

高圧水素による繰り返し負荷で生じる O リング表面の損傷に関する研究
Surface Damage of O-rings Caused by Repeated Loading
with High-Pressure Hydrogen

NOK (正) *村上 渉 (正) 青柳 彩子
Wataru Murakami*, Ayako Aoyagi*
*NOK Corporation

1. はじめに

NEDO プロジェクトの一環として、水素ステーション(HRS)のランニングコスト低下を狙い、ディスペンサーで使われるゴム製 O リングにも耐久性向上を検討している。HRS では充填速度や充填量確保のため、国内の常用圧力は 82 MPa の高圧である。また、車載用タンクの耐熱温度は 85℃、プレクールは-40℃であり、これらの実使用環境に耐久性のある水素シールが求められている。耐久試験で認められた破壊現象を Fig. 1 ((a) はみ出し, (b) 座屈, (c) ブリスタ, (d) 摩耗) に示す¹⁾。水素の加圧と除圧のサイクルにゴム製 O リングが曝露され、これらの破壊が生じていると考えられているが、ブリスタが発生する使用条件や摩耗がシール性に与える影響については分かっていない。本報では、破壊現象の解明に繋がる要因の探索を目的とし、高圧水素サイクル試験に供した O リングの観察・分析から損傷の発生傾向やメカニズムの解明に寄与するため試験を行ったので報告する。

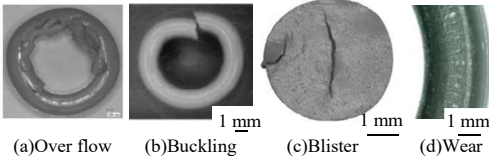


Fig. 1 The fracture pattern of O-ring

2. 実験

2.1 高圧水素サイクル試験

高圧水素用材料として一般的に用いられる VMQ と EPDM を使用し、外径 $\phi 3.3$ mm、内径 $\phi 12.4$ mm の試験用 O リングを作製した。各材料の材料特性値を Table 1 に示す。EPDM の方が機械的特性は優れる一方で、VMQ の方が EPDM よりも気体が透過・拡散しやすい性質を持つ。

サイクル試験は 90 MPa の水素の加圧、除圧を 3 万回実施した。温度条件は-40℃及び 85℃、O リングの圧縮率は 30%、充填率は 75%とした。また、フッ素グリースの塗布の有無による違いも比較した。

2.2 損傷の評価方法

外観の損傷評価をするためサイクル試験後の O リングの観察を実施した。観察位置は Fig. 2 に示すように、頂点 O、O' 点及び頂点から 30° に位置する A~D 点の 6 箇所である。ゴムが高圧水素に曝されると、ゴム中に侵入した水素により体積が増加することが知られている¹⁾。そのため A 点、C 点は水素に曝されつつ、治具とのしゅう動も生じるため、特有の結果が生じると予想される。ブリスタ評価のため分解能 1 μ m の条件で X 線 CT (Bruker SKYSCAN2214) での観察を実施した。ブリスタ体積を解析することで、試験条件違いでの発生程度の定量化を行った。解析には Bruker 社の 3D 画像解析ソフト CTAN を用いた。また有限要素法解析(Marc.menta.23.3)により、圧縮した O リング中での表面から水素が拡散する様子を再現した。なお水素による体積増加や水素の脱離は考慮せず、実際の拡散係数による濃度分布のみを確認した。O リング表面に生じた摩耗面を、顕微 FT-IR(PerkinElmer FrontierGold, Spotlight400)によって分析し、未使用品と摩耗部の比較によって結果の考察を行った。

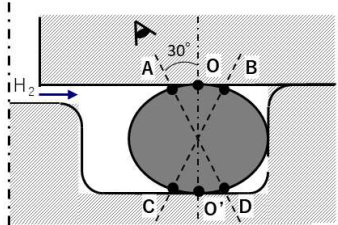


Fig. 2 Observation point

3. 結果と考察

3.1 ブリスタ評価

Fig. 3 に曝露試験後の O リングの A 点の外観を示す。VMQ/-40℃条件のみ、内周側に斑点状に白く変色した様子が観察された。Fig. 4 に X 線 CT で観察した画像を示す。グレーで表示されている部分は高密度領域で O リングのゴム部に相当する。相対的に低密度な領域は空気層であると推定され、カラーで表示している。その形状から先行研究と同様ブリスタが発生していることがわかる。ブリスタの発生位置は O リング内周側、即ち水素と接した面の表層部であり、発生深さは表面から約 50 μ m であった。Fig. 5 のように有限要素法解析によって水素の拡散挙動を確認する

と、EPDMの方が表面付近の水素濃度が高い。これは拡散係数に差があり、EPDMの方がOリング内部に拡散しにくく、表面に水素が滞留し易かったと考えられる。ブリスタは水素が過飽和状態となったゴム中の微小な不均質部で水素分子がクラスター化し、ゴム組織を破壊することで生じると考えられている²⁾。故にEPDMでブリスタが発生しない要因としては、本サイクル試験条件では機械的性質が支配的に表れたため、ゴム組織の破壊に至らなかったと推定する。

また、低密度領域(ブリスタ)の総体積は、グリース塗布無しの場合、塗布有りの場合と比較して約2.8倍大きい。ゴム中の不均質部はゴムが外力を受けることでフィラー周辺に発生するという報告もある³⁾。そのため、Oリングが膨張し溝としゅう動する除荷過程において、グリースの塗布により低摩擦することで、ゴム中の不均質部の生成に影響を与え、ブリスタが低減されていると予想する。

3.2 摩耗評価

試験後Oリング表面には摩耗痕が観察された。その顕微鏡像をFig. 3に示す。VMQはEPDMと比較し摩耗が顕著に大きかった。観察位置で比較すると水素に直接曝されるA点、B点で特に摩耗が顕著であった。その他の点においては摩耗はほとんど発生していなかった。VMQの摩耗形態をより詳細に観察すると、①部：内径方向の摩耗痕、②部：①よりOリング頂点に近い部分で摩耗が大きいものの2パターンが観察された。EPDMでは①部のような内径方向の摩耗痕のみが観察され、VMQと比較し摩耗は小さかった。また、EPDMにおいては、水素の導入経路までOリングが膨潤したことによるはみ出しが発生していた。この結果から膨潤によるA点のしゅう動距離はEPDMの方が大きいと思われる。

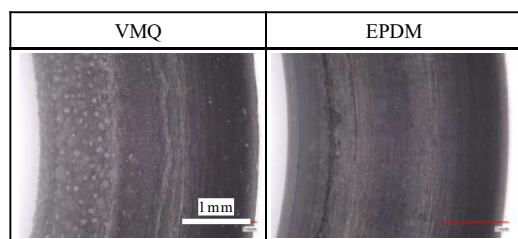


Fig. 3 Inner side appearance of O-ring(@-40 °C)

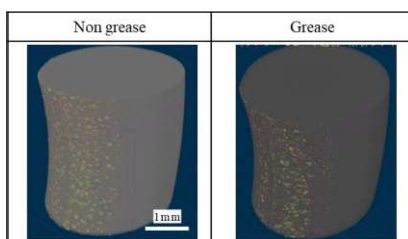


Fig. 4 CT image of blister - 4 0 °C

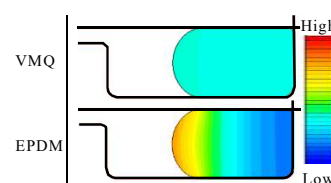


Fig. 5 Hydrogen concentration distribution

VMQの方が摩耗が顕著に大きい要因として、VMQの方が膨潤による面圧上昇が大きいことやポリマー自体の機械強度が低く耐摩耗性が低いといった機械的要因だけでなく、VMQが水素によって化学的な劣化を起こしている可能性も考えられる。そこで摩耗面について、顕微FT-IRによって分析を実施した。分析位置は①、②部および耐久試験後品の断面と新品Oリングの表面である。結果をFig. 6に示す。また新品と断面のスペクトルは概ね重なっているが、1070 cm⁻¹のピークにおいて、非摩耗部と摩耗部①②で差が見られたがその差は小さい。これらから水素曝露によるゴムの化学構造の変化ではなく、しゅう動もしくは摩耗によって表面状態に変化が生じたと考える。1070 cm⁻¹付近のスペクトルでは、シリカとシロキサンとのピークが混在するため、本分析方法ではその区別は困難であり、別の方法でより詳細に分析し、水素との反応と摩耗との関連性を調査していく予定である。

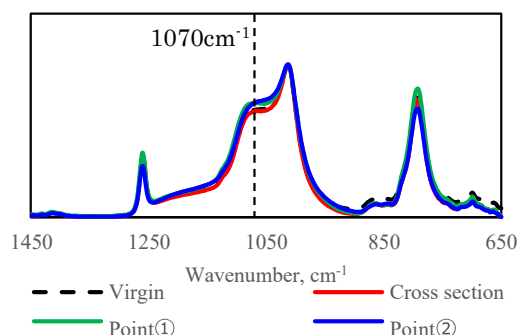


Fig. 6 FT-IR-result(VMQ / @-40°C)

4. まとめ

HRSに用いられるOリングの耐久性向上のために、高圧水素サイクル試験により発生する損傷について調査を行い、次の結果を得た。VMQ / -40°Cの条件でのみブリスタが発生した。水素曝露条件や潤滑状態によってブリスタの発生に影響する因子が異なり、ゴム中の水素濃度に加えて材料物性も考慮する必要があることがわかった。また、EPDM対比でVMQの方が摩耗が顕著であった。水素との反応による化学構造の変化はFT-IRでは検出されず、機械的に摩耗が進行していると推定されるが、摩耗メカニズムの解明にはさらなる試験条件や詳細な化学分析方法の検討が必要である。

5. 謝辞

この成果は、NEDO(国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)の委託業務(JPNP23004)の結果得られたものです。

6. 参考文献

- 古賀, 西村: 高圧水素ガスによるゴムOリングの破壊現象の原因と対策, トライボロジスト, 60, 10, 664 (2015)
- 山辺, 西村: 高圧水ガス環境下におけるEPDMのブリスタ発生限界の推定, 日本機械学会論文集(A編), 73, 753(2009-5)
- 今井, 川井, 田村, 佐々木, 村上: 建設用オイルシールのブリスタ生成メカニズム, KOMATSU TECHNICAL REPORT, 62, 169(2016)