

化学物質評価研究機構【CERI】における高圧水素適合性高分子材料の評価

A facility for the evaluation of High-Pressure Hydrogen Compatible Polymer Materials at CERI

CERI (正) 藤原 広匡 (非) 近藤 寛朗 (非) 仲山 和海

Hirokata Fujiwara, Hiroaki Kondo, Kazumi Nakayama

Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan [CERI]

1. はじめに

二酸化炭素排出削減が全世界で喫緊の課題となっている中、IPCC（気候変動に関する政府間パネル）第6次報告書の発表を受け、バスやトラックなどの大型自動車、列車、船舶への燃料電池の利用拡大が進められている。さらに、将来100%純水素での燃焼を視野に入れた天然ガス-水素の混合燃料によるガスタービン大型発電設備の実証実験も国内外で始まっている。国内では、脱炭素化およびエネルギーセーフティの両観点から、政府の「第6次エネルギー基本計画」でも、水素・アンモニアを新たな資源として位置づけ、社会実装の加速に取り組んでいる。これにより、持続可能なエネルギー供給の実現を目指している。

水素は、長期の貯蔵を行っても劣化せず、大きな発電出力を得ることができるため、エネルギーキャリア媒体として有望視され、その実用化が進んでいる。しかし、水素は単位体積当たりのエネルギー密度が低いため、輸送・貯蔵・利用の過程で高密度での運用が不可欠となる。液体水素・低温ガス水素・アンモニアやメチルシクロヘキサン（MCH）への改質利用も進む中、高圧ガス状態での水素の利用が特に重要視されている。水素単体、各種ガス、水素と各種ガスとの混合ガスを安全かつ安定的に製造、貯蔵、運搬、供給するためには、その全工程において装置の安全性が保たれる必要がある。これら各機器、例えば水素ガスの圧力を昇圧するための圧縮機内摺動部や逆止弁、ガスの遮断や流量・圧力を調整するバルブ摺動部、継手ジョイント部、燃料電池スタックや水電解ユニット等にはガスシールのためにO-Ring・ガスケット・ピストンリング等ゴムや樹脂の高分子材料が多数使用されている。また、充填ホース・タンクライナー・パイプラインにも高分子材料が広く使用されている。

高分子材料の高圧水素適合性の評価には厳しい条件下で厳密な測定を行う必要がある。そのためには特殊な試験装置、さらにその装置を稼働させるために専用に設計された試験棟が必要となる。今回、CERIでは24時間以上にわたる連続的な高圧ガスの加圧・減圧試験が可能な次世代型試験装置を設計・導入した。本試験装置は、加減圧速度や高圧下での微圧変動（脈動）、温度制御されたガスの加減圧等、多様な条件の設定が可能であり、O-Ring等の耐久試験装置や高圧ガス透過性評価装置を有している。試験評価法を含めた本装置の導入による評価結果について報告する。

2. 高圧水素試験施設(C-FaTH₂)

1MPa以上の高圧ガス、特に水素の様な可燃性高圧ガスを安全に製造し、試験に供するには、専用の試験棟が不可欠である。本研究では、C-FaTH₂ (CERI Facility of Testing for High-pressure Hydrogen) という試験施設を導入した。この施設では、高圧ガスの加減圧試験に相当する高圧ガス製造行為を連続して実施でき、様々な条件での曝露試験やO-Ring等のシール材料の高圧ガス耐久試験が可能である。

【試験棟】次世代型試験装置を稼働させるため、専用の試験棟を設計した。試験棟は高圧ガス保安法に準拠した壁厚250mmのコンクリート障壁、特殊防爆扉、および天井にはラプチャー機構を設けた構造体とした。さらに天井と装置ごとに各種ガス検知器および水素火炎検知機を設置した。ガスリーク時には、各種検知機が漏洩を検知すると、2分間で高圧室の全換気を行うことが可能な強制排気システムが稼働する。さらに、装置からのガスリーク量とリーク速度を配管径および配管長から見積もり、天井下に大空間を設けることで、リークしたガスが拡散により上部に滞留し始めても水素の爆発下限値に達する前に排気システムが可燃性ガスを建屋外へ放出するシステムを設計した。また、緊急時には職員、消防、警察などの対応チームが安全に突入出来るよう、建屋内の状態を入口で簡便に確認できる表示システムおよび全天型防爆監視システム、外部から制御装置を24

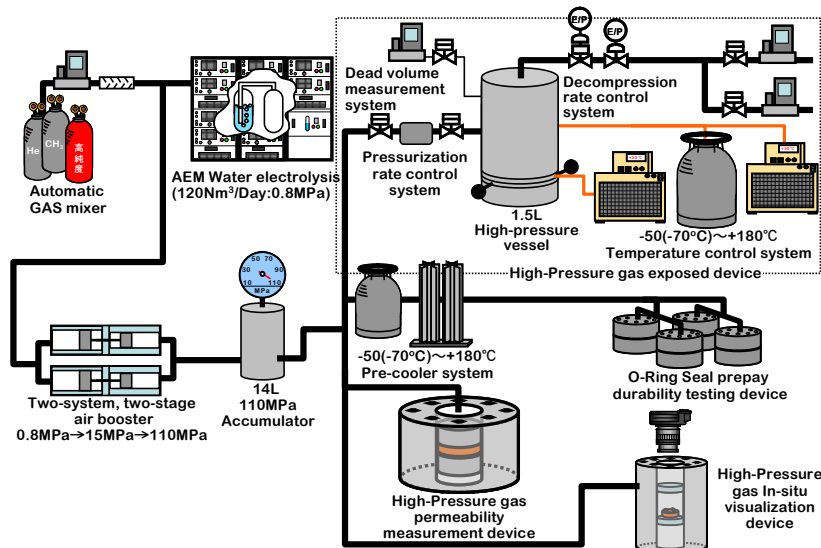


Fig.1 Schematic of the next-generation high-pressure gas (Hydrogen) testing system

時間監視・操作可能なシステムを構築した。これらは、専用の2回線の通信ラインで外部と接続され、非常時には1時間以上持続可能な非常用電源が備わっている。このような安全付帯設備を総合的に導入することにより、24時間無人での高圧ガス製造行為が可能となった。

【高圧ガス製造装置】図1に導入した装置の概略図を示す。24時間連続使用に対応するため、最大製造量が120Nm³/日のAEM型水電解装置を導入した。製造された0.8MPaの水素ガスは、2系統の2段式エアー圧縮機によって常用圧力110MPa（製造能力：日産最大98Nm³）まで昇圧され、14Lの蓄圧器に一次貯留される。製造された高圧ガスは各種試験装置に導入される。圧縮機のピストンリングの寿命を確保するため、系統は温度および使用時間をモニタリングし、自動で系統を切り替えるシステムを導入した。また、水電解で製造されるガス以外にも、高純度の水素やメタン、ヘリウム、窒素、アルゴン等のガス種およびそれらの混合ガスにも対応したミキシングシステムにより、任意の濃度での高圧ガス試験が可能となっている。

【高圧曝露システム】今回は高圧曝露システムに付いてのみ記載する。曝露容器の内容積は1.5Lで、-60℃～+180℃の温度制御が可能である。試験体を金属製のパンチング加工したホルダー内に充填してガス曝露を行う。このシステムは、自動で繰り返し加減圧、加圧・減圧速度の制御、微小な圧力変動（脈動）を加えた加圧が可能である。除圧速度の制御は、圧力調整と流量調整および温度係数のフィードバックにより行う。流量制御は実在気体の状態方程式を用い、理想気体との差異を圧縮係数（Z係数）を使って調整する。また、容器内のガス量を正確に把握する必要があるため、高圧曝露試験開始前に低圧窒素を充填し、その充填量からデッドボリュームを計測する方法をとる。

3 脱圧速度がゴムの破壊現象に及ぼす影響

次世代型試験装置評価装置を使用した評価の一例として、減圧速度を制御し曝露したゴム材料の評価結果を示す。

3-1 実験 透明なゴム試験片としてアクリロニトリルブタジエンゴム（アクリロニトリル33.5%）[NBR]をベースゴムに、過酸化物を1.5phr配合し、フィラー未充填の2mmゴムシートを作製した。このシートから、6号ダンベル型およびΦ13mmの円盤状試験体を作製し、90MPa/8時間の条件で高圧水素に曝露後、減圧速度360MPa/min～0.25MPa/minの7条件で脱圧を行った。ガス侵入量は、Φ13mm試験体を用いた既報¹⁾に基づき測定し、ゴム重量あたり1200wt・ppmであることを確認した。曝露後、試験体を大気圧下で24時間以上30℃の条件で保持し、侵入した水素の脱離を完全に行った後、破壊状態を光透過度から算出する既報²⁾に基づき定量化した。ダンベル試験体を用いて、引張試験速度500mm/minの条件で、減圧速度の違う試験片ごとに引張試験を行い、機械特性の変化を評価した。

3-2 試験結果：曝露後の試験体の状態 図2に曝露後の試験体の状態を示す。水素曝露後、未曝露状態では透明であった試験体が、減圧速度が速くなるほど不透明の白化現象が強いことが確認された。これは、試験片内に侵入した水素ガスが脱圧と同時に気泡となるブリスト破壊が生じたためである。一方で、減圧速度が遅いほど、透明度が保たれ、破壊が軽微であることが分かる。図3に引張試験結果を示す。図3(a)に示す通り、減圧速度が速い条件では、破断強度および破断伸びが共に低下し、10MPa/min以上の速度ではほぼ一定となった。破壊定数量値と強度変化の関係を図3(b)に示す。破壊が重篤化するにつれ、強度低下が確認され、破断伸びは40%以下にまで低下した。

このように、脱圧速度が異なることで機械特性に大きな差が生じることが確認され、材料開発において、使用環境を加味した条件での試験の重要性が確認された。

文献 1) H. Fujiwara, H. Ono, K. Ohyama, M. Kasai, F. Kaneko & S. Nishimura: *IJHE* 46, 21 (2021) 11832.

2) H. Fujiwara, H. Ono & S. Nishimura: *IJHE* 47, 7 (2022) 4725.

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。

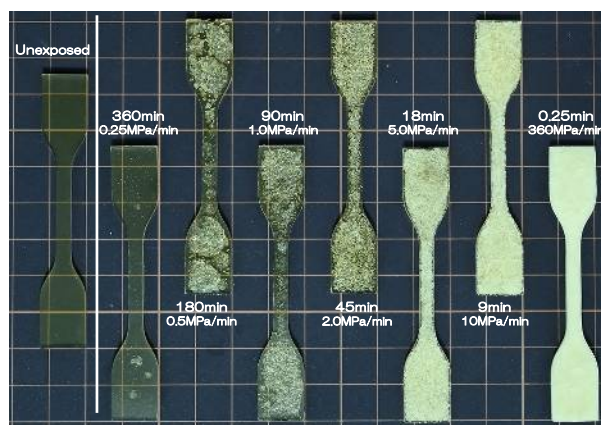


Fig. 2 Photograph of the test specimens after complete hydrogen desorption following exposure to high-pressure hydrogen at 90 MPa and 30°C for 8 hours, with various decompression rate. Upper :Time taken for depressurization [min.] Lower: Decompression rate [MPa/min.]

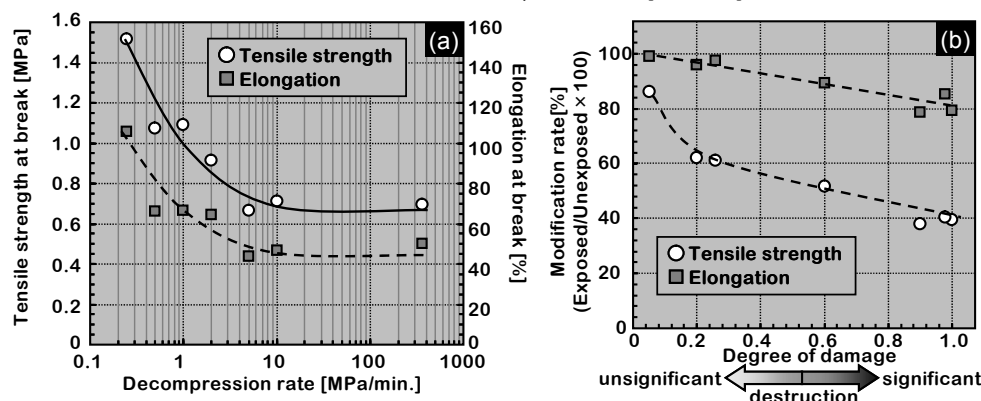


Fig. 3 Change in the decompression rate of 90 MPa hydrogen on the mechanical properties of rubber (a) Relationship between tensile strength, elongation, and decompression rate (b) Modification rate in relation to degree of rubber damage