

一般論文

ゴムの劣化事例および試験方法

Rubber Degradation Case and Test Method

野口 優 弥*	東 勇 吾*
Y. Noguchi	Y. Higashi
松本 均*	宇都宮 里 佐*
H. Matsumoto	R. Utsunomiya

概要

当社製品には様々なゴム部材が使用されている。ゴム部材は有機材料であるため、使用環境や使用方法により劣化が進行し、装置の不具合につながってしまう恐れがある。そのため、製品で使用することによる部材の劣化を調査し、その劣化進行度や劣化メカニズムを解明することで、部材の耐久性を把握し、不具合の未然防止へ展開することが必要である。本稿では、ゴム部材の劣化状態の評価・耐久性試験を実施した事例を紹介する。

Synopsis

Our products use various rubber elements. Since the rubber element is an organic material, the deterioration may progress depending on usage environment and usage instructions, which may lead to the failure of the device. Therefore, it is necessary to grasp the durability of the element and expend to prevent problems in advance by investigating the deterioration of the element due to the product elucidate the degree of deterioration progress and the deterioration mechanism. In this paper, we will introduce examples of evaluation and durability test of deterioration of rubber element.

1. はじめに

ゴムは、その特徴である可逆性・反発性・弾性により、製品内で多様な用途および環境で使用されている。一方、ゴムは有機材料であり、様々な使用環境において経年により劣化が進行する特徴がある。

よって当社が使用しているゴム材料の劣化状況と劣化メカニズムを把握し、製品設計における耐久性に活用することが製品の不具合の未然防止につながる。本稿では、製品で使用されていたゴム部材の劣化状態評価とゴム部材について耐久性試験を実施した事例を紹介する。

2. ゴム部材の劣化メカニズム

ゴム部材は主成分（天然ゴム：NR、クロロプレンゴム：CR、ニトリルゴム：NBR等）、添加剤（可塑剤、酸化防止剤等）、充填剤（カーボンブラック、その他無機成分）等から構成されている。ゴムの劣化は、「環境温度や経年によるゴムの酸化」、「使用時にゴム部材に与えられる外力（荷重などによる圧縮、振動等）」及び「ゴム部材に柔軟性を付与する可塑剤の揮発」等が影響して進行すると考えられる。図1にゴムの劣化メカニズムを示す。ゴムの劣化が進行することにより、Oリングの場合には液体やガスのシール性低下による流体漏れの発生、また、防振ゴムの場合には振動の防振・防音性能が低下する等、いずれの場合にも不具合につながる可能性がある。

* 研究開発本部

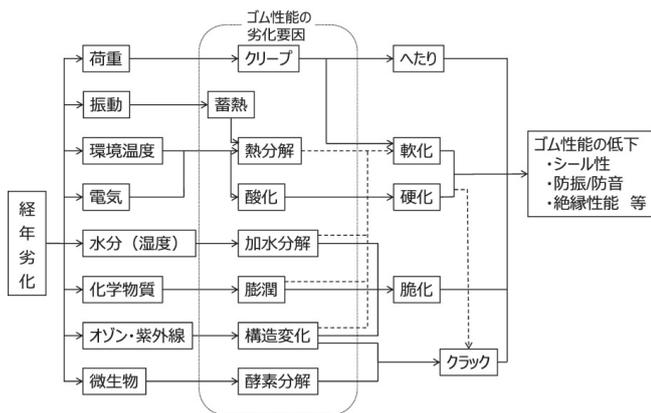


図1 ゴムの劣化メカニズム

3. 戻入品劣化評価

本章では実際に製品で使用され劣化が進行した防振ゴムとOリングに関する評価事例を紹介する。

3.1 防振ゴムの評価事例

実際に当社製品に使用されていた経年28年の防振ゴムの評価事例を示す。

防振ゴムは一般的に図2に示すようなモデルで使用されており、①機器から基礎に伝わる振動の伝達を抑制する(振動伝達率 $Tr < 1$) ②防振ゴムの分子鎖構造を維持し、振動機器を支持するという2つの役割がある。

①は、製品(機器)から周りの環境(基礎)に伝わる振動を抑制することが重要であり、振動をどれだけ抑制できているのかという指標として振動伝達率 Tr という指標がある。振動伝達率 Tr は振動数比 λ と図3のような関係があり、振動数比 λ により共振領域($\lambda < \sqrt{2}$)と防振領域($\lambda > \sqrt{2}$)に分かれ、防振領域では、振動伝達率 $Tr < 1$ となり機器から基礎に伝わる振動の伝達を抑制できる(式1)。ここで振動数比 λ は式2で示され、固有振動数 f_n は「固有振動数 $f_n = \text{動的ばね定数} K_{dyn} / \text{支持物の荷重}$ 」(式3)より算出される。また、動的ばね定数 K_{dyn} は「動的ばね定数 $K_{dyn} = \text{静的ばね定数} K \times \text{係数}$ 」(式4)で算出できる。このことから、静的ばね定数は防振ゴムの防振特性に関係しており、振動伝達率 Tr の特性評価項目として静的ばね定数の評価を行うことは有効であると考えられる。

$$Tr = \left| \frac{1}{1-\lambda^2} \right| \quad \dots\dots (式1)$$

$$\lambda = \frac{f}{f_n} \quad \dots\dots (式2)$$

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_{dyn} \times g}{L}} \quad \dots\dots (式3)$$

$$K_{dyn} = K \times A \text{ (係数)} \quad \dots\dots (式4)$$

Tr: 振動伝達率
 λ : 振動数比
 f : 機器、基礎に働く周波数
 f_n : 固有振動数
 K_{dyn} : 動的ばね定数
 g : 重力加速度
 L : 支持物の荷重
 K : 静的ばね定数

②は、防振ゴムが機器を支持するための形状を維持していることが重要であることから、ゴム厚みの変化によるへたり具合やゴム表面や内部のクラックの発生状況とゴム内部の硬度を調査した。

図4に経年28年の戻入品である材質がNRの防振ゴム(以下、戻入品防振ゴム)の外観写真、またX線CT観察の結果を図5に示す。戻入品のゴム厚みは4.4mm程度減少しており(戻入品厚み20.6mm)、さらに図4の写真から分かるように、戻入防振ゴムの表面にはクラックが確認された。また、図5に示すX線CT観察の結果からクラックは防振ゴム表面から5mm程度の深さまで進行していることが分かった。

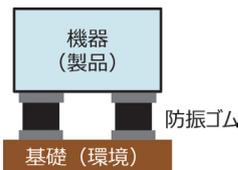


図2 防振ゴムの使用イメージ

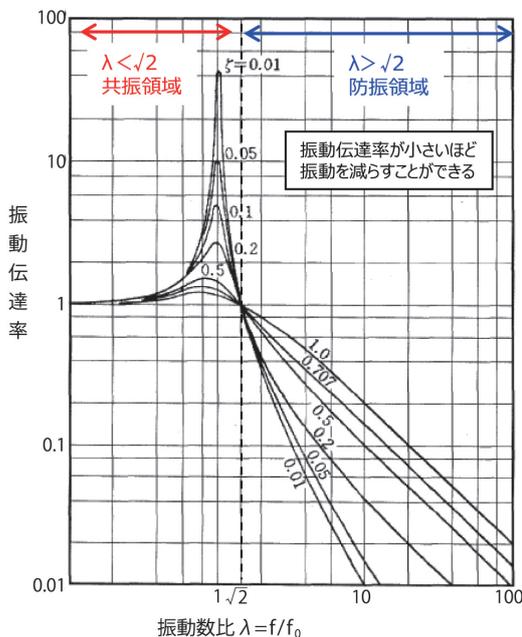


図3 振動数比と振動伝達率の関係⁽¹⁾

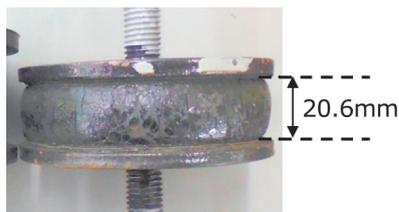


図4 戻入品防振ゴム写真

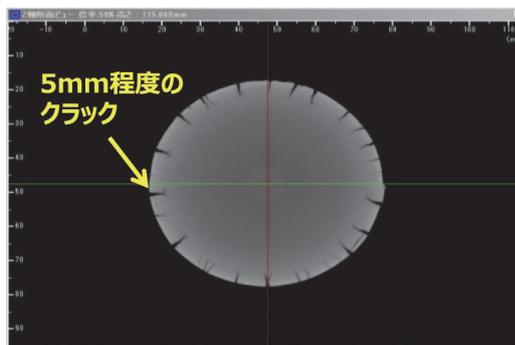


図5 戻入品防振ゴムのX線CT観察結果

次に、形状以外の特性の変化を調査するために硬度と静的ばね定数の評価を行った。ゴムの硬度を評価した結果を図6に示す。硬度は防振ゴムの金属部分を除去したのち、マイクロゴム硬度計を用いて測定した。測定位置は中心付近から表面側に向かう方向とゴム表面（使用時に大気に触れていた箇所）とした。その結果、ゴム内部と比較してゴム表面の硬度が高い傾向がみられた。これは、大気に触れることによって酸化が進行して硬度の増加につながったためだと考えられる。

戻入防振ゴムの防振特性は、圧縮試験から得られた静的ばね定数を用いて算出した。圧縮試験とは、ゴム試験片にゆっくりと圧縮力（荷重）を加え、押しつぶすことでゴム部材の弾性を測定する試験であり、この結果からゴム部材の静的ばね定数が算出できる。この試験を実施する際、防振ゴム表面のクラックが影響して応力が緩和され正しい静的ばね定数の評価ができない懸念があったため、戻入品のクラックの影響がない部分から15mm×15mm×10mmの試験片を切り出して試験を行った。

図7に戻入防振ゴムと初期品の静的ばね定数を示す。戻入防振ゴムの静的ばね定数は初期品の約75%まで低下しており、ゴムの特性の変化としては、経年により軟化が進行していたと考えられる。ゴムの軟化が進行する（静的ばね定数が低下する）ことで、式1～3に示すように、固有振動数 f_n が小さくなり、振動数比 λ が大きくなるため振動伝達率 Tr は低

減していたと考えられる。ゴムが軟化に至った要因としては連続的な荷重・振動が考えられるが、現在のところ明らかになっていない。

以上のことから、経年28年の防振ゴムは静的ばね定数が低下していた。よって、振動伝達率 Tr は初期よりも減少することとなり、防振特性が維持されていると考えられる。しかしながら、ゴム表面の形状が軟化や荷重等により湾曲変化しており、表面曲率部に応力が集中したことにより、発生したと考えられるクラックが確認された。また、ゴム表面では酸化による硬度の上昇が確認された。クラックが発生した防振ゴムを使用し続けることにより、クラック部分が新たに大気に触れて、酸化劣化がさらに進行する可能性がある。

よって、防振特性は維持されているが、振動機器を支持するという点において劣化が進行しているため、今回評価した防振ゴムは継続使用不可のレベルであると考えられる。

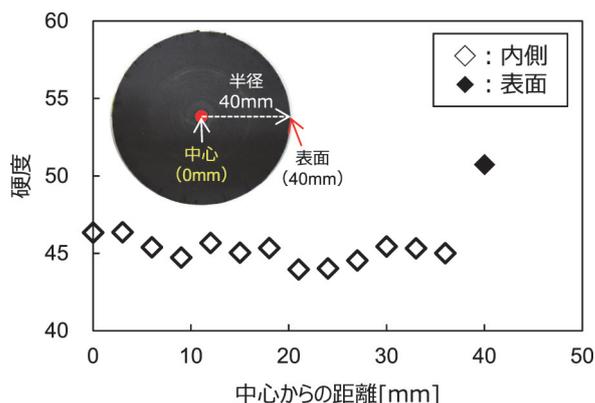


図6 防振ゴム内部と表面の硬度の比較

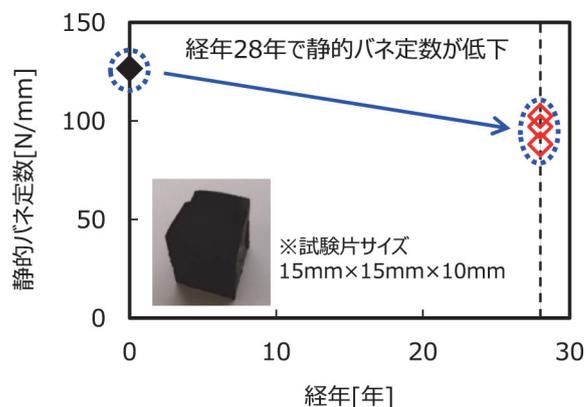


図7 経年による静的ばね定数の変化

3. 2 Oリングの評価事例

Oリングはガスや液体のシールをする（密封する）ことを目的とした部材であり、当社製品にも使用されている。このOリングが経年により劣化することでシール性が低下して、ガスや液体が漏れ、装置の不具合につながる恐れがあるため、当社製品の使用状況におけるOリングの劣化状態を評価することは重要である。本章では、当社製品で41年間使用したOリング（材質：NBR）に関する評価事例を示す。

Oリングの劣化は圧縮永久歪（Cs：Compression set）で評価することが多い。Csとは長時間にわたり圧縮荷重（ひずみ印加）を受けたゴムの永久変形した量である（図8）。一般的にCs=80%（0%≤Cs≤80）までがOリングの使用可能領域で、それを超えてくると不具合が発生してしまう危険性が高くなると考えられており、この指標をもって戻入品であるOリング（以下「戻入品Oリング」と記載）を評価した。

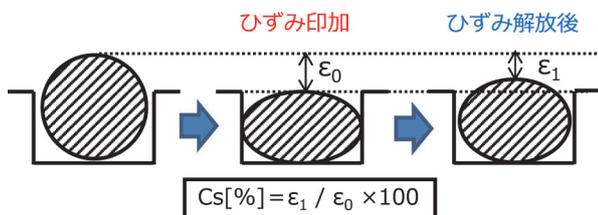


図8 Csの定義

図9にゴム直径φ=5.3mmのOリング（経年41年）を評価した結果を示す。その結果、Csの値は増加しており、経年により劣化が進行している傾向がみられた。特に一部のOリングでCsが70~80%に達しているものも確認された。OリングのCsが悪化する原因としては、経年による酸化等で、ゴムが硬化したことが考えられる。

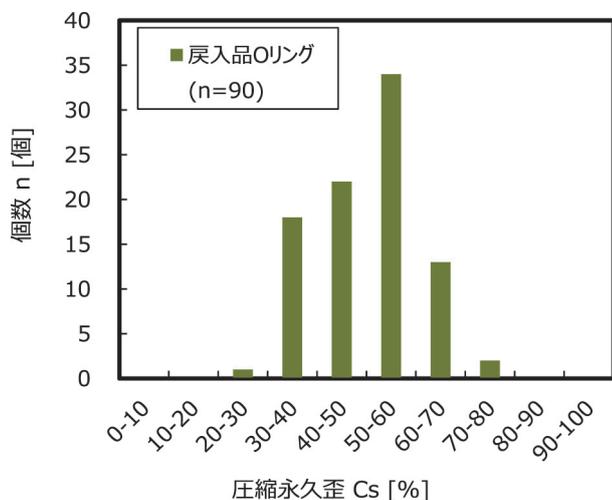


図9 経年41年の戻入品OリングのCs分布

4. 耐久性評価事例

3章では、経年品の劣化状態評価を行った事例を紹介した。本章ではゴム材料における耐久性評価事例を紹介する。

4. 1 Oリングの長期耐久性評価事例

3.2節でOリングは、経年によりCsが劣化していることが確認できた。Oリングの寿命を長期耐久性試験（Cs試験）により推定した。対象は「3.2 Oリングの評価事例」で紹介したOリングと同じOリング（材質：NBR、ゴム直径φ5.3mm）を使用し、Arrheniusの式による寿命の推定を行った事例を紹介する。本試験では室温~140℃までの温度範囲でCs試験を実施した。

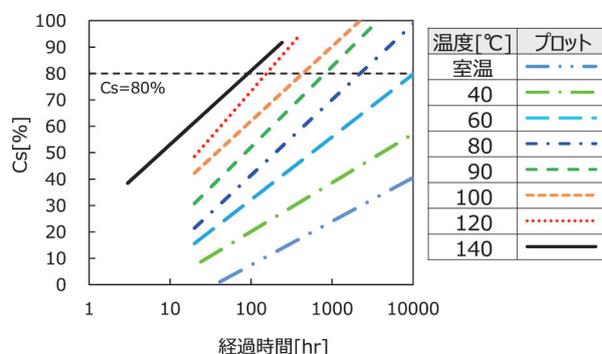


図10 経過時間とCsの関係

図10に各温度における経過時間とOリングのCsの結果を示す。この結果から温度ごとにCsの劣化に相関がみられる。経過時間とOリングのCsの増加の関係からCs=80%に達するまでの時間を寿命としてArrheniusの式によるOリングの寿命推定を行った。試験結果を図11に示す。Csが悪化する原因としては、経年劣化によるゴムの酸化やOリングに含まれている添加剤（可塑剤）が揮発する等によりゴムの硬化が進行して、Oリングの弾性が低下すると考えられる。図11の結果から、40℃~80℃（温度領域Ⅰ）と90℃~140℃（温度領域Ⅱ）で異なる近似直線となっていることが分かる。この現象は、温度領域ⅠとⅡで劣化のモードが異なっていることが原因である。温度領域Ⅰでは酸化による劣化が顕著であり、化学的劣化が支配的となっている一方で、温度領域Ⅱでは可塑剤の揮発による劣化が顕著で物理的劣化が顕著になっていると考えられる。Arrheniusの式による寿命推定は化学変化による劣化（温度領域Ⅰ）を評価するために用いられるため、後者の物理的劣化が支配的な劣化（温度領域Ⅱ）の結果を使用してArrheniusの式による寿命推定を行うことはできない。以上から、表1に示す推定寿命は温度領域Ⅰの

結果を用いて寿命推定を行った。寿命推定の結果、40℃環境下でのOリングの寿命は約16.7年であった。また、当社内屋外電気設備における環境の温度分布データ(図12)とArrheniusの式で推定した各温度における寿命から算出した寿命は約44.3年であった。

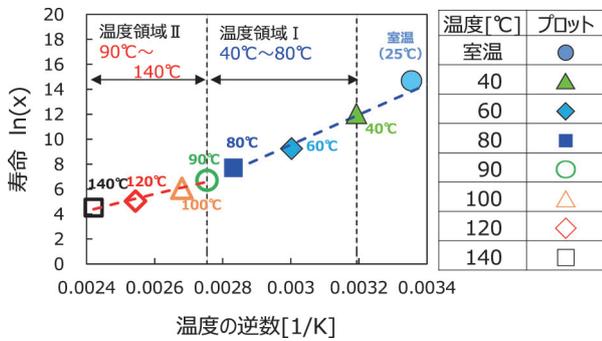


図11 Arrheniusプロットによる寿命推定

表1 Arrheniusプロットによる寿命推定結果

温度 [℃]	Cs=80%
	[year]
30	59.6
35	31.2
40	16.7
45	9.1
50	5.1

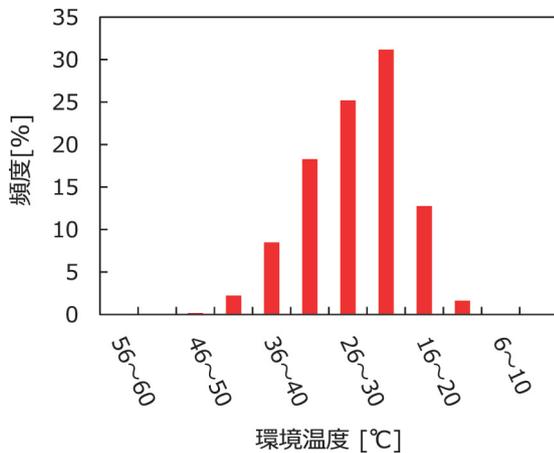


図12 環境の温度分布データ (当社内屋外電気設備)

「3.2 Oリングの評価事例」に示した戻入品Oリングの劣化評価において、経年41年でCsが70~80%に達しているOリングも確認されている。また長期耐久性試験の環境温度データから算出した寿命(Csが80%となる期間)は約44.3年であった。このことから

製品で使用されていたOリングの劣化は、長期耐久性試験(Cs試験)での劣化と同様に酸化が支配的であったと考えられる。

4.2 Uパッキンの長期耐久性評価事例

Uパッキンはリップ部分でシールを行い、摺動軸や軸受けとの接地面積を小さくすることで、回転時のトルクを小さくすることが可能になるため、軸シールとして用いられる部材である。

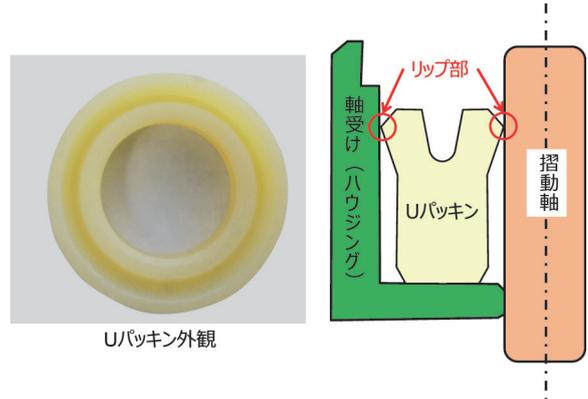


図13 Uパッキンの外観写真と製品使用イメージ

一方、Uパッキンは、油中での長期使用や、摺動時の引張応力により、最終的に破損した事例⁽²⁾が報告されている。

Uパッキン(材質:ウレタン)について、油中での加速加熱劣化試験を実施し、引張強度による劣化程度の評価を行った。

図14に油中加熱劣化試験における引張強度変化率と加熱日数の関係を示す。図14に示すとおり、油中加熱日数の経過とともにいずれの加熱処理温度においても引張強度は低下しており、劣化傾向が確認された。

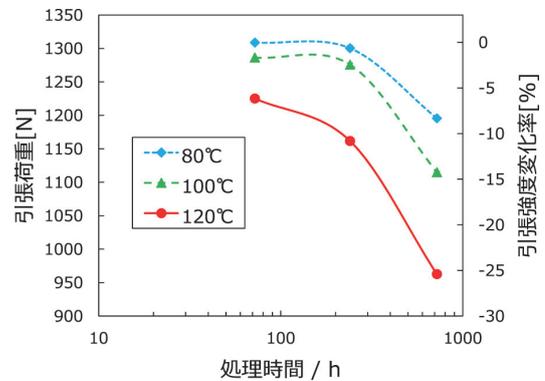


図14 油中加熱劣化試験におけるUパッキン(材質:ウレタン)の引張強度変化率と加熱日数の関係

これら油中加熱劣化試験を行ったウレタン製Uパッキンの赤外吸収スペクトル測定による化学構造変化の調査を行った。

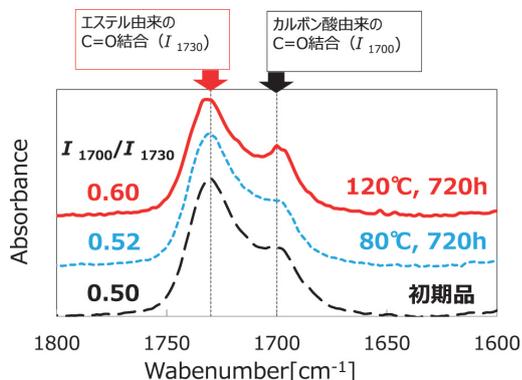


図15 初期品、油中加熱品の赤外吸収スペクトル

図15に初期品および、油中加熱処理を行ったウレタン製Uパッキンにおける赤外吸収スペクトルを示す。

さらに、図16にウレタンにおける加水分解反応式を示す。ウレタンにおける加水分解メカニズムは、ウレタン結合中のエステル結合 (R-COO-R') が加水分解によりカルボン酸 (R-COOH) とアルコール (R-OH) に分解される。よって、加水分解程度は、図16に示すように、ウレタン樹脂中のエステル由来のC=O結合ピーク強度と加水分解によって生成されるカルボン酸由来のC=O結合ピーク強度の比 (I_{1700}/I_{1730}) によって評価することができると考えられる。このことを考慮してピーク強度比を算出した結果、加熱処理温度の上昇とともにピーク強度比が増加していることがわかった。

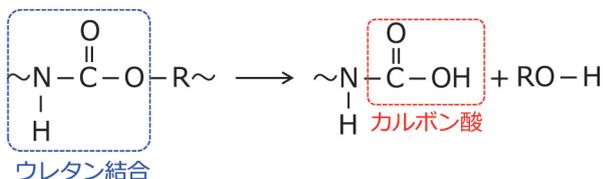


図16 ウレタンの加水分解反応式

これらのことから、ウレタン製Uパッキンは、油中に微量な水分が含まれる状態においては加水分解反応が進行し、引張強度の低下を引き起こす可能性があることがわかった。

5. まとめ

ゴム部材は、当社製品内で多様な用途および環境で使用されているが、様々な用途において経年により劣化が進行する。本稿では、製品にて使用されていたゴム部材の劣化状態の評価（防振ゴム、Oリング）及び長期耐久性試験（Oリング、Uパッキン）を紹介した。本稿にも示したように、使用方法により劣化のメカニズムにも違いがみられるため、製品の使用方法・使用環境でどのように劣化が進むのかを把握し、適正な材料・部材を選定する事が重要である。これらの知見を活かして、今後は使用環境に適した部材選定を行っていく所存である。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導頂きました元 京都工芸繊維大学 繊維学系 西村寛之教授にこの場を借りて深く感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 「防振設計のための基礎事項」井上勝夫 (騒音制御:Vol.29,No.3(2005)pp.148-152)
- (2) GCB：油圧操作装置における内部シール不良, 電気協同研究 第61巻3号別冊

執筆者紹介



野口 優弥 Yuya Noguchi

研究開発本部
技術開発推進センター



東 勇吾 Yugo Higashi

研究開発本部
技術開発推進センター 主任



松本 均 Hitoshi Matsumoto

研究開発本部
技術開発推進センター



宇都宮 里佐 Risa Utsunomiya

研究開発本部
技術開発推進センター 主幹