

GRANULOMETRIE SUBMICRONIQUE EN-LIGNE PAR DIFFUSION LASER

Paul J. Freud
Principal Scientist
Microtrac Inc.
Montgomeryville, PA

David G. Kremer
Senior Software Engineer
Microtrac Inc.
Montgomeryville, PA

Eric Blanpain
Engineering and
Marketing
Chatou, France

Mots clés

En-ligne, granulométrie, suspensions, diffusion laser, brownien, hétérodyne

résumé

La granulométrie est un paramètre important pour le contrôle, le suivi et l'assurance qualité de nombreux procédés industriels. Pour la gamme sub-micronique, la méthode de référence contrôlée (CRM) appliquée à la diffusion élastique de la lumière (dynamic light scattering DLS) est utilisée avec un système automatique d'échantillonnage du liquide afin d'obtenir des mesures en ligne. L'Echantillonnage en phase liquide démontre sa capacité à être une méthode fiable pour extraire des suspensions concentrées, pour les diluer et les présenter à la cellule de mesure pour analyse granulométrique. La granulométrie par CRM-DLS procure une information rapide sur la concentration des suspensions pour un point de contrôle pré-établi. Le système basé sur une sonde optique est configuré de façon à séparer la partie détection et la partie électronique de 100 mètres. Le système est robuste, et, avec sa cabine sous balayage, sécurisé pour une utilisation en ligne. Des exemples de suivi de croissance et de réduction particulaire sont présentés pour des particules nanométriques et microniques.

INTRODUCTION

La granulométrie est un paramètre important pour le contrôle, le suivi et l'assurance qualité de nombreux procédés industriels mettant en oeuvre des suspensions. Dans la gamme sub-micronique, les techniques généralement utilisées nécessitent une dilution importante du liquide et ne sont pas adaptées à une utilisation in-situ. Des conditions de fonctionnement sont nécessaires pour un bon conditionnement de l'échantillon : dilution, désagglomération, stabilisation de la suspension, déaération et circulation.

La granulométrie in-process ajoute une contrainte temporelle: les résultats doivent être disponible assez rapidement pour permettre des corrections de procédé, garder le procédé sous contrôle, déclencher une alarme, mettre fin au procédé ou renseigner sur la qualité.

La diffusion de laser (DLS) avec la CRM Microtrac® permet l'analyse granulométrique (3 nanomètres à 6 microns) grâce à une fibre optique amenant le signal sur le lieu même du procédé. L'extraction de l'échantillon, sa mise en forme, et sa circulation jusqu'à la cellule de mesure sont obtenus de façon automatique grâce à un module d'échantillonnage liquide. La combinaison de la sonde optique et de l'échantillonneur liquide fournissent une granulométrie juste, précise et à temps.

TECHNIQUE de MESURE

Les particules en suspension sont en mouvement constant et aléatoire (mouvement Brownien) , résultant de l'interaction des particules avec le liquide de suspension. Dans la théorie de Stokes-Einstein¹ sur le mouvement Brownien, le mouvement est déterminé par la viscosité du liquide de suspension. À partir des mesures de vitesse et connaissant la température et la viscosité du liquide, on peut déterminer la granulométrie. La technique DLS^{2, 3} mesure le mouvement optiquement. Les particules sont illuminées par un laser et le décalage Doppler qui en résulte est détecté. Une classe donnée de particules produit une distribution de décalages de fréquence avec une fréquence moyenne très caractéristique; les grosses particules se déplacent lentement et le décalage Doppler est plus faible.

La sonde de mesure optique DLS est connectée à une source laser, au photo détecteur et au système électronique au travers d'une fibre optique blindée. Cette configuration de DLS est idéale pour les mesures en ligne où seule la fibre optique se trouve à l'endroit requis sur le procédé.

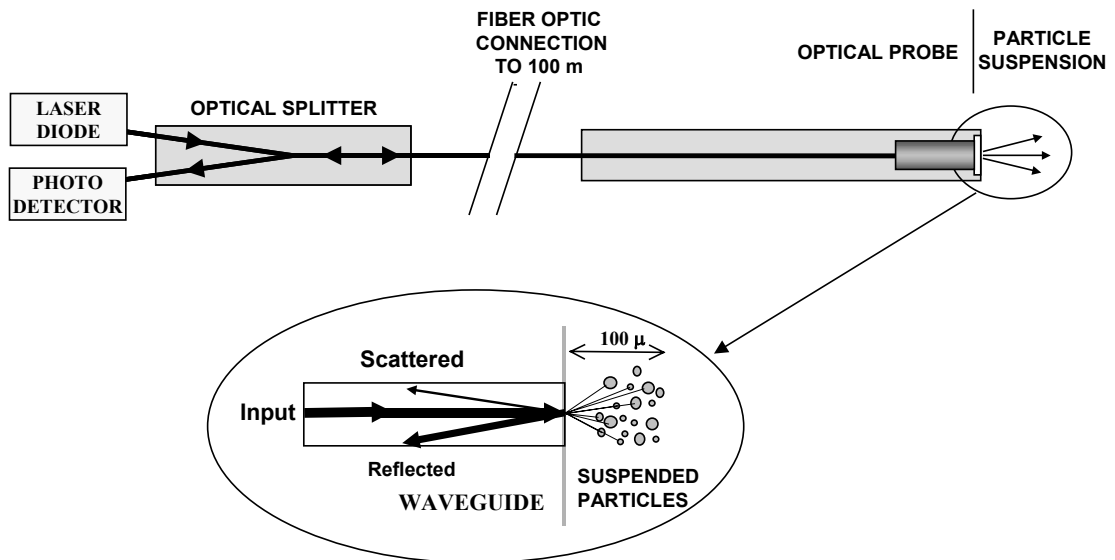


FIGURE 1 DLS –CRM détail de la sonde

La Figure 1 montre l'essentiel de la sonde DLS et des systèmes de connections. Deux guides d'onde sont combinés en un seul à l'aide d'un diviseur directionnel (splitter) 2X1. Une diode laser fournit la lumière dans un des guides. La lumière est dirigée à travers le diviseur vers le guide unique jusqu'à la sonde. L'embout de la sonde est immergé dans la suspension. La lumière pénètre au travers de l'embout, est dispersée et le mouvement Brownien des particules en modifie la fréquence par effet Doppler. La lumière réfléchie est collectée par le guide d'onde et dirigée vers l'appareil au travers du diviseur dans la direction opposée à la lumière incidente. La lumière est aussi réfléchie à l'interface entre l'embout et la suspension. Ce rayon, dont la fréquence est inchangée suit le même chemin de retour. La lumière ainsi réfléchie (sans modification de fréquence) se combine à la lumière diffusée puis captée (avec modification de fréquence) et joue le rôle de référence fixe, ayant suivi le même chemin optique. Sur l'embout, on a prévu une lentille qui focalise sur une fenêtre en saphir de haut indice de réfraction. La composante réfléchie constitue la référence contrôlée. Les composantes réfléchies et diffusées sont dirigées, au travers du diviseur, vers un second guide d'onde et un photo détecteur. Les rayons optiques, modifié et invariant, émanant de la sonde, interfèrent au niveau du détecteur à une fréquence égal au décalage Doppler originel. Un processeur digital accumule la distribution de décalages sur une période de temps. L'analyse de cette distribution, fournit la granulométrie.

Cette configuration présente de nombreux avantages en vue d'une mesure en ligne. Le signal réfléchi par l'embout de saphir, intense, a un rapport signal sur bruit élevé, permettant un transport par fibre avec un minimum d'interférence. De plus la lumière diffusée est collectée proche de l'interface (typiquement 100 microns). Ceci minimise l'effet de l'atténuation et des réflexions multiples permettant la mesure dans des concentrations élevées⁴. La gamme de concentration acceptable pour cette méthode est donc très large. Un chemin de diffusion court permet la mesure dans les hautes concentrations, un signal de référence élevé permet la mesure dans les basses concentrations. Les contraintes imposées au système de conditionnement de l'appareil en terme de précision de dilution sont donc considérablement réduites puisqu'une large gamme de concentration est acceptable.

ÉCHANTILLONNAGE

La technique permettant une mesure in-situ, en ligne, de nombreuses applications sont réalisées en prise directe, sans échantillonnage. Toutefois certaines circonstances particulières, liées au procédé, imposent parfois le recours à l'échantillonnage. C'est ce cas que nous décrivons ici. **Il convient de retenir que le recours à l'échantillonnage n'est pas systématique.**

C'est la technique de mesure qui impose les conditions d'échantillonnage. Pour la diffusion de lumière (DLS) la mesure requiert des particules bien séparées, sans interaction entre elles. Avec la méthode DLS-CRM on travaille généralement à une concentration de 5 vol.%. On peut, bien sûr, travailler dans un milieu plus dilué. Dans un environnement de procédé, l'échantillonnage automatique doit être fait rapidement, efficacement avec un entretien minimal.

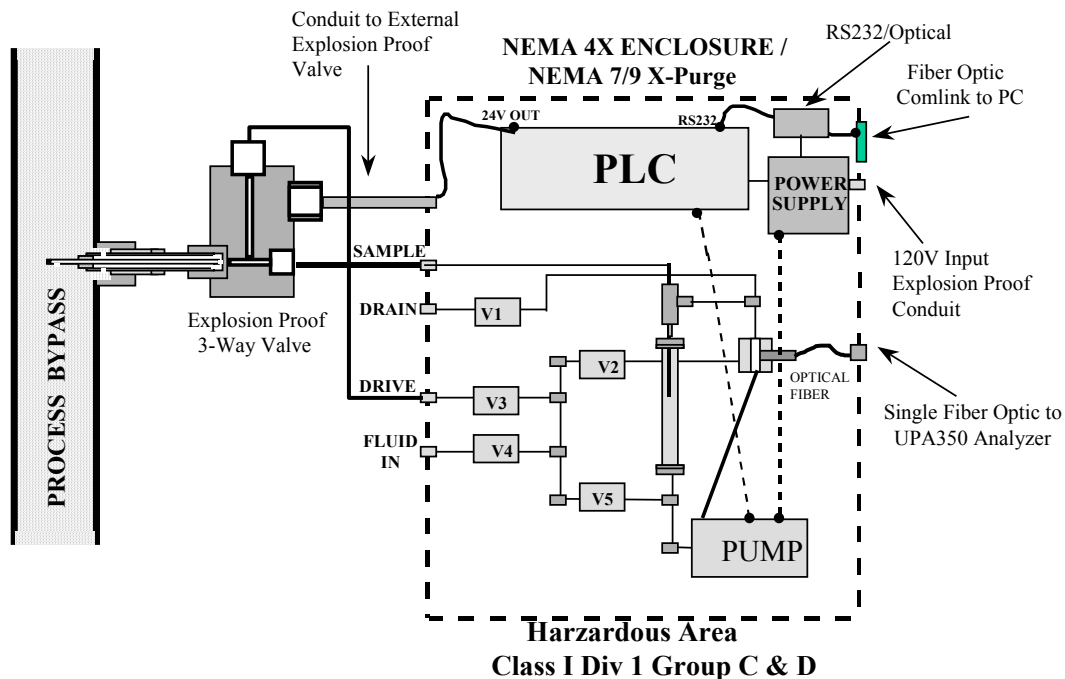


FIGURE 2 ECHANTILLONNEUR AUTOMATIQUE

L'extraction à partir d'un liquide en mouvement fournit en général un échantillon représentatif en particulier dans le submicronique où l'influence de la sédimentation et de la ségrégation est moindre. La figure 2 montre le système d'échantillonnage: celui-ci extrait un échantillon représentatif dans le flux, prépare l'échantillon, le dilue éventuellement, et le présente à la sonde. La circulation est alors stoppée en face de la sonde et la mesure de DLS-CRM peut être faite. Un séquençage automatique fournit des mises à jour régulière de la granulométrie. L'échantillonneur pourvoit aux 4 fonctions suivantes:

1. Extraction d'une quantité contrôlée d'échantillon.
2. Transport de l'échantillon concentré à la chambre de dilution
3. Mélangeage et mise à disposition en face de la sonde
4. Nettoyage et mise à zéro en vue de la mesure suivante

L'échantillonneur breveté "Fluid Drive Sampling"⁵ utilise la différence de pression qui existe entre la source de liquide, le flux liquide du procédé et le drain pour contrôler les flux et extraire l'échantillon dans, puis, hors du système. Au début du cycle, le système est rempli d'un liquide propre de toute particules. La sonde d'extraction avec sa vanne d'extraction trois-voies, est insérée directement dans le flux du procédé au point d'extraction choisi. Une ligne de transport d'échantillon (maximum 3 mètres) connecte la sonde d'extraction à la cabine de l'échantillonneur.

Le cycle débute ainsi: la vanne d'extraction est ouverte pour permettre le passage depuis le procédé à la chambre de dilution. Elle est ouverte pour un temps prédéterminé pour permettre à un volume prédéfini de suspension concentrée de pénétrer dans le circuit. Dans la même temps, le système de drain est ouvert permettant à un volume équivalent de liquide propre de sortir du circuit. La vanne trois voies passe à la position « procédé fermé-liquide de force ouvert ». Dans cette position, du liquide propre entre derrière l'échantillon qui vient d'être extrait et pousse l'échantillon vers la chambre de mélangeage. Le drain est ouvert durant cette opération et le liquide est déplacé vers l'extérieur d'un volume égal au liquide poussant l'échantillon vers la chambre de dilution. Le liquide de force en profite pour nettoyer les passages et tubes de résidus d'échantillon concentrés.

Une caractéristique importante de la séquence d'extraction est que l'échantillon entre en contact uniquement avec le tube d'entrée et la vanne d'extraction, en encore, pendant un laps de temps bref, avant d'être conduit dans la chambre de dilution. Avec toutes les vannes fermées, le contenu de la chambre de dilution est mis en circulation en boucle de la chambre de dilution à la cellule de mesure, et, à nouveau vers la chambre de dilution. Le montant de la dilution est déterminé par le ratio entre le volume de la chambre et le volume d'échantillon extrait; il est typiquement dans une gamme de 10:1 à 50:1. La sonde DLS est montée dans la cellule de mesure et mise en contact avec l'échantillon dilué. Une fois le mélangeage terminé la granulométrie peut être effectuée sur l'échantillon stationnaire. L'échantillon dilué est alors éliminé par un cycle de rinçage en fin de mesure. Un liquide clair entre dans la chambre de dilution et déplace l'échantillon dilué vers la vanne de sortie jusqu'à remplacement complet. L'exposition du système de mesure à proprement dit à l'échantillon est donc limité au seul temps de mesure et l'échantillon est toujours entièrement extrait à la fin de chaque cycle. Ceci est un facteur favorable pour la durée de vie à long terme du système de mesure et la réduction du coût de maintenance.

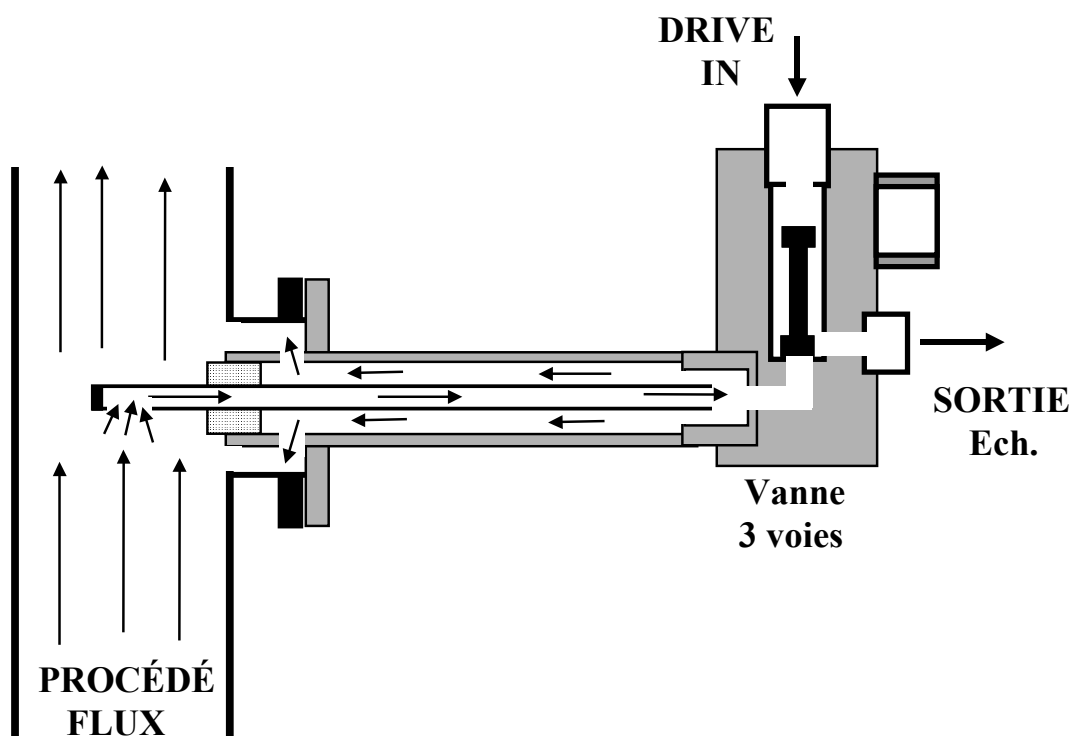


FIGURE 3 EXTRACTION

La mesure d'un échantillon représentatif du procédé nécessite bien sûr qu'il y ait du matériau présent dans le procédé au moment de l'échantillonnage. La sonde d'extraction est conçue pour éviter de prendre un échantillon statique avec le moment souhaité pour l'extraction. La sonde d'extraction va jusqu'au centre du flux du procédé. Une ouverture dans le tube interne d'une paire coaxiale est orientée vers le flux créant une pression positive et conduisant l'échantillon dans le tube intérieur. Le tube intérieur va jusqu'à l'entrée d'une vanne trois voies et dans l'annulaire entre le tube intérieur et le tube extérieur du système coaxial. Le tube extérieur retourne jusqu'au centre du flux. Une ouverture dans le tube extérieur est orientée vers l'aval du flux et rejette l'échantillon dans le flux. Une portion du flux du procédé est donc en permanence divertie dans le tube intérieur puis extérieur de la sonde d'extraction, mettant ainsi la vanne d'extraction en permanence en contact avec un matériau représentatif du procédé. Le tube d'extraction est typiquement de 20-30 cm de long de façon à positionner la vanne d'extraction suffisamment loin du procédé pour en faciliter l'accès.

CONTROLE de l'ÉCHANTILLONNAGE

Le système d'échantillonnage est contenu dans une cabine étanche (60cm x 90cm) pouvant accepter une surpression de gaz neutre. Un contrôleur programmable, dans la cabine, gère les séquences d'extraction et tout le jeu de vannes en vue de faire l'extraction, la conduite, le mélangeage, le dilution et le rinçage. Un PC situé à une distance d'environ 100 mètres gère le cycle automatique. Un câble optique sert d'interface de communication entre le contrôleur PLC local dans la cabine et le PC distant. La sonde de mesure est en contact avec l'échantillon dans la cabine et est reliée au PC distant par une fibre optique. Sur le PC distant le photo détecteur acquiert le signal, le met en forme pour le PC qui analyse la distribution de fréquences pour finalement obtenir la distribution granulométrique.

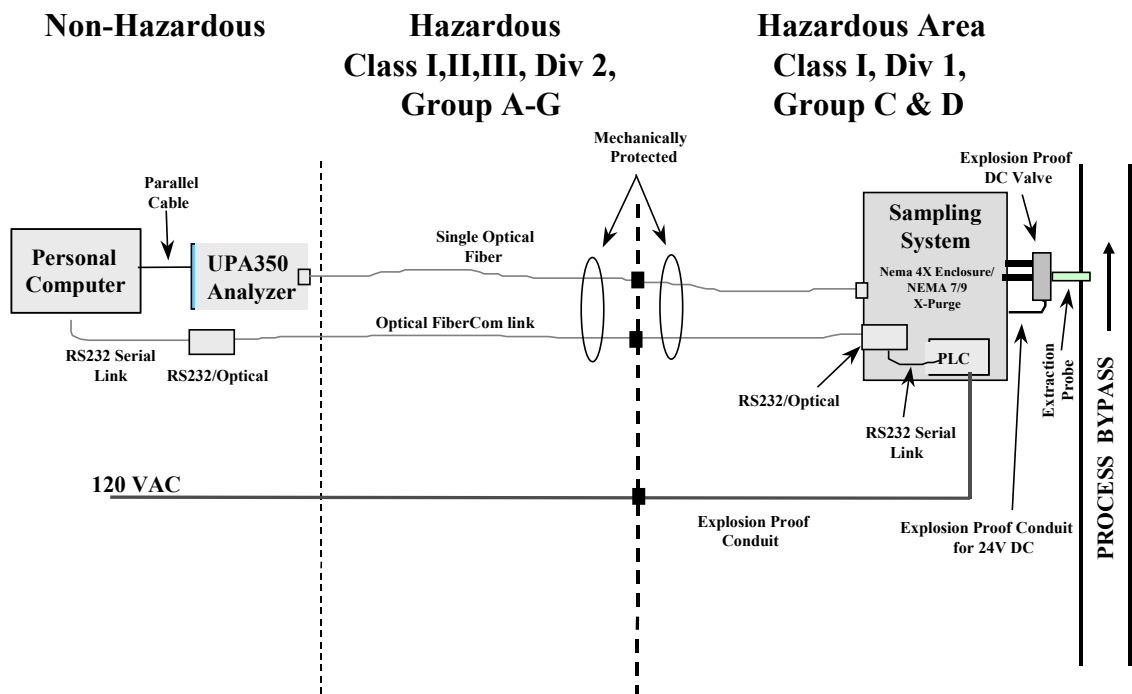


FIGURE 4 SYSTÈME COMPLET

Le système est cloisonné pour permettre de travail en zone de risque. La cabine accepte un balayage gazeux en conformité avec les exigences Class I Div 1 (Nomenclature américaine). La connexion optique entre la cabine et le PC ne nécessite qu'un support mécanique. Le courant alternatif est apporté au travers d'un conduit sécurisé. La connectique électrique vers la vanne d'extraction proche du procédé se fait aussi au travers d'un conduit de sûreté. Pour un fonctionnement hors zone à risque, on peut se passer du balayage dans la mesure où les parties sensibles (PC et détection) sont situés loin de l'environnement du procédé .

EXEMPLES de MESURES

A titre d'exemple de l'utilisation de l'instrument en ligne, deux types de procédés ont été examinés; la croissance d'un latex et un broyage de pigment. Ces deux procédés démontrent l'utilité de la mesure en ligne pour des procédés qui approchent une fin asymptotique éloignée des conditions de départ. La croissance de latex commence avec les fines particules de 50 nanomètres. Avec l'ajout des composants de croissance au réacteur, la granulométrie croît. Une boucle de dérivation sortante et rentrante fournit une portion du batch jusqu'à un point d'échantillonnage où la mesure en ligne rend compte du procédé toutes les 10 minutes.

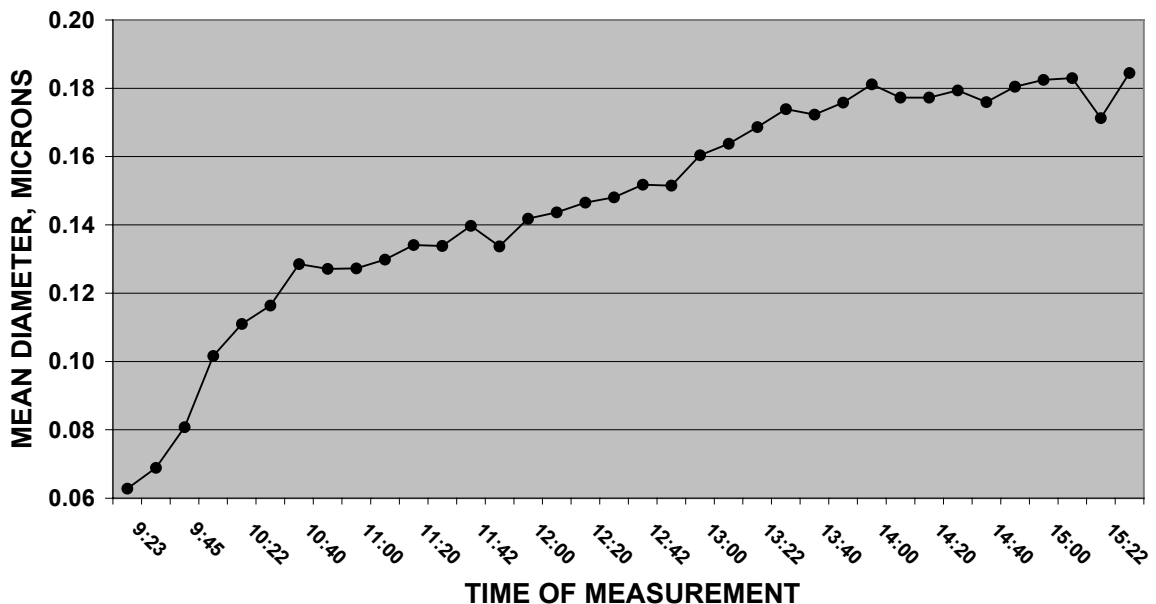


FIGURE 5 CROISSANCE d'un LATEX

La figure 5 montre un graphe de la taille moyenne en fonction du temps, du démarrage de la croissance jusqu'à sa fin. Il est particulièrement important de pouvoir bien contrôler la vitesse de croissance. Une vitesse trop lente est inefficace alors qu'une vitesse trop élevée résulte en une formation inadéquate du polymère. Dans cet exemple, la croissance est observée à conditions constantes.

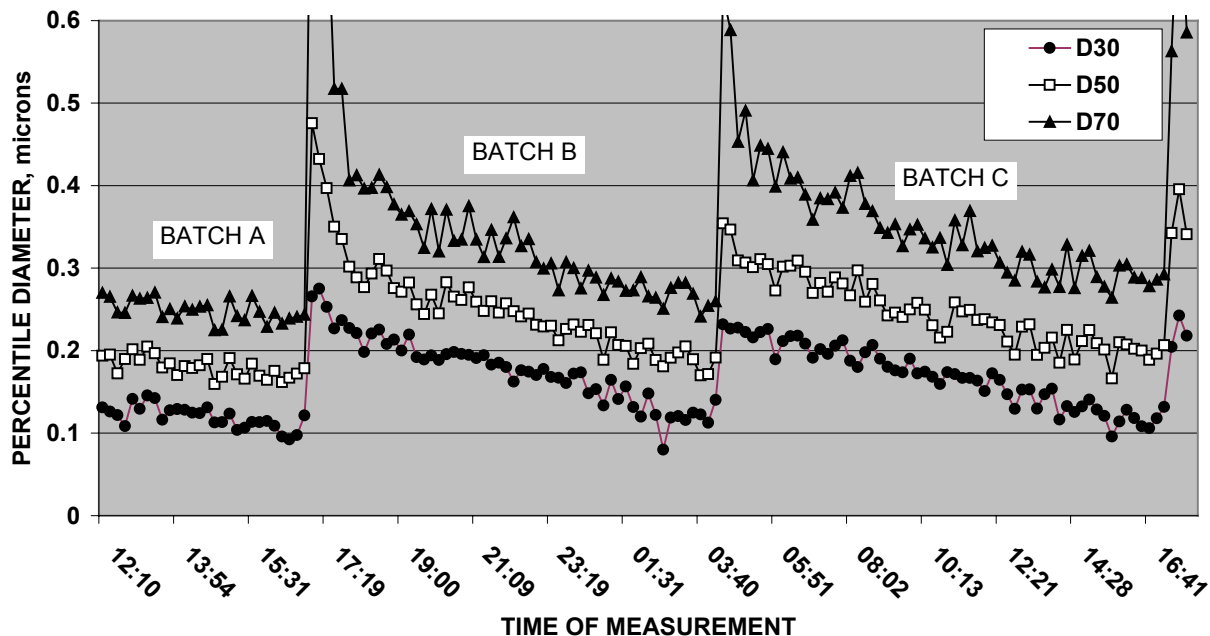


FIGURE 6 BROYAGE de PIGMENT

La figure 6 présente les granulométries pour deux cycles complets de broyage (BATCH B et BATCH C) d'un broyage de pigment. Le début du procédé est indiqué par la croissance abrupte de la taille au moment où le batch précédent est retire et un nouveau batch commence. Les pourcentiles à 30, 50 et 70 % (La granulométrie pour laquelle la distribution a 30, 50, et 70 % en volume plus fin que cette taille) montre une décroissance en taille et le resserrement de l'étalement granulométrique en fonction du temps de broyage. Au début du procédé 30% du lot est a moins de 0,3 microns. Avec le temps, les particules sont réduites jusqu'au point final où 70 % du volume font moins de 0,3 microns. En augmentant la finesse on augmente l'intensité en couleur du pigment mais au delà d'un certain point un broyage excessif coûte cher sans apporter une qualité supérieure. La mesure en ligne permet l'affichage en continu de la granulométrie et la détermination d'un moment optimal pour terminer le broyage.

A Propos de l'entretien

Sur le long terme un système en ligne pourrait être sujet à diverses situation d'encrassement, usure ou coating de la sonde du fait du contact avec des

matériaux polluants. Il faut prendre un soin particulier avec les suspensions submicroniques si l'exposition est prolongée ou le matériau instable (émulsion, par exemple). Le concept d'extraction et de dilution prévient de façon efficace ces difficultés potentielles. L'exposition à la forte concentration est limitée à la vanne d'extraction et au tube de transport. L'exposition est limitée à quelques secondes durant l'extraction et le transport fluide dans la chambre. L'exposition du système à un échantillon dilué est limité à la chambre et la boucle de circulation interne aux intervalles nécessaires à la mesure. Un rinçage complet a lieu à chaque fin de cycle avec un fluide diluant davantage l'échantillon et le faisant sortir du système. En aucun cas l'air n'est admis dans le système éliminant le risque de séchage de la suspension sur des surfaces internes.

Des tests ont été effectués en continu durant des centaines d'heures et au travers de différents lots et procédés. Outre la mesure granulométrique, l'état du système a été évalué périodiquement afin de détecter tout signe d'usure : aucun signe d'encrassement, de rayures ou d'usure n'ont été détectés. Ces tests ont aussi permis de comprendre qu'il est favorable au maintien de la propreté du système de choisir un temps d'extraction le plus court possible en adéquation avec les besoins analytiques. De même, il faut bien choisir le liquide diluant pour éviter de créer une instabilité dans le colloïde : dans le cas des pigments on a du choisir une eau déminéralisée et l'on ainsi obtenu d'excellents résultats.

EN CONCLUSION

Le système en ligne Microtrac® offre une solution aux besoins d'analyse granulométrique submicroniques avec et sans dilution. La méthode de diffusion Laser (Dynamic light scattering) faisant appel à la méthode de référence contrôlée est tout à fait adaptée aux mesures à distance dans un environnement hostile ou dangereux. La communication par fibre et la transmission par fibre du signal à analyser permet un bon cloisonnement du système. La technique d'échantillonnage en flux (fluid drive) fournit un échantillon représentatif de façon automatique et fiable à la sonde de mesure DLS. La granulométrie submicronique peut alors être efficacement utilisée en temps réel pour le suivi, la surveillance, l'assurance qualité et le contrôle de procédé.

RÉFÉRENCES

1. Einstein, *Investigations on the Theory of Brownian Movement*, R. Furth, Ed. (Dover Publ., Inc., New York, 1956).
2. R. Pecora, J. Chem. Phys. **40**, 1604 (1967).
3. S.B. Dubin, J.H. Lunacek, and G.B. Benedek, Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.) **57**, 1164 (1967).
4. M.N. Trainer, P.J. Freud, and E.M. Leonardo, Amer. Lab. **24**, 34 (July 1992)
5. P.J. Freud and G.W. Dixon, U.S. Patent No. 6,007,235 (cf www.uspto.gov) (Dec. 28, 1999)