

高压氢气用密封材料

1. 前言

现今，世界上的众多国家(包括日本)都依赖于以石油，煤炭，天然气为代表的化石燃料的能源。长久以来，化石燃料在燃烧时会释放出CO₂(温室气体的代表)的问题一直受到了人们的关注。在巴黎协定制定了2℃目标，1.5℃目标后，日本提出了“到2050年之前，将温室气体的排放量减少80%”¹⁾的目标，为了达成这一目标，作为向无碳社会转型的政策措施，水力，风力，生物燃料等替代性能源的研究和开发正在积极地进行之中。

作为上述替代性能源之一，使用氢气作为能量源的燃料电池受到了人们的关注。在日本的第5次能源基本计划的构成第2章第2节6中有这么一段描述“从根本上加强以实现氢能社会为目标的工作”，从中也可以看出对其在温室气体减排方面的期待值之高。²⁾

利用氢能源的主要例子有“家用燃料电池”，“燃料电池汽车(FCV)，氢能站”等，在作为弹性体密封材料聚焦能源时，其课题在于从氢能站对汽车进行能源补充时的过程之中。

首先请看Figure1，其中所示为从最为普遍的氢能站向汽车补充能源的方式的模式图。

Figure1的方式下，对于弹性体密封材料而言比较严酷的环境有2点。

第一点为通过预冷器将氢冷却到-40℃。

比如，若将氢气以初始温度20℃进行充填，在车载氢储槽内会因隔热压缩热的影响而上升至120℃³⁾。一般而言，出于强度和重量的关系的考虑，氢储槽的材料大多会选择CFRP，但是CFRP的耐热仅在100℃左右，再加上安全方面的考虑则应该在85℃左右。也就是说，若以初始温度20℃进行充填的话，则很有可能会导致车载储槽的破裂等灾害事故。

因此，氢气在流入加气机之前将通过预冷器冷却到初始温度-40℃，这样就能避免车载氢储槽的内部超过85℃了。

第二点是会发生大幅的压力变化。

氢储槽(储气瓶组)内部的压力为70MPa，充填前将先使用压缩机将压力提升至82MPa，然后利用压差充填到车载氢储槽中至内部压力70MPa为止。此外，充填结束后还将降至大气压水平，因此在加气机和车载储槽之间，其压力会在大气压到82MPa之间反复发生压力变动。

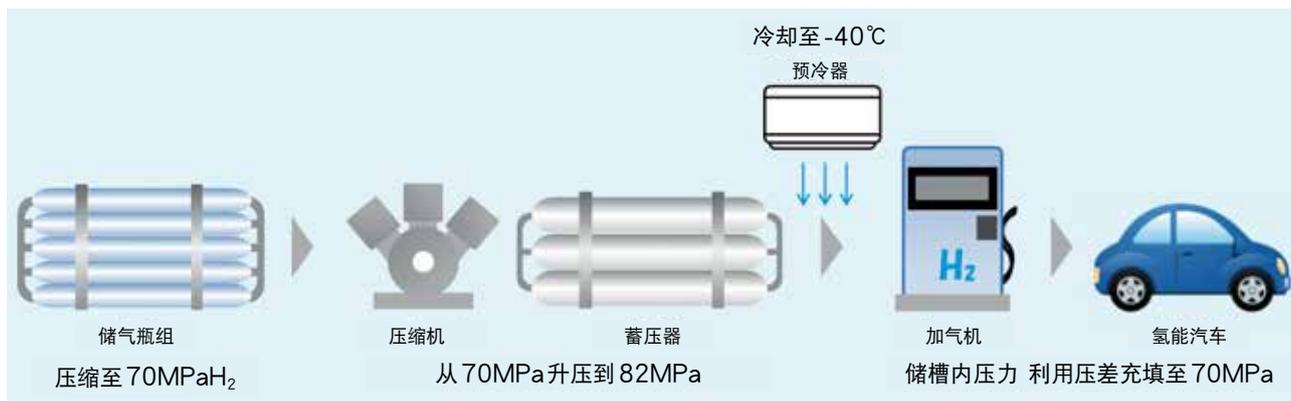


Figure1 向汽车中充填氢的方式 模式图

当通用的弹性体材料被用于这种环境下时，在 -40°C 时橡胶的弹性将消失，这将导致无法发挥出其作为密封材料的功能。

此外，压力变动较大的位置，可能会发生起泡现象。起泡是指当弹性体密封材料在高温，高压状态下与气体或挥发性液体等接触时，因剧烈的压力变动的影响，导致在流体滞留于密封材料的内部的状态下出现膨润而致使内部或表面发生起泡或龟裂的现象⁴⁾。(Figure2)

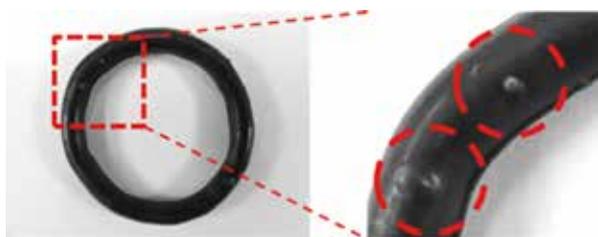


Figure2 发生了起泡现象的O形圈

出现了这种情况时，会导致发生氢泄漏，情况严重时可能会造成危及生命的灾害。

为了在今后的氢能社会发展中避免出现上述的情况，本公司研发出了同时具有以下两种特性的弹性体密封材料。一，即使在低温环境下橡胶弹性也不会消失；二，即便处于较大压力变动下也不会发生起泡现象。

此次，本公司运用独有的配方设计技术，开发出了同时具备低温特性和抗起泡特性的高压氢气用EPDM密封材料BLISTANCE™-HLT，下面在本技术志中对此进行介绍。

2. BLISTANCE™-HLT的特征

与本公司现有的H0970等通用EPDM相比，BLISTANCE™-HLT是一款在低温特性及抗起泡特性方面有了大幅提升的材料。

本节中将对说明上述特性的试验概要及结果进行说明。

2-1)低温特性

关于低温特性，根据JIS K6261-4实施了低温弹性恢复试验(以下称之为TR试验)评估。

试验中使用了一片厚度为 $2\text{mm}\pm 0.2$ 的试验片，为通过延伸部宽 $2\text{mm}\pm 0.2$ 长 $50\text{mm}\pm 0.2$ ，夹持部 6.5mm 见方的专用模具冲裁而得。

将试验片安装到TR试验机的夹持部，延伸50%后固定夹持部。接下来将试验片放在 -70°C 的乙醇中冷却

10min，在解除了夹具的固定后，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度使温度上升。随着温度的上升，橡胶将恢复弹性并再次收缩，因此，以升温 2°C 为一个单位，对试验片的收缩率进行作图。在JIS K6261-4中，将收缩率为10%，30%，50%，70%时的温度以TR10，TR30，TR50，TR70进行表述，一并进行了记录。(Figure3, 4)

根据TR试验的结果，收缩率=橡胶弹性的恢复，TR10的值越低，越能在低温环境下作为密封材料使用，TR10和TR70的值的差越小橡胶弹性的恢复就越快。

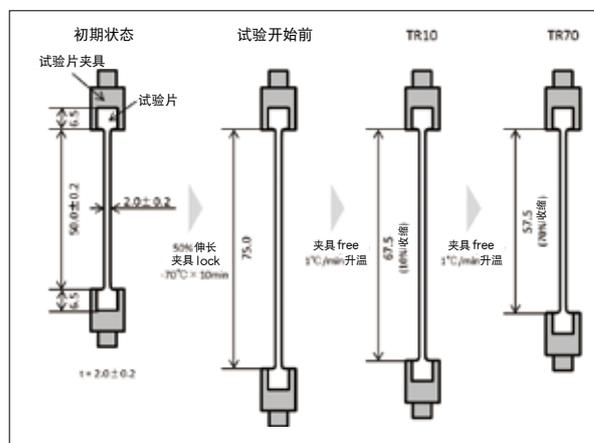


Figure3 TR试验 模式图

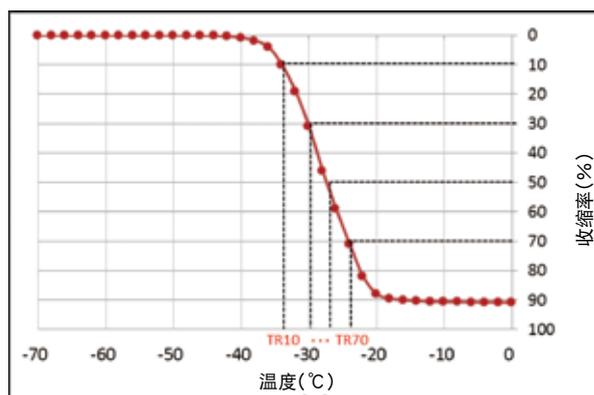


Figure4 温度-收缩率曲线示例

虽然在很大程度上会受到使用环境的温度及流体等的影响，但一般而言，根据TR试验的结果，可将TR10所示的温度用作是低温领域下的密封极限。但是，正如第1项中所述，氢流体的使用环境为超高压的环境，因此TR10=-40℃左右可能会在性能上有所不足。

而BLISTANCE™-HLT为TR10=-51℃，相比于通用EPDM H0970的TR10=-43℃，更适合在低温环境下使用。

(Figure5, Table1)

此外，它的弹性恢复的速度也非常快，H0970的TR10和TR70的差为30℃，但BLISTANCE™-HLT为11℃。也就是说，H0970会从-43℃起慢慢恢复弹性，而BLISTANCE™-HLT则会从-51℃起快速恢复弹性，在-40℃左右时，它所能恢复到的作为密封材料的性能是通用EPDM密封材料所无法比拟的。

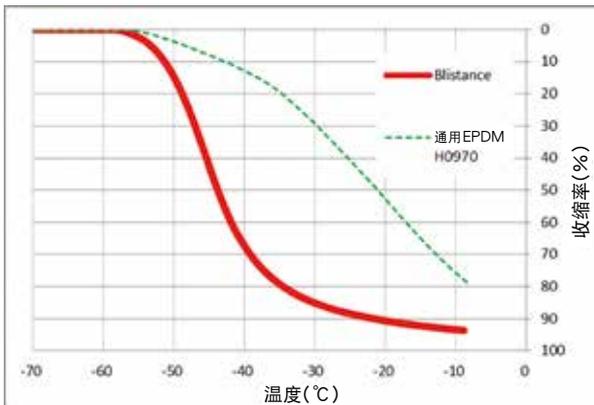


Figure5 BLISTANCE™-HLT, H0970 TR试验结果

Table1 BLISTANCE™-HLT-H0970 TR值比较

	BLISTANCE™-HLT	通用EPDM H0970
TR10 (°C)	-51	-43
TR30 (°C)	-47	-30
TR50 (°C)	-44	-21
TR70 (°C)	-39	-13
-40℃时的收缩率(%)	67.4	12.8

2-2)对抗起泡特性的评估

对于抗起泡特性的评估，从发生起泡的机制可看作是从密封材料内部发生的微小撕裂，可通过使用了新月型或裤型试验片测得的撕裂强度的实测值进行大致的评估。但是，当为高压氢气等特殊环境时，仅机械物性的话则难以判断好坏，且缺乏可靠性。

因此，此次为了对BLISTANCE™-HLT的抗起泡特性进行评估，我们在公益财团法人氢能源制品研究试验中心(以下称之为HyTReC)，在与实际机器相似的环境下实施了高压氢气循环试验。

在本试验中的评价项目方面，我们对90MPa的高压氢气循环时的密封性能(检测不到泄漏)，及试验后的O形圈的起泡痕迹的有无(无起泡)进行了确认。

此外，在试验时的环境温度方面，在高温侧90℃，低温侧-40℃的2个条件下进行了试验。压力附加的循环数方面，更容易发生起泡问题的高温侧为11,250个循环⁵⁾，低温侧为1,000个循环。压力附加方面为加压90MPa，并减压到大气压。(Table2)

Table2 高压氢气循环试验 试验条件

		高温侧	低温侧
温度(°C)		90	-40
压力(MPa)		大气压 ⇄ 90	
循环条件	循环数(次)	11,250	1,000
	升压时间(s)	7	
	保持时间(s)	1	
	减压时间(s)	1	

在Table2的条件下实施的试验中所使用的HyTReC的试验机外观如Figure6所示。

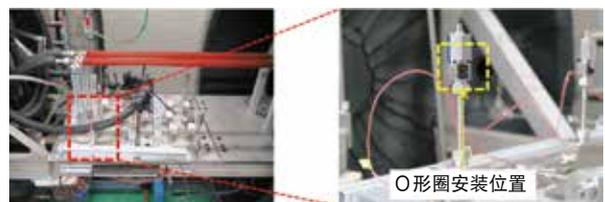
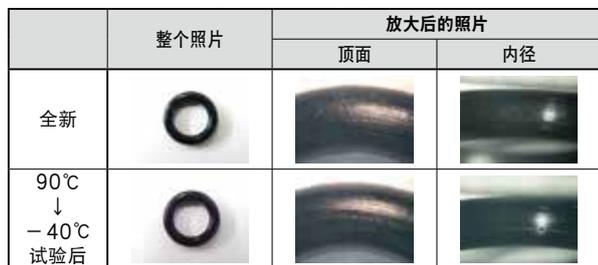


Figure6 高压氢气循环试验 试验机外观

此外，试验前后的O形圈的外观照片如Table3中所示。

表中试验后的O形圈的照片为在更为严酷的使用环境下进行了高温侧11,250个循环和低温侧1,000个循环后的样子。

Table3 高压氢气循环试验前后的O形圈照片



对O形圈的外观进行确认后,发现,试验前后的O形圈在外观上并无变化,并未发现起泡或咬入的痕迹。

此外,试验本身的结果也非常良好,在高温/低温两种条件下均未检测到氢气泄漏的问题。

但是,需要注意的是,在这次试验中所获得的结果中,所使用的接头的设计也是非常重要的因素之一。本结果说明,进行了优化设计的接头配合本款BLISTANCE™-HLT的O形圈使用时,可在高压氢气市场所要求的温度区域:-40~85℃,压力区域:大气压~82MPa的范围内,各位用户可以毫无问题地使用。

请务必在使用之前,在实际机器上对BLISTANCE™-HLT有无性能上的问题进行确认之后再行使用。

2-3)产品形状

BLISTANCE™-HLT有O形圈(No.640),V形圈(No.2631),X形圈(No.641)等各种截面形状,也能制作大口径产品。

2-4)机械特性

BLISTANCE™-HLT的常态物性,120℃时的空气老化试验及压缩永久变形率的测定结果如Table4。

其试验分别按照JIS的测定方法进行,对应的测定方法记载于表中。

此外,表中的数值为实测值,并非规格值,敬请知悉。

Table4 BLISTANCE™-HLT机械特性测定结果

试验项目			实测值
常态物性 JIS K 6251 (3号哑铃型试验片)	硬度	-	93
	拉伸强度	MPa	14.3
	伸展率	%	110
撕裂试验 JIS K 6252	100%拉伸应力	MPa	10.4
	新月型	N/mm	42.0
空气老化试验 (120℃×72h) JIS K 6257 (3号哑铃型试验片)	裤型	N/mm	3.2
	硬度变化	-	+2
	拉伸强度变化率	%	+4
压缩永久变形(120℃×72h) JIS K6262 φ29.5mm 高度12.5mm JIS大型试验片	伸展变化率	%	-9
		%	16

3. BLISTANCE™-HLT的用途

BLISTANCE™-HLT虽然是以高压氢气用途为目的而开发的产品,但因它具有低温特性,抗起泡特性,因此也可应用于分别适应其特性的用途和领域。

1. 低温特性

冷冻机用密封

替代在寒冷地区使用的EPDM材料

2. 抗起泡特性

碳酸饮料充填设备用密封

4. 谢辞

在开发高压氢气用密封材料BLISTANCE™-HLT时,IHARA SCIENCE株式会社开发统辖室的各位同仁共同参与了整个开发和评估方面的工作,在此,我要衷心地对他们说一声谢谢。

5. 结语

本次介绍的BLISTANCE™-HLT是一款在高压氢气环境下具有最出色性能的材料。今后,随着氢能燃料电池汽车行业的发展,即便对汽车及氢能站中所使用的密封材料的要求越来越高,相信这一款产品也能满足所需。

今后,我们将一如既往地积极响应客户的需求,在开发新的弹性体材料和对现有材料的改良方面付出我们最大的努力。

6. 参考文献

- 1)经济产业省 资源能源厅 HP:CO²减排所需要的是“技术革新”和“资金”,(2020)
- 2)经济产业省 资源能源厅 HP: 新能源基本计划的构成,(2018)
- 3)门出 正则: 高压氢气充填中的容器内氢气温度和容器壁温度特性,(2008)
- 4)图师 浩文: 华尔卡技术志, No.31, 17-20(2016)
- 5)经济产业省 商务流通保安集团 高压气体保安室: 70MPa压缩氢气汽车燃料装置用容器的技术标准的制定,(2013)

※BLISTANCE是(株)华尔卡的商标。



西原 亮平
研究开发本部 商品开发部
弹性体小组