

4.2.2(2)(ii)2 号機 5 階オペフロで所得された養生シートの評価・分析

ここでは、福島第一原子力発電所 2 号機 5 階オペレーションフロアで取得された養生シート上に存在するウラン含有パーティクルの断面を透過型電子顕微鏡により観察し、試料に含まれるミクロな特徴を明らかにすることを目的とした。

(a)分析する試料の概要

遠隔除染技術の開発における除染計画の検討に資するため、福島第一原子力発電所から採取されたコンクリートコア試料、デッキプレート試料、および養生シート試料が JAEA に輸送された。IRID 自社研究として JAEA が平成 26 年度に実施した原子炉建屋内汚染サンプルの分析 (IRID, 2017) において、汚染形態に着目した基礎データが取得された。その中で、2 号機 5 階オペレーションフロアにおいて取得されたウェル上部の難燃性養生シート試料から切り出した養生シート片の SEM-EDS による元素マッピングから、図 4.2.2(2)(ii)-1 (IRID, 2017) に示すような U を含む粒子 (U 含有パーティクル) の存在が確認された。この粒子からは、燃料成分と考えられる U, Zr の他、海水成分と考えられる Na, Cl, また建屋コンクリート成分と考えられる Ca, Ti, Al, Fe, Mg, およびシート素材である C が確認されている。本事業では、JAEA に輸送してある養生シート試料から切り出した養生シート片を日本核燃料開発株式会社に輸送し、同社の透過型電子顕微鏡により、U を含む粒子の断面観察を実施した。

分析に用いた養生シート片の外観を図 4.2.2(2)(ii)-2 に示す。養生シート片は放射線および熱の影響と見られる劣化により柔軟性を失っており、表面は茶色に変色していた。養生シート片を SEM 観察用台座に設置し、電解放出形走査電子顕微鏡 FE-SEM (日立ハイテクノロジーズ製 SU-70) にて、加速電圧 25 kV で BSE 測定および EDS マッピングおよび BSE を短時間撮影することにより U 含有パーティクルの探索を行った。探索によって、U 含有箇所は約数ミクロンの範囲内に集中しており、U 含有パーティクルとして存在していた。いずれの U 含有パーティクルも表面上に存在せず、加速電圧を 15 kV に減少させたところ BSE 像および EDS 分析から消えたため、表面からわずかに深い位置に存在していると考えられた。U 含有パーティクルの SEM 像を図 4.2.2(2)(ii)-3 に示す。SEM 像の中央付近で白く光っている部分が重元素の集中した領域であり、いずれも EDS 分析によって U が含まれていることを確認した。いずれも数ミクロンのサイズであり、表面からわずかに深い位置に存在するために、表面構造に依存せず、ややぼやけている。EDS マッピングの例を図 4.2.2(2)(ii)-4 に示す。U 濃縮箇所には、いずれも Zr が存在し、Si は存在しなかった。また、Fe が多く存在する場合と少ない場合があった。なお、この FE-SEM による SEM-EDS マッピングは U 含有パーティクルを覆う表層の元素データが加味されているデータであるため、EDS 分析結果は、U 含有パーティクル断面に対する TEM-EDS マッピングを示す 4.2.2(2)(ii)(c)にて詳述する。

本年度の U 含有パーティクルの探索は 6 個を確認した時点で終了した。確認した U 含有パーティクルのうち、球形がやや壊れたような形と Fe が少ないという特徴をもつ図 4.2.2(2)(ii)-3 中 U 含有パーティクル No.1, 細長い形と Fe が少ない特徴を持つ図 4.2.2(2)(ii)-3 中 U 含有パーティクル No.4, また、完全球形と Fe が多い特徴を持つ図 4.2.2(2)(ii)-3 中 U 含有パーティクル No.5 について、次節以降で断面を切出して TEM 観察を行うこととした。

(b)試料調整

1)サンプリングおよび薄膜加工

SEM-EDSにより検出されたU含有パーティクルをFIB加工装置を用いてサンプリングした。使用したFIB加工装置は、日立ハイテクノロジーズ製FB2100であり、加工時のGaイオンの加速電圧は40 kVである。図4.2.2(2)(ii)-5に使用したFIB加工装置の外観写真を示す。また、FIBによる試料のサンプリング方法の模式図を図4.2.2(2)(ii)-6に示す。

U含有パーティクルおよびその周辺組織を含む試料を図4.2.2(2)(ii)-6に示す要領でサンプリングし、Mo製メッシュに貼り付けた。Mo製メッシュに貼り付けた試料に保護膜を施し、Gaイオンによる破損を防止した。その後、貼り付けたU含有パーティクルを厚さ100 nm以下になるように薄膜化した。薄膜加工の際には、U含有パーティクルのSIM像を観察して、薄膜中にU含有パーティクルが含まれていることを確認しながら薄膜加工を行った。

(c)分析結果

1)分析方法

U含有パーティクルの観察および分析には、日立ハイテクノロジーズ製HF-2000ならびに同製HD-2300Aを使用した。また、組成分析にはHD-2300に装備されたEDAX製SDD型EDS Apollo10を用いた。加速電圧はいずれも200 kVである。

2)U含有パーティクル No.1

図4.2.2(2)(ii)-3中U含有パーティクルNo.1について、FIBによるサンプリングと薄膜加工を行った。試料採取箇所および観察方向を図4.2.2(2)(ii)-7に示す。U含有パーティクルNo.1は球形と推察されたので、観察部が断面中央になるように薄膜加工を行った。

組織観察結果を図4.2.2(2)(ii)-8に示す。図4.2.2(2)(ii)-8の上は透過像、下はZC(Zコントラスト)像を示す。この図で赤枠で示す領域は試料を保護するためのW保護膜であるため、本研究では評価の対象外である。U含有パーティクルNo.1は、主に3つの組織から構成されていた。1つ目は透過像において最もコントラストの低い薄灰色の組織であり、Zコントラスト像では軽い元素を含む組織であることがわかる。2つめは透過像において濃灰色の組織であり、Zコントラスト像では重い元素を含む組織であることがわかる。3つめの組織は濃灰色の組織を囲うように分布していた。

サンプリングした試料に対してEDSによる組成マップ(カウント数)を取得した。得られたEDSプロファイルから29元素を対象とした組成マップを作成し、図4.2.2(2)(ii)-9に示す。対象とした核種は、B, C, O, F, Zn, Mo, Ru, Cl, Ra, Ag, U, Sb, Ca, Cs, Ba, Ti, Cr, Na, Mg, Al, Si, Sr, Zr, Sm, Mn, Fe, Co, Cu, Reである。Zコントラスト像において、最も重い元素を含むと思われる中央の組織には、主にU, ZrおよびOが含まれていた。SEM-EDSにより検出されたUは、この組織に含まれたUによるものである。その他の元素はカウント数が低かったが、Mo, Ru, Cl, Ra, Ag, Sb, Cs, Ba, Ti, Al, Cuが検出された。これ

らは比較的揮発性の高い燃料由来元素、構造材元素、ケーブル類など由来元素であると考えられる。また、U を含む組織を囲むようにして存在した組織は、Fe, Mn, Cr が多く、一部は Cr が多く含まれている。なお、これらの組織の周辺には、主に、O と C が含まれており、養生シートの成分である。

EDS マップにおいて U が検出された領域について、EDS に線分析を実施した。線分析の結果（カウント数）を図 4.2.2(2)(ii)-10 に示す。対象元素は、EDS マップにおいて U 検出領域に明瞭に検出された、O, Zr, U, Cr および Fe とした。図 4.2.2(2)(ii)-10 から明らかなように、分析領域でのカウント数の変化はなく、ほぼ均一な組成であることが示唆された。線分析を実施した箇所の 5 点につき、EDS による点分析結果を図 4.2.2(2)(ii)-11 に示す。5 点はいずれもほぼ同一の EDS プロファイルを示していた。点分析の定量結果を表 4.2.2(2)(ii)-1 に示す。また、重量%, 原子数%のグラフを図 4.2.2(2)(ii)-12 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-12 に示すように、いずれの分析箇所も、O と Zr が主たる元素であり、その他 Al, Mo, U, Fe などが 5 at% 程度含まれていた。EDS による点分析箇所からナノ回折像を取得し、図 4.2.2(2)(ii)-13 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-13 中 1～5 の箇所からは同じ回折像が得られ、1～5 の箇所を含む領域は単結晶であることがわかる。また、解析の結果、結晶構造は Tetragonal であった。EDS 分析による定量分析結果と考え合わせると、結晶構造は ZrO_2 であると推察される。従って、U 含有パーティクル No.1 は U などを含んだ ZrO_2 であると推察される。

また、U を含む組織を囲むようにして存在した組織についての EDS 分析結果を図 4.2.2(2)(ii)-14 および表 4.2.2(2)(ii)-2 に示す。U を含む組織を囲むようにして存在した組織について、Cr を主成分にしたものには Fe, Mo に加え若干の Zr と Mn が含まれており、また、Fe を主成分としたものには Zr, Mn, Mg, Si, Al が存在し、いずれも、構造材表面酸化膜の破片か、もしくはステンレス成分が高温融解後析出したものであると考えられ、構造材溶融時のダストである可能性が考えられる。これらの破片は、ナノ粒子として U 含有組織に凝集して、融点近傍にあった U 含有組織の形状形成に影響したと考えられることから、この周辺組織を含んだ U 含有パーティクル No.1 は、溶融燃料および溶融構造材近傍で生成した可能性が考えられる。

3)U 含有パーティクル No.4

図 4.2.2(2)(ii)-3 中 U 含有パーティクル No.4 について、FIB によるサンプリングと薄膜加工を行った。試料採取箇所および観察方向を図 4.2.2(2)(ii)-15 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-15 に示すように、U 含有パーティクルは棒状と推察されたので、観察部が断面中央になるように薄膜加工を行った。

組織観察結果を図 4.2.2(2)(ii)-16 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-16 の上は透過像、下は ZC (Z コントラスト) 像を示す。この図で赤枠で示す領域は試料を保護するための W 保護膜であるため、本研究では評価の対象外である。本試料は、大きさ横約 $3\text{ }\mu\text{m}$ ×縦約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の塊状組織と、これを囲うコントラストの薄い組織から形成されていた。塊状組織はほぼ均一のコントラストであるのに対して、薄いコントラストを有する組織中には幾つかの異なるコントラストが観察された。

サンプリングした試料に対して EDS による組成マップ（カウント数）を取得した。得られた EDS プロファイルから 29 元素を対象とした組成マップを作成し、

図 4.2.2(2)(ii)-17 に示す。塊状組織部には U, Zr, O が多く、その他に, Mo, Al, Cu, Zn, Ru, Cl, Ra, Ag, Sb, Cs, Ba, Ti, Cr, またわずかに, Na, Mg, Re が検出された。U 含有パーティクル No.1 の U 含有組織と比較すると, Al, Cu の比率がやや大きく Cr, Na, Mg, Re がごく微量検出されたが, 含有元素はほぼ同じであり, 同一の組織であると考えられる。なお, SEM-EDS により検出された U は塊状組織からのものである。また, 塊状組織周辺には養生シートと思われる C, O で覆われていたが, その中にはバラエティに富むいくつものナノ粒子が存在した。U 含有組織をなぞるように, Fe, Cr を含むナノ粒子, Fe, F を含むナノ粒子, Fe, Cr, Mn を含むナノ粒子, ほぼ Cr のみのナノ粒子が存在し, これらは, U 含有パーティクル No.1 の U 含有組織のまわりに存在したステンレス鋼による構造物由来元素で構成された組織と近いものであると考えられ, U 含有組織の形成後に付着し強く付随したまま, U 含有パーティクルとともに炉内熔融燃料近傍から移動してきた可能性が考えられる。一方, U 含有組織から若干離れた位置に, Ca, Na のナノ粒子, Ca, Sb のナノ粒子, Fe, Mg, Na, Re のナノ粒子が存在し, これらはコンクリート成分, ケーブル類あるいは海水か塗膜などの PCV 外材料成分由来であると考えられ, U 含有組織との位置関係から, U 含有パーティクル No.4 の形成後に, 低温部で弱く付着した可能性が考えられる。

EDS マップにおいて U が検出された塊状組織について, EDS に線分析を実施した。線分析の結果 (カウント数) を図 4.2.2(2)(ii)-18 に示す。対象元素は, EDS マップにおいて U 検出領域に明瞭に検出された, O, Zr, U, Cr および Fe とした。分析領域でのカウント数の変化はなく, ほぼ均一な組成であることが示唆された。線分析を実施した箇所の 5 点につき, EDS による点分析結果を図 4.2.2(2)(ii)-19 に示す。5 点はいずれもほぼ同一の EDS プロファイルを示していた。点分析の定量結果を表 4.2.2(2)(ii)-3 に示す。また, 重量%, 原子数%のグラフを図 4.2.2(2)(ii)-20 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-20 に示すように, いずれの分析箇所も, O と Zr が主たる元素であり, その他 Al, Mo, U, Cr, Fe などが 5 at%以下含まれていた。EDS による点分析箇所からナノ回折像を取得し, 図 4.2.2(2)(ii)-21 に示す。1~5 からは同じ回折像が得られ, 1~5 の箇所を含む領域は単結晶であることを示す。また, 解析の結果, 結晶構造は Tetragonal であった。EDS 分析による定量分析結果と考え合わせると, 結晶構造は ZrO_2 であると推察される。従って, U 含有パーティクル No.4 は, U 含有パーティクル No.4 と同様に, U などを含んだ ZrO_2 であると推察される。

4)U 含有パーティクル No.5

図 4.2.2(2)(ii)-3 中 U 含有パーティクル No.5 について, FIB によるサンプリングと薄膜加工を行った。試料採取箇所および観察方向を図 4.2.2(2)(ii)-22 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-22 に示すように, U 含有パーティクルは球状と推察されたので, 観察部が断面中央になるように薄膜加工を行った。

組織観察結果を図 4.2.2(2)(ii)-23 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-23 の上は透過像, 下は ZC (Z コントラスト) 像を示す。この図で赤枠で示す領域は試料を保護するための W 保護膜であるため, 本研究では評価の対象外である。本試料では, 球状の組織と, 球状組織を囲うコントラストの薄い組織が観察された。球状組織はコントラストが不均一であり, Z コントラストからも分かるように重さの異なる微細な

組織が集合しているように見える。粒状組織から得られた回折図形を図 4.2.2(2)(ii)-24 に示す。回折図形は明視野像（下）中の円で囲った箇所から取得した。回折図形には複数のリング状であった。これは、複数の方位の異なる結晶粒から生じた回折図形であることを示している。図 4.2.2(2)(ii)-25 に、対物絞りの位置を変えて取得した暗視野像を示す。右に示す回折像に○の位置に対物絞りを挿入して左の暗視野像を結像すると、円の中に含まれる回折斑点から結像された組織のみが暗視野像として結像される。図 4.2.2(2)(ii)-25 に示すように対物絞りの位置を変えると、異なる組織が結像されていることが分かる。つまり、粒状組織は微細な結晶粒の集合体であることを示している。また、微細な結晶粒の大きさは数十 nm 程度(最大 100 nm 程度)であった。

サンプリングした試料に対して EDS による組成マップ（カウント数）を取得した。得られた EDS プロファイルから 29 元素を対象とした組成マップを作成し、図 4.2.2(2)(ii)-26 に示す。球状組織には主に、O, U, Cr, Zr, Fe, F が検出された。その他の元素はカウント数が極めて低く、ごく微量の Mo, Al, Ag, Sb, Mn, Co, Cu が検出された。球状組織周辺には養生シートと思われる C で覆われており、若干離れた位置に、Ca を含むナノ粒子、Ca, Fe を含むナノ粒子が存在することは、U 含有パーティクル No.4 の場合と同様である。粒状組織には、O を除く U, Zr, Cr および Fe は不均一に分布しており、Fe は明瞭な濃縮相を形成していた。この粒状組織には U が含まれており、SEM-EDS で確認された U 含有パーティクルであると考えられる。また、一部の Fe の濃縮箇所と F の分布が一致しているように見える。

U 含有パーティクルの直径方向に対して EDS による線分析を実施した。線分析の結果（カウント数）を図 4.2.2(2)(ii)-27 に示す。対象元素は、O, Zr, U, Cr および Fe とした。図 4.2.2(2)(ii)-27 から明らかなように、元素に応じてカウント数は大きく変化してピークを形成し、EDS による組成マップ（カウント数）と同一の傾向を示した。Fe のピークについて細かく見ていくと、最も右のピークは、Fe と O のみ突出し他が下がっているため、Fe-O ナノ粒子である可能性が考えられる。また、他の 2 つのピークは Fe のみが突出しており、金属 Fe ナノ粒子である可能性が考えられる。また、U と Zr がピークをもち、Fe や Cr が若干下がっている箇所では、Zr と U を含むナノ粒子が形成されている可能性が考えられる。

U 含有パーティクルについて、詳細な EDS による面分析を行った。先に行った面分析の結果から U 含有パーティクルに含まれると考えられた 21 元素 (C, O, Zn, Na, Mg, Ag, U, Ca, Cs, Ba, Ti, Al, Si, Zr, Mo, Ru, Cl, Cr, Sm, Mn, Co) を分析対象とした。

図 4.2.2(2)(ii)-28 に U 含有パーティクルの詳細な EDS による組成マップ（カウント数）を示す。カウント数を原子%マップに変換して図 4.2.2(2)(ii)-29 に示す。図 4.2.2(2)(ii)-29 は原子%マップをコンター図で表した。図 4.2.2(2)(ii)-30 は、C, O および Fe は 0~100 %, Zr, Mo および Cr は 0~50 %, その他の元素は 0~10 % の範囲で示している。C は U 含有パーティクル内にはほとんど検出されず、U 含有パーティクル周辺の組織を形成する元素であった。U 含有パーティクルには、O がほぼ均一に 40 at%程度存在するが、一部に 20 at%程度の箇所が分布する。Fe 濃縮相の一部は O の濃度が 20at%の箇所に一致している。Zr は 5~20 at%の範囲で存在し、濃度の低い箇所は Fe 濃縮相に一致している。Cr はほとんどの領域で

10 at%以下であるが、20 at%まで濃縮する箇所があり、濃縮箇所はFe濃縮相の周辺に分布しているように見える。Uは0~2 at%の範囲で分布し、U濃度の低い箇所はFe濃縮相に一致しているように見える。以上の結果は、図4.2.2(2)(ii)-27の線分析結果と一致し、U含有パーティクル中に観察されたFe濃縮相は、純FeとFeを含む酸化物の2種類の存在が示唆され、図4.2.2(2)(ii)-30に示すOとFeの分布から、多くのFe濃縮相は酸化物であるものと考えられる。

図4.2.2(2)(ii)-27に示す線分析を実施した箇所の5点につき、EDSによる点分析結果を図4.2.2(2)(ii)-31に示す。5点はいずれもほぼ同一のEDSプロファイルを示していた。点分析の定量結果を表4.2.2(2)(ii)-4に示す。また、重量%、原子数%のグラフを図4.2.2(2)(ii)-32に示す。図4.2.2(2)(ii)-32に示すように、いずれの分析箇所も、O、Fe、Zr、Crが主たる元素であり、その他Moが3 at%程度、Uが2 at%程度含まれていた。また、Fe濃縮相についての点分析の定量結果を表4.2.2(2)(ii)-4に合わせて示す。Fe濃縮相の点分析位置、および重量%、原子数%のグラフを図4.2.2(2)(ii)-33に示した。Fe濃縮相からはFeが60 at%、その他O、Zr、Mo、U、Crが検出された。薄膜試料の厚さを考慮するとこのFe濃縮相はほぼ純Feに近い組成であると考えられる。

EDSによる点分析を実施した箇所からナノ回折像を取得し、図4.2.2(2)(ii)-34に示す。いずれの箇所からも複数個の結晶粒からの回折図形が得られ、結晶構造解析が困難であった。そこで、図4.2.2(2)(ii)-24で取得した回折図形を用いて結晶構造の解析を行った。解析結果を図4.2.2(2)(ii)-35に示す。結晶構造解析の結果、回折図形には2種類の回折図形が確認された。1つ目は、スピネル構造であり、2つめは体心立方晶(BCC)である。前述したように、図4.2.2(2)(ii)-33に示した点分析定量の結果、U含有パーティクル中には、純FeおよびFeを含む酸化物の存在が示唆されており、純Feの結晶構造は体心立方晶であることから、 α -Feナノ粒子が存在していると考えられる。また、Feを含む酸化物におけるOと金属元素の原子比はおよそ1:1であり、EDSによる軽元素の定量性は低いこと、および結晶構造はスピネルであることを考慮すると、Feを含む酸化物は Fe_3O_4 のFeの一部がCr、(Zr、Uなど)に置き換わった複合酸化物である $(\text{Zr}, \text{Cr}, \text{U})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ナノ粒子であると考えられる。なお、図4.2.2(2)(ii)-27より推察されたZrとUを含むナノ粒子からの回折図形は明確には認められなかったが、図4.2.2(2)(ii)-27からFe濃縮部以外の部分にはこの粒子が存在すると考えられる。

また、図4.2.2(2)(ii)-26ではFeの濃縮箇所とFの分布が一致しているように見える。そこで、図4.2.2(2)(ii)-36にFeとF、および併せてOの組成マップ(カウント数)を示す。図中に円で示した箇所でFeとFの分布が一致した箇所であり、赤の円はOのカウント数の低い純Feナノ粒子、黄の円はOのカウント数の変化が無い $(\text{Zr}, \text{Cr}, \text{U})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ナノ粒子である。純Fe、 $(\text{Zr}, \text{Cr}, \text{U})\text{Fe}_2\text{O}_4$ のいずれの箇所においてもFの濃縮が検出された。このため、いずれのナノ粒子にも僅かにFが含まれている可能性がある。PCV内高温過程で沈着しないと考えられるフッ素がナノ粒子に含まれていると見た場合、U含有パーティクルNo.5は密度の低い球体であって形成後にFが浸透したか、あるいはその形成がPCV外の低温過程である可能性が考えられる。

(d)まとめ

本節では、福島第一原子力発電所 2 号機 5 階オペレーションフロアで取得された養生シート状に存在する U 含有パーティクルのうち 3 つ (U 含有パーティクル No.1, U 含有パーティクル No.4, U 含有パーティクル No.5) を採取し、それらの断面を透過型電子顕微鏡により観察した。

U 含有パーティクル No.1 は、直径約 2 μm の球形が壊れたような形状をしており、Zr および O を主成分として U を含み、その組成は深さ方向に一樣であって、比較的揮発性の高い燃料由来元素、構造材元素、コンクリートなど由来元素であると考えられる Mo, Ru, Cl, Ra, Ag, Sb, Cs, Ba, Ti, Al, Cu を微量元素として含んでいた。結晶構造は ZrO_2 単結晶であり、U 含有パーティクル No.1 は U などを含んだ単結晶 ZrO_2 である。形成過程としては U-Zr-O や Zr(O) が溶融している 2000°C を超える高温近傍が考えられ、燃料近傍において生成し、やや冷却されながら高温鋼材からのダストを巻き込んで形成されたものと考えられる。

U 含有パーティクル No.4 は、約 2 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 程度の棒状の形状をしており、U 含有パーティクル No.1 と同様に、U などを含んだ一様な単結晶 ZrO_2 であり、同様の生成過程であると考えられるが、高温鋼材からのダストの影響を受けなかったものと考えられる。

U 含有パーティクル No.5 は、直径約 1 ミクロンのほぼ完全な球形であり、U 含有パーティクル No.1 や No.4 と異なり内部に構造を持ち、数十 nm の純 Fe ナノ粒子、(Zr, Cr, U) Fe_2O_4 ナノ粒子、U-Zr-O ナノ粒子の集合体であった。燃料由来、また鋼材由来の各ナノパーティクルが比較的低温過程で凝集したものである可能性がある。

一方、環境中で採取された Cs 含有シリカ質粒子(通称:Cs ボール)について、その内部にスピネル構造を持つ Zn-Fe ナノ粒子が確認(Fukuri et.al., 2017)されている。これは当該 Cs 含有シリカ質粒子の形成温度が、U 含有パーティクル No.1 や No.4 で想定される 2000°C を超える温度より低いことを示しており、U 含有パーティクル No.5 のように Fe 系粒子が固体となる 1500°C よりも低い形成温度を取っていた可能性が考えられる。

以上のように、今回、形状および Fe の含有量の異なる 3 つの U 含有パーティクルの断面観察を行ったが、単結晶と微粒子集合体という 2 種類の構造が確認され、その形成過程に知見を得た。一方、日本原子力研究開発機構(JAEA)が平成 26 年度に実施した原子炉建屋内汚染サンプルの分析 (IRID, 2017) では、Zr の含有量の異なる 2 個の U 含有パーティクルが見つかっており、Zr 成分のほとんどない U 含有パーティクルなどからも、その形成過程について有力な情報が引き出せる可能性がある。

(e)総合的な分析・評価に対するアウトプット

本分析結果は、溶融燃料から放出されて移動したエアロゾルについての間接的な測定結果であり、燃料デブリおよび FP 分布推定図の精度向上の観点から、総合的な分析・評価に貢献する。

4.2.2(ii)の図表リスト

- 図 4.2.2(ii)-1 養生シート上の U 含有パーティクル (IRID, 2017)
- 図 4.2.2(ii)-2 分析に用いた養生シート片の外観
- 図 4.2.2(ii)-3 U 含有箇所 SEM 像
- 図 4.2.2(ii)-4 U 含有パーティクルの EDS マッピングの例
- 図 4.2.2(ii)-5 使用した FIB 加工装置 (日立ハイテクノロジーズ製 FB2100)
- 図 4.2.2(ii)-6 FIB による試料サンプリング方法模式図
- 図 4.2.2(ii)-7 U 含有パーティクル No.1 の採取箇所および分析・観察方向
- 図 4.2.2(ii)-8 U 含有パーティクルのマイクロ組織
- 図 4.2.2(ii)-9 U 含有パーティクル No.1 の EDS マップ
- 図 4.2.2(ii)-10 U 含有パーティクル No.1 の線分析結果
- 図 4.2.2(ii)-11 U 含有パーティクル No.1 における点分析プロファイル
- 図 4.2.2(ii)-12 U 含有パーティクル No.1 における点分析定量結果
- 図 4.2.2(ii)-13 U 含有パーティクル No.1 から取得した回折図形
- 図 4.2.2(ii)-14 U 含有パーティクル No.1 周辺における EDS 分析結果
- 図 4.2.2(ii)-15 U 含有パーティクル No.4 の採取箇所および分析・観察方向
- 図 4.2.2(ii)-16 U 含有パーティクルのマイクロ組織
- 図 4.2.2(ii)-17 U 含有パーティクル No.4 の EDS マップ
- 図 4.2.2(ii)-18 U 含有パーティクル No.4 の線分析結果
- 図 4.2.2(ii)-19 U 含有パーティクル No.4 における点分析プロファイル
- 図 4.2.2(ii)-20 U 含有パーティクル No.4 における点分析定量結果
- 図 4.2.2(ii)-21 U 含有パーティクル No.4 から取得した回折図形
- 図 4.2.2(ii)-22 U 含有パーティクル No.5 の採取箇所および分析・観察方向
- 図 4.2.2(ii)-23 U 含有パーティクル No.5 のマイクロ組織
- 図 4.2.2(ii)-24 U 含有パーティクル No.5 から取得した回折像
- 図 4.2.2(ii)-25 U 含有パーティクル No.5 の暗視野像
- 図 4.2.2(ii)-26 U 含有パーティクル No.5 の EDS マップ
- 図 4.2.2(ii)-27 U 含有パーティクル No.5 の線分析結果
- 図 4.2.2(ii)-28 U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (カウント数)
- 図 4.2.2(ii)-29 U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (at%数)
- 図 4.2.2(ii)-30 U 含有パーティクル No.5 の定量組成マップ (at%数)
- 図 4.2.2(ii)-31 U 含有パーティクル No.5 における点分析プロファイル
- 図 4.2.2(ii)-32 U 含有パーティクル No.5 における点分析定量結果
- 図 4.2.2(ii)-33 U 含有パーティクル No.5 における Fe リッチ粒子の点分析結果
- 図 4.2.2(ii)-34 U 含有パーティクル No.5 から取得したナノ回折図形
- 図 4.2.2(ii)-35 U 含有パーティクル No.5 から取得した回折図形の解析結果
- 図 4.2.2(ii)-36 U 含有パーティクル No.5 における EDS による Fe、F および O の組成マップ (カウント数)
- 表 4.2.2(ii)-1 U 含有パーティクル No.1 の点分析定量結果
- 表 4.2.2(ii)-2 U 含有パーティクル No.1 周辺における EDS 分析定量値
- 表 4.2.2(ii)-3 U 含有パーティクル No.4 の点分析定量結果
- 表 4.2.2(ii)-4 U 含有パーティクル No.5 の点分析定量結果

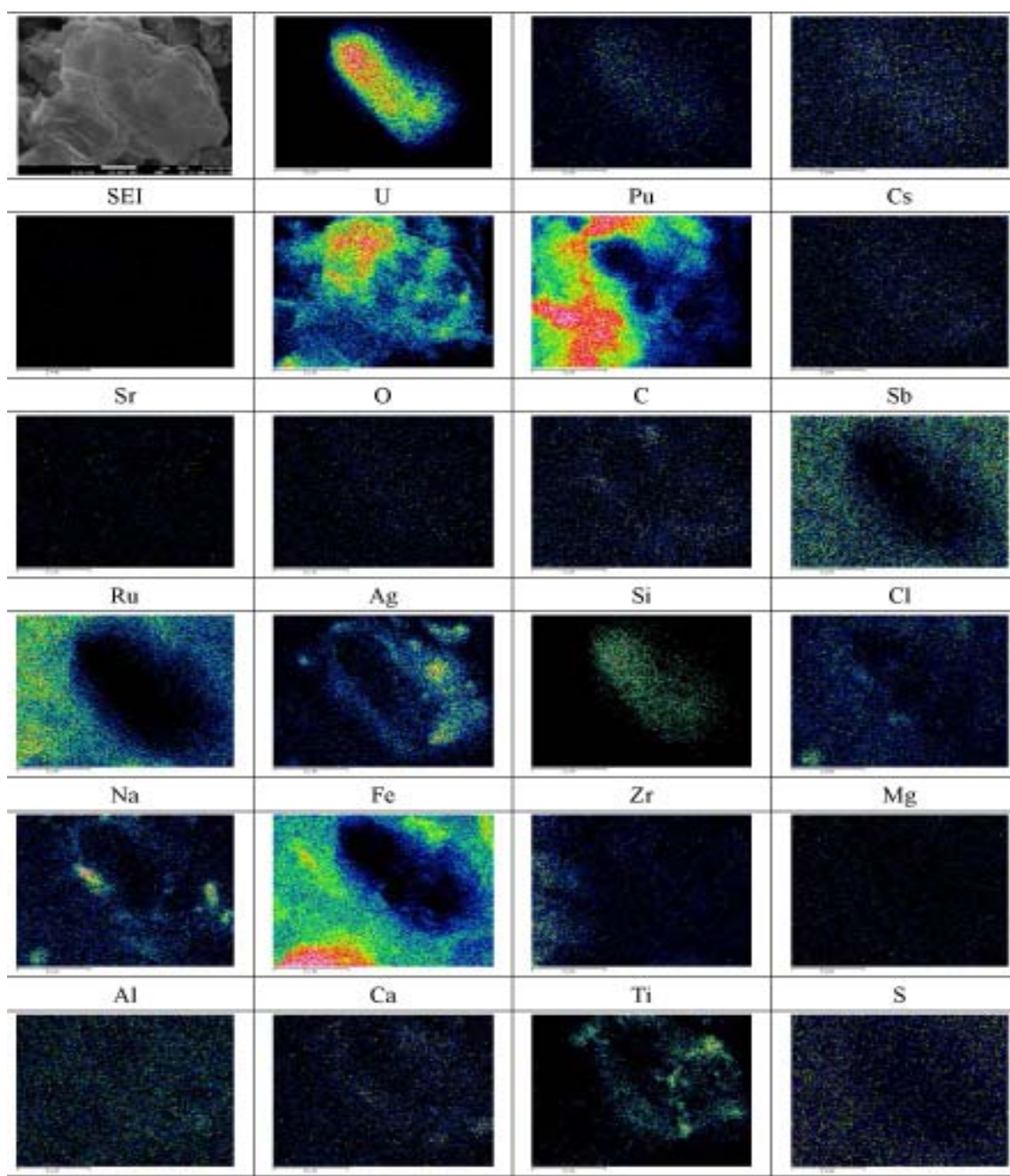
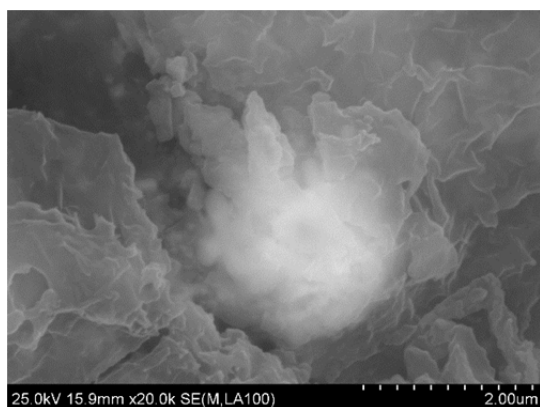


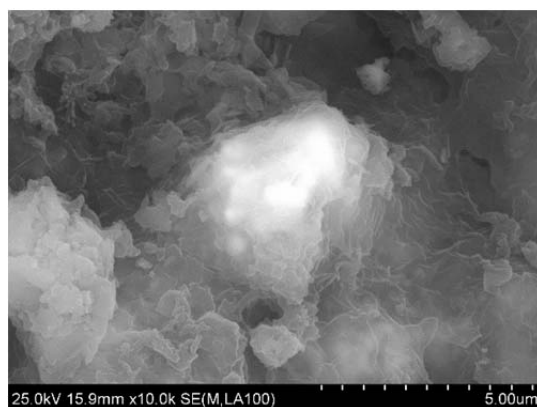
図 4.2.2(2)(ii)-1 養生シート上の U 含有パーティクル (IRID, 2017)



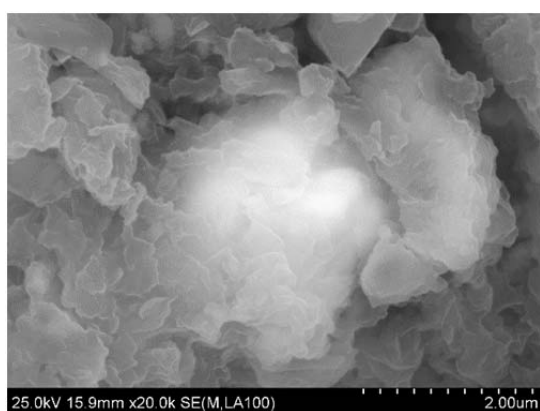
図 4.2.2(2)(ii)-2 分析に用いた養生シート片の外観



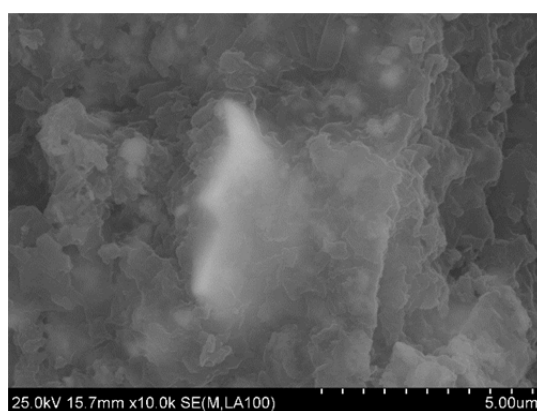
U 含有パーティクル No.1



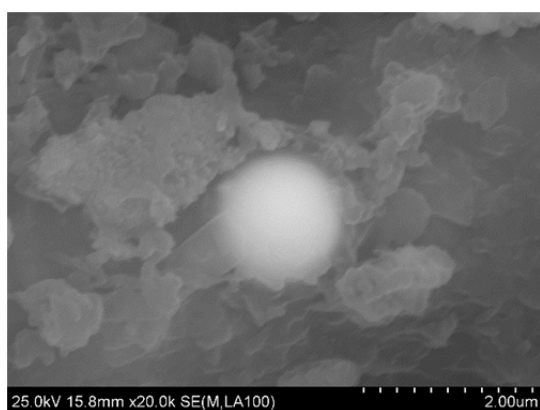
U 含有パーティクル No.2



U 含有パーティクル No.3



U 含有パーティクル No.4

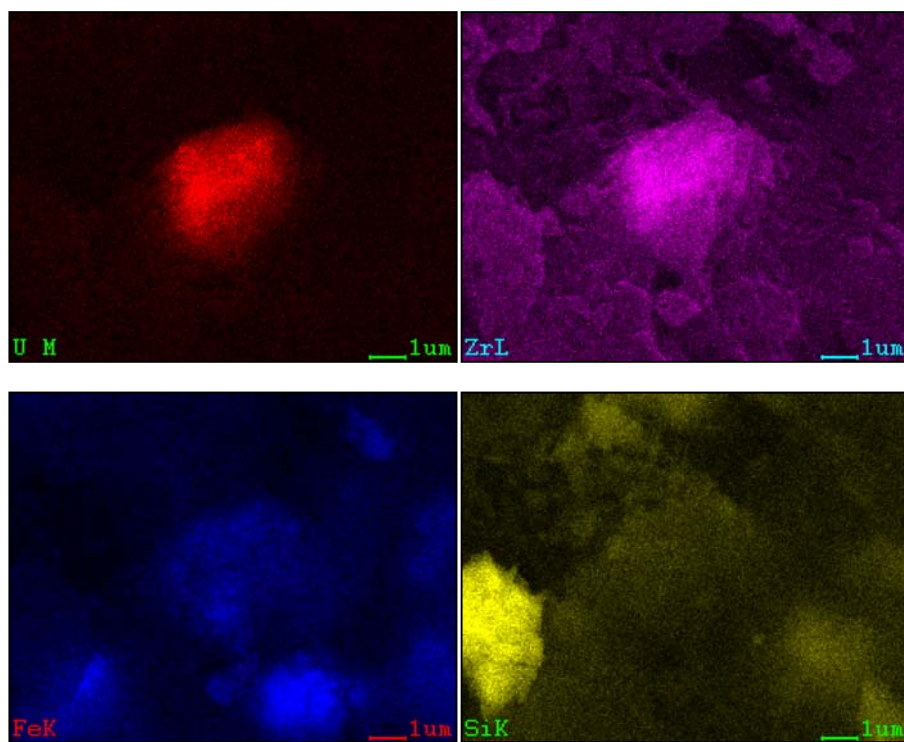


U 含有パーティクル No.5

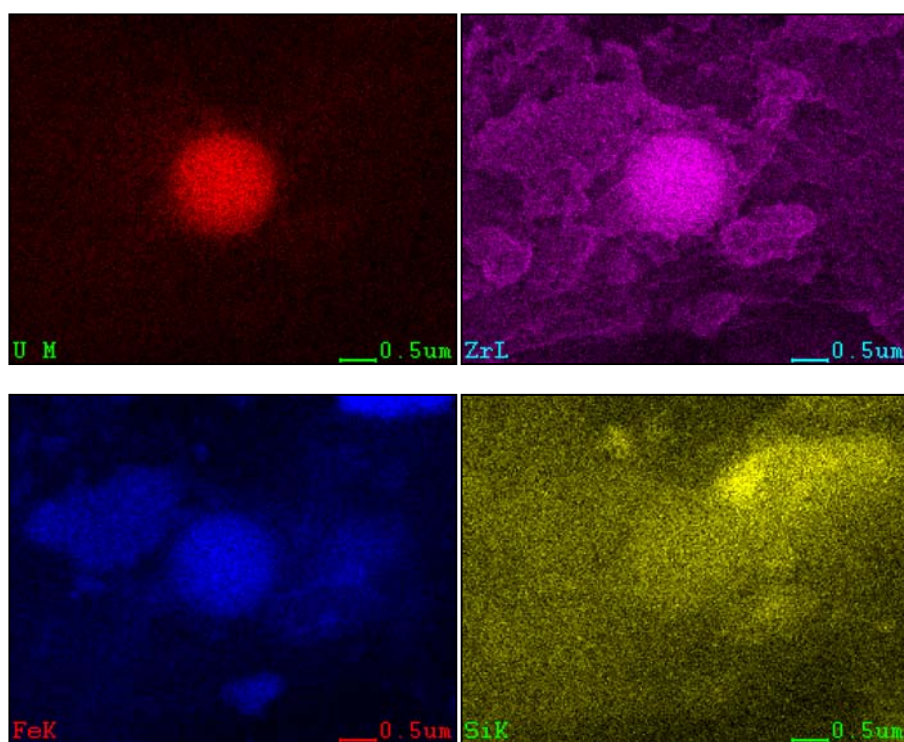


U 含有パーティクル No.6

図 4.2.2(2)(ii)-3 U 含有箇所の SEM 像



U 含有パーティクル No.2



U 含有パーティクル No.5

図 4.2.2(2)(ii)-4 U 含有パーティクルの EDS マッピングの例

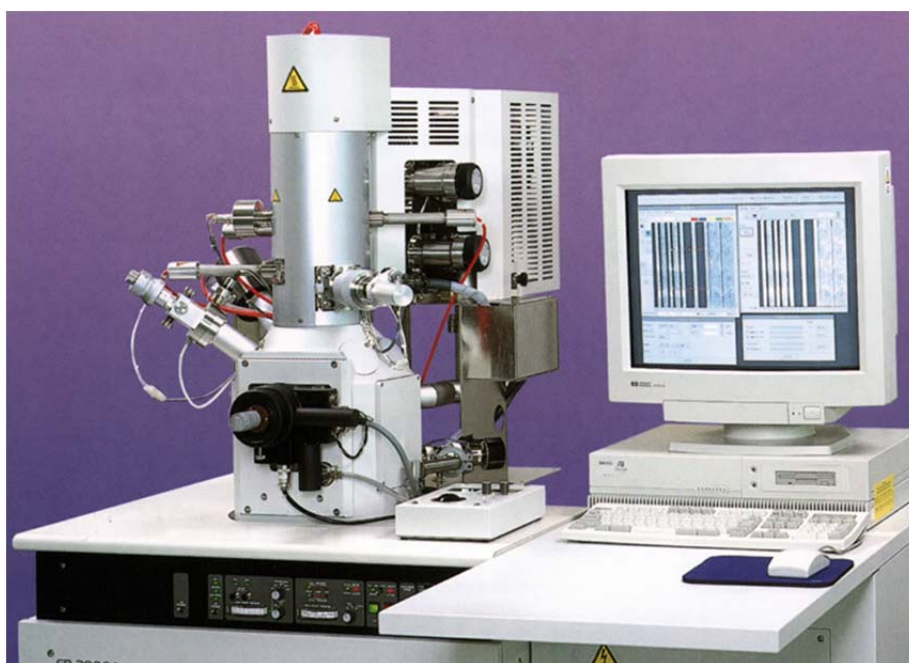


図 4.2.2(2)(ii)-5 使用した FIB 加工装置（日立ハイテクノロジーズ製 FB2100）

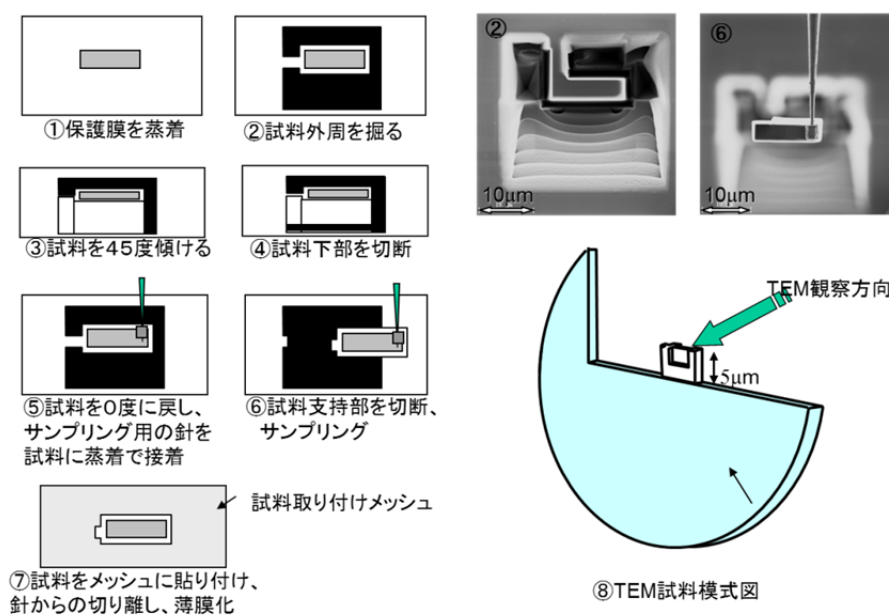


図 4.2.2(2)(ii)-6 FIB による試料サンプリング方法模式図

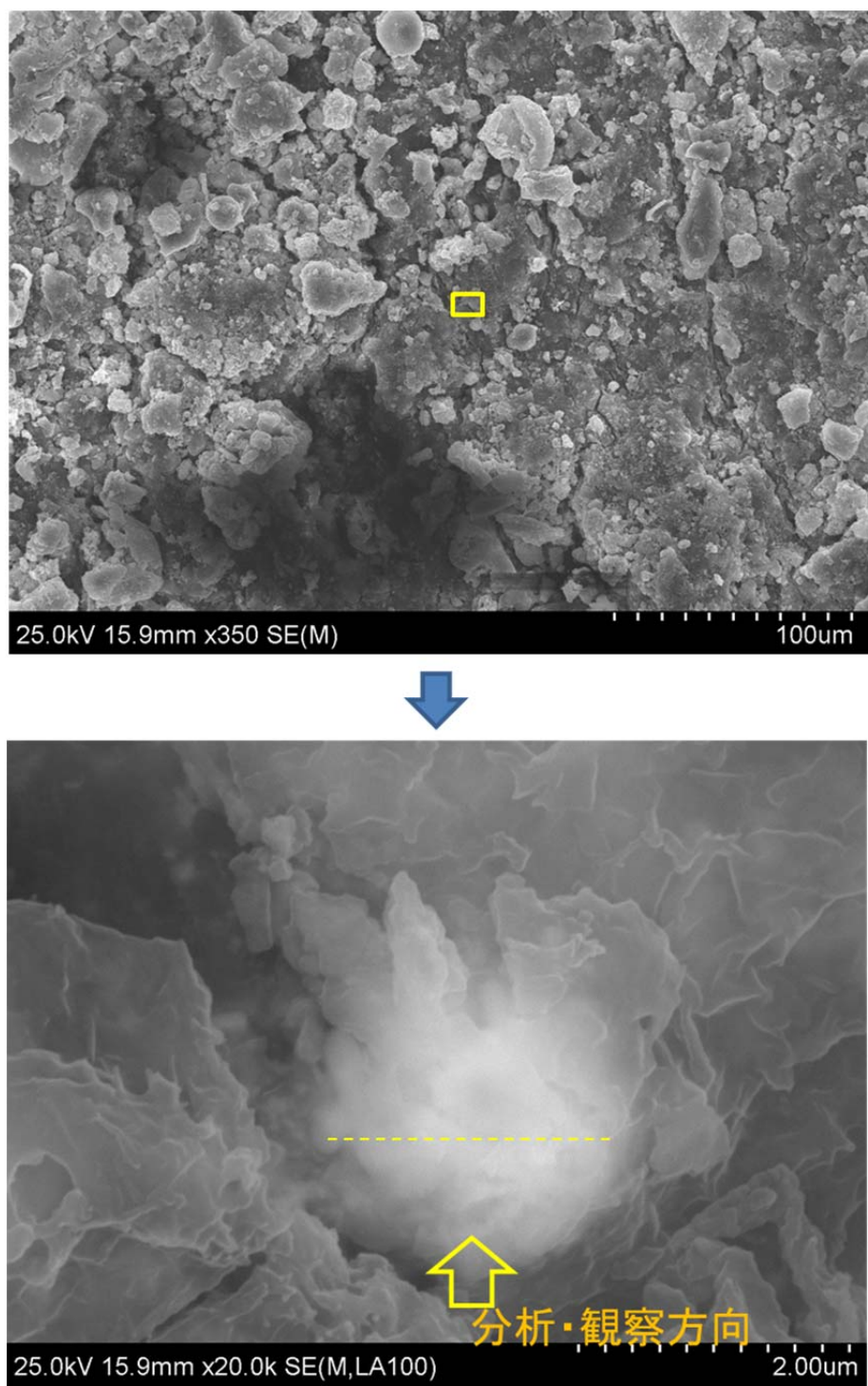
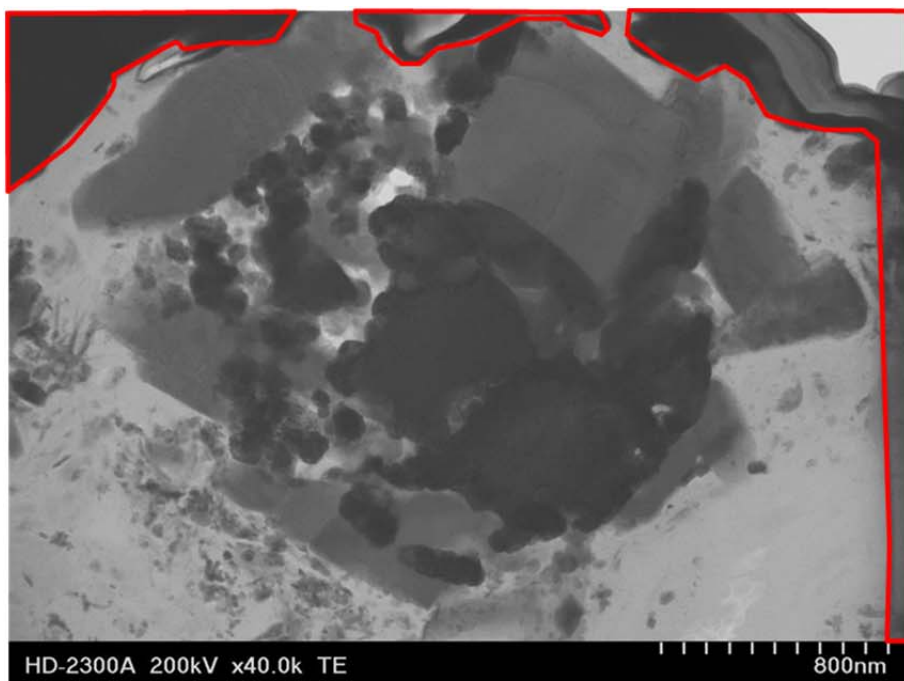
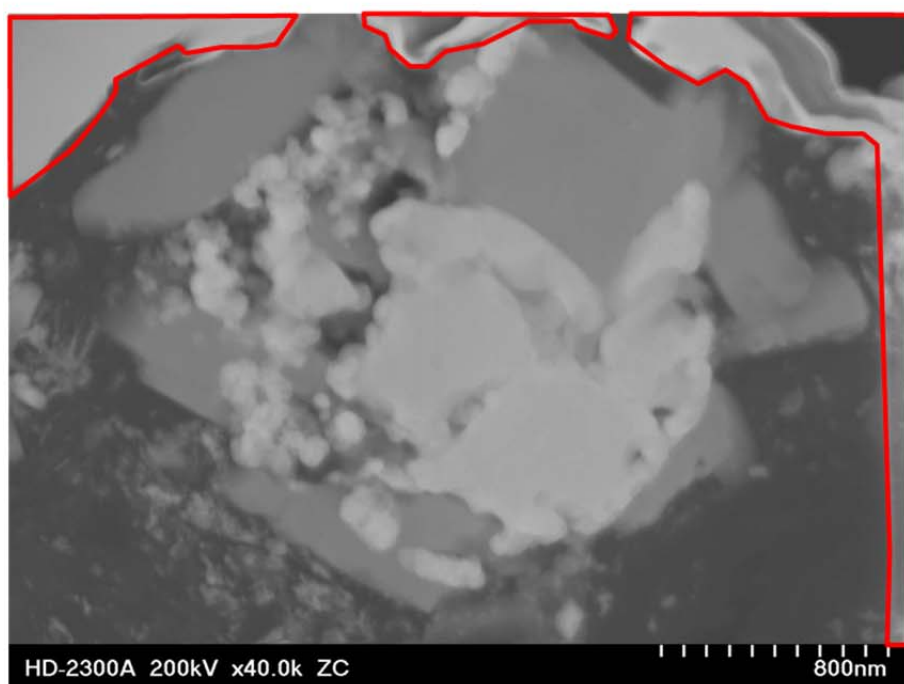


図 4.2.2(2)(ii)-7 U 含有パーティクル No.1 の採取箇所および分析・観察方向



透過像



Zコントラスト像

図 4.2.2(2)(ii)-8 U 含有パーティクルのミクロ組織
(赤枠は W 保護膜を示す)

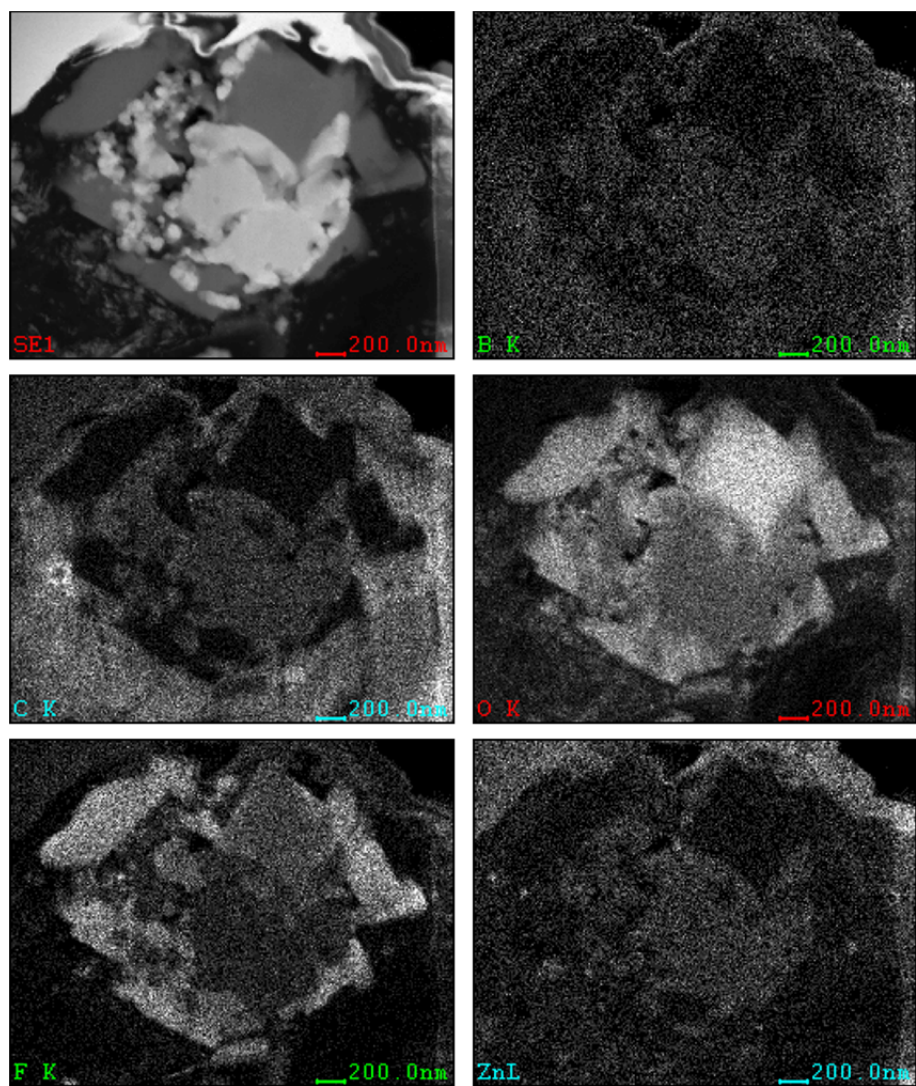


図 4.2.2(2)(ii)-9(1) U 含有パーティクル No.1 の EDS マップ

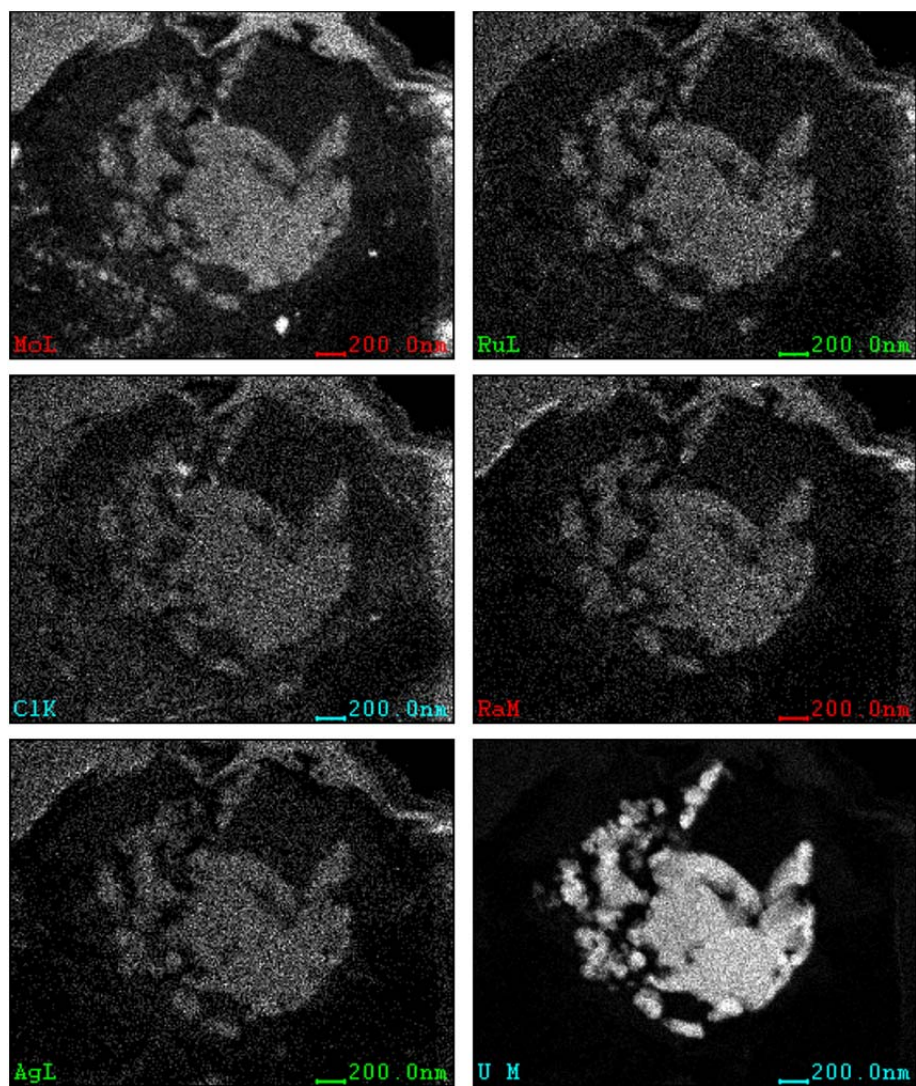


図 4.2.2(2)(ii)-9(2) U 含有パーティクル No.1 の EDS マップ

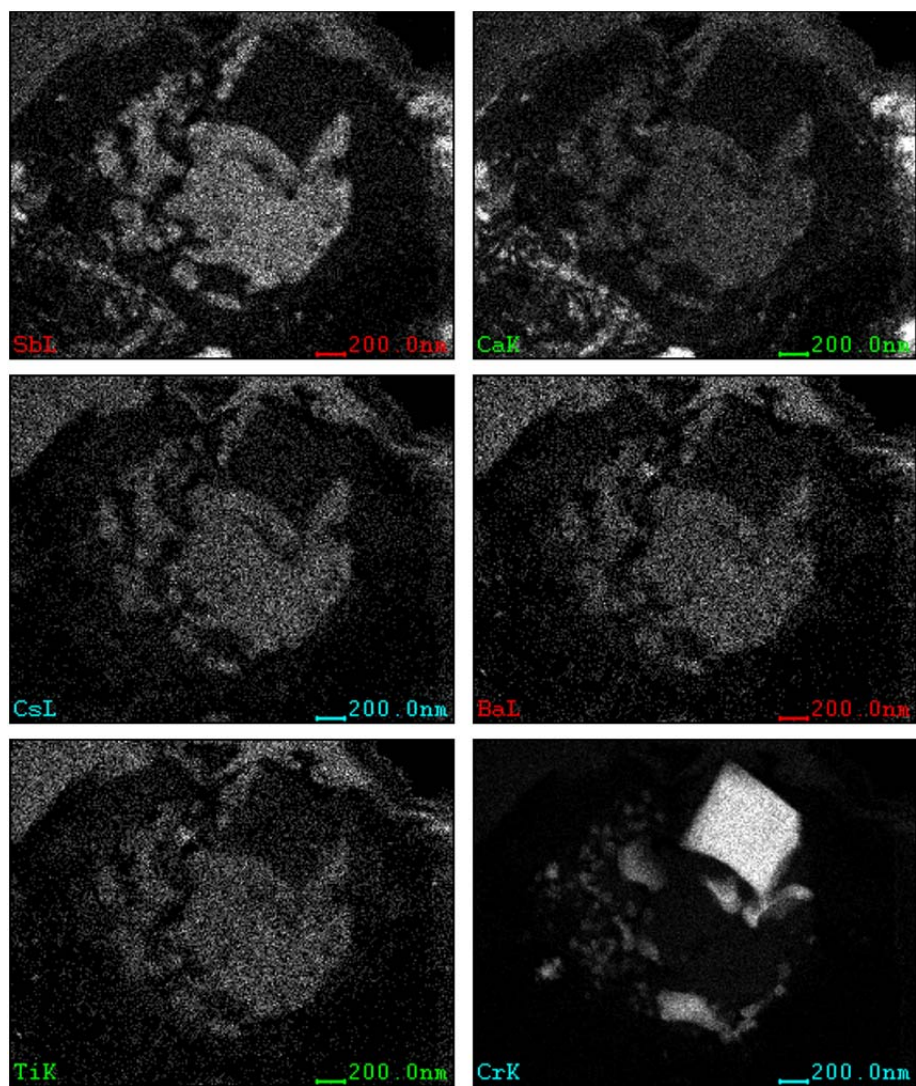


図 4.2.2(2)(ii)-9(3) U 含有パーティクル No.1 の EDS マップ

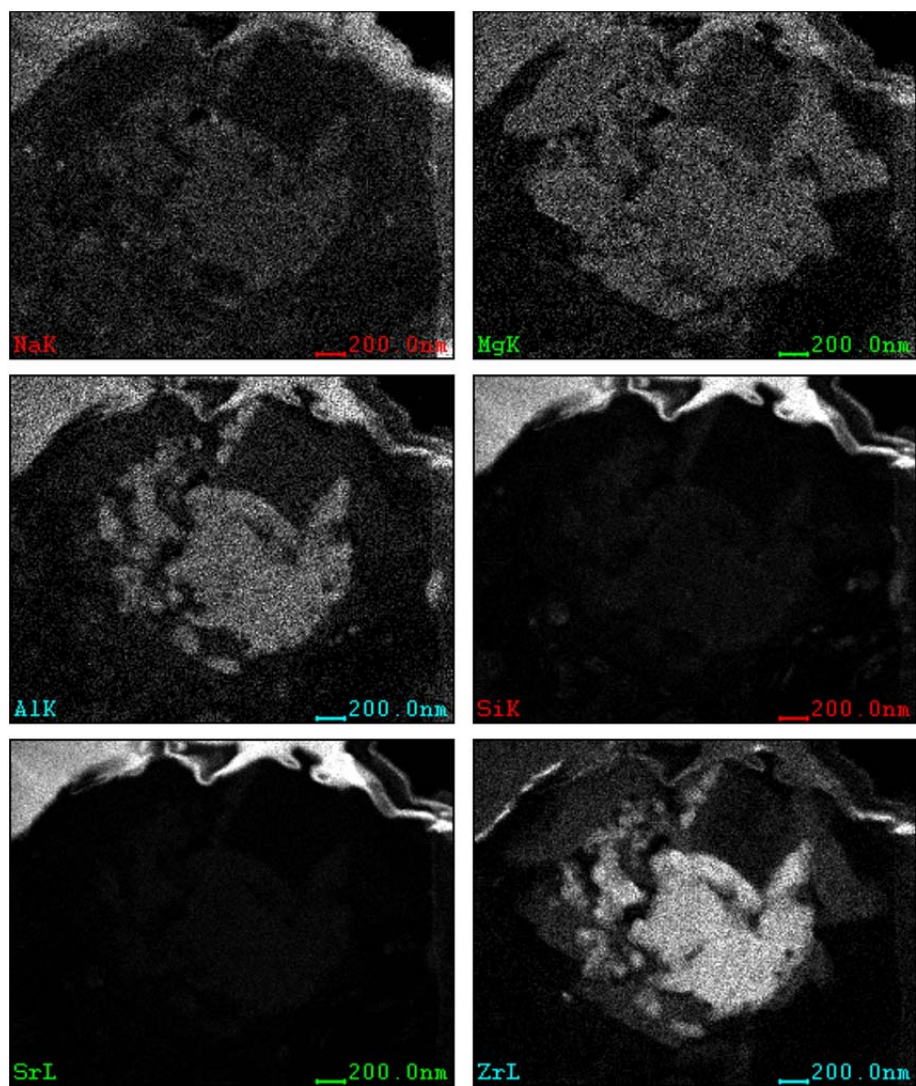


図 4.2.2(2)(ii)-9(4) U 含有パーティクル No.1 の EDS マップ

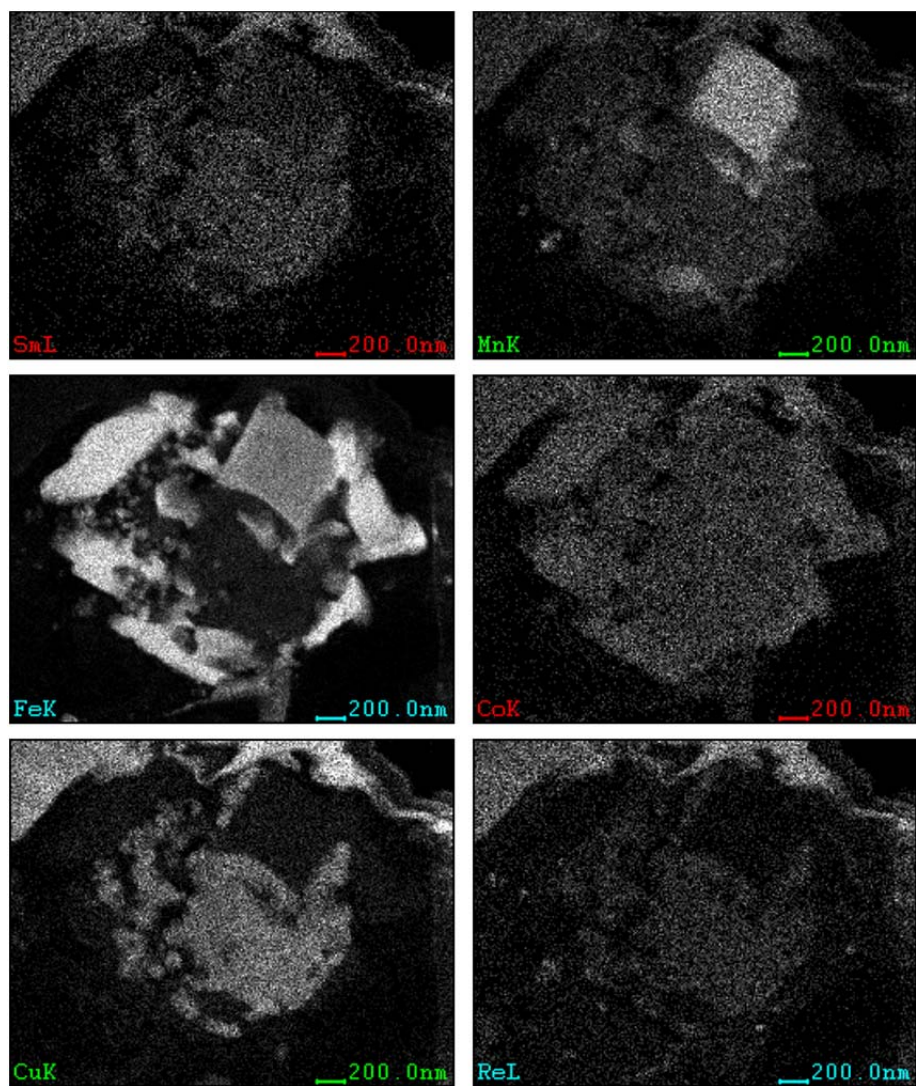


図 4.2.2(2)(ii)-9(5) U 含有パーティクル No.1 の EDS マップ

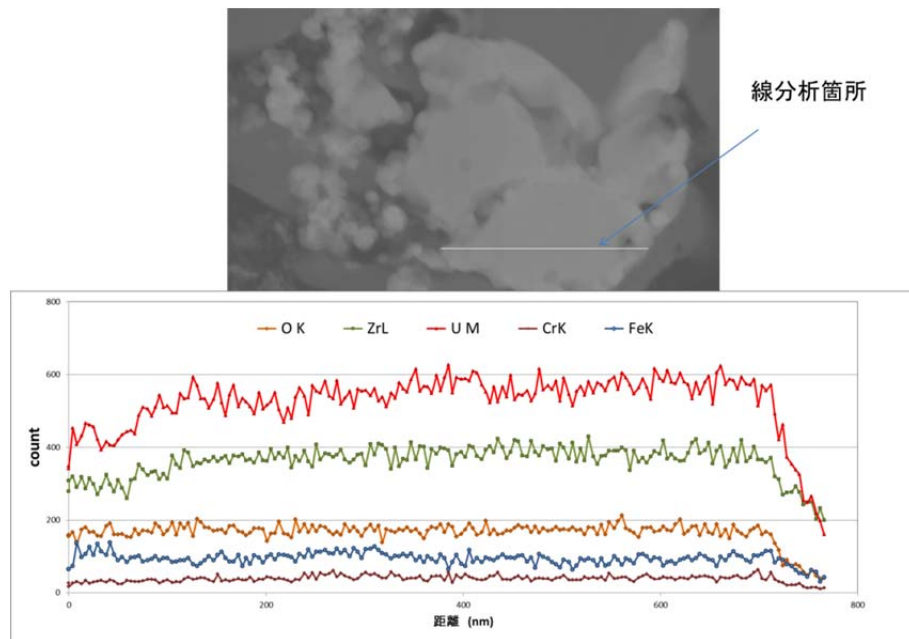


図 4.2.2(2)(ii)-10 U 含有パーティクル No.1 の線分析結果

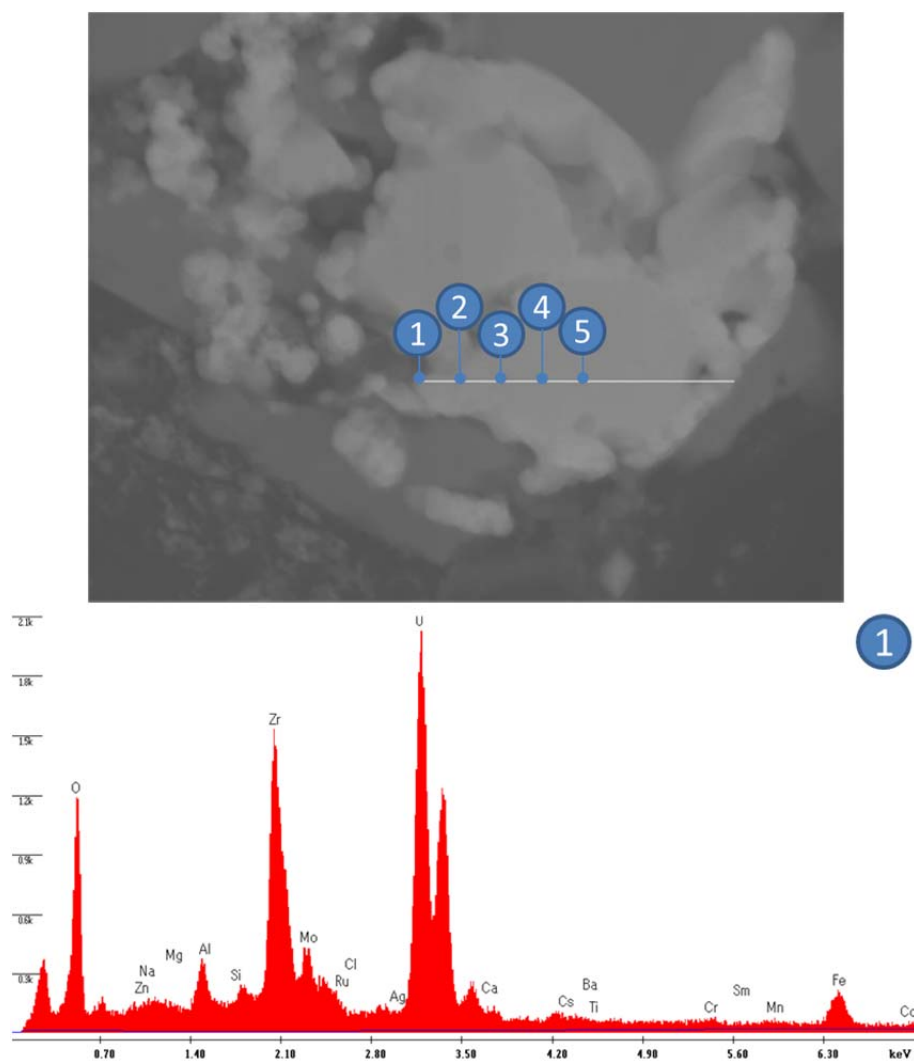


図 4.2.2(2)(ii)-11(1) U 含有パーティクル No.1 における点分析プロファイル

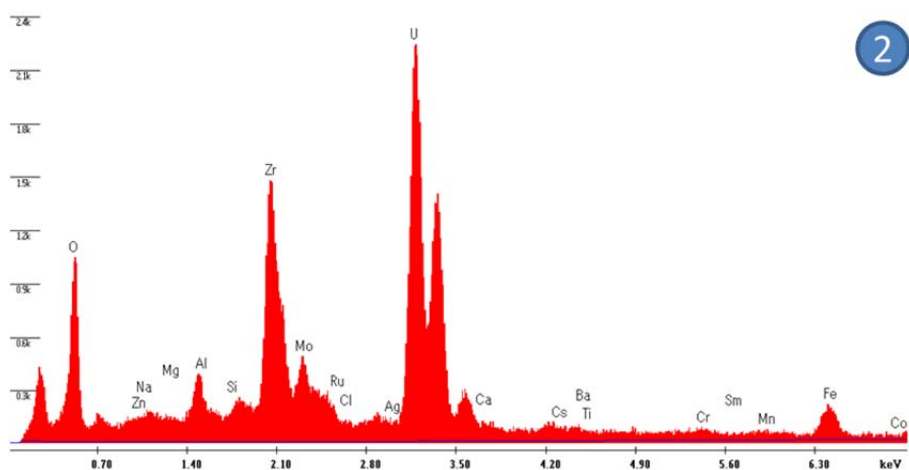


図 4.2.2(2)(ii)-11(2) U 含有パーティクル No.1 における点分析プロファイル

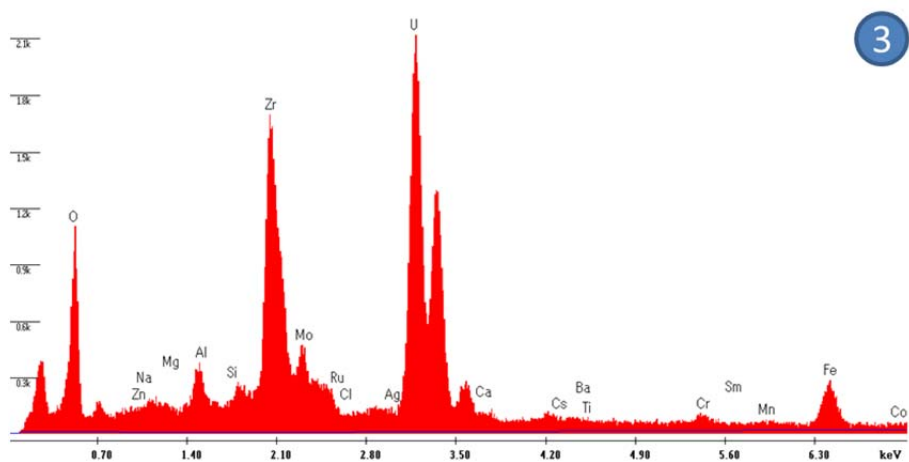


図 4.2.2(2)(ii)-11(3) U 含有パーティクル No.1 における点分析プロファイル

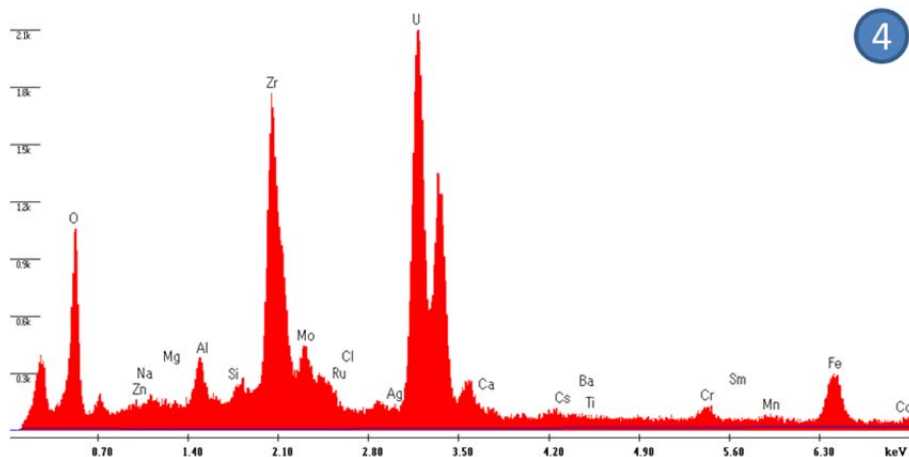


図 4.2.2(2)(ii)-11(4) U 含有パーティクル No.1 における点分析プロフィール

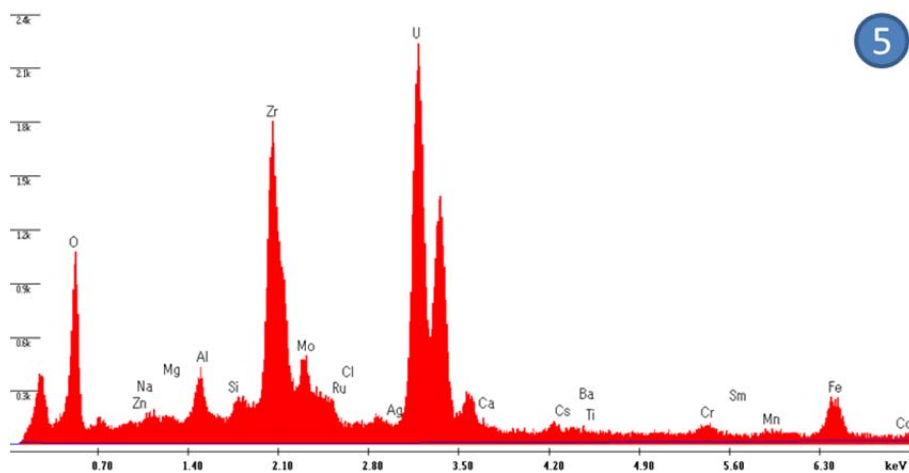


図 4.2.2(2)(ii)-11(5) U 含有パーティクル No.1 における点分析プロフィール

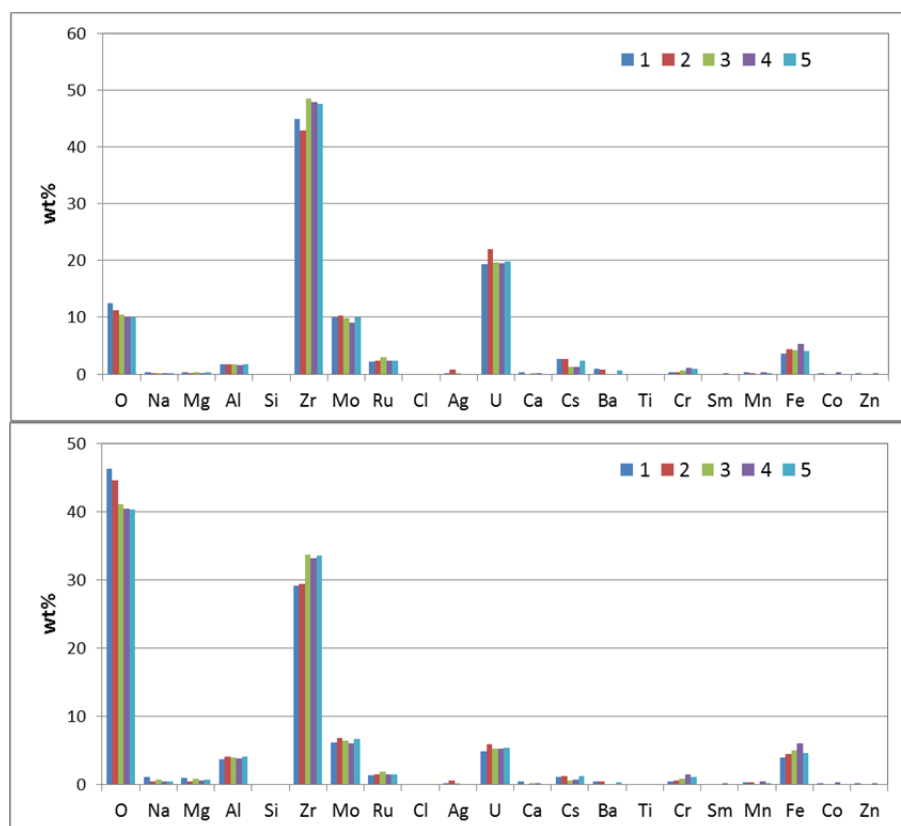


図 4.2.2(2)(ii)-12 U 含有パーティクル No.1 における点分析定量結果

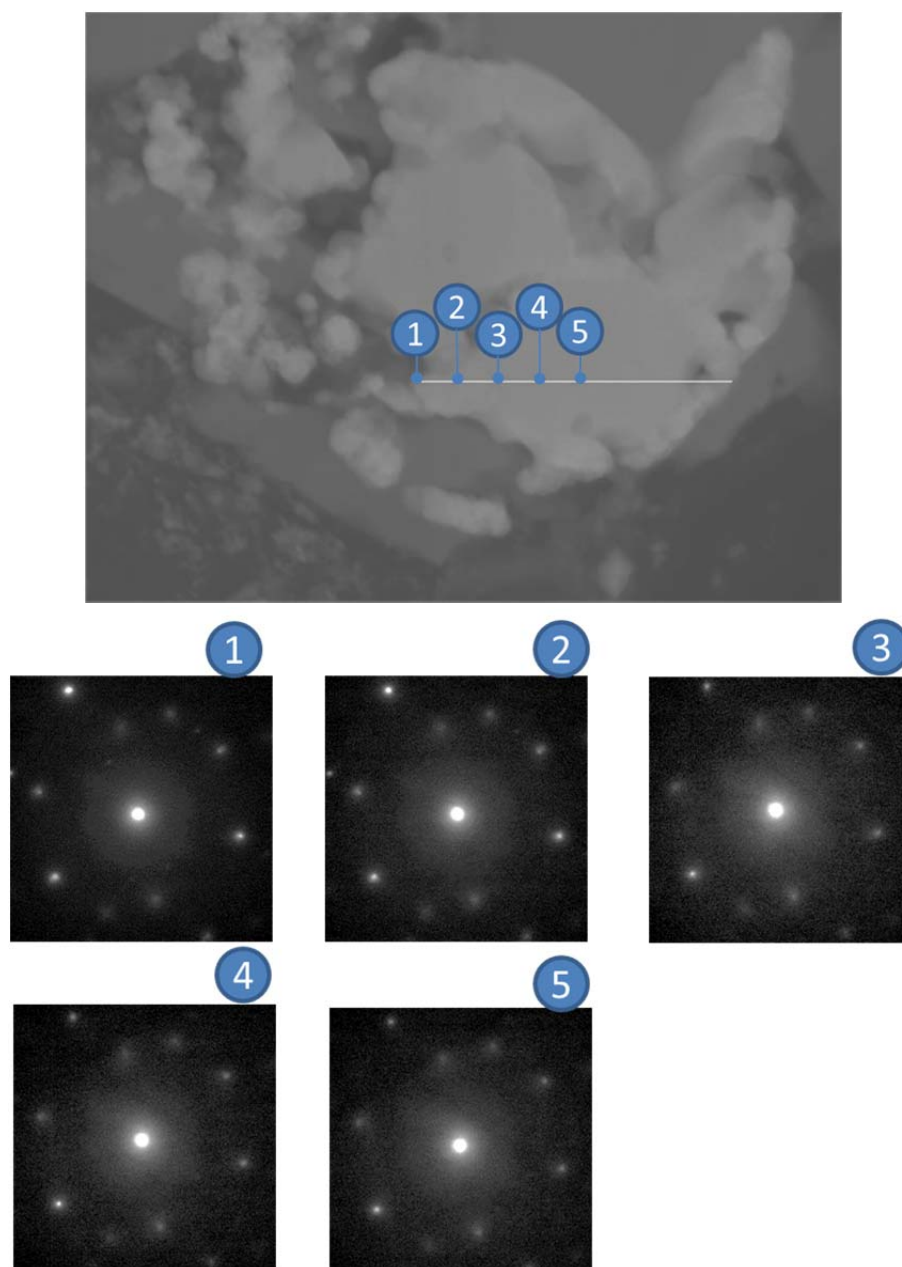


図 4.2.2(2)(ii)-13 U 含有パーティクル No.1 から取得した回折図形

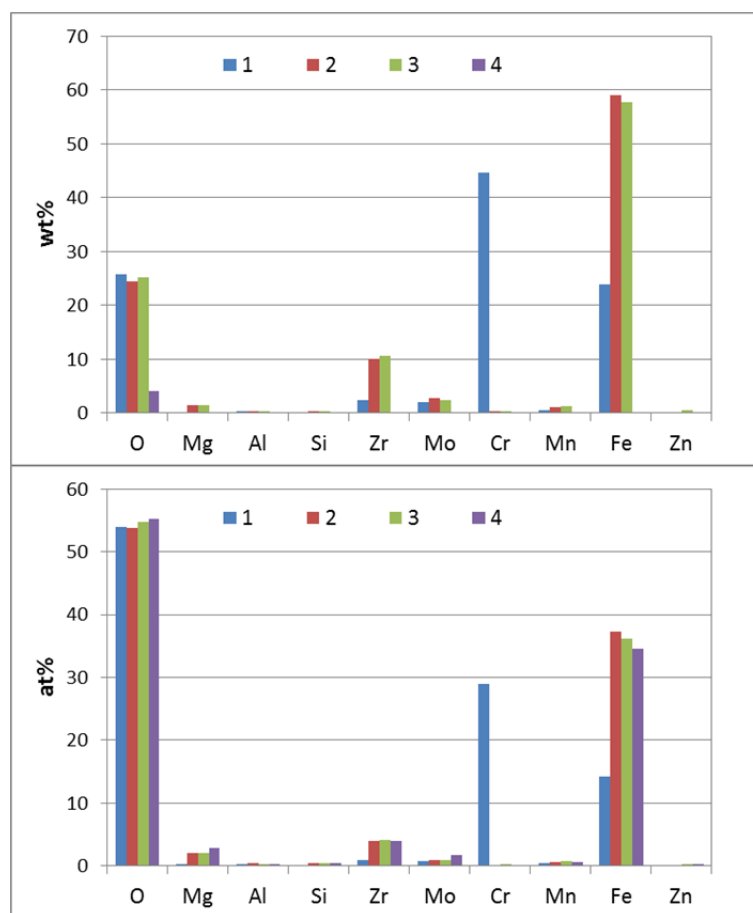
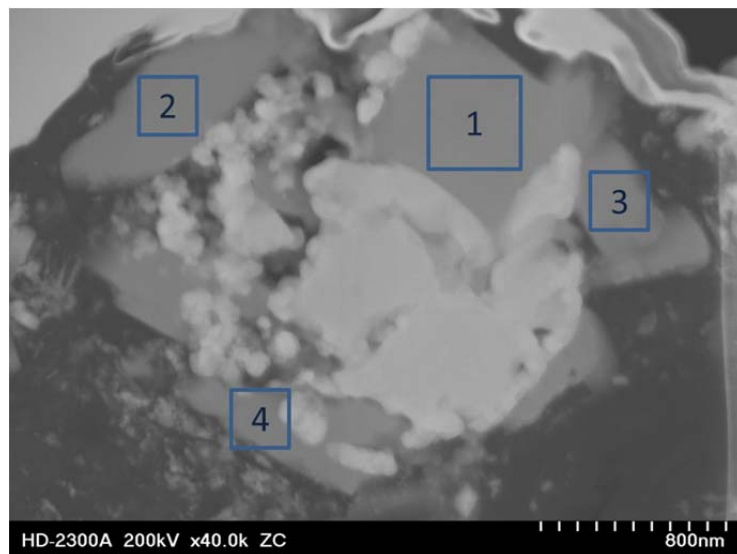


図 4.2.2(2)(ii)-14 U 含有パーティクル No.1 周辺における EDS 分析結果

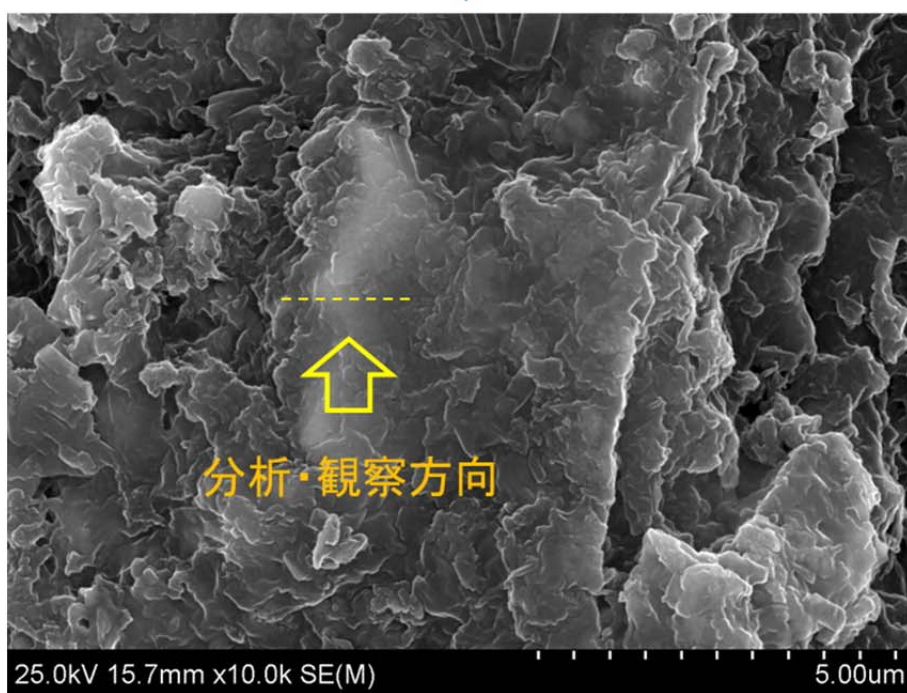
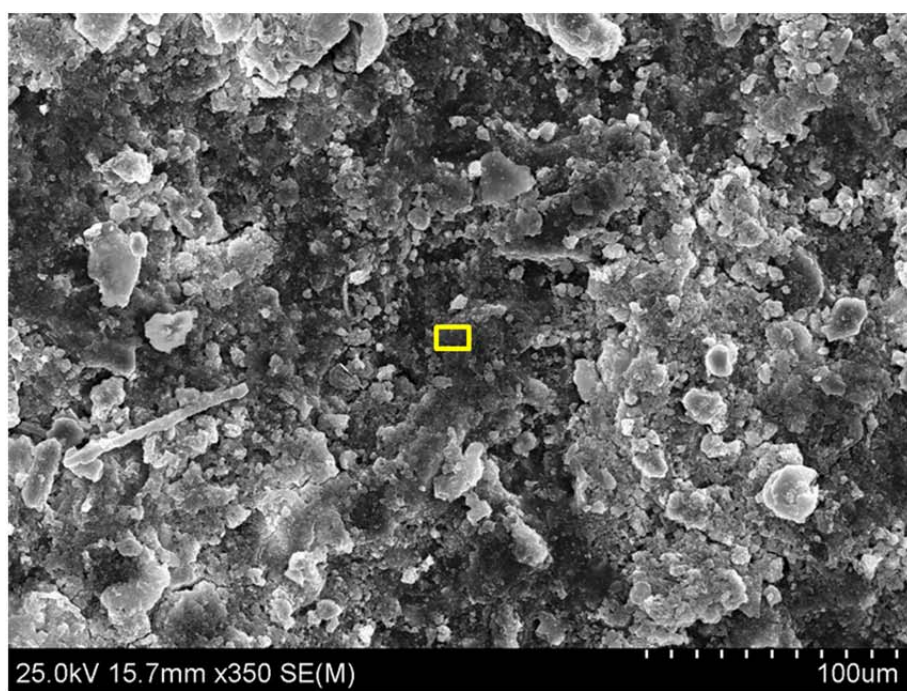
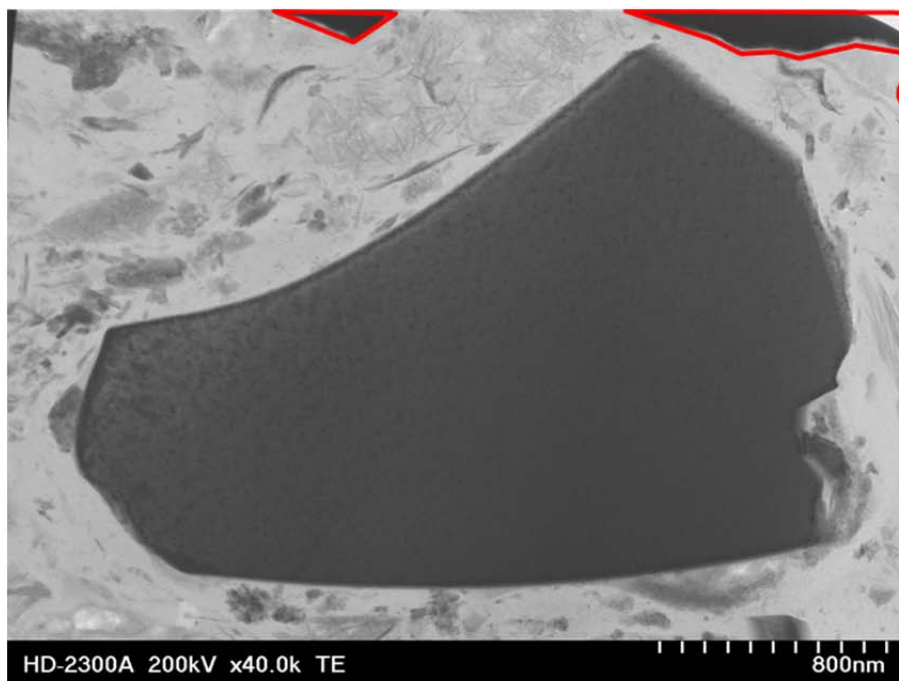
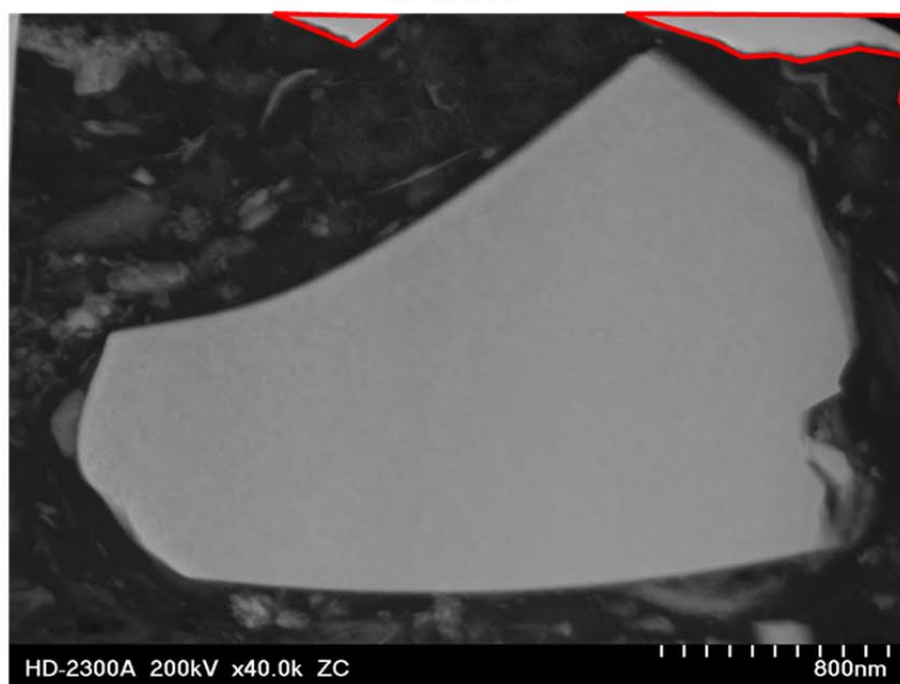


図 4.2.2(2)(ii)-15 U 含有パーティクル No.4 の採取箇所および分析・観察方向



透過像



Zコントラスト像

図 4.2.2(2)(ii)-16 U 含有パーティクルのマイクロ組織
(赤枠は W 保護膜を示す)

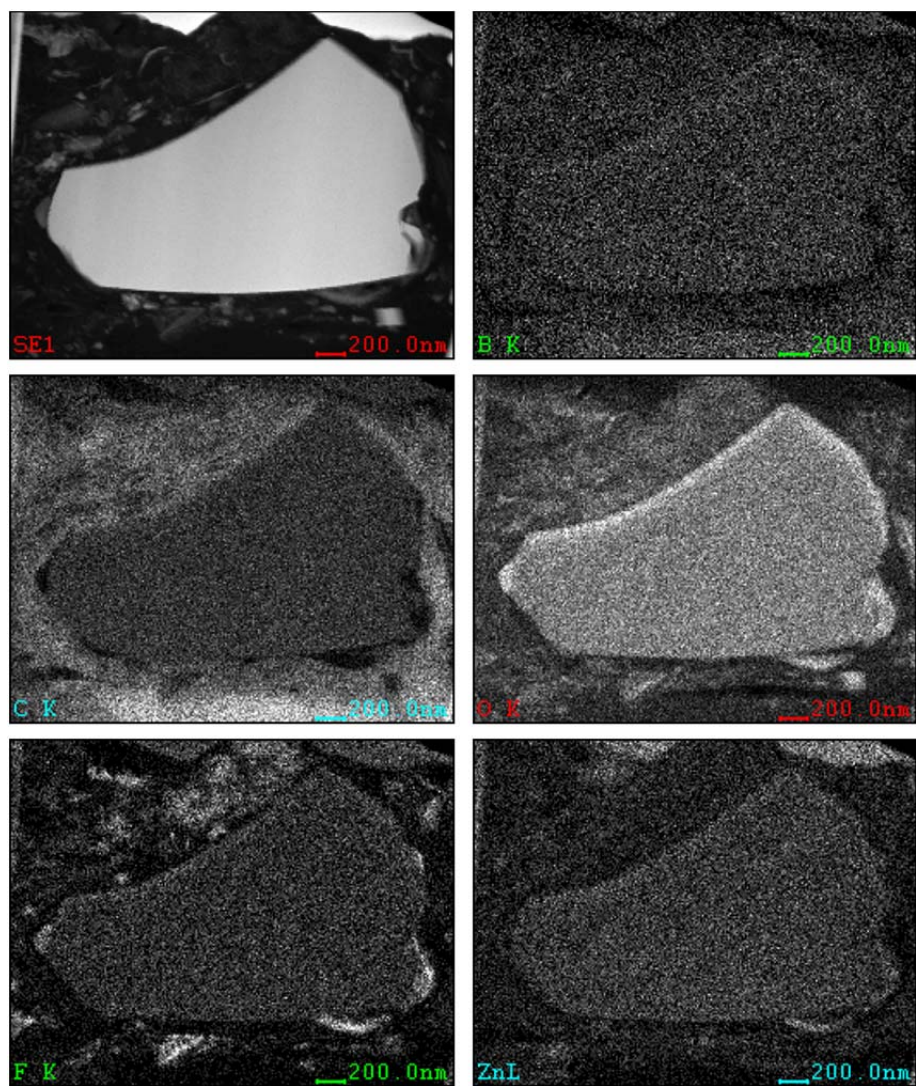


図 4.2.2(2)(ii)-17(1) U 含有パーティクル No.4 の EDS マップ

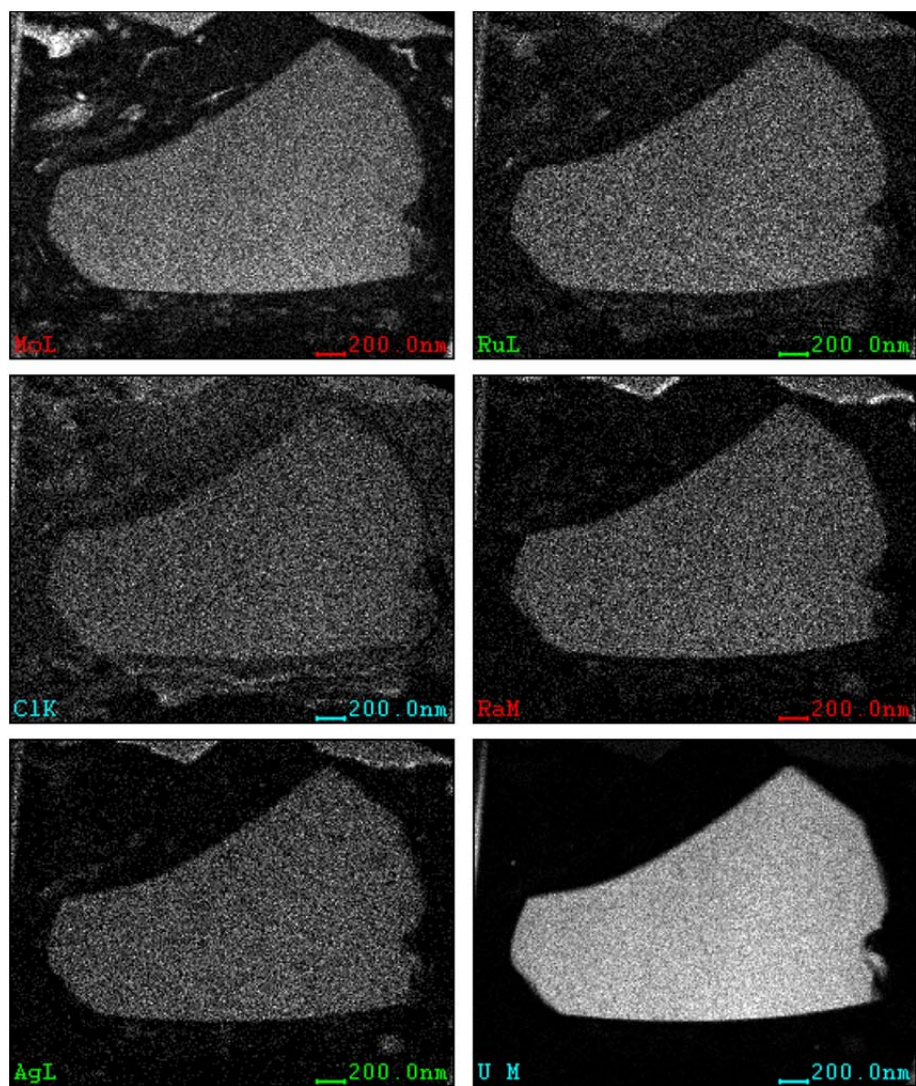


図 4.2.2(2)(ii)-17(2) U 含有パーティクル No.4 の EDS マップ

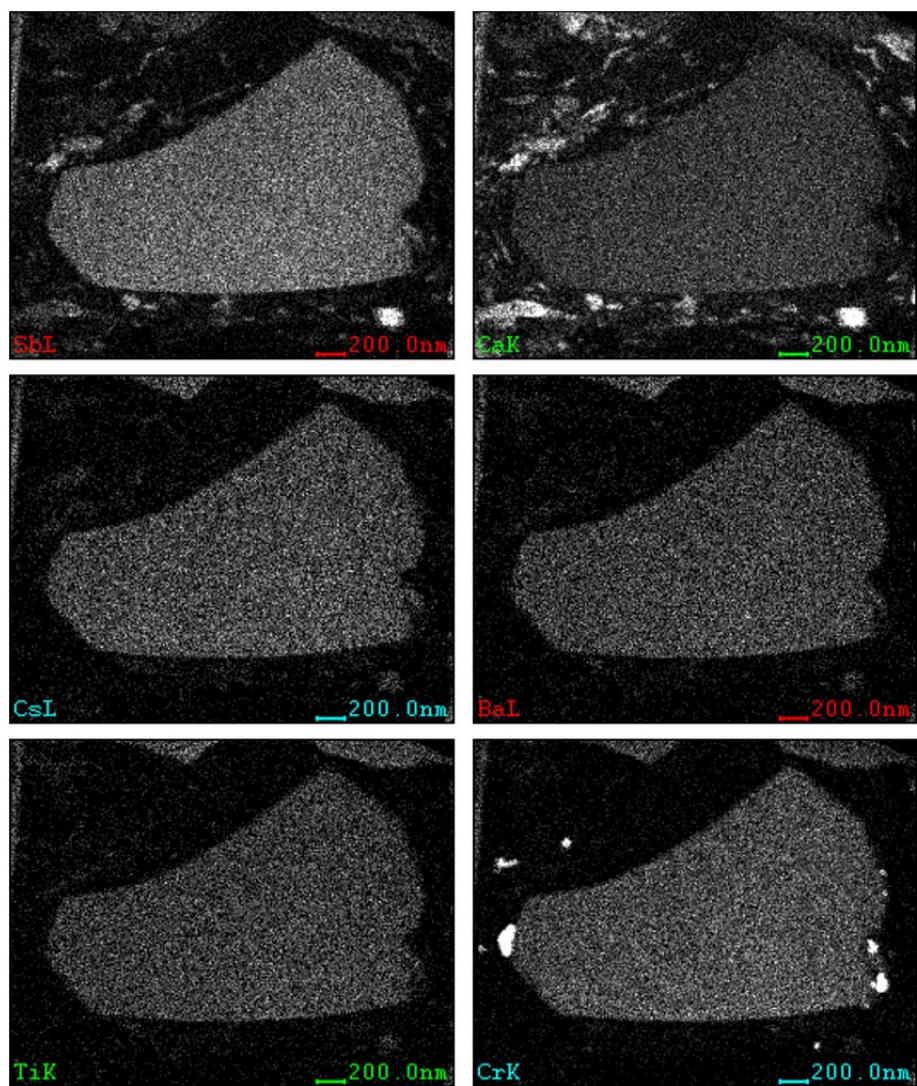


図 4.2.2(2)(ii)-17(3) U 含有パーティクル No.4 の EDS マップ

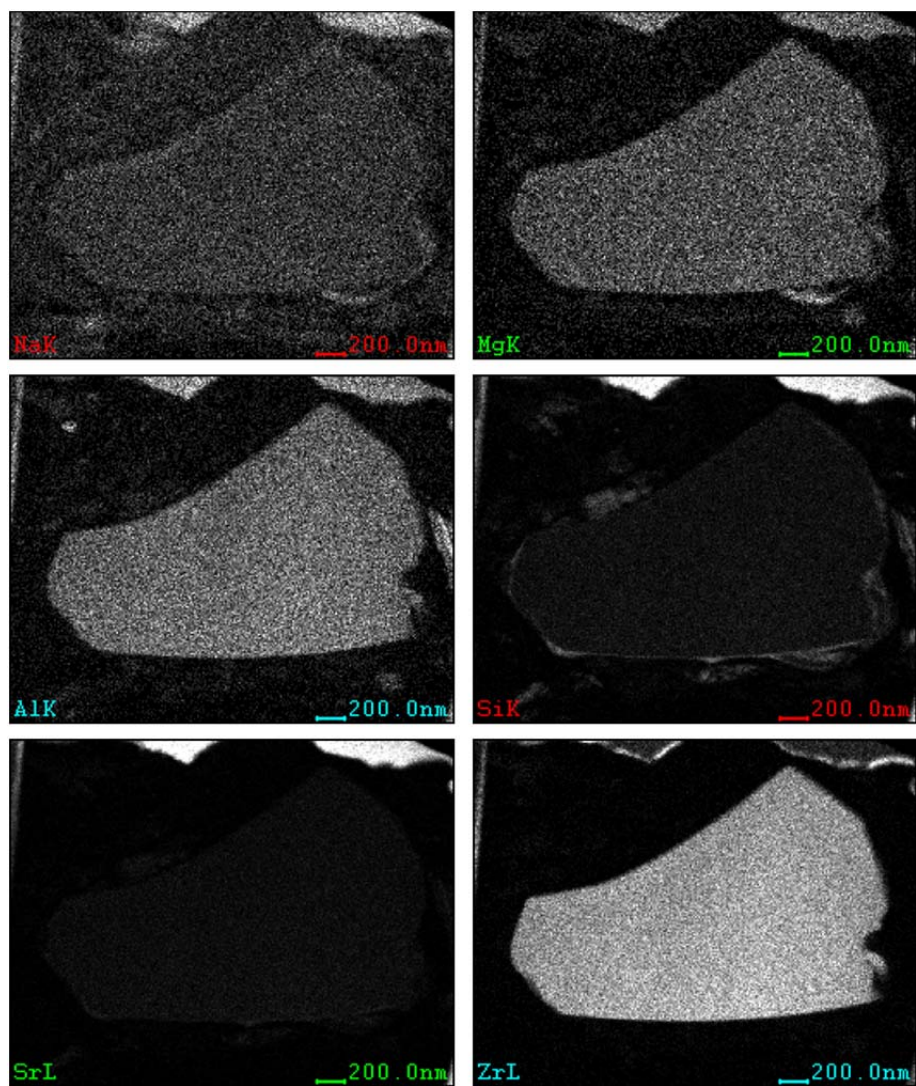


図 4.2.2(2)(ii)-17(4) U 含有パーティクル No.4 の EDS マップ

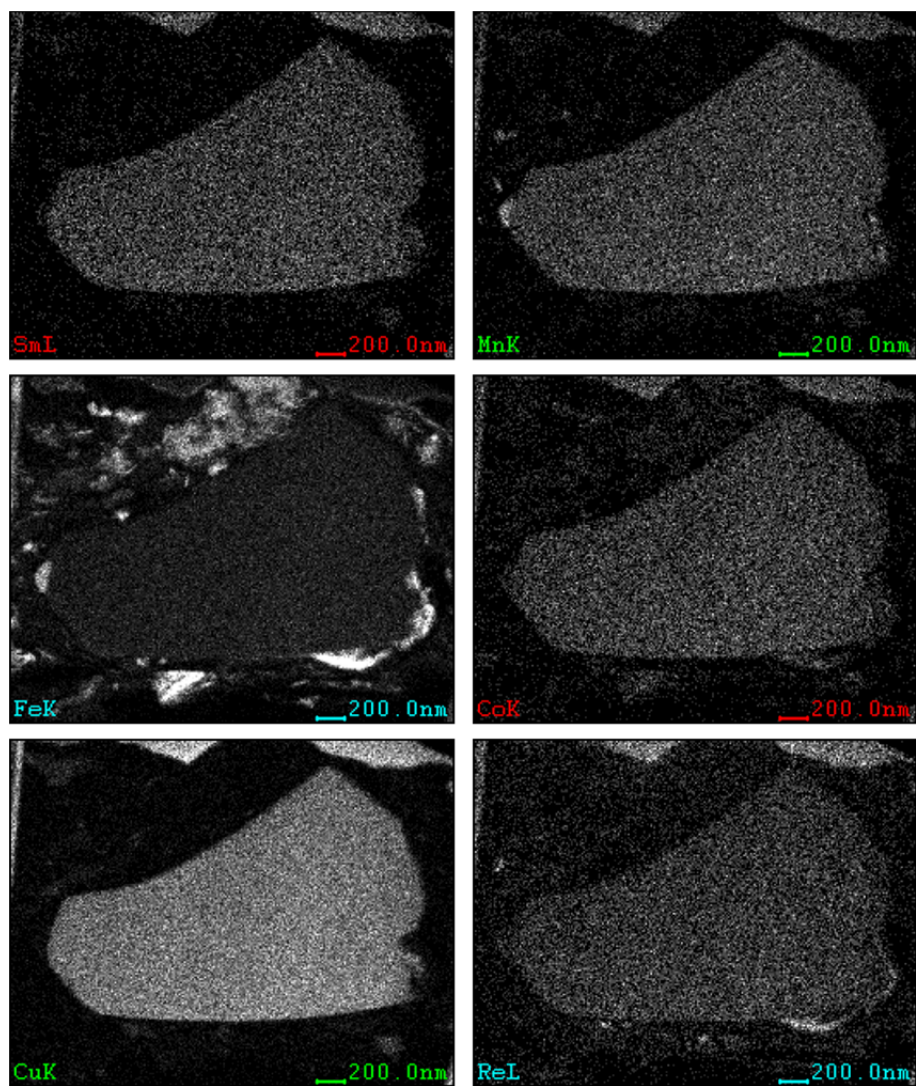
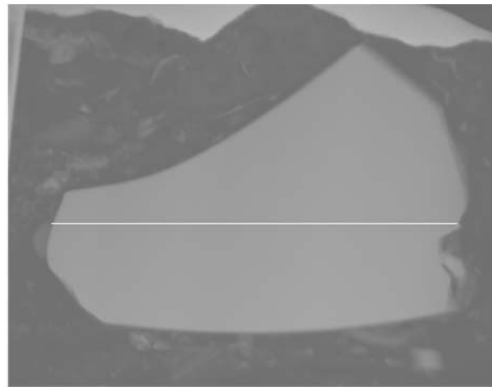


図 4.2.2(2)(ii)-17(5) U 含有パーティクル No.4 の EDS マップ



線分析箇所

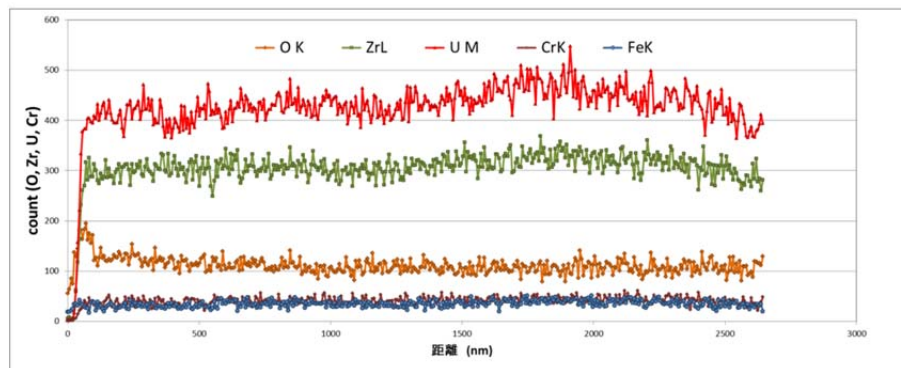
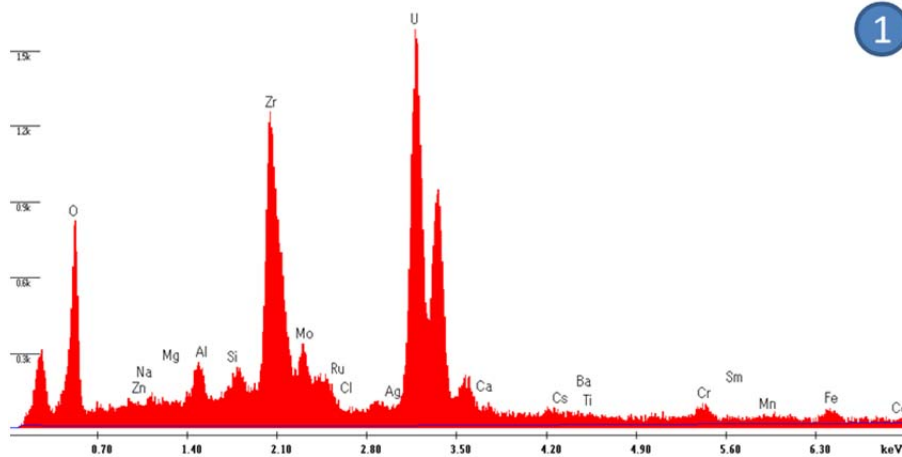


図 4.2.2(2)(ii)-18 U 含有パーティクル No.4 の線分析結果



1

図 4.2.2(2)(ii)-19(1) U 含有パーティクル No.4 における点分析プロファイル

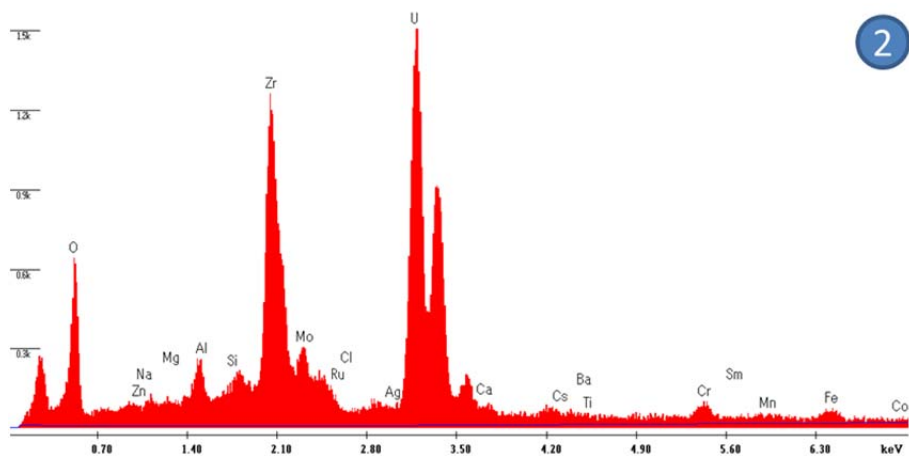


図 4.2.2(2)(ii)-19(2) U 含有パーティクル No.4 における点分析プロファイル

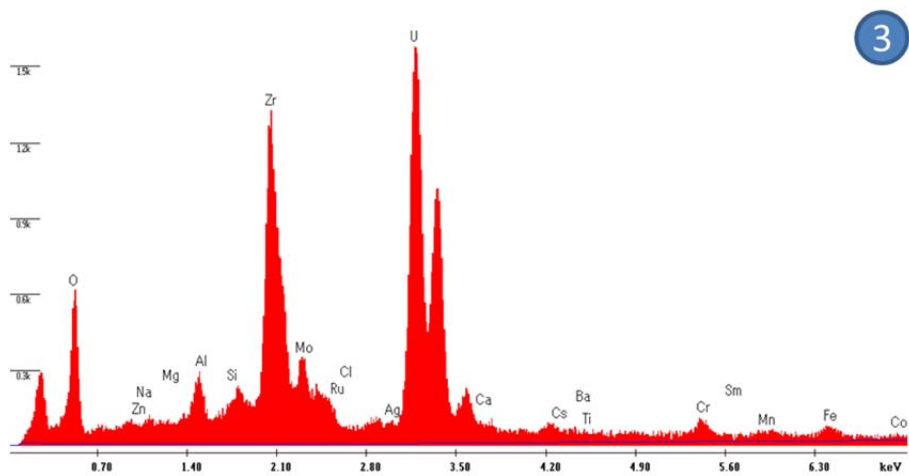


図 4.2.2(2)(ii)-19(3) U 含有パーティクル No.4 における点分析プロファイル

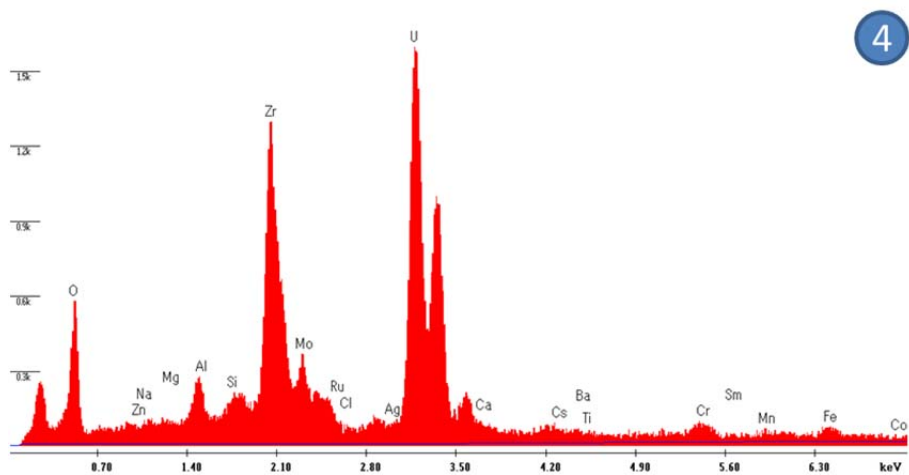


図 4.2.2(2)(ii)-19(4) U 含有パーティクル No.4 における点分析プロファイル

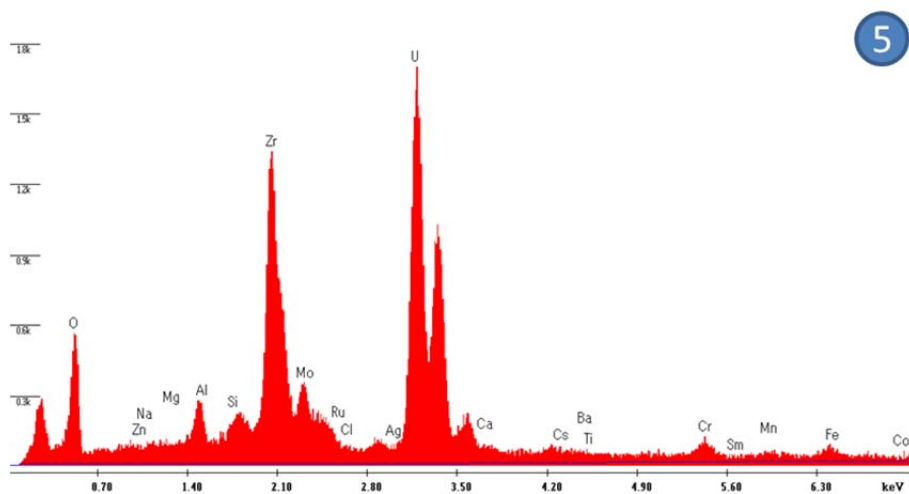


図 4.2.2(2)(ii)-19(5) U 含有パーティクル No.4 における点分析プロファイル

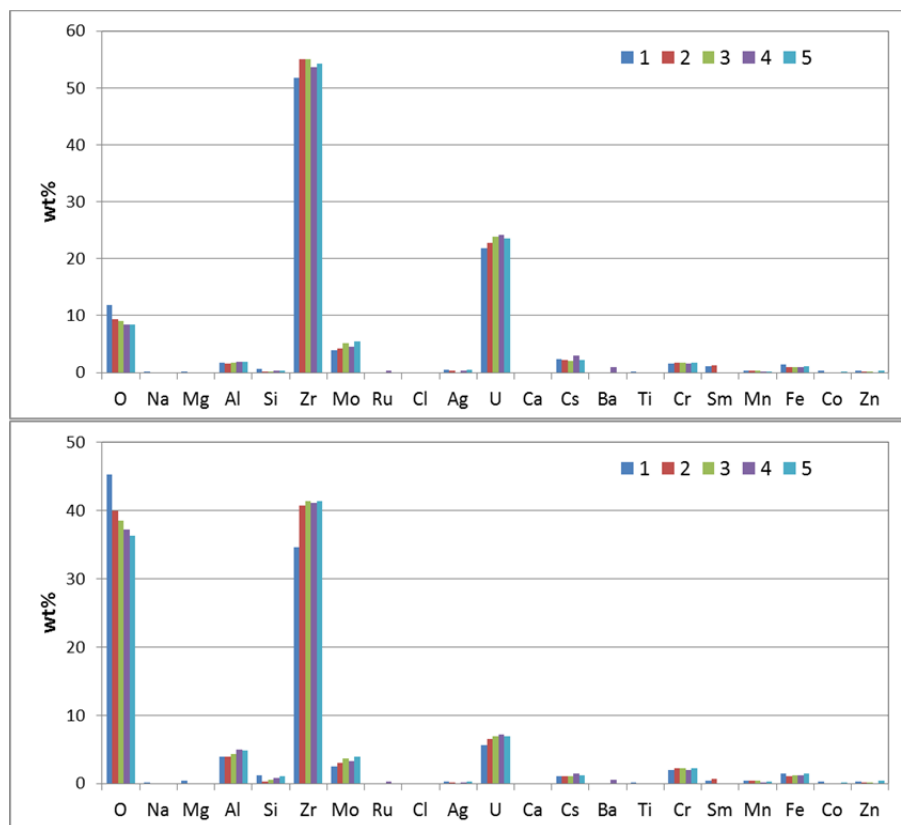


図 4.2.2(2)(ii)-20 U 含有パーティクル No.4 における点分析定量結果

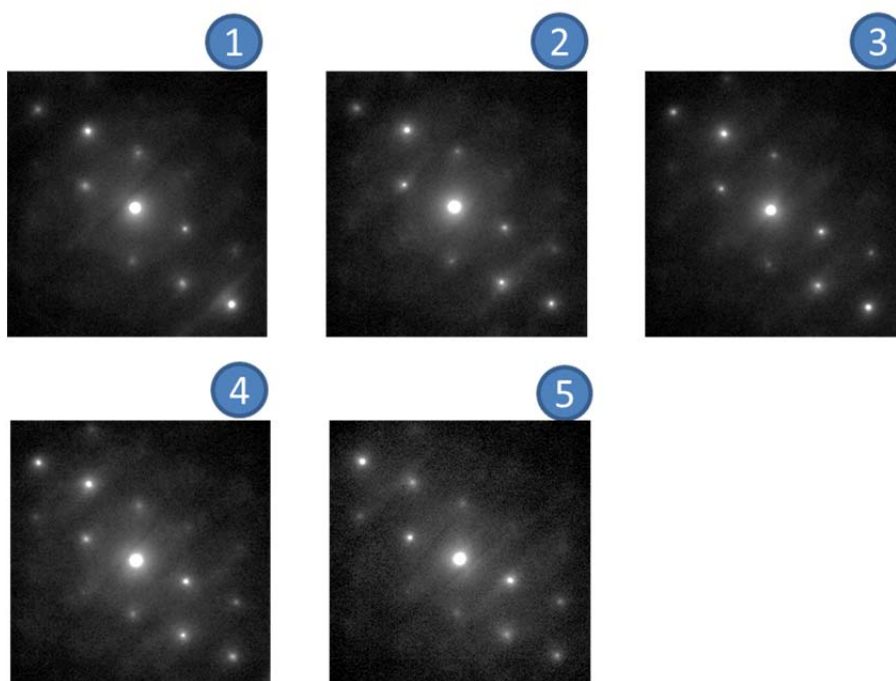


図 4.2.2(2)(ii)-21 U 含有パーティクル No.4 から取得した回折図形

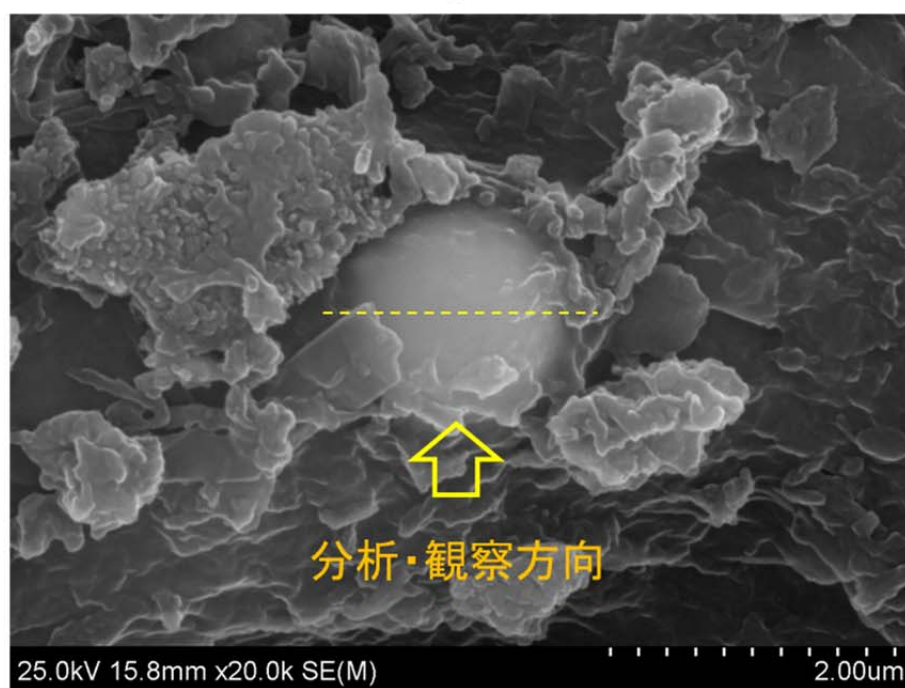
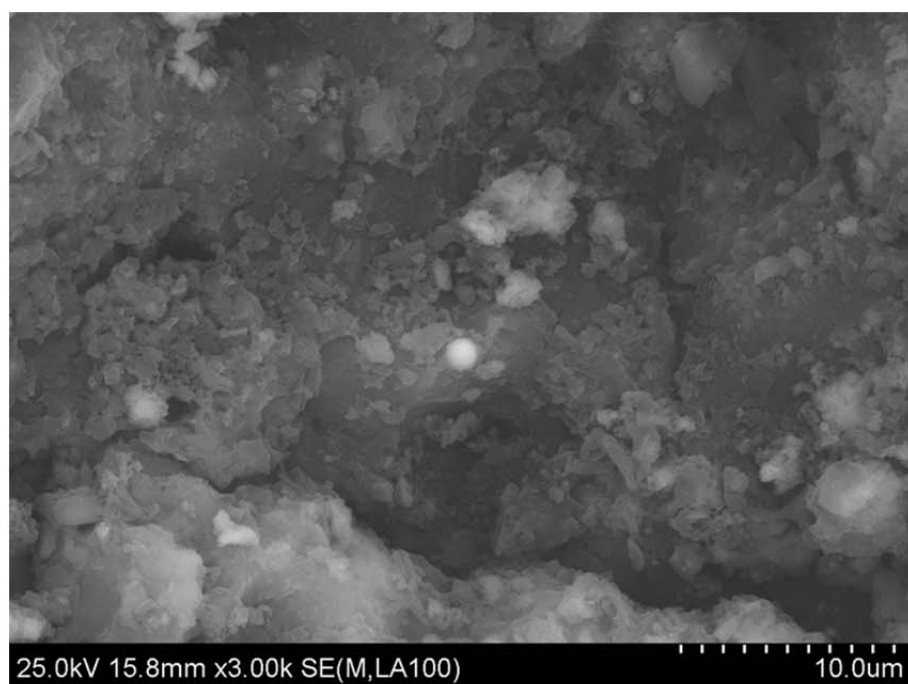
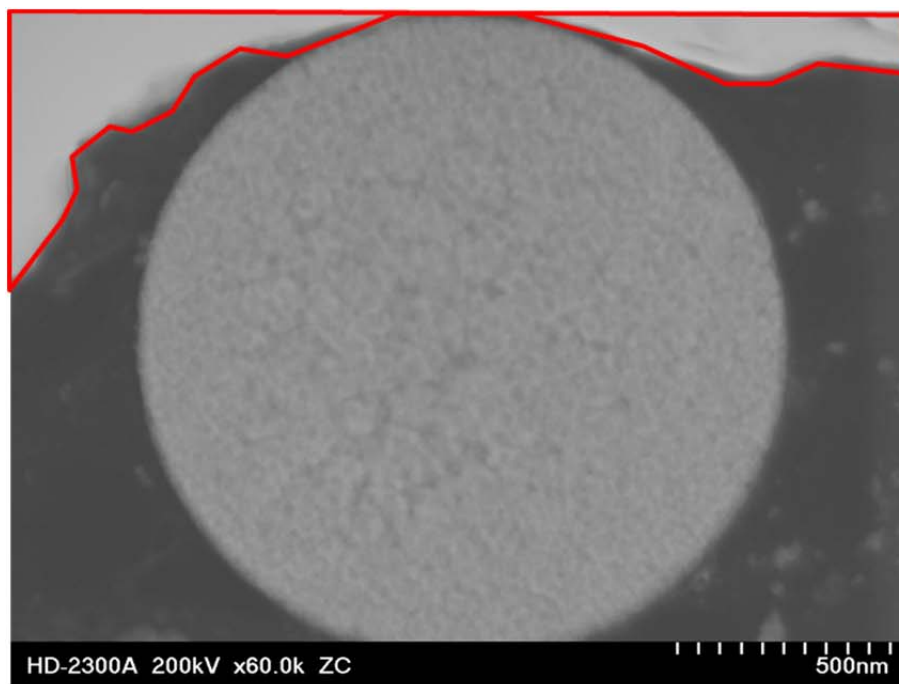
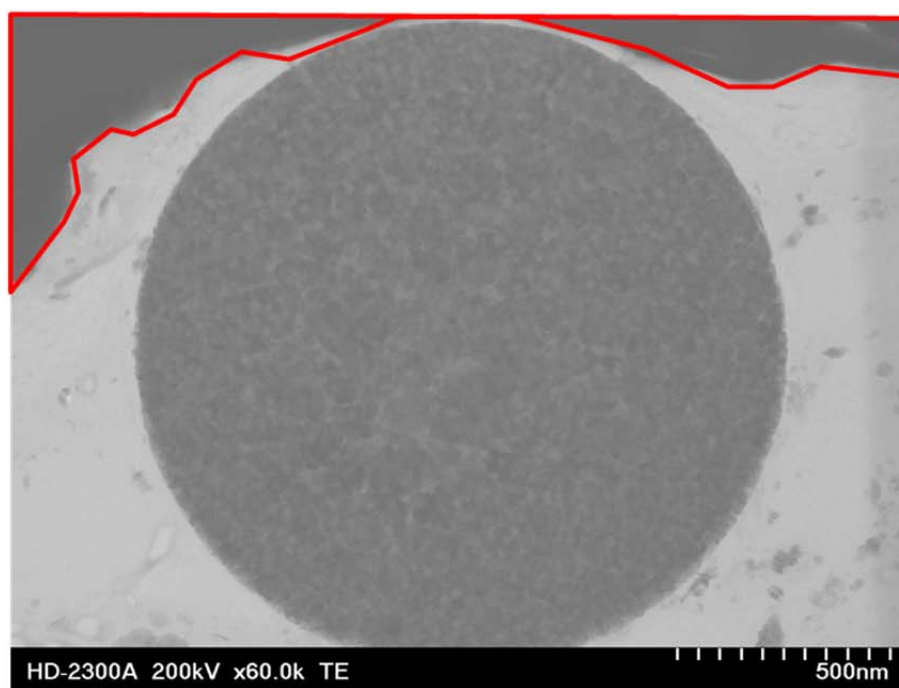


図 4.2.2(2)(ii)-22 U 含有パーティクル No.5 の採取箇所および分析・観察方向



透過像



Zコントラスト像

図 4.2.2(2)(ii)-23 U 含有パーティクル No.5 のマイクロ組織
(赤枠は W 保護膜を示す)

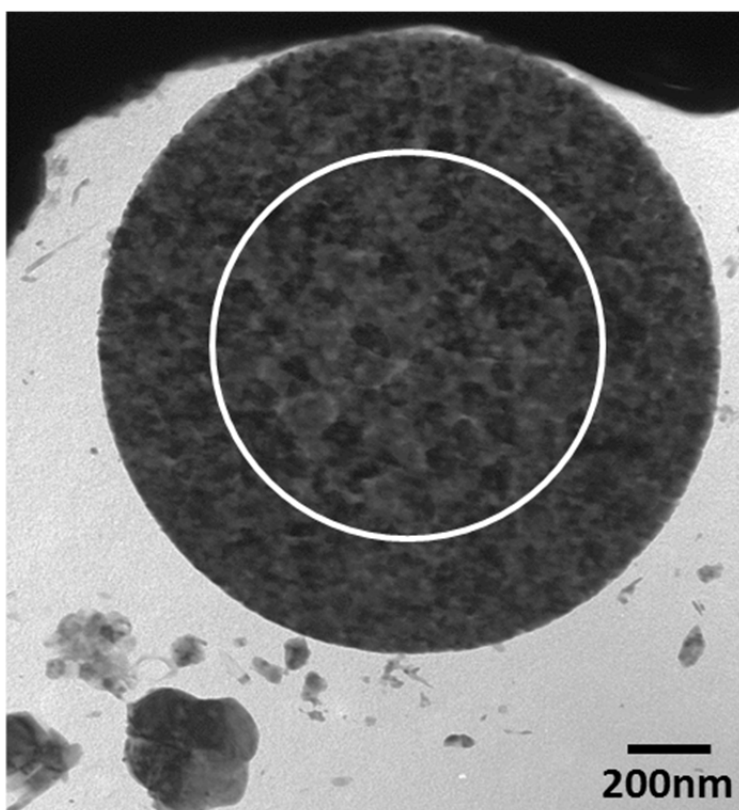
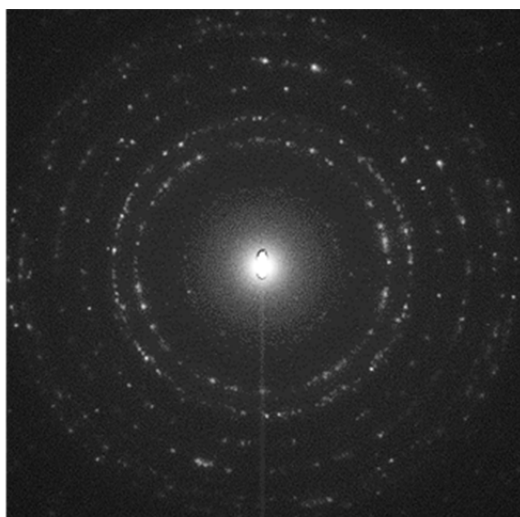


図 4.2.2(2)(ii)-24 U 含有パーティクル No.5 から取得した回折像
 (明視野像 (下) の○部分から回折像を取得した)

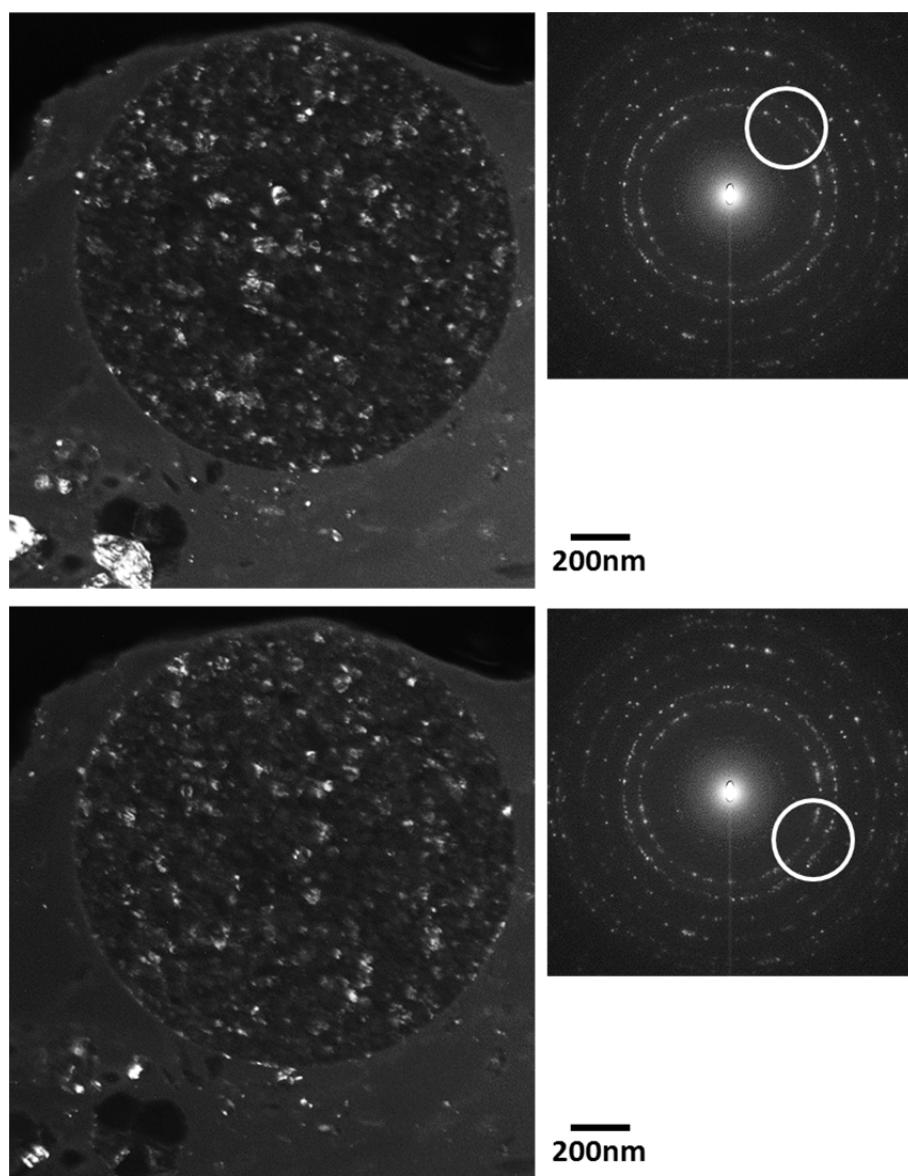


図 4.2.2(2)(ii)-25 U 含有パーティクル No.5 の暗視野像
 (回折像の○の範囲の回折斑点から結像した暗視野像)

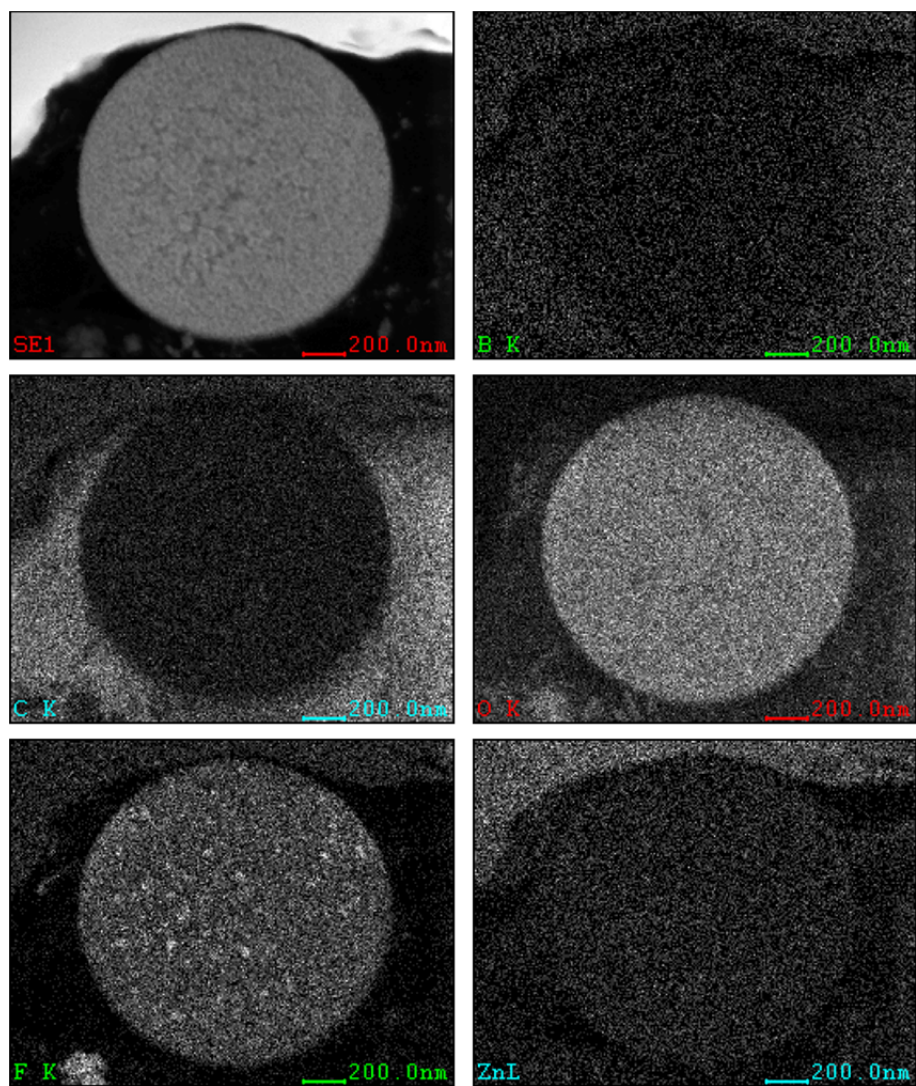


図 4.2.2(2)(ii)-26(1) U 含有パーティクル No.5 の EDS マップ

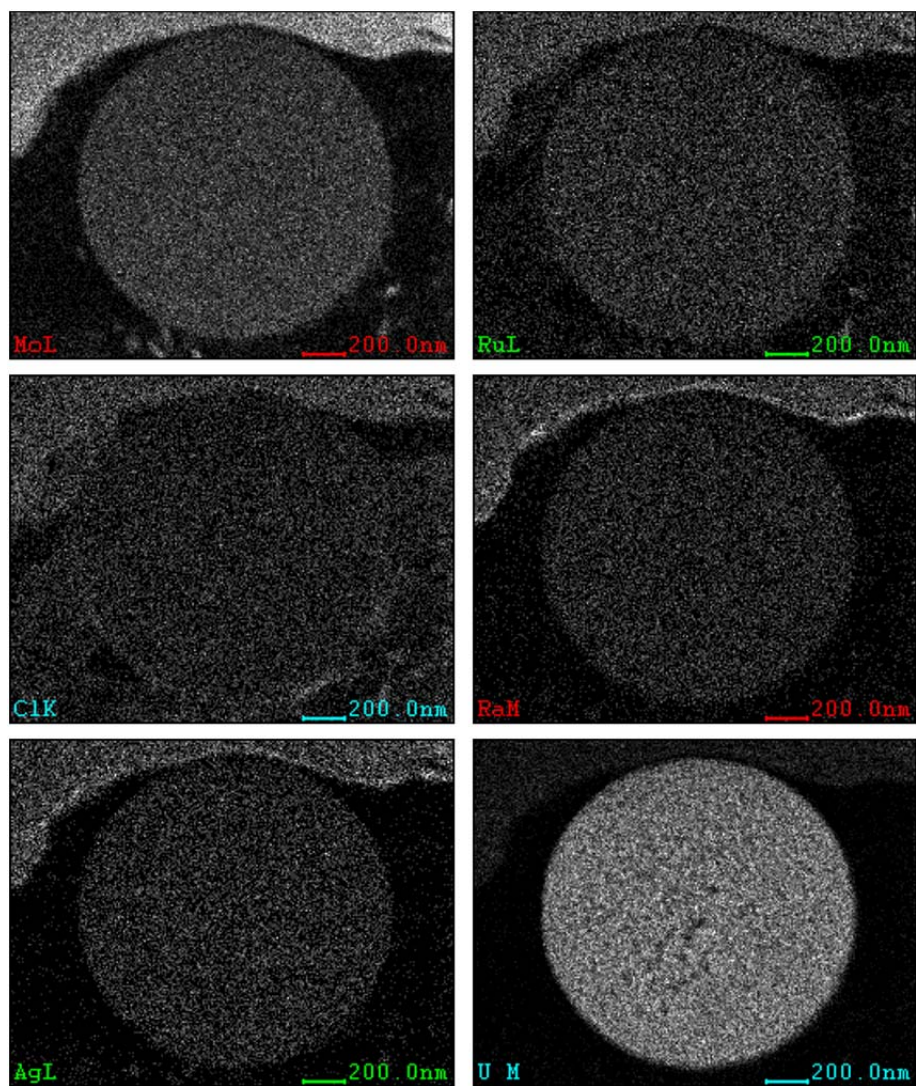


図 4.2.2(2)(ii)-26(2) U 含有パーティクル No.5 の EDS マップ

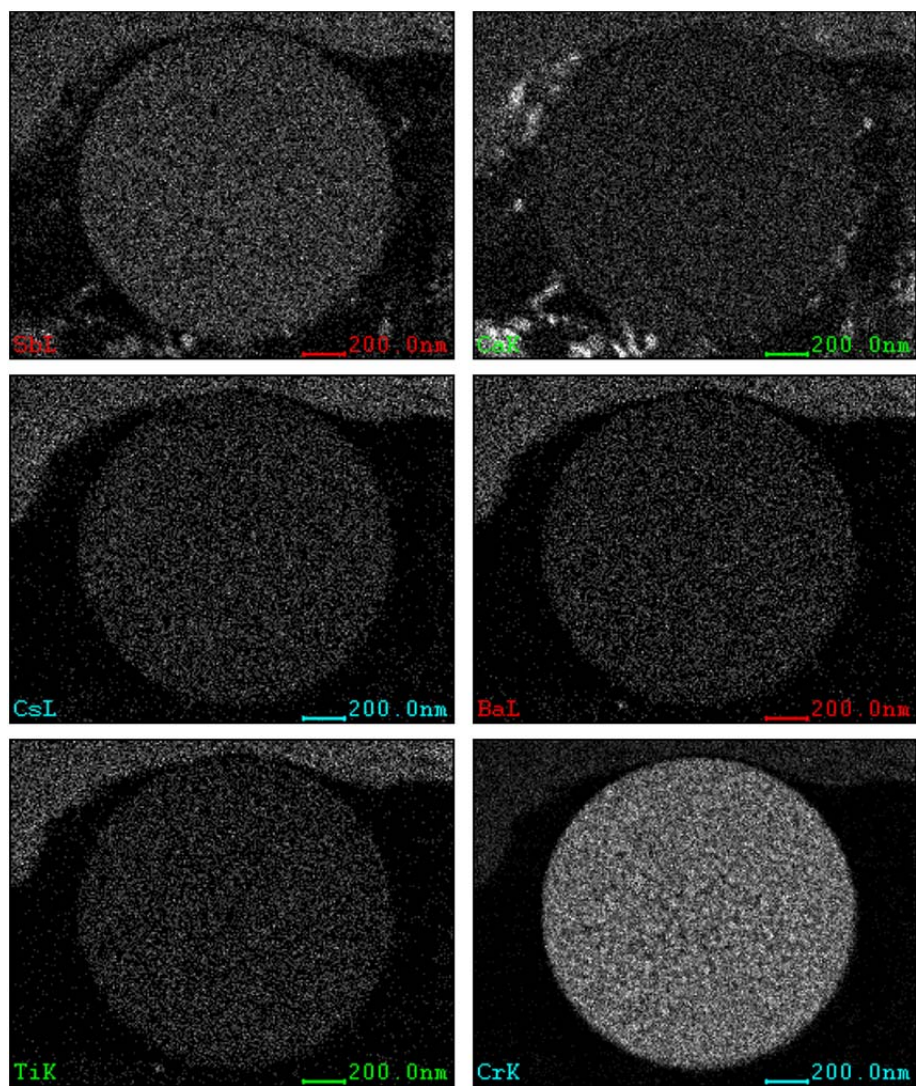


図 4.2.2(2)(ii)-26(3) U 含有パーティクル No.5 の EDS マップ

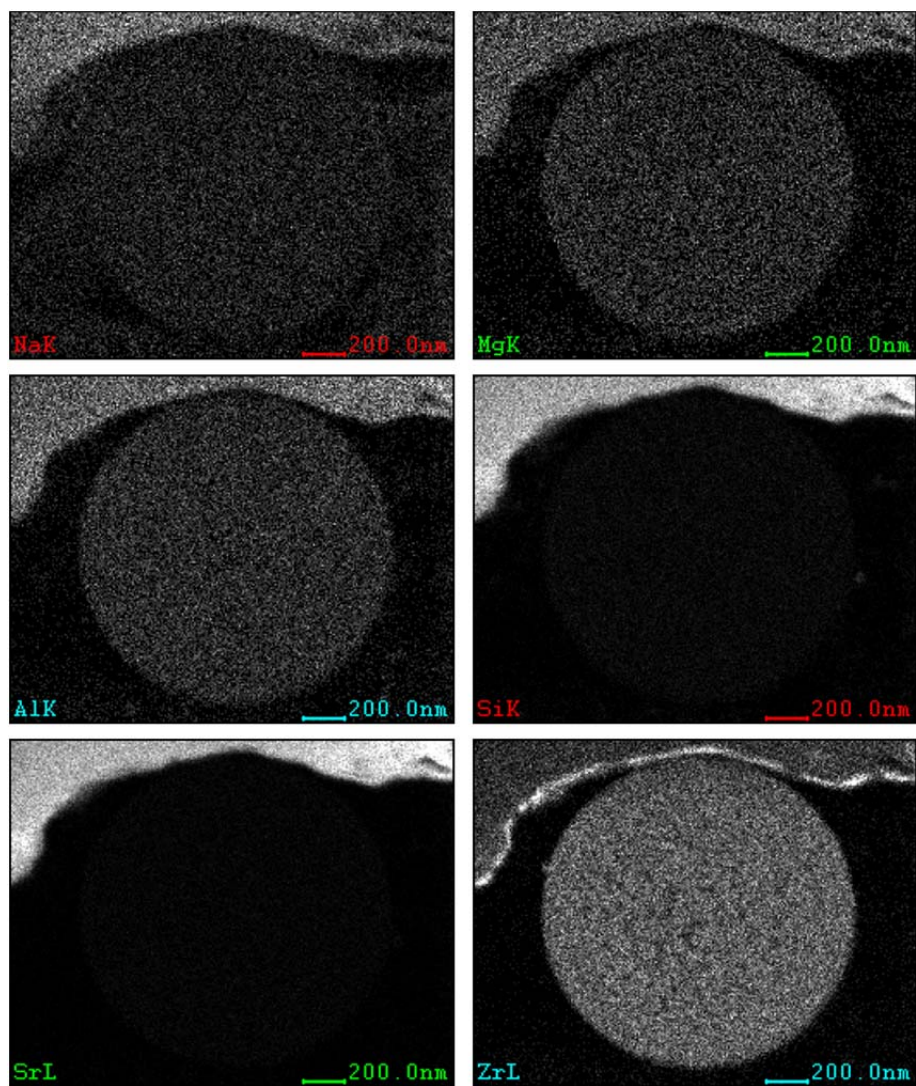


図 4.2.2(2)(ii)-26(4) U 含有パーティクル No.5 の EDS マップ

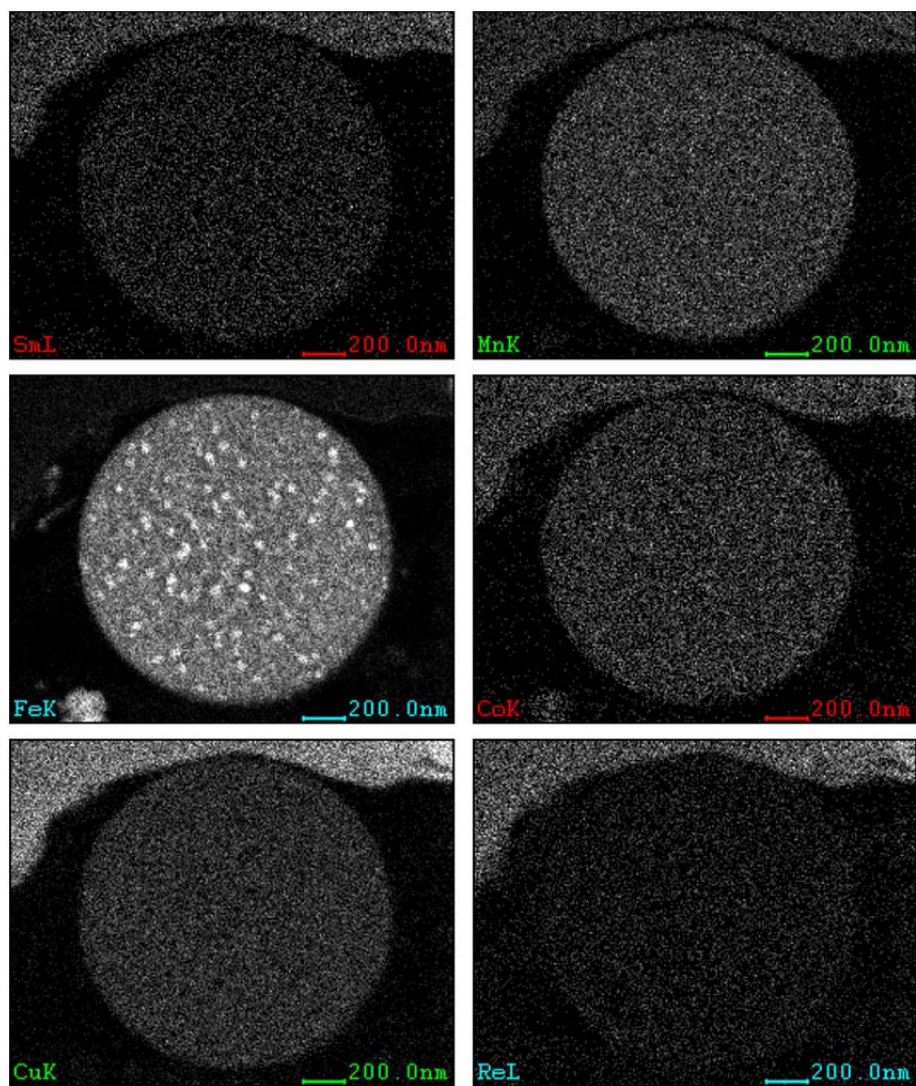


図 4.2.2(2)(ii)-26(5) U 含有パーティクル No.5 の EDS マップ

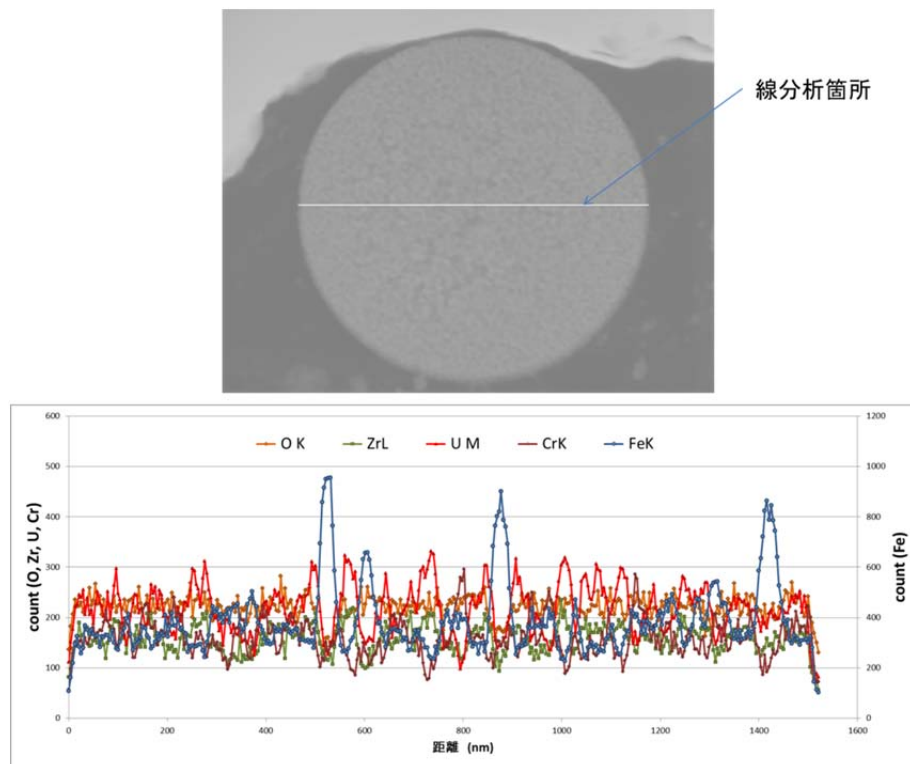


図 4.2.2(2)(ii)-27 U 含有パーティクル No.5 の線分析結果

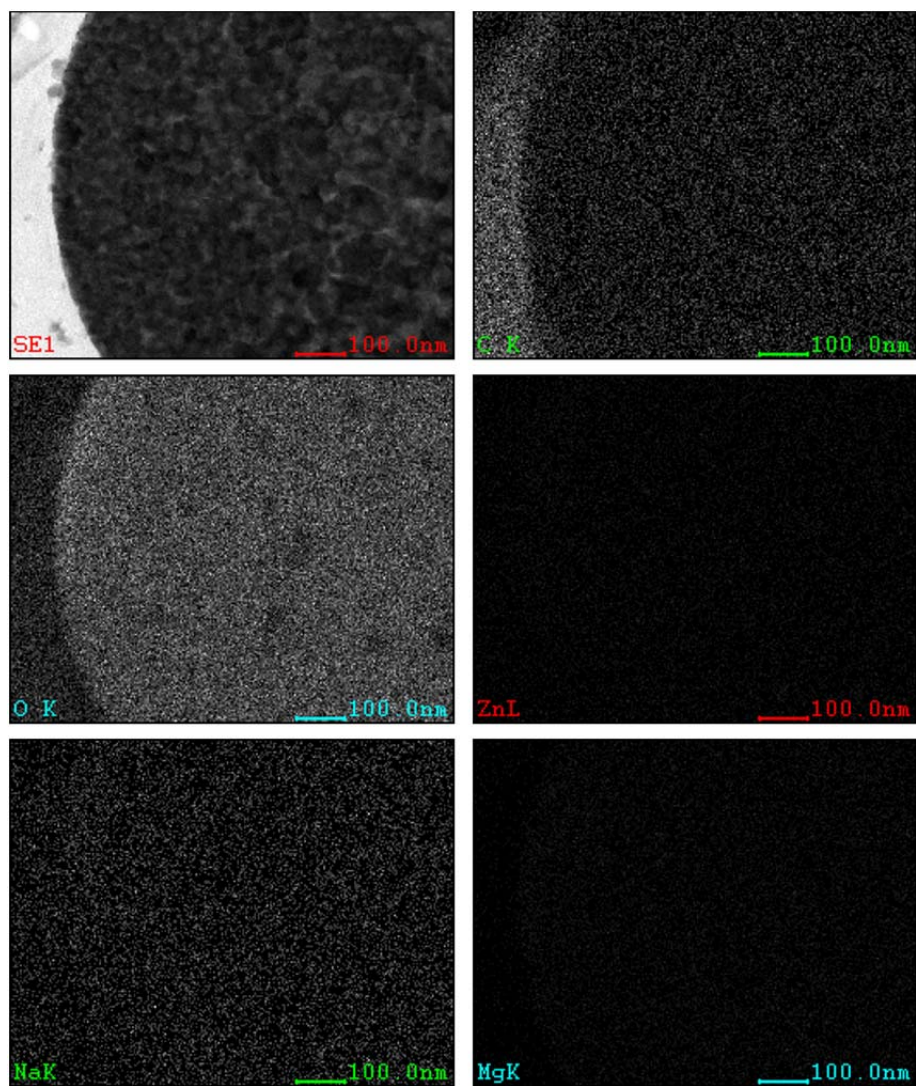


図 4.2.2(2)(ii)-28(1) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (カウント数)

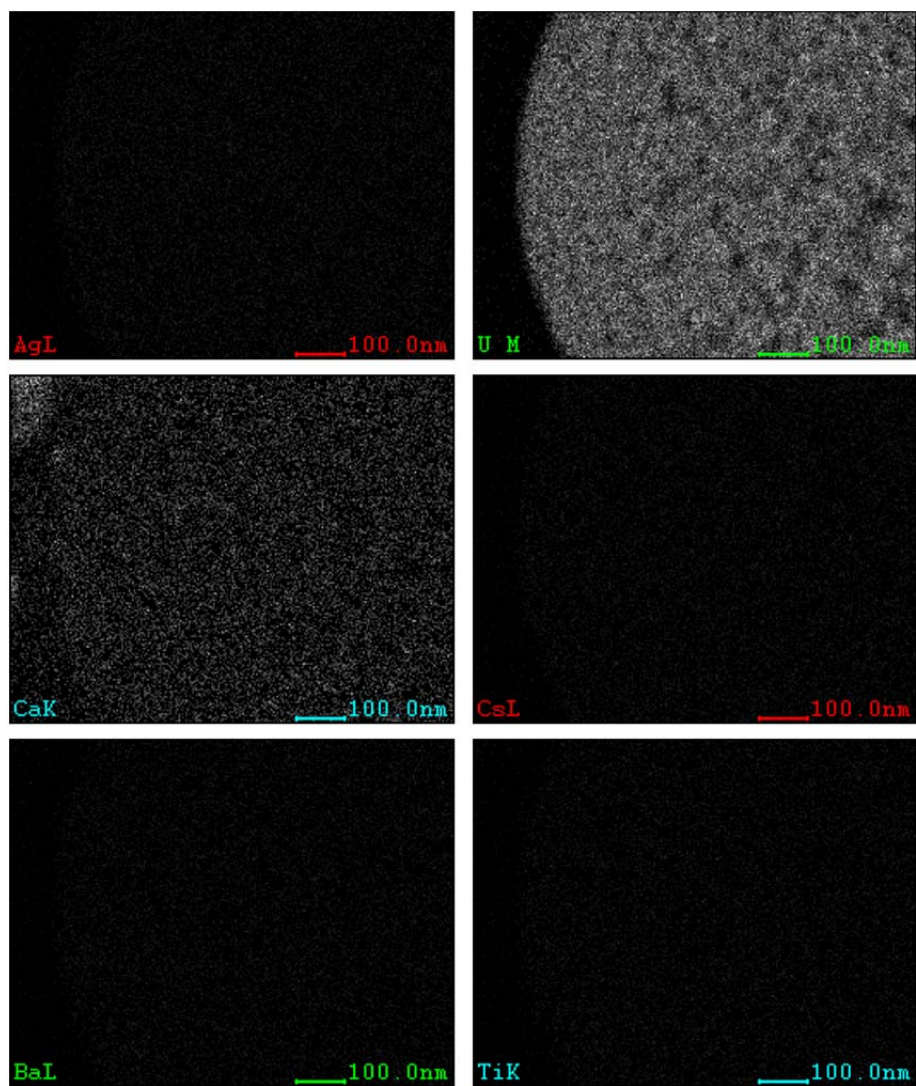


図 4.2.2(2)(ii)-28(2) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (カウント数)

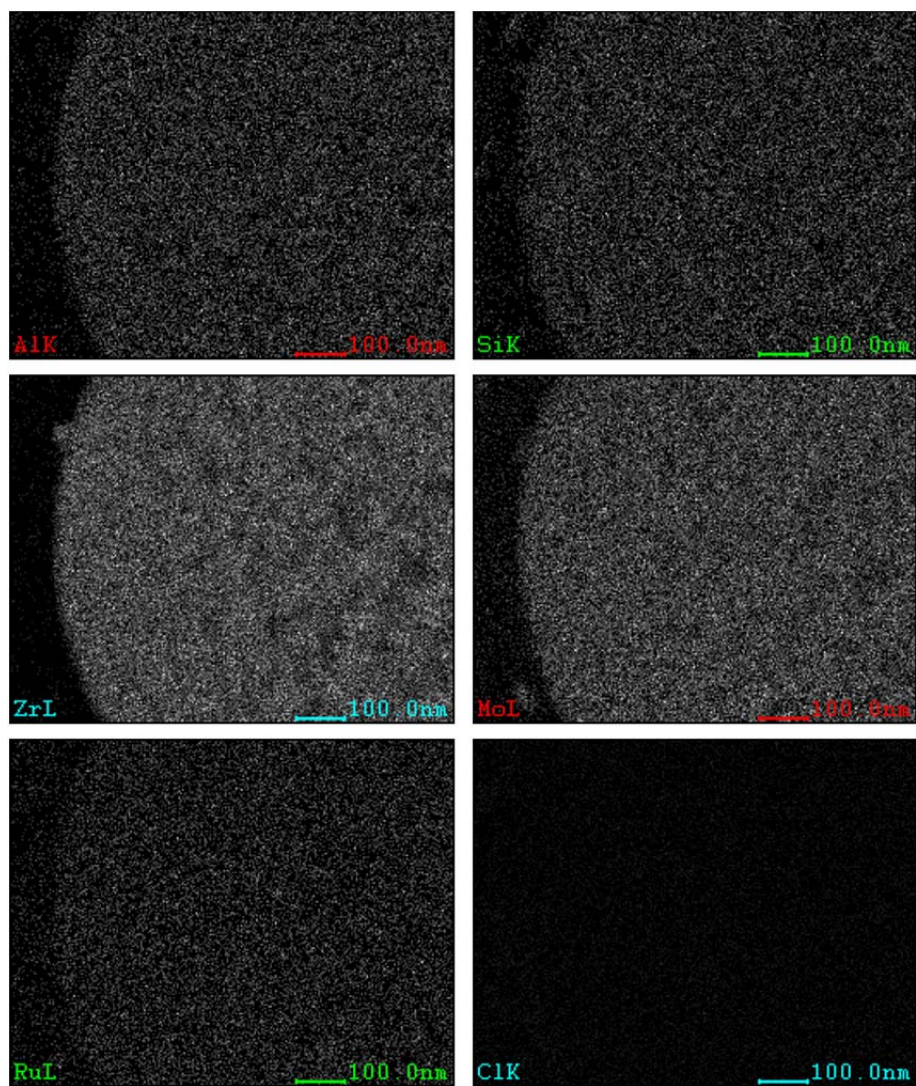


図 4.2.2(2)(ii)-28(3) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (カウント数)

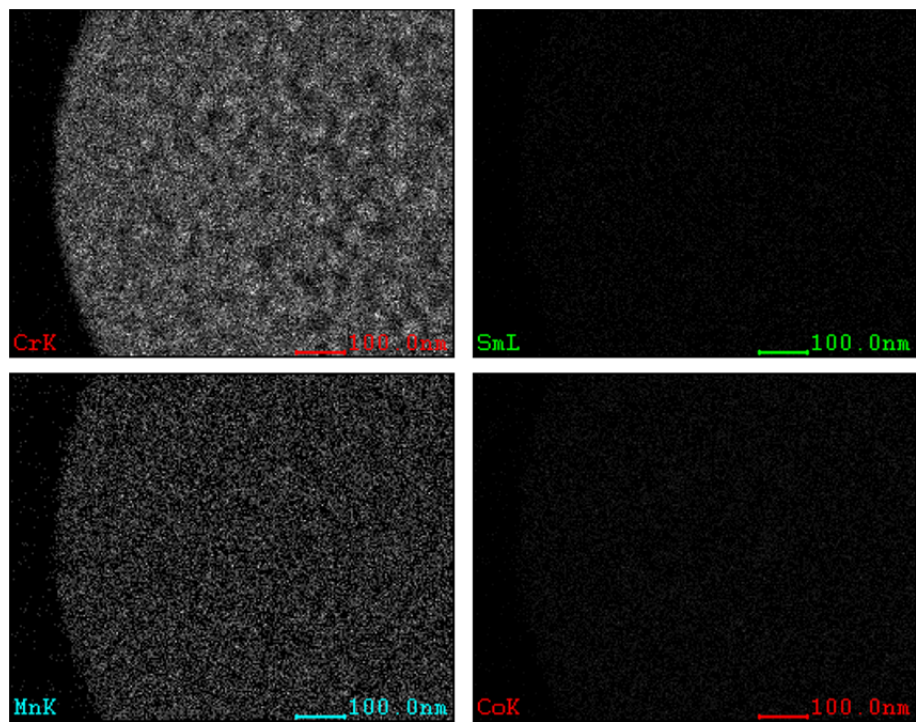


図 4.2.2(2)(ii)-28(4) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ（カウント数）

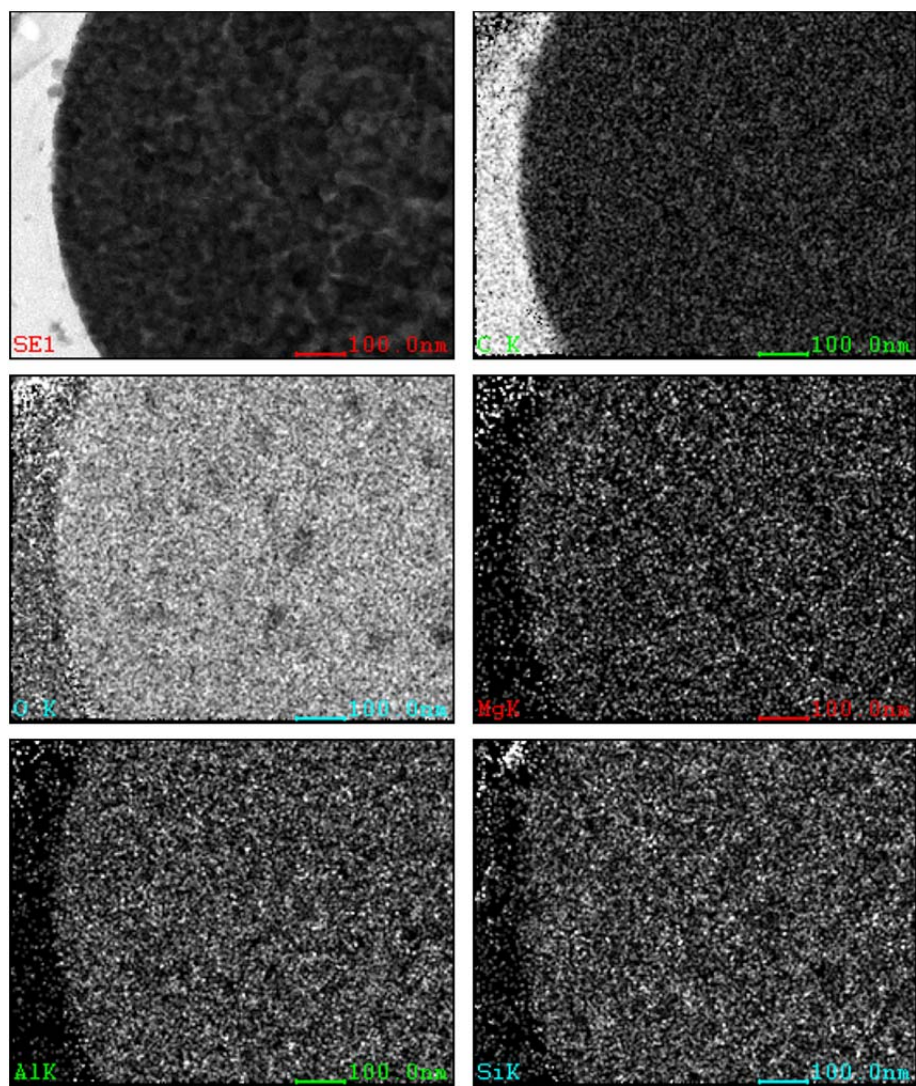


図 4.2.2(2)(ii)-29(1) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (at%数)

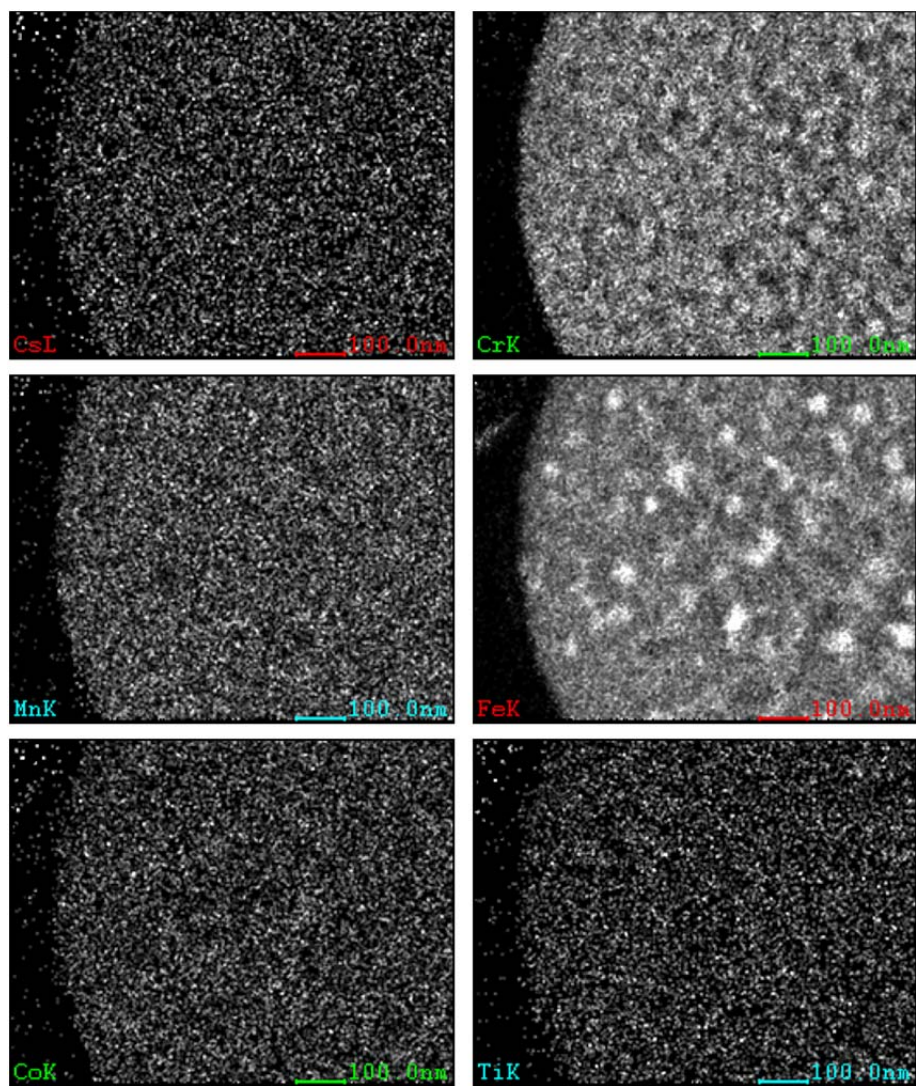


図 4.2.2(2)(ii)-29(2) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (at%数)

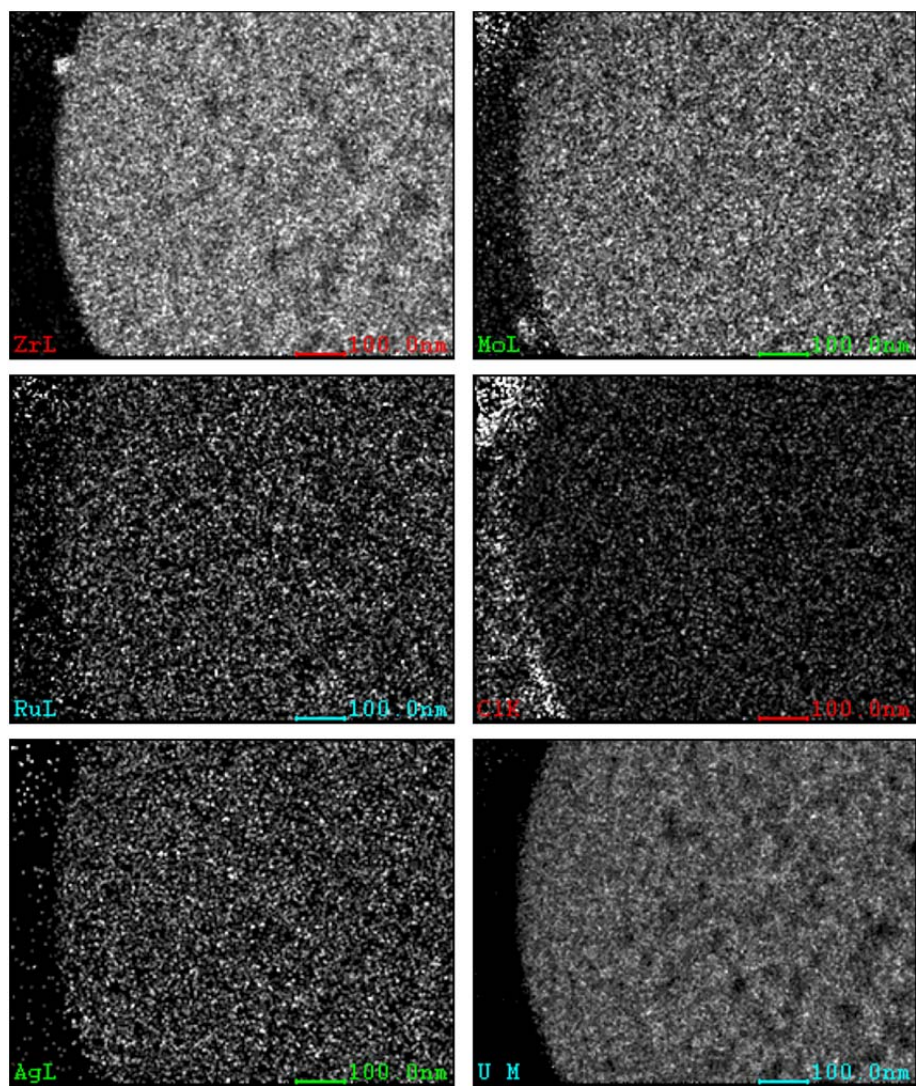


図 4.2.2(2)(ii)-29(3) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (at%数)

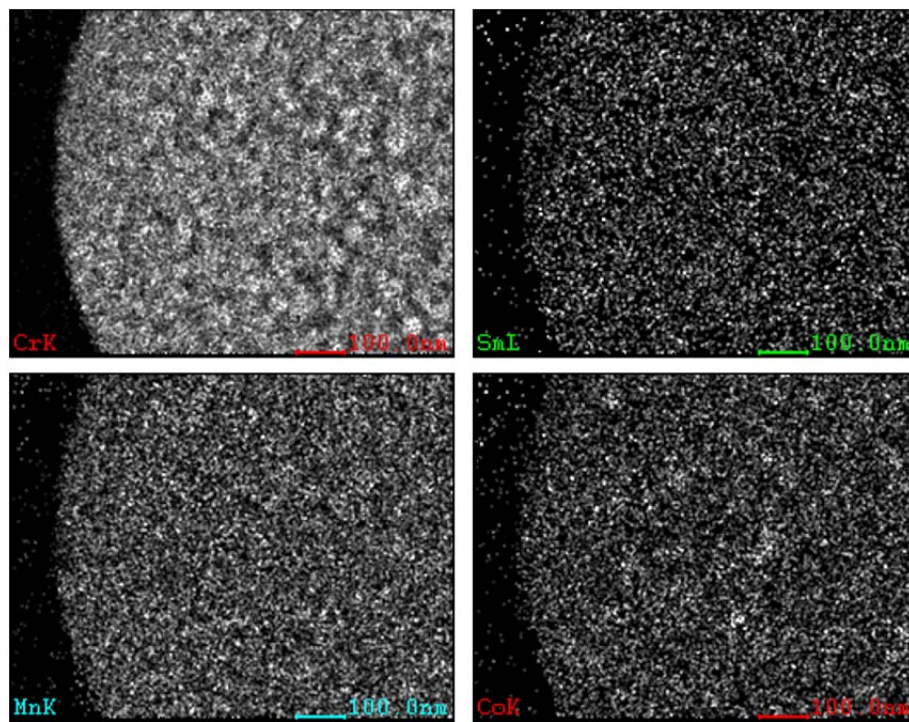


図 4.2.2(2)(ii)-29(4) U 含有パーティクル No.5 の詳細 EDS マップ (at%数)

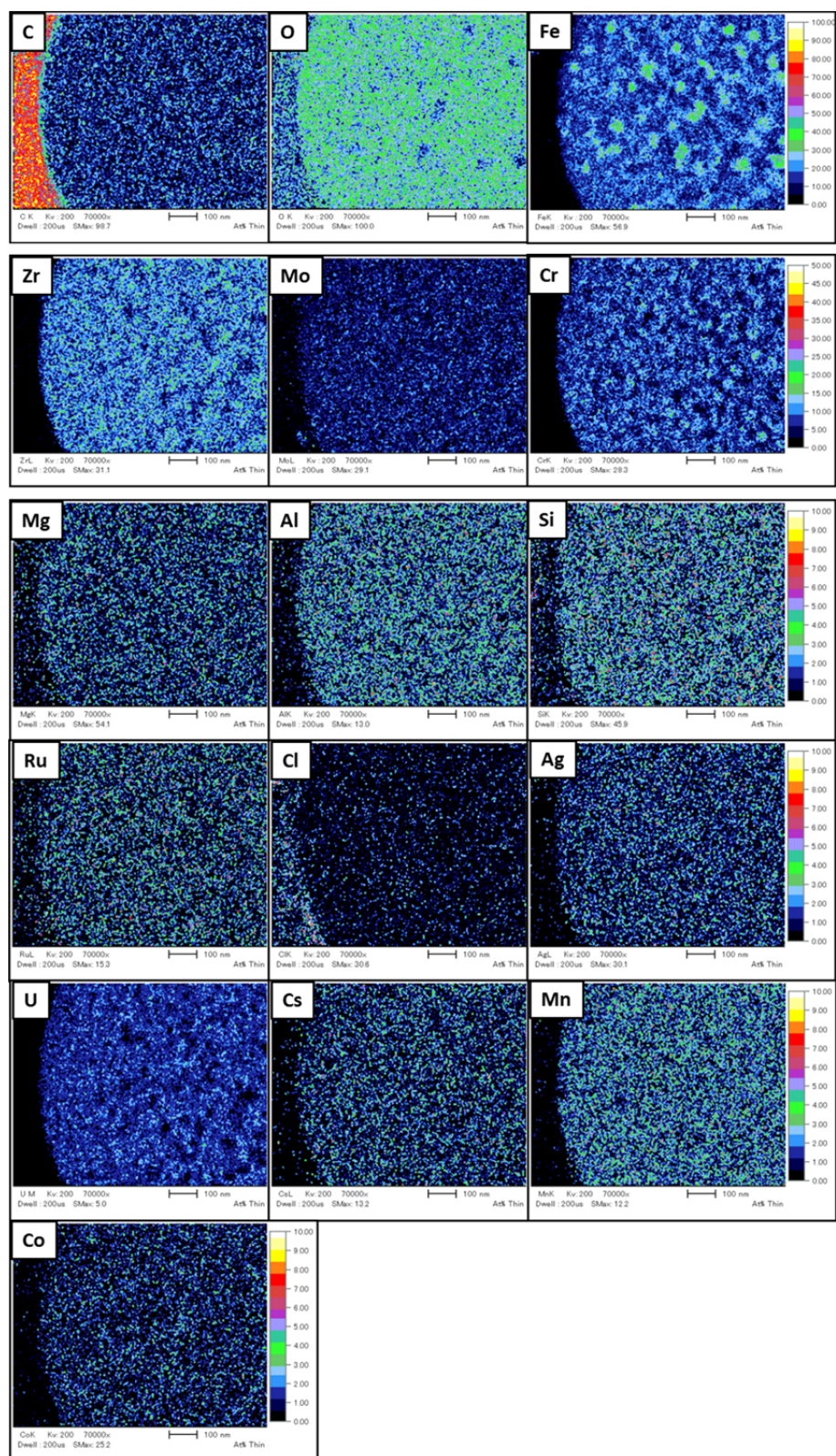


図 4.2.2(2)(ii)-30 U 含有パーティクル No.5 の定量組成マップ (at%数)

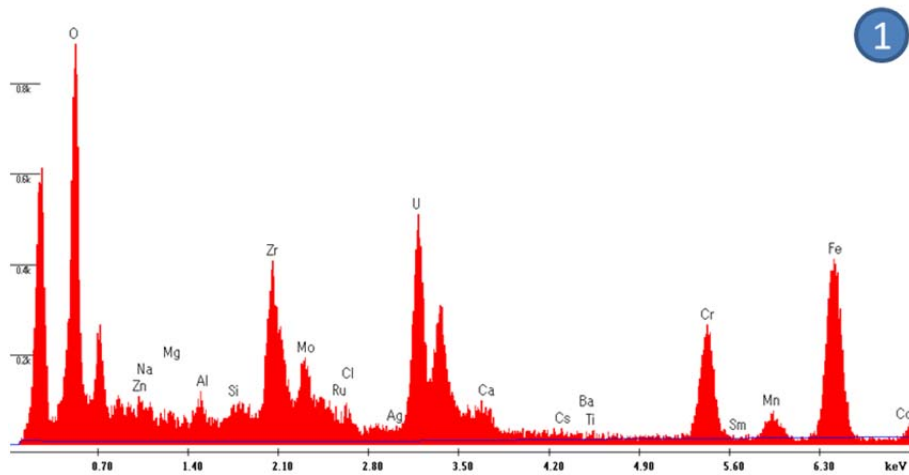
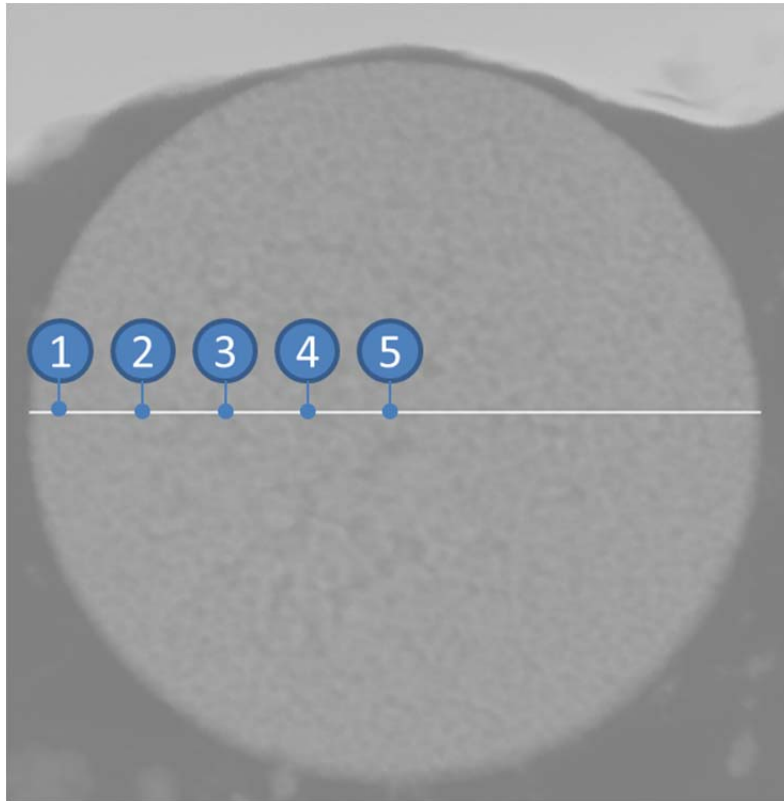


図 4.2.2(2)(ii)-31(1) U 含有パーティクル No.5 における点分析プロファイル

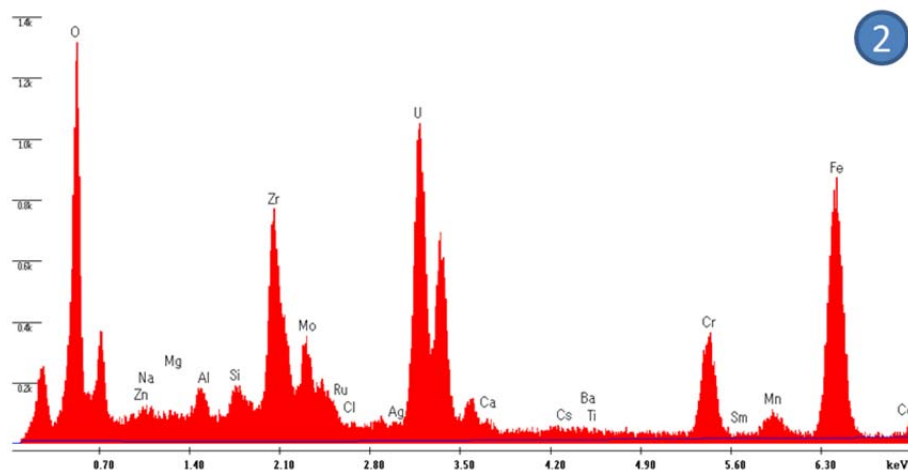


図 4.2.2(2)(ii)-31(2) U 含有パーティクル No.5 における点分析プロファイル

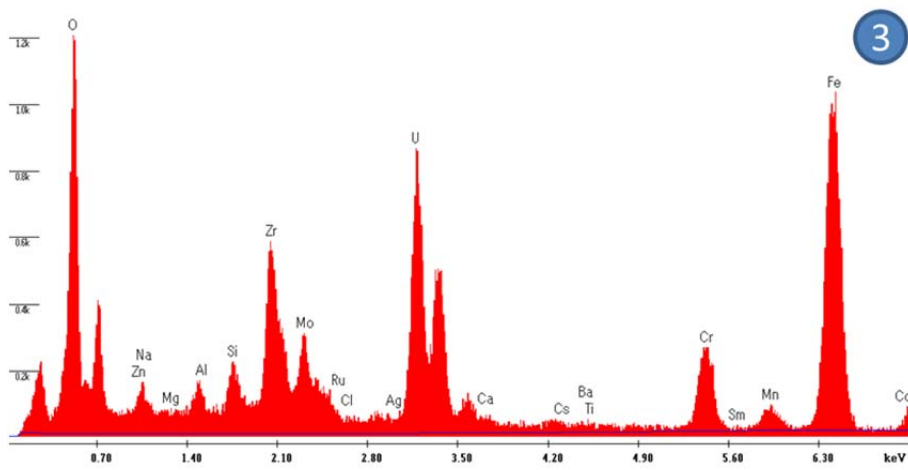


図 4.2.2(2)(ii)-31(3) U 含有パーティクル No.5 における点分析プロファイル

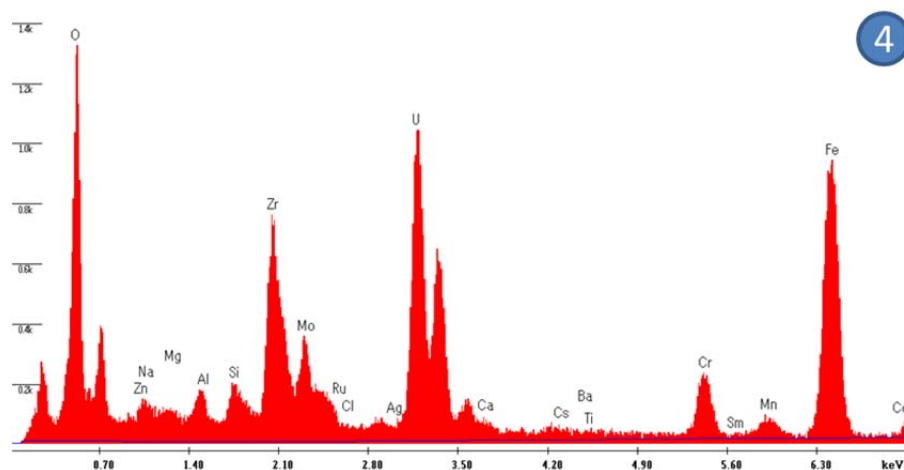


図 4.2.2(2)(ii)-31(4) U 含有パーティクル No.5 における点分析プロフィール

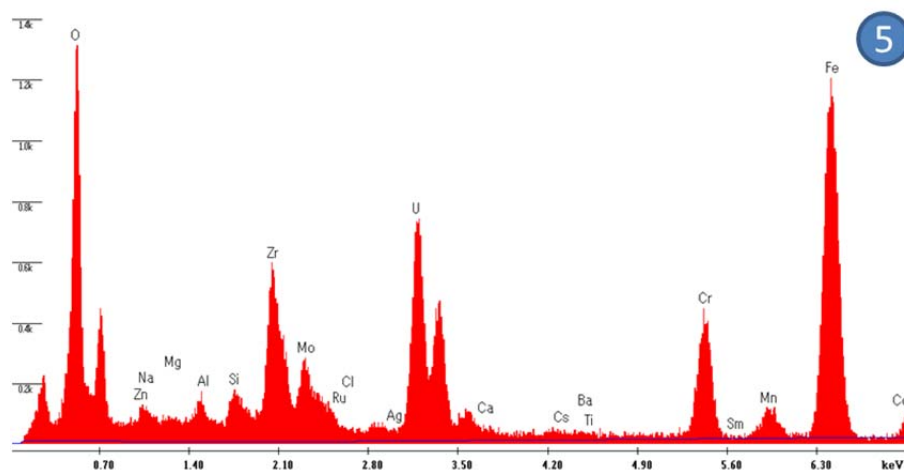


図 4.2.2(2)(ii)-31(5) U 含有パーティクル No.5 における点分析プロフィール

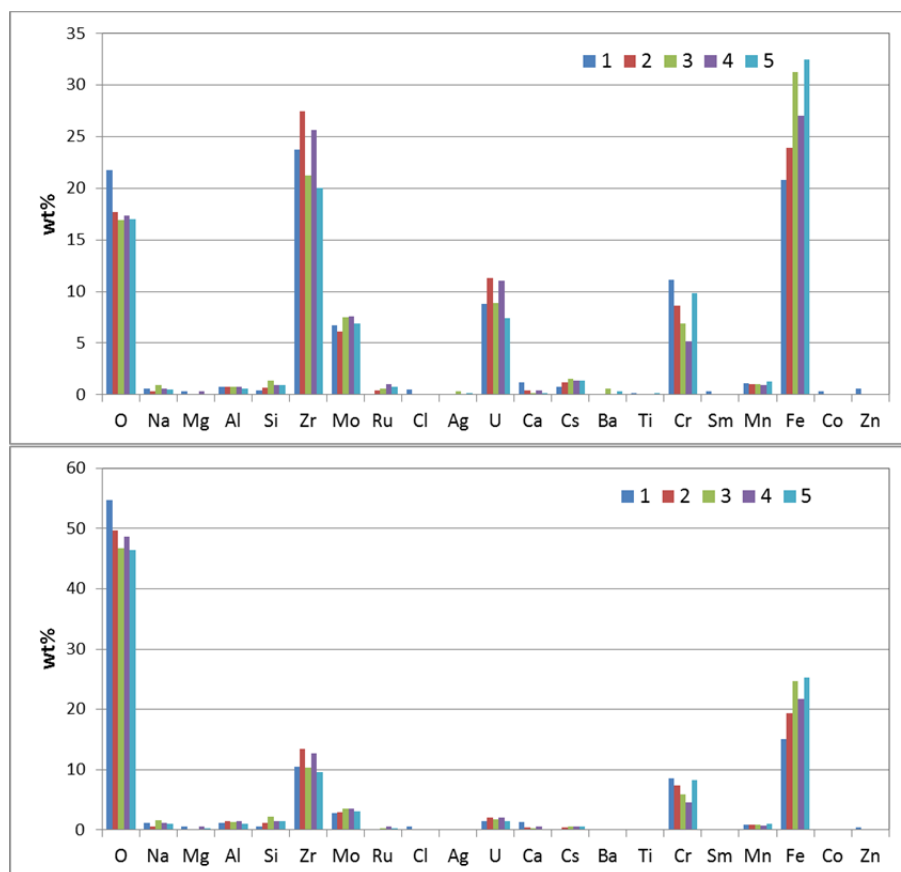
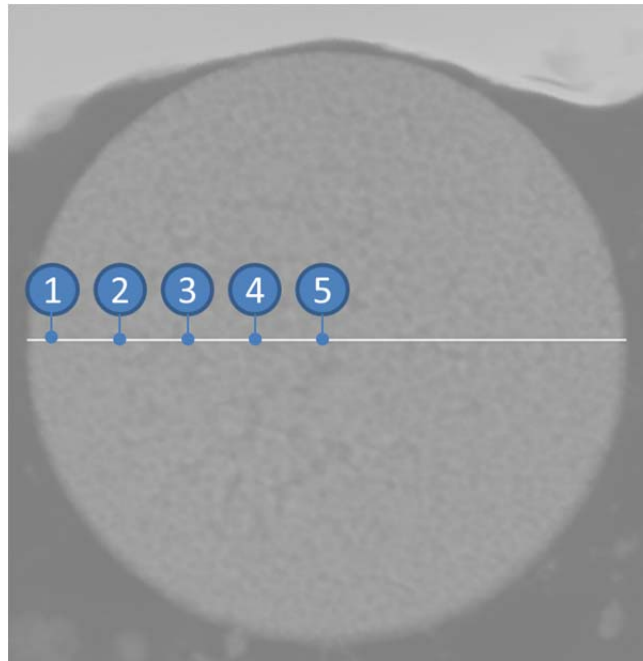


図 4.2.2(2)(ii)-32 U 含有パーティクル No.5 における点分析定量結果

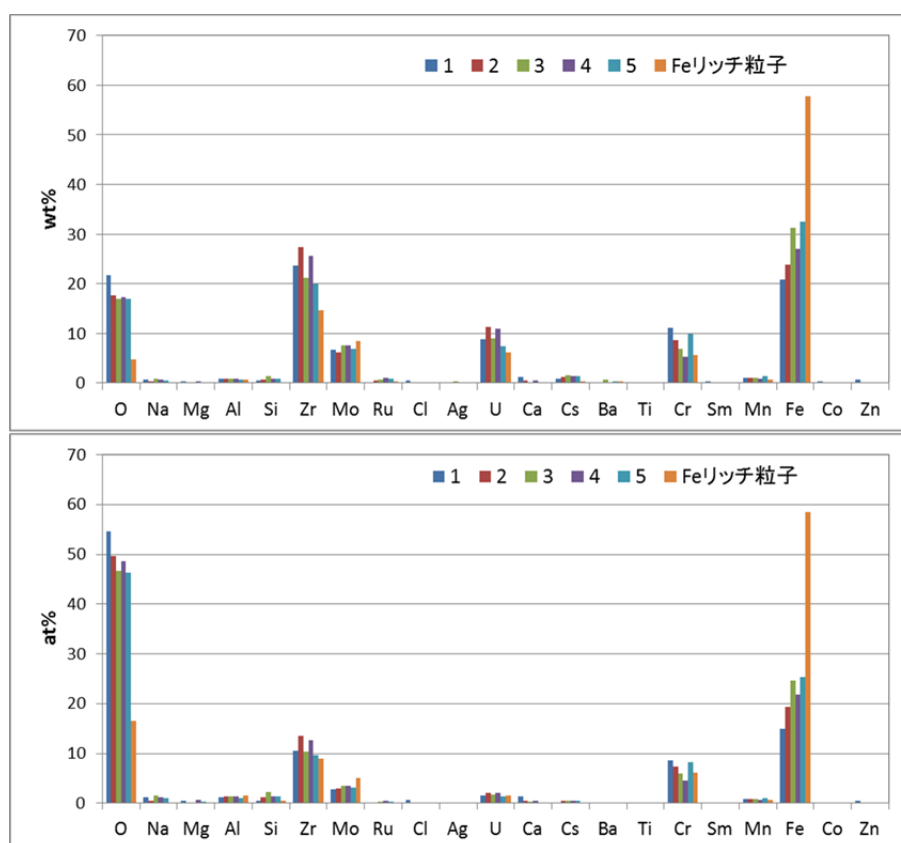
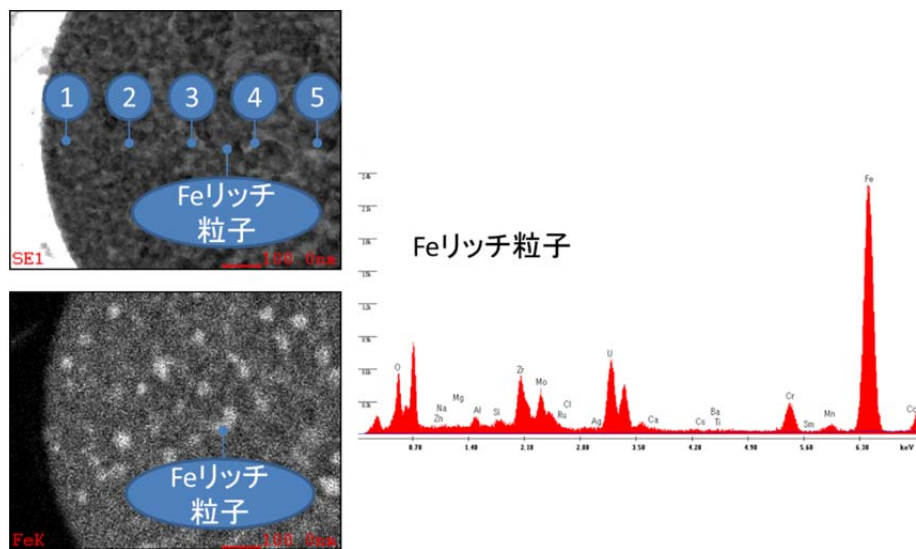


図 4.2.2(2)(ii)-33 U 含有パーティクル No.5 における Fe リッチ粒子の点分析結果

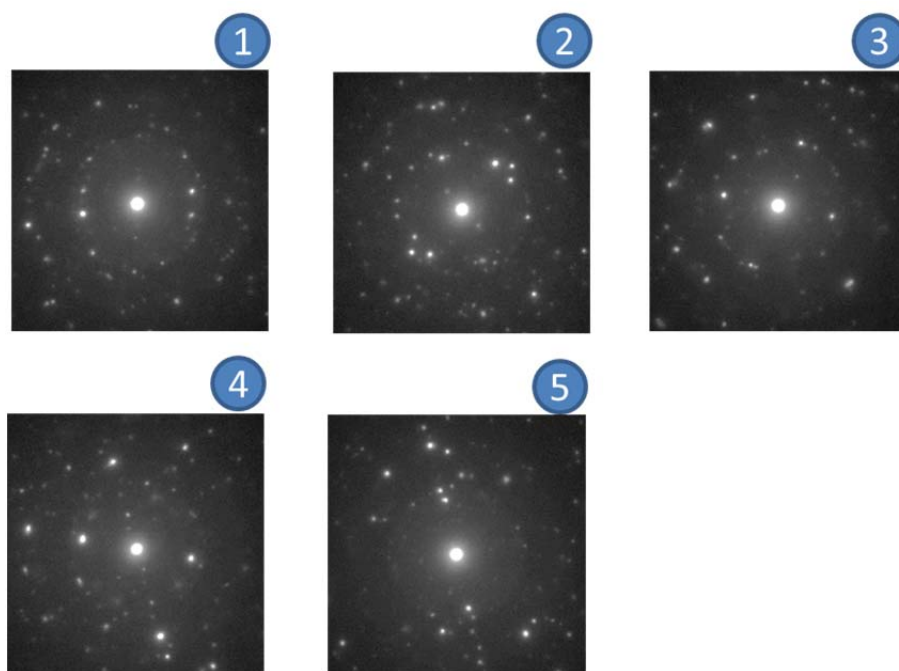
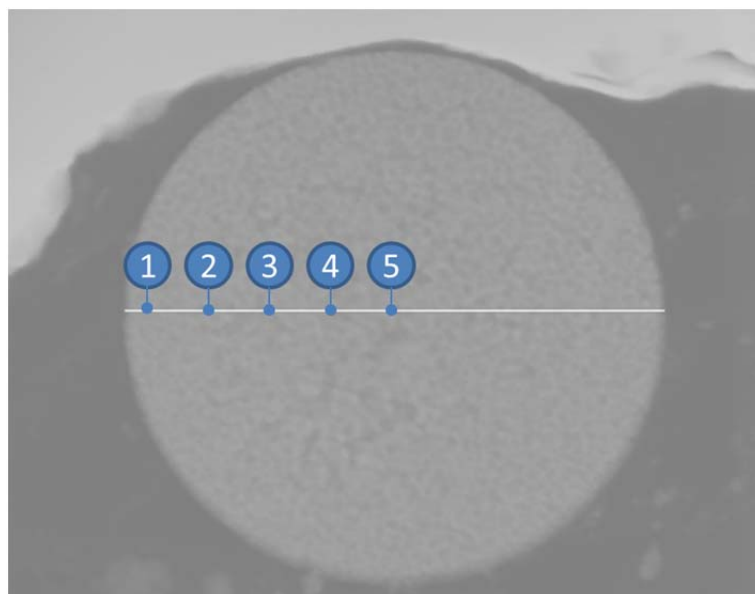


図 4.2.2(2)(ii)-34 U 含有パーティクル No.5 から取得したナノ回折図形

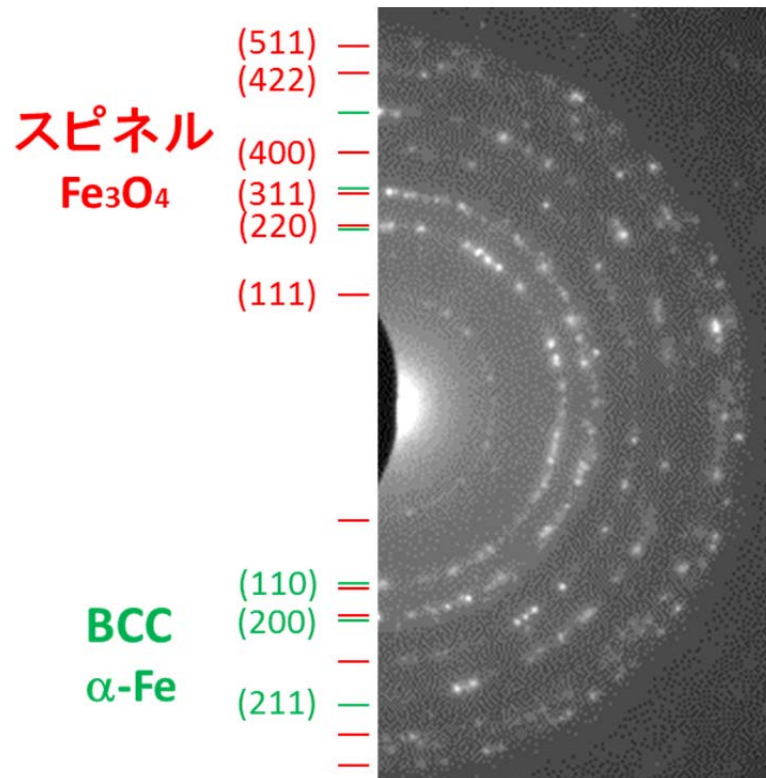
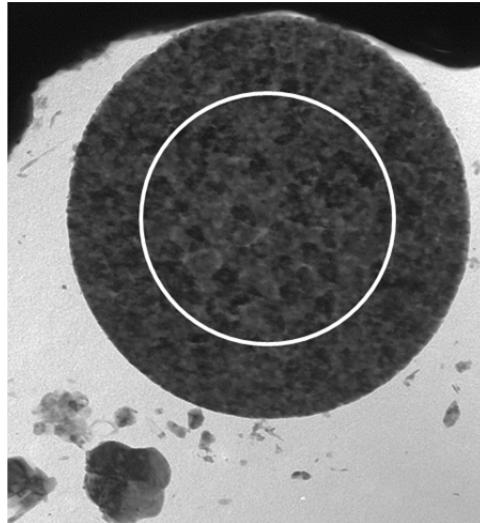


図 4.2.2(2)(ii)-35 U 含有パーティクル No.5 から取得した回折図形の解析結果

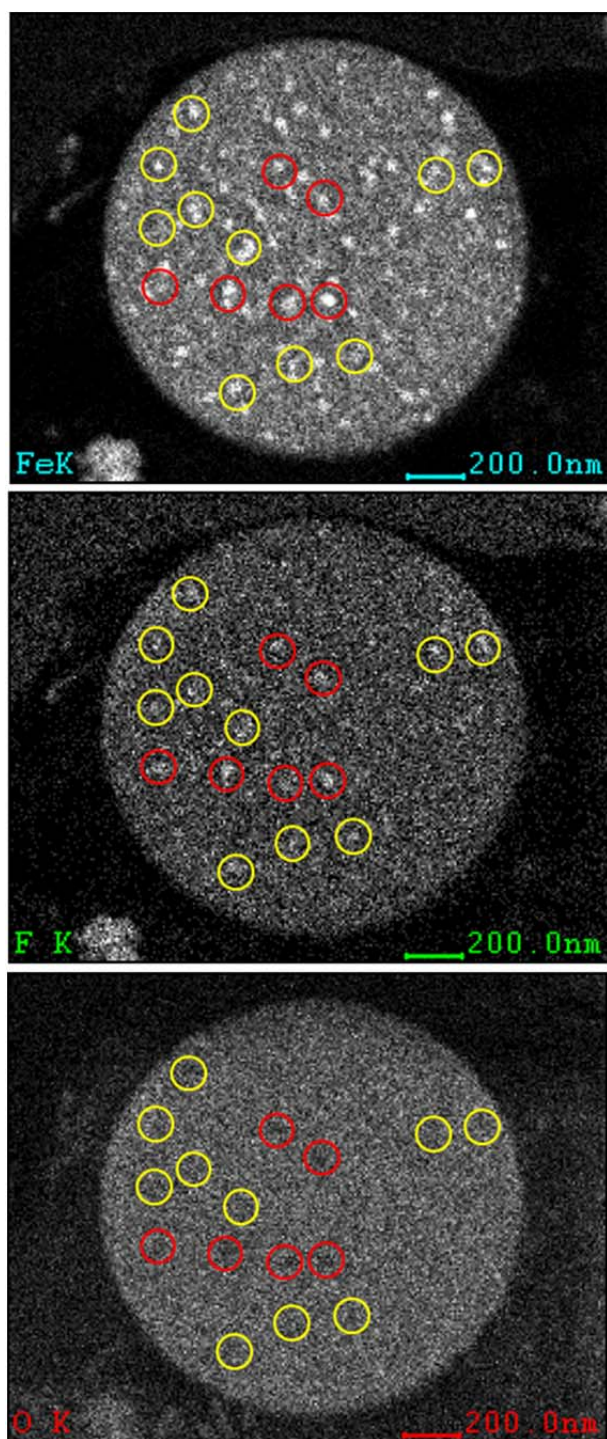


図 4.2.2(2)(ii)-36 U 含有パーティクル No.5 における EDS による Fe, F および O の組成マップ(カウント数)
 (○は Fe と F の濃縮箇所の一致を示し, 赤の○は O のカウント数が低い箇所, 黄の○は O のカウント数の変化が無い箇所を示す)

表 4.2.2(2)(ii)-1 U 含有パーティクル No.1 の点分析定量結果

重量%

	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Ru	Cl	Ag	U	Ca	Cs	Ba	Ti	Cr	Sm	Mn	Fe	Co	Zn
1	12.5	0.4	0.4	1.7	0.0	44.9	10.0	2.2	0.0	0.2	19.4	0.3	2.6	0.9	0.0	0.4	0.0	0.3	3.6	0.1	0.2
2	11.3	0.2	0.1	1.7	0.0	42.8	10.3	2.3	0.0	0.8	22.0	0.0	2.6	0.8	0.0	0.4	0.0	0.2	4.4	0.0	0.0
3	10.4	0.2	0.3	1.7	0.0	48.5	9.8	2.9	0.0	0.2	19.7	0.1	1.2	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	4.3	0.0	0.0
4	10.2	0.1	0.2	1.6	0.0	47.8	9.1	2.4	0.0	0.0	19.5	0.1	1.3	0.0	0.0	1.1	0.2	0.4	5.3	0.3	0.2
5	10.0	0.1	0.3	1.7	0.0	47.5	10.0	2.4	0.0	0.0	19.8	0.0	2.4	0.7	0.0	0.9	0.0	0.2	4.0	0.0	0.0

原子数%

	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Ru	Cl	Ag	U	Ca	Cs	Ba	Ti	Cr	Sm	Mn	Fe	Co	Zn
1	46.3	1.0	0.9	3.6	0.0	29.1	6.1	1.3	0.0	0.1	4.8	0.4	1.1	0.4	0.0	0.4	0.0	0.3	3.9	0.1	0.2
2	44.5	0.4	0.4	4.1	0.0	29.4	6.8	1.5	0.0	0.5	5.8	0.0	1.2	0.4	0.0	0.5	0.0	0.3	4.4	0.0	0.0
3	41.1	0.6	0.8	3.9	0.0	33.6	6.4	1.8	0.0	0.1	5.2	0.1	0.5	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	4.9	0.0	0.0
4	40.4	0.4	0.5	3.8	0.0	33.1	6.0	1.5	0.0	0.0	5.2	0.2	0.6	0.0	0.0	1.4	0.1	0.4	6.0	0.3	0.2
5	40.3	0.4	0.7	4.1	0.0	33.5	6.7	1.5	0.0	0.0	5.4	0.0	1.2	0.3	0.0	1.1	0.0	0.2	4.6	0.0	0.0

表 4.2.2(2)(ii)-2 U 含有パーティクル No.1 周辺における EDS 分析定量値

wt%										
point	O	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Cr	Mn	Fe	Zn
1	25.7	0.2	0.3	0.1	2.4	2.0	44.7	0.6	23.8	0.2
2	24.4	1.4	0.3	0.4	10.1	2.8	0.3	1.0	59.0	0.2
3	25.1	1.5	0.3	0.3	10.6	2.4	0.4	1.3	57.7	0.5
4	25.4	2.1	0.2	0.3	10.1	4.8	0.2	0.9	55.4	0.6
at%										
point	O	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Cr	Mn	Fe	Zn
1	54.0	0.3	0.3	0.2	0.9	0.7	28.9	0.4	14.3	0.1
2	53.8	2.0	0.5	0.5	3.9	1.0	0.2	0.6	37.3	0.1
3	54.8	2.1	0.3	0.4	4.1	0.9	0.3	0.8	36.1	0.3
4	55.2	2.9	0.3	0.4	3.9	1.7	0.2	0.6	34.5	0.3

表 4.2.2(2)(ii)-3 U 含有パーティクル No.4 の点分析定量結果

重量%

	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Ru	Cl	Ag	U	Ca	Cs	Ba	Ti	Cr	Sm	Mn	Fe	Co	Zn
1	11.9	0.1	0.2	1.7	0.6	51.8	3.9	0.0	0.0	0.5	21.8	0.0	2.4	0.0	0.2	1.6	1.1	0.4	1.4	0.3	0.3
2	9.4	0.0	0.0	1.6	0.1	55.0	4.2	0.0	0.0	0.3	22.8	0.0	2.2	0.0	0.0	1.7	1.3	0.3	0.9	0.0	0.1
3	9.0	0.0	0.0	1.7	0.2	55.0	5.1	0.0	0.0	0.0	23.8	0.0	2.1	0.0	0.0	1.7	0.0	0.3	1.0	0.0	0.1
4	8.5	0.0	0.0	1.9	0.3	53.6	4.5	0.4	0.0	0.3	24.1	0.0	2.9	1.0	0.0	1.5	0.0	0.1	0.9	0.0	0.0
5	8.4	0.0	0.0	1.9	0.4	54.2	5.4	0.0	0.0	0.5	23.6	0.0	2.2	0.0	0.0	1.7	0.0	0.2	1.1	0.1	0.3

原子数%

	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Ru	Cl	Ag	U	Ca	Cs	Ba	Ti	Cr	Sm	Mn	Fe	Co	Zn
1	45.2	0.2	0.4	3.9	1.2	34.6	2.5	0.0	0.0	0.3	5.6	0.0	1.1	0.0	0.2	1.9	0.4	0.4	1.5	0.3	0.3
2	39.9	0.0	0.0	3.9	0.3	40.7	3.0	0.0	0.0	0.2	6.5	0.0	1.1	0.0	0.0	2.2	0.6	0.4	1.0	0.0	0.2
3	38.4	0.0	0.0	4.3	0.5	41.3	3.6	0.0	0.0	0.0	6.9	0.0	1.1	0.0	0.0	2.2	0.0	0.4	1.2	0.0	0.1
4	37.1	0.0	0.0	4.9	0.8	41.1	3.3	0.3	0.0	0.2	7.1	0.0	1.5	0.5	0.0	2.0	0.0	0.2	1.2	0.0	0.0
5	36.3	0.0	0.0	4.8	1.0	41.3	3.9	0.0	0.0	0.3	6.9	0.0	1.2	0.0	0.0	2.2	0.0	0.3	1.4	0.1	0.4

表 4.2.2(2)(ii)-4 U 含有パーティクル No.5 の点分析定量結果

重量%

	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Ru	Cl	Ag	U	Ca	Cs	Ba	Ti	Cr	Sm	Mn	Fe	Co	Zn
1	21.7	0.6	0.3	0.8	0.4	23.7	6.7	0.0	0.5	0.0	8.8	1.2	0.8	0.0	0.2	11.1	0.3	1.1	20.8	0.3	0.6
2	17.7	0.3	0.1	0.8	0.7	27.4	6.1	0.4	0.0	0.0	11.3	0.4	1.2	0.0	0.0	8.6	0.0	1.0	23.9	0.0	0.1
3	16.9	0.9	0.0	0.8	1.4	21.2	7.5	0.6	0.0	0.3	8.9	0.2	1.5	0.6	0.1	6.9	0.0	1.0	31.2	0.0	0.0
4	17.3	0.6	0.3	0.8	0.9	25.6	7.6	1.0	0.0	0.0	11.0	0.4	1.4	0.0	0.0	5.2	0.0	0.9	27.0	0.0	0.0
5	17.0	0.5	0.1	0.6	0.9	20.0	6.9	0.8	0.0	0.2	7.4	0.2	1.4	0.3	0.2	9.8	0.0	1.3	32.4	0.0	0.0

原子数%

	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Ru	Cl	Ag	U	Ca	Cs	Ba	Ti	Cr	Sm	Mn	Fe	Co	Zn
1	54.7	1.1	0.5	1.2	0.5	10.5	2.8	0.0	0.6	0.0	1.5	1.3	0.2	0.0	0.1	8.6	0.1	0.8	15.0	0.2	0.4
2	49.7	0.5	0.1	1.4	1.2	13.5	2.9	0.2	0.0	0.0	2.1	0.4	0.4	0.0	0.0	7.4	0.0	0.8	19.3	0.0	0.1
3	46.7	1.6	0.0	1.3	2.2	10.3	3.5	0.3	0.0	0.1	1.7	0.3	0.5	0.2	0.1	5.9	0.0	0.8	24.7	0.0	0.0
4	48.7	1.2	0.6	1.4	1.4	12.7	3.5	0.5	0.0	0.0	2.1	0.5	0.5	0.0	0.0	4.5	0.0	0.7	21.8	0.0	0.0
5	46.4	1.0	0.3	1.0	1.4	9.6	3.1	0.3	0.0	0.1	1.4	0.2	0.5	0.1	0.2	8.2	0.0	1.0	25.3	0.0	0.0

4.2.2(2)(ii)の参考文献

IRID, (2017) : ”原子炉建屋内汚染サンプルの分析 研究報告書”, 平成 27 年 3 月.

Fukuri, G. Imoto, J. Ochiai, A. Yamazaki, S. Nanba, K. Ohnuki, T. Grambow, B. Ewing, R.C.

Utsunomiya, S. 2017 : ”Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant”, Scientific reports |7:42731|DOI: 10.1038/srep42731.