

けい光X線法による高速増殖炉燃料被覆管の分析 (I)

Fluorescent X-ray Analysis of FBR Fuel Cladding Tube (I)

1978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



けい光X線法による高速増殖炉燃料被覆管の分析(I)

実施責任者 栢 明^{*}、中村 久^{**}
報告者 梁木 政直^{*}、酒井 文明^{*}
大内 義房^{*}

期間 1976年10月～1978年6月

目的 けい光X線分析法による高速増殖炉燃料被覆管SUS-316の分析法を確立する。

要旨 高速増殖炉燃料被覆管SUS-316の主成分と不純物元素について、迅速けい光X線分析による方法を検討し、実用化をはかった。製作した4系列のSUS-316社内標準試料を用いて、けい光X線分析の測定条件、試料調整法および分析精度等の諸条件について検討した結果好結果を得たので、被覆管の主元素を含めた10元素について実分析を行なった。精度、迅速性の両面ですぐれていることが実証されたので社内周知のため報告する。

* 技術部分析課

** 現在 三重県環境保全事業団

目 次

1. 諸 言	1
2. 装置および器具	1
3. 試料の調製法	2
4. 分析操作法	4
5. 実験および結果	4
5-1) SUS-316 社内標準試料	4
5-2) 測定条件	5
5-3) 基準検量線	5
5-4) 分析精度	12
5-5) 分析結果	13
6. 結 語	14
7. 文 献	14

1. 諸 言

高速増殖炉の燃料被覆管材料であるステンレス鋼の受入分析等に関して、合金成分と不純物元素の分析が必要である。高速増殖炉常陽MK-IIの被覆管の化学成分については、けい素、マンガン、銅など18元素について組成上の規格が定められている。これらの元素を精度よく、しかも迅速に分析するには、蛍光X線分析など機器分析法を活用するのが得策であり、そのための標準試料が必要である。

現在、日本鉄鋼協会とNBS等から機器分析用標準試料としてステンレス鋼シリーズが一般に市販されているが、種類が少なく、高速増殖炉の規格値を考慮して、数多くの元素を同時に分析できる標準試料を製作する必要がある。このため、けい光X線分析等に必要な標準試料として、4系列のステンレス鋼を製作し、動燃を含む3社分析技術研究会において化学分析による共同分析を行い、表示値を決定した。この標準試料を用いてけい光X線分析法によって被覆管分析の実用化をはかるため、特に被覆管がパイプ状であるなど、特殊な試料のため試料の調製を主体に測定条件、分析精度について検討し、主元素を含む10元素の実分析を行い、高速増殖炉燃料被覆管の受入分析法として精度、迅速性、省力化にすぐれていること等好結果を確認したので報告する。

2. 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(SS-1~4)
- 3) 油圧プレス機
- 4) 研磨機(笠井商工)
- 5) 研磨紙(Al_2O_3 、SiC研磨紙)
- 6) 平板化治具
- 7) 試料保持具
- 8) 卓上電算機

3. 試料の調製法

高速増殖炉常陽MK-IIの燃料被覆管は外径5.5 mmφ、内径4.8 mmφ、肉厚0.35 mm、長さ1400 mmの非常に径が細く、肉厚の薄い円筒状である。これより図-1に示すように分析試料として、長さ20 mmに切断し、一方を縦割りにする。次にラジオペンチ等を使用し仮開管して、「R」のついた平板化治具を3段階位に順次使用し、プレス機で全圧30 tで平板にする。最後に研磨を容易にするために四つ角をカットしたのち、試料を試料保持具に付けて、真空ポンプで引きながら研磨を行って調製する。

従来試料の肉厚が少ない時は、エポキシ樹脂等にうめ込んで研磨を行っていたために、迅速性に欠けていたが、今回考案した試料保持具を使用することにより、直接研磨を可能にし、数多くの分析試料を連続的に、しかも迅速に調製することができるようになった。また、この試料完成品は約縦20 mm、横17 mm角の大きさであるので、測定の際の試料マスクは、15 mmφを使用する。

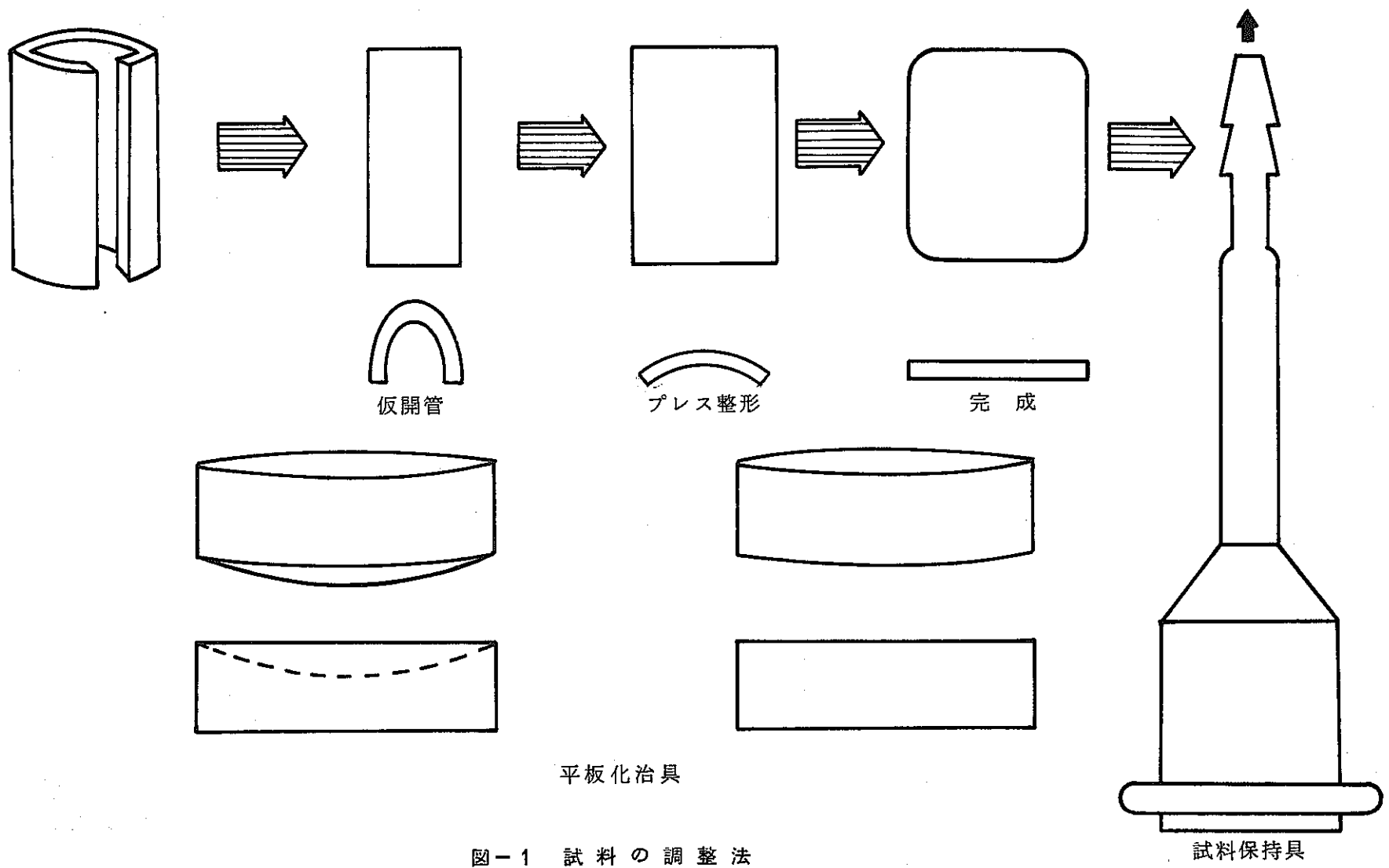


図-1 試料の調整法

4. 分析操作法

けい光X線分析の測定条件(5-2)に従い、各元素ともSUS-316社内標準試料と平行させ、X線計数値を求め、卓上電算機を用いて最小二乗法によりJIS-G-1256に従い、解表-9の総合吸収補正係数を用いるが、重なり補正は省略し、推定基準値とX線計数値との関係線つまり基準検量線を作成し、X線計数値より補正定量値を求める。

5. 実験および結果

5-1) SUS-316社内標準試料

表-1は、けい光X線分析に使用するために製作した4系列のSUS-316社内標準試料である。この標準試料の製作と表示値決定等の詳細について別に技術レポートを作成中であるが、表示値の決定については、神戸製鋼中央研究所、住友金属中央技術研究所と動燃の3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表示値を決定した。

表-1 SUS-316社内標準試料

(単位%)

元 素	試料名	SS-1	SS-2	SS-3	SS-4
C		0.041	0.053	0.011	0.049
Si		0.036	0.049	1.05	1.49
Mn		1.00	1.47	2.09	2.45
Cu		0.001	0.082	0.210	0.394
Ni		9.04	11.05	13.37	15.17
Cr		14.91	16.82	19.88	19.89
Mo		3.89	2.85	2.09	1.05
V		0.001	0.055	0.114	0.303
Co		0.007	0.052	0.207	0.208
Ti		0.003	0.061	0.100	0.240
Al		0.002	0.035	0.037	0.118
Nb		<0.002	0.025	0.052	0.119

5-2) 測定条件

けい光X線分析装置は理学電機社製KG-X型を使用し、管球はフィリップス社製のAu管球を用いた。各元素の測定条件について検討し、その結果を表-2に示した。

B.L-C.WはSUS-316社内標準試料を用いて微分曲線より求めた値である。試料マスクが15mmφと小さく、バックグラウンドが高いために、クロムとアルミニウムは170-60、その他は150-100を使用し、測定は全元素真空中で行った。なお、アルミニウムについては試料の均一性に欠けているので、補正計算のみに使用した。

表-2 測定条件

(装置：理学電機KG-X型)

条件 元素	2θ	管球	kV-mA	分光結晶	検出器	B.L-C.W	測定時間 (秒)	試料マスク	研磨紙
Si	108.10	Au	50-40	EDDT	P.C	150-100	100	Al(15φ)	Al ₂ O ₃ (A-180)
Mn	62.98	"	"	LiF	S.C	"	40	"	"
Cu	45.04	"	"	"	"	"	"	"	"
Ni	48.66	"	"	"	"	"	"	"	"
Cr	69.38	"	"	"	"	170-60	"	"	"
Mo	20.31	"	"	"	"	150-100	"	"	"
V	76.97	"	"	"	"	"	100	"	"
Co	52.84	"	"	"	"	"	40	"	"
Ti	86.18	"	"	"	"	"	100	"	"
Nb	21.41	"	"	"	"	"	40	"	"
Al	142.78	"	"	EDDT	P.C	170-60	100	Cu(15φ)	SiC (#240)

5-3) 基準検量線

SUS-316社内標準試料(表-1)と測定条件(表-2)を使用し、JIS-G-1256に従い、解表-9の総合吸収補正係数を用い、重なり補正は省略して、推定基準値とX線計数値との関係線を作成し、得られた基準検量線を図-2~7に示したが、11元素とも直線性があり、定量分析に十分活用できる。

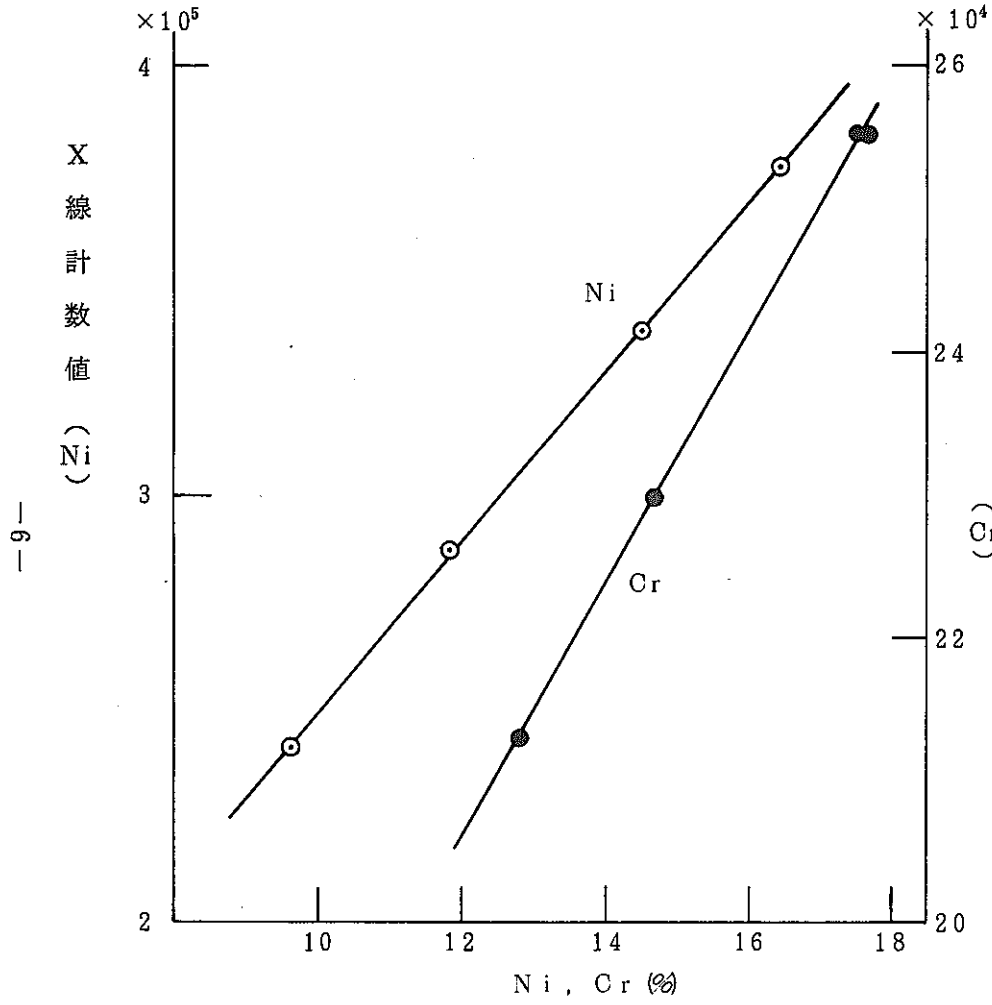


图-2 基準檢量線

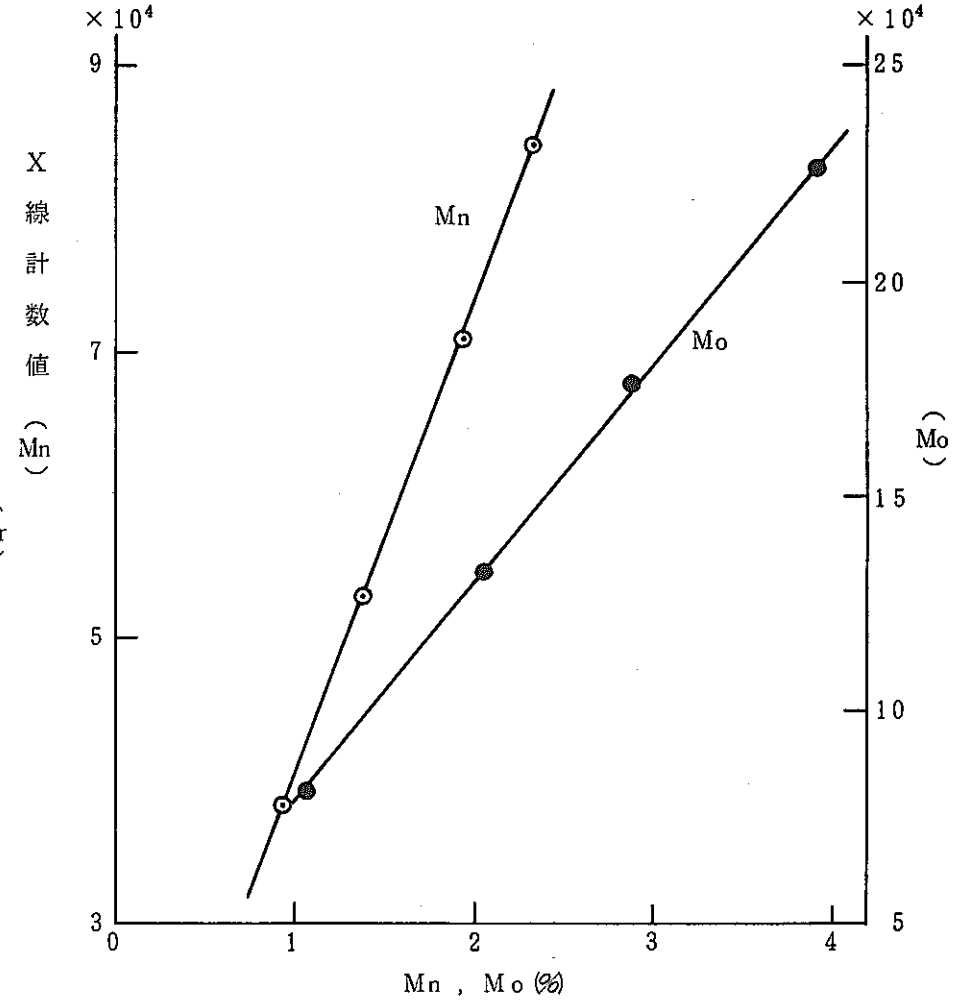


图-3 基準檢量線

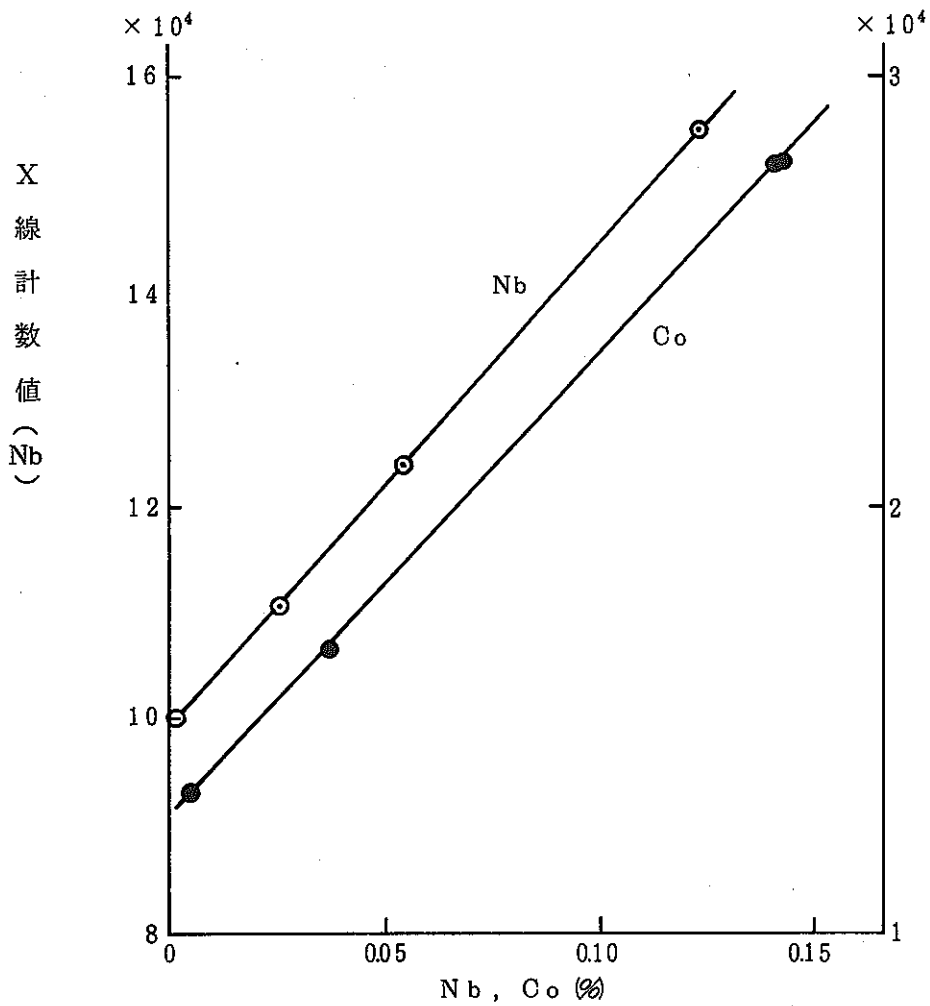


圖-4 基準檢量線

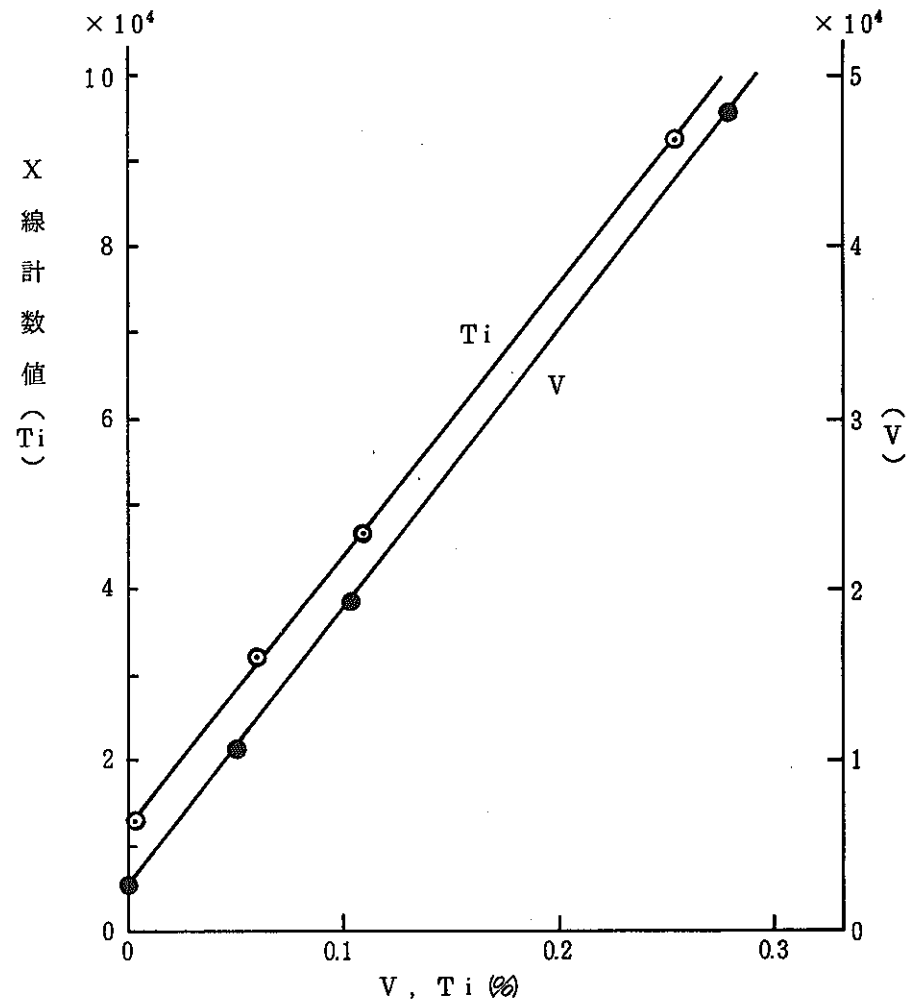


圖-5 基準檢量線

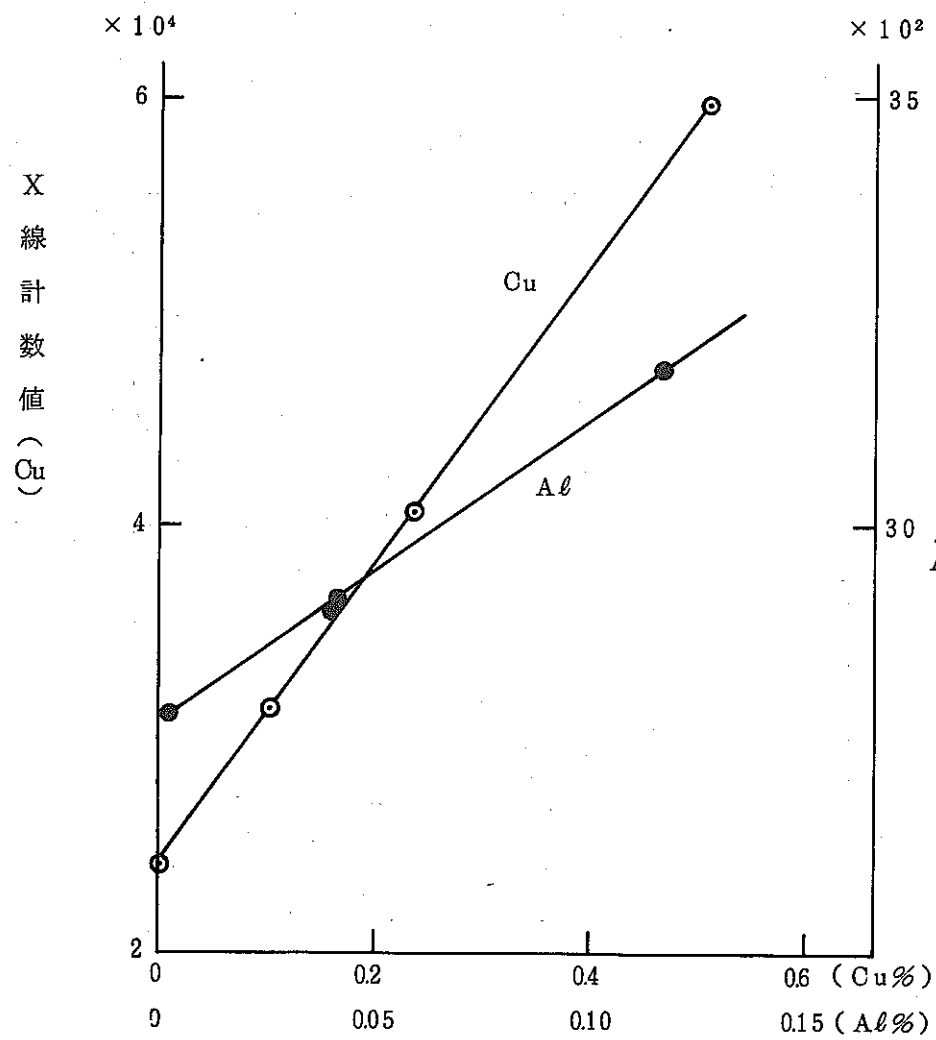


圖-6 基準檢量線

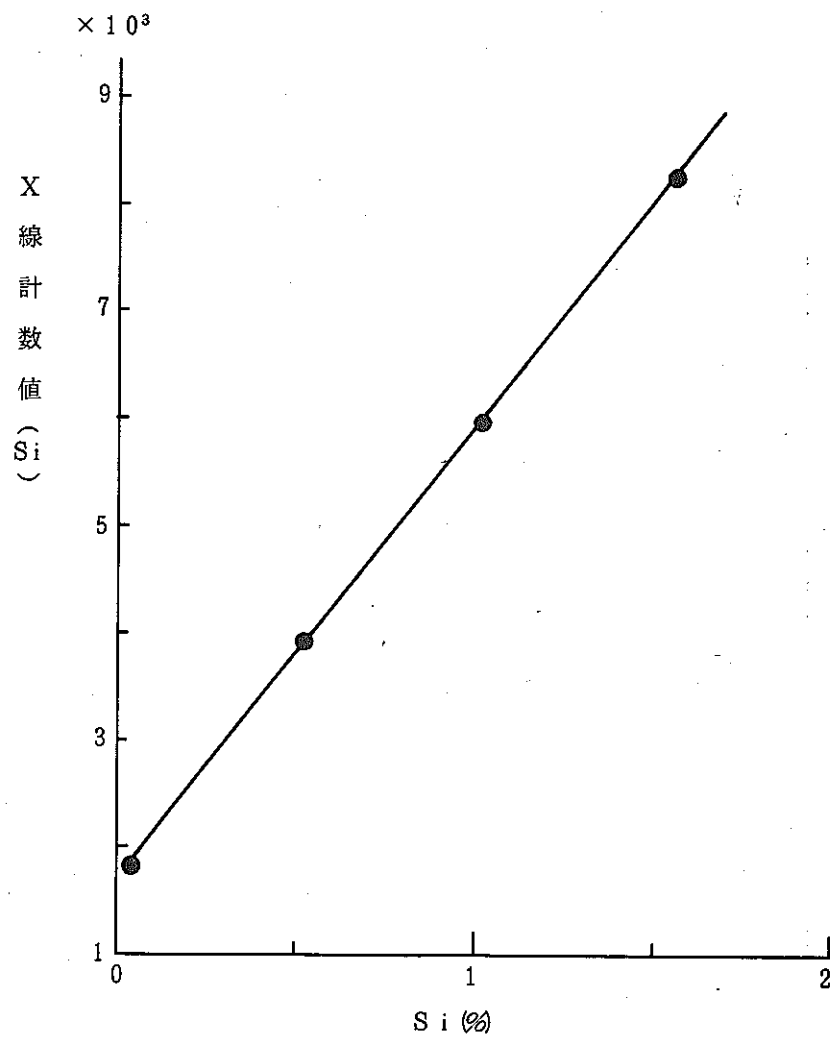


圖-7 基準檢量線

5-4) 分析精度

けい光X線分析法を活用するに当り分析精度、くり返し精度等の必要性から、高速増殖炉常陽MK-IIの試作品の実試料を用いて、分析操作法(4)に従って日を変え、再研磨をして、10回くり返し分析を行って平均値、標準偏差、変動係数を求めたその結果を表3~5に示めた。9元素とも化学分析値の変動係数と比べて、小さく、非常に良い分析精度であることがわかった。

表-3 分析精度 (1)

No. / 元素	Si (%)	Mn (%)	Cu (%)
1	0.53	1.66	0.026
2	0.53	1.66	0.025
3	0.53	1.66	0.027
4	0.52	1.66	0.026
5	0.52	1.66	0.026
6	0.50	1.71	0.026
7	0.51	1.67	0.024
8	0.51	1.67	0.026
9	0.49	1.67	0.026
10	0.50	1.67	0.026
\bar{X}	0.51	1.67	0.026
σ	0.014	0.015	0.00079
C.V	2.7	0.90	3.0

表-4 分析精度 (2)

No. / 元素	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)
1	13.84	16.46	2.482
2	13.83	16.45	2.481
3	13.84	16.46	2.482
4	13.85	16.44	2.484
5	13.85	16.42	2.487
6	13.91	16.52	2.491
7	13.89	16.50	2.485
8	13.90	16.51	2.485
9	13.89	16.52	2.491
10	13.91	16.51	2.488
\bar{X}	13.87	16.48	2.486
σ	0.032	0.037	0.0036
C.V	0.23	0.22	0.14

表-5 分析精度 (3)

№	元素	V (%)	Co (%)	Ti (%)
1		0.0272	0.069	0.0070
2		0.0267	0.070	0.0070
3		0.0272	0.070	0.0067
4		0.0268	0.069	0.0067
5		0.0267	0.069	0.0063
6		0.0264	0.071	0.0062
7		0.0265	0.071	0.0071
8		0.0265	0.071	0.0073
9		0.0265	0.071	0.0060
10		0.0267	0.071	0.0062
X		0.0267	0.070	0.0066
σ		0.00028	0.00092	0.00045
C.V		1.0	1.3	6.8

5-5) 分析結果

化学分析法から、けい光X線分析法に移行するために、高速増殖炉常陽MK-IIの試作品の実試料について、化学分析法およびけい光X線分析法とを行い、その結果を表-6に示めた。結果は表-6からわかるように、化学分析値とよく一致した分析結果が得られた。また、同様にNBS-1152、NBS-1155およびJSS652-1の標準試料を分析した結果を表-7に示したが、表示値ともよく一致した結果が得られた。また、けい光X線分析法は、化学分析法に比べて約1/10の分析時間が短縮できた。

表-6 分析結果 (1)

元素	方法	X線分析値(%)	化学分析値(%)	差 (%)	規格値 (%)
Si		0.51	0.48	+ 0.03	≤ 0.75
Mn		1.67	1.71	- 0.04	1.50~ 2.00
Cu		0.026	0.03	0	≤ 0.20
Ni		13.87	13.79	+ 0.08	13.00~14.00
Cr		16.48	16.66	- 0.18	17.00~18.00
Mo		2.486	2.41	+ 0.08	2.00~ 3.00
V		0.0267	0.028	- 0.001	≤ 0.20
Co		0.070	0.08	- 0.01	≤ 0.10
Ti		0.0066	0.008	- 0.001	≤ 0.10
Nb		< 0.002	0.002	-	≤ 0.050

表-7 分析結果(2)

試料 元素	NBS-1152			NBS-1155			JSS652-1		
	X線分析値(%)		表示値(%)	X線分析値(%)		表示値(%)	X線分析値(%)		表示値(%)
Si	0.67	0.66	0.654	0.51	0.52	0.50	0.56	0.56	0.54
Mn	1.18	1.19	1.19	1.64	1.64	1.63	1.95	1.95	1.94
Cu	0.495	0.494	0.497	0.169	0.168	0.169	0.217	0.218	0.22
Ni	10.36	10.37	10.21	12.43	12.46	12.18	11.97	11.98	11.79
Cr	18.43	18.38	18.49	18.62	18.63	18.45	17.57	17.53	17.44
Mo	0.360	0.370	0.366	2.446	2.444	2.38	2.524	2.522	2.46
V	0.0433	0.0434	0.044	0.0470	0.0468	0.047	0.0454	0.0454	—
Co	0.100	0.100	(0.095)	0.105	0.105	0.101	0.433	0.430	—
Ti	0.121	0.120	(0.12)	<0.003	<0.003	—	0.022	0.022	—
Nb	0.200	0.202	(0.20)	<0.002	<0.002	—	0.008	0.009	—

()は参考値

6. 結 語

分析精度、化学分析値との比較およびステレス鋼の標準試料の分析結果等から考えて、高速増殖炉燃料被覆管のけい光X線分析法は、製作したSUS-316社内標準試料を使用することにより、主元素を含む10元素を精度よく、しかも迅速に定量することが可能になった。また試料の調製は、平板化治具や試料保持具等の考案により、調製法が確立され、高速増殖炉の燃料被覆管の迅速分析法として十分である。

7. 参 考 文 献

- 1) 日本分析化学会第26年会講演要旨集
“ SUS-316 標準試料の製作 ”
- 2) JIS-G-1204(1966)
“ 鉄および鋼のけい光X線分析方法の通則 ”