九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

高圧水素機器用高分子材料の水素曝露による気泡発生機構に関する研究

大山，恵子

https://doi.org/10.15017/1931908

出版情報：九州大学，2017，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式２）

氏　　名　：大山　恵子

論 文 名　：高圧水素機器用高分子材料の水素曝露による気泡発生機構に関する研究

区　　分　：甲

論 文 内 容 の 要 旨

安心かつ安全な水素エネルギー社会を実現させるため、水素利用機器の材料設計について様々な技術課題が残されている。2014 年に実用化された燃料電池自動車は、燃料である水素を 70 MPa の高圧ガスとして搭載している。このため、水素ステーション用機器に用いられるゴム・樹脂製の高圧水素シール材は、高圧水素曝露後の急速な減圧により材料の内部に気泡が形成されることで内部構造の破壊や体積膨張が発生する。このため、現時点ではこれらシール材の信頼性が確保できる保守点検の周期を設定し水素ステーションを運営している。高圧水素シール材の信頼性向上により、保守点検の長周期化が期待でき、水素ステーションの運営コスト低減につながると考えられる。

本研究では高圧水素シール材として、ゴム製Oリングの素材として用いられるアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）及び高圧水素ホースの内層材や炭素繊維強化樹脂製高圧水素容器のライナー材として用いられるナイロン11樹脂を研究対象として、高圧水素曝露による気泡発生のメカニズムを提案するとともに、ゴム・樹脂材料の高次構造との関係を検討し、高圧水素シール材の信頼性向上のための材料設計指針を得ることを目的とした。

高圧水素曝露試験片中に侵入した水素により、減圧後発生する気泡は時間とともに成長し、可視光スケールとなり得ることから小角X線散乱（SAXS）による解析が困難である。本研究では、X線の波長スケールを超える気泡が混在する試験片においても適用可能なSAXS解析法を確立し、架橋剤のみ配合したNBR試験片，及び結晶化度を調整したナイロン11試験片について、水素曝露後、減圧時の気泡発生過程をSAXSにより追跡した。

その結果、NBR試験片中に内在する低密度相、すなわち水素により発生した気泡の大きさを反映する特性長が評価可能となり、高圧水素曝露後に形成された気泡サイズは、水素曝露前のNBRゴムマトリクスに内在する空間不均一性の特性長に依存した。また、高圧水素減圧後に試験片中に形成された気泡の数密度は、水素曝露前の空間不均一性の特性長に依存して多くなることから、ゴムマトリクスの低密度相が気泡の起点と結論した。また、バルク体積の膨張には気泡の体積膨張が支配的であること、ゴムマトリクスに内在する空間不均一性は物理架橋や化学架橋により制御可能であることも判明した。

結晶性高分子であるナイロン11について、結晶化度の異なる試験片を調製し、同様の評価を実施した結果、結晶化度の増加と共に、試験片に内包される数十ナノメートルスケールのボイド量が増加し、水素曝露後のバルク体積に影響を与えることが判明した。

以下に、本論文の内容を要約して示す。

第1章では、研究背景と水素エネルギー社会実現にむけての技術課題や先行研究について述べた。

第2章では、代表的な合成ゴムであり、非晶性のNBRを用い、化学架橋密度および側鎖極性基による分子間相互作用の違いが内部構造に与える影響について検討した。SAXS解析の結果、側鎖極

性基を持つアクリロニトリル（AN）含量が少ないほど、密度分布の不均一性が大きかったことから、AN側鎖による分子間相互作用は化学架橋よりも影響が大きく、バルクの分子鎖凝集状態を決定する支配的要因であると結論した。

第3章では、試験片内部に形成された気泡発生状況を定量的に評価するため、理想2相系に適用されるDebye-Bueche式を用いたプロファイルフィッティングで使用する諸パラメーターの導出方法について述べた。

第4章では、化学架橋密度の異なる非晶性NBRについて、高圧水素減圧後のSAXS測定を実施し、3章で確立した手法により解析を実施した。気泡サイズおよび個数を評価し、架橋密度との関係について検討した。その結果、全ての架橋密度の試料で気泡サイズは減圧直後を最大に時間とともに減少すること、また、気泡数密度は気泡サイズの増加とともに大きくなることが判明した。気泡サイズは架橋密度の増加とともに小さくなることも判明した。以上の結果より、架橋密度が体積膨張の支配的因子であり、気泡の起点は水素曝露前の試験片に内在する構造由来であることが判明した。

第5章では、架橋密度が等しくAN組成比の異なる試料、及びAN組成比が等しく架橋密度の異なるNBRについて、架橋密度および分子間相互作用の違いとの関係について検討した。空間不均一性の長さスケールが大きい試験片ほど、気泡の数密度は大きくなった。水素曝露前のNBR試験片中の低密度相のサイズが大きいほど気泡が形成されやすいことを示し、低密度相が気泡の起点であることが示唆された。

第6章では、ナイロン11について、結晶化度の異なる試験片を調製し、高圧水素曝露前後の広角X線回折およびSAXS測定を実施した。水素曝露後における試験片中の残存水素量と内部構造変化に対する結晶化度の影響について検討した。水素の脱離過程において、ナイロン11の三斜晶構造の秩序性は維持されたまま、結晶ドメインの収縮が観測された。結晶ドメインの収縮はボイドの形成あるいは拡大を促進させると考えられる。また、水素曝露前のナイロン11試験片において、SAXSの低散乱ベクトル領域の散乱強度は結晶化度と共に大きくなった。試験片中の低密度領域の数密度は結晶化度と共に大きくなることが示唆された。高圧水素曝露後の場合、SAXSの低散乱ベクトル領域の散乱強度は結晶化度およびバルク体積とともに増加したことから、水素曝露前の試験片中に存在するナノスケールのボイドが高圧水素環境下からの減圧後に成長し、バルク体積の膨張を引き起こしたと結論した。

第7章では、本論文を総括した。

以上