
**Analyse par microfaisceaux —
Microanalyse par sonde à électrons —
Lignes directrices pour les spécifications
des matériaux de référence certifiés
(CRM)**

*Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Guidelines for
the specification of certified reference materials (CRMs)*
(standards.iteh.ai)

[ISO 14595:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faf-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faf-ab69-
f133969358f1/iso-14595-2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faf-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003)



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 14595:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faF-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faF-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003>

© ISO 2003

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Préparation du matériau de recherche	2
5 Hétérogénéité du matériau	2
6 Stabilité du matériau de référence	9
7 Détermination de la composition chimique des matériaux de référence certifiés	9
8 Préparation, emballage, transport et stockage des échantillons de matériaux de référence certifiés	10
9 Certificat de matériau de référence certifié	11
Annexe A (informative) Procédure pour l'évaluation statistique des données d'hétérogénéité	12
Annexe B (normative) Classification proposée des matériaux de référence certifiés pour la sonde à électrons	15
Annexe C (informative) Exemple de certificat pour matériaux de référence certifiés pour la sonde à électrons	16
Bibliographie	17

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 14595 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 202, *Analyse par microfaisceaux*, sous-comité SC 2, *Microanalyse par sonde à électrons* (standards.iteh.ai)

ISO 14595:2003
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faf-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003>

Introduction

Pour la microanalyse par sonde à électrons, qui est une méthode d'analyse comparative quantitative utilisée dans le monde entier, les matériaux de référence certifiés jouent un rôle crucial dans la précision de l'analyse.

La présente Norme internationale a été élaborée pour faciliter les échanges internationaux et la compatibilité des données d'analyse en microanalyse par sonde à électrons.

Elle constitue un guide pour l'évaluation et le choix des matériaux de référence, l'évaluation du degré d'hétérogénéité et de la stabilité de ces matériaux, et donne des recommandations concernant la détermination de la composition chimique des matériaux de référence appelés à devenir des matériaux de référence certifiés pour la microanalyse par sonde à électrons.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 14595:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faf-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faf-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14595:2003

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4faf-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003>

Analyse par microfaisceaux — Microanalyse par sonde à électrons — Lignes directrices pour les spécifications des matériaux de référence certifiés (CRM)

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fournit des recommandations concernant les matériaux de référence certifiés utilisés en microanalyse par sonde à électrons. Elle constitue également un guide d'utilisation de ces matériaux pour la microanalyse d'échantillons plats et polis. Elle ne traite pas des matériaux organiques ou biologiques.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO Guide 31:2000, *Matériaux de référence — Contenu des certificats et étiquettes*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dcdf806c-2488-4fa8-ab69-f133969358f1/iso-14595-2003>

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

hétérogénéité

variation mesurée de la composition élémentaire au sein d'un groupe d'échantillons

NOTE L'hétérogénéité recouvre les incertitudes de mesure d'un échantillon à un autre, d'un micromètre à un autre au sein de chaque échantillon et celles liées au mode opératoire d'essai lui-même.

3.2

matériau de recherche

matériau qui pourrait avoir les caractéristiques physiques et chimiques requises pour un matériau de référence certifié, mais qui doit être examiné en détail, avec détermination de la composition chimique, de la stabilité et de la micro- et macrohétérogénéité avant d'être admis comme matériau de référence certifié

3.3

stabilité

⟨généralité⟩ résistance d'un échantillon à un changement chimique ou physique pendant un stockage de longue durée à température et pression normales

3.4

stabilité

⟨sonde à électrons⟩ résistance du matériau aux changements de composition chimique pendant son bombardement par un faisceau d'électrons, c'est-à-dire résistance au changement d'intensité des rayons X caractéristiques correspondants observés pendant que l'échantillon est exposé au faisceau d'électrons

3.5 incertitude

indication quantitative qui donne une valeur pour l'écart escompté entre une mesure et une estimation de la quantité spécifique mesurée

4 Préparation du matériau de recherche

4.1 Choix du matériau

Il convient que le matériau de recherche utilisé pour la préparation d'un matériau de référence certifié présente peu ou pas d'hétérogénéité à l'échelle micrométrique, qu'il ne comporte pas d'inclusions indésirables et qu'il soit suffisamment dense (afin d'éviter facilement les vides éventuellement présents lors des essais et des analyses) et stable sous un bombardement prolongé d'électrons.

Il est recommandé que le matériau de recherche monté soit de taille suffisante pour que plusieurs zones puissent être analysées au moyen d'un faisceau ponctuel; il convient que chaque zone ait un diamètre d'environ 20 µm ou plus et soit au moins égale au double de la zone d'émission des photons X.

Il convient que la quantité de matériau de recherche permette de préparer environ 200 échantillons certifiés.

Dans le cas d'un matériau de référence synthétique, il convient de donner une description détaillée de la technique de préparation. Dans le cas de minéraux, il convient de spécifier l'origine géographique, la source et le procédé de séparation.

4.2 Contrôle préliminaire du matériau

Un contrôle initial d'un matériau de recherche pouvant éventuellement devenir matériau de référence doit être effectué à l'aide d'un microscope optique binoculaire, pour détecter la présence éventuelle d'inclusions, de vides ou d'autres phases dans le matériau; si ces derniers sont suffisamment abondants pour interférer avec la microanalyse par sonde à électrons de la principale phase d'intérêt, c'est-à-dire s'ils empêchent d'échantillonner proprement la phase principale en de multiples points avec un faisceau d'électrons de 1 µm, il convient de rejeter le matériau.

Il convient d'effectuer d'autres contrôles de la présence possible de très petites inclusions ou d'autres phases sur des sections polies, en lumière réfléchie et/ou transmise. Il peut être nécessaire de disposer d'une sonde à électrons ou d'un microscope électronique à balayage, avec détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. Il est recommandé que les matériaux de composition connue comportant des inclusions ou d'autres phases ne soient considérés comme appropriés que si les inclusions ou autres phases peuvent être facilement identifiées et clairement indiquées dans la documentation d'accompagnement, pour qu'il soit possible de les éviter pendant l'utilisation.

Il est recommandé que le matériau qui a été jugé approprié lors du contrôle préliminaire fasse ensuite l'objet d'une étude concernant son hétérogénéité et sa stabilité.

5 Hétérogénéité du matériau

5.1 Préparation de l'échantillon

Il convient que le matériau de référence certifié soit stable sous le faisceau d'électrons et qu'il ne se charge pas dans les conditions d'essai, même si dans certains cas un revêtement conducteur peut être requis. Il convient que son état physique permette de le monter et de le polir, si nécessaire, sans détérioration rapide de la surface par l'exposition à l'atmosphère, ou au vide.

Il est recommandé que l'orientation physique du matériau de référence soit identique ou similaire à celle proposée pour le matériau de référence certifié. Par exemple, si le matériau de référence certifié doit être coupé ou clivé pour obtenir une surface plane pour la microanalyse par sonde à électrons, il convient que le matériau de référence soit monté de la même manière pour permettre d'obtenir les données d'hétérogénéité.

5.2 Taille de l'échantillon

Le nombre d'échantillons choisis pour l'essai dépendra du nombre, de la taille et de la composition de chaque échantillon dans le groupe d'échantillons. Pour ces raisons, le présent document évite d'édicter des règles précises concernant la taille de l'échantillon, pour laisser une certaine flexibilité à l'analyse en matière de mode opératoire d'essai.

Pour un nombre d'échantillons important, par exemple si l'on dispose de 200 échantillons apparemment identiques, voire davantage, déjà coupés ou clivés prêts à être distribués, il serait trop long de procéder à l'essai sur tous les échantillons. Il convient de choisir pour l'essai un nombre statistiquement représentatif d'échantillons prélevés de manière aléatoire. Si l'hétérogénéité mesurée entre échantillons et/ou au sein des échantillons s'avère supérieure à 1 % en valeur relative, compte tenu des statistiques concernant les éléments en cours de certification, il peut être nécessaire d'effectuer l'essai sur un nombre plus important d'échantillons.

S'il y a moins d'échantillons, de l'ordre de 5 à 20, qui peuvent être soumis à l'essai avant d'être découpés en échantillons plus petits pour être distribués, chaque échantillon peut être analysé avant d'être coupé, à condition que le procédé de préparation ne modifie en rien la composition.

NOTE Il est fortement recommandé de consulter un statisticien expérimenté avant de commencer la collecte des données. Le présent document évite d'édicter des règles précises concernant la taille de l'échantillon, pour laisser une certaine flexibilité à l'analyse en matière de mode opératoire d'essai, car les décisions dépendront des caractéristiques du matériau et du nombre d'échantillons dont on dispose.

5.3 Conditions d'essai

Si le degré d'hétérogénéité est déterminé à l'échelle micrométrique, il convient d'utiliser un faisceau (ponctuel) de 1 μm pour l'analyse. Dans certains cas, lorsque le faisceau d'électrons est susceptible d'endommager l'échantillon, il est possible d'utiliser un faisceau défocalisé d'environ 5 μm de diamètre. Il est donc recommandé de ne certifier ces échantillons que pour une utilisation avec un faisceau défocalisé.

La spectrométrie à dispersion de longueur d'onde est la méthode préconisée pour les déterminations de l'hétérogénéité car les taux élevés de comptage de pics de rayons X que l'on peut obtenir accélèrent la collecte de données statistiquement exploitables. Il est possible d'appliquer la spectrométrie à sélection d'énergie en utilisant les intensités intégrées de pic de rayons X, mais le processus de collecte des données est sensiblement plus long. Pour les échantillons sensibles au courant fort, nécessaire pour l'analyse par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, la spectrométrie à sélection d'énergie peut être le seul choix possible.

Dans l'idéal, il convient que la tension d'excitation utilisée pour l'analyse soit égale à environ deux fois et demie l'énergie d'excitation critique de la raie X de l'élément analysé, bien que cela puisse s'avérer difficile si plusieurs éléments sont analysés simultanément. À titre de compromis, il est recommandé que la tension d'excitation choisie soit suffisante pour exciter les raies X des éléments utilisés pour l'essai, avec un survoltage adapté égal à au moins $1,5 \times$ le potentiel d'excitation critique.

Il convient que les raies X utilisées pour obtenir les données d'hétérogénéité n'interfèrent pas avec les raies X des autres éléments de l'échantillon. On peut s'en assurer en effectuant des balayages en longueur d'onde sur les éléments purs et sur le matériau de référence.

Le courant utilisé dépendra des concentrations des éléments, de la stabilité de l'échantillon au faisceau d'électrons et du taux de comptage souhaité.

Il est recommandé que le taux de comptage permette d'obtenir des statistiques de comptage acceptables et ne soit pas trop élevé, sinon le temps mort du compteur proportionnel du spectromètre à dispersion de longueur d'onde augmentera au-delà de la plage normale de travail. Le temps mort d'un compteur proportionnel est normalement inférieur ou égal à 1,2 μs . Pour la spectrométrie à sélection d'énergie, il convient que le temps mort soit inférieur à 30 %.

NOTE Les taux de comptage seront plus ou moins acceptables selon les incertitudes de comptage tolérées. Pour un comptage suivant la statistique de Poisson, l'incertitude classique du dénombrement obtenu d'une mesure de photons X est égale à la racine carrée du nombre total de photons X , \sqrt{N} . Une erreur de 1 % peut survenir lorsque le nombre total de coups est de 10 000, mais il est possible de réduire cette erreur relative en augmentant le nombre de coups. Pour 100 000 coups, l'erreur relative est réduite à 0,3 %. Pour la spectrométrie à sélection d'énergie, le nombre de coups se réfère aux coups correspondant à la fenêtre considérée ou aux comptages de pic en mode intégral, non aux comptages totaux de spectre. Cette incertitude d'essai sera présente quel que soit le degré d'hétérogénéité, et peut être réduite au minimum si l'on augmente le nombre de coups en mode intégral, en augmentant le courant et/ou le temps de comptage à une tension d'excitation donnée. Les deux solutions dépendent en définitive de la stabilité de l'échantillon, alors que le temps de comptage sera également limité par le déroulement de l'essai dans la pratique.

Connaissant le taux de comptage estimé, R , et l'erreur relative souhaitée, σ , le temps de comptage, T , requis pour obtenir cette erreur relative peut être calculé d'après l'équation $T = 1/\sigma^2 R$. Cette équation est dérivée de l'estimation de Poisson de l'erreur relative due aux statistiques de comptage, $\sqrt{N}/N = \sqrt{RT}/RT$.

5.4 Mode opératoire d'essai

Avant de commencer l'essai d'hétérogénéité, il convient d'analyser les bords des échantillons massifs et de les comparer à l'intérieur des échantillons, afin de déterminer s'il peut y avoir une différence importante de concentration des éléments à ces deux endroits. Les différences existantes peuvent être dues au procédé de fabrication de matériaux comme les alliages de métaux ou les cristaux synthétiques. Si les bords sont différents de l'intérieur des échantillons, il convient de les éliminer avant de procéder à l'analyse quantitative et avant que les échantillons ne soient montés et polis pour les études d'hétérogénéité. Pour certains échantillons, les différences peuvent également être dues aux méthodes de montage et de polissage; si cela se produit et s'il n'est pas possible d'y remédier, il convient que le certificat comporte des instructions destinées à l'analyste pour qu'il n'utilise le matériau qu'au-delà d'une distance minimale spécifiée par rapport au bord.

Dans la mesure du possible, il convient de monter les échantillons à comparer dans le même bloc. Il convient, si nécessaire, d'appliquer un revêtement de carbone sur tous les échantillons en même temps.

Il convient que les essais permettent d'obtenir efficacement les informations nécessaires pour déterminer le degré d'hétérogénéité intra- et interéchantillons, afin de déterminer l'incertitude expérimentale et de rechercher les augmentations ou les diminutions progressives de concentration à l'échelle micrométrique, par des balayages de ligne de 50 μm à 100 μm . Des exemples d'essais sont donnés ci-dessous, mais ils peuvent être modifiés en fonction du matériau ou du groupe d'échantillons analysés. Il convient d'enregistrer le courant de faisceau pour fournir une valeur correspondant à chaque relevé de données et pour que les corrections de dérive de courant puissent être effectuées ultérieurement, si nécessaire.

NOTE Il est conseillé de collecter les données en format ASCII, pour pouvoir les intégrer facilement dans une procédure, où elles seront traitées.

Pour chaque échantillon soumis à l'essai, il convient de connaître le taux de comptage de photons X pour plusieurs points pris de manière aléatoire, entre 7 et 10, voire plus, selon la taille de l'échantillon. Il est recommandé de recueillir ces données au moins en double, c'est-à-dire de les collecter et de les enregistrer au moins deux fois en chaque point, sans déplacer l'échantillon ou le faisceau d'électrons entre chaque acquisition. Il convient d'analyser les échantillons dans un ordre aléatoire, et il est préférable d'analyser chaque échantillon deux fois, chaque fois dans un ordre différent. Il peut être avantageux que des opérateurs différents collectent les données pour les répliques d'analyse, en utilisant différents plans échantillons pris au hasard. Se reporter à l'ISO Guide 35 [6] pour les procédures d'échantillonnage et les méthodes d'évaluation des résultats. Les données de ce type d'essai sont utilisées pour calculer les incertitudes intra- et interéchantillons, ainsi que l'incertitude d'essai après correction de la dérive du courant de faisceau. Lorsque des données de fond continu sont obtenues pour chaque élément, les incertitudes peuvent être exprimées en fraction massique. Les équations utilisées pour ces calculs sont indiquées en 5.5.

Pour rechercher dans chaque échantillon les variations de concentration, qui ne sont pas nécessairement détectées par échantillonnage aléatoire, il convient de préparer des analyses selon des profils de ligne avec des points distants de moins de 5 μm les uns des autres, sur une longueur comprise entre 50 μm et 100 μm . Il est recommandé de réaliser deux profils de lignes perpendiculaires entre eux. Pour les échantillons de 1 cm à

2 cm, il convient de préparer un ensemble de deux profils de lignes provenant d'au moins deux endroits de l'échantillon. Après les corrections du courant, il convient de porter les données sur la courbe (distance/taux de comptage de photons X) pour chaque élément, pour détecter les variations de concentration qui peuvent être présentes. Ces tendances n'entraînent pas nécessairement le processus de certification si elles ne s'écartent pas des limites de confiance de 99 % ou de ± 3 fois l'erreur de comptage de Poisson (racine carrée du nombre total de photons X).

5.5 Évaluation statistique des données

Les incertitudes de concentration des éléments, dues à l'hétérogénéité intra- et inter-échantillons et à l'acquisition de test (préliminaire), peuvent être obtenues par les modes opératoires décrits ci-dessus, moyennant les calculs suivants.

NOTE Il y a plusieurs exemples [1 – 4] de l'utilisation de modes opératoires d'essai et de calculs similaires à ceux décrits ici; la notation statistique a été simplifiée pour ce document, afin d'en faciliter l'utilisation. L'approche statistique utilisée ici est appelée «nested design», et elle est décrite dans le détail dans d'autres références [5, 6, 8]. Les modes opératoires décrits ont été mis au point en collaboration entre le National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, Maryland, États-Unis, et le National Physical Laboratory (NPL), Teddington, Middlesex, Royaume-Uni, et ils ont été utilisés avec succès. D'autres modes opératoires d'essai et d'autres méthodes statistiques peuvent être utilisés, à condition qu'ils soient décrits de manière exhaustive dans le certificat du matériau de référence certifié.

Soit w_0 la fraction massique vraie d'un élément particulier dans le matériau de référence. Toute mesure à l'échelle micrométrique, w , exprimée en pourcentage massique à partir d'un point pris au hasard d'un échantillon prélevé de manière aléatoire, déviara de w_0 en raison de la variation interéchantillons (macrohétérogénéité), de la variation intra-échantillon (microhétérogénéité) et de l'erreur de mesure. L'écart, $w - w_0$, peut être considéré comme une somme d'effets aléatoires:

$$w = w_0 + S + P + E \quad (1)$$

où

$w_0 + S$ est la fraction massique vraie de l'échantillon choisi;

$w_0 + S + P$ est la concentration vraie de la fraction massique à l'échelle micrométrique au point choisi de l'échantillon choisi; et

E est l'erreur de mesurage.

Les composants de variance, $\sigma_{S_w}^2$, $\sigma_{P_w}^2$, $\sigma_{E_w}^2$ sont respectivement les variances des effets aléatoires S, P et E. La variance, σ_w^2 , du mesurage, w , est donnée par l'équation

$$\sigma_w^2 = \sigma_{S_w}^2 + \sigma_{P_w}^2 + \sigma_{E_w}^2 \quad (2)$$

Si n_E mesurages indépendants sont effectués en chacun des points n_P pris au hasard de chacun des échantillons n_S prélevés au hasard, et si w_{ijk} représente le $k^{\text{ième}}$ mesurage au point j de l'échantillon i , la moyenne totale donnée par l'équation

$$\bar{w} = \frac{1}{(n_P \ n_S \ n_E)} \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} \sum_{k=1}^{n_E} w_{ijk} \quad (3)$$