平成28年度補正予算 「廃炉・汚染水対策事業費補助金 (燃料デブリの性状把握・分析技術の開発) 中間報告

2018年4月

技術研究組合 国際廃炉研究開発機構(IRID)



目次

- 1. 研究の背景・目的
- 2. 目標
- 3. 実施項目と、他事業との関連
- 4. 実施スケジュール
- 5. 実施体制
- 6. 実施内容



1.研究の背景・目的 研究の背景

福島第一原子力発電所(1F)事故

スリーマイル島2号機(TMI-2)事故情報、シビアアクシデント(SA)研究情報等の過去の知見および1F事故に関する情報の調査、整理 (2011-2012)

- ✓ TMI-2事故事例や海外のSA研究では沸騰水型原子炉(BWR)に関する知見は少ない。
- ✓ 海水影響や溶融炉心・コンクリート反応(MCCI)等の1F特有事象に関する燃料デブリの情報 が少ない。
- 廃炉(取り出し、臨界管理、収納・移送・保管、計量管理、最終的取扱)を安全・ 着実、かつ迅速に実施するためには、技術開発に利用できる燃料デブリ情報の整理と その提供が必要である。
- 初期段階で、燃料デブリに関する正確な情報が得られないとすれば、既存の国内外の 知見や研究開発を元に燃料デブリ情報を設定(仮定)する必要がある。なお、本情 報は研究開発者及び実務作業者間で更新していくことが必要である。
- 収集すべき具体的な燃料デブリ情報については、情報を利用する側のプロジェクト(取り出し工法・基盤、収納・移送・保管、臨界管理等(以下「情報利用側PJ」という))のニーズ・時期を十分に整理、確認しつつ進める必要がある。

(2011.3)

1.研究の背景・目的 研究の目的(1)燃料デブリ性状の推定(2)模擬デブリを活用した特性評価 4 【目的】研究成果を「燃料デブリの特性リスト」へ反映し、更新された情報を情報利用側PJ に提供する





研究の目的(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 5
 【目的】燃料デブリの分析を迅速・確実に実施するため、分析技術を開発及び分析施設への輸送方法を検討する



IRID

©International Research Institute for Nuclear Decommissioning





IRID

3. 実施項目と他事業との関連





4. 実施スケジュール 2017年度、2018年度 全体実施概要/スケジュール

	2017年度	2018年度	
(1)燃料デブリ性状の推定	\Box	特性リスト更新	更新▽
(2)模擬デブリを活用した特性評価	1		
①性状不均一MCCI生成物の特性評価			
②乾燥熱処理における核分裂生成物の放出挙動評価			
(3)燃料デブリ等の分析要素技術の開発			
①燃料デブリサンプル分析の実施準備			
②分析に必要となる要素技術開発			
a.燃料デブリの溶解及び多元素分析手法の開発			
b.X線CT [*] による燃料デブリ分析技術の開発			
c.ICP-MS ^{**} による多核種合理化分析手法の開発			
d.燃料デブリサンプルの輸送に係る検討			
③分析技術レビュー	(適宜)	(適宜)	

*X線CT: X線コンピュータトモグラフィ

** ICP-MS: 高周波誘導結合プラズマ質量分析





IRID

©International Research Institute for Nuclear Decommissioning

6. 実施内容

(1) 燃料デブリ性状の推定 (燃料デブリ特性リスト更新)

(2) 模擬デブリを活用した特性評価

- ① 性状不均一性MCCI生成物の特性評価
- ② 乾燥熱処理における核分裂生成物の放出挙動評価
- (3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発
 - ① 燃料デブリサンプル分析の実施準備
 - ② 分析に必要となる要素技術開発
 - a. 燃料デブリの溶解及び多元素分析手法の開発
 - b. X線CTによる燃料デブリ分析技術の開発
 - c. ICP-MSによる多核種合理化分析手法の開発



(1) 燃料デブリ性状の推定(燃料デブリ特性リスト更新)

●特性リスト更新(2017年度、2018年度)

【目標】

代表的な条件を設定した上で燃料デブリ表面付近の線量率を推定する。 また、2016年度までに得られている成果等を基に取りまとめた「燃料デブリ特性リスト」に、線量率評 価を含めた最新の成果を反映する。

【目標達成を判断する指標】 ▶2017年度に得られた新たな知見に基づき「燃料デブリ特性リスト」が更新されていること。(2017年度末)【達成】 ▶2018年度に得られた新たな知見に基づき「燃料デブリ特性リスト」が更新されていること。(2018年度末) ▶デブリ表面付近の線量率が推定されていること (2018年度末)

2017年度の成果

- 1. デブリ表面線量率の評価 計算コードを用いて作成した表面線量率の評価式をもちいて計算した値を追記した。
- 2. 性状不均一MCCI生成物の特性評価 2017年度に実施した大型MCCI試験での生成物の分析結果による物性値等を反映した。



(1) 燃料デブリ性状の推定(燃料デブリ特性リスト更新)

◆デブリ表面線量率の評価

燃料デブリを取り出すに当たり、燃料デブリの表面線量率の推定値は、取り出し作業時の作業員等の被ばく管理を考慮した 作業計画(遮へい、作業時間等)を作成するうえで重要である。

● 炉内の燃料デブリ分布から代表的な燃料デブリを想定し、燃料デブリ単体(他からの放射線影響を受けない状況)の表面 線量率を評価する。

2017年度の成果

デブリ性状をパラメータとして、球形デブリの表面線量率を粒子輸送モンテカルロコード(PHITS)で試計算し、データの整理方法 (図表やフィッティング式など)を検討した。2017年度は表面線量率の評価方法を検討し、燃料デブリを1ケース選択し試評 価した。<u>表面線量率を支配的に決定する最小パラメータを求め、関数フィッティングに基づく評価式を試作</u>した。



©International Research Institute for Nuclear Decommissioning

(1) 燃料デブリ性状の推定(燃料デブリ特性リスト更新)

◆デブリ表面線量率の評価

元素組成や性状が多様な燃料デブリへの適用を考慮し、溶融デブリ(UO₂-ZrO₂)、MCCIデブリ(事故進展解析に基づく多組成)、
 金属デブリ(密度差により底部に溜まった金属層)の表面線量率の推定に一元的に適用可能な評価手法を構築した。

⇒ 線源計算とPHITS計算を用いて、多様な性状パラメータを組み合わせた試行錯誤により、<u>表面線量率を支配的に決定する</u> <u>最小パラメータを求め、関数フィッティングに基づく評価式を試作</u>した。(式1、図3参照)



2018年度の展開

2018年度は、FP揮発モデルやその他のパラメータのケース数を増やして評価式を確定し、多様なケースでのサンプリングデブリの表面線量率を推定するデータと評価式を他事業へ提供予定 → 特性リストにデブリ表面線量率を反映



●性状不均一MCCI生成物の特性評価(2017年度)

【目標】

仏国CEAが有する試験設備を使用して2016年度に作製した大型MCCI 試験生成物(1F条件を考慮)を分析し、層構造、 生成相、硬さ等を把握する。また、MCCI試験時の測定データを解析し、コンクリート浸食の時間変化を明らかにする。

【目標達成を判断する指標】

- ▶ MCCI試験生成物の層構造が図示されていること。
- ▶ 特徴の異なる層ごとの代表的な生成相及び硬さを示されていること。
- ▶ MCCI試験時のコンクリート浸食の時間変化を示されていること。

(2017年度末)【達成】 (2017年度末)【達成】 (2017年度末)【達成】 14

- 1Fの格納容器内において、溶融した炉心燃料と格納容器床面のコンクリートとの反応(MCCI)が発生。二酸化ウラン、ジルカ ロイ、ステンレス鋼などの炉心材料が溶けてコンクリート成分と混ざり合い、様々な化合物(MCCI生成物)が生成。
- MCCI生成物についてはTMI-2でも知見がないことから、その挙動や特性について検討が必要。
- MCCI生成物の生成相や硬さ等の特性は炉内の場所に応じて異なることが予想され、このような「特性の不均質性」に関する情報は、炉内での燃料デブリの状態の把握や、取り出し工具及び取り出し方法を検討するうえでは極めて重要。

<u>2016年度大型MCCI試験</u>

- 1F条件を考慮した大型MCCI試験で 生成物を作製し、最終的な試験セク ションの形状(コンクリート浸食範囲、 浸食形状の概要)を取得した。
- 得られた生成物の特徴や試験サンプ ルの解体状況等から金属/酸化物を 判断した。





<大型MCCI試験:生成物の外観>

<u>2016年度大型MCCI試験</u>







図 MCCI試験生成物の層構造図 (2016年度大型MCCI試験生成物)

IRID

◆大型MCCI試験生成物の分析

<u>2017年度の成果</u>

主な分析対象として、積層構造の各層から10試料を採取し(図1参照)、表1に示す分析により、各層での生成相および硬さ等の傾向を把握した。

表1 分析項目および分析方法

分析項目	分析方法
微細構造·局所組成	SEM/EDS
結晶構造	XRD
微小硬さ	圧子押込み法
かさ密度	浸漬法
平均組成	溶解·溶液分析
粒径分布 (グラインダー切断粉)	篩分け



IRID

◆大型MCCI試験生成物の分析

分析結果

- ・いずれの部位も、概ね5mm程度の気孔が分布 (多孔質)。
- ・上部クラストや上部、下部酸化物層などのよう に主に酸化物からなる試料では、Si主体 (Ca,Alを含有)のマトリックス中に、U-Zr酸化物 やCrを主体とする酸化物などが析出。XRDから は立方晶型($U_{1-x}Zr_x$)O₂,正方晶型ZrO₂,ス ピネル相(FeCr₂O₄など),SiO₂(クリストバラ イト)などの化合物を確認(定性分析)。
- ・底部境界における金属層は、主にFe主体の合金。
- ・生成相および硬さのいずれも、採取箇所による 変化は顕著には認められなかった。
- ・物性(硬さなど)については、これまでに得られた「燃料デブリ特性リスト」の値と概ね同じ。





上部クラスト断面の元素マップ





下部酸化物層断面の元素マップ

1F条件を考慮した場合での大型MCCI試験において、生成相や物性についてこれまでの基礎試験等による想定から大きく変わらないことを確認した。



◆コンクリート浸食形状の時間変化









図 各時点における熱電対の破損位置

▶ 試験装置(コンクリート内)に設置された熱電対が破損(溶融する)時間変化を調査し、コンクリートの浸食状況を把握した。
 ⇒ 融解当初は、径方向(横方向)に浸食しているが、全量が融解後は軸方向(下方向)への浸食が進んでいることが判った。
 1 F条件下での浸食状況(進展状況)の知見が得られた。

◆試験結果に基づく廃炉作業(燃料デブリ切削・加工)への提言

解体時に確認されたサンプルの外観や作業環境の変化の特徴から、本試験サンプルの分析結果を補足しつつ、機械的工法による 燃料デブリの取り出し方法の検討に対する提言を取りまとめた。

解体時の特徴 (外観・作業環境)	本試験サンプルの分析結果 (生成相・硬さ・組成等)	提言
デブリの外観は非常にポーラスで脆く見え るが実際は非常に堅い	概ね5㎜程度の気孔が全体的に分布。硬さとしては、酸 化物相では5-22 [GPa]、金属相では1-3 [GPa]。	外観から得られる気孔の多寡に係る情報のみでは、最適な工具の選定は困難であり、 本試験における硬さの最大値を参考としつつ、これらと同等の硬さをもつ材料(ステンレ ス鋼やアルミナなど)を想定した機器選定が必要と考えられる。
解体時に粉塵が多く発生	解体時の粉塵サンプルの性状 : 粉塵サンプルの重量のうち、大きさ1 [mm]未満の粒子 が約4割。20-33 [wt%]のUを含有。	気中において解体時、核物質を含む微細な粉塵による急激な視認性低下への対策と、 これらの放射線モニタへの影響が懸念され対策が必要。
クラストの形成	上部クラストサンプルの性状 : Si-Al-Ca酸化物マトリッ クス中に(U,Zr)O ₂ や(Cr,Fe)O _x などの析出物が存在。 硬さは5 – 18 [GPa]。生成相および硬さは他のサンプ ルと同程度。	本試験では溶融プールの領域と同様の微小構造・硬さとなったが、実際の事故進展にお いて注水により表面が急冷されるシナリオの場合は、溶融プール部よりも硬い相を形成す る可能性あり。
粒子状デブリの確認	_	ハンドリングツール(吸引、掬い)や水処理系の固液分離の必要性あり。
熱劣化コンクリート層の存在	-	脆いため把持によるハンドリングに向かない。
気孔・成層化の確認	上部・下部ともに、概ね5mm程度の気孔が分布。	気孔の粗密の程度の違いによる臨界評価への影響を確認する必要性あり。
酸化物層と金属層の分離	金属層:主にFe-Ni合金からなる。硬さ~3[GPa]。分 析試料の前処理においては破砕が困難。 酸化物層: Si-Ca-Al酸化物マトリックス(硬さ5- 12[GPa])中に(U,Zr)O2や(Cr,Fe)Oxが析出。	金属層に対して衝撃による破砕は困難。また、機械的性質が違うため、酸化物層と金 属層で異なる工具を選定する必要がある場合は、層の変化を検知する必要がある。



(2) 模擬デブリを活用した特性評価 ②乾燥熱処理における核分裂生成物の放出挙動評価

●乾燥熱処理における核分裂生成物の放出挙動評価(2017年度、2018年度)

【目標】

燃料デブリを保管する際の前処理として検討している乾燥設備について、安全性を含めてオフガス処理設備 設計を検討するための基礎データとするため、核分裂生成物(FP)の熱に対する放出挙動に関する基礎 データが必要である。

乾燥処理時の揮発性FPの挙動は、FP回収のオフガス処理の必要性やその処理方法を検討する上で重要な情報となることから、本評価では文献情報等から揮発性FP(特に環境毒性の高い中揮発性FP)の情報及び既存プラントのオフガス設計条件を整理するとともに、中揮発性FPの放出挙動を試験等により評価する。

【目標達成を判断する指標】

▶環境毒性の高い中揮発性FPが特定されていること。

▶中揮発性FPの放出開始温度、放出速度等の放出挙動が評価されていること。

\bigcirc 高揮発性FP → 全量放出

✓ Cs, I, 希ガス等

✓放出を前提とした設計

○中揮発性FP → 部分的に放出

✓乾燥熱処理の条件において揮発性の可能性が高いFP

✓FPごとに放出による設計負荷等の考慮が必要

○低揮発性FP → 放出しない

✓Acやその化合物等、融点が高く、蒸発の可能性が極めて小さいFP



(2017年度末)【達成】

(2018年度末)

(2) 模擬デブリを活用した特性評価 ②乾燥熱処理における核分裂生成物の放出挙動評価

2017年度の成果

▶FP放出挙動の評価

<u>1Fに特有な事象: (TMI-2との違い)</u>

(FP放出挙動への影響の観点)

- ◆1F事故では燃料の燃焼度が高く、FP含有量が多い
- ◆MCCIによりコンクリートを含む燃料デブリが存在する

●TMI-2と同じ乾燥条件が適用できない可能性が高い
 ●広い範囲での基礎データの拡充が不可欠
 例: 室温~1000℃強、程度(コンクリート含水量の乾燥を想定)



- ◆ 全量放出しても問題のない核種 ⇒ 除外
- ◆ UO₃よりも低蒸気圧の化合物条件 ⇒ 除外

Ag,Te,及び Te,Sn,Cdの酸化物が候補

表1 環境毒性の高い核種¹⁾の評価(3号機)

22

	核種	事故10年後の 放射能[Bq]	線量係数 [mSv/Bq]	環境毒性 (被ばく <u>量)</u> [mSv]	生成が推定される化合物2)
1~6 *1	Pu, Am, Cm				PuO_2 , AmO_{2-x} , CmO_2
7	Sr90	1.42E+17	7.70E-05	1.09E+13	SrO
8	Cs137	1.91E+17	6.70E-06	1.28E+12	Cs ₂ O
9 ~ 11 *2	Am, Cm				AmO _{2-x} , CmO ₂
12	Y90	1.42E+17	1.70E-06	2.41E+11	Y ₂ O ₃
13~17 *3	Eu, Pu, Pm, C	Cs, Cm			Eu_2O_3 , PuO_2 , Pm_2O_3 , Cs_2O , CmO_{2-x}
18	Ru106	9.67E+14	3.50E-05	3.38E+10	Ru or RuO ₂
19	Ce144	3.15E+14	2.90E-05	9.14E+09	CeO ₂
20	Eu155				Eu ₂ O ₃ ,
21	Sb125	1.39E+15 3.30E-06		4.59E+09	Sb ₂ O ₃
22	Cd113m	3.41E+13 1.30E-04		4.43E+09	CdO
23	Sm151	8.54E+14 2.60E-06		2.22E+09	Sm ₂ O ₃
24	Te125m	5.17E+14 2.90E-06		1.50E+09	Te or TeO ₂
25	Am242				AmO _{2-x}
26	Ba137m	1.81E+17	1.00E-09	1.81E+08	BaO
27,28 *4	Eu, Zr				Eu ₂ O ₃ , ZrO ₂
29	Tc99	3.15E+13	3.20E-06	1.01E+08	TcO ₂
30,31 *5	Fe,Np				Fe ₃ O ₄ , NpO ₂
32	Sn126	1.40E+12	1.80E-05	2.52E+07	SnO ₂
33 ~ 40 *6	H, Ni, Co, Sn	Co, Sn, Pm, Kr, U, Pr,			H_2 , NiO, CoO, SnO ₂ , Pm ₂ O ₃ , Kr, UO _{2+x} , Pr ₂ O ₃
41	Ag110m	2.37E+11	7.30E-06	1.73E+06	Ag
42~51 *7	Sn, Rh, Sb, N	, Np, Pr, Mn, Gd, Rh			SnO_2 , Rh or Rh_2O_3 , Sb_2O_3 , NpO_2 , Pr_2O_3 , MnO , Gd_2O_3
*1	Du 220 Am2/	11 DU 241 DU 240 C	m244 Du22	0	

- *2 Am243,Am242m,Cm243
- *3 Eu154,Pu242,Pm147,Cs134,Cm242
- *4 Eu152,Zr93
- *5 Fe55 Np239
- *6 H3,Ni63,Co60,Sn121m,Pm146,Kr85,U237,Pr144
- *7 Sn119m.Sn121.Rh106.Sb126.Np238.Pr144m.Sb126m.Mn54.Gd153.Rh102

1) 環境放出評価上厳しくなる核種

具体的には、核種ごとに燃料デブリ中の10年後の放射能量と線量計数とを乗じた値で比較 2)過酷事故の条件で生成の可能性のる化合物

IRID

(2) 模擬デブリを活用した特性評価 ②乾燥熱処理における核分裂生成物の放出挙動評価



(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 ① 燃料デブリサンプル分析の実施準備

●燃料デブリサンプル分析の実施準備(2017年度、2018年度)

【目標】

燃料デブリサンプリングにより炉内等から得られると予想される微量の燃料デブリサンプルについて、現在整備中の大熊分析・研究センターの運用開始以前に分析を行うためには、既存分析施設で燃料デブリ等の1Fサンプルの分析が実施可能なように準備を行う必要がある。

このため、既存分析施設で行う分析項目(燃料デブリの組成や機械的特性等)を検討し、分析項目ごとの分析要領の作成等を行う。

【目標達成を判断する指標】

▶ 分析施設で実施予定の分析項目ごとに分析要領が準備されていること。(2018年度末)

2017年度の成果

既存の分析装置・方法に対する分析要領書の作成

・選定候補の分析項目のうち優先度の高い12項目(前処理作業3 項目、分析作業9項目:右表)について、デブリ分析への適用時の 検討事項および情報を反映させた要領書作成に着手した。

要素開発した分析方法に対する分析要領書の作成

 ・デブリ試料の溶解方法、ICP-AES*による元素定量分析、X線CT による気孔率測定、γ線核種分布測定の各技術開発項目について 分析要領書を作成した。

前処理作業項目
テフリの樹脂埋め、鏡面研磨
各種分析用試料の溶液前処理
分析作業項目
光学顕微鏡による形状観察および寸法測定
SEM/EPMAによる表面/断面観察、元素の定性・定量分析
X線回折法(XRD)による化学構造の測定
粉体の分級および粒度分布測定
TIMSによる元素の定性・定量分析
a核種の定量分析
γ核種の定量分析
硬度および靱性の測定
一軸圧縮強度の測定

24

*高周波誘導結合プラズマ発光分光分析



(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 ②分析に必要となる要素技術開発 a. 燃料デブリの溶解及び多元素分析手法の開発

●アルカリ融解法を用いた溶解方法の適用性及びICP-AESを用いた多元素分析手法の開発(2017年度) 【目標】

燃料デブリ中の元素分析を確実に行うためには、難溶性である燃料デブリの溶解方法や当該溶解液を用いた分析手法を開発する必要がある。そのため、これまでに検討が未実施である燃料デブリに含まれる化合物について、分析のための前処理としてアルカリ融解法を用いた溶解方法の適用性を検討する。また、ICP-AESを用いてアルカリ融解後の燃料デブリの溶解液を対象とした多元素分析手法を開発する。なお、対象とする元素は分析ニーズがある13元素*(U, Pu, Zr, Fe, Gd, Al, B, Ca, Cr, K, Mg, Ni, Si)とする。

【目標達成を判断する指標】

▶ 模擬物質の完全溶解条件が取得されていること。溶解ができない物質では、酸性溶解等の補完的な処理方法が提示されていること。

▶ ICP-AESによる元素分析が可能な分析要領が提示されていること。

2017年度の成果

◆ 燃料デブリの溶解

燃料デブリ特性リストに挙げられた模擬物質(試験対象物質)の内、2016年度 までに未実施である物質(Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , $ZrSiO_4$, B_4C , ZrB_2 , Fe_2B)を対象に アルカリ融解(過酸化ナトリウム)の適用性を調査し、それぞれアルカリ融解での溶 解条件を把握した。

主要溶解条件 試料粒径 90µm以下 融剤比:10 (融剤(過酸化ナトリウム)0.5g:試料0.05g) 融解温度 750℃

試験対象物質	生重機解の 時間(min)	実施年度			
酸化物					
ZrO ₂	15	2015			
(U,Zr)O ₂	30	2016			
SiO2	15	2015			
Al ₂ O ₃	15	2015			
Cr ₂ O ₃	15	2017			
Fe ₃ O ₄	15	2017			
ZrSiO ₄	15	2017			
(U,Pu,Zr)O ₂	30	2017			
金属					
ジルカロイ2	30	2016			
Zr(O)	15	2016			
SUS316	60	2016			
Fe ₂ Zr	15	2016			
ホウ化物等					
B₄C	15	2017			
ZrB ₂	15	2017			
Fe ₂ B	15	2017			
混合物					
ZrO2+SUS316	15	2016			
(U,Pu,Zr)O₂ +SUS316	30	2017			

(2017年度末)【達成】

25

表1 試験対象物質と全量融解時間

*炉心燃料由来: U, Pu, 被覆管/構造材由来: Zr, Fe, Gd, Al, B, Ni,コンクリート由来: Ca, Cr, K, Mg, Si

1	F	2	1	
	_		 -	

(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 ②分析に必要となる要素技術開発 a. 燃料デブリの溶解及び多元素分析手法の開発

◆ 多元素分析手法の開発

MOX*模擬デブリ試料を準備し、アルカリ融解(過酸化ナトリウムを使用)の適用性確認試験を実施し、MOX模擬デブリの溶解データを取得した。

- ⇒ 作成した分析要領に基づいて、MOX模擬デブリを用いた溶解 及びICP-AES測定による元素分析が可能であることを確認し た。
 - 表1 MOX模擬デブリアルカリ融解分析結果(例)

MOX模擬デブリ試料	Pu (wt%)	U (wt%)	Zr (wt%)
1回目	1.1	30.8	43.3
2回目	1.1	31.8	43.4
3回目	1.1	31.4	42.0
平均	1.1	30.9	42.9
Cv	2.8%	1.5%	1.9%

* Mixed Oxide: U-Pu混合酸化物燃料





過酸化ナトリウム融解法の基本手順 ©International Research Institute for Nuclear Decommissioning

(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 ②分析に必要となる要素技術開発 b. X線CTによる燃料デブリ分析技術開発

●気孔率の測定手法の構築(2017年度)

【目標】

燃料デブリの収納・保管を行うに当たり、気孔率の情報は、気孔中の水分等の推定に反映し、水素発生の評価や臨界管理の評価 に寄与するため、気孔率の測定手法を構築する。

●燃料デブリ構成成分識別手法の構築(2017年度)

【目標】

あらかじめ燃料デブリ構成成分を確認するため、非破壊測定により構成成分の識別手法を構築する。

【目標達成を判断する指標】

- ▶ X線CTによる気孔率の測定が可能な分析要領が提示されていること。
- ➤ X線CTによる密度評価結果及びγ線トモグラフィ測定による核種分布評価結果の比較による構成成分の識別(材質の識別) が可能な分析要領が提示されていること。

2017年度の成果

◆ 気孔率の測定手法の構築



模擬デブリ試料の外観



模擬デブリ試料のX線CT画像

X線CTを用いて、従来の光学顕微鏡を用いる方法と同程度の気孔率を測定することが可能であることを確認した。



IRID

©International Research Institute for Nuclear Decommissioning

(2017年度末)【達成】

(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 ②分析に必要となる要素技術開発 b. X線CTによる燃料デブリ分析技術開発

2017年度の成果

◆ 燃料デブリ構成成分識別手法の構築

外観だけでは識別が困難な、燃料デブリ試料の構成成分の分布を非破壊の手法により把握し、詳細な分析サンプルの採取箇所等と合わせて検討することで、構成成分について精度のよい識別が可能となる



IRID

(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 ②分析に必要となる要素技術開発 c. ICP-MSによる多核種合理化分析手法の開発

29

●妨害イオンの影響度評価及び除去試験(2017年度、2018年度)

【目標】

ICP-MSを用いて燃料デブリサンプル中に含まれる対象核種の分析を行う際には、サンプル中に含まれる他の核種が分析を妨害する可能性がある。本事業において検討対象とする新型ICP-MSは妨害核種の影響を大幅に軽減しうるが、そのためには妨害核種を特定するとともに、分析への影響(妨害の内容、程度)について把握し、その影響を除去するための適切な分析条件を検討する必要がある。さらに、影響が無視できない場合について、妨害核種の適切な除去が必要になる。

本事業においては、2016年度の検討を踏まえ、妨害イオンの影響度を評価するとともに、除去が必要なイオンについて除去方法を確立する。

○新型ICP-MS(ICP-QQQ-MS)の概要

第1の四重極通過後、リアクションセルでガスと反応させて化学形としての質量数/電荷を変更し、第2の四重極で再度分離する。



となる。Q2でSeO+をm/z 96で測定する。



(出典: Agilent8800トリプル四重極ICP-MSカタログ Agilent Technologies)

(3) 燃料デブリ等の分析要素技術の開発 ②分析に必要となる要素技術開発 c. ICP-MSによる多核種合理化分析手法の開発

【目標達成を判断する指標】

- ▶ 除去が必要なイオンが特定されていること。目標除去率が設定されていること。
- ▶ 上記で特定したイオンに係る除去方法の選定及びその除去の可否の確認されていること。

2017年度の成果

◆妨害核種の確認試験

ICP-QQQ-MSを用いて、2016年度検討したマトリックス成分を含む妨害可能性核種を含む溶液を用いて、測定対象核種の分析の質量数に影響を及ぼすピークが存在するのかを確認し、除去が必要なイオンを特定した。

- ・測定対象核種に対し、干渉となりうる核種及び同 位体の有無、検出限界値を整理。妨害核種の 除去する濃度の目標については、「トレンチ処分 における基準線量当量濃度」の1/10の値を基に 算出する。(表1)
- ・測定対象核種に対する妨害イオンとなりうるものに ついて整理。(表2)
- ・Zrに対し、NH₃ガスを用いたマスシフトにより、 Nb,Moの干渉を除去し測定できる見通しを得た。

2018年度の展開

・Zrに引き続き、Ni-59、Ni-63等の測定 対象核種について、妨害核種の除去につい て試験を実施し、除去方法を明らかにする。

表1 検出限界値と「トレンチ処分における基準線量当量濃度」を 指標とした干渉核種の除去濃度一覧(No gasモード)

表2 干渉イオンとその生成の有無

(2018年度末)

(2017年度末)【達成】

					-		
測定文	対象核種	基準線量相当濃度の最小値 (瓦礫/トレンチ) (ppb)		妨	害核種	妨害核種0 (pl	D除去濃 ob)
	検出限界値 (ppb)	1/1	1/10		検出限界値 (ppb)	1/1	1/10
Ni-59	1.66E-02 (Ni-58)	9.14E+02	9.14E+01	Co-59	2.12E-04	6.92E+02	6.92E+0
Ni-63	1.66E-02 (Ni-58)	7.62E-01	7.62E-02	Cu-63	1.50E-03	4.28E+00	4.28E-0
Se-79	1.57E-01 (Se-78)	4.05E+01	4.05E+00	Br-79	-	-	-
Sr-90	1.90E-04 (Sr-88)	8.28E-05	8.28E-06	Zr-90	1.16E-03 (Zr-90)	1.88E-02	1.88E-0
7-02	3.70E-04	1.29E+03 1.29E+02	1 205+02	Nb-93	5.00E-05 (Nb-93)	6.72E+02	6.72E+0
21-93	(Zr-90)		Mo-93	1.60E-03 (Mo-98)	1.17E+04	1.17E+0	
Mo-92	1.60E-03	2.095-01	3.095-02	Zr-93	3.70E-04 (Zr-90)	3.11E-02	3.11E-0
1010 33	(Mo-98)	3.032 01	3.03L 02	Nb-93	5.00E-05 (Nb-93)	1.82E-02	1.82E-0
Pd-107	3.80E-04 (Pd-105)	6.30E+04	6.30E+03	Ag-107	6.96E-05	4.71E+04	4.71E+0
I-129	1.42E-03 (I-127)	9.33E+01	9.33E+00	Xe-129	-	-	-
Cs-135	1.60E-04 (Cs-133)	3.05E+02	3.05E+01	Ba-135	5.26E+00	4.36E+03	4.36E+0
Sm-151	3.00E-05 (Sm-147)	5.23E+01	5.23E+00	Eu-151	5.91E-05	2.33E+01	2.33E+0
U-238	-	2.73E+04	2.73E+03	Pu-238	-	-	-
Pu-238	-	5.04E-02	5.04E-03	U-238	-	-	-
Pu-241	-	1.87E-01	1.87E-02	Am-241	-	-	-
Am-241	-	1.89E-01	1.89E-02	Pu-241	-	-	-
Am-242m	-	6.11E-02	6.11E-03	Pu-242	-	-	-
		L	L				

※:測定核種の基準線量相当濃度の最小値の10%の信号強度が存在する際の妨害 核種の濃度

©International I

測定対象核種	※赤字はFP由来	生成割合(%)		
Ni-59	[¹¹⁸ Sn] ²⁺	0		
Ni-63	[¹²⁶ Sn] ²⁺	0		
Se-79	[³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ¹ H] ⁺	100		
7-02	$({}^{92}Zr^{1}H)^{+}$	0.01以下		
Zr-93	[⁹² Mo ¹ H] ⁺	0.01以下		
Ma 02	$({}^{92}Zr^{1}H)^{+}$	0.01以下		
1010-93	[⁹² Mo ¹ H] ⁺	0.01以下		
	[⁹¹ Zr ¹⁶ O] ⁺	0		
Pa-107	[⁹¹ Zr ¹⁶ O ¹ H] ⁺	0.01以下		
I-129	$(^{127}I^{1}H^{1}H)^{+}$	0		
	[¹³⁵ Ba ¹⁶ O] ⁺	0.01以下		
	$[^{134}Ba^{16}O^{1}H]^{+}$	0		
Sm-151	[¹³⁵ Cs ¹⁶ O] ⁺ ([¹³³ Cs ¹⁶ O] ⁺)	0		
	[¹³⁴ Cs ¹⁶ O ¹ H] ⁺ ([¹³³ Cs ¹⁶ O ¹ H] ⁺)	0.01以下		
Pu-239	[²³⁸ U ¹ H] ⁺	-		
注 測定対象核種に対する干渉生成イオンの割合を				

: 測定対象核種に対する干渉生成イオンの割合を 検出された信号(カウント数)から算出したもの ※コールド環境での試験のため安定核種による推 定で評価 α核種については測定未実施

まとめ(1/3)

(1) 燃料デブリ性状の推定

○燃料デブリ表面付近の線量率の推定

核種崩壊生成計算によるγ線源計算とサンプリング燃料デブリを模擬した多数のγ線輸送計算を行って、燃料デブリの性状などに依存する表面線量率の支配因子を把握し、これらを変数とする表面線量率を推定する評価式を構築した。作成した評価式を用いて、1号機の燃料デブリ、MCCIデブリの表面線量率を試算した。

○「燃料デブリ特性リスト」の更新

試算した燃料デブリ表面線量率の値、および仏国CEAで実施した大型MCCI試験における生成物の分析結果を もとにした硬さなどの性状データを用いて、2016年度に取りまとめられた「燃料デブリ特性リスト」を更新した。

(2) 模擬デブリを活用した特性評価

①性状不均一MCCI生成物の特性評価

2016年度にCEAで実施した大型MCCI試験における生成物の各部位から得られた10試料の相状態および硬さなどの分析を実施した。

いずれの部位も多孔質であること、またSi-Ca-Al酸化物のマトリックスの中にU-Zr酸化物、Crを主体とする酸化物などの微小な粒子が存在する構造となっていることを確認した。また底部境界付近の金属層は主にFe主体の合金であることを確認した。

物性については、これまでに得られた「燃料デブリ特性リスト」と概ね同じであった。

MCCI試験におけるコンクリート浸食形状の経時変化を、コンクリート試験体中の熱電対のデータをもとに推定し、 軸方向への優先的な浸食の傾向を改めて確認した。

2016年度のMCCI試験生成物の解体時の作業状況、および本年度に実施した分析の結果より、廃炉作業 (燃料デブリ切削・加工)への提言をまとめた。



まとめ(2/3)

(2) 模擬デブリを活用した特性評価 ②乾燥熱処理における核分裂生成物の放出挙動評価

○環境毒性の高い中揮発性FP の選定

ICRP勧告による公衆被ばくの線量限度1mSv/年を超える核種を「環境毒性の高い核種」と定義し、1F事 故10年後における放射性核種の放射能をもとに、「環境毒性の高い核種」を整理した。一方、乾燥熱処理条 件下における化合物形態を整理し、計算により蒸気圧を求め比較した。燃料であるアクチニド酸化物(UO₃) の蒸気圧より高く、高い揮発性を有するCsよりも蒸気圧が低いFPを「中揮発性FP」と定義した。

以上の評価結果をもとに「環境毒性の高い中揮発性FP」の候補としてAg,Te及びTe,Sn,Cdの酸化物を選定した。

○FP放出挙動評価方法の確認

乾燥熱処理条件を考慮した放出速度の評価方法として示差熱・熱重量測定を選定した。示差熱評価方法の妥当性を確認するために、UO₂-ZO₂にRuを混入させたFP含有模擬デブリ試料などをもちいて、示差熱・熱 重量測定試験を行い、その放出開始温度および放出速度が評価できることを確認した。

示差熱・熱重量測定により、一定速度で加熱していく等速度加熱時の重量変化により、蒸発開始温度を把握することができることを確認した。また、同じ温度を保つ等温加熱試験での重量変化の傾きにより、その温度での蒸発速度を把握することができることを確認した。

(3)燃料デブリなどの分析要素技術の開発

①燃料デブリサンプル分析の実施準備

既存分析施設で燃料デブリなどの分析を行うことを想定し、既存分析施設で実績があり、かつ対応可能な装置での燃料デブリの分析要領書の作成に着手した。



まとめ (3/3)

(3)燃料デブリなどの分析要素技術の開発

②分析に必要となる要素技術開発

a. 燃料デブリの溶解および多元素分析手法の開発

「燃料デブリ特性リスト」に挙げられた物質のアルカリ融解の適用性について、クロム酸化物など6種を対象に過酸化ナトリウムによるアルカリ融解試験を行い、完全溶解が可能である条件を確認した。作成した分析フローに基づいて、MOX模擬デブリを用いた溶解およびICP-AES測定による元素分析を行い、アルカリ融解法の適応性および分析フローの妥当性を確認した。

b. X線CTによる燃料デブリ分析技術の開発

X線CTによる気孔率の定量評価手法の構築では、複雑な形状の燃料デブリに対しても適用可能であることを確認した。また、気孔率の評価結果より、これまでの光学顕微鏡写真よる評価と同程度の定量評価可能であることを確認した。

X線CTおよびγ線トモグラフィによる燃料デブリ構成成分分析手法の構築では、燃料と被覆管の混在試料のX線 CT撮像およびγ線トモグラフィ測定を行い、燃料成分、被覆管成分の構成成分の分析に適用可能であることを確 認した。

c. ICP-MSを用いた多核種合理化分析手法の開発

ICP-MSを用いた分析手法の検討にあたり、測定対象核種の測定に干渉を及ぼす妨害核種および分子イオンを整理し、妨害核種の除去の目標として「トレンチ処分における基準線量相当濃度」の1/10の値を基準として設定した。また、測定対象核種への妨害核種および分子イオンについて生成の有無を確認した。

測定対象核種としての分離が困難であるZrと、それに対し妨害核種となるNb,Moについて、ICP-QQQ-MSを 用いて測定する際のNH₃ガス導入によるマスシフトによりNb,Moの干渉を除去した分離測定が可能となる見通し を得た。

IRID