



## Analyse X en Microscopie Électronique à Balayage

Peut-on estimer une  
incertitude d'analyse ?



Edmond ARNAUDO



## L'ISITV

- École intégrée à l'Université du Sud Toulon Var
- Une école d'ingénieur généraliste :
  - ✓ Matériaux,
  - ✓ Ingénierie marine,
  - ✓ Télécommunication,
  - ✓ Calcul scientifique
- Une « option matériaux »
  - ✓ Conception – Caractérisation – Durabilité



## Le SIM - Service Ingénierie des Matériaux

---

### ➤ Une interface avec l'industrie

#### ➤ Des moyens

- ✓ D'analyse ( IRTF, RMN, CPV, micro-analyse X )
- ✓ D'observation ( optique, MEB )
- ✓ De caractérisation ( analyses thermiques, analyses mécaniques dynamiques, diélectrique, mesures de corrosion, dureté, essais mécaniques )
- ✓ De vieillissement artificiel ( enceintes UV, BS, climatiques )

#### ➤ Une équipe

- ✓ 3 permanents
- ✓ Les enseignants-chercheurs en matériaux



## Le SIM - Service Ingénierie des Matériaux

---

### ➤ Le SIM propose

- ✓ Des études, essais, analyses
- ✓ Des stages en formation continue

### ➤ Selon 2 thèmes

- ✓ Caractérisation et analyse - matériaux polymères
- ✓ Revêtements – protection, corrosion, durabilité

### ➤ Une certification qualité – ISO 9001

## Le MEB - Microscope Électronique à Balayage

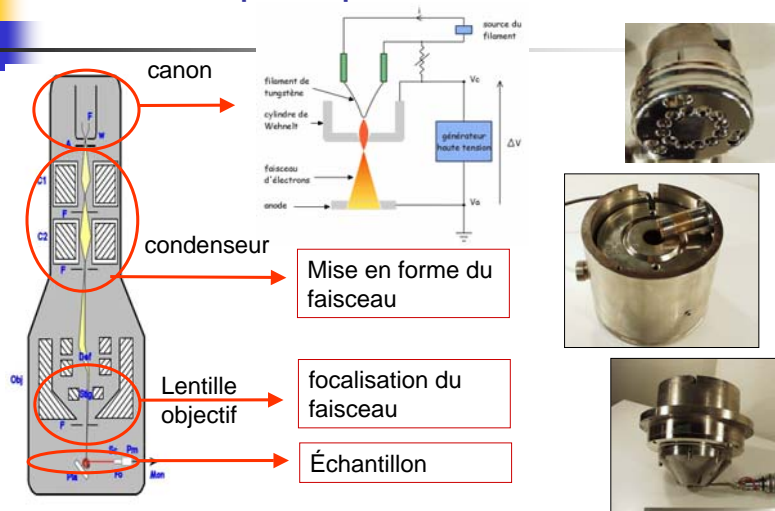


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

5

## Le MEB – principe de fonctionnement

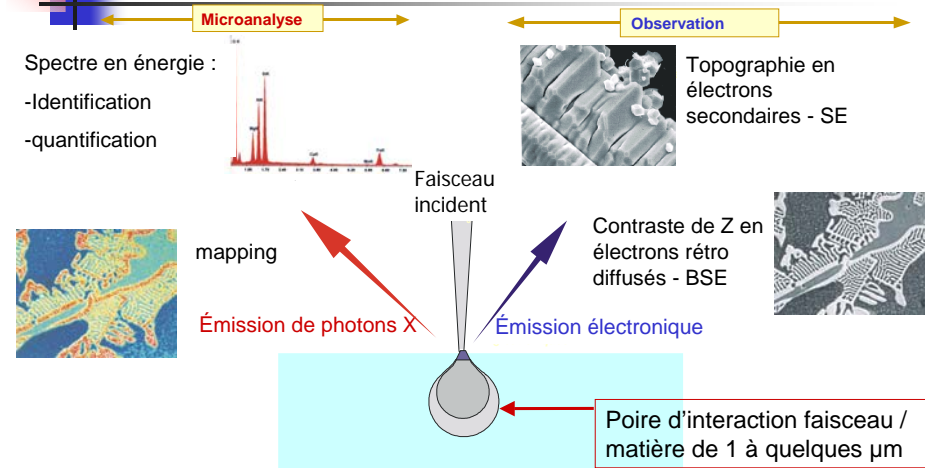


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

6

## Le MEB – les signaux détectés

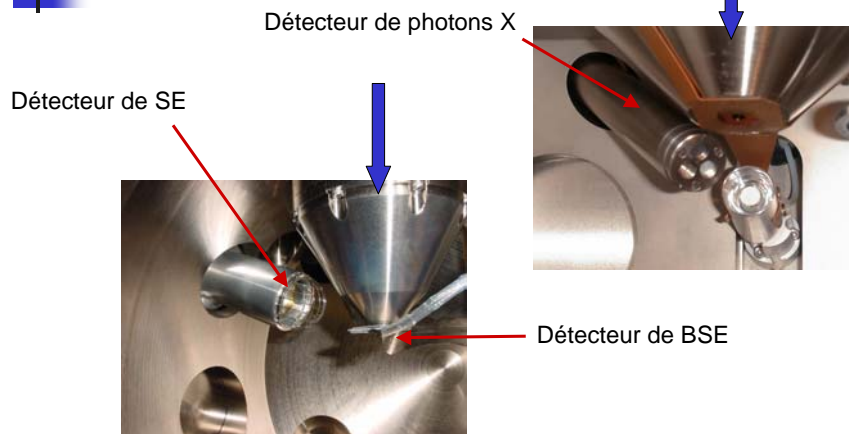


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

7

## Le MEB – les détecteurs

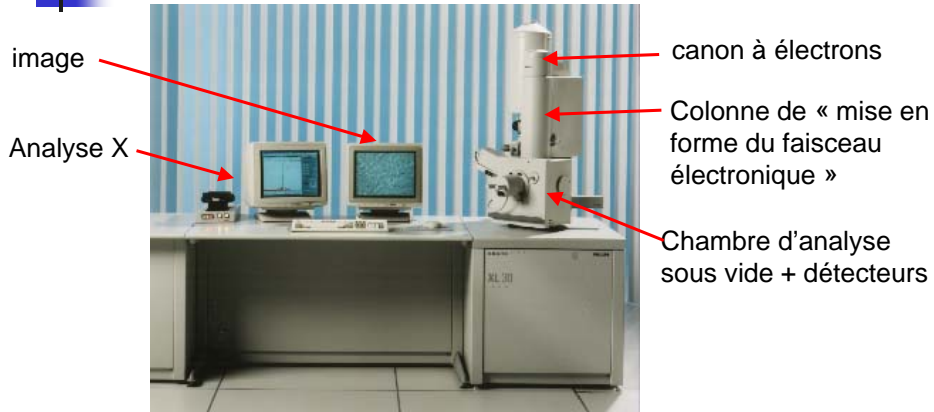


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

8

## Le MEB - Microscope Électronique à Balayage



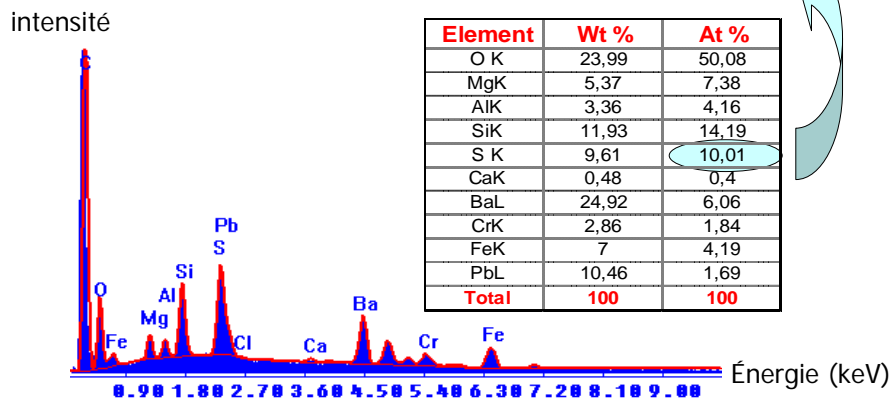
ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

9

## Analyse d'un spectre d'analyse X

Incertitude supposée : +/- 1 % !!!



ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

10

## Analyse d'un spectre d'analyse X

Incertitude supposée : +/- 1 % !!!

➤ 1 % est une valeur absolue ?

Le % de S est compris entre 9 et 11 %

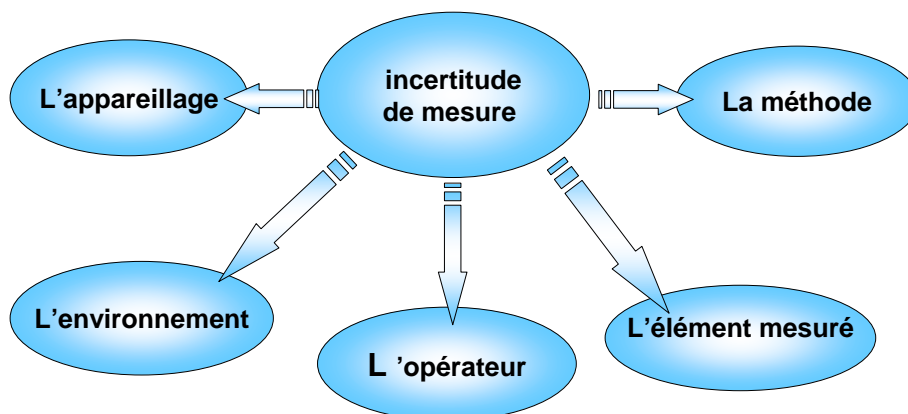
➤ 1 % est une valeur relative ?

1% des 10% trouvés = 0.1

Le % de S est compris entre 9.9 et 10.1 %

Et si ce 1% méritait de s'y attarder ?

## Les causes de l'incertitude de mesure





## L'impératif principal de ce calcul

- Un calcul sera possible et exploitable s'il s'applique à une mesure unique :
  - ✓ Même appareillage
  - ✓ Même opérateur
  - ✓ Même méthode
  - ✓ Même environnement
  - ✓ Même élément



## L'impératif principal de ce calcul

- Dans notre cas :
  - ✓ Même appareillage – **oui**
  - ✓ Même opérateur - **peu d'influence s'il a du recul sur la mesure**
  - ✓ Même méthode - **oui, si mode opératoire**
  - ✓ Même environnement – **non, car la matrice est toujours différente**
  - ✓ Même élément – **non, car chaque élément est différent, en nature et en %.**



## En résumé

- Le mesurande n'est jamais identique :
  - ✓ Des éléments différents à quantifier
  - ✓ Avec une concentration différente
- Son environnement varie :
  - ✓ La matrice analysée est toujours différente

**Il est impossible d'estimer une incertitude unique pour l'analyse X**



## Il existe une possibilité

- Situer l'erreur globale commise par l'ensemble des laboratoires utilisant la même technique



Étude réalisée par:  
Edmond Arnaudo - ISITV  
Emmanuelle Nigrelli - ISITV

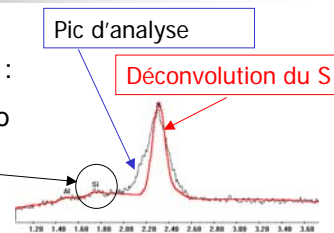
## L'inter comparaison

- 20 laboratoires volontaires
- 2 échantillons métalliques connus
- Un mode opératoire fixant la procédure d'analyse
  - ✓ Haute tension, raie de quantification, corrections ZAF, ...
- Une zone d'analyse délimitée
- 10 analyses obligatoires
- Un étalonnage préalable en énergie du détecteur
- Tous les éléments sont quantifiés sauf C et O

## Au préalable, ....

- On ne prendra pas en compte les erreurs :

- ✓ élément mal identifié : S au lieu de Mo
- ✓ élément non détecté : Si 0,3 %

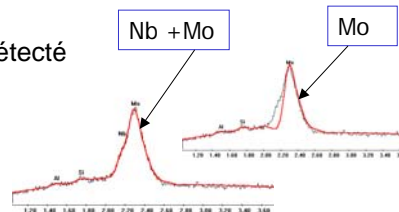


- ✓ élément en superposition non détecté

→ No sous Mo

- ✓ élément inexistant identifié

→ La pour un pic artefact





## Analyse de l'ensemble des résultats

Au préalable, valider la normalité des lois par un test :

Shapiro Wilk - Norme NF X 06-050

Normalité des 10 mesures individuelles

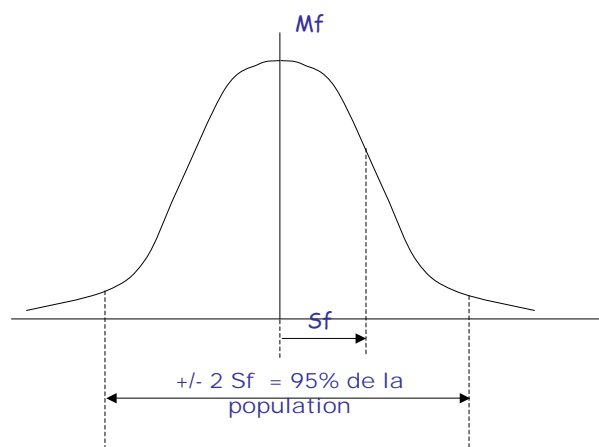
→  $M_x$  = moyenne par élément par labo

Normalité de l'ensemble des moyennes  $M_x$

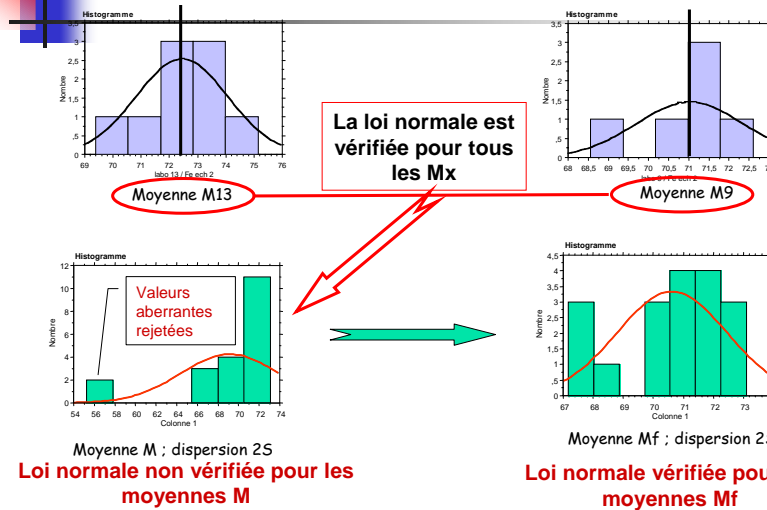
→  $M$  = moyenne globale par élément:



## Loi normale



## Exploitation des résultats sur le Fe

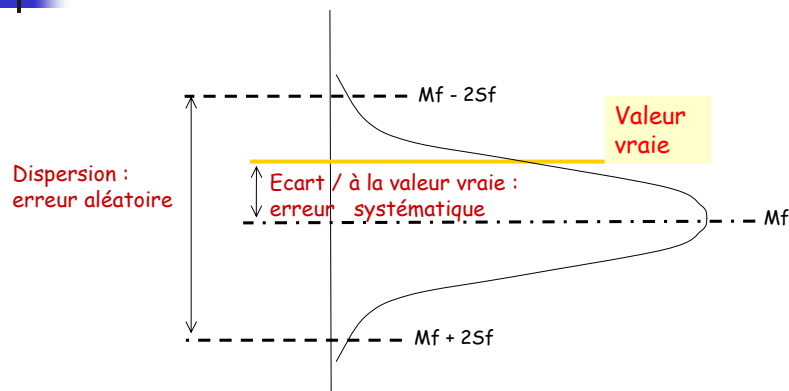


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

21

## Les informations pour chaque élément

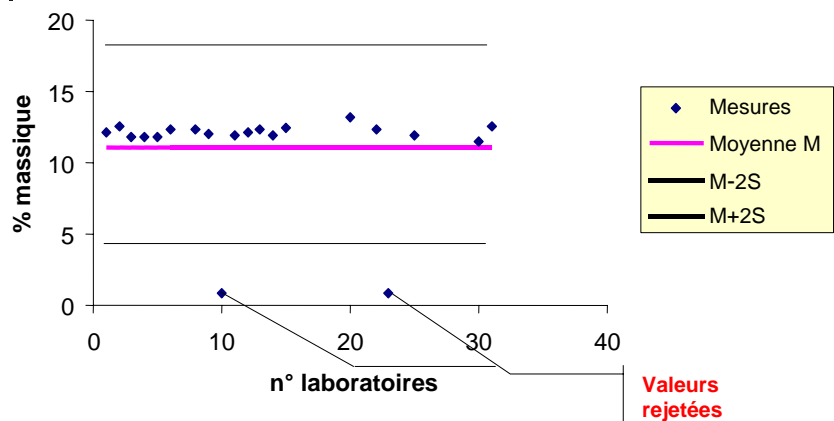


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

22

## Exemple : analyse du Co

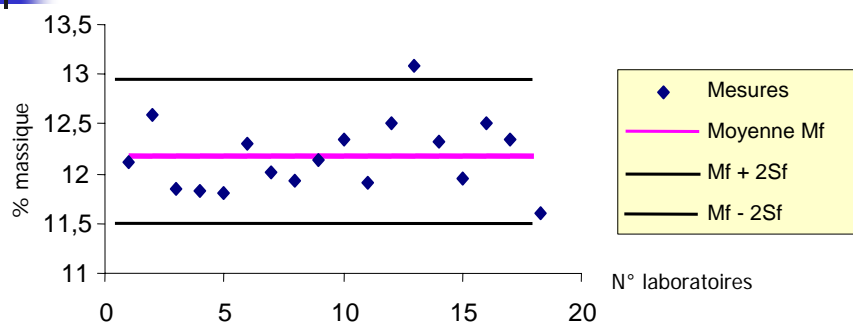


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

23

## calcul, sans les 2 laboratoires



Valeur vraie : 11.8 % - Mf : 12.2 %

Erreur systématique : 0.4 %

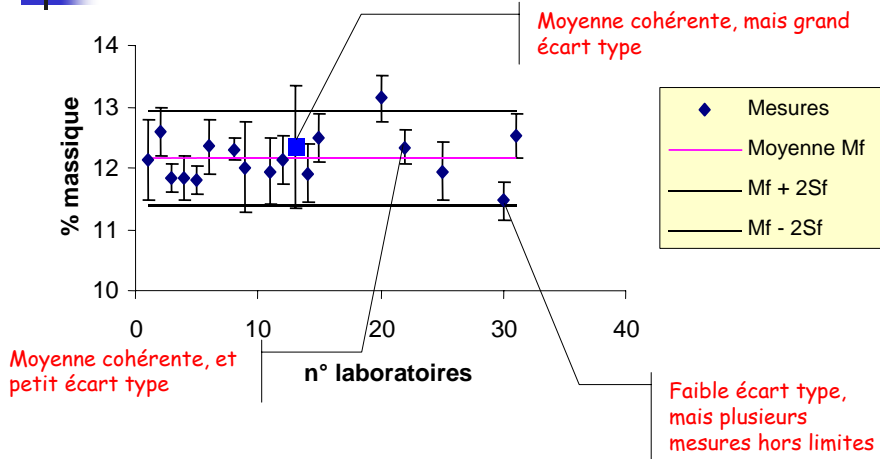
Erreur aléatoire : +/- 0.7 %

ISITV / SIM

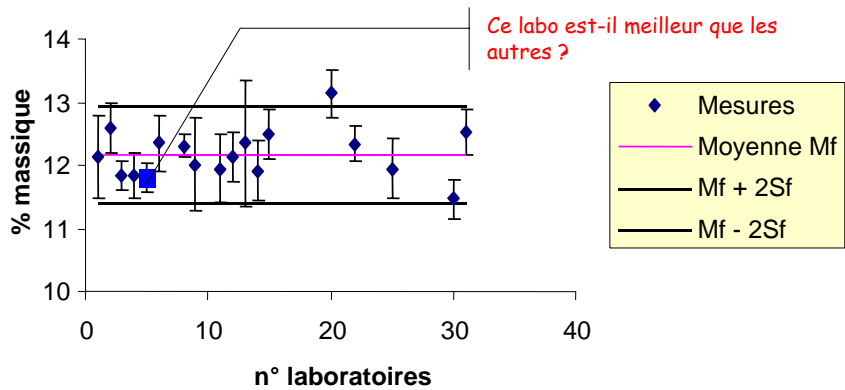
incertitude de mesure - E Arnaudo

24

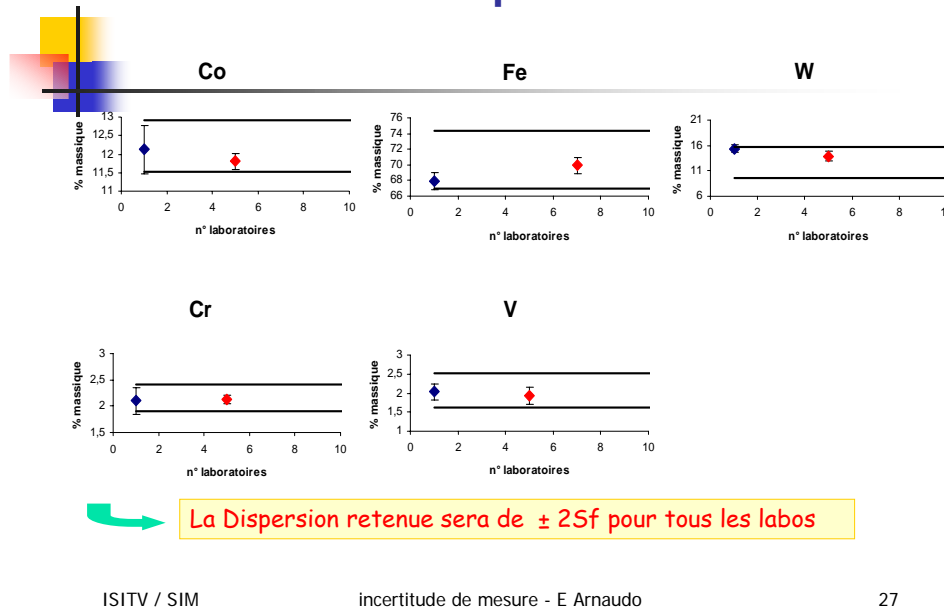
## Bilan avec les dispersions unitaires



## Existe-t-il de « bons labos » ?



## Évolution de la dispersion de 2 labos



ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

27

## Analyse globale des résultats

El.	Z	Type de raie	Nb de mesures valides	Nb de mesures conservées	Valeur vraie (% massique)	Valeur moyenne $M_f$	Ecart à la valeur vraie %	Dispersion $2Sf$	Loi normale
V	23	K	20	19	2.11	2.07	0.04	0.26	Non
Cr	24	K	20	19	2.12	2.16	0.04	0.26	Oui
Fe	26	K	20	18	70.55	70.63	0.08	3.66	Oui
Co	27	K	20	18	11.8	12.22	0.44	0.70	Oui
W	74	L/M	20	18	13	12.64	0.36	3.02	Oui

résultats de l'analyse statistique sur les % massiques de l'échantillon n°2, à 20 kV

Une erreur systématique non prise en compte  
 Erreur globale = erreur aléatoire =  $\pm 2Sf$

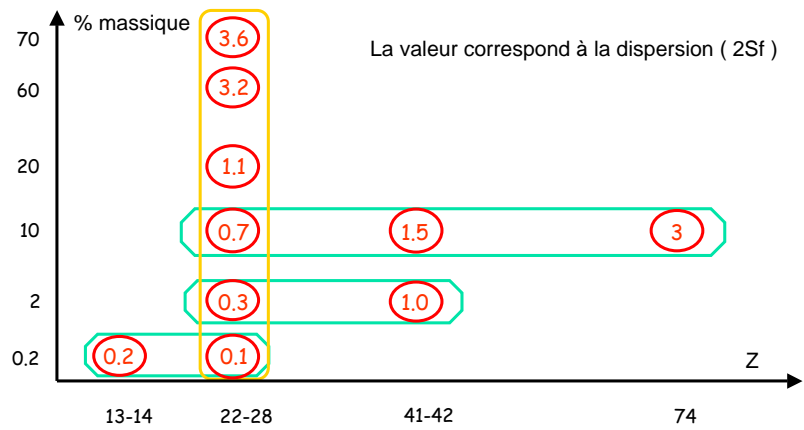
Pourquoi autant de variation dans les dispersions ?

ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

28

## loi de variation des incertitudes ?

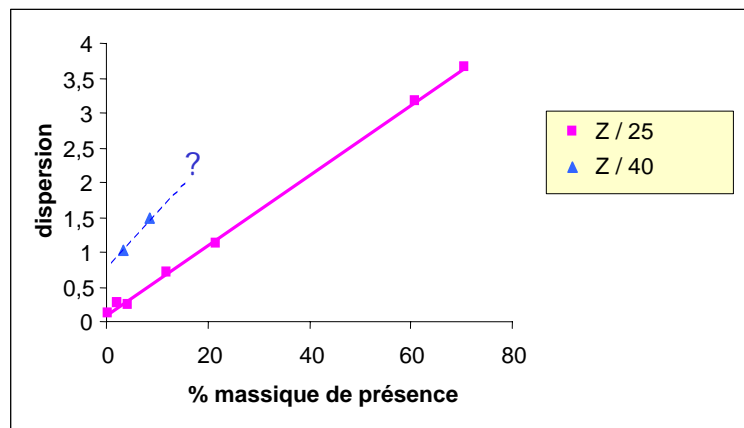


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

29

## Évolution en fonction du % de l'élément

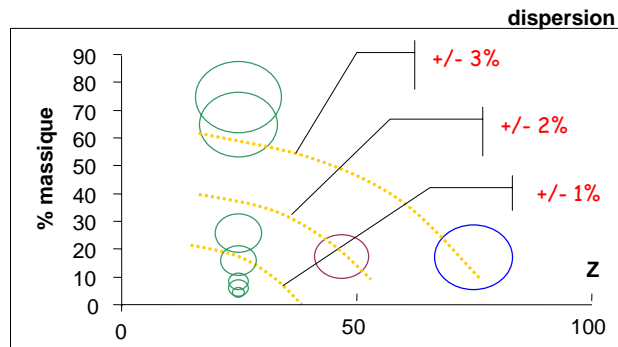


ISITV / SIM

incertitude de mesure - E Arnaudo

30

## Une idée de l'incertitude en analyse X



## Conclusions 1 - la démarche

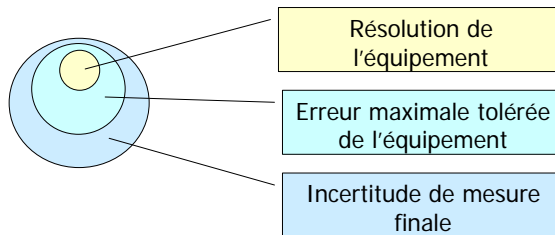
- c'est une démarche « globale » pour situer une incertitude :
  - ✓ Donne une valeur générale de l'incertitude pour une technique
  - ✓ Permet de se situer par rapport aux autres labos
  
- c'est une opération de longue haleine :
  - ✓ Un laboratoire pilote est obligatoire
  - ✓ il faut fédérer un nombre suffisant de laboratoires
  
- elle permet de connaître son équipement et ses limites

## Conclusions 2 – l'incertitude an analyse X

### 1- Cette incertitude est réaliste à condition :

- ✓ d'avoir une surface polie
- ✓ d'avoir un équipement étalonné
- ✓ de réaliser 10 mesures successives
- ✓ de supprimer au préalable les erreurs de mesure ...

### 2- Une vérité pour tous les équipements de mesure



Le MEB demeure un excellent équipement d'investigation pour les matériaux ,  
si on connaît ses limites .

