

マイクロ波検出技術を用いた高分子材料への熱・放射線照射による 経年劣化測定技術に関する研究 (I)

砂川 武義*, 佐伯 昭紀**, 関 修平**

Non-contact Quantitative Microwave Detection of Radiation Induced Degradation of Polymers (I)

Takeyoshi Sunagawa, Akinori Saeki, and Shu Seki

Novel non-contact non-destructive analysis technique is developed to probe quantitatively the degree of chemical degradation of polymers used in the nuclear power plants by use of microwave absorption spectroscopy. Degradation of polyethylenes (PE), ethylene-propylene rubbers (EPR), and polysiloxanes (silicones: SR), which are typically used in the BWR and PWR respectively as coatings of electrical cable, are monitored by the microwave resonance measurement (MRM). The polymers set in the cavity of microwave causes considerable resonance frequency shifts which show good correlation with the mechanical property changes. The correlation factors observed are 0.99 for EPR and 0.92 for SR between the frequency and break elongation degradation induced by thermal degradation, and the maximum factor of 0.94 between the frequency and the break elongation degradation induced by radiation.

1. 緒言

我が国の商用原子力プラントは、PWR（加圧水型原子炉）及び BWR（沸騰水型原子炉）を合わせて 55 基を数え、総発電量の 1/3 程度を賄っており、今後も国内のエネルギー供給源として重要な役割を担っていくものと考えられる。一方、供用期間の長期化に伴って原子力プラントの高経年化が進み、平成 22 年度末には運転開始後 30 年を超えるプラントが 20 基ある。安全性、信頼性を維持していくためには、高経年化対策が重要な課題であると考えられる。その課題の一つに高分子ケーブルの劣化があり、現在、高分子材料の劣化を高精度で尚且つ非破壊的で容易に測定する手法の開発が求められている。¹⁾

本研究は、BWR で主に使用されているケーブルの主要な高分子材料であるポリエチレン、PWR で使用されている EP ゴム、シリコンゴムを対象に、マイクロ波誘電吸収法²⁾を適用することにより、原子力プラントで使用されているケーブルの絶縁部に対して容易に尚且つ高精度に劣化の度合いを測定する非破壊的手法を確立を目的とする。

2. 測定原理

物質の電磁波に対する誘電特性は式 (1) で表されるように、複素数で表される。²⁾

*原子力技術応用工学科 **大阪大学大学院工学研究科

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1)$$

ここで、 ε' は誘電率の実数部、 ε'' は誘電率の虚数部、 $i^2 = -1$ である。対象とする高分子材料の分子構造に変化が起これると ε' や ε'' が変化するため、本測定では式 (2) もしくは Fig.1 に示すように、 ε' 、 ε'' の変化量に比例するマイクロ波空洞共振器の共振周波数変化量 ΔB 及び Q 値の変化量である $\Delta 1/Q$ を測定することにより高分子材料内の分子構造変化の情報を得ることを可能としている。

$$\Delta B = \frac{f - f'}{f} \propto \varepsilon', \quad \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{\Delta f - \Delta f'}{f} \propto \varepsilon'' \quad (2)$$

ここで、 f は基準物質を挿入した時のマイクロ波共振周波数、 f' は高分子材料を挿入した時のマイクロ波共振周波数、 ΔB は共振周波数の変化量である。

3. 実験方法

Fig.2 に本研究で使用した X-band マイクロ波回路を使用して測定を行った。Gunn 発信器より生じた 9GHz マイクロ波を Circulator によりマイクロ波空洞共振器 (Cavity) へ導き反射波を FET アンプで増幅し、周波数カウンター及びダイオードで検波を行った。Fig.3 に試料挿入型マイクロ波空洞共振器を示す。試料挿入型

マイクロ波空洞共振器の仕様は TE_{102} 、 Q 値=8000、共振周波数 $f_0 = 9.3$ GHz である。本マイクロ波空洞共振器を用いた劣化測定において、誘電率の実数部の変化の測定が有利であるため、マイクロ波空洞共振器の共振周波数の

測定を行った。測定において、空洞共振器中の同じ位置にサンプルを固定する為に、マイクロ波の吸収が少

ない発砲スチロールを選んでみたが、発砲スチロールでは強度が低く、変形しやすかった為、ポリスチレンで出来た建材用のポリスチレン板を使用した。空洞共振器に入れる測定サンプルの質量を全て揃え、周波数カウンターを使用し、1 サンプルにつき 100 回の average を 10 セット行いその値の平均を求めた。ここで、周波数測定は ADVANTEST 社製 R5372 周波数カウンターを使用した。

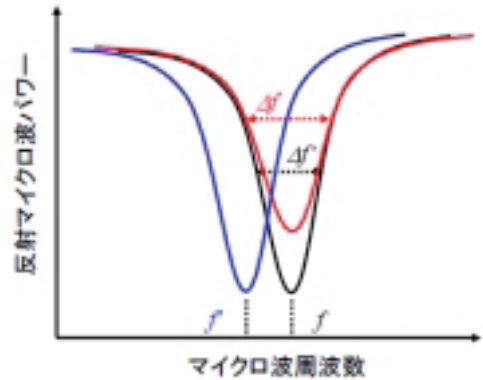


Fig.1 Variation of reflected microwave power with frequency of microwave cavity

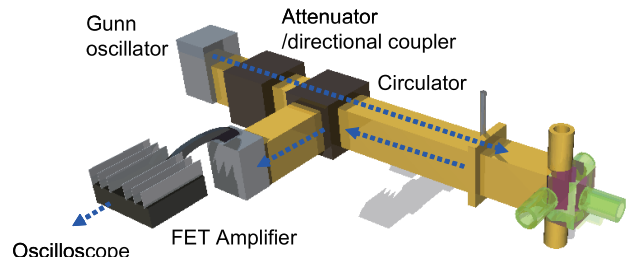


Fig.2 Scheme of the microwave apparatus



Fig.3 Scheme of the microwave resonant cavity

4. 測定試料

4.1 熱劣化サンプル (HDPE、LDPE シート)

本実験は市販の厚さ 1mm のポリエチレンシートを使用した。密度の違いによる影響を確認するため、高密度(約 $0.96\text{g}/\text{m}^3$)(HDPE)と低密度($0.91\text{g}/\text{m}^3$) (LDPE)の2種類の密度の異なるポリエチレンシートを用意した。試料の加熱は、Fig.4 に示すように定温乾燥器に内に $230\text{mm} \times 70\text{mm}$ に裁断したシートを吊した状態で行った。加熱温度は、高密度ポリエチレンは当初 135°C での熱劣化を試みたが、0日~3日の間に、すべての試料が測定不能な状態にまで溶けてしまったので、 110°C にして再び行った。低密度ポリエチレンは上記の経験を踏まえ 100°C に設定した。加熱期間は約1ヶ月間である。Fig.5 に示すように、熱劣化試料は加熱後 $55\text{mm} \times 10\text{mm}$ に切りそろえた状態で測定した。試料の固定にはポリスチレン板を使用した。



Fig.4 PE sheet in electric oven

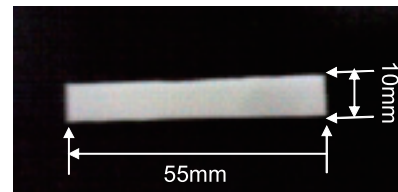


Fig.5 Sample of PE sheet

4.2 熱劣化サンプル (シリコーンゴム、EP ゴム)

INSS(株式会社原子力安全システム研究所)において作製された難燃 EP ゴムケーブル試料である。熱劣化条件は、加熱温度 120°C 、加熱日数 0日~427日である。

4.3 熱・放射線劣化サンプル (EP ゴム)

JNES (独立行政法人原子力安全基盤機構)において製作された難燃 EP ゴムケーブル試料である。劣化条件は公表されていない。尚、破断時伸びのみ公表されている。

5. 結果と考察

5.1 熱劣化 HDPE、LDPE シート試料の測定

Fig.6 に高密度ポリエチレン、Fig.7 に低密度ポリエチレンの測定結果を示す。縦軸に共振周波数 (GHz)、横軸に加熱時間(h)を示す。加熱後の試料は目視では若干の色の濁りが確認できたがほとんど変化はみられなかった。触感では、加熱時間が増加するごとに軟質性が失われ、加熱終了後の試料に至っては小さな力を加えるだけで割れてしまう程であった。高密度ポリエチレンは加熱時間と共振周波数に依存性が

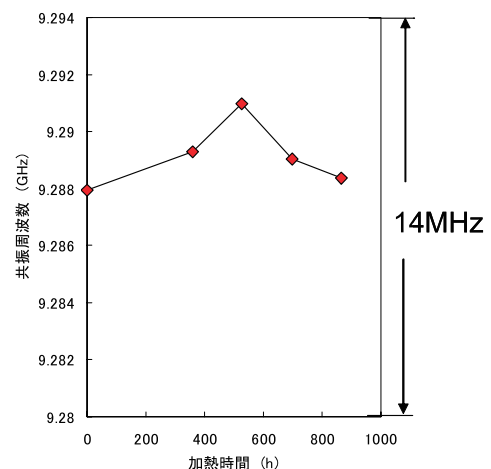


Fig.6 Resonant frequency to HDPE as a function of aging time.

みられなかったが、低密度ポリエチレンは 0~200 時間は加熱時間と共振周波数に依存性がみられなかったが、200 時間以上において共振周波数の急激な減少がみられた。酸素雰囲気下におけるポリエチレンへの熱反応は、酸化反応であることが知られており、酸化反応により生じたカルボン酸は、ポリエチレン内に蓄積されることが知られている。⁴⁾ 本測定装置により得られた結果は、ポリエチレン中のカルボン酸生成に相当する分子極性の変化を測定したものであると考える。

高密度ポリエチレンが加熱時間と劣化量に相関性がみられない原因としては高密度ポリエチレンの特異性が考えられる。高密度ポリエチレンはポリエチレンの内部に酸素が透過しにくいため、酸化反応が不均一もしくは起こりにくくなると考える。また、高密度ポリエチレンに対して低密度ポリエチレンでは、0 時間~200 時間は変化が見られないが、200 時間以降は相関性を確認することができた。

5.2 熱劣化シリコーンゴム試料の測定

Fig.8 に INSS 提供熱劣化サンプルの共振周波数シフトと破断伸びの相関を示す。黒・赤・白・緑のシリコーンゴムについて破断伸びとの相関を検討した。各色ではシリコーンゴムに含有させている色剤が異なる。この実験は周波数シフトがその色剤に由来するのか、それとも母体であるシリコーンゴムに由来するかを検討する意味を持つ。左図のように加熱期間が長くなるにつれ、サンプルの共振周波数は低周波にシフトしていった。右図は熱劣化と破断伸びの関係を示している。熱劣化が進むと破断伸びが短くなる、つまり高分子としての伸縮性が失われていく様子を示している。共振周波数シフトと破断伸びは、かなりよい相関を示すことが明らかになった。全ての色について熱劣化が進むにつれて共振周波数は低周波にシフトしていき、そのシフト量はややばらつきがあるものの、同程度であった。破断伸びとの相関係数は、それぞれ赤：0.80、黒：0.92、白：0.63、緑：0.90 であった。白はやや低いものの、他の色でも高い相関係数が得られることが分かった。したがって、観測された共振周波数シフトは、色剤よりも母体であるシリコーンゴムに強く由来することが判明した。

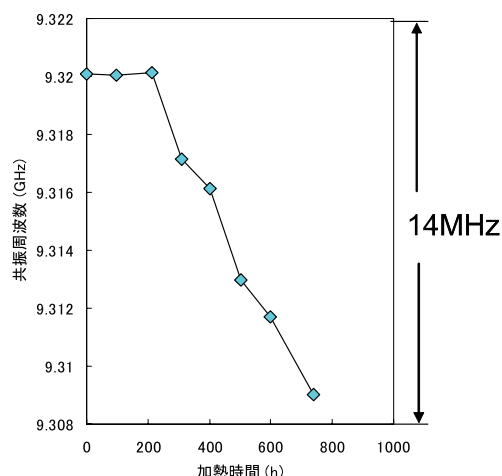


Fig.7 Resonant frequency to LDPE as a function of aging time.

5.3 熱劣化 EP ゴム試料の測定

次に熱劣化 EP ゴムについて、先ほどのシリコンゴムに対して行った実験と同様の検討を試みた。Fig.9 に結果を示す。EP ゴムについては、共振周波数シフトはシリコンゴムと比べて5倍程度あり、その分、実験精度はより高くなっている。共振周波数は加熱期間を長くするにつれ、200 日

程度まではやや減少傾向だが、その後、300 日で急激に低周波シフトした。破断伸びも同じ傾向であり、共振周波数シフトと破断伸びは、380 日あたりの凹凸にいたるまで、非常によい相関が観測された。実験者は、破断伸びのデータは知らされずにマイクロ波実験を行っており、そのため決して恣意的なデータではない。380 日あたりの凹

凸は、各サンプルの長い期間にわたる加熱条件において、加熱ムラなど

が起こった可能性があり、データのばらつきという要因ではないと推測される。黒・赤・白の各色は EP ゴムに含有させている色剤が異なる。この実験は周波数シフトがその色剤に由来するのか、それとも母体である EP ゴムに由来するかを検討する意味を持つ。結果、どの色についても熱劣化が進むにつれて共振周波数は低周波にシフトしていき、そのシフト量はややばらつきがあるものの、同程度であった。破断伸びとの相関係数は、それぞれ赤：0.99、白：0.92、黒：0.87 であった。シリコンゴムでは白だけやや低い相関係数であったが、EP ゴムではどの色でも高い相関係数が得られることが分かった。したがって、観測された共振周波数シフトは、色剤よりも母体である EP ゴムに強く由来することが判明した。

5.4 熱・放射線 EP ゴム試料の測定

原子力安全基盤機構(JNES)より提供された熱・放射線劣化 EP ゴム (赤、白、黒) についてマ

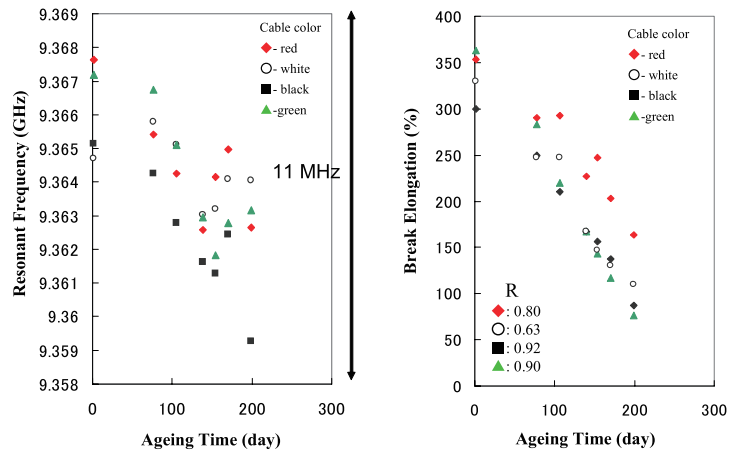


Fig.8 Resonant frequency and break elongation to polysiloxanes as a function of aging time.

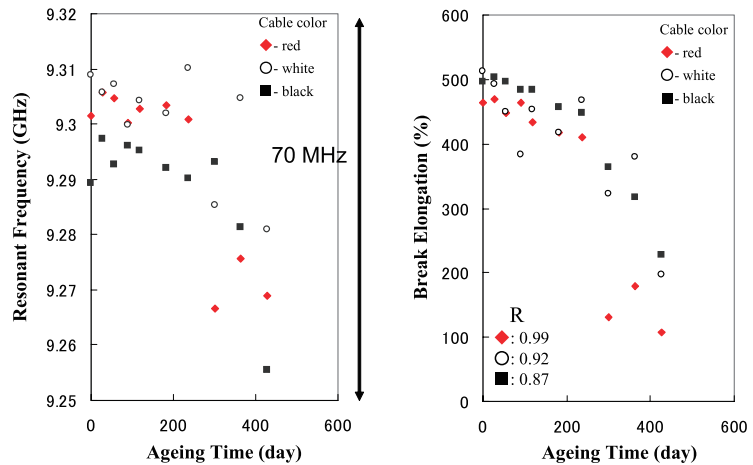


Fig.9 Resonant frequency and break elongation to polyethylene-propylene rubbers as a function of aging time.

マイクロ波測定法による検討を行った。本測定はラウンドロビン形式で行われており、破断伸び等のデータの提供は受けずにマイクロ波測定を行っている。

Fig.10 に、熱・放射線劣化 EP ゴムを対象とした測定による、共振周波数変化量と破断伸びの結果を示す。全ての測定において、共振周波数変化量と破断伸びとは良い相関を示し、相関係数は、0.80、0.82、0.94 であった。これらの相関係数は、INSS 提供サンプルの EP ゴムで得られた相関係数と同程度であり、EP ゴムの放射線・熱劣化に対して高感度測定が可能であると考ええる。

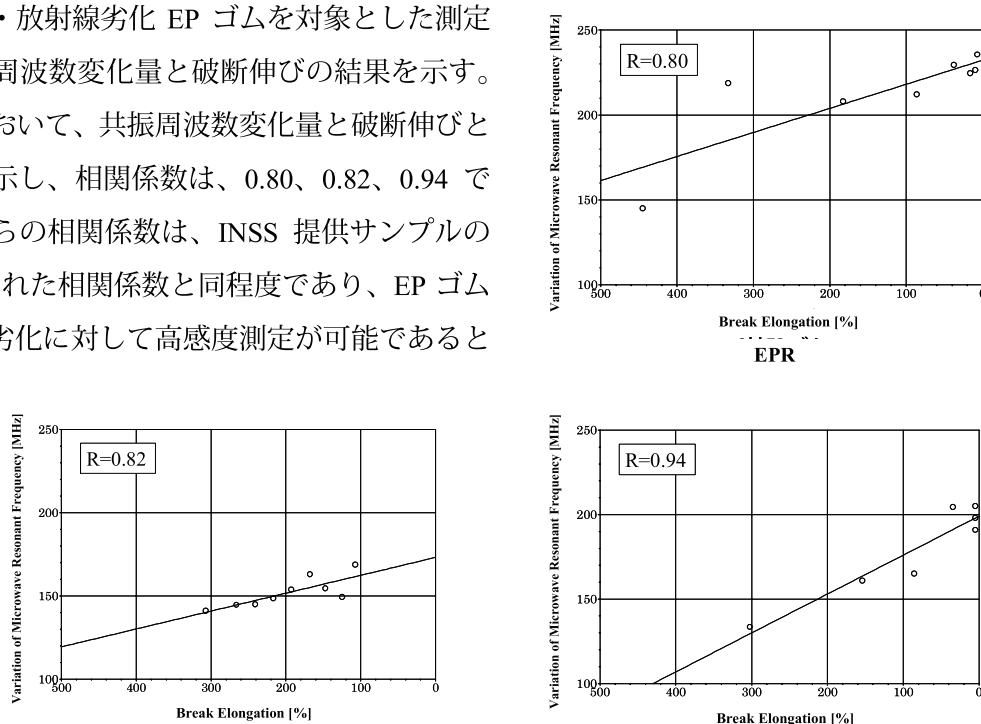


Fig.10 Resonant frequency to polyethylene-propylene rubbers (EPR) as a function of break elongation.

6. 結言

本研究において、マイクロ波空洞吸収法を用いた、新しい非接触・非破壊検査手法を開発し、これを原子炉内で用いられる代表的な絶縁性被覆高分子材料であるポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、及びシリコンゴムを対象として研究を進めた。熱劣化により進行する破断伸びの減少と、共振周波数との間に、きわめて高い定量的相関係数（EPR：0.99、SR：0.92）が得られ、また放射線照射によって進行する劣化においても、最大0.94に達する相関係数が得られた。以上のことから、本研究において開発した測定手法は、原子力プラント内で用いられる絶縁性被覆高分子材料を対象とした熱・放射線劣化の測定に対して有効であると考ええる。

Reference:

- 1) 平成 19 年度高経年化対策関連技術調査(原子力プラントのケーブル経年変化評価技術調査研究)に関する報告書 独立行政法人 原子力安全基盤機構(2008)
- 2) H.Shimamori, in J. F. Rabek, ed. Photochemistry and Photophysics. CRC Press, Boca Raton, 1992, p.43
- 3) 「ESR 顕微鏡」シュプリンガー・フェアラー東京 著者 池谷元伺、三木俊克 (1992)
- 4) 「低エネルギー電子線照射の技術と応用」シーエムシー出版 鷲尾 方一 (2000年)

(平成 22 年 3 月 31 日受理)