

耐ブリストア材料 BLISTANCE[®]のシリーズ化

1. はじめに

Oリングをはじめとするエラストマー製シール材(以下シール材と記載)の原型は、19世紀後半から20世紀前半より存在していると言われており、ここ100年余りの人類の発展を支えた、自動車・航空機・化学工業・鉄鋼業などの幅広い産業で使用されている配管を流れる液体や気体が、継手などの接続部から漏えいすることを防止するための部材の一つである。

先に挙げた産業の発展はめまぐるしいものであり、それに伴いシール材が曝される環境も併せて日々厳しく、複雑化している。

上記の複雑化した環境の要素を分解した場合、エネルギー因子と環境因子の二つの項目に分けられる¹⁾。エネルギー因子は熱・応力・光・放射線などが該当し、環境因子は空気・水・酸・アルカリ・油・有機溶剤といった流体が該当する。

そのような因子が組み合わさった環境下で、シール材を使用すると、特性は時々刻々と変化し、初期状態と比べ機械的強度や化学的特性の低下、あるいは製品の外観に変化が見られ、そのような現象を経じて劣化と呼び、劣化の進行により、シール材は流体の漏えい防止を果たさなくなり、やがて寿命を迎える。

上記の通り、劣化は様々な因子が絡み合い発生し、その種類は多岐にわたるが、本紙ではブリストアと呼ばれる劣化に着目し、その発生機構の説明と併せて弊社で新しくラインナップした、ブリストアに耐性を持つ製品群“BLISTANCE[®]”シリーズを紹介する。

2. ブリストア²⁾

シール材における劣化の一種であるブリストアについて、発生に至るまでのメカニズムを本項に示す。

ブリストアとは、装置や機器内のOリングをはじめとするシール材が、ガスや揮発性液体といった流体と高温・高圧環境下で接触する状態で、急激な圧力変動が行われた場合と

いう限定的な条件下において発生する劣化である。

はじめに、エラストマーはミクロな視点で見た場合、分子鎖の絡まり合いにより構成されており、比較的ポーラスな材料である。そのため、高温・高圧環境下ではガスや揮発した液体は、分子鎖の隙間からシール材の内部に浸透しやすくなり、その一部は透過せずに滞留する。

更に、流体がシール材内部に滞留した状態から、急激に減圧が行われると、ガスや揮発性液体はシール材の内部で体積膨張を起こし、シール材の表面から外部へと逃げようとする。

上記のような現象が発生、または複数回繰り返された場合、流体が外へと逃げようとする力がシール材の機械的強度に勝り、内部や表面に発泡・亀裂を生じさせる(Figure1)。

このように、内部に滞留した流体が減圧時にシール材を物理的に破壊する劣化を、エラストマーを取り扱う業界では“ブリストア”と呼んでいる(Figure2)。

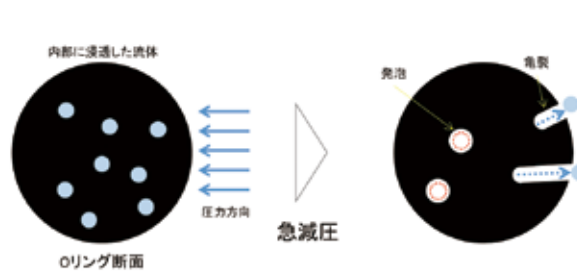


Figure1 ブリストア発生機構の模式図



Figure2 ブリストアが発生したOリング例

ブリストアが発生すると、該当の個所がリークパスとなる場合や、亀裂部に圧力がかかることで破断するといった事象が発生し、シール材が流体の漏えい防止という機能を果たせなくなる。

ブリストア発生により想定される被害の例として、一つに高圧水素ガス環境下が挙げられる。仮にシール材のブリストアの発生が原因で漏えいが発生すると、周辺で発生した静電気などをきっかけに爆発を起こし、人命にかかわる重大事故に至ることも想像出来る。

また揮発性流体の代表例としては、冷媒（フロンや代替フロン）雰囲気下が挙げられ、こちらもブリストアの発生が散見される流体の一つである。近年冷媒はR134aをはじめとする代替フロンが主流となっており、それまで使用されていた特定フロンと違い、オゾン層の破壊こそしないが、地球温暖化係数に大きな差はなく、漏えいした場合、地球温暖化への影響は大きいと考えられる。

これらブリストア起因の漏えいを未然に防止するためには、環境に最適なシール材を選定することが重要となる。その指標の一部を以下に記載する。

- ①高硬度・高い機械的強度を有するシール材を選定する。
- ②流体と相溶性の低いシール材を選定する。
- ③シール材の断面径を小さくし、内部の流体滞留量を少なくする。

その他、使用環境の調整として、「使用温度を下げる」「減圧速度を遅くする」といったことがブリストア発生防止に有効であると言われている。

3. “BLISTANCE®” シリーズ製品紹介

前項2で挙げた①・②を指標として、「高圧水素ガス」・「高温水蒸気」・「冷媒+冷凍機油」・「その他環境」において、ブリストアの発生を懸念、またはお困りのお客さまがシール材選定しやすくなるよう、開発新製品だけでなく、以前より販売しているブリストアに耐性のあるシール製品も含め、新たに“BLISTANCE®”というシリーズとし販売を始めた。

本項では以下の4種の特徴をそれぞれ紹介する。

1. 水素ガス環境の使用に適した“BLISTANCE®-Hシリーズ”。
2. 高温蒸気環境下での使用に適した“BLISTANCE®-Stシリーズ”。

3. 冷媒+冷凍機油環境下での使用に適した“BLISTANCE®-Rfシリーズ”。
4. その他様々な環境での使用を想定した“BLISTANCE®-Muシリーズ”。

3-1) BLISTANCE®-H シリーズ

BLISTANCE®-Hシリーズは水素ガス環境下での使用に適したシール材である。現在、低圧（2MPa以下）用のBLISTANCE®-HST、中圧（35MPa以下）用のBLISTANCE®-HMP、高圧（95MPa以下）用のBLISTANCE®-HLTの3種類をラインアップしており、全てベースはEPDMのシール材である。

現行の水素ステーションで取り扱われる水素ガスの最大圧力は82MPaであり、その機構としてはカードルと呼ばれる容器から、コンプレッサ・蓄圧機を経て、プレクーラーにて冷却されたのち、ディスプレイから自動車へと充填される。ディスプレイから自動車への水素ガスの充填は差圧を利用して行われるため、コンプレッサでの圧縮は充填速度に関係する。また充填速度確保のために圧力を高くするほど、充填時の断熱圧縮による発熱が大きくなる。

そのため常温で水素ガスを充填した場合、自動車内部の水素タンクの耐熱温度（CFRP製のType IVで85℃と言われている）を超過する恐れがあるので、防止策としてプレクーラーで-40℃まで水素ガスを冷却する必要がある（Figure3）。

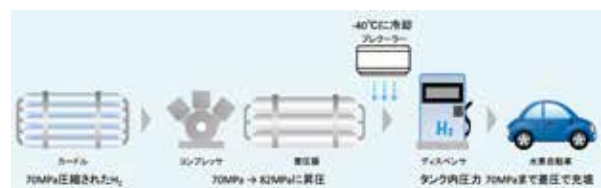


Figure3 水素ステーションの機構 模式図

この場合、最もブリストアが発生しやすい状況としては、85℃付近まで温度が上がった状態で、82MPaから大気圧までの急減圧が発生したときであり、汎用シール材ではブリストアが発生する可能性が極めて高い。更に同一のシール材で-40℃の温度で82MPaの圧力をシールすることが出来るという特性が必要となる。

また小型水素ステーションでは35MPa、水素ガス検知のセンサーでは2MPa程度の圧力で水素ガスが取り扱われており、これらの設備にはプレクーラーは搭載されていないので、低温特性の有無が問われることはない。

BLISTANCE®-Hシリーズの紹介にあたり、初めに高圧かつ低温に曝される個所で使用されるシール材に、最も適し

ているBLISTANCE[®]-HLTの特徴を紹介する³⁾。

最大の特徴は90℃雰囲気下において、圧力90MPaで水素ガスの急加減圧を11,250サイクル行った場合でも、サイクル試験中に水素ガスの漏えいが検知されることはなく、試験後のシール材にプリスターの痕跡は確認されなかった。(圧力サイクル試験は水素エネルギー製品研究試験センター(以下HyTReC)にて実施)

類似条件での試験にはなるが、汎用シール材を用い試験を行った場合との外観を比較すると、その差は明らかである(Figure4)。

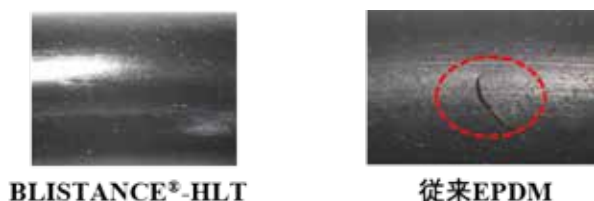


Figure4 高圧水素サイクル試験後のOリング表面状態

次にBLISTANCE[®]-HLTは低温特性にも優れている。BLISTANCE[®]-HLTと同じくEPDMをベースとする汎用シール材の低温特性の比較をする。低温特性は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。以下にその結果を掲載する(Figure5・Table1)。

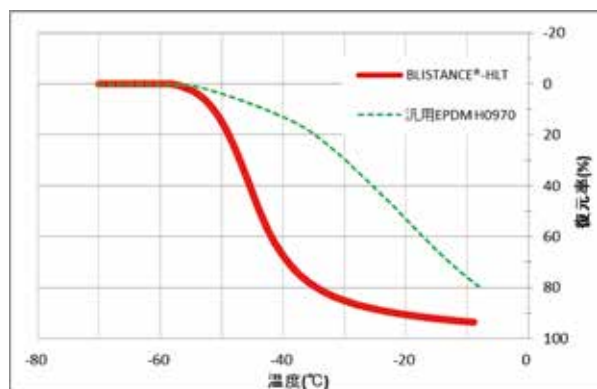


Figure5 BLISTANCE[®]-HLT TR試験測定結果(比較 汎用EPDM)

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

掲載したグラフは、横軸が右に向かうにつれ、温度が常温方向に向かい、縦軸が下方に向かうにつれ、シール材が弾性を取り戻すことを示すグラフである。この結果から、汎用EPDMが-43℃付近で弾性を10%取り戻すのに対し、BLISTANCE[®]-HLTは-51℃付近で同等の弾性を取り戻していることが確認され、材料としての低温性が優れていることが分かる。

HyTReCにて-40℃環境下で90MPaの圧力負荷を1,000サイクル、更に-50℃環境下で90MPaの圧力負荷を20サイクル実施したが、水素ガスの漏えいは検知されなかったことから、BLISTANCE[®]-HLTは低温高圧の水素ガス環境下で使用されるシール材に適していると言える。

上記の通り、BLISTANCE[®]-HLTは低温に曝される可能性のある高圧水素ガス環境下で、その能力を発揮する製品であるが、低温にならず、圧力も35MPa以下の中圧水素ガスや、2MPa以下の低圧水素ガスでの雰囲気下での使用には、オーバースペックとなるため、そのようなお客さまへ向けには、中圧水素ガス用のBLISTANCE[®]-HMPや、低圧水素ガス用のBLISTANCE[®]-HSTを推奨させていただく。

最後にBLISTANCE[®]-HLTの特性や試験の詳細については、バルカー技術誌 No.39 (2020年)にも掲載されているので、そちらも併せてご覧いただきたい。

3-2) BLISTANCE[®]-St シリーズ

BLISTANCE[®]-Stシリーズは、高温高圧蒸気環境下におけるプリスター耐性を有するシール材であり、現在のラインナップとしてはBLISTANCE[®]-StHTの1種類のみとなっている。

一般的に、空気雰囲気下における高温環境では、2元系ふっ素ゴム(FKM)をベースとしたシール材が用いられるが、雰囲気が水蒸気環境となると、一転して加水分解を起こし、機械的強度が低下することが知られている。

それに加え、高圧環境下で使用された場合、シール材内部に浸透・滞留した水蒸気が減圧時に膨張することで、プリスターを発生させるという事例が散見される。

実際に食品・飲料メーカーの設備に組み付けられているシール材は、そのような環境に曝されており、プリスターが問題視されることがある。

上記のような問題をお抱えのお客さまに向けて推奨させていただきたい製品が、BLISTANCE[®]-StHTである。本製品は一般的なビニリデンフロライド(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)から構成される2元系FKMとは異なる分子構造を持つ、テトラフルオロエチレンプロピレンゴム(FEPM)

をベースとし、その分子構造は耐水蒸気性や耐薬品性に優れていると言われている⁴⁾(Table2)。

Table2 FEPMと2元系FKMの分子構造

種類	分子構造
FEPM	$-(CF_2-CF_2)_p-(\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-CH_2)_q-$ <p style="text-align: center;">TFE Pr</p>
FKM (2元系)	$-(CF_2-CH_2)_p-(\overset{\text{CF}_3}{\text{C}}-CF_2)_q-$ <p style="text-align: center;">VDF HFP</p>

このFEPMをベース材料として、当社の配合技術を活用し開発された、BLISTANCE®-StHTの最大の特徴は、230℃の水蒸気環境下でも圧縮永久ひずみ率の値が従来のFEPMベースのシール材料よりも小さく、かつ機械的強度が向上していることにより、減圧時にプリスターが発生しないという点である。

従来150℃未満の水蒸気環境下においては、EPDMやHNBRをベースとしたシール材が使われることが多かったが、それ以上の温度でのシールは困難であったところを、大幅に上回る実力を示している。

実際に230℃の水蒸気環境下に圧縮状態で72h暴露し、急減圧させた圧縮永久ひずみ試験片の写真と200℃の水蒸気環境下に72h暴露した圧縮永久ひずみ率の実測値を掲載する(Figure6・Table3)。



BLISTANCE®-StHT

従来FEPM

Figure6 230℃蒸気中で72h圧縮した試験片の断面

Table3 BLISTANCE®-StHTと従来FEPMの圧縮永久ひずみ率比較

	BLISTANCE®-StHT	従来FEPM
圧縮永久ひずみ率(%) 200℃×72h 蒸気中	18	36

上記結果をより、BLISTANCE®-StHTは従来のFEPMではプリスターが発生していた環境下でも発生しておらず、更に蒸気環境下での圧縮永久ひずみ率も小さく良好である。

また本項の冒頭に示したようにFEPMは耐酸性・耐アルカリ性も良好である。そのためBLISTANCE®-StHTは水蒸

気に限らず、酸性・アルカリ性蒸気雰囲気下における長寿命化も期待出来るため、蒸気環境下でのプリスターや、高温環境下での酸・アルカリ性流体のシールに関する懸念や、お困りごとがあるお客さまはご使用を検討願いたい。

3-3) BLISTANCE®-Rf シリーズ

BLISTANCE®-Rfシリーズは、冷凍機油と混合させた冷媒を使用する環境下において、プリスター耐性を発揮するシール材であり、現在のラインアップとしては、BLISTANCE®-RfSTの1種類のみである。

一般的に冷媒(代替フロンを含むフルオロカーボン)が流体として使用される状況は、熱交換が行われる個所である。熱交換は気化熱により周囲から熱を奪う過程と、液化する際の熱放出を利用して行う。冷媒は圧力を負荷すると液体に、圧力を下げると気体に変化する性質を持つことから、熱交換時は頻繁に圧力変動を行い、冷媒が液体から気体、気体から液体へと状態変化させる必要がある。その結果、冷媒を扱う個所のシール材においても、プリスターの発生は散見される。

冷媒雰囲気下のシール材の選定の指標としては、圧力変動によるプリスター発生に耐えうる高い機械的強度を持つことが第一条件であるが、加えてシール材内部への流体浸透量を減らすために、冷媒や潤滑剤として用いられる冷凍機油に対して、親和性が低いことも重要である。

本項で紹介する、BLISTANCE®-RfSTはHNBRをベースにしたシール材であり、高い機械的強度を持ち、更に冷媒・冷凍機油(鉱油・合成油)に対しての親和性が低いシール材である。

実際に冷媒と冷凍機油を入れた圧力容器に、当社の従来HNBRとBLISTANCE®-RfSTを投入し、温度を上昇させ内圧を上げた状態で72h保持し、減圧後に圧力容器から取り出したサンプルの写真を以下に掲載する(Figure7)。



BLISTANCE®-RfST

従来HNBR

Figure7 冷媒浸漬試験後の試験片表面の比較

当社の従来HNBRではプリスターが発生しているが、同条件で冷媒雰囲気に暴露したBLISTANCE®-RfSTでは確認されなかった。

この事例からも、BLISTANCE®-RfSTは冷媒雰囲気下

での使用に適していると言える。

また冷凍機油の主成分がポリアルキレングリコールなどの、いわゆる合成油を用いる場合に関しては、3-1)で紹介したBLISTANCE[®]-Hシリーズ、中でもBLISTANCE[®]-HMPも推奨させていただきたい材料となる。

3-4) BLISTANCE[®]-Mu シリーズ

BLISTANCE[®]-Muシリーズは、ここまでで紹介した高圧水素ガス・高温蒸気・冷媒雰囲気のようなピンポイントな環境下でのプリスター耐性を持つシール材ではないが、いずれも

高い機械的強度を持つことから、ご使用の流体との相溶性に問題が無ければ、プリスター発生を抑制する製品であると考ええる。

現在ラインアップとしては全3種類をご用意しており、硬度70のHNBRベースのBLISTANCE[®]-MuST、硬度95のHNBRベースであるBLISTANCE[®]-MuHP、硬度90のFKMベースのBLISTANCE[®]-MuHTとなっている。

あらゆる環境において、最適なシール材をご使用いただけるよう、プリスター発生が懸念される場合には、BLISTANCE[®]-H・St・Rfシリーズと併せて検討願いたい。

4. BLISTANCE[®]シリーズ環境適合性・基本物性

まとめとして、本報で紹介したBLISTANCE[®]シリーズの環境適合性と基本物性をTable 4・5に掲載する。

Table4 BLISTANCE[®]シリーズ環境適合性一覧

主用途		高圧水素ガス環境			高圧水蒸気環境	冷媒環境	その他環境		
シリーズ名称		BLISTANCE [®] H Series			BLISTANCE [®] St Series	BLISTANCE [®] Rf Series	BLISTANCE [®] Mu Series		
製品名称		BLISTANCE [®] -HST	BLISTANCE [®] -HMP	BLISTANCE [®] -HLT	BLISTANCE [®] -SHT	BLISTANCE [®] -RfST	BLISTANCE [®] -MuST	BLISTANCE [®] -MuHP	BLISTANCE [®] -MuHT
材質		EPDM	EPDM	EPDM	FEPM	HNBR	HNBR	HNBR	FKM
呼び硬度 (HA)		70	80	90	90	80/85	70	95	90
サービス温度 (°C) ※最高と最低		-40~120	-40~130	-50~100	0~200	-20~120	-20~120	-15~120	-30~200
用途適合性	水素	高圧 (~95MPa)	×	×	◎	×	×	×	×
		中圧 (~35MPa)	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
		低圧 (~2MPa)	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	水蒸気	○	◎	△	◎	○	○	○	△
	天然ガス	×	×	×	○	◎	○	◎	◎
冷媒*	冷凍機油として鉱油	×	×	×	×	◎	○	◎	×
	冷凍機油として合成油	◎	◎	◎	×	○	△	○	×

*R134a, R245fa, R32, R400系, R1234系などの冷媒が該当

Table5 BLISTANCE[®]シリーズ基本物性一覧

主用途		高圧水素ガス環境			高圧水蒸気環境	冷媒環境	その他環境		
シリーズ名称		BLISTANCE [®] H Series			BLISTANCE [®] St Series	BLISTANCE [®] Rf Series	BLISTANCE [®] Mu Series		
製品名称		BLISTANCE [®] -HST	BLISTANCE [®] -HMP	BLISTANCE [®] -HLT	BLISTANCE [®] -SHT	BLISTANCE [®] -RfST	BLISTANCE [®] -MuST	BLISTANCE [®] -MuHP	BLISTANCE [®] -MuHT
材質		EPDM	EPDM	EPDM	FEPM	HNBR	HNBR	HNBR	FKM
常態物性 JIS K 6251 (JIS3号ダンベル)	硬度	-	75	80	93	90	80	73	94
	引張強度 MPa	-	17.1	22.4	14.3	26.9	21.9	30.6	28.8
	伸び	-	200	180	110	120	185	240	90
	100%引張応力 MPa	-	6.4	9.4	10.4	23.0	10.1	7.9	-
熱老化試験 JIS K 6257 (JIS3号ダンベル)	硬度変化	-	±0 ^{*4}	+1 ^{*4}	+2 ^{*4}	±0 ^{*6}	+3 ^{*5}	+3 ^{*5}	+1 ^{*5}
	引張強度変化率	-	+5 ^{*4}	-4 ^{*4}	+4 ^{*4}	-1 ^{*6}	+8 ^{*5}	+8 ^{*5}	+4 ^{*5}
	伸び変化率	-	+15 ^{*4}	-4 ^{*4}	-9 ^{*4}	±0 ^{*6}	-4 ^{*5}	-11 ^{*5}	-14 ^{*5}
圧縮永久ひずみ試験 JIS K 6262 (φ29.5 × 12.5)	圧縮永久ひずみ率	-	12 ^{*5}	7 ^{*5}	16 ^{*4}	20 ^{*6}	14 [*]	-13 ^{*5}	19 ^{*5}

*環境適合性・基本物性ともに参考であり、保証するデータではない。

5. 謝辞

BLISTANCE®シリーズの中でも、BLISTANCE®-HLTの開発にあたり、イハラサイエンス株式会社 開発統轄室の皆さまは、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。

6. おわりに

今回、BLISTANCE®シリーズは耐ブリスター性のあるシール材として紹介したが、そこには機械的強度が高いシール材という背景がある。そのためブリスターの発生を想定していない環境下においても、その特徴に着目し幅広く使用いただければ幸いである。

BLISTANCE®シリーズの拡充はもちろんのこと、それに限らずお客さま各位への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や既存材料の改良に努めていく所存である。

7. 参考文献

- 1) 中内 秀雄, エラストマーの劣化・寿命の考え方, マテリアルライフ6 [3], 113-124, (1994)
- 2) 圖師 浩文, 高圧ガス、高揮発性液体によるブリスタートラブルの原因と解決方法, バルカー技術誌 No.31, 17-21 (2016)
- 3) 西原 亮平, 高圧水素ガス用シール材料, バルカー技術誌 No.39, 16-20 (2020)
- 4) 圖師 浩文, 長寿命FEPM TOUGHUORO, バルカー技術誌 No.36, 25-28 (2019)

※「BLISTANCE」は(株)バルカーの登録商標です。

※「TOUGHUORO」は(株)バルカーの登録商標です。



西原 亮平

研究開発本部 商品開発部
エラストマーチーム