

BLISTANCE[®]シリーズ -60℃対応品の紹介

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、中国汽車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高いと考えられる³⁾。

水素をエネルギー源として活用したアプリケーションの中で、ポピュラーな例としては「家庭用燃料電池」や「燃料電池自動車(FCV)・水素ステーション」が挙げられる。中でもFCVや水素ステーションでは、温度が-40~85℃、圧力が

87.5MPaと高圧かつ大気圧までの急減圧が発生するとされており、低温環境におけるエラストマーシール材の弾性消失や、後に説明するプリスターと呼ばれるシール材を物理的に破壊する現象の発生の懸念があり、汎用的なエラストマーシール材には非常に厳しい環境であると考えられている。

先述の環境下については、バルカーテクノロジーニュース2020年夏号、2022年夏号にてご紹介させていただいたBLISTANCE[®]-HLT(プリスタンス エイチエルティー)と、その改良製品であるHLT II(エイチエルティーツー)が-40℃及び90℃の温度環境下において、95MPaの高圧水素ガスを計1万回以上繰り返し圧力負荷させても、シール性能を維持し、試験後のシール材にプリスターが発生しないという結果を示し、現行提示されている水素市場の要求を十分に満たす性能を有している旨を掲載した。

しかし現在進行形で発展し続ける水素市場としての要求は今後一層厳しくなる可能性を考慮し、新たに-40℃を大きく下回る-60℃の環境でも弾性を有し、かつ高圧水素ガスを急減圧させた場合においてもプリスターが発生しないという特性を持つエラストマーシール材を開発したため、本報にて紹介する。

また、製品を紹介する前段として、プリスターと呼ばれる現象について、簡単に説明する⁴⁾。

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(Figure1)。



Figure1 プリスターが発生したOリング

水素は分子のサイズが小さいことから、エラストマーシール材を構成する分子鎖の間を通過しやすく、更に補強・充填材として一般的に用いられるカーボンブラックは、表面に水素が吸着しやすいという特徴があるため、高圧水素ガスが流体として用いられる場合、シール材中に貯蔵される水素ガス量が多くなり、このプリスターと呼ばれる現象が発生しやすいとされている。

機器中に組み込まれるシール材で、プリスターが発生した場合、水素ガスが漏えいしてしまい、時には人命にかかわる災害に繋がることも考えられる。

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-60℃という極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つの特性を併せ持ったエラストマーシール材料の開発に着手した。

その結果、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、高圧水素ガス用シリコンゴムシールとして、BLISTANCE®-HULT (プリスター ス エイチユーエルティー)を開発した。

2. BLISTANCE®-HULTの特徴

BLISTANCE®-HULTは、バルカーテクノロジーニュース2022年夏号にて紹介した-40～90℃環境下の高圧水素ガス環境での使用に適したBLISTANCE®-HLT IIと比較し、-40℃以下の温度領域で優れた弾性回復率を持ち、高圧水素ガスを急減圧させた場合でも、プリスターが発生しない製品である。

以降、本製品の特徴を記載する。

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2mm±0.2のシート準備し、伸長部幅2mm±0.2、長さ50mm±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。

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10min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(Figure2)。

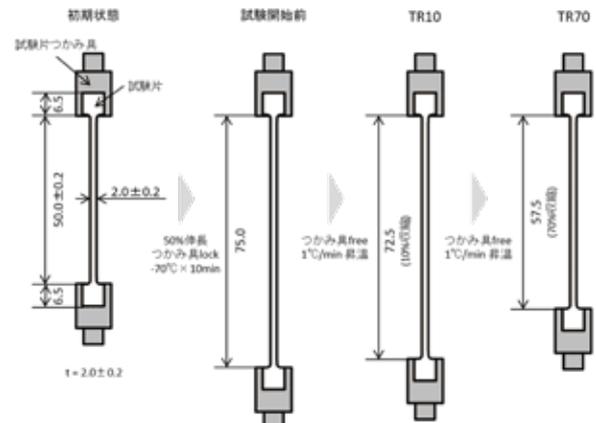


Figure2 TR試験 概略図

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(Figure3)。

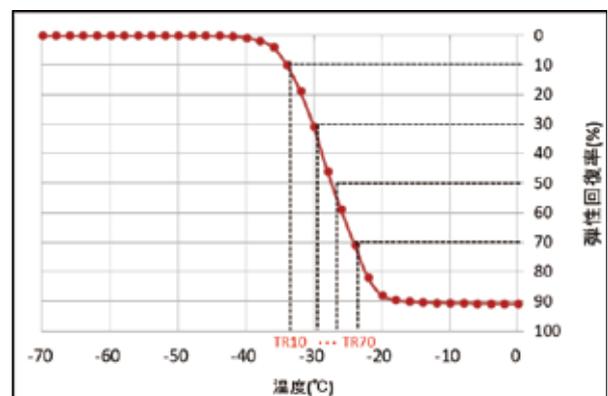


Figure3 温度-弾性回復率曲線の例

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。

使用される雰囲気の温度や圧力、流体といった要素に大きく左右されるころではあるが、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®-HULTの使用想定環境下は、最大で約90 MPaと非常に高圧であるため、TR10 = -60℃前後では-60℃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®-HULTはTR10～TR40

が-70℃を下回り、TR試験機では測定出来ないという結果を示している。更にはTR50=-61℃と圧倒的な低温特性を有していることを示し、この結果は当社汎用シリコーンゴムはもちろんのこと、-40℃の高圧水素ガス環境下での使用に適したBLISTANCE®-HLT IIのTR50=-46℃という数値と比較しても良好な低温特性を有している(Figure4・Table1)。

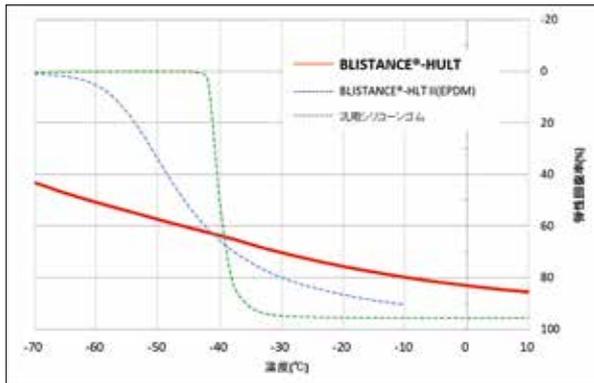


Figure4 BLISTANCE®-HULT TR試験結果(グラフ)

Table1 BLISTANCE®-HULT TR値比較

	BLISTANCE®-HULT	BLISTANCE®-HLT II	汎用シリコーンゴム
TR10 (°C)	測定不能	-57	-41
TR30 (°C)	測定不能	-51	-40
TR50 (°C)	-61	-46	-40
TR70 (°C)	-31	-38	-40
-60℃時の弾性回復率(%)	51	5	0

2-2) 機械的特性

BLISTANCE®-HULTの常態物性、及び150℃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いる。

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®-HULT 機械的特性

			BLISTANCE®-HULT
常態物性 JIS K 6251 *1	硬度	ShoreA	82
	引張強度	MPa	5.9
	伸び	%	260
	100%引張応力	MPa	3.2
空気老化試験 (150℃×72h) JIS K 6257 *1	硬度変化	point	+1
	引張強度変化率	%	+4
	伸び変化率	%	±0
圧縮永久ひずみ試験 (150℃×72h) JIS K6262 *2		%	19

*1 JIS 3号ダンベル型試験片を使用 *2 JIS 大型試験片(φ29.5×H 12.5)を使用

2-3) 水素暴露試験

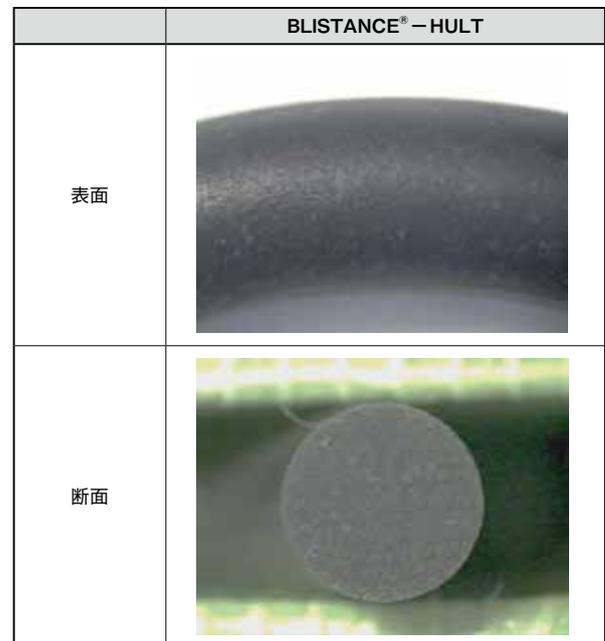
BLISTANCE®-HULTのOリングを用い、プリスター耐性を確認する試験を実施した。試験方法は、高压容器中にOリングなどの試験片を投入し、30℃ 90MPaの条件で水素ガスに24h暴露した後に急減圧させる。減圧後のサンプル外観や断面のプリスターの有無を確認することで、材料のプリスター耐性を評価した。当社ではこの試験を水素暴露試験と呼び、本試験は公益財団法人 水素エネルギー製品研究試験センター (以下HyTReC)にて実施した。

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



暴露試験後のサンプルを確認したところ、BLISTANCE®-HULTの表面及び断面にはプリスターは確認されなかった。

この結果から、90MPaもの高圧水素ガスが急減圧されるといった過酷な状況における、BLISTANCE®-HULTのプリスター耐性が優れていることが確認された。

以上の一連の結果から、BLISTANCE[®]-HULTは優れた低温特性及び、プリスター耐性を有していることが確認された。

しかし、実使用環境下においては、機械設計・使用条件というシール材以外にも重要なファクターが存在しているため、ご興味をお持ちいただいたユーザー各位におかれましては、一度実機(または類する設備)においてBLISTANCE[®]-HULTの性能を確認していただくことが必須である旨は、ご了承いただきたい。

2-4) 製品形状

BLISTANCE[®]-HULTは、Oリング(No.5640)以外にも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[®]-HULTの用途

BLISTANCE[®]-HULTは-60℃の高圧水素ガス用途を目指して開発されたシール材であるが、低温特性に優れた製品であるため、チラーのような冷却装置や冷凍機といった、シール材が極低温に曝させる装置でも使用可能と考える。

その他、上記装置以外でも低温環境下で使用するシール材の選定にお困りの際には、候補の一つとしていただきたい。

4. おわりに

今回ご紹介させていただいたBLISTANCE[®]-HULTは、現行の水素市場の要求下限温度である-40℃を下回る温度環境においてもご使用いただけるように開発を行った製品である。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であると考ええる。

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、既存材料の改良に努めていく所存である。

5. 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) 圖師 浩文:バルカー技術誌, No.31, 17-20 (2016)

※BLISTANCEは(株)バルカーの登録商標です。

No.44



西原 亮平
H&S事業本部
商品開発部
エラストマーチーム