

LIBSによる合金スクラップの選別

葛谷 幹夫*

Sorting of Metal Alloy Scrap by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Mikio KUZUYA*

(Received February 25, 2019)

A laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) system for sorting metal alloy scrap was developed by combining a pulsed Nd:YAG laser with a compact fiber-optic spectrometer having a CCD array detector. In order to reduce the effect of the changes in the sample height, an objective lens having a long focal length of 600 mm was used to generate plasmas, and the method of internal standard, which normalizes the line intensity of the analyte element to the line intensity of the matrix element, was used. The LIBS system was applied to the sorting of brass and stainless steel, and these metal alloys were classified successfully into the requested categories.

Keywords: LIBS, a pulsed Nd:YAG laser, sorting, brass, stainless steel

1. 緒 言

各種金属のリサイクルは省資源、省エネルギーの観点から極めて重要で、例えばアルミニウムは融点が低いいため容易に溶解でき、リサイクルに必要なエネルギーは新アルミニウム地金を製造する場合に比べて5%以下となり、省エネルギーに大いに貢献できる。しかも、アルミニウム合金スクラップは製品毎に添加元素が異なるため、溶解する前に元の合金系に選別できれば、いわゆる”product to product”の水平リサイクルが可能となり、アルミニウム合金スクラップの再利用率の大幅な向上が期待できる。このため、近年、合金スクラップの選別法として、レーザ誘起ブレイクダウン分光法 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) が注目され、研究が行われている^{1,2)}。

LIBS^{3,4)}は高出力パルスレーザを試料に集光照射した際に生成されるプラズマを分光分析して、試料の元素分析を行う方法で、試料を前処理せずに大気中で直接分析でき、しかも簡単な操作で瞬時に多元素の同時分析できるため、金属スクラップのオンサイト分析法として極めて

て有用な分析法である。

著者らは、これまでに高性能LIBSシステムを開発するとともに、定量分析に最適な分析条件等について明らかにしてきた⁵⁻¹³⁾。そして、先の論文¹⁴⁾では、LIBSによるアルミニウム合金スクラップの選別の可能性について検討した。その結果、開発したLIBS装置は1ショットのレーザパルスでアルミニウム合金の分析が可能で、スペクトル線強度測定に内標準法を用いることにより、スクラップの形状の影響を受けずにアルミニウム合金スクラップを選別できることを示した。

その後、LIBSによる合金スクラップ選別の実用化を目的としてLIBS装置の改良を行うとともに、アルミニウム合金以外の合金の選別の可能性について調べた。本論文では、改良したLIBS装置の概要と試作装置による真鍮とステンレスの選別実験について述べる。

2. 実験

2.1 実験装置と方法

改良したLIBS装置の構成をFig.1に示す。本装置は、基本的には先の論文で報告した装置と同様である。レーザ

* 電気電子システム工学科 (Department of Electrical and Electronic Engineering)

にはNd:YAGレーザ(Lumonics, HY-400)をQスイッチモードで使用し、対物レンズ($f=600\text{ mm}$)で試料に集光照射する。レーザ生成プラズマはコリメータレンズ($f=10\text{ mm}$)と光ファイバーにより分光器に導かれスペクトル測定される。レーザパルスエネルギーは、大気中での合金分析に最適な30mJに設定した。ここでは変更した分光器および試料ステージについて簡単に説明する。

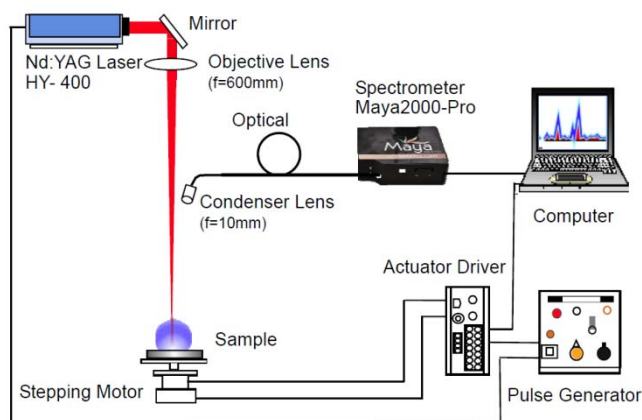


Fig.1 Schematic diagram of the LIBS sorter system

まず、分光器を従来のHR2000(Ocean Optics)からMaya2000Pro(Ocean Optics)に変更した。両分光器の仕様をTable1に示す。Maya2000 Proは裏面入射型CCD検出器の採用によりHR2000に比べて高感度でスペクトル測定でき、波長分解能やA/D分解能の点でも優れている。Fig.2に両分光器で観測されたアルミニウム合金中の銅のスペクトルを示す。この結果から、Maya2000 ProはHR2000に比べてシャープでS/Nの良いスペクトルが観測でき、波長分解能で約2倍、スペクトル線強度で約5倍の改善が得られることが分かる。

次に、従来の装置では試料を1個ずつステージにセットして分析していたが、今回、試料ステージを回転することにより連続分析できるようにした。試料は等角度に

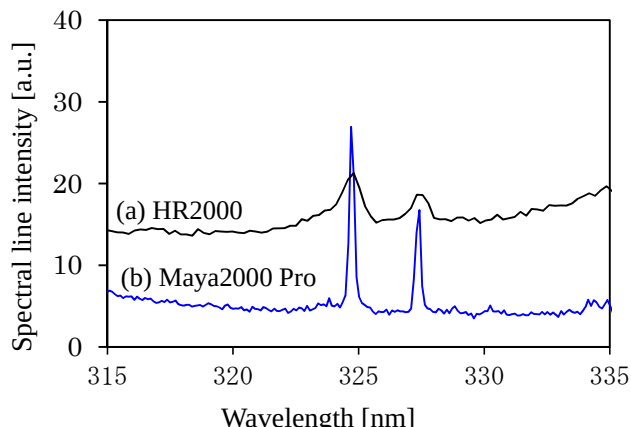


Fig.2 Comparison of spectra obtained by spectrometers of (a) HR2000 and (b) Maya2000 Pro.

分けられてステージ上に配置される。そして、1つの試料にレーザパルス照射して分析後、回転して次の試料を分析する。Fig.3は60° 間隔で6個の試料を配置した例である。ステージの回転はオリエンタルモーター社のステッピングモーター(AZM66AK & AZD-KD)を用い、LIBS装置とのタイミングは研究室で製作したパルスジェネレータにより制御した。なお、ステッピングモーターの回転角度の設定はオリエンタルモーター社のソフトMEXE02により行った。

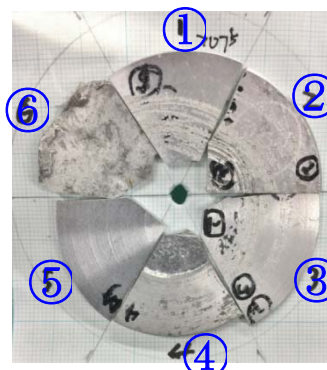


Fig.3 Arrangement of samples.

Table 1 Specification of Spectrometers

	HR2000	Maya2000 Pro
Detector	ILX511 (Sony) linear silicon CCD array	S10420 (Hamamatsu) back-thinned 2D FFT-CCD sensor
Wavelength range	245–685 nm	199–423 nm
Grating	600 lines/mm	1200 lines/mm
Slit width	5 μm	5 μm
A/D converter	12 bit	16 bit
S/N ratio	250:1	450:1
Size	148.6×104.6×45.1mm	148.6×109.3×50.4mm
Weight	570g	960g

スペクトル線強度の測定、検量線の作成および合金の成分元素分析には、従来のアルミニウム合金選別用ソフトに真鍮およびステンレスの選別プログラムを追加したソフトを用いた。

2.2 試料

本実験では2元合金の真鍮と鉄合金のステンレスの選別を行う。検量線作成用の標準試料として、真鍮はMBH社の標準試料(B1C, B3E, B5D, B7D, B9E)を用い、ステンレスは日本鉄鋼協会の検量線用専用綱シリーズA(150-5, 151-5, 152-5, 153-5, 155-5)とMBH社の標準試料

(11XHPC2L, 11XHPC3J, 13X17003A, 13X30403A, 13X31603B)を用いた。Table.2は各標準試料の組成で、ステンレスは主要添加元素のクロムとニッケルの組成を示す。

Table 2 Chemical composition of standard samples (wt%)

(a) Brass			(b) Stainless steel		
Sample	Zn	Cu	Sample	Cr	Ni
B1C	46.5	53.5	150-5	0.38	4.11
B3E	36.1	63.8	151-5	0.15	2.92
B5D	24.5	75.1	152-5	0.52	1.96
B7D	14.5	85.4	153-5	1.01	0.97
B9E	4.9	95.0	155-5	3.06	0.04
			11XHPC2L	1.51	0.39
			11XHPC3J	1.48	2.18
			13X17003A	11.89	11.90
			13X30403A	18.25	7.92
			13X31603B	16.89	10.07

3. 実験結果

真鍮およびステンレスの検量線作成には、アルミニウム合金の選別実験と同様、成分元素と母体元素のスペクトル線強度比を用いる内標準法を用いた。

3.1 検量線

真鍮は銅と亜鉛の2元合金のため、いずれか1つの元素についての検量線を作成すれば良い。Fig.4は亜鉛の検量線で、分析線にはZn I 334.5 nmを用い、銅のスペクトル線Cu I 236.3 nmとの強度比を縦軸に、亜鉛の濃度を横軸にとってプロットしたものである。スペクトル線強度は10回の測定の実値である。元素濃度とスペクトル線強度比の間に比例関係が成立し、検量線は直線となる。

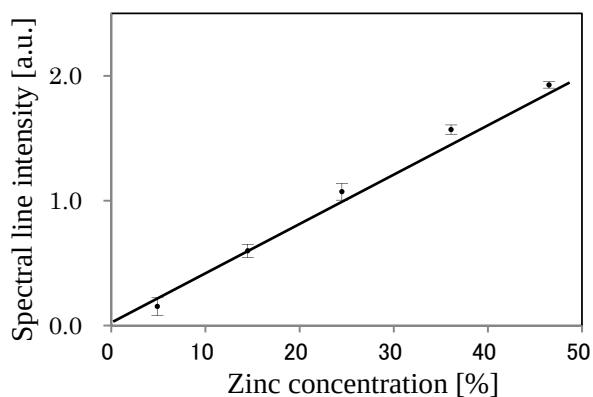


Fig. 4 Calibration curve for the analysis of Zinc in brass samples obtained with the analytical lines of Zn I 334.5 nm.

次に、ステンレスの成分元素のクロムとニッケルの検量線を作成した。Fig.5はその結果で、分析用スペクトル線として、クロムはCr I 359.3 nm, ニッケルはNi I 229.75 nmを用い、鉄のスペクトル線Fe II 259.9 nmとの強度比を縦軸に、元素濃度を横軸にとってプロットしたものである。Fig.5(a)のクロムの検量線はスペクトル線の自己吸収の影響により湾曲しているが、(b)のニッケルの場合は元素濃度とスペクトル線強度比の間に比例関係が成立し、検量線は直線となる。

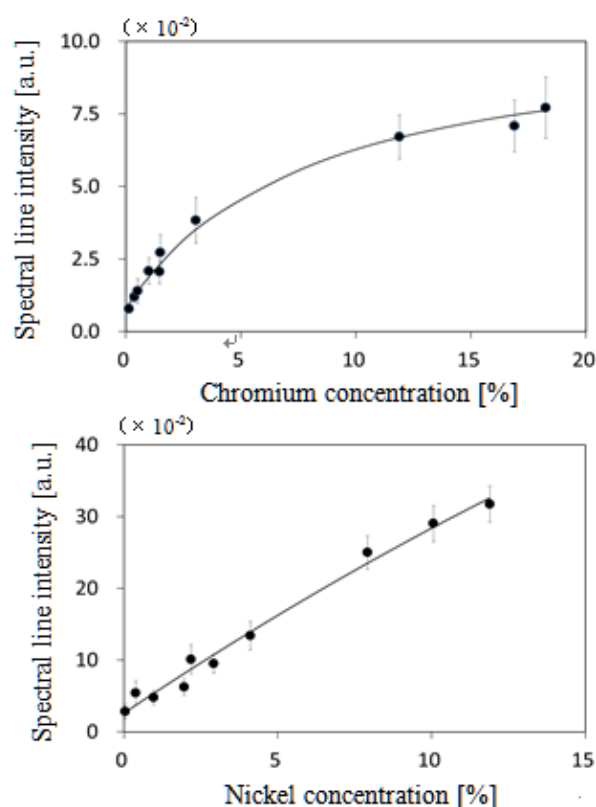


Fig. 5 Calibration curve for the analysis of (a) chromium (Cr I 359.3 nm) and (b) nickel (Ni I 229.75 nm) in iron alloy samples

3.2 合金の選別

まず、Fig.4の検量線を用いて真鍮の選別実験を行った。真鍮は銅と亜鉛の合金で、亜鉛の添加量によって特性が大きく変わり、亜鉛含有量によって雷管用銅(Zn:1~2%)、丹銅(4~22%)、黄銅(28~43%)に分類されている。さらに、黄銅は七三黄銅(28~32%)、65/35黄銅(32~37%)、六四黄銅(37~43%)に分類されている。本研究では、真鍮の選別アルゴリズムとして、Fig.6に示すように各合金の亜鉛の上限濃度の違いを利用する方法を採用した。Fig.6に基づいて作成した選別ソフトにより、標準試料B7Eとニラコ社の真鍮913513(Cu:65%,Zn:35%)を選別し

た．Table3は、各試料について3回ずつ分析して得られた亜鉛と銅の濃度および選別結果で、B7Dは丹銅、真鍮913513は65/35黄銅に選別されている．

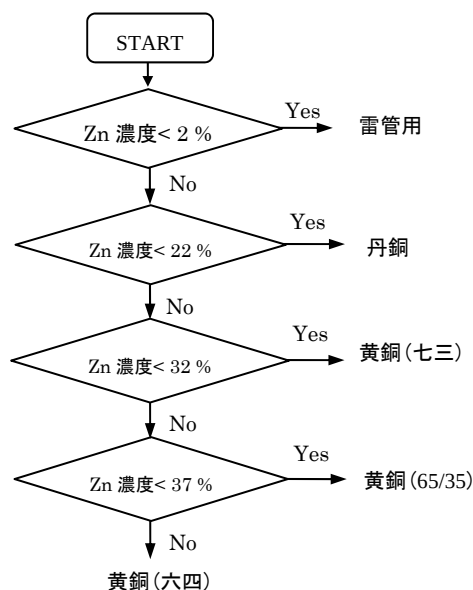


Fig. 6 Classification method of brass samples into five groups.

Table 3 Sorting results of brass samples by LIBS

sample	Zn 濃度(%)	Cu 濃度(%)	選別結果
B7D	14.6	85.4	丹銅
	14.3	85.7	丹銅
	14.9	85.1	丹銅
913513	35.8	64.2	黄銅(65/35)
	35.4	64.6	黄銅(65/35)
	36.4	63.6	黄銅(65/35)

ステンレスは鉄に10%以上のクロムを加えた合金鋼で、主要添加元素にニッケルを含むSUS300番台とニッケルを含まないSUS400番台に大別される．このため、ステンレスをSUSの300番台と400番台に選別することにより、ステンレス綱スクラップを有効にリサイクルすること

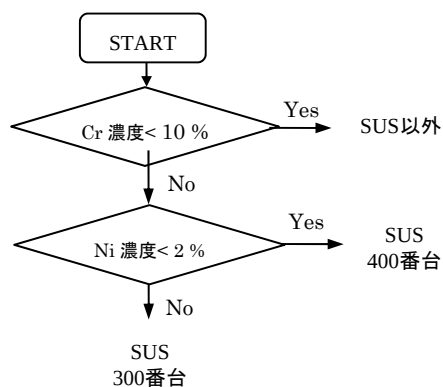


Fig. 7 Classification method of stainless steel samples into two groups(300's, 400's).

ができる．Fig.7は選別アルゴリズムの一例で、まずクロム濃度でステンレスを選別し、次にニッケル濃度でSUSの300番台と400番台に選別する．ニラコ社から購入した5種類のステンレス(SUS301, 302, 303,304, 430)を分析した結果、SUS301, 302, 303, 304は300番台に、SUS430は400番台に選別された．

以上の結果から、開発したLIBS装置はアルミニウム合金に加えて、真鍮やステンレス鋼等の金属合金の選別に利用できることが確認できた．今後は、試料の移動および振り分け装置と組み合わせることによりLIBSソータの実用化を図る予定である．

参考文献

- 1) P. Werheit, C. Fricke-Begemann, M. Gesing and R. Noll: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **26**, 2166 (2011).
- 2) J. Gurell, A. Bengtson, M. Falkenström and B.A.M Hansson: *Spectrochim. Acta Part B* **74-75**, 46 (2012).
- 3) D. A. Cremers, L. J. Radziemski: "*Laser-Induced Plasmas and Applications*", Edited by L. J. Radziemski, R.W. Solarz and D.A. Cremers, p. 351 (1989), (Marcel Dekker, New York).
- 4) J. P. Singh, S. N. Thakur: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, (Elsevier Science, Amsterdam, 2007).
- 5) M. Kuzuya, O. Mikami: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1568 (1990).
- 6) M. Kuzuya, O. Mikami: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**, 493 (1992).
- 7) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, O. Mikami: *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1659 (1993).
- 8) M. Kuzuya, H. Aranami: *Spectrochim. Acta Part B* **55**, 1423 (2000).
- 9) M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama: *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 957 (2003).
- 10) T. Yasuda, and M. Kuzuya: *Bunseki Kagaku*, **54**, 637 (2005).
- 11) B. Chen, M. Kuzuya and T. Yasuda: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **55**, 191 (2006).
- 12) B. Chen, H. Kano, and M. Kuzuya: *Anal. Sci.* **24**, 289 (2008).
- 13) D. Jiang, H. Kano, and M. Kuzuya: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **58**, 71 (2009).
- 14) M. Kuzuya: *Bunseki Kagaku*, **62**, 109 (2018).