

A 高圧水素ガス環境下での樹脂の強度評価

脱炭素化に向けたグリーン成長戦略の一つとして水素ガスの利用が進んでおり、燃料電池自動車向け水素蓄圧タンクや水素ステーション向け水素ガスホース等では、高圧水素ガスのシール等を目的として樹脂材料がもちいられている。ところが、高圧水素で使用される樹脂材料の強度評価は、高圧水素曝露後の大気中での評価¹⁾や、液圧下(静水圧)での評価²⁾に限られ、高圧水素環境下での材料強度評価の事例は確認されていない。そこで、当社では、「高圧水素ガス環境下材料試験装置」をもちいて高精度な樹脂材料の強度評価を行った。

本稿では、高圧水素の挙動と静水圧による圧縮効果を切り分けるため、高圧水素に十分曝露し水素が侵入した条件と、高圧窒素にて昇圧後すぐに試験することで静水圧とした条件、さらに水素および静水圧の影響がない大気中での条件で試験し、それらを比較することで、樹脂材料の高圧水素ガス環境下での引張特性を考察した。



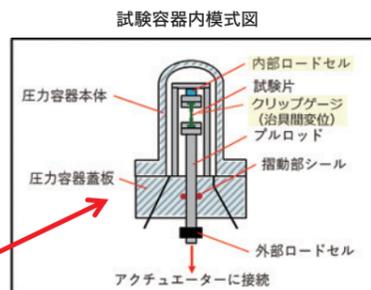
技術本部
機械・プロセスソリューション事業部
機械技術部
あなみ まさのり
阿南 匡範

A-1 高圧水素ガス環境下での材料試験装置

第1図に試験装置外観および仕様を示す。当社は、2018年11月に国内最高レベルとなる圧力140MPa、温度-80°C~+90°Cの「高圧水素ガス環境下材料試験装置」を導入した。装置は、疲労試験機のフレームに圧力容器を組み込んだ構成であり、最大周波数は1Hz(最大引張試験速度1mm/min)である。この装置に、耐圧チャンバーとロッド間にあるシール部の摩擦の影響を受けない

荷重容量5kNの内部ロードセルを導入し、低荷重のデータを高精度に取得できるようにした。また、平行部の2点間変位は計測できないが、クリップゲージをつかみ具間に配することで、シール部の影響を受けずに、つかみ具間変位を最大変位5mmまで計測できるようにした。

第1図 試験装置外観および仕様



- 試験環境仕様
 - 最高圧力：140MPa
 - 最低温度：-80°C
 - 最高温度：90°C
 - ⇒国内トップレベルの設備
- 試験機仕様
 - 最大荷重：±100kN
 - 内部ロードセル：5kN
 - 周波数：0.01~1Hz
 - 最大変位：±20mm
 - クリップゲージ：5mm
- 対応可能試験
 - ・引張試験(SSRT)・疲労試験
 - ・き裂伝播試験 ・破壊じん性試験 等

A-2 高圧水素ガス環境下での引張試験概要

供試材は、ブロックポリマー型ポリプロピレン(PRIME POLYMER社製 プライムポリプロ J-466HP)を射出成形した引張衝撃試験片(ASTM D1822 Type L、板厚3mm)とした。

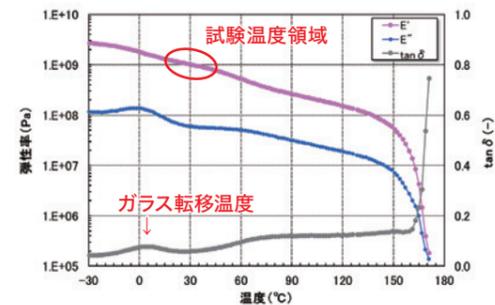
試験は、常温にて、大気から水素へ置換後、ガス圧90MPaまで昇圧し、水素が十分に試験片内部へ侵入するよう3日間曝露した後に行った。比較として、静水圧試験となるよう大気から窒素へ置換し、ガス圧90MPaへ昇圧後すぐに行う試験と、水素および静水圧の影響がない大気中での試験を実施した。試験速度は、いずれの水準も1mm/minとし、最大変位は、試験機ストロークの制約から40mmまでとした。なお、ポリプロピレンは、吸湿性が低く、水素影響に注目できる利点がある一方、常温付近では、ガラス転移温度を超えているため、6°Cの違いで降伏応力が2割程度変化するほど温度に敏感である。そのため、通常は、温度公差±3°Cで実施するところを、本試験では、耐圧チャンバー内の温度を34±1°Cとして試験した。

参考として、第2図に供試材の動的粘弾性試験によるガラス転移温度の確認状況を示す。レオロジー分野では、材料に外力を与えた場合、フックの法則に基づく弾性挙動と、ニュートンの粘性法則に基づく粘性挙動が複合的に関わると考え、複素弾性率E*に

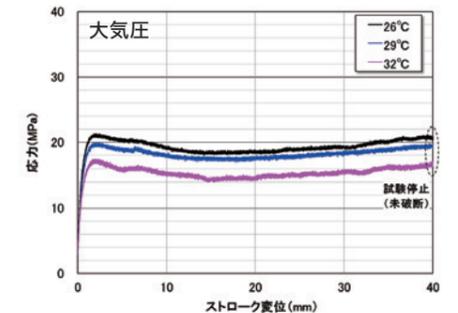
対して、弾性挙動を示す項を貯蔵弾性率E'、粘性挙動を示す項を損失弾性率E''として、E*=E'+iE''と表す。このE'およびE''について、温度を変化させた際の挙動を示したのが第2図となる。また、E''/E'=tanδ(損失正接)と呼び、tanδの温度依存性も第2図に示している。一方、一般的に高分子材料は、低温ではガラス状態と呼ばれ弾性率が高い状態であり、高温ではゴム状態と呼ばれ弾性率が低い状態に変わる。このガラス状態からゴム状態へ変わる(転移する)温度を、ガラス転移温度と呼ぶ。ガラス転移温度の導き方の1つとして、tanδの温度曲線において、上に凸のピークから求める方法がある。この方法から、第2図において、本試料のガラス転移温度は0°C付近と判断した。

また、第3図に常温付近・大気圧下での引張挙動を示す。試験温度26°C、29°C、32°Cのときの結果を示しているが、降伏応力で、約2割程度の違いが認められる。また、降伏点を得られた後、一定応力で変位が増加した。一般的に、降伏点を示し一定応力で変位が増加する挙動は、分子鎖が規則的に並んだ結晶部と不規則に絡み合った非晶部が混在した球晶構造から、分子鎖が引きそろうた繊維構造(伸長結晶)へ変化する際に生じる挙動である。

第2図 動的粘弾性試験によるガラス転移温度の確認



第3図 常温付近(大気圧)での引張挙動



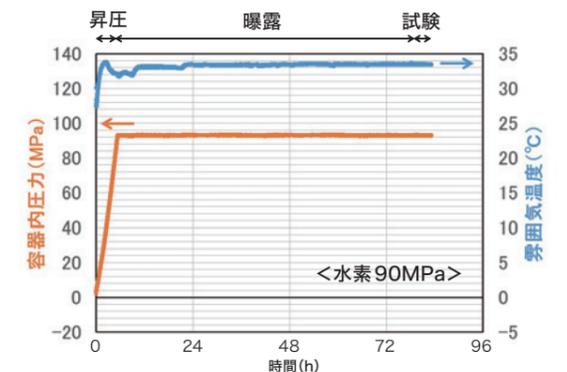
A-3 高圧水素ガス環境下での引張試験結果

第4図に、大気から水素へ置換後、昇圧→曝露→引張試験の工程での容器内圧力と容器内の雰囲気温度を示す。曝露および試験時に容器内圧力および雰囲気温度を安定させて試験を実施することができた。

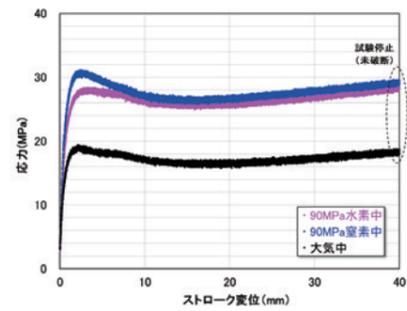
第5図に各条件での応力-ストローク変位線図を示す。いずれの試験片も、試験機ストロークの制約である最大変位40mmまででは、未破断となった。大気中での挙動に比べ、90MPa窒素中では降伏応力や降伏点後の伸長結晶領域の応力が高くなった。それに対し、90MPa水素中では、降伏応力が窒素中より低下し、降伏点後の伸長結晶領域での応力は窒素中と同程度となった。

第6図に、各条件での応力-呼びひずみ線図を示す。ここで、呼びひずみは、クリップゲージでのつかみ具間変位を、試験前のつかみ具間距離で除して求めた。試験初期の傾きを比べると、90MPa窒素中が最も大きく、ついで90MPa水素、大気中の順で低くなった。

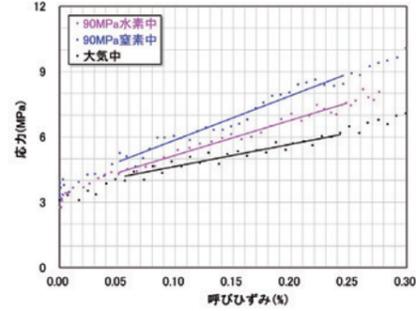
第4図 水素90MPaでの昇圧から試験までの容器内圧力と雰囲気温度



第5図 各条件での応力-ストローク変位線図



第6図 各条件での応力-呼びひずみ線図



A-4 高圧窒素ガスによる静水圧模擬の妥当性確認(文献との比較)

第7図および第1表に高圧窒素下と液圧下との比較を示す。Mearsらによる100000psi(約689MPa)までの液圧(静水圧)下でのポリプロピレンの引張試験結果²⁾より、静水圧90MPaでの降伏強さを直線近似により求めると48.9MPaであった。静水圧0MPaでの降伏強さ30.5MPaに対して、約1.6倍の降伏強さの増加となっていた。一方、今回の90MPa窒素中での降伏強さ(30.6MPa)は、大気圧での降伏強さ(19.0MPa)の約1.6倍であった。このことから、Mearsらの結果と同等であり、本結果は妥当と考えられる。

第1表 高圧窒素下と液圧下の降伏応力の比較

	液圧下(文献値)	窒素下(今回)	【単位】
大気中	30.5	19.0	MPa
90MPa	48.9	30.6	MPa
倍率	1.60	1.61	倍

第7図 高圧窒素下と液圧下との比較

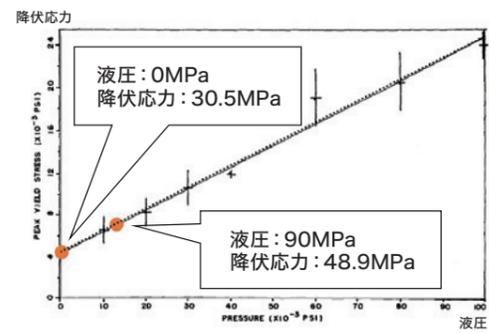


Fig. 7. Polypropylene: Peak yield stress vs pressure.
出典: D. R. MEARS, K. D. PAE, J. A. SAUER, Journal of Applied Physics 40, 4229 (1969)

A-5 高圧窒素ガスによる静水圧模擬の妥当性確認(ガス侵入シミュレーション)

高圧窒素ガスによる静水圧模擬の妥当性を確認するため、高圧窒素ガスでのガス侵入シミュレーションを行った。

高圧ガス中での樹脂へのガス侵入・拡散現象は以下のようになると考えられる。樹脂表面へのガスの溶解によりサンプル内へガスが侵入し、侵入したガスが拡散することで樹脂内部へとガスが拡がっていく。この溶解度合いを表すものが溶解度係数であり、サンプル内の拡散速度を表すものが拡散係数である。これを次式の拡散方程式によりモデル化した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(J), \quad J = -D \left(\frac{dC}{dx} + \frac{dC}{dy} + \frac{dC}{dz} \right)$$

ここで、Cは濃度[mol/m³]、tは時間[s]、Jは拡散流束[mol/m²・s]、Dは拡散係数[m²/s]、x,y,zは距離[m]である。試験片へのガス侵入は溶解度係数により表現され、試験片内のガス拡散は拡散方程式により表現されるモデルである。

一方、計算に供した拡散係数および溶解度係数は、高圧ガス透

過試験(差圧法)により、窒素ガス90MPaでの値を実測した。なお、測定は、九州大学にご協力いただいた。第2表に試験結果を示す。

第8図に、窒素90MPaでの引張試験開始時におけるガス濃度分布シミュレーション結果を示す。この図は、ダンベル形状を縦・横・高さ方向にそれぞれ2分割したもので、吹出し内の正方形の下辺および右辺がダンベル試験片の表面となる。なお、昇圧時間は実際の試験状況を踏まえ、4時間とした。シミュレーションの結果、窒素ガスの侵入は表層だけであることがわかり、ガス侵入シミュレーションからも、窒素90MPa環境下での試験は、静水圧を模擬していると考えられる。

第2表 高圧ガス透過試験結果(窒素)

	拡散係数 [mm ² /s]	溶解度係数 [mol/(m ³ ・Pa)]
窒素90MPa	2.94×10 ⁻⁶	1.36×10 ⁻⁵

データご提供: 九州大学

A-6 高圧水素ガス侵入量の妥当性確認(ガス侵入シミュレーション)

高圧水素ガスの侵入状態を考察するため、高圧水素ガスでのガス侵入シミュレーションを行った。

第3表に高圧水素での拡散係数および溶解度係数を示す。5項と同様に九州大学にご協力いただき実測いただいた。なお、昇圧時のガス侵入も考慮できるよう、20、40、50、70、90MPaで測定いただいた。なお、ガス侵入シミュレーションは、5項と同様の要領で実施した。

第9図に、水素90MPaでの引張試験開始時におけるガス濃度分布シミュレーション結果を示す。この図は、ダンベル形状を縦・横・高さ方向にそれぞれ2分割したもので、吹出し内の正方形の左上の角がダンベル試験片の平行部断面の中心位置にあたる。なお、昇圧に要した時間は、実際に要した5時間19分をもちいた。シミュレーションの結果、引張試験開始時には、水素がこの中心位置まで十分に侵入していることがわかった。

第10図に、昇圧開始からの水素ガス濃度分布シミュレーション結果を示す。シミュレーション上、昇圧開始から10時間経過後には、ガス濃度が飽和した。このことから、ガス曝露時間としては、3日間から1日間などに短縮しても良い可能性が示唆される。

A-7 高圧水素ガス環境下での引張挙動

A-4項からA-6項の妥当性確認より、高圧窒素ガスをもちいることで静水圧を模擬できたと考えられること、高圧水素ガスに3日間曝露することで水素が試験片内部まで十分に侵入していることが確認できた。

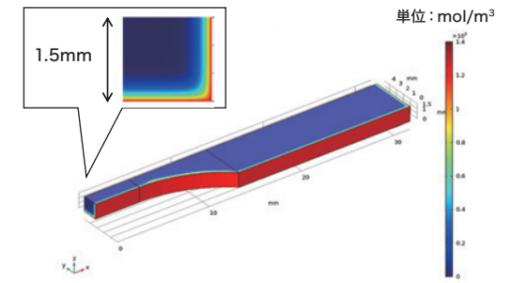
これらのことから、A-3項の試験結果を振り返ると、大気中に比べ、高圧ガスによる静水圧効果で引張応力が増加すること、また、高圧水素ガスの侵入により試験初期から降伏点以降、伸長結晶領域となる前までの引張応力は、静水圧状態よりも低下することがわかった。

高圧水素ガスの侵入により静水圧状態よりも降伏応力が低下するメカニズムの解明には、さらなる調査が必要であるが、仮説として考えられるのは、水素が侵入することで樹脂の可塑性が起きた可能性があるものと推測している。

当社は今後も、高圧水素ガスが樹脂内へ侵入することで生じる諸物性の変化が、樹脂構造のどのような変化によるものなのか、このようなメカニズム解明の一助として、本稿で紹介した高圧環境下での材料試験装置を駆使した評価技術の開発を進めていく。また水素社会の拡大を目指し開発コストを下げるため、低コストでの耐水素特性評価技術の確立など、新規評価技術の開発に果敢に挑戦していく所存である。

参考文献 *1) Nalini C. Menon et al. : Proceedings of the ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference, 63713(2016)
*2) D. R. MEARS et al. : Journal of Applied Physics, Vol. 40(1969) p. 4229

第8図 窒素90MPaでの引張試験開始時におけるガス濃度分布シミュレーション結果(三次元1/8対象モデル)

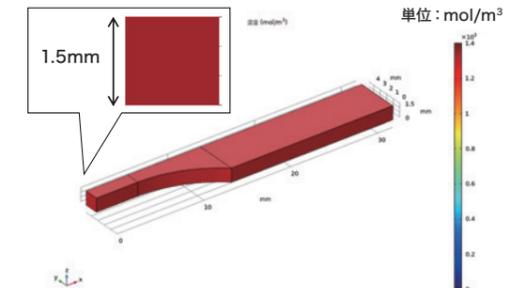


第3表 高圧ガス透過試験結果(水素)

データご提供: 九州大学

	拡散係数 [mm ² /s]	溶解度係数 [mol/(m ³ ・Pa)]
水素20MPa	3.07×10 ⁻⁴	1.26×10 ⁻⁵
水素40MPa	2.92×10 ⁻⁴	1.25×10 ⁻⁵
水素50MPa	2.71×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻⁵
水素70MPa	2.47×10 ⁻⁴	1.11×10 ⁻⁵
水素90MPa	1.55×10 ⁻⁴	1.47×10 ⁻⁵

第9図 水素90MPaでの引張試験開始時におけるガス濃度分布シミュレーション結果(三次元1/8対象モデル)



第10図 昇圧開始からの水素ガス濃度分布シミュレーション結果

