平成26年度水素ネットワーク 構築導管保安技術調査 (配管材料の水素適用性調査) 調査報告書

平成27年3月

一般財団法人化学物質評価研究機構

調査報告書目次

1	, 経緯と目的	3
2	. 都市ガス配管部品の水素気密性試験	3
	2.1 測定機器	3
	2.2 調查対象部品	7
	2.3 水素気密性試験測定方法	12
	2.4 圧力精度	12
	2.5 容積測定方法	13
	2.6 水素気密性試験結果	16
	2.7 水素気密性試験の測定時間延長及び再現性評価結果	29
	2.8 都市ガス配管部品の水素気密性試験 まとめ	31
3	. 長期水素曝露影響評価手法の検討	32
	3.1 調查対象部品	32
	3.2 長期水素曝露方法	33
	3.3 試験結果	35
	3.3.1 シリコーン系シール材の評価	35
	3.3.2 エポキシ樹脂の評価	42
	3.3.3 PTFE (polytetrafluoroethylene)の評価	51
	3.3.4 グリースの評価	60
	3.3.5 NBR パッキンの評価	65
	3.4 長期水素曝露による影響評価手法の検討 まとめ	70
	3.4.1 低圧水素環境下の長期曝露による劣化現象について	70
	3.4.2 劣化パラメータの選定について	70
4	. 総括	71
	4.1 都市ガス配管材料の水素気密性試験	71
	4.2 配管材料シール部材に対する水素影響評価手法の検討	71

1. 経緯と目的

内管とは、敷地境界線から需要家敷地内に引き込まれるガス栓までの導管であり、ほとんどが 需要家の資産となるガス配管設備である。将来、一般需要家に向けて水素を既存の都市ガス配管 で供給する場合、現在用いられている内管材料が、水素供給に適用できるかどうかを確認する必 要がある。保安確保のために必要となる導管等のガス工作物について、水素供給に係る安全基準 や配管の設置方法・維持管理方法等の具体的措置を明確にするため、これに有用な基盤技術や知 見の整理を行う。そして、当該調査の成果を将来的にガス事業法の技術基準等の見直しに反映さ せることで、水素ネットワーク社会構築における保安確保を図ることを目的とする。

内管を構成する部材のうち、鋼管等の直管については、水素への適用性は過去の調査で認めら れている。本調査は、集合住宅・建物を構成する内管材料の水素に関する気密性について、水素 に関する気密性(基本的な短期性能)、水素に長期曝露された際のシール部材への影響の2点につ いて調査した。

2. 都市ガス配管部品の水素気密性試験

現行の都市ガス供給で使用されている配管部品について、一般集合建物内の消費機器までで使 用されている部品を表 2·1 の分類毎に 1 種類以上の選定し、選定部品の使用圧力を考慮した試験 圧力で気密性試験を実施し、水素に対する気密性を確認した。

分類	使用部位	
答、対約しの技入却	埋設部	
官・州村との街台部	露出部	
管からの分岐		
メーターとの接合		
ガフの逆断	管路中	
ントの原理	機器との接続部	
特殊条件部(変位箇所等)		
その他		

表 2-1 配管部品分類

2.1 測定機器

内管材料の水素気密性の評価は、供試体内に所定の圧力で水素を封入し、密閉した状態での圧力低下を計測した。水素気密性試験装置を図 2-1~3 に、水素リークディテクタを図 2-4 に示す。 配管は VCR 継手で接続し、供試体である配管部品は取り外し可能で、両端を封子バルブで閉じる 構造とした。封子バルブにはメタルダイヤフラムバルブ(以下 MDV)を用いた。装置は断熱材上 に設置し、同時に3点までの測定が可能である。試験装置、水素ガス及び窒素ガスの仕様を表 2-2~8 に示す。



図 2-1 水素気密性試験装置



図 2-2 水素気密性試験装置詳細



図 2-3 水素気密性装置概略図



図 2-4 水素リークディテクタ

表 2-2 水素リークディテクタの仕様

メーカー	SENSISTOR 社
型式	Hydrogen Leak Detector H2000
プローブ	H50
検知形式	半導体センサー
検知方式	非スニファー式
検知感度	0.5 ppm
許容差	$\pm (0.15 + 0.002 t)$ °C

表 2-3 ガスの仕様

水素	Grade 1 純度 >99.99999 vol.%
窒 素	Grade 2 純度 >99.9998 vol.%

メーカー	横河電機株式会社
型式	MU101-GH1Z
検出方式	シリコンレゾナント
測定レンジ	0~700 kPa(絶対圧)
精度	0.01% F.S
補償温度範囲	$5 \sim 45^{\circ} \text{C}$

表 2-4 圧力計の仕様(低圧用)

表 2-5 圧力計の仕様(高圧用)

メーカー	株式会社コスモ計器
型式	DP-330BA
検出方式	キャパシタンス型
測定レンジ	0~2 MPa(絶対圧)
精度	$\pm 0.25\%$ F.S
補償温度範囲	$5 \sim 40^{\circ} \text{C}$

表 2-6 温度計の仕様

メーカー	株式会社岡崎製作所
型式	シース測温抵抗体 R35
測定レンジ	$-200 \sim 500^{\circ}$ C (JIS C 1604)
公称抵抗值	Pt 100 Ω at 0°C
クラス	А
許容差	±0.2℃ (23℃時)

表 2-7 指示調節計の仕様

メーカー	横河電機株式会社
型式	UT35A
入力種類	測温抵抗体
測定レンジ	$-200 \sim 500^{\circ}$ C
許容差	±0.3℃ (23℃時)

表 2-8 データロガーの仕様

メーカー	株式会社キーエンス
型式	TR-W500
測定周期	10 sec
時間軸精度	$\pm 5~{ m ppm}$

2.2 調查対象部品

表 2-9 の調査対象部品の気密性を調査するため、圧力測定装置(図 2-2)に接続するための継 手を繋ぎ、試験体とした(図 2-5~18)。

番号	分類		配管部品名称
1	管·材料	埋設部	フレキユニット*1
2	との	雷山如	フレキ継手**1
3	接合部	路田制	ねじ込み継手 ^{※2}
4	管からの分岐		鋼管用サドル*3
5	メーターとの結合		メーターユニオン**4
6			ボールバルブ ^{※5,6}
7	ガスの	管路中	緊急遮断バルブ(ボールバルブ型) ^{※5,6}
8	遮断		緊急遮断バルブ (バネ式) *6
9		機器との接続部	検査口付ねじガス栓 ^{※6}
10	特殊条件部		ボールスライドジョイント ^{※5,7}
11			エキスパンション継手
12	その他		検圧プラグ

表 2-9 水素気密性調查対象部品

※1 フレキユニット及びフレキ継手は実際の使用状況と同様に接続し、あわせて気密性を調査した。フレキユニットのポリエチレン (PE) 管は PE 管用の継手を用いて測定装置に接続した。 (図 2-5, 6)

- ※2 SUS パイプニップルを両端に接続した。SUS パイプニップルとねじ込み継手のねじシール材 を使用した。
- ※3 φ50mmの白ガス管を規定トルク(60 N·m)で組み付けた。
- ※4 スリーブの球面座に NBR パッキンを取り付けた (図 2-7)。
- ※5 フランジ部の接続にはガスケットにシール材を塗布して用いた。
- ※6 バルブを開放した状態、閉鎖した状態でそれぞれ測定した。
- ※7 配管を延長した状態、短縮した状態でそれぞれ測定した。



図 2-5 フレキユニット及びフレキ継手



図 2-6 フレキユニット及びフレキ継手(フレキ継手部)



図 2-7 メーターユニオン概略図



図 2-8 ねじ込み継手



図 2-9 鋼管用サドル



図 2-10 メーターユニオン



図 2-11 ボールバルブ



図 2-12 緊急遮断バルブ (ボールバルブ型)



図 2-13 緊急遮断バルブ (バネ式)



図 2-14 検査口付ねじガス栓



図 2-15 ボールスライドジョイント 短縮状態



図 2-16 ボールスライドジョイント 延長状態



図 2-17 エキスパンション継手



図 2-18 検圧プラグ

2.3 水素気密性試験測定方法

水素気密性試験装置に VCR 継手を用いて調査対象部品をとりつけた。次に、装置配管内に排気 しながら窒素ガスを 5 分間流し、配管内の水分を除去した。その後、窒素ガスを止め、同様に排 気しながら水素ガスを 5 分間流した。排気側のバルブを閉め、水素ガスを所定の圧力になるまで 注入した。試験圧力は配管部品の耐用圧力の 1.1 倍とした。そして、MDV を含む全てのコックを 閉じて配管部品内に水素を密閉した。管部品の温度変化を抑えるため、配管部品をアルミ蒸着シ ートで包み、さらに空調機器からの風を防ぐためポリエステル製毛布で覆った。配管部品温度及 び圧力が安定したのち、測定を開始し、24 時間計測した。時間の経過に伴う圧力(絶対圧)及び 温度の変化を測定し、シャルルの法則を用いて実測値から 23℃時の圧力を算出し、補正圧力とし た。判定は試験開始時と終了時(24 時間後)の補正圧力差を求め、圧力が圧力精度よりも低下し た場合は不合格、それ以外は合格とした。

圧力降下判定において、不合格となったものに関しては、リーク箇所特定のため、水素リーク ディテクタを用いて接続部及び配管部品からの水素リークの有無を調査した。ただし、フランジ 接続箇所は水素リークディテクタによる判定範囲外とした。

2.4 圧力精度

低圧用センサー及び高圧用センサーの圧力精度は以下により算出した。

①低圧用センサー(MU101-GH1Z)を用いた場合

- ・センサーの圧力精度:±0.07 kPa
- ・熱電対の精度 : ±0.2℃
- ・指示調節計の精度 : ±0.3℃

テスト圧を P_A(kPa)とすると、測定温度誤差を考慮した圧力差精度は以下の式で求めることができる。それぞれのテスト圧で求めた 23℃での圧力差精度を表 2-10 に示す。

圧力精度 (kPa) =
$$\frac{(P_A \pm 0.07) \times (273.15 + 23)}{(273.15 + 23 \mp 0.2 \mp 0.3)} - P_A$$

テスト圧 (kPa)	23℃時の圧力差精度 (kPa)
5.5	± 0.16
16.5	± 0.20
110	± 0.51
330	± 1.25

表 2-10 測定温度誤差を考慮した 23℃時の圧力差精度

②高圧用センサー(MU101-GH1Z)を用いた場合

・センサーの圧力精度:±5 kPa

・温度計の精度 : ±0.2℃

・指示調節計の精度 : ±0.3℃

テスト圧を P_A(kPa)とすると、測定温度誤差を考慮した圧力差精度は以下の式で求めることができる。それぞれのテスト圧で求めた 23℃での圧力差精度を表 2-11 に示す。

圧力精度 (kPa) =
$$\frac{(P_A \pm 5) \times (273.15 + 23)}{(273.15 + 23 \mp 0.2 \mp 0.3)} - P_A$$

表 2-11 測定温度誤差を考慮した 23℃時の圧力差精度

テスト圧 (MPa)	23℃時の圧力差精度(kPa)
1.08	± 13.64

2.5 容積測定方法

水素気密性を測定後、装置配管内を窒素ガスで置換、密封し、容積検量計を用いて配管部品の 容積を求めた。測定は検体ごとに行い、対象検体から容積検量計までのバルブのみを開けて行っ た。なお、容積には配管部品だけではなく、配管部品から容積検量計までの装置配管の容積も含 まれている(図 2-19~21)。

配管部品の容積によってリーク校正器及びリークマスターを使い分けた(表 2-12~15)。リーク 校正器は取り付け後、試験圧力まで窒素を封入し、リーク校正器で体積変化させた際の圧力変化 を読み取り、容積を算出した。リークマスターは取り付け後、試験圧力よりもわずかに高い圧力 を封入し、リークさせ圧力を低下させながら測定を行い、試験圧力から所定の圧力まで低下する までの時間から容積を算出した。







図 2-20 ST2 容積計量箇所(斜線部)



図 2-21 ST3 容積計量箇所(斜線部)

メーカー	株式会社コスモ計器
品名	リーク校正器
型式	LC-42
測定レンジ	$0 \sim 4 \text{ mL}$

表 2-12 容積検量計の仕様(1)

表 2-13 容積検量計の仕様 (2)

メーカー	株式会社コスモ計器
品名	リークマスター
型式	LM-1AH
テスト圧 / 換算流量	1080 kPa / 993 mL/min [20°C]

表 2-14 容積検量計の仕様 (3)

メーカー	株式会社コスモ計器
品名	リークマスター
型式	LM-1C
	5.5 kPa / 25.2 mL/min
テスト圧 / 等価流量 ^{*8}	16.5 kPa / 70.1 mL/min
	330 kPa / 919 mL/min

※820℃、1気圧の標準状態で使用したときの流量値

番号	配管部品名称	使用測定器
1	フレキユニット	LM-1C
2	フレキ継手	LM-1C
3	ねじ込み継手	LC-42
4	鋼管用サドル	LC-42
5	メーターユニオン	LC-42
6	ボールバルブ	LM-1AH
7	緊急遮断バルブ(ボールバルブ型)	LM-1AH
8	緊急遮断バルブ(バネ式)	LM-1C
9	検査口付ねじガス栓	LC-42
10	ボールスライドジョイント	LM-1C
11	エキスパンション継手	LM-1C
12	検圧プラグ	LC-42

表 2-15 各配管部品の容積算出装置

2.6 水素気密性試験結果

各配管部品における気密性試験結果を表 2-16~19、図 2-22~37 に示す。圧力降下が認められた 配管部品についてはリークディテクタを用いて製品からのリーク箇所を特定した。

鋼管用サドルは取り付け時に3 検体中2 検体 (ST1, 2) で大幅な圧力降下が確認されたため、 測定を中止した。大幅な圧力降下が確認されなかった1 検体 (ST3) については測定を行ったが、 圧力降下は認められなかった。ST1,2 についてリークディテクタを用いて確認を行ったところ、 検体の装置側への接続配管からリークが認められた(図 2-38)。当該接続部はねじシール材を使用 し、さらに隙間をシリコーン系シーリング材で埋めている。

緊急遮断バルブ(バネ式)開放・閉鎖いずれの場合においても、圧力降下が見られ、不合格判 定となった。リークディテクタを用いてリーク箇所を確認したところ、バルブ開閉のコック部(コ ック部のキャップ内)にて10 ppm 以上の水素反応を確認した(図 2-39)。

ボールスライドジョイントの延長状態で圧力降下が見られ、不合格となった。リークディテク タを用いてリーク箇所を確認したところ、継ぎ目部(図 2-40)で 0.5 ppm のわずかな水素反応を 確認した。

亚			温	度	補正	圧力	圧力	圧力	亡士攻士
奋	配管部品名称	検体	初期	24h 後	初期	24h 後	変化	精度	庄 刀 降 下
ヮ			(°C)	(°C)	(MPa)	(MPa)	(kPa)	(kPa)	刊化
		ST1	22.99	22.18	0.0165	0.0179	+1.4		
1,2	ノレキユーツト	ST2	22.77	22.31	0.0165	0.0179	+1.4	± 0.20	合格
	ノレイ胚子	ST3	23.01	22.45	0.0165	0.0178	+1.3		
		ST1	22.12	23.37	0.3342	0.3341	-0.1		
3	ねじ込み継手	ST2	23.16	22.91	0.3280	0.3289	+0.9	± 1.25	合格
		ST3	22.37	24.53	0.3330	0.3339	+0.9		
	ST1	—	—	—	—	_			
4	鋼管用サドル	ST2	_	—	_	—	_	± 0.51	不合格
		ST3	23.15	23.42	0.1103	0.1102	-0.1		
		ST1	22.87	22.72	0.3315	0.3311	-0.4		
5	メーターユニオン	ST2	23.16	22.91	0.3308	0.3309	+0.1	± 1.25	合格
		ST3	23.68	23.05	0.3300	0.3302	+0.2		
	ボールバルブ	ST1	22.37	22.97	1.0891	1.0857	-3.4		
6	6 111+6-11-65	ST2	22.46	23.49	1.0855	1.0825	-3.0	± 13.64	合格
	用放扒密	ST3	22.85	24.18	1.0861	1.0835	-2.6		
	12	ST1	22.91	23.61	1.0818	1.0777	-4.1		
6	問鎖状能	ST2	23.50	24.50	1.0807	1.0772	-3.5	± 13.64	合格
閉鎖状態	ST3	24.28	25.19	1.0812	1.0762	-5.0			

表 2-16 水素気密性試験結果(1)

Ŧ			温度		補正圧力		圧力	圧力	广 上吸 <i>十</i>
奋	配管部品名称	検体	初期	24h 後	初期	24h 後	変化	精度	庄刀降下 脚宫
5			(°C)	(°C)	(MPa)	(MPa)	(kPa)	(kPa)	刊疋
	緊急遮断バルブ	ST1	23.50	23.56	1.0829	1.0819	-1.0		
7	(ボールバルブ型)	ST2	23.89	23.77	1.0811	1.0806	-0.5	± 13.64	合格
	開放状態	ST3	24.13	24.09	1.0799	1.0797	-0.2		
	緊急遮断バルブ	ST1	23.12	23.25	1.0789	1.0797	+0.8		
7	(ボールバルブ型)	ST2	23.50	24.05	1.0765	1.0760	-0.5	± 13.64	合格
	閉鎖状態	ST3	24.06	24.48	1.0761	1.0764	+0.3		
	緊急遮断バルブ	ST1	23.37	22.34	0.0169	0.0163	-0.6		
8	(バネ式)	ST2	23.29	22.47	0.0169	0.0162	-0.7	± 0.20	不合格
	開放状態	ST3	23.54	22.58	0.0169	0.0163	-0.6		
	緊急遮断バルブ	ST1	22.85	22.66	0.0163	0.0154	-0.9		
8	(バネ式)	ST2	22.78	22.57	0.0163	0.0155	-0.8	± 0.20	不合格
	閉鎖状態	ST3	22.98	22.71	0.0163	0.0154	-0.9		
	やキャートレンジョン	ST1	22.99	22.57	0.0162	0.0164	+0.2		
9 横金口付ねじカス種	横省口付ねしガス住 間払い能	ST2	23.22	22.61	0.0162	0.0164	+0.2	± 0.20	合格
	開放状態	ST3	23.80	22.66	0.0163	0.0165	+0.2		
	検査ロ付ねじガス栓	ST1	22.99	22.75	0.0162	0.0163	+0.1		
9	開放状態	ST2	23.22	22.83	0.0162	0.0162	0	± 0.20	合格
	48時間計測	ST3	23.80	23.06	0.0163	0.0163	0		
	松木口仕わじガフ払	ST1	22.89	23.05	0.0168	0.0173	+0.5		
9	供宜口竹42しカス性 閉端比能	ST2	22.96	22.81	0.0168	0.0173	+0.5	± 0.20	合格
	闭頭八惡	ST3	23.15	23.38	0.0169	0.0174	+0.5		
	ボールスライド	ST1	22.48	22.34	0.0056	0.0053	-0.3		
10	ジョイント	ST2	22.71	22.66	0.0056	0.0052	-0.4	± 0.16	不合格
	延長状態	ST3	23.16	23.13	0.0056	0.0052	-0.4		
	ボールスライド	ST1	22.80	23.02	0.0055	0.0054	-0.1		
10	ジョイント	ST2	22.79	23.10	0.0055	0.0054	-0.1	± 0.16	合格
	短縮状態	ST3	22.96	23.19	0.0055	0.0054	-0.1		
	エキフパンバノーン	ST1	22.49	22.31	0.3313	0.3308	-0.5		
11	エコンハンション総手	ST2	23.11	22.84	0.3305	0.3301	-0.4	± 1.25	合格
	孙坯丁	ST3	23.85	22.85	0.3300	0.3302	+0.2		
		ST1	22.51	22.45	0.0172	0.0172	0		
12	検圧プラグ	ST2	22.53	22.52	0.0171	0.0172	+0.1	± 0.20	合格
		ST3	22.80	22.82	0.0171	0.0171	0		

表 2-17 水素気密性試験結果(2)

亚			ワーク	試験	圧力	リーカデュニカカにトフ
省旦	配管部品名称	検体	容積	圧力	降下	リークゲイアクタによる
5			(cc)	(MPa)	判定	リーク固別特定
		ST1	1539			
1,2	フレキューット	ST2	1399	0.0165	合格	_
	ノレイ胚子	ST3	1420			
		ST1	44			
3	3 ねじ込み継手	ST2	43	0.33	合格	_
	ST3	41				
	4 鋼管用サドル	ST1				不合故
4		ST2		0.11	不合格	小百裕 (ST1 9 士リーク)
		ST3	142			(611, 2)(9) 9)
		ST1	34			
5	メーターユニオン	ST2	33	0.33	合格	_
		ST3	32			
	ギールバルブ	ST1	180			
6	6 BEtailet	ST2	177	1.08	合格	_
用放私題	用放扒匙	ST3	194			
	12	ST1				
6	ホールハルノ	ST2		1.08	合格	—
	閉鎖状態	ST3				

表 2-18 リークディテクタ判定及び総合判定(1)

TV.			ワーク	試験	圧力	リカベッニカカにトフ
奋	配管部品名称	検体	容積	圧力	降下	リークアイアクタによる
方			(cc)	(MPa)	判定	リーク固所将正
	緊急遮断バルブ	ST1	702			
7	(ボールバルブ型)	ST2	624	1.08	合格	
	開放状態	ST3	708			
	緊急遮断バルブ	ST1				
7	(ボールバルブ型)	ST2		1.08	合格	
	閉鎖状態	ST3	_			
	緊急遮断バルブ	ST1	1444			バルブ開閉部にて
8	(バネ式)	ST2	1432	0.0165	不合格	測定終了後に反応
	開放状態	ST3	1314			(10 ppm 以上)
	緊急遮断バルブ	ST1				バルブ開閉部にて
8	(バネ式)	ST2		0.0165	不合格	測定終了後に反応
	閉鎖状態	ST3				(10 ppm 以上)
		ST1	88			
9	検査口付ねしカス栓 9 調告した	ST2	88	0.0165	合格	_
	用放扒匙	ST3	82			
		ST1				
9	横省山村ねしカス栓 開始此能	ST2		0.0165	合格	_
	闭與八態	ST3	_			
	ボールスライド	ST1	2936			含くなったこう
10	ジョイント	ST2	3191	0.0055	不合格	継ざ目部にし
	延長状態	ST3	2936			0.5 ppm
	ボールスライド	ST1	2595			
10	ジョイント	ST2	2595	0.0055	合格	_
	短縮状態	ST3	2510			
	-+	ST1	3282			
11	エキスハンション	ST2	3314	0.3	合格	_
	亦位于	ST3	3404			
		ST1	82			
12	検圧プラグ	ST2	82	0.0165	合格	—
		ST3	75			

表 2-19 リークディテクタ判定及び総合判定(2)







図 2-23 ねじ込み継手



図 2-24 鋼管用サドル



図 2-25 メーターユニオン







図 2-27 ボールバルブ 閉鎖状態



図 2-28 緊急遮断バルブ(ボールバルブ型)開放状態



図 2-29 緊急遮断バルブ (ボールバルブ型) 閉鎖状態



図 2-30 緊急遮断バルブ (バネ式) 開放状態



図 2-31 緊急遮断バルブ (バネ式) 閉鎖状態







図 2-33 検査口付ねじガス栓 閉鎖状態



図 2-34 ボールスライドジョイント 延長状態



図 2-35 ボールスライドジョイント 短縮状態







図 2-37 検圧プラグ



図 2-38 鋼管用サドル 大リーク箇所



図 2-39 緊急遮断用バルブ (バネ式) リーク検知箇所



図 2-40 ボールスライドジョイント 延長状態 リーク検知箇所

2.7 水素気密性試験の測定時間延長及び再現性評価結果

測定時間を延長した場合でも大きな圧力変動がないことを確認するため、検査ロ付ねじガス栓の開放状態にて計48時間計測を行った。また、再現性を確認するためボールバルブの開放状態で 別日に2度目の測定を行った。

検査ロ付ねじガス栓 開放状態において 48 時間計測した結果を表 2-20 及び図 2-41 に示す。48 時間計測結果では、計測中に多少の圧力変動があるものの、安定しており、48 時間経過時点でも 圧力変動は圧力精度範囲内であった。

ボールバルブ 開放状態において、日をあらためて再測定した結果を表 2-21 及び図 2-42 に示 す。1回目と2回目の結果を比較すると、測定雰囲気温度は異なるものの、補正圧力変化に大き な違いは認められなかった。

來			温度		補正圧力		圧力	圧力	正力欧玉
金 号	配管部品名称	検体	初期	24h 後	初期	24h 後	変化	精度	庄 刀 库 下
			(°C)	(°C)	(MPa)	(MPa)	(kPa)	(kPa)	刊疋
	検査ロ付ねじガス栓	ST1	22.99	22.57	0.0162	0.0164	+0.2		
9	開放状態	ST2	23.22	22.61	0.0162	0.0164	+0.2	± 0.20	合格
	24 時間計測	ST3	23.80	22.66	0.0163	0.0165	+0.2		
	検査ロ付ねじガス栓	ST1	22.99	22.75	0.0162	0.0163	+0.1		
9	開放状態	ST2	23.22	22.83	0.0162	0.0162	0	± 0.20	合格
	48時間計測	ST3	23.80	23.06	0.0163	0.0163	0		

表 2-20 水素気密性試験時間延長結果



図 2-41 検査口付ねじガス栓 開放状態(48時間計測)

亚	T.		温度		補正圧力		圧力	圧力	亡于欧王
省旦	配管部品名称	検体	初期	24h 後	初期	24h 後	変化	精度	庄 刀 降 下
5			(°C)	(°C)	(MPa)	(MPa)	(kPa)	(kPa)	刊足
	ボールバルブ	ST1	22.37	22.97	1.0891	1.0857	-3.4		
6	開放状態	ST2	22.46	23.49	1.0855	1.0825	-3.0	± 13.64	合格
	1回目	ST3	22.85	24.18	1.0861	1.0835	-2.6		
	ボールバルブ	ST1	23.33	22.96	1.0886	1.0847	-3.9		
6	開放状態	ST2	24.29	24.03	1.0857	1.0832	-2.5	± 13.64	合格
	2 回目	ST3	25.28	25.37	1.0800	1.0766	-3.4		

表 2-21 水素気密性試験再現性確認結果



図 2-42 ボールバルブ 開放状態 再測定

2.8 都市ガス配管部品の水素気密性試験 まとめ

水素気密性試験において圧力降下が認められなかった製品本体については、都市ガス適用時と同等の気密性を有するものと考えられる。

一方で,圧力降下が認められた製品については、都市ガスにおいては問題なく使用できている 実績があることから、より詳細な検討及び考察を行い、最終的な水素配管への適用性を判断する 必要が考えられる。具体的には、圧力降下の要因として①シール部からのごくわずかな透過レベ ルのリーク量の累積によるもの、②製品中の配管(金属とシール材間)接続不良によるものが考 えられるため、それぞれがどの要因によって生じたか見極める必要がある。その結果、①が主要 因と見極められた製品については、透過係数等の違いから都市ガスより水素の透過量が大きくな ることが懸念されるが、すでに水素への適用性が認められているポリエチレン管や整圧器用ダイ ヤフラムと同程度の透過レベルかどうかの確認、使用可能な圧力帯の検討(都市ガスよりも圧力 帯を下げることで適用性を得るための検討)などを通じて、最終的な水素配管への適用性を合理 的に判断することが望ましいと考えられる。

3. 長期水素曝露影響評価手法の検討

一般需要家向けの水素パイプラインにおける保安確保において、配管部品の長期にわたる安定 性評価は必要不可欠である。配管部品に使用されているガスシール材料について、各シール部材 の性状及び想定される劣化現象を考慮した上で長期水素曝露による影響を評価するため、単温度 (80℃)で水素曝露実験を行い、劣化現象の把握と劣化パラメータの抽出を行った。

3.1 調查対象部品

配管部品に含まれるガスシール材料(表 3·1)を調査したところ、重複した材料も含めて、計5 種類が使用されていることがわかったため、調査対象はこの5種の材料とした。

分類	使用部位	配管部	品名称	材 質 (カタログ情報)	耐用圧力
	埋設部	フレキニ	ユニット	NBR パ ツキン	15 kPa
		フレギ	キ継手	NBR パ ッキン	15 kPa
管・材料		御倅フランバ	ガスケットシール材	シリコーン系シール材	1.0 MPa
との接続	露出部		絶縁スペーサ	NBR パッキン	1.0 MPa
		ねじ込	み継手	シリコーン系シール材	0.3 MPa
		絶縁	継手	エホ。キシ樹脂	0.1 MPa
管か	らの分岐	鋼管用	サドル	NBR パッキン	0.3 MPa
メータ	ーとの結合	メーター	ユニオン	NBR パ ッキン	0.3 MPa
	答败山	ボール	バルブ	PTFE	0.98 MPa
	百昭十	緊急遮断バル	ブ (バネ式)	NBR パッキン	3.5 kPa
ガスの遮断	メーター部遮断	メーター	ーガス栓	グリース	15 kPa
	松児しの技会が	機器接線	売ガス栓	NBR パ ッキン	15 kPa
	機器との接続部	検査口付れ	コじガス栓	NBR パ ッキン	15 kPa
		ボールスライ	ドジョイント	NBR パ ッキン	5 kPa
村 //		エキスパン	ション継手	NBR パ ッキン	0.3 MPa
	その他	検圧に	プラグ	NBR パ ッキン	15 kPa

表 3-1 配管部品に含まれるガスシール材料と調査対象材質

3.2 長期水素曝露方法

5種の材料について、耐圧容器を用いて最大80日間水素曝露を行った(図 3-1,2)。全材料共通の曝露条件を表3-2に、材料ごとに定めた曝露圧力及び曝露後の評価項目を表3-3,4に示す。 曝露温度は経年劣化を加速させるために通常の使用時より高い温度とする必要があるが、通常の使用温度では起こりえない劣化を引き起こさないよう、曝露温度は表3-3に示す各材料の耐熱温度よりも低い温度とした。曝露圧力は各配管部品の耐用圧力の1.1倍以上とした。

曝露後の材料については、材料ごとに定めた評価項目について分析を行い、項目ごとの経時変 化を確認した。評価項目は各材料の用途と関連性が高いものを選定した。



図 3-1 耐圧容器



図 3-2 試験状況

表 3-2 水素曝露条件

曝露温度	80°C
曝露時間	0, 3, 7, 14, 28, 56, 80 日 計7水準
充填ガス	水素 (Grade 1 純度 >99.99999 vol.%)
充填圧力	各配管部品の最大耐用圧力の 1.1 倍以上

表 3-3 調査対象材料の試験圧力及び耐熱温度

材料	耐熱温度 (℃)	試験圧力 (MPa)	
シリコーン系シール材	約 220**3	0.4	
エポキシ樹脂	約 110**4	0.2	
PTFE (polytetrafluoroethylene)	約 260 ^{**5}	1.1	
グリース	約 150 ^{%6}	0.1	
NBR パッキン	約 110 ^{※3}	1.1	

※1 シリコーン系シール材をテフロン板上にキャストして金属板で押し広げ、1 日室温(23℃) で静置し、厚さ約 0.4 mm シートを作製した。

※2 図 3-3 参照

※3(社)日本ゴム協会編,ゴム工業便覧<第四版>,(社)日本ゴム協会,1994,61.

※4(社)日本可塑性加工学会編、プラスチック成形加工データブック(第2版)

日刊工業新聞社, 2002, 35.

※5 栗原福次著,高分子材料大百科,日刊工業新聞社,1999,225.

※6(社)日本トライボロジー学会編,トライボロジー ハンドブック,2001,705.



図 3-3 フレキ管ユニット NBR パッキン

材 料	評価方法	評価項目	目的
シリコーン系	動的粘弹性試験	貯蔵弾性率	シール性能(変形のしにくさ)を確認
シール材	引張永久ひずみ測定	引張永久ひずみ	シール性能(変形のしにくさ)を確認
エポキシ樹脂・	ガラス転移温度測定	ガラス転移温度	構造変化を確認
	圧縮試験	圧縮弾性率	シール性能(変形のしにくさ)を確認
PTFE	摩耗試験	摩耗減量	シール性能(耐摺動摩耗)を確認
	圧縮試験	圧縮弾性率	シール性能(変形のしにくさ)を確認
グリース	粘度測定	粘度	製品としての基本性能を確認
	分子量測定	分子量	構造変化を確認
NBR	硬さ試験	硬度	シール性能(変形のしにくさ)を確認
パッキン	圧縮永久ひずみ試験	圧縮永久ひずみ	シール性能(へたり性)を確認

表 3-4 材料評価項目

3.3 試験結果

3.3.1 シリコーン系シール材の評価

高圧水素の環境下で使用されるゴムシール材料の劣化現象は、シール材内部にブリスタが発生し、シール性能が大きく低下する。したがって、水素曝露前後でブリスタの有無を確認するため、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて水素曝露後の試料断面を観察した。また、シール性能と関連すると思われる貯蔵弾性率と引張永久ひずみを測定することで、水素曝露によるシール性能への影響を評価した。

①目視及び走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

試験条件(目視)

観察部 :表面

- 試験条件
 - 加速電圧 : 10 kV
 - 観察倍率 : 100 倍、500 倍、1500 倍
 - 試料調製 : カミソリで切断し、ゴールドスパッタリング後の断面を観察
 - 使用試験機:日本電子製 走查型電子顕微鏡 JSM-5610LV (図 3-4)
 - ライカ RM2255 ロータリーミクロトーム



図 3-4 走查型電子顕微鏡 (SEM)

試験結果

- (1) 目視で試料外観に変形・変色等の異状は認められなかった。
- (2) 図 3-5,6 に SEM 像を示す。水素曝露によって生じる特徴的なブリスタの発生など、異状は 認められなかった。



図 3-5 シリコーン系シール材断面の SEM 像(1)


図 3-6 シリコーン系シール材断面の SEM 像 (2)

②動的粘弾性試験

試験条件

JIS K 7244・4:1999「プラスチックー動的機械特性の試験方法-第4部:引張振動-非共振法」

測定項目 :動的貯蔵弾性率 E' 動的損失弾性率 E" 損失正接 tan δ

試験片作製 : 打ち抜き加工後、長さ方向を調整

- 試験片形状 :幅 10 mm×長さ約 50 mm
- 試験片数
- クランプ間距離:10 mm
- 測定モード : 引張モード

: 1

- 測定周波数 :1 Hz
- 測定温度 : -40~40℃
- 昇温速度 : 2℃/min
- 動的ひずみ : 0.5%
- 使用試験機

: TA INSTRUMENTS 製 粘弹性測定装置 RSA-3 (図 3-7)



図 3-7 動的粘弾性測定装置

- (1) 図 3-8 に未曝露試料の動的貯蔵弾性率、動的損失弾性率及び損失正接の温度依存性を、 図 3-9 に曝露時間における貯蔵弾性率の変化を示す。
- (2) -40℃~40℃の範囲において、動的貯蔵弾性率、動的損失弾性率及び損失正接のピークは 認められなかった。
- (3) そこで、曝露時間ごとの室温(23℃)における貯蔵弾性率 E'をプロットし、水素曝露による影響の有無を確認した。
- (4) 曝露日数の経過に伴い、わずかな貯蔵弾性率の増加が認められたが、曝露時間と貯蔵弾性 率で明瞭な相関性は認められなかった(図 3-10)。



図 3-8 シリコーン系シール材未曝露試料の動的貯蔵弾性率,動的損失弾性率及び 損失正接の温度依存性



図 3-9 水素曝露によるシリコーン系シール材貯蔵弾性率の温度依存性への影響



図 3-10 水素曝露によるねじシール材の 23℃における貯蔵弾性率への影響

③引張永久ひずみ測定

試験条件

ジグを用いて試験片を伸長した状態で水素曝露を行った(図 3-11)。その後ジグから取り外し、23±2℃の大気圧下で 30 分間静置して標線距離をノギスで読み取った。

試験片作製:キャストシートより打ち抜き加工

試験片形状:幅10mm×長さ約50mm

試験片数 :1

標線間距離: 20 mm

伸長率 : 25% (標線 20 mm→25 mm)

曝露前標線間距離:20 mm 伸長量:5 mm



図 3-11 永久伸び試験状況

(1) 曝露日数と永久伸びの関係を図 3-12 に示す。曝露日数の経過に伴い、高分子鎖の 緩和現象によって生じる引張永久ひずみは、増加傾向を示した。



図 3-12 水素曝露によるねじシール材の引張永久ひずみへの影響

3.3.2 エポキシ樹脂の評価

シール性能を大きく低下させてしまう、ブリスタ発生の有無を確認するため、走査型電子顕微 鏡(SEM)を用いて試料断面を観察した。次に、示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry, DSC)装置を用いてガラス転移温度測定を行い、水素曝露によるエポキシの構造変 化の有無を確認した。シール材として使用される際に、変形のしにくさなど、圧縮弾性率や圧縮 強度がシール性能に影響するため、圧縮試験を実施した。

①目視及び走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

試験条件(目視)

- 観察部 :表面
- 試験条件 (SEM)
 - 加速電圧 : 10 kV
 - 観察倍率 : 100 倍、500 倍、1500 倍
 - 試料調製 : ミクロトームで切断し、ゴールドスパッタリング後の断面を観察(図 3-13)

使用試験機:日本電子製 走查型電子顕微鏡 JSM-5610LV





図 3-13 エポキシ樹脂断面 SEM 観察

- (1) 目視で試料外観に変形・変色等の異状は認められなかった。
- (2) 図 3-14, 15 に SEM 像を示す。水素曝露によって生じる特徴的なブリスタの発生など、 異状は認められなかった。



図 3-14 エポキシ樹脂断面の SEM 像 (1)



図 3-15 エポキシ樹脂断面の SEM 像 (2)

②ガラス転移温度測定

試験条件

JIS K 7121:1987「プラスチックの転移温度測定方法」

- センサー : FRS5 センサー
- 温度条件 : 25℃-(10℃/min) →300℃
- 雰囲気 : 窒素 40mL/min
- 試料量 : 20 mg

使用試験機:メトラー・トレド製 STAR^eシステム, DSC823^e (図 3-16)





図 3-16 示差走查熱量測定装置

- (1) ガラス転移温度測定結果(補外ガラス転移開始温度 T_{ig} 及び補外ガラス転移終了温度 T_{eg}) を表 3-5 に、水素曝露時間と補外ガラス転移開始温度 T_{ig}の関係を図 3-17 に示す。
- (2) 水素曝露初期に補外ガラス転移開始温度 T_{ig} が上昇するが、曝露 28 日以降で大きな変化 (上昇) 認められなかった。

电雷曲胆	学殿上	ガラス転移温度(℃)				
婖路 州间	武阙月	${ m T_{ig}}$	T_{eg}			
	n=1	94.89	113.26			
土唱雪	n=2	98.27	116.61			
不哧路	n=3	93.39	104.02			
	平均值	95.5	111.3			
	n=1	100.08	114.04			
9 口暇震	n=2	104.18	114.91			
9 口 咏路	n=3	99.54	114.43			
	平均值	101.3	114.5			
	n=1	106.53	114.35			
7口呣震	n=2	103.43	115.56			
一口咳路	n=3	100.22	114.66			
	平均值	103.4	114.9			
	n=1	106.70	116.07			
14日曜憲	n=2	107.04	116.30			
14 口咬路	n=3	99.25	109.55			
	平均值	104.3	114.0			
	n=1	107.55	116.40			
90口唱電	n=2	107.46	116.58			
20口哧路	n=3	103.32	115.77			
	平均值	106.1	116.3			
	n=1	105.19	114.52			
50日曜憲	n=2	107.20	116.67			
90 口 咏路	n=3	109.69	116.86			
	平均值	107.4	116.0			
	n=1	107.13	115.01			
90 口唱雪	n=2	107.24	114.76			
OU 口 啄路	n=3	102.77	113.43			
	平均值	105.7	114.4			

表 3-5 ガラス転移温度測定結果





③圧縮試験

試験条件

JIS K 7181:2011「プラスチック - 圧縮特性の求め方」

試験片作製:提供品より切削加工

試験片形状 : 幅約5mm×長さ約5mm×厚さ約5mm

試験速度 :1 mm/min

ロードセル容量:10 kN

使用試験機 :㈱島津製作所製 精密万能試験機 オートグラフAG-Xplus 10kN(図3-19)





図 3-19 圧縮試験装置

- (1) 表 3-6 にエポキシ樹脂圧縮試験結果(圧縮弾性率,圧縮降伏応力及び圧縮降伏ひずみ) を、各水素曝露日数の圧縮応力-ひずみ曲線を図 3-20 に、水素曝露日数と圧縮弾性率の 関係を図 3-21、圧縮応力の関係を図 3-22、圧縮降伏ひずみの関係を図 3-23 に示す。
- (2) 水素曝露によって圧縮降伏ひずみに大きな変化は見られないものの、圧縮降伏応力及び 圧縮弾性率は増加する傾向を示した。
- (3) いずれの結果においても、シール性能を保持する上で重要な機械的強度は低下していないため、水素曝露による明瞭な劣化現象は認められなかった。

曝露時間	試験片	圧縮弾性率(MPa)	圧縮降伏応力(MPa)	圧縮降伏ひずみ(%)
	n=1	2130	146	10
未曝露	n=2	2050	146	10
木曚路	n=3	2060	143	10
	平均值	2080	145	10
3日曝露	n=1	2070	157	11
	n=2	2140	154	11
	n=3	2180	157	10
	平均值	2130	156	11
	n=1	2100	159	11
7口喝電	n=2	2220	161	11
7日曝露	n=3	2170	159	11
	平均值	2160	160	11
	n=1	2100	160	10
14 日唱震	n=2	2100	160	10
14 口噘路	n=3	2320	161	9.7
	平均值	2170	160	9.9
	n=1	2110	159	10
98日唱震	n=2	2270	160	9.8
20 口吸路	n=3	2210	162	10
	平均值	2200	160	9.9
	n=1	2230	159	9.6
56日唱震	n=2	2230	164	10
90 口咬路	n=3	2160	167	11
	平均值	2210	163	10
	n=1	2340	167	9.9
80日唱震	n=2	2230	163	10
00 日	n=3	2280	163	9.7
	平均值	2280	164	9.9

表 3-6 エポキシ樹脂圧縮試験結果



図 3-20 エポキシ樹脂の圧縮応力--ひずみ曲線



図 3-21 水素曝露によるエポキシ樹脂圧縮弾性率への影響



図 3-22 水素曝露によるエポキシ樹脂圧縮降伏応力への影響



図 3-23 水素曝露によるエポキシ樹脂圧縮降伏ひずみへの影響

3.3.3 PTFE (polytetrafluoroethylene) の評価

水素曝露によって生じるブリスタの有無を確認するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて 試料断面を観察した。次に、FT-IR 法により水素曝露による PTFE の構造変化の有無を確認した。 シール材として使用される際に、摺動部での耐摩耗性や変形のしにくさなどの機械的強度がシー ル性能に影響するため、摩耗試験及び圧縮試験を実施した。



- (1) 目視で試料外観に変形・変色等の異状は認められなかった。
- (2) 図 3-25, 26 に PTFE 断面の SEM 像を示す。水素曝露によって生じる特徴的なブリスタの発生など、異状は認められなかった。

	100 倍(断面)	500 倍(断面)	1500 倍(断面)		
未曝露	18kU X188 18 <mark>8</mark> mm	19kU X5 <u>09 50</u> mm	18kU X1,508 18xm		
3 日 曝 露	18kU X188 18 <mark>8mm</mark>	19kU X5 <u>08 50m</u>	10kU X1,500 10mm		
7 日 曝 露	10KU X100 10 <mark>0×m</mark>	10kU X300 30mm	10KU X1.500 10×m		

図 3-25 PTFE 断面の SEM 像(1)



図 3-26 PTFE 断面の SEM 像 (2)

②顕微鏡フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)法

測定条件

測定装置:バイオ・ラッドラボラトリーズ製 FTS-6000
 バイオ・ラッドラボラトリーズ製 UMA-500
 測定方法:顕微 ATR 法

分解能 : 8.0 cm⁻¹

スキャン回数:256回

測定箇所:表面及び断面

測定結果

(1) PTFE 表面及び断面の IR スペクトルを図 3-27, 28 に示す。

(2) 未曝露試料と比較して 80 日曝露後の試料表面及び断面の IR スペクトルに大きな変化が なく、水素曝露による化学構造への影響は認められなかった。



図 3-27 PTFE 表面の IR スペクトル



図 3-28 PTFE 断面の IR スペクトル

③摩耗試験

試験条件

クロックメーターに組み付けたジグに試験片を取り付け、固定した研磨紙に一定荷重で押し 付けながら試験片を前後に移動することで、試験片を摩耗させた(図 3-29)。試験前後の質量変 化から摩耗減量を求めた。

試験片作製:提供品より切削加工

試験片形状:幅約5mm×長さ約5mm×厚さ約5mm

試験荷重 : 450 gf

- 研磨紙 :㈱ノリタケコーテッドアブレーシブ製 C947H C600
- 摩擦距離 : 100 mm
- 試験速度 : 60 回/min
- 試験回数 : 200 回
- 使用試験機:㈱安田精機製作所製 クロックメーター



図 3-29 クロックメータ及び試験状況

- (1) 摩耗試験結果を表 3-7 に、摩耗減量と水素曝露日数の関係をプロットしたものを図 3-30 に示す。
- (2) いずれの条件においても摩耗減量に大きな差異は認められず、水素曝露は耐摩耗性に 大きく影響を及ぼさないことが判明した。

うち 居会 日本									
武顺八	未曝露	3日曝露	7日曝露	14 日曝露	28 日曝露	56 日曝露	80 日曝露		
n=1	6.90	7.46	7.22	7.99	7.68	7.14	7.59		
n=2	6.61	7.38	7.46	7.29	7.92	6.77	7.33		
n=3	7.15	7.55	7.60	7.40	7.46	7.90	7.12		
平均值	6.89	7.46	7.43	7.56	7.69	7.27	7.35		
変化率(%)	—	+8	+8	+10	+12	+6	+7		

表 3-7 PTFE の摩耗試験結果



図 3-30 水素曝露による PTFE 摩耗減量のへの影響

④圧縮サイクル試験

試験条件

JIS K 7181:2011「プラスチック - 圧縮特性の求め方」

試験片作製:提供品より切削加工

試験片形状 : 幅約5mm×長さ約5mm×厚さ約5mm

- 試験速度 : 1 mm/min
- サイクル : ひずみ 0%→5%→0% 1回
- ロードセル容量:1kN
- 使用試験機 : ㈱島津製作所製 精密万能試験機 オートグラフ AG-Xplus 10kN

- (1) 圧縮サイクル試験結果(圧縮弾性率,5%ひずみ時圧縮応力及びヒステリシスロス)を表 3-8 に、水素曝露日数と圧縮応力-ひずみ曲線の関係を図 3-21、圧縮弾性率の関係を図 3-32、5%ひずみ時圧縮時応力の関係を図 3-33、ヒステリシスロスとの関係を図 3-34 に 示す。
- (2) いずれの測定項目においても水素曝露時間の経過に伴う顕著な変化は認められなかった。

限委吐明	⇒4€☆ 止	圧縮弾性率	5%ひずみ時圧縮応力	ヒステリシスロス
曚路吁间	武映力	(MPa)	(MPa)	(%)
	n=1	376	11.2	52
未曝露	n=2	420	11.7	50
	n=3	413	11.7	50
	平均值	403	11.5	51
の口眼症	n=1	417	11.8	50
	n=2	357	11.6	49
9 口 漆路	n=3	406	11.7	51
	平均值	393	11.7	50
	n=1	439	11.8	50
7口喅震	n=2	373	11.2	48
(口咴路	n=3	371	11.2	48
	平均值	394	11.4	49
	n=1	363	10.9	47
14口唱電	n=2	388	11.5	50
14 口 咏路	n=3	389	11.2	47
	平均值	380	11.2	48
	n=1	382	11.3	48
90口喝雪	n=2	396	11.4	49
20 口 咏路	n=3	396	10.9	46
	平均值	391	11.2	48
	n=1	387	11.5	50
こ 口喝電	n=2	369	11.4	49
90 口 咏路	n=3	403	11.7	49
	平均值	386	11.5	49
	n=1	417	12.5	52
00 口唱雪	n=2	418	12.4	52
OU 口	n=3	397	12.3	52
	平均值	411	12.4	52

表 3-8 PTFE の圧縮サイクル試験結果







図 3-32 水素曝露による PTFE 圧縮弾性率への影響



図 3-33 水素曝露による PTFE5% 圧縮時応力への影響



図 3-34 水素曝露による PTFE ヒステリシスロスへの影響

3.3.4 グリースの評価

GPC(ゲル浸透クロマトグラフ)法によるポリスチレン換算分子量測定(重量平均分子量,数 平均分子量及び分子量分布)を行い、水素曝露によるグリースの構造変化を、さらに、グリース の基本性能である粘度を測定し、水素曝露による影響を評価した。

①分子量測定

試験条件

GPC (ゲル浸透クロマトグラフ) 法によるポリスチレン換算分子量測定

試験装置(図 3-35)及び条件

検出器	:示差屈折計 昭和電工製 Shodex RI-101
ポンプ	: ユニフローズ製 uf-3005SZB2
オートサンプラー	: システム・インスツルメンツ製 Autosampler Model 09
脱気装置	: イーアールシー製 ERC-3315 α
オーブン	: スガイケミー製 U-620
オーブン温度	: 40°C
溶離液	: テトラヒドロフラン 1.0mL/min
注入量	: 100µL
標準試料	: ポリスチレン
試料濃度	: 2.0 g/L
前処理	: 孔径 0.45µm のメンブランフィルター

(ジーエルサイエンス製 GL クロマトディスク 13N)でろ過

データ処理 :システム・インスツルメンツ製 480 Ⅱ データステーション



図 3-35 分子量測定装置

- (1) グリースの分子量測定結果を表 3-9 に、RI クロマトグラムを図 3-36 に示す。
- (2) 水素曝露日数の経過に伴う RI クロマトグラム、数平均分子量及び重量平均分子量の変化 は認められなかった。

唱雪田間	- 1 4과 4년	重量平均分子量	数平均分子量	多分散度
塨路 别间	武厥力	\overline{M} w	\overline{M} n	$\overline{M}_{\rm w}/\overline{M}_{\rm n}$
	n=1	1470	680	2.2
未曝露	n=2	1470	680	2.2
	平均值	1470	680	2.2
	n=1	1470	680	2.2
3日曝露	n=2	1480	680	2.2
	平均值	1480	680	2.2
	n=1	1470	680	2.2
7日曝露	n=2	1470	680	2.2
	平均值	1470	680	2.2
	n=1	1470	680	2.2
14 日曝露	n=2	1470	680	2.2
	平均值	1470	680	2.2
	n=1	1470	680	2.2
28 日曝露	n=2	1470	680	2.2
	平均值	1470	680	2.2
	n=1	1490	680	2.2
56日曝露	n=2	1490	680	2.2
	平均值	1490	680	2.2
	n=1	1490	680	2.2
80日曝露	n=2	1500	680	2.2
	平均值	1490	680	2.2

表 3-9 グリースの分子量測定結果



図 3-36 グリースの RI クロマトグラム

②粘度測定

JIS Z 8803:2011「液体の粘度測定方法」

試験条件

測定項目	: 見かけ粘度
試験片形状	: グリース状
使用治具	:上部コーンプレート φ 25mm, 0.1rad 下部パラレルプレート φ 25mm
プレート間距離	: 0.5 mm
測定モード	:回転モード
測定温度	: 23±2℃(オーブン使用)
回転速度	: 0.1 [1/s]
測定時間	: 250 sec
使用試験機	: TA・Instruments 社製 動的粘弾性測定システム ARES (図 3-37)



図 3-37 動的粘弾性測定装置

- (1) グリースの粘度測定結果を表 3-10 に、粘度と水素曝露日数の関係をプロットしたものを図 3-38 に示す。
- (2) 結果より、曝露初期に粘度変化が大きく、28 日曝露以降は緩やかな粘度増加傾向を示した。
- (3) 80 日曝露後のグリースは黄変が認められた(図 3-39)。

学校上	粘度 (kPa・s)							
武政刀	未曝露	3日曝露	7日曝露	14 日曝露	28 日曝露	56 日曝露	80 日曝露	
n=1	4.56	4.68	4.80	5.31	5.40	5.48	5.58	
n=2	4.53	4.59	4.96	5.17	5.37	5.40	5.43	
n=3	4.56	4.58	4.85	5.10	5.38	5.33	5.55	
平均值	4.55	4.61	4.87	5.19	5.38	5.40	5.52	
変化率(%)	_	+1	+7	+13	+18	+19	+21	

表 3-10 グリースの粘度測定結果表



図 3-38 水素曝露によるグリース粘度への影響



図 3-39 グリースの外観写真

3.3.5 NBR パッキンの評価

水素曝露によって生じるブリスタの有無を確認するため、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて試料断面を観察した。変形のしにくさなど硬度がシール性能に影響を及ぼすため、硬さ試験を行い、 また長期で使用する場合はへたり性(圧縮永久ひずみ)がシール性能に重要となるため、圧縮永 久ひずみ試験を実施した。

①目視及び走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

試験条件(目視)

観察部 :表面

- 試験条件
 - 加速電圧 : 10 kV

観察倍率 : 100 倍、500 倍、1500 倍



図 3-40 NBR パッキン断面 SEM 観察

- 試料調製 :カミソリで切断し、ゴールドスパッタリング後の断面を観察(図 3-40)
- 使用試験機:日本電子製 走查型電子顕微鏡 JSM-5610LV

ライカ RM2255 ロータリーミクロトーム

- (1) 目視で試料外観に変形・変色等の異状は認められなかった。
- (2) 図 3-41, 42 に NBR パッキン断面の SEM 像を示す。水素曝露によって生じる特徴的な ブリスタの発生など、異状は認められなかった。



図 3-41 NBR パッキン断面の SEM 像(1)



図 3-42 NBR パッキン断面の SEM 像 (2)

②硬さ測定

試験条件

試験片作製:採取 O リングを長さ約 15 mm に切断

試験片形状: ϕ 4.5 mm×約 15 mm

測定方向 : 試料厚さ方向(試料表面を測定)

使用試験機:㈱高分子計器製 マイクロゴム硬度計 MD-1 F360A (図 3-43)



図 3-43 マイクロゴム硬度計及び試験状況

- (1) NBR パッキンのマイクロゴム硬度測定結果を表 3-11 に、マイクロゴム硬度と水素曝露日数の関係を図 3-44 に示す。
- (2) 水素曝露日数の経過に伴い、硬度が増加傾向を示した。

表	3- 11	NBR パッキン表面のマイクロゴム硬度測定結果
---	-------	-------------------------

~ 수파수는	マイクロゴム硬度							
武 闷火 /]	未曝露	3日曝露	7日曝露	14 日曝露	28 日曝露	56 日曝露	80 日曝露	
n=1	64.6	65.4	66.1	67.8	68.6	71.1	72.4	
n=2	64.7	65.5	66.2	67.8	68.5	70.9	72.2	
n=3	64.7	65.5	66.3	67.7	68.4	70.8	72.3	
n=4	64.8	65.4	66.5	67.7	68.5	71.1	72.1	
n=5	64.9	65.3	66.2	67.8	68.5	71.0	72.0	
中央値	64.7	65.4	66.2	67.8	68.5	71.0	72.2	



図 3-44 水素曝露による NBR パッキン表面のマイクロゴム硬度への影響

③圧縮永久ひずみ測定

試験条件

JIS K 6262:2013「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム

- 常温, 高温及び低温における圧縮永久ひずみの求め方」

試験片作製: Oリングを長さ約15 mm に切断

試験片形状: $\phi 4.5 \text{ mm} \times 約 15 \text{ mm}$

測定方向 : 試料厚さ方向

圧縮率 : 25% (試験状況は図 3-45 参照)

測厚器 : 高分子計器(株)製 測厚器 SDA-25



図 3-45 圧縮永久ひずみ試験状況

- (1) NBR パッキンの圧縮永久ひずみ試験結果を表 3-12 に、圧縮永久ひずみと水素曝露日数の 関係を図 3-46 に示す。
- (2) 水素曝露日数の経過に伴い、永久ひずみが増加傾向を示した。

封殿世	圧縮永久ひずみ (%)							
时间火力	未曝露	3日曝露	7日曝露	14 日曝露	28 日曝露	56 日曝露	80 日曝露	
n=1		21	25	33	39	50	55	
n=2		22	25	32	40	50	56	
n=3		22	26	33	41	50	55	
中央値		22	25	33	40	50	55	

表 3-12 NBR パッキンの圧縮永久ひずみ試験結果



図 3-46 水素曝露による NBR パッキンの圧縮永久ひずみへの影響

3.4 長期水素曝露による影響評価手法の検討 まとめ

3.4.1 低圧水素環境下の長期曝露による劣化現象について

酸化力が強いオゾンや塩素などが存在しない環境において、高分子材料を気体に長期間曝露 した場合に起こりうる主な劣化現象は、①気体と高分子の化学反応(空気中の酸素による酸化な ど)に影響を受けた高分子材料の主鎖切断・再結合、②雰囲気温度に起因する高分子材料の主鎖 切断・再結合、③雰囲気温度に起因する添加剤の気散あるいはブリードアウト、④気体の高分子 材料の内部への溶解、透過、拡散に起因する高分子材料の膨潤、ブリードアウト、ブリスタ破壊 などが挙げられる。このうち、①の化学反応は都市ガスや低圧水素のように酸化力が弱いもしく は無い気体の場合では起こりにくいと考えられる。しかし、今回調査した範囲では、機械的破壊 を誘引するブリスタ破壊の痕跡などは皆無であったため、④の影響も殆ど無視できる。これより、 今回の水素への長期曝露において生じた劣化現象は、水素特有の要因によるものではなく、②, ③といった、主として環境温度の影響によるものであると推察される。

3.4.2 劣化パラメータの選定について

本調査で選定した劣化パラメータを表 3-13 に示す。今回対象とした材料のうち、エポキシ樹 脂および PTFE においては経時に伴う明瞭な劣化現象が確認されなかったことから、内管とし て通常期待される耐用年数においては、環境温度による劣化は顕著に起こりえないものと推察 される。これに対し、シリコーン系シール材、グリース、NBR パッキンについては、経時に伴 ってそれぞれの評価項目に変化が認められた。シリコーン系シール材、NBR パッキンは、シー ル性との関係性が強いとされている永久ひずみ測定が適切であり、グリースにおいては、より明 瞭な変化が認められた粘度測定が劣化パラメータとして適切であることを確認した。

材 料	実施した評価方法	選定した劣化パラメータ
シリコーン系シール材	・動的粘弾性測定 ・引張永久ひずみ測定	引張永久ひずみ
エポキシ樹脂	・ガラス転移温度測定 ・圧縮試験	明瞭な劣化現象は認められない
PTFE	・摩耗試験 ・圧縮試験	明瞭な劣化現象は認められない
グリース	・粘度測定 ・分子量測定	粘度
NBR パッキン	・硬さ試験 ・圧縮永久ひずみ測定	圧縮永久ひずみ

表 3-13 各種材料における長期水素曝露影響評価の劣化パラメータ

4. 総括

4.1 都市ガス配管材料の水素気密性試験

一般集合建物内の消費機器までの配管を想定し、現行の都市ガス供給で使用されている配管材料について、水素気密性試験を実施した。調査対象 12 検体中 3 検体で水素のリークが認められた。

4.2 配管材料シール部材に対する水素影響評価手法の検討

配管材料のシール部材について、各シール部材の性状及び想定される劣化現象等を考慮した上 で、長期水素暴露による影響を評価する適切な手法を検討した。水素曝露温度は経年劣化を加速 させるために使用時より高い温度(80℃)とし、曝露圧力は各配管部品の耐用圧力の1.1 倍以上 とした。曝露後のシール部材については、用途と関連性の高い評価項目について各種分析を行っ た。シリコーン系シール材、NBR パッキンは、シール性との関係性が強いとされている永久ひず み測定を、グリースにおいては明瞭な変化が認められた粘度測定を劣化パラメータとして選定し、 当該手法が適切であることを確認した。

二次利用不可リスト

平成26年度水素ネットワーク構築導管保安技術調査報告書

平成26年度水素ネットワーク構築導管保安技術調査

一般財団法人化学物質評価研究機構

頁	図表番号	タイトル	
7	2-9	水素機密性調査対象部品	
16	2-16	水素機密性試験結果(1)	
17	2-17	水素機密性試験結果(2)	
18	2-18	リークディテクタ判定及び総合判定(1)	
19	2-19	リークディテクタ判定及び総合判定(2)	
20	2-22	フレキユニット・フレキ継手	
20	2-23	ねじ込み継手	
21	2-24	鋼管用サドル	
21	2-25	メーターユニオン	
22	2-26	ボールバルブ 開放状態	
22	2-27	ボールバルブ 閉鎖状態	
23	2-28	緊急遮断バルブ(ボールバルブ型)開放状態	
23	2-29	緊急遮断バルブ(ボールバルブ型)閉鎖状態	
24	2-30	緊急遮断バルブ(バネ式)開放状態	
24	2-31	緊急遮断バルブ(バネ式)閉鎖状態	
25	2-32	検査口付ねじガス栓 開放状態	
25	2-33	検査口付ねじガス栓 閉鎖状態	
26	2-34	ボールスライドジョイント 延長状態	
26	2-35	ボールスライドジョイント 短縮状態	
27	2-36	エキスパンション継手	
27	2-37	検圧プラグ	
29	2-20	水素気密性試験時間延長結果	
29	2-41	検査口付ねじガス栓開放状態(48時間計測)	
30	2-21	水素気密性試験再現性確認結果	
30	2-42	ボールバルブ 開放状態 再測定	