耐放射線性エラストマー製品の展開
高機能EPDM　H3070　H0880

1. はじめに

原子力設備の安全性を向上させる取り組みが進んでおり、様々な部位、分野において、高いレベルでの安全性向上に向けての開発、改善が行われている。原子力規制委員会により制定された新基準は、原子力設備のハード的な改善にとどまらず、ソフト面においても深化しており、現在考え得る出来る限りの視点で検証が進められている。

当然、放射性物質の閉じ込め機能の強化といった観点から、シール材の耐性についても、重要視されており、シール材メーカーにて各種評価を実施している。シール材に求められる特性として現在最も必要なのは、特定の環境においてのみ発現される優位性では無く、様々な条件において対応することが可能な、非常に幅広い使用範囲を持つシール材の提供である。

例えばFKMに関しては、耐熱、耐油に関しては非常に優れているものの、汎用グレードにおいては、耐アルカリ性や、耐蒸気性において、決して高い能力を有しているわけではない。耐アルカリ性や、耐蒸気性に耐性のあるグレードの場合においても、低温域でのシール性能に不十分であり、また、高線量のγ線[1]に対しても十分な耐性を有しているとは言えない。シリコーンゴムに関しても同様であり、乾熱の環境における高温、低温特性は優れているが、高温蒸気や、ガス透過性といった点では、万能な材料というわけにはいかない。

原子力発電におけるシール環境を考えた場合、熱、蒸気、放射線性を考慮する必要がある。この点を考慮した材料選定を行うと、選択肢は限られるが、中でもEPDMが有効な材料として浮上する。EPDM材は、炭化水素系油には膨潤するものの、合成油系には耐性を有しており、また、膨潤する場合においても決して溶解するわけではない。グリース使用時においても、耐熱を必要とする環境で使用されるシリコーングリースや、ふっ素グリースに対して高い耐性を有している。総合的に考えると、原子力用途にEPDMを使用することは、安全性の更なる向上に大きく寄与すると言える。

上記より、本報ではEPDMの各種評価を実施し、EPDMの各種健全性を確認する。

なお、流体として、高温蒸気の他、水素シール[2]を考慮し、水素透過性も確認する。原子力設備のハード面から考えると、決して高圧環境になることはなく、EPDMの水素シールは、低圧環境であれば、特別なシール技術を必要としないため、当該用途にあえて高圧水素対策されたシール材を設定することは不要である。

当該用途に限定せず、高圧水素シールを必要とする可能性を検証すると、周知されている用途として燃料電池シールが挙げられる。70MPa[3]を超えるシール性を要求される環境であり、通常のEPDMでは非常に厳しい性能が必要とされる。本報では、EPDMの高圧水素用途への可能性検証も含めて高圧水素暴露評価も実施することとする。

2. 評価内容

2-1）評価試料

評価試料に関しては、通常のEPDMの使用領域において、幅広い実績があり、かつ、原子力関連製品としても使用実績のある汎用EPDM当社材料番号H0970を基準材料として設定する。原子力関連用材料として当社が推奨する条件として、①耐熱性に優れる、②高温蒸気性に優れる、③耐放射線性に優れる、④破損し難い、ことを最低条件とする。また、EPDMの使用環境を大きく超えた場合であっても、容易に崩壊等のシール異常を起こさない特性を有する必要がある。これらを満足する材料として、JIStypeA硬度70度品当社材料番号H3070、及び動的用途を考慮したJIS typeA硬度80度品当社材料番号H0880を設定する。

なお、下記評価を実施するにあたり、試料に各種線量のγ線を照射し、未照射品との差異を確認する。照射条件はTable1に示す。

Table1　γ線照射条件

照射条件	放射線量
Co60　線量率10kGy/h	100kGy 500kGy 800kGy　左記3条件

2-2）評価方法

2-2-1）圧縮永久ひずみ試験

試料の健全性を確認するためには、シール健全性の指標である各種環境における圧縮永久ひずみ試験を実施する。

測定方法はJISK6262：2013「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム−常温、高温及び低温における圧縮永久ひずみの求め方」に準拠する。試料形状は、JIS大型試験片（直径φ29mm、厚さ12.5mm円柱状試験片）を使用し、圧縮率は25%と設定する。

シール寿命に関しては、一般的に用いられている圧縮永久ひずみ率80%以下[4)]を採用する。安全率をかけた上での値であるため、静的用途はもちろんのこと、動的用途であっても80%到達、即漏洩を起こすことはないため、余裕をもった値であることは御理解頂きたい。

評価環境に関しては、原子力環境を考慮し、評価試料に各種線量のγ線を照射し、乾熱環境、飽和蒸気環境にて各種温度条件下の圧縮永久ひずみを行う。飽和蒸気環境においては、飽和蒸気圧を維持するため、耐圧容器中にて評価を実施する。

圧縮永久ひずみ試験環境を以下に示す。

Table2　圧縮永久ひずみ試験条件

試験環境	試験温度	試験時間
空気中	200℃、225℃、250℃	24h、72h、168h
飽和蒸気	200℃、225℃、250℃	24h、72h、168h

注：空気中、飽和蒸気試料は未照射及び各種γ線照射品

2-2-2）水素透過係数

測定方法はJISK6275-1:2009「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - ガス透過性の求め方 - 第1部：差圧法」の圧力センサ法に準拠する。試料の水素透過係数をγ線照射線量ごと（Table1参照）に測定し、γ線照射線量による水素透過係数への影響を確認する。試料はH3070材を用い、未照射品をベースとして、各種γ線照射品との水素透過係数の差異を確認する。

2-2-3）高圧水素暴露試験

EPDMの燃料電池市場への展開を考慮し、高圧水素暴露試験を実施する。

根本的に水素に限らず、高圧からの急減圧時にはブリスターと呼ばれる発泡現象を発生し、試料のシール性に対してダメージを起こすことが確認されている。本報では、95MPa昇圧7分の高圧水素環境にて製品を20分保持し、0.1MPa（大気圧）までの急減圧を20秒にて実施するサイクルを、10サイクル実施し、製品のブリスターの発生状態を確認し、健全性を判断するものである。

なお、当該環境にてブリスターが発生しない可能性も考慮し、窒素環境にて製品を30MPaから0.1MPaまでの急減圧を1秒、0.1MPaから30MPaまでの急加圧を1秒にて実施するサイクルを、85℃環境で100サイクル実施する。

対象としては、高硬度品であり、高圧に対して優れた耐性を有しているH0880材（未照射）を使用する。比較対象としては、同様に高硬度でブリスターの発生リスクが低いH0190（未照射、JIStypeA硬度90度）を用いて差異を確認する。

3. 試験結果及び考察

3-1）圧縮永久ひずみ試験　結果

圧縮永久ひずみの結果として、各種材料のγ線照射量を比較した乾熱及び飽和蒸気圧縮永久ひずみグラフをFigure1～8に示す。

また800kGy照射品の温度別乾熱及び飽和蒸気圧縮永久ひずみグラフをFigure9～12に示す。

3-1-1）各種材料のγ線による影響

各材料ともに、乾熱、飽和蒸気両環境において、シール健全性を維持する良好な値を示しているが、未照射品同士の比較を行った場合、明らかに基準材料であるH0970材の値が劣っていることが確認できる。また、乾熱、飽和蒸気のグラフの共通傾向として、H3070とH0880（特にH3070）は比較的γ線照射量の違いによるグラフの傾きに大きな差異は確認されないものの、H0970には、γ線照射線量によりグラフの傾きが大きく変化していることが確認できる。結果的にγ線照射線量が増えるごとに圧縮永久ひずみ率が良化しているが、これはγ線による主鎖の切断、再結合が顕著に生じており、架橋密度が上昇したためと推測される。

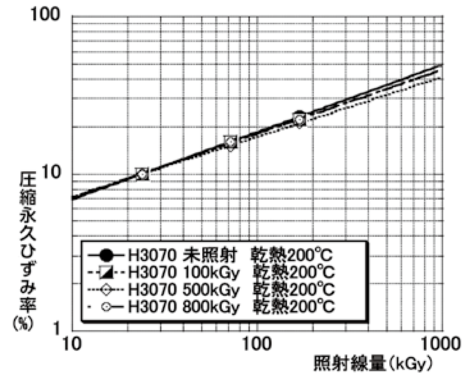

Figure1　H3070材γ線照射量別乾熱200℃圧縮永久ひずみ比較

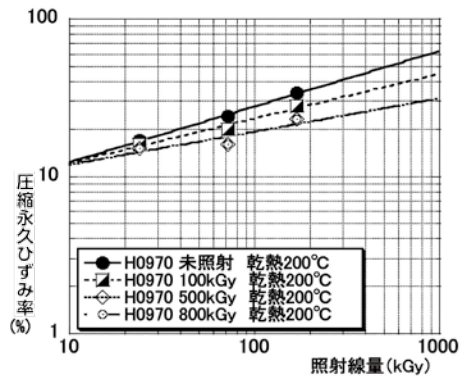

Figure2　H0970材γ線照射量別乾熱200℃圧縮永久ひずみ比較

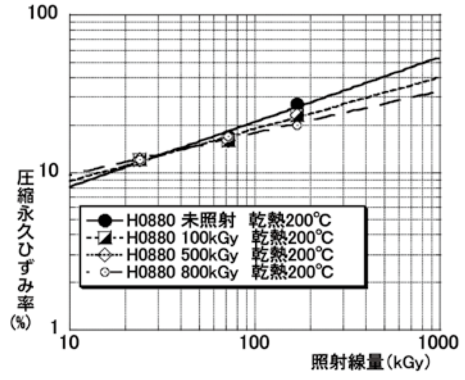

Figure3　H0880材γ線照射量別乾熱200℃圧縮永久ひずみ比較

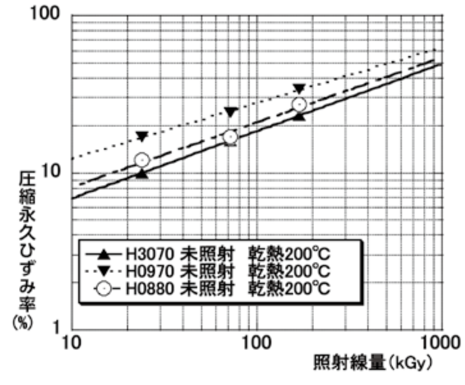

Figure4　各種材量未照射乾熱200℃圧縮永久ひずみ比較

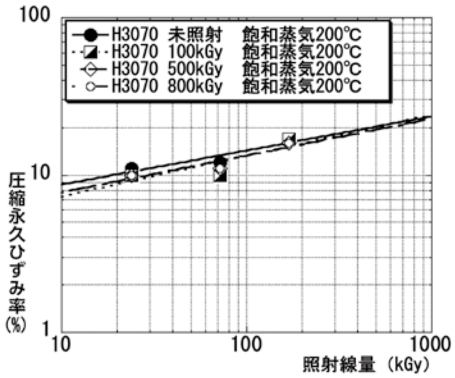

Figure5　H3070材γ線照射量別飽和蒸気200℃圧縮永久ひずみ比較

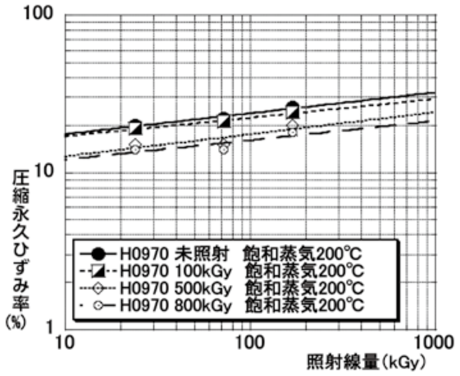

Figure6　H0970材γ線照射量別飽和蒸気200℃圧縮永久ひずみ比較

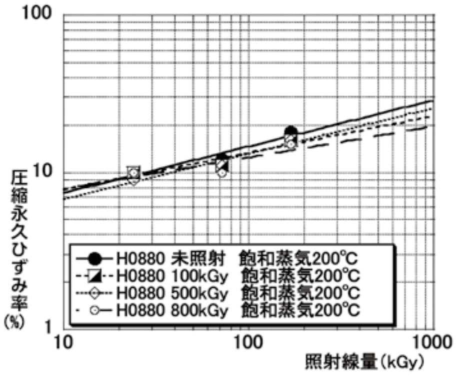

Figure7　H0880材γ線照射量別飽和蒸気200℃圧縮永久ひずみ比較

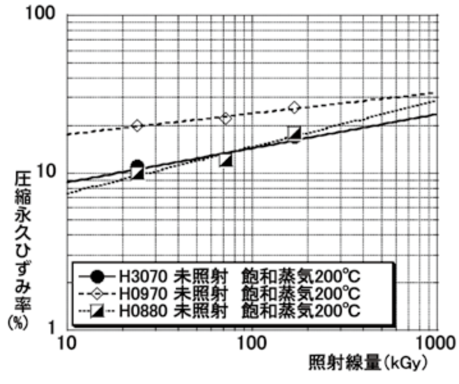

Figure8　各種材量未照射飽和蒸気200℃圧縮永久ひずみ比較

シール材として考えた場合、圧縮永久ひずみ率が良化することは好ましいものの、あくまで結果論であり、それ以外の特性面で劣化変化している可能性も考えられる。未処理品と比べれば、「変化≒劣化」であり、γ線に対して変化しやすい傾向が確認されていることになり、好ましい傾向ではない。そのため、H3070及びH0880はγ線照射量による、圧縮永久ひずみ率への影響は少なく、EPDM中でもγ線に対して安定した耐性を有していると考えられる。

3-1-2）γ線照射品の温度依存性

800kGy照射されたH3070、H0880の温度依存性に関しては、最も条件の厳しい乾熱250℃ 168時間の段階でも、圧縮永久ひずみ率としては、両材料共に30%であり、乾熱200℃ 168時間の22%（800kGyH3070）に比べて極端に悪くなっているわけではないことが確認できる。

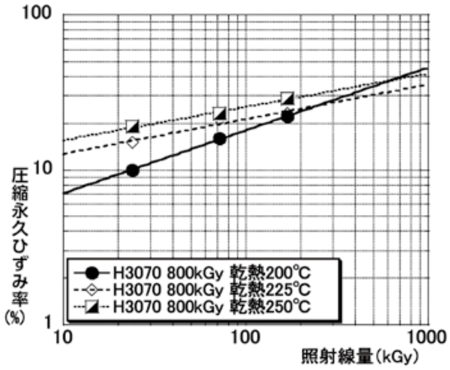

Figure9　H3070材800kGy乾熱温度別圧縮永久ひずみ比較

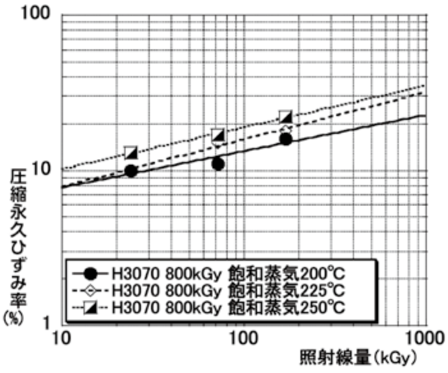

Figure10　H3070材800kGy飽和蒸気温度別圧縮永久ひずみ比較

また、飽和蒸気環境においては、最も条件の厳しい250℃ 168時間の圧縮永久ひずみ率22%（800kGyH3070）に対し、200℃ 168時間の圧縮永久ひずみは16%（800kGyH3070）と近似しており、乾熱環境に比べ、飽和蒸気の劣化傾向が緩やかになっていることが確認される。理由として、飽和蒸気環境の評価は、圧力容器中で行われており、酸素の絶対量が、乾熱環境に比べ圧倒的に少なく、酸化劣化されにくい環境になっており、圧縮永久ひずみ率の変化が緩やかになっていると考えられる。よって、当該評価は、純粋に飽和蒸気と熱による影響を確認していることになるが、現在まで、飽和蒸気によると考えられるH3070及びH0880材への悪影響は、特に確認されていない。

上記圧縮永久ひずみの結果より、H3070及びH0880材は、一般的なEPDMの耐熱温度を大きく上回っており、当該評価温度及び評価時間内の乾熱、飽和蒸気環境においては十分な耐性を有していると考えられる。

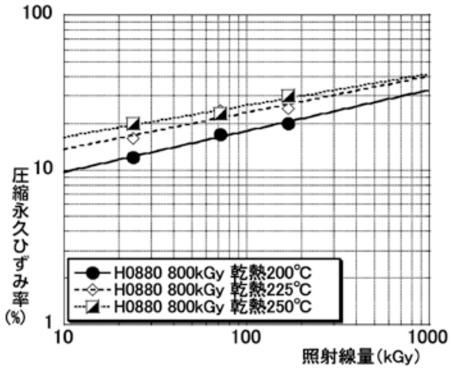

Figure11　H0880材800kGy乾熱温度別圧縮永久ひずみ比較

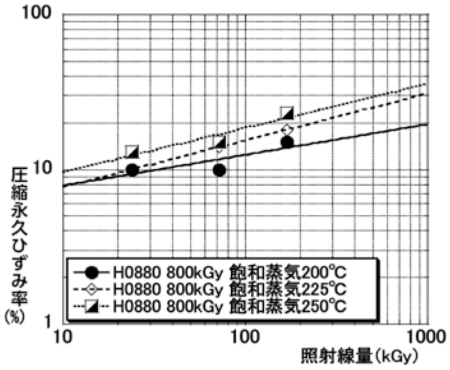

Figure12　H0880材800kGy飽和蒸気温度別圧縮永久ひずみ比較

3-2）水素透過係数

H3070材の水素透過係数の照射線量別グラフをFigure13に示す。

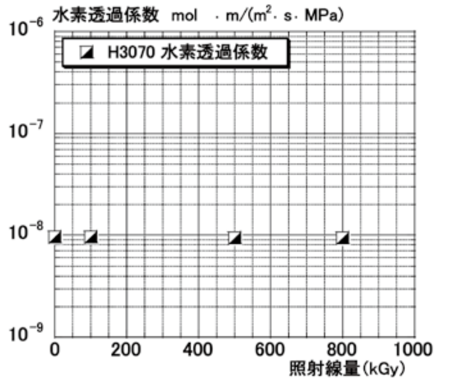

Figure13　H3070材γ線照射量別水素透過係数比較

未照射品の水素透過係数は9.6×10^{-9}mol・m/（m^2・s・MPa）であり、10^{-8} mol・m/（m^2・s・MPa）未満の値を示している。γ線照射量別に比較した場合、全ての条件で未照射品と変わらない10^{-8}mol・m/（m^2・s・MPa）未満の値を示していることが確認できる。これらの値に関しては、誤差範疇であり、差異は無いと考えられるため、γ線照射量による水素透過係数に対する影響は非常に少ないと考えられる。これらはγ線による圧縮永久ひずみ率への影響の少なさと相通じるものであり、整合性は取れている。

3-3）高圧水素暴露試験

H0880材及び比較用のH0190材の高圧水素暴露試験の試料外観写真をFigure14～17に示す。

これらの評価は、特殊な耐圧容器中で行われ、高圧から非常に短時間で0.1MPaまで減圧されており、汎用品レベルのシール材では、上記した発泡現象を生じる可能性が高い。しかしながら、今回の比較材料は高硬度であり、非常に応力も高く発泡し難いと考えられるH0190材を用いており、予想通り95MPa高圧水素暴露試験では、ブリスターが発生しなかった。

Figure14 H0880材窒素暴露試験後Oリング表面

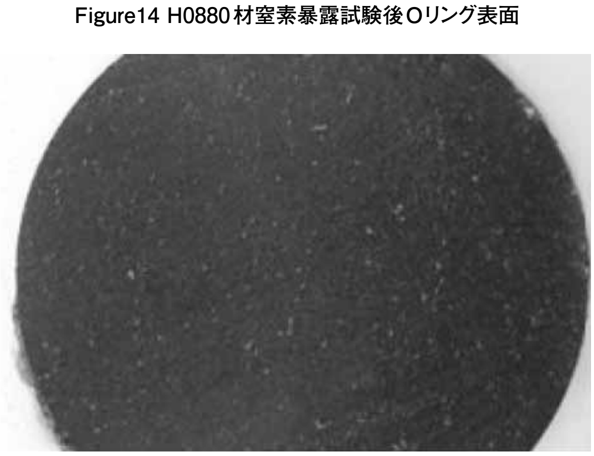

Figure15 H0880材窒素暴露試験後Oリング断面

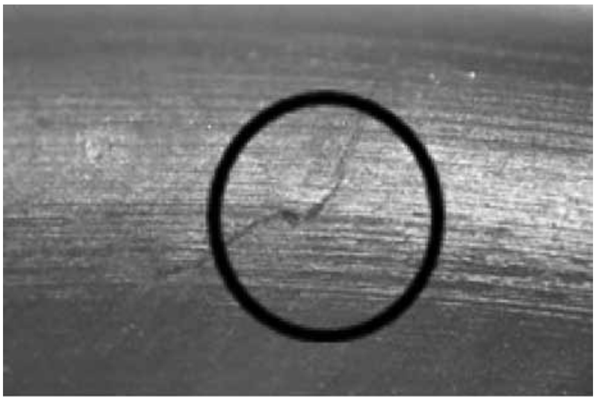

Figure16 H0190材窒素暴露試験後Oリング表面

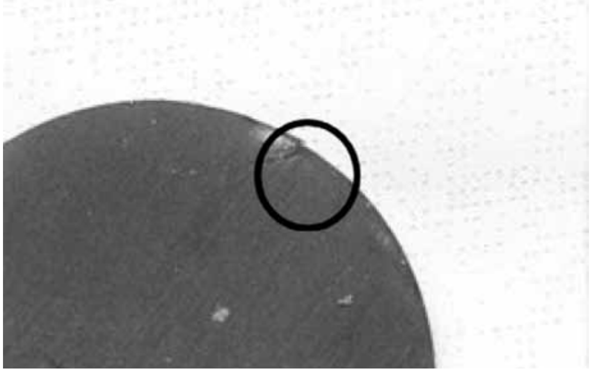

Figure17 H0190材窒素暴露試験後Oリング断面

30MPaの窒素試験に関しては、水素試験とは異なり、H0190材表面及び断面にFigure16、17のようにブリスターが確認されている。水素試験とは異なり、高温下での評価であり、圧力は低いながらも加減圧が1秒で行われていることから、材料への負荷は厳しいものになったと推測される。

H0880材は当該環境においても一切のブリスターは発生しておらず、ガスの急速な加減圧に対し、非常に強い耐性を有していることが確認できる。

4. まとめ

上記のように、H3070材及びH0880材は、高いγ線照射量、広い温度帯、乾熱、飽和蒸気問わず使用可能と判断され、原子力設備の安全性の向上取り組みに寄与する可能性が高い材料と考えられる。同様にγ線の暴露環境として航空宇宙産業でのシール材としての可能性も考えられる。

また、H0880材に関しては、それ以外にも水素、窒素などの高圧ガスに対しての耐性も確認されており、電磁弁などの動的なシールはもちろんのこと、原子力設備にとどまらず、燃料電池シール用途や、同様なブリスター現象に対する対策として高圧フロン用途に使用できる可能性が高い。

5. おわりに

EPDM材は、FKMやシリコーンゴムを除けば、それに追随する耐熱性を有している。また、蒸気や、耐薬品性においても、秀でており、材料としてのポテンシャルは非常に高いと考えている。

昨今、原材料依存性が強くなる傾向が強い中、配合技術により、更なる高みへと引き上げることが出来る材料であると考えており、今後の可能性に関し、御意見、情報を頂ければ幸いである。

6. 参考文献

1）伊野 浩史，“真空エラストマーの耐放射線性の調査”，第27回リニアック技術研究会，7P-19，Aug.2002
2）原子力規制委員会，“実用発電原子炉及び核燃料施設に係る新基準について”，10.2015
3）高圧ガス保安協会，“70MPa水素スタンド技術基準検討委員会報告書” 2.2012
4）川村 敏夫，“ Oリングの寿命と信頼性”，バルカーレビュー，Vol.26，No.6，1982

(Abstract)

In nuclear power plant facilities, various efforts are going on to develop and improve safety higher in every parts and fields. Sealing product manufacturer should take more steps to improve safety. In this report, performances of our EPDM by considering γ-ray resistance, compression set in the high temperature steam and hydrogen permeation were shown. It was confirmed that our EPDM has excellent radiation resistant, heat resistance and steam resistance. From those result, our EPDM could contribute to further safety of nuclear power plant facilities.

Keywords:
nuclear power, EPDM, γ-ray, compression set, high temperature, steam, hydrogen permeation, radiation

（摘要）

为了将核能设备的安全性提升到更高的水平，在各种场所、各种领域内正在进行研发和改善。作为密封件厂家，为了对提升密封件的安全性尽一份力，本文对推荐用于核能设备的 EPDM的耐γ射线射线性、高温蒸汽中的压缩永久变形、氢透过性等进行了验证。结果显示，耐放射线性、耐热性、耐蒸汽性都非常优秀，EPDM对进一步提升安全性有很大的帮助。

关键词：
核能、EPDM、γ射线、高温、蒸汽、压缩永久变形、氢透过、放射线

鈴木 憲
研究開発本部　開発部