

低温高圧水素用ゴムシール材の開発

田中 大策^{*1} 内山 直行^{*2} 浦川 稔寛^{*2} 野見山 加寿子^{*1} 木村 太郎^{*3} 蓮尾 東海^{*1}
齋田 真吾^{*1} 中西 太郎^{*1} 田籠 賢祐^{*4} 吉山 雄一^{*4} 益永 幸博^{*4} 児玉 洋典^{*4}

Development of Rubber Sealing Material for High-pressure Hydrogen in Low-temperature Environments

Daisaku Tanaka, Naoyuki Uchiyama, Urakawa Toshihiro, Kazuko Nomiyama, Taro Kimura, Haruumi Hasuo, Shingo Saita, Taro Nakanishi, Kensuke Tagomori, Yuichi Yoshiyama, Yukihiro Masunaga and Hironori Kodama

著者らは水素ステーション等の高圧水素環境下で使用可能なOリングの開発を進めた。水素ステーションから燃料電池車へ水素を供給する際、水素ガスはプレクールとして-40℃に冷却され、約90MPaと非常に高い圧力の状態で供給される。この様な、低温高圧環境下でも高圧水素をシール可能なゴム材料の開発を目指し、ポリブタジエンゴムを主成分としたゴム材料に対し、低温特性評価や低温環境下での高圧水素サイクル試験を実施した。その結果、開発した材料は、良好な低温弾性回復特性を有し、-40℃という製品使用環境でも十分にシールが可能なが示された。ゆえに、今後、水素ステーションでの低温用のシール材へはもちろんのこと、低温弾性が必要とされる場面での活用が期待される。

1 はじめに

2050年のカーボンニュートラル実現に向けて、水素の社会実装が国の施策として推進されている^{1,2)}。しかし、水素は酸素と一定の割合以上で混合すると爆発性を有するため、その取り扱いには十分注意が必要である。

ここで、水素ステーションから燃料電池車（FCV）へ水素を充填する場合、充填時の圧力変化により昇温するため、水素ガスを予め-40℃に冷却し、さらに約90MPaと非常に高い圧力の状態で供給している。現在、水素ステーションにおける継手やバルブ等といった多くの個所で、Oリングが多数使用されているが、-40℃の極低温に冷却され高圧の水素にさらされるといった厳しい使用環境であるために、シール機能が低下し水素が漏洩することが多数報告されている^{3,4)}。

このような観点から、高信頼性、高耐久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おり、著者らは平成27年度より県内ゴム製造企業と連携し、高い信頼性と耐久性を有する高圧水素用Oリングの開発に取り組んでいる⁵⁻⁷⁾。

高圧ガスをシールするためには、高圧から大気圧ま

で急減圧しても破壊しない（ブリストアが発生しない）こと、急激な圧力変化に伴い-40℃より低温に下振れしてもゴム弾性を保持することが必要である。一般的にゴム材料は、常温においてゴム弾性を有しており伸び縮みするが、低温においては分子運動性が低下し、ゴム弾性が低下する。現在、高圧水素機器の低温用のOリングとしては、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）やシリコンゴムが主に使用されている。著者らはそれらのゴムと匹敵する又はそれ以上の耐寒性を有するゴムである、ポリブタジエンゴム（以下「BR」という）に着目し、本研究では、低温高圧水素用シール材料の開発を目的として、BRを主成分としたシール材を作製し、低温特性や高圧水素サイクル試験による耐久性を評価した。

2 実験方法

2-1 高圧水素サイクル試験用Oリング及び物性評価用シート作製の作製

BRは種々のゴム材料の中でも、低温特性に優れたゴム材料であり、分子構造の立体規則性を制御することによって、-100℃を下回るガラス転移温度(Tg)を有する構造設計も可能である⁸⁾。著者らはこれまでに、そのようなBRの中でも、-65℃以下のTgを有する低シスタイプのBRを主成分とし、BRの分子構造やフィラー、添加剤等について種々検討し、低温高圧水素シールに

*1 化学繊維研究所

*2 工業技術センター 企画管理部

*3 (公財)福岡県産業・科学技術振興財団

*4 (株)テクノ月星

適した組成⁹⁾を見出している。本研究では本組成に基づき、熱プレス機（（有）小藤油圧工業、50TON手動式成型機）と金型を用いてOリング（内径11.9 mm，外径19.0 mm，線径3.5 mm）を作製し、高圧水素サイクル試験に使用した。

また、熱プレス機と金型を用いて2 mm厚のシートを作製し、低温弾性回復試験及び圧縮永久ひずみ試験に使用した。なお、比較品には一般的に低温用として使用されているEPDMを使用した。

2-2 低温弾性回復試験(TR試験)

ゴム材料の低温特性を評価するために、JIS K6261-4「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—低温特性の求め方—第4部：低温弾性回復試験（TR試験）」を参考に、伸長した状態で低温凍結されたゴム試験片が、温度上昇に伴い弾性回復して一定の収縮率に戻るときの温度を測定した。具体的には、熱機械測定装置（日立ハイテクサイエンス(株) TMA7100）に短冊状試験片（幅×厚さ：2 mm×0.5 mm）を取り付け（チャック間5 mm），室温で50 %伸長させた後，冷却した。-120 °Cに到達後，荷重を開放した状態で10 分以上保持した後，3 °C/minで昇温しながら試験片の長さを測定し，式(1)を用いて弾性回復率を算出した。

$$r = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

ここで， r は弾性回復率（%）， l_0 は伸びを与える前の試験片の長さ（mm）， l_1 は既定の伸びを与えたとき（昇温を開始したとき）の試験片の長さ（mm）， l_2 は測定した温度での試験片の長さ（mm）である。

2-3 圧縮永久歪み測定

JIS K6262「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—常温，高温及び低温における圧縮永久ひずみの求め方」に基づき，圧縮永久歪みを測定し，低温でのへたりに性を評価した。具体的には，2 mm厚のシートから直径13 mmの試験片を打ち抜いたものを3 枚重ね，6 mmから4.72 mmまで25 %圧縮させた後に-40 °Cまで冷却し，72 時間保持した。その後，試験片を取り出した直後に厚さを測定し，式（2）を用いて圧縮永久歪みを算出した。

$$CS = (h_0 - h_1) / (h_0 - h_s) \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

ここで， CS は圧縮永久歪み（%）， h_0 は圧縮する前の

試験片の厚さ（mm）， h_s は使用したスペーサの厚さ（4.72 mm）， h_1 は圧縮治具から取り外した直後の試験片厚さ（mm）である。

2-4 高圧水素サイクル試験

作製したOリングを図1に模式図で示した高圧水素サイクル試験用治具にセットし，水素ガスにより，加圧（90 MPa）2 秒，脱圧（0.6 MPa未満）3 秒を1サイクルとして90 MPa⇔0.6 MPa未満の圧力サイクル試験を実施した。8,300 サイクルまでは，水素ステーションでの使用を想定した治具表面温度-40 °Cとし，その後，加速劣化試験の目的で，試験装置の低温限界温度（-67 °C）まで冷却して圧力サイクル試験を行った。最終的に試験体に負荷した圧力サイクル数は10,500 回である。なお，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。

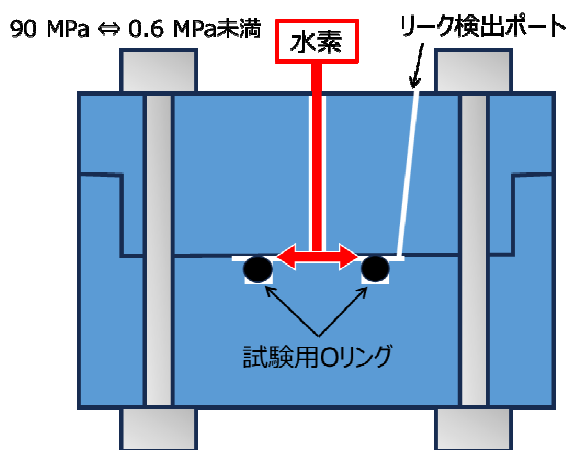


図1 高圧水素圧力サイクル試験の模式図

3 結果と考察

3-1 ゴム材料の低温特性評価

低温環境において，弾性がどの程度維持されているかを，TR試験にて評価した。開発品及び比較品の低温弾性回復率を図2に示す。また，図2から読み取った，弾性回復率10 %時の温度（TR10）及び-40 °Cでの弾性回復率（%）を表1に示す。

その結果，比較品（一般的に低温用Oリングとして使用されているEPDM）のTR10は-45.2 °Cであるのに対し，開発品では-87.5 °Cと非常に低温まで弾性を保持していた。さらに，-40 °Cでの弾性回復率（%）は，比較品が15 %であるのに対し，開発品では91 %と室温時と同程度の弾性を維持していた。Oリング製品の実使用温度が-40 °Cの場合，比較品では弾性回復が小

さく、使用温度が下振れした場合は、弾性を消失する可能性が懸念されるが、開発品では、仮に-60℃でも弾性回復率は約80%と非常に良好な低温特性を有していることが示された。

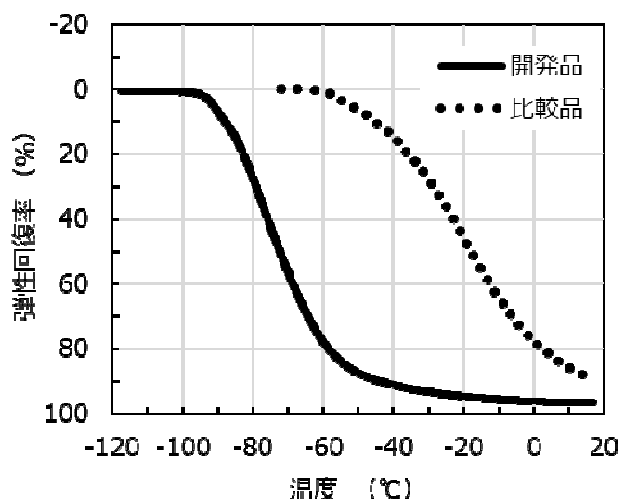


図2 低温弾性回復試験 (TR試験) 結果

表1 低温弾性回復試験 (TR試験) 結果

	開発品	比較品
TR10 (°C)	-87.5	-45.2
-40℃での弾性回復率 (%)	91	15

0リングは使用時の圧縮変形に対し、永久変形による面圧不足が生じて、シール性が低下することが懸念される。そのため、使用環境（圧縮率や雰囲気温度）における圧縮永久歪み（CS）が、0リングのシール性を評価する上で重要な指標となる。開発品と比較品（EPDM）を低温環境（-40℃×72時間）で評価したCSを表2に示す。

表2 圧縮永久歪み試験結果（-40℃×72時間）

	開発品	比較品
CS (%)	12	87

一般的に、0リングは圧縮永久歪みの増加に伴い面圧が低下し、CSが80%程度を超えると寿命と判定される¹⁰⁾。さらに、高圧下での使用を想定する場合はより低いCSが求められる。

比較品のCSは87%と不良であったが、開発品のCS

は12%と非常に低く良好であり、-40℃かつ90MPaといった低温高圧ガス用0リングとしての性能を十分満たしていると考えられる。

3-2 低温高圧水素によるシール性評価

ゴムを高圧水素に暴露すると、水素がゴムの内部に浸透する。この状態で急激に大気圧に減圧すると、水素がゴムの内部に留まったまま膨張するため、0リングの体積が著しく膨張するという現象が起こる。

著者らによるこれまでの研究開発において、高圧水素配管内で、0リングが水素ガスの吸脱に伴い体積膨張及び収縮しやすいものほど、ブリストア破壊、はみ出し破壊、座屈破壊といった破損の可能性が高まること、水素ガスによる体積膨張及び収縮のしにくさとゴム硬度の相関が高いこと、高圧水素の圧力サイクルにおいて摩耗性を抑制することが耐久性向上につながることを明らかにしてきた⁵⁻⁷⁾。それらの結果を考慮し作製したBRを主成分とする低温用0リングを図3に示す。



図3 低温用0リング（開発品）

この0リングに対し、-40℃（治具表面温度）の低温環境にて高圧水素圧力サイクル試験を実施し、高圧水素シール性を評価した。圧力サイクル（0.6MPa未満⇔90MPa）により、水素ガスの温度は-56℃から-30℃間を上下し、平均温度は-43℃であった。圧力サイクルを8,300回実施した結果、水素ガスの漏洩は確認されなかった。さらに、試験装置の低温限界温度（治具表面温度：-67℃）まで冷却し、圧力サイクルを再開しても、水素が漏洩することなく、-67℃の環境下でも水素ガスをシールできることが示された。それらの試験後の0リング外観写真を図4に、0リング内部の状態をX線CT（Computed Tomography）（Bruker, SKYSCAN 2214）により観察した結果を図5に示す。0リ

ングの外観及び内部には、Oリングの破損や大きな削れ、亀裂は認められず、摩耗粉もほとんど観察されなかった。Oリングの試験後の重量減から算出した摩耗率は0.2 wt%であり、ほぼ削れていないことが示された。

以上のことから、BRを主成分とする低温用Oリングは、 -40°C という低温環境においても高圧水素ガスのシール性が良好なこと、圧力サイクルをかけても水素ガスの漏れがないこと、合計10,500回圧力サイクルをかけても摩耗が少なく耐久性が良好なことが確かめられた。



図4 低温高圧水素試験後のOリング

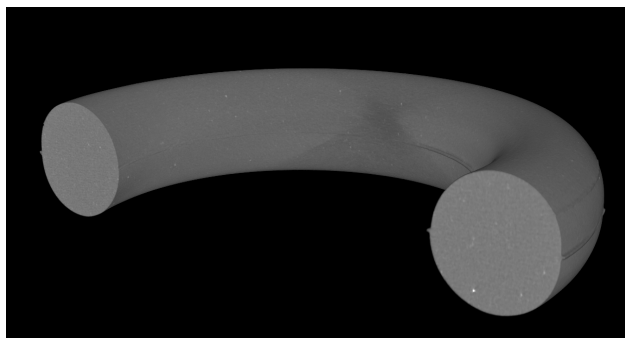


図5 試験後のOリング（内部）のX線CT観察結果
（Oリング線径：約3.5 mm）

4 まとめ

今回開発したOリングは、 -40°C という製品使用環境でも十分なゴム弾性を有し、高圧水素（90 MPa）による圧力サイクルに対してもシール可能で、十分な耐久性も有する材料であることが示された。また、より低温（治具表面温度： -67°C ）でも高圧水素をシール可能であるため、プレクール温度（ -40°C ）より低温側のシール性が要求される場合でも、候補となり得る

ことが期待される。加えて、今回開発したOリングの使用は、低温高圧水素に限られるものではなく、低温が要求されるような様々な場面に好適である。

5 参考文献

- 1) 経済産業省：2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略（令和3年6月18日），（オンライン）https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/pdf/green_honbun.pdf（参照2024-3-31）
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁：水素社会実現に向けた取組，（オンライン）https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/advanced_systems/hydrogen_society/（参照2024-3-31）
- 3) 高圧ガス保安協会：2020/03/25 水素スタンドにおける事故の注意事項，（オンライン）https://www.khk.or.jp/Portals/0/khk/hpg/accident/2019/2019_03-02_suiso.pdf（参照2024-3-31）
- 4) 高圧ガス保安協会：2022/02/22 水素スタンドにおける充てんノズルの高圧ガス事故の注意事項，（オンライン）https://www.khk.or.jp/Portals/0/khk/hpg/accident/2021/2021_suiso2.pdf（参照2024-3-31）
- 5) 木村太郎 他：福岡県工業技術センター研究報告，No. 27，pp. 13-16(2017)
- 6) 木村太郎 他：福岡県工業技術センター研究報告，No. 30，pp. 5-8(2020)
- 7) 木村太郎 他：福岡県工業技術センター研究報告，No. 32，pp. 13-16(2022)
- 8) 山下晋三：日本ゴム協会誌，36巻，pp. 883-909（1963）
- 9) 福岡県，（株）テクノ月星：特許第6312183号
- 10) 津田総雄：日本ゴム協会誌，67巻，pp. 339-347（1994）