

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00620

研究課題名(和文) 金属スクラップ選別へのショート/ロングパルス同軸落射によるレーザープラズマ制御

研究課題名(英文) Laser Plasma Control by Short/Long Pulse Coaxial Dropping for Metal Scrap Sorting

研究代表者

柏倉 俊介 (Kashiwakura, Shunsuke)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10589956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：レーザー誘起ブレイクダウン分光法は応答が非常に高速な元素分析法であり、金属スクラップの高速分別を含めて各種産業への応用が期待されている分析手法であるが、レーザー誘起プラズマの生成の不安定性に起因する定量性の低さがこれまで問題視されてきた。そこで本研究ではレーザー誘起プラズマ生成の直前にその生成場の電場や温度を定常的に維持し、かつレーザーアブレーションを支援するもう1つのレーザーを用意し、同軸落射によってその定量性を改善することを試みた。この他にも計算化学を応用した手法である部分的最小二乗法の適用などを試み、これまでの一般的な定量方法である検量線法と比較して定量精度を改善することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属スクラップの最大の輸入国であった中国の第7類スクラップの輸入制限やパーゼル法の改正による小型家電などの不適正混入スクラップの輸出規制強化といったここ数年の影響を受け、金属スクラップの需給は今までにないほど逼迫している。これらの背景において金属スクラップの循環利用を更に推し進めるためにはこれまでの磁力選別に頼る分別では不十分であり、元素ベースの情報をを用いて金属スクラップを分別し高付加価値化を推し進める必要があると考えられる。レーザー誘起ブレイクダウン分光法の適用は上記目的と極めて相性のよい簡便な手法であり、今後とも研究の継続及び発展が必要であると考えられる。

研究成果の概要(英文)： Laser-induced breakdown spectroscopy is a fast-response elemental analysis method that is expected to be applied to various industries, including the fast grouping of metal scrap. However, the low quantitativity of this method due to the instability of laser-induced plasma generation has been a problem. In the present study, we tried to improve the quantitative properties of the laser ablation by maintaining the electric field and temperature of the production field just before the laser-induced plasma production, and by preparing another laser to support the laser ablation. We also tried to apply the partial least-squares method, which is a method based on computational chemistry, and succeeded in improving the quantification accuracy compared with the calibration method, which is a common quantification method.

研究分野：資源循環・リサイクル

キーワード：DP-LIBS 高速分別 定量分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本における粗鋼の生産量は年間に 1 億トン程度である。それらは主に建築物や橋梁、産業機械、自動車、電車や船舶などに用いられ、2013 年の時点では 13 億トン程度の鉄鋼が社会資本として蓄積されている。これらの蓄積された鉄鋼はある一定の時間が経過すると品質の劣化などにより要求性能を満たさなくなり鉄鋼スクラップとして排出されることとなり、主に電炉メーカーにおいて粗鋼生産のための原料として再利用される。

電炉鋼に投入される鉄鋼スクラップは、磁力選別を中心とした選別プロセスを経て供給される。このプロセスは磁着する普通鋼と磁着しないアルミニウム合金や銅合金等を分別するものであるが、例えばステンレス鋼についてはオーステナイト系のもの（主に SUS300 番台）が磁着しない一方で、マルテンサイト系やフェライト系のもの（主に SUS400 番台）やフェライト系を含む 2 相系ステンレス (SUS329 など)、及び析出硬化系ステンレス (SUS631 など) については磁着する。一度市場に出てから廃棄される老廃スクラップ中のステンレス鋼については、磁着するステンレス鋼種は普通鋼スクラップと一緒に電気炉に投入される一方で、磁着しないステンレス鋼種はアルミニウム合金や銅合金と混合したミックスメタルと呼ばれる状態となり、ここからそれぞれを分別するコストが経済的合理性を持たなくなるため、海外に輸出されるのが一般的である。ステンレス鋼を含む特殊鋼生産に用いられる上記バージン材はその全量を海外からの輸入に依存しているが現状であり、循環型社会の構築に向けた日本国内に潜在する資源の有効利用の観点からもステンレス鋼スクラップの更なる有効利用の促進が求められる。

2. 研究の目的

現状、鉄鋼スクラップは鉄源として取り扱われているが、これをクロム源、ニッケル源、あるいは国家備蓄 7 鋼種として指定されている残りの元素であるマンガン、モリブデン、バナジウム、コバルト、及びタングステン資源として取り扱うためには、ステンレス鋼スクラップを含むそれぞれの特殊鋼スクラップが元素情報毎に整理され分別される必要がある。更に、その元素情報を得る手法は大量の鉄鋼スクラップを処理するための高速動作、多様な鉄鋼スクラップ形状への追従、大気圧下及び清浄ではない環境下でも安定して動作する堅牢性が求められる。これらの条件を満足する元素分析手法として本申請課題にて採用したのがレーザー誘起プラズマ発光分光分析法 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) である。本法では、試料上に高尖頭出力を持つパルスレーザーを集光照射してレーザー誘起プラズマを試料表面に発生させ、同時に起こるレーザーアブレーションで取り込まれた試料原子がプラズマ中で励起/脱励起過程を経て放出する原子/イオンの発光スペクトルを検出する。そのスペクトルを解析することにより、試料中に何がどのくらい含まれているかを定性的・定量的に測定する手法であり、利点としては以下が挙げられる。

- (1) 大気圧下で非常に高速な測定が可能である
- (2) 試料の形状や大きさに制限がなく、前処理の必要がない
- (3) レーザーは空間を伝達するため、装置構成の自由度が高く遠隔測定も可能である
- (4) 堅牢性が高く、清浄ではない場所における耐久性に優れている

上記のように多様な利点を持つ LIBS であるが、他方で定量測定の際の繰り返し精度が競合する他の直接固体元素分析 (スパーク放電発光分光分析法や蛍光 X 線分析法) と比較して相対的に低いという欠点がある。これは主にパルスレーザーの出力安定度や照射ポイントの表面性状の位置的な差異によりレーザー誘起プラズマが時間的・空間的に同様のものが再現して生成されないことに由来する。パルス幅が数ナノ秒程度の一般的なナノ秒パルスレーザーを照射した際には、生成したレーザープラズマ内で励起された原子/イオン発光の強度が極大化するの是一般的にレーザー照射から 1~2 ナノ秒後であり、その後発光強度は減衰し 5~10 ナノ秒後には消失する。単発パルスレーザーによって一度レーザープラズマが生成するとその後の自然減衰過程は自発的に起こるのみであるため、その後の原子/イオン発光強度を増大させるためには新たに何らかの形でプラズマ内に取り込まれた原子/イオンの励起エネルギーを後発的に付加する必要がある。現状ではもう 1 発のパルスレーザーを遅らせて照射することで付加的にプラズマ周辺に電場を再形成して衝突励起のための電子を加速させるダブルパルス LIBS という手法が一般的であるが、これまでに検討された手法は全て 2 種類のレーザーのパルス幅はナノ秒オーダー以下であり、レーザープラズマの維持は 2 発目のレーザー照射後数ナノ秒程度しか継続されない。

そこで、本申請課題においては近年発展が著しいロングパルスレーザーに着目し、これをレーザー誘起プラズマの維持のためのエネルギー源として別途同軸で照射することにより、減衰過程を制御することを試みる。このショート/ロングパルスレーザー同軸照射は徳島大学の出口祥啓教授によって直近に考案された手法であり、未だ論文報告は存在しないものである。高い尖頭出力を持ちレーザーによる試料表面原子のアブレーション及びプラズマ生成を行うための従来のナノ秒パルスレーザーに対して、任意のタイミングで比較的低い尖頭出力ながら 100 ナノ秒程度照射可能なパルスレーザーを同軸照射することにより、単発のレーザー照射では前述の理由によりレーザープラズマの電子温度がパルス照射毎に異なってしまうが、レーザープラズマ生成時に常にロングパルスレーザー照射による付加的電場生成によってレーザープラズマを文

字通り「保温」、維持することが可能になると考えられる。更にロングパルスレーザーの照射タイミングはデジタルディレイジェネレーター等で任意に調整可能であり、なおかつナノ秒パルスレーザーに比べて圧倒的に長いため、予めロングパルスレーザーを照射したポイントにナノ秒パルスレーザーを照射してレーザープラズマを生成させることも可能となる。レーザープラズマの不均一性の原因として前述の通り表面性状の違いが大きな要因として挙げられるが、予め照射するロングパルスレーザーに十分な尖頭出力があれば表面に存在する被膜や汚れ等をクリーニングした後にレーザープラズマ生成を行うことが可能になり同時にレーザープラズマの保温も行えるため、レーザープラズマ性状の安定化に大きく寄与するものと考えられる。しかしながら本手法が考案されたのが直近であるためにショート/ロングパルスレーザー同軸照射を行った際のレーザープラズマの時間的・空間的分布に関しては基礎的な知見がほとんど存在しない。そこで本申請課題においては申請者の所属する研究室が所有する2次元分光器及びCCDカメラを用いた2次元分光システムを利用して、ショート/ロングパルスレーザー同軸照射によって生成したレーザープラズマの保持時間や空間分布、及び発光強度の安定度の3点に関して基礎的知見を得ること、及び見込まれる安定度の向上がLIBSによる分析精度の向上にどの程度寄与するかを明らかにすることを目的とする。

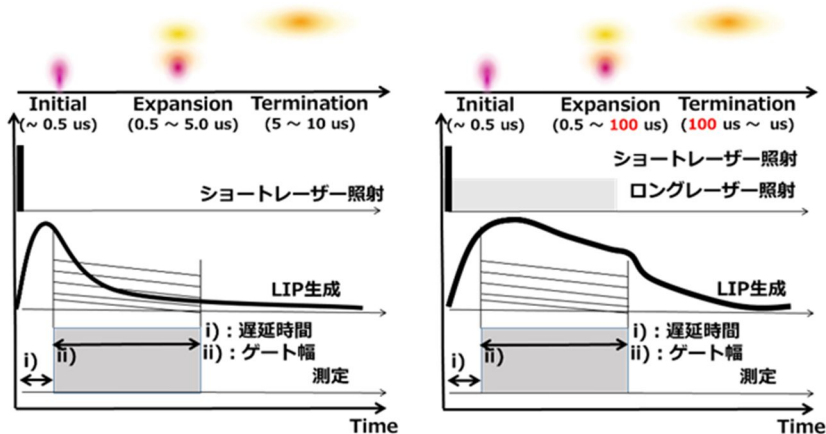


Fig.1 従来法のシングルパルスLIBS(左)及びショート/ロングパルスレーザー同軸照射LIBS(右)の概念図

3. 研究の方法

実験に際し組み上げた光学系の詳細は次の通りである。光学系の概要図は Fig.2 に示した通りであるが、ショートパルスレーザー (Minilite I, Continuum) の照射光路上にハーフミラーを配置し、水平方向からロングパルスレーザーを照射する。照射のタイミングはデジタルディレイジェネレーター (DG645, SRS) にて任意にコントロールを行う。こうして生成させたレーザープラズマに対して、水平横方向からコリメーター、イメージ分光器 (12580 型、分光計器) 及び CCD カメラ (sensicam 370KD-H, PC0) を組み合わせた2次元分光システムを用いて試料中の元素の発光波長毎に空間分布の撮影を行う。Fig.3 は上記分光システムにて撮影したクリプトン雰囲気におけるレーザープラズマの発光分布であり、鉛直方向及び水平方向に数 mm 程度のレーザープラズマにおける特定元素の特定発光波長の空間分布を撮影することが可能である。撮影に用いている CCD カメラはトリガ機能を有しており、前述のデジタルディレイジェネレーターと接続することによりレーザー照射のタイミングから任意の時間経過した後にレーザープラズマ発光の撮影を行えるため、レーザープラズマの経過時間変化、及びロングパルスレーザー照射による保温効果の定量的評価も可能となる。

こうして作成した光学系を用いて、ショート/ロングパルスレーザー同軸照射による試料中の原子/イオン発光強度の空間分布及び経時変化を測定する。ロングパルスレーザーのパルス幅は大凡 100 ナノ秒程度であるため、ショートパルスレーザー照射後から CCD カメラによる撮影開始までの時間間隔を示す遅延時間は 1 マイクロ秒から 100 マイクロ秒まで変化させて、従来のシングルパルスレーザーにおいては維持が不可能であったプラズマからの原子/イオン発光の強度分布の経時変化をシングルパルス LIBS のもの、特に発光部分の全面積積分値の繰り返し精度を比較し、ロングパルスレーザーによるプラズマの保温効果について定量的な評価を行った。実験に用いた標準試料は低合金鋼標準試料であり、この中のマンガンの発光について測定した。

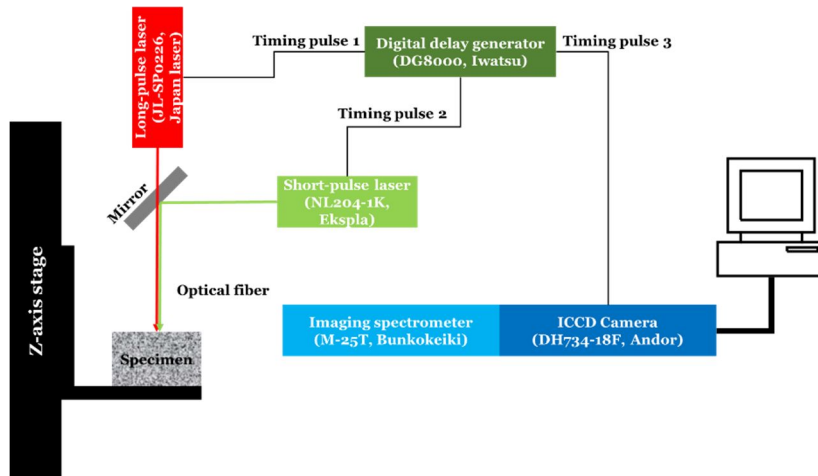


Fig.2 本申請課題で組み上げた LIBS 分析装置のブロック図

4. 研究成果

主に低合金鋼に含まれる微量元素(Mn, Si 等)を対象に、レーザープラズマからの発光を2次元分光器にて分光し、その発光強度分布をICCDカメラにて撮影をした。波長532nmのNd:YAGパルスレーザーを単発で照射したシングルパルスLIBSと比較して、予備的に波長1064nmのNd:YAGパルスレーザーを照射したダブルパルスLIBSにおいては、Fig.3の通り、低合金試料中のMnの

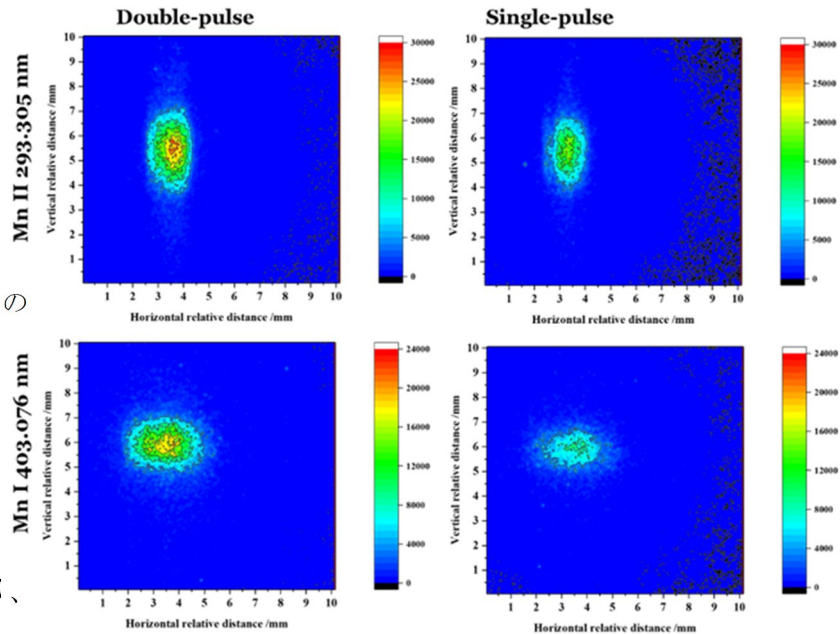


Fig.3 低合金鋼中のMnのLIBSにおける空間発光分布

原子線である403.076nm及びイオン線である293.305nmの発光強度分布の全面積積分値が、ほぼ2倍程度にまで増強されることが確認された。また、イオン線が鉛直方向に長い楕円分布であるのに対して、原子線は水平方向に長い楕円分布であることが確認された。このことはレーザーの予備照射によって試料中のMnのアブレーションと励起に必要な電子の加速のための電場が効果的に維持され、2発目のレーザーによって効率よく加速電子衝突による励起/脱励起が行われたものと考えられる。なお再現性については全面積積分値のばらつきがシングルパルスLIBSとダブルパルスLIBSで大きな差異が観測されず、照射間隔などの条件の精緻化が必要となった。

また、低圧希ガス雰囲気生成を行うことによるレーザー誘起プラズマの安定性の改善について特に試みた。試料には各種のアルミ合金を用い、アルミ合金の性能と品番を決定する元素であるCu, Mg, Si, Znの4元素についてその空間分布を2次元分光器とICCDカメラにて時間分解を行いながら撮影した。その結果として、それぞれの元素のイオン線においてはICCDカメラにおける信号応答の内部遅延を考慮するとパルスレーザー照射後からおよそ100ns後に全面積積分強度の極大値が得られその後時間の経過とともに単調に減少するのに対して、原子線においては100ns程度で一度極大値を取ってその後減少するが、500nsを超えたあたりから再び全面積積分強度が増加する現象が確認された。この再び強度が増加する現象については、上位準位に励起されている脱励起光から段階的に脱励起光が出現するStep-wise De-excitationであろうと考えられ、以上の内容は現在学術誌へ投稿中である。なお上記の減少についてダブルパルスLIBSとの比較を試みるべく試料上の同一点への照射を幾度となく試みたが、真空チャンバーの内部に存在する試料に対する照射は肉眼での確認もCCDカメラを用いた確認も非常に困難であり、今後の課題である。また、上記の条件を定量分析に応用し、ステンレス鋼中の添加元素について定量分析を高い正確度で行うことに成功し、学術誌に掲載された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shunsuke Kashiwakura, Kazuaki Wagatsuma	4. 巻 60
2. 論文標題 Selection of Atomic Emission Lines on the Mutual Identification of Austenitic Stainless Steels with a Combination of Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Partial-least-square Regression (PLSR)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 Undecided
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-549	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Kashiwakura, K. Wagatsuma	4. 巻 58
2. 論文標題 Optimization of Partial-least-square Regression for Determination of Manganese in Low-alloy Steel by Single-shot Laser-induced Breakdown Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1705-1710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-134	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shunsuke Kashiwakura
2. 発表標題 A combination of Laser-induced breakdown spectroscopy and glow-discharge optical emission spectroscopy for the enhancement of iron emission lines
3. 学会等名 ASLIBS2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Kashiwakura
2. 発表標題 Application of Short-and-Long Collinear Double Pulse LIBS for Steel Alloy
3. 学会等名 LIBS2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----