



製鋼工程管理のための元素分析法の研究動向

—レーザ応用分光分析法を中心として—

Application of Lasers to Spectroscopic Analysis for Quality Control in Steel-making Processes

我妻和明

東北大学 金属材料研究所 教授

Kazuaki Wagatsuma

1 はじめに

鉄鋼業においては、その品質管理に際して固体試料の直接分析法が広範に使用されており、製造工程全般にわたって不可欠な分析情報を提供している。この用途には、現行法としてスパーク放電発光分光分析法（カントバック法）が用いられている。主成分から不純物元素までの多元素同時定量を短時間に実行できる方法として、ルーチン分析に確固たる地位を占めており、今日までの製鋼プロセスの進歩に多大の貢献をしてきた。しかしながら、近年、真空精錬に代表されるように製鋼技術は長足の進歩を達成し、大量生産鋼においてもその不純物元素の含有量を数ppmにまで低減することが可能となってきている¹⁾。このような高純度鋼の製造技術に対応できる分析法、特に高感度、高精度でかつ迅速に固体試料を直接分析できる方法の研究開発は重要な課題となっている。

日本鉄鋼協会「鉄鋼科学技術戦略」(1999年)²⁾において、鉄鋼に対する今後の研究課題として、“高速精錬や小ロット成分の造り分けに対応できる高度・高精度の分析技術の研究開発”の必要性に言及しており、また、学会部門評価・分析・解析部会においては「製鋼工程管理分析技術の高速化と高感度化」³⁾を主題とする研究会を発足させ、同分野の研究進展をはかっている。

レーザ光を用いる分光分析法は、プローブ、検出ともに非接触でリモートセンシングが可能な分析法であり、工程管理分析法として好適の特性を持っている。しかも、得られる情報はICP発光/質量分析法と同様な原子発光/質量スペクトルであり、容易に元素定量ができるという利点がある。本稿では、レーザ応用分光分析法の種類と測定原理やその特長の概要をまとめた後、それらの工程管理分析への実用化およびその研究の現状について紹介する。

2 レーザ応用分光分析法

レーザ応用分光分析法は次の3種類に分類することができる。

- (1) レーザ光を試料原子の励起・電離効率増強のためのプローブとして用いる方法（共鳴励起・電離）。
- (2) レーザ光を主に試料原子のサンプリングに用いる方法（レーザアブレーション）。
- (3) レーザ光によるプラズマにより試料原子の原子化・励起を行う方法（レーザ誘起プラズマ）。

(1) はレーザ共鳴励起/電離分光分析法 (laser resonance excitation/ionization spectrometry) と一般には呼ばれているものであり、その他、laser-enhanced ionization spectrometry、laser-enhanced fluorescence spectrometry などさまざまな名称が用いられている⁴⁾。図1がその測定原理をまとめたものである。原子状態の試料に特定の励起準位のエネルギー値に相当する波長を持つレーザ光を照射することにより、その準位の数密度を飛躍的に増大させることができる。これが共鳴励起と呼ばれる現象であり、その脱励起過程において生じる原子蛍光を分光解析することにより、極めて高感度に試料原子の同定および定量ができる。また、多くの元素では単一のレーザ光では電離準位にまでとどかないが、中性原子の準安定準位などを中間段階として2つまたはそれ以上のレーザ光を同時に照射することにより、イオン化を極めて高い効率で行うことができる。図1には二光子による電離過程を模式的に示したものであり、共鳴イオン化により質量分析法の検出限界の向上を実現することができる。この場合、重要な因子はレーザ光波長であり、エネルギー準位に合わせて発振波長が可変できる各種の色素レーザが一般に使用される。最近では波長可変の固体レーザも利用できるようになった。これらの方法は実際分析への応用が数多く報告されているが⁴⁾、試料を原子化する操作と組み合わせる必要があ

るため、固体の直接分析への応用例は少ない。しかしながら、分光分析の高感度化を図るために有力な方法であり、後述する方法(2)、(3)と組み合わせて、工程管理分析にも適用する研究が行われるものと期待される。本稿では、(1)についてはこれ以上言及しない。

(2)はレーザ光照射の際に起こる、試料の熱融解／蒸発、光解離を試料サンプリングのために利用し、分光分析のために必要とされる原子化・励起・電離は別の励起源により行う方法である⁵⁾。図2はICPを励起源とする方法を示したものであり、laser ablation ICP emission spectrometry、laser ablation ICP mass spectrometryと呼ばれるものである。ICPはマトリックスから不純物元素までを高精度で定量分析

できる優れた分析特性を有するため、原子化以降はこの特性に従って分析を行うことができる。この方法は固体試料の直接導入法として広範に用いられており、レーザ照射系を付属装置としたICP発光／質量分析装置が市販されている。この場合、重要な因子はレーザ光の照射エネルギーと試料の搬送効率である。Q-switched Nd：YAGレーザのようなパルスレーザが一般に用いられているが、連続発振のレーザでも可能である。

(3)はレーザ光照射により試料表面近傍でプラズマ状態(レーザ誘起プラズマ)を生起させ、その中で試料のサンプリング、原子化・励起・電離を行うものである⁶⁾。図3はこの方法を模式的に示したものである。検出する情報は原子発

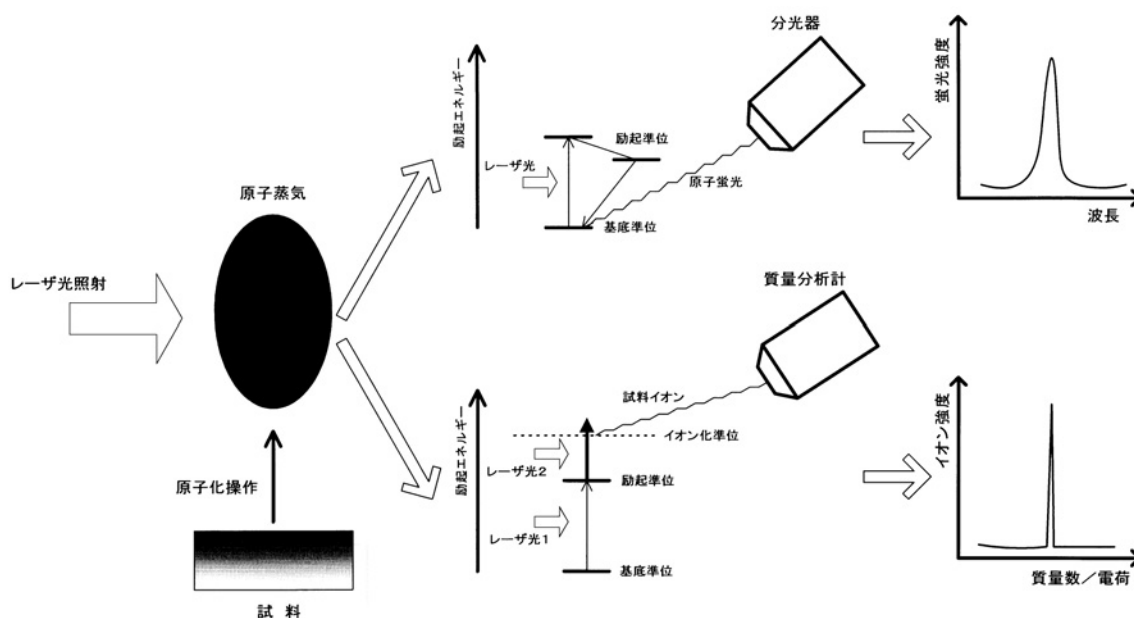


図1 レーザ共鳴励起／電離分光分析法の測定原理

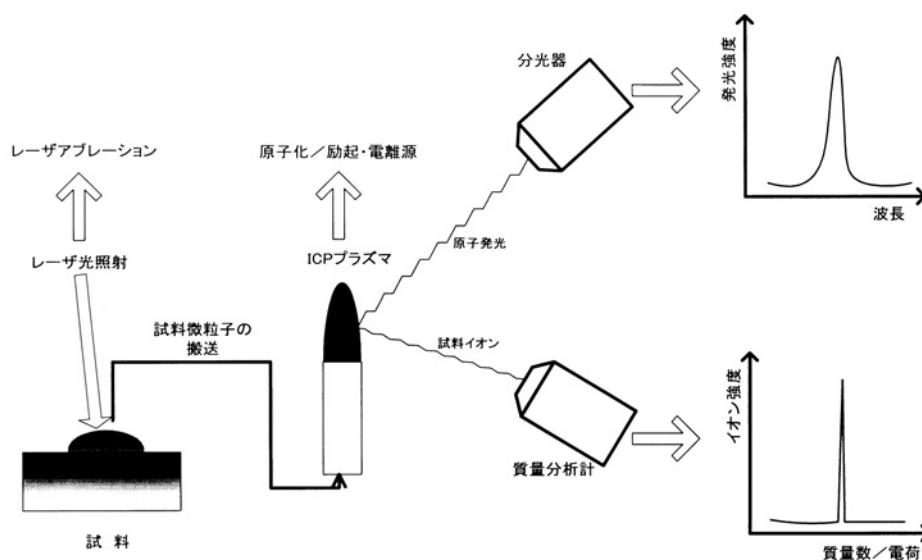


図2 ICPを励起／イオン化源とするレーザアブレーション分光／質量分析法の測定原理

光スペクトルが一般的であることから、laser-induced plasma emission spectrometry あるいは laser breakdown plasma emission spectrometry と呼ばれている。装置は極めて簡単で、プローブ、検出ともに光を使用するため遠隔操作が容易で、製造現場でのオンサイト分析に適する方法である。この場合、すべての素過程はこのプラズマ中で起こるため、分析結果の精度はレーザ誘起プラズマの安定性により支配される。図4はレーザ誘起プラズマに影響を与えると考えられる実験因子をまとめたものである。レーザ、雰囲気ガス、試料において、それぞれ多くのパラメータが関係しているものと考えられ、プラズマの制御は容易ではない。この方法の実用化にはこれらに関する基礎的研究が不可欠である。レーザとしては、レーザブレイクダウンを起こす照射エネルギー密度を持つものを使用する必要があり、通常Q-switched Nd：YAGレーザのようなパルスレーザが用いられる。

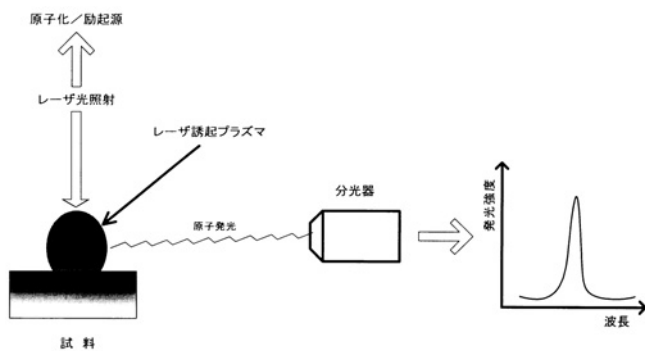


図3 レーザ誘起プラズマ発光分析法の測定系

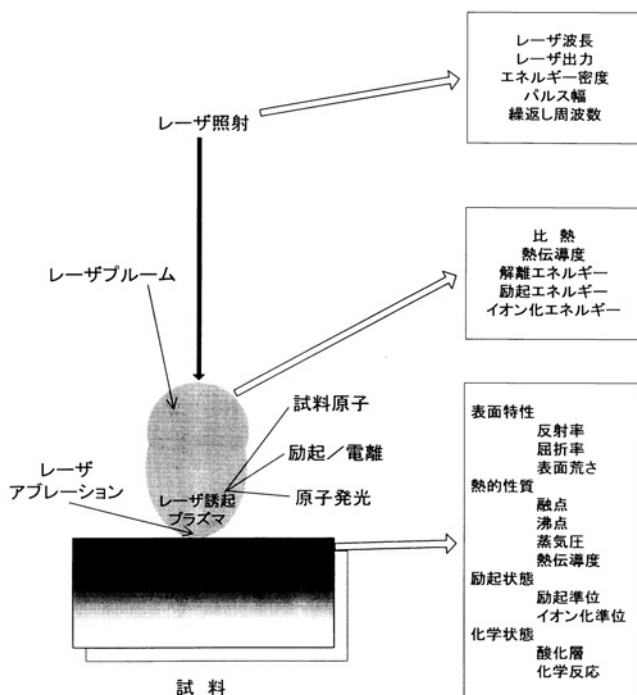


図4 レーザ誘起プラズマの特性に影響を与える因子

3 レーザアブレーション分光分析法

Ishibashiらは、レーザによる微粒子生成—ICP発光分析法についてさまざまな検討を行い、レーザビームの2次元走査やプラズマガスであるアルゴン中の炭素成分の除去により、カントバック法より優れた分析特性を有する製鋼工程管理分析法について報告している^{7,8)}。レーザとしてはQ-switched Nd：YAGレーザ(1064nm)を用い、1パルス当たりのエネルギー10mJ、パルス幅110ns、繰り返し周波数1000Hzの条件で試料表面に照射した。ほかにレーザダイオード励起のQ-switched Nd：YAGレーザも使用した。ICPは高周波周波数27.12MHz、電力1.2kW、プラズマガス流量18L/minの条件であり、アブレーションにより生成した試料微粒子はキャリアガス流量1.0L/minで内径4mmで長さ3mの伝送路を運ばれICPに導入される。スパーク放電発光分析法の分析結果と繰り返し精度に関して比較したところ、特に微量濃度域でレーザアブレーション法が優れることがわかった。また、図5は炭素定量に関して、C I 193nmを分析線として用いた場合の定量結果を2つの方法について比較したものである⁷⁾。試料として、急冷、徐冷、および製品切り出しの3種類の異なった熱履歴を持つものを調べると、スパーク放電発光分析法では単一の検量線とならない。これはスパーク放電法の欠点としてよく知られている、材料組織が分析結果に影響を及ぼす典型的な事例である。これに対して、レーザアブレーション法は単一の検量関係が成立しており、精度の高い分析データを供することができることを示している。この分析システムは製鉄所にて稼働中であり、分析用途の他、鋼板表面に発生するきず等の原因究明に使用されてい

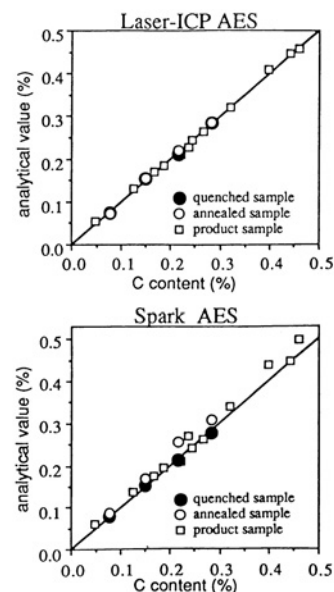


図5 認証炭素含有量とC I 193nmの発光強度から得られた分析値の比較⁷⁾

る。図6は銅板表面の圧延不良箇所を元素分析したプロフィールである⁷⁾。これによりその原因が製鋼工程でできるアルミナ系介在物か、あるいは鑄造工程でのモールドパウダーが熔鋼に巻き込まれて生じる欠陥かを迅速に判断することができる。

Matsutaらは、ヘリウムグロー放電プラズマへの試料導入を目的としてレーザアブレーションとグロー放電プラズマ励起を組み合わせる方法を報告している⁹⁾。ヘリウムグロー放電プラズマは通常の放電条件ではスパッタリングがほとんど起きないため¹⁰⁾、試料導入をレーザアブレーションによって、また励起過程をヘリウムグロー放電プラズマによって独立して制御することができるグロー放電管を作ることができる。これはグロー放電発光分析の高精度化に寄与するものと期待できる。図7は装置の模式図である。グロー放電用として13.56MHz高周波電源を使用し、自己バイアス電流制御回路^{11,12)}を持つ制御回路を使用している。また、Q-switched Nd:YAGレーザ(1064+532nm)を1パルス当たりのエネルギー約190mJ、パルス幅10ns、繰り返し周波数3.3Hzの条件で試料表面に照射した。図8は銅を試料とした場合の銅原子の二重項共鳴線を測定したものである、レーザ照射後0.2-4msの期間を測定すると、ヘリウムグロー放電プラズマのみ(図8(d))では発光強度がほとんど観測されない。これはヘリウムグロー放電プラズマではスパッタリングが起こっていないことに起因している。一方、レーザアブレーションのみ(図8(c))でも発光信号は観測されない。これはレーザにより励起を受けた試料原子は、レーザ照射後ほとんどが基底状態へ戻っているためと推定できる。この状態で高周波電力を印加するとヘリウムプラズマが生起し、銅の発光線が観測され(図8(b))、さらに自己バイアス電流を流すと発光強

度の増大が認められた。Cu I 324.8nmとCu I 327.4nmの強度比を見積もると、その値は大体1.9となり、振動子強度の文献値2.15と大きな違いはなく、実測された発光強度はほとんど自己吸収を受けていないと考えることができる。従って、この発光スペクトルを用いることにより、検量線の直線範囲が広く、分析精度の高い定量情報を得ることができる。

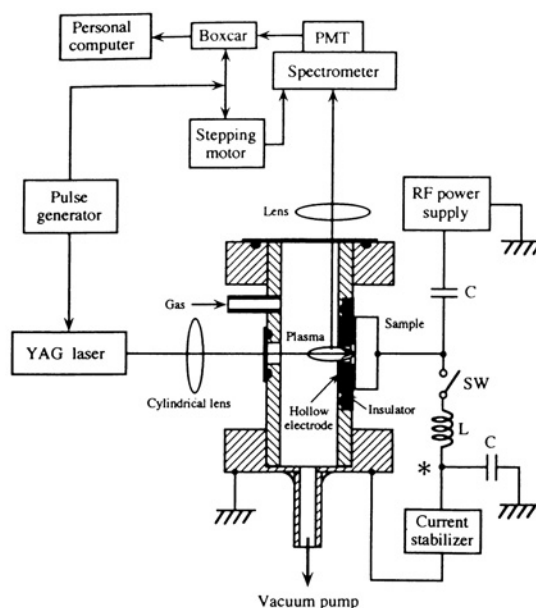


図7 レーザアブレーショングロー放電発光分析装置のブロック図⁹⁾

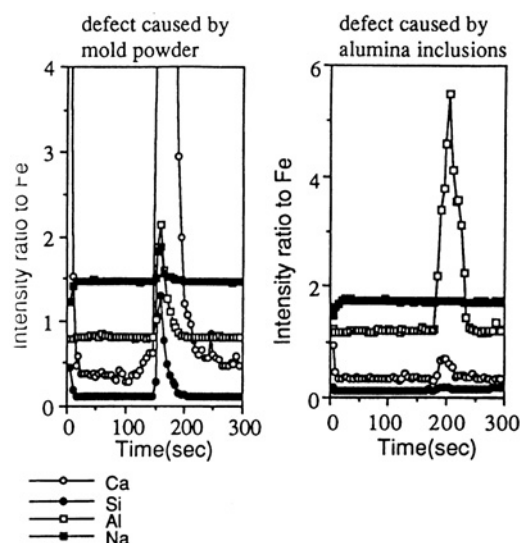


図6 レーザ線分析に伴うカルシウム、ケイ素、アルミニウム、ナトリウムの発光強度の変化⁷⁾

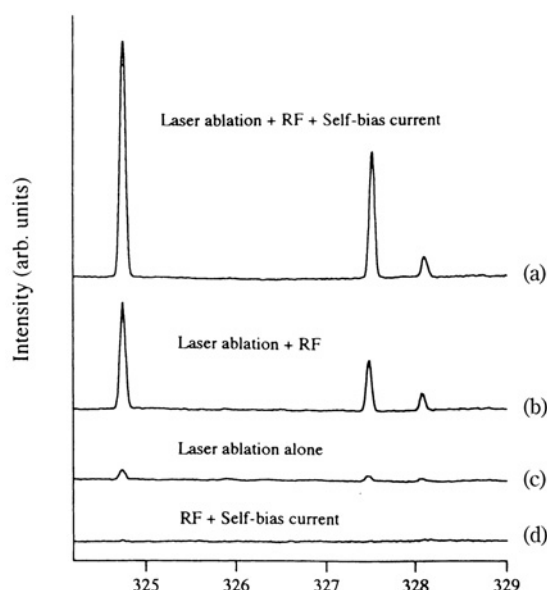


図8 銅発光線324.7nmおよび327.4nmの発光強度に及ぼすレーザアブレーションの効果
発光強度はレーザ照射後、0.2-4ms間測定した⁹⁾。

4 レーザ誘起プラズマ分光分析法

Camposらは本法を鋼中の炭素¹³⁾、熔鋼中の炭素¹⁴⁾、および鋼中の硫黄¹⁵⁾の定量分析に適用した結果を報告している。図9が使用した測定系のブロック図である。レーザとしては、Q-switched Nd:YAGレーザ(1064nm)を1パルス当たりのエネルギー200mJ、パルス幅7ns、繰り返し周波数20Hzの条件で使用した。試料室の雰囲気ガスは窒素であり、1000mbarの圧力下で測定を行った。図10は硫黄の原子線S I 180.73nmとS I 182.03nmを分析線とした場合の検量線である¹⁵⁾。発光強度のsignal-to-background ratio (SBR)はレーザ照射後の測定タイミングにより大きく変化し、レーザ照射直後は生成した電子、イオンの再結合に起因する連続スペクトルのために、SBRは小さく最適な分析条件とは言えない¹³⁾。そこでレーザ照射後の発光線強度を時間分解測光を行い、最適なゲートタイミングを設定した。図10はレーザ照射後4 μ sの発光強度より算出されたものである。検量線の直線性は良好で、相対標準偏差の二倍に相当する硫黄含有量で定義した検出限界として70ppmが得られた。

最近、Nollらは真空紫外分光計を用いて、低合金鋼中のリン、硫黄、炭素について定量分析を行った結果を報告している¹⁶⁾。分析線はC I 193.09nm、P I 178.28nm、S I 180.73nmである。また、レーザは、Q-switched Nd:YAGレーザ(1064nm)を1パルス当たりのエネルギー300mJ、パルス幅16ns、繰り返し周波数10Hzの条件で使用した。試料室の雰囲気ガスはアルゴンであり、1atmの圧力下でレーザ誘起プラズマを生成した。相対標準偏差の三倍に相当する含有量で定義した検出限界は炭素7ppm、リン9ppm、硫黄8ppmの値が得られた。

Iidaは減圧下におけるレーザ誘起プラズマの分光特性について興味深い研究結果を報告している^{17,18)}。数10Torrのアルゴン雰囲気において生成するプラズマは、0.1ms程度の寿

命を持ち、試料表面上の数10mmの位置にまで広がる。アルゴンガス圧、測光位置、測光のタイミングを最適に選択することによりSBRの大きい発光スペクトルを測定することができる。図11はこのプラズマを模式的に説明したものである。レーザ照射の火点で生じるプラズマは、高温・高密度のガス体でその中で電子やイオンが生成する。これらは直ちに再結合を起こすため強い連続スペクトルの原因となる。プラズマは衝撃波を伴って¹⁹⁾ガス体中を膨張するが、このときガス原子/分子間の衝突によりエネルギーを失う。減圧雰囲気ではこの衝突頻度が小さくなるため、プラズマは大きく広がりブルームを作る。発光はこのブルーム状態からも観測されるが、これはガス衝突段階で生じた励起種が二次的に試料原子を励起するためと考えられる。ブルーム状態ではフリーの電子はほとんど消失しているので、連続バックグラウンドは非常に小さくSBRの大きい発光線が得られるものと考えられる。減圧レーザ誘起プラズマからは、電荷移動衝突に起因すると考えられる発光線が観察される²⁰⁾。これは上記の励起機構を支持する実験事実である。

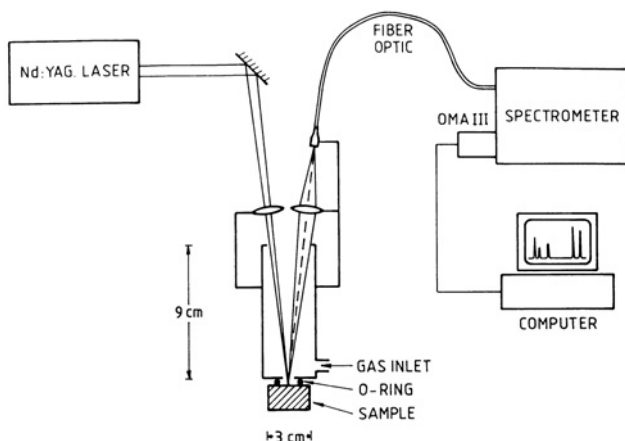


図9 レーザ誘起プラズマ分光装置の模式図¹³⁾

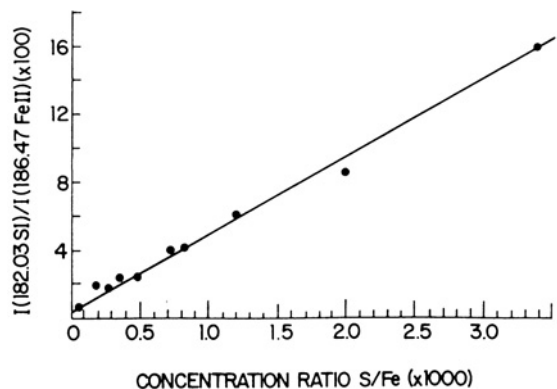
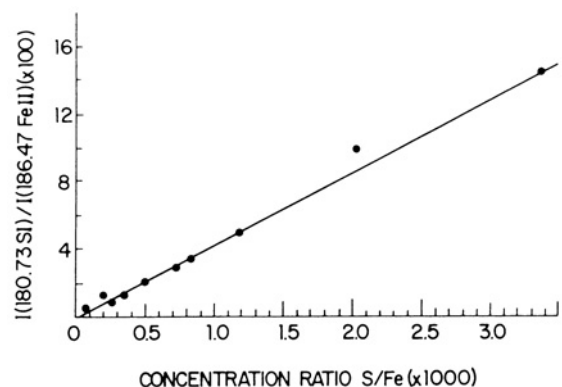


図10 硫黄 S I 180.73nm (上図) と S I 182.03nm (下図) の検量線¹⁵⁾。レーザ照射後4 μ sの発光強度を鉄Fe II 186.47nmを内標準として測定した。

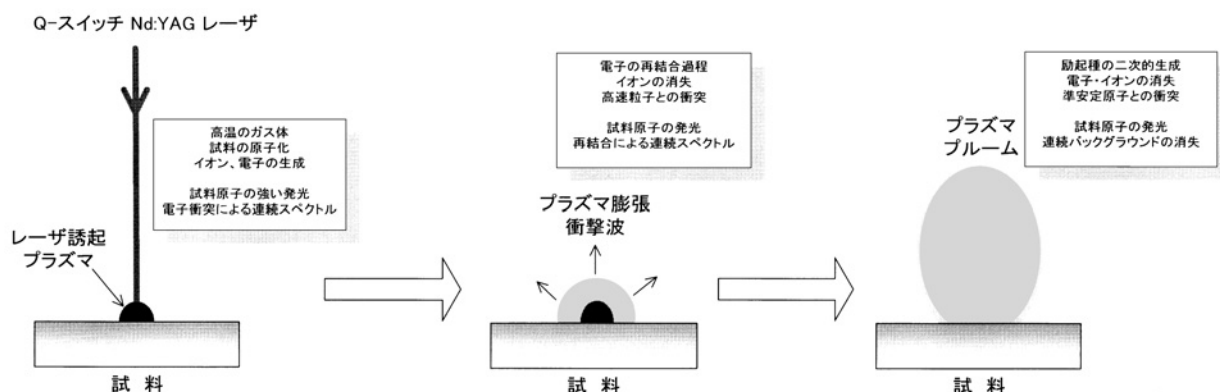


図11 減圧レーザー誘起プラズマの生成モデル

5 おわりに

レーザー応用分光分析法の工程管理分析の応用および研究の現状について述べた。本法は、現段階で主要分析法として地位を占めるには至っていないが、将来的には測定方法や分析応用に関する研究が進展して、ルーチン分析法として普及するものと期待される。その理由として次の要因を挙げたい。

- (1) 分光分析用レーザーの性能向上、小型・低価格化：特に工程管理分析用として最適な固体レーザー、Q-switched Nd : YAG の性能向上は著しく、100-200mJ/pulse の小型レーザーが普及している。これにより、レーザー誘起プラズマを容易に発生させることが可能となっている。
- (2) 非線形光学素子の普及：Q-switched Nd : YAG レーザ (1064nm) をポンピング源とした紫外線領域のレーザー光が容易に得られる。またバイボロニック発振を利用した可変波長固体レーザーも利用できる。
- (3) 検出系の改良：CCD カメラに代表される二次元半導体検出器の普及が進み、レーザープラズマの解析が容易になっている。

現行の工程管理分析において、発光法が主要な分析手段となっている現状を勘案すれば、現在の励起源を置き換えるという意味で、レーザー誘起プラズマの研究は特に推進されるべき課題であると考ええる。

引用文献

- 1) 雀部 実：ふえらむ，4 (1999)，558.
- 2) 鉄鋼科学技術戦略，日本鉄鋼協会，(1999)
- 3) 製鋼工程管理分析技術の高速化と高感度化，日本鉄鋼協会学会部門 評価・分析・解析部会，(2001)
- 4) Laser-enhanced Ionization Spectrometry, ed. by J. C. Travis and G. C. Turk, Wiley Interscience, New York, (1996)

- 5) Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy, ed. by J. Sneddon, T. L. Thiem and Y. Lee, VCH Publishers, Inc., New York, (1997), Chap. 4.
- 6) Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy, ed. by J. Sneddon, T. L. Thiem, and Y. Lee, VCH Publishers, Inc., New York, (1997), Chap. 5.
- 7) 秋吉孝則，坂下明子，前川俊哉，石橋耀一，城代哲史，望月 正：鉄と鋼，83 (1997)，42.
- 8) Y. Ishibashi : ISIJ Int., 37 (1997)，885.
- 9) 松田秀幸，我妻和明，北川邦行：分析化学，49 (2000)，849.
- 10) H. Matsuta and K. Wagatsuma : Anal. Sci., 15 (1999)，319.
- 11) 我妻和明：鉄と鋼，85 (1999)，34.
- 12) K. Wagatsuma and H. Matsuta : Spectrochim. Acta, 54B (1999)，547.
- 13) J. A. Aguilera, C. Aragon and J. Campos : Appl. Spectrosc., 46 (1992)，1382.
- 14) C. Arago n, J. A. Aguilera and J. Campos : Appl. Spectrosc., 47 (1993)，606.
- 15) A. Gonzalez, M. Ortiz and J. Campos : Appl. Spectrosc., 49 (1995) 1632.
- 16) V. Sturm, L. Peter and R. Noll : Appl. Spectrosc., 54 (2000)，1275.
- 17) Y. Iida : Appl. Spectrosc., 43 (1989)，229.
- 18) Y. Iida : Spectrochim. Acta, 45B (1990)，1353.
- 19) K. Kagawa, K. Kawai, M. Tani and T. Kobayashi : Appl. Spectrosc., 48 (1994)，198.
- 20) 松田秀幸，我妻和明，北川邦行：第49回日本分析化学会講演要旨集，(2000)，242.

(2000年12月11日受付)