



Analyses combinées WDS/EDS au MEB

David BALLOY

Ecole Centrale de Lille – Pôle Fonderie

&

Marc BRIANT

Elexience

Plan de l'exposé

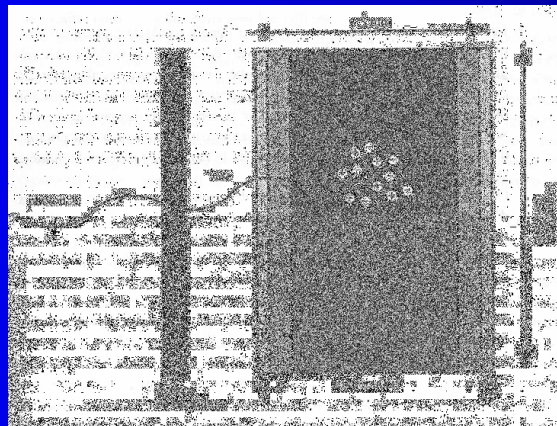
1. La spectrométrie EDS
2. La spectrométrie WDS
3. L'analyse combinée
4. Le matériel, sa spécificité
5. Résultats sur un échantillon de référence Ni-Cu-Zn
6. Résultats sur un matériaux Fe-W-Si

1. Spectromètre EDS

EDS=Energy Dispersive Spectrometry

- Diode Silicium dopée Lithium
- Paires $e(-)/\text{trou}(+)$
- 1 paire = $3,6\text{eV}$
- $E=f(\text{Nb de paires})$

=> Courant



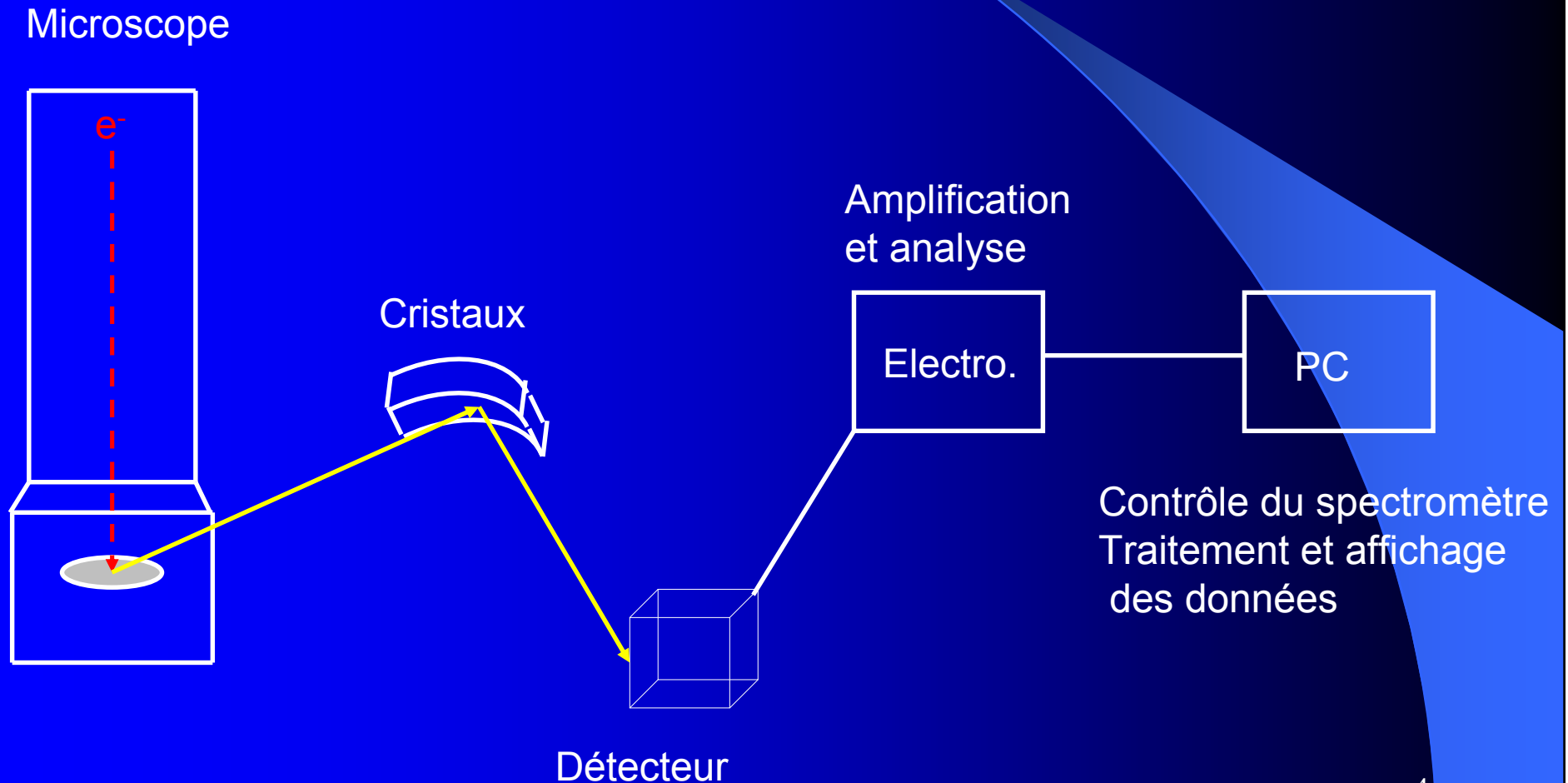
- Compter 1 photon à la fois
- Temps de traitement du signal

=> Taux de comptage

- Nb de coups/sec
- Constante de temps
- Résolution spectrale
- Temps mort

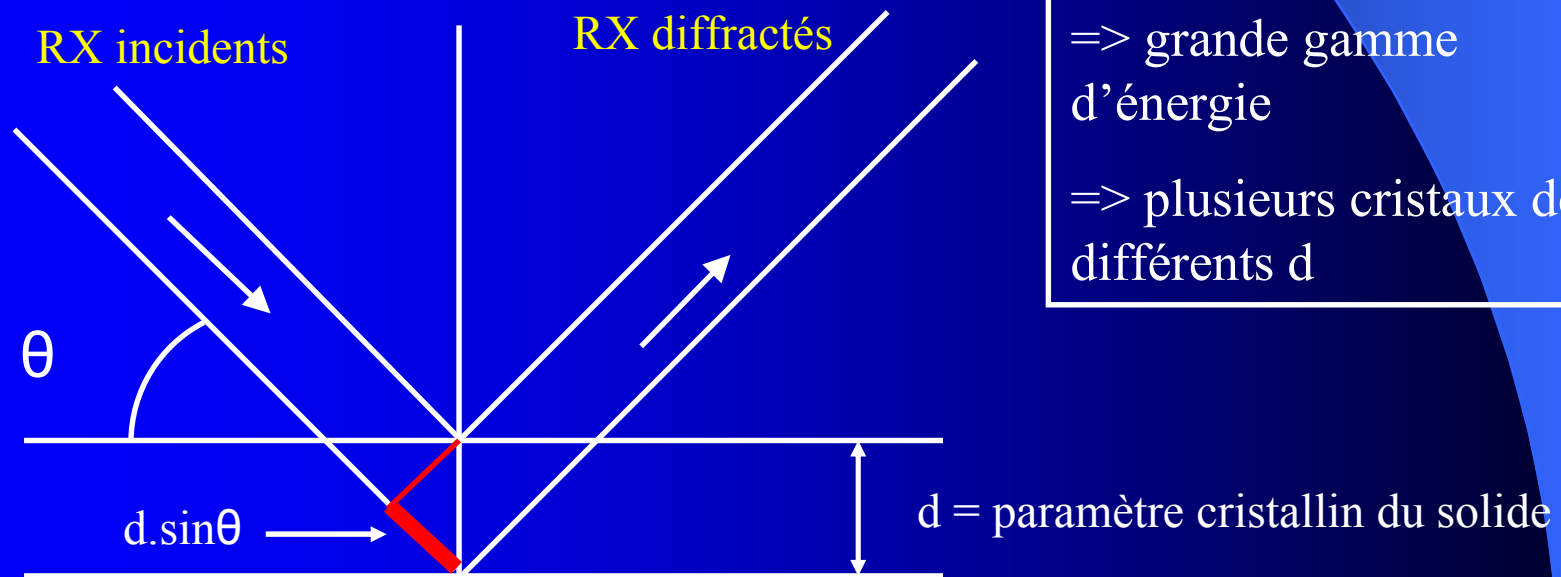
2. Spectromètre WDS

WDS=Wavelength Dispersive Spectrometry

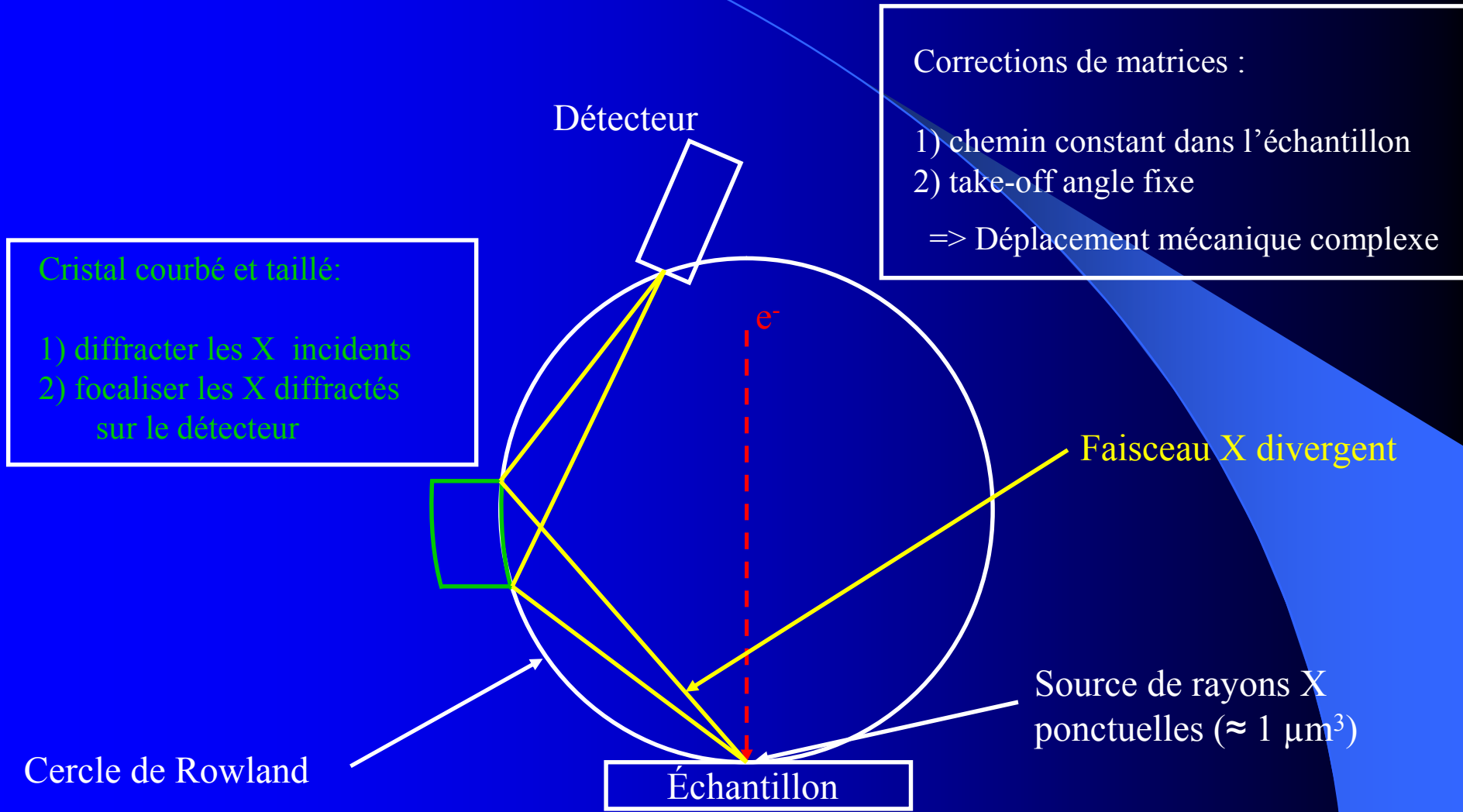


WDS Principe

- Diffraction si cohérence d'émission
=> Loi de Bragg : $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$
- Energie $\approx 1/\lambda$



WDS géométrie



Particularités

- EDS

- Analyse rapide
- Analyse moins résolue
- Large plage d'énergie couverte

- WDS

- Analyse plus lente
- Analyse plus précise en résolution
- Plage d'énergie liée aux cristaux

3. Analyse combinée

- en EDS : éléments majoritaires ou sans difficulté particulière d'analyse
(précision suffisante et plus rapide)
- en WDS : autres éléments
(séparation de raies proches)

Difficultés techniques

- Conditions de fonctionnement compatibles avec les deux types de spectromètres :
 - Nombre de photons important pour le WDS
 - Pas trop de photons pour garder une bonne résolution et un temps mort raisonnable en EDS
- 2 spectromètres \Leftrightarrow 1 logiciel de calcul

4. Présentation du matériel

- Microscope électronique à balayage Hitachi S-3600N
- EDS Silicon Drift Detector (SDD) UltraDry Thermo-Fischer
- WDS MaxRay Thermo-Fischer



Spectromètre EDS : SDD

- Conserve sa résolution spectrale (140 eV Mn) même à fort taux de comptage
- Conditions typiques:
 - $V_{acc}=15$ kV,
 - $I=12$ nA,
 - $TC=8\mu s$
 - $SR= 14\ 000$ cps/s
 - $DT=30\%$

Spectromètre WDS : MAXray

PBS= Parallel Beam Spectrometer

Objectif:

- Convertir le faisceau X divergent en faisceau parallèle

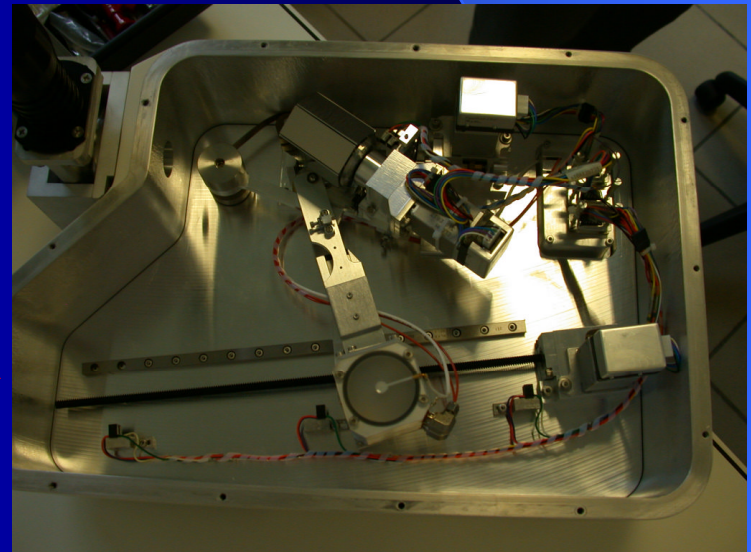
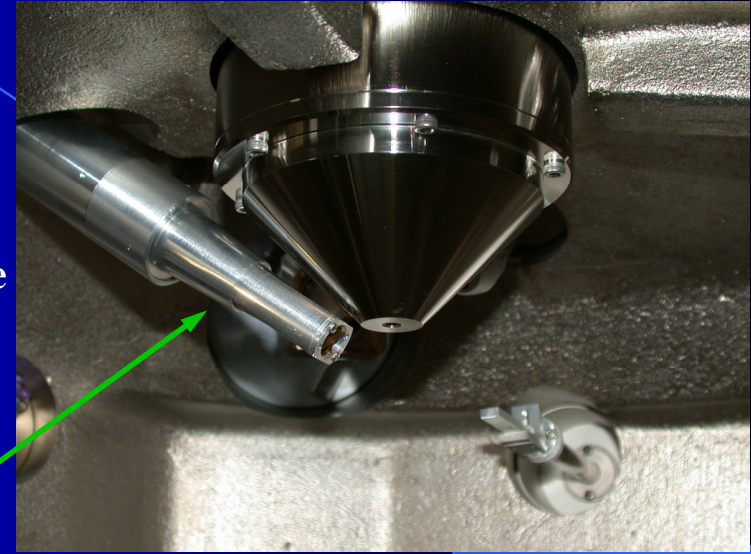
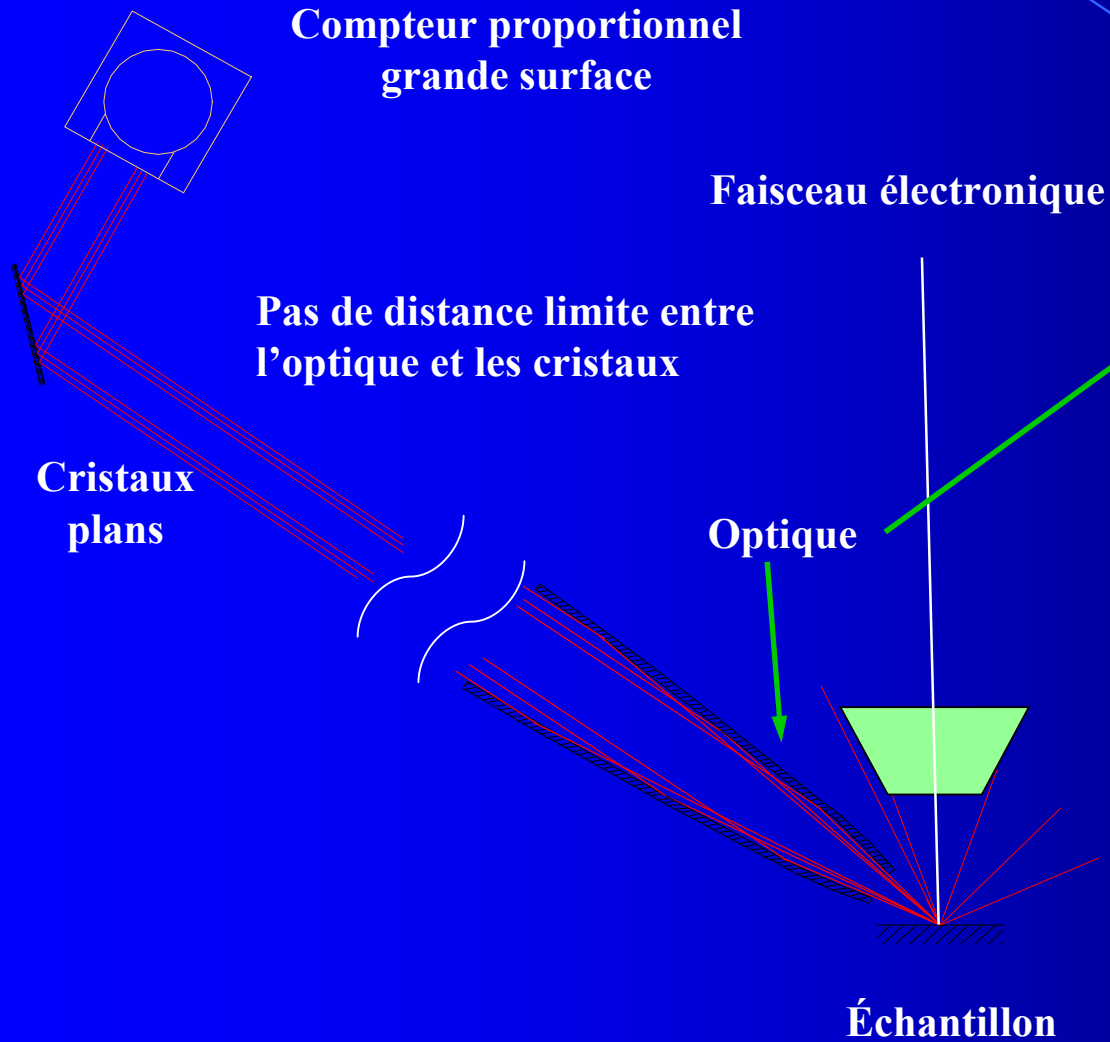
Avantages:

- Cristaux plan
- Pas de cercle de Rolland
- Déplacement mécanique simple
- Angle solide important (184 msr en dessous de 2 keV)

Inconvénients:

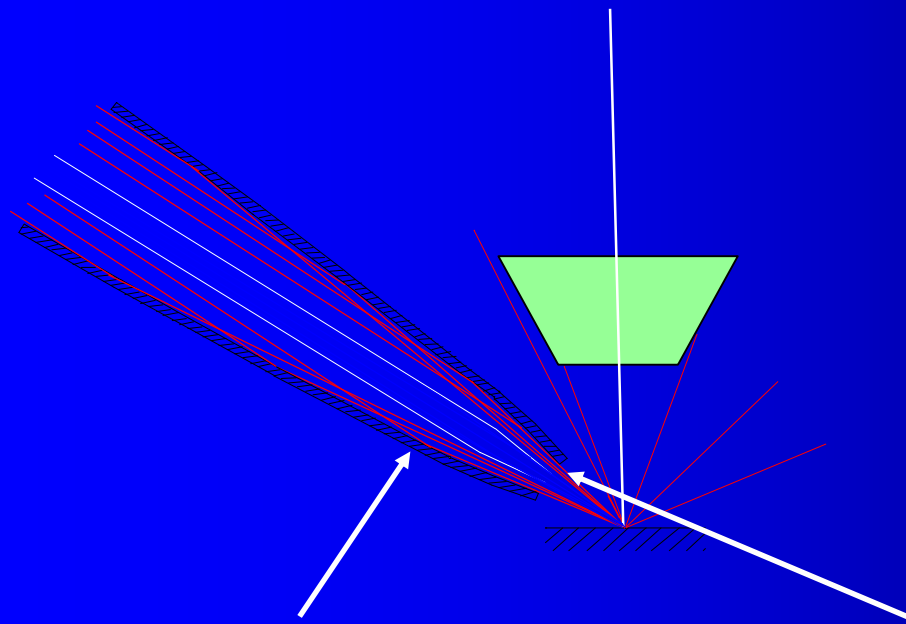
- Optique focalisante => précision sur la position en z
- Sur la version standard, gamme d'énergie 100 eV à 2 keV

Optique (standard)



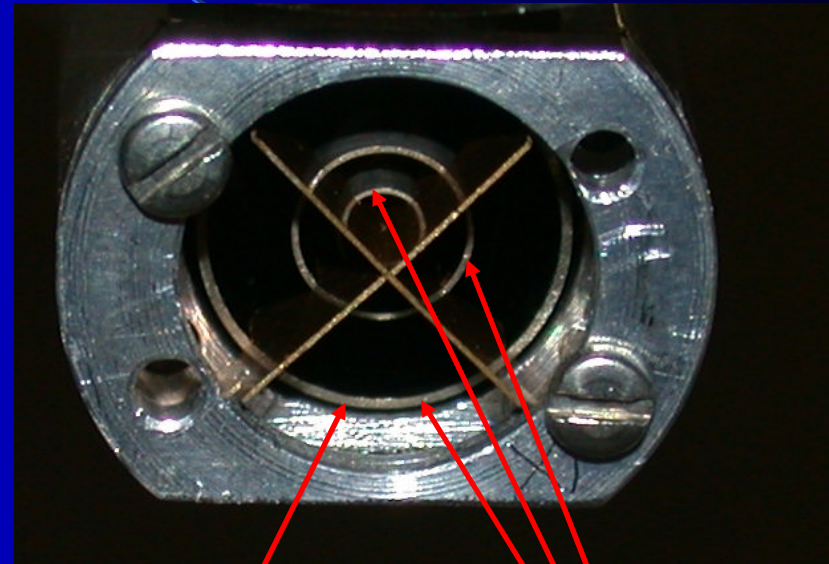
Optique : Principe

Réflexion des RX
à faible angle d'incidence



Plusieurs formes possibles:
Paraboles, cones, etc.

Faibles angles d'incidence



Surface polie

Réflecteurs emboîtés
les uns dans les autres
comme des poupées russes

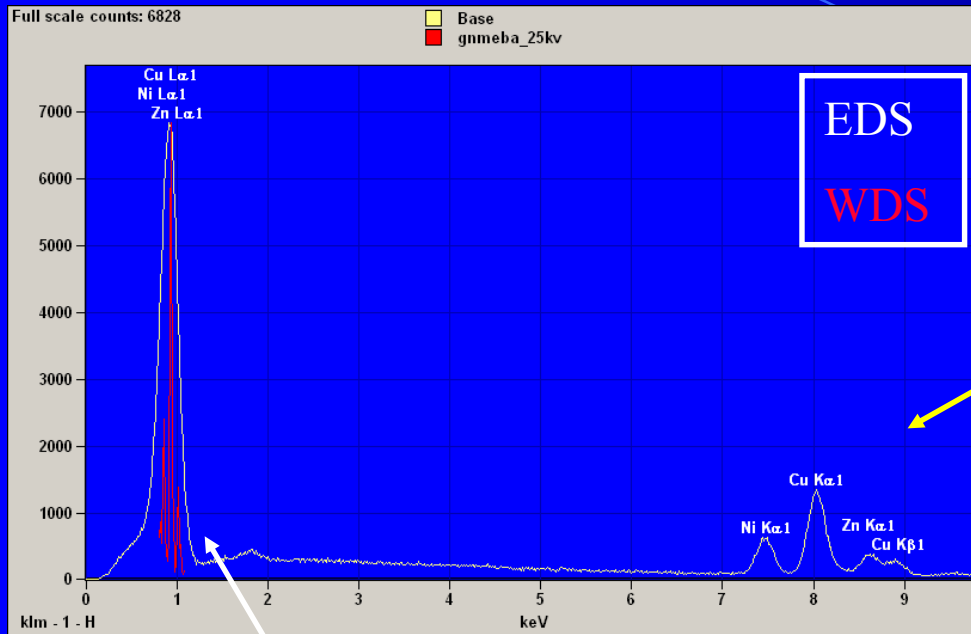
6. Résultats sur un échantillon test

Échantillon de maillechort (Ni, Cu, Zn) fourni par le GNMEBA*

- Comparaison des résultats obtenus lors du test GNMEBA et ceux obtenus par le MAXray
- Analyse combinée WDS/EDS

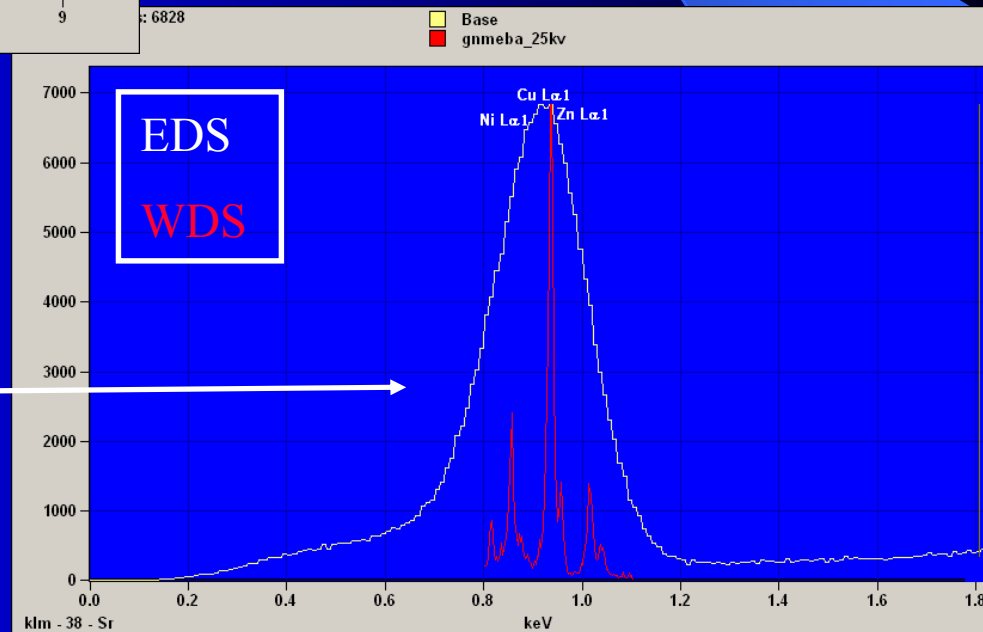
* Merci à M. Ruste de nous autoriser à présenter ces résultats

Spectres



Raies K α

Raies L α



Échantillon test : WDS

Raies	Microsonde 25 kV (*)	Raies	Microsonde 5kV (*)	MAXray 25 kV (**)	MAXray 5 kV (**)
Ni (K_{α})	17,73 ± 0,33	Ni (L_{α})	21,6 ± 1,8	21,3 ± 0,3	19,97 ± 0,2
Cu (K_{α})	62,12 ± 0,38	Cu (L_{α})	63,2 ± 5,4	63,8 ± 0,9	61,02 ± 0,3
Zn (K_{α})	20,21 ± 0,4	Zn (L_{α})	20,58 ± 1,1	19,1 ± 0,4	17,30 ± 0,4
Total	100,06		105,38	104,2	98,29

% masse

* Écart types calculé à partir des coups

**Écart type calculé directement à partir des titres massiques

Échantillon test : WDS/EDS

Elément	Microsonde 25 kV	Microsonde 5kV	MAXray 25 kV	MAXray /EDS 25 kV
Ni	17,73 ± 0,33	21,6 ± 1,8	21,3 ± 0,3	20,5 ± 0,5
Cu	62,12 ± 0,38	63,2 ± 5,4	63,8 ± 0,9	61,6 ± 0,6
Zn	20,21 ± 0,4	20,58 ± 1,1	19,1 ± 0,4	21,6 ± 0,4
Total	100,06	105,38	104,2	103,7

Raies L

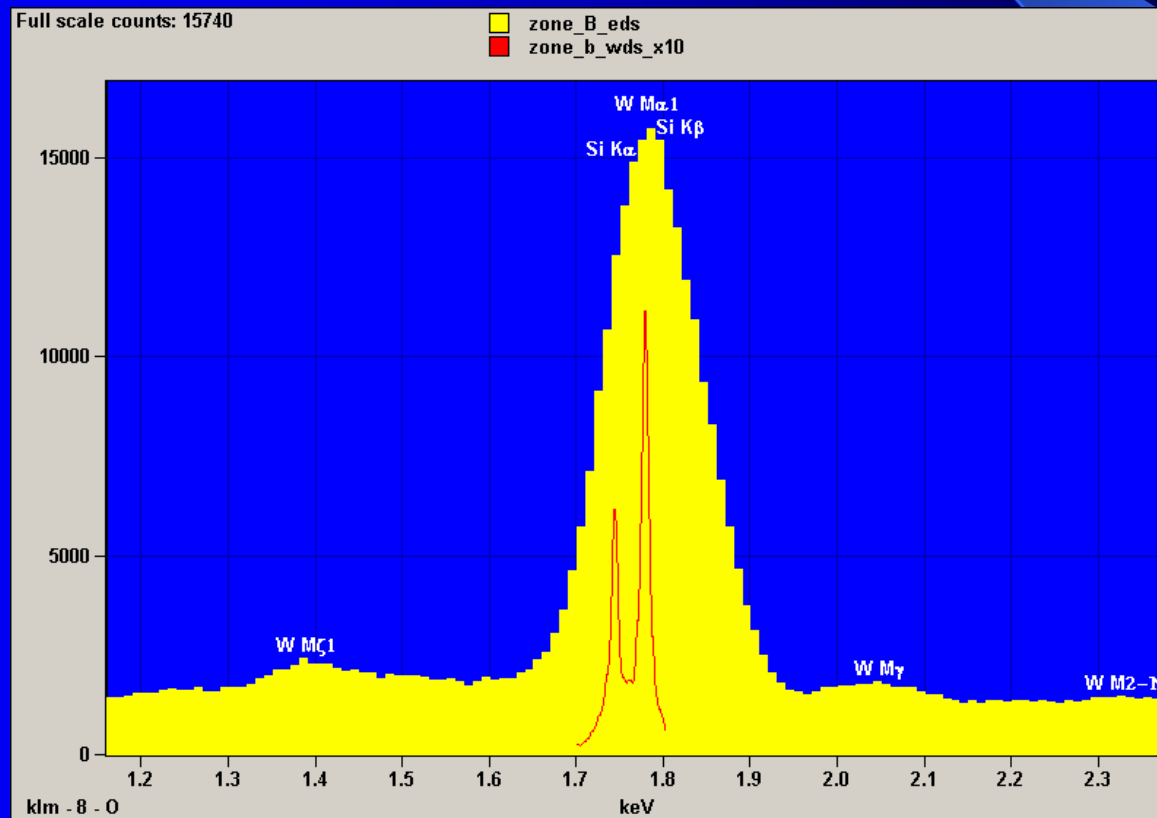
Raies K

7. Echantillon Fe-W-Si

- Difficulté N°1 : superposition de raies

→ Superposition K_{α} (Si) et M_{α} (W) \Rightarrow WDS

→ Analyse K_{α} (Fe) possible par EDS



Analyses échantillon Fe-W-Si

- Difficulté N°2 : échantillon polyphasé

→ Compositions variables Si (0,1 à 5 wt%) et W (9 à 50 wt%)

→ Taille des phases petite entre 0,9 et 2,2 μm

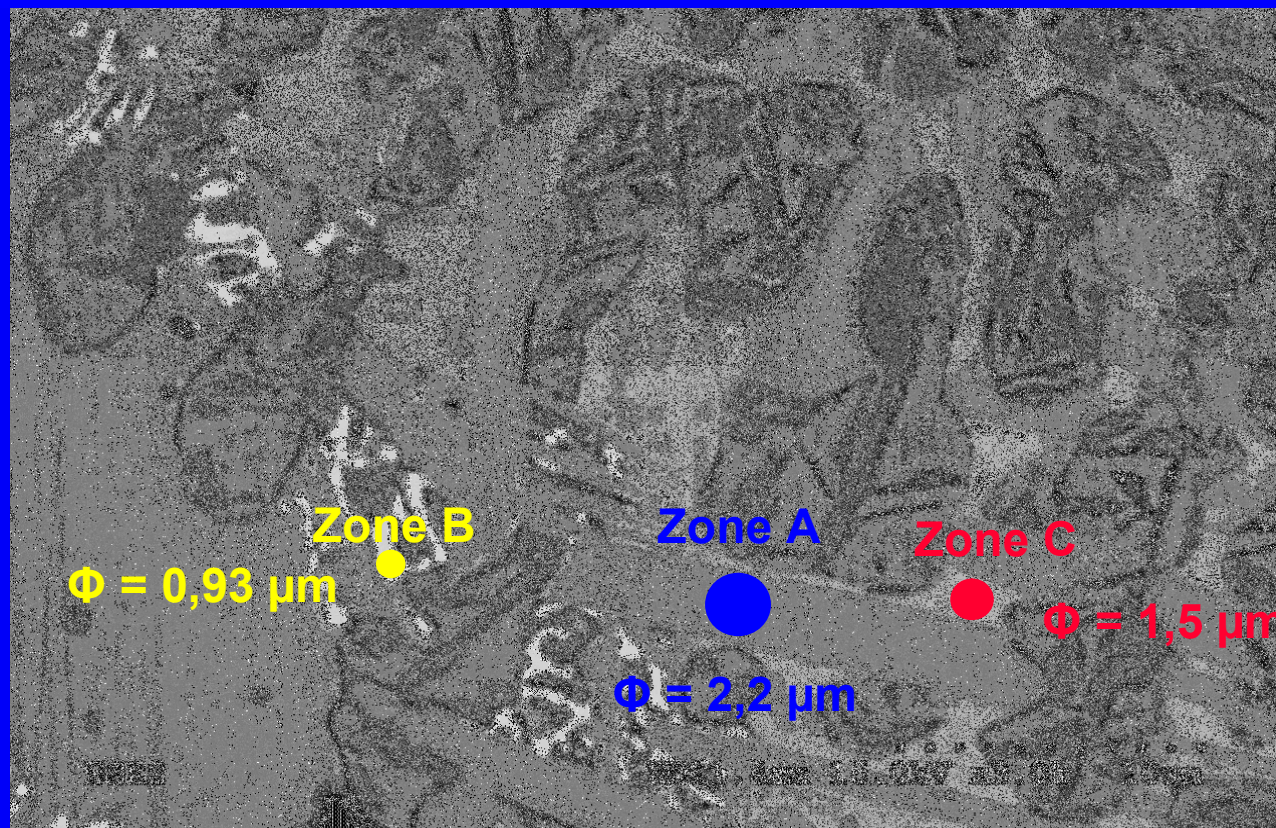


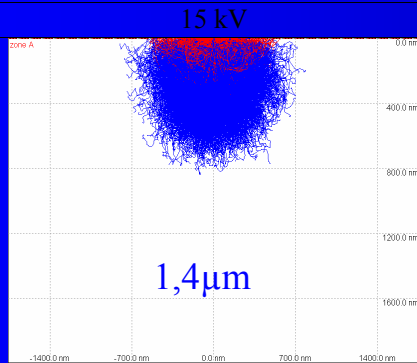
Image en
électrons
rétrodiffusés

Analyses échantillon Fe-W-Si

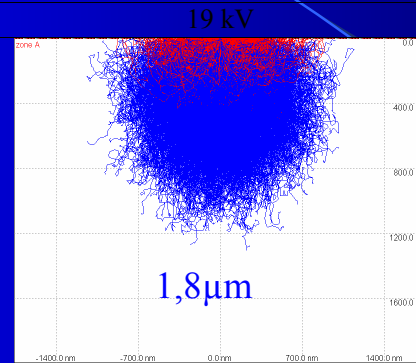
Zone A

2,2 μm

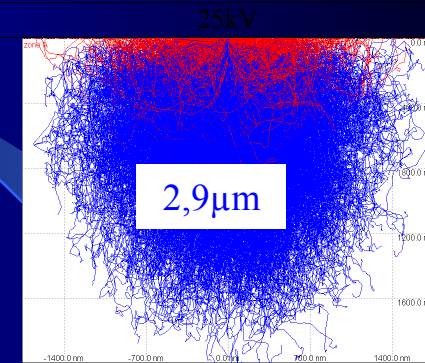
15kV



19kV

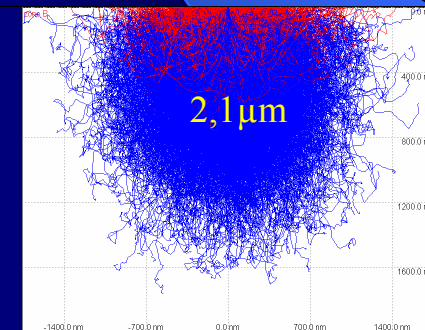
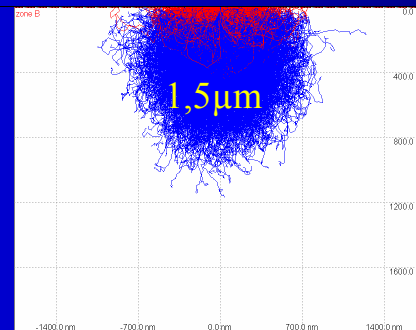
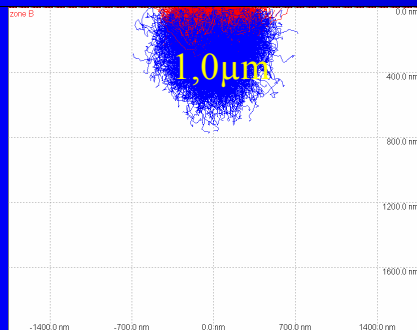


25kV



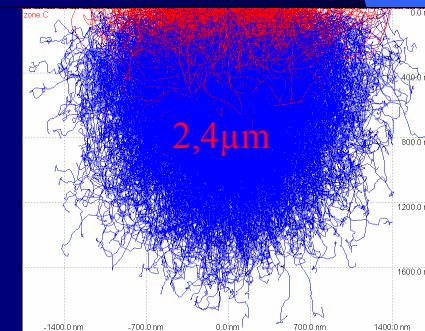
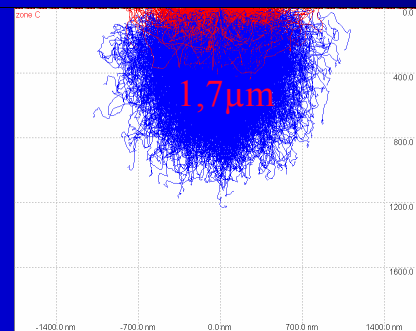
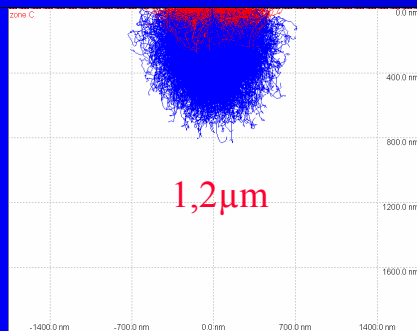
Zone B

0,93 μm



Zone C

1,5 μm



Tension d'accélération

- 15kV

- Limite le volume d'interaction
- Permet d'exciter la raie K_{α} (Fe) à 6,403 keV
- Ne permet pas d'exciter correctement L_{α} (W) à 8,396 keV

Analyses échantillon Fe-W-Si

15 kV	Zone A	Zone B	Zone C
Si (WDS)	0,13 ± 0,02	3,08 ± 0,09	3,05 ± 0,09
Fe (EDS)	87,52 ± 0,16	42,91 ± 0,53	72,66 ± 0,83
W (WDS)	9,72 ± 0,19	51,92 ± 1,37	24,23 ± 0,41
Total	97,38	97,90	99,94

Si sous forme de trace en A
minoritaire en B et C

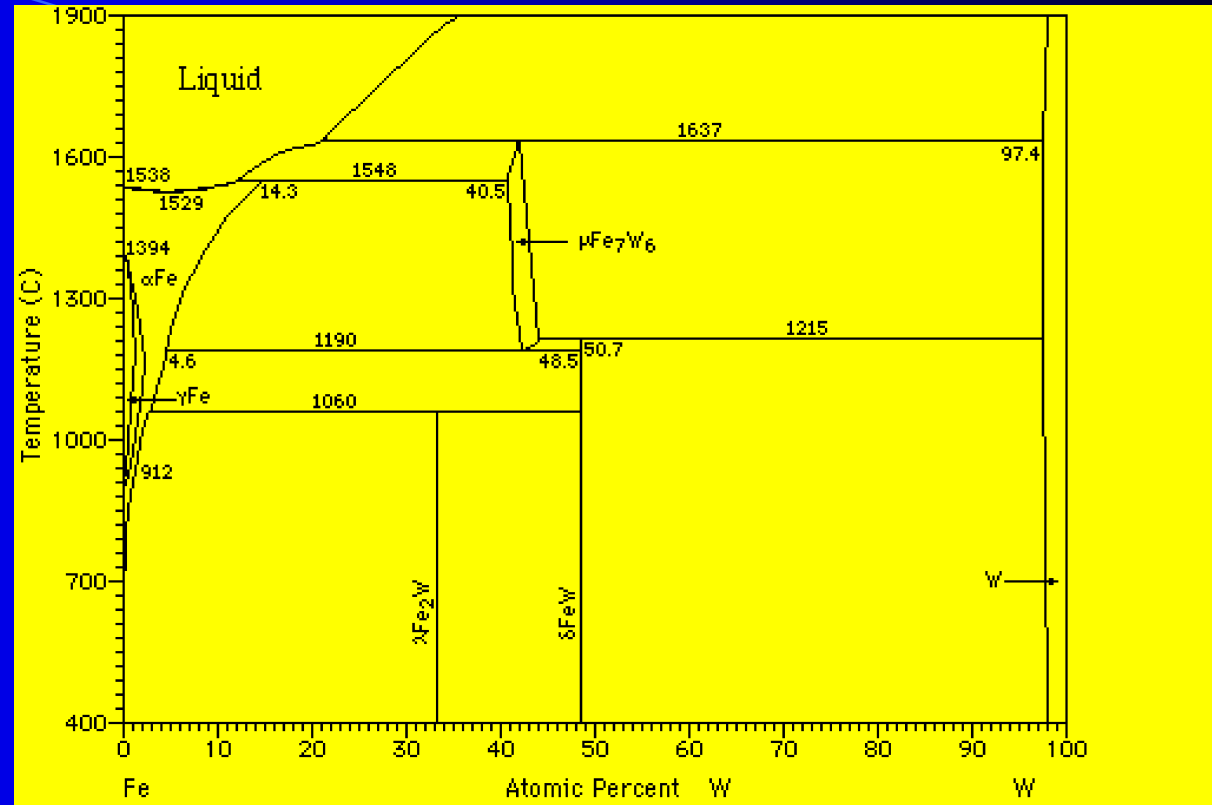
C présent non quantifié

Conclusion

- Faisabilité de l'analyse combinée
- Bonne qualité des résultats
- Gain de temps par rapport WDS complet



- Refroidissement hors d'équilibre
- Si et C en plus



Fe saturé W
86%Fe + 14%W

Fe₂W
38%Fe + 62%W

Zone A
87%Fe+10%W

Zone B
43%Fe+52%W+3%Si

Optique (Extended)

