

Comment analyser un échantillon en WDS ?

Les différentes étapes

Marie-Eline COUTURIER

Société Française de Céramique



GN-MEBA – 28 et 29 novembre 2016



Société Française de Céramique

Contexte



Microsonde CAMECA SX50

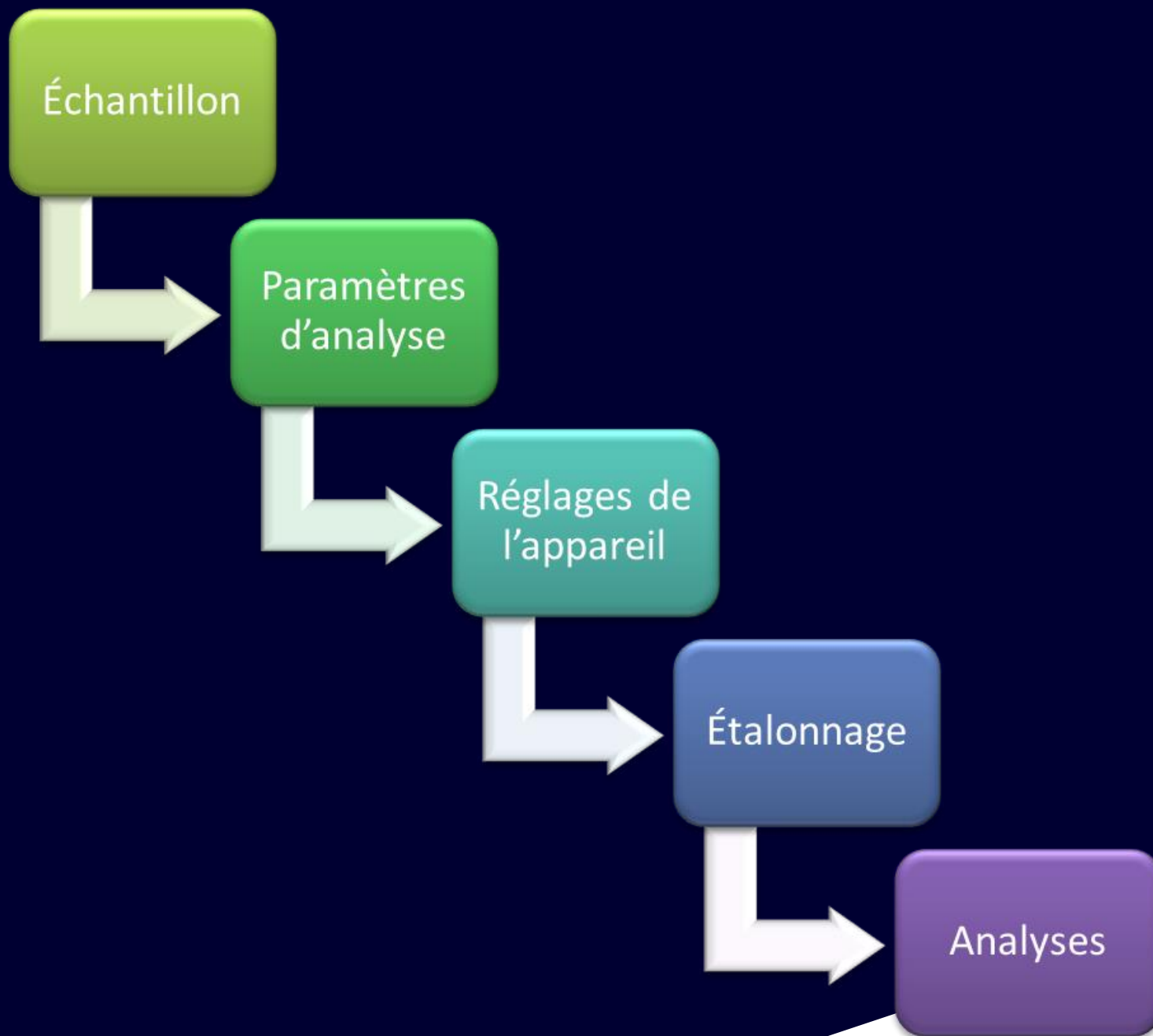
Canon W

4 spectromètres verticaux focalisants

Logiciels SAMx

GN-MEBA – 28 et 29 novembre 2016





Quel est le but de mes analyses ?

Identification « simple » d'un objet ?

Détermination d'une composition chimique ?

Recherche d'éléments en traces ?

Autres...

Analyse urgente ?

Analyses récurrentes ?

➔ Conditions d'analyses

Échantillon

Echantillon : préparation

Échantillon plan



Enrobage et
polissage



Échantillon conducteur : possibilité de le métalliser si nécessaire

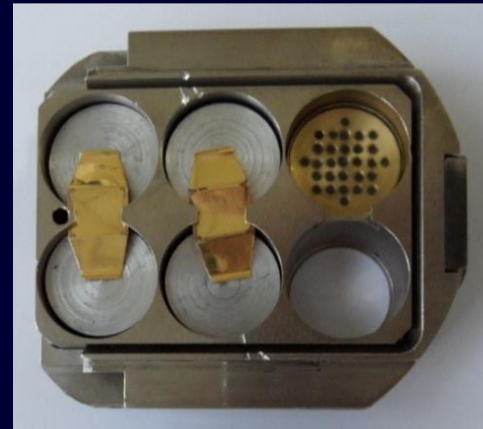
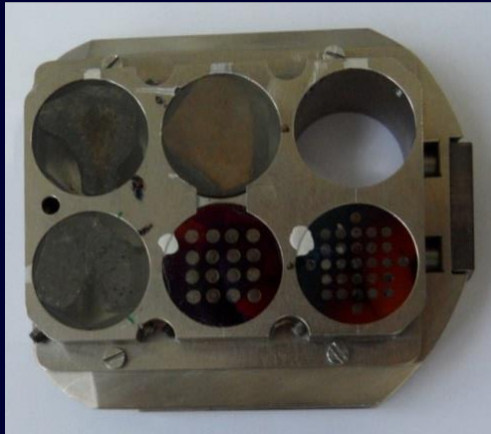


Métallisation



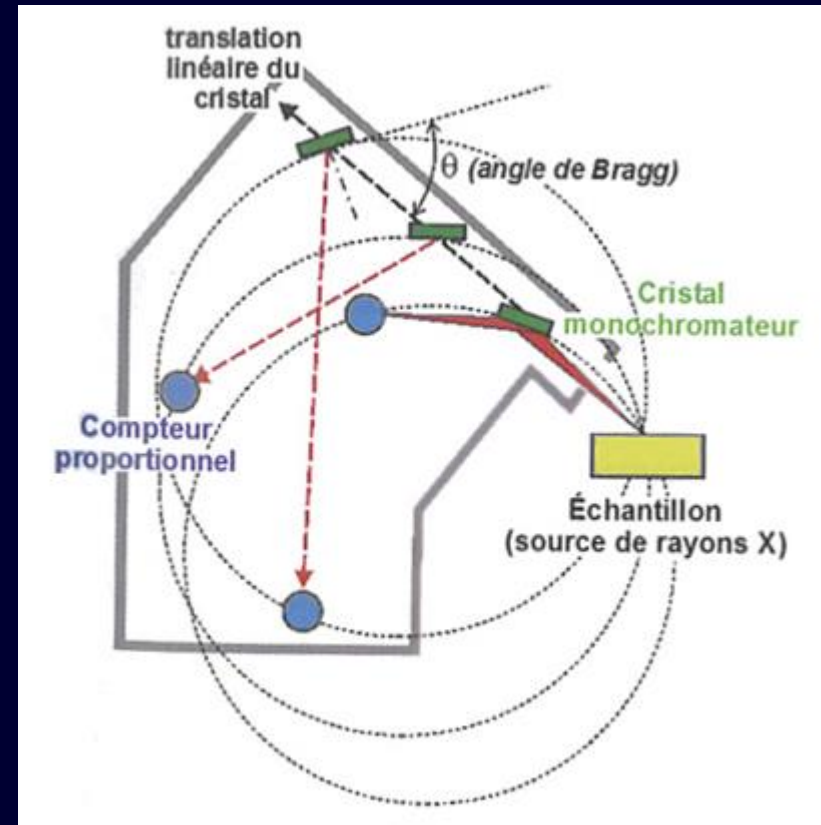
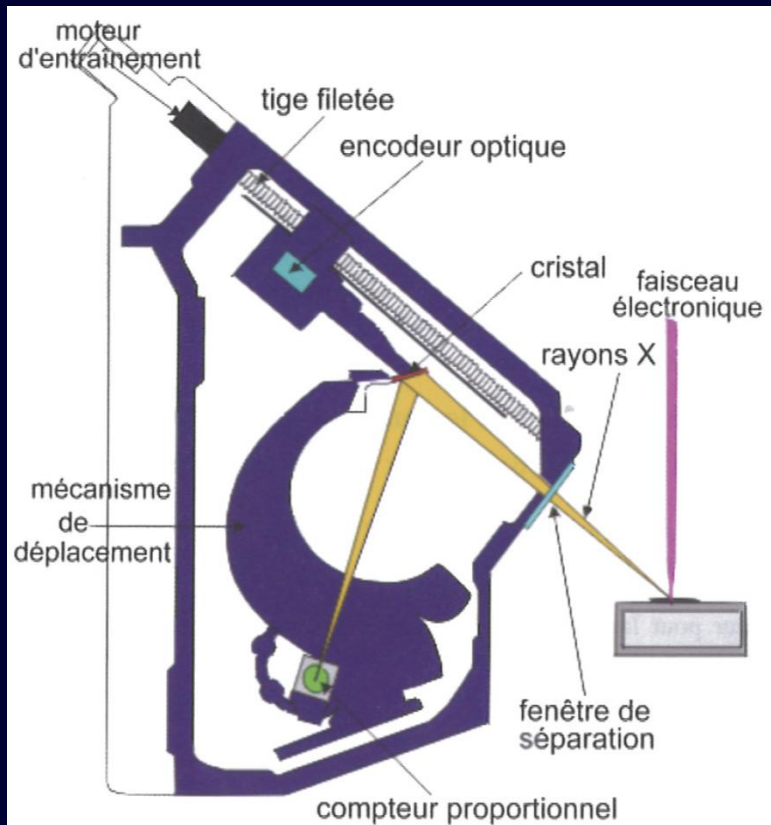
Echantillon : positionnement

Positionnement perpendiculaire au faisceau



Échantillon : positionnement

Distance de travail

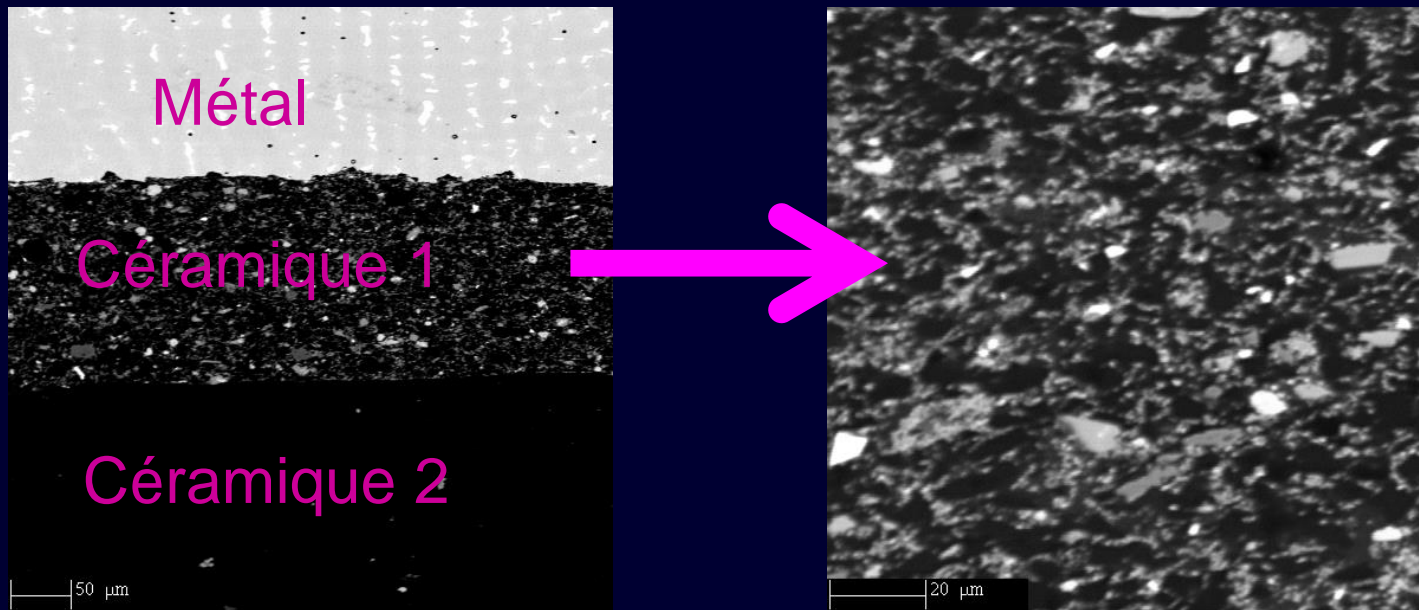


Schémas du livre *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*

Échantillon : étude préliminaire

1. Observation de l'échantillon (SE et BSE) :

- repérage des phases à analyser



- comportement de l'échantillon sous le faisceau (émail, verre, organique)

Échantillon : étude préliminaire

2. Analyse qualitative de la phase à analyser :

- Détermination des éléments présents
 - Les différentes raies ($K\alpha$, $L\alpha$, etc.)
 - La position des raies
 - Quelle raie sur quel cristal ?

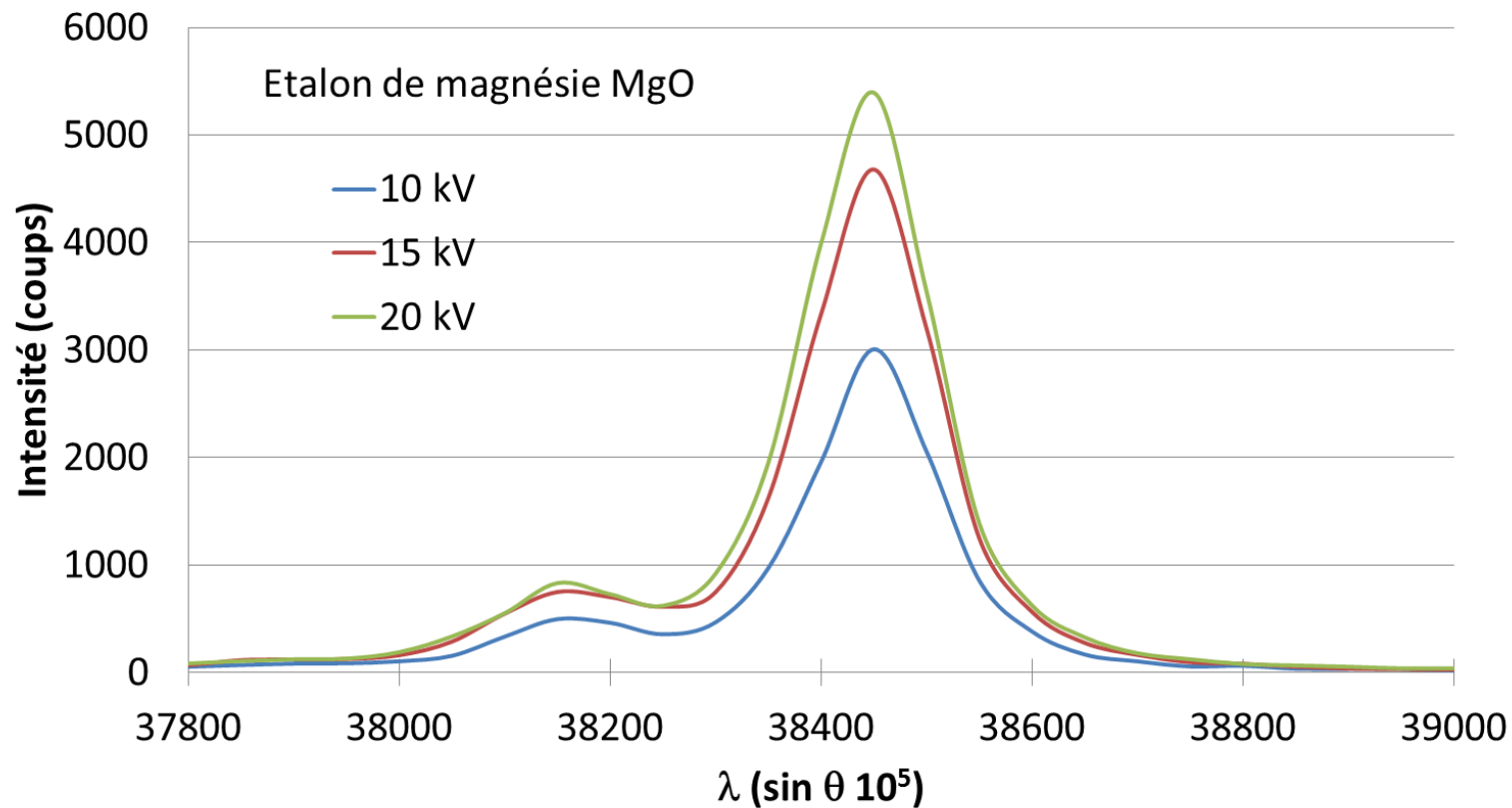
- Repérage des interférences



Paramètres d'analyse

Paramètres d'analyses : la tension d'accélération

Intensité du pic du magnésium en fonction de la tension d'accélération



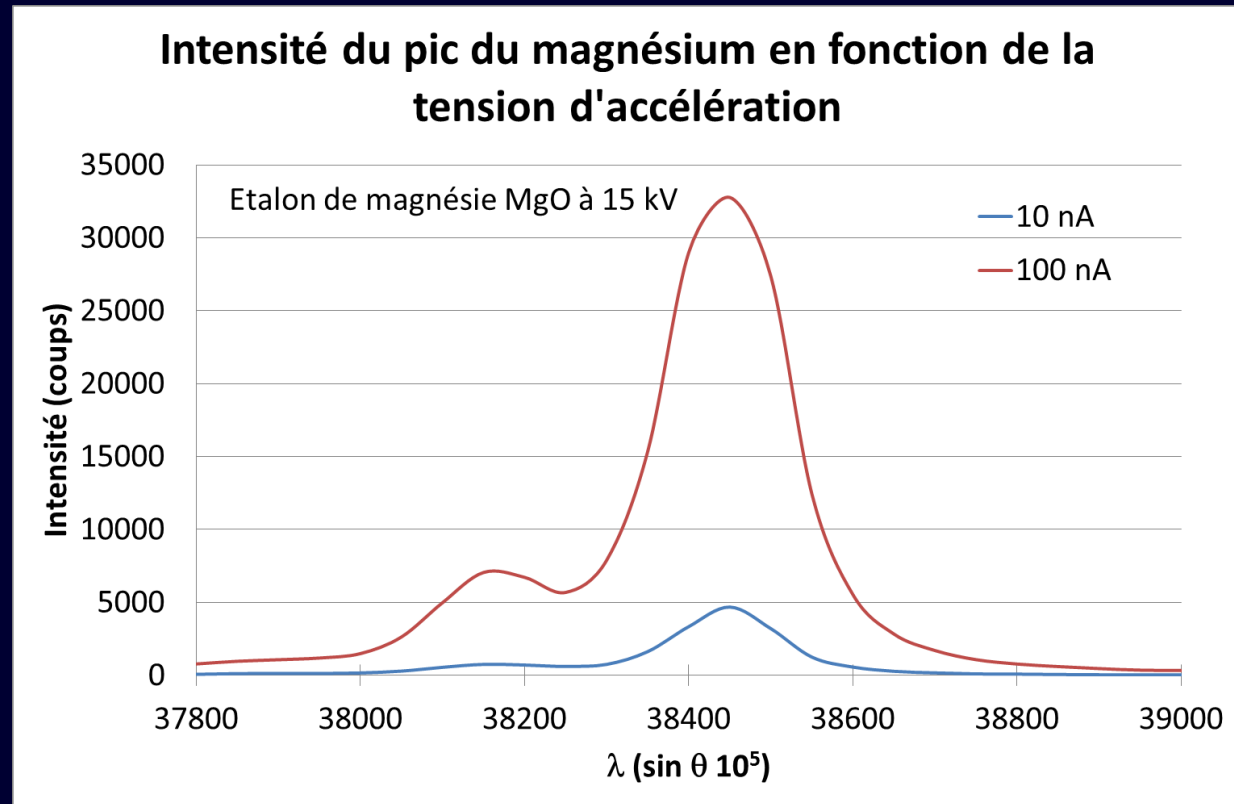
Paramètres d'analyses : la tension d'accélération

- Typiquement entre 5 kV et 30 kV
- Le choix dépend des éléments présents
- 2 à 3 fois l'énergie de la raie la plus forte
- Plus elle est élevée, plus le volume d'analyse est important
- **Attention à ne pas dégrader l'échantillon**

Exemples :

- ✓ Éléments légers : ≤ 10 kV
- ✓ Oxydes : 15 kV
- ✓ Métaux : 20 kV

Paramètres d'analyses : faisceau électronique



- Analyses de traces ou non
- Taille de l'objet à analyser
- Attention à ne pas dégrader l'échantillon

Paramètres d'analyses : faisceau électronique

Diamètre de sonde :

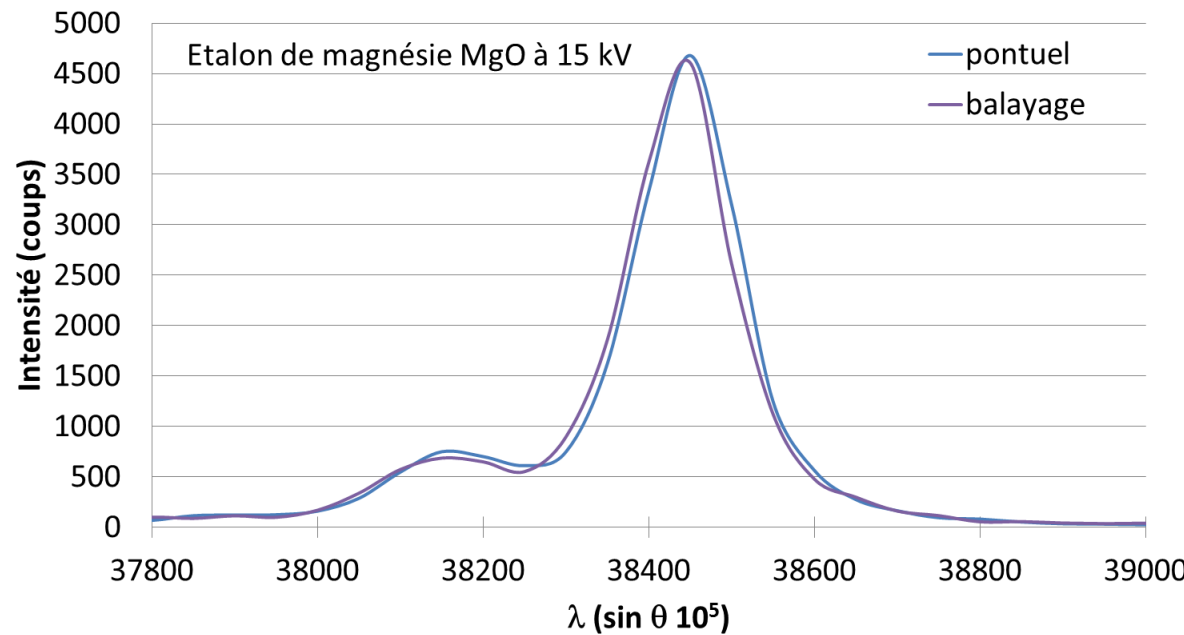
1. Sonde ponctuelle
(x 100 000 et +)
2. Sonde défocalisée
3. Balayage
(ex : x 10 000)

Solutions 2 et 3 :

- Échantillons qui se dégradent sous le faisceau
- Migration des alcalins

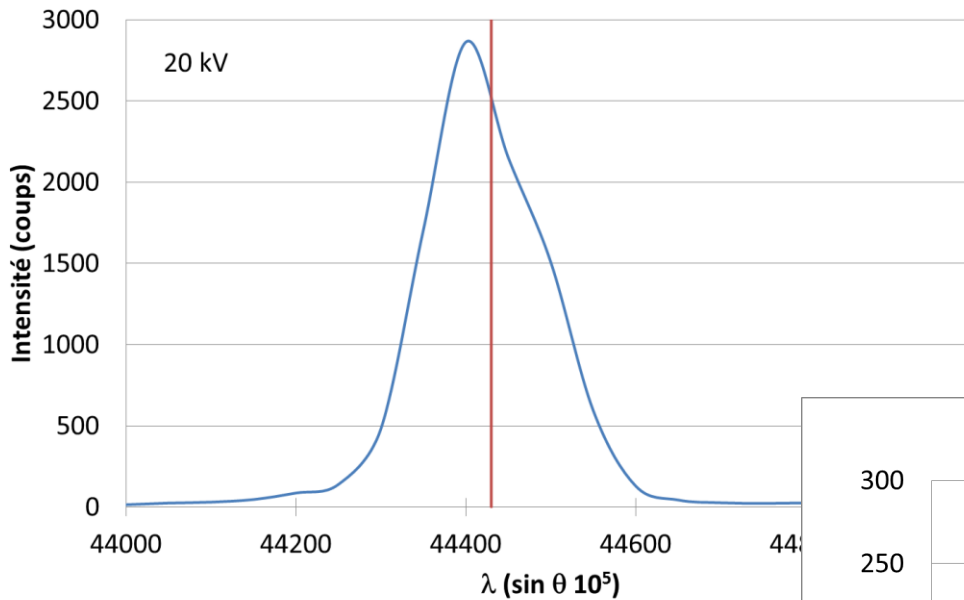
Attention à la taille de l'objet analysé

Raie $K\alpha$ du magnésium en fonction du diamètre de sonde



Paramètres d'analyses : choix des raies d'analyse

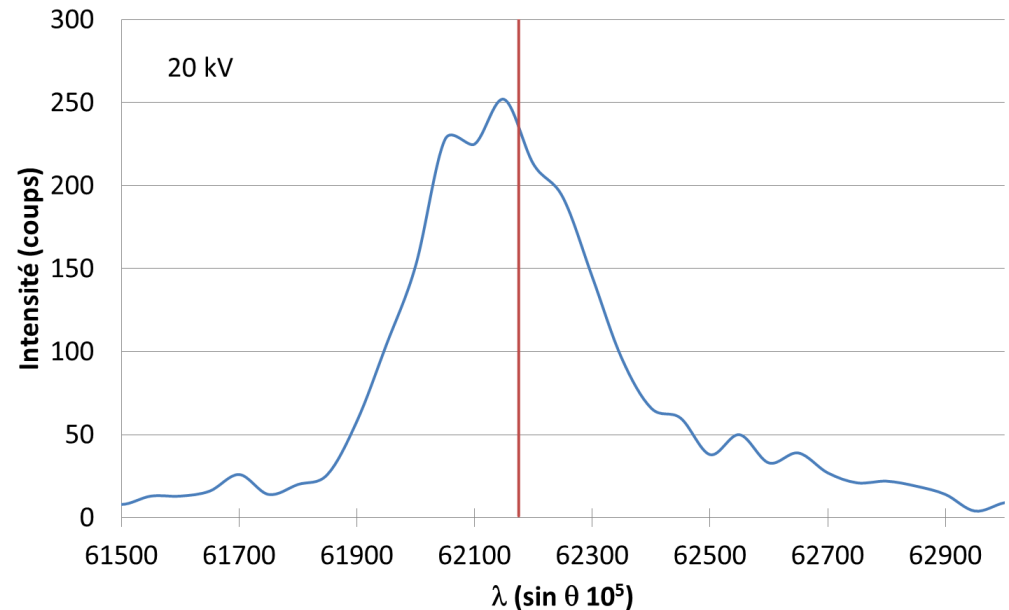
Raie $K\alpha$ du cobalt sur le cristal LIF



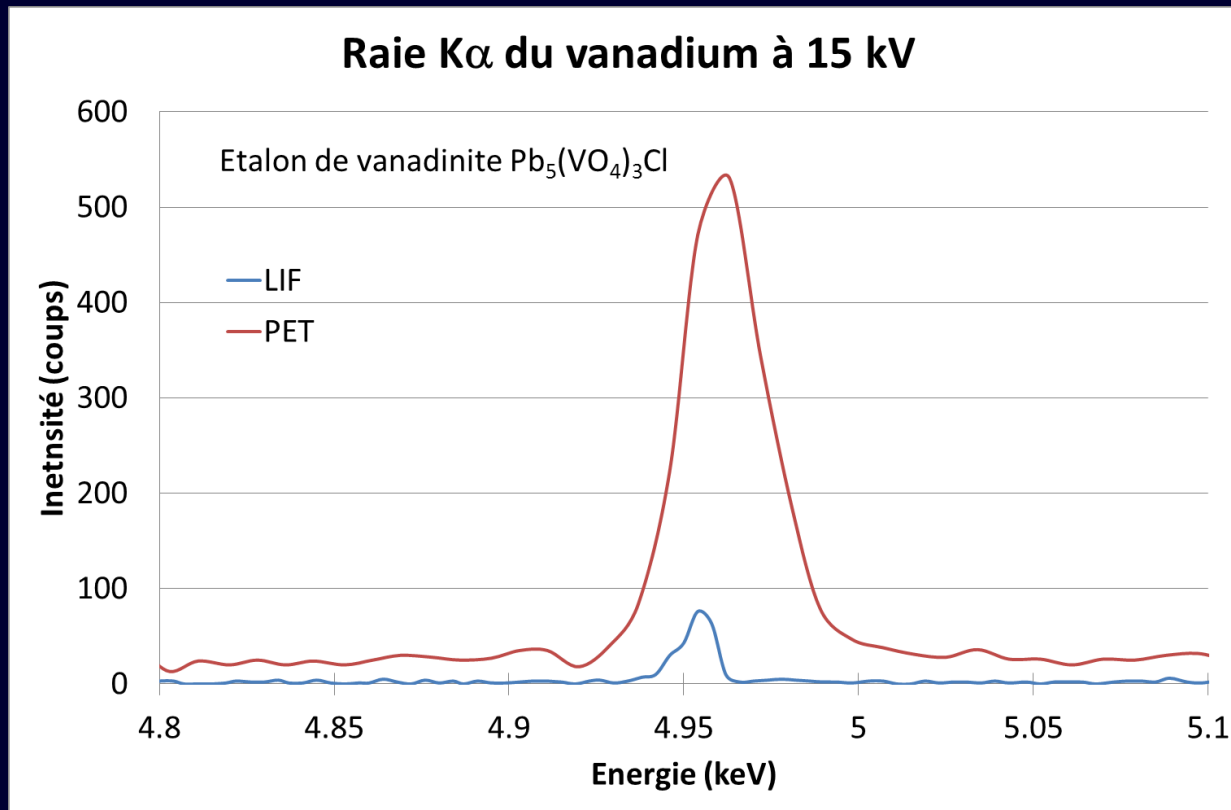
$$K\alpha > L\alpha > M\alpha$$

Attention aux interférences

Raie $L\alpha$ du cobalt sur le cristal TAP



Paramètres d'analyses : choix du cristal d'analyse

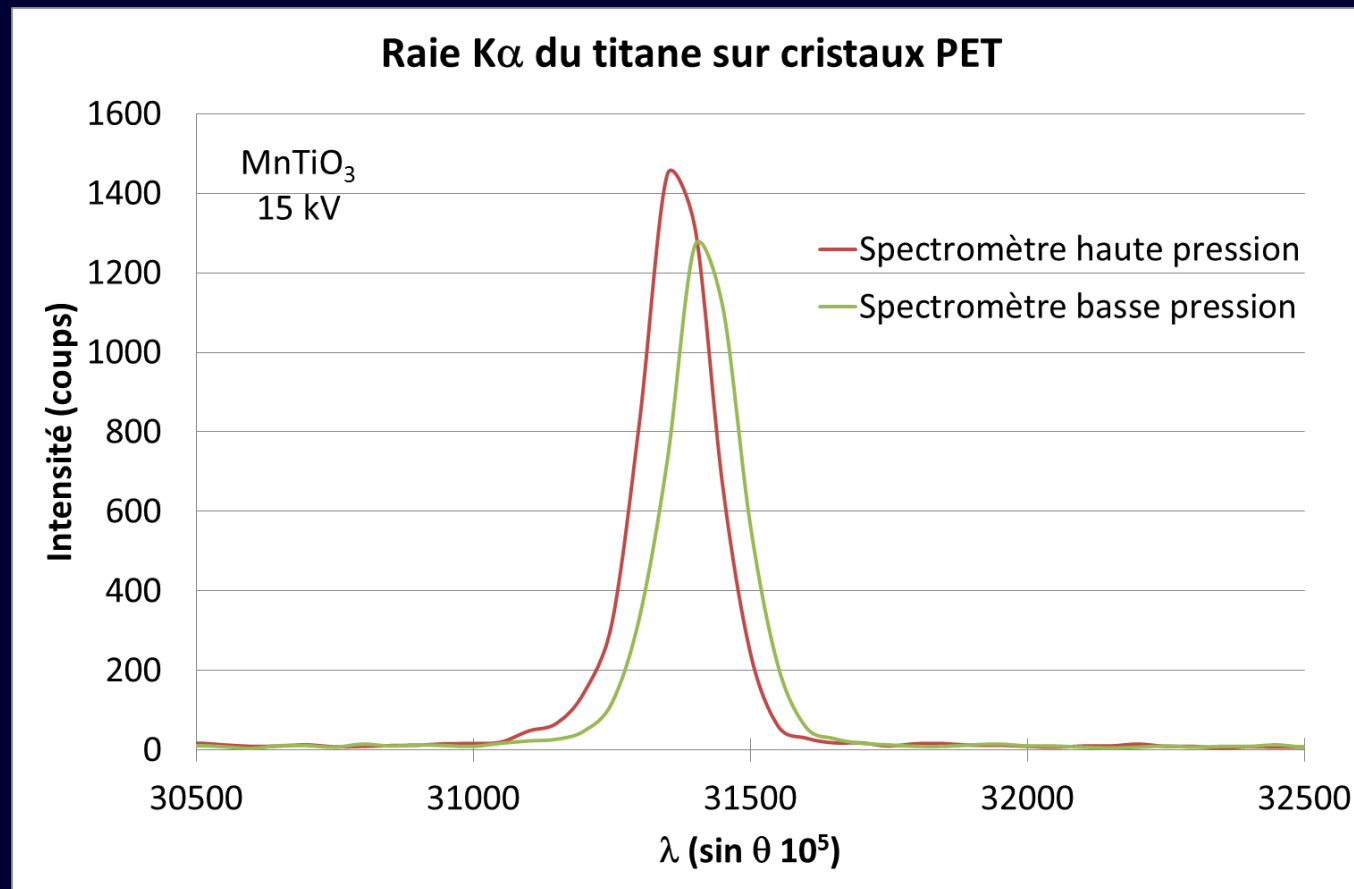


Dépend de la résolution attendue

Conseil : 1 cristal/spectromètre

Attention à « l'encombrement » des spectromètres

Paramètres d'analyses : choix des spectromètres



Dépend de la résolution attendue

Attention à « l'encombrement » des spectromètres

Réglages de l'appareil

Calibration de l'appareil

Positionnement du faisceau

Intensité du faisceau stable

Reproductibilité de la position de la platine

Calibration des spectromètres



Étalonnage

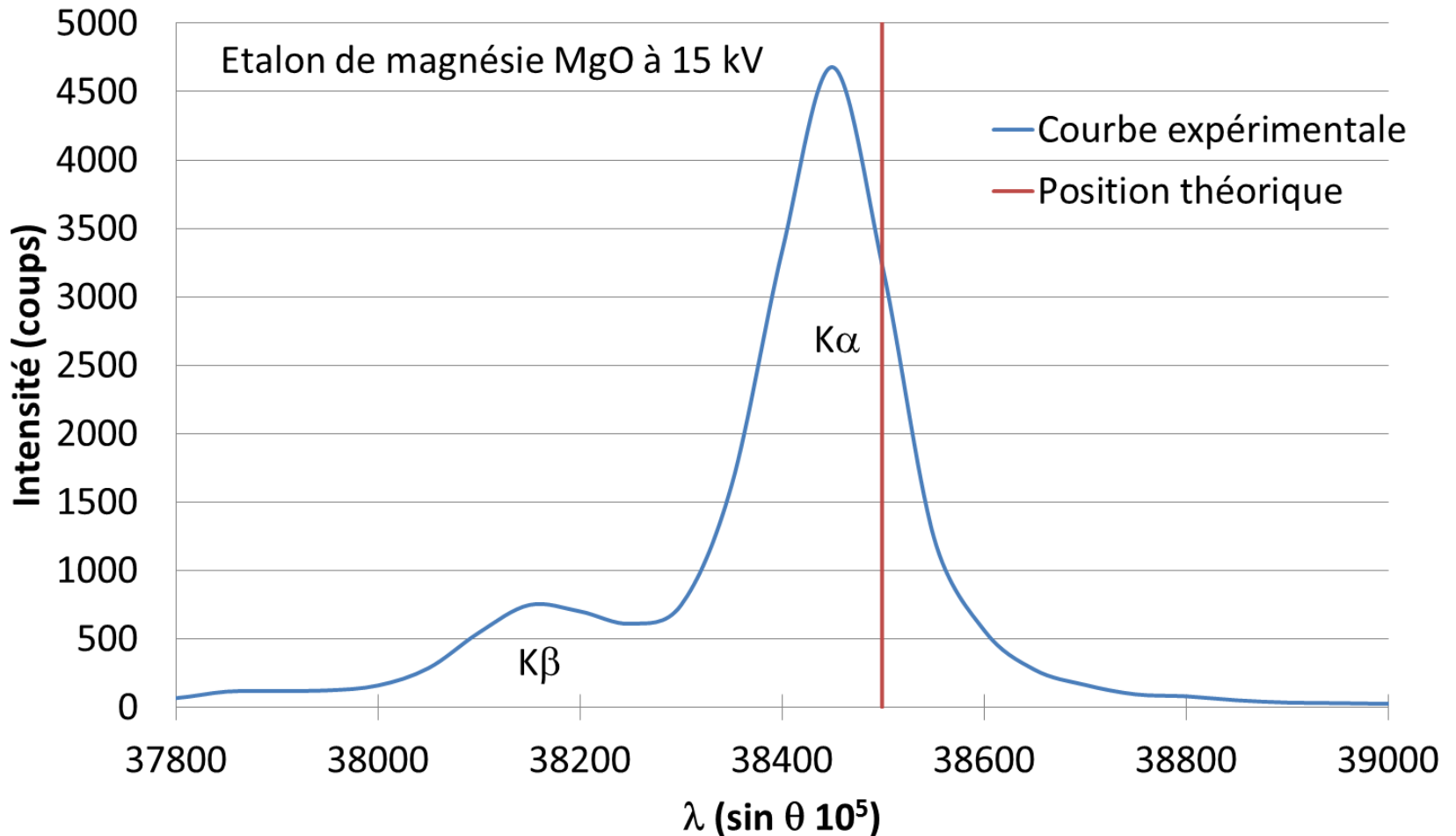
Etalonnage : choix des étalons

Matériaux de référence :

- Composition proche de l'échantillon
- Stables sous le faisceau d'électrons et sous vide
- Surface plane perpendiculaire au faisceau d'électrons
- Homogène dans le volume d'analyse
- Pas de domaines magnétiques
- Préparation identique à celle de l'échantillon

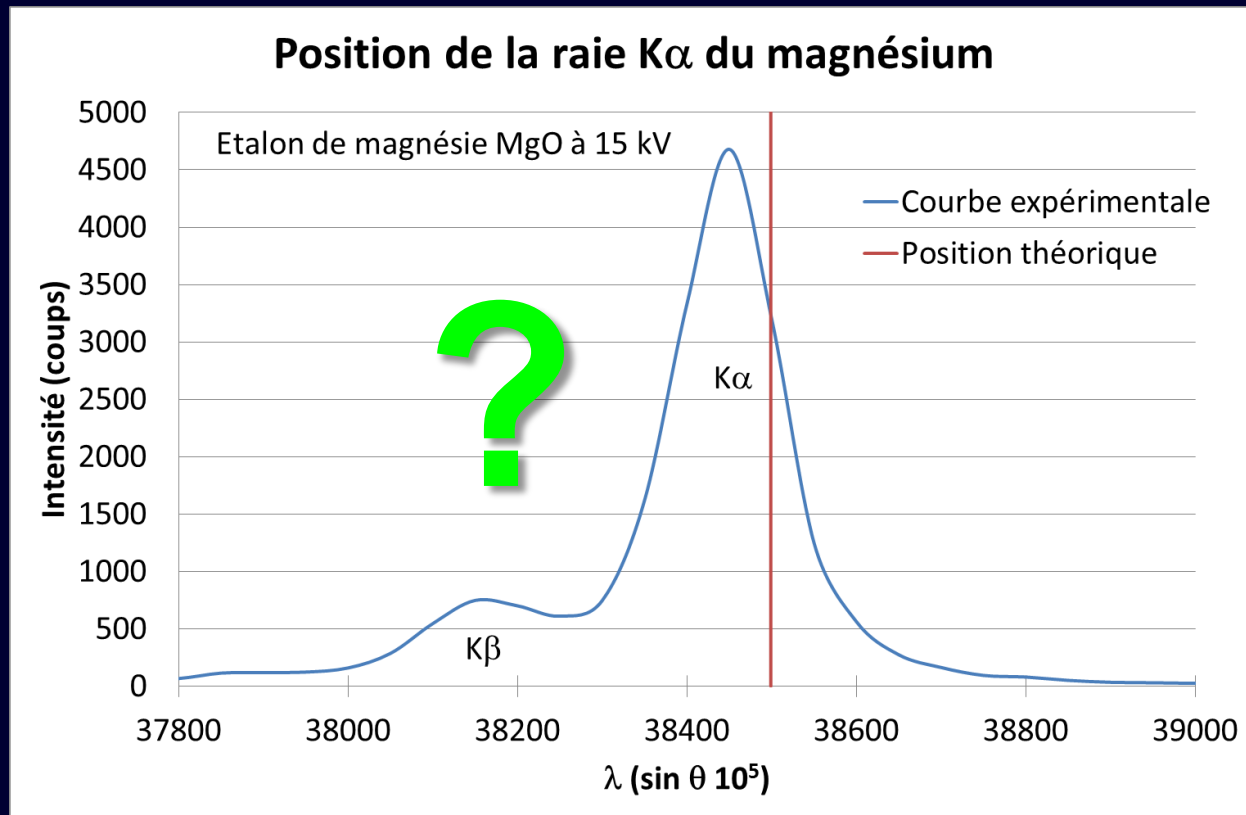
Etalonnage : position des pics

Position de la raie $K\alpha$ du magnésium



Etalonnage : définition du fond continu

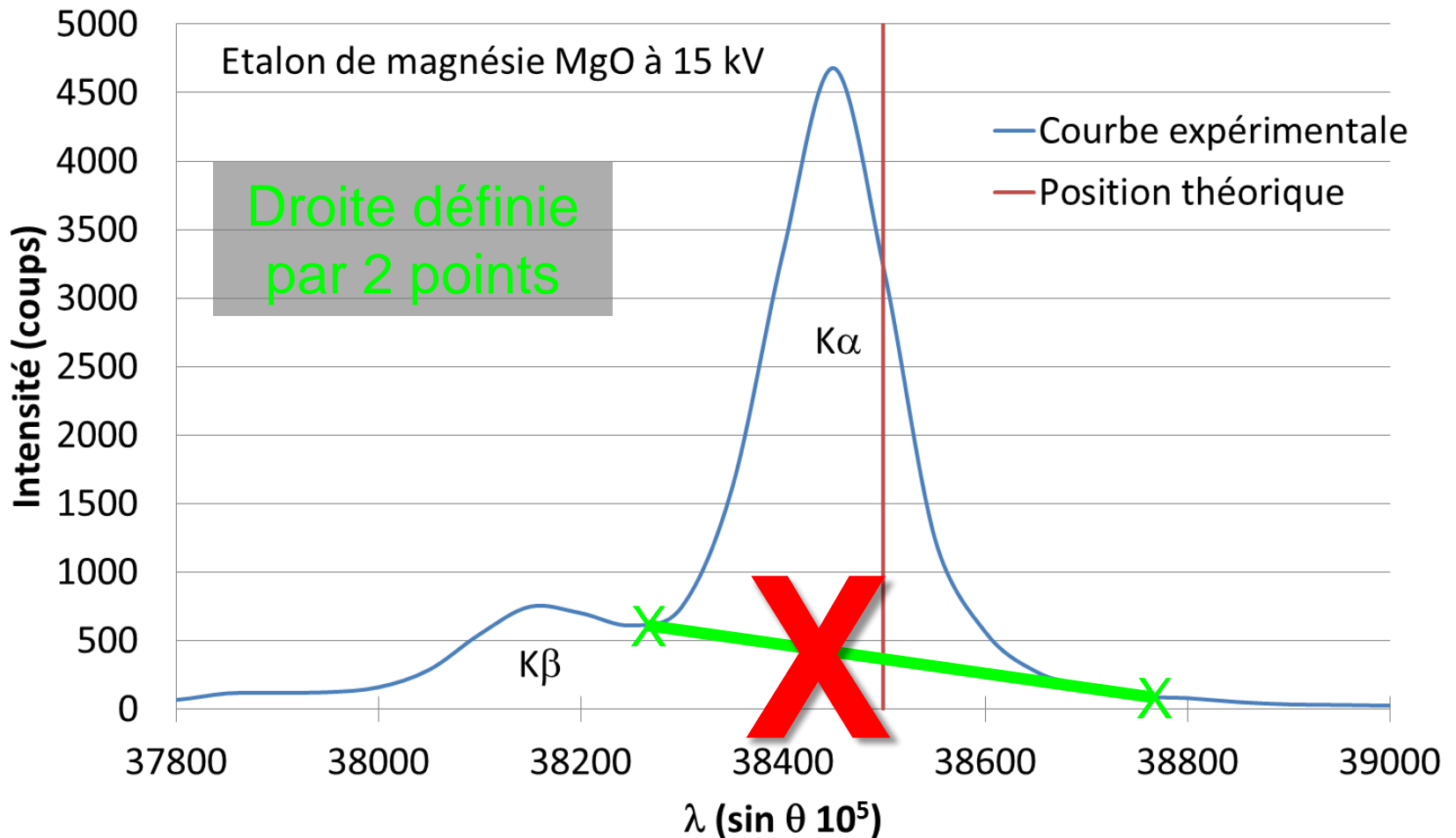
A définir lors de l'étalonnage et d'après les résultats d'analyse qualitative



Plusieurs méthodes :
droite ou courbe, 1 ou 2 points, etc.

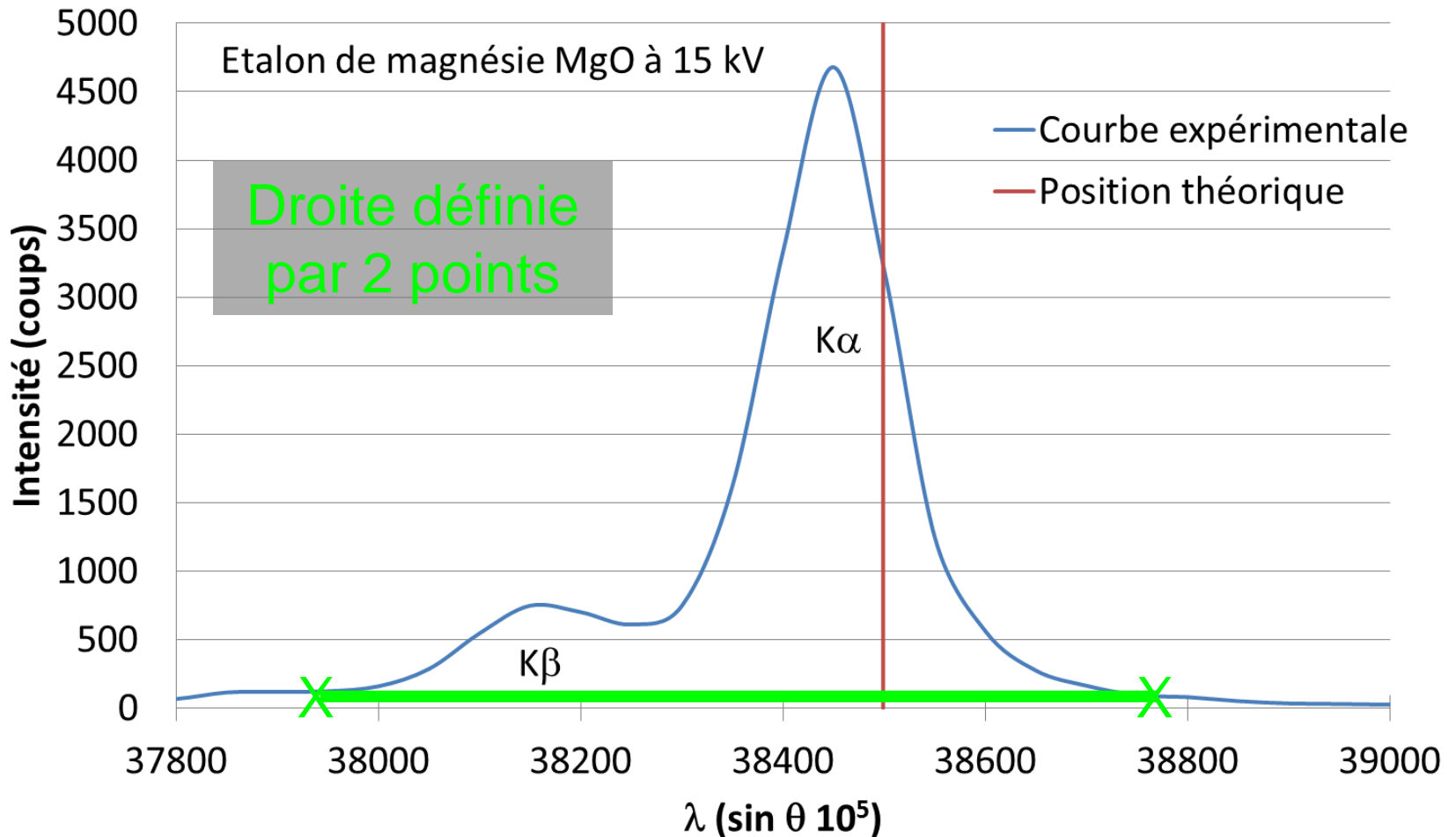
Etalonnage : définition du fond continu

Position de la raie $K\alpha$ du magnésium



Etalonnage : définition du fond continu

Position de la raie $K\alpha$ du magnésium



Etalonnage : temps de comptage

Choisir un temps de comptage par élément :

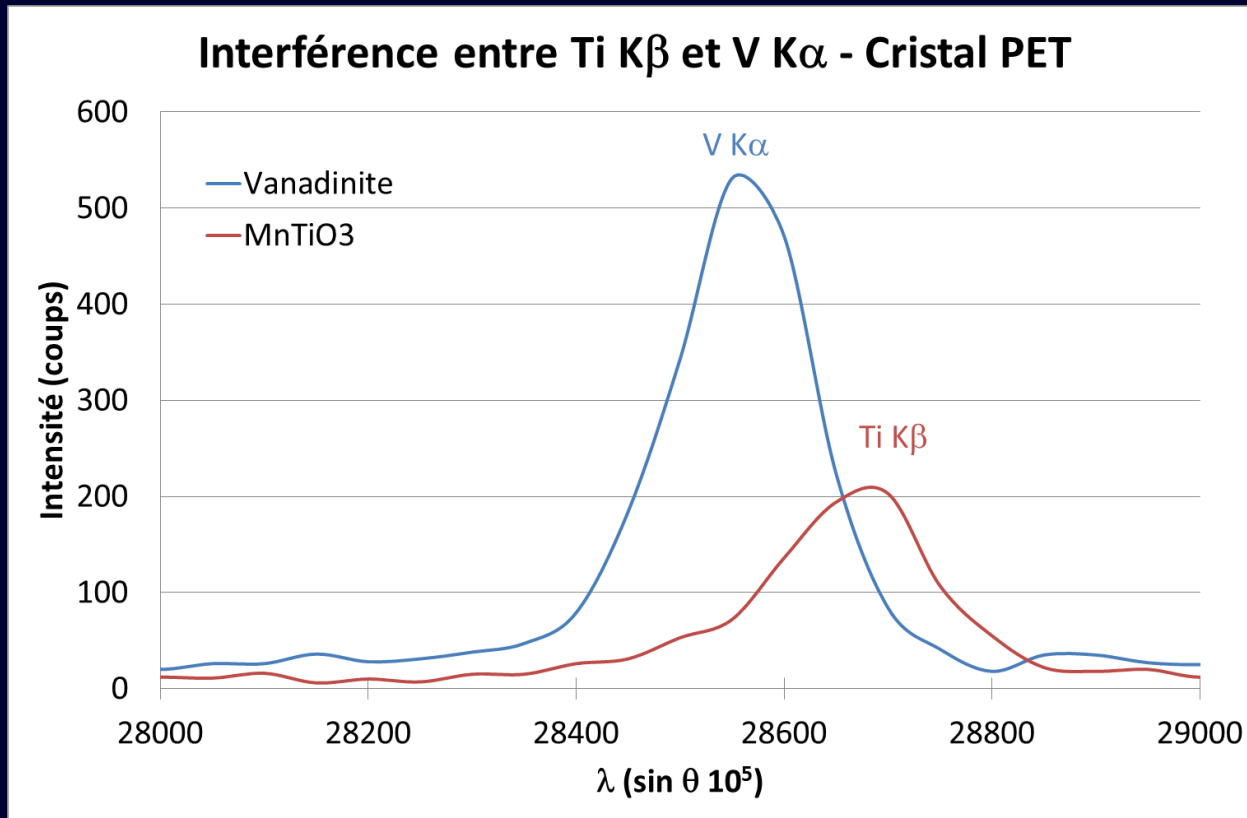
- Pour la raie analysée de l'élément
- Pour le fond continu

Attention à ne pas dégrader l'échantillon

Etalonnage : réglage de l'analyseur monocanal du spectromètre (PHA)

- Tension de polarisation du spectromètre (BIAS) :
1 valeur/spectromètre
- Gain de l'amplificateur
- Mode de fonctionnement de l'analyseur : intégral ou différentiel (pour éliminer les interférences liées aux ordres multiples)
- Seuils de discrimination de l'analyseur
- Temps mort

Étalonnage : interférences



Quantification de V $K\alpha$:

Mesure %Ti (sur l'étalon $MnTiO_3$) à la position de V $K\alpha$

Analyses

L'analyse

- Courant stable
- Reproductibilité du déplacement de la platine
- Introduction de tous les paramètres choisis dans le logiciel d'analyse
- Choisir un modèle de correction de matrice : ZAF, $\phi(\rho z)$, etc.

Pour 1 phase : 10 points minimum

**On peut
démarrer !**

L'analyse



**Et quelques minutes
plus tard...**

L'analyse : dépouillement des résultats

Pt #	O W%	Mg W%	Ca W%	Fe W%	Sum W%
1	37.7	0.18	23.12	20.36	81.35
2	37.7	0.18	23.24	19.96	81.08
3	37.7	0.18	23.36	20.42	81.66
4	37.7	0.18	23.08	20.57	81.53
5	37.7	0.18	23.27	20.38	81.53
6	37.7	0.18	23.27	20.75	81.9
7	37.7	0.18	23.2	20.52	81.6
8	37.7	0.18	23.06	20.4	81.34
9	37.7	0.18	23.72	20.36	81.97
10	37.7	0.18	22.8	20.57	81.25
11	37.7	0.18	23.09	20.59	81.56
Sigma#	2				
Stat	O W%	Mg W%	Ca W%	Fe W%	Sum W%
Average	37.7	0.18	23.15	20.49	81.52
Sigma	0	0	0.16	0.13	0.26

- Oubli d'un élément ?
- Problème étalonnage ?
- Problème échantillon ?
- Problème faisceau ?
- Etc.

X

Contrôle du bouclage : entre 98 % et 102 %



L'analyse : dépouillement des résultats

Pt #	O W%	Mg W%	Si W%	Ca W%	Fe W%	Sum W%
1	37.7	0.18	16.03	23.84	20.33	98.08
2	37.7	0.18	16.34	23.98	19.94	98.14
3	37.7	0.18	16.37	24.1	20.4	98.75
4	37.7	0.18	16.47	23.82	20.55	98.72
5	37.7	0.18	16.37	24.01	20.35	98.61
6	37.7	0.18	16.29	24	20.72	98.9
7	37.7	0.18	16.33	23.94	20.5	98.64
8	37.7	0.18	16.43	23.8	20.37	98.48
9	37.7	0.18	16.36	24.47	20.34	99.04
10	37.7	0.18	16.28	23.53	20.55	98.23
11	37.7	0.18	16.35	23.82	20.57	98.62
Sigma#	2					
Stat	O W%	Mg W%	Si W%	Ca W%	Fe W%	Sum W%
Average	37.7	0.18	16.36	23.88	20.47	98.57
Sigma	0	0	0.06	0.16	0.13	0.31

OK

Contrôle du bouclage : entre 98 % et 102 %
Donner l'écart-type

Références

GN-MEBA, 2008, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*

NF ISO 14594 : *Analyse par microfaisceaux - Analyse par microsonde électronique (Microsonde de Castaing) - Lignes directrices pour la détermination des paramètres expérimentaux pour la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde*

NF ISO 17470 : *Analyse par microfaisceaux - Analyse par microsonde électronique (Microsonde de Castaing) - Lignes directrices pour l'analyse qualitative ponctuelle par spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde*

NF ISO 22489 : *Analyse par microfaisceaux - Analyse par microsonde de Castaing - Analyse quantitative ponctuelle d'échantillons massifs par spectrométrie X à dispersion de longueur d'onde*

Merci pour votre attention

Marie-Eline COUTURIER

Responsable Analytique Microstructure

Laboratoire LC2M – Pôle Microstructure

01 56 56 70 92

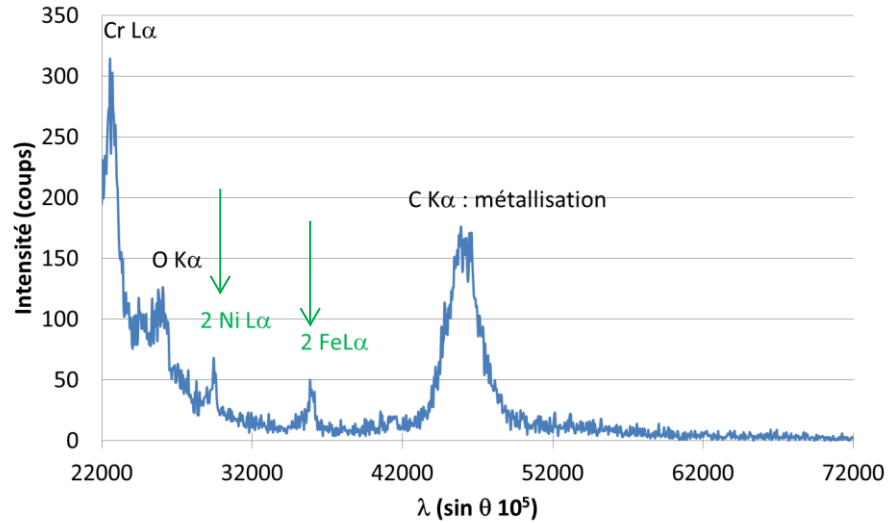
couturier.sfc@ceramique.fr



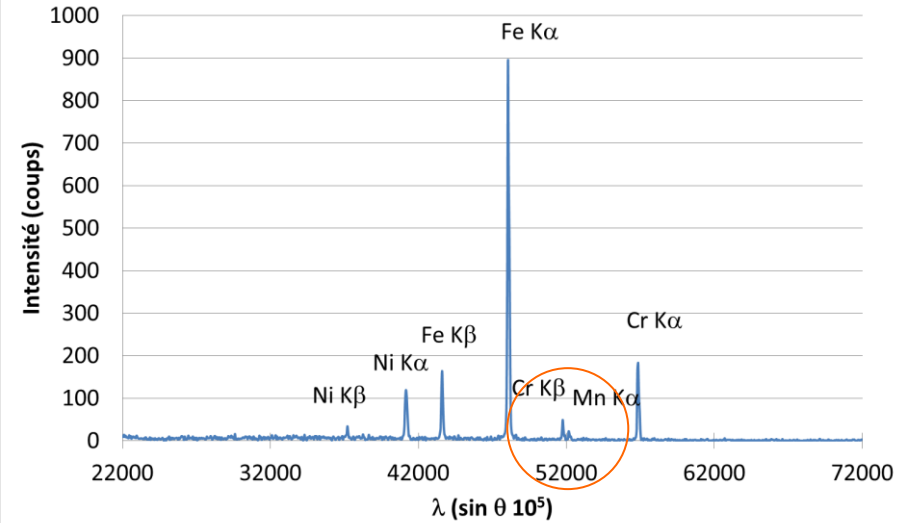
Exemple de dépouillement qualitatif



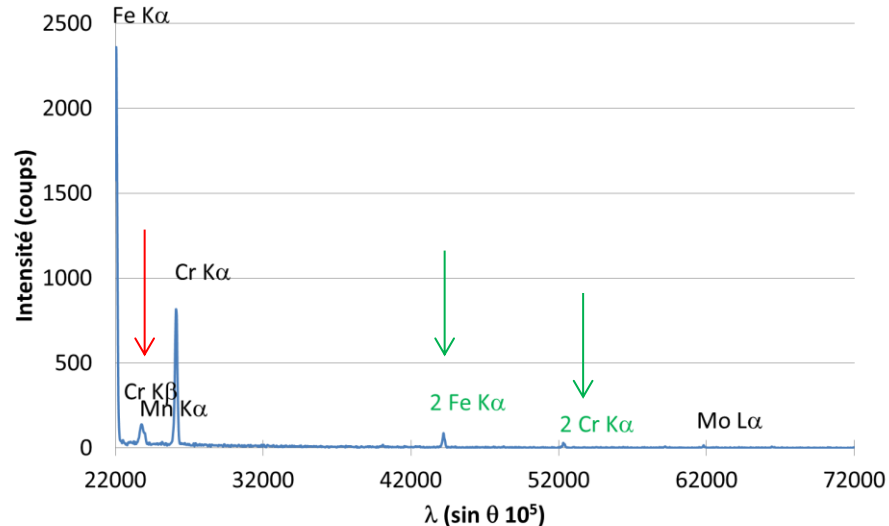
Cristal PC2



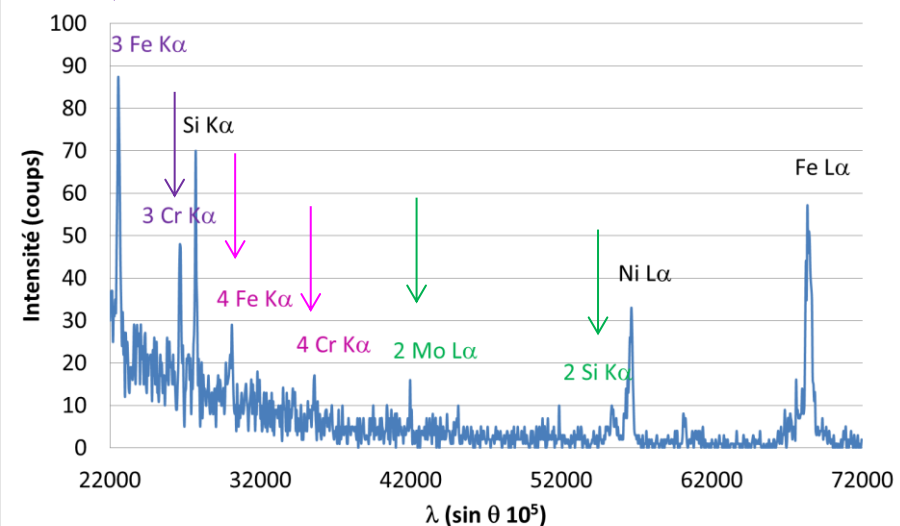
Cristal LIF



Cristal PET



Cristal TAP



Calibration mécanique des spectromètres

