レーザ誘起ブレイクダウン分光法による
狭隘部にある高温状態の鋼に付着した塩分の計測

江藤　修三
電力中央研究所（〒240-0196　神奈川県横須賀市長坂 2-6-1）

Measurement of salt attached on steel with high temperature in narrow gap by laser-induced breakdown spectroscopy

Shuzo ETO
Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka city, Kanagawa 246-0196

Abstract: The measurement system for a deposited salt on a steel by use of the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) have developed. The system is suitable for the monitoring the stress corrosion cracking of steel because the chloride ion concentration is one of the important factor for occurring the cracking. In order to apply the system for monitoring the corrosion environment about a canister for the dry storage of spent nuclear fuel in concrete cask, the compact device was developed to perform LIBS measurement in narrow gap. In addition, the effects of the surface temperature condition of the steel on the measurement of salt by use of LIBS was evaluated because the canister is heated by the decay-heat of nuclear materials. Experimental results show that the chlorine emission intensity was not affected by the temperature of steel when the surface temperature is set from room temperature to 200 degree Celsius.
Key Words: Laser-induced breakdown spectroscopy, deposit salt, chlorine, high temperature, narrow gap

1. はじめに

一般的に，鋼の塩化物による応力腐食割れは，鋼種と鋼の残留応力および塩化物イオン濃度が一定の条件を満たす場合に生じる．オーステナイトステンレス鋼は使用済核燃料の中間貯蔵用容器（キャニスタ）に使用されており，キャニスタの健全性を確認するために，応力腐食割れの発生の有無を検査する方法の開発が進んでいる [1]．検査では，応力腐食割れの発生に寄与する塩化物イオン濃度を計測することが重要と考えられるため，レーザ誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）による付着塩分の計測法の開発を進めてきた [2]．

コンクリートキャスクと呼ばれる貯蔵方式では，放射線の遮蔽のためにキャニスタがコンクリート容器に収納されている．貯蔵中のキャニスタ表面の塩化物イオン濃度を計測するためには，コンクリート体とキャニスタとの狭隘な隙間を計測機器が通過し，燃料の崩壊熱により高温状態であるキャニスタ表面を計測する必要がある．

本研究では，狭隘部での計測を想定し，高温状態にある鋼試験片に付着した塩分を LIBS 計測し，高温状態が計測に及ぼす影響について調べた．

2. 狭隘部計測用機器の開発

LIBS を狭隘部にて行うために，レーザ光の集光とプラズマ発光の受光を行う光学素子を備えた機器（集光系）を開発した [3]．Fig.1 に装置の概要を示す．レーザ光が集光系に入射されると焦点距離は 70 mm のレンズにより集光され，その後に穴付きミラーの穴をレーザ光が通過して試験片表面に照射される．レーザ光照射により生じたプラズマの発光は穴付きミラーで反射して，集光系と接続されている光ファイバに導かれる構造となっている．

レーザ光の集光位置を試験片表面に設定して LIBS を行うが，この時に試験片表面から集光系までの距離は 6 mm 程度となる．したがって，集光系も熱影響を受けるが，試験片を後述する方法で 200℃まで加熱した場合においても，光学素子の光学特性などは変化しないことを確認した．

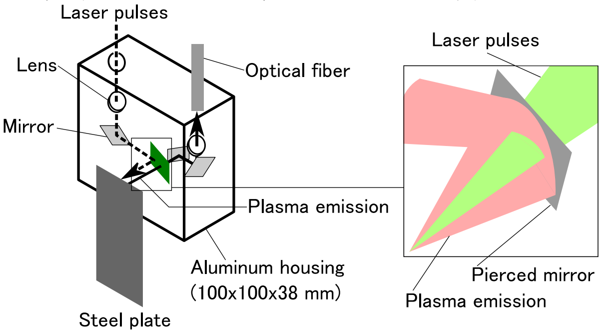

Figure 1. Developed device for measurement in narrow gap.

3. 実験方法

実験方法を Fig. 2 に示す．SUS430 試験片（75×75×2 mm）を設置するアルミ製治具に平板ラバーヒータを貼り付け，治具で試験片を置く面以外

を耐熱ゴムで覆うことにより，試験片表面温度が一様になるようにした．そして，K 型熱電対を用いて温度を測定しながら温度調節器を用いて試験片表面温度を調節した．

実験ではレーザ光（Nd:YAG レーザ，波長 532 nm，繰り返し 10 Hz，エネルギー30 mJ）を用いてプラズマを生成した。この時，試験片の上部に集光系を設置し，試験片を入れ替えても光学系を変更する必要が無いようにすることで，試験片の加熱と交換を行っても試験片表面温度以外の実験条件が変化しないようにした．また，レーザ光の照射により表面の塩分は除去されてしまうため，試験片とヒータを支持する治具をステージにより移動しながらレーザ光を照射することにより，塩分が付着している箇所に各レーザパルスが照射されるようにした．

レーザ光の発生と同期して出力される信号をインテンシファイア付き CCD カメラ（ICCD）のトリガに用いることにより，レーザ光の照射とプラズマ発光の受光を同期させた．今回行った実験の典型的な計測条件は，ICCD カメラのゲート幅 20 μs、遅延時間 0.5 μs、分光器のグレーティング刻線数 1200 g/mm である．

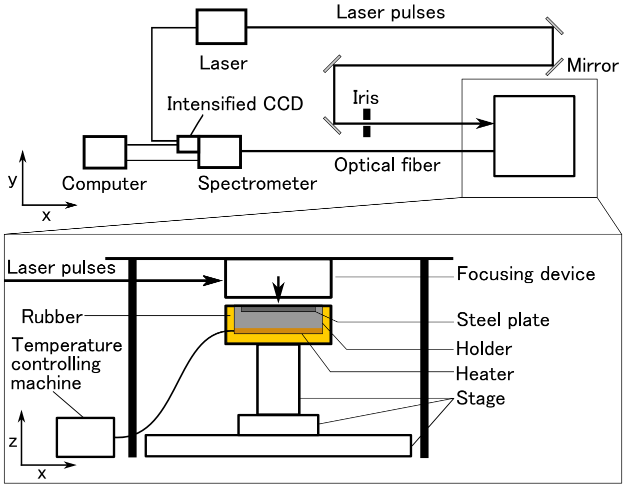

Figure 2. Experimental setup of LIBS for a heated plate.

4.　実験結果

Figure 3 に，塩素の輝線（837.59 nm）の発光強度の塩化物イオン濃度依存性を示す．ここで，プロットとエラーバーはデータ 50 点の平均値と標準偏差を示している．図より各プロットにおける標準偏差が大きい原因として，付着塩分の空間的なムラが挙げられる．ムラにより，濃度が局所的に低い位置や高い位置を計測することで塩素の発光強度の標準偏差は大きくなったと考えられる．LIBS では塩素の発光強度の平均値が塩化物イオン濃度に対して単調に増加することを利用して塩化物イオン濃度を定量するが，試験片表面温度を室温から 200℃まで変化させた場合，塩素の発光強度は塩化物イオン濃度 0～0.4 g/m^2 の範囲においてほとんど変化しなかった．これまでに，試験片温度に対して塩素の発光強度がわずかに増加する傾向であると報告したが [4]，その後に試験片の加熱が均一となるように装置を改良したことや，集光系などの光学系を変更せずに試験片を交換できる Fig. 2 のような実験方法を構築したことにより，今回の実験条件の範囲では塩素の発光強度の変化が無いことが明らかとなった．

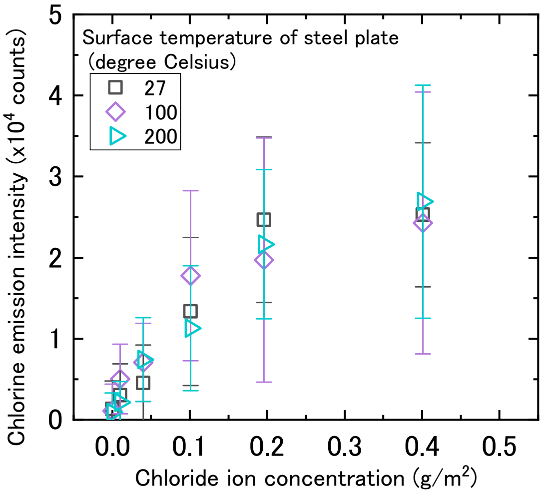

Figure 3. Dependence of chlorine emission intensity on chloride ion concentration with various surface temperature of plate.

5.　まとめ

鋼に付着した塩分を LIBS により計測する場合に，鋼の温度が塩素の発光強度に及ぼす影響について実験的に評価した．実験にあたって，狭隘部での計測が可能となるように，穴付きミラーを用いた集光系を開発した．そして，塩分が付着した鋼試験片を計測することにより，試験片表面温度が室温から 200℃，塩化物イオン濃度 0～0.4 g/m^2 の条件では塩素の発光強度の塩化物イオン濃度依存性がほとんど変化しないことが分かった．

参考文献

1）C. J. Lissenden, S. Choi, H. Cho, A. Motta, K. Hartig, X. Xiao, ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference (2016) PVP2016-63312, pp.1-10.
2）S. Eto, J. Tani, K. Shirai, T. Fujii, Spectrochim. Acta B, **87** (2013) 74-80.
3）江藤　修三，電中研報告 H17008（2017）pp.1-16.
4）江藤　修三，藤井　隆，第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015). p.04-419.