

# Valqua Technology News

バルカー技術誌

2008年 冬号

No.14 Winter 2008

- ご挨拶 ..... 1  
日本バルカー工業株式会社  
代表取締役社長 兼 CEO  
瀧澤 利一
  
- 技術論文  
複合型うず巻形ガスケットの  
寿命評価技術 ..... 2  
日本バルカー工業株式会社  
基幹産業開発部 野々垣 肇  
CTO付 朝比奈 稔
  
- 技術論文  
ダイレクトメタノール燃料電池に対応した  
CO<sub>2</sub>透過膜の開発 ..... 8  
日本バルカー工業株式会社  
研究部 油谷 康
  
- 製品の紹介  
低温用フッ素ゴム ..... 12  
日本バルカー工業株式会社  
基幹産業開発部 鈴木 憲



日本バルカー工業株式会社

<http://www.valqua.co.jp>

# ご挨拶

日本バルカー工業株式会社  
代表取締役社長 兼 CEO

瀧澤 利一



謹んで新年のご祝詞を申し上げます。

読者の皆様には日頃より本誌をご愛読いただき、厚く御礼申し上げます。

当社は、昨年創業80周年を迎える事ができました。これもひとえにステークホルダーの皆様のご支援の賜物とあらためて感謝申し上げます。

これを機に、昨年末、経営の効率化を図るとともに将来の事業拡張に備えて本社、東京事業所を集約して移転し、中長期的成長に向け新たなスタートの年を迎えました。また、予てより中国上海に生産、販売、開発のそれぞれの拠点を有し、中国市場へ積極的に展開しておりますが、昨年5月には新たに上海に人材開発センターを設立し、現地での人材育成、開発力強化により一層注力し、グローバルに活躍できる優秀な人材の育成をはかっております。

さて、市場に目を転じますと、経済面では円高の進行や原油、原材料などの価格高騰により景気の不透明感が一段と強まっており、企業を取り巻く環境は非常に厳しい情勢となってきております。一方、昨年は食品や建材など様々な業界において消費者の信頼を裏切る事件が続発し、企業のコンプライアンスに対する意識が厳しく問われ、安全性・信頼性へのユーザーの要望は、ますます強くなっております。

このような中、当社は企業理念であるThe VALQUA WAYすなわち「For the Benefit of Society／社会の発展のために」、「With Fairness／正々堂々と」、「For Stakeholders Worldwide／世界中の関係者へ」、「Through Creative Technology／独創的技術で」の4つのコンセプトをさらに浸透させ、当社のDNAとして全グループ社員の意識の隅々にまで根付かせ続けることが、当社の存在価値をもたらすものと確信しております。この理念の下に、お客様はじめステークホルダーの方々に、感動を与え自らも感動できるよう努力してまいります。

本誌においては、今後とも、お役にたてる情報をタイムリーに提供してまいりる所存ですので、引き続きご愛読くださいますようお願い申し上げます。

最後になりましたが、今後とも一層のお引き立てを賜りますようお願いいたしますとともに、読者の皆様の益々のご発展を祈念いたしまして、新年のご挨拶とさせていただきます。

# 複合型うず巻形ガスケットの 寿命評価技術



日本バルカー工業株式会社

基幹産業開発部

野々垣 肇

CTO付

朝比奈 稔

The work presented in this report is the presumption method for product-life of an expansion graphite seal product which is used at the high temperature. The oxidation disappearance of expansion graphite was used as a parameter of product-life evaluation. Concretely, the seal degradation by atmospheric oxygen on a composition model spiral wound gasket was studied.

The reaction rate that was calculated by applying Arrhenius-equation to oxidation reaction of expansion graphite and the quantity of survival of expansion graphite of a seal limit were estimated the product-life of the expansion graphite seal product.

Furthermore, a deterioration model was suggested by section analysis of an examination sample. This deterioration model is expected for development of a seal product at high temperature.

In addition, a relationship between the gasket width and the seal-ability, internal pressure and the seal-ability were confirmed by the experiment. And it has been understood that the equation of viscosity laminar flow will be applicable in conversion of leakage. As a result, an application domain of the proposed method of the evaluation at product-life has extended.

Analysis about a stress change with expansion graphite disappearance and consideration of a stress change are future issue in spiral wound gaskets.

## 1. はじめに

石綿の有害性は、従来から指摘されてきていたが、近年、石綿による健康被害の深刻さがより注目され、現在は原則全面使用禁止となっている。ただし、化学プラントや鉄鋼プラントなどの既存設備に使用される一部のシール製品については、ポジティブリスト化され、当分の間適用を猶予されている<sup>1)</sup>。

シール製品には、あらゆる産業のさまざまな流体、温度、圧力に対して長期間にわたりシールすることが要求されるが、ユーザーにとって、シール製品のノンアスベスト化を阻害する最大の要因は、ノンアスベスト製品の長期信頼性を予測できないことである。従来、石綿シール製品が、長年にわたる使用実績から長期信

頼性を勝ち得ていたのに対して、ノンアスベスト製品の実績は乏しく、長期間使用の安全性に対する信頼を得るには、ユーザー個々の使用条件における実証試験とともに、長期性能を理論的に評価推定する技術が必要であると考えられる。

## 2. シールにおける寿命評価技術

これまで、シール製品の長期性能を評価推定した事例としては、原子力用途の金属製シールにおいて、その応力緩和特性から寿命推定した例<sup>2)3)</sup>や、うず巻形ガスケットにおいて、熱重量変化からやはり応力緩和を導いて寿命推定した例<sup>4)</sup>などがあるが、いずれも応力緩和特性からの取り組みであり、材料劣化をシール機

能と結びつけた取り組みは見られていない。また、ASME QMEではゴムホースの性能劣化をアレニウス式で整理<sup>5)</sup>しているがシール製品への適用はできていない。

ノンアスベスト製品に使用される材料は、ゴム、樹脂、膨張黒鉛など様々であるので、それぞれの材料の長期劣化予測やそれに伴うシール機能低下機構を明らかにしていくことが、ノンアスベスト製品の長期性能を推定する上で重要である。

本研究開発では、膨張黒鉛を主たるシール要素とする複合型うず巻形ガスケット(図1)について、膨張黒鉛の酸化消失反応から、高温でのシール寿命を導く手法を開発対象とした。

内部流体は非酸化性流体と想定し、大気中の酸素によるフランジ締結状態でのガスケット中の膨張黒鉛酸化消失によるシール機能低下を推定した。

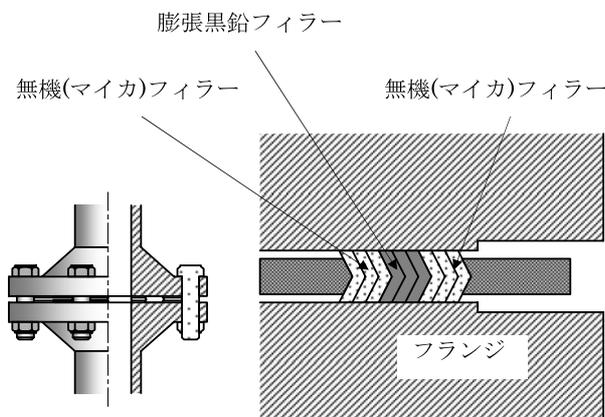


図1 複合型うず巻形ガスケットの構成と使用状態

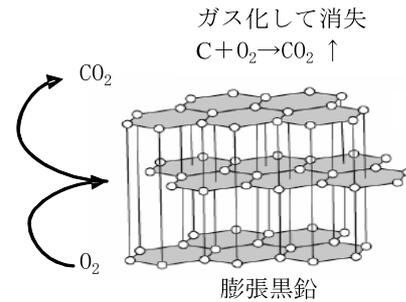


図2 膨張黒鉛の酸化

$$V = \frac{dW}{dt} = -kC[O_2] \quad \dots (1)$$

- V : 反応速度
- W : 重量
- t : 時間
- k : 反応速度定数
- C [O<sub>2</sub>] : 酸素濃度

反応速度には酸素濃度が影響するが、大気中の酸素濃度が一定であり、また、内部流体に酸素が含まれる場合にも酸素濃度は一定であるので、反応の律速過程が大気中酸素の拡散であった場合には、定常状態においては見かけの反応速度は一定で、反応速度定数kが決まれば、膨張黒鉛の消失減量が算出できる。

反応速度定数kは、式(2)で表され、いくつかの温度での反応速度定数を求め反応速度定数kと1/Tで整理すれば、活性化エネルギーを導くことができ、これにより、反応の律速過程の推定や任意の温度における反応速度定数を求めることができる。

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad \dots (2)$$

- A : 頻度因子
- Ea : 活性化エネルギー
- R : 気体定数
- T : 絶対温度

### 3. 寿命推定理論の検討

#### 3-1) 膨張黒鉛の消失に関する反応速度論の適用

膨張黒鉛は、構成する炭素分子が大気中の酸素によって酸化され、一酸化炭素あるいは二酸化炭素となって気化消失する(図2)。

この化学反応を速度論的に取り扱うことによって、任意の温度における膨張黒鉛の消失減量速度を求めることができ、所定の消失減量に達するために必要な時間が求められる。膨張黒鉛と酸素との反応は、膨張黒鉛が固体であるため、反応速度は、式(1)のように酸素濃度と反応速度定数によって表される。

#### 3-2) シール限界となる膨張黒鉛消失減量

複合型うず巻形ガスケットは、金属帯であるフープと膨張黒鉛フィラーやマイカなどの無機質フィラーを重ねて巻き合わせ、金属リングで内径や外径を補強したガスケットである。シールは主として、膨張黒鉛で保持されており、膨張黒鉛が高温で酸化されると消失し、シールが破壊されて漏洩が発生するため、膨張黒鉛の酸化消失を抑制する目的で内径側あるいは外径側にマイカなどの無機質フィラーを配している。

一般に、高圧流体シールの場合の漏洩量は、式(3)

で表される。

$$Q = C(P_i^2 - P_o^2) \quad \dots (3)$$

- Q : 漏洩量 (漏洩速度)
- C : コンダクタンス
- P<sub>i</sub> : 内圧
- P<sub>o</sub> : 外圧

Cはコンダクタンスで、漏洩パスの大きさによって決まる。そのため、シール要素である膨張黒鉛の消失によって、許容漏洩量を超える大きさの漏洩パスが形成された時点でガスケットはシール寿命を迎える。

### 3-3) 寿命推定手法

許容漏洩量以上の漏洩が発生する膨張黒鉛の消失量(限界消失量)が求めれば、膨張黒鉛消失の反応速度定数から算出される膨張黒鉛の消失速度によって、シール寿命を推定できると考えられる。すなわち、シール限界の膨張黒鉛消失減量に達するまでの時間をシール寿命と考えることができる。

## 4. 研究開発の成果

### 4-1) 複合型うず巻形ガスケットにおける膨張黒鉛の酸化消失機構

膨張黒鉛単体の大気中での酸化消失反応に関する活性化エネルギーE<sub>s</sub>とフランジ締結状態でのガスケット中の膨張黒鉛の消失反応に関する活性化エネルギーE<sub>f</sub>を比較することで、反応の律速過程を推定し、また、フランジ締結状態での膨張黒鉛の酸化消失速度を求めた。酸化消失試験(熱減量試験)の試料および試験条件を表1に示す。

表1 複合型うず巻形ガスケット試料・試験条件

試料	
一般名称	マイカ入り複合型うず巻形ガスケット
メーカー	日本バルカー工業
品番	No.8592VH(内外周マイカ)
サイズ	φ26.9 × φ31.8 × φ63.2 × t4.5mm
試験条件	
温度	450℃、500℃、600℃
初期面圧	100 MPa
加熱時内部流体	窒素ガス(大気圧封入)
加熱方式	電気炉中加熱

膨張黒鉛単体の重量経時変化およびフランジ締結状態でのガスケット中膨張黒鉛消失減量の経時変化にアレニウス式を適用して(図3、図4)、それぞれ膨張黒

鉛単体、フランジ締結状態でのガスケット中膨張黒鉛の活性化エネルギーを求めた(表2)。

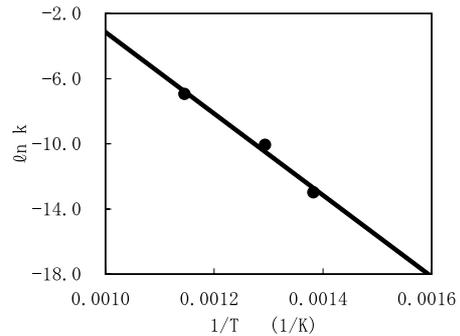


図3 膨張黒鉛単体活性化エネルギー

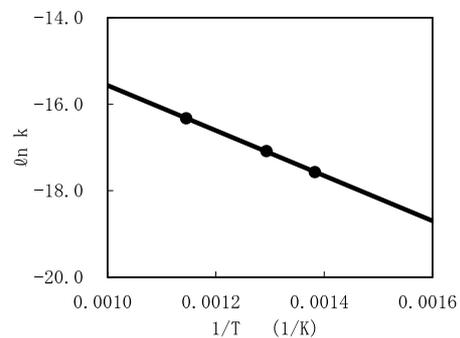


図4 締結状態での活性化エネルギー

表2 膨張黒鉛消失反応の活性化エネルギー

	活性化エネルギー	
	E <sub>s</sub>	E <sub>f</sub>
膨張黒鉛単体	Es	49.7 kcal/mol
フランジ締結状態	Ef	10.4 kcal/mol

膨張黒鉛単体の活性化エネルギーは、49.7kcal/molであり、この値は、Fullerらによって導かれた膨張黒鉛の活性化エネルギー44.2 kcal/mol<sup>6)</sup>やZaghibらによる44.9±0.5 kcal/mol<sup>7)</sup>ともほぼ整合が見られた。

一方、フランジ締結状態での膨張黒鉛消失の活性化エネルギーは、10.4 kcal/molであった。通常、拡散の活性化エネルギーは、反応の活性化エネルギーより小さく、2.9-9.6 kcal/mol程度<sup>8)</sup>とされることから、フランジ締結状態での膨張黒鉛の消失は、拡散律速が支配的であることがわかり、マイカフィラーによる酸素遮蔽の効果がみとめられた。

フランジ締結状態での膨張黒鉛の反応速度は、3項で述べた通り、膨張黒鉛減量線の傾きから求められ、この温度領域での任意温度での反応速度定数は図4の活性化エネルギーを用いて求めることができる。

次に、フランジ締結状態で膨張黒鉛の消失が進行したガスケット断面を観察したところ(図5)、外径側1巻

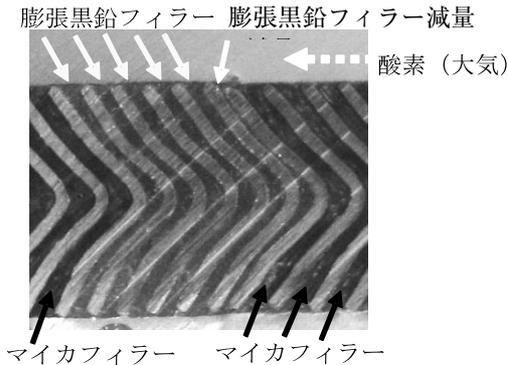


図5 約10% 減量を生じたガスケット断面 (外径側から大気侵入したケース)

き目の膨張黒鉛がほぼ消失しているのに対し、2巻き目は、ほぼ健全であった。これより、複合型うず巻形ガスケット中の膨張黒鉛の酸化消失は、ガスケットとフランジの界面に沿って進むのではなく、大気側から、膨張黒鉛1巻きごとに進んでいることがわかった。

フランジ締結状態での膨張黒鉛の消失反応が拡散律速支配であること、および図5の膨張黒鉛の消失形態から、複合型うず巻形ガスケットの膨張黒鉛酸化消失モデルを図6のように提案した。すなわち、複合型うず巻形ガスケットの膨張黒鉛フィラーは、マイカフィラーを浸透してきた酸素によって酸化され始めるが、その進行は、フランジとの界面に沿って進むのではなく、フープとの重ね巻きの一層ごとに進行していき、消失速度は、マイカフィラーによる酸素遮蔽能力に影響を受ける。

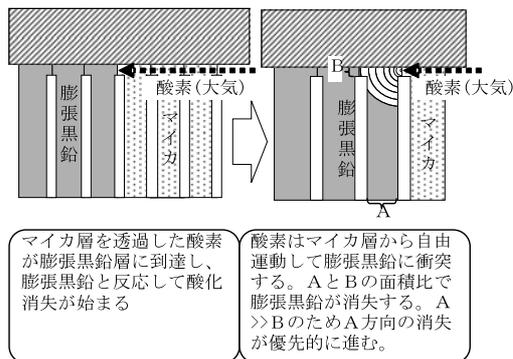


図6 複合型うず巻形ガスケットにおける膨張黒鉛の消失モデル

#### 4-2) 複合型うず巻形ガスケットにおける膨張黒鉛の酸化消失量とシール性能

膨張黒鉛酸化消失量と漏洩量の関係を求めるにあたり、膨張黒鉛の酸化消失を加速するため、外径側のマイカ層を設けないうず巻形ガスケットを用いて、試験を実施した。試料および試験条件を表3に示す。

表3 複合型うず巻形ガスケット漏洩測定試料・試験条件

試料	
一般名称	マイカ入り複合型うず巻形ガスケット
メーカー	日本バルカー工業
品番	No.8592VH (内周のみマイカ)
サイズ	φ26.9 × φ31.8 × φ63.2 × t4.5mm
試験条件	
温度	600 °C
初期面圧	100 MPa
加熱時内部流体	窒素ガス (大気圧封入)
漏洩測定時流体	窒素ガス (0.1、0.5、1.5 MPa)
加熱方式	電気炉中加熱

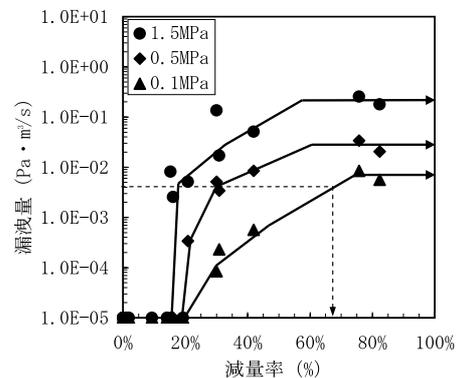


図7 膨張黒鉛減量と漏洩量の関係

図7にガスケット中の膨張黒鉛の減量率と漏洩量の関係を示す。使用者が設定する許容漏洩量から複合型うず巻形ガスケットで許容される膨張黒鉛の減量限界が、このデータから求められる。図7中の破線は、許容漏洩量が  $4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  とした場合の減量率67%を求める例を示す。

ガスケット幅と漏洩量の関係は、図8に示したように、漏洩量  $\propto \ln(\text{外径}/\text{内径})$  の関係として、シール内圧と漏洩量の関係は、図9に示したように、漏洩量  $\propto P_i^2 - P_o^2$  の関係としてそれぞれ導かれる。これらは、式(4)に示す粘性層流の式が成り立つことを示しており、ガスケットサイズが異なる場合や使用圧力が異なる場合に、式(4)を用いて許容漏洩量を換算することができる。

$$Q = \frac{\pi \varepsilon^3}{12 \mu \ln(ro/ri)} (P_o^2 - P_i^2) \quad \dots (4)$$

$\mu$  : 粘性係数

$ro$  : シール外径

$ri$  : シール内径

$\varepsilon$  : リークパスの隙間

#### 4-3) 複合型うず巻形ガスケットにおける寿命推定

複合型うず巻形ガスケットにおいて提案する寿命推定手順を、内圧0.1 MPaの場合の寿命推定の例を交えて以下に示す。

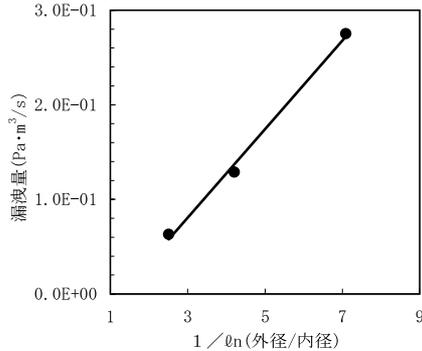


図8 漏洩量のシール幅依存性

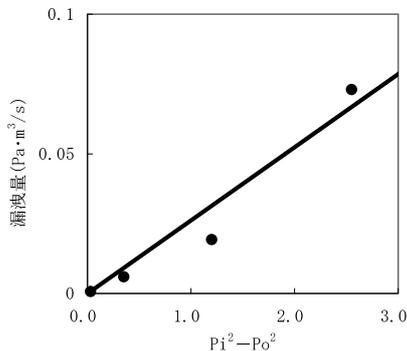


図9 漏洩量のシール内圧依存性

①許容漏洩量を確認する。

通常、許容漏洩量は、使用者が使用条件に応じて決定するが、ここでは例として、石綿うず巻形ガスケットのシール性能データから、内圧が0.1 MPaの場合の漏洩量を許容漏洩量として算出する。

図10は、従来使用されてきた、石綿うず巻形ガスケットのシール性能である。このシールデータに、漏洩換算の式(4)を適用すると、各内圧での漏洩量は、表4に示す値となり、内圧0.1 MPaの場合には、許容漏洩量は、 $4.7 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ となった。

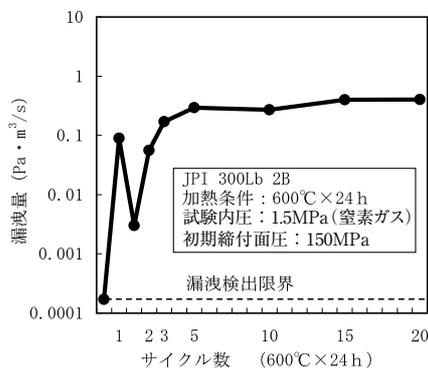


図10 石綿うず巻形ガスケットの熱サイクルシール性能

②膨張黒鉛限界減量率を確認する。

図7より、ガスケットの漏洩量が、許容漏洩量に達す

表4 漏洩量の換算

内圧(MPa)	漏洩量(Pa·m³/s)	備考
1.5	$4.0 \times 10^1$	実測
1.0	$1.9 \times 10^1$	計算値
0.5	$5.5 \times 10^2$	計算値
0.1	$4.7 \times 10^3$	計算値

る膨張黒鉛の限界減量率を求める。漏洩量が、①で求めた $4.7 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ になる膨張黒鉛減量率は、約67%である。

③寿命を推定する。

図4から対象温度での膨張黒鉛消失の速度定数を求め、膨張黒鉛消失速度を算出する。さらに消失速度から、限界減量率となる時間を導出する。

例の場合は、表5に示したように、600°Cでは4.5ヶ月、450°Cで約16ヶ月といった結果が得られた。

表5 シール寿命推定例

温度	°C	600	500	450
推定寿命	month	4.5	9.8	15.7
	day	136	294	470
	hour	3,260	7,066	11,272

以上のように、膨張黒鉛の酸化消失反応に基づいた複合型うず巻形ガスケットのシール寿命推定手法を提案することができた。本手法を用いて、例として求められた値は、特定の使用条件での推定値であり、使用条件によりその寿命は変わってくるが、今回の結果は、実際の実績と大きな違いはないと思われる。

一方、内部流体に大気成分が混入する場合には、大気中酸素による膨張黒鉛の酸化消失に加えて、内部流体に混入した大気中の酸素によっても、膨張黒鉛の消失が進む。その際の消失速度は、大気の混入率が内部流体の酸素分圧を決めるので、内部流体への大気の混入比率によって消失速度が変わり、(4)式から酸素の拡散速度(漏洩量)が、圧力の2乗に比例することから、(5)式で表される。すなわち、内部流体への大気混入の比率が大きくない場合は、大気による酸化消失が支配的である。

$$V = V_0 \times (1 + X^2) \quad \dots (5)$$

V : 消失速度

$V_0$  : 非酸化性流体の場合の消失速度

X : 内部流体への大気混入比率

このような考察を基に、内部流体に大気混入する場合についても、(5)式を用いて、補正考慮ができると考えられる。

## 5. 今後の展開と課題

今回の取り組みは、膨張黒鉛の劣化に注目して、シール機能の寿命推定を試みたものである。膨張黒鉛を主なシール要素とする複合型うず巻形ガスケットにおいて、膨張黒鉛の酸化消失を速度論的に取り扱うことで、そのシール寿命を推定する手法を提案した。

しかしながら、本取り組みで対象とした複合型うず巻形ガスケットは、膨張黒鉛が主たる強度要素でなく、シール要素であるために本手法の適用が可能であったのに対し、膨張黒鉛自身が強度要素である場合には、膨張黒鉛の酸化消失に伴い、応力状況が大きく変動するため、むしろ、膨張黒鉛の消失に伴う応力変動がシール劣化の主要因となると考えられる。

今回、対象とした複合型うず巻形ガスケットにおいては、応力変動がシール劣化の主要因にはなっていないが、より精度の高い寿命推定を行っていくためには、本研究開発の成果のうえに、膨張黒鉛消失に伴う応力変動の解析を実施していくことが有効で、より信頼性の高い寿命評価技術の確立へと結びついていくと考えられる。

さらに、ノンアスベスト製品においては、今回対象とした膨張黒鉛系のシール製品以外にも、ゴム材料と無機材料の複合体であるノンアスジョイントシート<sup>®</sup>が多く使われており、100℃を超える温度域での健全性や長期信頼性が明確にすべき技術課題といえる。これについては、本手法の基本的な考え方を応用して、ゴム材料の劣化機構の解明から劣化速度の導出とシール限界となる劣化状況の定義と適切なパラメーターの設定といった課題を乗り越える取り組みが必要と考えられる。

これらノンアスベスト製品の長期性能評価技術をさらに進化させることにより、長期信頼性を尺度とした新たな製品開発が期待される。

## 6. おわりに

従来から使用されてきた石綿シール製品は、使用している各ユーザーでの長年の実績により信頼を得てきたが、ノンアスベストシール製品においては、使用実績が乏しいことが、ノンアスベストシール製品導入の阻害要因となっていると考えられる。

阻害要因を排除していくには、ユーザーでの実機評

価により個々の使用条件での使用実績を積み上げていくことも重要であるが、同時に、ノンアスベストシール製品の劣化機構を解明し、長期的な性能予測の精度を上げていくことが必要であると考えられる。

本研究開発では、膨張黒鉛に絞って検討を行ったが、ノンアスベストシール製品は、他にゴム、樹脂、有機繊維、など多くの材料が使用されており、これらの材料についてもそれぞれの材料ごとに劣化機構を解明し、同様の取り組みをしていくことが重要である。

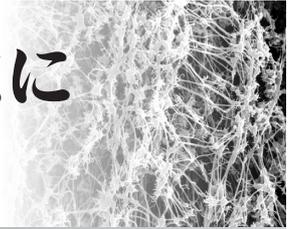
これにより、ユーザーにとっては、自らの確証データに加え、長期信頼性についての根拠を得ることになり、阻害要因が排除できるものと考えられる。

本稿は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）委託研究〈緊急アスベスト削減実用化基盤技術開発〉の成果を要約したものであり、日本工業出版社「配管技術」誌 第49巻第13号（通巻660号）に掲載された論文に加筆修正したものである。

## 7. 参考文献

- 1) 労働安全衛生法施行令の一部を改正する政令（平成18年8月2日政令第257号）
- 2) トライバックの長期性能評価、掘井、7-13 バルカーレビュー第35巻3号
- 3) 大断面径トライバックの長期性能評価、野々垣、1-5 バルカーテクノロジーニュースNo.6（2003）
- 4) Asahina M., Nishida, T., Yamanaka, Y., Gasket performance of SWG in ROTT and short term estimation at elevated temperature., ASME PVP, Vol.326, 47-59 (1996)
- 5) 原子力用非金属シールの環境劣化と寿命の予測、西田隆仁、pp6-14 バルカーレビュー第44巻6号
- 6) E.L. Fuller, J.M. Okoh Kinetics and mechanisms of the reaction of air with nuclear grade graphite: IG-110, J of nuclear materials 240 (1997) 241-250.
- 7) K.Zaghib, X.Song, K.Kinoshita, Thermal analysis of oxidation of natural graphite: isothermal kinetic studies, Thermochimica Acta 371 (2001) 57-64.
- 8) 応用物理化学Ⅲ反応速度 原納、鈴木、蒔田 培風館

# ダイレクトメタノール燃料電池に対応したCO<sub>2</sub>透過膜の開発



日本バルカー工業株式会社  
研究部 油谷 康

Direct-methanol fuel cell (DMFC) has been expected as a new long life power supply system for mobile devices. The durability of DMFC relies on its catalyst performance and carbon dioxide generated as sub-reactants on anode is known to deactivate platinum catalyst. To remove gasses from the cell system, carbon dioxide permeable membranes composed of layered expanded PTFE (ePTFE) were studied in point of view of gas penetration rates of carbon dioxide, pressure resistance of methanol solutions, and their durability. A conventional pore size controlling method of ePTFE was developed. It was found that this method was effective in optimizing membrane's properties.

Keywords:

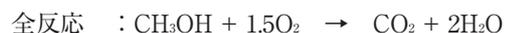
Expanded polytetrafluoroethylene, ePTFE, Direct-methanol fuel cell, DMFC, Carbon dioxide permeation, Durability

## 1. はじめに

だれでも、どこでも、いつでも情報にアクセスできる「ユビキタス時代」の実現に向けて、モバイル機器は進化を続けている。一方、バッテリーの発電寿命は数時間程度であり、更なる長寿命化が求められている。ダイレクトメタノール型燃料電池（DMFC）は、長時間使用が可能となりうる新規エネルギー供給システムであり、充電不要のシステムとして注目されている。DMFCはプロトン交換燃料電池の一つで、メタノール水溶液が燃料となる。一般に、プロトン交換燃料電池は外部供給される燃料と酸素から発電する特徴があり、リチウムイオン電池などのように内部貯蔵されたエネルギーを利用する方式とは異なる。それゆえ、燃料と酸素が供給され続ける限りエネルギーを生み出すことが出来る点で、従来方式に対する優位性がある。

図1にDMFCの概念図を示す。アノードでは触媒層（電極膜）によりメタノールが酸化され、CO<sub>2</sub>が発生する。アノードの反応にはメタノールの他に水が必要で、

その水溶液濃度はエネルギー効率と関連する。アノードの反応により生じたプロトン（H<sup>+</sup>）は高分子電解質膜を通過し、カソードの酸素と反応する。この一連の反応により電子がカソードからアノードに移動し、外部にエネルギーが供給される。全体の反応は以下の通りである<sup>1)~3)</sup>。



反応副産物であるCO<sub>2</sub>はアノードにおける反応効率の低下を招く。従って、長時間安定した発電を行うためには、燃料であるメタノール水溶液中からCO<sub>2</sub>を選択的に系外へ排出するシステムが必要となる。透過膜を用いたシステムでは、CO<sub>2</sub>透過量（排出量）を増加するために、排出部位の薄膜化または孔径のコントロー

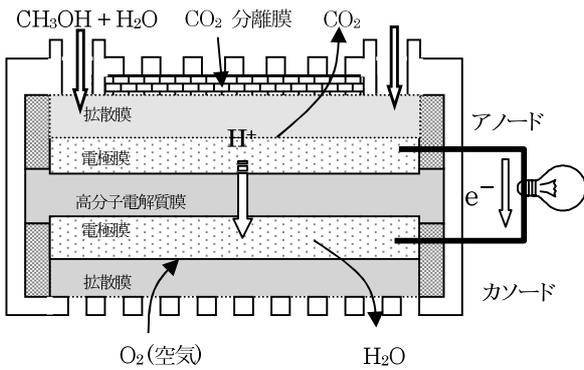


図1 DMFC概念図

ルが必要となる一方、加圧などによるメタノール水溶液漏洩の問題が生じる。

ふっ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を延伸すると多孔質化されたePTFE (expanded PTFE) が得られ、延伸率や焼成条件等により孔径の調整ができる<sup>4)</sup>。燃料電池では、ガス透過膜やガス拡散電極への使用が検討されており<sup>5)、6)</sup>、酸化還元雰囲気における耐性にも優れていることから、長期の使用において最も信頼性のある膜として期待されている。一般にePTFEは補強のために積層体で使用されるが、積層過程において孔径が変化する。また、他基材との接着にはPTFEの融点以上での加熱による融着を必要とする<sup>7)、8)</sup>。

本報では、支持体を用いた簡便な方法でePTFEの孔径制御を行い、融点未満の加熱でePTFE同士を接着させた積層膜を作製した。また、その $\text{CO}_2$ 透過量 (排出量)、メタノール耐圧性 (漏洩無し)、およびこれら性能の耐久性について検討したので報告する。

## 2. $\text{CO}_2$ 透過膜の作製方法

### 2-1) デザインコンセプト

多孔質フィルムは、ePTFEを使用した。鳥状に分布するノードと延伸方向に配向したフィブリルからなる微細多孔構造を有している (図2)。また、膜変形を防ぐため補強材としてガラス不織布を用いた。ePTFEとガラス不織布を合わせた膜厚は約 $400\sim 500\ \mu\text{m}$ である。

### 2-2) 作製方法 (特許出願中)

未焼成ePTFEフィルムを、不織布の片面に複数枚積層し、ePTFEフィルムの融点未満の温度で種々時間加熱して作製した。周辺部のみ接着させてガラス不織布

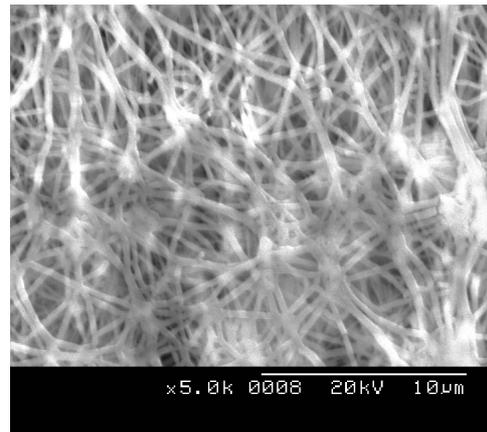


図2 ePTFEの構造図

と積層膜を一体化した多孔質シートを作製した。同様にして、編組により作成したガラススリーブ ( $\Phi 3\text{mm}$ ) にePTFEを積層接着させた多孔質チューブを作製した (図3)。

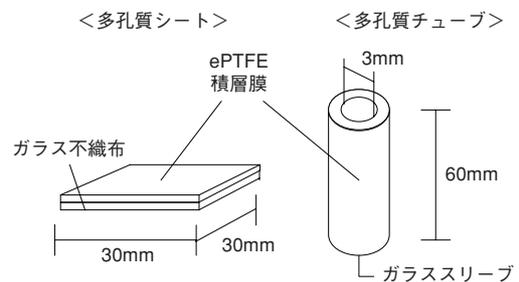


図3 多孔質シートとチューブの構造図

## 3. 実験

### 3-1) 孔径測定

バブルポイント法による孔径測定を行った (Perm-Porometer, Porous Materials, Inc.製)。試液はGalwick ( $15.9\text{dyn/cm}$ ) を用いた。

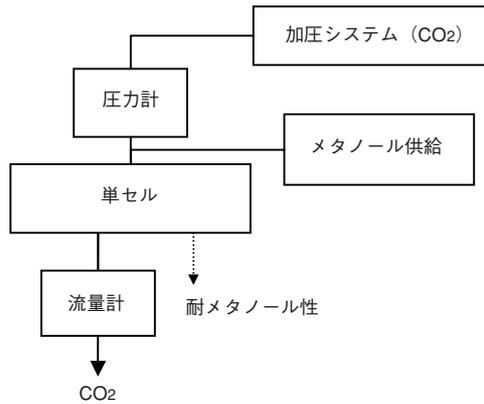
### 3-2) ガス透過特性評価

図4にモジュール構成と単セルの断面模式図を示す。室温、一定加圧条件下での透過 $\text{CO}_2$ ガス流量を測定した。多孔質チューブについては、チューブに外圧をかけて内部に透過したガス流量を測定した。

### 3-3) メタノール耐圧性評価

3-2と同様にして評価した。室温下で行い、種々濃度のメタノール水溶液を $\text{CO}_2$ ガスにて加圧し、フィルム背面へメタノールが染み出した圧力を耐圧限界とした。

<測定モジュール構成>



<単セルの断面模式図>

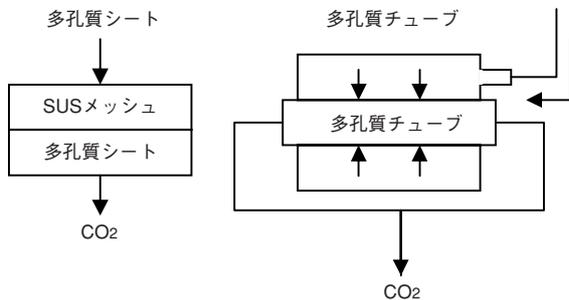


図4 モジュール構成と単セルの断面模式図

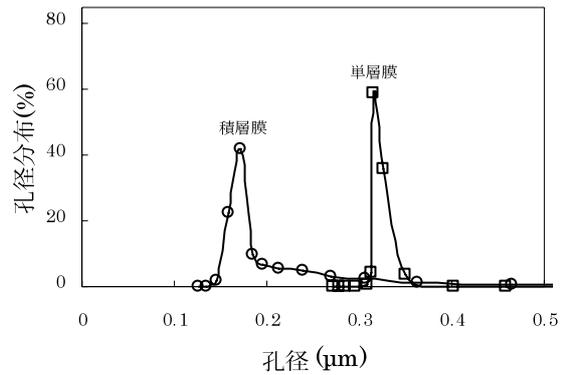


図5 ePTFE積層膜の細孔径分布

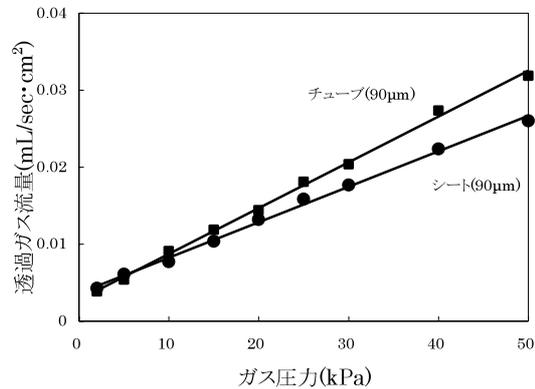


図6 ePTFE積層膜厚90 μmシートおよびチューブのCO<sub>2</sub>透過ガス特性

### 3-4) 耐久性

20、60および80wt%メタノール水溶液に80℃下で1ヶ月間浸漬した。引き上げ、乾燥後の透過ガス特性、メタノール耐圧性を3-2)と同様に評価した。

## 4. 結果と考察

### 4-1) 孔径測定

単層膜と積層膜について孔径を測定したところ、平均孔径は単層膜0.32 μm、積層膜0.18 μmで、積層により孔径は小さくなる (図5)。積層により孔径分布がブロードになるものの、全体の孔径分布割合のうち、最小径の占める割合が最も多くなった。

### 4-2) ガス透過特性

図6にePTFEの積層膜厚が90 μmの多孔質シートとチューブのガス透過特性を測定した結果を示す。両者の透過特性に大きな違いは無く、圧力に比例して透過ガス量は多くなった。チューブ形状とすることで、シート形状に比べガス透過に方向依存が無いモジュール構成が可能となりうる。

### 4-3) メタノール耐圧性

図7に、ePTFE積層膜厚90 μmの多孔質シートにおけるメタノール耐圧性の測定結果を示す。メタノール濃度が濃くなるに従い耐圧限界値が低下する傾向を示した。また、膜厚が薄くなると耐圧限界値は低くなった。

メタノール濃度と耐圧限界値の関係は、概ね液体の表面張力と関連付けられる。メタノール水溶液の表面張力はメタノール濃度上昇と共に小さくなる。水の表面張力は73dyn/cm、メタノール10wt%溶液で59dyn/cm、90wt%で25dyn/cmとなる。PTFEの臨界表面張力は18dyn/cmであり、メタノール水溶液の表面張力>PTFEの臨界表面張力となる<sup>9)</sup>。一般に、表面張力が小さい方が濡れ易いことから、メタノール濃度が

増加すると濡れ性が良くなり、メタノール耐圧が低下したと考えられる。

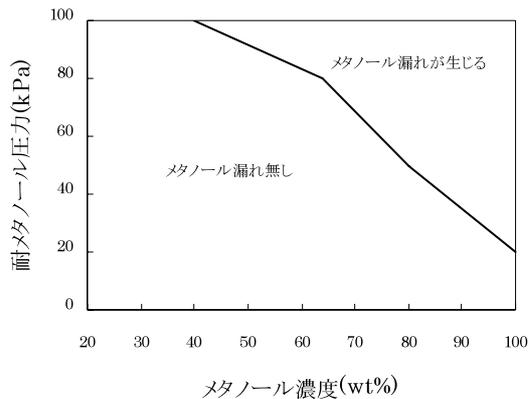


図7 ePTFE積層膜厚90 μmにおける耐メタノール圧力

#### 4-4) 耐久性

図8にePTFE積層膜厚90 μmの多孔質シートの耐久性を評価した結果を示す(透過ガス測定)。種々濃度のメタノール浸漬後も透過量に大きな違いは見られなかった。また、耐メタノール圧も浸漬前後で差はなく、これらのことから、メタノール耐久性に優れていることが確認された。

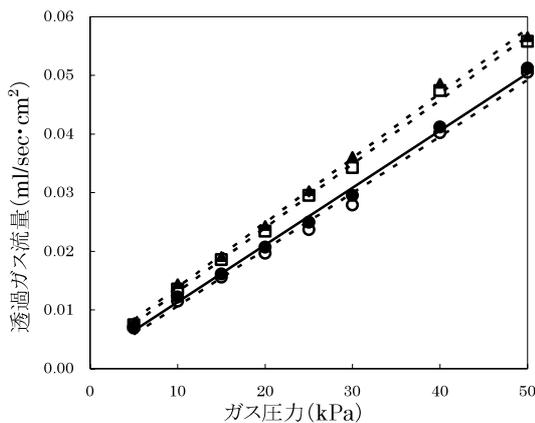


図8 80℃メタノールに1ヶ月浸漬後の透過ガス流量

—●—：浸漬前、—○—：20wt%メタノール浸漬後、  
—▲—：60wt%メタノール浸漬後、—□—：80wt%メタノール浸漬後

## 5. まとめ

基膜材料としてePTFEを用いたCO<sub>2</sub>透過膜(メタノール/CO<sub>2</sub>分離膜)を開発した。

シート状、チューブ状ともに作製が可能であり、孔径の制御と支持体膜の積層により、ガス透過とメタノール

耐圧をバランスよく発揮できることを確認した。また、その耐久性も、80℃下で1ヶ月間浸漬条件にて性能劣化が無いことも確認できた。

## 6. おわりに

DMFCの主たる用途展開先はノートパソコンなどのバッテリーであり、将来、モバイル分野に広く適応されると予想される。今回開発のCO<sub>2</sub>透過膜は、燃料電池の関連部材として大気清浄化やダスト除去用途にも適応可能であり、可能性を検証していく。

## 7. 参考文献

- 1) 解説燃料電池システム、James Larminie、Andrew Dicks共著、槌屋治紀 訳、オーム社 (2004)
- 2) 燃料電池入門講座、本間琢也、電波新聞社 (2005)
- 3) 特開2005-235519号公報
- 4) 特表平11-511707号公報
- 5) 特開2004-063200号公報
- 6) 特開2005-235519号公報
- 7) 特開平09-123302号公報
- 8) 特開2005-329405号公報
- 9) 化学便覧基礎編 改訂2版、日本化学会、丸善株式会社 (1975)

# 低温用フッ素ゴム



日本バルカー工業株式会社  
基幹産業開発部 鈴木 憲

Fluoroelastomers are known as a high performance seal material that has good heat resistance and chemical resistance properties. However, the environments for a fluoroelastomer seal are becoming more diverse than in the past and requires its performance to be increased. One of the requirements is low-temperature flexibility. Generally, a fluoroelastomers do not have good low-temperature characteristics, but many customers would like to use a fluoroelastomer in low temperature environments.

This article presents some fluoroelastomers for low-temperature applications that customers may find to be of use.

## 1. はじめに

近年、設備の小型化、高性能化に伴い、様々な問題が浮上してきている。小型化により、装置内の空間が少なくなることで、内部発熱の蓄積がおり、また、駆動系の高出力化に伴う高温化が生じる。これらの熱エネルギーの増加は、シール部品に悪影響を及ぼす為、従来使用できていた材料が、小型化により使用できなくなる事例も、多々確認されている。装置の高温化に対応するために、高コストであっても、フッ素ゴムのような耐熱性を持つ材料を使用することが一般的になっている。

しかしながら、フッ素ゴムを使用する上で注意しなければならない点がある。低温環境下での使用である。本来、フッ素ゴムの特徴としては、非常に優れた耐熱性、耐薬品性が挙げられるが、反面、低温性に劣るといった欠点を持つ。先ほども述べたが、装置の高性能化に伴い、シール材に求められる性能も引き上げられている。実際、フッ素ゴムを使用しなければならない高温条件にありながら、低温時でのシール性も保持しなくてはならないという顧客の要求が増加している。

その問題を解決する為、低温フッ素ゴムのラインアップを紹介する。

## 2. 特徴

一般のフッ素ゴムの低温性が $-15^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、低温性に特に優れたものでは $-35^{\circ}\text{C}$ ~ $175^{\circ}\text{C}$ での使用が可能である。注意点としては、本来フッ素ゴムの欠点である低温性を、特に重要視して開発された材料のため、結果として耐熱性が一般のフッ素ゴムに比べ低下している。

低温、高温に優れたタイプであれば $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ での使用が可能である。また、多少低温性を犠牲にすることにより、耐薬品性を向上させたグレードや、低温用フッ素ゴムでは特殊な高圧用グレードも存在する。

## 3. 使用用途

耐熱性、耐油性を必要とする環境に、さらに低温性を要するシール材として適応できる。例えば、寒冷地での駆動系部品等が例として挙げられる。駆動系の油が粗悪なものであれば、耐油耐薬品グレード（材料番号D1670）を、また、高圧部位であれば高圧グレード（材料番号D1390）を推奨する。

なお、使用環境に合った形状設計可能（図1、2参照）



図1：Oリング



図2：各種成形品

であり、装着性、非粘着性が必要であれば、表面処理（ニューラバフロン処理）を実施することも可能である。

## 4. 特性評価

低温用フッ素ゴムの一般的な特性を表1に示す。参考までにバルカー汎用フッ素ゴムである材料番号D0270のデータも記載する。

ここでは、耐熱性の指標である圧縮永久歪試験データと、低温性の指標であるTR10値を掲載している。圧縮永久歪は高温時の熱変形の度合いを表したもので、

シール寿命と密接な関係があると言われている。値としては限りなく0に近い方が、熱変形が無く、耐熱性に優れていると判断出来る。使用上限の低いD1375を除き、D0875、D1670共に、D0270に近似した値を示していることがわかる。

逆に低温復元試験は低温時の歪の回復率を表したもので、TR10値を確認すれば、材料の大よその低温シール限界を把握することが出来る。D0875、D1375、D1390のTR10値が-30℃以下であり、D0270のTR10値-18℃より大幅に低温性が優れていることがわかる。

## 5. おわりに

今後、フッ素ゴムは一般的に使用され、それに伴って特殊グレードの使用も増加すると考えられる。更なる優れた材料開発を行う為にも、現在の問題点、御希望等を御一報いただければ幸いです。

表1 低温FKM各種物性データ

用途	低温標準用	耐油、耐薬品用	高圧用	極低温用	汎用（参考）
材料記号	D0875	D1670	D1390	D1375	D0270
試験項目					
〈常態物性〉					
・硬さ（shoreA）	77	70	91	75	72
・引張強さ（MPa）	22.7	19.8	21.8	14.9	17.2
・伸び（％）	210	230	130	200	290
〈圧縮永久歪試験〉	175℃×72hr	175℃×72hr	175℃×72hr	175℃×72hr	175℃×72hr
・圧縮永久歪率（％）	12	9	15	28	7
〈低温復元試験〉					
・TR-10値（℃）	-30	-24	-30	-35	-18
使用温度範囲	-30～+200℃	-25～+200℃	-30～+200℃	-35～+175℃	-15～+200℃

注1）：表中の数値は、全て実測値であり、規格値ではない。  
 注2）：使用温度範囲は、使用条件、使用流体等により異なる。  
 注3）：最高温度領域でご使用の場合、寿命が短くなる可能性がある。

地球に、そして人にやさしいモノづくり……

# バルカー ノンアスガスケット<sup>®</sup>

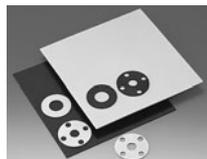
## ブラックハイパー<sup>®</sup>(GF300)



耐薬品・耐熱に優れる高性能タイプの製品。熱劣化の要因であるゴム分を含まないので、高温部でも安心して使用できます。圧縮破壊強度、柔軟性の改良に成功し、新しいタイプの高性能非石棉シートガスケットとして、石棉代替製品の切り札になります。

●使用温度範囲：-200～300℃ ●最大圧力：3.5MPa  
●適用流体：水、海水、熱水、水蒸気、空気、酸、アルカリ、塩類水溶液、油類、アルコール、脂肪族系溶剤とその蒸気、液けがら類など

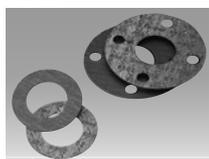
## バルカロン<sup>®</sup>ガスケット(7020、7026)



PTFEの弱点であるコールドフロー(クリープ現象)を改善するため、無機質の充填材を配合し特殊な製法により成形したふっ素樹脂系ガスケットです。耐熱、耐薬品、耐コールドフローに優れています。

●使用温度範囲：-200℃～200℃ ●最大圧力：4.0MPa  
●適用流体：各種化学薬品、溶剤、腐食性流体、酸(7020)、アルカリ(7026)など

## 耐熱ノンアスジョイントシート<sup>®</sup>(6502)



特殊ゴムバインダーを配合することにより熱劣化による硬化を抑制した、耐熱・耐蒸気に優れた非石棉ジョイントシートです。特殊構造によりシート表面は平滑であり、シート内部は高密度であるのでシール性に優れています。

●使用温度範囲：-50～214℃ ●最大圧力：3.0MPa  
●適用流体：空気、水、海水、熱水、水蒸気、一般的な油類、弱酸、弱アルカリ、アルコールなど

## 防食タイプ 白色ノンアスジョイントシート<sup>®</sup>(6503AC)



可溶性塩素を低減した白色ジョイントシートで、ステンレス鋼フランジの腐食抑制効果があります。表面処理によりフランジへの固着が低減されています。

●使用温度範囲：-50～214℃ ●最大圧力：3.0MPa  
●適用流体：水道水、工業用水、熱水、水蒸気、フレン空気など

## VALQUA 日本バルカー工業株式会社

本社(代) ☎(03)5434-7370 FAX(03)5436-0560  
先端産業開発部 ☎(042)798-6771 FAX(042)798-1041  
基幹産業開発部 ☎(0747)26-3914 FAX(0747)26-3920  
研究部 ☎(0747)26-3910 FAX(0747)26-3920  
機能樹脂製品開発部 ☎(042)798-6781 FAX(042)798-1043  
大阪事業所 ☎(06)6443-5221 FAX(06)6448-1019  
東京販売チーム ☎(03)5434-7382 FAX(03)5436-0571  
大阪販売チーム ☎(06)6443-5226 FAX(06)6443-2877

仙台営業所 ☎(022)264-5514 FAX(022)265-0266  
福島営業所 ☎(0240)34-2471 FAX(0240)34-2473  
日立営業所 ☎(0294)22-2317 FAX(0294)24-6519  
豊田営業所 ☎(0566)77-7011 FAX(0566)77-7002  
名古屋営業所 ☎(052)811-6451 FAX(052)811-6474  
京滋営業所 ☎(077)581-3201 FAX(077)514-3346  
岡山営業所 ☎(086)435-9511 FAX(086)435-9512  
中国営業所 ☎(0827)54-2462 FAX(0827)54-2466  
周南営業所 ☎(0834)27-5012 FAX(0834)22-5166  
松山営業所 ☎(089)974-3331 FAX(089)972-3567  
北九州営業所 ☎(093)521-4181 FAX(093)531-4755  
長崎営業所 ☎(095)861-2545 FAX(095)862-0216  
九州営業所 ☎(096)364-3511 FAX(096)364-3570  
甲府駐在所 ☎(055)242-0018 FAX(055)242-0018  
四日市駐在所 ☎(059)353-6951 FAX(059)353-6950  
宇部駐在所 ☎(0836)31-2727 FAX(0836)32-0771  
大分駐在所 ☎(097)551-4337 FAX(097)551-8310

## VALQUA TECHNOLOGY NEWS

### 冬号 No.14 Winter 2008

発行日・・・2008年1月10日  
編集発行・・・日本バルカー工業株式会社  
〒141-6024  
東京都品川区大崎2-1-1  
ThinkPark Tower 24F  
TEL:03-5434-7370  
FAX:03-5436-0560

制作・・・(株)帆風

### グループ会社 販売拠点

- バルカー・ハイパフォーマンス・ポリマーズ株式会社  
●販売部(東京) ☎(03)5434-7389 FAX(03)5436-0578  
●販売部(大阪) ☎(06)6443-5275 FAX(06)6443-5276
- 株式会社バルカーエスイーエス  
●本社 ☎(0436)20-8511 FAX(0436)20-8515  
●鹿島営業所 ☎(0479)46-1011 FAX(0479)46-2259
- 株式会社バルカーテクノ  
●東京営業所 ☎(03)3864-6491 FAX(03)3864-6494  
●大阪営業所 ☎(06)4803-8280 FAX(06)4803-8284  
●福山営業所 ☎(084)941-1444 FAX(084)943-5643
- バルカー・ガーロック・ジャパン株式会社  
●本社 ☎(03)5434-7431 FAX(03)5436-0579

<http://www.valqua.co.jp>

※VALQUAの登録商標はVALUEとQUALITYを意味します。  
※本誌の内容は当社のホームページにも掲載しております。