

# Vonk- en Gloei Ontlading Optische Emissie Spectrometrie in de Gieterij

Drs. Michiel van der Mey, Dr. ir. Niels Kuijpers

Al meer dan een halve eeuw worden Optische Emissie Spectrometers ingezet bij de vloeibare vormgeving van metalen om de chemische samenstelling van het metaal te bepalen. Omdat met de vonk-emissiespectrometer (ook wel OES genoemd) snel en nauwkeurig kan worden gemeten is deze technologie nog steeds het werkpaard in de productieomgeving van de ferro en non-ferro gieterij. Dankzij de moderne ICT en nieuwe uitleessystemen als de CCD (Charged Coupled Device) is miniaturisering van de spectrometer mogelijk en worden de OES-systemen ook steeds meer en vaker voor kleinere bedrijven economisch bereikbaar. Naast de vonk-OES wordt in de metaalkundige ontwikkelingsomgeving in toenemende mate de Gloei Ontlading Optische Emissie Spectrometer gebruikt. Deze wordt ook wel de Glow Discharge Emission Spectrometer of GDOES genoemd. Deze moderne spectrometer kan worden gebruikt voor het onderzoek van het oppervlak, het diepteprofiel en tevens voor de chemische bulk (simultane) analyse. Een voordeel van de GDOES voor de gieterij is dat, in tegenstelling tot de OES, deze zonder problemen grijs gestolde gietijzermonsters kan analyseren.

## De Vonk Optische Emissie Spectrometer in de gieterij

In de gieterij worden tijdens het smelt- en gietproces regelmatig representatieve monsters genomen. Voor de spectrometrische analyse zijn een goede monsterafname en een goede voorbereiding van belang. Voor gietijzer wordt het monster meestal in een koperen coquille genomen en op een kleine pendelslijpmachine voorbereid. Voor non-ferro wordt het meestal gedraaid of gefreesd. Nadat de monsters op de afvonktafel zijn afgevonkt, berekent de moderne OES in enkele seconden de samenstelling van de witgestolde monsters. Spectrometers moeten op gezette tijden gerekalibreerd of "gestandaardiseerd" worden. Voor de lopende productie is één controlemonster vaak voldoende.



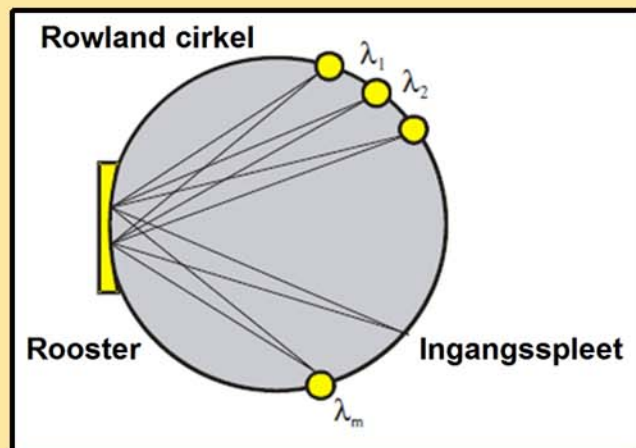
**Figuur 1** Een voorbeeld van een Photo Multiplier Tube (l) en een Charged Coupled Device (r).  
(Zie voor meer informatie: [sales.hamamatsu.com](http://sales.hamamatsu.com) en [learn.hamamatsu.com](http://learn.hamamatsu.com))

De resultaten van de analyse worden zichtbaar op het beeldscherm en kunnen worden geëxporteerd naar die posten waar de analyse wordt gewenst.

## De werking van de Vonk Optische Emissie Spectrometer

Met een Vonk Optische Emissie Spectrometer (OES) – in het Engels vaak Spark of Arc Emission Spectrometer genoemd – wordt door middel van vonkontlading het monstermateriaal verdampt. In dit proces worden de atomen en ionen geëxciteerd. Hierbij wordt energie toegevoerd, waardoor de elektronen in een hogere energiebaan worden gebracht. Bij terugval van de elektronen in de oorspronkelijke (lagere) energiebaan wordt licht uitgezonden met een golflengte die karakteristiek is voor het betreffende element. Dit licht wordt gemeten door een lichtdetector. Deze detector kan een fotomultiplicator zijn (figuur 1) of een CCD (Charged Coupled Device). Met behulp van deze detectoren kan door meting van de lichtintensiteit de concentratie van de in het metaal aanwezige elementen worden bepaald. Op deze wijze wordt de concentratie van diverse elementen gemeten, zoals van N, O, C, Fe, Cr, Ni, etc.





**Figuur 2** De Paschen-Runge opstelling vormt het optische systeem van een Vonk-OES met fotomultiplicatoren. Het licht valt geconcentreerd op een holografisch rooster, waar het wordt verdeeld naar de verschillende golflengtes ( $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ ) en vervolgens de verschillende fotomultiplicatoren, die zijn opgesteld in een zogenaamde Rowlandcirkel, bereikt.

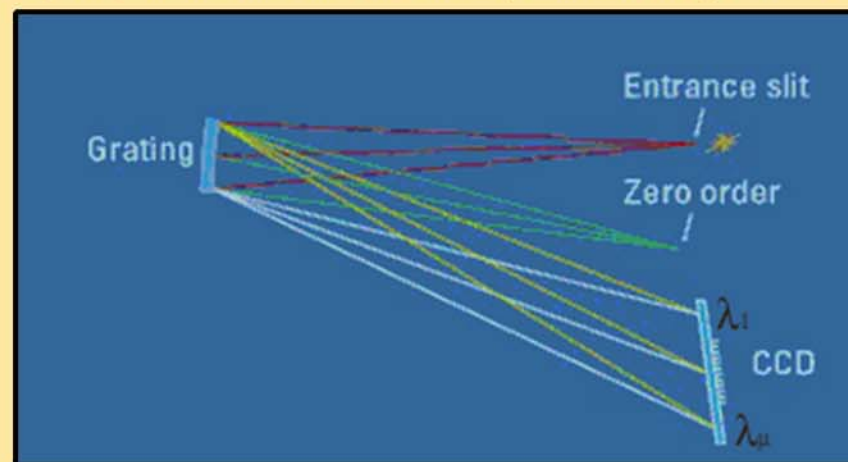
In een fotomultiplicator worden lichtfotonen omgezet in een elektrische stroom, die vervolgens wordt versterkt (gemultipliseerd). Dankzij deze versterking kan de PMT (Photo Multiplier Tube) worden ingezet om zeer lage lichtniveaus te meten, tot aan het laagst denkbare, dat correspondeert met de waarneming van een enkel lichtdeeltje, het foton, waardoor zeer nauwkeurige metingen mogelijk zijn. De laatste twintig jaar is de fotomultiplicator voor veel applicaties meer en meer verdrongen door de lichtgevoelige CCD. De CCD-chip is veel kleiner dan de PMT-buis en werkt zonder een hoog voltage/stroom. De CCD wordt in grote aantallen geproduceerd als lijn detector of als een array en heeft als voorbeeld van een andere toepassing de miniaturisering mogelijk gemaakt van camera's. Omdat met de CCD het gehele golflengtebereik wordt afgedekt is er in principe een grotere analytische flexibiliteit (figuur 3). Zo kunnen later door de fabrikant softwarematig nieuwe gewenste spectrometerlijnen geselecteerd en gekalibreerd worden zonder dat daar bij de bouw van de spectrometer rekening mee werd gehouden. Door de geringe afmetingen van de CCD kan een extreem kleine optiek worden gebouwd en kunnen derhalve de grootte en het gewicht van de

spectrometers worden verminderd. Het gemeten spectrum wordt vergeleken met de bekende kalibratieprogramma's, waarna de elementconcentraties worden bepaald. Vooralsnog blijven echter vonk-OES-toepassingen bestaan, waarbij een fotomultiplier noodzakelijk is, zoals bij de Time Resolved Spectroscopy en de bepaling van sporenelementen in metalen (van staal tot edelmetaal).

Het voordeel van het gebruik van CCD detectoren ten opzichte van fotomultiplicators is dat het OES systeem

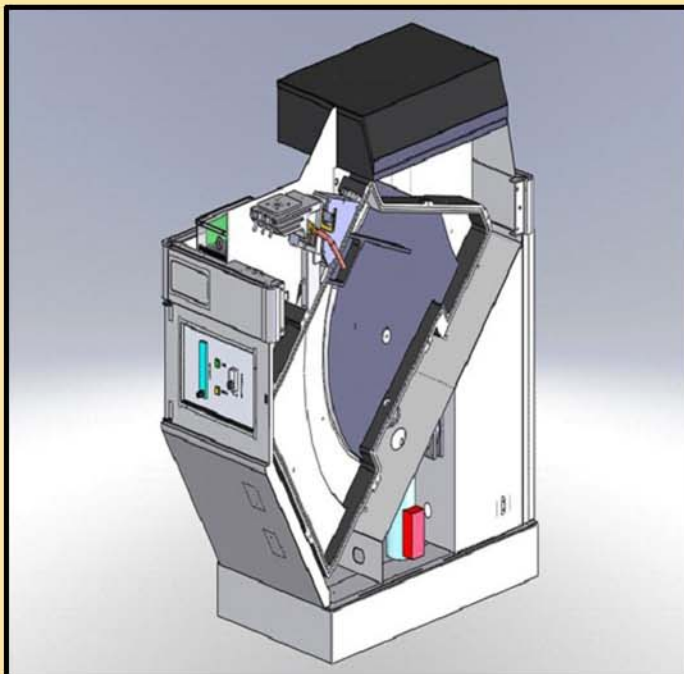
- veel kleiner en robuuster is,
- een hoge analytische flexibiliteit heeft en
- optische systemen met minder componenten, waardoor het voor spectrometerfabrikanten goedkoper te bouwen is.

De laatste 5 jaren zijn ook 'hybride' spectrometers, die gebruik maken van zowel fotomultiplicators als CCD detectoren, op de markt verschenen. Deze systemen bieden voordelen voor multimatrix systemen. Een multimatrix systeem is een vonken spectrometer, die bijvoorbeeld Fe en Al, Cu, Ni legeringen kan meten. Voor zowel producent als gebruiker



**Figuur 3** De opstelling van een optisch systeem met CCD's is op zichzelf hetzelfde als die in een systeem met PMT's. U ziet ook hier de ingangsspleet, het holografisch rooster en de posities waar het licht op de CCD-detector valt in de Paschen-Runge opstelling. Zero order is licht dat niet door het holografisch rooster wordt gebroken (illustratie GNR).



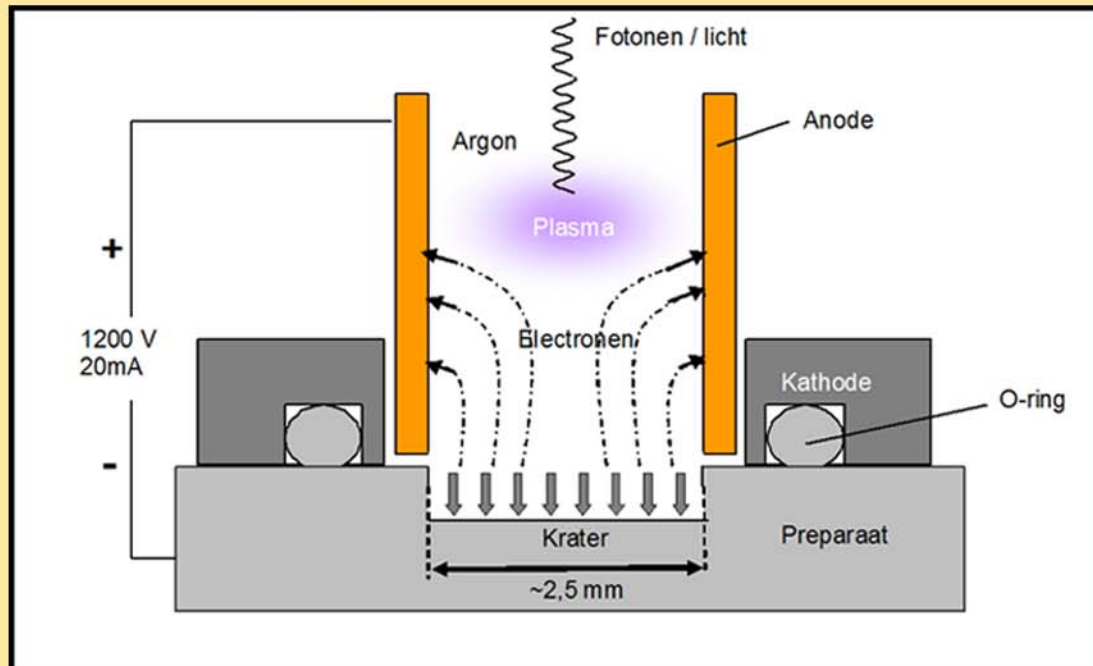


kunnen bij de meer gecompliceerde multi-bases systemen in overleg besparingen optreden bij de optimale keuze van een detector systeem per element. Een opvallend succesvol systeem is de nieuwe hybride spectrometer Atlantis van GNR uit Italië. Deze kan echter ook als een exclusief fotomultiplier systeem worden gebouwd.

## De Gloei Ontladings Optische Emissie Spectrometer (GDOES)

De GDOES is de moderne spectrometer voor het onderzoek van het oppervlak, het diepte profiel en de element (bulk) analyse van geleidende materialen zoals metalen. Met behulp van een Radio Frequency Glow Discharge Source (RF-GDOES) kunnen naast geleidende materialen ook niet

**Figuur 5 Schematische werking van de Glow Discharge Optical Emission Spectrometer (GDOES).**



**Figuur 4 De zeer flexibele Optische Emissie Spectrometer (OES) "Atlantis", met zijn twee optische systemen; een voor de UV (Ultra Violet) elementen in vacuüm (vanaf 120 tot 220 nm) en een voor de elementen boven 220 nm (GNR). Het analytische programma van de "Atlantis" kan indien gewenst in de toekomst worden uitgebreid met andere matrices (Illustratie GNR).**

geleidende materialen zoals keramiek worden gemeten. De GDOES is een ideaal instrument om een oppervlakte tot 200 micron diepte te onderzoeken. De diepteresolutie kan 1 nm bedragen. In een gloeiontlading is kathodeverstuiving gebruikt om materiaal laag voor laag uit het monsteroppervlak te verwijderen. Tijdens de meting ontstaat een klein krater-tje in het materiaal met een diameter van ongeveer 2,5 mm en een maximale diepte van ongeveer 200 micron. De verwijderde atomen migreren naar het plasma, waar ze exciteren door middel van botsingen met elektronen of metastabiele atomen van het draaggas. Het karakteristieke licht dat wordt uitgezonden door deze geëxciteerde atomen wordt gemeten door de conventionele spectrometer (zie figuur 5).

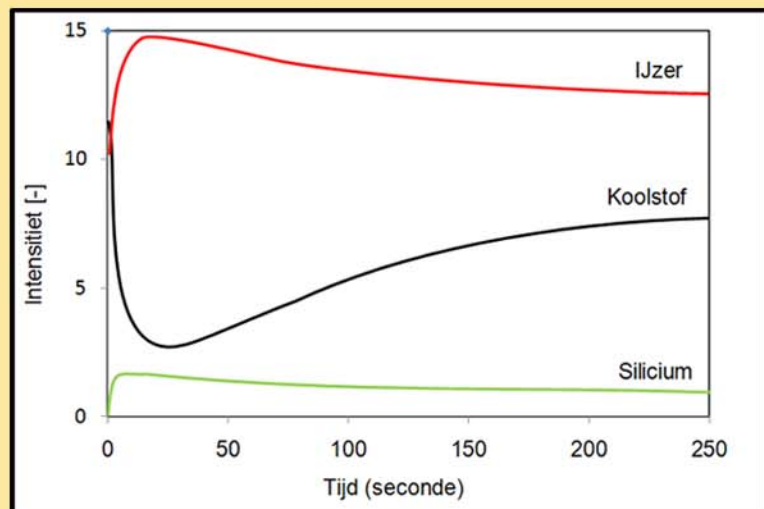


**De voor- en nadelen van de GDOES in de ijzergieterij**  
Op veel vlakken komt de GDOES overeen met de Vonk-OES metingen:

- Eenvoudige monstervoorbereiding: inbedden en polijsten is niet nodig.
- Simultane kwantitatieve informatie over de concentratie van de verschillende elementen.
- Hoge reproduceerbaarheid bij reguliere standaardisatie door gebruiker en kalibratie door fabrikant.

De nadelen van de GDOES-meting in de dagelijkse praktijk van de gieterij zijn de langere analysetijd ( $\pm 5$  minuten) en de hogere kosten bij aanschaf.

Een groot voordeel van de GDOES ten opzichte van de OES is het feit dat kwantitatieve informatie wordt verkregen over de chemische samenstelling, desgewenst gerelateerd aan de afbranddiepte tot 200 in micrometer. Een ander voordeel is de mogelijkheid om beter en zonder problemen grijs gestold gietwerk te kunnen analyseren. Bij grijs gestold gietwerk bestaat het materiaal uit een staalmatrix met microscopisch kleine grafietdeeltjes, waardoor het lastig, zo niet onmogelijk is om stabiele vonken te verkrijgen met



**Figuur 6 Voorbeeld van een GDOES-meting aan grijs gestold gietijzer. Uit de gemeten intensiteit wordt de concentratie berekend (illustratie)**

behulp van de vonk-spectroscopie [2]. De GDOES heeft met het ingebedde grafiet geen problemen omdat daarbij gewerkt wordt met een plasma in plaats van een vonkontlading. Dit betekent dat bij onderzoek achteraf aan een geleverd grijs gestold eindproduct, het stuk toch kan worden geanalyseerd, inclusief een goede analyse van het koolstofgehalte. Een voorbeeld van een GDOES-meting aan een grijs gestold gietijzermonster is weergegeven in figuur 6. Hieruit blijkt dat na circa 4 minuten een stationaire signaalsterkte is bereikt en het meetproces stabiel is. Bij onderzoek achteraf is de wat langere analysetijd geen bezwaar.

### Conclusies

Voor de analyses van productiemonsters blijft de OES, voorzien van CCD of PMT's, het werkpaard in de gieterij, vooral wat betreft de korte meettijd. In de metaalkundige ontwikkelingsomgeving voor bijvoorbeeld nieuwe materialen, coatings, composieten, schadeonderzoek en warmtebehandeling wordt de GDOES echter van steeds groter belang. Bovendien heeft de GDOES voor de gieterij het voordeel dat de GDOES nauwkeuriger de chemische samenstelling van grijsgestolde gietijzermonsters kan bepalen dan waartoe de OES in staat is. ◀

### Literatuur

- [1] Z. Weiss, *Analysis of graphitized cast irons by optical emission spectroscopy: matrix effects in the glow discharge and the spark excitation*. Spectrochimica Acta Part B 51 (1996) 863-876.
- [2] Karl Schlickers, *Automatic Emission Spectroscopy*
- [3] M.M. Julsing "Trace element analysis in precious metals using Time Resolved Emission Spectroscopy" Univ. of Pretoria 2002

Michiel van der Mey is werkzaam bij Greensilver B.V. te Amsterdam, e-mail: [MvdMey@greensilver.nl](mailto:MvdMey@greensilver.nl). Greensilver is exclusief vertegenwoordiger van GNR en HoribaJobin Yvon (GD-instrumenten) in de Benelux. ([www.greensilver.nl](http://www.greensilver.nl))

Niels Kuijpers is werkzaam bij MATInspired te Eindhoven, e-mail: [N.Kuijpers@matinspired.nl](mailto:N.Kuijpers@matinspired.nl). MATInspired voert onderzoek uit aan diverse materialen om nieuwe producten te ontwikkelen of bestaande producten te verbeteren. ([www.matinspired.nl](http://www.matinspired.nl))