

高圧水素ガス用シール材料

1. はじめに

現在、日本を含めた世界の多くの国では石油や石炭、天然ガスを代表とする化石燃料由来のエネルギーに依存している。化石燃料は燃焼時に温室効果ガスの代表として挙げられるCO₂を排出することが長らく問題視されている。パリ協定で示された2℃目標・1.5℃目標を受け、日本では「2050年までに80%の温室効果ガスの排出削減を目指す」¹⁾とされており、それを達成するための脱炭素化社会に向けた施策として、水力や風力、バイオマスといった、代替エネルギーの研究や開発が積極的に行われている。

上記代替エネルギーの一つに、水素をエネルギー源として活用した燃料電池が注目されている。日本においては、第5次エネルギー基本計画の構成 第2章 第2節6に「水素社会実現に向けた取り組みの抜本強化」として掲載されており、温室効果ガス削減の取り組みとしての期待度も高いことが伺える。²⁾

水素エネルギーを活用した例としては「家庭用燃料電池」や「燃料電池自動車(FCV)・水素ステーション」が主であるが、それらのシチュエーションの中で、エラストマー製シール材として焦点を当てた際の課題は、水素ステーションから自動車への充填過程に存在していると考えられる。

初めに最もポピュラーな水素ステーションでの自動車への充填方式の模式図をFigure1に掲載する。

Figure1の方式はエラストマー製シール材にとって過酷な環境が2点生じる。

1つは水素がプレクーラーで-40℃まで冷却される点である。

例えば水素ガスを初期温度20℃で充填をした場合、車載水素タンク内は断熱圧縮熱の影響で120℃まで上昇する³⁾。水素タンクの素材は強度と重量の関係から、CFRPが選定されることが多いと言われているが、CFRPの耐熱は100℃程度であり、安全を考慮すると85℃程度になると考えられている。つまり、初期温度20℃では車載タンクの破裂などの災害に繋がる可能性が高くなる。

そのため水素ガスはディスペンサへ流入する直前にプレクーラーで初期温度 -40℃まで冷却され、車載水素タンクの内部が85℃を上回らないようにされている。

2つ目は大きな圧力変動が発生する点である。

水素貯蔵のタンク(カードル)内の圧力は70MPaであるが、充填前に一度コンプレッサで82MPaまで昇圧し、最終的に内部70 MPaまで車載の水素タンクへ差圧を利用し充填される。また、充填後は大気圧まで脱圧されるため、ディスペンサと車載タンク間では、大気圧から82MPaの間で圧力変動が繰り返し起こることが予想される。

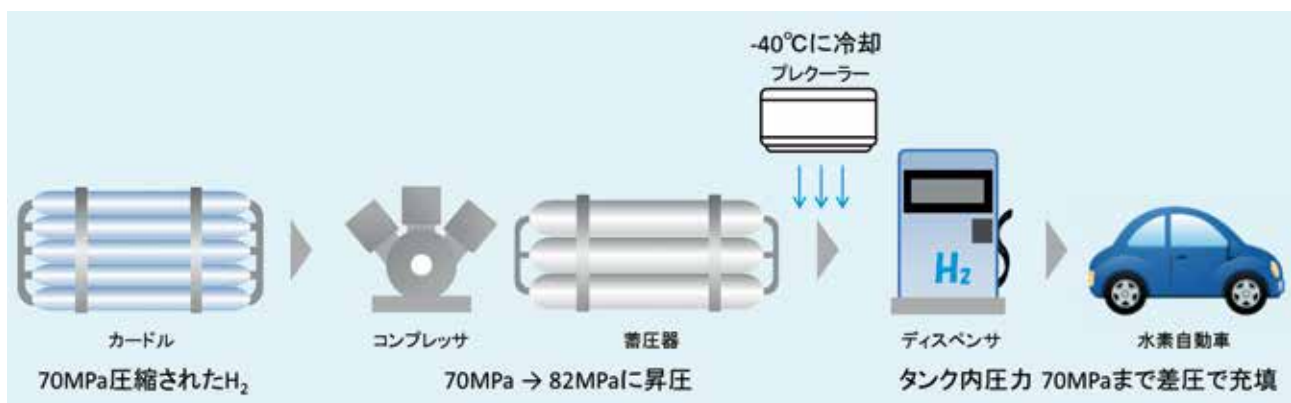


Figure1 自動車への水素充填方式 模式図

そのような環境下に汎用のエラストマー材料が置かれた場合を考えると、 -40°C 雰囲気下ではゴム弾性が消失してしまい、シール材としての機能を果たさなくなる。

また、圧力変動が大きい個所ではプリスターが発生する可能性がある。プリスターはエラストマー製シール材が、ガスや揮発性液体などの流体と高温・高圧で接触する場合、急激な圧力変動の影響で、流体がシール材の内部に滞留したまま膨潤することにより、内部や表面層に気泡・亀裂が発生する現象である⁴⁾。(Figure2)



Figure2 プリスターが発生したOリング

このような事象が発生した場合、水素漏えいが発生し、場合によっては、人命にかかわる災害発生につながり得る。

今後の水素社会の発展に伴い、そのような事態が発生しないためにも、当社では低温環境下でゴム弾性が消失しない、かつ、大きな圧力変動下でもプリスターが発生しないという、2つの特性を併せ持ったエラストマーシール材料の開発を行った。

今回、当社独自の配合設計技術を活用することで、低温特性やプリスターへの耐性を両立させた、高圧水素ガス用EPDMシール材料としてBLISTANCE™(プリスタンス)–HLTを開発したので、本報にてご紹介する。

2.BLISTANCE™-HLTの特徴

BLISTANCE™-HLTは当社既存のH0970などの汎用EPDMと比較し、大幅に低温特性やプリスターへの耐性を向上させた材料である。

それらを示すための試験概要、及び結果を本項に記載する。

2-1)低温特性

低温特性についてはJIS K6261-4に則り、低温弾性回復試験(以下TR試験)を実施し評価した。

試験は厚さ $2\text{mm} \pm 0.2$ のシート準備し、伸長部 幅 $2\text{mm} \pm 0.2$ 長さ $50\text{mm} \pm 0.2$ 、つかみ部 6.5mm 四方の専用の型で打

ち抜いた試験片を用いた。

試験片をTR試験機のつかみ部に装着し、50%伸長させてつかみ部を固定する。次に -70°C のエタノール中で10min試験片を冷却し、つかみ具の固定を解除したのち、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で温度上昇させる。温度上昇に伴いゴム弾性が回復し再度収縮するため、 2°C 昇温ごとに試験片の収縮率をプロットする。JIS K6261-4では、収縮率が $10 \cdot 30 \cdot 50 \cdot 70\%$ になったときの温度をTR10・TR30・TR50・TR70として表記し、併せて記録する。(Figure3・4)

TR試験の結果は、収縮率=ゴム弾性の回復と見なし、TR10の値が低いほど、低温環境下でもシールが可能な材料であり、TR10とTR70の値差が小さいほどゴム弾性の回復が早い材料であるという考え方になる。

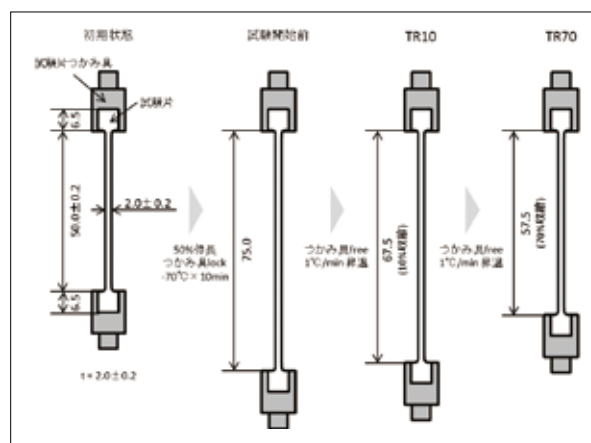


Figure3 TR試験 模式図

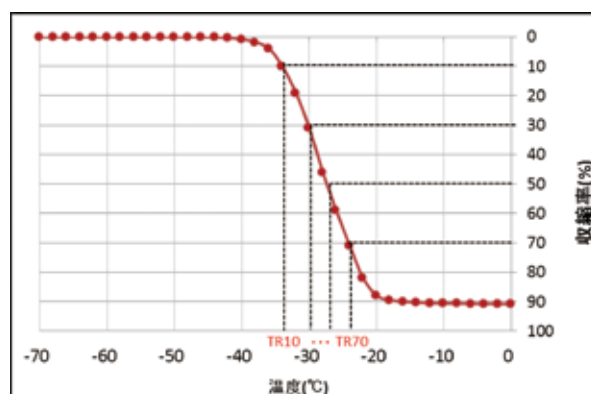


Figure4 温度-収縮率曲線の例

使用される雰囲気温度や流体などに大きく左右されるところではあるが、一般的にTR試験の結果は、TR10で示された温度が低温領域でのシール限界として用いられる。しかし、第1項に記載したように、水素流体は非常に高圧な環境で使用されるため、TR10=-40℃前後では性能不足になるということは十分に想定される。

そのような中、BLISTANCE™-HLTはTR10=-51℃という値を示し、汎用EPDM H0970のTR10=-43℃と比較すると、低温環境での使用に適していることが確認された。(Figure5・Table1)

また、弾性回復の早さも非常に良好であり、TR10とTR70の差はH0970は30℃であるが、BLISTANCE™-HLTは11℃となっている。つまり、H0970は-43℃から徐々にゴム弾性が回復していくところ、BLISTANCE™-HLTは-51℃から急激にゴム弾性が回復し、-40℃付近では、汎用EPDMシール材とは比較にならないほど、シール材としての機能を取り戻しているということが言える。

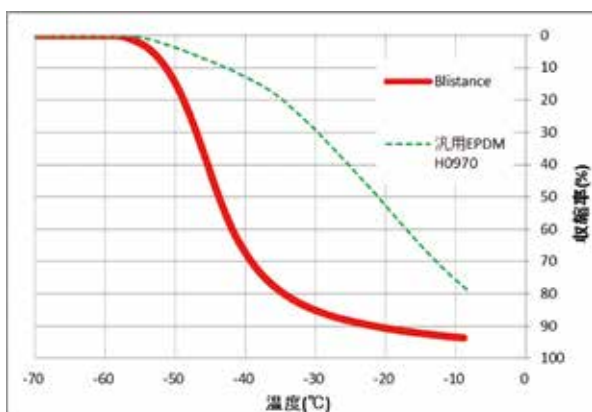


Figure5 BLISTANCE™-HLT・H0970 TR試験結果

Table1 BLISTANCE™-HLT-H0970 TR値比較

	BLISTANCE™-HLT	汎用EPDM H0970
TR10 (°C)	-51	-43
TR30 (°C)	-47	-30
TR50 (°C)	-44	-21
TR70 (°C)	-39	-13
-40℃時の収縮率(%)	67.4	12.8

2-2) プリスターに対する耐性評価

プリスターに対する耐性評価は、プリスター発生の機構から、シール材内部より発生する微小な引裂きと見なして、クレセント型やトラウザー型試験片を用いた引裂き強度の実測値から、おおよその評価をすることは出来る。しかし、高圧水素ガスといった特殊環境では、機械物性のみでは良し悪しを判断することは難しく、信頼性にも乏しい。

そこで今回、BLISTANCE™-HLTのプリスターに対する耐性を評価するために、公益財団法人 水素エネルギー製品研究試験センター（以下HyTReC）にて、実機と類似の環境下で高圧水素ガスサイクル試験を実施した。

本試験における評価項目としては、90MPaの高圧水素ガスサイクル時のシール性能（漏れ検知なきこと）、及び試験後のOリングのプリスター痕の有無（プリスターなきこと）を確認した。

また、試験時の雰囲気温度は高温側90℃・低温側-40℃の2条件で実施した。圧力付加のサイクル数は、よりプリスターが発生しやすい高温側で11,250サイクル⁵⁾、低温側で1,000サイクル、圧力付加は90MPaの加圧、及び大気圧まで減圧の条件で実施した。(Table2)

Table2 高圧水素ガスサイクル試験 試験条件

		高温側	低温側
温度(°C)		90	-40
圧力(MPa)		大気圧 ⇄ 90	
サイクル条件	サイクル数(回)	11,250	1,000
	昇圧時間(s)	7	
	保持時間(s)	1	
	減圧時間(s)	1	

Table2の条件で実施した試験で使用したHyTReCの試験機の外観をFigure6として以下に掲載する。

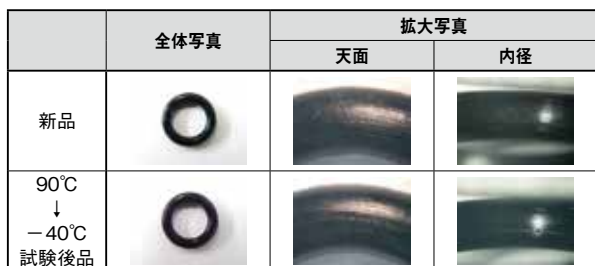


Figure6 高圧水素ガスサイクル試験 試験機外観

また、試験前後でのOリングの外観写真をTable3中に掲載する。

表中の試験後Oリングの写真は、より過酷な使用環境を想定し、高温側11,250サイクルと低温側1,000サイクルを通して使用したものになる。

Table3 高圧水素ガスサイクル試験 前後のOリング写真



Oリングの外観を確認したところ、試験前後でOリングの外観に変化は無く、プリスターや噛み込みの痕跡は確認されなかった。

また、試験自体の結果も良好であり、高温・低温の両条件において水素ガスの漏れは検知されなかった。

ただし、注意していただきたい点としては、得られた試験結果については、用いた継手の設計も重要なファクターであるため、本結果は最適に設計された継手と、このBLISTANCE™-HLTのOリングを併用することで、高圧水素ガスの市場で要求されている、温度領域：-40～85℃、圧力領域：大気圧～82MPaの範囲において、問題なくユーザー各位がご使用いただける製品になるということである。

そのためご使用の際は、一度実機でBLISTANCE™-HLTが性能上問題無き点を確認していただくことが必須である旨、ご了承いただきたい。

Table4 BLISTANCE™-HLT 機械的特性 測定結果

試験項目			実測値	
常態物性 JIS K 6251 (3号ダンベル型試験片)	硬度	—	93	
	引張強度	MPa	14.3	
	伸び	%	110	
	100%引張応力	MPa	10.4	
引裂試験 JIS K 6252	クレセント型	N/mm	42.0	
	トラウザー型	N/mm	3.2	
空気老化試験 (120℃×72h) JIS K 6257 (3号ダンベル型試験片)	硬度変化	—	+2	
	引張り強度変化率	%	+4	
	伸び変化率	%	-9	
圧縮永久ひずみ(120℃×72h) JIS K6262 φ29.5mm 高さ12.5mm JIS大型試験片			%	16

3. BLISTANCE™-HLTの用途

BLISTANCE™-HLTは高圧水素ガス用途を目指して開発されているが、低温特性・プリスター耐性を有しているため、それぞれの特性を切り分けた用途にも適応可能と考える。

1. 低温特性
冷凍機用シール
寒冷地で使用されるEPDM材料の置き換え
2. プリスター耐性
炭酸飲料の充填機用シール

4. 謝辞

高圧水素ガス用シール材料BLISTANCE™-HLTの開発に当たり、イハラサイエンス株式会社 開発統轄室の皆様は、当初よりともに開発・評価に携わっていただいた。ここに厚く御礼を申し上げ、深謝の意を表す。

5. おわりに

今回ご紹介したBLISTANCE™-HLTは、高圧水素ガス環境下で最も優れた特性を示す材料である。今後の水素燃料電池自動車業界の発展に伴い、自動車や水素ステーションに組み込まれるシール材への要求がより一層高くなった場合においても、十分に適応可能な製品になると思われる。

本件に限らず、今後ともユーザー各位へのご要望に対して迅速にお応え出来るよう、新たなエラストマー材料の開発、既存材料の改良に努めていく所存である。

2-3) 製品形状

BLISTANCE™-HLTは、Oリング(No.640)、Vパッキン(No.2631)、Xリング(No.641)など、様々な断面形状や大口径製品についても製作可能である。

2-4) 機械的特性

BLISTANCE™-HLTの常態物性、及び120℃での空気老化試験、圧縮永久ひずみ率の測定結果をTable4に示す。

試験はそれぞれJISの測定方法に則り試験を実施しており、対応する測定方法についても表中に記載する。

また、表中の数値は、実測値であり、規格値ではない旨をご了承いただきたい。

6. 参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁 HP：CO²排出量削減に必要なのは「イノベーション」と「ファイナンス」,(2020)
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁 HP：新しいエネルギー基本計画の構成 ,(2018)
- 3) 門出 正則：高圧水素充てん中の容器内水素温度と容器壁温度特性 ,(2008)
- 4) 圖師 浩文：バルカー技術誌, No. 31, 17-20 (2016)
- 5) 経済産業省 商務流通保安グループ 高圧ガス保安室：70MPa圧縮水素自動車燃料装置用容器に掛かる技術基準の策定について ,(2013)

※BLISTANCEは(株)バルカーの商標です。



西原 亮平
研究開発本部 商品開発部
エラストマーチーム