

JAERI-M  
86-141

耐放射線性グリースの開発

1986年10月

荒川 和夫・中西 博<sup>\*</sup>・曾田 孝雄<sup>\*</sup>・早川 直宏  
八木 徹也<sup>\*</sup>・吉田 健三

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

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）  
あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城  
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department  
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,  
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1986

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 日立高速印刷株式会社

## 耐放射線性グリースの開発

日本原子力研究所高崎研究所開発部

荒川 和夫・中西 博<sup>\*</sup>・曾田 孝雄<sup>\*</sup>・早川 直宏  
八木 徹也<sup>\*</sup>・吉田 健三

( 1 9 8 6 年 9 月 1 2 日受理 )

耐放射線性グリースを開発した。増ちょう剤にペントナイト(B), シリカゲル(Si)およびウレア(U)を用い, 基油にはフェノキシフェノキシジフェニル(4P), アルキルジフェニルエーテル(DA)および混合油(4PとDA)を用いた。新規に開発したグリースの耐放射線性は, ちよう度, 離油度および遊離酸などの性状変化から評価した。4P-B(2号ちよう度)のちよう度及び離油度の変化は, 30MGyまで非常に小さい。このグリースは, 他の市販グリースと比べ, より高い耐放射線性を有している。4P-Bを0号ちよう度に調製したグリースは, 放射線に対し, 100MGyまで優れた安定性を示した。4Pのかわりに混合油を用い, 低温特性を改良したグリースは, 80MGyまで使用可能である。

Development of Radiation Resistant Grease

Kazuo ARAKAWA, Hiroshi NAKANISHI\*, Takao SODA\*,  
Naohiro HAYAKAWA, Tetsuya YAGI\* and Kenzo YOSHIDA

Department of Development  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

( Received September 12, 1986 )

The radiation resistant greases have been developed. The thickeners were bentonite (B), silicagel (Si), and urea (U), and base oils were m-(m-phenoxyphenoxy)diphenyl (4P), alkyl-diphenyl ether (DA), and mixed oil (4P and DA). The radiation resistance of newly developed greases were evaluated by the change of grease properties as penetration, oil separation and free acid. Penetration and oil separation changes of 4P-B grease (NLGI No.2) were very small up to 30 MGy. It has higher radiation resistance than any other commercial greases. NLGI No.0 grease which is prepared by modifying 4P-B showed excellent stability to radiation up to 100 MGy. The grease improving its low-temperature properties by using the mixed oil instead of 4P, is usable until 80 MGy.

Keywords: Radiation-Resistant-Grease, Irradiation, Penetration, Oil Separation, Free Acid, Polyphenyl Ether, Bentonite.

---

\* Matsumura Oil Research Corporation.

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 基油および増ちょう剤の選択 .....	1
2.1 基油の選択 .....	2
2.2 増ちょう剤の選択 .....	2
3. グリースの調製 .....	2
3.1 ベントナイトグリース .....	3
3.2 シリカゲルグリース .....	3
3.3 ウレアグリース .....	3
3.4 試作グリースの性状 .....	3
4. グリースの性状の測定方法 .....	7
4.1 1／4 ちょう度試験方法 .....	7
4.2 遊離酸試験方法 .....	7
4.3 離油度試験方法 .....	8
5. 照 射 .....	11
5.1 照射条件 .....	11
5.2 照射実験 .....	12
6. 結果と考察 .....	20
6.1 基油の影響 .....	20
6.2 2号ちょう度試作グリース .....	20
6.3 0号ちょう度試作グリース .....	22
6.4 市販グリースと試作グリースの比較 .....	22
7. 結 論 .....	43
8. あとがき .....	43
参考文献 .....	45

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Selection of base oil and thickener .....	1
2.1 Selection of base oil.....	2
2.2 Selection of thickener .....	2
3. Preparation of grease .....	2
3.1 Bentonite grease .....	3
3.2 Silicagel grease .....	3
3.3 Urea grease .....	3
3.4 Property of trial grease .....	3
4. Measurement method of grease property .....	7
4.1 1/4 penetration test .....	7
4.2 Free acid test .....	7
4.3 Oil separation test .....	8
5. Irradiation .....	11
5.1 Irradiation condition .....	11
5.2 Irrdiation experiment .....	12
6. Results and discussion .....	20
6.1 Effect of base oil .....	20
6.2 Trial NLGI No.2 grade grease .....	20
6.3 Trial NLGI No.0 grade grease .....	22
6.4 Comparison of trial greases with commercial greases ..	22
7. Conclusion .....	43
8. Afterwords .....	43
References .....	45

## 1. はじめに

近年、原子力発電所等の原子力施設が増加し、また原子力单基当たりの出力も大容量化されつつあり、炉の安全性・健全性の確保の必要性は一層高まっている。これにともない炉周辺で使用されている各種有機材料についても、信頼性の高い性能を長期間確保することが要求されている。このような施設で使用されるグリースは通常の経年劣化に加え、放射線により著しい劣化を受ける。したがって、放射線による劣化が各種機器の故障の原因とならないようにするため、あるいは放射線下でグリースの交換回数を減少させるため、耐放射線性グリースの開発が望まれている。

グリースの耐放射線性については、すでにかなり報告されており、<sup>1)-10)</sup> R. O. Bolt らと小口による総説がある。グリースの耐放射線性の評価は、主に照射前後のちよう度変化とペアリング試験等の動的試験から評価されているが、照射雰囲気や線量率が明確でない場合が多い。しかしながら、グリースに用いられている基油の放射線による劣化は照射雰囲気によって異なり、酸素が存在する場合は酸化による劣化が著しく進むことが良く知られている。<sup>12)-15)</sup> また、グリースにおいても真空中照射と酸素雰囲気中照射では劣化の挙動が異なり、酸素雰囲気中照射の方が劣化が著しい。<sup>16), 17)</sup>

耐放射線性グリースとして、鉛油シリカグリース、アルキルジフェニル油-ナトリウムN-オクタデシルテラメートグリース、およびポリフェニルエーテル油-有機ボリマーグリースが市販されている。最近、原子力発電所用としてポリフェニルエーテル油-顔料グリースが試作されている。<sup>18)</sup> 核融合実験装置のコイル絶縁用耐放射線性グリースとして、パーフロロポリエーテル-テフロンテロマーグリースが試作されている。<sup>19)</sup> また、放射線場で使用するクレーン設備などのワイヤーロープ用グリースとして変成ポリフェニル油-ワックスおよびシリカゲルグリースが開発されている。<sup>20)</sup>

本報告は、耐放射線性に優れたグリースの開発を目的として、フェニルエーテル油とベントナイト、シリカ、およびウレアを増ちよう剤として用いて試作したグリースについて、真空中および均一酸化の条件において、<sup>60</sup>C<sub>o</sub>- $\gamma$ 線を照射し、その照射効果について述べる。

## 2. 基油および増ちよう剤の選択

一般に、グリースの組成は70~90 wt %が基油であり、残りの30~10 wt %が増ちよう剤である。したがって、耐放射線性グリースの開発のために使用する基油と増ちよう剤は、できるだけ放射線に対して安定であり、かつ安定なゲル構造を作り得るということを基準として選択した。

## 1. はじめに

近年、原子力発電所等の原子力施設が増加し、また原子力単基当たりの出力も大容量化されつつあり、炉の安全性・健全性の確保の必要性は一層高まっている。これにともない炉周辺で使用されている各種有機材料についても、信頼性の高い性能を長期間確保することが要求されている。このような施設で使用されるグリースは通常の経年劣化に加え、放射線により著しい劣化を受ける。したがって、放射線による劣化が各種機器の故障の原因とならないようするため、あるいは放射線下でグリースの交換回数を減少させるため、耐放射線性グリースの開発が望まれている。

グリースの耐放射線性については、すでにかなり報告されており、<sup>1)-10)</sup> R. O. Bolt らと小口による総説がある。グリースの耐放射線性の評価は、主に照射前後のちう度変化とペアリング試験等の動的試験から評価されているが、照射雰囲気や線量率が明確でない場合が多い。しかしながら、グリースに用いられている基油の放射線による劣化は照射雰囲気によって異なり、酸素が存在する場合は酸化による劣化が著しく進むことが良く知られている。<sup>11)</sup> また、グリースにおいても真空中照射と酸素雰囲気中照射では劣化の挙動が異なり、酸素雰囲気中照射の方が劣化が著しい。<sup>12)-15)</sup>

耐放射線性グリースとして、鉛油シリカグリース、アルキルジフェニル油-ナトリウムN-オクタデシルテレフタラメートグリース、およびポリフェニルエーテル油-有機ポリマー<sup>16), 17)</sup> グリースが市販されている。最近、原子力発電所用としてポリフェニルエーテル油-顔料グリースが試作されている。<sup>18)</sup> 核融合実験装置のコイル絶縁用耐放射線性グリースとして、パーフロロポリエーテル-テフロンテロマーグリースが試作されている。<sup>19)</sup> また、放射線場で使用するクレーン設備などのワイヤーロープ用グリースとして変成ポリフェニル油-ワックスおよびシリカゲルグリースが開発されている。<sup>20)</sup>

本報告は、耐放射線性に優れたグリースの開発を目的として、フェニルエーテル油とベントナイト、シリカ、およびウレアを増ちょう剤として用いて試作したグリースについて、真空中および均一酸化の条件において、<sup>60</sup>C<sub>o</sub>-γ線を照射し、その照射効果について述べる。

## 2. 基油および増ちょう剤の選択

一般に、グリースの組成は70~90 wt %が基油であり、残りの30~10 wt %が増ちょう剤である。したがって、耐放射線性グリースの開発のために使用する基油と増ちょう剤は、できるだけ放射線に対して安定であり、かつ安定なゲル構造を作り得るということを基準として選択した。

## 2.1 基油の選択

これまで日本原子力研究所高崎研究所で行われてきた潤滑油の耐放射線性の研究結果から<sup>13～16)</sup>、基油として最も耐放射線性に優れているフェノキシフェノキシジフェニル(4P2E)を選択した。4P2E(以下4Pと略す)は低温流動性に若干難点をもつ。また、芳香族系潤滑油のうちで、化学構造にアルキル側鎖をもつアルキルジフェニルエーテル(DA)は、低流動点・高引火点・高粘度指数などの潤滑油として優れた物性を有し、かつ耐放射線性も比較的優れているため基油として使用した。4PとDAの両基油を特定の配合比率で混合した油(以下SSと略す)<sup>14)</sup>は、4Pの保護効果によりDA単独の場合より優れた耐放射線性を示し、かつ低温特性が改善されているので基油として用いた。ここで使用した基油の一般性状を表1に示す。

## 2.2 増ちょう剤の選択

グリースに使用されている増ちょう剤は石ケン系および非石ケン系に大別されるが、石ケン系増ちょう剤は0.5～3MGy<sup>2)</sup>で構造が破壊されるため、耐放射線性用グリースの増ちょう剤としては、非石ケン系を選択する必要がある。非石ケン系増ちょう剤の微小な粒子が潤滑油中に分散し、どのような作用のもとにグリース構造を形成しているか明らかでないが、各粒子はVan der Waals力などにより網目構造を形成し潤滑油を安定に保持していると考えられており、粒子の大きさ以外に粒子の表面積、表面エネルギー、表面の形態などが、ちょう度・機械的安定性などグリースの物理特性に関係していると思われる。<sup>3)</sup>

耐放射線性が比較的悪い鉱油系潤滑油(ブライトストック)を基油とし、ペントン34を増ちょう剤としたグリースは10MGy<sup>2)</sup>でもあまり劣化しないという報告がある。また、親油性粘度を増ちょう剤としたグリースは滴点が高く耐熱性に富み、低温性も優れているという特徴を有している。シリカゲルはグリースの増ちょう剤として広く使用されており、耐放射線性グリースにも使用されているという実績をもち、4Pで容易にグリースを調製しうる。また、無機系増ちょう剤と比較するため、有機系増ちょう剤としてウレアを選びグリース調製した場合の照射効果を明らかにすることを試みた。上記のように本研究においてはシリカゲル、ウレアおよびペントナイトを増ちょう剤として選択した。

## 3. グリースの調製

今回試作したグリースの目標としたちょう度は、NLGIちょう度番号がNo.2(混和ちょう度265～295)およびNo.0(混和ちょう度355～385)である。グリースの製造工程の概略を図1に示す。

## 2.1 基油の選択

これまで日本原子力研究所高崎研究所で行われてきた潤滑油の耐放射線性の研究結果から<sup>13～16)</sup>、基油として最も耐放射線性に優れているフェノキシフェノキシジフェニル(4P2E)を選択した。4P2E(以下4Pと略す)は低温流動性に若干難点をもつ。また、芳香族系潤滑油のうちで、化学構造にアルキル側鎖をもつアルキルジフェニルエーテル(DA)は、低流動点・高引火点・高粘度指数などの潤滑油として優れた物性を有し、かつ耐放射線性も比較的優れているため基油として使用した。4PとDAの両基油を特定の配合比率で混合した油(以下SSと略す)<sup>14)</sup>は、4Pの保護効果によりDA単独の場合より優れた耐放射線性を示し、かつ低温特性が改善されているので基油として用いた。ここで使用した基油の一般性状を表1に示す。

## 2.2 増ちょう剤の選択

グリースに使用されている増ちょう剤は石ケン系および非石ケン系に大別されるが、石ケン系増ちょう剤は0.5～3MGy<sup>2)</sup>で構造が破壊されるため、耐放射線性用グリースの増ちょう剤としては、非石ケン系を選択する必要がある。非石ケン系増ちょう剤の微小な粒子が潤滑油中に分散し、どのような作用のもとにグリース構造を形成しているか明らかでないが、各粒子はVan der Waals力などにより網目構造を形成し潤滑油を安定に保持していると考えられており、粒子の大きさ以外に粒子の表面積、表面エネルギー、表面の形態などが、ちょう度・機械的安定性などグリースの物理特性に関係していると思われる。<sup>3)</sup>

耐放射線性が比較的悪い鉱油系潤滑油(ブライトストック)を基油とし、ベントン34を増ちょう剤としたグリースは10MGy<sup>2)</sup>でもあまり劣化しないという報告がある。また、親油性粘度を増ちょう剤としたグリースは滴点が高く耐熱性に富み、低温性も優れているという特徴を有している。シリカゲルはグリースの増ちょう剤として広く使用されており、耐放射線性グリースにも使用されているという実績をもち、4Pで容易にグリースを調製しうる。また、無機系増ちょう剤と比較するため、有機系増ちょう剤としてウレアを選びグリース調製した場合の照射効果を明らかにすることを試みた。上記のように本研究においてはシリカゲル、ウレアおよびベントナイトを増ちょう剤として選択した。

## 3. グリースの調製

今回試作したグリースの目標としたちょう度は、NLGIちょう度番号がNo.2(混和ちょう度265～295)およびNo.0(混和ちょう度355～385)である。グリースの製造工程の概略を図1に示す。

### 3.1 ベントナイトグリース

基油にベントナイトおよびゲル化補助剤を加え、70～80℃で3時間攪拌した。その後、マイクロイダー処理<sup>注1)</sup>（回転速度3600 rpm, 砥石間隔50/1000 mm）を行ない、ベントナイト<sup>21)</sup>グリースを得た。なお、ここで使用したマイクロイダーの概略図を図2に示す。

### 3.2 シリカゲルグリース

基油をニーダー<sup>注2)</sup>（回転速度100 rpm）に入れ、攪拌しながらシリカゲルを加えた後、さらに一定時間攪拌した。その後マイクロイダー処理を行ない、減圧にしながらニーダーで攪拌してシリカゲルグリースを得た。

### 3.3 ウレアグリース

基油に環状アミンおよび直鎖アミンを溶解させ、メチレンジフェニレンイソシアネート（OCN——CH<sub>2</sub>——NCO）をアミンと等モル添加し、120℃で加熱して、粗ウレアグリースを製造する。ウレアグリースのウレアの含有率は5～6%前後であり、この粗グリースを三本ロール処理<sup>注3)</sup>した。

### 3.4 試作グリースの性状

以上のような方法により調製した8種類のグリースの性状を表2に示す。表2にでは増ちょう剤の種類をベントナイトの場合B、シリカゲルをSi、ウレアをUの略号で示した。すなわち、基油に4Pを、増ちょう剤にベントナイトを用いて調製したグリースを4P-Bと示した。また、0号ちょう度の高温用グリースとして4P-B-0を、低温用グリースとしてSS-B-0を調製し、その性状を表3に示した。

注(1) マイクロイダー処理とは、基油(4P, SS, およびDA), 増ちょう剤(ベントナイト, シリカゲル)およびゲル化補助剤をスラリー状に混合したものを、マイクロイダー装置を用いて、砥石間の微少な間隙を高速で通過させることによって、増ちょう剤を基油に膨潤させ、グリースのゲル構造を形成させる処理のことである。

注(2) ニーダ処理は、ニーダーを用いて基油と増ちょう剤を混合分散させ、さらに均質化させる処理のことである。

注(3) 三本ロール処理とは、調製した粗製グリースを均質化させるために、三本ロール処理することをいう。すなわち、増ちょう剤のかたまりを碎いたり、繊維を切断するなどして粒子の大きさをそろえることにより、ゲル構造の安定化をはかる処理のことである。

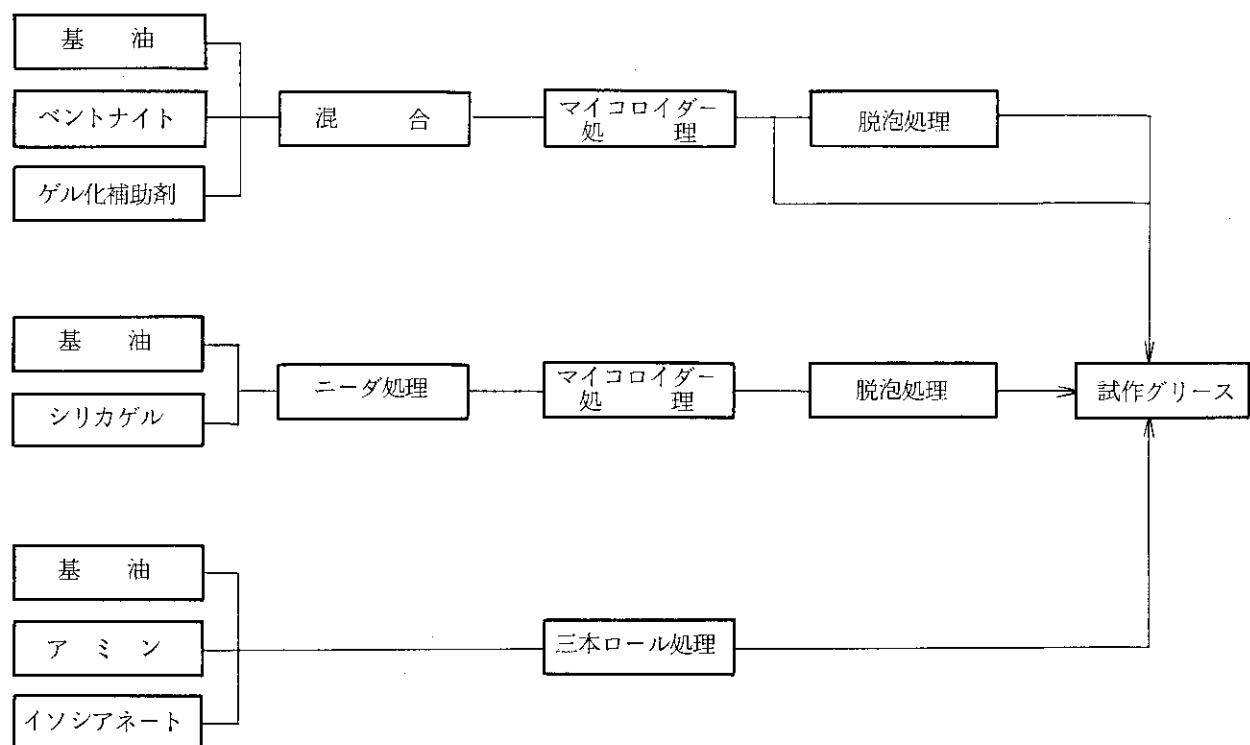


図1 グリースの製造工程

表 1 基油の一般性状

	4 P2E	SS	DA
比 重 (15/4°C)	1.17	1.04	0.894
粘 度 (cSt) 40°C	200	41.6	101
(cSt) 100°C	8.01	5.48	13.0
粘度指数	- 246	46	118
流動点 (°C)	5.0	- 22.5	- 45.0
全酸価 (mg KOH/g)	0.00	0.00	0.01
引火点 (°C)	240	254	286

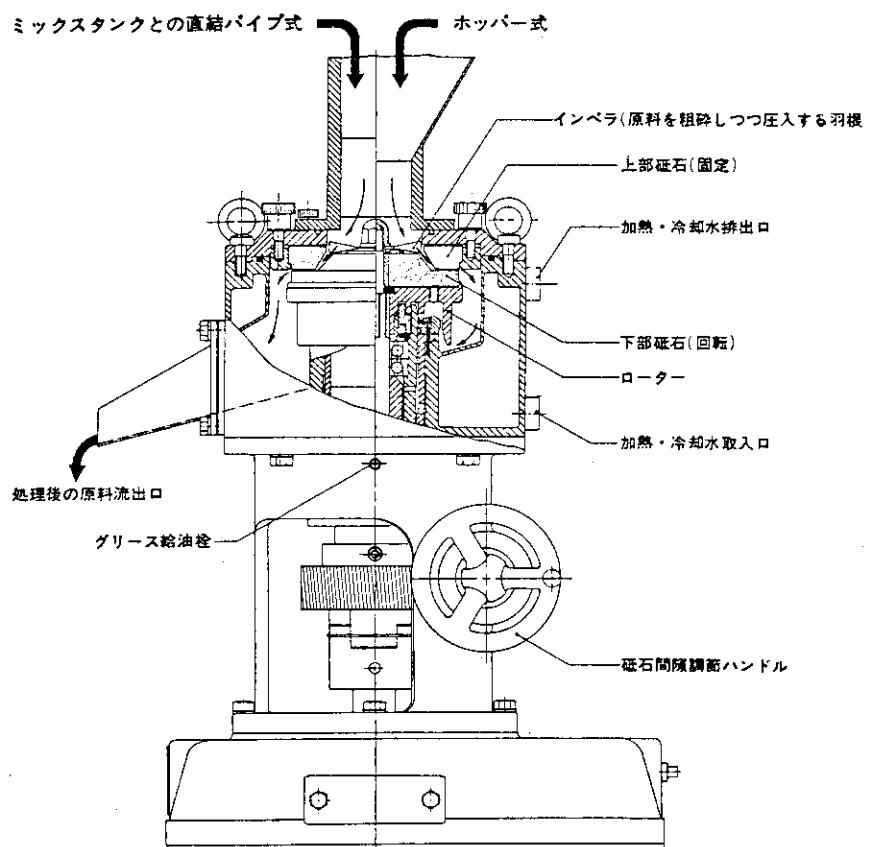


図 2 マイコロイダー装置

表2 試作グリースの性状

グリース名	ち ょ う 度		離油度 (%)	遊離酸 (%)	滴 点 (℃)
	不混和	混 和			
4P-B	240	256	0.0	0.0	300以上
4P-Si	278	283	0.4	0.4	300以上
4P-U	263	284	3.4	0.0	
SS-B	328	324	2.0	0.1	
SS-Si	267	307	1.6	0.3	
DA-B	292	283	1.7	0.1	
DA-Si	283	276	1.2	0.7	
DA-U	215	216	0.2	0.2	

表3 0号ちょう度の試作グリースの性状

グリース名	ち ょ う 度		離油度 (%)	遊離酸 (%)
	不混和	混 和		
4P-B-0	332	343	7.1	0.0
SS-B-0	376	391	5.4	0.0

## 4. グリースの性状の測定方法

### 4.1 1/4 ちょう度試験方法 ( J I S K 2220 準拠 )

この試験方法は、試料が少量の場合のグリースの不混和ちょう度および混和ちょう度を測定する方法で、温度25°Cの試料中に1/4円すいが5秒間で侵入する深さより不混和ちょう度および混和ちょう度を求めるものである。グリース中に円すいが入った深さを1/10mmの単位で表わしたもののがちょう度である。<sup>21)</sup> 図3にちょう度計の構成を、また図4に1/4円すいを示した。

不混和ちょう度は、試料をできるだけかきまわさないようにして、グリースカップに移し、25°Cに保持した後、測定したちょう度をいう。

混和ちょう度は、グリースカップを混和器(図5)<sup>21)</sup>に取り付け、25°Cに保持した後、ハンドルを上下に60往復し、グリースを十分に混和した直後に測定したちょう度をいう。

1/4 ちょう度をちょう度に換算するには次式を使用した。

$$P_0 = 3.75 P_4 + 24$$

$P_0$  : 求めるちょう度

$P_4$  : 1/4 ちょう度

### 4.2 遊離酸試験方法 ( J I S K 2220 準拠 )

約10gの試料を200mℓのビーカーに入れ、0.1gまで精秤し、溶剤75mℓを加えて、試料を溶剤に十分に分散させる。次に、エチルアルコール(95)を50mℓ加え、さらにフェノールフタレイン溶液約1mℓを追加して、10分間適当な間隔をおいて強く振りませた後に、N/10アルコール性水酸化カリウム溶液で微紅色が1分間持続するまで滴定する。

遊離酸は次式によりオレイン酸として算出し、少数点以下第1位まで求めた。

$$A = \frac{28.2 \times (V - V') \times n}{W}$$

A : 遊離酸

V : 試料の滴定に要したN/10アルコール性水酸化カリウム溶液の量 (mℓ)

V' : 空試験に要したN/10アルコール性水酸化カリウム溶液の量 (mℓ)

n : N/10アルコール性水酸化カリウム溶液の規定度

W : 試料の質量 (g)

#### 4.3 離油度試験方法( J I S K 2220 )

測定方法の原理は、図6<sup>21)</sup>に示す金網円すい汎過器中で規定温度に保った試料から、規定時間後に分離する油の質量により、離油度を算出するものである。

試験は以下の手順で行なう。

(1) 質量既知の金網円すい汎過器の先端から長さ約35mmの位置まで、試料を内面に均一にへらで押し付け、気泡が入らないように注意して試料を徐々に詰める。ついで、試料表面に分離油がたまらないように試料の表面を盛り上げ、へらで滑らかにする。汎過器の網目からはみ出した試料を指で取り除いて、試料の全量が約10gとなるようにした後、その質量を0.01gまで精秤する。

(2) 試験器のふたのかぎに秤量した汎過器をつるし、質量既知のビーカー中に納め、これを100±0.5℃に保った恒温空気浴中に30時間保持する。つぎに、ビーカーを恒温空気浴から取り出し、デシケーター中で室温まで放冷したのち、汎過器の先端をビーカー内に軽く当てて、円すいの先端に付着している油をビーカーに移してから、油の入ったビーカーの質量を0.01gまで精秤して、分離油の質量を求めた。

離油度は次式により算出し、2回の試験結果の平均値を小数点以下第1位まで求めた。

$$A = \frac{C}{B} \times 100$$

A : 離油度

B : 試料の質量(g)

C : 分離油の質量(g)

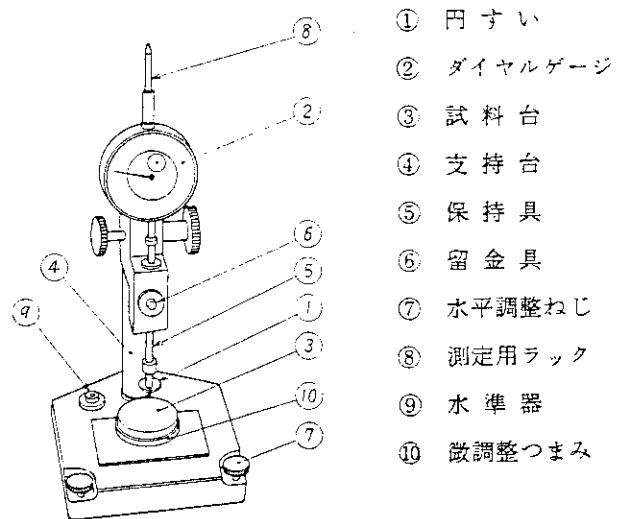


図3 稠度計の構成

単位 mm

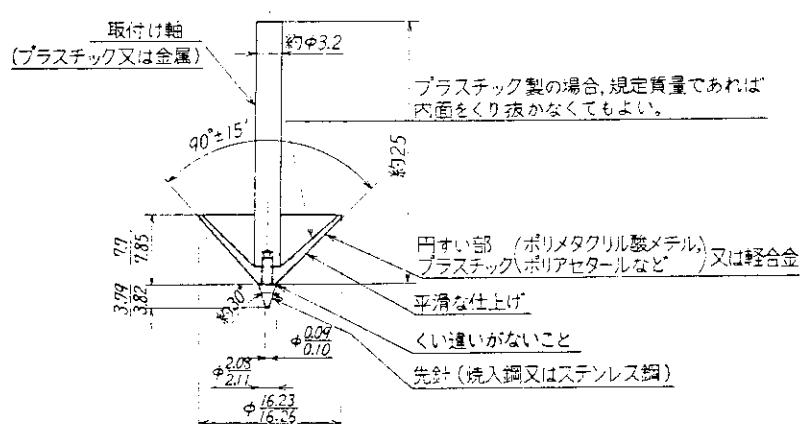
質量 保持具及び円すいの総質量  $9.38 \pm 0.025$  g

図4 1/4 円すい

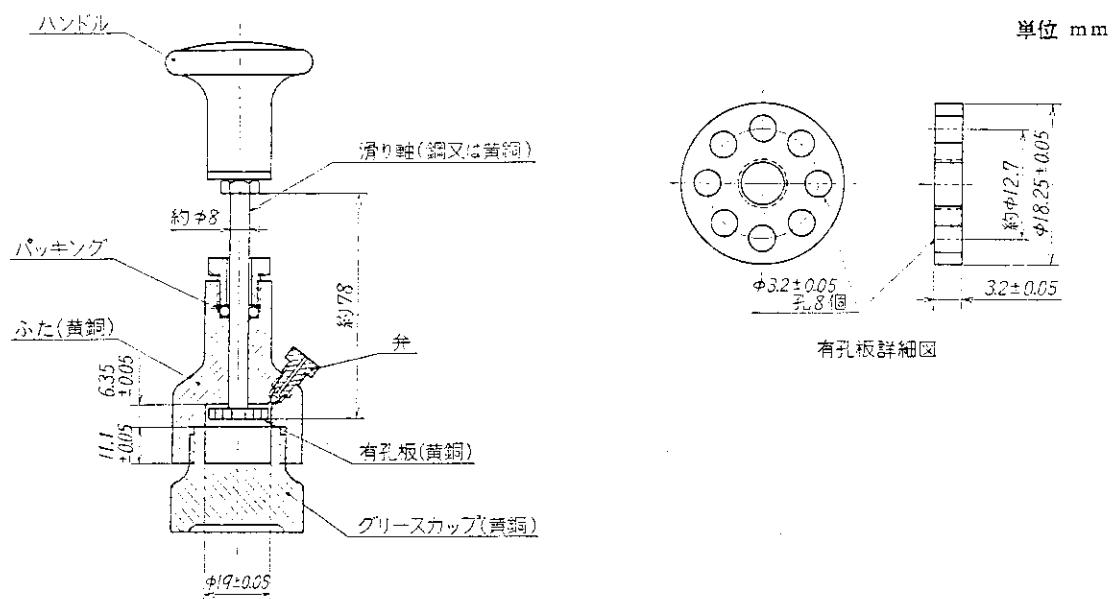


図 5 1 / 4 混和器

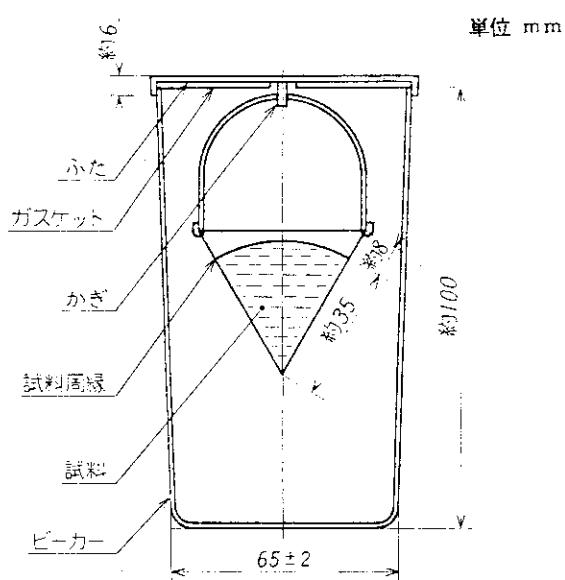


図 6 離油度試験器組立図

## 5. 照射

### 5.1 照射条件

グリースの組成の70~90%程度を占める潤滑油（基油）の放射線による劣化は照射雰囲気により異なり、特に酸素が関与する場合は酸化劣化が著しく進むことが知られている。<sup>12~15)</sup>このため空気中で照射した場合、グリースの表面から内部方向に対して酸化を生じる領域の厚さ（照射中に空気中からの酸素が入りうる厚さ）を市販グリースを用いて調べた。使用したグリースの性状を表4に示す。市販グリースAは、基油として鉛油を用いていること、およびウレア系有機化合物を増ちょう剤として用いており、グリースが乳白色である。放射線酸化によって変色することから、酸化領域を目視することが可能である。また、市販グリースBは、鉛油-シリカゲルグリースで、耐放射線性グリースとして市販されているものである。

両グリースを図7に示したように100mℓビーカーおよび10mℓ用注射筒に入れ、グリース表面をできるだけ平らにして10kGy/hの線量率で照射した。照射によりグリースAの表面は線量の増加とともに黒褐色に、グリースBは褐色に着色した。この着色層の厚さはノギスを用いて測定した。両グリースとも均一に着色した厚さはグリース表面から1.5mmであり、この厚さを超えると色が徐々にうすくなり、2.1mm以上では未照射とほぼ同じ色であった。この着色と酸化の関係を明らかにするため、ビーカーで照射した試料を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。図8(a), (b)にグリースAを3.27MGyしたときのスペクトルを示す。図8(a)は黒褐色に着色した部分について、未照射グリースのスペクトルとの差のスペクトルを示し、(b)には色の変化が見られなかった部分のグリースについての未照射スペクトルとの差のスペクトルを示す。図8(a)では、1720cm<sup>-1</sup>にカルボニルの大きな吸収が見られるが、(b)では非常に小さい。線量に対する1720cm<sup>-1</sup>での吸収強度、および遊離酸の生成量(%)を図9に示す。カルボニルの生成と遊離酸の生成の傾向は良く一致しており、かつ着色と酸化がよく対応している。グリースBを4MGy照射した場合の赤外吸収スペクトルを図10に示す。図10(a)は褐色に着色した部分のスペクトル(未照射スペクトルとの差)を示し、1720cm<sup>-1</sup>のカルボニルの大きな吸収が見られる。一方、(b)は色が変化しなかった部分のグリースについて示し、1720cm<sup>-1</sup>付近での吸収はほとんど見い出せない。図11には線量に対する1720cm<sup>-1</sup>の吸収強度、および遊離酸の生成量(%)を示す。いずれも着色と酸化が良く対応している。また表5にビーカーを用いて空気中照射した場合のグリースの性状変化を示す。ビーカーを用いて照射した場合は劣化が不均一となり、性状変化も試料の採取位置により異なることが明らかとなった。

酸化領域の厚さにおよぼす線量率の効果を調べるために、グリースAとBを100mℓビーカーに入れて5kGy/hで照射した。その結果、均一に着色した厚さは2.0mm程度で10kGy/hと比較して0.5mm程度変化するのみで、線量率の低下に伴うグリースの酸化領域の増加の割合は小さい。本研究では照射時間が実験時間の大部分を占めるため、照射時間を出来る限り短くする必要がある。そこで、グリースの厚さを1mmにして10kGy/hの線量率で照射するこ

ととし、この照射方法の妥当性を調べた。グリースAとBをガラス面上に1 mmの厚さに塗り、 $10 \text{ kGy/h}$ で照射した場合の $1720 \text{ cm}^{-1}$ の吸収強度を図9および図11に示す。図から明らかなように、ガラス面上照射とビーカー照射の着色部分とは良い一致を示した。

真空中照射用のため、グリースをガラスアンプルに入れ、 $9.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで脱気した。脱気後、 $15 \text{ kGy/h}$ で $3 \text{ MGy}$ まで照射し、赤外吸収スペクトルと遊離酸の測定を行った。その結果、未照射試料と同じであり、酸化されていないことを確認した。真空中照射において、グリースの放射線分解ガスがかなり発生することが明らかとなった。このため真空中照射に使用するガラス容器には、発生ガスによる破損を防止するためブレーカブルシールをつけることとした。図7に示したように、ビーカ及び注射筒により照射した場合、容器の中心部でグリースにクラックが多数発生し、注射筒ではグリースの一部に筒外に押し出された。この原因は、グリースの放射線分解ガスによるものと考えられる。

## 5.2 照射実験

照射は日本原子力研究所高崎研究所のコバルト2棟第6照射室で行なった。使用した線源は平板型 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線であり、線源の減衰の補正は3ヶ月ごとに半減期より計算して行なった。

### 5.2.1 真空中照射

真空中照射には図12(a)に示すような内容積 $500 \text{ mL}$ のブレーカブルシールを2ヶつけたパイレックス製ガラスアンプルを用い、ディスポーザブルシリソング(50mL)を用いてグリースを注入した。グリースの量は $10 \text{ MGy}$ 照射用で $20 \text{ mL}$ (2本)とし、 $20 \text{ MGy}$ 用は $15 \text{ mL}$ (3本)、 $30 \text{ MGy}$ 用は $10 \text{ mL}$ (4本)採取し、真空ラインにて $9.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで脱気した。グリースの放射線分解ガスにより、容器が破損する危険を避けるため、照射の途中で真空ラインに接続してブレーカブルシールからガスを抜いた。ガス抜き後、再び照射を継続した。線量率はガラスアンプルの中心で $15 \text{ kGy/h}$ になるよう試料を設置した。

### 5.2.2 空気中照射

グリースを均一に酸化させるため、5.1より $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 厚さ $1.5 \text{ mm}$ のガラス板にグリースを $1 \text{ mm}$ の厚さに塗り、図12(b)に示すように照射台にガラス板6枚(2枚1組で3列)を垂直に立てて行なった。線量率は中央のガラス板の位置で $10 \text{ kGy/h}$ になるように設置し、照射の途中で前列と後列を入れ替えた。

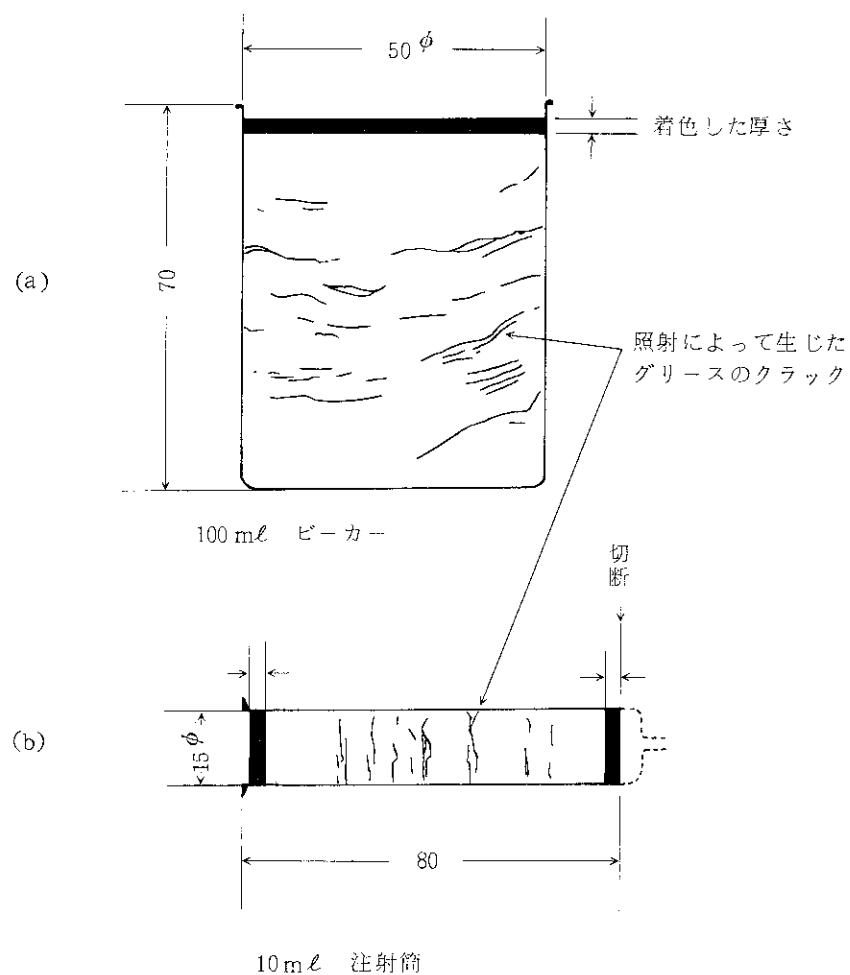


図7 照射条件の検討に用いた容器及び照射後の  
グリースの状況

表4 照射条件の検討に用いたグリースの代表性状

		グリースA	グリースB
増稠剤		ウレア系有機化合物	特殊無機
基油粘度	cSt @ 37.8°C	137	
稠度	@ 25°C 60 W	288	261
滴点	℃	250 以上	270 以上
蒸発量	% @ 98.9°C, 22 h	0.52	
酸化安定度	kg/cm <sup>2</sup> @ 98.9°C 100 h	0.15	
離油度	% @ 100°C, 30h	1.4	
チムケン	OK値 kg	9	
水洗耐水度	%, @ 79°C, 1 h	2.8	
灰分	%	0.022	
主な用途等		高温長寿命用	耐放射線性

表5 ビーカー(100mℓ)を用いて空気中照射した場合の性状変化

試料	線量 <sup>*1)</sup> (MGy)	測定位置 <sup>*2)</sup>	離油度 (%)	稠度		遊離酸 (%)
				不混和	混和	
グリースA	0		0.9	255	278	1.0
		BH				2.8
		BM	0.5	226	257	1.8
		BL	0.7	250	265	1.4
		BH				2.6
	1.11	BM	0.1	231	247	1.3
		BL	1.2	221	268	0.99
		BH				11.8
		BM	0.2	254	277	1.6
		BL	1.5	262	290	2.9
グリースB	0		0.5	262	306	0.33
		BH				1.5
		BM	0.8	265	282	0.69
		BL	0.5	258	273	0.48
		BH				5.2
	4.00	BM	0.0	277	321	1.5
		BL	0.0	283	308	1.1
		BH				8.1
		BM	0.3	273	/ *3	2.5
		BL	0.4	304	361	1.6

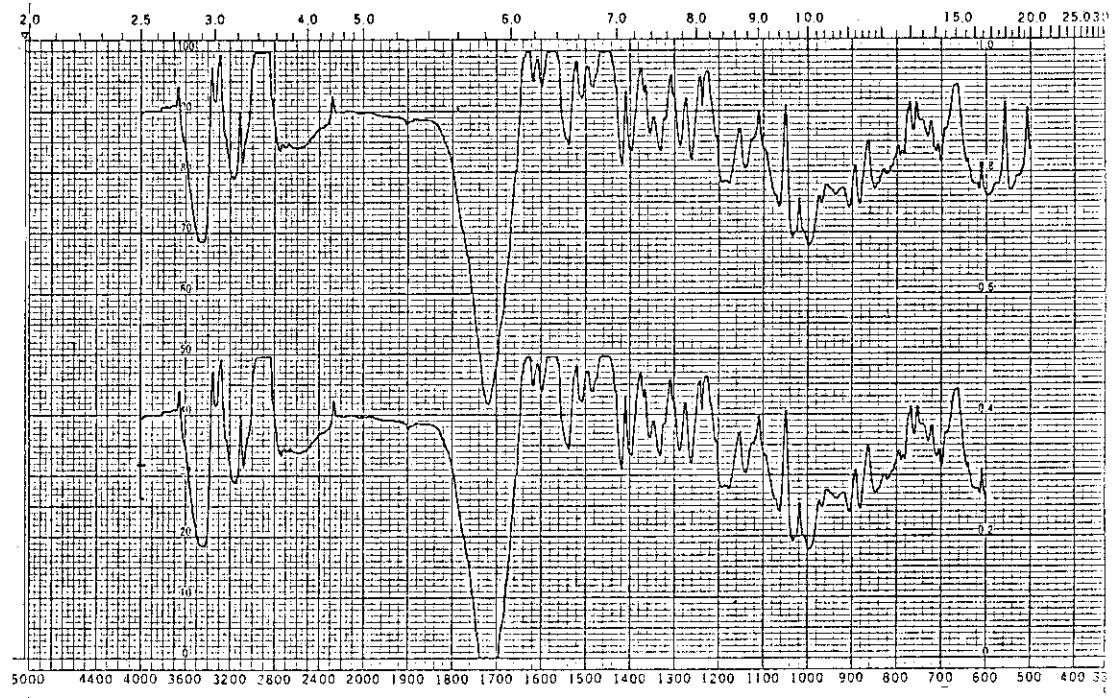
\*1) 線量率 10 kGy/h

\*2) BH:ビーカー上部(グリースの着色部)

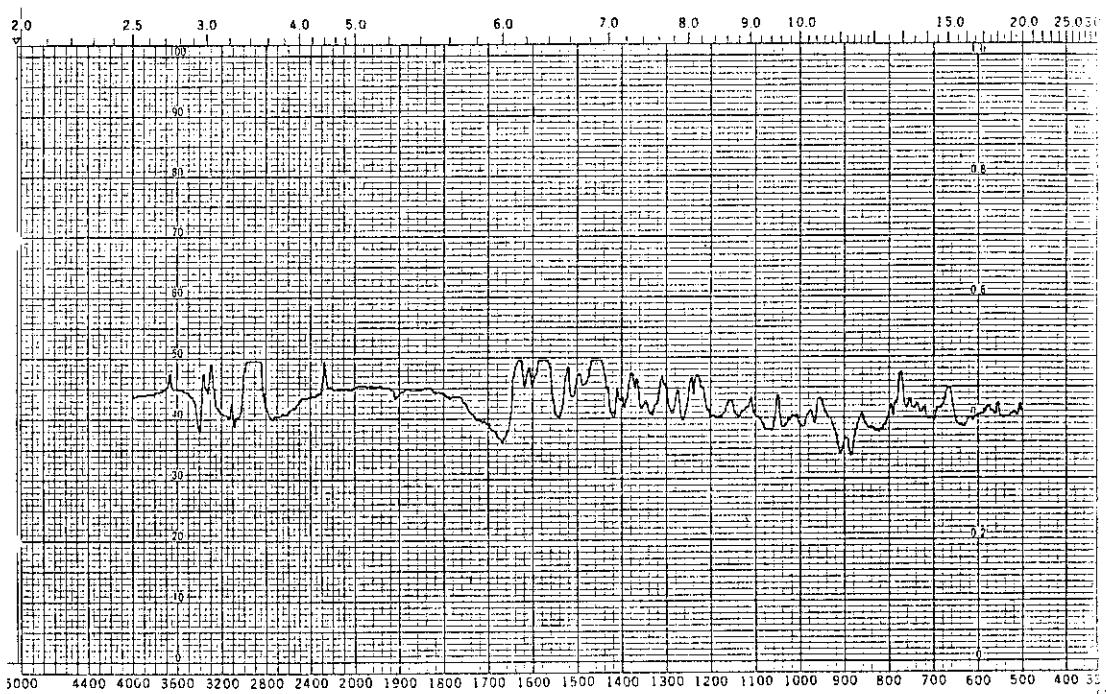
BM:ビーカー中部

BL:ビーカー底部

\*3) 測定不能(軟化により測定範囲を超えたため)



(a) 黒褐色部分のグリースの IR スペクトル (未照射との差)



(b) 非着色部分のグリースの IR スペクトル (未照射との差)

図 8 グリース A の空気中照射後の赤外 (IR) 吸収スペクトル  
( $10 \text{ kGy/h}$  で  $3.27 \text{ MGy}$  照射)

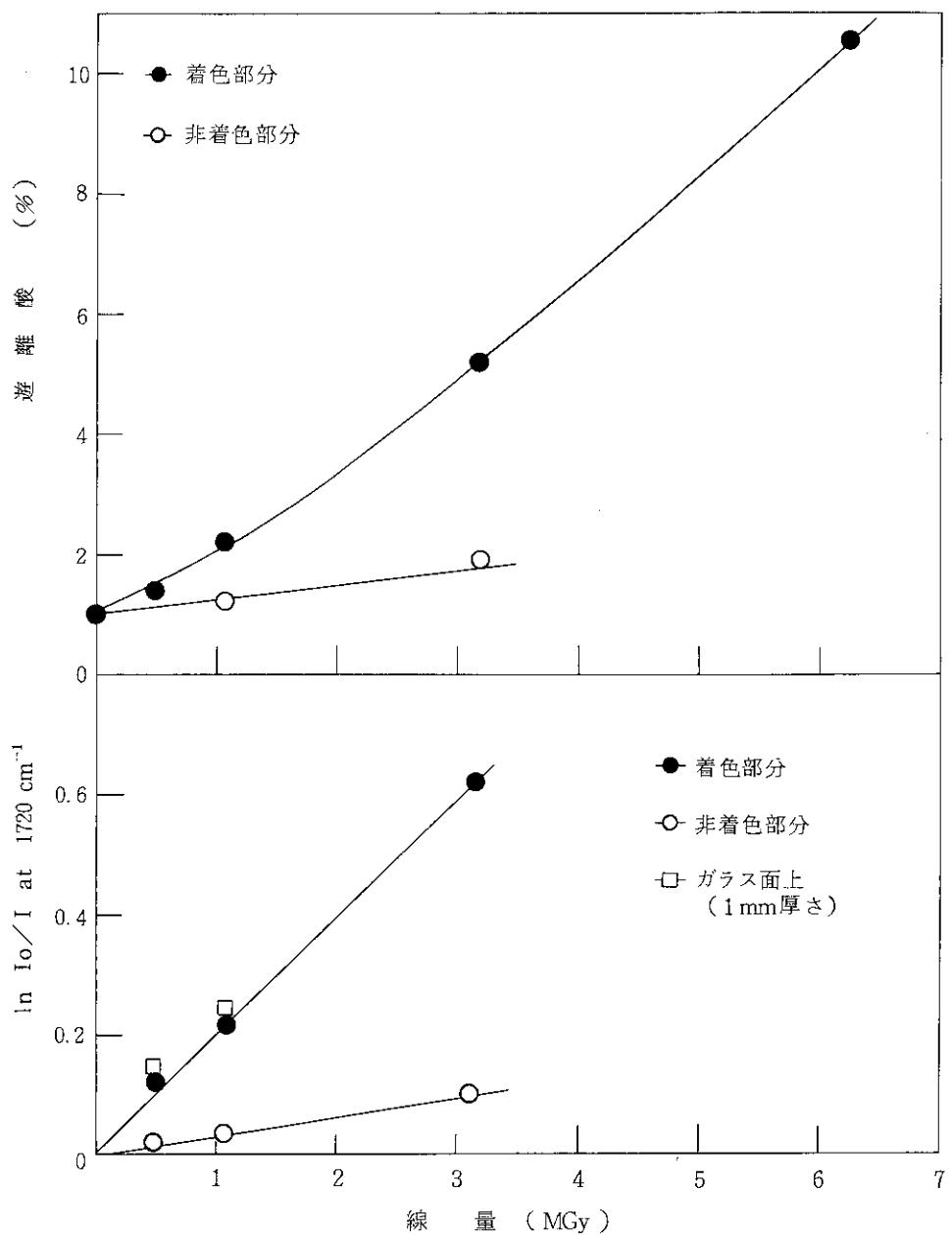
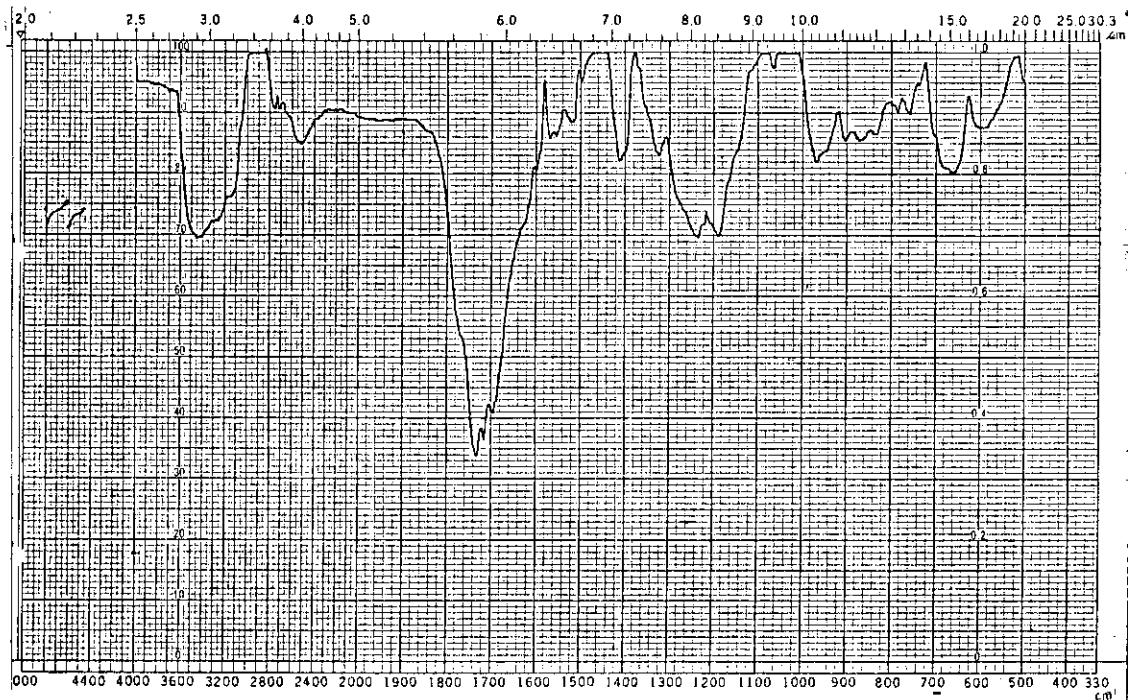
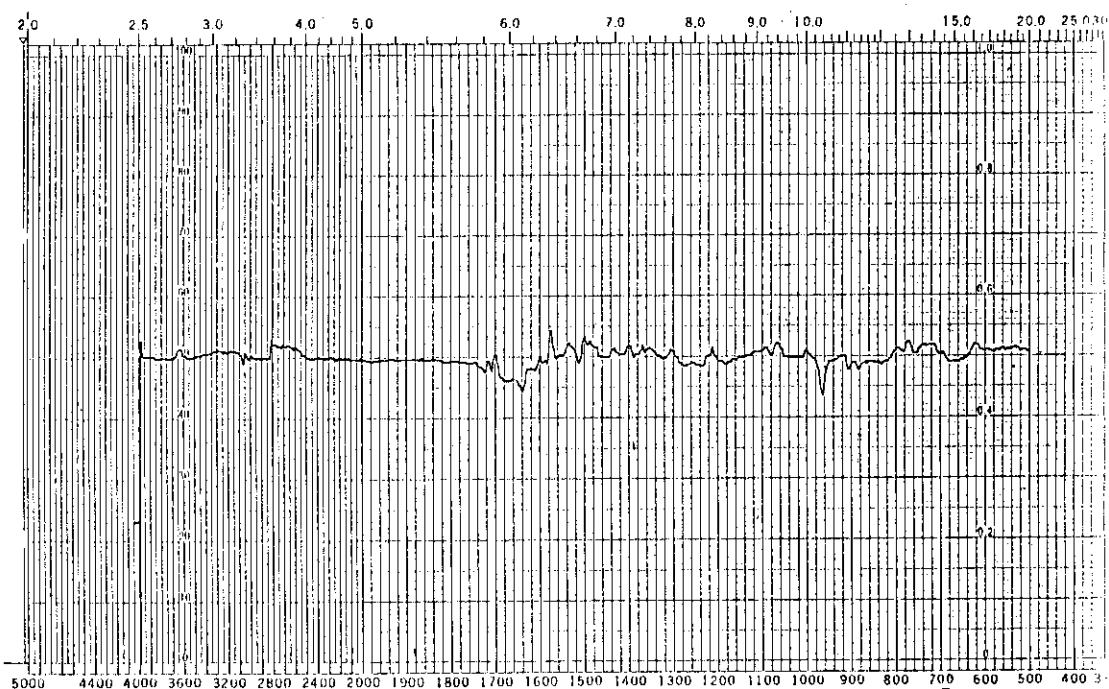


図 9 グリース A の空気中照射による照射線量に対する IR 吸収強度、  
および遊離酸の関係（線量率  $10 \text{ kGy/h}$ ）



(a) 褐色部分のグリースのIRスペクトル（未照射との差）



(b) 非着色部分のグリースのIRスペクトル（未照射との差）

図10 グリースBの空气中照射後の赤外吸収スペクトル  
( 10 kGy/h で 4 MGy 照射 )

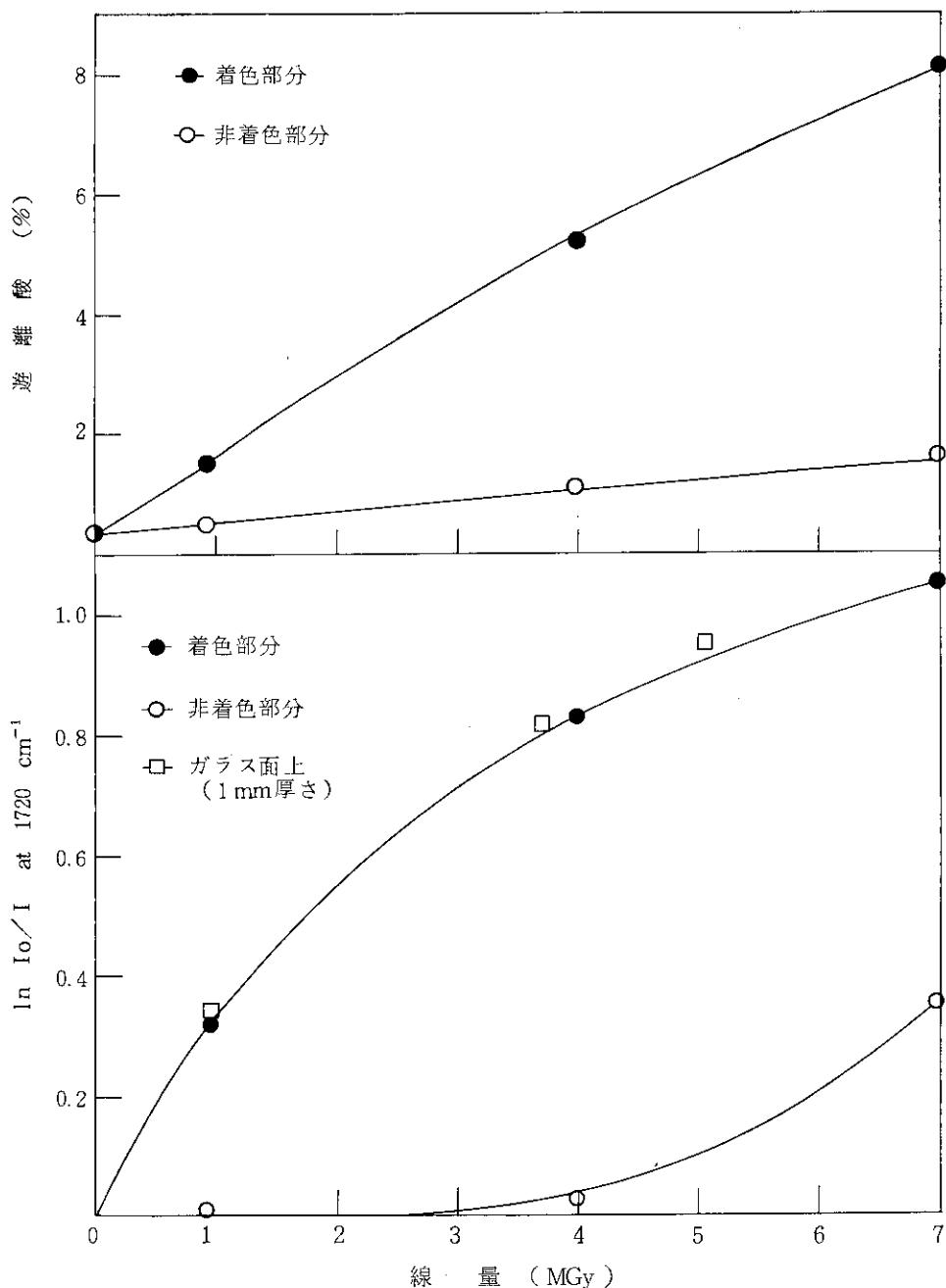
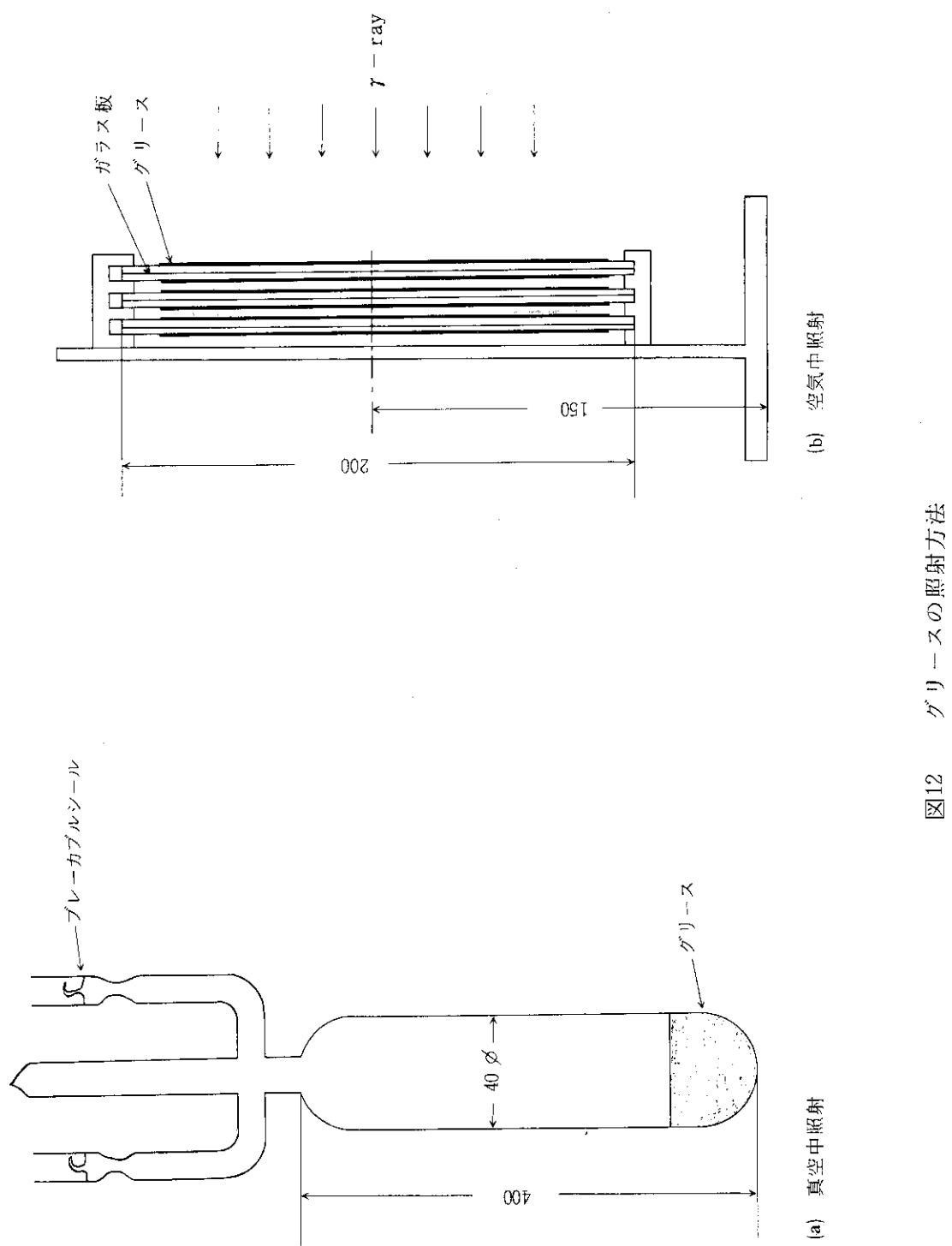


図11 グリースBの空気中照射による照射線量に対するIR吸収強度、  
および遊離酸の関係(線量率  $10 \text{ kGy/h}$ )



## 6. 結果と考察

### 6.1 基油の影響

グリースの組成の大部分を占める基油の耐放射線性については前報と同じ方法を用いて調べた。<sup>14)</sup> 図13に各種基油の真空中および酸素吹込み下で 10 MGy 照射したときの基油の粘度変化 ( $\eta/\eta_0$ ,  $\eta$ : 照射後の粘度,  $\eta_0$ : 未照射油の粘度) と全酸価を示す。図から明らかなように、基油の照射による粘度変化は、酸素吹込み下の方が真空中より大きい。酸素吹込み下で照射された油は、放射線酸化により全酸価が増大しているが、真空中照射では 0.0 (mg KOH/g) である。比較のために鉱油系ニュートラル油 N-350についても示した。真空中または酸素吹込み下照射による基油の粘度または全酸価の変化の大きさは、N-350 > DA > SS > 4P の順となっている。

図14に、基油として 4P, SS, DA を用い、増ちょう剤としてベントナイト (B), シリカゲル (Si), およびウレア (U) を用いて調製したグリースを、空气中で均一酸化の条件で 1, 1 MGy 照射したときのちょう度と離油度の変化を示す。増ちょう剤との組合せによって多少異なるが、DA を基油とした場合、ちょう度変化が最も大きく、一方、基油に 4P を用いた場合にちょう度変化が小さい。このことは、グリースのちょう度変化に基油の耐放射線性が強く影響していることを示している。従って、できるだけ耐放射線性に優れたグリースを開発するためには、耐放射線性に優れた基油を用いることが必要であるので、ここでは主として 4P を用いることとした。

### 6.2 2号ちょう度試作グリース

ここでは基油として 4P を用い、増ちょう剤として B, Si, および U を用いて調製した 2 号ちょう度の試作グリースについての照射効果について述べる。

#### 6.2.1 4P-B グリース

図15および表 6 に、真空中および空气中でそれぞれ 30 MGy まで照射したときのちょう度、離油度および遊離酸の変化について示す。このグリースの混和ちょう度及び不混和ちょう度の変化の挙動は、真空中照射と空气中照射による差がほとんど無く、照射雰囲気に依存しない。この原因は図13から明らかなように、4P は放射線酸化に対しても極めて安定で、かつ真空中と酸素吹込み下照射での変化の差が小さいことによるものと考えられる。このグリースは 1 ~ 3 MGy 程度の線量範囲で、ちょう度が若干大きくなるが、これ以上の線量では 30 MGy まで変化が極めて少なく、離油度、遊離酸の生成も少なく、放射線に対し安定なグリースといえる。

このグリースのゲル構造または増ちょう剤の照射による変化を明らかにするために、走査型電子顕微鏡による表面観察を試みた。図16にグリースの表面観察写真（倍率 4000）を示す。

試料は、グリースからアセトンを用いて油分を抽出し、その後減圧乾燥した。比較のために、図17には原料のベントナイト微粒子の表面観察写真を示す。図16(a)は未照射試料について示し、図16(b)には空気中において10 MGy 照射した試料について示す。未照射グリースに見られるような凹凸構造は、10 MGy の照射により、より平面的な状態に変化しており、ゲル構造または増ちょう剤の損傷に対応しているものと考えられる。

4 P およびベントナイト単独、4 P-B グリースから放射線照射により発生する分解ガスの生成量とその組成を表7に示す。<sup>22)</sup> 発生ガスの測定方法は前報と同じであるので省略する。4 P からの発生ガスのG値は大変小さく、発生ガスは水素とメタンである。増ちょう剤のベントナイトは4 P に比べ260倍のガス発生量を示し、全発生ガスの92 mol%が水素ガスである。一方、グリースは、基油単独よりも約1桁多量にガスを発生し、全発生ガスの64 mol%が水素ガスである。この他、メタン、エタン、エチレン、一酸化炭素および二酸化炭素が小量検出された。このグリースからの発生ガス量は、グリース1 g 当り10 MGy の照射で  $5.6 \times 10^{-5}$  mol/g である。

#### 6.2.2 4 P-Si グリース

シリカゲルグリースについて、真空中および空气中でそれぞれ30 MGyまで照射したときのちよう度、離油度、遊離酸の変化を図18および表8に示す。図から明らかなように、このグリースは照射によりちよう度変化が大きく、真空中照射の方がグリースの軟化は大きい。離油度の変化も真空中照射の方が大きく、5 MGy以上で急激に増大している。この原因是、増ちょう剤による影響が顕著であるためと考えられる。

#### 6.2.3 4 P-U グリース

ウレアグリースについて、空气中で30 MGyまで照射したときのちよう度、離油度および遊離酸の変化を図19および表9に示す。ちよう度は線量とともに増大し、30 MGyでもまだ軟化する傾向を示している。離油度は3 MGy程度の低線量域で大きく、高線量部でむしろ減少している。ウレアグリースの場合、調製時に用いた環状アミンと直鎖アミンの化学構造の違いによるグリースの耐放射線性に及ぼす影響について調べるため、環状アミンを100~50%，直鎖アミンを0~50%の範囲で、両者の割合を変えてグリースを試作し、その照射効果について検討したが、環状アミンの含有率に対し、明確な差は見られなかった。このグリースは製造方法がむずかしいため、粗グリースの域を出ていないものと考えられ、さらに安定なゲル構造を作り、離油度を抑えるなどの改善が必要と思われる。

#### 6.2.4 試作グリースの比較

4 P, SS および DA の3種の基油と、B, Si および U の3種の増ちょう剤の組合せで試作したグリースの耐放射線性には、基油の耐放射線性が最も影響を与えており、4 P を用いることが最も良い。この4 P と3種の増ちょう剤によるグリースを空气中で照射した結果をまとめて図20に示す。図から明らかなように、4 P-B グリースは、ちよう度変化が最も小さく、かつ離油度も0.0%と安定なグリースである。4 P の基油と三種の増ちょう剤によるゲル構造または

増ちょう剤の放射線照射による損傷の大きさは  $B < U < Si$  である。

### 6.3 0号ちょう度試作グリース

グリースは放射線照射によって軟化の状態を経て硬化し、さらに照射を続けると固化する。この硬化により、グリースがある硬さになった時、潤滑機能を喪失する（例えば固化などによって機器類が固着するなど）。従って、同程度の耐放射線性を有するグリースなら、ある硬さになるまでの線量を出来る限り大きくするためには、グリースの初期のちょう度を大きくする、すなわちできるだけ軟かいグリースを調製することが考えられる。このような観点から、0号ちょう度のグリースを調製し、その照射効果について調べた。

#### 6.3.1 4P-B-0 グリース

4P-ペントナイトグリースを空気中において 100 MGy まで照射したときの性状変化について図21および表10に示す。0号ちょう度のグリースは、2号ちょう度のグリースに比べ、照射初期におけるちょう度変化が大きく、また離油度も大きい。しかしながら、このグリースは 100 MGy まで照射しても固化しない。照射により、徐々に軟化し、20 MGy 付近で最大軟化状態を示し、それ以上の線量で不混和ちょう度は徐々に硬化する傾向を示している。混和ちょう度の変化は小さく、100 MGy 照射後も 372 を示し、未照射の 343 よりも大きな値を保持している。離油度は 70 MGy 以上で著しく大きな値を示しており、ペントナイト増ちょう剤またはゲル構造が完全に破壊されていることを示している。このグリースが 100 MGy という大線量までちょう度変化が小さいという原因是明らかでないが、4P の油の架橋等による粘度の増大と、ペントナイトの損傷のバランスにより、ちょう度変化が小さくあらわれているものと考えられる。

#### 6.3.2 SS-B-0 グリース

4P-B-0 グリースに用いた基油(4P)は、流動点が 2.5 ℃ と若干高いという欠点を持つことから、低温特性を改善した基油を用い、低温特性に優れた耐放射線性グリースとして SS-B-0 を調製した。この基油の低温特性は 4P とモノアルキルジフェニルエーテルの混合比により変わり、流動点は 0 ℃ ~ -45 ℃ の範囲で調節しうる。4P の量が多い程流動点が高くなり、耐放射線性は向上する。本研究では混合比を 50 : 50 にしたもので流動点が -22.5 ℃ に調整された基油を用いた。<sup>14)</sup> SS-B-0 グリースを空気中において 100 MGy まで照射したときの性状変化を表10および図22に示す。このグリースは 40 MGy 付近でもっとも軟くなり、80 MGy 以上で急激に硬化し、100 MGy では固化した。離油度は 40 MGy で急激に大きくなっている。4P-B-0 と SS-B-0 の耐放射線性の差は、基油の耐放射線性による差として説明できる。

### 6.4 市販グリースと試作グリースの比較

表11に示したような 6 種類の市販グリースを用い、その照射効果について 2 号ちょう度の試

作グリース(4P-B, 4P-Si, 4P-U)と比較検討した。

市販グリースA, B, Cの基油はいずれも鉱油であり、増ちょう剤はそれぞれウレア、シリカゲル、およびリチウム石けんである。グリースB, D, Fは耐放射線用として市販されているものである。空気中および真空中で10 MGy, 20 MGy, および30 MGy照射したときのちよう度変化と離油度を図23~28に示す。基油に鉱油を用いたグリースA, B, Cは、いずれも真空中照射より空気中照射の方が劣化が大きく、かつ増ちょう剤の種類によって耐放射線性に差が見られる。リチウム石けんグリース(C)は、空気中照射6.2 MGyで液化し、シリカゲルグリース(B)は20 MGyで完全に固化した。ウレアグリース(A)は、空気中照射20 MGyでまだ固化しないが、真空中照射では固化した。鉱油系グリースの耐放射線性はリチウム石けんグリース<シリカゲルグリース<ウレアグリースの順である。次に、基油の耐放射線性に及ぼす影響という観点から、市販グリースAと4P-U, および市販グリースBと4P-Siで比較すると、図27から明らかなように、鉱油-ウレアグリースは30 MGyで固化しているが、4P-Uグリースは軟化の状態を保持している。シリカゲルグリースの場合も同様に、基油の影響が顕著にあらわれており、4Pを用いた場合、30 MGyでまだ軟化の状態を保持している。市販グリースEはメチルフェニル油-カーボンブラックグリースであるが、真空中照射では10 MGy以下で完全固化し、空気中では20 MGy以下で完全に固化する。耐放射線用グリースB, D, Fのうち、DとFは30 MGy照射しても軟化の状態を保持しているが、試作グリース4P-Bに比べると、ちよう度、離油度変化ともに大きい。

表12に市販グリースA, Bおよび試作グリース4P-Bからの放射線照射による分解ガス量を調べた結果を示す。市販グリースからは、グリース1 gに1 MGy照射したときのガス発生量は $1.3 \times 10^{-4}$  molであり、試作グリースのそれは $5.5 \times 10^{-6}$  molと小さい。

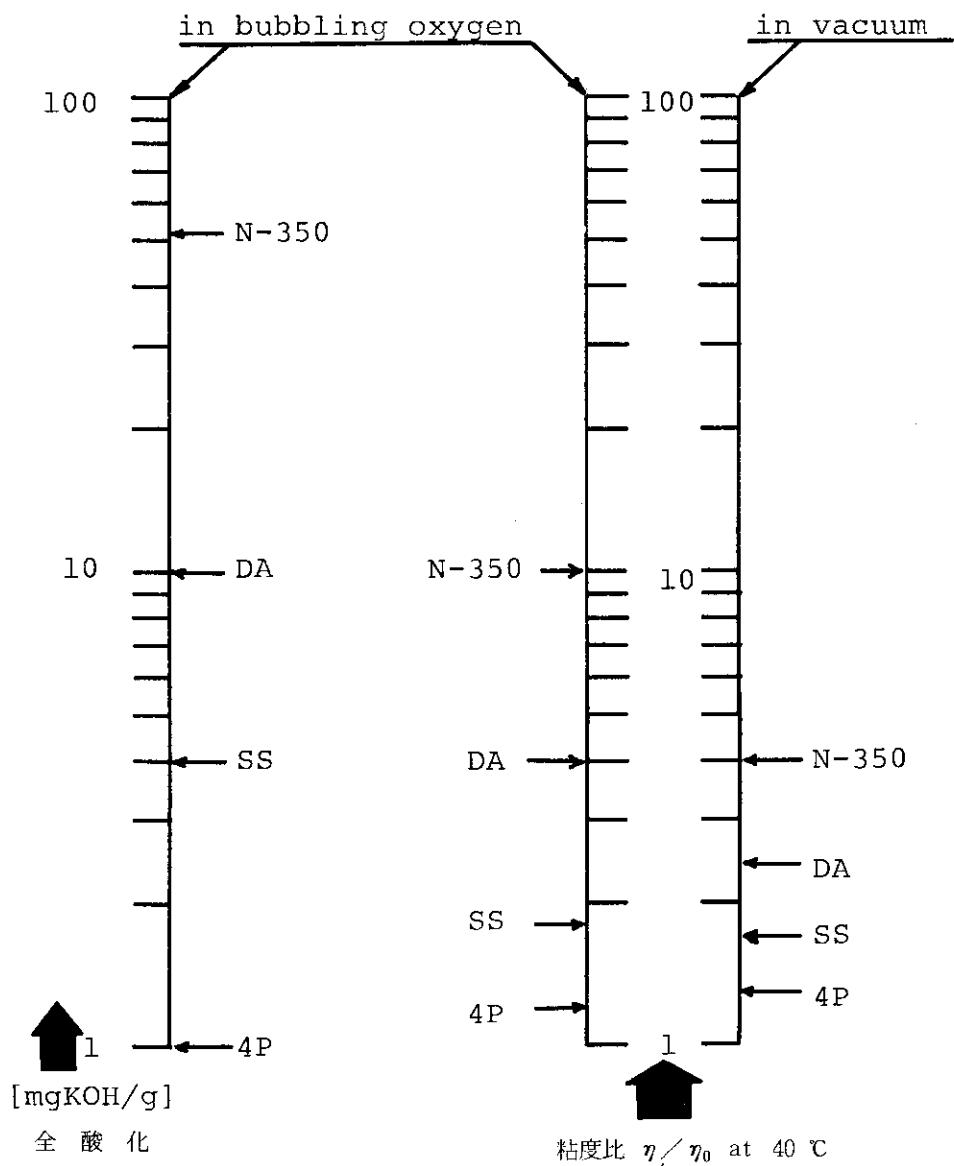


図13 基油を真空中および酸素吹込みで 10 MGy  
照射したときの耐放射線性の比較

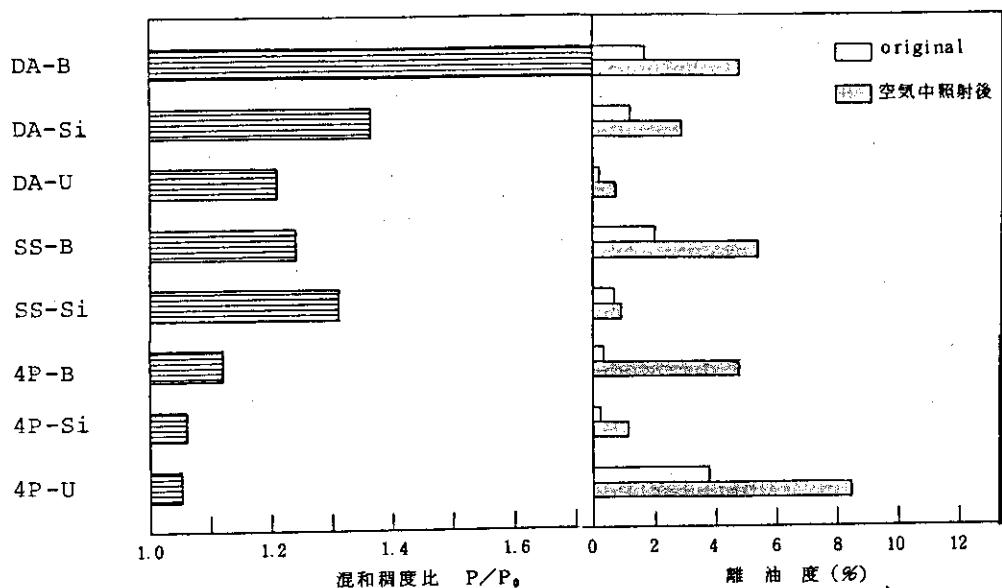


図14 増ちょう剤の効果

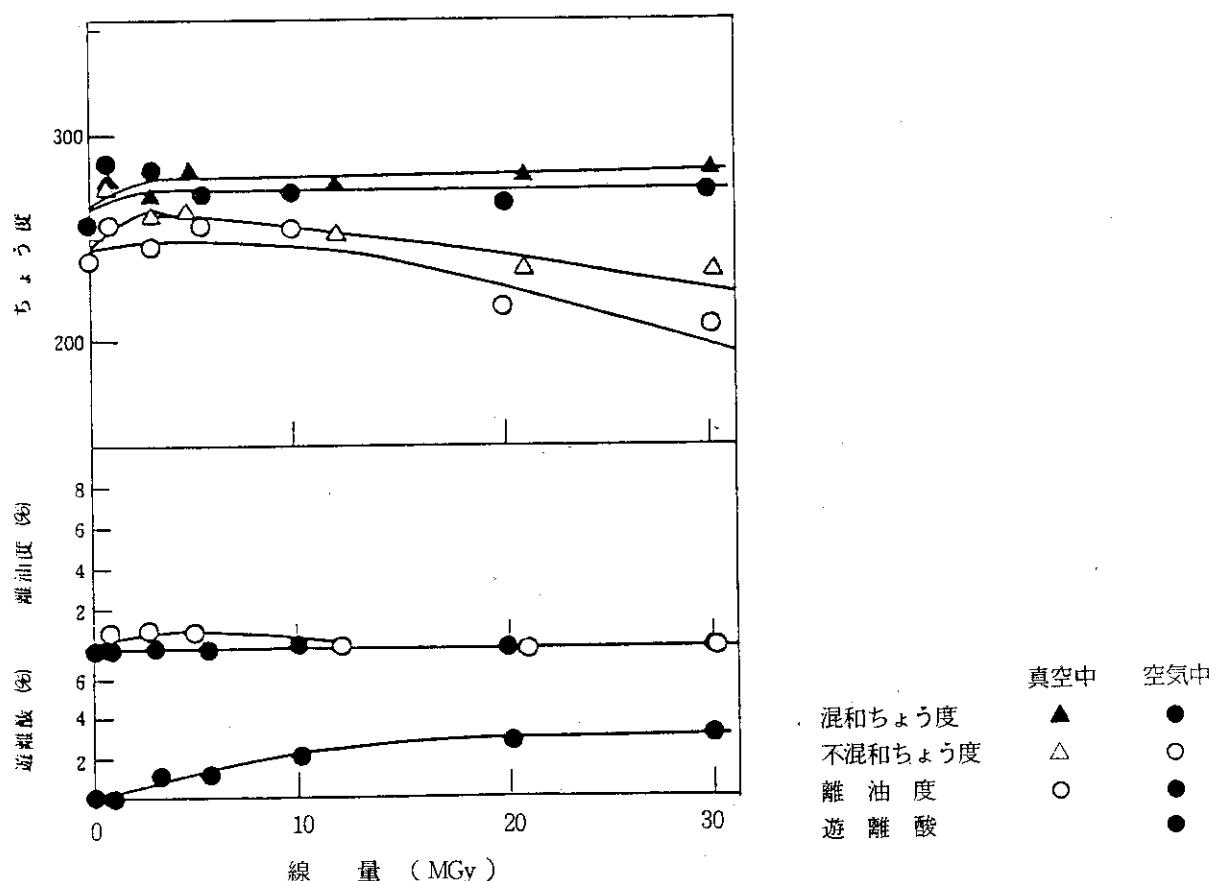
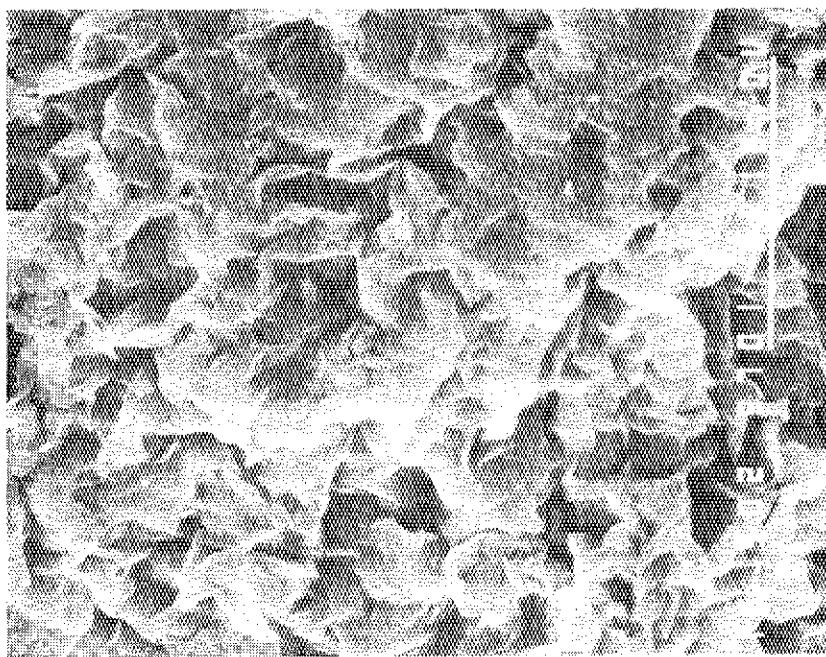


図15 4P-Bの照射による性状変化



(b) 空気中  $10 \text{ MGy}$  照射



(a) 未照射

図16 4P-Bグリースの電子顕微鏡写真



図17 増ちょう剤(ペントナイト)の微粒子の電子顕微鏡写真

表 6 4 P-B グリースの照射による性状変化

照射条件	線量 [MGy]	ちよう度		離油度 (%)	遊離酸 (%)	滴点 <sup>*</sup> (℃)
		不混和	混和			
空 気 中	0	240	256	0.0	0.0	300以上
	1	257	288	0.0	0.1	300以上
	3.2	246	260	0.0	1.1	300以上
	5.6	256	271	0.0	1.2	300以上
	10.1	254	273	0.0	2.0	300以上
	20.1	215	267	0.0	3.0	300以上
	30.1	206	271	0.0	3.0	300以上
真 空 中	1.1	278	282	1.0		300以上
	3.1	272	283	1.0		300以上
	5	264	283	1.1		300以上
	12	251	279	0.0		300以上
	21	236	280	0.0		300以上
	30.2	236	283	0.0		300以上

\* 滴点試験方法( JIS K 2220 )

試料を充てんしたカップを空気浴中に入れ、温度計を差し込んだのち、空気浴槽を油の加熱浴中に入れ、規定条件下加熱(1~2℃/分)し、試料がカップの口から滴下したときの温度計の示度から滴点を求める。

表7 試作グリースの発生ガスのG値と発生量

試 料 ガス組成	4 P - B		ペントナイト 真 空 中	$4 P^{22}$ 真 空 中
	真 空 中	酸 素 中		
G ( Total gas )	$5.4 \times 10^{-2}$		1.3	$5.0 \times 10^{-3}$
G ( -O <sub>2</sub> )*		$9.6 \times 10^{-1}$		
G ( H <sub>2</sub> )	$3.6 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-2}$	1.2	$4.3 \times 10^{-3}$
G ( CH <sub>4</sub> )	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-4}$
G ( C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	$4.8 \times 10^{-4}$		$4.8 \times 10^{-3}$	
G ( C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	$1.5 \times 10^{-4}$			
G ( CO )	$2.9 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-2}$	$7.7 \times 10^{-3}$	
G ( CO <sub>2</sub> )	$9.7 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$2.0 \times 10^{-2}$	
全ガス発生量 ( mol/g )				
1 MGy	$5.5 \times 10^{-6}$		$1.3 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-7}$
5 MGy	$2.8 \times 10^{-5}$			$2.5 \times 10^{-6}$
10 MGy	$5.6 \times 10^{-5}$			$5.2 \times 10^{-6}$

\* 酸素消費のG値

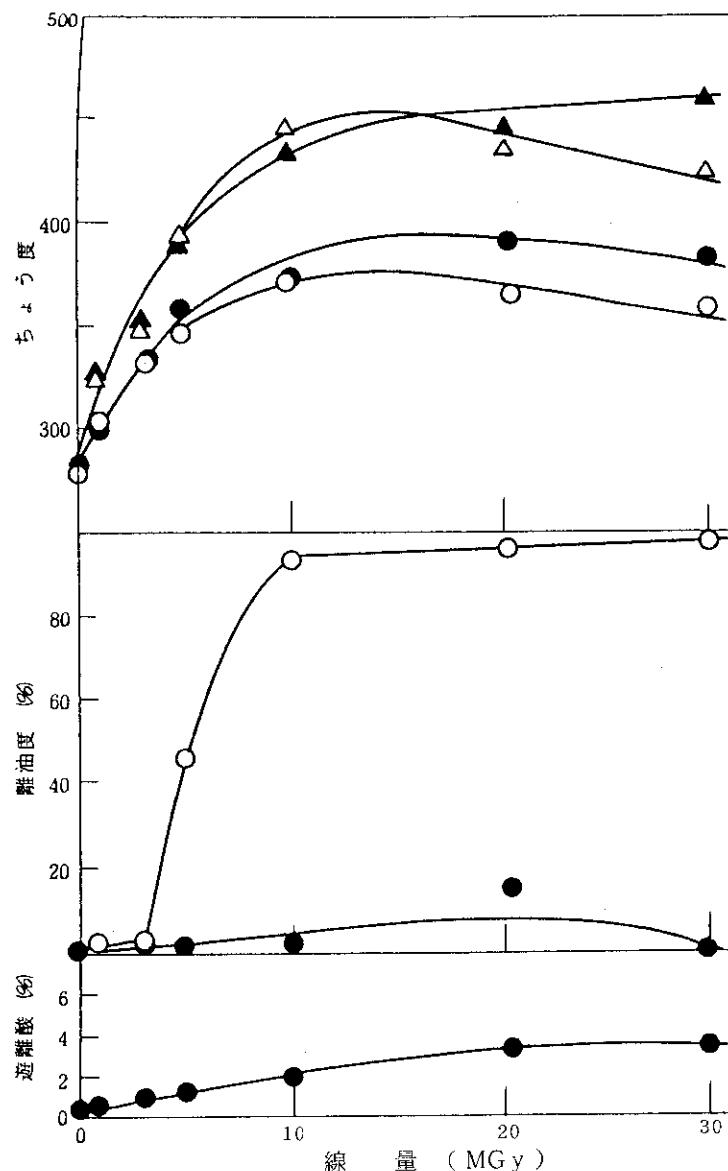


図18 4P-Siの照射による性状変化

ちょう度 : 真空中照射  $\triangle$  不混和  $\blacktriangle$  混和  
           : 空氣中照射  $\circ$  不混和  $\bullet$  混和  
 離油度 : 真空中照射  $\circ$ , 空氣中照射  $\bullet$   
 遊離酸 : 空氣中照射  $\bullet$

表 8 4P-Si グリースの照射による性状変化

照射条件	線量 [MGy]	ちよう度		離油度 (%)	遊離酸 (%)	滴点 (℃)
		不混和	混和			
空気中	0	278	283	0.4	0.4	300以上
	1	302	298	2.2	0.6	300以上
	3.2	331	331	2.2	1.0	300以上
	5	344	357	1.9	1.2	300以上
	10	372	372	1.8	2.0	300以上
	20.5	359	387	15.7	3.3	300以上
	30	354	378	0.6	3.4	300以上
真空中	1	323	327	2.3		300以上
	3	349	352	2.2		300以上
	5	392	389	46.7		300以上
	10	444	431	94.1		300以上
	20.3	430	440	96.7		300以上
	30	419	455	18.0		300以上

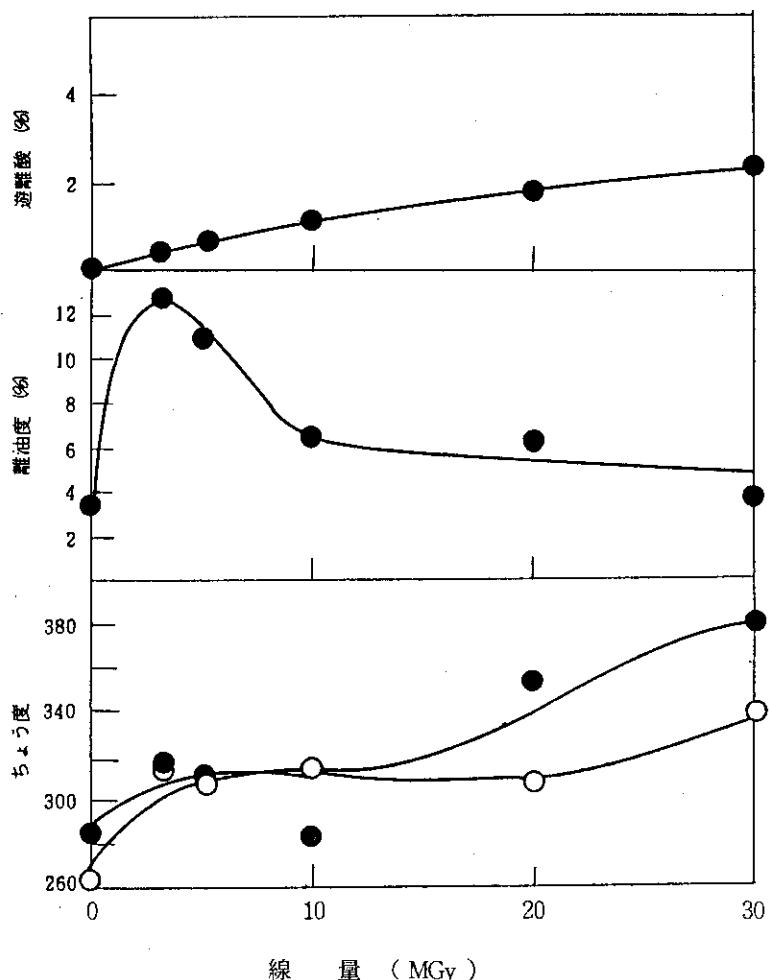


図19 4P-Uの照射空気中による性状変化

ちよう度 : —○— 不混和, —●— 混合

表9 4P-Uグリースの照射による性状変化

照射条件	線量 [MGy]	ちよう度		離油度 (%)	遊離酸 (%)
		不混和	混和		
空気中	0.	263	284	3.4	0.0
	3.3	313	316	12.6	0.3
	5.1	308	310	10.9	0.6
	10	314	281	6.3	1.1
	20.2	306	353	6.2	1.7
	30	337	380	3.7	3.3

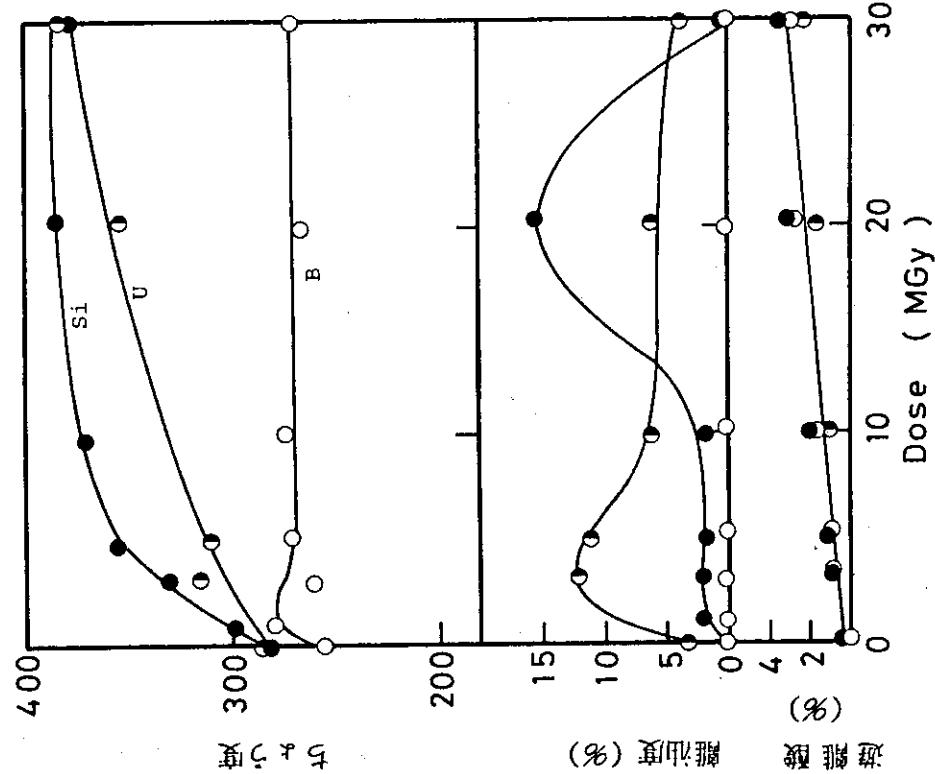


図20 試作グリースの空気中照射による性状変化

—○— 4P-B, —●— 4P-U, —●— 4P-Si

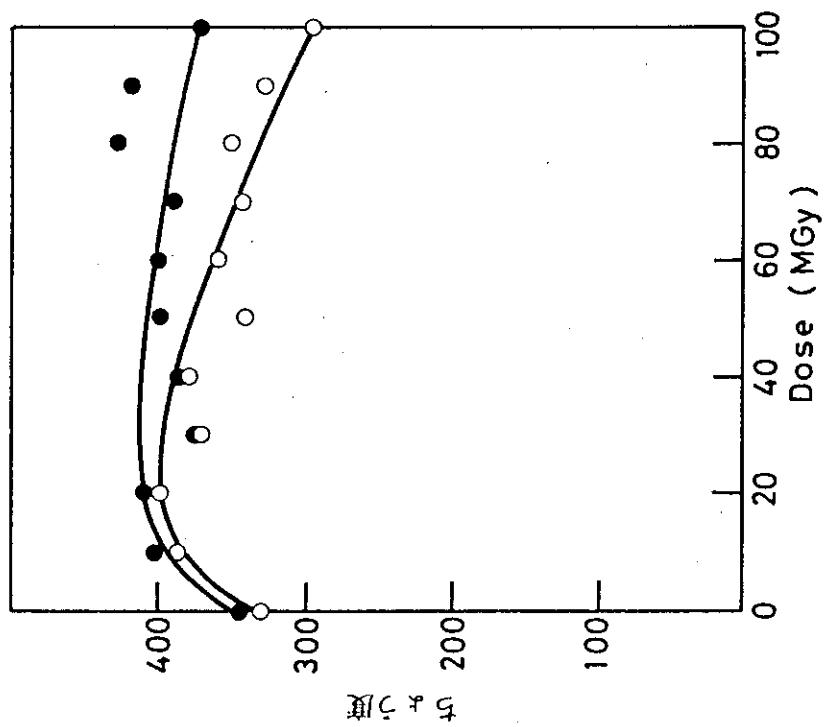


図21 4P-B-0Gリースの空気中照射による粘度変化

—○— 不混和, —●— 混和

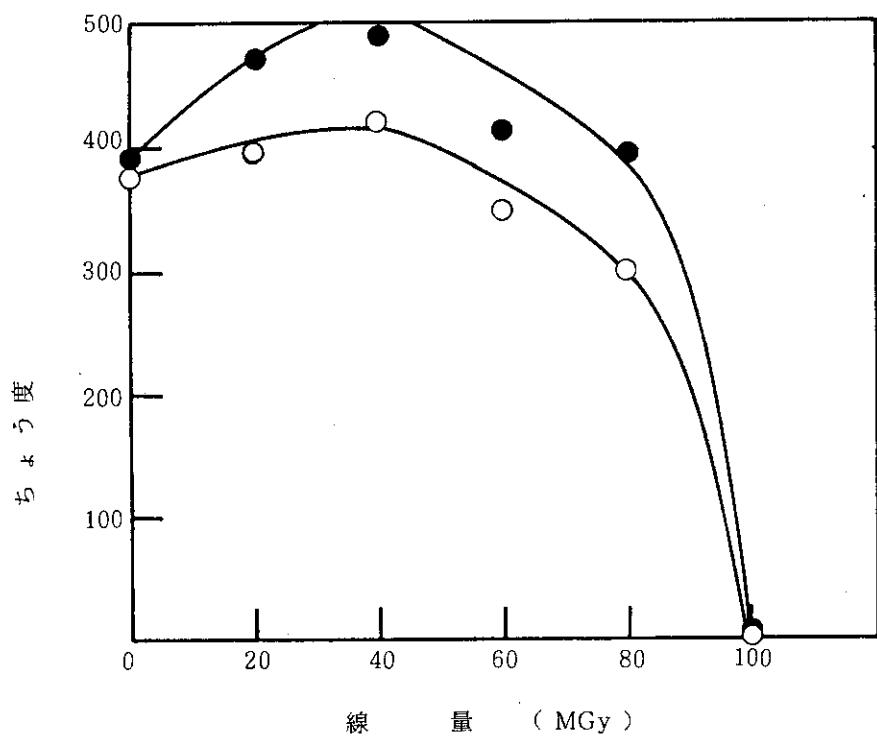


図22 SS-B-0 グリースの照射によるちょう度変化

—○— 不混和, —●— 混和

表10 4P-B-0 および SS-B-0 グリースの照射による性状変化

グリース名	照射条件	線量 [MGy]	ち ょ う 度		離油度 (%)	遊離酸 (%)
			不混和	混 和		
4P-B-0	空気中	0	332	343	7.1	0.0
		11	387	406	13.8	0.4
		20	399	411	43.3	0.4
		30	370	373	7.3	0.6
		40	381	383	10.2	0.6
		51	340	404	19.1	0.6
		60	359	403	30.1	0.6
		70	343	389	73.3	0.7
		80	349	433	95.8	0.7
		90	326	422	96.6	0.9
		100	294	372	96.4	0.9
SS-B-0	空気中	0	376	391	5.4	0.0
		20	396	472	5.4	0.6
		40	420	500以上	100	1.3
		60	348	411	95.9	2.2
		80	300	396	96.6	2.4

表11 比較に用いた市販グリースの組成

Name	Penetration worked	Thickener	Base oil
A	288	Polyurea	Mineral
B*	261	Silicagel	Mineral
C	265-295	Lithium Soap	Mineral
D*	260	**	Alkylbiphenyl
E	280	Carbon Black	Methylphenyl Silicone
F*	300	Organic Polymer	Synthetic

\* Radiation Resistant Grease

\*\* Sodium N-octadecylterepharamate:  $C_{16}H_{37}NH-\emptyset-COONa$

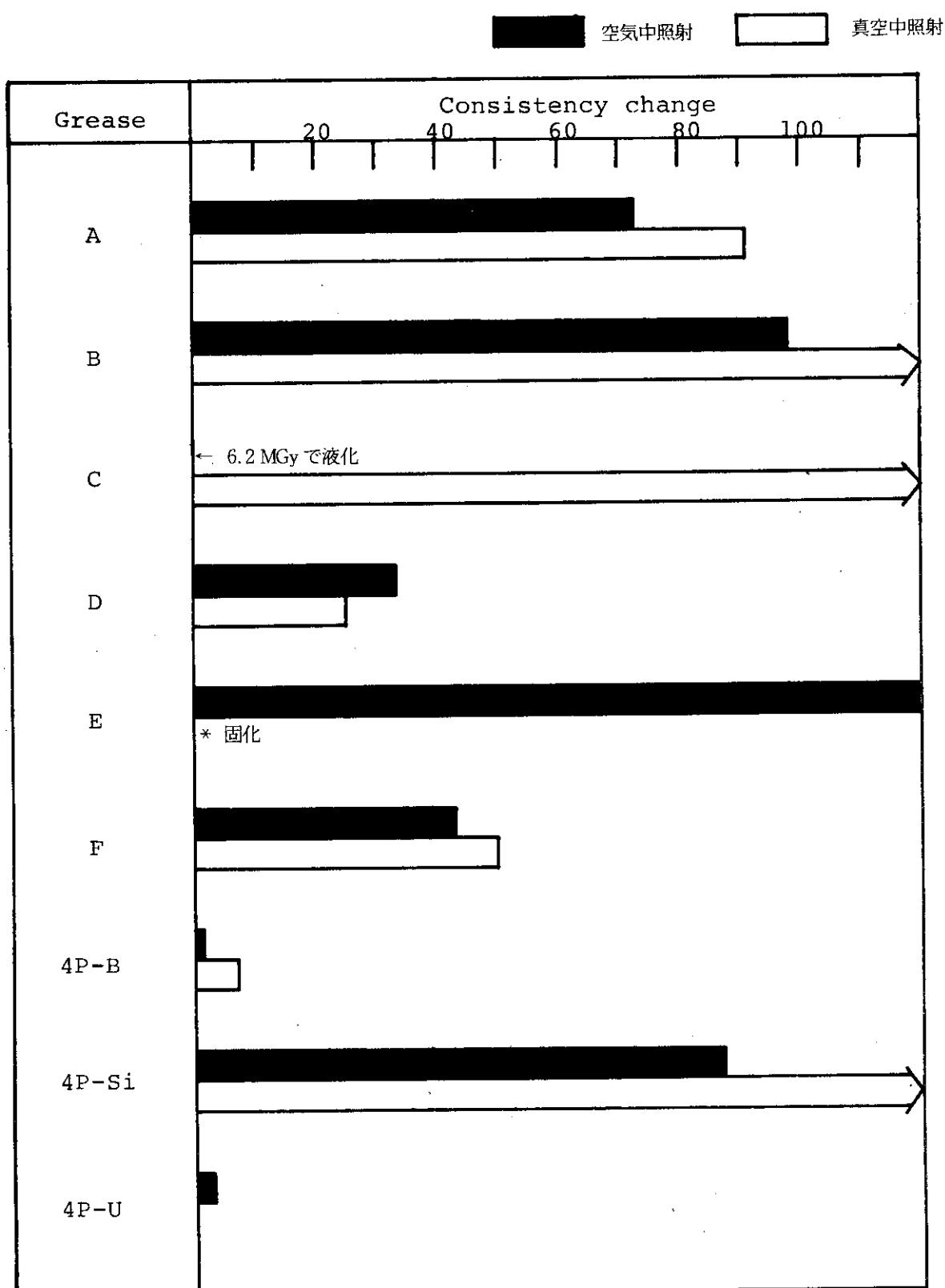


図23 10 MGy 照射したときのちょう度変化

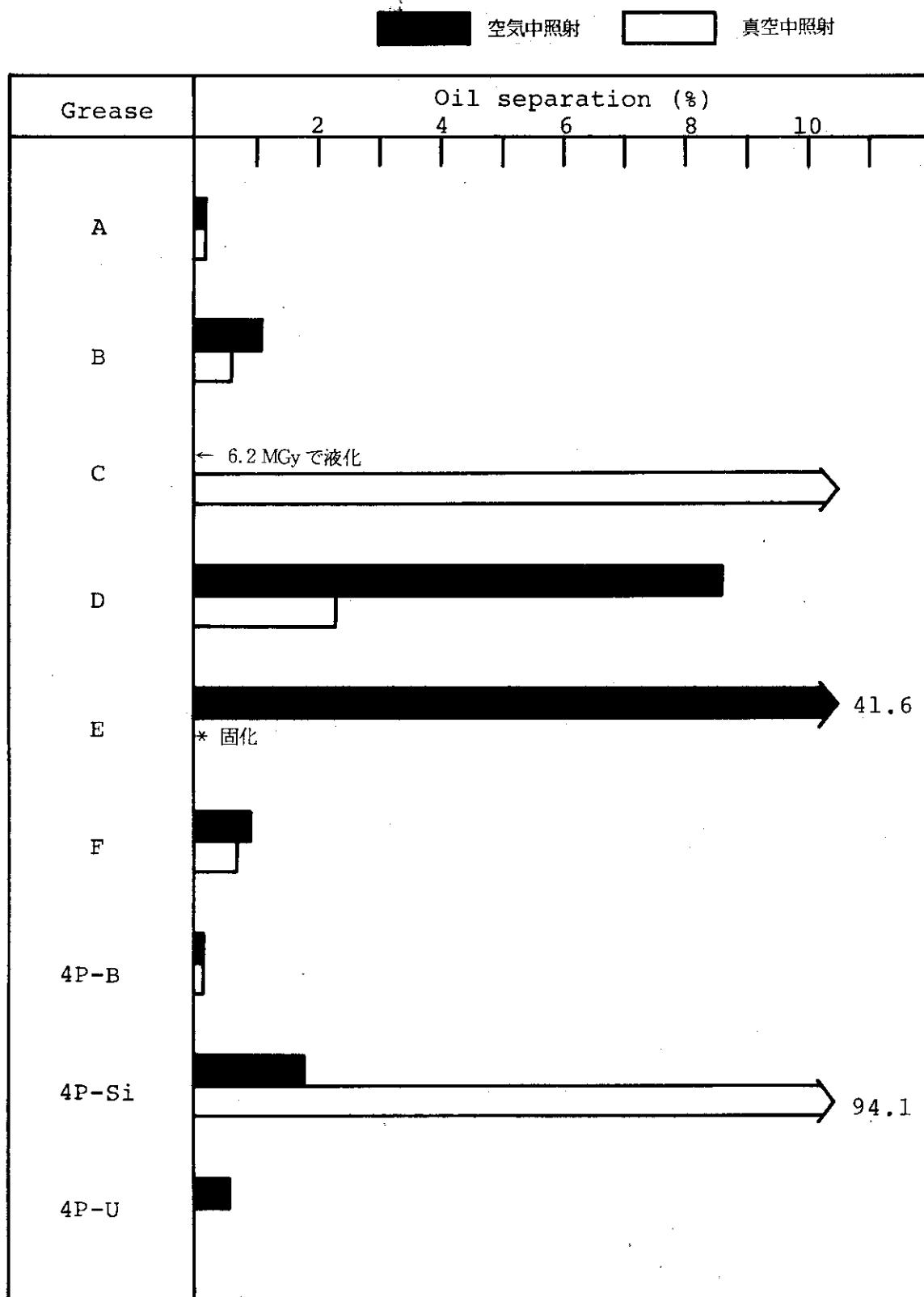


図24 10 MGy 照射したときの離油度

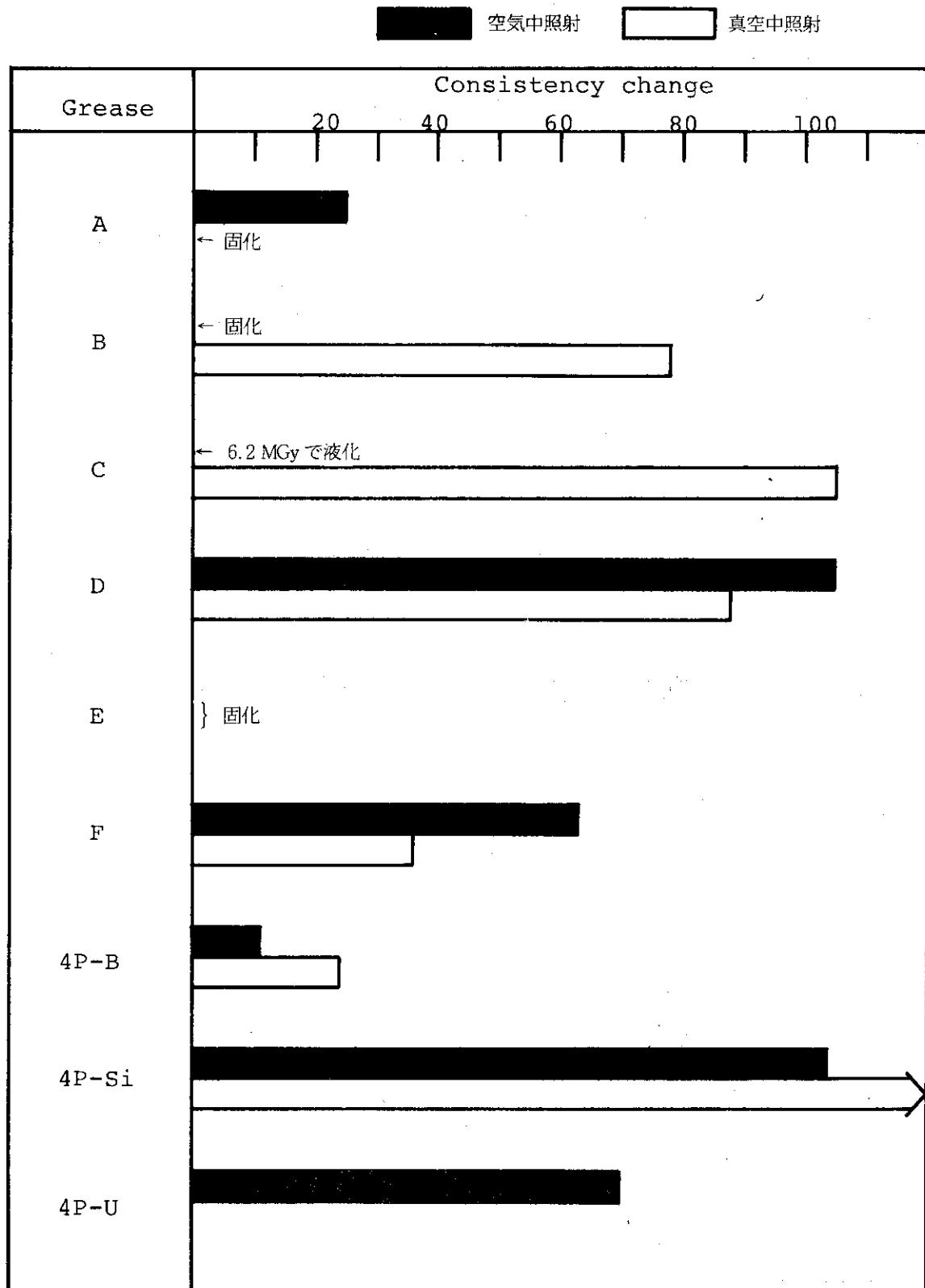


図25 20 MGy 照射したときのちょう度変化

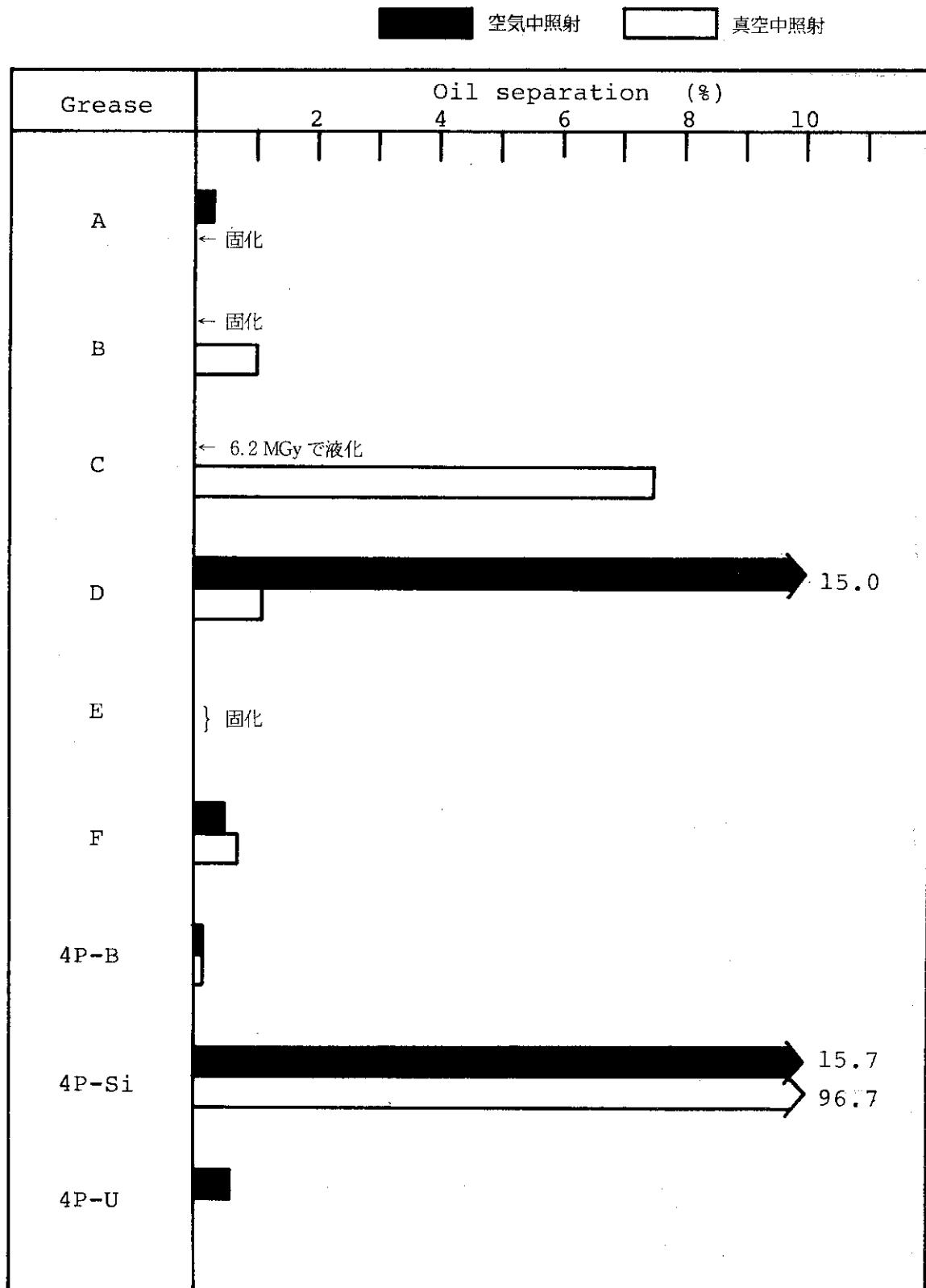


図26 20 MGy 照射したときの離油度

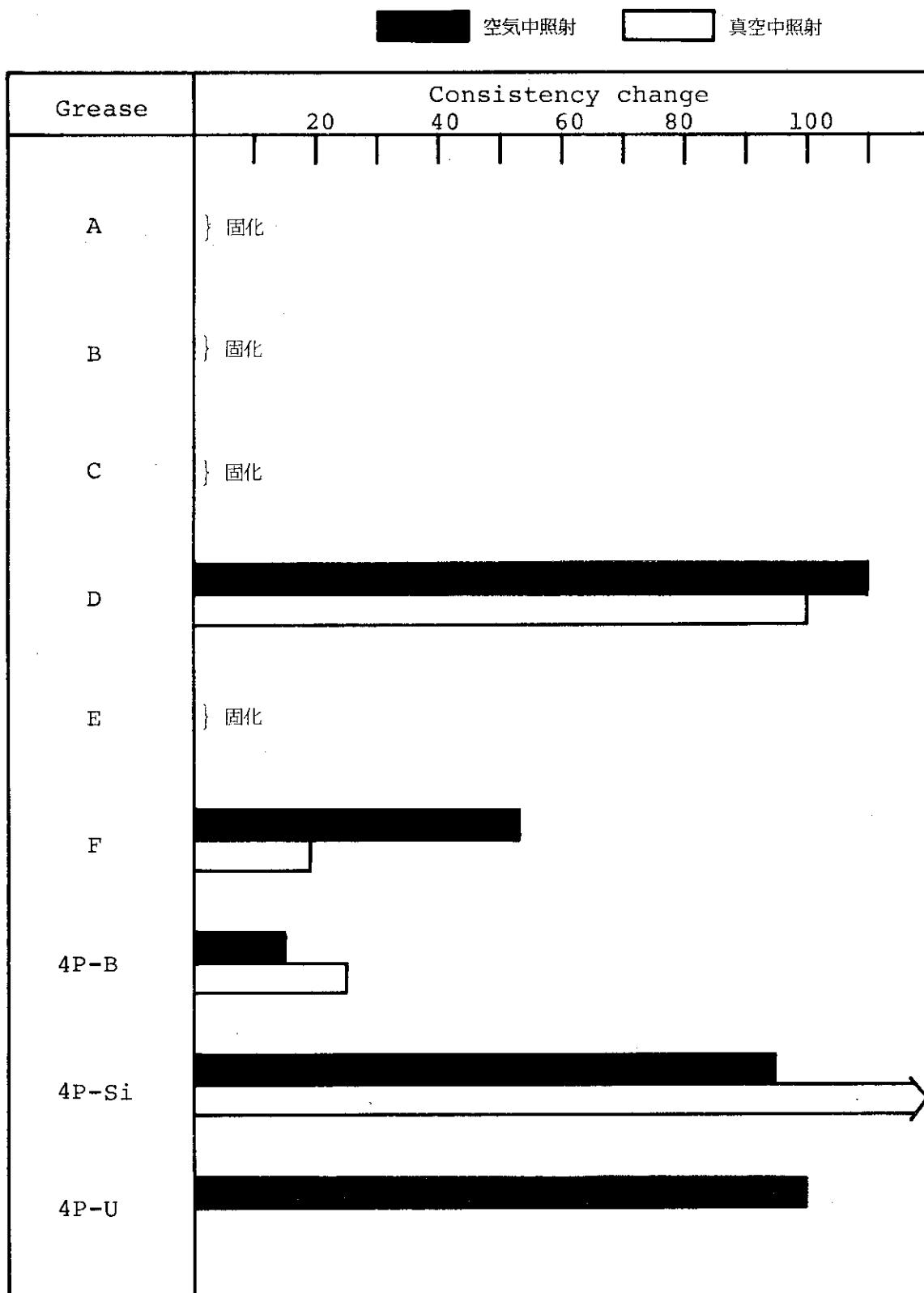


図27 30 MGy 照射したときのちゅう度変化

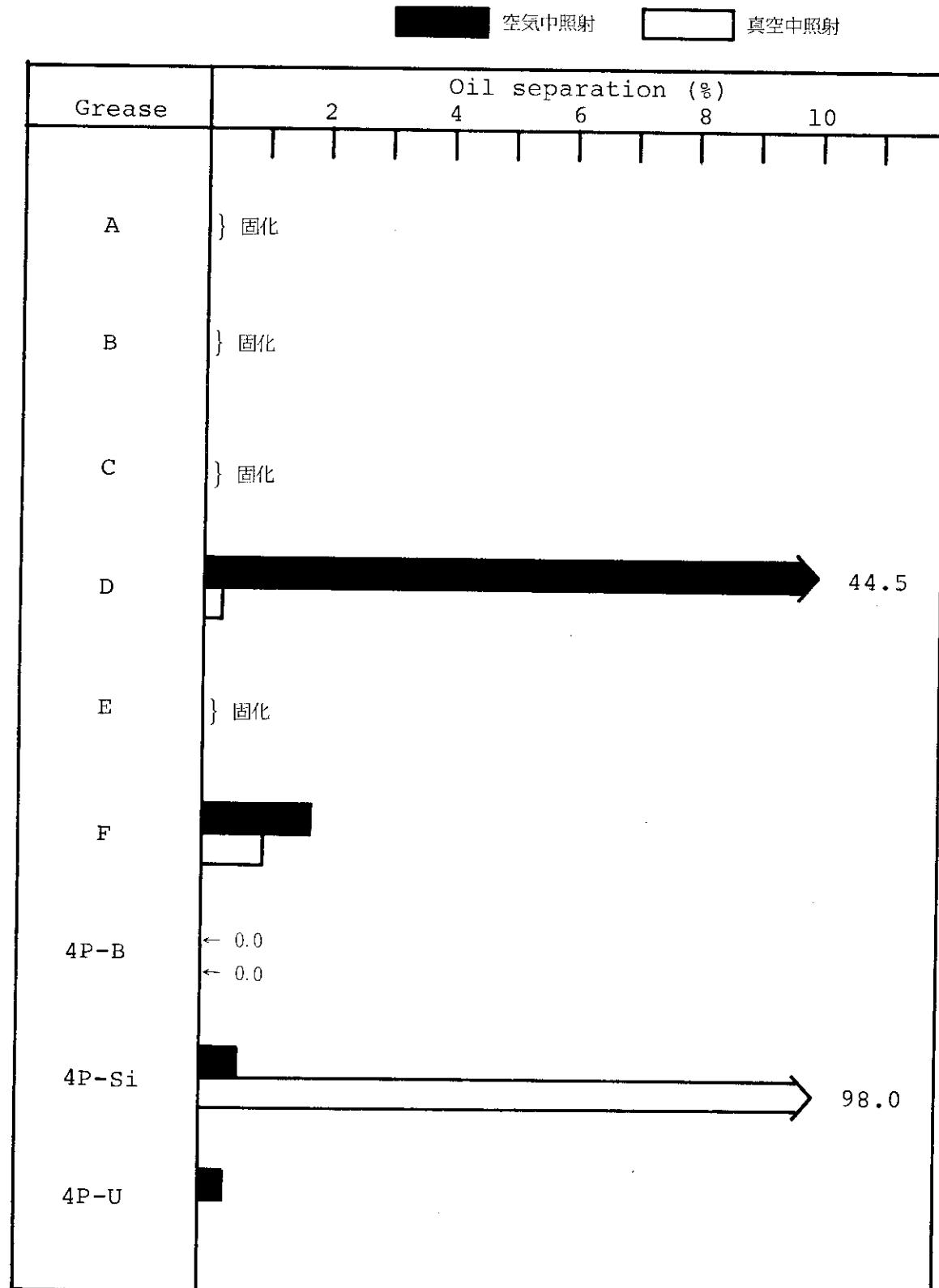


図28 30 MGy 照射したときの離油度

表12 市販グリースと試作グリースの発生ガス量の比較

	市販グリース A	市販グリース B	4 P - B
1 MGy 当りの発生量	$1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ ( 2.9 cc/g )	$1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ ( 2.9 cc/g )	$5.5 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ ( $1.2 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$ )
グリース 50 g / 1 MGy の発生量	145 cm <sup>3</sup>	145 cm <sup>3</sup>	6 cm <sup>3</sup>

## 7. 結 論

本研究は、これまでの研究により見い出された耐放射線性に優れた潤滑油を用い、耐放射線性に優れたグリースを開発することを目的として実施した。本研究においてはフェノキシフェノキシジフェニル(4P), アルキルジフェニルエーテル(DA), および低温特性を改良した混合油と、ベントナイト(B), シリカゲル(Si), およびウレア(U)を増ちょう剤としてグリースを調製した。グリースの照射は、劣化条件を明確にするため、真空中と空気中(均一酸化の条件)において行い、その耐放射線性の評価はちゅう度、離油度、および遊離酸の変化から行った。2号ちゅう度の試作グリースの中で、4P-Bグリースが最も耐放射線性に優れ、30 MGyまでちゅう度変化と離油度が非常に小さいことが明らかとなった。また、0号ちゅう度の試作グリース4P-B-0は100MGyという大線量まであまり硬くならず、低温特性の良いSS-B-0グリースは80MGyまで使用しうることが判明した。

グリースの耐放射線性には増ちょう剤の種類により差が見られるほか、基油の耐放射線性が強く影響することが明らかとなった。

## 8. あ と が き

耐放射線性グリースの開発に際し、我々は汎用的な用途があると思われるちゅう度番号がNo.2で、できるだけ高線量まで性状変化の少ないグリースの開発を最初の目標とした。この目標は4P-Bグリースで達成することができる。このグリースの応用として、0号ちゅう度のグリースを調製するとともに、低温特性の改善を試みた。特に、4P-B-0グリースは、4Pの基油単独の耐放射線性からの予測値をはるかに超えた100MGyまで使用しうることが明らかとなった。このように高い耐放射線性が得られた理由は明らかでないが、ベントナイト系増ちょう剤を用いたときに安定なゲル構造が得られ、かつ増ちょう剤の放射線による損傷と油分子の架橋のバランスによるものと考えられる。いずれにしても、グリースの耐放射線性を高めるためには、基油および増ちょう剤としてできるだけ耐放射線性に優れたものを用い、さらに基油と増ちょう剤の相互作用によって形成されるグリース特有のゲル構造も、放射線に対して安定であることが重要である。その意味で、今回試作したウレアグリースは、製造方法がむずかしいという問題もあり、粗グリースの域を出ていないものと考えられる。今後さらに、グリースの安定性という観点から検討することが必要であり、離油度やちゅう度変化を抑えるための改善の余地があるものと思われる。ウレアグリースはイソシアネートとアミンを基油中で反応させて作り、各種のイソシアネートとアミンの組合せが可能で、その組合せにより種々のウレアグリースが調製しうるが、限られた時間内で十分検討することができなかった。

おわりに、本研究の推進にあたり、全面的に協力していただいた田村直幸開発部長、大島裕之助元高崎研究所長、また本報告に使用したグリースの電子顕微鏡による表面観察写真の撮影

## 7. 結 論

本研究は、これまでの研究により見い出された耐放射線性に優れた潤滑油を用い、耐放射線性に優れたグリースを開発することを目的として実施した。本研究においてはフェノキシフェノキシジフェニル(4P), アルキルジフェニルエーテル(DA), および低温特性を改良した混合油と、ベントナイト(B), シリカゲル(Si), およびウレア(U)を増ちょう剤としてグリースを調製した。グリースの照射は、劣化条件を明確にするため、真空中と空气中(均一酸化の条件)において行い、その耐放射線性の評価はちう度、離油度、および遊離酸の変化から行った。2号ちう度の試作グリースの中で、4P-Bグリースが最も耐放射線性に優れ、30 MGyまでちう度変化と離油度が非常に小さいことが明らかとなった。また、0号ちう度の試作グリース4P-B-0は100MGyという大線量まであまり硬くならず、低温特性の良いSS-B-0グリースは80MGyまで使用しうることが判明した。

グリースの耐放射線性には増ちょう剤の種類により差が見られるほか、基油の耐放射線性が強く影響することが明らかとなった。

## 8. あ と が き

耐放射線性グリースの開発に際し、我々は汎用的な用途があると思われるちう度番号がNo.2で、できるだけ高線量まで性状変化の少ないグリースの開発を最初の目標とした。この目標は4P-Bグリースで達成することができる。このグリースの応用として、0号ちう度のグリースを調製するとともに、低温特性の改善を試みた。特に、4P-B-0グリースは、4Pの基油単独の耐放射線性からの予測値をはるかに超えた100MGyまで使用しうることが明らかとなった。このように高い耐放射線性が得られた理由は明らかでないが、ベントナイト系増ちょう剤を用いたときに安定なゲル構造が得られ、かつ増ちょう剤の放射線による損傷と油分子の架橋のバランスによるものと考えられる。いずれにしても、グリースの耐放射線性を高めるためには、基油および増ちょう剤としてできるだけ耐放射線性に優れたものを用い、さらに基油と増ちょう剤の相互作用によって形成されるグリース特有のゲル構造も、放射線に対して安定であることが重要である。その意味で、今回試作したウレアグリースは、製造方法がむずかしいという問題もあり、粗グリースの域を出ていないものと考えられる。今後さらに、グリースの安定性という観点から検討することが必要であり、離油度やちう度変化を抑えるための改善の余地があるものと思われる。ウレアグリースはイソシアネートとアミンを基油中で反応させて作り、各種のイソシアネートとアミンの組合せが可能で、その組合せにより種々のウレアグリースが調製しうるが、限られた時間内で十分検討することができなかった。

おわりに、本研究の推進にあたり、全面的に協力していただいた田村直幸開発部長、大島裕之助元高崎研究所長、また本報告に使用したグリースの電子顕微鏡による表面観察写真の撮影

を行った技術開発課伊藤洋主査の各氏に厚く感謝いたします。

また、試料の提供ならびに熱心に議論していただいた(株)松村石油研究所黒岩慎太郎専務,  
○濱三男研究部長, 山本次男技術課長, 赤田民生研究開発課長, 藤井祥伸研究第2課長代理,  
蟹江敏廣氏の各氏に厚く感謝いたします。

## 参照文献

- (1) Carroll , J. G., and Bolt , R. O., Radiation Effects on Organic Materials , P. 349, Bolt , R. O., and Carroll , J. G., Eds., Academic Press , Inc., New York , London ( 1963 ).
- (2) Rice , W. L. R., Report WADC-TR-56-430 ( Part I ) ( 1956 ).
- (3) Carroll , J. G., Lubrication Eng., 13 , 136 ( 1957 )
- (4) Carroll , J. G., ibid , 13 , 338 ( 1957 )
- (5) Bolt , R. O., USAEC Report AECU-3148 , California Research Corp. , ( 1956 )
- (6) Bolt , R. O., Report WADC-TR-56-646 ( Part II ) ( 1958 )
- (7) Carroll , J. G., Lubrication Eng., 18 , 2 ( 1962 )
- (8) Bolt , R. O., USAEC Report TID-5186 , California Research Corp. , ( 1954 )
- (9) Handschy , J. R., Lubrication Eng., 14 , 292 ( 1958 )
- (10) Crawford , W. , Cox , D. B. , J. Inst. Petro. , 47 , 267 ( 1961 )
- (11) 小口敏太郎 潤滑 , 8 , 184 ( 1963 )
- (12) Rice , W. L. , Nucleonics , 16 , 112 ( 1958 )
- (13) 中西 博, 荒川和夫, 早川直宏, 町 未男, 八木徹也, 日本原子力学会誌, 25 , 217 ( 1983 )
- (14) 荒川和夫, 中西 博, 早川直宏, JAERI-M 83-060 ( 1983 )
- (15) 中西 博, 荒川和夫, 早川直宏, 町 未男, 八木徹也, 日本原子力学会誌, 26 , 718 ( 1984 )
- (16) Arakawa , K. , Nakanishi , H. , Hayakawa , N. , Fujii , Y. , Kanie , T. , Yagi , T. , and Yoshida , K. , to be published.
- (17) Arakawa , K. , Nakanishi , H. , Hayakawa , N. , Yagi , T. , and Yoshida , K. , to be published.
- (18) Baudouin , P. , Keller , J. A. , Middlemiss , S. L. and Schlien , H. , Proc. on International Symposium on Aging in Test of Safety Equipment for Nuclear Power Plant , P.315 ( Paris , May 1984 )
- (19) 永井又男, 渡辺 隆, 後藤和夫, 安芸文武, 門谷建藏, 安東俊郎, 大久保実, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-84-128 ( 1984 )
- (20) 湯川治夫, 藤川芳男, 小野 勇, 長沼清八, 岡部英明, 潤滑, 30 , ( 4 ) 290 ( 1984 )
- (21) JIS ハンドブック石油, 日本規格協会 ( 1980 )
- (22) Arakawa , K. , Hayakawa , N. , and Nakanishi , H. , Nucl. Technol. , 61 , 533 ( 1983 )