

Les images X (numériques, quantitatives,...) en Spectrométrie à Sélection d'Énergies

A. Malchère

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA)

Groupe d'Études de Métallurgie Physique et Physique des Matériaux

G.E.M.P.P.M. – U.M.R. CNRS 5510

Bâtiment Blaise Pascal – 7, avenue Jean Capelle

69 621 Villeurbanne Cedex

annie.malchere@insa-lyon.fr



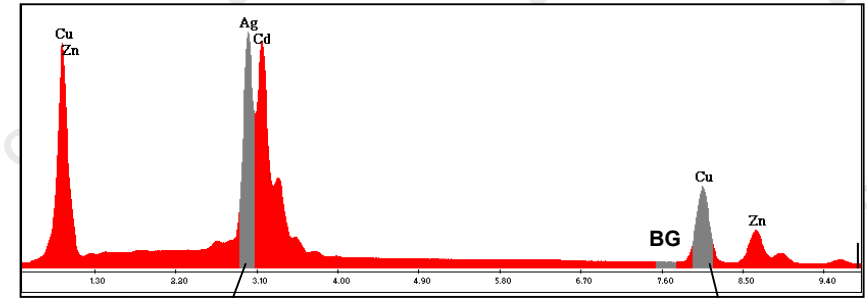
1 – Images X Numériques

Principe, Intérêts

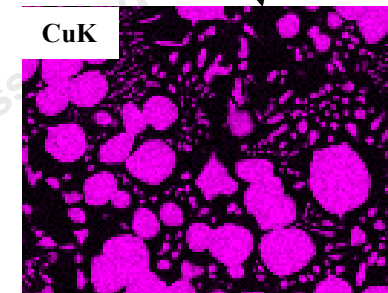
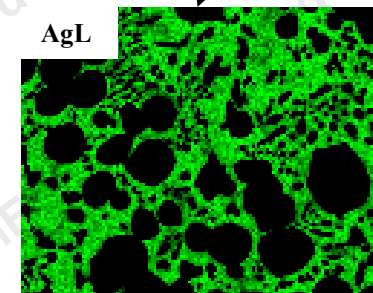
Vers 1980, avec l'informatisation des spectromètres

Principe :

- Définir des régions d'intérêts (ROI)
- Le balayage du faisceau est contrôlé par le spectromètre (balayage simple ou multiple)
- Mesure du nombre de RX dans chaque ROI
 - Affichage en **monochrome** tel que:
 - niveau de couleur = $fct (I_{\text{dans la ROI}}) = fct (I_{\text{pic}} + I_{\text{fond}})$



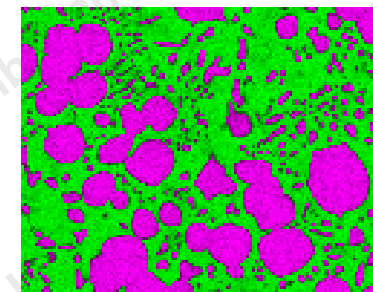
Cartes X numériques



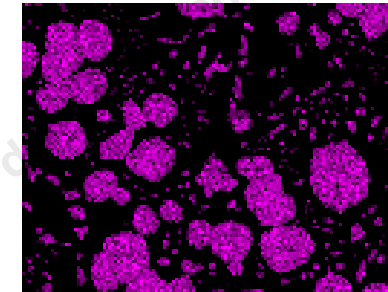
Leurs Caractéristiques :

- Nombre de pixels (→ résolution)
- **Qualitatives** (bonne visibilité des variations d'intensités)
- Stockées sous forme de **fichiers informatiques**
 - ré-utilisables ; impressions multiples
 - traitements

Traitements



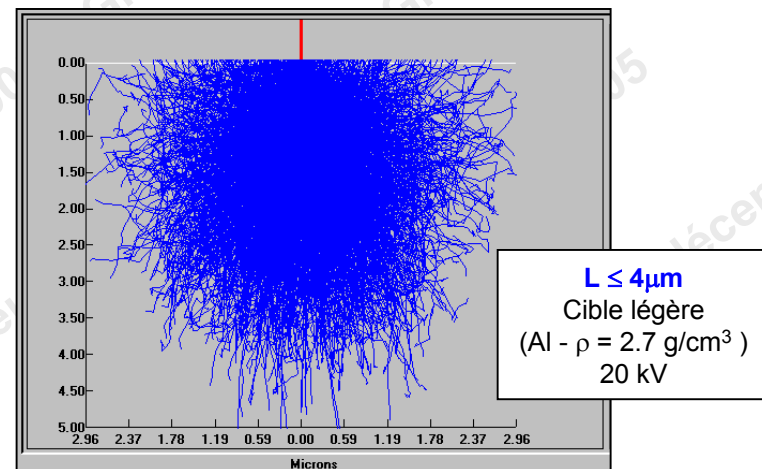
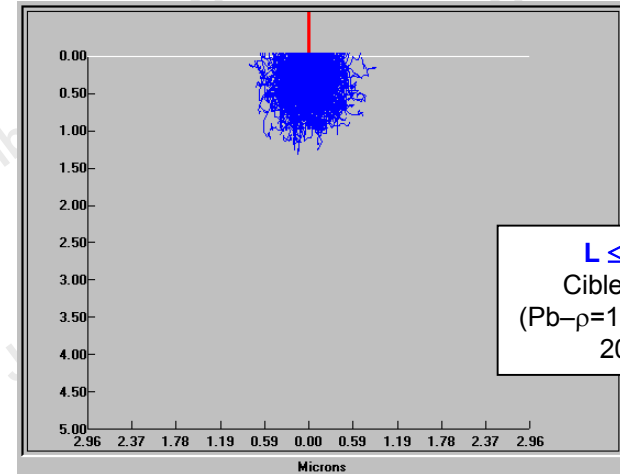
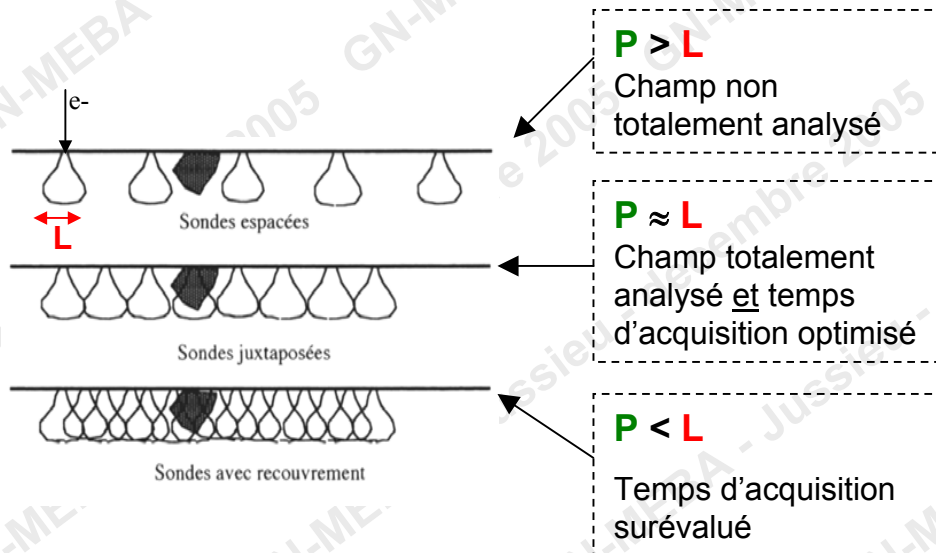
Superposition de cartes X



Carte du pic caractéristique CuK par soustraction de la carte du fond (BG)

2 – Choix de la Résolution :

Taille du pixel (P) dans la cartographie X \approx Largeur du volume source de RX (L) dans l'échantillon



Largeur du champ sur l'échantillon (μm)	Grandissement	Nombre de pixels à choisir, pour $L \approx 1\mu\text{m}$	Nombre de pixels à choisir, pour $L \approx 4\mu\text{m}$
1000	120	1024 x 800	256 x 200
500	240	512 x 400	128 x 100
200	600	256 x 200	64 x 50
100	1200	128 x 100	64 x 50
60	2000	64 x 50	64 x 50

3 – Images Spectrales :

Acquisition

Principe :

Introduction vers 1994 par PGT, puis généralisation chez tous les constructeurs

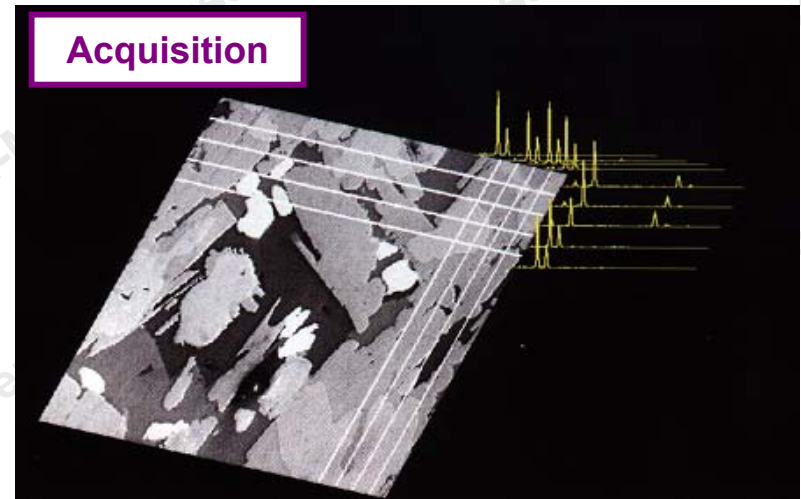
- Préciser uniquement le nombre de pixels (64 x 50 à 4096 x 3200)
- Un spectre X complet par pixel de l'image
- Enregistrement du spectre et des coordonnées (x,y) du pixel correspondant

Avantages :

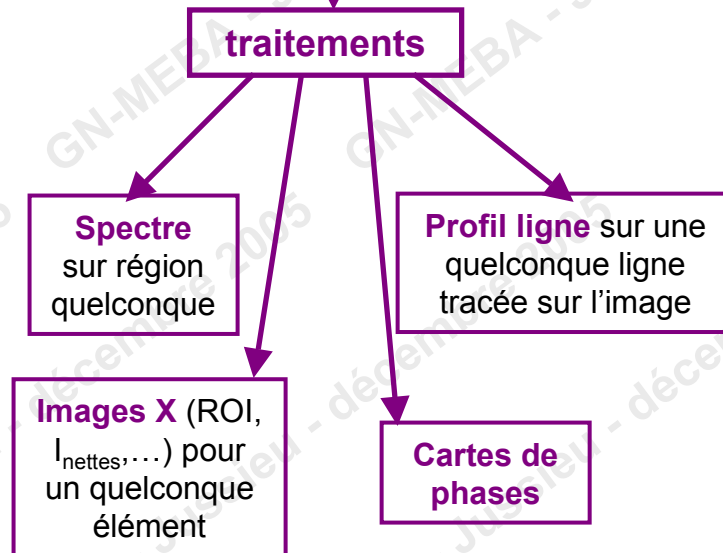
- Le champ d'étude peut-être totalement caractérisé par cette seule acquisition (chimie ; répartition)
→ traitements

Les progrès actuels :

- en **multi-frames**, avec construction des spectres de chaque pixel par accumulation de données.
- **Correction de dérive** de l'échantillon
- Acquisition **multi-champs adjacents** (mosaïque)



Acquisition



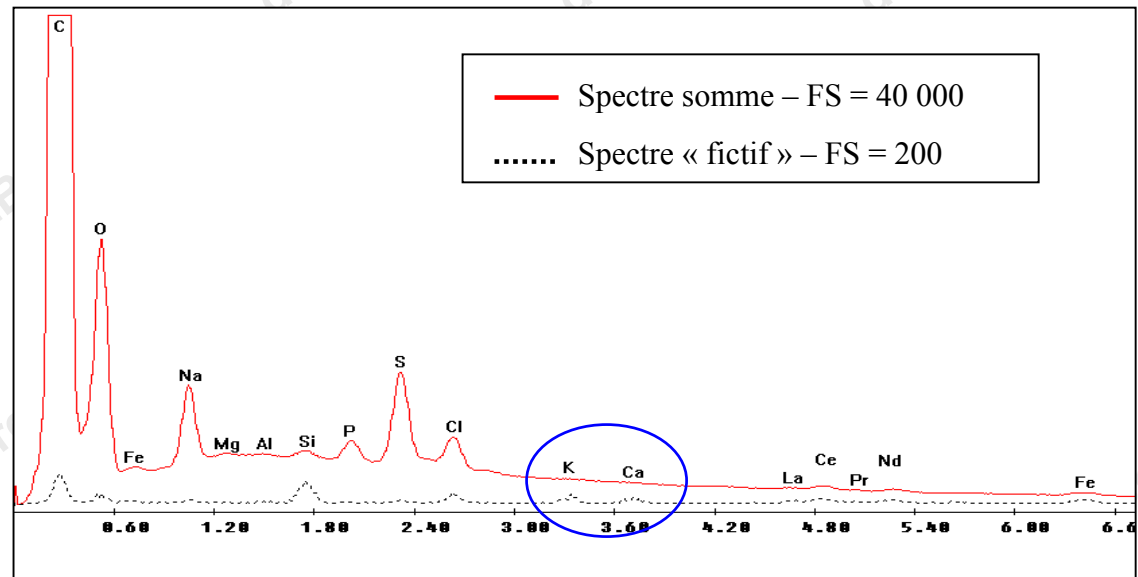
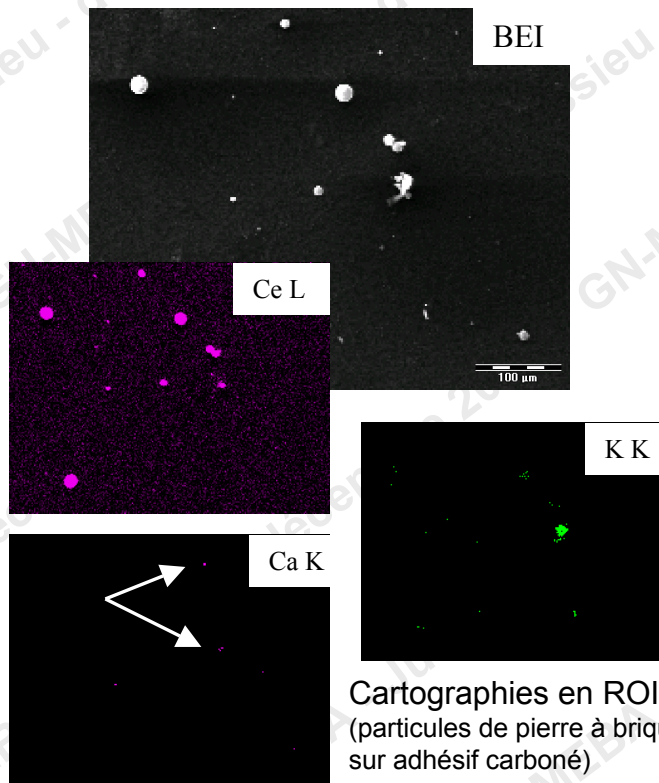
4 – traitement des données de l' Image Spectrale : identification

▶ A partir du spectre somme du champ global :

→ satisfaisant dans la majorité des cas

▶ Détection d' élément en forte concentration sur quelques pixels :

Spectre fictif construit en attribuant à chaque canal, l'intensité maximale relevée parmi tous les spectres (sur le canal correspondant).



5 – Images X semi-quantitatives :

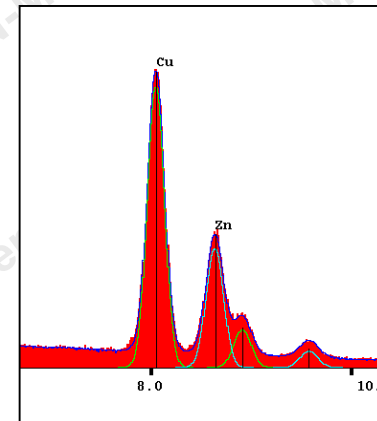
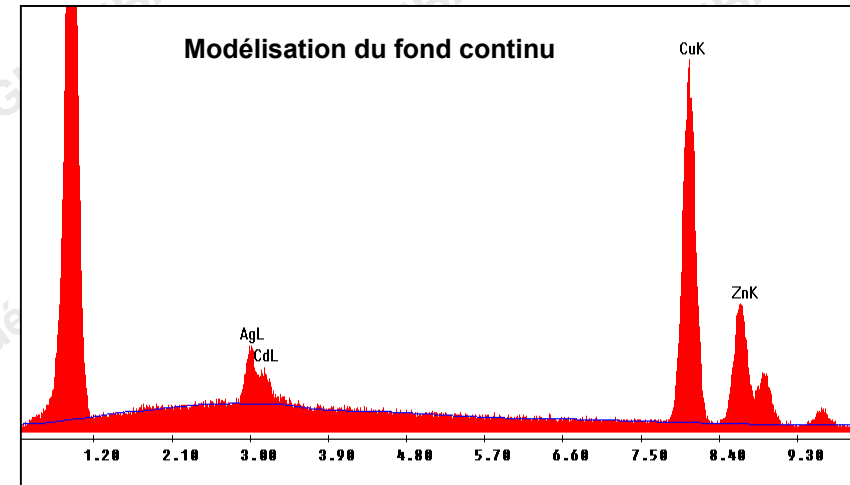
Traitement

Images X dont les intensités de couleurs (ou de gris) sont proportionnelles aux :

- intensités nettes,
- % poids,
- % atomiques

Traitement pour chaque spectre de chaque pixel :

- ▶ Tous les éléments doivent être identifiés
- ▶ Soustraction du fond continu
- ▶ Modélisation des pics caractéristiques → I_{nettes}
- ▶ Calcul semi-quantitatif
 - sans standard,
 - avec correction de matrice (ZAF ; PhiRhoZ),
 - par stoechiométrie ou par élément

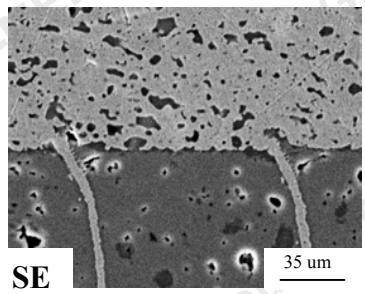


5 – Images X semi-quantitatives :

Avantages

I - Séparation de raies superposées :

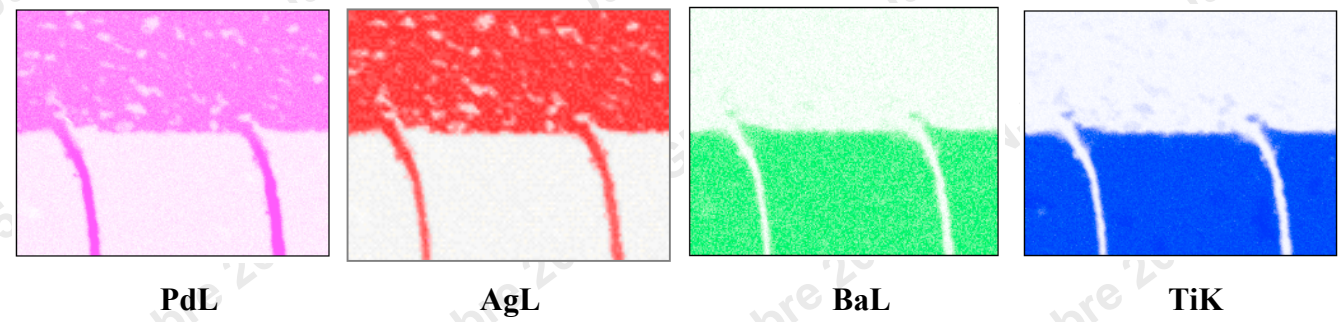
condensateur (en coupe):



	E (keV)	Δ (eV)	FWHM (eV)
Pd Lα	2.838	} 6	~ 100
Pd Lβ1	2.990		~ 100
Ag Lα	2.984		~ 100
Ag Lβ1	3.148	} 43	~ 100
Ba Lα	4.465		~ 115
Ti Kα	4.508		~ 115

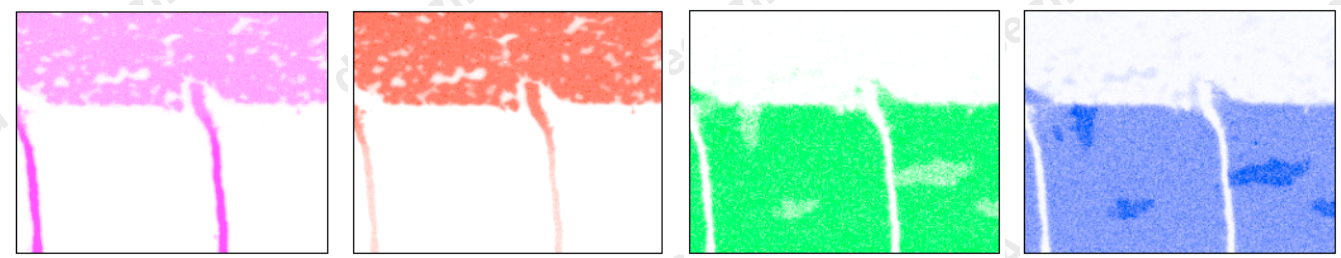
Cartographies en ROI

542 x 400 pixels
 Temps d'acquisition total ~ 10 mn



Cartographies semi-quantitatives en I nettes

256 x 200 pixels
 Temps d'acquisition total ~ 30 mn



➔ Visualisation de la répartition « réelle » des éléments

5 – Images X semi-quantitatives :

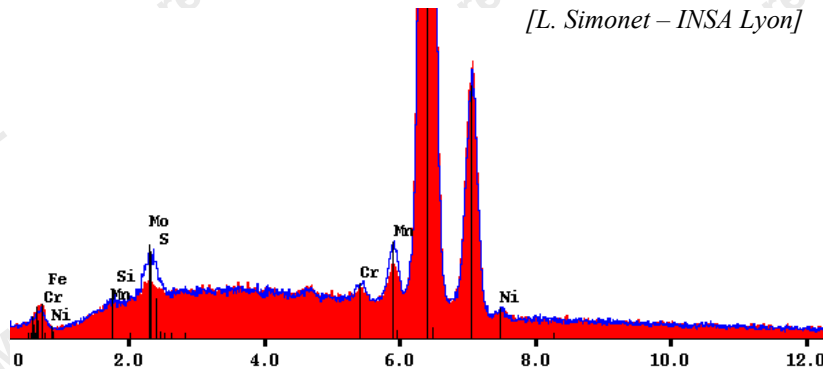
Avantages

II – Soustraction du fond continu :

➔ Meilleure limite de détection par rapport aux images X en régions d'intérêts

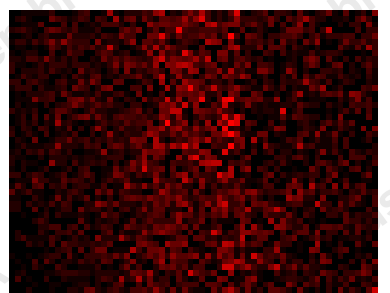
Acier de cuve de réacteur nucléaire (16MND5):

[L. Simonet – INSA Lyon]



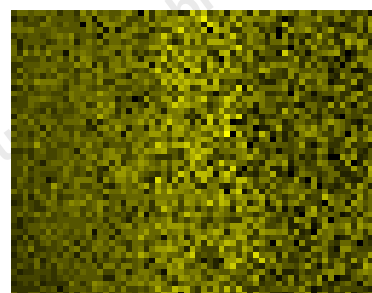
Cartographies semi-quantitatives en I nettes :

15kV - 64 x 60 pixels – 27 μm/pixel
 Temps d'acquisition / pixel = 1 s
 Temps total d'acquisition = 1h30mn



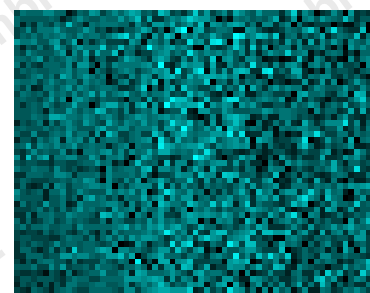
Imin = 0 Imax = 219

MnK



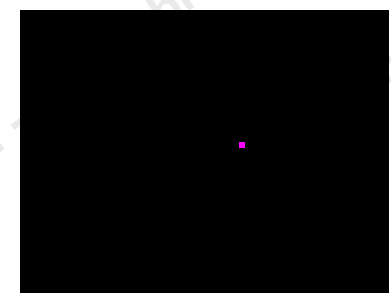
0 330

MoL



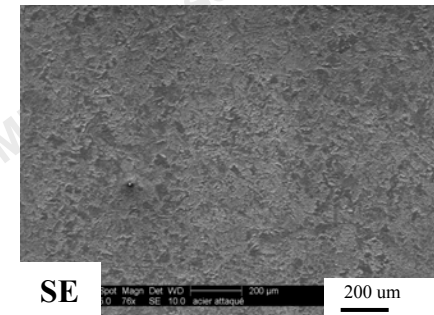
0 70

Cr K



0 320

S K



Matrice

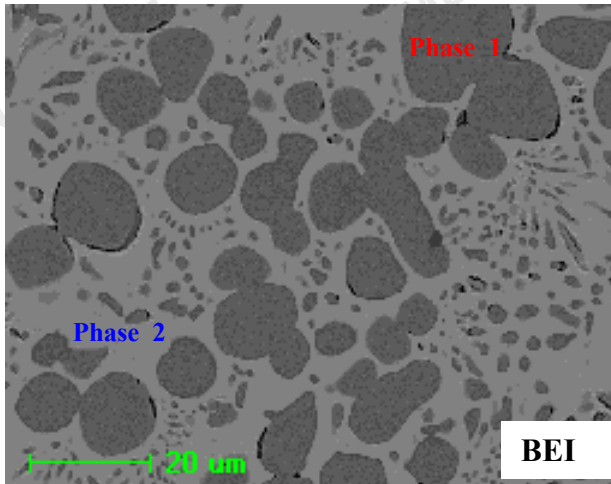
Veine

Element	Wt %	Wt %
AlK	0.38	0.37
SiK	0.43	0.44
MoL	1.43	4.06
S K	0	0
CrK	0.44	0.72
MnK	2.09	3.66
FeK	94.52	89.8
NiK	0.71	0.95
Total	100	100

5 – Images X semi-quantitatives :

Limitations

Exemple d'une brasure :



Grandissement x1200

Phase 1 = Riche en Cu/Zn

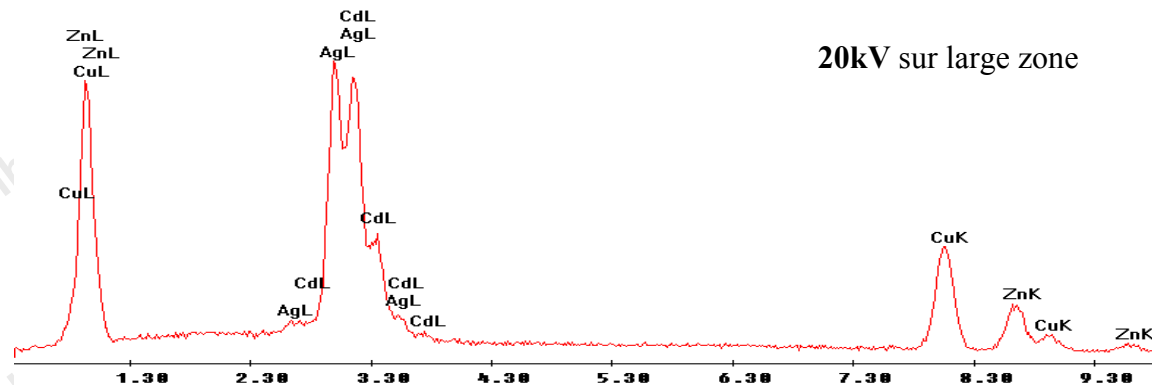
Phase 2 = Riche en Ag/Cd

Résultats semi-quantitatifs moyens sur 4 zones (10 x 10 µm) de la **Phase 1**:

20kV – 50 Lsec – R(MnK) = 145 eV – PhiRhoZ sans standard

	Ag L	Cd L	Cu K	Zn K
%pds moyen	5.76	1.14	66.29	26.81
σ / \bar{x}	0.01	0.09	0.004	0.007

→ Phase 1 homogène



AgL / CdL → Cartographies semi-quantitatives nécessaires (R = 145 eV)

5 – Images X semi-quantitatives :

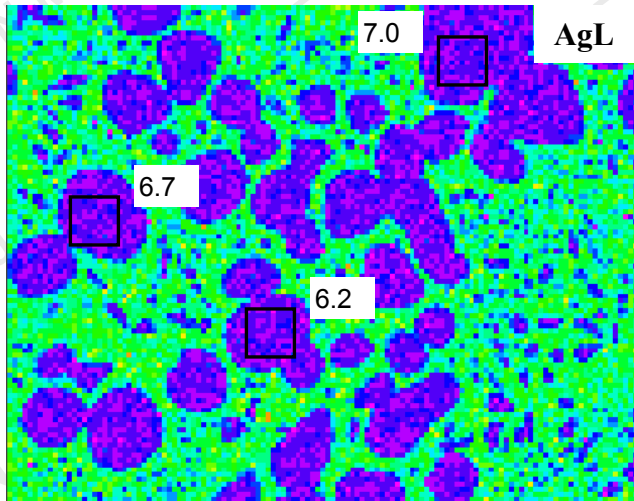
Limitations

Cartographies en titres massiques:

Grandissement : x1200 – 128 x 100 pixels → 0.8 μm /pixel
 20kV – Si(Li) – R (Mn K) = 145 eV – **9 000 CPS traités**

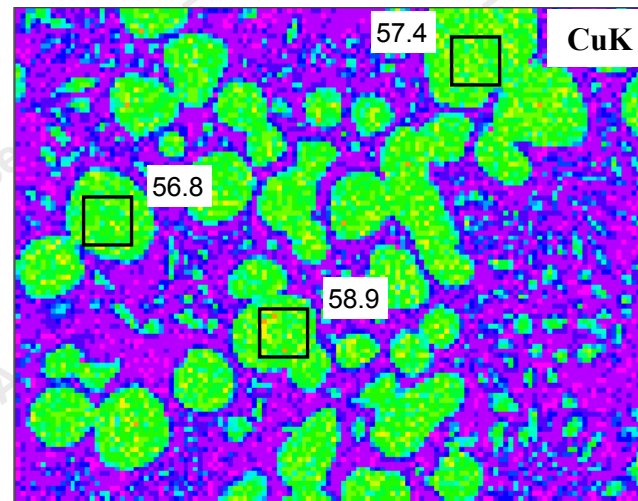
→ **Grande Dispersion** des valeurs pondérales affichées d'un pixel à l'autre

→ **Les Moyennes sur 7x7 pixels** sont éloignées des valeurs vraies (Ag = 5.7% pds ; Cu = 66.3% pds)



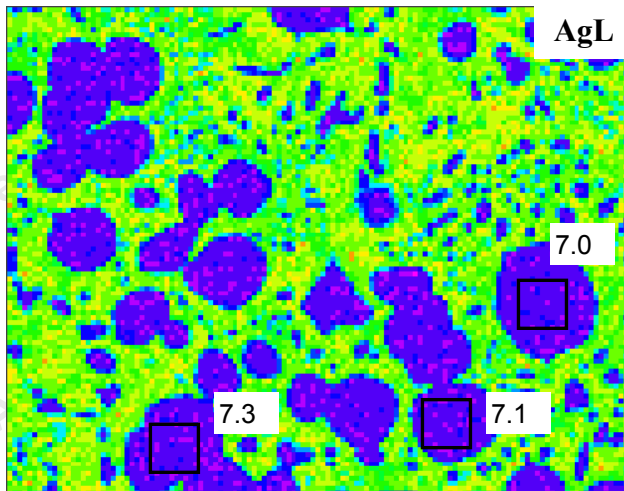
**Image spectrale
Acquise 20 min :**

$\Delta = 28$



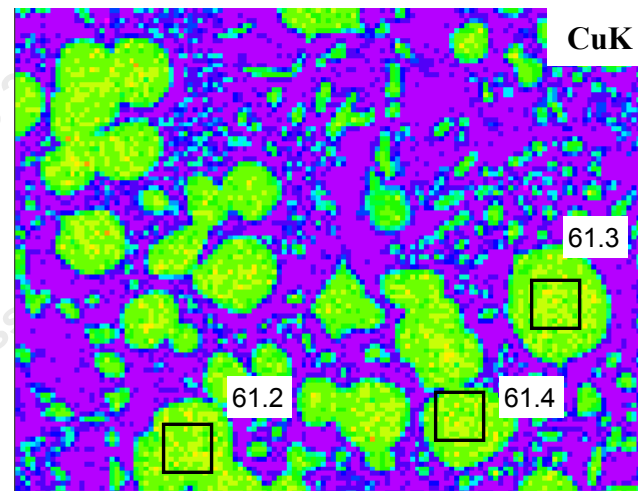
%
Pds

$\Delta = 47$



Acquisition 1h :

$\Delta = 16$



$\Delta = 24$

5 – Images X semi-quantitatives :

Limitations

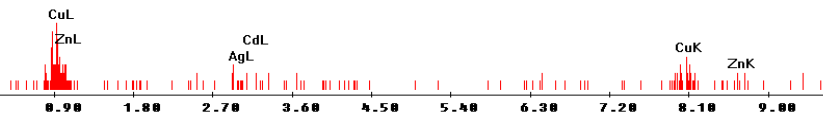
Pauvre statistique de comptage :

Spectre d'un pixel dans la **Phase 1** sur l'image spectrale acquise 20 mn :

30 ms/pixel - FS = 50

≈ 270 coups dans un spectre

8 coups dans le canal le plus intense

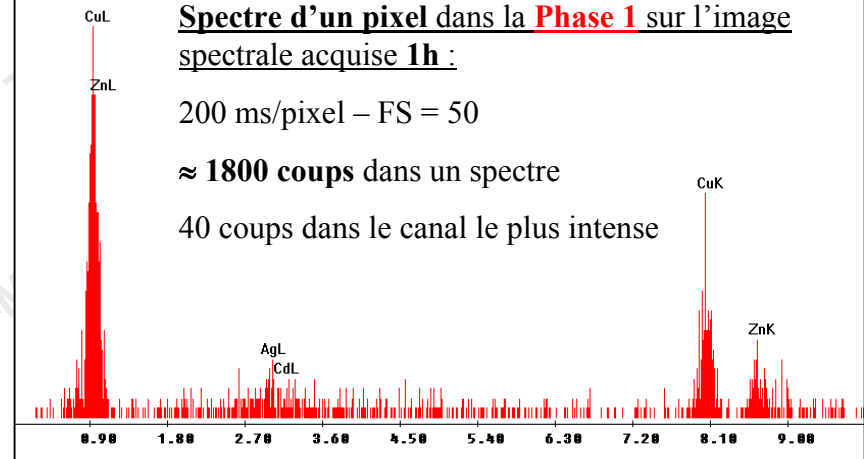


Spectre d'un pixel dans la **Phase 1** sur l'image spectrale acquise 1h :

200 ms/pixel – FS = 50

≈ 1800 coups dans un spectre

40 coups dans le canal le plus intense

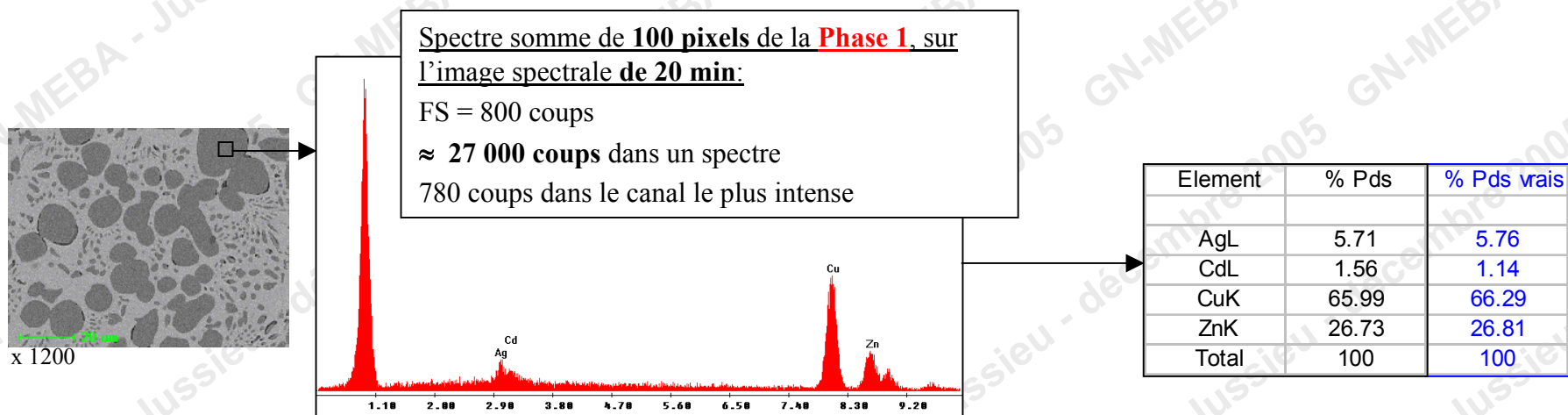


→ Pauvre statistique → le calcul et l'ajustement du fond continu, ainsi que des pics caractéristiques sont approximatifs

→ Forte dispersion sur les valeurs pondérales

5 – Images X semi-quantitatives : Comment Améliorer la stat. de comptage ?...

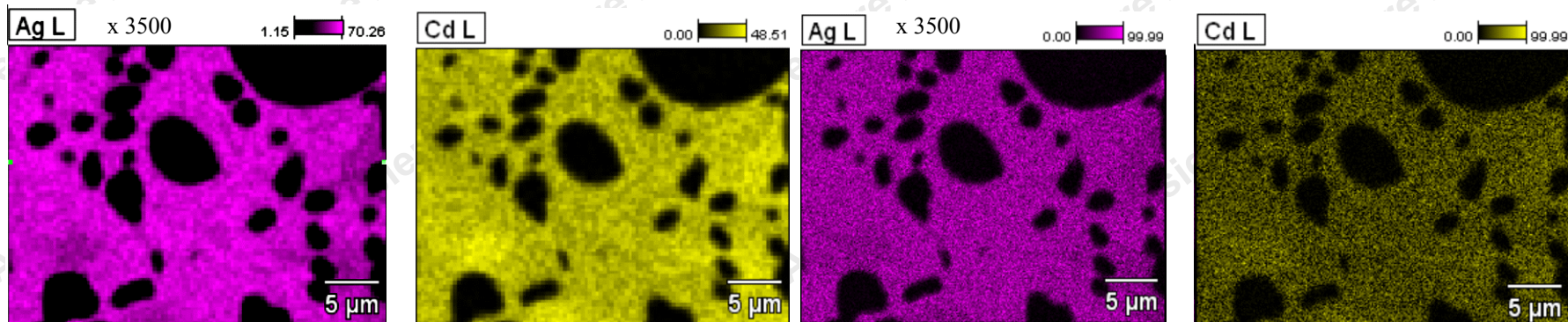
1 - Sommer les pixels :



→ Regroupement de pixels sur les cartographies :

Cartographies semi-quantitatives en % at.
avec **Regroupement de pixels 9 x 9**

Cartographies semi-quantitatives en % at.
Sans regroupement de pixels



5 – Images X semi-quantitatives : Comment Améliorer la stat. de comptage ?...

2 - Apport des détecteurs SDD :

Meilleure résolution énergétique à fort taux de comptage (par rapport aux détecteurs Si(Li)):

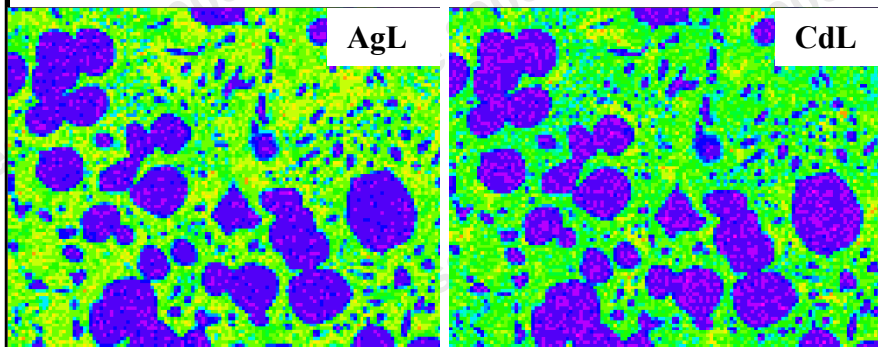
Pour une résolution de 145 eV (Mn K)	EDS avec Si(Li) du laboratoire [2001]	EDS avec Si(Li) [2005]	EDS avec SDD testé [2005]
Nombre de CPS traités	9 000	~ 15 000	40 000
Cte de temps	10 us	<< 10 us	0.5 us

Acquisition avec Si(Li) du laboratoire:

Grandissement : x1200
128 x 100 pixels → 0.8 um/pixel – 20 kV

9 000 CPS traités

Temps d'acquisition = **1h**

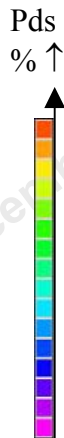
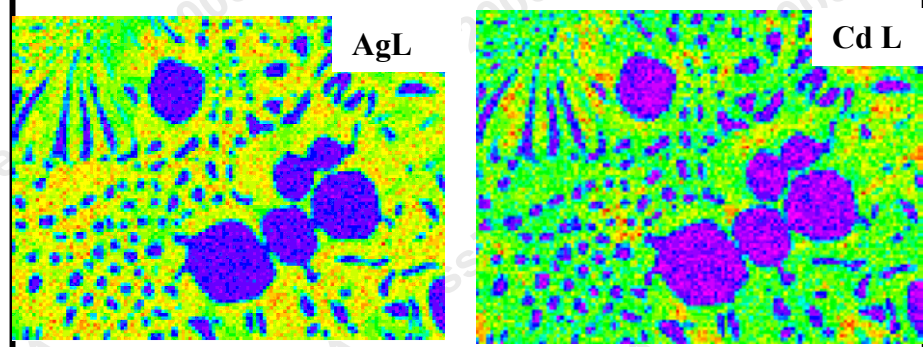


Acquisition avec SDD:

Grandissement : x1200
128 x 100 pixels – 20 kV

40 000 CPS traités

Temps d'acquisition = **17 min**



X 4.4

5 – Images X semi-quantitatives :

avec une bonne stat. de comptage

Acq. SDD + regroupement

256 x 200 pixels ← **X 4**

40 000 CPS traités

1h 08mn

≈ 2000 coups dans chaque spectre

Acquisition avec détect. SDD

128 x 100 pixels

40 000 CPS traités

17 min

≈ 2000 coups dans chaque spectre

Acquisition avec détect. SDD

128 x 100 pixels

40 000 CPS traités

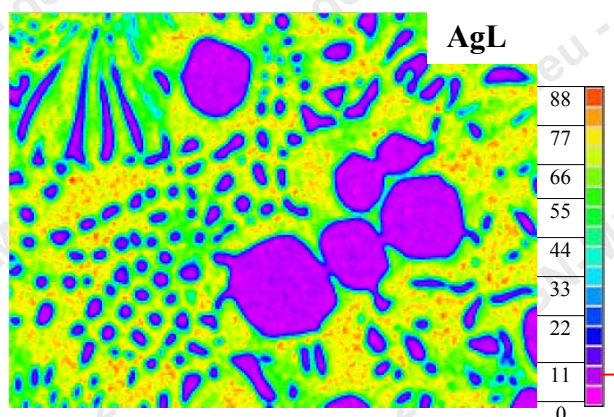
1h 25mn

10 000 coups dans chaque spectre

Groupement de pixels 3 x3

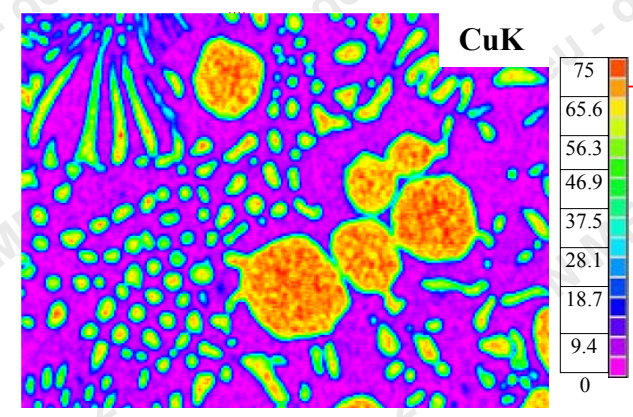
18 000 coups dans chaque spectre

→ Titres massiques affichés représentatifs des phases réelles



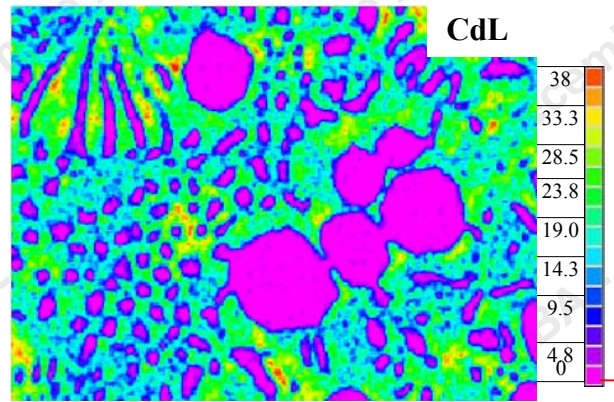
Composition de la Phase1 en:

AgL
5.76 % pds



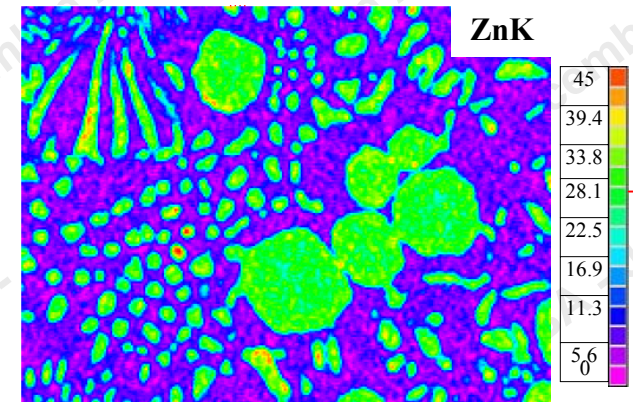
Composition de la Phase1 en:

CuK
66.29 % pds



Composition de la Phase1 en:

CdL
1.14 % pds



Composition de la Phase1 en:

ZnK
26.81 % pds

6 – Analyse de Phases :

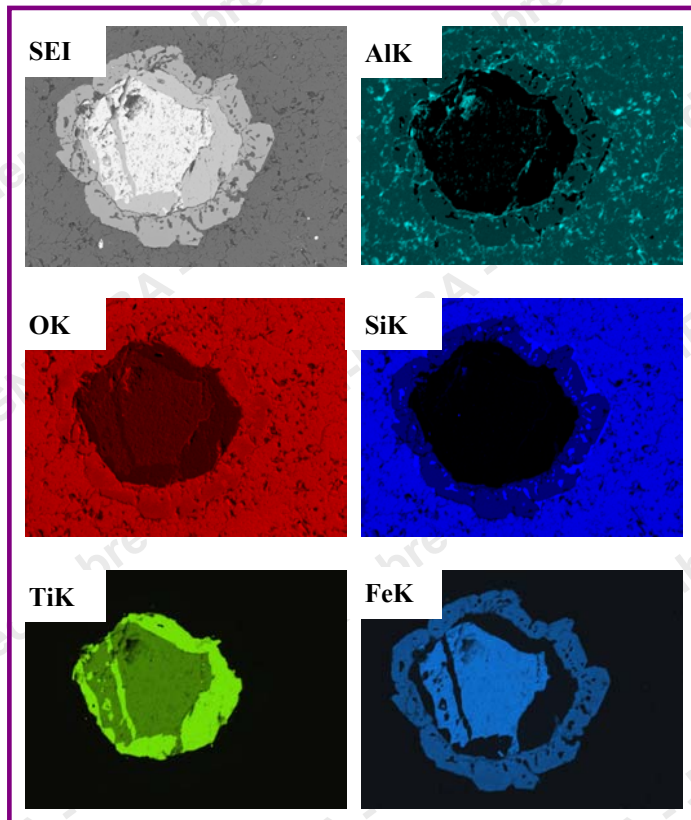
à partir des images X

Intérêts :

- Faciliter la visualisation et la « lecture » des cartographies X
- Utilisable si des phases sont réellement présentes (minéralogie)
- **carte de phases – superficie de chaque phase – calcul quantitatif sur chaque phase**

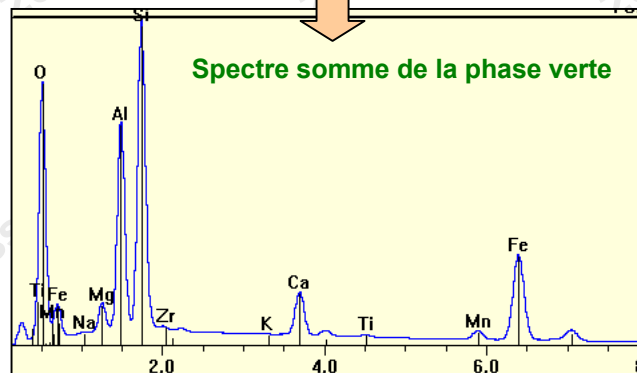
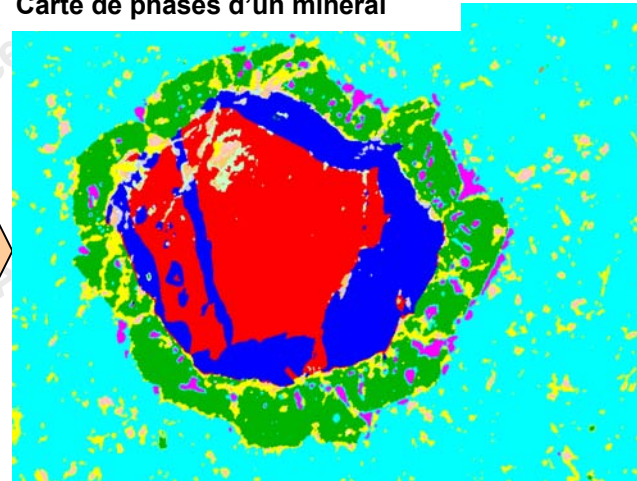
Méthode 1 :

utilisant les images X



Cartographies en intensités dans les ROI

Carte de phases d'un minéral



Spectre somme de la phase verte

Traitement :

- **Seuillage** des cartographies (automatique ou manuel),
- **Binarisation**,
- **Corrélation** des différentes images binaires

Carte de phases :

- **Identification préalable**
→ dépend de l'utilisateur
- Dépend des images X considérées (*1 Roi, semi-quantitatives...*)

6 – Analyse de Phases :

sans identification

Méthode 2 : Traitement statistique comparant les spectres

1- Recherche automatique de phases :
Comparaison des spectres X de clusters de l'image spectrale

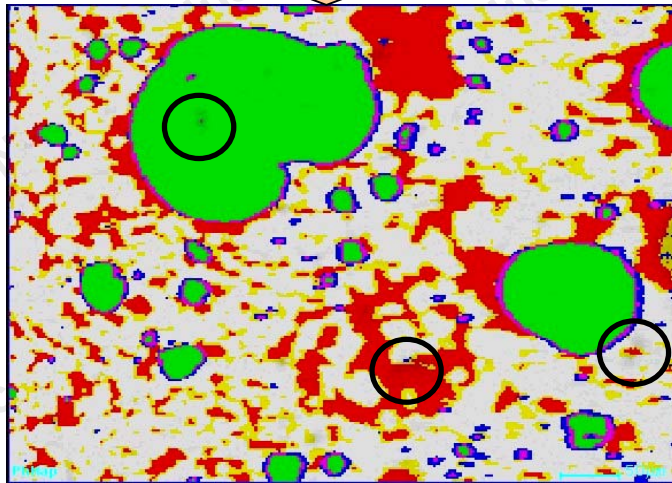
→ n Spectres références pour n Phases
→ Affichage du poids de chaque phase (nombre de clusters associés)

3- Construction de la carte de phases :
Comparaison des spectres de chaque pixel aux spectres références des phases

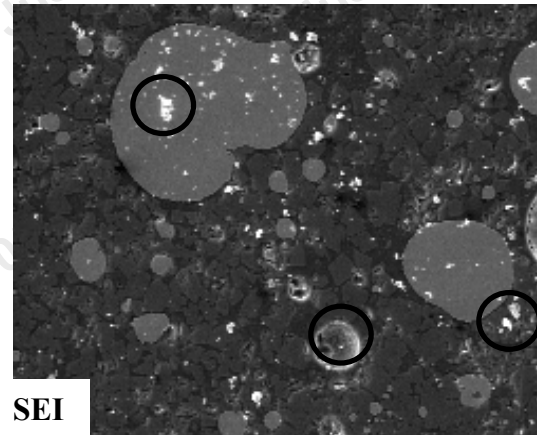
2- Choix de l'utilisateur :
→ phases à conserver
→ facteur de fit

Carte de phases :

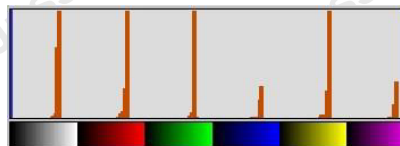
- + Connaissance de l'échantillon non nécessaire
- + Phases se différenciant par de faibles teneurs
- + Phases peu représentées
- + Visualisation sur l'image de l'écart au spectre référence de la phase
- + Partiellement dépendant de l'utilisateur



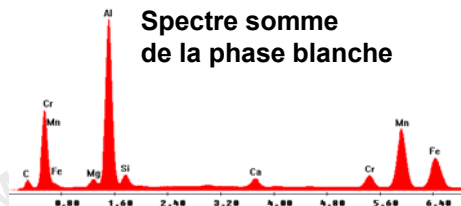
Carte de phases en niveaux de couleurs



SEI



seuillage de l'histogramme

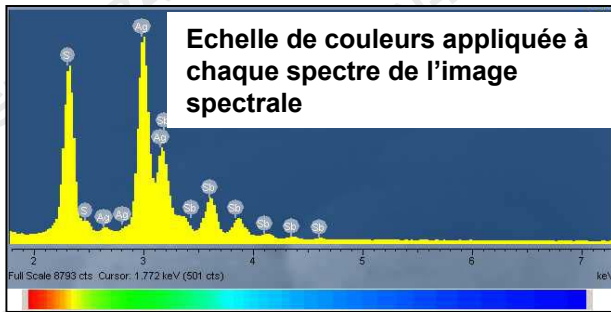


Spectre somme de la phase blanche

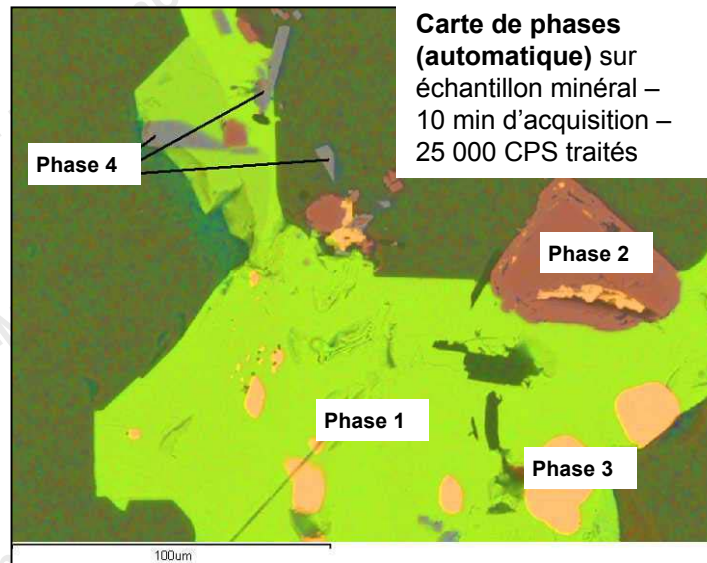
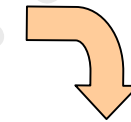
6 – Analyse de Phases :

sans identification

Méthode 3 : A partir des spectres de l'image spectrale

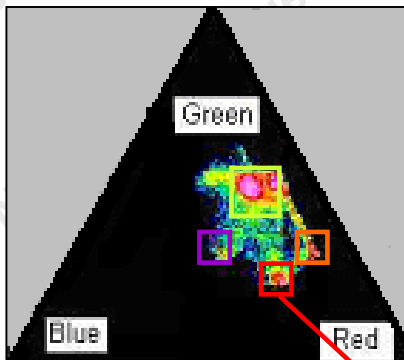


Une teinte attribuée à chaque pixel de l'image, sur la base du spectre X correspondant

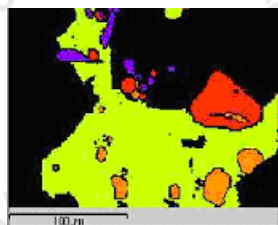


Carte de phases :

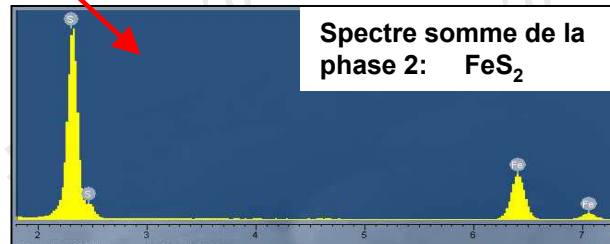
- + Connaissance de l'échantillon non nécessaire
- + Phases peu représentées
- + Phases homogènes et zones hétérogènes



Etude des phases homogènes



→ Fractions surfaciques



? Traitement de 2 phases se différenciant uniquement par des éléments en faibles teneurs

? Influence de la gamme énergétique sur laquelle l'échelle de couleurs est appliquée

Conclusion :

- Cartographies semi-quantitatives en Spectrométrie à Sélection d'Energies :

Elles deviennent représentatives de l'échantillon, avec les nouveaux détecteurs (et électronique associée), lesquels permettent des acquisitions à plus fort taux de comptage

- Images spectrales :

L'acquisition des données n'est plus une limitation (vitesse, stockage...)

La difficulté provient plutôt de la manière de traiter cette quantité colossale de données :

→ Introduction de traitements automatiques faisant intervenir chaque spectre, pour en déduire des analyses fines.

Un grand merci....

aux Constructeurs

Elexience (THERMONORAN) ; Eloïse (EDAX) ;

Oxford Instruments (OXFORD) ; Synergie 4 (PGT)