

JAERI-M
92-176

グリースの高温下における放射線劣化の研究
III. 耐熱・耐放射線性グリースの開発

1992年11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

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。

入手の問合せは、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、このほかに財團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, 1992

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

グリースの高温下における放射線劣化の研究

Ⅲ.耐熱・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放射線高度利用推進室

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+

(1992年10月21日受理)

基油にペンタフェニルエーテルとモノアルキルテトラフェニルエーテルを、増ちょう剤にベントナイトを用い、耐熱・耐放射線性グリースを開発した。新規に開発したグリースの耐熱・耐放射線性は、高温下(125, 150, 175 および 200°C)でγ線照射を行い、ちよう度変化、離油度、重量減少(基油等の揮散・蒸発量)および分子量分布の変化から評価した。このグリースは、150°Cで4MGy程度まで使用可能であり、耐熱・耐放射線性に優れていることが明らかとなった。

高崎研究所：〒370-12 群馬県高崎市綿貫町1233

+ 材料開発部

++ 企画室

* 株式会社松村石油研究所

Study on Radiation-induced Deterioration of Grease at
High Temperature III. Development of Radiation-thermal
Resistant Grease

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

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

(Received October 21, 1992)

Radiation-thermal resistant greases were developed, using pentaphenyl ether (5P4E) and mono-alkyltetraphenyl ether (R-4P) for base oil and bentonite (B) for thickeners. The radiation-thermal resistance of the greases were evaluated by measuring changes in penetration, oil separation, weight loss (amount of volatilized and/or evaporated base oil), and molecular weight of base oil after irradiation with γ -rays at high temperatures (125, 150, 175 and 200°C). The greases showed excellent stability against both radiation and high temperature, and was found usable under the condition up to 4 MGy at 150°C.

Keywords: Radiation-thermal Resistant Grease, Irradiation at High Temperature, Penetration, Weight Loss, Molecurar Weight Distribution, Bentonite, Pentaphenyl Ether, Mono-alkyltetraphenyl Ether, Thickener

+ Department of Material Development

++ Office of Planning

* Matsumura Oil Research Corp.

目 次

1.はじめに	1
2.グリースの調製	1
2.1 基油および増ちょう剤の選択	1
2.2 グリースの試作	3
3.グリースの性状測定法	4
4.熱・放射線照射劣化試験法	5
4.1 加熱用恒温槽および容器	5
4.2 放射線照射	5
5.結果	6
5.1 热劣化	6
5.2 放射線劣化	6
5.3 热・放射線劣化	7
6.考察および寿命評価	8
7.結論	9
8.あとがき	10
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Preparation of Grease	1
2.1 Selection of Base Oil and Thickener	1
2.2 Trial of Grease	3
3. Measurement Method of Grease Property	4
4. Test Method of Thermal Degradation and Radiation-thermal Degradation	5
4.1 Oven for Thermal Aging and Sample Vessel	5
4.2 Irradiation	5
5. Results	6
5.1 Thermal Degradation	6
5.2 Radiation Degradation	6
5.3 Radiation Degradation at High Temperature	7
6. Discussion and Estimation of Life Time	8
7. Conclusion	9
8. Postscript	10
References	10

1. はじめに

グリースは、原子炉周辺、再処理施設あるいは各種の照射施設など、放射線が存在する場所で稼働する機器に用いられている。このような場所に用いられているグリースは、通常の劣化に加え放射線による劣化を受け、グリースが固化し、機器の固着など故障の原因となる。従って、グリースを使用するに先立ち、性能低下による使用限界を評価しておくことが必要であり、このためには放射線劣化に関するデータの整備が求められている。グリースなどの交換は、煩雑な作業であり、施設の稼動率の向上や作業員の被曝軽減のためにもできるだけ長期にわたって使用できることが望まれている。また、原子力用ロボット、高温ガス炉および高速増殖炉などにおいて、高温下においても使用できる耐放射線性グリースの開発が求められている。このためグリースの耐放射線性の向上をめざした研究開発が行われている。^{1, 2)} しかしながら、高温で放射線が存在するような過酷な環境において使用できるグリースは、未だ開発されていない。

一般にグリースは、放射線照射により一度軟化し、さらに照射を続けると硬化してゆくという傾向を持つ^{1, 3)}。これは照射によりグリースのゲル構造が損傷して軟化し、さらに照射を続けると油の架橋などによって粘度が増加して硬化すると考えられている。しかしながら、グリースの高温下における放射線劣化についてはデータがほとんど無く、これまで明らかでなかった。

著者らは、グリースの高温下における放射線照射による性状変化を明らかにする研究の一環として、これまで耐熱試験方法⁴⁾の検討と高温下における放射線劣化⁵⁾について検討してきた。本報告書は、これまでの検討から得られた知見を基に、新規の耐熱・耐放射線性グリースを開発した結果についてまとめたものである。

2. グリースの調整

2.1 基油および増ちょう剤の選択

2.1.1 選定の方針

これまで著者等が行ってきたグリースの熱劣化試験、放射線劣化試験、高温下における放射線劣化試験の結果を要約すると以下の通りである⁵⁾。

(1) 热劣化試験

①グリースは基油の蒸発・揮散による重量減少を生じ、その結果グリースが硬化し、最終的には固化する。この重量減少は、基油の分子量に依存する。②熱劣化試験の初期にグリースは一度軟化するが、この原因はゲル構造の熱による破壊が原因と考えられる。

(2) 放射線劣化試験

①グリースは照射の初期に一度軟化し、その後急速に硬化し、最終的には固化する。硬化の主

1. はじめに

グリースは、原子炉周辺、再処理施設あるいは各種の照射施設など、放射線が存在する場所で稼働する機器に用いられている。このような場所に用いられているグリースは、通常の劣化に加え放射線による劣化を受け、グリースが固化し、機器の固着など故障の原因となる。従って、グリースを使用するに先立ち、性能低下による使用限界を評価しておくことが必要であり、このためには放射線劣化に関するデータの整備が求められている。グリースなどの交換は、煩雑な作業であり、施設の稼動率の向上や作業員の被曝軽減のためにもできるだけ長期にわたって使用できることが望まれている。また、原子力用ロボット、高温ガス炉および高速増殖炉などにおいて、高温下においても使用できる耐放射線性グリースの開発が求められている。このためグリースの耐放射線性の向上をめざした研究開発が行われている。^{1), 2)} しかしながら、高温で放射線が存在するような過酷な環境において使用できるグリースは、未だ開発されていない。

一般にグリースは、放射線照射により一度軟化し、さらに照射を続けると硬化してゆくという傾向を持つ^{1), 3)}。これは照射によりグリースのゲル構造が損傷して軟化し、さらに照射を続けると油の架橋などによって粘度が増加して硬化すると考えられている。しかしながら、グリースの高温下における放射線劣化についてはデータがほとんど無く、これまで明らかでなかった。

著者らは、グリースの高温下における放射線照射による性状変化を明らかにする研究の一環として、これまで耐熱試験方法⁴⁾の検討と高温下における放射線劣化⁵⁾について検討してきた。本報告書は、これまでの検討から得られた知見を基に、新規の耐熱・耐放射線性グリースを開発した結果についてまとめたものである。

2. グリースの調整

2.1 基油および増ちょう剤の選択

2.1.1 選定の方針

これまで著者等が行ってきたグリースの熱劣化試験、放射線劣化試験、高温下における放射線劣化試験の結果を要約すると以下の通りである⁵⁾。

(1) 热劣化試験

①グリースは基油の蒸発・揮散による重量減少を生じ、その結果グリースが硬化し、最終的には固化する。この重量減少は、基油の分子量に依存する。②熱劣化試験の初期にグリースは一度軟化するが、この原因はゲル構造の熱による破壊が原因と考えられる。

(2) 放射線劣化試験

①グリースは照射の初期に一度軟化し、その後急速に硬化し、最終的には固化する。硬化の主

原因是、基油の放射線によって誘起される架橋反応によるものである。②グリースの軟化の原因は、放射線によるゲル構造の破壊と考えられる。

(3) 高温下での放射線劣化試験（同時劣化試験）

①グリース劣化の挙動は、大別して2通りあり、劣化試験の初期に一度軟化し、その後硬化するもの、あるいは最初から硬化するものがある。この原因はゲル構造の破壊によるもの、基油の蒸発および揮散によるもの、および放射線で誘起された架橋反応によるものである。②グリースの重量減少には、放射線と熱の相乗効果が存在する。

以上の実験結果から、耐熱・耐放射線性グリースを開発するためには、次の3項目について配慮して基油と増ちょう剤を選定することとした。①出来るだけ分子量の大きな基油を用い、且つ耐放射線性に優れた基油を選定することがもっとも重要である。②増ちょう剤も耐熱・耐放射性に優れているものであること。また、基油と増ちょう剤両者の相容性および組み合わせたときの安定性などを考慮する必要がある。③熱または放射線劣化によるグリースの軟化（混和により液化）を改善するためには、ゲル構造の破壊を抑制することが必要である。このためには、適当なゲル化補助剤の添加により、グリース調製時に安定かつ十分なゲルの量にすることも有用であると考えられる。

2. 1.2 基油の選定

これまでの研究において、全芳香族系のフェノキシフェノキシジフェニル（4P2E）は耐放射線性に優れており^{6, 7, 8)}、この4P2Eを基油に使用し、有機ペントナイトを増ちょう剤として用いたグリースは、耐放射線性に優れていることを明らかにした¹⁾。しかしながら、前報で明らかにしたように、4P2Eの分子量が338と比較的小さいため、加熱による基油の蒸発量が大きい。そこで本研究では、4P2Eに比べ耐放射線性は若干劣るが、分子量が大きく沸点温度が高いペンタフェニルエーテル（5P4E、分子量；446）を基油として選択した。同様に、4P2Eにアルキル基を付加し、分子量を大きくすることにより蒸発量を改善することを目的としたアルキル4P2E（モノアルキルテトラフェニルエーテル、分子量；562、以降、R-4Pと略する）を合成して、基油として用いた。

ここで選択した基油の温度による揮散および蒸発量を明らかにするため、5P4E、R-4Pおよび4P2Eの各試料油50gを内径40mm、高さ95mm、容積100mlのガラス瓶に入れ、熱風循環式恒温槽で加熱した。加熱温度はそれぞれ125°C、150°C、175°C、200°Cであり、一定時間加熱後室温まで冷却してから重量減少を測定した。その結果を図1、2および3に示す。また、基油の重量減少が10%に達する時間を表1に示す。図1、2および表1の比較から明らかなように、5P4Eの方がR-4Pよりも分子量が小さいにもかかわらず、重量減少は少ない。この原因是、基油の化学構造の違いによる耐熱性の差として説明できる。即ち、R-4Pは、芳香環にアルキル基を有しており、熱分解を生じやすいためと考えられる。R-4Pは200°Cのとき約3000時間で固化し、基油は黒色となった。重量減少から基油の耐熱性を比較すると5P4E > R-4P > 4P2Eの順であることが分かった。

2.1.3 増ちょう剤の選定

著者らは、すでに基油に4P2Eを用い、増ちょう剤にペントナイトを用いて、耐放射線性に優れたグリースを開発した¹⁾。この研究において、増ちょう剤としてシリカゲルおよびウレアを用いたグリースも調製し、ペントナイトを用いた場合と比較検討したが、ペントナイトを用いた場合が、最も性状変化が小さいという結果を得ている¹⁾。親油性粘土を増ちょう剤としたグリースは、滴点が高く、耐熱性にも富み、且つ低温特性にも優れているという特徴を有している。また、グリースの調製も容易である。4P2E-ペントナイトグリースは、ゲル化補助剤としてプロピレンカーボネート(PrCO_3)を3%程度添加することにより、放射線照射の初期に軟化するという欠点を改善することが可能である。以上のような知見および経験に基づき、基油として4P2Eに化学構造が類似している5P4EおよびR-4Pを用いることから、ここでは増ちょう剤としてペントナイトを選択し、ゲル化補助剤として PrCO_3 を使用することとした。

2.2 グリースの試作

アルキル4P2Eを基油として調製し、NLGIちょう度番号がNo.2(混和ちょう度が265~295)のグリースをRG-42R-2と略称する。5P4Eを基油としてちょう度番号がNo.2およびNo.0(混和ちょう度が355~385)のグリースをそれぞれRG-54-2, RG-54-0と略称する。

2.2.1 グリースの製造法

(1) RG-42R-2 グリース

基油(R-4P)にペントナイトおよびゲル化補助剤を加え、70~80°Cで7時間攪拌した。攪拌後、室温になるまで放置し、マイクロイダー処理(回転速度; 3600rpm, 砕石間隙; 50/1000mm)を行った。

(2) RG-54-2 および RG-54-0 グリース

基油(5P4E)にペントナイトを加え、70~80°Cで1時間攪拌した。その後、ゲル化補助剤を加え、さらに1時間攪拌した。攪拌後、室温になるまで放置し、マイクロイダー処理(回転速度; 3600rpm, 砕石間隙; 50/1000mm)を行った。

2.2.2 増ちょう剤の添加量の検討

グリースを調製するとき、グリースのちょう度の調整は、増ちょう剤の添加量により行われる。4P2Eと5P4Eを基油としたときのペントナイトの添加量によるグリースのちょう度変化を図4および図5に示す。両グリースともにちょう度は、増ちょう剤が多いほど硬くなっている。また、基油として5P4Eを用いた場合の方が、同じ添加量でより硬くなる。従って、4P2Eを用いて調製するとき、ちょう度No.2のグリースとするためには PrCO_3 を1%添加したとき、増ちょう剤の添加量は14~16.5%とすれば良い。 PrCO_3 を3%添加したとき、増ちょう剤は16.5~20%とすれば良い。同様に5P4Eを基油とするとき、ちょう度No.2のグリースは PrCO_3 を1%添加したときペントナイトは13~14%, PrCO_3 を3%添加したときペントナイトは16.5~18%が良い。ちょう度No.0のグリースを調製するには、 PrCO_3 を1%添加したときペントナイト

は10%， PrCO_3 を3%添加したときベントナイトは10~13%とすると良い。この実験から、 PrCO_3 の添加量により、ちょう度が影響されることも明らかとなった。そこで調製しようとするグリースのちょう度を決める要因として、増ちょう剤の添加量と PrCO_3 の添加量がある。しかし PrCO_3 の添加量は、グリースのゲルに関するため、グリースの安定性など別の観点からも決めなければならない。

2.2.3 ゲル化補助剤の添加量の検討

5P4Eを基油として用い、 PrCO_3 の添加量を変えて0号グリースを調製し、性状変化を測定した。その結果を表2にまとめて示す。図6は PrCO_3 の添加量に対するちょう度変化を示すが、0号グリースのとき PrCO_3 の添加量によるちょう度への影響は小さく、特に1~3%の範囲では、ほとんど同じである。また図7(a)および図7(b)には、それぞれ100°Cと150°Cで測定したときの離油度への影響を示す。図から明らかなように、 PrCO_3 が3%以上で離油度が小さいことからグリースとして安定したゲル構造が造られているものと考えられる。

2.2.4 試作グリースの性状

以上のような実験結果から、基油として5P4Eを用いたとき、0号グリースの調製には、ベントナイト10%， PrCO_3 3%とした。また2号グリースの調製には、ベントナイト17%， PrCO_3 3%とした。R-4Pを基油として2号グリースを調製するとき、ベントナイト14%， PrCO_3 3%とした。試作グリースの性状を表3に示す。

3. グリースの性状測定法

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では、規定温度における基油の重量減少の測定から蒸発量を求めている。しかしながら前報でも述べたように、グリースを長時間の加熱処理、放射線照射または高温下での放射線照射すると、基油の蒸発ばかりでなく、基油が熱と放射線によって分解し、この分解生成物の揮散によっても重量減少を生じる。したがって本報告書では、「蒸発量」のかわりに「重量減少」と表現することとする。測定および算出方法は、前報⁴⁾と同様であるので、ここでは省略する。

(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、本報告書では、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

は10%， PrCO_3 を3%添加したときベントナイトは10~13%とすると良い。この実験から、 PrCO_3 の添加量により、ちよう度が影響されることも明らかとなった。そこで調製しようとするグリースのちよう度を決める要因として、増ちよう剤の添加量と PrCO_3 の添加量がある。しかし PrCO_3 の添加量は、グリースのゲルに関するため、グリースの安定性など別の観点からも決めなければならない。

2.2.3 ゲル化補助剤の添加量の検討

5P4Eを基油として用い、 PrCO_3 の添加量を変えて0号グリースを調製し、性状変化を測定した。その結果を表2にまとめて示す。図6は PrCO_3 の添加量に対するちよう度変化を示すが、0号グリースのとき PrCO_3 の添加量によるちよう度への影響は小さく、特に1~3%の範囲では、ほとんど同じである。また図7(a)および図7(b)には、それぞれ100°Cと150°Cで測定したときの離油度への影響を示す。図から明らかなように、 PrCO_3 が3%以上で離油度が小さいことからグリースとして安定したゲル構造が造られているものと考えられる。

2.2.4 試作グリースの性状

以上のような実験結果から、基油として5P4Eを用いたとき、0号グリースの調製には、ベントナイト10%， PrCO_3 3%とした。また2号グリースの調製には、ベントナイト17%， PrCO_3 3%とした。R-4Pを基油として2号グリースを調製するとき、ベントナイト14%， PrCO_3 3%とした。試作グリースの性状を表3に示す。

3. グリースの性状測定法

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では、規定温度における基油の重量減少の測定から蒸発量を求めている。しかしながら前報でも述べたように、グリースを長時間の加熱処理、放射線照射または高温下での放射線照射すると、基油の蒸発ばかりでなく、基油が熱と放射線によって分解し、この分解生成物の揮散によっても重量減少を生じる。したがって本報告書では、「蒸発量」のかわりに「重量減少」と表現することとする。測定および算出方法は、前報⁴⁾と同様であるので、ここでは省略する。

(2) 1/4ちよう度試験 (JIS K-2220準拠)

ちよう度には、混和ちよう度と不混和ちよう度があるが、本報告書では、混和ちよう度を単にちよう度と記述する。

(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に、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。アセトンを用いてグリースから基油を抽出し、濾過後溶媒を揮発させ試料とした。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（モデルHLC-802A）を用いた。測定溶媒には、テトラヒドロフランを用い、試料の注入濃度は、0.1容量%とした。

4. 热・放射線照射劣化試験法

グリースの試験の手順については、前報⁴⁾で述べたとおりであるので省略する。本実験では、グリース試料に熱だけを加えた熱劣化試験、室温において放射線照射した放射線劣化試験、高温下において放射線照射した熱・放射線同時劣化試験（以降、同時劣化試験と略す）、予め放射線照射した後さらに熱劣化を加えた逐次試験、および予め熱劣化させた後放射線照射した逆逐次試験を行った。

4.1 加熱用恒温槽および容器

(1) 热劣化試験用恒温槽

熱劣化試験に用いた恒温槽は汎用のもので、温度範囲は室温～200°C、温度分布が100°Cのとき±0.5°C、200°Cのとき±1.5°Cのものである。槽内の風速は、槽中央縦断面で平均1m/sであり、風量はコントロールできない。詳細は前報に述べたので省略する⁴⁾。

(2) 放射線照射用加熱恒温槽

放射線照射しながら加熱するための恒温槽で、温度制御部と恒温槽が分離している構造のものである。また、温度検出は白金抵抗体または熱伝対を使用し、恒温槽の構造物による線量率の低下や分布不均一をできるだけ抑えるよう配慮されたものである。詳細は前報に述べたので省略する⁵⁾。

(3) 容器⁴⁾

グリース試料を入れ、加熱するために使用した容器で、市販のガラス製シャーレである。シャーレの寸法は、深さ17mm、直径85.7mmである。試料グリースは厚みが6mmとなるよう調整した。試料容器には蓋をかぶせ、加熱時の試料グリースの表面に直接風を触れさせないよう、かつ蒸発物が試料に還流させないよう配慮した。この蓋には、内径116.4mm、深さ23mmのシャーレを用いた。

4.2 放射線照射

グリースの照射は、日本原子力研究所高崎研究所食品照射棟第一照射室において、⁶⁰Co-γ線を用いて行った。加熱しながら放射線照射を行う場合の線量率は、試料の中心で 6.7×10^3 Gy/h

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に、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。アセトンを用いてグリースから基油を抽出し、濾過後溶媒を揮発させ試料とした。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（モデルHLC-802A）を用いた。測定溶媒には、テトラヒドロフランを用い、試料の注入濃度は、0.1容量%とした。

4. 熱・放射線照射劣化試験法

グリースの試験の手順については、前報⁴⁾で述べたとおりであるので省略する。本実験では、グリース試料に熱だけを加えた熱劣化試験、室温において放射線照射した放射線劣化試験、高温下において放射線照射した熱・放射線同時劣化試験（以降、同時劣化試験と略す）、予め放射線照射した後さらに熱劣化を加えた逐次試験、および予め熱劣化させた後放射線照射した逆逐次試験を行った。

4.1 加熱用恒温槽および容器

(1) 热劣化試験用恒温槽

熱劣化試験に用いた恒温槽は汎用のもので、温度範囲は室温～200℃、温度分布が100℃のとき±0.5℃、200℃のとき±1.5℃のものである。槽内の風速は、槽中央縦断面で平均1m/sであり、風量はコントロールできない。詳細は前報に述べたので省略する⁴⁾。

(2) 放射線照射用加熱恒温槽

放射線照射しながら加熱するための恒温槽で、温度制御部と恒温槽が分離している構造のものである。また、温度検出は白金抵抗体または熱伝対を使用し、恒温槽の構造物による線量率の低下や分布不均一をできるだけ抑えるよう配慮されたものである。詳細は前報に述べたので省略する⁵⁾。

(3) 容器⁴⁾

グリース試料を入れ、加熱するために使用した容器で、市販のガラス製シャーレである。シャーレの寸法は、深さ17mm、直径85.7mmである。試料グリースは厚みが6mmとなるよう調整した。試料容器には蓋をかぶせ、加熱時の試料グリースの表面に直接風を触れさせないよう、かつ蒸発物が試料に還流させないよう配慮した。この蓋には、内径116.4mm、深さ23mmのシャーレを用いた。

4.2 放射線照射

グリースの照射は、日本原子力研究所高崎研究所食品照射棟第一照射室において、⁶⁰Co-γ線を用いて行った。加熱しながら放射線照射を行う場合の線量率は、試料の中心で 6.7×10^3 Gy/h

hとし、試料のどの部分においても線量率が均一となるように、照射の途中で試料を回転させた。室温における放射線照射には、加熱の場合と同様の大きさのシャーレを用い、このシャーレを長方形の金属製の箱に入れた。この金属製箱は、グリースの基油の蒸発・揮散を考慮して、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。室温照射においても線量率は $6.7 \times 10^3 \text{ Gy/h}$ とした。但し、逐次試験および逆逐次試験には、試料容器に200ccビーカーを用い、線量率は $1 \times 10^4 \text{ Gy/h}$ で照射した。

5. 結 果

5.1 熱劣化

熱劣化試験を行ったときの重量減少および性状変化を表4 (125°C), 表5 (150°C), 表6 (175°C) および表7 (200°C) に示す。RG-54-0, RG-54-2 および RG-42R-2 グリースの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それぞれ図8, 図9および図10に示す。各グリースとも熱処理の初期に急激な重量減少が起こっている。この傾向は重量減少が相対的に少ない125°Cと150°Cで特に顕著に現れている。125°Cと150°Cにおける直接部分を時間ゼロに外挿すると、その交点の重量減少は約2.5%となる。試作グリースには、使用した基油よりも低分子量のPrCO₃をゲル剤として3%添加しており、このゲル化剤の揮散が原因と考えられる。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。各グリースとも温度の上昇により重量減少が大きくなり、ちょう度が低下し、グリースは硬化する。RG-54-0 グリースは RG-54-2 グリースに比べ、相対的に基油の量が多く、軟らかいグリースであるが、重量減少が少なく且つちょう度変化も小さい。RG-42R-2 グリースと RG-54-2 グリースの比較では、125°Cおよび150°Cでのちょう度変化の挙動が異なり、RG-42R-2は一度軟化してから硬化するが、RG-54-2は時間とともに硬化している。

5.2 放射線劣化

図11にRG-54-2 グリースを室温において放射線照射したときの重量減少を示す。このグリースの基油である5P4Eを30MGy照射したときの発生ガスをガスクロマトグラフによる定量分析した結果、 $4 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ の発生ガスを生じ、この発生ガスの90%以上が水素ガスである^{8, 9)}。一方、γ線照射しないとき、基油の室温における重量減少は、ほとんど生じない。従って、放射線照射したときの重量減少は基油の蒸発が主原因ではなく、基油の放射線分解による低分子量生成物の揮散によるものと考えられる。図11において、10MGy付近で重量減少の勾配が変化し、10MGy以上では単位線量当たりの重量減少の割合が小さくなっている。

表8にRG-54-0とRG-54-2 グリースの放射線照射による性状変化を示す。また、図

hとし、試料のどの部分においても線量率が均一となるように、照射の途中で試料を回転させた。室温における放射線照射には、加熱の場合と同様の大きさのシャーレを用い、このシャーレを長方形の金属製の箱に入れた。この金属製箱は、グリースの基油の蒸発・揮散を考慮して、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。室温照射においても線量率は $6.7 \times 10^3 \text{ Gy/h}$ とした。但し、逐次試験および逆逐次試験には、試料容器に200ccビーカーを用い、線量率は $1 \times 10^4 \text{ Gy/h}$ で照射した。

5. 結 果

5.1 熱劣化

熱劣化試験を行ったときの重量減少および性状変化を表4 (125°C), 表5 (150°C), 表6 (175°C) および表7 (200°C) に示す。RG-54-0, RG-54-2 および RG-42R-2 グリースの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それぞれ図8, 図9および図10に示す。各グリースとも熱処理の初期に急激な重量減少が起こっている。この傾向は重量減少が相対的に少ない125°Cと150°Cで特に顕著に現れている。125°Cと150°Cにおける直接部分を時間ゼロに外挿すると、その交点の重量減少は約2.5%となる。試作グリースには、使用した基油よりも低分子量のPrCO₃をゲル剤として3%添加しており、このゲル化剤の揮散が原因と考えられる。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。各グリースとも温度の上昇により重量減少が大きくなり、ちょう度が低下し、グリースは硬化する。RG-54-0 グリースは RG-54-2 グリースに比べ、相対的に基油の量が多く、軟らかいグリースであるが、重量減少が少なく且つちょう度変化も小さい。RG-42R-2 グリースと RG-54-2 グリースの比較では、125°Cおよび150°Cでのちょう度変化の挙動が異なり、RG-42R-2は一度軟化してから硬化するが、RG-54-2は時間とともに硬化している。

5.2 放射線劣化

図11にRG-54-2 グリースを室温において放射線照射したときの重量減少を示す。このグリースの基油である5P4Eを30MGy照射したときの発生ガスをガスクロマトグラフによる定量分析した結果、 $4 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の発生ガスを生じ、この発生ガスの90%以上が水素ガスである^{8, 9)}。一方、γ線照射しないとき、基油の室温における重量減少は、ほとんど生じない。従って、放射線照射したときの重量減少は基油の蒸発が主原因ではなく、基油の放射線分解による低分子量生成物の揮散によるものと考えられる。図11において、10MGy付近で重量減少の勾配が変化し、10MGy以上では単位線量当たりの重量減少の割合が小さくなっている。

表8にRG-54-0とRG-54-2 グリースの放射線照射による性状変化を示す。また、図

12にちょう度変化を示す。図から明らかなようにRG-54-0グリースは、照射により軟化の傾向を示し、一方RG-54-2グリースは、照射とともに硬化の傾向を示している。このような挙動は、グリースの調製時における増ちょう剤の添加量の差によるもので、増ちょう剤の添加量が多い程照射により硬化しやすいことが既に明らかにされている¹⁾。離油度（表8参照）は、RG-54-0グリースは変化が大きく、ゲル構造による油の保持能力が照射により著しく低下している。

5.3 熱・放射線劣化

5.3.1 热・放射線同時劣化試験（同時劣化試験）

高温下において放射線照射する試験方法を本報告書では、以降において同時劣化試験と略称する。温度125°Cおよび150°Cで放射線を照射したときの性状変化をそれぞれ表9および表10に示す。また、RG-42R-2およびRG-54-2グリースのちょう度変化および重量減少をそれぞれ図13および図14に示す。図13において重量減少は、125°Cで照射時間1625h(10.9MGy)のとき11.0%であり、150°Cで1677h(11.2MGy)のとき13.0%であるが、150°Cではグリースが固化し、温度による影響が顕著に現れている。RG-54-2グリースは同時劣化により、重量減少が増大するとともに、ちょう度は減少しグリースは硬化するが、150°Cで2220h(14.9MGy)でも固化していない。

5.3.2 放射線照射後熱劣化試験（逐次試験）

予め一定線量の放射線を照射した後、さらに加熱処理試験を行った。即ち、このように放射線劣化と熱劣化を逐次的に加える試験をここでは逐次試験と略称し、結果をまとめて表11に示した。RG-54-2グリースについては、予め10および20MGy照射した試料を125°Cで熱劣化試験を行い、30MGy照射した試料は、125°Cと150°Cで熱劣化試験を行った。その結果を図15に示す。いずれの試験条件においても予め照射した試料は、熱劣化の時間とともに硬化する傾向を示しており、線量が大きいほど硬化しやすいことが分かる。図16に示したようにRG-54-0グリースにおいても予め照射したグリースは、熱劣化によりちょう度が小さくなり硬化する。しかしながら、このグリースは、RG-54-2グリースよりも硬化の度合が小さいが、離油度が著しく大きい。

5.3.3 热劣化後放射線照射試験（逆逐次試験）

予め一定時間熱劣化を行った後、さらに放射線照射試験を行った。即ち、熱劣化と放射線劣化を逐次的に加える試験を行ったもので、熱と放射線劣化を加える順序が前節（5.3.2）と逆にしたもので、本試験方法を逆逐次試験と略称する。RG-54-2グリースを用い、予め150°Cで720h、1440hおよび2160h加熱した試料をそれぞれ10、20および30MGy照射した。その結果を表12と図17に示す。図17は、ちょう度変化を線量に対してプロットしたもので、実験した範囲の線量では、線量によるちょう度への影響は小さく、また熱劣化試験時間の違いによる影響も小さい。

6. 考案および寿命評価

RG - 54 - 0 グリースの熱劣化試験、放射線劣化試験および放射線照射後熱劣化試験（逐次試験）の各実験結果のうち、ちょう度変化および重量減少についてまとめて図18に示した。図から明らかなように、放射線劣化では時間とともにちょう度が大きくなり、グリースは軟化するが、熱劣化ではちょう度が小さくなりグリースは時間とともに硬化する。逐次試験の場合ちょう度変化は、熱劣化と同様な挙動を示し、熱の影響が大きいことを示している。また、逐次試験における重量減少は、150°Cで熱劣化したときよりも大きく、この原因是、放射線分解生成物の熱による揮散と考えられる。図19にRG - 54 - 0 グリースを熱劣化させたときの重量減少とちょう度の関係をまとめて示す。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直線となっている。このグリースは、ちょう度変化に及ぼす重量減少の影響が小さいという特徴を示している。

RG - 54 - 2 グリースの熱劣化試験、放射線劣化試験および同時劣化試験の各実験結果のうち、ちょう度変化と重量減少をまとめて図20に示す。150°Cにおける熱劣化試験と同時劣化試験結果を比較すると、重量減少、ちょう度ともに同時劣化の方が大きな変化を示しており、熱と放射線の相乗効果が現れている。この相乗効果については前報すでに説明⁵⁾したように、同時試験では、温度による基油の蒸発とともに、放射線照射による分解生成物が加熱により蒸発・揮散されるためと説明される。図21にRG - 54 - 2 グリースの重量減少とちょう度変化の関係を示す。図から明らかなように、同時劣化試験の方が重量減少が少ないにもかかわらず、ちょう度が小さくなっている。そこでグリースのちょう度変化の原因を明らかにするために、各種試験条件で劣化させたときの基油の分子量分布の変化を測定した。その結果を図22に示す。図22の横軸は、左側が高分子量を示し、右側が低分子量を示す。また、図中に記載した数字は、基油を抽出したときの試料グリースのちょう度を示す。逐次試験および同時劣化試験した試料〔図22 (b) および (c)〕は、いずれも高分子量生成物が検出されており、グリースの硬化の原因是基油の架橋によるものであることが分かる。一方、熱劣化試験した試料〔図22 (a)〕は、高分子量生成物の生成が検出されているにもかかわらず逐次試験および同時劣化試験に比べると、ちょう度の低下が少ない。このクロマトグラフには、オリジナルの基油〔図22 (e)〕の分子量より小さい生成物が検出されている。この低分子量生成物の影響によりグリースの硬化が避けられているものと考えられる。以上の結果から、熱劣化では基油の架橋と分解が同時に生じており、放射線照射を伴う場合は、主に架橋が生じていると考えられる。

RG - 42 - 2 グリースの各種試験条件による重量減少とちょう度変化をまとめて図23に示す。図から明らかなように、ちょう度、重量減少のいずれも同時劣化試験の方が熱劣化より変化が大きい。しかしながら図24に示したように、重量減少とちょう度変化の関係は、熱劣化と同時劣化試験の結果に大きな差は無い。このグリースを同時劣化試験で固化した基油の分子量分布を図25に示す。図25から明らかなように、基油の分子量が変化し、高分子量生成物が検出さ

れている。従って、このグリースの硬化の原因は、基油が架橋して高分子量生成物が生じたものであると結論される。

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。これらは実使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、グリースの使用条件、目的は千差万別であり、劣化の「尺度」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るとき、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を基準値として、ちょう度が±50変化したときの時間(h)または線量(MGy)を使用限界時間または使用限界線量として求めた。その結果を表13および表14に示した。表13から明らかなように、RG-54-0, RG-54-2, RG-42R-2およびRG-42-2グリースは、125°Cで100000時間以上も使用可能であり、RG-54-0およびRG-54-2グリースは150°Cにおいても100000時間以上使用可能である。また、表14に示したように、同時劣化試験条件において他の市販グリースに比べ使用限界線量が著しく大きい。同時劣化試験では、 $6.7 \times 10^3 \text{ Gy/h}$ の線量率で照射していることから、RG-54-2グリースが150°Cで加熱されていた時間は、716時間に相当している。150°Cにおける熱劣化試験では、100000時間以上であったが、同時試験では716時間しか使用できず、放射線照射の影響が大きく現れている。このことから劣化因子として放射線と熱が同時に加えられる条件は、グリースの使用環境として大変厳しいものであることが理解される。

7. 結論

本研究は、耐熱・耐放射線性グリースを開発することを目的として実施した。熱によるグリースからの油分の蒸発および熱酸化などが少なく、かつ耐放射線性に優れており、またグリースとして潤滑性能に優れていることを基油の選択基準とした。また増ちょう剤としては基油と相溶性が良く、かつ基油との組合せで容易にグリース製造できることを選択基準とした。4P2Eを基油として、ベントナイトを増ちょう剤として用いたグリースの耐放射線性が大変優れていることを既に見いだしている。本研究では、さらに分子量の大きい芳香族系の基油ということで5P4E, R-4Pを基油として用いグリースを試作し、その耐熱・耐放射線性試験を行い、使用限界時間および使用限界線量の評価を試みた。その結果、RG-54-0, RG-54-2, RG-42-2およびRG-42R-2の試作グリースは、いずれも現在市販されている耐熱または耐放射線用グリースよりも優れていることが明らかとなった。

れている。従って、このグリースの硬化の原因は、基油が架橋して高分子量生成物が生じたものであると結論される。

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。これらは実使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、グリースの使用条件、目的は千差万別であり、劣化の「尺度」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るとき、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を基準値として、ちょう度が±50変化したときの時間(h)または線量(MGy)を使用限界時間または使用限界線量として求めた。その結果を表13および表14に示した。表13から明らかなように、RG-54-0, RG-54-2, RG-42R-2およびRG-42-2グリースは、125°Cで100000時間以上も使用可能であり、RG-54-0およびRG-54-2グリースは150°Cにおいても100000時間以上使用可能である。また、表14に示したように、同時劣化試験条件において他の市販グリースに比べ使用限界線量が著しく大きい。同時劣化試験では、 $6.7 \times 10^3 \text{ Gy/h}$ の線量率で照射していることから、RG-54-2グリースが150°Cで加熱されていた時間は、716時間に相当している。150°Cにおける熱劣化試験では、100000時間以上であったが、同時試験では716時間しか使用できず、放射線照射の影響が大きく現れている。このことから劣化因子として放射線と熱が同時に加えられる条件は、グリースの使用環境として大変厳しいものであることが理解される。

7. 結論

本研究は、耐熱・耐放射線性グリースを開発することを目的として実施した。熱によるグリースからの油分の蒸発および熱酸化などが少なく、かつ耐放射線性に優れており、またグリースとして潤滑性能に優れていることを基油の選択基準とした。また増ちょう剤としては基油と相溶性が良く、かつ基油との組合せで容易にグリース製造できることを選択基準とした。4P2Eを基油として、ベントナイトを増ちょう剤として用いたグリースの耐放射線性が大変優れていることを既に見いだしている。本研究では、さらに分子量の大きい芳香族系の基油ということでの5P4E, R-4Pを基油として用いグリースを試作し、その耐熱・耐放射線性試験を行い、使用限界時間および使用限界線量の評価を試みた。その結果、RG-54-0, RG-54-2, RG-42-2およびRG-42R-2の試作グリースは、いずれも現在市販されている耐熱または耐放射線用グリースよりも優れていることが明らかとなった。

8. あとがき

耐熱・耐放射線性グリースを開発することを目的としてRG-54-0, RG-54-2, RG-42R-2を試作し、耐熱・耐放射線性試験を行い、グリースの性状変化からその使用限界時間または使用限界線量の評価を試みた結果、市販の汎用グリースおよび耐放射線用グリースに比べ、耐熱・耐放射線性に優れていることが明らかとなり、一応の成果が得られた。しかしながら、劣化因子として熱と放射線が同時に加えられるというグリースにとって過酷な条件にも十分耐えるグリースを開発することが出来たとは言い難い。また、グリースの劣化因子として熱と放射線が同時に加えられる試験条件では、加熱温度と線量率の関係が使用限界に大きな影響をもたらすものと考えている。加熱温度と線量率の関係は、(1) グリースの劣化反応に線量率依存性が無く、照射された線量の大きさで劣化の度合が決められる場合、または(2) グリースの劣化反応に線量率依存性が存在し、単位線量当たりの反応の度合が異なる場合、の二通りについて考慮することが必要であろう。(1)の場合についてRG-54-2グリースの例について述べると、同時劣化試験(線量率; 6.7×10^3 Gy/h, 温度; 150°C)では、使用限界線量が4.8MGyであり、このときの加熱時間が716時間であった。ちょうど $\pm 50\%$ 変化した主原因が放射線照射による積算線量であるならば、線量率を低下させればより長時間使用可能となろう。即ち、 1×10^3 Gy/hの線量率で照射すれば、4.8MGyに達する時間4800時間となり、使用限界時間は、4800時間となる。しかしながら、(2)の場合のようにグリースの劣化に線量率効果(線量率が異なることによる照射効果に及ぼす影響)が存在するならば、このような単純な関係とはならず、さらに温度・放射線の相乗効果についても考慮する必要があろう。いずれにしても高温下におけるグリースの性状変化に及ぼす線量率効果については、この研究からは明らかでなく、今後の詳細な研究が必要である。

参考文献

- 1) 荒川和夫, 中西博, 曽田孝雄, 早川直宏, 八木徹也, 吉田健三, JAERI - M 86 - 141
- 2) 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)
- 3) Carroll,J.G.,and Bolt,R.O., "Radiation Effect of Organic Materials", p.349 Academic Press, New York (1963)
- 4) 曽田孝雄, 荒川和夫, 貴家恒男, 中西博, 赤田民生, 広瀬三男, 八木徹也, 萩原幸, 瀬口忠男, JAERI - M 90 - 010
- 5) 荒川和夫, 曽田孝雄, 貴家恒男, 中西博, 赤田民生, 広瀬三男, 八木徹也, 萩原幸, 瀬口忠男, JAERI - M 90 - 133
- 6) 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)

8. あとがき

耐熱・耐放射線性グリースを開発することを目的としてRG-54-0, RG-54-2, RG-42R-2を試作し、耐熱・耐放射線性試験を行い、グリースの性状変化からその使用限界時間または使用限界線量の評価を試みた結果、市販の汎用グリースおよび耐放射線用グリースに比べ、耐熱・耐放射線性に優れていることが明らかとなり、一応の成果が得られた。しかしながら、劣化因子として熱と放射線が同時に加えられるというグリースにとって過酷な条件にも十分耐えるグリースを開発することが出来たとは言い難い。また、グリースの劣化因子として熱と放射線が同時に加えられる試験条件では、加熱温度と線量率の関係が使用限界に大きな影響をもたらすものと考えている。加熱温度と線量率の関係は、(1) グリースの劣化反応に線量率依存性が無く、照射された線量の大きさで劣化の度合が決められる場合、または(2) グリースの劣化反応に線量率依存性が存在し、単位線量当りの反応の度合が異なる場合、の二通りについて考慮することが必要であろう。(1)の場合についてRG-54-2グリースの例について述べると、同時劣化試験(線量率; 6.7×10^3 Gy/h, 温度; 150°C)では、使用限界線量が4.8MGyであり、このときの加熱時間が716時間であった。ちょうど度が±50変化した主原因が放射線照射による積算線量であるならば、線量率を低下させればより長時間使用可能となろう。即ち、 1×10^3 Gy/hの線量率で照射すれば、4.8MGyに達する時間4800時間となり、使用限界時間は、4800時間となる。しかしながら、(2)の場合のようにグリースの劣化に線量率効果(線量率が異なることによる照射効果に及ぼす影響)が存在するならば、このような単純な関係とはならず、さらに温度・放射線の相乗効果についても考慮する必要があろう。いずれにしても高温下におけるグリースの性状変化に及ぼす線量率効果については、この研究からは明らかでなく、今後の詳細な研究が必要である。

参考文献

- 1) 荒川和夫, 中西博, 曽田孝雄, 早川直宏, 八木徹也, 吉田健三, JAERI - M 86 - 141
- 2) 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)
- 3) Carroll,J.G.,and Bolt,R.O., "Radiation Effect of Organic Materials", p.349 Academic Press, New York (1963)
- 4) 曽田孝雄, 荒川和夫, 貴家恒男, 中西博, 赤田民生, 広濱三男, 八木徹也, 萩原幸, 瀬口忠男, JAERI - M 90 - 010
- 5) 荒川和夫, 曽田孝雄, 貴家恒男, 中西博, 赤田民生, 広濱三男, 八木徹也, 萩原幸, 瀬口忠男, JAERI - M 90 - 133
- 6) 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)

- 7) 荒川和夫, 中西博, 早川直宏, JAERI - M 83 - 060
- 8) Arakawa,K., Nakanishi,H., Morishita,N., Soda,T., Hayakawa,N., Yagi,T., and Machi,S., JAERI - M 87 - 141
- 9) Arakawa,K., Hayakawa,N., and Nakanishi,H., Nucl.Technol.,61,533 (1983)

表1 基油の加熱により重量減少が10wt%に達する時間

試料油	重量減少が10wt%に達する時間 (h)		
	150°C	175°C	200°C
5 P 4 E	2.20×10^3	3.65×10^5	1.35×10^4
R-4P2E	7.00×10^3	2.10×10^5	1.00×10^4
m-4P2E	4.90×10^3	1.40×10^5	1.75×10^4

表2 RG-54-0 グリースのプロピレンカーボネット (PrCO_3) 添加量による影響

PrCO_3 添加量%	ちょう度(オリジナル)		ちょう度(150°C × 60日)		離油度(100°C, %)			離油度(150°C, %)	
	不混和	混和	不混和	混和	24h	48h	100h	24h	48h
1	347	377	368	418	5.2	7.3	8.9	5.4	7.4
2	341	378	344	396	5.2	6.7	7.5	5.5	7.2
3	348	380	320	391	3.3	4.8	5.9	3.7	5.2
5	357	393	344	403	3.1	4.2	-	3.5	4.5

表3 グリースの性状

	RG-54-0	RG-54-2	RG-42R-2
増ちょう剤	ベントナイト	ベントナイト	ベントナイト
基油	ペンタフェニルエーテル	ペンタフェニルエーテル	アルキルテトラフェニルエーテル
基油粘度 40°C, cSt	280	280	240
ちょう度(不混和)	356	266	241
(混和)	383	295	278
滴点 °C	300以上	300以上	300以上
離油度 100°C, 24h %	3.3	0.0	0.0
遊離酸 %	0.0	0.0	0.0

表4 热劣化試験結果 (125 °C)

	重量減少 (%)	ちよう度 (25 °C)						遊離酸 (%)						離油度 (%)			
		0h	1440h	2880h	4320h	0h	1440h	2880h	4320h	0h	1440h	2880h	4320h	100 °C × 24 h	4320h		
	240h	720h	1440h	2160h	2880h	3600h	4320h	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	0h	1440h		
RG - 54 - 0	2.4	2.4	2.4	2.5	2.6	2.6	2.6	356	383	319	364	315	362	312	366	0.0	
RG - 54 - 2	2.3	2.4	2.9	2.9	3.3	3.3	3.4	266	295	196	245	188	245	166	243	0.0	0.3
RG - 42R - 2	2.9	2.9	3.3	3.6	4.1		4.6	256	272	250	284	233	267	204	256	0.0	0.4
															0.8	1.4	
															0.0	0.0	
															0.0	0.0	

表5 热劣化試験結果 (150 °C)

	重量減少 (%)	ちよう度 (25 °C)						遊離酸 (%)						離油度 (%)	
		0h	720h	1440h	2160h	0h	720h	1440h	2160h	0h	720h	1440h	2160h	100 °C × 24 h	2160h
	240h	480h	720h	1440h	2160h	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	0h	1440h
RG - 54 - 0	3.2	3.5	3.7	4.7	5.7	356	383	310	358	302	352	300	350	0.0	0.2
RG - 54 - 2	3.2	3.4	3.7	4.4	5.0	266	295	209	251	205	252	212	265	0.0	0.1
RG - 42R - 2	3.0	3.4	3.9	4.4	6.2	256	272	230	270	196	254	162	214	0.0	0.2
														1.4	0.0
														0.0	0.0
														0.0	0.0

表 6 热劣化試験結果 (175 °C)

	重量減少 (%)	ちよう度 (25 °C)						遊離酸 (%)						離油度 (%)						
		0h	240h	480h	720h	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	0h	240h	480h	720h					
RG - 54 - 0	-	6.7	8.0	9.0	356	383	308	358	264	333	238	340	0.0	0.2	0.5	0.7	3.3	5.2	4.4	0.0
RG - 54 - 2	-	4.1	5.5	7.4	266	295	186	260	150	224	118	187	0.0	0.4	0.6	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
RG - 42R - 2	-	4.6	5.8	6.8	241	278	168	235	114	193	105	157	0.0	0.5	1.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0

表 7 热劣化試験結果 (200 °C)

	重量減少 (%)	ちよう度 (25 °C)						遊離酸 (%)						離油度 (%)		
		0h	100h	200h	不混和	混和	不混和	混和	不混和	混和	0h	100h	200h	0h	100h	200h
RG - 54 - 0	-	-	4.8	7.8	356	383	277	343	238	329	0.0	0.6	1.3	3.3	0.0	0.0
RG - 54 - 2	-	-	6.7	13.7	266	295	139	215	118	181	0.0	1.0	-	0.0	0.0	0.0
RG - 42R - 2	-	-	7.0	10.7	241	278	96	215	40	158	0.0	1.1	1.4	0.0	0.0	0.0

表8 放射線劣化試験による性状変化

RG - 54 - 0

線量 (MGy)		0	11.3	20.0	30.0	40.0	51.3
ちょう度	不混和	356	387	388	411	437	363
	混和	383	411	393	413	436	395
遊離酸 (%)		0.0	0.5	0.5	0.7	0.7	0.9
離油度 $100^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$, %		3.3	13.1	26.5	13.9	34.9	76.6

RG - 54 - 2

線量 (MGy)		0	10.0	20.0	30.0	50.0	
ちょう度	不混和	266	259	222	181	73	
	混和	295	287	255	238	221	
遊離酸 (%)		0.0	0.3	0.5	0.8	1.4	
離油度 $100^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$, %		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

表9 同時劣化試験による性状変化 (試験温度 125°C , 線量率 6.7kGy/h)

RG - 42R - 2

試験時間 (h)		0	411	837	1625
線量 (MGy)		0	2.8	5.6	10.9
ちょう度	不混和	241	192	145	102
	混和	278	254	229	156
遊離酸 (%)		0.0	0.6	2.1	-
離油度 $100^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$, (%)		0.0	0.0	0.0	0.0
重量減少 (%)		0.0	4.0	5.8	11.0

表10 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 - 54 - 2

試験時間 (h)		0	370	702	830	1677	2220
線量 (M Gy)		0	2.5	4.7	5.6	11.2	14.9
ちょう度	不混和	266	214	143	140	83	67
	混和	295	263	217	216	141	102
遊離酸 (%)		0.0	0.9	1.6	1.9	2.7	2.7
離油度100℃×24h, (%)		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
重量減少 (%)		0.0	4.0	5.6	5.7	7.9	8.7

RG - 42R - 2

試験時間 (h)		0	242	370	830	1677	2220
線量 (M Gy)		0	1.6	2.5	5.6	11.2	14.9
ちょう度	不混和	241	210	205	103	固化	固化
	混和	278	293	274	190	固化	固化
遊離酸 (%)		0.0	0.4	1.0	3.6	7.0	7.5
離油度100℃×24h, (%)		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
重量減少 (%)		0.0	3.6	4.3	7.3	13.0	14.1

表 11 放射線照射後熱劣化試験（逐次試験）による性状変化

試 料	線 量 (MGy)	ち ょ う 度		離 油 度 100°C×24h (%)	遊 離 酸 (%)	加 热 試 験 温 度 (°C)	加 热 試 験 時 間 (h)	ち ょ う 度		離 油 度 100°C×24h (%)	遊 離 酸 (%)	重 量 減 少 (%)
		不混和	混 和					不混和	混 和			
RG-54-2	0	266	295	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	—
	10	259	287	0.0	0.3	150	720	118	212	0.0	0.4	5.2
	20	222	255	0.0	0.5	150	720	85	183	0.0	0.4	6.0
	30	181	238	0.0	0.8	125	480	79	133	0.0	0.8	6.2
	40	150	200	0.0	1.0	150	480	50	146	0.0	0.6	5.3
	50	73	221	0.0	1.4	—	—	44	44	0.0	1.4	6.7
RG-54-0	0	356	383	3.3	0.0	—	—	—	—	—	—	—
	30	351	381	5.1	1.3	125	480	230	337	51.0	1.3	4.2
	40	—	—	—	—	960	960	224	325	60.0	1.8	4.4
	50	—	—	—	—	1440	1440	214	322	95.2	—	4.6

表 12 热劣化試験 (150°C) 後放射線劣化試験 (逆逐次試験) による性状変化

試 料	熱劣化試験 時間 (h)	ち ょ う 度		離 油 度 100°C × 24 h (%)	遊 離 酸 (%)	重 量 減 少 (%)	線 量 (MGy)	ち ょ う 度		離 油 度 100°C × 24 h (%)	遊 離 酸 (%)
		不混和	混 和					不混和	混 和		
RG-54-2	0	266	295	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—
	720	209	251	0.0	0.0	3.7	10	189	237	0.0	2.1
							20	165	253	0.0	3.0
							30	142	250	0.0	3.1
	1440	205	252	0.0	0.1	4.4	10	185	257	0.0	1.8
							20	151	242	0.0	3.6
2160	212	265	0.0	0.1	5.0	10	170	240	0.0	2.9	3.2
							20	131	236	0.0	3.2
							30	128	224	0.0	3.9

表13 热劣化試験におけるちよう度変化から求めた使用限界時間（単位；時間）
 （基準；ちよう度が±50変化したときの時間）

温度 (°C)	RG-54-0	RG-54-2	RG-42R-2	RG-42-2*	PYRONOC.2*	APL-700*	SYNTHESO PATA*
125	100000<	100000<	7820	100000<	9000	1000>	-
150	100000<	100000<	2100	1760	2630	700>	-
175	480	330	300	390	390	200>	-
200	160	90	100	50	100	150>	-

表14 同時劣化試験におけるちよう度変化から求めた使用限界線量（単位；MGy）
 （基準；ちよう度が±50変化したときの線量）

温度 (°C)	RG-54-0	RG-54-2	RG-42R-2	RG-42-2*	PYRONOC.2*	APL-700*	SYNTHESO PATA*
RT	50<	26<	-	50<	-	1>	30<
125	-	-	6.2	7.9	1.6	1>	-
150	-	4.8	4.2	4.9	1>	1.0	1>

*Ref.

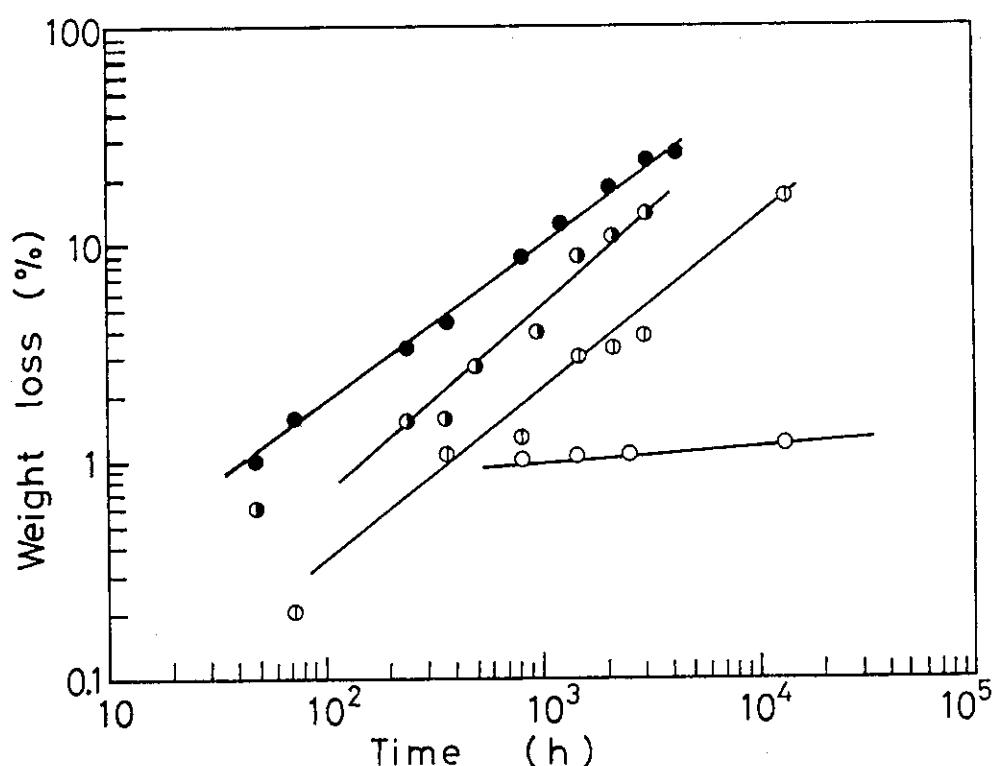


図 1 モノアルキルテトラフェニルエーテル (R-4 P) 油の加熱による重量減少 (%)
加熱温度; ○ 100 °C, ○ 150 °C, ○ 175 °C, ● 200 °C

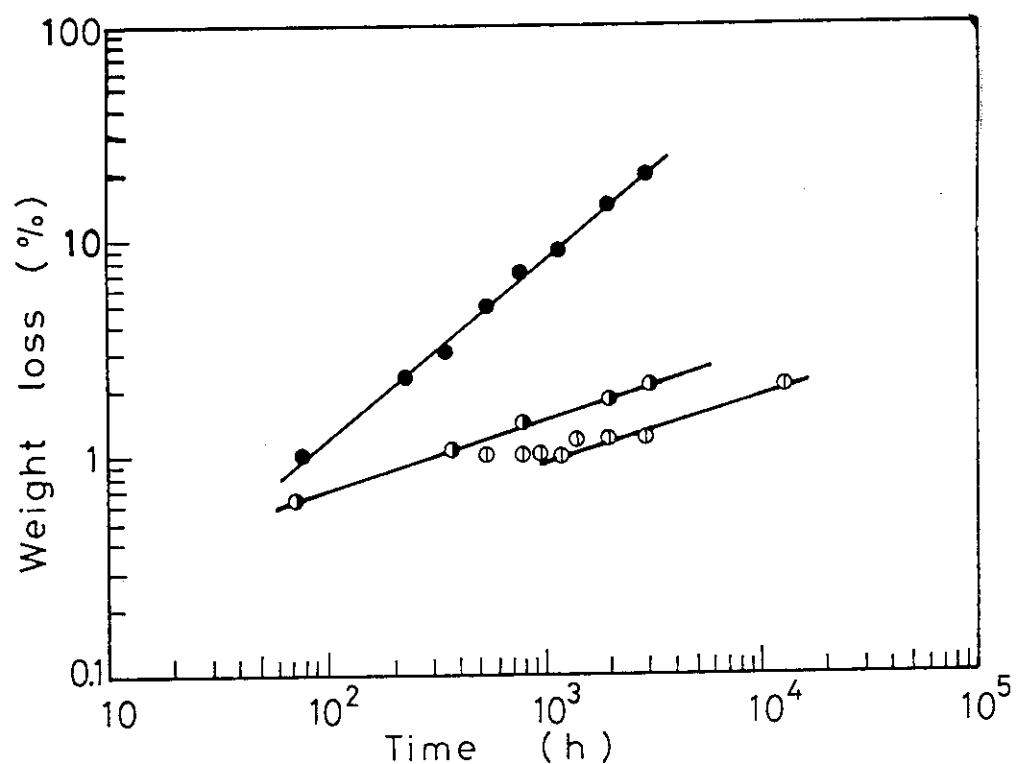


図 2 ペンタフェニルエーテル (5 P 4 E) 油の加熱による重量減少 (%)
加熱温度; ○ 150 °C, ○ 175 °C, ● 200 °C

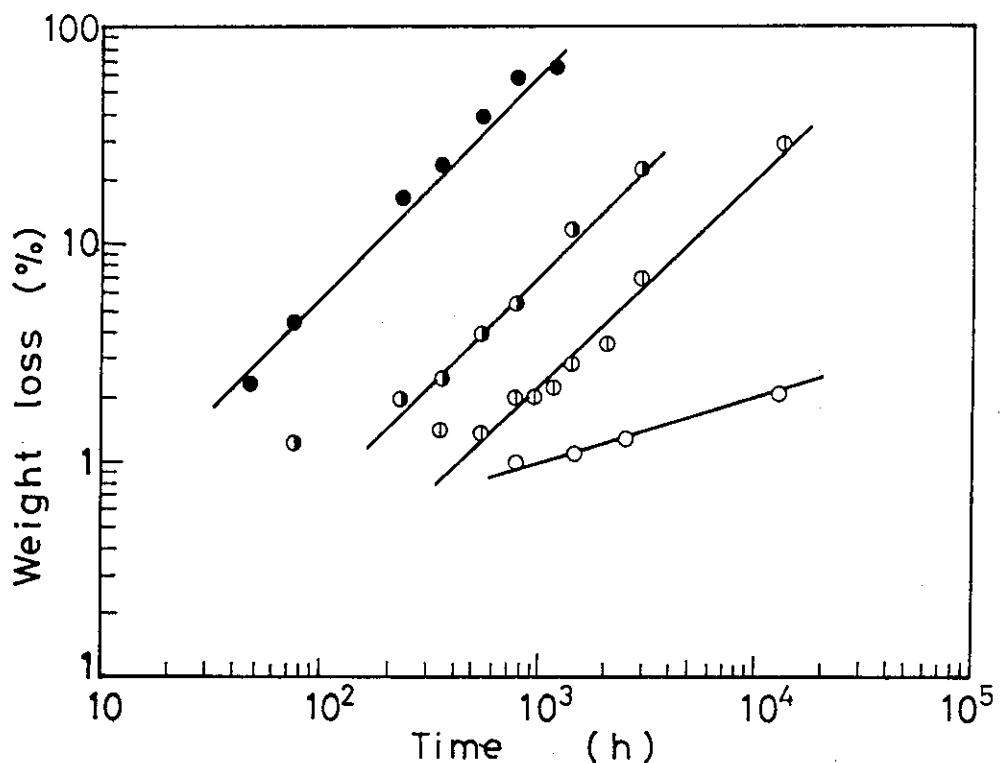


図3 フェノキシフェノキシジフェニル(4 P 2 E)油の加熱による重量減少(%)
加熱温度; ○ 100 °C, ○ 150 °C, ○ 175 °C, ● 200 °C

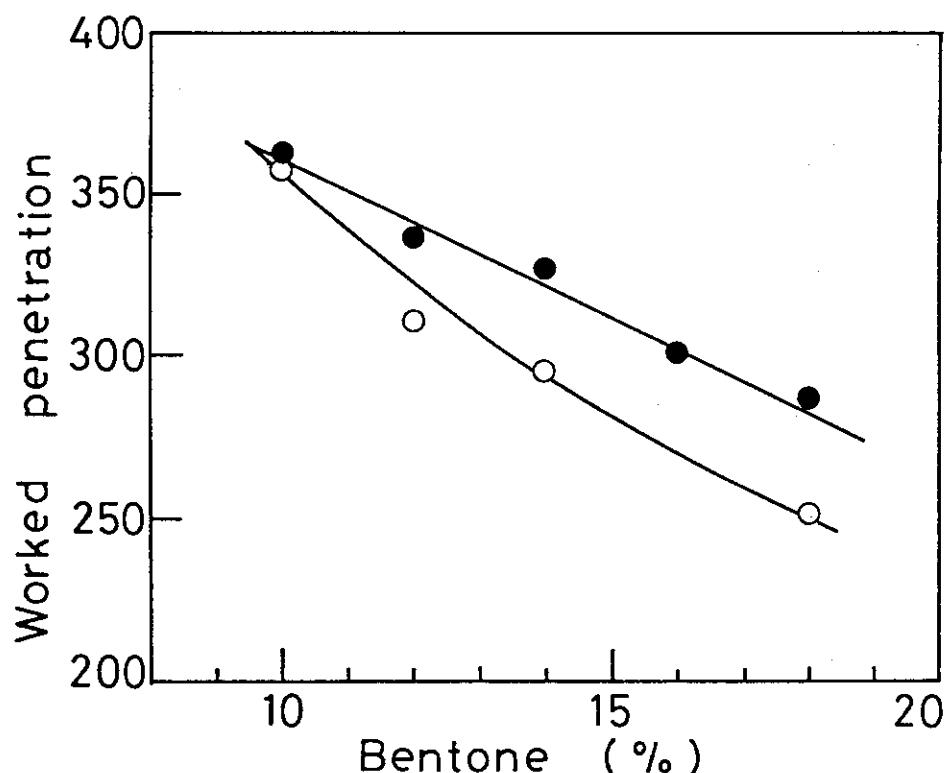


図4 RG-42グリースにおける増ちょう剤(ベントナイト)の量とちょう度の関係
○ PrCO₃ 1%添加, ● PrCO₃ 3%添加

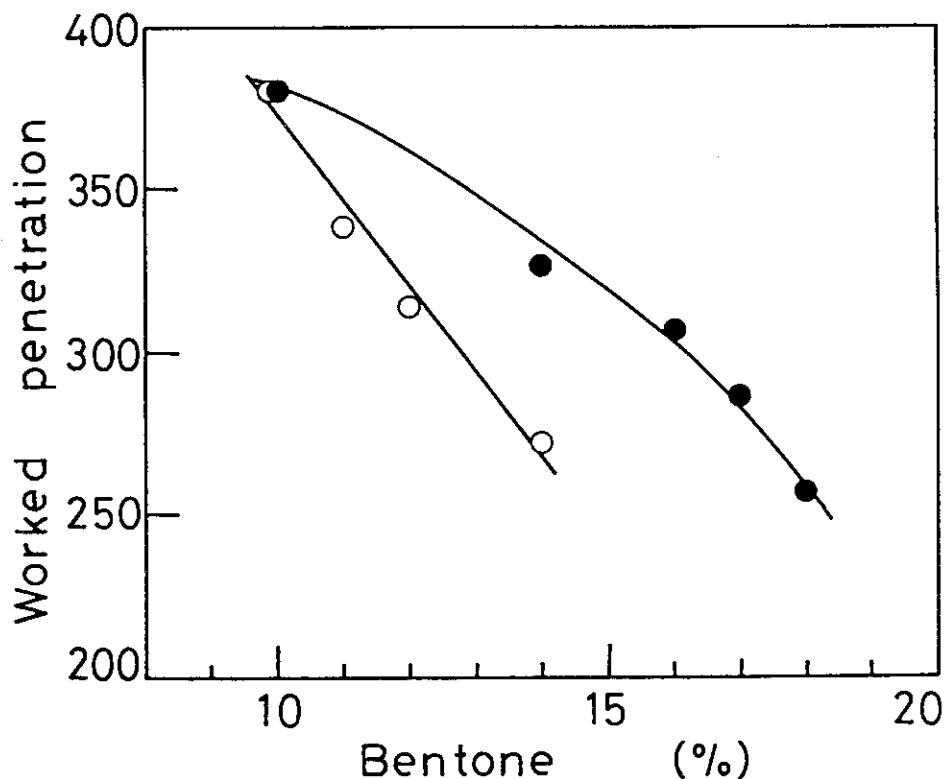


図 5 RG-54グリースにおける増ちょう剤(ベントナイト)の量とちょう度の関係
○PrCO₃1%添加, ●PrCO₃3%添加

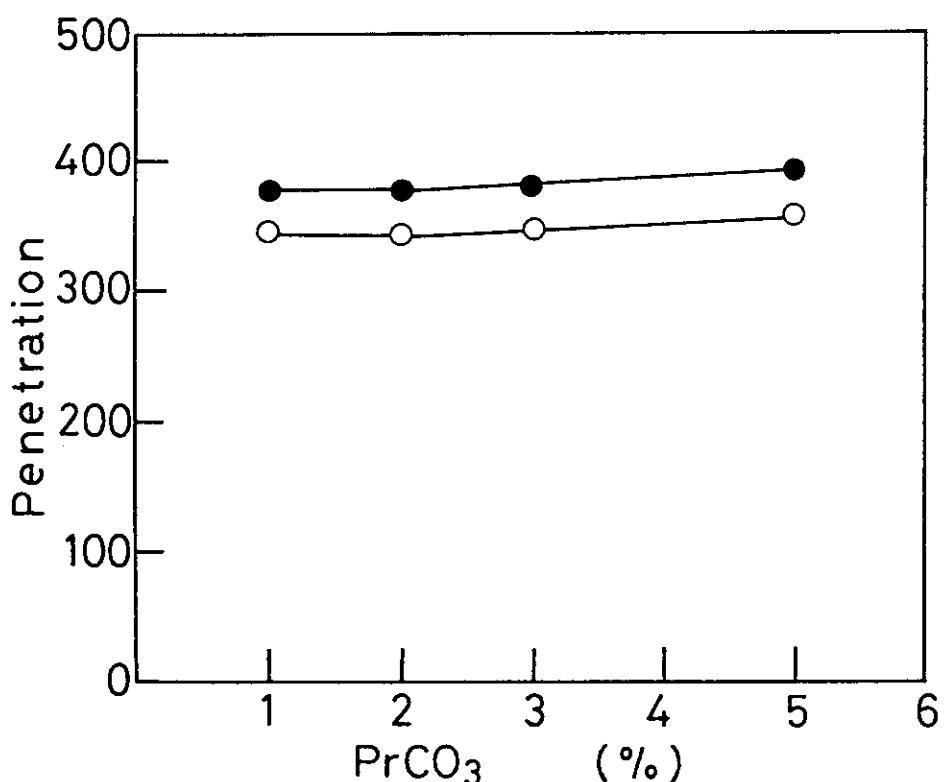


図 6 RG-54-0グリースのPrCO₃添加量の影響
○不混和ちょう度, ●混和ちょう度

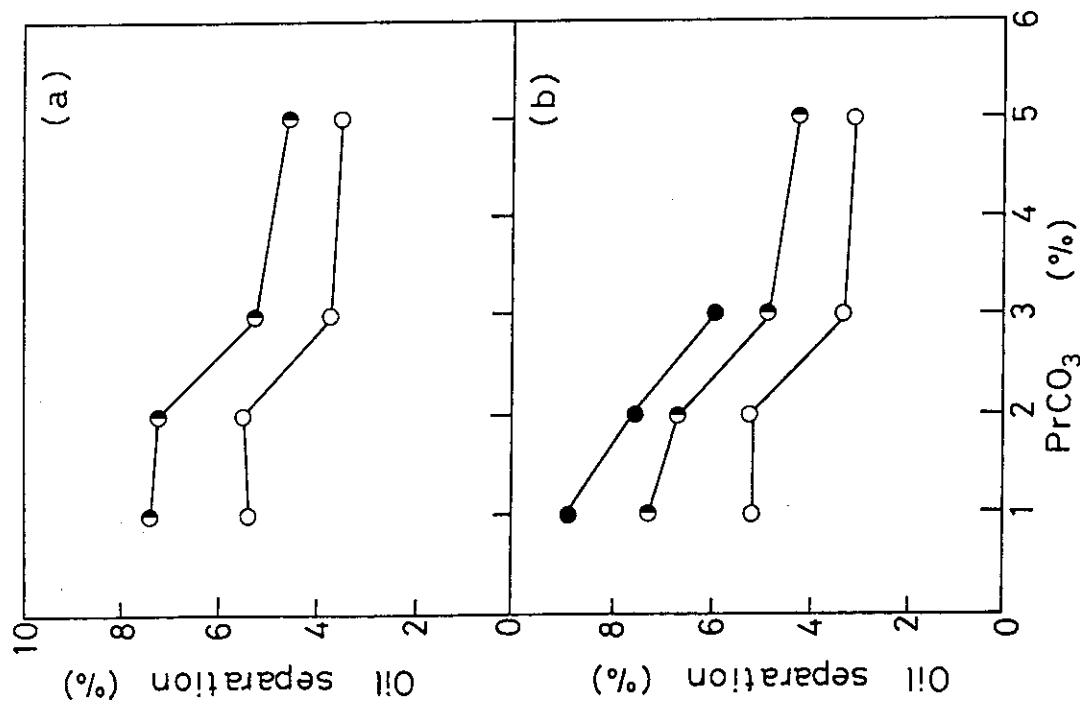


図 7 RG-54-0 グリースの離油度(%)と PrCO_3 添加量の関係
 (a) ○ 150°C , 24h, ○ 150°C , 48h
 (b) ○ 100°C , 24h, ○ 100°C , 48h,
 ● 100°C , 100h

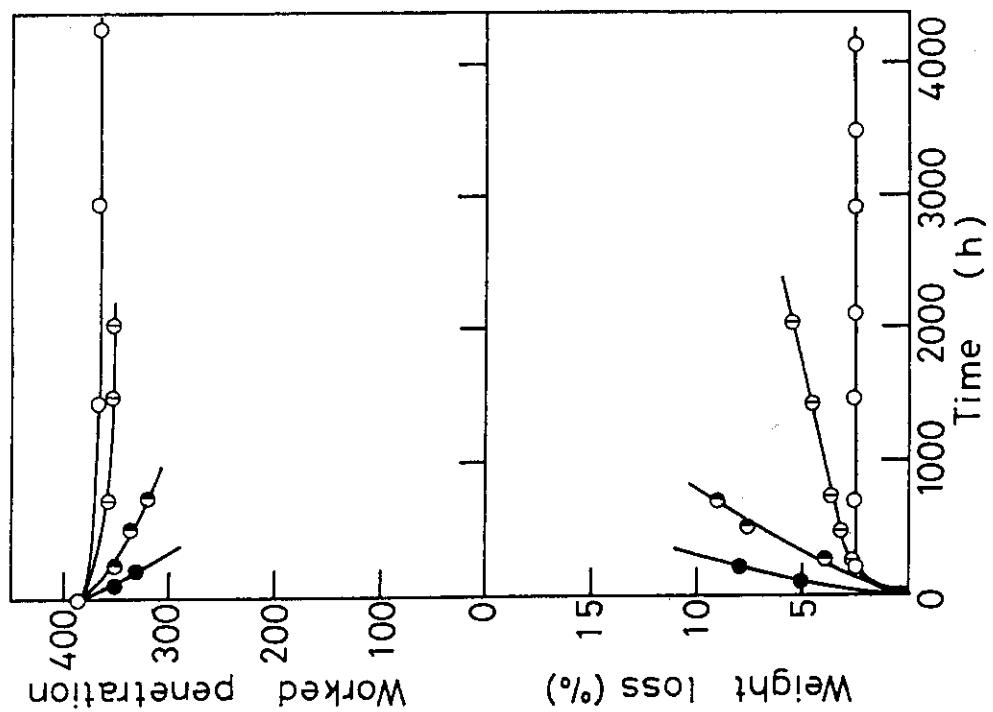


図 8 RG-54-0 グリースの熱劣化試験結果
 ○ 125°C , ○ 150°C , ○ 175°C , ● 200°C

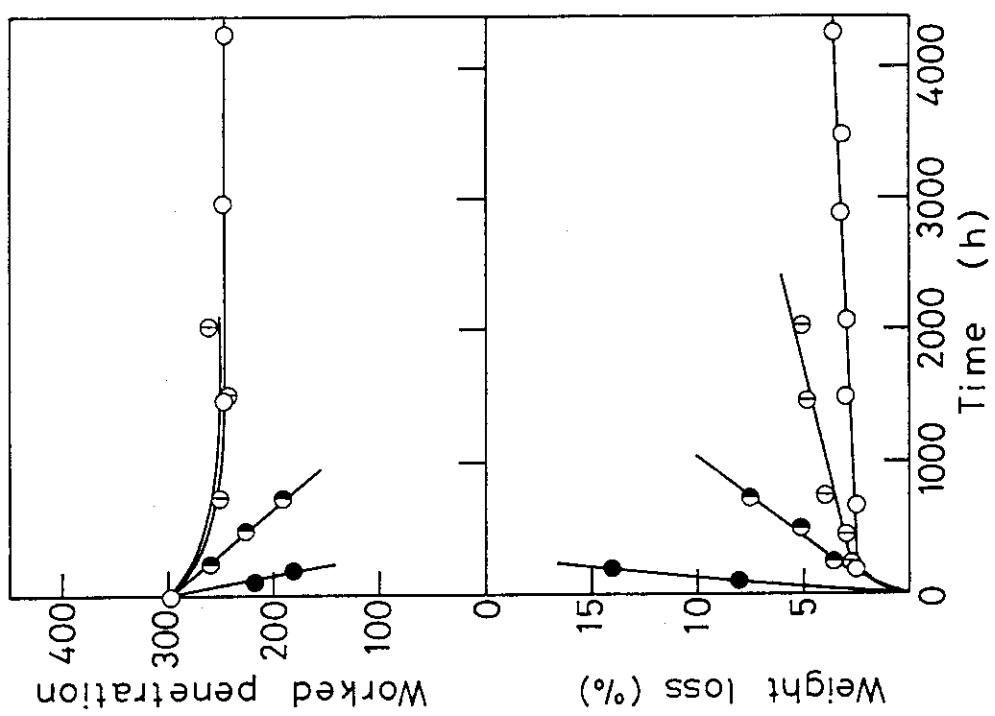


図 9 RG-54-2 グリースの熱劣化試験結果
○ 125 °C, ◇ 150 °C, ● 175 °C, ● 200 °C

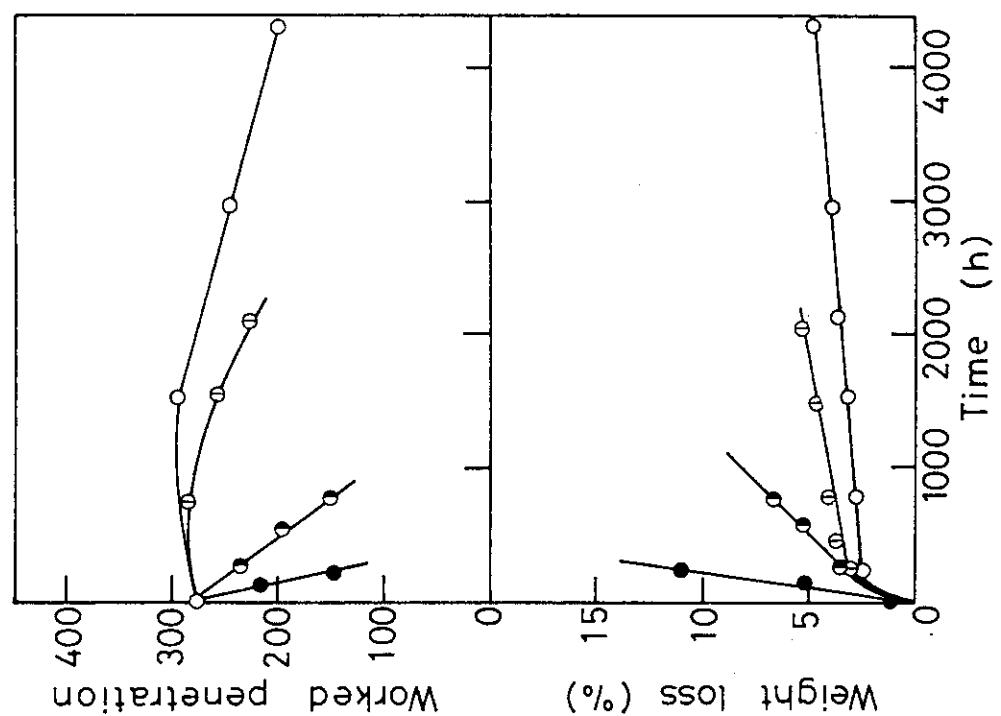


図 10 RG-42R-2 グリースの熱劣化試験結果
○ 125 °C, ◇ 150 °C, ● 175 °C, ● 200 °C

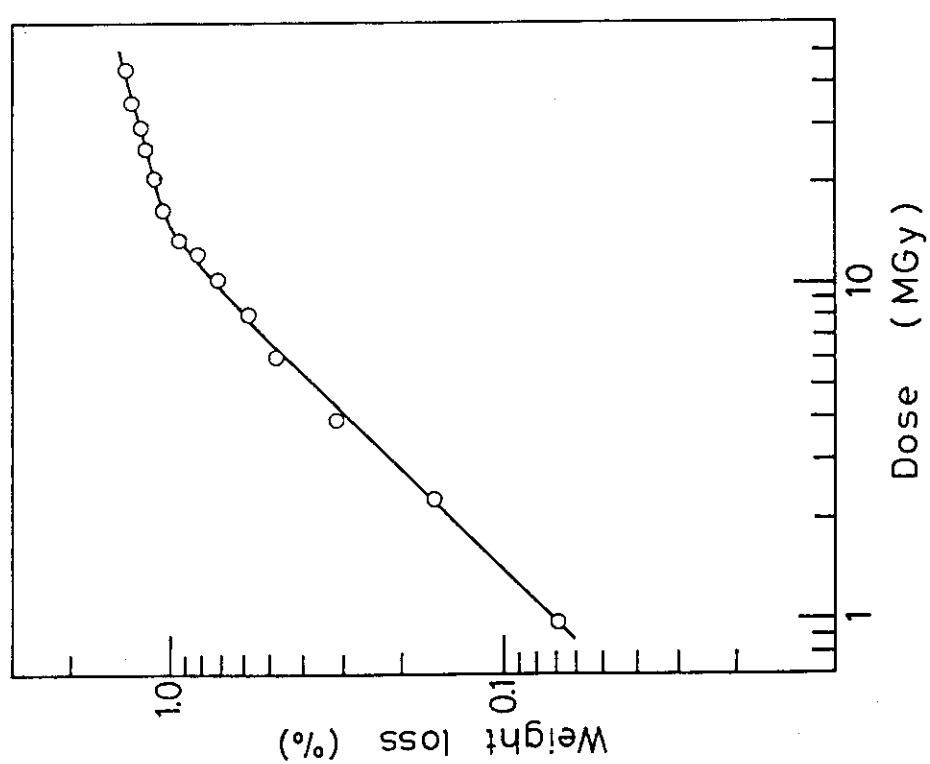


図11 RG-54-2 グリースの放射線照射による重量減少
(線量率 ; $1 \times 10^4 \text{ Gy/h}$)

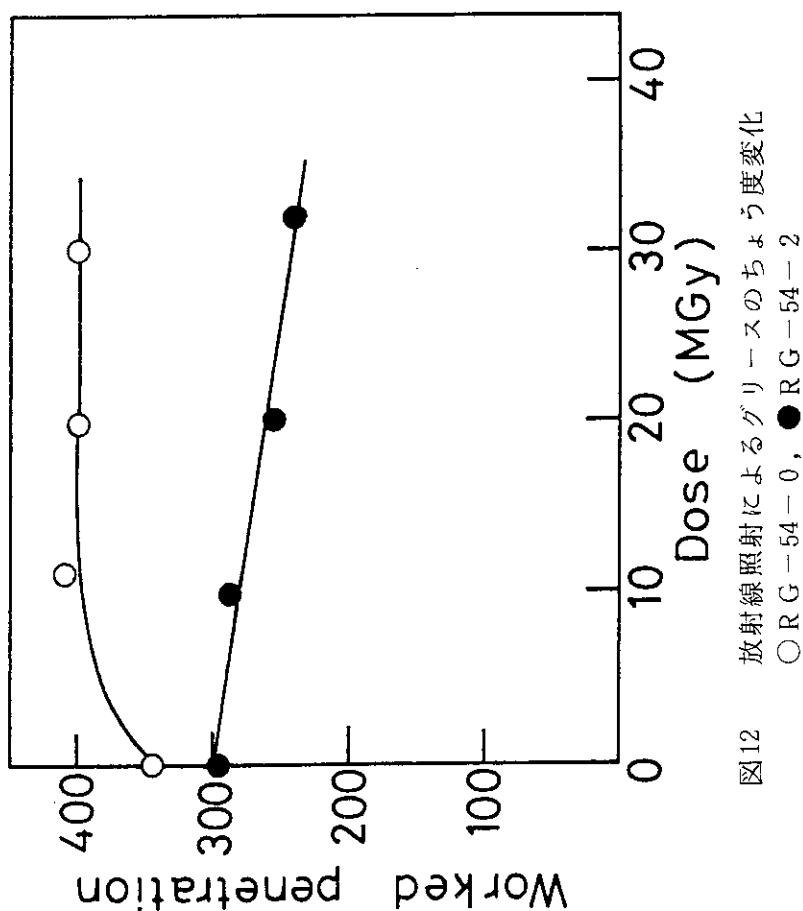
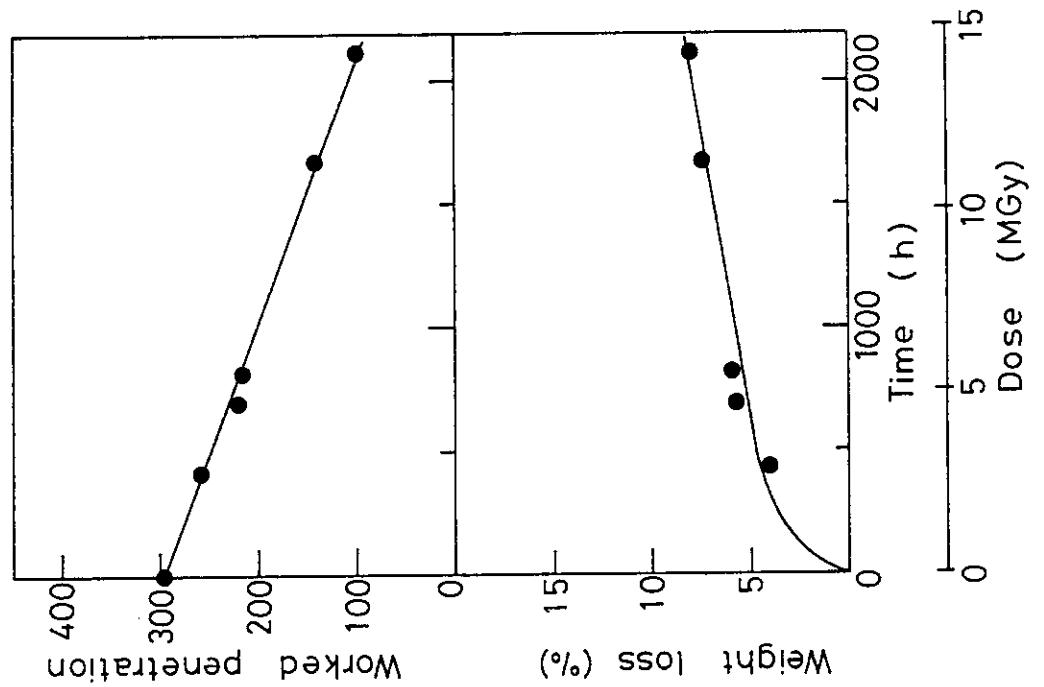
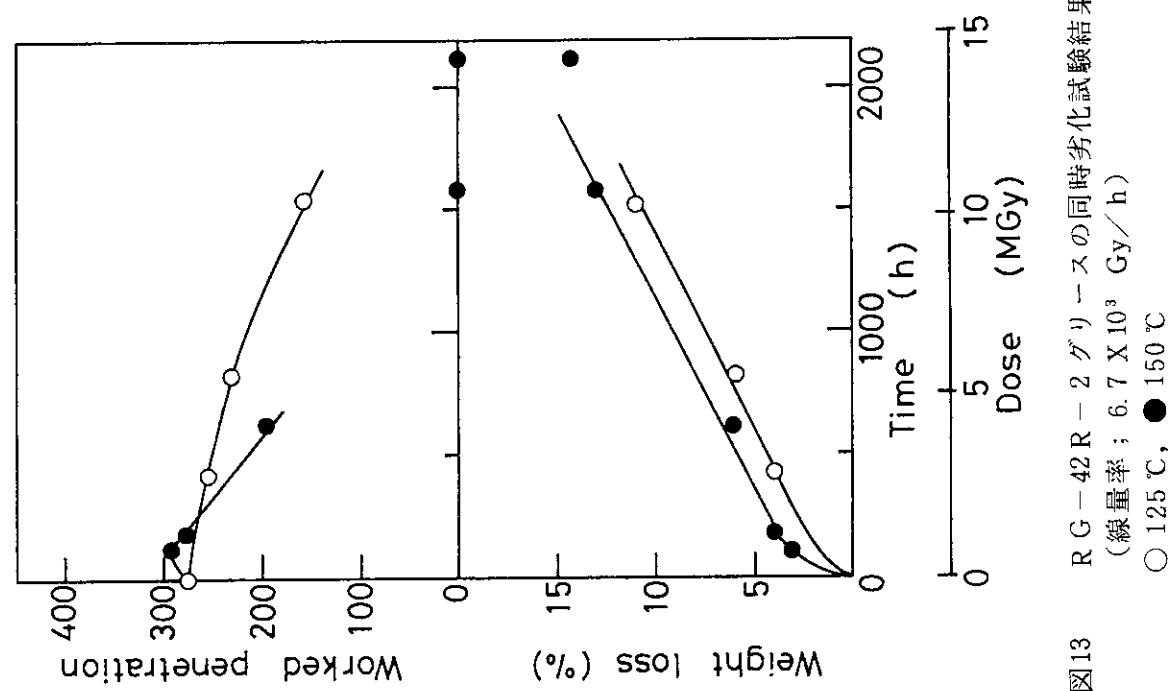


図12 放射線照射によるグリースのちよう度変化
○ RG-54-0, ● RG-54-2



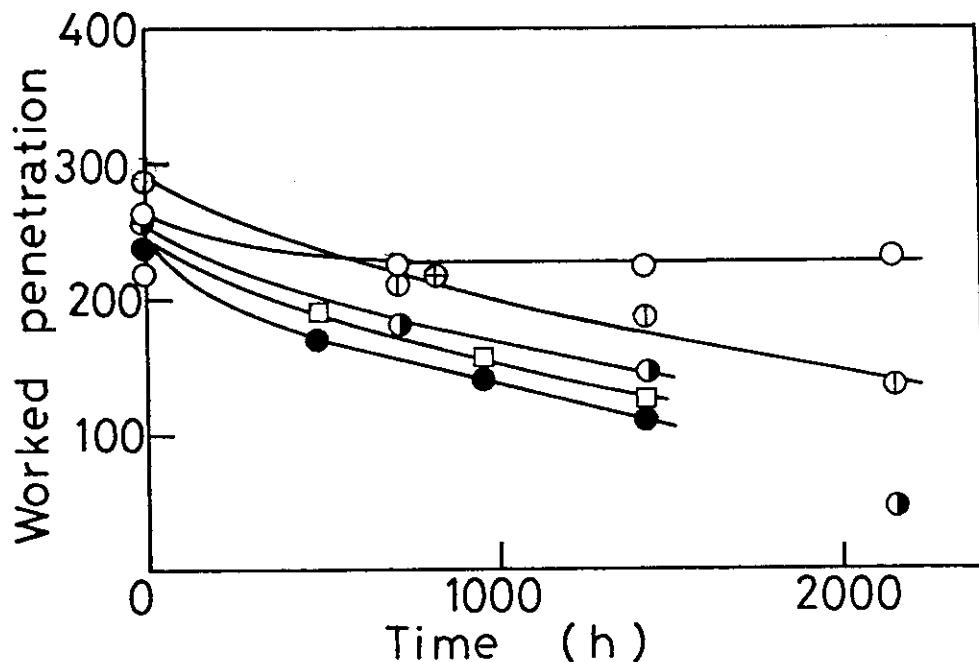


図15 RG-54-2 グリースの放射線照射後熱劣化（150°C）試験（逐次試験）によるちょう度変化
○未照射, ○10 MGy, ●20 MGy, □30 MGy (125°C)

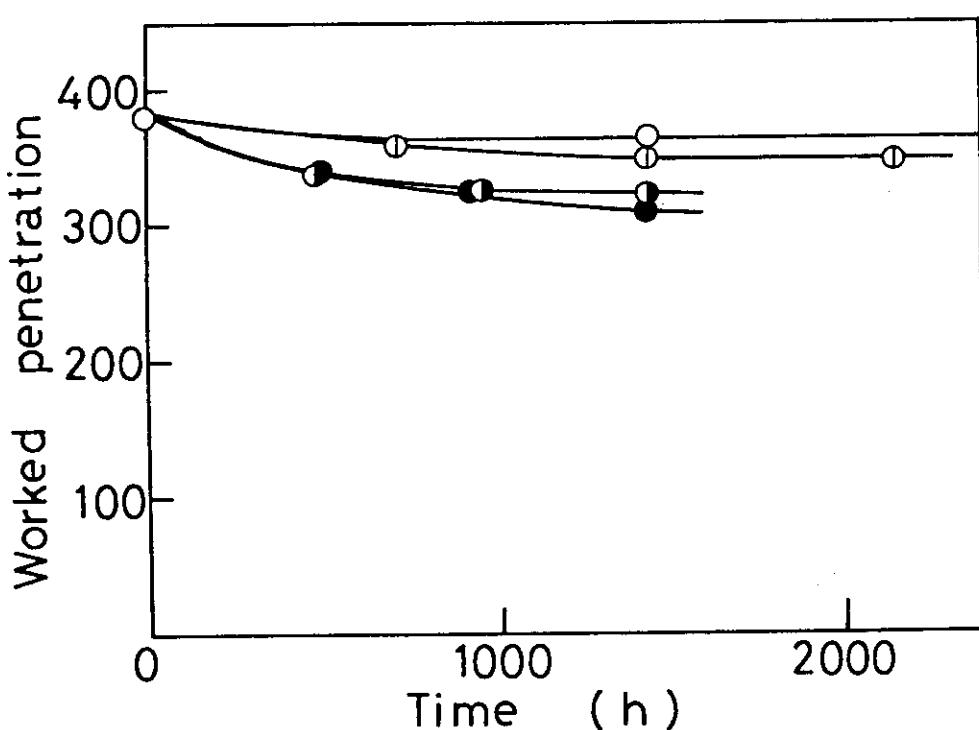


図16 RG-54-0 グリースの放射線照射後熱劣化試験（逐次試験）による
ちょう度変化
○未照射 125°C 加熱, ●30 MGy 照射後 125°C 加熱
○未照射 150°C 加熱, ●30 MGy 照射後 150°C 加熱

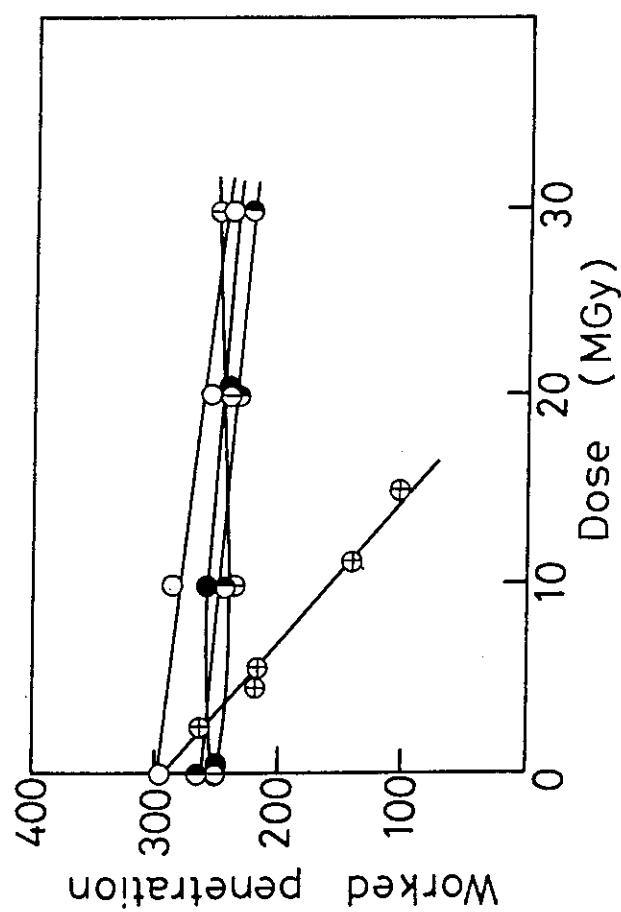


図17 RG-54-2 グリースの熱劣化（150 ℃）後放射線照射（逆逐次試験）によるちよう度変化
熱処理時間；○ 0 h, □ 720 h, ● 1440 h, ⊕ 2160 h
④同時劣化（温度；150 ℃, 線量率； 6.7×10^3 Gy/h）

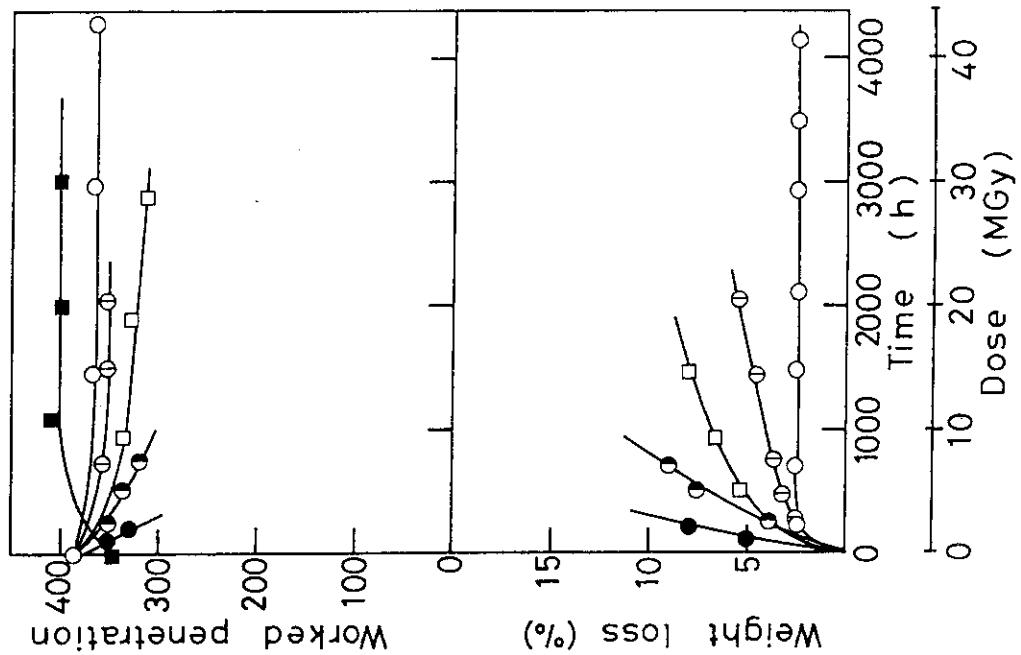


図18

RG-54-0 グリースの各種条件による重量減少と
ちよう度変化
○ 125 ℃熱劣化, □ 150 ℃熱劣化, ● 175 ℃熱劣化,
● 200 ℃熱劣化, ■ 放射線劣化, □ 放射線30 MGy
照射後 150 ℃による熱劣化

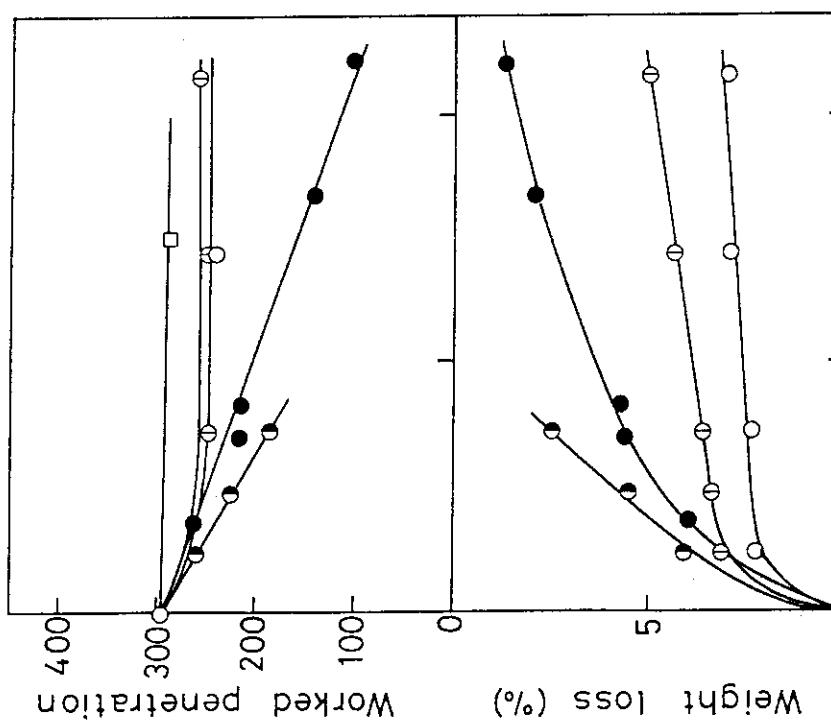


図19 RG-54-0 ガリースの重量減少とちよう度の関係
○ 125 °C 热劣化, □ 150 °C 热劣化, ● 175 °C 热劣化,
● 200 °C 热劣化

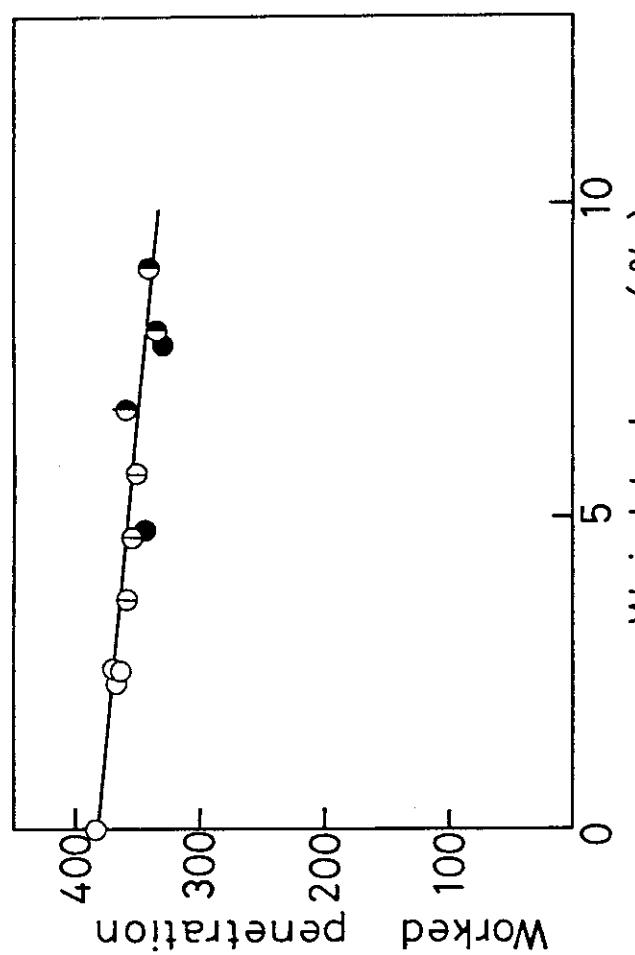


図20 RG-54-2 ガリースの各種試験条件による重量減少
とちよう度変化
□ 室温放射線照射, ○ 125 °C 热劣化, □ 150 °C 热劣化,
● 175 °C 热劣化, ● 同時劣化 (温度; 150 °C, 線量率
 $6.7 \times 10^3 \text{ Gy/h}$)

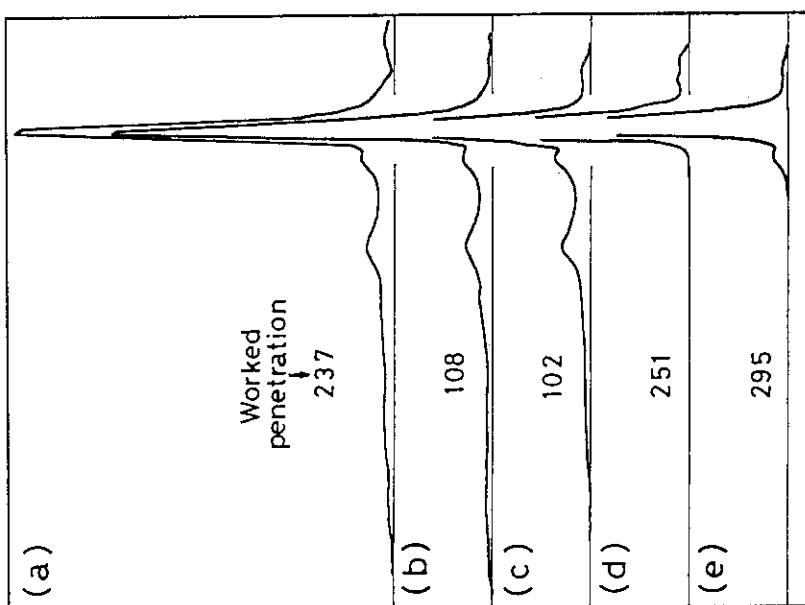


図22 RG-54-2グリースの基油の分子量分布の変化
 (a) 热劣化 (150°C, 1440 h) 後放射線30MGy照射
 (b) 放射線30MGy照射後热劣化 (150°C, 1440 h)
 (c) 同时劣化 (150°C, 2220 h (14.9 MGy))
 (d) 热劣化 (150°C, 1440 h)
 (e) オリジナル

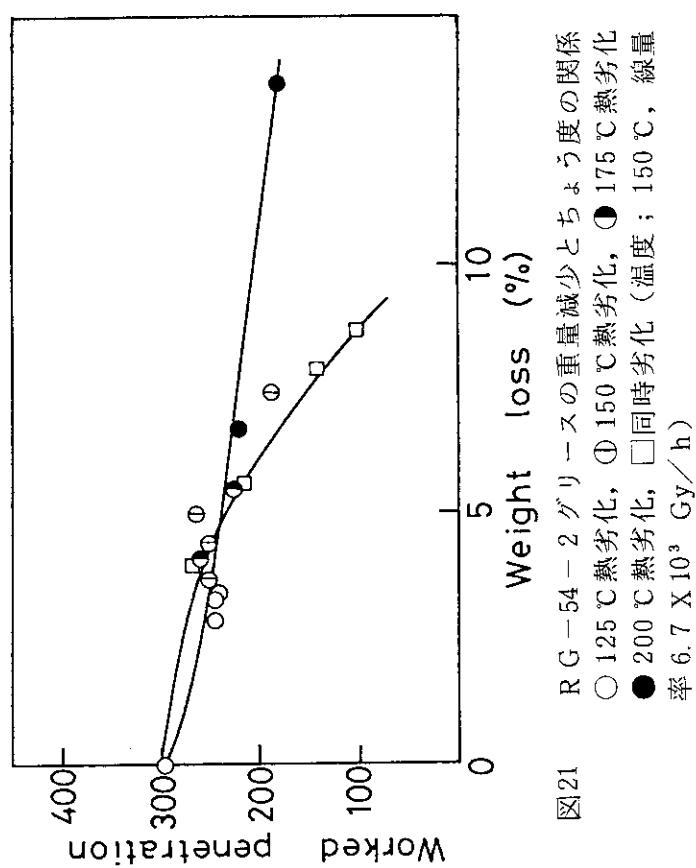


図21 RG-54-2グリースの重量減少とちよう度の関係
 ○ 125°C熱劣化, ○ 150°C熱劣化, ● 200°C熱劣化, □同時劣化 (温度; 150°C, 線量
 率 6.7×10^3 Gy/h)

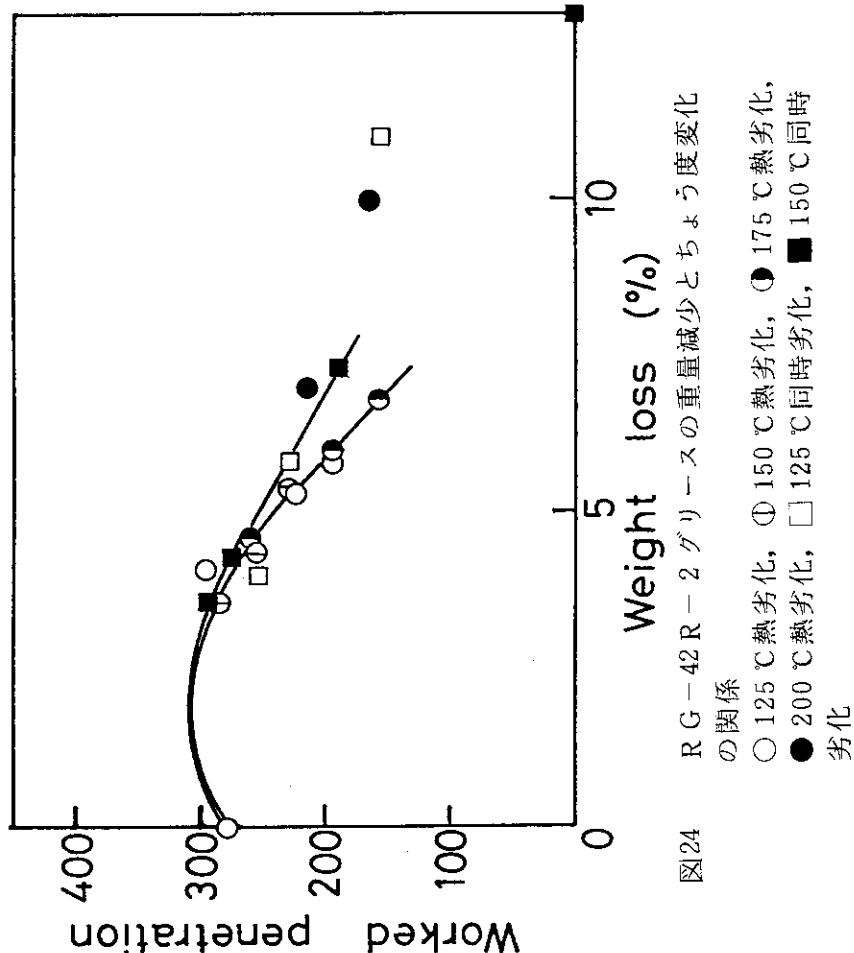


図24 RG - 42R - 2グリースの重量減少とちよう度変化の関係
○ 125°C 热劣化, ○ 150°C 热劣化, ● 175°C 热劣化,
● 125°C 同时劣化, ■ 125°C 同时劣化, ■ 150°C 同时劣化

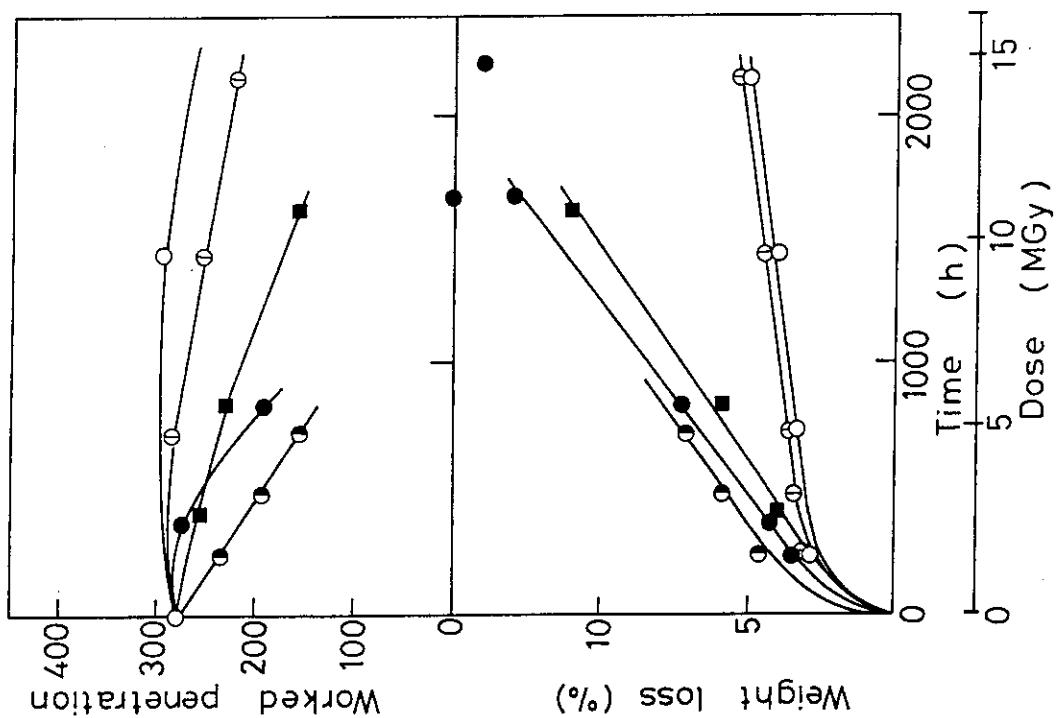


図23 RG - 42R - 2グリースの各種試験条件による重量減少とちよう度変化
○ 125°C 热劣化, ○ 150°C 热劣化, ● 175°C 热劣化,
■ 125°C 同时劣化, ● 150°C 同时劣化

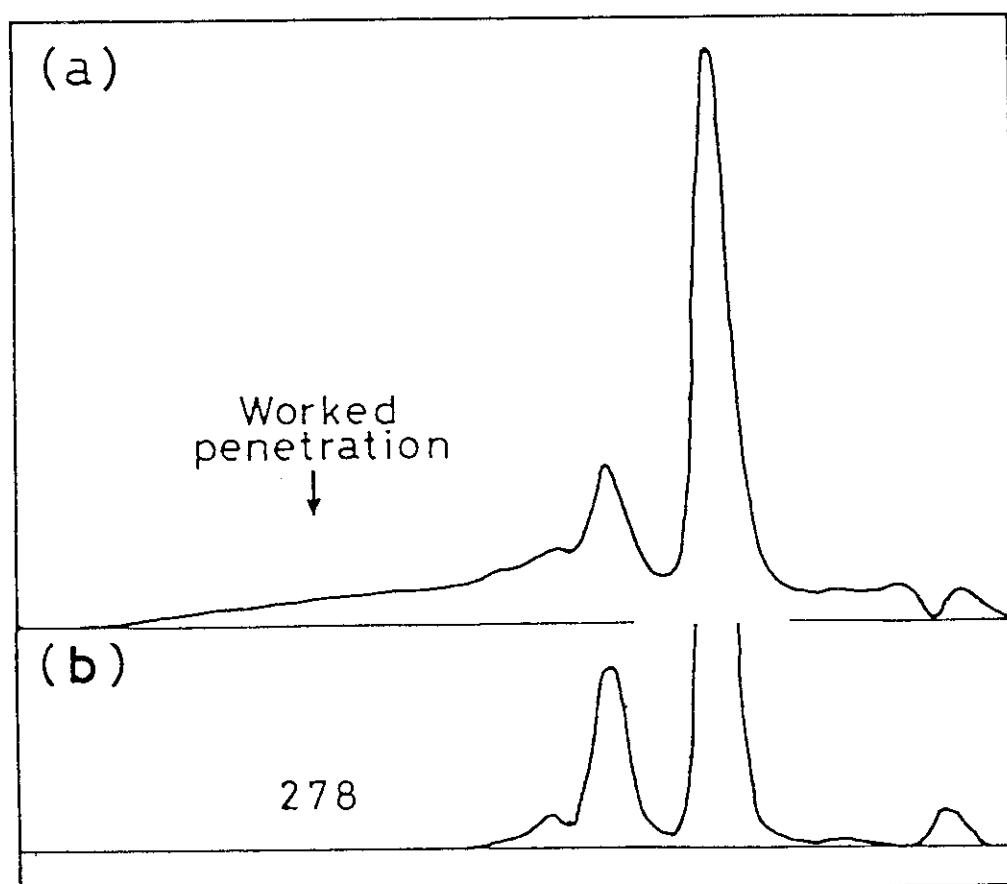


図25 RG - 42 R - 2 グリースの基油の分子量分布の変化
(a) 同時劣化 { 125 °C, 1625 h (10.9 MGy) }
(b) オリジナル