

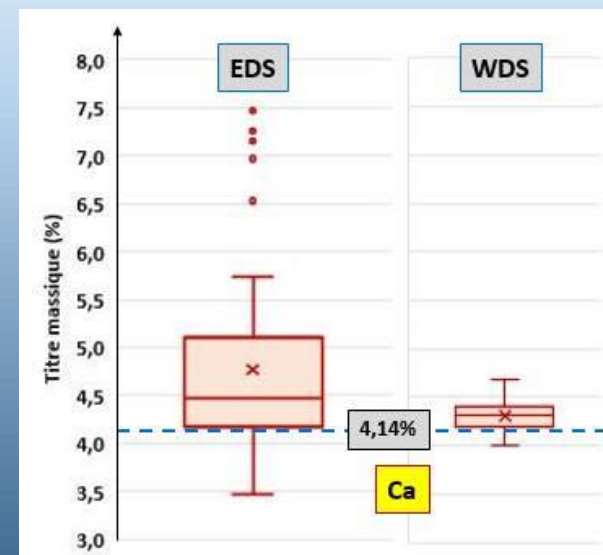
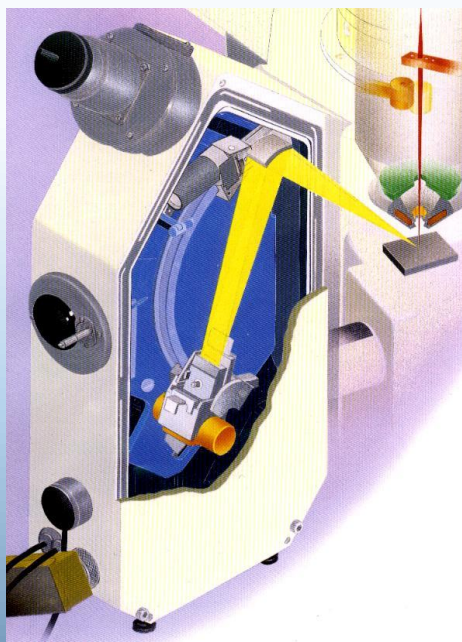
Jeudi 2 décembre 2021

# Echantillon test 2019/2021

## Synthèse

*Jacky RUSTE*

*GN-MEBA /Microscopie Icaunaise*



## Circuits d'inter-comparaison du GNMEBA (« échantillon test »)

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 (O-Na-Mg-Al-Si-K-Ca-Fe-Ba)

**2019 : une lame de verre <sup>(1)</sup>**

*(1) fournie gracieusement par le BRGM (Guillaume Wille)*

2004 : 55 laboratoires 😊 → 258 analyses

2009 : 50 laboratoires 😊 → 197 analyses

2012 : 56 laboratoires 😊 → 76 analyses

2016 : 37 laboratoires 😞 → 55 analyses

40 MEBs  
10 microsondes  
44 analyses EDS  
11 analyses microsondes

2019 : 72 échantillons envoyés...

2021 : 27 laboratoires\* (taux de réponse 37%)

24 MEB

24 EDS

5 microsondes

53 analyses EDS 15 kV (+2 à 10 kV)  
22 analyses EDS 5 kV  
6 analyses WDS (microsonde) 15 kV

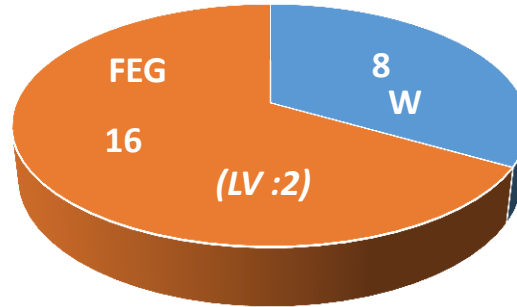
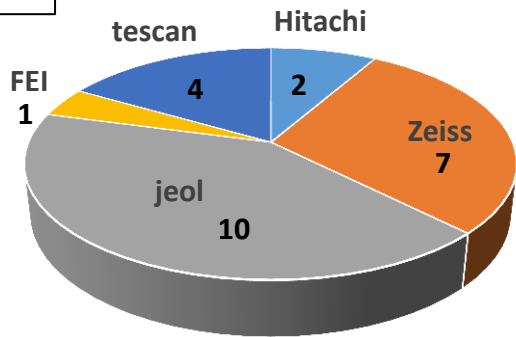
\* plus 6 laboratoires d'un centre industriels mais trop en retard pour être traités...



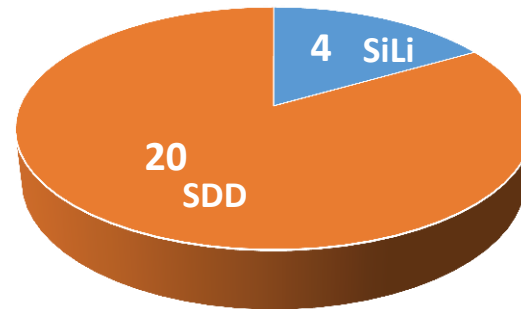
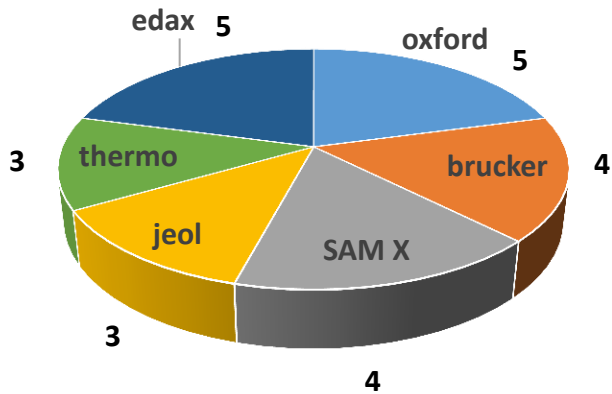
# Quelques statistiques...

## Les instruments...

MEB



EDS



4 microsondes :

- Caméca SX100 (W)
- Caméca SX100 (LaB<sub>6</sub>)
- Caméca SX Five (FEG)
- Jeol 8530F (FEG)

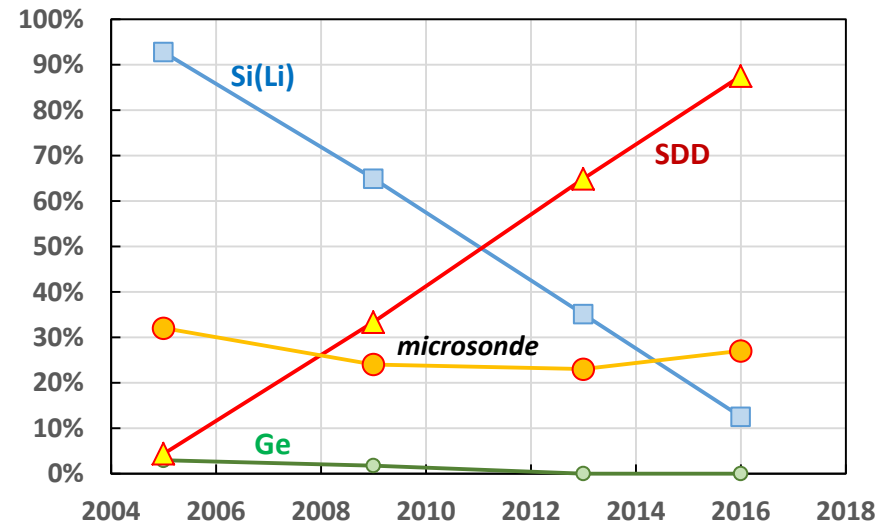
	2005	2009	2013	2016	2021
Labos	66	50	56	37	27
EDS	69	57	57	40	24
Ge	2	1	0	0	0
Si(Li)	64	37	20	5	4
SDD	3	19	37	35	20
Microsonde	21	12	13	10	5
WDS/MEB	0	2	5	0	0

On constate :

- la plus faible participation (échantillon ? conditions sanitaires?...)
- le remplacement progressif du Si(Li) par le SDD
- la part de la microsonde en baisse régulière
- contrairement à nos attentes pas de WDS/MEB !

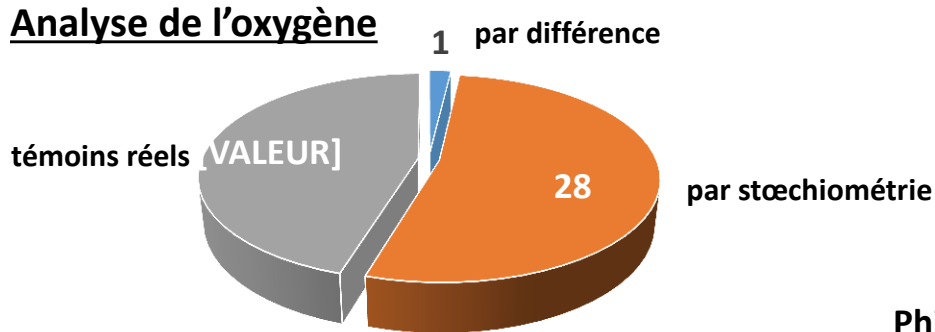
Echantillons :

2005 : alliage de mallechort  
 2009 : alliage cupro-aluminium  
 2013 : verre de nickel  
 2016 : céramique  
 2021 : verre

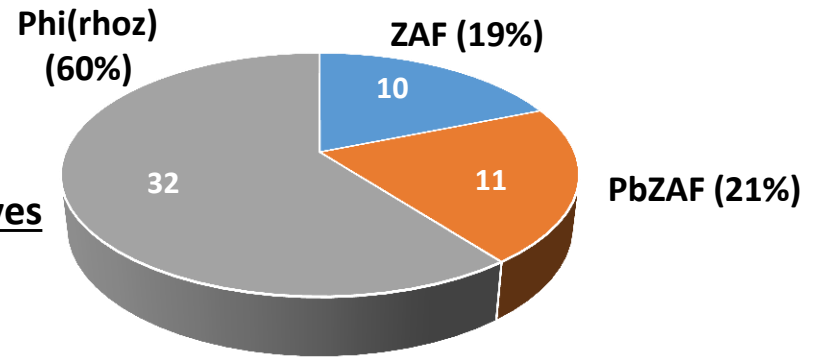


**Les conditions analytiques (EDS 15 kV)**

**Analyse de l'oxygène**

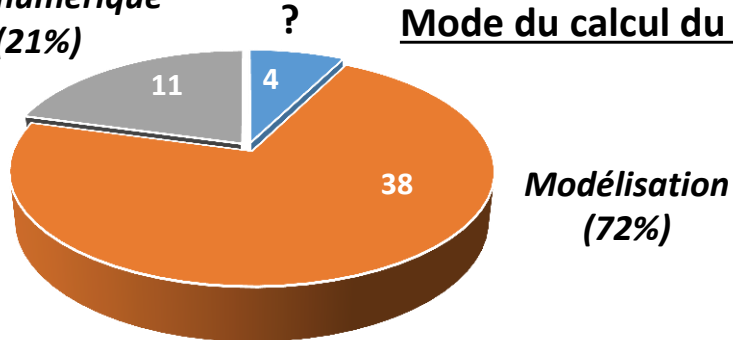


**Méthodes correctives**



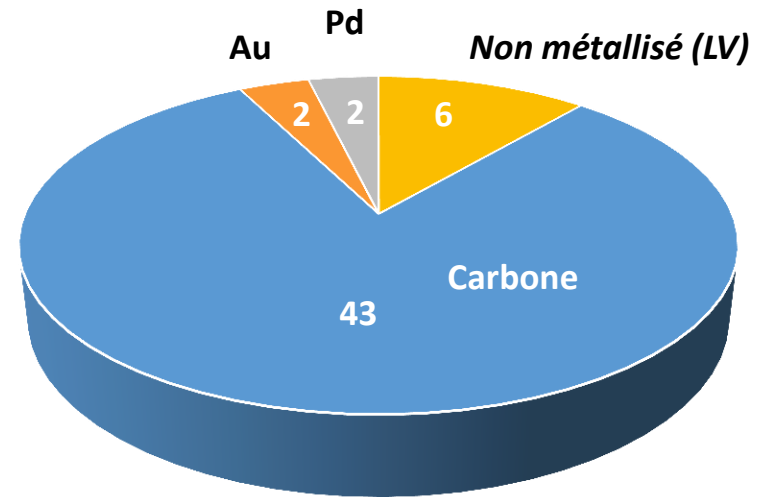
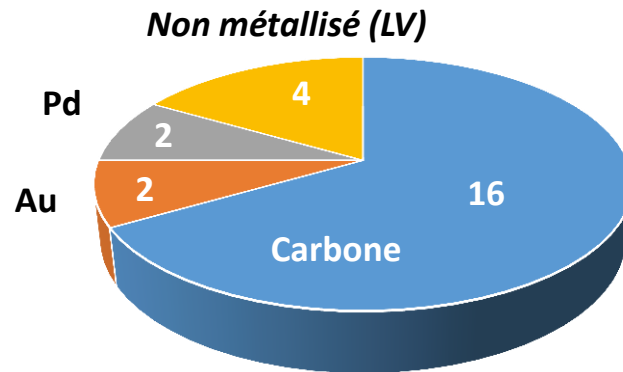
**filtre numérique (21%)**

**Mode du calcul du fond continu**

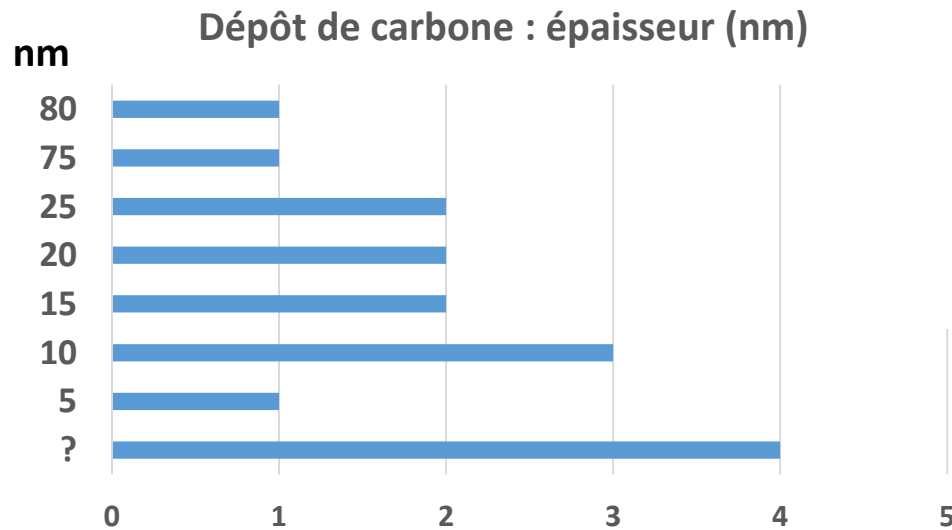


# Préparation de l'échantillon (EDS 15 kV)

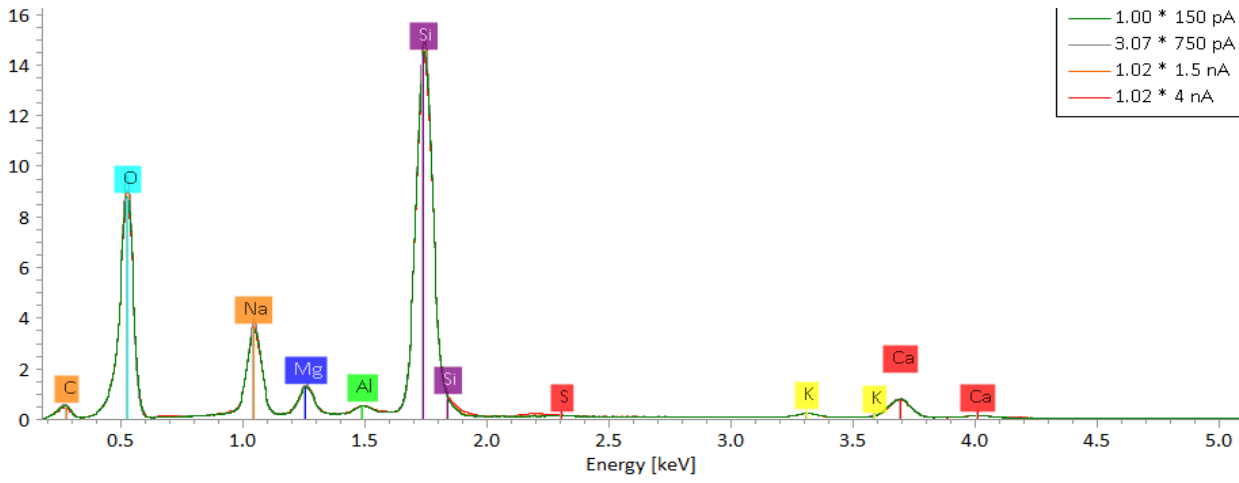
## Choix des 24 laboratoires



**Pour les 53 analyses**

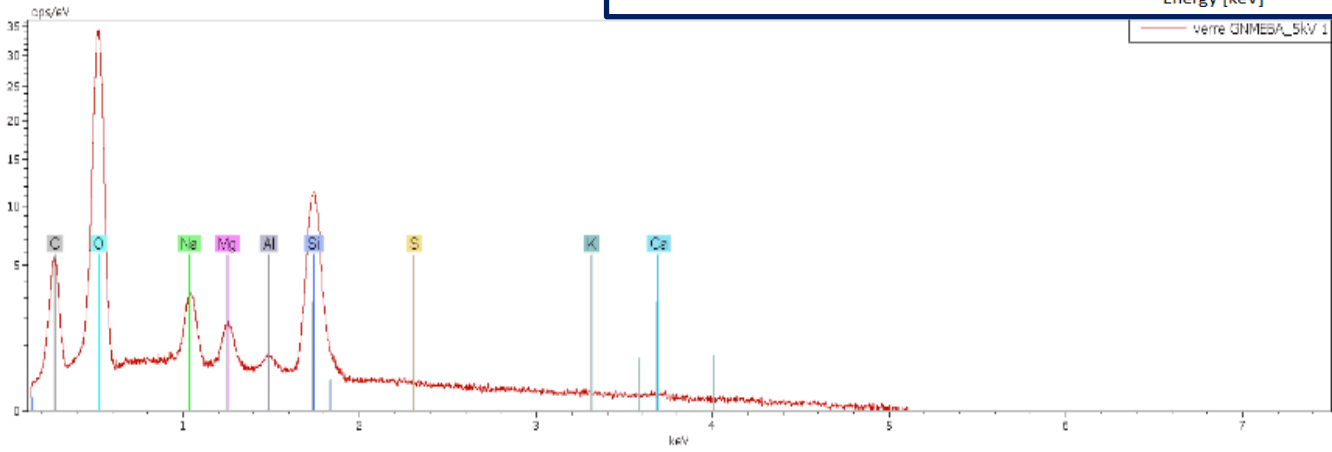
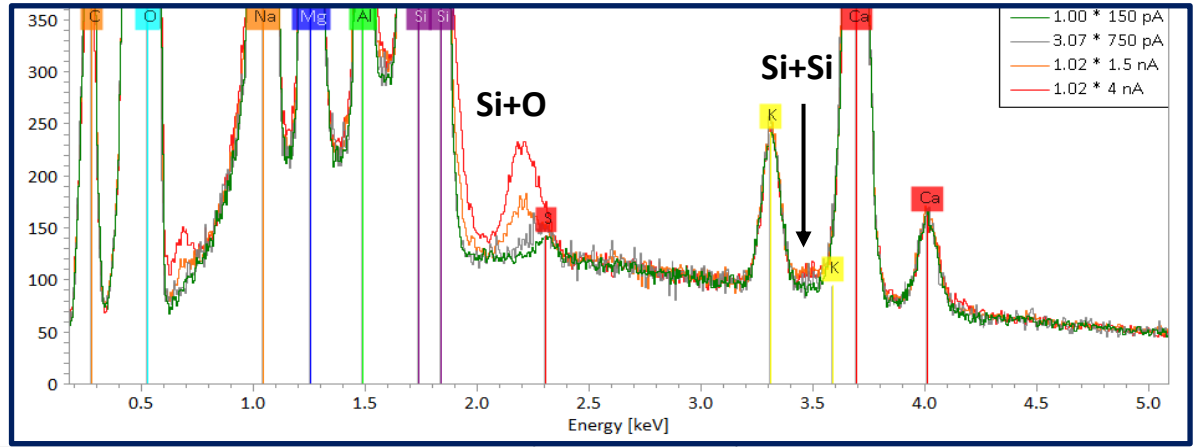


**La majorité des épaisseurs se situe entre 5 et 25 nm.**



Quelques spectres

EDS 15 kV



EDS 5 kV

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...***

## Analyses

### Composition chimique (titres massiques)

O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	S	C	Ti	Cr	Mn	Fe	Total
47,778	8,200	2,767	0,664	35,603	0,849	4,377			0,015	0,003	0,019	0,029	100,30

Sources BRGM

#### EDS 15 kV

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	S	C
<i>Moyenne</i>	47,16	8,77	2,67	0,81	34,20	0,73	4,26	0,10	9,21
<i>écart-type</i>	2,98	2,25	0,25	0,18	2,65	0,15	0,58	0,03	6,22

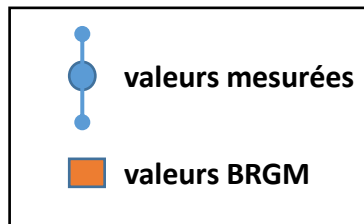
#### EDS 5 kV

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	C
<i>Moyenne</i>	52,46	3,97	2,52	0,73	34,20	1,45	5,80	10,04
<i>écart-type</i>	8,20	1,41	0,48	0,14	7,19	2,19	5,95	3,73

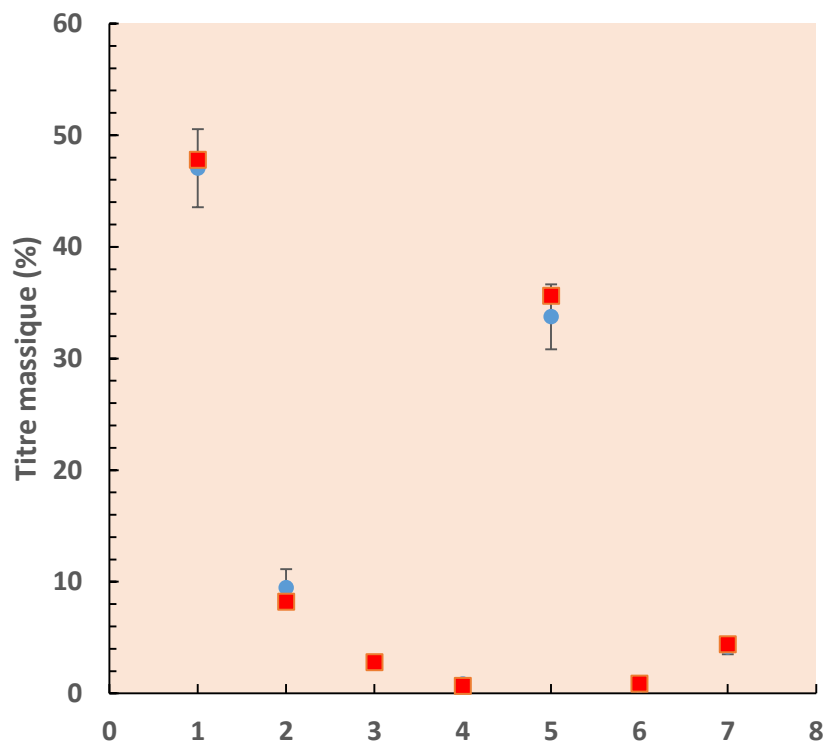
#### WDS 15 kV

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	S
<i>Moyenne</i>	46,89	9,78	2,69	0,66	34,20	0,80	4,33	0,09
<i>écart-type</i>	2,89	0,56	0,08	0,01	0,45	0,11	0,20	0,00

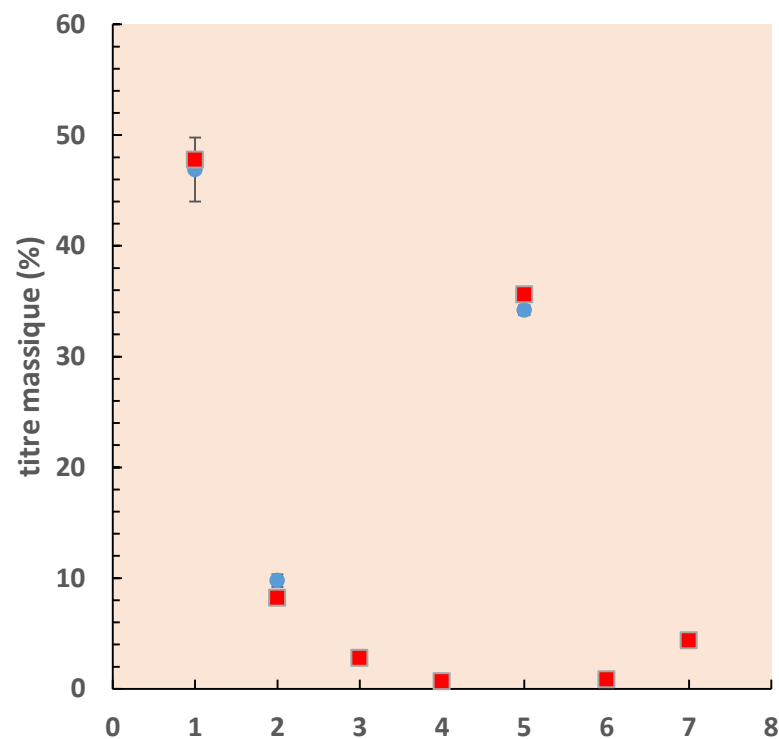
## Ensemble des mesures



### EDS 15kV



### WDS 15kV



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

## Autres techniques

## Fluorescence X

INP Grenoble- CMTC  
Malvern Panalytical Zetium

### Conditions analytiques

14 scans - 25min d'analyse

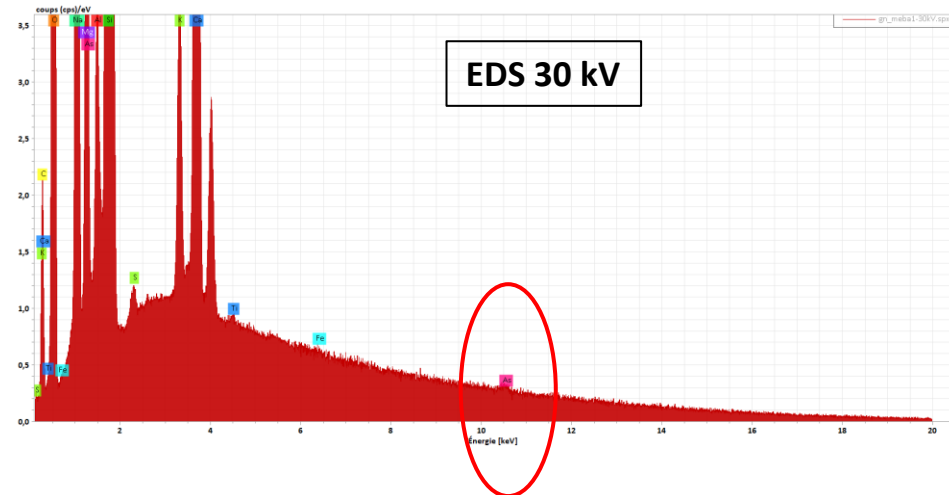
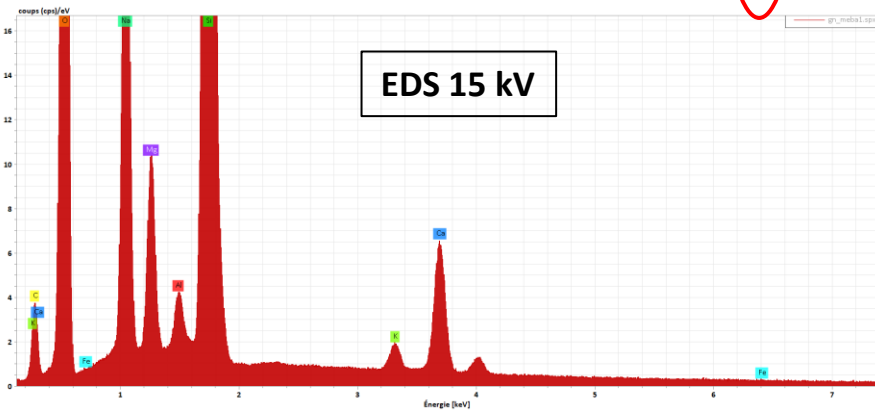
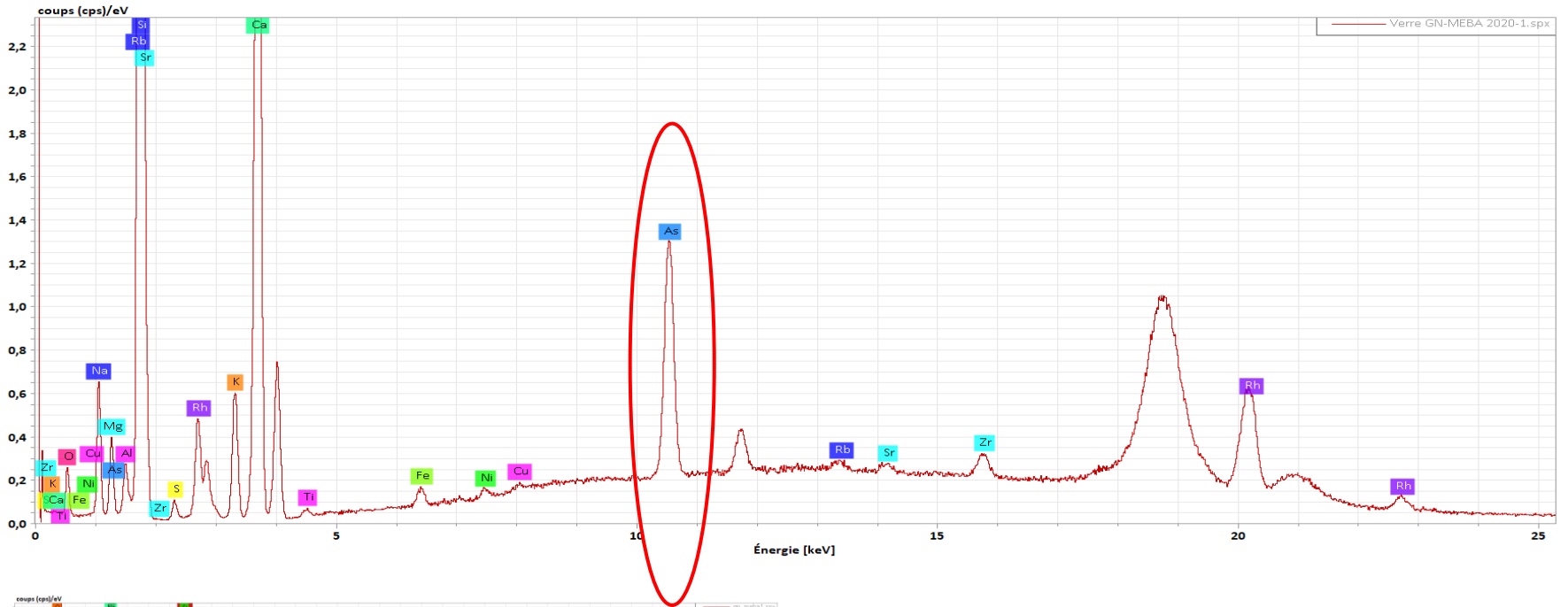
Elément	Intensité	% massique norm.	% oxydes	oxyde formule
O	4819	49,839		
Si	745954	32,649	73,758	SiO2
Na	102577	8,893	12,377	Na2O
Ca	40874	4,179	6,355	CaO
Mg	77273	2,667	4,617	MgO
K	6826	0,762	0,995	K2O
Al	13554	0,667	1,324	Al2O3
N	253	0,088	0,09665	N
S	2843	0,086	0,23300	SO3
As	7836	0,084	0,12100	As2O3
Cl	459	0,023	0,02495	Cl
Fe	295	0,020	0,03071	Fe2O3
Ti	223	0,013	0,02324	TiO2
Ba	6234	0,009	0,01131	BaO
Zr	2503	0,007	0,01070	ZrO2
P	238	0,005	0,01169	P2O5
Sr	961	0,003	0,00388	SrO
Rb	1561	0,003	0,00329	Rb2O
Zn	177	0,002	0,00327	ZnO

données BRGM  
Fluorescence X

O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	S	Ti	Cr	Mn	Fe
47,78	8,20	2,77	0,66	35,60	0,85	4,38		0,0153	0,0033	0,0191	0,0293
49,839	8,893	2,667	0,667	32,649	0,762	4,179	0,086	0,013			0,020

12 valeurs  $0,10 \pm 0,03$

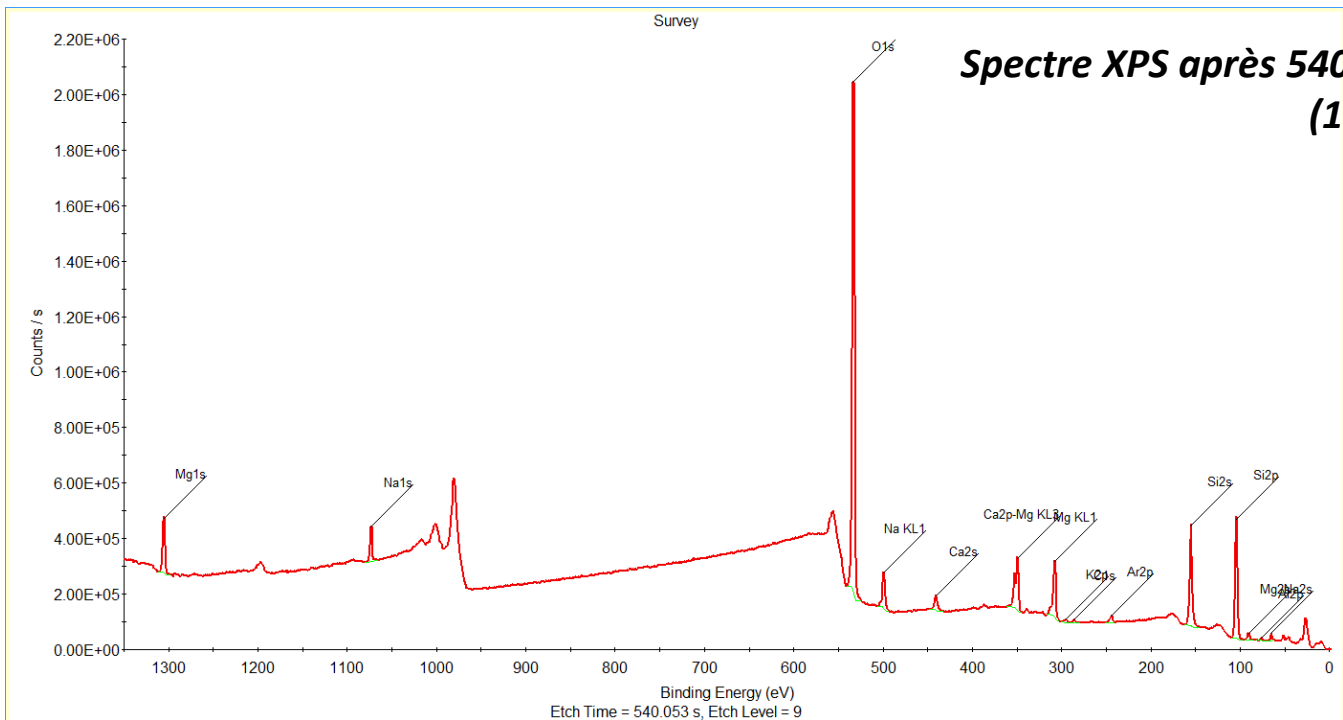
# Fluorescence X (Synergie 4)



# Analyse par XPS

PLACAMAT UMS 3626

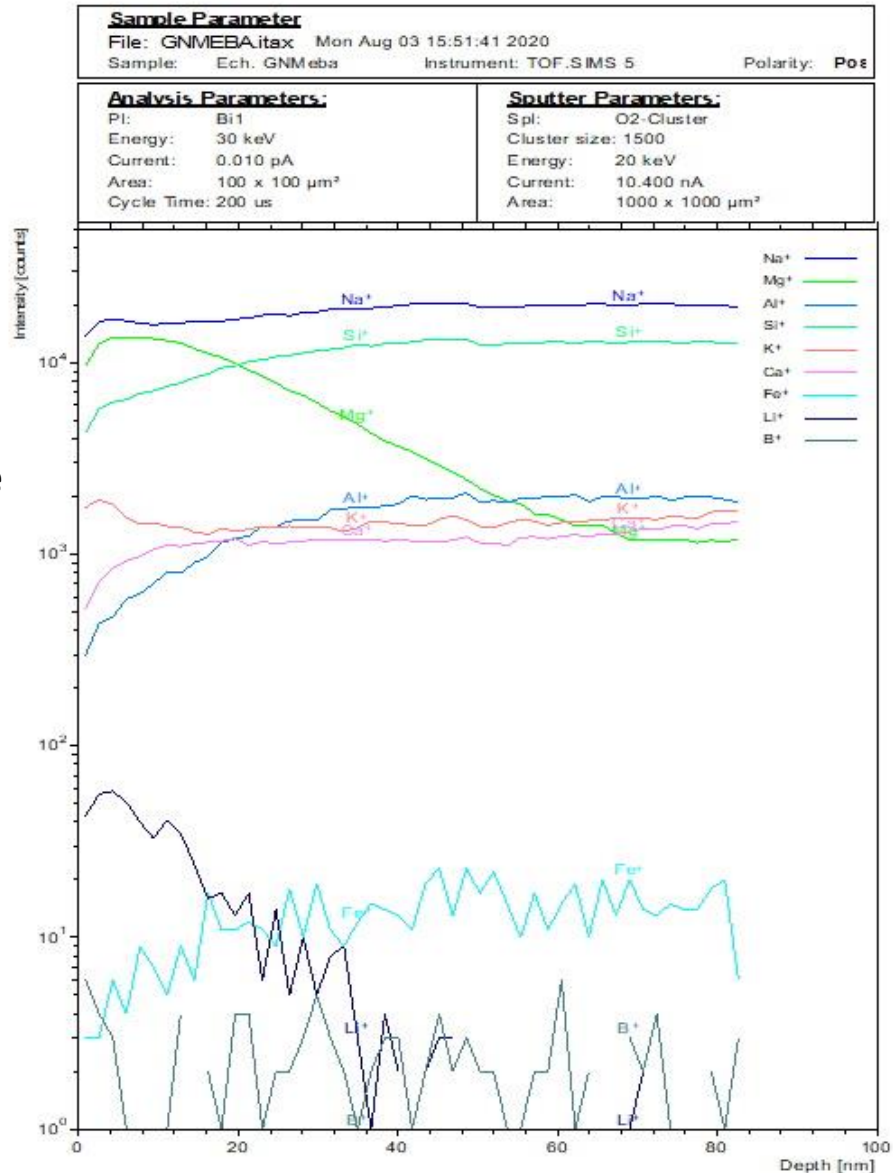
THERMOFISHER K-ALPHA

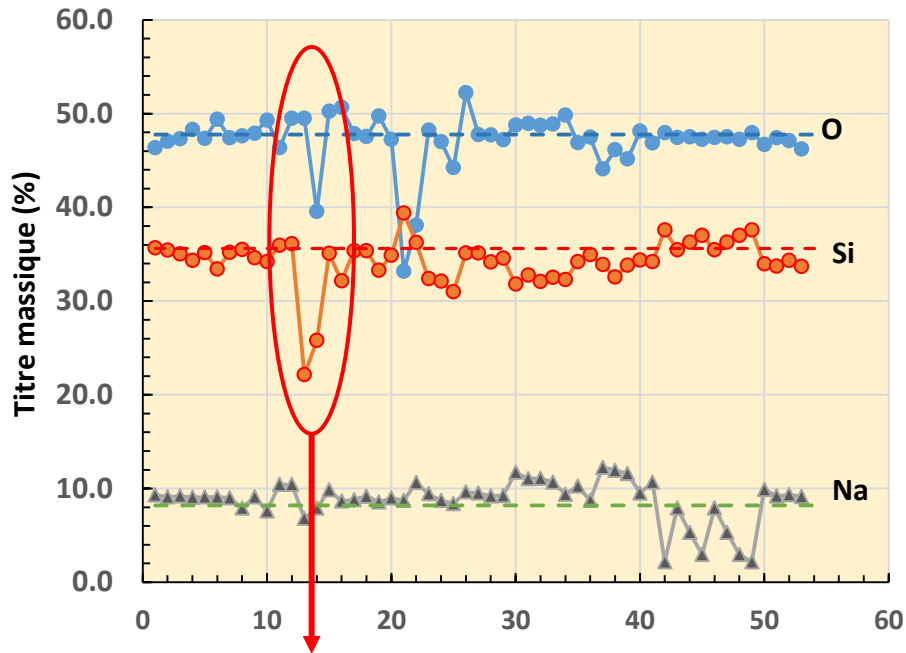


	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
<b>Moyenne</b>	<b>41,56%</b>	<b>6,81%</b>	<b>3,90%</b>	<b>0,83%</b>	<b>40,73%</b>	<b>0,68%</b>	<b>5,48%</b>
<b>écart-type</b>	<b>0,21%</b>	<b>0,07%</b>	<b>0,02%</b>	<b>0,02%</b>	<b>0,14%</b>	<b>0,06%</b>	<b>0,20%</b>
<b>données BRGM</b>	<b>47,778</b>	<b>8,200</b>	<b>2,767</b>	<b>0,664</b>	<b>35,603</b>	<b>0,849</b>	<b>4,377</b>

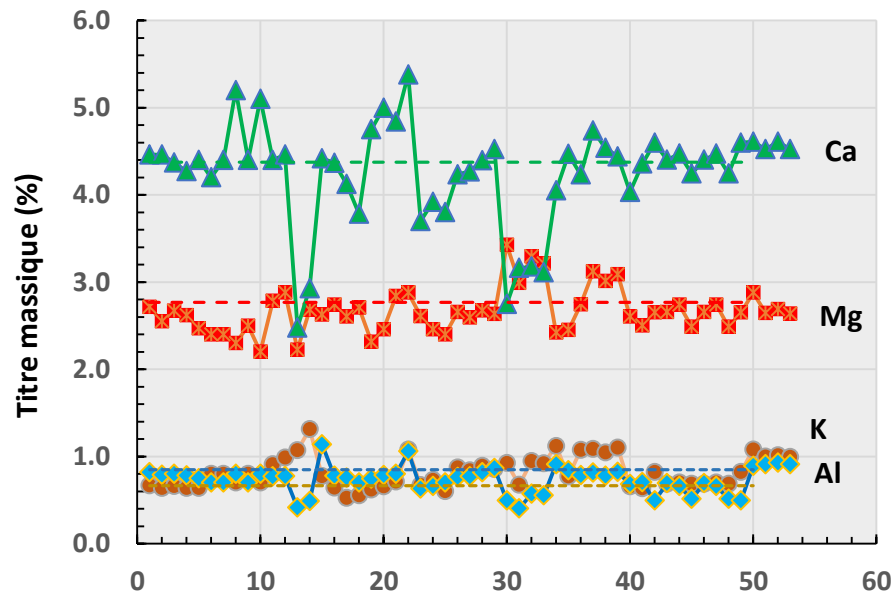
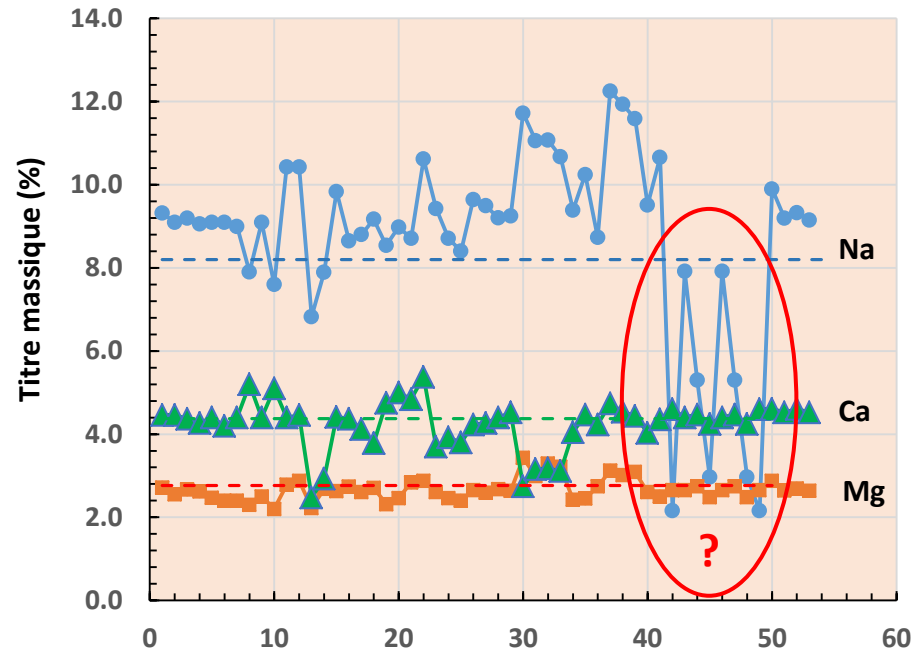
**TOF SIMS (Saint Gobain)**

On peut observer un gradient de composition sur les premiers 60-70 nm, très inférieurs à la profondeur d'analyse en microanalyse (plusieurs μm)

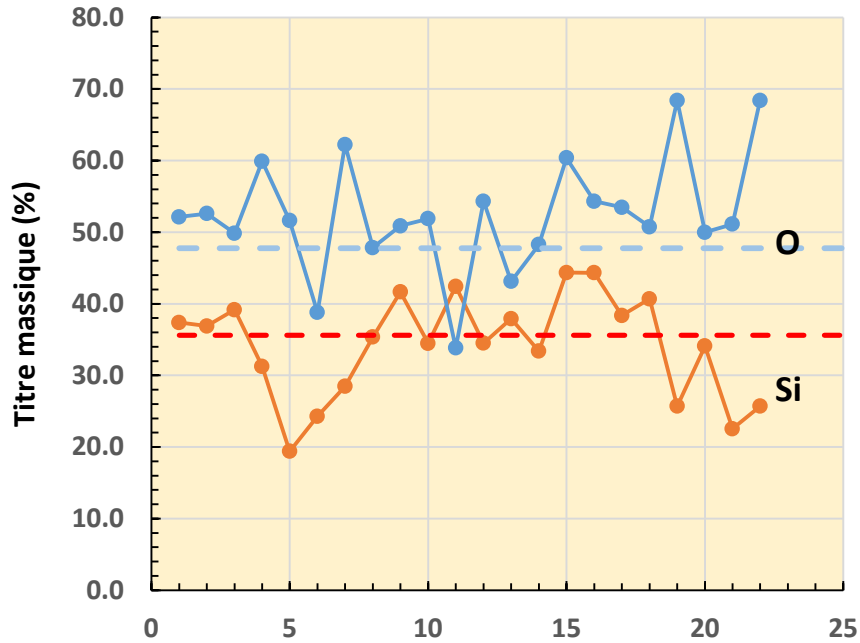




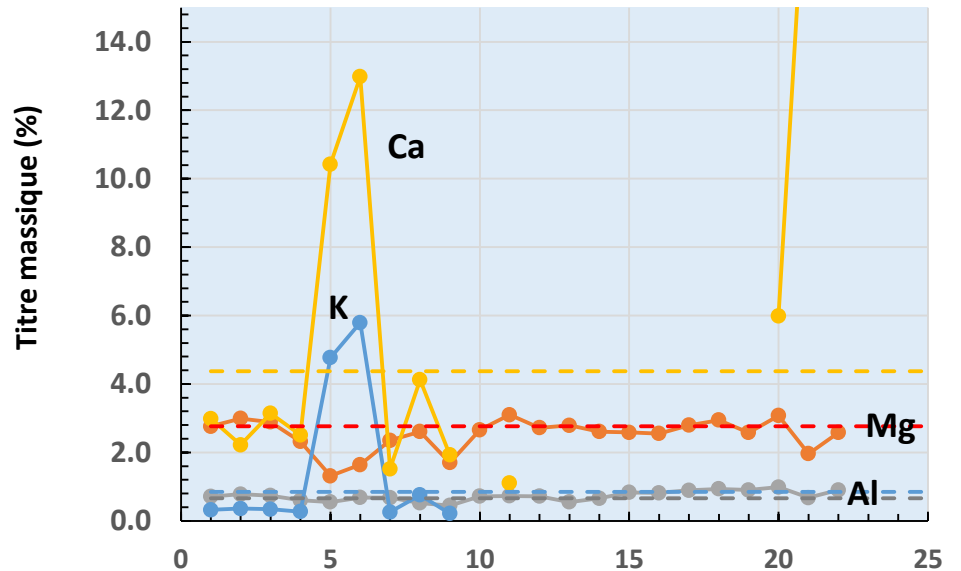
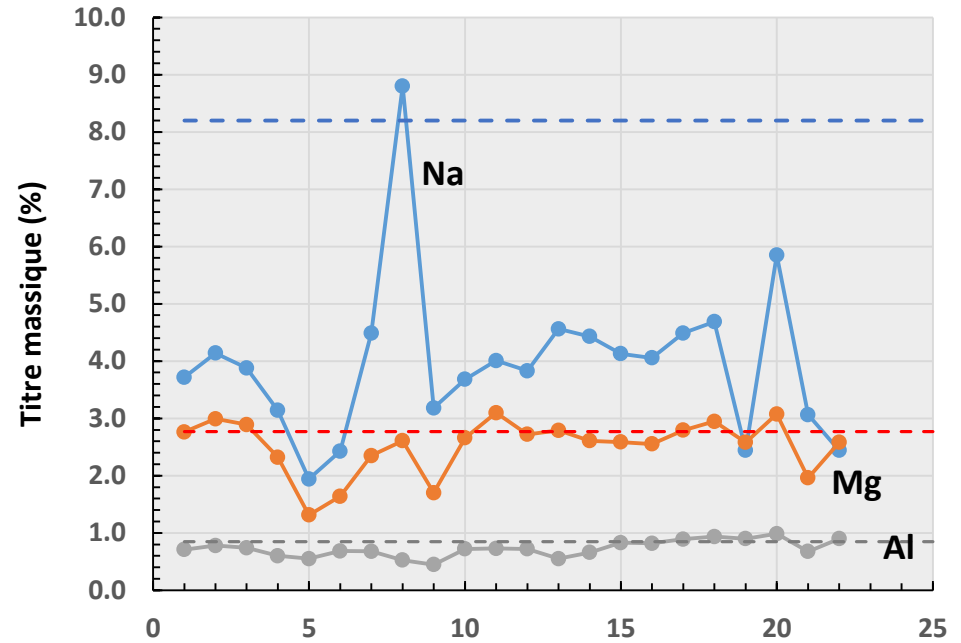
*Le Na présente de fortes fluctuations*



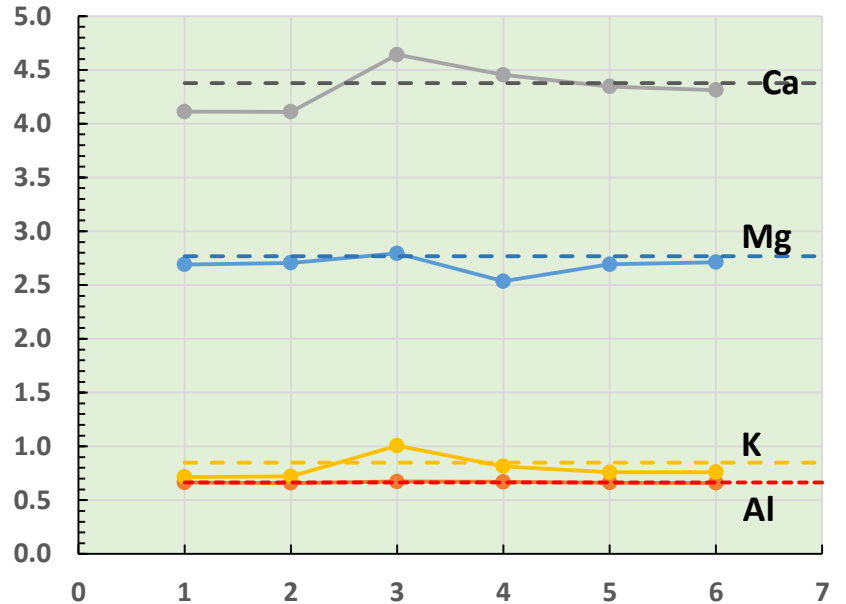
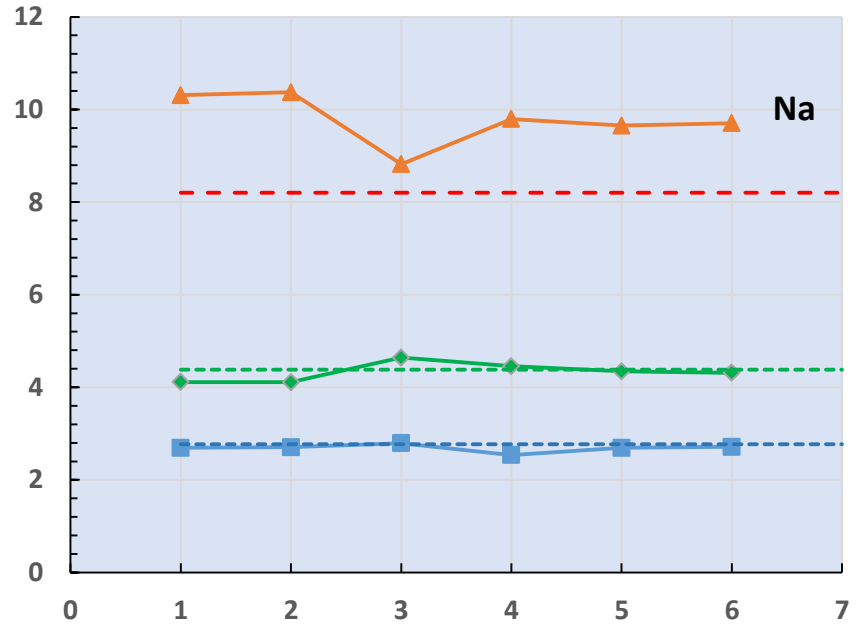
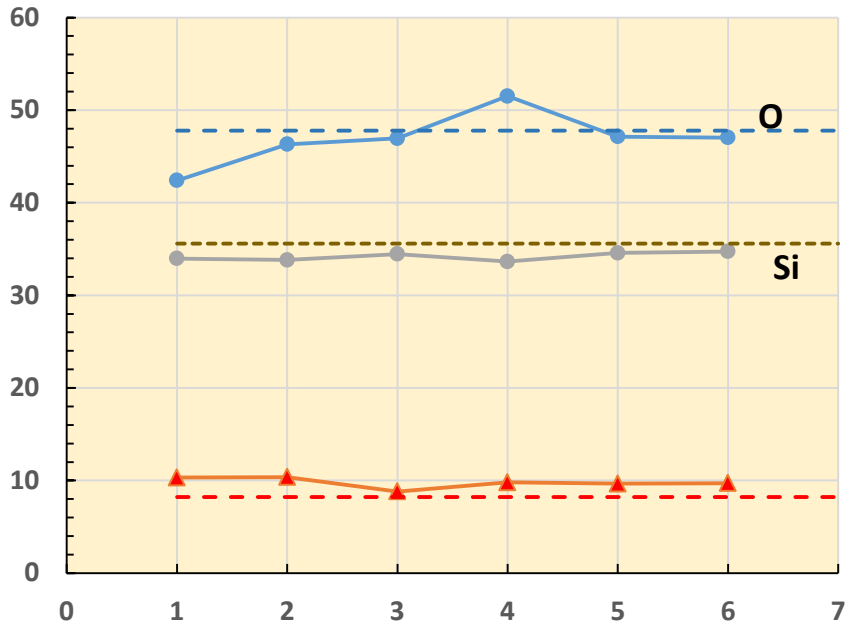
# EDS 5kV



**Le Na est très sous-estimé  
L'analyse du Ca peu précise...**



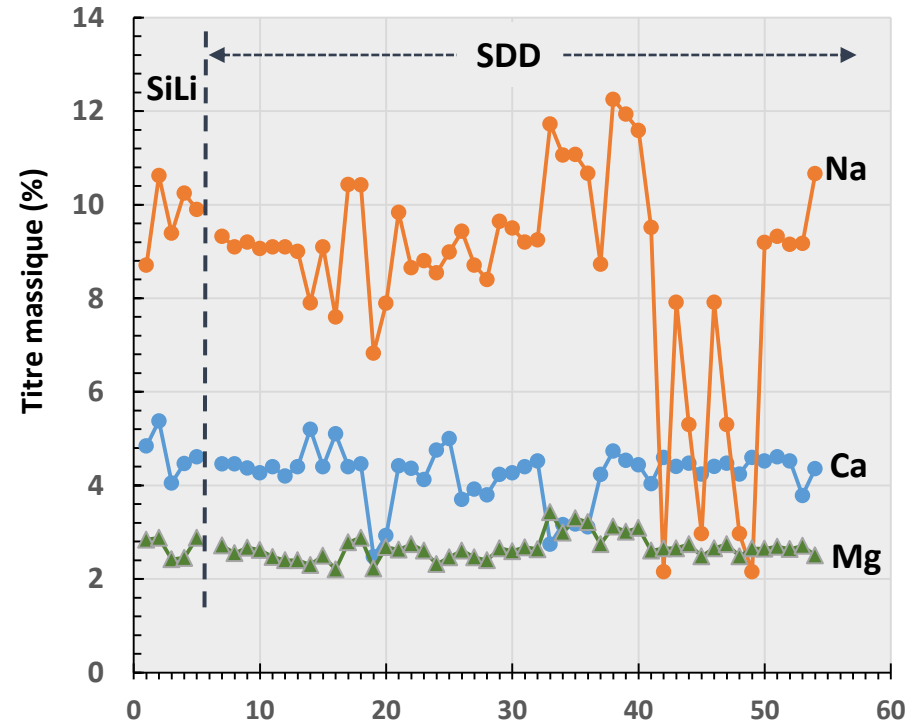
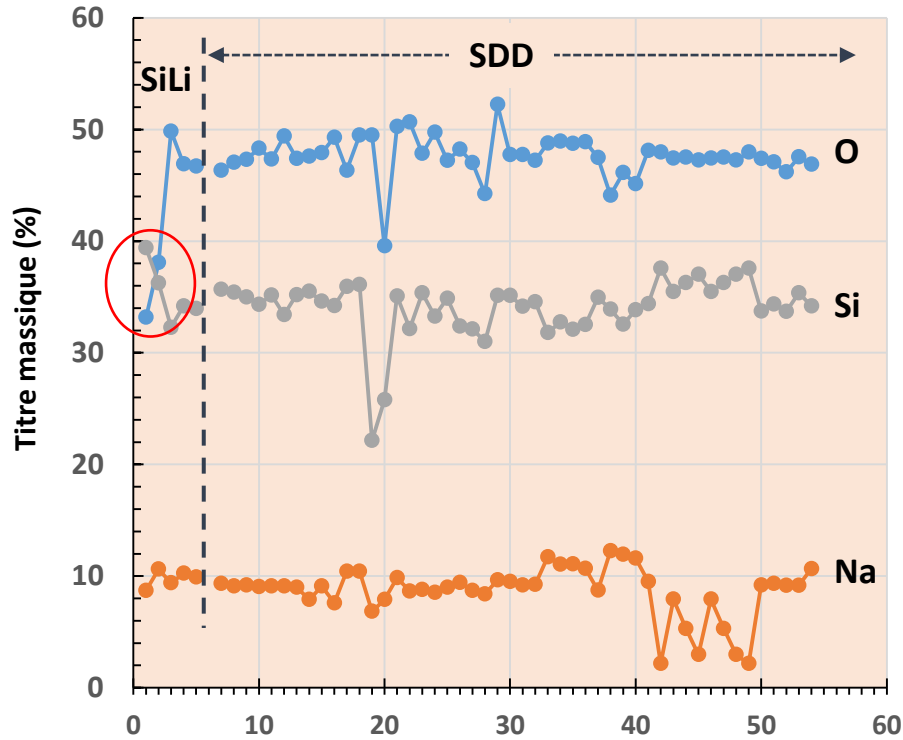
# WDS 15kV



**On observe une faible dispersion entre les analyses,  
Le Na est surestimé (par rapport à la composition donnée par le BRGM)**

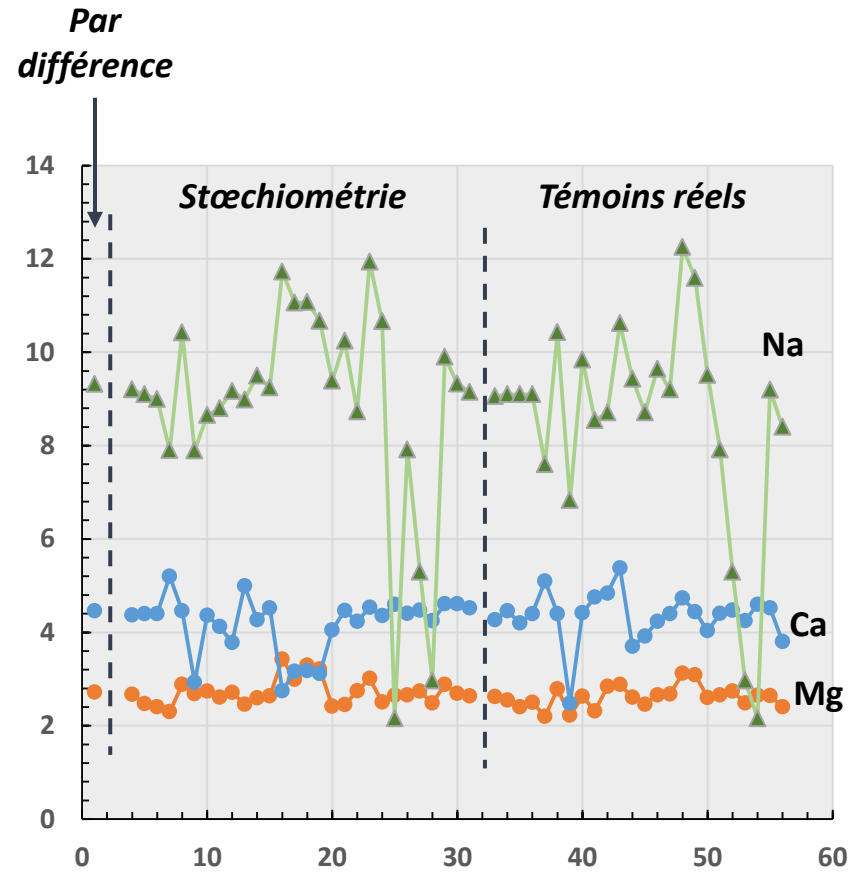
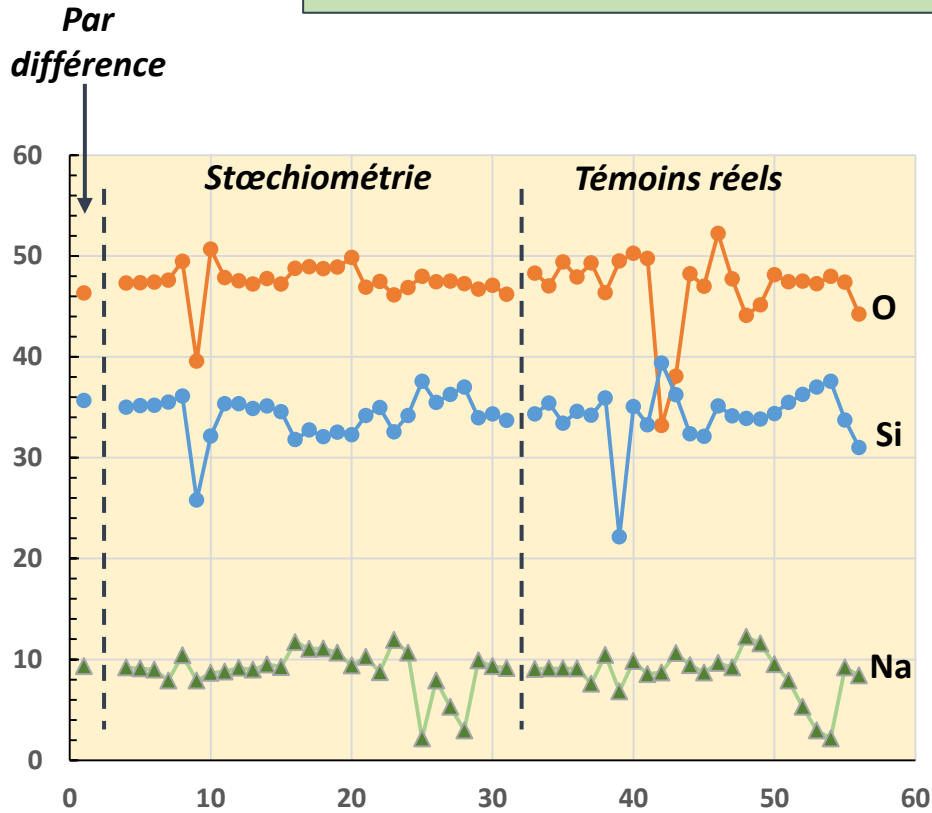
# Influences possibles de certains paramètres

## 1 – Influence de la nature de l'EDS



*Pas d'influence visible...*

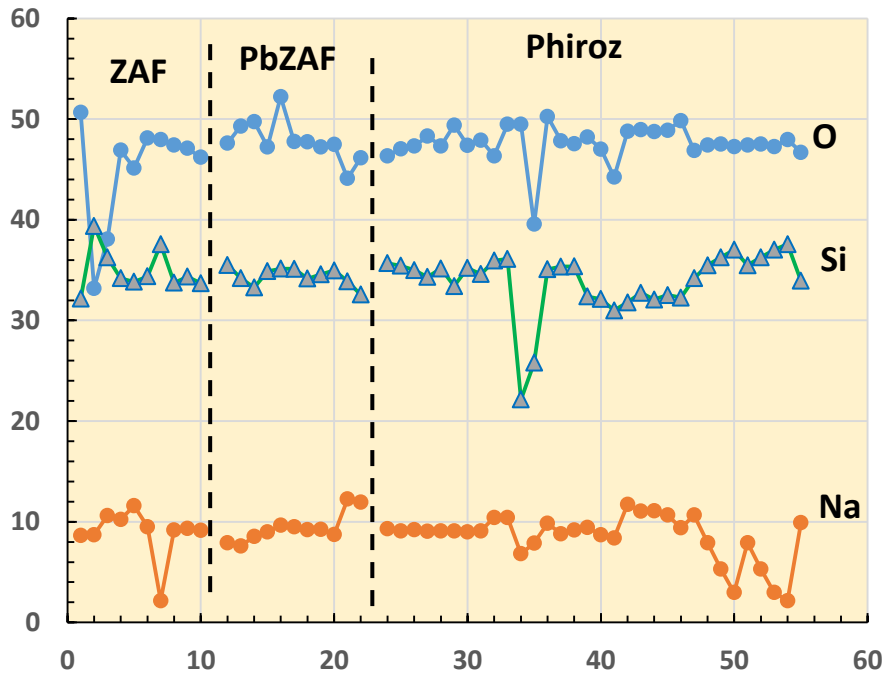
## 2 – Influence du mode d'analyse de l'oxygène



	<b>Stoechoio.</b>	<b>BRGM</b>
O	47,5±1,9	46,8±4,0
Si	34,4±2,2	34,2±3,1
Na	8,9±2,2	8,6±2,3
Ca	4,2±0,2	4,3±0,6
Mg	2,7±0,3	2,6±0,2
K	0,8±0,2	0,8±0,2
Al	0,7±0,1	0,7±0,2

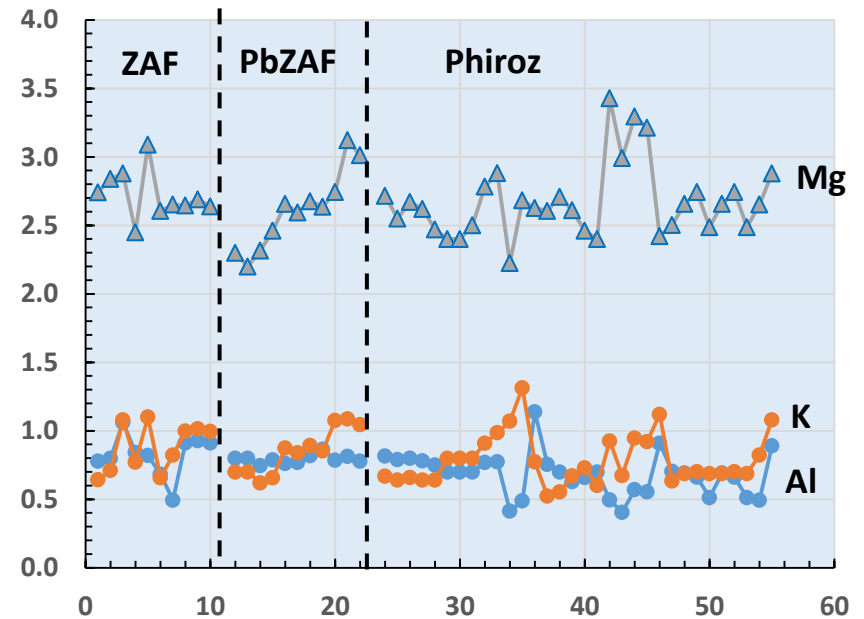
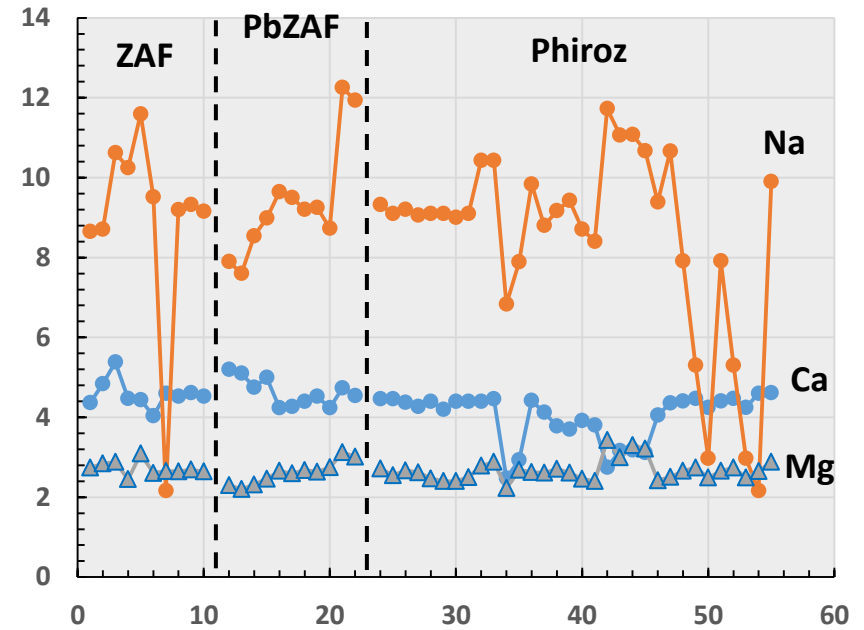
**Le mode d'analyse de l'oxygène  
n'explique pas les fluctuations observées**

### 3 – Influence du modèle correctif



*Pas d'influence visible...*

Il en est de même pour la nature de la métallisation (carbone, métal ou LV) ou du mode de détermination du fond continu (modélisation ou filtre numérique)



# Comparaison EDS/WDS

*reproductibilité et répétabilité*

**Répétabilité** : Dispersion observée pour une série d'analyses faites rigoureusement dans les mêmes conditions, par la même personne sur le même échantillon et dans un court intervalle de temps ,

⇒ *part de variabilité due au dispositif de mesure*

**Reproductibilité** : Dispersion observée pour une série d'analyses faites dans des conditions différentes, par des personnes différentes dans un espace de temps plus grand mais sur le même échantillon

⇒ *qualifie une technique instrumentale*

*reproductibilité*

dispersion sur l'ensemble des analyses

		EDS 15kV	WDS 15kV
O	47,78	47,2 ± 3,0	46,9 ± 2,9
Si	34,20	34,2 ± 2,65	34,2 ± 0,45
Na	9,78	8,8 ± 2,25	9,8 ± 0,6
Ca	4,33	4,3 ± 0,6	4,3 ± 0,2
Mg	2,69	2,7 ± 0,25	2,7 ± 0,1
K	0,85	0,7 ± 0,15	0,8 ± 0,1
Al	0,67	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,01

*répétabilité*

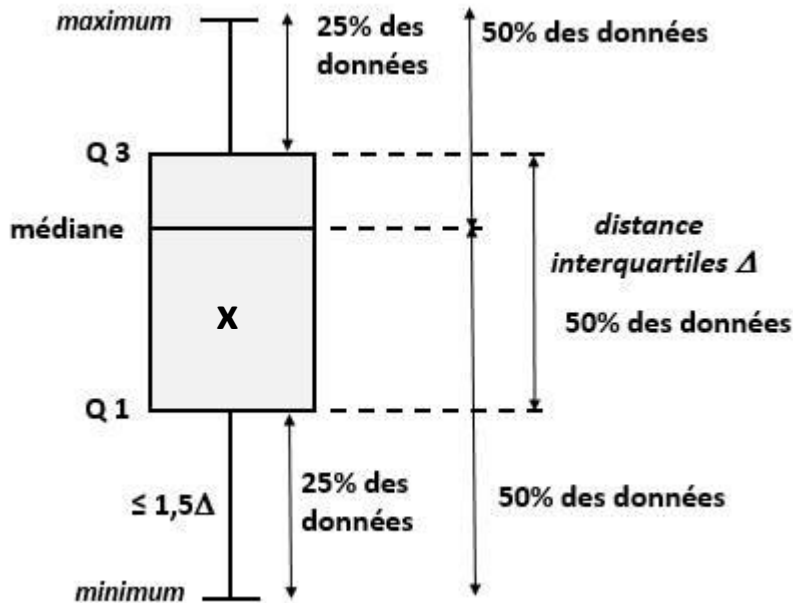
dispersion moyenne par analyse

	EDS	WDS
O	0,42	0,20
Si	0,34	0,26
Na	0,37	0,13
Ca	0,13	0,09
Mg	0,10	0,05
K	0,05	0,02
Al	0,04	0,02

*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.

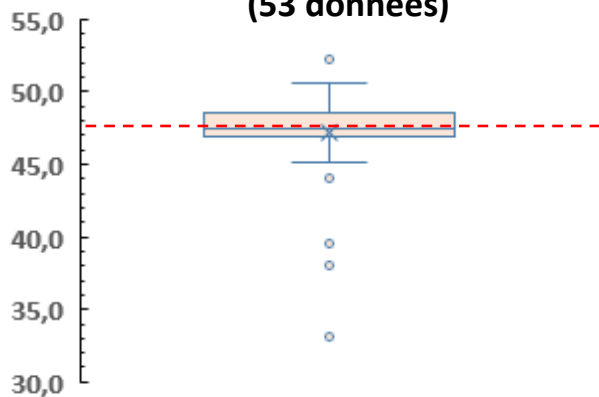
La boîte est limitée par les quartiles 1 et 3 (la distance interquartiles contenant 50% des données)

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,*

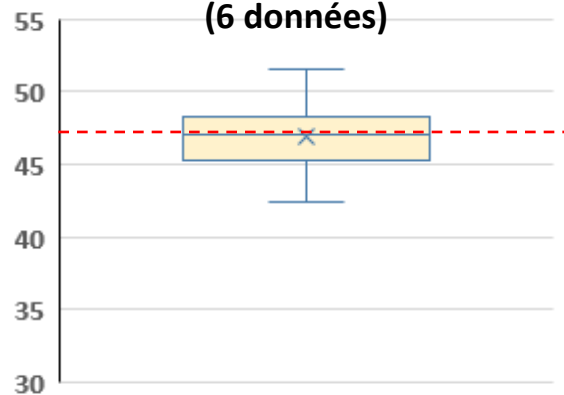
La croix correspond à la valeur moyenne de l'échantillon

**EDS 15 kV  
(53 données)**

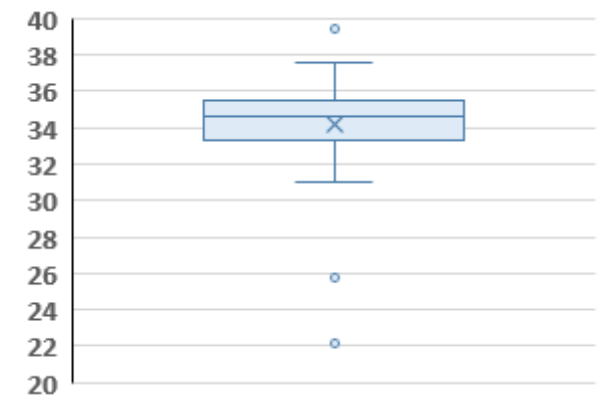


**O**

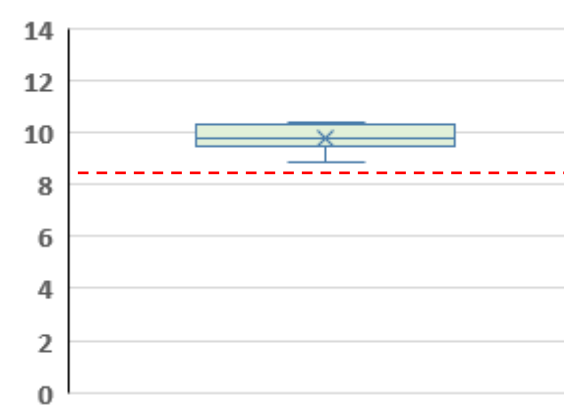
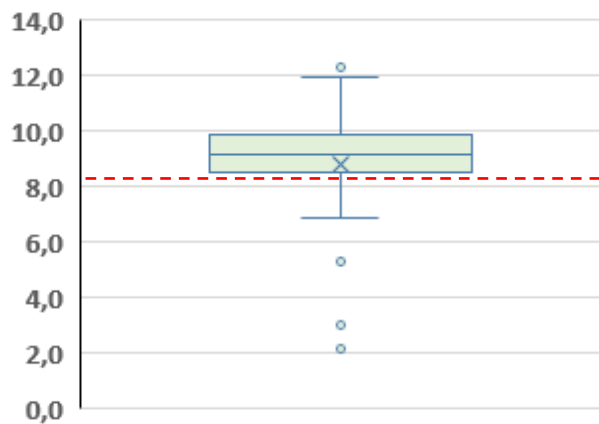
**WDS 15 kV  
(6 données)**



**Si**



**Na**



## 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 – Bien que disposant de peu de résultats, les analyses faites en microsonde sont un peu moins dispersées , la reproductibilité semble meilleure.**