

鉄鋼業を取り巻く独創的な発想に基づく

レーザー誘起ブレークダウン分光法を用いた 遠隔元素組成分析技術の開発

Development of Remote Elemental Analysis Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy

出口祥啓

徳島大学

大学院社会産業理工学研究部

Yoshihiro Deguchi 教授

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元素組成 を分析することが求められ、溶鋼の組成を迅速に分析・制御 することなどが重要となる。プロセス中で分析を行うために は、分析対象をサンプリングし、分析装置にて分析すること が一般的であるが、サンプリング、前処理などに時間を要す るため、迅速な分析・プロセス制御に対応できない状況ある。 近年、レーザーを用いた非接触、リアルタイム分析法の開発・ 実用が進展し、元素組成分析にレーザー誘起ブレークダウン 分光法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) が 応用されてきている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・リアルタイムに分析 可能な分析法である。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。このような優れた特性から、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LIBSの産業応用展開が加速されてきている¹⁾。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⁾、溶鋼や溶融金属での元素組 成計測²¹⁻²⁹⁾、鋼材やスラグの元素組成計測³⁰⁻⁴⁸⁾ などへの適用 が報告されている。

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、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)。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) 30,49-54) が 提案されている。一方、鉄鋼プロセス中では、分析対象が時 間と共に移動・形状変化することが多く、LIBSを適用する 上で、レーザー光の照射位置やレーザー光の焦点を自動で調 整可能なオートフォーカス機能が求められる。

本研究では、LIBSの実用化に関する新たな取り組みとし て、オートフォーカス機能を組み合わせたLIBS装置を紹介 すると共に、本手法を鋼材・溶鋼の遠隔元素組成分析への適 用性を示す。



75

2 LIBSの原理

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Iiは以下の式を用

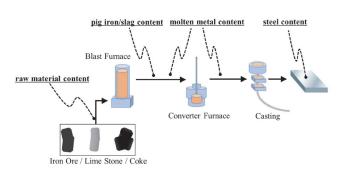


Fig.1 Applications of LIBS in iron and steel making processes.

775

いて表すことができる¹⁾。

$$I_{i} = n_{i} K_{i,j} g_{i,j} \exp\left(-\frac{E_{i,j}}{kT}\right)$$

ここで、 n_i は成分iの分子数密度、 $K_{i,j}$ 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、 $g_{i,j}$ は成分iの上位準位jにおける縮退度、 $E_{i,j}$ 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、レーザー光の集光特性、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。この中で、レーザー光の集光特性はプラズマ生成に大きな影響を与えるため、集光特性を一定に制御することが重要となる。

(3) オートフォーカス LIBS 装置

本研究で使用したオートフォーカス LIBS装置を Fig.2 に示す。本装置はレーザー、レンズ、ミラー、分光器、ICCD カメラ及びオートフォーカスに必要な距離計で構成される。 LIBS 計測では、Nd:YAG レーザー(Lotis TII、LIBS-2145LIBS)からのレーザー光を計測対象に集光し、プラズマを発生させた。プラズマからの発光信号は、反射型光学系(反射ミラー径: ϕ 150mm)によって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。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。また、本装置にはオートフォーカス

機能として、2次元で距離情報が取得可能な2次元距離計(浜松フォトニクス, S11963-01CR)、レーザー光の焦点位置並びにプラズマ発光の集光位置を自動制御可能な集光光学系が組み込まれている。2次元距離計で測定対象の形状と距離を測定し、その距離情報を基に、レーザー光の焦点位置並びにプラズマ発光の集光位置を調整できる。

4

実験結果及び考察

鋼材中のマンガンに対する定量計測特性はCuiら⁵¹により報告されており、LS-DP-LIBSの活用により、定量性が向上されることが示されている。計測対象までの距離を固定し(D=3.3m)、レーザー光の焦点位置(計測対象物上)並びにプラズマ発光の集光位置(光ファイバー上)を調整した状態で、異なるマンガン濃度の鋼材サンプルを計測した結果をFig.3に示す。マンガン濃度が0.05-1.36%にて変化する鋼材サンプルを使用した。レーザー光の焦点位置並びにプラズマ発光の集光位置が調整されている条件では、マンガン濃度とLIBS信号比: I_{Mn}/I_{Fe}に良好な線形性が存在することが確認

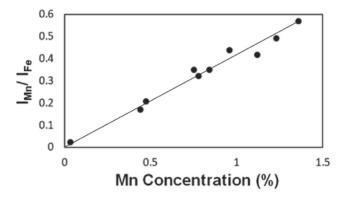


Fig.3 LIBS signal ratio of Mn and Fe at D=3.3m (focus point).

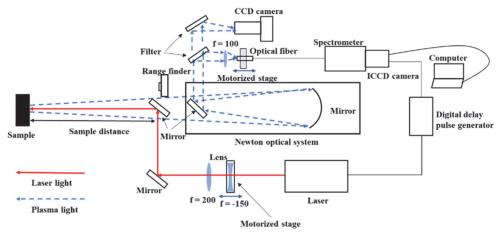


Fig.2 Experimental setup of auto-focus remote LIBS system.

776 76

できる。

計測対象までの距離を2.64.0mにて変化させた場合のLIBSスペクトル計測結果をFig.4に示す。マンガン及び鉄の発光線を含む401-408nmの範囲で測定を行った。測定に対し、レーザー光強度 (60mJ/p)、スペクトル計測時のディレイ時間 $(3\,\mu\text{s})$ 、ゲート時間 $(10\,\mu\text{s})$ は一定とした。レーザー光の焦点位置とプラズマ発光の集光位置が調整された位置に対象物が設置されている条件 (D=3.3m) では、十分な強度を有するLIBSスペクトルが計測され、マンガン及び鉄の発光線が明確に確認できる。一方、対象物の設置位置が変化すると、LIBS信号は急速に低下し、D=2.6m, 4.0m では、信号がほとんど観察されていない。これは、以下の2つの要因に起因しており、その相乗効果のため、観察される信号強度が急速に低下する。

1) レーザー光の焦点がずれることにより、計測対象表面で

のレーザー光照射面積が拡大する。そのため、プラズマ 生成に必要なエネルギー密度が低下し、生成されるプラ ズマ状態が変化する。照射されるレーザーエネルギー密 度がプラズマ生成に必要な閾値を下回ると、プラズマが 生成せず、プラズマ発光自体が生じない状態となる。

2) 計測対象と計測装置との距離が変化することにより、プラズマ発光を集光する反射型光学系の集光位置が変化し、観察される信号強度が低下する。

計測対象までの距離を2.6-4.0mにて変化させた場合において、オートフォーカス機能を付加した場合のLIBSスペクトル計測結果をFig.5に示す。本計測では、距離計の値を用いて、レーザー光の焦点位置並びにプラズマ発光の集光位置を自動調整した。オートフォーカス機能を用いることにより、計測対象までの距離を2.6-4.0mにて変化させても一定のLIBSスペクトルが計測できている。オートフォーカス

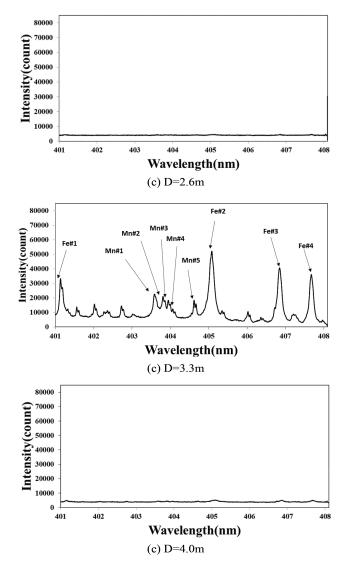


Fig.4 LIBS spectra at D=2.6-4.0m (without auto-focus).

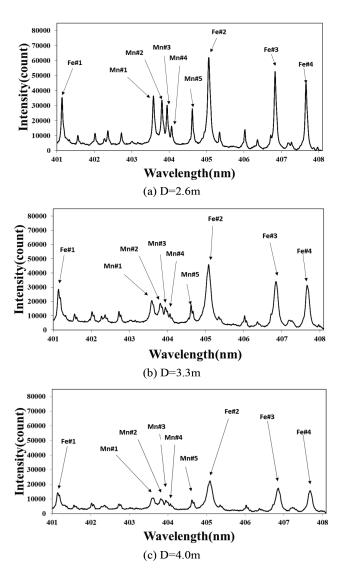
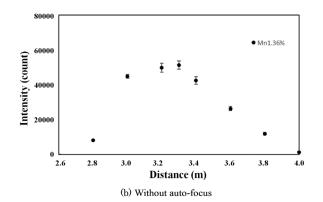


Fig.5 Auto-focused LIBS spectra at D=2.6-4m.



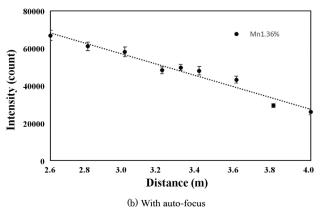


Fig.6 LIBS signal intensity with and without auto-focus.

機能の有無によるLIBSスペクトル強度変化をFig.6に示す。オートフォーカス機能がない場合、LIBS信号が得られる範囲はレーザー光焦点位置±0.2m程度となり、この範囲外では、LIBS信号強度が急激に低下する。この範囲は、レーザー光の集光光学系並びに反射型光学系の焦点深度に依存し、この数値がオートフォーカス機能に必要な精度となる。オートフォーカス機能を用いることにより、2.6-4.0mの範囲で一定範囲内のLIBS信号を測定できる。なお、オートフォーカス機能を付加した場合でも、距離に応じてLIBS信号強度が徐々に低下しているが、これは、距離の増加に伴い、LIBS信号を集光する立体角が低下するためである。なお、オートフォーカス可能な距離範囲は、用いる光学系で調整でき、現状の光学系において10.0mまでの計測特性を把握できてる。

5、結言

オートフォーカス機能を有するLIBS装置の原理と装置構成を説明するとともに、計測対象までの距離が変化する条件下でのLIBS適用結果を示した。LIBS装置にオートフォーカス機能を付加することにより、2.6-4.0mの範囲で測定対象物までの距離が変化する場合にも、LIBSの適用が可能になることを実証した。LIBSを鉄鋼プロセスで使用する場合、移動・変形する測定対象物にも応用可能なオートフォーカス機

能や定量性の向上が必要となる。今後、オートフォーカス機能や定量性が向上できる LS-DP-LIBS の活用により、LIBS が鉄鋼プロセスにおける遠隔元素組成分析に応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.
- 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 H.Li: J. Anal. At. Spectrom., 30 (2015), 453.
- 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.

778 78

- 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) 出口祥啓: ふぇらむ, 25 (2020) 7, 452.
- 22) R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mőnch, L. Peter and V. Sturm: Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001), 637.
- 23) C. Carlhoff, C. J. Lorenzen, K. P. Nick and H. J. Siebeneck: Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., SPIE, Bellingham, 1012 (1989), 194.
- 24) C. Carlhoff and S. Kirchhoff: Laser and Optoelektronik, 23 (1991), 50.
- 25) G.Hubmer, R.Kitzberger and K.Mörwald : Anal. Bioanal. Chem., 385 (2006), 219.
- 26) C.Aragón, J.AvAguilera and J.Campos : Appl. Spectrosc., 47 (1993), 606.
- 27) J.Gruber, J.Heitza, H.Strasser, D.B**à**uerle and N. Ramaseder: Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001), 685.
- 28) U.Panne, R.E.Neuhauser, C.Haisch, H.Fink and R.Niessner: Appl. Spectrosc., 56 (2002), 375.
- 29) A.K.Rai, F.Y.Yueh, J.P.Singh and H.S.Zhang: Rev. Sci. Instrum., 73 (2002), 3589.
- 30) 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.
- 31) 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.
- 32) 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.
- 33) A. González, M. Ortiz and J. Campos: Appl. Spectrosc., 49 (1995), 1632.
- 34) F.Leis, W.Sdorra, J.B.Ko and K.Niemax: Mikrochim. Acta [Wien], II (1989), 185.
- 35) K.J. Grant and G.L. Paul: Appl. Spectrosc., 44 (1990), 1349.
- 36) T.L.Thiem, R.H.Salter, J.A.Gardner, Y.I.Lee and J.Sneddon: Appl. Spectrosc., 48 (1994), 58.
- 37) R. Noll, R. Sattmann and V. Sturm: Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., SPIE, Frankfurt, 2248 (1994), 50.

- 38) F. Boué-Bigne: Spectrochim. Acta Part B, 63 (2008),
- 39) J. Vrenegor, R. Noll and V. Sturm: Spectrochim. Acta Part B, 60 (2005), 1083.
- 40) L.X. Sun and H.B. Yu: Talanta, 79 (2009), 388.
- 41) S. Palanco and J. J. Laserna: J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000), 1321.
- 42) Y.I.Lee, S.P.Sawan, T.L.Thiem, Y.Y.Teng and J.Sneddon: Appl. Spectrosc., 46 (1992), 436.
- 43) C.Aragón, J.A.Aguilera and F.Peñalba : Appl. Spectrosc., 53 (1999), 1259.
- 44) V.Sturm, L.Peter and R.Noll : Appl. Spectrosc., 54 (2000), 1275.
- 45) L.Peter, V.Sturm and R.Noll: Appl. Opt., 42 (2003), 6199.
- 46) M. Hemmerlin, R. Meilland, H. Falk, P. Wintjens and L. Paulard: Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001), 661.
- 47) B. Német and L. Kozma: Spectrochim. Acta Part B, 50 (1995), 1869.
- 48) 出口祥啓, Z.Z.Wang, M.C.Cui, 藤田裕貴, 田中誠也: 光学, 48 (2019) 1, 8.
- 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, 1724.
- 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, 971.

(2021年9月14日受付)