

燃料電池用紫外線硬化性ガスケットの成形技術

はじめに

昨今の自動車業界では、カーボンニュートラル実現のため、化石燃料から代替エネルギーへの移行が加速しており、その中でも走行時に環境負荷物質を排出しない燃料電池は次世代自動車の新たな動力源として注目されています。燃料電池には水素ガスや冷却液などをシール可能なガスケットが不可欠であり、燃料電池の普及に向けた多用途展開や増産に伴い、ガスケットの成形工程には設計自由度や低コスト実現に向けた生産タクトの短縮が求められています。

従来のシール工法には、紫外線硬化性ガスケットを塗布・紫外線硬化後に組み付けるUV-CIPG工法（UV-Cured-In-Place Gasket）があり、スリーボンド・テクニカルニュースNo.72で紹介しています。しかしながら、この工法はガスケットの寸法安定性維持に高度な生産技術力が必要なことや、成形可能なガスケットの断面形状の種類が限られているという課題が存在しています。

本稿では、従来の工法的課題を解決する新しい成形技術である「光硬化モールド工法」と燃料電池用途の要求性能に適合した紫外線硬化性ガスケット「ThreeBond 3178B」について紹介いたします。燃料電池の普及に向けて、持続可能な自動車産業を築くためにも、この革新的な成形技術が大きな役割を果たすことが期待されます。

以下、ThreeBondをTBと略します

目次	次
はじめに..... 1	3.紫外線硬化性ガスケットTB3178Bの紹介5
1.FCEV(燃料電池自動車)の概要と要求される ガスケット.....2	4.ガスケット形状による性能向上7
2.FCEVに向けた成形手法の紹介.....3	おわりに.....8

1.FCEVの概要と要求されるガスケット

1-1. FCEV(燃料電池自動車)とは

FCEV(Fuel Cell Electric Vehicle)は従来のエンジンを搭載した自動車とは異なり、水素と酸素を燃料として発電し、モーターを駆動させて走行する電気自動車の一種です。

各国で掲げている持続可能な開発目標(SDGs)は、世界中の課題を解決し、持続可能な未来を実現するための国際的な取り組みです。FCEVは、走行時に排出されるのは水のみであり、CO₂を排出しません。脱炭素化が実現可能になることで気候変動や環境問題に対する取り組みに貢献出来ると期待されています。

1-2. FCEVの発電方式

燃料電池の発電方式は、水素と酸素、セル・スタックを組み合わせた仕組みによって動作します。図-1に示すような「セル・スタック」と呼ばれる数百枚のセルから成るスタック構造を持っています。セルは、電解質膜と電極板(陰極・陽極)の3層構造になっており、水素と酸素の化学反応によって発電します。

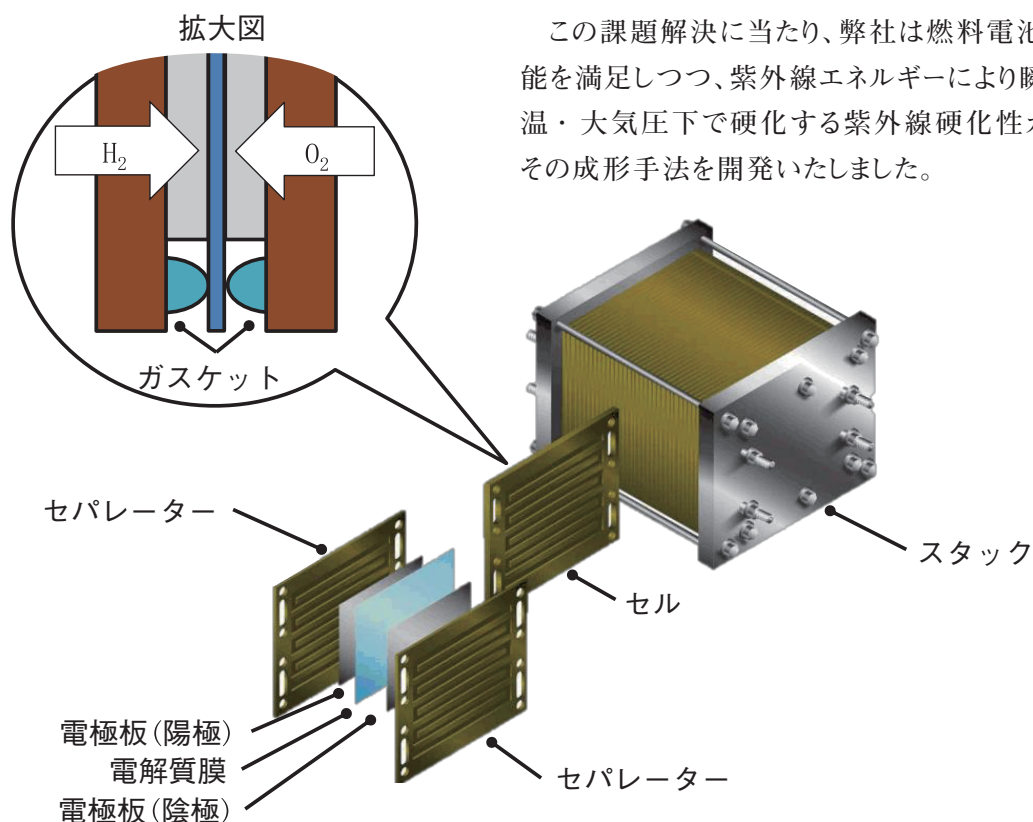


図-1 セル・スタック構造

1-3. ガスケットへの要求性能

燃料電池は酸素と水素の化学反応で電気を生成する際、セルとセルの間には酸素や水素、冷却水が流れます。冷却水は、発電時に生じる熱を下げる役割となります。特に水素は分子量が小さく、僅かな隙間からでも漏れやすい上に、無色・無臭の可燃性ガスであるため、空気中の酸素と混合すると、小さな火花でも着火する性質を持っています。そのため、セル間のガスケットには高いバリア性が求められます。

さらに数百枚のセルを積層するためにガスケットの寸法精度、及び発電時の熱による膨張収縮に追従可能な高いシール特性も要求されます。

またセル・スタック内部で発生する化学反応や熱変化にも耐えられるように低温・高温・高圧条件下での安定したバリア性を保持する耐久性も必要です。この際、ガスケットは圧縮されつつ高温環境に晒されるため、破壊されることなく、反発力を維持することも求められます。

従来の技術は熱可塑性樹脂を用いており、ガスケットをセルにインサート成形する際、セルへの熱影響が大きいことや、加熱冷却の時間が必要であり、工程時間が長いことが課題でした。

この課題解決に当たり、弊社は燃料電池の要求性能を満足しつつ、紫外線エネルギーにより瞬時的・常温・大気圧下で硬化する紫外線硬化性ガスケットとその成形手法を開発いたしました。

2.FCEVに向けた成形手法の紹介

2-1. 従来の成形手法と課題

一般的に熱可塑性樹脂をセルに成形する際は金型を用いたインサート成形により、セルとガスケットを一体成形します。

先にも述べた通り、弊社は従来、UV-CIPG工法を提案していました。UV-CIPG工法は塗布機とディスペンサーから構成されるシンプルな設備を用いてシール面に紫外線硬化性シール剤を塗布します。その後紫外線を照射させることでガスケットを成形します。

表－1に2つの工法比較を示します。

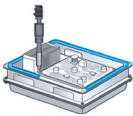
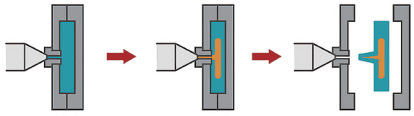
従来の工法ではセルへのガスケット成形において製造コストや品質、工程時間に課題がありました。

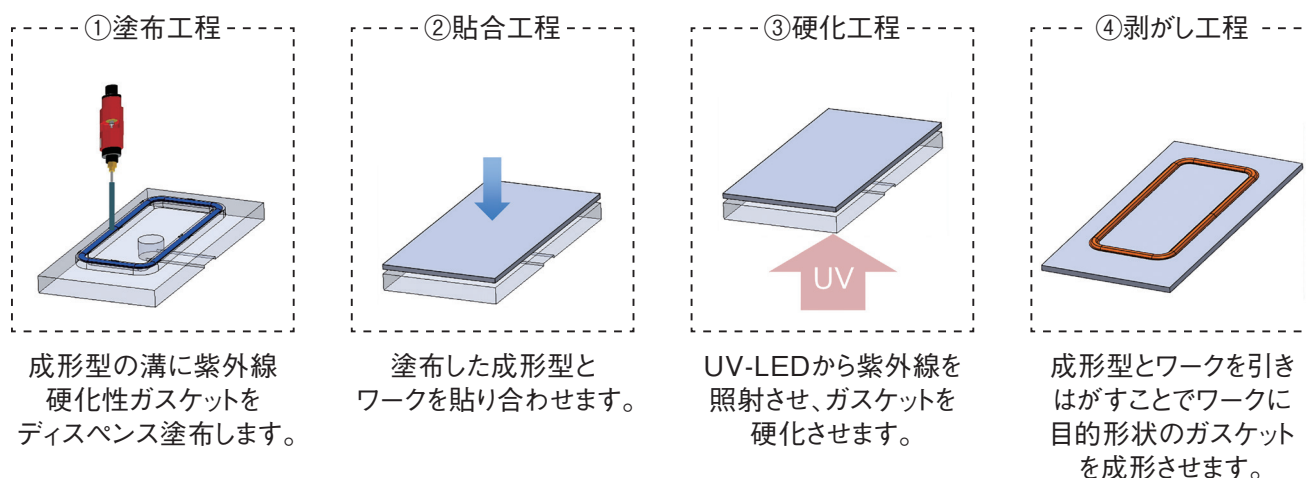
2-2. 新しい成形手法

従来の工法が抱える課題解決のため、UV-CIPG工法の簡易性を備えつつ、インサート成形のようなガスケット寸法精度を兼ね備えた「**光硬化モールド工法**」を開発いたしました。

本工法では目的のガスケット形状の溝が加工された透明体の成形型を用いて目的のガスケットを成形します。図－2に光硬化モールド工法の概要を説明いたします。

表－1 従来の工法比較

工 法	UV-CIPG工法	一般的なインサート成形
工 法 イ メ ー ジ 図		
寸 法 精 度	△ 始終点の寸法管理が難しい	◎ 型形状を正確に再現する為、精度が良い
設 備 コ ス ト	◎ 設備構成が簡易的な為、安価	× 金型、射出機、熱源の設備が高額
ランニングコスト	◎ UV照射で瞬時に硬化する為低コスト	× 熱エネルギーが高コスト
量 産 性	△ 環境変化により都度ロボット調整が必要	○ 型形状を再現する為、バラツキが少ない
設 計 変 更 自 由 度	◎ 塗布機の設定変更のみ	× 試作金型からの再設計
ガスケット形状の自由度	× シール剤の液特性に依存	◎ 複雑形状も成形可



図－2 光硬化モールド工法の概要

2-3. 光硬化モールド工法の利点

図-3に示すような成形型を使用するため、ガスケットは溝形状を正確に再現し、容易に高い寸法精度を実現可能です。

さらに他にも下記利点が挙げられます。

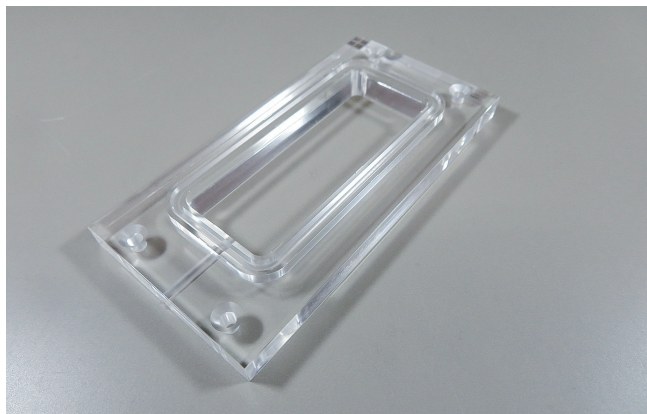


図-3 成形型

① 工程能力の向上

UV-CIPG工法ではディスペンス塗布された形状がガスケットの形状になります。塗布直後のシール剤はシール剤が持つ流動性やワークとの濡れ性により形状が変化しないように粘性とチクソ性を高め、形状保持性を持たせることが必要になります。また均一な形状を成形するためにはロボットを低速（30mm/sec程度）で稼働させる必要があります、工程時間の短縮には限界がありました。

対して光硬化モールド工法では溝に流れ込みやすいように紫外線硬化性ガスケットが低粘度・低チクソ化しており、ロボットの高速化（150mm/sec程度）を実現可能です。

② ガスケットへの負荷低減

熱可塑性樹脂を用いるインサート成形は、流路に樹脂が流入した際に成形型の内壁または、冷却され固化した固化層と熔融したままの樹脂との境界でポリマー分子が流動方向へ伸張される配向現象が発生します。また流動層と固化層との間でせん断応力が発生し、流れ方向と垂直方向で成形物の引張り・曲げ強度が異なることもあります。

対して光硬化モールド工法は紫外線硬化性ガスケットを紫外線エネルギーで瞬時に硬化させることにより、流動層と固化層が生じず、配向現象が発生しな

いため、均一な強度を保持したガスケットを成形することが可能です。

③ ワークへの負荷低減

インサート成形では工程プロセス内において、加熱冷却を行うため、ワークへの熱負荷が発生することは避けられません。また細部まで樹脂を流すには射出圧力も高圧になるため、金型とワーク間は強い型締め付け力が必要になります。

一方光硬化モールド工法では塗布後の成形型とワークを貼り合わせするため、強い型締め付け力は必要とせずに、低負荷にて成形が可能です。

④ 工程条件の簡略化

インサート成形は、成形条件の設定が重要であり、溶解した樹脂や金型の温度、射出速度、圧力など複数のパラメータがあります。これらの条件設定は経験や流体解析によって決まりますが、時間と労力がかかります。

流路に樹脂を効率的に流し込むためには、加熱による樹脂粘度の変化や射出中の温度変化を計算する必要があります。また射出速度と圧力も温度変化に影響を及ぼすため、計算条件が複雑化し、最適な条件把握には時間がかかります。

そして、成形型にも緻密な設計が求められます。樹脂を流路全体に流れ込ませるためには流入口及び排出口の設置場所や個数が重要であるからです。経験や流体解析を基に設計や試作を重ねるため、時間やコストがかかります。

また配向現象による成形物の残留応力を低減するためにも、経験や高度な解析が必要になります。

対して光硬化モールド工法は透明型の溝に塗布するため、インサート成形のような複雑な流体の流れの計算を省略でき、成形型もシンプルな構造で仕上げる事が出来ます。条件設定はディスペンサーの吐出量管理で完結します。

そして大気圧下かつ常温環境下での成形のため、貼合や剥がし工程においてセンサーを使用した定量的な条件を設定可能であり、工程管理がしやすくなります。このように本工法は、工程条件を簡略化することができます。

3.紫外線硬化性ガスケットTB3178Bの紹介

3-1. 特長

TB3178Bは、ポリイソブチレンを主成分とした無溶剤タイプの紫外線硬化性ガスケットで、以下のような特長を有しています。

- ①紫外～可視光領域（波長：200～405nm）の光照射により短時間で硬化します。
- ②水素ガス・湿気のバリア性が優れています。
- ③広い温度範囲（-40℃～120℃）にわたってゴム弾性を保ちます。
- ④圧縮永久歪みが小さく、シール特性に優れています。
- ⑤耐薬品性が優れています。

3-2. 性状・特性値

TB3178Bの性状・特性値を表－2に示します。

光硬化モールド工法に適合させるため、塗布時に溝に流れ込みやすい粘度・チクソ性（構造粘性比）に調整しています。

3-3. バリア性

TB3178Bのバリア性を表－3に示します。

TB3178Bの主成分であるポリイソブチレンは主骨格にC-C鎖を持ち、シリコンのシロキサン鎖と比較すると分子間の距離が短く、自由体積が小さいため、柔軟でありながら水素ガス・湿気に対して優れたバリア性を有しています。

表－3 TB3178B, シリコン樹脂のバリア性比較

試験項目	単位	TB3178B	シリコン樹脂
水素ガス透過係数	$\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	8.6×10^{-15}	1.8×10^{-13}
透湿度	$\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$	80.5	545.8

水素ガス透過性 試験条件：23℃，t=1.0mm

透湿度 試験条件：85℃×85%RH，t=1.0mm

3-4. ゴム弾性

TB3178Bの動的粘弾性（DMA）を図－4、低温弾性回復（TR）特性を図－5に示します。

ガラス転移温度が-43℃であるTB3178Bは-40℃付近の低温域においてもゴム弾性を維持することができます。

3-5. 圧縮永久歪み

TB3178Bの圧縮永久歪みを図－6に示します。

圧縮永久歪みは、耐久後のガスケットの歪みを評価するものであり、歪みが大きくなると圧縮時の反発力が低下しシール特性の維持が困難になります。TB3178Bは圧縮永久歪みが小さく、長期間シール特性の保持が可能です。

表－2 TB3178B の性状・特性値

試験項目		単位	TB3178B	試験方法	備考
性 状	外 観	—	白色	3TS-2100-020	—
	粘 度	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	45	3TS-4200-001	25℃、せん断速度:1.0(s^{-1})
	構 造 粘 性 比	—	1.9	3TS-4200-001	25℃、せん断速度:10(s^{-1})/1.0(s^{-1})
	比 重	—	1.00	3TS-2500-002	25℃、液比重
特性値	硬 さ	—	40	3TS-2B00-010	デュロメータA
	引 張 強 さ	MPa	2.4	3TS-4190-001	3号ダンベル
	伸 び 率	%	380	3TS-4190-001	3号ダンベル
	厚 膜 硬 化 性	mm	6.2	3TS-3160-001	Φ32mm
	貯 蔵 弾 性 率	Pa	4.9×10^6	3TS-4730-001	1Hz、25℃
	ガラス転移温度	℃	-43	3TS-4730-001	1Hz、tanδ ピーク値
	水素ガス透過係数	$\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$	8.6×10^{-15}	JIS K7126-1	23℃
	透 湿 度	$\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$	80.5	JIS K7129-2	85℃×85%RH

※硬化条件：405nm LED、照度500mW/cm²、積算光量40kJ/m²

3-6. 耐薬品性

TB3178Bの耐薬品性を図-7～10に示します。自動車などに搭載されている固体高分子型燃料電池は作動温度が70～120℃で、固体高分子膜が有するスルホン酸基と作動中に発生する水蒸気が接触することで酸性環境下となるため、燃料電池用ガスケットには耐熱性、耐水性、耐冷却液性、耐酸性が要求されます。

TB3178Bはこれらの環境下においても長期に渡り安定したゴム物性を保つことができます。

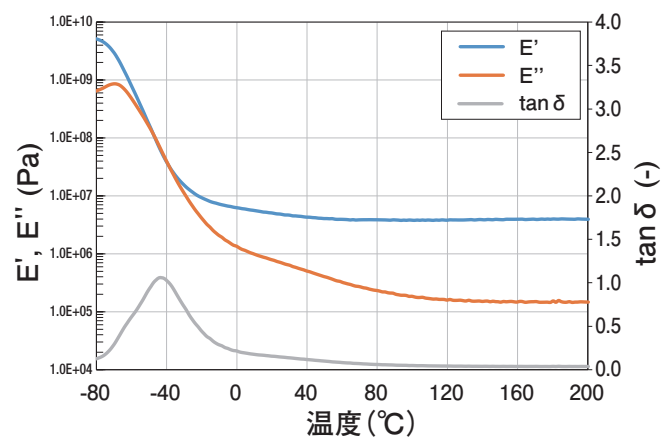


図-4 TB3178BのDMA

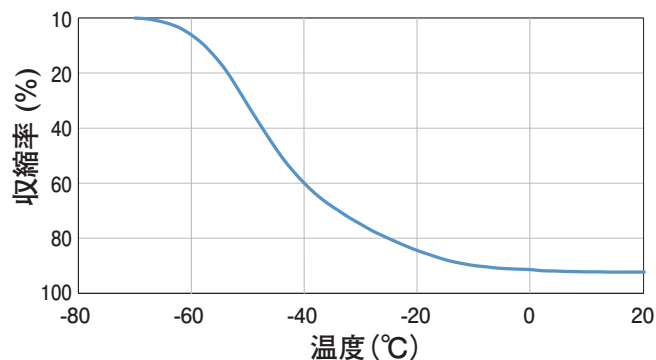


図-5 TB3178BのTR

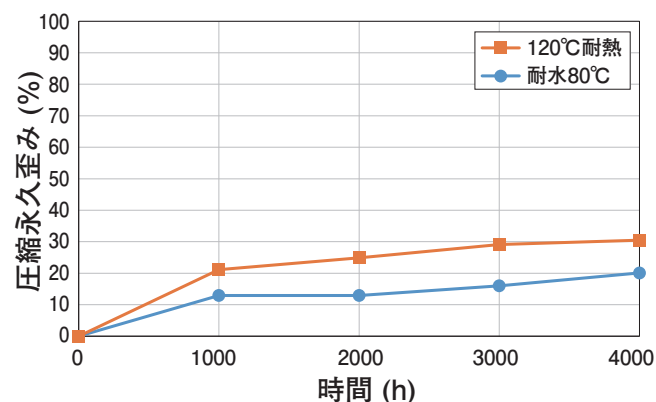


図-6 TB3178Bの圧縮永久歪み

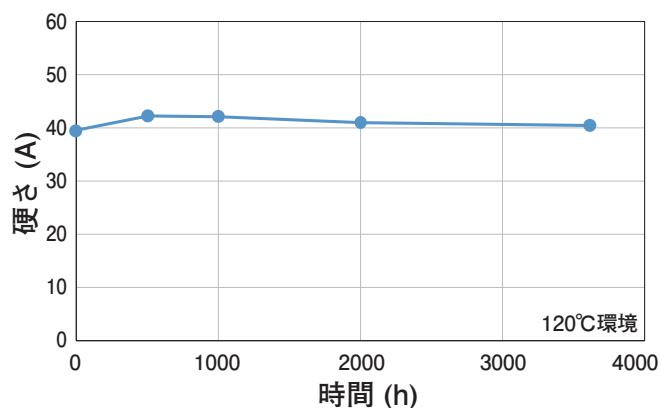


図-7 耐熱性(硬さ)

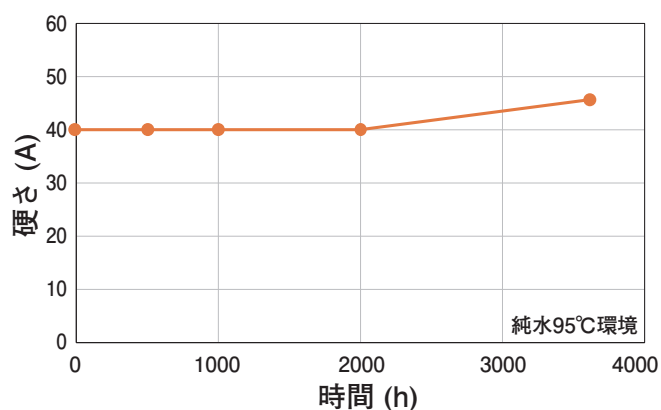


図-8 耐水性(硬さ)

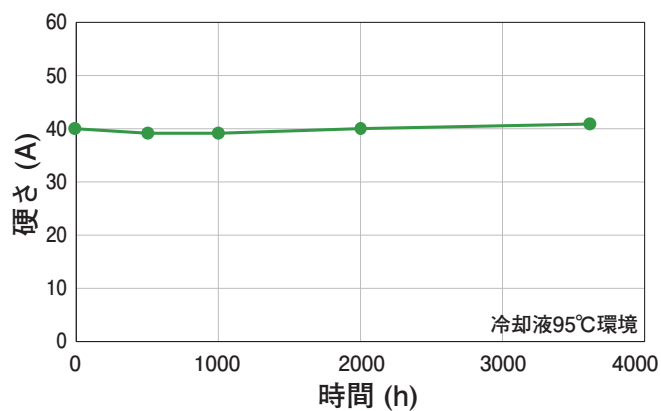


図-9 耐冷却液性(硬さ)

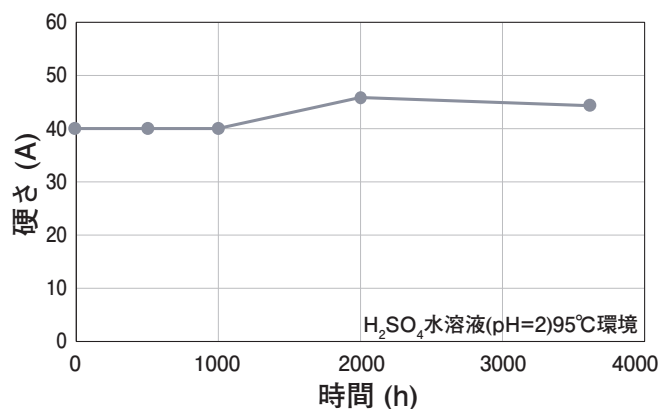


図-10 耐酸性(硬さ)

4. ガasket形状による性能向上

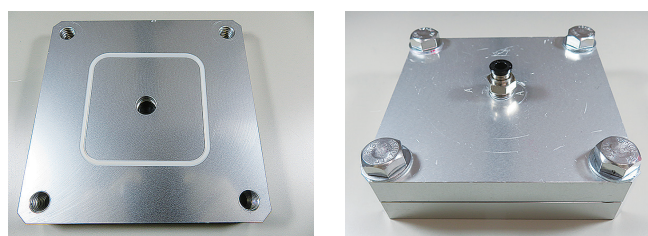
UV-CIPG工法を用いて成形されるガasketの断面形状は、ガasketの液特性やワークとの濡れ性、ディスプレイの性能に依存します。ガasketの断面形状の変化により性能にバラツキが生じる可能性があります。

光硬化モールド工法では安定したガasket形状を成形可能、かつ断面形状を最適化することで性能の安定化及び向上が可能となりました。

そこで代表的な4つの断面形状の低圧縮時におけるシール特性を紹介します。

4-1. シール特性 試験方法

- ・試料: TB3178B
- ・試験温度: 25℃; 50%RH
- ・被着体: A5052
- ・シール面: A5052
- ・ガasketの圧縮率: 20%圧縮
- ・硬化条件: 405nm LEDコンベア 40kJ/m²
- ・圧力媒体: ドライエアー(最大: 800kPa)
- ・昇圧条件: 50kPa/30sec
- ・リーク判定: 1秒間で15ml以上のエア漏れ
- ・データ: n=3実施の中央値を算出



評価ガasket

締結後フランジ

図-11 シール特性用フランジ

4-2. シール特性 評価内容

- ・評価ガasketの断面形状(図-12)
- ・溝形状 正方形65mm 四隅角部R10(図-13)

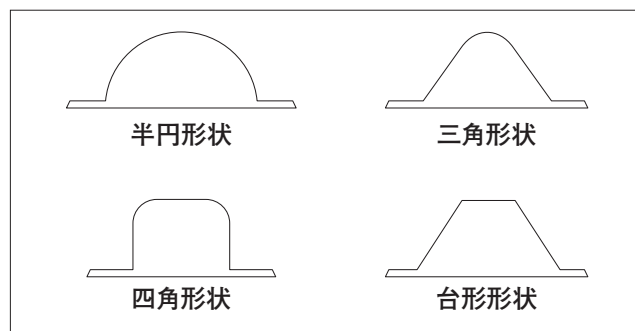


図-12 ガasket断面形状(高さ1mm)

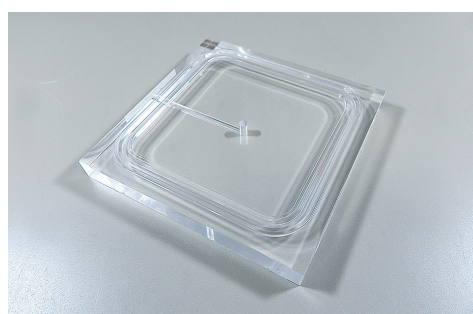


図-13 評価用成形型

4-3. 結果

図-14に断面形状毎の20%圧縮時のシール特性を示します。断面形状によって2倍の差が生じていますが、この差は圧縮時の反発力とシール界面との接触面積の違いによるものです。通常、圧縮シールでは反発力が高いほどシール圧力も高くなります。評価した断面形状の結果より、シール特性には低圧縮条件下の反発力の増加と、接触面積を広げることが性能向上に効果的であることが分かりました。

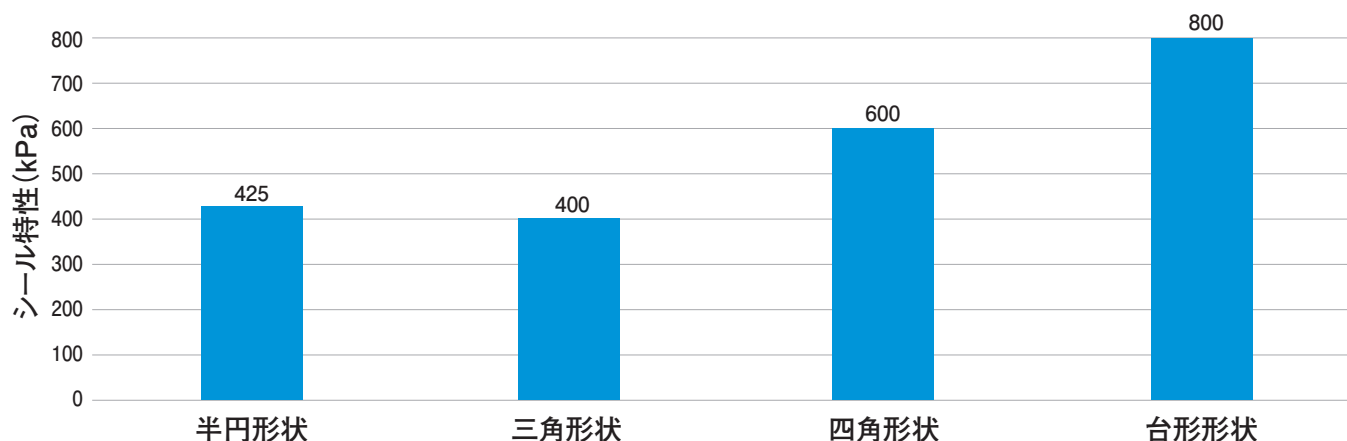


図-14 20%圧縮時の断面形状毎のシール特性

おわりに

「TB3178B」は燃料電池内部の過酷な環境に適合可能な特性を有しており、「光硬化モールド工法」はUV-CIPG工法とインサート成形の特長を合わせもつ柔軟な工法のため、本技術は様々な用途展開の可能性があると考えられます。

スリーボンドは産業界の発展に貢献するため、従来技術に縛られず更なる商品開発、技術開発に注力して参ります。

<参考文献>

- 1) 渡邊邦幸ほか,スリーボンド・テクニカルニュース No.72 (2009)
- 2) プラスチック機械中期需要予測 日本産業機械工業会
- 3) プラスチック成形技術 シグマ出版

株式会社スリーボンド 研究開発本部

開発一部 輸送開発一課 鈴木 直
省力機器部 省力開発課 角 卓馬

●ThreeBond、スリーボンド、は株式会社スリーボンドの商標または登録商標です。



企 画 株式会社 URC 編集室
編 集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
発 行 株式会社スリーボンド
東京都八王子市南大沢4-3-3
電話 042(670)5333 (代)