

レーザーICP法の鉄鋼分析への適用

秋吉 孝則*・坂下 明子*・前川 俊哉*・石橋 耀一*・城代 哲史*²・望月 正*³

Application of Laser Ablation ICP-AES to Steel Analysis

Takanori AKIYOSHI, Akiko SAKASHITA, Toshiya MAEKAWA, Yohichi ISHIBASHI, Satoshi KINOSHIRO and Tadashi MOCHIZUKI

Synopsis : A new system of the laser ablation-ICP (Inductively Coupled Plasma) AES (Atomic Emission Spectrometry) was developed for rapid analysis of steels. A lamp pumped Nd:YAG laser or a laser diode pumped solid-state laser is used for ablating samples with the Q-switched mode of high pulse repetition rate. The optical system for the laser radiation is adjusted to satisfy a criterion of laser energy density. The optics is also adjusted to scan the laser beam in the whole area of a square repeatedly. The composition of particles generated by the system is almost the same as that of the solid matrix, and their sizes are $<0.1\mu\text{m}$ and near uniform. These features of particles bring high sensitivity and precision to this system.

The developed laser-ICP system shows some analytical merits superior to the spark source AES. The analytical performances of this system are excellent precision in the trace level concentration, good linearity of analytical curve, little or no sample preparation, the ability of the analysis of hot samples ($\sim 1000^\circ\text{C}$), accurate control of analytical point. On carbon determination in steel, the influence of metallurgical history which causes the serious error in the spark source AES, is not appeared in the developed system.

The developed laser-ICP system has been applied to two analytical systems in steelmaking works. One is a full automatic analyzing system of steel product samples and the other is a rapid analyzer of defects in steel sheets. Both of the systems are working smoothly.

Key words : element analysis ; laser ablation ; ICP ; emission spectrometry ; steel products ; automation.

1. 緒言

製鋼操業の管理に用いられる分析法としては、C量が特に材質に大きく影響するため、Cの迅速分析が可能なスパーク発光法が主流である。しかしスパーク発光法では、放電位置のミクロな制御ができずピンホールや介在物等へ異常放電や選択放電を起こす、同一組成試料でも熱処理で組織構造を変えると分析値が変化する、試料調製(適正なサイズへの切り出し、分析面の平面化、粗度の一定化等)に時間を要す、等の問題を抱えている。

一方、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法は、高精度、検量線の直線性等の優れた分析特性により鉄試料を酸で分解して測定する手法がJISに規定されている。しかし、酸分解法では迅速性に欠けるため試料を微粒子化してICPのプラズマへ送り微粒子のまま直接励起発光させる微粒子搬送ICP発光法が検討されてきた。微粒子発生源としてスパーク、レーザー等を用いての検討結果がこれまで報告されているが¹⁻⁵⁾、炭素鋼、低合金鋼ではスパーク発光に代替できるほどの利点を持つには至らなかった。

著者らはレーザーによる微粒子生成-ICP発光分析法(レーザーICP法)について検討を行い、レーザービームの2次元走査やAr中Cブランクの低減対策によりスパーク発光法より優れた鉄鋼迅速分析法として手法を確立し、実用化したので報告する。

2. レーザーICPに必要なレーザー条件

微粒子搬送ICP分析法で微粒子に要求される条件として以下の3点がある。

- 組成が試料母体と同一組成か、常に一定比率で対応して代表性のあること。
- サイズがICPのプラズマ内通過中に容易に分解、励起される微小さであること。
- 適正量が安定してICPに供給されること。

上記条件を満たす微粒子をレーザー照射により生成させるには、

- 1) 試料を全元素が気化できるまでの高温、すなわちMo、Wも気化される 6000°C 以上に瞬時に上げて気化させ、かつ

平成8年6月28日受付 平成8年9月9日受理 (Received on June 28, 1996; Accepted on Sep. 9, 1996)

* NKK基盤技術研究所 (Applied Technology Research Center, NKK Corp., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

* 2 NKK京浜製鉄所 (Keihin Works, NKK Corp.)

* 3 NKK福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corp.)

試料母材は照射後は瞬時に冷えて選択蒸発を抑えるパワー密度とパルス幅の制御、

2) ICPプラズマへの到達微粒子量が従来の溶液でのプラズマ到達試料量と同等レベルである $\mu\text{g}/\text{sec}$ オーダーとし、かつ平準化させるためのパルスパワーとパルス繰り返し頻度の制御、

が必要となる。この条件についてレーザー照射による試料の熱挙動の推定計算により定量化を図った。数値計算の前提として、対象物質は純鉄で各定数は固体高温での値⁶⁾すなわち、密度； $7.65\text{g}/\text{cm}^3$ (916°C)、熱伝導度； $0.30\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ (800°C)、比熱； $0.79\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$ (800°C)、融点； 1536°C 、融解熱； $248\text{J}/\text{g}$ 、沸点； 2887°C 、蒸発熱； $6290\text{J}/\text{g}$ 、光吸収率⁷⁾； 0.34 ($1\mu\text{m}$, 1245°C)を全温度域に用い、供給熱量はレーザーメーカーの示すQスイッチパルスの強度経時変化パターンにより計算した。各定数は相状態で大きく異なるが、高パワーの超短時間照射の場合は原子は拡散できず高密度の臨界状態にあり定数はそれほど変化してないとみなして計算を行った。

鉄試料が前述した高温条件すなわち 6000°C 以上に達するには、パルス半値幅が 1nsec ではパルスエネルギー密度は $1.3\text{J}/\text{cm}^2$ 以上、すなわち平均パワー密度では $6.5\times 10^8\text{W}/\text{cm}^2$ 以上を必要とし、半値幅が 10nsec では $4\text{J}/\text{cm}^2$ 以上、 100nsec では $13\text{J}/\text{cm}^2$ 以上と半値幅の1/2乗で必要パルスエネルギー密度は大きくなる。ただし必要平均パワー密度は半値幅の1/2乗で小さくなる。

現実のレーザー照射エネルギーの面分布はレーザーの横モードで異なるが、シングルモードではガウス分布となり、1パルスのエネルギーとパルス半値幅より上記条件を満たすパルス径(d_{1/e^2})が算出できる。半値幅 20nsec 、1パルスのエネルギー 0.1mJ のときパルス径は $65\mu\text{m}$ 以下が、半値幅 100nsec 、1パルスのエネルギー 10mJ ではパルス径は $440\mu\text{m}$ 以下が必要条件となる。なお照射痕の径はパルス径(d_{1/e^2})より小さい。

また鉄試料からの微粒子生成量を $1\mu\text{g}/\text{sec}$ 以上とするには上記高パルスエネルギー密度の条件では 0.3W 以上の平均パワーが必要と推定された。

総合的に条件を満たすものとして、固体レーザーの連続光(cw)のQスイッチ発振タイプを用いることとし、上記パルスエネルギー密度が得られるパルス径となるよう光学系を組み込んだ。

3. レーザICP分析装置と分析基礎特性

3.1 レーザICP分析システム装置

確立したレーザーICP分析システムの概要をFig. 1に示す。本装置の特徴はレーザー光はガルバノミラーの組み合わせ等で焦点位置を2次元に走査する機構にある。

使用装置として、レーザーはランプ励起レーザーについては

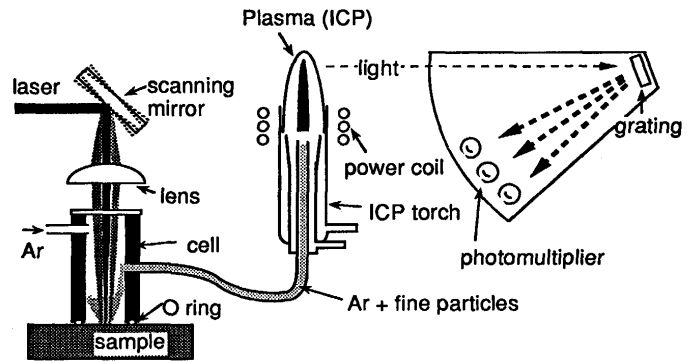


Fig. 1. Schematic diagram of the laser-ICP AES system.

Table 1. Analytical conditions.

	Lamp pumped laser	LD pumped laser
laser rod wavelength	Nd:YAG 1.064 μm	Nd:YVO ₄ 1.064 μm
pumping source	Krypton arc lamp	Laser diode
pumping optics	side pumping	end pumping
beam mode	multi mode	single mode
Q-switch	Acousto-optical	Acousto-optical
frequency	1 kHz	50 kHz
pulse duration	110 nsec	20 nsec
pulse energy	10 mJ	0.1 mJ
scan system	2 galvano mirrors	2 galvano mirrors
beam expander	$\times 3$	$\times 5$
focal length	100 mm	100 mm
focusing spot diameter	230 μm	50 μm
carrier gas	1.0 L/min	0.5 L/min
carrier tube length	3 m	2 m
inner dia. of tube	4 mm ϕ	4 mm ϕ
power of ICP	1.2 kW	
frequency	27 MHz	
plasma gas	18 L/min	
auxiliary gas	1.5 L/min	
integration time	10 sec	
analytical element and wavelength	C;193nm, Si;252nm, Mn;293nm, P;178nm S;181nm, Al;396nm, Ni;232nm, Cr;268nm Mo;202nm Cu;325nm Ti; 335nm V;311nm Nb;319nm, Zr; 339nm, Fe;287nm, Ar;433nm	

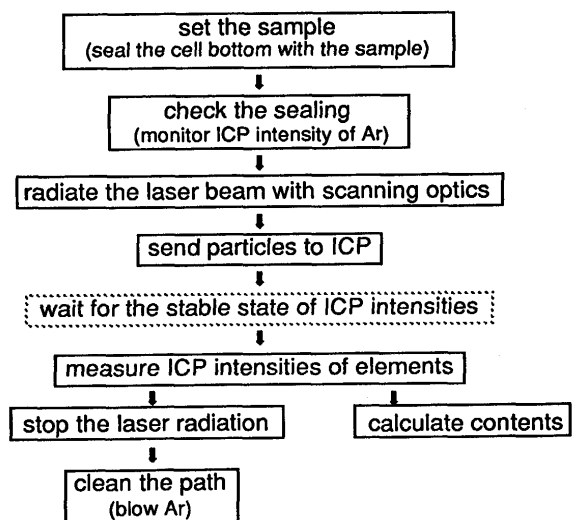


Fig. 2. Flow diagram of the analytical procedure.

NEC製cw型Nd; YAGレーザーSL116のQスイッチモードを、半導体(LD; laser Diode)励起レーザーについてはSpectra-Physic社製LD励起YVO 4 固体レーザーT20-B106のQスイッチモードを用いた。ICP分析装置は島津製作所製ICP5500を用い、比較検討のスパーク発光分析装置としてはJARRELL-ASH社製DV750を用いた。Ar配管材は、Cの汚染を抑えるため金属およびガラスを主体として用いた。また含フッ素樹脂も高熱のかからない場所では使用しても問題なかった。分析条件をTable 1に、分析手順をFig. 2に示す。

3・2 レーザ照射による微粒子性状調査結果

用いたレーザー照射システムによる鉄試料の照射痕の例のSEM像をFig. 3に示す。本レーザー照射システムでははっきりした矩形状にほぼ均一の深さにスパッタされていて、試料組織等による不均一性が生じていない。またスパッタ深さは数百μmまで照射時間にほぼ比例してスパッタされる。このように分析サンプリング位置を正確に制御できる点はレーザーICP法の特長の一つである。

生成微粒子を分析時と同じ条件で搬送して捕集したときの微粒子捕集量は、ランプ励起レーザーのパルス周波数1kHz、平均出力10Wにおいて22μg/sec、半導体励起レーザーのパルス周波数50kHz、平均出力5Wにおいて5μg/secであった。これらの捕集量は照射痕から求められる試料飛散量のほぼ1/3で、残りの2/3は照射痕周囲への再堆積や搬送管等への付着である。付着した微粒子は同じ搬送条件下ではほとんど再浮遊しないが、5L/分以上の流速でサンプルガス流量を流して系内をクリーニングすることにより付着微粒子の次試料分析への影響をほとんど完全に除去できた。

生成微粒子の形状例をFig. 4に示す。レーザー条件は半導体励起レーザーの平均出力5W、パルス周波数50kHzである。微粒子の径は0.1μm以下でほぼ均一である。この微粒子径はレーザー照射条件で若干異なるが、いずれの条件においても粒径は微細でそろっており、スパーク放電による微粒子

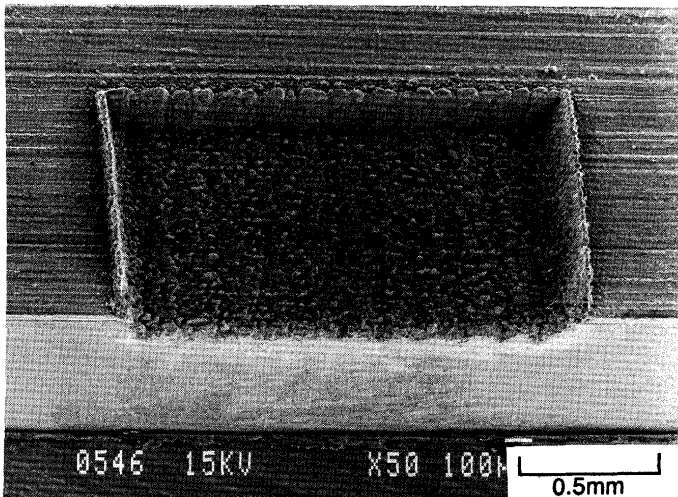


Fig. 3. SEM image of a crater eroded by a Q-switched laser with the scanning system.

生成法^{1,2)}のような分級処置は不要で全量をICPへ搬送して問題ない。

捕集した微粒子の組成について、各元素の生成微粒子中の含有率と試料母材中の含有率との比(以後この比を選択蒸発比と呼ぶ)を求め、各元素の沸点の関数としてFig. 5に示す。なお試料としては低合金鋼レベルの試料とJSS標準試料の高速鋼試料とを用いたがどの微粒子生成条件でも両者は分析誤差範囲で一致した。

各元素が選択蒸発を起こす度合いは、レーザーエネルギーの影響もさることながら、照射方法も大きく影響した。すなわち、線状に走査した場合は選択蒸発性が残るが、本レーザー照射システムによる照射方法では選択蒸発性が著しく

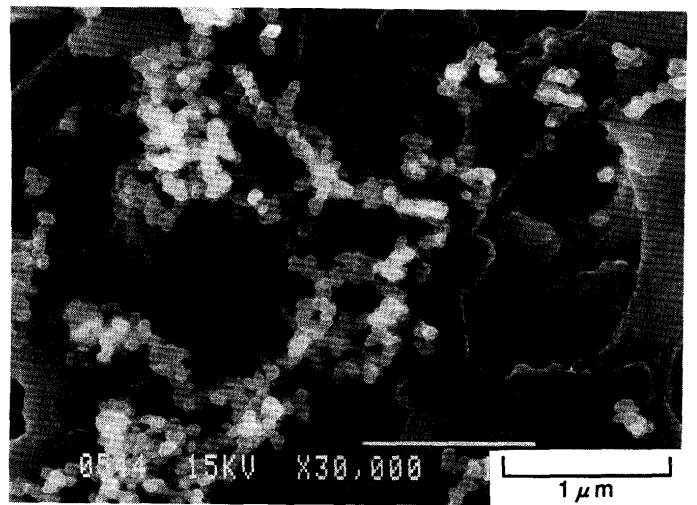


Fig. 4. SEM image of fine particles generated by a LD pumped Q-switched laser.

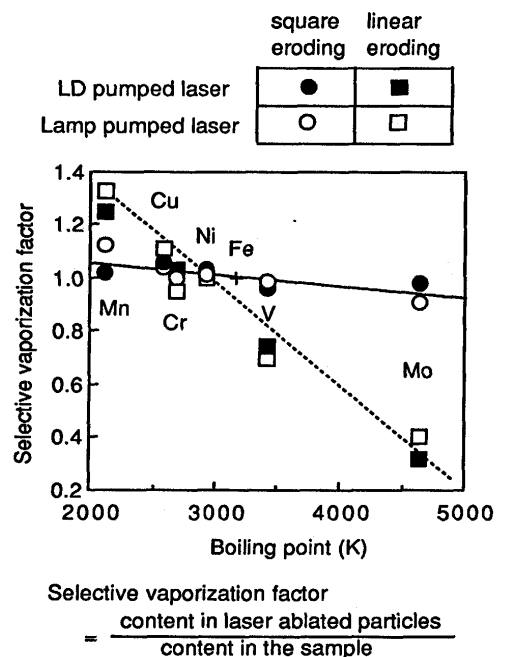


Fig. 5. Selective vaporization factors as a function of the boiling point of each element.

改善されて選択蒸発が生じてないとみなせるレベルに抑えることができた。

これは、照射領域として個々のスポット径が無視できる広い範囲の平面をほぼ均一に走査し、かつその範囲を繰り返し多数回照射して深さ方向にも1パルスのレーザー照射が影響する範囲を無視しうる程度に大きくとることによる。

1パルスの照射で選択蒸発が生じたとすると、母材試料の残部表層の組成は生成微粒子と逆の変化が生じる。その層をレーザー照射すると選択蒸発が同じ比率で生じるものの微粒子組成は前の照射より母材組成に近くなる。N層目のレーザー照射で生じる微粒子の濃度 C_N は

$$C_N = C_0 \{1 - (1 - m)^N\}$$

(C_0 ; 母材の濃度, m ; 1層目の選択蒸発比(= C_1/C_0))

となり、 $0 < m < 1$ でNを大きくすると母材と同一組成の微粒子が生成する定常状態が得られる。 $m > 1$ のとき、すなわち微粒子での濃度が母材より大きくなる場合は、母材内部から表層に拡散してきて蒸発していく場合で、この場合には2層目からは蒸発する層の前層への拡散で抜けた量と下層からの拡散で補充される量が釣り合い、微粒子組成は母材と同一となる。このように表層で選択蒸発が大きく下層では母材に等しくなるため、同一面の繰り返し照射により下層微粒子のみを分析する機構とした。

このような蒸発挙動が生じるには1パルスの照射エネルギー密度がどの成分も気化できる十分なエネルギー密度であることが必要条件であり、加えてパルス繰り返し頻度が多くないと分析時間の制約で実用上問題が生じる。

3.3 分析特性

レーザーICP法の併行分析精度をTable 2に示す。この精度は後述する製品試料全自動分析装置で求めたものである。Table 2にはスパーク発光法のJIS[®]に記載されている併行標

Table 2. Precision(repeatability) of the laser-ICP AES.

Element	trace level content			middle-high level content		
	content %	precision(σ)% (repeatability)	σ / σ spark*	content %	precision(σ)% (repeatability)	σ / σ spark*
C	0.005	0.00119	2.35	1.03	0.0078	1.93
Si	<.01	0.00012	**	0.43	0.0027	0.74
Mn	<.01	0.00009	0.64	1.22	0.0076	1.20
P	<.001	0.00006	0.67	0.027	0.00047	1.08
S	0.002	0.00006	0.55	0.028	0.00092	1.16
Al	<.002	0.00015	0.24	0.074	0.00041	0.66
Cu	<.01	0.00013	0.52	0.21	0.00124	0.70
Ni	<.01	0.00005	0.14	0.24	0.0011	0.62
Cr	<.01	0.00017	0.39	1.29	0.0041	0.71
Mo	<.01	0.00004	0.25	0.53	0.0037	1.10
Co	<.001	0.00008	0.28	0.059	0.00036	0.83
V	<.001	0.00004	0.43	0.062	0.00032	0.92
Ti	<.001	0.00001	1.00	0.046	0.00028	0.64
B	<.001	0.00002	0.64	0.0035	0.00003	0.64
Nb	<.001	0.00004	0.15	0.050	0.00043	1.04
Zr	<.001	0.00002	0.20	0.013	0.00055	1.69

*: σ spark is estimated by JIS[®] repeatability

** : σ spark is estimated below 0

準偏差許容値の基準値との比を示す。この基準値は現在のスパーク発光分析装置での併行精度の代表値とみなせ、Table 2 からレーザーICP法が特に微量域での分析においてC以外にはスパーク発光法より優れていることが読み取れる。

Cについては従来のレーザーICP法の検討では系内等でのC汚染量が大きく、鉄鋼中のC分析が不可能であった⁴⁾が、精製Arの使用、配管材質の限定、セル等の加熱による付着有機物除去等の処置を行った結果、汚染Cの影響量を鉄のスペクトル重なりと同等程度にまで下げることができた。この効果によりレーザーICP法によるC分析の併行精度は、JIS[®]に示される併行標準偏差の基準値より大きい値ではあるが、装置性能基準としてクリアすべき併行標準偏差許容値(= $3 \times$ 併行標準偏差基準値)以下となり、分析装置として実用に供せる精度を得るようになった。

Cの測定結果をスパーク発光法と比較してFig. 6に示す。試料として急冷試料(水冷試料)と徐冷試料および製品切り出し試料を用いた。Fig. 6はスパーク発光法の重大な欠点として現れている試料の熱履歴の影響がレーザーICP法では現れないことを示している。このことにより、どんな熱履歴の試料についてもブロック形状のまま正確さの高いC迅速分析が可能となった。

他の検量線例としてNi, Sの検量線をスパーク発光法と比較してFig. 7に示す。Niの検量線は、直線性領域の広さと

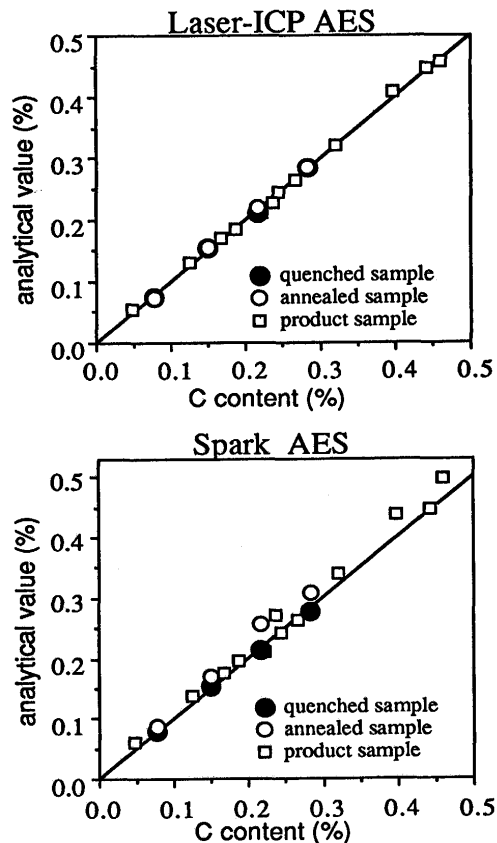


Fig. 6. Influence of metallurgical history of sample on the determination of carbon in steel by atomic emission spectrometry.

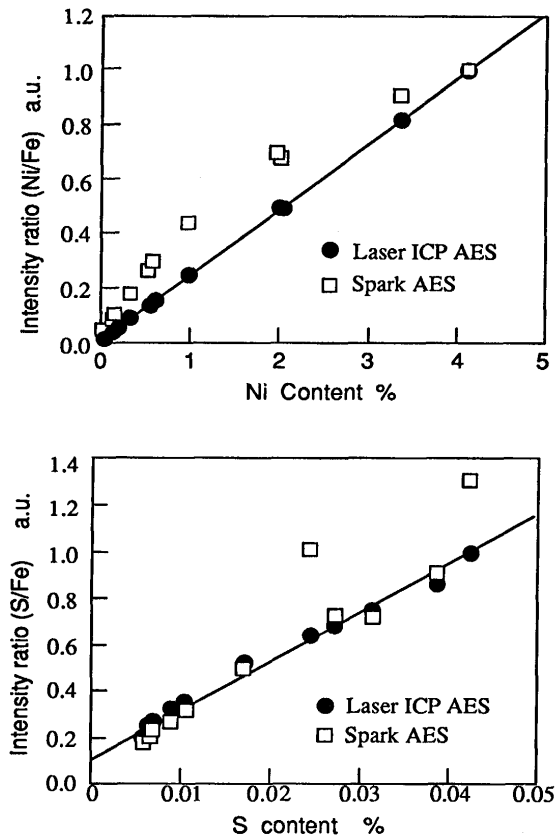


Fig. 7. Examples of analytical curves in the laser-ICP AES and a spark source AES.

いうICPの長所がレーザーICPでも保たれていることを示すもので、検量線作成用標準試料が高低濃度の2種類のみあれば良いという実用上のメリットは大きい。また、Sの検量線は試料の偏析による影響がスパーク法より小さく正確度が向上することを示している。

3・4 長距離搬送および試料温度の影響

従来のスパーク発光法で対応できなかった分析ニーズとして、鋳片等の大型鋼塊について分析試料の切り出しを行わずにその場で分析するオンサイト分析のニーズ、さらに対象試料を高温のまま迅速に分析する高温試料分析ニーズがある。そのようなニーズへの対応を検討した。

レーザーICP法におけるオンサイト分析への対応にあたって考えられる問題点は分析セルの試料へのセット方法と搬送距離の延長による微粒子搬送効率の低下であるが、セット方法についてはセル先端をペローズ化することにより微調整不要の簡便なセットを可能とした。搬送距離については、1 L/分の搬送ガス流量で20m搬送しても搬送量は2 mでの搬送量に比べ70%程度しか低下せず分析精度は20%程度劣化するものの実用上問題なく分析出来ることを確認した。

また試料温度の影響について調査した結果の例をFig. 8に示す。高温でのセルの気密性を保つ手段としてはメカニカルシール法を採用した。調査結果として、レーザーICP法では、1000℃までの試料について室温での検量線を用いて分析で

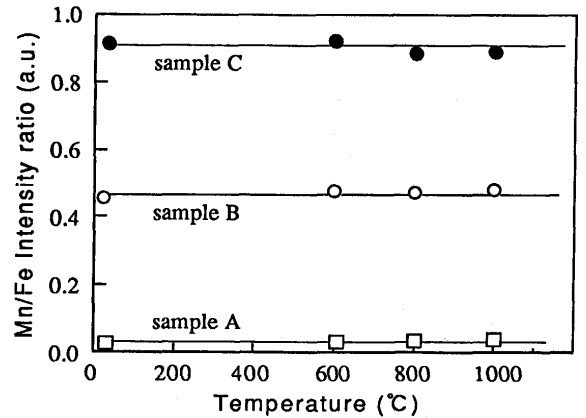


Fig. 8. Influence of the temperature of sample in the laser-ICP AES.

きることを示された。

4. 実機への適用

4・1 製品試料全自動分析装置

鋼板やパイプ等の圧延された鉄鋼製品の分析は、従来のスパーク発光分析法ではCの分析において熱履歴の影響を受けるため信頼性がなく、Cはドリル等で切粉や小片を採取して燃焼赤外線吸収法で分析し、他の成分はスパーク発光用に平面化等の試料調製を行って分析している。そのため製品試料分析の全自動化は非常に困難であるが、レーザーICP法では前述したようにC分析に試料の熱履歴の影響がなく正確な分析ができる。この利点を利用して、レーザーICP法による製品試料全自動分析装置を開発した。

装置は試料調製部とレーザーICP部とに分けられる。対象試料は厚板、パイプ等で、試料表面はフライス盤研削を行い、圧延時の脱炭層等非定常部分を除去するとともに平滑化してセル接触時の気密性を保つようにした。研削量は上位コンピュータからの試料情報により決定される。標準化は自動で行われ、分析回数等分析の操作は現行のJIS[®]に従って行われる。分析作業としてはオペレータが試料をコンピュータの指示する位置にセットし、装置は夜間無人運転で動く。分析異常が生じた試料は元の位置に戻されて翌日オペレータが異常原因をチェックする体制とした。本装置の分析精度はTable 2に示したように良好で、現在順調に稼動している。

4・2 鋼板表面不良の原因推定

鋼板表面に発生する線状疵やめっき不良等の表面不良は製品のグレードや歩留まりに大きく影響するため、表面不良の発生防止は極めて重要な課題であり、表面不良が見つかった場合は速やかにその対策を施す必要がある。表面不良は、機械的に付けられる疵の他に製鋼工程でできるアルミナ系介在物が原因となるアルミナ性不良、鑄造工程でモールドパウダーが溶鋼に巻き込まれて生じるパウダー性不

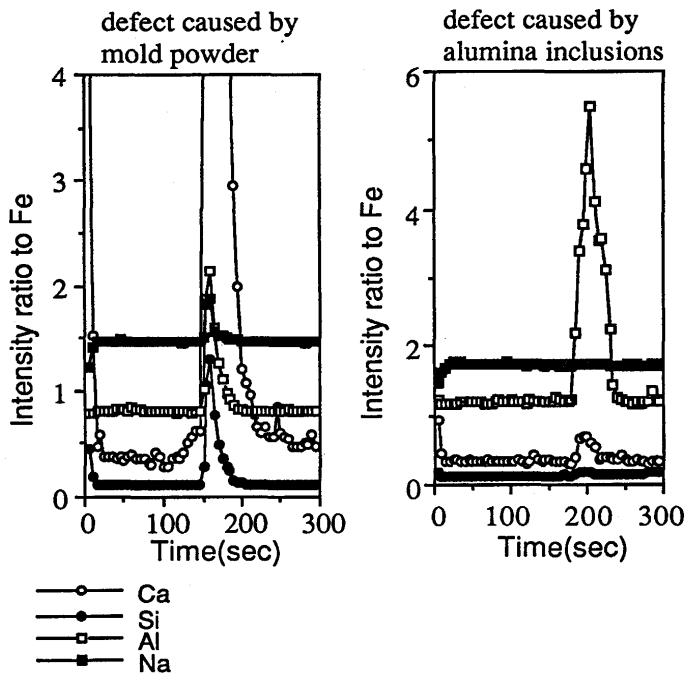


Fig. 9. Line profiles of intensity ratios across defects in steel sheets.

良、圧延工程でスケールが巻き込まれて生じるスケール性不良等がある。よって見つかった不良の原因を同定しこの工程で対策をとるかを迅速に決定する必要があるが、従来の不良原因推定法は断面不良部を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し蛍光X線分析する方法(以後断面/SEM法と呼ぶ)で、試料調製を含めた分析時間、不良原因推定の信頼性とも満足できるレベルではなかった。

この不良原因推定にレーザーICP法を適用し、分析時間を短縮して原因推定の信頼性を高めた測定法を確立した。測定方法としては線幅方向のスキャンを高速で行いながら不良部とクロスする形でややゆっくりと線分析を行い、各元素のレーザーICP発光強度パターンから不良の原因を判定するものである。測定結果例をFig. 9に示す。Fig. 9ではアルミナ性不良と判定した例およびパウダー性不良と判定した例を示す。本分析法の特長として分析時間が短い点および不良原因の究明率が高い点あげられる。分析時間は、従来の断面/SEM法では1測定箇所あたり2-3時間かかるのに対し、本法では10分以内で分析できる。また不良原因の究明率は、断面/SEM法では60%程度に留まるのに対し、本法では90%以上の表面不良についてその原因が究明できた。レーザーICP法が断面/SEM法より判定評価が明確となるのは、表面不良の原因となる介在物等が必ずしも表面に現れず表面下層部に潜っている場合も多いため、断面/SEM法では原因物のある面を正確に切断できなかつたり研磨調製時に剥

離したりして原因がわからなくなることもあるが、レーザーICPではレーザー照射による照射位置制御および研削機能が効力を発揮し、かつ走査エリアも広くとれるので下層部の不良原因物を確実に測定できるためである。

このようにレーザーICP法では従来法に比較して迅速、正確な判定が可能のため、操作を簡便・自動化した装置を開発して当社福山製鉄所に設置した。装置は順調に稼働しており、表面不良発生への迅速リアクションにより全体の不良発生頻度を抑えることができた。

5. 結言

レーザーICP分析法の鉄鋼への適用について検討し、従来のスパーク発光分析法より優れた特性を持つ分析手法を確立した。

(1) 微粒子の性状として、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細で均一かつ母材とほぼ一致した組成の微粒子を生成させ、かつその適正量を安定してICPに搬送するレーザー条件および照射条件を確立した。

(2) 確立した条件によるレーザーICP法の分析特性は、特に微量域の分析精度に優れ、さらに検量線の直線性、試料の偏析の影響の小ささ等、従来のスパーク発光に比べ種々の長所を持つ。

(3) 特にC分析について、スパーク発光法の欠点を解消した熱履歴の影響を受けない正確度の高い迅速分析法を確立し、ブロック形状のままのC迅速分析を可能とした。

(4) またレーザーICP法は、20mまでの長距離搬送分析、 1000°C までの高温試料分析も可能である。

(5) レーザーICP法の実用化装置として、製品試料全自動分析装置および鋼板表面不良部迅速分析装置を開発した。これらの開発装置は製鉄所にて順調に稼働中である。

文 献

- 1) 高橋且征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **49** (1985), 463.
- 2) A. Ono, M. Saeki and K. Chiba: Appl. Spectrosc., **41** (1987), 970.
- 3) T. Ishizuka and Y. Uwamoto: Spectrochim. Acta, **38B** (1983), 519.
- 4) D. A. Cremer, F. L. Archuleta and H. C. Dilworth: Proceedings of the 5th Process Technology Conference, Publication of the Iron and Steel Society, (1985) 157.
- 5) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫: 分析化学, **37** (1988), T109.
- 6) 改訂3版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993), 11.
- 7) E. A. Brandes and G. B. Brook: Smithells Metals Reference Book, Seventh Edition, Butterworth Heinemann, Oxford, (1992), 17-7.
- 8) JIS G 1253-1995 「鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析方法」