

【技術資料】継手ゴム材料の引張破断応力値の変化を指標とした寿命評価方法

ステンレス協会 配管システム普及委員会

ゴム材料は建築設備配管用のメカニカル継手に使用され、長期の安定したシール性能が要求される。その種類は多種多様であり、ゴムの材質により使用できる温度範囲、寿命は異なる。今回は、ゴム材料の長期的な安定性能を確認する方法の一つとして、ゴム材料の引張破断応力値 σ_R の変化を指標としたゴム材料の寿命評価方法について紹介させて頂く。

尚、メカニカル継手に使用されるゴム材料の寿命は、継手構造(接水面積)により異なり、ゴム材料の圧縮永久ひずみが80%に到達した時点を継手の寿命とする考え方が一般的に普及しているが、継手構造によらない、ゴム材料の物性そのものの変化から継手ゴム材料の寿命予測を行う方法として、ゴム材料の引張破断応力値 σ_R の変化を指標としたゴム材料の寿命評価を行うこととした。

1. はじめに

建築設備配管用のメカニカル継手に使用されるゴム材料は水中の溶存酸素、残留塩素、熱、金属イオン、微生物の他、電氣的又は機械的要因等が関わる複雑なメカニズムで劣化する。今回はその中の「熱」による劣化に着目し、ゴム材料の長期的な安定性能の確認方法として、ゴム材料の引張破断応力値 σ_R の変化を指標としたゴム材料の寿命評価結果について報告する。

2. ゴムの劣化指標と寿命評価方法

今回は建築設備配管用メカニカル継手に使用されるゴム材料の引張破断応力値 σ_R の低下をゴム材料の劣化と捉え、温度水準を4水準(80℃、100℃、120℃、160℃)、時間水準を4水準(1時間、120時間、240時間、720時間)で熱劣化させた各種ゴム材料の引張破断応力値 σ_R の測定を行った。

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 式を使用した。寿命判定には、ISO11346「Rubber, vulcanized or thermoplastic - Estimation of life-time and maximum temperature of Use」に示される通り、引張破断応力値 σ_R が初期値(熱劣化未処理ゴムの引張破断応力値)の50%まで低下した時点を寿命判定値とした。

2. 1. ゴム材料の熱劣化処理及び引張破断応力値測定

各継手メーカーが使用しているゴム材料5種(A社FKM、B社IIR、C社FKM、D社EPDM、E社HNBR)のダンベル状試験片(JIS K 6251 3号形)及び0リング状試験片(呼び20Su・50Su)をそれぞれN=3ヶずつ、専用のステンレス製容器に7割程度貯めた水道水中に浸漬し、温度水準を4水準(80℃、100℃、120℃、160℃)に設定した恒温槽に入れ、時間水準を4水準(1時間、120時間、240時間、720時間)にて熱劣化処理を行った後、それぞれの試験片の引張破断応力値 σ_R を測定した。

尚、時間水準1時間の試験片を熱劣化未処理ゴムとした。



ダンベル状試験片



0リング状試験片



写真 恒温恒湿器

引張破断応力値 σ_R の測定は引張試験機(島津製作所: AG-20kNX)にて、ダンベル状試験片は専用チャックを用いて500mm/minの引張速度(JIS K 6251に準拠)で、0リング状試験片は線径6mmのS字フックを用いて100mm/minの引張速度で引張り、試験片破断時の最大応力値を測定した。(0リング状試験片は予備試験にて、引張速度を低下させた方がN=3の測定結果のバラツキが小さくなることから、確認できていた為、引張速度を100mm/minとした。)



0リング試験片引張試験用S字フック

2. 2. Arrhenius 式によるゴム材料の寿命推定

ダンベル状試験片及び0リング状試験片(呼び20Su・50Su)の熱加速劣化に伴う引張破断応力値 σ_R の変化を別紙1-1~1-3にそれぞれ示す。(B社0リング状試験片のみ、呼びにより材質が異なる。20Su: IIR、50Su: CIIR(参考))。

全体傾向としては、熱劣化処理温度の上昇に伴い、引張破断応力値 σ_R の低下率(グラフの傾き)は大きくなり(熱劣化処理温度が高いほど、寿命到達時間は短くなる)、熱劣化処理時間の増加に伴い、引張破断応力値 σ_R は低下傾向(グラフが右肩下がり)であった。

又、0リング状試験片はダンベル状試験片と比較して、引張破断応力値 σ_R が低い傾向であった。これは、0リング状試験片引張時には、JIS K 6251に示される駆動回転できる回転プーリーを使用せず、線径6mmのS字フックを使用した事で、特定の箇所に応力集中が生じた為であると推察される。

更に、0リング状試験片の20Suと50Suでは50Suの方が引張破断応力値 σ_R が低い傾向であった。これは、50Suのゴム線径が引張治具であるS字フックの線径とほぼ同じであることで、引張時にゴムが喰い込み勝手となり、応力集中を生じた結果であると推察される。

Arrhenius プロット作成の為に、①熱劣化処理温度の上昇に伴い、引張破断応力値 σ_R の低下率が大きくなっている、

及び②熱劣化処理時間の増加に伴い、引張破断応力値 σ_R が低下している必要があり、各試験片(ダンベル状・0リング状 20・50Su)の引張試験結果(別紙 1-1~1-3)から上記の2条件に適合するデータを選定し、引張破断応力値 σ_R が初期値(熱劣化未処理ゴムの引張破断応力値)の50%に達する時間(推定寿命)を外挿し、横軸：絶対温度の逆数、縦軸：時間の自然対数のグラフにプロットした Arrhenius プロットを別紙 2-1~2-4 の図-2 に示す。ここでは A 社 FKM、B 社 IIR、C 社 FKM は 20Su 0 リング状試験片のデータを E 社 HNBR は 50Su 0 リング状試験片のデータを選定した。但し、D 社 EPDM については、ダンベル状試験片、0 リング状試験片(20・50Su)ともに上記の2条件に適合するデータが得られなかったことから、Arrhenius プロットの作成を断念した。

ある温度での化学反応速度を予測する Arrhenius 式は、下式(1)で表され、下式(1)の両辺に自然対数を取り、化学反応速度定数 K を推定寿命時間 t の逆数 (1/t) で表すと、下式(2)となり、別紙 2-1~2-4 の図-2 に示す直線近似式と一致する。つまり、これらのデータがアレニウスの法則に従い、時間の自然対数が絶対温度の逆数に比例していることを示している。

$$K = A e^{-E/RT} \dots (1)$$

$$\ln(t) = (E/R) / T - \ln A \dots (2)$$

K：化学反応速度定数 (K = 1/t (t：推定寿命時間))

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 Tc(°C) + 273.16(°C))

当該 Arrhenius 式を用いて、各種ゴムの耐熱最高温度での連続使用時の推定寿命を算出した。尚、各種ゴムの耐熱最高温度はステンレス協会規格 SAS322：2016「一般配管用ステンレス鋼鋼管の管継手性能基準」の「表 5-ゴムの種類、耐熱温度及び用途」に示される耐熱温度(下表)を使用した。

■ SAS322:2016 から抜粋

表5-ゴムの種類、耐熱温度及び用途

ゴムの略号	ゴムの種類 (詳細呼称)	耐熱温度 (°C)	用途			
			給水 給湯	冷温水 冷却水	高温水	蒸気配管
IIR	ブチルゴム	0~80	○	○	—	—
CIIR	塩素化ブチルゴム	0~80	○	○	—	—
FKM	フッ素ゴム	0~100	○	○	○	—
	フッ素ゴム (特殊フッ素ゴム)	0~130	○	○	○	○
HNBR	水素化ニトリルゴム	-15~100	○	○	○	—
EPDM	エチレンプロピレンゴム ^{注)}	0~80	○	○	—	—

注) エチレンプロピレンゴムは、耐塩素系材質とする。

A 社 FKM の Arrhenius プロット(別紙 2-1 の図-2)ではすべての点を直線で結ぶことができ、この直線近似式から算出した 100°C 連続使用時の推定寿命は 8759.7 年であった。又、今回の熱劣化処理温度範囲(80°C~160°C)におけるゴムの活性化エネルギーは一定(206KJ/mol)であり、上記温度範囲においては、ゴムの劣化速度に変化がないことが推察された。

B 社 IIR の Arrhenius プロット(別紙 2-2 の図-2)では 100°C に屈曲点があり、そこでグラフの傾き(活性化エネルギー)が変化している(80~100°C：1,902KJ/mol、100~160°C：213KJ/mol)。言い換えると、屈曲点温度前後で活性化エネルギーが約 1/9 に低下しており、この屈曲点手前 80~100°C における Arrhenius 式から算出した IIR の耐熱最高温度 80°C 連続使用時の推定寿命は 4.7×10^{-17} 年であった。

C 社 FKM の Arrhenius プロット(別紙 2-3 の図-2)では 100°C

に屈曲点があり、そこでグラフの傾き(活性化エネルギー)が変化している(80~100°C：4,777KJ/mol、100~160°C：376KJ/mol)。言い換えると、屈曲点温度前後で活性化エネルギーが約 1/13 に低下しており、この屈曲点手前 80~100°C における Arrhenius 式から算出した FKM の耐熱最高温度 100°C 連続使用時の推定寿命は 8.8×10^{-6} 年であった。

E 社 HNBR の Arrhenius プロット(別紙 2-4 の図-2)では 120°C に屈曲点があり、そこでグラフの傾き(活性化エネルギー)が変化している(80~120°C：730KJ/mol、120~160°C：146KJ/mol)。言い換えると、屈曲点温度前後で活性化エネルギーが約 1/5 に低下しており、この屈曲点手前 80~120°C における Arrhenius 式から算出した HNBR の耐熱最高温度 100°C 連続使用時の推定寿命は 5.6×10^{-4} 年であった。

3. 考察

今回は ISO11346 に倣い、継手ゴムの引張破断応力値 σ_R が初期値(熱劣化未処理ゴムの引張破断応力値)の50%に達する時間をゴム材料の寿命と定義し、作成した Arrhenius プロットから各種ゴム材料の寿命推定を行ったが、いずれも十分な期待寿命であった。

又、ゴム材料の種類によっては、Arrhenius プロット上のある温度に屈曲点が存在し、その前後の温度領域で傾き(活性化エネルギー)の異なる二つの Arrhenius 式が得られるものが確認された。その場合、屈曲点より高温側では、低温側よりも活性化エネルギーが低下している、つまり、反応の出発物質が基底状態から遷移状態に励起されるのに必要なエネルギーが小さくなっていることから、劣化反応速度が屈曲点を境に急加速していることが推察された。

これは、屈曲点温度にて架橋反応が生じ、材料構造に変化が生じていることが原因と推察される。

更に、材質 FKM においては、Arrhenius プロット上のある温度にて屈曲点が存在するもの(C 社 FKM)としないもの(A 社 FKM)が確認された。これは同じ FKM でも架橋剤の種類等により加硫温度が異なる為であると推察される。

以上より、Arrhenius プロット上の屈曲点が、そのゴムの最高使用温度を決定するひとつの目安になるのではないかと推察される。

4. 今後の課題

今回、D 社 EPDM の 100°C 以下の熱劣化処理においては、熱劣化処理時間の増加に伴い、引張破断応力値 σ_R が上昇しており、Arrhenius プロットの作成ができなかった。しかし、120°C 以上の熱劣化処理では、熱劣化処理時間の増加に伴い、引張破断応力値 σ_R が低下していることから、140°C の熱劣化処理を追加する等、熱劣化処理温度を更に細かく分類することが必要と考える。更に、試験片の N 数を増やし、熱劣化処理時間もより長くすることで、データの信頼性を高めることも重要であるとする。

又、今回は ISO11346 に倣い、引張破断応力値 σ_R が初期値(熱劣化未処理ゴムの引張破断応力値)の50%まで低下した時点をゴム材料の寿命と定義したが、その明確な根拠は不明であり、「ゴム材料の寿命」が、「継手の寿命」と同一とは見なせないものとする。継手の寿命を「内部流体が外部に漏れ出すまでの時間」と定義すれば、ゴム材料の引張破断応力値 σ_R が初期値(熱劣化未処理ゴムの引張破断応力値)の50%以下になったとしても、ゴムの圧縮率が残存している限り、内部流体の外部への漏洩は生じない、つまり継手としての寿命には至っていないと推察されるからである。

以上より、今回の試験結果から導き出した Arrhenius 式は、一般的に継手の寿命予測に使用されるゴム材料の圧縮永久ひずみが 80%に到達した時点を寿命とする考え方から導き出した Arrhenius 式と比較する必要があると考える。

又、今回は「熱」による劣化に着目したが、実際の配管内では残留塩素による劣化の影響度も非常に高い。今後は、ゴムの劣化処理時に残留塩素も加味した処理方法を検討する必要がある。

5. 最後に

今回のゴム材料の引張破断応力値の変化を指標とした寿命評価はゴムの劣化要素を「熱劣化」に限定した試験結果であり、実際の配管に使用される継手ゴムの劣化状態を確認・保証するためのものではないことを申し添える。

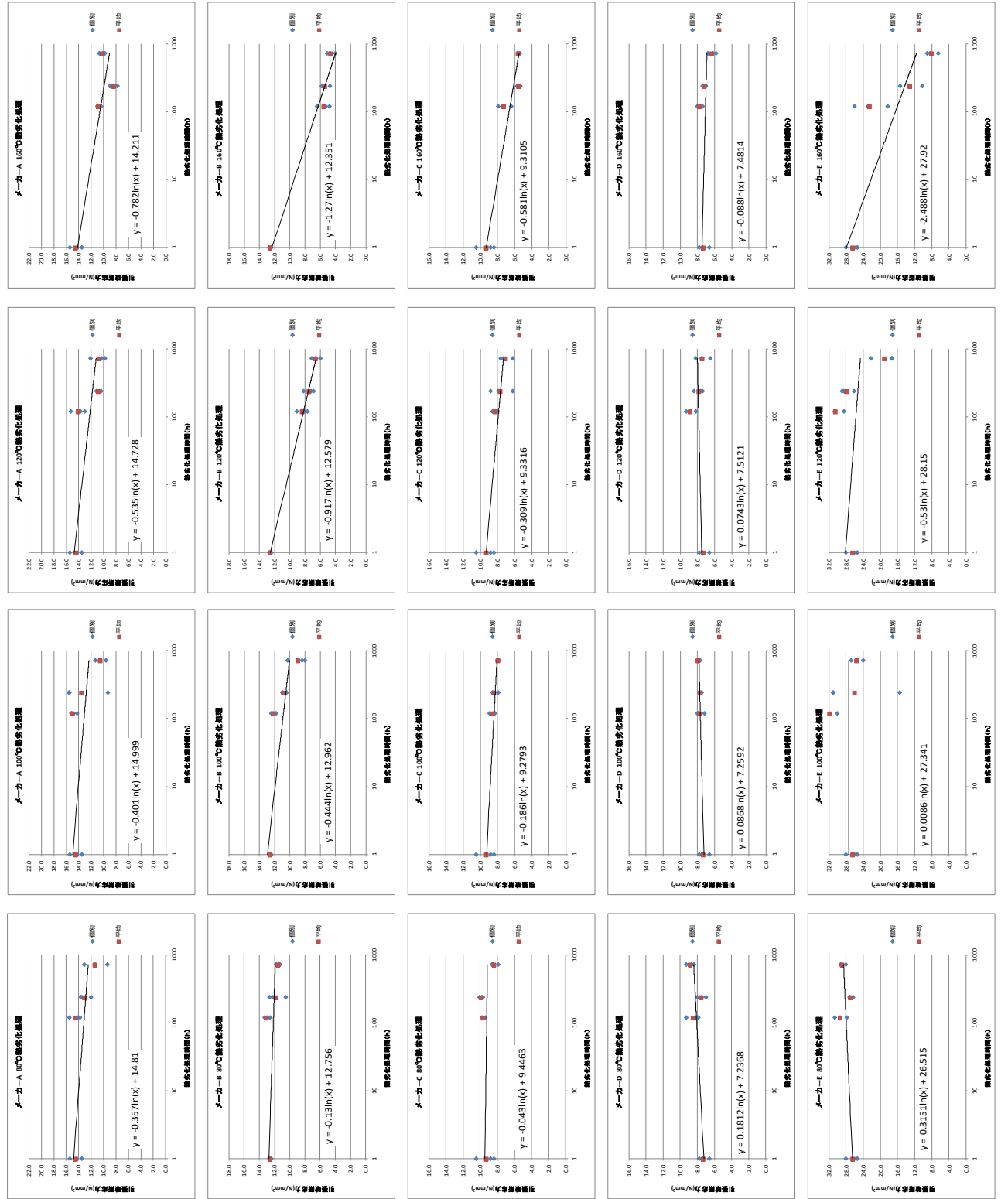
参考文献

- 1) ISO 11346-2004 Rubber, vulcanized or thermoplastic-
Estimation of life-time and maximum temperature of Use
- 2) JIS K 6251-2017 「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-引張特性の求め方」
- 3) ステンレス鋼配管用メカニカル形管継手の性能評価に関する研究（明治大学大学院理工学研究科
2015年度 博士学位請求論文 常藤 和治氏

■3層分×6試験材×引張強さ/力 単位: N/mm²

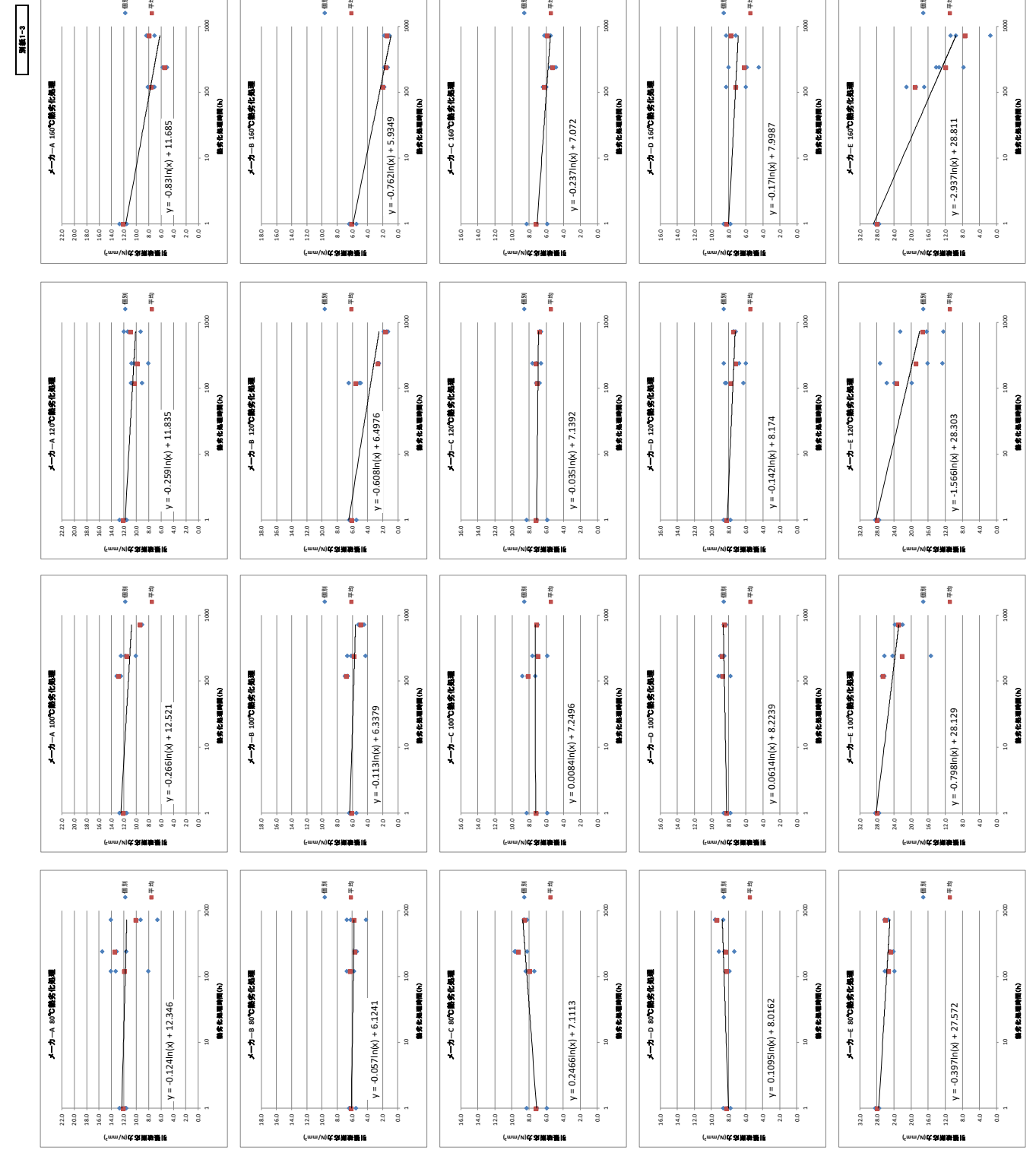
メーカ	材料	熱硬化処理温度(°C)	原料No.	熱硬化処理時間 (分)					
				0	120	240	360	480	720
A	FRM	80°C	No.1	20.7	19.1	17.6	20.6		
			No.2	20.5	19.2	18.6	19.1		
			AVE	20.6	19.3	18.4	20.1		
		100°C	No.1	20.7	17.3	18.3	19.8		
			No.2	20.5	18.4	18.8	17.0		
			AVE	20.6	18.4	18.0	18.5		
	120°C	No.1	20.7	19.8	18.5	19.6			
		No.2	20.5	18.3	19.1	18.9			
		AVE	20.6	18.8	18.2	18.6			
	160°C	No.1	20.7	17.4	20.0	16.7			
		No.2	20.5	16.6	19.0	16.4			
		AVE	20.6	17.2	19.0	16.4			
B	FRM	80°C	No.1	15.7	15.7	16.0	15.2		
			No.2	15.2	16.4	16.2	14.7		
			AVE	15.4	16.5	16.3	14.6		
		100°C	No.1	15.7	14.6	14.3	12.8		
			No.2	15.2	15.1	14.2	12.4		
			AVE	15.4	15.1	14.4	12.4		
	120°C	No.1	15.7	13.8	12.1	4.0			
		No.2	15.2	13.4	10.6	3.9			
		AVE	15.4	13.4	11.7	3.4			
	160°C	No.1	15.7	7.9	15.8	6.9			
		No.2	15.2	8.9	15.6	7.4			
		AVE	15.4	9.3	15.4	7.1			
C	FRM	80°C	No.1	14.4	13.4	12.5	12.3		
			No.2	12.6	13.4	12.0	12.3		
			AVE	13.1	13.5	12.1	12.1		
		100°C	No.1	14.4	10.5	9.4	9.9		
			No.2	12.6	9.7	11.4	9.8		
			AVE	13.1	10.5	10.1	9.9		
	120°C	No.1	14.4	10.0	10.1	10.0			
		No.2	12.6	10.4	9.6	10.0			
		AVE	13.4	10.2	9.8	10.0			
	160°C	No.1	15.4	9.8	9.6	7.8			
		No.2	12.6	10.0	9.1	9.2			
		AVE	13.1	9.4	8.7	8.7			
D	EPDM	80°C	No.1	12.5	12.3	13.3	13.5		
			No.2	12.5	12.1	12.1	14.0		
			AVE	12.5	12.6	12.4	13.4		
		100°C	No.1	12.5	11.5	12.6	13.5		
			No.2	12.5	10.6	11.9	13.2		
			AVE	12.5	12.2	12.6	12.3		
	120°C	No.1	12.5	11.7	11.3	12.1			
		No.2	12.5	11.9	11.2	11.0			
		AVE	12.5	12.0	11.4	11.5			
	160°C	No.1	12.5	10.8	10.0	8.6			
		No.2	12.5	11.9	7.8	8.1			
		AVE	12.5	10.6	7.7	9.6			
E	HBR	80°C	No.1	31.4	29.6	29.3	30.1		
			No.2	28.5	29.9	28.1	29.7		
			AVE	29.8	30.1	29.1	29.7		
		100°C	No.1	31.4	28.2	29.1	28.7		
			No.2	28.5	28.3	31.1	28.5		
			AVE	29.8	27.7	30.1	28.8		
	120°C	No.1	31.4	29.8	24.8	25.3			
		No.2	28.5	30.0	29.4	24.9			
		AVE	29.8	29.4	31.4	23.0			
	160°C	No.1	31.4	20.5	8.9	18.2			
		No.2	28.5	20.6	8.7	17.0			
		AVE	29.8	20.2	9.2	17.7			

■DIN7535試験片引張強さ 単位: N/mm²



■O/PノクS/Sd成膜時、引張強縮低下

メーカ	材料	硬化温度	硬化時間	引張強縮低下率 (%)	熱安定性試験結果 (N/mm ²)				
					0	120	240	720	2880
A	FKM	80°C	No.1	11.8	8.1	13.2	6.6		
			No.2	11.6	13.3	11.6	9.5		
			No.3	12.7	14.1	15.5	14.1		
		AVE	12.0	11.8	13.4	10.0			
		No.1	11.8	12.5	12.5	9.3			
		No.2	11.6	13.2	11.8	9.1			
	No.3	12.7	12.7	10.1	9.5				
	AVE	12.0	12.8	11.5	9.3				
	100°C	No.1	11.8	10.9	8.1	11.4			
		No.2	11.6	9.1	10.8	9.3			
		No.3	12.7	10.8	10.4	12.0			
		AVE	12.0	10.3	9.8	10.9			
No.1		11.8	7.1	5.1	8.4				
No.2		11.6	7.3	5.2	8.0				
No.3	12.7	8.2	5.8	7.1					
AVE	12.0	7.5	5.4	7.8					
B	IIR	80°C	No.1	6.4	6.7	5.4	6.2		
			No.2	5.5	5.8	5.6	6.7		
			No.3	6.3	6.1	5.7	4.2		
		AVE	6.1	6.2	5.6	5.7			
		No.1	6.4	7.0	6.2	4.5			
		No.2	5.5	6.6	6.7	4.5			
	No.3	6.3	6.7	4.3	5.2				
	AVE	6.1	6.8	5.7	4.9				
	100°C	No.1	6.4	5.1	2.5	1.5			
		No.2	5.5	4.9	2.6	1.3			
		No.3	6.3	6.5	2.7	1.9			
		AVE	6.1	5.5	2.6	1.6			
No.1		6.4	2.1	1.4	1.2				
No.2		5.5	1.9	1.4	1.2				
No.3	6.3	1.8	1.8	1.1					
AVE	6.1	1.9	1.5	1.4					
C	FKM	80°C	No.1	8.9	7.8	9.7	8.2		
			No.2	8.3	7.9	9.6	8.0		
			No.3	7.1	8.4	8.2	8.5		
		AVE	7.1	7.9	9.2	8.4			
		No.1	5.9	8.8	5.9	7.1			
		No.2	8.3	7.3	7.1	7.1			
	No.3	7.1	8.2	7.6	7.0				
	AVE	7.1	8.1	6.9	7.1				
	100°C	No.1	5.9	7.0	7.2	6.8			
		No.2	8.3	7.2	6.6	6.8			
		No.3	7.1	6.8	7.6	6.6			
		AVE	7.1	7.0	7.1	6.7			
No.1		5.9	6.0	4.9	5.7				
No.2		8.3	6.1	5.5	5.5				
No.3	7.1	6.4	5.3	6.2					
AVE	7.1	6.2	5.2	5.8					
D	EPDM	80°C	No.1	8.1	8.3	9.1	9.6		
			No.2	7.8	8.3	7.3	9.6		
			No.3	8.6	7.9	8.5	8.6		
		AVE	8.2	8.2	8.3	9.3			
		No.1	8.1	7.8	8.5	8.4			
		No.2	7.8	8.9	9.0	8.6			
	No.3	8.6	9.2	8.6	8.3				
	AVE	8.2	8.6	8.7	8.4				
	100°C	No.1	8.1	8.3	6.8	7.4			
		No.2	7.8	6.3	8.6	7.2			
		No.3	8.6	8.4	6.0	7.4			
		AVE	8.2	7.7	7.1	7.5			
No.1		8.3	4.5	4.5	7.5				
No.2		7.8	7.1	5.9	7.5				
No.3	8.5	6.0	8.0	8.3					
AVE	8.2	7.1	6.1	7.7					
E	HNBR	80°C	No.1	28.4	25.5	24.9	26.1		
			No.2	27.6	26.1	24.1	25.4		
			No.3	27.5	23.9	25.0	26.3		
		AVE	27.8	25.2	24.7	25.9			
		No.1	28.4	26.8	24.3	22.5			
		No.2	27.6	26.4	15.4	22.0			
	No.3	27.5	26.3	26.2	23.8				
	AVE	27.8	26.5	22.0	22.8				
	100°C	No.1	28.4	23.9	27.3	16.4			
		No.2	27.6	19.9	16.1	22.6			
		No.3	27.5	25.7	12.7	12.4			
		AVE	27.8	23.2	18.7	17.1			
No.1		28.4	16.9	7.7	1.4				
No.2		27.6	21.1	14.1	10.8				
No.3	27.5	18.8	13.5	9.5					
AVE	27.8	18.9	11.8	7.2					



図表1-3

A社FKM 20SuOリング試験片の引張破断応力値変化からの寿命推定について (例①)

(1) 引張破断応力値 試験データ (20SuOリング試験片 熱劣化処理品)

試験片番号	引張破断応力 (N/mm ²)			
	80℃	100℃	120℃	160℃
1	14.4	14.4	14.4	14.4
120	14.5	14.9	14.0	10.8
240	13.0	13.5	10.8	8.3
720	11.3	10.5	10.7	10.2

(2) 引張破断応力値 7.2 N/mm² (初期応力値×50%) までの推定時間

ゴムの寿命を引張破断応力7.2N/mm²到達までの時間とし、

図-1の各温度での対数近似式より引張破断応力7.2N/mm²までの推定時間を算出する。

試験温度 (℃)	80℃	100℃	120℃	160℃
引張破断応力 (N/mm ²)	7.2	7.2	7.2	7.2
到達するまでの推定時間 t (h)	1.8E+09	2.8E+08	1291130	7828
温度の逆数 1/T (K ⁻¹)	0.00283	0.00268	0.00254	0.00231
引張破断応力 (N/mm ²)	7.2	7.2	7.2	7.2
到達するまでの推定時間 ln t	21.32	19.45	14.07	8.97

■アレニウス式

$K = Ae^{-E/RT}$

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 (8.314J/K·mol)

T: 絶対温度 (K)

t: 寿命推定時間 (h)

両辺自然対数をとって

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

化学反応速度定数Kと寿命時間 t は

逆数の関係 $K = 1/t$ となるので、

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

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

→一次関数の形であり、右記アレニウスプロット近似式と一致する。

絶対温度の逆数(1/T)は寿命推定時間と比例する。

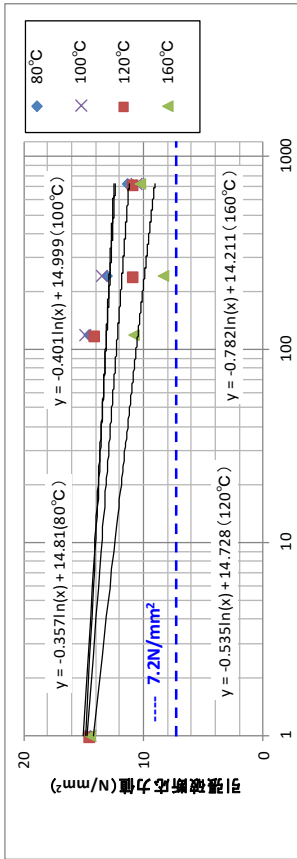


図-1 熱劣化処理温度別、熱劣化処理時間の増加に伴う引張破断応力値の変化

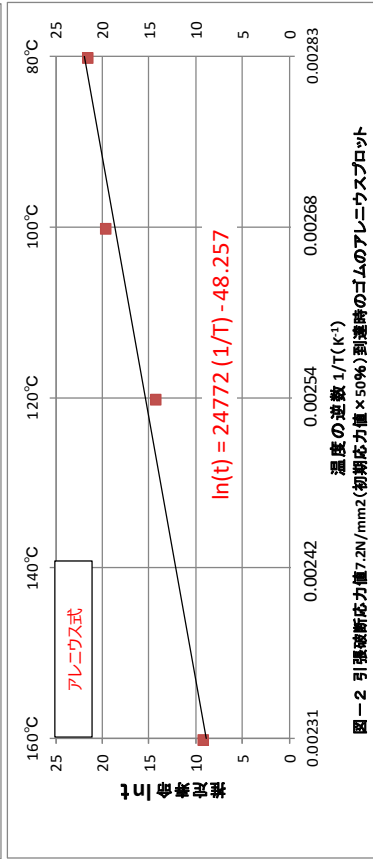


図-2 引張破断応力値7.2N/mm²(初期応力値×50%)到達時のゴムのアレニウスプロット

アレニウス式に連続使用温度 100℃ (X = 0.002681) を代入すると

寿命推定時間 ln t = 18.2 となり、

寿命推定時間 t = 76,735,011 (hour) = 8759.7 (year)

A社 FKMの各温度領域における活性化エネルギーE

温度	活性化エネルギーE
80℃～160℃	206 KJ/mol

80℃～160℃の各温度領域で活性化エネルギーEは均一であり、劣化反応速度も一定である。

B社 IIR 20SuOリング試験片の引張破断応力値変化からの寿命推定について (例②)

(1) 引張破断応力値 試験データ (20SuOリング試験片 熱劣化処理品)

試験片番号	引張破断応力 (N/mm ²)			
	80℃	100℃	120℃	160℃
1	12.6	12.6	12.6	12.6
120	13.0	12.1	8.3	5.5
240	11.8	10.8	7.4	5.3
720	11.5	8.9	6.6	4.6

(2) 引張破断応力値 6.3 N/mm² (初期応力値×50%) までの推定時間

ゴムの寿命を引張破断応力6.3N/mm²到達までの時間とし、

図-1の各温度での対数近似式より引張破断応力6.3N/mm²までの推定時間を算出する。

試験温度 (℃)	80℃	100℃	120℃	160℃
引張破断応力 (N/mm ²)	6.3	6.3	6.3	6.3
到達するまでの推定時間 t (h)	4.1E+21	3396610	957	119
温度の逆数 1/T (K ⁻¹)	0.00283	0.00268	0.00254	0.00231
引張破断応力 (N/mm ²)	6.3	6.3	6.3	6.3
到達するまでの推定時間 ln t	49.78	15.04	6.86	4.78

■アレニウス式

$$K = Ae^{-E/RT}$$

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 (8.314J/K·mol)

T : 絶対温度 (K)

t : 寿命推定時間 (h)

両辺自然対数をとって

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

化学反応速度定数と寿命時間 t は

逆数の関係 $K = 1/t$ となるので、

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

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

→ 一次関数の形であり、右記アレニウスプロット近似式と一致する。

絶対温度の逆数(1/T)は寿命推定時間と比例する。

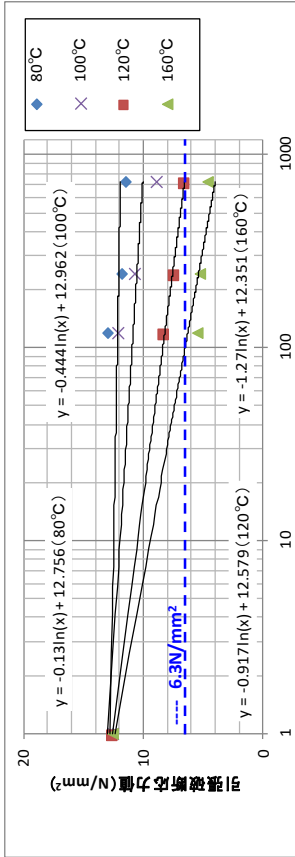


図-1 熱劣化処理温度別、熱劣化処理時間の増加に伴う引張破断応力値の変化

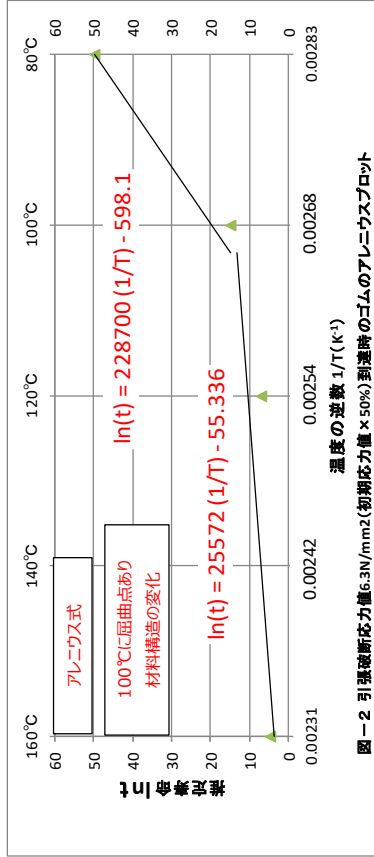


図-2 引張破断応力値6.3N/mm²(初期応力値×50%)到達時のゴムのアレニウスプロット

アレニウス式に連続使用温度 80℃ (X = 0.002833) を代入すると

$$\text{寿命推定時間 } \ln t = 49.8 \text{ となり、}$$

$$\text{寿命推定時間 } t = 4.1E+21 \text{ (hour)} = 4.7E+17 \text{ (year)}$$

B社 IIRの各温度領域における活性化エネルギーE

温度	活性化エネルギーE
80℃~100℃	1,902 KJ/mol
100℃~160℃	213 KJ/mol

↓ 劣化速度 : 9倍

100℃~160℃の高温領域は80℃~100℃の低温領域よりも活性化エネルギーEが低く、劣化反応速度が大きい。

※活性化エネルギーが低い方が、反応の発生物質が基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーが

小さく、劣化反応が進みやすいという事である。

以上

C社FKM 20SuOリング試験片の引張破断応力値変化からの寿命推定について (例③)

(1) 引張破断応力値 試験データ (20SuOリング試験片 熱劣化処理品)

試験温度 (°C)	引張破断応力 (N/mm ²)	
	80°C	160°C
1	9.2	9.2
120	9.6	8.2
240	9.9	7.6
720	8.3	7.0

(2) 引張破断応力値 4.6 N/mm² (初期応力値×50%) までの推定時間

ゴムの寿命を引張破断応力4.6N/mm²到達までの時間とし、
 図-1の各温度での対数近似式より引張破断応力4.6N/mm²までの推定時間を算出する。

試験温度 (°C)	80°C	100°C	120°C	160°C
引張破断応力に到達するまでの推定時間 t (h)	6.2E+48	7.8E+10	4257010	3235
温度の逆数 1/T (K ⁻¹)	0.00283	0.00268	0.00254	0.00231
引張破断応力に到達するまでの推定時間 ln t	112.36	25.08	15.26	8.08

■アレニウス式

$K = Ae^{-E/RT}$
 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 (8.314J/K·mol)
 T : 絶対温度 (K)
 t : 寿命推定時間 (h)

両辺自然対数をとって
 $\ln K = - (E/R)/T + \ln A$
 化学反応速度定数Kと寿命時間 t は
 逆数の関係 $K = 1/t$ となるので、

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

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

→ 一次関数の形であり、右記アレニウスプロット近似式と一致する。
 絶対温度の逆数(1/T)は寿命推定時間と比例する。

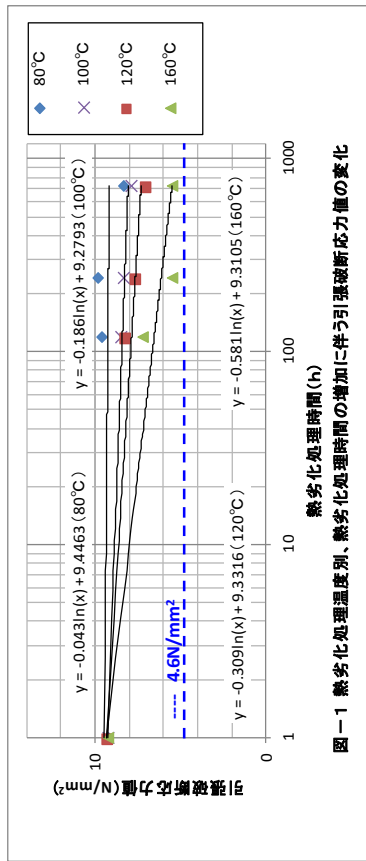


図-1 熱劣化処理温度別、熱劣化処理時間の増加に伴う引張破断応力値の変化

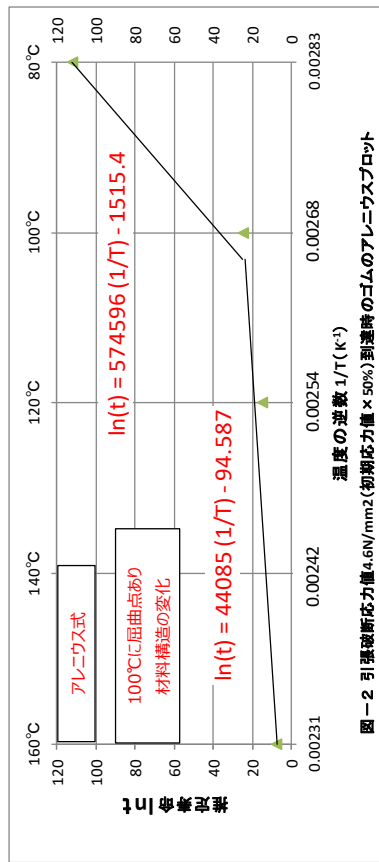


図-2 引張破断応力値4.6N/mm²(初期応力値×50%)到達時のゴムのアレニウスプロット

アレニウス式に連続使用温度 100 °C (X = 0.002681) を代入すると
 寿命推定時間 ln t = 25.1 となり、
 寿命推定時間 t = 77,368,833,304 (hour) = 8.8E+06 (year)

C社 FKMの各温度領域における活性化エネルギーE

温度	活性化エネルギーE
80°C~100°C	4,777 KJ/mol
100°C~160°C	367 KJ/mol

↓劣化速度: 13倍

100°C~160°Cの高温領域は80°C~100°Cの低温領域よりも活性化エネルギーEが低く、劣化反応速度が大きい。
 ※活性化エネルギーが低い方が、反応の出発物質が基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーが小さく、劣化反応が進みやすいためである。

以上

E社HNBR 50SuOリング試験片の引張破断応力値変化からの寿命推定について (例④)

(1) 引張破断応力値 試験データ (50SuOリング試験片 熱劣化処理品)

試験片番号	引張破断応力 (N/mm ²)			
	80℃	100℃	120℃	160℃
1	27.8	27.8	27.8	27.8
120	25.2	26.5	23.2	18.9
240	24.7	22.0	18.7	11.8
720	25.9	22.8	17.1	7.2

(2) 引張破断応力値 13.9 N/mm² (初期応力値×50%) までの推定時間

ゴムの寿命を引張破断応力13.9N/mm²到達までの時間とし、

図-1の各温度での対数近似式より引張破断応力13.9N/mm²までの推定時間を算出する。

試験温度 (℃)	80℃	100℃	120℃	160℃
引張破断応力 (N/mm ²)	27.8	26.5	23.2	18.9
到達するまでの推定時間 t (h)	8.7E+14	5.4E+07	9777	159
温度の逆数 1/T (K ⁻¹)	0.00283	0.00268	0.00254	0.00231
引張破断応力 13.9 N/mm ² に到達するまでの推定時間 ln t	34.40	17.81	9.19	5.07

■アレニウス式

$$K = Ae^{-E/RT}$$

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 (8.314J/K·mol)

T : 絶対温度 (K)

t : 寿命推定時間 (h)

両辺自然対数をとって

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

化学反応速度定数と寿命時間 t は

逆数の関係 $K = 1/t$ となるので、

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

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

→ 一次関数の形であり、右記アレニウスプロット近似式と一致する。

絶対温度の逆数(1/T)は寿命推定時間と比例する。

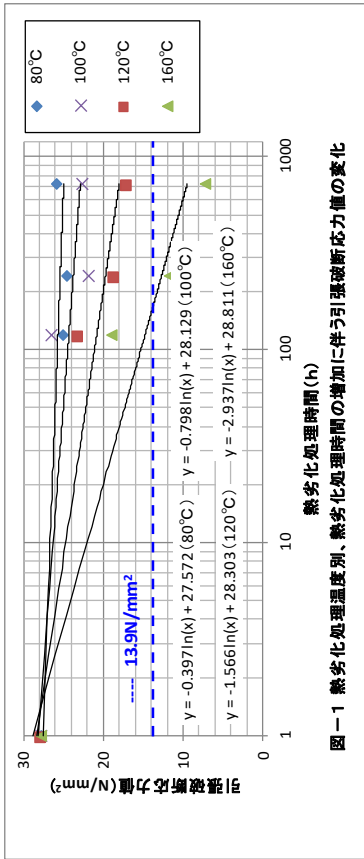


図-1 熱劣化処理温度別、熱劣化処理時間の増加に伴う引張破断応力値の変化

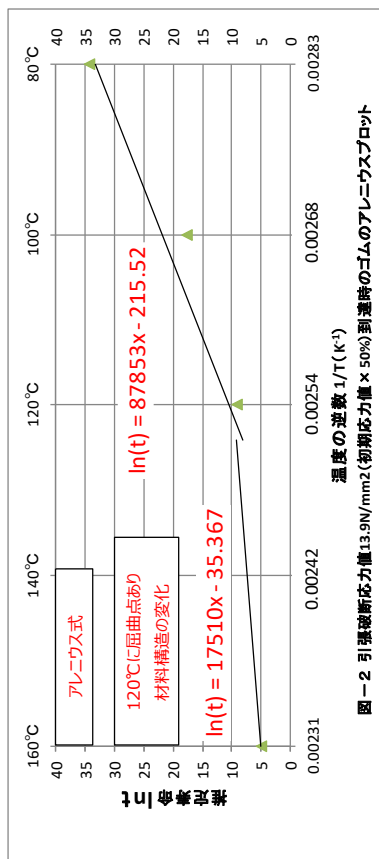


図-2 引張破断応力値13.9N/mm²(初期応力値×50%)到達時のゴムのアレニウスプロット

アレニウス式に連続使用温度 100℃ (X = 0.002681) を代入すると

寿命推定時間 ln t = 20.0 となり、

寿命推定時間 t = 490,448,629 (hour) = 5.6E+04 (year)

E社 HNBRの各温度領域における活性化エネルギー

温度	活性化エネルギー-E
80℃~120℃	730 KJ/mol
120℃~160℃	146 KJ/mol

↓ 劣化速度 : 5倍

120℃~160℃の高温領域は80℃~120℃の低温領域よりも活性化エネルギーEが低く、劣化反応速度が大きい。

※活性化エネルギーが低い方が、反応の発生物質が基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーが

小さく、劣化反応が進みやすいという事である。

以上