

JAERI-M

5 8 3 8

キャプセル材料の照射健全性
—高分子材の熱安定性と機械的強度—

1974年9月

堀口 洋二・宮内武次郎・山本 章

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

キャブセル材料の照射健全性
(高分子材の熱安定性と機械的強度)

日本原子力研究所東海研究所研究炉管理部

堀口洋二、宮内武次郎、山本 章

(1974年8月13日受理)

高分子材料に γ 線と原子炉照射を行ない、熱安定性と機械的強度について測定した。熱安定性については、微量示差熱天秤を用い熱酸化反応の初期過程の活性化エネルギーを求め、機械的強度については、引張試験と照射キャブセルを試作しその破壊試験を行なった。これら三つの試験方法を対応させキャブセル材料の照射健全性について検討した。
また、試作キャブセルを用い、使用上の取扱いについても検討した。

Radiation Effects on the Capsule Materials
(Mechanical strength and thermostability
of high polymers)

Yoji Horiguchi, Takejiro Miyauchi and Akira Yamamoto

Division of Research Reactor Operation, Tokai, JAERI

(Received August 13, 1974)

The changes in mechanical strength and the thermostability of high polymers as capsule material, after exposed to Co-60 gamma rays and reactor radiation, were investigated. Thermostability was measured by measuring the activation energy in thermal oxidation reaction by DTA-TGA (differential thermal analysis and thermogravimetric analysis), and mechanical strength was determined by tensile and destructive tests. From these results, integrity of such capsules was evaluated. Cautions to be taken in usage of the capsules are also described.

目 次

1.はじめに	1
2.実験方法	2
2-1 試料および照射条件	2
2-2 装置および実験条件	2
3.実験結果	6
3-1 热安定性	6
3-2 機械的強度	7
4.考察	15
5.照射キャップセルの試作	17
5-1 概要	17
5-2 衝撃試験	17
5-3 放射能強度および減衰	18
5-4 放射化分析による不純物の測定	18
6.おわりに	26
7.参考文献	26

1. はじめに

原子炉による試料の照射に使用するキャブセルの安全性の問題は、試料照射の安全にとって重要な要素であり、原子炉の安全管理の面からも重視する必要がある。

照射キャブセルの材料を選定するにあたっては、多くの問題を検討する必要があるが、その主な問題は、①試料および環境条件（照射温度、照射損傷など）との両立性が良いこと、②中性子吸収が少ないこと、③誘導放射能が小さいこと、④加工性がよく、入手が容易で、安価であること、などである。高分子材キャブセルは中性子吸収が少なく、誘導放射能が小さいなどの利点があり極めて有用な材料であるということができるが、放射線による損傷を受け易く、特に耐熱性、機械的性質の点で著るしい弱点を有しているため、その使用条件はかなり限定されたものになる。しかし、たとえばヘテロ環系の耐熱高分子材料の照射健全性について有用な情報が得られるならば、高分子キャブセルの用途が一層発達することは先ず疑いがない。

最近、原子力や宇宙工学の急速な発達にともない、耐高温性や耐低温性などの苛酷な条件に耐え得る材料の開発が要求されている。このような背景から、高分子材料についても耐熱単位を有する芳香族、ヘテロ環ポリマー、シリコン、弗素系の耐熱ポリマー、更にはラバー構造や有機金属系高分子材料に関する研究が各国でとりあげられつつある状況である。これらのうちのいくつかは将来の原子炉用の照射キャブセル材料として実用化されるものと期待される。

高分子材料の耐熱性の評価方法としては、

- (1) 加速熱安定性試験方法
- (2) 短時間熱安定性試験方法

の二つに大別される。

短時間熱安定性試験方法とは、高分子材料の熱劣化の際に発生する熱分解ガスをガスクロマトグラフィーまたは質量分析計により連続的に測定し、もしくは示差熱分析、熱重量分析などの手法によって高温側において寿命点を一点だけ測定し、加速劣化試験法で得られた、寿命-温度曲線と対比させて使用温度における寿命を推定するものである。

われわれは、高分子材料の照射キャブセルとしての照射健全性を、この(2)の範中に属する熱安定性試験である微量示差熱天秤を用い、熱酸化反応の初期過程の活性化エネルギーを求め、その変化によって評価しようと試みた。また、われわれは引張試験と試作した実用キャブセルによる破壊試験を行なって、実用限界の評価を行なった。

ポリエチレンについての熱酸化反応の初期過程の活性化エネルギーは、照射による架橋と分解の過程に対応して変化することが観測された。ポリイミド樹脂については、わずかの単調減少が観測され、耐放射線性および耐熱性のいずれもすぐれていることが推察された。これらの結果は、引張試験および実用キャブセルの破壊試験の結果とよく対応しており、将来開発されるであろう耐熱性ポリマーの照射キャブセル材料の実用化試験の手法として有用なものになると考える。

2. 実験方法

2-1 試料および照射条件

実験に使用した試料はポリカーボネイト、ナイロン、テフロンそれにキャップセル材料として実用化されているポリエチレンと特に耐熱性、耐機械的強度に秀れているといわれているポリイミド樹脂を用いた。

それぞれの樹脂の構造式と一般的な性質^{1,2)}をTable 1に示す。

試験片はJIS 6号引張試験片に準じて作成した。この引張試験片に γ 線と原子炉照射を行なった。原子炉で照射を行なうと、速中性子、熱中性子および γ 線と混合した放射線にさらされることになり、またこれらの放射線は炉の運転方法、原子炉内の照射位置などによってかなりのバラツキがある。この時の照射条件をTable 2に示す。我々は γ 線については原研Co-60照射室、原子炉照射についてはJRR-2で照射を行なった。原子炉内の γ 線、速中性子については特性試験を行なったときの照射試料の入っていない状態での値である。

原子炉照射を行なった高分子材の取出後の状態をみると、Photo 1に示すように、ポリエチレンは照射量の増加と共に茶褐色に変化していく。特に原子炉にて照射した試験片の表面はかなり軟化して『ペト』つくようになっていた。しかしポリイミド樹脂は未照射そのものの色が茶褐色であるので照射による変色は認められなかった。また他の樹脂のように軟化して『ペト』つくこともなかった。これら照射後の試験片から熱安定性試験の試料として試験片の両端から4 mmφの試料を打抜き微量示差熱天秤用試料とした。また引張試験は打抜き後の試験片を用いて行なった。

ここでポリカーボネイト、ナイロン、テフロンについては、照射による損傷がひどいため測定試料としては除外した。

2-2 装置および実験条件

熱安定性試験は理学電機製の微量示差熱天秤を用いて熱重量曲線および示差熱曲線を測定した。これら装置のプロックダイヤグラムをFig.1に示す。

昇温速度は室温より、5, 10, 15, 20 °C/minとした。

また熱分解状態を見るために試料ふん囲気を空气中とアルゴンガス中とに変えながら測定を行なった。

引張試験は室温の状態において5 mm/minの引張速度にてインストロン型引張試験機を用いて測定を行なった。

Table 1 特性と構造の脂樹

項目	性質	単位	測定法(ASTM)	*-1 ポリエチレン	*-1 テフロン	*-1 ナイロン-6	*-2 ポリカーボネイト	*-3 ポリイミド
構造式				$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$	$(-\text{CONH}_2)_n$	$(-\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{R}-)_n$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{C} & \text{C} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{N} & \text{C} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array} \right]_n$
融点	°C			105 ~ 115	327	215	230	900 °C以上分解
比重				0.92 ~ 0.96	2.1 ~ 2.3	1.14	1.2	1.0
引張り強度	Kg/cm ²		D-638-46T D-1708	120 ~ 315	100 ~ 300	785	600 ~ 700	735
剪断強度	Kg/cm ²		D-732-46T D-732	188	265	450		836
伸	%		D-638-46T D-1708			40	90 ~ 140	5 ~ 6
熱変形温度	°C		D-648-45T D-648	4.2 (4.6Kg/cm ²) 13.0 (18.5Kg/cm ²)	61.5 (18.5Kg/cm ²) 132 ~ 140 (18.5Kg/cm ²)	132 ~ 140 (18.5Kg/cm ²)	> 24.3 (18.5Kg/cm ²)	

*1 プラスチックハンドブック

*—2 ユーピロント技術資料

Dy Pont カタログ

Table 2 照射条件

試料	Φ_{th} (nvt)	Φ_f (nvt)	γ -Dose (R)	Temp. (°C)
A	7.8×10^{16}	2.0×10^{15}	3.0×10^7	26 ~ 30
B	2.5×10^{17}	5.0×10^{14}	1.0×10^8	60 ~ 67
C	8.0×10^{17}	1.2×10^{15}	3.0×10^8	60 ~ 67
D	4.5×10^{18}	1.4×10^{16}	2.0×10^9	60 ~ 67
E	—	—	1.95×10^6	Room Temp,
F	—	—	1.52×10^7	"
G	—	—	1.51×10^8	"

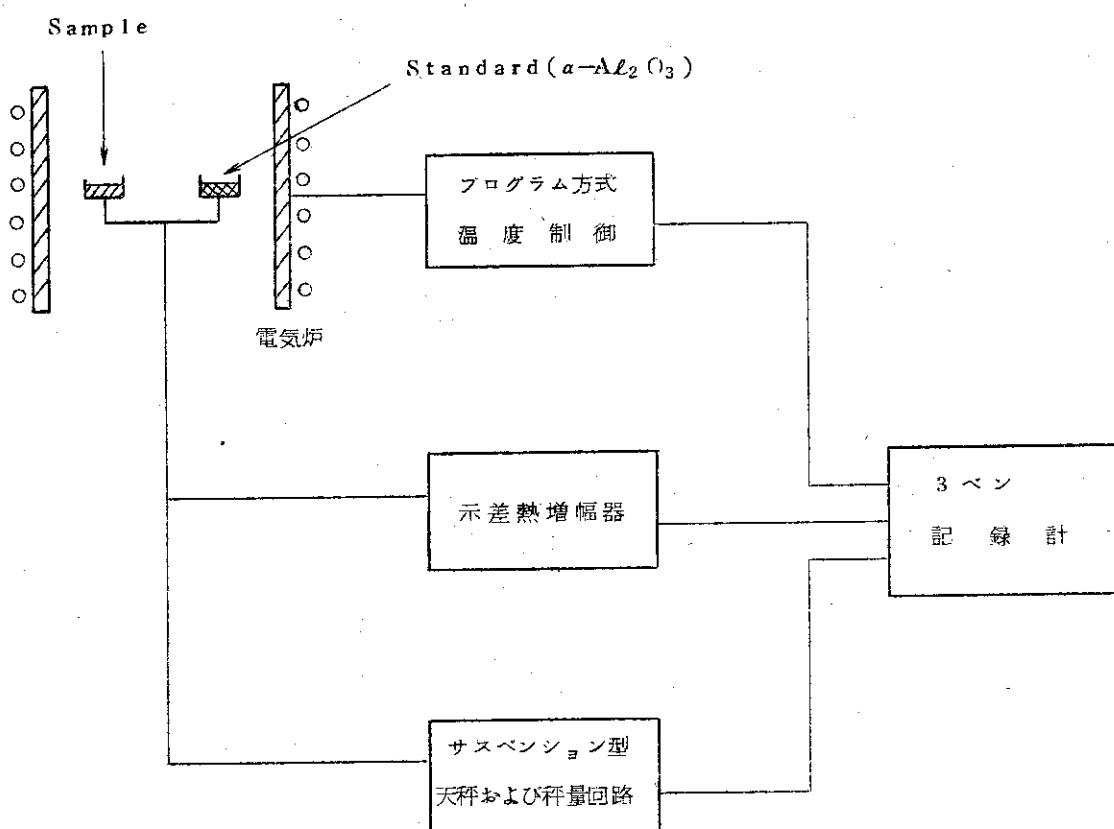


Fig.1 微量示差熱天秤プログラム

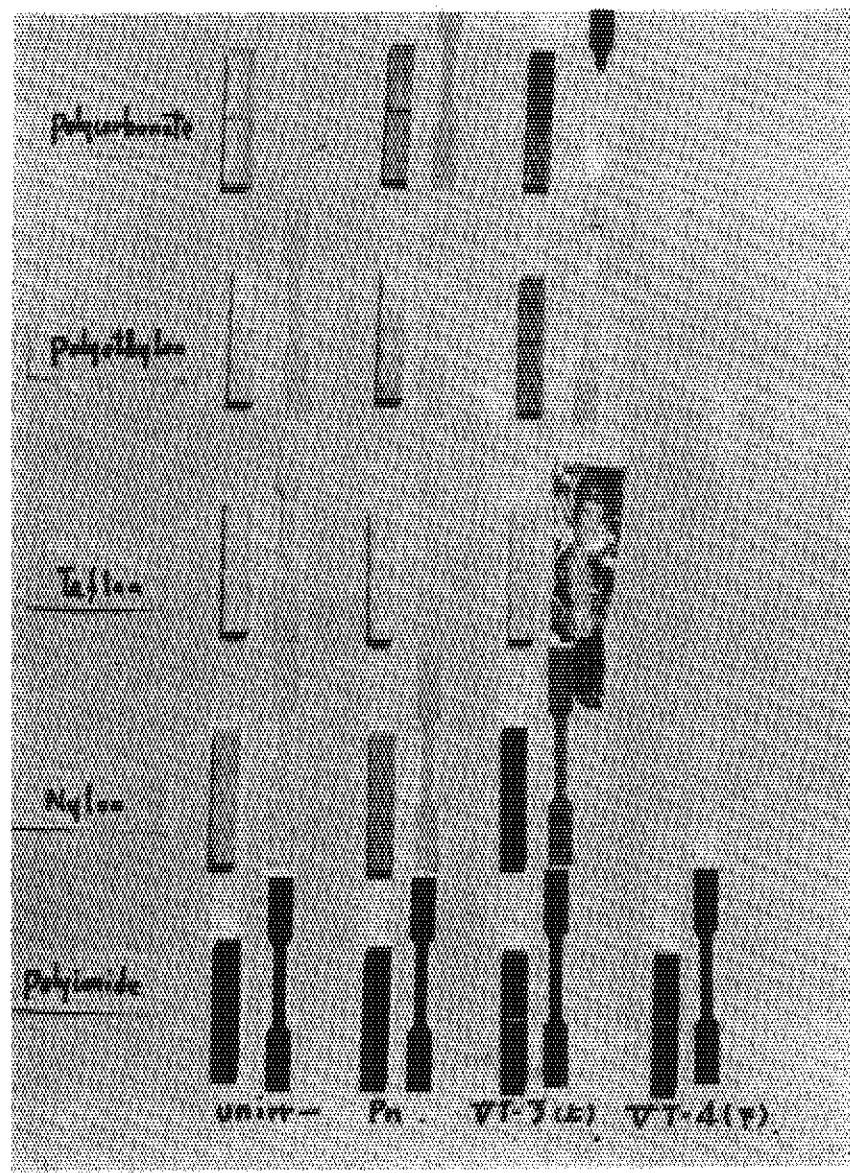


Photo 1 各高分子材の照射後の状態

univr未照射

Pn (JRR-2 気送管) 7.8×10^{15} nvt (Φ_{th})

VT-3 ① (JRR-2 垂直実験孔) 2.5×10^{17} nvt (Φ_{th})

VT-4 (") 4.5×10^{18} nvt (Φ_{th})

3. 実験結果

3-1 熱安定性

高分子材の熱分解の動力学的検討にはいくつかの方法があるが、我々は熱重量分析法を用い、その重量減少曲線より、反応速度論的解析に最も広く用いられている、FreemanとCarroll⁽⁴⁾の方法を用いて活性化エネルギーを求めた。

即ち、固相→固相+気相となる固体の分解反応の場合試料中の反応物質(A)の消失する速度式は、

$$-\frac{dx}{dt} = KX^n \quad (1)$$

X : (A) の濃度

t : 時間

K : 速度定数

n : (A)についての反応次数

速度定数(K)は一般的に(2)式にて表わされる。

$$K = Z e^{-E/RT} \quad (2)$$

(1), (2)式より

$$Z e^{-E/RT} = \frac{-dx/dt}{X^n} \quad (3)$$

Z : 頻度因子

E : 活性化エネルギー

R : 気体定数

T : 絶対温度

これらより

$$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log X} \propto \frac{\Delta \log(-dx/dt)}{\Delta \log X} \quad (4)$$

この関係をプロットして直線が得られればその勾配 (-E/2.303R) から活性化エネルギーが、その切辺から反応次数を求めることができる。

熱天秤での測定結果を用いる場合には、反応物質のモル数と重量との関係から(5)式が得られる。

$$-\frac{dn_\alpha}{dt} = -\frac{n_0}{w_c} \frac{dw}{dt} \quad (5)$$

n_0 : 反応物質(A)の初期のモル数

n_α : 時間 t における(A)のモル数

w_c : 反応完結時までの重量減少

w : 時間 t までの重量減少

また、 $w_r = w_c - w$ とすると、これらを組合せることによって(6)式が得られる。

$$\frac{-E/2.303R \Delta(1/T)}{\Delta \log w_r} = -n + \frac{\Delta \log(-dw/dt)}{\Delta \log w_r} \quad (6)$$

これより活性化エネルギーと反応次数を求めることができる。

この結果を Fig. 2, 3 に示す。なお測定条件は空気ふん囲気で昇温速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であった。

ポリエチレンの熱酸化反応の初期過程の活性化エネルギーは未照射試料で 81.2 Kcal/mol , $7.8 \times 10^{16} \text{ nvt}$ の照射で 91.5 Kcal/mol と上昇し $8.0 \times 10^{17} \text{ nvt}$ の照射で 41.9 Kcal/mol と求められた。またポリイミド樹脂は未照射試料で 183 Kcal/mol , $4.5 \times 10^{18} \text{ nvt}$ の照射で 126 Kcal/mol と照射量の増加とともに活性化エネルギーも減少していくことが測定された。それらを Table 3, 4 に示す。

またこの時の熱重量曲線を Fig. 4, 5 に示す。この図からポリエチレンは $250 \sim 280^{\circ}\text{C}$ から分解が起り重量減少がみられまたある一定範囲の照射量のときは分解開始温度は向上する。たとえばポリエチレンで 50 %まで重量減少するに要する温度は未照射で 380°C , $8.0 \times 10^{17} \text{ nvt}$ の照射では 420°C と約 40°C 上昇する。これらは照射により架橋が多く生成し凝集状態が密になり高温において酸素が拡散し難くなるため分解による重量減少は高温側にずれるからである。ポリイミド樹脂は約 500°C から分解が起り重量減少が始まる。照射による大きな変化は認められないが、照射量が増加すると分解開始温度が早くなり、 $4.5 \times 10^{18} \text{ nvt}$ の照射で約 50°C 早くなることが測定された。熱重量曲線と合せて各樹脂の示差熱曲線を測定した。これらの示差熱曲線を Fig. 6, 7 に示す。これよりポリエチレンは 110°C 附近に融解による吸熱があり $360 \sim 400^{\circ}\text{C}$ に熱酸化反応による発熱があり $440 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 附近に炭化物の酸化による発熱があり試料は完全に燃焼したと考えられる。一方原子炉照射を行なった試料の場合、融点は未照射の物とはほぼ同一であるが、 400°C 以上に加熱すると酸化による発熱が起り次に架橋点の熱分解（吸熱）が急激に進行しこの吸熱反応と酸化による発熱とで示差熱曲線は複雑になったと考えられるが詳細については今後検討を行なう必要がある。ポリイミド樹脂については、照射による変化は認められなかった。

3-2 機械的強度

熱安定性と共に重要な問題として機械的強度の問題がある。本稿にてはインストロン型引張試験機を用いて引張試験を行ない破断時の応力（引張り強さ）と伸びを求めた。これらの結果を Fig. 8~11 に示す。この図からポリエチレンは 10^6 R の γ 線照射にては、引張り強さ、伸びともに未照射の試料よりもまっているが、さらに照射量が増加しても引張り強さに大きな変化はないが硬化し伸びがいちぢるしく低下してくる。原子炉にて照射を行なったものを見ると Fig. 10 のように引張り強さ、伸びともに照射量の増加と共に低下し $8.0 \times 10^{17} \text{ nvt}$ の照射になると引張り強さは未照射の約半分になる。これらは架橋がある程度存在すると、引張り強さ、伸びは上昇するが、架橋点が多くなりすぎると、ポリマー分子の運動の自由度が小さくなり材料はひじょうにもろくなり、引張り強さが小さくなると考えられる。ポリイミド樹脂は Fig. 11 のように照射量の増加と共に主鎖切断が起り引張り強さ、伸びともに減少していく。

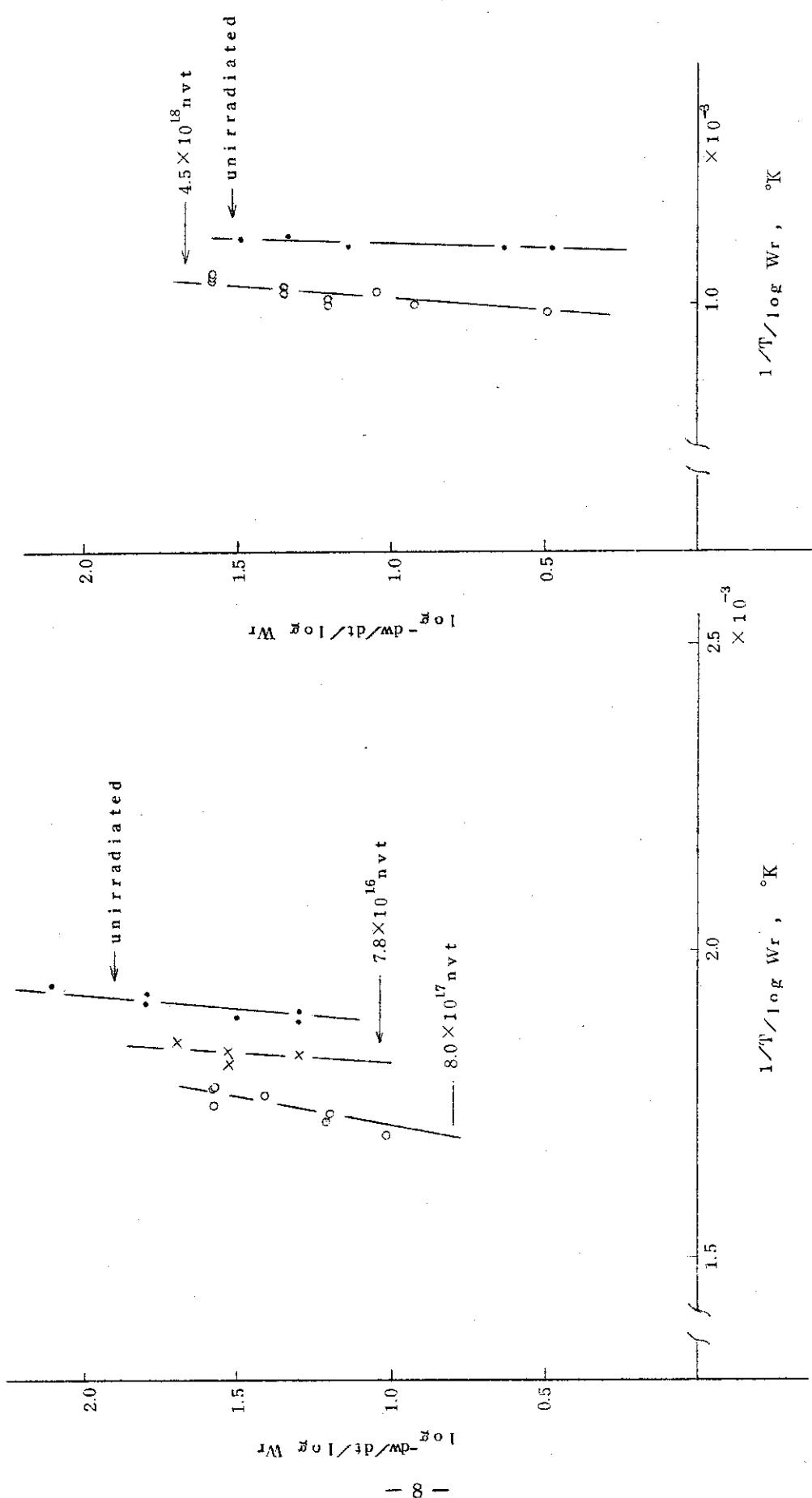


Fig. 2 Arrhenius plot of polyethylene

Fig. 3 Arrhenius plot of polyimide

Table 3 Activation Energy of polyethylene

Unirradiated		81.2 Kcal/mol		
温 度 (°C)	W (mg)	Wr (mg)	$1/T \log Wr \times 10^{-3}$	$\log dw/dt / \log Wr$
271	0.08	8.82	1.944	2.115
276	0.10	8.80	1.928	1.799
281	0.12	8.78	1.913	1.801
286	0.18	8.72	1.902	1.299
291	0.22	8.68	1.889	1.490
296	0.28	8.62	1.878	1.306
$7.8 \times 10^{16} \text{ nvt}$		91.5 Kcal/mol		
313	0.22	8.38	1.849	1.699
318	0.25	8.35	1.836	1.523
323	0.30	8.30	1.826	1.301
328	0.33	8.27	1.814	1.523
333	0.35	8.25	1.801	1.699
338	0.38	8.22	1.789	1.523
$2.5 \times 10^{17} \text{ nvt}$		63.5 Kcal/mol		
253	0.02	9.18	1.974	2.077
258	0.03	9.17	1.957	2.078
263	0.04	9.16	1.940	2.079
268	0.05	9.15	1.922	2.080
273	0.08	9.12	1.908	1.586
278	0.11	9.09	1.893	1.589
283	0.15	9.05	1.881	1.461
288	0.18	9.02	1.867	1.594
$8.0 \times 10^{17} \text{ nvt}$		41.9 Kcal/mol		
247	0.05	12.05	1.779	1.572
252	0.08	12.02	1.764	1.410
257	0.10	12.00	1.748	1.574
262	0.15	11.95	1.735	1.208
267	0.20	11.90	1.722	1.210
272	0.22	11.88	1.709	1.582
277	0.30	11.80	1.696	1.023
282	0.32	11.78	1.682	1.586

Table 4 Activation Energy of polyimide

Unirradiated 183 Kcal/mol

温 度 (°C)	W (mg)	Wr (mg)	$1/T \times 10^{-3}$	$\log dw/dt / \log Wr$
510	0.05	13.75	1.1218	1.1429
515	0.08	13.72	1.1158	1.3390
520	0.10	13.70	1.1094	1.4946
525	0.15	13.65	1.1039	1.1462
530	0.20	13.60	1.0983	1.1478
535	0.25	13.55	1.0937	1.1494
540	0.40	13.40	1.0913	0.6202
545	0.60	13.20	1.0904	0.6238
550	0.90	12.90	1.0940	0.4708
555	1.10	12.70	1.0944	0.6333
560	1.70	12.10	1.1082	0.2048

 7.8×10^{16} nvt 140 Kcal/mol

511	0.02	18.78	1.0014	1.3339
516	0.03	18.75	0.9956	1.1963
521	0.05	18.70	0.9903	1.0230
526	0.02	18.68	0.9844	1.3363
531	0.06	18.62	0.9794	0.9620
536	0.10	18.52	0.9751	0.7889
541	0.07	18.45	0.9704	0.9122
546	0.25	18.20	0.9690	0.4833
551	0.40	17.80	0.9706	0.3182
556	0.50	17.30	0.9744	0.2431

 2.5×10^{17} nvt 142 Kcal/mol

502	0.02	19.08	1.0076	1.3267
507	0.03	19.07	1.0013	1.5620
512	0.05	19.05	0.9953	1.3274
517	0.10	19.00	0.9898	0.2353
522	0.12	18.98	0.9840	1.3391
527	0.15	18.95	0.9784	1.1920
532	0.18	18.92	0.9720	1.1927
537	0.30	18.80	0.9689	0.7226
542	0.40	18.70	0.9648	0.7863
547	0.45	18.65	0.9597	0.6484
552	0.95	18.15	0.9628	0.2391

 4.5×10^{18} nvt 126 Kcal/mol

482	0.2	18.19	1.0514	1.5876
487	0.2	18.18	1.0446	1.5878
492	0.2	18.17	1.0380	1.5881
497	0.2	18.15	1.0316	1.3496
502	0.3	18.10	1.0259	1.0344
507	0.3	18.08	1.0198	1.3514
512	0.3	18.05	1.0138	1.2120
517	0.3	18.02	1.0080	1.2127
522	0.4	17.95	1.0030	0.9209

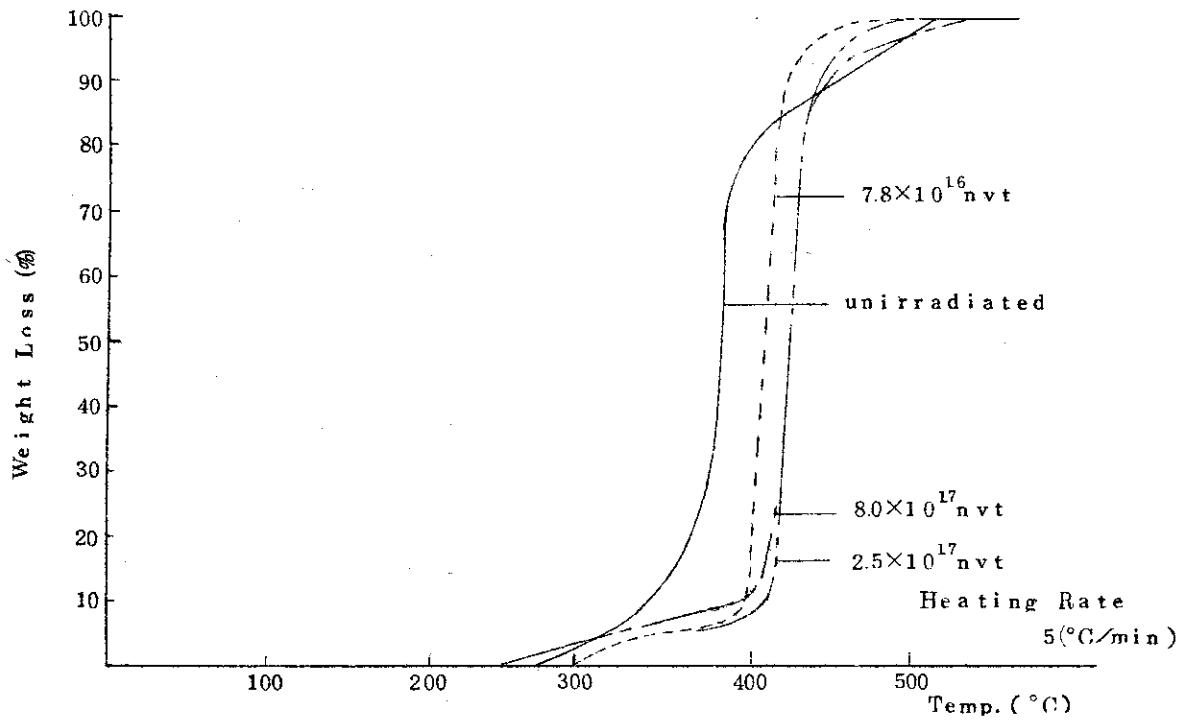


Fig. 4 Thermogravimetric Curves of polyethylene

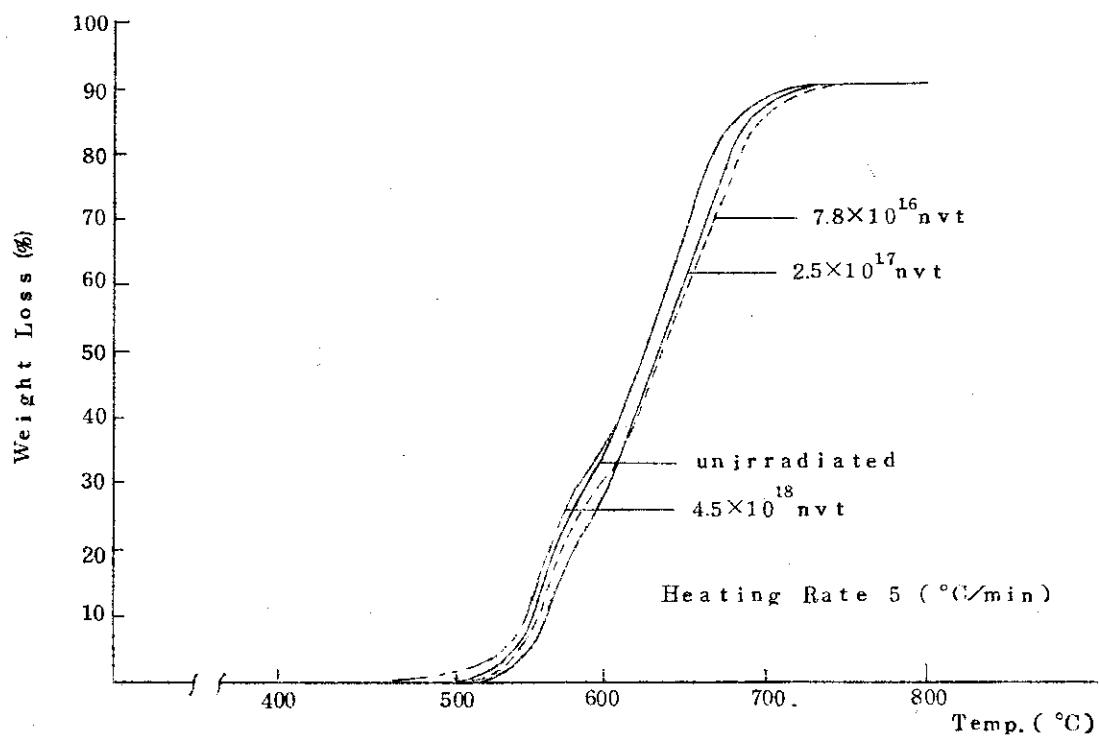


Fig. 5 Thermogravimetric Curves of polyimide

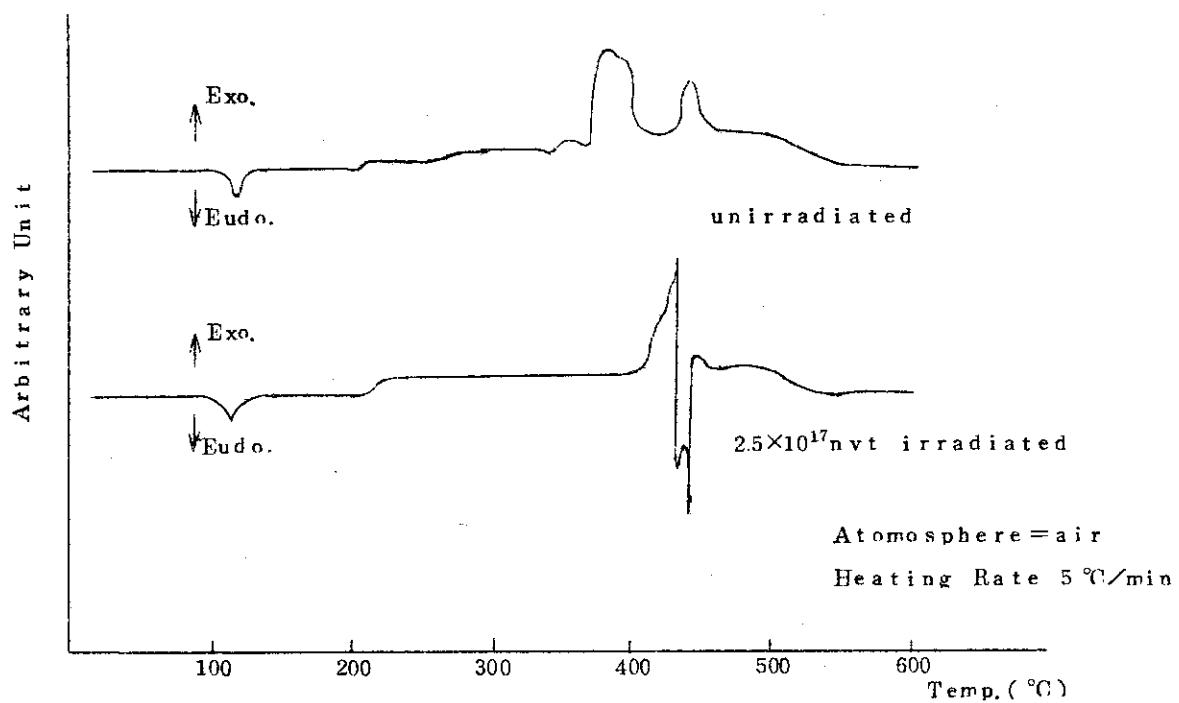


Fig. 6 DTA-curves of Polyethylene

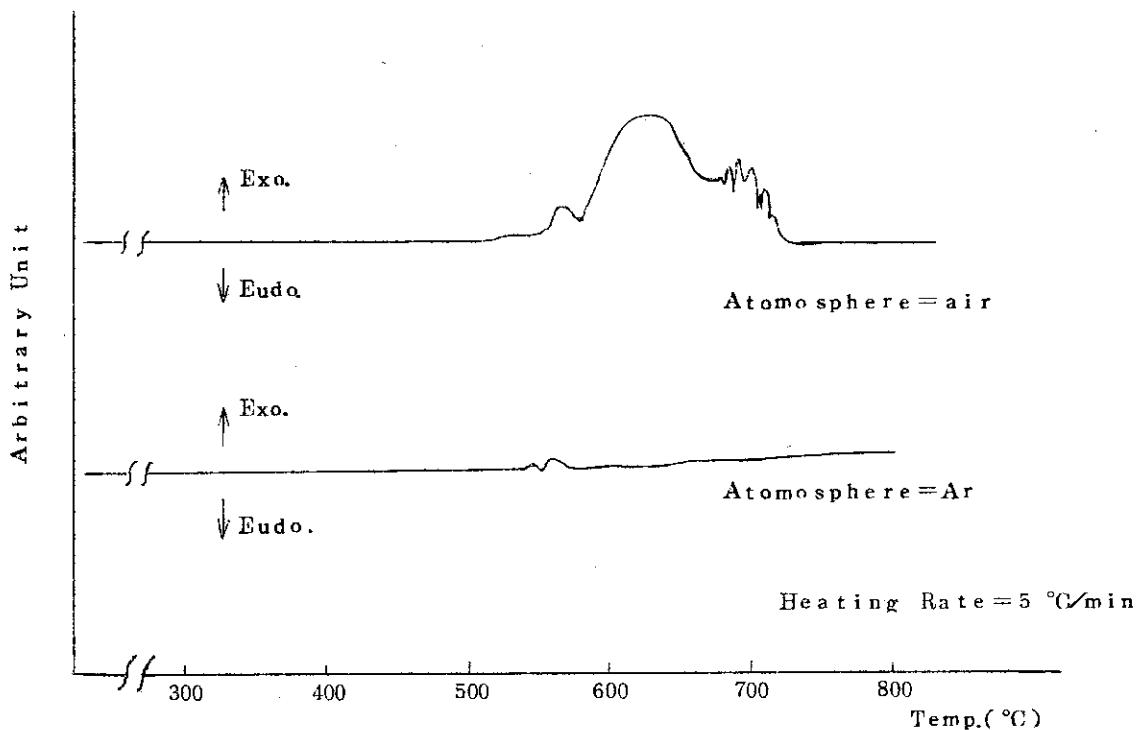


Fig. 7 DTA-curves of Polyimide

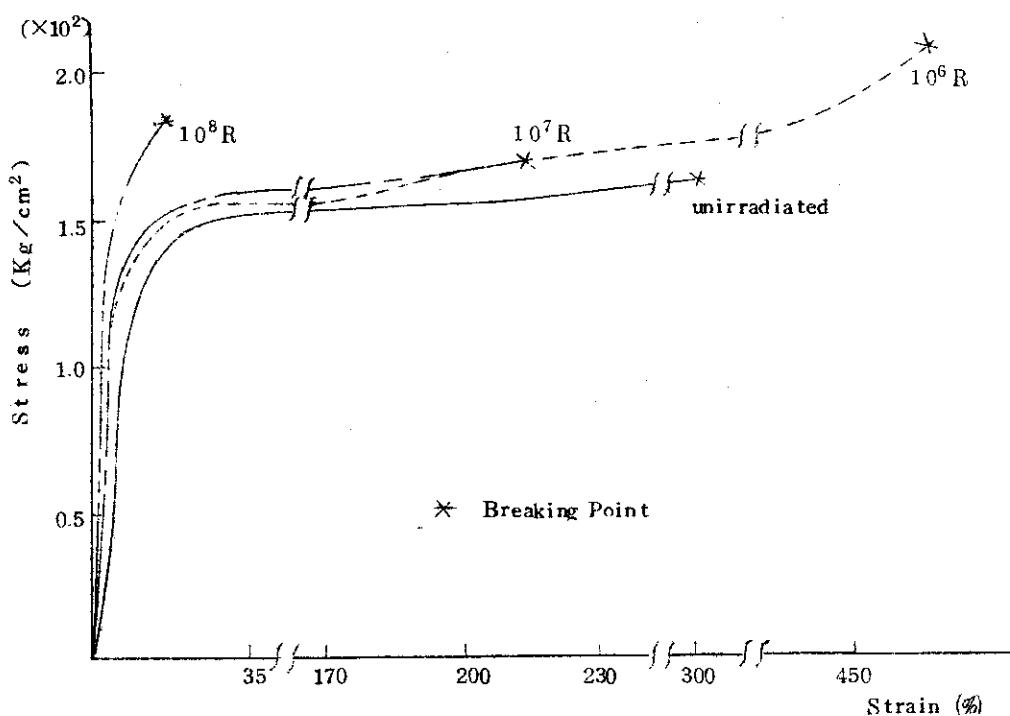


Fig. 8 Stress-Strain curves
for r irradiated Polyethylene

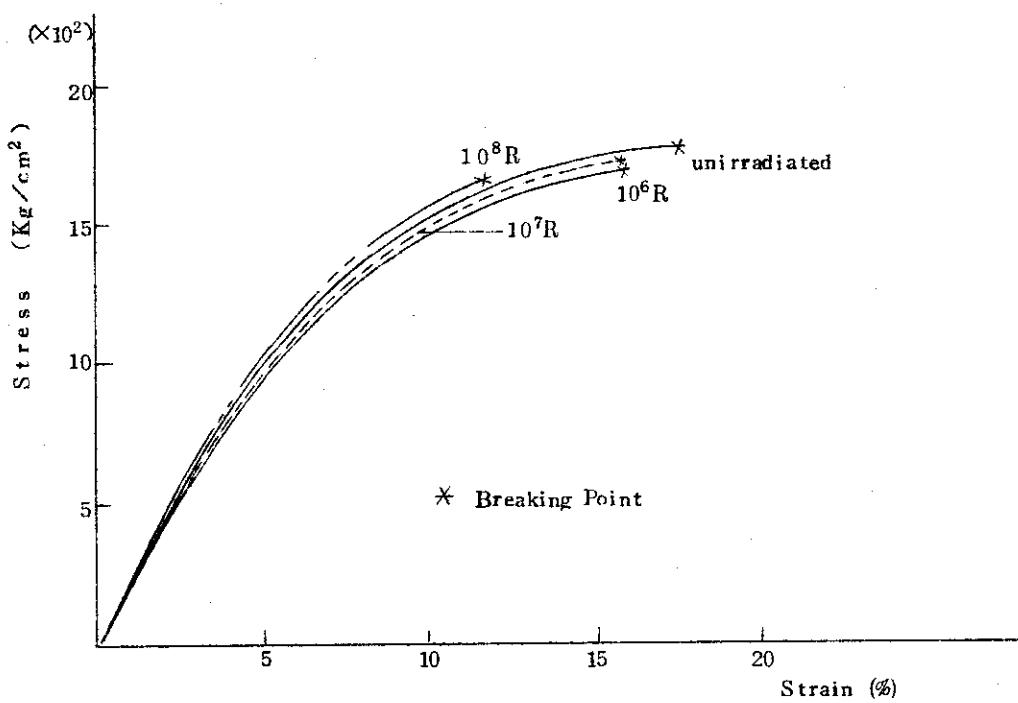


Fig. 9 Stress-Strain curves
for r irradiated Polymide

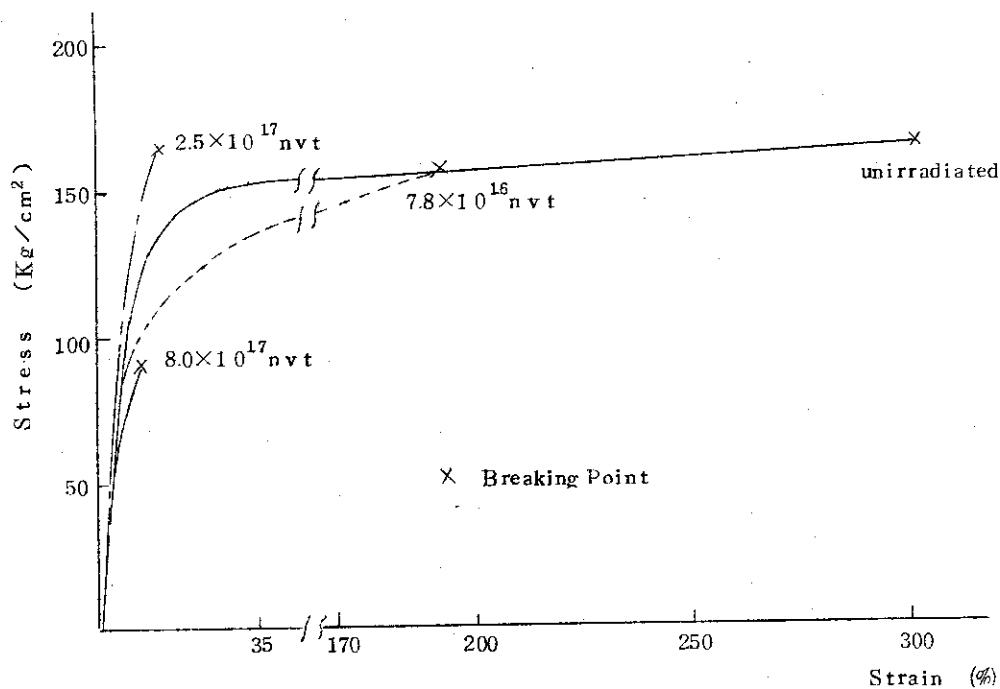


Fig.10 Stress-Strain curves
for Pile irradiated Polyethylene

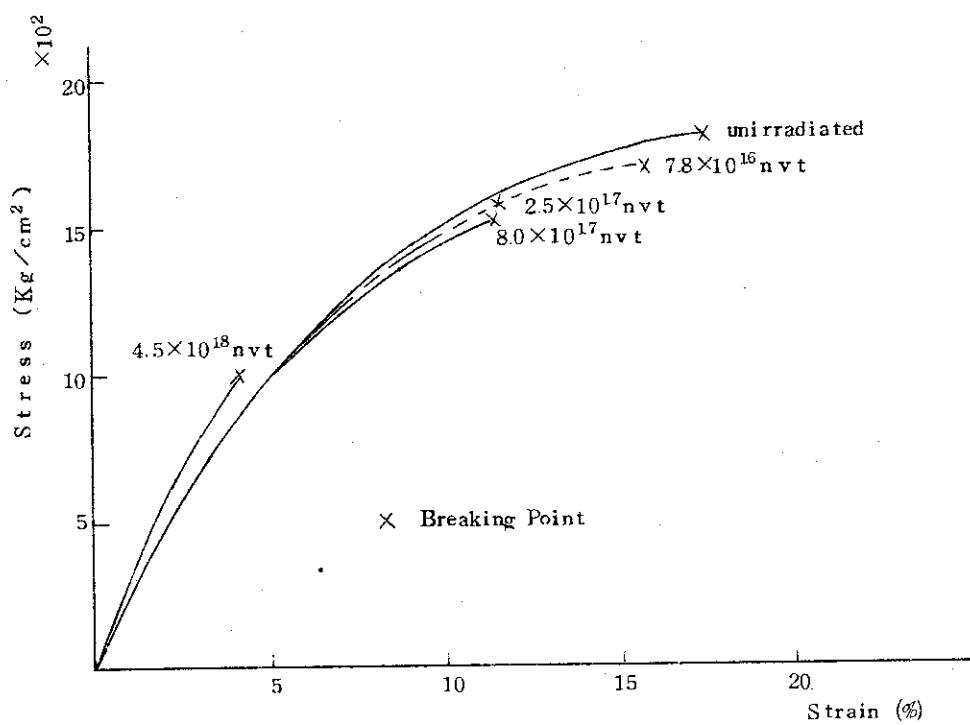


Fig.11 Stress-Strain curves
for Pile irradiated Polyimide

4. 考 察

照射によって高分子に生ずる主な化学変化は架橋と分解である。架橋とは2つの別々の長鎖分子が結合し单一分子となり、その結果重合体の平均分子量が増大するような過程である。架橋が起らなければ分解が起るが、この分解は平均分子量が低下する意味で架橋と反対の過程であって、実際には重合体の鎖が分裂して生じた分裂分端がそこで再結合しない場合を意味している。多くの高分子では架橋型であるか、あるいは崩壊型であるかのどちらかの型に分類される。しかし架橋型の高分子の場合でも一定量の中性子照射およびγ線照射を行なった場合、炭素-炭素結合、炭素-水素結合がともに切断されるものと考えられる。いずれにせよ照射高分子の熱酸化反応の測定においては、まず照射によりラジカル等の活性点が生成する。その後温度を上昇することにより活性点の運動が活発になり、架橋、分解あるいは酸素との結合が起る。また酸素と結合し生成した、パーオキサイドは架橋または分解を起す。したがって照射高分子を加熱し熱安定性を測定する場合、温度において上述の反応が順次または同時に起るのでこれを考慮しなければならない。

熱重量曲線より求めた、活性化エネルギーと照射量との関係についてFig.12に示す。この図からポリエチレンはある一定の照射量にて活性化エネルギーが大きくなり照射量が増えるとともに活性化エネルギーが急激に減少する。活性化エネルギーが大であることは、温度により反応速度が大きく影響されることを意味し、ポリエチレンの照射による架橋点が多くなる場合には、温度で反応（分解）速度が大きく影響される。一方架橋点が多くなると、酸素の拡散が高温においても容易に起らないと考えられ温度の影響は小さくなる。ポリイミド樹脂の活性化エネルギーは、照射量の増加によって減少するが、その割合は、わずかであるので、照射に対して架橋、主鎖切断等の放射線分解は起りにくいことがわかる。

照射量と引張り強さおよび伸びとの関係についてFig.13に示す。この図からもポリエチレンは 10^{17} nvt の照射を越えると引張り強さ、伸びとともに極度に低下してくる。一般的に良くいわれているように $10^{16} \sim 10^{17}$ nvt の照射がポリエチレンの使用限界である。これに比較してポリイミド樹脂は 10^{18} nvt の照射から伸びが減少し、これとともに引張り強さも減少していく。未照射の伸びが小さいので衝撃の問題も考慮する必要はあるが、ポリエチレンと比較してかなり大きな値であり、 10^{18} nvt 程度の照射には十分に耐えると考えられる。

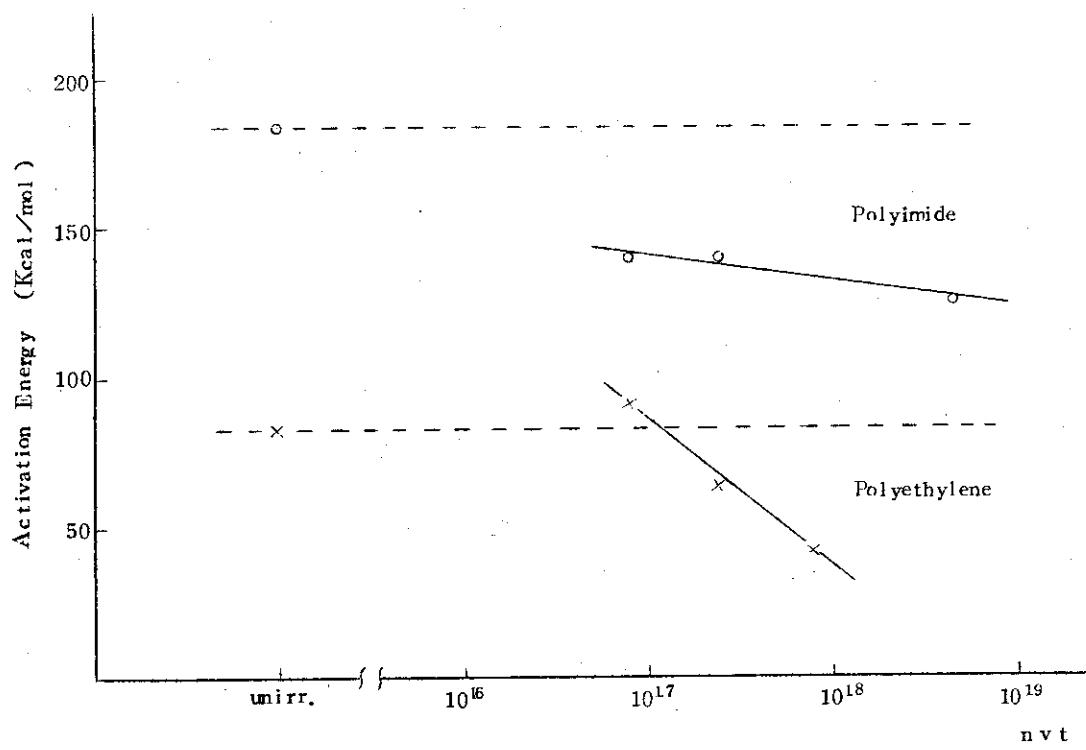


Fig.12 Change of activation energy
for pile irradiation

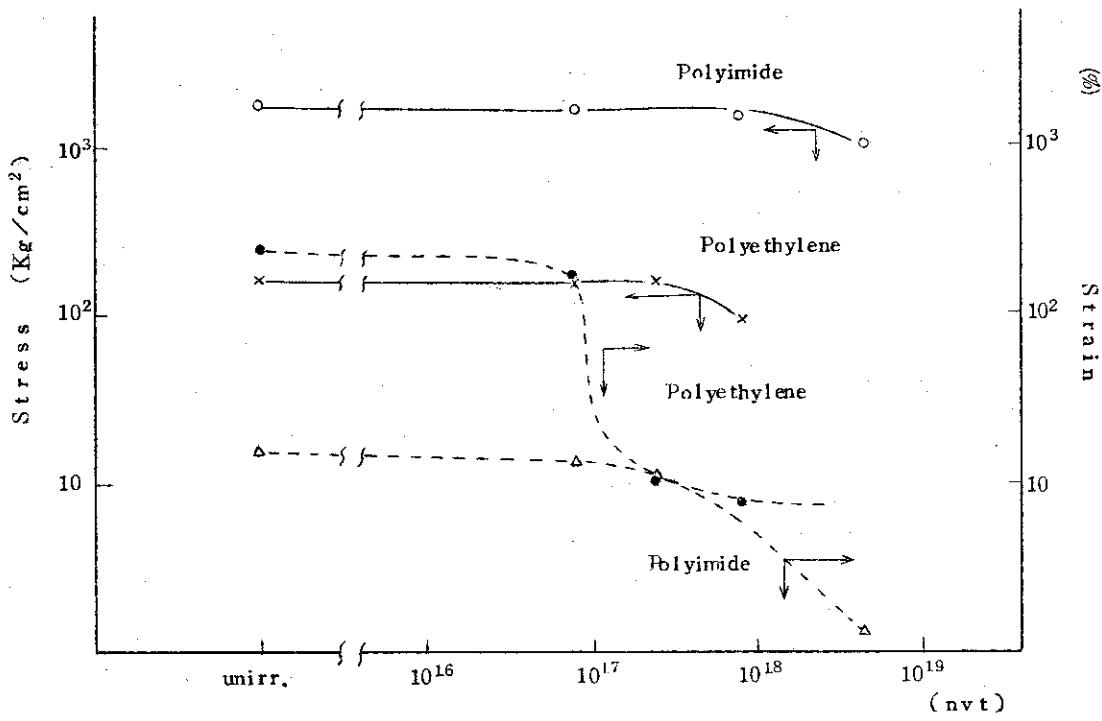


Fig.13 Change of Stress and Strain for pile irradiation.

5. 照射キャップセルの試作

5-1 概 要

照射用キャップセルは、主に金属キャップセルと高分子材キャップセルが用いられている。前者は長時間照射用として、後者は短時間照射に用いられている。金属キャップセルとしてはアルミニウム材、SUS材などがあり、耐放射線性、耐熱性とも良い。しかし短時間照射には照射直後の誘導放射能が高いことや、気送管照射装置ではその配管がアルミニウム材であるため『かじり』などの問題があり金属キャップセルの使用はこのましくない。現在は中性子吸収が小さく、誘導放射能が少ないポリエチレン製のキャップセルを使用しているが、放射線損傷、耐熱性の問題がありその使用条件はきわめて限定されている。たとえばJRR-2 気送管装置では最高20分、JRR-3 気送管では最高60分の使用である。そこでより長時間の照射を行なうのに現在使用しているポリエチレン材より、耐放射線、耐機械的、耐熱性にすぐれている材料を使用しなければならない。我々は高分子材の中で耐熱的に特にすぐれているといわれている、ポリイミド材について試験を行ない良い結果を得たので、この材料を用いて原子炉照射用キャップセルを試作し試験を行なった。

5-2 衝撃試験

材料試験の結果からもポリイミド樹脂は機械的強度、耐熱性に秀れている樹脂であるが、キャップセルとして成形した場合、どのくらいの衝撃に耐えられるかを試験しておく必要がある。我々はFig.14のようなキャップセルを試作しFig.15のような装置によって、現在使用しているポリエチレン製キャップセルと比較検討した。

試作ポリイミドキャップセルをJRR-3 原子炉のTable 5 の照射条件によって照射し、衝撃試験を行なった。ここで衝撃値は下記のようにして求めた。

$$E = 1/2 mv^2 = m \cdot g \cdot h$$

$$\text{但し } g = 9.8 \text{ m/sec}^2$$

$$h = 0.6 \text{ m}$$

$$= 5.88 \times M$$

これよりハンマー重量(M)を変化させることによって衝撃値(E)を求めた。

これら衝撃試験の結果をTable 6 に示す。また破損キャップセルの状態をPhoto 2, 3 に示す。

なお実際の気送管ストップに加わる衝撃値は照射可能最大重量を75g(キャップセル重量は約25g)と仮定すると、気送管の気送スピードは10m/secであるからこれより約0.38Kg·mとなる。試験結果では 2.7×10^{18} nvtの照射では3.5Kg·mでも破損しなかった。これは実際に気送管ストップに加わる衝撃値の約9倍に相当する。しかし 5.4×10^{18} nvtの照射で劣化の徵候が見られ 9.8×10^{18} nvtの照射では0.5~0.7Kg·mで破損している。試験したキャップセルの数が少なく、この実験結果から許容照射量を決定できないが、一応の目安としては 9.8×10^{18} nvtの照射(HP-1にて150時間相当)で最大使用衝撃値の約1.5倍であり十分使

用に耐えると考える。

5-3 放射能強度および減衰

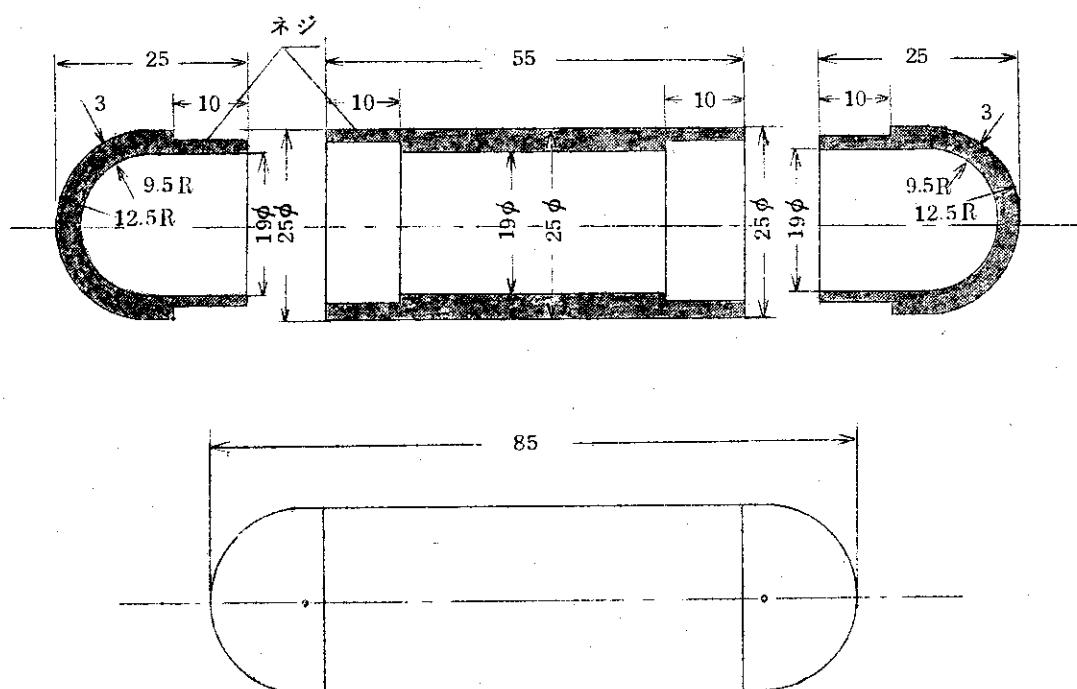
衝撃と共に取扱い上問題となるのは生成放射能で照射取出し後の線量と、放射能減衰を測定した。

JRR-3 気送管にて 150 時間（炉出力 7 MW, $1 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）照射を行ない、振動容量電離箱を用いて測定を行なった。その結果を Fig.16 に示す。これより照射直後の線量は約 50 ~ 100 mR/h（測定器との距離 10 cm）であろうと推定されるが、10 時間後には、約 12 mR/h に減衰する。

5-4 放射化分析による不純物の測定

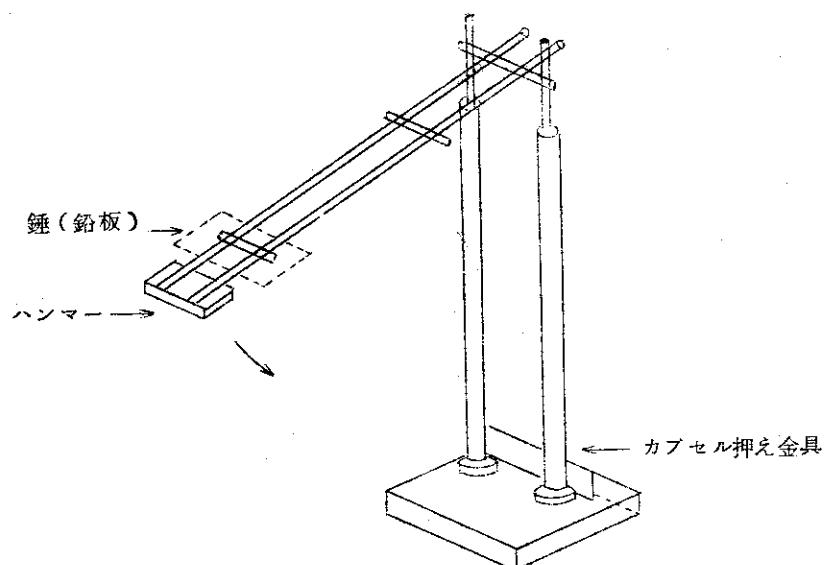
ポリイミド樹脂自体は高分子材であるので主に、C-H-O であり放射化されにくいが、製造過程、取扱いなどにて不純物が混入してくる。不純物としてどんな核種が含まれているかを知ることはキャブセル取扱上重要なことである。

ポリエチレンとポリイミド材の試料を 6 N 硝酸で酸洗いし、水、アルコールにて洗浄後、乾燥し、JRR-3 にて、284時間と 1 時間照射し、日立製 400 チャンネル波高分析器と Ge(Li) 検出器を用いて、 γ 線スペクトルを測定した。その結果を Fig.17, 18 に示す。これより短寿命核種として Na, Cl, Mn などが確認され、長寿命、核種として Cr, Fe, Co, Zn, Ag, Sb, W, Ta, Au などが確認された。これらの定量値を Table 7 に示す。



材質：ポリイミド樹脂
重量：24.4g
内容積：21m¹

Fig. 14 ポリイミド試作カプセル



注：上図の装置で得られる衝撃値と鉛製重りの関係式は

$$0.58 + 0.48 \times M (\text{Kg} \cdot \text{m}) \quad (M = \text{鉛重り重量} (\text{Kg}))$$

 但し、ハンマーの高さは 60 cm としこの時の衝突速度は 3.4 m/sec である。

Fig. 15 衝撃試験機

Table 5 照射条件

カプセル No.	照射孔	炉出力 (MW)	照射時間 (hr)	Φ_{th} (nvt)	Φ_f (nvt)	r -Dose (R)
1	HP-1	7	5	2.7×10^{17}	1.2×10^{17}	3.9×10^9
2	"	"	20	1.1×10^{18}	4.8×10^{17}	1.5×10^{10}
3	"	"	50	2.7×10^{18}	1.2×10^{18}	3.9×10^{10}
4	"	"	100	5.4×10^{18}	2.4×10^{18}	7.7×10^{10}
5	"	10	100	7.7×10^{18}	3.4×10^{18}	1.1×10^{11}
6	HP-2	"	150	9.8×10^{18}	5.0×10^{18}	1.7×10^{11}

Table 6 衝撃試験結果

カプセル	衝撃値 (Kg·m)							
	0.5	0.7	0.9	1.1	1.4	1.7	3.5	
未照射ポリエチ	×	-	-	-	-	-	-	-
" ポリイミド	○	○	○	○	○	○	○	○
照射 No. 1	○	○	○	○	○	○	○	○
No. 2	○	○	○	○	○	○	○	○
No. 3	○	○	○	○	○	○	○	○
No. 4	○	○	○	○	○	×	-	-
No. 5	○	○	○	○	○	×	-	-
No. 6	○	×	-	-	-	-	-	-

* ○印はその衝撃値で破壊しなかったことを意味し、×印は破壊したことを意味する。又未照射ポリエチレンキャップセルについては計4ヶ試験しその内の最小値を探っている。(最大値は0.9Kg·m)

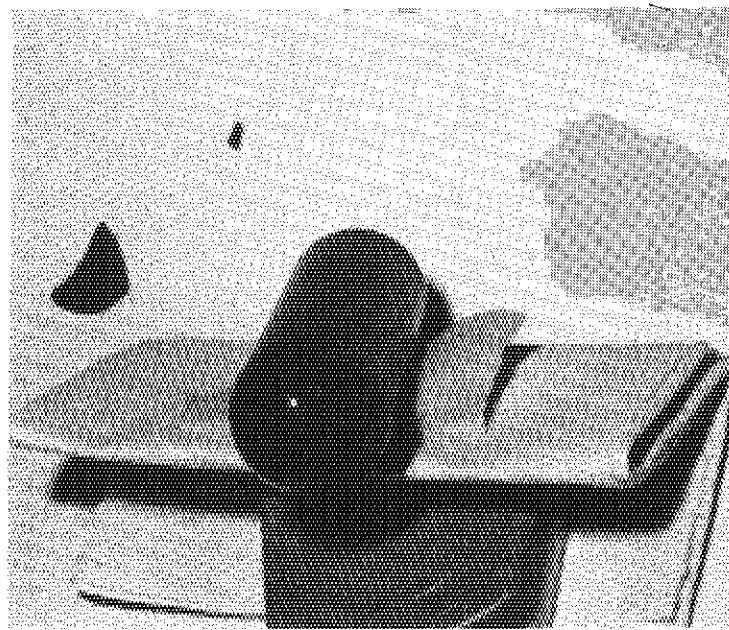


Photo 2 衝撃試験後のキャプセル状態

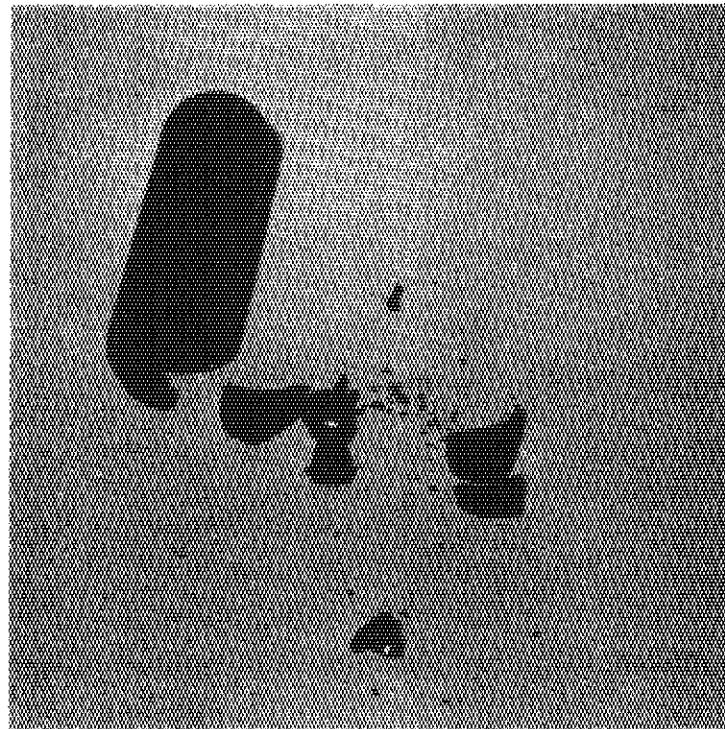


Photo 3 衝撃試験後のキャプセル状態

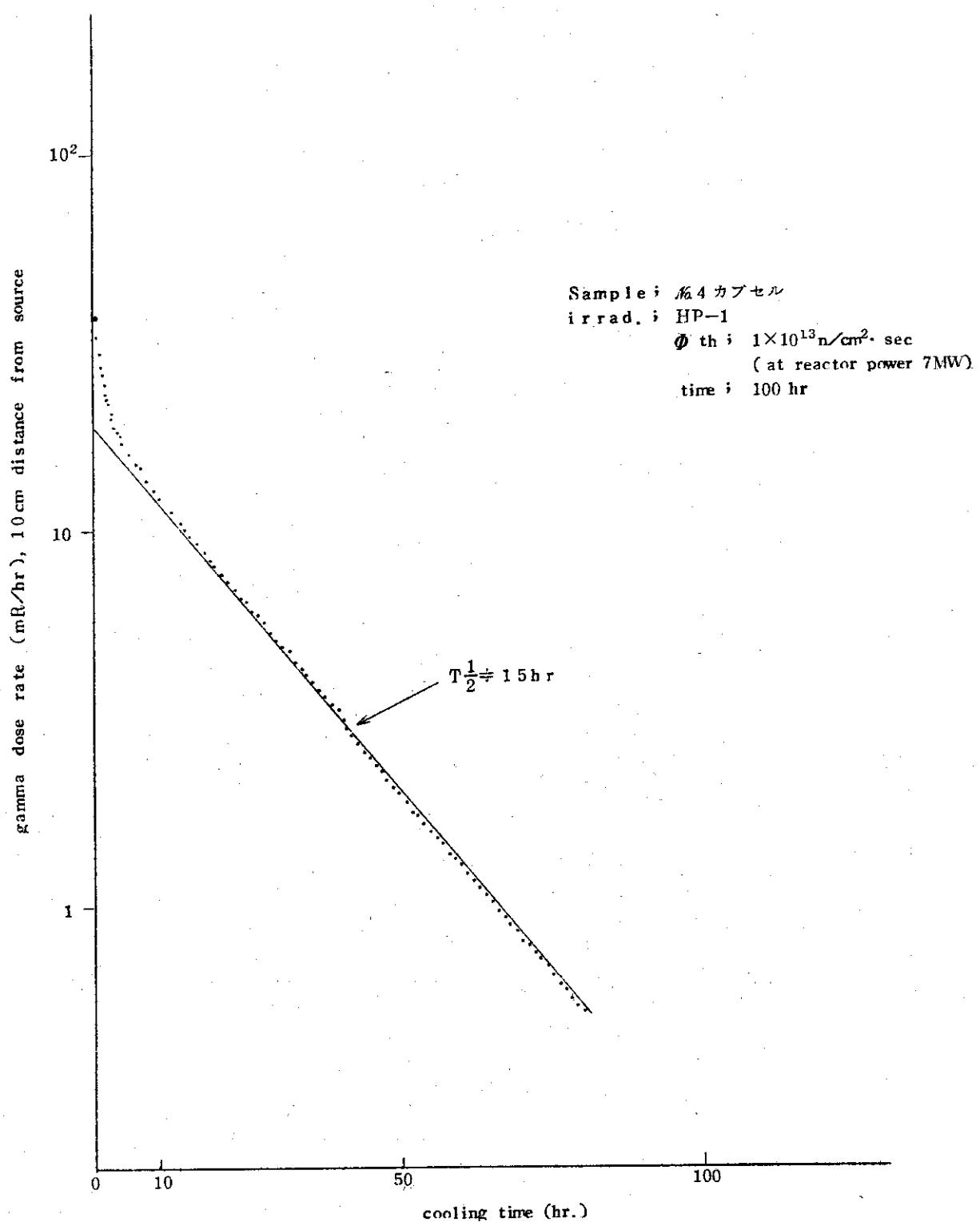


Fig. 16 試作キャップセルの放射能減衰曲線

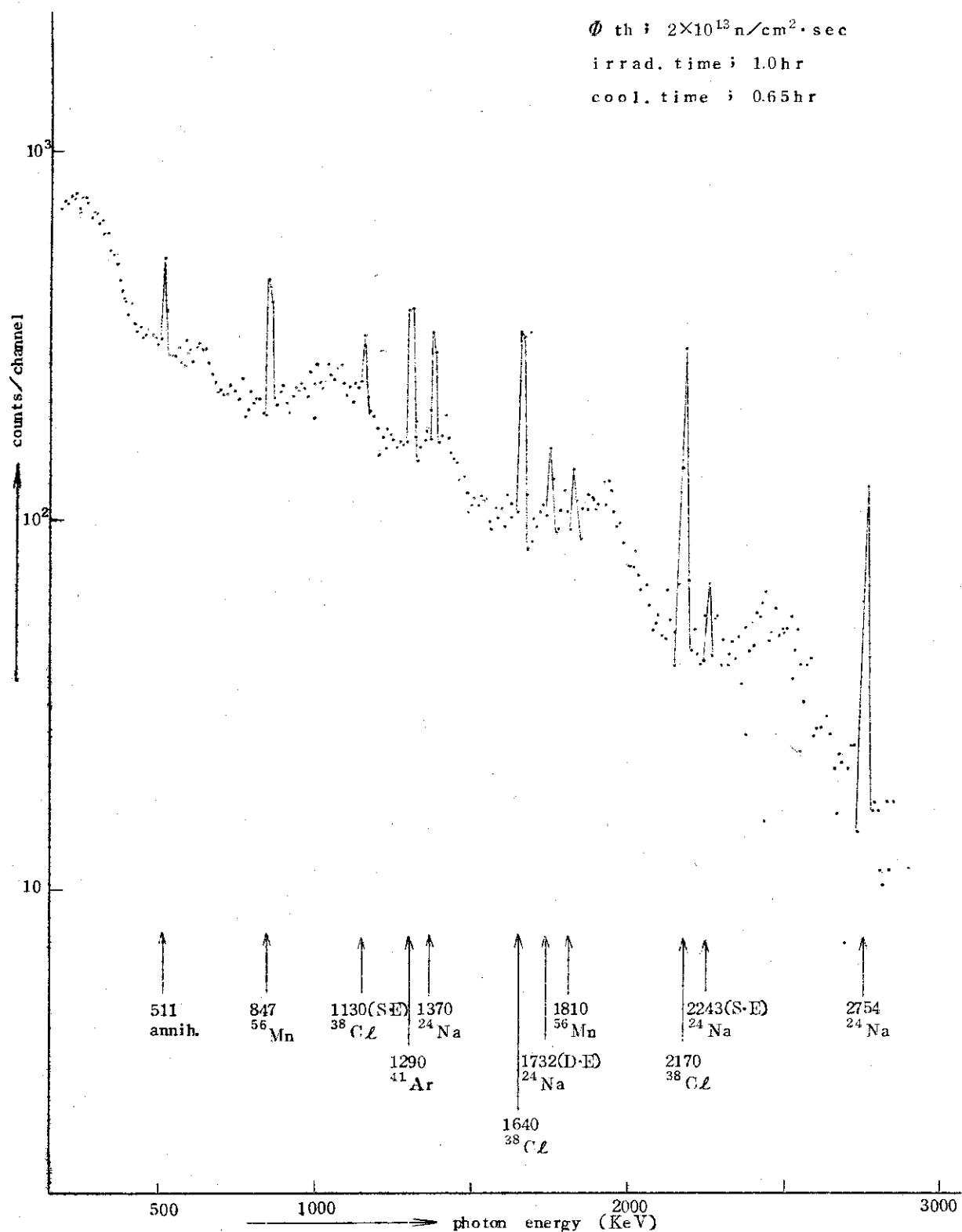


Fig.17 ポリイミド材のγスペクトル-1

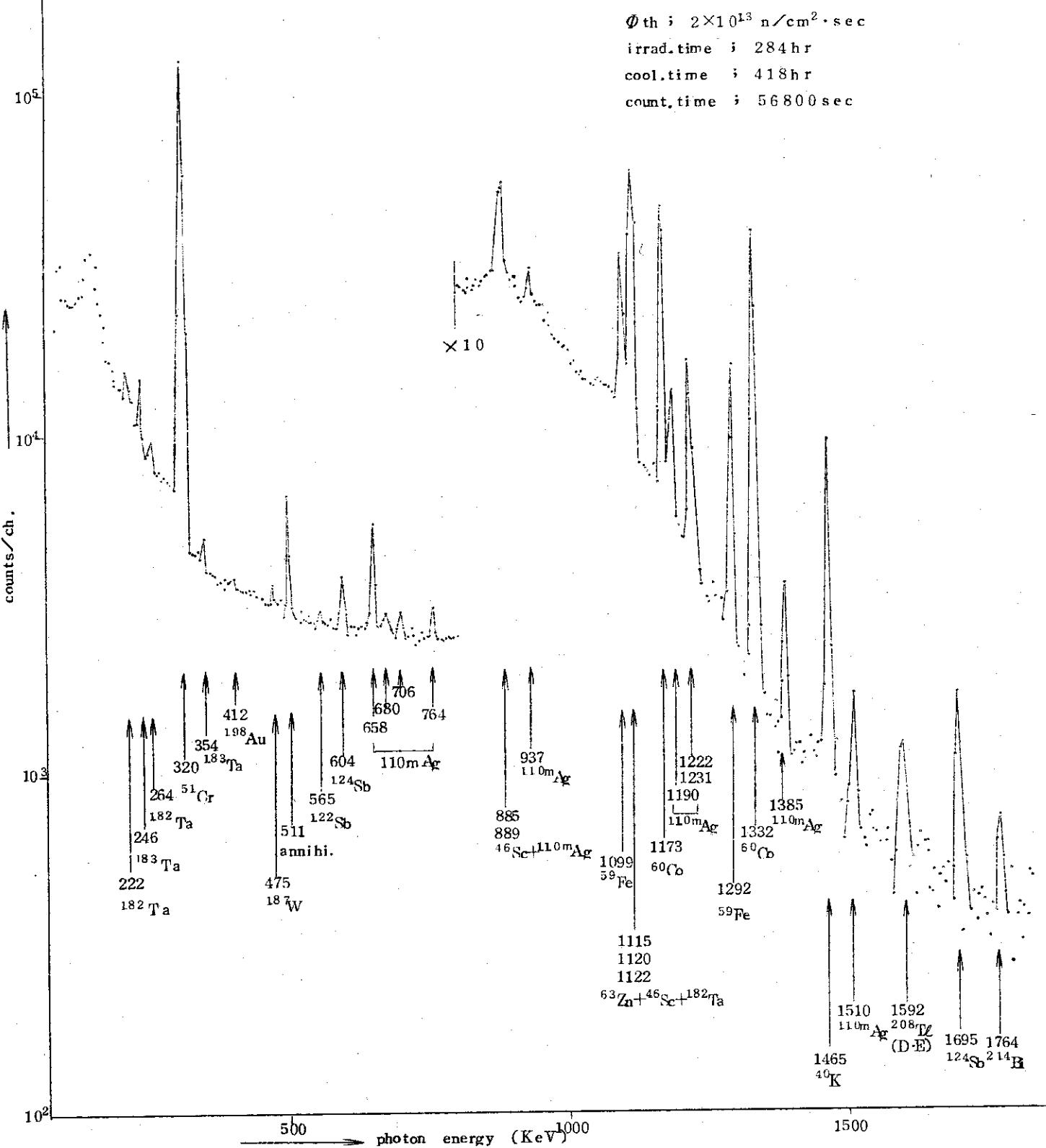


Fig. 18 ポリイミド材のγスペクトル-2

Table 7 高分子材中の不純物

核種	ポリエチレン (ショーレックス #5008)	ポリイミド (SP-1)
Na	0.47 (ppm)	7.2 (ppm)
Cl	0.49	4.5
Ar	0.43	1.7
Sc	0.00036	0.0009
Cr	1.6	2.5
Mn	0.02	0.09
Fe	3.8	1.8
Co	0.003	0.05
Cu	0.83	—
Zn	2.7	3.9
Ag	—	0.09
Sb	0.004	0.01
La	0.002	—
Ta	—	0.02
W	—	0.23
Au	0.0002	0.0006

* Na, Cl, Ar, Mn, Cu は 1 hr 照射

その他の 284 hr 照射。

6. おわりに

高分子材の照射健全性について、現在おもにキャップセル材料として用いられている。ポリエチレンと今後のキャップセル材料として有用であろうと考えられる。ポリイミド樹脂とについて比較検討した。また実際に照射キャップセルを試作し、照射試験を行ない、取扱い上の問題も検討した。これらから長時間の照射キャップセルとして、JRR-2 気送管にて100時間、JRR-3 気送管にて150時間程度には十分使用できることが解った。ポリイミド樹脂は、照射キャップセルとしてだけでなく、耐放射線、耐熱材料としての多くの用途が期待できるものと思う。

なお本実験を行なうにあたり御援助、御協力をいただきました、元黒鉛材料研、本多敏雄氏、高崎研究所、研究部、三井 光氏、開発試験場技術開発課、中瀬吉昭氏および研究炉利用課員の皆様に感謝いたします。

7. 参考文献

1. Du pont Far East 社カタログ 「VESPEL」
2. 村橋、小田、井本 「プラスチックハンドブック」朝倉書店
3. JRR-2 管理課 JAERI-memo 4141 「JRR-2 第3次特性試験」
4. E.S Freeman and B.Carroll J phys chem 62. 394 (1958)
5. 坂東 「照射容器について」第7回日本アイソトープ会議 284 (1966)
6. 団野他訳 「チャールスピー放射線と高分子」 朝倉書店
7. 神戸編 「高分子の耐熱性」 培風館
8. 雨宮 「放射線化学入門」上、下 丸善
9. 来栖他 キャップセル材料の照射健全性(I) 45年原子力学会年会
10. 来栖他 キャップセル材料の照射健全性(II) 46年原子力学会年会
11. プラスチック 標準試験方法研究会 「プラスチック試験ハンドブック」 日刊工業
12. 本田 JAERI-memo 3945 「フルフラール樹脂の炭化」

6. おわりに

高分子材の照射健全性について、現在おもにキャップセル材料として用いられている、ポリエチレンと今後のキャップセル材料として有用であろうと考えられる、ポリイミド樹脂とについて比較検討した。また実際に照射キャップセルを試作し、照射試験を行ない、取扱い上の問題も検討した。これらから長時間の照射キャップセルとして、JRR-2 気送管にて100時間、JRR-3 気送管にて150時間程度には十分使用できることが解った。ポリイミド樹脂は、照射キャップセルとしてだけでなく、耐放射線、耐熱材料としての多くの用途が期待できるものと思う。

なお本実験を行なうにあたり御援助、御協力をいただきました、元黒鉛材料研、本多敏雄氏、高崎研究所、研究部、三井 光氏、開発試験場技術開発課、中瀬吉昭氏および研究炉利用課員の皆様に感謝いたします。

7. 参考文献

1. Du pont Far East 社カタログ 「VESPEL」
2. 村橋、小田、井本 「プラスチックハンドブック」朝倉書店
3. JRR-2 管理課 JAERI-memo 4141 「JRR-2 第3次特性試験」
4. E.S Freeman and B.Carroll J phys chem 62. 394 (1958)
5. 坂東 「照射容器について」第7回日本アイソトープ会議 284 (1966)
6. 団野他訳 「チャールスピー放射線と高分子」 朝倉書店
7. 神戸編 「高分子の耐熱性」 培風館
8. 雨宮 「放射線化学入門」上、下 丸善
9. 来栖他 キャップセル材料の照射健全性(I) 45年原子力学会年会
10. 来栖他 キャップセル材料の照射健全性(II) 46年原子力学会年会
11. プラスチック 標準試験方法研究会 「プラスチック試験ハンドブック」 日刊工業
12. 本田 JAERI-memo 3945 「フルフラール樹脂の炭化」