

BLISTANCE[®]-HLT II

機能性向上品の紹介

1. はじめに

地球温暖化は、1985年10月に開催されたフィラハ会議にて、地球温暖化の予想とその影響の大きさが警告されて以降、現在に至るまで国際的に注目されている問題である。

地球温暖化の要因は、温室効果ガス濃度の増加と以前より言われているが、2000年代前半頃までは、直接的な影響について、疑う余地があったとされている。しかし2021年に「気候変動に関する政府間パネル(通称:ICPP)」から提出された第6次評価報告書では、「人間の影響が大気、海洋、陸域を温暖化させてきたことに疑う余地がありません」という表現が記されたことで、温室効果ガス濃度の増加が、地球温暖化の進行に直結していることが明確になった¹⁾。

温室効果ガス排出量の増加に対し、このまま対策を講じなかった場合、最悪のシナリオでは、2100年の世界平均気温の予想値は産業革命以前の1850年から1900年の気温を基準とし、+5.7℃になるとされている。また、直近2020年頃の世界平均気温の上昇値は+1.0℃程度と言われている。このことと昨今の日本の夏季の猛暑と併せて考えた場合、「世界平均気温が+5.7℃」になるとされることの深刻さは、想像に難くないと思われる。

そこで、この+5.7℃という最悪のシナリオを回避するためにパリ協定が2015年に採択された。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」の二つが世界共通の長期目標として掲げられた²⁾。

次にここまで明記していなかったが、温室効果ガスの例として、最もよく知られているものとしては「二酸化炭素(CO₂)」、次いで「メタン」・「一酸化二窒素」などが挙げられる。中でもCO₂は温室効果ガス排出量の内75%程を占めるとされ、CO₂排出量の抑制≒地球温暖化の抑制となると考えら

れる。更にCO₂が排出される要因の約90%は、発電時や自動車のエンジンを動かす際の、「化石燃料の燃焼」が由来とされている³⁾。

そこで、化石燃料を用いることなくエネルギーを得ることが出来る、風力・水力・バイオマスなどの代替エネルギーの利活用に関する研究や開発が盛んとなり、その内の一つである水素は、「グリーン成長戦略における14の重点分野」にも挙げられている点からも、注目度の高いエネルギー源であるということが伺える⁴⁾。

その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一例としては、「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使用されるエラストマー性シール材に焦点を当てた際の課題は、過去に発行されたバルカーテクノロジーニュース No.39(2020年)、No.43(2022年)にも掲載しているため、詳細は割愛させていただくが、一般産業用途よりも過酷な環境下で用いられることに起因している。その環境を簡単に記載すると、①-40℃という非常に低い温度環境下に曝される点、②大気圧と87.5MPaという超高压環境の加減圧が頻繁に行われるという二点である。

①のような低温環境下では、汎用エラストマーシール材はガラス転移点以下の温度となり、ゴム弾性を失い、樹脂に近い状態となる。そうすると、外力により変形することで、生じるはずのセルフシール効果が発現せず、シール不良に至る。

また②のような、超高压状態から急減圧が行われた場合、高压時に内部に浸透した流体が、減圧時に体積膨張を起こし、シール材も体積膨張させることで、内部より破壊するプリスター現象⁵⁾が発生し、こちらもシール不良に繋がる(Figure1)。



Figure1 プリスターが発生したOリングの外観・断面

当社からは2023年度に、水素市場向けに低温環境や超高圧から急減圧が生じる環境でも使用可能な、高圧水素ガス向けEPDM系エラストマーシール製品「BLISTANCE®-HLT II」を上市したが、お客様での評価の中で、プリスターとは異なる亀裂が発生し、シール不良が生じる事例が散見された。

お客様で実施いただいた評価であるため、詳細は伏せるが、評価で共通する内容は、「円筒面シールでの使用」という点である。円筒面シールでは、平面シールとは異なり、静的シールであっても、加減圧に伴いシール材の位置が僅かに変化し、摺動方向(場合によっては捻じれ方向)の力が加わることが考えられる。そのような力が加わることで、小さな傷が生じた場合、急減圧時に生じるシール材の体積膨張によって、亀裂が広がり、シール不良に至ったと推測している。

そこで、今回上記の問題を解決すべく、BLISTANCE®-HLT IIにマイナー改良を施し、機能性の向上を試みた。改良の詳細は当社独自技術の部分になるため、本報に記載することは出来ないが、低温特性・耐プリスター耐性といった、従来のBLISTANCE®-HLT IIの良さを損なうことなく、改良を加えているため、今までご使用いただいていたお客様にはそのままに、加えて過去にお試しいただいたお客様に対しては再度評価をご検討いただくためにも、本報にて紹介をする。

2. BLISTANCE®-HLT II 機能性向上品の特徴

BLISTANCE®-HLT II 機能性向上品(以下、分かり良くするため、「改良品」と表記)の特徴を本報では記載する。少なくとも従来品から劣る所が無いという点を示すため、従来品や必要に応じて汎用エラストマーシール製品と比較する形で紹介をする。

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。

評価用試料は、厚さ $2\text{mm} \pm 0.2$ のシートから、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。

評価の手順としては、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°C 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、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で温度上昇させるといった手順で実施する(Figure2)。

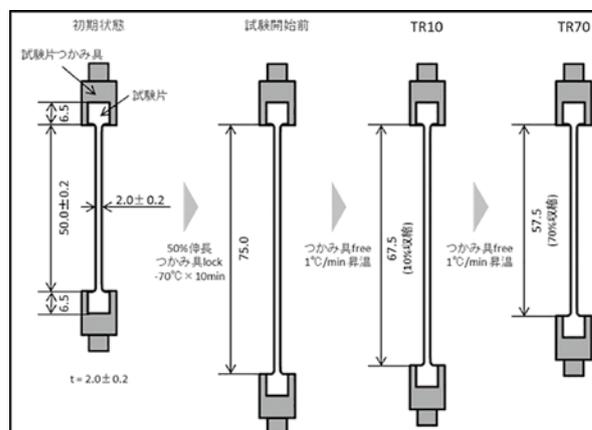


Figure2 TR試験 概略図

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°C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)。

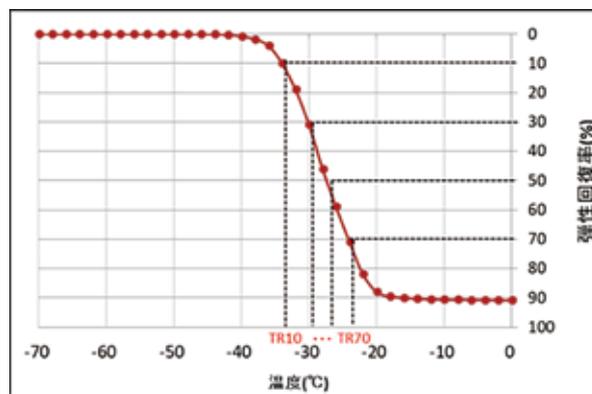


Figure3 TR試験で得られる、温度-弾性回復率曲線の例

TR試験の結果は、弾性回復率=ゴム弾性を有している状態と見なし、TR値(特にTR10)の数値が低いほど、低温環境下でも使用可能な材料であり、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った判断をする。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点ではあるが、一般産業用途での使用時には、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ことが多い。しかし、水素の市場では87.5MPaという超高圧環境下での使用もあるため、TR10の数値を使用限界とするには性能不足になる。

しかし、BLISTANCE®-HLT IIはFigure4やTable1に示す通り、改良品・従来品、いずれもTR10の値が -57°C であり、改良品に関しては、 -40°C であっても弾性回復率が

70%と、かなりのゴム弾性を取り戻していることが確認出来る。また、汎用EPDMの結果と比較すると、この数値が圧倒的であることは明らかである。

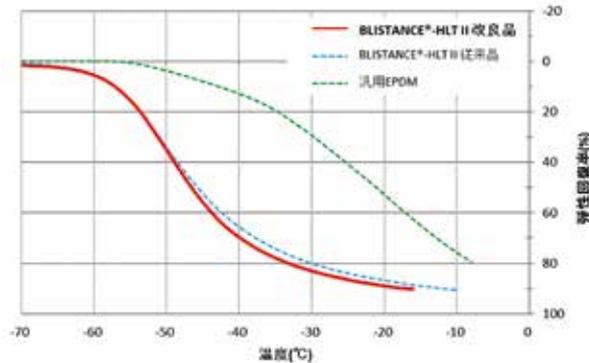


Figure4 TR試験 測定結果

Table1 TR値の比較

	改良品	従来品	汎用EPDM
TR10 (°C)	-57	-57	-43
TR30 (°C)	-51	-51	-30
TR50 (°C)	-47	-46	-21
TR70 (°C)	-40	-38	-13

次に改良品・従来品の常態物性、及び120℃での空気老化試験、圧縮永久ひずみ試験の測定結果を、比較をする形で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の規格番号は、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ください。

Table2 改良品・従来品の機械的的特性の比較

		改良品	従来品
常態物性 JIS K 6251 ^{*1}	硬度	—	90
	引張強度	MPa	14.6
	伸び	%	105
	100%引張応力	MPa	13.5
引裂試験 JIS K 6252 ^{*2}	引裂強度	N/mm	32.5
空気老化試験 (120℃×72h) JIS K 6257 ^{*1}	硬度変化	—	+1
	引張強度変化率	%	+6
	伸び変化率	%	±0
圧縮永久歪試験 (120℃×72h) JIS K6262 ^{*3}		%	8

※1 JISダンベル状3号形を使用

※2 JISアングル型試験片を使用

※3 JIS大型試験片(φ29.5×H12.5)を使用

上表に示す通り、改良品は従来品と同等、もしくは向上していることが確認された。

2-2) 高圧水素暴露試験

BLISTANCE®-HLT IIのOリングを、実機模擬評価の事前評価として、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。減圧後のサンプルの外観や断面のプリスターの有無を確認した。当社ではこの試験を高圧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。

次のTable3に試験条件、Table4に新品と試験後品のOリングの表面・断面状態の写真を掲載する。

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10sec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

	未使用品	試験後品
表面		
断面		

試験後のOリングは表面・断面にクラックが確認されなかったことから、改良品は優れたプリスター耐性を有していることが確認された。

2-3) 高圧水素ガス圧力サイクル試験

2-2)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(プリスター発生の有無)を確認した。

圧力負荷のサイクル数は、よりブリストア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、-40℃の条件で6,600サイクル実施した。Table5に試験条件をまとめ掲載する。

Table5 高圧水素ガス圧力サイクル試験 試験条件^{*1}

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

※1 高温サイクル試験・低温サイクル試験の間でOリングの取り換えはしていない。

次に、高圧水素ガス圧力サイクル試験の、90℃で実施した試験、-40℃で実施した試験の規定サイクル数付近の圧力波形をFigure5・6に掲載する。

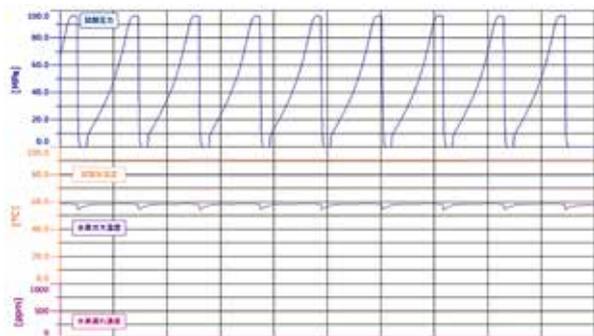


Figure5 90℃ 95MPa 11,250サイクル付近の波形

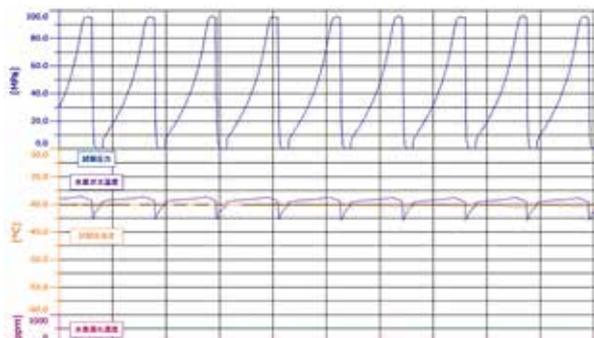


Figure6 -40℃ 95MPa 6,600サイクル付近の波形

上のチャートより、BLISTANCE[®]-HLT IIは95MPa 90℃ 11,250サイクル、95MPa -40℃ 6,600サイクルの条件において、水素ガスをシール可能な材料であることが確認された。

次に、継手に組み込んだOリングの試験後のシール面、内径、及び断面をTable6に掲載する。

Table6 高圧水素ガス圧力サイクル試験後のサンプル

	未使用品	試験後品
シール面		
内径		
断面		

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℃、圧力：87.5MPa（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、ご使用の際は一度実機（または類する設備・条件）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、ご了承いただきたい。

2-4) 円筒面シール評価 水圧サイクル試験

「1.はじめに」の末尾にも記載したが、BLISTANCE[®]-HLT IIの機能性向上品を開発した目的としては、円筒面シールでの使用可能な製品とすることである。

そこで、流体は水素ではなく水ではあるが、円筒面シールでの評価を実施した。減圧時の膨張はなくとも、試験後の従来品と改良品のOリングで、外観上に差があることが確認できれば、亀裂発生の起点の生じやすさの指標になると考え、本試験を実施した。

試験条件はTable7の通りであり、改良品と従来品いずれも同一の条件で試験を実施した。

Table7 水圧サイクル試験条件

項目	内容
試験機器	サーボバルサー
Oリング呼び寸法	P-11
流体	イオン交換水
試験圧力	大気圧 ⇄ 約90MPa
試験温度	室温
圧力サイクル数	25,000回
サイクル速度	1回/sec

試験後の現品の外観は、デジタルマイクロスコープを用いて確認した。ここでは内径側のBURの隙間にはみ出したことによる傷は避けられないものとして無視し、その点以外の個所で傷などのクラックの起点となる可能性のある個所の発生の有無に注目した。確認結果をTable8に掲載する。

結果、改良品は内径側のはみ出し以外に損傷は確認されなかった。一方、従来品は、軽微ではあるが外径側に傷の発生が確認された。この傷自体は、亀裂と呼べる程ではないため、従来品を円筒面シールで使用した際に生じた亀裂と、直接関係していると断定出来ないが、高圧水素ガスが急減圧された時に生じる体積膨張により、内部や周方向へ広がることで、クラックとなる可能性は否定出来ないと考え。

この結果から、改良品は従来品よりも、円筒面シールで使用するに適した材料である可能性が高いと判断した。

Table8 水圧試験後のOリングの外観・断面

	改良品	従来品
俯瞰面A		
俯瞰面B		
内径側		
外径側		
断面 ※従来品 外径側 赤四角部拡大		

3. 謝辞

高圧水素ガス用シール材料 BLISTANCE®-HLT IIの機能性向上品の開発に当たり、イハラサイエンス株式会社開発統轄室の皆様には、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。

4. おわりに

今回、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。

5. 参考文献

- 1) 文部科学省・気象庁:IPCC(気候変動に関する政府間パネル)第6次評価報告書(AR6)第1作業部会(WG1)報告書「気候変動2021 自然科学的根拠」解説資料 基礎編,(2021)
- 2) 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)
- 3) 国際連合広報センター,(n.d.),気候変動の原因,国際連合広報センター,https://www.unic.or.jp/activities/economic_social_development/sustainable_development/climate_change_un/climate_change-causes/, (参照:2025年11月10日)
- 4) 経済産業省:グリーン成長戦略(概要),(2021)
- 5) 圖師 浩文:バルカー技術誌, No.31,17-20,(2016)



※BLISTANCEは(株)バルカーの商標または登録商標です。

西原 亮平

H&S事業本部
商品企画開発部
エラストマーチーム