

ECOLE D'ETE GN-MEBA

Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyses

NORMALISATION ET QUALITE



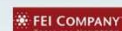
J.L. Longuet et al.
C.E.A. Le Ripault

Organisation :



GEOSYSTEMES

Supports techniques :



SYNERGIE⁴



Autres supports :



Cet exposé a été construit avec l'aide précieuse de :

Florence Robault

Michel Lahaye

Laurie Jardel

Jocelyn Loumeto

Nicole Legent

François Grillon

Assurance qualité dans les laboratoires d'analyses/d'essai



Le travail sous assurance qualité deviendra progressivement une obligation pratique pour tous les laboratoires.

Norme ISO 17025 (révisée en 2005) : ***Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais***



- liste de points clés dont la maîtrise permet d'assurer la qualité des prestations du laboratoire

- un outil pour assurer :
 - l'adéquation du service proposé par le laboratoire aux besoins des clients
 - la fiabilité des résultats produits
 - la pérennité du système et donc de l'activité du laboratoire

Source P. KUCHARSKI, COFRAC

Norme ISO 17025 (2005) : Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais

5.4 Méthodes d'essais et d'étalonnage et validation des méthodes

« Le laboratoire doit utiliser des méthodes qui répondent aux besoins du client et qui conviennent aux essais et/ou étalonnages qu'il effectue, **de préférence les méthodes publiées comme normes internationales, régionales ou nationales.**

Le laboratoire doit assurer qu'il utilise **la dernière édition de la norme** sauf si cela n'est pas approprié ou possible. »



publication régulière de nouvelles normes dans notre domaine d'activité (TC 202)



un référentiel cohérent pour la pratique des techniques d'observation et d'analyse, ce référentiel facilitant l'obtention de l'**accréditation** ISO 17025 par le laboratoire

Pourquoi intégrer la **normalisation** à la stratégie du laboratoire ?

- favorise la collaboration entre laboratoires/organismes
- optimise relations clients/fournisseur

ECHANGES

- l'état de l'art de la science, de la technologie, des savoirs-faire
- un référentiel commun, documenté pour les ≠ acteurs du secteur

NORMES

NORMALISATION

LABORATOIRE /FOURNISSEUR

- un cadre normatif assure **reproductibilité** des manipulations
- **améliore sa performance**
(processus quotidiens, capitalisation des savoirs, savoirs-faire..)

accroît la confiance de ses clients ⇒ ↑ ses parts de marché

CLIENTS

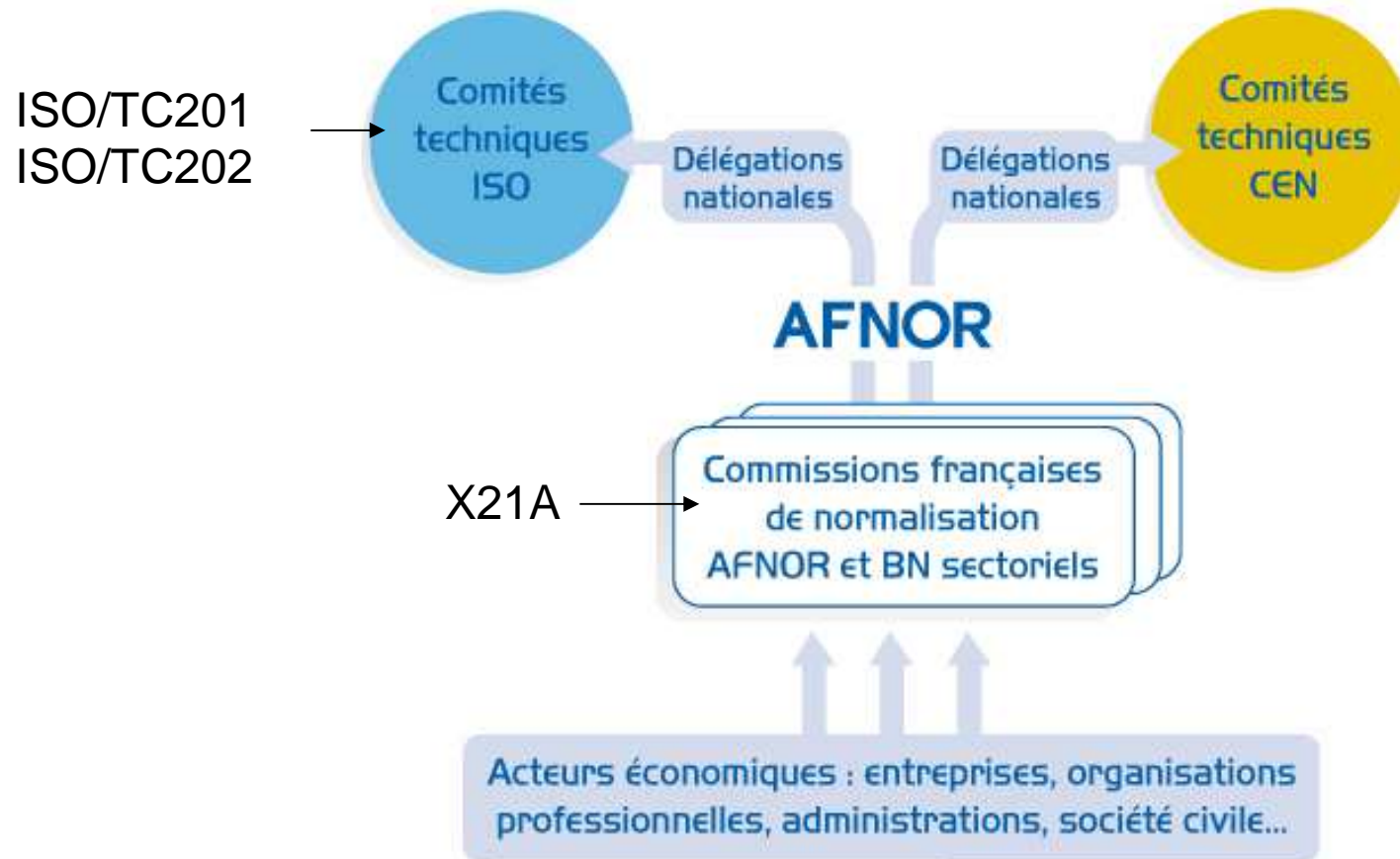
assurance d'une qualité de travail,
d'un **niveau d'efficacité** du laboratoire

PARTICIPATION au
développement des NORMES

OUTIL STRATEGIQUE

- orienter le marché en faveur des pratiques jugées préférables
- anticiper les futures exigences de son marché/secteur

L'organisation de la normalisation en MEB et Microanalyses



ISO/TC 201 : Analyse chimique des surfaces (Japon)

Domaine d'application :

⇒ Techniques d'analyse où les faisceaux d'électrons, d'ions, d'atomes ou de molécules neutres, ou de photons sont incidents sur le matériau de l'échantillon et où des électrons, des ions, des atomes ou molécules neutres, ou des photons diffusés ou émis, sont détectés.

⇒ Techniques par balayage des surfaces à l'aide de sondes et détection des signaux liés à ces surfaces.

⇒ Obtention de données analytiques pour des régions proches de la surface (généralement à moins de 20 nm), voire en profondeur selon la technique d'analyse utilisée

11 pays **P**articipants, 15 pays **O**bservateurs

Note : la microscopie électronique à balayage est du domaine des travaux de l'ISO/TC 202.

Structure :

- SC 1 : Terminologie (*Etats-Unis*)
- SC 2 : Procédures générales (*Etats-Unis*)
- SC 3 : Gestion et traitement des données (*UK*)
- SC 4 : Profilage d'épaisseur (*Japon*)
- SC 5 : Spectroscopie des électrons Auger (*Etats-Unis*)
- SC 6 : Spectrométrie de masse des ions secondaires (*Japon*)
- SC 7 : Spectroscopie de photo-électrons (*UK*)
- SC 8 : Spectroscopie à décharge lumineuse (*Japon*)
- SC 9 : Microscopie par sonde à balayage (*Corée du Sud*)

51 normes publiées depuis la création du TC en 1991

Liste sur http://www.iso.org/iso/iso_technical_committee.html?commid=54618

ISO/TC 202 : Analyse des surfaces par micro-faisceaux (Chine)

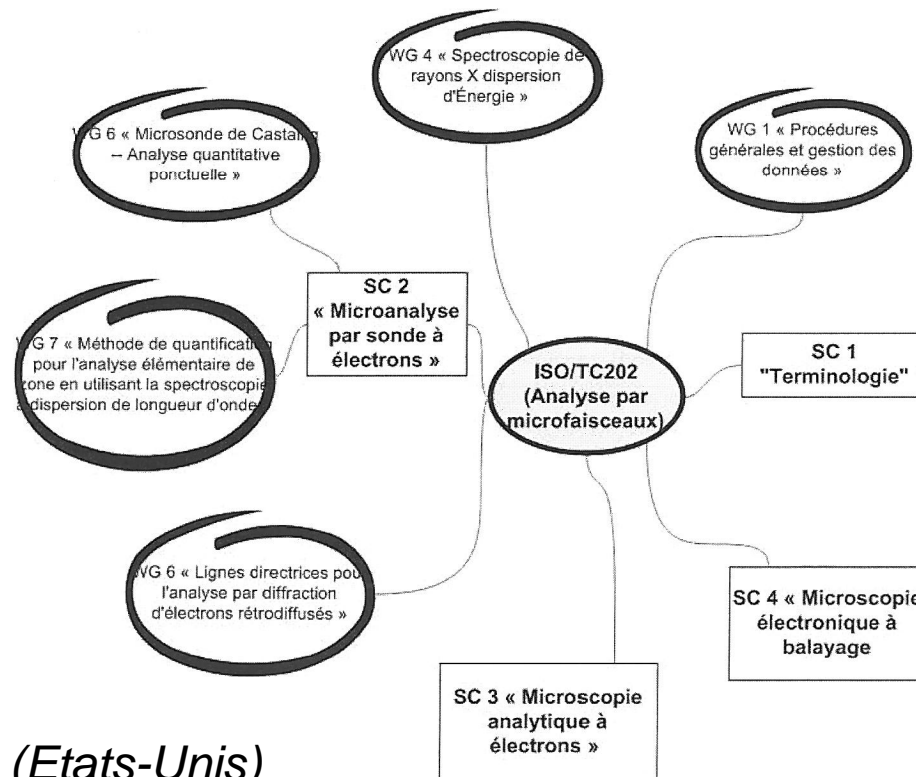
Domaine d'application :

⇒ Normalisation dans le domaine de l'analyse par microfaisceaux (mesurage, paramètres, méthodes et matériaux de référence) qui utilise des électrons comme rayon incident et des ions ou des photons comme signal de détection.

Note: L'objet consiste à analyser les caractéristiques de composition et de structure des matériaux solides. Le volume analysé fera généralement intervenir une profondeur jusqu'à 10 micromètres et une aire inférieure à 100 micromètres carrés.

14 pays **P**articipants, 7 pays **O**bservateurs

Structure de l'ISO/TC 202



SC 1 : Terminologie (*Etats-Unis*)

SC 2 : Microanalyse par sonde à électrons (*Chine*)

SC 3 : Microscopie analytique à électrons (*Japon*)

SC 4 : Microscopie électronique à balayage (*Japon*)

19 normes publiées depuis la création du TC en 1991

Liste sur http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_tc_browse.htm?commid

La commission française de normalisation X21A

Il s'agit du miroir français de l'ISO/TC 201 et de l'ISO/TC 202

Pour cette commission, AFNOR anime un réseau d'experts (5 en 2012 contre 20 en 2008), auquel sont intégrés les divers représentants des industriels, constructeurs, utilisateurs et scientifiques concernés, pour contribuer à l'élaboration et à la formulation des documents normatifs.

Sa structure :

Président : Michel LAHAYE, lahaye@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

Secrétaire : Laurie JARDEL, laurie.jardel@afnor.org

+ des Experts !

Le rôle de la Commission

Rôles de l'AFNOR

Secrétariat des commissions (FR, EN, ISO)

Suivi des projets

Reportings/communication

Support méthodologique

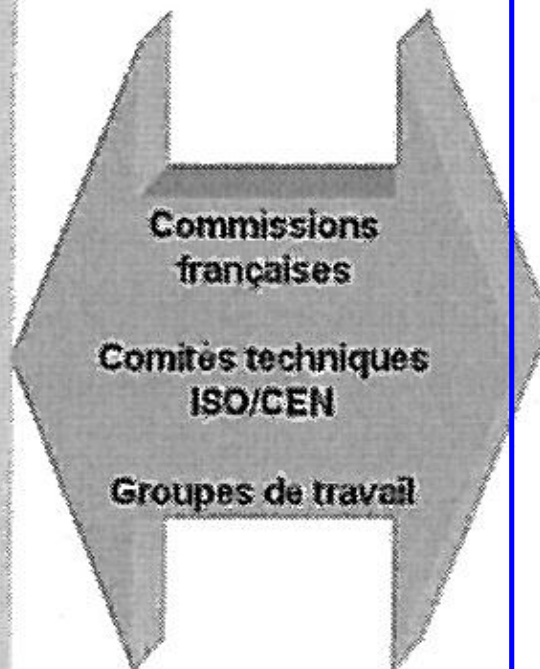
Animation réunion

Obligation de consensus

Animation du réseau d'experts

Veille réglementaire/normative

Financement



X21A

Rôles de la commission

Contenu technique

Commentaires et positions françaises

Validation technique

Validation des traductions

Animation des réunions

Faciliter le consensus

Rechercher des alliances

Les activités de la commission X21A

AFNOR est membre Q de l'ISO/TC 201 et membre P de l'ISO/TC 202

La commission X21A :

- se réunit 2 à 4 fois par an
- examine les projets ISO soumis aux enquêtes
- émet son point de vue transmis par correspondance aux Secrétariats ISO

La normalisation propose une large palette documentaire qui vient soutenir les besoins en outils normatifs de toutes les parties prenantes du domaine. Le parc normatif de la commission X21A est exclusivement constitué de normes internationales (ISO), qui sont reprises dans le catalogue français par décision des membres de la commission en fonction de la pertinence techniques du document, des besoins des parties prenantes françaises et de la disponibilité en expertise de la commission.

AFNOR participe activement aux réunions de l'ISO/TC 201 et de l'ISO/TC 202 grâce à la présence de ses délégués

Le financement de la commission

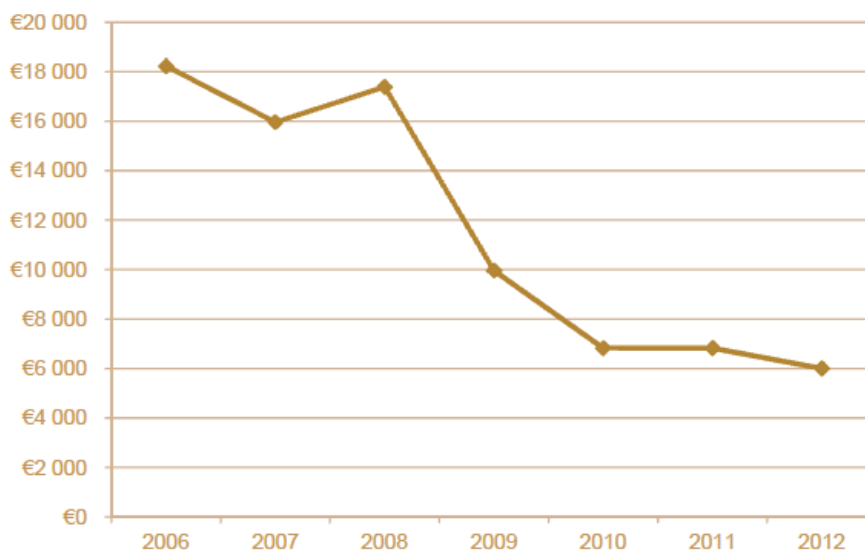
La participation au financement des travaux de normalisation sur l'analyse chimique des surfaces et l'analyse des surfaces par microfaisceaux permet à chaque société :

- d'inscrire un ou plusieurs experts à la commission de normalisation et ainsi de participer :
 - à la définition de la stratégie de la Commission ;
 - à mettre au point les positions nationales et à élaborer les contributions nationales ;
 - aux réunions européennes et internationales :
 - comme expert d'un Groupe de travail ;
 - comme animateur d'un Groupe de travail ;
 - comme membre de la délégation française au sein d'un Sous-comité ;
 - comme membre de la délégation française au sein du Comité Technique correspondant ;
 - à la rédaction d'un nouveau projet de norme ;
 - à la formation des experts donnée par AFNOR pour les adhérents ;

Etat du financement depuis 2006 (1)



Année d'exercice	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Montant du financement	18 230 €	15 960 €	17 390 €	9 960 €	6 820 €	6 820 €	6000 € *
UO	32,5 jours	22 jours	48 jours	30,5 jours	18 jours	18 jours	13 jours
Tarif jours	1 120 €	1 150 €	1 175 €	1 200 €	1 200 €	1 200 €	1 200 €



Depuis 2008
baisse du
financement →
Réduction de la
participation de la
France dans de
nombreux travaux

**Grille de tarification en vigueur pour l'exercice 2012
(Coût de l'engagement annuel par siège¹)**

Typologie d'organisme	Taille de l'organisme	Tarif adhérent 2012	Tarif non-adhérent 2012
Sponsors		Négociation particulière	
Syndicats et fédérations professionnelles majeurs du domaine		5 250 €	5 830 €
Syndicats et fédérations professionnelles mineurs du domaine		2 200 €	2 440 €
Fabricants, fournisseurs	ETI (entreprises de taille intermédiaire) de plus de 1000 salariés	3 240 €	3 600 €
	ETI (entreprises de taille intermédiaire) de 250 à 1000	3 240 €	3 600 €
Entreprises utilisatrices	ETI (entreprises de taille intermédiaire) de plus de 1000 salariés	3 240 €	3 600 €
	Autres types d'organismes utilisateurs	1 650 €	1 830 €
PME indépendantes		Gratuité	
EPST et établissements publics d'enseignement			
Associations spécifiées			

¹ Pour 2012, un siège donne droit à la participation de 3 experts de la même structure dans la commission

Bilan 2011 :

2 réunions de X21A à St Denis (93)

- 1 en mars pour valider la position FR sur les projets en cours, dont la 15632
- 1 en novembre pour débriefer la réunion internationale de Londres

1 réunion internationale du TC202, Londres (Chine en 2012)

2 normes publiées en 2011

Perspectives 2012 :

Recentrer les activités de la commission en suivant uniquement les travaux de l'ISO/TC202 « Analyse par micro-faisceaux »

Parmi les nouveaux projets à étudier :

- Analyse de couches minces par EDS et WDS
- Méthode d'analyse par cartographie du Chlore dans les bétons
- Analyse de phases par EBSD
- Méthode de calibration de l'énergie pour l'EELS
- Analyse de l'état chimique des éléments par EPMA
- Format pour les images digitales en MEB

Passage en membre Observateur pour les travaux de l'ISO/TC201 :

« Analyse chimique des surfaces », les documents restent diffusés électroniquement sur le *livelink*



Faute de financement : mise en sommeil possible de la commission en 2013



Avenir de la commission X21A Financement

Financement < à 50%

Financement = ou > à 50 %

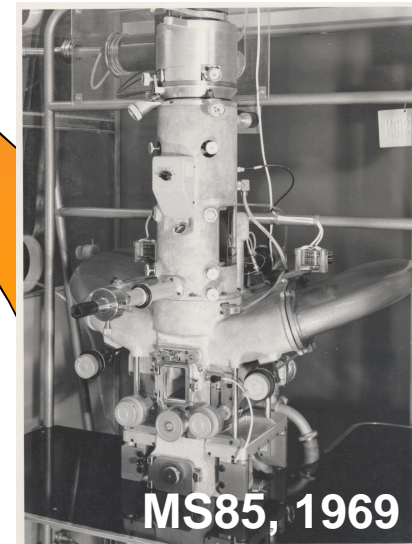
- *Information sur la mise en sommeil de la commission X21A*
- *Passage en membre O dans les structures de l'ISO/TC 202*
- *Arrêt du suivi des travaux de la commission*

- *Mise à jour du calendrier des réunions 2012*
- *Suivi des travaux pour 2013*
- *Passage en membre P dans certaines structures de l'ISO/TC 201*

Un exemple concret d'utilisation de ces normes

Intégration de la normalisation dans la mise au point d'un cahier des charges

L'historique de la Microsonde dans notre Laboratoire



≥ 2012 : ?



Cahier des charges



NORMES

Intégrer les normes à la rédaction d'un Cahier des Charges (CdC)

Allure générale d'un CdC (ex.)

1	OBJET
2	SPECIFICATIONS TECHNIQUES
3	ESSAIS D'EVALUATION
3.1	ECHANTILLON A
3.2	ECHANTILLON B
3.3	ECHANTILLONS C1 ET C2
3.4	COMPTE RENDU DES RESULTATS
4	FORMATION
5	CONTRAINTES
6	PLANNING
7	RECEPTION
7.1	ESSAIS CONTROLES TECHNIQUES EN USINE
7.2	RECEPTION PROVISoire
7.3	RECEPTION DEFINITIVE
8	GARANTIE
9	QUALITE
10	LIMITES
11	DELAIS
12	PROPOSITION DE MAINTENANCE
13	ANNEXE 1 : CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES

Le rédiger en :

1 – Utilisant les normes actuellement diffusées

2 – Proposant des tests (non sélectifs) en participant à l'élaboration des futures normes

Pour cette présentation ...

Parmi les normes actuellement diffusées

18115:2001/Amd1:2006 et Amd2:2007 : Analyse de surface / Vocabulaire

23833:2006 : Analyse par microsonde électronique (Microsonde de Castaing) - Vocabulaire

14594:2003/Cor 1 : 2009 : Guide pour la détermination des paramètres expérimentaux pour la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS)

17470:2004 : Lignes directrices pour l'analyse qualitative ponctuelle par spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDX)

22489:2006 : Analyse quantitative ponctuelle d'échantillons massifs par spectrométrie X à dispersion de longueur d'onde

14595:2003/Cor 1:2005 : Lignes directrices pour les spécifications des matériaux de référence certifiés (CRM)

Normes actuellement diffusées

Analyse de surface / Vocabulaire : 18115:2001

WDS / Vocabulaire : 23833:2006

« Cette norme définit les termes utilisés dans le cadre de la microanalyse par faisceau d'électrons (EPMA). »

Utiliser les « bons » termes pour la rédaction

Ex. :

- ✓ Spectrométrie de dispersion de longueur d'onde (WDS)
- ✓ Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)

Normes actuellement diffusées

14594:2003/Cor 1:2009 : Guide pour la détermination des paramètres expérimentaux pour la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Domaine d'application

« La présente Norme internationale spécifie les paramètres expérimentaux relatifs au faisceau primaire, le spectromètre à dispersion de longueur d'onde et l'échantillon qu'il faut connaître pour la microanalyse par sonde à électrons. Elle définit également les modes opératoires permettant de déterminer le courant de faisceau, la densité de courant, le temps mort, la résolution en longueur d'onde, le fond, l'aire d'analyse, la profondeur d'analyse et le volume d'analyse. »

Méthodes pour comparer la réponse aux spécifications techniques et les résultats des tests d'évaluation.

Ex. : “§5 Modes opératoires et mesurages »

Normes actuellement diffusées

« Il convient d'inclure dans l'entretien de routine de l'instrument un contrôle du réglage du microscope optique. »

Mouvement Objet / Microscope Optique

« Le contrat d'entretien de l'instrument doit inclure l'étalonnage de l'énergie du faisceau, du courant de faisceau et du grandissement, ainsi que le temps mort des compteurs »

Courant de faisceau

« La précision du mesurage du courant de faisceau doit être meilleure que celle requise pour l'analyse quantitative. Il convient d'effectuer périodiquement un essai de stabilité du courant primaire, en particulier avant l'étalonnage et les analyses quantitatives.

« La mesure sera effectuée par une cage de Faraday placée après le diaphragme final »

Normes actuellement diffusées

Spectromètres

✓ Paramètres liés aux pics mesurés

L'angle d'émergence

La résolution spectrale

Reproductibilité de la position spectrale

Le compteur de photons

linéarité du dispositif de
mesurage du courant

« le matériau du cristal, le rayon de courbure du réseau cristallin du cristal diffractant (parfaitement focalisant par rapport au cristal semi-focalisant), les dimensions et l'emplacement de la fenêtre d'entrée du compteur ou de la fente d'entrée, s'il y en a une. »

« contrôler le taux de comptage (n) d'une raie à faible intensité en même temps que le taux de comptage (N) d'une raie à forte intensité ; il convient que le rapport N/n soit constant dans toute la plage de mesures. Une raie $K\alpha$ peut être utilisée pour déterminer N , et la raie $K\beta$ correspondante pour déterminer n . »

✓ Paramètres liés aux logiciels

17470 (Quali) : « 6.3.2 Identification des pics détectés : Indiquer les tables de longueurs d'onde de rayons X fiables ou identifiables par traçabilité. Un exemple de table :

[2] WHITE, E.W. and JOHNSON, Jr., G.G., X-ray emission and absorption wavelengths and two-theta tables, second edition, ASTM Data Series DS 37A, 1970 »

Connaître quelle(s) table(s) sont implémentées

(ex. : identification raie de faibles énergies
(W N à côté de C K_{α})

Normes actuellement diffusées

Analyse Quantitative

Référence Grille Témoins Certificats d'étalonnage Évaluations

« 9.2 Contenu du certificat

Il convient que le certificat du matériau de référence certifié soit rédigé conformément au Guide 31 de l'ISO

L'Annexe C donne un exemple type de certificat : »

Nom du laboratoire d'essai	
Adresse	
Certificat de matériau de référence pour microanalyse par sonde à électrons	
Nom du matériau	Cobalt métal
Numéro du matériau de référence certifié	XYZ53
Date de certification	12 juillet 1997
Forme du matériau	Fil de 1 mm de diamètre
Source du matériau	Goodmetal Metal Suppliers
Préparation du matériau	Enrobé de résine époxy, poli à 0,25 µm de finition
Description	Fil de 1 mm de diamètre enrobé de résine époxy, monté dans un tube de laiton de 2 mm de diamètre. Le matériau est non toxique.
Usage prévu	Peut servir d'étalon d'étalonnage pour le cobalt.
Stabilité, transport, stockage	Stocker à l'abri de l'humidité; le stockage et le transport doivent être effectués de manière à ne pas endommager la surface polie.
Repréparation	Devra être repoli avec de l'abrasif de 0,25 µm au bout de 2 ans, voire plus tôt si l'on observe des défauts d'aspect.
Conditions d'utilisation	Très stable sous bombardement d'électrons, peut être utilisé jusqu'à 50 kV et des courants de faisceau de 100 nA, avec un faisceau très concentré.
Hétérogénéité	Les essais de matériau type montrent une hétérogénéité de moins de 0,5 %, comme l'indique la variation du taux de comptage des photons X.
Valeur certifiée	Co 99,99 %
Limite de confiance (95 %)	Haute 100,28 Basse 99,49
Valeurs non certifiées	Fe 230 µg/kg, Ni 150 µg/kg, Cu 460 µg/kg
Méthode utilisée pour l'analyse certifiée	Spectrométrie d'émission atomique.
Laboratoires d'analyse	Laboratoires chimiques nationaux, Paris, France; Goodchem Laboratories, Denver, États-Unis
Classe de matériau de référence certifié	Classe 2 ISO
Organisme délivrant le matériau de référence certifié	Micro-Supplies, Royaume-Uni
Signature du certificateur ou du fournisseur du matériau de référence certifié	
Références	Les informations concernant la source du matériau, ou d'autres études et essais, etc. peuvent être particulièrement pertinentes pour les matériaux de référence certifiés géologiques.

Normes actuellement diffusées

Modèles de corrections (ZAF, Phi-Rho-Z (s), ...) Tables μ/ρ

« *Suivant le modèle choisi, ou le programme utilisé avec une même procédure, les résultats peuvent être différents. Généralement, la précision des modèles récents est meilleure que 2% ».*

Incertitudes

« **De nombreux facteurs** peuvent contribuer à l'incertitude sur la mesure de composition chimique par microanalyse par faisceau d'électron. On peut trouver une liste de facteurs d'influences dans la réf. ISO/22309 Annexe C. »

« Contenu » des logiciels

Nature du témoin, procédure de préparation de l'échantillon, angle d'émergence, réglages faisceau, coefficients d'absorption, erreurs « humaines », ...

Annex C
(informative)

Factors affecting the uncertainty of a result

C.1 Factors

The uncertainty of analytical results can be affected by the following factors:

- Specimen/CRM/RM heterogeneity
- Specimen roughness – uncertain geometry, shadowing
- Polishing artefacts – contamination, chemical effects
- Conductive coating – not the same for specimen and CRM/RM, contribution of the coating to the analysis
- Specimen charging – poor grounding, current/voltage too high
- Incorrect geometry – working distance, tilt, elevation and azimuth angles of detector mounting to specimen chamber
- SEM/EPMA instability – kV, beam current, spot position
- Detector degradation – stability, resolution, calibration, contamination
- Process time – long enough for resolution, short enough for acceptable dead time
- Unsuitable beam settings – kV (excitation, resolution, charging), current (statistics, probe size)
- Pulse processor setting errors - not same specimen/reference material
- Inadequate statistics – beam current/count time combination
- Element misidentification – overlaps, escape peaks, pile-up peaks – software efficiency
- Background subtraction errors – modelling, interpolation, filter performance
- CRM/RM errors – preparation, positioning, coating
- Stored/calculated profile errors – overlapping lines, incorrect conditions
- Matrix correction errors – no accepted tabulations
- Beam spill – beam size > feature size, fluorescence effects across boundaries
- Missing elements - matrix correction errors, low analytical totals, normalisation errors

« We need You »



Rejoignez la Commission X21/A pour participer à l'élaboration et la validation de ces normes

Contacts : Président : Michel LAHAYE, lahaye@icmcb-bordeaux.cnrs.fr
 Secrétaire : Laurie JARDEL, laurie.jardel@afnor.org

MERCI DE VOTRE ATTENTION