

第 126 回定例研究会 資料Ⅲ




プリスタに強いゴム材料



HYDROGENIUS
Hydrogen saves the Earth



九州大学 水素利用技術研究センター
産業技術総合研究所 水素材料先端科学研究センター (HYDROGENIUS)
西村伸




Outline

- 背景および目的
 - 燃料電池システムにおけるオリングの役割とガスリークの種類。
 - 高压ガス環境下でのゴム材料のプリスタ破壊。
 - ゴム材料の構造。
- 使用材料および実験方法
- 結果および考察
 - 水素侵入特性 ($P \leq 10$ MPa)。
 - プリスタ損傷 ($P \leq 10$ MPa)。
 - プリスタ損傷、水素量および引張特性の関係。
 - 100 MPa曝露での結果。
- 結論




Introduction

— Role of Rubber for FCEV and Type of Gas Leakage —

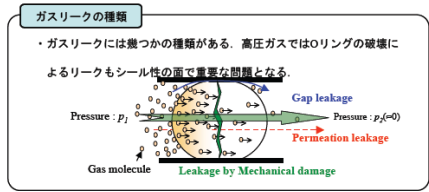
燃料電池システムにおけるオリングの役割



- 高压水素容器の高压水素ガスのシール。
- オリングは、高压水素環境中に繰返し曝される。




ガスリークの種類

- ガスリークには幾つかの種類がある。高压ガスではオリングの破壊によるリークもシール性の面で重要な問題となる。





Introduction—Blister Fracture under High Pressure Gas—

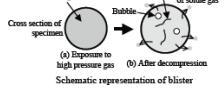
高压ガス環境下でのプリスタ破壊^{(1)~(9)}

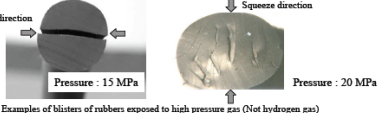
曝露条件

- ガス種 : CO₂, N₂, Ar etc.
- 曝露圧力 : ~70 MPa.
- ゴム材料の種類 : NBR, EPDM, FKM, VMQ etc.



・ 高压水素ガス環境での研究例はないが、多くのガス種でプリスタ破壊が報告されている。
⇒ 高压水素ガスでもプリスタが発生する可能性あり。


プリスタ：減圧後、試験片内に発生するき裂や気泡。





Examples of blisters of rubbers exposed to high pressure gas (Not hydrogen gas)



Introduction—Influencing Factors on Gas Leakage of Rubber O-ring—

・ プリスタ破壊には多くの因子が影響を及ぼす。本研究では材料に着目。

Gas leakage

- Gap leakage
- Leakage by mechanical damage
- Permeation leakage

→

Blistering

Environmental condition



- Compression and decompression ratio
- Differential pressure
- Temperature
- Holding time
- Kind of gas

Materials

- Kind of rubber
- Properties

Sealing condition

- Extrusion by swelling
- Exposure area
- Squeeze ratio

Introduction—Properties of Rubber, and Objective of This Study—

ゴム材料の特徴

- 高破断ひずみ (100~1000 %).
- 低弾性率 (1~10 MPa).
- 高弾性変形

Schematic illustration of rubber structure. (4)

・ゴム材料は、ポリマー、硫黄（過酸化物質）、充てん剤 からの複合材料。

At room temperature in air

Example of nominal stress-nominal strain curves

目的

- 高圧水素曝露によってゴム材料にブリスタが発生するかどうか明らかにする。
- 水素侵入特性およびブリスタ破壊に及ぼす充てん剤（カーボンブラック、シリカ）の影響を明らかにする。

(4) The Society of Rubber Industry, Japan, "Introduction to rubber technology (in Japanese)", pp.35 (2004), Maruzen co. jp. **AIST** 6

Experimental Method—Materials—

- 9種類のゴム材料を使用。
- EPDMとNBRを原料ゴムとして使用。
- カーボンブラック（平均粒子径：0.3 μm）とシリカ（平均粒子径：12 μm）を充てん剤として使用。
- CB50とSC60のポリマーに対する充てん剤の体積分率はほぼ同じ。
- EPDM-NFTのみ透明。

Chemical composition (part by wt.), density and mechanical properties.

Items	EPDM					NBR			
	CB50	CB25	SC60	NF	NFT	CB50	CB25	SC60	NF
EPDM	100	100	100	100	100	—	—	—	—
NBR	—	—	—	—	—	100	100	100	100
Carbon black	50	25	—	—	—	50	25	—	—
Silica	—	—	60	—	—	—	—	60	—
Hardness	A 79	A 68	A 91	A 54	A 52	A 77	A 67	A 85	A 52
Density (g/cm ³)	1.093	1.016	1.136	0.928	0.857	1.191	1.123	1.248	1.035
E (MPa)	7.9	4.3	9.3	2.1	2.0	6.3	3.3	7.5	1.7
σ _f (MPa)	19	11	13	1.3	1.0	24	14	28	2.0
λ _p	3.6	3.9	3.6	2.3	1.9	4.0	4.7	7.5	4.3

E: Elastic modulus, σ_f: Nominal fracture strength, λ_p: Fracture stretch (at room temperature in air).

AIST 7

Experimental Method—Specimens and Hydrogen Exposure Conditions—

- ブリスタ試験と水素量測定を実施。
- 2種類の円柱試験片を使用。
- ブリスタ観察にはマイクروسコープまたはSEM、水素量測定にはTDAを使用。

(a) Blister test

(b) Measurement of hydrogen content

Specimens used in this study (mm)

Conditions of hydrogen exposure			
Test	Hydrogen pressure (MPa)	Time (h) ^a	Temperature (°C)
Blister test	Max. 100	65	30
Measurement of hydrogen content	Max. 100	2~24	30

^aThis is the time to stabilize the hydrogen content of a specimen at the equilibrium value.

AIST 8

Experimental Method—Method of Hydrogen Measurements—

- 水素曝露後、円柱試験片から放出される水素量をTDAにて測定。
- 水素量測定前に多量の水素が放出されてしまう可能性あり。（ゴム材料の大きい拡散係数のため）⇒曝露後10分程度から測定した水素放出プロファイルを式(1)でフィッティング。水素量と拡散係数を未知数とした最小2乗法によって水素量を推定（外そう法）。

Hydrogen release profile of hydrogen-exposed specimen of NBR-NF.

Solution of unsteady diffusion equation at hydrogen release

$$C_{R,H}(t) = \frac{32}{\pi^2} \times C_{H,0} \times \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-(2n-1)^2 \pi^2 D t / l^2]}{(2n-1)^2} \right) \dots \text{Eq. 1}$$

[C_{R,H}(t)]: Remaining hydrogen content at t (wt ppm)
 C_{H,0}: Equilibrium hydrogen content at t (wt ppm)
 D: Diffusion coefficient (m²/s)
 ρ: Radius of specimen (m)
 l: Thickness of specimen (m)
 β_n: The root of the zero-order Bessel function

(5) A. Demaree, A. G. Hock, F. A. Meunier, "Diffusion of Hydrogen in Mild Steel", Acta Metallurgica, Vol. 2, pp. 214–223 (1954). **AIST** 9

Hydrogen Measurement—Hydrogen Release Profile of CB-containing Rubbers—

- ゴム材料の種類に関係なく、カーボンブラックを添加した場合、水素放出プロファイルが近似曲線から逸脱した。
- ⇒カーボンブラックが水素をトラップして、水素放出を遅らせている可能性あり。

(a) EPDM-CB50

(b) NBR-CB50

Hydrogen release profiles after hydrogen decompression of CB-containing rubber materials **AIST** 10

Hydrogen Measurement—Estimation of Hydrogen content of CB-containing Rubbers—

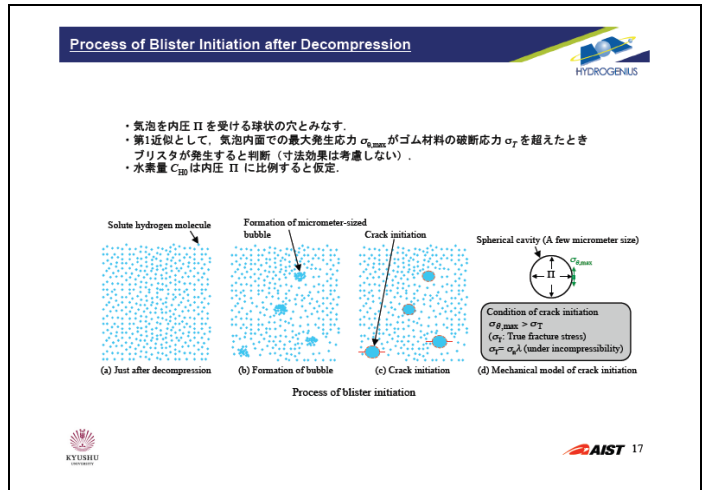
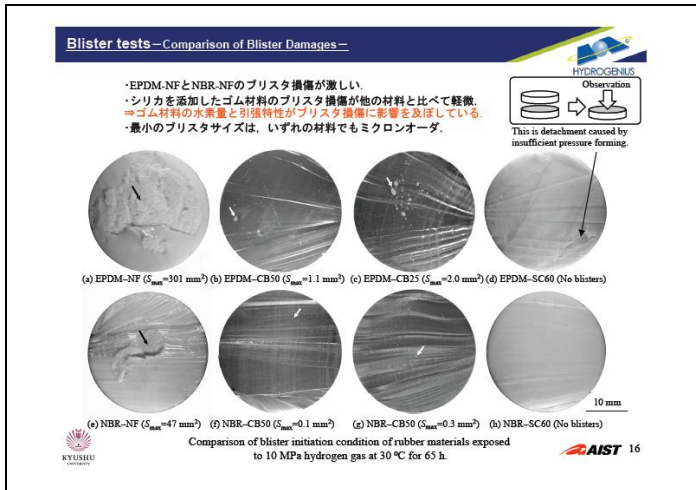
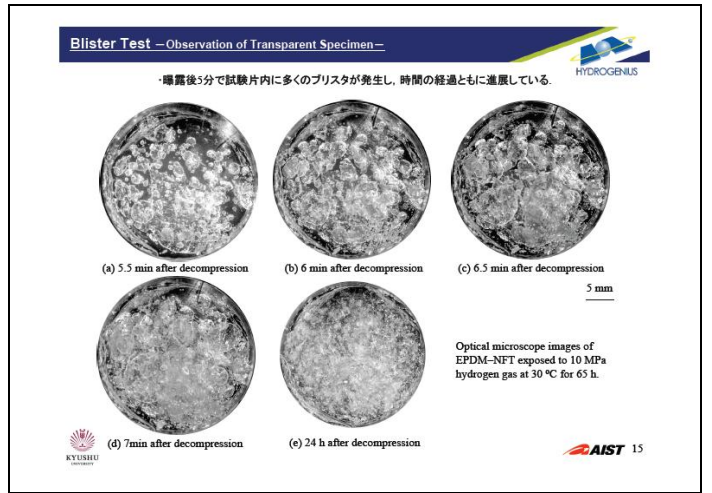
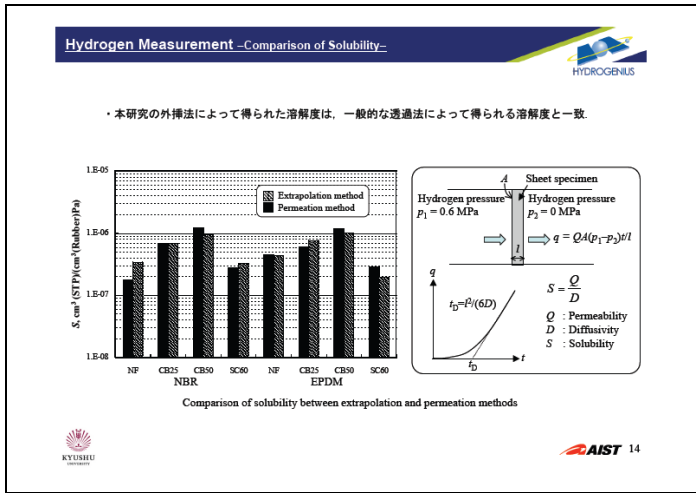
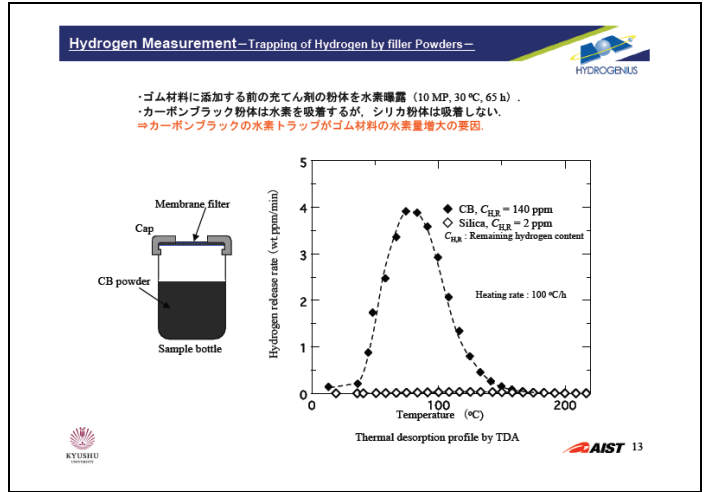
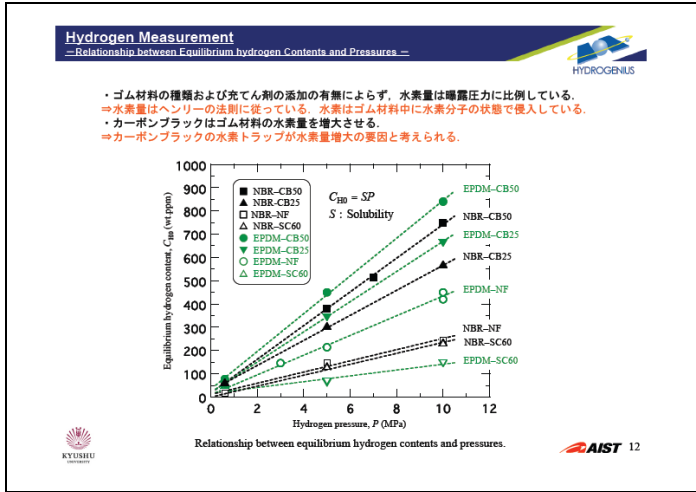
- 水素放出がポリマー中の水素の拡散およびカーボンブラックにトラップされた水素の拡散の2つの拡散律速過程の重ね合わせによって生じていると仮定。

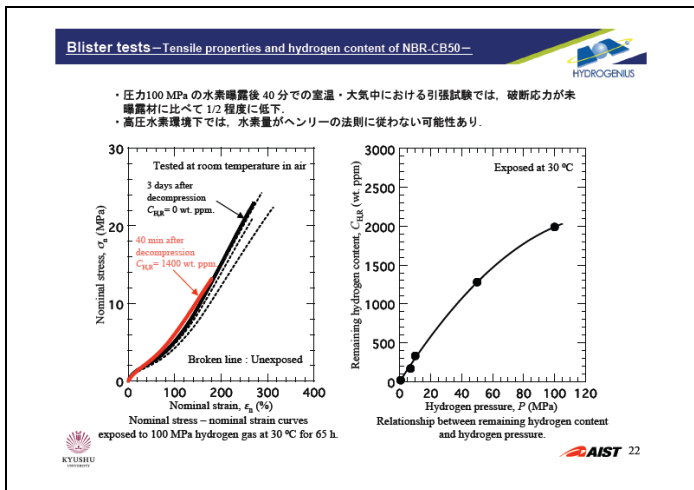
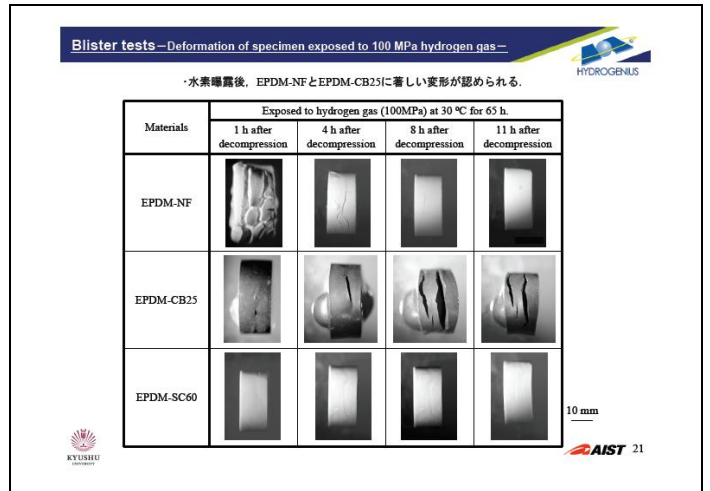
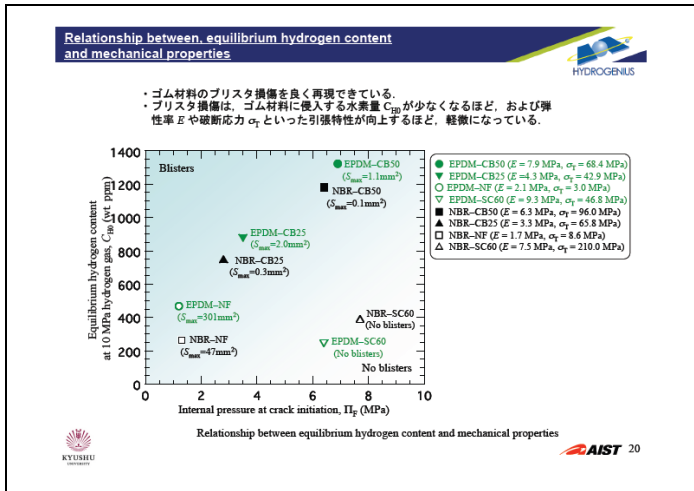
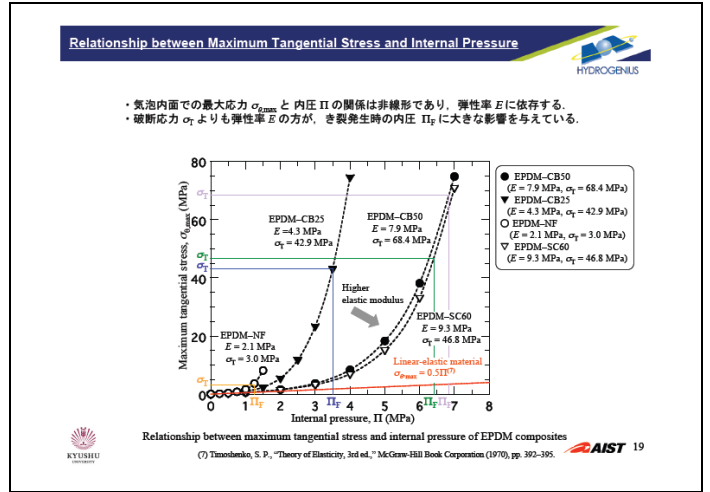
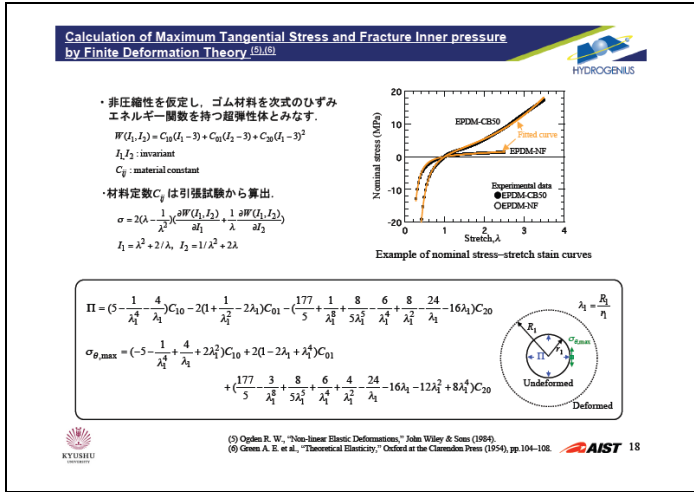
$$C_{R,H}(t) = C_{H,0}^{polymer} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-(2n-1)^2 \pi^2 D_{polymer} t / l^2]}{(2n-1)^2} \right] + C_{H,0}^{CB} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-(2n-1)^2 \pi^2 D_{CB} t / l^2]}{(2n-1)^2} \right] \dots \text{Eq. 2}$$

(a) EPDM-CB50

(b) NBR-CB50

Fitting of remaining hydrogen contents of CB-containing rubber materials **AIST** 11





Conclusions

本研究では充てん剤の種類および添加量を変えて作製したEPDMとNBRを最大100 MPaの水素環境中で曝露し、ブリスタ損傷、水素量および引張特性の関係について検討した。得られた結果を以下に示す。

- 曝露圧力10 MPa以下において、充てん剤の種類および添加の有無によらず、水素量は曝露圧力に比例し、ヘンリーの法則に従っていた。これは、水素がゴム材料中に水素分子の状態では侵入していることを意味する。
- カーボンブラックの添加により、EPDMとNBRの水素量は増加した。水素量増加の要因は、カーボンブラックによる水素トラップである。
- 水素ガス減圧後、試験内部からマイクロオーダーのブリスタが発生し、その後、時間の経過とともに進展した。
- 充てん剤を添加していないゴム材料のブリスタ損傷は、他の材料と比べて激しかった。一方、シリカを添加したゴム材料では10 MPaの水素曝露において、ブリスタは発生しなかった。
- ブリスタ損傷は、ゴム材料内に侵入する水素量が少ないほど、およびゴム材料の引張特性が優れるほど、軽微になった。