



Cartographie spectrale Du principe à sa réalisation et son exploitation

Denis Boivin, Nicolas Horezan (ONERA)

*Colloque GN-MEBA
Paris 07-08 décembre 2017*



r e t u r n o n i n n o v a t i o n

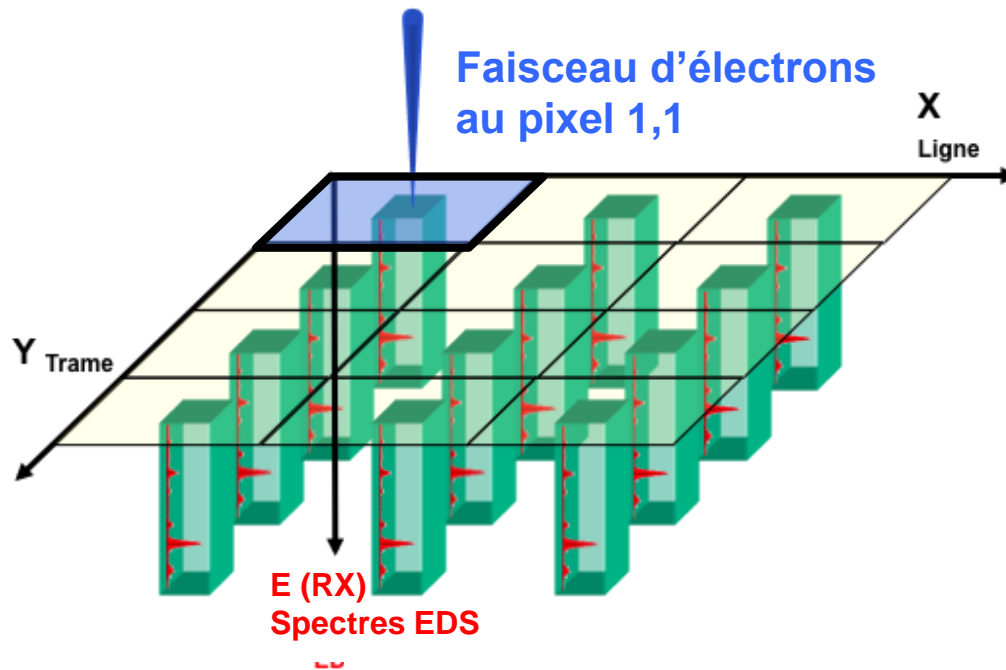
La cartographie spectrale en MEB/Microanalyse

- Principe d'une cartographie spectrale
- Exploitation d'une cartographie spectrale
- Influence des paramètres expérimentaux
- Apports de la cartographie spectrale (exemples)

Principe d'une cartographie spectrale

Nature :

Une cartographie est dite « spectrale » car elle consiste à cartographier un champ d'intérêt donné par une acquisition **en chacun de ses « pixel »** de **l'intégralité du spectre EDS** émis par le faisceau d'électrons focalisé en ce même pixel ou point de l'échantillon.



Carte spectrale = Cube de données

$$I_{RX}(X, Y, E)$$

Une cartographie spectrale est l'intensité X dans un repère à 3 dimensions X , Y et E , avec :

X , Y : Coordonnées spatiales du pixel

E : Energie du rayonnement RX

Exploitation des données spectrales

*De cube de données $I_{RX}(X, Y, E)$, il est possible d'extraire *a posteriori* n'importe quelles données, pour extraire les principaux signaux suivants :*

- ❑ **Extraction de spectres localisés (ponctuels, moyens, profils)**

- ❑ **Image de répartition de l'intensité X mesurée dans ROI centrée sur le pic caractéristique de chaque élément**
 - PIC + FOND CONTINU
 - PIC – FOND CONTINU

- ❑ **Images de répartition des teneurs massiques et atomiques en chaque élément, extraites par la procédure logicielle de traitement et quantification de chacun des spectres**

Cartographies qualitatives

Cartographies quantitatives

Exploitation des données spectrales

❑ Caractérisation qualitative / semie-quantitative

Cartographies qualitatives

- L'optimisation des paramètres expérimentaux n'est pas nécessaire

Les paramètres « standard » d'acquisition et de traitement sont adaptées pour générer des cartes de répartition qualitatives valides pour les éléments majeurs, avec toutefois une qualité incertaine pour les éléments en faible teneur

❑ Caractérisation quantitative

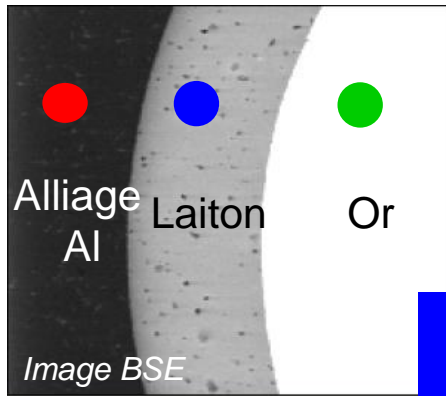
Cartographies quantitatives

- L'optimisation des paramètres s'impose

La validité et la précision correcte des résultats quantitatifs ne pourront être obtenues qu'à conditions d'optimiser les paramètres d'acquisition et de traitement

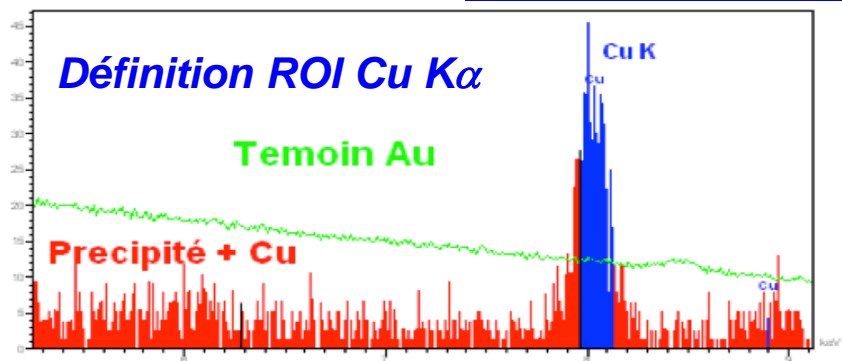
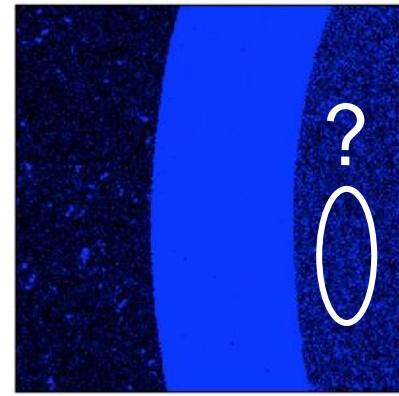
Exploitation des données spectrales

❑ Images de répartition de l'intensité X mesurée dans ROI avec ou sans soustraction du FOND CONTINU **Cartographies qualitatives**

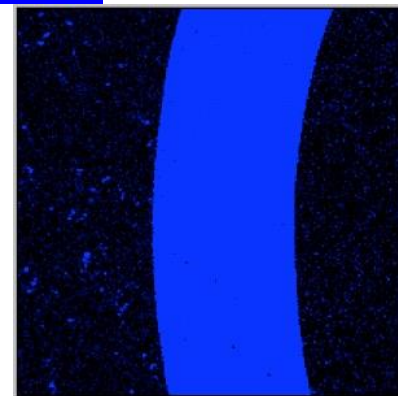


Témoin d'or enrobé dans du laiton inséré dans un alliage d'aluminium

Y a-t-il du Cu dans le témoin d'or ??



Spectre dans *alliage Cu (Laiton), Or*

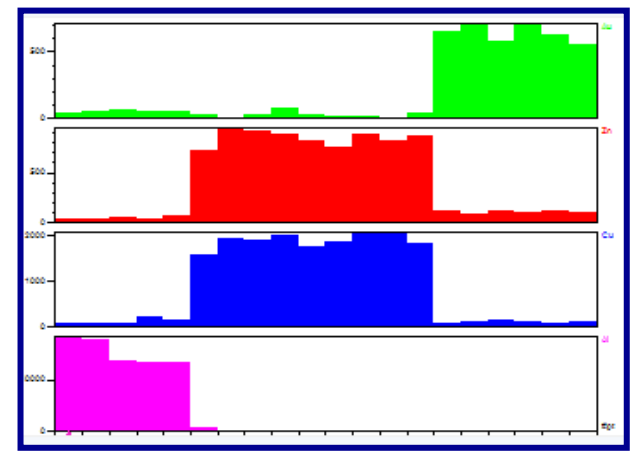
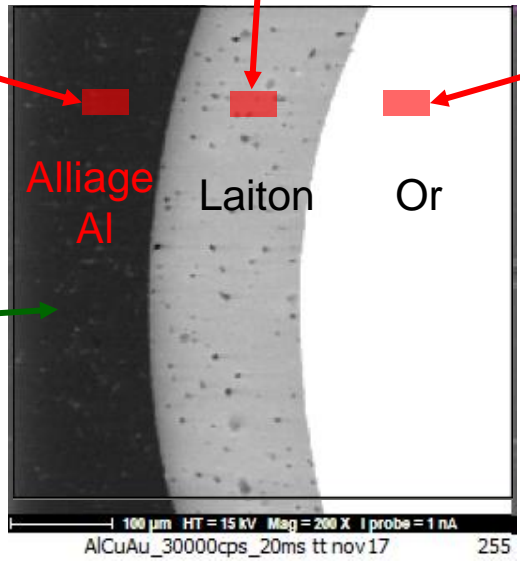
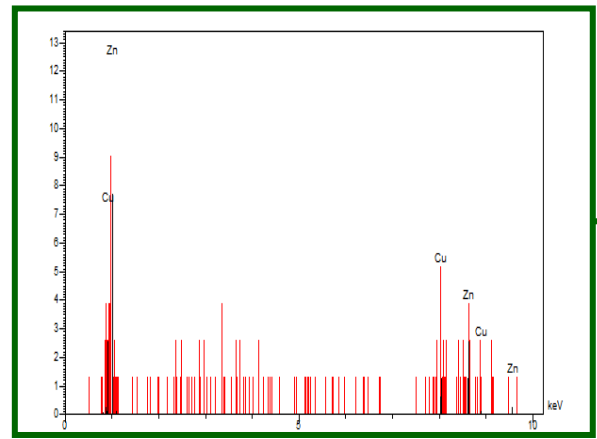
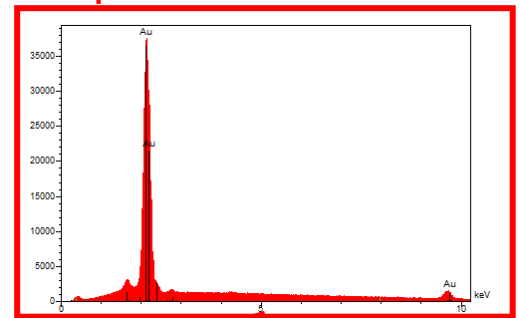
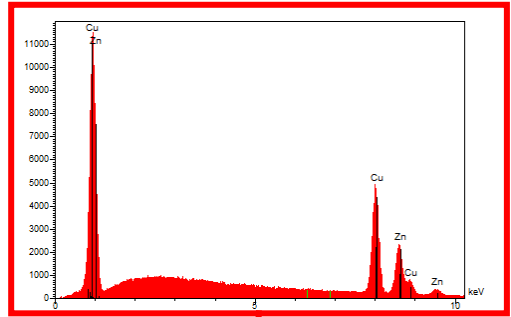
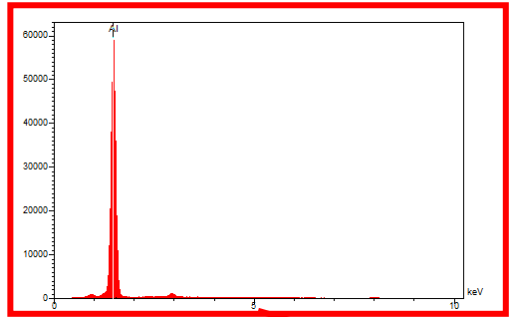


Attention à la signification des images de répartition de l'intensité X Pour des signaux X faibles, cas des éléments en faible teneur !

Exploitation des données spectrales

❑ Extraction et/ou traitements de spectres localisés Informations qualitatives

N Spectres sommés dans un rectangle de N pixels



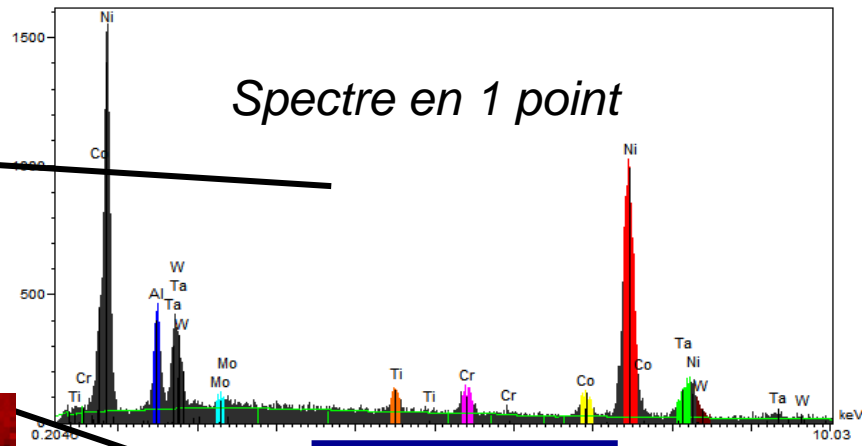
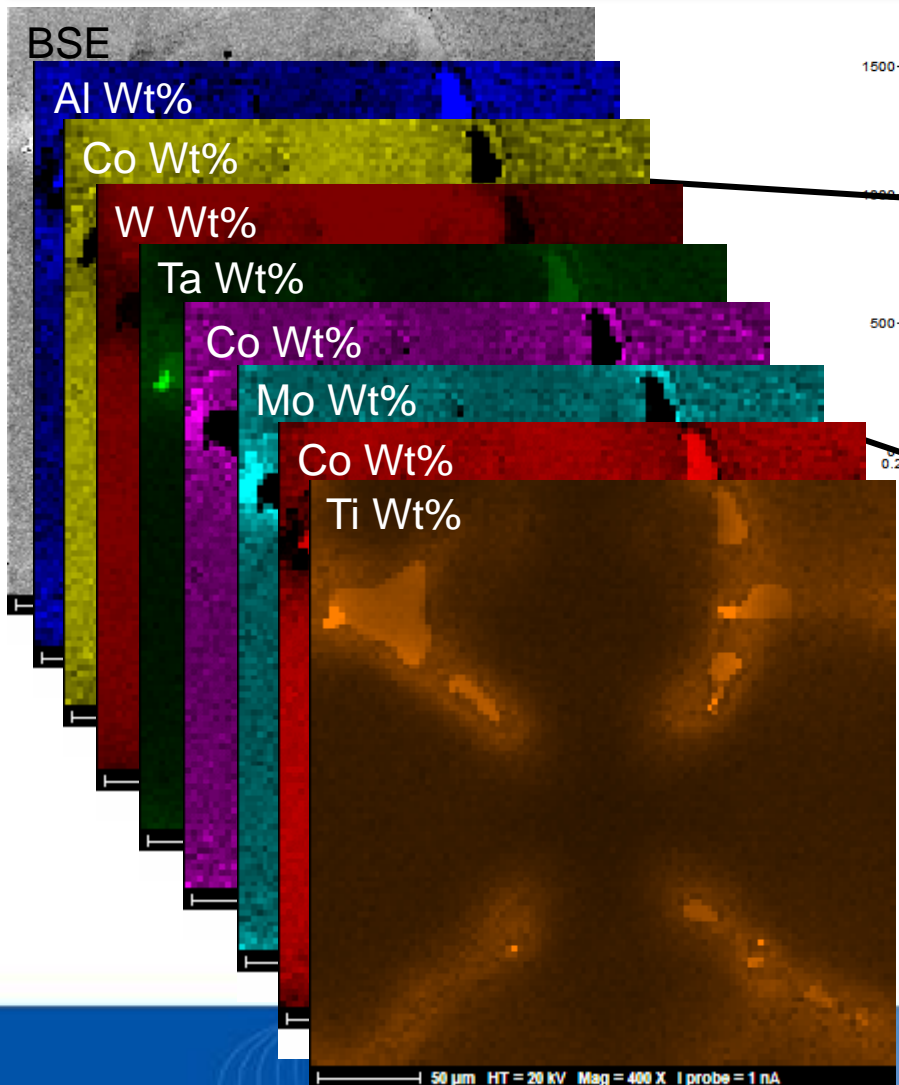
1 Spectre d'1 pixel

Profil des intensités caractéristiques

Exploitation des données spectrales

Images de répartition des teneurs massiques et/ou atomiques résultantes du traitement quantitatif des spectres

Cartographies quantitatives



Quantification

Elt	Int	K	W%	A%
Al	5265.61	0.0287	6.78	15.68
Ti	1598.75	0.0208	2.03	2.65
Cr	2019.40	0.0343	3.07	3.68
Co	1914.03	0.0529	4.77	5.05
Ni	20358.08	0.6778	61.15	64.96
Mo	439.85	0.0075	1.18	0.77
Ta	1260.29	0.1553	18.13	6.25
W	167.12	0.0228	2.88	0.98
Total		1.0000	100	100

Influence des paramètres expérimentaux

❑ Principaux paramètres d'acquisition du spectre

- Temps de comptage par point (pixel)
- Taux de comptage
- Constante de temps de la chaîne de mesure EDS

❑ Principaux paramètres de traitement du spectre

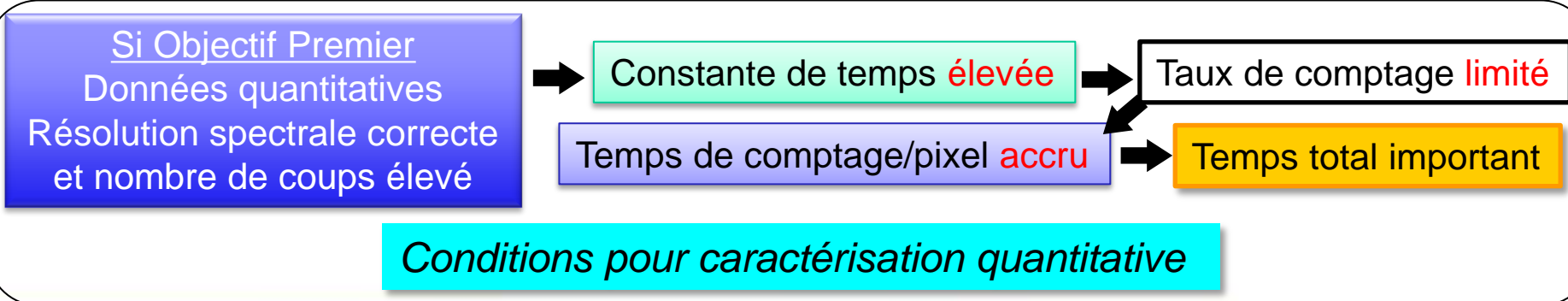
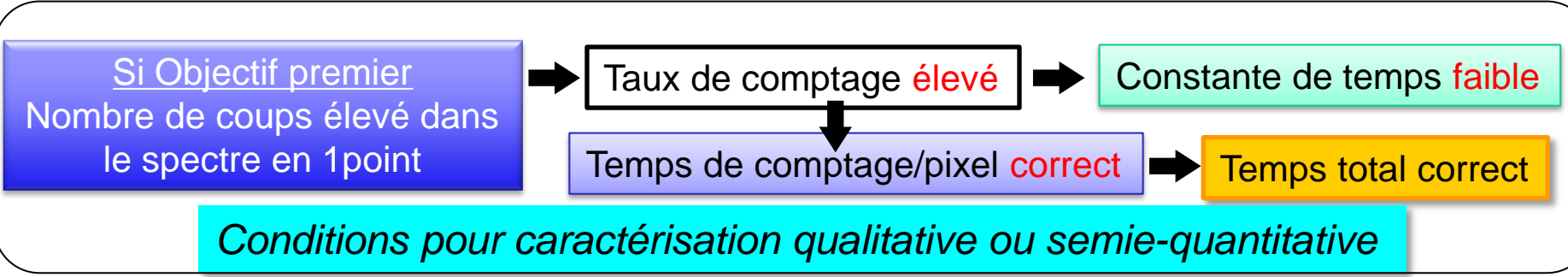
- Contrôle de la procédure logicielle de traitement des spectres d'une cartographie spectrale

***Contrôle de la soustraction du fond continu en particulier
Méthode traitement : Avec ou sans témoins***

Influence des paramètres expérimentaux

❑ Principaux paramètres d'acquisition du spectre

- Constante de temps de la chaîne de mesure EDS
 - Taux de comptage
 - Temps de comptage par point (pixel)
- Compromis des trois paramètres Indissociables à optimiser**



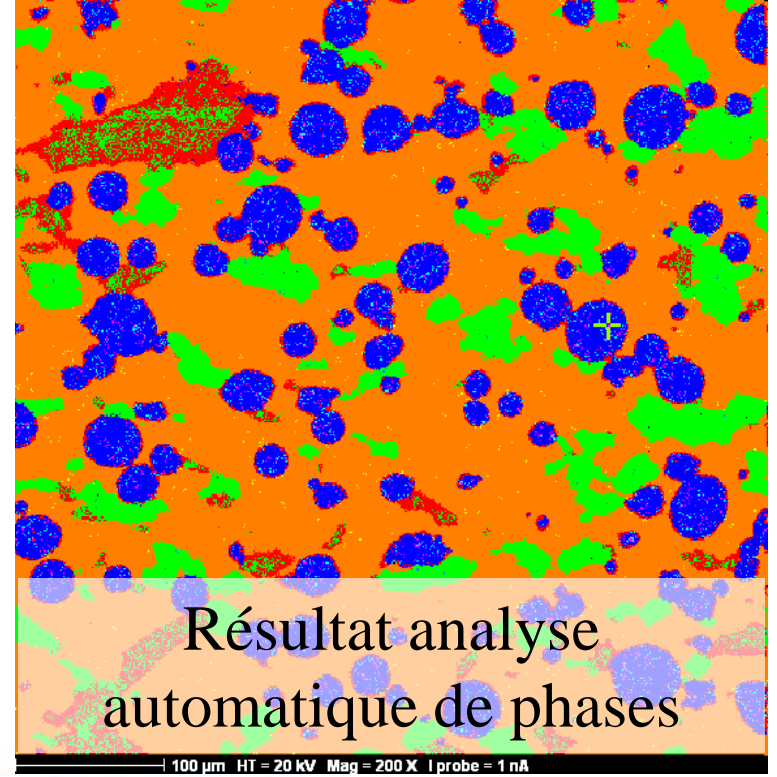
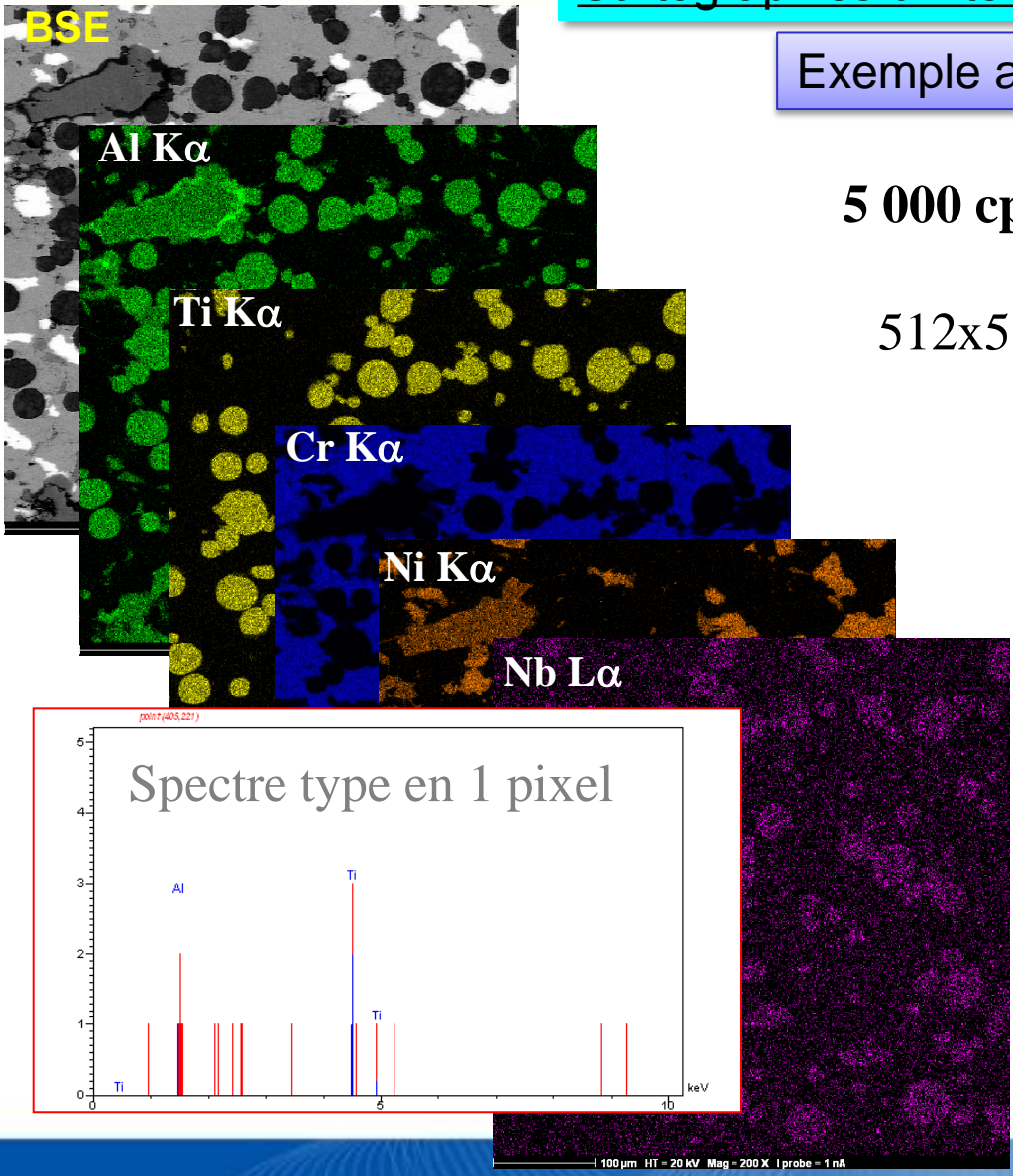
Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies d'intensité X

Exemple alliage base Cr, Al, Ti, Ni, Nb

Si(Li)

5 000 cps - T=16μs → DT ~23 %
10 ms par pixel
512x512- Temps total=45 mn



Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies d'intensité X

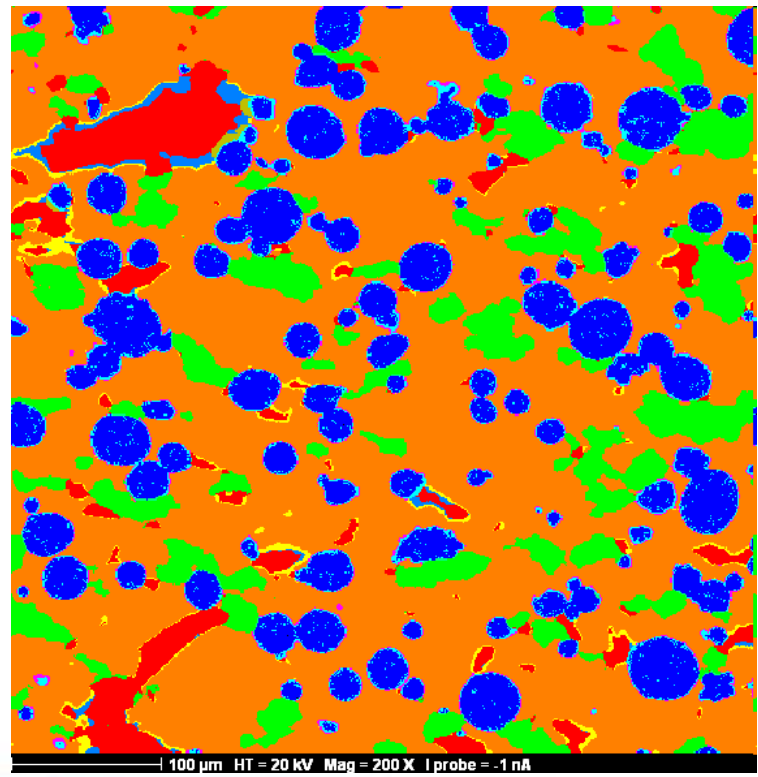
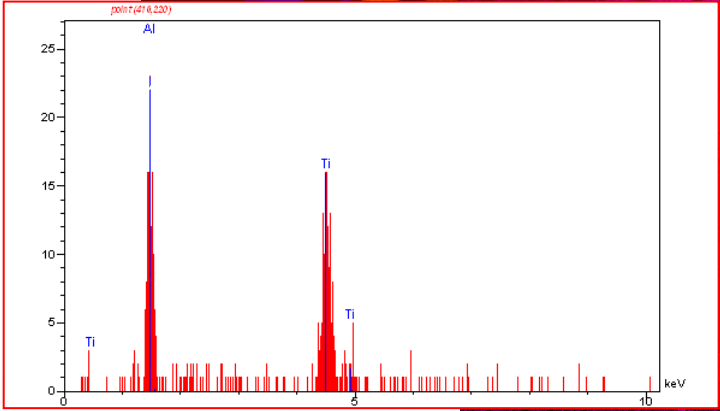
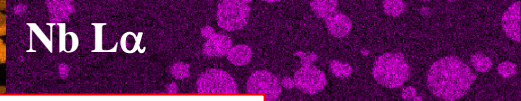
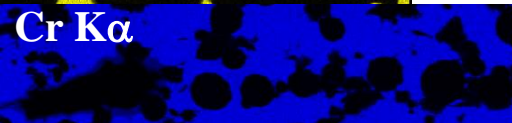
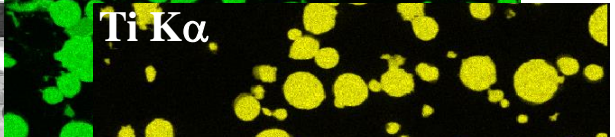
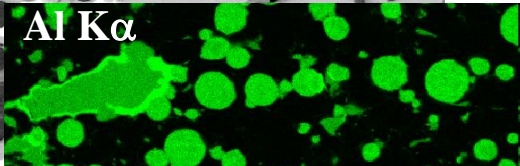
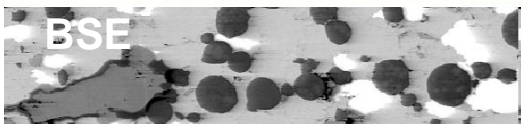
Exemple alliage base Cr, Al, Ti, Ni, Nb

SDD

100 000 cps – T=0.25 μ s \rightarrow DT ~20 %

10 ms par pixel

512x512- Temps total=45 mn

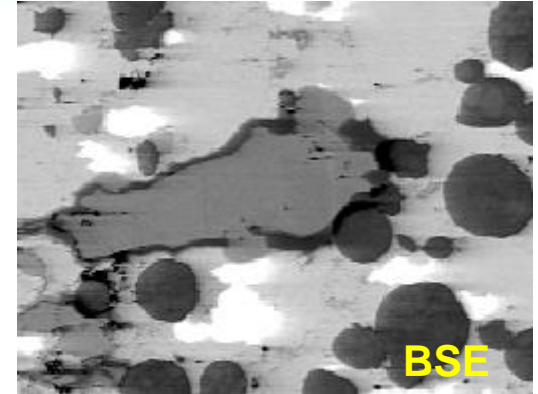


Influence des paramètres expérimentaux

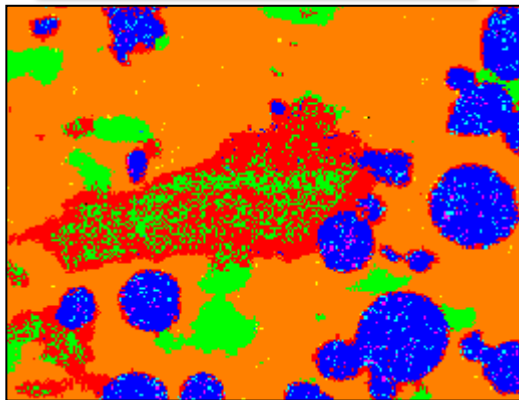
Cartographies d'intensité X

Exemple alliage base Cr, Al, Ti, Ni, Nb

Comparaison des résultats de l'analyse de phases
obtenus pour différents jeux des 2 paramètres
« Temps de comptage/Taux de comptage »



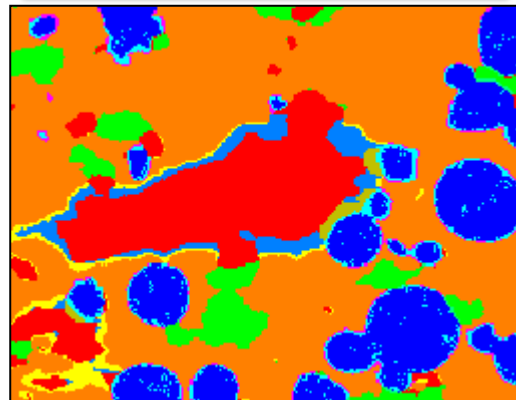
10 ms - 5Kcps 45mn -
50 c/Spectre



Statistique insuffisante

*Mauvaise discrimination
des phases*

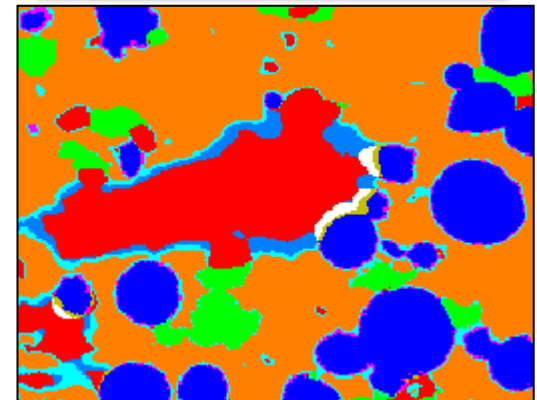
10 ms - 100Kcps 45mn -
1000 c/Spectre



Statistique suffisante

*Discrimination correcte
des phases*

50 ms - 100Kcps 3h30 -
5000 c/Spectre



Statistique suffisante

*Discrimination correcte des phases
– Réduction du « bruit »*

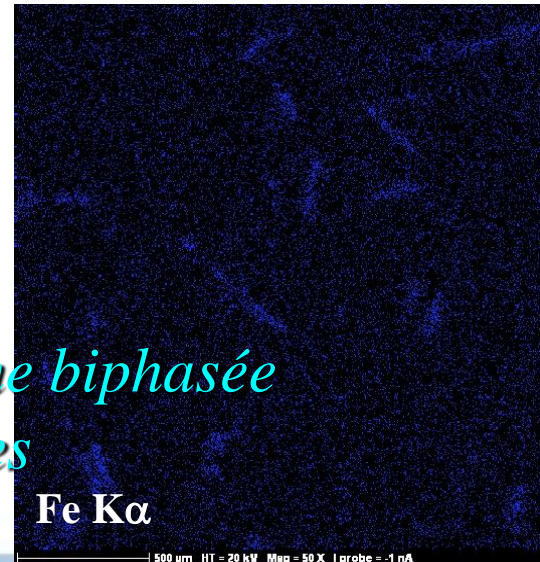
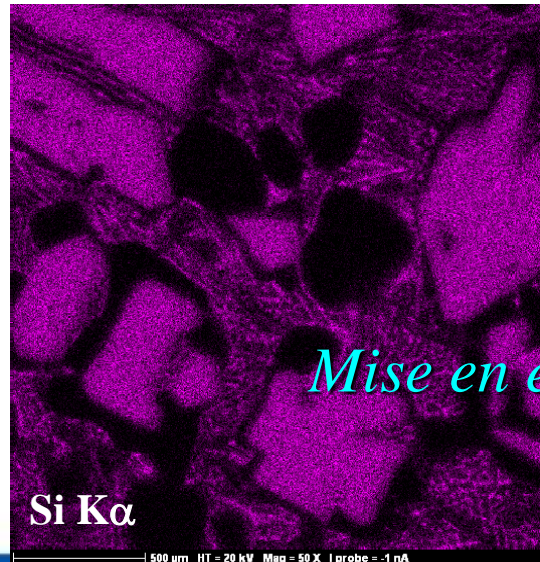
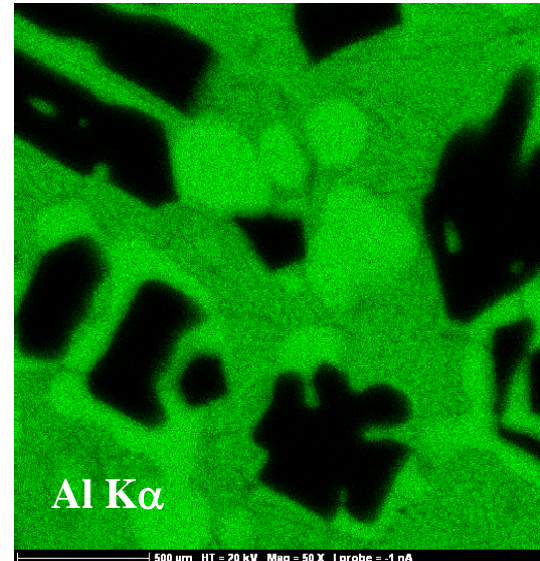
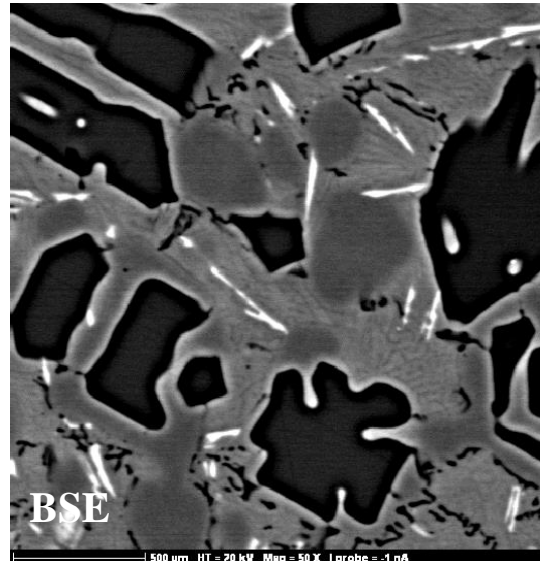
Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies d'intensité X

Exemple alliage Mg, Al, Si, Fe

SDD

- 100 000 cps
- T=0.25µs → DT 20 %
- 1 ms par pixel
- 512x512
- Temps total=5 mn



Mise en évidence de microstructure fine biphasée dans des régions particulières

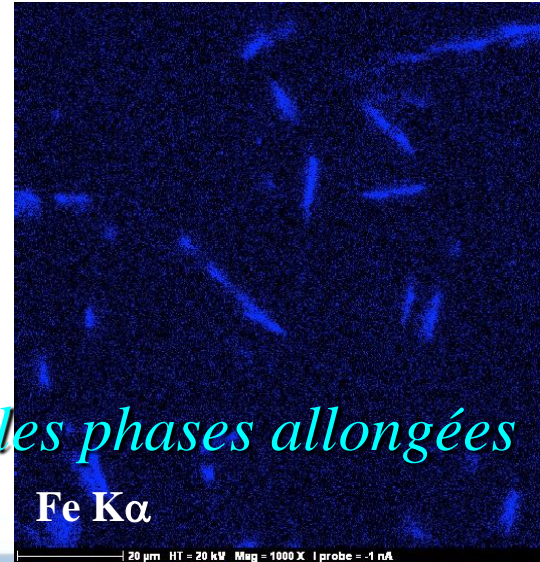
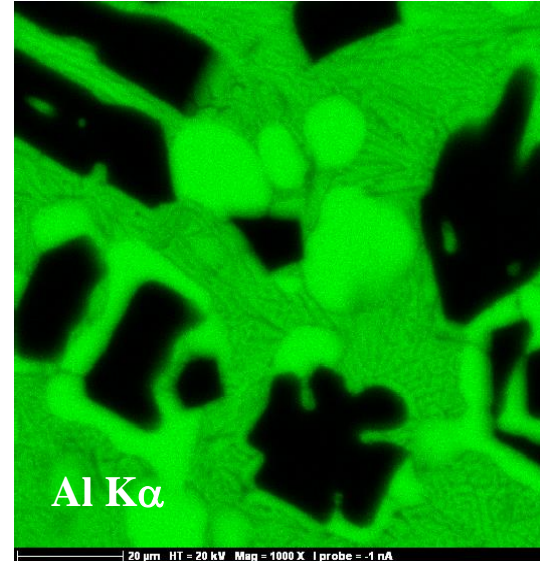
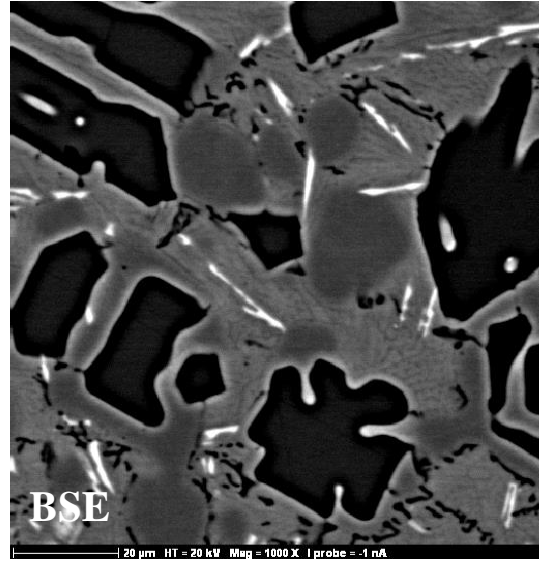
Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies d'intensité X

Exemple alliage Mg, Al, Si, Fe

SDD

- 100 000 cps
- T=0.25μs → DT 20 %
- 10 ms par pixel
- 512x512
- Temps total=50 mn

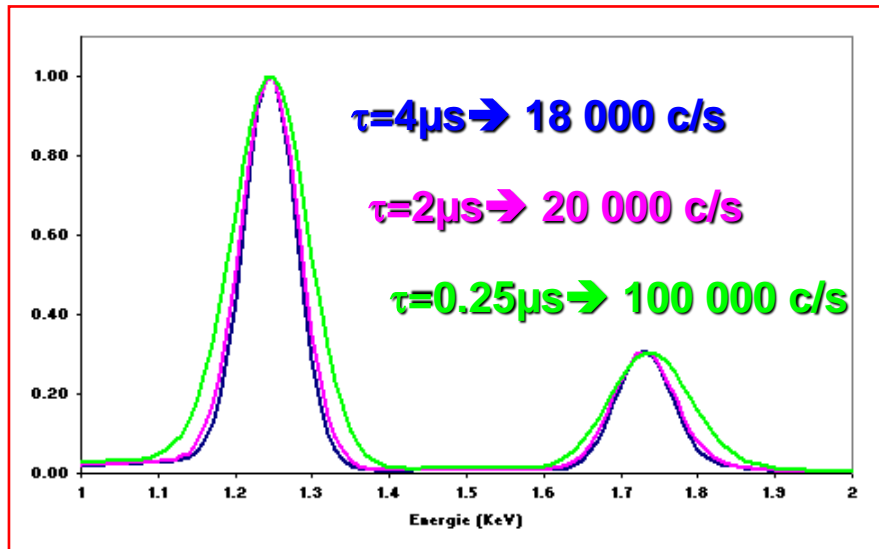


Mise en évidence de la ségrégation du Fer dans les phases allongées

Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies quantitatives

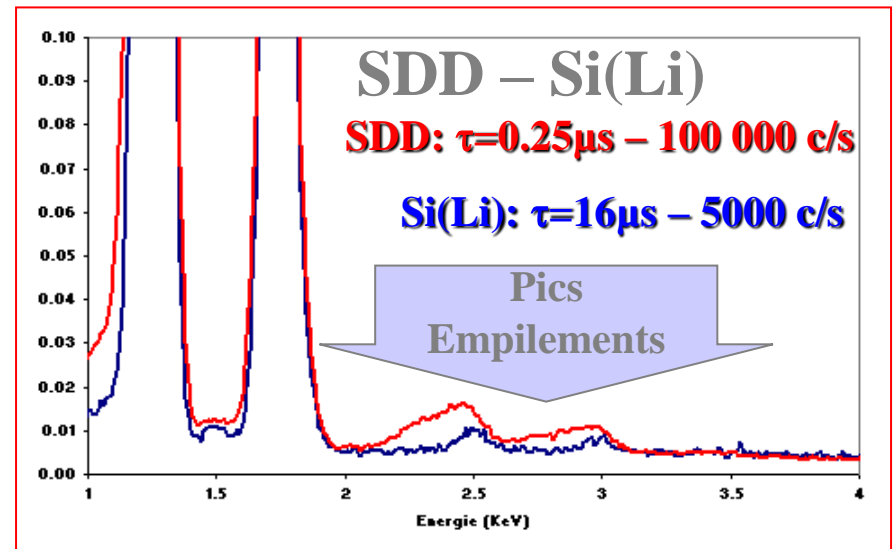
■ Influence de la Constante de temps sur la qualité du spectre



La résolution spectrale se dégrade avec la diminution de la constante de temps



Attention en cas d'interférences de raies analytiques



Le risque d'empilement est accru avec la diminution de la constante de temps



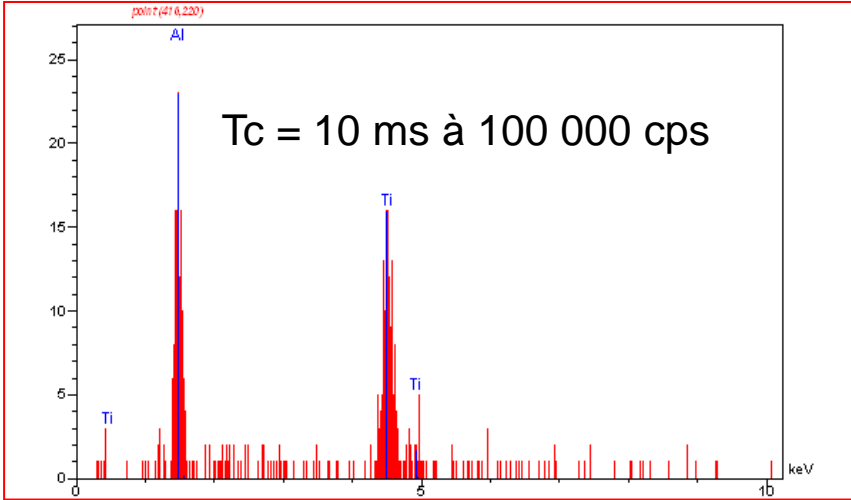
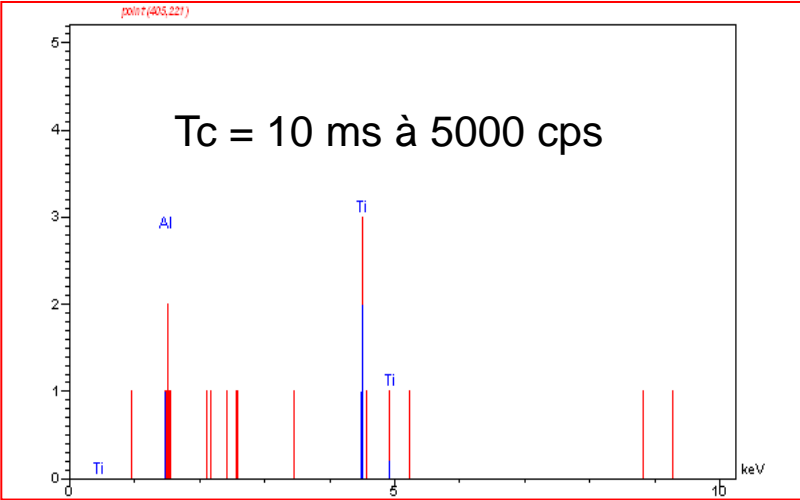
Attention en cas d'interférences entre raie analytique et pics d'empilement

Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies quantitatives

▪ Influence « Temps de comptage/Taux de comptage » sur la qualité du spectre en 1 pixel et celle des résultats issus de son traitement

Exemple alliage base Cr, Al, Ti, Ni, Nb



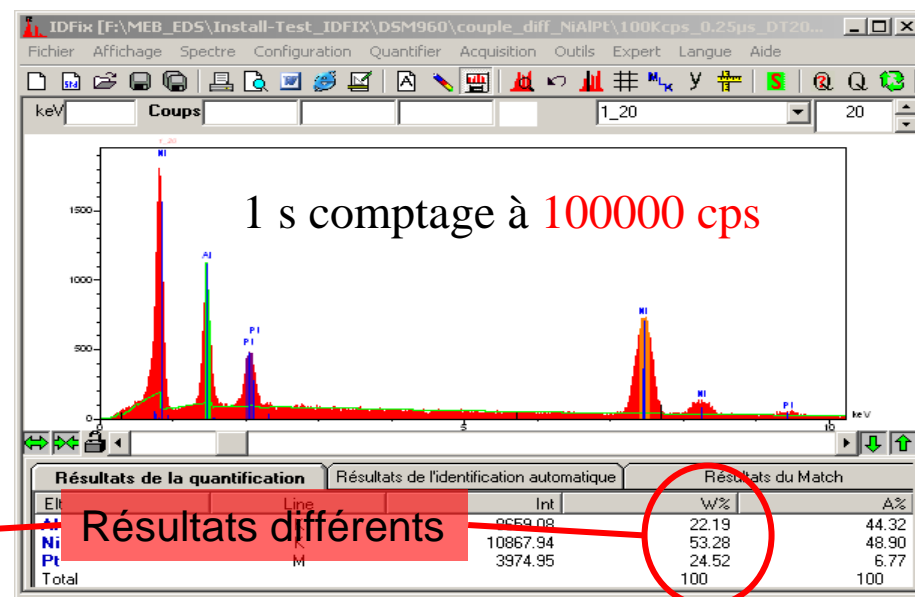
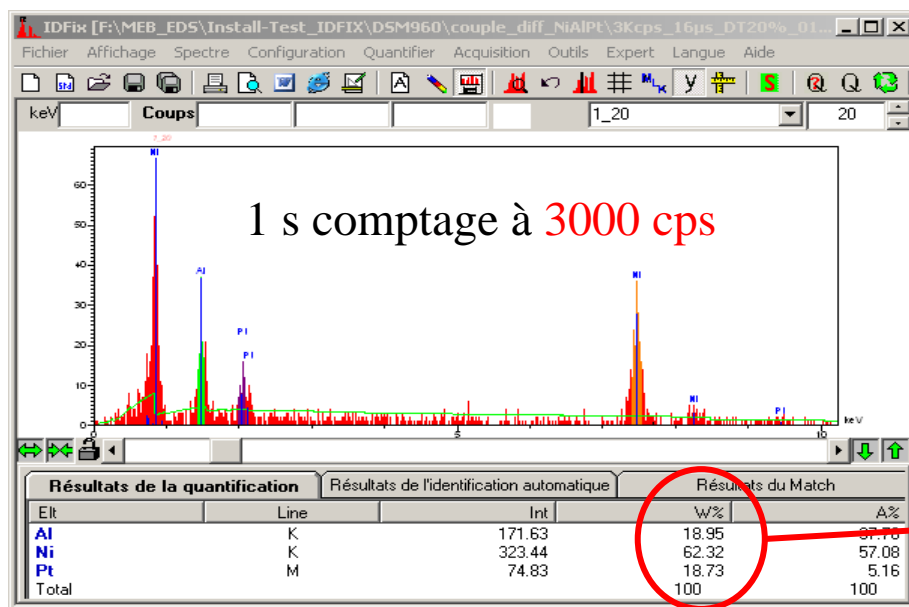
Quelques ordres de grandeur

Nb Pixels	Temps/point (ms)	Temps Total (h)	Taux Comptage (c/s)	Coup/Spectre	Intensité Pic majeur	Intensité Pic ~ 10 W%	Intensité Pic ~ 1 W%
512 x 512	10	0,7	100000	10000	~ 500	~ 50	~5
1024 x 1024		29,2					

Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies quantitatives

- Influence « Temps de comptage/Taux de comptage » sur l'étape de soustraction du Fond Continu et du résultat quantitatif



Résultats différents

Estimation Fond Continu imprécise

Quantification imprécise

Estimation correcte Fond Continu

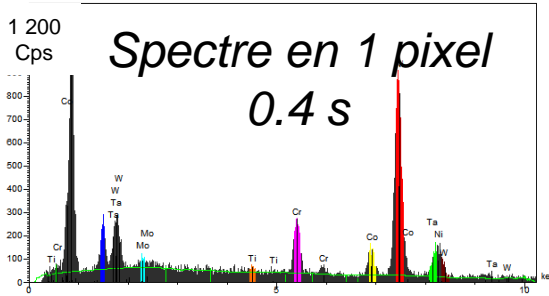
Quantification plus valide

Influence des paramètres expérimentaux

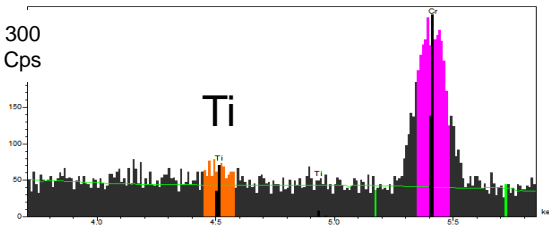
Cartographies Quantitatives

Amélioration du signal spectral par sommation des spectres de N pixels adjacents (binning) : Exemple alliage Al Ti Cr Co Ni Mo Ta W

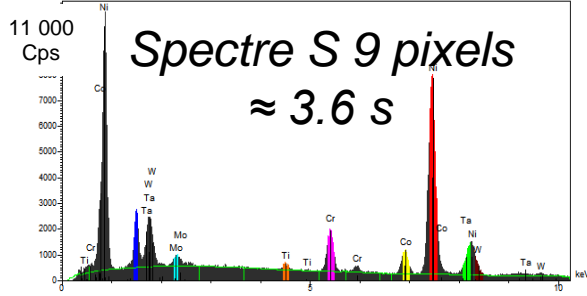
Pas de sommation



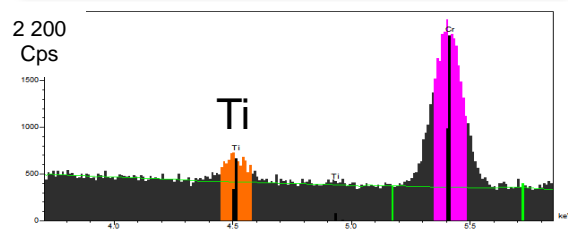
El	Int	K	W%	A%
Al	5788.31	0.0211	5.17	11.92
Ti	940.04	0.0071	0.69	0.90
Cr	8792.33	0.0837	7.55	9.03
Co	4778.60	0.0721	6.70	7.08
Ni	36491.24	0.6601	59.98	63.60
Mo	1284.34	0.0144	2.23	1.45
Ta	678.36	0.0452	5.36	1.84
W	1306.56	0.0964	12.32	4.17
Total		1.0000	100	100



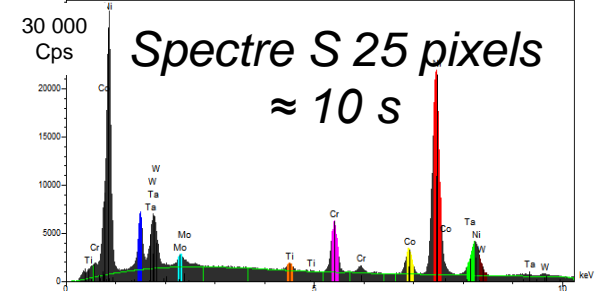
Sommation 9 pixels (3x3)



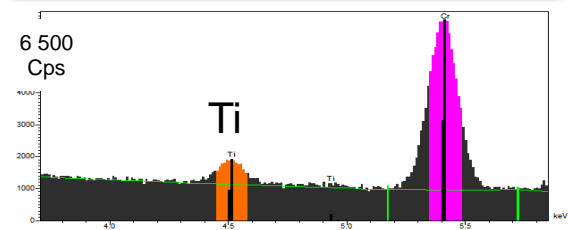
El	Int	K	W%	A%
Al	6736.41	0.0237	5.62	13.21
Ti	990.31	0.0072	0.70	0.93
Cr	7438.40	0.0682	6.14	7.48
Co	4480.94	0.0651	5.96	6.41
Ni	37331.57	0.6506	58.67	63.37
Mo	1149.09	0.0124	1.95	1.29
Ta	1534.56	0.0985	11.56	4.05
W	1045.73	0.0743	9.39	3.24
Total		1.0000	100	100



Sommation 25 pixels (5x5)



El	Int	K	W%	A%
Al	6531.45	0.0230	5.47	12.81
Ti	1118.79	0.0082	0.80	1.05
Cr	8303.79	0.0764	6.87	8.35
Co	4477.50	0.0653	5.99	6.42
Ni	36963.13	0.6461	58.28	62.73
Mo	1534.23	0.0166	2.58	1.70
Ta	1343.18	0.0865	10.15	3.55
W	1094.14	0.0780	9.85	3.39
Total		1.0000	100	100



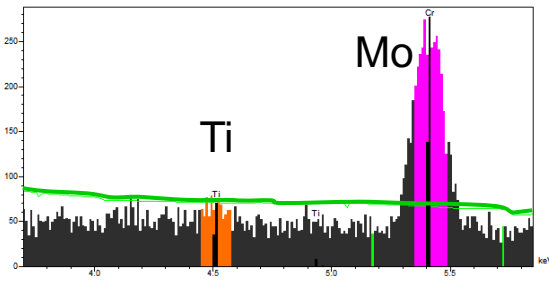
L'augmentation du nombre de coups comptés permet une meilleure estimation du Fond Continu et accroît la fiabilité et précision de la mesure du résultat.

Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies Quantitative

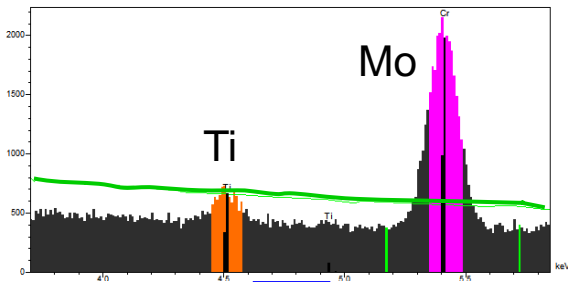
Exemple d'une mauvaise soustraction du fond continu

Pas de sommation



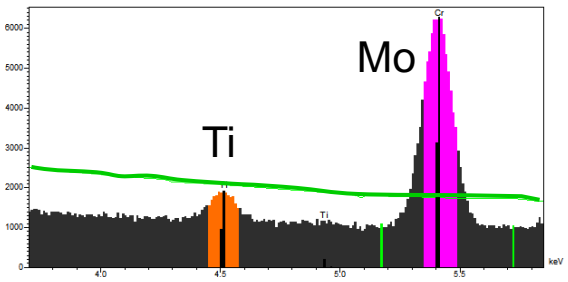
Elt	Int	K	W%	A%
Al	4336.30	0.0166	4.21	9.86
Ti	80.82	0.0006	0.06	0.08
Cr	6722.51	0.0670	6.08	7.39
Co	4778.60	0.0755	7.08	7.60
Ni	36491.24	0.6912	63.59	68.46
Mo	76.23	0.0009	0.14	0.09
Ta	678.36	0.0473	5.69	1.99
W	1306.56	0.1009	13.14	4.52
Total		1.0000	100	100

Sommation 9 pixels (3x3)



Elt	Int	K	W%	A%
Al	5336.68	0.0195	4.79	11.43
Ti	52.77	0.0004	0.04	0.05
Cr	5639.35	0.0538	4.87	6.04
Co	4480.94	0.0678	6.25	6.83
Ni	37331.58	0.6773	61.74	67.71
Mo	105.49	0.0012	0.19	0.13
Ta	1534.56	0.1025	12.18	4.34
W	1045.73	0.0774	9.93	3.48
Total		1.0000	100	100

Sommation 25 pixels (5x5)



Elt	Int	K	W%	A%
Al	4837.34	0.0180	4.46	10.64
Ti	0	0.0000	0.00	0.00
Cr	5937.21	0.0576	5.23	6.46
Co	4477.50	0.0689	6.38	6.97
Ni	36963.13	0.6817	62.37	68.31
Mo	29.70	0.0003	0.05	0.04
Ta	1343.18	0.0912	10.89	3.87
W	1094.13	0.0823	10.61	3.71
Total		1.0000	100	100

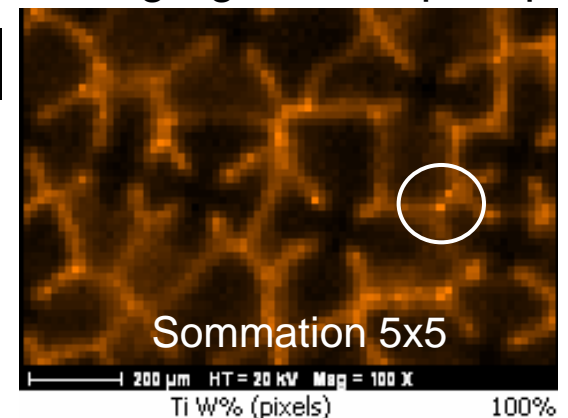
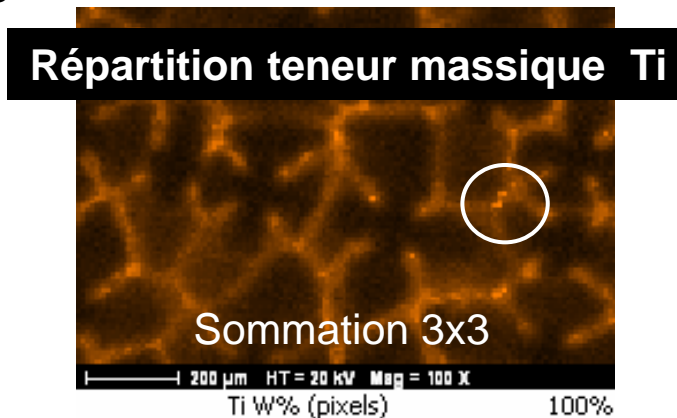
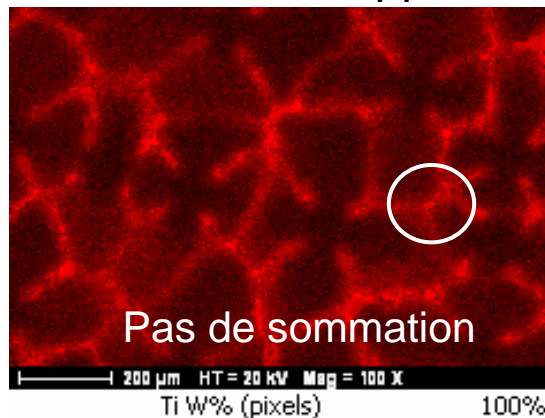
L'étape de calcul et de soustraction du fond continu est critique pour les éléments dont les raies analytiques ont un faible rapport Pic/Fond.
Eléments en faible teneur ou avec raie analytique à faible taux d'excitation

Influence des paramètres expérimentaux

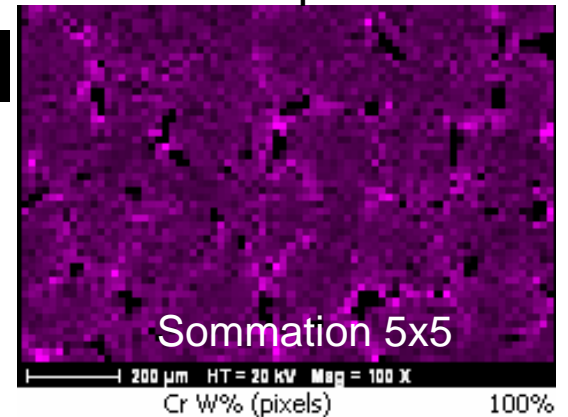
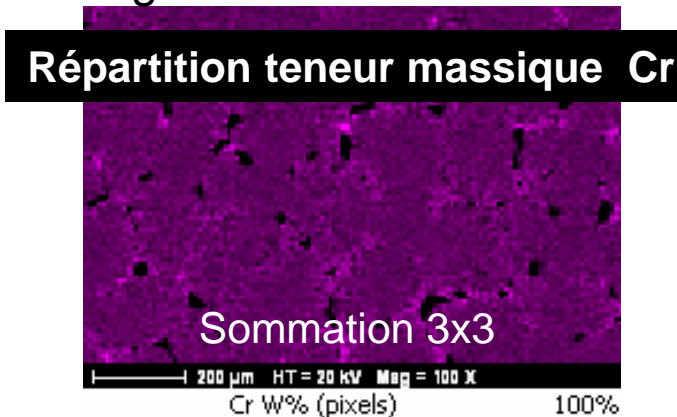
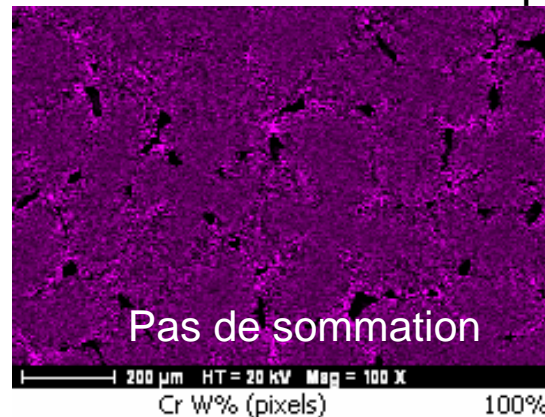
Cartographies d'intensité X

❑ Intérêt et limitation du processus de sommation des spectres

Amélioration du rapport Signal/bruit → Mise en évidence d'une ségrégation de précipités



Amélioration du rapport Signal/bruit au détriment de la résolution spatiale



Solution pour combiner Signal/Bruit et résolution:

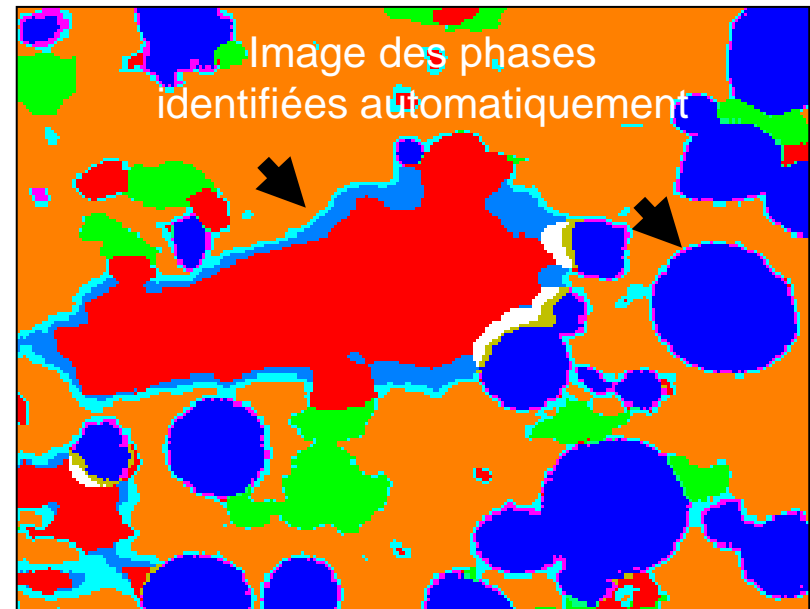
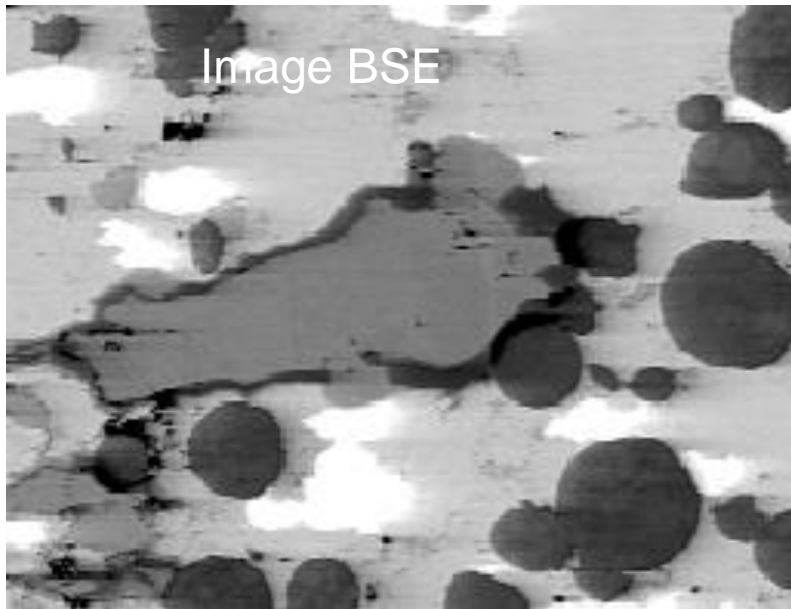
Accroître le temps de comptage par point même avec des taux de comptage élevé.

Influence des paramètres expérimentaux

Cartographies d'intensité X et/ou quantitatives

❑ Résolution d'une cartographie spectrale

Cartographie spectrale - 50 ms - 100Kcps 3h30 - 5000 c/Spectre



L'analyse de phase automatique détecte des phases d'une épaisseur de quelques pixels situées aux interfaces entre deux phases, non identifiées en contraste BSE. ??

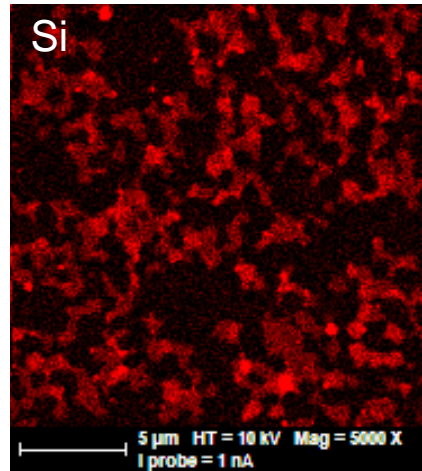
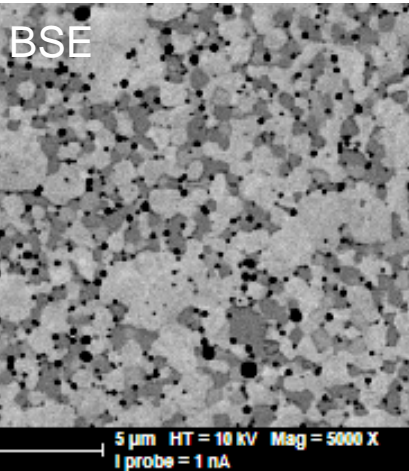
Ces phases « fantômes » résultent d'une dimension de pixel inférieure à celle du volume de production des RX. Très proche de chaque interface entre deux phases, le spectre détecté est une somme des spectres de chacune des deux phases.

Ces phases fantômes devraient être exclues du résultat.

Apports de la cartographie spectrale (exemples)

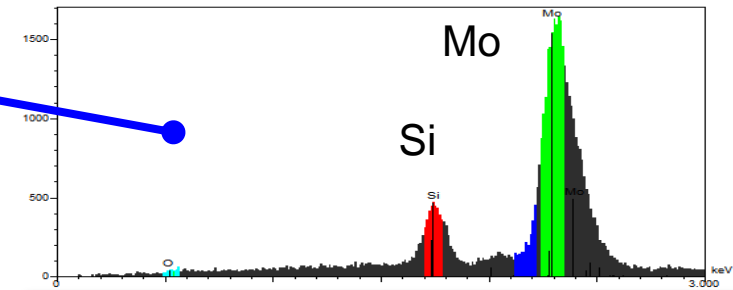
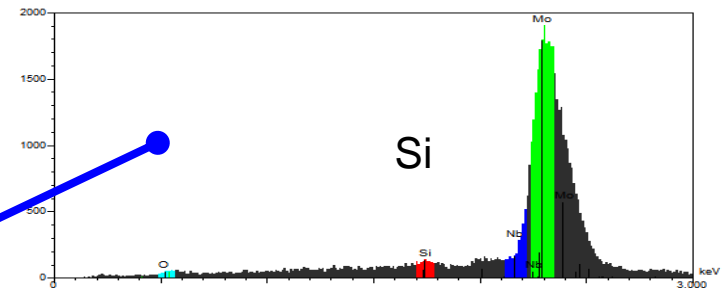
Cartographies d'intensité X

- Identification et caractérisation d'une phase non identifiée dans l'image BSE d'un alliage multiphasé à base de siliciures de Nb, Mo.



Identification initiale de 2 phases en image BSE (oxydes en noir exceptés)

Cartographie Si révèle une 3 phase



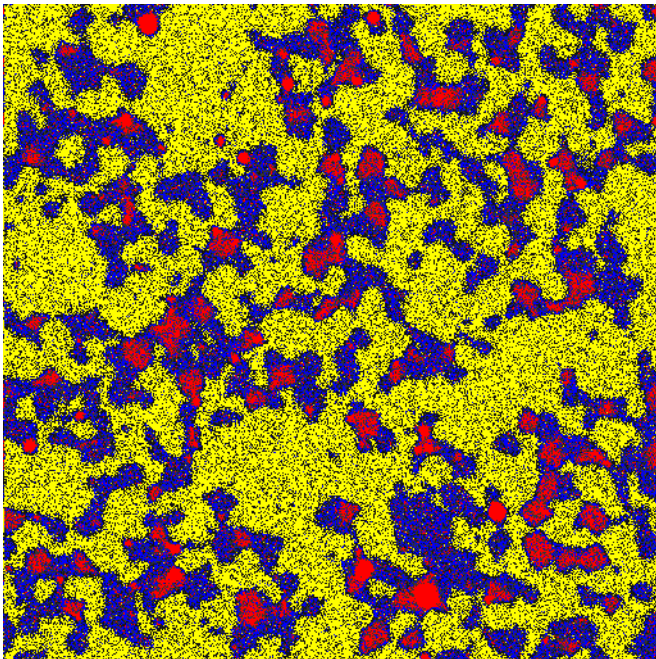
Faible contraste visible en image BSE

Apports de la cartographie spectrale (exemples)

Cartographies d'intensité X

- Exploitation des cartes de répartition des éléments par analyse d'image.

Extraction des proportions surfaciques des phases



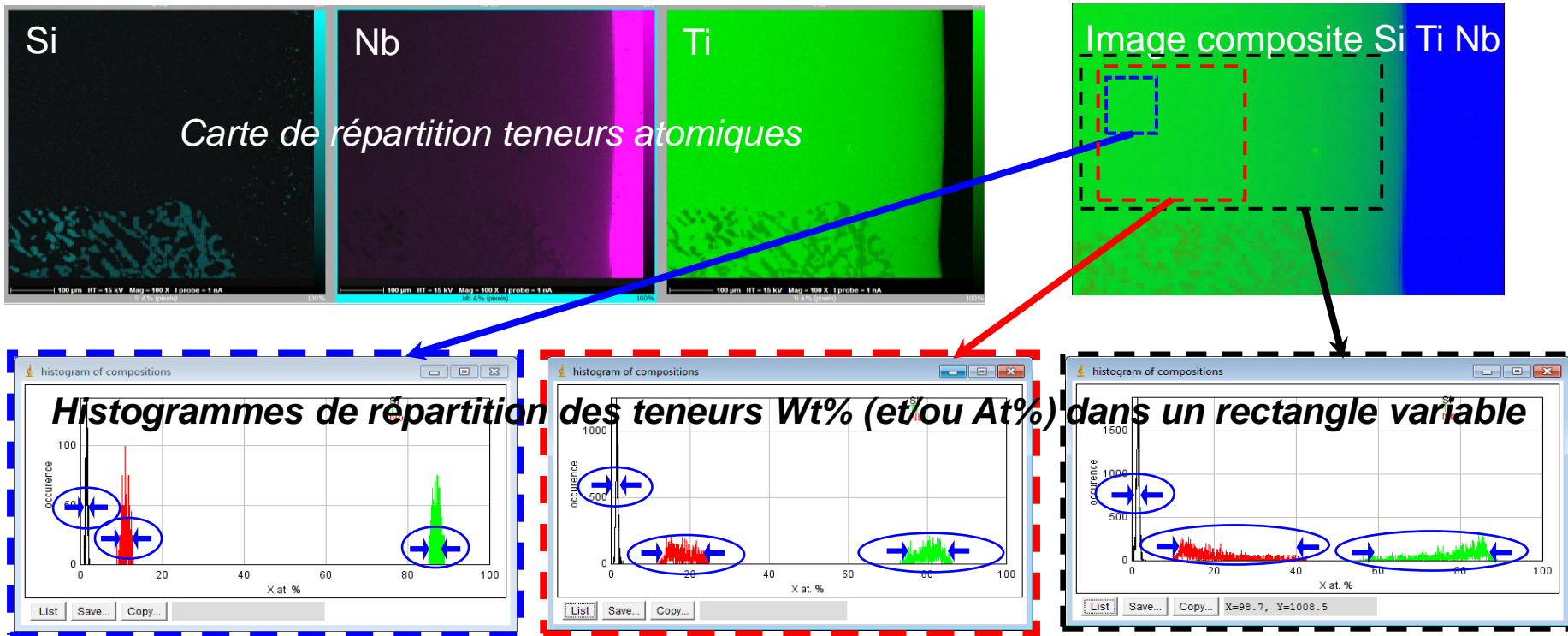
Phase	%surfacique
Métallique (jaune)	65 %
Intermétallique 1 (rouge)	7 %
Intermétallique 2 (Bleu)	28 %

Image combinée des images de répartition segmentés des éléments Si, Nb et Mo

Apports de la cartographie spectrale (exemples)

Cartographies quantitatives

- Exploitation des cartes de répartition quantitatives (exemple) à l'étude d'un matériau Si, Ti Nb après traitement thermique



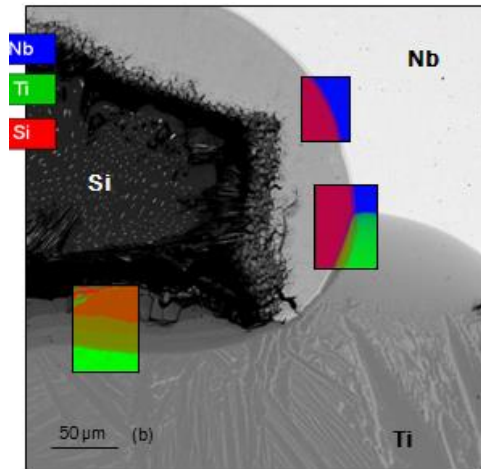
Des largeurs de pics élevées traduisent une forte dispersion des résultats potentiellement due à une mauvaise statistique ou à la présence d'un gradient de composition dans la zone sélectionnée

Apports de la cartographie spectrale (exemples)

Cartographies quantitatives

Exploitation des cartes de répartition quantitatives à l'étude du diagramme de phase ternaire Si, Ti Nb

Affichage automatique des compositions d'équilibre dans le diagramme ternaire Si, Ti, Nb



Automatique

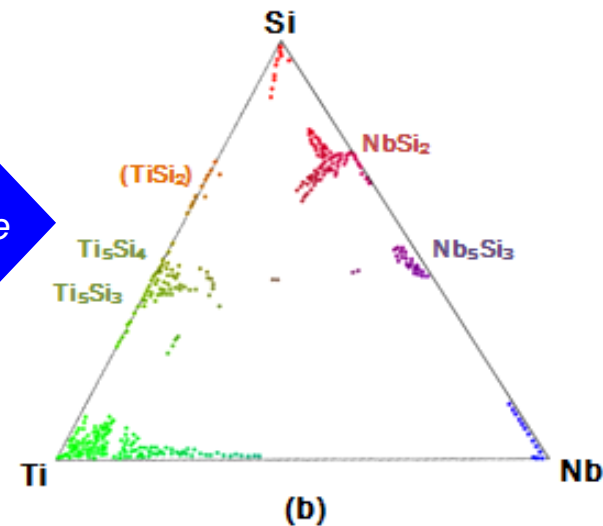


Image BSE + Cartographies spectrales quantitative dans des rectangles
Echantillon Si, Ti, Nb après TT 1200° C

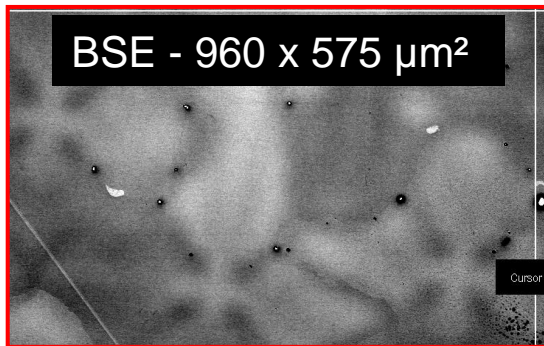
Coupe isotherme du diagramme de phases du triplet Nb – Ti - Si

Apports de la cartographie spectrale (exemples)

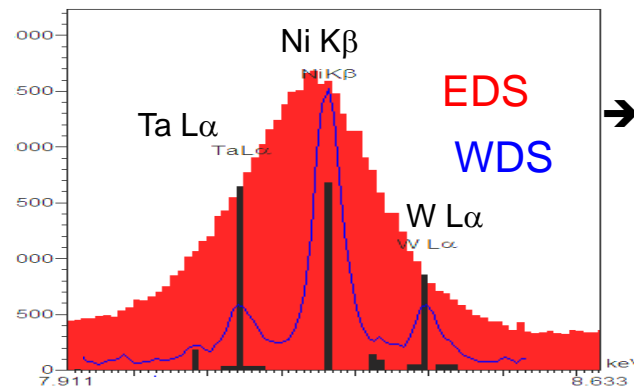
Cartographies quantitatives

Caractérisation de la Microstructure dendritique d'un superalliage Base Ni, Al, Ti, Cr, Co, Mo, Hf, Ta, W

Cartographies Quantitatives par EDS et WDS avec témoins



Microstructure dendritique Alliage
Ni, Al, Ti, Cr, Co, Mo, Hf, Ta, W



Résolution EDS limitée
→ Interférences Ta La, Ni Kb, W La

Nécessité WDS:
raies résolues

Conditions d'analyse couplée
EDS – WDS avec témoins
Al, Ti, Cr, Co, Ni, Mo, Hf, Re par EDS
Ta et W par WDS

#	Elt	W %	Cur.	AccVol	Setup	Standard
1	Al		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f
2	Ti		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f
3	Cr		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f
4	Co		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f
5	Ni		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f
6	Mo		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f
7	Hf		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f
8	Ta		60.00nA	20.00kV		Ta_L_WDS
9	W		60.00nA	20.00kV		W_L_WDS
10	Re		60.00nA	20.00kV		cmsx4-f

THT = 20 kV; I = 60 nA

Pas en X = 11 μm → 87 points

Pas en Y = 8 μm → 68 points

SDD: 30 mm²; 60 Kcps; Tcompt. : 10s

WDS: W La – Ta La – LIF

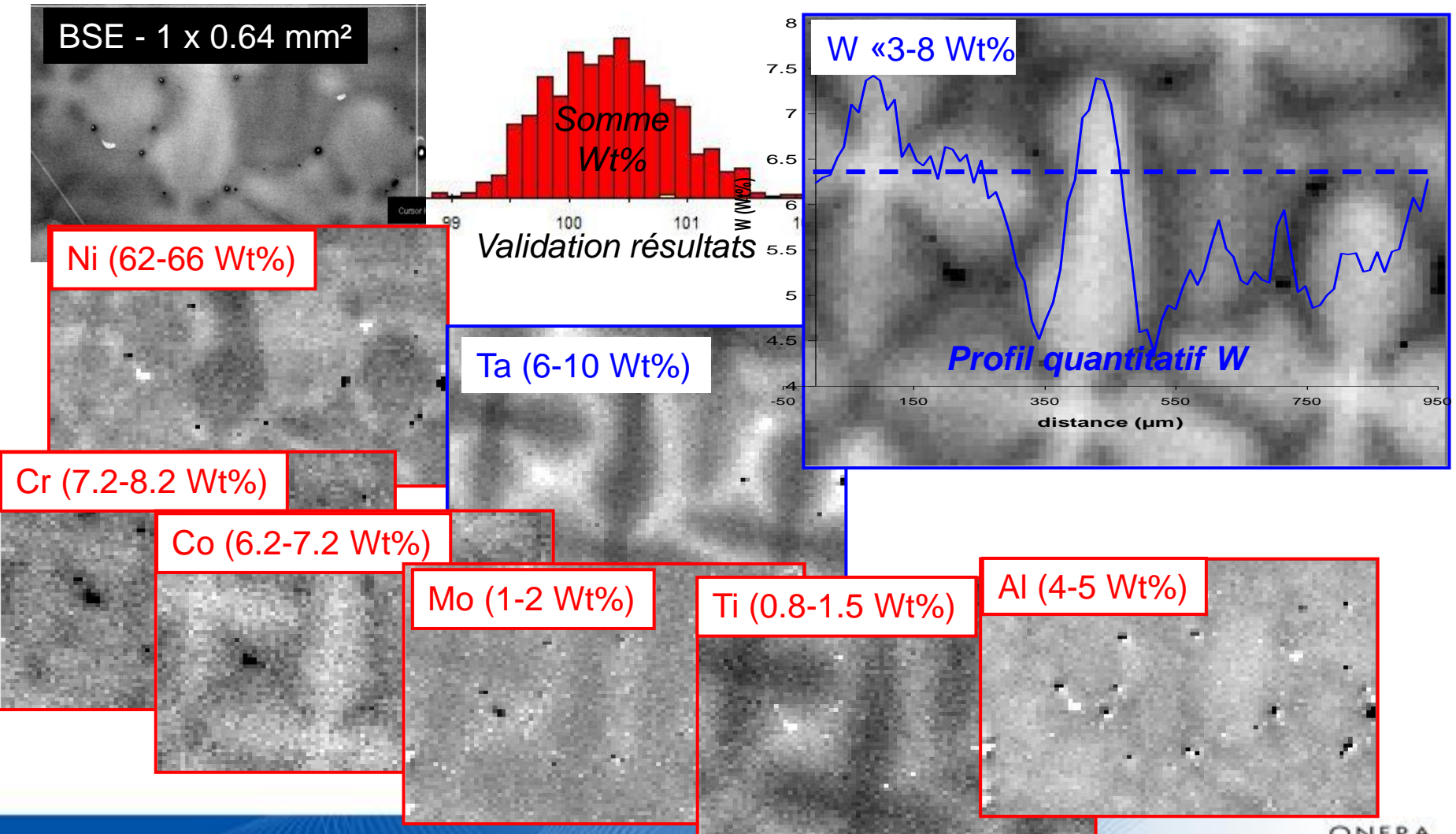
Temps comptage : (10 s Pic + 5 s FC) x 2

Temps/pt : 35 s - Temps total: 58 h

Apports de la cartographie spectrale (exemples)

Cartographies quantitatives

Cartes de répartition de la teneur massique des éléments



Conclusion

Deux principales types d'images spectrales à distinguer :

- **Cartographies qualitatives / semi-quantitatives**
 - ✓ *Privilégier la rapidité d'acquisition*
 - ✓ *Images adaptées à la visualisation des répartitions des éléments présents en teneur significative dans un temps « court »*
- **Cartographies quantitatives**
 - ✓ *Privilégier la qualité du spectre EDS au détriment du temps total d'acquisition de l'image spectrale.*
 - ✓ *Données spectrales adaptées au traitement quantitatif du spectre*
 - *Images de la répartition des éléments même en faible teneur*
 - *Valeurs quantitatives plus fiables et précises, aptes à l'exploitation de données autres que la génération d'images. (profils, distribution, hétérogénéité, etc...)*

Merci de votre attention



Remerciements

Nicolas Horezan (ONERA-DMSM)