

高圧水素用Oリングのシール耐久性に関する研究

古賀, 敦

<https://doi.org/10.15017/1470596>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

博士論文

高圧水素用 Oリングのシール耐久性に関する研究

**Study on High-Pressure Hydrogen Seal Durability
of Rubber O-ring**

**九州大学大学院工学府
水素エネルギーシステム専攻**

2014 年 7 月

古賀 敦
Atsushi KOGA

目次

第 1 章 序論	7
1.1 本研究の背景	7
1.2 Oリングの機能・役割	13
1.3 ガスリーク機構	18
1.4 高圧ガス環境下でのゴム材料に関する従来の研究	20
1.5 本研究の目的と構成	22
1.6 評価用ゴム材料	25
1.6.1 エチレンプロピレンゴム (EPDM)	25
1.6.2 シリコーンゴム (VMQ)	25
1.6.3 水素化ニトリルゴム (HNBR)	26
1.6.4 試験体 Oリング材料特性値	27
1.6.4.1 機械的強度 (Tensile strength)	28
1.6.4.2 圧縮永久ひずみ (Compression set)	28
1.6.4.3 低温特性 (TR10)	28
1.6.4.4 ガス透過特性	29
1.7 略号	30
参考文献 (第 1 章)	31
第 2 章 高圧水素ガスによる Oリングの状態変化, 水素透過特性と破壊現象	34
2.1 緒言	34
2.2 高圧耐久試験機の開発	35
2.2.1 目的	35
2.2.2 試験装置部構成	35
2.2.3 制御装置	37
2.2.4 Oリング評価用圧力容器	38
2.2.5 圧力サイクル制御	39

2.2.6	まとめ	40
2.3	高圧耐久試験機による O リングの状態変化	41
2.3.1	目的	41
2.3.2	試験体 O リング材料	41
2.3.3	試験条件	42
2.3.4	試験結果	43
2.3.5	考察	45
2.3.6	まとめ	45
2.4	高圧耐久試験機による水素透過特性評価	46
2.4.1	目的	46
2.4.2	ガス透過パラメータの解析手順	47
2.4.3	試験体 O リング材料	49
2.4.4	試験条件	50
2.4.4.1	低圧ガス透過特性	50
2.4.4.2	高圧ガス透過特性	51
2.4.5	結果および解析	52
2.4.5.1	低圧ガス透過特性	52
2.4.5.2	高圧ガス透過特性	57
2.4.6	考察	60
2.4.7	まとめ	66
2.5	高圧耐久試験機による O リングの破壊現象評価	67
2.5.1	目的	67
2.5.2	試験体 O リング材料	67
2.5.3	試験条件	68
2.5.4	試験結果	70
2.5.4.1	100 サイクルシール性	70
2.5.4.2	試験後 O リングの外観，断面観察	70

2.5.4.3	脱離水素量測定	72
2.5.5	考察	73
2.5.6	まとめ	74
2.6	結言	75
	参考文献（第 2 章）	76
第 3 章	高压ガスによる O リングのブリスタ破壊の可視化	77
3.1	緒言	77
3.2	実験方法	78
3.2.1	試験ゴム材料および試験体	78
3.2.2	実験方法	79
3.2.2.1	ガス透過試験	79
3.2.2.2	ブリスタ可視化試験	82
3.3	実験結果	87
3.3.1	ガス透過試験結果	87
3.3.2	ブリスタ可視化結果	88
3.3.2.1	ガス保圧時間の影響評価	88
3.3.2.2	ガス種の影響評価	90
3.3.2.3	減圧時間の影響評価	92
3.4	考察	94
3.4.1	ガス透過特性	94
3.4.2	ブリスタ破壊	96
3.5	結言	100
	参考文献（第 3 章）	101
第 4 章	L18 直交実験による O リングの破壊要因の感度解析	102
4.1	緒言	102
4.2	実験方法	103
4.2.1	品質工学（タグチメソッド）	103

4.2.2	因子の抽出	106
4.2.2.1	Oリング使用条件の制御因子	108
4.2.2.2	シール部材の制御因子	109
4.2.3	直交表への割り付け	110
4.2.4	試験条件での実験	112
4.3	実験結果	114
4.3.1	圧力サイクルによるリーク挙動	114
4.3.2	圧力サイクル後試験体 Oリングの観察	116
4.3.3	圧力サイクル後試験体 Oリングの状態変化	120
4.4	結果の解析	122
4.4.1	S/N 比の算出	122
4.4.2	分散分析，要因効果図による解析	124
4.4.2.1	補助表の作成	124
4.4.2.2	修正項 CF の算出	124
4.4.2.3	全変動 S_T の算出	125
4.4.2.4	制御因子の変動 S_{factor} の算出	125
4.4.2.5	誤差変動 S_e の算出	126
4.4.2.6	分散分析表作成	126
4.4.2.7	有意因子の見極め	126
4.4.2.8	要因効果図の作成	128
4.5	考察	130
4.5.1	Oリング材料の影響	130
4.5.2	減圧時間の影響	130
4.5.3	溝充てん率の影響	131
4.5.4	温度の影響	132
4.5.5	圧力の影響	132
4.6	まとめ	135

4.7 結言.....	136
参考文献(第4章).....	137
第5章 燃料電池自動車車載高圧容器用Oリングの長期シール耐久性 の検証	139
5.1 緒言	139
5.2 実験方法	140
5.2.1 試験装置	140
5.2.2 試験方法	142
5.2.2.1 サイクル時間の影響評価	142
5.2.2.2 長期耐久試験	144
5.3 実験結果および考察	145
5.3.1 サイクル時間の影響評価結果	145
5.3.2 長期耐久試験結果	148
5.4 まとめ	154
5.5 結言	155
参考文献(第5章).....	156
第6章 総括	157
本論文に関する研究論文および研究発表	161
謝辞	163

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

世界的な社会問題として、二酸化炭素の排出により加速される地球温暖化が議論されており、クリーンなエネルギーが求められている。太陽光発電、風力・水力・地熱発電などの二酸化炭素を排出しない自然エネルギーを利用した発電は、再生可能エネルギーとして期待されているものの、需要に応じた発電が困難であるため蓄電技術が必要である。しかし大量蓄電の困難さ、送電によるエネルギーロスなどの制約があり、エネルギー問題を解決するまでには至っていない。日本では化石燃料の大半を海外からの輸入に依存しているため、枯渇化する化石燃料資源の代替となる新エネルギー開発が急務である。加えて福島第一原子力発電所事故以降、原子力以外のエネルギーの供給が課題となっている。このようなエネルギー問題を同時に解決する手段として燃料電池を活用した水素エネルギーによる燃料電池システムが注目

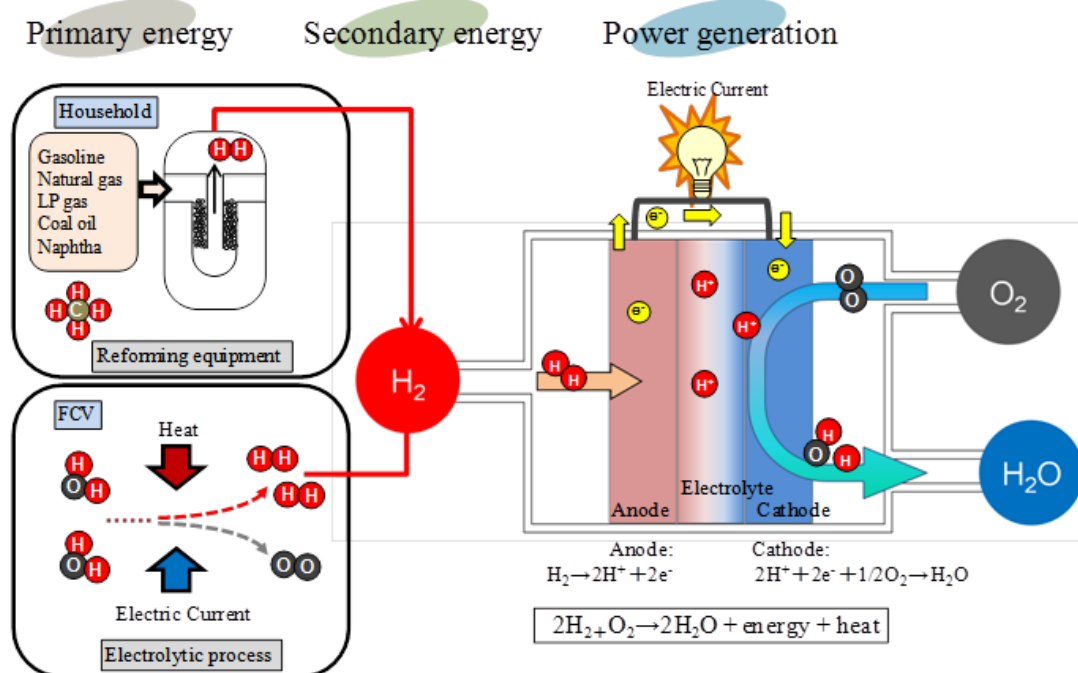


Figure 1-1 Hydrogen energy system

されている¹⁾。

地球上に水素は水や水素化合物として無尽蔵に存在しているが、水素分子 (H_2) の形で豊富に存在しているわけではない。そのため、水素原子を多量に含んだ化合物を分解し、水素を取り出さねばならない。水素は石油や石炭、天然ガスなどのように自然界から採取し、そのまま利用できる「一次エネルギー」と異なり、電気と同じく一次エネルギーから作り出される「二次エネルギー」である。電気と異なる輸送・貯蔵特性を有するエネルギーキャリアとしての水素を輸送、貯蔵し、再び電気に変換して使用するシステムが Figure 1-1 に示す燃料電池による水素エネルギーシステムである²⁾。燃料電池システムは水の電気分解の逆反応を利用し、水素と空気中の酸素の反応で電気エネルギーを取得する技術であり、温暖化の原因となる二酸化炭素や大気汚染の原因となる硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x) を排出しないクリーンな発電装置である。さらに、化学反応により燃料のエネルギーを直接電気エネルギーに変換できるためエネルギー損失が少なく、火力発電と比べて発電効率が高いことが、特徴である³⁾。

Figure 1-2 に示す燃料電池自動車 (fuel cell vehicle) に水素を供給する設備を水素ステーションと呼ぶ⁴⁾。水素ステーションには、外部の水素製造設備で製造した水素をトレーラー、配管などで水素ステーションに輸送するオフサイト型と、水素ステーション内で灯油、LPG、天然ガスなどの原料を改質して水素を製造するオンサイト型の2種類の方式がある。水素ステーションは水素製造装置または水素貯蔵容器、圧縮機、蓄圧器、プレクーラー、水素ディスペンサーで構成される。燃料となる水素は水素ステーションで水素ディスペンサーにより燃料電池自動車のレセプタクル部に充填ホースノズルを接続し、供給充填

される⁵⁾。水素ガスは車載する高圧容器に圧縮貯蔵する方式が主流となっているが、圧縮水素は、軽量であり始動性が良い長所がある反面、体積当たりのエネルギー密度が低いことから航続距離を確保するため高圧化が必須である⁶⁾。燃料電池自動車の航続距離を確保するため、水素ステーションにおける水素ガスの圧力は、35MPaあるいは70MPaにて実証がすすめられている。

さらにユーザー利便性の面から燃料電池自動車への連続急速充填が必要であり、自動車1台に対し3分間でのフル充填可能を要求されている。エコカーとして外部電源からの充電により走行する電気自動車も同様に普及が期待され、すでに市販されているが、航続距離の短さや充電時間の長さが燃料電池自動車と大きく異なる。そのため燃料電池自動車の航続距離と水素の充填時間は、ガソリン車同等を目指して開発が進められている。急速充填方式は、差圧充填方式のほか、圧縮機直接充填方式による検討も行われている。

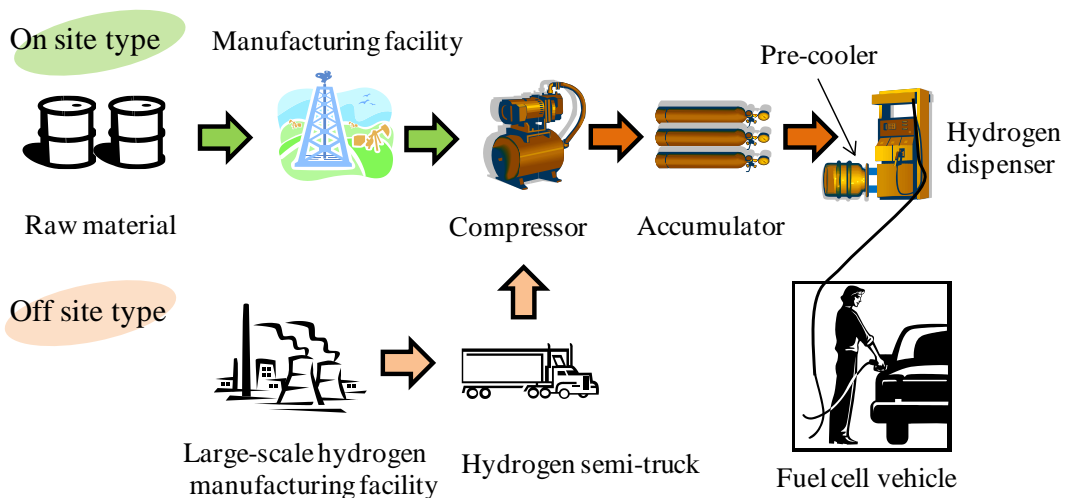


Figure 1-2 Hydrogen fueling station

Figure 1-3 に示す燃料電池自動車は、燃料電池で発電した電気エネルギーを動力とし、モーターを回して走る自動車であり、排出されるのは水のみである。燃料電池自動車に搭載される高圧水素容器に水素を 70MPa まで急速充填すると、ガスの温度は断熱圧縮効果により水素の温度が急激に上昇する。容器の自動車用部品として認証される使用温度上限である 85℃を超えないよう制御するため、あらかじめ水素をプレクーラーで冷却し、温度の上昇を抑える必要がある。プレクール技術は、70MPa 急速充填には不可欠である⁷⁾。一方で、寒冷地では車載容器内水素の温度が低く、充填後の温度が基準温度よりも低いことも想定される、そのため、基準温度に到達した際に所定の圧力を超える過充填現象が発生することも懸念される。そのため、高圧水素容器の温度、圧力状態を監視し、水素ステーションに通信伝達し充填速度を制御する通信プロトコルの検討も行われている。

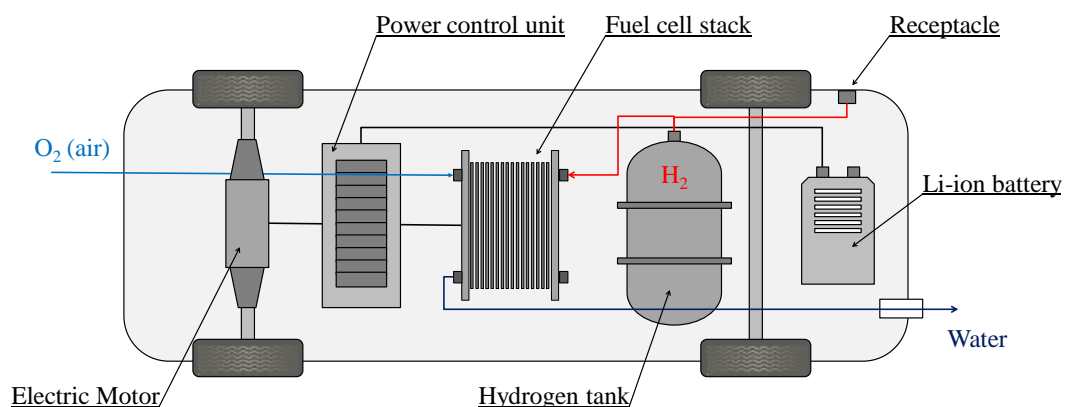


Figure 1-3 Fuel cell vehicle

燃料電池自動車，水素供給インフラ整備に向けた動向は，燃料電池車を2015年に市場販売開始するとした Figure 1-4 に示す FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオが2010年3月に燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）により示されている⁸⁾。本シナリオによると，2015年を普及初期として「FCVを一般販売開始」，2020年に「水素ステーション100カ所」「4大都市圏に集中的に普及」，2025年から普及拡大期として「FCV量産車 200万台」「水素ステーション1000箇所設置」を目標に推進している。2026年以降を本格普及期として整備を進める計画としている。これを受け，2011年1月トヨタ自動車など自動車メーカー3社とエネルギー事業者10社による2015年に向けた「燃料電池自動車の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明」を発表した。海外においても，燃料電池車の市場導入は盛んであり，カリフォルニア州では燃料電池タクシーの市場は2015年から2017年には53,000台に増加すると試算されている⁹⁾。

国内において，高圧ガス容器開発は，2000年初頭の燃料電池車が注

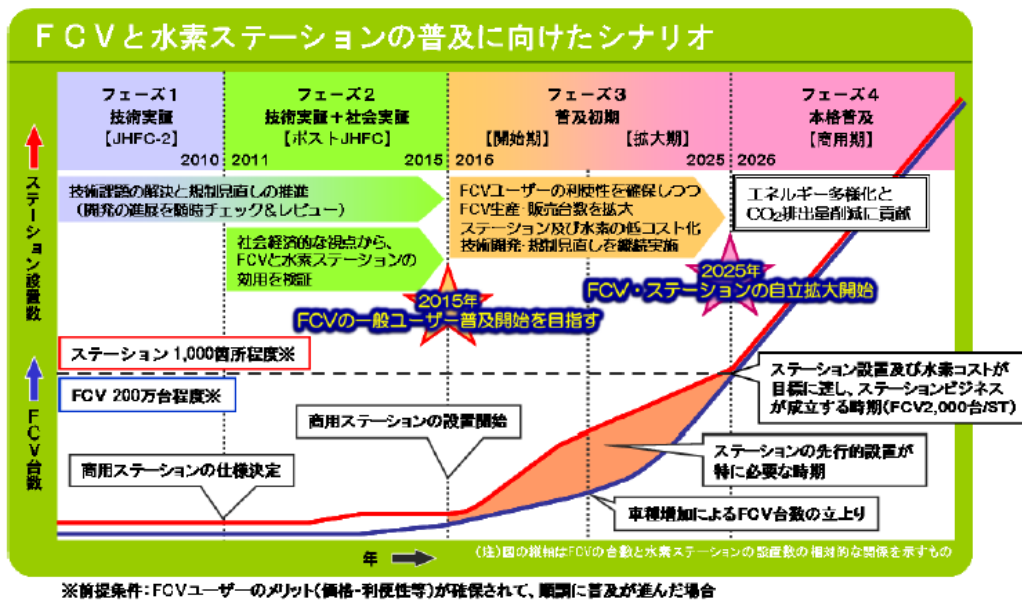


Figure 1-4 Roadmap toward commercialization of FCV and hydrogen fueling station

目を浴びた時期からすすめられ、NEDO（独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）事業などの助成により、さらなる開発が推進された¹⁰⁾。2006年には「水素先端科学基礎研究事業」が7年間のプロジェクトとしてスタートし、水素エネルギー社会の構築ならびに燃料電池技術の一般普及の実現のため、燃料電池自動車の導入や水素インフラ整備に必要な水素物性、水素環境下での金属、高分子材料の物性特性、トライボロジーにかかわる基礎研究がなされた。2008年には燃料電池自動車実用化のための水素供給インフラ市場立上げを目的とした「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」がスタートした。2013年からはそれらの後継事業として「水素利用技術研究開発事業」が開始し、実用化技術の進展、安全性確保、標準化等の研究開発が行われている。以上のように燃料電池の研究開発が活発化し、水素エネルギー社会の構築が着々と進められている。水素利用技術の性能向上だけでなく、水素製造・供給・利用に関連する機器全般の安全性を保障し、安定した性能・機能を発揮できるシステム整備が不可欠である¹¹⁾。

バルブ、配管、ディスペンサーホース、ノズルなどの水素ステーションの構成機器ならびに高圧水素容器、バルブ、配管、継ぎ手部などの燃料電池自動車の構成機器には、70MPaクラスの加減圧が繰り返される高圧水素のシール部材としてゴム・エラストマーによるOリングが使用される。シール部材は、十分な信頼性・安全性を確保するとともに、高圧水素ガスの加減圧が繰り返されるような過酷環境下でも長期にわたり安定したシール機能を維持することが重要である。そのために、水素機器に適用されるOリングの機械的特性、物理特性、化学特性に及ぼす水素の影響について十分に理解しておくことが必要である。

1.2 Oリングの機能・役割

機械装置にとって、オイル、燃料、ガスなどの流体を外部に流出させずシールするため、あるいは外部からの異物が内部に侵入するのを防ぐためのシール部材として O リングが使用される。O リングは、Figure 1-5 のような断面の形状がアルファベットの「O」の形状であることから名づけられており、つぶし代を与えて使用する最も代表的なシール部材である。O リングのほか、機器の特性や使用条件に対応してシール部材に角リング、D リング、X リングなど、断面形状の異なる部材も使用されている¹²⁾。

O リングは、シール対象により適切な合成ゴムポリマーを適用・選定することで、空気、水、油、燃料、ガスと多種多様な流体をシールすることが可能である。加えて、適切な特性値を有するようフィラー、老化防止剤、加工助剤、促進剤、遅延剤など様々な機能を付与する薬品添加することで高機能化することが可能である。つまり、長期間シール性を維持し高い信頼性を維持するには適切な使用条件、寸法など仕様設定はもちろん、材料の選定や材料特性、品質も重要なポイントとなる。

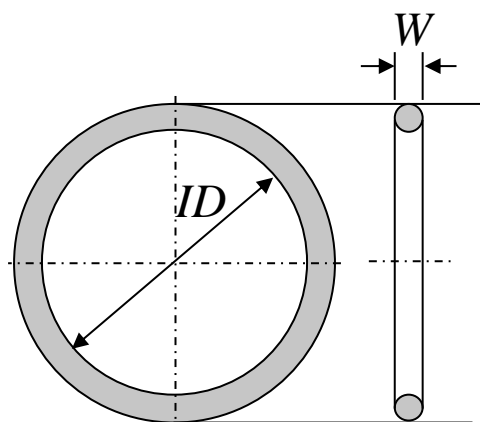


Figure 1-5 O-ring shape

○リングの製造工程を Figure 1-6 に示す。

(1)配合・混練工程

合成ゴムポリマーをベースに、硫黄や過酸化物などの加硫剤のほか、フィラーとしてカーボンブラック、シリカなどの粉体、老化防止剤、加工助剤、促進剤、遅延剤など様々な機能を付与する薬品を配合し、混ぜ合わせてゴム生地を作製する。混ぜ合わせ工程を混練工程と呼び、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、高剪断型ミキサーなどの混練機を用いる。

(2)分出し・帯だし・押し出し工程

分出し工程では、製造されたゴム生地を成形方法に適した形状に整える。圧縮・注入成形などは、オープンロール等により適した厚みのシート状に、射出成形などは、押し出しで幅、厚みを一定にした帯状、リング状などに整えることになる。

(3)加硫工程

加硫工程では、主に加熱処理によりゴム分子鎖間を化学的に結合させる。形状を整えたゴム生地は、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形などの成形方法により加硫され○リング形状に成形される。

(4)仕上げ工程・二次加硫工程

仕上げ工程でバリの除去、洗浄、選別など行われ、必要に応じて二次加硫などが実施される。

(5)検査・出荷

検査工程を経て○リングが出荷される。

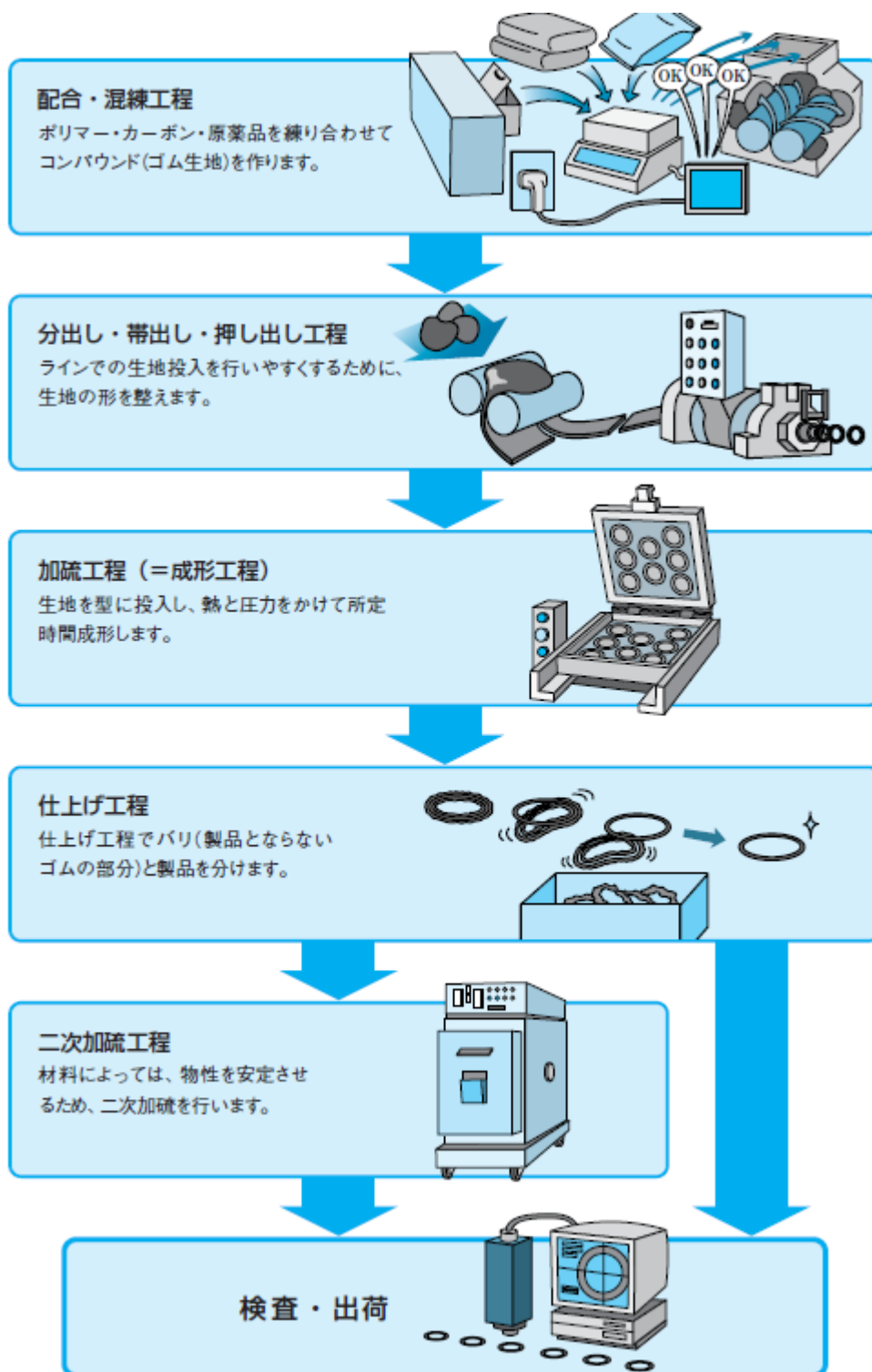


Figure 1-6 Manufacturing process of rubber O-ring¹³⁾

Figure 1-7 に O リングのシール原理について述べる.

無圧時(a)は, O リングを圧縮することで発生する面圧による反発力 p_0 でセルフシールすることができ, シール流体の圧力が増加してくるとその圧力により (b) のように溝の片側に O リングが押しつけられ, 流体圧力 p_1 が加わることで, 接触面圧力が増加しシールすることができる.

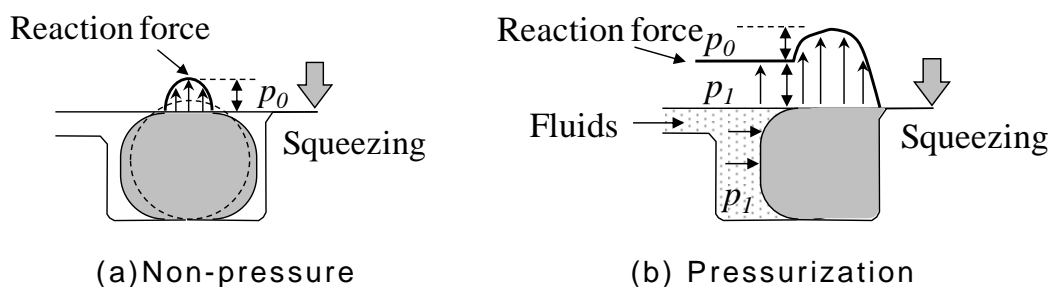


Figure 1-7 Sealing principle of O-ring
(Distribution of contact reaction force)

Figure 1-8 に概略図を示すように, O リングの組み付け方法は, 平面固定用および円筒面用の 2 つに分類される. 平面固定用は O リングの上下でつぶすことでシールする方法であり, 円筒面用は O リングの内外径をつぶすことでシールする方法である. 円筒面用は固定用のほか摺動抵抗を考慮することで運動用にも適用することができる. それぞれの組み付け方法に対して, 式(1-1)で定義されるつぶし率 ε や式(1-2)で定義される溝充填率 η の溝設計推奨範囲が設定されている.

$$\varepsilon = \frac{W - H}{W} \times 100 \quad (1-1)$$

$$\eta = \frac{(\pi/4) \times W^2}{G \times H} \times 100 \quad (1-2)$$

平面固定シールの場合, O リングは 8~30% のつぶし率で溝に組み付けて使用される. 反発力で流体をシールするため, 8% 未満では十分な

反発力を発生させられずにシール性を発現できずリークを発生させる可能性がある。30%以上では O リングの組み付け性に、40%以上で圧縮割れを起こす可能性があるため、適切なつぶし率を設定することがシール耐久性を維持するためには必要である。O リングの線径 (W) は、つぶし率が一定の場合、線径が太い O リングのほうが永久変形、組み付け時のねじれなどが抑えられることから安定したシール性を示す。

O リングに要求される機能は、壊れない範囲で適度な反発力を発生させ、その反発力は様々な使用環境でも維持することである¹³⁾。そのため、つぶし率、充てん率などの溝設計基準を適切に設定することが、継続してシール性を維持するために重要である。

	Flat face	Cylindrical
Schematic diagram		
Squeezing ratio, ε (%) $\varepsilon = \frac{W-H}{W} \times 100$	8-30	8-25
Filling ratio, η (%) $\eta = \frac{(\pi/4) \times W^2}{G \times H} \times 100$	Maximum 90%, Median 75%	

Figure 1-8 Sealing types of O-ring and O-ring groove design

1.3 ガスリーク機構

シール対象がガスの場合，リークの原因は Figure 1-9 の 3 つのリーク機構が顕著に発現することになるため，考慮が必要である．

(a) 透過リーク (Permeation leakage)

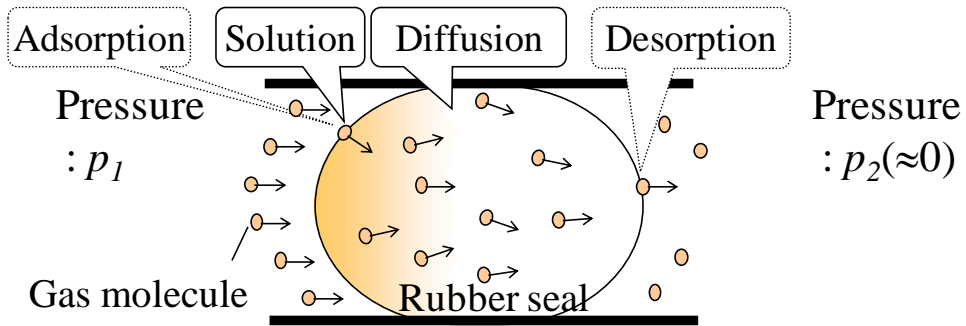
ガス分子がシール部品内部を溶解・拡散し反対側ゴム表面から脱離することによって生じるリークである．炭酸ガスの拡散，透過に関する研究は多く行われている¹⁴⁻¹⁶⁾．

(b) 界面リーク (Boundary leakage)

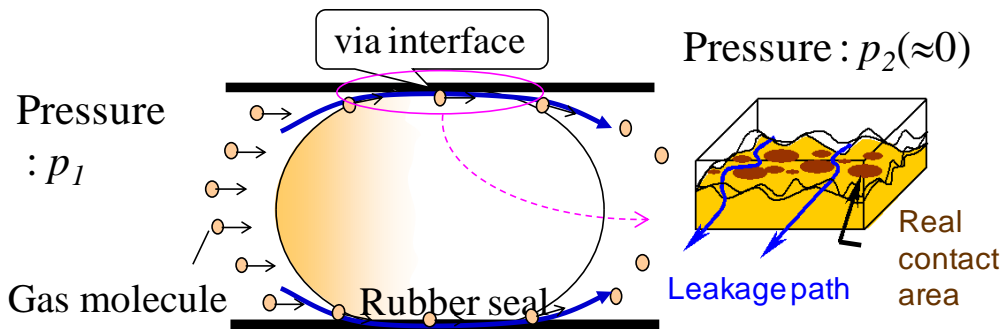
シール部材表面と組み付け部材間の界面からのリークであり，界面のリークパスと呼ばれる微小漏れ経路を通して生じる¹⁷⁾．材料の反発力や追随性，圧縮永久ひずみ特性が適切な材料を適用する必要がある．接触面の粗さや，つぶし率等にも依存するため，Oリング溝設計の適正化も必要となる．リークパスの経路長さにもよるが，比較的早い段階で発現するリークである．

(c) 破壊によるリーク (Mechanical fracture leakage)

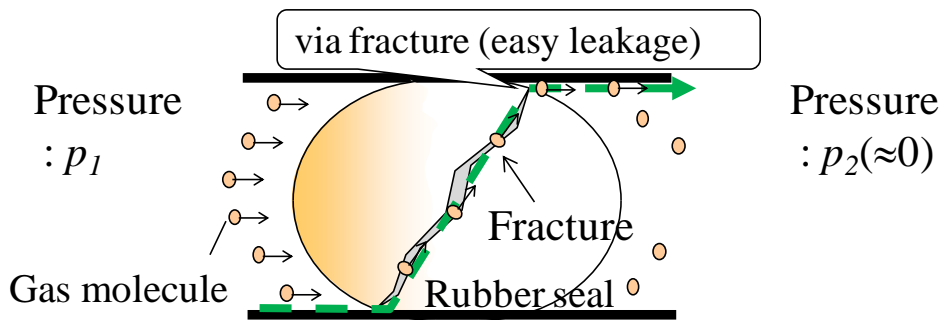
シール部材の機械的な破壊によって生じるリークであり，瞬時かつ大量のガスがリークし，シール部材としては致命的な機能欠陥となる．そのため，特に自動車用ゴム部品については高い信頼性が求められ，特に経時劣化による破壊寿命予測や破壊挙動，動的小よび静的疲労，など様々な研究が行われている¹⁸⁻²⁶⁾．ゴム材料特性，溝設計だけでなく，圧力や雰囲気温度などの環境条件の影響も受けると考えられ，破壊発生時期も予測ができないリークである．



(a) Permeation leakage



(b) Boundary leakage



(c) Mechanical fracture leakage

Figure 1-9 Schematic representation of common types of gas leakage

西村らの研究グループでは、高圧水素ガス圧力容器に実際に使用したアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）の O リングの破壊解析³⁷⁾やエチレンプロピレンゴム（EPDM）のクラック進展特性と引裂きエネルギーに及ぼす水素曝露の影響調査³⁸⁾、EPDM のクラック発生限界を推定・検証によるゴムの破壊挙動に関する様々な研究³⁹⁻⁴³⁾を実施している。

さらに、これらの破壊挙動の水素曝露による化学構造変化⁴⁴⁾、NMR を用いたゴムへの水素ガス溶解挙動解析等を行い、水素ガスシール用ゴム材料に関する研究を推進している⁴⁵⁻⁴⁹⁾。

1.5 本研究の目的と構成

二酸化炭素の排出による地球温暖化，化石燃料資源の枯渇が世界的な社会問題として議論されている．このようなエネルギー問題を同時に解決する手段として燃料電池による高いエネルギー利用効率を活用した水素エネルギー社会が注目されている．

高圧ガス環境下でゴム・エラストマー材料をシール部材として使用する場合，ブリスタ破壊と呼ばれる材料内部での破壊が発生し，シール性を著しく低下させる懸念があるが，70MPaクラスの加減圧が繰り返される高圧水素ガス環境下での研究事例はない．このため，シール耐久性やその判定基準，耐久性改善指針に関する知見は得られていない．

本研究は，高圧水素ガス環境下においてゴム O リングのシールに関する基盤技術を系統的に検討したものであり，高圧水素ガスシール用ゴム材料の開発および O リングの実用化・高機能化に向けて，シール耐久性に関する知見を得ることを目的に推進したものである．

本論文は 6 章から構成され，以下にそれぞれの章で論じた内容の概略を示す．

第 1 章では本研究の背景と実施目的を示し，高圧水素ガスシールの技術課題および本研究の推進意義について述べた．

第 2 章では，高圧水素ガスによるゴム O リングの状態変化，透過特性，加減圧サイクルによるシール耐久性と破壊現象に関する研究結果を述べた．高圧ガス環境試験を実施できる試験機を開発し，O リングが高圧水素ガスの溶解に伴う顕著な体積膨潤発生後，元の寸法に回復する状態変化挙動を確認した．通常のゴムシートでは測定困難な高圧

透過特性は O リングを用いて明確化した。100 サイクルの加減圧によるシール耐久性評価を行い、シール性の維持とともに O リングの破壊の発生を確認した。破壊状態の温度圧力依存性を検証すると、高温高圧ほど O リングのブリスタ破壊が顕著になり、加えて通常は見られない破壊形態として、高圧側である O リング内周部側の破壊が認められた。高圧水素シールの場合、O リング内周部側破壊の抑制もシール耐久性の面で重要な因子となることを確認した。

第 3 章では、破壊メカニズム、特にブリスタの発生と成長挙動の解明について述べた。

保圧時間（ガス溶解量）、ガス種（水素、ヘリウム、窒素）、減圧時間（短時間減圧、長時間減圧）、ゴム材料種（エチレンプロピレンゴム、シリコーンゴム）を評価因子とし、ガス加圧→保圧→減圧→大気圧保持の過程による O リングの挙動をその場観察するシステムを構築した。ブリスタは、ガス種、ゴム材料種で異なる発生挙動を示すことを確認した。さらにブリスタ発生の挙動は、ガス拡散係数と相関があることを明らかにした。本検討から、拡散係数に着目した材料選定のほか、減圧の長時間化および O リングに溶解するガス量の低減化がブリスタ破壊対策となることを示唆した。

第 4 章では、O リングの高圧水素ガスシールに影響を及ぼす実使用環境因子を考慮した破壊要因の評価について述べた。

影響を及ぼす実環境の制御因子は多岐にわたるため、タグチメソッドを適用し統計的に高圧水素耐久試験機を用いた実験、解析を行った。O リングの破断強度変化率を計測因子として定量化した要因効果図、分散分析表を作成し、O リング破壊に影響を及ぼす感度が高い、すなわち破壊に対して寄与率が高い要因を感度解析した。結果、ゴムの破

壊に対して、ゴム材料、環境温度、Oリング溝充てん率および減圧速度の感度が高いことを明らかにした。また、高圧水素ガスシールの場合には、ガス溶解に起因する体積膨潤がOリングの破壊に影響を与えることから、従来の溝設計基準では基準内でもOリングの破壊が発生する可能性があることが判明した。

第5章では、燃料電池自動車高圧水素ガス容器の仕様として要求される加減圧サイクルによるシール耐久性評価を実施した。水素ステーションでは、3分での水素充填が求められている。シール耐久性評価は1サイクル3分の連続加減圧による評価が必要となり、これまで設備、時間の制約のため実施困難であった。そこで、水素ステーションにおける充填プロセスを模擬した圧力サイクルを再現可能な試験機を開発し、評価時間短縮のため、サイクル時間がガスシール性およびOリングの破壊に及ぼす影響を把握した。その結果、3分以下の加減圧サイクルではOリングの破壊挙動がサイクル時間の影響を受けないことが判明し、燃料電池自動車用高圧水素ガス容器の実使用条件を6秒の加減圧サイクルとしてモデル化した。モデル化した条件により要求される5,500回の連続加減圧試験を実施し、Oリングのシール耐久性を明らかにした。モデル化した評価条件はOリングによる高圧水素ガスシールの長期耐久評価の一般的な指針となる評価方法として設定されることが期待され、試験方法の簡素化、寿命予測などに役立つ技術であることが示唆された。

第6章では本論文を総括した。

1.6 評価用ゴム材料

ゴム材料の特性は，その分子構造によるところが大きいいため原料ポリマーの選定で，製品特性がほぼ決定する．

本論文で用いたゴム材料について以下にまとめる^{13,14)}．

1.6.1 エチレンプロピレンゴム (EPDM)

エチレンとプロピレンに第3成分の非共役ジエンモノマーを共重合することで得られるエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体がEPDMであり，工業的に幅広く使用されている．第3成分の非共役ジエンは，5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB)，ジシクロペンタジエン (DCPD)，1,4-ヘキサジエン (HD) などがある．本論文で用いた第3成分はENBであり，過酸化物架橋が可能である．

耐熱性，耐水性，耐ブレーキ液性，耐侯性が優れる一方，耐鉱油性が全く無いことから適用部位には注意が必要である．

自動車適用箇所例：ラジエターパッキン，ブレーキ用シール，ウェザーストリップ

その他の適用箇所例：水道

1.6.2 シリコンゴム (VMQ)

ポリマー主鎖がシロキサン結合 (-Si-O-) で構成されている有機ケイ素ポリマーであり，ケイ素原子と酸素原子が交互に結合した構造になっている．この特殊な構造によりすぐれた耐熱性，耐寒性が発現する．フッ素ゴム (FKM) に次ぐ耐熱性を有し，耐寒性と耐侯性を兼ね備えたゴムであるが，材料強度，耐アルカリ性は他のゴムと比較して劣る欠点を有している．

自動車適用箇所例：エンジンリアシール，カムシャフトシール，シリンダーライナーOリング，電装系コネクタパッキン

その他の適用箇所例：食品関係，医療関係

1.6.3 水素化ニトリルゴム（HNBR）

アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）中の二重結合を水素化させることで得られ，NBRの優れた耐油性に加え耐熱性・耐候性を改良した合成ゴムであり，高い機械的強度を示す。

自動車適用箇所例：パワーステアリング，冷媒用シール，タイミングベルト

その他の適用箇所例：工作機械

1.6.4 試験体 O リング材料特性値

本論文では、EPDM,VMQ, HNBR を用いた 6 種のゴム材料を試験体として評価している。それぞれの特徴、特性値を Table 1-1 にまとめる

Table 1-1 Material properties

Material	EPDM		
Name	EPDM-NOK50	EPDM-NOK70	EPDM-NOK80
Original properties [JIS K6253-3,6251]	25°C		
Hardness (JIS Durometer A)	50	70	80
Tensile strength (MPa)	1.3	12.1	22.5
Elongation at break (%)	150	330	200
Compression set test [JIS K6262]	-	120°C/70h	120°C/70h
Compression set (%)	No data	18	6
Low temperature properties [JIS K6261]			
TR10 (°C)	No data	-47	-48
Gas permeability test [JIS K6275-1]	-	30°C/0.6MPa	30°C/0.6MPa
Q_{H_2} ($10^{-12}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s})$)	No data	3.54	3.16
D_{H_2} ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)	No data	8.13	3.02
S_{H_2} ($10^{-6}\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3(\text{rubber})\cdot\text{Pa})$)	No data	0.44	1.05

Material	VMQ		HNBR
Name	VMQ-NOK50	VMQ-NOK80	HNBR-NOK80
Original properties [JIS K6253-3,6251]	25°C		
Hardness (JIS Durometer A)	50	80	80
Tensile strength (MPa)	12	10.5	30.9
Elongation at break (%)	700	290	260
Compression set test [JIS K6262]	-	150°C/70h	150°C/70h
Compression set (%)	No data	13	20
Low temperature properties [JIS K6261]			
TR10 (°C)	No data	<-70	-22
Gas permeability test [JIS K6275-1]	-	30°C/0.6MPa	30°C/0.6MPa
Q_{H_2} ($10^{-12}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s})$)	No data	38.2	0.95
D_{H_2} ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$)	No data	36.5	1.38
S_{H_2} ($10^{-6}\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3(\text{rubber})\cdot\text{Pa})$)	No data	1.05	0.69

Table 1-1 に記載した特性値について、以下に述べる^{50,51)}。

1.6.4.1 機械的強度 (Tensile strength)

JIS K6251 で規定された方法で加硫ゴム材料の切断に至る最大応力および切断時伸びを測定する。切断に至る最大応力を引張り強さと呼んでいる。引張り強さから、HNBR-NOK80 > EPDM-NOK80 > VMQ-NOK80 で高い機械的強度を示している。

1.6.4.2 圧縮永久ひずみ (Compression set)

JIS K6262 で規定された加硫ゴム試験片を一定の温度および時間圧縮ひずみを加えた状態で保持する。圧縮解放、一定時間静置後に試験片の残留ひずみを寸法変化から読み取る試験であり、圧縮永久ひずみ率,CS として(4-1)式で定義される。

$$CS = \frac{t_0 - t_2}{t_0 - t_1} \times 100 \quad (\%) \quad (4-1)$$

ここで、 t_0 は試験片初期寸法、 t_1 は圧縮ひずみを加えた状態での寸法、 t_2 は圧縮解放 30 分後の寸法である。

シール用材料にはシールをつぶした時の反発力を長期間維持することが要求されるため、シール寿命を考えた場合、変形方向に対する残留ひずみ率を表す圧縮永久ひずみ特性が重要な材料特性となる。「圧縮永久ひずみ率,CS が小さい」は「残留ひずみが小さい」と同義であり、CS 値が小さいほど優れるシール性および耐熱性を表す指標となっている。ゴム材料の圧縮永久ひずみ特性は、耐熱がよく高弾性率の材料ほど CS は小さくなる傾向がある。

1.6.4.3 低温特性 (TR10)

ゴム材料の耐寒性を表す指標として、ガラス転移温度 (T_g) があるが、シール製品の場合、さまざまな因子が作用するため T_g だけで耐寒

性を評価することは難しい。シール製品の場合、低温状態でのゴム弾性が重要になるため、一般に低温性に指標として TR10 を使用している。JIS K6261 で規定された低温弾性回復試験（TR 試験）において、伸長後凍結させたゴムが、その後の温度上昇によって弾性を回復し、収縮能力を評価する試験であり、TR10 は 10% 収縮した温度として規定されている。本数値は、過去の経験則も含め一般的な条件でのゴムの低温シール限界温度は、TR10 とほぼ一致する傾向があるため、低温環境下での機能特性を示す指標となっている。低温特性は TR10 の値から、VMQ-NOK80 > EPDM-NOK80 > HNBR-NOK80 で優れる特性を有している。

1.6.4.4 ガス透過特性

JIS K6275-1 で規定された加硫ゴム試験片のガス透過曲線からガス透過パラメータ（拡散係数、透過係数、溶解度係数）を解析する手法である。ガスのゴム材料への溶解度、拡散速度はガス種（極性、分子量）やゴム特性（極性、結晶性、配合など）に影響を受け、溶解度係数と拡散係数の積であらわされる透過係数も、これらの影響を受けることになる。圧力 0.6MPa、温度 30°C 条件下における水素ガス透過係数および拡散係数は、VMQ-NOK80 が他の材料よりも 1 オーダー程度高い。ガス透過係数は、ベース材料により大きく異なり、VMQ-NOK80 > HNBR-NOK80 > EPDM-NOK80 の順でガスが透過しやすい特性を有している。

1.7 略号

Symbol		unit
A	Pressurized area	cm^2
α_D	Decompression time	s
α_L	Compression time	s
C	Gas content	$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{rubber}}$
c	Concentration of gas	mol/m^3
C_1	Concentration of gas at higher side	mol/m^3
C_2	Concentration of gas at lower side	mol/m^3
CF	Correction term	-
C_{H2}	Hydrogen content	$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{rubber}}$
CS	Compression set	%
D	Diffusion coefficient	cm^2/s
D_{H2}	Diffusion coefficient of hydrogen	cm^2/s
ΔT_b	Decreasing ratio of tensile strength	-
ε	Squeezing ratio	%
f	Degree of freedom	-
F_0	Variance ratio	%
G	Width of O-ring groove	mm
H	Depth of O-ring groove	mm
η	Filling ratio	%
$\hat{\eta}$	Smaller-the-better type S/N ratio	db
ID	Inner diameter of O-ring	mm
J	Flux	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
l	Length of rubber sheet	cm
p	Gas pressure	Pa
P	Permeated pressure of gas	MPa
p_0	Reaction force	N(Pa)
p_1	Fluid pressure	Pa
p_2	Pressure at lower side	Pa
P_L	Pressure lower limit	MPa
P_U	Pressure upper limit	MPa
Q	Permeability coefficient	$\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2_{\text{rubber}} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$
q	Quantity of leaked gas	$\text{cm}^3(\text{STP})$
Q_{H2}	Permeability coefficient of hydrogen	$\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2_{\text{rubber}} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$
ρ_{factor}	Contributing rate	%
S	Solubility coefficient	$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3_{\text{rubber}} \cdot \text{Pa})$
S_{factor}	Varidation	-
S_{H2}	Solubility coefficient of hydrogen	$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3_{\text{rubber}} \cdot \text{Pa})$
S_T	Total variation	-
t	Time	s
ΔT_b	Tensile force change	-
T_b	Tensile strength at break of tested O-ring	MPa
T_{b0}	Tensile strength at break of virgin O-ring	MPa
t_D	Delay time	s
t_L	Pressure keeping time at P_L	s
$TR10$	The temperature to recover by 10% by TR tester	$^{\circ}\text{C}$
t_{sat}	Time for gas saturation	s
t_U	Pressure keeping time at P_U	s
V	Volume of hydrogen	$\text{cm}^3(\text{STP})$
V_{factor}	Variance	-
W	Wire diameter of O-ring	mm

参考文献（第 1 章）

- 1) Onoue K., Murakami Y., Sofronis P.: *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 8123 (2012)
- 2) Züttel A., Borgschulte A., Schlapbach L.: *Hydrogen as a future Energy Carrier*, WILEY-VCH (2008)
- 3) 岩谷産業: 水素エネルギーハンドブック 第 3 版 (2014)
- 4) http://www.noe.jx-group.co.jp/company/rd/h_station/move.html
- 5) http://www.noe.jx-group.co.jp/company/rd/h_station/fcv.html
- 6) 福本紀: 自動車研究 **32**, 287 (2010)
- 7) 吉村大士、寺田利宏、田村陽介、大塚宣明、渡邊正五: 自動車研究 **30**, 275 (2008)
- 8) 燃料電池実用化推進協議会(FCCJ): 「FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ」(2010)
http://www.fccj.jp/pdf/22_csj.pdf
- 9) Dunwoody C.: 燃料電池 **11**, 1, 18(2011)
- 10) 東條千太, 坂口善樹: 燃料電池 **11**, 1, 56 (2011)
- 11) 水素製造・吸蔵・貯蔵材料と安全化, サイエンス&テクノロジー (2010)
- 12) 津田総雄: 日本ゴム協会誌, **67**, 339 (1994)
- 13) NOK 株式会社: NOK O リングカタログ
- 14) Klein J.: *Journal of polymer science, Polymer Physics Edition*, **15**, 2057 (1977)
- 15) Klein J., Briscoe B.J.: *Journal of polymer science, Polymer Physics Edition*, **15**, 2065 (1977)
- 16) Briscoe B.J., Gritsis D., Liatsis D.: *Philosophical Transactions of the*

Royal Society A, **339**, 497 (1992)

17) 山本雄二・關和彦監修 NOK 株式会社編:はじめてのシール技術
工業調査会(2008)

18) 田村優, 矢内秀克, 山北俊英: 日本ゴム協会誌, **75**, 272 (2002)

19) 深堀美英: 日本ゴム協会誌, **58**, 625 (1985)

20) 大西達海: 日本ゴム協会誌, **75**, 268 (2002)

21) 福森健三, 佐藤紀夫, 倉内紀雄: マテリアルライフ, **5**, 57 (1993)

22) 阿波根朝浩: 日本ゴム協会誌, **75**, 246 (2002)

23) 真下智司, 中嶋正仁, 山口良雄, 芦田道夫: 繊維学会誌, **41**, 255
(1985)

24) 深堀美英: 日本ゴム協会誌, **67**, 317 (1994)

25) Fukahori K., Kurauchi T.: *Journal of materials science*, **19**, 2501
(1984)

26) Mars W.V.: *Rubber chemistry and technology*, **80**, 481 (2007)

27) Briscoe B.J., Savvas T., Kelly CT.: *Rubber chemistry and technology*,
67, 384 (1994)

28) Stewart C.W.: *Journal of Polymer Science, Part A-2: Polymer Physics*,
8, 937 (1970)

29) Ender D.H.: *Chemtech*, **16**, 52 (1986)

30) Stevenson A., Morgan G.: *Rubber Chemistry and Technology*, **68**, 197
(1995)

31) Gent A.N., Tompkins D.A.: *Journal of applied physics*, **40**, 2520
(1969)

32) Zakaria S., Briscoe B.J., *Chemtech*, **20**, 492 (1990)

33) Briscoe B.J., Liatisis D.: *Rubber Chemistry and Technology*, **65**, 350
(1992)

- 34) Embury P.: *Sealing Technology*, **6**, 6 (2004)
- 35) Koga A., Nakayama J., Tokumitsu H., Otsuka M., Yamabe J., Nishimura S.: *Effects of Hydrogen on Materials, Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, **397** (2009)
- 36) Yamabe J., Nishimura S., Koga A.: *SAE International Journal of Materials & Manufacturing*, **2(1)**, 452 (2009)
- 37) 山辺純一郎, 藤原広匡, 西村伸: 日本機械学会論文集 (A 編), **75**, 1063 (2009)
- 38) 山辺純一郎, 西村伸: 日本機械学会論文集 (A 編), **75**, 1531 (2009)
- 39) 山辺純一郎, 西村伸: 日本機械学会論文集 (A 編), **75**, 633 (2009)
- 40) 山辺純一郎, 西村伸: 日本機械学会論文集 (A 編), **75**, 1726 (2009)
- 41) Yamabe J., Nakao M., Fujiwara H., Nishimura S.: *Effects of Hydrogen on Materials, Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, 389 (2009)
- 42) Yamabe J., Nishimura S.: *Journal of Material Science*, **46**, 2300 (2011)
- 43) Yamabe J., Fujiwara H., Nishimura S., *Journal of Environment and Engineering*, **6**, 53 (2011)
- 44) 藤原広匡, 山辺純一郎, 西村伸: 高分子論文集, **66**, 363 (2009)
- 45) Fujiwara H., Yamabe J., Nishimura S.: *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 8729 (2012)
- 46) Nishimura S., Fujiwara H.: *Chemical Physics Letters*, **522**, 43 (2012)
- 47) Fujiwara H., Nishimura S.: *Polymer Journal*, **44**, 832 (2012)
- 48) 西村伸: 日本ゴム協会誌, **86**, 360 (2013)
- 49) Ono H., Fujiwara H., Nishimura S.: *Polymer Journal*, **45**, 1027 (2013)
- 50) 日本ゴム協会編: 新版 ゴム技術の基礎 (2002)
- 51) 日本ゴム協会編: ゴム用語辞典 第3版 丸善出版 (2013)

第 2 章 高圧水素ガスによる O リングの状態変化，水素透過特性と破壊現象

2.1 緒言

第 1 章で述べたように，燃料電池自動車に搭載される水素容器は航続距離の要求などから 70MPa 耐圧性能が要求されている．しかしながら，70MPa クラスの高圧水素ガスの環境下においてゴム材料が影響を受ける劣化などの状態変化やゴム材料のガス透過挙動，水素ガスの溶解量といった高圧水素ガスの溶解・拡散パラメータは，圧力の依存性も含めこれまでに明らかにされていない．同様に，高圧水素ガスがゴム材料に引き起こす破壊についても，発生メカニズムなどが明確にされていない．可燃性ガスである水素の高圧設備は法規制が厳しく，高圧試験が簡単に実施できないこと．さらに水素がこのような高圧で使用されるデバイスがなく検討の必要性がなかったこと，などの理由から 70MPa クラスのシール設計の技術的根拠に関する検討が進められなかったと考えられる．

このような観点から，高圧水素ガス用ゴム材料の選定，シール部材である O リングのシール設計に対して技術的根拠を明確にする必要がある．

本章では高圧水素ガスが O リングに与える影響を把握するとともに，水素透過特性などのゴム材料特性を評価することを目的とした．最初に，高圧耐久試験機の開発について詳細を述べ，次いで，高圧水素耐久試験機を用いた検討として，O リングの状態変化，透過特性および破壊現象について検討し，本現象について考察した．

2.2 高圧耐久試験機の開発

2.2.1 目的

Oリングの高圧水素ガス下での環境試験として、

- (1) ガス雰囲気中への曝露浸漬試験
- (2) 加圧によるシール試験および透過試験
- (3) 加減圧力サイクルシール耐久試験

が実現可能な試験機を開発することを目的とした。

2.2.2 試験装置部構成

高圧水素環境でのOリング評価を可能にするために高圧耐久試験機を開発した。本試験機は、水素ボンベ、圧縮機、蓄圧器、Oリング評価用圧力容器、恒温槽および制御装置から Figure 2-1 のように構成され高圧ガス保安法に適合した高圧実験室に設置されている。Oリング評価用圧力容器は恒温槽内に設置され、高圧側、低圧側それぞれに設置した圧力計で計測される圧力変化からリーク状況を確認することができる。高圧水素は、最大充填圧力 14.7MPa の水素ボンベから水素を圧縮機に供給し、設定した圧力に加圧される。加圧された水素は蓄圧器に貯蔵される。蓄圧器の容量は 0.5L であり、最大圧力 95MPa の耐圧性を有する。蓄圧器に蓄えられたガスはOリング評価用圧力容器へ差圧により充填する。Figure 2-2 で写真下の 2 つの恒温槽で温度を制御することができ、L が低温用恒温槽 (-60℃～RT) であり、R が高温用恒温槽 (RT～100℃) と試験温度により適切な恒温槽を使用する。温度制御の実績として、室温から 100℃設定後、温度安定までに約 4 時間、室温から -60℃設定後、温度安定までに約 6 時間必要であった。

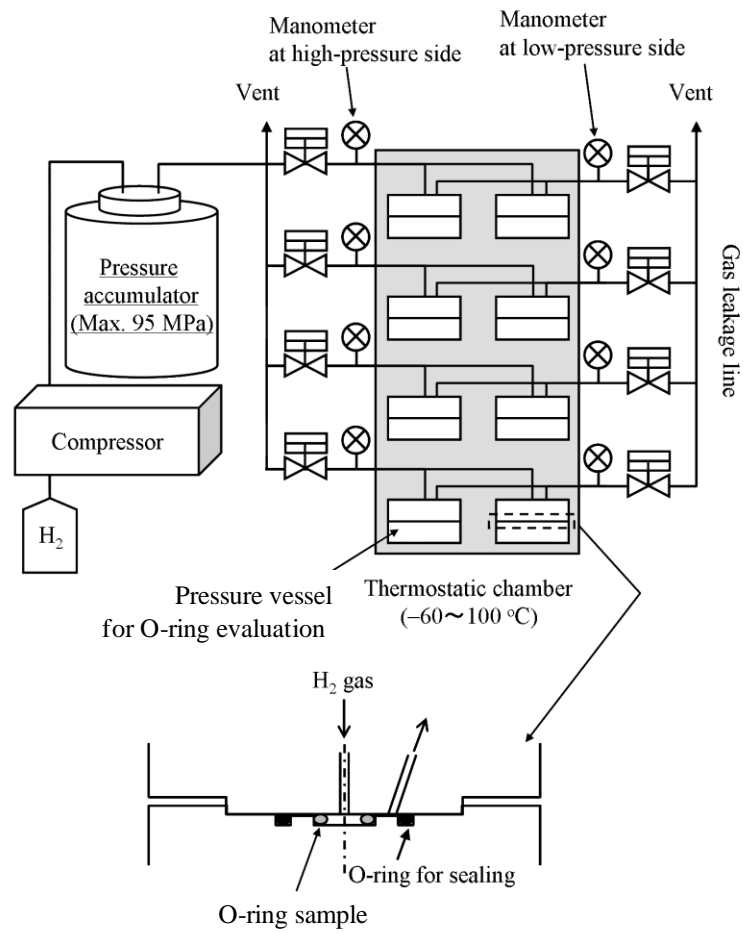


Figure 2-1 Schematic illustration of high-pressure durability tester

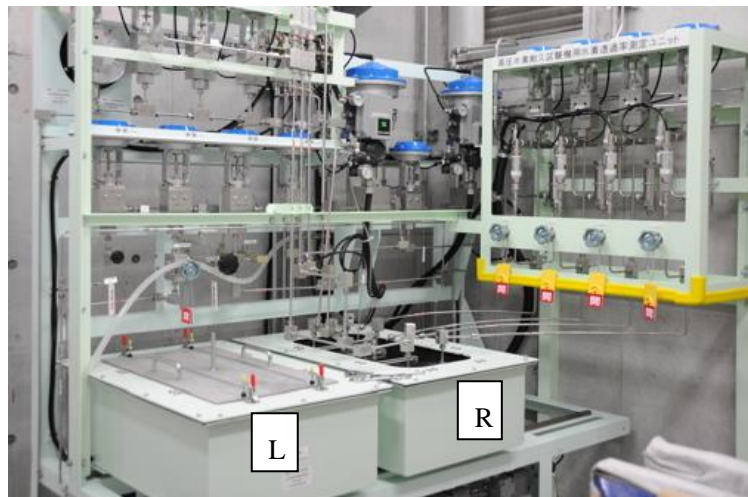


Figure 2-2 Appearance view of high-pressure durability tester

2.2.3 制御装置

ON・OFFバルブ，コントロールバルブの制御，高圧水素の供給・排気のコントロールは，制御プログラムにより設定する．試験体 O リングのガス漏れは低圧側の圧力計で，その他配管などからのガス漏れは実験室内に設置された水素ガス濃度検知器が行い，検知時には試験機を非常停止させる．停止後，手動で配管内および O リング評価用圧力容器内の水素を窒素によって置換し試験体 O リングを取り出すことができるなど，安全を配慮した設計となっている．また，減圧用バルブは、短時間減圧および長時間減圧の 2 つを装備し，減圧速度に応じて使い分けすることができる．

2.2.4 Oリング評価用圧力容器

本耐久試験機では、4系列各2個ずつ最大8個の試験体Oリングを同時評価することができる。4系列では、それぞれ独立したバルブの制御が可能である。また、Figure2-3に示すようにOリング評価用圧力容器のOリング溝部分は、着脱可能なユニットとなっている。

Figure2-3(a)のようにOリング溝部分のユニットを外すことで耐圧容器として試験体を曝露浸漬させることが可能である。この場合は、Oリング評価用圧力容器外周部に組み付けられるシール用Oリングでシールする。

また、Figure2-3(b)のようにOリング溝設計のユニットを作成・設置することでOリングの多様な評価が可能である。

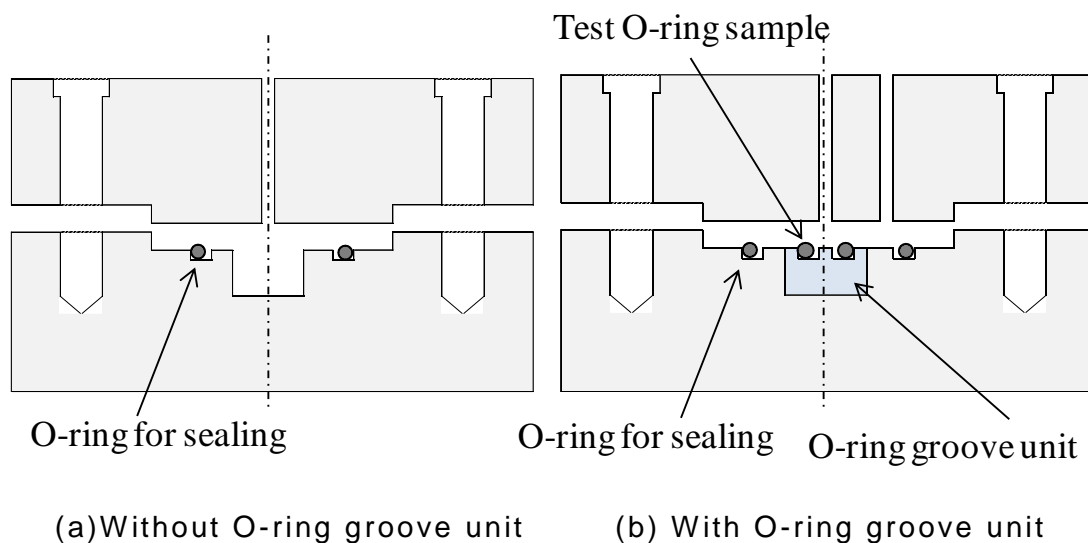


Figure 2-3 Detail of installation of O-ring groove

2.2.5 圧力サイクル制御

Figure 2-4 には高圧耐久試験で設定できる圧力サイクルパターンを示している。最高圧力 (P_U) と最低圧力 (P_L)、圧力 P_U および P_L での保圧時間 (t_U と t_L)、加圧速度 (α_L) 減圧速度 (α_D) が任意に設定でき、その繰り返し回数の設定が可能である。それぞれパラメータの設定可能値は、以下の広範囲で設定することができる。

- ・ 圧力 P_U は、90MPa まで設定が可能
- ・ 圧力 P_U および P_L は、0s~99h の範囲で保圧が可能
- ・ 設定した P_U から設定した P_L まで 1s~999s の時間で減圧でき、その減圧速度の制御が可能

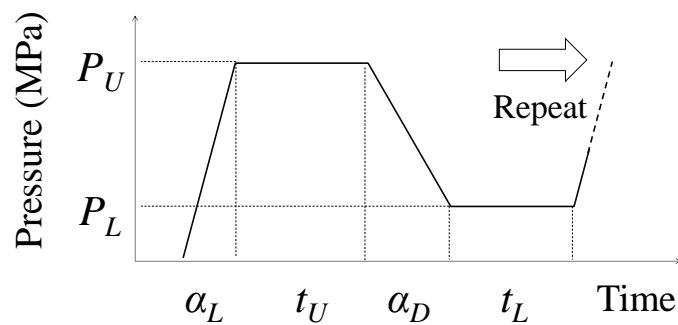


Figure 2-4 Pressure cycle pattern

2.2.6 まとめ

○ リングの高圧ガス下での環境試験を汎用的に実施できる高圧耐久試験機を開発した。

本試験機を用いて評価可能な試験内容を以下に示す。

- (1) ガス雰囲気中への曝露浸漬試験
- (2) 加圧によるシール試験および透過試験
- (3) 加減圧力サイクル耐久試験

2.3 高圧耐久試験機による O リングの状態変化

2.3.1 目的

開発した高圧耐久試験機を用いて O リングを高圧水素ガス環境下に曝露浸漬し、減圧・取り出し後のゴムの状態変化を評価することを目的とした。

2.3.2 試験体 O リング材料

本研究では、Table 1-1 記載の EPDM-NOK70 を使用した。

架橋形態は過酸化物架橋であり、本配合の未加硫ゴム組成物を 150℃で 30 分間プレス加硫し、一次加硫物とした。その後、120℃のオーブンにて 12 時間二次加硫を実施し、線径、 $W = \phi 3.53 \text{ mm}$ 、内径、 $ID = \phi 11.9 \text{ mm}$ の O リングを加硫成形しそれを用いた。

2.3.3 試験条件

Figure 2-5 に試験条件を示す． O リング評価用圧力容器の着脱ユニットを外し，試験体 O リングを曝露浸漬した． 2 個の O リングを容器内のユニットを外した空洞部に投入し， 30℃， 90MPa の水素ガスで 24 時間静水圧曝露した． 急減圧後の O リングの外観の観察と同時に O リング体積を測定した． 体積測定は比重計を用いた．

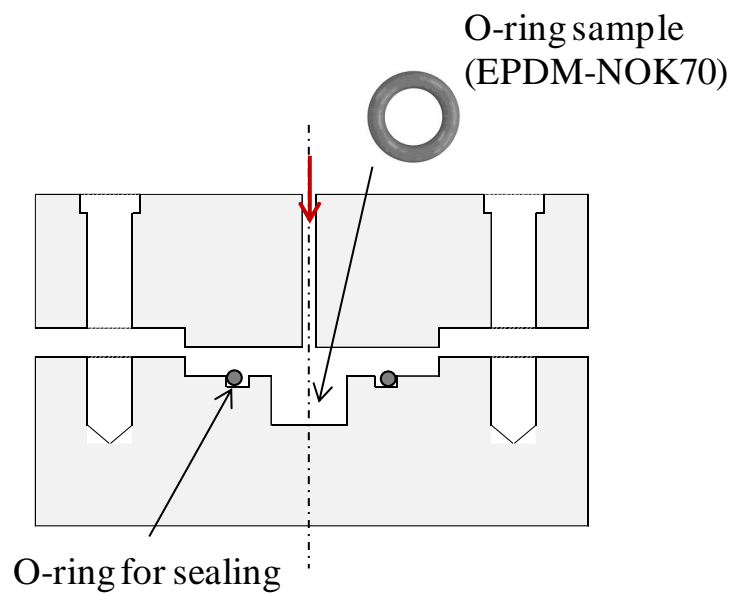


Figure 2-5 Test condition of pressure vessel

2.3.4 試験結果

24 時間曝露浸漬試験後，減圧，容器開放し試験体 O リングを取り出した後の試験体 O リングの体積変化および外観評価の結果を Figure 2-6 に示す．横軸は減圧後の経過時間を表し，容器解放などに 30 分の時間を要するため，30 分後のデータから取得している．縦軸は初期体積により規格化した体積変化率 (dV/V_0) を示した． dV/V_0 がゼロのとき，初期寸法と同一である．

未使用の O リングの寸法と比較すると，減圧・取り出し後の試験体 O リングは体積が著しく増加していることが観察された．減圧後 30 分の体積変化率を算出すると 65% 体積増加していた．膨潤した体積は経過時間とともに収縮し，体積は指数関数的に減少し，減圧 4 時間後以降目視でほぼ元の寸法に回復した．O リング表面にクラックは確認されなかった．以上から，30℃で 90MPa の水素環境中に O リングを曝露浸漬すると，体積膨潤が認められるが，時間の経過とともに元の寸法に回復する特徴的な挙動を把握することができた．

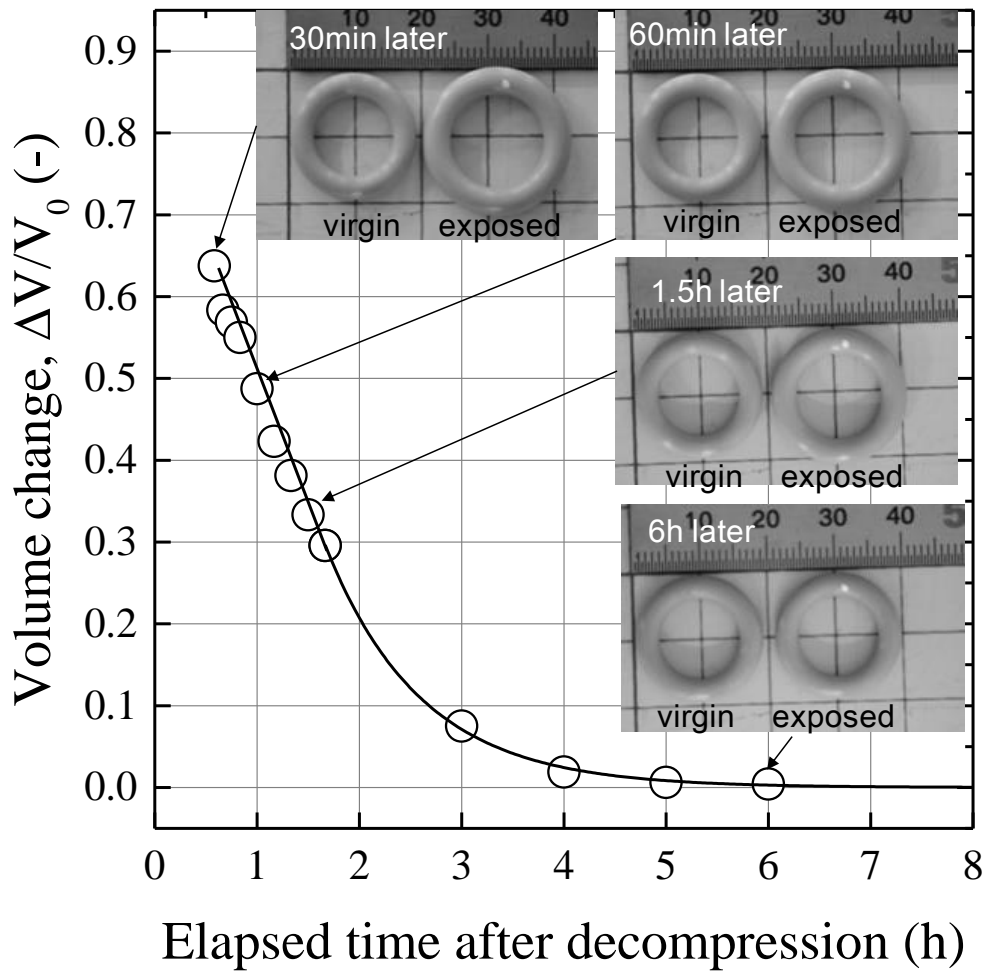


Figure 2-6 Volume change and O-ring views after high-pressure hydrogen exposure

2.3.5 考察

減圧後 30 分において 65%体積増加し、時間経過とともに元の寸法に回復することから、水素が O リングに侵入することで体積が膨潤し、侵入した水素が脱離することで回復したものと考えられる。

よって、水素の高圧下における溶解・拡散機構を把握する必要がある。

2.3.6 まとめ

高圧耐久試験機を用いて O リングを高圧水素中に曝露浸漬し、減圧・取り出し後の状態変化を評価した。

得られた知見を以下に示す。

(1) ゴムは、高圧水素ガスに曝露されることで減圧後 30 分において顕著な体積増加が発生する。

(2) 体積膨潤は時間とともに回復する特徴的な挙動を確認した。

2.4 高圧耐久試験機による水素透過特性評価

2.4.1 目的

2.3 で確認した O リングの体積増加の原因解明には、水素の高圧下における溶解拡散機構を把握する必要がある。低圧ガスではゴムシート試験片を用いて透過パラメータを解析することができるが、高圧ガスの場合、ゴムシート試験片の破損や試験圧力保持の問題から JIS K6275-1 記載の方法で透過パラメータを解析することができない。測定には実際のシール形状の O リング試験片で行う必要がある。しかし O リング形状の場合、Figure 2-7(a)に示すように組み付けにより O リング断面が湾曲し、試験ガスである水素により加圧されると Figure 2-7(b)のように O リング溝外周部に押しつけられ複雑な変形することになる。受圧面積 A の算出やガス透過距離 l の適切な数値の算出方法が明確に定義されていないため、数値の見積もりが課題の一つである。

そこで、高圧水素下における溶解拡散機構を把握するため、高圧耐久試験機を用いた O リング試験片による透過曲線を取得した。取得した透過曲線から、高圧での透過パラメータを解析評価し O リングの形状に起因する寸法課題の取り扱いに関する知見を得ることを目的とした。

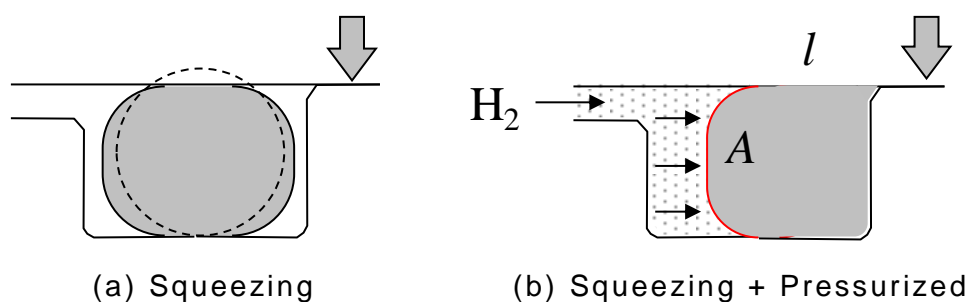


Figure 2-7 Deformation of Installed O-ring

2.4.2 ガス透過パラメータの解析手順

気体分子は、濃度差、圧力差、温度差などの駆動力の下でゴムシート試験片の中に収着、拡散し、もう一方の側へ透過する。このように高分子を透過する場合の基礎式はフィックの第一法則で表現され、単位時間に単位断面積を通る物質の流れである物質流束 J は式(2-1)に定義される。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2-1)$$

ここで、 D は試験片中における気体の拡散係数、 C は気体の濃度である。

ゴムシートを溶媒、気体を溶質とし、気体の溶解度は圧力に比例するヘンリーの法則 ($C = Sp$; S : 溶解度係数) が成立するとき、式(2-1) は式 (2-2) のように書ける。

$$J = -DS \frac{dp}{dx} = -Q \frac{dp}{dx} \quad (2-2)$$

ここで、 Q は透過係数(Permeability coefficient)であり、拡散係数 D と溶解度係数 S の積 ($Q = DS$) で定義される試験片の形状によらない固有の係数である。

ゴムシート試験片では、以下のように $q-t$ 曲線から透過係数や拡散係数が得られる^{1,2)}。

試験片板厚 l 、面積 A のシート試験片の両側の圧力差 ($p_1 - p_2$) の圧力勾配の下でガスが透過する場合、試験片を透過する時間 t の気体の透過量 q は、定常状態のとき式 (2-3) のように表せる。

$$q = \frac{DSA(p_1 - p_2) \cdot t}{l} = \frac{QA(p_1 - p_2) \cdot t}{l} \quad (2-3)$$

$p_2 \approx 0$ の場合、透過係数 Q は式 (2-4) のように定義される。

$$Q = DS = \frac{l}{Ap} \cdot \frac{q}{t} \quad (2-4)$$

試験開始から時刻 t までに，ゴムシートを透過する濃度 c_1 の水素総量 q は，式(2-5)のように表される¹⁾。

$$q = DA \left\{ \frac{c_1 t}{l} - \frac{c_1 l}{6D} - \frac{c_1 l}{6D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{12}{n^2 \pi^2} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 Dt\right] \right\} \quad (2-5)$$

t が十分大きいとき，式(2-5)は近似的に式(2-6)のように表すことができる。

$$q = \frac{DAc_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (2-6)$$

式(2-6)の $q=0$ となる時刻 t ，すなわち遅れ時間 t_D から拡散係数 D を推定することができる。この方法が一般的なタイムラグ法である。

$$D = \frac{l^2}{6t_D} \quad (2-7)$$

実験条件から決定される，試験片板厚 l ，面積 A ，圧力差 p のほか，透過試験によりガス透過曲線 ($q-t$ 曲線) を得ることで，シート試験片におけるガス透過係数 Q およびガス拡散係数 D およびガス溶解度係数 S が解析できる。ガス溶解度係数 S に差圧を乗じることでガス溶解量 C が得られる。

以上がゴムシートの解析によるガス透過パラメータ (Q, D, S, C) の算出方法である。

Oリングの場合，形状に起因する寸法の課題を考慮する必要がある。第1の仮定として試験した圧力温度においてOリングの寸法はFigure 2-7(b)の状態から変化しないものと仮定する。第2の仮定として透過した水素ガスは理想気体であるとし，気体の状態方程式から標準状態 (0°C ，1気圧) の水素ガス透過体積 (V) に換算する。解析し得られた透過曲線の定常域での傾き (dV/dt) および遅れ時間の逆数 ($1/t_D$)

は、それぞれ透過および拡散に影響を与える因子である。

ガス透過パラメータであるガス透過係数 Q 、ガス拡散係数 D 、ガス溶解度係数 S は、形状因子 α β を用いて式 (2-8)、式 (2-9)、式 (2-10) のように表すことができる。 (dV/dt) および t 軸の交点で表わされる遅れ時間の逆数 $(1/t_D)$ が変数となる。

$$Q = \frac{l}{A_p} \frac{dV}{dt} = \alpha \frac{dV}{dt} \quad (2-8)$$

$$D = \frac{l^2}{6t_D} = \beta \frac{1}{t_D} \quad (2-9)$$

$$S = \frac{Q}{D} = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{dV}{dt} / \frac{1}{t_D} \right) \quad (2-10)$$

第3の仮定としてガス圧力の違い、温度の違いによって同様に寸法変化がないあるいは同様に変化するとし、透過因子 (dV/dt) 、拡散因子 $(1/t_D)$ として定義し、高圧でのガス透過パラメータを把握した。

2.4.3 試験体 O リング材料

2.3 と同様 Table 1-1 記載の EPDM-NOK70 を使用した。

低圧透過試験では、平均厚さ 0.5mm の板状試験片 (TP) を、高圧透過試験では、線径 $W = \phi 3.53$ mm、内径 $ID = \phi 11.9$ mm の O リングの試験片を用いた。

2.4.4 試験条件

2.4.4.1 低圧ガス透過特性

ゴムシートによる低圧ガス透過パラメータを取得した。試験は JIS K6275-1 により実施し、2.4.2 で示した解析を行った。

温度依存性および圧力依存性を明確にするため、30～100℃の範囲で温度を 10℃毎に、水素ガス圧力を 0.6～1.0MPa の範囲で約 0.2MPa 毎に透過試験を実施した。

Figure 2-8 に使用したガス透過試験装置概要を示した。透過セルは、オーブン内に設置し、設定温度で保温した。真空側の圧力センサは、フルスケールが 13332.2Pa の日本 MKS 社製 Baratron 絶対圧キャパシタンスマノメーターを使用した。透過速度に応じて体積可変容器を開放し、透過曲線を取得することができる。

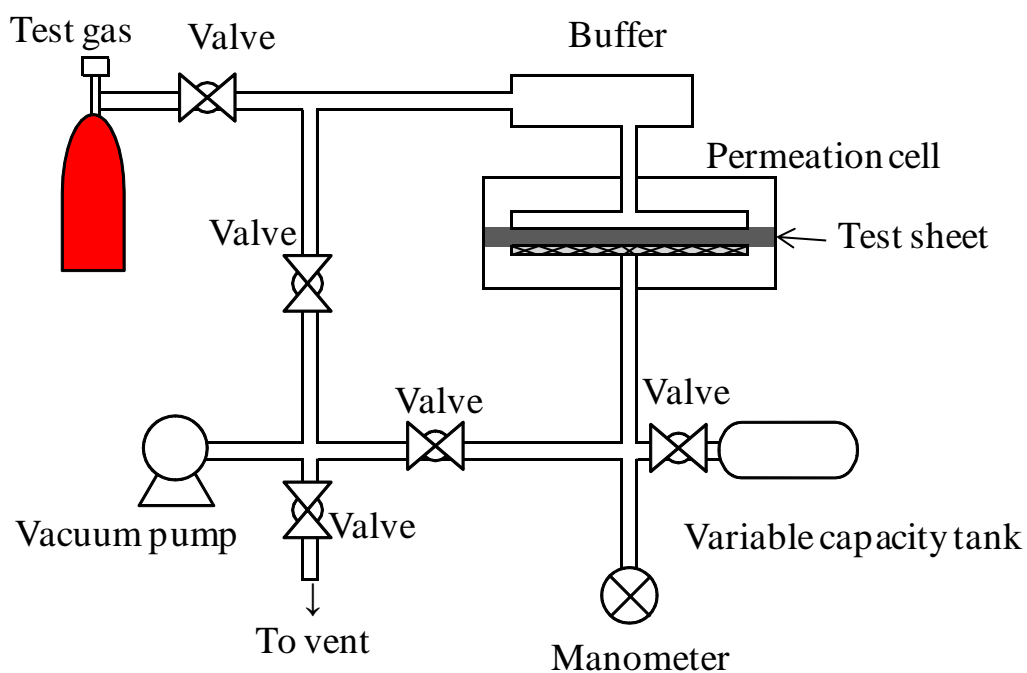


Figure 2-8 Schematic illustration of gas permeation tester

2.4.4.2 高圧ガス透過特性

試験機は Figure 2-1 の高圧耐久試験機を用いた。Oリング評価用圧力容器は Figure 2-9(a)を用いた。温度依存性および圧力依存性を明確にするため、温度を 0~100℃、水素ガス圧力 P_U を 5~70MPa の範囲で評価した。つぶし率 $\varepsilon=16\%$ の平面固定で試験体 Oリングを Oリング溝に組み付け Figure 2-9(b)の条件で高圧水素ガスを約 2 秒で P_U に Oリング内周側を加圧、15 時間保圧し、Oリング外周側より透過した水素の圧力を低圧側に設置した圧力計にて測定しガス透過曲線を取得した。得られた水素圧力を標準状態ガス体積に換算し、Figure 2-7(c)に示す透過曲線から、透過因子 (dV/dt) と拡散因子 ($1/t_D$) を解析した。

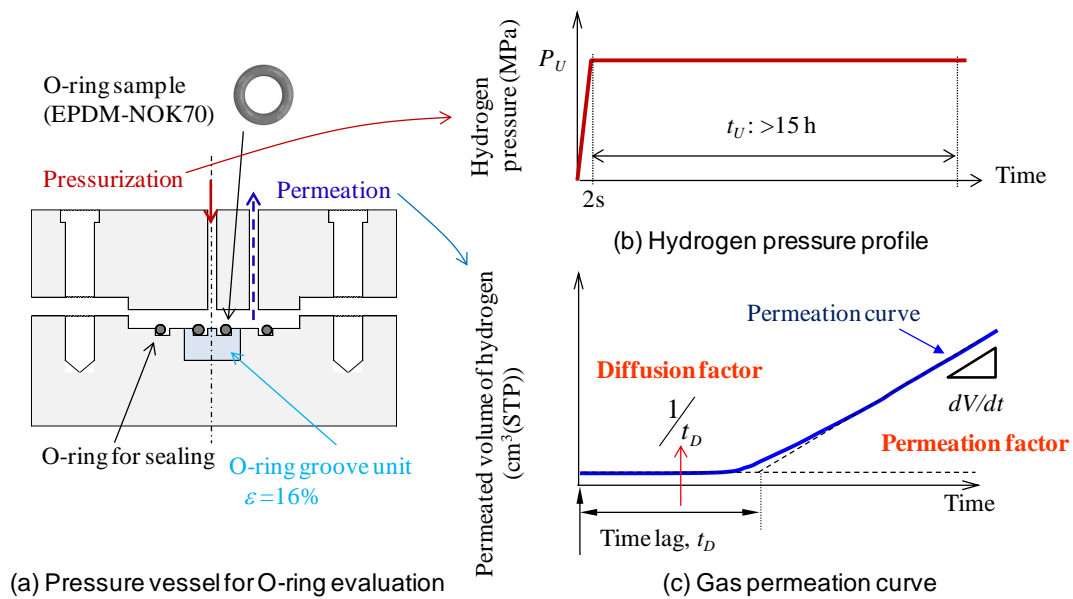


Figure 2-9 High-pressure gas permeation test condition

2.4.5 結果および解析

2.4.5.1 低圧ガス透過特性

低圧での透過パラメータを測定，解析した．

(1)水素ガス透過係数 Q_{H_2}

Figure 2-10 に水素ガス圧力と温度の水素ガス透過係数 (Q_{H_2}) との関係を示す．温度の依存性がみられるが，圧力の依存性は小さく，またアレニウスの式に従い，透過による活性化エネルギーは圧力によらず 24.8kJ/mol と解析した．

(2)水素ガス拡散係数 D_{H_2}

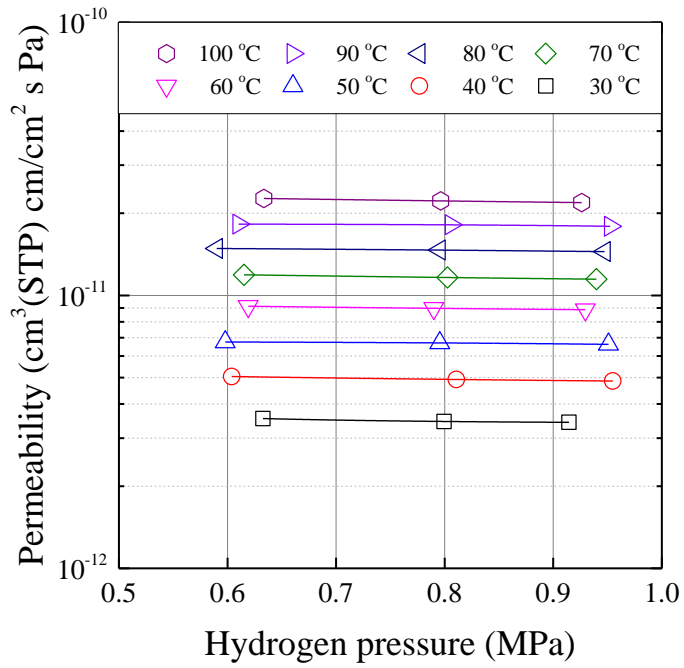
Figure 2-11 に水素ガス圧力と温度の水素ガス拡散係数 (D_{H_2}) との関係を示す．透過係数と同様に，温度の依存性がみられるが，圧力の依存性は小さく，またアレニウスの式に従い，拡散による活性化エネルギーは圧力によらず 24.4kJ/mol と解析した．

(3)水素ガス溶解度係数 S_{H_2}

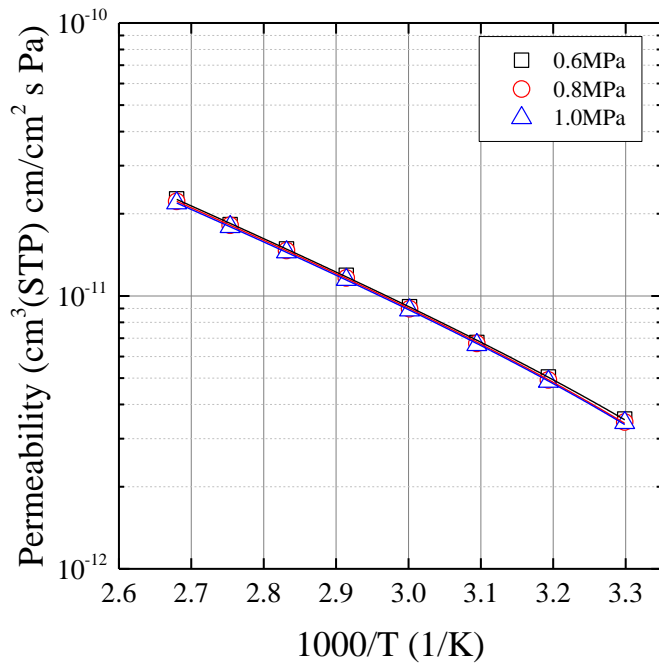
Figure 2-12 に水素ガス圧力と温度の水素ガス溶解度係数 (S_{H_2}) との関係を示す．溶解度係数は圧力および温度によらず一定の値を示した．

(4)水素ガス溶解量 C_{H_2}

Figure 2-13 に水素ガス圧力と温度の水素ガス溶解量 (C_{H_2}) との関係を示す．水素ガス溶解量を，溶解度係数 (S_{H_2}) にガス圧力を乗ずることによって算出するが，ガス透過試験では，高圧側が加圧され低圧側は真空であることから，これらの平均圧力を適用し高圧側圧力の 1/2 を乗じて算出した．各温度の C_{H_2} の圧力依存性は，原点を通る直線で近似することができるため，ガス圧力とガス溶解量がヘンリーの法則に従う．また，温度による溶解量への影響は見られなかった．

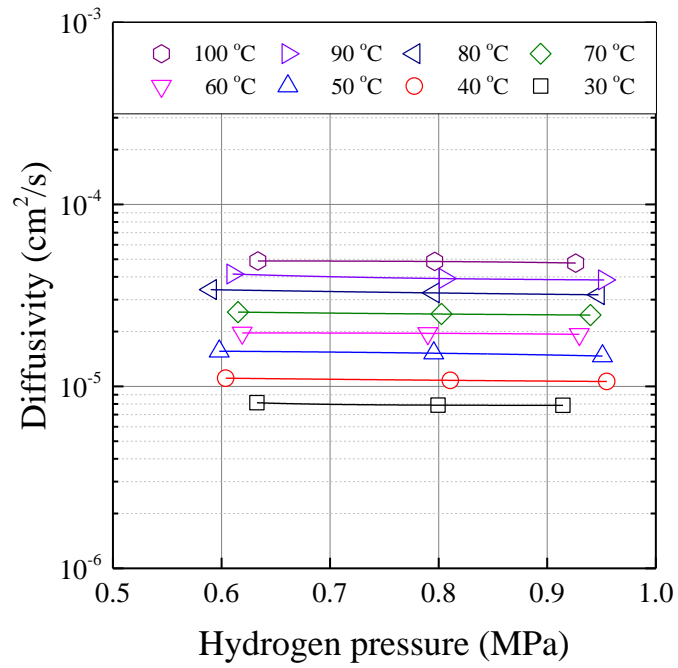


(a) Hydrogen pressure

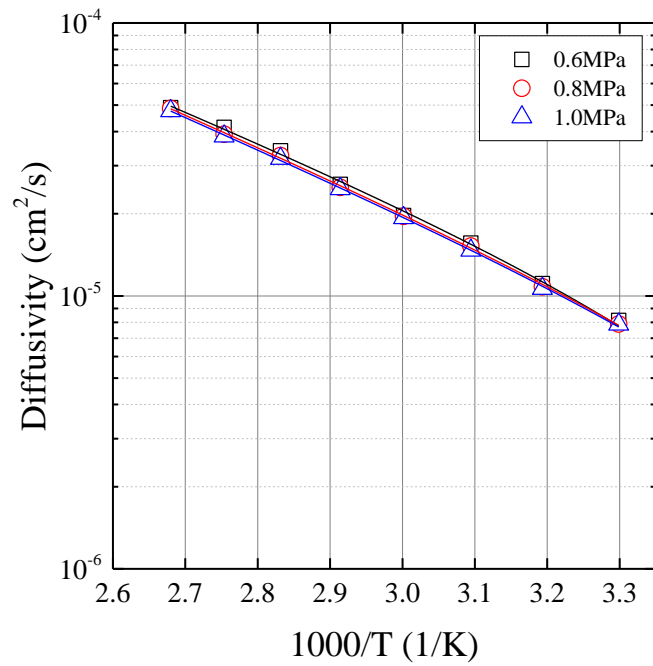


(b) Arrhenius plot of permeability

Figure 2-10 Pressure and temperature dependency of hydrogen permeability using EPDM-NOK70 sheet sample

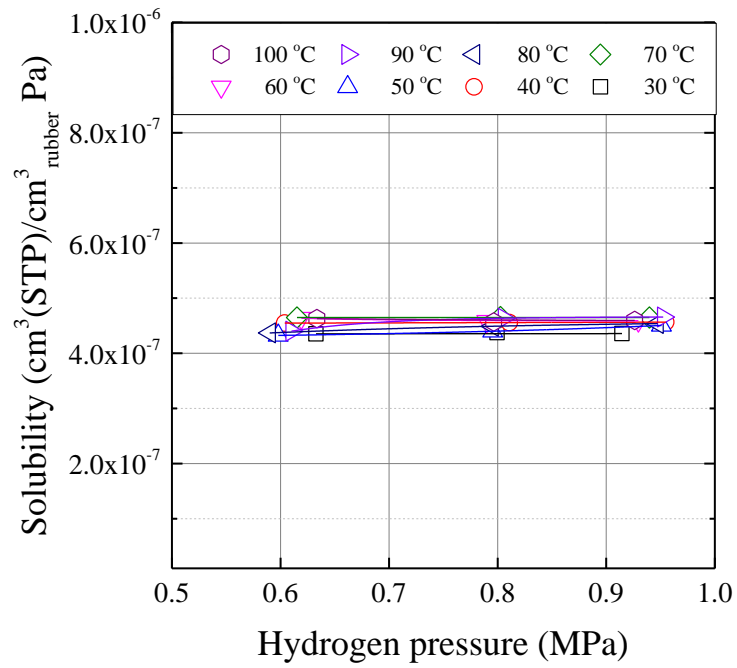


(a) Hydrogen pressure

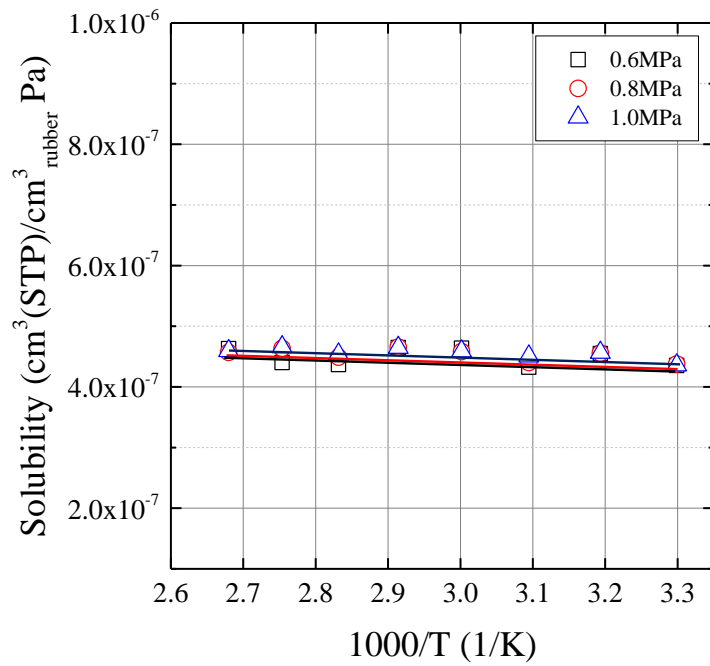


(b) Arrhenius plot of diffusivity

Figure 2-11 Pressure and temperature dependency of hydrogen diffusivity using EPDM-NOK70 sheet sample

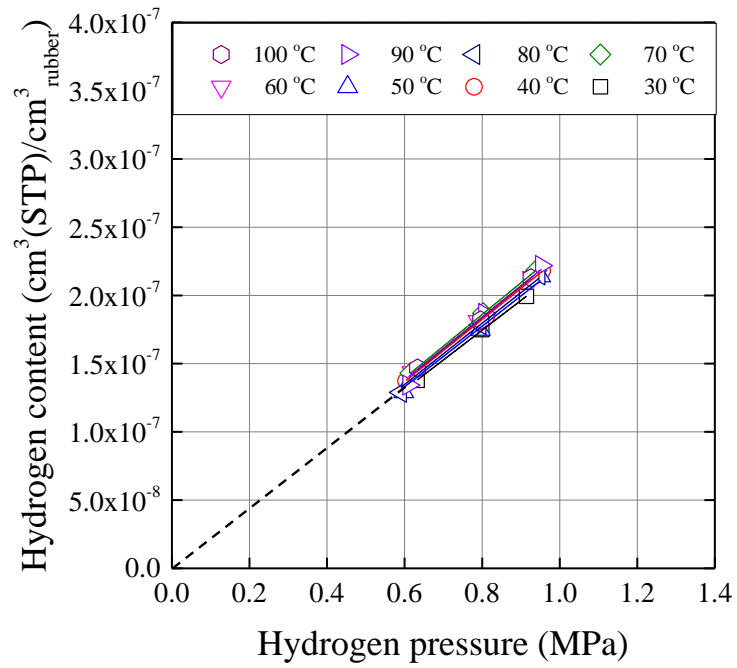


(a) Hydrogen pressure

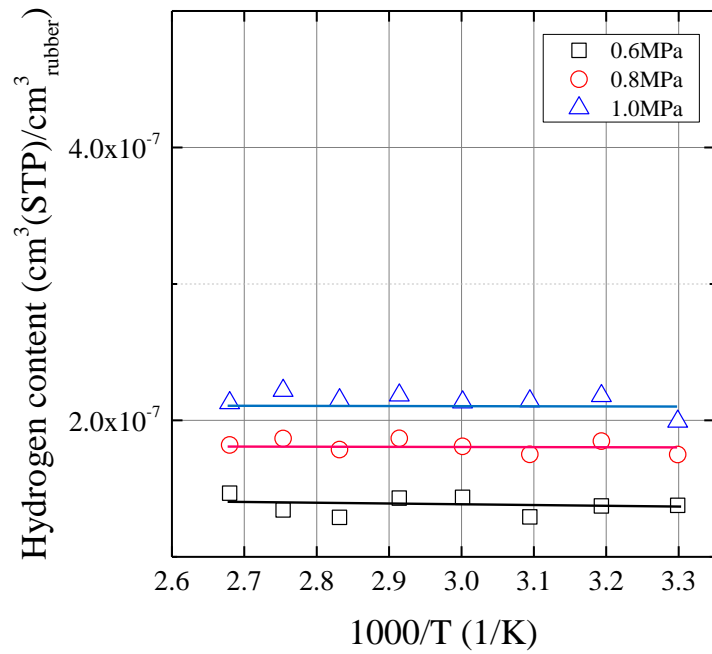


(b) Arrhenius plot of solubility

Figure 2-12 Pressure and temperature dependency of hydrogen solubility using EPDM-NOK70 sheet sample



(a) Hydrogen pressure



(b) Arrhenius plot of hydrogen content

Figure 2-13 Pressure and temperature dependency of hydrogen content using EPDM-NOK70 sheet sample

2.4.5.2 高圧ガス透過特性

Oリングによる高圧透過試験で得られたガス透過曲線を解析し，透過因子，拡散因子を定義することで高圧ガス透過パラメータを評価，解析した．

(1) 透過因子 (dV/dt)

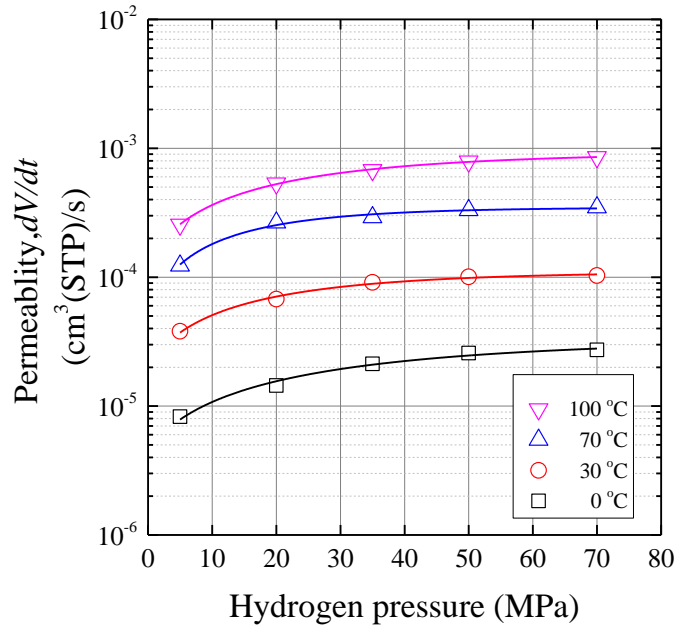
Figure 2-14(a)に透過因子の水素ガス圧力依存性を示す．ガス圧力の増加に伴い，透過は増加するが次第に増加率が低下し一定に漸近していく傾向がみられる．

Figure 2-14(b)に各圧力での透過因子のアレニウスプロットを示す．温度が高いほど増加傾向が見られ，アレニウスの式から得られる活性化エネルギーは各温度でほぼ同等である．

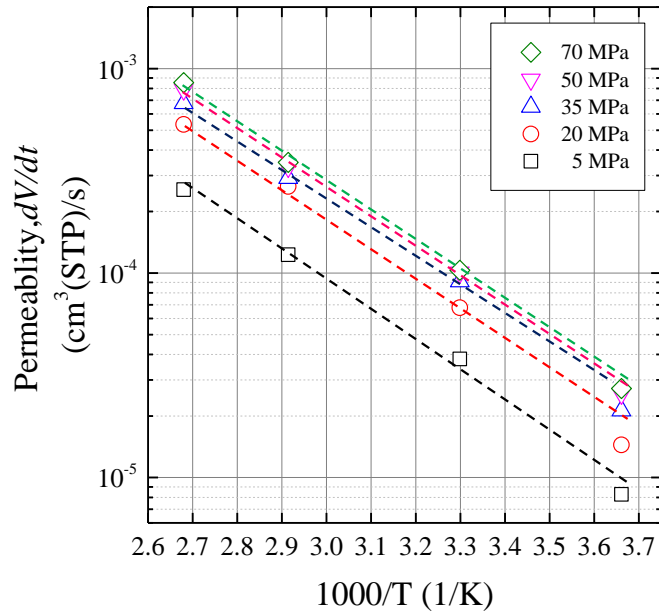
(2) 拡散因子 ($1/t_D$)

Figure 2-15(a)に拡散因子の水素ガス圧力依存性を示す．ガス圧力の増加に伴い拡散係数の低下傾向がみられる．

Figure 2-15 (b)に各圧力における拡散因子のアレニウスプロットを示す．透過因子と同様，透過温度が高いほど増加傾向が見られ，アレニウスの式から得られる活性化エネルギーは各温度でほぼ同等である．

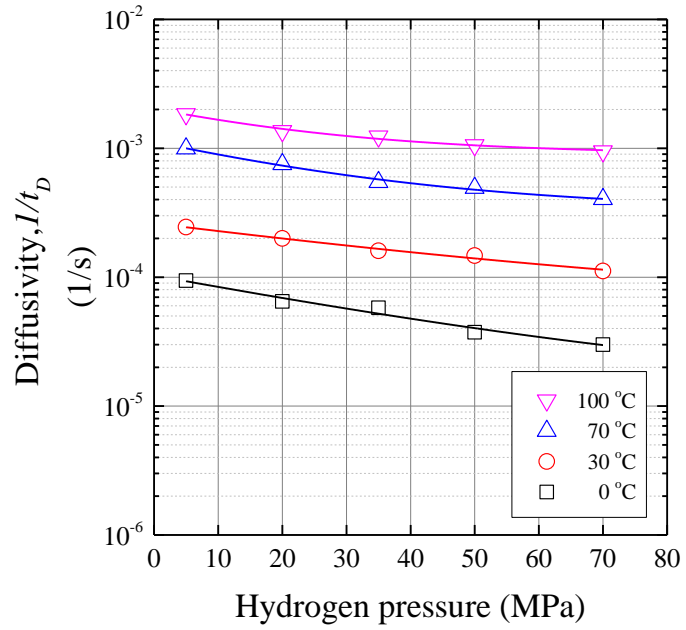


(a) Relationship between permeability factor and hydrogen pressure

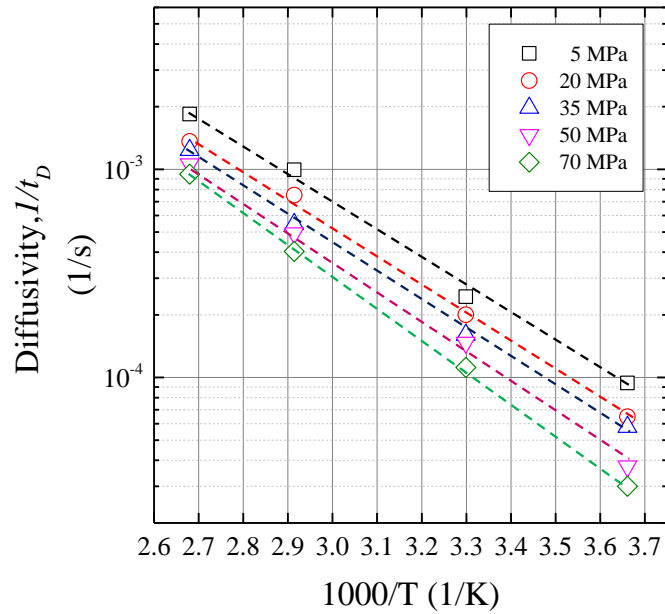


(b) Arrhenius plot of permeability factor

Figure 2-14 Pressure and temperature dependency of hydrogen permeability factor, dV/dt using EPDM-NOK70 O-ring sample



(a) Relationship between diffusivity factor and hydrogen pressure



(b) Arrhenius plot of diffusivity factor

Figure 2-15 Pressure and temperature dependency of hydrogen diffusivity factor, $1/t_D$ using EPDM-NOK70 O-ring sample

2.4.6 考察

(1) 透過挙動

各水素ガス圧力の 30°C の透過係数および透過因子で規格化したアレニウスプロットを Figure 2-16 に示す. いずれの圧力でも同じアレニウスの式で表され, アレニウスプロットから解析した活性化エネルギーは, 低圧下のゴムシートの 24.8 kJ/mol とほぼ同等である. 活性化エネルギーが同等であることから, 透過挙動に及ぼす O リングの形状に起因する課題は, 透過因子 (dV/dt) を用いることで評価が可能である.

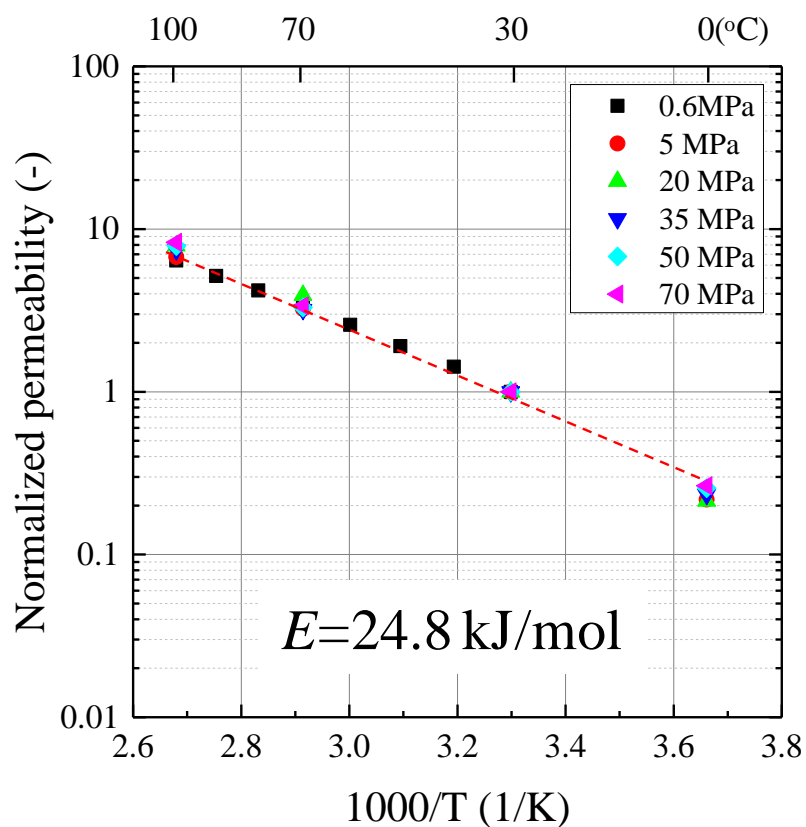


Figure 2-16 Arrhenius plot of normalized permeability

(2) 拡散挙動

同様に 30°C の拡散係数および拡散因子で規格化したアレニウスプロットを Figure 2-17 に示す。透過挙動と同様に，拡散挙動も同一のアレニウスの式で表された。アレニウスプロットから解析した活性化エネルギーは，低圧下のゴムシートの 24.4kJ/mol とほぼ同等である。活性化エネルギーが同等であることから，O リングの形状に起因する課題は，拡散因子 (l/t_D) を用いることで評価が可能である。

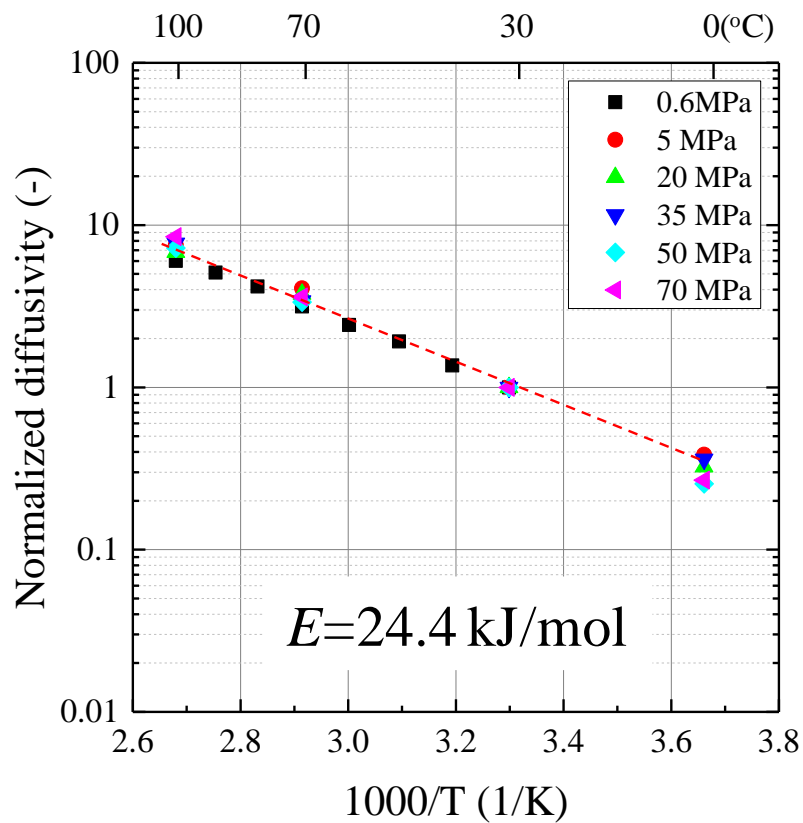


Figure 2-17 Arrhenius plot of normalized diffusivity

(3)溶解度

式(2-10)で示したように高圧での溶解度は、透過因子を拡散因子で除することで O リング 1 個あたりの溶解水素ガス量 ($\text{cm}^3(\text{STP})$) が算出できる。30°Cの溶解度係数および(透過因子/拡散因子)で規格化したアレニウスプロットを Figure 2-18 に示す。溶解度は、ともにガス圧力および温度に依存せずほぼ一定である。

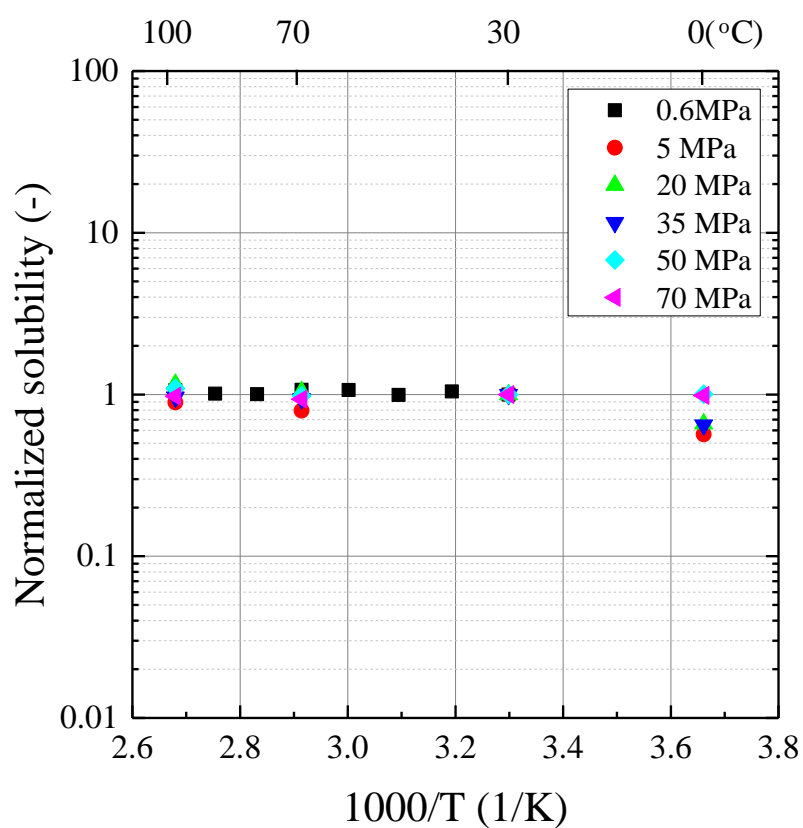
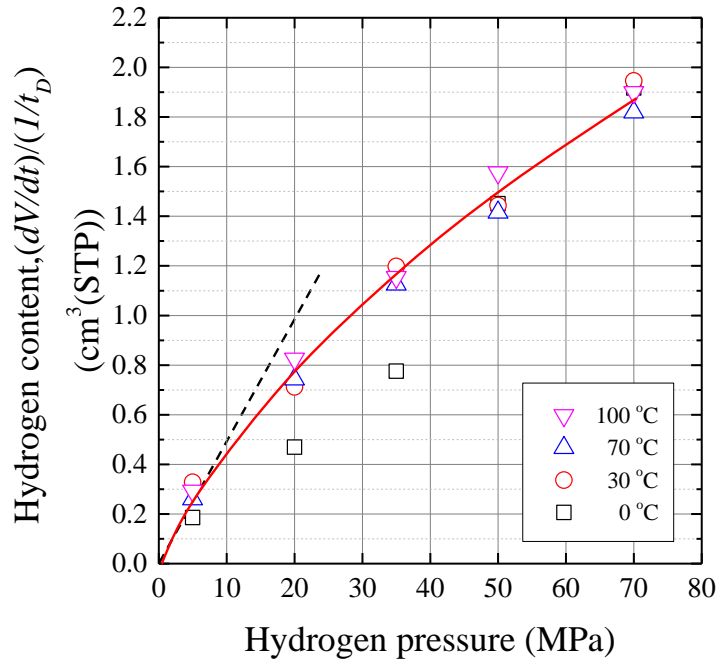


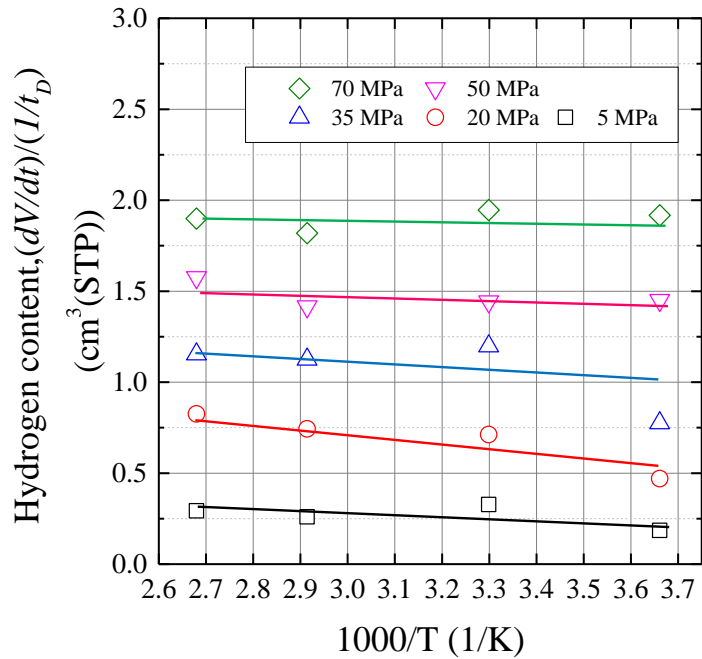
Figure 2-18 Arrhenius plot of normalized solubility

(4)水素ガス溶解量

Figure 2-19(a)に水素ガス圧力，Figure 2-19(b)に各圧力における（透過因子/拡散因子）の関係を示す．低圧では，ヘンリーの法則に従うことを Figure 2-13(a)に示した．高圧でも同様に，ガス圧力の増加に伴い水素溶解量は増加するが，ヘンリーの法則から逸脱する傾向が確認された．また，溶解度の結果から明らかになったように，温度による溶解量への影響は小さい．



(a) Relationship between hydrogen content factor and hydrogen pressure



(b) Arrhenius plot of hydrogen content

Figure 2-19 pressure and temperature dependency of hydrogen content factor using EPDM-NOK70 O-ring sample

以上から、次の知見が考察できる。

透過面積 A 、透過距離 l に依存しない測定量である透過因子 (dV/dt)、拡散因子 (l/t_D) のアレニウスプロットより算出した活性化エネルギーが低圧のガス透過性試験により評価した活性化エネルギーと同等であったことから、 O リング形状に依存しない透過因子、拡散因子を用いることで O リング形状に起因する寸法の課題に対する対応が可能である。

圧力の増加とともに水素ガス溶解量も増加したことから、2.3 で示した O リングの体積変化は、溶解した水素ガスに起因するものであり、高圧で顕著化した水素ガス溶解量の増加が O リング体積増加に寄与していることが示唆される。

2.4.7 まとめ

開発した高圧耐久試験機を用いて、高圧水素ガス透過試験を実施し、ゴム O リングの高圧下でのガス透過・拡散・溶解性を評価し低圧でのガス透過パラメータとの相関関係を明らかにした。
得られた知見を以下に示す。

(1)高圧耐久試験機により O リングを用いた高圧水素ガス透過評価が可能である。

(2) 透過現象や拡散現象の活性化エネルギーはガス圧力や試験片形状に影響しないことが判明し、10MPa 程度の圧力までは、ヘンリーの法則に従うと見なせるが、圧力が高くなると、ヘンリーの法則から逸脱する。

(3) 透過面積 A 、透過距離 l に依存しない測定量である透過因子 (dV/dt)、拡散因子 (l/t_D) のアレニウスプロットより算出した活性化エネルギーが低圧のガス透過性試験により評価した活性化エネルギーと同等であったことから、O リング形状に依存しない透過因子、拡散因子を用いることで O リング形状に起因する寸法の課題に対する対応が可能である。

(4) 圧力の増加とともに水素ガス溶解量も増加したことから、O リングの体積変化は、溶解した水素ガスに起因するものであり、高圧で顕著化した水素ガス溶解量の増加が O リング体積増加に寄与していることが示唆される。

2.5 高圧耐久試験機による O リングの破壊現象評価

2.5.1 目的

2.3 および 2.4 で高圧水素ガス曝露浸漬に伴う O リングの顕著な体積変化は、水素ガスの O リングへの侵入による溶解挙動が考えられる。水素ガス溶解量は、ガス圧力の増加とともに増加することを示した。

ここでは、高圧水素ガスが O リングのシール性に与える影響を評価する。高圧水素耐久試験機を用いて、高圧水素加減圧サイクル中のシール耐久性を評価し、高圧水素加減圧サイクルが O リングに与える破壊現象を評価することを目的とした。

2.5.2 試験体 O リング材料

前節における水素曝露評価同様 EPDM-NOK70 を使用した。試験体 O リングは、線径、 $W = \phi 3.53 \text{ mm}$ 、内径、 $ID = \phi 11.9 \text{ mm}$ の O リング形状に加硫成形した。

2.5.3 試験条件

Figure 2-20 に示す試験条件で実施した。つぶし率 $\epsilon=16\%$ の平面固定で試験体 O リングを O リング溝に組み付け Figure 2-21 に示す圧力サイクルパターン of the test in Table 2-1 に示した 4 条件で 100 サイクル実施した。圧力サイクルにより、高圧水素の O リングへの収着・脱離サイクル挙動を安定させるため、サイクル開始前に O リングに溶解する水素量を飽和状態にする必要がある。2.4 の透過試験から、15 時間の加圧保持で定常な透過挙動を示したことから、溶解水素は飽和状態に達

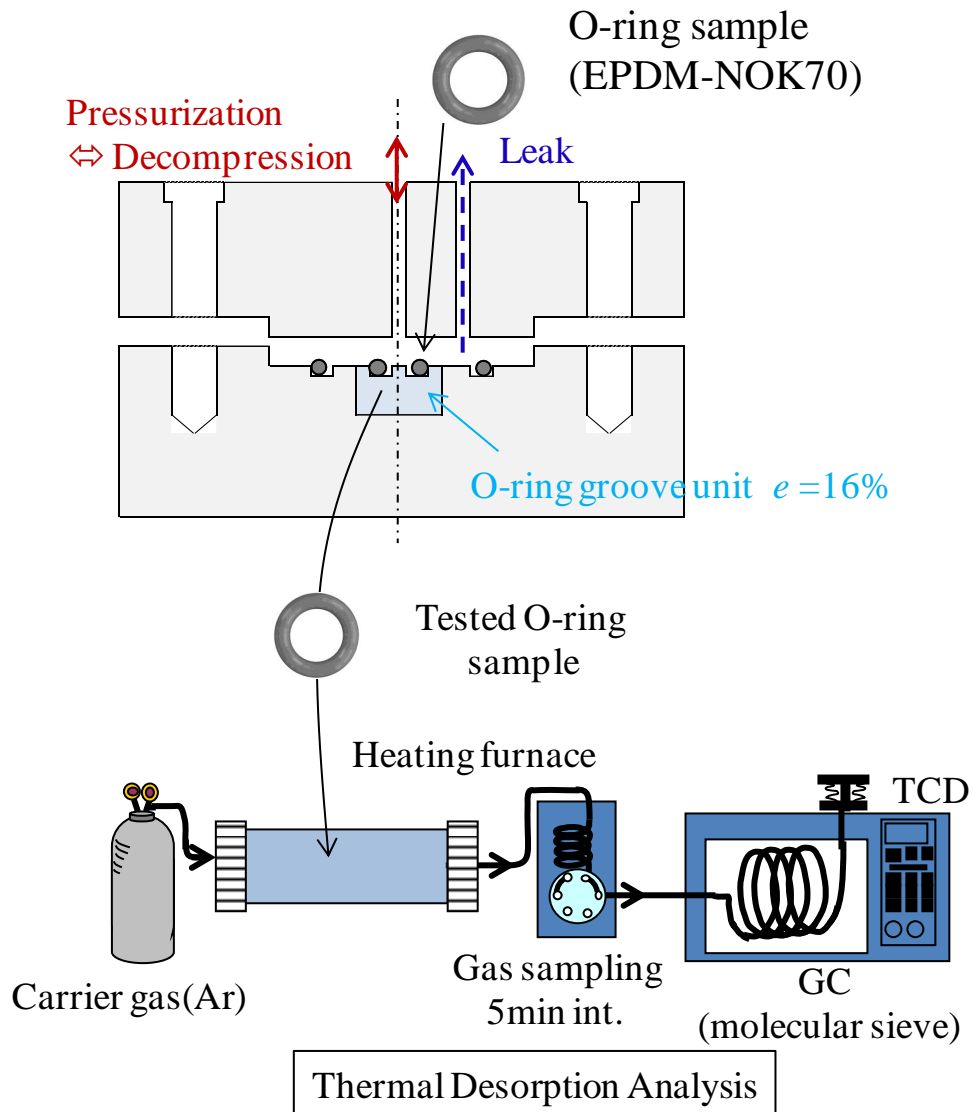


Figure 2-20 Schematic apparatus of test condition

していると考えられる．そこで，本実験でも 15 時間で O リング内にガスが十分な飽和状態になるとし，事前保圧を実施した．

試験後の O リングは外観および断面を観察するとともに，減圧後，O リングから脱離する水素量を Figure 2-20 に模式図を示した昇温脱離法（Thermal Desorption Analysis）で測定した．O リング評価用圧力容器の O リング溝から外された試験後の O リングに溶解した水素の室温での脱離量をガスクロマトグラフィーにより質量分析し，減圧後の放置時間との関係を把握した．

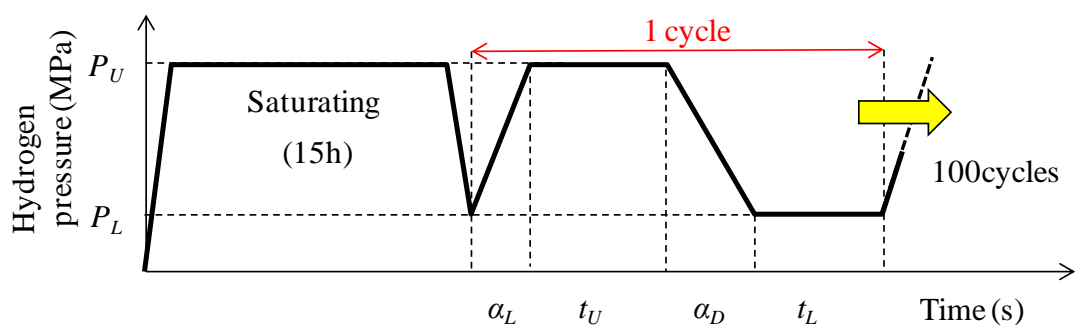


Figure 2-21 Pressure cycle pattern

Table 2-1 Pressure cycle test conditions

Test No.	Run 2-1	Run 2-2	Run 2-3	Run 2-4
Temperature (°C)	100	100	100	30
P_U (MPa)	10	35	70	70
P_L (MPa)	0.5			
t_U (s)	58-59			
t_L (s)	18-19			
α_L (s)	1-2			
α_D (s)	1-2			

2.5.4 試験結果

2.5.4.1 100 サイクルシール性

Table 2-1 記載のいずれの条件でも 100 サイクルの加減圧で急激なリークは発生しなかった。試験体 O リングはこの試験条件において、100 サイクルのシール耐久性を有することを示したが、減圧開放後の試験体 O リングは破壊が発生していた。シール性を維持していたので減圧後に破壊したものと考えられる。

2.5.4.2 試験後 O リングの外観，断面観察

Figure 2-22 に Table 2-1 の各条件での試験後 O リングの外観および

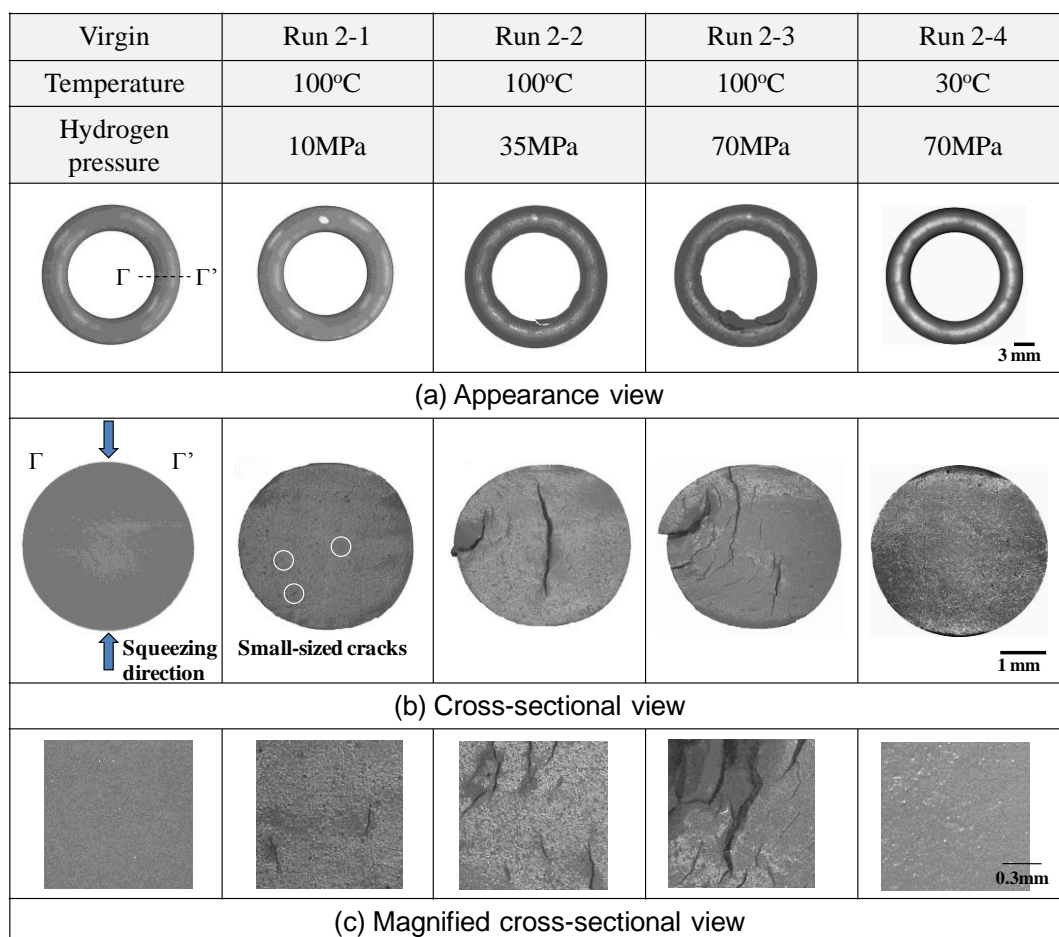


Figure 2-22 Crack views of O-ring sample after high-pressure durability tests

断面を光学顕微鏡にて観察した結果を示す。Oリング断面向かって左がOリング内周側 (Γ)，右がOリング外周側 (Γ') である。

(Run 2-1) 温度 100°C，最大圧力 10MPa

試験片内に数百 μm の微小なクラックが認められた。減圧後，Oリング内で溶解した水素分子が過飽和の状態となり，気泡が形成され，この気泡を起点としてゴム内部からクラックが発生したと考えられる。このような形態の破壊をブリスタと定義する。

(Run 2-2) 温度 100°C，最大圧力 35MPa

微小なブリスタに加えて，つぶし方向に平行な 2mm 程度のブリスタが観察された。つぶしによる引張応力がつぶし方向に対して垂直に生じ，微小なブリスタがつぶし方向に対して平行に発生したと推定される。Run 2-1 にはみられないOリング内周側 (Γ) 表面にクラックが認められた。

(Run 2-3) 温度 100°C，最大圧力 70MPa

複数の数ミリオーダーのブリスタが認められた。このようにブリスタは，ガス圧力が高くなるほど顕著になることが判明した。Run 2-2 と同様にOリング内周側 (Γ) 表面にクラックが認められた。破壊はRun 2-2 よりも顕著であり，クラック周辺にも微小なクラックが多数観察される。通常の高圧下およびRun 2-1 の 10MPa では内周部にはみ出し破壊は発生しないことから，Run 2-2 および Run 2-3 で観察された内周部表面のクラックは高圧水素ガス特有の破壊現象であると考えられる。

(Run 2-4) 温度 30°C，最大圧力 70MPa

温度を 30°C にすると，Oリング断面にブリスタは認められなかった。Run 2-2 および Run 2-3 で見られた表面のクラックも見られなかった。

2.5.4.3 脱離水素量測定

Figure 2-23 に試験後の O リングに溶解した水素ガスの脱離量の時間変化を示す. 圧力が高くなるほど多くのガスが脱利していることから, 高圧ほど多くの水素が O リング内に侵入し溶解している. 2.4 で実施した水素ガス溶解量と同様, 水素ガス溶解量には顕著な圧力依存性がみられた.

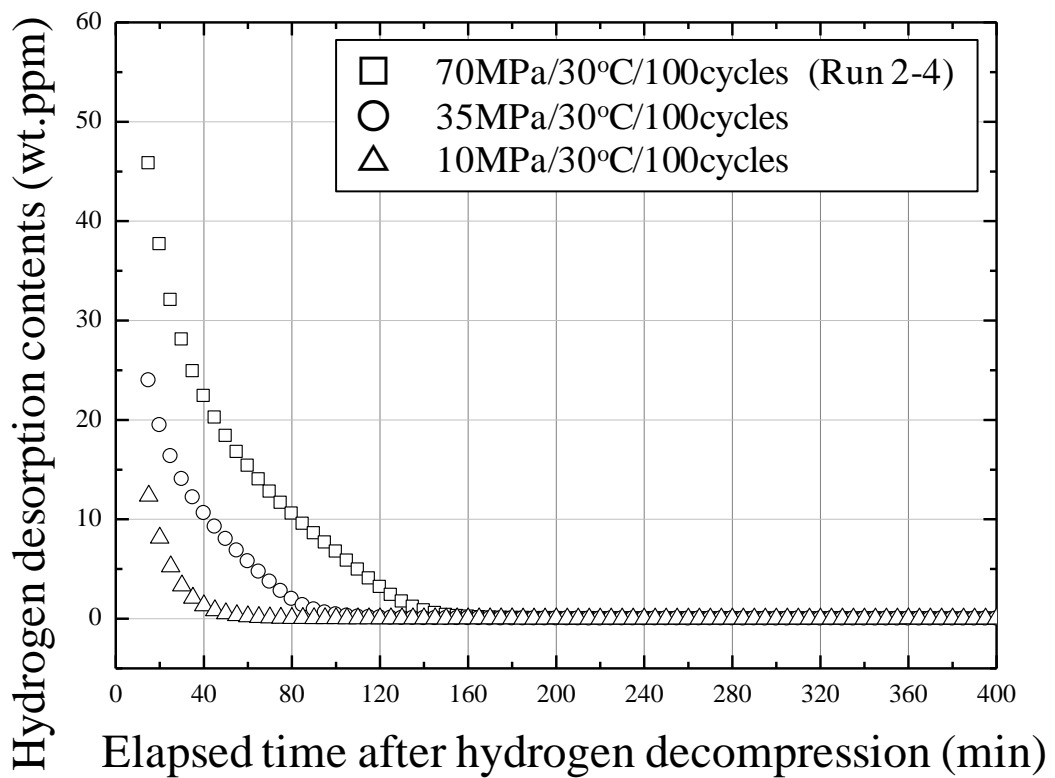


Figure 2-23 Hydrogen desorption profiles

2.5.5 考察

100 サイクルのシール耐久性を評価した結果、シール性は維持されていたが、減圧開放後の試験体 O リングの破壊を確認した。O リングの破壊は、水素圧力が増加するとともに顕著であった。破壊の程度は、35MPa 以上の圧力で、O リング内周部の破壊が著しく、O リング内周部にはみ出し破壊を観察した。通常の使用では内周部にはみ出し破壊は発生しないことから、高圧水素ガス特有の破壊現象であると考えられる。溶解するガス量には顕著な圧力依存性がみられることから、この破壊の発生メカニズムは、高圧ガスの溶解により体積が顕著に増加し、結果的に O リング溝から内周部側にはみ出し、O リング溝内周壁との接触により破壊が発生したと考察する。

以上の検討から、高圧水素シールの場合、O リング内周部側はみだし破壊の抑制も重要な課題となることを確認した。また、シール性を維持していた点から、O リング破壊は、圧力サイクル終了後に進行したものと考察する。

温度により水素ガス溶解量は変わらないことを 2.4 で確認している。ブリスタ破壊は溶解した水素ガスに起因することを 2.3 で確認している。温度が低いために O リングの熱間強度が高いために、温度 30℃では温度 100℃に対してブリスタが軽微であったと考えられる。

2.5.6 まとめ

開発した高圧耐久試験機を用いて、高圧水素の加減圧サイクルによる試験体 Oリングの 100 サイクルのシール耐久性を評価した。

得られた知見を以下に示す。

(1) シール性は維持されていたが、減圧開放後の試験体 Oリングは破壊が発生していた。Oリング破壊は、圧力サイクル終了後に進行したものと考察する。

(2) 溶解するガス量には顕著な圧力依存性がある

(3) 圧力の増加に伴い、ゴムの破壊が顕著になり、Oリング内部に発生するブリスタ破壊だけでなく、Oリング内周部にはみ出し破壊を観察した。

(4) Oリング破壊の温度依存性が大きく、Oリング部の温度を低下させることで、Oリング破壊は抑制できる。

(5) 高圧水素ガスのシールを行う場合 Oリングの内周部はみだし破壊の抑制も耐久性の面で重要な因子であることが判明した。

2.6 結言

本章では、高圧水素ガスがゴムに与える影響とともに、Oリングの水素透過特性および破壊現象を把握することでシール耐久性に及ぼす影響を評価することを目的とし、高圧耐久試験機の開発・製作および試験機を用いた評価について述べた。

(1) ガス雰囲気中への曝露浸漬試験、Oリングの透過試験、加減圧力サイクル耐久試験など高圧ガス環境下でのOリングの試験を汎用的に実施できる高圧耐久試験機を開発した。

(2) ゴムOリングは、高圧水素ガスに曝露すると減圧後30分において約65%と顕著な体積増加が発生するとともに、その体積膨潤は時間とともに回復することを確認した。

(3) 高圧ではOリング形状変化のため透過面積、透過距離の見積もりが困難であるが、形状に依存しない測定量である透過因子(dV/dt)、拡散因子(l/t_D)を考慮することで高圧での透過、拡散挙動の評価が可能であることが明らかとなった。

(4) 圧力の増加とともに水素ガス溶解量が増加することから、Oリングの体積変化は、溶解した水素ガスに起因するものであり、水素ガス溶解量の増加が寄与していることが示唆される。

(5) 高圧水素環境下では、ブリスタに加え通常には見られないOリング内周部側のみだし破壊が認められた。高圧水素シールの場合、Oリング内周部側のみだし破壊の抑制も重要な課題である。

参考文献（第 2 章）

- 1) Van Amerongen G.J.: *Rubber Chemistry and Technology*, **37**, 1067
(1964)
- 2) 高分子学会編：高分子と水，共立出版，27（1995）

第 3 章 高圧ガスによる O リングのブリスタ破壊の可視化

3.1 緒言

第 2 章で, 高圧水素ガスの急減圧において内部クラック(ブリスタ)が発生し, 雰囲気温度や圧力に依存することを明らかにした.

ブリスタ破壊状態に及ぼすガス種やゴム種の影響, 高圧での保持時間およびガスの減圧時間にも着目した研究例はなく, ブリスタ発生・進展のメカニズムについては, 未だ不明な点が多い.

本章では, 破壊メカニズム, 特にブリスタの発生と成長挙動を明らかにするため, ゴム材料の影響のほか, ガス種, 保持時間およびガスの減圧時間に着目した可視化評価により, ブリスタ破壊メカニズムおよび成長挙動への影響を把握することを目的とした. ブリスタ発生状況に及ぼす加減圧プロセスの制御因子として高圧でのそれらの影響について検討し, 破壊メカニズムを考察した.

3.2 実験方法

3.2.1 試験ゴム材料および試験体

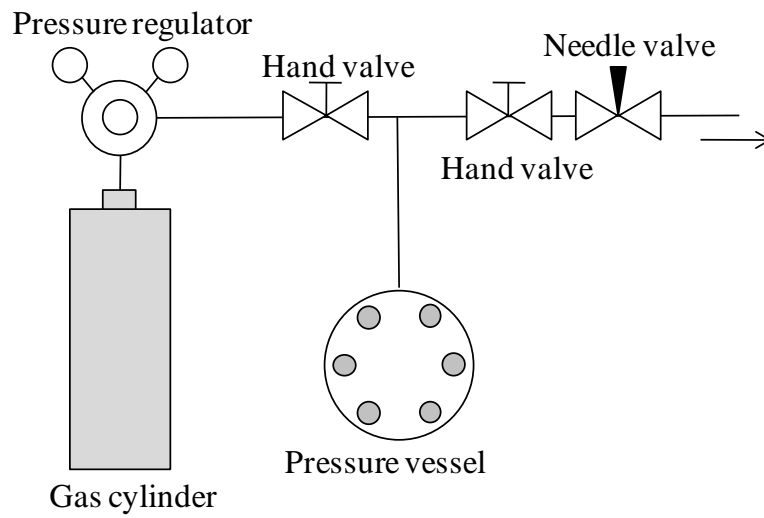
ブリスタ破壊はゴム内部より進展する特徴を持つ。そこでブリスタを可視化するため、Table 1-1 記載の透明性に特化した EPDM-NOK50 と VMQ-NOK50 を用いて作成した。いずれも過酸化物架橋で EPDM-NOK50 は未充てん、VMQ-NOK50 は乾式シリカ配合により光屈折を制御し透明性を確保した。

ともに 180 °C、4 分のプレス加硫を実施した後、120 °C、4 時間の熱処理によりテストシート（厚さ 2 mm、幅 100mm、長さ 140mm）のほか、O リング（線径, $W=\phi 3.53\text{mm}$ 、内径, $ID=\phi 11.9\text{mm}$ ）を加硫成形した。いずれも JIS K6253-3 準拠 JIS デュロメータ A による硬さ 50 である。JIS K6251 準拠の 3 号ダンベルによる引張試験により得られた引張破断強度は、1.3MPa (EPDM-NOK50)、12.0MPa (VMQ-NOK50) であり、破断伸びは 150 % (EPDM-NOK50)、700 % (VMQ-NOK50) である。

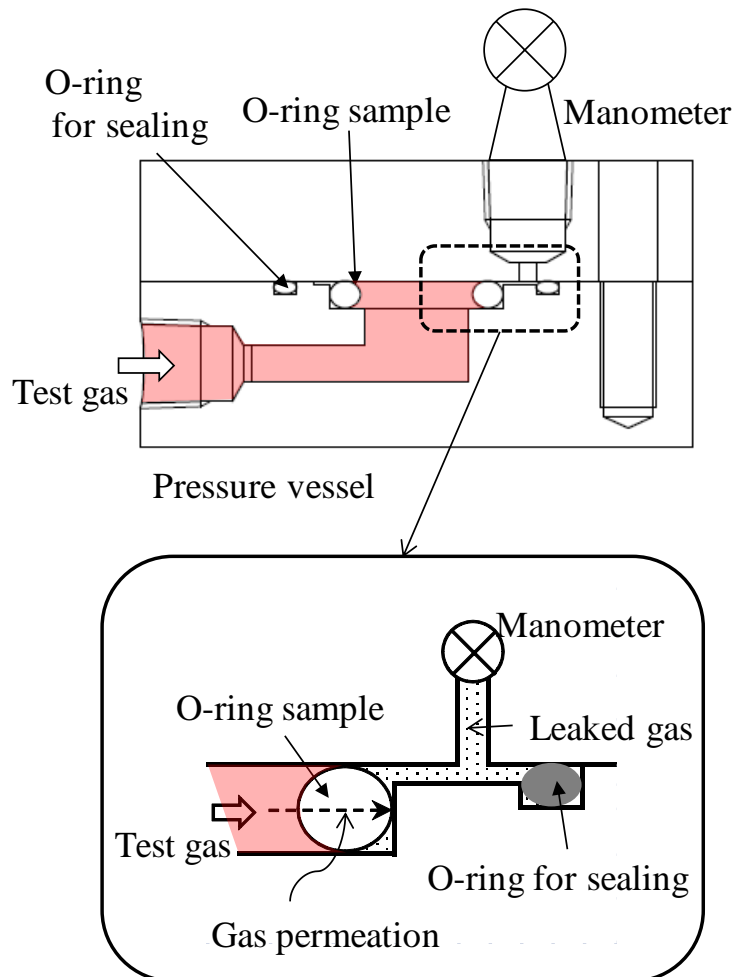
3.2.2 実験方法

3.2.2.1 ガス透過試験

Figure 3-1(a)に開発した O リング用ガス透過治具の模式図を示す。ガス透過治具下部より圧力 10MPa で塗部に流入し試験ガスをつぶし率 $\epsilon=16\%$ の平面固定で組み付けた試験体 O リングでシールする構造である。Figure 3-1(b)に試験体 O リング部分の詳細を示す。試験体 O リング外周部に、別途シール用の O リングが組み付けられており、試験体 O リングを透過したガス透過量は圧力の増加として圧力計で計測され、Figure 3-2 に示す透過圧力 P と時間 t の関係(ガス透過曲線: $P-t$ 曲線)が得られる。雰囲気温度は室温 (25℃) で実施した。



(a) Gas permeation tester setup



(b) Pressure vessel and details of O-ring groove

Figure 3-1 Schematic illustration of gas permeation tester

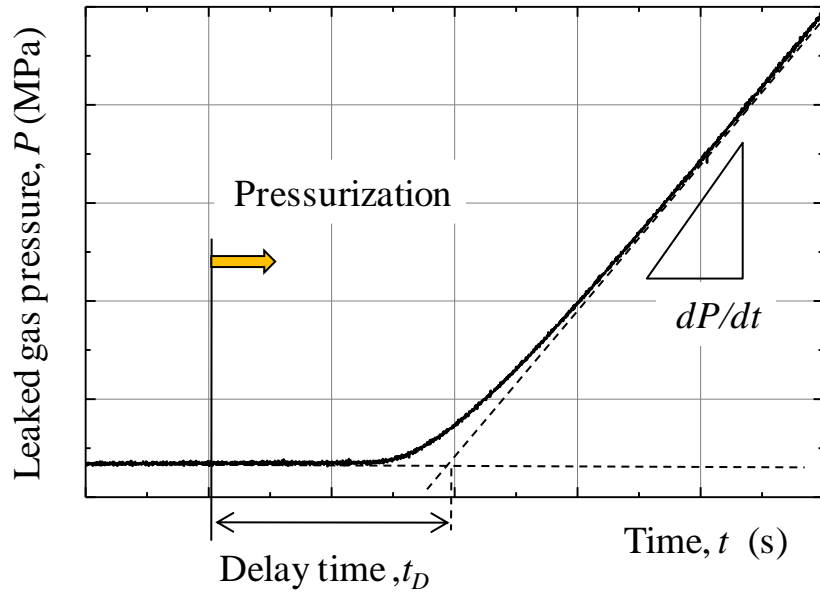
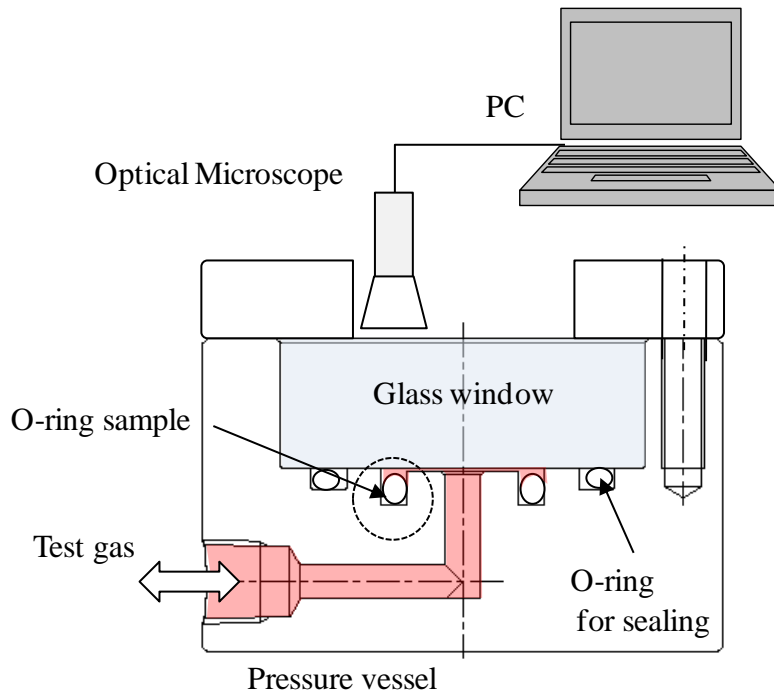


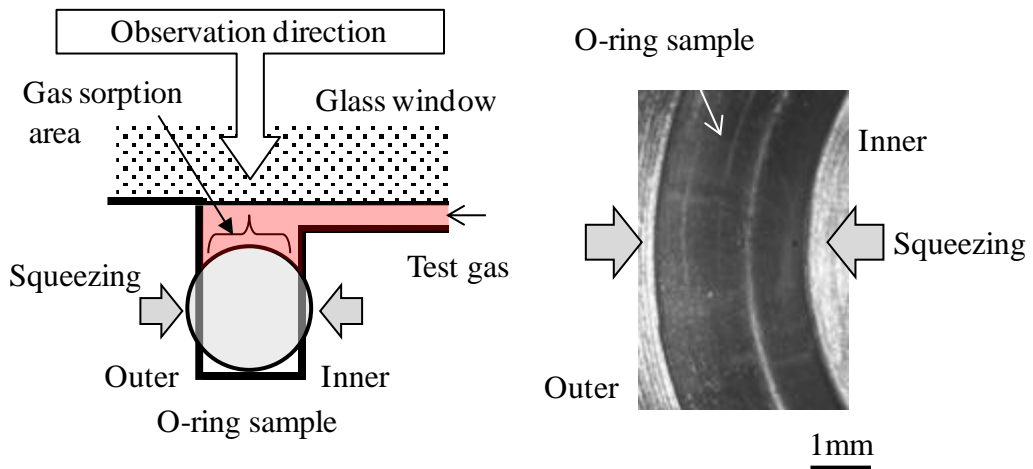
Figure 3-2 Gas permeation curve ($P - t$ curve)

3.2.2.2 ブリスタ可視化試験

Figure 3-3(a)に、可視化用透明ゴム Oリング内部に発生・成長するブリスタの可視化のため開発したガラス窓付きの耐圧容器の模式図を示す。容器下部より試験ガスが流入するが、透過試験用治具と異なり試験体 Oリングではなく、外周部のシール用 Oリングでシールする構造である。Figure 3-3(b)に試験体 Oリングの組み付け状態の詳細を示す。試験体はつぶし率 16 %で、Oリング内周および外周方向から圧縮され円筒面シール構造で組み付けられる。Oリング片側（図では上部）から高圧ガスによって加圧される。透過試験と同様、室温 25℃で $P_U=10\text{MPa}$ の水素、ヘリウム、窒素で所定時間加圧し、光学顕微鏡（キーエンス製 VHX-900）を用いて、試験体 Oリングの加圧保持→減圧→大気圧保持過程のゴムの状態変化を加圧面方向から観察した。写真では、黒い部分が試験体 Oリング、溝部分が白く観察され、観察範囲は試験体 Oリングの一部である。



(a) Pressure vessel



(b) Details of O-ring groove and view

Figure 3-3 Schematic illustration for visualizing blister fracture tester

試験は Table 3-1 の条件で実施した。

Table 3-1 Test condition for visualizing blister fracture test

Run No.	Gas species	O-ring	P_U (MPa)	t_U (min)	a_D (s)
3-1	Helium	EPDM-NOK50	10	t_{sat}	0.3
3-2	Helium	EPDM-NOK50	10	$1/2 \times t_{sat}$	0.3
3-3	Helium	EPDM-NOK50	10	$1/4 \times t_{sat}$	0.3
3-4	Helium	VMQ-NOK50	10	t_{sat}	0.3
3-5	Helium	VMQ-NOK50	10	$1/2 \times t_{sat}$	0.3
3-6	Helium	VMQ-NOK50	10	$1/4 \times t_{sat}$	0.3
3-7	Hydrogen	EPDM-NOK50	10	t_{sat}	0.3
3-8	Nitrogen	EPDM-NOK50	10	t_{sat}	0.3
3-9	Hydrogen	VMQ-NOK50	10	t_{sat}	0.3
3-10	Nitrogen	VMQ-NOK50	10	t_{sat}	0.3
3-11	Hydrogen	EPDM-NOK50	10	t_{sat}	30
3-12	Helium	EPDM-NOK50	10	t_{sat}	30
3-13	Nitrogen	EPDM-NOK50	10	t_{sat}	30
3-14	Helium	VMQ-NOK50	10	t_{sat}	30

(保圧時間の影響)

ブリスタを発生・成長させるには Oリングに高圧ガスを十分に溶解させる必要がある。その時間は、ゴム材料およびガス種で異なる。そこで Oリングにガスが十分に飽和溶解するために必要な時間を「ガス飽和時間 (t_{sat})」と定義した。

ガス透過曲線の解析から得られる遅れ時間(t_D)は、拡散が一定となり、ゴムからガスが定常的に脱離するまでの時間と定義されている。言い換えるとガスがゴムに飽和溶解の状態に要する時間と考えられる。

ガス飽和時間(t_{sat})に対し，ガス飽和時間内で保圧時間を変更することでガス溶解量も応じて少なくなると想定される．ここでは，ガス溶解量のブリスタへの影響を評価するため，ガス保圧時間に着目し Table 3-1 の条件で保圧時間 $t_U = t_{sat}$ ， $1/2 \times t_{sat}$ および $1/4 \times t_{sat}$ を設定し，加圧 ($P_U=10\text{MPa}$) →保圧 (3 水準) →急減圧 ($\alpha_D=0.3\text{s}$) →大気圧保持過程の EPDM-NOK50 と VMQ-NOK50 の O リングの状態を観察した．

(ガス種の影響)

ガス種に着目し水素，ヘリウム，窒素で加圧 ($P_U=10\text{MPa}$) →保圧 →急減圧 ($\alpha_D=0.3\text{s}$) →大気圧保持過程の EPDM-NOK50 と VMQ-NOK50 の O リングの状態を観察した．

また，試験後の試験体 O リングの断面と拡大断面を観察した．

(減圧時間の影響)

環境因子である減圧速度の影響を把握するため，本試験機で制御できる最短および最長減圧時間を検討した結果，Figure 3-4 に示すように最短減圧時間 $\alpha_D=0.3$ 秒および最長減圧時間 $\alpha_D=30$ 分であった．ここでは，加圧 ($P_U=10\text{MPa}$) →保圧 →減圧 (2 水準) →大気圧保持した O リングの状態を観察評価した．

(O リング材料の影響)

材料によるブリスタ挙動を評価するため，透明性に特化した Table 1-1 記載の EPDM-NOK50 と VMQ-NOK50 を用い，水素，ヘリウム，窒素で加圧 ($P_U=10\text{MPa}$) →保圧 →急減圧 ($\alpha_D=0.3\text{s}$) →大気圧保持した O リングの状態を観察した．

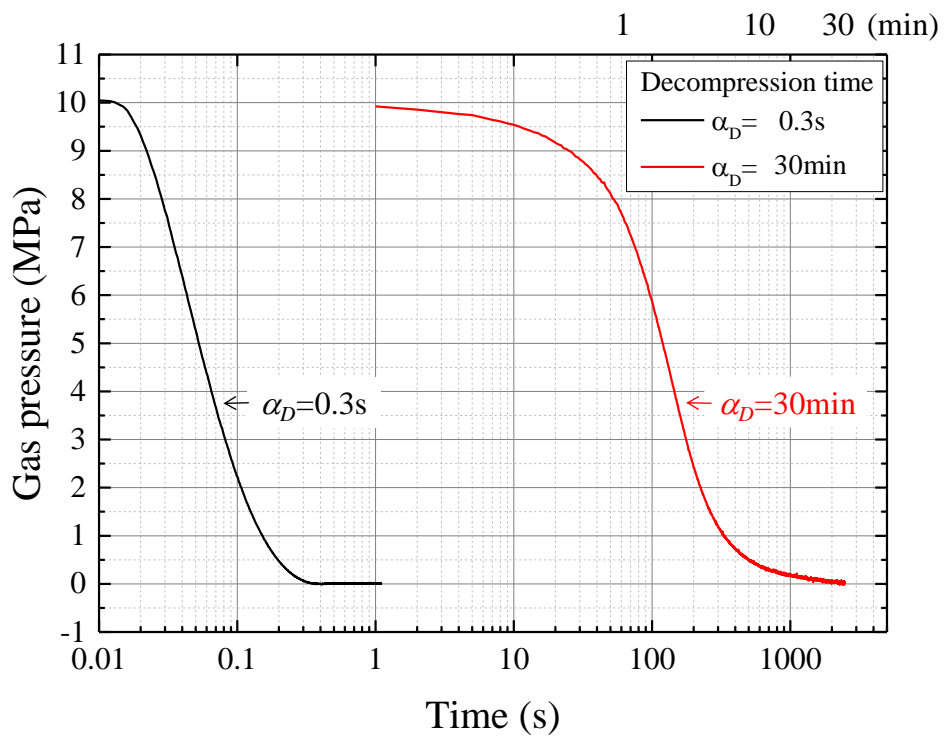


Figure 3-4 Gas decompression process

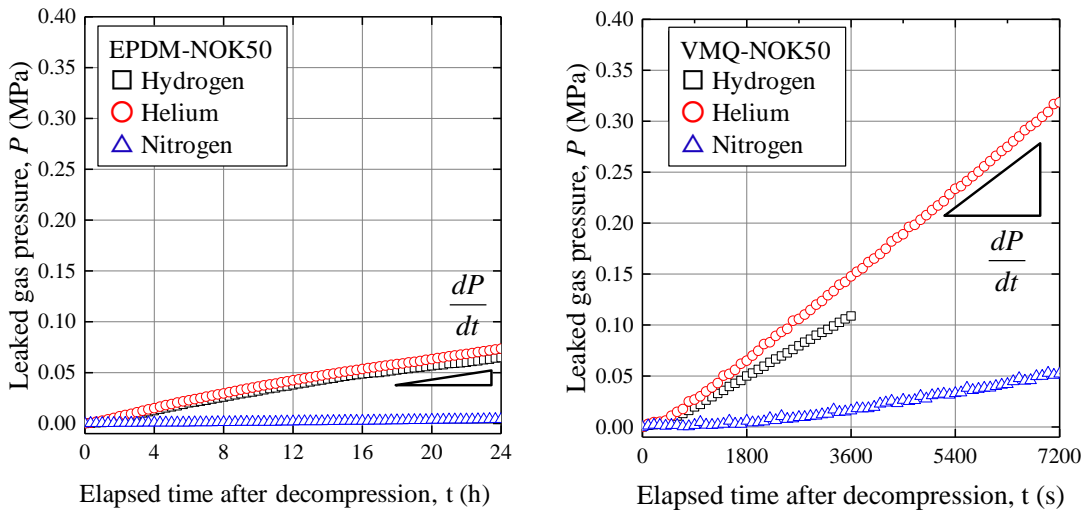
3.3 実験結果

3.3.1 ガス透過試験結果

Oリング用ガス透過治具により，それぞれのガスに対する高圧環境下でのガス透過試験を実施した．圧力 10MPa，室温 25°Cでの水素，ヘリウム，窒素の EPDM-NOK50 の透過曲線を Figure 3-5 (a)に，VMQ-NOK50 の透過曲線を Figure 3-5(b)に示す．

VMQ-NOK50 は，EPDM-NOK50 に比べリークしたガス圧力 P の増加速度が早く，また両材料ともヘリウム>水素>窒素の順であった．

得られた圧力 P と時間 t の関係（ガス透過曲線： $P-t$ 曲線）からガス透過パラメータを評価し Table 3-2 にまとめた．



(a) EPDM-NOK50

(b) VMQ-NOK50

Figure 3-5 Gas permeation curve at $P_U=10\text{MPa}$ under 25°C

Table 3-2 Gas permeation parameters

	EPDM-NOK50		VMQ-NOK50	
	dP/dt (MPa/s)	t_D (s)	dP/dt (MPa/s)	t_D (s)
Hydrogen	1.28×10^{-6}	3670	3.42×10^{-5}	350
Helium	1.24×10^{-6}	1570	3.37×10^{-5}	140
Nitrogen	7.29×10^{-8}	30860	1.05×10^{-5}	2240

3.3.2 ブリスタ可視化結果

3.3.2.1 ガス保圧時間の影響評価

定義したガス飽和時間(t_{sat})は Table 3-2 で評価した遅れ時間(t_D)を適用する。例えば 10MPa ヘリウムのガス飽和時間 $t_{sat,EPDM}=32\text{min}$, $t_{sat,VMQ}=4\text{min}$ である。

Table 3-3 の条件で加圧→保圧→急減圧→大気圧保持過程のゴムリングの観察結果を Figure 3-6 に示す。

Table 3-3 Test condition

	Run 3-1	Run 3-2	Run 3-3	Run 3-4	Run 3-5	Run 3-6
Gas species	Helium					
O-ring	EPDM-NOK50			VMQ-NOK50		
P_U (MPa)	10					
t_U (min)	t_{sat}	$1/2 \times t_{sat}$	$1/4 \times t_{sat}$	t_{sat}	$1/2 \times t_{sat}$	$1/4 \times t_{sat}$
a_D (s)	0.3					

EPDM-NOK50 では Run 3-1 の場合、ゴム内に気泡の発生が確認できた。発生した気泡は徐々に消失した。VMQ-NOK50 の減圧後の O リングは、EPDM-NOK50 で観察された気泡は発生せず、O リングが白濁し、減圧後の時間経過に伴い透明に戻った。VMQ-NOK50 に観察された白濁は微細気泡の集合体と考えられ、保圧時間の長さに比例して白濁が濃く、EPDM-NOK50 と比べ短時間で消失した。発生した気泡は、ガス溶解量に起因するものであることが明確に示唆された。また、VMQ-NOK50 のヘリウムの拡散および透過は EPDM-NOK50 の約 10 倍であり、発生した気泡の消失速度は、ガス透過パラメータと関係があることも示唆される。

以上から、設定したガス飽和時間保圧することでゴムの内部に発生する気泡の挙動を確実にとらえることができる。以降、観察した気泡をブリスタと呼び、ガス種、減圧速度、ゴム種の影響評価では、それぞれの遅れ時間により評価したガス飽和時間を保圧時間として評価することとした。

Pressurization 10MPa, 25°C							
Elapsed time after gas drastic decompression	15s						
	45s						
	90s						
	180s						
	270s						
Pressurization time	32min	16min	8min	4min	2min	1min	
	$t_{sat,EPDM}$	$\frac{1}{2} \times t_{sat,EPDM}$	$\frac{1}{4} \times t_{sat,EPDM}$	$t_{sat,VMQ}$	$\frac{1}{2} \times t_{sat,VMQ}$	$\frac{1}{4} \times t_{sat,VMQ}$	
1 mm └─┘	Run 3-1	Run 3-2	Run 3-3	Run 3-4	Run 3-5	Run 3-6	
	(a) EPDM-NOK50			(b) VMQ-NOK50			

Figure 3-6 Gas pressure keeping time dependency of blister initiation behavior with $P_U=10\text{MPa}/\text{helium}/\alpha_D=0.3\text{s}/25^\circ\text{C}$

3.3.2.2 ガス種の影響評価

Table 3-4 の条件で加圧→保圧→急減圧→大気圧保持過程のゴム O リングの状態観察結果を Figure 3-8 に示す。

Table 3-4 Test condition

	Run 3-7	Run 3-1	Run 3-8	Run 3-9	Run 3-4	Run 3-10
Gas species	Hydrogen	Helium	Nitrogen	Hydrogen	Helium	Nitrogen
O-ring	EPDM-NOK50			VMQ-NOK50		
P_U (MPa)	10					
t_U (min)	t_{sat}					
a_D (s)	0.3					

Figure 3-7(a)に示した EPDM-NOK50 では、全てのガスにおいて、減圧後にブリスタが発生しているが、ブリスタ発生状況がガス種によって異なっている。減圧後、水素とヘリウムで加圧した O リングにブリスタが発生し、減圧後 5 分経過までは水素ガスで加圧した O リングに発生したブリスタの数が多く、サイズも大きい。その後発生したブリスタは、水素では減圧 60 分後、ヘリウムでは減圧 30 分後に消失した。窒素では、減圧後 5 分経過するとブリスタの発生が認められ、その後ブリスタの成長および継続な発生が観察された。ブリスタの消失はほとんど見られず、ゴム内部が著しく破壊された。





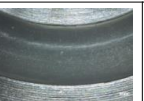


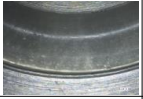

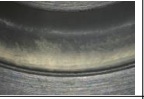




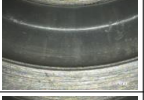

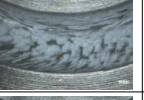



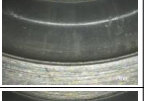

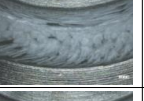



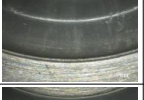
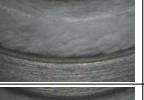
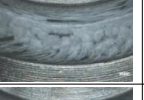



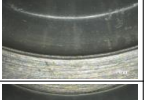
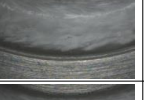
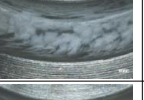


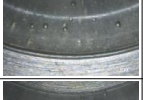
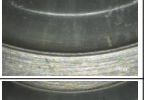
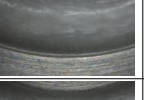
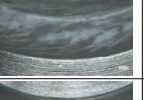
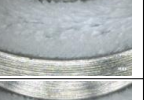


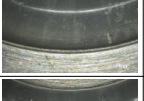
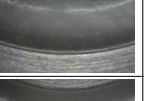
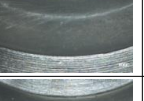
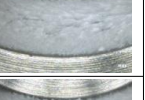



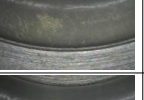





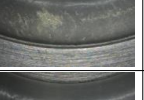
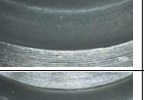




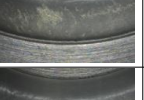





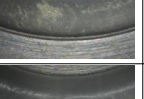

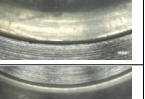



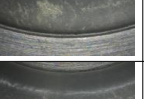

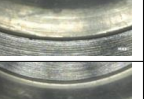






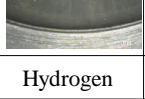

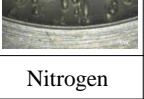
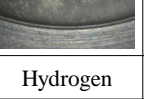

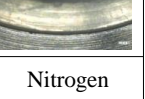

Pressurization 10MPa, 25°C							
Elapsed time after gas drastic decompression	0 s						
	15 s						
	30 s						
	1 min						
	2 min						
	3 min						
	4 min						
	5 min						
	10 min						
	20 min						
	30 min						
	40 min						
	50 min						
60 min							
Gas species	Hydrogen	Helium	Nitrogen	Hydrogen	Helium	Nitrogen	
1 mm 	Run 3-7	Run 3-1	Run 3-8	Run 3-9	Run 3-4	Run 3-10	
	(a)EPDM-NOK50			(b) VMQ-NOK50			

Figure 3-8 Gas species dependency of blister initiation behavior with $P_U=10\text{MPa}/\alpha_D=0.3\text{s}/25^\circ\text{C}$

3.3.2.3 減圧時間の影響評価

本評価では、30分かけて徐々に大気圧まで減圧した。Table 3-5の条件で加圧→保圧→減圧→大気圧保持過程のゴムOリングの状態観察結果をFigure 3-9に示す。

Table 3-5 Test condition

	Run 3-11	Run 3-12	Run 3-13	Run 3-14
Gas species	Hydrogen	Helium	Nitrogen	Helium
O-ring	EPDM-NOK50			VMQ-NOK50
P_U (MPa)	10			
t_U (min)	t_{sat}			
a_D (min)	30			

Figure 3-9(a)に示した EPDM-NOK50 において、ヘリウムの場合、ブリスタの発生は認められなかった。水素加圧の場合、減圧中である15分経過後にブリスタが発生し30分経過後に消失した。窒素の場合、減圧中である15分経過後にブリスタが発生し、時間経過とともに成長することが確認された。しかし、前節で述べた0.3秒で急減圧したブリスタの発生状況と比較すると破壊は軽微であり、ブリスタの発生に対して減圧速度の影響が大きいことが明らかとなった。また Figure 3-9(b)の VMQ-NOK50 においてヘリウムの場合、急減圧で見られた白濁が確認されず、Oリングの外観および内部に変化は見られなかった。







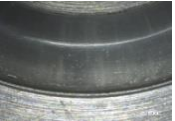

















Pressurization 10MPa, 25°C					
Elapsed time after gas gradual decompression	5 min during decompression				
	15 min during decompression				
	30 min decompression finished				
	45 min				
	60 min				
Gas species		Hydrogen	Helium	Nitrogen	Helium
1 mm ┆		Run 3-11	Run 3-12	Run 3-13	Run 3-14
		(a) EPDM-NOK50			

Figure 3-9 Gas decompression rate dependency of blister initiation behavior with $P_U=10\text{MPa}/\alpha_D=30\text{s}/25^\circ\text{C}$

3.4 考察

3.4.1 ガス透過特性

得られたガス透過曲線を第2章で述べた透過法で評価、考察した^{1,2)}。高圧ではOリング形状変化のため透過面積、透過距離の見積もりが困難であるが、形状に依存しない測定量である透過因子 (dV/dt)、拡散因子 ($1/t_D$) を考慮することで高圧での透過、拡散挙動の評価が可能であることが第2章で明らかとしている。

透過圧力 P と時間 t の関係 (ガス透過曲線: $P-t$ 曲線) から定常状態の近似直線の傾き (dP/dt) を透過因子として評価した。また、近似直線と t 軸の交点から遅れ時間 t_D を評価し、拡散因子 ($1/t_D$) を算出した。

ガス透過パラメータであるガス透過係数 Q 、ガス拡散係数 D 、ガス溶解度係数 S は、形状因子 $\alpha \beta$ を用いて式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)のように表すことができる。

$$Q = \frac{l}{A_p} \frac{dP}{dt} = \alpha \frac{dP}{dt} \quad (3-1)$$

$$D = \frac{l^2}{6t_D} = \beta \frac{1}{t_D} \quad (3-2)$$

$$S = \frac{Q}{D} = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{dP}{dt} / \frac{1}{t_D} \right) \quad (3-3)$$

本章では、材料種は異なるものの、同程度の硬度の材料を使用していることから、シール時のOリングの形状変化がガス種や材料種の影響がないと仮定し、形状因子 $\alpha \beta$ を一定とした。

各ガス透過曲線から得られた透過因子 (dP/dt)、拡散因子 ($1/t_D$) から式(3-1)(3-2)(3-3)の各ガス透過パラメータをEPDM-NOK50の水素ガスの値を基準として相対化し、Figure 3-10に示した。

(1) ガス透過パラメータ

EPDM-NOK50 では水素 \approx ヘリウム \gg 窒素、VMQ-NOK50 では水素 \approx

ヘリウム>窒素であり，水素とヘリウムのガス透過は窒素よりも EPDM-NOK50 で約 10 倍，VMQ-NOK50 で約 3 倍大きい．また，ガス種によらず，VMQ-NOK50 のガス透過は EPDM-NOK50 よりも大きい．

(2)ガス拡散パラメータ

EPDM-NOK50 と VMQ-NOK50 とともに，ヘリウム>水素>>窒素であり，水素の拡散はヘリウムよりも約 2 倍小さく，窒素よりも約 10 倍大きい．またガス種によらず，VMQ-NOK50 のガス拡散は EPDM-NOK50 よりも相対的に約 10 倍大きいことが明らかとなった．

(3)ガス溶解度パラメータ

溶解度は水素のほうがヘリウムよりも高い．窒素は材料種によって異なる．

ガス透過曲線の考察から以上の知見を得た．

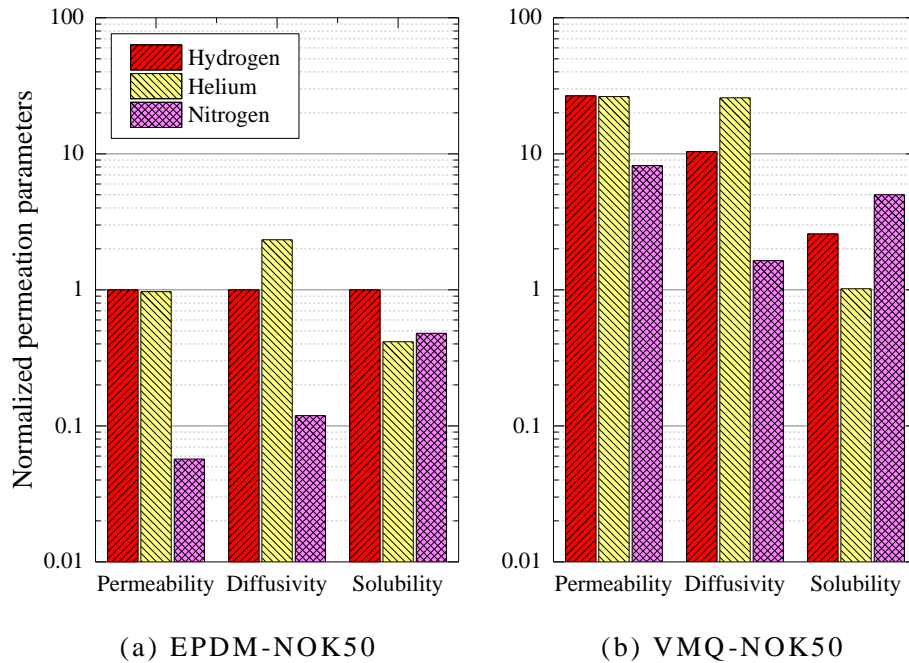


Figure 3-10 Normalized gas permeation parameters at $P_U=10\text{MPa}$ under 25°C

3.4.2 ブリスタ破壊

Oリング材料に着目し考察した。

Figure 3-11 に示す EPDM-NOK50 の Oリングの気泡の消失程度は、ヘリウム>水素>窒素である。この傾向は Figure3-10 で規格化して示したガス拡散パラメータと同様である。また、Figure 3-12 に、Figure 3-11 で示した各ガスで発生した最も大きい2つの気泡径と減圧後の経過時間の関係を示す。ブリスタ発生状況を気泡径の観点から評価すると、窒素>水素>ヘリウムであり、水素による破壊は、窒素よりも軽微で、ヘリウムよりも顕著である。また、水素とヘリウムでは、気泡径が減圧後 360~900 秒でピークを示しているに対して、窒素では減圧後 3600 秒が経過しても、気泡径は大きくなっている。ブリスタ成長の観点からもガス拡散パラメータとの相関が示唆される。

Figure 3-13 に VMQ-NOK50 の Oリングを観察した結果を示す。VMQ-NOK50 の Oリング内部の様子は EPDM-NOK50 と全く異なっているが、気泡の消失程度は、ヘリウム>水素>窒素であり、Figure3-10 で規格化して示したガス拡散パラメータと同様である。

Figure 3-14(a)に示した EPDM-NOK50 の試験後 Oリング断面写真から窒素加圧の Oリングに大きなクラックが観察される。このクラックはつぶし方向と平行に進展している。水素加圧の Oリングにも破壊形状が類似しているクラックが観察される。ヘリウム加圧のサンプルのクラックは新品サンプル(Virgin)と類似していることから初期欠陥であると判断できる。それに対し Figure 3-14 (b)に示した VMQ-NOK50 の試験後 Oリングに欠陥は観察されなかった。

以上の考察から，気泡の消失速度は，拡散速度と大きく相関していることが明確化した．また，ブリスタ破壊の程度はいずれの材料も窒素が顕著であったが，溶解度パラメータは水素対比異なる．破壊の進展については，溶解度パラメータだけでは決定されないことが示唆される．

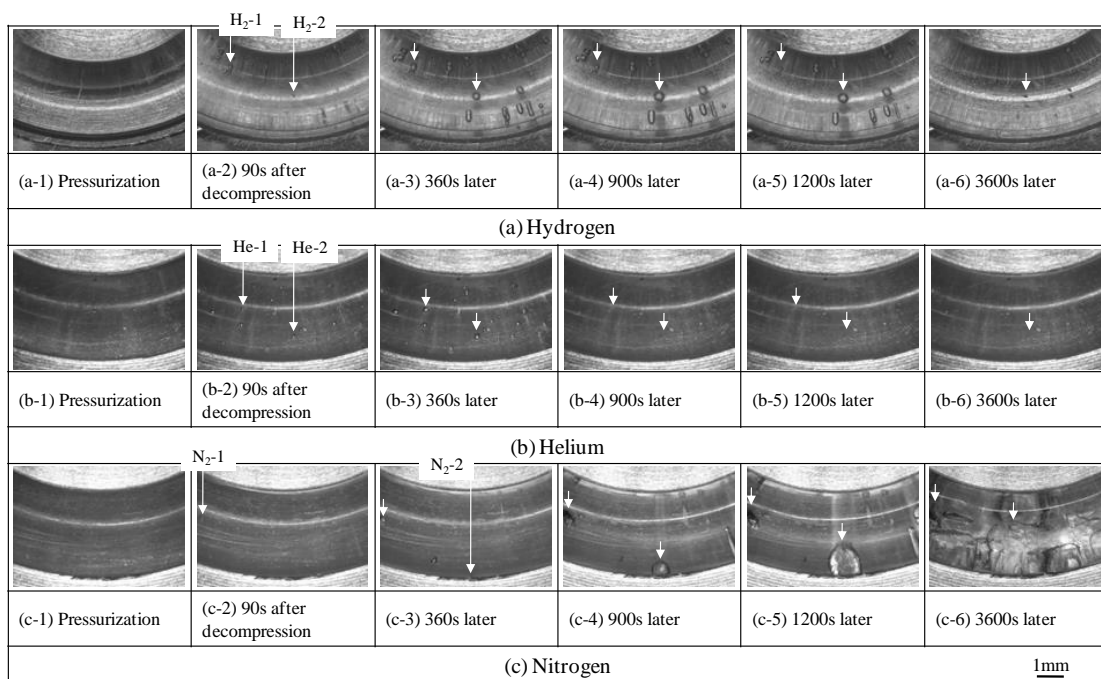


Figure 3-11 Blister initiation behavior of EPDM-NOK50 with $P_U=10\text{MPa}/\alpha_D=30\text{s}/25^\circ\text{C}$

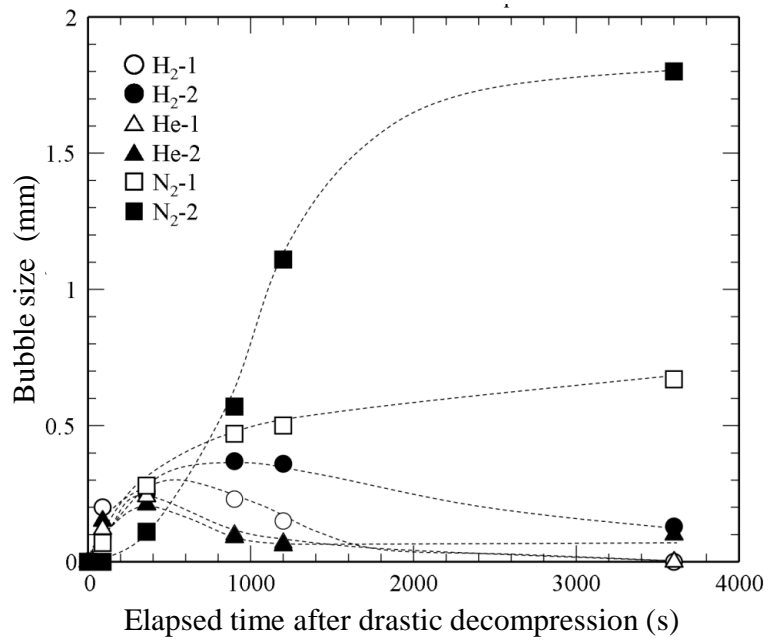


Figure 3-12 Relationship between bubble size and elapsed time after decompression ($\alpha_D=0.3s$) of gas species

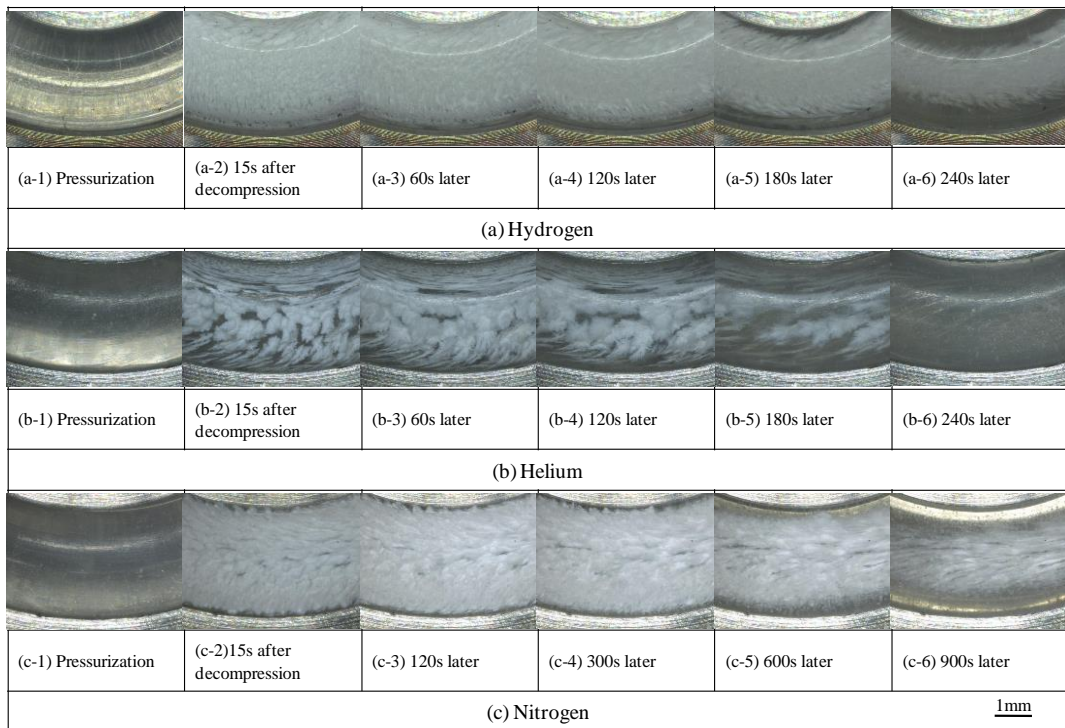
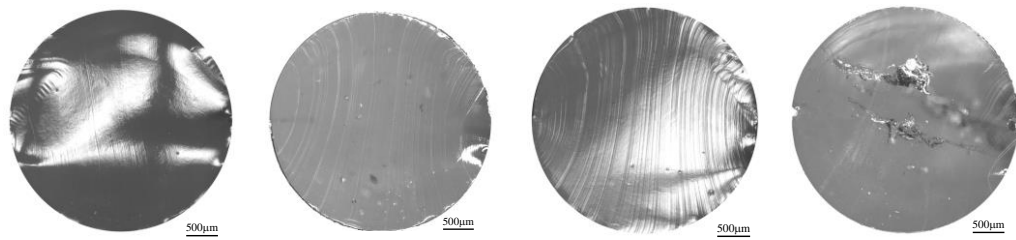
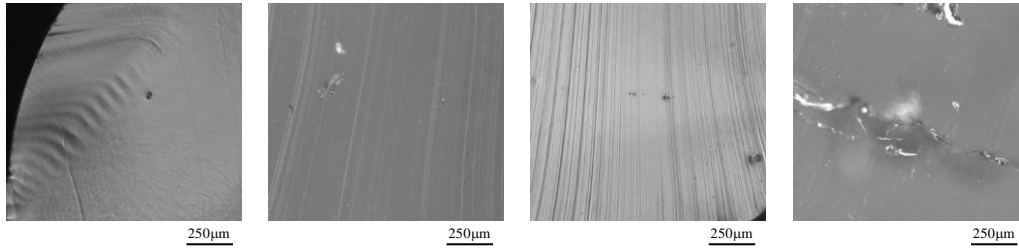


Figure 3-13 Blister initiation behavior of VMQ-NOK50 with $P_U=10MPa/\alpha_D=30s/25^\circ C$



Cross-sectional view



Magnified cross-sectional view

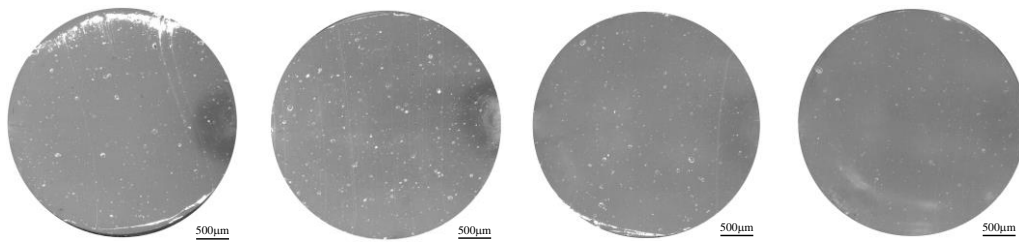
Virgin

Hydrogen
(Run 3-7)

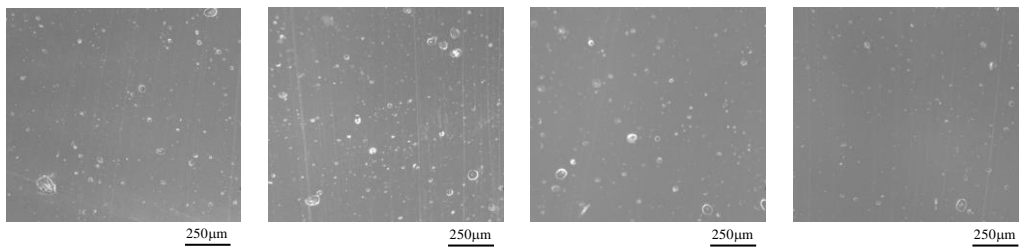
Helium
(Run 3-1)

Nitrogen
(Run 3-8)

(a) EPDM-NOK50



Cross-sectional view



Magnified cross-sectional view

Virgin

Hydrogen
(Run 3-9)

Helium
(Run 3-4)

Nitrogen
(Run 3-10)

(b) VMQ-NOK50

Figure 3-14 Cross-sectional view of O-ring tested samples with $P_U=10\text{MPa}/\alpha_D=0.3\text{s}/25^\circ\text{C}$

3.5 結言

本章では、可視化用に試作した透明な Oリングを圧力 10MPa の水素、ヘリウム、窒素で加圧し、ガラス窓つき圧力容器を用いた加圧→減圧→大気圧保持中の状態の可視化評価により、ブリスタの発生と成長挙動は、ガス拡散係数と大きく相関する破壊メカニズムを確認した。得られた知見を以下にまとめる。

(1)可視化試験機の開発

加圧保持→減圧→大気圧保持過程の Oリングの状態変化を観察可能なガラス窓つきの耐圧容器を開発し、減圧に伴うゴム内に発生・成長する気泡の挙動の可視化が可能となった。

(2)ガス保圧時間の影響

保圧時間の増加に伴い、気泡の発生量が増加したことから、気泡は溶解したガスに起因する。

(3)ガス種の影響

窒素>水素>ヘリウムの順で顕著にあらわれた。

(4)減圧時間の影響

減圧時間を長くすることで破壊されにくくなることを明らかにした。

(5)ゴム材料の影響

気泡の消失速度は拡散速度に依存した。

参考文献（第3章）

- 1) 山辺純一郎，古賀敦，西村伸：日本ゴム協会誌，**83**, 159 (2010)
- 2) Gent A.N., Tompkins D.A.: *Journal of Applied Physics*, **40**, 2520 (1969)

第 4 章 L18 直交実験による Oリングの破壊要因の感度解析

4.1 緒言

第 2 章および第 3 章で高圧水素ガス環境ではブリスタ破壊のほか、14.7MPa 程度の水素ポンベの圧力ではみられなかった破壊について評価した^{1~5)}。

このような機械的な破壊は、ゴムの材料特性だけでなく、シールされる水素の圧力や加減圧の速度、シール溝設計、シール材を装着した機器の使用温度環境条件など複数の因子の影響を受けるため、これら多数の因子の影響を総合的に考慮する必要がある。そこで本章では、実際の使用を考慮し高圧水素ガスシールに影響を及ぼす Oリングの破壊要因を総合的に評価することを目的とした。

4.2 実験方法

4.2.1 品質工学（タグチメソッド）

品質工学（タグチメソッド）とはパラメータ設計の考え方を中心に取り上げた開発効率を上げるため田口玄一博士が構築した技法であり，研究開発の過程で多くの因子の影響をより効率的に評価する際，効率良く検討が進められる解析手法である⁶⁾⁷⁾。

複数の要素により構成され，全体としてある機能を実現するシステムには，システムの機能に対し影響を与え，その働きを乱す因子（ノイズ）が存在する．このような外乱（システムの外部から加わるノイズ．環境や使用条件の変動など），内乱（システムの内部で発生するノイズ．部材や材料の劣化など），による影響の変化を調査検証することで，さまざまなノイズの下でも機能がばらつかない設計条件を求めることができる．品質工学の考え方であるパラメータ設計の目的は制御因子の水準の変化による，最適設計のパラメータを決めることである．最適設計により，ノイズに対するロバストな（頑健な）性質をシステムに付与することが可能となる⁸⁾。

最適設計パラメータを決めることで高い機能が要求される特性の種類は，以下3つ（ゼロ望目特性を含めると4つ）に分類される．

(1) 望小特性：負の値を取らず，小さいほど良い特性で，例えば排気ガス量，摩耗量等が当てはまる．理想値がゼロであっても負の値もある特性は「ゼロ望目特性」という．

(2) 望大特性：負の値を取らず，大きいほどよい特性で，例えば機械強度（引張り，引裂き強度），接着強度等が当てはまる．

(3) 望目特性：ある有限の目標値に対し，目標値よりも小さくても大きくても望ましくない特性で，例えば塗布接着剤の厚さ等が当てはまる．

ここで述べた3つの特性に対し，最適設計パラメータの決定には，

実験によるデータを直接分析対象とするのではなく S/N 比 (Signal/Noise ratio) で取り扱い, 評価指標とする。

S/N 比を最大とする制御因子を設定することでノイズによる影響を抑制でき, 製品機能を最適にする設計が可能である。S/N 比とは, 通信理論での用語で信号対雑音比である。品質工学では, 単位当たりのばらつきの大さの逆数を評価尺度として用いている⁹⁾。

本技法は, 直交表を適用することを特徴とする。例えば適用事例の多い L18 直交表は第 1 列が 2 水準, 第 2 から 8 列が 3 水準のマトリックスとなる混合系直交表であり, それぞれの水準に L18 直交表を割りつけた条件で実験を実施することで $2^1 \times 3^7 = 4,374$ 通りの試験条件を 18 通りに集約することができる。

抄録データベース Scopus を用いて, 「taguchi method」をキーワードとした出版年総文献数調査を Figure 4-1 に示す。2000 年以降, 急激に論文数が増加しており, 様々な案件で一般的に用いられている手法となりつつあることが示唆される。同様に国別総文献数の上位 15 位を調査した図を Figure 4-2 に示すと, アジア地区での文献数が非常に多く, 5 位以上の国の文献数が群を抜いて多い。

これらデータからも, 本手法の有用性が明示される。

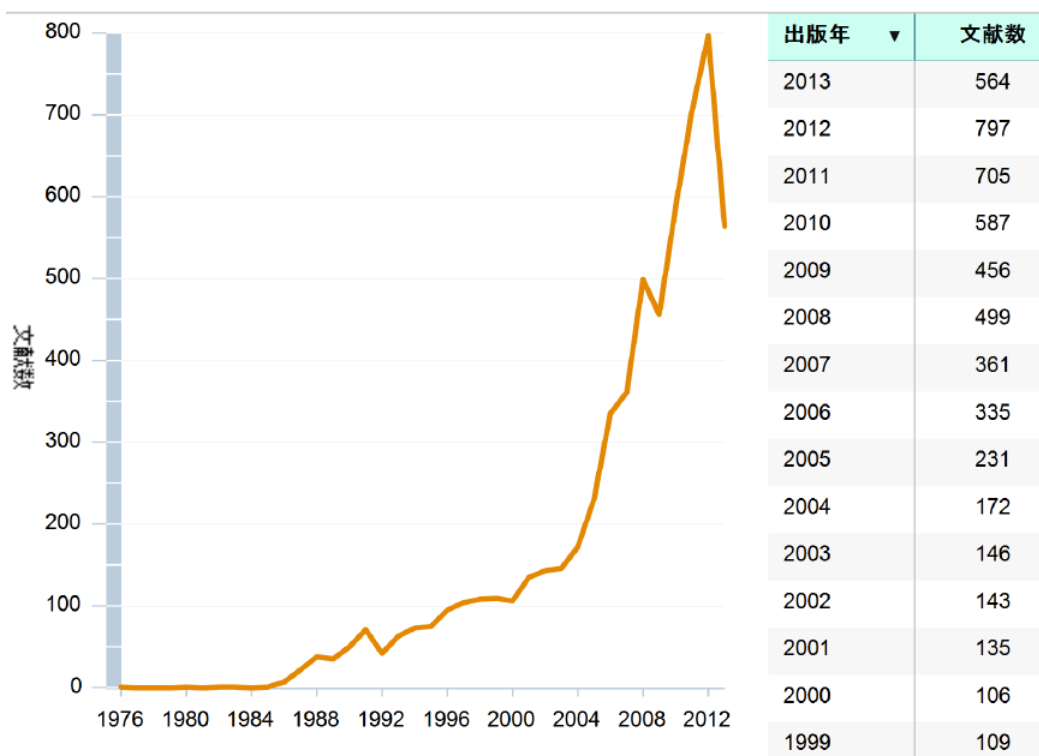


Figure 4-1 Total literatures count sorted by publishing years

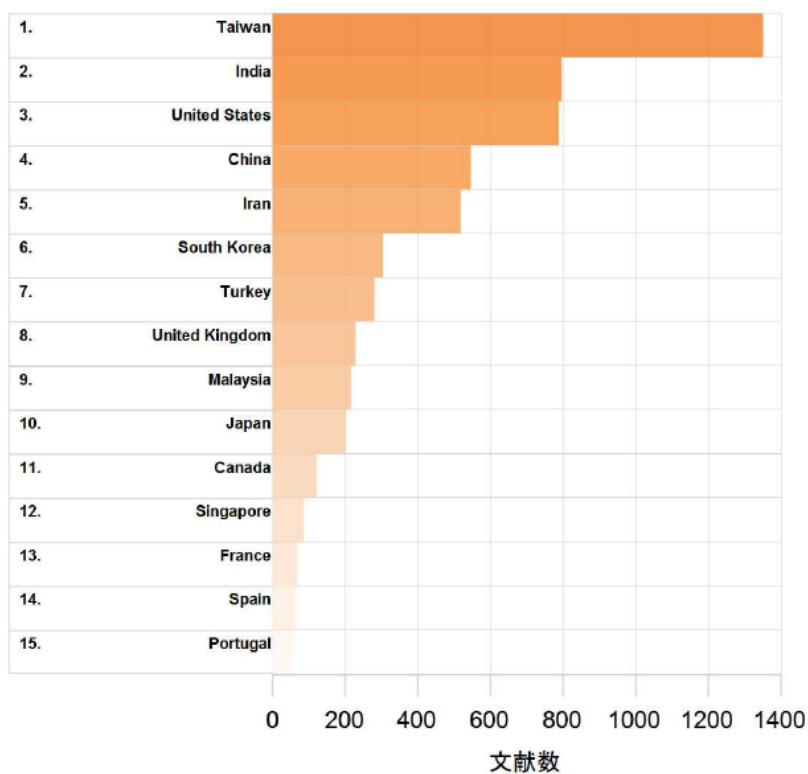


Figure 4-2 Total literatures count sorted by publishing countries

4.2.2 因子の抽出

信頼性が高く、ばらつきの小さい感度解析のためには、制御因子を整理することが最も重要である。ここで、制御因子とは技術者が性能改善を目的とし最適水準を設定できる因子であり、コントロールが可能な因子である。制御因子を明確に判断し、因子抽出漏れのないように設計担当者や製造担当者とのディスカッションにより十分な検討を行う必要がある。今回抽出した条件は、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）との燃料電池自動車の実用化と普及に向けた討議の内容を踏まえ、実際に制御可能な条件を考慮して検討した。

ブリスタ発生の要因を Figure 4-3 の樹形図（FT 図）に示す。第 1 章で述べた通り、機械的な破壊によって生じるリークは、急激にリークが発生する破壊であり、高圧ガスシールの場合、重要な課題となる。破壊は、シール溝設計、ゴム・エラストマー材料、使用環境条件に依存し、多くの因子が影響する。そのため、Oリングの破壊には、ポリマー種やガス圧力など多くの因子の影響を考慮する必要がある。Figure 4-3 は、破壊の因子を大きく 2 つに分けることができ、一つは Oリング使用条件の制御因子で、評価試験機による圧力サイクル運転パターンや環境条件などの制御因子などがある。もう一つはシール部材の制御因子で Oリングの設計因子、および材料因子などである。

これら因子の中から、どの因子を取り上げるかが、実験計画を行う上で最初のポイントとなる。そのため、重要な因子を見逃すことのないよう、さまざまな角度から抽出する必要がある。

FCCJ の想定する使用条件は様々であるため、頂いたご意見を集約し、優先度、重要度を考慮し本検討では、高圧耐久試験機による運転制御可能因子である環境温度 (T)、水素ガス圧力の上限値 (P_U)、水素ガス圧力の下限値 (P_L)、上限圧力での保持時間 (t_U)、下限圧

力での保持時間 (t_L), 減圧時間 (α_D), のほかゴム材料および溝充てん率 (η) の計 8 個の制御因子を抽出した.

それぞれの因子について抽出経緯を詳細に示す.

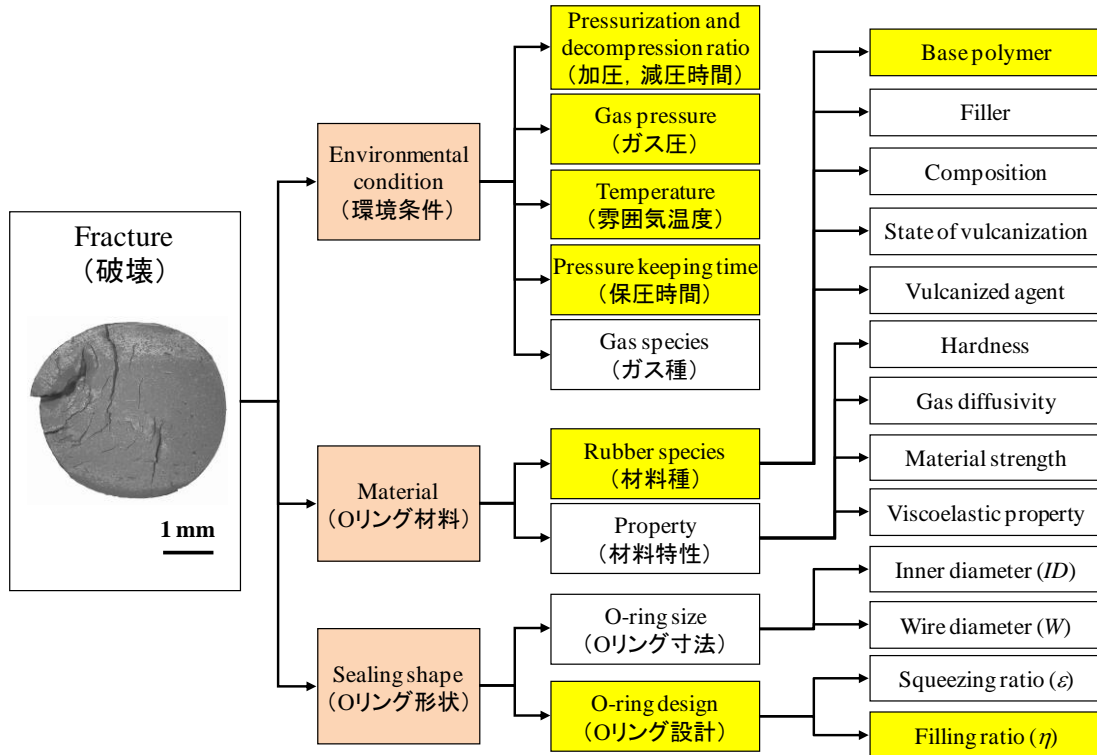


Figure 4-3 Influencing factors on O-ring fracture in high-pressure gas use

4.2.2.1 Oリング使用条件の制御因子

第2章で述べた高圧水素耐久試験機（Figure 2-2）は，Oリングを任意の圧力サイクル条件の下で繰返し加減圧することが可能であり，任意の圧力サイクルプログラムで運転制御することができる．評価用圧力容器は恒温槽内に設置されるので，広範囲（ $-60\sim 100^{\circ}\text{C}$ ）に温度を設定することができる．

これまで，高圧水素耐久試験機によるOリング評価の結果から，以下パラメータが重要であることが判明している．

第2章では，環境温度と，圧力（差圧）がブリスタ破壊に顕著に影響を与えることを確認した．

また，第3章では，保持時間，および減圧時間が破壊の発生成長に影響を与えることを確認した．

以上からOリング使用条件の制御因子を以下のように抽出した．これら因子は，高圧耐久試験機により制御可能な因子である．

- ・ 環境温度（ T ）
- ・ 水素ガス圧力サイクルの上限値（ P_U ）
- ・ 水素ガス圧力サイクルの下限値（ P_L ）
- ・ 圧力上限値での保持時間（ t_U ）
- ・ 圧力下限値での保持時間（ t_L ）
- ・ 減圧時間（ α_D ）

4.2.2.2 シール部材の制御因子

評価するゴム材料には，Table 1-1 に記載した EPDM-NOK80，VMQ-NOK80，HNBR-NOK80 を用いた．

Oリング寸法の制御因子は，Oリング溝設計の上で重要な因子かつ，つぶし率と比べ範囲が広く設定でき，破壊への影響を判定できることも配慮し，充てん率を抽出した．つぶし率は 16% で設定し， $W = \phi 3.53\text{mm}$ ， $ID = \phi 11.9\text{mm}$ の寸法の Oリングを試験に使用した以上から Oリング使用条件の制御因子を以下のように抽出した．

- ・ ゴム材料種
- ・ 溝充てん率 (η)

4.2.3 直交表への割り付け

直交表は 2 水準系として L8, L16, L32, 3 水準系として L9, L27 が挙げられる。パラメータ設計において、取り上げる制御因子が多因子の場合は、L12, L18, L36 等の混合系の直交表が用いられることが多く、取り上げる制御因子が多くある場合、L18, L36 等の混合系の直交表の適用事例が多い。L18 直交表は 1 列にわりつけた因子と 2 列にわりつけた因子の交互作用が L18 の列とは無関係に求めることができる特徴を持つ。抽出した因子、水準の組み合わせなどを実験実施可否、実験工数等含め判断し、本検討では L18 直交表を選択し、割り付けを実施した。抽出因子および水準値は、FCV および水素ステーションの実際の運転条件を基に、Table 4-1 のように決定した。

Table 4-1 Control factor for L18 orthogonal experiments

Controllable factors			<i>abbr.</i>	Level 1	Level 2	Level 3
A	Pressure lower limit	(MPa)	P_L	8	1	-
B	Material			EPDM- NOK80	VMQ- NOK80	HNBR- NOK80
C	Temperature	(°C)		100	30	0
D	Filling ratio	(%)	η	86	77	67
E	Pressure upper limit	(MPa)	P_U	90	35	10
F	Pressure keeping time at P_U	(s)	t_U	120	60	30
G	Pressure keeping time at P_L	(s)	t_L	120	60	30
H	Decompression time	(s)	α_D	60	10	3

4.2.4 試験条件での実験

抽出した因子と水準を L18 直交表により割り付けることで 18 水準の試験条件を得た。割りつけた 18 の試験条件を Table 4-2 に示す。ゴム材料は、他の因子のように数値的に連続性はないが、L18 直交実験ではこのような因子も採用することができる。

高压ガスによる破壊は、ゴム内に溶解したガスが原因となることをこれまでに明確にした。本検討で実施する圧力サイクル試験においても、同様に破壊に対し溶解量の影響があると考えられる。そこで、Figure 4-4 に示すように、ゴム内に溶解する水素ガス濃度が平衡状態になるまで十分な時間水素ガス圧力上限値 (P_U) で加圧保持し、事前にゴムにガスを飽和溶解させることとした。この処置によりガス溶解に必要な時間の影響を小さくでき、溶解したガスが及ぼすブリスタなどの破壊に対して適切に評価することができる。その後、圧力サイクル試験を実施した。サイクル数は実験上可能な範囲を考慮し 10 サイクルと決めた。1 サイクルは図に示す通り、「加圧→保持→減圧→保持」を 1 サイクルとした。

Table 4-2 Test condition of orthogonal experiment

Test No.	A Lower limit pressure (MPa)	B Material	C Temperature (°C)	D O-ring filling ratio (%)	E Upper limit pressure (MPa)	F Holding time at upper limit (s)	G Holding time at lower limit (s)	H Decompression time (s)
<i>abbr</i>	P_L			η	P_U	t_U	t_L	a_D
L18-No.1	8	EPDM	100	86	90	120	120	60
L18-No.2	8	EPDM	30	77	35	60	60	10
L18-No.3	8	EPDM	0	67	10	30	30	3
L18-No.4	8	VMQ	100	86	35	60	30	3
L18-No.5	8	VMQ	30	77	10	30	120	60
L18-No.6	8	VMQ	0	67	90	120	60	10
L18-No.7	8	HNBR	100	77	90	30	60	3
L18-No.8	8	HNBR	30	67	35	120	30	60
L18-No.9	8	HNBR	0	86	10	60	120	10
L18-No.10	1	EPDM	100	67	10	60	60	60
L18-No.11	1	EPDM	30	86	90	30	30	10
L18-No.12	1	EPDM	0	77	35	120	120	3
L18-No.13	1	VMQ	100	77	10	120	30	10
L18-No.14	1	VMQ	30	67	90	60	120	3
L18-No.15	1	VMQ	0	86	35	30	60	60
L18-No.16	1	HNBR	100	67	35	30	120	10
L18-No.17	1	HNBR	30	86	10	120	60	3
L18-No.18	1	HNBR	0	77	90	60	30	60

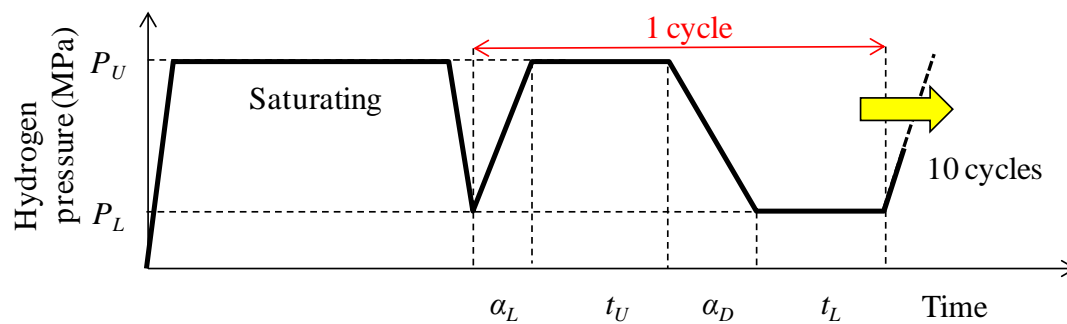


Figure 4-4 Pressure cycle pattern

4.3 実験結果

4.3.1 圧力サイクルによるリーク挙動

圧力サイクルによるリーク挙動の結果例として、試験 L18-No.2 の挙動を示す。試験条件は、EPDM-NOK80 の Oリングを用いた 35MPa, 30°C, 充てん率 77% の Figure 4-5 に示すパターンのサイクル試験である。事前評価でガス飽和に必要な十分な保圧時間である 20 時間 35MPa の水素で保圧後、10 回加減圧サイクル実施した。

昇圧速度 (α_L) は非制御であるが、本条件では約 15 秒で昇圧が完了した。

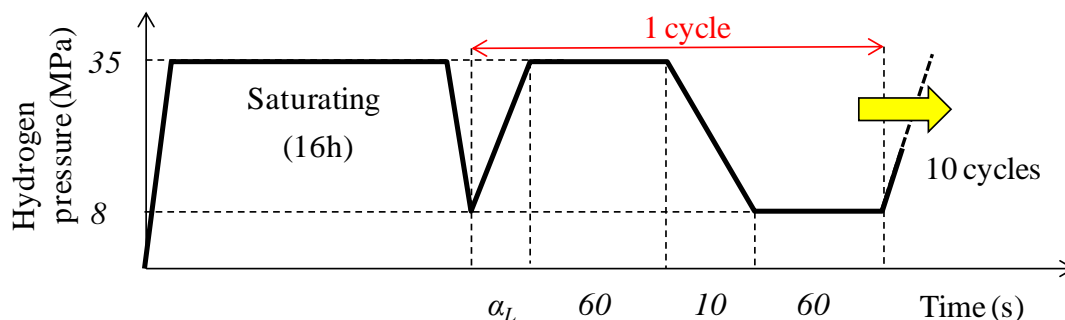
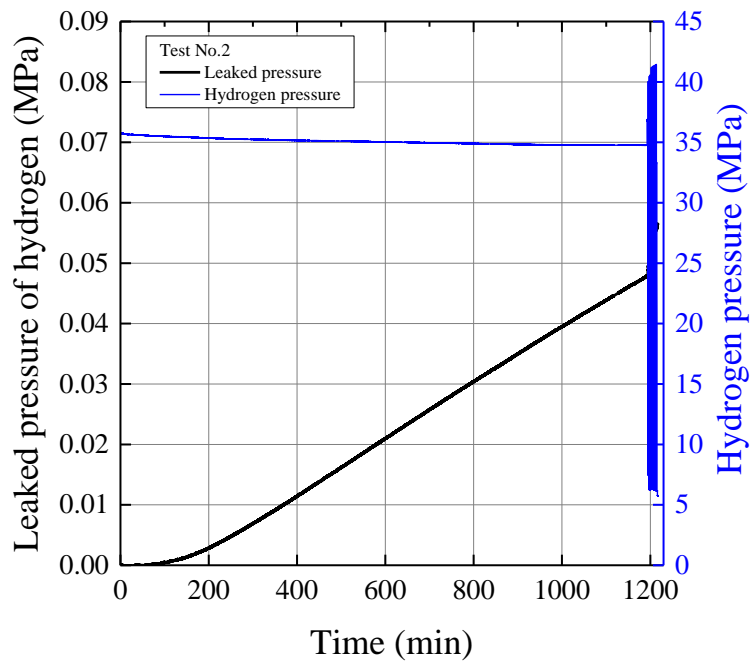
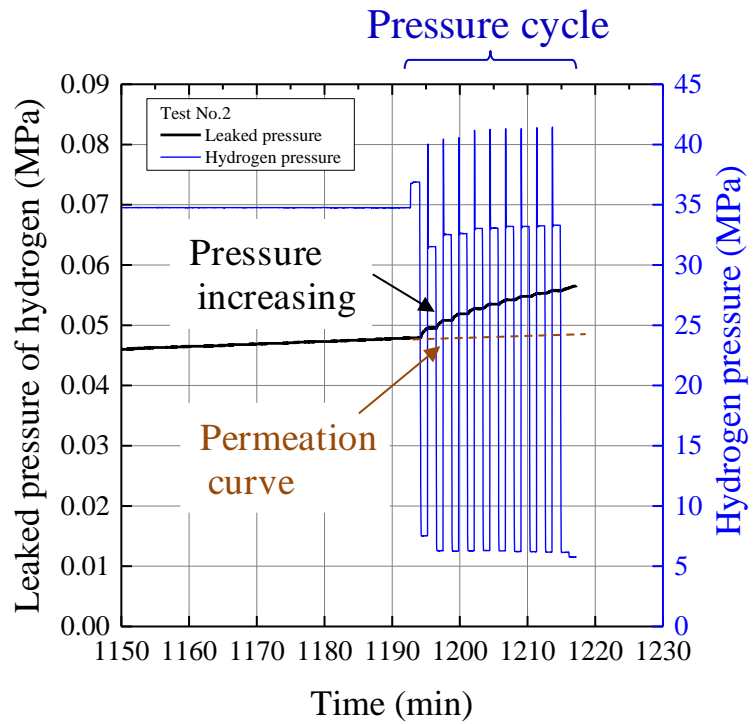


Figure 4-5 Pressure cycles pattern of L18-No.2

Y1 軸にリーク側圧力および Y2 軸に加圧側圧力の変化の挙動を Figure 4-6(a)に、圧力サイクル部分の抜き出しを Figure 4-6(b)に示す。Y2 軸に示す圧力サイクルパターンに伴い、リーク水素ガス圧力が増加している。一定加圧中は、事前を取得したガス透過曲線と一致し、ガス透過によるリークのみが発生している。ガス飽和時間経過後の圧力サイクルにより、リーク量は増加し、透過曲線から想定される圧力よりも増加する現象が確認された。これは、圧力サイクルによるリークは透過起因のリークと何らかのリークが加算されていることを示唆しており、この傾向は、他の試験条件でも同様にみられた。



(a) Whole behavior



(b) Behavior during pressure cycle

Figure 4-6 High-pressure cycle test profile of leaked pressure of hydrogen and hydrogen pressure

4.3.2 圧力サイクル後試験体 O リングの観察

圧力サイクル後試験体 O リングの観察例として、18 の試験水準の中で最も破壊が顕著であった試験 L18-No.1 の試験後の試験体 O リング外観を Figure 4-7(a)に、(a)の Γ - Γ' 断面を Figure 4-7(b)に示す。O リング断面に無数のブリスタに起因するクラックのほか、O リング外周部、および内周部にブリスタと形態の異なる破壊が発生した。

O リング外周部の破壊は、O リング溝すきまへの O リングの噛み込みよるはみ出し破壊の形態と類似していることから、高圧のため O リング相手材が押し上げられ、溝すきまが大きくなり、ガス圧力によって押しつけられた O リングが、さらに噛み込むことで発生したはみ出し破壊 (extrusion fracture) と考えられる。

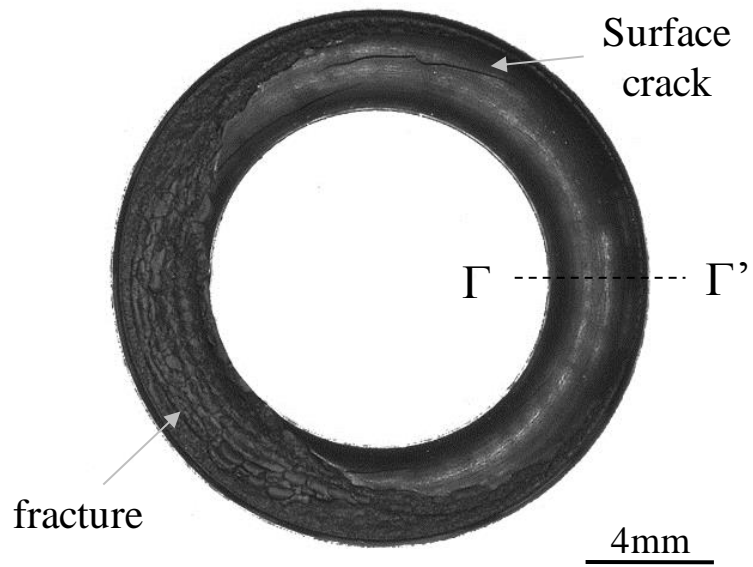
O リング内周部のクラックは、はみ出し破壊モードで説明がつかない。しかし、第 2 章で述べた高圧ガス特有の現象であると確認されたガスの溶解による O リングの体積膨潤を考慮すると、内周側の O リング溝内壁にあふれるように接触し破壊 (overflow fracture) したと考えられる。

この結果から、L18-No.1 の条件ではブリスタ破壊のほか、外周部、内周部にも破壊が発生し、このようなクラックの発生がリーク量の増加に関与したと考えられる。つまり圧力サイクルによるリーク量の増加とクラックの発生は相関がある可能性が示唆された。

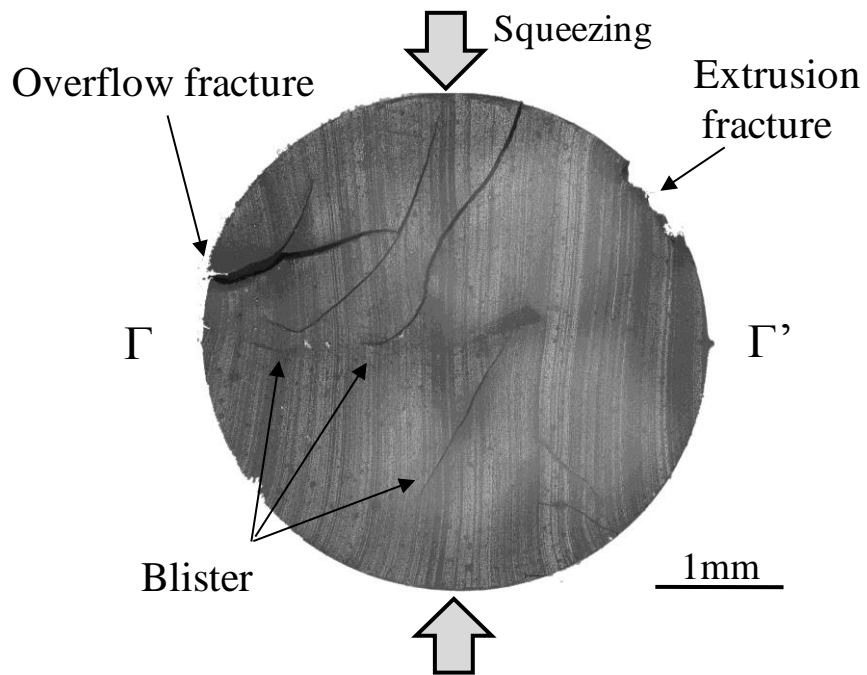
18 水準の試験後の O リング外観を Figure 4-8 にまとめる。

$P_U=90\text{MPa}$ の Figure 4-9 (a)L18-No.1, (g) L18-No.7, (k) L18-No.11 ではみ出し破壊に伴う O リング表面のはく離がみられた。

高強度の O リングにおいても、 $P_U=90\text{MPa}$ クラスのガス圧力に対してははみ出し破壊が発生した。



(a) O-ring surface view



(b) O-ring cross-sectional view

Figure 4-7 Optical microscope view of tested O-ring with test

No.1

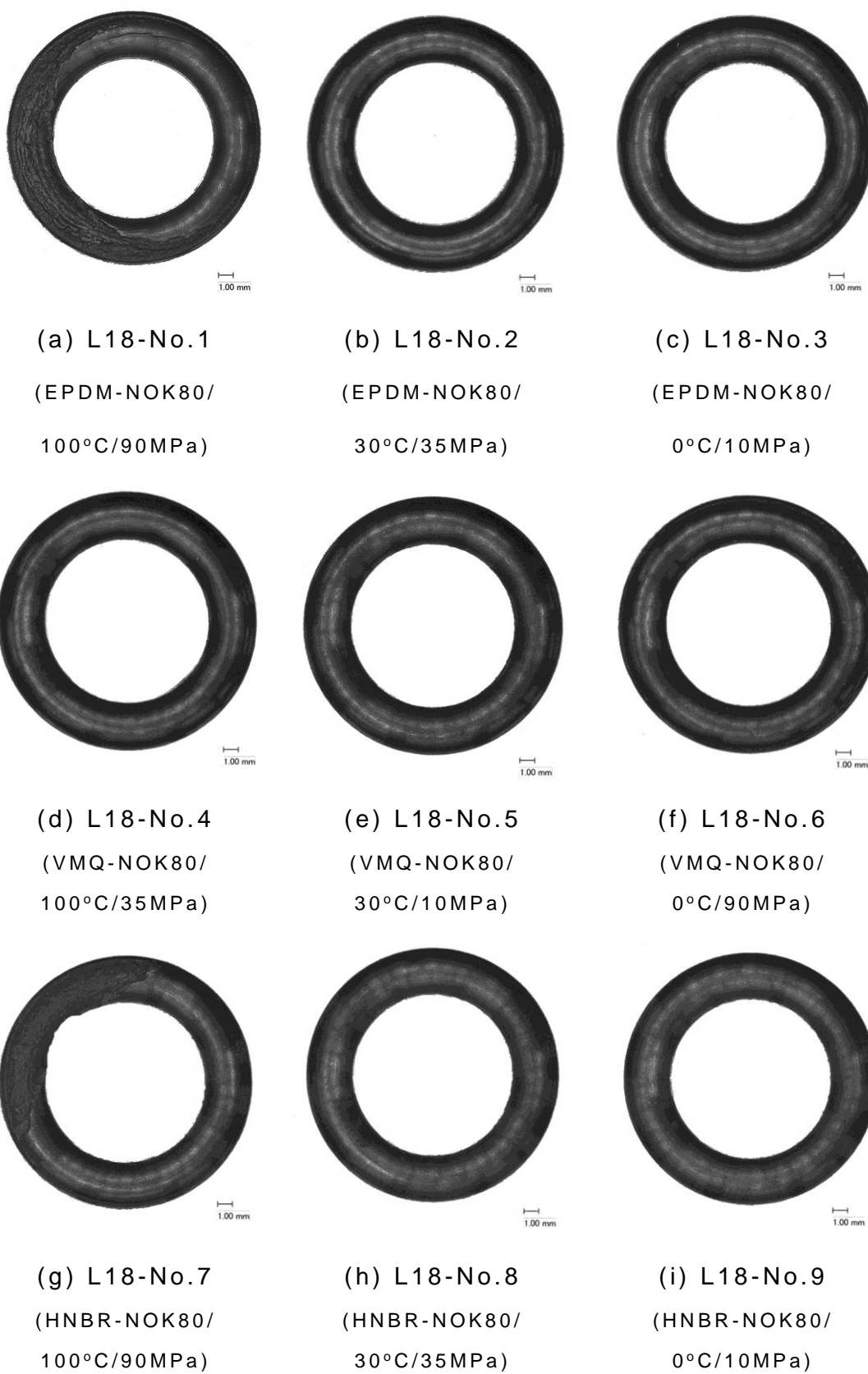


Figure 4-8 Optical microscope view of tested O-ring sample



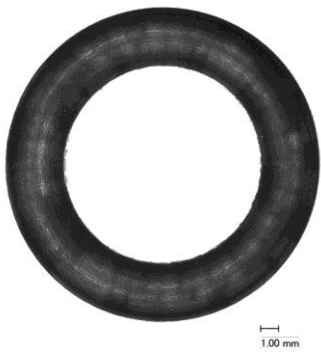
(j) L18-No.10
(EPDM-NOK80/
100°C/10MPa)



(k) L18-No.11
(EPDM-NOK80/
30°C/90MPa)



(l) L18-No.12
(EPDM-NOK80/
0°C/35MPa)



(m) L18-No.13
(VMQ-NOK80/
100°C/10MPa)



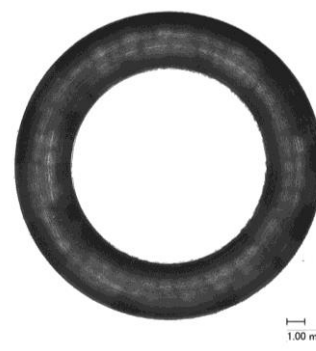
(n) L18-No.14
(VMQ-NOK80/
30°C/90MPa)



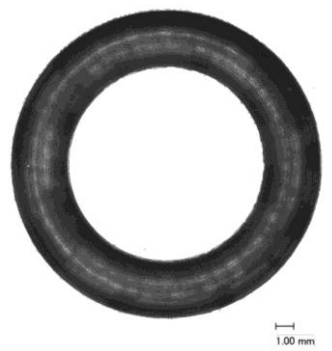
(o) L18-No.15
(VMQ-NOK80/
0°C/35MPa)



(p) L18-No.16
(HNBR-NOK80/
100°C/35MPa)



(q) L18-No.17
(HNBR-NOK80/
30°C/10MPa)



(r) L18-No.18
(HNBR-NOK80/
0°C/90MPa)

Figure 4-8 Optical microscope view of tested O-ring sample

4.3.3 圧力サイクル後試験体 Oリングの状態変化

リーク量の増加とクラックによる破壊の程度は相関がある可能性が示唆されたため、圧力サイクル後の Oリングの破壊状態を評価し、発生したクラックの程度を定量化する必要がある。しかしながら、ブリスタはゴム内部に発生するため外観から破壊を特定することは困難である。また、試験後の Oリングには表面にまでクラックが進展しているサンプルもあった。

そこで、計測因子として Oリングの破断強度の低下率 (ΔT_b) が破壊の程度と相関すると仮定し測定した。Oリングの破断強度は Figure 4-9 の Oリング用一軸引っ張り治具を作製し、式(4-1)に従って破断強度の低下率を算出した。

$$\Delta T_b = \frac{T_b - T_{b0}}{T_{b0}} \quad (4-1)$$

それぞれの水準の試験で得られた Oリング各 2 個の破断強度変化率を測定し、結果を Table 4-3 にまとめた。結果、前節で観察結果を示した No.1 は、最も破断強度の低下率が大きく破壊の程度と相関していることが判明した。

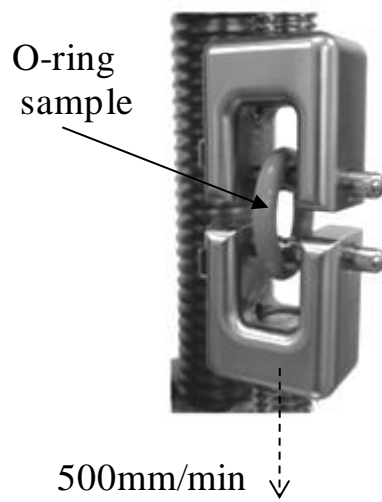


Figure 4-9 Equipment of uniaxial tensile test for O-ring

Table 4-3 Tensile force changes of L18 tested O-rings

Test No.	ΔT_b	
	ΔT_{b1}	ΔT_{b2}
L18-No1	-0.615	-0.688
L18-No2	-0.150	-0.100
L18-No3	-0.238	-0.250
L18-No4	-0.436	-0.443
L18-No5	0.000	-0.007
L18-No6	-0.043	-0.100
L18-No7	-0.477	-0.502
L18-No8	-0.174	-0.138
L18-No9	-0.116	-0.089
L18-No10	-0.075	-0.160
L18-No11	-0.160	-0.255
L18-No12	-0.140	-0.243
L18-No13	-0.043	-0.043
L18-No14	-0.093	-0.129
L18-No15	-0.021	-0.057
L18-No16	-0.045	-0.167
L18-No17	-0.147	-0.128
L18-No18	-0.031	-0.016

4.4 結果の解析

4.4.1 S/N 比の算出

実験により得られた Table 4-3 の破断強度低下率から，計測因子とした ΔT_b について望小特性 S/N 比， $\hat{\eta}$ (dB) は式 (4-2) の通り表すことができる．

$$\hat{\eta} = -10 \log \left\{ \frac{1}{2} (\Delta T_{b1}^2 + \Delta T_{b2}^2) \right\} \quad (4-2)$$

例えば，L18-No.1 および L18-No.5 の場合，各試験 No の S/N 比， $\hat{\eta}_i$ は

$$\hat{\eta}_1 = -10 \log \left\{ \frac{1}{2} ((-0.615)^2 + (-0.688)^2) \right\} = 3.7 \text{ (db)} \quad (4-3)$$

$$\hat{\eta}_5 = -10 \log \left\{ \frac{1}{2} ((0)^2 + (-0.007)^2) \right\} = 45.9 \text{ (db)} \quad (4-4)$$

破断強度の低下率が小さいほど，S/N 比が大きくなるため，L18-No.5 の望小特性 S/N 比 $\hat{\eta}_5$ は最も大きく， $\hat{\eta}_1$ は最も小さい．同様にして，S/N 比 $\hat{\eta}$ を求めた結果を Table 4-4 にまとめる．

Figure 4-10 に示した試験条件での観察断面は L18-No.5 にはクラックは観察されず，L18-No.1 には大きなクラックが見られた．また，S/N 比が 32.2 の L18-No.18 の断面は一見クラックは確認されないものの，微小なクラックが散見された．

これら結果から，クラックの程度は望小特性 S/N 比の増加とともに軽微になる傾向がはっきりと見られることから，計測因子である破断強度の低下率 (ΔT_b) がゴム破壊の程度と相関が成立すると考えられる．よって，本研究では， ΔT_b の S/N 比を用いることでクラックの程度を判断し検討を進めた．

Table 4-4 Smaller-the-better S/N ratio calculated from tensile force changes of L18 tested O-rings

Test No.	ΔT_b		S/N ratio, $\hat{\eta}_i$
	ΔT_{b1}	ΔT_{b2}	(dB)
L18-No1	-0.615	-0.688	3.7
L18-No2	-0.150	-0.100	17.9
L18-No3	-0.238	-0.250	12.3
L18-No4	-0.436	-0.443	7.1
L18-No5	0.000	-0.007	45.9
L18-No6	-0.043	-0.100	22.3
L18-No7	-0.477	-0.502	6.2
L18-No8	-0.174	-0.138	16.1
L18-No9	-0.116	-0.089	19.7
L18-No10	-0.075	-0.160	18.1
L18-No11	-0.160	-0.255	13.4
L18-No12	-0.140	-0.243	14.1
L18-No13	-0.043	-0.043	27.4
L18-No14	-0.093	-0.129	19
L18-No15	-0.021	-0.057	27.3
L18-No16	-0.045	-0.167	18.3
L18-No17	-0.147	-0.128	17.2
L18-No18	-0.031	-0.016	32.2

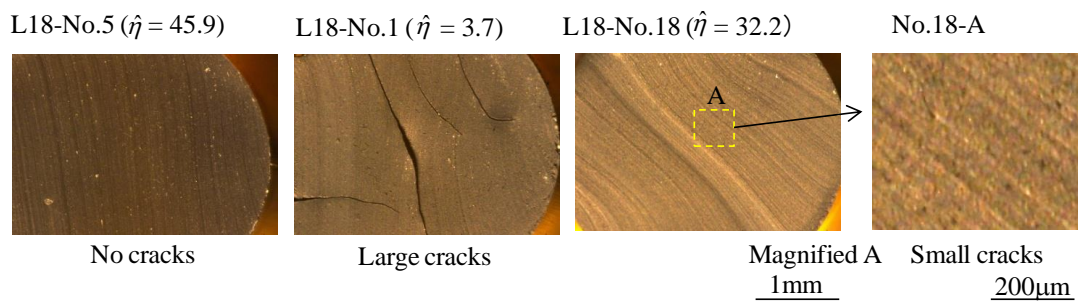


Figure 4-10 Optical micrographs of the cross-sectional views of O-ring samples

4.4.2 分散分析，要因効果図による解析

○リング破壊の有意因子を見極め，明らかにするために変動の計算を行い，分散分析を実施する必要がある．分散分析実施の目的は，抽出した因子が，○リング破壊に対してどれだけ影響を与えているかを客観的に見極める分析で，分散比および寄与率を求めることになる．解析手順は分散分析の計算手順に従い，算出した¹⁰⁾．

4.4.2.1 補助表の作成

因子の試験水準別の合計を解析の対象である Table 4-4 に示した 18 個の望小特性 S/N 比 ($\hat{\eta}_i$) のデータから補助表を作成すると Table 4-5 が得られる．

Table 4-5 Auxiliary table of smaller-the-better S/N ratio

Factors Levels	A	B	C	D	E	F	G	H
1	151.2	79.4	80.8	88.5	96.8	100.7	120.7	143.3
2	186.9	149.0	129.5	143.7	100.8	114.0	108.9	118.9
3		109.7	127.8	106.0	140.5	123.4	108.5	75.9
Total	338.1	338.1	338.1	338.1	338.1	338.1	338.1	338.1

4.4.2.2 修正項 CF の算出

全体のずれの大きさを比較するには平均的な変動を用いるがその時の分母の数を自由度といい記号 f で表す．

修正項 CF は，一般平均 S_m であり計算上の項であることから「修正項」としている．修正項は，(各因子の S/N 比の和)の二乗を全データ数 (n) で除したものであり，式(4-5)で定義される．ここでは 18 水準の試験数のため $n=18$ である．いずれの因子でも S/N 比の和は Table 4-5 に示した補助表から同一である．自由度 f は，修正項 CF が 1，後述する全変動 S_T が $n-1$ である．

$$CF = \left(\sum_{i=1}^{18} \hat{\eta}_i \right) / 18 \quad (4-5)$$

$$CF = \frac{(338.1)^2}{18} = 6351.2 \quad (f=1) \quad (4-6)$$

4.4.2.3 全変動 S_T の算出

全変動 S_T は (個々のデータ) の二乗和から一般平均 S_m (修正項 CF) を引いて定義される。

$$S_T = \sum_{i=1}^{18} (\hat{\eta}_i)^2 - CF \quad (4-7)$$

$$S_T = (3.7)^2 + (17.9)^2 + \dots + (32.2)^2 - CF = 1702.2 \quad (f=17) \quad (4-8)$$

4.4.2.4 制御因子の変動 S_{factor} の算出

制御因子 A から H の変動 S_{factor} を求める。

$$S_A = \frac{[(151.2) - (186.9)]^2}{18} = 70.9 \quad (f=1) \quad (4-9)$$

B は 3 水準であるから

$$S_B = \frac{(79.4)^2 + (149.0)^2 + (109.7)^2}{6} - 6351.2 = 405.9 \quad (4-10)$$

以下同様にして、

$$S_C = 255.4$$

$$S_D = 265.1$$

$$S_E = 194.6$$

$$S_F = 43.4$$

$$S_G = 15.9$$

$$S_H = 388.4$$

4.4.2.5 誤差変動 S_e の算出

交互作用による誤差変動 (S_e) が以下のように計算される。

$$S_e = S_T - (S_A + S_B + S_C + S_D + S_E + S_F + S_G + S_H) = 62.6 \quad (f=2) \quad (4-11)$$

4.4.2.6 分散分析表作成

以上から、分散分析表を作成すると、Table 4-6 のとおりである。

分散は式(4-12)で定義される。

$$V_{factor} = \frac{S_{factor}}{f_{factor}} \quad (4-12)$$

Table 4-6 Analysis of variance (ANOVA) table

Factors		Degree of freedom	variation	Variance
<i>abbr.</i>		f_{factor}	S_{factor}	V_{factor}
A	Lower limit pressure	1	70.9	70.9
B	Material	2	405.9	202.9
C	Temperature	2	255.4	127.7
D	Filling ratio	2	265.1	132.5
E	Upper limit pressure	2	194.6	97.3
F	Holding time at upper	2	43.4	21.7
G	Holding time at lower	2	15.9	8
H	Decompression time	2	388.4	194.2
e	error	2	62.6	31.3
Total		17	1702.2	

4.4.2.7 有意因子の見極め

Table 4-6 で因子 F と G の分散 (V_F および V_G) は誤差分散 (V_e) よりも小さいため、F 因子および G 因子による変化は誤差とみなすことができる。誤差と見なすことで、誤差の自由度を上げ、再計算し

た誤差変動 (S'_e) および誤差分散 (V'_e) により、有意な因子を正しく見極めることができる。この操作をプールという。

F 因子および G 因子のプールにより再度分散分析し分散比 F_0 を求めた結果を Table 4-7 に示す。このように有意要因を見出すことで誤差変動 (S_e) および誤差分散 (V_e) が変化する。

検定は定性的な評価として信頼限界に用いる F 表を用いた F 検定で判定した。分散値が危険率 5% の F 表の値よりも大きく、1% の値より小さいとき、危険率 5% で有意であるといえる。

F 表から危険率 5% の値 $F(f_{factor}, f_{error})$ を求める。誤差の自由度 ($f_{error}=6$)、因子の自由度 ($f_{factor}=1$ or 2) のとき、F 表から危険率 5% の値が読み取れる。

$$F(1, 6) = 5.99$$

$$F(2, 6) = 5.14$$

分散比 F_0 は式 (4-13)、寄与率 ρ_{factor} は式 (4-14)、誤差の寄与率 ρ_e は式 (4-15) で定義される。

$$F_0 = \frac{V_{factor}}{V_{error}} \quad (4-13)$$

$$\rho_{factor} = \frac{S'_{factor}}{S_T} \times 100 = \frac{S_{factor} - f_{factor} \times V_{error}}{S_T} \times 100 \quad (4-14)$$

$$\rho_e = 100 - \sum \rho_{factor} \quad (4-15)$$

(4-14) で S' は純変動であり、因子の影響による変動には自由度分の誤差分散が含まれているため、その誤差分散を除いたものを表す。

分散比 $F_0 > F(1, 6)$ あるいは $F_0 > F(2, 6)$ となる危険率 5% で有意な因子の分散比 F_0 の肩に慣例として * を示している。

Table 4-7 に示した分散分析結果をから、破壊の感度は、ゴム材料（因子 B）、減圧時間（因子 H）、充てん率（因子 D）、温度（因子 C）の順で高いことが明らかになった。

Table 4-7 Analysis of variance (ANOVA) table with pooling

Factors		Degree of freedom	variation	Variance	Variance ratio	Proportionate contribution
<i>abbr.</i>		f_{factor}	S_{factor}	V_{factor}	F_0 (%)	ρ (%)
A	Lower limit pressure	1	70.9	70.9	3.49	3.0
B	Material	2	405.9	203.0	9.99*	21.5
C	Temperature	2	255.4	127.7	6.29*	12.6
D	Filling ratio	2	265.1	132.6	6.52*	13.2
E	Upper limit pressure	2	194.6	97.3	4.79	9.0
H	Decompression time	2	388.4	194.2	9.56*	20.4
e	error	6	121.9	20.3	-	20.3
Total		17	1702.2			100.0

4.4.2.8 要因効果図の作成

各因子の水準による破壊への影響を表わす要因効果図を Figure 4-11 に示す。縦軸は、望小特性 S/N 比であり、S/N 比が増加するほど変化率が小さく、破壊が少ないことを表している。分散分析で最も感度の高かった制御因子 B のゴム材料は、VMQ-NOK80 > HNBR-NOK80 > EPDM-NOK80 で破壊されにくい傾向であることを確認した。制御因子 H の減圧時間は短時間ほど破壊が顕著となる解析結果が得られた。制御因子 D の充てん率は、適する充てん率が存在し、高充てん率でも低充てん率でも破壊されやすい。制御因子 C の環境温度、制御因子 E の水素ガス圧力は高いほど顕著である。制御因子 A の下限圧、制御因子 F,G の上限圧および下限圧保持時間は誤差範囲であり破壊への感度が低いことが明確に示された。

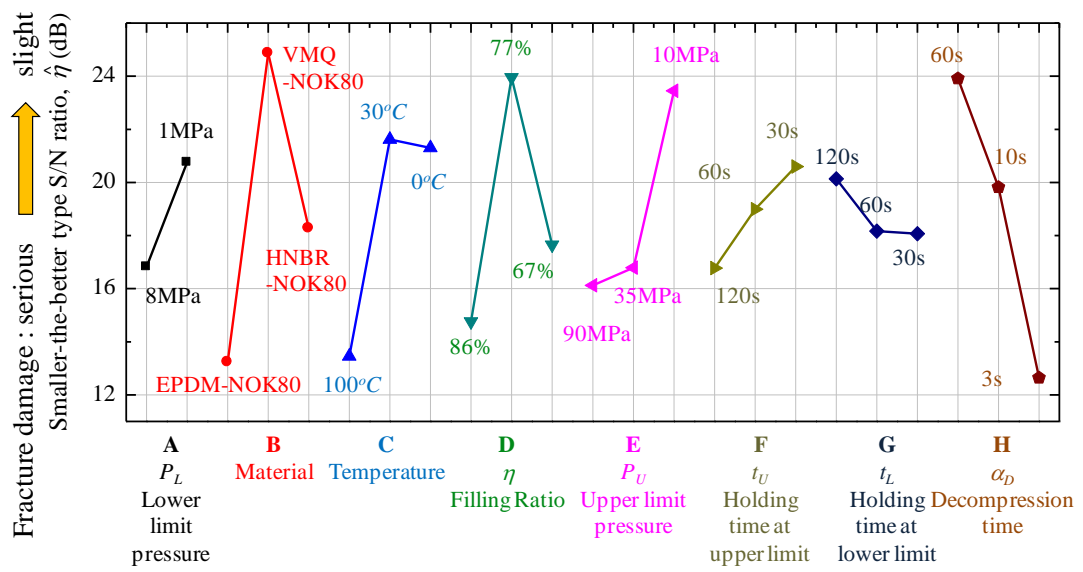


Figure 4-11 Graph of fractional effects on fracture damage of rubber O-rings

4.5 考察

Figure 4-11 の要因効果図で破壊への感度が高い因子が明らかになった。それぞれの感度の高い因子について考察した。

4.5.1 Oリング材料の影響

Oリングにはブリスタのほか、外周部はみ出し(Extrusion fracture)、内周部はみ出し(Overflow fracture)の3タイプの破壊形態が観察されたため、それぞれについて影響を考察した。

【ブリスタ】

高圧水素ガスを減圧すると、Oリングに溶解したガスは過飽和状態となり気泡を形成する。形成された気泡を起点として成長し、内部破壊が発生する。Oリング内部に残存している水素がブリスタに影響を及ぼすため、ブリスタ発生を低減させるためには、拡散係数が大きいゴム材料が望ましい。

また、材料特性の観点から、弾性率、引張強さなどの機械的性質が優れるほどクラック発生に対する耐性が高くなるため¹¹⁾、機械的性質の優れたゴム材料ほど軽微になると考えられる。

3材料中水素の拡散係数が1オーダー程度高いが破断強度は最も低いVMQ-NOK80のOリングにブリスタが見られなかったことから、ブリスタ破壊には拡散係数が主に寄与していると考察する。

【はみ出し】

機械的性質から高強度のOリングでもはみ出し破壊に伴うはく離などがみられ、ガスの溶解による体積膨潤や温度による強度の低下に依存するものと考察する。

4.5.2 減圧時間の影響

減圧時間が短時間ほど、ゴムの破壊が顕著化した。Oリングに溶

解した水素は，減圧時間が短いほど O リング内部に急激に気泡が発生し，気泡の内圧が瞬時に増加し，成長速度を増加させたものと考察する．短時間の減圧が，ゴムの破壊に影響を与えることは，第 3 章での可視化評価からも明らかにし，これまで Briscoe らによっても報告されている¹²⁾．

4.5.3 溝充てん率の影響

溝充てん率， $\eta=77\%$ のとき O リングの破壊が小さく，溝充てん率には最適値があることを示している．第 2 章で O リングを高圧水素ガスで曝露したのち，圧力を解放するとゴム体積は著しい体積増加があり，O リングは時間の経過とともに回復し，最終的に元の体積に戻ることを確認した．O リングは，高圧ガスの溶解により著しい体積膨潤を生じることから，充てん率により破壊のモードが異なると考えられる．

Figure4-12,13 に溝充てん率の異なる O リングの破壊状況の実験結果例を示す．EPDM-NOK70 の O リングを平面固定で高圧耐久試験機に組み付け，35MPa 水素ガス中に 100℃ で 15 時間加圧したのち急減圧した時の試験後 O リングの状況である．溝充てん率が高い Figure4-12 の場合，(a) に示す破壊の形態が発生しやすい．この破壊メカニズムは，ガスの溶解に伴う O リングの体積膨張により，O リングが溝からあふれ出し，結果はみだし(Overflow fracture)破壊が発生したとモデル化できる⁷⁾．

一方，溝充てん率が低い Figure4-13 の場合には，(a) に示す屈曲に伴う座屈破壊が発生しやすい．この破壊メカニズムも，ガス溶解による O リング体積膨潤により，増加した体積の逃げ場として内周側に O リングが膨潤し，結果屈曲変形(Buckling fracture)破壊が発生とモデル化できる．このように，溝充てん率の違いによって破壊モー

ドが異なることから、破壊が最も軽微になる溝充填率が存在したものと考察した。

4.5.4 温度の影響

高温ほど、Oリングの破壊が顕著化した。環境温度によるゴム機械強度の変化が影響していると考えられる。本研究で使用したゴム材料の2mm厚のゴムシートからJIS3号ダンベルで打ち抜き、恒温槽内で引張り速度500mm/minで熱間引張り試験を行った。Figure 4-14に取得した熱間引張強さを示す。いずれのゴム材料も温度が高くなるほど、引張強さは低下することからクラック発生に対する抵抗力も低下すると考えられる。一方、第2章でガス溶解量の温度依存性結果から、ガス溶解量は環境温度に依存しないことを示した。

つまり、減圧による気泡の内圧に対する抵抗力は温度が高いほど低下することになる。このような理由から高圧環境温度が高いほどOリングの破壊が激しかったと考察する¹³⁾。

引張強さが低いVMQ-NOK80が耐破壊性を示した理由としては、拡散が早いためと考えられ、強度よりも拡散係数の寄与が高いためと考察した。

4.5.5 圧力の影響

ガス圧力が高くなると、Oリングに溶解するガス量が増加し、減圧による気泡の内圧が高くなり、ブリスタが発生する。また、ガス溶解による体積増加率が大きくなり、Oリング外周部、内周部に見られた、ガス圧力の高さによるはみだしによる破壊が助長されるため、高圧ほどOリングの破壊が顕著だったものと考察した¹⁴⁾。

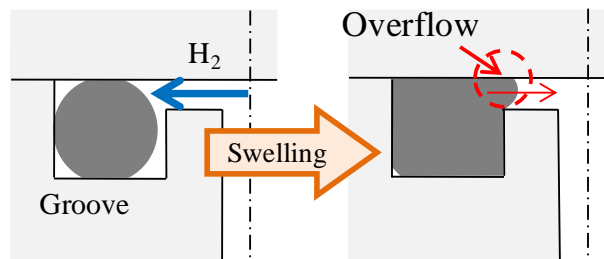
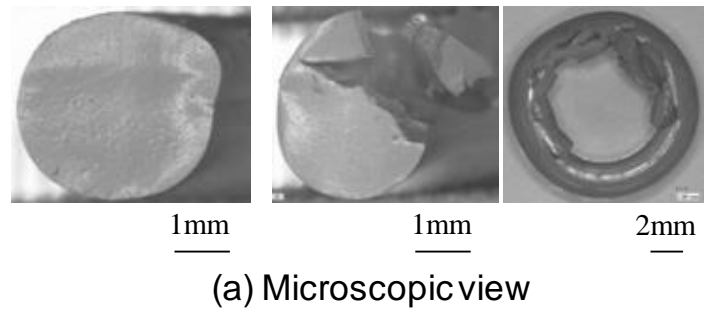


Figure 4-12 Influence of O-ring filling ratio on overflow fracture at high filling ratio (EPDM-NOK70/35MPa/100°C/15h)

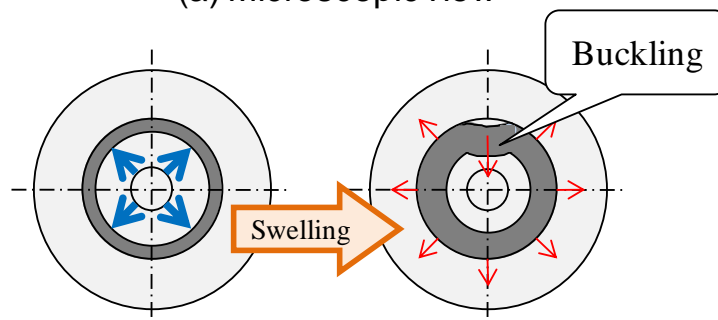
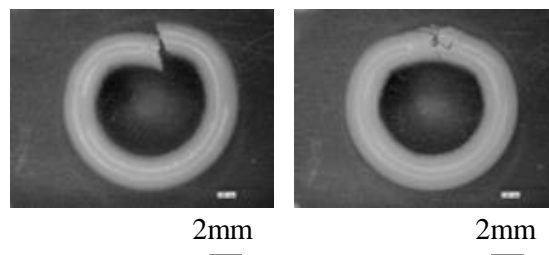


Figure 4-13 Influence of O-ring filling ratio on buckling fracture behavior at low filling ratio (EPDM-NOK70/35MPa/100°C/15h)

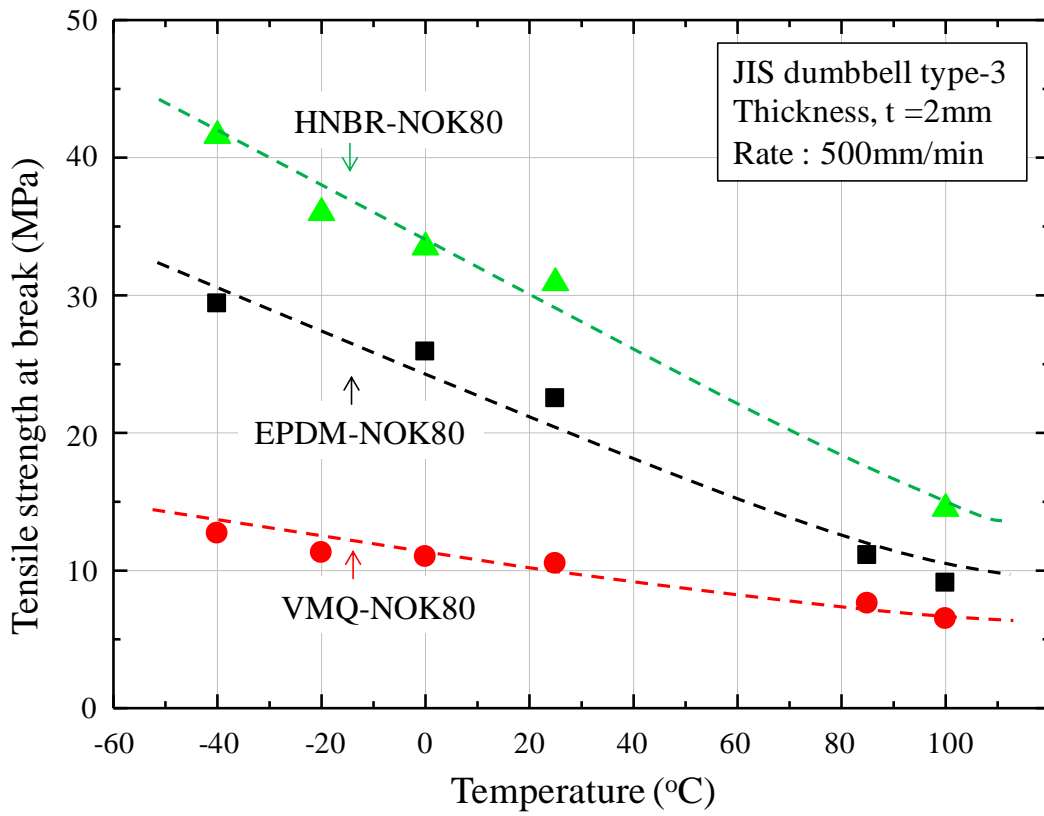


Figure 4-14 Influence of temperature on tensile strength

4.6 まとめ

本章では、タグチメソッドを取り入れることで Oリングの高圧水素ガスによるブリスタ破壊に及ぼす要因の調査を行い、シール耐久性に対し感度が高く寄与率の高い因子を明確化した。得られた知見を以下にまとめる。

(1)ゴム材料の影響　　ブリスタ破壊には拡散係数が主に寄与、外周部および内周部はみ出し破壊には、ガスの溶解による体積膨張や温度による強度の低下が考える。

(2)減圧時間の影響　　減圧時間が短時間ほど、Oリングに溶解した水素から発生した気泡の内圧が瞬時に増加し、成長速度を増加させたものと考ええる。

(3)溝充填率の影響　　ガス溶解による Oリングの体積膨潤は、高溝充てん率では、Oリング内周部のはみだし破壊を、低溝充てん率では、Oリングの屈曲変形引き起こした。溝充てん率の違いによる異なるため、破壊が軽微になる溝充填率が存在したものと考ええる。

(4)温度の影響　　いずれのゴム材料も温度が高くなるほど、引張強さは低下することからクラック発生に対する抵抗力も低下すると考えられる。また、引張強さが低い VMQ-NOK80 が耐破壊性を示したことから、強度よりも拡散係数の寄与が高いためと考察した。

(5)圧力の影響　　ガス圧力が高くなると、気泡に作用する内圧が高くなるとともに、ガス溶解による体積膨潤が大きくなりクラックが助長されるものと考ええる。

4.7 結言

本章では，実際の使用を考慮し高圧水素ガスシールに影響を及ぼす Oリングの破壊要因を総合的に評価するため，高圧水素ガスシール用 Oリングのシール耐久性に影響を及ぼすゴム破壊に影響を与える感度因子についてタグチメソッドにより検討した．

分散分析表，要因効果図による解析から，Oリングの破壊に影響を与える感度因子を明らかにした．これらは材料開発指針，製品設計などにフィードバックされており，根拠のある Oリングを用いた高圧水素シール設計に活かすことのできる重要な知見を得た

参考文献(第4章)

- 1) Koga A., Nakayama J., Tokumitsu H., Otsuka M., Yamabe J., Nishimura S.: *Effects of Hydrogen on Materials, Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, **397** (2009)
- 2) Yamabe J., Nishimura S., Koga A.: *SAE International Journal of Materials & Manufacturing*, **2(1)**, 452 (2009)
- 3) Koga A., Nakayama J., Sato H., Yamabe J. and Nishimura S.: *ATEM'11 Proceedings*, OS12F035 (2011)
- 4) 古賀敦, 山部匡央, 佐藤博幸, 内田賢一, 中山純一, 山辺純一郎, 西村伸: 日本ゴム協会誌, **85**, 162 (2012)
- 5) Koga A., Yamabe T., Sato H., Uchida K., Nakayama J., Yamabe J. and Nishimura S.: *Tribology online*, **8**, 68 (2013)
- 6) たとえば田口玄一著 品質工学講座1 「開発・設計段階の品質工学」 日本規格協会 (1990)
- 7) Beri N., Maheshwari S., Sharma C., Kumar A.: *International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering 2: 3*, 167 (2008)
- 8) 田口玄一, 横山巽子著 「ベーシック オフライン品質工学」 日本規格協会 (2007)
- 9) 荒木孝治編著 「RとR コマンダーで始める実験計画法」 日科技連出版社 (2010)
- 10) 田口玄一, 横山巽子著 「実験計画法 経営工学シリーズ 18」 日本規格協会 (1987)
- 11) Yamabe J., Nishimura S.: *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 1977 (2009)
- 12) Briscoe B.J., Savvas T., Kelly C.T.: *Rubber chemistry and technology*, **67**, 384 (1994)

13) 山辺純一郎, 古賀敦, 西村伸: 日本ゴム協会誌, **83**, 159 (2010)

第5章 燃料電池自動車車載高圧容器用Oリングの長期シール耐久性の検証

5.1 緒言

シール部材を適用する水素機器の高圧水素ガス環境は多様である。水素ステーション用水素機器は年次の検査などで交換対応など可能であるが、燃料電池自動車の水素機器は、基本的にはメンテナンスフリーであることが求められており、廃車まで交換することを前提としていない。

本章では、燃料電池自動車高圧水素ガス容器の仕様として要求される5,500回加減圧サイクルによるシール耐久性評価を実施した¹⁾。水素ステーションでは、3分での水素充填が求められている。シール耐久性評価は1サイクル3分の連続加減圧による評価が必要となり、これまで設備、時間の制約のため実施困難であった。そこで、水素ステーションにおける充填プロセスを模擬した圧力サイクルを再現可能な試験機を開発し、評価時間短縮のため、サイクル時間がガスシール性およびOリングの破壊に及ぼす影響の把握を目的とし、燃料電池自動車用高圧水素ガス容器の実使用条件のモデル化を検討しシール耐久性を評価した。

5.2 実験方法

5.2.1 試験装置

第2章で述べた高圧耐久試験機は水素ガス供給量の点から連続での圧力サイクル回数は100回程度が限界回数であった。そこで、実使用環境に基づく繰り返し加減圧によるOリングの長期耐久試験が実施可能な高圧耐久試験機Ⅱを開発した。

高圧耐久試験機Ⅱの開発は、水素エネルギー製品研究試験センター（HyTReC）の技術協力により行った。模式図をFigure 5-1に、外観をFigure 5-2に示す。大容量25Lの蓄圧器および15m³/hの圧縮能力を持つブースターユニット、水素ガスのリサイクルラインを適用することで、90MPaまでの加圧時間 α_L が1秒以内、かつ最短6秒のサイクル時間の実現、回数制限のない長期の連続加減圧サイクル試験を実現可能となった。第2章、第4章で用いた高圧耐久試験機の蓄圧器の50倍の容量である。耐爆カバー内にOリング評価用圧力容器を設置する。Oリング評価用圧力容器には、それぞれに試験体Oリングを平面固定で組み付けOリング内周側から加圧し、シール性を評価する。カバー内は一定流量の窒素ガスでパージされており、水素リークが発生した場合耐爆カバー内に設置した水素ガス濃度計で即座に検知することができる。

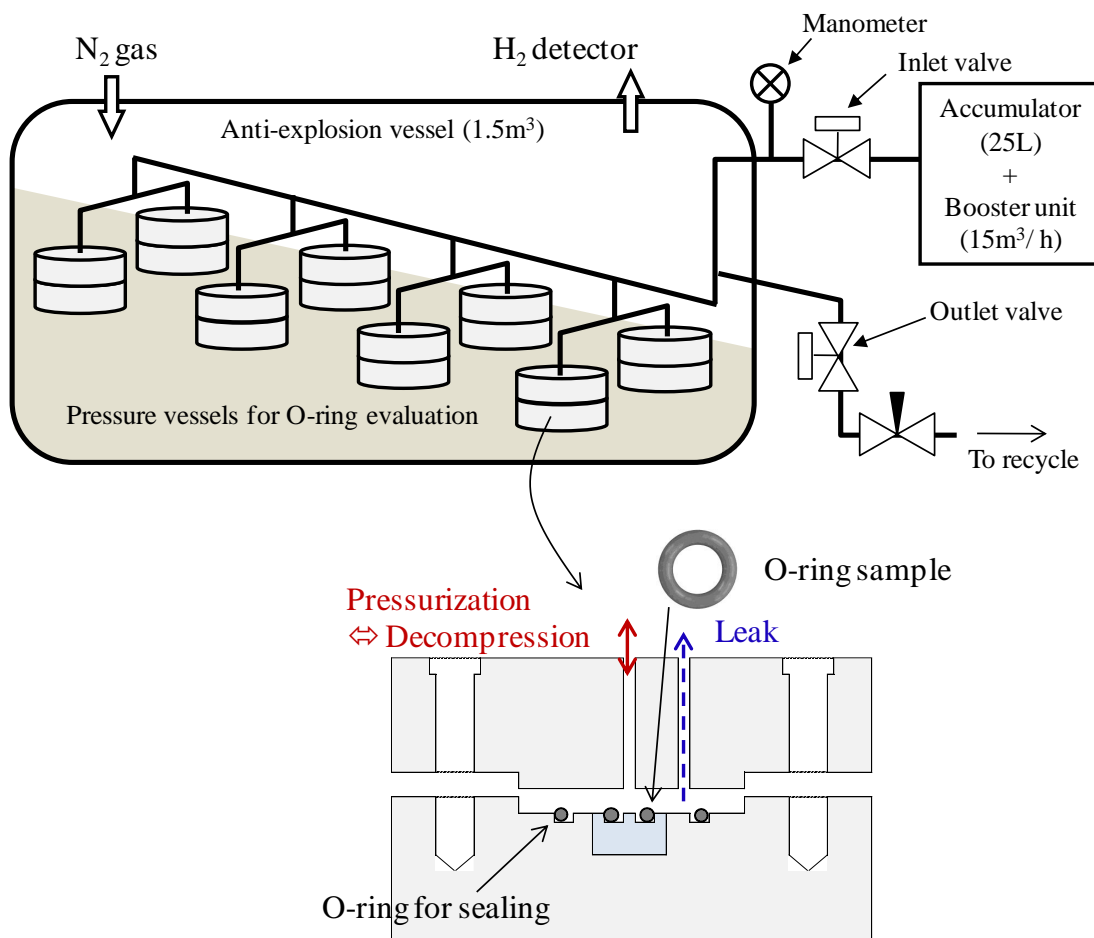


Figure 5-1 Schematic illustration of high-pressure hydrogen durability tester II



(a) Pressure vessels for O-ring evaluation

(b) Setting

(c) Anti-explosion vessel

Figure 5-2 External views

5.2.2 試験方法

5.2.2.1 サイクル時間の影響評価

燃料電池自動車用高圧水素ガス容器の実使用条件のモデル化を行うため、加減圧のサイクル時間が O リングの状態に与える影響を評価する必要がある。そのため Figure 5-3 の加減圧パラメータに対し、Table 5-2 に示す 5 条件でそれぞれ 100 サイクル実施し、試験後の O リングの評価を実施した。

ゴム材料は、Table 1-1 記載の VMQ-NOK80 を用い、線径 ($W=\phi$ 3.3mm)、内径 ($ID=\phi$ 12.4mm) の O リングに加硫成形した。溝設計は、つぶし率 $\varepsilon=25\%$ 、溝充てん率 $\eta=60\%$ とし、水素ガス上限圧力 $P_U=90\text{MPa}$ 、温度 30°C で実施した。

試験後の O リングの評価は、光学顕微鏡による試験後の O リングの外観・断面観察、O リングの重量変化および圧縮方向の寸法変化を実施した。

O リングのシール限界は圧縮永久ひずみ率が 80% であり、それ以下であればシール性は維持されると経験的に示されている。試験前後の O リング寸法変化率を算出し評価した。

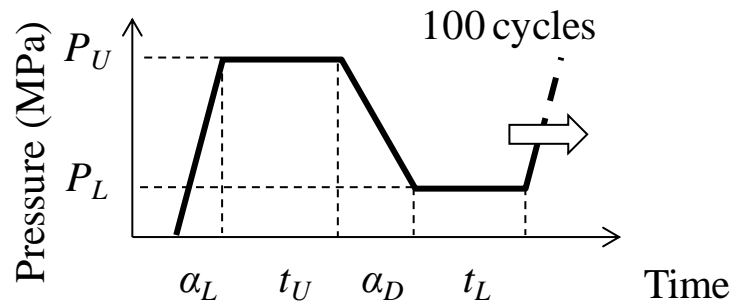


Figure 5-3 Hydrogen pressure cycle patterns

Table 5-2 Test conditions

Case	Run 5-1	Run 5-2	Run 5-3	Run 5-4	Run 5-5
Cycle time (s)	6	60	180	600	1800
Temperature (°C)	30				
P_U (MPa)	90				
P_L (MPa)	0.5				
t_U (s)	2	29	89	299	899
t_L (s)	2	29	89	299	899
α_L (s)	1				
α_D (s)	1				
Total test time	10min	100min	5h	17h	50h

5.2.2.2 長期耐久試験

前節の条件で実施した試験結果からモデル化した条件で $P_U=70\text{MPa}$, $P_L=0.5\text{MPa}$ の加減圧サイクルを 5,500 連続実施した。

ゴム材料は, Table 1-1 記載の EPDM-NOK80, VMQ-NOK80, HNBR-NOK80 を用い, 線径 ($W=\phi 3.3\text{mm}$), 内径 ($ID=\phi 12.4\text{mm}$) の O リングに加硫成形した。溝設計は, つぶし率 $\varepsilon=25\%$, 溝充てん率 $\eta=60\%$ とし, 水素ガス上限圧力 $P_U=70\text{MPa}$, 温度 30°C で実施した。

前処理として 70MPa 水素で 15 時間加圧保持することで O リングを飽和状態とし, 圧力サイクルを開始した。これまでの試験でいずれの材料も 30°C , 15 時間の保持で十分飽和することを確認している。O リングのリークの判断は耐爆カバー内の水素ガス検知器で試験中のガスリーク量を測定するとともに, 加圧側の水素圧力がサイクル中に 70MPa まで昇圧しないことで判定した。

試験後の O リングの評価は, 光学顕微鏡により外観・断面の破壊評価, O リング線径変化, 比重変化, 圧縮永久ひずみ試験および圧縮の応力-ひずみ曲線測定により反発力の測定を実施した。

圧縮永久ひずみ試験は圧縮率 30% で $120^\circ\text{C}/70\text{h}$ 処理, 反発力は O リングから幅 2.3mm のサンプルを切り出し, 25°C 室温雰囲気下で圧縮速度 0.0175 mm/s で変位 40~50% まで圧縮し, 圧縮による応力-ひずみ曲線を測定することで確認した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 サイクル時間の影響評価結果

100サイクル耐久試験後のOリングの外観および断面を Figure 5-4 に示す。サイクル時間の長時間化に伴い、Oリング表面の破壊が顕著になり、ゴム破壊にサイクル時間の影響があることが確認された。また、断面観察からも、Oリングの外周部の破壊が顕著に増加した。いずれの条件のOリングも任意の8断面を切り出し観察し、Oリング内部および表面にブリスタ発生の痕跡は検出されなかった。

サイクル時間とOリングの重量変化率との関係を Figure 5-5 に、Oリングの圧縮方向寸法変化率との関係を Figure 5-6 に示す。Run 5-4 の1サイクル600秒以降でから急激にゴム減少量は増加しており、破壊が加速的に進行したことを示唆している。寸法変化率は顕著な変化が見られない。

破壊の状態はサイクル時間によって異なるものの、100サイクルのシール耐久性は問題なく、試験後OリングのCSからシール機能を維持していると判断できる。また、第4章で得られた Figure 4-11 の要因効果図から、破壊に対する保持時間の感度は非常に小さいため、破壊への影響は無視できることを確認している。

水素ステーションでは、3分での水素充填が求められている。圧力サイクル時間180秒と6秒では、Oリング破壊の程度は同じ、重量変化、寸法変化も同じである。よって水素充填条件は最短サイクル時間6秒でモデル化できると考察する。「H₂/ 30°C/ 1サイクル6秒」をモデル条件として設定した。

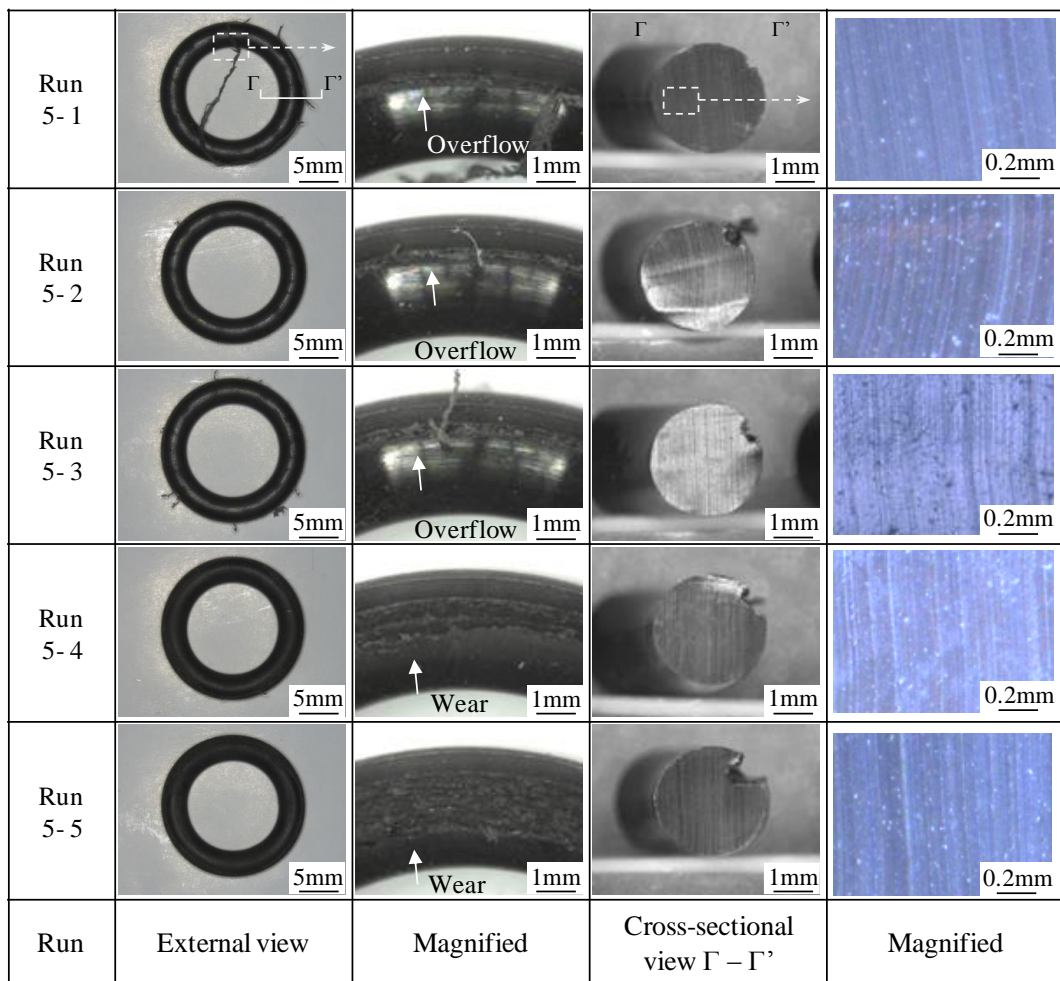


Figure 5-4 External and cross-sectional views of cyclic tested O-ring sample of VMQ-NOK80

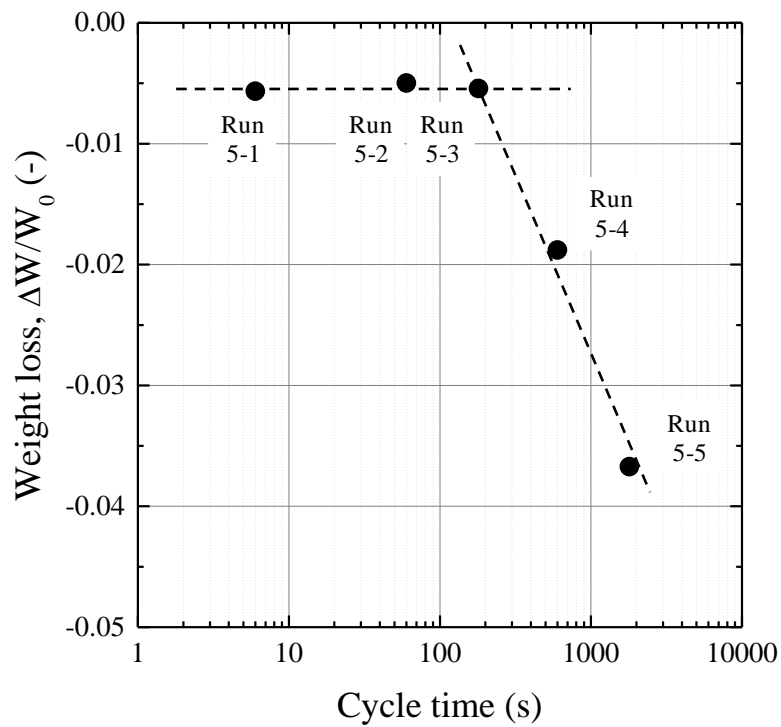


Figure 5-5 Relation between weight loss of O-ring sample and pressure cycle time

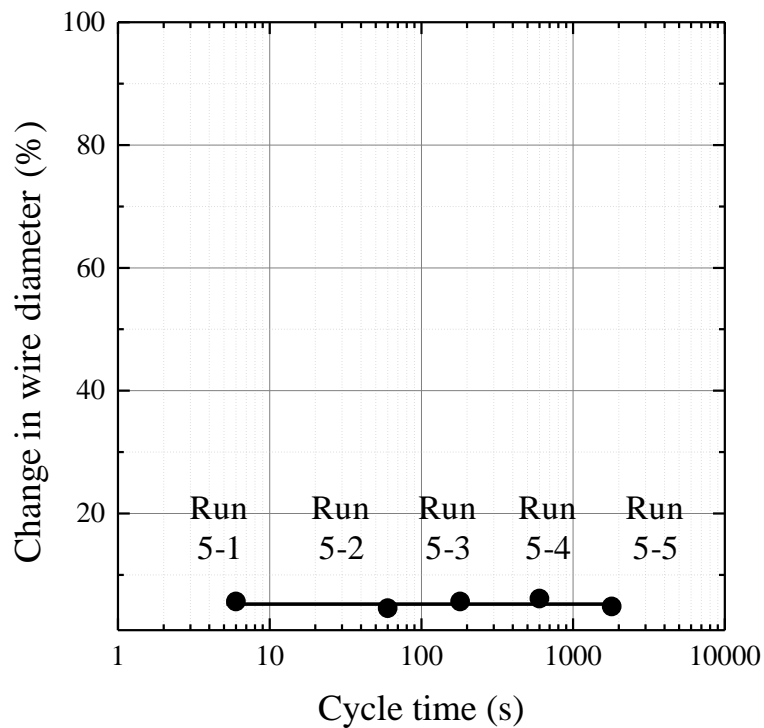


Figure 5-6 Relation between change in wire diameter of O-ring sample and pressure cycle time

5.3.2 長期耐久試験結果

モデル条件として設定した「 $H_2/30^\circ C/1$ サイクル 6 秒」を適用し、 $P_U=70\text{MPa}$ 、 $P_L=0.5\text{MPa}$ の 5,500 回連続サイクル試験を実施した結果を Figure 5-7 に示す。70MPa 水素で 15 時間保圧し、Oリングに溶解する水素を飽和させ、5,500 回の加減圧サイクルを開始した。耐爆カバー内に水素のリークは検知されず、水素ガスはすべてのサイクルで 70MPa まで加圧されていることから、5,500 回の加減圧サイクルでシール耐久性を有することを確認した。

試験後の Oリング外観観察結果を Figure 5-8 に示す。いずれの Oリングにも顕著な変形による損傷は見られず、Oリング内部にもブリスタの発生は確認できなかった。VMQ の Oリング表面には、摩耗痕跡が観察されたが、大きな破壊は見られず、シール耐久性を有することを初めて明らかにした。

Figure 5-9,10 から Oリングの寸法変化および比重変化は認められなかった。Figure 5-11 の圧縮永久ひずみ率もいずれの材料もゴム弾性を維持しておりシール限界の $CS=80\%$ よりもはるかに低い値のため、EPDM-NOK80、VMQ-NOK80、HNBR-NOK80 による Oリングは、材料特性からもシール性を維持していると判断できる。

圧縮方向の応力-ひずみ曲線を Figure 5-12,13,14 に示す。いずれの材料も初期の応力-ひずみ曲線に対して、機械強度に影響が見られるほどの大きな変化は確認されなかった。平面固定シールの推奨つぶし率である 8-30% の範囲内では未使用 Oリングに対し試験後 Oリングの強度の低下は発生していないことから、Oリングの反発力にも変化がないものと考えられる。

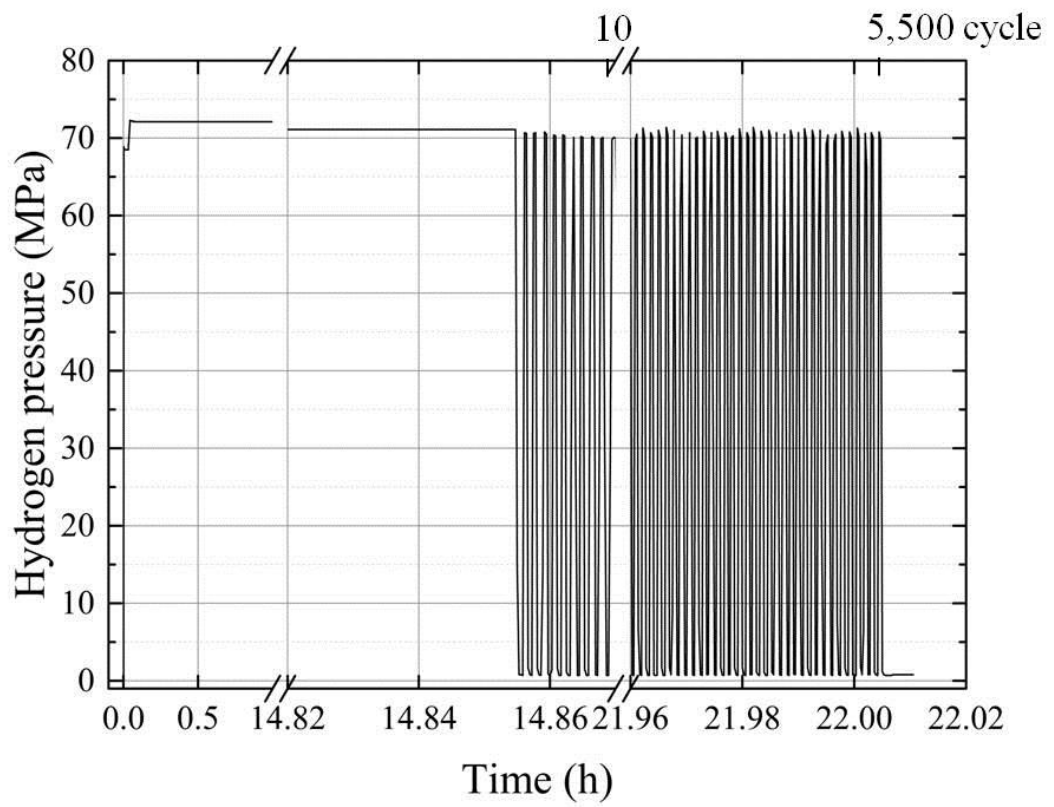


Figure 5-7 Test profile of hydrogen pressure

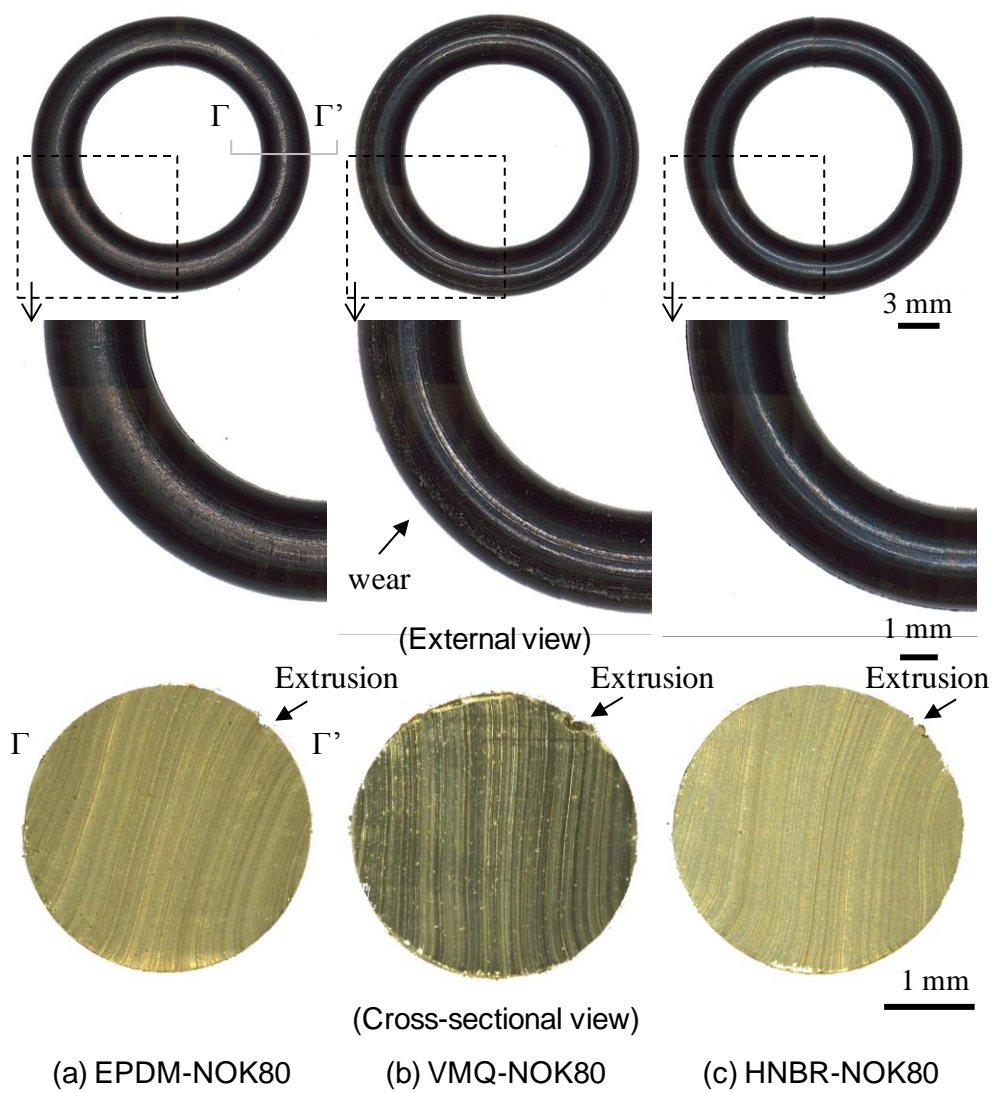
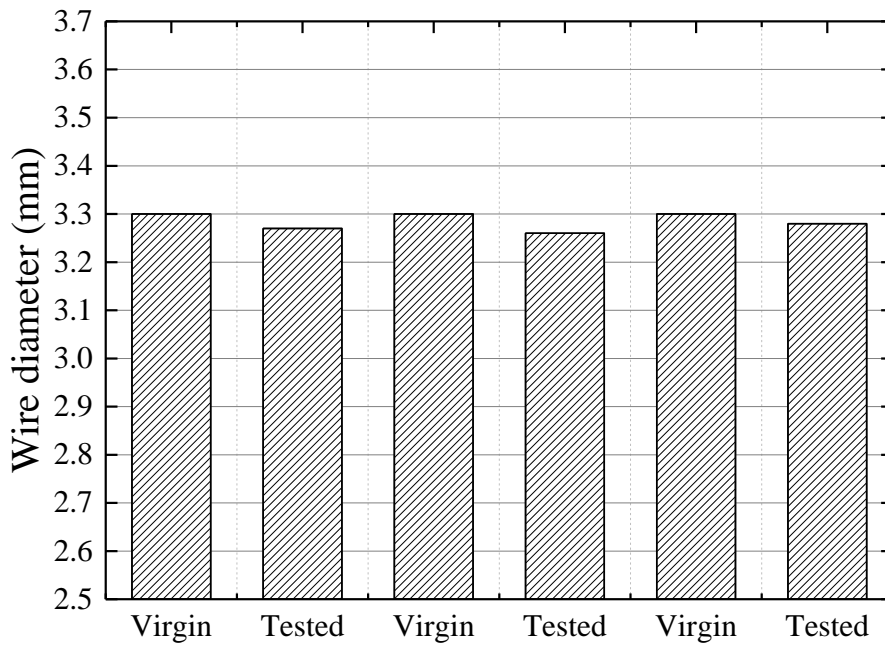
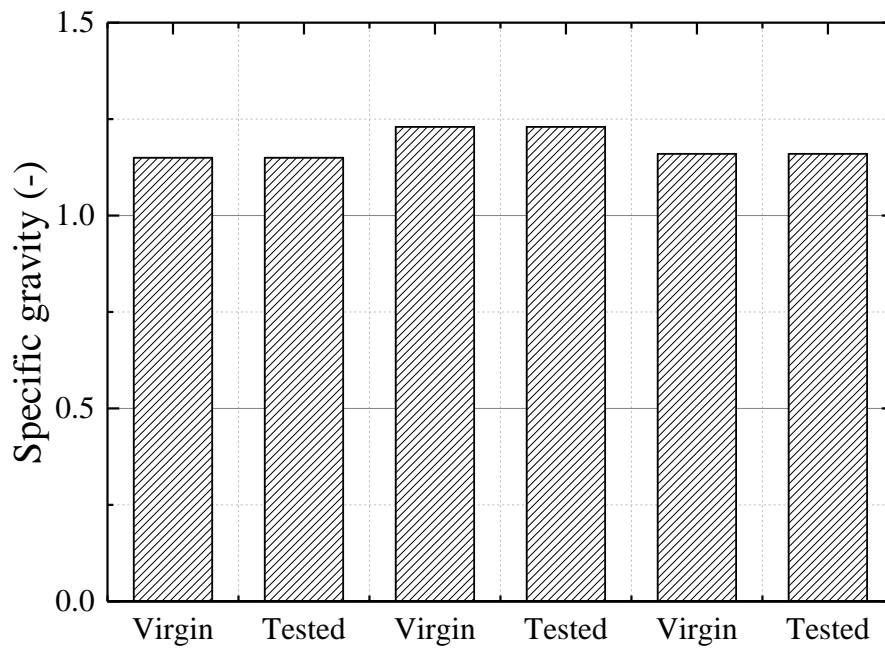


Figure 5-8 External and cross-sectional views of O-ring samples



(a) EPDM-NOK80 (b) VMQ-NOK80 (c) HNBR-NOK80

Figure 5-9 Change in dimension of wire diameter



(a) EPDM-NOK80 (b) VMQ-NOK80 (c) HNBR-NOK80

Figure 5-10 Change in specific gravity

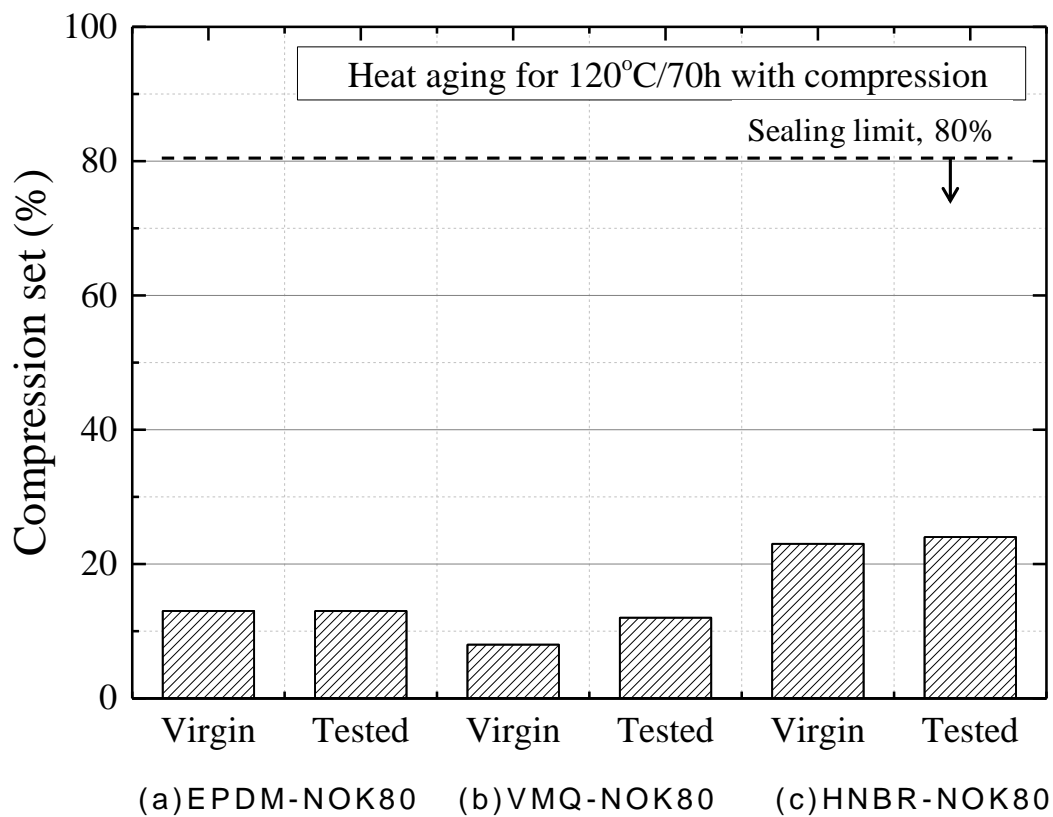
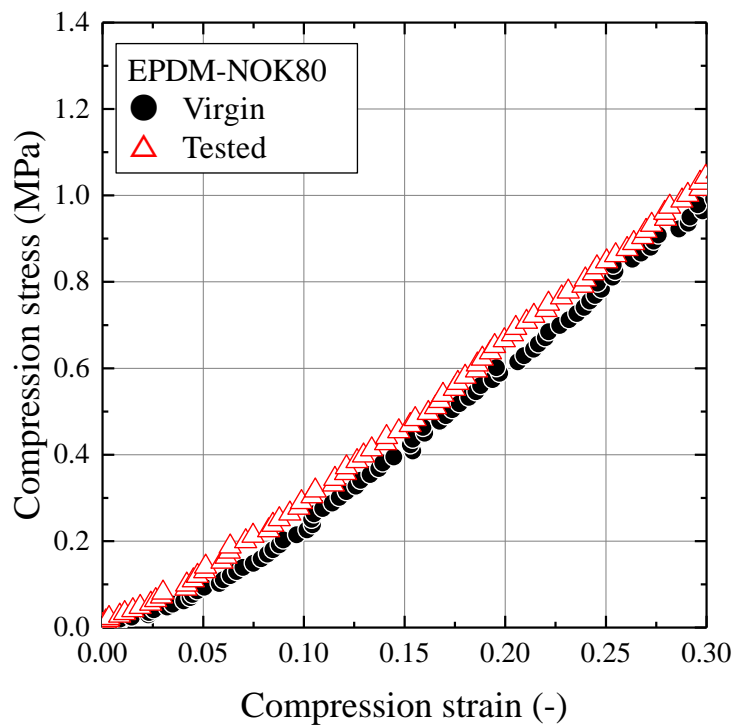
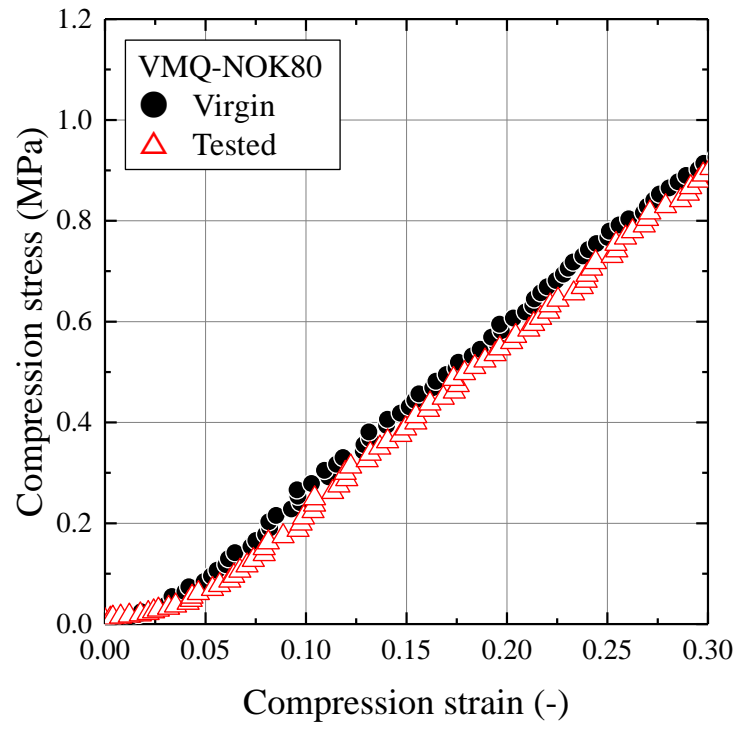


Figure 5-11 Change in compression set at 120°C/70h



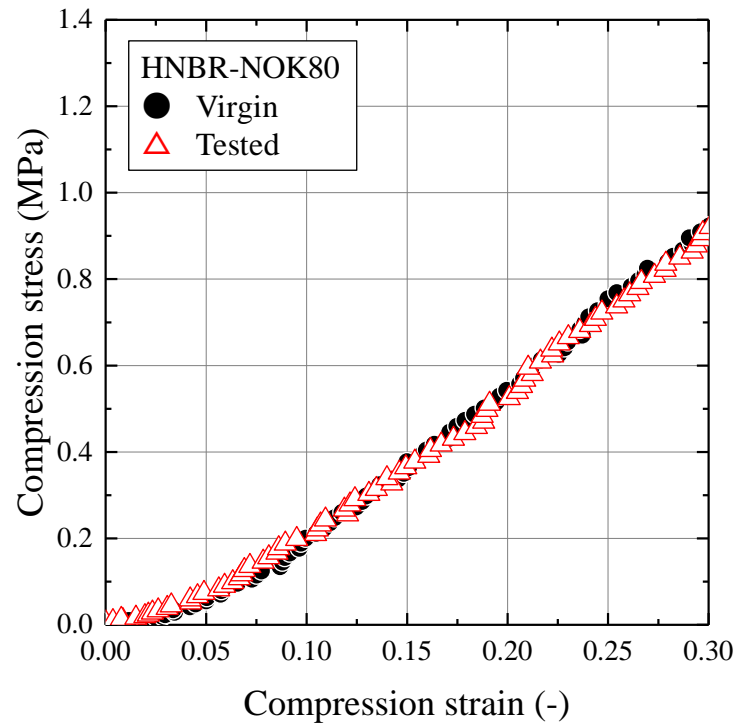
(a) EPDM-NOK80

Figure 5-12 Compression stress – strain curve



(b)VMQ-NOK80

Figure 5-13 Compression stress – strain curve



(c)HNBR-NOK80

Figure 5-14 Compression stress – strain curve

5.4 まとめ

サイクル時間が及ぼすゴムシール性および O リングの損傷への影響を把握し，水素充填条件をモデル化した．そしてモデル化した条件で 5,500 回の常温圧力サイクルを実施し，シール耐久性を評価した．結果，シール性に影響するゴム物性変化は見られなかった．以下に得られた結論をまとめる．

(1) 水素充填条件のモデル化

VMQ-NOK80 の O リングを用いてサイクル時間のガスシール性およびゴム破壊への依存性を評価した．水素充填時間 3 分の実使用条件は「水素/30°C/ 1 サイクル 6 秒」でモデル化することができた．このように実使用条件をモデル化することで，長期耐久評価試験プロトコルを標準化することができれば，試験方法の簡便化，製品寿命評価などに役立つと考える．

(2) 圧力サイクル試験

水素充填をモデル化した試験条件で EPDM-NOK80, VMQ-NOK80, HNBR-NOK80 の O リング加減圧サイクル 5,500 回のシール耐久試験を実施した．結果，試験においてリークが発生することなく，5,500 回の圧力サイクルを達成した．試験後 O リング評価から，ゴム強度，反発力の材料特性を維持しており，シール機能に影響はないと考えられる．

5.5 結言

本章では，燃料電池自動車高圧水素ガス容器の仕様として要求される加減圧サイクルによるシール耐久性評価を実施した．水素ステーションでは，3分での水素充填が求められている．シール耐久性評価は1サイクル3分の連続加減圧による評価が必要となり，これまで設備，時間の制約のため実施困難であった．そこで，水素ステーションにおける充填プロセスを模擬した圧力サイクルを再現可能な試験機を開発し，評価時間短縮のため，サイクル時間がガスシール性およびOリングの破壊に及ぼす影響を把握した．その結果，3分以下の加減圧サイクルではOリングの破壊挙動がサイクル時間の影響を受けないことが判明し，燃料電池自動車用高圧水素ガス容器の実使用条件を6秒の加減圧サイクルとしてモデル化した．モデル化した条件により要求される5,500回の連続加減圧試験を実施し，Oリングのシール耐久性を明らかにした．モデル化した評価条件はOリングによる高圧水素ガスシールの長期耐久評価の一般的な指針となる評価方法として設定されることが期待され，試験方法の簡素化，寿命予測などに役立つ技術であることが示唆された．

参考文献(第 5 章)

- 1) 福本紀: *JARI Research Journal* **JRJ20120601** (2012)

第 6 章 総括

本論文は高圧水素ガス環境下においてシール部材として機能するゴム O リングのシールに関する基盤技術を系統的に研究したものであり、水素エネルギー社会実現に貢献すべく、高圧水素ガスシール用ゴム材料の開発および O リングの実用化・高機能化に向け、高圧水素ガス用 O リングのシール耐久性に関する知見を得ることを目的に推進したものである。

二酸化炭素の排出により促進される地球温暖化が世界的な社会問題として議論されており、クリーンなエネルギーが求められている。枯渇化する化石燃料資源の問題も、化石燃料の大半を海外からの輸入に依存している日本では、その代替となる新エネルギー開発は急務である。このようなエネルギー問題を同時に解決する手段として燃料電池による高いエネルギー利用効率を活用した水素エネルギーによる燃料電池システムが注目されている。

燃料電池技術を活用した燃料電池自動車 (FCV) に代表される水素エネルギー社会の実現が急速に加速し、70MPa クラスの高圧水素ガスの輸送・貯蔵に関する安全性とともに経済性を満足するゴム・エラストマー材料による高圧水素シール部材 (O リング) が求められている。

しかし、高圧ガス環境下でゴム・エラストマー材料を使用する場合、ブリスタ破壊と呼ばれる内部破壊が発生し、シール性を著しく低下させる懸念がある。これまで炭酸ガス、窒素ガス、アルゴンガスでの報告はあるが、70MPa クラスの高圧水素ガスでの研究事例はない。

本研究では、ゴム O リングを用いた高圧水素ガスシール技術開発

に対し，高圧水素によるゴム材料の状態変化評価，Oリングのシール性評価，破壊評価が可能な高圧耐久試験機を開発し，Oリングの体積変化，高圧水素ガス透過特性およびOリング破壊現象について検討した．次いで破壊の原因となるブリスタについて，水素の加減圧によるOリングの挙動をその場観察するシステムを構築し，ブリスタの発生成長メカニズムを明確にした．さらに，高圧水素ガスシールに影響を及ぼすOリングの破壊要因を総合的に判断するため，品質工学（タグチメソッド）により破壊現象に対して感度が高い（寄与の大きい）制御因子を明確にした．そして，高圧水素ガス用Oリングのシール耐久性評価として，実使用環境を模擬するモデル試験条件を立案・検証し，Oリングの長期シール耐久性を明らかにした．

これらの成果は今後，高圧水素ガス用シール材料の国内外の規格の基準化作成に大きく貢献しうるものとして期待できる．

各章にて得られた成果を以下に要約する．

第1章では本研究の背景と実施目的を示し，高圧水素ガスシールの技術課題および本研究の推進意義について述べた．

第2章では，高圧水素ガスによるゴムOリングの，透過特性，加減圧サイクルによるシール耐久性と破壊現象に関する研究結果を述べた．

高圧ガス環境試験を実施できる試験機を開発し，試験体Oリングが高圧水素ガスの溶解に伴う顕著な体積膨潤発生後，元の寸法に回復する状態変化挙動を確認した．通常のゴムシートでは測定困難な高圧透過試験は，試験体Oリングを用いて実施した．Oリングの形状因子に伴う課題の取り扱いは，活性化エネルギーに着目し，透過

曲線の傾き（透過因子）や遅れ時間の逆数（拡散因子）を用いることで解析可能であることを明確化した。100 サイクルの加減圧によるシール耐久性評価を行い、シール性は維持を確認したが、Oリングの破壊が発生していることを確認した。破壊現象の温度圧力依存性を検証すると、高圧力や高温度ほどOリングのブリスタ破壊が顕著になり、さらに通常には見られない破壊形態であるOリング内周部側の破壊が認められた。高圧水素シールの場合、Oリング内周部側破壊の抑制もシール耐久性の面で重要な因子となることを確認した。

第3章では、破壊メカニズム、特にブリスタの発生と成長挙動の解明について述べた。

保圧時間、ガス種、減圧時間、ゴム材料種を評価因子とし、ブリスタについて、水素の加減圧によるOリングの挙動をその場観察するシステムを構築した。ガス加圧→保圧→減圧→大気圧保持の仮定を可視化することでゴム内部に発生する気泡の発生挙動が各因子で異なることを確認した。

第4章では、Oリングの高圧水素ガスシールに影響を及ぼす実使用環境を考慮した破壊要因のL18直交実験による評価について述べた。

ゴムOリングのブリスタ破壊に及ぼす要因の調査（感度解析）によりブリスタ破壊に対し感度の高い（寄与率の高い）因子の絞り込み評価を実施した結果、ゴムの破壊に対して、ゴム材料、環境温度、Oリング溝充てん率および減圧速度の感度が高いことを明らかにした。

第5章では、長期圧力サイクルを実験的に再現できる試験機を開

発し、燃料電池自動車車載高圧容器用シール部材の長期シール耐久評価の一般的な指針となる評価方法を開発した。その指針の検証を目的として、サイクル時間がガスシール性および O リングの破壊に及ぼす影響を把握し、燃料電池自動車用高圧水素ガス容器の実使用条件をモデル化した。モデル条件により 5,500 回の連続加減圧による O リングのシール耐久性を明らかにした。シール性の指標として圧縮永久ひずみ率を適用した長期耐久評価試験プロトコルとなるべく、耐久データを蓄積することで、試験方法の簡素化、寿命予測などに役立つ技術である。

本論文に関する研究論文および研究発表

第 2 章

【研究論文】

- ・山辺純一郎, 古賀敦, 西村伸, "高圧水素ガス環境下におけるエチレンプロピレンゴム製シール材の破壊現象と水素透過特性", 日本ゴム協会誌, **83**, pp.159-166 (2010)
- ・Yamabe J., Nishimura S., Koga A. "A Study on Sealing Behavior of Rubber O-Ring in High Pressure Hydrogen Gas", *SAE International Journal of Materials & Manufacturing*, **2(1)**, pp.452-460 (2009)

第 3 章

【研究論文】

- ・古賀敦, 山部匡央, 佐藤博幸, 内田賢一, 中山純一, 山辺純一郎, 西村伸, "ゴム O リングのブリスタ破壊の可視化評価", 日本ゴム協会誌, **85**, pp.162-167 (2012)
- ・Koga A., Yamabe T., Sato H., Uchida K., Nakayama J., Yamabe J., Nishimura S., "A Visualization Study on Blister Initiation Behavior by Gas Decompression", *Tribology online*, **8**, pp. 68-75 (2013)
- ・Koga A., Nakayama J., Sato H., Yamabe J., Nishimura S., "Visual evaluation of Internal Crack Behavior inside Rubber O-rings with High-pressure Gas Decompression", *ATEM'11 Proceedings*, OS12F035 (2011)

第 4 章

【研究論文】

- ・Koga A., Uchida K., Yamabe J., Nishimura S., “Evaluation on High-Pressure Hydrogen Decompression Failure of Rubber O-ring using Design of Experiments”, *International Journal of Automotive Engineering*, **2**, pp.123-129 (2011)

第 5 章

【研究論文】

- ・Koga A., Yamabe T., Uchida K., Nakayama J., Yamabe J., Nishimura S., “A Study on Long-term Seal Durability and Fracture Mode of Rubber O-ring by High-pressure Hydrogen Gas Cycles”, *Hydrogen-Materials Interactions*, Proceedings of the 2012 International Hydrogen Conference, pp.795-802 (2014)

謝辞

本研究は九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻博士後期課程にて行ったものであり、研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、懇切丁寧なご指導・ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院機械工学部門 水素機能材料学、西村伸教授に深甚なる謝辞を表します。

ご多忙中、本論文の副査をご快諾いただいた九州大学大学院工学研究院機械工学部門 杉村丈一教授、澤江義則教授、山口哲生准教授に深く感謝いたします。

著者に本研究の機会を与えてくださった NOK 株式会社 代表取締役会長兼代表取締役社長 鶴正登様に深く感謝いたします。激励を頂戴した初澤秀雄様、黒木雄一様、關和彦様、長澤晋治様、平松二三男様、菊地洋昭様に深く感謝いたします。終始暖かいご支援を頂きました技術本部材料技術部長 工藤正嗣様、材料開発二課長 内田賢一様をはじめ材料技術部の皆様、精密・O リング事業部設計部の皆様、技術本部開発技術部の皆様、ならびに中山純一様、大塚雅也様、佐藤博幸様、山部匡央様に厚く御礼申し上げます。

本研究論文成果の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO の水素先端科学基礎研究事業（平成 18 年度～24 年度）ならびに水素利用技術研究開発事業（平成 25 年度～）の一環であり、高圧システム株式会社、水素エネルギー製品研究試験センター“HyTReC”

の技術協力により行ったものであります。重ねて感謝いたします。

九州大学 尾上清明教授，横本克巳教授，栗山信宏教授，(株)久留米リサーチパーク 藤道治様，フランス Institut P' Dr. Sylvie，福岡水素エネルギー戦略会議，日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会の皆様をはじめとする本当に数多くの方々より，貴重な技術討論の場を頂戴しましたこととお礼申し上げます。

研究生活全般にわたり様々な援助を頂きました，九州大学山辺純一郎准教授，藤原広匡准教授，小野皓章様，九州大学大学院機械工学部門水素機能材料学研究室ならびに水素材料先端科学研究センター高分子材料研究部門の皆様にご心より感謝の意を表します。