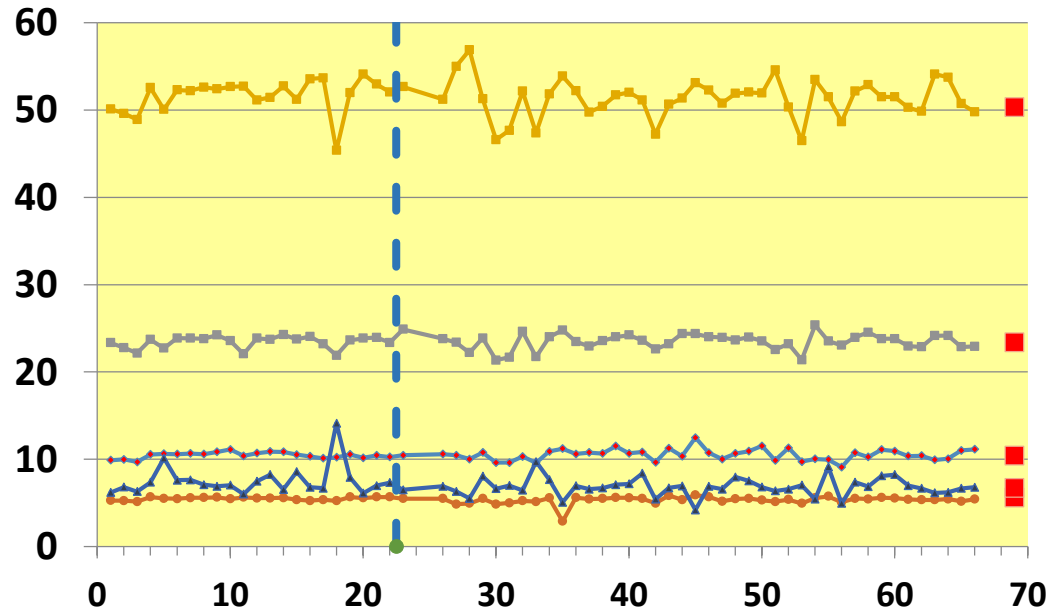


Echantillon test :

Proposition d'un nouveau circuit d'intercomparaison GN-MEBA



Après 2004, 2009 et 2012, nous vous proposons un nouveau circuit d'intercomparaison (« échantillon test ») durant l'année 2016

2004 : alliage de maillechort (Cu-Zn-Ni)

2009 : pièce de 10 cts d'euro (alliage Cupro-aluminium Cu-Al-Zn traces de Sn)

2012 : Verre métallique (Ni – Co – Cr – Fe – Mo - B)



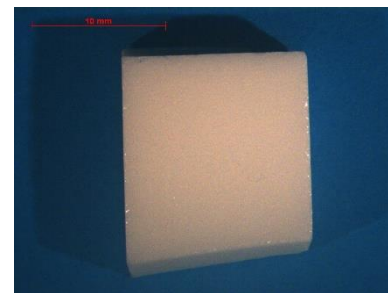
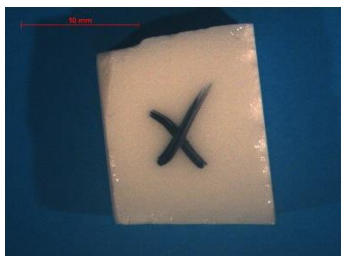
2016 : un vase en céramique⁽¹⁾...

L'échantillon sera fourni sous la forme d'un parallélépipède de 1cm de côté et de quelques mm d'épaisseur.

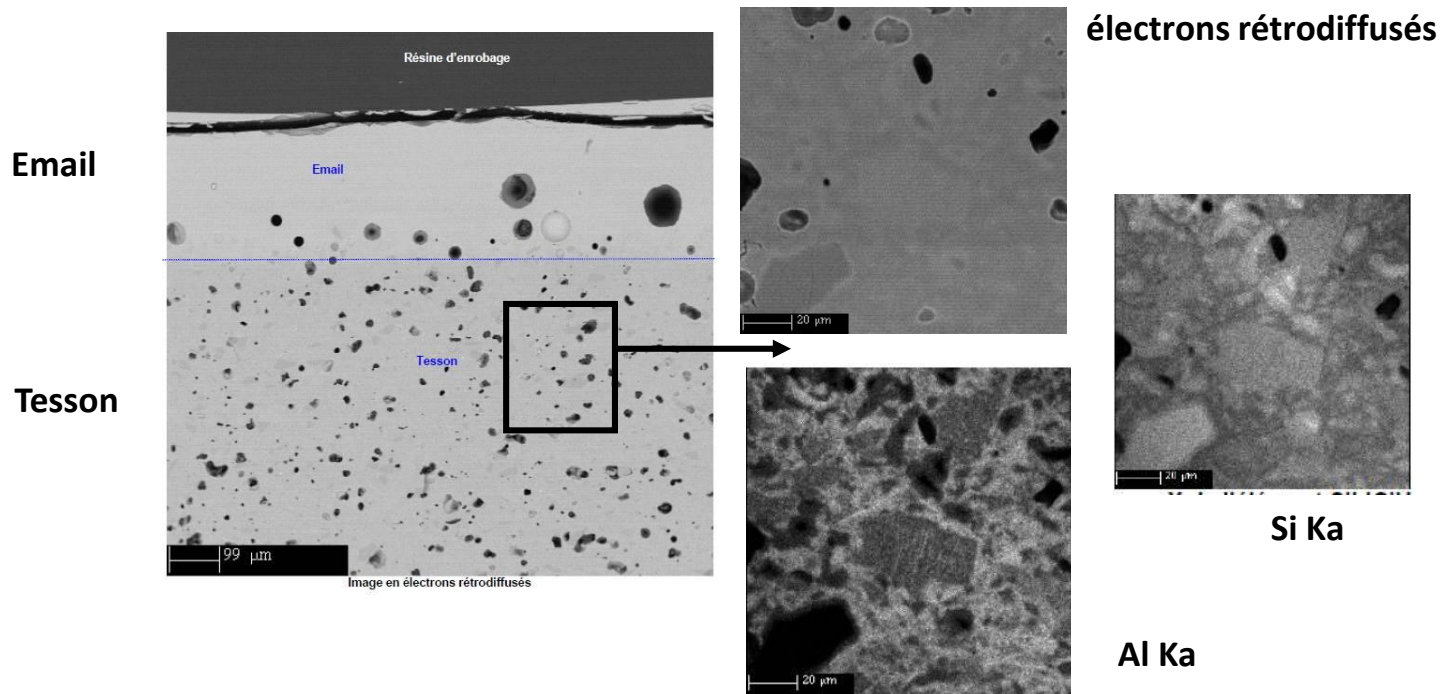
De part et d'autre une couche d'environ 300µm constitue l'émail qui entoure le tesson.

Seule la face convexe (extérieure) est à analyser

La face concave (intérieure) est marquée d'une croix



(1) Fourni gracieusement par La Société Française de Céramique (Marie Eline Couturier)



Programme de travail

1 - Ce circuit est ouvert à tous les instruments :

- MEB équipé d'un EDS
- MEB équipé d'un EDS + WDS
- Microsondes électroniques
- et même, pourquoi pas, à d'autres moyens d'analyse (μ fluo, SIMS...)

Programme

1 - Préparation :

L'échantillon devra être de préférence enrobé et poli, de façon à pouvoir être analysé sur la tranche (seul l'émail sur la partie convexe est à analyser).

Isolant il devra être métallisé (ou, si on dispose d'un MEB à pression variable ou environnemental, il pourra être analysé non métallisé mais sous atmosphère gazeuse)

Dans tous les cas, assurez vous de la bonne conductibilité de votre échantillon par l'observation de la limite de Duane-Hunt()*

2 – Réaliser une image en électrons rétrodiffusés de l'émail pour vérifier l'homogénéité

3 – Analyse qualitative de l'émail afin de déterminer la présence des différents éléments (majeur et traces si possible)

4 – Analyse quantitative des éléments détectés

Conditions d'analyse :

- tension d'accélération : 15 kV
- 10 comptages minimum (ou spectres) avec ou sans témoin
- les temps d'acquisition, l'intensité électronique sont laissés à votre choix

() La limite de Duane Hunt correspond à la limite de l'émission de fond continu ; pour l'observer en EDS il faut visualiser le spectre dans une gamme d'énergie supérieure à la tension d'accélération (20 keV pour une tension de 15 kV), cette limite doit correspondre à l'énergie primaire des électrons s'il n'y a pas de problème de charge.*

**5 – Vous pouvez utiliser tous les instruments à votre disposition
(chaque instrument fera l'objet d'un rapport séparé)**

Il sera indispensable de renseigner le plus précisément possible à la fois les caractéristiques de votre spectromètre que les paramètres d'analyse qui figureront sur le questionnaire qui vous sera envoyé.

Questions subsidiaires

La partie centrale (tesson) étant hétérogène, elle pourra être utilisée pour d'autres tests non obligatoires mais qui pourraient être intéressants :

1 – Constitution d'une base de données sur les contrastes obtenus avec différents détecteurs :

effectuer à l'aide de tous vos détecteurs d'électrons (secondaires et rétrodiffusés) une image du tesson dans des conditions identiques (champ imagé entre 100 et 150 μm)

Pour chaque image, préciser clairement la nature du détecteur

2 – Cartographies X des différents éléments (au même grandissement)

Organisation et « timing »

1 – Les labos intéressés présents à la réunion et qui se sont inscrits directement ont reçu un échantillon mais il leur est demandé de confirmer par mail à mon adresse :

jacky.ruste@free.fr

(avec copie à François Brisset :

francois.brisset@u-psud.fr)

- *Un fichier explicatif avec les informations à fournir leur sera envoyé par la suite*

2 – Pour les laboratoires non présents mais qui souhaitent participer, ils devront s'inscrire par mail à l'adresse ci-dessus, ils recevront rapidement l'échantillon et le fichier explicatif.

3 – Dès que les analyses seront faites, ces labos devront m'adresser les résultats (si possible avant la fin juin 2016) et renvoyer si nécessaire l'échantillon à l'adresse qui leur sera communiquée

4 – La synthèse des résultats (anonyme) sera présentée lors de la réunion de décembre 2016

***Ce circuit n'est pas réservé uniquement aux laboratoires
« expérimentés » mais à tous !***

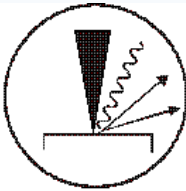
***Au contraire, les laboratoires « néophytes » trouveront un
grand intérêt à participer afin de se tester et de mettre
(éventuellement) en évidence quelques problèmes
« opérationnels »***

2004 : 55 laboratoires 😊

2009 : 50 laboratoires 😞

2012 : 56 laboratoires 😊

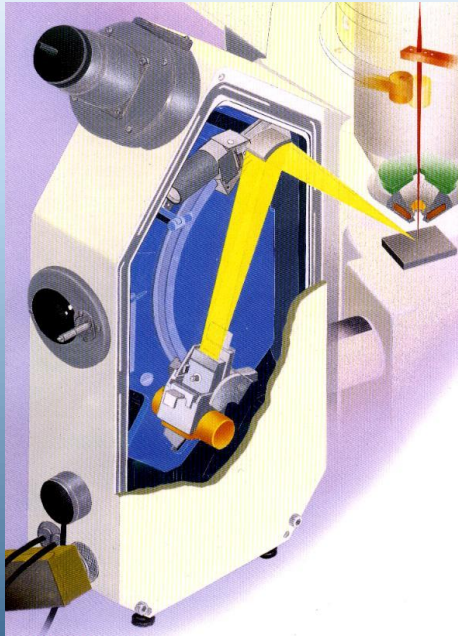
et combien en 2016 ?



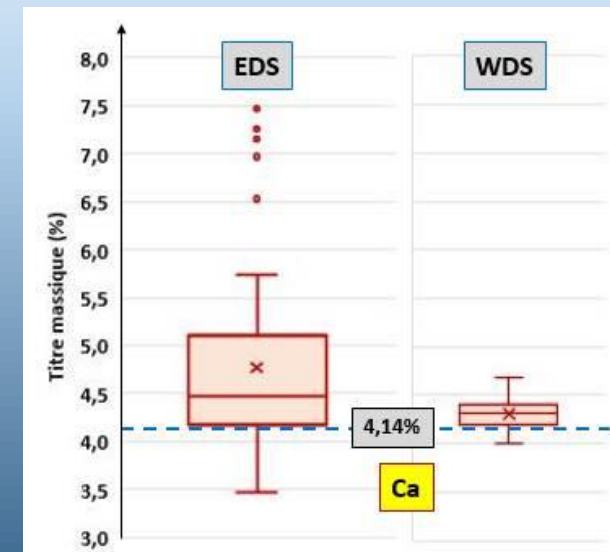
PARIS 28-29 novembre 2016

Echantillon test 2016

Synthèse

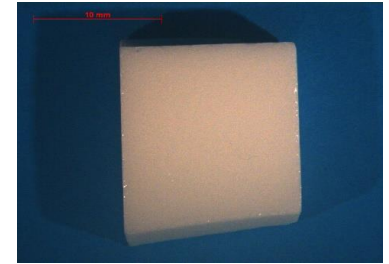


Jacky RUSTE
GN-MEBA / Microscopie Icaunaise



Pour cette nouvelle étude on a choisi un vase en céramique⁽¹⁾...

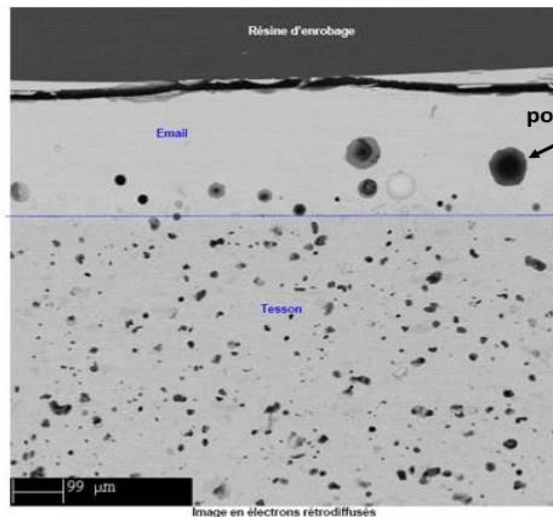
L'échantillon a été fourni sous la forme d'un parallélépipède de 1cm de côté et de quelques mm d'épaisseur. De part et d'autre un couche d'environ 300µm constitue l'émail qui entoure le tesson.



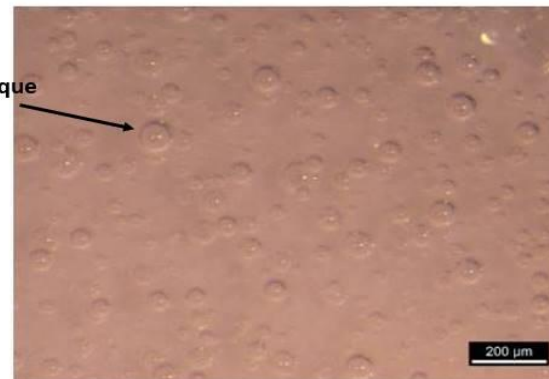
Seul la couche d'émail externe (homogène) était à analyser quantitativement. Le tesson pouvait être utilisé éventuellement pour réaliser des cartographies X.

Composition de l'émail (titre massique %)

O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ba
49,36	0,52	1,45	7,09	34,77	2,24	4,14	0,14	0,09



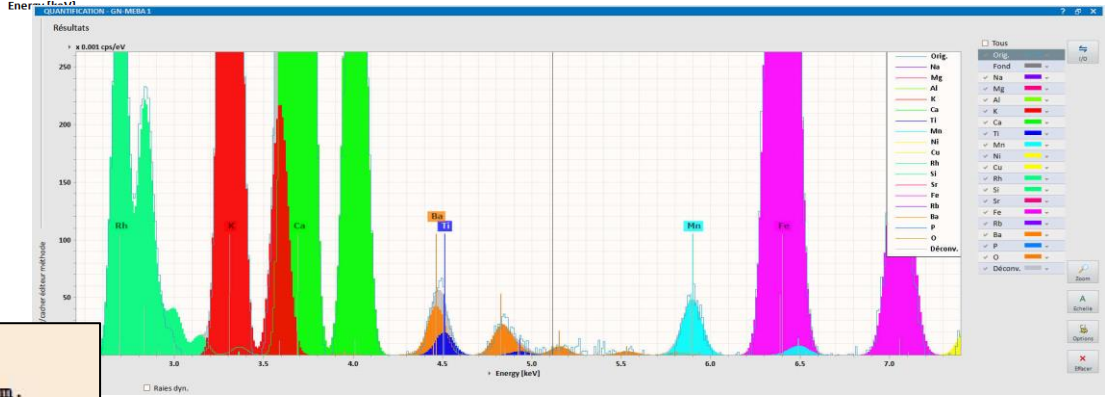
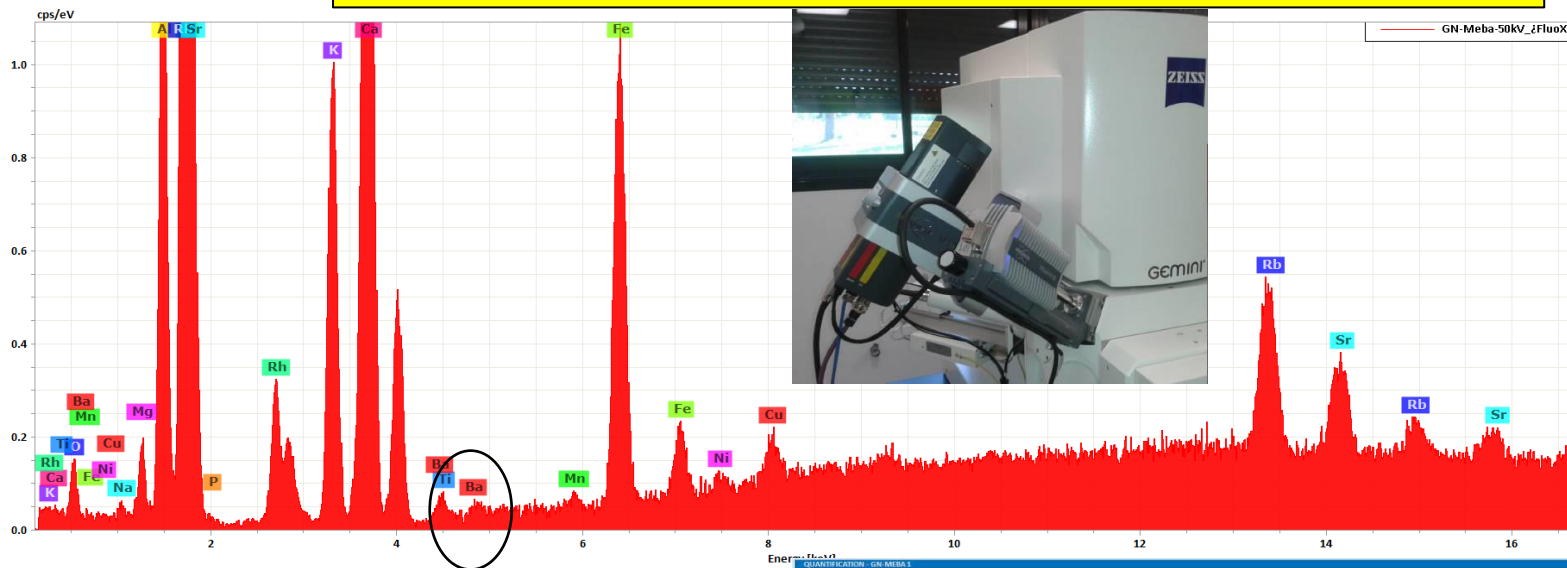
Vue en coupe



Vue de l'émail en surface

(1) Fourni gracieusement par le Centre Technique Industriel de la Céramique (Marie Eline Couturier)

Analyse par μ fluorescence X sur MEB (SDD Bruker 30mm² – 15kV)



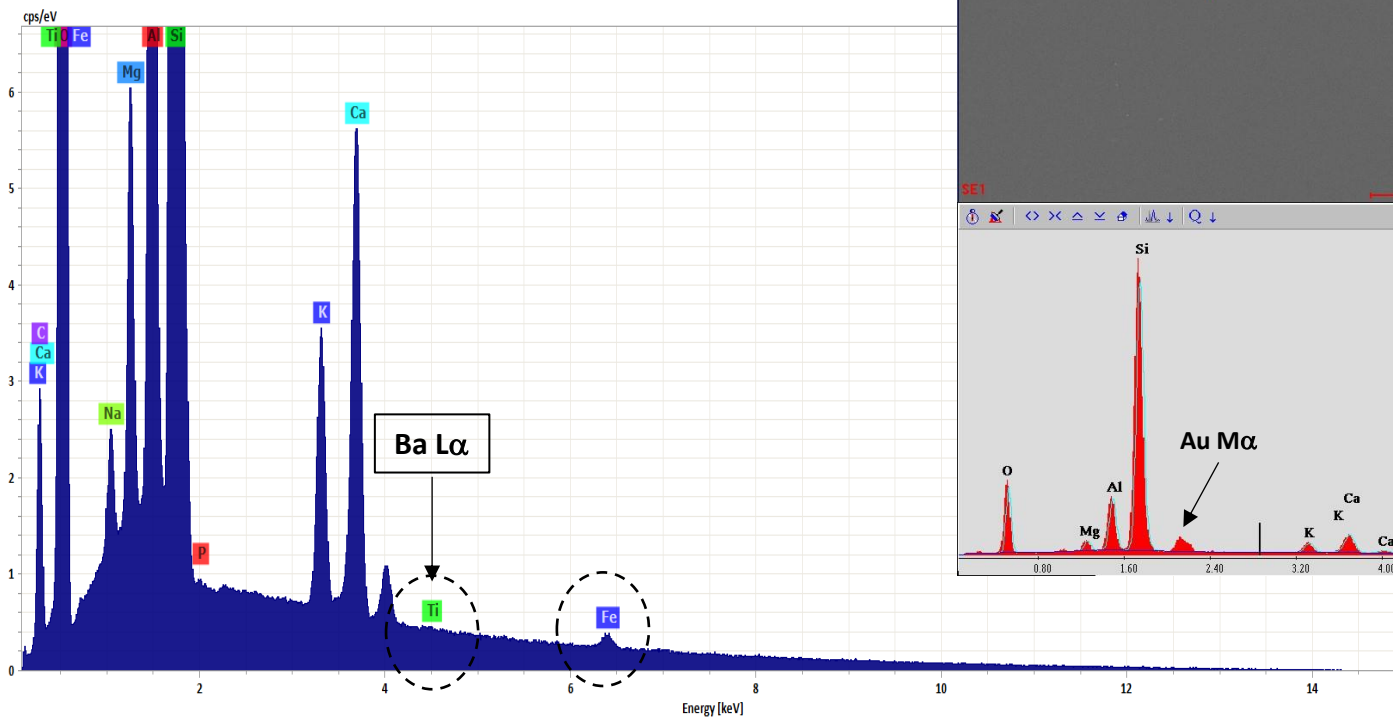
Analyse PhiRho(Z) (sans témoins)

Élément	Raie	Net Mass.	norm. Comp. norm.		
			[%]	[%]	[%]
oxygène	K-Serie	787078	49.40	63.83	0.00
silicium	K-Serie	2162633	35.07	25.81	SiO2 75.02
aluminium	K-Serie	418157	6.65	5.09	Al2O3 12.56
calcium	K-Serie	155640	4.37	2.25	CaO 6.11
potassium	K-Serie	85084	2.03	1.08	K2O 2.45
magnésium	K-Serie	89368	1.47	1.25	MgO 2.44
sodium	K-Serie	25045	0.57	0.51	Na2O 0.77
fer	K-Serie	5273	0.42	0.15	Fe2O3 0.60
titane	K-Serie	553	0.02	0.01	TiO2 0.03
phosphore	K-Serie	575	0.01	0.01	P2O5 0.03
carbone	K-Serie	36837	0.00	0.00	0.00
Total :			100.00	100.00	100.00

Composition de l'émail donnée par le CTIC (titre massique %)

O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ba
49,36	0,52	1,45	7,09	34,77	2,24	4,14	0,14	0,09

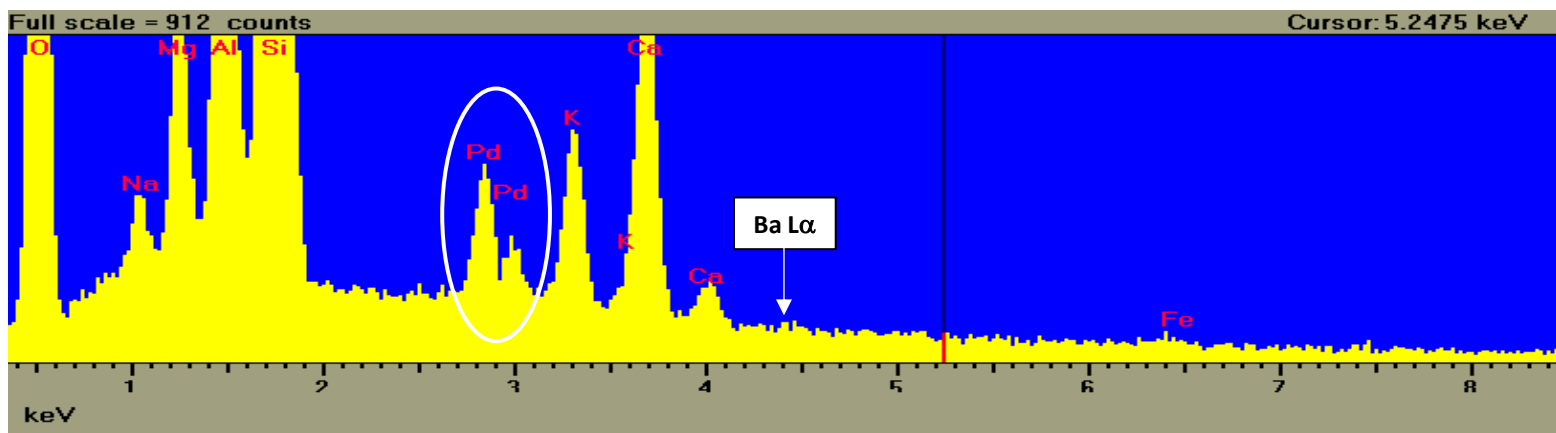
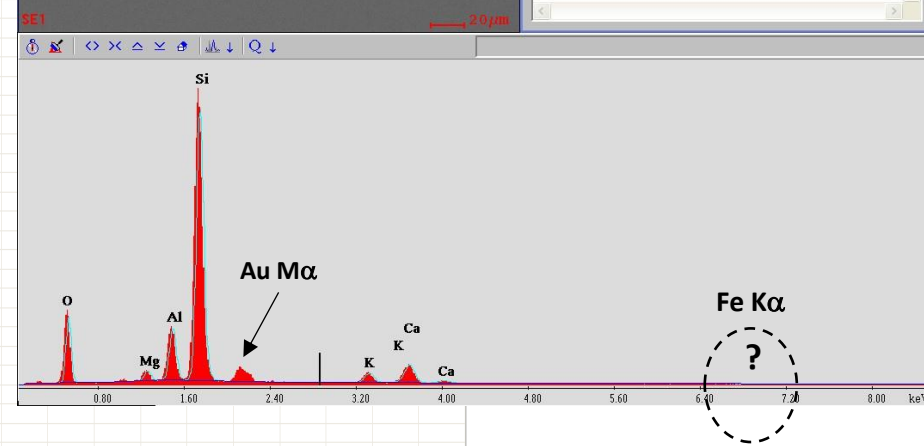
Quelques spectres EDS



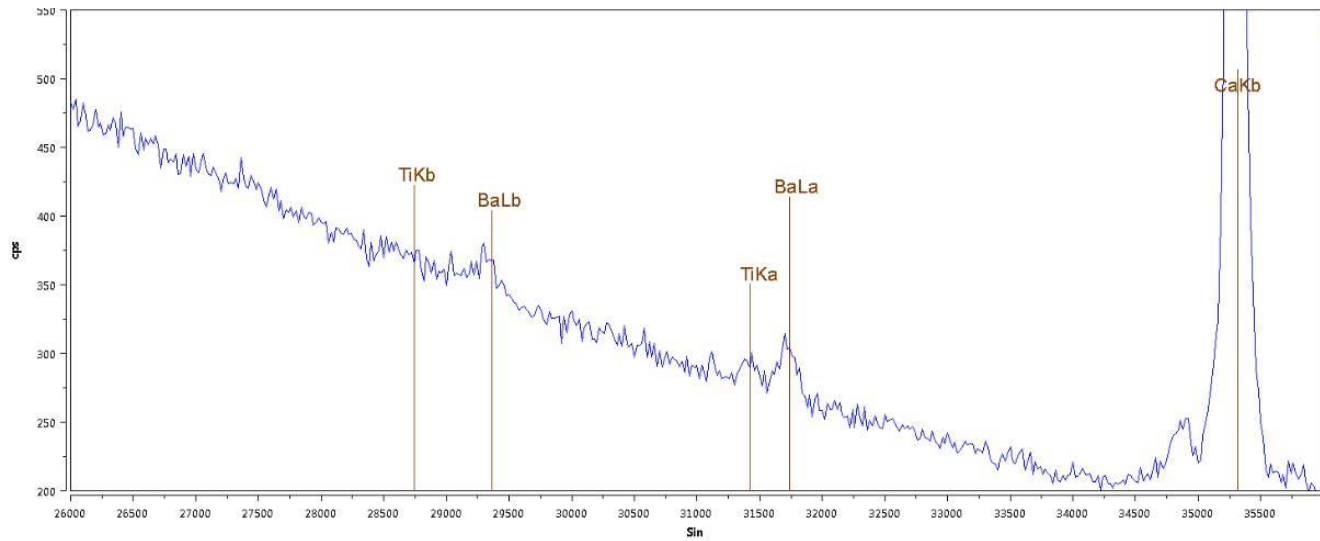
Standardless Quantitative Data

Matrix Correction: ZAF

Element	Wt%	At%
OK	32.43	46.52
MgK	1.71	1.61
AlK	8.08	6.87
SiK	48.58	39.69
KK	3.16	1.85
CaK	6.05	3.46



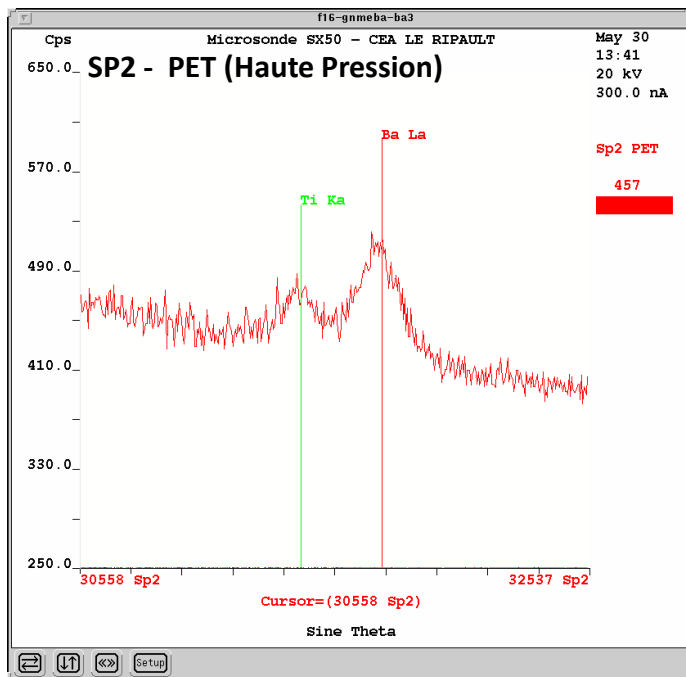
Spectres WDS



détection du baryum (0,09%)
(SX FIVE - LPET)
(Ti ~200 ppm)

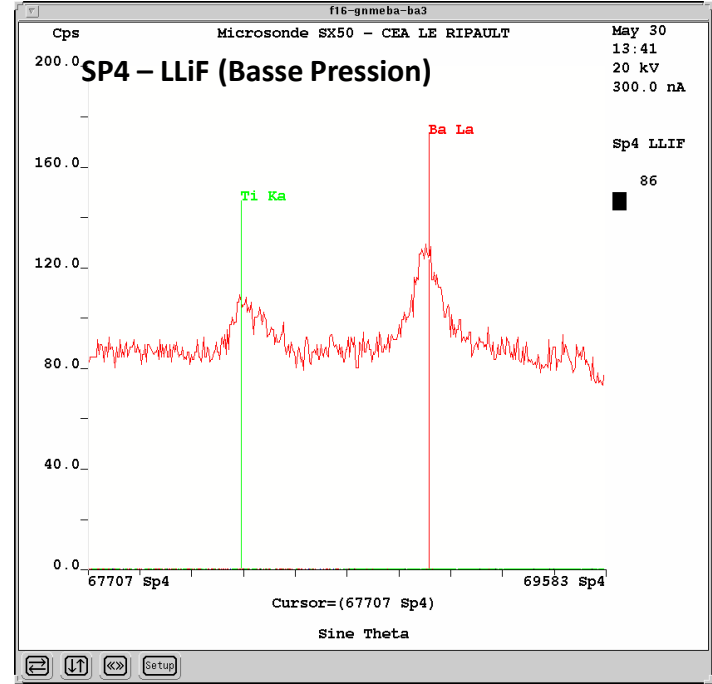
(document Michel Outrequin)

SX 50 - 20 kV, 300 nA,
6,5 secondes par point)



(documents Jean Louis Longuet)

*meilleure rendement
plus faible résolution*



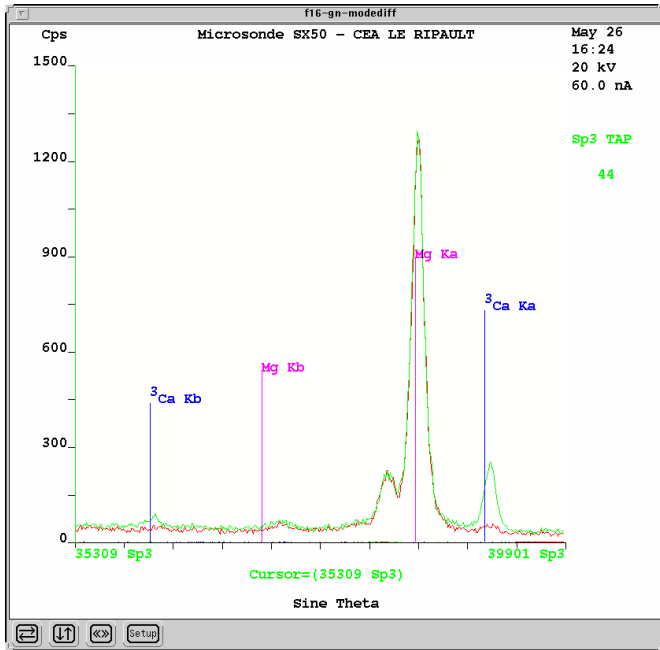
*meilleure résolution
plus faible rendement*

Analyse du Si et Mg en présence de Ca et K :

Interférence avec Ordres Multiples :

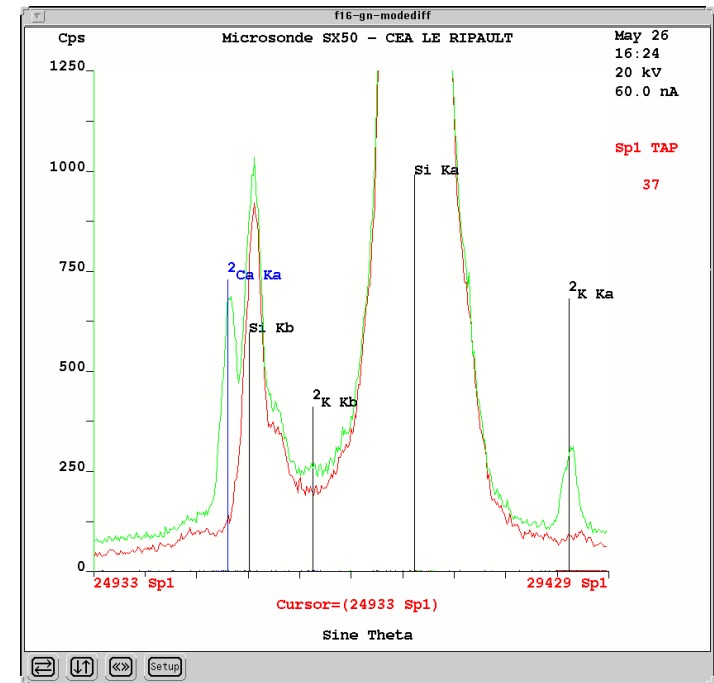
Si K_{α} avec $2K K_{\alpha-\beta}$ et $2Ca K_{\alpha}$

Mg K_{α} avec $3Ca K_{\alpha}$



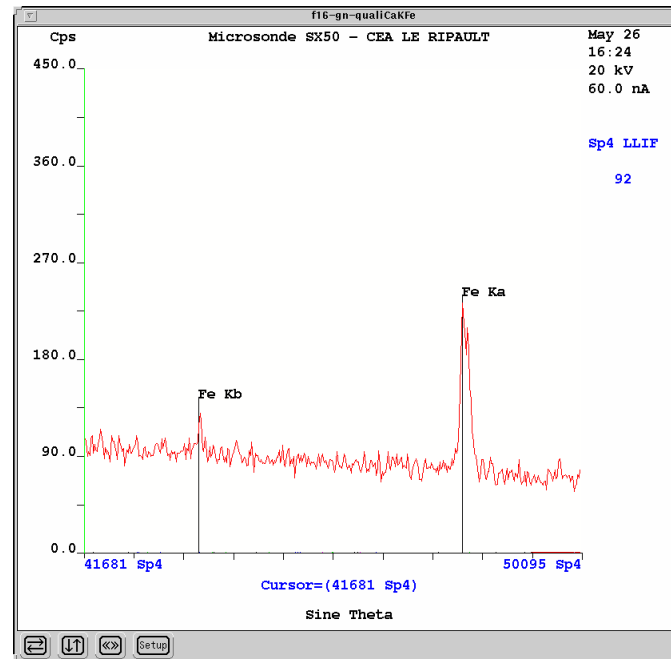
PHA TAP réglés en Mode Diff sur Si K_{α} et Mg K_{α}

Vert : Mode intégral
Rouge : Mode Différentiel



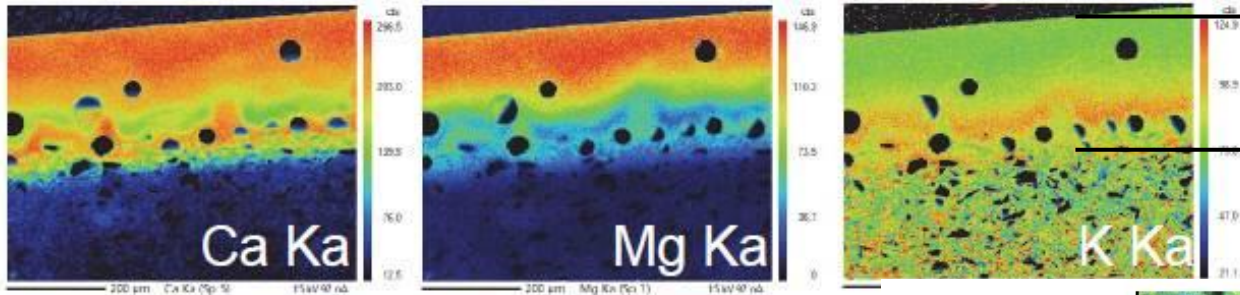
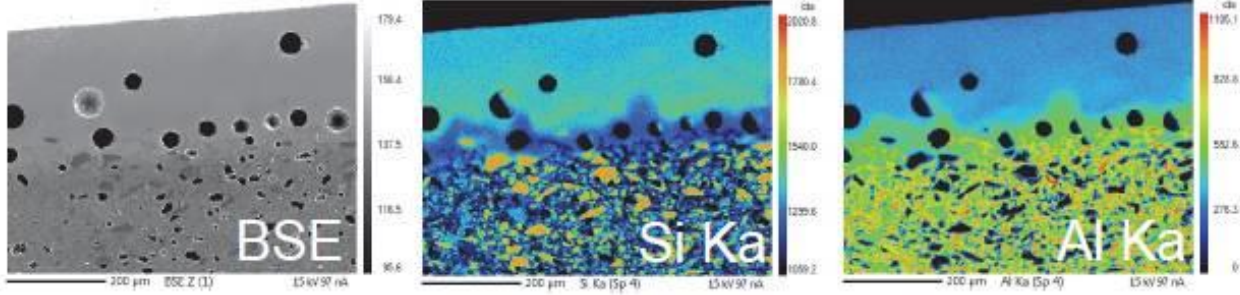
détection du fer (0,14%)
(LLIF)

(documents Jean Louis Longuet)



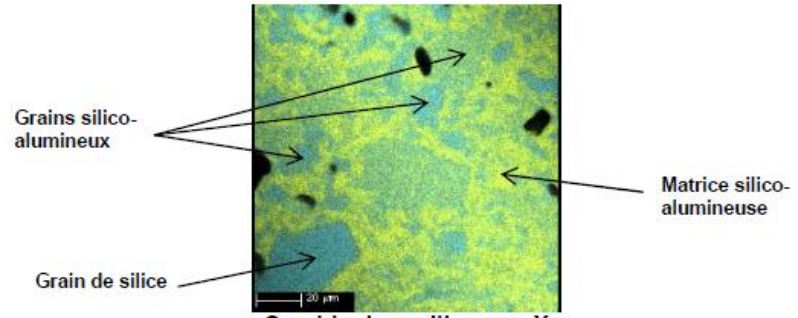
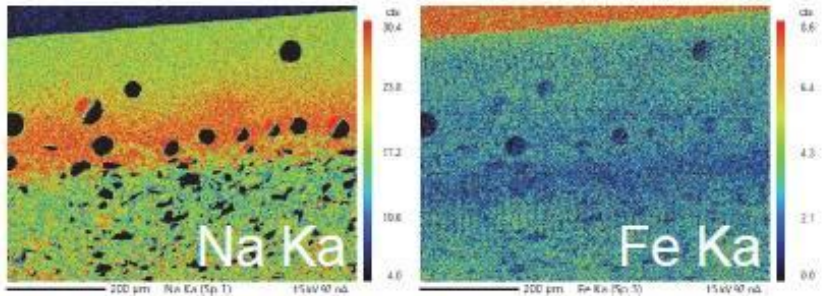
15keV-100nA

Cartographies X
(Caméca SX Five FE)



→ émail

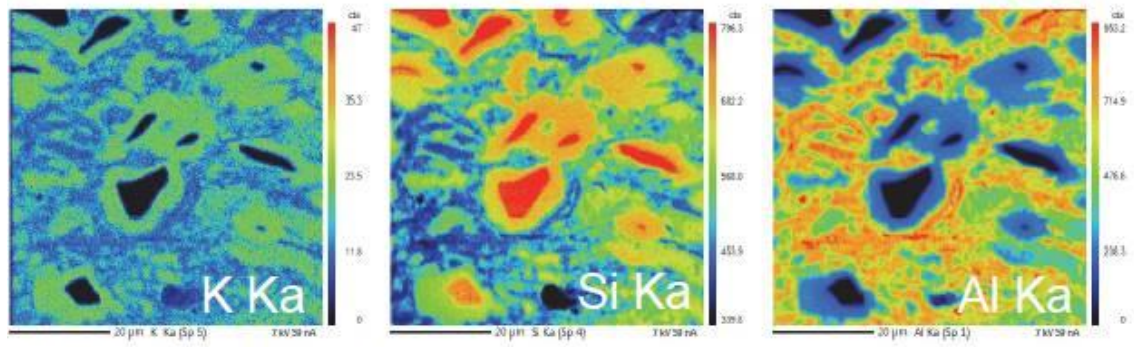
→ tesson



Combinaison d'images X
SILICIUM + ALUMINIUM

7keV-60nA: t

cartographies X du tesson

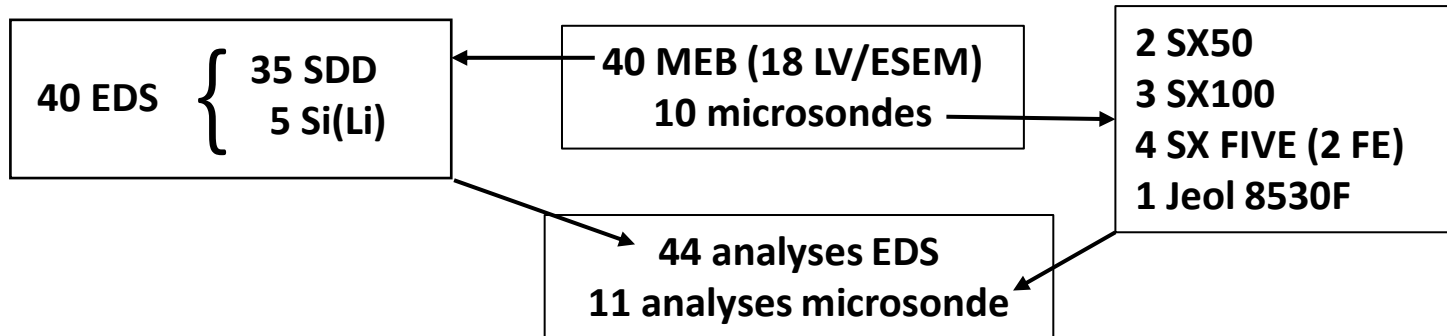


750 x 550 pixels, 25 ms dwell time per pixel

Données statistiques

nombre d'échantillons envoyés : plus de 70...

Nombre de laboratoires participants : 37



Conditions opératoires EDS

procédure correctrice

- ZAF 13
- Phiroz 27
- non précisé 4

témoins :

- sans témoin 18
- bibliothèque 21
- réel (?) 4
- non précisé 1

Analyse :

- ponctuelle 14
- balayage 23
- non précisé 7

Fond continu

- modélisation 19
- filtre num. 15
- non précisé 9

préparation :

- enrobage 21
- métallisation 31
- non métallisé 13

carbone 26
métal 5

3 Au
1 Au/Pd
1 Pt

Echantillons :

2005 : alliage de mallechort

2009 : alliage cupro-aluminium

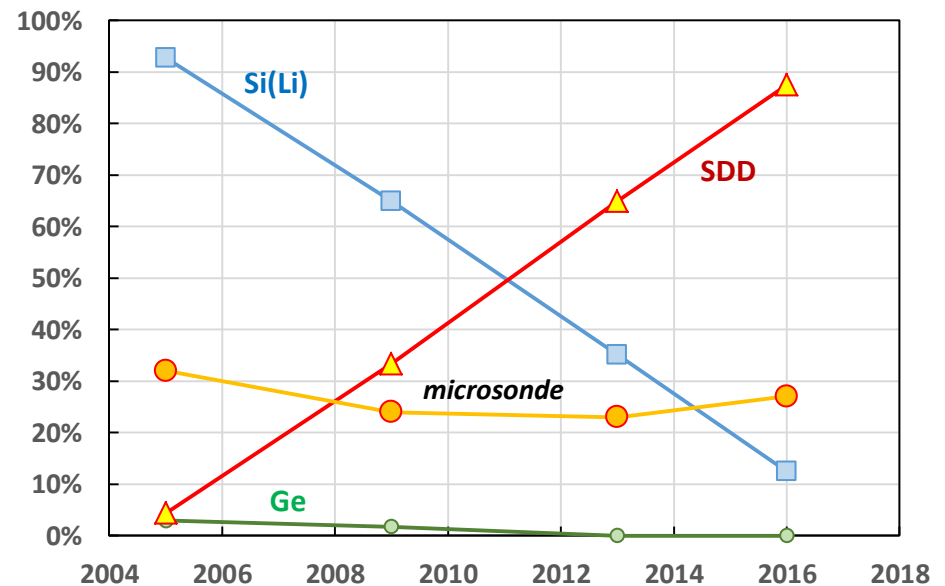
2013 : verre de nickel

2016 : céramique...

On constate :

- la plus faible participation (échantillon ? temps disponible ?...)
- le remplacement progressif du Si(Li) par le SDD
- la part de la microsonde à peu près constante
- contrairement à nos attentes pas de WDS/MEB !

	2005	2009	2013	2016
Labos	66	50	56	37
EDS	69	57	57	40
Ge	2	1	0	0
Si(Li)	64	37	20	5
SDD	3	19	37	35
Microsonde	21	12	13	10
WDS/MEB	0	2	5	0



Dans la suite de cet exposé, le calcul de la moyenne est défini au sens des moindres carrés, c'est-à-dire par la moyenne arithmétique :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

La dispersion est calculée par l'écart-type de la distribution, racine carrée de la variance :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [x_i - \bar{x}]^2}{n-1}}$$

L'intervalle de confiance est donné avec 1 écart-type, c'est-à-dire qu'il y a 68% de chance que la valeur réelle X soit comprise entre :

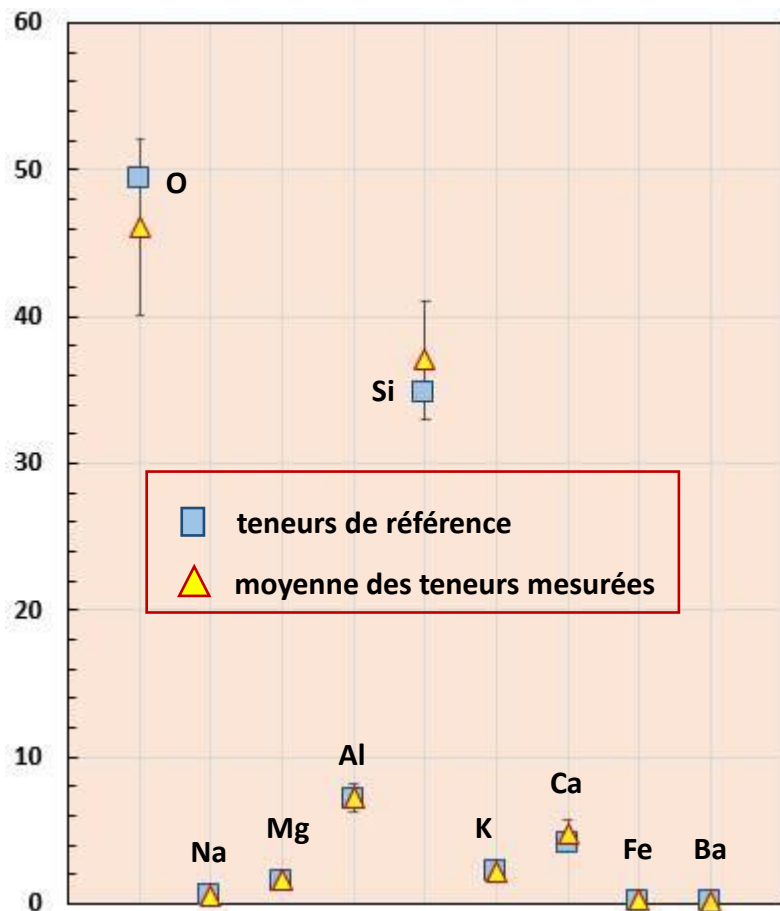
$$\bar{x} \pm \sigma \quad \longrightarrow \quad \bar{x} - \sigma \leq X \leq \bar{x} + \sigma$$

! On n'a le droit d'appliquer la loi normale qu'aux intensités mesurées et non aux k-ratio (rapport d'intensités) et donc aux titres massiques mesurés...

La méthode rigoureuse pour calculer la dispersion statistique relative au titre massique existe (Tixier-Bastenaire) mais elle est très compliquée à appliquer !

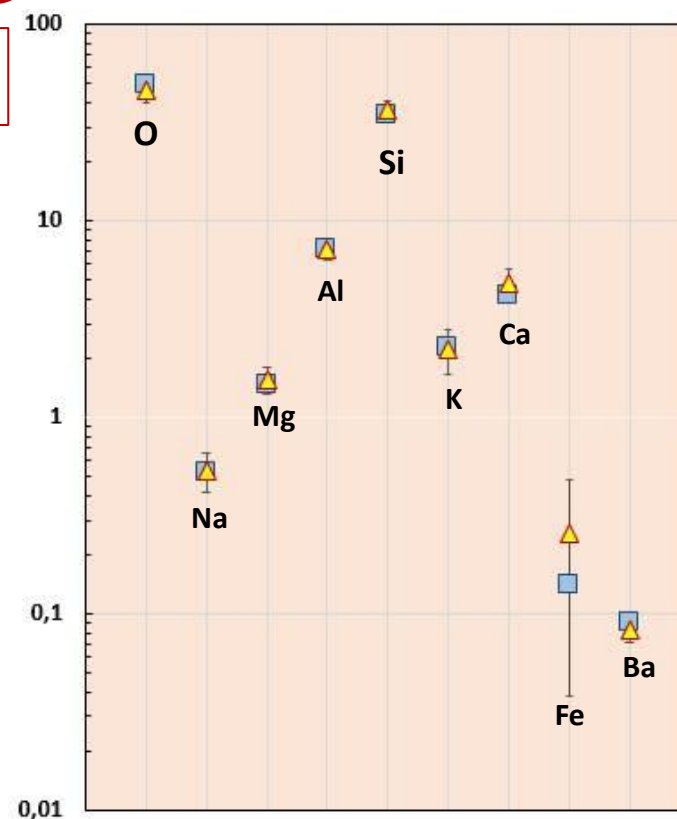
Mais en général l'erreur commise est faible et donc on va se permettre (comme tout le monde) d'appliquer la loi normale...

Résumé des résultats d'analyses EDS



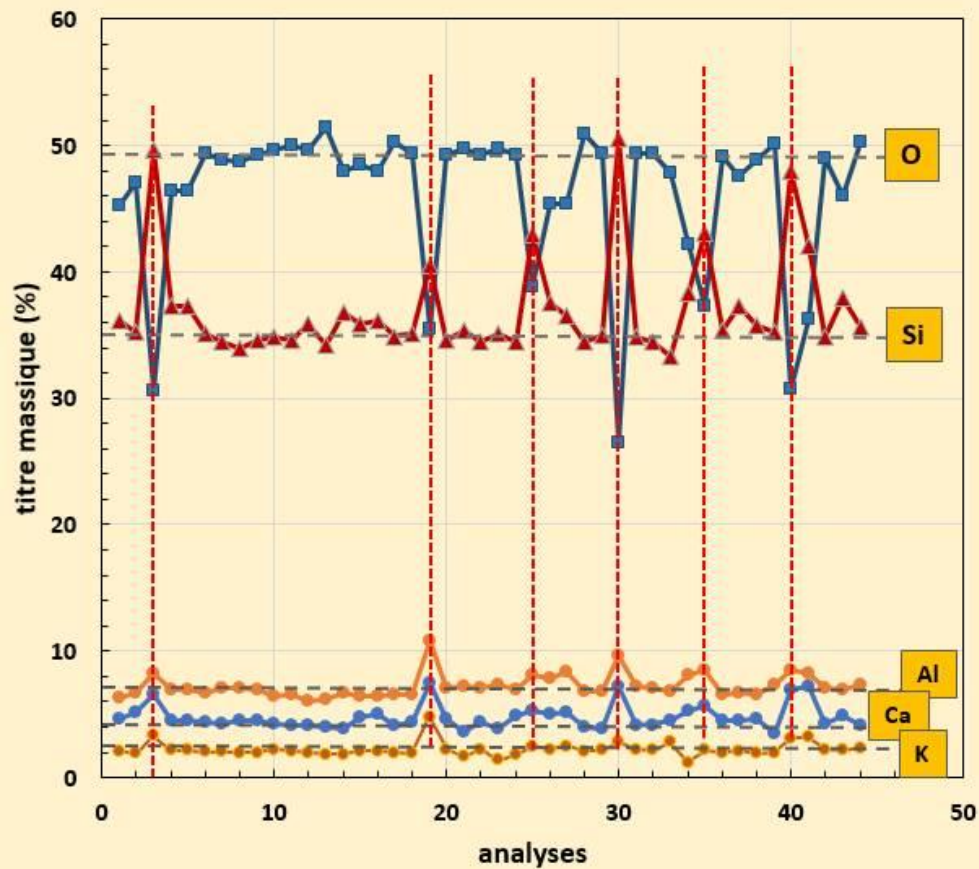
	Nb de mesures	% théorique		étendue
O	(44)	49,4	$46,13 \pm 6,0$	[26,5 – 51,4]
Na	(43)	0,52	$0,54 \pm 0,12$	[0 – 0,78]
Mg	(44)	1,45	$1,56 \pm 0,24$	[0,61 – 2,09]
Al	(44)	7,1	$7,22 \pm 0,92$	[6,04 – 10,75]
Si	(44)	34,8	$37,0 \pm 4,0$	[33,3 – 50,1]
K	(44)	2,24	$2,2 \pm 0,6$	[1,17 – 4,8]
Ca	(44)	4,14	$4,8 \pm 1,0$	[3,5 – 7,5]
Fe	(32)	0,14	$0,26 \pm 0,22$	[0 – 0,72]
Ba	(2)	0,09	$0,08 \pm 0,01$	[0,08 – 0,09]

1 seul laboratoire



La moyenne de toutes les analyses est proche de la valeur attendue... « *la sagesse des foules* »

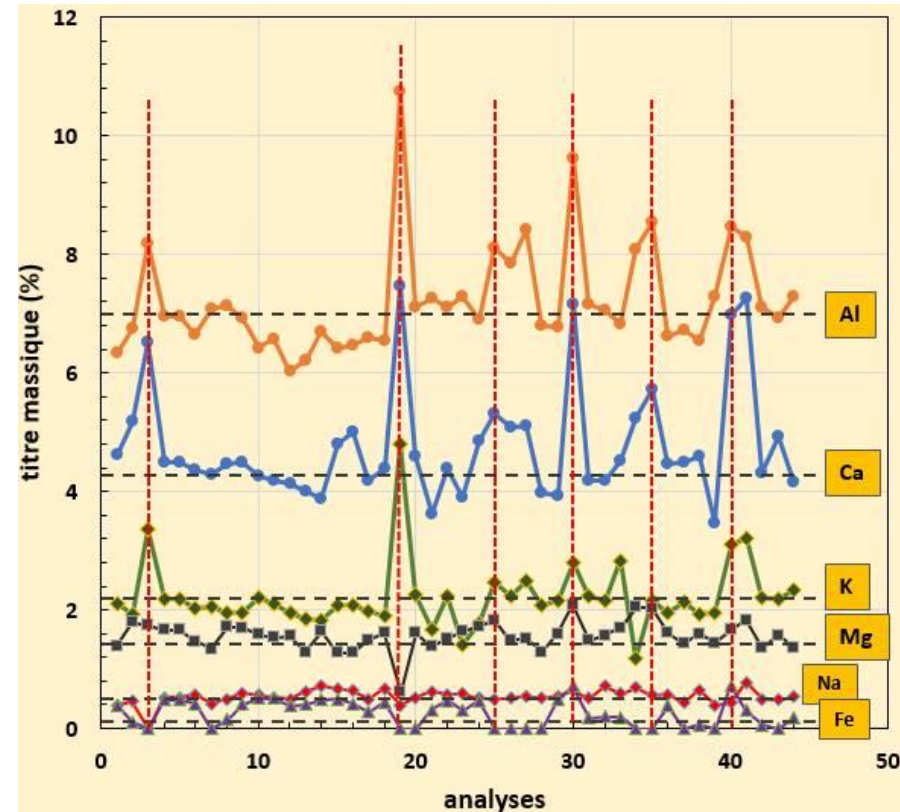
Analyse EDS (classées par ordre chronologique)

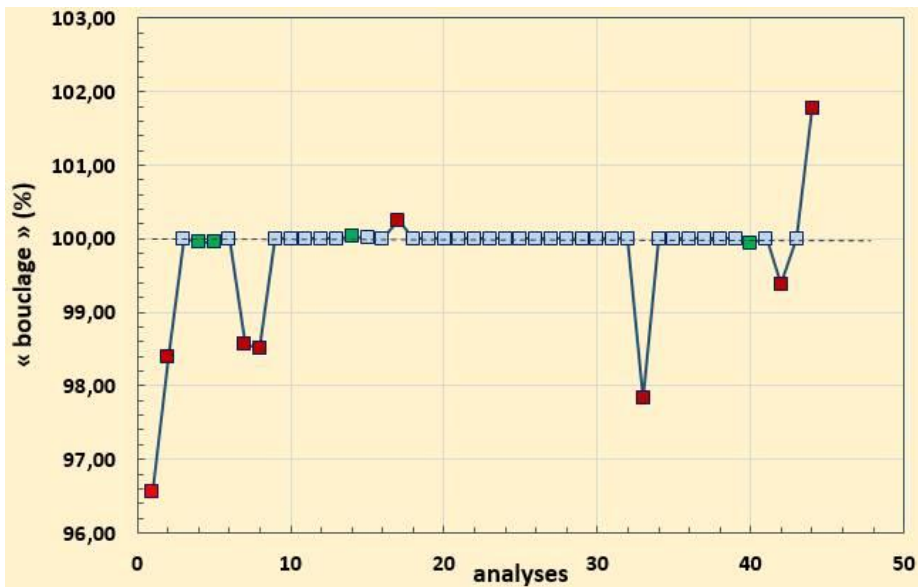


O	$46,13 \pm 6,0$	49,4
Si	$37,0 \pm 4,0$	34,8
Al	$7,22 \pm 0,92$	7,1
Ca	$4,8 \pm 1,0$	4,1
K	$2,2 \pm 0,6$	2,2
Mg	$1,56 \pm 0,24$	1,4
Na	$0,54 \pm 0,12$	0,5
Fe	$0,36 \pm 0,18$	0,14
Ba	$0,08 \pm 0,01$	

Excepté pour quelques analyses les résultats sont satisfaisants dans l'ensemble

L'oxygène étant généralement dosé par différence et avec la normalisation, toute erreur sur l'analyse du Si se traduira par des fortes variations sur les autres éléments





« bouclage » :

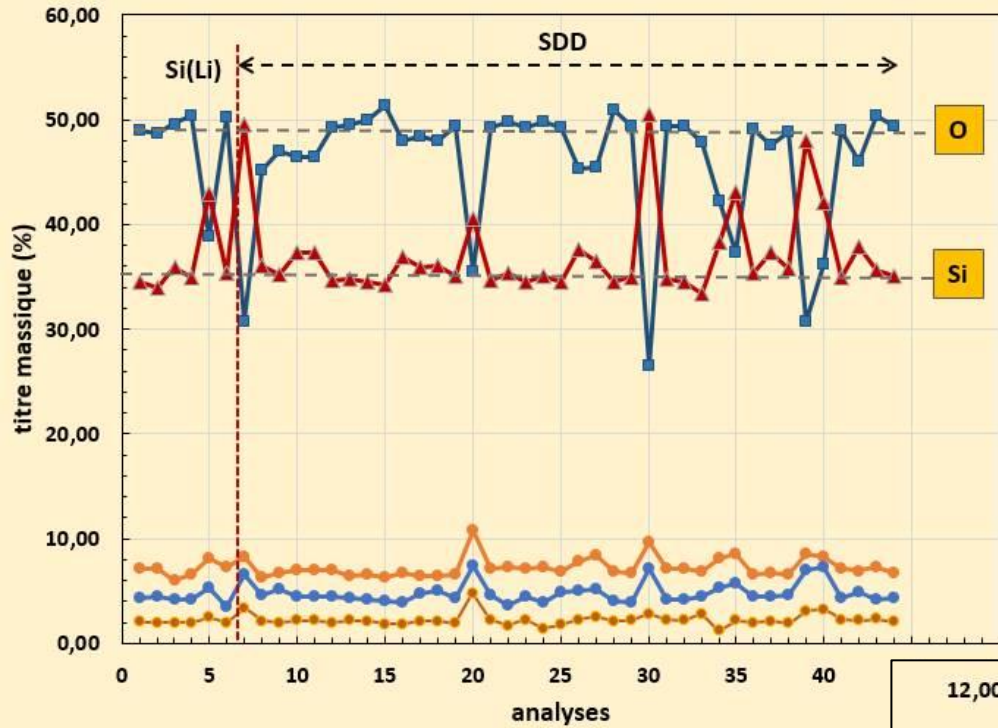
lorsque le « bouclage » est de 100%, la teneur en oxygène a été calculée par différence

dans le cas contraire soit directement (peu probable en EDS) soit plus généralement par stœchiométrie...

Le bouclage varie entre 96,5 et 102%

Questions :

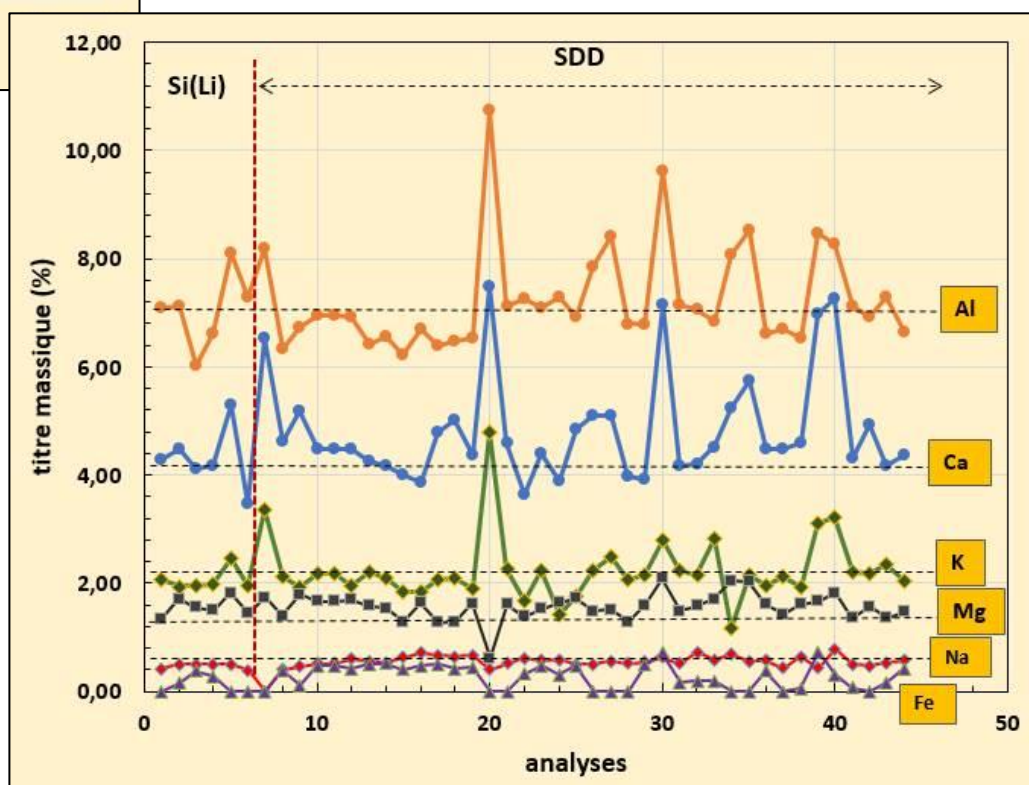
Quelles peuvent être l'influence de la nature de l'EDS, du choix de la méthode de correction, de la méthode de soustraction du fond continu etc. sur les résultats ?

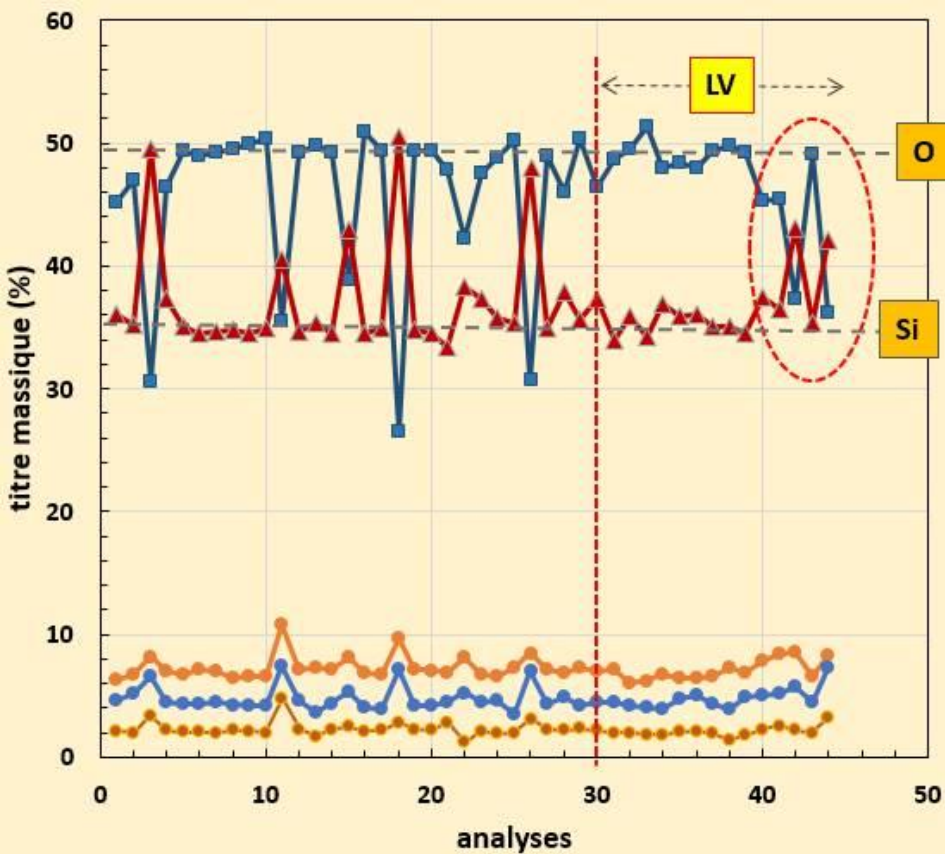


I – EDS : Si(Li) ou SDD ?

	Si(Li)	SDD	
O	47,74 ± 4,42	45,87 ± 6,21	49,4
Si	36,24 ± 3,36	37,15 ± 4,17	34,8
Al	7,04 ± 0,70	7,25 ± 0,95	7,1
Ca	4,30 ± 0,60	4,84 ± 0,99	4,1
K	2,06 ± 0,20	2,25 ± 0,61	2,2
Mg	1,56 ± 0,18	1,56 ± 0,26	1,4
Na	0,47 ± 0,05	0,55 ± 0,13	0,5
Fe	0,27 ± 0,16	0,38 ± 0,22	0,14

Pas d'influence notable

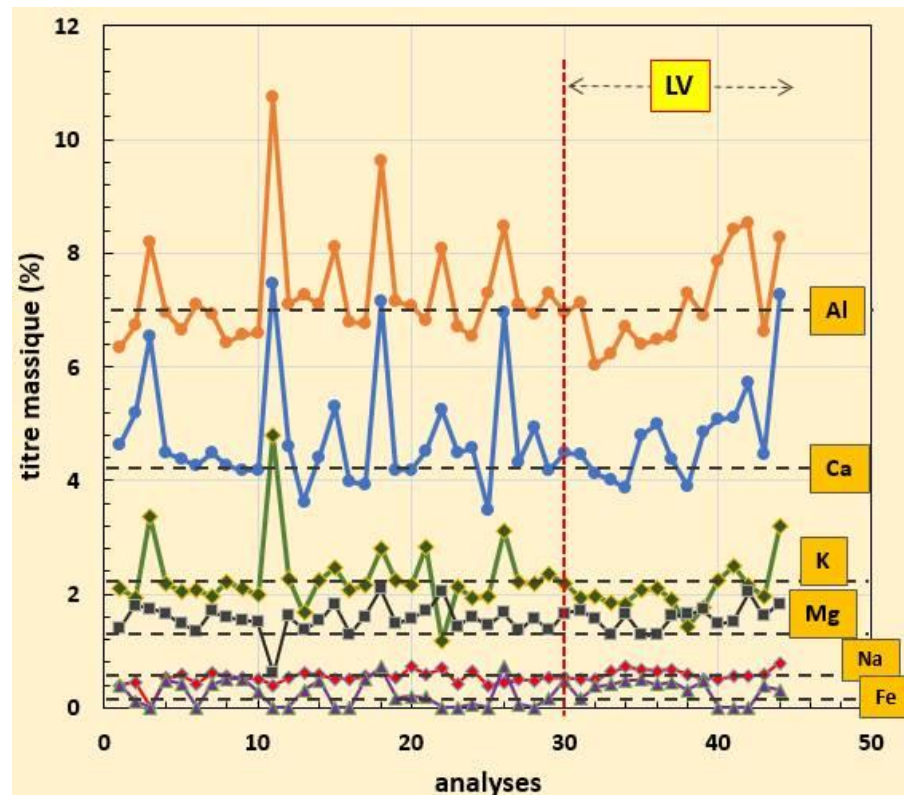




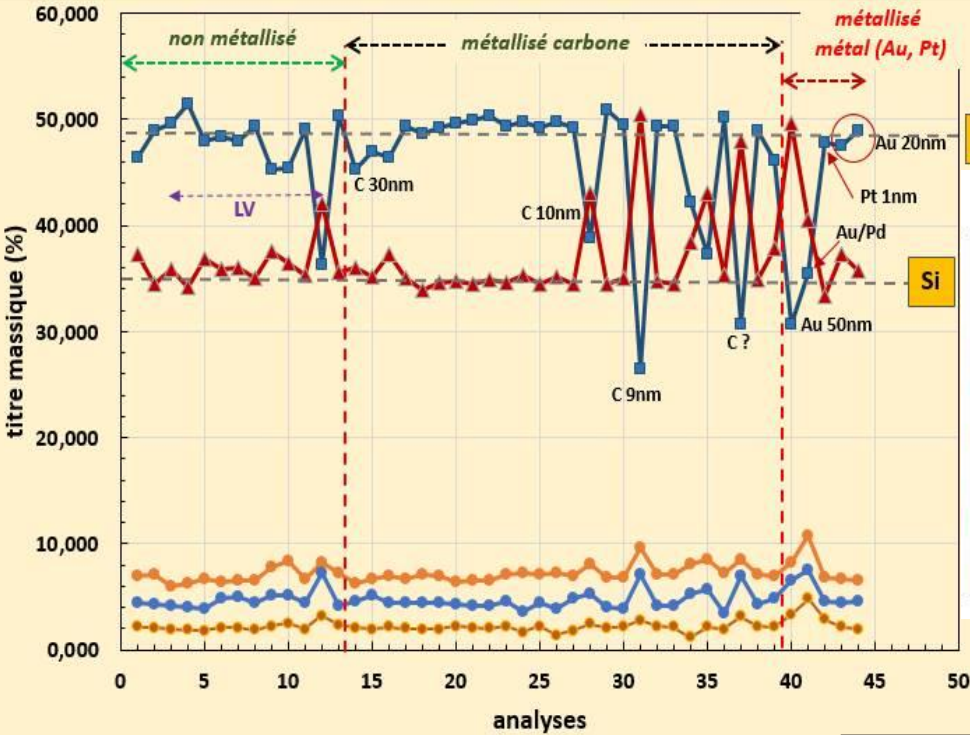
L'échantillon étant homogène, l'usage d'un gaz sous pression (et donc apparition du skirting c'est-à-dire d'un élargissement du faisceau électronique) n'a aucune influence visible.

II – MEB classique ou MEB LV/ESEM ?

	MEB HV	MEB LV	
O	45,77 ± 6,71	46,81 ± 4,40	49,4
Si	37,24 ± 4,64	36,60 ± 2,63	34,8
Al	7,29 ± 0,97	7,09 ± 0,82	7,1
Ca	4,76 ± 1,02	4,77 ± 0,86	4,1
K	2,30 ± 0,63	2,07 ± 0,40	2,2
Mg	1,55 ± 0,26	1,59 ± 0,21	1,4
Na	0,51 ± 0,13	0,59 ± 0,09	0,5
Fe	0,24 ± 0,23	0,31 ± 0,18	0,14



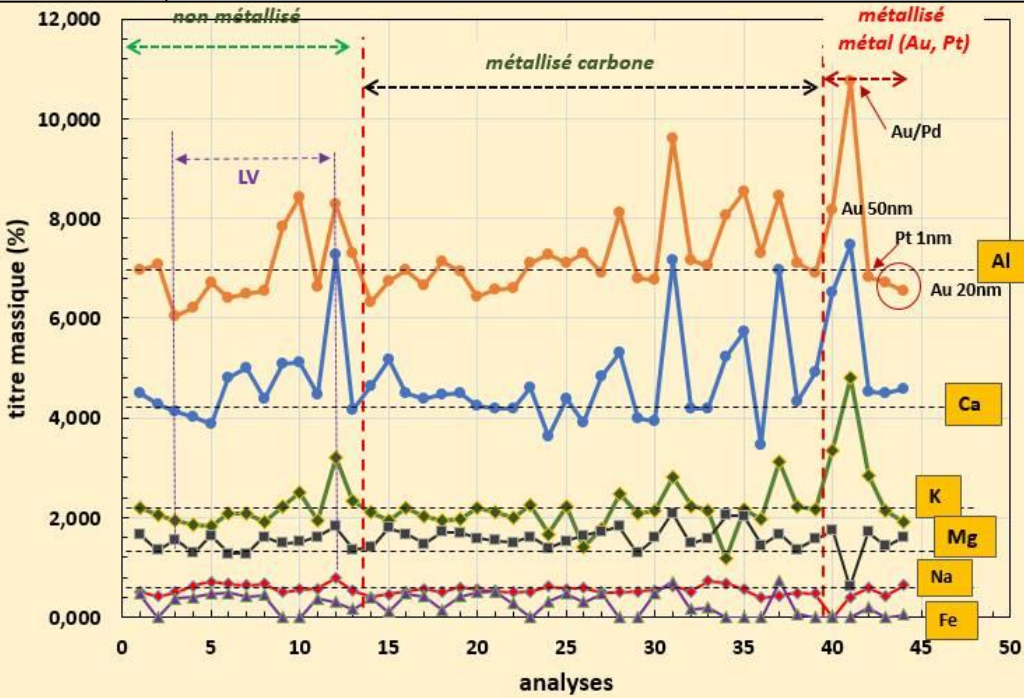
III – Préparation et métallisation



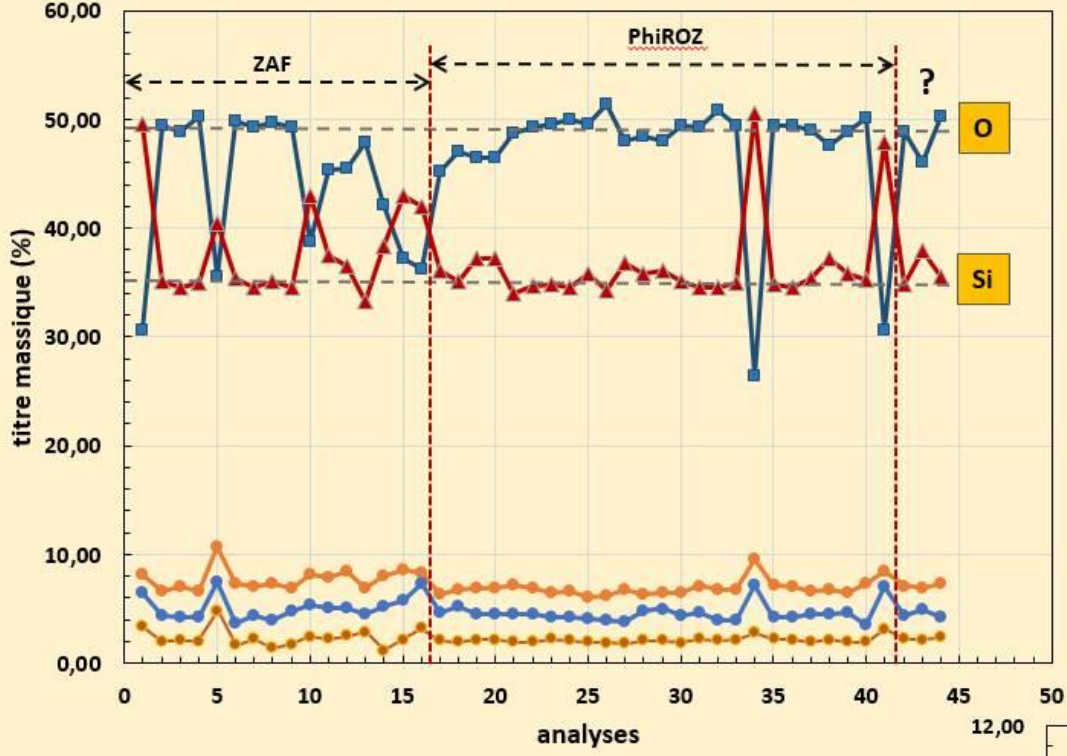
	non métallisé	métallisation C	métallisation métal
O	47,42 ± 3,80	46,26 ± 6,26	42,07 ± 8,42
Si	36,35 ± 1,97	36,93 ± 4,32	39,29 ± 6,31
Al	6,99 ± 0,77	7,23 ± 0,75	7,80 ± 1,77
Ca	4,69 ± 0,87	4,65 ± 0,88	5,52 ± 1,39
K	2,17 ± 0,37	2,10 ± 0,37	3,01 ± 1,15
Mg	1,50 ± 0,17	1,62 ± 0,21	1,42 ± 0,47
Na	0,59 ± 0,10	0,53 ± 0,08	0,41 ± 0,25
Fe	0,30 ± 0,19	0,28 ± 0,23	0,05 ± 0,08

Il est possible que les métallisations métalliques (Au, Au/Pd et Pt) puissent influencer surtout si l'épaisseur est importante.

Pendant on observe aussi des mesures erronées avec des métallisations carbone même peu épaisses

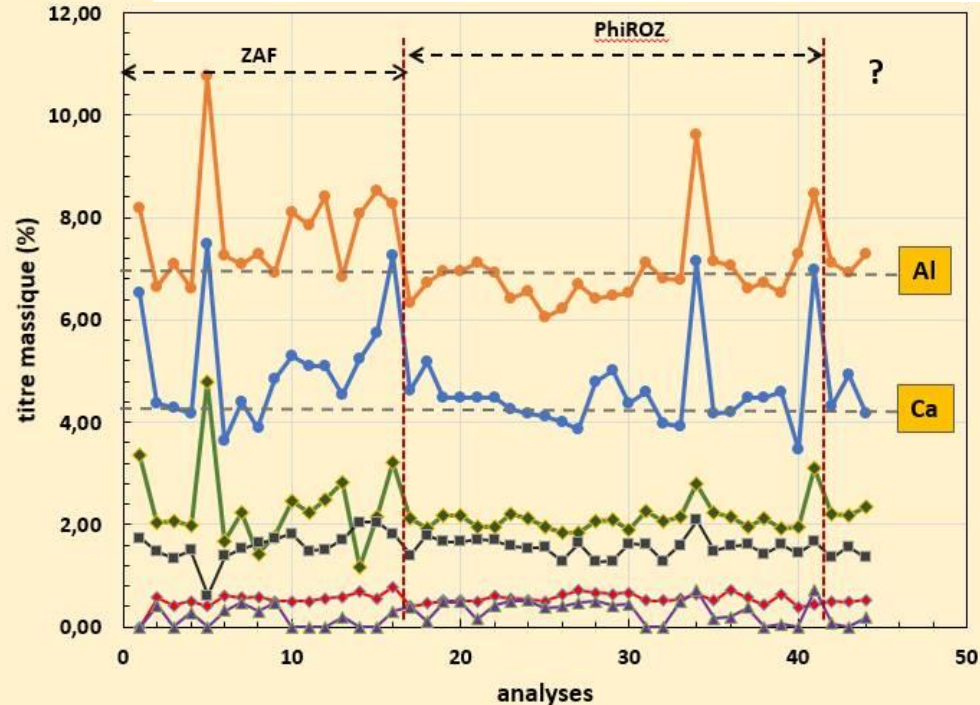


IV – Procédure de correction

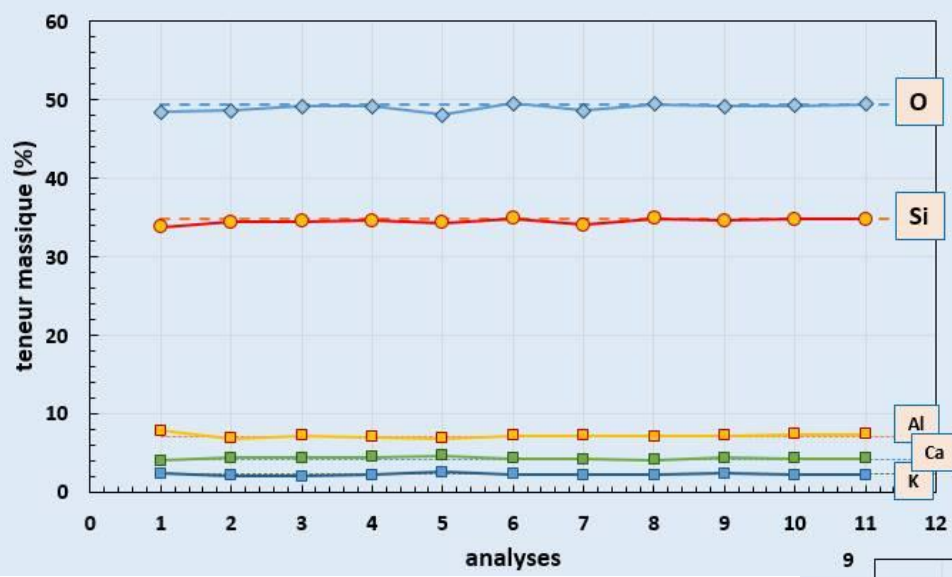


	ZAF		Phi(roz)		
O	43,63	± 7,07	47,04	± 5,49	49,4
Si	38,49	± 4,77	36,44	± 3,78	34,8
Al	7,76	± 1,11	6,99	± 0,77	7,1
Ca	5,16	± 1,26	4,61	± 0,80	4,1
K	2,33	± 0,96	2,17	± 0,31	2,2
Mg	1,59	± 0,37	1,57	± 0,17	1,4
Na	0,51	± 0,19	0,55	± 0,09	0,5
Fe	0,32	± 0,15	0,39	± 0,18	0,14

ZAF (et PB-ZAF) ou Phi(roz) ?
 apparemment pas ou peu d'influence...
 peut être une moins bonne correction pour le ZAF,
 plus de dispersion mais ?

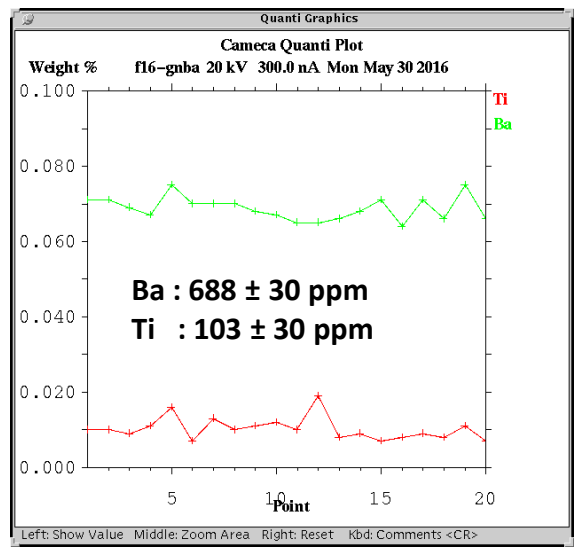


Analyses WDS

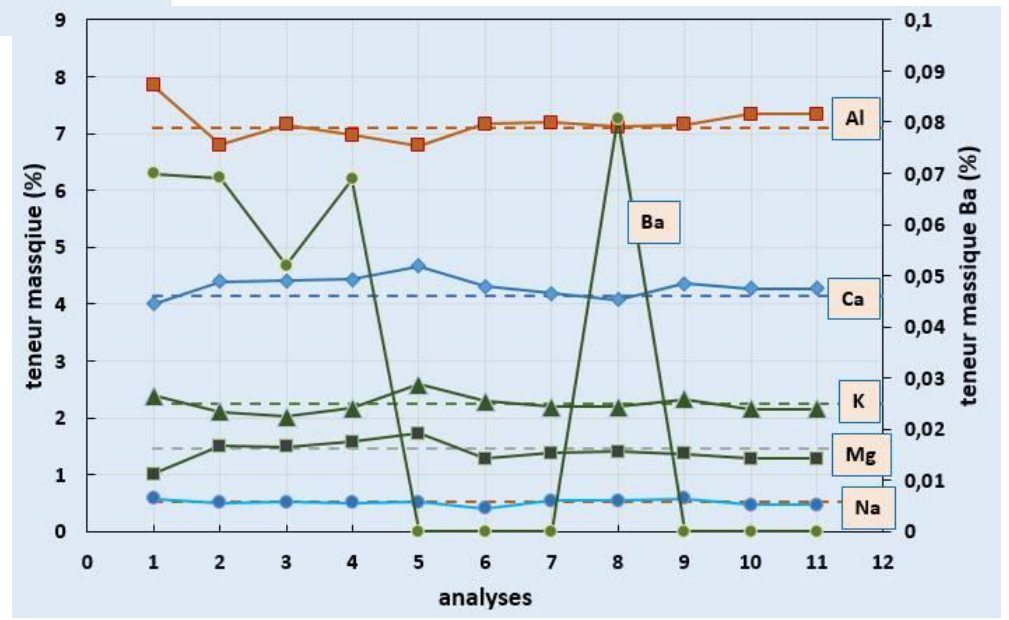


WDS			
O	49,36	48,98	± 0,47
Si	34,77	34,50	± 0,36
Al	7,1	7,17	± 0,29
Ca	4,14	4,31	± 0,18
K	2,24	2,24	± 0,16
Mg	1,45	1,39	± 0,19
Na	0,52	0,51	± 0,02
Fe	0,14	0,17	± 0,05
Ba	0,09	0,07	± 0,01

Le Ba a été détecté par 5 labos sur 10

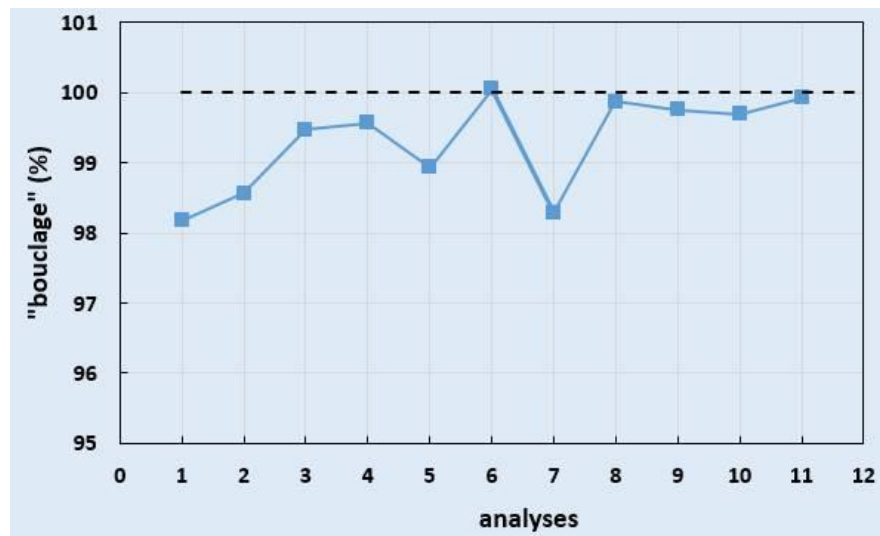


(document Jean Louis Longuet)



analyse du Ba et du Ti

Limites de détection estimées (pour 20kV 300nA 50 secondes sur pics et 25s sur chaque BdF sur SP2 PET : (# Bdf+3√Bdf))
 Ti ~ 30 ppm et Ba ~ 100 ppm



En règle générale, les analyses en WDS utilisant des témoins ne sont pas normalisées et ne bouclent donc pas systématiquement à 100% ; le « bouclage » permet donc de vérifier la qualité de l'analyse et doit se situer entre 98 et 102%.

Une exception toutefois si la teneur en oxygène n'est ni mesurée ni calculée par stœchiométrie mais déterminée par différence.

Comparaison EDS/WDS

dispersion sur l'ensemble des analyses

		WDS		EDS	
O	49,36	48,98	± 0,47	46,19	± 6,14
Si	34,77	34,50	± 0,36	37,15	± 4,08
Al	7,1	7,17	± 0,29	7,27	± 0,93
Ca	4,14	4,31	± 0,18	4,77	± 0,96
K	2,24	2,24	± 0,16	2,23	± 0,57
Mg	1,45	1,39	± 0,19	1,59	± 0,28
Na	0,52	0,51	± 0,02	0,56	± 0,17
Fe	0,14	0,17	± 0,05	0,27	± 0,23
Ba	0,09	0,07	± 0,01		

reproductibilité

*analyses effectuées dans des conditions différentes
par des personnes différentes...*

⇒ qualifie une technique

dispersion moyenne par analyse

	WDS	EDS
O	0,171	0,492
Si	0,350	0,443
Al	0,326	0,226
Ca	0,358	0,291
K	0,174	0,139
Mg	0,263	0,164
Na	0,044	0,056
Fe	0,038	0,058
Ba	0,067	

répétabilité

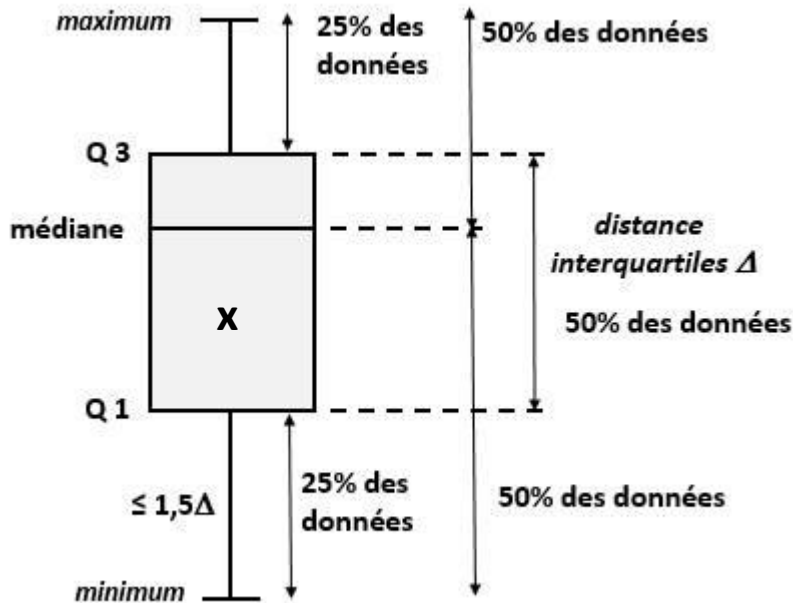
*Analyses faites dans des conditions identiques
par la même personne dans un court laps de temps*

⇒ qualifie un instrument

**Concernant la répétabilité les deux techniques sont comparables
Concernant la reproductibilité donc la fiabilité des analyses, le WDS
apparaît nettement supérieur**

Comparaison par les boîtes à moustache (ou diagramme en boîte ou box-plot)

Permet de comparer visuellement la dispersion statistique entre deux échantillons



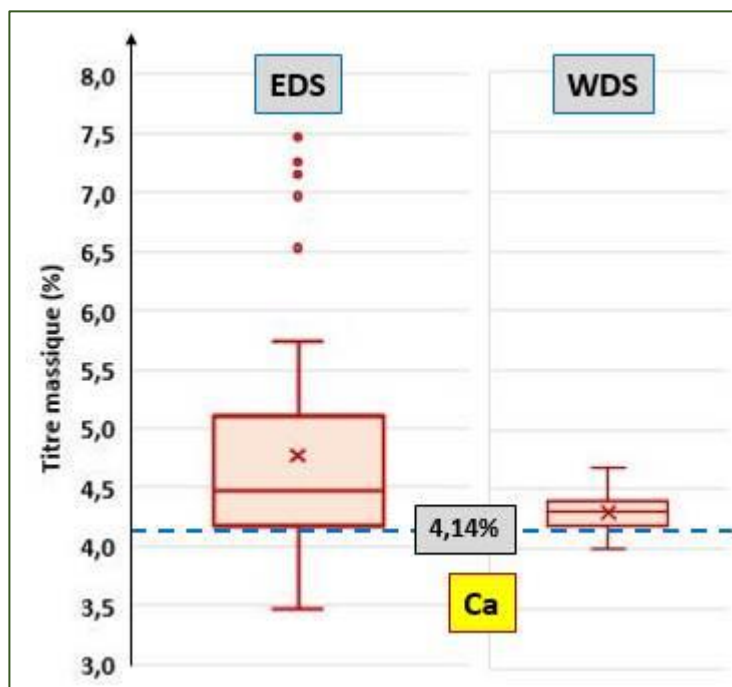
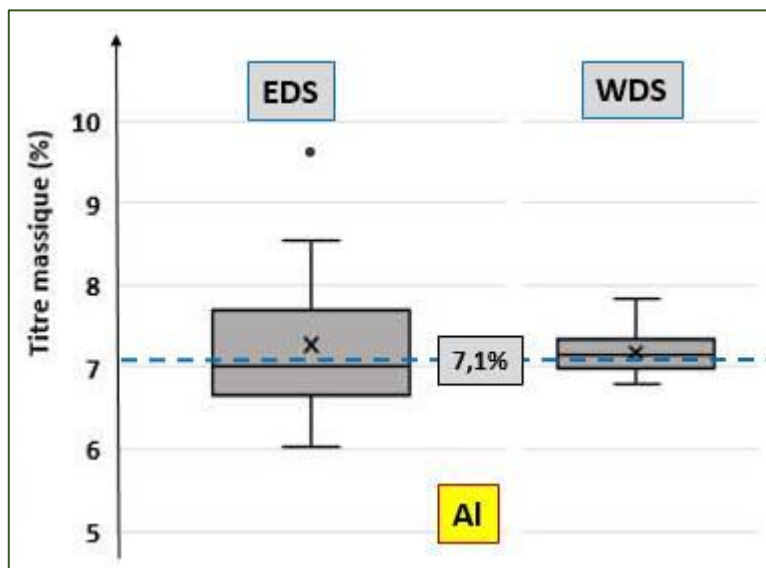
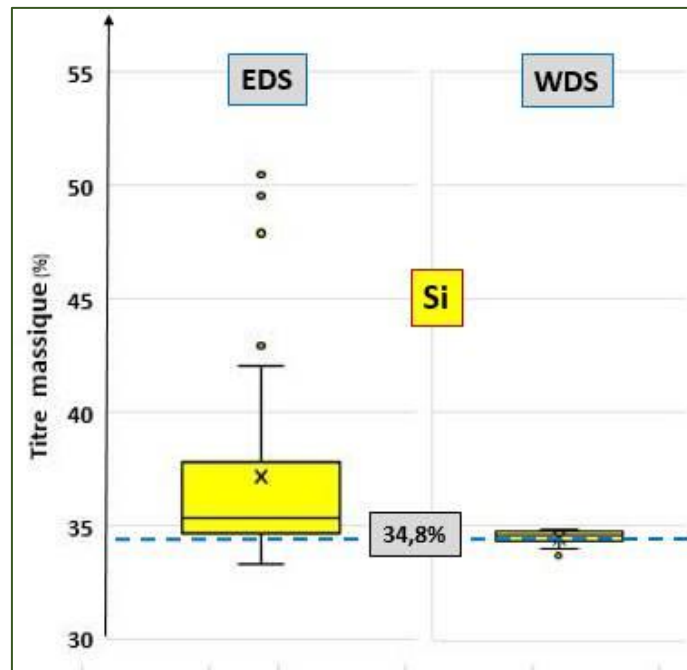
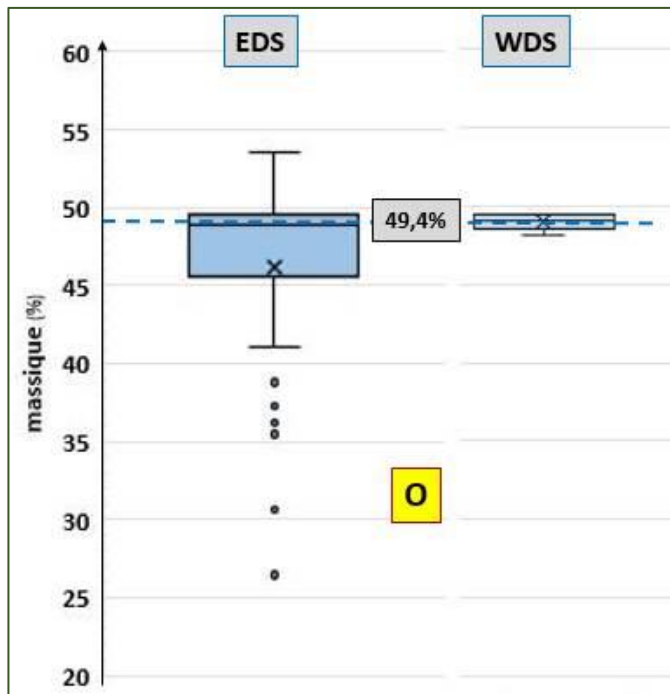
Pour tracer une boîte à moustache, on classe des données par ordre croissant, on détermine la valeur de la médiane qui partage la distribution en deux échantillons de données de nombre identique ainsi que les quartiles d'ordre 1 et 3 qui partage la distribution en 4 parties identiques.

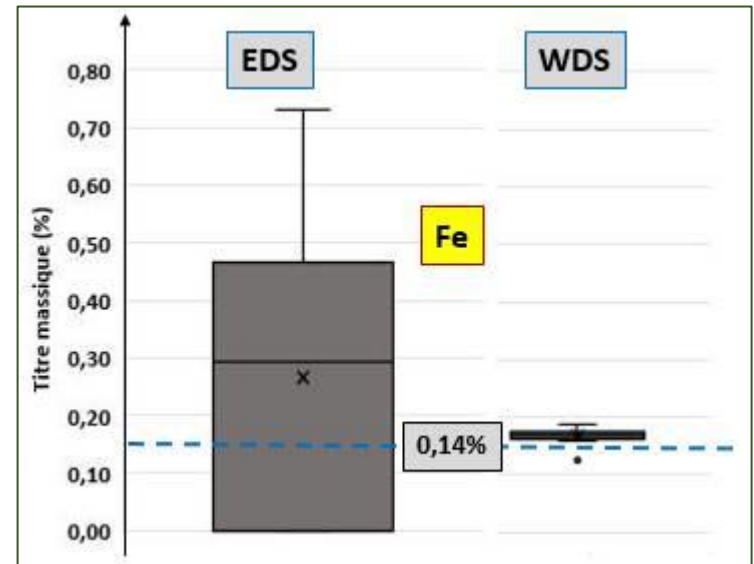
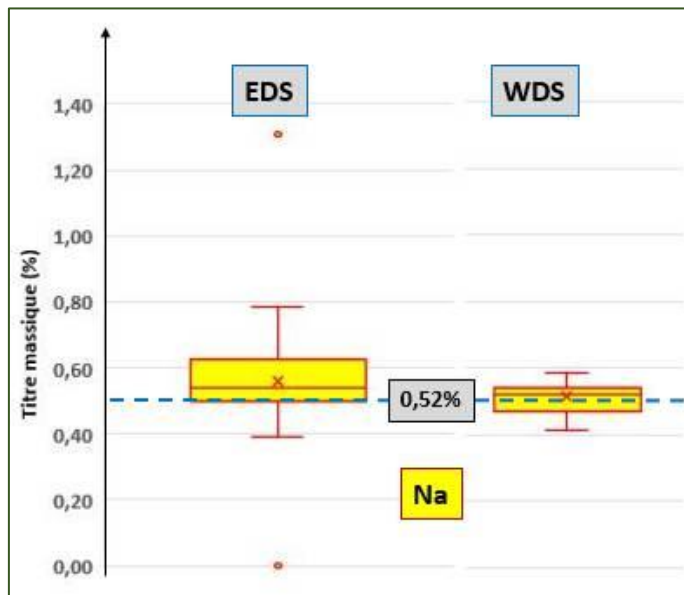
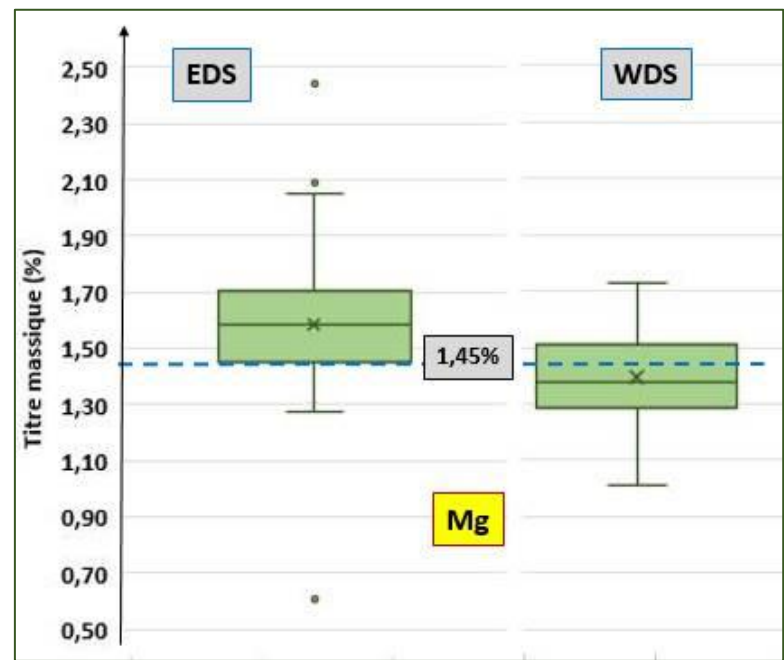
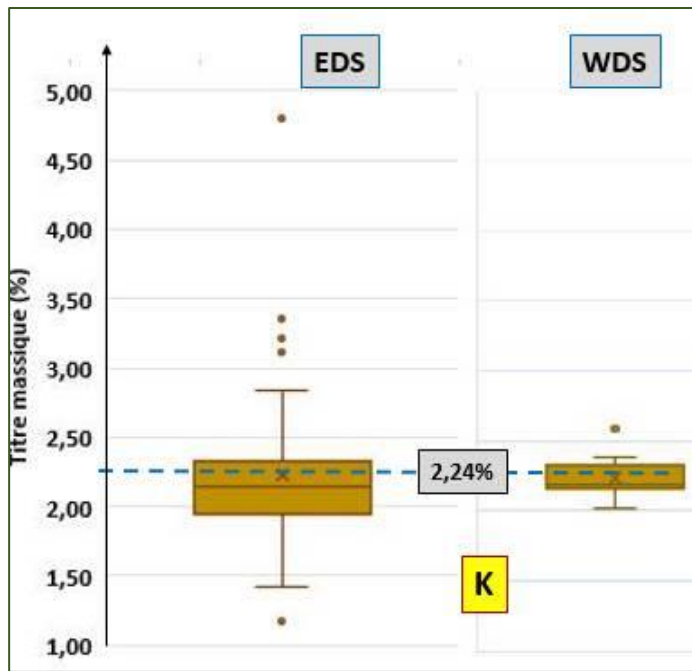
La boîte est limitée par les quartiles 1 et 3 (la distance interquartiles contenant 50% des données)

la boîte est dotée de 2 appendices (« moustache ») allant du minimum au maximum ; la longueur totale d'une moustache ne peut excéder 1,5 fois la distance interquartile, les valeurs excédant cette longueur sont représentées individuellement par des points.

On considère que les valeurs au-delà de 2 fois la distance interquartiles sont aberrantes,

La croix correspond à la valeur moyenne de l'échantillon





Conclusions

1 – les analyses faites par EDS dans les différents laboratoires présentent une certaine dispersion dont les causes ne sont pas identifiables de manière certaine.

2 – Les analyses faites en microsonde sont beaucoup moins dispersées

3 – Des éléments en très faibles teneurs (Ba 900ppm, Ti 200 ppm) ont pu être détectées par WDS mais pas en EDS (sauf le Ba par un laboratoire)

Cela confirme ce qui a été raconté au cours de ces 2 jours sur l'intérêt du WDS (microsonde ou WDS sur MEB) pour la qualité et la fiabilité des analyses ainsi que pour la détection de traces