

改良EPDM材料の高温環境特性の評価

1. はじめに

改良EPDM材(当社配合No.H3070)の高温環境特性の評価実施は、原子炉格納容器(以下PCVという)のシール材に200℃の高温蒸気、数百kGyの高放射線量が重畳する重大事故時(以下SA時という)の環境においてもシール機能を維持するシール材を求められたことが発端である。

これまで、PCVに使用されてきたシール材は、一般的に耐熱性に優れているシリコンゴムやふっ素ゴムが用いられてきたが、200℃の高温蒸気、数百kGyの高放射線量が重畳する環境では、ポリマーの構造上の問題から、加水分解による分子量の低下や、 γ 線のような高エネルギー暴露による低分子量化が進行し、シール機能の喪失が想定されるため、新たな材料への切り替えが必要と考えられた¹⁾。

新たな材料として、高温蒸気環境下での使用を想定して開発された改良EPDM材を提案し、今日に至るまで、シール健全性確認のため様々な評価を行ってきた。健全性確認のための評価を行うに際し、SA時のPCVの放射線物質閉じ込め機能を確保できる条件として設定した200℃、0.854MPa高温蒸気環境を基本条件として各種試験を行い、当該環境において十分なシール性能を有していることが確認されている²⁾。

Figure1は、改良EPDM材のデータや、既存シール材であるシリコンゴム、ふっ素ゴムの過去の評価結果から特性を図示したものである。横軸に蒸気温度を、縦軸に放射線量を示している。シリコンゴムやふっ素ゴムは、SA時の環境ではシール機能の維持が難しい一方で、改良EPDM材は200℃以上の高温蒸気、かつ、 γ 線800kGy以上の環境においても機能を維持することが分かる。

このように、改良EPDM材は、SA時の環境適合性が確認され、PCVの新たなシール材料として採用されることとなった。このため、改良EPDM材のシール機能が維持できる限界環境を確認し、SA時の環境に対する優位性を検証することが非常に重要と考え、SA時の環境を大きく超えた高温環

境での評価についても実施することとした。

なお、評価手法としては、シール寿命を検証するのに有効な圧縮永久ひずみ試験と、実機フランジを模擬した小型フランジによる漏えい試験を実施し、シール健全性を確認することとした。

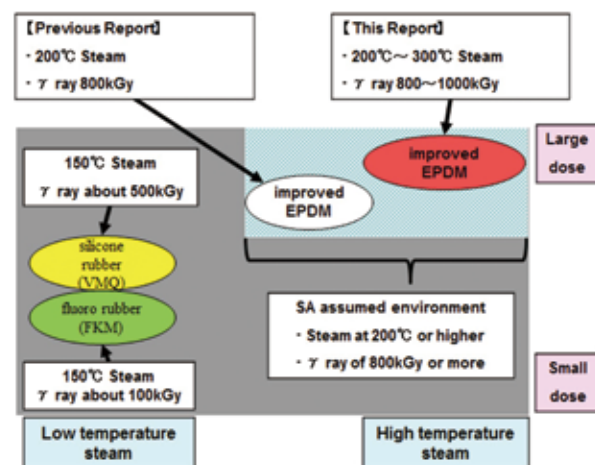


Figure1 シール材の一般特性図

2. 評価

2-1) 評価温度設定のための予備試験

当該評価の目的は、改良EPDM材のシール限界を確認することであるため、材料として有意な変化が生じない温度を上限として評価を行うこととした。手法としては、熱重量分析により判断することとした。Figure2の紫色の曲線が熱重量減少率を示しており、300℃を超える温度帯より重量減少が生じ始めていることから、300℃までは主骨格構造に大きな変化は生じていないと考え、上限300℃の健全性確認を行うこととした。

2-2) 評価方法

2-2-1) 圧縮永久ひずみ試験

300℃環境における健全性を確認するため、2つの評価手

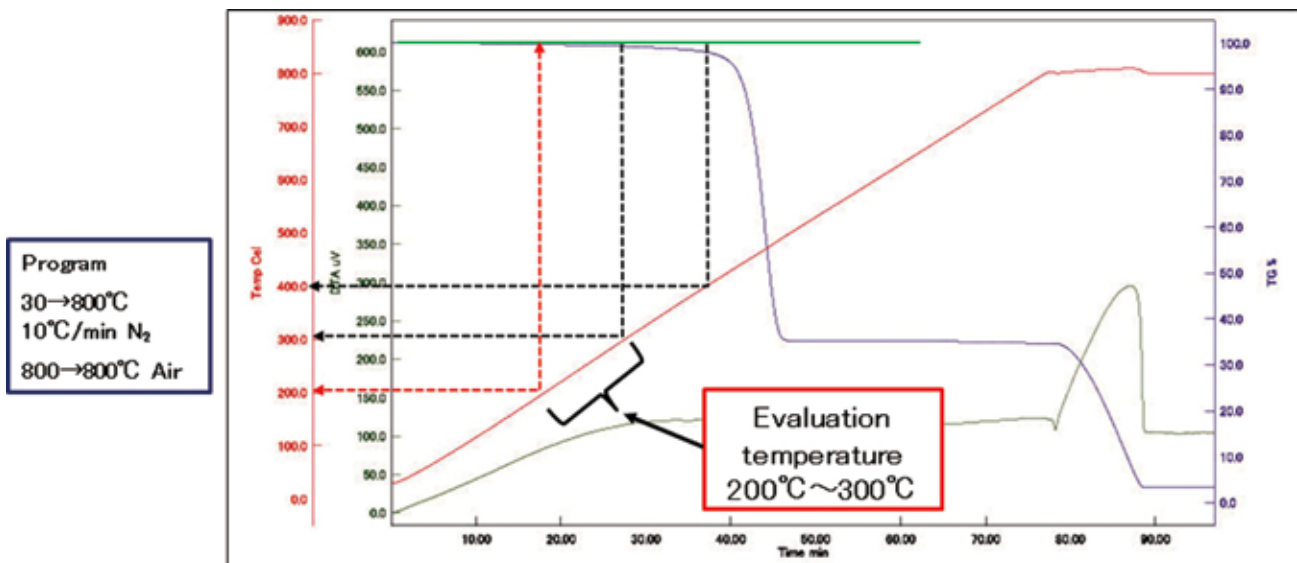


Figure2 熱重量分析結果

法を用いることとした。そのうちの 하나가、シール寿命を確認する上で、非常に有効な手段である圧縮永久ひずみ試験を採用した。

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%と設定した。

圧縮永久ひずみは、高温環境下、圧縮状態で使用した場合に生じる塑性変形(必ずしも高温環境に限定するものではない)を数値化したものであり、圧縮状態を開放し、完全に元の形状に復元した状態を0%とし、全く復元しなかった場合を100%として最も悪い状態と定義した。ゴムの劣化は化学反応と考えられるため、Figure3のように横軸に時間、縦軸に圧縮永久ひずみ率をプロットすることで、所定変形までの到達時間を予測することが可能となる。

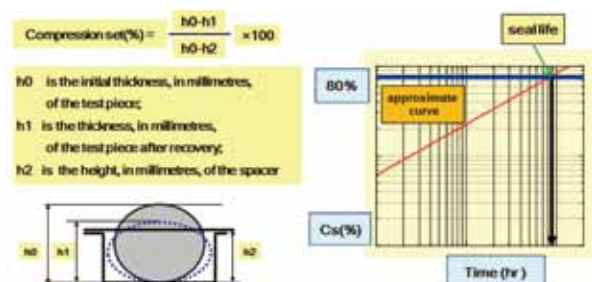


Figure3 圧縮永久ひずみ試験及び寿命予測グラフ

評価条件をTable1に示す。SA時の環境を踏まえ、飽和蒸気環境、γ線照射量800~1000kGy、温度200~300°C

にて評価を実施する。ただし、SA時に想定されているPCV内環境は、上限0.854MPaであるのに対して、今回実施する環境は、飽和蒸気条件下で実施するため、試料にかかる圧力が格段に高く(200°Cの飽和蒸気圧1.6MPa、300°Cの飽和蒸気圧8.6MPa)、SA時のPCV内よりも厳しくなっている。

Table1 圧縮永久ひずみ試験条件

Test No.	Radiation dose kGy	Environ -	Temp °C	Time hr
1-1	800	Steam	200	24
1-2	800	Steam	200	72
1-3	800	Steam	200	168
2-1	800	Steam	225	24
2-2	800	Steam	225	72
2-3	800	Steam	225	168
3-1	800	Steam	250	24
3-2	800	Steam	250	72
3-3	800	Steam	250	168
4-1	1000	Steam	265	72
4-2	1000	Steam	265	168
4-3	1000	Steam	265	336
5-1	1000	Steam	280	168
6-1	1000	Steam	300	24
6-2	1000	Steam	300	72
6-3	1000	Steam	300	168

2-2-2) 小型フランジによる漏えい試験

2つ目の評価手法として、小型フランジによる漏えい試験を採用した。SA時の温度、圧力においてシール機能が維持されることを確認するために、実機フランジを模した小型フランジを用いることとした。小型フランジ略図をFigure4に、小

型フランジ寸法をTable2に示す。フランジ溝断面形状及び断面寸法は実機と同等であり、またガスケットの断面形状及び断面寸法も同等とした。SA時に発生する内圧により、PCVフランジが開口するが、これを模擬するため、小型フランジ内の平滑部に調整シムを挿入して開口量を調整し、小型フランジの内側からHeにて加圧することで、実機環境を模擬した状態での漏えい試験を実施することが可能となった。

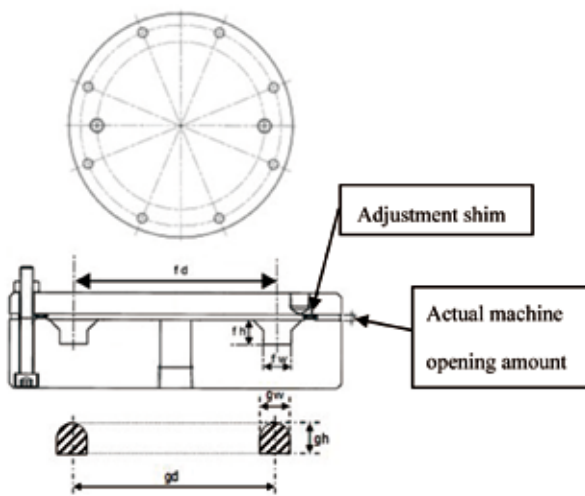


Figure4 小型フランジ略図

Table2 小型フランジ寸法

	Seal material dimensions			Groove dimensions			Opening amount
	Center diameter (gd)	Width (gw)	Height (gh)	Center diameter (fd)	Width (fw)	Height (fh)	
Small flange	Shrink actual machine	Same dimension as actual machine	Same dimension as actual machine	Shrink actual machine	Same dimension as actual machine	Same dimension as actual machine	Actual machine opening amount

Table3 漏えい試験条件

Test No.	Radiation dose	Heating					
		Exposure environment			Test environment		
		Environ	Temp	Time	Environ	Temp	
	kGy	-	℃	hr	-	℃	
7-1	1000	Steam	280	168	Dry	280	
8-1	1000	Steam	300	168	Dry	300	

試験条件はTable3の通りであり、所定温度にフランジ温度が到達後、1MPaのHeにより10分間加圧し、漏えいの有無を判断する。この試験によりHeが漏えいした場合、フランジ外径側から漏えいが確認されるため、水上置換により漏えいしたHeを収集し、Heの時間当たりの漏えい率を算出する。試験装置概略はFigure5に示す。

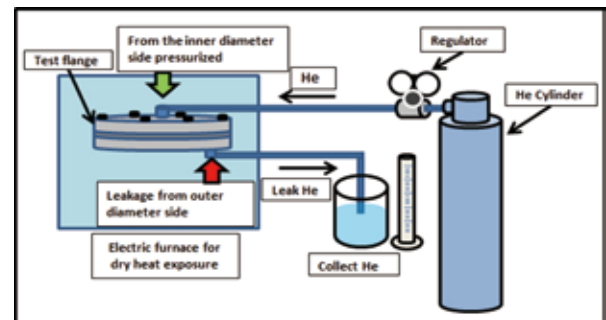


Figure5 小型フランジ漏れ試験装置概略

3. 評価結果

3-1) 圧縮永久ひずみ試験

圧縮永久ひずみ試験の結果はTable4に示す。Table4の“Cs”が圧縮永久ひずみ率を示しており、温度一定の場合、圧縮永久ひずみ率は、時間が長くなるに従い増加し、時間一定の場合、温度が上昇するに従い増加することが確認された。

Table 4 圧縮永久ひずみ試験結果

Test No.	Radiation dose kGy	Environ -	Temp ℃	Time hr	Cs %
1-1	800	Steam	200	24	10
1-2	800	Steam	200	72	11
1-3	800	Steam	200	168	16
2-1	800	Steam	225	24	10
2-2	800	Steam	225	72	15
2-3	800	Steam	225	168	18
3-1	800	Steam	250	24	13
3-2	800	Steam	250	72	16
3-3	800	Steam	250	168	22
4-1	1000	Steam	265	72	25
4-2	1000	Steam	265	168	34
4-3	1000	Steam	265	336	38
5-1	1000	Steam	280	168	53
6-1	1000	Steam	300	24	47
6-2	1000	Steam	300	72	67
6-3	1000	Steam	300	168	84

最も条件の厳しい300℃ 168時間の試験片 (TestNo.6-3)の外観写真をFigure6に示す。側面には異常は確認されなかったが、シール面の中央付近に凹みが確認されたため、当該試料を切断し断面を確認した。凹みの原因は内部に発生した亀裂によるものであったが、シール面まで貫通していないことが確認された。亀裂が発生した原因は、高压飽和蒸気減圧時の圧縮された蒸気の急激な膨張と考えられる。具体的には、300℃飽和蒸気環境での評価のため、8.6MPaの蒸気圧が負荷されており、ゴム中に入り込んだ蒸気も圧縮された状態であるが、評価終了に伴い、高压蒸気を压力容器から放出する時点で、急減圧が生じるため、ゴム中で圧縮さ

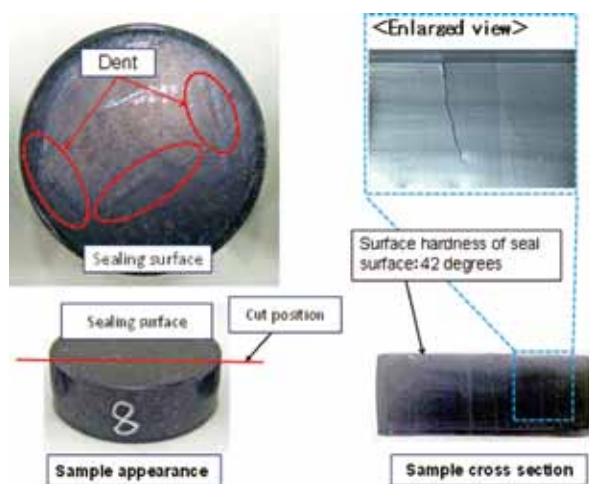


Figure6 Test No.6-3 試験後試料写真

れていた蒸気が、急激な膨張を生じ、ゴム中で亀裂を生じたと考えられる。

ただし、今回の亀裂は、評価設備由来の物理的原因であるところ、SA時に想定される圧力の上限値は0.854MPaであることから、実機のSA時においては、亀裂は生じ得ないと考えられる。

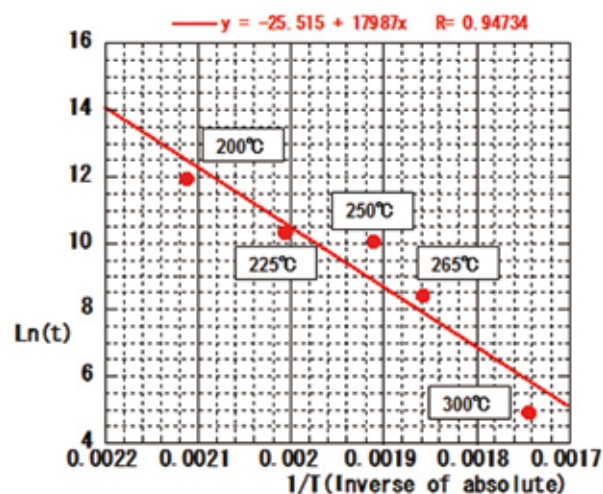


Figure8 200～300℃データによるアレニウスプロット

永久ひずみ率80%³⁾となる時間で整理した結果(アレニウスプロット)であり、こちらも非常に高い相関係数を持って直線近似可能であることが確認できた。

熱劣化は化学反応であるため、投入された熱エネルギーに則って劣化が進行するため、材料としての限界を大きく超えていない温度帯であり、かつ、評価環境が不安定でなければ、規則正しい劣化挙動を示すと考えられる。

よって今回の200℃～300℃飽和蒸気環境においては、化学反応論に則った劣化であり、突発的な異常劣化を生じるものではないため、寿命予測可能な劣化であることが確認できた。

3-2) 小型フランジによる漏えい試験

小型フランジによる漏えい試験の結果、280℃及び300℃、168時間飽和蒸気環境で暴露された試料から漏えいは確認されなかった。

評価終了後の小型フランジを分解し、ガスケットの外観を確認した。Figure9に280℃、168時間暴露後の試料写真を示すが、外観異常は確認されなかった。同様に300℃、168時間暴露後試料には一部周方向に亀裂が確認されたが、漏えいに影響するような内外径方向への亀裂や破損は確認されなかった。上記亀裂については、圧縮永久ひずみ試験の内部亀裂と同様に、急減圧による圧縮蒸気の急膨張が原因と考えられる。

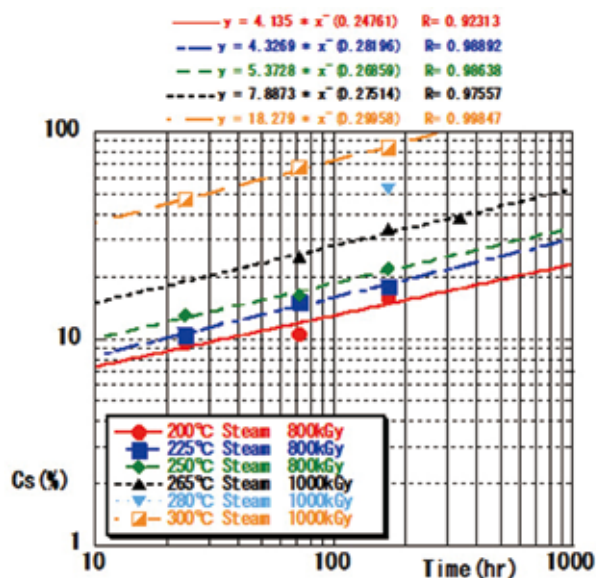


Figure7 圧縮永久ひずみ試験結果グラフ

圧縮永久ひずみの結果をFigure7にグラフ化した。横軸を時間、縦軸を圧縮永久ひずみ率とし、得られたデータをプロットして各種温度に対する近似曲線を得た。Figure7の通り、いずれも非常に高い相関係数を有しており、かつ、近似曲線の傾きも、近似していることが確認できた。またFigure8は、各温度に対し、一般的にシール機能が確保できる圧縮



Figure9 TestNo.7-1 漏えい試験後試料写真

よって、280℃、300℃飽和蒸気環境において、168時間の段階では、有意なシール材の欠損などは確認できないため、シール機能は維持できると考えられる。

4. まとめ

高温飽和蒸気環境における圧縮永久ひずみ試験及び小型フランジによる漏えい試験より結果をまとめる。

- ・改良EPDM材(当社配合No.H3070)は、200℃～300℃の劣化挙動としては同一の機構と考えられ、温度変化による突発的な異常劣化が発生している可能性は低い。
- ・小型フランジによる漏えい試験の結果、300℃飽和蒸気

168時間の条件では漏えいは認められない。

- ・上記から、約300℃までの飽和蒸気環境下で安定的に使用可能なシール材である。

5. おわりに

本評価により、当該環境に限定すれば、EPDM材が300℃という非常に厳しい環境においても、シール機能を維持することが確認できた。このことから、先入観、一般常識にとらわれない自由な発想に基づいて開発、検証を続けること、ユーザの要望に耳を傾けることが如何に重要であるということを改めて実感した。このような報告を、今後発信し続けることができるように、現状に甘んじることなく精進し続ける所存である。

なお、今回の報告は、2017年日本原子力学会 秋の大会に発表した内容を一部編集したものである。

本報掲載にあたり、御協力いただきました中部電力株式会社の関係者各位に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 伊藤 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
- 2) 鈴木 憲: バルカー技術誌, No.30, 14-19 (2016)
- 3) 川村 敏夫, “Oリングの寿命と信頼性”, バルカーレビュー Vol26, 1982



鈴木 憲
研究開発本部
第1商品開発部

松田 真一 中部電力株式会社
杉村 卓哉 中部電力株式会社