

JAERI - M
90-133

グリースの高温下における放射線劣化の研究

II. 劣化挙動

1990年8月

荒川 和夫・曾田 孝雄*・貴家 恒男・中西 博*
赤田 民生*・八木 徹也*・萩原 幸*・瀬口 忠男

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、お申しこしてください。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）で複写による実費領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, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 印刷 いばらき印刷(株)

グリースの高温下における放射線劣化の研究

II. 劣化挙動

日本原子力研究所高崎研究所イオンビーム技術室

荒川 和夫 ・ 曾田 孝雄* ・ 貴家 恒男⁺ ・ 中西 博*
赤田 民生* ・ 八木 徹也* ・ 萩原 幸⁺ ・ 瀬口 忠男⁺

(1990年7月16日受理)

本報告書は、グリースの熱劣化、放射線劣化および放射線・熱複合劣化試験を行った結果について述べたものである。放射線・熱複合劣化試験には、高温下における放射線劣化、放射線→熱逐次劣化試験および熱→放射線の逆逐次劣化を含んでいる。

グリースの耐放射線性は、ちょう度変化、重量減少（基油等の揮散・蒸発量）および基油の分子量分布の変化から評価した。高温下における放射線照射試験において、全てのグリースは、著しい変化を示した。この挙動は、劣化の初期に硬化するものおよび初期に軟化し、その後硬化するものに大別できる。グリースの硬化は、重量減少と基油の架橋により生じ、一方、軟化は、ゲル構造の損傷により生じることが実験的に確認された。また、グリースの劣化の挙動には、放射線と熱の相乗効果のあることが見出された。

Study on Radiation-Induced Degradation of Grease at High Temperature

II. Degradation Behavior

Kazuo ARAKAWA, Takao SODA*, Tsuneo SASUGA⁺, Hiroshi NAKANISHI*
Tamio AKADA*, Tetsuya YAGI*, Miyuki HAGIWARA⁺ and Tadao SEGUCHI⁺

Ion Accelerator Engineering Laboratory
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received July 16, 1990)

This report presents the test results on thermal degradation, radiation degradation and radiation-thermal combined degradation of several greases. The degradation test was composed of the following these different combinations; (1) the simultaneous aging by irradiation at higher temperature, (2) the sequential aging by thermal aging after irradiation, and (3) the inverse sequential aging by irradiation after thermal aging. The radiation resistance of the greases was evaluated by changes in penetration, in weight loss (amount of volatilized and/or evaporated base oil), and in molecular weight of base oil. In the irradiation at high temperature, the properties of all greases changed remarkably and the mode of changes was roughly classified into two types; (1) hardening at an early stage of aging and (2) softening initially and then hardening. It was confirmed that the hardening was caused by the evaporation or crosslinking of the base oil, and the softening was caused by the destruction of gel structure. The synergistic effect was found in the radiation-thermal combined degradation.

Keywords: Grease, Radiation Resistance, Irradiation at High Temperature, Radiation-Thermal Combined Aging, Penetration, Weight Loss, Molecular Weight Distribution, Degradation Behavior

+ Department of Development

* Matsumura Oil Research Corp.

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 試 料	1
2.2 加熱用恒温槽及び容器	2
2.3 照 射	2
2.4 グリースの性状測定	3
3. 結 果	3
3.1 熱劣化試験	3
3.2 放射線劣化試験	4
3.3 熱・放射線複合劣化試験	5
3.3.1 熱・放射線同時劣化（同時劣化試験）	5
3.3.2 放射線照射後熱劣化（逐次試験）	6
3.3.3 熱劣化後放射線照射（逆逐次試験）	6
4. 考察と寿命評価	7
5. 結 論	9
6. あとがき	10
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Sample	1
2.2 Oven for Thermal Aging and Sample Vessel	2
2.3 Irradiation	2
2.4 Measurement of Grease Properties	3
3. Results	3
3.1 Thermal Aging Test	3
3.2 Irradiation Test	4
3.3 Radiation-Thermal Combined Aging Test	5
3.3.1 Irradiation at High Temperature (Simultaneous Test)	5
3.3.2 Radiation and Thermal Aging (Sequential Test)	6
3.3.3 Thermal and Radiation Aging (Reverse Sequential Test) ...	6
4. Discussion and Life Estimation	7
5. Conclusion	9
6. Postscript	10
References	10

1. はじめに

原子力発電所等各種の原子力施設では、プラントの安全性及び健全性を確保することが不可欠であり、炉周辺で使用されるグリース等各種有機材料についても、その健全性を評価することが必要となっている。このためグリース等の劣化が各種の機器の故障の原因とならないように、予め使用するグリースの性状変化の挙動を明らかにし、その寿命を評価しておくことが必要である。しかしながら、グリースの高温下における放射線劣化の挙動については明らかでなく、その試験法についても定められていない。

著者らは、すでにグリースの耐熱・耐放射線性の評価試験を行うための実験の一環として“グリースの耐熱試験法の検討”を行い、妥当と思われる方法を提案した¹⁾。本報告は、この耐熱試験法を用い、さらに放射線照射を加え高温下におけるグリースの放射線劣化の挙動を明らかにすることを目的としたものである。

グリースを比較的高温に加熱した場合、グリースの主な組成である基油が揮散・蒸発し、その結果グリースの重量減少をもたらす。この揮散・蒸発は基油の分子量と加熱温度により主に支配される。基油の揮散・蒸発は、グリースの性状に影響を与え、さらに熱による基油の分解や架橋などによる油自身の変質によってもグリースの性状に影響をもたらすことが知られている。一方、放射線照射によってもグリースの性状は著しく変化し、照射の初期に軟化しさらに照射を続けると硬化し、最終的には固化することが知られている²⁾。放射線照射によって基油は、分解・架橋などを生じて変質し、また増ちょう剤自身も損傷を受ける。グリースの劣化因子である熱と放射線を同時にグリースに与えたときの性状変化の詳細な原因や劣化機構を明らかにすることは容易でない。即ちグリースの劣化が熱の原因によるものかあるいは放射線の原因によるものかの判別、あるいはそれぞれの因子による劣化の度合を定量的に評価することは大変難しく、特に熱と放射線の相乗効果の有無とその内容については、全く知られていない。そこで、本研究においては熱劣化試験と放射線劣化試験をそれぞれ単独に行うとともに、熱と放射線の同時劣化試験（以降同時劣化試験とする）、放射線照射後さらに加熱する逐次劣化試験および熱劣化後さらに放射線照射を加える逆逐次劣化試験を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

本実験に用いたグリースは、PYRONOC 2, APL-700, NRRG 159, SYNTHESO PATA および RG-42-2 であり、その性状を表 1 に示す。PYRONOC 2 は鉱油-ポリウレアグリースであり、APL-700 は耐放射線用グリースとして市販されているもので鉱油-シリカゲルグリースで

1. はじめに

原子力発電所等各種の原子力施設では、プラントの安全性及び健全性を確保することが不可欠であり、炉周辺で使用されるグリース等各種有機材料についても、その健全性を評価することが必要となっている。このためグリース等の劣化が各種の機器の故障の原因とならないように、予め使用するグリースの性状変化の挙動を明らかにし、その寿命を評価しておくことが必要である。しかしながら、グリースの高温下における放射線劣化の挙動については明らかでなく、その試験法についても定められていない。

著者らは、すでにグリースの耐熱・耐放射線性の評価試験を行うための実験の一環として“グリースの耐熱試験法の検討”を行い、妥当と思われる方法を提案した¹⁾。本報告は、この耐熱試験法を用い、さらに放射線照射を加え高温下におけるグリースの放射線劣化の挙動を明らかにすることを目的としたものである。

グリースを比較的高温に加熱した場合、グリースの主な組成である基油が揮散・蒸発し、その結果グリースの重量減少をもたらす。この揮散・蒸発は基油の分子量と加熱温度により主に支配される。基油の揮散・蒸発は、グリースの性状に影響を与え、さらに熱による基油の分解や架橋などによる油自身の変質によってもグリースの性状に影響をもたらすことが知られている。一方、放射線照射によってもグリースの性状は著しく変化し、照射の初期に軟化しさらに照射を続けると硬化し、最終的には固化することが知られている²⁾。放射線照射によって基油は、分解・架橋などを生じて変質し、また増ちょう剤自身も損傷を受ける。グリースの劣化因子である熱と放射線を同時にグリースに与えたときの性状変化の詳細な原因や劣化機構を明らかにすることは容易でない。即ちグリースの劣化が熱の原因によるものかあるいは放射線の原因によるものかの判別、あるいはそれぞれの因子による劣化の度合を定量的に評価することは大変難しく、特に熱と放射線の相乗効果の有無とその内容については、全く知られていない。そこで、本研究においては熱劣化試験と放射線劣化試験をそれぞれ単独に行うとともに、熱と放射線の同時劣化試験（以降同時劣化試験とする）、放射線照射後さらに加熱する逐次劣化試験および熱劣化後さらに放射線照射を加える逆逐次劣化試験を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

本実験に用いたグリースは、PYRONOC 2, APL-700, NRRG 159, SYNTHESO PATA および RG-42-2 であり、その性状を表 1 に示す。PYRONOC 2 は鉱油-ポリウレアグリースであり、APL-700 は耐放射線用グリースとして市販されているもので鉱油-シリカゲルグリースで

ある。NRRG-159はアルキルジフェニル油-N-オクタデシルテレフタラメートナトリウム (Sodium N-octadecylterephthalamate) グリースであり、SYNTHESO PATAは、芳香族系合成油-有機高分子グリースである。両グリースとも耐放射線用として市販されているものである。RG-42-2はポリフェニルエーテル油-ベントナイトグリースで、著者らに新規に開発された耐放射線用グリースである²⁾。

2.2 加熱用恒温槽及び容器

グリースの熱劣化試験に用いた熱風循環式恒温槽、容器およびグリースからの基油等の蒸発量の測定方法は、前報¹⁾と同様であるので省略する。熱劣化試験に用いた恒温槽は、温度検出制御にサーミスタが用いられており、かつ温度制御回路が恒温槽と一体の構造となっている。このような構造の恒温槽は、サーミスタや温度制御回路が放射線により容易に損傷を受け、短時間に温度制御が不能となる。またケーブルの被覆やモータの巻線およびモータの軸受のグリース等が、放射線により劣化し故障の原因となる。本実験では、熱・放射線同時劣化試験用の恒温槽の温度検出に白金抵抗体あるいは熱電対を使用し、かつ温度制御回路が恒温槽と分離している構造とした。モータの軸受の潤滑には、耐放射線性グリースであるRG-42-2を用い、通電用電線ケーブルの接続には、メタルコネクタをフェノール樹脂製の端子盤に変え、ケーブルの放射線により劣化した部分のみを容易に切断削除して接続可能な構造とした。この恒温槽を図1に示す。照射に用いた⁶⁰Co- γ 線源の形状は平板であるため、恒温槽の形状を長方形とし、恒温槽の構造物による線量率の低下を極力小さく、かつ分布が不均一とならないよう配慮した。この恒温槽の温度範囲は室温から200℃で、恒温槽内の温度は熱電対を用い温度記録計でモニターした。

2.3 照射

グリースの照射には、日本原子力研究所高崎研究所食品照射棟⁶⁰Co- γ 線を用いた。熱・放射線同時劣化試験には、上記の照射用恒温槽を用いた。一方、放射線劣化試験には、熱劣化試験と同一形状のガラス製シャーレにグリースを入れ、このシャーレを金属製の長方形の箱に入れ照射した。このときグリースの基油等の揮散・蒸発を考慮して金属容器に外部から乾燥空気を導入し、かつ箱内から外部に流出できる構造とした。両試験条件ともグリースの基油等の揮散・蒸発量は、JIS K-2220に準拠した蒸発量に合うよう蓋の大きさと形状を調整した。いずれの照射条件においても線量率は、試料中心で $6.7 \times 10^3 \text{ Gy/h}$ であり、試料のどの部分においても線量が均一になるように照射の途中で試料の位置を移動させた。また、恒温槽内及び金属箱内の線量率は、試験に先立ちガラス線量計を用いて測定した。

放射線劣化試験および熱・放射線同時劣化試験に用いた容器は、熱劣化試験に用いたガラス製シャーレと同様なもので、深さ17mm、内径85.7mmである。蓋にはアルミ板を用い、その大きさと形状はJIS B法を用いたときの蒸発量と合致するように調整した。

2.4 グリースの性状測定

グリースの性状は、以下の項目について測定した。

(1) 重量減少

JIS K-2220 A法では、105℃、8時間試験で、B法では規定温度による22時間試験から基油の蒸発量(%)を算出している。一方、グリースの熱劣化試験または、熱・放射線同時劣化の促進試験ではかなり高温まで、あるいは一定温度で長時間加熱し、その時のグリースの性状変化を明らかにすることが必要である。グリースを長時間加熱、あるいは高温で加熱する場合基油の蒸発と分解により揮散を生じる。また、放射線照射が伴う場合、基油の放射線分解による揮散が無視できなくなる。従って、本報告書では、「蒸発量」の代わりに「重量減少」と表現することとし、算出方法は前報¹⁾で示した蒸発量の場合と同様とした。

(2) 1/4 ちょう度試験 (JIS K-2220 準拠)

ちょう度には、混和ちょう度と不混和ちょう度があるが、本報告では混和ちょう度を単にちょう度と記述する。

(3) 遊離酸試験 (JIS K-2220 準拠)

(4) 離油度試験 (JIS K-2220 準拠)

(5) 基油の分子量分布

放射線や熱によるグリースの性状変化の原因を明らかにするため、劣化後のグリースから溶媒抽出した基油の分子量分布を測定した。芳香族油系のグリースにはアセトンを用い、鉱油系グリースにはn-ヘキサンを用いて基油を抽出し、濾過後溶媒を揮発させて試料とした。分子量分布の測定には東ソー製高速液体クロマトグラフィー(モデルHLC-802A)を用い、測定溶媒にはテトラヒドロフラン(THF)を用い、試料注入濃度は0.1容量%とした。

(6) 発生ガス量

2ml用ディスポーザブルシリンジを用いて、予め重量を測定したブレーカブルシール付ガラスサンプル(容積約35ml)にグリースを注入し、試料の重量を求めた。この試料を 1×10^{-3} Paになるまで真空脱気し、熔封後、 1×10^4 Gy/hの線量率で最大10MGyまで γ 線照射した。照射後2台のガスクロマトグラフで定量分析した。分析方法は、前報と同様であるので省略する^{3, 4, 5)}。

3. 結 果

3.1 熱劣化試験

熱劣化試験を行ったときのグリースの重量減少および性状変化を表2(125℃)、表3(150℃)、表4(175℃)および表5(200℃)に示す。RG-42-2グリースについて、重量減少(%)とちょう度変化を熱処理時間に対してプロットした結果を図2と図3に示す。図2において、加熱温度の上昇に伴い基油の重量減少が増大し、いずれの温度においても熱処理の初期に急激な重

2.4 グリースの性状測定

グリースの性状は、以下の項目について測定した。

(1) 重量減少

JIS K-2220 A法では、105℃、8時間試験で、B法では規定温度による22時間試験から基油の蒸発量(%)を算出している。一方、グリースの熱劣化試験または、熱・放射線同時劣化の促進試験ではかなり高温まで、あるいは一定温度で長時間加熱し、その時のグリースの性状変化を明らかにすることが必要である。グリースを長時間加熱、あるいは高温で加熱する場合基油の蒸発と分解により揮散を生じる。また、放射線照射が伴う場合、基油の放射線分解による揮散が無視できなくなる。従って、本報告書では、「蒸発量」の代わりに「重量減少」と表現することとし、算出方法は前報¹⁾で示した蒸発量の場合と同様とした。

(2) 1/4 ちょう度試験 (JIS K-2220 準拠)

ちょう度には、混和ちょう度と不混和ちょう度があるが、本報告では混和ちょう度を単にちょう度と記述する。

(3) 遊離酸試験 (JIS K-2220 準拠)

(4) 離油度試験 (JIS K-2220 準拠)

(5) 基油の分子量分布

放射線や熱によるグリースの性状変化の原因を明らかにするため、劣化後のグリースから溶媒抽出した基油の分子量分布を測定した。芳香族油系のグリースにはアセトンを用い、鉱油系グリースにはn-ヘキサンを用いて基油を抽出し、濾過後溶媒を揮発させて試料とした。分子量分布の測定には東ソー製高速液体クロマトグラフィー(モデルHLC-802A)を用い、測定溶媒にはテトラヒドロフラン(THF)を用い、試料注入濃度は0.1容量%とした。

(6) 発生ガス量

2ml用ディスポーザブルシリンジを用いて、予め重量を測定したブレーカブルシール付ガラスサンプル(容積約35ml)にグリースを注入し、試料の重量を求めた。この試料を 1×10^{-3} Paになるまで真空脱気し、熔封後、 1×10^4 Gy/hの線量率で最大10MGyまで γ 線照射した。照射後2台のガスクロマトグラフで定量分析した。分析方法は、前報と同様であるので省略する^{3, 4, 5)}。

3. 結 果

3.1 熱劣化試験

熱劣化試験を行ったときのグリースの重量減少および性状変化を表2(125℃)、表3(150℃)、表4(175℃)および表5(200℃)に示す。RG-42-2グリースについて、重量減少(%)とちょう度変化を熱処理時間に対してプロットした結果を図2と図3に示す。図2において、加熱温度の上昇に伴い基油の重量減少が増大し、いずれの温度においても熱処理の初期に急激な重

量減少が起こる。その後は時間と共に直線的に増加している。125℃および150℃における直線部分を時間ゼロに外挿すると、その交点の重量減少は約3%となる。このグリースには、低分子量のプロピレンカーボネートがゲル化補助剤として3%添加されており、このゲル化補助剤が初期に揮散したためと考えられる。また、熱処理時間とともに直線的に変化している部分は、基油の揮散と蒸発によるものと考えられる。一方、図3に示したように熱処理温度が高温になるほど短時間でちょう度が小さくなり硬化する。図2のグリースの重量減少と比較すると、重量減少とちょう度変化は良く対応しており、グリースの硬化は基油の揮散・蒸発が原因であるといえる。RG-42-2グリースは、基油の約60%が失われたとき完全に固化している。

PYRONOC2およびAPL-700グリースを熱劣化したときの重量減少を図4(a), (b)に、ちょう度変化を図5および図6に示す。図4において各熱処理温度では、両グリースの重量減少はほぼ同じである。両グリースとも基油として鉱油を用いており、さらに重量減少もほぼ同じ程度であることから、鉱油の分子量分布がほぼ同じと考えられる。一方、図5と図6を比較すると、ちょう度変化の挙動は著しく異なっており、PYRONOC2は30%程度の重量減少でも固化していない。これに対し、APL-700は175℃のとき480時間未満で、200℃のとき200時間未満で固化しており、このときの重量減少は17%程度である。また、APL-700では重量減少が3%のとき、混和によりグリースが液化し、ちょう度が測定出来なかった。この原因は、加熱によりグリースのゲル構造が損傷されたためと考えられるが、ゲルの構造およびその損傷状態を直接観察できないため、詳細は明らかでない。

NRRG-159およびSYNTHESO PATAを150℃で熱劣化させたときの重量減少を図7に、ちょう度変化を図8に示す。SYNTHESO PATAは、重量減少が小さいが、短時間でもグリースのちょう度は大きくなり、オリジナルグリースよりも軟化の状態を示している。NRRG-159は、重量減少の増大とともに硬化の傾向を示すが、2000時間程度の加熱処理で約40%の重量減少のときもちょう度は、150程度を保持している。

表3において、遊離酸および離油度を比較すると、150℃のときの遊離酸の生成量(%), 即ち、加熱によるグリース(主に基油)の酸化の度合はAPL-700 > NRRG-159 > PYRONOC2 > RG-42-2 > SYNTHESO PATAである。しかし表5に示したように、200℃ではRG-42-2よりPYRONOC2の方が遊離酸の生成量が少ない。

離油度は、熱劣化試験したいずれのグリースも0%である。

3.2 放射線劣化試験

図9にPYRONOC2, RG-42-2およびAPL-700を室温において $1 \times 10^4 \text{ Gy/h}$ の線量率で γ 線を照射したときのグリースの重量減少(%)を示す。 γ 線照射の場合は熱劣化試験の場合と異なり、重量減少は必ずしも基油の蒸発量に起因しない。表6にAPL-700, PYRONOC2およびRG-42-2グリースを γ 線照射したときの発生ガス量を示す。表6から明らかなように、1 MGy当りの照射によりグリース1g当りのガス発生量は、PYRONOC2およびAPL-700ともに $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (2.9cc)であり、その大部分は水素(H_2)であり、そのほか若干の炭化水素が検出された。RG-42-2からの発生ガス量は、 $5.5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ($1.2 \times 10^{-1} \text{ cc}$)であり、発生ガス

の大部分は H_2 である。一方、室温における基油の蒸発はほとんど観測されず無視出来る量であった。従って、グリースの重量減少の原因は、グリース（基油が大部分）の放射線分解による生成物の揮散である。図9から明らかなようにRG-42-2, PYRONOC 2 および APL-700 を室温で γ 線照射したとき重量減少の挙動は大変複雑である。例えばRG-42-2は、約15MGy（1500時間）付近で重量減少の勾配が変化し、単位線量当りの重量減少量が低下する。PYRONOC 2 および APL-700 は、さらに複雑な挙動を示している。この様に γ 線照射により基油等の分解による揮散の割合が変化する原因は明らかでないが、APL-700を例に示すと、照射の初期には試料全体（厚み6mm）から分解ガスが揮散し、照射を続けると試料の表面が放射線照射により誘起された酸化および架橋を生じ、グリースが硬化するため分解生成物の揮散が抑えられる。さらに照射を続けると基油の放射線酸化により分解が進み、かつ試料表面に無数のクラックが入るため、揮散が容易になると推察される。

表7に室温で γ 線照射したときのグリースの性状変化を示す。また、図10に線量に対するちょう度の変化を示す。APL-700は照射の初期に軟化し、10MGyのとき混和することにより液化したため、ちょう度を測定できなかった。さらに照射を続けるとグリースは急に硬化し、20MGyで完全に固化した。PYRONOC 2は、20MGy程度まで軟化の状態を保持している。RG-42-2およびSYNTHESO PATAは、照射によるちょう度変化が少ない。表7において、10MGy照射したときの遊離酸の生成量は、PYRONOC 2で21.0%、APL-700で17.8%であり、放射線により酸化され易い。これに対しRG-42-2およびSYNTHESO PATAの遊離酸は、それぞれ2.0%および0.8%であり、酸化されにくい。この原因は、基油の耐放射線性の違いとして説明される^{6,7)}。

3.3 熱・放射線複合劣化試験

3.3.1 熱・放射線同時劣化（同時劣化試験）

温度125℃、150℃で放射線を照射したときのグリースの性状変化をそれぞれ表8と表9に示す。RG-42-2およびSYNTHESO PATAグリースのちょう度変化を図11(a)に、重量減少を図11(b)に示す。RG-42-2に比べSYNTHESO PATAの方が重量減少が少ない。RG-42-2グリースに使用している基油（4P2E）の分子量は338であることから、SYNTHESO PATAの基油の分子量は4P2Eよりも大きいものと考えられる。RG-42-2を同時劣化試験したときのちょう度は、加熱処理200時間（このとき約1.5MGy）前後において軟化し、その後は時間とともに硬化する。SYNTHESO PATAグリースは、150℃で388(h)加熱処理して2.6MGyの線量が照射されたとき混和により液化したため、ちょう度を測定することができなかった。しかし、さらに高温下で照射を続けた場合、12.8MGy照射{1913(h)加熱処理}された試料は、混和しても液化せず、ちょう度が412を示した。

鉱油系グリースであるAPL-700およびPYRONOC 2についての同時劣化試験したときのちょう度変化と重量減少の結果を図12(a)および(b)に示す。重量減少の挙動は両グリースともほぼ同じである。両グリースとも同時劣化の初期に軟化し、さらに劣化すると急速に固くなる。実験範囲内ではPYRONOC 2が混和により液化することは無かったが、APL-700は100～600

時間の処理したとき、混和により液化した。表8および表9から明らかなように、同時劣化試験においてはいずれの試料グリースも離油しない。すでに述べたように、同時劣化試験に用いたグリースは、いずれも試験時間の初期にちょう度が大きくなり軟化している。特にSYNTHESOPATAとAPL-700は、離油度が0.0%であるが、混和により液化するほど損傷を受けている。

3.3.2 放射線照射後熱劣化（逐次試験）

室温において予め一定線量を照射した後、さらに熱劣化試験を行った。このように放射線照射した後で加熱処理する実験を、以降において逐次試験と呼ぶこととする。RG-42-2とAPL-700を用い、グリースに劣化をもたらす因子を加える順序を変えたとき性状変化に影響を与えるかどうか調べた。両グリースを用いた理由は、(1)基油が鉱油とポリフェニルエーテル系油であり、基油の耐放射線性が著しく異なること、および(2)両グリースとも耐放射線用グリースであること、である。APL-700は、5MGyと10MGy照射後、125℃と150℃の温度で熱処理した。RG-42-2は、30MGy照射後、125℃と150℃の温度で熱処理した。その結果を表10に示す。図13には、RG-42-2グリースの重量減少とちょう度変化を示す。照射したグリースを熱処理すると、その初期において急激な重量減少を生じており、このような現象は熱劣化試験でも見いだされている。熱劣化試験では、ゲル化補助剤として添加したプロピレンカーボネートの影響と結論された。しかしながら逐次試験では、あらかじめ空气中室温で30MGy照射しており、この原因は明らかでない。30MGy照射後も重量減少は、熱処理温度に依存しており、125℃に比べ150℃の方が変化が大きい。しかしながら、熱劣化試験結果と比較すると、重量減少は逐次試験の方が小さくなっており、一方、ちょう度は逐次試験の方が小さくなり、グリースが硬化している。即ち、あらかじめ放射線照射した効果が現れている。

APL-700グリースをあらかじめ5MGyおよび10MGyの照射し、その後150℃の温度で熱処理を加えたときのちょう度変化と重量減少を図14に示す。5MGy照射した試料は、混和により液化したため、ちょう度を測定できなかった。また、5MGyおよび10MGy照射した両グリースは、ともに熱劣化1440hで固化した。重量減少は、10MGy照射した試料の方が若干多い。

3.3.3 熱劣化後放射線照射（逆逐次試験）

試料グリースをあらかじめ一定時間熱処理した後、室温にて放射線照射試験を行った。このように加熱処理した後で照射試験する実験は、前節（3.3.2 逐次試験）と試験順序が逆であるため、以降においては逆逐次試験と略称する。表11にAPL-700グリースを150℃で240h、480hおよび720h加熱処理した後、それぞれ5MGy、10MGy照射したときの性状変化を示す。図15に150℃で逆逐次試験したときのちょう度と遊離酸の変化を示す。240h熱処理した試料は、照射により液化するため、ちょう度を測定することができなかった。480時間熱処理した試料は、加熱処理だけで液化してしまうが、照射すると10MGyでちょう度は約400となる。あらかじめ720h熱処理した試料を照射すると、10MGy程度までの照射線量ではちょう度変化が小さい。遊離酸は、加熱処理時間が長い試料ほど単位線量当りの生成量が多い。

4. 考察と寿命評価

RG-42-2 グリースの熱劣化試験、放射線劣化試験、熱・放射線劣化試験の各実験結果のちょう度変化 (a) および重量減少 (b) についてまとめて図16に示した。また、各種試験条件におけるちょう度変化の詳細を図17に示す。図16 (b) から明らかなように、125℃で熱・放射線同時劣化試験 (以下、同時劣化試験と略す) したときの重量減少は、放射線劣化試験および熱劣化試験それぞれ単独試験の場合より大きく、かつ熱劣化試験と放射線劣化試験のそれぞれの単独試験で得られたときの値の和より大きい。このことは125℃で放射線照射したとき、グリースの劣化に熱と放射線の相乗効果があるということを示している。ちょう度変化は、いずれの温度においても同時劣化試験条件の方が熱劣化試験および放射線劣化試験のそれぞれの単独劣化条件より大きく、ちょう度変化にも相乗効果が見いだされる。図18にRG-42-2 グリースについてのちょう度と重量減少との関係を示す。図から明らかなように、熱劣化試験で温度を変えた実験結果は、一本のちょう度変化曲線となる。同様に、同時劣化試験においても、一本のちょう度変化曲線として示されるが、熱劣化試験よりも重量減少が小さく、ちょう度も小さくなっている。熱劣化試験では、重量減少がほぼ60%程度で固化し、一方、同時劣化試験では約30%で固化し、ちょう度変化に照射の効果が大きな影響を与えていることが分かる。

そこで試験条件による固化の違いを明らかにするため、各種条件で試験したときのグリースの基油の分子量変化を図19に示した。図19のクロマトグラフの横軸は、左側が高分子量成分を示し、右側が低分子量成分を示す。また、図中の数字は、基油の分子量を測定した試料グリースのちょう度を示している。図19から明らかなように、熱劣化試験 (150℃, 1440h) では、高分子量生成物は検出されず、一方、放射線照射を伴った試験条件では、高分子生成物が検出されている。以上の結果から、熱劣化試験におけるグリースの硬化は、主に基油の揮散・蒸発による重量減少が原因となっており、同時劣化試験では、グリースの基油の揮散・蒸発による重量減少と基油の放射線架橋による高分子量生成物の生成が原因となっていることが明らかとなった。

鉱油系グリースである APL-700 および PYRONOC2 について、各種の劣化試験条件におけるちょう度変化と重量減少をまとめて図20 (a), (b) および図21 (a), (b) に示す。同時劣化における重量減少は、両グリースとも熱劣化単独試験および放射線劣化単独試験よりも多く、また両単独劣化試験結果の値の和よりも大きく、熱と放射線の相乗効果が現れている。また、ちょう度変化は125℃、150℃ともに同時劣化が大きく、放射線照射を伴うとき短時間で硬化する傾向を示している。PYRONOC2 および APL-700 グリースのちょう度変化と重量減少の関係をそれぞれ図22と図23に示す。PYRONOC2 の各加熱処理温度を変えた全ての熱劣化試験の結果は、一本のちょう度変化曲線を示し、重量減少30%程度まではちょう度変化が比較的小さい。また、同時劣化試験の場合も一本のちょう度変化曲線を示すが、重量減少10%程度までは軟化する傾向を示している。しかしながら、このグリースは、図21 (a) から明らかなように、同時劣化試験の125℃で1913(h) のときすでに固化している。即ち、同時劣化試験では基油の揮散・蒸発による重量減少を生じながらグリースが軟化し、その後急速に硬化・固化している。

この軟化と硬化の原因を明らかにするため、グリースの基油の分子量分布の変化を調べた。その結果を図24に示す。図から明らかなように、熱劣化試験よりも同時劣化試験の方が、高分子量生成物が生成している。図中には分子量分布を調べたグリース試料のちょう度を示した。150℃で535 hの同時劣化試験した場合の方が、150℃で720 hの熱劣化した試料よりも高分子量生成物が生成されているにもかかわらず、ちょう度が大きくグリースは軟化している。すなわち基油の分子量分布からは、同時劣化試験した試料の方が硬化していなければならないはずである。以上の結果から、同時劣化試験ではグリースのゲルまたはゲル構造が破壊されているため軟化し、その後急速に硬化するのは、基油の放射線架橋による高分子量生成物が原因であると考えられる。一方、APL-700 グリースは、図25に示したように、150℃で720 hの熱劣化と150℃で370 hの同時劣化試験でいずれも高分子量生成物が検出されているが、ちょう度はいずれも初期値よりも大きく、グリースが軟化している。従って、グリースの軟化の原因は、熱および放射線によるゲルまたはゲル構造の損傷に起因すると考えられる。このグリースはちょう度変化が大きく、僅かな加熱処理・照射により容易に液化し、グリースの機械的性質が不安定となる。このため、きわめて僅かな実験条件などの違いによりちょう度が大幅に変化し、重量減少とちょう度変化の間に一定の関係が見いだされないものと考えられる（図23参照）。

図26には、各種試験において生成した遊離酸の結果について示した。図から明らかなように、鉱油系グリースであるPYRONOC 2とAPL-700の遊離酸の値は、放射線劣化試験>同時劣化試験>熱劣化試験の順番となっており、放射線照射単独試験でもっとも大きな値を示している。一方、RG-42-2 グリースでは、熱劣化試験のとき遊離酸の値がもっとも少なく、同時劣化試験と放射線劣化試験では、ほぼ同じ程度の値を示している。この原因は、基油の耐放射線性と耐熱性に依存するため、特に放射線照射をとまなう場合、基油の耐放射線性が主な要因となっている。即ち耐放射性に劣る鉱油では放射線により容易に酸化され、4P2Eは耐放射線性に優れ酸化されにくいと考えられる。また、鉱油系グリースの同時劣化試験では、放射線酸化により生成した酸化生成物のうち比較的分子量の小さい生成物が、熱により蒸発・揮散しているためと考えられる。

RG-42-2 グリースの重量減少は、熱劣化試験および放射線劣化試験の単独試験の値の和より同時劣化試験の方が大きく、相乗効果が見いだされた。しかし、150℃の結果には相乗効果が見いだされなかった。RG-42-2 グリースと同様な芳香族系の基油を用いているSYNTHESOPATAにおいても150℃の結果に相乗効果が見いだされており（表3と表9参照）、グリースの基油の化学構造の違いによるものではないと考えられる。従って、RG-42-2の150℃の実験結果は、実験誤差によるものであると考えられ、再実験が必要である。重量減少に相乗効果が現れるのは、次のように解釈される。即ち、熱劣化試験における重量減少量は、加熱温度とグリース基油の分子量で蒸発量がほぼ決まり、一方、加熱時間が長期に及ぶ場合には、熱分解による低分子量生成物の揮散量も問題となるが、蒸発量に比べ重量減少に及ぼす影響は相対的に小さいと考えられる。また、放射線劣化試験では、室温照射のため熱が原因となる基油の蒸発量は、無視しうる程小さく、基油の放射線による分解生成物の揮散量でほぼ決まる。しかしこの場合、放射線分解生成物のうちガス状のものおよび室温にて揮散されるような極低分子量の生成物以外は揮散されず、グリース中に蓄積されうる。これに対し、同時劣化試験では、温度による基油の蒸発とともに、放射線による分解生成物のうち比較的分子量のものまで加熱により蒸発・揮散され

うる。このため同時劣化試験での重量減少量は、熱劣化単独試験と放射線劣化単独試験の重量減少の値の和よりも大きく、相乗効果が現れるものと考えられる。

通常、グリースの劣化の程度を評価するための尺度として、ちょう度、離油度、遊離酸、蒸発量、酸化安定度および水洗耐水度などの変化が採用されている。これらは実用時のグリースの物理的性質、化学的性質および機械的安定性の経時変化に対応するものである。しかしながら、グリースの使用目的は千差万別であり、劣化の「尺度」としての目安となる一般的な値は決っていない。グリースによる潤滑を考えたとき、もっとも重要なことはグリースの硬化あるいは固化による機器の固着を避けることである。そこで本報告では、ちょう度変化が ± 50 を基準値としたときの寿命を求め、その結果を表12に示した。なお、同時劣化試験では、ちょう度変化 ± 100 とした場合についても示した。熱劣化試験では、RG-42-2グリースが125℃のとき100000(h)近く使用可能であるが、温度の上昇とともに急速に寿命が短くなり、200℃では僅か50(h)である。一方、鉱油系の方が125℃のときの使用可能時間が短い、温度の上昇による寿命への影響は、RG-42-2に比べて小さい。この原因は、グリースの基油の分子量が関係しており、RG-42-2では4P2Eの分子量が338であり、一方PYRONOC2とAPL-700グリースに使用されている鉱油の平均分子量は分子量分布の測定から400~450程度である。また、同時劣化試験ではRG-42-2グリースが各試験温度ともに鉱油系グリースの5倍以上の寿命を有している。この原因はグリースの耐放射線性の違いによるものである。

5. 結 論

グリースの高温下における放射線劣化の挙動を明らかにするために、熱劣化試験、放射線劣化試験、熱と放射線の同時劣化試験および放射線照射後熱劣化試験と熱劣化後放射線照射の逐次試験を行った。同時劣化試験では、グリースの重量減少(%)に放射線と熱の相乗効果が見いだされた。また、熱劣化試験および同時劣化試験では、重量減少(%)とちょう度の関係が、それぞれ一本のちょう度変化曲線で表される。熱劣化試験に比べ同時劣化試験では、重量減少が小さい状態で硬化し、グリースの基油の放射線の効果が強く現れている。一方、熱劣化試験では、グリースの重量減少に基油の分子量が強く影響している。

グリースの熱劣化の挙動は、初期に軟化し、その後硬化している。本実験範囲の熱処理温度と時間では、基油の分子量はほとんど変化しておらず、低分子量および高分子量の生成物は見出されない。従って、熱劣化初期の軟化は、ゲルあるいはゲル構造の損傷によるもので、硬化の原因は基油の蒸発・揮散による油分の減少が主原因となっていることが明らかとなった。

RG-42-2グリースの同時劣化試験では、劣化時間とともに硬化しており、基油の分子量分布が変化し、高分子量生成物が見出された。従って、RG-42-2グリースの硬化の原因は、基油の放射線架橋による高分子量生成物の生成であることが明らかとなった。一方、鉱油系グリースの同時劣化では、劣化時間とともに高分子量生成物が生成しているにもかかわらず、照射の初期に軟化し、その後急激に硬化している。従って、同時劣化の初期の軟化は、グリースのゲルあるいはゲル構造の損傷によるもので、その後の硬化は、基油の放射線架橋による高分子量生成物

うる。このため同時劣化試験での重量減少量は、熱劣化単独試験と放射線劣化単独試験の重量減少の値の和よりも大きく、相乗効果が現れるものと考えられる。

通常、グリースの劣化の程度を評価するための尺度として、ちょう度、離油度、遊離酸、蒸発量、酸化安定度および水洗耐水度などの変化が採用されている。これらは実用時のグリースの物理的性質、化学的性質および機械的安定性の経時変化に対応するものである。しかしながら、グリースの使用目的は千差万別であり、劣化の「尺度」としての目安となる一般的な値は決っていない。グリースによる潤滑を考えたとき、もっとも重要なことはグリースの硬化あるいは固化による機器の固着を避けることである。そこで本報告では、ちょう度変化が±50を基準値としたときの寿命を求め、その結果を表12に示した。なお、同時劣化試験では、ちょう度変化±100とした場合についても示した。熱劣化試験では、RG-42-2グリースが125℃のとき100000(h)近く使用可能であるが、温度の上昇とともに急速に寿命が短くなり、200℃では僅か50(h)である。一方、鉱油系の方が125℃のときの使用可能時間が短い、温度の上昇による寿命への影響は、RG-42-2に比べて小さい。この原因は、グリースの基油の分子量が関係しており、RG-42-2では4P2Eの分子量が338であり、一方PYRONOC2とAPL-700グリースに使用されている鉱油の平均分子量は分子量分布の測定から400～450程度である。また、同時劣化試験ではRG-42-2グリースが各試験温度ともに鉱油系グリースの5倍以上の寿命を有している。この原因はグリースの耐放射線性の違いによるものである。

5. 結 論

グリースの高温下における放射線劣化の挙動を明らかにするために、熱劣化試験、放射線劣化試験、熱と放射線の同時劣化試験および放射線照射後熱劣化試験と熱劣化後放射線照射の逐次試験を行った。同時劣化試験では、グリースの重量減少(%)に放射線と熱の相乗効果が見いだされた。また、熱劣化試験および同時劣化試験では、重量減少(%)とちょう度の関係が、それぞれ一本のちょう度変化曲線で表される。熱劣化試験に比べ同時劣化試験では、重量減少が小さい状態で硬化し、グリースの基油の放射線の効果が強く現れている。一方、熱劣化試験では、グリースの重量減少に基油の分子量が強く影響している。

グリースの熱劣化の挙動は、初期に軟化し、その後硬化している。本実験範囲の熱処理温度と時間では、基油の分子量はほとんど変化しておらず、低分子量および高分子量の生成物は見出されない。従って、熱劣化初期の軟化は、ゲルあるいはゲル構造の損傷によるもので、硬化の原因は基油の蒸発・揮散による油分の減少が主原因となっていることが明らかとなった。

RG-42-2グリースの同時劣化試験では、劣化時間とともに硬化しており、基油の分子量分布が変化し、高分子量生成物が見出された。従って、RG-42-2グリースの硬化の原因は、基油の放射線架橋による高分子量生成物の生成であることが明らかとなった。一方、鉱油系グリースの同時劣化では、劣化時間とともに高分子量生成物が生成しているにもかかわらず、照射の初期に軟化し、その後急激に硬化している。従って、同時劣化の初期の軟化は、グリースのゲルあるいはゲル構造の損傷によるもので、その後の硬化は、基油の放射線架橋による高分子量生成物

の生成によることが明らかとなった。

6. あ と が き

グリースの熱・放射線同時環境下における性状変化の挙動を明らかにし、その耐放射線性を評価することは、各種原子力プラントの健全性を確保するため重要である。しかし、熱・放射線環境下におけるグリースの性状変化を調べる試験方法あるいは寿命評価方法は、未だ定められていない。そこで著者らは、加熱装置として汎用型の恒温槽を用い、加熱容器にガラス製シャーレを用いる試験方法を開発した。この方法を用いて、市販のグリースについて熱・放射線同時劣化環境下における性状変化を調べ、寿命評価を試みた。新しい試験法を確立させるためには、各種条件における劣化試験データの収集とそのデータの解析と検討が必要であるが、これらを満足させる十分な試験を、限られた時間内で行うことができず、本研究においても実験量の不足の感は否めない。しかし、これまで全く未知であった熱・放射線同時劣化環境下でのグリースの性状変化のデータを得たことは、今後の耐熱・耐放射線性グリースの開発とその評価への道を開いたものと考えている。

参 照 文 献

- 1) 曾田 孝雄, 荒川 和夫, 貴家 恒男, 中西 博, 赤田 民生, 廣瀨 三男, 八木 徹也, 萩原 幸, 瀬口 忠男, JAERI-M 90-010
- 2) 荒川 和夫, 中西 博, 曾田 孝雄, 早川 直宏, 八木 徹也, 吉田 健三, JAERI-M 86-141
- 3) K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, and N. Hayakawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edi., 20, 2681 (1982)
- 4) K. Arakawa, N. Hayakawa, and H. Nakanishi, Nucle. Techno. 61, 533 (1983)
- 5) K. Arakawa, H. Nakanishi, N. Morishita, T. Soda, N. Hayakawa, T. Yagi, and S. Machi, JAERI-M 87-141
- 6) 中西 博, 荒川 和夫, 早川 直宏, 町 末男, 八木 徹也, 原子力誌, 25, 217 (1983)
- 7) 中西 博, 荒川 和夫, 早川 直宏, 町 末男, 八木 徹也, 原子力誌, 25, 718 (1984)

の生成によることが明らかとなった。

6. あとがき

グリースの熱・放射線同時環境下における性状変化の挙動を明らかにし、その耐放射線性を評価することは、各種原子力プラントの健全性を確保するため重要である。しかし、熱・放射線環境下におけるグリースの性状変化を調べる試験方法あるいは寿命評価方法は、未だ定められていない。そこで著者らは、加熱装置として汎用型の恒温槽を用い、加熱容器にガラス製シャーレを用いる試験方法を開発した。この方法を用いて、市販のグリースについて熱・放射線同時劣化環境下における性状変化を調べ、寿命評価を試みた。新しい試験法を確立させるためには、各種条件における劣化試験データの収集とそのデータの解析と検討が必要であるが、これらを満足させる十分な試験を、限られた時間内で行うことができず、本研究においても実験量の不足の感否めない。しかし、これまで全く未知であった熱・放射線同時劣化環境下でのグリースの性状変化のデータを得たことは、今後の耐熱・耐放射線性グリースの開発とその評価への道を開いたものと考えている。

参 照 文 献

- 1) 曾田 孝雄, 荒川 和夫, 貴家 恒男, 中西 博, 赤田 民生, 廣濱 三男, 八木 徹也, 萩原 幸, 瀬口 忠男, JAERI-M 90-010
- 2) 荒川 和夫, 中西 博, 曾田 孝雄, 早川 直宏, 八木 徹也, 吉田 健三, JAERI-M 86-141
- 3) K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, and N. Hayakawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edi., 20, 2681 (1982)
- 4) K. Arakawa, N. Hayakawa, and H. Nakanishi, Nucle. Techno. 61, 533 (1983)
- 5) K. Arakawa, H. Nakanishi, N. Morishita, T. Soda, N. Hayakawa, T. Yagi, and S. Machi, JAERI-M 87-141
- 6) 中西 博, 荒川 和夫, 早川 直宏, 町 末男, 八木 徹也, 原子力誌, 25, 217 (1983)
- 7) 中西 博, 荒川 和夫, 早川 直宏, 町 末男, 八木 徹也, 原子力誌, 25, 718 (1984)

の生成によることが明らかとなった。

6. あとがき

グリースの熱・放射線同時環境下における性状変化の挙動を明らかにし、その耐放射線性を評価することは、各種原子力プラントの健全性を確保するため重要である。しかし、熱・放射線環境下におけるグリースの性状変化を調べる試験方法あるいは寿命評価方法は、未だ定められていない。そこで著者らは、加熱装置として汎用型の恒温槽を用い、加熱容器にガラス製シャーレを用いる試験方法を開発した。この方法を用いて、市販のグリースについて熱・放射線同時劣化環境下における性状変化を調べ、寿命評価を試みた。新しい試験法を確立させるためには、各種条件における劣化試験データの収集とそのデータの解析と検討が必要であるが、これらを満足させる十分な試験を、限られた時間内で行うことができず、本研究においても実験量の不足の感は否めない。しかし、これまで全く未知であった熱・放射線同時劣化環境下でのグリースの性状変化のデータを得たことは、今後の耐熱・耐放射線性グリースの開発とその評価への道を開いたものと考えている。

参 照 文 献

- 1) 曾田 孝雄, 荒川 和夫, 貴家 恒男, 中西 博, 赤田 民生, 廣濱 三男, 八木 徹也, 萩原 幸, 瀬口 忠男, JAERI-M 90-010
- 2) 荒川 和夫, 中西 博, 曾田 孝雄, 早川 直宏, 八木 徹也, 吉田 健三, JAERI-M 86-141
- 3) K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, and N. Hayakawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 2681 (1982)
- 4) K. Arakawa, N. Hayakawa, and H. Nakanishi, Nucle. Techno. 61, 533 (1983)
- 5) K. Arakawa, H. Nakanishi, N. Morishita, T. Soda, N. Hayakawa, T. Yagi, and S. Machi, JAERI-M 87-141
- 6) 中西 博, 荒川 和夫, 早川 直宏, 町 末男, 八木 徹也, 原子力誌, 25, 217 (1983)
- 7) 中西 博, 荒川 和夫, 早川 直宏, 町 末男, 八木 徹也, 原子力誌, 25, 718 (1984)

表1 グリースの性状

	PYRONOC.2	APL-700	NRRG-195	SYNTHESO PATA	RG-42-2
増ちょう剤	ウレア系有機化合物	シリカゲル	Naテレフタレート	有機ポリマー	ベントナイト
基油	鉱油	鉱油	合成油	合成油	テトラフェニルエーテル
基油粘度 40℃, cSt	137	100	64	-	120
ちょう度 (不混和)	225	257	280	235	240
(混和)	278	262	306	334	256
滴点 ℃	300 <	300 <	260	280	300 <
離油度 100℃, 24 h, %	0.9	0.3	0.6	2.3	0.0
遊離酸 % T	0.1	0.3	0.4	0.0	0.0

表2 熱劣化試験結果 (125°C)

試料	重量減少 (%)										ちよう度 (2.5°C)										遊離酸 (%)					離油度 (%) 100 t x 24 h												
	240h		720h		1440h		2160h		2880h		3600h		4320h		0h		1440h		2880h		4320h		0h		1440h		2880h		4320h		0h		1440h		2880h		4320h	
	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和		
RG-42-2	3.8	4.7	6.0	7.5	7.9	9.7	10.2	240	256	252	273	236	271	222	273	273	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
PYRONOC.2	1.5	2.4	3.7	7.4	8.3	12.4	13.6	25	278	195	269	164	244	79	254	254	0.1	0.2	0.6	0.6	1.4	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
APL-700	1.1	1.7	3.1	5.1	6.7	8.1	8.6	257	262	324	450ov	109	322	71	209	209	0.3	1.3	2.3	5.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表3 熱劣化試験結果 (150°C)

試料	重量減少 (%)										ちよう度 (2.5°C)										遊離酸 (%)					離油度 (%) 100 t x 24 h											
	240h		480h		720h		1440h		2160h		2160h		0h		720h		1440h		2160h		0h		720h		1440h		2160h		0h		720h		1440h		2160h		
	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和			
RG-42-2	7.3	10.8	10.8	17.4	28.2	41.6	240	256	215	261	189	211	154	185	0.0	0.0	0.3	0.6	0.9	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
PYRONOC.2	5.3	7.0	9.2	15.6	19.4	25	278	171	258	105	257	93	237	0.1	0.6	0.9	1.3	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
APL-700	5.1	8.5	9.8	18.6	21.4	257	262	216	378	固化	固化	固化	固化	固化	0.3	2.5	4.7	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NRGG-159	-	-	15.0	27.1	41.7	280	306	195	277	164	258	101	151	0.4	0.4	2.7	3.7	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SYNTHESO PATA	-	-	2.1	3.5	4.7	325	334	189	408	164	393	158	393	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表4 熱劣化試験結果 (175 °C)

試料	重量減少 (%)			ちよう度 (25 °C)								遊離酸 (%)				離油度 (%) 100 t x 24 h			
	120 h	240 h	490 h	0 h		240 h		480 h		720 h		0 h	240 h	480 h	720 h	0 h	240 h	480 h	720 h
				不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和								
RG-42-2	16.0	25.7	41.1	240	256	283	117	154	固化	固化	固化	0.0	0.3	0.8	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PYRONOC.2	8.1	12.8	20.0	225	278	274	81	171	54	156	固化	0.1	0.6	0.7	-	0.9	0.0	0.0	0.0
APL-700	8.6	12.2	20.7	257	262	420	固化	固化	固化	固化	0.3	1.0	1.5	1.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0

表5 熱劣化試験結果 (200 °C)

試料	重量減少 (%)			ちよう度 (25 °C)								遊離酸 (%)				離油度 (%) 100 t x 24 h			
	24 h	50 h	100 h	0 h		100 h		200 h		0 h	100 h	200 h	0 h	100 h	200 h	0 h	100 h	200 h	
				不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和										
RG-42-2	11.2	18.0	44.3	73.9	240	256	110	155	固化	固化	固化	0.0	1.9	-	0.0	0.0	0.0	0.0	
PYRONOC.2	10.6	15.5	20.9	28.9	225	278	166	227	71	164	固化	0.1	0.4	2.8	0.9	0.0	0.0	0.0	
APL-700	6.8	9.6	17.7	32.3	257	262	142	323	固化	固化	固化	0.3	2.6	3.6	0.3	0.0	0.0	0.0	

表6 グリースの放射線照射によるガス発生

	PYRONOC.2	APL-700	RG-42-2
1MGy 当りの発生量 (mol/g)	1.3×10^{-4} (2.9 cc/g)	1.3×10^{-4} (2.9 cc/g)	5.5×10^{-6} (1.2×10^{-1} cc/g)
グリース50g/1MGyの発生量(cm ³)	145	145	6

表7 放射線劣化試験

RG-42-2

線量 (MGy)		0	1.0	5.6	10.1	20.1	30.0
ちょう度	不混和	240	257	264	254	215	213
	混和	256	288	260	273	267	266
遊離酸 %		0.0	0.1	1.2	2.0	3.0	3.0
離油度 100 ℃, 24 h %		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

PYRONOC.2

線量 (MGy)		0	1.1	3.2	6.3	10.2	20.0
ちょう度	不混和	225	260	277	290	286	234
	混和	278	273	306	311	350	304
遊離酸 %		0.1	1.6	5.2	10.2	21.0	36.6
離油度 100 ℃, 24 h %		0.9	1.3	0.7	0.8	0.0	0.1

APL-700

線量 (MGy)		0	1.0	5.1	10.0	20.7
ちょう度	不混和	257	400	368	397	0
	混和	262	393	417	450ov	0
遊離酸 %		0.3	1.6	6.9	17.8	-
離油度 100 ℃, 24 h %		0.3	2.8	1.2	1.1	-

SYNTHESO PATA

線量 (MGy)		0	1.0	5.8	10.5	20.0	30.0
ちょう度	不混和	325	337	359	370	371	351
	混和	334	354	365	377	397	386
遊離酸 %		0.0	1.8	1.8	3.9	5.3	7.1
離油度 100 ℃, 24 h %		2.3	0.9	0.9	0.8	0.4	1.7

表8 同時劣化試験による性状変化 (試験温度; 125℃, 線量率; 6.7kGy/h)

RG-42-2

試験時間 (h)		0	192	390	837	1625
線量 (MGy)		0	1.3	2.6	5.6	10.9
ちょう度	不混和	240	240	237	206	101
	混和	256	283	263	245	154
遊離酸 %		0.0	0.1	0.6	1.3	1.8
離油度 100℃, 24h %		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
重量減少 %		0.0	3.6	4.2	6.2	12.7

PYRONOC. 2

試験時間 (h)		0	192	377	675	1817
線量 (MGy)		0	1.3	2.5	4.5	12.2
ちょう度	不混和	225	257	218	290	固化
	混和	278	307	385	398	固化
遊離酸 %		0.1	0.6	2.2	2.4	-
離油度 100℃, 24h %		0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
重量減少 %		0.0	3.7	5.6	7.8	17.0

APL-700

試験時間 (h)		0	192	377	653	675
線量 (MGy)		0	1.3	2.5	4.4	4.5
ちょう度	不混和	257	365	307	281	279
	混和	262	450ov	450ov	450ov	433
遊離酸 %		0.3	0.5	0.6	3.6	-
離油度 100℃, 24h %		0.3	1.0	0.0	0.0	0.0
重量減少 %		0.0	2.5	4.3	6.1	6.3

表9 同時劣化試験による性状変化（試験温度；150℃，線量率；6.7kGy/h）

RG-42-2

試験時間 (h)		0	242	370	830	1677	2220
線量 (MGy)		0	1.6	2.5	5.6	11.2	14.9
ちょう度	不混和	240	257	220	173	56	37
	混和	256	295	263	201	56	37
遊離酸	%	0.0	0.4	0.7	2.2	3.2	3.4
離油度 100℃, 24h %		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
重量減少	%	0.0	4.6	7.1	12.1	25.7	28.6

PYRONOC. 2

試験時間 (h)		0	242	370	535	1913
線量 (MGy)		0	1.6	2.5	3.6	12.8
ちょう度	不混和	225	225	129	104	固化
	混和	278	382	435	406	固化
遊離酸	%	0.1	1.6	1.7	1.8	-
離油度 100℃, 24h %		0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
重量減少	%	0.0	8.1	8.5	12.1	-

APL-700

試験時間 (h)		0	242	370	535	702
線量 (MGy)		0	1.6	2.5	3.6	4.7
ちょう度	不混和	257	299	273	114	89
	混和	262	450ov	466	296	264
遊離酸	%	0.3	1.1	2.2	3.3	3.3
離油度 100℃, 24h %		0.3	3.2	0.0	0.0	0.0
重量減少	%	0.0	6.9	7.6	11.8	13.0

表9 (続 き)

SYNTHESO PATA

試験時間 (h)		0	388	784	1913
線量 (MGy)		0	2.6	5.3	12.8
ちょう度	不混和	323	208	203	156
	混 和	334	450ov	450ov	412
遊離酸	%	0.0	0.8	0.9	1.9
離油度	100 t, 24 h %	2.3	0.0	0.0	32.4
重量減少	%	0.0	2.6	4.7	9.0

表 10 放射線照射後熱劣化試験（逐次試験）による性状変化

試料名	線量 (MGy)	ちよう度		離油度 100℃, 24h %	遊離酸 %	耐熱試験 温度(℃)	耐熱試験 時間(h)	ちよう度		離油度 100℃, 24h %	遊離酸 %	重量減少 %
		不混和	混和					不混和	混和			
APL-700	0	257	262	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-
	5	368	417	2.5	0.9	150	720	188	440	0.0	1.1	11.5
							1440	固化	固化	0.0	1.4	19.5
							2160	固化	固化	0.0	1.5	24.6
	10	397	450ov	8.6	1.4	150	720	223	432	0.0	1.6	12.3
							1440	固化	固化	0.0	2.2	22.2
2160							固化	固化	0.0	2.4	27.5	
RG-42-2	0	240	256	0.0	0.0	-	-	-	-	-	-	-
	30	213	266	0.0	2.1	125	420	117	231	0.0	2.2	3.3
							840	114	181	0.0	2.2	3.9
							1440	91	145	0.0	-	5.8
							150	94	169	0.0	2.6	9.2
							840	46	46	0.0	-	14.3
1440							40	40	0.0	-	19.9	

表 11 熱劣化後放射線劣化試験（逆逐次試験）による性状変化

試料名	耐熱試験 時間(h)	ちよう度		離油度 100℃, 24h %	遊離酸 %	重量減少 %	線量 (MGy)		ちよう度		離油度 100℃, 24h %	遊離酸 %	
		不混和	混和				不混和	混和					
APL-700	0	257	262	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-	
		359	441		0.4	6.4	5	450ov				3.7	
	240						10	450ov			0.2		4.7
		308	450ov	1.0	1.3	8.9	5	450ov					5.6
	480						10	399			2.0		8.0
		217	332	3.1	2.5	11.7	5	361					4.3
	720						10	366			0.0		13.0

表 12 熱劣化試験および同時劣化試験におけるちょう度変化からの寿命予測

基準値：ちょう度± 50 %

試料	試験温度 (°C)	ちょう度による寿命 (h)
RG-42-2	125	100000 <
	150	1760
	175	390
	200	50
PYRONOC. 2	125	9000
	150	2630
	175	390
	200	100
APL-700	125	1000 >
	150	700 >
	175	200 >
	200	150 >

試料	試験温度 (°C)	± 50 を基準 とした寿命 (MGy)	± 100 を基準 とした寿命 (MGy)
RG-42-2	R. T.	50 <	50 <
	125	7.9	10.9
	150	4.9	7.2
PYRONOC. 2	R. T.	21.2	22.1
	125	1.6	2.4
	150	1 >	1.5
APL-700	R. T.	1 >	1 >
	125	1 >	1 >
	150	1.0	1.0
SYNTHESO PATA	R. T.	30 <	30 <
	150	1 >	2 >

(注) R. T. は室温

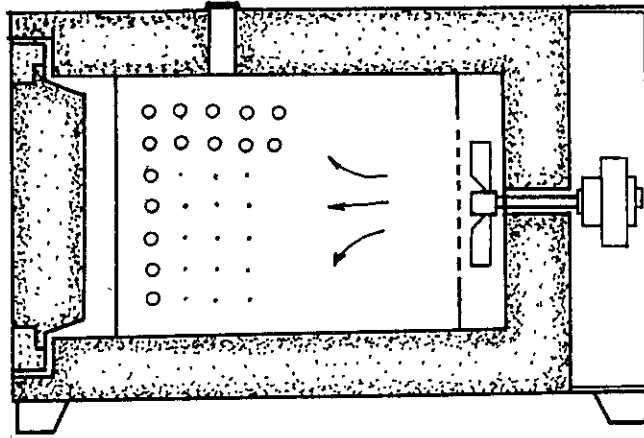


図1 照射用熱風循環式恒温槽

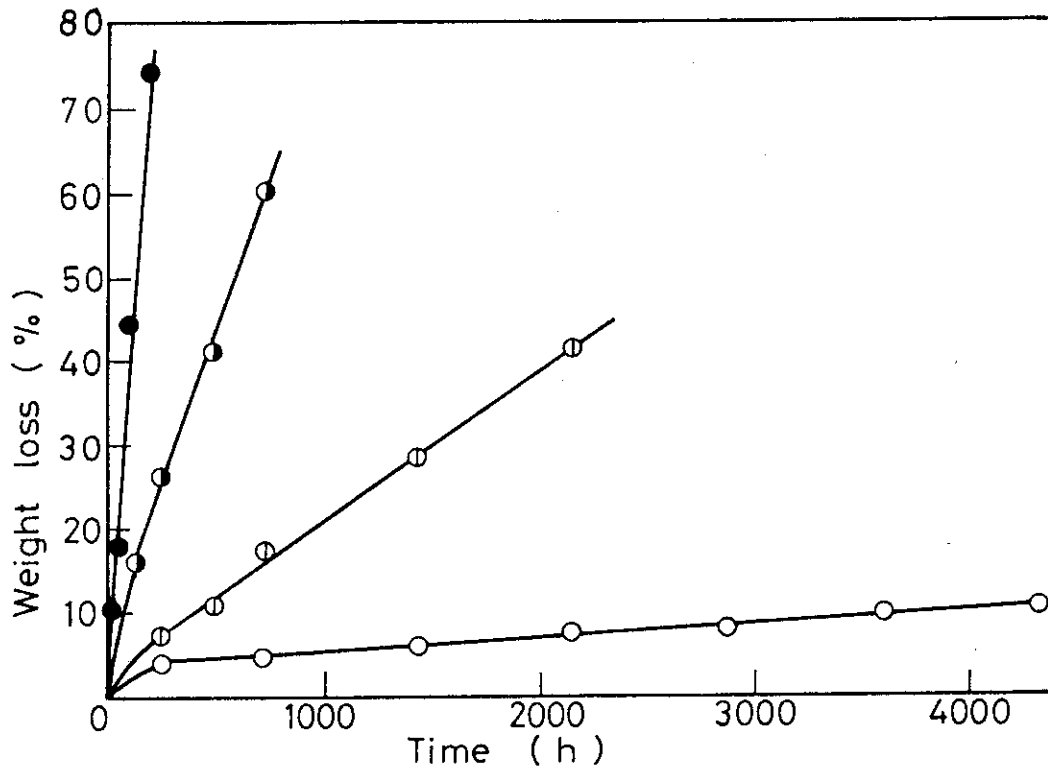


図2 RG-42-2 グリースの熱劣化試験による重量減少 (%)
 ○ 125 °C, ⊕ 150 °C, ● 175 °C, ● 200 °C.

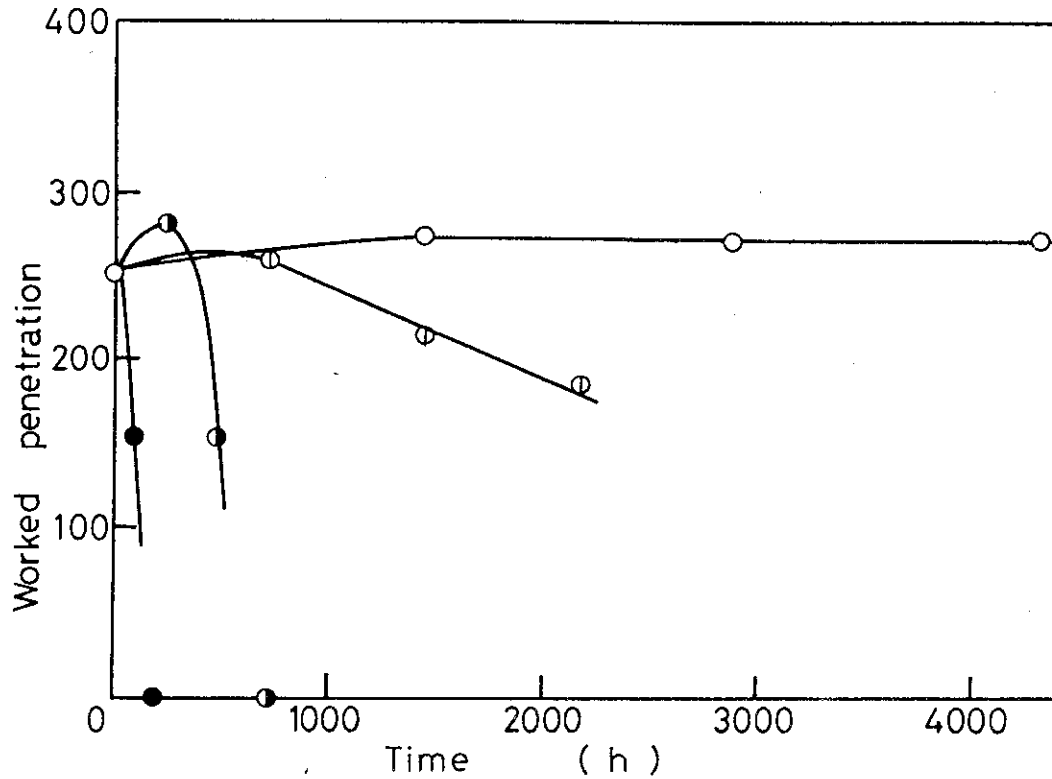


図3 RG-42-2 グリースの熱劣化試験によるちょう度変化
○ 125 °C, ⊕ 150 °C, ◐ 175 °C, ● 200 °C.

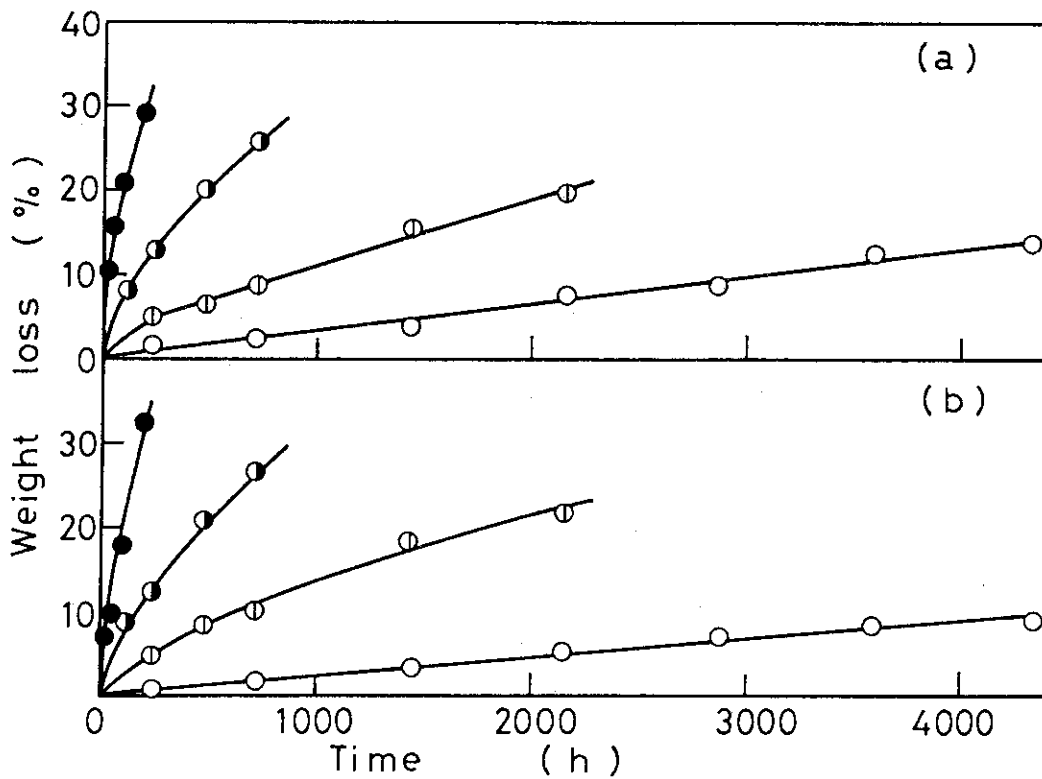


図4 鉱油系グリースの熱劣化試験による重量減少 (%)
(a) PYRONOC 2 グリース, (b) APL-700 グリース
○ 125 °C, ⊕ 150 °C, ◐ 175 °C, ● 200 °C.

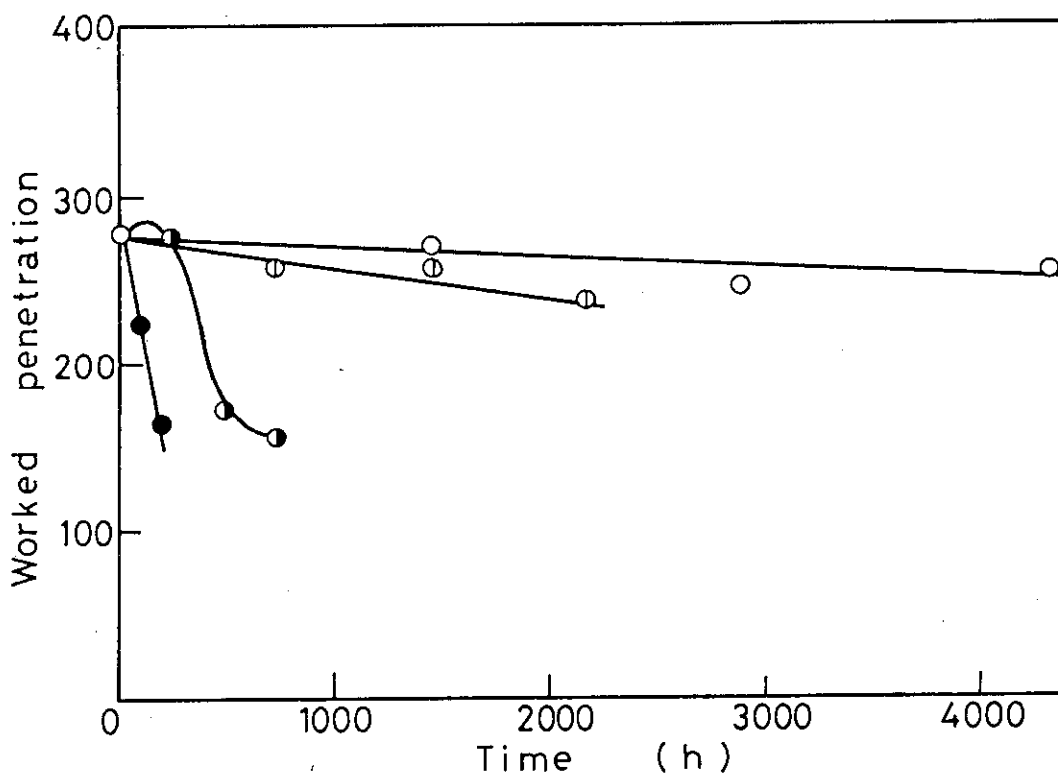


図5 PYRONOC 2 グリースの熱劣化試験によるちょう度変化
 ○ 125 °C, ◐ 150 °C, ◑ 175 °C, ● 200 °C.

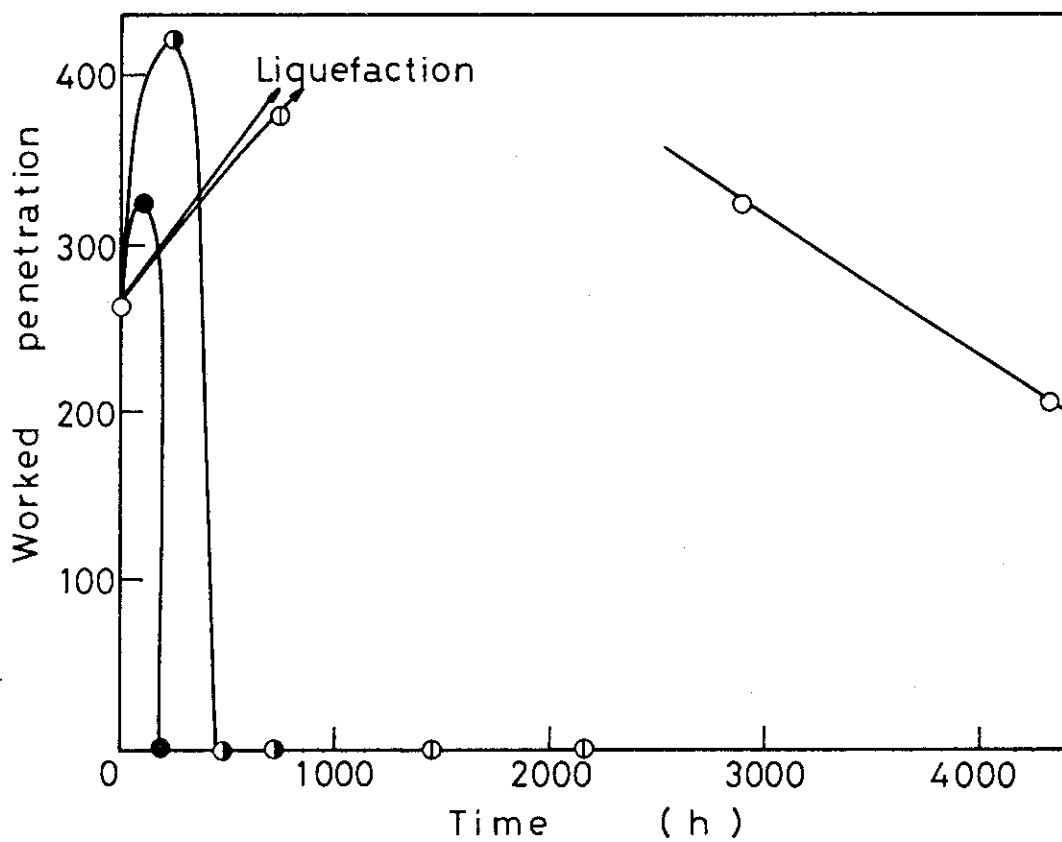


図6 APL-700 グリースの熱劣化試験によるちょう度変化
 ○ 125 °C, ◐ 150 °C, ◑ 175 °C, ● 200 °C.

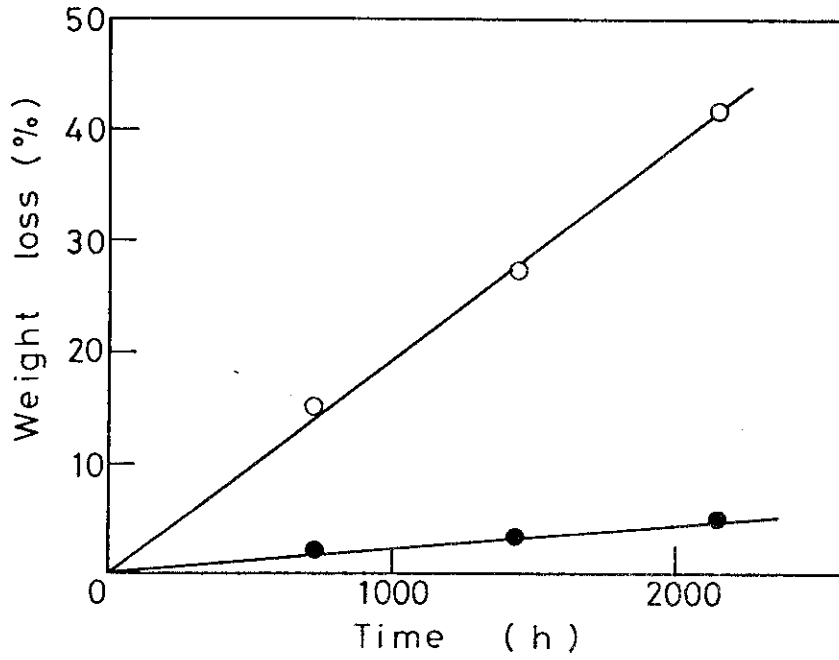


図7 NRRG-159 および SYNTHESO PATA グリースを 150°C で熱劣化試験したときの重量減少 (%)
○ NRRG-159, ● SYNTHESO PATA.

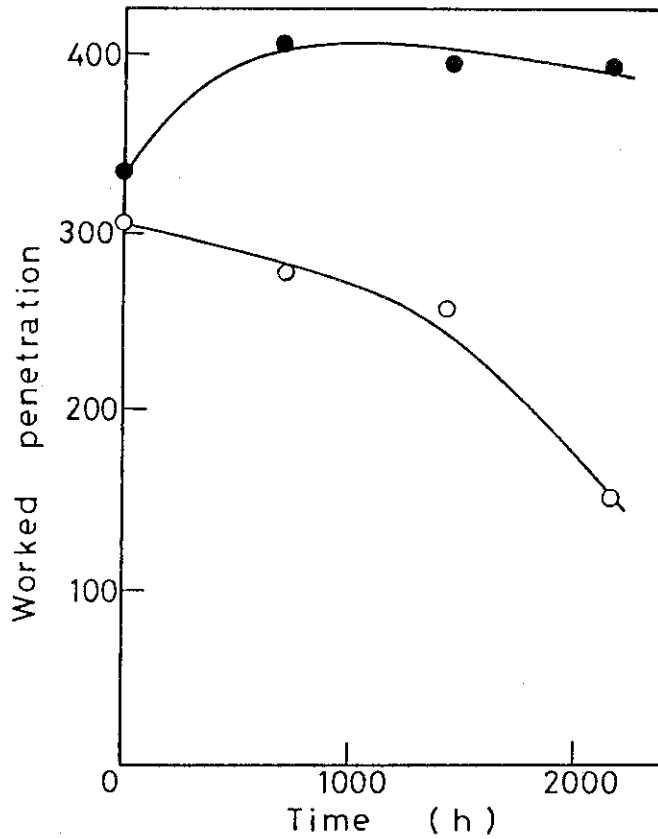


図8 NRRG-159 および SYNTHESO PATA グリースを 150°C で熱劣化試験したときのちょう度変化
○ NRRG-159, ● SYNTHESO PATA.

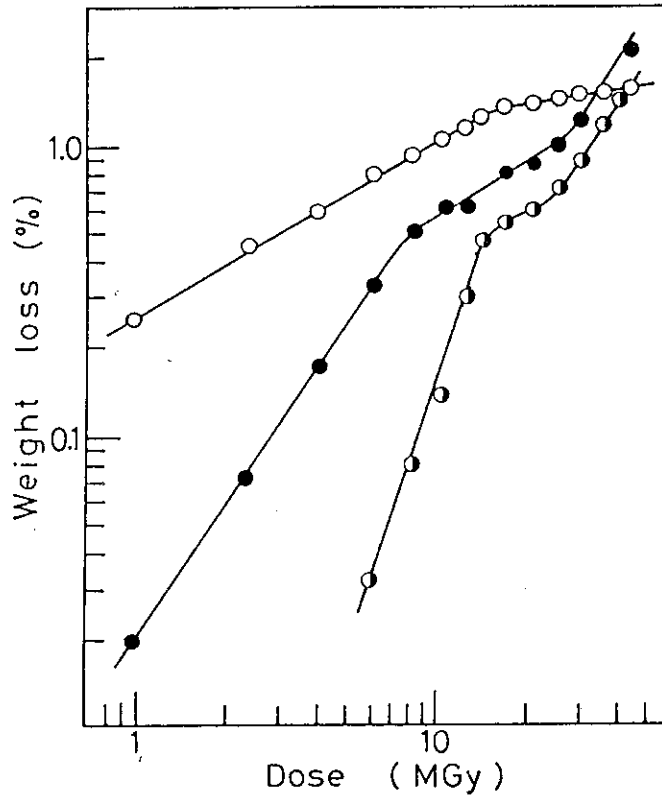


図9 グリースの放射線照射による重量減少 (%)
 (線量率; 1×10^4 Gy/h, 温度; 室温)
 ○ RG-42-2, ◐ APL-700, ● PYRONOC 2.

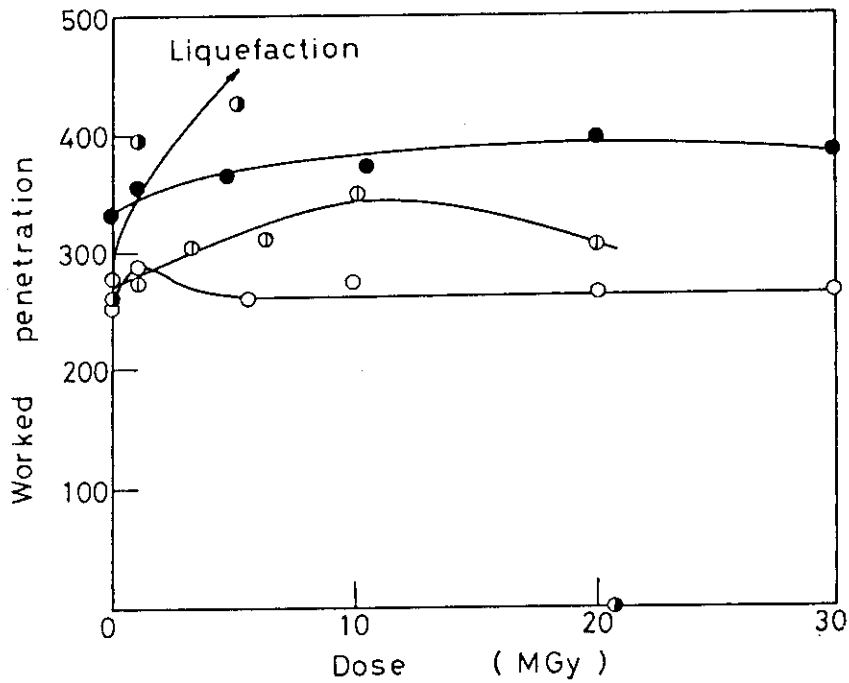


図10 グリースの放射線照射によるちょう度変化
 (線量率; 6.7×10^3 Gy/h, 温度; 室温)
 ○ RG-42-2, ◐ PYRONOC 2, ● APL-700,
 ● SYNTHESO PATA.

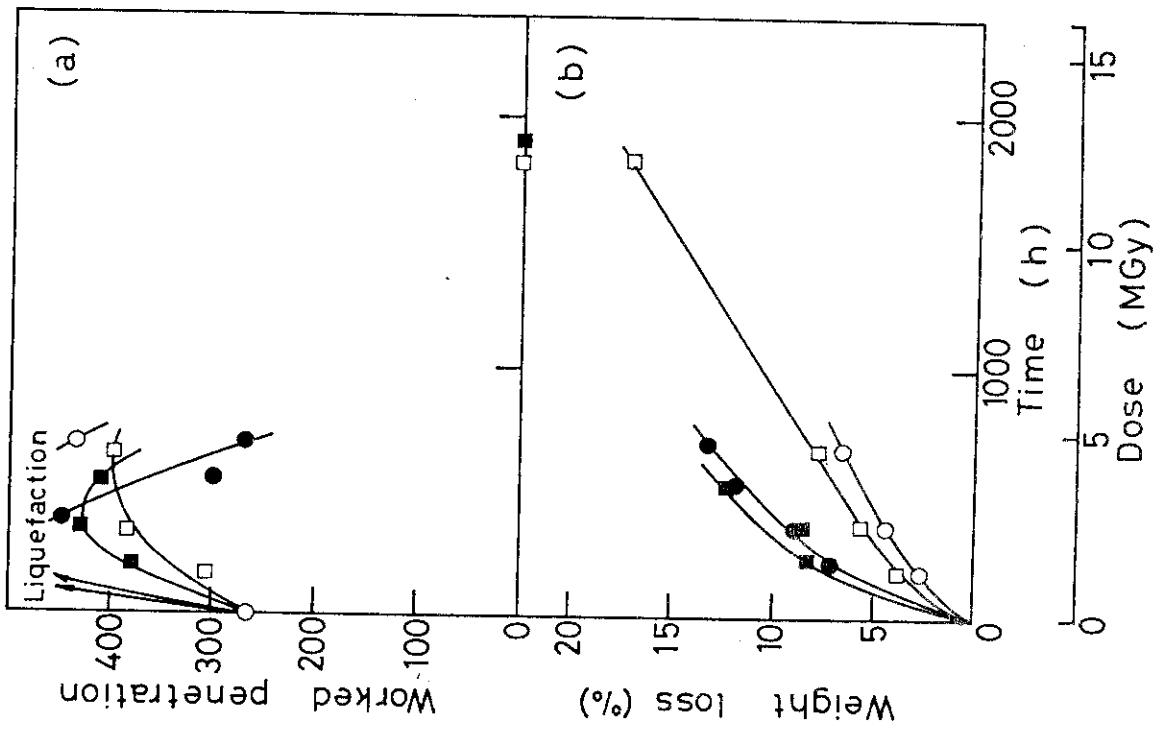


図12 鉱油系グリースの同時劣化試験によるちよう度 (a)
および重量減少 (%)
APL-700 ; ○ 125 °C, ● 150 °C
PYRONOC 2 ; □ 125 °C, ■ 150 °C.

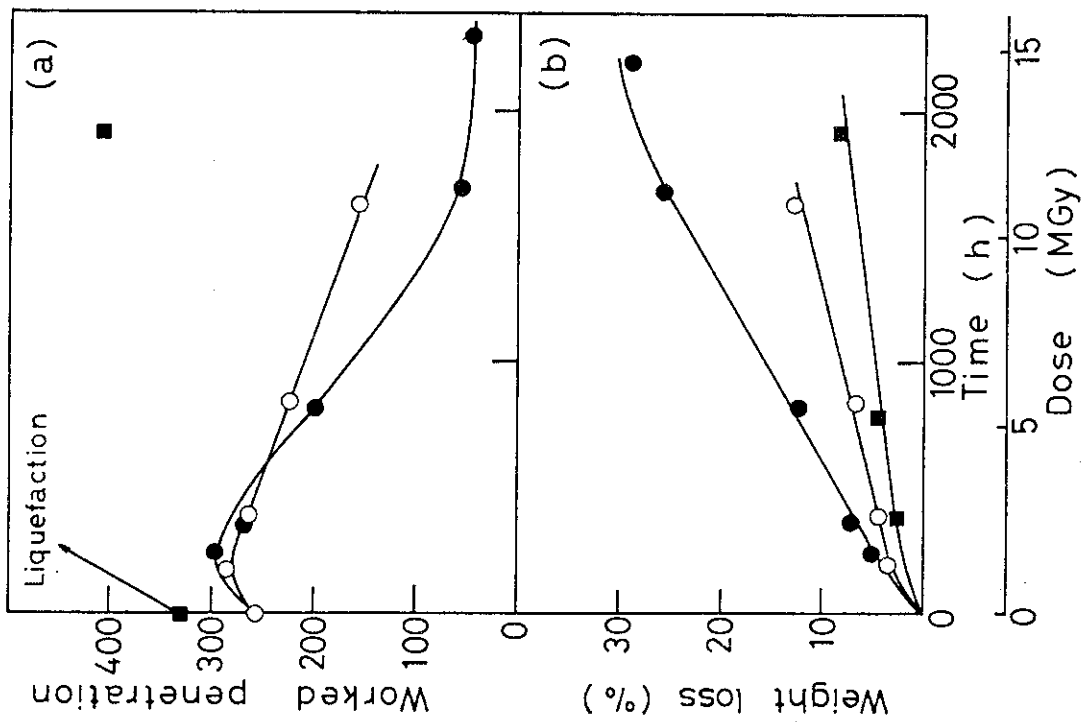


図11 グリースの同時劣化試験によるちよう度 (a)
および重量減少 (%)
RG-42-2 ; ○ 125 °C, ● 150 °C
SYNTHESO PATA ; ■ 150 °C.

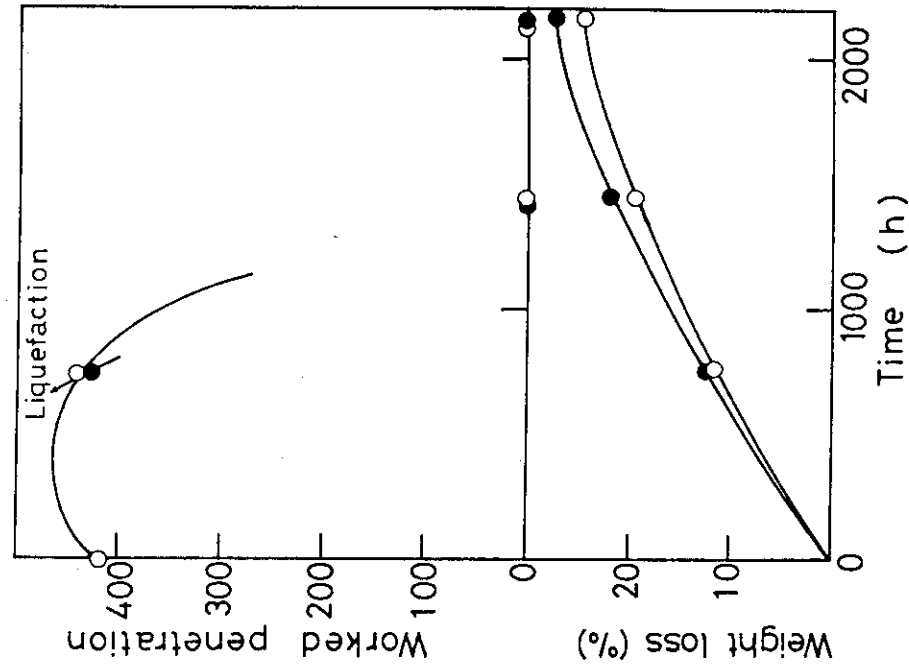


図 14 APL-700 グリートの逐次試験によるちよう度変化と重量減少
 ○ 放射線 5 MGy 照射後 150 °C で熱劣化
 ● 放射線 10 MGy 照射後 150 °C で熱劣化

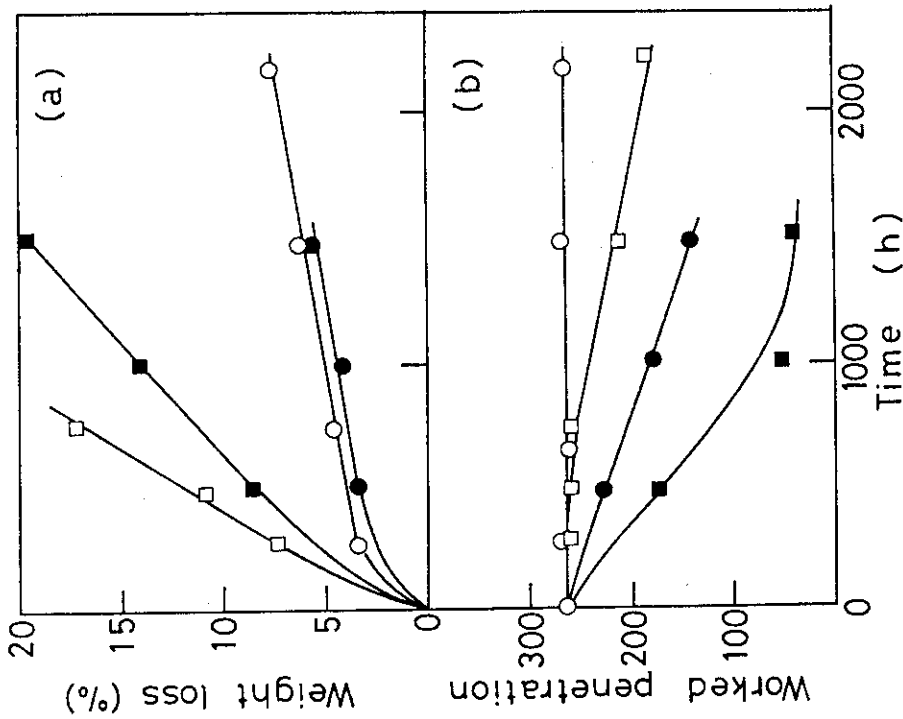


図 13 RG-42-2 グリートの逐次試験 (放射線 30 MGy 照射後熱劣化) による重量減少 (a) およびちよう度変化 (b)
 温度 125 °C ; ○ 未照射, ● 30 MGy 照射
 温度 150 °C ; □ 未照射, ■ 30 MGy 照射

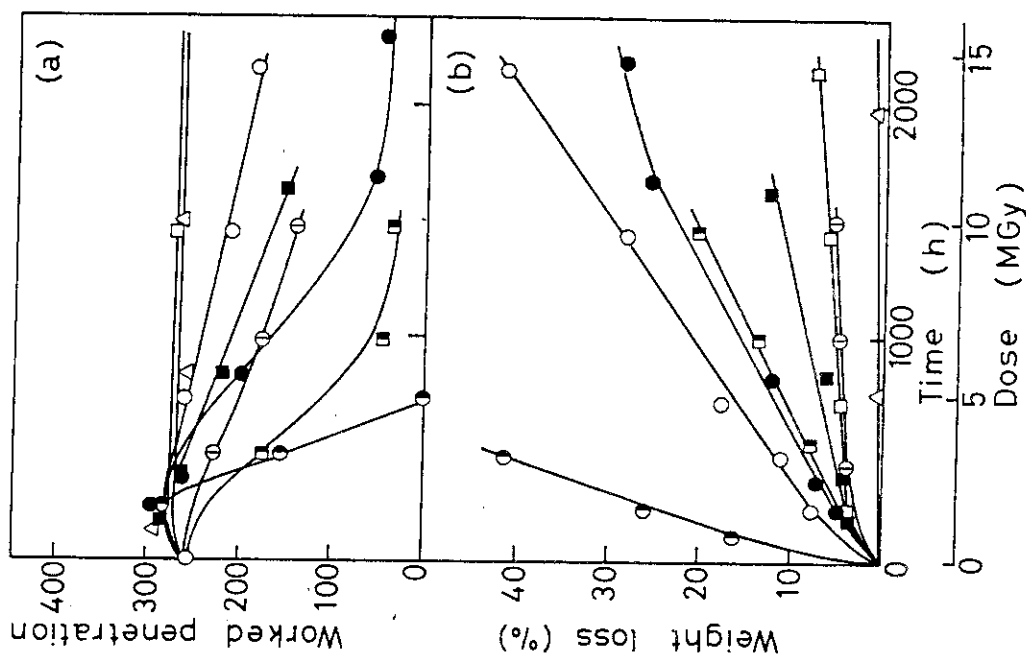


図 16 RG-42-2 グラスの各種試験によるちよう変化(a)と重量減少(b)
 △ 放射線照射(室温), □ 125°C熱劣化, ○ 150°C熱劣化,
 ● 175°C熱劣化, ■ 125°C同時劣化, ● 150°C同時劣化,
 ○ 逐次試験(温度 125°C), ▣ 逐次試験(温度 150°C)

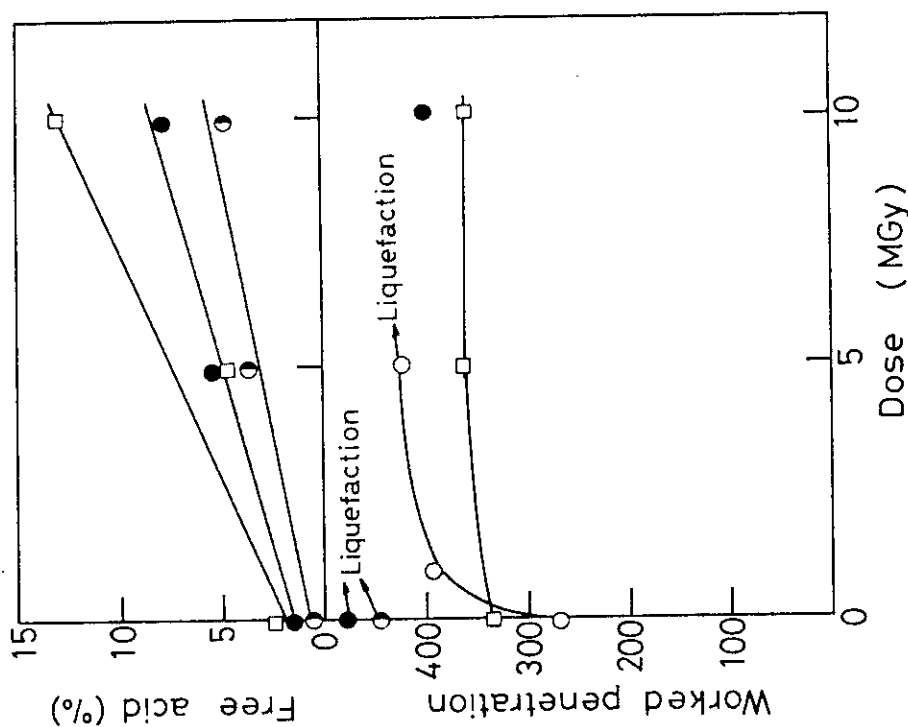


図 15 APL-700 グラスの逆逐次試験(150°Cで熱劣化後放射線照射)による遊離酸とちよう変化
 熱劣化試験時間; ○ 0 h, ● 240h, ● 480h, □ 720h.

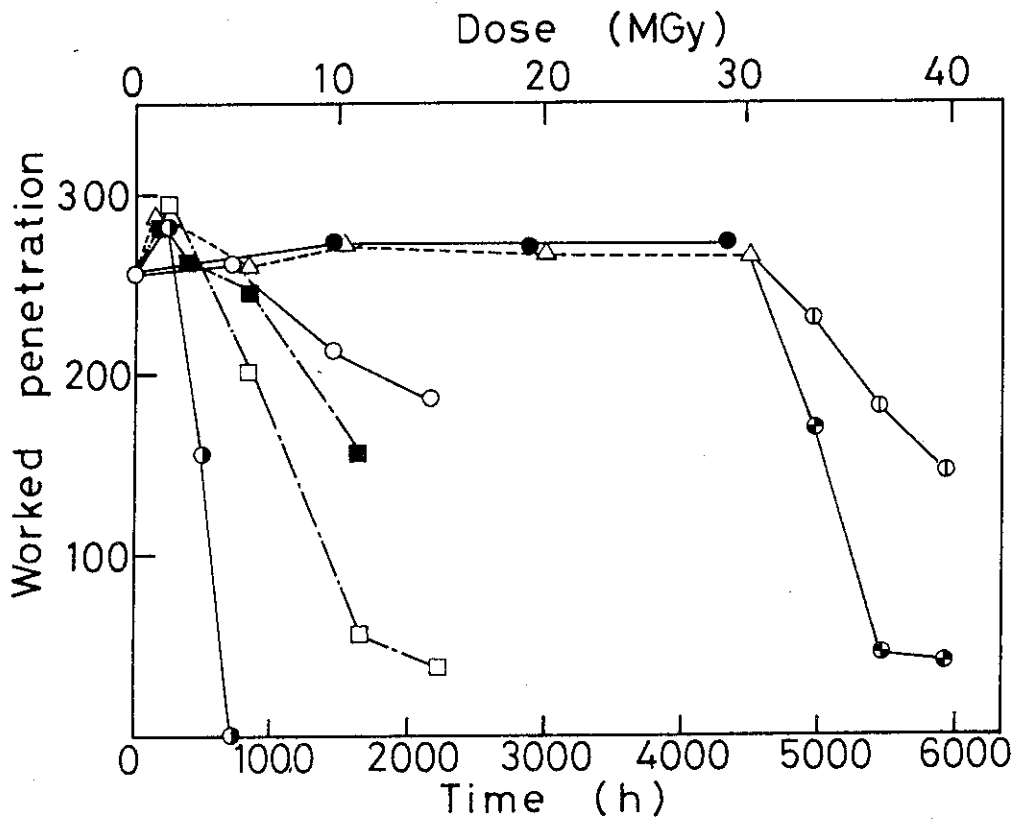


図17 RG-42-2 グリースの各種試験によるちょう度変化
 △ 放射線照射(室温), ● 125℃熱劣化, ○ 150℃熱劣化,
 ● 175℃熱劣化, ■ 125℃同時劣化, □ 150℃同時劣化,
 ⊙ 逐次試験(125℃), ⊙ 逐次試験(150℃)

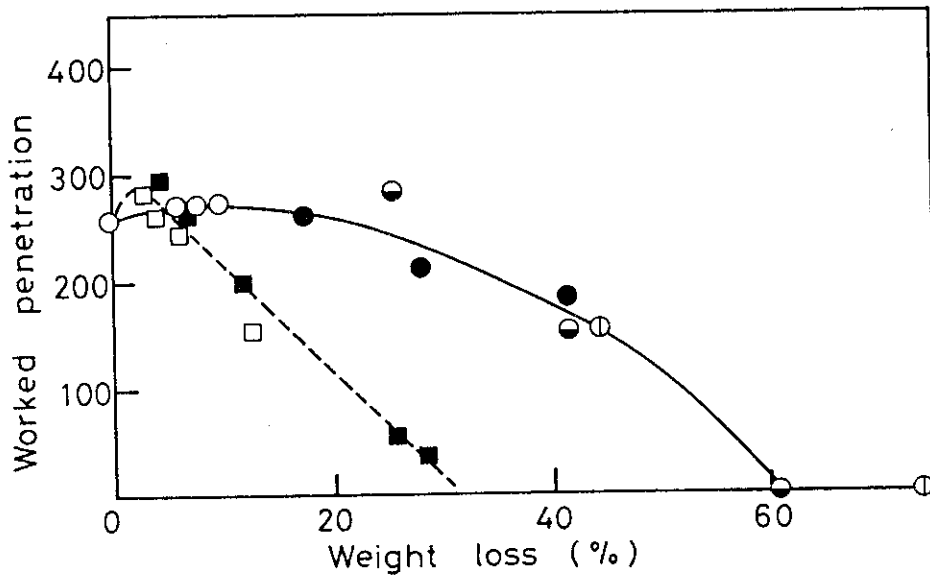


図18 RG-42-2 グリースの重量減少とちょう度の関係
 ○ 125℃熱劣化, ● 150℃熱劣化, ● 175℃熱劣化, ⊙ 200℃熱劣化,
 □ 125℃同時劣化, ■ 150℃同時劣化

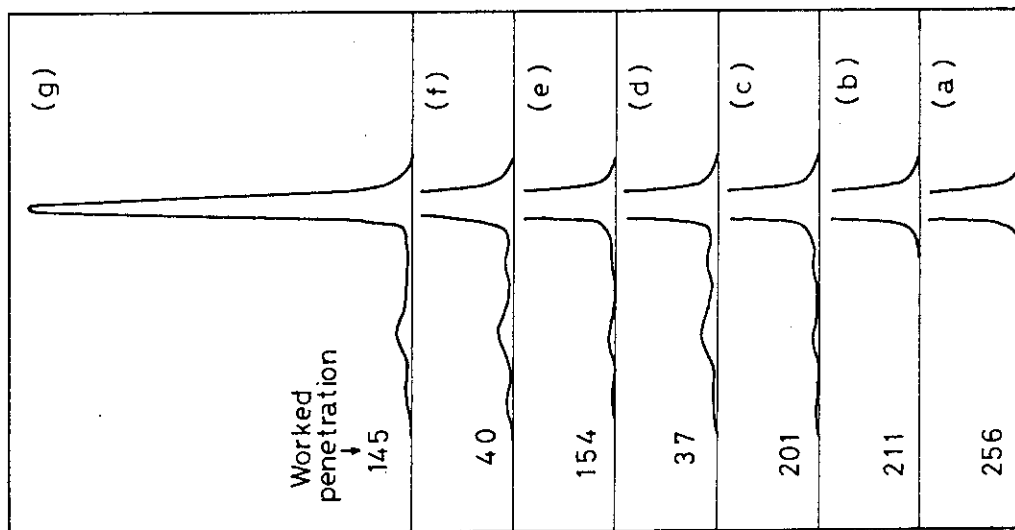


図19 RG-42-2 グリロールの基油の分子量変化
 (a) オリジナル, (b) 150°C, 1440h 熱劣化, (c) 150°C, 830h (5.6 MGy) 同時劣化, (d) 150°C, 2220h (14.9 MGy) 同時劣化, (e) 125°C, 1625h (10.9 MGy) 同時劣化, (f) 逐次試験; 放射線30 MGy 照射後熱劣化 (150°C, 1440h), (g) 逐次試験; 放射線30 MGy 照射後熱劣化 (125°C, 1440h).

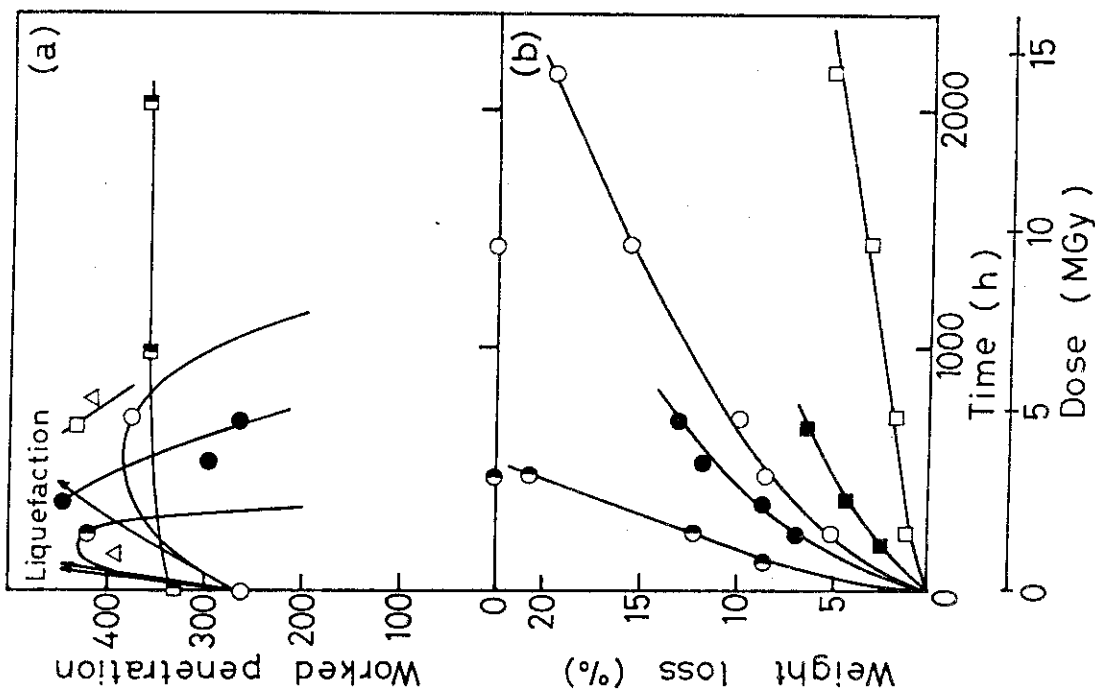


図20 APL-700 グリロールの各種試験によるちよう度変化(a) と重量減少(b)
 □ 125°C 熱劣化, ○ 150°C 熱劣化, ● 175°C 熱劣化, ■ 125°C 同時劣化, ● 150°C 同時劣化, □ 逐次試験 (150°C, 720h 熱劣化後放射線照射).

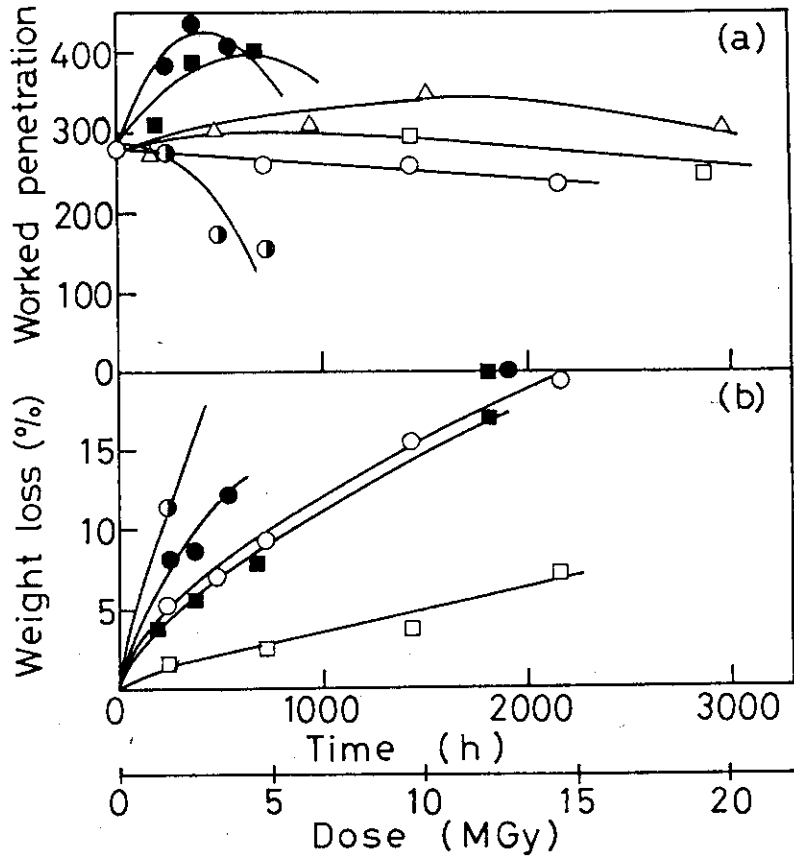


図 21 PYRONOC 2 グリースの各種試験によるちょう度変化 (a) と重量減少 (b)
 △ 放射線照射 (室温), □ 125°C 熱劣化, ○ 150°C 熱劣化,
 ● 175°C 熱劣化, ■ 125°C 同時劣化, ● 150°C 同時劣化.

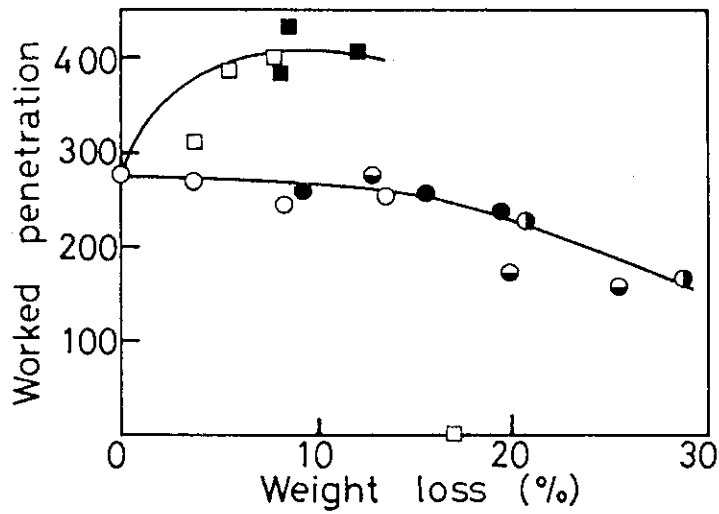


図 22 PYRONOC 2 グリースの重量減少とちょう度の関係
 ○ 125°C 熱劣化, ● 150°C 熱劣化, ● 175°C 熱劣化,
 ● 200°C 熱劣化, □ 125°C 同時劣化, ■ 150°C 同時劣化.

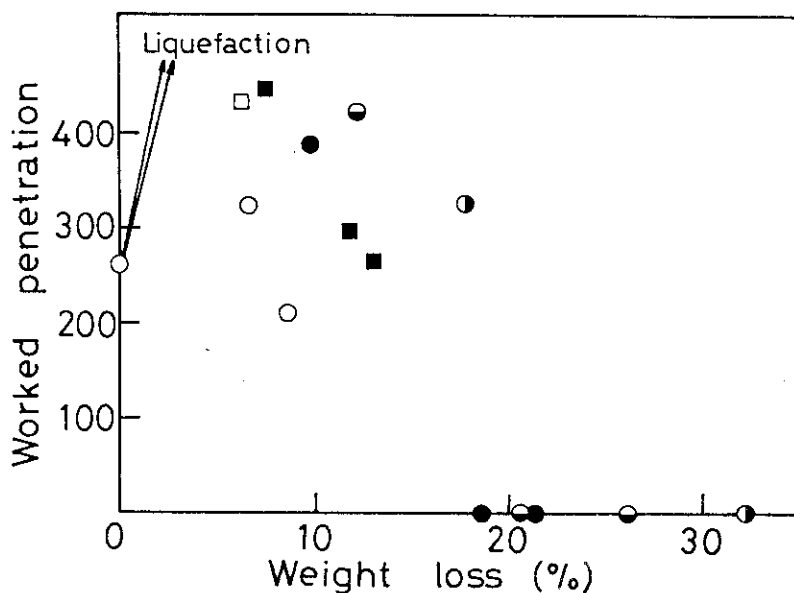


図 23 APL-700 グリースの重量減少とちょう度の関係
 ○ 125 °C 熱劣化, ● 150 °C 熱劣化, ◐ 175 °C 熱劣化,
 ● 200 °C 熱劣化, □ 125 °C 同時劣化, ■ 150 °C 同時劣化.

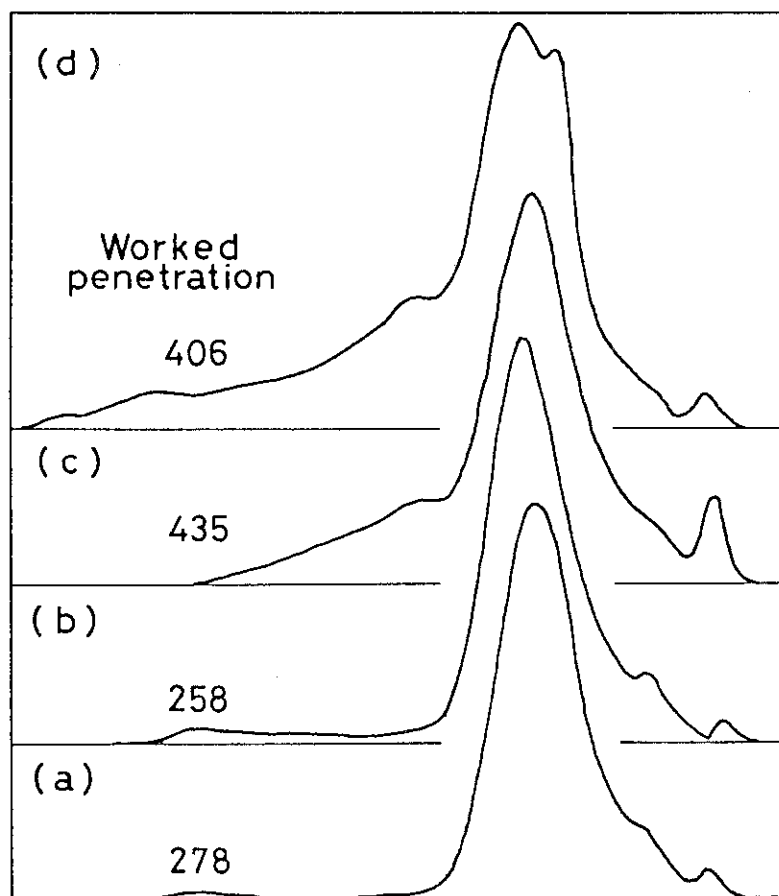


図 24 PYRONOC 2 グリースの基油の分子量分布の変化
 (a) オリジナル, (b) 熱劣化 150 °C, 720 h, (c) 同時劣化 150 °C, 370 h
 (2.5 MGy), (d) 同時劣化 150 °C, 535 h (3.6 MGy).

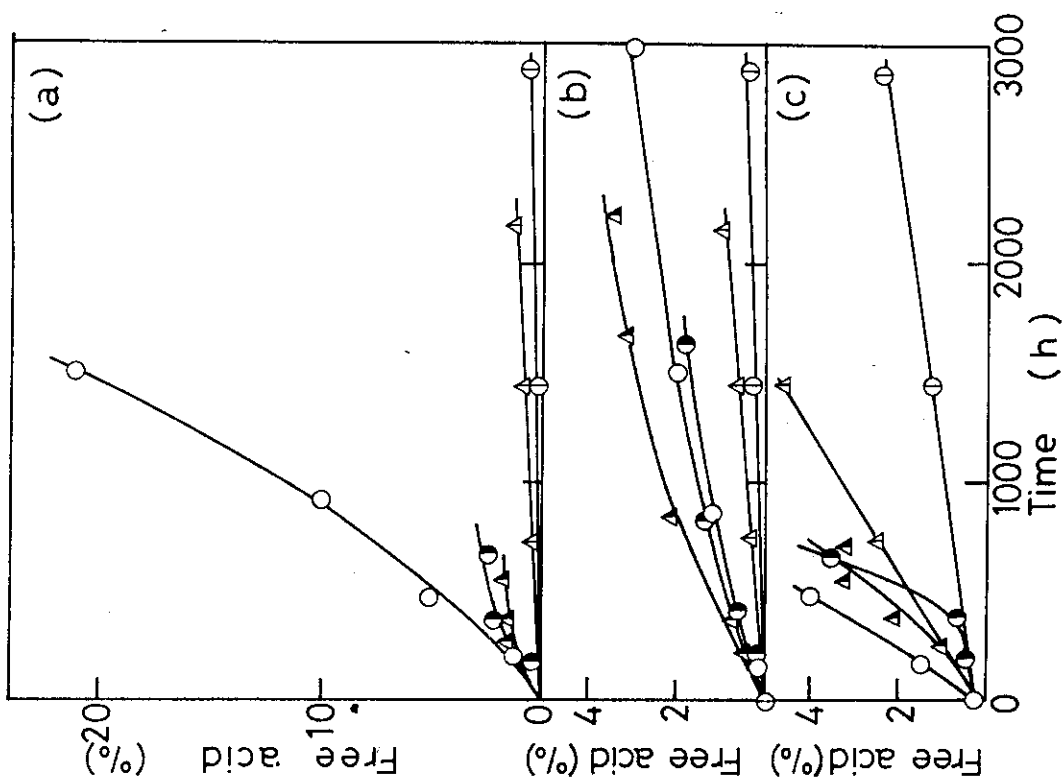


図 26 グリセールの各種試験による遊離酸 (%) の変化
 (a) PYRONOC 2, (b) RG-42-2, (c) APL-700.
 ○ 放射線照射, ⊙ 125 °C 熱劣化, ● 125 °C 同時劣化
 ▲ 150 °C 熱劣化, ▲ 150 °C 同時劣化.

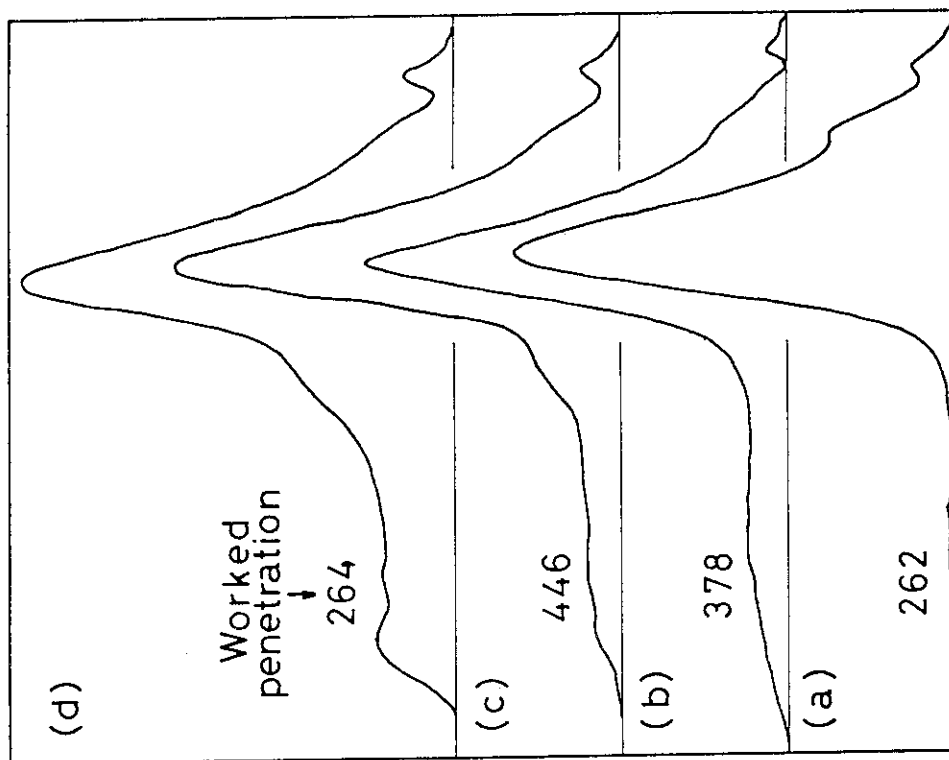


図 25 APL-700 グリセールの基油の分子量分布の変化
 (a) オリジナル, (b) 熱劣化 150 °C, 720 h, (c) 同時劣化 150 °C, 370 h (2.5 MGy), (d) 同時劣化 150 °C, 702 h (4.7 MGy).