

BLISTANCE[®]シリーズ HLT IIの紹介

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。それら化石燃料は燃焼時に温室効果ガスの代表であるCO₂を排出することが、1985年にオーストリアで開催されたフィラハ会議以降、現在に至るまで長らくの間、問題視され続けている。その後1997年に定められた京都議定書の後継にあたるパリ協定が2015年に採択され、そこでは『世界的な平均気温上昇を産業革命以前に比べて2℃より十分低く保つとともに、1.5℃に抑える努力を追求すること』といった「2℃目標」と、『今世紀後半に温室効果ガスの人為的な発生源による排出量と吸収源による除去量との間の均衡を達成すること』といった「2050年カーボンニュートラル」の2つが世界共通の長期目標として掲げられた¹⁾。

上記目標を達成するため、水力や風力、バイオマスといった代替エネルギーの活用推進のための研究や開発が、それまで以上に盛んになった。その中の一つとして、水素をエネルギー源として活用した燃料電池技術が注目されている。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も期

待度が高いことがうかがえる²⁾。

更に日本に限らず、2016年10月に中国では、中国汽车工程学会より発表された「省エネルギー車と新エネルギー車の技術ロードマップ」の策定や、その後の商用車の普及、2020年6月にドイツの「国家水素戦略」の策定、2020年7月のEUにおける「水素戦略」の発表といった動きをみると、各国の「2℃目標」や「2050年カーボンニュートラル」を達成するための力の入れ具合や注目度合いは明らかである³⁾。

水素をエネルギーとして活用したアプリケーションの中でもポピュラーな例では「家庭用燃料電池」や「燃料電池自動車（FCV）・水素ステーション」が挙げられる。これらアプリケーションの中で、エラストマー製シール材に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。

課題について述べる前段として、水素ステーションから自動車へ充填する際の簡略図をFigure1に掲載する。

Figure1の中で、エラストマー製シール材にとって過酷な環境は多数存在している。

まず一つは水素がプレクーラーで-40℃まで冷却される点である。この冷却の過程が必要な理由としては、例えば水素ガスをプレクーリングなしで、ガス温20℃で車へ充填した場合、断熱圧縮熱の影響により、車載水素タンク内で120℃まで上

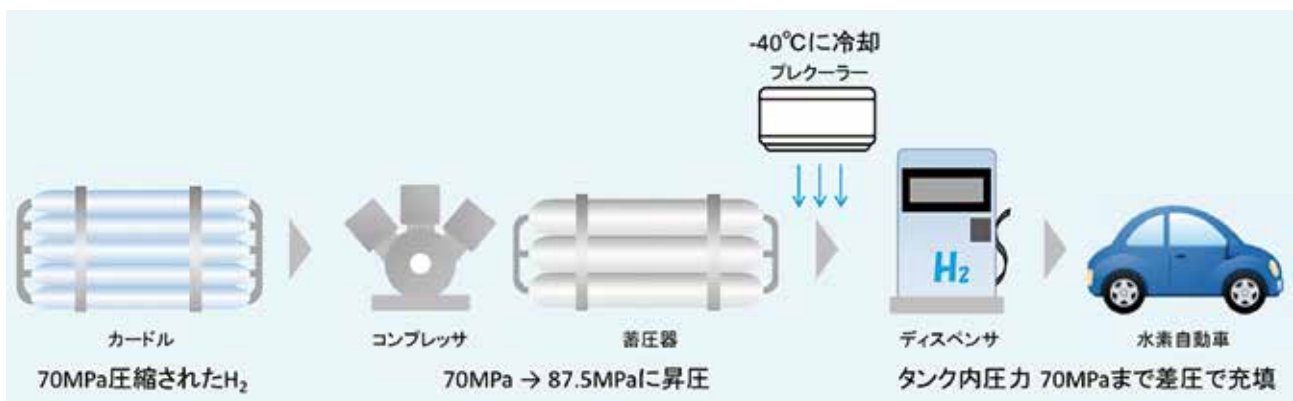


Figure1 水素ステーションでの自動車への水素充填 概略図

昇するとされている⁴⁾。水素タンクの素材は、強度上の関係から、現行のType IVではCFRPが採用されている。CFRPの耐熱温度は100℃程度であり、安全性を考慮すると最大85℃程度までに抑えることが望ましいと考えられている。このことから、ガス温20℃での充填では、車載タンクの破裂といった事故発生につながる可能性が非常に高くなる事が予想出来る。そのため、水素ガスをディスペンサへ流入する直前にプレクーラーで-40℃まで冷却し、車載水素タンクの内部が上昇しないように設計されている。

-40℃という環境下において、汎用エラストマー材料が曝された場合、分子の運動が制限され、ゴム弾性が消失することで、シール材としての機能を果たさなくなるといった問題が発生する。

二つ目に、大きな圧力変動が頻繁に発生する点が挙げられる。

水素ガスはFCVに充填される際、蓄圧機やディスペンサ内は87.5MPaといった高圧状態になる。またFCVのタンクへは、差圧を利用する事で70MPaまで充填される。その後ディスペンサや、それに付随しているカプラ周辺は高圧状態で保たれるわけではなく、大気圧環境下になると考えられる。

よって、ディスペンサ周辺に搭載されている、配管系の部材は87.5MPaから大気圧までの範囲内で加圧・減圧が頻繁に繰り返されることとなり、その部材にはエラストマー製シール材も含まれている。

そのような箇所では、プリスターと呼ばれる、エラストマー製シール材を内部から破壊する現象が発生することがある⁵⁾。

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・高圧で接触するとき、急激な圧力変動の影響で、流体がシール材内部に滞留したまま膨張することにより、内部や表面層に気泡や亀裂を生じさせる現象である (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、水素ガスが漏えいし、時には人命にかかわる災害に繋がりが得る。

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失われず、

かつ大きな圧力変動でもプリスターが発生しないという、2つの特性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、低温特性とプリスター耐性を両立させた、高圧水素ガス用EPDMシール材料として、BLISTANCE® (プリスタンス) -HLT IIを開発したので、本報にて紹介する。

2. BLISTANCE®-HLT IIの特徴

BLISTANCE®-HLT IIはバルカーテクノロジーニュース2020年夏号にてご紹介させていただいたBLISTANCE®-HLTと比較し、低温領域下での弾性回復率を改良しつつも、同等のプリスター耐性を有する製品である。本報にてこれらの特徴を記載する。

2-1) 低温特性

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。

評価用のサンプルは、厚さ2 mm ± 0.2のシート準備し、伸長部幅2 mm ± 0.2、長さ50 mm ± 0.2、つかみ部6.5 mm四方の専用の型で打ち抜いた試験片を用いた。

評価は①試験片をTR試験機のつかみ部に装着②50%伸長させてつかみ部を固定③-70℃のエタノール中で10 min 試験片を冷却④つかみ具の固定を解除したのち、1℃/minで温度上昇させるといった手順で実施する (Figure3)。

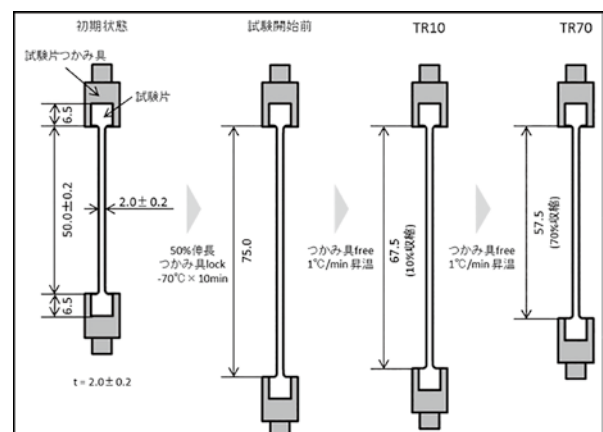


Figure3 TR試験 模式図

雰囲気温度 (= 試験片温度)の上昇に伴いゴム弾性を取り戻すため、試験片は徐々に収縮する。その収縮率を2℃昇温するごとにプロットし、材料の低温特性の評価を行う。

中でも、JIS K 6261-4では、収縮率が10・30・50・70%になったときの温度をTR10・TR30・TR50・TR70として表

記し、その数値も併せて記録をする (Figure4)。

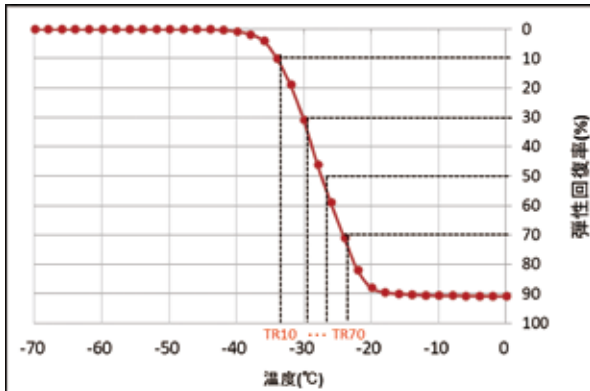


Figure4 温度-弾性回復率曲線の例

TR 試験の結果は、収縮率 = ゴム弾性の回復と見なし、TR 値 (特に TR10) の数値が低いほど、低温環境下でもシールが可能な材料であり、TR10とTR70の温度差が小さいほど、ゴム弾性の回復が早い材料であるという判断をする。

使用される雰囲気温度や圧力、流体といった要素に大きく左右されるところではあるが、一般的に TR 試験の結果より得られた 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ことが多い。しかし、本報で紹介する BLISTANCE[®]-HLT II の使用想定環境下は、約 90 MPa と非常に高圧であるため、TR10 = -40°C 前後では -40°C の水素ガスをシールするに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 II は TR10 = -57°C という値を示し、汎用 EPDM H0970 の TR10 = -43°C という数値と比較すると明らかに良い低温特性を有している。更に、2020 年度に上市した、同じく高圧水素ガス用エラストマーシール材で、低温特性に特別優れた BLISTANCE[®]-HLT の TR10 = -51°C という数値よりもさらに優れている。また TR10 以降の弾性回復の速さは BLISTANCE[®]-HLT と比較して緩やかではあるが、弾性回復率が約 60% となる -41°C までは BLISTANCE[®]-HLT II に優位性があり、以降も同程度の低温特性を有する材料である事が確認された (Figure5・Table1)。

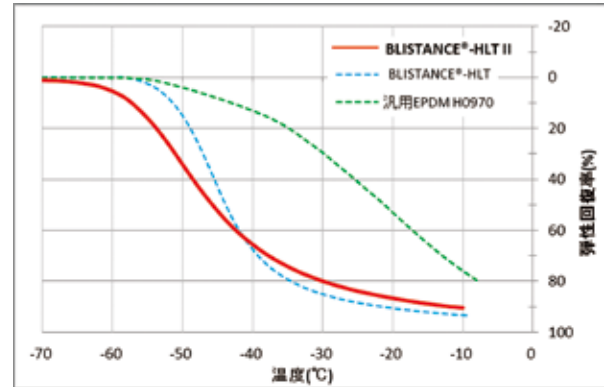


Figure5 BLISTANCE[®] -HLT II TR 試験結果 (グラフ)

Table1 BLISTANCE[®]-HLT II TR 値比較

	BLISTANCE [®] -HLT II	BLISTANCE [®] -HLT	汎用 EPDM H0970
TR10 (°C)	-57	-51	-43
TR30 (°C)	-51	-47	-30
TR50 (°C)	-46	-44	-21
TR70 (°C)	-38	-39	-13
-40°C 時の収縮率 (%)	66	67	13

2-2) 機械的特性

BLISTANCE[®]-HLT II と、比較のため BLISTANCE[®]-HLT の常態物性、及び 120°C での空気老化試験、圧縮永久ひずみ率の測定結果を Table2 に示す。

試験はそれぞれ JIS の測定方法に準用した試験を実施しており、対応する JIS の規格番号も併せて表中に記載する。

また表中の数値は、実測値であり、規格値とは異なる旨をご了承いただきたい。

Table2 BLISTANCE[®]-HLT II 機械的特性

			BLISTANCE [®] -HLT II	BLISTANCE [®] -HLT
常態物性 JIS K 6251 ^{※1}	硬度	-	90	93
	引張強度	MPa	13.0	14.3
	伸び	%	100	110
引裂試験 JIS K 6252 ^{※2}	100% 引張応力	MPa	13.0	10.4
	引裂強度	N/mm	31.1	42.0
空気老化試験 (120°C×72h) JIS K 6257 ^{※1}	硬度変化	-	±0	+2
	引張強度変化率	%	-11	+4
	伸び変化率	%	-15	-9
圧縮永久ひずみ試験 (120°C×72h) JIS K 6262 ^{※3}		%	8	16

※1 JIS ダンベル状3号形試験片を使用 ※2 JIS アンクル形試験片を使用
※3 JIS 大型試験片 (φ290 × H125) を使用

前表からBLISTANCE®-HLT IIはBLISTANCE®-HLTと比較しても遜色なく、低温特性だけでなく、圧縮永久ひずみ率も向上していることが分かる

2-3) 水素暴露試験







BLISTANCE®-HLT IIのOリングを、実機模擬評価として継手に組み込み行う、高圧水素ガス圧力サイクル試験の実施前に、プリスター耐性を確認する試験を行った。試験方法は、高圧容器中にOリングなどの試験片を投入し、30℃ 90MPaの条件で水素ガスに24h暴露し、その後急減圧させる。減圧後のサンプル外観や断面のプリスターの有無を確認することで、材料のプリスター耐性を評価した。当社ではこの試験を水素暴露試験と呼んでおり、本試験は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)にて実施した。

以下、試験条件及び試験後の試験片の表面・断面状態の写真を掲載する(Table3・4)。

Table3 水素暴露試験 試験条件

項目	条件
圧力	90MPa
温度	30℃
保持時間	24h
減圧速度	大気圧まで10秒未満
試験片寸法	AS568-214 (φ3.53×24.99)

Table4 水素暴露試験後 Oリングの表面・断面

	BLISTANCE®-HLT II	試作品 1	試作品 2
表面			
断面			

また今回比較評価として、BLISTANCE®-HLT IIの配合内容をベースとし、添加量を変え、物性を調整した試作品2つの評価結果も併せて掲載する。

暴露試験後のサンプルを確認したところ、試作品1・2は共に少なくとも断面を見るとプリスターの発生が確認されたが、BLISTANCE®-HLT IIでは、確認されなかった。

以上の結果から、高圧水素ガスが急減圧されるといった状況における、BLISTANCE®-HLT IIのプリスター耐性の高さが確認された。

2-4) 高圧水素ガス圧力サイクル試験

2-3)で行ったプリスター耐性の評価に加え、同じくHyTReCにて実機模擬評価として、継手に組み込んだ状態での高圧水素ガス圧力サイクル試験を実施した。

本試験では、高温 90℃、低温-40℃の環境下において、95MPaの水素ガスの圧力負荷・急減圧を繰り返し行い、規定の圧力負荷回数までの間、漏れの発生がないこと、そして試験後のOリングの状態(プリスターの発生が無い)を確認した。

圧力負荷のサイクル数は、よりプリスターが発生しやすいと考えられている90℃の条件で11,250サイクル⁶⁾、-40℃の条件で6,600サイクル実施した。下表に試験条件、及び継手を組み込んだ試験機と継手の写真を掲載する(Table5・Figure6)。

Table5 高圧水素ガス圧力サイクル試験 試験条件^{*1}

		高温	低温
温度(℃)		90	-40
圧力(MPa)		大気圧 ⇄ 95	
サイクル条件	サイクル数(回)	11,250	6,600
	昇圧時間(s)	7	
	保持時間(s)	1	
	減圧時間(s)	1	

※1 高温サイクル試験から低温のサイクル試験の間に、Oリングの取り換えは行っていない。

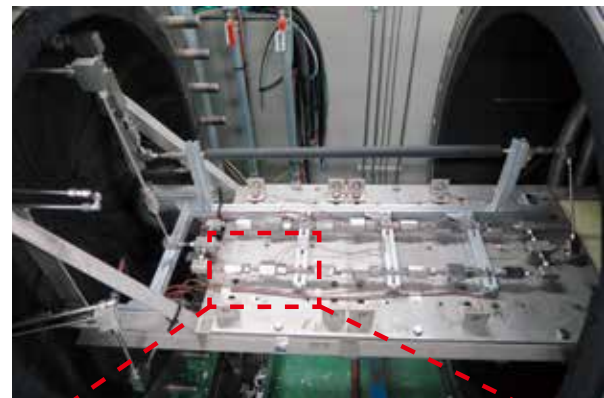


Figure6 高圧水素ガス圧力サイクル試験 試験機・継手外観

次に高圧水素ガス圧力サイクル試験の高温側・低温側それぞれの規定サイクル数付近の圧力波形を掲載する (Figure7・8)。

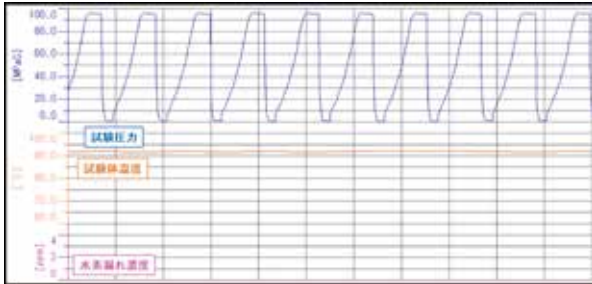


Figure7 90°C 95MPa 11,250 サイクル付近の波形

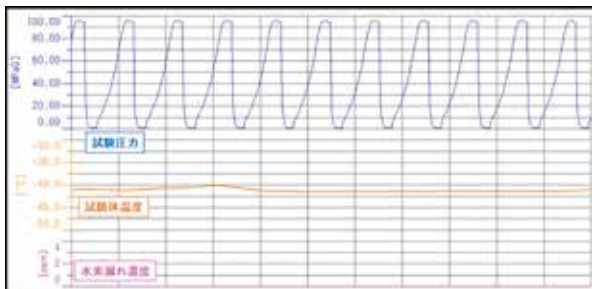


Figure8 -40°C 95MPa 6,600 サイクル付近の波形

また、試験に際して継手や試験機には、水素ガスの漏えい箇所を明確にするために検知テープを貼っていた。Figure 9に試験後の該当箇所の写真を掲載する。



Figure9 試験後の継手と水素ガス検知テープの状態

上のチャートと写真より、BLISTANCE®-HLT IIは95MPa 90°C 11,250 サイクル、95MPa -40°C 6,600 サイクルの条件において、水素ガスをシールすることが出来る材料であることが確認された。

最後に、継手に組み込んだOリングの試験後の表面、及び断面を以下に掲載する (Table6)。

Table6 高圧水素ガス圧力サイクル試験後のサンプル

	シール面	内径	断面
新品			
サイクル試験後品			

以上、高圧水素ガス圧力サイクル試験の結果より、BLISTANCE®-HLT IIは水素市場での要求仕様である、温度-40~90°C、圧力 87.5 MPa (大気圧までの急減圧有) の環境下で使用するシール材に適した製品であることが確認された。

ただし注意していただきたい点としては、得られた試験結果は用いた継手の設計も重要なファクターであり、最適に設計された継手と、このBLISTANCE®-HLT IIのOリングを併用することで、ユーザー各位に問題なく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、ご使用の際は一度ユーザー各位の実機 (または類する設備) でBLISTANCE®-HLT IIが性能上問題無いという点を確認していただくことが必須である旨は、ご了承ください。

2-5) 製品形状

BLISTANCE®-HLT II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。

3. BLISTANCE®-HLT IIの用途

BLISTANCE®-HLT II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用可能と考える。

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

水素以外のガスで、圧力変動の激しい部位のシール

4. 謝辞

高圧水素ガス用シール材料 BLISTANCE®-HLT IIの開発に当たっては、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、深謝の意を表する。

5. おわりに

今回ご紹介させていただいたBLISTANCE®-HLT II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考える。

水素市場向けのシール製品に限定した話ではなく、様々な市場において、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、既存材料の改良に勤めていく所存である。



西原 亮平
研究開発本部

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) 経済産業省 試験エネルギー庁:水素社会実現に向けた経済産業省の取組,(2020)
- 4) 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)
- 5) 圖師 浩文:バルカー技術誌, No.31, 17-20 (2016)
- 6) 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)バルカーの登録商標です。