特集記事 • 11 鉄鋼業を取り巻く独創的な発想に基づく 研究・技術開発

## 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 大学院社会産業理工学研究部 Yoshihiro Deguchi 教授

# 」 緒言

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<sup>1)</sup>。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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。原料の元素組成計測<sup>3-20)</sup>、溶鋼や溶融金属での元素組 成計測<sup>21-29)</sup>、鋼材やスラグの元素組成計測<sup>30-48)</sup>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<sup>1)</sup>。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)<sup>30,49-54)</sup>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。

#### 。 **と**IBS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.

いて表すことができる<sup>1)</sup>。

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

ここで、n<sub>i</sub>は成分iの分子数密度、K<sub>ij</sub>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<sub>ij</sub>は 成分iの上位準位jにおける縮退度、E<sub>ij</sub>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。

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<sup>51)</sup>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<sub>Mn</sub>/I<sub>Fe</sub>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.

できる。

計測対象までの距離を2.6-4.0m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(3µs)、ゲート時間(10µs)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。

 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2.64.0m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2.64.0m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.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、2.64.0m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。



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、2.64.0m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

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- K.J. Grant, G.L. Paul and J.A. O'neill : Appl. Spectrosc., 44 (1990), 1711.
- D. Michaud, R. Leclerc and É. Proulx : Spectrochim. Acta Part B, 62 (2007), 1575.
- P.Yaroshchyk, D.L.Death and S.J.Spencer : Appl. Spectrosc., 64 (2010), 1335.
- P.Yaroshchyk, D.L.Death and S.J.Spencer : J. Anal. At. Spectrom., 27 (2012), 92.

- 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. ActaPart 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.
- C.Aragón, J.AvAguilera and J.Campos : Appl. Spectrosc., 47 (1993), 606.
- 27) J.Gruber, J.Heitza, H.Strasser, D.Båuerle 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.
- 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), 1122.
- 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.
- 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 i ISIJ Int., 60 (2020) 5, 971.

(2021年9月14日受付)