



## Analyse du Carbone dans les Aciers Inox 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 aciers inoxydables, qui utilise la technique de spectroscopie induite par laser portable (HH LIBS). La méthode utilise le SciAps Z-200 C+, le seul analyseur LIBS portable au monde capable d'analyser le contenu en carbone des alliages. Le Z-200 utilise un laser pulsé à 1064 nm, fonctionnant à 5,5 mJ / impulsion et une fréquence de 50 Hz. Les spectromètres embarqués couvrent 190 nm à 620 nm. Un spectromètre dédié à haute résolution (0,06 nm FWHM) couvre la plage de 193 nm du carbone. L'analyseur utilise également une purge à l'argon remplaçable par l'utilisateur et intégrée. La cartouche d'argon, située dans la poignée, permet environ 125-150 analyses de carbone avant le remplacement. Pour l'analyse générale des alliages, la cartouche d'argon dure 600 tests.

### Que comprend 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.
- Base Fer incluant les éléments Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, (Fe par différence), Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W, Pb.
- Calibration Carbone de 0 à 1%. Les utilisateurs peuvent étendre l'échelle ou créer leur propre calibration, pour les fontes par exemple.
- Formule Carbone Equivalent (CE) et calculs, rapport Mn/C ratios et somme des éléments résiduels.
- Logiciel PC Profile Builder pour la génération de calibrations carbone par l'utilisateur.
- Etalons de calibration et de correction de dérive (3).

Tout Z-200 existant peut être mis à jour vers le modèle Z-200 C ou Z-200 C+. En option nos clients peuvent faire ajouter des bases de calibration supplémentaires telles que Ni, Ti, Al, Cu, Co et autres lors de l'achat, ou à tout moment ultérieur.



Paramètre	Valeur (% absolu)	Commentaires
Limite de Détection	0.008 (80 ppm)	A 3-sigma pour C.
Précision @ 0.02% C (absolue)	± 0.002%	
Précision @ 0.2% C (absolue)	0.01%	
Base Fer ou Inox: Temps d'analyse, échantillon correctement préparé.	7 à 10 s	Inclus pré-tir and temps de purge. Moyenne de 2 à 3 analyses, dépend du type d'acier

Table 1. Résumé des performances des Z-200 C ou C+ pour le carbone

### Résumé des Performances

Les données sur le carbone ont été obtenues à partir de différents analyseurs, sur des aciers inoxydables et faiblement alliés (LAS). Le Z mesure également les fontes. Pour les matériaux correctement préparés, les temps de test sont de 6 à 12 secondes, y compris le pré-tir. Généralement pour les aciers au carbone jusqu'à 0,1% de carbone, un test de 6s est adéquat. Pour les nuances L, les temps de test sont généralement de 9 à 12 secondes. Une bonne technique de nettoyage donne généralement des tests de 9s pour trier les nuances L/H.



**LIBZ**  
TECHNOLOGY



**Quantum RX**

Matériaux Base Inox

Calibration pour les Inox de série L:

La calibration globale aciers inoxydables est actuellement étalonnée avec une variété de 304, 304L, 316, 316L, 316H, 347 et 317L dont les concentrations en carbone vont de trace jusqu'à 0,15%. Une courbe d'étalonnage typique est représentée sur la figure 1. Les utilisateurs peuvent l'élargir si nécessaire, et créer une matrice d'étalonnage ou d'autres étalonnages spécifiques au type, tels que pour les aciers inoxydables à haute teneur en nickel comme A286 et 904L .

Cet étalonnage du carbone s'est révélé satisfaisant pour les séparations des qualités L et H. Pour les matériaux ayant une teneur en carbone très proche de la valeur seuil de 0,03%, les opérateurs peuvent choisir d'utiliser l'option d'étalonnage de type. Par exemple, si le matériau est supposé contenir 0,033% de carbone, l'opérateur peut alors calibrer sur un matériau ayant une teneur en carbone similaire. Le type cal élimine le biais de la courbe d'étalonnage et toute variation du résultat est entièrement due à la répétabilité (précision). S'il est important d'analyser la chimie du carbone à une tolérance très serrée, nous recommandons d'ajouter un étalonnage de type pour un matériau représentatif et certifié, puis d'utiliser ce calibrage de type. Cette approche est courante dans l'utilisation de spectromètres à étincelles et fonctionne aussi bien pour LIBS.

La procédure d'analyse est similaire à la SEO par l'étincelle. Quand un test commence, le Z effectue une pré-purge, un pré-tir, et généralement des tests de 2 ou 3 secondes. L'opérateur peut configurer l'analyseur pour répéter automatiquement un certain nombre de tests, ou le faire manuellement à chaque analyse. Après chaque test, le résultat et la moyenne courante sont affichés. Un exemple est montré dans la figure 4 sur la dernière page.

LeZoffre à la fois un rejet de mesure automatique ou manuel (sélection par opérateur). Les opérateurs expérimentés en SEO par étincelles feront souvent le choix du rejet manuel. L'utilisateur peut rejeter une mesure de la moyenne courante en cliquant sur l'écran. Cette configuration possède l'avantage de temps de mesure plus rapides, inférieurs à 10 secondes pour séparer des inox de série L.

Le rejet de test automatisé n'est généralement utilisé que par des opérateurs SEO moins expérimentés. Il offre l'avantage de détecter une mauvaise répétabilité du carbone, qui est généralement due à une mauvaise préparation de l'échantillon, et d'alerter l'opérateur. L'analyse des matériaux utilisant le rejet automatisé peut nécessiter plus de tests, augmentant ainsi le temps de test à 15-20 s. Les critères de rejet automatisés offrent trois choix: a) rejeter les tests où la répétabilité du carbone dépasse une valeur prédéfinie; b) rejeter le premier tir; ou c) rejeter les valeurs les plus élevées et les plus basses. Au moins 5 tests sont nécessaires pour utiliser le rejet haut / bas.

Le logiciel PC Profile Builder permet aux utilisateurs de créer leurs propres étalonnages, si besoin. Pour le carbone, SciAps recommande d'utiliser au moins 4 points d'étalonnage et un ajustement linéaire. Cela empêche les artefacts provenant d'une mauvaise préparation de l'échantillon de biaiser l'étalonnage. Si un échantillon d'étalonnage incorrectement préparé est inclus, il ne sera pas aligné correctement.

Données de répétabilité pour les nuances L et classiques :

SciAps a récemment réalisé une étude de r & R, utilisant plusieurs analyseurs et opérateurs, sur une gamme d'aciers inoxydables. Pour cette étude, "r" signifie répétabilité avec le même analyseur et "R" signifie la reproductibilité avec différents opérateurs / analyseurs. Les valeurs de précision pour les répétitions sur le même instrument, et les répétitions par différents opérateurs / analyseurs, sont montrées dans le Tableau 2.

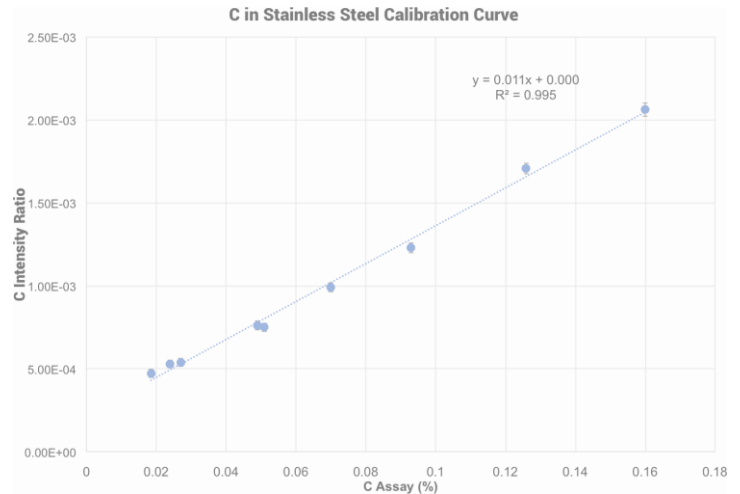


Fig 1. Courbe de calibration carbone pour les acier inox série L et H.

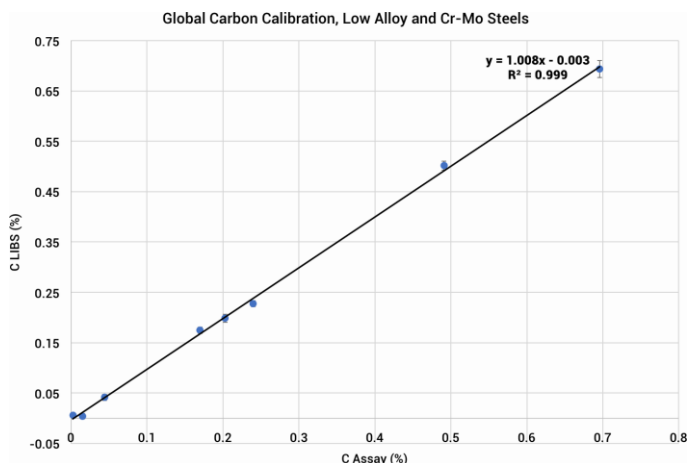
Operateur A		Operateur B	
316L C%	347 C%	316L C%	347 C%
0.018	0.0564	0.015	0.0475
0.014	0.0497	0.018	0.0446
0.016	0.0481	0.017	0.0524
0.012	0.0525	0.016	0.0588
0.019	0.0501	0.016	0.0616
0.016	0.051	0.016	0.053
0.0028	0.0032	0.0013	0.0072
17.7%	6.3%	7.7%	13.6%

Table 2 montre des données partielles de répétabilité et de reproductibilité ("r & R") pour un matériau de qualité 316L et 347 H. L'analyseur utilisé par l'opérateur A était une version matérielle antérieure où la limite de détection était de 0,010% de carbone, par rapport aux unités de génération actuelles (0,007% de LOD). Une étude de r & R publiée avec 6 opérateurs sera disponible prochainement. Les trois lignes du bas du tableau montrent la valeur moyenne, l'écart-type et l'écart-type relatif.

Aciers au Carbone

Calibration Globale Aciers au Carbone :

La courbe globale d'étalonnage de la base fer est représentée 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 (41XX, 4340, 4620, 4820, 8620 et plusieurs autres nuances d'acier, plus quelques aciers 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 de 1020. La courbe couvre plusieurs types de matrices en acier et élimine le besoin de recourir à des étalonnages de type. Comme pour tout calibrage global, l'application de plusieurs bases ajoute un biais à l'étalonnage. Pour le Z, ce biais est typiquement dans la plage de 0,02%. SciAps recommande l'étalonnage global pour les séparations de carbone de 0,1% ou plus..



### Calibration de sous-type d'acier au 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 d'étalonnage et la gamme à une famille d'alliages qui englobent les aciers d'intérêt. Par exemple, pour séparer une série d'aciers au carbone tels que 1010, 1015 et 1020, modifier la courbe d'étalonnage globale en n'activant que les aciers au carbone dans cette plage de concentration. Les résultats pour la même courbe globale, limitée aux aciers au carbone entre 0 et 0,5%, sont présentés à la figure 3. Comme illustré, avec cette courbe plus spécifique, le Z-200 produira une séparation fiable de ces aciers au carbone.

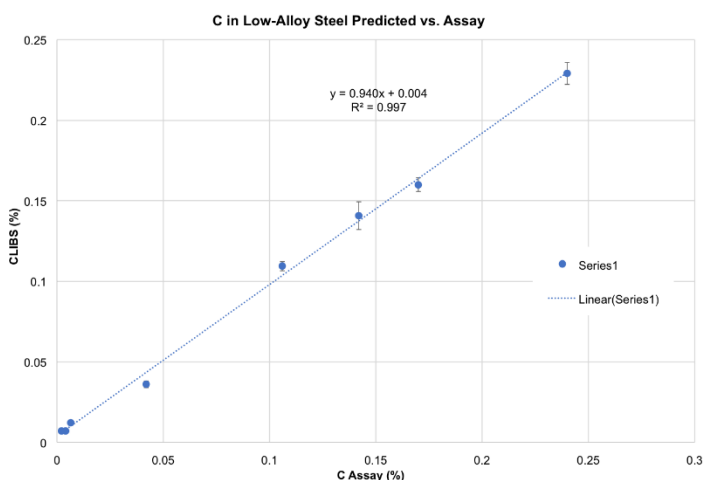


Fig3.

### Données de Précision: Aciers pour Pipeline

L'étude R & R mentionnée plus haut a également été étendue à certains alliages de pipeline, par plusieurs sociétés de CND. Les mesures effectuées ont été faites avec des tests répétés pendant plusieurs heures. Le but ici était d'inclure toute dérive des changements de température dans l'analyseur, sans effectuer de correction de dérive. Les résultats ont été obtenus avec les étalonnages globaux de carbone et expliquent les petits biais. Rappelons que l'étalonnage global du carbone couvre tous les aciers.

Les résultats pour deux opérateurs avec des aciers API 5L et 1018 sont présentés dans le tableau 3.

CE a été calculé en utilisant la formule AWS. Les autres éléments du le CE (Mn, Si, Cr, Mo, V, Cu et Ni) ont également été mesurés. (Les données pour les éléments supplémentaires sont fournies dans notre Note d'application sur le Carbone Equivalent)

La précision carbone et CE sont bonnes. La mesure du carbone pour l'acier du pipeline était d'environ 0,1%, avec une précision supérieure à 0,01%. Les mesures ont nécessité 12 secondes, y compris la pré-purge et le pré-tir (3 secondes). Il y a un biais entre les deux valeurs moyennes de CE de 0,36 et 0,27 respectivement pour l'acier du pipeline X-45, mais pas assez pour changer la soudabilité. Les mesures de carbone entre les deux opérateurs ne différaient que d'environ 0,01%. Par conséquent l'écart vient des mesures des autres éléments d'alliage dans ce cas. Encore une fois, nous insistons, pas assez pour impacter une décision de soudage basée sur les critères habituels de 0,40 CE.

En SEO par étincelles, la technique de standardisation de type est souvent utilisée pour réduire les biais dans les mesures. Les données pour le même matériau X-45 ont également été testées avec standardisation de type et sont montrées dans le tableau 4. Le recours à la normalisation de type réduit les biais. Les valeurs moyennes de CE ont changé de 0,36 à 0,33 (opérateur A) et de 0,275 à 0,34 (opérateur B). Ainsi, la standardisation des types a éliminé les biais qui étaient largement présents dans les autres éléments des tests de l'opérateur B, et a permis de mieux faire concorder les valeurs CE (0,33 contre 0,34).

Une restriction du domaine de calibration aux seuls aciers au carbone (en éliminant par exemple les aciers faiblement alliés) ou le recours au calibrage de type réduira ou éliminera ces biais.

Matériaux	OPERATEUR A		OPERATEUR B	
	C.E.	C (%)	C.E.	C (%)
x45	0.363	0.118	0.255	0.090
x45	0.363	0.111	0.258	0.090
x45	0.356	0.098	0.256	0.087
x45	0.345	0.102	0.307	0.109
x45	0.369	0.108	0.299	0.102
<b>Moy</b>	<b>0.359</b>	<b>0.107</b>	<b>0.275</b>	<b>0.096</b>
<b>Stdev</b>	<b>0.009</b>	<b>0.008</b>	<b>0.026</b>	<b>0.009</b>
<b>RSD</b>	<b>2.6%</b>	<b>7.2%</b>	<b>9.3%</b>	<b>9.9%</b>
1018	0.374	0.188	0.316	0.183
1018	0.348	0.163	0.316	0.175
1018	0.360	0.173	0.320	0.192
1018	0.363	0.181	0.315	0.200
1018	0.377	0.195	0.311	0.195
<b>Moy</b>	<b>0.364</b>	<b>0.180</b>	<b>0.315</b>	<b>0.189</b>
<b>Stdev</b>	<b>0.012</b>	<b>0.012</b>	<b>0.003</b>	<b>0.010</b>
<b>RSD</b>	<b>3.2%</b>	<b>6.9%</b>	<b>1.1%</b>	<b>5.2%</b>

Table3. Données r & R pour l'acier à pipeline API 5L X-45 et l'acier ordinaire au carbone 1018. Les données pour le carbone et le CE sont montrées. Le CE est déterminé à partir des résultats mesurés pour d'autres éléments (non représentés) en utilisant la formule AWS.

Materiau	OPERATEUR A		OPERATEUR B	
	C.E.	C (%)	C.E.	C (%)
TypeCal-X45	0.340	0.090	NR*	0.090
TypeCal-X45	0.315	0.083	0.333	0.091
TypeCal-X45	0.345	0.102	0.337	0.087
TypeCal-X45	0.332	0.092	0.326	0.084
TypeCal-X45	0.311	0.088	0.339	0.088
<b>Moy</b>	<b>0.329</b>	<b>0.091</b>	<b>0.334</b>	<b>0.088</b>
<b>Stdev</b>	<b>0.015</b>	<b>0.007</b>	<b>0.006</b>	<b>0.003</b>
<b>RSD</b>	<b>4.5%</b>	<b>7.7%</b>	<b>1.7%</b>	<b>2.9%</b>

Table 4. Données r & R pour l'acier X-45 en utilisant la calibration de type.

### Préparation de la surface des matériaux

La méthode d'analyse nécessite une préparation d'échantillons avec une polisseuse et des disques de spécifiques. Nous utilisons une polisseuse portative fonctionnant à plus de 5 000 tr / min, avec un minimum de 50 grains Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZrO<sub>2</sub>. Pour l'analyse de qualité L, changez le disque plus fréquemment, par exemple tous les 5 matériaux. Si vous meulez un matériau à haute teneur en carbone, il est préférable de changer le tampon avant de passer à un matériau à faible teneur en carbone, en raison de la contamination croisée.

### Détails de la Méthode d'analyse

Définitions: Un "test" est une analyse unique du matériau avec l'analyseur LIBS. Pour chaque test, le laser balaye à six endroits différents sur le matériau et fait la moyenne du résultat de chacun des six emplacements. Cela nécessite 3 secondes. Le but des six essais est de faire la moyenne de toutes les inhomogénéités locales dans la composition de l'alliage, car le faisceau laser a un diamètre inférieur à 100 µm. La spectrométrie SEO par étincelle produit un impact de 5 à 10 mm. Un "résultat" est une réponse finale qui consiste typiquement en deux ou trois tests LIBS qui sont automatiquement moyennés par le logiciel de l'analyseur. Chaque test prend 3 secondes, donc un résultat prend généralement de 9 à 15 secondes en fonction du nombre de tests moyennés

Comme mentionné plus haut, les opérateurs peuvent utiliser le Z-200 C+ dans un mode manuel ou automatique, selon leur choix.

Un **TEST** est défini comme une analyse unique sur le matériau, consistant un pré-tir de 6 analyses à des endroits différents. Un test montrant les six tirs au laser sur le matériau est montré sur la figure 5.

L'opération manuelle effectuée pré-purge, pré-tir, puis 3 tests de 3 sec. consécutifs. Le nombre de tests est défini par l'utilisateur. Chaque test est affiché sur l'écran, avec la moyenne courante. 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. Les opérateurs SEO expérimentés avec une bonne préparation de l'échantillon effectuent généralement 2 ou 3 tests après le pré-tir. Deux tests sont utilisés pour confirmer le premier résultat, ou 3 tests pour faire une moyenne

Les opérateurs moins expérimentés sont encouragés à commencer avec la fonction de rejet de test automatique. Il existe deux options de test automatisées: rejet élevé / faible et rejet basé sur la variation de chacun des six points de balayage. Un rejet élevé / faible nécessite cinq tests. Il rejette les tests les plus élevés et les plus bas et produit une moyenne des trois tests restants.

Le rejet basé sur la précision est encore plus adapté aux opérateurs inexpérimentés. C'est une approche utile pour identifier une préparation d'échantillon insuffisante ou des disques contaminés. Le laser recueille des données spectrales à partir de six endroits différents. Le moteur 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 l'écart-type dans le rapport d'intensité de carbone des six emplacements dépasse un seuil prédéterminé.

	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7	AVG
C	0.020	0.019	0.017	0.022	0.020
Al	0.11	0.10	0.10	0.095	0.10
Si	0.39	0.37	0.40	0.37	0.38
Ti	0.029	0.033	0.036	0.024	0.030
V	0.025	0.028	0.027	0.025	0.027
Cr	17.35	17.16	17.23	16.71	17.07
Mn	1.05	1.23	1.19	1.18	1.16
Fe	69.45	68.86	68.60	70.52	69.43
Mo	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16

fig.4: Résultats des tests d'analyse sur l'écran. Il est possible de cliquer sur une colonne pour l'exclure de la moyenne située à droite.



fig 5.

Le logiciel invite l'utilisateur à effectuer des tests supplémentaires jusqu'à l'obtention des 3 bons tests requis.

Pour les opérateurs moins expérimentés, en particulier en ce qui concerne la préparation d'échantillons rigoureuse requise pour les tests de carbone, le réglage de rejet automatique est une excellente option. Une meilleure préparation de l'échantillon signifie moins de tests rejetés.

### Différences Entre LIBS and SEO/OES:

Le critère de rejet basé sur la précision dans l'analyseur de carbone SciAps est un excellent outil pour les opérateurs moins expérimentés car il indique une mauvaise préparation de la surface du matériau. La réjection basée sur la précision tire parti de l'impulsion laser utilisée avec la LIBS. Le laser se déclenche à plusieurs endroits et fournit des rapports d'intensité à six endroits différents et distincts. La SEO frappe le matériau avec un étincelle aléatoire de grand diamètre et donne une moyenne globale sans donnée de position distinctive. La mauvaise précision des tests LIBS consécutifs indique presque toujours un nettoyage incorrect de l'échantillon. Le laser a probablement heurté une région à forte contamination de surface de carbone qui n'a pas été éliminée par nettoyage. Ainsi, un LIBS peut être un excellent outil pour enseigner la préparation d'échantillons appropriée, pour les opérateurs les moins expérimentés.

Un **RESULTAT** est défini comme la moyenne de 5 tests valides. Il montre le pourcentage de valeur de carbone mesuré et l'incertitude d'analyse.



La Spectrométrie d'Emission Optique à étincelle traditionnelle ne peut pas offrir cette fonctionnalité, car le résultat d'analyse est basé sur un seul grand emplacement, plutôt que sur 6 emplacements distincts.

### Conclusion

Les SciAps Z-200 C+ sont des analyseurs LIBS portables qui offrent maintenant des mesures de concentration de carbone dans les aciers au carbone, les fontes et les aciers inoxydables. La méthode nécessite un nettoyage de la surface de l'échantillon suivi d'un test (typique) de 9 à 12 secondes. Le temps de test comprend le temps de pré-tir et de purge. Si les opérateurs suivent les procédures décrites, Z analysera de manière fiable les aciers au carbone et les aciers inoxydables, y compris la concentration en carbone avec une limite de détection de 0,008% pour les qualités L. Le Z offre à la fois le rejet de données de test manuel et automatisé en fonction de l'expérience de l'utilisateur. Une bonne préparation de l'échantillon et une purge à l'argon sont essentielles pour l'analyse du carbone avec LIBS portable.