

レーザアブレーション／レーザ誘起蛍光法の 鉄鋼分析への応用—鋼中微量Cの検出—

近藤 裕之*・浜田 直也*²

Application of Laser Ablation–Laser Induced Fluorescence Spectroscopy to Analysis of Steel
—Detection of Low Carbon in Steel—

Hiroyuki KONDO and Naoya HAMADA

Synopsis : Fluorescence of atomic carbon in steel was detected at 193.09 nm by the excitation with laser pulse tuned at 247.85 nm. Solid steel samples were irradiated by pulsed Nd:YAG laser (ablation laser) to generate atomic vapor, which was then illuminated by the probe laser. One of ionic iron lines is very close to the excitation line for carbon. However, its interaction was not found to be very significant because population of ionic iron decreased faster than that of atomic carbon in a transient plasma induced by the ablation laser. When the probe laser was coaxial with the ablation laser, fluorescence spectra with high selectivity was observed with delay of 50 μ s between two lasers. Fluorescence intensities were in a good linear correlation with contents of carbon in steel samples in a range of 83–5000 μ g/g, which suggested that quantitative detection of carbon would be possible with the developed method.

Key words: laser induced fluorescence spectroscopy; laser induced plasma; carbon in steel.

1. はじめに

レーザ発光分析法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, 以下LIBSと略す) は、1) 遠隔、非接触分析が可能、2) 深さ方向及び面分析が可能、3) 試料の導電性／非導電性を問わずに分析可能、さらに、4) 試料形状の制約が少なく、微量でも分析が可能、といった種々の特長を備えている。そのため、例えば製造現場において、品質や工程の管理指標を迅速に得るためのオンサイト分析等への応用が期待され、鉄鋼製造プロセスへの適用を目的とした研究開発例も報告されている¹⁾。

一方、レーザ誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence Spectroscopy, 以下LIFSと略す) は、高感度であることに加えて、元素選択性が高い手法として知られている。この特性を利用すれば、低分解能の小型の分光器による分析が可能となり、大型精密機器の設置場所や保守に制約がある製造現場への適用性が向上すると考えられる。また、高分解能の分光器を用いても、他元素の分光干渉のため分析線として利用できなかった発光線の使用が可能となるので、分析線の選択の自由度が広がると考えられる。このことは例えば、波長200 nm以下の真空紫外域の発光線でのみ分析される元素をより長波長の発光線で分析することが可能となり、光ファイバー伝送等、シグナル伝送のフレキシビリティを高める効果をももたらすと期待される。

本研究では、レーザアブレーション(LA)を原子化手段としたLIFS(以下、本報告ではLA-LIFSと略記する)による鉄鋼分析への適用を検討している。本報告では、鉄鋼中元素のなかでも最も含有率管理の要求が高い元素の一つであるCのLA-LIFSによる定量的検出の検討について述べる。

LIFSの原子化手段としては、黒鉛炉を用いた電熱気化(Electrothermal Atomization, ETA)²⁾が一般的であるが、LAと組み合わせた方法に関する研究もいくつか報告されており、総説もみられる³⁾。

真空チャンバー内で10 μ Lの水をタングステンステージ上で乾燥後、エキシマレーザで原子化しCW色素レーザを照射して誘起したNaのLIF(589.0 nm)を、干渉フィルターを通して光電子増倍管で検出する方法において、Naの検出下限は1 pg/mLであったと報告されている^{4,5)}。

減圧Ar雰囲気下(140 hPa)、低合金鋼をLA-LIFS法で分析し、検出下限としてMgは0.15 μ g/g、B、Si及びMnは1~2 μ g/g、Cr、Pb及びSnに対しては10~20 μ g/gが得られたと報告されている⁶⁾。

130 mbarの減圧Ar雰囲気中でのLA-LIFSにより、鉄鋼をはじめとする数種の金属中微量Pb濃度を測定した実験の結果、検出下限として72 ng/gが得られたと報告されている^{7,8)}。

以上のLA-LIFSの研究は、いずれも制御された減圧雰囲気

平成19年10月10日受付 平成20年1月7日受理 (Received on Oct. 10, 2007; Accepted on Jan. 7, 2008)

* 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futu, 293-8511)

* 2 新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

気下で行われたものであるが、大気中での鉄鋼試料の分析で、Si, Crの検出下限は、それぞれ95及び105 $\mu\text{g/g}$ であったとの報告がある⁹⁾。しかし、LA-LIFSによるCの検出例は、減圧、大気圧条件のいずれの場合も報告されていない。

2. 実験

実験装置のダイアグラムをFig. 1に示す。アブレーションレーザーとして、QスイッチNd:YAGレーザー (LOTIS TII製LS2135) を用い、焦点距離100mmのレンズで試料面上スポット径、約1mmに集光して、試料に垂直に照射した。アブレーションレーザーの諸条件は、波長1064nm, パルスエネルギー100mJ, パルス幅20nsであった。プローブレーザーとしては、QスイッチNd:YAGレーザー (LOTIS TII製LS2137, パルス幅20ns) の第二高調波(532nm)でポンピングして発振させたTiサファイアレーザー (Solar製CF131A) の第三高調波を用いた。アブレーションレーザーとプローブレーザーは、デジタルパルスジェネレータ (Oxford製DG535) により、毎秒10パルスの繰返し周波数で同期させた。

プラズマからの蛍光及び発光は、溶融石英製のレンズ (焦点距離40mm) により、バンドルタイプの光ファイバーの入射端に集光して入射させた。この光ファイバーは、直径200 μm の溶融石英製のコアを10本束ねたものであり、長さは3mであった。分光器側のバンドル形状は、縦1列としたもので、これを分光器の入射スリットに近づけて入射させた。

分光器は、焦点距離0.39mのCzerny-Turner型 (Acton Research Corp製VM-504) を用い、検出器は、インテンシファイアー付CCD検出システム (Princeton Instruments製IMAX-1024) を用いた。アブレーションレーザーの迷光をPINフォトダイオードで検出し、時間分解測光のトリガーとした。CCDのゲート幅は50nsとし、プローブレーザーがこのゲート内に入るようにゲートの遅延時間を設定した。

試料は、日本鉄鋼認証標準物質 (微量元素シリーズA及びB) を用い、一面をアルミナ (#60) にて研磨した後、分析面にArガスを吹き付けながら分析した。

3. 結果と考察

3.1 励起波長の選択

これまでに、中空陰極放電管内に発生させた原子線にプローブレーザーを照射してC原子の蛍光を検出した例¹⁰⁾が報告されているが、LA-LIFSあるいはその他の原子化手段と組み合わせたLIFSによる微量Cの定量的な検出を目的とした報告例はない。C原子のエネルギー準位図の一部をFig. 2に示した。(2s)²(2p)²の電子配置には、³P, ¹D及び¹Sの

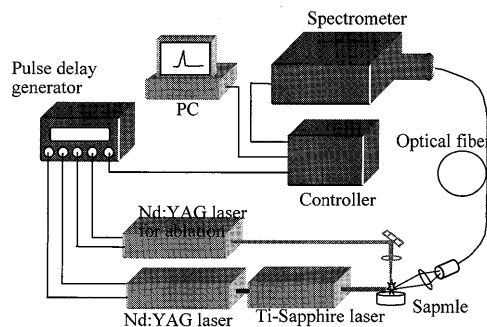


Fig. 1. Experimental setup for LA-LIFS.

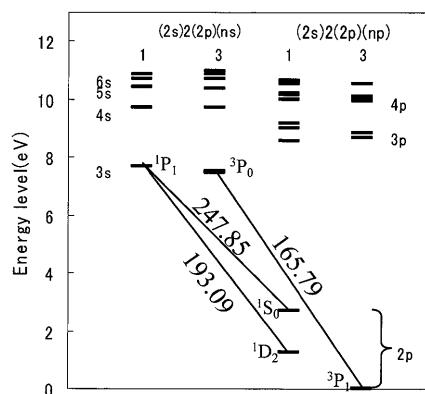


Fig. 2. Energy diagram for atomic carbon.¹¹⁾

3つの項が存在するが、このうち³Pが最もエネルギーが低く、C原子の基底状態をなしている。この³Pを下位準位とした許容遷移は、最も波長の長いものでも165nmであり、市販されているほとんどの波長可変レーザーがカバーできない真空紫外域にある。このことが、Cやこれに状況が類似した非金属軽元素のLIFSによる検出例が報告されていない理由の一つであると考えられる。

電子配置(2s)²(2p)²の他の項¹D及び¹Sを下位準位とする許容遷移は、それぞれ193.09nm ((2p)(3s) ¹P₁ → (2p)² ¹D₂)と247.85nm ((2p)(3s) ¹P₁ → (2p)² ¹S₀)である¹¹⁾が、本研究に用いたTiサファイアレーザーの第3高調波は、200nm以下では十分な出力が得られなかったため、247.85nmを励起波長として選択した。

この遷移の下位準位は、基底準位から2.7eVの高さにあるが、基底準位との間に許容遷移がない準安定状態 (meta-stable) であることから、アブレーションレーザーパルスから一定時間経過後においても、検出に十分な数密度で存在すると考えた。

3.2 247.85 nmにおけるCの蛍光検出

鉄鋼中のCの蛍光検出に先立ち、SiCを試料として、励起波長と同一の波長の蛍光を検出する (共鳴検出) ことを試みた。

試料面に対して垂直にアブレーションレーザーを照射し、プローブレーザーを試料面に平行に試料面から約2mmの高さでプラズマブルームを横切るように照射した。光ファイ

バーの受光方向は、2つのレーザーのいずれにも垂直な方向とした。

共鳴検出においては、プローブレザの迷光が主要なノイズとなる²⁾。プローブレザの迷光には、アブレーションによって発生した原子、イオンや微粒子による散乱も含まれる。このような散乱光の検出が最小となるように、光ファイバーの受光方向をさらに微調整した。

Fig. 3に、アブレーションレーザーのみを照射、アブレーションレーザーに引き続き247.85 nmにおけるピーク強度が最大となるようにチューニングしたプローブレザを照射、及びこの波長から0.06 nmずらしたプローブレザをアブレーションレーザーに引き続き照射した各場合に観測されたスペクトルを重ねて示した。アブレーションレーザーパルスに対するプローブレザパルス及び観測の遅延時間は、いずれも10 μ sとした。Fig. 3から、247.85 nmのピークの増強は、その大部分が、プローブレザの散乱光ではなく、従ってCの蛍光であることがわかる。本研究では、この実験によって、初めてC原子の蛍光を観測することができた。このようにしてプローブレザの波長をチューニングした結果、Fig. 4に示すようにCI 193.09 nmの蛍光も観測されることが確認できた。

製造現場への適用を考慮すると、検出光学系の配置の自由度が小さく、プローブレザの散乱光の検出を完全に抑えることが困難な場合も想定される。このため、本研究では、励起波長と異なる193.09 nmの蛍光を分析線として選

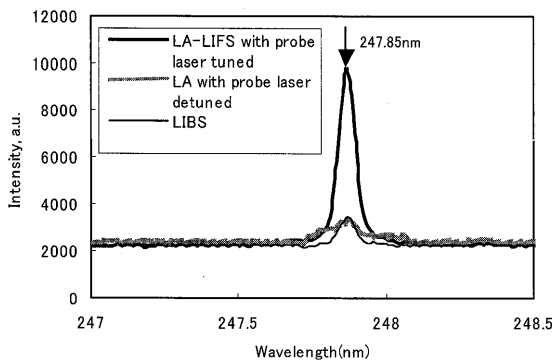


Fig. 3. Spectra for SiC observed in the same geometry.

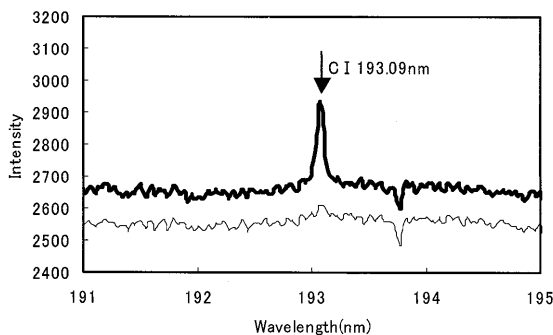


Fig. 4. LIBS (lower trace) and LA-LIFS with probe laser tuned at 247.85 nm (upper trace, offset by 100) for SiC.

択した。

3・3 鋼中微量Cの検出

3・3・1 Feイオンの影響

CI 247.85 nmにはFeイオンの遷移、Fe II 247.857 nm¹²⁾が、波長差0.001 nmでほぼ重なっており、鉄鋼の分析においては妨害となることが懸念された。しかし、Feイオンはプラズマ中で自由電子と再結合して中性原子となるので、その密度は比較的早い段階で減少することが予想された。

铸铁を試料とし、励起レーザーを247.85 nmにチューニングしたLA-LIFSにおいて、193.09 nm及び247.85 nmに現れるCの蛍光の他に、247.07 nmに誘起されるピークが観測された。Fe II 247.857 nmの遷移の上位・下位準位については報告されていないが、Feの1価イオンのエネルギー準位¹³⁾から、それぞれ(3d)⁶(a³F)(4p)x⁴D_{5/2}および(3d)⁶(a³F)(4s)b⁴F_{5/2}であると推定される。また、同じ上位準位から(3d)⁶(a³F)(4s)b⁴F_{7/2}への遷移を仮定すると、波長は247.0665 nmと計算され、観測された247.07 nmと良く一致する。これら2つのFe IIの遷移の下位準位、波長計算値及び波長文献値とをTable 1にまとめた。以上のことから、247.07 nmに観測されたピークは、Fe IIが247.857 nmの遷移で励起されて誘起されたFe IIの蛍光であると結論付けた。

铸铁を試料とし、励起レーザーを247.85 nmにチューニングしたLA-LIFSにおけるCの蛍光強度と、247.07 nmにおけるFeイオンの蛍光強度のアブレーションレーザーパルスからの時間変化をFig. 5に示した。193.09 nmにおける蛍光は、遅延時間5 μ sまではほとんど観測されなかったが、7 μ sから観測され始め、10~15 μ sで最大強度となった。一方、247.07 nmにおける蛍光は、5~7 μ sで最大値をとり

Table 1. Transitions for Fe II with upper level of (3d)⁶(a³F)(4p)x⁴D_{5/2} (63273.03 cm⁻¹).

lower level				wavelength(nm)	
config.	term	J	Energy level(cm ⁻¹) ¹³⁾	calcd	ref ¹²⁾
(3d) ⁶ (a ³ F)(4s)	b ⁴ F	7/2	22810.33	247.0665	247.067
		5/2	22939.35	247.8568	247.857

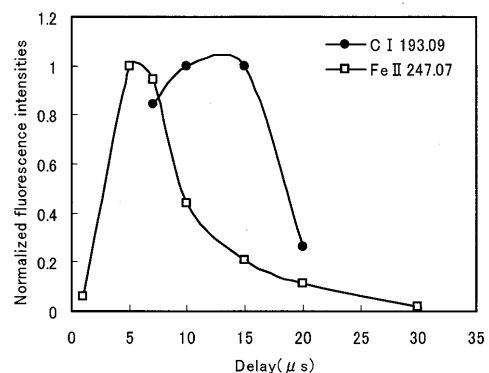


Fig. 5. Dependence of fluorescence intensities on delay for atomic carbon and ionic iron.

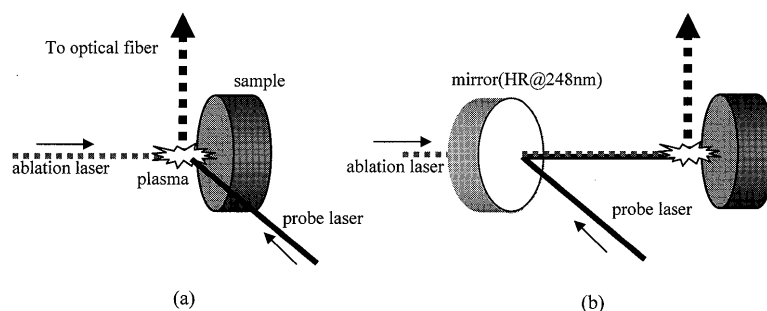


Fig. 6. Geometries of perpendicular (a) and co-axial (b) irradiation of probe laser.

7 μs 以降急激に減少した。この結果から、Feイオンの密度が7 μs 以降急激に減少し、そのためC原子がレーザー光を効率的に吸収するようになったと考えられる。従って、遅延時間を適当に設定することによって、Feイオンの干渉はCのレーザー誘起蛍光観測において大きな障害にはならないと考えられた。

3.3.2 鋼試料の分析

鋼試料分析にあたっては、Cの蛍光検出のS/Nを高めるために、これまで述べた実験のように、試料面に垂直に照射したアブレーションレーザーに対してプローブレザーを垂直に、プラズマを横切るように照射した場合(垂直入射)に加えて、両レーザーを同軸化して照射した場合(同軸入射)についても実験し、比較した。レーザーの同軸化は、アブレーションレーザーの光路にエキシマレーザー用の高反射ミラー(HR@248 nm, 45°入射)を入れて、プローブレザーを反射することによって行った。垂直入射と同軸入射との違いを、模式的にFig. 6に示した。

Fig. 7にC 0.5%含有する鋼を試料としてアブレーションレーザーを照射して観測された、CI 193.09 nmの発光強度(LIBS)と垂直入射、同軸入射の各場合におけるLA-LIFSにおいて観測された同波長のピーク強度の遅延時間に対する変化を示した。

Fig. 7をみると、垂直入射では、35 μs で蛍光強度が大きく減少している。しかし、同軸入射では、50 μs に至るまで比較的高い強度で観測されているので、35 μs 以降もプラズマ中には、C原子は(2p)²1S₀の準位に十分な数密度で存在していることがわかる。

アブレーションレーザー照射によって生成したプラズマは、時間とともに膨張し、これに伴い特定の準位の分布もまた試料から遠ざかる方向に移動するとともに広がりをもつ¹⁴⁾。本実験では、垂直入射におけるプローブレザーの高さは、試料面から約2 mmに固定した。従って、遅延時間35 μs ではプラズマ中の(2p)²1S₀の準位にあるCの空間分布は、試料面から>2 mmに遠ざかったものと推定される。遅延時間25~30 μs において、同軸入射では垂直入射の2~2.5倍の蛍光強度が観測されている。プラズマが膨張することにより原子の体積密度は減少するが、同一の遅延時

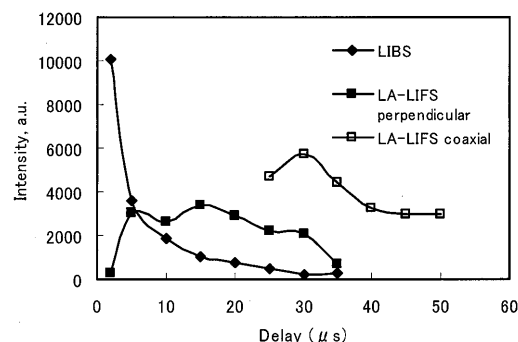


Fig. 7. Fluorescence intensities with probe laser perpendicular to and coaxial with ablation laser in a course of delay.

間では、蛍光強度はプローブレザーとプラズマとの相互作用体積に比例すると考えられる。従って、上記の結果は、同軸入射の方が垂直入射よりも相互作用体積が大きいことを示し、プラズマの膨張は、アブレーションレーザー照射軸方向の方がこれと垂直の方向よりも大きいものと推測される。垂直入射の場合、同軸入射と同程度の蛍光強度を得るためには、プローブレザーの放射輝度を保ちつつ、ビーム径を拡げる必要があるものと考えられる。以下、本実験では、プローブレザーのビーム径を変えずに同軸入射条件で行った。

尚、時間の経過とともに、基底状態への数密度の蓄積が進行するが、プラズマ中の体積密度の減少にともない衝突による失活の確率も減少するので、Cの準安定状態が比較的長時間にわたり存在するものと推測される。

C 190 $\mu\text{g/g}$ 含有の鋼試料を分析して観測された、LA-LIFSのスペクトルの遅延時間による変化をFig. 8に示す。遅延時間の増加とともに、蛍光ピークの周囲の発光ピークが減衰し、選択性の高いスペクトルが得られているのがわかる。Cを83 $\mu\text{g/g}$ 含有する鋼試料をLA-LIFS分析して観測されたスペクトルを、プローブレザーの照射なしで観測されたスペクトルとともにFig. 9に示す。Fig. 9に示した二つのスペクトルは、いずれも遅延時間50 μs で測定されたものであり、その他の分析条件も同一である。Fig. 9において、プローブレザーの照射なしでは、ほぼノイズレベルであったCのピークがプローブレザーの照射により明瞭に

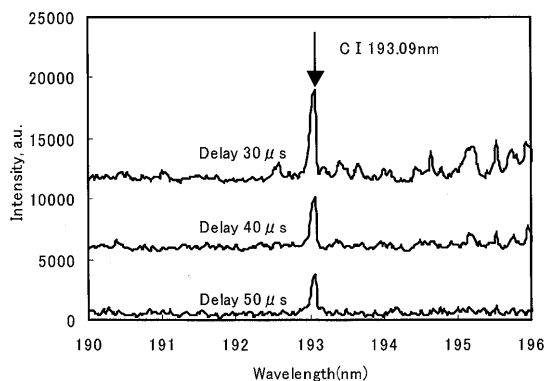


Fig. 8. Spectra of LA-LIFS for steel containing 190 $\mu\text{g/g}$ of carbon with 30, 40 and 50 μs of delay. Offset by 5000. Probe laser was coaxial with ablation laser.

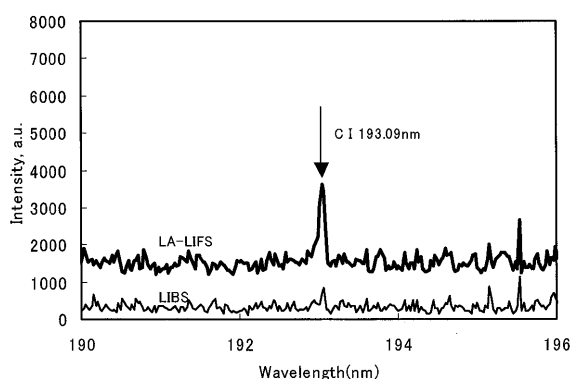


Fig. 9. Spectra of LA-LIFS and LIBS (lower trace, offset by 1000) for steel containing 83 $\mu\text{g/g}$ of carbon. Delay was 50 μs and probe laser was coaxial with ablation laser.

増強されていることがわかる。

Cを83~5000 $\mu\text{g/g}$ 含有する鋼試料を分析した結果, Fig.10に示すように, C含有率とCI 193.09 nmに誘起された蛍光強度との間には, 直線相関が認められた。

4. おわりに

CI 247.85 nm, CI 193.09 nmをそれぞれ励起及び蛍光検出波長として, LA-LIFSにより鋼中微量Cの定量的検出が可能であることを示した。LA-LIFSは, 目的元素の検出の選

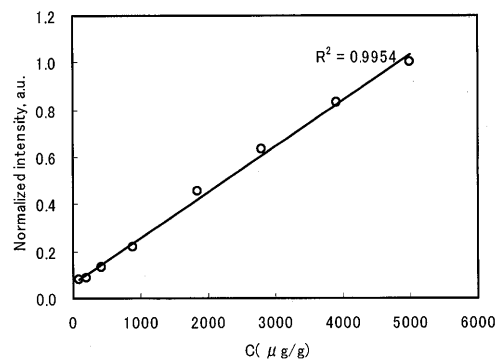


Fig. 10. Analytical results of steel containing 83–5000 $\mu\text{g/g}$ of carbon. Delay was 50 μs and probe laser was coaxial with ablation laser.

択性が高められ, マトリクスや共存元素の分光干渉がないことから, 低分解能の分光器による微量分析が可能となると考えられる。また, 193.09 nmのシグナル光は, 165 nm等のより短波長の分析線に比べると空気中または光ファイバーの伝送もある程度の距離であれば可能である。従って, 鉄鋼製造現場のように分析装置に対するスペース上の制約が大きい場所への適用性が高いと考えられる。

文 献

- 1) R.Noll, H.Bette, A.Brysch, M.Kraushaar, I.Monch, L.Peter and V.Sturm: *Spectrochim. Acta B*, **56** (2001), 637.
- 2) S.Sjostrom: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13** (1990), 407.
- 3) P.Stchur, K.X.Yang, X.Hou, T.Sun and R.G.Michel: *Spectrochim. Acta B*, **56** (2001), 1565.
- 4) Y.Oki, T.Tani, N.Kidera and M.Maeda: *Opt. Commun.*, **110** (1994), 298.
- 5) Y.Oki, K.Furukawa and M.Maeda: *Opt. Commun.*, **133** (1997), 123.
- 6) K.Niemax and W.Sdrra: *Appl. Opt.*, **29** (1990), 5000.
- 7) I.B.Gornushkin, S.A.Baker, B.W.Smith, S.A.Baker and J.D.Winefordner: *Appl. Spec.*, **51** (1997), 1055.
- 8) I.B.Gornushkin, J.E.Baker, B.W.Smith and J.D.Winefordner: *Spectrochim. Acta B*, **52** (1997), 1653.
- 9) H.H.Telle, D.C.S.Beddows, G.W.Morris and O.Samek: *Spectrochim. Acta B*, **56** (2001), 947.
- 10) T.R.O'brian and J.E.Lawler: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **57** (1997), 309.
- 11) R.L.Kelly: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, Suppl. 1, (1987).
- 12) H.M.Crosswhite: *J. Res. NBS (U.S.)*, **79a**, (1975), 17.
- 13) J.Sugar and C.Corliss: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, Suppl. 2, (1985), 420.
- 14) J.A.Aguilera and C.Aragon: *Appl. Surf. Sci.*, **197–198** (2002), 273.