

本報告は、令和5年度開始 廃炉・汚染水・処理水対策事業費補助金に係る補助事業（燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発）の成果に関するものである。

燃料デブリサンプル（1回目）の 分析結果について

2025年 7月 31日

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

東京電力ホールディングス株式会社

- 試験的取り出し作業により採取された 1 回目の燃料デブリサンプルについて、2024年11月12日に、JAEA大洗原子力工学研究所照射燃料集合体試験施設（FMF）に燃料デブリサンプルを受入れた。
- 2025年1月までに非破壊分析、分取及びサンプル輸送を終了させ、2025年1月30日の廃炉・汚染水・処理水対策チーム会合／事務局会議に報告した（参考資料参照）。
- 本会議では、それ以降の詳細分析の主要な結果について報告する。



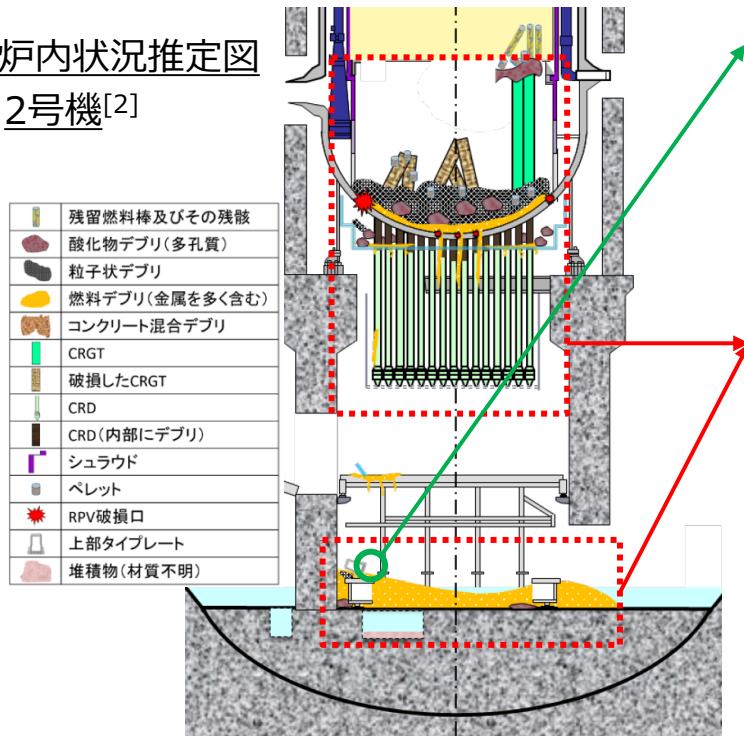
図 2号機ペDESTAL内床面 燃料デブリの採取位置

- 得られたサンプルの分析を通じて、サンプル取得箇所の状況を把握するとともに、燃料デブリの生成過程を推定する。
- ⇒ 炉内状況の推定をより精緻にすることで、燃料デブリを安全に回収し十分に管理された安定保管の実現に向けて、燃料デブリ取り出し本格化に向けた検討の基礎とする。

＜「炉内状況の推定」から「燃料デブリ取り出し方策検討」への反映例＞

- 燃料デブリの硬さの推定→取り出し工法・工具の選定
- 燃料デブリの臨界の可能性→安全対策、保管方法の検討

炉内状況推定図
2号機^[2]



1. サンプル取得箇所の状況の把握 (燃料デブリサンプルの状況の把握)

- **廃炉ニーズに即した情報**の取得
 - ✓ サンプル中の主要構成成分（核種・元素）の種類・濃度等を把握し、各成分の由来を検討
 - ✓ サンプル中の燃料成分の含有率・分布を把握

2. 燃料デブリ生成過程の推定

- **事故時の炉内環境の検討**を通じた、燃料デブリ性状の推定
 - ✓ サンプル中でUを含む相の微細構造、構成相の組成や結晶構造等から、サンプルの生成条件を推定
 - ✓ 既存の事故シナリオや内部調査結果との比較から、サンプル取得箇所の周辺を評価（今後採取される複数のサンプル分析結果を踏まえて評価）

[2] JAEA, 令和4年度開始「廃炉・汚染水・処理水対策事業費補助金(燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発(原子炉圧力容器の損傷状況等の推定のための技術発))2022年度最終報告。

1. サンプル取得箇所状況の把握（燃料デブリサンプルの状況の把握）

分析項目	分析方法	評価内容	廃炉への主な活用例
基本情報 ・外観、重量、線量率、密度分布 【既報:参考資料参照】	・外観、重量、線量率測定 ・イメージングプレート (IP) ・X線CT	基本情報の整理	取り出し検討のための基本情報 (空隙の有無や多さなど)
元素含有率①	・ICP-MS、ICP-AES	燃料成分の含有率 主要成分の由来	臨界評価などの取り出し時の安全対策や、保管方法の検討のための基本情報
同位体比②	・TIMS ・SIMS	U同位体比	
放射能濃度③	・ γ 線スペクトロメトリ ・ α 線スペクトロメトリ	注目核種とUとの帯同性	燃料デブリ取り出し時の非破壊測定技術開発の検討ための情報
元素、化合物分布④	・SEM-EDX、SEM-WDX ・TEM-EDX	元素、化合物 (空隙含む) の分布評価	取り出し工法・工具の検討のための基本情報 (硬さ、じん性の推定など)

2. 燃料デブリ生成過程の推定

分析項目	分析方法	評価内容	廃炉への主な活用例
Uを含む相等の結晶構造、組成⑤	・SEM-EDX、SEM-WDX ・TEM-EDX ・ラマン分光 ・ μ -XAFS μ -XRF ・ μ -XRD	Uを含む相等の生成時の温度、雰囲気等の推定 U等の酸化状態	炉内状況推定図の精緻化による取り出し工法の検討や内部調査の検討

• 詳細分析（固体、溶液分析）について、主要な結果を報告する。

【福島第一原子力発電所 2号機】

↓ 燃料デブリ輸送

【JAEA大洗研】

X線CT
 外観、重量、線量率、IP
 γ線スペクトロメトリ
 SEM-WDX

一部の試料について、SEM分析及び
 TEM分析による結晶構造解析を継続中
 であり、秋頃までにとりまとめる予定

大洗研：大洗原子力工学研究所
 原科研：原子力科学研究所
 NDC：MHI原子力研究株式会社
 NFD：日本核燃料開発株式会社

非破壊分析※1

【JAEA播磨】
 (SPring-8)
 1/22 受入終了

固体分析※1
 (機械分析)

μ-XAFS
 μ-XRF
 μ-XRD

溶液分析※1
 (化学分析)

SEM-WDX
 TEM-EDX
 SIMS

ICP-MS
 放射能分析

【JAEA原科研】
 1/22 受入終了

ICP-AES
 TIMS
 放射能分析

【NDC】
 1/10 受入終了

ICP-MS
 ICP-AES

【NFD】
 1/31 受入終了

SEM-EDX
 TEM-EDX
 ラマン分光

主要な
 分析結果

微小結晶
 構造
 U等の価数

燃料成分元素組成
 U同位体比
 元素,化合物分布
 放射能濃度

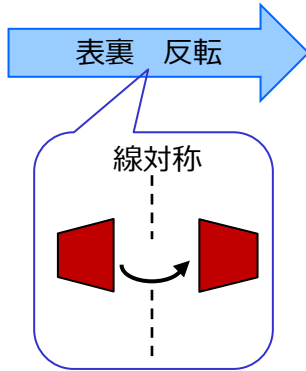
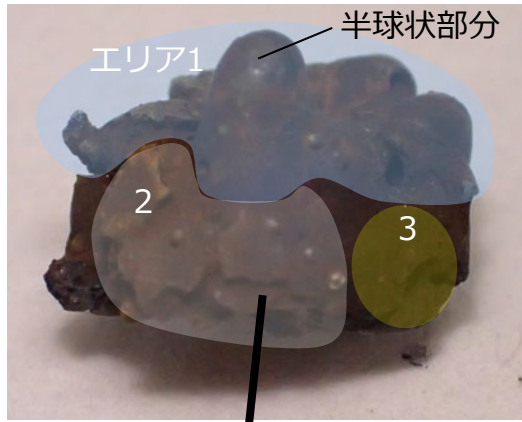
主要元素組成
 U同位体比
 放射能濃度

主要元素組成
 微量元素組成
 U同位体比

U結晶構造、
 組成、
 元素分布

※1 各分析の概要及び目的は参考資料参照

燃料デブリサンプルの外観写真



半球状部分
エリア1



約3mm



約7mm

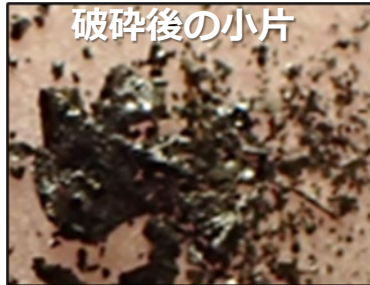
塊, **大洗研用**
サンプル【A-1】

エリア2



塊, **NDC用**
サンプル【D】

破碎後の小片



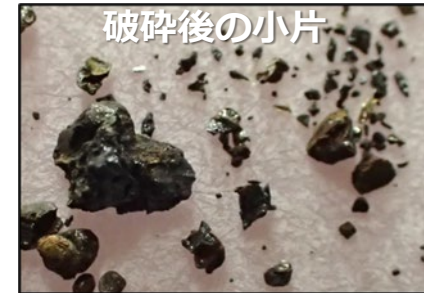
塊+粒, **原科研用**
サンプル【B】

エリア3



塊, **NFD用**
サンプル【C】

破碎後の小片



塊+粒,
大洗研+SPring-8用
サンプル【A-2】

- サンプルの分取作業（棒状のステンレス（約250 g）で打撃し破碎）を実施し、各分析機関用に破碎・分取ができた。

◆ 燃料デブリサンプルに含まれる元素の同定及び定量のため、破碎で得られた **塊【D】** 及び **粉末【B】** の分取試料（それぞれ約0.1g）を溶解して分析。

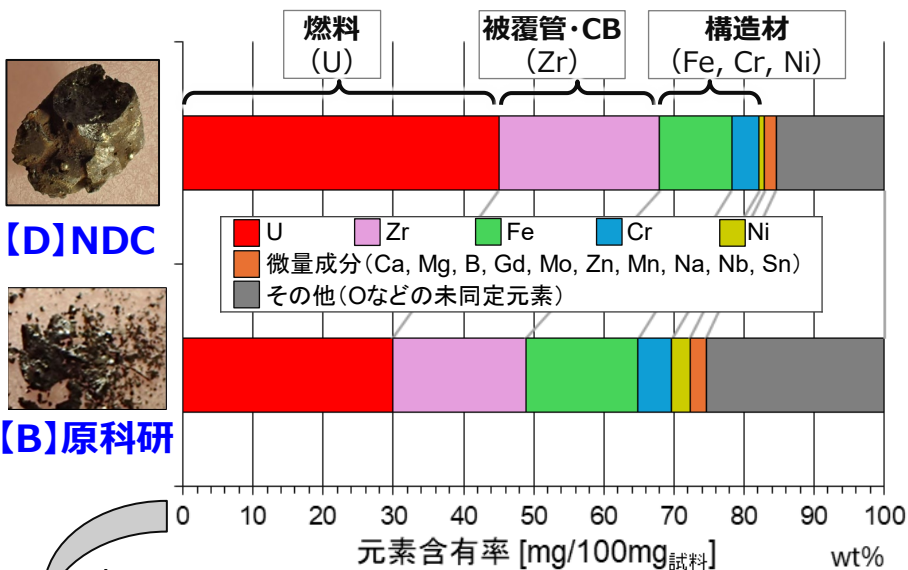


図1 サンプルの元素組成
 (ICP-AES及びICP-MSによる分析結果)

主要元素間の
 モル比に換算

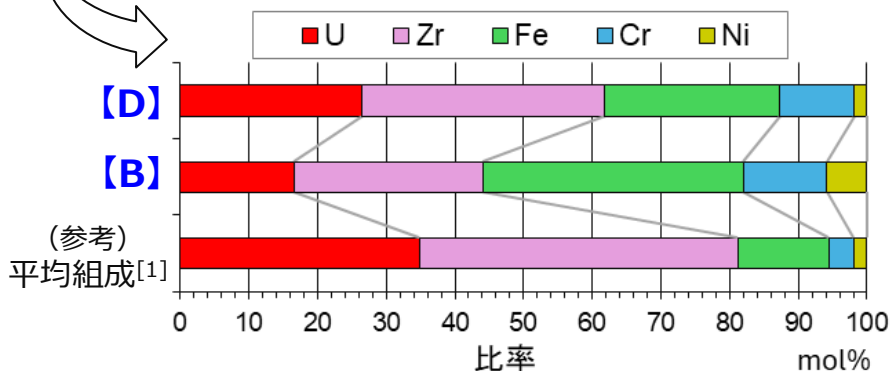


図2 主要元素 (U, Zr, Fe, Cr, Ni) 間の比率

- いずれも **U, Zr, Fe, Cr**及び**Ni**が主成分。サンプル重量に対してUの割合が最も高い (図1)。
- 2号機の初期の燃料、被覆管・CB及び制御棒ブレードの平均組成よりも**構造材成分 (Fe+Cr+Ni)** の割合が高い (図2)。

⇒ 炉心部で燃料、被覆管等が溶融した後に、PCVへの移行中に、いろいろな材料を巻き込み、生成した可能性が考えられる。

- このほか微量成分として、Ca, Mg, B, Gd, Mo, Zn, Mn, Na, Nb, Snを確認。(いずれも、サンプル重量に対して 1 wt% 未満)

⇒ PCV内やRPV内の構成材料や事故時の状況を踏まえると、海水成分や、構造材とその塗料等に由来する可能性あり。

- 破碎時に塊状を維持した**【D】**と粉末になった**【B】**では、燃料成分(U)の割合が異なる (図2)。

⇒ **【B】**では微細混合相の割合が多いことが示唆される (「④元素、化合物の分布」で考察)。

[1] Sato et al., Nucl.Eng.Des., 404, 112205. Table1の燃料、被覆管・CB及び制御棒ブレードの材料組成をもとに、元素量に換算した。

- ◆ サンプル中での差を把握するため、破碎で得られた **塊【D】** 及び **粉末【A-2】【B】** の各分取試料を溶解し、溶解液中のU同位体 (^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 及び ^{238}U) を、TIMSまたはICP-MSにより定量。

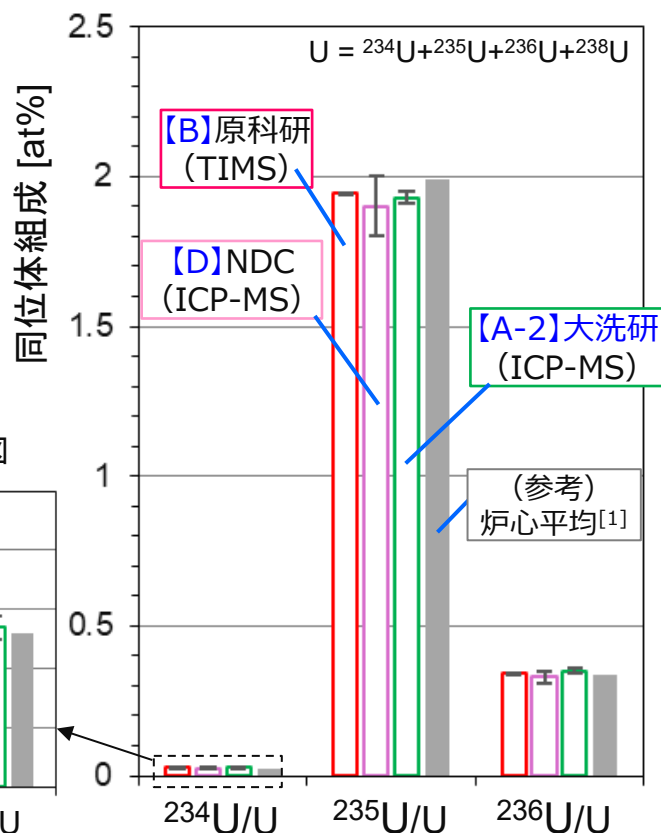


図1 溶解液の分析によるU同位体組成

○ ウラン濃縮度 ($^{235}\text{U}/\text{U}$ 比)

- いずれの試料も $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比は約1.9at% (約1.9wt%) であり、分取試料間の差は極めて小さいことを確認。(図1)

➤ サンプル中に $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比のばらつきはほとんど認められず、炉心平均に近い値。

⇒ サンプルの $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比は、溶融・混合を経たことにより、事故前の状態※から平均化された可能性がある。今後もU同位体比の分析を継続し、溶融・混合状態の程度の推定を進める。

※ 事故直前の炉心では、 $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比は1%以下から約4%の範囲で分布

燃料デブリ全体で濃縮度が平均化されているかどうかについては、今後、広い範囲で採取された燃料デブリサンプルを分析し考察していく。

◆ 主要な放射性核種の把握のため、破碎で得られた **粉末【B】** の分取試料を溶解し、溶解液中の放射能濃度をγ線スペクトロメトリ、α線スペクトロメトリ等により測定。燃料の主成分であるUとの帯同性評価のため、各核種の放射能とU重量との比率を求め、過去サンプルや炉心平均値の傾向と比較。

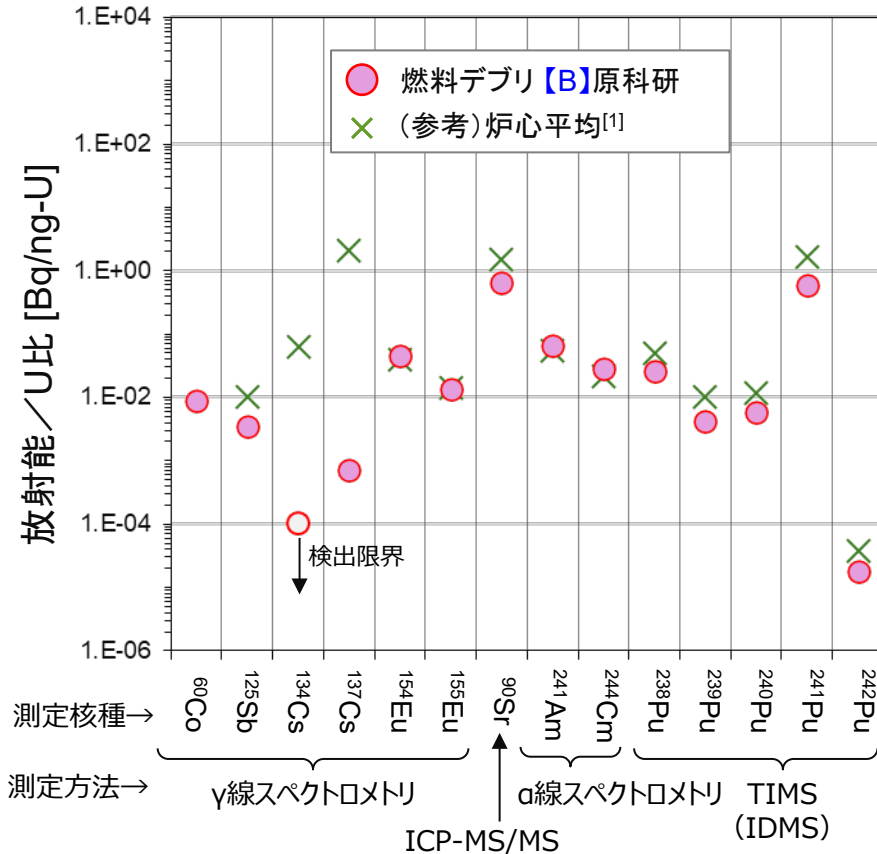


図 各核種の放射能とU重量との比率

注. 放射能は、文献[1]に基づき、2025年5月31日時点で補正した。
Pu同位体の放射能は、TIMS（表面電離型質量分析）で求めた同位体組成及びIDMS（同位体希釈質量分析法）で測定されたPu元素量から評価した。

○ 主要放射性核種

- 燃料デブリサンプル中の放射能の内訳は、⁹⁰Sr、α核種（²⁴¹Am、²⁴⁴Cm 及び Pu 同位体）、¹⁵⁴Eu 及び ⁶⁰Coからの寄与が大きい。（左図）
- ¹³⁴Cs及び¹³⁷Csからの寄与は小さく、炉心平均と比較しても小さい。

⇒ 事故時の高温により放射性Csが揮発し、γ線量率の低いサンプルを形成した可能性あり。

○ Uとの帯同性

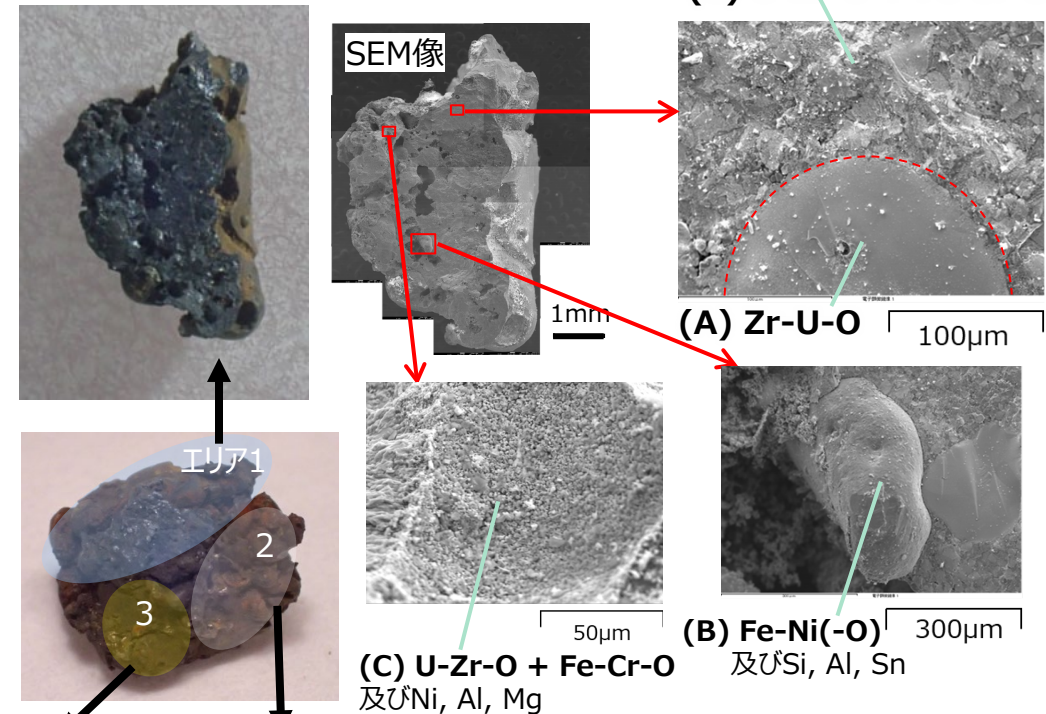
- Sr、Eu、Pu、Am、CmとUとの比率は炉心平均での値に近い傾向あり。

⇒ 燃料デブリ検知のための指標核種として着目※される¹⁵⁴Eu及び²⁴⁴Cmについて、Uとの帯同性を確認

※通常の原子炉運転後、Uと帯同することが知られている

[1] JAEA-Data/Code 2012-018.

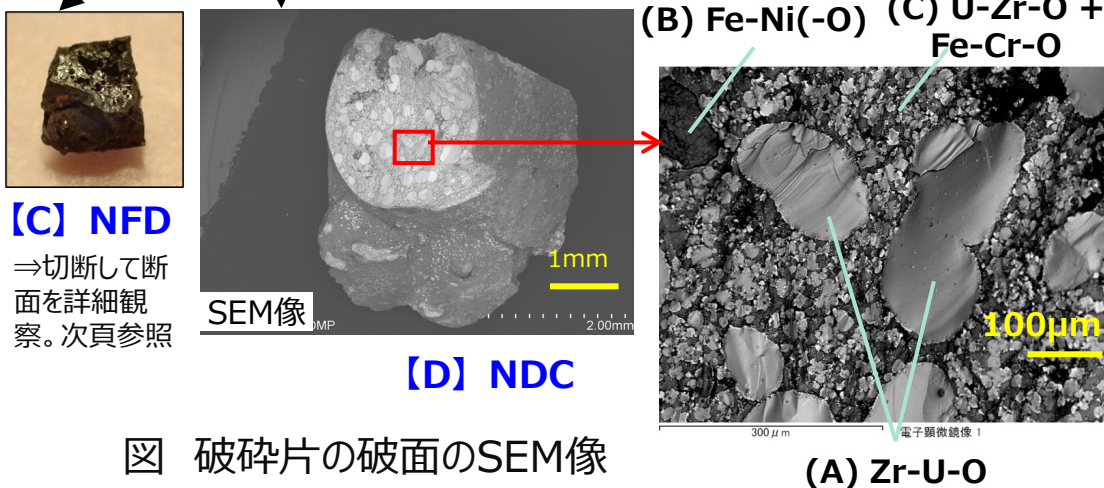
[A-1] 大洗研



○ サンプル内部の微細組織：破砕部表面のSEM-EDX/WDX観察結果

- ・ 観察面は全体的に、U-Zr-Fe-Cr-Ni-O系の複合相で構成。
- (A) Zr-U-O系の粗大粒子 (数十～約200µm)
- (B) Fe-Ni(-O)系の粒子 (≦数百µm)
- (C) U-Zr-OとFe-Cr-Oの微細混合領域

⇒ ジルコニウム合金やステンレス鋼などの構造材の酸化、及び燃料との溶融・混合を経て燃料デブリが生成されたものと推定。

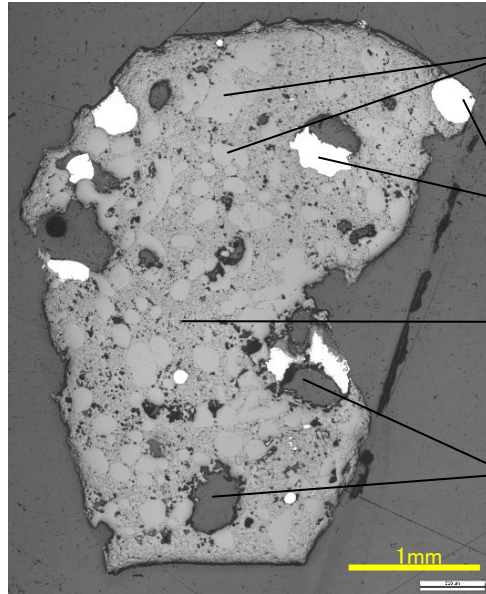


- ・ 局所的に、Mg, Al, Si, Sn等も存在。

⇒ 海水、保温層、塗料などを少量巻き込んでいる可能性あり。

図 破砕片の破面のSEM像

【C】 NFD



[構成相の分類・概略] ※ 各相に含まれる元素は、SEM-EDXの分析結果に基づく

(A)Zr-U-O相 (数十～数百 μm)

- ・ Zr/U原子数比は約2 (粒によらずほぼ一定)

(B)Fe-Ni金属相 (数～数百 μm)

- ・ Fe/Ni原子数比は約1～3 (粒によって異なる)

(C)微細混合相

- ・ U-Zr-O、Zr-U-O、Fe-Cr-O、Fe-Oの混相

(D)空隙 (数 μm ～数百 μm)

- ・ 切断面面積に対して約2割。

切断面の外観※サンプルを切断
(切断面は参考資料参照)

切断面の光学顕微鏡画像

図 切断面の外観及び光学顕微鏡画像

表 各部の面積比率 [%]

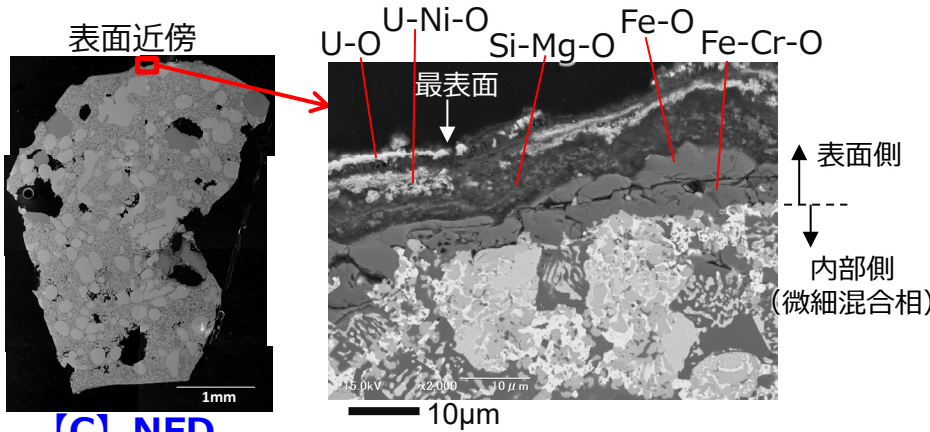
(A)Zr-U-O	(B)Fe-Ni	(C)微細相	(D)空隙
20	4.4	56	19

⇒ 主要な相としては、Zr-U-O相、Fe-Ni金属相、微細混合相 (U系とFe系酸化物の混合領域) が観察され、他の部位 (p.10参照) の破砕部表面と同様の相が観察された。

⇒ 細かい空隙を含んだ微細相がサンプル全体に分散しており、比較的容易に破砕できた可能性あり (「①元素含有率」の粉砕された粉状サンプルの元素含有率の違いにより考察)

今回のサンプルでは、微細な相や空隙が入り混じっていることで、人力でも砕きやすかったと考えられる。また、最も硬い相として注目されてきたホウ化物の大きな析出物は確認されなかった。

◆ サンプルの表面と内部の違い

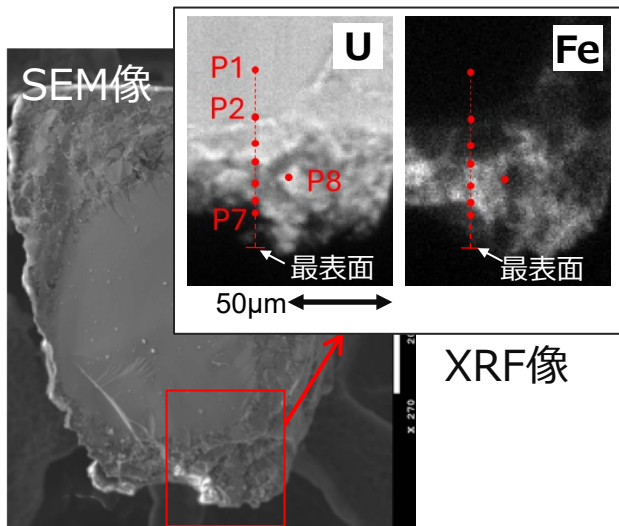


【C】 NFD

図1 燃料デブリサンプル表面近傍のSEM像

- ・切断面の観察では、サンプルの表面でU、Ni、Si、Mg、Fe、Crなどが層状の構造を形成しており、内部と異なる元素分布を示している。(図1)
- ・破碎片の放射光分析では、表面近傍でUやFeの高価数化の傾向が見られた(図2)。

⇒ サンプルの表面は、内部よりも酸化性の環境下において影響を受けたものと考えられる。事故後のRPV・PCV内環境に係る情報を有している可能性が有ることから、TEMにより表面近傍の結晶状態をさらに詳細に調べる予定である。



【A-2】 SPring-8

直線上の測定点
P1~P7で比較

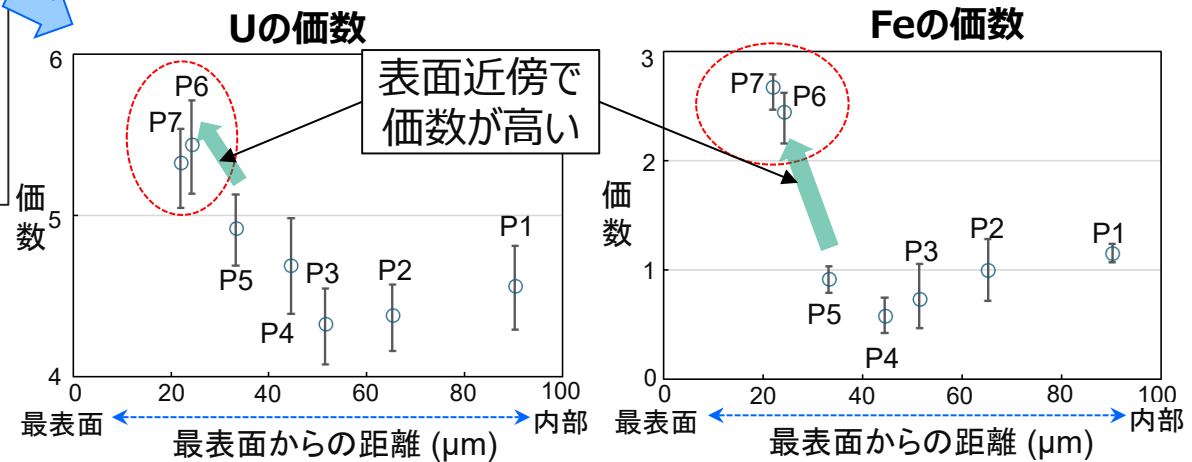


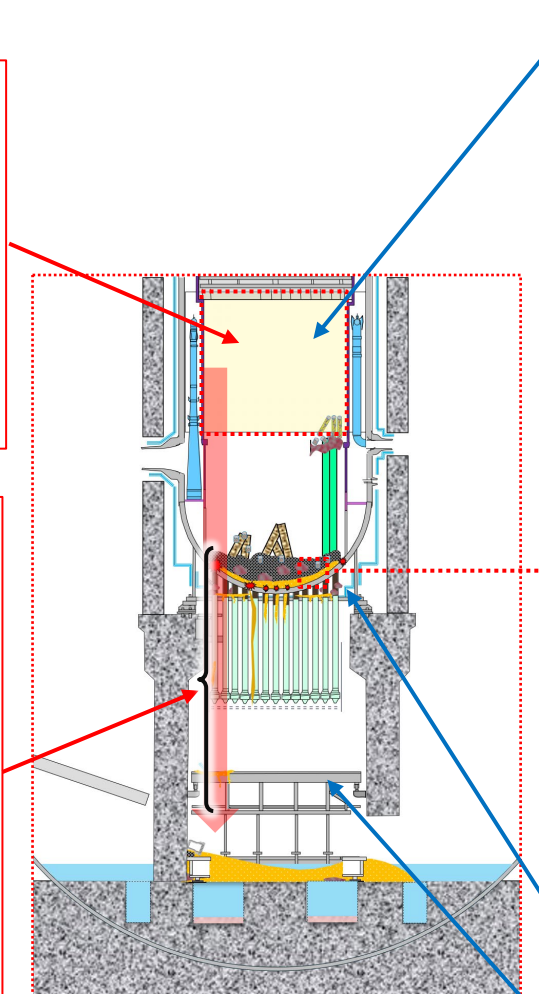
図2 サンプル破碎片の表面近傍における価数の評価結果 (μ-XAFS結果)

炉心部で燃料、被覆管等が溶融

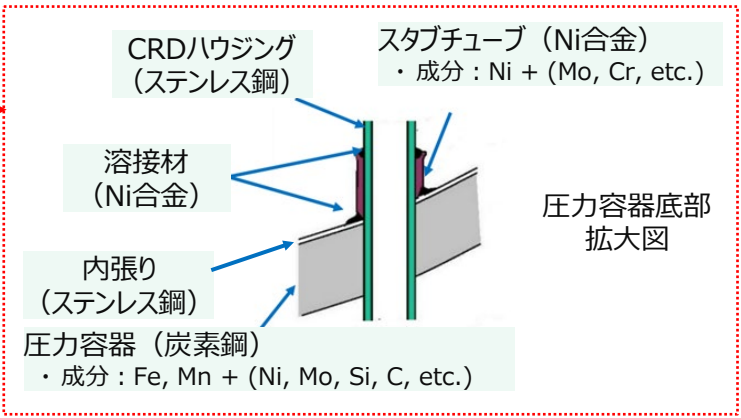
ウラン燃料、ジルコニウム金属、ステンレス鋼等を巻き込み溶融
→ Zr-U-O相や、U-Zr-O相、Fe-Cr-O相、Fe-O相、Fe-Ni相を観察 (p.10~11)

溶融体のPCVへの移行・落下の過程で、いろいろな材料を巻き込み生成

- CRDハウジング (ステンレス鋼)
- 溶接材、スタブチューブ (Ni合金)
- 構造材成分としてFe+Cr+Niの割合が高い (p.7)
- Fe-Ni相を観察 (p.11)
- 保温層 (Al合金)
- Alの検出 (p.10)



主要炉心材料	主要成分
ウラン燃料	U, Gd, Pu, FPs, MAs
被覆管・CB (ジルコニウム合金)	Zr, Sn, etc. APs
制御棒、タイプレート、炉心支持板などの構造物 (ステンレス鋼)	Fe, Cr, Ni, Si, Mo, etc. APs
中性子吸収材 (炭化ホウ素)	B, C
その他の燃料集集体部材 (Ni合金：スパーサースプリング等)	Ni, Cr, Fe, etc.



保温層 (アルミニウム合金)
・成分：Al + (Fe, Si, etc.)

ペDESTAL内構造物 (鉄鋼+垂鉛塗料)

炉内状況推定図の精緻化のために、燃料デブリ分析結果を活用

- ① サンプル重量に対して燃料成分（U）が最も多かった。但し、炉心組成と比較すると、燃料成分（U）よりも構造材成分（Zr、Fe、Cr、Ni）の物質質量が多かったため、PCVへの移行中に、いろいろな材料を巻き込み、生成した可能性が考えられる。
 - ② U濃縮度は $^{235}\text{U}/\text{U}$ 比で約1.9wt%であり、サンプル間の偏りもなく、炉心平均値に近い値であった。今後も広い範囲で採取された燃料デブリサンプルを分析し考察していく。
 - ③ γ 線放出核種としてはCs濃度が低く、EuやCoの濃度が高い。燃料デブリ生成の高温時に放射性Csが揮発した可能性が高い。
 - ④ 主に、Zr-U-O相、Fe-Ni金属相、微細混合相及び空隙で構成されていた。比較的破碎しやすい状態であったと考えられる。
 - ⑤ サンプル表面では、Uの価数や結晶性等の元素の存在状態が内部と異なっており、酸化性の環境下において影響を受けたものと考えられる。
- 引き続き、事故時の炉内状況及び燃料デブリの生成過程の推定を進め、燃料デブリの採取箇所周辺（ペDESTAL内）や生成箇所（RPV内など）の状態を把握していく。このため、微細組織観察・結晶構造解析を継続し、秋頃までにとりまとめる予定である。

- ◆ 少量の燃料デブリ分析から貴重なデータを得られたと考えており、知見を今後の燃料デブリ取り出しに活用していく。
- ◆ 今回は少量の分析結果による評価であり、今後も分析で得られる知見を基に継続的に見直す。

1. サンプル取得箇所状況の把握

■ 取り出し時の安全対策や、保管方法の検討 (ウラン濃縮度の範囲)

- ウラン濃縮度は炉心の平均値に近い値であった。事故前の2号機炉心には濃縮度の分布（1%以下～4%程度）があるなか、燃料デブリでは平均値に近いことから、熔融凝固の過程で混合し濃縮度がならされた可能性がある。
- 濃縮度は、取り出し時の安全対策や保管方法の検討における臨界評価のパラメータであり、実際の分析結果をもとに想定する幅を狭くすることができれば、合理的な設計ができる可能性がある。

(被ばく評価時に考慮すべき線源)

- 燃料デブリでは、事故時に燃料が過熱・熔融に伴いCsが揮発したと見られ、 ^{137}Cs は炉心平均（使用済燃料）の1/1000程度の濃度であった。
- 一方で、 ^{137}Cs が少ないことにより、相対的に ^{154}Eu や ^{60}Co の影響が強くなっていることから、被ばく対策に得られた知見を活用していく。

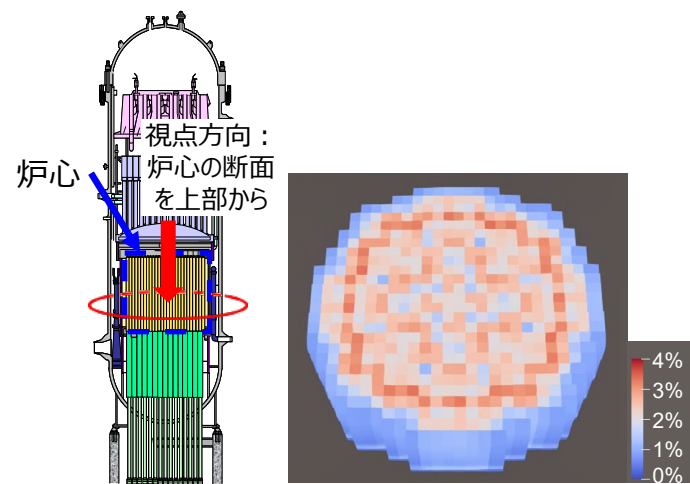


図 BWR炉心の濃縮度分布の例
(赤色が濃い程、高濃縮度を示す)

- 燃料デブリ取り出し時の非破壊測定技術開発の検討ための情報
 - これまでも、揮発しづらい ^{154}Eu 、 ^{244}Cm はUに帯同するとされていた。今回、実際の燃料デブリに含まれる ^{154}Eu 、 ^{244}Cm 及びUの存在量を分析することで、帯同性がよいことを定量的に確認できた。
 - 比較的測定が難しいUの代わりに、ガンマ線、中性子線を放出する ^{154}Eu 、 ^{244}Cm を指標として用いる非破壊分析手法が開発されており、帯同性に関するデータはこうした手法の検討に活用できる。

- 取り出し工法・工具の検討のための基本情報
 - 切断面の観察で空隙が多く、分析施設において分取する際に人力で破砕することができた。
 - 同様の組織を持った燃料デブリは破砕での加工が可能と考えられ、加工治具の検討に情報を活用する。

2. 燃料デブリ生成過程の推定

- 炉内状況推定図の精緻化による取り出し工法の検討や内部調査の検討
 - 炉心部で燃料、被覆管等が溶融、ペDESTAL床面へ移行する経路の材料を巻き込んだと推定した。
 - 今後、Uを含む相等の結晶構造の分析を進め、燃料デブリ生成時の温度や雰囲気等の推定に役立つ情報の取得を目指す。
 - これまでの検討と組み合わせ、事故がどのように進展したかの推定を進めることで、燃料デブリ分布等の炉内状況の把握に努め、燃料デブリ取り出しや内部調査の検討等に活用する。

参考資料

- 事故時の高温反応やデブリの移行過程において、サンプルの生成に巻き込まれた可能性のある材料をピックアップし、生成過程の推定に役立っている。

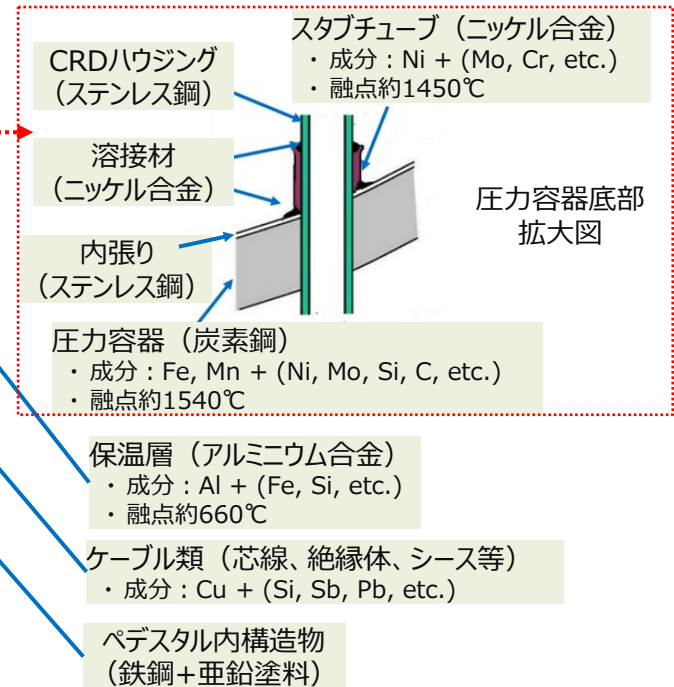
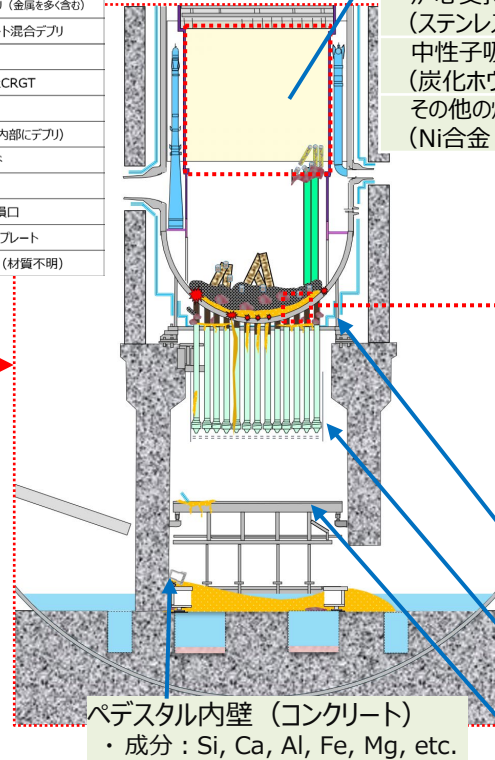
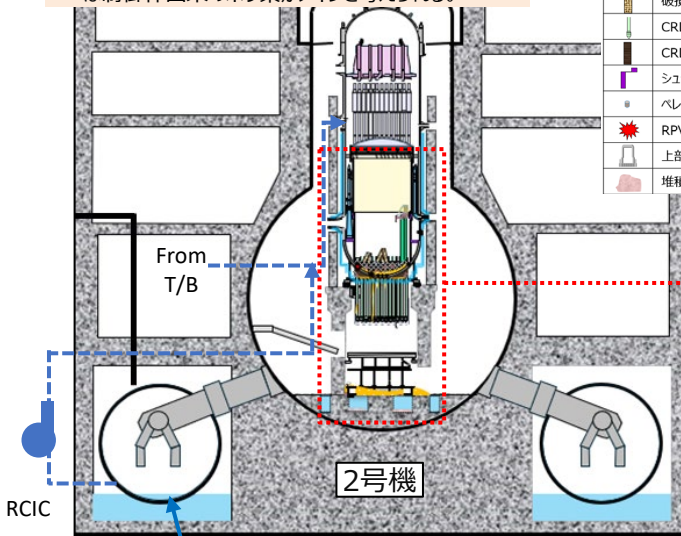
薄緑： もともとRPV内・PCV内にあった材料
薄橙： 地震後に投入された材料

海水
・成分：Cl, Na, Mg, S, K, Ca, etc. ¹⁾

ホウ酸※ (5ホウ酸Na, ホウ酸)
※ 2012年に投入。投入後、PCV滞留水中にホウ素が検出されていない (B < 5mg/L⁴⁾) ことから、現在は制御棒由来のホウ素がメインと考えられる。

	残留燃料棒及びその残骸
	酸化物デブリ (多孔質)
	粒子状デブリ
	燃料デブリ (金属を多く含む)
	コンクリート混合デブリ
	CRGT
	破損したCRGT
	CRD
	CRD (内部にデブリ)
	シュラウド
	ペレット
	RPV破損口
	上部タイプレート
	堆積物 (材質不明)

主要炉心材料	主要成分	単独の融点
ウラン燃料	U, Gd, Pu, FPs, MAs	約2800℃
被覆管・CB (ジルコニウム合金)	Zr, Sn, etc. APs	約1760℃
制御棒、タイプレート、炉心支持板などの構造物 (ステンレス鋼)	Fe, Cr, Ni, Si, Mo, etc. APs	約1450℃
中性子吸収材 (炭化ホウ素)	B, C	約2450℃
その他の燃料集合体部材 (Ni合金：スパーサー・スプリング等)	Ni, Cr, Fe, etc.	約1450℃



無機亜鉛塗料
・成分：Zn, Si, Al + (Cl, K, etc.) ²⁾
・加熱水中で成分溶出 (140℃×30h) ²⁾

エポキシ系塗料
・成分：Ti, Ba, Si, Al, S, etc. ³⁾

図 2号機の炉内状況推定図^[1]

1) Kirishima et al., J. Nucl. Sci. Technol. 52, (2015), 1240. 2) 中森他, 日本原子力学会2018年春の年会, 2M17.
3) 東電HD, 東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会 (第28回) 資料4-1. 2022年2月28日. (SEM-EDX結果)
4) IRID, JAEA, 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議 (第39回) 資料3-4-4. 2017年2月23日. (PCV滞留水の分析結果)

[1] JAEA, 令和5年度開始廃炉・汚染水・処理水対策事業 (燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発) 3. RPV損傷状況及び燃料デブリのPCV内移行挙動等の推定のための技術開発 - 最終報告 -

◆ TEMの分析結果からUを含む相等の結晶構造を同定し、その結晶構造の生成条件から事故時の炉内条件を推定する。
1回目の燃料デブリについてはTEMの分析を継続しているため、ここでは、過去の内部調査等で取得された堆積物・付着物サンプル中のU含有粒子の分析結果に基づく評価例を示す。

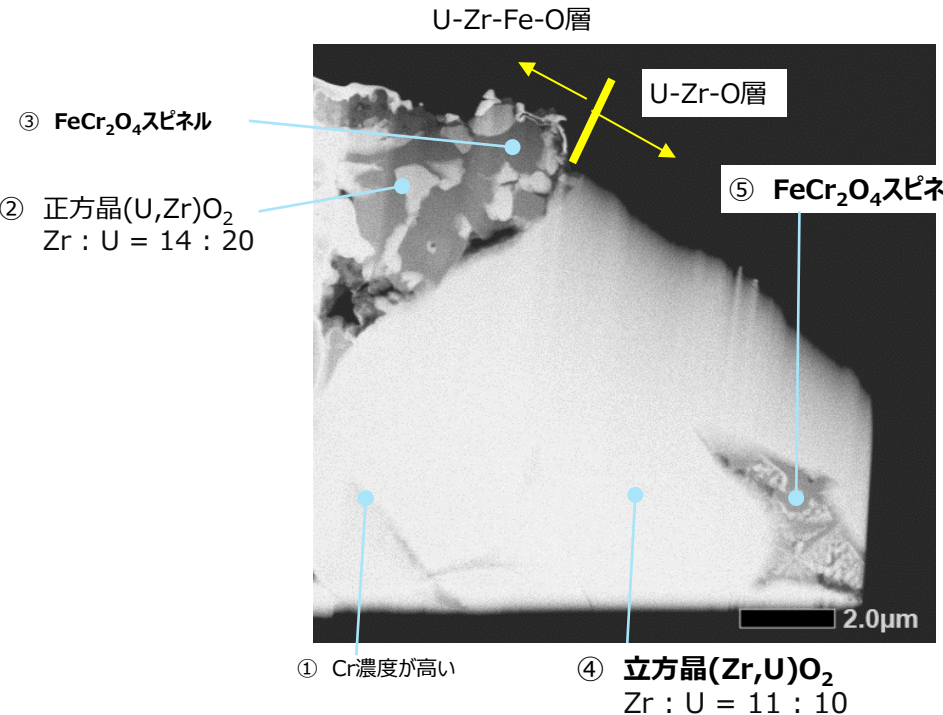


図1 2号機PCV貫通部X-53からのサンプル分析結果 (U粒子断面のTEM観察像)

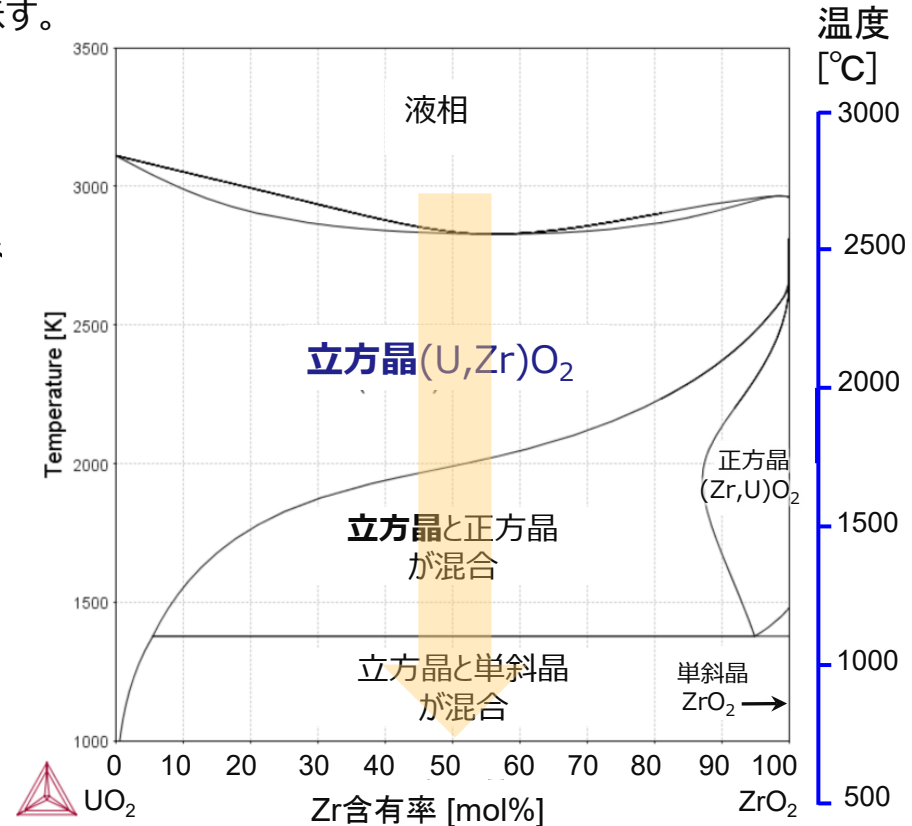


図2 UO_2 - ZrO_2 擬似二元系状態図^[1]

[1] JAEA. 核燃料・原子力材料熱力学データベース.

- 2号機の堆積物・付着物サンプル中に含まれるU粒子について、TEMにより分析した結果、U:Zr比が約1:1の立方晶 $(U,Zr)O_2$ が観察された (図1)。
- 図2の状態図から、立方晶 $(U,Zr)O_2$ の単一相ができるためには、約2000℃を超える温度まで到達し立方晶 $(U,Zr)O_2$ が生成後、他相が生成できないほど急冷したことが推定される。

分析方法略称	分析方法名	分析方法概要
ICP-AES	誘導結合プラズマ発光分光分析	高温プラズマ中に霧状の試料を導入し、発行する光を分光することにより元素特有のスペクトルを得て、元素の定性、定量分析を行う方法。
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析	高温プラズマ中に霧状の試料を導入し、試料中の元素をイオン化し、質量分析によりイオンの質量/電荷比 (m/z) におけるイオン数を測定することにより、元素および、その同位体の濃度を測定する方法。
TIMS	表面電離型質量分析	金属フィラメント上に試料を塗布し、真空下で加熱することにより原子をイオン化し、質量分析によりイオンの質量/電荷比 (m/z) におけるイオン数を測定することにより、元素および、その同位体の濃度を測定する方法。
IDMS	同位体希釈質量分析	分析対象試料に、その試料とは大きく異なる同位体組成の標準試料を既知量添加し、添加前後の試料の同位体組成の変化量及び標準試料の添加量から、試料中の元素量（濃度）を定量する方法。同位体組成の測定は質量分析により行う。
SEM	走査型電子顕微鏡	試料表面に電子線を照射し、表面を観察する装置で、X線分析装置を付帯させることにより、元素分析を行うこともできる。
EDX	エネルギー分散型X線分析	電子線照射により発生する特性X線を検出し、特性X線のエネルギーで分類し、元素分析や組成分析を行う方法。
WDX	波長分散型X線分析	電子線照射により発生する特性X線を検出し、特性X線の波長で分光して元素分析や組成分析を行う方法。
TEM	透過型電子顕微鏡	薄片化した試料に電子線を照射し、試料を透過した電子や散乱した電子を結像して高倍率で観察する方法で、X線分析装置を付帯させることにより元素分析を行うこともできる。また、回折像から結晶構造を得ることができる。
SIMS	二次イオン質量分析	試料表面にビーム状のイオンを照射し発生した二次イオンを質量分析計で測定することにより、イオンの質量/電荷比 (m/z) におけるイオン数を測定することにより、元素および、その同位体の濃度を測定する方法。
ラマン分光	顕微ラマン分光分析	試料表面に光を照射し、ラマン散乱光を分光して、分子構造、温度、応力、電気的特性、配向・結晶性等の物性を得る方法。従来の光学顕微鏡とラマン分光法とを組み合わせ、 μm オーダーの微小領域の化学形態に関する情報を得ることができる。

分析方法略称	分析方法名	分析方法概要
X線CT	X線コンピュータ断層撮影	試料にX線を照射し、透過してくるX線強度をコンピュータに取り込み、三次元的にスキャンすることにより、試料の内部の密度分布を得る方法。異なる密度の相の分布が得られる。
XAFS	X線吸収微細構造解析	試料にX線を照射し吸収されるX線のエネルギーを精密に観察し物質の内部構造を分子、原子レベルで分析を行う方法
XRF	蛍光X線分析	試料にX線を照射して発生する、物質に応じて発生するX線（蛍光X線）の波長やエネルギーを測定して構成する元素の含有量を定量分析する方法
XRD	X線回折法	試料にX線を照射して、得られるX線（回折X線）を測定し対象物の結晶構造、結晶方位、結晶格子サイズなどを解析する方法
IP	イメージングプレート	放射線エネルギーを輝尽発光として検出する放射線画像測定器。サンプルの線量分布が取得可能

燃料デブリサンプルの分析では、次の3種類の分析を活用して、サンプルの特徴や成り立ちを明らかにする。

● 非破壊分析

【概要】 受け入れたサンプルの状態をなるべく変えずに空隙や高密度物質の分布、含まれる成分などの情報を大雑把に把握する。

【目的】 サンプルの基本情報を取得するとともに、核燃料に由来する成分（ウランや放射性核種など）の有無を早期に確認する。また、後段の固体分析や溶液分析においてどの部位に注目するか、分取後のサンプルの位置情報は取得できているかといった、分析の具体的な進め方を検討する。

【分析方法】 外観、重量、線量率、IP、X線CT、 γ 線スペクトロメトリ、SEM-WDX（表面）

● 固体分析

【概要】 サンプルの一部を分取してその断面を詳細観察することにより、ウランやジルコニウムなど原子炉からきた成分が、サンプル中でどのような状態にあるか（共存元素は何か、事故前の状態を留めているか、酸化されているか、等）を確認する。

【目的】 どの材料が、どのような温度・雰囲気*のもとで反応してサンプル形成に至ったかといった、サンプルの「成り立ち」に関わる情報を得る。

【分析方法】 SEM-EDX、SEM-WDX、TEM-EDX、SIMS、ラマン分光、 μ -XAFS、 μ -XRF、 μ -XRD

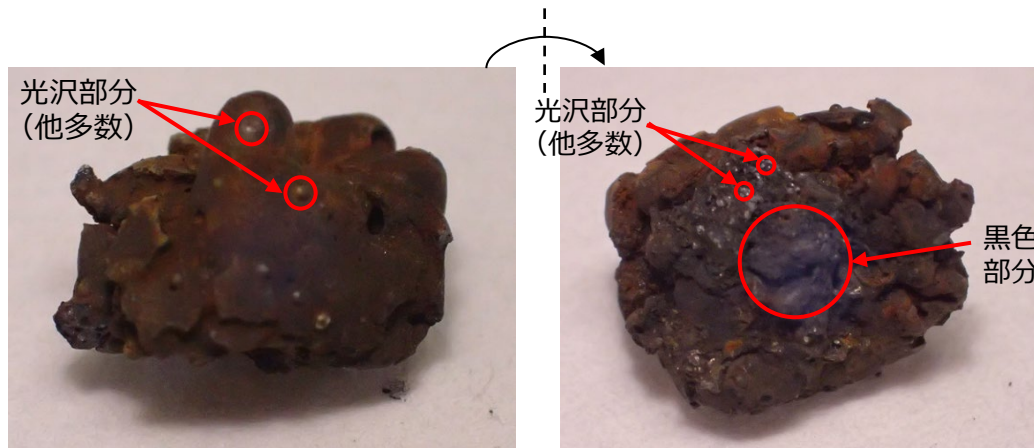
● 溶液分析

【概要】 サンプルの一部を分取して酸等に溶解させ、得られた溶解液中の元素や核種量を測定する。

【目的】 ウランの同位体比や放射性核種濃度といった、燃料デブリを安全に取り出す／安定に保管するための工程検討に必要な情報を得る。

【分析方法】 ICP-MS、ICP-AES、TIMS、 γ 線スペクトロメトリ、 α 線スペクトロメトリ

一連の分析の取り組みを継続し、炉内に堆積する燃料デブリの特徴を徐々に明らかにすることで、燃料デブリの取り出しや保管における安全評価・合理化に貢献する。

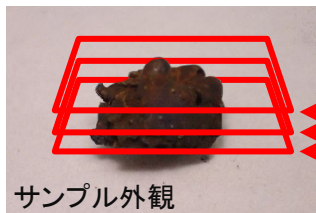


大きさ 約9mm × 約7mm (スケールとの比較)

図1 燃料デブリサンプルの外観 (JAEA大洗研受入れ後)

○ 外観、重量、線量率

- ・ 受け入れたサンプルは全体的に赤褐色で不定形。表面の一部に黒色、光沢の領域あり。(図1)
 - ・ 重量 : 0.693g
 - ・ 線量率 : 約8mSv/h (γ線) ※1
- ※1 電離箱を使用し、試料をポリプロピレン製の容器に収納した状態で測定 (試料から1~2cmの距離)。
 なお、線量率が高く、IP像(線量分布)は取得できなかった。



【測定方法】

- ・ ポリプロピレン製の容器に収納した状態で、垂直方向に0.2mmピッチずつ撮像を実施し、計38枚の画像を取得。
- ・ CT値 (密度値に相関関係) で色分けし、高密度の箇所と低密度の箇所を把握。

○ X線CT

- ・ サンプル内部において、比較的高密度の領域 (赤) や空隙 (黒) の存在を確認。(図2)
 - ・ X線CT像から算出した結果、体積※2は約0.1cm³であった。
 - 上記重量と体積から密度を概算すると、約7g/cm³
- ※2 内部の空隙を含め、表面の空隙を除いて評価

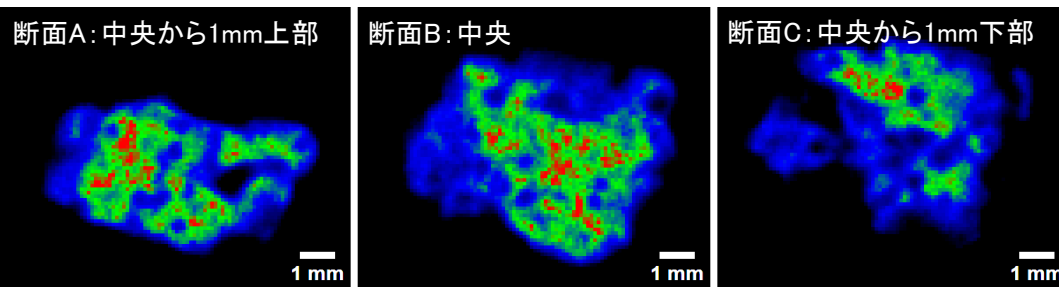
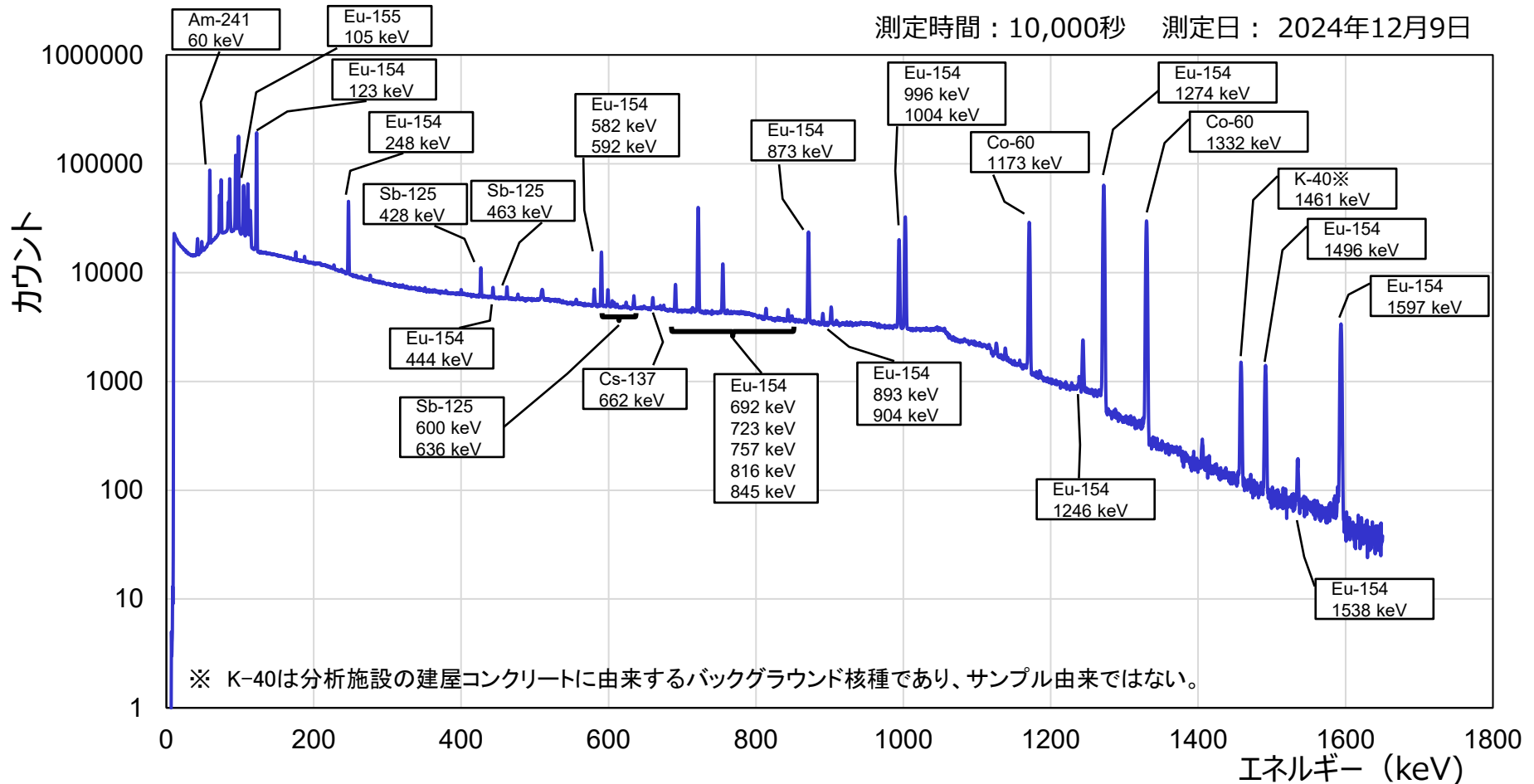


図2 燃料デブリサンプルのX線CT像

- Eu-154の他、核燃料中のU-238の中性子捕獲反応等で生じるAm-241が検出されていることから、核燃料成分が含まれていると考えられる。



☒ 燃料デブリサンプルのγ線スペクトル

- サンプルの詳細分析の方針の検討のため、サンプル表面の元素分布をSEM-WDX面分析により把握した。
 - 面分析の測定位置は、サンプル表面の広範囲の情報を得るため、サンプルの表裏で互いに離れた位置から5箇所を選定（下図 測定位置1～5参照、測定位置1は前回報告と同じ）。
 - 点分析後に面分析を実施。
 - 面分析の測定対象元素としては、U,Fe（各測定位置で共通）のほか、点分析スペクトルで同定された主要元素を追加（分析期間確保のため、1視野当たりの測定対象元素数は4～5元素に限定）。

外観写真

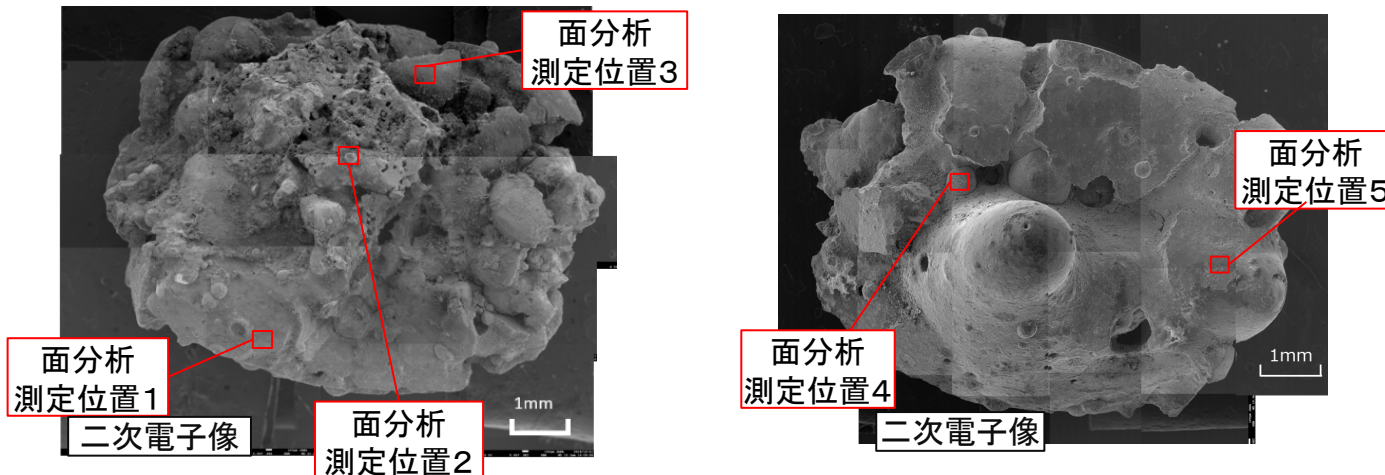

 SEM観察
結果


図1 燃料デブリサンプル表面におけるSEM-WDX面分析の測定位置

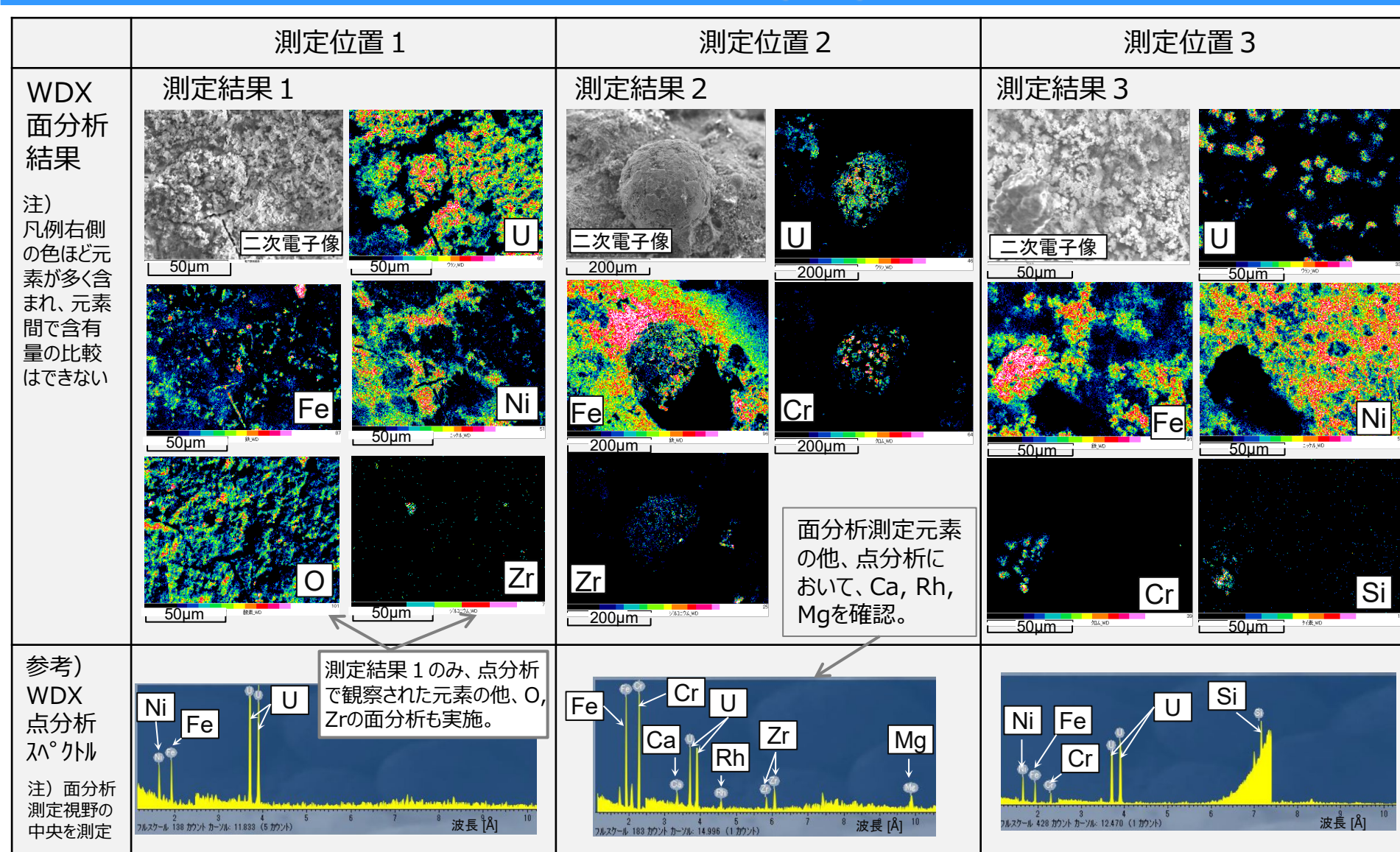
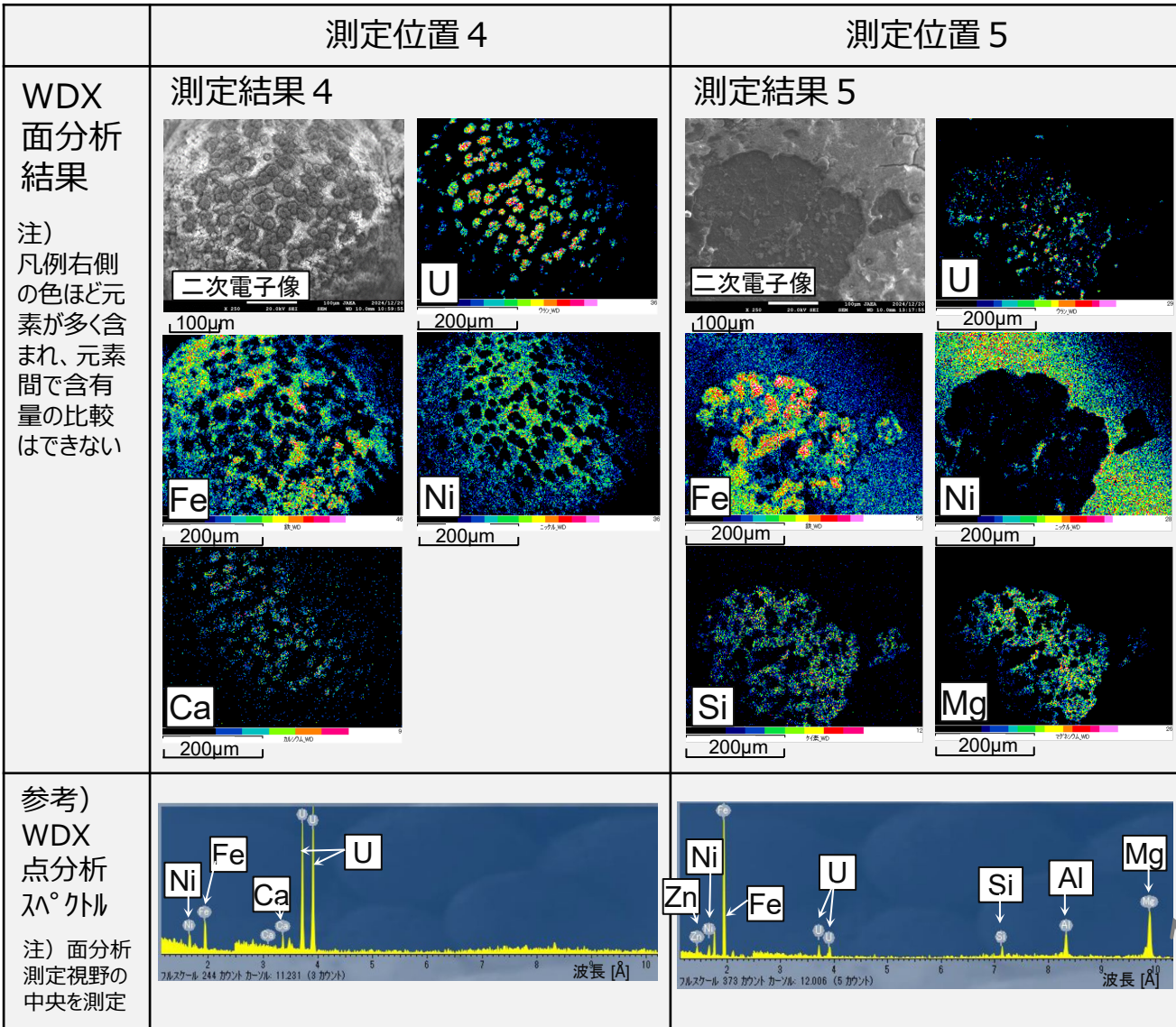


図2 燃料デブリサンプルのSEM-WDX測定結果 (測定位置 1 ~ 3)



• どの視野においてもU及びFeが観察された。ただし、Uの存在箇所とFeの存在箇所は一致しない。また、視野によってはUが少なくFeが多いと示唆される測定位置（測定位置 5）もあった。

⇒ 燃料デブリサンプルは不均一ではあるが、少なくともサンプルの表面にはUが広く分布していると考えられる。

面分析測定元素の他、点分析において、Zn, Alを確認。

図3 燃料デブリサンプルのSEM-WDX測定結果（測定位置 4～5）

試料容器は
外径約1.8cm



塊【A-1】:
JAEA大洗研

塊【D】:
NDC

塊【C】:
NFD

粉末【B】:
JAEA原科研

粉末【A-2】:
JAEA大洗研+SPring-8



約7mm



約3mm

表 溶液分析における着目元素・核種

項目	単位	着目元素・核種	分析方法
元素含有率	mg/100mg _{試料} (サンプル重量 100mgあたりの 各元素の重量)	<ul style="list-style-type: none"> • U (燃料) , Zr (被覆管・CB) • Fe, Cr, Ni (炭素鋼, SUS等) • Si, Ca, Al, Mg (計装材料、海水、コンクリート等) • B (¹⁰B), Gd (¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd) (中性子毒物) • Pb, Zn, Ti (遮蔽材, 塗料等) • Mo, Sb (グリス, 計装, FP等) • この他、定性分析やSEMで認められた元素を適宜追加 	<ul style="list-style-type: none"> • ICP-AES • ICP-MS • IDMS
同位体比	モル比 [-]	<ul style="list-style-type: none"> • U同位体 : $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$比 または $^{235}\text{U}/\text{U}_{\text{total}}$ 比 $\text{U}_{\text{total}} = ^{234}\text{U} + ^{235}\text{U} + ^{236}\text{U} + ^{238}\text{U}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • TIMS • ICP-MS
		<ul style="list-style-type: none"> • Pu同位体 • Nd同位体 (燃焼率指標) • Gd同位体 	<ul style="list-style-type: none"> • TIMS (元素量をIDMSにより評価)
放射能濃度	MBq/g (サンプル重量あたりの各核種の放射能)	<ul style="list-style-type: none"> • γ線放出核種 • α線放出核種 • ⁹⁰Sr 	<ul style="list-style-type: none"> • γ線スペクトロメトリ • α線スペクトロメトリ • ICP-MS/MS

— 元素含有率・同位体比・放射能濃度 —

◆ NDCにおける溶液分析

○ 元素含有率 → 表1

- 塊【D】をさらに破碎し、得られた粉末約0.1gを、加熱した混酸中で加圧溶解。
- 得られた溶解液中の元素量を、ICP-AES及びICP-MSにより測定。
- 投入重量に対して約5%の不溶解残渣（主にFe-Cr酸化物）が発生したことから、SEM-EDXにより含有元素を評価し、不溶解残渣に含まれる元素量を推定。
- 溶解液中の元素量の分析値と、不溶解残渣の元素量の推定値と合わせて、サンプル中の元素含有率を評価。

○ 同位体比（U） → 表2

- 溶解液中の²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U 及び ²³⁸Uの核種量を、ICP-MSにより測定。

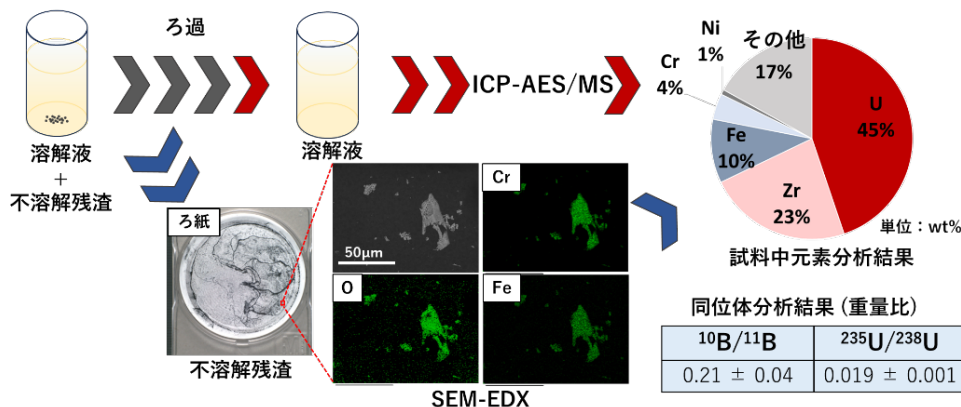


図1 NDCにおける元素含有率評価の流れ

表1 元素含有率の評価結果

k=2とした拡張不確かさ

元素	元素含有率 [mg/100mg試料]
U	45 ± 2
Zr	23 ± 1
Fe	10.2 ± 0.8
Cr	4 ± 1
Ni	0.79 ± 0.03
Si	<0.9
Ca	0.22 ± 0.02
Al	<0.3
Mg	0.098 ± 0.005
B	0.049 ± 0.004
Gd	0.39 ± 0.05
Mo	0.123 ± 0.007
Sb	<0.003
Pb	<0.006
Zn	0.062 ± 0.003
Ti	<0.03
Mn	0.42 ± 0.02
Na	0.087 ± 0.006
Nb	0.090 ± 0.008
Sn	0.033 ± 0.001

表2 U同位体比の分析結果

k=2とした拡張不確かさ

核種	同位体比 ^{※1} [at%]
²³⁴ U/U	0.026 ± 0.002
²³⁵ U/U	1.9 ± 0.1
²³⁶ U/U	0.33 ± 0.02
²³⁸ U/U	97.7 ± 0.2

※1 U = ²³⁴U + ²³⁵U + ²³⁶U + ²³⁸U に対する比

◆ JAEA原科研における溶液分析

○ 元素含有率 → 表1

- 粉末【B】約0.1gをアルカリ融剤とともにアルミナ坩堝中で融解し※、得られた融成物を加熱硝酸中で溶解。
 ※ アルカリ融解：もともとは酸に溶けにくい燃料デブリをアルカリ融剤（過酸化ナトリウム）とともに加熱・融解して酸に溶けやすい物質に変換しておくことにより、不溶解残渣のない均一な溶解液が得られる。
- 得られた溶解液中の元素量をICP-AESにより測定し、サンプル中の元素含有率を評価。
- U、Pu、Nd 及び Gdについては、得られた溶解液をさらにUTEVA®レジンや陰イオン交換樹脂を用いて各元素を分離し、得られた分離溶液中の元素量をIDMSにより測定。

○ 同位体比（U、Pu、Gd 及び Nd） → 表2

- 上記「元素含有率」で得られた各元素の分離溶液を用いて、TIMSにより測定。

○ 放射能濃度 → 表3

- γ線放出核種については、得られた溶解液から適量分取し、放射能をγ線スペクトロメトリにより測定。
- ²⁴¹Am 及び ²⁴⁴Cmについては、得られた溶解液からTRUレジンを用いてAm及びCmを分離し、得られた分離溶液中の放射能をα線スペクトロメトリにより測定。
- ⁹⁰Srについては、得られた溶解液からSrレジンを用いてSrを分離し、得られた溶解液中の⁹⁰Srの同位体量をICP-MS/MSにより測定。

表1 元素含有率の評価結果

k=2とした拡張不確かさ

元素	元素含有率 [mg/100mg試料]	備考
U	29.9 ± 0.2	IDMSによる測定値
Zr	19 ± 2	
Fe	16 ± 1	
Cr	4.8 ± 0.2	
Ni	2.6 ± 0.1	
Si ^{※1}	0.05 ± 0.01 ^{※1}	参考値 ^{※1}
Ca	0.29 ± 0.02	融剤中のCa量を補正した値
Al		坩堝由来のため対象外
Mg ^{※1}	0.16 ± 0.01 ^{※1}	参考値 ^{※1}
B ^{※1}	0.05 ± 0.01 ^{※1}	参考値 ^{※1}
Gd	0.239 ± 0.002	IDMSによる測定値
Mo	0.21 ± 0.01	
Sb		ICP-AES定性分析で未検出
Pb		ICP-AES定性分析で未検出
Zn	0.08 ± 0.01	
Ti	0.02 ± 0.01	
Mn	0.43 ± 0.02	
Na		融剤由来のため対象外
Nb		ICP-AES定性分析で未検出
Sn	0.13 ± 0.01	
Pu	0.084 ± 0.001	IDMSによる測定値
Nd	0.098 ± 0.001	IDMSによる測定値

※1 溶解液中の元素濃度について、操作ブランク/溶解液の濃度比が0.1以上であり、参考値

— 元素含有率・同位体比・放射能濃度 —

◆ JAEA原科研における溶液分析（続き）

表2 TIMSによる同位体比の分析結果

k=2とした拡張不確かさ

元素	核種	同位体比 ^{※1} [at%]
U	²³⁴ U	0.027 ± 0.001
	²³⁵ U	1.943 ± 0.002
	²³⁶ U	0.342 ± 0.001
	²³⁸ U	97.689 ± 0.001
Pu	²³⁸ Pu	1.446 ± 0.001
	²³⁹ Pu	64.857 ± 0.001
	²⁴⁰ Pu	23.915 ± 0.001
	²⁴¹ Pu	5.450 ± 0.001
	²⁴² Pu	4.332 ± 0.001
Nd	¹⁴² Nd	8.79 ± 0.01
	¹⁴³ Nd	17.85 ± 0.01
	¹⁴⁴ Nd	29.46 ± 0.02
	¹⁴⁵ Nd	14.27 ± 0.01
	¹⁴⁶ Nd	16.90 ± 0.01
	¹⁴⁸ Nd	8.00 ± 0.02
	¹⁵⁰ Nd	4.72 ± 0.04
Gd	¹⁵² Gd	0.12 ± 0.01
	¹⁵⁴ Gd	2.05 ± 0.01
	¹⁵⁵ Gd	3.85 ± 0.01
	¹⁵⁶ Gd	31.37 ± 0.01
	¹⁵⁷ Gd	3.19 ± 0.01
	¹⁵⁸ Gd	37.71 ± 0.01
	¹⁶⁰ Gd	21.71 ± 0.01

※1 各元素の全同位体（表中記載の核種）に対する比

表3 放射能濃度の評価結果

k=2とした拡張不確かさ

核種	放射能濃度 ^{※1} [MBq/g-試料]
⁶⁰ Co	2.6 ± 0.3
¹²⁵ Sb	1.0 ± 0.2
¹³⁴ Cs	<0.030
¹³⁷ Cs	0.21 ± 0.04
¹⁵⁴ Eu	13 ± 2
¹⁵⁵ Eu	4.0 ± 0.5
²⁴¹ Am	19 ± 2
²⁴³ Am	<1.8
²⁴⁴ Cm	8.3 ± 1.0
⁹⁰ Sr	(1.9 ± 0.2) × 10 ²

- ※1 測定日時点の値。
各核種の分析方法及び測定日は以下のとおり。
- ⁶⁰Co, ¹²⁵Sb, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹⁵⁴Eu 及び ¹⁵⁵Euについては、得られた溶解液から適量分取し、γ線スペクトロメトリで放射能を測定。（測定日 2025/4/17）
 - ²⁴¹Am, ²⁴³Am 及び ²⁴⁴Cmについては、得られた溶解液からカラム分離によりAm 及びCm を分離し、得られた分離溶液に対して、α線スペクトロメトリにより各核種の放射能を測定。（測定日 2025/5/22）
なお ²⁴⁴Cmについては、²⁴³Cmのピークと分離できないが、²⁴⁴Cmの放射能が十分に大きいと考え、²⁴⁴Cmのみで評価。
 - ⁹⁰Srについては、得られた溶解液からSrレジンによりSrを分離し、⁹⁰Srの同位体の重量をICP-MS/MSにより測定。（測定日 2025/6/17）

— 元素含有率・同位体比・放射能濃度 —

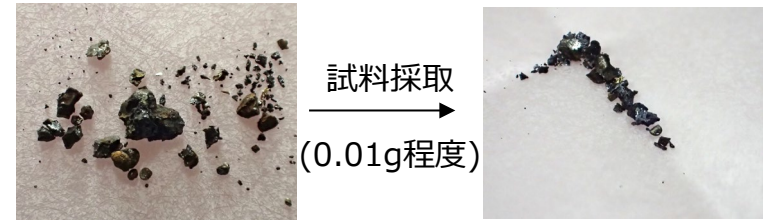
◆ JAEA大洗研における溶液分析

○ 元素含有率 → 表1

- ・ 粉末【A-2】から約0.01g分取し、加熱した硝酸（微量のフッ化水素酸を添加）中で溶解。
- ・ 得られた溶解液中の着目核種の量をICP-MSにより測定し、燃料組成や天然同位体組成を参考にして核種量を元素量に換算。
- ・ 投入重量に対して約7%の不溶解残渣（主にFe-Cr酸化物）が発生したことから、SEM-WDXにより含有元素を評価し、不溶解残渣に含まれる元素量を推定。
- ・ 溶解液中の元素量の分析値と、不溶解残渣の元素量の推定値と合わせて、サンプル中の元素含有率を評価。

○ 同位体比 (U) → 表2

- ・ 溶解液中の²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U 及び ²³⁸Uの核種量を、ICP-MSにより測定。



破碎により生じた粉末【A-2】

溶液分析に供したサンプル

表1 元素含有率の分析値 k=2とした拡張不確かさ

元素	元素含有率 [mg/100mg試料]
U	25.5 ± 0.8
Zr	16 ± 3
Fe	20 ± 2
Cr	3 ± 1
Ni	9.9 ± 0.3
Si	<LOQ
Ca	<LOQ
Al	<LOQ
Mg	<LOQ
B	<LOQ
Gd	0.192 ± 0.009
Mo	0.349 ± 0.009
Sb	<LOQ
Pb	<LOQ
Zn	<LOQ
Ti	0.05 ± 0.01

表2 U同位体比の分析結果

核種	同位体比 ^{*1} [at%]
²³⁴ U/U	0.027 ± 0.002
²³⁵ U/U	1.93 ± 0.01
²³⁶ U/U	0.35 ± 0.01
²³⁸ U/U	97.7 ± 0.7

※1 U = ²³⁴U+²³⁵U+²³⁶U+²³⁸U に対する比

— 元素含有率・同位体比・放射能濃度 —

◆ JAEA大洗研における溶液分析（続き）

○ 放射能濃度

・ γ線スペクトロメトリ

- 溶解液から、 ^{60}Co 、 ^{125}Sb 、 ^{137}Cs 、 ^{154}Eu 及び ^{241}Am を検出。（図1上。非破壊分析結果と同様の核種を検出）
- 不溶解残渣からも同様の核種が検出されたが、 ^{60}Co の相対強度が高い（図1下）。

・ α線スペクトロメトリ

- 溶解液から、 ^{242}Cm 、 $^{243}\text{Cm}+^{244}\text{Cm}$ 、 $^{241}\text{Am}+^{238}\text{Pu}$ 及び $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ を検出。

表3 放射能濃度の評価結果 $k=2$ とした拡張不確かさ

核種	放射能濃度 ^{※1} [MBq/g-試料]
^{60}Co	2.0 ± 0.5
^{125}Sb	2.0 ± 0.5
^{137}Cs	0.6 ± 0.2
^{154}Eu	1.8 ± 0.5
^{241}Am	2.3 ± 0.6
^{242}Cm	0.02 ± 0.02
$^{243}\text{Cm}+^{244}\text{Cm}$	3.5 ± 0.2
$^{241}\text{Am}+^{238}\text{Pu}$	11.5 ± 0.4
$^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$	4.8 ± 0.3

※1 測定日時時点の値。

各核種の分析方法及び測定日は以下のとおり。

- ・ ^{60}Co 、 ^{125}Sb 、 ^{137}Cs 、 ^{154}Eu 及び ^{241}Am については、得られた溶解液から適量分取し、γ線スペクトロメトリで放射能を測定。（測定日2025/3/17）
- ・ ^{242}Cm 、 $^{243}\text{Cm}+^{244}\text{Cm}$ 、 $^{241}\text{Am}+^{238}\text{Pu}$ 及び $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ については、得られた溶解液から適量をSUS皿に塗布し、α線スペクトロメトリにより各核種の放射能を測定。（測定日2025/5/13）

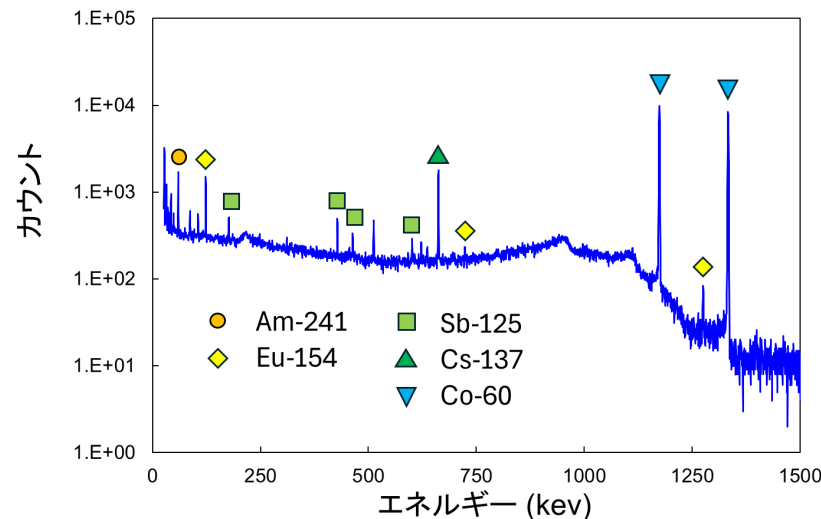
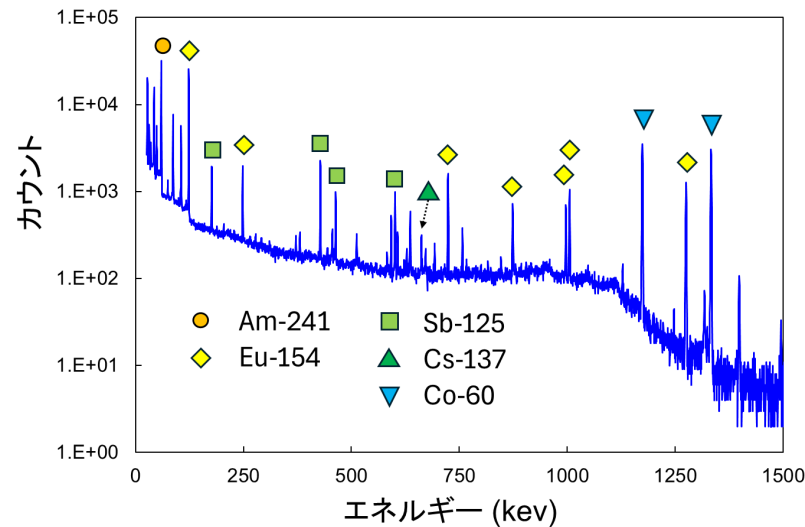


図 γ線スペクトル 上：溶解液 下：不溶解残渣
 上：測定日2025/3/17、測定時間 5,000秒、下：測定日2025/3/18、測定時間 10,000秒

X-6ペネ調査装置付着物

(2020年度取得)

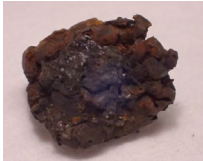
調査装置先端表面
からスミア採取
スミア紙の一部を切り取
り分取して溶液分析



燃料デブリサンプル

(2024年度取得)

試験的取り出し(1回目)
で採取
破碎・分取して溶液分析



取得時



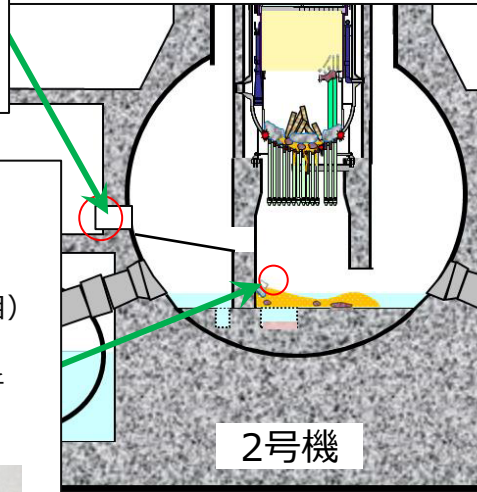
粉末【B】



塊【D】



粉末
【A-2】



・ PCV貫通部 (X-6ペネ) には、事故進展において圧力容器からペダスタルに移行した燃料由来の物質が含まれると推定される。燃料デブリサンプルの生成過程の推定の参考として、U同位体組成や元素比を比較した。

- U同位体組成…炉心平均値 (p.8参照) やX-6ペネサンプル (下表参照) と同等。
- Zr/U比 (原子数比) …炉心平均 (約 1.3. p.7参照) やX-6ペネサンプル (下表参照) よりもZrの割合が高い。
- Gd/U比…炉心平均ではU重量に対して約 0.75wt%のところ、燃料デブリサンプルの測定値は約0.80wt%前後。(X-6ペネサンプルでは定量データ無し)

表 溶液分析結果 (燃料デブリサンプルとX-6ペネサンプルの比較の一例)

サンプル	U同位体組成 [at%]			Zr/U比 (原子数比)	Gd/U比 [wt%]
	²³⁴ U/U	²³⁵ U/U	²³⁶ U/U		
燃料デブリサンプル					
粉末【B】	0.027±0.001	1.943±0.002	0.342±0.001	1.7±0.2	0.80±0.01
塊【D】	0.026±0.002	1.9±0.1	0.33±0.002	1.33±0.08	0.9±0.1
粉末【A-2】	0.027±0.002	1.93±0.01	0.35±0.01	1.6±0.3	0.75±0.04
X-6ペネ調査装置付着物 (データ出典 : [1])					
付着物-2	0.03±0.03	1.91±0.03	0.34±0.03	1.03±0.02	Gd未測定のため、 データ無し

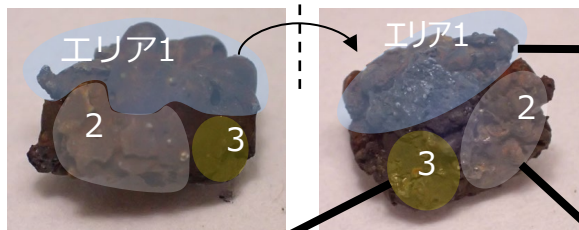
k=2とした拡張不確かさを表示。

[1] 池内ほか, JAEA-Data/Code 2023-005.

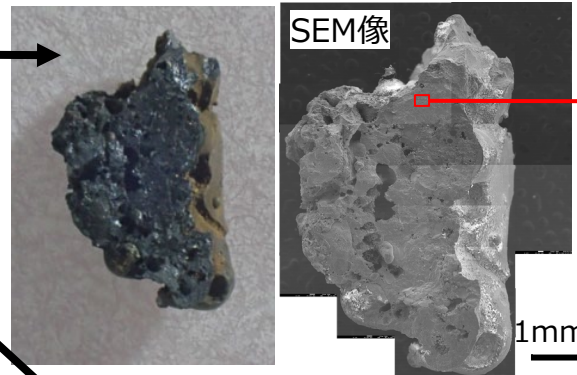
—各破碎片の破面観察・組織評価—

- 詳細分析（固体分析および溶液分析）における分析条件や着目元素の検討のため、サンプルの各破碎片の破面（≒燃料デブリサンプルの内部）における元素分布を調べた。
- 各破碎片は、粗大なZr-U-O相の生成など（下図）、破面の構成元素や微細組織にある程度の類似性が認められることから、各破碎片が同様の生成過程を経たものと仮定して、異なる領域を固体分析と溶液分析に供した。
- 全体的にU-Zr-Fe-Cr-Ni-O系の複合相であること、及び局所的にMg、Al、Si、Sn等もわずかに存在していたことから、主要炉心材料に加えて、少数元素の内訳や分布にも着目していくこととした。（詳細は次頁以降参照）

燃料デブリサンプル外観（破砕前）

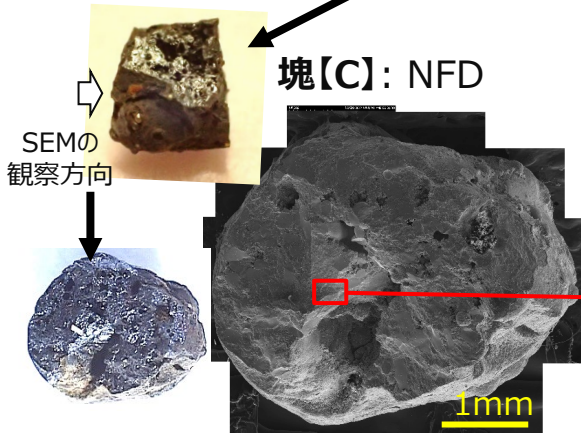


塊【A-1】: JAEA大洗研 ⇒ p.37



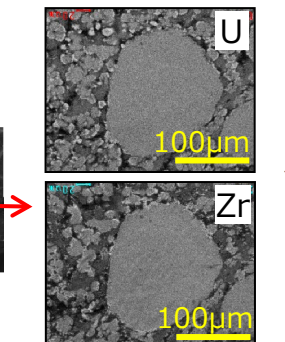
U及びZrの元素マップ
(凡例右側の色ほど多く存在)

塊【C】: NFD



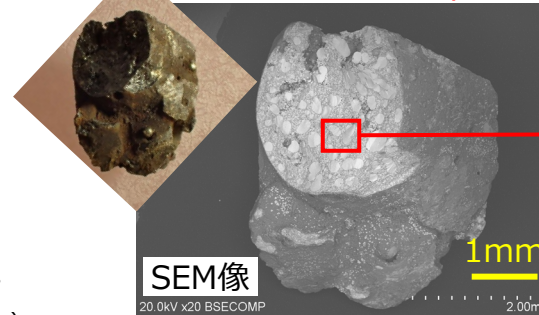
SEM像

切断して詳細に評価 ⇒ p.40

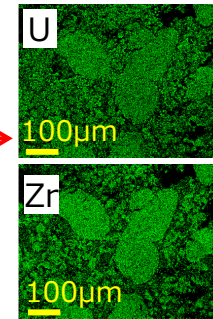


U及びZrの元素マップ
(白味の強い箇所によく存在)

塊【D】: NDC ⇒ p.39



SEM像



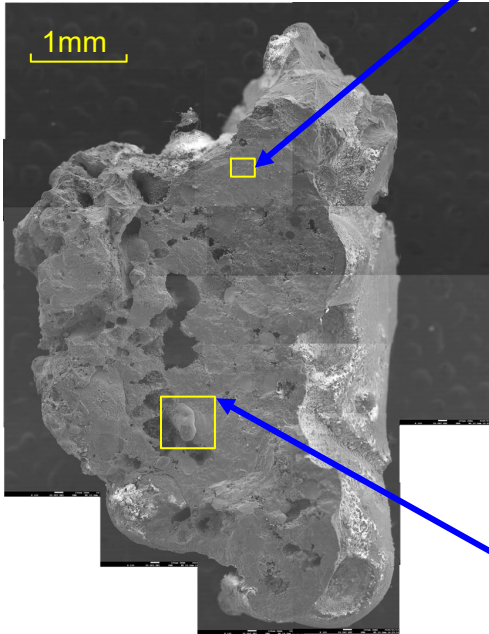
U及びZrの元素マップ
(緑色の濃い箇所によく存在)

図 各破碎片表面のZr-U-O相*

* 破面観察では平滑でない表面を対象とするため、各元素の定量は困難であるが、UとZrが同程度に存在すること、及び切断面の観察（後述）で確認された粗大なZr-U-O相と形状や含有元素が類似していることから、便宜上、破面観察においてもZr-U-O相と呼称する。

塊【A-1】：JAEA大洗研

破碎片の全体SEM像



カーボンテープ上に張り付けた状態で、蒸着処理を実施せずに測定

Zr-U-O相及びその周辺の微細混合相

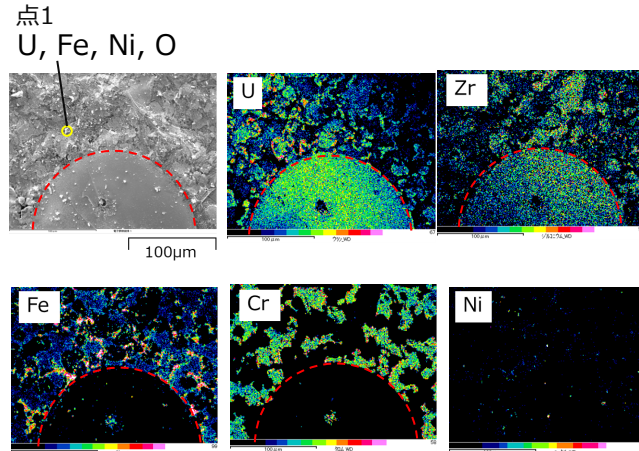


図1 SEM像及び元素マッピング

- U及びZrを高濃度を含む大きさ200µmほどの相（図1破線枠）の周辺に、U、Zr、Fe及びCrを含む大きさ数µm～数十µmの微細相が入り混じった領域が存在。
- Niもわずかに存在。（図1及び図2）

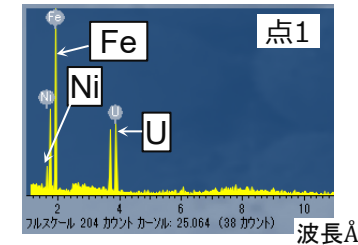


図2 Niを含む箇所のWDX点分析スペクトル

Fe-Ni(-O)相（粒）

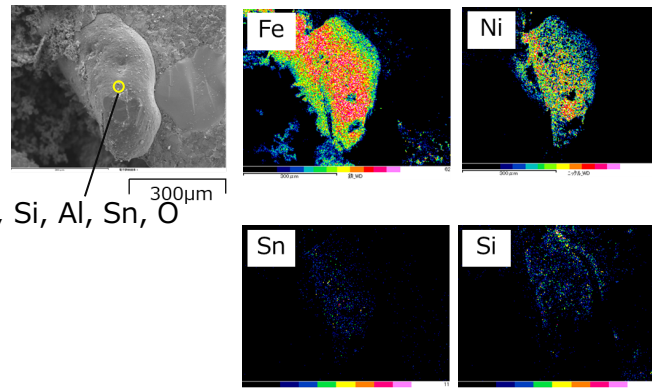


図3 SEM像及び元素マッピング

- Fe及びNiを高濃度を含む大きさ300～400µmほどの粒が存在。（図3）
- Sn、Si及びAlもわずかに存在。（図4）

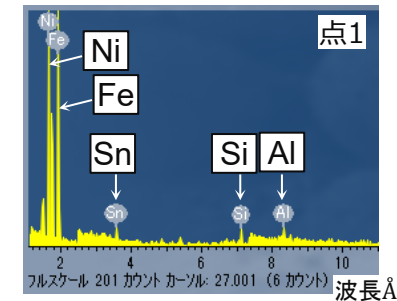


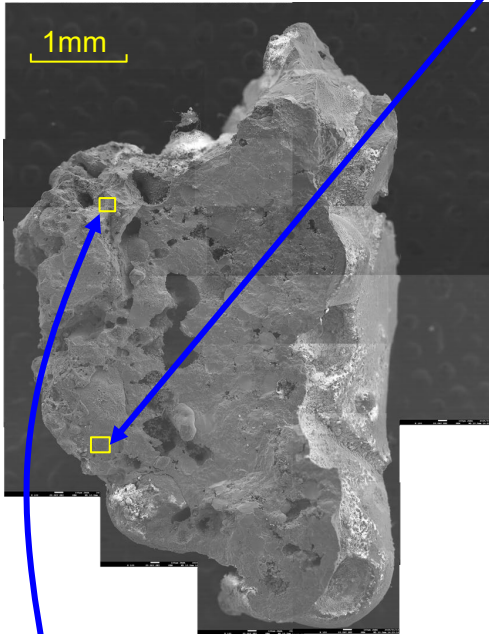
図4 粒上のWDX点分析スペクトル

—各破碎片の破面観察・組織評価—

塊【A-1】：JAEA大洗研

微細混合相 (その1)

破碎片の全体SEM像



カーボンテープ上に張り付けた状態で、蒸着処理を実施せずに測定

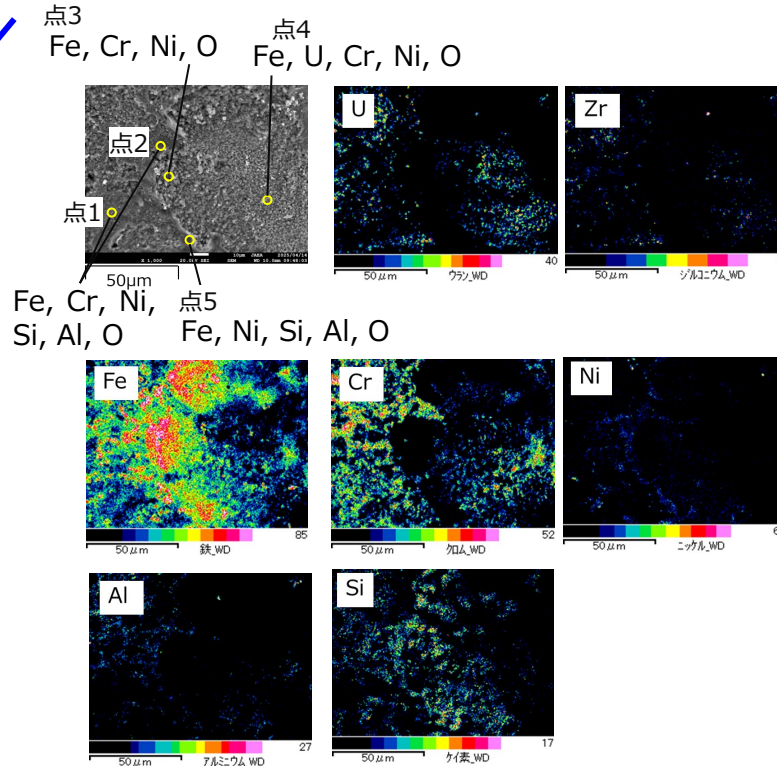


図1 SEM像及び元素マッピング

- 大きさ1～10 μm ほどの微細な相が密集。主にU、Zr、Fe、Cr及びNiが存在 (図1)
- Al及びSiもわずかに検出。(図2)

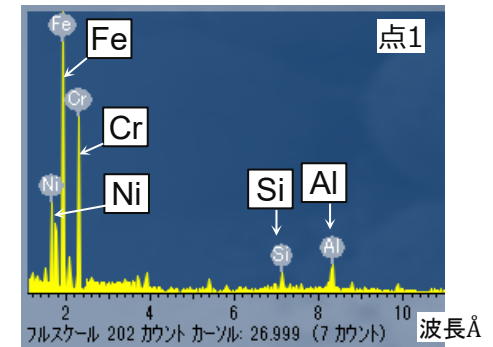
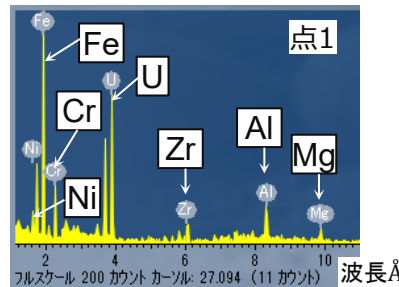
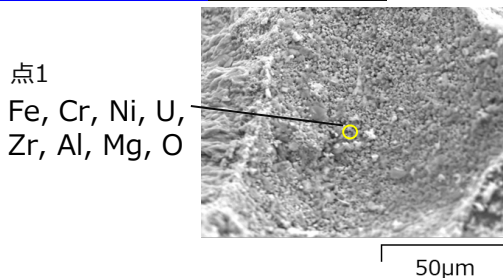


図2 微細混合相のWDX点分析スペクトル

微細混合相 (その2)

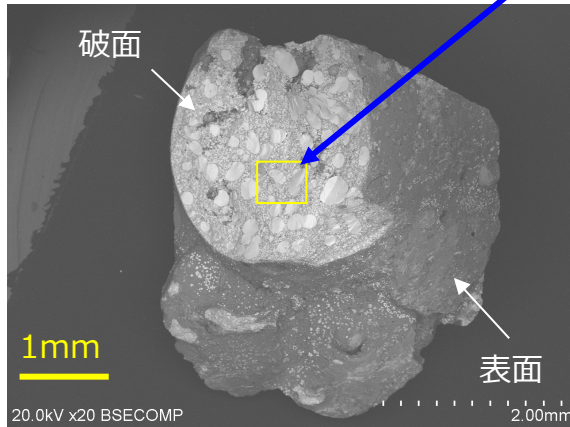


- その1 (図1・2) と同様に大きさ1～10 μm ほどの微細な相が密集しており、Mgもわずかに存在。(図3)

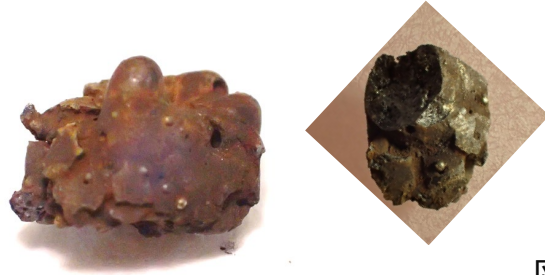
図3 微細混合相のSEM像及びWDX点分析スペクトル

塊[D] : NDC

破碎片の全体SEM像



カーボンテープ上に張り付けた状態で、
蒸着処理を実施せずに測定



Zr-U-O相及びその周辺の微細混合相

Fe-Ni(-O) Zr-U-O

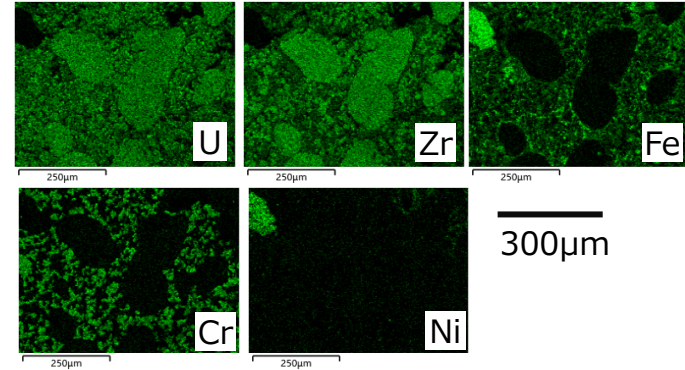
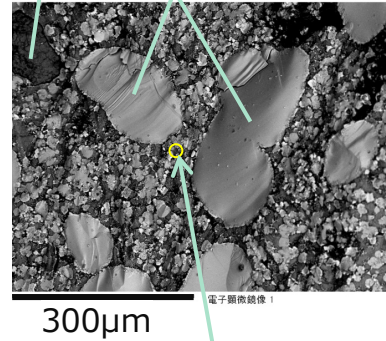


図1 SEM像及び元素マッピング

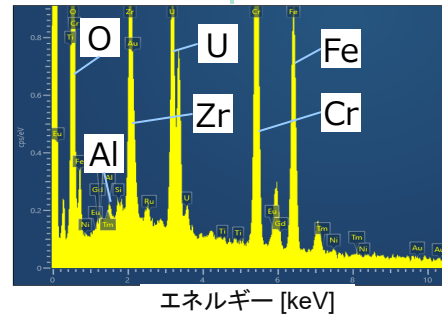
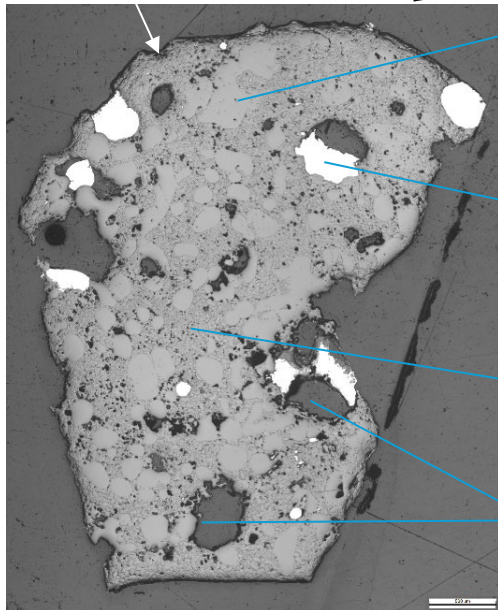
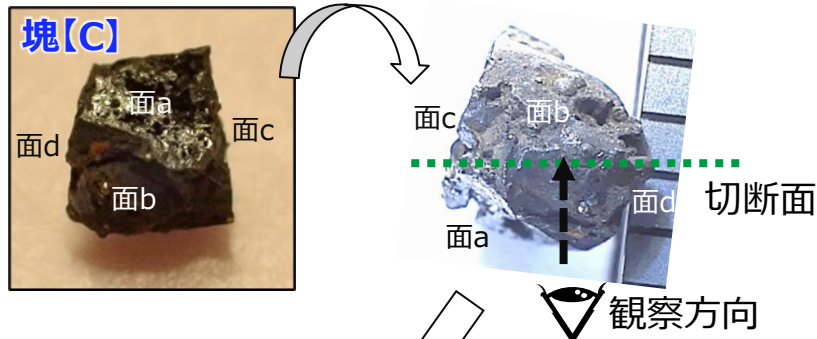


図2 微細混合相のEDX点分析スペクトル

- U及びZrを高濃度に含む大きさ数十～200 µmほどの相の周辺に、U、Zr、Fe及びCrを含む微細相（大きさ数µm～数十µm）が入り混じった領域が存在。（図1）
- 微細混合相にはAlもわずかに存在。（図2）

塊【C】：NFD

- ・ X線CT撮像面に合わせ込むように塊【C】を切断して断面像を取得し（図1）、空隙率及び微細組織の評価を行った。
- ・ 断面の画像解析により空隙率及び各部の構成割合を概略評価した（図2）



光学顕微鏡像

図1 燃料デブリの切断及び断面観察

(A)Zr-U-O相（数十～数百μm）

- ・ Zr/U比が約2（粒によらずほぼ一定）
- ・ その他、微量のFe、Cr、Niを含む

(B)Fe-Ni金属相（数～数百μm）

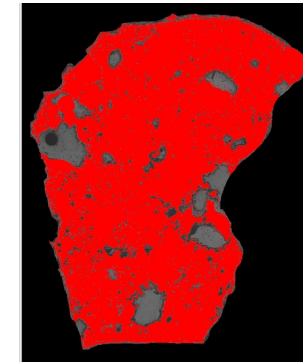
- ・ Fe/Ni比が約1～3（粒によって異なる）

(C)微細混合相

- ・ U-Zr-O、Zr-U-O、Fe-Cr-O、Fe-Oの混相

(D)空隙（数μm～数百μm）

- ・ 切断面面積に対して約2割。



画像解析の例：
空隙の面積比率
の評価

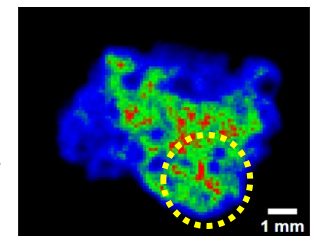
赤く塗られた箇所
以外を空隙として
評価

(A) Zr-U-O	(B) Fe-Ni	(C) 微細相	(D) 空隙
20	4.4	56	19

(A)Zr-U-O相は100-(B)-(C)-(D)として算出

図2 各部の面積比率の評価結果 [%]

今後、これら4つの部分とCTスキャンの対応を検討し、燃料デブリサンプル全体の相の割合を検討していく。



塊[C] : NFD

- 各相の微細構造や組成の情報をもとに、サンプルの成り立ちとして、融体からの凝固過程の推定を進めている。

(A) Zr-U-O相 (数十~数百μm)

丸みを帯びた形状の例

不定形の例

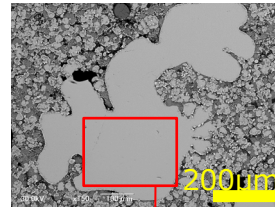
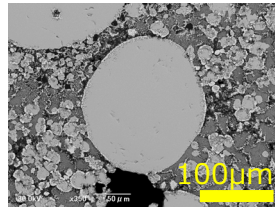


図 Zr-U-O相のSEM像

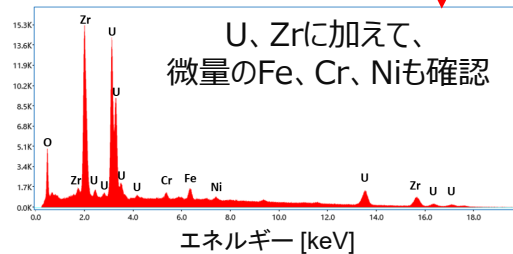
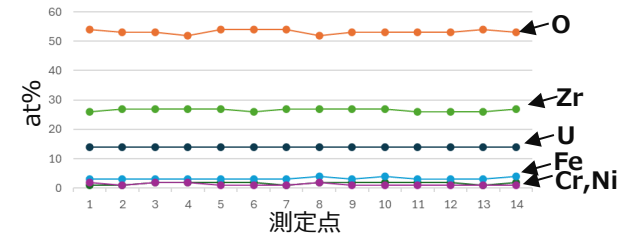


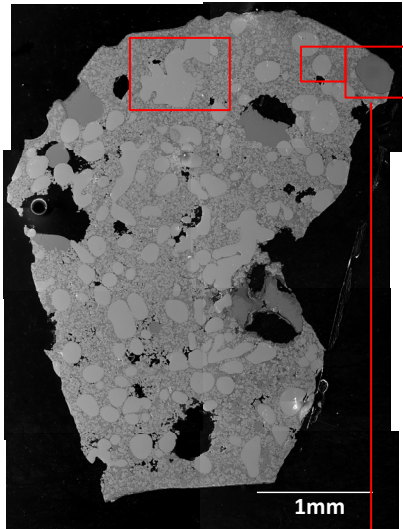
図 Zr-U-O相の面分析スペクトル

- 大きさ200μm程の丸みを帯びた形状のほか、500μmを超える長さの不定形の相も存在。
 - Zr, Uに加えて、微量のFe, Cr及びNiも存在し、複数の相の間では組成の差はほぼない。
- ⇒U-Zr-Fe-Cr-Ni-O系の融体から、同じ温度領域で、分散して析出・成長したものと推定。



注) 測定点1~14は、それぞれ異なるZr-U-O相の中央付近の点分析結果
O, Cr, Fe, Ni, Zr, Uの合計を100at%として表記

図 Zr-U-O相の主要元素の内訳



全体SEM像 (BSE像)

(B) Fe-Ni金属相 (数~数百μm)

注) それぞれ異なるFe-Ni相の測定結果

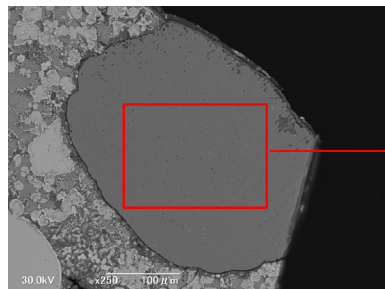


図 Fe-Ni相のSEM像

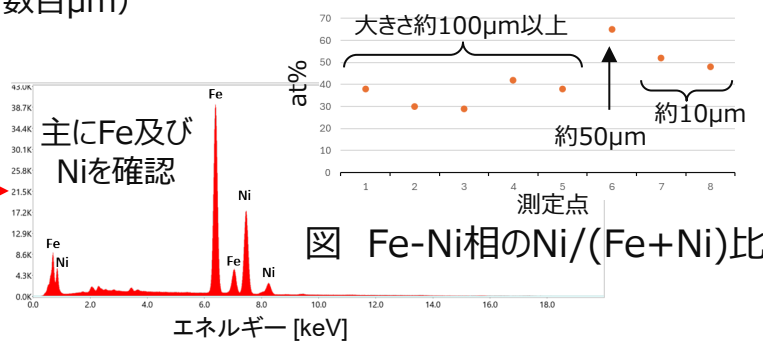


図 Fe-Ni相の面分析スペクトル

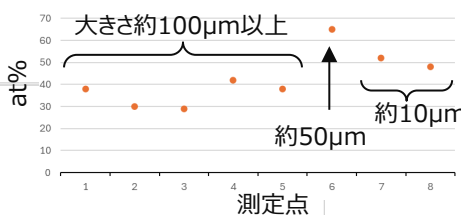


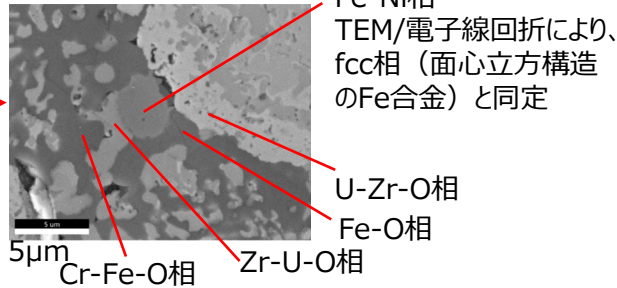
図 Fe-Ni相のNi/(Fe+Ni)比

- 主にFe及びNiで構成。多くは100μm以上の大きさを有する。
 - 大きさ約100μm以上の相のFe/Ni原子比は約2前後であり、測定点による顕著な差は認められない。
- ⇒Fe-Ni金属系の融体が、酸化物系の融体と別れて存在していたものと推定。

塊【C】 : NFD

(C)微細混合相

微小なFe-Ni金属相
を含む例



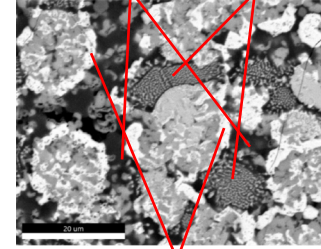
Fe-Ni相
TEM/電子線回折により、
fcc相（面心立方構造
のFe合金）と同定

U-Zr-O相
Fe-O相

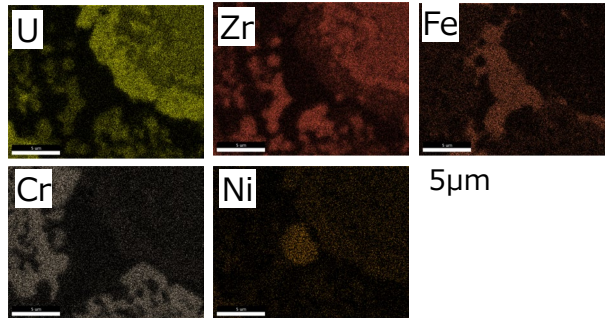
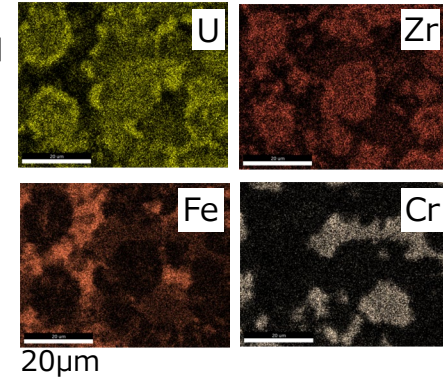
Cr-Fe-O相 Zr-U-O相

微小な酸化物相の例

Fe-O相 Cr-Fe-O相



U-Zr-O相



- 微細混合相では、小さいサイズ（～数µm）のZr-U-O相、Fe-Ni相に加えて、U-Zr-O相、Cr-Fe-O相、Fe-O相が入り混じって存在。

⇒Zr-U-O相の析出が進みFe及びCr濃度の高い酸化物系の融体となった状態から、各相に分かれて冷却固化したものと推定。

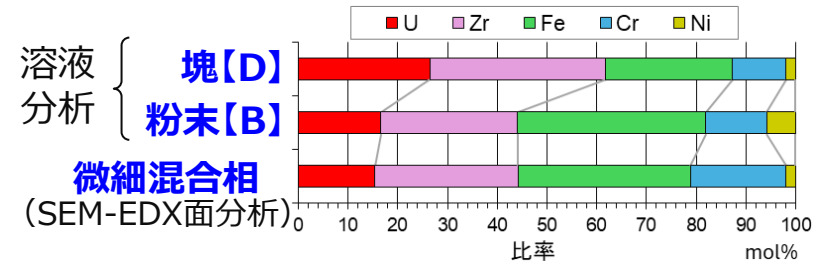
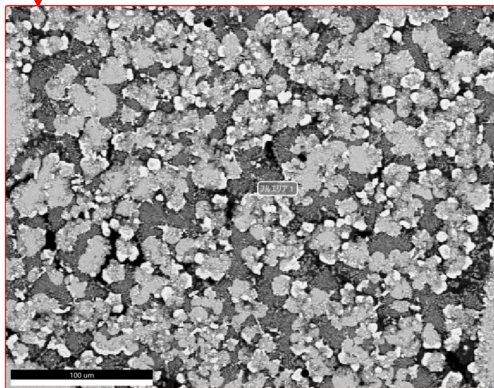


図 主要元素間の比率の比較

- 微細混合相のU:Zr:Fe:Cr:Ni比は、破碎で生じた粉末【B】の組成に近く、破碎により粉末化されやすかった可能性



100µm 図 微細混合相のSEM-EDX面分析結果

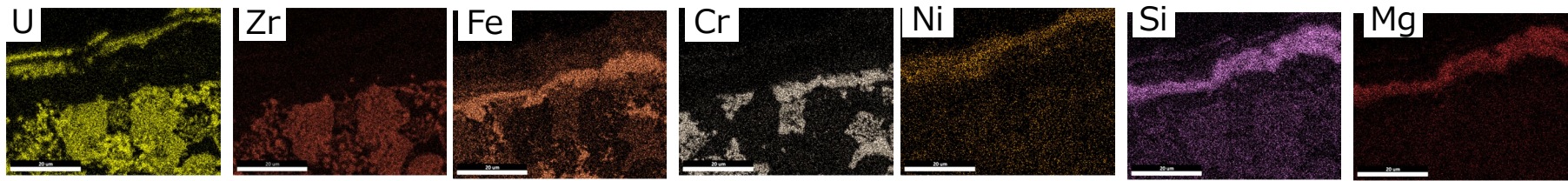
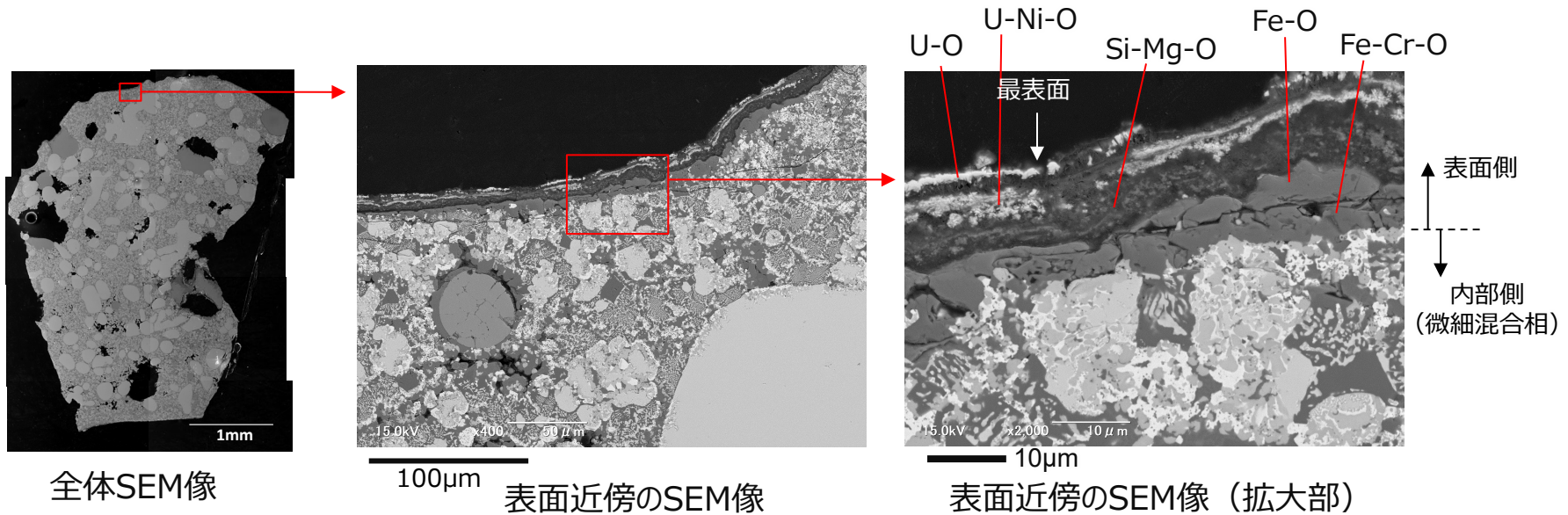
主要元素	面分析
O	48
Cr	10
Fe	18
Ni	1
Zr	15
U	8

at%

塊【C】：NFD

(参考) 表面近傍の組織

- ・ サンプルの表面近傍では、U-O、U-Ni-O、Si-Mg-O、Fe-O、Fe-Cr-Oが層状に堆積しており、内部に認められていたZr-U-O相、Fe-Ni金属相、微細混合相等とは異なる構造を有している。



表面近傍の主要元素マップ (拡大部のSEM-EDXによるマッピング)

図 表面近傍のSEM観察像及び主要元素マップ

粉末【A-2】：JAEA大洗研

- 燃料デブリの生成過程の推定に資するため、破碎で得られた粉末【A-2】のうち主にU-Zr-Fe-Cr-Ni-Oで構成される粒に着目し（図1）、特徴的な外観や元素分布を示す箇所について、SIMS及びTEMによる局所分析を行った。

○ SIMSによる微視的な元素分布及びU同位体比の変化

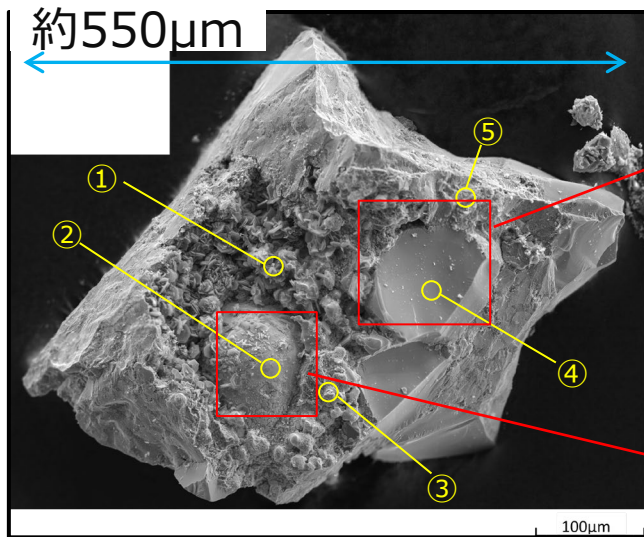


図1 粒の外観SIMSの測定箇所
(①～⑤はU同位体比の測定箇所)

- 元素分布：SEM-WDXでの検出が困難であったホウ素（B）の分布を確認（図2 破線枠参照）。Bを含む相の組成や結晶構造をTEMで評価中。
- 局所的なU同位体比の変化：選定した5箇所（図1 ①～⑤）において、 ^{235}U と ^{238}U のピークカウント比はほぼ一定であることを確認。微視的に見ても、U同位体比は顕著にはばらついていないと考えられる。

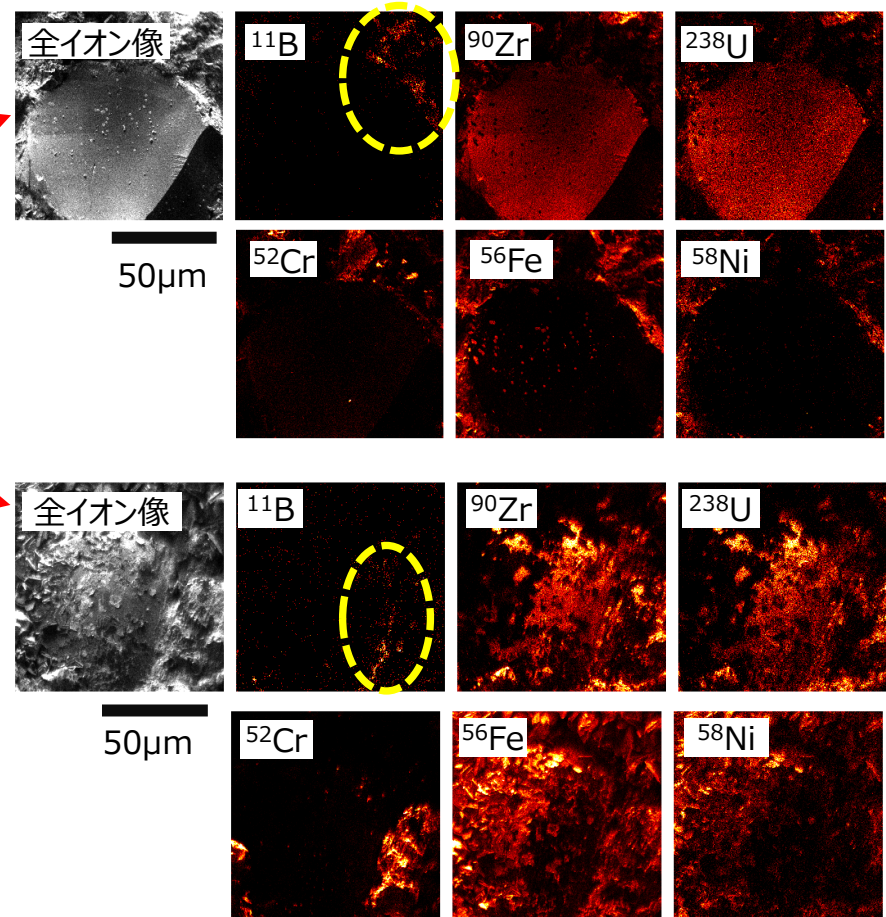
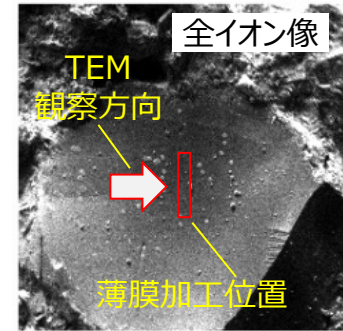


図2 SIMSによる元素マッピング結果

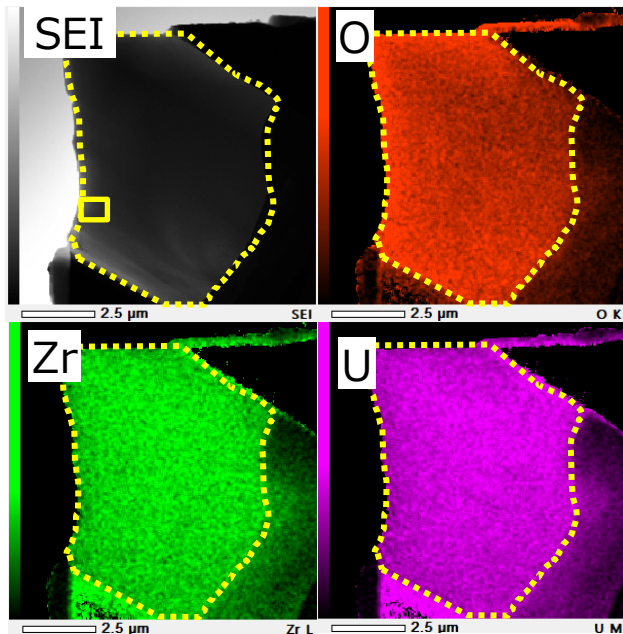
粉末【A-2】：JAEA大洗研

○ TEMによる結晶構造評価

- ・ 粒の中に認められたZr-U-O相の一部を薄膜加工してTEM観察に供した。(右図)
- ・ 電子線回折図形の解析結果より、この相が立方晶の結晶構造であることを確認した。(下図参照)


 50 μ m

TEM観察位置



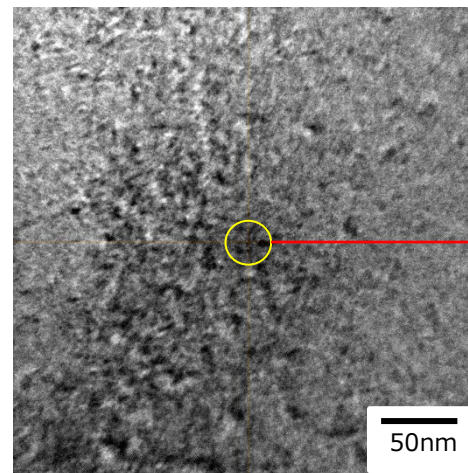
破線枠内が観察対象

 2.5 μ m

 薄膜加工した断面のTEM観察像及び
主要元素の分布 (TEM-EDXマッピング)

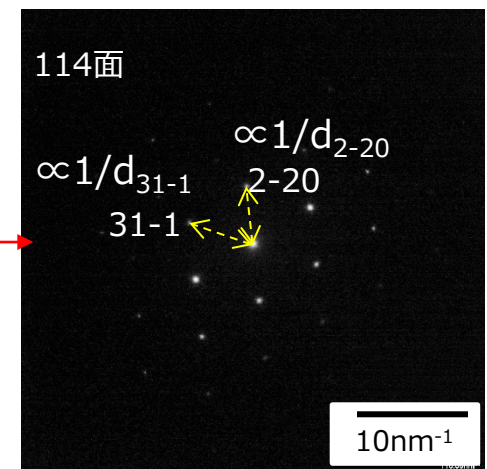
$$d_{2-20} = 1.88 \text{ \AA} \quad ((U,Zr)O_2 \text{理論値} : 1.88 \text{ \AA})$$

$$d_{31-1} = 1.61 \text{ \AA} \quad ((U,Zr)O_2 \text{理論値} : 1.61 \text{ \AA})$$



50nm

TEM観察像 (拡大部)



電子線回折図形

粉末【A-2】：SPring-8

- 燃料デブリサンプルの破碎時に生じた破片（大きさ0.1～1mm程度の試料片：図1参照）について、U、Zr、Fe、Ni等の主要元素、Pu等の化学状態を評価した。

<進め方>

- 試料片全体での特徴の把握：
はじめに、2mm角の放射光X線を試料に照射し、試料全体のX線透過像を取得した。また、XRF、XRD及びXAFSの測定により、試料全体の構成元素、結晶構造及び各元素の化学状態を調べた。（次頁参照）
- 微小領域での分布の把握：
試料中の着目箇所について、1 μ m径に集光した放射光X線を用いた μ -XRF、 μ -XRD及び μ -XAFSにより、微小領域での構成元素、結晶構造及び化学状態の分布を調べた。（図2及び次々頁参照）

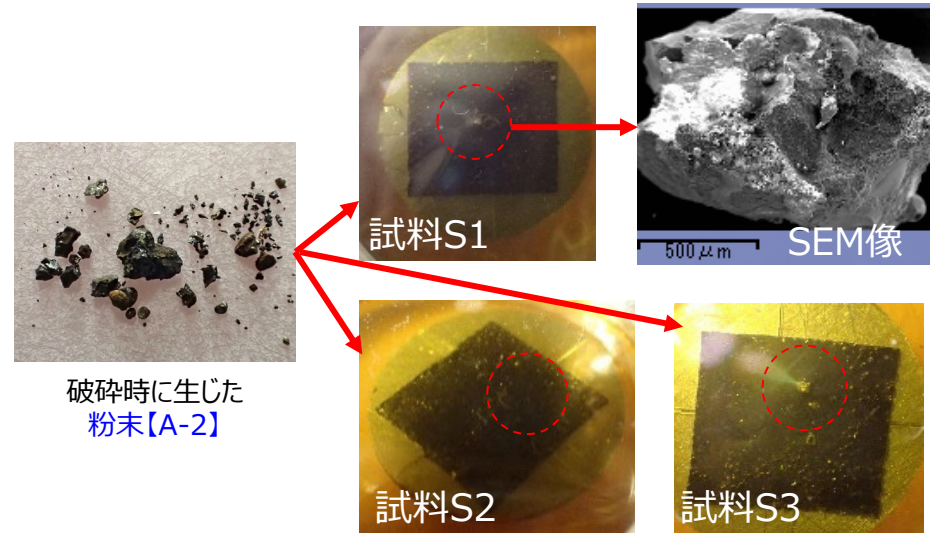


図1 3つの密封試料を作製（総重量約3mg）

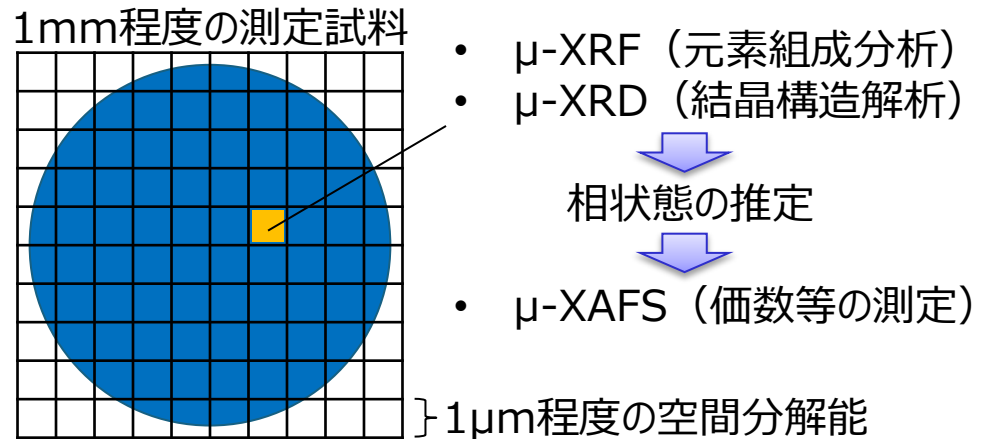


図2 マイクロビーム(1 μ m角)を用いた測定イメージ

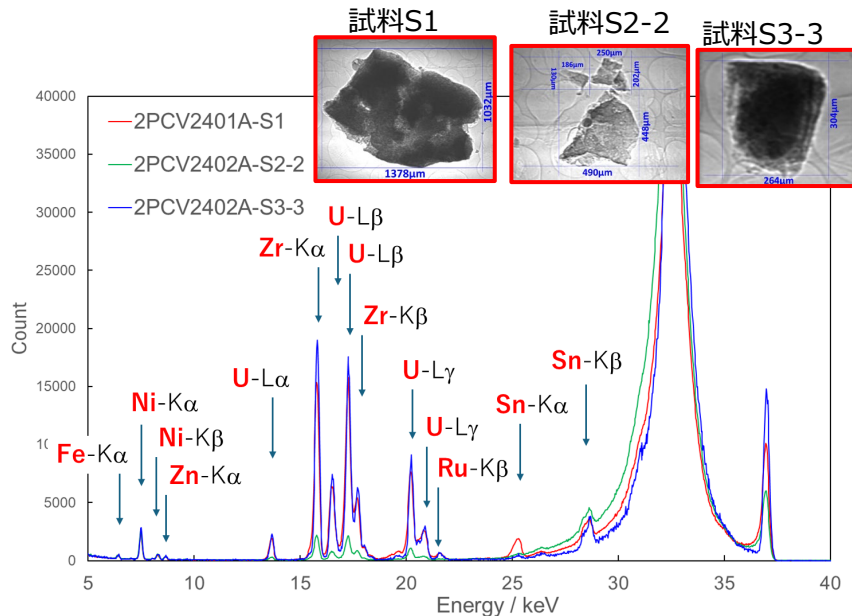
粉末【A-2】：SPring-8

○各試料片の構成元素（2mm角ビームによるXRF）

- 各試料片全体の構成元素の組合せとして、UとZrを多く含む試料片（U-rich）と、Uをほとんど含まずFe、Ni、白金族元素等を多く含む試料片（U-poor）が確認された。

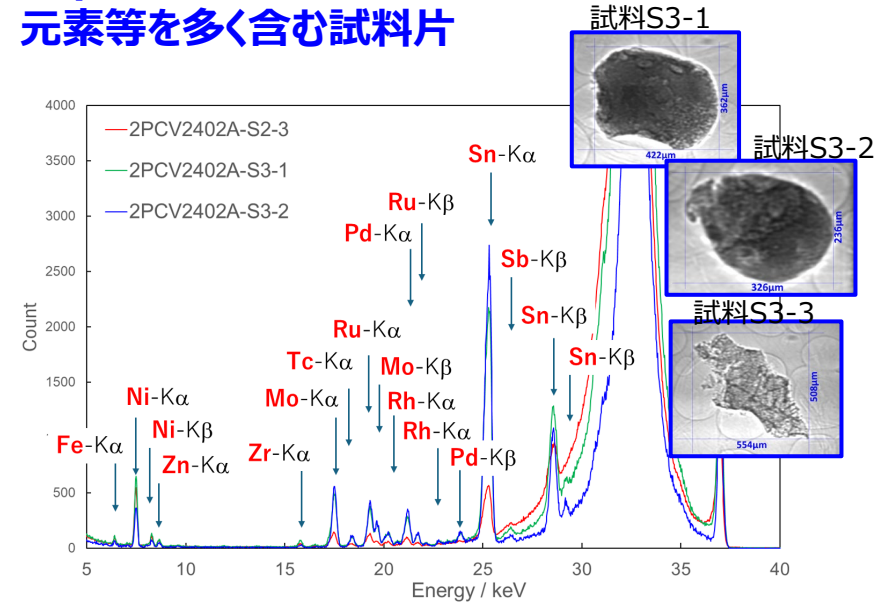
⇒ 各試料片のサイズである数百μm程度の領域に応じて、組成のばらつきがあると考えられる。

U-rich : UとZrを多く含む試料片



U, Zr, Fe, Niが主。RuやSnを少量含む。

U-poor : Uをほとんど含まずFe、Ni、白金族元素等を多く含む試料片



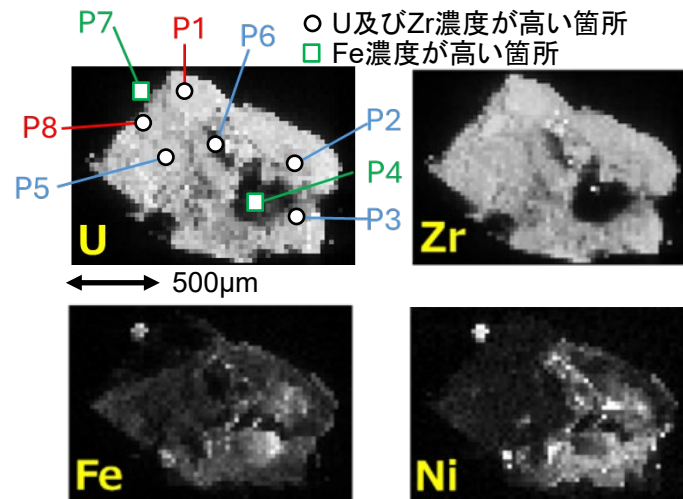
Sn, Pd, Rh, Ru, Tc, Mo, Ni, Feが主。Zrは少量。Uをほとんど含まない。

—放射光分析によるU等の化学状態評価—

粉末【A-2】：SPring-8

○ U及びPuの化学状態評価

- U-richな試料片では、試料の全体にU及びZrが分布し、一部にFe及びNiが偏在していた。主要な検出元素が異なる複数の箇所ではμ-XAFS測定を実施した（図1 P1～P8参照）。
- 既知の価数を有する標準試料や既往文献^[1]のXAFSスペクトルとの比較により各測定箇所でのU及びPuの価数を評価した結果、U・Puともに、主に4価として同定された。（図2）
- 試料片全体のXRDの結果（図3）では、Fe₃O₄相のほか、Uを含む相として立方晶及び正方晶が同定されていることから、主に二酸化物として存在と推定される。



※ Crは有意な信号が検出されず、存在箇所の特定に至らなかった。

図1 U-richな試料片【S1】のXRFマッピング

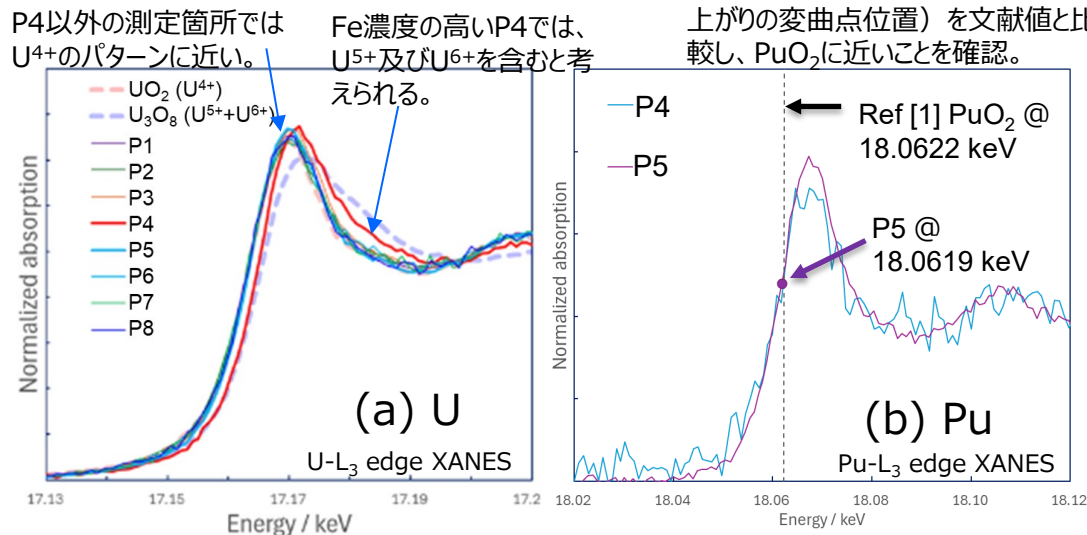


図2 U-richな試料片【S1】のXAFSスペクトル

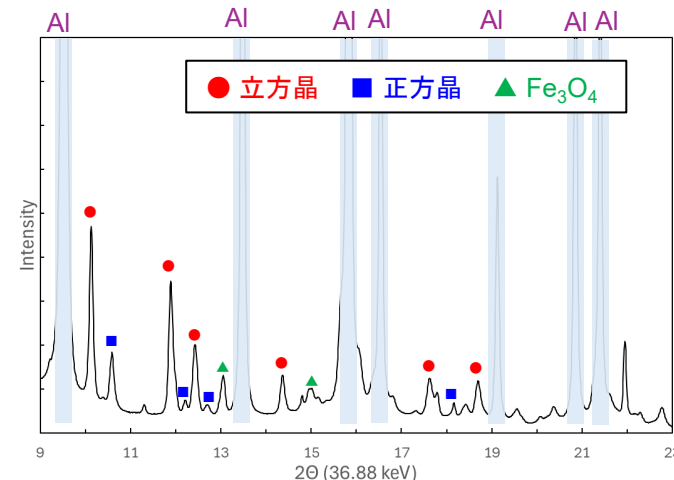


図3 U-richな試料片【S1】全体のXRD

[1] Kropf A.J. et al., X-ray absorption near-edge spectroscopy of plutonium solid species. ANL/CMT/CP-97542.

—放射光分析によるU等の化学状態評価—

粉末【A-2】：SPring-8

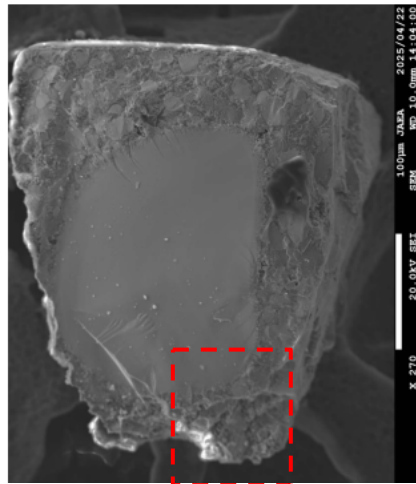
○ サンプルの表面近傍の化学状態

- U-richな試料片の一部は、Niが層状に分布するなど燃料デブリ表面の特徴が認められた。表面近傍の複数の測定点において1 μ m角の放射光を用いた μ -XRF、 μ -XRD及び μ -XAFS分析により、サンプルの内部と表面における結晶構造や化学状態の差異を検討した。（下図参照）
- XAFSの結果から、ウランの酸化状態には表面近傍でより高価数化が進行している傾向が認められた。また、Feに関しても、表面で酸化が進んでいることが示唆された。

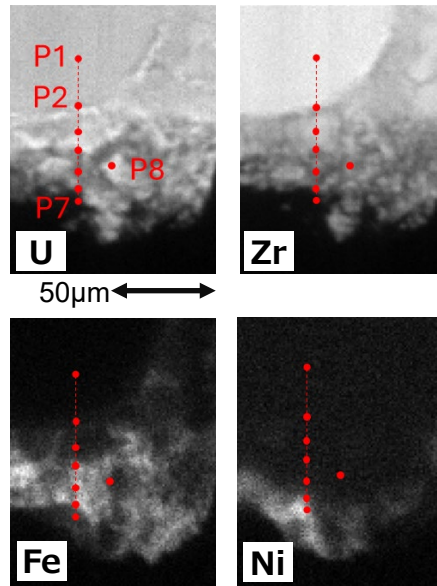
価数が既知の標準物質と各測定点の吸収端位置（エネルギー）を比較し、価数を評価

XAFSスペクトルの取得

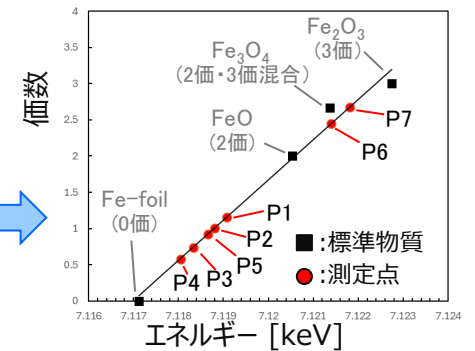
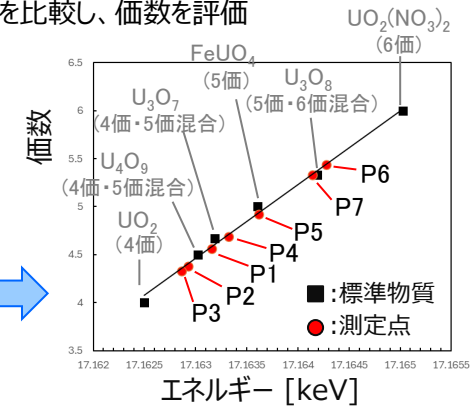
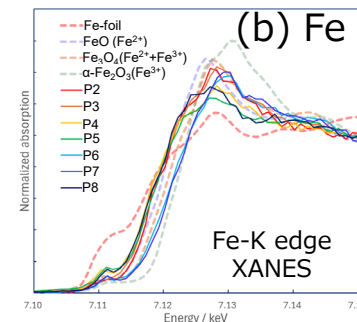
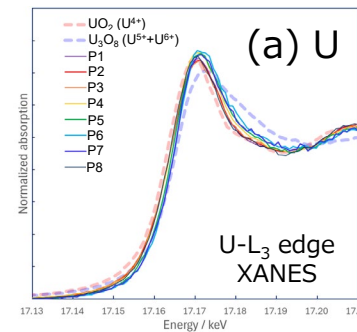
【粒子S3-3】



100 μ m SEM像



元素マッピング（ μ -XRF）
及び μ -XAFSの測定箇所



各測定点での μ -XAFS測定結果

図 U-richな試料片【S3】の表面近傍におけるU及びFeの価数評価

○観察された化合物の組成から、各構成相の硬さ、じん性は以下のとおりと推定される。

(注) 今回の燃料デブリサンプルの実測値ではなく、過去の模擬体等の測定結果からの推定値である。

構成相 (及びサンプル中での大きさ)	硬さ※1 [GPa]	破壊靱性※2 [MPa・m ^{1/2}]	推定の概要
(A) Zr-U-O相 : 立方晶(Zr,U)O ₂ (最大数百μmの大きさ)	≧約12	約1-2	※3参照
(B) Fe-Ni金属相 : fcc-(Fe,Ni) (最大数百μmの大きさ)	約1-4	~10 ²	※4参照
(C) 微細混合相 : Fe-Cr-O、Fe-Oなどの混相 (各相は最大10μm程度の大きさ)	約5-15	約1-2	※5参照

- ※1 硬さ : 応力に対する変形のしにくさを表す指標。材料の研削・切削加工では、硬さの値が高い材料ほど削れにくい傾向とされる。ピッカース硬さは、ダイヤモンド製の尖った先端をもつ圧子 (ピッカース圧子) を試料表面に押し込み、生成した圧痕の大きさから評価される。上表では、室温での値を想定している。
- ※2 破壊靱性 : 亀裂の生成に必要なエネルギーを表す指標。破壊靱性の値が高いほど、衝撃に対して割れにくい。酸化物材料では、ピッカース圧子を押し込んだ際の圧痕の周囲に生成した亀裂の長さから評価する手法 (インデンテーション法) が多用される。金属材料では、除荷試験や曲げ試験など、インデンテーション法とは異なる手法が用いられる場合が多い。上表では、室温での値を想定している。
- ※3 Zr-U-O相の硬さ及び破壊靱性 : Zr濃度が高い立方晶相の値として、文献[1]から立方晶(Zr,U,Y)O₂焼結体 (Zr/(U+Zr)=65at%) のピッカース硬さ及びインデンテーション法による破壊靱性値 (K_{IC}値) を参照した。なお、硬さについては、焼結体よりも溶融固化体の方が高めの値となる傾向^[2]を踏まえ、下限値にて表示した。
- ※4 Fe-Ni金属相の硬さ及び破壊靱性 : 硬さは、文献[3]から溶融固化体試料 (模擬体) 中のFe-Cr-Ni系金属相のピッカース硬さが示す範囲を参照した。破壊靱性値は、溶融固化体中の金属相に対する測定が困難であるため、文献[4][5]より炭素鋼やオーステナイト系ステンレス鋼の値から推定した。これらの材料では、概ね100~400MPa・m^{1/2} (K_{IC}値に統一) 範囲を取ることから、組成や熱履歴による変動も考慮し、オーダーでの表示とした。
- ※5 微細混合相の硬さ及び破壊靱性 : 硬さについては、クロム鉄鉱 (FeCr₂O₄にMgやAlが固溶)^{[6][7]}及び磁鉄鉱 (Fe₃O₄)^[7] に対するピッカース硬さを参照し、それらの範囲を表示した。破壊靱性については、FeCr₂O₄、Fe₃O₄、FeOの理論推定値^[8]を参照し、それらの範囲を表示した。

- 主要炉心材料の溶融・固化で生成する構成相のうち、最も硬い相のひとつとされるホウ化物 (右図参照) は、今回のサンプルでは大きな析出物としては認められず、ホウ素の存在量もごくわずかであったことから、機械的特性への影響はごくわずかと考えられる。
- 酸化物相と金属相とでは硬さ及び破壊靱性が大きく異なるため、今後の他の燃料デブリサンプルの分析においても、金属相の含有割合や分布を確認していく。

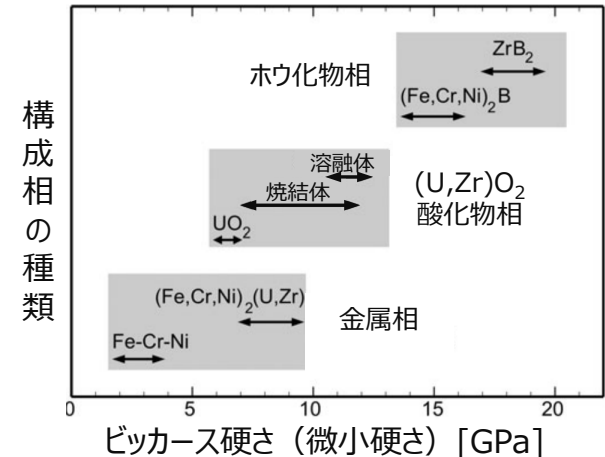


図 溶融固化体試料 (模擬体) の各構成相のピッカース硬さ^[3]

[1] Kitagaki et al. J. Nucl. Eng. Rad. Sci., 4, 031011.
 [2] 例えば、平成26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)」2015年度成果報告, 2016年4月。
 [3] Takano et al., J. Nucl. Sci. Technol., 51, 859. [4] 岩館ほか, 材料 35 (395), 873.
 [5] 笠原ほか, JAEA-Review 2018-012. [6] Bamba, Mining Geology, 33, 185.
 [7] 高橋ほか, 鉄と鋼 51, 1782. [8] Tromans et al., Minerals Eng., 15, 1027.