

地域資源循環プロジェクトに関する研究	
題目	LIBS 手法を用いたリサイクル選別技術の開発
著者	大和田秀二

1. はじめに

現在、鉄合金類は大量に使用されているが、使用後にはその多くが普通鋼や多種の鉄合金が混合した低質の鉄スクラップとして再利用されている。当研究室では、過去にアルミ合金類を XRT・XRF ソーティングの組合せおよび LIBS ソーティングによって相互分離（水平リサイクル）するプロセスを開発してきた¹⁻³⁾が、これら鉄合金類についてもその可能性を探るべく基礎的な検討を行っている。本研究は昨年度⁴⁾に引き続き、鉄合金類の選別や相互分離を行う際に分析結果に大きく影響する要素と考えられる試料の表面状態や移動速度の影響を、LIBS 分析装置を用いて検討した。具体的には、レーザー照射時のプラズマの生成・減衰過程の高速度カメラによる観察、また LIBS 分析結果からプラズマの発光強度・温度・電子数密度などの算出を行い、それに及ぼす試料の表面粗度や傾斜角度そして移動速度の影響を探り、LIBS 現象の機構解明を行った。

2. 試料表面粗度の分析結果への影響

2.1 実験試料

スタンダードテストピース社から購入したステンレス鋼標準試料である SUS304 板材を用いた。

2.2 実験装置・方法

ステンレス鋼標準試料の表面を種々の表面粗度となるように異なる番手の研磨紙で研磨し（HERZOG 製回転研磨機、FORCIPOL202 型を使用）、それぞれに対して LIBS 分析を行った。LIBS 分析では、レーザー発振器として Q-switched Nd:YAG レーザーを発振する Nano L 90-100（Litron Lasers 製）を、分光・検出器として AvaSpec-ULS4096CL-EVO（AVANTES 製）を用い、それらを主体として図 1 のような装置を組み上げた。前報⁴⁾では、試料表面粗度と試料傾斜角度の増減により発光強度が大きく変化すること、そして、試料表面粗度の影響は Cr イオン線と Fe イオン線の Cr/Fe 発光強度比を、試料傾斜角度の影響は Cr 原子線と Fe 原子線の Cr/Fe 発光強度比を、それぞれ探ることで、LIBS 分析におけるこれらの影響を低減できることを報告した。また、島田らの先行研究⁵⁾では、互いの上位準位がほぼ等しく励起特性が類似している原子線同士、イオン線同士の組み合わせの発光強度比を用いることで、直線性の高い検量線が得られることが示されている。以上より、本研究では Fe、Cr の発光線を表 1 のように選択し、上位準位のほぼ等しい Cr・

Fe 発光線の強度比を用いることで、試料の表面粗度の影響を低減できるかの検討を行った。ここに、ローマ数字の I は原子線を、II はイオン線を示している。また各試料から発生したプラズマ形状等を、高速度カメラ（キーエンス製 VW-9000 型）を用いて観察した。この際、輝度の変化をトリガーとしてプラズマが発生した瞬間から撮影を開始し、4.35 μ s ごとにプラズマの撮影を行った。

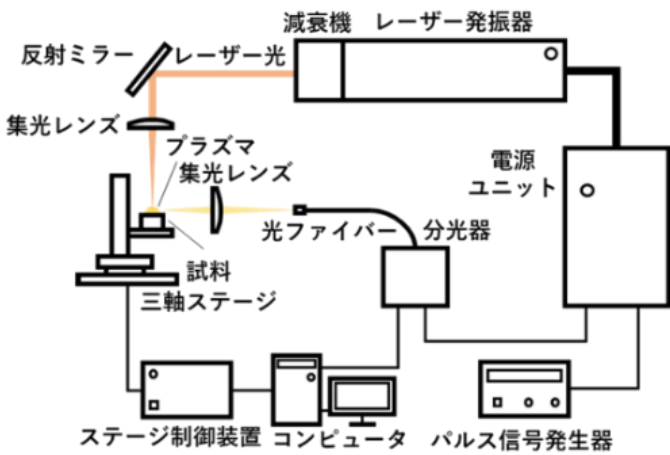


図 1 LIBS 分析装置の構成

表 1 分析した発光線の詳細

発光線名	波長 [nm]	遷移確率 [s^{-1}]	下位順位 [eV]	上位順位 [eV]
Fe II	245.878	2.31×10^8	3.199	8.240
Fe II	258.258	8.80×10^7	1.076	5.876
Fe I	344.061	1.71×10^7	0.000	3.603
Fe I	366.952	2.34×10^7	2.728	6.105
Cr II	286.674	1.20×10^8	1.492	5.815
Cr I	359.350	1.50×10^8	0.000	3.449

2.3 実験結果および考察

試料表面粗度と LIBS 分析により得られた原子線・イオン線 2 種の Cr 発光線の強度の関係をエラー! 参照元が見つかりません。に示す。試料表面粗度の指標として算術平均粗さを使用した。前報⁴⁾と同様、このような 1 μ m 程度の僅かな表面粗さでも発光強度が大きく変化することが分かった。発光強度の傾向としては、表面粗度の増加とともに原子線（Cr I 359.350 nm）・イオン線（Cr II 286.674 nm）ともに強度は増加傾向にあるが、いずれも算術平均粗さ①0.1~0.2 μ m および②1.0~2.0 μ m の領域に強度のピークがあり、特に原子線の発光強度ではその傾向が顕著であった。

図 3 は、異なる表面粗度の試料において発生したプラズマの高速度カメラによる撮影結果である。これらの映像から最大プラズマの大きさとして最大断面積を求め、それと試料表面粗度との関係を図 4 に示した。試料の算術平均粗さの増加とともにプラズマの最大断面積は徐々に増加する傾向にあるが、やはり領域①および②において極大値を示した。また、図 3 からは、表面粗度の増加に伴ってプラズマの寿命も増加することが分かる。Fe の各種原子線の発光強度からボルツマンプロットにより求めたプラズマ温度およびこのプラズマ温度からサハの電離式を用いて算出したプラズマ中の電子数密度と、表面粗度との関係を、それぞれ図 5 および図 6 に示す。Mustafa らの先行研究⁹⁾では、試料の算術平均粗さの増加に伴って試料の表面積が増加するため、照射されたレーザーの反射率が減少すると指摘されている。これを今回得られたプラズマの諸特性からより詳細に考察すると、以下のような仮説を導き出すことができる。つまり、①表面粗度の増加とともに試料の吸収するレーザーエネルギー量が増加し、蒸発・励起される試料量が増加する。それにより②発生するプラズマの断面積（プラズマの体積と正相関があると仮定）は増加し、プラズマ中の粒子数が増加するため原子線・イオン線どちらの発光強度も増加する。また、③発生したプラズマは照射されたレーザーからエネルギーを吸収するが、その量を一定と仮定すれば、プラズマ単位体積あたりで吸収するレーザーからのエネルギーはプラズマ体積の増加とともに減少するため、プラズマ温度そして電子数密度が減少し、励起された原子のイオン化率が減少する。したがって、④試料表面粗度の増加に伴って、原子線の発光強度の増加がイオン線のそれよりも大きくなる。

なお、この Mustafa ら⁹⁾の結果では、ステンレス鋼においてこの傾向は算術平均粗さ 0.15~1.26 μm の範囲で成り立っているが、本実験でも、②の領域（1~2 μm ）を上限として同様の傾向が確認された。しかし、それ以上の表面粗度では Cr 発光強度は低下しており、この領域ではマクロ的な表面の凹凸が複雑に影響するものと考えられた。

また、①の領域ではプラズマ温度と電子数密度が大きく低下していた。この表面粗度の試料は研磨を行っていない標準試料そのままの分析結果である。本研究で使用了した試料は圧延を施されているので、その状態の表面とその後に研磨された表面では、前者の方で原子密度が若干高いため、発生したプラズマが大きくなったものと考えられた。

LIBS ソーティングにおいては、不規則形状の試料が分析対象となるため、これら試料表面粗度の影響をなるべく低減することが肝要である。そこで、すべてのステンレス試料に含まれ

る Cr の発光強度を Fe の発光強度で除した Cr/Fe 発光強度比を採り、それと試料表面粗度との関係を図 7 に示した。同図より、上位準位が 3.449, 3.603 eV とほぼ等しい値である原子線同士の発光強度比が、また上位準位が 5.876, 5.815 eV とほぼ等しい値であるイオン線同士の発光強度比が、それぞれ試料表面粗度の影響を大きく低減することが分かる。これは試料表面粗度の増加により分析時に発生するプラズマ温度が減少し、上位準位の異なる発光線同士では、より高い上位準位に存在する粒子の存在割合がより低い上位準位のそれと比べて大きく減少するため、両発光強度の比が一定の値とならないものと結論付けられた。なお、この Cr/Fe 発光強度比を採ることによる表面粗度の影響の低下効果は、領域②以上の表面粗度の試料においても認められた。

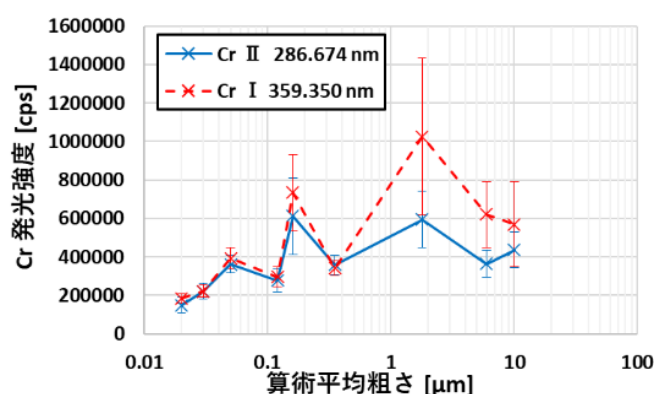


図 2 試料表面粗度と Cr 発光強度の関係

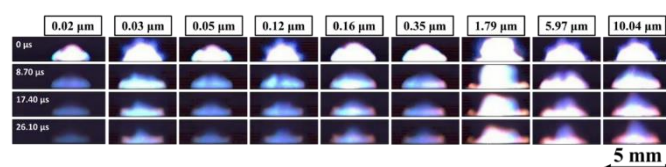


図 3 異なる粗度（上部の数値は算術平均粗さ）の試料表面から発生したプラズマの時間変化（高速度カメラ像）

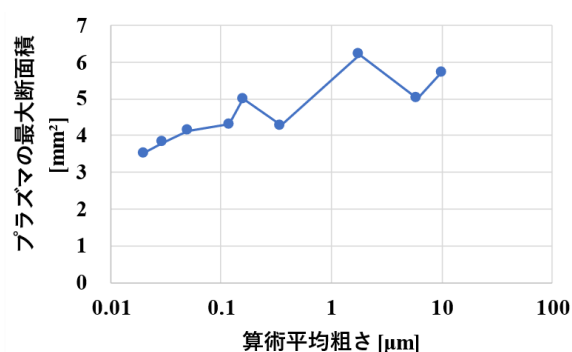


図 4 試料表面粗度とプラズマの最大断面積の関係

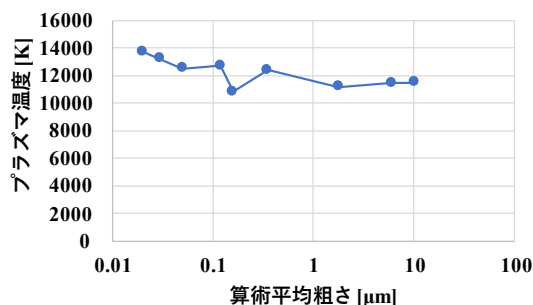


図 5 試料表面粗度とプラズマ温度の関係

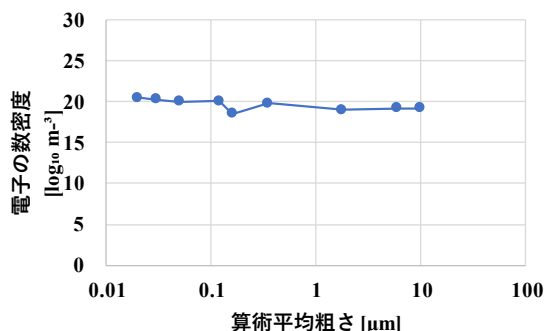


図 6 試料表面粗度と電子数密度の関係

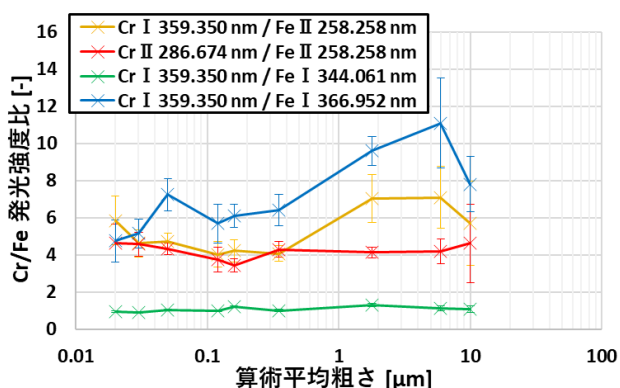


図 7 試料表面粗度と Cr/Fe 発光強度比の関係

3. 試料傾斜角度の分析結果への影響

3.1 実験試料

前章2.と同様にスタンダードテストピース社から購入したステンレス鋼標準試料である SUS304 試料を用いた。

3.2 実験装置・方法

使用した LIBS 分析装置は前章 2.と同様だが、試料を一方に傾斜させて分析を行った。ここでは発生したプラズマを、試料の傾斜方向とレーザー照射方向に対して垂直な方向から分析を行った。

3.3 実験結果および考察

試料傾斜角度と原子線・イオン線 2 種の Cr 発光線の強度との関係を図 8 に示す。試料傾斜角度の増加とともに原子線 (Cr

I 359.350 nm) とイオン線 (Cr II 286.674 nm) の発光強度は、傾斜角度 0→20°で増加し、その後減少するが、原子線の発光強度は 40°で一旦増加し、その後減少した。

図 9 は、異なる傾斜角度において発生したプラズマの高速度カメラによる撮影結果である。また、これらの映像から最大プラズマの大きさを最大断面積として求め、それと試料の傾斜角度との関係を図 10 に示した。図 9 より傾斜角度 10→80°ではプラズマの形状はレーザーの焦点付近を頂点とする山型のままであるが、傾斜角度の増加とともにプラズマの大きさと明るさは減少した。これは傾斜角度の増加に伴いレーザーの照射面積が増加し、それにより試料表面でのレーザーのエネルギー密度が減少し、発生するプラズマが低温化するためと推定された。

次に Fe の各種原子線の発光強度から前章と同様に求めたプラズマ温度および電子数密度と傾斜角度との関係を、それぞれ図 11 および図 12 に示した。また、レーザー照射痕であるクレータの面積と傾斜角度との関係を図 13 に示した。試料表面の傾斜角度の増加に伴い、レーザーの試料への照射面積が増加するためクレータ面積は増加するが、プラズマ温度と電子数密度は低下した。傾斜角度 20°まではクレータ面積の増加とともに蒸発・励起する試料量が増加し、原子線・イオン線ともに発光強度が増加する。しかし、それ以上の傾斜角度ではクレータ面積は増加するが、試料表面でのレーザーのエネルギー密度が減少するため、蒸発・励起する試料量は減少し、原子線・イオン線ともにその発光強度が減少すると考えられた。また、傾斜角度 40°ではこのプラズマ温度と電子数密度の減少が大きく、それによってイオン化率が低下し、イオン線の発光強度が減少し、逆に原子線の発光強度が増加すると推定された。

LIBS ソーティングにおいては、この試料傾斜角度についても試料表面粗度と同様、その影響をなるべく低減することが肝要である。そこで、前章 2.と同様に、すべてのステンレス試料に含まれる Cr の発光強度を Fe の発光強度で除した Cr/Fe 発光強度比を採り、試料傾斜角度との関係を図 14 に示した。同図より、上位準位が 3.449, 3.603 eV とほぼ等しい原子線同士の Cr/Fe 発光強度比が試料傾斜角度の影響を低減することが分かる。しかし、試料表面粗度の場合と異なり、イオン線同士の Cr/Fe 発光強度比は、上位準位がほぼ等しい発光線の組み合わせでも試料傾斜角度の影響を低減できなかった。イオン線の発光にはイオン化エネルギーが必要であり、原子線の発光に比べて高い上位準位が必要となるため、その上位準位に存在する粒子の割合は原子線のそれと比べプラズマ温度の低下とともに激減することになる。そして、試料傾斜角度の増加によるプラズマ温度の低下は試料表面粗度の増加によるそれと比べて大

きいため、イオン線同士の発光強度の比が一定の値とならないと考察された。

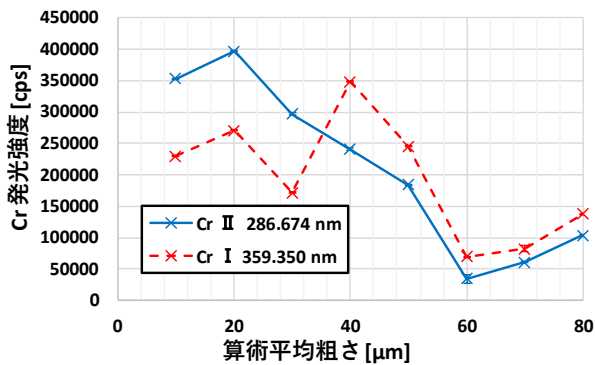


図 8 試料傾斜角度と Cr 発光強度の関係

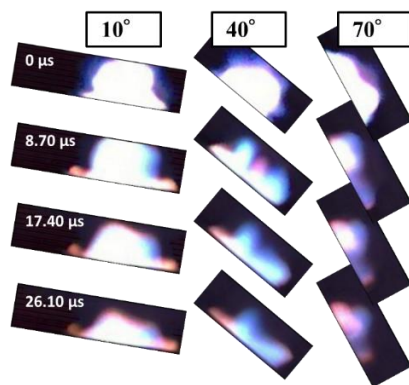


図 9 異なる傾斜（上部数値）の試料表面から発生したプラズマの時間変化（高速度カメラ像）

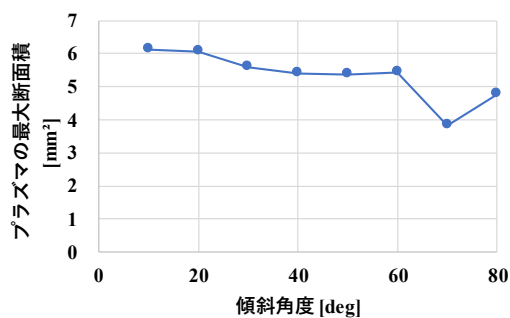


図 10 試料傾斜角度とプラズマ最大断面面積の関係

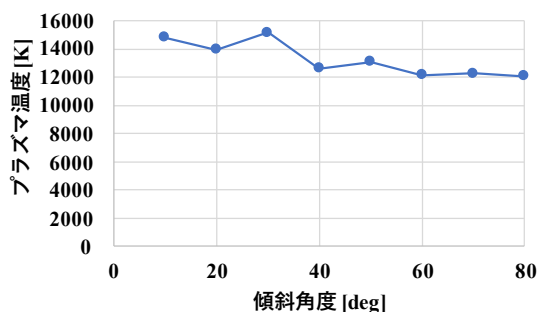


図 11 試料傾斜角度とプラズマ温度の関係

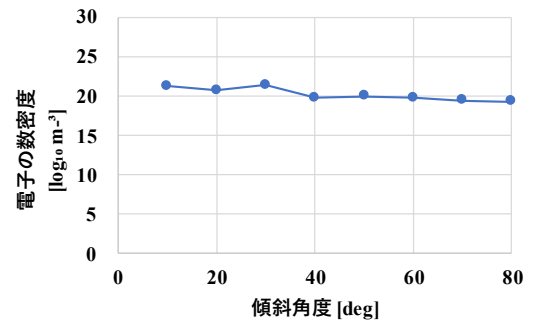


図 12 試料傾斜角度と電子数密度の関係

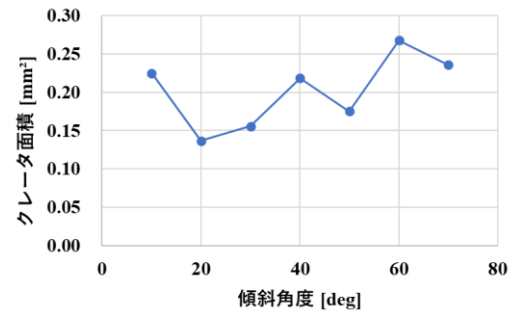


図 13 試料傾斜角度とクレータ面積の関係

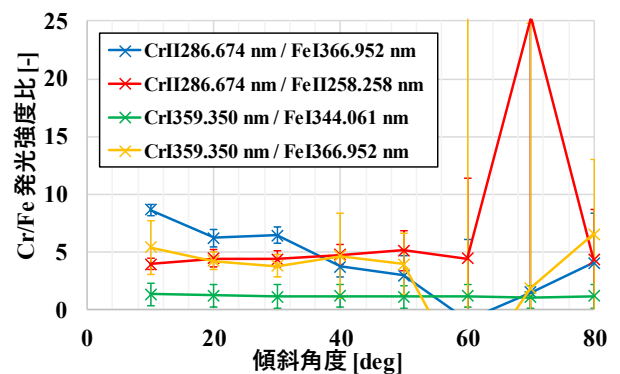


図 14 試料傾斜角度と Cr/Fe 発光強度比の関係

4. 試料移動速度の分析結果への影響

4.1 実験試料

前章 2., 3.と同様にスタンダードテストピース社から購入したステンレス鋼標準試料である SUS304 試料を用いた。

4.2 実験装置・方法

試料移動速度の LIBS 分析結果へ影響を調べるため、前章 2., 3.の LIBS 分析装置にベルトコンベア（NKE 製）を設置し、その上に試料を乗せ、コンベア速度を変えて LIBS 分析を行った。

4.3 実験結果および考察

前章 3.と同様に原子線・イオン線 2 種の Cr 発光線の強度と試料移動速度の関係、異なる試料移動速度において発生したプラズマの高速度カメラによる撮影結果、そして Fe の各種原子線の発光強度から前章と同様に求めたプラズマ温度および電子数密度と傾斜角度との関係を検討した。その結果、通常の選

別で用いられるベルトコンベア速度 0~3 m/s の試料移動速度範囲においては、Cr の原子線とイオン線の発光強度、プラズマの形状や断面積、そしてプラズマ温度、電子数密度は、いずれもほぼ一定であることが分かった。また、Cr の発光強度を Fe の発光強度で除した Cr/Fe 発光強度比も、試料移動速度にはほとんど影響されないことが分かった。

5. まとめ

本研究は、LIBS ソーティングによって鉄合金類の選別やそれらの相互分離を行う際に影響すると考えられる試料表面粗度や試料傾斜角度、試料移動速度について、それらの LIBS 分析結果に対する影響を検討した。また、その検討において得られた各種の結果から、LIBS 現象自体の考察を行った。

試料の表面粗度については、算術平均粗さ 0.1~0.2 μm および 1.0~2.0 μm の領域に Cr の原子線・イオン線ともに発光強度のピークが確認されたが、総じて算術平均粗さ 2.0 μm までは表面粗度の増加に伴って発光強度が増加する傾向を示した。このことは、試料表面粗度の増加に伴って、試料の吸収するレーザーエネルギー量、蒸発・励起される試料量、そして発生するプラズマの断面積のいずれもが増加することからも裏付けられた。また、Cr の原子線とイオン線を比較すると、発光強度は前者の方が大きかったが、この違いは、試料表面粗度の増加に伴うプラズマ体積の増加により、プラズマ単位体積あたりで吸収されるレーザーからのエネルギーが減少し、それによりプラズマ温度および電子数密度が減少して、励起された原子のイオン化率が減少するためと推定された。なお、算術平均粗さ 2.0 μm 以上では、Cr の原子線・イオン線ともに発光強度は減少しており、この領域では、表面のマクロ的な凹凸が複雑に影響すると推定された。

試料傾斜角度については、Cr の原子線・イオン線の発光強度はどちらも傾斜角度 0~20°で増加し、その後減少するが、原子線の発光強度は 40°で一旦増加し、その後減少した。これは傾斜角度 20°まではクレータ（レーザー照射痕）面積の増加とともに蒸発・励起する試料量が増加し、Cr の原子線・イオン線ともに発光強度が増加するためと推定された。それ以上の傾斜角度では、クレータ面積は増加するが、試料表面でのレーザーのエネルギー密度が減少するため蒸発・励起する試料量が減少し、Cr の原子線・イオン線ともにその発光強度が減少すると考えられた。そして傾斜角度 40°ではプラズマ温度と電子数密度が大きく減少し、それによってイオン化率が低下することで、イオン線の発光強度が減少し、相対的に原子線の発光強度が増加すると推定された。

試料移動速度については、通常の LIBS ソーティングでのベルトコンベア速度である 0~3.0 m/s の範囲では、LIBS 分析結果にほとんど影響を与えないことが分かった。

LIBS ソーティングにおいては、不規則形状の試料が分析対象となるため、上記の試料表面粗度や傾斜角度の影響をなるべく低減することが肝要だが、これは、上位順位のほぼ等しい Cr と Fe の原子線同士の Cr/Fe 発光強度比を採ることで解決できることが判明した。

6. 参考文献

- 1) S. Owada, K. Tsuchiya, A. Takasugi, Y. Kato, T. Funakoshi, and H. Tanno: Novel Process of Aluminum Recycling by Combining XRT and XRF Sorting, Sensor Based Sorting 2012 (Aachen), pp. 1-7, 0418, (2012)
- 2) S. Owada, K. Tsuchiya, A. Takasugi, Y. Kato, T. Funakoshi, and H. Tanno: Novel Process of Aluminum Recycling by Combining XRT and XRF Sorting, Sensor Based Sorting 2012 (Aachen), pp. 1-7, 0418, (2012)
- 3) S. Owada, T. Hatano, R. Togawa, K. Wagatsuma, S. Kashiwakura, and T. Nakamura: Influence of Various Parameters in LIBS for the Application to Sorting, Sensor Based Sorting & Control 2016, Aachen, pp. 1-10, 0223, (2016)
- 4) 米山基樹, 笛木雄大, 大和田秀二, 柏倉俊介, 清水孝太郎, 千賀太喜: LIBS ソータによる鉄合金相互分離の可能性, 資源・素材学会春季大会講演要旨集, pp. 1-6, (2022)
- 5) 島田温彦, 我妻和明: レーザー誘起プラズマ発光分光法における鉄-クロム合金の原子化及び励起挙動の解析と検量線の作成, BUNSEKI KAGAKU, 60(1), pp. 59-65, (2011)
- 6) H. Mustafa, M. Mezera, D.T.A. Matthews, and G.R.B.E. Römer: Effect of surface roughness on the ultrashort pulsed laser ablation fluence threshold of zinc and steel, Applied surface science, 488, pp.10-21, (2019)