

解説

研究会成果報告 - 27

レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた溶鋼リアルタイム分析技術の開発

Development of Real-time Analysis of Molten Steel Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

出口祥啓

Yoshihiro Deguchi

徳島大学

大学院社会産業理工学研究部

教授

1 緒言

近年、鉄鋼プロセスなどの様々な分野において、物質の元素組成をリアルタイムで計測可能な技術が切望されている。鉄鋼プロセスでは、鉄鉱石、コークス、石灰石などを原料として鋼板などを製造する過程で各プロセス中の成分組成を計測することが求められ、熔融金属の組成を制御することなどが重要となる。レーザーを用いた非接触、リアルタイム計測方法として、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) がある¹⁾。LIBSは、レーザー光を集光し、プラズマ化した試料からの発光スペクトルを計測することで、気体、液体、固体中の元素組成をその場・リアルタイムに計測可能な計測法である。LIBSは装置構成がシンプルである利点を有する他、気体、液体、固体中の元素組成をppb~%の広い濃度範囲で検知できる。LIBSは、このような優れた特性を有していることより、鉄鋼

プロセスの他、エンジン、火力発電プラント、原子力発電プラント、海洋探査、廃棄物リサイクル、構造物など、幅広い分野での産業応用展開が期待されている¹⁾。近年、レーザー装置の小型化、長寿命化が進み、この技術進展がLIBSの原理を使用した装置開発を後押ししている原動力の一つとなり、LIBSの産業応用展開が更に加速されてきている状況にある。鉄鋼プロセスにおいて、有効と考えられるLIBS適用場所をFig.1に示す²⁾。原料の元素組成計測³⁻²⁰⁾、溶鋼や熔融金属での元素組成計測²¹⁻²⁸⁾、鋼材やスラグの元素組成計測²⁹⁻⁴⁷⁾などへの適用が報告されている。

一方、LIBSにおけるプラズマ生成過程は複雑な物理現象を含んでおり、その過程を理論的に解析することは難しい。LIBSでは、常温状態の測定対象に対して、レーザー照射により、ナノ秒の時間レベルで数万度のプラズマが形成され、周囲環境との相互作用をしながら温度が低下していく。この過程で発生する元素発光を検知し、測定対象元素の同定と定量

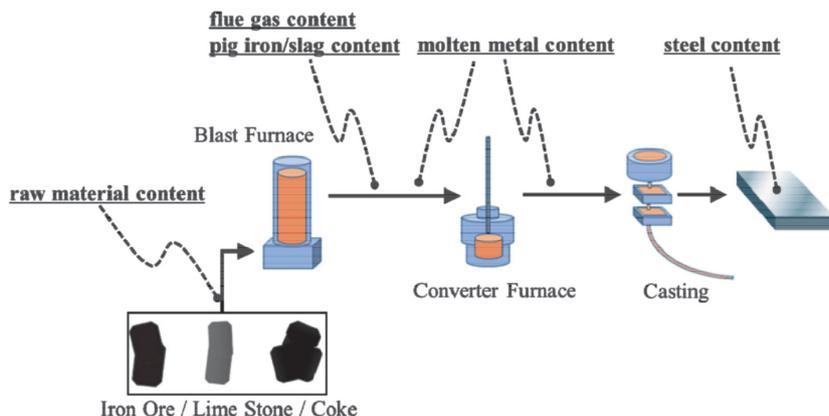


Fig.1 Technical flow chart for the typical iron and steel making processes.

を行うが、生成されるプラズマが空間的、時間的にも均一でなく、局所熱平衡状態 (local thermodynamic equilibrium : LTE) が成立しない場合も多く存在する。また、計測対象性状、特にレーザー照射の計測対象表面性状がプラズマ生成に影響を及ぼす。このため、プラズマの状態変化に伴う信号強度の変化を補正することが難しく、定量性の向上がLIBSの重要課題の一つとなっている¹⁾。

本研究では、LIBSの定量性向上に関する新たな取り組みとして、ロング及びショートパルスレーザー光を組み合わせたLS-DP-LIBS (Long-Short Double Pulse LIBS)^{48,53)} について解説すると共に、本手法を溶鋼中炭素成分分析へ適用した結果を示す。

2 LIBSの原理

LIBSの原理図をFig.2に示す¹⁾。LIBSでは、レーザーを集光させて測定対象物に照射し急速に加熱することにより、励起状態のイオンを含むプラズマを生成する。励起された原子・イオンが低いエネルギーレベルに落ちるときに、成分特有の周波数を有する光を発する。発光強度は成分の数密度に相関があり、各スペクトルの波長とスペクトル強度を求めることで、存在する成分の識別と定量が可能になる。プラズマからの発光強度*I_i*は以下の式を用いて表すことができる¹⁾。

$$I_i = n_i K_{ij} g_{ij} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、*n_i*は成分*i*の分子数密度、*K_{ij}*は成分*i*の上位準位*j*におけるアインシュタインA係数などを含む係数、*g_{ij}*は成分*i*の上位準位*j*における縮退度、*E_{ij}*は成分*i*の上位準位*j*におけるエネルギー、*k*はボルツマン定数、*T*はプラズマ

温度である。式 (1) はプラズマが局所熱平衡 (LTE : Local Thermodynamic Equilibrium) である場合に成り立つ関係式である。LIBSでは、測定対象物の性状や周囲環境により生成されるプラズマ状態が変化するため、安定したプラズマ生成手法、プラズマ温度変化などの補正方法、発光強度から定量値を求める信号解析手法などが重要となる。

式 (1) では均一なプラズマ温度と仮定しているが、実際にはLIBSにより生成されるプラズマは均一とはならず、時間的、空間的なプラズマの不均一性を考慮した解析が必要となる。また、レーザーと計測対象・周囲ガスとの相互作用もプラズマ生成に影響を及ぼす。LS-DP-LIBSの概念をFig.3に示す。LS-DP-LIBSは、マイクロ秒とナノ秒のパルス幅を有するレーザー光を組み合わせたダブルパルスLIBSであり、ロングパルスレーザーにより、計測対象表面のクリーニングと表面条件の均一化、並びに生成されるプラズマの安定化を図り、定量性を向上する手法である^{48,49)}。

3 LS-DP-LIBS 実験装置

本研究で使用したLS-DP-LIBS実験装置をFig.4に示す。本装置はレーザー、レンズ、分光器、ICCDカメラ及び高周波加熱炉で構成される。高周波加熱炉を使用した溶鋼を測定対象に、溶鋼中の炭素成分計測におけるLS-DP-LIBSの特性を評価した。炭素のLIBS計測では、193nmの発光線を使用した。酸素による193nmの光吸収を除去するため、計測光路をアルゴンにて、分光器内を窒素にてパージした。また、溶鋼表面にガスを導入可能な配管を設置し、溶鋼表面にアルゴン希釈した酸素を断続的に導入可能とした。LIBS計測では、ロング・ショートダブルパルス発振が可能なNd : YAGレーザー (Lotis TII, LIBS-2145LIBS) からのレーザー光を溶鋼に集光

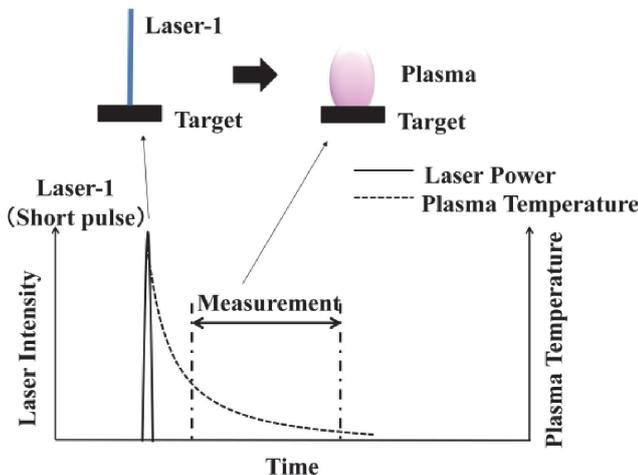


Fig.2 Laser-induced plasma processes of single-pulse LIBS (SP-LIBS).

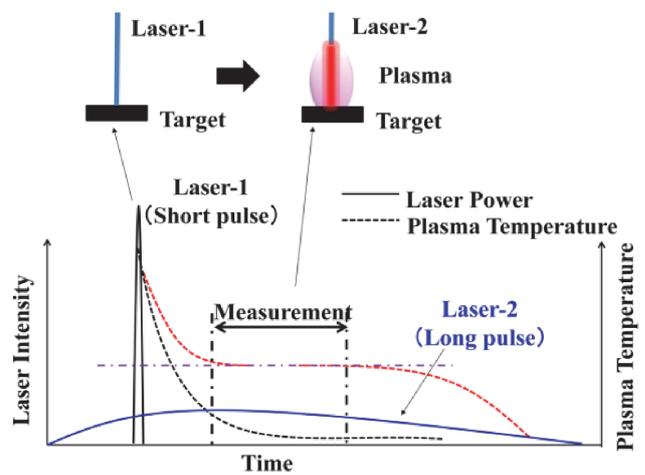
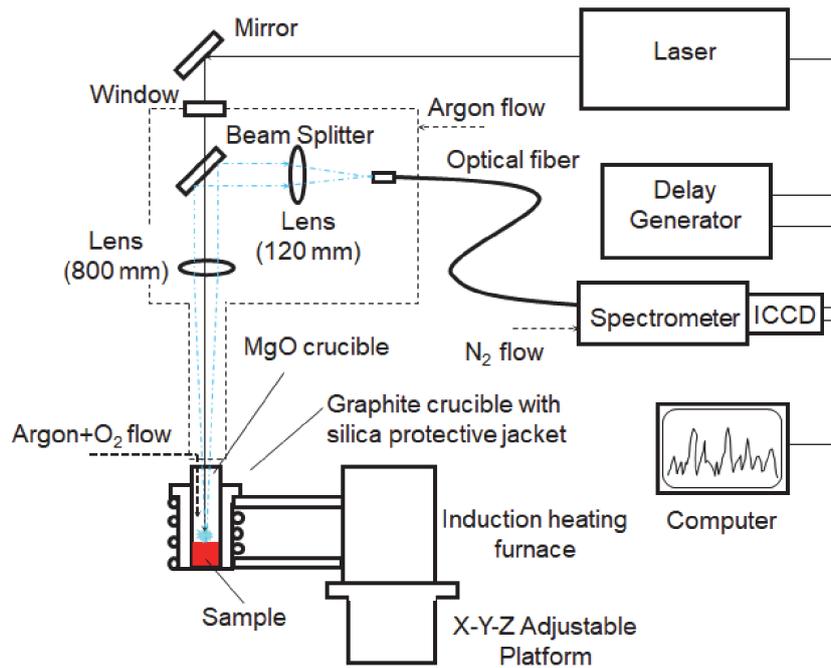
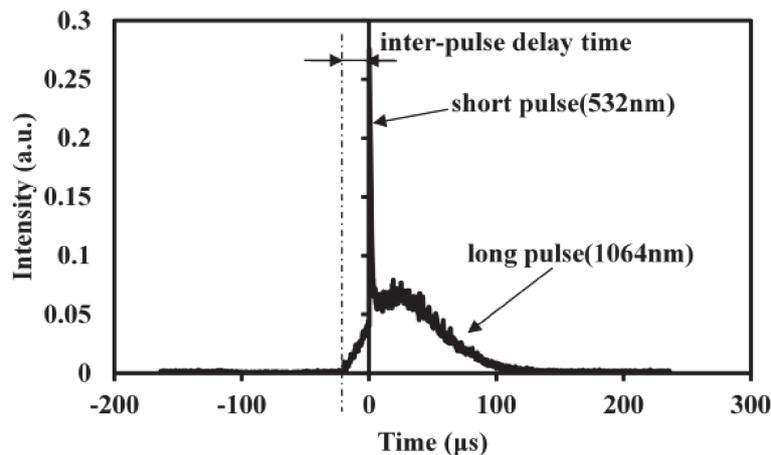


Fig.3 Laser-induced plasma processes of LS-DP-LIBS.



(a) Schematic diagram of experimental setup



(b) Inter-pulse delay time of long and short pulse lasers

Fig.4 Experimental setup of LP-DP-LIBS.

し、プラズマを発生させた。プラズマからの発光信号はスプリッターによってレーザーパス上から分離され、光ファイバに導入される。光ファイバにより受光された光は、分光器 (SOL, NP-250-2 M) で分光し、ICCDカメラ (Andor, iStar DH334T-18U-03) によって測定される。本研究で使用したロング・ショートダブルパルスNd : YAGレーザーは、ロングパルスのパルス幅 (40-100 μ s)、ショートパルス (5ns) との発振タイミングを調整できる。計測されたLIBS信号は、コンピュータに転送されスペクトル解析される。

4 実験結果及び考察

鋼材中のマンガン及び炭素成分計測に対するLS-DP-LIBSの優位性はCuiら^{51,53)}により明らかとされている。通常のLIBSでは、計測対象物の表面性状や計測対象物の温度などに影響され、定量計測が困難となる。一方、LS-DP-LIBSでは、ロングパルスレーザー照射の効果により、計測対象物の表面性状や計測対象物の温度の影響が除去され、ppmレベルの定量計測性を得ることができる。

ここでは、溶鋼中の炭素成分に対し、LS-DP-LIBSを適用した計測結果を示す⁵³⁾。炭素濃度が規定された鋼材を対象に、

高周波加熱炉にて鋼材を溶融してLIBS計測を行なった。溶融からの時間と、炭素と鉄の発光強度比 I_C/I_{Fe} の関係をFig.5に示す。炭素からの発光強度としては193nmの発光線を使用し、194nmに位置する鉄の発光線との強度比を計測した。時間とともに193nmに位置する炭素スペクトルが低下していく様子がリアルタイムで確認できている。

溶鋼表面にアルゴン希釈した酸素を断続的に導入し、LS-DP-LIBS計測を行った結果をFig.6に示す。Fig.6では、標準鋼材サンプルを用いた校正試験を基に、炭素と鉄の発光強度比 I_C/I_{Fe} より炭素濃度を求めた。酸素導入前では、溶鋼中炭素濃度は安定しており、酸素導入とともに急激に炭素濃度が低下することが確認できる。LIBS計測では、計測対象物の表面部分の分析を行うため、酸素導入を止めると溶鋼の流動により炭素濃度が上昇する様子も確認できる。2度目の酸素導入でも同様な傾向が観察された。溶鋼に酸素導入を行う場合、溶鋼表面に酸化膜が形成されやすく、通常のLIBS計測では、計測に不安定性が生じやすい。一方、LS-DP-LIBSでは、その影響を排除でき、安定した計測が可能となっている。本結果

より、LS-DP-LIBSにより、溶鋼中炭素濃度をリアルタイムで計測可能なことを実証できた。鉄鋼プロセスへの適用では、計測対象までの距離の考慮⁵⁴⁾やレーザー光の焦点を自動で調整するオートフォーカス機能⁵⁵⁾を採用する必要がある。これらの技術を組み合わせることにより、鉄鋼プロセスにおけ

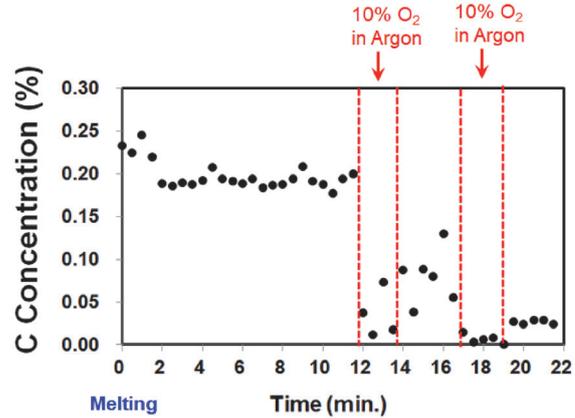


Fig.6 Decarburization of liquid steel samples measured by LS-DP-LIBS.

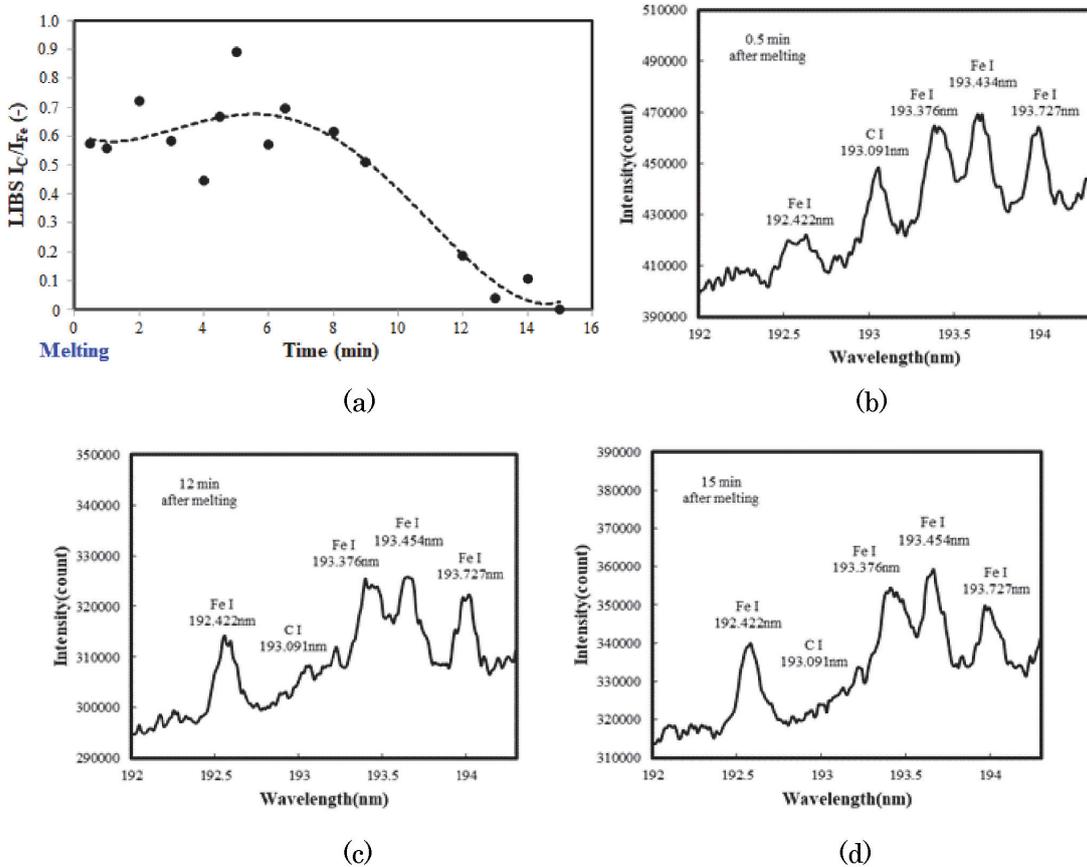


Fig.5 Monitoring of Carbon/Iron LIBS intensity ratio in liquid steel samples
 (a) Monitoring of Carbon element in liquid steel samples
 (b) LIBS Spectrum at 0.5 min. after melting
 (c) LIBS Spectrum at 12 min. after melting
 (d) LIBS Spectrum at 15 min. after melting

るモニタリングとプロセス制御に活用されていくことが期待される。

5 結言

LS-DP-LIBSの原理と装置構成を説明するとともに、溶鋼中炭素濃度計測への応用例を取りまとめた。LIBSは元素組成をリアルタイムに計測可能な計測法であり、鉄鋼プロセスへの応用展開が積極的に図られてきている。一方、LIBSを産業応用で使用する場合、定量性の向上や計測対象の表面性状や形態変化に対する対応技術開発などが必要となる。長短パルスレーザー光を組み合わせたLS-DP-LIBSは、対象の表面性状や形態変化に対応できる有望な技術であり、今後、このような技術革新活用により、LIBSが鉄鋼プロセスにおけるモニタリングとプロセス制御に活用されていくことが期待される。

参考文献

- 1) Y.Deguchi : Industrial Applications of Laser Diagnostics, CRS Press, Taylor & Francis, New York, USA, (2011)
- 2) Z.Z. Wang, Y.Deguchi, F.J. Shiou, J.J. Yan and J.P.Liu : ISIJ Int., 56 (2016) 5, 723.
- 3) S.J. Qiao, Y. Ding, D. Tian, L. Yao and G. Yang : Appl. Spectrosc. Rev., 50 (2015), 1.
- 4) C.J. Lorenzen, C. Carlhoff, U. Hahn and M. Jogwich : J. Anal. At. Spectrom., 7 (1992), 1029.
- 5) A.M. Popov, T.A. Labutin, S.M. Zaytsev, I.V. Seliverstova, N.B. Zorov, I.A. Kal'ko, Y.N. Sidorina, I.A. Bugaev and Y.N. Nikolaev : J. Anal. At. Spectrom., 29 (2014), 1925.
- 6) C. Álvarez, J. Pisonero and N. Bordel : Spectrochim. Acta Part B, 100 (2014), 123.
- 7) X. Wan and P. Wang : Appl. Spectrosc., 68 (2014), 1132.
- 8) T. Hussain and M.A. Gondal : J. Phys. : Conf. Ser., IOP Publishing, Islamabad, 439 (2013), 012050-1.
- 9) S. Laville, M. Sabsabi and F.R. Doucet : Spectrochim. Acta Part B, 62 (2007), 1557.
- 10) D.L. Death, A.P. Cunningham and L.J. Pollard : Spectrochim. Acta Part B, 64 (2009), 1048.
- 11) D.L. Death, A.P. Cunningham and L.J. Pollard : Spectrochim. Acta Part B, 63 (2008), 763.
- 12) L.W. Sheng, T.L. Zhang, G.H. Niu, K. Wang, H.S. Tang, Y.X. Duan and Hua Li : J. Anal. At. Spectrom., 30 (2015), 453.
- 13) J.D. Pedarnig, M.J. Haslinger, M.A. Bodea, N. Huber, H. Wolfmeir and J. Heitz : Spectrochim. Acta Part B, 101 (2014), 183.
- 14) K.J. Grant, G.L. Paul and J.A. O'Neill : Appl. Spectrosc., 45 (1991), 701.
- 15) K.J. Grant, G.L. Paul and J.A. O'Neill : Appl. Spectrosc., 44 (1990), 1711.
- 16) D. Michaud, R. Leclerc and É. Proulx : Spectrochim. Acta Part B, 62 (2007), 1575.
- 17) P. Yaroshchyk, D.L. Death and S.J. Spencer : Appl. Spectrosc., 64 (2010), 1335.
- 18) P. Yaroshchyk, D.L. Death and S.J. Spencer : J. Anal. At. Spectrom., 27 (2012), 92.
- 19) L. Barrette and S. Turmel : Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001), 715.
- 20) S. Rosenwasser, G. Asimellis, B. Bromley, R. Hazlett, J. Martin, T. Pearce and A. Zigler : Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001), 707.
- 21) R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter and V. Sturm : Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001), 637.
- 22) C. Carlhoff, C.J. Lorenzen, K.P. Nick and H.J. Siebeneck : Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., SPIE, Bellingham, 1012 (1989), 194.
- 23) C. Carlhoff and S. Kirchhoff : Laser and Optoelektronik, 23 (1991), 50.
- 24) G. Hubmer, R. Kitzberger and K. Mörwald : Anal. Bioanal. Chem., 385 (2006), 219.
- 25) C. Aragón, J.A. Aguilera and J. Campos : Appl. Spectrosc., 47 (1993), 606.
- 26) J. Gruber, J. Heitza, H. Strasser, D. Bäuerle and N. Ramaseder : Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001), 685.
- 27) U. Panne, R.E. Neuhauser, C. Haisch, H. Fink and R. Niessner : Appl. Spectrosc., 56 (2002), 375.
- 28) A.K. Rai, F.Y. Yueh, J.P. Singh and H.S. Zhang : Rev. Sci. Instrum., 73 (2002), 3589.
- 29) C.M. Li, Z.M. Zou, X.Y. Yang, Z.Q. Hao, L.B. Guo, X.Y. Li, Y.F. Lu and X.Y. Zeng : J. Anal. At. Spectrom., 29 (2014), 1432.
- 30) Q.D. Zeng, L.B. Guo, X.Y. Li, C. He, M. Shen, K.H. Li, J. Duan, X.Y. Zeng and Y.F. Lu : J. Anal. At. Spectrom., 30 (2015), 403.
- 31) Y. Zhang, Y.H. Jia, J.W. Chen, X.J. Shen, L. Zhao, C. Yang, Y.Y. Chen, Y.H. Zhang and P.C. Han : Front. Phys., 7 (2012), 714.
- 32) A. González, M. Ortiz and J. Campos : Appl. Spectrosc., 49 (1995), 1632.

- 33) F.Leis, W.Sdorra, J.B.Ko and K.Niemax : *Mikrochim. Acta* [Wien], II (1989), 185.
- 34) K.J.Grant and G.L.Paul : *Appl. Spectrosc.*, 44 (1990), 1349.
- 35) T.L.Thiem, R.H.Salter, J.A.Gardner, Y.I.Lee and J.Sneddon : *Appl. Spectrosc.*, 48 (1994), 58.
- 36) R.Noll, R.Sattmann and V.Sturm : *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, SPIE, Bellingham, 2248 (1994), 50.
- 37) F.Boué-Bigne : *Spectrochim. Acta Part B*, 63 (2008), 1122.
- 38) J.Vrenegor, R.Noll and V.Sturm : *Spectrochim. Acta Part B*, 60 (2005), 1083.
- 39) L.X.Sun and H.B.Yu : *Talanta*, 79 (2009), 388.
- 40) S.Palanco and J.J.Laserna : *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 (2000), 1321.
- 41) Y.I.Lee, S.P.Sawan, T.L.Thiem, Y.Y.Teng and J.Sneddon : *Appl. Spectrosc.*, 46 (1992), 436.
- 42) C.Aragón, J.A.Aguilera and F.Peñalba : *Appl. Spectrosc.*, 53 (1999), 1259.
- 43) V.Sturm, L.Peter and R.Noll : *Appl. Spectrosc.*, 54 (2000), 1275.
- 44) L.Peter, V.Sturm and R.Noll : *Appl. Opt.*, 42 (2003), 6199.
- 45) M.Hemmerlin, R.Meilland, H.Falk, P.Wintjens and L.Paulard : *Spectrochim. Acta Part B*, 56 (2001), 661.
- 46) B.Német and L.Kozma : *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995), 631.
- 47) B.Német and L.Kozma : *Spectrochim. Acta Part B*, 50 (1995), 1869.
- 48) 出口祥啓 : 入門 鉄鋼分析技術Ⅲ, 日本鉄鋼協会評価・分析部会編, (2017), 63.
- 49) Z.Z.Wang, Y.Deguchi, R.W.Liu, A.Ikutomo, Z.Z.Zhang, D.T.Chong, J.J.Yan, J.P.Liu and F.J.Shiou : *Appl. Spectrosc.*, 71, (2017) 9, 2187.
- 50) M.C.Cui, Y.Deguchi, Z.Z.Wang, Y.Fujita, R.W.Liu, F.J.Shiou and S.D.Zhao : *Spectrochim. Acta Part B*, 142 (2018), 14.
- 51) M.C.Cui, Y.Deguchi, Z.Z.Wang, S.Tanaka, Y.Fujita and S.D.Zhao : *Appl. Spectrosc.*, 73 (2019) 2, 152.
- 52) R.W.Liu, K.Rong, Z.Z.Wang, M.C.Cui, Y.Deguchi, S.Tanaka, J.J.Yan and J.P.Liu : *ISIJ Int.*, 60 (2020) 8, ISIJINT-2019-740.
- 53) M.C.Cui, Y.Deguchi, C.F.Yao, Z.Z.Wang, S.Tanaka and D.H.Zhang : *Spectrochim. Acta Part B*, 167 (2020), 105839.
- 54) M.C.Cui, Y.Deguchi, S.Tanaka, Z.Z.Wang, M.G.Jeon, Y.Fujita and S.D.Zhao : *Plasma Science and Technology*, 21 (2019) 3, 034007.
- 55) Z.Z.Wang, Y.Deguchi, F.J.Shiou, S.Tanaka, M.C.Cui, K.Rong and J.J.Yan : *ISIJ Int.*, 60 (2020) 5, ISIJINT-2019-317.

(2020年4月23日受付)