

Méthode d'identification rapide des alliages métalliques par LIBS pour le tri sélectif et la valorisation des déchets

E. Vors, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, N. Coulon, C. Quere, T. Vercouter

▶ **To cite this version:**

E. Vors, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, N. Coulon, C. Quere, et al.. Méthode d'identification rapide des alliages métalliques par LIBS pour le tri sélectif et la valorisation des déchets. Recyclage des Métaux Critiques, Dec 2015, Romainville, France. cea-02509772

HAL Id: cea-02509772
https://cea.hal.science/cea-02509772

Submitted on 17 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MÉTHODE D'IDENTIFICATION RAPIDE DES ALLIAGES MÉTALLIQUES PAR LIBS POUR LE TRI SÉLECTIF ET LA VALORISATION DES DÉCHETS

E. Vors, J.-B. Sirven, D. L'Hermite, N. Coulon, C. Quéré, T. Vercouter

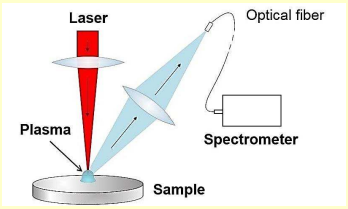
Laboratoire de développement analytique Nucléaire, Isotopique et Elémentaire
CEA, DEN, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France
thomas.vercouter@cea.fr

Introduction

La technique LIBS ("Laser induced breakdown spectroscopy") est une méthode d'analyse complètement optique et multi-élémentaire qui ne nécessite pas de préparation d'échantillon. Avec cette technique tous les éléments chimiques peuvent être détectés et analysés. Dans l'étude présentée ici, la technique LIBS est appliquée à l'identification d'alliages métalliques pour les besoins de tri sélectif dans les domaines industriel et nucléaire. Des résultats obtenus avec deux instruments LIBS, dont un instrument de terrain permettant des mesures sur site, sont présentés. Une base de données expérimentales est établie avec un instrument LIBS en utilisant des échantillons d'alliages d'intérêt. Avec ces données, des modèles d'analyses statistiques (modèles chimiométriques) sont calculés et optimisés. Ces modèles permettront ensuite d'identifier des alliages inconnus et éventuellement de les orienter dans les filières de recyclage adaptées.

Principe de la technique d'analyse et instruments

PRINCIPE

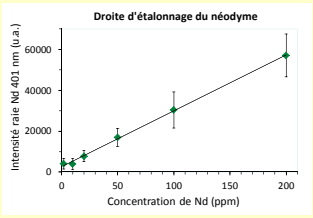


Un faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon, créant un plasma formé des composants atomisés de la matière. Le spectre émis par le plasma est analysé avec un specromètre optique.
La surface analysée a un diamètre de quelques dizaines à quelques centaines de µm.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

La LIBS permet de faire une analyse élémentaire
- sans prélèvement ni préparation d'échantillon
- rapide (s - min)
- multi-élémentaire
- sur solide, liquide, gaz ou aérosols

Exemple :



CONFIGURATIONS INSTRUMENTALES

Instrument LIBS de laboratoire



Instruments LIBS de terrain

Instrument avec laser et spectromètre incorporés





Instrument avec laser et spectromètre déportés par fibre



Instrument LIBS sur robot

Curiosity, équipé de ChemCam



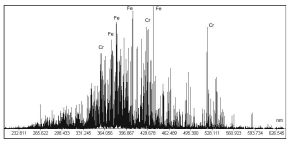
Construction et test des modèles d'identification

EXEMPLE DE RÉSULTATS AVEC L'INSTRUMENT DE LABORATOIRE

Base de données de 13 échantillons d'alliages :

Familles des échantillons	*Aciers non inox*		*Aciers inox*			*Inconels*			*Monel*	*Autres*	
Numéros des échantillons	1	2	5	12	9	10	11	6	7	8	13	4	3

Plusieurs campagnes de mesures réalisées.



Spectre d'un acier inox

Développement d'un modèle chimiométrique d'identification robuste

Performances d'identification avant optimisation :
taux d'identification correcte global de 84%

Classe prédite \ Classe réelle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	47	32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	3	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	34	0	0	0	0	0	0	9	0
6	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
8	0	0	3	0	0	0	0	47	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	29	0	1	0	0
10	0	0	2	0	0	0	0	3	20	50	14	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	35	0	0
12	0	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0	41	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50

Après optimisation :
taux d'identification correcte de **100%**

Classe prédite \ Classe réelle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50

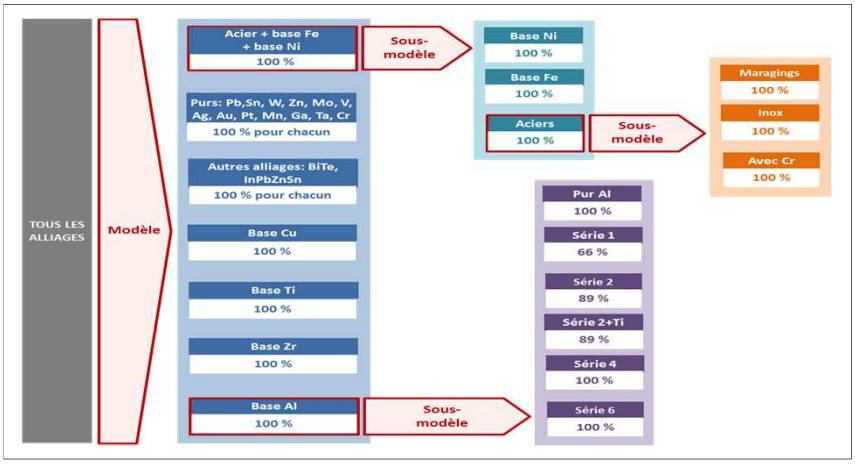
EXEMPLE DE RÉSULTATS AVEC L'INSTRUMENT DE TERRAIN

Base de données de 126 échantillons d'alliages :

Classes	Sous-classes
Aciers	aciers inox, maraging …
base Al	séries d'alliages d'Al
…	…

Figure ci-contre :
Avec la base de données, des modèles prédictifs hiérarchisés sont construits. A chaque étape de calcul de modèle, les taux d'identification correcte des classes et sous-classes sont calculés (et notés sur la figure).

Un module logiciel, spécialement développé en collaboration avec la société IVEA, permet le calcul des modèles prédictifs des classes et sous-classes en s'appuyant sur une base de données. Ce logiciel a été validé par des tests d'identification.



Remerciements au Conseil Départemental de l'Essonne pour son support financier (programme ASTRE).

Conclusion

La technique LIBS offre de nombreux avantages pour l'analyse d'éléments métalliques critiques, et pour la caractérisation rapide de matériaux sur site et en conditions industrielles. Les méthodes chimiométriques permettent de garantir une identification robuste de nuances d'alliages. Ces développements montrent tout l'intérêt de cette technique pour des applications de tri de matériaux, et de suivi de procédés de recyclage pour la valorisation de métaux critiques.

Références :

"Evaluation and optimization of the robustness of a multivariate analysis methodology for identification of alloys by laser induced breakdown spectroscopy", E. Vors et al, article accepté dans Spectrochimica Acta B.

"Identification of materials with a portable LIBS instrument for the waste sorting and recovery", poster présenté au séminaire "Sampling and Characterisation", Novembre 2015, Montpellier.

