

バルブシール用樹脂材料の水素雰囲気における摩擦摩耗に関する研究
Effect of Friction and Wear Polymer materials for Valve Seals in Gaseous Hydrogen

PILLAR (正) *日名 純 (非) 加門 祐介 (非) 東 裕佳 (非) 島田 真人

Jun Hina*, Yusuke Kamon*, Yuka Higashi*, Masato Shimada*

* PILLAR Corporation

1. はじめに

昨今のカーボンニュートラルへの需要に対して CO₂ を排出しない水素を用いた燃料電池車両などの機器には、高純度の水素ガスが必要であり、流量や圧力管理等の流体制御を目的としてバルブが使用されている。また HRS (Hydrogen Refueling Station) においては機器の運用効率向上を目的としてバルブに対する要求仕様が高度化しており、高耐久性、高作動性、流体に対する耐圧性が求められている。そのためシール材に対しても高寿命化や低摩擦など要求仕様が高度化している。水素ガス用バルブとして使用されるシール材のパッキンには、高シール性となる自封性かつ低摺動抵抗となる断面形状 V 字形の樹脂製 V パッキンが使用されることがある。水素は分子量が非常に低いことから拡散性も高いためシール材を透過しやすく、ガス透過性の低い結晶性高分子材料を使用されることが多い。そのため上記パッキンだけでなくガスケット等のシール、充填ホースやパイプラインにも広く使用されている。

各社 HRS 用バルブの設計思想が異なるのは明らかであるが、シールとして使用する V パッキン形状だけでなくシール材料としても異なることが多く画一的なシールに関する設計指針がないことを示唆しているとも考えられる。合わせて、水素雰囲気におけるシール材の評価としては、圧縮機用シール材である樹脂ピストンリングに関する報告は充填材入り PTFE^{1), 2)} だけでなく PEEK³⁾ などがあるものの、バルブシール用樹脂材料の摩擦摩耗に関する報告はまだ少ない。結果として HRS において水素ガス用バルブとして使用される V パッキンとして要求に応えられていない。従って、上記シール材として使用される材料における影響を解明することは重要となる。

本研究ではバルブシール用樹脂材料の水素雰囲気における摩擦摩耗に与える影響を調査することを目的として、雰囲気制御環境下のもと各種シール材料と金属材の摺動試験を実施した。合わせて、類似材料における摩耗特性の違いについて試験後の樹脂及び金属材における転移膜を各種分析により考察した。

2. 試験方法

本研究では雰囲気制御チャンバーを有する 3 ピン・オン・ディスク摩擦摩耗試験機を用いて摺動試験を実施した。試験機の概要を Fig. 1 に示す。上部ピン試験片は各種バルブシール用樹脂材料 (UHMW-PE (Ultra-high molecular weight polyethylene), PFA (Perfluoroalkoxy), POM (Polyoxymethylene)) を選定し、試験サンプルとした。各材料の名称及び充填材を Table 1 に示す。下部ディスク試験片はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L を用い、表面粗さが $R_z=0.8\mu\text{m}$ になるように研削した。ピン試験片は直径 5mm、長さ 8mm の円柱状であり、ディスク試験片は外径 60mm、長さ 6mm の円盤状である。

上下の試験片を試験チャンバー内に取り付けした後、窒素ガスによるパージののち、チャンバー内を真空引きし、水素ガスをチャンバー内に導入した。試験中は水素ガス流量を 0.5L/min で供給し続け、排気口から自然排気することで雰囲気を一定に保ちながら試験を実施した。各ピン試験片とディスク試験片の接触面圧は 5N/mm²、摺動速度は 0.02m/s とし、摺動距離 288m において各ピン試験片の高さを測定し、試験前後の高さ変化から平均比摩耗量を求めた。また試験はすべて無潤滑かつ試験雰囲気中の水分率は 1ppm 以下で実施した。雰囲気温度は室温または 60℃で試験を開始した。

摺動試験後のピン試験片は、フーリエ変換赤外分光法

(ATR-IR (Attenuated total reflection infrared spectroscopy), FT/IR-4200, JASCO) を用い摺動表面の分子構造を評価した。さらに、ディスク試験片の摺動痕は X 線光電子分光法 (XPS (X-ray photoelectron), JPS-9030, JEOL) によりディスク試験片の摺動痕部の化学組成の深さ方向分析を実施し、得られた光電子スペクトルから化学組成分布を評価した。またイオンスパッタリングによる分析深さは加速電圧 500V における SiO₂ (Silicon dioxide) のエッチングレートより換算した。

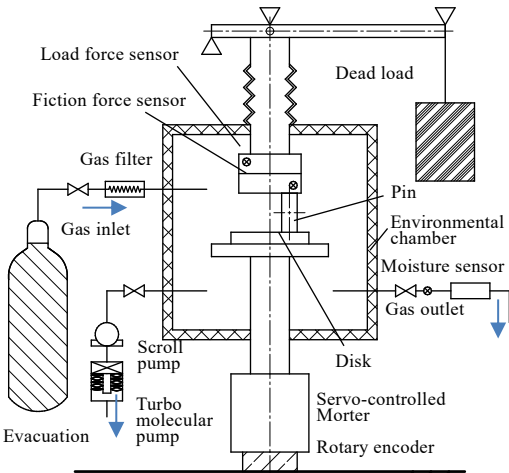


Fig. 1 Schematic of 3Pin-on-Disk friction tester

Table. 1 Pin specimen types

Code	Main Material	Filler
A	UHMW-PE	—
B	PFA	—
C	POM	Lubricant
D	POM	Special Lubricant

3. 試験結果及び考察

摺動試験におけるピン試験片の平均比摩耗量を Fig. 2 に示す。A, B は 0.08mm 程度の摩耗高さを示すが、C, D ともに 0.02~0.04mm と半分程度低い値を示した。また C と D を比較すると、1.75 倍異なる。これらは基材及び充填材の違いと考えられる。

同一基材である C 及び D 試験後のピン試験片の摺動表面について、試験前後で ATR-IR 分析した結果を Fig. 3, 4 に示す。C, D ともに指紋領域 (1500cm^{-1} 以下) において吸光度の低下が確認された。一方、D のみ特性吸収帯 (1500cm^{-1} 以上) で吸光度の低下が確認された。また波数 1450cm^{-1} ~ 1700cm^{-1} 付近において顕著な吸光度の低下が確認される。これは芳香族環にカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) が直接結合している芳香族ケトンを示唆しており、充填材に含まれる潤滑剤の金属側へ転移に伴う現象であると推測される。

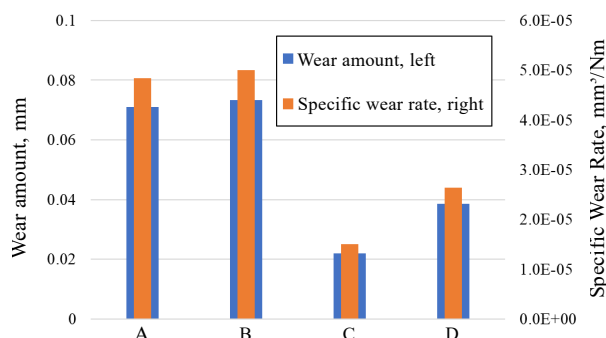


Fig. 2 Comparison of wear rate, specific wear rate @60°C

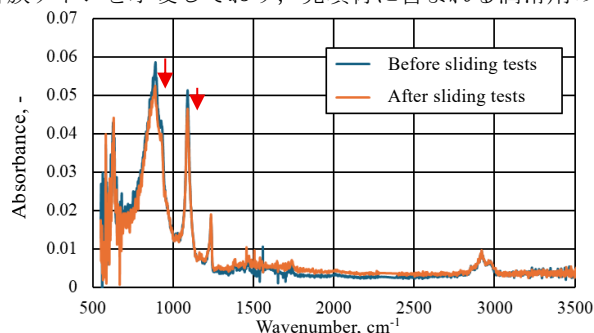


Fig. 3 ATR-IR spectra from pin surface of code C

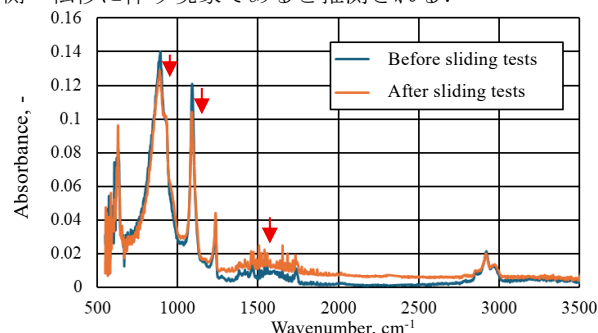


Fig. 4 ATR-IR spectra from pin surface of code D

上記と同様の試験サンプルについて、基材である POM やフィラーである潤滑剤を構成する酸素に注目しディスク側転移膜の組成を分析するため、XPS 分析した結果を Fig. 5, 6 に示す。C, D ともに摺動最表面 0nm の 530~532eV 付近に金属酸化物と有機化合物中の酸素に由来する転移膜と推測⁴⁾されるピークが確認される。ただし、D は低エネルギー側に若干ブロードであり摺動表面の潤滑剤に起因する有機化合物が少ない、または分解されている状態にあると考える。これは充填材の種類が異なることに起因するだけでなく、摺動面の生成物や移行膜生成過程によって比摩耗量が異なることを示唆している。ただし、水素雰囲気中で低摩耗性を示す材料の移行膜には炭素³⁾が関わる報告もあり、ラマン分光分析等を活用し、引き続き研究を行う。

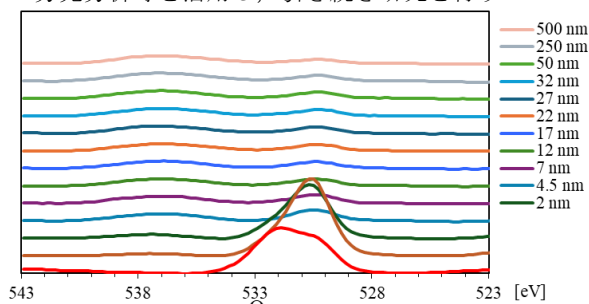


Fig. 5 XPS spectra (Oxygen 1s) of code C

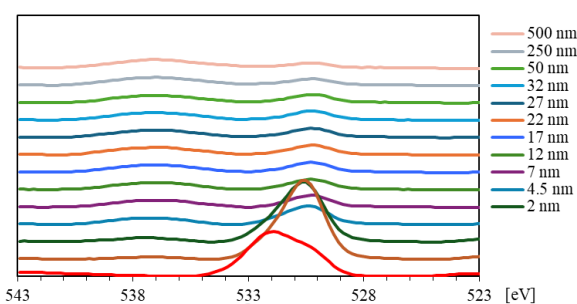


Fig. 6 XPS spectra (Oxygen 1s) of code D

4. 謝辞

この成果の一部は、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。

5. 結言

本研究では、バルブシール用樹脂材料の水素雰囲気における摩擦摩耗を調査した。充填材の違いにより摺動面の生成物が異なるだけでなく、生成過程が異なることにより摩耗特性に影響を与えることが示唆された。

文献

- 1) J. Hina, et al. Effect of gaseous hydrogen on wear of PTFE filler for seals. トライボロジー会議秋予稿集(2024)641-642.
- 2) Y. Sawae, et al. Friction and wear of PTFE composites with different filler in high purity hydrogen gas. Tribol Int 2021; 157:106884.
- 3) N. Kanei, et al. Friction and wear of PEEK on long distance sliding hydrogen environment. トライボロジー会議秋予稿集(2024)639-640.
- 4) D. Fang, et al. Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results. Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci.Ed(2020)711-718.