

ステンレス製メカニカル式管継手に使用される止水ゴムの性能評価 その4 オゾン水に対するHNBRの耐久性

Performance evaluation of water proof rub used in stainless steel pipe fittings of mechanical type (Part 4) Durable evaluation of the HNBR for ozone water

技術フェロー ○中村 勉 (須賀工業) 技術フェロー 坂上 恭助 (明治大学)
技術フェロー 飯塚 宏 (日建設計) 正 会 員 常藤 和治 (オーエヌ工業)
正 会 員 金内 明 (須賀工業) 正 会 員 大武 義人 (化学物質評価研究機構)

Tsutomu NAKAMURA*¹ Kyousuke SAKAUE*² Hiroshi IIZUKA*³
Kazuharu TSUNETOU*⁴ Akira KANEUCHI*¹ Yoshito OHTAKE*⁵
*¹ SUGA CO., LTD. *² Meiji University *³ NIKKEN SEKKEI Ltd.
*⁴ O.N. INDUSTRIES LTD. *⁵ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

Synopsis; The purpose of this experiment is to confirm the endurance of HNBR to ozonic water. The way of experimenting adopted the way of soaking a specimen in the water which contains ozone. The item to evaluate is the following three items.

- 1) The change of the outward appearance
- 2) The change of the physical property
- 3) The change of the structure

At the specimen which was soaked in the water which contains ozone, intense degradation was confirmed. The intense degradation occurred only in the surface of the specimen. The decrease of the polymer ingredient in HNBR was suggested to the specimen which was soaked in the water which contains ozone. Then, degradation was increased with doing the rough of the surface, minute hole's occurring and so on and the degree of the degradation was increased with the rise of the ozone concentration, the operation time elapse.

はじめに

本報告は、(その3)の連報であり、薄肉のステンレス鋼管接合用に使用されるメカニカル式管継手を取上げ、止水箇所に採用されている汎用合成ゴムであるHNBRの試験片を調査用試料としてオゾン水に浸せきさせ、外觀、物性、構造変化の劣化現象に関する試験結果を示し、HNBRのオゾン水への耐久性評価に関する基礎データをまとめたものである。

1. 実験条件

1.1 オゾン水浸せき処理装置

図1に示すオゾン水浸せき処理装置の仕様は、次の通りである。

- 1)オゾン発生装置：ED-OW-8-CERI エコデザイン製
- 2)原 水：水道水
- 3)原料ガス：酸素

1.2 オゾン水の浸せき方法と条件

オゾン水の浸せき方法を図1に示す。浸せき条件は、次のとおりである。

- 1)溶存オゾン濃度：1、5、10mg/Lの3種類

- 2)処 理 温 度：25±2℃
- 3)流 量：250±25ml/min
- 4)処 理 時 間：10日間、20日間の2種類

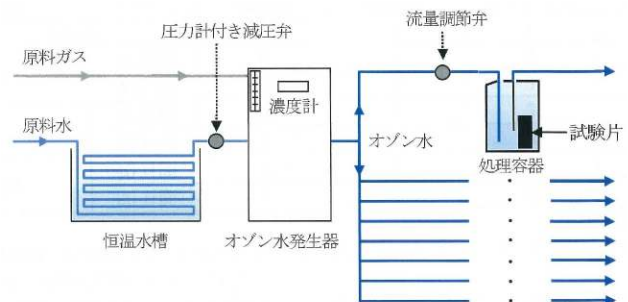


図1 オゾン水浸せき装置と浸せき方法

1.3 浸漬試験片

浸漬させた試験片の仕様を次に示す。

- 1)ダンベル試験片：厚み2mmのJIS6号、4個
- 2)平 板：20mm×20mm×2mm、3個

2. 劣化評価と方法

2.1 綿棒による黒粉付着量の評価

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の表面を綿棒

先端で擦り、黒粉付着状況を観察評価した。

- 1)測定装置:デジタルHFマイクロスコープVH-8000、キーエンス製
- 2)測定方法:試験片表面に付着した水滴を圧縮空気で除去し、0.5mlの水を含ませた綿棒で、表面を3回綿棒が撓る程度に擦る。
- 3)評価基準:綿棒への黒粉付着量を図2に示す5段階にランク分けする。
- 4)評価箇所:試験片表面

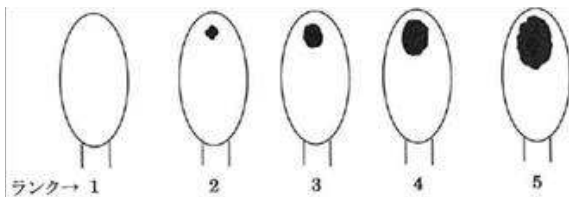


図2 黒粉付着量と評価基準

2.2 SEMによるオゾン水接液表面・断面の観察評価

未処理およびオゾン水浸せき後の各試験片の表面と表面近傍の断面をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察評価した。

- 1)観察装置:走査型電子顕微鏡 JSM-5610V、日本電子製
- 2)加速電圧:5kV
- 3)観察倍率:500倍,2000倍の2種類
- 4)試料調製:40°C×24時間真空乾燥後、ゴールドスパッタリング
- 5)観察箇所:試験片表面、10°傾けた表面及び断面(表面近傍)

2.3 硬度測定

未処理およびオゾン水浸せき後の各試験片の硬さ変化を測定した。

- 1)試験条件:温度23°C、相対湿度50%
- 2)参照規格:JIS K 6253-2006、加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-硬さの求め方
- 3)測定硬度:ディロメータ硬さと国際ゴム硬さ(IRHD/M)の2種類

2.4 引張試験

未処理およびオゾン水浸せき後の各試験片の引張強さ及び破断時伸び、100%引張応力を測定した。

- 1)試験条件:温度23°C、相対湿度50%
- 2)参照規格:JIS K 6251-2010、加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-引張特性の求め方
- 3)試験装置:テンソンメータ T2000、アルファテクノロジー製
- 4)試験速度:500mm/min

5)試験片:ダンベル状 JIS6号

2.5 顕微鏡 FT-IR による表面の劣化分析

未処理およびオゾン水浸せき後の各試験片の表面を顕微鏡 FT-IR(フーリエ変換分光光度計)により分析し、表面の化学構造変化を調べた。

- 1)測定装置:FTS-6000、UMA-500、バイオ・ラッドラポラトリーズ社製
- 2)分解能:8.0cm⁻¹
- 3)スキャン回数:256回
- 4)測定方法:顕微 ATR 法
- 5)試験調製:40°C×24時間真空乾燥(乾燥後に測定を実施)

3. 劣化評価結果

3.1 綿棒による黒粉付着量の評価結果

未処理およびオゾン水浸せき後の各試験片の表面から綿棒に付着した黒粉付着状況を表1に示す。

10日間および20日間のオゾン水処理後のHNBR表面には、オゾン濃度の高い低いなどには依存せず、全ての濃度において、多量の黒粉が付着していた。

表1 各試験片の黒粉付着状況

処理時間	オゾン濃度			未処理
	1mg/L	5mg/L	10mg/L	
10日間	5	5	5	1
20日間	5	5	5	

3.2 SEMによる表面及び断面の観察評価

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の表面・表面近傍の断面観察結果を図3-1~図3-5に示す。なお、画像の倍率は、より詳細に確認できる2000倍とした。

- ①オゾン水処理後の表面において、いずれのオゾン濃度においても10日間、20日間処理により、未処理表面で存在しなかった数µmの微小孔が多数認められた。
- ②特に、オゾン濃度が高い10mg/L、20日間処理では微小な孔の数が著しく増加していた。
- ③オゾン濃度が上昇するに伴い表面にひび割れも生じ、オゾン水処理による劣化の進行が認められた。
- ④断面において、いずれのオゾン濃度、処理時間においても微小孔や荒れた形態は観察されず、オゾン水による形態変化は主に表面のみで生じていた。

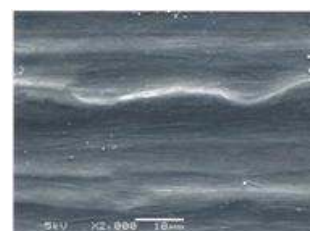
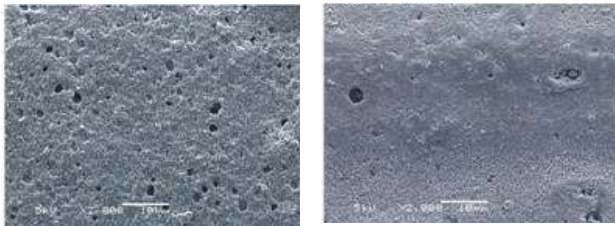


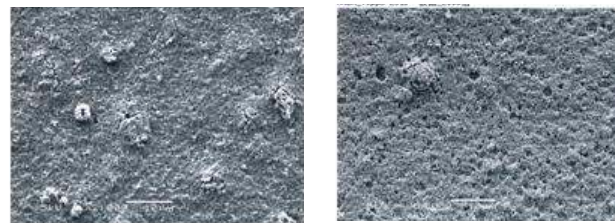
図3-1 未処理 SEM 画像(2000倍)



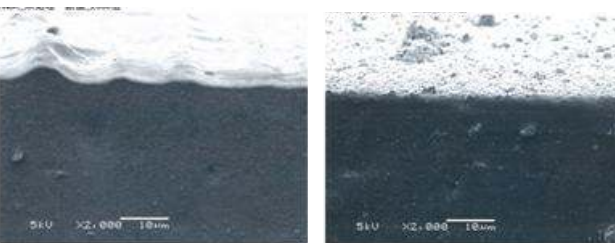
処理時間：10日間
処理時間：20日間
図 3-2 オゾン濃度：1mg/L, 浸せき後 SEM 画像 (2000 倍)



処理時間：10日間
処理時間：20日間
図 3-3 オゾン濃度：5mg/L, 浸せき後 SEM 画像 (2000 倍)



処理時間：10日間
処理時間：20日間
図 3-4 オゾン濃度：10mg/L, 浸せき後 SEM 画像 (2000 倍)



未処理
10mg/L, 20日間
図 3-5 断面 SEM 画像 (2000 倍)

3.3 硬度測定の結果

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の硬さの変化を表 2-1 と表 2-2 に示す。

①いずれのオゾン濃度においても、10日間、20日間の処理時間において、デュロメータ硬さに顕著な変化は認められなかった。

表 2-1 各試験片のデュロメータ硬さ測定結果
(5箇所測定での中央)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	72	71	72
5mg/L	72	71	
10mg/L	71	72	

②いずれのオゾン濃度においても、10日間および20日間の処理時間において、国際ゴム硬さに顕著な変化は認められなかった。

表 2-2 各試験片の国際ゴム硬さ (IRHD/M) 測定結果
(5箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	71.7	71.6	71.3
5mg/L	71.9	71.1	
10mg/L	71.1	70.8	

3.4 引張試験の結果

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の引張強さ及び破断時伸び、100%引張応力の変化を、表 3-1～表 3-3 に示す。

①いずれのオゾン濃度においても、10日間および20日間の処理時間において、引張強さはやや低下した。

②いずれのオゾン濃度においても、10日間および20日間の処理時間において、破断時伸び 100% と引張応力に顕著な変化は認められなかった。

表 3-1 各試験片の引張強さ (MPa) 測定結果
(3箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	26.2	26.1	28.5
5mg/L	27.8	25.8	
10mg/L	26.3	25.9	

表 3-2 各試験片の破断時伸び (%) 測定結果
(3箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	380	370	410
5mg/L	410	400	
10mg/L	390	380	

表 3-3 各試験片の 100%引張応力 (MPa) 測定結果
(3箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	4.56	4.37	4.27
5mg/L	4.48	4.12	
10mg/L	4.18	4.46	

3.5 顕微鏡 FT-IR による表面の劣化分析結果

各試験片表面の顕微鏡 FT-IR (フーリエ変換分光光度

計) による解析チャートを図4に示す。

オゾン水処理後の HNBR 表面の IR スペクトルは、いずれのオゾン濃度で処理した際にも、ポリマー由来と考えられる $3000 \sim 2800\text{cm}^{-1}$ の C-H 結合の吸収強度が低下し、ポリマー成分の減少が示唆された。

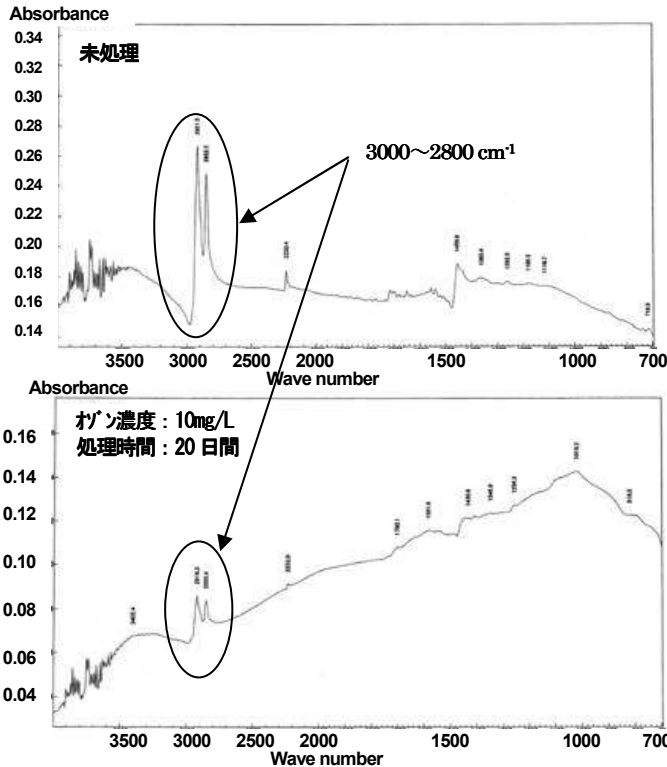


図4 試験片表面 IR スペクトルの比較

4. まとめ

ステンレス製管継手に用いられる HNBR のオゾン水に対する劣化評価を纏めると、次になる。

(1) 黒粉付着量

オゾン濃度及び処理時間によらず、オゾン水処理後表面には多量の黒粉が付着していた。

(2) SEM 観察

オゾン水処理により、各オゾン濃度ともに表面には数 μm 程度の微小孔が多数発生し、オゾン濃度が上昇するに伴い表面にひび割れが認められた。

(3) デュロメータ硬さ

オゾン濃度及び処理時間によらず、殆ど変化は認められない。

(4) 国際ゴム硬さ

オゾン濃度及び処理時間によらず、殆ど変化は認められない。

(5) 引張試験

オゾン濃度及び処理時間によらず、破断時伸び、100% 引張応力に顕著な変化は認められなかったが、引張強さは僅かに低下する傾向が認められた。

(6) FT-IR による表面の劣化分析

オゾン水処理後では、表面のみと限定されるが、激しい劣化によるゴム中のポリマー成分の減少が示唆された。

以上の評価結果より、HNBR はオゾン水処理により表面の荒れ、微小孔の発生などを伴い、著しい劣化の進行が認められた。また、劣化の程度はオゾン濃度の上昇、処理時間経過に伴って増大していた。

オゾン水処理後の断面は、各試料とも、劣化層が表面から内部に向かって生成されている様子は観察されず、オゾン水処理による形態変化は主に表面で生じていることが確認された。

【参考文献】

- 1)飯塚宏, 坂上恭助, 松島俊久, 小池道広, 小原直人, 塚越信行, 中村勉, 中野和幸, 小寺定典: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第1報) 研究概要と高耐久性の検討, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.795-798, 2009
- 2)一戸崇雄, 成清徹, 中野和幸, 飯塚宏, 中村勉, 坂上恭助: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第2報) 受水槽揚水用ステンレス鋼管の耐久性評価, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.799-802, 2009
- 3)中野和幸, 成清徹, 一戸崇雄, 飯塚宏, 中村勉, 坂上恭助: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第3報) 各種用途のステンレス鋼管の耐久性評価と水道水質の調査, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.803-806, 2009
- 4)中村勉, 坂上恭助, 飯塚宏, 常藤和治, 大武義人: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第4報) 合成ゴム回収品の耐久性に関する調査, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.807-810, 2009
- 5) 常藤和治, 坂上恭助, 大武義人, 飯塚宏, 中野和幸, 野田祐司, 吉田豊, 中村勉: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第7報) 合成ゴムの熱老化試験, (社) 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp.855-858, 2010
- 6) 飯塚宏, 坂上恭助, 大武義人, 常藤和治, 中野和幸, 野田祐司, 吉田豊, 中村勉: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第8報) 合成ゴムの残留塩素に対する耐久促進試験, (社) 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp.859-862, 2010
- 7)中村勉, 石井清貴, 中濱保, 大武義人, 常藤和治, 筆保孝明: ステンレス製メカニカル式管継手に使用される止水ゴムの性能評価 (その1) HNBR の純水での浸漬試験による溶出成分, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.1741-1744, 2011
- 8) 石井清貴, 中村勉, 中濱保, 大武義人, 常藤和治, 筆保孝明: ステンレス製メカニカル式管継手に使用される止水ゴムの性能評価(その2) フッ素ゴムの純水での浸漬試験による溶出成分, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp.1745-1748, 2011
- 9) 三輪怜史, 近藤寛明, 隠塚裕之, 大武義人: オゾン水及びオゾン/塩素共存水による EPDM の劣化, 日本ゴム協会誌, pp.14-18, 2008