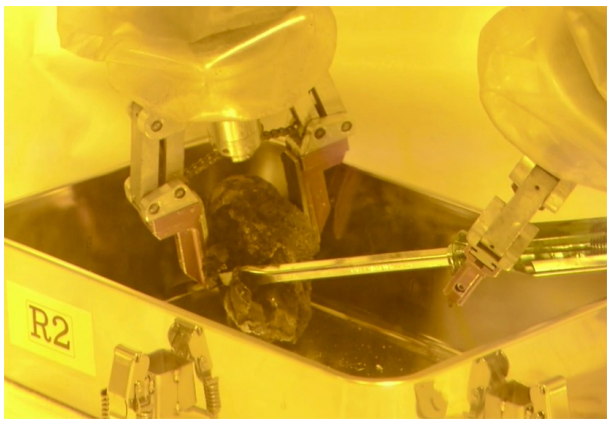
核燃料トピックス 2-1

1Fデブリサンプル分析に向けた取り組みの紹介



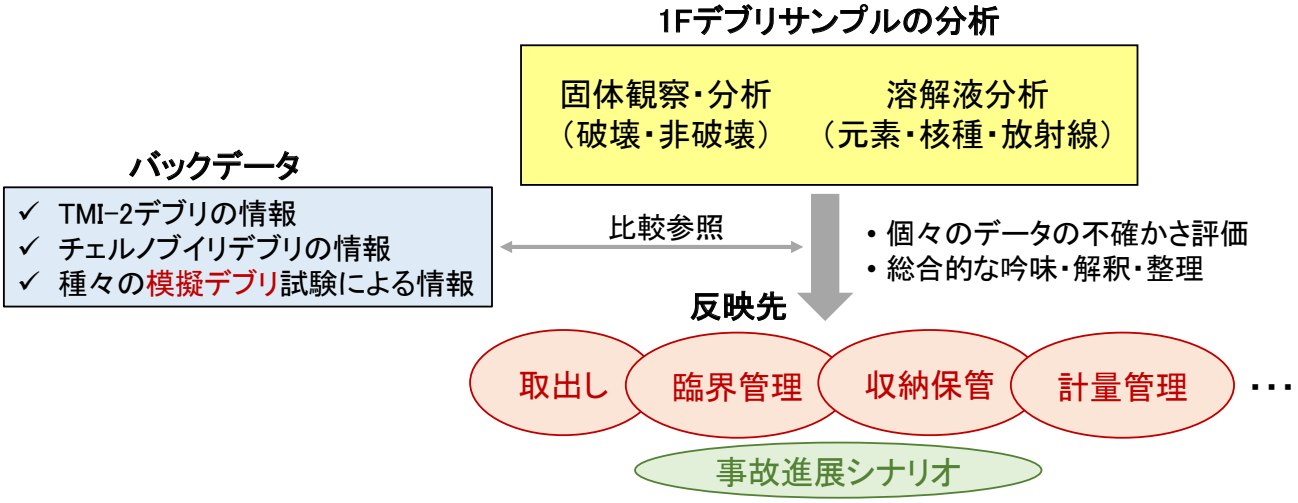
原子力機構 原子力科学研究所
原子力基礎工学研究センター
高野　公秀

内　容

- 1Fデブリサンプルの分析について
  - ✓分析の目的・意義
  - ✓燃料デブリの取扱い環境
  - ✓想定される分析項目と反映先
  - ✓基本的な分析フロー
  - ✓茨城地区のホットセル施設
- 補助事業「燃料デブリの分析精度の向上」（R2年度）について
  - ✓溶解手法の相違
  - ✓元素分析手法の相違
  - ✓元素分析の不確かさ評価
  - ✓各機関の分析結果の比較
  - ✓次のステップ（R3～4年度）

1Fデブリサンプル分析の目的・意義

- 廃止措置を確実に進めるためには、燃料デブリの安全な取出し・保管が不可欠
- 本格的な取出し作業の前に、小さな試料（デブリサンプル）を採取し、デブリ性状について可能な限り多くの情報を引き出したい
- JAEA大熊・分析研究センターの第2棟が竣工し稼働するまで、当面はデブリサンプルを茨城地区のホットセル施設に輸送し、観察・分析する予定になっている



燃料デブリの取扱い

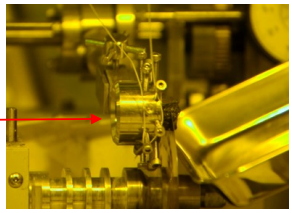
- 基本的にホットセルで遠隔操作により対応（セル内の機器類も遠隔操作に対応した設計）
- 少量分取した溶解液や、加工した微細試料片はセル外の許可のある設備（GB、フード、分析装置類）で使用可能
- 核燃料使用許可は、「使用済燃料」の枠内で、さらに「1F燃料デブリ」としての許可が必要

試料搬出入のイメージ
（輸送容器を接続）

コンクリートセル
（重量測定、加工、溶解等）

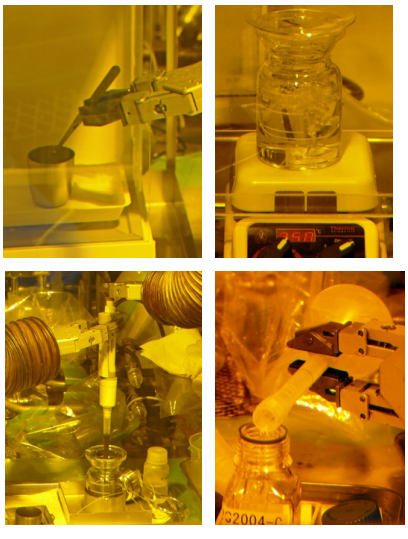
鉛セル
（光学顕微鏡、SEM、XRD等）

切断用把持治具
（異形試料に対応）



切断時の様子
（ダイヤモンド回転刃）

GBに接続した装置の例
（TIMS：表面電離型質量分析）

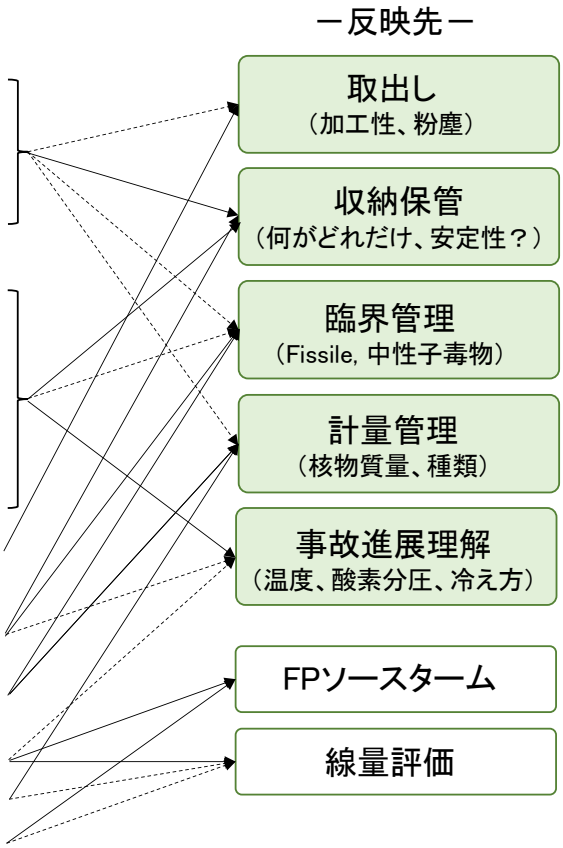


分取・溶解・定容等の遠隔操作の例

（写真はJAEA原科研の燃料試験施設とBECKY）

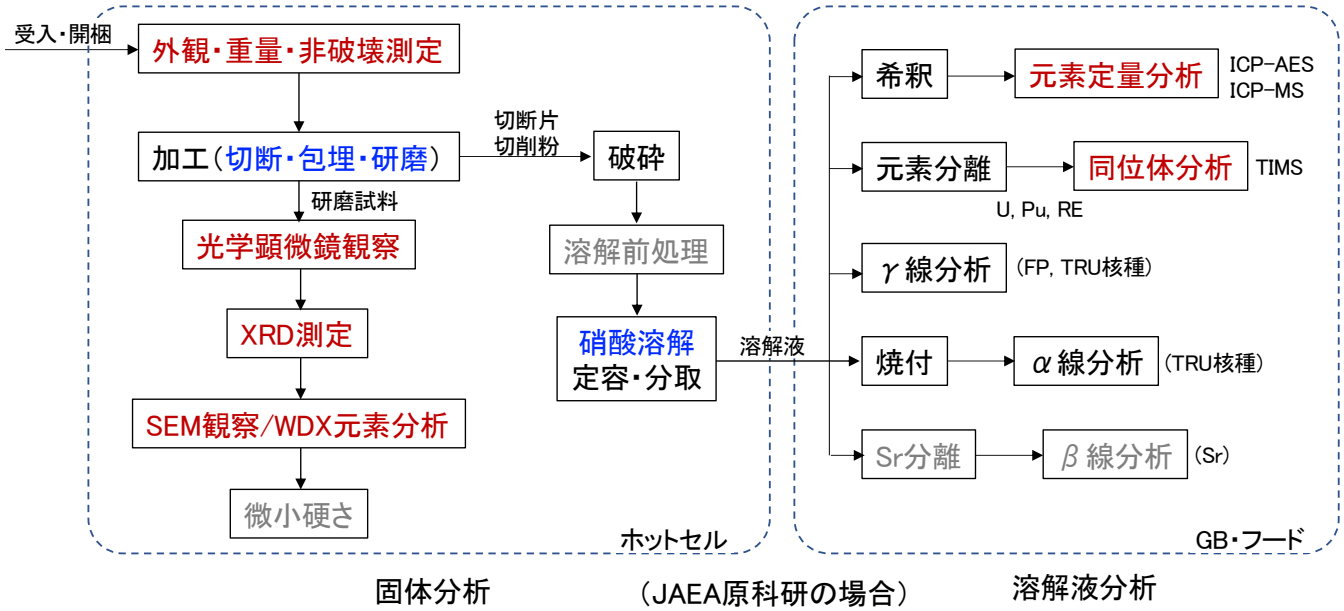
1Fデブリサンプルで想定される分析項目と反映先

試料状態	分析手法・装置	得られる情報
塊状	ペリスコープ等	外観、形状、寸法
	電子天秤	重量
	液浸密度計	かさ密度
	X線CT	内部の概略密度分布
↓ 切断、包埋、研磨等の加工		
固体断面	X線回折	結晶系、化学形
	光学顕微鏡	組織、酸化物/金属判別
	SEM/EDX/WDX	組織・入り混じり、 面平均/生成相ごとの元素組成
	TEM/EDX(←FIB)	極微細組織、結晶系、元素組成
	SIMS(←FIB)	表面局所元素/同位体組成
	マイクロビッカース	生成相ごとの微小硬さ
↓ 酸溶解(破砕、アルカリ融解処理等含む)		
溶解液	ICP-AES, ICP-MS	平均的な元素組成
	TIMS(←元素分離)、 ICP-MS	平均的な同位体組成 (U, Pu, 希土類等)
	γ線スペクトル	FP・TRU核種検出・定量
	α線スペクトル	TRU核種検出・定量
	β線スペクトル	Sr定量



基本的な分析フロー

- 1cm程度の塊状試料であれば、下図のフルメニューが可能(要求精度により測定数等を調整)
- 数mm程度の小粒子やスラッジ状の場合、目的と重要度に応じてメニューを絞ることになる
- 当初の採取方法は、ワイヤブラシ状治具で小粒子をからめ取る方法や、採血管式減圧容器で水と共にスラッジを吸入する方法が検討されている(A型輸送容器規模、メニュー限定)
- 試料サイズに応じた事業所ごとの分析フローチャートをCLADSで取りまとめ



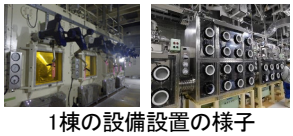
1Fデブリサンプル受入を想定している茨城地区のホットセル施設

施設写真はJAEA及び各社webページより拝借

オンサイト

- 東電1F
- JAEA大熊分析・研究センター

大熊 1棟
（低・中線量のガレキ類、
水処理二次廃棄物等）



1棟の設備設置の様子

東海村

- JAEA 原子力科学研究所（**RFEF**、**BECKY**）
- ニュークリア・デベロップメント(株)（NDC）

NDC ホットセル

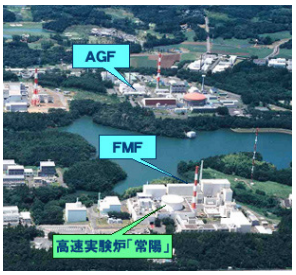
燃料試験施設（RFEF）

バックエンド研究施設（BECKY）

大洗町

- JAEA 大洗研究所（**FMF**、**AGF**）
- 日本核燃料開発(株)（NFD）

NFD ホットラボ棟



JAEA 大洗研

照射燃料集合体試験施設
（FMF）

照射燃料試験施設（AGF）

経産省補助事業「燃料デブリの分析精度の向上」について

「廃炉・汚染水対策事業費補助金（燃料デブリの分析精度の向上
及び熱挙動の推定のための技術開発）」に係る補助事業（令和2年度）

- これまでも各事業所で1Fデブリサンプル受入・分析に備えた準備を進めてきたが、一歩進んで前項の4事業所で同一の模擬デブリ試料を分析
- 実際の1Fデブリサンプルを想定したホットセルでの作業
- 試料の均質性（同一性）確保のため、粉砕混合により試料を調製（東北大学）、配布
- 溶解液の元素分析に重点を置き、それぞれ異なる溶解技術・分析手法による結果に対して、同じ物差しで確からしさを評価、不確かさの意味の統一、現状の分析力の認識

模擬デブリ構成原料（粉末）

$(U,Zr,Gd)O_2$
SUS304, FeB
SiO_2

→ 混合、粉砕、均質化（東北大学）

→ JAEA大洗研 / NDC / NFD / JAEA原科研（各分析機関へ配布～0.5gずつ（組成 非開示））

→ 固体分析
溶解
溶解液分析

→ 不確かさ評価

→ 比較・検証

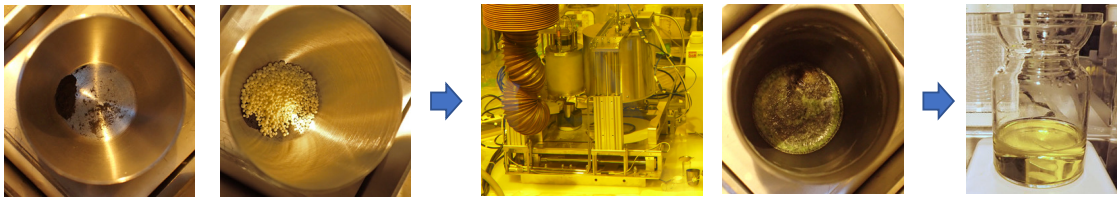
混合組成開示

「分析精度の向上」～溶解手法の相違

- 硝酸に難溶性の物質：$(U,Zr)O_2$、Zr、SUS由来合金、SiO_2等
- 分析機関それぞれ異なる手法で溶解（一長一短あり、万能な手法はない）

機関	溶解方法	○	△	重量溶解率	備考
NDC	加熱硝酸	比較的簡便 かつ迅速	不溶解残渣を前提 （微量フッ酸添加で溶解率向上）	～0.6	生じた残渣分の元素は EDX/WDXで分析して補完
大洗研	加熱硝酸 （+微量フッ酸）			～0.9	
NFD	加熱王水+フッ酸	ほぼ完全溶解	希土類がフッ化物で沈殿（残渣）	～0.98	
原科研	アルカリ融解+ 加熱硝酸	完全溶解	• 融剤由来のNaが高濃度で混入 • るつぼ材が一部溶出して混入	1.0	Naを加えた標準溶液で 検量線

*アルカリ融解：強力な酸化剤である過酸化ナトリウム（Na_2O_2）を試料に加えて空気中加熱処理することにより、硝酸に可溶な化学形にする。強力ゆえにるつぼ材（Ni, Zr, アルミナ等）も一部溶出。もう少しマイルドな方法として、$(NH_4)HSO_4$を用いたアンモニウム塩融解法もあり。



模擬デブリ粉末　融剤添加　融解処理（650℃-1h）　融成物　硝酸溶解液

「分析精度の向上」～元素分析手法の相違

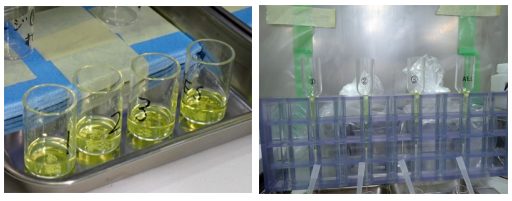
- 溶解液中の元素の定量分析にはICP-MS、ICP-AESを使用
- 加えて、表面電離型質量分析（TIMS）によりUとGdの同位体組成分析

機関	元素分析方法	対象元素	備考
NDC	ICP-MS	8元素 U, Zr, Gd Fe, Cr, Ni Si, B	残渣分の元素はEDX/WDX で分析して補完
大洗研			
NFD			
原科研	ICP-AES		マトリクス・マッチング法
	TIMS （同位体分析）	U, Gd	UとGdを溶解液から単離

GBに接続されたICP-AES

GBに接続されたTIMS

- 1Fデブリサンプルで想定している同位体分析対象元素
  - ✓ U, Pu ～Fissileの割合
  - ✓ Gd ～中性子毒物
  - ✓ Nd ～燃焼度評価



陰イオン交換分離法による元素分離
（メタノール-硝酸系）

「分析精度の向上」～元素分析の不確かさ評価

一連の操作、測定時の不確かさを合成

◘ 秤量分取時

- ✓ 電子天秤の繰り返し測定時のばらつき
- ✓ 電子天秤の直線性

◘ 溶解液・標準液の定容、分取、希釈時

- ✓ メスフラスコの検定値（体積許容誤差）
- ✓ 可変式マイクロピペットの相対偶然誤差
- ✓ 同 相対系統誤差

◘ 検量線の作成時

- ✓ 標準液の検定書（最大誤差）
- ✓ 繰り返し誤差

◘ 測定試料中の元素濃度測定時

測定濃度の不確かさ

$$s_{x_0} = \frac{s_{y_0}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(\overline{y_0} - \bar{y})}{b^2 \Sigma (x_i - \bar{x})^2}}$$

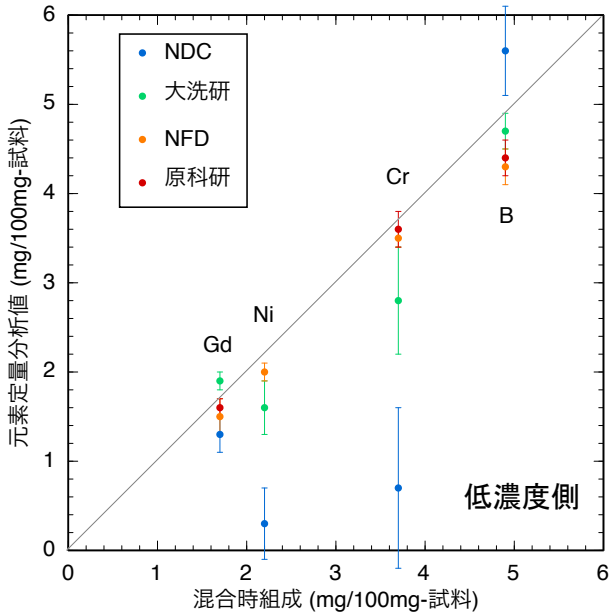
$$b = \frac{S_{xy}}{S_x{}^2} = \frac{\frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{m}}{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{m}} \qquad a = \bar{y} - b \times \bar{x}$$

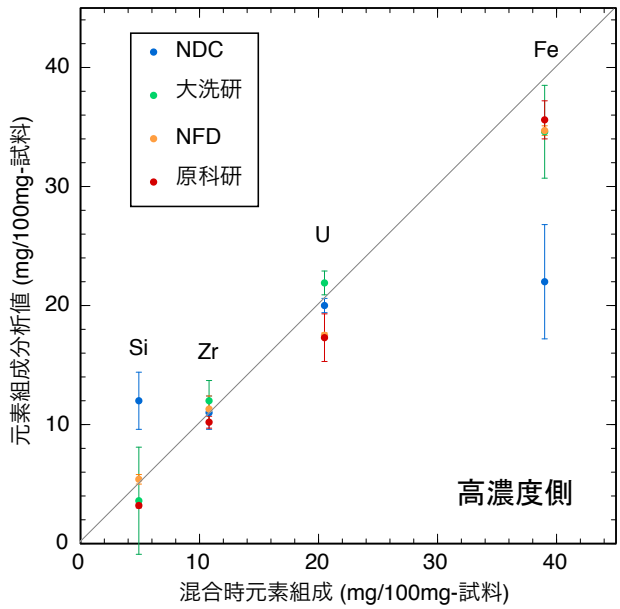
検量線の縦軸のばらつきの標準偏差：S_{yo}
検量線の傾き：b
検量線の切片：a
試料の繰り返し測定回数：n
標準液の測定回数（濃度数×繰り返し数）：m
測定試料の機器出力の平均値：$\overline{y_0}$
標準液の機器出力値：y_i
標準液の機器出力平均値：$\bar{y}$
標準液の各濃度：x_i
標準液の濃度の平均値：$\bar{x}$

拡張不確かさ＝元素定量値×合成標準不確かさ×包含係数 k

「分析精度の向上」～各機関の分析結果の比較

元素定量値を（mg/100mg−試料）で整理して比較





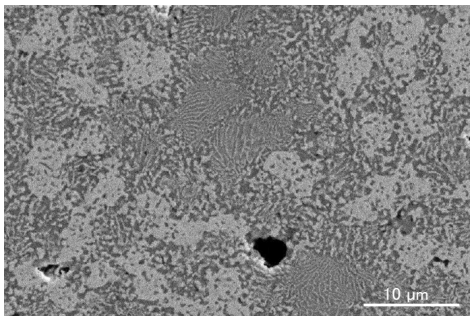
- ✓ 残渣の割合が高い硝酸溶解では、EDXによる補完の誤差要因が大きく、特にSUS構成元素が低めに出る傾向
- ✓ アルカリ融解では、るつぼ材のNiが混入しているため試料中Niの評価不可（～31mg/100mg−試料）
- ✓ Feはいずれの機関も低め

➡ 分析精度と迅速性の兼ね合いから、分析目的によって溶解手法の選択もあり

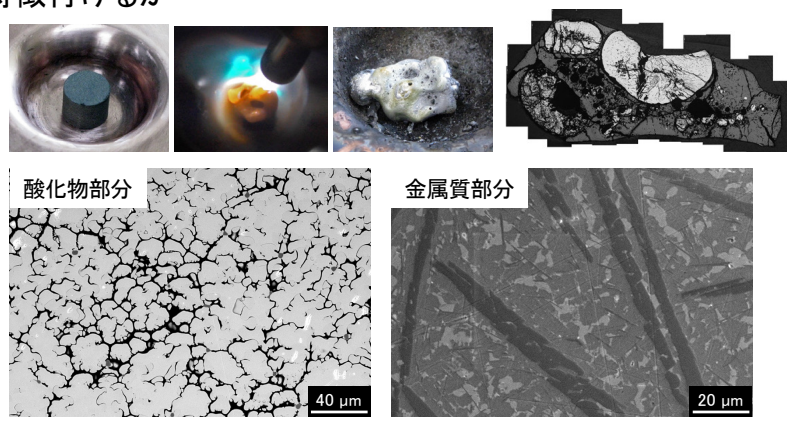
「分析精度の向上」～次のステップ（R3～4年度）

- R2年度には、異なる溶解・分析手法に対する不確かさの考え方を統一し、不確かさの現状を知るとともに、プロセス各段階での注意点、改善点、分析目的に応じた適用性を整理した
- 次のステップとして、R3～4年度の2ヵ年計画でより実践的な取組みを行う

  - ✓ 1Fデブリサンプルの模擬性が高い試料として、共晶による液相形成や、全体が溶融固化した塊状（1cm程度）の模擬燃料デブリを2種類調製
  - ✓ ミクロまたはマクロに非均質な組織の酸化物/金属共存試料
  - ✓ 配布する同種の試料間の同一性は重要視しない
  - ✓ 断片的である固体分析と溶解液分析の各データを総合的に評価し、塊全体としての性状情報を如何に引き出して特徴付けるか



(U,Zr)O_2–$FeO_{1.5}$系共晶凝固組織の例（1600℃）



アーク溶解による模擬MCCI試料断面組織の例