

# 高圧水素用Oリングの開発を目指して ～フッ素ゴムにおける配合と耐水素性の評価～

木村 太郎\*1 野見山 加寿子\*2 蓮尾 東海\*1 浦川 稔寛\*1 内山 直行\*3 齋田 真吾\*3 中西 太郎\*1

## Aiming at Development of O-ring for High-pressure Hydrogen -Durability of Fluoro-rubber O-rings under High Pressure Hydrogen-

Taro Kimura, Kazuko Nomiyama, Haruumi Hasuo, Toshihiro Urakawa, Naoyuki Uchiyama, Shingo Saita and  
Taro Nakanishi

近年、水素ステーションの建設が国の施策として推進されている。この実現のためには、高圧水素に対応した高耐久、高信頼性シール材の開発が不可欠である。本文では、昇圧機のような高温環境下で使用する高圧水素用Oリングを開発するために、フッ素ゴムについての評価検討を行った。様々な配合のフッ素ゴムについて高圧水素曝露試験や高圧水素圧力サイクル試験を行ったところ、添加するカーボンブラックの粒径や量によって水素体積膨張率や耐摩耗性が大きく異なることが明らかとなり、高温用高圧水素用Oリングの開発における指標を得ることが出来た。

### 1 はじめに

低炭素社会の実現を目指して、水素をエネルギー媒体とした燃料電池自動車の普及、水素ステーションの建設が国の施策として推進されている<sup>1)</sup>。しかし、水素ステーションの建設、運用にはガソリンスタンドの数倍の費用が掛かることが課題とされ、採算をとるための多角的なコストダウンが求められている。

その一環として、高耐久性、高信頼性を有する高圧水素用のシール材（Oリング）の開発が求められている。水素ステーションにおいてOリングは配管のつなぎ目やバルブなど、多くの箇所で使用されているが、超高圧（90 MPa）、過酷な使用温度域、摺動などによる激しい摩耗、といった厳しい環境であるため通常のOリングではすぐに劣化して漏れや破損を起こすことが知られている<sup>2)</sup>。このような現状を鑑みて、著者らはH27年度より県内ゴム製造企業と連携して高圧水素用Oリングの開発に取り組んでいる<sup>3,4)</sup>。その結果、①高圧水素暴露においても体積膨張がほとんど起こらない低膨張ゴム配合設計、②温度特性に優れた高信頼性シール性能、③高圧や摺動に耐える高耐摩耗性に関する独自技術を確立し、高耐久で高信頼性を有するOリングの開発に成功しつつある。

本文では、昇圧機等耐熱性が求められる環境（室温～180℃）でも使用可能なフッ素ゴムについて評価を

行った。様々な配合のフッ素ゴムを系統的に試作し、配合と耐水素特性との相関について検討を行った。また、高圧水素圧力サイクル試験を実施し、配合と耐摩耗性について検討を行ったので報告する。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 フッ素ゴムサンプルの作製

フッ素ゴムについて様々な配合のゴムサンプルを作製した（表1）。標準的なフッ素ゴムポリマー（ダイエール ダイキン工業）をベースとし、ポリオール架橋とした。粒径の異なるカーボンブラック（CB）（シート9, S, TA：東海カーボン）を0～100 phr添加しそれぞれサンプルとした。各成分を混練装置（ブラベンダー社 PL2100-6）によって混練した後、ロールで更に混練、シート化した。これを熱プレス機と金型により、170℃で12～60分間（1次加硫）、次に230℃で24時間（2次加硫）加熱成形しサンプルシートを得た。

表1 フッ素ゴムの基本配合

品名等	配合比 (phr)
フッ素ゴムポリマー（ダイエール）	100
カルビット（加硫促進助剤）	6
酸化マグネシウム（受酸剤）	3
カーボンブラック（充填材）	0～100

\*1 化学繊維研究所

\*2 (公財)福岡県産業・科学技術振興財団

\*3 福岡県商工部中小企業技術振興課

## 2-2 高圧水素曝露試験

作製したゴムシートをJISダンベル状7号形状（長辺35 mm,厚さ2 mm）に打抜き試料とした。これを耐圧容器に入れて95 MPaの水素を注入し、12時間以上放置した後、急激（10秒以内）に大気圧まで脱圧した。サンプルを素早く取り出し、およそ10分後に寸法計測を行った。曝露前後の寸法比較より、体積膨張率を算出した。水素曝露は室温及び100 °Cで実施した。試験は（公財）水素エネルギー製品研究試験センターにて実施した。

## 2-3 高圧水素圧力サイクル試験

高圧水素圧力サイクル試験は図1の方法で行った。試作したフッ素ゴムOリングを自作の試験用治具にセットし、高圧水素を用いて常圧から95 MPaへの圧力変動を繰り返した。6~10秒を1サイクルとして断続的に昇圧と脱圧を繰り返した。試験温度は20 °C, 85 °C, 180 °Cの3水準で行った。また、試験前後でのOリングの重量変化（摩耗量）を試験前のOリングの重量に対する割合で表し、10000サイクルあたりに換算することで摩耗率を算出した。試験は（公財）水素エネルギー製品研究試験センターにて実施した。

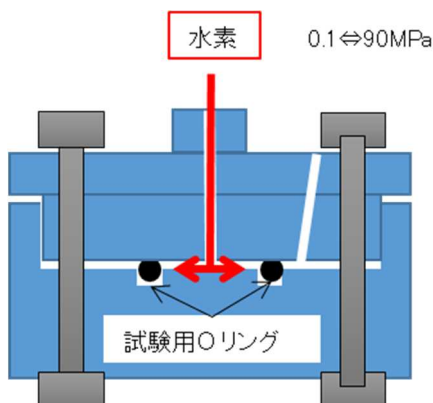


図1 高圧水素圧力サイクル試験の模式図

## 3 結果及び考察

### 3-1 ゴムサンプルに及ぼすCB添加の影響

フッ素ゴムに異なる粒径のCBを添加したゴムサンプルを作製した。CBとしてシースト9（平均粒径19 nm）、シーストS（平均粒径66 nm）、シーストTA（平均粒径122 nm）を使用した。得られたゴムサンプルの硬度を図2に示す。その結果、CB添加量が多いほど硬度が上昇することが示された。また、粒径の小さなCBの方が少量で硬度を上昇させる効果が高かった。これは、架橋の際にゴムポリマーの一部がCB表面と結合することによるものであり、比表面積の大きな小粒径のCBがよ

り大きな効果を発現することによるものである。

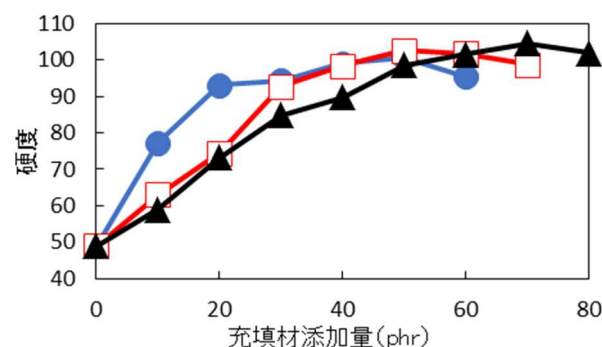


図2 フッ素ゴムサンプルにおける充填材の種類、添加量と硬度の関係. シースト9 (●), シーストS (□), シーストTA (▲)

### 3-2 高圧水素曝露によるゴムの水素体積膨張率の評価

一般にゴムを高圧水素曝露後に急激に常圧に戻すと一時的にゴムが体積膨張することが知られている。これは、曝露時にゴム中に溶解した水素が、脱圧の際ゴム中で膨張するためと思われる。作製したフッ素ゴムサンプルについて、水素体積膨張と添加したCBの粒径、量との相関について検討した結果(図3)、CBを添加しない場合は、フッ素ゴムは2.5倍近く体積膨張するが、CBの添加により体積膨張が抑制されることが明らかとなった。また、粒径の小さなCBほど抑制効果が大きかった。これは、CBの添加によりゴムの網目構造が強化されることで、内部に残留した水素の膨張に抵抗する力が増大したためと考えられる。結果的に、図2に示すゴムの硬度と体積膨張抑制効果が相関しているのもこの理由によるものといえる。

著者らはこれまでにNBR(ニトリルゴム)、EPDM(エチレンプロピレンジエンゴム)についても配合と水素体積膨張率との相関について検討しているが同じような傾向が得られている。

また、同じ配合でも二次架橋を行ったサンプルの方が行っていないサンプルよりも体積膨張が抑制される傾向にある(図4)。また、ゴムの硬度が低下する高温環境下では体積膨張が増大することも明らかとなった(図5)。これらの現象は、いずれも水素の膨張に抵抗するゴム内部の編目構造の強さによって説明することが出来る。

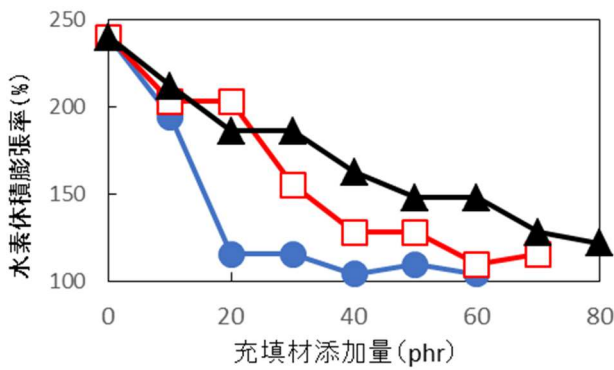


図3 フッ素ゴムサンプルにおける充填材の種類、添加量と水素体積膨張率の関係。シート9 (●)，シートS (□)，シートTA (▲)

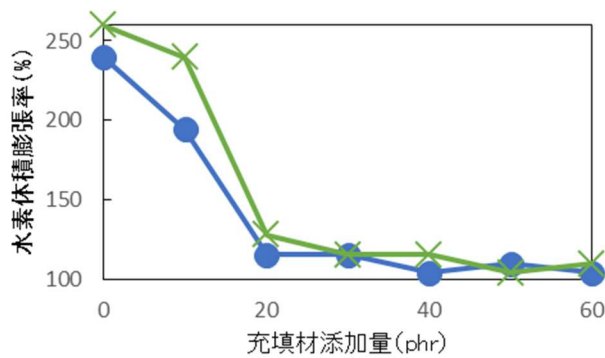


図4 二次加硫の有無が水素体積膨張率に及ぼす影響。充填材：シート9，二次加硫有 (●)，二次加硫無 (×)

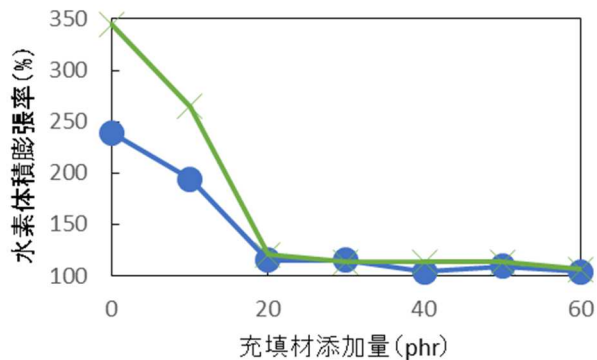


図5 水素曝露温度が体積膨張率に及ぼす影響。充填材：シート9，室温 (●)，100°C (×)

### 3-3 高圧水素圧力サイクル試験

表2に示す配合を用いてOリングを試作した。これらは、同じ粒径のCBを用いて添加量が異なる系列 (TA70, TA50, TA30) 及び粒径の異なるCBを同じ量添加した系列 (TA30, S-30, 9-30) として比較することができる。これらのOリングを試験体として高圧水素圧力サイクル試験を実施した。最も硬度が低いTA30は

458サイクルで破損し、水素が漏洩したため試験を中止した。回収したOリングの写真を図6 (上段) に示す。これによると、Oリング内側上部が大きく削り取られていた。また、外側上部も狭い範囲で損傷がみられた。削りかすの分布やマーキング試験の結果とも併せて考察すると、図6 (下段) に示すように、Oリングは昇圧時には外側の隙間に押し込まれ、脱圧時には内側の角に衝突することで損傷したと推測される。

また、回収時にはOリングの重量は試験前に比べておよそ20%程度減少していた。

同様のサイクル試験を他のOリングについても3000~3300サイクル実施した結果を図7に示す。これによると、粒径の小さなCBを添加するほど、また、CBの添加量が多いほど、Oリングの削れや損傷は少ないことが大まかな傾向としてみられる。

表2 高圧水素圧力サイクル試験に用いたフッ素ゴムサンプル

サンプル	充填剤種 (CB)	充填剤 粒径 (nm)	配合量 (phr)	ゴム硬度*
TA70	シートTA	122	70	105
TA50	シートTA	122	50	99
TA30	シートTA	122	30	85
S-30	シートS	66	30	93
9-30	シート9	19	30	94

\* マイクロゴム硬度計による (高分子計器, MD-1)

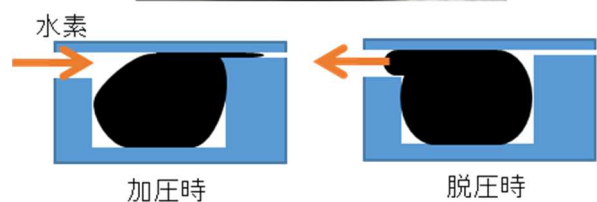


図6 水素圧力サイクル試験にて破壊されたOリング (TA30)：上段，および推定される破壊モード (下段)

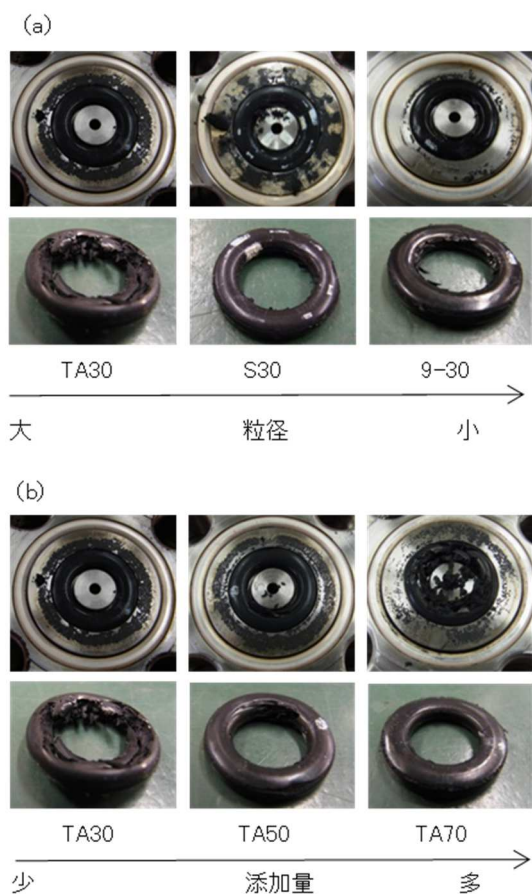


図7 水素圧力サイクル試験後のOリングの損傷状況の比較. 試験温度：180℃，圧力サイクル数：TA30 458サイクル，S-30 3300サイクル，他は3000サイクル，CB粒径の比較 (a)，CB添加量の比較 (b)

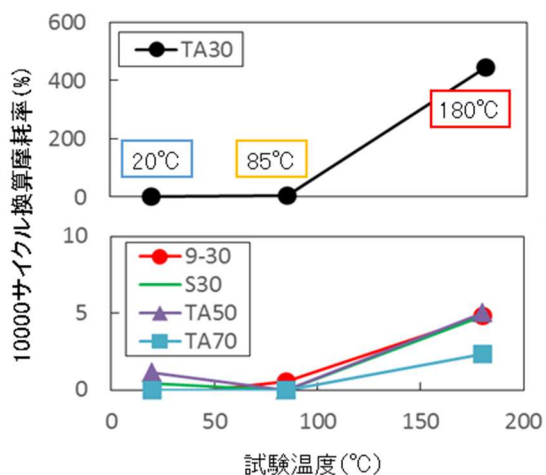


図8 水素圧力サイクル試験による摩耗率の比較. 試験温度：20℃，85℃，180℃，圧力サイクル数：TA30 458サイクル，S-30 3300サイクル，他は3000サイクル  
更に，図8にOリングの重量減から算出した摩耗率を

示す。180℃におけるCB添加量の比較を行うとTA30>>TA50>TA70という傾向がみられた。一方で，粒径の比較を行うとTA30とS-30は大幅に差があるが，S-30と9-30はほとんど変わらず摩耗の改善は頭打ちになっていることが示された。また，試験温度については，20℃，85℃と比較して180℃では顕著に摩耗が激しいことが分かった。高温ではゴムの硬度が低下するため摩耗が激しくなったと思われる。従って，高圧水素用Oリングの開発に際して，高温用は特に摩耗対策に配慮する必要があるといえる。

#### 4 まとめ

本文では，高温用高圧水素用Oリングの開発を念頭に，フッ素ゴムの配合と水素体積膨張の関係について検討した。その結果，充填材であるCBの粒径，添加量で大きく変わることが明らかとなった。また，水素圧力サイクル試験においてもCBの粒径や添加量によって摩耗や破損を大きく低減させ得ることが示された。

今回得られた知見をもとに，著者らは180℃においても高圧水素圧力サイクル試験6600サイクル以上漏れなく実施することが可能なOリングを開発することに成功している。今後もより実践的な検討を重ねることで高耐久性かつ高信頼性を有するOリングの開発を目指していきたい。

#### 5 謝辞

本研究の一部は，平成29年度JST地域産学バリュープログラム“水素低膨張ゴム配合を核技術とする高耐久性高圧水素用Oリングの開発”の助成を受けたものです。

#### 6 参考文献

- 1) NEDO: 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010(2010)
- 2) J. Yamabe, A. Koga, S. Nishimura, Nippon Gomu Kyokaiishi, 2010, 83, pp. 159-166.
- 3) T. Kimura, K. Nomiya, H. Hasuo, T. Urakawa, N. Uchiyama, S. Saita, Polym. Prepr., Jpn. 2017, 66 (2).
- 4) 木村太郎，野見山加寿子，浦川稔寛，内山直行，齋田真吾：福岡県工業技術センター研究報告，NO.27, pp.13-16 (2017)