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*

山辺 純一郎^{*1}, 中 尾 匡 利^{*2}
藤 原 広 匡^{*3}, 西 村 伸^{*4}

Influence of Fillers on Hydrogen Penetration Properties and Blister Fracture of EPDM Composites Exposed to 10 MPa Hydrogen Gas

Junichiro YAMABE^{*5}, Masatoshi NAKAO,
Hirotada FUJIWARA and Shin NISHIMURA

^{*5} Department of Mechanical Science Engineering, Kyushu University, AIST and HYDROGENIUS,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

EPDM composites with carbon black (CB 50, CB 25), with silica (SC 60), and without fillers (NF) were exposed to 0.6 to 10 MPa hydrogen gases at 30°C, and the influence of fillers on hydrogen content and blister fracture of EPDM composites was investigated. The hydrogen contents of CB 50, CB 25, SC 60, and NF were proportional to hydrogen pressures up to 10 MPa. It is confirmed that the behavior of their hydrogen contents follows Henry's law. The addition of the carbon black raised the hydrogen content of EPDM composites, while the addition of the silica did not raise that of EPDM composites. With respect to diffusivity, the carbon black lowered the diffusivity of EPDM composites, while the silica hardly influences that of EPDM composites. According to the observation of blister damages of CB 50, CB 25, SC 60, and NF, the blister damage of SC 60 is the slightest. It is considered to be due to lower hydrogen content and relatively better tensile properties compared with the others.

Key Words: Rubber, Elastomer, Hydrogen, Blister, Crack, Fracture, Solubility, Diffusivity, O-ring

1. 緒 言

近年, 地球温暖化や化石燃料の枯渇が, 人類にとって深刻な問題になってきている。水素エネルギーを利用した燃料電池システムは, 地球温暖化や化石燃料の枯渇の問題を解決するための有力な手段であり, 同システムの実用化に向けた研究開発が盛んに行われている。水素エネルギー・燃料システムでは, 使用する機器が水素にさらされる。鉄鋼材料では古くから水素脆化と呼ばれる現象があるように, 使用する材料によっては, 水素環境中で強度特性が著しく低下する可能性がある。この観点から, 高压水素ガスを貯蔵する蓄圧器用の SCM 435 鋼や耐水素材料として各種部品に適用されているオーステナイト系ステンレスといった金属材料では, 引張特性や疲労特性に及ぼす水素の影響について, 詳細な評価がなされている^{(1)~(4)}。

一方, プラスチックやゴムといった有機材料に関しては, 水素ガスの透過係数や拡散係数に関するデータは若干あるものの⁽⁵⁾, 強度特性に関する報告例はない。水素機器には金属材料のみならず, 高压ガスをシールするための O リング用ゴム材料など有機材料も必要となる。これらの有機材料についても, 金属材料と同様に強度特性に及ぼす水素の影響について明らかにしておく必要がある。

特に, 高压水素ガスをシールするための O リングに使用するゴム材料では, 高压水素ガスを急激に減圧したときに生じる内部破壊(本研究ではブリスタ破壊と呼ぶ)⁽⁶⁾が懸念される。この現象は, ゴム材料を激しく損傷させることから, XDF(Explosive Decompression Failure)と呼ばれることもある。これまで, 高压(最大 70 MPa 程度)の炭酸ガス, 窒素ガス, アルゴンガスなどではブリスタ破壊の報告例があるが⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, 高压水素ガスでの報告例はない。

図 1 に, 高压ガス中で曝露した円柱試験片に発生したブリスタの模式図を示す。ブリスタとは表面付近の膨れを指すことが多いが, 本研究では高压ガスを減圧したとき, ゴム材料内部に発生する気泡(Bubble)やき裂(Crack)と定義する。

Gent ら⁽⁸⁾は, 減圧によってゴム材料中に発生する

* 原稿受付 2008 年 4 月 4 日。

^{*1} 正員, 九州大学大学院工学研究院水素利用技術研究センター, AIST, HYDROGENIUS(☎ 819-0395 福岡市西区元岡 744)。

^{*2} 九州大学工学部。

^{*3} 産業技術総合研究所(AIST), HYDROGENIUS。

^{*4} 九州大学大学院工学研究院水素利用技術研究センター, AIST, HYDROGENIUS。

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

気泡の起点として、ゴム材料中に存在する小さい欠陥を仮定している。そして、減圧前後での差圧 ΔP が $5E/6$ 以上 (E : 弾性率) になると、気泡が顕微鏡によって観察可能な大きさになるまで成長すると報告している。一方、Stevenson ら⁽⁹⁾ は実際に観察できる多くのものは気泡ではなく円盤状のき裂であり、気泡から発生したき裂が観察可能な大きさになるまで成長すると述べている。また、彼らは気泡の起点は必ずしも欠陥ではないと指摘している。このように、プリスタ発生・進展のメカニズムについて統一的な見解が得られておらず、不明な点が多い。

本研究では、高压水素ガス中で曝露した O リング用ゴム材料の水素侵入特性と強度特性の中で特に重要と考えられるプリスタ破壊に及ぼす充てん剤の影響を明らかにすることを目的とする。このため、充てん剤の種類および添加量を変化させたエチレンプロピレンゴム (EPDM) から作製した厚さ 2 mm の円柱試験片を圧力 0.6~10 MPa の水素ガス中で曝露し、水素量に及ぼす充てん剤の影響を調べた。さらに、厚さ 12.5 mm の円柱試験片を圧力 10 MPa の水素ガス中で曝露後、形状・体積変化の測定および断面でのき裂発生状況の観察を行った。そして、プリスタ発生状況に及ぼす充てん剤の影響について調べるとともに、ゴム材料の水素侵入特性、引張特性 (弾性率、破断応力) およ

びプリスタ発生状況の関連について検討した。

2. 供試材、試験片および実験方法

2・1 供試材 表 1 に供試材の化学成分、密度および機械的性質を示す。充てん剤として、カーボンブラック (平均粒径 0.3 μm , 比表面積 65 m^2/g) とシリカ (平均粒径 12 μm , 比表面積 154 m^2/g) を使用した。供試材は 4 種類であり、原料ゴムとカーボンブラックを 100:50, 100:25 の重量比で配合したもの (CB50, C25), 原料ゴムとシリカを 100:60 の重量比で配合したもの (SC60) および充てん剤を配合していないもの (NF) である。CB50 と SC60 では、原料ゴムに対する充てん剤の体積分率がほぼ同じである。

供試材の中で、最も公称破断応力 σ_n の高いものが CB50、最も破断伸張比 λ_F の大きいものが CB25 である。

2・2 試験片および実験方法

2・2・1 水素量測定 図 2(a) に水素量測定用の試験片を示す。直径 13 mm, 厚さ 2 mm の円柱試験片を使用し、試験片を圧力 0.6~10 MPa, 温度 30°C の水素ガス中で曝露後、TDA にて水素量を測定した。水素曝露時間については後述する。ゴム材料中での水素拡散は金属材料よりも速い⁽⁶⁾ と考えられ、水素量の測定を開始するまでに多くの水素が脱離してしまう可能性がある。金属材料のように試験片を液体窒素や冷蔵庫に保管して水素の拡散を遅らせる方法も考えられるが、ゴム材料中に水素分子として侵入している場合には、液体窒素温度程度の低温にしても水素の拡散を抑制することはできないと考えられる。このため、TDA の温度を 30°C に保持し、曝露後、試験片から放出される水素量の時間変化を測定した。そして、水素放出が拡散律速過程に従うことおよび試験片の形状が変化しないことを仮定して、得られた残存水素量 $C_{H,R}(t)$ を飽和水素量 C_{H0} と拡散係数 D を未知定数とした式 (1) で最小二乗近似した⁽¹³⁾。すなわち、飽和水素量 C_{H0} を残存水素量 $C_{H,R}(t)$ から外挿した。ここで、式 (1) は図 2(a) の試験片に対する三次元の非定常拡散方程式の解である。

Table 1 Chemical composition (part by wt.), density and mechanical properties

Items	CB50	CB25	SC60	NF
EPDM	100	100	100	100
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5
Carbon black	50	25	—	—
SiO ₂	—	—	60	—
Hardness	A 79	A 68	A 91	A 54
Density (g/cm^3)	1.093	1.016	1.136	0.928
Elastic modulus, E (MPa)	7.9	4.3	9.3	2.1
Nominal fracture strength, σ_n (MPa)	19	11	13	1.3
Stretch at fracture, λ_F	3.6	3.9	3.6	2.3

Fig. 1 Schematic representation of blister initiation exposed to a high pressure gas

Fig. 2 Shape and dimensions of specimens, in mm

$$C_{H,R}(t) = \frac{32}{\pi^2} \cdot C_{H0} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2n+1)^2 \pi^2 D t / l^2]}{(2n+1)^2} \right\} \times \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-D \beta_n^2 t / \rho^2]}{\beta_n^2} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $C_{H,R}(t)$ ：曝露後の時刻 t における残存水素量 [wt.ppm]、 C_{H0} ：飽和水素量 [wt.ppm]、 D ：拡散係数 [m^2/s]、 β_n ：第零次ベッセル関数の根、 l ：試験片の厚さ [m]、 ρ ：試験片の直径 [m] である。本研究では、曝露後、10～15 分程度の時間が経過してから、残存水素量の測定を開始した。

図 3 に式 (1) を用いて実験データをフィッティングした例を示す。圧力 10 MPa、温度 30°C の水素ガス中で曝露した NF のデータである。

2・2・2 プリスタ試験 図 2(b) にプリスタ試験に使用した試験片を示す。プリスタ試験では、水素量測定に用いた試験片よりも大きい直径 29 mm、厚さ 12.5 mm の円柱試験片を使用した。試験片を圧力 10 MPa、温度 30°C の水素ガス中で 65 時間曝露し、曝露後の試験片の形状変化を光学顕微鏡で観察した。減圧速度は 1 MPa/s 程度である。形状変化の観察と並行して、試験片の体積変化を比重計 (Sartorius 製分析天秤 LA 230 S、比重測定キット YDK 01) で測定した。体積変化 ΔV は、アルキメデスの原理を利用して求めた。曝露後の時間経過に伴い試験片の体積が曝露前の体積に戻った後、図 4 のように試験片をカッターで切断し、断面のプリスタ発生状況を光学顕微鏡および SEM を用いて観察した。

Fig. 3 Example of hydrogen release profile and prediction of hydrogen content at saturation

Fig. 4 Observation method of blister

3. 実験結果および考察

3・1 水素量測定

3・1・1 水素曝露時間 各供試材に侵入した水素量を測定する前に、水素量が飽和するための曝露時間を明らかにしておく必要がある。このため、各供試材を 1～24 時間の任意の時間で曝露したときの水素量を測定した。水素量が飽和していないときには、試験片に侵入した水素量を式 (1) で予測することはできない。このため、曝露後 15 分が経過してから測定した残存水素量 $C_{H,R}$ を比較した。

図 5 に圧力 10 MPa、温度 30°C および圧力 0.6 MPa、温度 30°C の水素ガス中で曝露した CB 50 と SC 60 の $C_{H,R}$ と曝露時間の関係を示す。一般的に、充てん剤を添加するとゴム材料の拡散係数 D は小さくなるので⁽¹⁴⁾、充てん剤の添加量の多い CB 50 と SC 60 について曝露時間の検討を行った。図 5(a) から、圧力 10 MPa の水素曝露の場合、SC 60 では 2 時間以上、CB 50 では 3 時間以上の水素曝露で水素量がほぼ一定になった。圧力 0.6 MPa の場合には、SC 60 では 1 時間以上、CB 50 では 3 時間以上の水素曝露によって試験片の水素量がほぼ一定になった。この結果から、SC 60 と充てん剤を添加していない NF では 2～24 時間、CB 50 と CB 50 と同様にカーボンブラックを添加している CB 25 では 3～24 時間の範囲で水素曝露を行った。

3・1・2 水素放出プロファイル 図 6 に圧力 10 MPa の水素ガス中で曝露した CB 50 と SC 60 の温度 30°C における水素放出プロファイルを示す。前述した図 3 の NF と同様に、実験データを式 (1) で近似している。シリカを添加した SC 60 では、図 3 の NF と同様に残存水素量 $C_{H,R}(t)$ を式 (1) で精度良くフィッテ

(a) 10 MPa hydrogen gas (b) 0.6 MPa hydrogen gas

Fig. 5 Relationship between remaining hydrogen content and exposure time of CB 50 and SC 60 exposed to 10 MPa and 0.6 MPa hydrogen gases at 30°C

イングできている。一方、カーボンブラックを添加した CB 50 では、曝露後 50 分以降の水素量が過小に見積もられた。同様な傾向は、CB 25 でも認められた。この結果から、カーボンブラックに水素がトラップされている可能性が示唆される。

図 6(a) から、CB 50 の $C_{H,R}(t)$ は式 (1) から逸脱後も時間の経過とともにゆっくり減少しており、温度 30°C の室温放置で放出される水素、すなわち拡散性水素と考えられる。本研究では、カーボンブラックを含む供試材の水素が、ポリマに溶解した水素とカーボンブラックにトラップされた水素の二つの拡散律速過程の重量により放出されていると仮定し、便宜的に式 (2) を用いて図 6(a) の実験データを近似した。

$$C_{H,R}(t) = C_{H,R}^{\text{Polymer}}(t) + C_{H,R}^{\text{Filler}}(t) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $C_{H,R}^{\text{Polymer}}(t)$ ：ポリマ中に溶解した水素の残存水素量 [wt. ppm]、 $C_{H,R}^{\text{Filler}}(t)$ ：カーボンブラックにトラップされた水素の残存水素量 [wt. ppm] である。 $C_{H,R}^{\text{Polymer}}(t)$ と $C_{H,R}^{\text{Filler}}(t)$ については、次式で表される。

$$C_{H,R}^i(t) = \frac{32}{\pi^2} \cdot C_{H0}^i \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2n+1)^2 \pi^2 D^i t / l^2]}{(2n+1)^2} \right\}$$

Fig. 6 Hydrogen release profiles of CB 50 and SC 60 exposed to 10 MPa hydrogen gas at 30°C for 24 h

Fig. 7 Hydrogen release profile and prediction of hydrogen content at saturation of CB 50

$$\times \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-D^i \beta_n^2 t / \rho^2]}{\beta_n^2} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$i = \text{Polymer, Filler}$

ここで、 C_{H0}^{Polymer} ：ポリマ中に溶解した水素の水素量 [wt. ppm]、 C_{H0}^{Filler} ：カーボンブラックにトラップされた水素の水素量 [wt. ppm]、 D^{Polymer} ：ポリマ中に溶解した水素の拡散係数 [m²/s]、 D^{Filler} ：カーボンブラックにトラップされた水素の拡散係数 [m²/s] である。

図 7 に図 6 で示した CB 50 の残存水素量 $C_{H,R}(t)$ を式 (2) で近似した結果を示す。式 (2) によって CB 50 の残存水素量 $C_{H,R}(t)$ を精度良くフィッティングできている。このため、本研究では式 (2) によって CB 50 と CB 25 の飽和水素量を外挿した。

3・1・3 飽和水素量と曝露圧力の関係

図 8 に 3・1・2 項の方法で求めた各供試材の飽和水素量と曝露圧力の関係を示す。本研究で実施した圧力 10 MPa 以下の水素ガスでは、各供試材の飽和水素量はほぼ曝露圧力に比例している。すなわち、飽和水素量は Henry の法則に従っている。よって、金属材料と異なり、水素ガスはゴム中に水素分子の状態で侵入している。

飽和水素量に及ぼす充てん剤の影響に着目すると、カーボンブラックを添加した CB 50 と CB 25 の飽和水素量が、NF や SC 60 に比べて多い。さらに、CB 50 と CB 25 の比較から、カーボンブラックの添加量が増加するほど、飽和水素量が多くなっている。カーボンブラックを添加した CB 50 や CB 25 の飽和水素量が Henry の法則に従うこと、および図 7 のようにカーボンブラックにトラップされていると考えられる水素の放出プロファイルが拡散律速過程で整理できることから判断すると、本研究の曝露条件では、水素はカーボンブラックに物理吸着⁽¹⁵⁾していると考えられる。シリカを添加した SC 60 については、カーボン

Fig. 8 Relationship between hydrogen content and hydrogen pressure

ブラックを添加したCB 50やCB 25とは対照的に、充てん剤を添加していないNFよりも飽和水素量が少なくなっている。この理由の一つとして、シリカがカーボンブラックと異なり水素をトラップしないことが考えられる。

カーボンブラックやシリカに水素分子がトラップされるかどうかを確認するため、原料ゴムに添加する前のカーボンブラックとシリカの粉体を圧力10 MPa、温度30°Cの水素ガス中で65時間曝露して、充てん剤から放出される水素量を測定した。

図9にTDAで測定したカーボンブラックとシリカの昇温脱離プロファイルを示す。TDAの昇温速度は100°C/hである。図10から、カーボンブラックでは140 wt.ppmの水素が放出されたのに対して、シリカでは2 wt.ppmであった。

以上の結果から、充てん剤による水素トラップがCB 50やCB 25の飽和水素量増加の一つの要因として考えられる。しかし、CB 50やCB 25の飽和水素量がNFと比べて多い理由を充てん剤による水素トラップだけでは説明できない。

表2にCB 50とCB 25の $C_{H_0}^{Polymer}$ と $C_{H_0}^{Filler}$ を示す。充てん剤による水素トラップによってCB 50とCB 25の飽和水素量がNFに対して増加しているのであれば、CB 50とCB 25のポリマ中での水素量 $C_{H_0}^{Polymer}$ はNFの飽和水素量 C_{H_0} に一致すると考えら

Table 2 Hydrogen content of CB 50 and CB 25 [wt. ppm]

Pressure (MPa)	CB50		CB25		NF
	$C_{H_0}^{Polymer}$	$C_{H_0}^{Filler}$	$C_{H_0}^{Polymer}$	$C_{H_0}^{Filler}$	
0.6	56	21	53	5	35*
5	400	50	329	19	214
10	731	109	622	46	435*

* Mean value of two specimens.

Fig. 9 Thermal desorption profiles of carbon black and silica by TDA

れる。しかし、実際にはカーボンブラックの添加によって $C_{H_0}^{Filler}$ だけでなく $C_{H_0}^{Polymer}$ も増加している。すなわち、カーボンブラックの添加によって、ポリマ中での水素量も増加している。CB 50とCB 25では、充てん剤による水素トラップに加えてポリマ中での水素量が増加し、その結果、NFやSC 60と比べて飽和水素量が多くなったと考えられる。Barrierら⁽¹⁷⁾は、充てん剤を添加したゴム材料に侵入するガス量について、ポリマ中のガス侵入量と充てん剤のガス吸着量の単純な複合則では説明できないと報告している。本研究でも同様な結果が得られており、ポリマ中での水素量増加の理由については、試験片中の水素分布を調べるなど、さらなる調査が必要である。

3・1・4 拡散係数と曝露圧力の関係 図10に温度30°Cでの拡散係数 D と曝露圧力 P の関係を示す。CB 50とCB 25では $D^{Polymer}$ と D^{Filler} を示している。充てん剤を添加していないNFと充てん剤に水素がトラップされていないと考えられるSC 60では $D = D^{Polymer}$ である。各供試材の $D^{Polymer}$ を比較すると、充てん剤を添加していないNFの $D(=D^{Polymer})$ が最も大きく、充てん剤の添加によって供試材の拡散係数は低下している。同じ体積率の充てん剤を添加したSC 60とCB 50では、シリカを添加したSC 60の $D^{Polymer}$ のほうがCB 50よりも大きく、同じ体積率でも充てん剤の種類によって供試材の拡散係数は異なっている。充てん剤の添加量に着目すると、CB 50とCB 25の $D^{Polymer}$ の比較から、充てん剤の添加量の少ないCB 25の拡散係数のほうがCB 50よりも小さい。拡散係数の圧力依存性に関しては、本研究で実施した圧力10 MPa以下の水素ガスでは供試材の種類によらずほとんど認められない。

D^{Filler} については、 $D^{Polymer}$ よりも値が1オーダー程

Fig. 10 Relationship between diffusivity and hydrogen pressure

度小さい。このため、CB 50 や CB 25 では NF や SC 60 と比べて、試験片に侵入した水素がすべて放出されるまで多くの時間を必要とする。

3・2 プリスタ試験

3・2・1 試験片の形状・体積変化 図 11 に圧力 10 MPa、温度 30°C の水素ガス中で 65 時間曝露した試験片の曝露後の体積変化を示す。

水素曝露直後の試験片の体積は 1~10% 程度増加している。この体積の増加はゴム材料の膨潤によるものである。水素曝露直後での試験片の体積増加率は、ゴム材料の弾性率が低いほど大きく、飽和水素量には依存していない。NF 以外の供試材では、曝露後の時間の経過とともに、体積が小さくなっていく。これは、時間の経過に伴い試験片に残存する水素量が減少するためである。NF については、曝露後 4、5 時間が経過したとき、いったん体積が著しく増加した。

図 12 に図 11 に示した NF の曝露後 2 時間、5 時間および 24 時間が経過したときの試験片の形状変化を

Fig. 11 Change in volume of specimens exposed to 10 MPa hydrogen gas at 30°C for 65 h

Fig. 12 Change in shape of NF exposed to 10 MPa hydrogen gas at 30°C for 65 h

示す。曝露後 2 時間では、試験片全体が膨張(膨潤)しているが、外観上、試験片にき裂などは認められない。しかし、曝露後 5 時間では、試験片に局所的な膨れが認められた。図 11 で示した NF の著しい体積の増加は、試験片の局所的な膨れによるものといえる。この局所的な膨れは、試験片内部で発生したプリスタに水素ガスによる内圧が作用して生じたものと考えられる。

曝露後 24 時間では、試験片から水素が脱離しているため、試験片の膨潤や局所的な膨れは認められない。

3・2・2 試験片断面のプリスタ観察(NF) 図 13 に圧力 10 MPa、温度 30°C の水素ガス中で 65 時間曝露した NF の断面の光学顕微鏡写真を示す。二つの試験片のうち、一つを曝露後 30 分が経過してから切断し、他を曝露後 80 時間が経過してから切断した。

曝露後 30 分で切断した試験片では、切断直後、断面に多数の微小な膨れが認められたが、時間と経過とともに消えた。図 13(a) の写真は、微小な膨れが消えた後のものである。

一方、曝露後 80 時間で切断した試験片では、断面に微小な膨れは認められず、10 mm 程度の大きなき裂が認められた。同じ条件で水素曝露した他の NF でも、曝露後数日が経過してから切断した試験片の断面には、図 13(b) のような大きなき裂が認められた。このように、同じ供試材でも試験片を切断するまでの放置時間によってプリスタ発生状況が異なっていた。

図 14 に図 13(a) の断面の SEM 写真を示す。図 14(a) から、図 13(a) の断面には長さ 200 μm 程度のき裂が認められた。図 14(b) は直径 150 μm 程度の穴であり、円盤状のき裂もしくは球状に成長した気泡と考えられる。そして、この穴の起点には欠陥が認めら

Fig. 13 Optical microscope images of cross section of NF exposed to 10 MPa hydrogen gas at 30°C for 65 h

れた。図 14(c)は直径 50 μm 程度の円形の穴であり、図 14(b)と同様に円盤状のき裂もしくは球状に成長した気泡と考えられる。図 14(c)の穴については、対となる破面も観察したが、起点に欠陥は認められなかった。この結果から、ブリスタの起点は必ずしもゴム材料中に存在する欠陥ではない。さらに、図 14(b)や図 14(c)のような穴が球状に成長した気泡かどうかを確認するため、図 14(c)のステレオ写真を画像処理して穴の高さプロファイルを計測した。

Fig. 14 SEM images of cross section of NF exposed to 10 MPa hydrogen gas at 30°C for 65 h

図 15 に図 14(c)の穴の高さプロファイルを示す。図 15 から、穴の表面は閉じており球状に成長した気泡ではなく、円盤状のき裂である。前述した図 14(a)のき裂も発生した方向が異なるだけで、その形状は円盤状と推定される。このようなき裂は曝露後の早い段階で発生し [図 13(a)], その後、静き裂進展⁽¹⁷⁾ やき裂どうしの合体により成長していく [図 13(b)] と考えられる。ゴム材料では一定荷重下でもき裂が進展する(静き裂進展)。片側に切欠きを有する短冊試験片の静き裂進展速度 da/dt [m/s] は、引裂きエネルギー T [J/m²] を用いて、次式で表される⁽¹⁷⁾。

Fig. 15 Height profile of the hole shown in Fig. 14(c)

Fig. 16 Comparison of blister fracture condition of specimens exposed to 10 MPa hydrogen gas at 30°C for 65 h

$$\frac{da}{dt} = AT^m \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 A と m は材料定数である。式(4)から、微小き裂の段階ではき裂はゆっくり進展し、き裂進展とともに、き裂進展速度は速くなる。NF では、曝露後30分の段階で、すでに長さ50~200 μm 程度の微小き裂が発生しており、前述した図13(b)の曝露後4, 5時間での局所的な膨れは、き裂の発生ではなく巨視的なき裂の進展に対応していると考えられる。

3・2・3 断面観察によるプリスタ発生状況の比較

図16に圧力10 MPa、温度30°Cの水素ガス中で65時間曝露したCB50、CB25、SC60およびNFのプリスタ発生状況を示す。図16では供試材ごとに3本ずつプリスタ試験を行い、最も損傷の激しかった試験片の写真を示している。また、図中には各供試材で観察されたプリスタの最大面積 S_{max} を示しており、この S_{max} を各供試材のプリスタ発生状況を比較するためのパラメータとする。本研究では、3枚のシートの加圧成形によりプリスタ試験用の円柱試験片を作製している。シリカを添加したSC60では、プリスタは観察されなかったが、シリカ配合量が多かったため加圧成型時に十分な流動性が確保できず、シート間の界面はく離が認められた。他の供試材ではプリスタが観察され、NFのプリスタ損傷が最も激しかった。プリスタ損傷という観点では、損傷が軽微な順に、SC60、CB50、CB25、NFであった。このように、プリスタの発生状況は供試材の種類によって異なっていた。

4. プリスタ発生状況、飽和水素量 および引張特性の関連

水素曝露後、過飽和の水素分子は気泡となり、周囲と比べて高い引張応力を生じさせ、この気泡まわりでの応力集中のためにゴム材料内部からき裂が発生すると思われる。き裂発生まで至らなかった気泡については消えてなくなり、本研究の水素曝露後の顕微鏡による観察では確認できなかったと思われる。気泡の大きさは最も小さいき裂程度と考えられ、その大きさは供試材間で差なく5~10 μm 程度であった。本研究では気泡を球と仮定し、厳密には寸法効果の影響を考

慮するべきであるが⁽¹⁸⁾、第一近似として無限体中に存在する内圧を受ける気泡のまわりの最大応力 $\sigma_{\theta, \text{max}}$ が未曝露材の真破断応力 σ_T を超えたときにき裂が発生するとして、各供試材のき裂発生時の内圧 Π_F を計算した。そして、気泡に作用する内圧 Π がゴム材料の飽和水素量に比例すると仮定し、飽和水素量、弾性率および破断応力をプリスタ発生状況に関連づけて検討した。真破断応力 σ_T については、ゴム材料の非圧縮性を仮定し、公称破断応力 σ_n と破断伸張比 λ_F から算出した ($\sigma_T = \sigma_n \cdot \lambda_F$)。また、この検討では拡散係数の影響を考慮していないが、プリスタ試験に使用した肉厚の円柱試験片では、試験片中心部付近の水素が脱離するのに時間がかかるため、内圧 Π に及ぼす拡散係数の影響は小さいと考えられる。

無限体中の半径 r_1 の球が、内圧によって半径 R_1 になったとする。ここで、変形前後の位置を球座標 (r, θ, ϕ) , (R, θ, ϕ) で表し、そして新たなパラメータとして $Q = r/R$ を導入する。このとき、球のまわりの周方向の応力分布 $\sigma_\theta (= \sigma_\phi)$ と内圧 Π は、以下のように表せる⁽¹⁹⁾。

$$\sigma_\theta = \left(\frac{1}{Q^2} - Q^4 \right) \Phi + \left(\frac{1}{Q^4} - Q^2 \right) \Psi + K(R) - \Pi \dots\dots\dots (5)$$

$$K(R) = 2 \int_{Q_1}^Q \left[(Q^3 + 1) \Phi + \left(Q + \frac{1}{Q^2} \right) \Psi \right] dQ \dots\dots\dots (6)$$

$$\Pi = K(\infty) \dots\dots\dots (7)$$

式(5)の周方向の応力 σ_θ は球表面で最大 ($\sigma_{\theta, \text{max}}$) となる。 Q と Q_1 については、以下のように表せる。

$$Q(R) = \left[1 + \frac{(1 - \lambda_1^3) r_1^3}{R^3} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (8)$$

$$Q_1 = Q(R_1) = \frac{r_1}{R_1} = \frac{1}{\lambda_1} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 λ_1 は球表面 ($Q = Q_1$) における周方向の伸張比である。また、式(8)から $R \rightarrow \infty$ のとき $Q(R) \rightarrow 1$ となる。 Φ と Ψ は非圧縮性の材料の場合、エネルギー密度関数 $W(I_1, I_2)$ を用いて以下のように表せる。

$$\Phi = 2 \frac{\partial W(I_1, I_2)}{\partial I_1} \dots\dots\dots (10)$$

$$\Psi = 2 \frac{\partial W(I_1, I_2)}{\partial I_2} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 I_1 と I_2 は不変量である。 I_1 と I_2 は Q を用いて次のように表せる。

$$I_1 = Q^4 + \frac{2}{Q^2} \dots\dots\dots (12)$$

$$I_2 = 2Q^2 + \frac{1}{Q^4} \dots\dots\dots (13)$$

エネルギー密度関数 W として、本研究では以下の

Table 3 Monnery-Rivlin parameters [MPa]

Materials	C_{10}	C_{01}	C_{20}
CB50	1.210	0.110	0.072
CB25	0.465	0.108	0.036
SC60	1.178	0.218	0.014
NF	0.292	0.060	—

Monney-Rivlin モデル⁽²⁰⁾を用いた。

$$W(I_1, I_2) = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 C_{ij} ：材料定数である。 C_{ij} については、未曝露材の単軸での公称応力-伸張比曲線にフィッティングして決定した。表3に各供試材の C_{ij} を示す。

式(5)～(14)から、内圧 Π と周方向の最大応力 $\sigma_{\theta, \max}$ は λ_1 と C_{ij} を用いて以下のように表せる。

$$\begin{aligned} \Pi = & \left(5 - \frac{1}{\lambda_1^4} - \frac{4}{\lambda_1}\right) C_{10} - 2 \left(1 + \frac{1}{\lambda_1^2} - 2\lambda_1\right) C_{01} \\ & - \left(\frac{177}{5} + \frac{1}{\lambda_1^8} + \frac{8}{5\lambda_1^5} - \frac{6}{\lambda_1^4} + \frac{8}{\lambda_1^2} - \frac{24}{\lambda_1} - 16\lambda_1\right) C_{20} \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\theta, \max} = & \left(-5 - \frac{1}{\lambda_1^4} + \frac{4}{\lambda_1} + 2\lambda_1^2\right) C_{10} \\ & + 2(1 - 2\lambda_1 + \lambda_1^4) C_{01} + \left(\frac{177}{5} - \frac{3}{\lambda_1^8} + \frac{8}{5\lambda_1^5} \right. \\ & \left. + \frac{6}{\lambda_1^4} + \frac{4}{\lambda_1^2} - \frac{24}{\lambda_1} - 16\lambda_1 - 12\lambda_1^2 + 8\lambda_1^5\right) C_{20} \quad \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

ここで、 Π ：気泡に作用する内圧 [MPa]、 $\sigma_{\theta, \max}$ ：気泡のまわりの周方向の最大応力 [MPa] である。Gent⁽⁸⁾は、式(14)のエネルギー密度関数 W がNeo-Hookean モデル ($C_{10} = E/6$, $C_{01} = C_{20} = 0$) で表されるゴム材料の内圧 Π について検討している。

$$\Pi = \frac{E}{6} \left(5 - \frac{1}{\lambda_1^4} - \frac{4}{\lambda_1}\right) \quad \dots\dots\dots (17)$$

さらに、変形前における気泡の半径 r_1 が0.1 μm 程度よりも小さい場合について、式(17)に表面エネルギーの影響を考慮した式(18)を提案している。

$$\Pi' = \frac{E}{6} \left(5 - \frac{1}{\lambda_1^4} - \frac{4}{\lambda_1}\right) + \frac{2\gamma}{\lambda_1 r_1} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 γ ：単位面積当たりの表面エネルギー [J/m²]、 r_1 ：変形前の気泡の半径 [m] である。本研究の試験

片断面で観察されたき裂の半長 a (き裂長さ： $2a$)は、小さいものでもミクロンオーダーであり、気泡の半径も同程度の大きさであると推定される。よって、本研究では表面エネルギーの影響を考慮せず、式(15)によって各内圧における λ_1 を計算して、得られた λ_1 を式(16)に代入して $\sigma_{\theta, \max}$ を求めた。

図17に最大発生応力 $\sigma_{\theta, \max}$ と内圧 Π の関係を示す。図17の結果については、大変形FEM解析でも一致した解が得られている。内圧 Π と周方向の最大応力 $\sigma_{\theta, \max}$ は非線形の関係にあり、内圧が高くなるにつれて $\sigma_{\theta, \max}$ が急激に増加する。同じ内圧 Π で比較した場合には、弾性率の高い材料ほど $\sigma_{\theta, \max}$ が低くなる。このように、 $\sigma_{\theta, \max}$ は線形弾性体の場合($\sigma_{\theta, \max} = 0.5\Pi$ ⁽²¹⁾)と異なり、内圧 Π だけでなく弾性率 E にも依存する。き裂発生条件は $\sigma_{\theta, \max} > \sigma_T$ なので、き裂発生時の内圧 Π_F は弾性率 E と破断応力 σ_T に依存する。

図18に各供試材のき裂発生時の内圧 Π_F と圧力10 MPa、温度30°Cの水素ガス中で曝露したときの飽和水素量 C_{H0} の関係を示す。WCについては後述する。図18から各供試材のブリスタ発生状況をよく再現できており、第一近似として、ブリスタ損傷を水素曝露によってゴム材料中に侵入した水素量、ゴム材料の弾性率および破断応力によって評価できる。

NFでは、飽和水素量はCB 50やCB 25と比べて少なかったが、ブリスタ損傷は本研究で用いた供試材の中で最も激しかった。この理由として、NFの弾性率と破断応力が他の供試材と比べて低かったことが考えられる。CB 50では、SC 60と比べて破断応力が2倍程度高いにもかかわらず、ブリスタが発生した。この主要因として、CB 50の飽和水素量がSC 60と比べて多かったことが考えられる。本研究で用いたカーボ

Fig. 17 Relationship between maximum tensile stress and internal pressure

Fig. 18 Relationship between blister fracture, hydrogen content, and tensile properties

ンブラックはシリカよりも補強効果は大きい飽和水素量を増大させるため、耐プリスタ性向上には必ずしも有効ではない。耐プリスタ性を向上させる充てん剤としては、本研究で用いたシリカのように飽和水素量を増加させずにゴム材料を補強できるものが有効である。ただし、充てん剤としてシリカを用いた場合、充てん剤の添加量が多くなるほどゴム硬度が高くなり、Oリング等への適用に際し、実用上問題となる。

図18にEPDMに充てん剤としてシリカと他の無機系フィラーを添加して作製したWCの結果を示す。WCでは、弾性率 $E=4.1$ MPa、公称破断応力 $\sigma_n=7.9$ MPa、ゴム硬度A71であり、CB25とほぼ同等であるが、飽和水素量が少ない(圧力10 MPa、温度30°Cの水素曝露で $C_{H_2}=354$ wt.ppm)。WCでは図16の試験によってき裂は発生せず、プリスタ損傷は弾性率や破断応力といったゴム材料の引張特性だけでなく、ゴム材料中に侵入する水素量も重要であることがわかる。

本研究では10 MPaの水素ガス曝露の結果について検討したが、燃料電池システムで想定されている35 MPaや70 MPaといった高圧水素ガス中ではゴム材料中に侵入する水素量が多くなり、ゴム材料の引張特性が著しく変化する可能性がある。引張特性に及ぼす水素の影響については、今後の課題である。

5. 結 語

本研究では、充てん剤の種類および添加量を変化させて作製したエチレンプロピレンゴム(EPDM)を用いて、水素侵入量とプリスタ破壊状況に及ぼす充てん剤の影響について調べるとともに、ゴム材料の水素侵入特性、引張特性(弾性率、破断応力)およびプリスタ発生状況の関連について検討した。得られた結論を以下に示す。

(1) 充てん剤の有無および充てん剤の種類によらず、水素ガス曝露によってゴム材料中に侵入した水素量は本研究で実施した圧力10 MPa以下ではHenryの法則に従い、曝露圧力に比例した。これは、圧力10 MPa以下では水素ガスがゴム材料中に水素分子の状態で侵入していることを意味する。

(2) カーボンブラックの添加によって、ゴム材料の飽和水素量は充てん剤を添加していないゴム(NF)に対して増加した。飽和水素量増加の理由として、充てん剤による水素トラップとポリマ中での水素量の増加が考えられる。一方、シリカの添加によって、ゴム材料の飽和水素量はNFに対して減少した。

(3) 圧力10 MPaの水素ガス中で曝露した充てん

剤を添加していないゴム(NF)の曝露後30分での切断では、試験片断面に長さ50~200 μ m程度の微小き裂が観察された。曝露後80時間では長さ10 mm程度の大きなき裂が観察された。これらの結果から、水素曝露によって発生した微小き裂が、時間の経過とともに、進展・合体して成長したと考えられる。

(4) 圧力10 MPaの水素ガス中で曝露した充てん剤を添加していないゴム(NF)、カーボンブラックを添加したゴム(CB50, CB25)およびシリカを添加したゴム(SC60)では、NFのプリスタ損傷が最も激しかった。一方、SC60ではプリスタは発生しておらず、耐プリスタ性という観点では、シリカを添加したSC60が最も優れていた。

(5) プリスタ発生状況は、ゴム材料中に侵入する水素量、ゴム材料の弾性率および破断応力に依存し、ゴム材料中に侵入する水素量が少なくなるほど、およびゴム材料の弾性率と破断応力が高くなるほど、プリスタ損傷は軽微になった。

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18~24年度)の一環として行ったものである。

文 献

- (1) Matsuoka, S. et al., Effect on hydrogen on the tensile properties of 900-MPa-class JIS-SCM 435 low-alloy-steel for use in storage cylinder of hydrogen station, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 70, No. 12 (2006), pp. 1002-1011.
- (2) Mine, Y. et al., Fatigue crack growth behavior and hydrogen penetration properties in austenitic stainless steels exposed to high-pressure hydrogen gas environments, *Tetsu-to-hagane*, Vol. 93, No. 3 (2007), pp. 247-256.
- (3) Kanezaki, T. et al., Effect on hydrogen on fatigue crack growth and martensitic transformation of stainless steels, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 72, No. 723 (2006), pp. 1717-1724.
- (4) Murakami, Y. et al., The effect of hydrogen on fatigue properties of steels used for fuel cell system, *International Journal of Fatigue*, Vol. 28, No. 11 (2006), pp. 1509-1520.
- (5) Pauly, S., Permeability and diffusion data, *Polymer Handbook Fourth Edition*, Vol. 2 (1999), pp. VI-543-568, John Wiley & Sons.
- (6) Briscoe, B. J. et al., 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.
- (7) Zakaria, S. et al., Why rubber explodes, *Chemtech*, Vol. 20, No. 8 (1990), pp. 492-495.
- (8) Gent, A. N. et al., Nucleation and growth of gas bubbles in elastomers, *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, No. 6 (1969), pp. 2520-2525.
- (9) Stevenson, A. et al., Fracture of elastomers by gas

- decompression, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 68, No. 2 (1995), pp. 197-211.
- (10) Ender, D. H., Elastomeric seals, *Chemtech*, Vol. 16, No. 1 (1986), pp. 52-57.
- (11) Briscoe, B. J. et al., Internal crack symmetry phenomena during gas-induced rupture of elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 65, No. 3 (1992), pp. 350-373.
- (12) 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.
- (13) Demarez, A. L. et al., Diffusion of hydrogen in mild steel, *Acta Metallurgica*, Vol. 2 (1954), pp. 214-223.
- (14) Van Amerongen, G. J., Diffusion in elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 37, No. 5 (1964), pp. 1067-1103.
- (15) Fukai, Y., *Hydrogen and Metal* (in Japanese), (2004), pp. 129-152, Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd.
- (16) Barrer, R. M. et al., Heterogeneous Membranes: Diffusion in Filled Rubber, *Journal of Polymer Science, Part A*, Vol. 1, No. 8 (1963), pp. 2565-2586.
- (17) Greensmith, H. W., Rupture of Rubber. XI. Tensile Rupture and Crack Growth in a Noncrystallizing Rupture, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 8, No. 3 (1964), pp. 1113-1128.
- (18) Ruku, I. et al., Effect of Size-Dependence Cavitation on Micro- to Macroscopic Mechanical Behavior of Rubber-lended Polymer, *Transactions of the ASTM, Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 130, 021017-9 (2008).
- (19) Green, A. E. et al., *Theoretical Elasticity*, (1954), pp. 104-108, Oxford at the Clarendon Press.
- (20) Fukabori, Y., *Mechanics of Polymer* (in Japanese), (2000), p. 38, Gihodo Shuppan Co., Ltd.
- (21) Timoshenko, S. P., *Theory of Elasticity*, 3rd ed., (1970), pp. 392-395, McGraw-Hill Book Corporation.