

大気中と水素ガス環境中で熱劣化させたカーボンブラック充てん硫黄加硫 EPDM の引張特性と疲労き裂進展特性

九州大学・産総研 ○山辺純一郎 西村伸

Tensile and Fatigue Crack Growth Properties of Carbon Black-Filled Sulfur-Vulcanized EPDM Aged in Air and Hydrogen Gas

Junichiro YAMABE and Shin NISHIMURA

1 緒 言

ゴム材料の劣化は、ゴム材料の信頼耐久性を低下させる要因であり、実用上の重要性から劣化のメカニズムについて数多くの研究がなされている。一方、劣化したゴムの疲労き裂進展特性に関する研究例^{(1),(2)}は少なく、劣化の程度と疲労寿命の関係については不明な点が多い。また、大気中では、酸化反応による劣化も進行することから、雰囲気中の酸素濃度など劣化に及ぼす試験環境の影響を明らかにしておくことは、水素機器に利用するゴム材料の信頼耐久性を保証する上で重要であると考えられる。本研究では、カーボンブラックを充てんした硫黄加硫 EPDM を大気中と水素ガス中で劣化させ、引張特性と疲労き裂進展特性に及ぼす熱劣化環境の影響について検討した。

2 実験方法

2.1 使用材料および試験片 ゴム素材として EPDM を使用した。配合は、ステアリン酸：1.0 phr, ZnO：5.0 phr, 硫黄：1.5 phr, MBTS：1.5 phr, TMTD：0.7 phr, ZnEDC：0.7 phr, カーボンブラック (N330)：50 phr である。この配合ゴムから、厚さ 1.5 mm のゴムシートを加硫条件 170 °C、10 分で作製した。引張試験にはダンベル 1 号試験片 (JIS K 6251)、疲労き裂進展試験には図 1 に示す鋼製ジグと幅 150 mm、高さ 70 mm のゴムシートを加硫接着した疲労試験片を用いた。

2.2 試験方法 引張試験片および疲労試験片を温度 100～170 °C の大気中と水素ガス中で 24～96 時間（水素ガス中では 48 時間のみ）熱劣化させた後、室温（20～25 °C）・大気中において引張試験（島津製作所製オートグラフ AG-X）および疲労き裂進展試験を行った。疲労試験片には 30 mm の切欠きをカットにて導入し、切欠き部を含むき裂長さが 60 mm 以下の範囲で試験を行った。

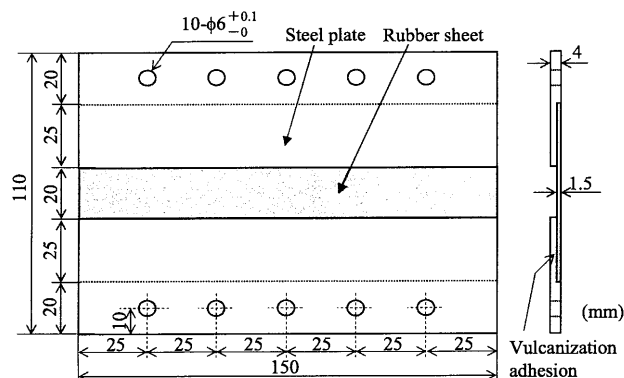


Fig.1 Shape and dimensions of fatigue crack growth test.

標点距離 20 mm のひずみゲージ式変位計を鋼製ジグ間に装着し、当該部の変位を測定した。疲労き裂進展試験には 5 kN 油圧サーボ疲労試験機（鷺宮製作所製 EMH）を使用し、繰返し速度 5 Hz、変位制御（最小変位と最大変位の比 $R \approx 0$ ）で行った。

3 実験方法

3.1 引張特性 図 2 に温度 100, 120, 150, 170 °C の大気中と水素ガス中で 48 時間熱劣化させた EPDM の引張弾性率と破断ひずみを示す。図中では、熱劣化材の引張弾性率と破断ひずみを未劣化材の値でそれぞれ規格化している。大気中での熱劣化では、劣化温度が高くなると引張弾性率が上昇し、破断ひずみが低下した。これに対して、水素ガス中での熱劣化では、引張弾性率と破断ひずみの劣化温度依存性はほとんど認められず、温度によらず引張弾性率は未劣化材に対して 15 % 程度上昇し、破断ひずみは 20 % 程度低下していた。水素ガス中では酸素が存在しないため、酸化反応は起こらない。水素ガス中での引張弾性率の上昇や破断ひずみの低下には、未反応硫黄の架橋反応やポリサルフィド結合からモノサルフィド結合への変換に伴う硫黄架橋密度の増加、さらにはカーボンブラックとゴム分子の結合点の増加の影響が示唆される⁽³⁾。大気中では、これらの影響に加えて、酸化反応が生じていたと考えられる。

3.2 疲労き裂進展特性 図 1 に示す疲労試験片の引裂きエネルギー T は次式で表される。

$$T = W_0 h \quad (1)$$

ここで、 W_0 ：き裂前方のき裂から十分離れた位置でのひずみエネルギー密度、 h ：ゴム試験片の高さ（20 mm）である。本研究では、切欠きを導入していない試験片を用いて、図 3 に示すように負荷側の荷重－変位曲線から求めたひずみエネルギー W を加硫接着部の除いたゴムシート

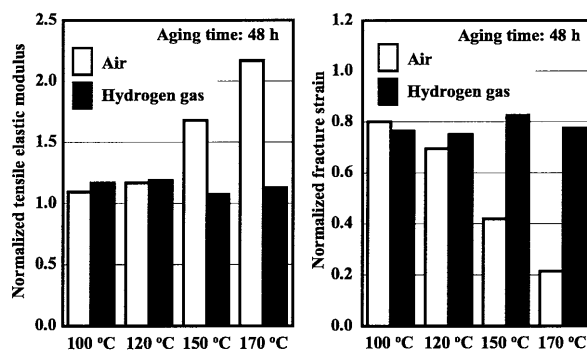


Fig.2 Effect of aging temperature on tensile properties.

の体積 V で除することによって W_0 を計算した。

図4に大気中と水素ガス中で熱劣化させたEPDMの疲労き裂進展曲線を示す。大気中での熱劣化では、熱劣化温度が高くなるほど、疲労き裂進展速度が加速していた。ここで、図4の T は分子鎖切断に用いられるエネルギーと熱などによって散逸されるエネルギーに分解される⁽⁴⁾。散逸されるエネルギーは図3のヒステリシスロス H と負荷側のひずみエネルギー W の比であるヒステリシス比 h ($=H/W$) と関係があり、 h が大きくなるほど散逸されるエネルギーが大きくなる⁽⁴⁾。切欠きを導入していない疲労試験片にて、公称ひずみ6~16%の範囲で h を測定した結果、公称ひずみにらず大気中での熱劣化材の h は未劣化材に対して10%低下する程度であった。き裂先端のような高ひずみ域での評価は十分でないが、本研究では疲労き裂進展速度の加速に及ぼすエネルギー散逸の影響は小さいと判断した。そして、分子鎖切断に用いられるエネルギーに着目し、疲労き裂進展速度の加速を熱劣化による架橋構造の変化の観点から考察した。

図5に疲労き裂破面の光学顕微鏡写真を示す。未劣化材では、疲労き裂進展速度が小さいときには細かい凹凸が多く認められた。そして、疲労き裂進展速度が大きくなると、破面単位が大きくなり平坦な破面になった。大気中での熱劣化材の疲労き裂破面は、疲労き裂進展速度によらずほぼ同じであり、未劣化材とは明らかに異なる破面形態を呈していた。図5(c)は水素ガス中の熱劣化材の破面であり、破面形態は未劣化材と同様であった。図5(d)には、参考として架橋がC-C結合であるカーボン

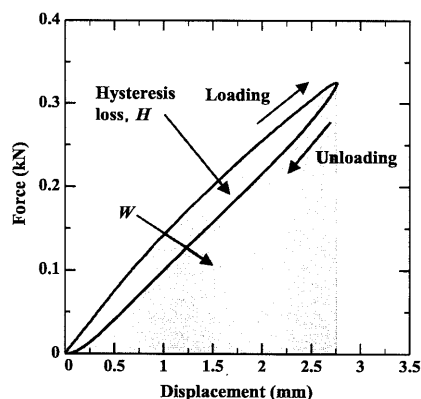


Fig. 3 Relationship force and displacement of fatigue test.

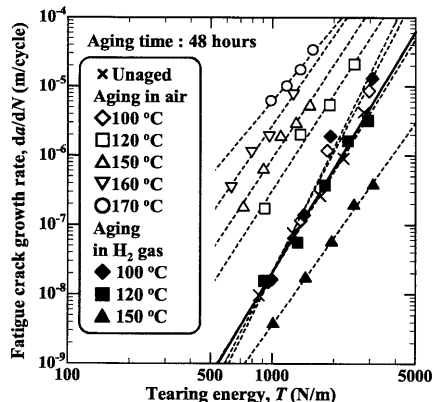


Fig.4 Relationship between fatigue crack growth rate and tearing energy of specimens aged in air and hydrogen gas.

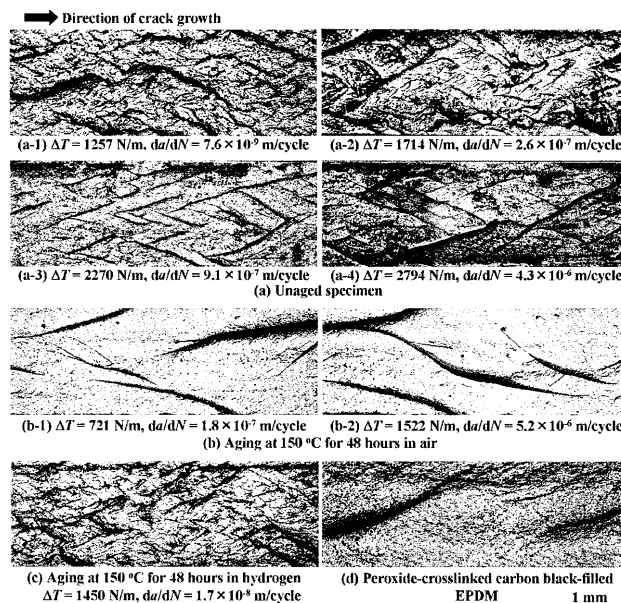


Fig. 5 Optical micrographs of fatigue surfaces.

ブラック充てん過酸化物架橋 EPDM の未劣化材の疲労き裂破面を示しており、大気中での熱劣化材と類似した破面形態を呈していた。

疲労き裂進展特性は架橋構造（架橋密度⁽⁵⁾や架橋形態⁽⁶⁾）に依存する。一般的に、架橋密度が高くなると疲労き裂進展が加速し、同じ架橋密度でもポリスルフィド結合、モノスルフィド結合、C-C 結合の順に疲労き裂進展抵抗が高くなる。図2から、硫黄架橋構造の変化は大気中だけでなく水素ガス中でも生じていると考えられる。また、後述するように水素ガス中の熱劣化では疲労き裂進展速度の加速は認められないことから、本研究の配合・加硫条件においては、硫黄架橋構造の変化に関連した疲労き裂進展速度の加速は小さいと推察される。疲労き裂進展速度の加速は、大気中の熱劣化のみで生じており、また大気中での熱劣化材と過酸化物架橋 EPDM の疲労き裂破面は類似している。大気中の熱劣化では、未劣化材が持つ硫黄架橋に加えて、酸化反応により過酸化物架橋 EPDM と同様な構造の架橋が新たに形成され、架橋密度が上昇したため、疲労き裂進展速度が加速したと考えられる。一方、水素ガス中での熱劣化材の疲労き裂進展速度は、未劣化材と同等か、もしくは小さくなった。水素ガス中での熱劣化では、酸化反応が起こらなかったため、未劣化材と同様な破面形態を呈しており、未劣化材に対して疲労き裂進展速度が加速しなかったと考えられる（結論：省略）。本研究成果の一部は、NEDO 技術開発機構の水素材料先端科学基礎研究事業（平成 18 年～24 年度）の一環として行ったものである。

参考文献

- 1) SG. Kim, SH. Lee: Rubber Chem. Technol., 67, 649 (1994).
- 2) P. Soma, N. Tada, M. Uchida, K. Nakahara, Y. Taga: J. Solid Mech. Mater. Eng., 4, 727 (2010).
- 3) 藤本邦彦, 西敏夫, 田中誠, 日本ゴム協会誌, 44, 590 (1971).
- 4) 深堀美英, 設計のための高分子の力学, 技報堂出版 (2000).
- 5) AK. Bhowmick, AN. Gent, CTR. Pulford: Rubber Chem. Technol., 56, 226 (1983).
- 6) LC. Yanyo: Int. J. Fracture, 39, 103 (1989).