

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

けい光X線法による新型転換炉燃料被覆管の分析

Analysis of Advanced Thermal Reactor Fuel cladding tube
by Fluorescent X-ray method.

1976年6月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

TN841-76-22

1976年6月11日

けい光X線法による新型転換炉 燃料被覆管の分析



実施責任者 堤 健一, 中村 久 (技術部分析課)
報告者 近藤 勲, 酒井 文明
大内 義房

期間 1973年10月 日 ~ 1976年5月 日

目的 新型転換炉燃料被覆管ジルカロイ-2合金の迅速分析をけい光X線分析法により確立する。

要旨 新型転換炉の燃料被覆管材料であるジルカロイ-2合金の主成分と不純物元素のけい光X線分析による迅速法を検討し、実用化をはかった。これまですでに製作した8系列のジルカロイ-2合金社内標準試料を用いて蛍光X線分析の試料調整、分析精度等諸条件を検討し好結果を得たので、被覆管の主元素を含めた11元素について実分析を行い、精度、迅速化にすぐれていることが実証された。

目 次

1. ま え が き	1
2. 試 料 調 整 法	2
3. 分 析 操 作 法	3
4. 装 置 お よ び 器 具	4
5. 実 験 お よ び 結 果	4
5.1 測 定 条 件	4
5.2 社 内 標 準 試 料	5
5.3 検 量 線	6
5.4 分 析 精 度 (1)	8
5.5 分 析 精 度 (2)	8
5.6 分 析 精 度 (3)	9
5.7 化 学 分 析 値 と の 比 較	13
5.8 被 覆 管 の 規 格 値 お よ び 分 析 許 容 差	13
6. 考 察	14
7. 文 献	14

1 ま え が き

新型転換炉燃料被覆管材料であるジルカロイ-2合金の品質管理分析に関して合金成分と不純物の分析が必要となる。「ふげん」燃料体検査要領書では被覆管の化学成分についてはSn, Fe, Crなど23元素について厳しい組成上の規格が定められており、これらの元素を迅速に分析するには、けい光X線分析法など機器分析を活用しなければならない。しかしこの機器分析を活用するには標準試料の開発が不可欠であり、日本原子力研究所内に発足したジルカロイ専門部会でも以前にJAERI-Z1~Z3の標準試料を製作しているが、本報では実試料に近い社内標準試料、そして3社分析技術研究会の協力のもとにすでに製作したZR1~8標準試料を利用して、けい光X線分析法によって実際の被覆管を分析するために必要な試料の調整法、測定条件の検討、分析精度の算出など、実用化のための種々な検討をおこなった結果についてまとめた。実試料の調整については、被覆管を円筒状に切断し、「R」のついた平板化治具を使用してのプレス平板化、試料保持具をもちいての直接表面研磨法等を考察した。また分析精度については従来の化学分析とけい光X線分析法の比較実験、けい光X線分析法での各元素についての再現性など検討し満足できる成果を得た。本法によって「ふげん」燃料集合体被覆管の品質管理分析をおこない精度、迅速性、省力化にすぐれていることが実証された。

2 試料調整法

新型転換炉燃料被覆管は内径 $14.70\text{mm}\phi$ 、外径 $16.46\text{mm}\phi$ 、肉厚 0.8mm 以上、長さ 4.15m の円筒状から出来ており、光X線分析によって製品を分析するには試料を一定の大きさの平板にする必要がある。このため、被覆管を長さ 40mm に切断し、その一ヶ所を縦割りをしたのち、考案した4種類の開管用治具を用いて開管する。図-1に試料の開管と平板化を示した。

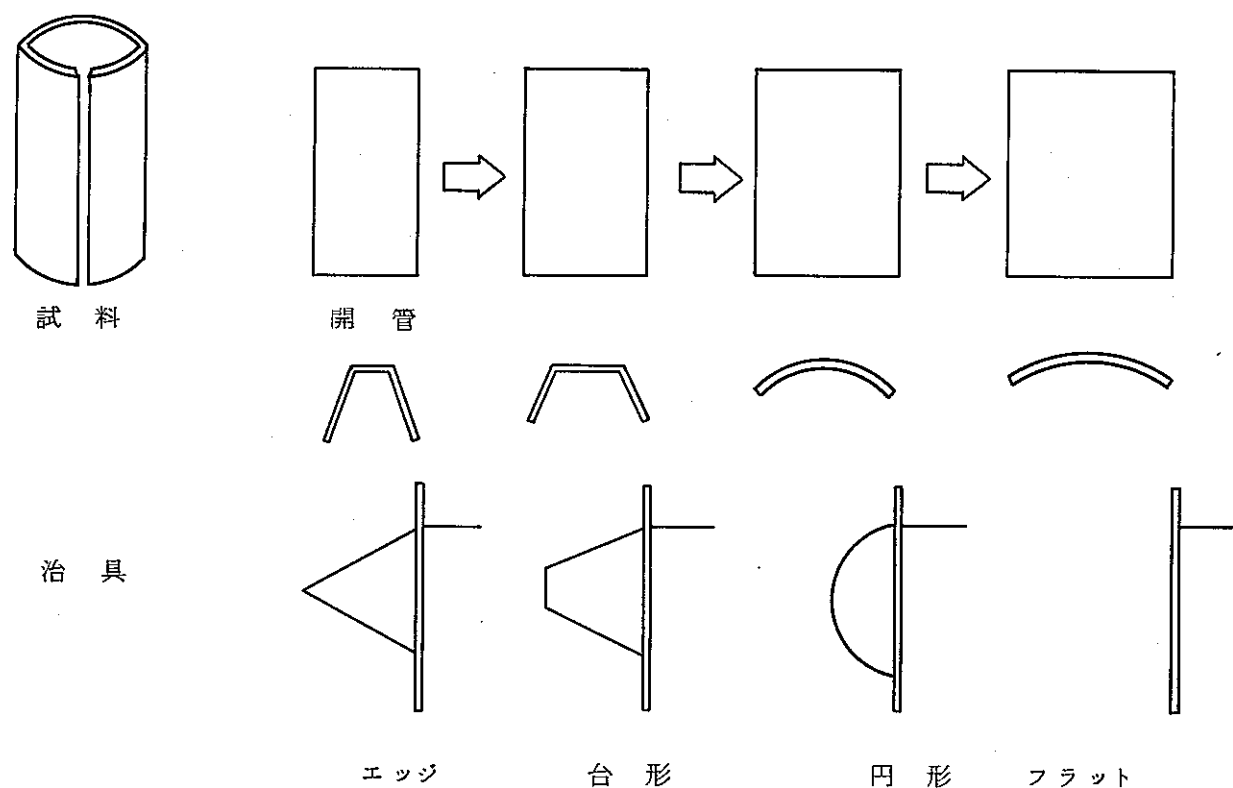


図-1 試料の開管と平板化

仮開管後、円板プレス切断機で径 40mm に打抜き油圧プレス機を用いて 25t の圧力をかけ平板にする。この時被覆管は弾力性に富み、平板になりにくいので図-2に示すような、「R」のついた平板化治具を考案し、これを用いてプレスを繰返し平板にする。平板後、試料の表面を研磨するが、従来の方法は試料の肉厚が少ないときは、エポキシ樹脂にうめ込んで研磨をしていたが熟練と長時間を要し、迅速性に欠けていた。そこで図-2に示すような試料保持具を考案することにより試料を直接研磨することができ、数多くの分析試料を迅速に調整することが可能になった。なお、研磨にあたってはけい素の分析にはアルミナ研磨紙を、その他の元素については Si-C 研磨紙を用いる。

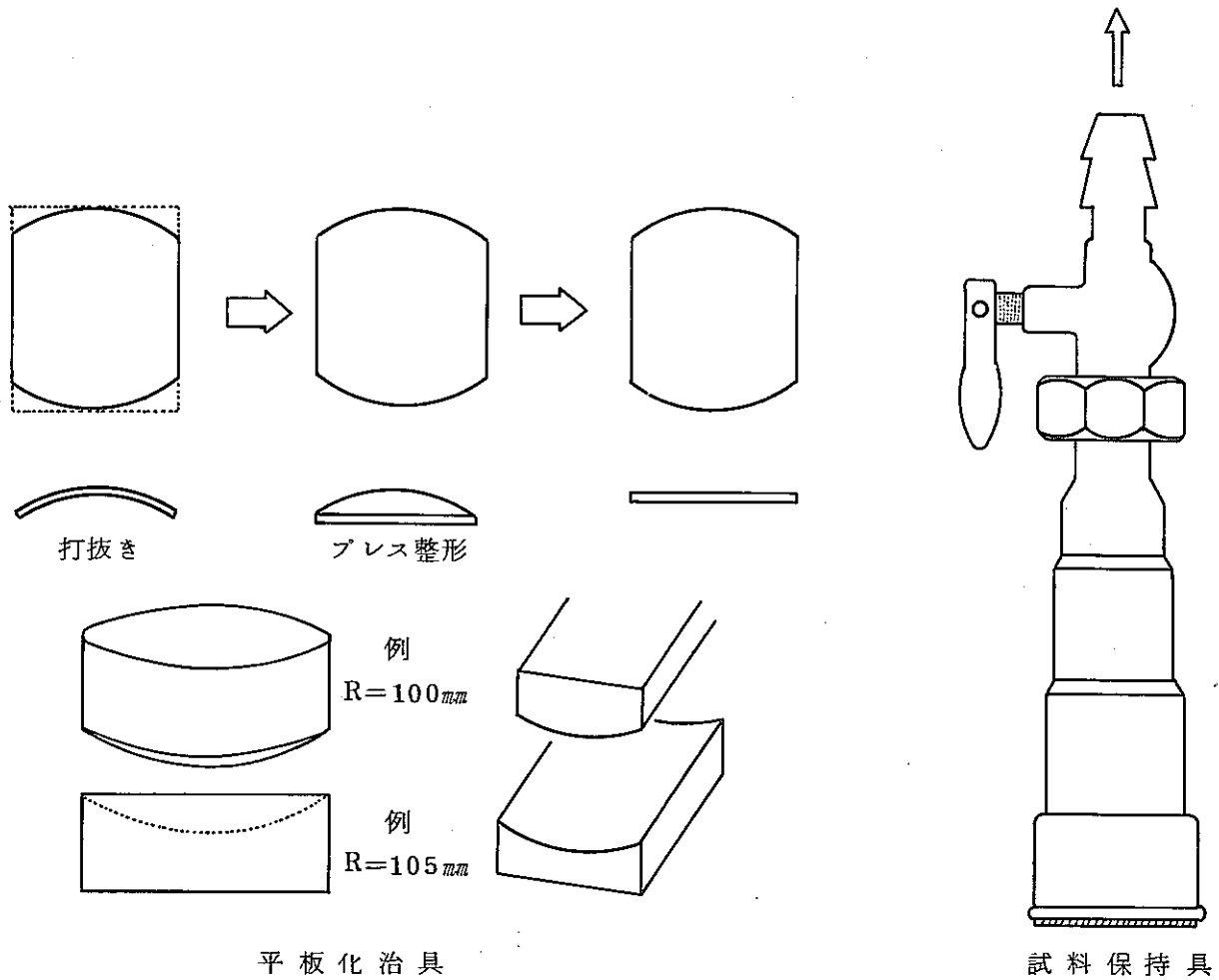


図-2 平板化治具と試料保持具

3 分析操作法

けい光 X 線分析の測定条件(5.1)に従って、試料に一次 X 線を照射し、発生した各元素のけい光 X 線強度を測定し、最小二乗法によってその強度と含有率の関係を社内標準試料により求め、各元素を定量する。

4 装置および器具

- 1) けい光 X線分析装置 (理学電機) KG-X型
- 2) 社内標準試料 (ZR1~ZR8)
- 3) 油圧プレス機
- 4) 研磨機 (笠井商工)
- 5) 研磨機 (アルミナ研磨機, Si-C研磨紙)
- 6) 平板化治具
- 7) 開管用治具
- 8) 試料保持具

5 実験および結果

5.1 測定条件

けい光 X線装置は理学電機社製 KG-X型を使用, 管球はフィリップス社製の W, Au, Cr 管球をもちいた。各元素の測定条件について検討し, その結果を表 1 に示した。B. L-C. W はジルカロイ-2 合金を使用して各元素について微分曲線を書いて求めた数値でハフニウムの測定においてはジルコニウムを考慮しトリウムフィルターを使用し, 試料マスクはバックグラウンドを測定し選択した。この測定は波高分析器を使用した。

表1 測定条件

W-TUBE								
Element	Fe	Ni	Cr	Sn	Ti	Co	Cu	Mn
Spectrum	Fek α	Nika	Crk α	Snk α	Tik α	Cok α	Cuk α	Mnk α
29	57.52	48.66	69.38	64.95	86.18	52.84	45.04	62.98
Kv-mA	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40
Crystal	LiF	LiF	LiF	G. P. H	G. P. H	LiF	LiF	LiF
Detector	S. C	S. C	S. C	P. C	S. C	S. C	S. C	S. C
Fixed Time	40	40	40	40	40	40	40	40
B. L-C. W	80-250	80-240	90-260	130-200	80-280	90-240	90-230	90-260
Mask	Ti	Ti	Ti	Ti	Cu	Ti	Ti	Ti

Au-TUBE			
Element	W	Hf	Nb
Spectrum	Wk α	HfL β_1	NbK β_1
29	43.01	39.93	19.03
Kv-mA	50-40	50-40	50-40
Crystal	LiF	Filter in LiF	LiF
Detector	S. C	S. C	S. C
Fixed Time	40	40	40
B. L-C. W	70-260	90-260	120-160
Mask	Ti	Ti	Cu

Cr-TUBE		
Element	Al	Si
Spectrum	Alk α	Sik α
29	142.78	108.10
Kv-mA	55-45	55-45
Crystal	EDDT	EDDT
Detector	P. C	P. C
Fixed Time	100	100
B. L-C. W	100-250	110-240
Mask	Cu	Cu

5.2 社内標準試料

社内標準試料の製作および表示値の決定についてはすでに第22, 23年会において報告しているが, この社内標準試料はジルカロイ-2合金に含まれている主元素と不純物元素を分析するため4段階に濃度変化させて製作した。この表示値は表-2に示したが, 住友金属中央技術研究所, 神戸製鋼中央研究所, 動燃の三社分析技術研究会において実施した化学分析法による共同分析結果から求めた。

表2 標準試料の表示値

	ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4	ZR-5	ZR-6	ZR-7	ZR-8
Sn	1.89	1.67	1.31	1.09	1.80	1.58	1.35	1.10
Fe	0.075	0.119	0.171	0.214	0.083	0.128	0.183	0.229
Cr	0.044	0.074	0.104	0.134	0.049	0.080	0.111	0.143
Ni	0.023	0.050	0.073	0.095	0.025	0.048	0.073	0.096
Al	54	68	81	104				
Co	2	5	20	15				
Cu	16	28	44	52				
Mn	10	13	16	22				
Si	15	51	85	119				
Ti	5	22	41	56				
W	15	13	34	73	19	50	82	132
Hf	84	129	182	213				
V					< 5	33	64	124
Nb					< 5	55	102	201
Ta					< 2	101	205	409
Mo					< 1	11	23	48
U					< 1	2.1	3.9	6.2

Fe, Ni, Cr, Snは%, その他の元素は ppm.

5.3 検量線

社内標準試料 ZR 1~4 を用いて 5.1 に示した測定条件に従って測定し、11 元素とも直線性があることがわかった。又、タングステン、クロム等の勾配は大きく出ているがチタン、マンガン、ハフニウム等は勾配が小さいため、誤差を生じ易い元素であると考えられます。

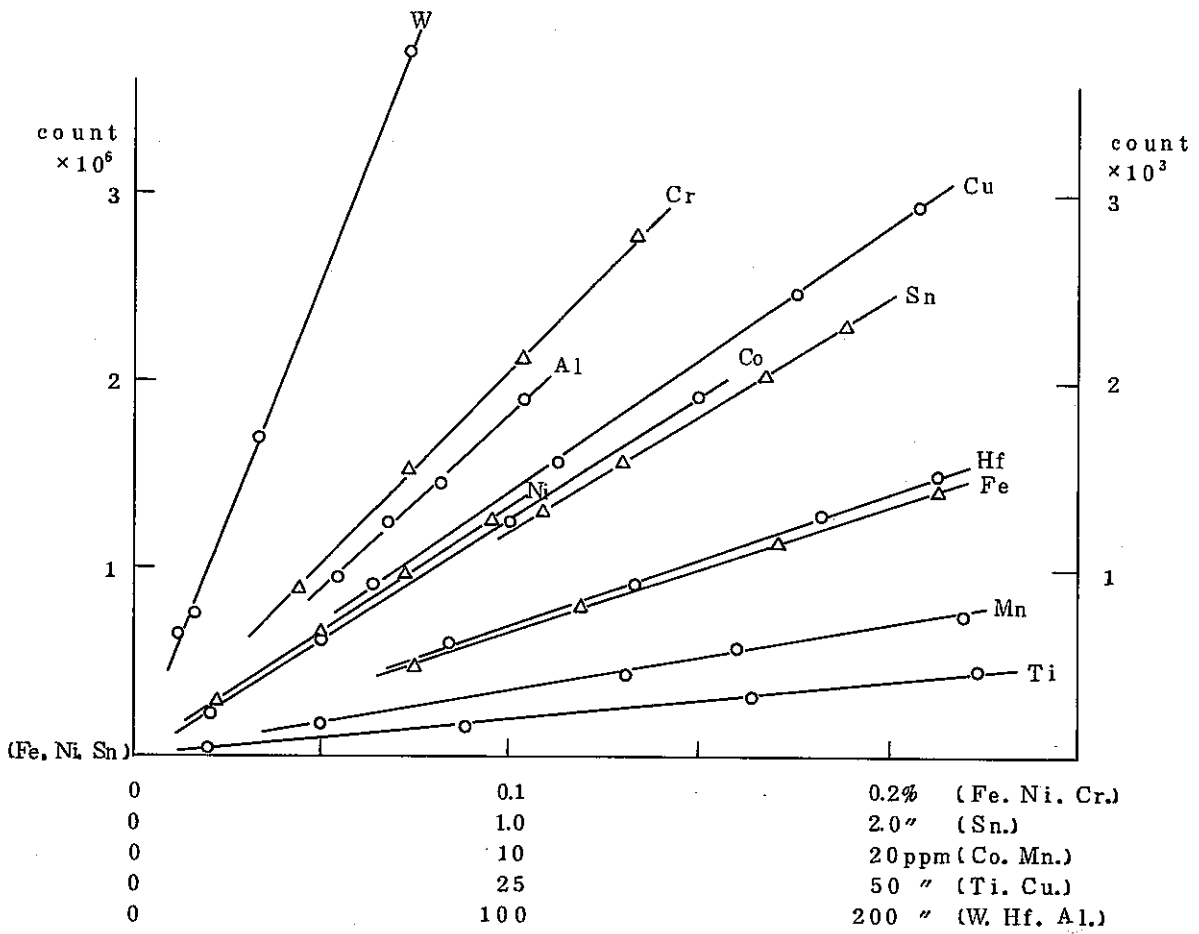


图-3 检量线

5.4 分析精度(1)

けい光 X線分析を行なうにあたり、繰返し精度の必要性から各元素について実試料を用いて分析精度を求めた。表-3は繰返し精度を検討したもので社内標準試料と被覆管の実試料を平行して測定し、最小二乗法で検量線を作成し、計数値より各元素の含有率を求め、各元素の標準偏差、変動係数を求めた。この結果のハフニウムはイットリウムフィルターを使用し、ジルコニウムを考慮しているけれども変動係数は14.8%とやや高めの傾向を示している。その他の元素は化学分析値の変動係数と比べても小さく、また、日本原子力研究所レポート、JAERI 4050 記載の実データと比較しても、非常によい結果である。

表3 分析精度(1)

	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Sn (%)	Al (ppm)	Hf (ppm)
1	0.1445	0.0540	0.0950	1.482	64	88
2	0.1445	0.0542	0.0952	1.482	66	106
3	0.1441	0.0538	0.0950	1.481	63	84
4	0.1441	0.0538	0.0950	1.483	61	69
5	0.1442	0.0538	0.0941	1.484	65	87
6	0.1445	0.0542	0.0932	1.485	62	93
7	0.1441	0.0541	0.0961	1.481	64	70
8	0.1447	0.0540	0.0953	1.482	63	00
9	0.1447	0.0542	0.0940	1.478	62	72
10	0.1444	0.0542	0.0947	1.483	58	95
\bar{X}	0.14448	0.05403	0.09476	1.4821	62.9	86.4
σ	0.00032	0.00017	0.00081	0.0019	2.3	12.8
C. V	0.22 %	0.32 %	0.86 %	0.13 %	3.7 %	14.8 %

5.5 分析精度(2)

表-4は日間変動を検討したもので各元素について、日を変え、再研磨を行ない測定し、含有率を求め、各元素の標準偏差、変動係数を求めた。鉄、ニッケル、スズおよびクロムの変動係数が0.2~1.0%、コバルト、銅、マンガン等も変動係数は10%以下であり、化学分析法に比較して小さく、これは核燃料・炉材料委員会の中にあるジルカロイ分析専門部会で製作した。ジルカロイ-2の標準試料JAERI Z1~3の共同分析結果より求めた変動係数と比較しても満足できる結果である。

表-4 分析精度(2)

(2)-1

	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Sn (%)	Al (ppm)	Hf (ppm)
1	0.1447	0.0559	0.0961	1.486	53	78
2	0.1409	0.0550	0.0954	1.486	66	83
3	0.1450	0.0566	0.0953	1.488	47	85
4	0.1418	0.0557	0.0980	1.491	66	84
5	0.1417	0.0560	0.0962	1.485	62	72
6	0.1425	0.0562	0.0970	1.490	63	76
7	0.1421	0.0558	0.0990	1.488	52	76
8	0.1440	0.0565	0.0964	1.486	48	76
9	0.1417	0.0558	0.0971	1.485	57	69
10	0.1420	0.0561	0.0962	1.491	65	70
\bar{X}	0.14264	0.05596	0.09637	1.4876	57.9	76.9
σ	0.0014	0.00045	0.00081	0.0024	7.5	5.7
C V	0.99 %	0.80 %	0.84 %	0.16 %	12.9%	7.4%

(2)-2

	Co (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Ti (ppm)	W (ppm)
1	16	58	36	32	30
2	15	56	37	31	32
3	16	56	33	30	28
4	14	58	35	30	30
5	15	56	36	30	35
6	14	57	34	29	28
7	15	56	32	30	27
8	15	56	31	29	30
9	16	57	32	24	29
10	16	58	32	30	29
\bar{X}	15.2	56.8	33.8	29.5	29.8
σ	0.8	0.9	2.1	2.1	2.3
C V	5.2 %	1.6 %	6.2 %	7.2 %	7.7 %

5.6 分析精度(3)

表-5は試料の調整法による分析精度の影響について検討したもので、同一試料を3個用意し、試料間の調整によるバラツキを調べた結果である。表-5に示すように、試料間のバラツキはほとんどなく、表-4に示した分析精度(2)の変動係数等と比較してみても有意差はなく、よく一致しており、試料の調整法によるバラツキはないと考えられる。

表 5-1 Fe の分析精度 (3)

(単位 %)

No	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	0.1443	0.1437	0.1414
2	0.1404	0.1409	0.1448
3	0.1420	0.1421	0.1445
4	0.1421	0.1431	0.1449
5	0.1428	0.1422	0.1465
6	0.1441	0.1424	0.1435
7	0.1414	0.1425	0.1448
8	0.1421	0.1430	0.1455
9	0.1420	0.1425	0.1457
10	0.1427	0.1430	0.1450
\bar{X}	0.14239	0.14254	0.14466
σ	0.00117	0.00075	0.00139
CV	0.819 %	0.530 %	0.960 %

表 5-2 Ni の分析精度

(単位 %)

No	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	0.0554	0.0557	0.0556
2	0.0552	0.0558	0.0564
3	0.0562	0.0559	0.0570
4	0.0559	0.0564	0.0565
5	0.0559	0.0561	0.0569
6	0.0568	0.0563	0.0565
7	0.0560	0.0560	0.0567
8	0.0560	0.0560	0.0569
9	0.0560	0.0562	0.0569
10	0.0560	0.0561	0.0569
\bar{X}	0.05594	0.05605	0.05663
σ	0.00042	0.00022	0.00042
CV	0.76 %	0.40 %	0.75 %

表 5 - 3 Cr の分析精度

(単位 %)

n	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	0.094	0.092	0.094
2	0.091	0.092	0.095
3	0.094	0.093	0.095
4	0.093	0.094	0.096
5	0.094	0.092	0.098
6	0.095	0.093	0.094
7	0.092	0.094	0.096
8	0.093	0.095	0.097
9	0.093	0.093	0.096
10	0.094	0.094	0.096
\bar{X}	0.0933	0.0932	0.0957
σ	0.00116	0.00103	0.00123
CV	1.241 %	1.104 %	1.309 %

表 5 - 4 Sn の分析精度

(単位 %)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	1.481	1.492	1.490
2	1.488	1.500	1.494
3	1.491	1.489	1.496
4	1.486	1.488	1.498
5	1.486	1.492	1.494
6	1.489	1.495	1.491
7	1.486	1.489	1.495
8	1.486	1.490	1.494
9	1.483	1.491	1.493
10	1.486	1.494	1.497
\bar{X}	1.4862	1.4920	1.4942
σ	0.0028	0.0036	0.0025
CV	0.19 %	0.24 %	0.17 %

表 5 - 5 Hf の分析精度

(単位 ppm)

No	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	71	76	81
2	71	81	83
3	70	68	80
4	84	86	85
5	82	82	79
6	82	65	80
7	83	78	85
8	86	89	87
9	86	82	86
10	82	83	78
\bar{X}	79.7	79.0	82.4
σ	6.4	7.6	3.2
CV	8.05 %	9.57 %	3.89 %

表 5 - 6 Al の分析精度

(単位 ppm)

No	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	61	45	45
2	68	64	74
3	61	57	58
4	60	60	59
5	55	57	64
6	67	67	59
7	66	56	59
8	51	60	53
9	43	43	57
10	58	56	54
\bar{X}	59.0	56.5	58.2
σ	7.7	7.5	7.5
CV	13.1 %	13.3 %	12.9 %

5.7 化学分析値との比較

迅速分析の観点から化学分析法からけい光X線法へ移行するために、同一試料について化学分析法およびけい光X線分析法を行い、その結果を表-6に示した。これは被覆管の実分析結果でもあり、よく一致した分析値が得られた。また、これと同様な比較検討実験は数回繰返したが良好な結果が得られ、化学分析法に比べ約1/10~1/15 分析時間が短縮された。

表6 分析結果 (化学分析値との比較)

試料	方法	元素										
		Sn	Fe	Ni	Cr	Al	Cu	Si	Ti	Co	Mo	W
Sample 1	Chem	15.07 1.477	0.1411 0.1410	0.0582 0.0582	0.095 0.095	60 55	17	78	12	1	2	<25
	X-ray	1.488	0.1426	0.0560	0.0940	59	10	80	14	<5	<10	<10
Sample 2	Chem	15.00 1.520	0.1362 0.1358	0.0574 0.0574	0.091 0.091	60 60	11	21 19	7	1	3	<25
	X-ray	1.474	0.1394	0.0553	0.0934	56	20	22	9	<5	<10	<10
Sample 3	Chem	15.04 1.516	0.1408 0.1411	0.0584 0.0584	0.095 0.094	60 50	14	58 58	11	1	4	<25
	X-ray	1.499	0.1363	0.0560	0.0963	58	<10	60	9	<5	<10	<10

○ Sn, Fe, Ni, Crは%, 他はppm

5.8 被覆管の規格値および分析許容量

表-7には新型転換炉燃料被覆管の化学成分の規格値と所間許容差を示した。所間許容差は受入分析の管理に必要であり、社内標準試料を用いて三社分析技術研究会での共同分析結果からJIS法に準じて算出した。測定下限については大野勝美氏からの報文から引用した計算式に従い、けい光X線分析結果から求めた値である。

表-7 ATR被覆管の規格および分析許容差

	規格値	X線分析値	化学分析値	許容差	測定下限
Fe	0.07~0.20 %	0.146 %	0.151 %	0.01 %	0.001 %
Ni	0.03~0.08	0.046	0.048	0.01	0.001
Cr	0.05~0.15	0.118	0.116	0.01	0.001
Sn	1.20~1.70	1.62	1.58	0.10	0.02
Al	≤ 75 ppm	52 ppm	46 ppm	13 ppm	40 ppm
Hf	≤ 100	82		36	50
Mn	≤ 50	< 10	2	3	10
Co	≤ 20	< 5	1	3	5
Cu	≤ 50	10	17	5	10
Ti	≤ 50	14	12	8	10
W	≤ 100	< 10	<25	14	10
Si	≤ 120	80	78	10	10

6 考 察

以上の検討結果からジルカロイ-2被覆管のけい光X線分析は、先ず考案した試料開管治具、平板化治具、試料保持具等を用いることによつて数多くの分析試料が迅速に調製でき、また社内標準試料を用いることによつて、主元素および不純物元素を迅速に精度よく測定することができ品質管理分析として充分である。実際に本法を用いて新型転換炉燃料被覆管の受入分析を数多く実施し大きな成果をあげることができた。

7 文 献

- 1) 日本原子力研究所, ジルコニウムおよび合金の分析 JAERI 4050(1969)
- 2) 中 島 篤之助, ジルコニウム合金のけい光X線分析法
特集X線分析3
- 3) 大 野 勝 美, ミリスチン酸鉛の多重累積膜を分光素子とするナトリウムおよびフッ素
のけい光X線分析 JAPANALYST, P1233 Vol119(1970)
- 4) PNC技術レポート, N841-73-24(1973), ジルコニウム合金の分析(II)
- 5) Eugene P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis