高圧水素ガス中で曝露したシール用ゴム材料のき裂損傷に及ぼす カーボンブラックの影響*

山辺 純一郎^{*1,3}, 西村 伸^{*2,3}

Influence of Carbon Black on Crack Damage of Sealing Rubber Material Exposed to High-Pressure Hydrogen Gas

Junichiro YAMABE^{*1} and Shin NISHIMURA

^{*1} International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu Univ., and HYDROGENIUS, AIST
Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395 Japan

Two carbon black-filled ethylene-propylene-diene-methylene linkage (EPDM) rubbers which have a different particle size were exposed to hydrogen gas; then, the critical pressures at the initiation of internal cracks (p_F) were evaluated. It was obtained that $p_F = 4 - 5$ MPa for two CB-filled rubbers by optical microscope observation. The p_F values were estimated in terms of fracture mechanics under the assumption that bubbles were formed in the rubber structure after decompression, and these grew with the elapsed time; consequently, cracks initiated from the stress concentration of the bubbles. When an internal pressure of the bubble (Π) was assumed to be equal to the applied hydrogen pressure (p), the p_F values were successfully estimated in terms of the critical internal pressure (Π_F), since Π_F showed good coincidence with p_F for unfilled and silica-filled rubbers. In contrast, p_F of the CB-filled rubbers was overestimated by this method, because Π_F was larger than p_F . Since the CB-filled rubbers contain carbon black as filler, much hydrogen is absorbed in the rubbers compared with the unfilled and silica-filled rubbers. Because the increase of Π originated from the absorbed hydrogen by CB was underestimated, it was inferred that p_F showed smaller than Π_F . Therefore, it was supposed that $\Pi > p$ for the CB-filled rubbers, i.e., the CB-filled rubbers experienced more pressurization due to additional hydrogen.

Key Words : High Polymer Materials, Hydrogen Embrittlement, Fracture Mechanics, Finite Element Method

1. 緒 言

地球温暖化や化石燃料の枯渇の問題から、石油エネルギーに代わる次世代エネルギーの研究・開発が盛んに行われている。その次世代エネルギーの一つとして、水素エネルギーが注目されている。これまで、水素脆化の観点から金属材料の強度特性に及ぼす水素の影響について数多くの研究が行われている。しかし、水素機器には金属材料のみならず、高圧ガスをシールするためのゴム材料など有機高分子材料も必要となる。これらの有機高分子材料についても、金属材料と同様に強度特性や物性に及ぼす水素の影響について明らかにする必要がある。特に、高圧水素ガスシールのためのOリングに使用するゴム材料では、高圧水素ガスを急減圧したときに生じる内部き裂(ブリスタ)の問題が懸念される⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾。内部き裂は、減圧によって溶解していたガス分子が過飽和の状態になり、ゴム内部に気泡が形成され、この気泡を起点として発生していると考えられる。これまで、高圧の炭酸ガス、窒素ガスやアルゴンガスなどではブリスタ破壊の研究例はあるが、高圧水素ガスでの研究例はない。よって、水素機器にゴム材料を適用するにあたっては、高圧水素ガス中でのゴム材料の破壊挙動について明らかにする必要がある。

内部き裂発生の評価には、これまで応力をベースとしたアプローチ⁽⁶⁾や破壊力学を用いたアプローチ⁽⁹⁾がなされている。これらの評価では、き裂の前駆段階で形成される気泡を球状とみなし、ゴム材料を neo-Hookean モデルに従う超弾性体と仮定している。しかし、無負荷での気泡は球状というよりも円盤状であると考えられること⁽⁴⁾

* 原稿受付 2010 年 10 月 11 日

^{*1} 正員, 九州大学水素エネルギー国際研究センター (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

^{*2} 九州大学大学院工学研究院

^{*3} (独)産業技術総合研究所水素材料先端科学研究センター

E-mail: yamabe@mech.kyushu-u.ac.jp

やフィラーを充てんした実用ゴムの構成関係を neo-Hookean モデルで表現することは困難であることなど、内部き裂について定量的な評価がなされているとは言い難い。さらに、これまでの研究では、破壊起点とゴム構造の関係についての検討が不十分であることや気泡とき裂の区別が不明瞭など、内部破壊のメカニズムについても不明な点が多い。

このような観点から、著者らは高圧水素ガスでシール用ゴム材料を曝露すると、減圧後にゴム内部にき裂が発生し、き裂によってシール用ゴム材料の耐久性やシール性能が低下することを明らかにした⁽¹¹⁾。また、過酸化物架橋した未充てんおよびシリカ充てんエチレンプロピレンゴム (EPDM) を用いて作製した透明な円柱試験片 ($\phi 29.0 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$) を高圧水素ガス中で曝露して、減圧後に発生するき裂面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した結果、ミクロンオーダーの欠陥やフィラー凝集体 (アグロメレート) が起点に認められるケース、ミクロンオーダーの穴が起点に認められるケース、および起点に何も認められないケースが存在した⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾。図 1 に、光学顕微鏡や SEM による観察結果から考案したき裂発生のプロセスを示す⁽¹⁵⁾。減圧によりゴム中に溶解した水素が過飽和となり、ミクロンオーダーの欠陥やフィラー凝集体の周辺 (Case I) や架橋密度の不均一に関連したゴムマトリックスの低強度部位⁽¹⁶⁾ (Case III) にサブミクロンオーダーの気泡が形成され、その後、成長してき裂発生の起点となっていると考えた。ミクロンオーダーの穴 (Case II) が起点となる場合には、曝露中において穴内部は既に水素ガスで満たされている。ここで、気泡とは光学顕微鏡では観察困難なサブミクロン～ミクロンオーダーの水素ガスからなるキャビティと定義している。ゴムは多くの場合、ミクロンオーダーの不均一な構造を持つため、気泡が成長してき裂発生に至らなければ、サブミクロンスケールの破壊は生じていると考えられるが⁽¹⁵⁾、気泡は巨視的な力学特性にはほとんど影響せず、力学的に可逆とみなすことができる存在と仮定している。これらの実験結果に基づき、減圧後、形成された気泡の引裂きエネルギー T が定応力 (定ひずみ) 下で進展する時間依存型き裂である静き裂^{(17),(18)} の下限界引裂きエネルギー $T_{s,th}$ 以上となったとき、成長した気泡を起点としてき裂が発生すると仮定し、破壊力学的な観点からき裂発生の限界内圧 Π_F を評価した。

表 1 に未充てん過酸化物架橋 EPDM (NFT)、シリカ充てん過酸化物架橋 EPDM (SCT) および未充てん硫黄加硫 EPDM (NF) の Π_F を示す⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。この評価では、気泡を実形状に近い円盤状とし、ゴム材料を実用ゴムの構成関係を良く再現できる Mooney-Rivlin の多項式に従う超弾性体と仮定している。 p_F はき裂発生の限界曝露圧力で

Fig. 1 Schematic representation of crack initiation by high-pressure hydrogen decomposition.

Table 1 Estimation of critical hydrogen pressures of several EPDM rubbers ⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾

Materials	p_F (MPa)	Bubble size, $2a_0$ (μm)	$T_{s,th}$ (N/m)	Π_F (MPa)	
				Fracture mechanics	Maximum principal stress
Unfilled peroxide-crosslinked EPDM, NFT	1.0 – 1.5	20	50	1.137	1.084
Unfilled sulfur-crosslinked EPDM, NF	1.5 – 2.0	20	100	1.551	1.188
Silica-filled peroxide-crosslinked EPDM, SCT	4.0 – 4.5	45	220	4.287	4.810

ある．気泡寸法には，き裂面で観察された最大の欠陥寸法を用いた．非定常拡散方程式の解を用いた水素脱離過程の解析から， $\phi 29.0 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$ の円柱試験片では気泡に作用する内圧 Π と曝露圧力 p は等しいと見なすことができるため⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾， $\Pi = p$ と仮定すると，計算によって得られた Π_F は実験により得られた p_F の範囲内であり，この手法によって実験結果を良く再現できた．また，図中には気泡を球状と仮定し，最大主応力クライテリオンにより， Π_F を計算した結果も示している．第一近似として，気泡の寸法効果を考慮しないで実施した簡便な計算であるが，実験結果をおおよそ再現できていた．

さらに，著者らはカーボンブラック (N_2 比表面積 $65 \text{ m}^2/\text{g}$) とシリカ (N_2 比表面積 $154 \text{ m}^2/\text{g}$) を充てんして硫黄加硫した EPDM およびアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) から作製した $\phi 29.0 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$ の円柱試験片を圧力 10 MPa の水素ガス中で曝露し，減圧後のき裂発生状況を評価した⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾．破壊の程度を試験片断面で観察された最大のき裂面積 ($A_{\max}$) を用いて表し，表 1 で示した最大主応力クライテリオンで計算した Π_F をき裂損傷の抵抗力と考えた．その結果， Π_F が同程度の材料でも最大き裂面積 $A_{\max}$ は異なっており，強度特性（弾性率や引張強度）に関連するパラメータである Π_F だけではき裂発生状況を説明できなかった．最大き裂面積 $A_{\max}$ は Π_F だけでなく平衡水素濃度 c_0 に依存しており，同じ Π_F の場合には，平衡水素濃度 c_0 が低くなるほど，最大き裂面積は小さくなっていた．これより， c_0 は破壊の駆動力になっており， c_0/Π_F が小さくなるほど，最大き裂面積が小さくなった．カーボンブラックの補強効果はシリカと比べて高いが，カーボンブラックの水素吸着によりゴムの平衡水素濃度 c_0 が増大するため，カーボンブラック充てんゴムのき裂損傷はシリカ充てんゴムよりも激しかった．

以上の背景から，本研究ではカーボンブラック充てんゴムのき裂発生限界（き裂発生の限界曝露圧力）に及ぼすカーボンブラックの水素吸着の影響について検討した．このため，カーボンブラックを充てんした過酸化物架橋 EPDM から作製した円柱試験片 ($\phi 29.0 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$) を高圧水素ガス中で曝露し，き裂発生の限界曝露圧力 p_F について調査した．さらに，有限要素法 (FEM) を用いて気泡の引裂きエネルギーを計算するとともに，静き裂進展試験により得られた下限引裂きエネルギーから，き裂発生の限界内圧 Π_F について評価した．そして，カーボンブラック充てん EPDM では，水素吸着を生じない未充てんやシリカ充てん EPDM で得られた $p_F \approx \Pi_F$ でなく， $p_F < \Pi_F$ となることを示し，この理由をカーボンブラックの水素吸着による水素濃度増加の観点から検討した．

2. 実験方法

2・1 使用材料

表 2 に本研究で使用したカーボンブラック充てん EPDM の配合 (phr: parts per hundred rubber)，デュロメータ硬さおよび密度を示す．図中には，前報⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾で使用した未充てん過酸化物架橋 EPDM (NFT) とシリカ充てん過酸化物架橋 EPDM (SCT) のデータも示している．NFT に対して，一次粒子径の異なるカーボンブラック (HAF: 28 nm ，SRF: 66 nm ⁽²¹⁾) を添加した 2 種類のゴム材料 (CBH と CBL と呼ぶ) を使用した．カーボンブラック添加量については，SCT と同じ硬度になるように選定した．この配合のゴム材料から，標準厚さ 2 mm のゴムシートと $\phi 29.0 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$ の円柱試験片を作製した．本研究で使用したシートおよび円柱は，いずれもロール成形でシート状に成形した生ゴムを，金型でプレス成形して作製した．シートは一枚，円柱は数枚のシートを重ねて

Table 2 Material composition (phr), density, and durometer hardness of EPDM rubbers

Items		CBH	CBL	SCT	NFT
EPDM		100	100	100	100
1,3,5-Triallylisocyanurate		1.0	1.0	1.0	1.0
Dicumyl peroxide		2.5	2.5	2.5	2.5
Carbon black (CB)	HAF	56	—	—	—
	SRF	—	60	—	—
Silica (SC)		—	—	40	—
Vinyl tris (β -methoxyethoxy) silane		—	—	1.0	—
Hardness		A77	A75	A77	A52
Density (g/cm^3)		1.061	1.082	1.037	0.857

プレスした。シートと円柱で加硫温度を同じにして、同様な物性が得られるように成形物の厚さにより加硫時間を調整した。

2・2 試験片および試験方法

2・2・1 水素透過試験

水素ガス溶解度係数を評価するため、標準厚さ 2 mm のゴムシートを使用し、0.6 MPa の差圧を与えた状態で、ゴムシートを透過する水素量を透過率測定装置（GTR テック製 GTR-30AFKU）にて測定した。高圧側の圧力を p_1 、低圧側の圧力をゼロとすると、ゴムシートを透過する定常状態での累積水素量 q は、Henry の法則（ $c_0 = Sp$ 、 c_0 ：平衡水素濃度、 S ：水素ガス溶解度係数、 p ：圧力）が成立する場合、次式のように表される⁽²²⁾。

$$q = \frac{DASp_1}{\ell} \left(t - \frac{\ell^2}{6D} \right) \quad (1)$$

ここで、 D ：水素ガス拡散係数、 A ：透過面積、 ℓ ：シート厚さである。前報^{(19),(20)}から、圧力 10 MPa 以下での水素量は、フィラーの種類によらず Henry の法則に従う。水素ガスの透過係数 Q 、拡散係数 D および溶解度係数は次式で定義される。

$$Q = \frac{q\ell}{Ap_1t}, \quad D = \frac{\ell^2}{6t_D}, \quad S = \frac{Q}{D} \quad (2)$$

t_D は遅れ時間であり、式(1)において $q=0$ となる時間である。

2・2・2 高圧水素曝露試験

高圧水素曝露試験とは、高圧水素ガス環境中でゴム材料を曝露後、減圧して試験片の変形状態や破壊状況を観察する試験である。円柱試験片（ $\phi 29.0 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$ ）を使用し、試験片を最大圧力 10 MPa、温度 30°C の水素ガス中で 65 時間曝露した。曝露時間は、円柱試験片内の水素濃度が平衡状態に達するように設定した。減圧後、試験片を室温・大気中で数日放置し、試験片内の水素が完全に脱離し、体積が曝露前の値に戻ったら、試験をカットにて切断し、断面でのき裂発生状況をマイクロスコプ（キーエンス製 VHX-900）および SEM（日立ハイテクノロジー製 S-4800）を用いて観察した。

2・2・3 静き裂進展試験

下限界引裂きエネルギーの評価には、ダンベル 1 号試験片（JIS K6251⁽²³⁾）を使用し、試験片片側に 0.3～2.0 mm 程度の切欠きをカットにて導入した。そして、室温・大気中において一定ひずみを与え、試験片が破断するかどうか評価した。試験片の標線間 40 mm の位置につけた印の変位をマイクロスコプにて読み取り、ひずみを算出した。片側切欠き試験片の引裂きエネルギーについては、有限要素法により算出した⁽¹³⁾。式(3)に引裂きエネルギー T の近似式を示す。

$$\begin{aligned} T &= 2k(\alpha, \lambda) \cdot W_0(\lambda) \cdot a \\ k(\alpha, \lambda) &= (-1.6585\alpha^2 + 0.0191\alpha + 1.0202) \times (-6.2865\lambda^3 + 27.7230\lambda^2 - 41.9512\lambda + 24.2590) \\ 0.02 \leq \alpha (= \frac{a}{h}) &\leq 0.2, 1.05 \leq \lambda \leq 1.50 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 T ：引裂きエネルギー (N/mm)、 $W_0(\lambda)$ ：エネルギー密度関数 (MPa)、 a ：き裂長さ (mm)、 h ：試験片の幅 (mm)、 λ ：伸張比である。伸張比 λ と公称ひずみ ε_n には $\lambda = 1 + \varepsilon_n$ の関係がある。 $W_0(\lambda)$ については、切欠きのない平滑試験片の $\sigma_n - \lambda$ 曲線から、式(4)のように計算した。

$$W_0(\lambda) = \int_1^\lambda \sigma_n(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

2・2・4 フィラーの分散状況の観察

フィラーの分散状況を AFM（Veeco 製 Dimension 3100 / Nanoscope V）を用いて観察した。クライオミクロトーム（Leica Microsystems 製 EM FC6）にて仕上げたゴム試験片の表面を共振周波数 300 kHz のカンチレバー（ばね

定数：40 N/m, 短針半径：<10 nm) を使用し、インターミッテントコンタクトモード（タッピングモード）にて観察した。

3. 実験結果および考察

3・1 フィラーの分散状況

図 2 にゴム内部のフィラー分散状況を AFM にて観察したものを示す。白い部分がフィラーで、それ以外の部分がゴムマトリックスである。図中には、画像処理ソフト (Image Metrology A/S 製 SPIP) を用いて算出した平均フィラー径も示している。SCT では、一次粒子径がカーボンブラック (HAF : 28 nm, SRF : 66 nm) よりも小さい 10 nm⁽²⁴⁾ のシリカを用いている。いずれのゴム材料でも、ゴム内部で認められたフィラーの平均粒径は文献データで報告されている一次粒子径よりも大きかった。これは、フィラーが凝集して凝集体を形成しているためである。平均フィラー径については CBH が最も小さく、CBL や SCT に対して CBH ではフィラーが最も細かく均一に分散していた。

3・2 引張特性

図 3 に室温・大気中で実施した CBH と CBL の公称応力 - 公称ひずみ曲線 ($\sigma_n - \epsilon_n$ 曲線) を示す。図中には SCT の結果も示している。CBH と SCT は同じ硬度となるようフィラーが配合されているため、図 3(b) に示すように公称ひずみ 50 % 程度までの $\sigma_n - \epsilon_n$ 曲線は同一であった。しかし、公称ひずみが 50 % よりも高くなると、補強効果に差異が認められ、CBH は SCT の 2 倍程度高い引張強度を示した。CBL については、公称ひずみ 50 % 程度までの $\sigma_n - \epsilon_n$ 曲線は CBH や SCT よりも若干低く、引張強度は SCT と同程度であった。

Fig. 2 Phase images of filler distribution in rubber matrix by AFM

Fig. 3 Results of tensile tests of CBH, CBL, and SCT in air at room temperature

3・3 水素ガス溶解度係数

図4にCBHとCBLの温度30℃における水素ガス溶解度係数を示す。図中には、参考としてNFTとSCTの結果も示している。水素はフィラーには溶解せず、ポリマ（ゴムマトリックス）部のみに溶解していると考えられるため、ゴムのポリマ体積を基準として水素ガス溶解度係数を表している。シリカを添加したSCTの水素ガス溶解度係数はNFTとほぼ同じであったが、カーボンブラックを添加したCBHとCBLの水素ガス溶解度係数はNFTと比べて高かった。CBHとCBLの水素ガス溶解度係数の増加は、カーボンブラックの水素吸着によるものと考えられる。また、同じカーボンブラック充てん量で比較すると、 N_2 比表面積が大きいカーボンブラックを添加したゴム材料ほど、カーボンブラックの表面積が増加するため、ゴム材料の水素ガス溶解度係数が高くなる⁽²⁵⁾。一般的に、 N_2 比表面積は一次粒子径が小さくなるほど大きく、CBHでは $79\text{ m}^2/\text{g}$ 、CBLでは $27\text{ m}^2/\text{g}$ である⁽²¹⁾。このような N_2 比表面積の違いのため、CBHの方がCBLよりも水素ガス溶解度係数が高かったといえる。

3・4 高圧水素曝露試験

図5に圧力4, 5, 10 MPa, 温度30℃の水素ガス中で円柱試験片を65時間曝露後、減圧してき裂発生状況を光学顕微鏡によって観察したものを示す。各圧力において3個の試験片を曝露し、発生したき裂が最も多かった試験片の写真を示している。図5(a-3)以外の試験片については、矢印にてき裂を示している。CBHとCBLともに、圧力4 MPaの水素曝露では、観察した断面にき裂は認められなかった。一方、圧力5 MPa以上では、試験片断面にき裂が認められ、曝露圧力が高くなるほど、き裂発生数が増える傾向を示した。図5の結果から判断すると、CBHとCBLのき裂発生の限界曝露圧力は $p_F = 4 \sim 5\text{ MPa}$ であり、引張特性は異なるものの、限界曝露圧力は同じであった。

図6にCBHとCBLの切断面で認められたき裂の例を示す。図6(a-2)と図6(b-2)は、図6(a-1)と図6(b-1)の矢印で示す領域を拡大したものである。これらの破面上には数 μm のカーボンブラック凝集体が認められたが、いずれもカーボンブラック凝集体はき裂起点になっていなかった。前報⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾のNFTやSCTでは、ミクロンオーダーの欠陥やシリカ凝集体などが起点となるケースと起点に何も認められないケースが存在した。本研究で使用したCBHとCBLでは、10個程度のき裂を観察した範囲内では欠陥やフィラー凝集体などが起点となるケースはなく、起点には何も認められなかった。フィラー凝集体がき裂起点になるか否かは、フィラー凝集体の寸法だけでなく、

Fig. 4 Hydrogen gas solubility at 30℃ of NFT, SCT, CBH, and CBL

Fig. 5 Optical microscope images of internal cracks on cut surfaces of CBH and CBL

Fig. 6 SEM images of fracture surfaces of CBH and CBL

フィラーとゴムマトリックスの接着強度にも依存する。この接着強度は図3の高ひずみ領域の補強効果にも関連しており、SCTはCBLやCBHと比べて高ひずみ領域での公称応力が低く、フィラー-ゴムマトリックス界面がはく離しやすかったと考えられる。

図7にCBHとCBLの試験片断面のSEM観察で認められた最も小さいき裂を示す。き裂の開口量が小さく、破面はカットによる切断の影響を受けている可能性が考えられるため、大きさのみを議論する。図7のき裂の寸法はCBHで20 μm、CBLで25 μmであった。この寸法は、NFTで認められたき裂起点となる欠陥寸法と同程度の大きさであった⁽¹⁴⁾。

4. き裂発生の限界曝露圧力に及ぼす水素の影響

4・1 気泡の引裂きエネルギー

前述したように、き裂は減圧後に形成された気泡を起点として発生していると考えられる。前報⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾と同様に、気泡形状を円盤状と仮定して、引裂きエネルギー T をFEMによる全エネルギー法を用いて計算した⁽²⁶⁾。FEM解析には、汎用ソフトANSYS Ver. 11を用い、ゴム材料を次式のエネルギー密度関数 W_0 を有する超弾性体と仮定した⁽²⁷⁾。

$$W_0(I_1, I_2) = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 \quad (5)$$

ここで、 C_{10}, C_{01}, C_{20} : 材料定数 (MPa), I_1, I_2 : 変形テンソルの第1次, 2次不変量である。単軸の引張および圧縮試験では、不変量 I_1, I_2 は引張りおよび圧縮方向の伸張比 λ を用いて次式のように表される。

$$I_1 = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda}, \quad I_2 = 2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} \quad (6)$$

式(5)と式(6)から、エネルギー密度関数 W_0 は λ の関数となり、 W_0 を λ で微分することによって公称応力が得られる。

$$\sigma_n = \frac{dW_0(\lambda)}{d\lambda} = 2\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)\left[C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda} + 2C_{20}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)\right] \quad (7)$$

本研究では、単軸の引張および圧縮試験から得られた $\sigma_n - \lambda$ 曲線を式(7)によりフィッティングし、材料定数を推定した。CBHでは、 $C_{10} = 0.954$ MPa, $C_{01} = 0.015$ MPa, $C_{20} = 0.202$ MPa, CBLでは $C_{10} = 0.752$ MPa, $C_{01} = 0.005$ MPa,

Fig. 7 SEM images of small cracks of CBH and CBL

$C_{20} = 0.230 \text{ MPa}$ が得られた。

図 8 に気泡寸法 a_0 で規格化した CBH の引裂きエネルギー T/a_0 と内圧 Π の関係を示す。弾性率 E 、ポアソン比 ν の線形弾性体の場合には、 T は次式⁽²⁸⁾のように表される。

$$T = \frac{4(1-\nu^2)\Pi^2 \cdot a_0}{\pi E} \quad (8)$$

ここで、 Π ：内圧、 a_0 ：気泡寸法である。参考として、図 8 中には式(8)を用いて計算した結果も示している。計算では、 $E = 6(C_{10} + C_{01})$ 、 $\nu = 0.5$ とした。図 8 から、内圧が低いときには、線形弾性体と超弾性体の T/a_0 は一致するが、内圧が高くなると、超弾性体の T/a_0 は線形弾性体に対して、著しく大きくなる。CBL でも同様な結果が得られた。本研究では、気泡の引裂きエネルギー T が時間依存型のき裂である静き裂の下限界引裂きエネルギー $T_{s,th}$ 以上になったとき、すなわち $T \geq T_{s,th}$ となったとき、気泡からき裂が発生すると仮定して、き裂発生限界内圧 Π_F を計算した。

4・2 静き裂進展試験

図 9 に CBH と CBL の静き裂進展試験により得られた引裂きエネルギー T とき裂長さ a の関係を示す。図中には、非破断の試験片の最大の引裂きエネルギーと破断した試験片の最小の引裂きエネルギーの平均を $T_{s,th}$ と定義し、破線で示している。図 9 から、 $T_{s,th}$ がほぼ一定である $a \leq 1 \text{ mm}$ の値を比較すると、CBH の $T_{s,th}$ は NFT に対して 20 倍程度、SCT に対して 4 倍程度高いのに対して、CBL の $T_{s,th}$ は SCT とほぼ一致していた。また、NFT や SCT と同様に、CBH と CBL の $T_{s,th}$ にはき裂長さ依存性が認められ、 $a \leq 1 \text{ mm}$ ではき裂が短くなるにつれて $T_{s,th}$ が低下していた。

図 10 に静き裂進展試験により得られた公称ひずみ ϵ_n とき裂長さ a の関係を示す。非破断の試験片の最大の公称ひずみと破断した試験片の最小の公称ひずみの平均を下限界での破断ひずみ (ϵ_{nF}) として破線で示している。図中には、切欠きを導入していない平滑試験片に一定ひずみを与えて破断させた場合の結果も示している。 ϵ_{nF} はき裂が短くなるほど大きくなり、CBH では $a = 0.046 \text{ mm}$ 、CBL では $a = 0.044 \text{ mm}$ で平滑試験片の ϵ_{nF} に一致した。平滑試験片の ϵ_{nF} と一致するき裂長さ（等価き裂長さ） a_{eq} は、CBH と CBL とともに NFT や SCT も若干大きい、数 $10 \mu\text{m}$ のオーダーであった。図 9 の $T_{s,th}$ を a_{eq} まで外挿することによって、CBH と CBL の切欠きを導入していない平滑材に対する下限引裂きエネルギーを推定（CBH： $T_{s,th} = 950 \text{ N/m}$ 、CBL： 240 N/m ）し、この値を限界内圧 Π_F の評価に用いた。

4・3 き裂発生限界の評価

図 11 にき裂発生限界内圧 Π_F と気泡寸法 a_0 の関係を示す。限界内圧 Π_F は寸法効果のため、気泡寸法 a_0 が小さくなるほど低くなる。図 7 を参照して、気泡寸法を $2a_0 = 20 \mu\text{m}$ とすると、CBH に対して $\Pi_F = 8.993 \text{ MPa}$ 、CBL に対して $\Pi_F = 5.633 \text{ MPa}$ が得られた。推定された CBH と CBL の限界内圧 Π_F は、いずれも限界曝露圧力 $p_F = 4 \sim 5$

Fig. 8 Relationship between normalized tearing energy and internal pressure of CBH

Fig. 9 Relationship between tearing energy and crack length at static crack growth tests

Fig. 10 Relationship between nominal strain and crack length at static crack growth tests.

Fig. 11 Relationship between critical internal pressure and bubble size of CBH and CBL

MPa よりも高い値を示した。前報^{(12)・(14)}の未充てん EPDM (NFT, NF) およびシリカ充てん EPDM (SCT) では、表 1 に示したように Π_F は p_F の範囲内であり、内圧 Π と曝露圧力 p が等しいと仮定できる場合、実験結果を良く再現できている。一方、カーボンブラック充てん EPDM では $\Pi_F > p_F$ であり、 $\Pi = p$ を仮定すると本手法では実験結果を再現できない。CBH や CBL ではカーボンブラックの水素吸着によりカーボンブラックーゴムマトリックス界面のバウンダリー相に高濃度の水素が溶解しているため、図 4 で示したように水素ガス溶解度係数 S が NF や SCT に対して高い。カーボンブラック充てん EPDM では、この界面に存在するバウンダリー相に溶解した水素によって、ゴムマトリックス中に形成された気泡の内圧 Π が増加し $\Pi > p$ となったため、計算により求められた限界内圧 Π_F が実験により得られた限界曝露圧力 p_F よりも高かった ($\Pi_F > p_F$) と推察される。カーボンブラックの水素吸着が CBH や CBL の $T_{s,th}$ を低下させる可能性も考えられるが、水素を含んだ状態でも膨潤による体積増加が認められない限り、未充てんゴムとカーボンブラック充てんゴムの引張特性は未曝露材に対して変化しないことを確認している⁽²⁹⁾。圧力 10 MPa 以下では減圧後の体積増加は数%程度であり、本研究で対象としている限界曝露圧力 4~5 MPa での $T_{s,th}$ は、未曝露材とほぼ同じであると考えられる。

4・4 内圧に及ぼすカーボンブラックの影響

本研究で使用した未充てん EPDM やシリカ充てん EPDM では、ゴムマトリックス内の水素濃度はミクロレベルにおいて均一であるのに対して、カーボンブラック充てん EPDM では均一でなく、高濃度の水素がカーボンブラックーゴムマトリックス界面に溶解していると考えられる。CBH と CBL の未充てん EPDM に対する水素ガス溶解度係数の増加は、この局所的に溶解した水素によるものと推察される。つまり、界面以外のゴムマトリックスの水素ガス溶解度係数は未充てんゴム (S_{NF}) と同じで、界面に高濃度の水素が局所的に溶解しているため、CBH や CBL の水素ガス溶解度係数 S_{CB} は $S_{CB} > S_{NF}$ になっていると考えられる。このため、Henry の法則 ($c_0 = Sp$) を

用いて求められるカーボンブラック充てん EPDM の平衡水素濃度 $c_{0,CB}$ は、ゴムマトリックス内での不均一な水素濃度を平均した値である。ゴムマトリックス内の水素濃度が均一な未充てん EPDM の場合、本研究で使用する円柱試験片 ($\phi 29.0 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$) のき裂発生段階における気泡周辺での水素濃度 c_{NF} は平衡水素濃度 $c_{0,NF}$ とほぼ等しく ($c_{NF} \approx c_{0,NF}$)、内圧 Π と曝露圧力 p の関係を次式のように表すことができる^{(12)–(15)}。

$$\Pi = \frac{c_{NF}}{S_{NF}} \approx \frac{c_{0,NF}}{S_{NF}} = p \quad (9)$$

シリカ充てん EPDM では、図 4 の結果から $S_{SC} \approx S_{NF}$ (S_{SC} : シリカ充てん EPDM の水素ガス溶解度係数) なので、シリカによる水素吸着はほとんどないと判断でき、未充てん EPDM と同様に $\Pi \approx p$ が得られる。一方、カーボンブラック充てん EPDM では、ゴムマトリックス内の水素濃度が均一でないため、 $\Pi \approx p$ にならないと考えられる。この場合、界面を除くゴムマトリックス内での水素ガス溶解度係数は S_{NF} であり、当該部に形成された気泡周辺の水素濃度 c_{CB} と内圧 Π は、水素ガス溶解度係数 S_{NF} によって結び付けられる ($c_{CB} = S_{NF}\Pi$)。形成された気泡周辺の水素濃度 c_{CB} は、界面に溶解した高濃度の水素の影響のため、水素脱離過程において $c_{CB} > c_{0,NF}$ となり、結果として CBH や CBL では式(10)のように気泡に作用する内圧が曝露圧力よりも高くなっていたと考えられる。

$$\Pi = \frac{c_{CB}}{S_{NF}} > \frac{c_{0,NF}}{S_{NF}} = p \quad (10)$$

図 4 から、CBH の水素ガス溶解度係数は CBL よりも高く、CBH の方が CBL よりも多量の水素が界面に溶解している。よって、式(10)で示した気泡周辺の水素濃度 c_{CB} については CBH の方が CBL よりも高く、CBH の気泡には CBL よりも高い内圧 Π が作用していたと考えられる。このため、CBH の Π_F は CBL よりも 1.6 倍高かったが、限界曝露圧力 p_F は同じであったと推察される。このように、カーボンブラック充てん EPDM では、カーボンブラックの水素吸着のため、水素濃度が未充てん EPDM に対して増加する。この増加した水素が減圧後、形成される気泡の内圧を高め、き裂発生を助長していると考えられる。このような理由で、カーボンブラックの水素吸着による水素濃度の増加がき裂発生の駆動力となり、き裂発生限界やき裂損傷^{(19), (20), (25)}は、ゴム材料の強度特性に関連するパラメータである Π_F だけでなく、平衡水素濃度 c_0 に依存していたと考えられる。

5. 結 語

本研究では、一次粒子径の異なる 2 種類のカーボンブラック (HAF : 28 nm, SRF : 66 nm) を用いたカーボンブラック充てん過氧化物架橋 EPDM (CBH, CBL) から作製した円柱試験片を高圧水素ガス中で曝露し、き裂発生の限界曝露圧力 p_F について調査した。さらに、有限要素法によって気泡の引裂きエネルギーを計算するとともに、静き裂進展により得られた静き裂の下限界引裂きエネルギーから、き裂発生時の内圧 Π_F について評価した。そして、カーボンブラックの限界曝露圧力 p_F に及ぼすカーボンブラックの水素吸着の影響について検討した。得られた結論は以下のとおりである。

(1) CBH と CBL の水素ガス溶解度係数は、未充てん EPDM (NFT) に対して、それぞれ 5 倍、3 倍高く、カーボンブラックによる水素吸着の影響が示唆された。NFT に対する水素ガス溶解度係数の増加は、一次粒子径の小さいカーボンブラックを添加した CBH の方が CBL よりも大きかった。

(2) CBH は CBL よりも引張特性に優れるものの、CBH と CBL のき裂発生の限界曝露圧力 p_F は 4~5 MPa であり、同じ値を示した。

(3) CBH や CBL のき裂起点には何も認められず、NFT やシリカ充てん EPDM (SCT) のようにミクロンオーダーの欠陥やフィラー凝集体などが起点となるケースはなかった。CBH と CBL の断面で観察された最小き裂寸法は、20 μm 程度であった。

(4) 減圧後、過飽和の水素分子に関連して形成された気泡を起点としてき裂が発生したと仮定し、破壊力学の観点からき裂発生の限界内圧 Π_F を推定した。気泡寸法を SEM で観察された最小き裂寸法である 20 μm として限

界内圧 Π_F を計算した結果、 Π_F は 8.993 MPa (CBH), 5.633 MPa (CBL) となり、いずれも実験により得られた限界曝露圧力 p_F よりも高い値を示した。一方、カーボンブラックによる水素吸着が生じない NFT や SCT では $\Pi_F \approx p_F$ であった。CBH や CBL では、カーボンブラックの水素吸着による水素濃度増加のため、気泡の内圧 Π が増加して $\Pi > p$ となり、その結果、 $\Pi_F > p_F$ になったと推察される。

(5) CBH の Π_F は CBL よりも 1.6 倍高かったが、限界曝露圧力 p_F は同じであった。これは、CBH の水素溶解度が CBL よりも高く、同じ曝露圧力の場合、CBH の気泡に作用する内圧 Π が CBL よりも高かったためと推察される。このように、カーボンブラックの水素吸着による水素濃度の増大は、気泡に作用する内圧を増加させ、限界曝露圧力 p_F を低下させる駆動力になっていたと考えられる。

謝 辞

本研究成果の一部は、NEDO 技術開発機構の水素材料先端科学基礎研究事業（平成 18 年度～24 年度）の一環として行ったものである。また、ゴム材料を提供して頂いた NOK (株) 古賀敦氏に感謝致します。

文 献

- (1) Briscoe, B.J., Savvas, T., and Kelly, C.T., “Explosive decompression failure of rubber: A review of the origins of pneumatic stress induced rupture in elastomer”, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 67, No. 3 (1994), pp. 384–416.
- (2) Stewart, C.W., “Nucleation and Growth of Bubbles in Elastomer”, *Journal of Polymer Science, Part A-2*, Vol. 8, No. 6 (1970), pp. 937–955.
- (3) Ender, D.H., “Elastomeric seals”, *Chemtech*, Vol.16, No. 1 (1986), pp. 52–57.
- (4) Stevenson, A., and Morgan, G., “Fracture of elastomers by gas decompression”, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol.68, No. 2 (1995), pp. 197–211.
- (5) Gent, A.N., and Tompkins, D.A., “Nucleation and growth of gas bubbles in elastomers”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, No. 6 (1969), pp. 2520–2525.
- (6) Zakaria, S., and Briscoe, B.J., “Why rubber explodes”, *Chemtech*, Vol.20, No. 8 (1990), pp. 492–495.
- (7) Briscoe, B.J., and Liatisis, D., “Internal crack symmetry phenomena during gas-induced rupture of elastomers”, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 65, No. 3 (1992), 350–373.
- (8) Embury, P., “High-pressure gas testing of elastomer seals and a practical approach to designing for explosive decompression service”, *Sealing Technology*, Vol. 2004, No. 6 (2004), pp. 6–11.
- (9) Diani J., “Irreversible growth of a spherical cavity in rubber-like material: A fracture mechanics description”, *International Journal of Fracture*, Vol. 112, No. 2 (2001), pp. 151–161.
- (10) Fond C., “Cavitation Criterion for Rubber Materials: A Review of Void-Growth Models”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. (2001), No. 22, pp. 2081–2096.
- (11) 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*, Vol. 83, No. 6 (2010), pp. 159–166.
- (12) 山辺純一郎, 西村伸, “高圧水素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*, Vol. 75, No. 753 (2009), pp. 633–643.
- (13) 山辺純一郎, 西村伸, “高圧水素ガス中で曝露したシリカ充填エチレンプロピレンゴムのき裂発生限界”, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol. 75, No. 760 (2009), pp. 1726–1737.
- (14) 山辺純一郎, 西村伸, “水素曝露した未充填およびシリカ充填エチレンプロピレンゴム EPDM のき裂発生限界の破壊力学的検討”, 第 14 回破壊力学シンポジウム講演論文集 (2009), pp. 30–34.
- (15) 山辺純一郎, 松本隆志, 西村伸, “高圧水素ガスシール用エチレンプロピレンゴムの内部き裂発生・進展挙動とき裂損傷に及ぼす試験片形状の影響”, *材料*, Vol. 59, No. 12 (2010), pp. 956–963.
- (16) Yamabe J., Nishimura S., “Nanoscale Fracture Analysis by Atomic Force Microscopy of EPDM rubber due to High-Pressure Hydrogen Decompression”, *Journal of Materials Science*, in press.

- (17) Lake, G.J., and Lindley, P.B., “Cut Growth and Fatigue of Rubbers. II. Experiments on a Noncrystallizing Rubber”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 8, No. 2 (1964), pp. 707–721.
- (18) Lake, G.J., and Thomas, A.G., “The strength of highly elastic materials”, *Proceedings of the Royal Society, Ser. A*, Vol. 300, No. 1460 (1967), pp. 108–119.
- (19) 山辺純一郎, 中尾匡利, 藤原広匡, 西村伸, “10 MPa 水素ガス中で曝露したエチレンプロピレンゴムの水素侵入特性とブリスタ破壊に及ぼす充てん剤の影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 74, No. 743 (2008), pp. 971–981.
- (20) Yamabe, J., and Nishimura, S., “Influence of Fillers on Hydrogen Penetration Properties and Blister Fracture of Rubber Composites for O-Ring Exposed to High-Pressure Hydrogen Gas”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 4 (2009), pp. 1977–1989.
- (21) 東海ゴム, “物理化学特性—カーボンブラック—”, http://www.tokaicarbon.co.jp/products/carbon_b/seast/index.html (参照日 2010 年 10 月 8 日).
- (22) Van Amerongen, G.J., “Diffusion in elastomers”, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 37, No. 5 (1964), pp. 1067–1103.
- (23) 日本規格協会, JIS ハンドブック ゴム I (2006), pp. 510–521.
- (24) Motoyama, M., and Hashizume, G., “Study of Grinding Reaction of the System of Fine Particle Silica and Basic Zinc Carbonate by X-Ray Silicon K-Emission Band Spectra”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 45, No. 1 (1972), pp. 38–42.
- (25) 山辺純一郎, 西村伸, “高圧水素ガス中で曝露したフィラー充填エチレンプロピレンゴムのブリスタ損傷と水素透過特性に及ぼすカーボンブラック粒径の影響”, 第 1 回日本複合材料合同会議 (2009), pp. 555–558.
- (26) 白鳥正樹, 三好俊郎, 松下久雄, 数値破壊力学 (1980), p. 62–63, 実教出版株式会社.
- (27) Treloar, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd edition (2005), p. 230–232, Clarendon press, Oxford.
- (28) Sneddon, I.N., “The Distribution of Stress in the Neighborhood of a Crack in an Elastic Solid”, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Ser. A*, Vol. 187, No. 1009 (1946), pp. 1934–1990.
- (29) 山辺純一郎, 中尾匡利, 藤原広匡, 西村伸, “シール用ゴム材料のガス吸収による体積増加と引張特性に及ぼす高圧水素ガス曝露の影響”, 材料, Vol. 60, No. 1 (2011), pp. 63–69.
-