

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5 蒸気還水系統に使用されるフッ素ゴムの耐久性

Performance evaluation of water proof rubber used in stainless steel pipe fittings of mechanical type

(Part 5) Durable evaluation of fluororubber used for condensate return plumbing

正会員 ○常藤 和治 (オーエヌ工業) 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) 技術フェロー 中村 勉 (須賀工業)
正会員 大武 義人 (化学物質評価研究機構) 技術フェロー 松島 俊久 (鹿島建設)
正会員 竹田 喜一 (須賀工業)

Kazuharu TSUNETO *¹ Kyoussuke SAKAUE *² Hiroshi IIZUKA *³
Tutomu NAKAMURA *⁴ Yoshito OHTAKE *⁵ Toshihisa MATSUSHIMA *⁶
Kiich TAKEDA *⁴

*¹ O.N. INDUSTRIES LTD. *² Meiji University *³ NIKKEN SEKKEI Ltd.

*⁴ SUGA CO., LTD. *⁵ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan *⁶ Kajima Corporation

In this report, durability of the stainless steel pipe fittings of mechanical type at steam line was investigated. As a result of evaluation of the durability of fluororubber, which was used for the test line connecting to the outlet pipe of the steam boiler, it was concluded that the rubber had sufficient durability for use.

はじめに

建築設備において、蒸気は、暖房用の加熱や熱媒としての直接利用、吸収式冷凍機への熱源供給による冷水製造、さらに、殺菌用としてオートクレーブなどの器具への供給など、医薬品生産工場、医療施設、食品を扱う給食センター、地域施設など、多くの建物で利用されている。これらのシステムや建物で利用される蒸気配管の施工に際して、注意する重要項目として、腐食対策が挙げられる。

特に、蒸気の還水管では、発生する凝縮水の影響により、炭酸腐食とも呼ばれる、蒸気還水管特有の腐食が発生する。炭酸腐食の特徴として、凝縮水が流れる箇所には、鋼管の酸化腐食のように腐食生成物(錆)の付着は認められず、管壁が溶けだしたような劣化形態を生じることが挙げられる¹⁾。

現在、蒸気の還水系統に発生する炭酸腐食の対策として、多くの場合、配管の取り換えコストなどを考慮し、鋼管に比べて優れた耐食性、耐久性を示す、ステンレス鋼管が採用されているが、配管自体は耐食性を有するものの²⁾、継手、バルブなどが同等の耐食性を持ち得ない場合、凝縮水の漏れなどが発生し、ステンレス鋼管を採用した目的である、蒸気配管の長寿命化は期待できなくなる。

特に、薄肉ステンレス鋼管は、メカニカル式管継手による管の接合が採用されており、管継手の止水箇所に採用されている合成ゴム製のガスケットは、配管を構成する他の部品材料よりも耐久性が劣る傾向があるため、ガスケットの耐久性によって、寿命が決定される。^{3) 4) 5)}

本報では、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のフッ素ゴム製ガスケットを取り上げ報告する。

試験装置は、蒸気ボイラーから洗浄機に蒸気を送る配管路中の蒸気ボイラー出口に設けた(図1参照)。これは、蒸気還水配管の温度が、高くても130°C程度であることから、150°Cの蒸気温度を負荷することで、より過酷な条件での耐久性能を調査することを目的とした。その上で、試験配管中に設置したメカニカル式管継手を対象に、止水箇所に採用されているフッ素ゴム製ガスケットの劣化状況を分析調査し、その分析結果に基づいて検討した、フッ素ゴムの蒸気還水配管に対する耐久性評価の基礎データを報告する。

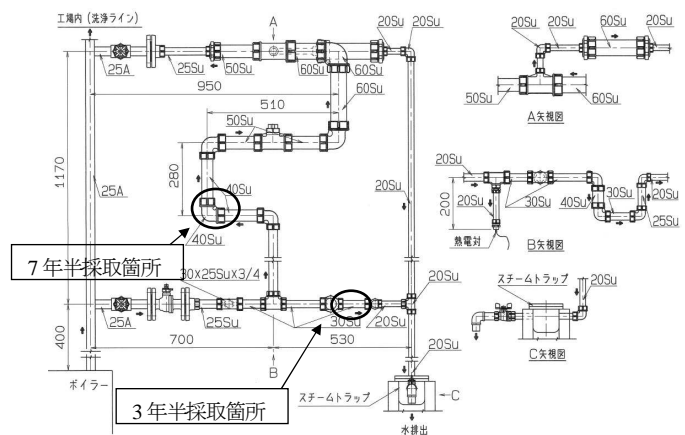


図1 蒸気ボイラー出口試験配管

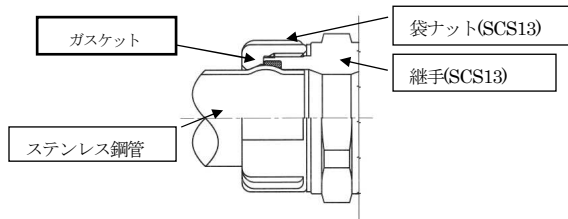


図2 ステンレス鋼管と継手の接続構造

1. 劣化状況分析用試料

本研究で採用した、劣化状況用試料の設置状況を図1に、ステンレス鋼管と継手の接続構造を図2に示す。設置条件などは、次の通りである。

- 1) 設置配管：150°Cの蒸気ボイラー出口配管
- 2) 設置期間：3年半設置後と7年半設置後の2種類
- 3) 運転条件：1日当たり8時間の稼働
- 4) 観察試料：3年半、7年半の使用品と各未使用品
- 5) ガスケット呼び径：3年半 30Su, 7年半 40Su
- 6) 凝縮水：溶存酸素量 4.6mg/L, pH 8.8,
Mアルカリ度 12.6 mg/L,
塩化物イオン 4.8 mg/L

2. 劣化評価と方法

分析・測定項目は、次の8種類とした。

2.1 デジタルマイクロスコープによる観察

- 1) 観察装置：キエンス製 デジタル HF マイクロスコープ VH-8000
- 2) 写真倍率：6.5、7.5 倍の2種類
- 3) 評価箇所：試験片表面

2.2 綿棒による黒粉付着量評価

- 1) 観察装置：キエンス製 デジタル HF マイクロスコープ VH-8000
- 2) 写真倍率：8 倍
- 3) 観察方法：0.5mlの純水を含ませた綿棒で試料表面を3回擦り、綿棒の目視観察、写真撮影を行った。
- 4) 評価基準：綿棒への黒粉付着状況を図3の5段階にランク分けした。

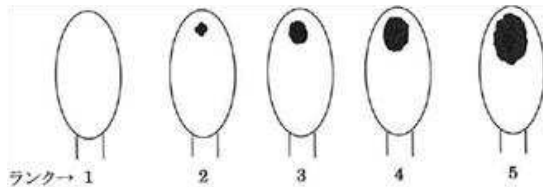


図3 黒粉付着量評価基準

2.3 硬度分布測定

- 1) 装置：高分子計測器製 マイクロム硬度計 MD-1
- 2) 箇所：パッキン断面の5箇所

2.4 顕微鏡 FT-IR (赤外分光分析) による劣化分析

- 1) 装置：バイオ・ラッド「ラボラトリーズ」社製 FTS-6000, UMA-500
- 2) 方法、箇所：顕微 ATR 法、表面と内部

2.5 固体 ¹⁹F-NMR (核磁気共鳴) 法によるポリマー定性および劣化分析

- 1) 装置：日本電子製 JNM-ECX400
- 2) 方法：¹⁹FMAS (マジック角回転)
- 3) 温度：80°C
- 4) 箇所：表面と内部を含む試料全体
- 5) 試料調製：裁断した試料を KBr 粉末と混合させる

2.6 DSC (示差走査熱量計) による測定

- 1) 装置：株式会社 島津製作所製 STAR^e システム DSC823^e
- 2) 箇所：表面と内部を含む試料全体
- 3) 試料量：20mg

2.7 EPMA (電子線マイクロアナライザー) による

元素分析

- 1) 装置：島津製作所製 EPMA-1600
- 2) 元素：⁹²U~⁵B
- 3) 試料調製：ゴールドパッキング

2.8 XRD (X線回折) 法による無機物質の定性分析

- 1) 装置：パナリティカル製 X線回折装置 X'Pert PRO MPD
- 2) 検出器：X'Celerator

3. 分析・測定結果

3.1 デジタルマイクロスコープによる観察

試料表面の観察結果を図4に示す。

- 1) 各試料とも、ガスケットの縁部表面は、全周、継手隙間へのはみ出しによる、荒れた状態を示す。
- 2) ガスケットの断面は、どちらの試料ともやや潰れた形状に変形している。

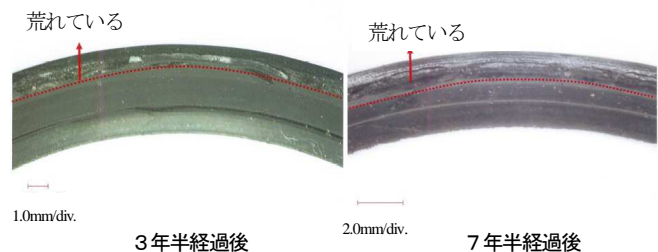


図4 試料表面観察結果

3.2 綿棒による黒粉付着量評価

各試料のガスケット内周側表面を対象とした、黒粉評価ランクを表1に示す。各試料は、未使用品に比べて黒粉付着の評価ランクは大きくなっており、黒粉の付着が認められた。

表1 黒粉付着

測定対象		黒粉評価ランク
3年半経過後	試料	3
	未使用品	1
7年半経過後	試料	4
	未使用品	1

3.3 硬度分布測定

縁部の荒れた箇所を断面を対象に行った硬度分布測定の測定点を図5に、測定結果を表2に示す。

各測定点について5点測定し、その平均値を各測定点の測定値とした。

- 1) いずれの試料とも、未使用品と比べて各測定点での硬度は、ほぼ同じ硬度の範囲内(72~76)であるが、明瞭な差は認められなかった。
- 2) 測定箇所での硬度の差も認められなかった。

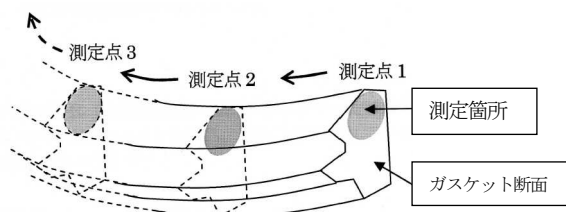


図5 硬度分布測定点

表2 マイクロゴム硬度測定結果 (平均値)

測定点	3年半経過後		7年半経過後	
	試料	未使用品	試料	未使用品
1	72.9	73.8	73.9	74.8
2	73.1	73.8	74.3	74.3
3	73.9	74.7	74.8	73.1
4	73.5	73.9	73.9	73.8
5	73.1	74.2	74.3	74.4

3.4 顕微鏡 FT-IR (赤外分光分析) による劣化分析

各試料の劣化状況について、図6から図7に示す。

- 1) 3年半経過後の試料表面では 1800-1600cm⁻¹ 付近のカルボニル基に由来した吸収が強く検出された。
- 2) 7年半経過後の試料表面には、水酸基に由来する 3500~3200cm⁻¹ 付近と、3年半経過後の試料と同様に、カルボニル基に由来する 1800-1600cm⁻¹ 付近の吸収が強く検出された。
- 3) 試料の内部のスペクトルは、いずれの試料においても未使用品と比較し変化が認められず、内部では劣化は生じていない。

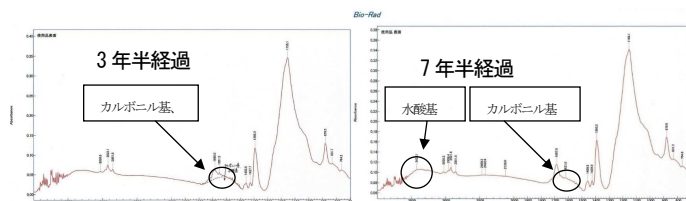


図6 試料表面 FT-IR スペクトル

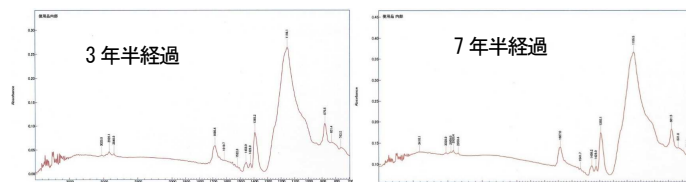


図7 試料内部 FT-IR スペクトル

3.5 固体 ¹⁹F-NMR (核磁気共鳴) 法によるポリマー定性および劣化分析

各試料のポリマー (FKM) の種類同定と化学構造の差異について、分析結果を図8に示す。¹⁹F-NMR スペクトルに、各試料、未使用品とも、差異は認められない。従って、劣化は生じていないと考えられる。

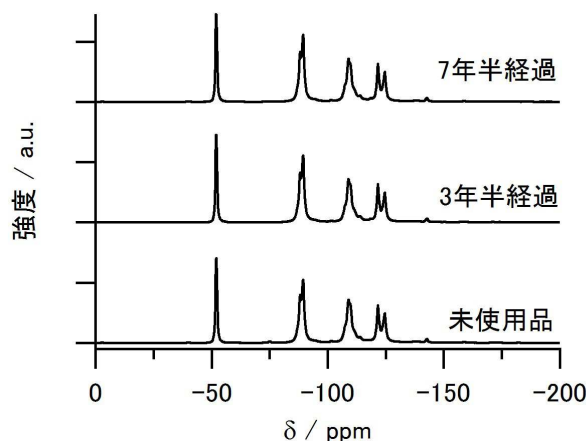


図8 ¹⁹F-NMR スペクトル

3.6 DSC (示差走査熱量計) によるガラス転移温度の測定および劣化分析

ゴム材料の劣化状況を確認するために、ガラス転移温度の測定結果を表3に示す。各試料および未使用品において、ガラス転移温度に有意差は認められなかった。

表3 ガラス転移温度測定結果

測定温度	3年半経過後		7年半経過後	
	試料	未使用品	試料	未使用品
Tig	-33.0	-33.4	-33.9	-33.6
Tmg	-29.2	-29.5	-30.5	-29.7
Teg	-26.0	-26.2	-27.4	-26.2

3.7 EPMA (電子線マイクロアナライザー) による元素分析

フッ素ゴムに含まれる元素の分析結果を表4に示す。

- 1) 各試料, 未使用品とも、ポリマー由来の C, F は相対量において、多い領域にて検出された。
- 2) 1) と同様に検出された Mg は、受酸剤として配合された MgO または加硫反応時に同時に生ずる HF と反応後の MgF₂ 由来であることが推察される。

表4 EPMAによる元素分析結果

相対量	3年半経過後		7年半経過後	
	試料	未使用品	試料	未使用品
非常に多い	—	C	—	C
多い	C,F	F	C,F	F
中位	—	—	—	—
少ない	O	O	O	O
非常に少ない	Al,Mg,S	Al,Mg,I	Al,Mg	Al,Mg,I

3.8 XRD (X線回折) 法による無機物質の定性分析

EPMA 分析にて指摘された MgO の存在, MgF₂ の増加などを確認するために、定性分析を行った。

(図9参照)

- 1) 3年半経過後の試料では、MgO, MgF₂ は検出されなかった。
- 2) 7年半経過後の試料では、未使用品には含まれない MgF₂ が僅かに検出された。

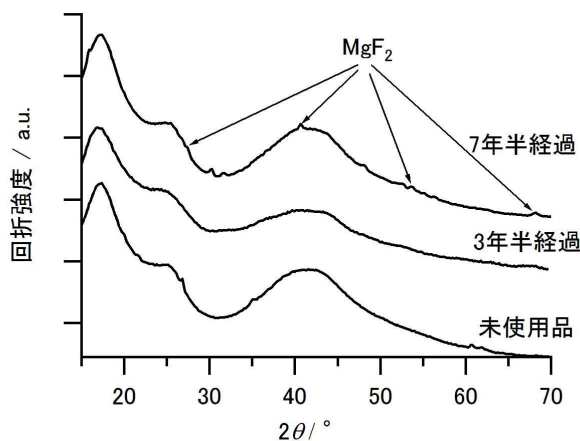


図9 XRD パターン

まとめ

蒸気ボイラー出口配管に設置し、所定の年数経過後に取り外したメカニカル式管継手にて、内部に装着したガスケットを試料として、劣化状況について分析・評価した結果を以下に示す。

- ① いずれの試料においても、未使用品に比べてやや潰れた形状に変形し、ガスケットの縁部表面は、継手

隙間へのはみ出しに起因する、荒れた状態を示していた。

- ② 両試料ともに、綿棒に黒粉が僅かに付着していた。
- ③ 硬度分布の測定結果では、各試料と未使用品に明瞭な差は認められず、劣化による硬度変化は生じていなかった。
- ④ 3年半経過後の試料表面では 1800-1600cm⁻¹ 付近のカルボニル基に由来した吸収が強く検出され、7年半経過後の試料表面には、水酸基に由来する 3500~3200cm⁻¹ 付近と、3年半経過後の試料表面と同様にカルボニル基に由来する 1800-1600cm⁻¹ 付近の吸収が強く検出されることから、接液表面もしくは、その近傍では、僅かであるが、水劣化が進行していた。
- ⑤ 各試料, 未使用品とも、内部については、FT-IR および ¹⁹F-NMR のスペクトルに有意差が認められなかったことから、内部では劣化は進行しておらず、各試料とも材料強度及び性能に影響する劣化は生じていないと考えられる。
- ⑥ 各試料, 未使用品とも、ガラス転移温度に有意な差が認められないことから、材料強度や、性能に影響するような劣化進行は認められなかった。
- ⑦ 7年半経過した試料からは、未使用品には含まれない MgF₂ が検出されたことから、脱フッ素反応の発生が示唆されるが、硬度分布の測定結果では、試料と未使用品には硬さに変化が認められないことから、劣化の影響は極めて小さいと考えられる。

以上のことから、3年半使用後と7年半使用後のガスケットは、同様に変形、黒粉の付着、表面劣化は認められるものの、ガスケット全体の硬さに変化は認められず、内部の化学構造にも劣化の兆候は認められないことから、蒸気還水系統にて、長期間において、十分に使用に耐えるものと考えられる。

参考文献

- 1) 矢野弘, 中村勉共著: 見方・書き方 建築配管図面, (株) オーム社, pp61, 2004/10
- 2) H.H.ユーリック, R.W.レヴィー共著: 腐食反応とその制御 (第3版), 産業図書, pp293, 1997/05
- 3) 松島俊久, 金子智, 柳原勝広: 蒸気還水系におけるステンレス鋼管の10年間のフィールド試験結果, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.967-968, 1996
- 4) 監修 大武義人: 高分子材料の劣化と寿命予測, サイエンス&テクノロジー, pp.36-37, 2009
- 5) 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