

ゴム材料の寿命評価技術

Lifetime Evaluation Technologies for Rubber Materials

田村 珠美

金澤 幸雄

中野 修

■ TAMURA Tamami

■ KANAZAWA Yukio

■ NAKANNO Osamu

ゴムは各種設備に一般的に使用される材料で、その種類は多種多様であり、要求される性能も多岐にわたる。特に送変電機器に使用されているゴムには長期の安定したシール性能が要求される。ゴムメーカーが提示するゴムの物性値やJIS（日本工業規格）が規定するゴム試験法で得られる物性値は初期値として参考にはできるが、長期的な安定性能を保証するものではなく寿命を推定することはできない。

そこで東芝は、シール性能評価に圧縮永久ひずみ率を指標とした寿命評価技術を確立し、数万時間の試験を実施して推定寿命の精度を向上させた。この評価技術を、温度変化での影響評価や耐酸化性ゴムの代替選定に適用するとともに、設備に組み込まれたままのゴムの圧縮永久ひずみ率を予測する方法として有効であることを確認した。

Various types of rubber materials are used in equipment for a broad range of applications with diverse requirements. However, it is difficult to select the optimal rubber material that attains the required performance for a particular application because the physical properties listed in the manufacturer's specifications and measured by the relevant test methods prescribed in the Japanese Industrial Standards (JIS), which are effective for delineating the initial characteristics of rubber materials, are not guaranteed in the long term. In particular, rubber materials with stable long-term seal performance are essential for equipment used in power transmission and transformation systems.

With this as a background, Toshiba has developed lifetime evaluation technologies for rubber materials focusing on seal performance degradation factors including temperature and oxygen concentration through life tests extending over tens of thousands of hours based on compression sets. We have applied these technologies to the evaluation of rubber materials affected by temperature variations and the selection of oxidation-resistant rubber materials. We are also conducting verification tests and have confirmed the effectiveness of these lifetime estimation technologies using compression sets even in the case of rubber materials installed in existing equipment.

1 まえがき

ゴムは酸素や、熱、水、オゾン、光、ガス、塩素、薬品、放射線、金属、微生物のほか、電気的又は機械的要因などが関与した複雑なメカニズムで劣化する。したがって、それぞれの使用条件下で要求性能を満たすゴムの選定が必要で、そのためには実際に近い使用条件下で評価することが重要である。

ゴムメーカーが提示するゴムの物性値は、主にJISが規定するゴム試験法で得られた初期物性値である。長期安定性を考慮するうえで欠かせないゴムの寿命を初期物性値から推定することは困難である。このため、ゴムの寿命を評価する技術が必要である。

東芝は、熱と酸素の劣化要因に着目し、ゴムのシール性能評価に圧縮永久ひずみ率（Cs：Compression Set）を指標とした寿命評価技術を確立した。数万時間に及ぶ試験を実施し、ゴムの推定寿命の精度を向上させた。また、この評価技術を温度変化での影響評価や耐酸化性ゴムの代替選定に適用するとともに、設備に組み込まれたままのゴムのCsを予測する方法としての有効性を確認した。

ここでは、寿命評価方法の概要と、温度変化と酸素濃度差

による影響を評価した結果について述べる。

2 シール性能の評価指標と寿命評価方法

送変電機器に使用されるゴムには、ガスや油に対し長期間のシール性能が要求される。シール性能の低下を寿命と捉え、シール性能を評価する手段として、JIS K 6262に準拠した圧縮永久ひずみ試験を実施した。寿命の評価には、物質の加速劣化方法と寿命推定方法の確立、及び寿命判定値の決定が必要である。ここでは、ゴムの劣化を温度で加速し、温度加速による寿命推定法として一般的なArrhenius式を使った⁽¹⁾。寿命判定には、ゴムの熱劣化によりシール性能が低下し始める、Csが80%に達した時点を判定値とした⁽²⁾。

2.1 エチレンプロピレンジエンモノマー Oリングの寿命評価

エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）製のOリングを実機相当の圧縮ジグ（図1）に組み込み、それを恒温槽に入れ、温度条件を変えて熱加速劣化試験を行った。所定時間加熱後に、圧縮ジグを恒温槽から出し、Oリングを取り出して厚さを測定し、試験前後のOリングの厚さからCsを算出する。



2.2 Arrhenius式による寿命推定

熱加速劣化に伴うCsの変化を図2に示す。ある温度での化学反応の速度を予測するArrhenius式は、式(1)で表され、式(1)の両辺に自然対数を施すと式(2)で表される。

$$K = Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

$$\ln K = -(E/R)/T + \ln A \quad (2)$$

K: 化学反応速度定数

A: 頻度因子

E: 活性化エネルギー (J/mol)

R: 気体定数 (8.314 J/(K·mol))

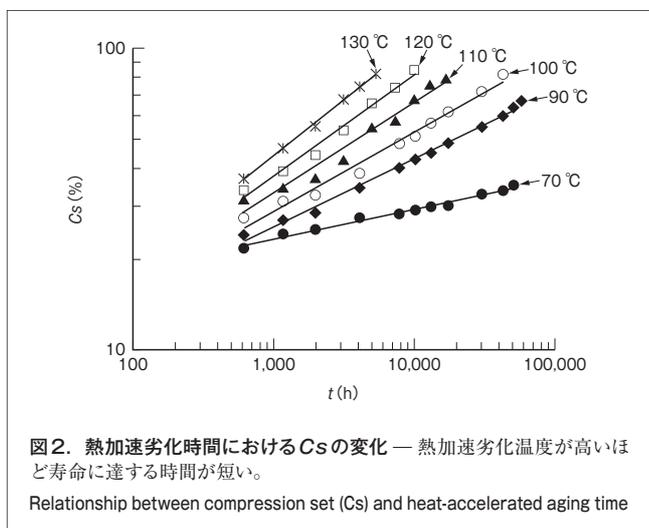
T: 絶対温度 (K) (セルシウス温度 $T_C = T - 273.16$ °C)

Kと寿命時間tは逆数の関係 $K=1/t$ であるので、式(2)は式(3)と表され、更に式(4)で表される。

$$\ln(1/t) = -(E/R)/T + \ln A \quad (3)$$

$$\ln(t) = (E/R)/T - \ln A \quad (4)$$

ここで、E/Rを傾き、-lnAを切片と呼ぶ。



式(4)に基づき、熱加速劣化温度とCsが80%に達した時間のArrheniusプロットを図3に示す。図3の近似式から、任意の温度における寿命を推定できる。ここで、70°Cと90°CはCsが80%に達していないため、外挿してCsが80%に達する時間を求めた。

図3に示したように、70~90°Cの低温領域と90~130°Cの高温領域に、傾きの異なる二つのArrhenius式が得られた。この理由として、90°Cを境にゴムの劣化形態や劣化反応速度が変化することが挙げられる。劣化形態では、70~90°Cの低温領域では酸素による劣化が、90~130°Cの高温領域では熱による劣化が主体で反応が進行すると考えられる。劣化反応速度は活性化エネルギーで比較ができる。低温領域と高温領域の各々でArrhenius式を立式し、その傾きから活性化エネルギーを算出する。低温領域と高温領域のArrhenius式を式(5)及び式(6)に、活性化エネルギーを表1に示す。

70~90°Cのとき

$$\ln(t) = 46.38 \times (10^3/T) - 115.82 \quad (5)$$

90~130°Cのとき

$$\ln(t) = 12.47 \times (10^3/T) - 22.57 \quad (6)$$

90~130°Cの高温領域は70~90°Cの低温領域よりも活性化エネルギーが低く、劣化反応が進みやすい、すなわち劣化反応速度が大きいことを示す。これにより、90°Cを境に反応速度が変化することが確認できた。

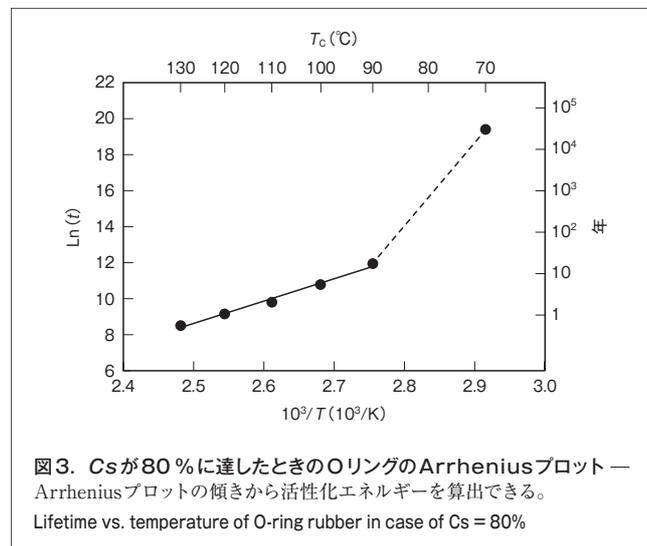


表1. 各温度領域における活性化エネルギー

Activation energies in low- and high-temperature regions

温度 (°C)	活性化エネルギー (kJ/mol)
70 ~ 90	385.6
90 ~ 130	103.7

3 T_C と t による C_s の予測

設備に組み込まれたOリングは、定期点検や不適合で解体しないかぎり寿命まで交換しないケースが多い。設備を解体せずに組み込まれた状態のOリングの C_s を温度と時間から予測する方法を検討した。

C_s は式(7)に示すように、 T_C と t の関数で表される。

$$C_s = b(T_C) \times t^{a(T_C)} \quad (7)$$

ここで、 a と b は図2の各温度における C_s の対数をとった近似式それぞれの傾き a と $t = 1$ hとしたときの切片 b である。 a 及び b の T_C との関係を図4に示す。 T_C と a は式(8)、 T_C と b は式(9)で表される。

$$a = 0.43 \text{Ln}(T_C) - 1.73 \quad (8)$$

$$b = 44,154 T_C^{-1.97} \quad (9)$$

式(8)及び式(9)を、式(7)に組み込むと、 T_C 及び t と C_s の関係式(10)が得られる。

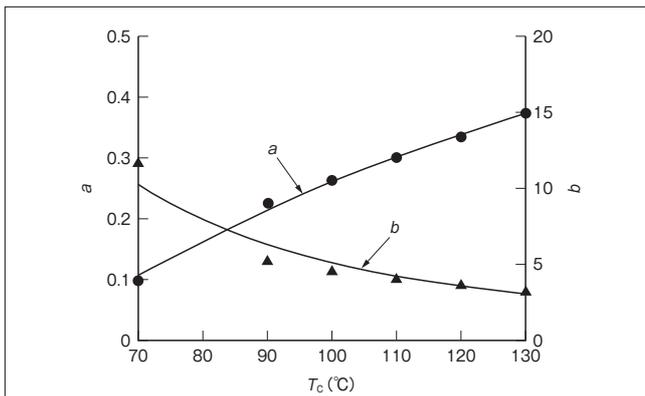


図4. a と b の T_C による変化 — C_s の対数近似式は t の1次関数となり、 a と b は T_C の関数で表される。
Relationship between temperature and inclination (a) and intercept (b)

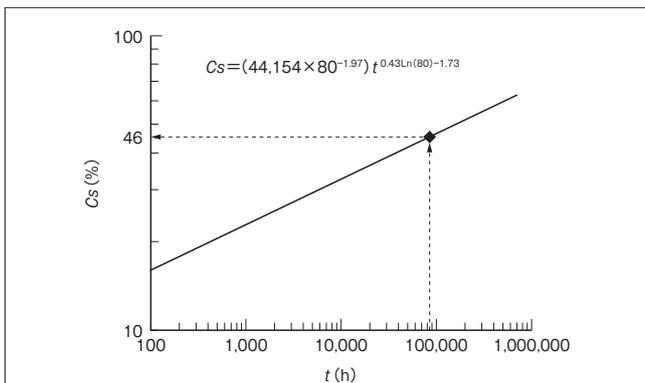


図5. 80℃連続使用時の C_s の予測 — 80℃で10年使用の場合、 C_s は約46%と予測できる。
Changes in C_s of O-ring rubber under thermal stress at 80℃

$$C_s = (44,154 T_C^{-1.97}) t^{0.43 \text{Ln}(T_C) - 1.73} \quad (10)$$

式(10)に80℃連続使用で任意の t を入力して得られた C_s の予測グラフを図5に示す。このグラフから、80℃連続使用で10年(87,600 h)経過したゴムの C_s は約46%と予測できる。 T_C 及び t と C_s の関係式は、設備を解体せずに設備に組み込まれた状態のOリングの C_s を予測する方法として有効であると考えられる。

4 温度変化の C_s への影響評価

設備に組み込まれたゴムは、特別な温度管理をしている場合を除き、1日あるいは年間を通じて温度変化の影響を受けている。この章では、ゴムが温度変化を受けた場合を模擬した C_s の変化について述べる。

EPDM製ボタンゴム(JIS K 6262 大形試験片：直径29.0 ± 0.5 mm, 厚さ12.5 ± 0.5 mm)の直円柱形を圧縮した後、70℃と130℃の恒温槽に500時間ごとに交互に入れて、温度変化を与えた場合の C_s 変化を図6に示す。温度変化を与えた場合、70℃及び130℃の連続加熱による C_s 変化の中間的な変化を示した。

5 酸素濃度によるEPDM製ゴムの寿命評価

ゴムは使用する環境により著しく寿命が低下し、この場合でも C_s を指標とした寿命推定ができる。ここでは、使用環境として酸素濃度の違いでのEPDM製ボタンゴムの寿命評価について述べる。

5.1 酸素濃度差における推定寿命の違い

環境負荷低減ガス遮断器の開発の一環で、酸素濃度差におけるゴムの寿命を評価した。酸素濃度の異なる試験容器に圧縮したボタンゴムを入れて、温度条件を変えた恒温槽に試

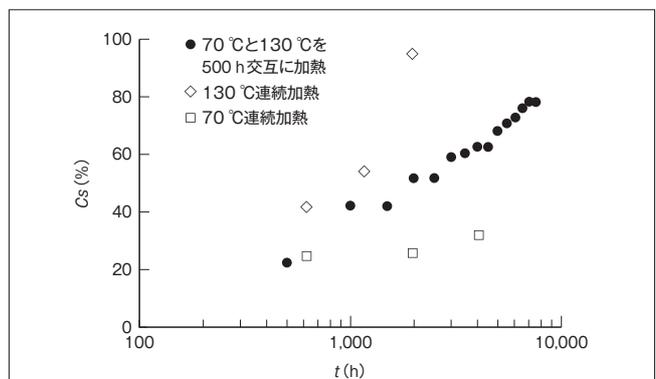


図6. 熱加速劣化時間における温度変化の影響による C_s の変化 — 70℃と130℃の温度の中間で C_s が変化する。
Changes in C_s under thermal cycle stress from 70℃ to 130℃

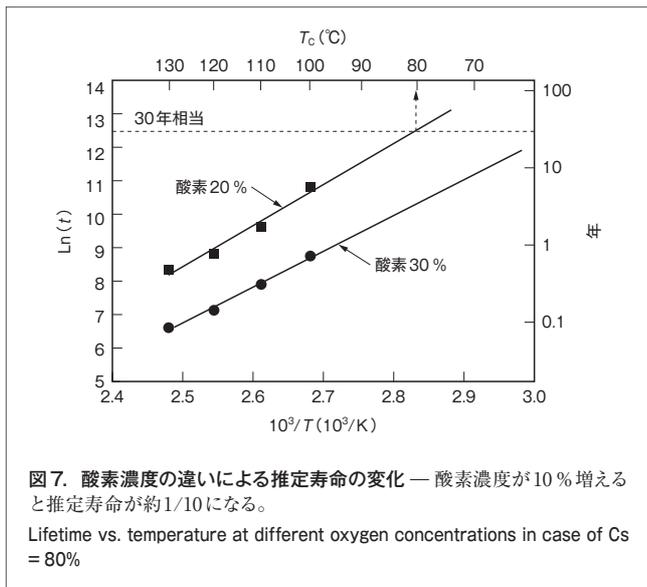


図7. 酸素濃度の違いによる推定寿命の変化 — 酸素濃度が10%増えると推定寿命が約1/10になる。
Lifetime vs. temperature at different oxygen concentrations in case of $C_s = 80\%$

験容器を所定時間設置し、熱加速劣化試験を実施した。所定時間加熱後に試験容器を恒温槽から出し、ボタンゴムを取り出して厚さを測定し、試験前後のボタンゴムの厚さから C_s を算出した。

熱加速劣化温度と C_s が80%に達した時間のArrheniusプロットを図7に示す。80 $^{\circ}C$ 連続使用における推定寿命を算出すると、酸素濃度20%の場合の推定寿命が約30年である一方で、酸素濃度が30%の場合の推定寿命は約3年であり、酸素濃度が10%増加すると推定寿命が約1/10に低下した。酸素濃度の増加で、ゴムの酸化劣化が促進されたためと推定される。

5.2 代替材の寿命評価

EPDMは酸素濃度30%中で著しく寿命が低下することがわかったため、代替材の選定を実施した。高酸素濃度環境であることを考慮し、フッ素系ゴム (FKM) を候補として選出し

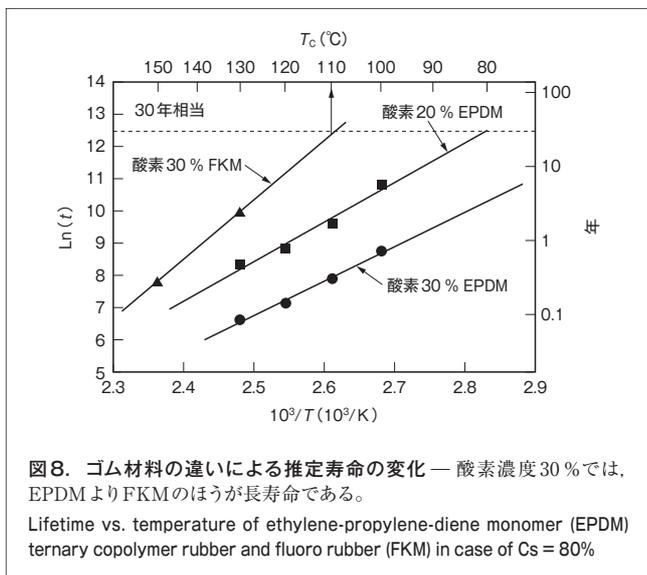


図8. ゴム材料の違いによる推定寿命の変化 — 酸素濃度30%では、EPDMよりFKMのほうが長寿命である。
Lifetime vs. temperature of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) ternary copolymer rubber and fluoro rubber (FKM) in case of $C_s = 80\%$

た。5.1節と同様に、FKMの酸素濃度30%における熱加速劣化試験を行い、熱加速劣化温度と C_s が80%に達した時間のArrheniusプロットを図8に示す。

FKMは、EPDMよりも耐酸化性が高く長寿命であることがわかる。また、寿命を30年とすると、EPDMが酸素濃度20%の環境下で80 $^{\circ}C$ まで使用できるのに対し、FKMは酸素濃度30%の環境下でも最高110 $^{\circ}C$ まで使用でき温度範囲が広がる。

6 あとがき

送変電機器に使用されているゴムのシール性能評価に圧縮永久ひずみ率を指標とした評価技術を確立した。長時間試験を実施してゴムの推定寿命の精度向上を図るとともに、温度変化における影響や耐酸化性ゴムの選定に適用し、設備に組み込まれたままのゴムの C_s の予測が有効であることを確認した。長期のシール性能を評価するには、Arrhenius法による寿命評価技術が有効であるが、寿命を予測するためには少なくとも数千時間の試験が必要である。

ゴムは数十種類の物質の混合物であるので、ゴムポリマーの種類が同じでも添加剤や、カーボンブラック、充填剤などの種類及び含有率が異なると、初期物性や、劣化速度、寿命は大きく変化する。したがって、ここで述べた寿命式や、温度及び時間と C_s の関係式の傾きや切片の値はゴムごとに異なる。

当社はゴムの寿命評価をはじめ、不適合時の原因調査やゴム選定のための各種評価を実施しており、更なる信頼性向上の取組みとして評価技術の開発に努めている。

文献

- 大武義人監修. "寿命推定方法と寿命決定ボーダーライン". 高分子材料の劣化と寿命予測. 東京, サイエンス&テクノロジー, 2009, p.445-449.
- 電気協同研究会 ガス絶縁開閉装置の保全高度化専門委員会. "Oリングの劣化メカニズム". ガス絶縁開閉装置の保全高度化. 電気協同研究. 70, 2, 2014, p.137.



田村 珠美 TAMURA Tamami

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主務。絶縁材料に関する研究・開発に従事。日本ゴム協会, 日本トライボロジー学会, 電気設備学会会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



金澤 幸雄 KANAZAWA Yukio

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主査。重電機器材料に関する調査及び研究・開発に従事。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



中野 修 NAKANO Osamu

社会インフラシステム社 浜川崎工場 開閉装置部主務。ガス絶縁開閉装置の設計・開発に従事。電気学会会員。
Hamakawasaki Operations