SciAps ApNotes

Septembre 2017
Note d'application

Quantum RX

Analyse du Carbone dans les aciers et faiblement alliés avec un LIBS portable

Introduction

Nous vous présentons une méthode pour analyser la teneur en carbone dans les aciers au carbone et inoxydables, utilisant la technique de la spectroscopie sur plasma induite par laser (LIBS). La méthode utilise le SciAps Z-200 C +, le seul analyseur portable au monde capable d'analyser la teneur en carbone dans les alliages. Le Z-200 utilise un laser pulsé, 1064 nm, fonctionnant à 5,5 mJ / impulsion et une fréquence de 50 Hz. Le spectromètre intégré couvre de 190 nm à 620 nm. Un spectromètre dédié à haute résolution (0,06 nm FWHM) couvre la gamme de carbone à 193 nm. L'analyseur utilise également une purge d'argon remplaçable par l'utilisateur. La cartouche d'argon située dans la poignée permet environ 125-150 analyses avec le carbone avant remplacement. Pour l'analyse normale des alliages, la cartouche d'argon permet 600 essais.

Ce qui est inclus avec l'application Carbone

Modèle Z-200 C+ :

- Base Inox, carbone, et autres éléments Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Se, W.
- Calibration Base Fer pour éléments incluant Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, (Fe par différence), Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W, Pb.
- Calibration Carbone de 0 à 1%. L'utilisateur peut étendre la gamme ou par exemple créer des calibrations pour les Fontes.
- Calculs et formules de l'équivalent Carbone (CE), rapport Mn/C, et somme des éléments résiduels.
- Logiciel pour PC ou Tablette « ProfileBuilder » permettant à l'utilisateur de générer ses propres calibrations carbone sur des bases et valeurs différentes.
- Etalons de vérification calibration et dérive du Carbone (3).

Tout Z-200 existant peut être mis à jour vers les modèles Z-200C ou Z-200 C+. Nos clients peuvent optionnellement ajouter des bases de calibration telles que Ni, Ti, Al, Cu, Co et autres lors de l'achat ou à tout moment après la livraison.

Paramétre	Valeur (% absolu)	Commentaires
Limite de Détection	0.015	Niveau de détection 3-sigma pour C.
Précision @ 0.02%C (absolue)	± 0.005%	
Précision @ 0.2% C (absolue)	0.01%	
Base Fer : Temps de mesure, Surface nettoyée.	10-15 s	Inclus pré-plasma et temps de purge. Moyenne typique de 3 tests, 3 s/test, plus pré-plasma et pré-purge
Base Inox : Temps de mesure, Surface nettoyée.	15-20s	Inclus pré-plasma et temps de purge. Moyenne typique 4-5 tests, 3 s/test plus pré-Burn et pré-purge.

Table 1. Résumé des Performances du Z-200 C+ ou LGC pour le Carbone

Résumé des Performances

Les données sur le carbone ont été obtenues à partir de plusieurs analyseurs, sur des aciers inox et faiblement alliés (LAS). Le Z mesure également les fontes. Pour les matériaux correctement nettoyés, les temps de test pour toute analyse se situent entre 10 et 20 secondes en fonction du niveau de rejet de résultat effectué par l'algorithme de méthode (voir plus tard). Les utilisateurs qui séparent les aciers qui diffèrent de 0,1% en carbone ou plus peuvent généralement effectuer des tests en 10 secondes ou moins. Les résultats de performance sont résumés dans le tableau 1.

Données de Calibration et Précision

Matériaux Base Inox

Calibration pour les nuances d'inox de type L :

L'étalonnage général des aciers inoxydables est actuellement réalisé avec de nombreux 304, 304L, 316, 316L et 317L de concentrations de carbone variant de trace jusqu'à 0,15% C. Une courbe d'étalonnage représentative est illustrée à la figure 1. Les utilisateurs peuvent élargir la calibration si besoin, ou créer d'autres calibrations plus spécifiques telles que celles pour les inox à haute teneur en nickel comme A286 et 904L. SciAps recommande d'utiliser au moins 4 points d'étalonnage (le standard de fer peut en être un) et un ajustement linéaire. Cela empêche les artefacts dus à une préparation d'échantillon insatisfaisante d'affecter l'étalonnage. Si un échantillon d'étalonnage non correctement préparé est inclus, il ne permettra pas une bonne régression linéaire. En général, l'étalonnage global du carbone s'est révélé satisfaisant pour les séparations des nuances L, standard et H. Dans certains cas, pour les matériaux ayant une teneur en carbone proche de 0,03%, les opérateurs utilisent l'option d'étalonnage de type, maintenant disponible sur les LIBZ de la série Z. S'il est important d'analyser la chimie du carbone avec une tolérance très faible, nous vous recommandons d'ajouter un étalonnage de type avec un matériau représentatif et certifié, puis d'utiliser l'étalonnage du type.

Cette approche est courante dans l'utilisation des spectromètre à émission optiques (OES) et fonctionne également bien pour LIBS. Lorsqu'un test commence, le Z effectue une pré-purge, un pré-plasma et une série de tests de 3 secondes. Après chaque test, la moyenne glissante est indiquée. Le Z offre à la fois un rejet de test automatisé et manuel (selon le choix de l'opérateur). L'utilisateur peut toucher l'écran pour supprimer tout test de la moyenne en cours d'exécution. Le rejet automatisé du test est actuellement configuré pour éliminer soit les premières mesures, soit les valeurs les plus élevées et les plus basses (réjection haute/basse). Selon notre expérience, la plupart des opérateurs effectuant une analyse du carbone sur le terrain avec un analyseur de type spectromètre à émission optique (OES) préfèrent prendre leurs propres décisions sur la qualité de chaque mesure.

Etude de Cas : Séparation des 316 et 316L

La séparation des nuances de 316 et 316L est une considération importante. Les Z-200 C C + affiche plusieurs mesures sur l'écran, et une valeur moyenne glissante, tout comme la plupart des analyseurs à étincelles de type SEO (OES). Le premier tableau ci-dessous (tableau 2) montre cinq tests sur des CRM en acier inoxydable 316 et 316L, après que les valeurs les plus élevées et les plus basses ont été automatiquement rejetées. Les résultats sont en règle générale en accord avec les essais matériaux. L'écart entre les tests individuels est d'environ 0,006% (60 ppm). La référence de 316L dans cet exemple est certifié à 0,016% de carbone, à peine supérieur à la limite de détection de l'analyseur, soit environ 0,015%. Ces deux alliages ont été facilement séparés en moins de 20 secondes. L'étalonnage global en acier inoxydable / carbone a été utilisé pour ces résultats. Dans la pratique, de nombreux opérateurs utilisent une approche d'étalonnage à point unique ou de type avec leurs appareils OES pour une meilleure précision. Ceci est une pratique acceptable puisque l'opérateur connait et maitrise la qualité du matériau et ses spécifications avant d'effectuer le test. Nous avons maintenant ajouté des fonctionnalités d'étalonnage de type au logiciel Z, ainsi que pour l'analyse du carbone

Résultats de test Carbone (%)	
Nuance 316	Nuance 316L
0.050	0.015
0.052	0.028
0.057	0.022
0.041	0.016
0.052	0.011
Moyenne C %	
0.050	0.018
Valeur Certifiée	
0.049	0.016

La Table 2 montre un résultat typique sur des 316 et 316L , en utilisant la courbe de calibration générale des aciers inox.

La table 3 montre les résultats avec un inox 304. Ils ont été choisis pour mettre en évidence le rejet automatique des données. Dans ce cas, l'opérateur a analysé le matériaux 7 fois, avec tous les résultats d'essai indiqués. Le logiciel du Z, s'il utilise le rejet haut / bas par défaut, supprime les deux tests mis en surbrillance en rouge. La moyenne dans chaque cas est affichée au bas de la table. Typiquement, le résultat moyen du carbone change peu avec le rejet élevé / bas. En fait, dans presque tous les cas, le premier test est rejeté, ce qui indique que plus de pré-plasma, ou tir de laser avant l'analyse pour décaper la surface, (pre-burn en Anglais) ont pu être nécessaires.

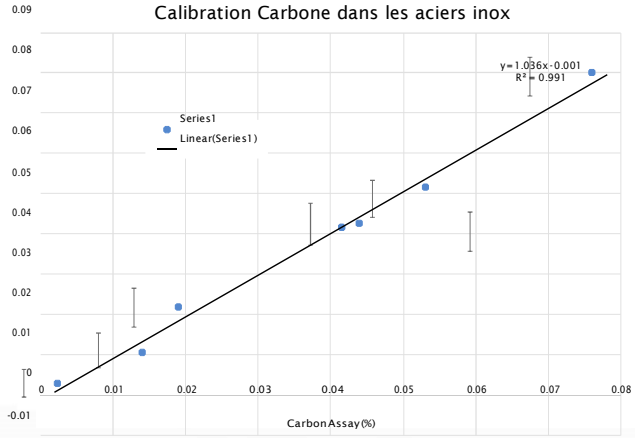

Fig 1. Courbe de calibration du Carbone pour les nuance L et H.

Test #	Carbone (%)	Réjection Basse / Haute
1377	0.070	-
1378	0.048	0.048
1379	0.033	-
1380	0.052	0.052
1381	0.044	0.044
1382	0.049	0.049
1383	0.045	0.045
Moy. C (%)	0.049	0.048
Cert. C (%)	0.051	0.051

La Table 3 montre Une série d'analyse sur inox 304 illustrant la réjection automatique de mesures.

SciAps

Matériaux Base Fer

Quand utiliser la calibration globale Carbone :

La courbe globale d'étalonnage de la base de fer est illustrée à la figure 2. La courbe globale couvre une gamme de différents aciers au carbone et faiblement alliés, y compris les aciers au carbone 10XX et 1117, les aciers faiblement alliés (LAS) incluant 41XX, 4340, 4620, 4820, 8620, plusieurs autres nuances d'acier, et quelques Cr-Mo. La courbe globale est un excellent choix pour séparer les aciers au carbone qui diffèrent de 0,1% C ou plus - 4130 de 4140 ou 1010 à partir de 1020. La courbe s'étend sur plusieurs types de matrices d'acier et élimine la nécessité de recourir à des étalonnages de type. Comme pour toute calibration globale, la multiplication des bases ajoutées influence la justesse de l'étalonnage. Ainsi, SciAps recommande d'utiliser l'étalonnage global pour les séparations de carbone de 0,1% ou plus.

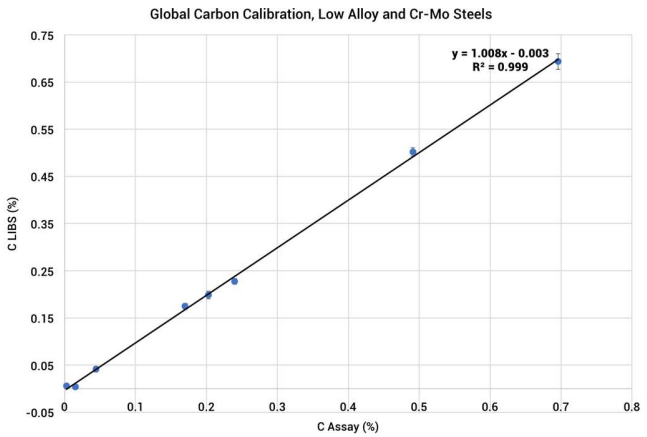

Figure 2

Quand utiliser la calibration sous-type d'acier carbone :

Pour un tri plus précis des aciers au carbone - ceux qui diffèrent de 0,05% C ou moins - nous recommandons de limiter la courbe et la gamme d'étalonnage à une famille d'alliages qui englobe les aciers de la gamme d'intérêt. Par exemple, pour séparer une série d'aciers au carbone tels que 1010, 1020 et 1030 modifiez la courbe d'étalonnage globale en activant les aciers au carbone dans cette plage de concentration. Les résultats pour la même courbe globale, limitée aux aciers au carbone entre blanc et 0,5%, sont présentés à la figure 3. Comme le montre la courbe plus spécifique de type, le Z-200 produira alors une séparation fiable de ces aciers carbone

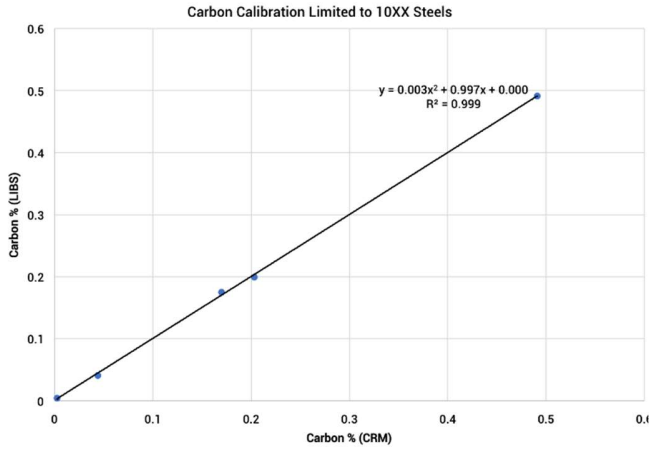

Figure 3

Précision sur aciers au carbone avec matériaux réels

Dans le cadre de l'essai sur le terrain de cette nouvelle méthode d'analyse du carbone, des matériaux provenant de plusieurs secteurs du monde réel ont été testés. Les résultats de certaines tuyaux de raffinage A108 (0,161% C) fournis par une entreprise de raffinage majeure sont présentés ici. Ces composants étaient auparavant des composants en service. Ils ont été préparés selon la méthode de nettoyage décrite plus loin et analysés avec la même procédure de test. L'étalonnage global de l'acier au carbone montré à la figure 2 a été utilisé pour ces matériaux. Le Z offre le moyen de mesurer à la fois la concentration de Mn et C, pour une analyse plus sûre de ces alliages.

Les mesures d'acier au carbone sur des échantillons du monde réel ont été effectuées avec des tests de répétés de 3 analyses sur une période de 6 heures. Les analyses ont commencé après la mise en température, répétées environ 3 heures après puis une dernière fois environ 6 heures plus tard. Les données de précision sont indiquées dans le tableau 4 pour chaque essai. Ces résultats n'étaient pas basés sur l'étalonnage du type, et il n'y avait pas de correction de décalage ou de pente entre les analyses. À une concentration de 0,16% C, la répétabilité est meilleure que +/- 0,01%, démontrant que les aciers au carbone qui diffèrent de 0,05% de carbone ou plus sont facilement séparés. Il existe un léger biais pour le résultat, qui peut être géré en utilisant un étalonnage de type ou un ensemble réduit de matériaux en acier pour la courbe d'étalonnage.

Table 4. Données de répétabilité sur un acier au carbone de nuance A108 (AISI 1016) provenant d'une raffinerie.

Résultats Carbone sur une nuance A108/1016 pendant 8 h		
Run 1	Run 2	Run 3
0.150	0.162	0.162
0.151	0.161	0.164
0.151	0.160	0.155
0.144	0.151	0.155
0.148	0.135	0.146
Moyenne %		
0.149	0.154	0.156
Certifiée %		
0.161	0.161	0.161

SciAps

Quantum RX

Méthode

La méthode d'analyse nécessite une préparation d'échantillon avec une polisseuse et des disques abrasifs spécifiques, suivie d'un test avec le Z-200. Nous utilisons une polisseuse portable fonctionnant > 5 000 tr / min, avec des disques d'un grain minimum 50 de céramique Al2O3 ou ZrO.

Définitions: Un "test" est un test unique du matériel avec l'analyseur Z LIBS. Un "résultat" est une réponse finale qui consiste en trois ou plusieurs tests LIBS valides, dont la moyenne est automatiquement calculée par le logiciel de l'analyseur. Chaque test prend 3 secondes, donc un résultat est généralement atteins en 9 à 15 secondes selon le nombre de tests.

Les opérateurs peuvent utiliser le Z-200 C + en mode manuel ou avec une sélection de modes automatisés. L'opération manuelle effectue une pré-purge, pré-mesure, puis 5 essais consécutifs de 3s (par défaut pour base inox) ou 3 tests 3s consécutifs (par défaut pour base fer). Chaque test est affiché à l'écran, ainsi que la moyenne en cours. L'utilisateur peut appuyer sur un ou plusieurs tests pour les supprimer de la moyenne. L'utilisateur peut également appuyer sur la gâchette pour ajouter des tests supplémentaires. L'utilisateur peut exécuter moins de 5 tests, mais un minimum de 3 tests sont nécessaires pour les bases acier inoxydable et fer.

Un TEST se défini comme une simple analyse sur le matériau, consistant en une pré-mesure et des données spectrales du balayage de 6 endroits différents. Un test visualisant les 6 mesures laser sur le matériaux est montré Figure 5.

Un RESULTAT est défini comme la moyenne de 5 tests valides. Un résultat montre les valeurs et incertitudes de mesure du Carbone.

Figure 5.

Il existe deux options de test automatisées: rejet / rejet élevé / bas en fonction de la précision de mesure. Pour un rejet élevé / bas, le résultat final est la moyenne des tests après la rejection des valeurs de carbone les plus élevées et les plus faibles. Ce mode nécessite un minimum de 5 tests. Remarque: SciAps intégrera des méthodes de rejet supplémentaires en fonction des retours d'expérience des utilisateurs.

Pour une réjection basée sur la précision, le Z déplace le laser à six positions distinctes lors d'un test. Les données d'intensité spectrale sont acquises pendant 0,5 seconde par position. Le module FPGA et le processeur Android analysent les données spectrales et comparent les ratios d'intensité de carbone des six emplacements. Le Z rejette un test si la déviation standard du rapport d'intensité de carbone dépasse un seuil spécifié par l'utilisateur. Le logiciel invite l'utilisateur à des tests supplémentaires jusqu'à ce que 5 bons essais (inox) ou 3 bons essais (base de fer) soient acquis. Pour les opérateurs moins expérimentés, en particulier en ce qui concerne la préparation soignée des échantillons requise pour le test du carbone, le réglage automatisé du rejet est une excellente option. Une meilleure préparation d'échantillon signifie généralement moins de tests rejetés.

Les critères de rejet basés sur la précision dans l'analyseur de carbone SciAps sont un excellent outil pour déterminer si les matériaux sont correctement meulés. Le rejet basé sur la précision profite de la nature distincte de l'impulsion laser utilisée avec LIBS. Le laser se déclenche à plusieurs endroits et donne des rapports d'intensité à six emplacements différents et distincts. Un spectromètre à émission optique (SEO/OES) tire sur le matériau avec une étincelle aléatoire de grand diamètre et donne une moyenne globale sans données de position distincte. Une mauvaise précision des tests LIBS consécutifs indique presque toujours un meulage incorrect de l'échantillon. Le laser a vraisemblablement frappé une région avec une contamination élevée de la surface par du carbone qui n'a pas été éliminé par meulage. Si le test de résultat n'est pas rejeté, le résultat global sera fortement biaisé. Si aucun ou un seul test est rejeté lors d'une mesure du carbone, l'échantillon a été correctement nettoyé. Ainsi, un LIBS peut être un excellent outil pour enseigner la préparation d'échantillons appropriée, pour les opérateurs moins expérimentés. La spectrométrie à étincelle ne peut pas proposer cette fonctionnalité car l'étincelle se trouve sur une seule grande zone d'analyse, plutôt que 6 emplacements distincts.

Calibrations de type – Maintenant disponible !

Grâce aux précieux retour d'expérience de la première douzaine d'utilisateurs, nous avons ajouté une option d'étalonnage de type ou d'étalonnage à un seul point à la série Z, équivalente avec ce que la spectrométrie par étincelle offre. (et une mise à niveau gratuite pour les utilisateurs existants). Comme pour la spectrométrie traditionnelle, si l'utilisateur veut obtenir une chimie très fine pour un matériau connu (c'est-à-dire 304L ou 316L, etc.), l'utilisateur entre la composition certifiée d'un CRM, teste le matériau à plusieurs reprises, puis l'applique comme étalonnage pour effectuer la PMI (Positive Material Identification) sur un coulée ou un lot du même matériau.

Résumé

Les SciAps Z-200 ou Z-300 sont des analyseurs LIBS portatifs qui permettent maintenant la mesure de la concentration de carbone dans les aciers au carbone et faiblement alliés. La méthode nécessite un nettoyage d'échantillon à l'aide d'une polisseuse portable spécifique, suivi d'un test (typique) de 15 secondes avec le Z. Le temps de test comprend le temps de pré-mesure et de purge. Les opérateurs équipés suivent les procédures décrites, le Z permettra aux qualités d'acier au carbone qui diffèrent de 0,1% C ou plus d'êtres séparées de manière fiable. Le Z utilise un algorithme de rejet de données pour s'assurer d'une préparation de surface appropriée et une purge d'argon pour obtenir la précision requise. Une bonne préparation d'échantillon et une purge d'argon sont essentielles pour l'analyse du carbone avec LIBS portable.