

JAERI-M
90-204

ガスケット・シール材としての超高分子
量ポリエチレンおよびポリエーテルエー
テルケトンの耐放射線性

1990年11月

瀬口 忠男・中吉 直隆・小池 通裕*

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, 1990

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

ガスケット・シール材としての超高分子量ポリエチレン
およびポリエーテルエーテルケトンの耐放射線性

日本原子力研究所高崎研究所開発部
瀬口 忠男・中吉 直隆⁺・小池 通裕^{*}

(1990年10月23日受理)

高放射能溶液の配管系（バルブ等）に使用するガスケット・シール材として、超高分子量ポリエチレン（NL-W）とポリエーテルエーテルケトン（PEEK-450G）の耐放射線性を試験した。空气中、酸素加圧下、ならびに3Nおよび10Nの硝酸溶液中で⁶⁰Co- γ 線を照射し、引張り強度試験、曲げ強度試験および硬度試験を行い、材料特性の変化とシール性を測定した。その結果、NL-Wは集積線量3.2MGy程度までは室温での空气中および硝酸溶液中での放射線劣化の程度はわずかであり、十分なシール性を有していることが認められた。しかし、酸素加圧下では、劣化が大きくなるので、空气中低線量率照射では劣化がより進行すると推定される。一方、PEEK-450Gはいずれの条件でも劣化はきわめて少なく、優れた耐放射線性を有しているが、高濃度で高温の硝酸中では劣化することがわかった。

Radiation Resistance of Ultra High Molecular
Weight Polyethylene and Polyetheretherketone
as Materials for Gasket and Sealing

Tadao SEGUCHI, Naotaka NAKAGIRI⁺ and Michihiro KOIKE^{*}

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

(Received October 23, 1990)

Radiation resistance of ultra high molecular weight polyethylene (NL-W) and polyetheretherketone (PEEK-450G) was tested to select the gasket and sealing materials used in the piping and valve for high level radioactive liquid in reprocessing of nuclear fuel. The tensile, bending, hardness, and seal tests were carried out after ⁶⁰Co- γ -ray irradiation in air, in oxygen under pressure, and in nitric acid of 3N and 10N at room temperature. For NL-W, the degradation was small until 3.2 MGy by the irradiation in air and in nitric acid, then the sealing was maintained. However, the degradation was observed by the irradiation in oxygen under pressure, then, the physical properties and sealing would be loosed gradually with dose in air at very low dose rate irradiation. For PEEK-450G, the radiation degradation was very small in the these irradiation conditions, but it was observed to degradate in the case of high temperature in high concentration of nitric acid.

Keywords : UHM-PE, PEEK, γ -irradiation, Gasket, Sealing, Nitric Acid,
Tensile Test

+ Department of Research

* JGC. Corpration

目 次

1. まえがき	1
2. 実験方法	1
2.1 試料および試料の調整	1
2.2 放射線照射	2
2.2.1 線源	2
2.2.2 照射方法	2
2.3 硝酸溶液中での加熱処理	2
2.4 測定	2
2.4.1 シール性試験	2
2.4.2 物性試験	2
3. 試験結果と考察	3
3.1 シール性試験	3
3.2 物性試験	4
3.2.1 超高分子量ポリエチレン (NL-W)	4
3.2.2 ポリエーテルエーテルケトン (PEEK-450G)	5
4. まとめ	6
5. あとがき	6
謝 辞	7
文 献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Specimen	1
2.2 γ -ray irradiation	2
2.2.1 ^{60}Co source	2
2.2.2 Irradiation method	2
2.3 Soaking and heating treatment in nitric acid bath after irradiation	2
2.4 Measurement	2
2.4.1 Sealing tests	2
2.4.2 Physical tests	2
3. Experimental results and discussion	3
3.1 Sealing test	3
3.2 Physical test	4
3.2.1 Ultra High Molecular Weight Polyethylene (NL-W)	4
3.2.2 Polyetheretherketone (PEEK-450G)	5
4. Conclusion	6
5. Postscript	6
Acknowledgement	7
References	7

1. ま え が き

ポリエチレンは分子量が大きくなると、耐屈曲性が向上するが、熔融度が著しく増大するために加工性に問題がでてくる。分子量が 1×10^8 程度の超高分子量ポリエチレンは1970年代に開発されていたが、この加工の難しさのために材料としての適用が遅れてきた。

最近の高性能材料の要求と加工技術の進展により、超高分子量ポリエチレンが見直され原子原子力施設に使用する材料としての可能性が検討されるようになってきた⁽¹⁾。通常のポリエチレンは、もともと電気特性に優れていることその他、不純物が少ないために放射化が少なく、かつ使用後は焼却処理が可能である等の利点があった。しかし、熱や放射線にさほどの耐久性がなく、また、有機溶剤に犯されるという弱点がみられた。ところが、超高分子量ポリエチレンは、有機溶剤への溶解度が極めて低く、酸やアルカリにも高い耐久性があることがわかり、原子燃料などの再処理工程のシール材料として期待されるようになってきた。

これまで、普通のポリエチレンについての耐放射線性については、多くのデータが蓄積されてきたが、超高分子量ポリエチレンに関しては、研究例が極めて少なく^(2,3)、耐放射線性を評価できるデータはほとんど無いという現状である。

本研究では、超高分子量ポリエチレンの耐放射線を検討すると共に、再処理施設等の高放射能溶液工程のガスケット、シール材として適用する場合を考慮して、硝酸中での放射線劣化についても検討した。また、これと比較するためにポリエーテルエーテルケトン（PEEK）の樹脂について、同様に硝酸溶液中での耐放射線性を検討した。

2. 実 験 方 法

再処理施設の一般的条件として、硝酸溶液（3N～10N）、温度（30℃～80℃）の環境が想定されるので、この環境を模擬した実験を行った。

2.1 試料および試料の調整

実験に使用した試料は、三井石油化学製の超高分子量ポリエチレン（UHM-PE）と英国ICI製のポリエーテルエーテルケトン（PEEK）である。それらの商品名と機械的特性値をTable 1に示す。これらの試料は、曲げ試験、引張り試験、硬度試験および気密性試験に適する形状に成形した（Fig.1）。

1. ま え が き

ポリエチレンは分子量が大きくなると、耐屈曲性が向上するが、熔融度が著しく増大するために加工性に問題がでてくる。分子量が 1×10^8 程度の超高分子量ポリエチレンは1970年代に開発されていたが、この加工の難しさのために材料としての適用が遅れてきた。

最近の高性能材料の要求と加工技術の進展により、超高分子量ポリエチレンが見直され原子原子力施設に使用する材料としての可能性が検討されるようになってきた⁽¹⁾。通常のポリエチレンは、もともと電気特性に優れていることその他、不純物が少ないために放射化が少なく、かつ使用後は焼却処理が可能である等の利点があった。しかし、熱や放射線にさほどの耐久性がなく、また、有機溶剤に犯されるという弱点がみられた。ところが、超高分子量ポリエチレンは、有機溶剤への溶解度が極めて低く、酸やアルカリにも高い耐久性があることがわかり、原子燃料などの再処理工程のシール材料として期待されるようになってきた。

これまで、普通のポリエチレンについての耐放射線性については、多くのデータが蓄積されてきたが、超高分子量ポリエチレンに関しては、研究例が極めて少なく^(2,3)、耐放射線性を評価できるデータはほとんど無いという現状である。

本研究では、超高分子量ポリエチレンの耐放射線を検討すると共に、再処理施設等の高放射能溶液工程のガスケット、シール材として適用する場合を考慮して、硝酸中での放射線劣化についても検討した。また、これと比較するためにポリエーテルエーテルケトン（PEEK）の樹脂について、同様に硝酸溶液中での耐放射線性を検討した。

2. 実 験 方 法

再処理施設の一般的条件として、硝酸溶液（3N～10N）、温度（30℃～80℃）の環境が想定されるので、この環境を模擬した実験を行った。

2.1 試料および試料の調整

実験に使用した試料は、三井石油化学製の超高分子量ポリエチレン（UHM-PE）と英国ICI製のポリエーテルエーテルケトン（PEEK）である。それらの商品名と機械的特性値をTable 1に示す。これらの試料は、曲げ試験、引張り試験、硬度試験および気密性試験に適する形状に成形した（Fig.1）。

2.2 放射線照射

2.2.1 線源

照射は、日本原子力研究所高崎研究所のコバルト棟第2照射室の $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線で行った。線源の量は $8 \times 10^{15}\text{Bq}$ (約 $2 \times 10^5\text{Ci}$)であり、これを2mに配列した板状線源として用いた。

2.2.2 照射方法

試料は、硝酸溶液中、大気中、酸素加圧下で、いずれも室温で照射した。それぞれの照射時の試料の配置をFig. 2およびPhoto.1に示す。なお、硝酸溶液の濃度は3規定(3N)および10規定(10N)とし、酸素加圧下照射時の酸素は0.5 MPa (約5気圧)とした。 γ 線の線量は、それぞれの試料の照射位置における線量率をアラニン線量計⁽⁴⁾で求め、照射時間を積算して求めた。その線量率と各試料の線量をTable 2に示す。

2.3 硝酸溶液中での加熱処理

大気中及び酸素加圧下で照射した試料の1部は3Nの硝酸中に浸漬し、100℃で10時間加熱処理を行った。

2.4 測定

照射後の試料は、シール性試験(水没式漏洩試験と加熱サイクル後の漏洩試験)と物性試験(引張り、曲げの力学的特性、硬度試験及び溶媒浸漬によるゲル化、膨潤特性)を行った。

2.4.1 シール性試験

(1) 漏洩試験

試料を照射時間毎に取り出し、試験容器(モジュール)内部の硝酸を抜き出した後、 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の圧縮空気を封入して水槽中に入れ、容器からの発泡の有無を調べた。その方法をPhoto.2に示す。

(2) 加熱試験

照射後にモジュール内に5Nの硝酸を取り入れ、リボンヒーターを用いて50℃～100℃の熱サイクルを与え(1)と同じ方法で発泡の有無を調べた。その方法をPhoto.3に示す。

2.4.2 物性試験

(1) 引張り試験

照射後のNL-WはASTM-D 638に準拠し、オリエンティック^(株)製造のテンシロン万能試験機を用いて測定した。引張り速度は $1.0\text{mm}/\text{min}$ とし試験温度は22.5℃であった。測定項目は、破断強度および破断伸びとし、各試料について2個の試験片を測定し、その平均値を求めた。

(2) 曲げ試験

照射後のNL-WおよびPEEK-450Gは、JIS-K 7203に準拠し上記のテンシロン万能試験機を用いて測定した。曲げ速度は、1.5 mm/minとし試験温度は23℃であった。測定項目は曲げ強度および弾性率とし、各試料について3個の試験片を測定し、その平均値を求めた。

(3) 硬度試験

照射後のNL-WおよびPEEK-450Gは、JIS-K 7215に準拠し、上島製作所(株)製シヨウ硬度計を用いてデュロメーターDスケール硬度を測定した。試験温度は22℃であった。測定点数は10点としその平均値を求めた。

(4) 熱キシレン浸漬試験

照射後のNL-Wをキシレン中に浸漬させ140℃(沸点)に加熱して20時間保持した後、100℃の乾燥炉で乾燥させて重量変化を調べた。測定はザルトリウス(株)製電子分析天秤(1702-MP-8型)を用いて行った。

(5) 酸素加圧下照射試料の表面酸化状態

照射を行ったNL-Wの試料を50倍のルーペで観察した。

(6) PEEK樹脂の沸騰硝酸溶液中での煮沸試験

PEEK樹脂を3N, 8N, 12Nの沸騰硝酸溶液中に浸漬させた後の表面状態を外観目視で調べた。

3. 試験結果と考案

3.1 シール性試験

NL-WおよびPEEK-450Gの両試料を3N, 10Nの硝酸溶液中で0.5 MGy, 1.1 MGy, 1.6 MGy, 2.4 MGyの照射を行い各線量毎にモジュールを取り出して内部の硝酸を抜き出した後、0.8 kg/cm²Gの圧縮空気を圧入して漏洩試験を行ったが、Fig. 3に示すようにいずれの線量においても空気の漏洩は認められなかった。ところが、3.2 MGy照射後Fig. 4に示す方法で50℃～100℃の熱サイクルを与えたところ、NL-Wは11.5時間後に漏洩が観察された。PEEK-450Gは50時間後にNL-Wと同じ漏洩試験を行ったが、漏洩は認められなかった。しかし、10N硝酸溶液中照射試料の表面が黄色に変色していた。

以上の結果、NL-Wは常温硝酸溶液中での放射能環境下では3.2 MGy程度の集積線量まではシール性を有することが分かったが、加熱冷却サイクルの条件下ではシール性を得られないことが確認された。しかし、本試験に使用したガスケットはFig. 1に示すようにシール面の小さいガスケットであったので、短時間で漏洩が生じたとも考えられる。したがって、熱サイクルにおけるシール性の評価は、ガスケットの形状別に個々に行う必要があると考える。

(2) 曲げ試験

照射後のNL-WおよびPEEK-450Gは、JIS-K 7203に準拠し上記のテンシロン万能試験機を用いて測定した。曲げ速度は、1.5 mm/minとし試験温度は23℃であった。測定項目は曲げ強度および弾性率とし、各試料について3個の試験片を測定し、その平均値を求めた。

(3) 硬度試験

照射後のNL-WおよびPEEK-450Gは、JIS-K 7215に準拠し、上島製作所(株)製ショウワ硬度計を用いてデュロメーターDスケール硬度を測定した。試験温度は22℃であった。測定点数は10点としその平均値を求めた。

(4) 熱キシレン浸漬試験

照射後のNL-Wをキシレン中に浸漬させ140℃(沸点)に加熱して20時間保持した後、100℃の乾燥炉で乾燥させて重量変化を調べた。測定はザルトリウス(株)製電子分析天秤(1702-MP-8型)を用いて行った。

(5) 酸素加圧下照射試料の表面酸化状態

照射を行ったNL-Wの試料を50倍のルーペで観察した。

(6) PEEK樹脂の沸騰硝酸溶液中での煮沸試験

PEEK樹脂を3N, 8N, 12Nの沸騰硝酸溶液中に浸漬させた後の表面状態を外観目視で調べた。

3. 試験結果と考案

3.1 シール性試験

NL-WおよびPEEK-450Gの両試料を3N, 10Nの硝酸溶液中で0.5 MGy, 1.1 MGy, 1.6 MGy, 2.4 MGyの照射を行い各線量毎にモジュールを取り出して内部の硝酸を抜き出した後、0.8 kg/cm²Gの圧縮空気を圧入して漏洩試験を行ったが、Fig. 3に示すようにいずれの線量においても空気の漏洩は認められなかった。ところが、3.2 MGy照射後Fig. 4に示す方法で50℃～100℃の熱サイクルを与えたところ、NL-Wは11.5時間後に漏洩が観察された。PEEK-450Gは50時間後にNL-Wと同じ漏洩試験を行ったが、漏洩は認められなかった。しかし、10N硝酸溶液中照射試料の表面が黄色に変色していた。

以上の結果、NL-Wは常温硝酸溶液中での放射能環境下では3.2 MGy程度の集積線量まではシール性を有することが分かったが、加熱冷却サイクルの条件下ではシール性を得られないことが確認された。しかし、本試験に使用したガスケットはFig. 1に示すようにシール面の小さいガスケットであったので、短時間で漏洩が生じたとも考えられる。したがって、熱サイクルにおけるシール性の評価は、ガスケットの形状別に個々に行う必要があると考える。

3.2 物性試験

3.2.1 超高分子量ポリエチレン (NL-W)

(1) 空气中照射試験

試料を室温空气中において高線量率で γ 線照射したとき、引張り試験の破断強度、曲げ強度およびモジュラスはいずれも線量と共に著しく増大した。特に線量が1 MGyまでの間に1.5倍強に増大しており、その後は飽和しながら増大した。これらをTable 4～6およびFig.5.1, Fig.6.1, Fig.7.1, Fig.8.1に示す。しかしながら、破断伸びはFig.6.1に示すように急激に低下し、僅か0.6 MGyの照射で初期値の1/15以下になった。一方、硬度はFig.9.1に示すとおり5 MGyまではほとんど変化が認められなかった。また、照射後の沸騰キシレンによる抽出では、Table 9およびFig.12に示すように未照射試料が20%強であったものが線量が1 MGy以上になると5～6%の減少量で安定した。

以上の結果から、この超高分子量ポリエチレンでは、照射とともに主に架橋が進行しているために、分子構造が線状のものから網目構造になり、モジュラスが増大するとともに、破断強度も大きくなっていく。しかし、破断伸びはこの網目の形成によりネッキングが起こらなくなり急激に低下してくると解釈できる。但し、試験片の表面領域では、酸化反応が起こり分子鎖の切断が支配的になっている。沸騰キシレンの抽出量が約6%で定常状態になることを考慮すると、酸化は、試料全体の約6%に相当する表面領域で起こっていることになる。したがって、幅10mm、厚さ6mmの試験片の場合には、表面から0.12mmの深さまでが酸化により分子切断が起こり、その内部では架橋が起こっているものと推定される⁽⁵⁾。

(2) 硝酸溶液中照射試験

空气中照射に比較して硝酸溶液中で照射すると引張り破断強度、曲げ強度及びモジュラスともに増加するが、同じ線量では低い値を示している。これらをTable 4～6及びFig.5.1, Fig.7.1, Fig.8.1に示す。強度は、線量が2.5 MGyまでは増大するものの、その後の上昇傾向は空气中照射試料と同様に飽和している。また、強度、モジュラスともに空气中照射試料に比べて10～20%程低下している。一方、硬度と破断伸びはFig.6.1, Fig.9.1に示すとおり空气中照射と殆ど同じである。

硝酸中照射においては、空气中に比べて劣化が押ええられるが、この原因は試料内部への硝酸溶液の浸透により、ポリエチレンの分子鎖間の架橋が抑制されているためと考えられる。即ち、放射線照射でポリエチレン分子に生成された反応活性種の一部が浸透してきた硝酸分子と反応すると推定される。この反応によって、分子鎖の切断も一部起こると考えられる。これらの結果、線量に対する架橋の数が空气中に比べて約半分になっており、各種の測定値の変化がその分少なくなっていると解釈できる。

(3) 酸素加圧下照射

酸素加圧下で照射した試料は、Fig.5.1, 7.1に示すように破断強度、曲げ強度ともに空气中照射試料と硝酸中照射試料の中間値を示している。しかし、1 MGyを境に曲げ強度は減少に転じている。また、モジュラスはFig.8.1のように0.5 MGy前後までは急増し、その後は急減している。一方、硬度と破断伸びは若干低いものの空气中および硝酸中照射試料とほぼ同じ傾

向を示している。また、表面酸化の状態を50倍のルーペで観察したところ、酸化の状態をFig.13に示すように、照射と共にひび割れが激しくなっており、酸化の深さは0.2 mmまで達していた。

酸素加圧下の照射では、酸素がより内部まで供給されるので酸化による分子鎖切断の起こる領域が多くなる。酸化の起こらない領域での架橋は空气中照射の場合と同じである⁽⁵⁾。照射後の沸騰キシレン抽出による重量変化から酸化の領域を求めると、全体の約25%であり、試料表面から0.5 mmとなる。しかし、この場合には酸化が進行するにつれて、酸化領域での酸素の拡散速度が低下するので⁽⁶⁾、理論的には酸化領域は線量とともに変化することになると考えられる。

酸化が進行すると、酸化物が蓄積されるので、密度が増大するために、架橋が起こらなくてもモジュラスは著しく増大するが、分子鎖切断により強度が低下するので、ある線量(0.5 MGy)以上になるとモジュラスは低下に転ずるものと考えられる。

酸素加圧下照射は空气中で低線量率長時間の照射を模擬したものであり、本実験条件である酸素圧0.5 MPaで線量率5 kGy/hは空气中で200 Gy/hで照射した場合の劣化に相当する。したがって、実使用環境がこれより低い線量率の場合には、さらに酸化領域が拡大するので劣化はより進行すると考えなければならないであろう。

(4) 照射試料の硝酸溶液浸漬

空气中照射試料と酸素加圧下照射試料を、100℃で3 Nの硝酸溶液中に10時間浸漬させた後、室温において機械的特性を調べたところ、引張り破断強度と曲げ強度およびモジュラスは約20%の低下が認められ、破断伸びは若干高い値を示した。これらを、Table 5, Table 7およびFig.6.2, Fig.7.2, Fig.8.2, Fig.9.2に示す。

照射後の熱硝酸溶液の浸漬効果は、さほど大きく現れてはいないが、これは架橋領域の特性が短時間の熱硝酸には影響を受けないことによるものと考えられる。放射線酸化の領域が拡大されるような条件下で照射された場合には、熱硝酸の効果は著しくなることを考慮しなければならない。

3.2.2 ポリエーテルエーテルケトン (PEEK-450G)

(1) 硝酸溶液中照射

PEEK 450 Gの γ 線照射における機械特性の測定データはすでに報告されており、10 MGy程度までは大きな変化がないことが確認されている⁽⁷⁾。本試験では硝酸溶液中で照射することによる物性変化を試験したが、これらの結果をTable 8およびFig.10, 11に示す。モジュラスおよび硬度は4.6 MGyまではほとんど変化が無く、室温においては3 N硝酸中での照射では殆ど影響されないことが確認された。

(2) 耐硝酸性試験

シール性試験に用いた10 N硝酸溶液中照射試料は変色していた。このため、未照射試料を3 N, 8 N, 12 Nの沸騰硝酸溶液中に浸漬させ、外観、形状および靱性の変化を調べた。12 N硝酸溶液中に浸漬させた試料を48時間後に取り出したところ、海線状になっており、石灰質状に脆化していた。また、8 Nに96時間浸漬させた試料は、黄変色していたが、外観状の変化は認

められなかった。しかし、この試料をわずかに折り曲げたところ簡単に破損した。3 Nに浸漬させた試料については、250時間経過後においても外観上および脆性の変化は認められなかった。

以上の結果から、PEEK樹脂は3 N程度の硝酸溶液中では放射線が照射されても高い耐久性を示すが、高濃度高温硝酸溶液下では比較的短期間で劣化することが確認された。

4. ま と め

本試験では、超高分子量ポリエチレン(UHM-PE)とポリエーテルエーテルケトン(PEEK)が核燃料再処理施設等の配管(バルブ等)のガスケット材料として適用できるか否かを調べるために、高放射線環境下の硝酸溶液中での劣化をシール特性および力学的特性(物性試験)から評価した。UHM-PEは、室温大気圧では3 N程度の硝酸溶液中では4 MGyの γ 線照射後において、シール性は十分に保持されていたが、その後に熱サイクル試験を行うと、シール性が失われることが見いだされた。物性試験からは照射によって、強度およびモジュラスが増大し、伸びが減少しているが、硬さは殆ど変化をしていない。また、硝酸溶液中での照射効果が空気中あるいは酸素加圧下照射に比べて少なくなっていたが、これは酸化が押さえられること、および硝酸で架橋反応が抑制されるためと考えられた。これらの物性値の変化がある値を越えるとシール性が失われることになる。実使用環境のように放射線の線量率が低い条件では、硝酸溶液に溶存する酸素が放射線酸化を誘起し、酸素加圧下での照射と同様の劣化を与えると推定される。そのような酸化劣化を考慮すると、硝酸溶液中におけるUHM-PEの耐放射線性は0.5 MGyが上限となるであろう。また、硝酸の濃度が5 N以上で且つ温度が100℃程度と高い場合には、放射線照射が伴わなくても、除々に分解反応を起こし、シール性が失われていくものと推定される。

一方、PEEKは放射線酸化が起こる条件でも10 MGyの耐放射線性が確認されているが、3 N硝酸中での照射および照射後の3 N硝酸溶液熱サイクル処理ではシール性は変わらず10 MGy程度の放射線と3 N硝酸の複合劣化に十分耐えるものと推定される。しかし、8 N以上の高濃度沸騰硝酸では著るしく劣化するので、そのような環境で使用する場合には耐硝酸性を十分に考慮する必要がある。

5. あとがき

本試験は、核燃料再処理施設の高放射能溶液工程に使用するバルブのガスケット材として、耐放射線性の比較的優れたNL-WとPEEKを選定し、硝酸中照射でのシール性および物性値を調べたものである。

試験の結果、常温硝酸溶液中の照射環境では十分なシール性を有するものの、硝酸濃度や温度条件が厳しくなると、材料そのものに起因する劣化が起こり、シール性が損なわれることが分かった。また、NL-Wは、酸素加圧下での照射により劣化することが明らかになるなど、

められなかった。しかし、この試料をわずかに折り曲げたところ簡単に破損した。3 Nに浸漬させた試料については、250時間経過後においても外観上および脆性の変化は認められなかった。

以上の結果から、PEEK樹脂は3 N程度の硝酸溶液中では放射線が照射されても高い耐久性を示すが、高濃度高温硝酸溶液下では比較的短期間で劣化することが確認された。

4. ま と め

本試験では、超高分子量ポリエチレン(UHM-PE)とポリエーテルエーテルケトン(PEEK)が核燃料再処理施設等の配管(バルブ等)のガスケット材料として適用できるか否かを調べるために、高放射線環境下の硝酸溶液中での劣化をシール特性および力学的特性(物性試験)から評価した。UHM-PEは、室温大気圧では3 N程度の硝酸溶液中では4 MGyの γ 線照射後において、シール性は十分に保持されていたが、その後に熱サイクル試験を行うと、シール性が失われることが見いだされた。物性試験からは照射によって、強度およびモジュラスが増大し、伸びが減少しているが、硬さは殆ど変化をしていない。また、硝酸溶液中での照射効果が空気中あるいは酸素加圧下照射に比べて少なくなっていたが、これは酸化が押さえられること、および硝酸で架橋反応が抑制されるためと考えられた。これらの物性値の変化がある値を越えるとシール性が失われることになる。実使用環境のように放射線の線量率が低い条件では、硝酸溶液に溶存する酸素が放射線酸化を誘起し、酸素加圧下での照射と同様の劣化を与えると推定される。そのような酸化劣化を考慮すると、硝酸溶液中におけるUHM-PEの耐放射線性は0.5 MGyが上限となるであろう。また、硝酸の濃度が5 N以上で且つ温度が100℃程度と高い場合には、放射線照射が伴わなくても、除々に分解反応を起こし、シール性が失われていくものと推定される。

一方、PEEKは放射線酸化が起こる条件でも10 MGyの耐放射線性が確認されているが、3 N硝酸中での照射および照射後の3 N硝酸溶液熱サイクル処理ではシール性は変わらず10 MGy程度の放射線と3 N硝酸の複合劣化に十分耐えるものと推定される。しかし、8 N以上の高濃度沸騰硝酸では著しく劣化するので、そのような環境で使用する場合には耐硝酸性を十分に考慮する必要がある。

5. あ と が き

本試験は、核燃料再処理施設の高放射能溶液工程に使用するバルブのガスケット材として、耐放射線性の比較的優れたNL-WとPEEKを選定し、硝酸中照射でのシール性および物性値を調べたものである。

試験の結果、常温硝酸溶液中の照射環境では十分なシール性を有するものの、硝酸濃度や温度条件が厳しくなると、材料そのものに起因する劣化が起こり、シール性が損なわれることが分かった。また、NL-Wは、酸素加圧下での照射により劣化することが明らかになるなど、

められなかった。しかし、この試料をわずかに折り曲げたところ簡単に破損した。3 Nに浸漬させた試料については、250時間経過後においても外観上および脆性の変化は認められなかった。

以上の結果から、PEEK樹脂は3 N程度の硝酸溶液中では放射線が照射されても高い耐久性を示すが、高濃度高温硝酸溶液下では比較的短時間で劣化することが確認された。

4. ま と め

本試験では、超高分子量ポリエチレン(UHM-PE)とポリエーテルエーテルケトン(PEEK)が核燃料再処理施設等の配管(バルブ等)のガスケット材料として適用できるか否かを調べるために、高放射線環境下の硝酸溶液中での劣化をシール特性および力学的特性(物性試験)から評価した。UHM-PEは、室温大気圧では3 N程度の硝酸溶液中では4 MGyの γ 線照射後において、シール性は十分に保持されていたが、その後に熱サイクル試験を行うと、シール性が失われることが見いだされた。物性試験からは照射によって、強度およびモジュラスが増大し、伸びが減少しているが、硬さは殆ど変化をしていない。また、硝酸溶液中での照射効果が空気中あるいは酸素加圧下照射に比べて少なくなっていたが、これは酸化が押さえられること、および硝酸で架橋反応が抑制されるためと考えられた。これらの物性値の変化がある値を越えるとシール性が失われることになる。実使用環境のように放射線の線量率が低い条件では、硝酸溶液に溶存する酸素が放射線酸化を誘起し、酸素加圧下での照射と同様の劣化を与えると推定される。そのような酸化劣化を考慮すると、硝酸溶液中におけるUHM-PEの耐放射線性は0.5 MGyが上限となるであろう。また、硝酸の濃度が5 N以上で且つ温度が100℃程度と高い場合には、放射線照射が伴わなくても、除々に分解反応を起こし、シール性が失われていくものと推定される。

一方、PEEKは放射線酸化が起こる条件でも10 MGyの耐放射線性が確認されているが、3 N硝酸中での照射および照射後の3 N硝酸溶液熱サイクル処理ではシール性は変わらず10 MGy程度の放射線と3 N硝酸の複合劣化に十分耐えるものと推定される。しかし、8 N以上の高濃度沸騰硝酸では著しく劣化するので、そのような環境で使用する場合には耐硝酸性を十分に考慮する必要がある。

5. あ と が き

本試験は、核燃料再処理施設の高放射能溶液工程に使用するバルブのガスケット材として、耐放射線性の比較的優れたNL-WとPEEKを選定し、硝酸中照射でのシール性および物性値を調べたものである。

試験の結果、常温硝酸溶液中の照射環境では十分なシール性を有するものの、硝酸濃度や温度条件が厳しくなると、材料そのものに起因する劣化が起こり、シール性が損なわれることが分かった。また、NL-Wは、酸素加圧下での照射により劣化することが明らかになるなど、

高放射能溶液中の複合環境で長期にわたって安全に使用するためには品質の改良と使用条件（ガスケット形状等）の工夫が必要であることがわかった。今後は、低線量率で長時間照射し、実機環境に近い状態での耐放射線性を調査するなど、原子力施設の様々な環境に適用できるガスケットを見極めるべく評価を深めていきたいと考えている。

謝 辞

本試験の実施にあたり、有益な助言を戴いた佐藤章一研究部長、研究部宮田定次郎主任研究員および開発部貴家恒男副主任研究員に御礼申し上げます。また、照射試験に御協力戴いた照射施設課の方々に感謝する。

文 献

- (1) R. Hikmet, P. J. Lemstra, and A. Keller, *Collid & Polymer Sci.*, 265, 185 (1987)
- (2) P.G. Klein, D.W. Woods, and I.M. Ward, *J. Polym. Sci., B. Polym, Phys.* 25, 1359 (1987)
- (3) D. J. Dijkstra and A. J. Pennings, *Polymer Bulletin* 17, 507 (1987)
- (4) T. Kojima, R. Tanaka, Y. Morita, and T. Seguchi, *Appl. Radiat. Isot.*, 37, 517 (1986)
- (5) T. Seguchi, et al., *Radiat. Phys. Chem.* 17, 195 (1981)
- (6) T. Seguchi, and Y. Yamamoto, JAERI-report 1299 (1986)
- (7) T. Sasuga and M. Hagiwara, *Polymer*, 28, 1915 (1987)

高放射能溶液中の複合環境で長期にわたって安全に使用するためには品質の改良と使用条件（ガスケット形状等）の工夫が必要であることがわかった。今後は、低線量率で長時間照射し、実機環境に近い状態での耐放射線性を調査するなど、原子力施設の様々な環境に適用できるガスケットを見極めるべく評価を深めていきたいと考えている。

謝 辞

本試験の実施にあたり、有益な助言を戴いた佐藤章一研究部長、研究部宮田定次郎主任研究員および開発部貴家恒男副主任研究員に御礼申し上げます。また、照射試験に御協力戴いた照射施設課の方々に感謝する。

文 献

- (1) R.Hikmet, P. J. Lemstra, and A. Keller, *Collid & Polymer Sci.*, 265, 185 (1987)
- (2) P.G.Klein, D.W.Woods, and I.M.Ward, *J. Polym. Sci., B. Polym, Phys.* 25, 1359 (1987)
- (3) D. J. Dijkstra and A. J. Pennings, *Polymer Bulletin* 17, 507 (1987)
- (4) T.Kojima, R.Tanaka, Y.Morita, and T.Seguchi, *Appl. Radiat. Isot.*, 37, 517 (1986)
- (5) T. Seguchi, et al., *Radiat. Phys. Chem.* 17, 195 (1981)
- (6) T. Seguchi, and Y. Yamamoto, JAERI-report 1299 (1986)
- (7) T. Sasuga and M. Hagiwara, *Polymer*, 28, 1915 (1987)

高放射能溶液中の複合環境で長期にわたって安全に使用するためには品質の改良と使用条件（ガスケット形状等）の工夫が必要であることがわかった。今後は、低線量率で長時間照射し、実機環境に近い状態での耐放射線性を調査するなど、原子力施設の様々な環境に適用できるガスケットを見極めるべく評価を深めていきたいと考えている。

謝 辞

本試験の実施にあたり、有益な助言を戴いた佐藤章一研究部長、研究部宮田定次郎主任研究員および開発部貴家恒男副主任研究員に御礼申し上げます。また、照射試験に御協力戴いた照射施設課の方々に感謝する。

文 献

- (1) R.Hikmet, P. J. Lemstra, and A. Keller, *Collid & Polymer Sci.*, 265, 185 (1987)
- (2) P.G.Klein, D.W.Woods, and I.M.Ward, *J. Polym. Sci., B. Polym. Phys.* 25, 1359 (1987)
- (3) D. J. Dijkstra and A. J. Pennings, *Polymer Bulletin* 17, 507 (1987)
- (4) T.Kojima, R.Tanaka, Y.Morita, and T.Seguchi, *Appl. Radiat. Isot.*, 37, 517 (1986)
- (5) T.Seguchi, et al., *Radiat. Phys. Chem.* 17, 195 (1981)
- (6) T.Seguchi, and Y.Yamamoto, JAERI-report 1299 (1986)
- (7) T.Sasuga and M.Hagiwara, *Polymer*, 28, 1915 (1987)

Table 1 Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene(NL-W) and Polretheretherketone(PEEK-450G)

Property	NL-W			PEEK-450G		
	ASTM Test method	Unit		ASTM Test method	Unit	
Density	D1505	g/cm ³	0.94	D792	g/cm ³	1.3
Tensile strength	D638	kg/cm ²	450	D638	kg/cm ²	990
Elongation at break	D638	%	450	D638	%	50
Bending strength				D790	kg/cm ²	1450
Bending elastic modulus	D747	kg/cm ²	8000	D790	kg/mm ²	380
Hardness	D2240	-	67(HDD)	D785	-	6(HR)

NL-W ; Formulated by SAKUSHIN CORPORATION

PEEK-450G ; Manufacturd by SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD

Table 2 ⁶⁰Co-γ ray Irradiation Condition for Polyethylene(NL-W) and Polyetheretherketone(PEEK-450G)

Sample	Atmosphere	Dose rate
NL-W and PEEK-450G for tensile test	Nitric acid	1.15×10^5 rad/h (1.15×10^4 Gy/h)
	Oxygen, Air	5.0×10^5 rad/h (5.0×10^3 Gy/h)
NL-W and PEEK-450G for tightness test	Nitric acid	8.0×10^5 rad/h (8.0×10^3 Gy/h)

Table 3 ^{60}Co γ -rays Irradiation Conditions for Polyethylene(NL-W) and Polyetheretherketone(PEEK-450G)

Sample	Irradiation atmosphere	Dose Rate* ³ (kGy/h)	Accumulated Dose (MGy)	
Tensile test	NL-W, PEEK	Nitric acid* ¹	11.5	1.2, 2.4, 3.5, 4.6
	NL-W	Air	5.0	0.59, 1.0, 1.5, 2.5, 3.7, 5.2
	NL-W	Oxygen under pressure * ²	5.0	0.59, 1.0, 1.5
Tightness test	NL-W, PEEK	Nitric acid	8.0	0.5, 1.1, 1.6, 2.4, 3.2

Irradiation temperature ; Room temperature

*1 Nitric acid ; 3N and 10N

*2 Oxygen pressure ; 0.5MPa (5Bar)

*3 Dose rate ; Determined by Alanine dosimeter

Table 4 Tensile Strength and Elongation at Break for NL-W Irradiated in Nitric Acid Bath at 3N, in Air, and in Oxygen under Pressure at Room Temperature

Irradiation condition	Dose (MGy)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
Initial	0	2.15	>160
Air	0.59	2.82	23.5
	1.0	3.0	23
	1.5	3.18	21.6
	2.5	3.36	20.8
	3.7	3.49	20.6
	5.2	3.57	19.2
Oxygen (0.5MPa)	0.59	2.62	23
	1.0	2.73	23.8
	1.5	2.9	22
Nitric acid (3N)	1.2	2.67	27
	2.4	3.12	21.8
	3.5	3.25	22.1
	4.6	3.4	21.2

Table 5 Tensile Strength and Elongation at Break for NL-W Dipping in Nitric Acid Bath at 100°C for 10h after Irradiation in Air and in Oxygen under Pressure at Room Temperature

Irradiation condition	Dose (MGy)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
Initial	0	2.08	>160
Air	0.59	2.5	34.1
	1.0	2.65	27.2
	1.5	2.77	26.6
	2.5	2.9	24.6
	3.7	3.1	23.6
	5.2	3.31	22.8
Oxygen (0.5MPa)	0.59	2.28	32.2
	1.0	2.43	26.6
	1.5	2.51	24.0

Table 6 Strength at Break and Modulus by Bending Test and Hardness for NL-W Irradiated in Nitric Acid Bath at 3N, in Air, and in Oxygen under Pressure at Room Temperature

Irradiation condition	Dose (MGy)	Strength at break (kg/mm ²)	Modulus (kg/mm ²)	Hardness (HDD)
Initial	0	2.34	89.6	69.9
Nitric acid (3N)	1.2	2.63	98.2	72.6
	2.4	3.12	106.8	72.2
	3.5	4.06	134.4	70.6
	4.6	4.27	137.7	71.2
Air	0.59	3.31	135.3	67.7
	1.0	3.66	153.7	68.0
	1.5	3.87	159.1	69.3
	2.5	4.2	168.5	70.0
	3.7	4.39	173.4	70.2
	5.2	4.61	174.3	69.5
Oxygen (0.5MPa)	0.59	3.1	184.1	66.6
	1.0	3.28	146.9	65.9
	1.5	3.26	140.0	67.1

Table 7 Strength at Break and Modulus by Bending Test and Hardness for NL-W Dipping in Nitric Acid Bath at 100°C for 10h after Irradiation in Air and in Oxygen under Pressure at Room Temperature

Irradiation condition	Dose (MGy)	Strength at break (kg/mm ²)	Modulus (kg/mm ²)	Hardness (HDD)
Initial	0	2.24	71.5	67.5
Air	0.59	3.25	147.8	67.8
	1.0	3.38	148.2	69.8
	1.5	3.58	148.6	70.1
	2.5	3.90	148.1	69.9
	3.7	4.05	149.2	69.8
	5.2	4.29	152.7	69.9
Oxygen (0.5MPa)	0.59	2.96	176.5	65.1
	1.0	3.05	134.7	64.6
	1.5	3.01	121.8	65.9

Table 8 Strength at Maximum and Modulus by Bending Test and Hardness for PEEK-450G Irradiated in Nitric Acid Bath at 3N

Irradiation condition	Dose (MGy)	Max strength (kg/mm ²)	Elastic modulus (kg/mm ²)	Hardness (HDD)
Initial	0	17.8	422.8	88.5
Nitric acid (3N)	1.2	18.1	461.6	89.6
	2.4	16.5	457.2	91.0
	3.5	16.8	456.5	90.7
	4.6	17.2	506.2	90.7

Table 9 Weight Changes for NL-W by Dipping in Xylene Bath at 140°C after Irradiation in Air, and in Oxygen

Irradiation condition	Dose (MGy)	Weight before dipping (g)	Weight after dipping (g)	Decrement (%)
Initial	0	0.1406	0.1107	23.54
Air	0.59	0.1359	0.1244	10.82
	1.0	0.1473	0.1322	8.00
	1.5	0.146	0.1366	6.44
	2.5	0.1377	0.1319	4.21
	3.7	0.1405	0.1325	5.69
	5.2	0.1444	0.1367	5.33
Oxygen (0.5Mpa)	0.59	0.1397	0.0994	28.85
	1.0	0.1305	0.099	24.14
	1.5	0.1424	0.1106	22.33

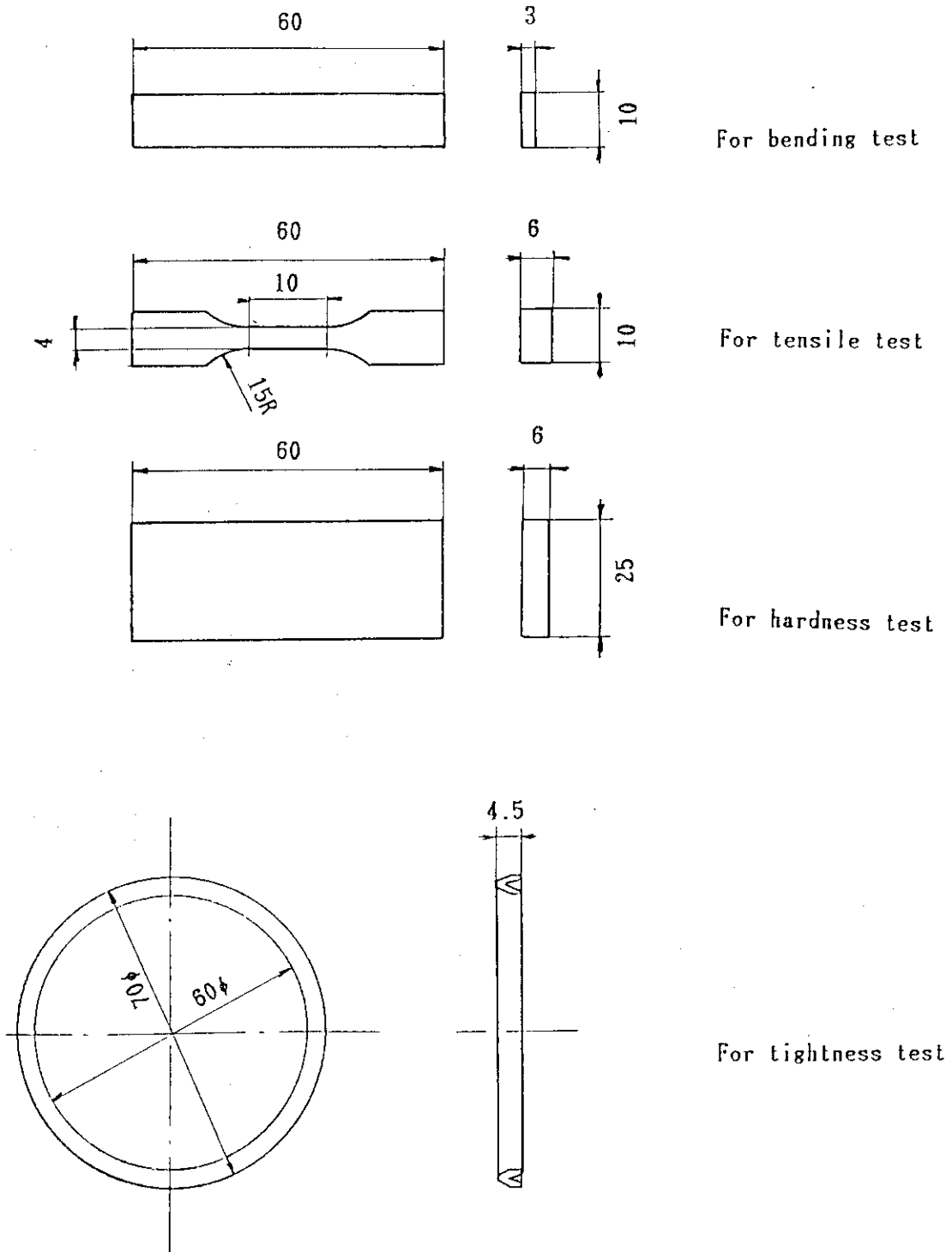


Fig. 1 Shape of specimen for bending test, tensile test, hardness test and tightness test

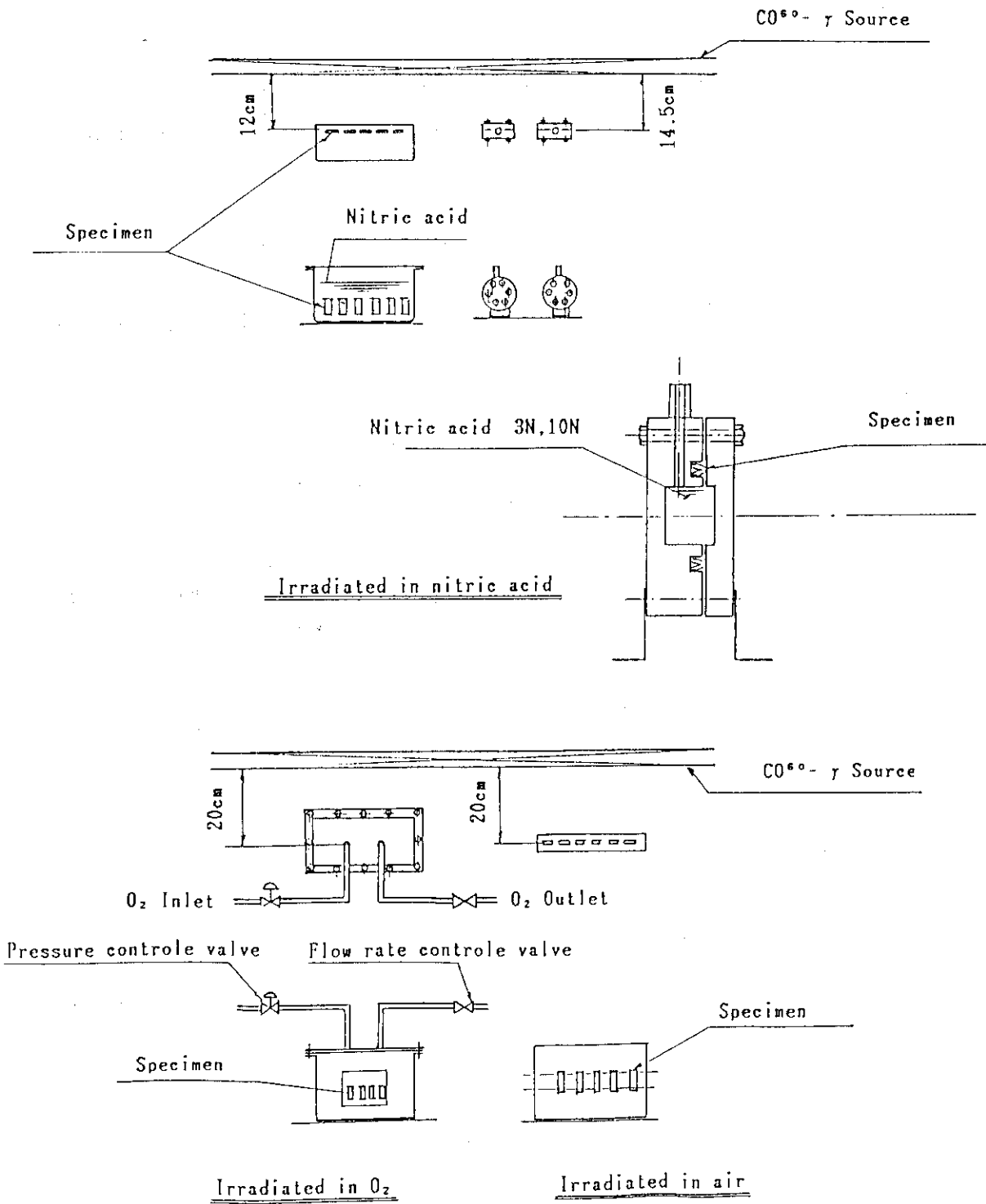


Fig. 2 Arrangement of specimen for ^{60}Co - γ rays in nitric acid, in air, and in oxygen under pressure

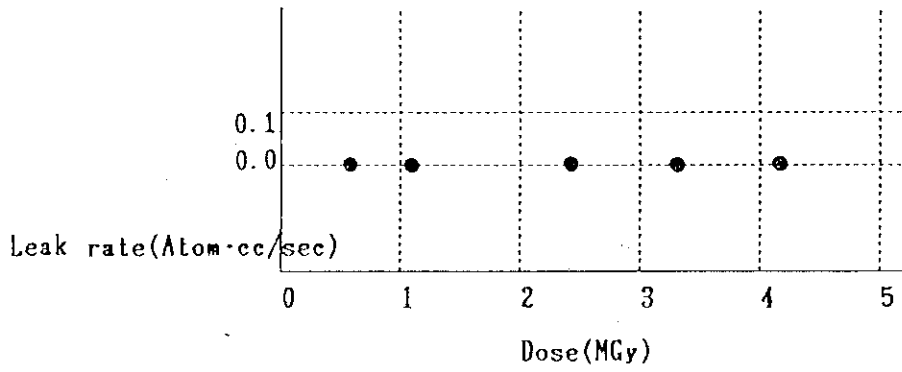


Fig. 3 Air soap leak rate under pressure at $0.8\text{kg/cm}^2\text{G}$ for NL-W and PEEK-450G irradiated in nitric acid of 3N and 10N at room temperature

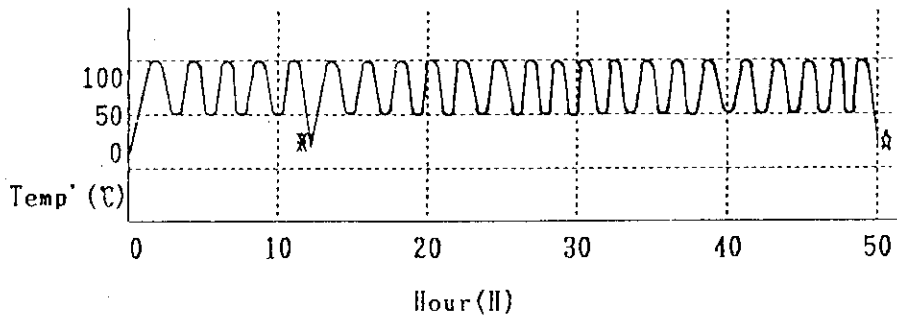


Fig. 4 Thermal cycle test for NL-W, PEEK-450G in nitric acid at 5N

※ NL-W ; Leak at 11.5h.

☆ PEEK ; No leak at 50h.

Both samples were stored under pressure at $0.8\text{kg/cm}^2\text{G}$ after irradiation of 3.2MGy

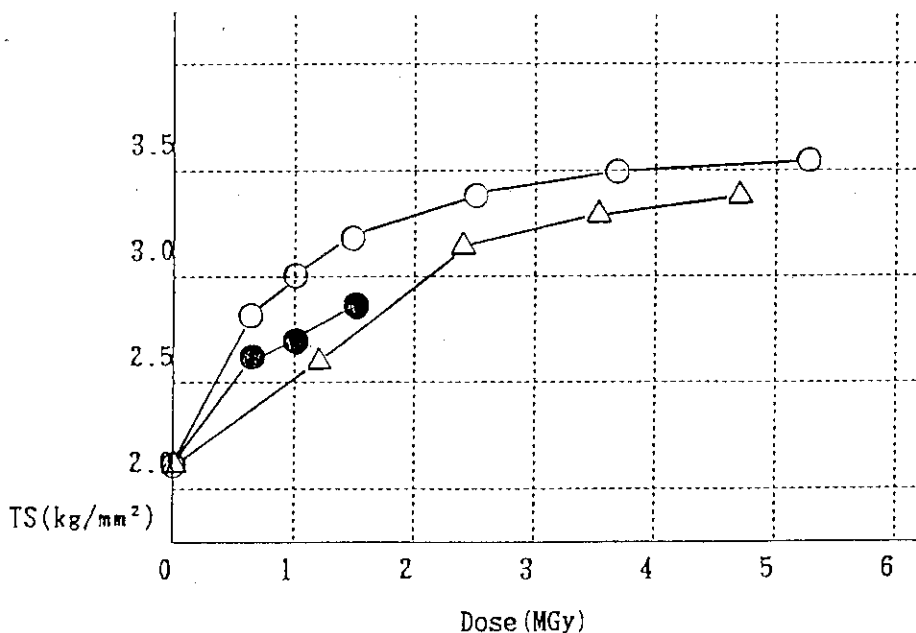


Fig. 5.1 Change of tensile strength(TS) for NL-W irradiated in air(○), in oxygen under pressure at 0.5MPa (●), and in nitric acid at 3N (△)

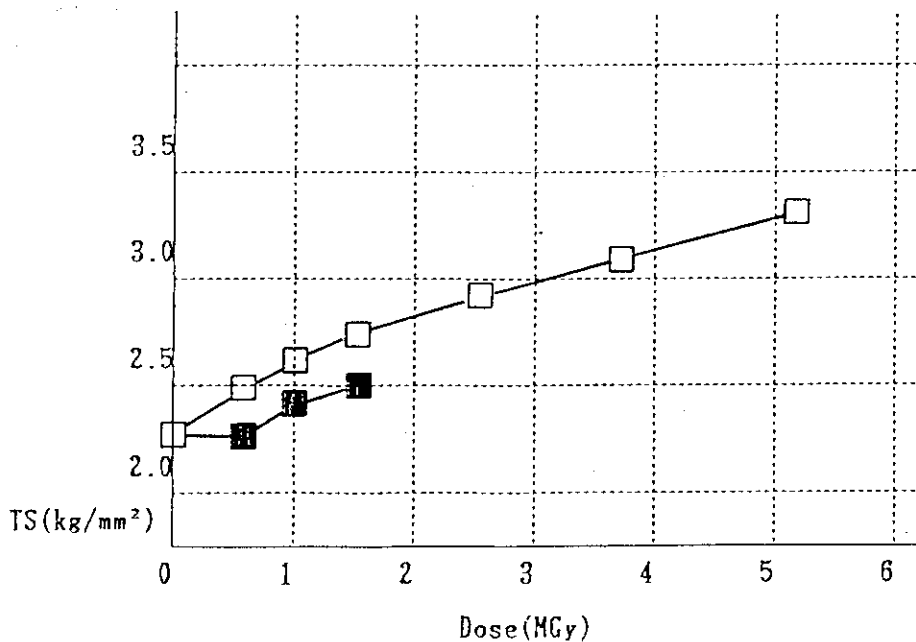


Fig. 5.2 Change of tensile strength(TS) for NL-W dipping in nitric acid bath at 100°C for 10h after irradiation in air (□) and in oxygen under pressure at 0.5MPa(■)

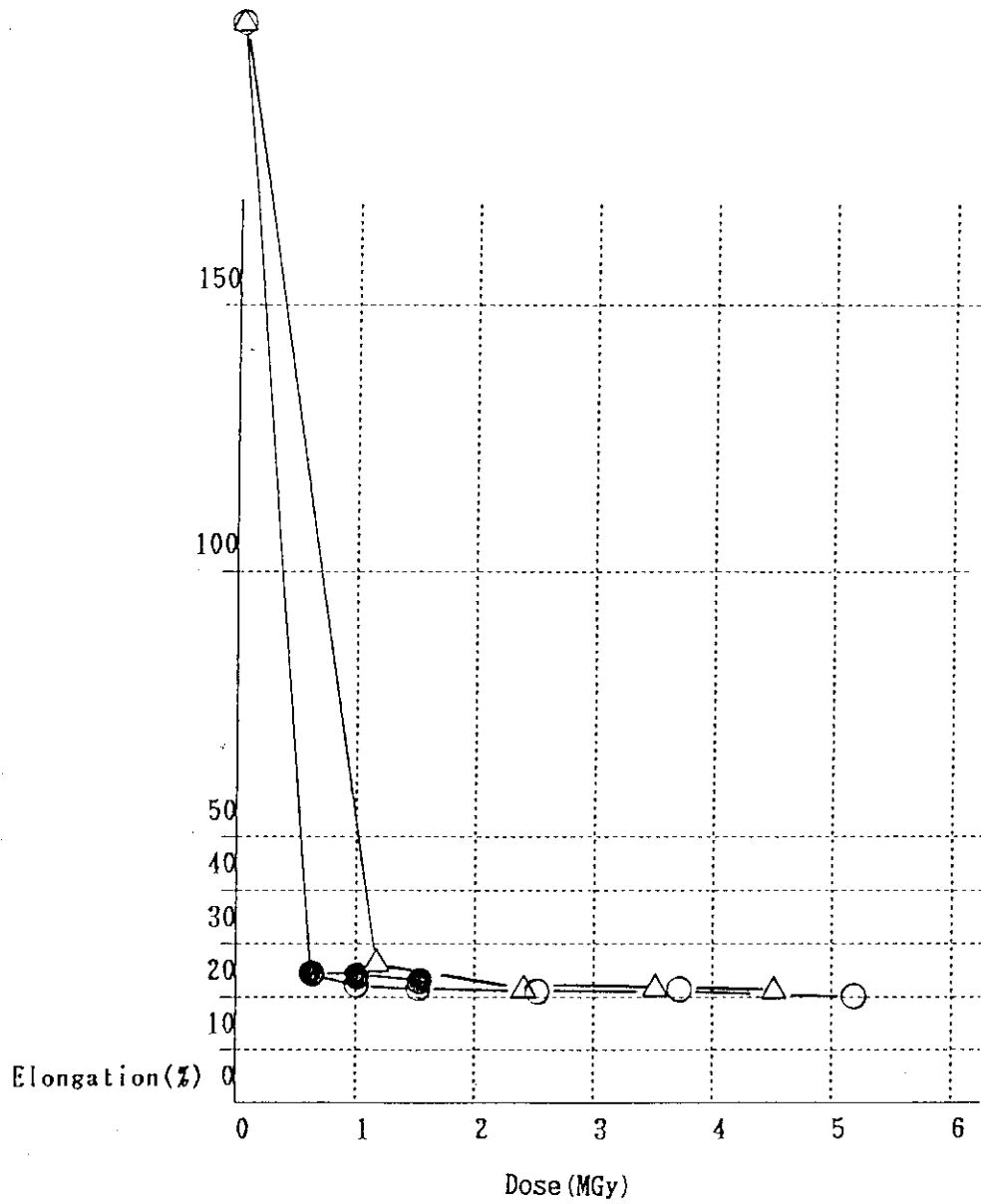


Fig. 6.1 Change of elongation at break for NL-W irradiated in air (○), in oxygen under pressure at 0.5MPa (●), and in nitric acid at 3N (△)

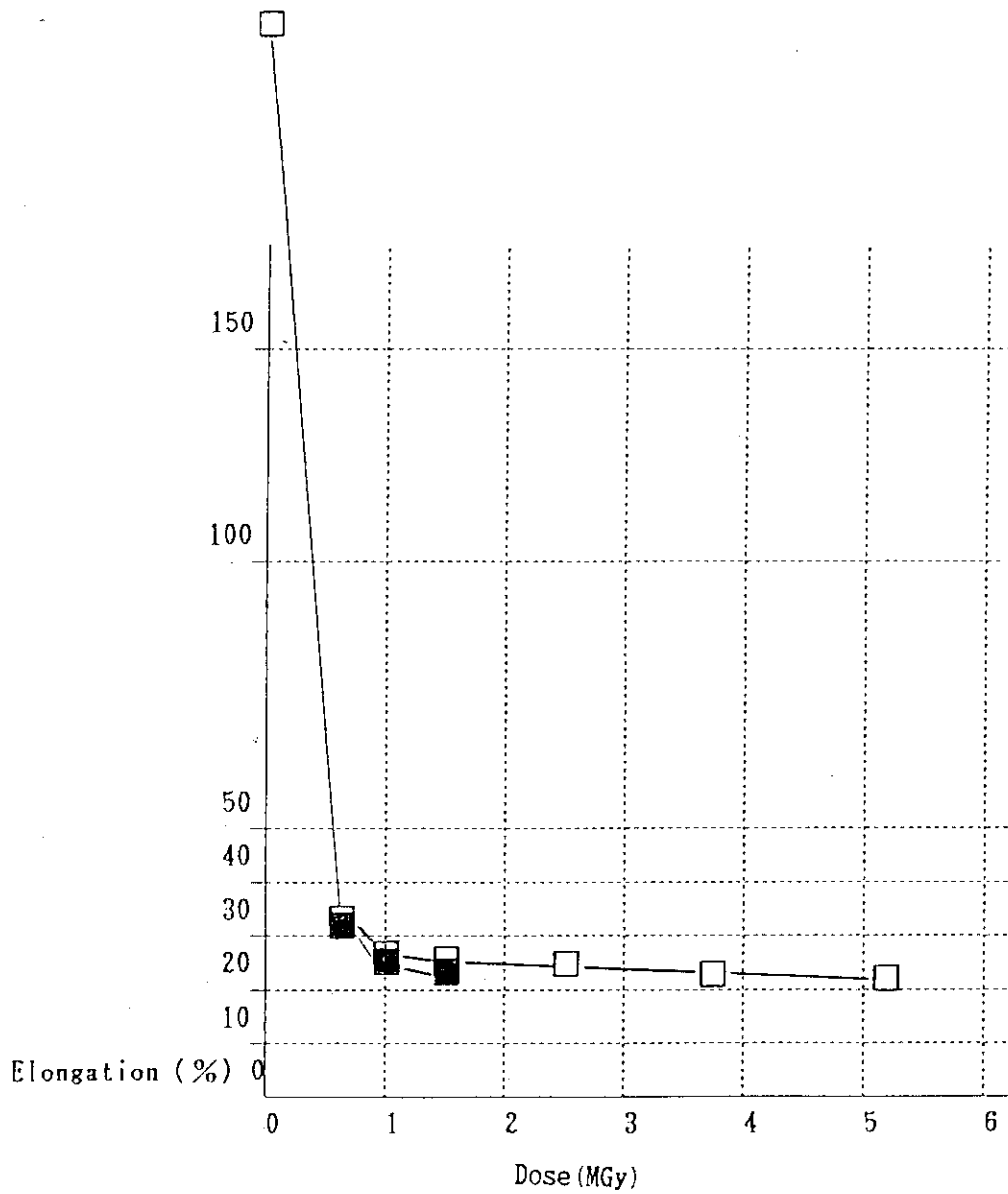


Fig. 6.2 Change of Elongation at break for NL-W dipping in nitric acid bath at 100°C for 10h after irradiation in air (□) and in oxygen under pressure at 0.5MPa (■)

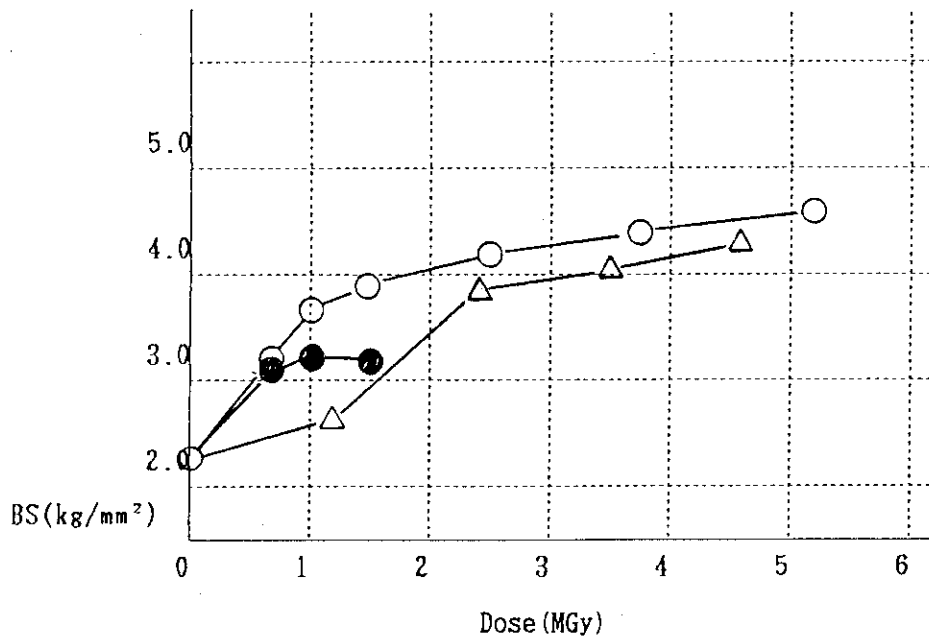


Fig. 7.1 Change of bending strength(BS) for NL-W irradiated in air (○), in oxygen under pressure at 0.5MPa (●), and in nitric acid at 3N (△)

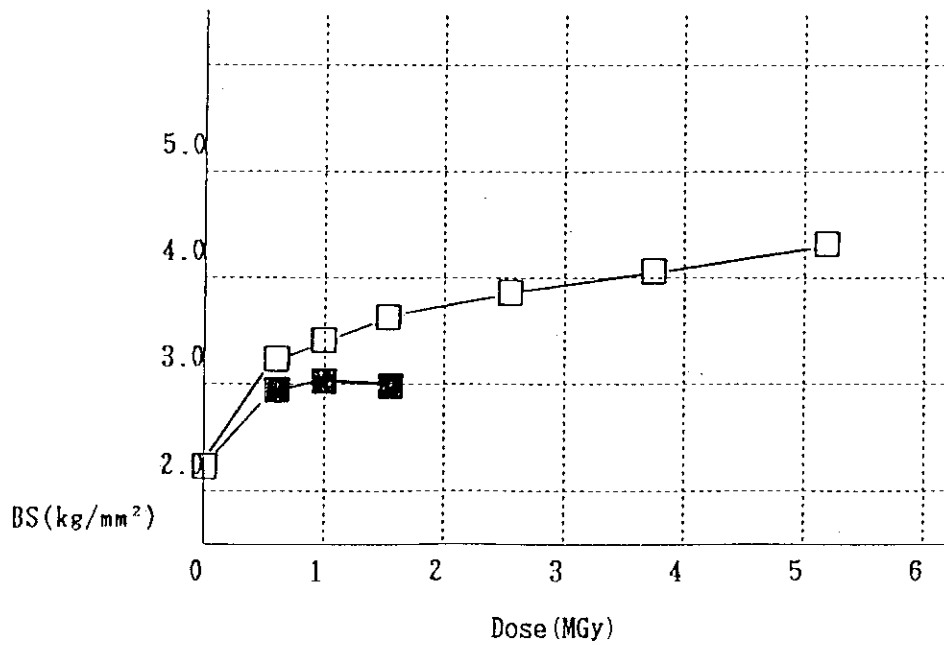


Fig. 7.2 Change of bending strength(BS) for NL-W dipping in nitric acid bath at 100°C for 10h after irradiation in air (□) and in oxygen under pressure at 0.5MPa (■)

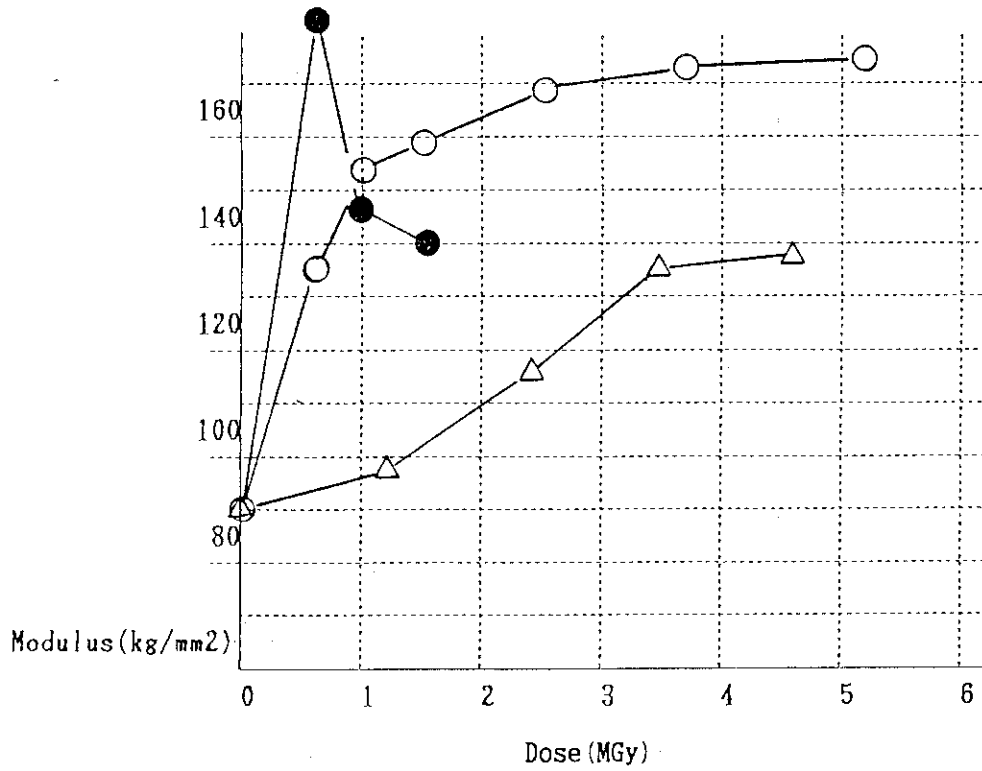


Fig. 8.1 Change of bending elastic modulus for NL-W irradiated in air (○). in oxygen under pressure at 0.5MPa (●), and in nitric acid at 3N (△)

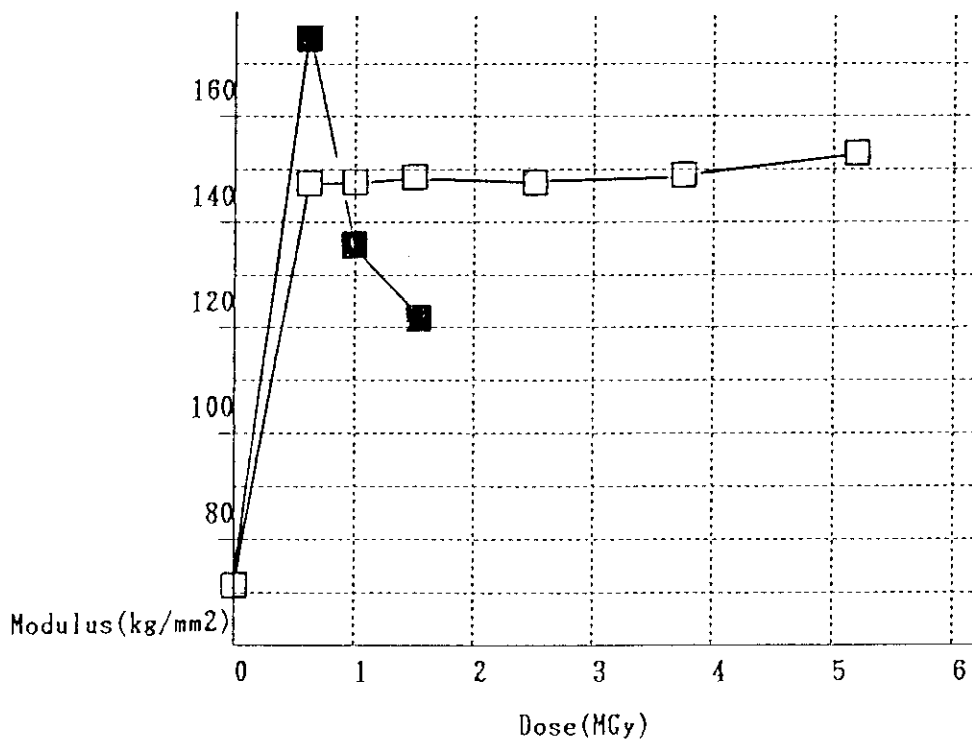


Fig. 8.2 Change of bending elastic modulus for NL-W dipping in nitric acid bath at 100°C for 10h after irradiation in air and in oxygen under pressure at 0.5MPa (□)

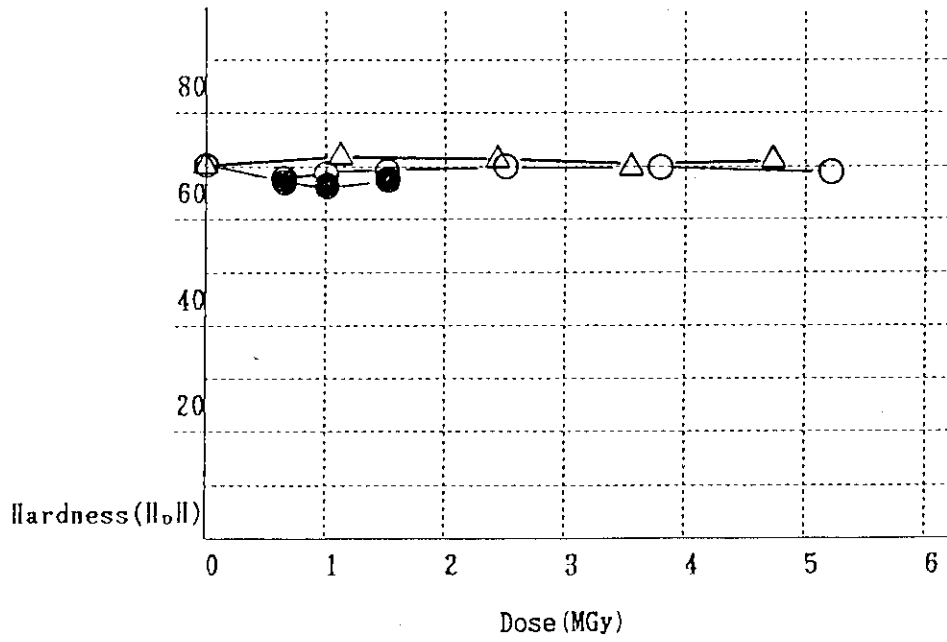


Fig. 9.1 Change of hardness for NL-W irradiated in air (○), in oxygen under pressure at 0.5MPa (●), and in nitric acid at 3N (△)

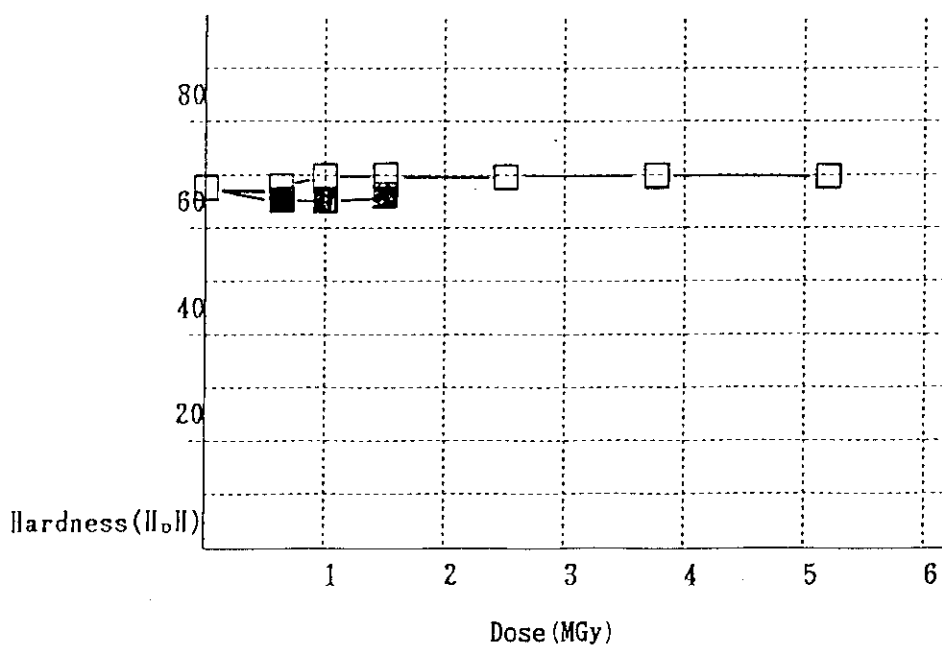


Fig. 9.2 Change of Hardness for NL-W dipping in nitric acid bath at 100°C for 10h after irradiation in air (□), and in oxygen under pressure at 0.5MPa (■)

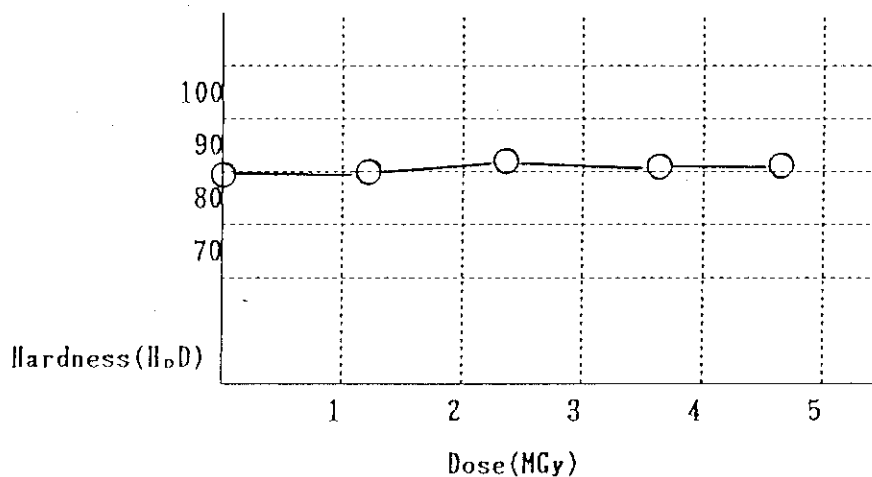


Fig. 10 Change of hardness for PEEK-450G irradiated in nitric acid at 3N

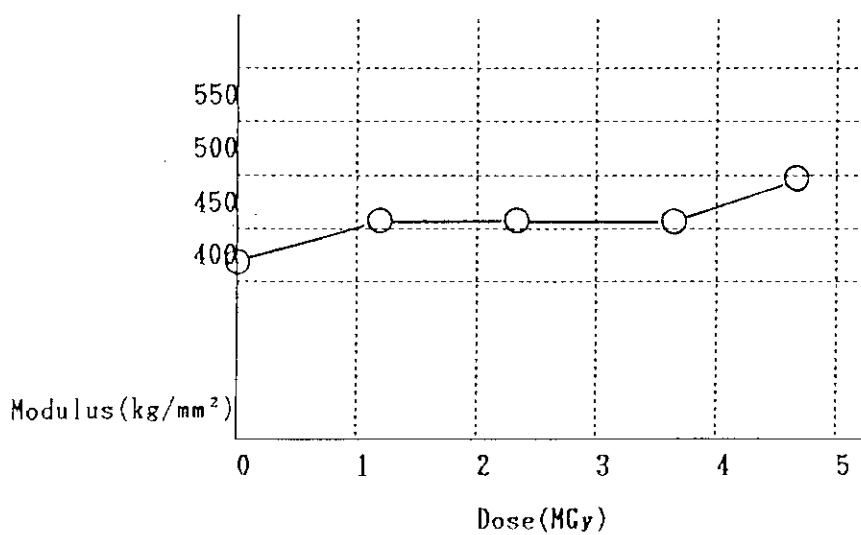


Fig. 11 Change of bending elastic modulus for PEEK-450G irradiated in nitric acid at 3N

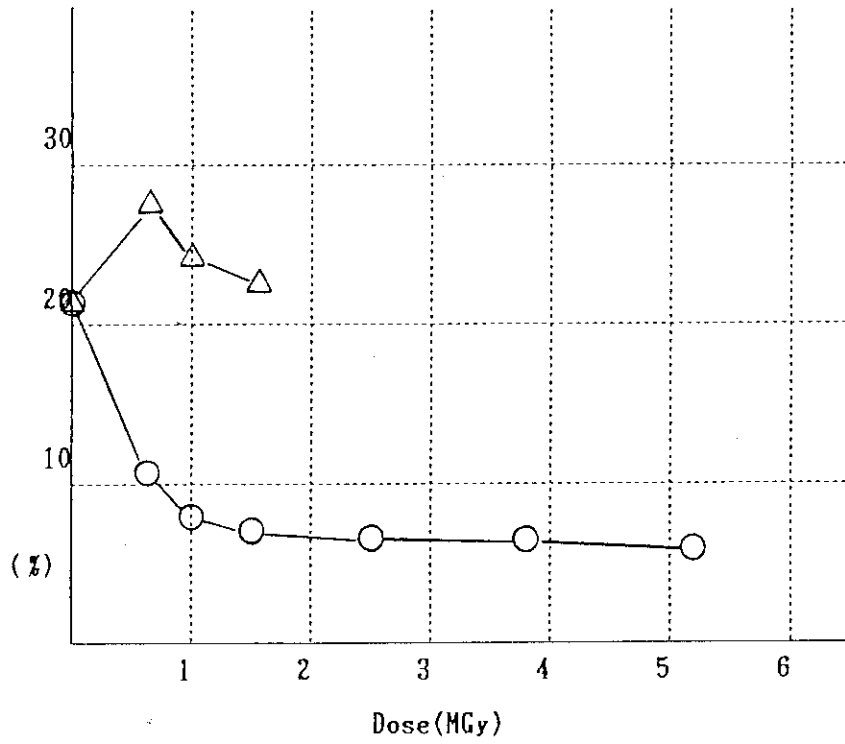


Fig. 12 Change of weight decrement for NL-W dipping in xylene bath at 140°C after irradiation in air (○) and in oxygen under pressure at 0.5MPa (△)

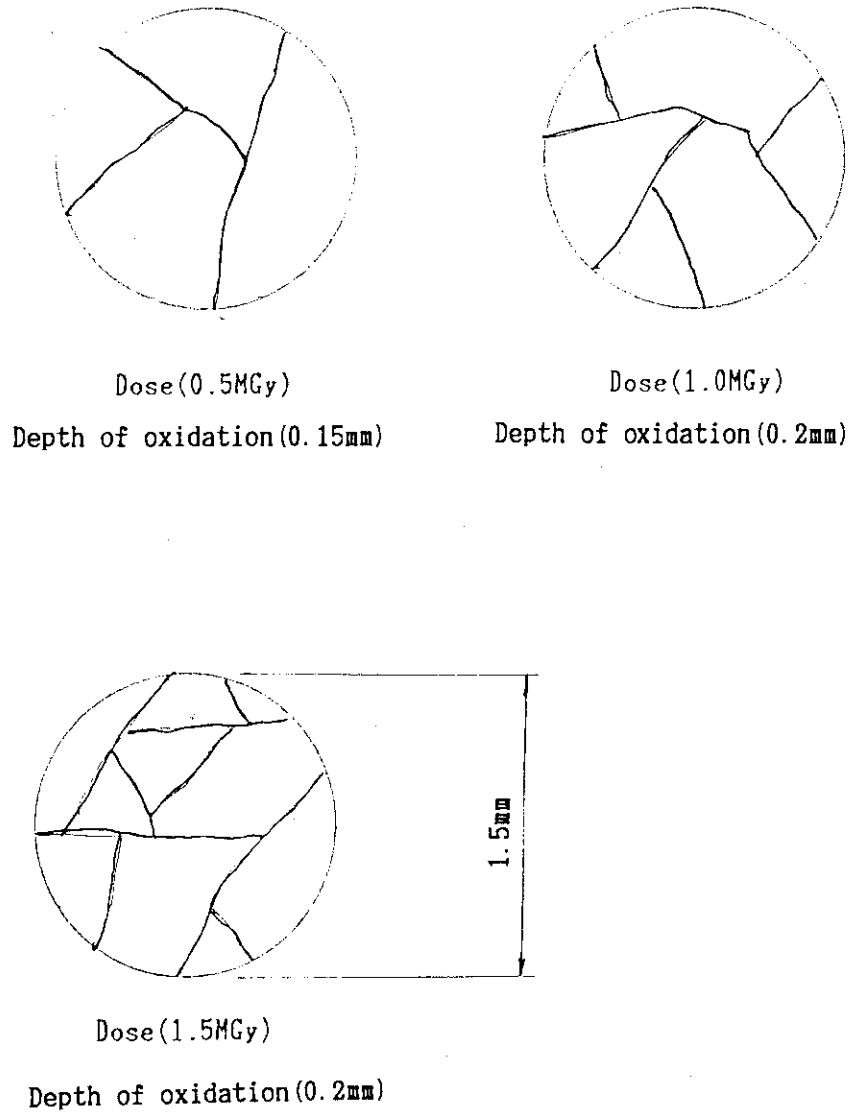


Fig. 13 Cracks at surface and the depth of oxidation from the surface by microscopic observation for NL-W after irradiation in oxygen under pressure.

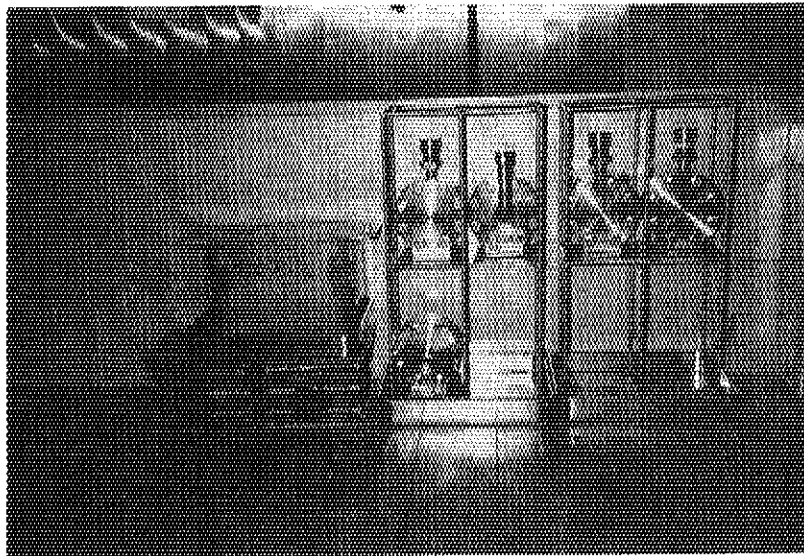


Photo. 1 Arrangement of specimen for ^{60}Co - γ ray irradiation

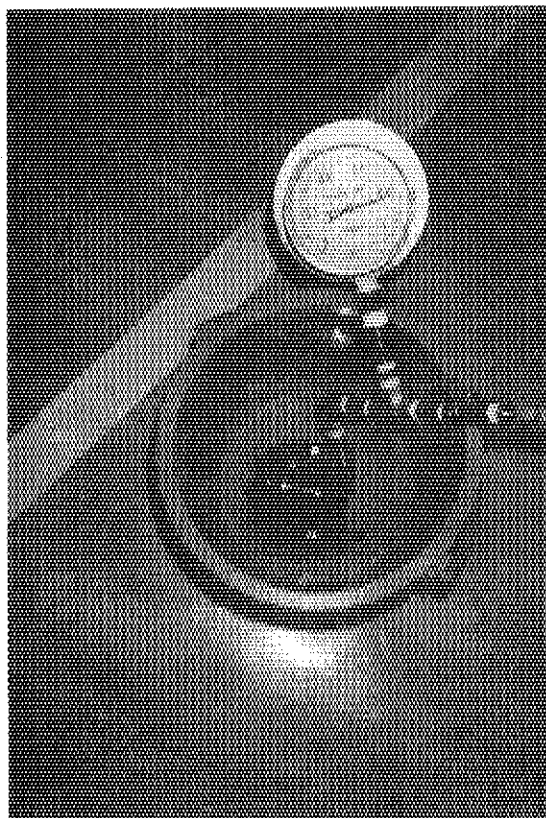
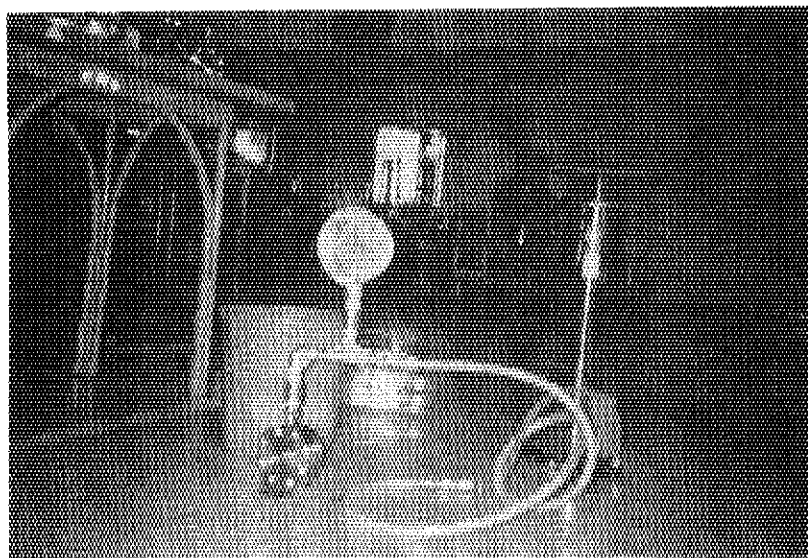


Photo. 2 Method of leak test

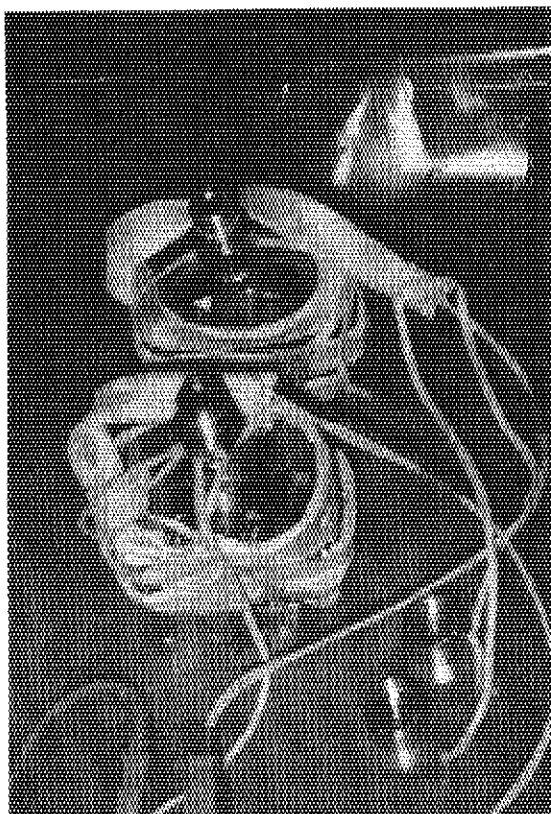


Photo. 3 Method of thermal cycle test

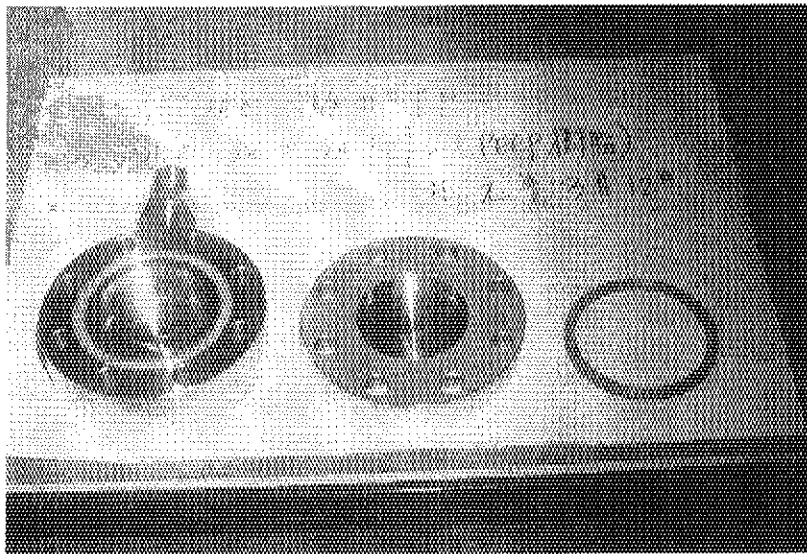
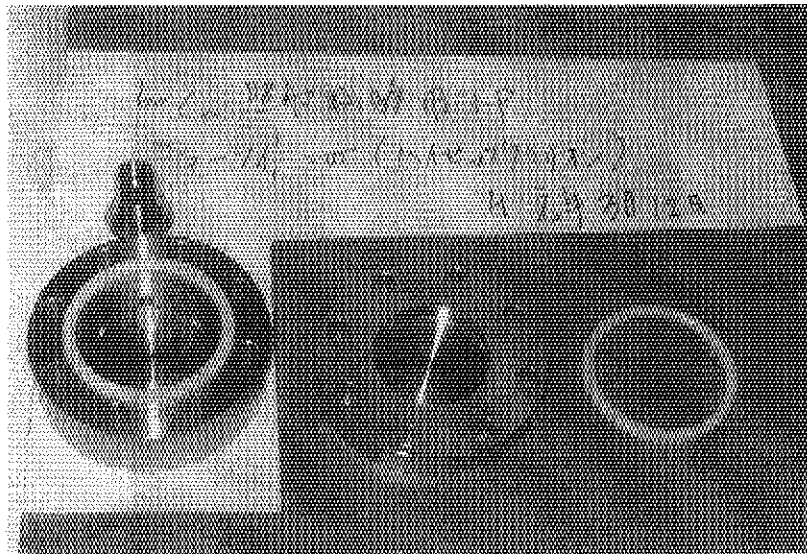


Photo. 4 Specimen for leak test in module

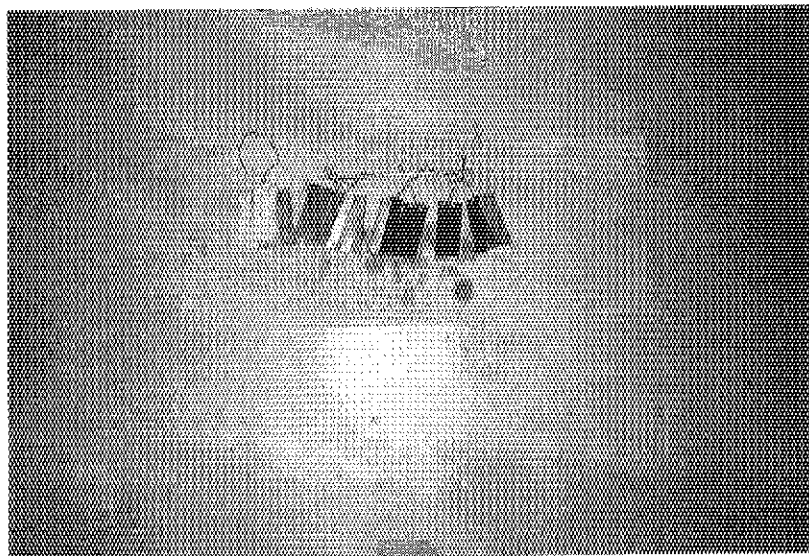
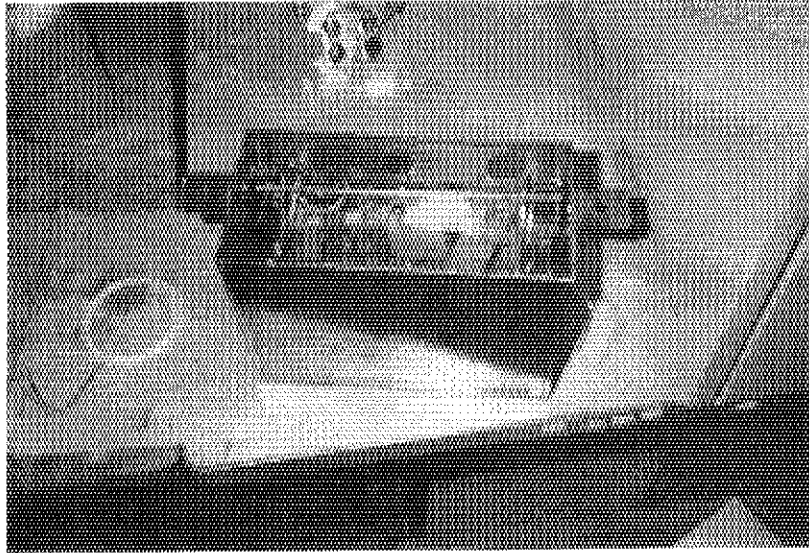


Photo. 5 Specimen for mechanical properties