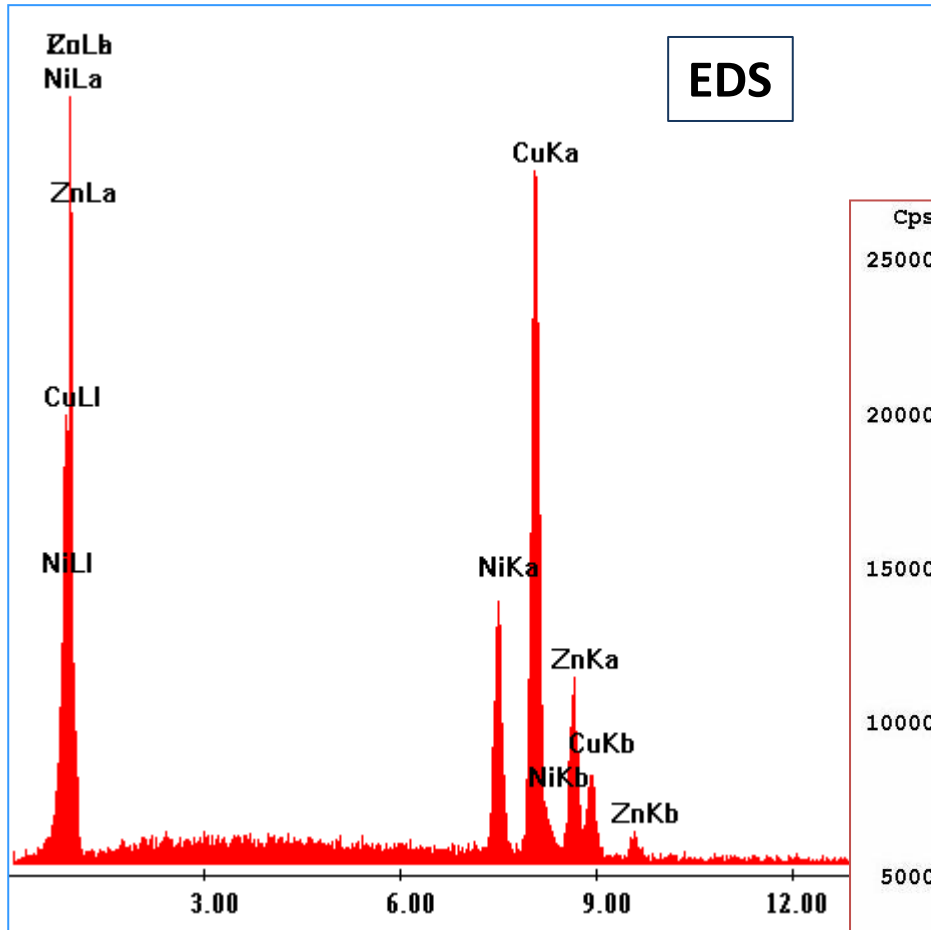




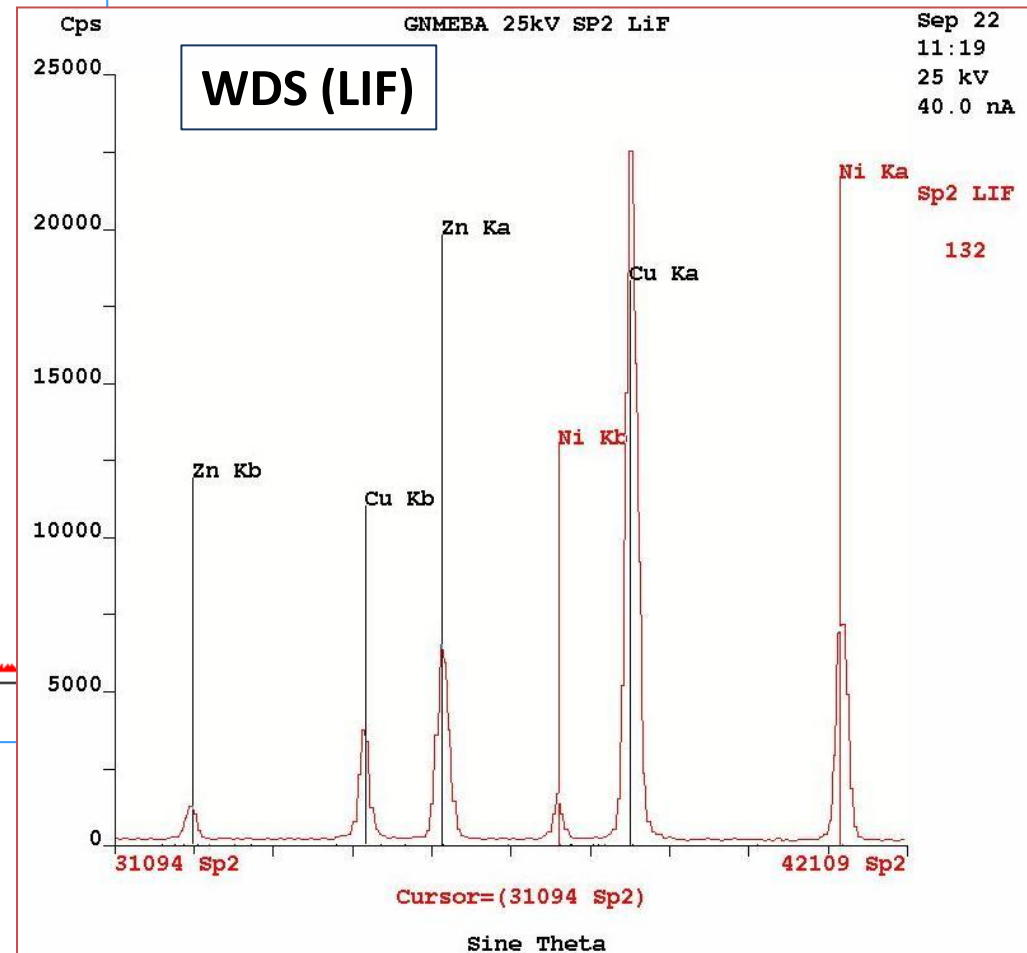
Si la reproductibilité est nettement moins bonne à 5 kV qu'à 20 kV, il ne semble pas que la répétabilité soit moins bonne...

IX - Compléments : autres comparaisons « analyse EDS/analyse WDS »

1 – Opération « échantillon test » 2006 – alliage de Maillechort



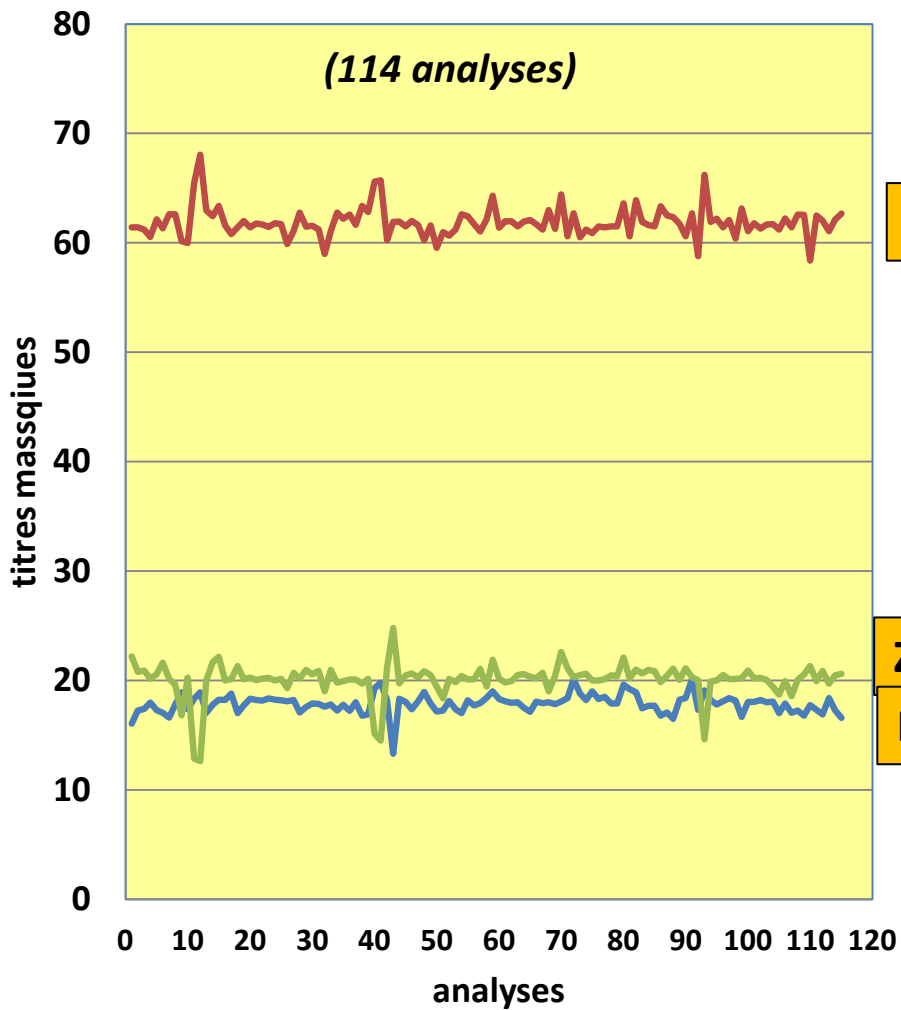
Spectres 20 kV



20 kV

Analyse EDS

(114 analyses)



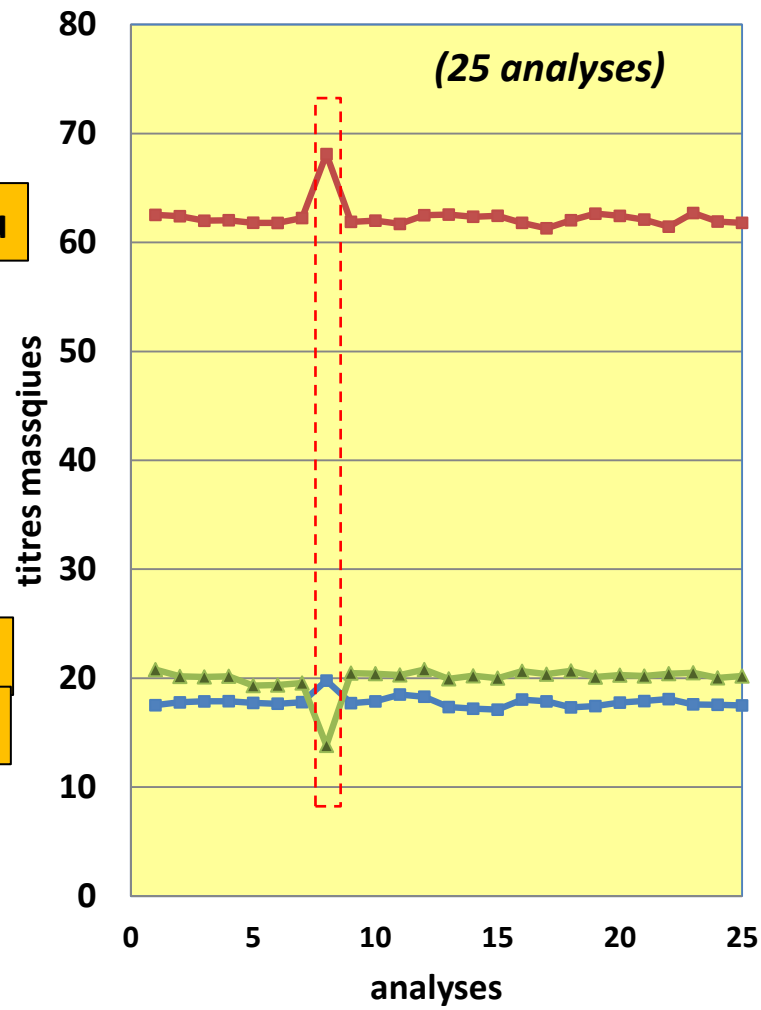
Cu

Zn

Ni

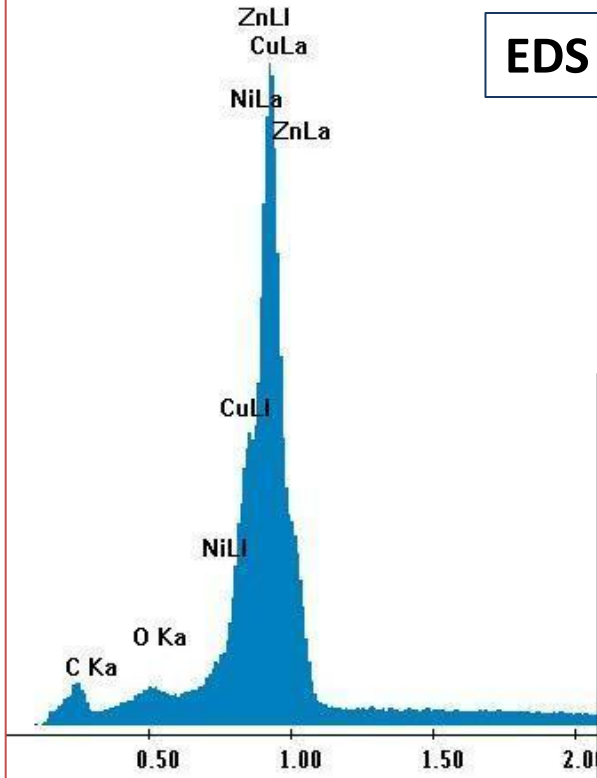
Analyse microsonde

(25 analyses)



Label A: GN MEBA 5kV

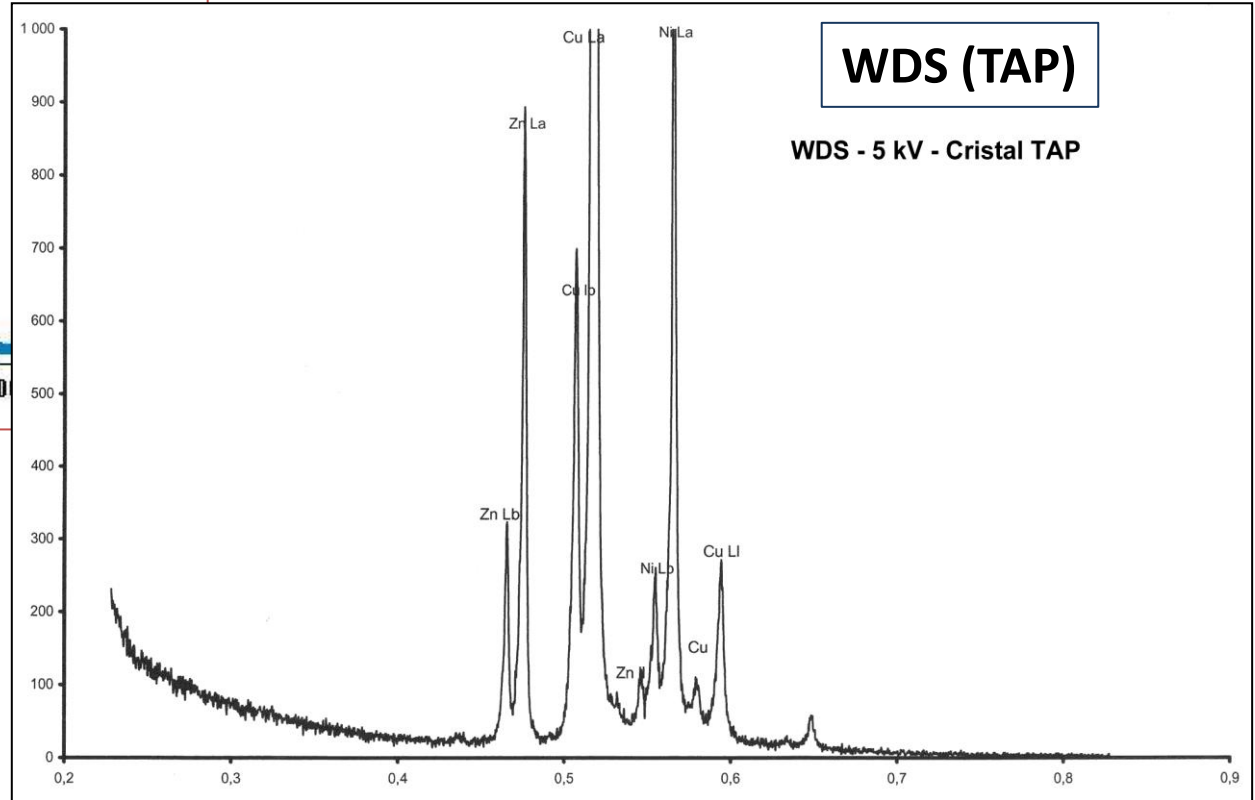
EDS



Spectres 5 kV

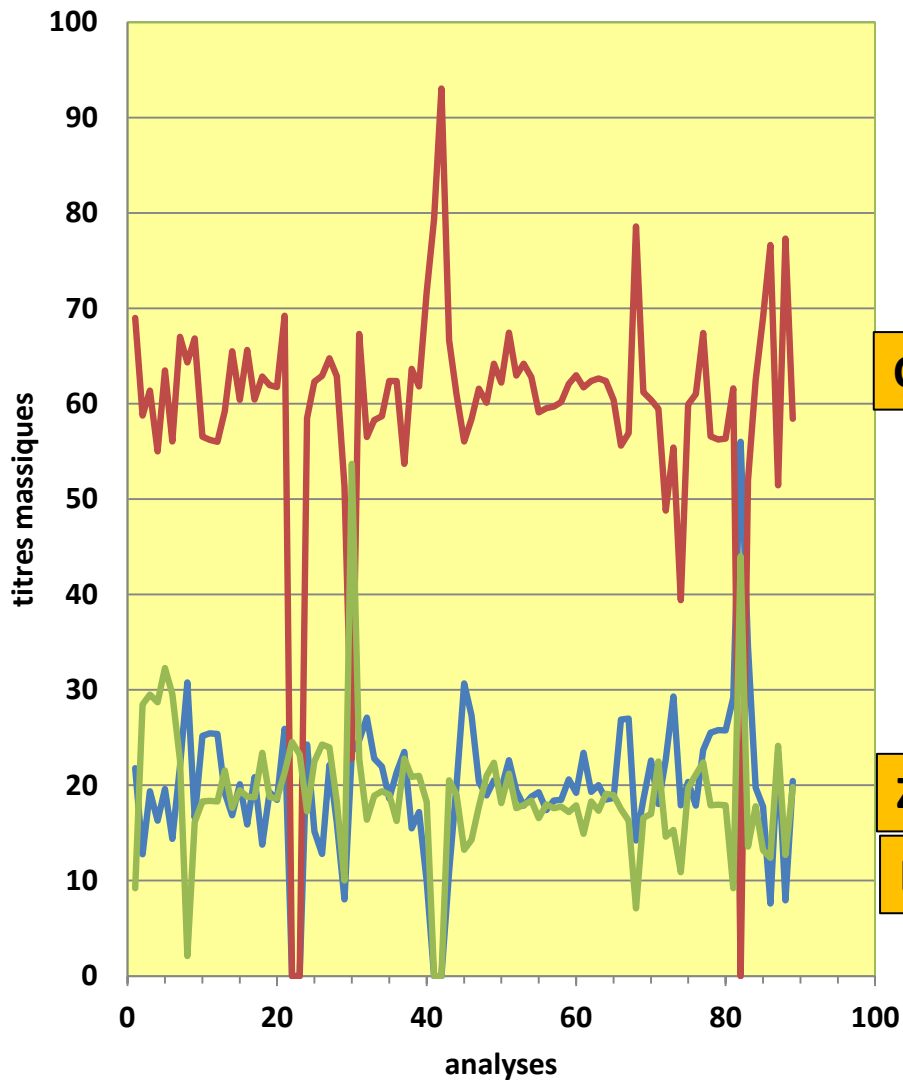
WDS (TAP)

WDS - 5 kV - Cristal TAP

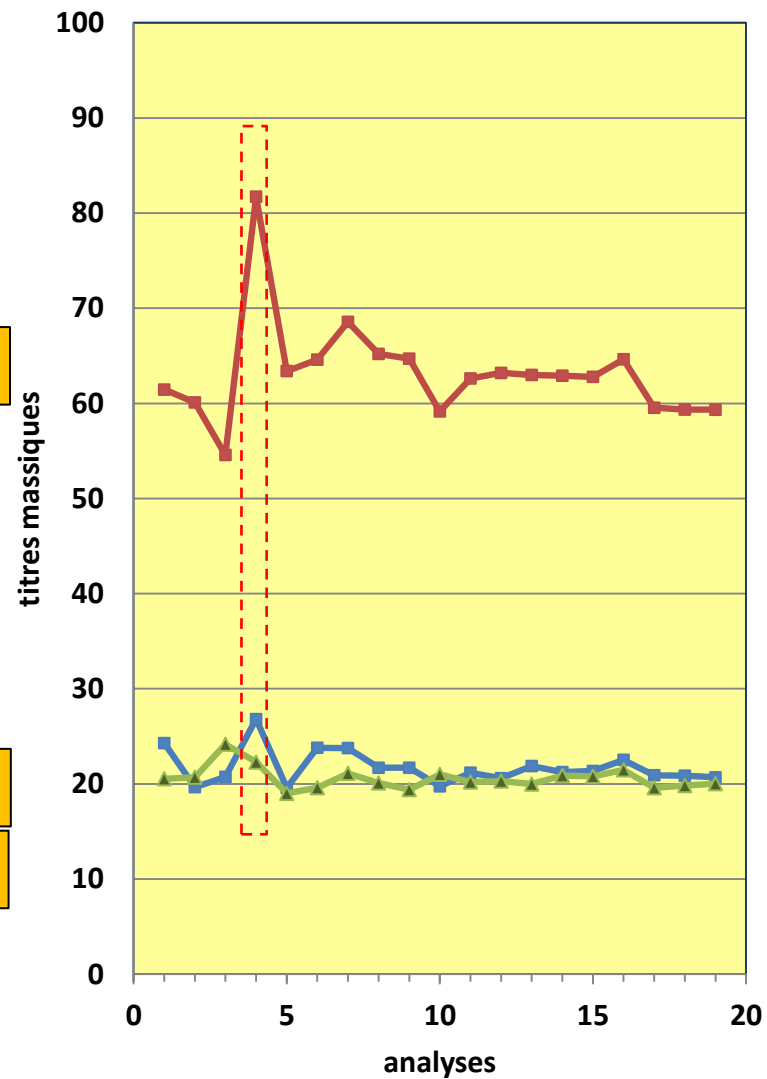


5 kV

analyse EDS 5kV



analyse microsonde 5 kV



Cu

Zn

Ni

2 – Opération « échantillon test » 2009 – alliage de Cupro-nickel

Cu (89%) – Al (5%) – Zn (5%) – Sn (1%)

Spectre EDS
20 kV

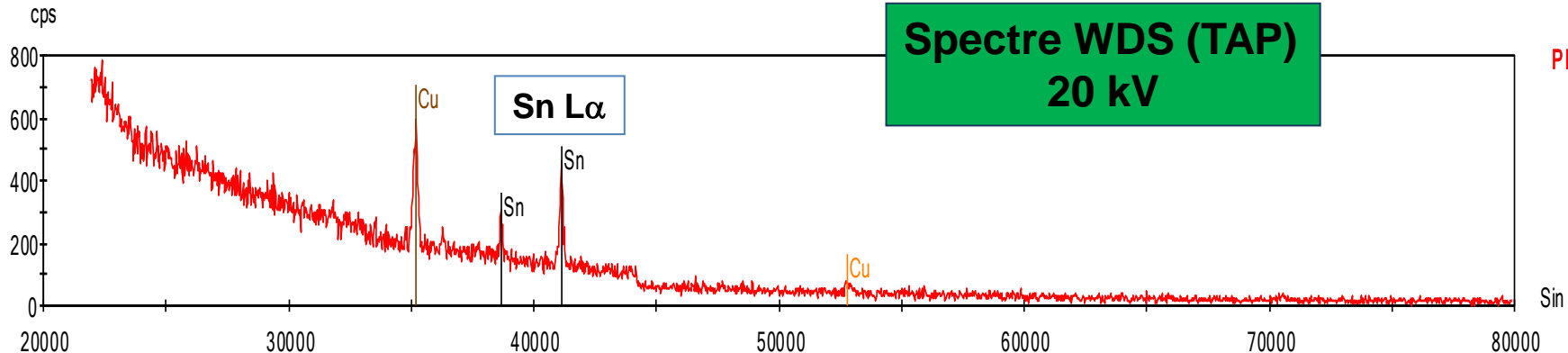
Cu $K\alpha$ ($E_K= 8,98$ keV, $U=2,2$)
Zn $K\alpha$ ($E_K= 9,66$ keV, $U=2,1$)
Al $K\alpha$ ($E_K= 1,56$ keV, $U=12,8$)
Sn $L\alpha$ ($E_{L3}=3,93$ keV, $U=5,1$)

Termes correctifs

Cu : 0,99
Al : 3,75
Zn : 0,99
Sn : 1,19

Pleine échelle 80401 cps Curseur : 8.071 keV (32008 cps) keV

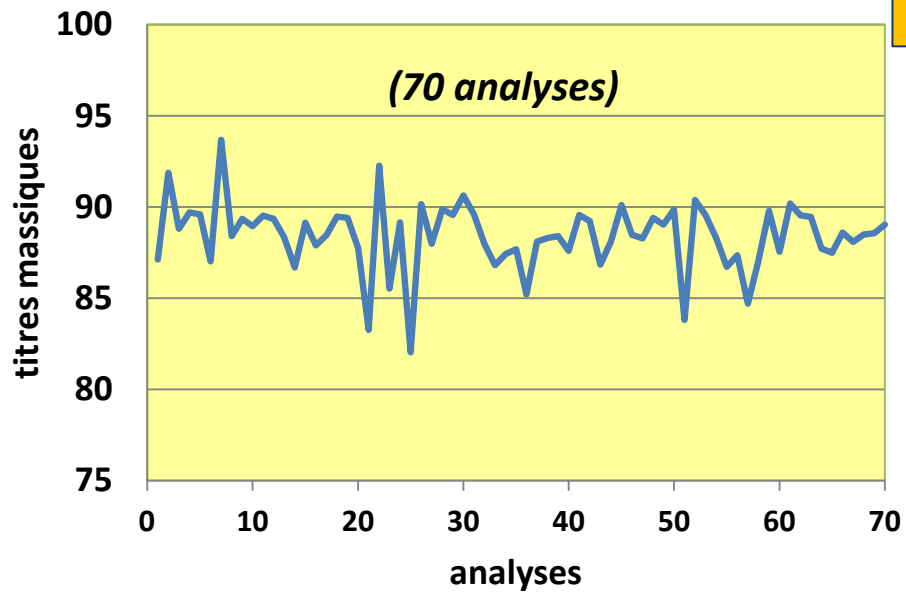
Spectre WDS (TAP)
20 kV



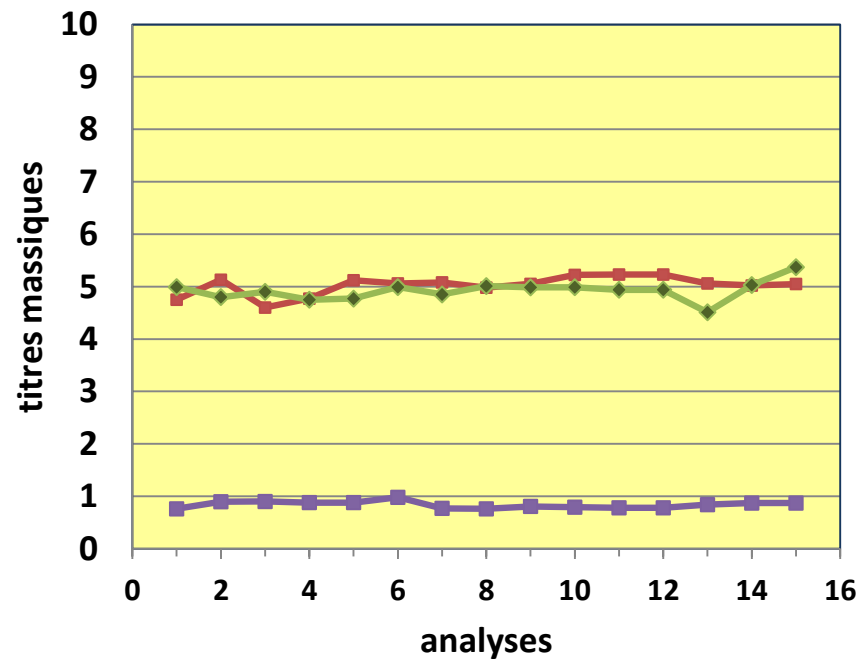
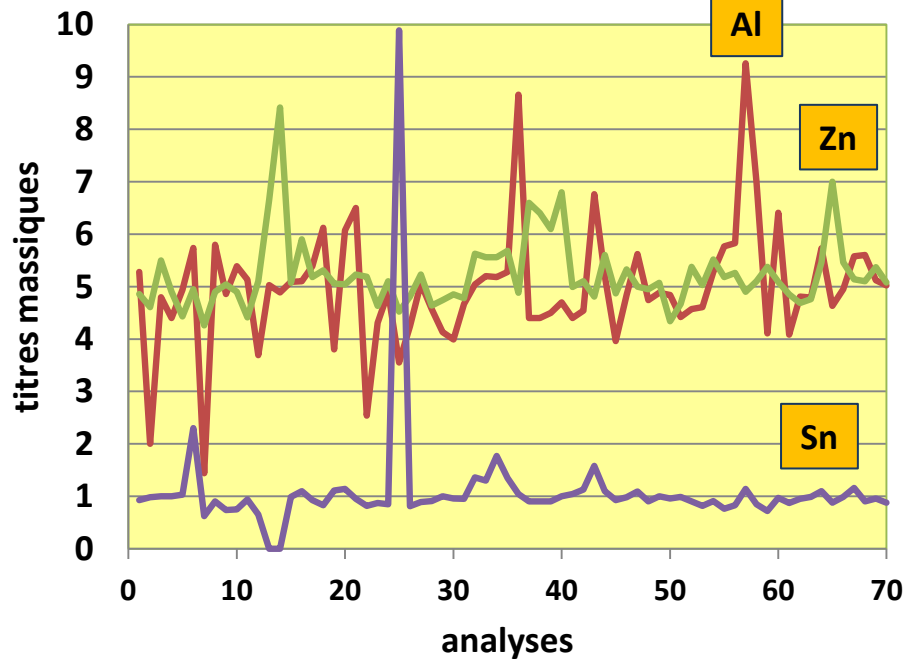
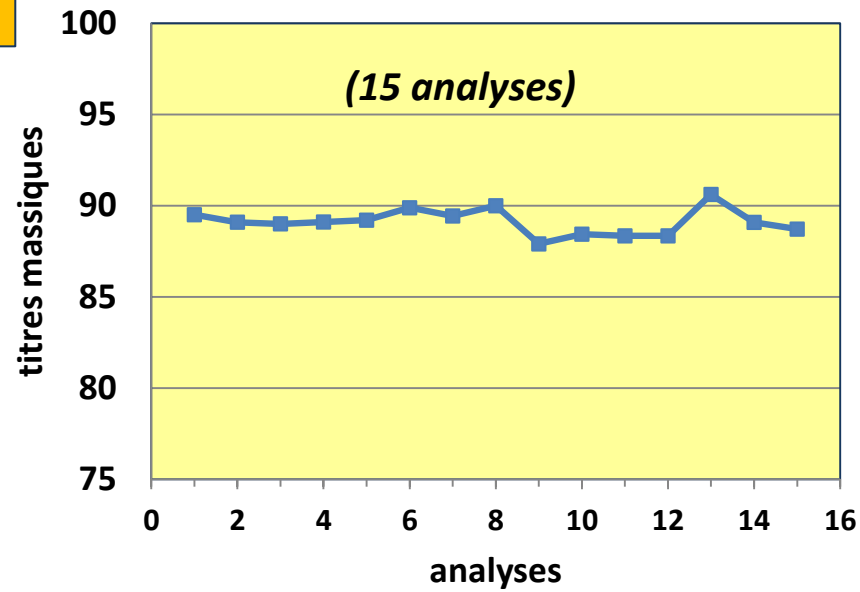
PET

Sin

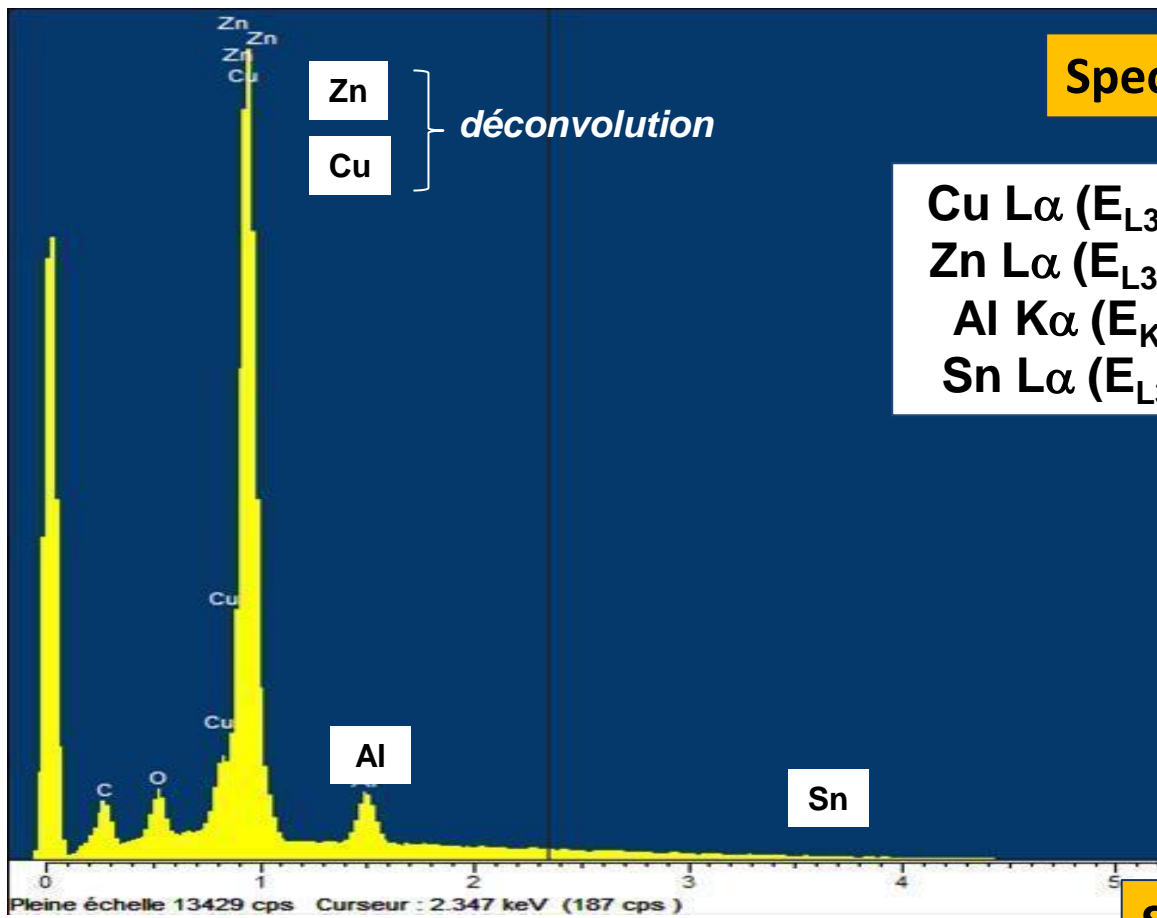
EDS 20 kV



WDS 20kV

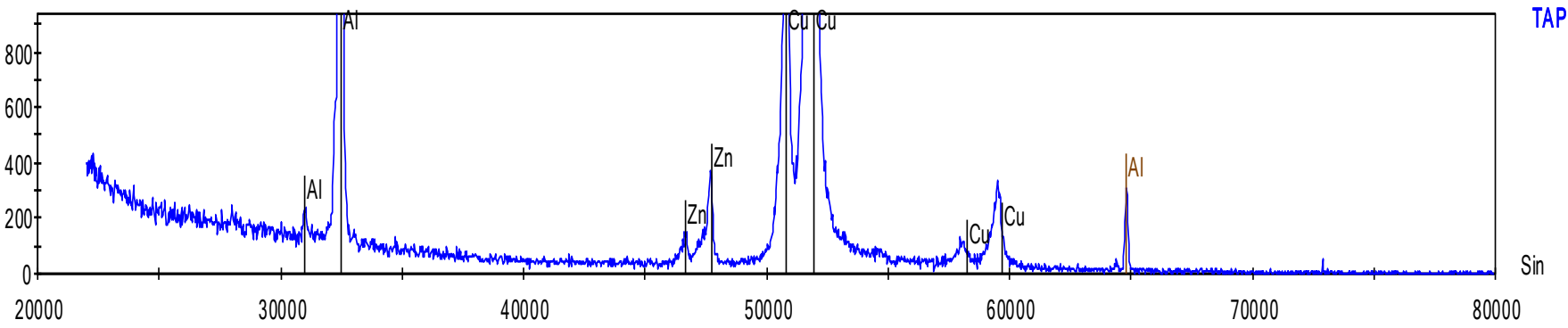


Spectre EDS 5 kV

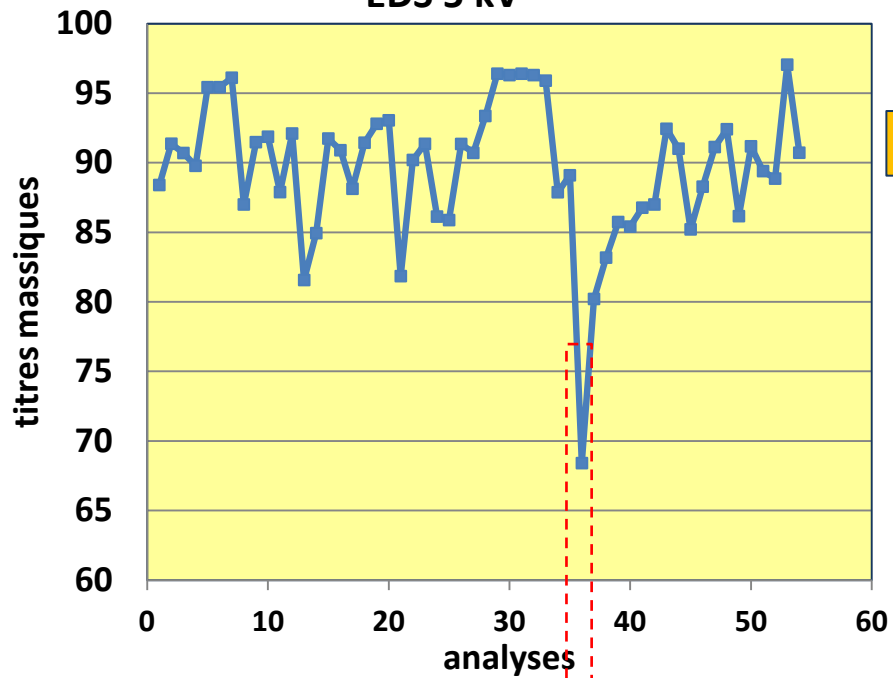


Cu L α (E_{L3} = 0,933 keV, U=5,4)
Zn L α (E_{L3} = 1,022 keV, U=4,9)
Al K α (E_K = 1,56 keV, U=3,2)
Sn L α (E_{L3} = 3,93 keV, U=1,3)

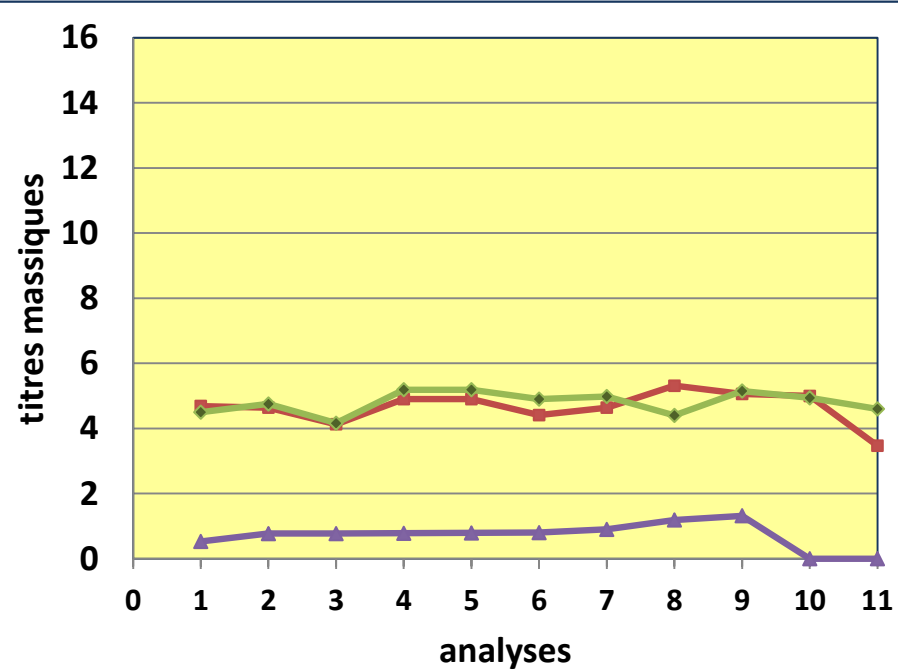
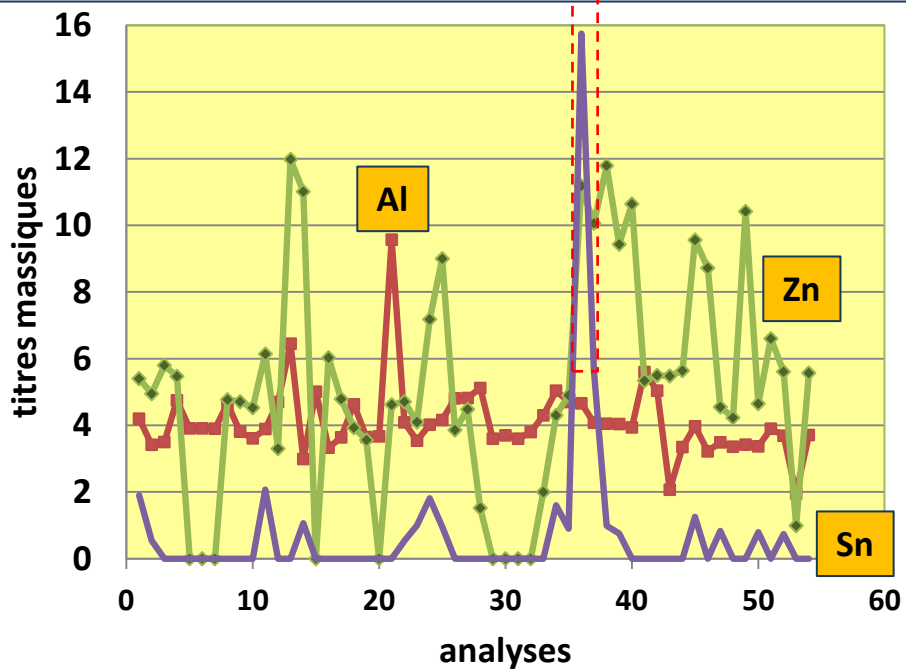
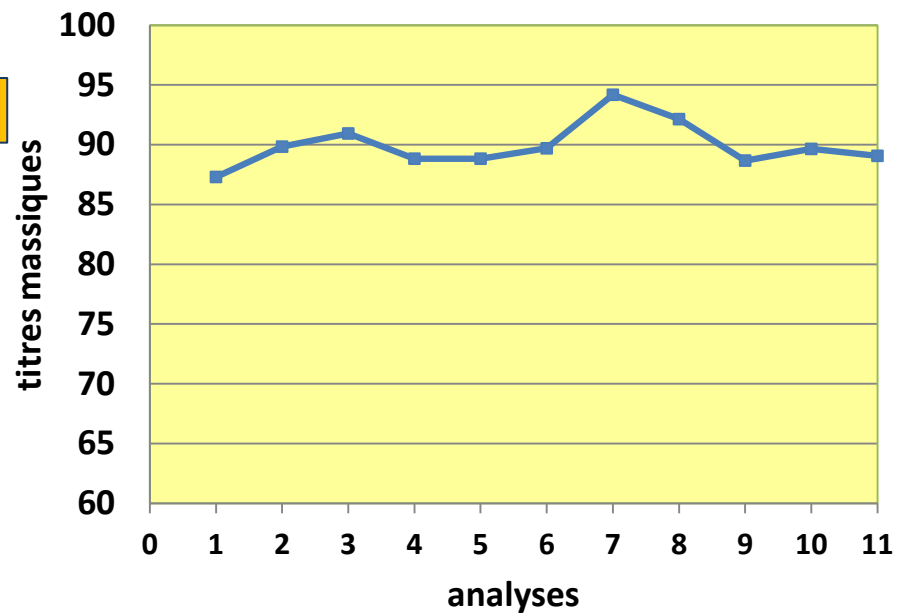
Spectre WDS (TAP)



EDS 5 kV



WDS 5 kV



Conclusions

1 – A 20 kV, si la moyenne de l'ensemble des analyses peut paraître satisfaisante, au sein de chaque circuit d'intercomparaison on observe d'un laboratoire à l'autre, une forte dispersion (« reproductibilité ») en EDS mais beaucoup plus faible en WDS.

$$Dis(\%) = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{\bar{C}}$$

	EDS	microsonde
B	210%	68%
Cr	32%	6%
Fe	56%	10%
Co	17%	5%
Ni	22%	5%
Mo	140%	16%

Cette dispersion en EDS ne semble provenir ni de la nature du détecteur, ni du type de témoin, ni de la procédure de quantification, ni de la méthode de soustraction de l'intensité de fond continu... en tout cas difficile de déterminer LE facteur prépondérant... la technique en elle-même ?

La microsonde reste donc la méthode d'analyse locale qui présente la meilleure reproductibilité (<10%)

2 – A 5 kV, si la moyenne de l'ensemble des analyses peut paraître satisfaisante, au sein de chaque circuit d'intercomparaison on observe d'un laboratoire à l'autre, une forte dispersion en EDS, beaucoup plus importante qu'à 20 kV mais là encore plus faible en WDS.

	EDS	microsonde	<i>microsonde (20kV)</i>
B	230%	36%	68%
Cr	150%	44%	6%
Fe	233%	75%	10%
Co	92%	28%	5%
Ni	35%⁽¹⁾	31%	5%
Mo	186%	37%	16%

(1) sans tenir compte des 2 analyses aberrantes

Excepté pour le bore, les analyses à 5 kV sont beaucoup moins précises qu'à 20kV même avec la microsonde .

En EDS les problèmes sont liés à la résolution en énergie et aux difficultés de séparer les raies L entre elles.

En EDS et WDS il subsiste les problèmes liés aux difficultés de la quantification des raies L et à l'imprécision de certains paramètres physiques, tels que les coefficients d'absorption photoélectriques...

3 – Les résultats obtenus avec un spectromètre WDS monté sur MEB sont meilleurs, semble-t-il, que les résultats en EDS mais moins bons qu’avec une microsonde :
a – un MEB n’est pas une microsonde (absence de courant régulé par exemple)
b – il se peut que l’utilisation du WDS ne soit pas optimum peut être par manque d’expérience en WDS... « la culture microsonde » !

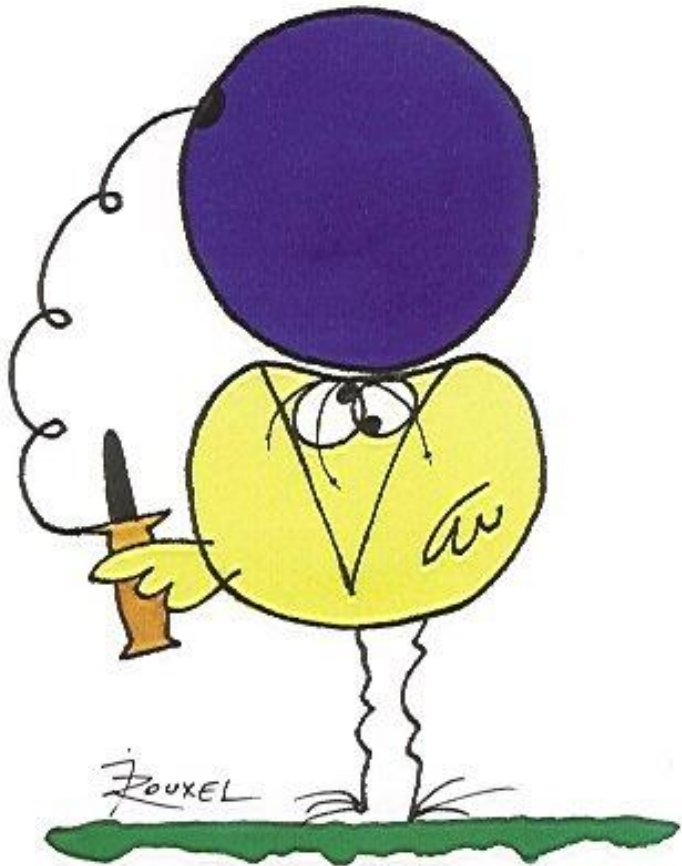
4 – Si on regarde de plus près la précision intrinsèque des analyses (« répétabilité », on constate que celle-ci est nettement meilleure que la dispersion entre analyses. Si la précision des analyses EDS est légèrement moins bonne que celles menées en WDS, la différence apparaît minime.

	répétabilité	reproductibilité
EDS	assez bonne	médiocre
WDS	bonne	assez bonne

5 – Compte tenu de l’homogénéité de l’échantillon, les résultats d’analyse en pression contrôlée ne montrent aucune variation en fonction de la pression, même jusqu’à 2000 Pa (ESEM), ce qui est normal !
On peut noter cependant que le skirting peut modifier certains résultats selon la nature du portoir (exemple de Al)

6 – On peut s’interroger sur la définition du k-ratio en EDS qui semble différer de celle utilisée en microsonde, qui correspond à la définition qu’en a donnée Raimond Castaing, comme étant le rapport des intensités de l’échantillon à celle d’un témoin pur.

Les devises Shadok



***Merci à tous laboratoires
qui ont participé...***

EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.