

(11-1)「水素利用技術開発事業 / 燃料電池自動車用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 樹脂製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発」

共同研究先：八千代工業(株)、東邦テナックス(株)

成果サリ(実施期間：平成25年度～平成29年度)
 ・初上およびタイプ4小型試作容器でのフィジビリティスタディを経て、大型化の基本仕様をFIXし、現在大型試作容器の評価中。(～2018年2月)
 ・実水素ガスでのライナ影響を評価し、耐ブリスタ性能を確保するための蓄圧器運転条件(クライテリア)を絞り込むことができた。また、選定ライナ材で透過試験(小型)をクリアした。
 ・既存標準CFをベースに改良した試作品を開発し、10%以上の強度向上を確認できた。今後実容器に反映し、破裂試験にて効果を確認する。(～2018年2月)

これまでの実施内容 / 研究成果
 [大型試作容器によるKHKT502準拠試験]

項目	目標	結果
破裂	237MPa以上	軽量積層で現状未達
疲労	10万回漏れなし	試験穴隔にて現状未達
高温クーブ	105MPa漏れなし 237MPa以上	試験中～11月
ガス透過	5cc/h・L以下	試験中～11月
環境	132MPa以上漏れなし	OK(～40で実施)
カガキ外	漏れ、劣化なきこと	設備待ち～1月

 [タイプ4質量目論み算出]

タイプ	FRP	ライナ
タイプ1	20	20
タイプ2	20	20
タイプ3	20	20
タイプ4	20	20

 CF削減率対タイプ3 37%の軽量化が可能と考える
 [樹脂材料の水素影響確認]

項目	結果
OK	20000, 25000, 30000, 35000, 40000
NG (6<)	45000, 50000, 55000, 60000

 9月時点未達項目あり、原因は特定できているので事業期間内にOKを見出す
 [タイプ4質量目論み算出]

項目	目標	結果
破裂	237MPa以上	軽量積層で現状未達
疲労	10万回漏れなし	試験穴隔にて現状未達
高温クーブ	105MPa漏れなし 237MPa以上	試験中～11月
ガス透過	5cc/h・L以下	試験中～11月
環境	132MPa以上漏れなし	OK(～40で実施)
カガキ外	漏れ、劣化なきこと	設備待ち～1月

 [タイプ4質量目論み算出]

タイプ	FRP	ライナ
タイプ1	20	20
タイプ2	20	20
タイプ3	20	20
タイプ4	20	20

 CF削減率対タイプ3 37%の軽量化が可能と考える
 [樹脂材料の水素影響確認]

項目	結果
OK	20000, 25000, 30000, 35000, 40000
NG (6<)	45000, 50000, 55000, 60000

 9月時点未達項目あり、原因は特定できているので事業期間内にOKを見出す

背景/研究内容・目的
 水素インフラの整備を推進するためには、早期に事業採算性を確保し、低価格で水素を供給することが強く求められている。
 本事業では水素ステーションの建設コストの設備費に占める比率の高い蓄圧器の低コスト化を目指し、樹脂製ライナーに炭素繊維強化プラスチックをフィラメントワインディング法で巻回することにより製造する樹脂製ライナー複合容器(タイプ4)から成る蓄圧器の大型化に向けた実用化技術開発を目的とする。

研究目標

実施項目	目標
タイプ4製造指針の構築	300Lクラスサイズ大型複合容器試作及び製作課題抽出終了
樹脂ライナ材料の評価	水素影響に対する耐久保証方法(クライテリア)の設定終了
大型容器での性能評価	特認取得に必要な性能(KHKT5202)を満たしていることの証明終了
蓄圧器最適CFの開発	CF使用量低減10%以上(現行CF対比)を容器評価で実証/確認する

 実用化の見出し
 タイプ4による基準合致の性能確保は一定の運転条件が必要となるが可能と判断する。
 理論による性能立証等で試験費用削減および期間短縮を可能にすることが実用化に向けた課題である。
 (試験体数の削減等)

実施体制及び分担等
 八千代工業(株)
 (タイプ4蓄圧器容器本体の研究開発)
 東邦テナックス(株)
 (蓄圧器に用いる炭素繊維関連技術の研究開発)

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
タイプ4製造指針の構築	・小型試作容器で得られた指針を大型試作容器に反映終了。 ・シール性能は模擬Pot試験にて、高温/低温共に確保できる見通し。 ・リブ材 試作で製造課題抽出中。	○
樹脂ライナ材料の評価	耐ブリスタ性能を確保するクライテリアを抽出することができた。	○
大型容器での性能評価	疲労試験未達(原因は特定済)環境試験OK、その他試験中	○
蓄圧器最適CFの開発	標準品対比10%以上の強度向上を確認できた。	○

 特許出願 論文発表 外部発表 受賞等
 13 0 9 0

課題番号： - 1

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

樹脂製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発

八千代工業株式会社
東邦テナックス株式会社

1. 研究開発概要

水素インフラの整備を推進するためには、早期に事業採算性を確保し、低価格で水素を供給することが強く求められている。本事業では水素ステーションの建設コストの設備費に占める比率の高い蓄圧器の低コスト化を目指し、樹脂製ライナーに炭素繊維強化プラスチック (CFRP) をフィラメントワインディング (FW) 法で巻回ることにより製造する樹脂製ライナー複合容器 (タイプ 4) から成る蓄圧器の大型化に向けた実用化技術開発を目的とする。

水素ステーション用蓄圧器は特殊鋼材を使用したタイプ 1 が現在主流であり、特殊鋼による材料および加工にかかる費用が蓄圧器のコストを底上げしている。

解決する手法として、一部車載用で採用されているタイプ 4 をステーション用途にも展開することでコストダウンを目標とする。タイプ 4 の優位点として、ライナーの材料に汎用性の高い廉価な樹脂を研究選択し、成形も一般的な樹脂成型法を採用することでライナー材料費および加工費を大幅に削減することが可能になると考えた。これはアルミなどを使用した金属ライナー製複合容器 (タイプ 3) で使用されているフローフォーミング加工やスピニング加工と比較しても削減可能と推測する。またタイプ 3 のライナー内面の仕上げバラツキは疲労強度のバラツキに直結するため、安全率を高く取った CFRP の積層設計厚みが必要である。製造バラツキの少ない樹脂ライナーを使用することによる安全率の見直しを検証し高価な炭素繊維 (CF) の削減にも繋げる。

蓄圧器のタイプ 4 化および大型化に関するフィジビリティスタディ (以下 F/S) として、平成 25 年度から平成 27 年度までに基礎的実験および小型試作容器による評価を行った。平成 28 年度からは、F/S の結果を反映した大型試作容器による性能実証および製作課題の抽出を行い、平成 27 年度までに終了できなかった課題と並行して推進した。具体的な内容を以下に示す。

(1) タイプ 4 容器の大型化 F/S

小型複合容器の試作製造指針の決定をするために実施し、平成 26 年度に終了。結果を小型試作容器の仕様に反映し、大型化に向けた課題抽出のための実証に繋げた。

(2) 樹脂ライナー材料の評価

小型ライナーの試作向け材料の仮決定、蓄圧器用途に適したライナー材料の絞り込みおよび大型容器の試作向け材料の決定までは、平成 27 年度中に終了し、平成 28 年度以降は、終了できなかった耐久保証方法 (クライテリア) の仮設定を目標に継続推進した。

(3) FW 強度 CAE 相関取り

大型試作容器の FW 層構成の決定をするための FEA 手法を検討した。

(4) ライナー構造 / 製法検討

大型化を踏まえた小型複合容器のライナー試作案を決定し、小型試作容器の評価を経て大型ライナー製

法及び口金構造を決定した。

(5) 検討用試作品の製作

30L クラス小型複合容器を試作し製作課題の抽出を終了後、120L クラスの試作で更なる製作課題を抽出する計画であったが、平成 26 年度に急遽ライナの製法を変更した影響で、小型試作容器での大型化に向けた課題抽出に終始した。平成 28 年度以降は 67L のサブスケール大型試作容器および 280L のリアルスケール大型試作容器を製作した。

(6) 実水素使用の性能試験

(2) の材料評価と並行して、実容器における水素影響に関する課題抽出終了と対策案の決定を目的に推進した。

(7) 最適物性 CF の開発

CAE 解析による必要 CF 特性の把握をし、改良 CF による、CF 使用量低減 10%以上（現行 CF 対比）を達成した。

(8) サイズ剤の開発

擦過性、ストランド形態の安定化に関する評価方法の確立をし、CF 強度発現率の向上を実現するサイズ剤を選定した。

(9) 大型複合容器（サブスケール含む）における性能評価

サブスケールサイズおよびリアルスケールサイズの大型試作容器にて、圧縮水素蓄圧器用複合圧力容器に関する技術文書（KHK TD5202）に基づいた性能評価を実施した。

2. 研究開発目標

2. 1 平成 29 年度最終目標

水素ステーションへの設置可能要件となる大臣特認取得に必要な性能（KHK TD5202）を満たす大型タイプ 4 複合容器蓄圧器である事を、技術データをもって証明する。

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

(1) タイプ 4 容器の大型化 F/S

タイプ 4 成立性評価用の小型試作容器の作成における仕様 / 製造方針を決定するために、国内外の高圧容器の法規、例示基準、複合容器蓄圧器ガイドラインの把握と整理を行い、また文献、Web、展示会セミナー/分科会などによる情報収集を行った。これらの情報や要件を基にタイプ 4 特有課題とタイプ 4 に由来する大型化課題の抽出を行った。併せて FTA による予防処置方法の解析を行った。

更に他社容器を購入、または文献などの諸元よりタイプ 4 を想定した目論み質量を把握した。（図 3-1）

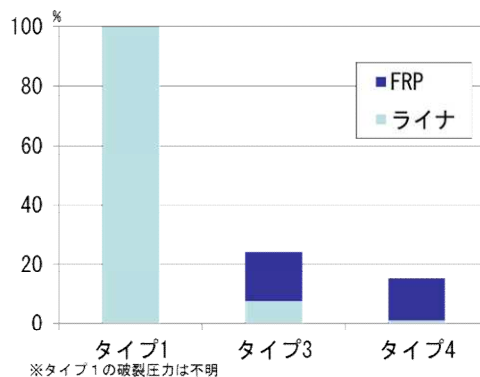


図3-1 タイプ別容器質量比較

小型試作容器の仕様（構造、製造方案）を決定するための指針整理ができ、「(4) ライナ構造/製法検討」の開発項目へ繋げることができた。机上検討によるF/SはFTAで抽出された事象の刈取りを残し、概ね終了した(○)。

(2) 樹脂ライナ材料の評価

金属材料の水素脆化に関する研究やゴム材料の水素溶解影響に関する研究は過去の事業でも進められてきたが、樹脂材料が高圧環境で水素に晒された場合の影響が示された知見が少ない。そこで樹脂材料の水素曝露試験を基本とした基礎研究を通して材料のスクリーニングを行い、大型ライナを製造可能でかつ、蓄圧器の使用条件にミートする性能を確保できる材料として、HDPEを採用した。平成28年度以降は、タイプ4容器を蓄圧器として使用する場合の運転条件クライテリアの仮設定をするために、従前同一の方法で試験を実施した。

試験方法

30mmの円盤クーポンをオートクレーブ装置にて水素環境下で曝露し、曝露後の状態観察を行った。

試験対象サンプル

当社選定グレードのHDPE。 インジェクション成形品：厚さ：4mm、6mm、7mm。
 押出成形品 : 厚さ：4mm、6mm。

試験条件1

圧力：蓄圧器の使用条件を再現した圧力範囲、減圧速度（図3-2）、環境温度：40。

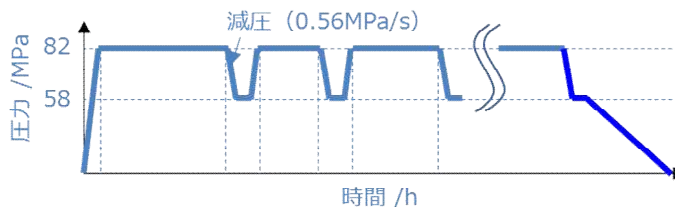


図3-2 蓄圧器使用環境を再現した曝露モード

試験条件2

ソーク圧力(3水準)：82、99、105MPa。放出後残圧力(5水準)：35、41、46.5、58、81MPa。
 減圧速度：0.56MPa/s、但し、最終減圧速度は減圧影響を受けないように2.42MPa/hとした。
 減圧回数：1回。温度(3水準)：40、45、50。

従前の試験にて、初回ブリスタ発生なき材料のサイクル劣化はないことを確認済。

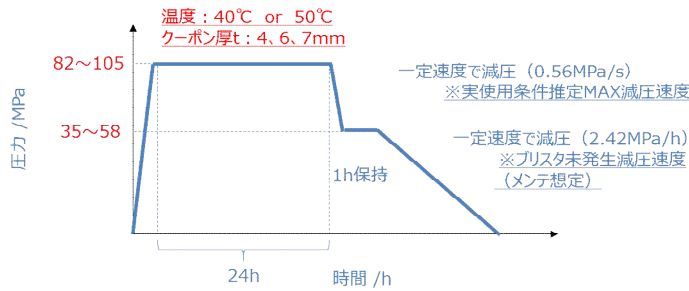


図 3-3 クライテリア仮設定用の曝露モード

試験結果

蓄圧器使用条件を再現した試験条件 1 のモードではいずれの板厚のクーポンも異常は認められなかった。当該モードは一般的な 3バンクシステムにおける、1バンク目の最大減圧幅と 2バンク目の最速減圧速度を組み合わせて厳しく設定したモードであるが、40 以下で管理された通常の蓄圧器環境下では異常が起こらないと考える (○)。

次に圧力や温度の限界値を考察するために実施した試験条件 2 の結果を表 3-1、3-2 に示す。

なお、試験後に異常が認められなかった場合を○、板厚によっては異常が認められたものを、全ての板厚で異常が認められたものを×とした。

外観観察で白化したクーポンでも内部を拡大観察した結果において、プリスタやプリスタを起因とする微細なクラックなどは認められなかったが、今回は安全を期して白化のみでも異常として評価した。

温度水準別では、押出成形品に問題は無かったが、インジェクション成形品の板厚 6mm、7mm にて白化が認められた。但し、現蓄圧器管理温度である 40 で問題ないことは確認できた。なお、熱解析計算で放出降温と充填昇温の繰り返しにより、ライナ温度が環境温度を超えないことは確認済みである。

表 3-1 温度別の水素影響

温度水準振り		ソーク温度[°C]		
		50	45	40
圧力範囲 [MPa]	82→46.5	△ (4tまで○)	断面確認中	○

圧力水準別では、ソーク圧力および減圧幅よりも、部分充填残圧（下限圧力）の影響が大であることがわかった。図 3-4 は表 3-2 をグラフ化したものであるが、同じ減圧幅でも部分充填残圧が低圧領域にあると白化していることが分かる。これは、材料内の溶解水素量が飽和に達する圧力上限が存在し、その圧力からの減圧幅に由来すると推測する。

今後は更なる限界値の見極めが必要であるが、今回の結果より、部分充填の圧力クライテリアを仮設定できたことで、一定の蓄圧器運転管理条件が必要であるが、当社選定ライナ材料での耐プリスタ性を確保できる見通しと考える (○)。

表 3-2 圧力別の水素影響

圧力範囲水準振り (ソーク40°C)		ソーク圧力[MPa]		
		105	99	82
放出後残圧 [MPa]	81	○	-	-
	58	○	-	○
	46.5	-	-	○
	41	△ (4tまで○)	断面確認中	△ (6tまで○)
	35	△ (4tまで○)	-	△ (4tまで○)

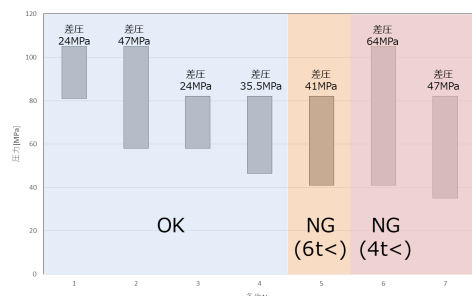


図 3-4 圧力別の水素影響

(3) FW 強度 CAE 相関取り

タイプ4大型複合容器の最適層構成を机上検討（精度向上）することで安全率の見直しを行いCF削減コストダウンに繋げ、更には、試験回数削減による開発費を抑え製品売価を下げることを可能にするためにFEA手法を検討した。汎用プログラムの選定から行き、それらプログラムを組合せ（図3-5）入力パラメータや境界条件を見出すことが本項目の施策に当たる。

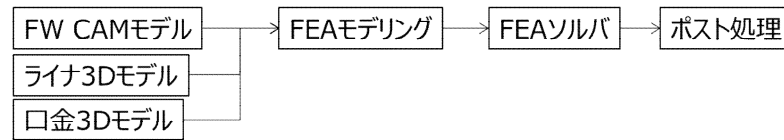


図3-5 FEAフロー

当初はFW CAMでモデル化したFRPの積層情報をメンブレンモデルとしてソルバ側に受け渡して計算を行っていたが、蓄圧器相当のFRP厚巻きには適さないことが判明し、急遽プログラムの組み合わせを変更した。モデルをフルソリッド化することで積層情報は現実に近い形でモデリングできるようになった。（図3-6）

大型サブスケール試作容器における実物と計算の発生外層歪（繊維方向）相関率は胴部で95%以上確保する実力を得たが、鏡部においては、70%弱に留まる結果となった。（図3-7）

原因は高角度ヘリカル端部近傍のコンポジット物性が計算モデルと実物で相違することが判明したが、計算モデルの物性は理論上成立しているものであり、プログラムチューニングなどが必要であった。

FWプログラムの汎用機能に着目し、TRYした結果ではこの機能によって、鏡部の相関率が向上することを確認できた。TRYはミニ容器でのFRP薄巻きによる結果であり、蓄圧器相当のFRP厚巻きにおける鏡部相関性の確認を実施中である（○）。（図3-8）

また、長尺化による強度変化を本手法で解析した結果によると、鏡部FRP最外層の繊維方向歪に微増減があるものの誤差範囲であり影響なしとの判断に至った（○）。（図3-9）

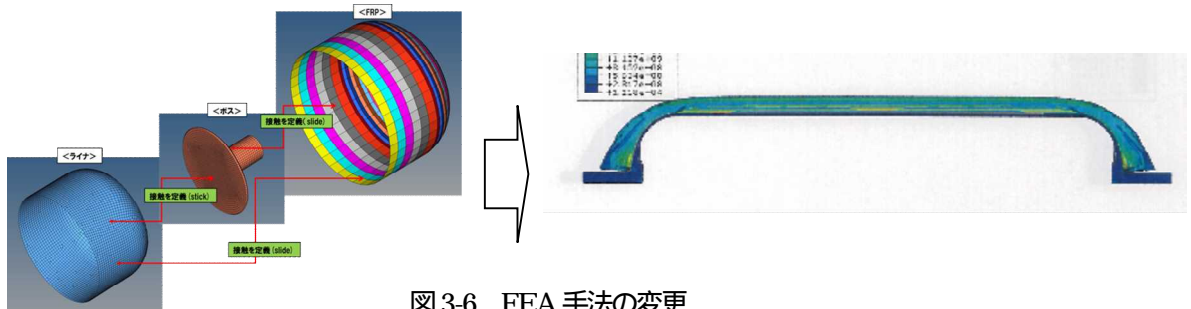


図3-6 FEA手法の変更

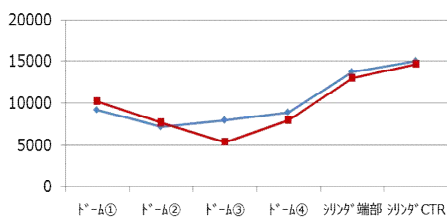


図3-7 サブスケール歪比較

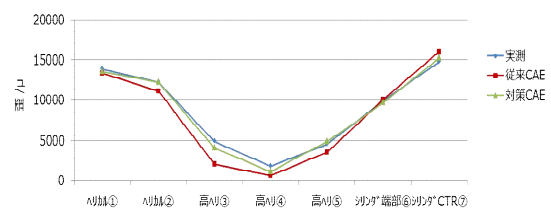


図3-8 ミニタンク歪比較



図 3-9 長尺化の強度影響確認

(4) ライナ構造 / 製法検討

多種少量生産を考慮した製法としてインジェクション分割成形+溶着あるいは回転成形による一体構造の両案で小型（18～24L）の試作品を作成し評価した。

回転成形品結果

用意した汎用 / エンプラ数種の材料で成形を行った。一体構造の製品を得ることは出来たが、ライナ内部に本成形法由来のマイクロボイドが多数確認された。ボイド対策或いはボイド管理規定値の作成を今回の事業期間内で完了させることは困難と判断し、主たる方案をインジェクション成形の鏡部陪材と押し出し成形の胴部陪材を溶着で一体化する製法に変更した。（図 3-10）

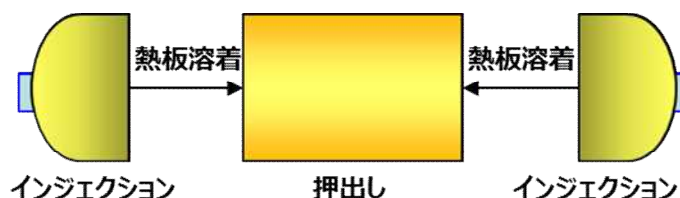


図 3-10 ライナ製法変更イメージ

インジェクション / 押し出し + 溶着品結果

口金構造は回転成形方案の構造を踏襲し製作した。溶着は材料によって熱板、赤外線、レーザーを検討し、試作品は材料に関わらず熱板溶着で作成した。（図 3-11）

この小型ライナを使用した実証を通して、問題点を抽出し、平成 28 年度以降の大型試作容器用ライナの仕様に対策反映することができた (○)。



図 3-11 小型試作ライナ（溶着完）

溶着部見極め

溶着は当社樹脂製ガソリンタンクのノウハウにて溶融状態および溶融状態を維持するための溶融温度、溶着圧力、溶融時間の条件管理で強度保証が可能である。

溶着部の疲労強度保証は今回の試作品材料で取得した S-N 曲線より考察した。S-N 取得のための引張疲労試験は伸びの影響を受けない - 20 環境下で実施した(図 3-12、3-13)。製品を再現させた試験品(溶着の溶融はみ出し部を片側のみ切削)は溶着影響部より離れた位置の一般部から破断する。

溶融はみ出し分の断面積が増加したためであり溶着部の疲労強度は一般部よりタフネスがあると言え、溶着の影響により一般部も含めて疲労強度タフネスの絶対値は下がる傾向にあると、溶着なし品と

の比較より推測でき、それを考慮した設計が必要である。

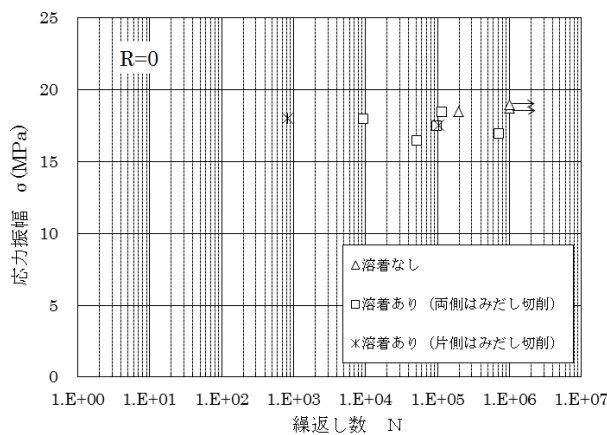


図3-12 試作材料でのS-N 曲線

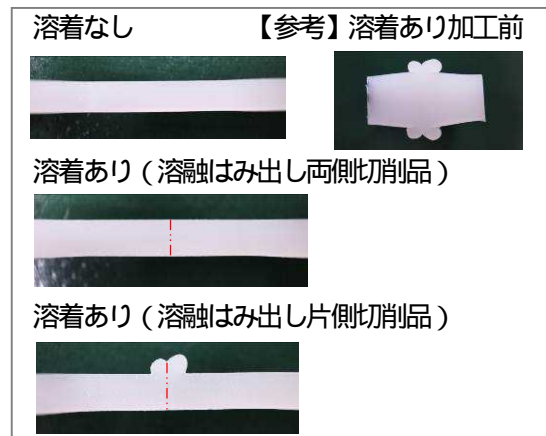


図3-13 試験品種類

溶着部の水素影響は、「(2) 樹脂ライナ材の評価」で述べた水素曝露試験を溶着部でも実施した。一般部で微細クラックが発生する条件で曝露した結果、一般部に変色が認められたが溶着部へのダメージは認められなかった。これは溶着部の高結晶化により水素溶解量が減少したためと推測する。(図3-14)

以上の結果より、溶着部に関する保証は可能と判断した(○)



図3-14 溶着部水素曝露試験結果

口金構造

(1)のF/Sにおけるタイプ4他社製品調査内容を検討し、シール部材をセルフシールと併用した信頼性のより高い構造で、且つ、シール部材のメンテ交換ができる構造を考案したが、小型試作容器での性能評価を経て主には下記の問題点が抽出された。

- ライナ成形時の残留応力によるライナ強度低下
- 肉厚変化部および屈曲部の応力集中によるライナ強度低下
- 製品形状に起因する成形時の製造欠陥によるライナ強度低下
- 口金フランジ形状に起因するFRP 座屈

大型試作容器の口金構造に関しては、小型試作容器で抽出した上記問題点の対策として、口金構造の抜本的な見直しが必要になった。シール部材をセルフシールと併用した信頼性のより高い構造方針は小型試作容器から踏襲したが、シール部材をメンテ可能とした特徴的な構造は断念した。よって、当初の口金とライナ間のシール部材材質はEPDMを使用していたが、新構造によるシール部材は生涯締結構造となるため、FRP硬化時の加熱影響や長期的な弾性率を考慮しVMQに変更した。

口金部品を金型に装填しライナをインジェクション成形する、いわゆるインサート成形(図3-15)から、ライナのみをインジェクション成形し、口金部品は後工程で組み立て固定する(図3-16)方案変更

が最も大きな変更である。口金部品の固定および加工工数の削減を目論んだが、上記問題を早期に解決するための手段として選択した。



図 3-15 小型試作品（口金インサート）



図 3-16 大型試作品（口金別体）

口金構造の変更に伴い、ライナと口金間のシール性能を確認した。常温以外の口金部シール性能は実物容器による評価が容易ではないため、シール構造部を模擬した環状の樹脂製テストピースを Pot 状の耐圧治具で固定し低温環境下の漏洩試験と高温環境下のライナシール面のクリープによる凹み量測定を実施した。

低温シール性確認試験

O-RING の圧縮率が、設計の低圧縮率側近傍の、12%、10%、8%の3水準（テストピースおよびスペーサで調整）および温度 -20、-40、-50 の3水準の組み合わせで実施した。

予め低温ソークした試験体を予め冷却したクーラントにて 105MPa に加圧し、漏れ有無の確認を行った。

結果は表 3-3 に示すように、最小の 8% 圧縮率においても -50 のシール性能確保を見通せた。

これは熱解析シミュレーションで算出した寒冷地（-20）におけるガスの放出断熱膨脹長時のライナ壁温 -35 に対し、十分なタフネスを有する結果であり、ライナシール面の低温収縮方向およびセルフシール方向に O-RING を配置しているため、低温シールタフネスが高かったと推測する (○)。

高温静圧クリープ試験

O-RING 圧縮率は高圧縮側の 30% にて、50、80 の2水準を実施した。

105MPa の水圧にて各温度 24h 放置した後に分解し、樹脂製テストピースの O-RING およびバックアップリング当たり面の凹み量を測定した。

結果は表 3-4 に示す凹み量となった。蓄圧器の設計温度プラスアルファの 50 においてはもちろんのこと、極端温度条件の 80 においても、O-RING の設計圧縮率に想定した凹み量 0.25mm を大幅に上回る良好な結果を得られた (○)。

表 3-3 低温シール性試験結果

温度 ()	O-RING 圧縮率 (%)		
	8	10	12
-20	OK	OK	OK
-40	OK	-	-
-50	OK	-	-

表 3-4 高温静圧クリープ試験結果

温度 ()	クリープ凹量 (mm)
50	0.05
80	0.1

なお、FRP 硬化熱による影響については、別途試作容器にて疲労試験後(実質水温 70)の結果より、シール面の凹み量が0.13mmであることを確認している。

(5) 検討用試作品の製作

試作品の製作

性能実証のための試作品を作成した。当初は小型容器製作を経て中型容器製作を計画していたが、平成 26 年度にライナの製造方案を変更したため、中型サイズへのスケールアップ製作を断念し、小型容器での課題を吟味しつくすことで大型化課題を見通す方針に変更した。

「(4)ライナ構造/製法検討 口金構造」で先述した小型試作容器で抽出された問題点や、設計上の問題点を大型試作容器に対策反映した。参考に設計上の問題点の1つを図 3-17 に示す。これは、シリンダ径に対して、胴部長さが短いために加圧時の胴部歪がピークに達していなかったという計算結果である。正確な FRP 強度判断が出来るように大型試作容器のサブスケール版でも十分な胴部長さを確保した。

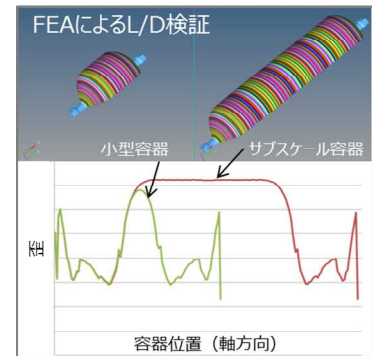


図 3-17 胴部長と歪

以下、小型試作容器 (図 3-18、表 3-5)、大型サブスケール試作容器 (図 3-19、表 3-6)、大型リアルスケール試作容器 (図 3-20、表 3-7) を示す。

表 3-5 小型試作容器諸元

設計圧力.	105MPa
設計破裂圧力	270MPa
水容量	18L
容器質量	29.0kg



図 3-18 小型試作容器

表 3-6 大型サブスケール容器諸元

設計圧力.	105MPa
設計破裂圧力	270MPa
水容量	67L



図 3-19 大型サブスケール試作容器

表 3-7 大型リアルスケール容器諸元

設計圧力.	105MPa
設計破裂圧力	270MPa
水容量	280L



図 3-20 大型リアルスケール試作容器

大型化懸案の検証結果

小型試作容器を製作して抽出されたタイプ 4 大型化への懸案を現物および CAE を使用して検証を行

った。また、平成 29 年 7 月より長尺試作が可能な設備を稼働したので、長尺（リアルスケール）の試作を通して、検証を実施中である。現時点の結果を表 3-8 に示す。

表 3-8 大型懸案検証結果

項目	内容	結果
FRP厚巻	硬化反応熱のライナへの影響	反応熱MAX110°CでPE-HDの物性上問題なし
	ライナの断熱効果による焼きムラ	硬度測定の結果ムラなく現硬化条件で問題なし
	FW時、硬化時の容器たわみ	ライナ単体での影響はなし、FW後の検証中
線膨張差	寒冷地設置時のライナへの影響	低温による収縮影響は、設置時の初回加圧時のみ影響を受ける。平均応力が増加するものの部分充填環境下では問題ないと環境試験の結果より判断する。 また、設置時の初回加圧方法（特許出願中）を考案した。

FW 時および硬化時の容器たわみに関しては、H27 年度に机上検討で FW 張力 / ライナ内圧のチューニングで問題ないことの見通しを立てたが、事業終了に向けて実証する。

たわみ検証の一貫でライナ単体による FEA および実物での検証を行った。ライナのみの自重クリープによるたわみ（回転なし）は、机上計算とほぼ同一の結果となった。（図 3-21、図 3-22）

内圧印加することで許容範囲に抑制可能である。また、内圧印加しないセット作業時も影響のない時間でセット時間を管理することで、問題ないと考える（○）。

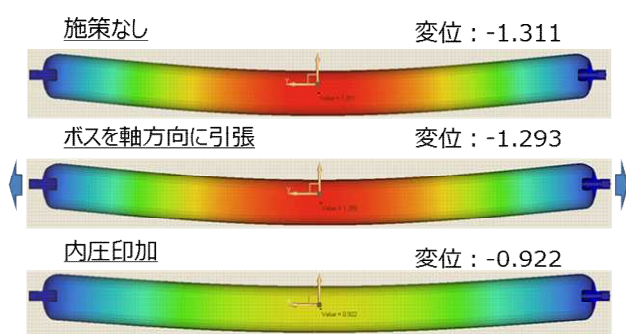


図 3-21 ライナ単体たわみ FEA 結果

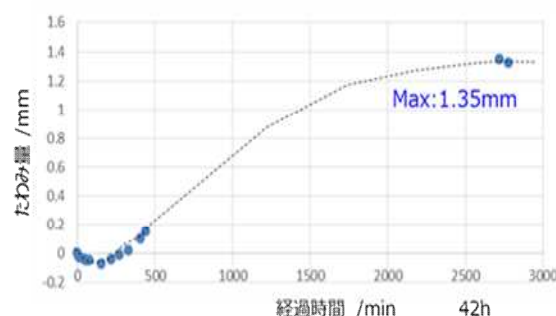


図 3-22 ライナ単体たわみ実物結果
(施策なし)

次に FW 完了後に CFRP の自重によって、たわみが発生しないかを大型リアルスケールサイズ容器の試作にて確認した。特にエポキシ樹脂硬化時のライナ軟化による影響有無を確認した。なお、両工程共に内圧は印加した状態である。

容器中央断面（図 3-23）における、FW 前ライナ中心を基準とした、硬化後の容器中心のズレ = たわみを図 3-24 に示す。中心位置のズレは 0.07mm であり、FW およびエポキシ樹脂硬化工程でのたわみは発生しないことが実証され、長尺化による影響はないと考える（○）。

ヘリカル層の網目が開くことによる多少のたわみを想定していたが、回転させながら CF を張った状態で巻回し、かつ、フープ巻きでヘリカル層を緊縛するため、ヘリカル層の張りが保たれて容器自体のたわみが発生しなかったと推測する。

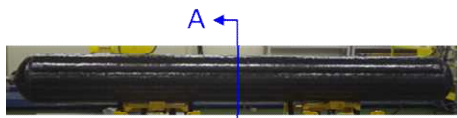


図 3-23 たわみ検証断面位置

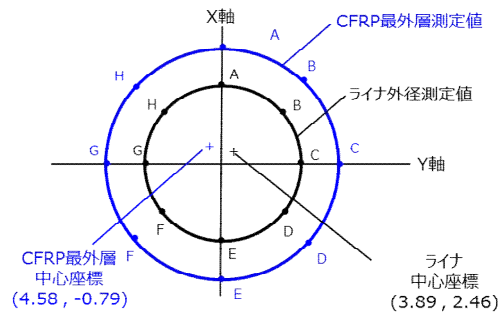


図 3-24 硬化前後の円筒中心位置 (座標はデフォルメ表示)

(6) 実水素使用の性能試験

試作容器による実水素使用性能評価を KHK TD5202 に沿って実施し、主に口金構造部の信頼性検証と耐久後のライナ水素影響（物性変化、透過量変化）を解析する計画を立案したライナ成形方案変更による容器仕様 FIX の遅れおよび設備の都合上、「(2) 樹脂ライナ材料の評価」における水素曝露試験を代替評価とすることで、H27 年度での実施は見送った。現在、大型サブスケール試作容器による水素ガスサイクル試験を 2 月終了予定で外部試験機関(海外)に依頼済であるが、設備の空き待ち状態であり全世界的に水素試験設備の負荷が高い状況である。

但し、水素ガスサイクル試験は、実際の蓄圧器の使用条件と乖離している試験であり、当社他製品の開発結果より問題は発生しないと推測している (○)。

また、水素ガス透過試験については、小型試作容器にて KHK TD5202 に則した試験を実施し、基準である 5cc/L/h に対し、2.3cc/L/h の結果を得た。当該基準は、単位容量当たりの基準のため、容量当たりのライナの内表面積が小さい大型容器が有利になると判断し、大型においても小型試作容器の結果で OK を見通せると考える (図 3-25) (○)。

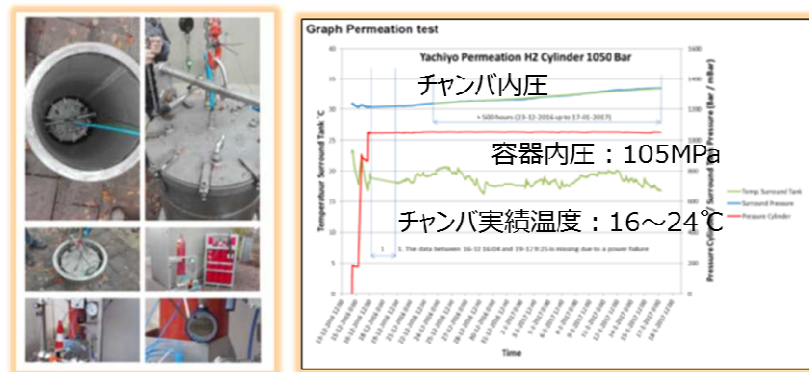


図 3-25 水素透過試験風景および試験結果チャート

(7) 最適物性 CF の開発

CF 物性改良による、CF 使用量低減の目標を 10%以上低減(現行 CF 対比)として、CF の高強度化を検討した。CF 強度が 10~15%程度向上し、CFRP としても同程度の性能が向上できる方法を見出した(図 3-26、表 3-9)。一方で高強度化すると弾性率も増加することが確認された(図 3-26)。この高弾性率化で CFRP の疲労特性に悪影響を及ぼす懸念が考えられたため、標準品である弾性率 245GPa 品と弾性率のみを約 10%増加させた弾性率 265GPa 品(両者とも強度は同等)の疲労試験を、KHK にて実施した。結果として、弾性率の違いで疲労特性に差異は見られず、開発品の物性向上の方向性で問題がないことが確認できた (○)。(図 3-27)

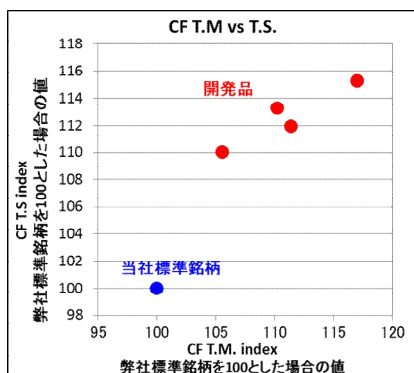


図 3-26 開発品 CF の強度、弾性率指数

表 3-9 開発品 CF のCFRP 性能

	標準銘柄を100とした場合の値	
	CFストランド強度	CFRP 0°引張強度
標準品	100	100
開発品	113.8	112.1

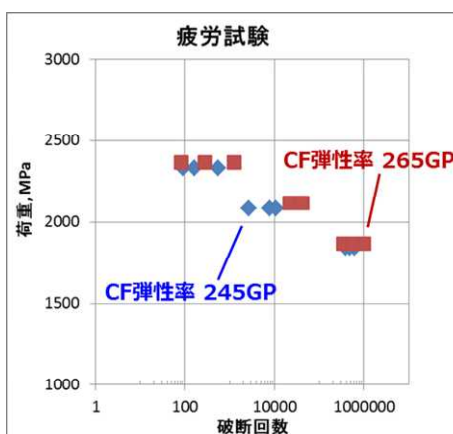


図 3-27 CFRP 疲労特性評価の結果

(8) サイズ剤の開発

CF の強度発現率向上を実現するサイズ剤の選定として、新規サイズ剤の検討を実施した（検討水準は表 3-10）

新規サイズ剤(高開繊性樹脂)により、FW 工程通過性(耐擦過性)を既存品対比 30~50%改善し、生産効率向上、品質向上に貢献する可能性を確認できた（図 3-28）

また、糸幅安定化(CF ストランド幅変動低減)を既存品対比 1/2 に低減したことで、FW 工程での樹脂含浸量の安定化に寄与し、品質の安定化およびCF 強度発現率向上の可能性を確認できた（図 3-29）

更に、タイプ 3 容器評価の結果、強度発現率指数として 2%程度向上することが確認できた（図 3-30）
(○)

開発品である高強度 CF と組み合わせて容器での評価を行い、CF 使用量削減量を定量的に検証する予定。

表 3-10 サイズ剤検討水準

(1)	既存品
(2)	サイズ剤変更品（高形態保持性樹脂）
(3)	サイズ剤変更品（高開繊性樹脂）

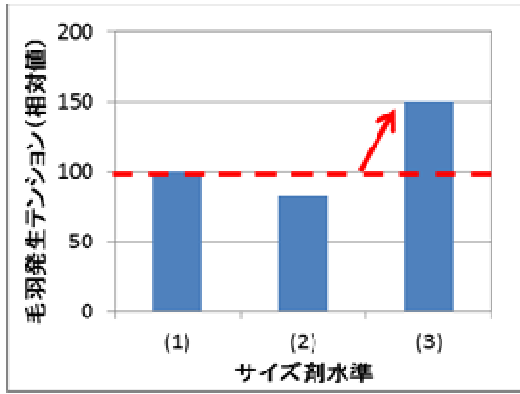


図3-28 毛羽発生テンションの比較

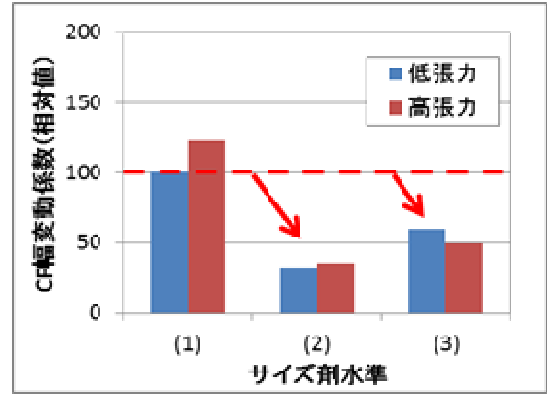


図3-29 CF 幅変動係数の比較

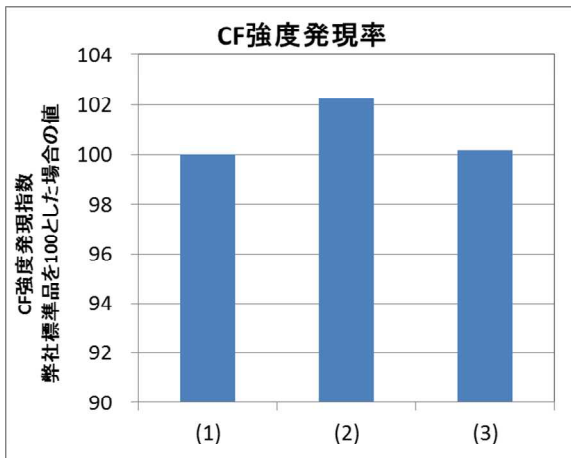


図3-30 タイプ3容器評価によるCF強度発現率指数

(9) 大型複合容器(サブスケール含む)における性能評価

本個別実施項目は、特認取得可能な性能であることの証明を実製品で行うことを意義とし、大型サブスケール試作容器による実証をKHK TD5202の設計確認試験に則して実施中である。

6項目中2項目の合格を除き、現時点で試験中または設備空き待ちのため、事業終了までに結果を出せるよう推進している。事業終了時点で、未達項目がある場合は、実用化に向けた恒久仕様に速やかな対策反映ができることを目的に、原因の特定および対策案検討まで確実に終了させる()

また、破裂圧力は設計圧力105MPa 想定破裂基準圧に対してマージンが少ないが、当社目標質量の最下限仕様による見極め結果であり、CFRP積層を追加することで十分なロバスト設計とCF削減の両立は可能と考える。

表 3-10 KHK TD5202 の主な設計確認項目と事前試験結果

試験項目	目標	結果
破裂	237MPa 以上	OK : 1.6kg/L の最軽量仕様で 239MPa
疲労	10 万回漏れなし	11/中旬終了予定 : 11/2 時点 6 万回継続中
高温クリープ	105MPa 漏れなし 237MPa 以上	11/中旬終了予定 : 2000h の劣化前処理終了 し、漏れなし(破裂試験待ち)
ガス透過	5cc/h・L 以下	11/未終了予定
環境	132MPa 以上漏れなし	OK (不利想定 of -40 で実施)
水素ガスサイクル	漏れ、劣化なきこと	2 月終了予定 : 設備待ち 12 月開始予定

3. 2 成果の意義

本事業では水素ステーションの建設コストの設備費に占める比率の高い蓄圧器の低コスト化を目指し、樹脂製ライナに炭素繊維を FW することにより製造するタイプ 4 複合容器蓄圧器が実用化されれば、材料費用や製造費用の削減メリットを活かせるため、早期に事業採算性を確保し、水素インフラの整備を加速できると考える。

また、強度発現を向上、最適化する CF を開発し、FW の巻回最適化を図ることで CF の使用量削減を実現し蓄圧器トータルでのコストダウンに貢献できる目論見を持つ。

よって、低価格で水素を供給することが可能になり水素社会の早期実現に貢献し、我々はもちろん水素社会ビジネスに関わる国内企業の企業活動に貢献する。最終的には地球温暖化対策、エネルギーセキュリティへの貢献に繋がると考える。

競合技術に対する優位性として、鋼製タイプ 1 比の軽量化を 84%達成する目論みであり、設置費用削減(基礎費用、設置場所への蓄圧器運搬費用、蓄圧器設置作業費用)が見込まれる。

また、比較的軽量のアルミライナ製タイプ 3 と比較しても 37%の更なる軽量化が見込まれ、更なる設置費用削減(容器ラックの軽量化など)およびコスト構成で大半を占める炭素繊維の削減が下記の理由で見込まれる。

- ・ライナ肉厚差の容量効率向上による削減
- ・ライナ疲労強度向上による削減

更に、タイプ 4 蓄圧器に最適な CF の使用により、FW 工程での安定化を実現すると共に CF 強度発現率向上による CF 使用量 10%以上の削減を可能にすることで、コスト削減、及び軽量化に繋がるのではないかと考える。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

本事業の最終目標「水素ステーションへの設置可能要件となる大臣特認取得に必要な性能(KHK TD5202)を満たす大型タイプ 4 複合容器蓄圧器である事を、技術データをもって証明する。」に対して、サブスケールを含む大型試作容器による KHK TD5202 に則した試験実証は終了していないが、タイプ 4 特有のライナへの水素影響確認やその結果および現時点の大型リアルスケール試作容器の製作状況より、タイプ 4 容器が蓄圧器として成立する可能性は見いだせると考える。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

タイプ4による実用化に向けた、基準合致の性能確保は一定の運転条件が必要となるが可能と判断する。一定の運転条件を蓄圧器ユーザーに受け入れられるために、コストインパクトを与えられるかが、今後の課題である。本事業終了までにタイプ3のCFRP使用量を調査/把握または推定し、CFRP削減コストによるインパクトを提示できるよう進める。

参考として、容器総質量ではあるが、大型サブスケールにおける破裂圧下限仕様と同一のCFRP積層構成で作成した大型リアルスケール試作容器(280L)の質量実績より300L換算した場合、480kg程度となる。破裂圧下限仕様のためマージンを考慮すると、目論みのタイプ3比37%削減に至らないが、35%から36%の削減が可能と考える。

コストインパクトを与えるための仕様以外の課題は、特認取得に必要な設計確認試験費用の削減または代案の検討であり、他のタイプも含め、蓄圧器のコストダウンに向けては、オールジャパンで協力していかなければならない課題と本事業を通して認識した。

代案としては、理論による性能立証等によって、試験費用削減および期間短縮を構築することなど(試験体数の削減、サブスケールでの評価等)が考えられるが、代案検討そのものも、事業化に向けた課題であり、現実的な今後の方針でもある。

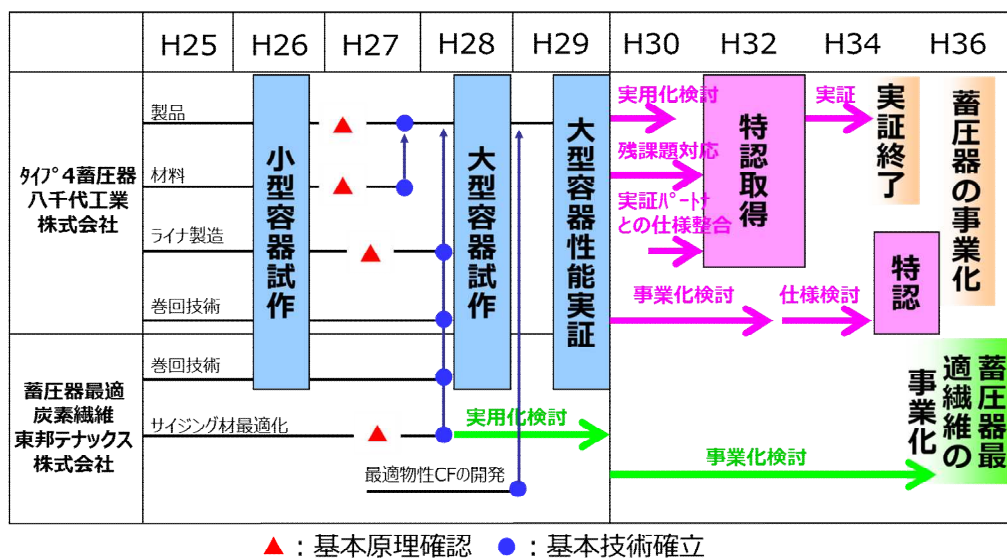


図 4-1 事業化までのシナリオ

5. 研究発表・特許等

- 研究発表・講演、文献等、その他 -

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2017-3-1~3	FC-EXPO	水素 ST 用蓄圧器展示	中村 和広 (説明員)
2	2017-7-6	IDAJ 社主催ユーザー会	水素 ST 用蓄圧器開発における CAE の取り組み	金子 高士

- 特許等 -

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2014-1-28	特願 2014-13056	圧力容器	八千代工業 (株)
	2014-12-9	PCT/JP2014/8250	圧力容器	八千代工業 (株)
	2014-12-9	US14/893560	圧力容器	八千代工業 (株)
	2014-12-9	EP14880399.2	圧力容器	八千代工業 (株)
	2014-12-9	CN201480028246.8	圧力容器	八千代工業 (株)
2	2014-4-25	特願 2014-90975	圧力容器及びフィラメントワインディング法	八千代工業 (株)
	2015-2-26	PCT/JP2015/55606	圧力容器及びフィラメントワインディング法	八千代工業 (株)
	2015-2-26	US15/306167	圧力容器及びフィラメントワインディング法	八千代工業 (株)
	2015-2-26	EP15783471.4	圧力容器及びフィラメントワインディング法	八千代工業 (株)
	2015-2-26	CN201580019874.4	圧力容器及びフィラメントワインディング法	八千代工業 (株)
3	2015-4-15	特願 2015-82999	圧力容器	八千代工業 (株)
	2016-2-29	PCT/JP2016/55981	圧力容器	八千代工業 (株)
4	2016-10-4	特願 2016-196115	圧力容器	八千代工業 (株)
	2017-9-6	PCT/JP2017/32137	圧力容器	八千代工業 (株)
5	2016-11-7	特願 2016-216965	圧力容器のガス充填方法	八千代工業 (株)

(II-2)「水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発」
 ／樹脂製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発」
 共同研究先：中国工業(株)

●成果バリエーション(実施期間：平成25年度～平成29年度)

- ・ポリエチレンを使用した、大型一体成形が可能とした、低コストライナーの確立。
- ・複合容器蓄圧器の軽量化及び高速成形が可能な、補強構造を持つワインディング技術の確立。
- ・KHK TD5202に準拠した、300L 設計圧力105MPa (破壊圧力 240MPa)、Heガスによるガス透過率1.05cc/L・hを達成した。

●背景/研究内容・目的

2011年1月には自動車メーカー及び水素供給事業者13社が共同声明を発表し、自動車メーカーがFCV量産車を2015年に4大都市圏を中心とした国内市場への導入と一般ユーザーへの販売開始を目指し、開発を進めていることや、水素供給事業者が2015年までにFCV量産車の販売台数の見直しに応じて100箇所程度の水素供給インフラの先行整備を目指すこと等が示された。

水素インフラの整備を推進するためには、早期に事業採算性を確保し、低価格で水素を供給することが強く求められている。本研究開発では、水素ステーションの建設コストの設備費に占める比率の高い蓄圧器の低コスト化を目指し、樹脂製ライナーに炭素繊維をフィラメントワインディングすることにより製造するタイプ4複合容器蓄圧器の大型化に向けた実用化技術開発を目的とする。

●研究目標

実施項目	最終目標(42年度)
①複合容器蓄圧器の規模増大の促進 把握に準拠したための方針決定	国内 Type4 蓄圧器の標準 KHK TD5202の技術文書に基づき外注委託を決定する。(後発注は240MPa以上、サイズは東6000回以上、ガス透過率 5cc/L以下)
②設備を製作するためのフェーズ1の試作 ポリイソブチレンの充填	プラスチックライナー製材にあたっての樹脂構造、口金・シール構造など仕様決定の可能性を評価する。
③小型複合容器蓄圧器30Lの試作 と評価	回転成形でのプラスチックライナー、射出成形での口金・シール構造を使用し、大型化の可能性を評価する。
④中型複合容器蓄圧器100Lの試作と評価	最終目標の大型容器と同程度の中型容器により、CFRP補強構造を主とした破壊圧力及び軽量化の評価を行う。
⑤大型複合容器蓄圧器300Lの試作 と評価	小型・中型容器の評価に基づいて試作を行い、破壊圧力及びサイクル試験、ガス透過試験を行い、KHK TD5202に準拠した製品の構造設計を構築する。

●実施体制及び分担等

NEDO	中国工業(株)
------	---------

●これまでの実施内容/研究成果

- (1)回転成形を適用して安価な大型プラスチックライナー本体を一体成形する技術の確立。
30Lライナー、100Lライナー、300Lライナーの一体成形を確立した。
- (2)水素ガスバリア材としてG-Polymer を用い、回転成形によって多層成形する技術の確立。
ポリエチレン単体の回転成形ライナーで、Heガス透過試験を実施し、1.05cc/L・hの性能を確認した。
よって、本研究は、ポリエチレン単体で行うこととした。
- (3)バルブ等、外部機器との接続のための口金をLLDPEにインサートして水素ガスを接触させない構造の口金ブロックを研究開発する。
水素ガスが口金金属に接触しない構造を確立した。
- (4)口金ブロックを融着したプラスチックライナーをCFRPで補強し、低コスト・大型Type4複合容器を研究開発する。
上記で確立した、大型一体成形樹脂ライナーに口金ブロック融着したライナーを使用し、CFRP FW補強構造の軽量・低コストの複合容器蓄圧器の成形技術を確立した。
- (5)CFRP層は、層全体が有効に強度に寄与するためのフィラメントワインディング (FW) 成形技術確立する。
補強構造のシミュレーションと破壊試験から、最適なFW成形プログラムを導き、最軽量・高速成形が可能な複合容器を製作した。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
①複合容器蓄圧器圧力科会にオブザーバーとして参加し、技術基準制定に向けての内容を理解	複合容器蓄圧器圧力科会にオブザーバーとして参加し、技術基準制定に向けての内容を理解	◎
②各セクションの要素研究を行いType4 複合容器蓄圧器に必要な内容を理解	各セクションの要素研究を行いType4 複合容器蓄圧器に必要な内容を理解	○
③30L複合容器の試作を行い、口金・シール構造・融着技術及びライナー-CFRP接合の確立	30L複合容器の試作を行い、口金・シール構造・融着技術及びライナー-CFRP接合の確立	○
④30Lの容器開発からCFRP補強のポイントを理解し240MPa圧力破壊試験を行い、更なる軽量化を推進中	30Lの容器開発からCFRP補強のポイントを理解し240MPa圧力破壊試験を行い、更なる軽量化を推進中	△
⑤100L複合容器試作評価にて300L複合容器への製造指針を構築中	100L複合容器試作評価にて300L複合容器への製造指針を構築中	○

- 今後の課題
- ・複合容器蓄圧器に水素ガスで105MPaに加压してガス透過率を測定する。
- ・100L・300L複合容器によるサイクル試験の実施。
- ・他未実施の設計確認試験を行う。
- ・更なる軽量化、コスト低減。

●実用化の見通し

各種設計確認試験を実施し、特認を取得して、軽量で低価格な水素ステーションの建設促進に寄与する。

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
3	0	12	0

課題番号：Ⅱ-2

水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発／

樹脂製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発

中国工業株式会社

1. 研究開発概要

はじめに

現在、鋼製継目無し容器（Type 1）やアルミ合金製ライナーを使用した複合容器（Type 3）が水素ステーション向けに使用されているが、重く、コスト高となっている。そのため、軽量、低コストの蓄圧器を開発する必要がある。また、水素ステーション建設に当たっては、何よりも耐震設計基準を重視する必要がある、設備は、極力軽量なものが好ましい。そのような趣旨から低価格な大型Type 4 複合容器の開発を行うこととした。本研究開発では、大型（300L）リニアローデンポリエチレン（LLDPE）製ライナー本体を一体で回転成形する。そのことにより耐久性に優れたType 4複合容器を安価に製作することを目指す。

また、従来から課題となってきた、金属製口金とライナー本体との接合部からの水素ガス漏洩に関しては、新たな工夫として、口金金属に水素ガスを接触させない構造で前述したLLDPEライナー本体と、この口金をインサートしたブロックを熱融着の手法を用いて一体化し、ライナーを作製する。さらに、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）との接着性を改善するための表面処理を行う。その後、フィラメントワインディング成形法（FWM）によりCFRP補強して、複合容器とする。

本研究開発では、設計圧力106Mpa（破裂圧力約240MPa）対応の、Type 4複合容器を試作・検証した、後述する低コスト化についても、その実現性を実証した。コスト目標は、バルブを除いて、試作レベルでは、300L 1基当たり1,000万円程度となるが、量産化後は、その2分の1以下を目指したい。

上記を可能とするため、(1)回転成形を適用して安価な大型プラスチックライナー本体を一体成形する技術の確立。(2)水素ガスバリア材として G-Polymer を用い、回転成形によって多層成形する技術の確立。(3)バルブ等、外部機器との接続のための口金を LLDPE にインサートして水素ガスを接触させない構造の口金ブロックを研究開発する。(4)口金ブロックを融着したプラスチックライナーを CFRP で補強し、低コスト・大型 Type 4 複合容器を研究開発する。(5)CFRP 層は、層全体が有効に強度に寄与するためのフィラメントワインディング（FW）成形技術を確立する。(2)については、LLDPE 単体でも透過率は、満足することから多層成形は、本開発では、採用しないこととした。

2. 研究開発目標

蓄圧器の価格については 300L Type4 複合容器蓄圧器(バルブを除く)試作レベルでは、1 基当たり約 1,000 万円と想定し、量産時は 2 分の 1 以下を目指す。

蓄圧器の設計圧力を 105Mpa とし、破裂圧力を約 240MPa 以上とする。

常温圧力サイクル試験において、6.5 万回サイクルまで漏れ、または、破裂がないものとする。

水素ガス透過率は 5cc/L・h 以下とする。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) 回転成形を適用した安価な大型プラスチックライナー本体を一体成形する技術の確立

① 小型 (30L) 用 LLDPE ライナー本体の成形方法の開発

30L type4 複合容器用プラスチックライナーの試作

鋼製板金簡易型により 30L 複合容器用ライナーを図 1 に示す。その試作と評価を行った、図 2 にその状況を示す。試作内容は、層構成の詳細を検証するため、直火式の成形方法にて成形を行い、ガスバリア層及び接着層を含む 5 層構造の試作を行った。また、成形温度、温度分布、加熱時間など成形条件を検証しながら、多層構造の成形が行えることを確認した。

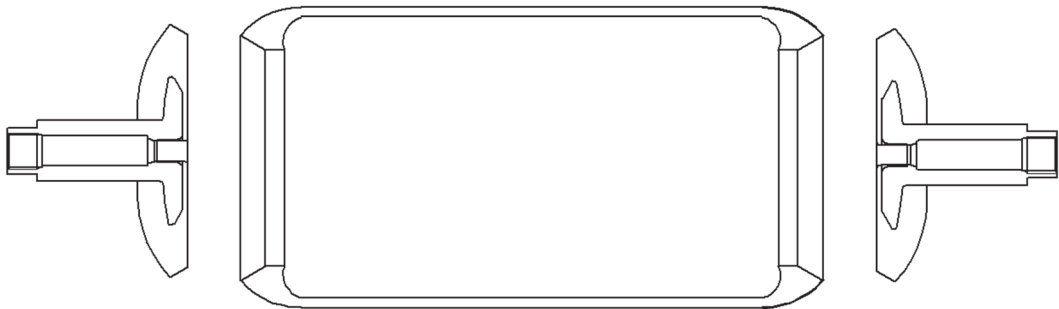


図 1 30L 複合容器用ライナー概図



図 2 30L 複合容器用ライナー成形状況

(2) 中型（100L）用 LLDPE ライナー本体の成形方法の開発

① AL 製型 炉式成形について

中型プラスチックライナーの形状を図 3 に示す。

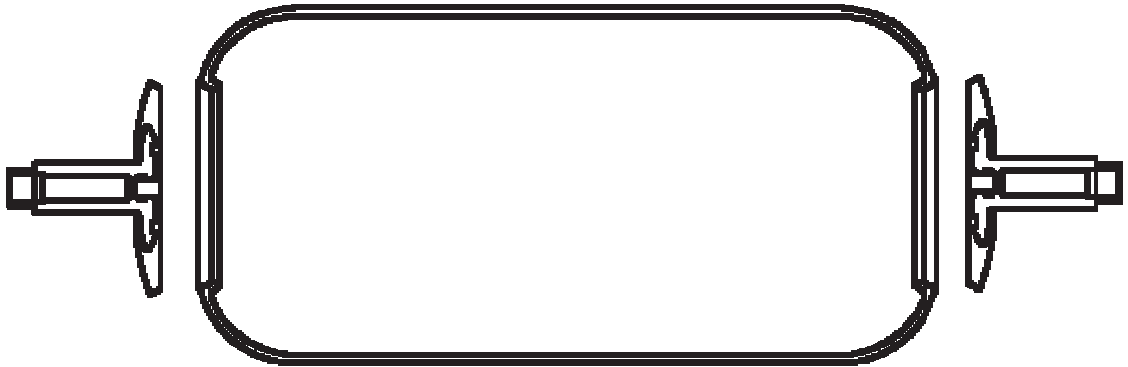


図 3 100L 複合容器用ライナー概図

② 100L type4 複合容器用プラスチックライナー型の製作

鋼製板金簡易型による 30L 複合容器用ライナーの試作と評価結果からライナー本体の形状寸法精度向上のため、図 4 に示す、アルミ鋳造切削加工による高精度型の製作を行った。特に特殊容器成形においては、型の加熱分布が形状精度向上にとって、重要な要素となる事から従来の鋼製板金簡易型より、より熱伝導率の高いアルミ材を使用した型を製作した。また、そのセッティング状況を図 5 に示す。

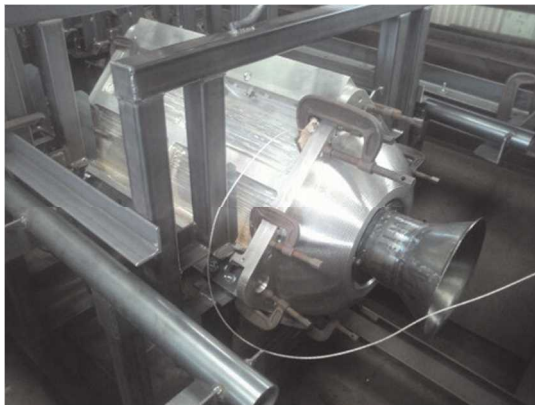


図 4 アルミ鋳造切削金型



図 5 アルミ型セッティング状況

③ 中型（100L）ライナー本体の試作

30L ライナー本体の容器特殊成形は、層構成の詳細を検証するため、直火式の成形方法にて製作を行って来たが、更なる再現性の確保を目指し、また、成形工程内での管理項目設定のため、炉式の成形方法に変更し、成形条件の洗い出しを行った。結果、鋼製板金簡易型による直火成形と同等の成形条件を確立した。30L ライナー本体試作の成形温度、温度分布、加熱時間など成形条件を参考として、100L 用 LLDPE 単層ライナーの試作を行い、単層成形の基準を確立した。100L・LLDPE ライナーの成形状況を図 6 に示す。



図 6 炉式成形機によるライナー成形状況

(3) LLDPE ライナー本体と口金ブロックの融着技術の確立

① LLDPE ライナー本体と口金ブロックの融着状況

後述する、要素試験の知見を基に、ライナー本体と口金ブロックを融着するための図 7 に示す横型融着機を製作したが、融着面の軟化、ローダウンによる融着面の不安定化があるため、図 8 に示す、新型縦型融着機を製作した。その融着状況を図 9 に示す。



図 7 旧型 横型融着機



図 8 新型 縦型融着機



図 9 新型 縦型融着機 融着状況

② LLDPE ライナー本体材料と口金ブロック材料の要素試験

回転成形材、口金ブロック材それぞれを引張試験片（JIS K7162）に成形し、その後中央で切断して、一定条件で熱融着した図 10 に示す試験片を製作した。その融着状況を図 11 に示す。その試験片を用い図 12 に示す静的引張試験その試験後の試験片外観を図 13 に示す。及び疲労耐久試験機を図 14 に示す。また、その試験片外観を図 15 に示す。

これにより、融着が十分であれば、引張強度は母材と遜色ないこと、また、融着部は変異制御において 15 万回のサイクル試験に十分耐えることを確認した。

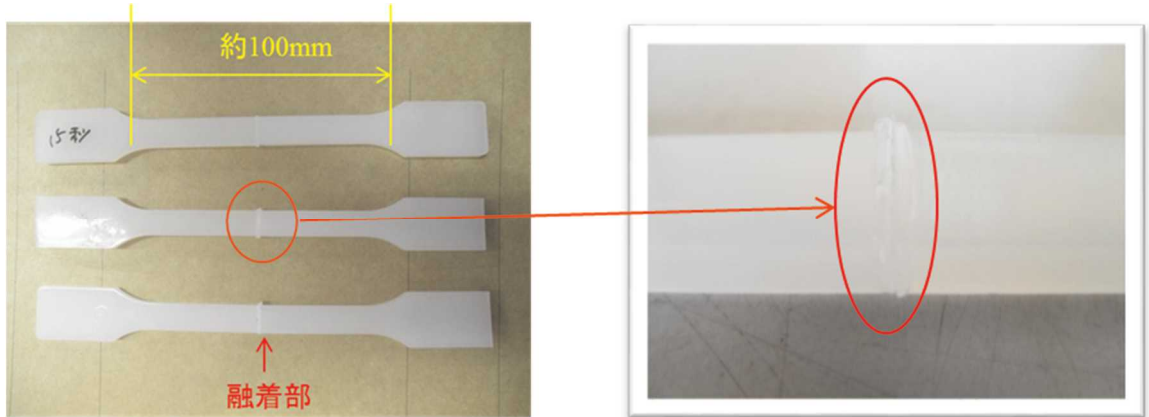


図 10 試験片

【試験片作製】
 プラスチック材料の引張試験片(JIS K7162)を切断
 ↓
 融着面を200℃×15s加熱し密着させる(圧着はしない)
 ↓
 約40秒キープし、冷却させる



図 11 試験片融着状況

融着部試験片による引張試験

制御方法: ストローク制御
 試験速度: 50mm/min
 試験温度: 室温25℃

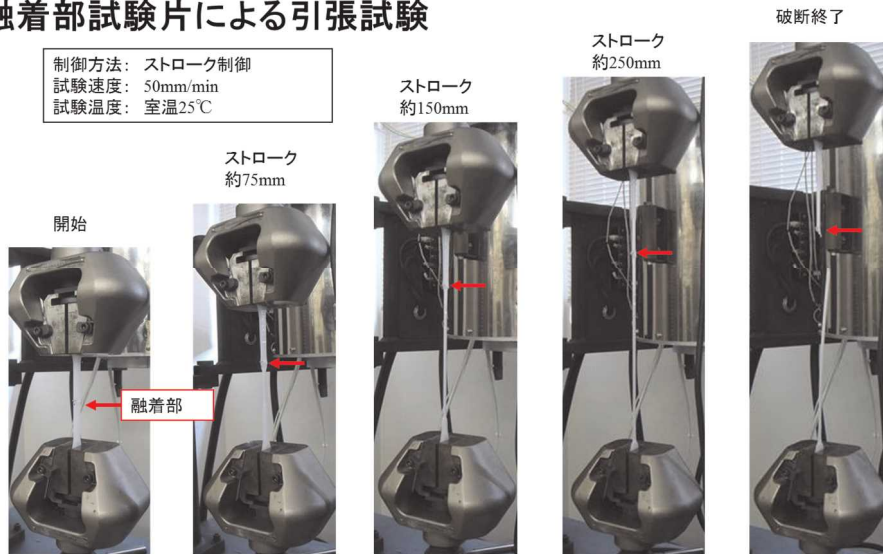


図 12 引張試験状況

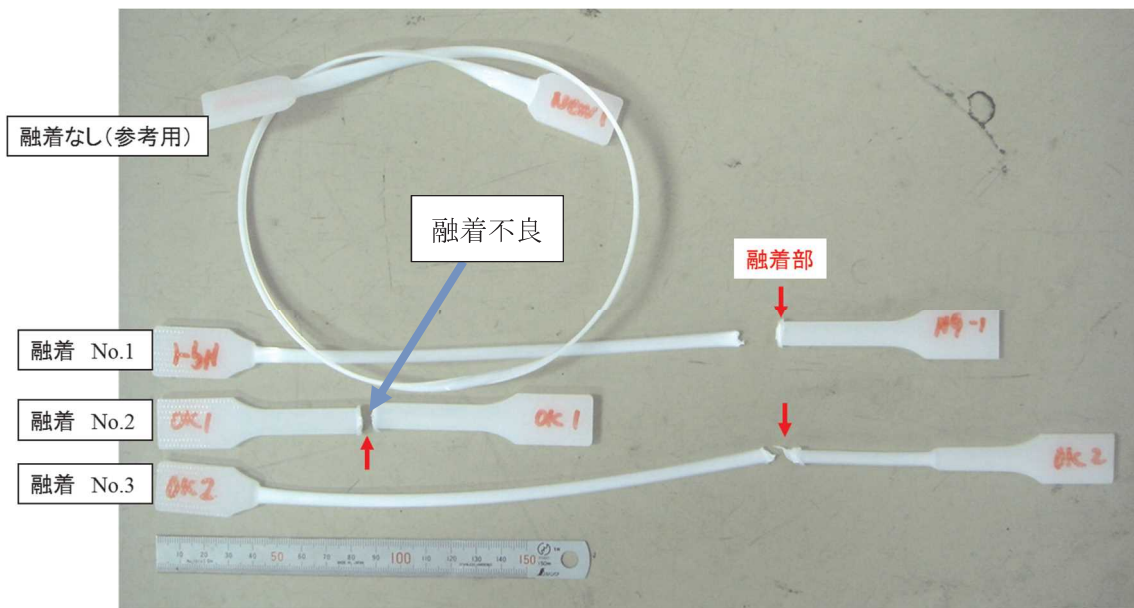


図 13 試験後の試験片外観

9.融着部試験片によるサイクル試験

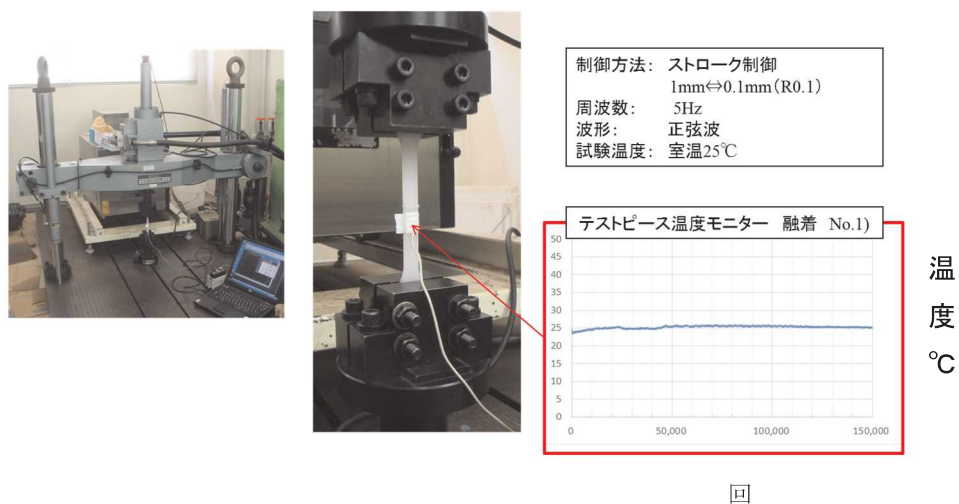


図 14 サイクル試験

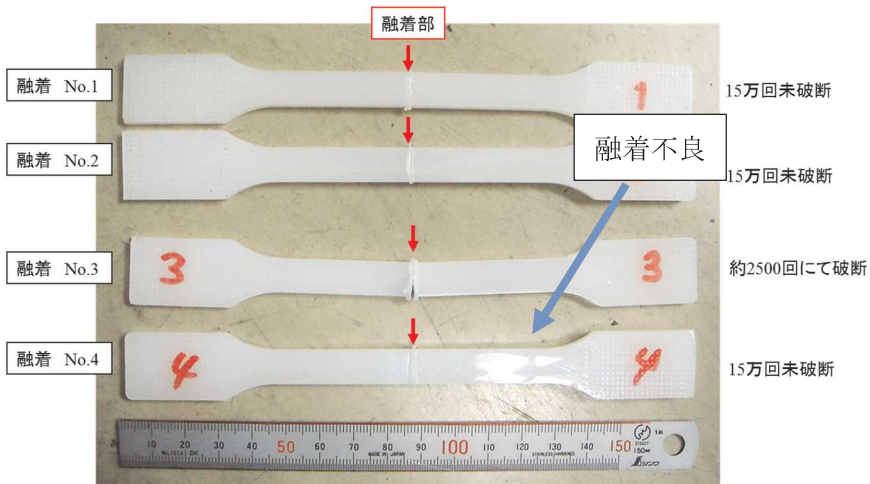


図 15 サイクル試験後の試験外観

③ ライナー本体、口金ブロックの融着部評価技術の研究

ライナー融着部の非破壊検査について

国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンターにて検証を実施し、また、国立学校法人九州大学の指導の下にタンク融着部のボイドやはく離といった融着不良を検出するため、超音波検査技術にて検証した。検証方法は、超音波パルスエコー法を用いた評価を行い、当該材料にて 400 μm 以上の欠陥が存在する場合は、欠陥エコーを検出できることを確認した。その状況を図 16、18、19 に示し、また、レーザー超音波可視化法による超音波伝搬の様子を図 17 に示す。これにより、ライナーの非破壊検査技術確立の目処がたった。

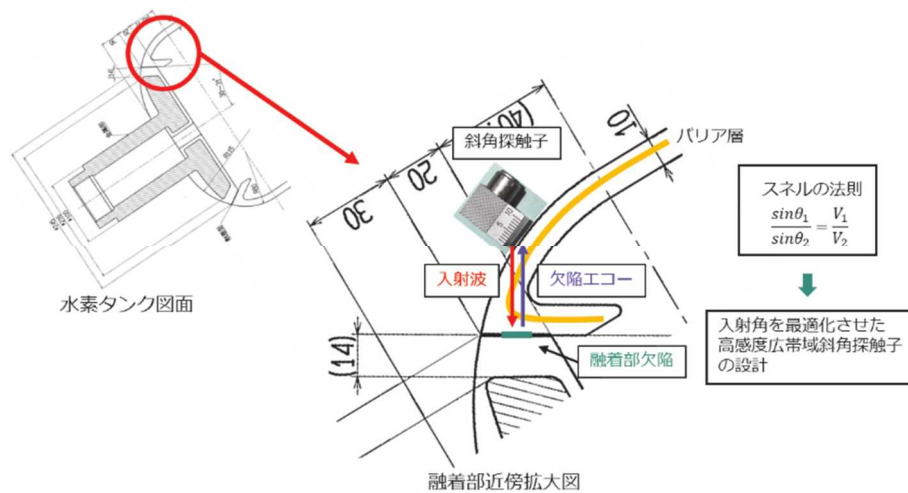


図 16 超音波を融着面に入射して欠陥エコーを検出

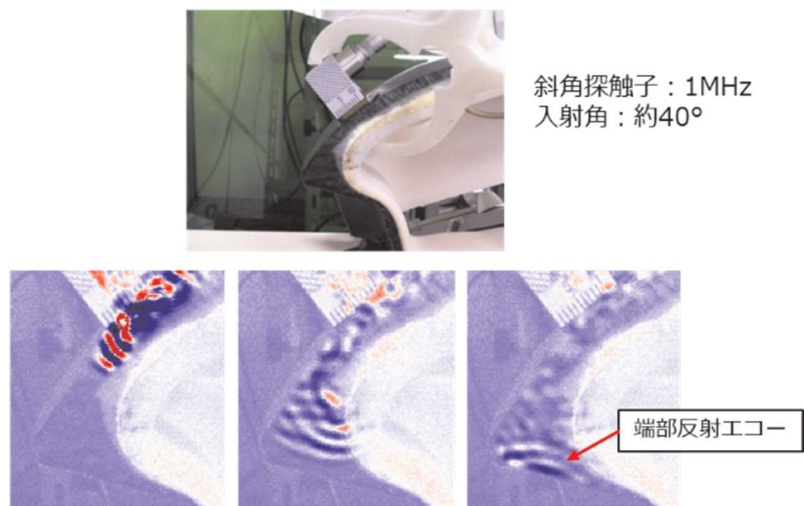


図 17 レーザー超音波可視化法による超音波伝搬の様子

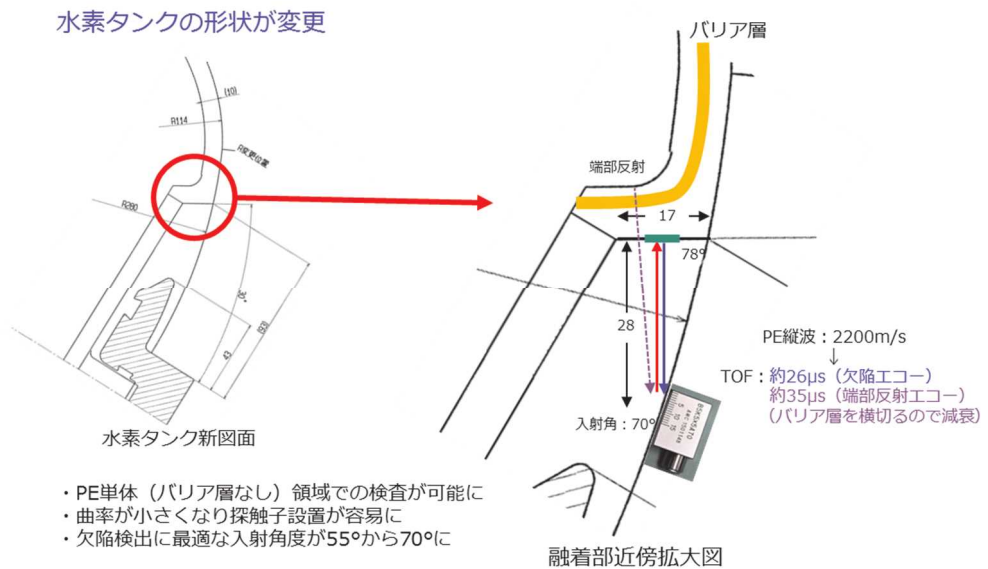


図 18 超音波による融着部欠陥検出

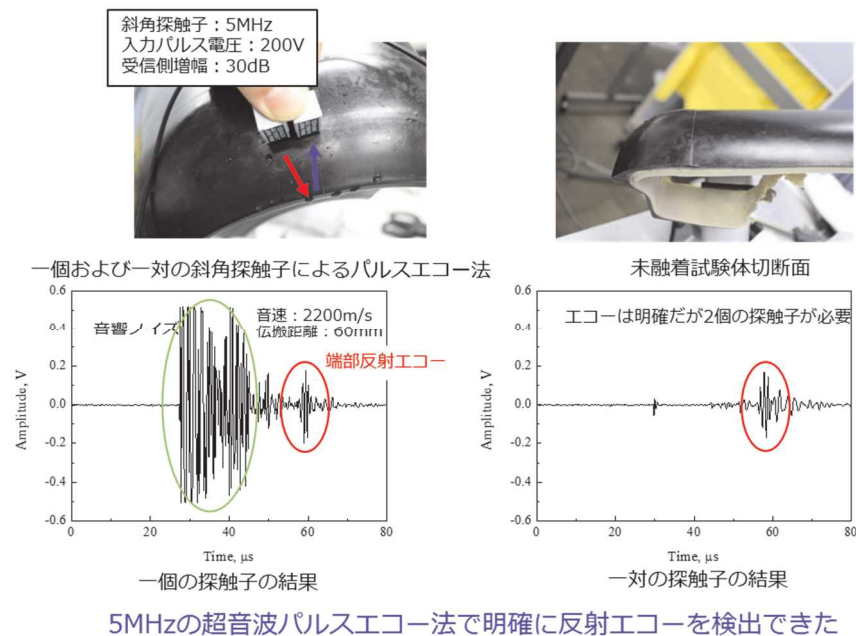


図 19 未融着試験体を用いた予備実験

(4) LLDPE ライナー、エポキシ樹脂の接着性向上技術の確立

接着難素材である LLDPE ライナーと CFRP 強化層との接着力向上のため、ライナーにフレイム処理を施して活性化させた上でプライマー処理を行う。その際のフレイム処理の条件を決定するため、簡易試験を実施した、その状況を図 20 に示す。ライナーのぬれ性評価のため、フレイム処理機のヘッド移動速度・軸回転速度・バーナーからライナーまでの距離・火力設定を検証した。

結果、dyne レベルを 40~50 dyne/cm 程度にする条件を決定した、その状況を図 21 に示す。これに GFRP を積層し、層間剥離テストを実施した。約 70~90Kg の荷重でライナー層と GFRP 層の剥離は確認されず、図 22 に示す通り GFRP 層積層部分での層間剥離を確認した。

これにより、ライナーと GFRP 層との接着力が GFRP 層間接着と同等以上であることを確認し、最適なフレイム処理条件を確立した。

フレイム処理後のぬれ性試験実施状況

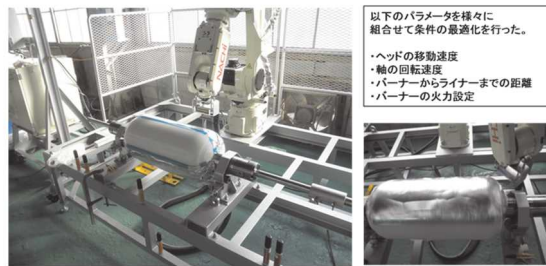


図 20 フレイム処理による条件出し

フレイム処理後のぬれ性試験実施状況

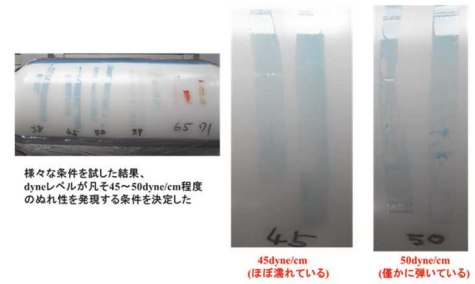
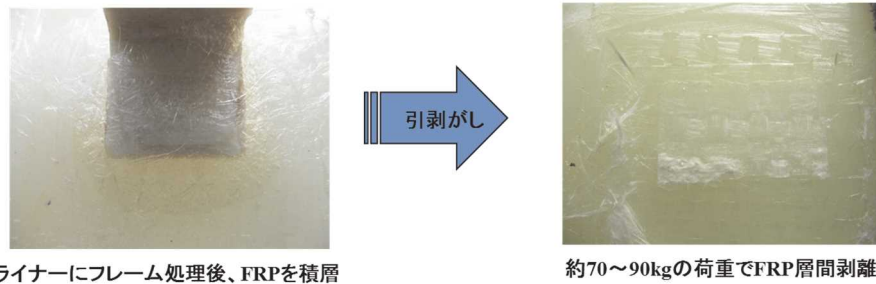


図 21 ぬれ性試験



ライナーにフレイム処理後、FRPを積層

約70~90kgの荷重でFRP層間剥離

図 22 フレイム処理後の LLDPE ・ GFRP 間の剥離試験状況

(5) 水素ガスバリア材として G-Polymer を用い、回転成形によって一体で積層成形を行う。

① ホットプレートによるラボ試験

回転成形に使用する各種材料を用いて、ホットプレートにより図 23 の通り、ラボ試験を実施した。

G-Polymer など各候補材料について、加熱温度・溶融時間・流動性を検証し、結果、LLDPE との結合に適した温度帯と時間を決定した。



図 23 ホットプレートによるラボ試験状況

また、30L、100L ライナーを試作成形し、積層状態を図 24 に示す通り確認した。いずれの場合も層間剥離は、検出されず、ジグソーによる切断振動においても剥離を起こさない事を確認した。

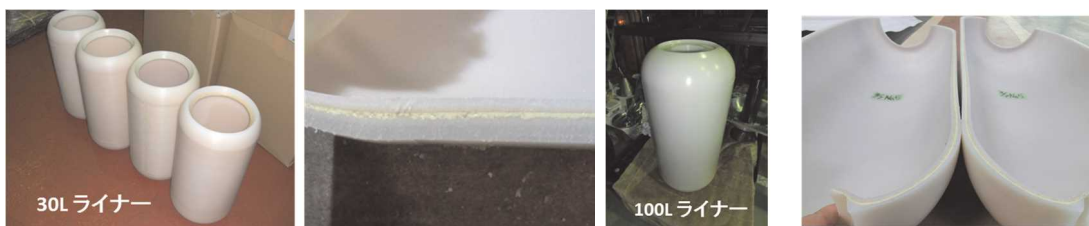


図 24 30L・100L のバリア材を使用したライナー成形状況

さらに、回転成形にて製作したライナー本体から、試験片を切り出し、X線CT試験により内部観察を行った。その結果、図25に示す通り、ボイドが層間の接着層部分に多数存在している事が判明した。また、水素暴露試験を実施し、暴露後の状況においては、加圧によりボイド部分に亀裂が進展している事を確認した。今後、使用材の改良は、タンク強度（バースト・サイクル試験等）とは、切り離し検証を継続する。当面LLDPE単層ライナーにより開発を実施する。

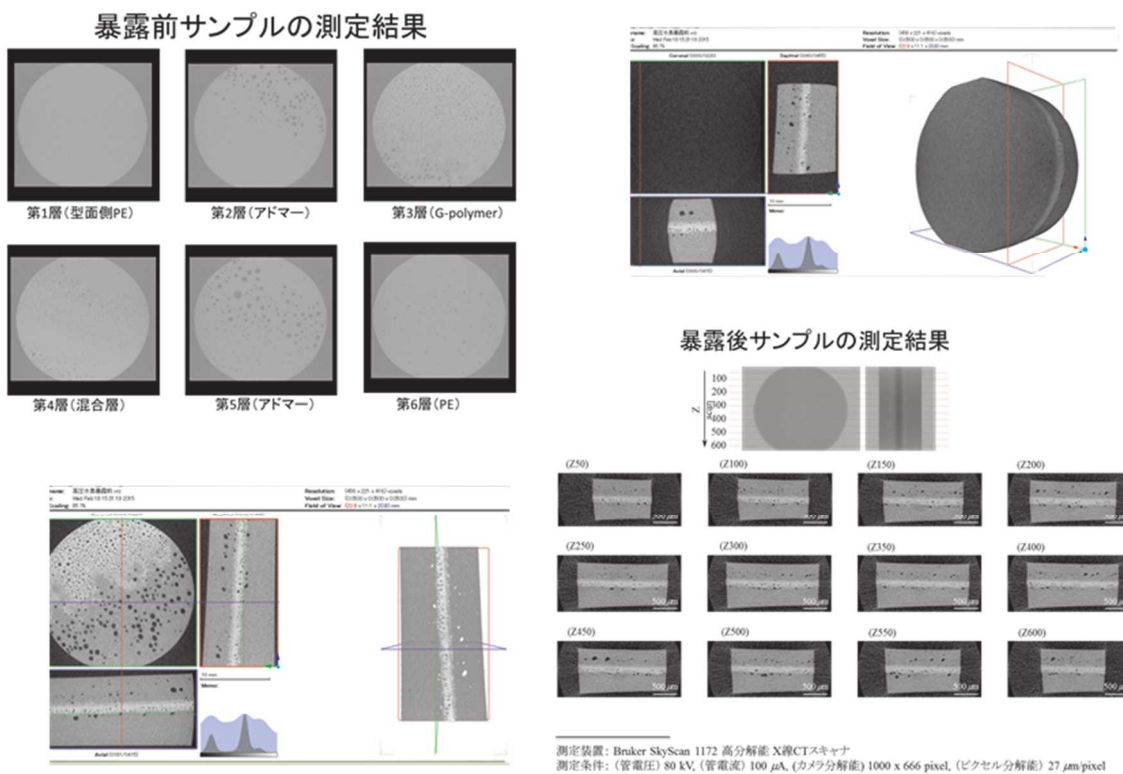


図 25 多層ライナーの X 線 CT 観察状況

- (3) バルブ等外部機器との接続のための口金について、LLDPE に口金金属をインサートした水素ガスを接触させない構造の口金ブロックを検討した。当初は、図 26 の通り O リング 2 種類を使用する構造としていたが、検証の結果、図 27 に示す通り 1 種類の O リングで対応する構造とした。

提案当時

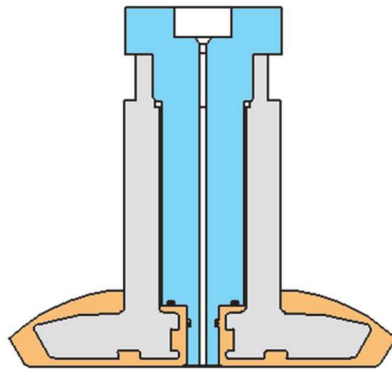


図 26 提案当初の口金ブロック

最終仕様

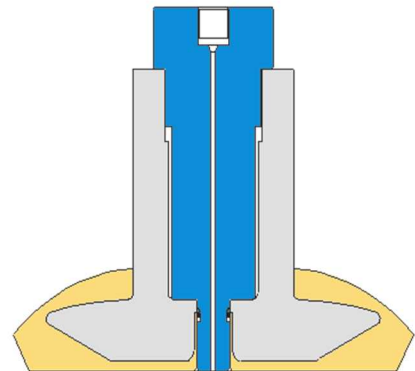


図 27 開発した口金ブロック

① SUS316L ハイニッケル製口金を LLDPE 成形品にインサートした口金ブロックの開発

口金ブロック成形は、図 28 に示す通り、射出成形にて LLDPE に口金をインサートして、製作する。製作の際は、型の予備加熱を行い、十分な加圧力及び保持時間と冷却時間をとることで成形条件の最適化が図れた。これにより、口金と樹脂が密着した状態で成形することが可能となり、更に、精度が要求される内面からの漏洩を防止することが可能となった。

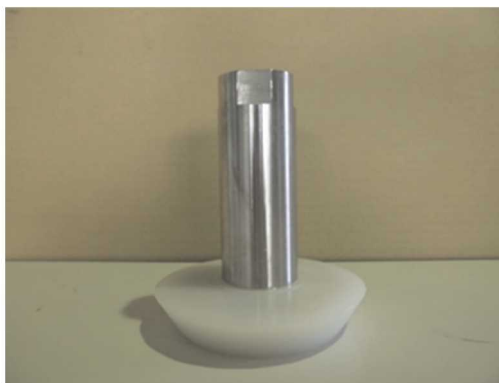


図 28 口金をインサートした口金ブロックの製作状況

② 口金と配管接続具（プラグ）のシール方法の開発

口金構造部のみを評価するため、口金構造確認用の加圧器具を製作し、内部に高硬度プラスチックのカップを装着して、配管接続具（プラグ）とのシール性テストを行った、その状況を図 29 に示す。実際に 10MPa－105MPa の水加圧サイクル試験を実施した。その結果、サイクル回数 27 万回で水漏れを確認した。その新型シール構造を図 30 に示す。



加圧促進器具



サイクルコントロールBOX

図 29 口金部シールテスト状況

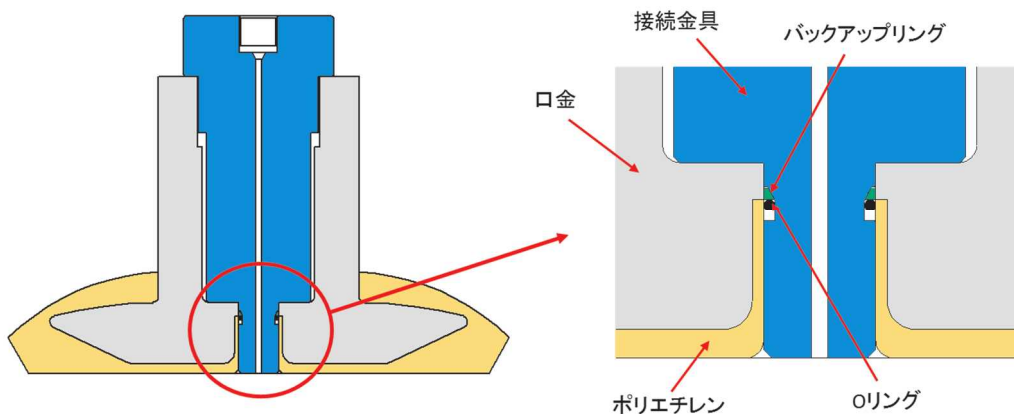


図 30 新型シール構造

(4) 口金ブロックとプラスチックライナーを融着し、CFRP で補強した、低コスト Type4 複合容器の試作

① 30L ライナーへの CFRP-FW 補強方法の研究開発

CFRP の強度を最大限に生かす事を目的に FW パターンを検証した。図 30 に示す通り、積層形状の確認を行いながら、最適な FW パターンを決定し、破裂圧力の調整を行った。これを繰り返しながら、組み上がった FW パターンにより FW 成形を実施した。バースト試験にて評価を行った結果、開発当初の CFRP 板厚を大幅に低減し、更なる検討を実施中である。

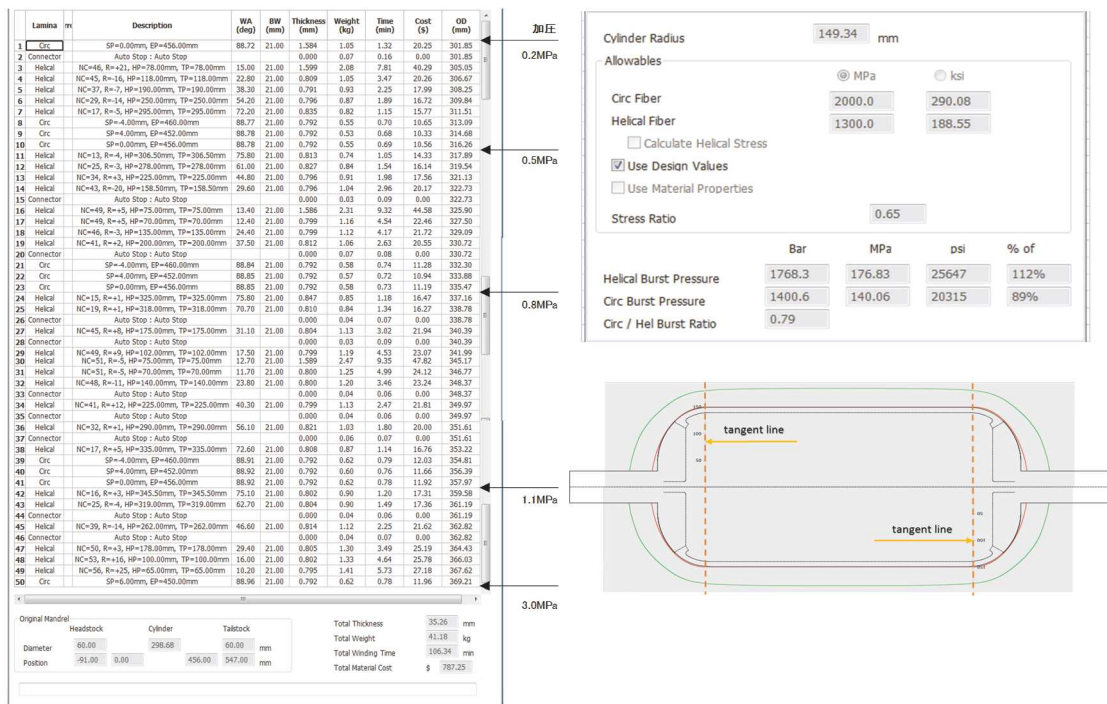


図 31 FW パターンの算出

② CFRP-FW 技術の確立

提案当初の 30L 複合容器は、積層理論により板厚を算出していた。その概要を図 31 に示す。

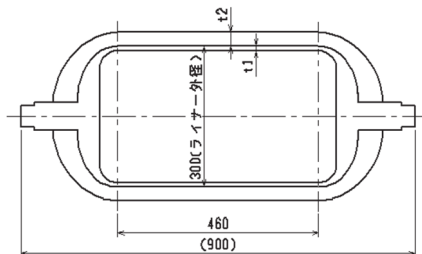


図 32 提案時 30L 複合容器概仕様

破裂試験を繰り返した結果、補強板厚 62.7mm における破裂圧力は、173MPa であった。

直胴部 FW 切断面を観察した結果、図 32、図 33 の通り各層が同心円状でなく、繊維によれが生じており、CFRP 層全体が内圧に対し、補強として寄与していないことがわかった。

FW プログラムの改良により、CFRP 層全体が内圧に対して、有効に寄与することが可能になり、図 32、図 34 で示す通り、ほぼ同程度の破裂圧力 (169MPa) を補強板厚 30mm で達成することが可能となった、その 30L 複合容器の外観を図 35 に示す。



図 33 30L CFRP 補強層切断面

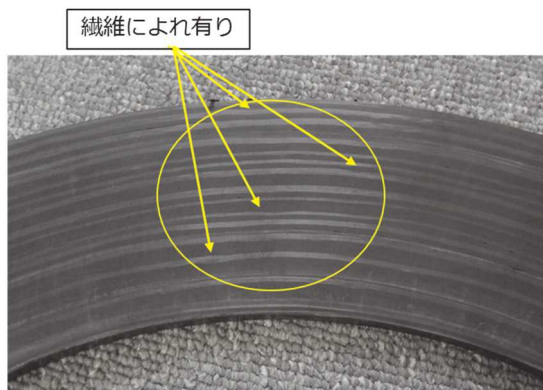


図 34 30L 提案当初の CFRP 補強



図 35 30L 改良した CFRP 補強

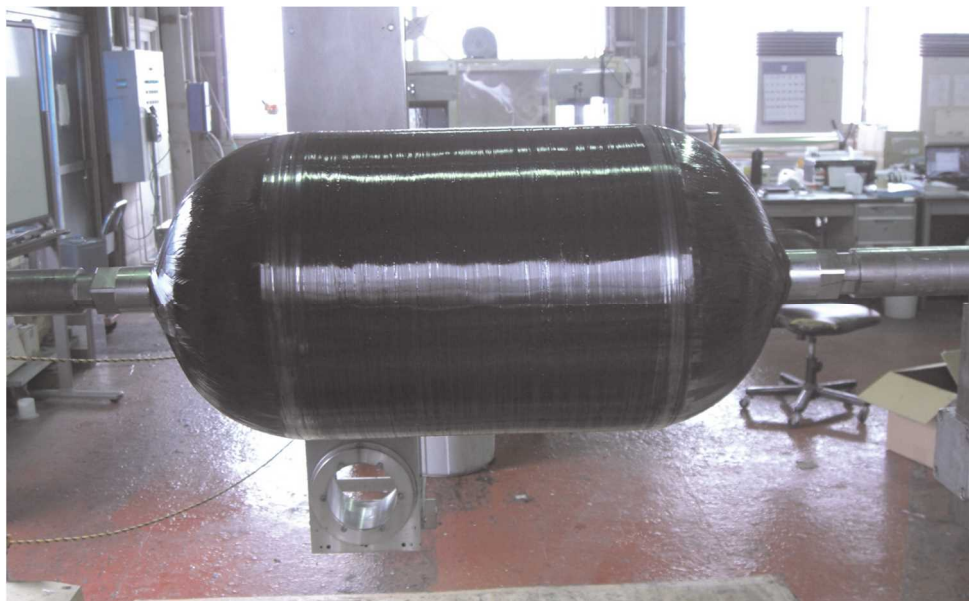


図 36 改良した FW プログラムによる 30L 試作品

③ 300L 複合容器の軽量化

設計圧力 105MPa (破裂圧力 約 240MPa) の 100L 複合容器を上記②で確立した FW 成形技術を用い試作した、その外観図を 37 に示す。その結果、補強板厚 67 mm、複合容器重量 180Kg で成形することができた。図 38 にその形状寸法を示す。



図 37 100L 複合容器成形外観

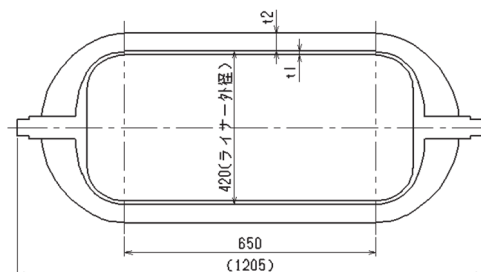


図 38 再計算した 100L 概仕様

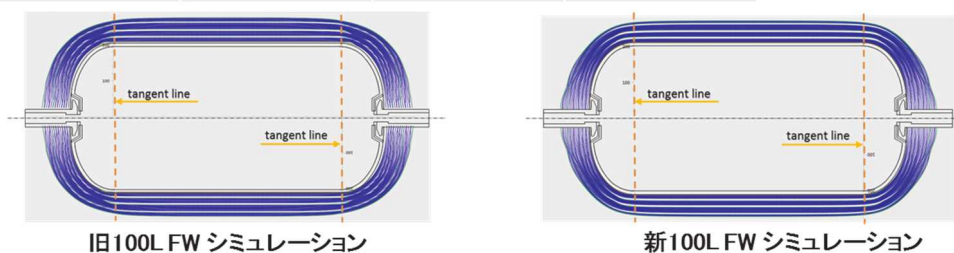
100L 及び 300L の破裂試験を実施し、同 FW プログラムによる試作では、300L の破裂圧力が 100L より 10%低くなった。このことから 300L において、尚、いっそう軽量化を行うため、100L の成形シミュレーションでは、破裂圧力を 260MPa として、FW 仕様を下記図 39 及び図 40 にて設定した。

(検討内容)

100L 複合容器の設定

設定	旧		新
	シミュレーション	実測値	シミュレーション
①バースト圧	240MPa	244MPa	260MPa
②重量	約170Kg	約170Kg	10%軽量化
③成形時間	約10hr	約10hr	約3hr

300LFW仕様検討の
為の破裂圧力



旧100L FW シミュレーション

新100L FW シミュレーション

図 39 300L 成形のための 100L シミュレーション

(検討内容)
300L複合容器への応用

設定	旧		新
	シミュレーション	実測値	シミュレーション
①バースト圧	240MPa	220MPa	240MPa
②重量	約500Kg	約500Kg	10%軽量化
③成形時間	約12hr	約12hr	約6hr

100L破裂圧力から補正したFW仕様数値

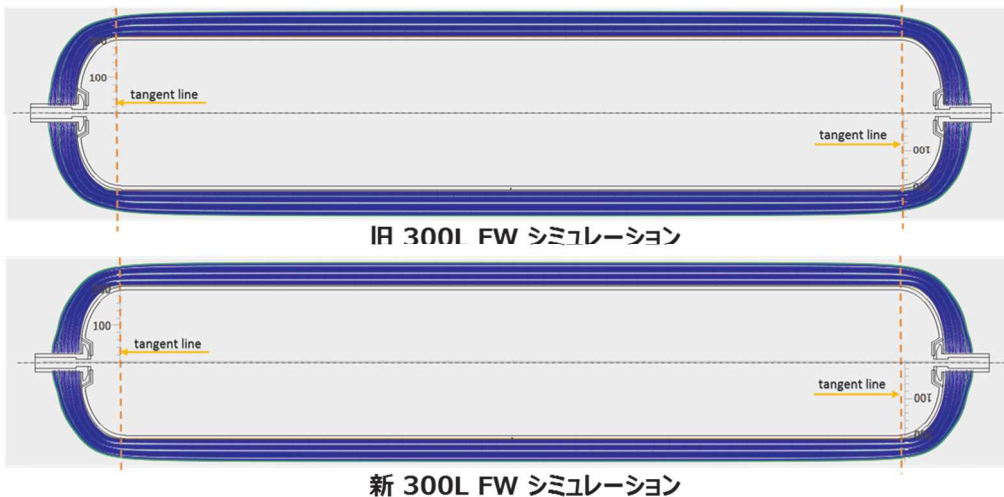


図 40 300L 成形シミュレーション

(5) LLDPE 単層ライナーを用いた 30L 複合容器の 105MPa 時 ガス透過率

He ガス透過試験装置を用いて、図 41 で示す 30L の試作した容器で、70MPa 時における、He ガスの透過量を測定した。

その結果を用い、105MPa 時の透過率を試算し、KHK 技術文書 KHK TD5202 を満たす $1.05 \text{ cm}^3/(\text{L} \cdot \text{h})$ を確認した。

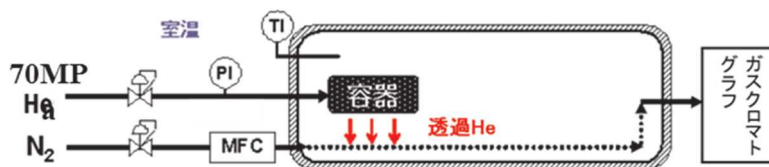


図 41 ヘリウムガス透過試験装置

3.2 成果の意義

(1) 他システムに対する優位性

設計圧力 105MPa をクリアした水素ステーション用 300L Type4 複合器蓄圧器は現在類を見ない、この蓄圧器は水素燃料電池自動車の世界統一基準 (gtr) 適合の自動車への充填においても対応できる可能性が有り、各種基準に対応が可能となる。

(2) 軽量化の実現

本研究開発の Type4 複合容器蓄圧器はライナーがプラスチックであることから Type 1 から Type3 の蓄圧器に比較し、構造的に軽量である。

また、本研究で得た成形技術により軽量化の実現が可能となる。蓄圧器の輸送、水素ステーションの建設における、基礎、ラックなどが小型・簡易化され、ステーション建設全体としてコストダウンに繋がる。

(3) 低コスト化の実現

上記(2)の軽量化の実現と共に、本研究による材料費の削減、および、高速成形による成形時間の短縮を行い、低コスト化の実現を行った。

(4) 水素ガス透過量の低減

本研究では LLDPE 単層によるライナーを使用し、KHK 技術文書 KHK TD5202 の水素ガス透過率である $5\text{cc}/\text{L}\cdot\text{h}$ を満足する複合容器蓄圧器の研究開発を主に行っている、ヘリウム 105MPa における、透過率は LLDPE で製作した板厚 10mm のライナーを使用すれば、充分可能である。

(5) 本研究の汎用性

本研究による、中型までの Type4 複合容器の研究開発成果により、フォークリフト用ステーションへの展開や、より軽量、ガスバリア性に優れた、宇宙探査用水素及び酸素ガスタンクに応用できる。また、より軽量で水素ガスの貯蔵効率に優れ、安価な容器が求められている配送用ドローン向け水素ガス容器への応用が可能である。

3.2 成果の最終目標の達成可能性

平成 27 年度における中間目標では「設計圧力 105MPa、10 万回以上等の水素ステーション用複合容器蓄圧器ガイドライン (平成 25 年 6 月時点) の規定を満たす大型高压水素用 Type4 複合容器蓄圧器の製造指針を構築する」、また、その後、提示された、KHK 技術文書 KHK TD5202 に合わせ、平成 29 年度における最終目標では「水素ステーションにおける実証に向けて、大型 Type4 複合容器蓄圧器の大臣特認に必要なデータ取得を行い、大臣特認を取得する。」としている。

- (1) 大型 300L ライナーの一体成形は、小型 30L 直火式成形の課題を克服した、中型 100L の炉式成形を採用したことで、大型成形に対する温度管理など成形条件を確立した。このことにより大型ライナーの一体成形が可能となった。

- (2) 平成 27 年度中間目標については、30L、100L と試作、評価を重ねて行い 105MPa 時の破裂圧力約 240MPa は現時点 30L、100L 共にクリアしている。

また、5cc/L・h 以下の水素透過率の容器を製作することについても、ヘリウムガスを用いた透過量測定により、105MPa 時の透過率試算で上記規定値を満足した。

ガスバリア性能は、LLDPE を材料とした厚さ 10mm の複合容器蓄圧器で平均 1.05cc/L・h をクリアした。

水素ガスガス、105MPa でも達成できるものと考えているが、水素ガス、105MPa での確認試験を行なう必要が有る。その他 KHK 技術文書 KHK TD5202 の水素ガスサイクル試験などについては、今後検討し検討課題を抽出して対策を実施することで対応する。

- (3) 平成 29 年度における最終目標については、最終製品の 300L と、口金を含む口金ブロックとライナー本体の融着部構造は、30L、100L 複合容器蓄圧器と同構造である。また、補強構造においては、100L のライナー外径 420mm と同外径で試作評価を行ってきたため、破裂圧力については基準を満足するものとする。

現有している FW マシンスピンドルの最大搭載荷重は 750Kg であり設計時の製品重量約 450Kg の複合容器蓄圧器の成形は充分可能である。また、300L、105MPa における水素ガス透過量においては、試作しヘリウムガスで評価した 30L 複合容器蓄圧器より、表面積/内容積比で有利であることから 300L でも基準を満足できると考える。最終目標の達成は可能であるとする。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4.1 まとめ及び課題

(1) 30L 複合容器による研究開発

30L の試作・評価により主に口金と外部配管系接続具とのシール構造の確立、口金ブロックの LLDPE とライナー本体 LLDPE との融着技術の確立、および、難接着材料である LLDPE と CFRP のマトリックスであるエポキシ樹脂との接着強度を高めるための、フレーム処理条件の確立を行った。

また、複合容器のガス透過率の検討については、単層 LLDPE ライナーを使用し、測定した透過量を基に 105MPa 時の透過率を試算し良好な結果を得た。

(2) 100L 複合容器による研究開発

100L の試作・評価では主に、中型 100L・LLDPE ライナーの一体成形の可能性、CFRP による厚肉容器の容器構造と FW 成形技術の確立の検証を行った。

その結果、100L ライナーの単層一体成形が可能である。300L ライナー成形においても可能であった。また、FW 成形技術では、破裂圧力 240MPa を本事業提案時の予定容器重量で達成できた。

(3) 今後の課題

- ① ライナー融着部の健全性の評価については、現在、九州大学の指導の下行っている実験検証と産総研筑波センターで行っている超音波探傷技術を応用した融着部の評価方法をまとめ、装置を購入し評価方法を確立する。
- ② 複合容器蓄圧器に水素ガスで 105MPa に加圧してガス透過率を測定する。
- ③ 100L・300L 複合容器によるサイクル試験の実施。
- ④ 他未実施の設計確認試験を行う。
- ⑤ 更なる軽量化、コスト低減。

4.2 実用化・事業化の見通し

本研究開発の実用化・事業化の見通しは、今後開発する大型 Type4 複合容器蓄圧器が各種設計確認試験に合格し、特認を取得する事で事業化に向けて動き出す、すなわち、水素ガスを活用した次世代の低炭素なサステナブル社会の実現を目指す産業界に使用されること及び水素ステーションの建設促進に貢献することである。

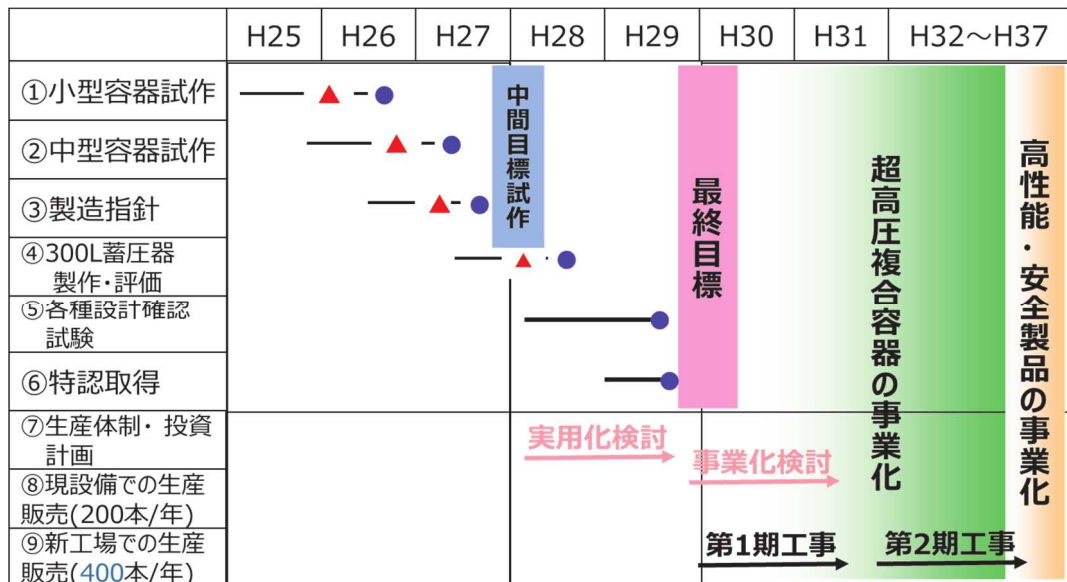
4.3 今後の展開

- (1) 各種設計確認試験を終了し、特認取得によって本研究開発は終了し、その成果に基づいて広く普及を図る。
- (2) 成果の活用が最も期待される市場は、給油所を運営する揮発油販売業者並びに水素ステーション設備を設置する業者である。特認取得後、速やかに普及が図れるように導入が考えられる揮発油販売業者等を対象にして、営業活動を行う。また、協力団体等への PR を行う。

4.4 実用化・事業化に対する課題と今後の方針

- (1) 製品仕様や組試験等にジャストフィットする生産体制(工場立地、工場・建物、試験・研究設備を含む)を選択することにより、最適コストでの生産を目指すための検討を行う。
- (2) 市場ニーズに合った生産体制と在庫計画を構築し、需要に応える供給力を備えるため、マーケティングを実施して、販売促進に努める。
- (3) 実生産設備での製造コスト削減を継続することに加え、水素ステーション設備業者と材料・部品、パッケージングなどの共同研究を進め、水素ステーション建設のトータルコスト削減に努める。

4.5 マイルストーン



5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	平 28.11	福岡水素エネルギー人材育成センター	タイプIV型 CFRP 高水素ガス複合容器の開発	山本睦也
2	平 28.11	61nd FRP CON-EX2016	高圧複合容器の開発	花岡寛司
3	平 28.11	次世代エネルギー産業創出セミナー	タイプIV型 CFRP 高水素ガス複合容器の開発	山本睦也
4	平 29.9	第 21 回炭素繊維複合材料利用研究会	中国工業(株)のガス用超高圧複合容器への挑戦	山本睦也
5	平 29.11	福岡水素エネルギー人材育成センター	タイプIV型 CFRP 高圧水素複合容器の設計・製造	山本睦也

－特許等－

No.	出願日	出願番号	発明の名称	共同研究会社名
(ア)	平 25.5.13	特願 2013-101292	高圧ガス容器	中国工業株式会社

(11-3)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / タイプ2 複合容器蓄圧器の研究開発」

共同研究先：JFEスチール(株)、JFEコンテイナー(株)、三菱ケミカル(株)

成果サリ(実施期間)：平成27年度～平成29年度)

- ・ライ用鋼材の提供および大気中および水素ガス中材料特性を取得、更にCFRPの提供および基礎データ取得
- ・大型200LまでのType2複合容器蓄圧器の設計を実施し、実製造を実施
- ・実容器のガイト試験により、LBBの成立を確認。更に、目標を超える認定取得に向けた実容器の圧力サイクル試験を実施中

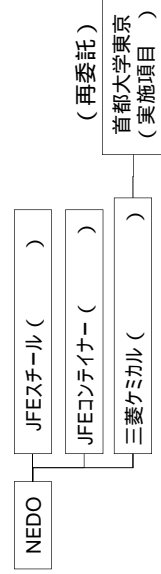
背景/研究内容・目的

70MPa水素ステーション用蓄圧器のコスト低減のために、大量生産型のシームレス鋼管をType2複合容器蓄圧器ライナとして用いた低コスト型スチールライナ複合容器蓄圧器を開発、実用化することを目的とする。

研究目標

実施項目	目標
Type2容器用スチールライナおよびブラグの開発および材料データ取得	
高圧水素環境下材料特性の推定手法の確立	
スチールライナ複合容器蓄圧器の開発	
スチールライナ複合容器蓄圧器の設計の妥当性の検証	
低コストType2容器開発に資する炭素繊維の提供	
Type2容器用炭素繊維の認定に資するデータ取得及び疲労寿命予測	
小型Type2容器による要素技術開発(フィラメントワンディング加工)	
早期の市場導入を前提とした中型Type2容器開発(フィラメントワンディング加工)	
ガイドラインおよび技術基準確立への貢献	

実施体制及び分担等



これまでの実施内容 / 研究成果

- ・Type2容器用スチールライナおよびブラグの開発および材料データ取得として、素材の基本特性、LBB評価、高圧水素ガス中特性、容器性能を評価
- ・高圧水素環境下材料特性の推定手法の確立として、陰極水素チャージ法などを検討
- ・スチールライナ複合容器蓄圧器の開発として、自緊処理、出荷、再検査技術の確立、大型200L実容器の設計、製作を実施
- ・スチールライナ複合容器蓄圧器の設計の妥当性の検証として、LBB試験を実施して、LBB成立を確認、更に目標を超える圧力サイクル試験を実施中
- ・低コストType2容器開発に資する炭素繊維および高性能炭素繊維(高弾性率)を提供
- ・Type2容器用炭素繊維の認定に資するデータ取得及び疲労寿命予測を実施中；静的強度特性、引張・引張疲労試験、ストレス・チャージ試験(一部実施中)
- ・小型Type2容器による要素技術開発(フィラメントワンディング加工)を実施(早期の市場導入を前提とした)
- ・中型Type2容器開発(フィラメントワンディング加工)を大型ライナまで実施
- ・ガイドラインおよび技術基準確立への貢献

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
	素材提供およびデータ取得	
	手法確立	
	蓄圧器製造	
	LBB試験、圧力サイクル試験	
	炭素繊維提供	
	データ取得および解析	
	小型容器FW	
	中型容器FW	
	低合金鋼技術文書等	

今後の課題

- ・蓄圧器圧力サイクル試験の完了
- ・タイプ2複合蓄圧器・低コスト化に貢献する炭素繊維の認定に資するデータを継続取得及びその解析
- ・欠陥検査技術の確立

実用化の見通し

- ・H29年度内経済産業省大臣特認取得
- ・H30年度内実用化予定

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
5	1	8	0

課題番号：11-3

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

タイプ2複合容器蓄圧器の研究開発

JFEスチール株式会社
JFEコンテナ株式会社
三菱ケミカル株式会社

1. 研究開発概要

本研究開発は、70MPa 水素ステーション用蓄圧器のコスト低減のために、大量生産型のシームレス鋼管を Type2 複合容器蓄圧器ライナとして用いた低コスト型スチールライナ複合容器蓄圧器を開発、実用化することを目的とする。

目標は以下を設定する。

第1目標：汎用CFRPを適用した低コスト型 Type2 蓄圧器の開発

早期市場導入を目指し、容器性能は公募目標とする。使用温度：常温～40℃、常用圧力：70MPa以上、耐久サイクル：5万回以上。

第2目標：高性能CFRPを適用した低コスト高性能型 Type2 蓄圧器の開発

2018年度以降の市場導入を目指し、容器性能は、提案者の自主目標とする。
常用圧力：82MPa、耐久サイクル：10万回以上。

2. 研究開発目標

以下の9つの項目を研究開発目標とする。

- ・Type2 容器用スチールライナおよびプラグの開発および材料データ取得（担当：JFEスチール株式会社）
- ・高圧水素環境下材料特性の推定手法の確立（担当：JFEスチール株式会社）
- ・スチールライナ複合容器蓄圧器の開発（担当：JFEコンテナ株式会社）
- ・スチールライナ複合容器蓄圧器の設計の妥当性の検証（担当：JFEコンテナ株式会社）
- ・低コストType2容器開発に資する炭素繊維の提供（担当：三菱ケミカル株式会社）
- ・Type2容器用炭素繊維の認定に資するデータ取得及び疲労寿命予測（担当：三菱ケミカル株式会社、再委託先：公立大学法人首都大学東京）
- ・小型Type2容器による要素技術開発（フィラメントワンディング加工）（担当：三菱ケミカル株式会社）
- ・早期の市場導入を前提とした中型Type2容器開発（フィラメントワンディング加工）（担当：三菱ケミカル株式会社）
- ・ガイドラインおよび技術基準確立への貢献（担当：JFEスチール株式会社、JFEコンテナ株式会社、三菱ケミカル株式会社）

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) Type2容器用スチールライナおよびプラグ用の開発および材料データ取得(担当: JFEスチール株式会社)

Type2容器用スチールライナ用素材の焼入れ焼戻し材のビッカース硬さ分布をFig. 1に示す。化学成分および焼入れ焼戻し熱処理の最適化により、板厚方向まで均一に焼入れされていることが示された。組織観察の結果、板厚方向で均一な焼戻しマルテンサイト組織の形成が観察された。

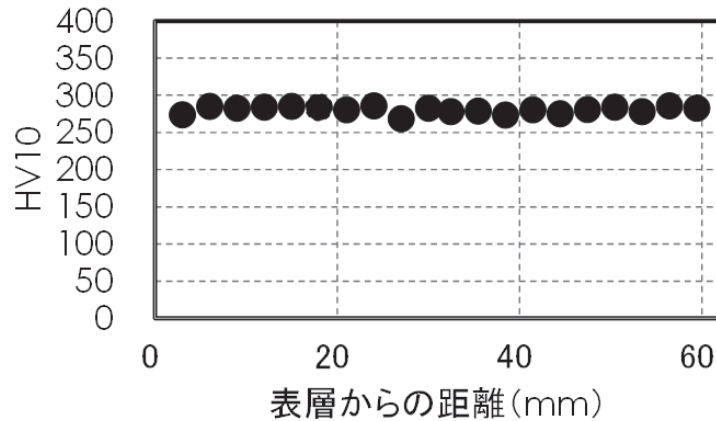


Fig. 1 Type2 容器用スチールライナ用素材の板厚方向硬さ分布

ライナー用素材の引張特性は、2本実施し、0.2%YP=787, TS=928MPa、0.2%YP=787MPa, TS=928MPaであった。シャルピー衝撃試験特性は、延性脆性遷移温度 $vTrs=-82$ と目標とする-30 以下を充分下回る特性を示した (Fig. 2)。

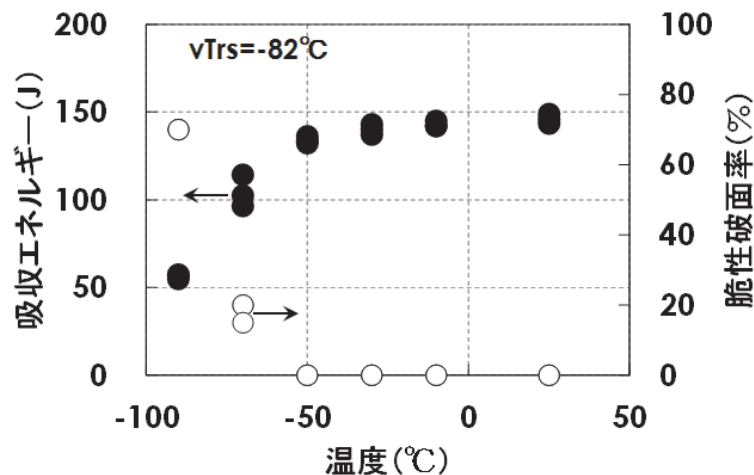


Fig. 2 Type2 容器用スチールライナ用素材のシャルピー衝撃試験特性

ライナ用素材の大気中 J_{IC} 試験から K_{IC} を求めた結果、 $K_{IC}=242, 251 \text{ MPa m}^{1/2}$ の値が得られた。 $K_{I-MAX}=85 \text{ MPa m}^{1/2}$ であり、KHK S0220に記載がある $K_{I-MAX} < K_{IC}$ 、 $0.2t < (K_{IC}/S_{yt})^2$ をいずれも満足するため、ライナ単体でLBBが成立する見込みが得られた。 K_{I-MAX} は、蓄圧器の外径を350mm、圧力を103MPaと仮定し、0.8t到達時の値を求めた。

更に、Fig. 3に示すように、45Lの小型実容器に早期に漏洩するように意図的にEDMで欠陥を導入し、35 ⇄ 82MPa (HyTReC)、35 ⇄ 93MPa (CSA) の水圧サイクル試験を実施した。その結果、前者は41973回で、後者は41386回でき裂が貫通し、いずれもLBBが成立することを確認した。

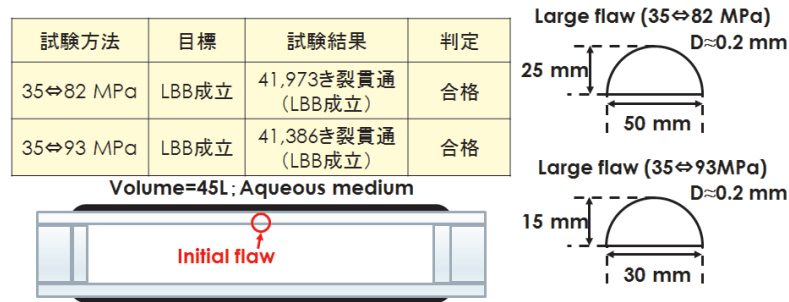


Fig. 3 45L 小型実容器の水圧試験による LBB 成立確認実験条件

大気中および105MPa高圧水素ガス中の低歪み速度引張試験の結果をFig. 4に示す。室温および85℃ いずれの条件でも最大荷重を超えて破断している。

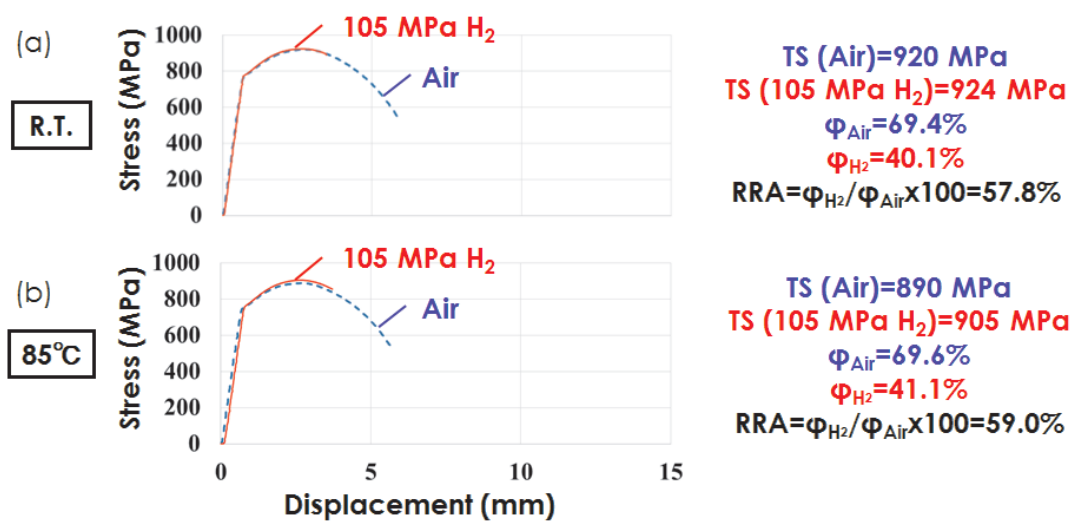


Fig. 4 Type2 容器用スチール用素材の大気中および105MPa水素ガス中の室温 (R.T.) および85℃における低歪み速度引張試験結果

大気中および93MPa水素ガス中におけるR=0.1の疲労き裂進展試験結果(大気:f=20Hz、水素:f=1Hz)をFig. 5aに示す。Fig. 5bには、初期き裂深さ a_i を0.4, 0.3mmとした場合の、35 93MPa圧力サイクル時のき裂進展挙動を解析した結果を示す。許容繰返し数は、限界き裂深さに達する繰返し数 $\times 1/2$ および限界き裂深さの1/4に達する繰返し数の小さい方で、それぞれ $N_a=100,395$ 、 $173,955$ 回であった。

試験方法	目標	試験/解析結果	判定
Air 93 MPa H ₂	許容繰返し数 N_a =10万回以上	$a_i=0.4$ mm $\Rightarrow N_a=100,295$ 回 $a_i=0.3$ mm $\Rightarrow N_a=173,955$ 回	合格

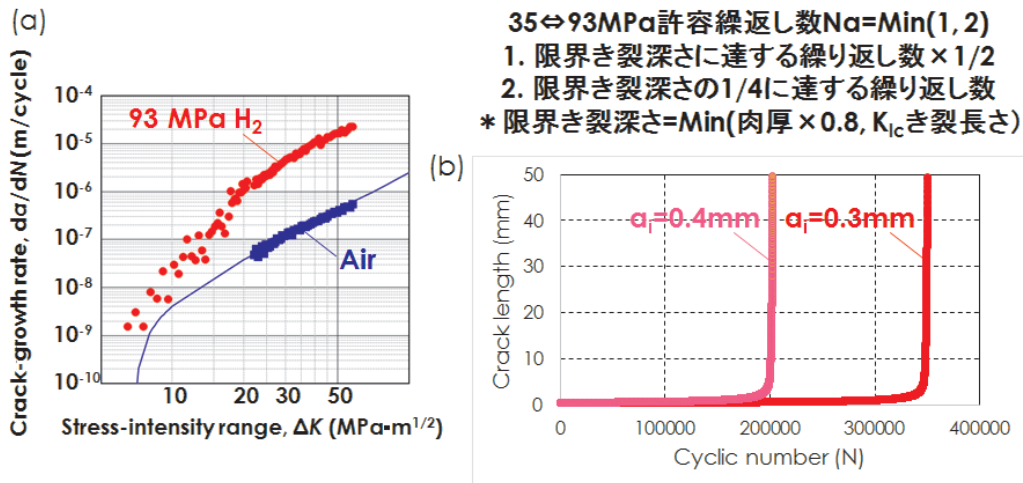


Fig. 5 (a) Type2 容器用 γ -TiAl合金素材の大気中および93MPa水素ガス中の室温における疲労き裂進展試験結果、(b) $a_i=0.3, 0.4$ mm 時の35 93MPa 繰返し圧力時のき裂進展挙動(R=0.1、大気:f=20Hz、水素:f=1Hz)

大気中および105MPa高圧水素ガス中におけるR=-1の疲労試験結果(大気:f=20Hz、水素:f=1Hz)をFig. 6に示す。大気中疲労限=400MPaに対し、水素ガス中では375MPaであり、水素ガス中疲労限は大気中と同等と言える。

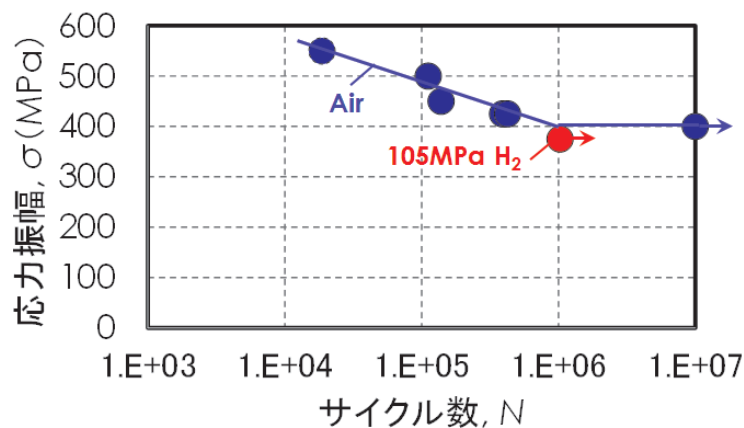


Fig. 6 Type2 容器用 γ -TiAl合金素材の大気中および105MPa水素ガス中の室温における疲労試験(R=-1、大気:f=20Hz、水素:f=1Hz)

(2) 高圧水素環境下材料特性の推定手法の確立 (担当: JFEスチール株式会社)

高圧水素環境下での材料試験は、設備が高額であり、また設備の維持管理も手間がかかるため、極少数の機関でしか試験ができない。また、設備数も少ないため、長期間の試験や多量の試験が必要な場合にデータ蓄積に長時間を要する。もし、高圧水素環境下材料特性を高圧水素を用いない簡便な手法で推測できれば、本研究を加速可能である。さらにはこの手法を種々の機関で実行すれば様々な研究が実施でき、高圧水素環境下での材料の水素脆化に関する知見をより多く蓄積できると期待される。また、知見の蓄積は水素社会インフラの構築の加速および低コスト化につながると考えられる。そこで本研究では、多くの機関で実施可能な陰極チャージ法を利用した試験による高圧水素環境下での材料特性の推定可能性について検討することを目的として研究を行った。本開発では特に試験に長時間を要する疲労試験法の開発を行った。

Fig. 7に高圧水素ガス中試験法と陰極チャージ試験法を模式的に示す。高圧水素ガス中では水素分子 H_2 が水素原子 H に解離し、その一部が鋼材中に侵入し、水素脆化を引き起こす。それに対し、陰極チャージ法では、溶液中の水素イオン H^+ が陰極にした試験片中の電子と結びついて水素原子 H となり、その一部が鋼材中に侵入し、水素脆化を引き起こす。鋼材中に侵入した水素原子 H は高圧水素ガス中から侵入しても陰極チャージ法で侵入しても同じである。鋼材中に侵入する水素の量は鋼材に吸着する水素の逃散能で決まるため、陰極チャージ中の水素の逃散能を高圧水素ガス中と同程度にできれば、両環境中で同様の材料特性評価結果が得られる可能性がある。水素ガスの逃散能を直接算出することは困難であるが、鋼材中に侵入する水素量は水素の逃散能によって決まると考えられる。すなわち、115MPa 水素ガス中で鋼材中に侵入する拡散性水素量と同程度の量の水素が侵入する陰極チャージ条件で、115MPa 水素ガス中の水素の逃散能と陰極チャージでの水素の逃散能が同程度となると考えられる。まずその条件を検討した。

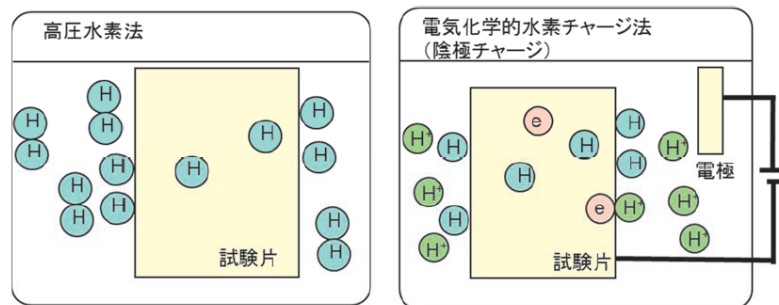


Fig. 7 高圧水素ガス中試験法と陰極チャージ試験法の模式図

a. 陰極チャージ条件の検討

陰極チャージは水溶液中に試験片を浸漬し、試験片を陰極にして通電することで水素を試験片中にチャージする。鋼材を水溶液中に浸漬するため、鋼材を極力腐食させない工夫が必要である。そのため、水溶液中でFeが安定である0.1M NaOH水溶液を選定し、さらに試験片を十分に陰極にできる高電流密度条件で検討した¹⁾。Yamabeら¹⁾はTS800~900MPaで焼戻しマルテンサイト組織を有するCr-Mo鋼に100MPa環境下で侵入する拡散性水素量は0.4~0.6ppm程度であることを明らかにしている。本研究で用いた鋼はTS1000MPaであるため、侵入水素量がもう少し高い可能性がある。そのため、侵入水素量が0.4~1.0ppm程度の拡散性水素を導入する条件を探索した。試験片は熱処理した素材を直径6mmに加工した丸棒を用いた。

まず、電流密度を変化させて24hの陰極チャージを行い、拡散性水素量におよぼす電流密度の影響を調査した。その結果をFig. 8²⁾に示す。電流密度の増加とともに水素量が増加した。この結果から、電流密度100A/m²の条件を選択し、水素チャージ時間を変化させた。その結果をFig. 9²⁾に示す。拡散性水素量は144時間チャージで約1.0ppmとなった。TS1000MPa級焼戻しマルテンサイト鋼の水素拡散係数の過去データから水素量は96時間以上ではほぼ一定となると推測されるため、最長144時間とした。Fig. 10²⁾に144時間水素チャージした試験片の水素放出曲線を示す。昇温速度は200 /hとした。水素放出ピークは200程度で水素放出が終了しており、拡散性水素のみがチャージされていると判断される。これらの結果から、疲労試験に用いる電流密度は100A/m²とした。Lauraら³⁾は0.1M NaOH水溶液での50~500A/m²の電流密度条件の逃散能が10~100MPaの水素ガス中の逃散能に相当すると推定しており、この点でも本条件が数10~100MPa程度の高圧水素環境と同等であると考えられる。疲労試験は24h水素チャージを行った後に開始した。

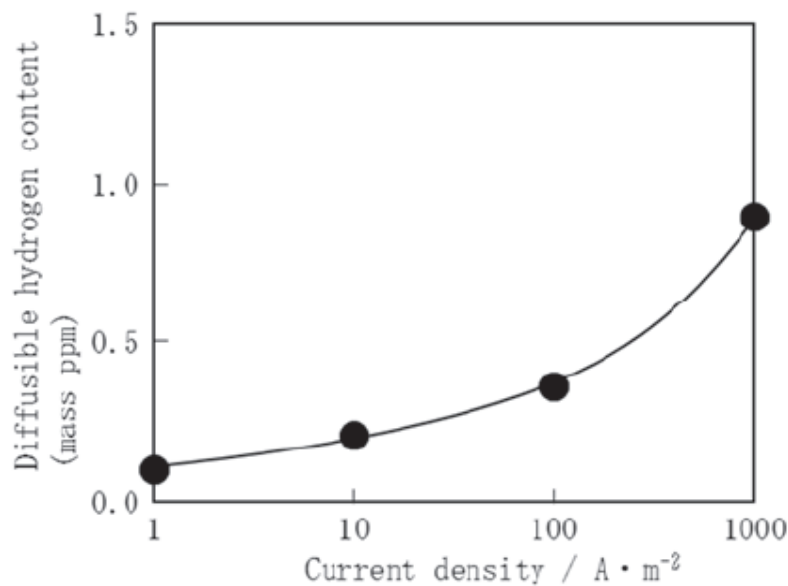


Fig. 8²⁾ 陰極チャージにより鋼中に侵入する拡散性水素量におよぼす電流密度の影響 (溶液: 0.1M NaOH、チャージ時間: 24h)

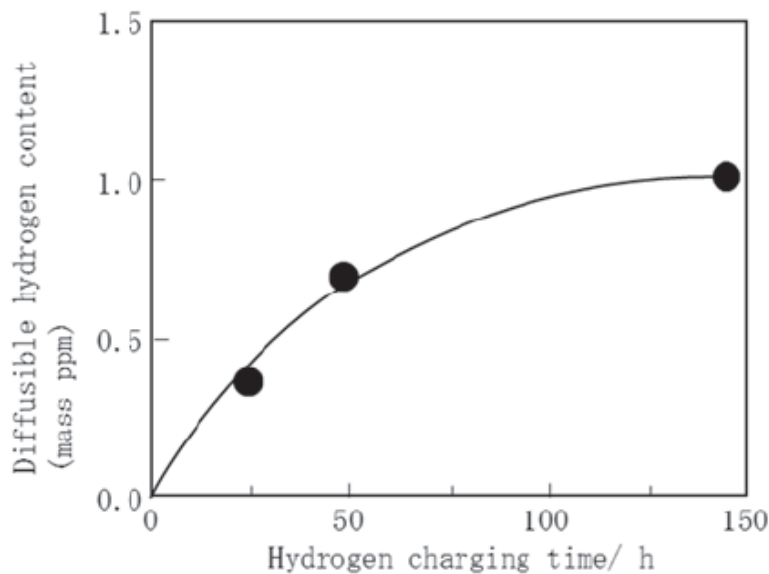


Fig. 9²⁾ 陰極チャージにより鋼中に侵入する拡散性水素量におよぼすチャージ時間の影響 (溶液: 0.1M NaOH、電流密度: 100A/m²)

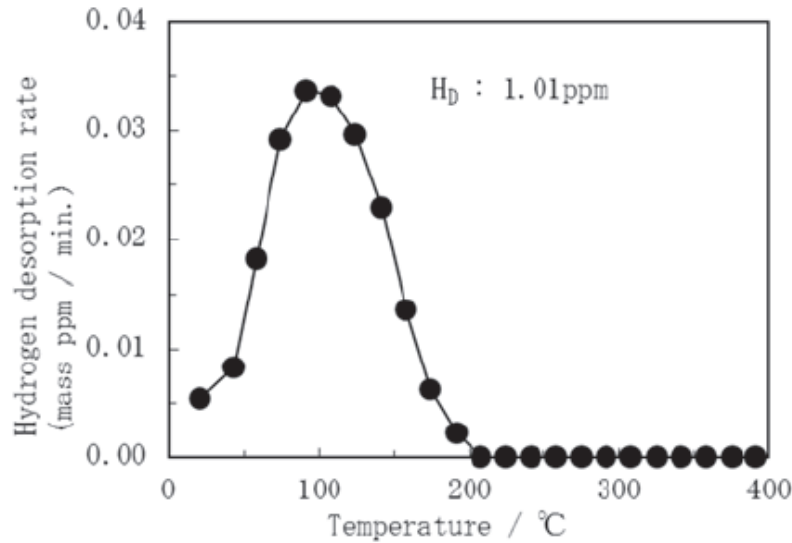


Fig. 10²⁾ 144h チャージ材の水素放出曲線 (溶液 : 0.1M NaOH、電流密度 : 100A/m²)

b. 陰極チャージ疲労試験

陰極チャージ疲労試験は平行部直径6mmの試験片を用い、平行部長さ14mm のうち中央12mm 部分を溶液に暴露し試験を行った。溶液に浸漬されている試験片の他の部分は溶液に触れないようにすべてシールを施した。

Fig. 11に陰極チャージ疲労試験で得られた結果を大気中および高圧水素中の試験結果と合わせて示す。陰極チャージ疲労試験では破断が発生する応力振幅条件では、破断サイクル数が大気中と比較して1/3~1/5 程度に低下し、高圧水素ガス中と同等の結果が得られた。この結果から、0.1M NaOH 水溶液中で100A/m²の電流密度で陰極チャージすることにより、115MPa 中高圧水素環境下での疲労特性を推測することができる。また本陰極チャージ疲労試験での200 万回未破断の疲労限は大気中と比較して5%ほど低い結果となった。厳密にはステアケース法等で求める必要があり、学術的な結論は今後の検討が必要である。

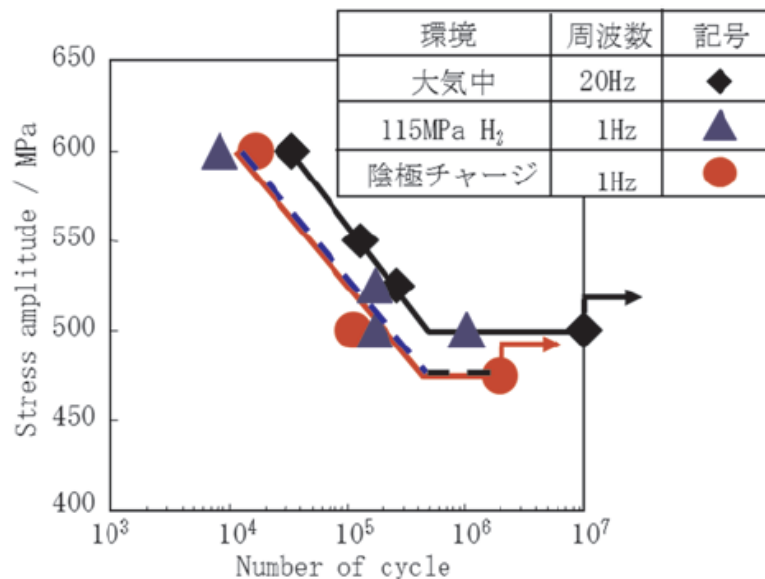


Fig. 11 陰極チャージ疲労試験結果と大気中および高圧水素中疲労試験結果の比較

c. 陰極チャージ疲労試験結果におよぼす水素チャージ条件の影響

陰極チャージにより鋼材中に侵入する水素量は溶液が同一である場合は電流密度で決まるが、触媒を溶液中に添加することにより、同じ電流密度でも触媒を添加しない場合よりも多くの水素を導入することができる。すなわち、同一の水素量を得るための条件は一つではなく、溶液の組成と電流密度の種々の組み合わせが存在する。本節では、水素チャージ条件が陰極チャージ疲労試験結果におよぼす影響について検討を行った。

陰極チャージ条件は、0.1M NaOH 水溶液で電流密度100A/m²とした条件1および(3%NaCl+3g/l NH₄SCN)水溶液で電流密度0.5A/m²とした条件2の2種とした。各々の条件での24時間水素チャージ後の鋼材中の拡散性水素量はそれぞれ0.36ppmおよび0.43ppmであり、ほぼ同一量の水素がチャージできる条件であった。

Fig. 12に陰極チャージ疲労試験結果を大気中疲労試験結果と合わせて示す。周波数は20Hzとした。条件2では条件1と比較して破断までにサイクル数が低下し、実施した応力振幅では疲労限が確認できなかった。両者の差の原因を考察するため、疲労試験後の試験片観察を行った。

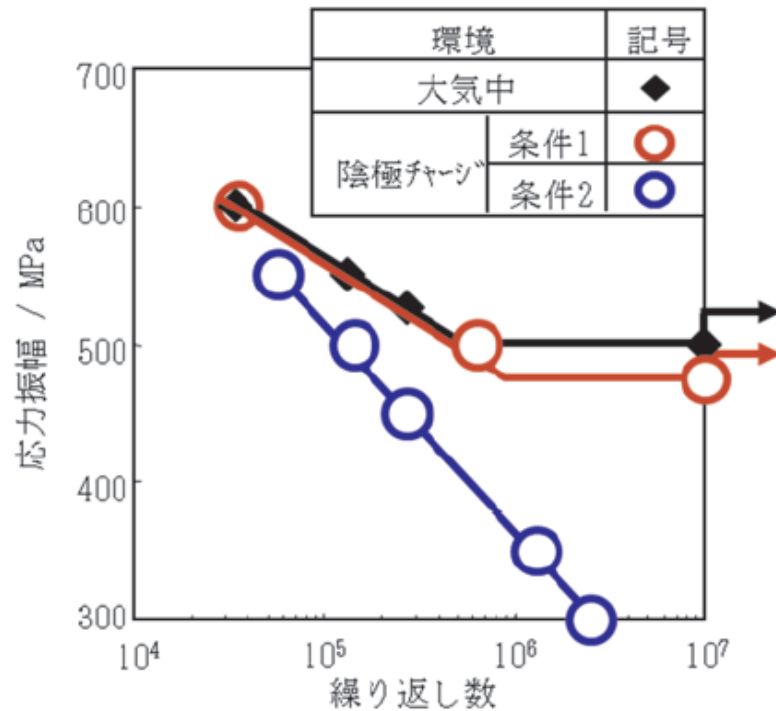


Fig. 12 疲労特性におよぼす陰極チャージ条件の影響 (陰極チャージ条件1: 溶液=0.1M NaOH、電流密度=100A/m²、陰極チャージ条件2: 溶液=3%NaCl+0.3% NH₄SCN、電流密度=0.5A/m²)

試験片破面および側面の表面観察結果から、疲労破壊の起点はいずれも試験片表面であり、介在物等は観察されず、破面に大きな違いは認められなかった。一方、試験片側面は、条件1では試験後に異常は見られず、高圧水素中での試験後サンプルと同様であったが、条件2では表面にあばた模様が見られた。本結果から、条件2では電流密度が小さいため、局所的に腐食が進行し腐食疲労のような条件で試験が行われた可能性が考えられる。

以上より、高圧水素環境下での疲労試験結果を陰極チャージ疲労試験により推測するためには、単に

侵入水素量を高圧水素環境下での値にあわせるだけでなく、試験中に腐食が発生しないように十分に陰極になるような溶液や電流密度条件設定が重要であると考えられる。

(3) スチールライナ複合容器蓄圧器の開発 (担当: JFEコンテナ)

汎用CFRPを適用した低コスト型S-CFRP蓄圧器の開発

a. 小型Type 2 容器による要素技術の開発

開発を加速する目的で、小型容器にての要素技術の開発を省略して、市場投入予定の中型容器と同一の断面構造・製造プロセスの金属内筒(45%)を用いて自緊処理技術の開発を行った。

b. 市場導入用中型Type 2容器の開発

b.1 自緊処理技術の開発

金属内筒の外面にひずみゲージを貼り付け、内部圧力とひずみ量の関係を明確化した。Fig. 13に金属円筒の内部圧力と歪量の関係を示す。Fig. 14に、自緊処理前後の金属内筒の周方向応力分布を示す。280 MPaの内圧負荷後除荷により、金属円筒の内面に200MPa程度の圧縮残留応力が発生している事がFEM解析により求められ、自緊処理が可能であることが明らかとなった。さらに、実際の蓄圧器で280MPaまでの加圧が可能であるかどうかを確認した。その結果、異常なく、加圧が可能であることが確認され、自緊処理技術が開発された。

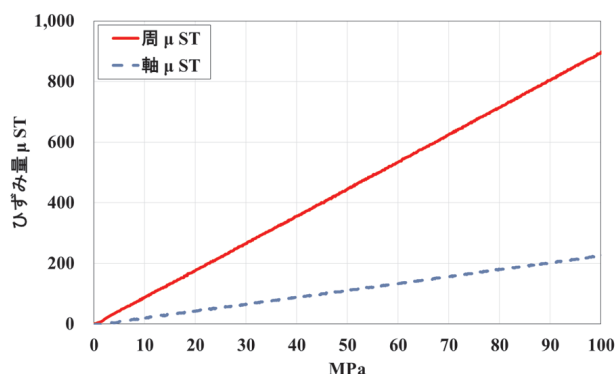


Fig. 13 金属円筒単体の内部圧力とひずみ量の関係

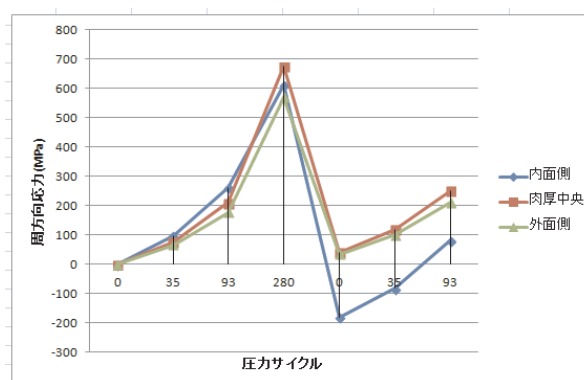


Fig. 14 自緊処理前後の金属円筒の応力状態

b.2 自緊処理による圧縮残留応力安定化技術の開発

Fig. 15に金属円筒に種々の内圧を賦課したときのプラグ近傍部の周方向応力分布を示す。実際に自緊

処理が成立する圧力は図Cにおいては300MPa加圧であるが、いずれの条件でもプラグ近傍部では応力が小さく、プラグ先端から数十mm程度離れた場所遠で応力が安定する、すなわち自緊効果が安定することが明らかとなった。実蓄圧器で自緊効果を安定させるために種々検討した結果、自緊処理時には製品プラグよりも外側でプラグをセットして自緊処理を実施し、その後、一旦プラグを除去したのち、製品用プラグを所定位置にセットする手法が効率的であることを見出した。

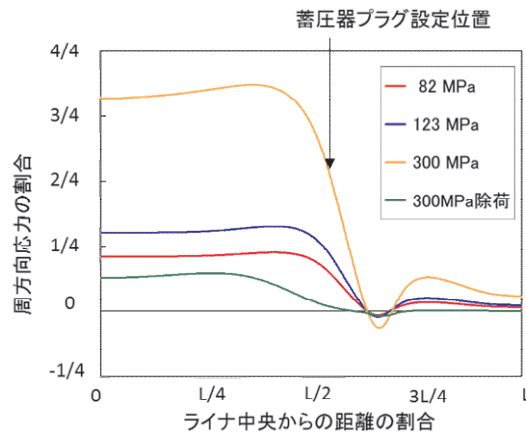


Fig. 15 金属円筒単体の内部圧力とひずみ量の関係

b.3 出荷・再検査技術の開発

製品出荷及び使用中の保安検査に際して、金属内筒内面の非破壊検査による疵検査は重要な工程となる。非破壊検査感度が低い場合、容器設計後の評価時に実際よりも大きな疵が存在すると仮定して容器性能が評価されるため、実性能よりも評価性能が低くなり不要な高性能容器を設計する必要があり、高コスト化の一因となる。

既存のタイプ1容器は、単層構造である事から、内表面の非破壊検査を容器の外側から実施する事が可能である。一方、タイプ2容器は、金属内筒と外側にCFRP層から構成される複層圧力容器となる。CFRP層の外側から金属内筒の内表面の非破壊検査が試みられているが、難易度は高い。本開発に用いた金属内筒の形状はストレート型である。金属内筒のプラグを外す事により、各種の非破壊検査機器の投入が可能となる。

出荷検査では、試験後の内面の洗浄が容易である事から、既存の磁粉探傷試験方法を運用する。金属内筒の磁気特性を測定して、最適な磁気発生コイルの仕様を決めた。金属内容の内部の走査が可能となるコンパクトの磁気発生装置を開発した。市場投入と同一の断面寸法・製造プロセスで製作された円筒のサンプルに各種の人工欠陥を付与し、0.1 mm までの検出が可能である事を確認した。

使用中の保安検査では、磁粉の清掃が困難である事から、渦電流探傷法の妥当性を検証した (Fig. 16)。尚、本検証には 東北大学流体科学研究所システムエネルギー保全研究分野の協力を得て実施した。測定周波数は、100kHzである。0.225 mmの傷検出が可能である事が確認された。より浅い欠陥は、0.05mmの検出には、測定周波数の検討が必要である。

渦電流アレイ探傷による容器内面の非破壊検査技術の検出の妥当性が確認された。今後も継続して、市場投入予定の中型容器を対象として、検査技術の確立を計る。

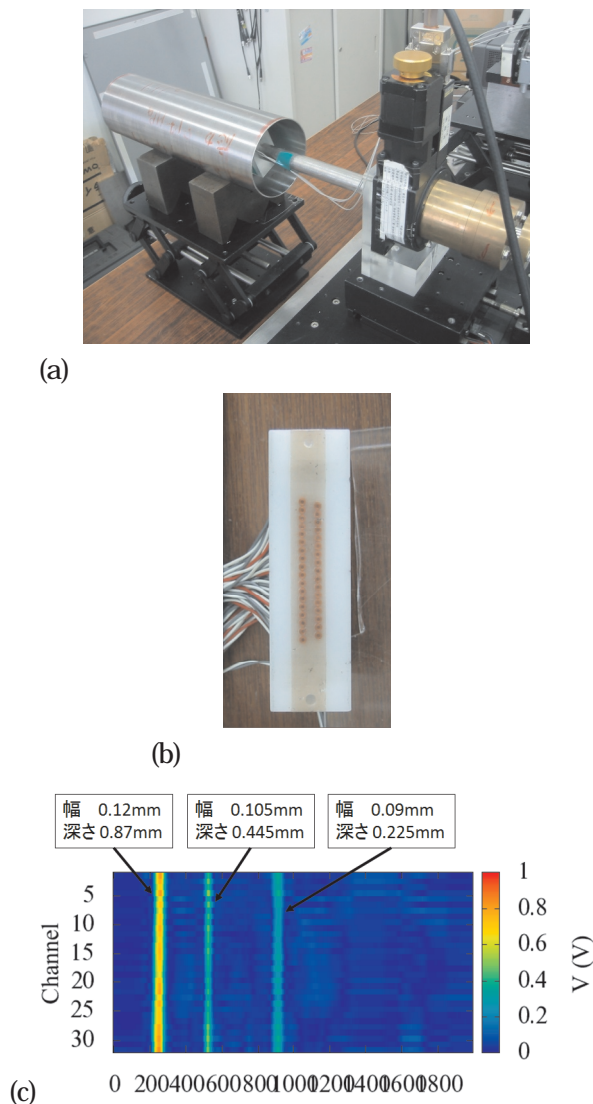


Fig. 16 相互誘導差動型プローブを用いた渦電流探傷試験の測定結果：(a)金属円筒内面の走査状況；(b)48チャンネルプローブ；(c)測定結果

使用中のき裂進展挙動を非破壊検査で監視する技術について追加で検証した。千代田化工建設にて実施中の「水素ステーション用複合容器の供用中検査手法の研究開発」では、「KHKT D 5202 (2014) 圧縮水素蓄圧器複合圧力容器に関する技術文書」に準拠したタイプ3容器が用いられている。最小破裂圧力は設計圧力の2.25倍。設計圧力にての疲労寿命は数万回程度。当該容器の疲労試験の条件は、「高応力低サイクル」に該当する。漏洩までの圧力サイクル試験において、得られるアコースティック・エミッション (AE) 信号は複雑であると報告されている。

JFEコンテナからタイプ3容器（以降、「一般複合容器」）を提供した。当該の一般複合容器の最小破裂圧力は使用圧力の3.4倍であり、過酷な落下試験に対応すべく、CFRP層が厚い、使用圧力のサイクル寿命は25万回程度。疲労試験の条件は、「低応力高サイクル」に該当する。供した一般複合容器を用いて、各種圧力水準にて漏洩までの圧力サイクル試験を実施した。「低応力高サイクル」の条件にて得られたAE信号は、疲労試験片の「低応力高サイクル試験」にて得られる信号と類似しているとの知見が得られた。タイプ3容器のライナーは、アルミ合金である。

本開発のタイプ2容器は、クロムモリブデン低合金鋼が金属内筒に用いられている。鉄鋼材料の高圧

水素中の疲労亀裂進展の加速を回避する目的で、金属内筒の疲労限以下の応力水準での運用を前提として設計されている。目標とする疲労寿命は10万回以上である。結果、タイプ2容器の使用条件は、「低応力高サイクル」の条件となる。現在、金属内筒を用いて、「低応力高サイクル」の条件にて漏洩までのAE信号の監視を行っている。今年度は、小型容器にて検証を実施する。今後も継続して、市場投入予定の中型容器を対象として、検査技術の確立を計る。

b.4 市場導入を前提とした、中型容器の設計・試作

市場投入を前提とした製品の設計仕様(200ℓ)のType 2 容器を試作した。極厚のシームレス素管の圧延、素管の熱処理、素管の内外面の切削加工、プラグ製造、更にはライナへの炭素繊維強化型樹脂(CFRP)のフィラメントワイディング等の想定される全ての製造工程を実施した。それら各々の製造工程の課題の抽出を実施した。当該製品と同一の断面構造、製造プロセスの小型容器(45ℓ)を製作し、圧力サイクル試験を実施した。更に、Fig. 17に示す、内容量150 リットルのType 2 容器を設計し、2017 年3 月に開催されたFC-Expo に展示し、成果アピールを実施した。



Fig. 17 FC-EXPO 2017 に展示したType 2 容器150L モデル

高性能CFRPを適用した低コスト高性能型S-CFRP蓄圧器の開発

市場投入を前提とした容器と同一断面構造、製造プロセスの鋼製ライナーに、高性能炭素繊維をフープラップした小型容器(45ℓ)を製作し、圧力サイクル試験を実施した。35~93MPa の圧力範囲にて10万回の圧力サイクル試験を実施し、漏れ無を確認した。

(4) スチールライナ複合容器蓄圧器の設計の妥当性の検証(担当: JFEコンテナ株式会社)

本研究開発の成果品にて、KHK事前評価申請による特認を取得すべく、KHKS0220 (2016) 及び ASME Sec. 8 Dev. 3 等の基準に準拠して容器を設計した。本容器の設計思想は、量産型継ぎ目なし管の製造可能範囲の最大肉厚を素材として、熱処理・内外面の切削加工後の鋼製ライナー肉厚を最大限利用する。所定の設計圧力において、強度解析、疲労解析、き裂進展解析等の観点から不足する剛性をCFRP層に担わせた。f)にて試作された容器は各種の人工欠陥を付与して、圧力サイクルを実施して、LBB(破裂前漏洩)の成立を確認した。更に、10万回のサイクル試験後も、容器プラグを固定するネジの底部からの亀裂発生は確認されなかった。

(5) 低コストType2容器開発に資する炭素繊維の提供 (担当：三菱ケミカル株式会社)

三菱ケミカル社の炭素繊維製品から、低コスト Type2 容器開発に資する炭素繊維として、特性 (引張強度、弾性率、歪、織度) の観点 (Fig. 18 参照) から、これまでの実績および机上検討から、引張強度および引張弾性率が異なる 2 つの炭素繊維 (汎用グレード ($T_s : 5600 \text{ MPa}$ 、 $T_m : 255 \text{ GPa}$) および高性能グレード ($T_s : 3000 \text{ MPa}$ 、 $T_m : 760 \text{ GPa}$)) を選定し、低コスト Type2 容器開発および Type2 容器用炭素繊維の認定に資するデータ取得および疲労寿命予測に必要な引張 - 引張疲労試験およびストレスラプチャー試験用の炭素繊維として提供を行った。

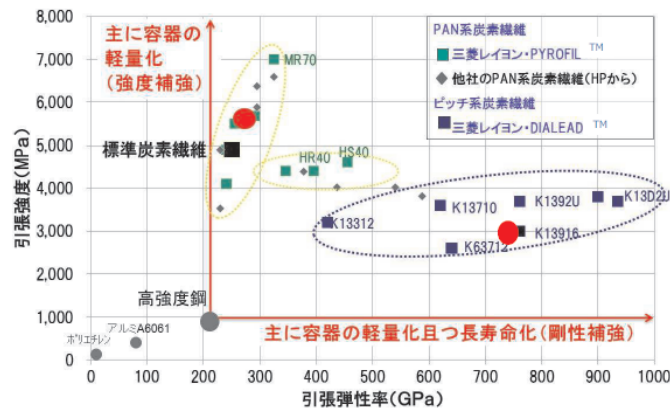


Fig. 18 炭素繊維特性図

本検討で選定した汎用炭素繊維 (高強度グレード) 高性能炭素繊維は、それぞれのグレードにおいて代表的な特性を有し、かつ圧力容器用途で要求される特性に合致した炭素繊維グレードである。

本事業でこれら 2 つの異なる特性の炭素繊維を検討することにより、炭素繊維複合材料の静的な強度や疲労特性と Type2 容器の特性との関係を明確にできる。さらには、Type 2 容器の製造コスト構成のうち、大きい要素であるフィラメントワインディング工程 (以下 F W 工程) に適した炭素繊維を選定するために、2 種類の炭素繊維の特性を明確にすることにより、CF の最適化による F W 工程の作業時間の短縮による容器製造コスト低減に資する知見を獲得した。

(6) Type2 容器用炭素繊維の認定に資するデータ取得及び疲労寿命予測 (担当：三菱ケミカル株式会社)

試験方法の確立

容器認定に資するデータ取得を目的とし、CFRP の引張疲労特性およびストレスラプチャー特性を検討するための試験片形状および試験片作製法の検討を行った。試験仕様は、本試験データを他の公表されている試験データと比較する際の対象性を担保するため、疲労試験は JIS K 7083 「炭素繊維強化プラスチックの定荷重引張 - 引張疲れ試験方法」、ストレスラプチャー試験は JIS K 7087 「炭素繊維強化プラスチックの引張クリープ試験方法」に準拠する形とした。但し、上記規格に規定の無い含浸樹脂および積層板作製方法については別途指定を行い、試験片形状は上記規格から変更するものとした。

データ取得に供する CFRP の積層板は、先に選定した炭素繊維に、Type2 容器製造で適用することが可能なエポキシ樹脂を選定した。CFRP の機械的特性は CF の特性だけでなく、樹脂および CF と樹脂の界面の影響も受ける。CFRP 積層板の特性と Type2 容器の特性との関係をより明確にするため、CFRP 積層板と Type2 容器と同様のエポキシ樹脂を適用した。

さらには、積層板の作成も Type2 容器の作成手順と同様のフィラメントワインディング装置を用い、一方向積層板を得た。なお、この一方向積層板は強度発現率 (一方向積層板の 0° 引張強度を “CF のストランド強度 $\times V_f(\%)$ ” で割った値) が 85% 以上である様に、炭素繊維が 0° 軸に配向するように作成したものである。

長期耐久性を把握するための疲労試験やストレスラプチャー試験を行う際には、大量の試験を同時に行う必要がある。このため、試験機容量は極力小さい方が試験コストを抑えられる。このため、容量 1t 程度で行える試験片形状を検討した。タブ部の接着剤のせん断強度を考慮すると、接着面は極力大きくとる必要があり、短冊形試験片とすることとした。繊維強度から逆算し、試験片幅と厚さを 8 mm \times 0.3 mm とした。

試験時のつかみ部におけるタブ先端のテーパ角およびタブ材質は準静的試験においては実験結果に影響を及ぼさないが、疲労試験などの長期試験においては影響を及ぼす可能性がある。このため、こ

これらの影響を検討した。作製された CFRP 板を長さ 250mm×12mm に機械加工し、タブ (50mm×12mm×1mm) を試験片両端に接着した。材質はアルミ合金製とガラス繊維強化プラスチック (GFRP) 製の 2 種類を候補とした。タブの形状は 2 種類あり、それぞれ Type A、C とし Type C にはテーパ加工を施した。以上の試験片に対して油圧サーボ式疲労試験機を用いて引張疲労試験を実施した。試験条件は繰り返し周波数 5Hz で波形は正弦波、サイクルリミット値を 1×10^6 回、応力比は 0.1 とした。試験条件は引張試験から得た引張強度の 80%~95% の応力範囲で行った。Fig. 19 に S-N 線図を示す。テーパ無し試験片の結果がタブ有試験片の結果よりも低くなっており、これはタブ部での破壊が試験片の最終破壊に影響しているためと考えられる。また、特性の差異による影響は観察されなかった。以上よりタブの材質は JIS や ASTM に規定されている GFRP とし、タブ先端にはテーパを施すこととした。

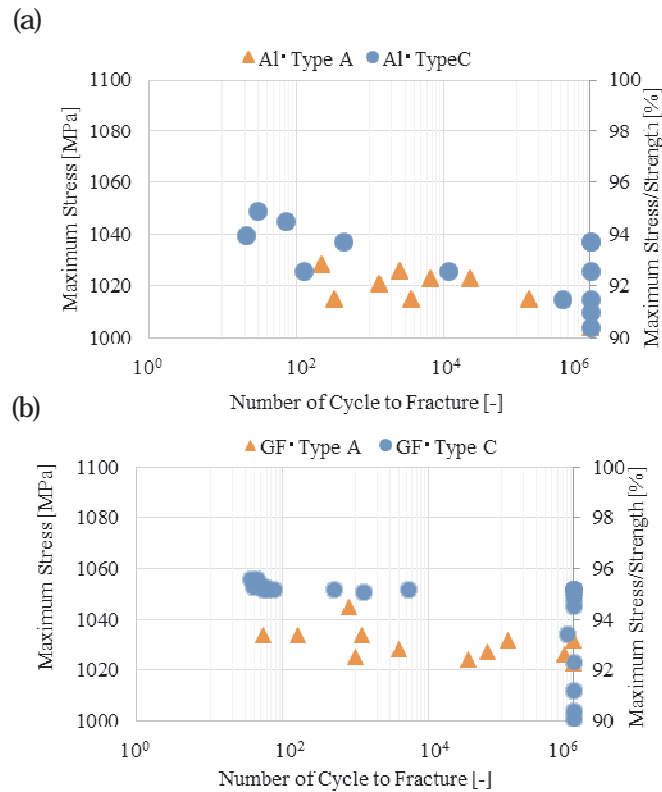


Fig. 19 S-N 線図 (a) Aluminum Tab、(b) GFRP Tab

データ取得及び疲労寿命予測

決定した試験片を用いて、基準強度決定のため引張試験を行った。Table 2 および Fig. 20 に静的引張試験の試験結果から得られたワイブルプロット図を示す。なお、引張速度は 1mm/min である。各試験料ともワイブル係数が 10 以上とばらつきが少ないことが明らかとなった。

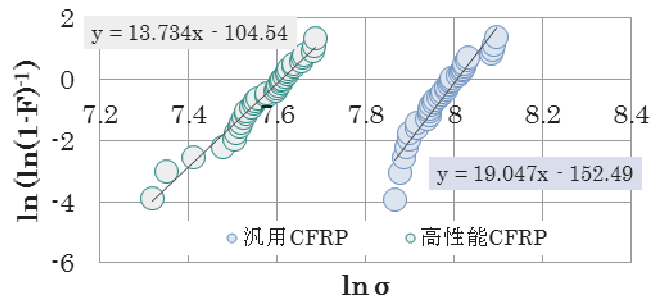


Fig. 20 静的強度のワイブルプロット

Table 2 ワイブルパラメータ

	汎用CFRP	高性能CFRP
n	36	35
m	19.047	13.734
TS [MPa]	2917	1948
TM [GPa]	153	474
0 [MPa]	2999	2022
Ave. [MPa]	2916	1947

Figs. 21, 22 にアコースティックエミッション (AE) の挙動を示す。汎用 CFRP は低い振幅の AE が最終破断前に多数観察される。一方で高性能 CFRP は高い振幅の AE が少数観察された。これは強化材の弾性率の違いに由来すると考えられる。周波数解析の結果には明確な差異が見受けられないが、汎用 CFRP では 500kHz 付近の AE が多数発生したのちに最終破断に至っているのに対し、高性能 CFRP では汎用 CFRP と比較してその付近の AE がの発生数が少ない。試験中の観察より、この周波数の AE はスプリットング破壊とそれに伴う繊維の微視破壊に対応するものと考えられる。結果として、AE の振幅に注目したヘルスマonitoring をしておけば最終破壊を Monitoring できると考えられる。

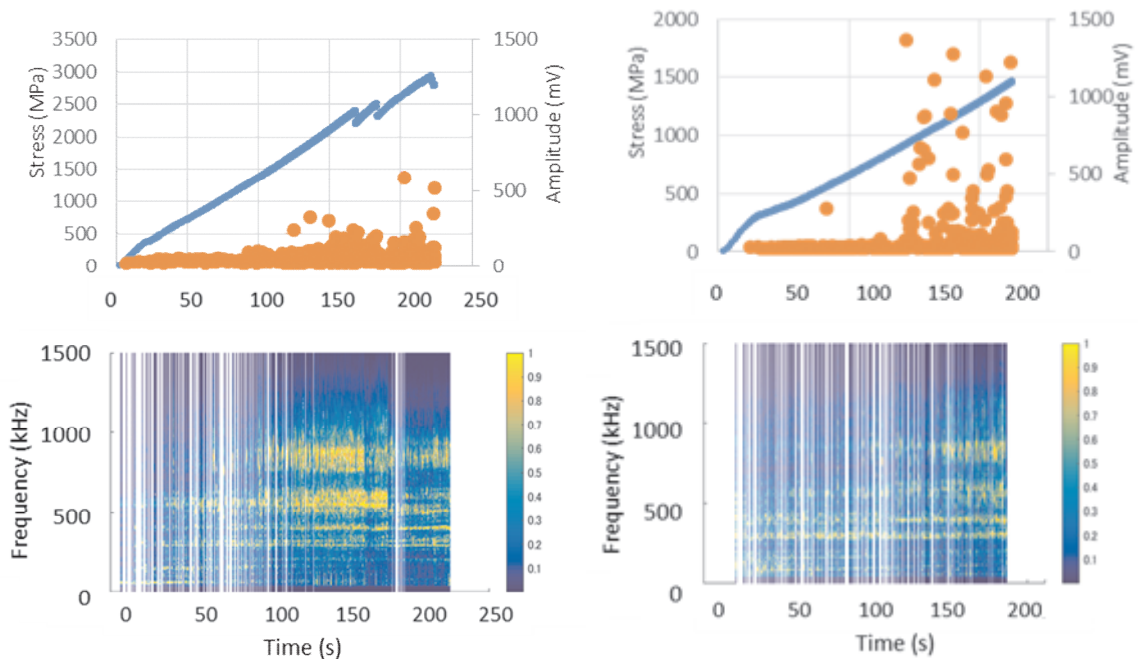


Fig. 21 汎用 CFRP の AE 挙動 (準静的引張) Fig. 22 高性能 CFRP の AE 挙動 (準静的引張)

引き続き油圧サーボ式疲労試験機を用いて引張疲労試験を実施した。試験条件は繰り返し周波数 5Hz で波形は正弦波、サイクルリミット値を 1×10^6 回、応力比は 0.1 とした。試験条件は引張試験から得た引張強度の約 70%~92% の応力範囲で行った。応力条件についてはステアケース法で行う予定であったが、1 応力条件に対し複数の試験片を用意できることと、本試験データを他の公表されている試験データと比較する際の対象性を担保するため、JIS 規格に準拠する形とした。また高性能 CFRP は繰り返し周波数を高めて行う予定であったが、試験機の応答性の問題と、試験片間での試験条件の差異の影響を鑑み、1 条件とした。

Fig. 23 に汎用 CFRP の S-N 線図を示す。汎用 CFRP は静的強度の約 86%、81%、76%、71% の応力レベルで各 5 本ずつ試験を行った。Fig. 23 より応力レベル 86% では、 $10^3 \sim 10^4$ 回、81% では $10^3 \sim 10^5$ 回、76% では $10^3 \sim 10^6$ 回、71% では $10^5 \sim 10^6$ 回の繰返し数で疲労破壊した。また、さらに 66% に応力レベルを下げて、1 本試験を行ったが、サイクル数がサイクルリミット値に達しても未破断であった。またさらに応力レベルを下げて試験を行ったところ、56% の応力レベルで 10^7 回まで破壊しないことが確認された。

高性能 CFRP の疲労試験結果はばらつきが多く、特につかみ部からの破断などが観察された。これは高性能繊維の破断伸びが小さいことに起因し、試験片取付時のねじれなどが原因として考えられる。

このため、つかみ部の締め付けボルトの締め付けトルクを調整して改めて試験を行ったところばらつきが抑制された。Fig. 24 に高性能 CFRP の疲労試験結果を示す。高性能 CFRP は静的強度の 92%、71% の応力レベルで各 5 本ずつ、86%、81%、76% の応力レベルで各 10 本ずつ試験を行った。86% 以下の応力レベルで少なくとも 1 本の試験片はサイクルリミット値に達しても未破断であった。未破断試験片を観察すると、疲労負荷による外傷は見られなかった。それに対し、汎用 CFRP の未破断試験片では、界面はく離や端面部からの繊維破断が見られた。こちらについても、前述のように、高性能繊維の破断伸びが小さいことに起因していると考えられる。

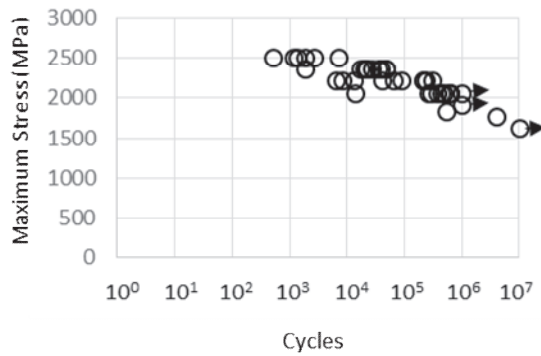


Fig. 23 S-N 線図 (汎用 CFRP)

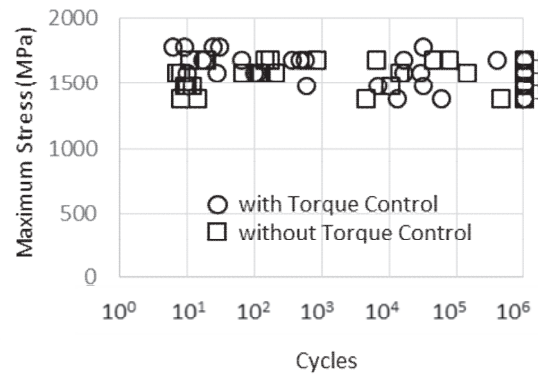


Fig. 24 S-N 線図 (高性能 CFRP)

疲労破断した各試験片を Fig. 25 に示す。疲労損傷としては、汎用 CFRP では、共にサイクル数が上昇するにつれ、断続的にスプリットング破断が端部から進展して生じた。これは、繊維破断が生じ、その付近において繊維と樹脂の界面はく離が起こったためである。最終的には試験片全体でこのスプリットングが生じ、最終破断に至ったと考えられる。それに対し、高性能 CFRP では汎用 CFRP に見られたスプリットング破断ではなく、局所的な繊維破断が見られ、脆性的に破壊が生じていた。この、破断様相の相違は強化材の伸びが影響していると考えられる。汎用 CFRP は強化材の伸びが大きいいため、それに伴い、母材も繊維方向に伸長され、繊維母材間の界面はく離が生じる。それに対し、高性能 CFRP 試験片は伸びが小さいため、汎用 CFRP で生じる界面はく離が生じない。



Fig. 25 破壊様相

各試験片の各応力レベルで得られた寿命をワイブルプロットし、実験結果より生存確率を求めた。生存確率-応力-寿命 ($P-S-N$) 線図を Figs. 26, 27 に示す。図中の数値は生存確率を示す。図より汎用 CFRP に対して高性能 CFRP の方が各生存確率間の寿命が大きく、こちらからもばらつきが大きいことがわかる。本線図の精度向上には測定数を増やすことが必要である。

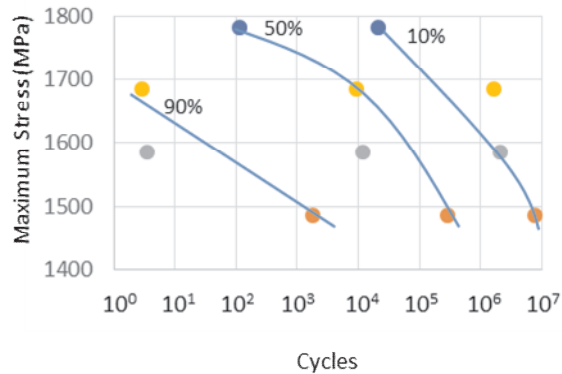
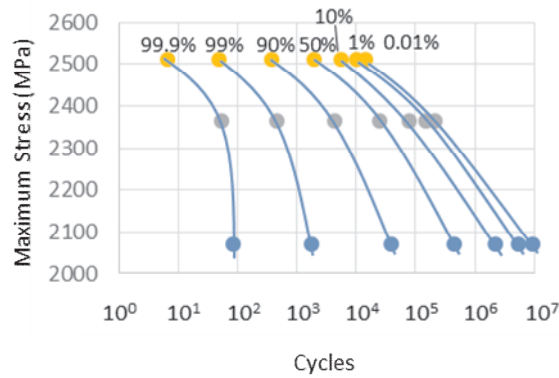


Fig. 26 P-S-N 線図 (汎用 CFRP)

Fig. 27 P-S-N 線図 (高性能 CFRP)

Figs. 28, 29 に静的強度の 81% の応力レベルにおける汎用 CFRP と高性能 CFRP の疲労試験中のアコースティックエミッション (AE) 測定結果を示す。特に汎用 CFRP のサイクル初期において AE の発生数が顕著である。これは負荷初期におけるつかみ部の食い込みに対応すると考えられる。その後汎用 CFRP においては 2000 サイクル程度、高性能 CFRP においては 4500 サイクル程度で振幅がやや大きめの AE が観察された。外面観察からこれは試験片端部における繊維のはく離に対応していた。引き続き汎用 CFRP においては 4500 サイクル程度で振幅の大きな AE 波が観察され、これは試験片中央部におけるスプリットング破壊に対応していた。同様の高振幅 AE 波はこれ以降に連続的に観察されており、これはスプリットングの進展に対応していると考えられる。一方で、高性能 CFRP においては破断直前に繊維破断由来の大きな振幅の AE が発生し、急速に最終破断に至った。

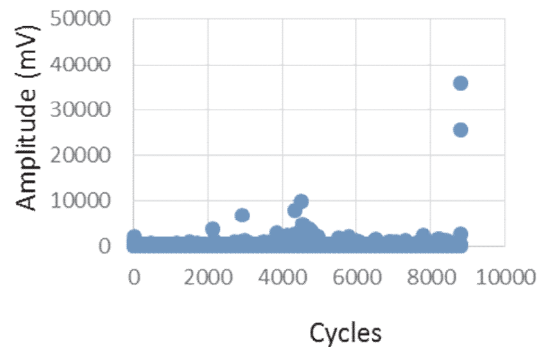
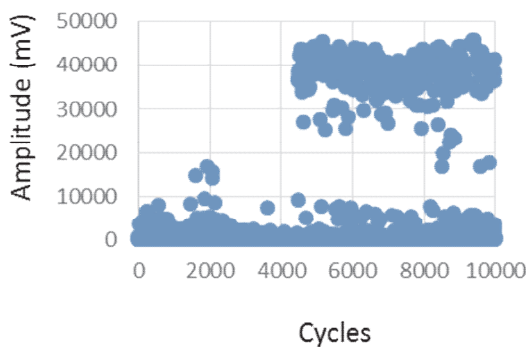


Fig. 28 汎用 CFRP の AE 挙動 (疲労試験)

Fig. 29 高性能 CFRP の AE 挙動 (疲労試験)

ストレスラプチャー試験の結果を Fig. 30 に示す。特に高応力条件での破壊までの時間数にばらつきが見られた。図においては矢印を付記したデータは 2017/9/13 現在において継続試験中の未破断のものである。既に 6000 時間経過したサンプルは 2018/2/28 までに打ち切り時間の 1 万時間を超えるため、NEDO 開発期間にデータ取得の見通し。残りのサンプルについても信頼性を増すため、NEDO 開発期間後も引き続きデータ取得予定である。Figs. 31, 31 にストレスラプチャー試験中に取得した AE 振幅を示す。Fig. 31 は汎用 CFRP に対して静的強度の 105% の応力で試験を行ったものであり、現在も継続試験中である。Fig. 32 は高性能 CFRP に対して 91% の応力で試験を行ったものであり、最大荷重に達したのち、3.3 分で破断に至っている。Fig. 31 で観察されなかったが、Fig. 32 では最大荷重に達する

直前と破断直前に大きな振幅の AE が発生していることがわかる。準静的試験の場合と同様に AE の振幅に着目したモニタリングを行うことが効果的であることが示唆された。

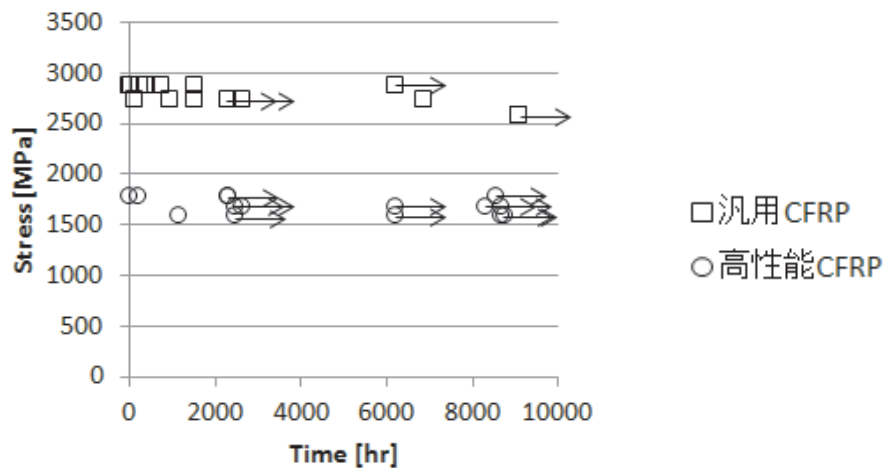


Fig. 30 ストラスラブチャー試験結果

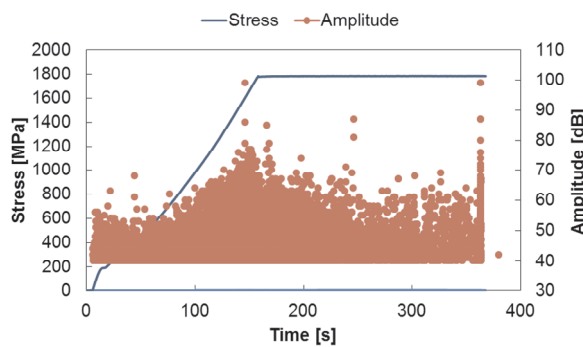


Fig. 31 汎用CFRPのAE挙動
(ストレスラブチャー試験)

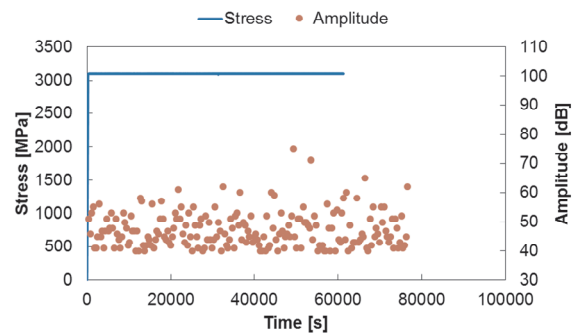


Fig. 32 高性能CFRPのAE挙動
(ストレスラブチャー試験)

(7) 小型Type2容器による要素技術開発 (フィラメントワインディング加工) (担当: 三菱ケミカル株式会社)

本共同開発先から提供された、鋼管ライナ、FRP用樹脂を用いて、当社所有 フィラメントワインディング装置を用いて課題の抽出を行った。低コスト化に資する項目として、作業時間短縮があるが、単位長さ当たりの炭素繊維量 (TEX) が大きいほど、巻き付け作業は速く終了することができる。そこで、TYPE 2 容器にの低コスト化に資するため、トウサイズの大きい30K系 (炭素繊維フィラメント30,000本)のトウを更に、6トウ (180K)を同時に巻きつけることを試みた。結果、巻きつける炭素繊維の量が増加した分、巻き付け幅精度の課題が抽出された。一般的に、ライナーに炭素繊維を巻きつける際、1周目に巻付けた炭素繊維に対し、2周目に巻きつけた炭素繊維との間に隙間 (ギャップ) が発生する。このギャップが残ったまま製品化されると、応力集中し破壊の起点となる可能性があるため、隙間なく炭素繊維を巻きつけることが必要である。本課題に対し、ギャップが発生しないように、樹脂粘度管理、糸道、糸整列 (楕形) 等調整することで課題を解決の目的を得、計画通り、中型容器開発に移行した。

ギャップ改善についてその状況を Fig. 33 (ギャップ有り) Fig. 34 (ギャップ無し) にそれぞれ示す。

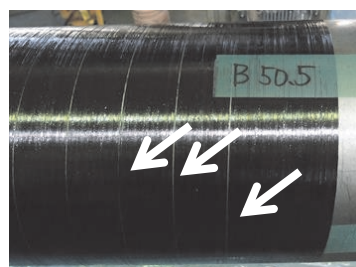


Fig. 33 ギャップあり

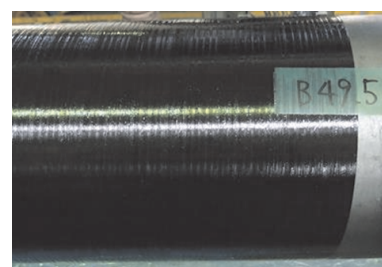


Fig. 34 ギャップなし

(8) 早期の市場導入を前提とした中型Type2容器開発(フィラメントワインディング加工) (担当 : 三菱ケミカル株式会社)

早期市場導入のため、小型 (45 ㍓) 及び、中型 (100 ㍓) 大型容器 (200 ㍓、鋼材ライナー約 1.5 ト) のフィラメントワインディング作業を実施することとした。大型容器に於いて、フィラメントワインディング作業を実施し課題の抽出を行った。結果、鋼材防錆塗装が施されたライナーに取扱い傷がつかないようにハンドリングする課題が抽出された。本共同開発 3 社にて議論の結果、ライナーの製造から当社フィラメントワインディング加工及び容器組み立てまで一貫して、ライナー (円筒) 両端にマテハン用治具を装着しフィラメントワインディング及び出荷管理を行うことを提案し、抽出された課題が解決し本開発を達成した。Fig. 35 に当該治具を装着したライナーの保管状態を示す。



Fig. 35 防錆塗装 (白) が施された鋼材ライナー (両端にハンドリング治具)

(9) ガイドラインおよび技術基準確立への貢献 (担当 : JFEスチール株式会社、JFEコンテナ株式会社、三菱ケミカル株式会社)

低合金鋼技術文書検討TFの委員となり、技術文書発行へ向けて様々な提言を行うなど、ガイドラインおよび技術基準確立への貢献を実施した。

3.2 成果の意義

- ・量産型厚肉継ぎ目なし鋼管を素材の運用により製造コストを削減 設置費用の低減に貢献
- ・10万回以上の疲労寿命を發揮し、長期の運用が可能 追加設置費用の低減に貢献
- ・ストレート型金属円筒の採用により、使用中の非破壊検査負荷の低減 運営費の低減に貢献

3.3 開発項目別残課題

- ・蓄圧器圧力サウ試験の完了
- ・タイ° 2複合蓄圧器・低コスト化に貢献する炭素繊維の認定に資するデータを継続取得及びその解析
- ・欠陥検査技術の確立

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

以下の9つの研究開発目標をいずれも達成もしくは本NEDO事業内に達成見込み。

- ・Type2容器用スチールライナおよびプラグの開発および材料データ取得
- ・高圧水素環境下材料特性の推定手法の確立
- ・スチールライナ複合容器蓄圧器の開発

- ・ スチールライナ複合容器蓄圧器の設計の妥当性の検証
- ・ 低コストType2容器開発に資する炭素繊維の提供
- ・ Type2容器用炭素繊維の認定に資するデータ取得及び疲労寿命予測
- ・ 小型Type2容器による要素技術開発（フィラメントワンディング加工）
- ・ 早期の市場導入を前提とした中型Type2容器開発（フィラメントワンディング加工）
- ・ ガイドラインおよび技術基準確立への貢献

以下の3つが残課題として残っており、2018年2月までに完了予定。

- ・ 蓄圧器圧力サイクル試験の完了
- ・ タイプ2複合蓄圧器・低コスト化に貢献する炭素繊維の認定に資するデータを継続取得及びその解析
- ・ 欠陥検査技術の確立

事業化として、初期型Type2の製品A、次世代型Type2容器の製品Bとして、以下のシナリオを検討している。

- ・ 製品A（初期型）

市場投入を前提とした実機のタイプ2容器の設計を完了した。

2017年度末までに、KHK特認を取得すべく、各種のデータの蓄積中。

- ・ 実機と同一断面・同一製造プロセスのタイプ2中型容器(45L)を試作。各種の圧力サイクル試験を実施。LBB成立を立証, 10万回のサイクルにて「漏れ無し」を確認。

- ・ 低合金クロムモリブデン鋼の金属円筒の高圧水素環境下での安全性を立証する各種データの採取

- ・ プロトタイプ容器（100L）を製作し、圧力サイクル試験を実施中

継ぎ目なし鋼管製造、熱処理、金属内筒の加工、非破壊検査、フィラメントワンディング加工、容器の組立、耐圧・気密試験 等、製造工程・製造地区は多岐にわたる。

事業化に向けて、製造管理、搬送管理、工程管理等の体制構築が今後の課題

- ・ 製品B（次世代型）

高剛性炭素繊維を適用した試作容器の優れた疲労寿命改善効果を確認。

高剛性炭素繊維の信頼性データを本事業中にほぼ採取を完了する。

学会発表などを経て、当該の高剛性炭素繊維の認知度を確保し、KHK特認取得を目指す。

5 . 研究発表・特許等

- 研究発表・講演、文献等、その他 -

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015年9月	日本鉄鋼協会	低合金高強度鋼の疲労S-N曲線におよぼす水素チャージ法の影響	高木 周作ら
2	2015年11月	日本機械学会	陰極水素チャージ法を用いた高強度鋼の疲労特性評価	高木 周作ら
3	2016年6月	日本高圧力技術協会	高圧水素環境下材料特性評価法の代替手検討	高木 周作
4	2016年7月	ASME PVP	Comparison of fatigue property obtained under high pressure hydrogen gas service and Cathodic hydrogen charging service	Shusaku Takagi et al.
5	2017年4月	首都大学東京 広報誌	産業用途に応じた複合材料の開発で製造業から医療分野までを幅広く支援	小林 訓史ら
6	2017年6月	日本高圧力技術協会	高圧水素環境下での材料特性を把握するための種々の取り組み	石川 信行

- 特許等 -

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2016/3/16	特願2016-052892	複合容器蓄圧器用ライナー、複合蓄圧器および複合容器蓄圧器用ライナーの製造方法	JFEテクノサーチ
2	2017		高圧水素ガス用蓄圧器およびその製造方法	JFEスチール
3	2017		高圧水素ガス用蓄圧器	JFEスチール
4	2017		高圧水素ガス用蓄圧器	JFEスチール
5	2017		高圧水素ガス用蓄圧器の蓋構造および高圧水素ガス用蓄圧器	JFEスチール

参考文献

- 1) J. Yamabe et al.: International Journal of hydrogen energy, vol.40(2015), 11075.
- 2) S. Takagi et al.: Proceedings of PVP2016, 2016 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, Vancouver, Canada, 2016.
- 3) M.-S. Laura et al.: Proc. of Steely Hydrogen 2014, (2014), 448.

(11-4)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発」
 / タイプ2 複合容器蓄圧器の研究開発」
 共同研究先：(株)日本製鋼所

成果ガリ(実施期間：平成27年度～平成29年度)

- ・ 最適なライナー製造技術およびCFRP施工技術を開発し、タイプ2蓄圧器製造技術を確立させることができた。
- ・ タイプ2試作蓄圧器で耐久サイクル回数10万回の許認可取得可能な試験データを採取した(2018年2月終了予定)。
- ・ 耐久サイクル数およびコストについて、NEDO事業最終目標を達成できる見通しを得た。

背景/研究内容・目的

- ・ タイプ2複合容器蓄圧器は高強度の鋼製ライナーを使用することにより高価なFRP層を薄くできるため低コスト化が可能である。
- ・ 本研究では低コスト化のための材料選定と安全性評価、蓄圧器構造およびCFRP施工条件の最適化を行い、複合容器蓄圧器の試作を実施する。最終的には実体サイズの複合容器蓄圧器を用い、高圧ガス保安協会(KHK)の特認取得のために必要なデータ採取を完了させる。

研究目標

実施項目	最終目標 (H29年度)
低コスト化のための材料選定と安全性評価	・ 耐久サイクル回数10万回の許認可取得可能な試験データ採取を完了させる ・ コスト目標 1.2万円/L以下
鏡部等の最適化構造の検討	
複合容器蓄圧器試作および性能評価	
複合容器基準化事業との連携	

実施体制及び分担等

NEDO	株式会社日本製鋼所
------	-----------

これまでの実施内容 / 研究成果

- ・ 最適な方法で試作したタイプ2蓄圧器を用い、水圧試験で設計通りの外面ひずみが見通しを得た(図1)。製造コストのNEDO事業目標1.2万円/Lを達成できる見通しを得られた。

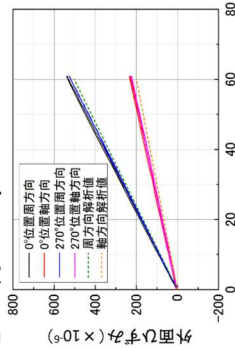


図1 水圧試験結果

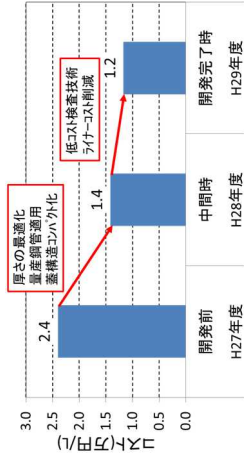


図2 コスト試算結果

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
	低コスト量産シームレス鋼管を適用 水素中の材料試験により安全性を確認	
	最適なCFRP施工方法を確立	
	水圧試験により設計通りのCFRP/ライナー荷重分担保を確認	
	設計確認試験用のタイプ2複合容器蓄圧器を製作 10月より試験開始予定	

今後の課題

- ・ 耐久サイクル回数10万回の許認可取得可能な試験データ採取(2018年2月終了予定)

実用化の見通し

- ・ 2018年度にKHK特認を取得し、上市を開始する予定

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	0	1	0

課題番号： -4

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発

タイプ2 複合容器蓄圧器の研究開発

株式会社日本製鋼所

1. 研究開発概要

水素ステーション用蓄圧器の種類としては金属容器蓄圧器(タイプ1)、金属ライナーフルラップ式複合容器蓄圧器(タイプ2)、金属ライナーフルラップ式複合容器蓄圧器(タイプ3)および非金属ライナーフルラップ式複合容器蓄圧器(タイプ4)がある。近年、市場要求として蓄圧器の低コスト化が求められており、水素インフラ普及のためにも低コスト蓄圧器の開発が必要不可欠である。タイプ2 複合容器蓄圧器は高強度の鋼製ライナーを使用することにより高価な炭素繊維強化プラスチック(CFRP)層を薄くできるため低コスト化が可能であるが、鋼製ライナーの水素脆化やFRP 施工に課題があるため技術上の規準が未整備である。これらの課題を解決するため本研究では低コストかつ長寿命で信頼性の高いタイプ2 複合容器蓄圧器の開発を目的とする。

本研究の実施項目は以下の通りである。

(1)低コスト化のための金属ライナー等の材料選定と安全性評価

「水素利用技術研究開発事業/燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発/燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け使用可能鋼材の拡大に関する研究開発」(鋼種拡大事業)と連携してライナー素材の材料選定評価を実施し、耐水素脆性に優れるCr-Mo 鋼ライナーを探索、適用する。

(2)鏡部構造等の最適化構造の検討

最適な鏡部形状などを検証しライナー試作成型を実施して設計通りのライナー形状が製造可能か確認する。CFRP 施工については、最適な硬化条件を縮小試験体による試験等で明らかにし、実機製品サイズのライナーを用いた試作により最適化を図る。

(3)複合容器蓄圧器試作および性能評価

実機サイズの複合容器蓄圧器を試作して耐圧試験により鏡部および胴部のひずみ測定を実施して、ライナーとCFRP 層で設計通り荷重が分担されているか確認する。鋼製ライナーの検査技術については、鋼製ライナー内面の欠陥検出限界サイズを小さくできれば経済的な検査周期で制限なく使用できるタイプ2 蓄圧器となることから、低コストで内面検査が可能なライナーの製造方法を検討するとともに、非破壊検査による欠陥検出限界サイズを実証する。

(4)複合容器基準化事業との連携

国内にタイプ2 複合容器蓄圧器の設計、製作を行うための技術基準は無いことから、高圧ガス保安協会(KHK)の特認を取得する必要がある。そのため実機サイズの複合容器蓄圧器を用い設計確認試験を実施して特認取得のためのデータ採取を完了させる。

2. 研究開発目標

中間目標、最終目標は以下のように設定した。なお、最終目標は蓄圧器に対する低コスト化の市場要求および燃料電池自動車普及期の蓄圧器使用回数の増加に対応することを考慮して設定した。

【中間目標(平成28年度)】

・タイプ2 複合容器蓄圧器の鋼製ライナー製造技術およびFRP 施工技術を確立する。

【最終目標(平成 29 年度)】

・耐久サイクル回数 10 万回の許認可取得可能な試験データ採取を完了させる。コスト目標は 1.2 万円/L である。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1)低コスト化のための金属ライナー等の材料選定と安全性評価

蓄圧器低コスト化のため、安価で圧力容器として必要な材料特性を有し耐水素脆性に優れる鋼製ライナー素材の探索を実施した。数種の鋼材を選定し水素中の材料試験により耐水素脆性を評価した。図 1 には耐水素脆性を評価するために実施した 99MPa 水素ガス雰囲気下低ひずみ速度引張試験 (SSRT) の一例を示す。鋼種 A は従来蓄圧器材料として用いてきた材料であり、それに対し鋼種 B は今回新たに検討した材料である。鋼種 B は鋼種 A と同等の強度、耐水素脆性を有し鋼種 A よりも安価であることから、今回新たにライナー材料として適用することとした。鋼種 B を適用することにより安全性は従来材料と同等でありながらライナー材料費の削減が達成された。()

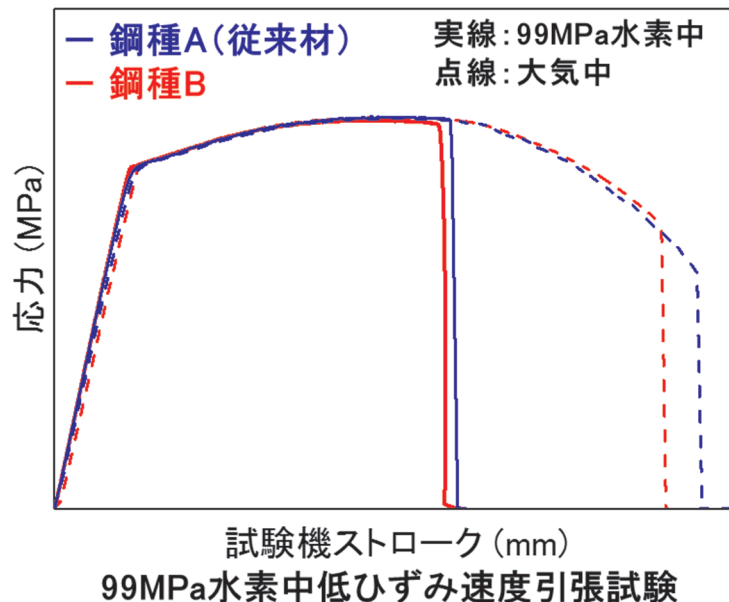


図 1 99MPa 水素ガス雰囲気下低ひずみ速度引張試験結果

(2)鏡部構造等の最適化構造の検討

ライナーの鏡部については、応力解析などを実施して最適な鏡部形状などを検証した後、ライナー試作成型を実施して設計通りのライナー形状が製造可能か評価した。図 2 に示すような実体サイズのライナーを試作し、解体調査によるライナー断面形状の評価により設計どおりの形状、肉厚を有するライナーが成形加工であることを確認した。また、試作したライナーを用いて実機製造時の熱処理工程を模擬した熱処理試験を実施した。ライナーの引張強度、靱性、材料組織などを評価した結果、ライナーとして十分な特性を有していることを確認した。以上のことから最適なライナー熱処理方法を確立できた。

ライナー単体での安全性を評価するため、実機サイズのライナーを試作して水圧試験を実施した。図 3 に試作したライナーの水圧試験状況を示す。設計圧力 99MPa の 1.5 倍となる 148.5MPa で水圧試験を実施し、胴部お

よび鏡部で解析どおりのひずみを得られた。タイプ2 複合容器蓄圧器の場合、鏡部はCFRP で補強されないが水圧試験結果から判断すると十分な強度を有するライナー構造であることが確認できた。

CFRP 施工については、CFRP による十分な補強効果を得るため樹脂の硬化条件を最適化が必要であったことから、短尺試験体を用いて硬化条件の探索を実施した。図4 は同じ樹脂と炭素繊維の組み合わせでフィラメントワインディング成形し、硬化条件を改善した際の層間せん断試験 (ASTMD2344) 結果を示す。硬化条件を改善することにより、十分なCFRP 強度を得られる最適な硬化条件を確立した。()



図2 断面形状確認および熱処理試験用ライナーの外観



図3 試作ライナーの水圧試験状況

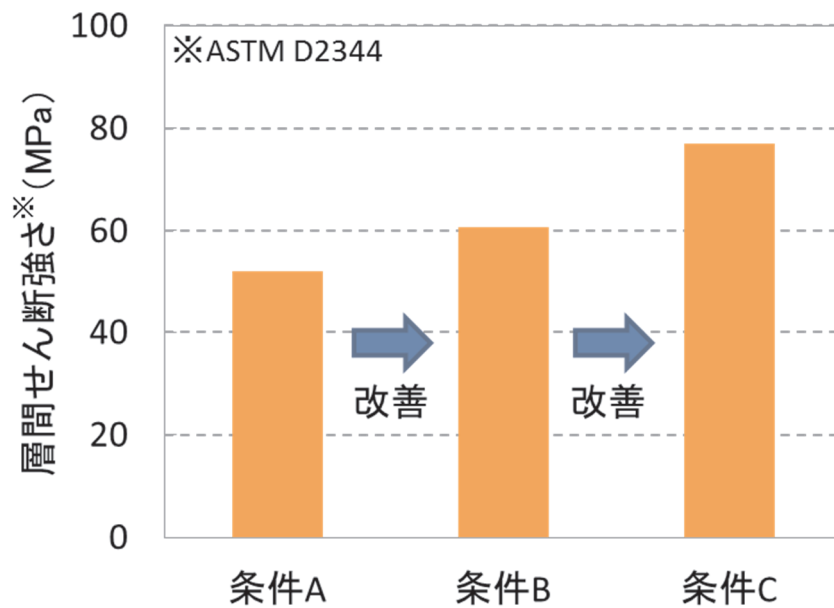


図4 硬化条件を改善した際の層間せん断試験

(3) 複合容器蓄圧器試作および性能評価

蓄圧器の安全性を確保するためには非破壊検査によるライナーの欠陥検出技術は重要である。低コストで内面検査が可能な非破壊検査方法を検証した結果、磁粉探傷試験 (MT) が最適であると判断し実体サイズのライナーを用いて検証試験を実施した。図5にMT検証試験の模式図を示す。放電加工により内面に深さ0.4mm 長さ1.2mmの人工欠陥を導入し、その人工欠陥をMTで検出できる確認した。図6にMT試験結果を示す。MTで深さ0.4mm 長さ1.2mmの欠陥を検出可能であり、出荷時および供用中の検査方法としてMTは有効であることが確認された。また、この検査方法は従来の検査方法よりも安価で実施できるため蓄圧器製造コスト削減にもつながる。

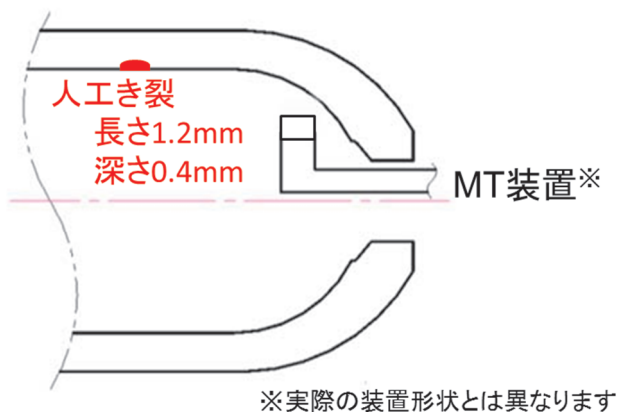


図5 MT 検証試験方法模式図



図6 MT 試験結果

ライナーおよびCFRPの製造技術、検査技術が確立したことから、実機サイズのタイプ2複合容器蓄圧器を試作し、水圧試験により性能評価を実施した。図7に水圧試験条件を示す。水圧試験は0MPa 60MPaを2サイクル、0MPa 70MPaを1サイクルの合計3サイクルで実施した。図8に水圧試験時のCFRP胴部中央の外表面ひずみ測定結果を示す。周方向ひずみ、軸方向ひずみとも直線性と再現性のあるひずみが得られ、解析ともほぼ一致することが確認されたことから、ライナーとCFRPで設計通り荷重分担されていることが確認できた。以上のことから、タイプ2複合容器蓄圧器の製造技術が確立した。()



タイプ2試作蓄圧器

- ✓ サイクル数: 3サイクル
- ✓ 圧力: 0⇔60MPaを2サイクル、0⇔70MPaを1サイクル
- ✓ 昇圧後保持時間: 10分

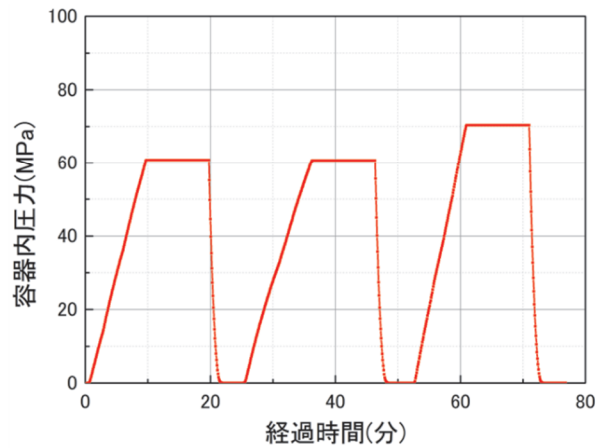


図7 水圧試験条件

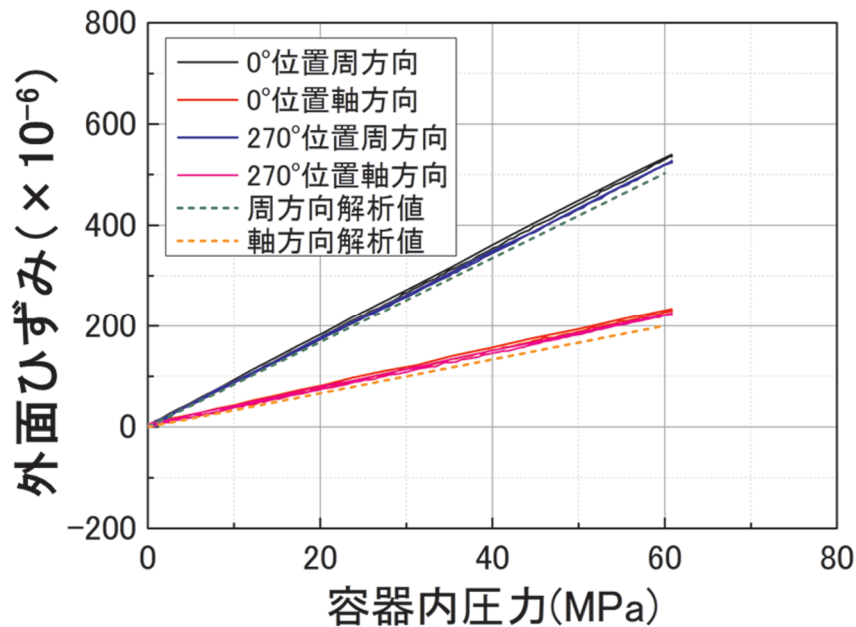


図8 水圧試験結果

(4) 複合容器基準化事業との連携

KHKの特認取得のためのデータ採取を完了させるため、図9に示す設計確認試験用のタイプ2複合容器蓄圧器を2基製作した。設計確認試験内容を表1に示すが試験内容はASME規格をベースとした内容である。設計確認試験は2017年10月から開始し、2018年2月中に試験を完了する。()

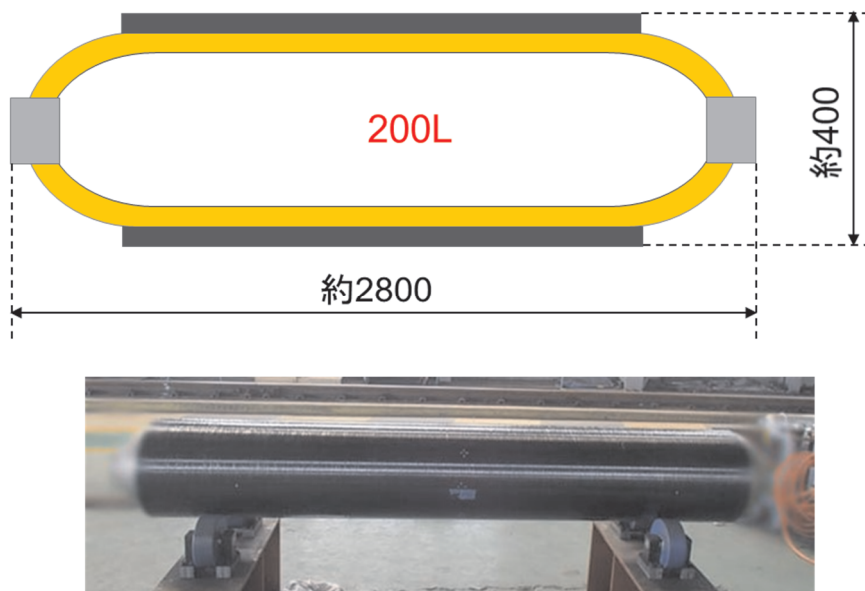


図9 設計確認試験用蓄圧器

表1 設計確認試験項目

試験名称	試験内容	試験本数
①積層部厚さ測定	CFRPの厚さを測定	2本
②目視検査	規格に従いCFRPの目視検査	
③水圧試験	設計圧の1.5倍で水圧試験	
④疲労試験	規格に基づき試験回数を決め、繰り返し圧力を与える。400,000回の試験を計画。	
⑤水圧試験	設計圧の2倍で1分間保持した後、昇圧してライナーを破裂させる	
⑥繊維含有率測定	損傷のない箇所よりCFRPを採取し実施	

3.2 成果の意義

以下に本研究の目標と達成状況を示す。

目標1 耐久サイクル回数 10 万回の許認可取得可能な試験データ採取を完了

設計確認試験用蓄圧器を製作し各種評価試験を実施中である。試験を完了することにより耐久サイクル回数 10 万回の許認可取得可能な試験データ採取が達成される（2018 年 2 月終了予定）

目標2 コスト目標 1.2 万円/L 以下

図 10 にコスト試算結果を示す。各種コスト低減に関わる開発を実施することで、目標達成可能であると試算された。

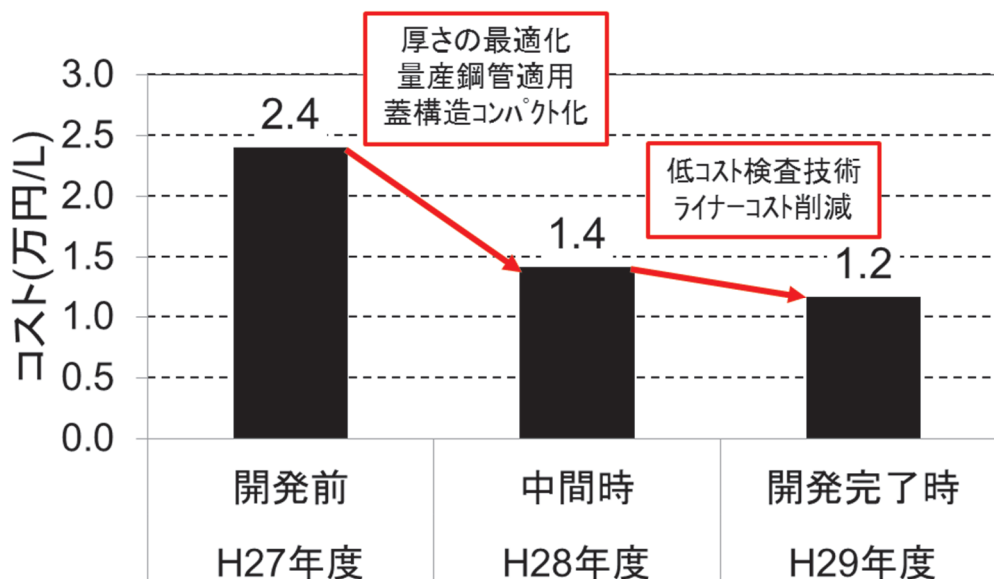


図 10 コスト試算結果

3.3 開発項目別残課題

残課題として耐久サイクル回数 10 万回の許認可取得可能な試験データ採取が挙げられる。この課題は実施中の設計確認試験が完了（2018 年 2 月）することで達成される。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

本研究により得られた成果をもとに、H30 年度に高圧ガス保安協会の特認を取得し、実機の生産体制を整備した後、タイプ 2 蓄圧器の受注、製造を開始する予定である。本研究により開発されたタイプ 2 蓄圧器は、現在販売されているタイプ 2、タイプ 3 蓄圧器よりも低コストで長寿命であると推測されるため十分な競争力を有すると予想される。

5. 研究発表・特許等

研究発表等の実績は表2の通りである。

表2 研究発表等の実績

	H27	H28	H29	計
研究発表・講演	0	0	1	1件
展示会への出展	1	1	0	2件

特許出願の実績は表3の通りである。

表3 特許出願の実績

	平成27 年度	平成28 年度	平成29 年度	計
特許出願(うち外国出願)	1	0	予定1	1件

(11-5)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 水素ステーションの高圧水素用ホースとシールシステムに関する研究開発」

委託先：(一社)水素供給利用技術協会 (HysUT)/ (国)九州大学 / (一財)化学物質評価研究機構(CERI) / 横浜ゴム(株)/NOK(株)/日本合成化学工業(株)

成果ガリ(実施期間)：平成25年度～平成29年度

- ＜ホース＞
- ・87.5MPaの目標耐圧性を満足するホース補強層構造を確立した。
 - ・87.5MPaホースの要求仕様である圧力サイクル2,200回を水素インパルス試験にて達成。
 - ・ホース内面樹脂層への水素影響を低減する構成と材料を提案し開発品ホースに採用された。
 - ・樹脂製高圧水素用ホースの信頼性評価基準(案)を策定した。

背景/研究内容・目的

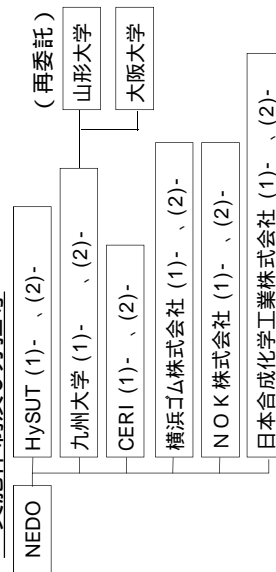
水素STの技術開発では、70MPaまでの圧力については主要機器の1年間の耐久性が確認され、これらによりステーション先行整備のための基礎条件が70MPaまでは整った状況がFCV普及に向けては、更なる充填圧力の高圧化が必須である。

現在の水素STの常用圧力である82MPaに対応した樹脂製充填ホースとシールシステムの実用化技術開発を行うとともに、これらの実績データや材料の基礎評価結果を踏まえ、87.5MPa対応の試作品の開発を行う。また、樹脂材料の基礎評価結果を活用し、樹脂製の高圧水素用ホースとシールシステムの健全性を評価するための試験の種類、試験条件、評価基準等、水素STでの使用に関する評価基準策定に資する資料作りを行い、先行整備の円滑な進捗に貢献することを旨とする。

研究目標

実施項目	目標
(1)-	FCV普及初期の1年間/メンテナンスを達成する87.5MPa(-40)に対応した高圧水素用樹脂製ホースの開発
(1)-	FCV普及初期の1年間/メンテナンスを達成する87.5MPa(-40)に対応した高圧水素ガスタンシステムの開発
(2)-	JPEC-S化に向けた87.5MPa(-40)高圧水素用ホースの信頼性評価基準案の作成
(2)-	87.5MPa(-40)高圧水素ガスタンシステムの信頼性評価基準の検討

実施体制及び分担等



＜シール＞

- ・モデルゴム材料の高圧水素シール限界および6,600回のシール耐久性、推奨するシール溝設計指針を明らかにし、高圧水素シールシステム設計指針を確立した。
- ・フラーの補強効果を示す引張応力は、高圧水素曝露による体積増加と内部破壊の重要な評価指標の一つである。
- ・40でシール可能なゴム材としてEPDM、VMQを選定した。

これまでの実施内容 / 研究成果

- ＜ホース分野＞
- ・耐圧性と軽量、柔軟性を両立し、従来技術と差別化した仕様を確立し、中間開発目標であった82MPa級対応ホースを製作し商品化し目標耐圧耐久性を満足するホース補強層構造を確立した。
 - ・87.5MPaホースの要求仕様である圧力サイクル2,200回を水素インパルス試験にて達成した。
 - ・ホース内面樹脂層への水素影響を抑制する補強層構造設計により、内面腐食劣化による耐久性課題を解決した。
 - ・耐圧耐久性と軽量、柔軟性を両立し、従来技術と差別化した。
 - ・ディスプレイ用ホースとして初の耐久性評価データを取得した。
 - ・従来樹脂の単層構造では内面樹脂に透過した水素ガスを起点に樹脂クラックが発生する現象を初めて検出した。
 - ・2種2層チューブ(内面樹脂 = 水素溶解度低減樹脂 / バリア層) 試作した。これにより内面樹脂層への水素影響を低減およびチューブとしても水素耐性を向上を確認した。本チューブを用いた87.5MPaホースを試作し、各種耐久性評価を実施。要求仕様を満足する圧力サイクル2,200回を水素インパルス試験にて達成できる見込み
 - ・ISOへの積極的な提案、意見発信を行い、ISOとの調和のとれた樹脂製高圧水素用ホースの信頼性評価基準(案)を策定した。
- ＜シール分野＞
- ・水素機器用ゴムについて、配合設計を行い作製したモデル配合ゴム材料について、高圧水素曝露後の水素量、寸法変化をデータベースとしてまとめ、「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究会」にて議論した。
 - ・水素ステーション機器用高圧水素シール材として使用されるゴム材料について、低温用、常温用、高温用、高温用に分類し、設定した標準配合の水素特性評価を実施した。
 - ・40でシール可能なゴム材としてEPDM、VMQを選定した。
 - ・90MPaの高圧水素の繰返し負荷による損傷発生条件を明らかにし、損傷したシールであってもシール性を確認した。
 - ・パワアップリングによるはみ出し損傷の低減を確認した。
 - ・モデルゴム材料の高圧水素シール限界および6,600回のシール耐久性、推奨するシール溝設計指針を明らかにし、高圧水素シールシステム設計指針を確立した。
 - ・高圧水素シールシステム設計指針を確立した。
 - ・透過法による溶解水素量と昇温脱離法による侵入水素量には相関関係があることが明らかになった。これにより、簡便な測定法である透過法が、水素量の測定法として適用できることを確認した。
 - ・シリングの補強効果がより発現しやすいシリングリング剤を選択すると、高圧水素曝露による体積増加と内部破壊は軽微であった。したがって、高圧水素曝露特性と腐蝕が深い評価指標の一つとして、フラーの補強効果を示す引張応力が重要である。

今後の課題

- ・実験条件下でのホース、シールの劣化状況が不明であり、ホースの交換期間の設定や使用時の閾値の設定が困難であるため、実験条件下で使用されたホース、シールについて劣化状況を把握し、高圧水素ホース構成部材の各種劣化指標との相関を検討する必要がある。
- ・ホースのISO議論が続いていることから、今後国内基準との調和のために日本の積極的な意見発信が必要である。

実用化の見通し

- ・水素ステーション普及に向け、国際標準にも対応したホースの供給を行う。
- ・国内外のステーション周辺機器や各種水素ガス輸送分野への用途拡大を図る。
- ・各種水素関連機器のメーカーや機関が、本事業により確立した高圧水素シールシステム設計指針を設計・試作検討の段階から活用でき、実用化の加速に貢献する。

研究成果まとめ

成果内容	自己評価
(1)- 87.5MPa(-40)に対応した高圧水素用樹脂製ホースの開発	
(1)- 87.5MPa(-40)に対応した高圧水素ガスタンシステムの開発	
(2)- 樹脂製高圧水素用ホースの信頼性評価基準(案)の策定	
(2)- 高圧水素シールシステム設計指針を確立	

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
10	11	147	1

課題番号：11-5

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

水素ステーションの高圧水素用ホースとシールシステムに関する研究開発

一般社団法人水素供給利用技術協会(HySUT)

国立大学法人九州大学

財団法人化学物質評価研究機構(CERI)

横浜ゴム株式会社

NOK 株式会社

日本合成化学工業株式会社

1. 研究開発概要

燃料電池自動車(以下、FCV)と水素供給インフラは、エネルギー源のベストミックスやCO₂排出量削減の有効策として、「エネルギー基本計画(2010年閣議決定)」及び「Cool Earth - エネルギー革新技术計画(2008年経済産業省策定)」における重要技術と位置付けられている。

これまで我が国では「燃料電池システム等実証研究(「JHFC1及び2」)(2002~2010年度)及び「地域水素供給インフラ技術・社会実証」(2011~2013年度)においてFCV・水素ステーションの実用性、省エネルギー性等を実証すると共に、実用化課題の抽出を進めている。加えて、2011年1月の自動車メーカー及び水素供給事業社13社による共同声明に基づき、2015年からのFCVの量産開始と水素供給インフラの先行整備及び商用開始が実施された。

このような背景のもと、水素ステーションの技術開発では、これまで35MPaから70MPaへと充填圧力の高圧化が進められてきた。水素ステーションの構成要素である配管、蓄圧器、圧縮機、ディスベンサ、ノズル、ホースなどの主要機器についても、高圧化とこれに伴う水素冷却に対応した技術開発が行われ、NEDO事業「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」において70MPaまでの圧力については主要機器の1年間の耐久性(ノーマンテナンス性)が確認された。この際、横浜ゴム株式会社はホースの技術開発を担当している。

また、NEDO事業「水素先端科学基礎研究事業」において、九州大学、NOK株式会社、日本合成化学工業株式会社は、水素機器の水素シールとして使用されるゴム、樹脂材料について、モデルとして選定されたゴム、樹脂材料について90MPaまでの高圧水素環境下での水素溶解性や強度特性、摩擦・摩耗特性への水素の影響が確認され、水素機器に使用される材料選定のための基礎的なデータである「モデル配合ゴム材料データ」や高圧水素シールシステムの設計指針が提示された。これらによりステーション先行整備のための基礎条件が70MPaまでは整った状況である。

しかし、2015年度以降のFCV普及に向けては、さらなるユーザー利便性の追求が重要であり、低コスト化、充填時間の短縮化、高耐久化等に加え、規制見直しの工程表が示すように更なる充填圧力の高圧化が必須である。だが、現時点では、使い勝手の良い樹脂製の高圧水素用ホースは70MPaまでしか開発できておらず、70MPaを超えた高圧下で使用可能な樹脂製ホースが求められている。また、高圧水素シール材として使用されるゴム、樹脂材料についても、シールシステムとしての開発と長期信頼性の確認が求められている。

そこで、現在の水素ステーションの常用圧力である82MPaに対応した樹脂製充填ホースとシールシステムの実用化技術開発を行うとともに、これらの実績データや材料の基礎評価結果を踏まえ、87.5MPa対応の試作品の開発を行う。また、樹脂材料の基礎評価結果を活用し、樹脂製の高圧水素用ホースとシールシ

システムの健全性を評価するための試験の種類、試験条件、評価基準等、水素ステーションでの使用に関する評価基準策定に資する資料作りを行い、先行整備の円滑な進捗に貢献することを目指す。

本研究開発は、一般社団法人水素供給利用技術協会、国立大学法人九州大学、一般財団法人 化学物質評価研究機構、横浜ゴム株式会社、NOK株式会社、日本合成化学工業株式会社の6機関が共同し、高压水素用ホースとシールシステムのそれぞれの開発と評価基準検討の以下について、実施項目ごとに適切な検討体制を構築して進めるものとする。

- (1)樹脂製高压水素用ホース・樹脂製高压水素シールシステムの開発
- (2)高压水素用ホース・高压水素シールシステムの評価基準に関する研究

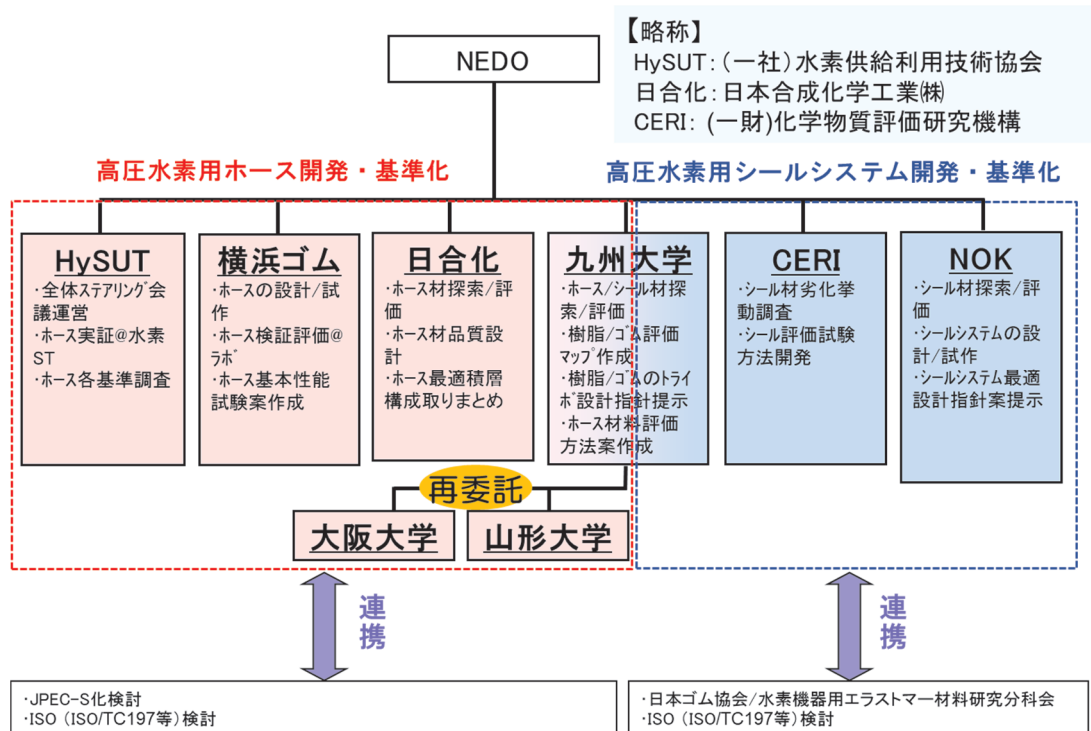


図1 研究体制

2. 研究開発目標

FCVのユーザー利便性の向上に資する更なる充填圧力の高压化のため、本研究開発においては、高压水素用ホースと高压水素シールシステムを対象とし、開発当初は水素ステーション普及初期を見据えた82MPa対応の樹脂製高压水素用ホース・シールシステムの開発を行うとともに、この開発で得られた知見や技術を活用してさらなる高性能化(87.5MPa対応)を図るよう、研究開発目標を以下のとおり設定する。

研究開発目標：

FCV普及初期の1年間ノーメンテナンスを達成する87.5MPa(-40℃)に対応した高压水素用樹脂製ホースの開発

FCV普及初期の1年間ノーメンテナンスを達成する87.5MPa(-40℃)に対応した高压水素ガスシールシステムの開発

JPEC-S化に向けた87.5MPa(-40℃)高压水素用ホースの信頼性評価基準案の作成

87.5MPa(-40℃)高压水素ガスシールシステムの信頼性評価基準の検討

3 . 研究開発成果

3 . 1 研究開発成果、達成度

(1) 樹脂製高圧水素用ホース・樹脂製高圧水素シールシステムの開発

87.5MPa 対応樹脂製高圧水素用ホースの開発

a. 87.5MPa 対応樹脂製高圧水素用ホース内層樹脂材料の水素特性評価 (九州大学)

本研究開発における 87.5MPa(-40)に対応した高圧水素用樹脂製ホースの達成目標である温度・圧力サイクル 6,600 回の耐久性保持を実現するため、主に内層樹脂材の選定時の判断基準となる信頼性に影響を及ぼす因子である樹脂中に侵入する水素量、その際の体積増加率、およびこれらの樹脂材料の結晶化度の影響、低温における強度特性について、70MPa、82MPa 級高圧水素用樹脂ホースに使用されている内層樹脂材料を中心に各種候補材料について計測した。

ホース素材候補の選定については、「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」会員である材料メーカー、ゴムメーカー、部材メーカー、水素機器メーカーなど 50 社の意見を聴取し、評価対象樹脂材料を選定し、高圧水素曝露後の水素量を NEDO 事業「水素先端科学基礎研究事業」(2006 ~ 2012 年度)にて開発した昇温脱離ガス解析装置より計測した。現在、151 検体についての評価結果に基づいて当該研究分科会で議論を進めている。計測結果から、水素量は分子構造に依存し、芳香族系樹脂に比べ脂肪族系樹脂材料の方が小さい水素量を示すこと、ポリアミドなど極性基を持つ樹脂材料の水素量が小さくなる傾向であることが判明した。現在高圧水素ホース内層材として使用されている PA は PA6、PA66、PA11 など、アミド結合間のメチレン鎖長が大きいものは水素量が大きくなる傾向が見られた。また、これらの樹脂材料の体積は、水素曝露前の体積に比べ 1 ~ 5% 程度増加することが判明した。

本研究の一部を大阪大学に再委託し、樹脂材料の高圧水素曝露時の水素量と体積膨張について、樹脂材料の高次構造との相関検討を進めた。一般的にホース素材候補の多くは結晶性高分子材料であり、結晶化度と水素曝露時の水素量の影響確認のため、PA11 について、熔融成型時の冷却条件を制御することにより異なる結晶化度を持つ試験片を作製し、樹脂材料の結晶化度と水素量の相関を検討した。その結果、結晶化度の高いものほど水素曝露時の水素量が小さくなることが判明した。

また、本研究の一部を山形大学に再委託し、ポリアミド材の材料強度特性に関する研究を進めた。高圧水素用ホースは充填時のプレクールにより-40 に冷却された水素ガスが流通する。このため、低温における力学特性の評価が重要となる。これまで、PA11 について U ノッチ付き試験片による平面ひずみ三点曲げ試験を実施し、-60 までの低温強度特性を評価した結果、可塑性配合量が大きくなるに従って脆化温度が低下すること、脆性破壊時の曲げひずみは概ね 10%以下にあり、温度依存性は小さいこと、水素曝露による脆性破壊曲げひずみの変化は小さいことが判明した。

これらの結果をホースの寿命評価、ホース設計へのフィードバックを進めている。

b . 87.5MPa の耐圧耐久性能を有するホース補強層構造の確立 (横浜ゴム)

87.5MPa の耐圧耐久性を成立させるためホース補強層構造の設計を行い、ホースの試作評価を実施した。評価の結果、開発目標である FCV 普及初期の 1 年間ノーメンテナンス相当(油圧サイクル試験において圧力サイクル 6,600 回、水素サイクル試験において圧力サイクル 2,200 回の耐久性を保持)を達成する 87.5MPa ホースを開発した(特許出願)。

また、ホース補強層は繊維ブレードと鋼線ブレードの組み合わせにより、耐圧耐久性と軽量・柔軟を両立し、従来技術との比較においても差別化され充填作業性向上に繋がる技術である。さらに、ホース内面層歪みを抑制する補強層構造設計により、内面層疲労破壊による耐久性課題を解決している。

ホース寸法と補強層構造を図2に、ホースの耐圧性能を表1に示す。

表1 開発ホースの耐圧性能

試験項目	条件	結果
耐圧性能 (4倍加圧)	385MPa × 5min (設計圧力の4倍)	(n=3/3)
液圧 インパルス性能	圧力：96.3MPa 温度：-40 or +65 耐久：6,600 サイクル	(n=3/3)
水素ガス インパルス性能	圧力：87.5MPa 温度：-40 耐久：2,200 サイクル	(n=2/2)

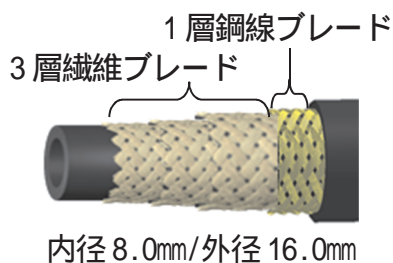
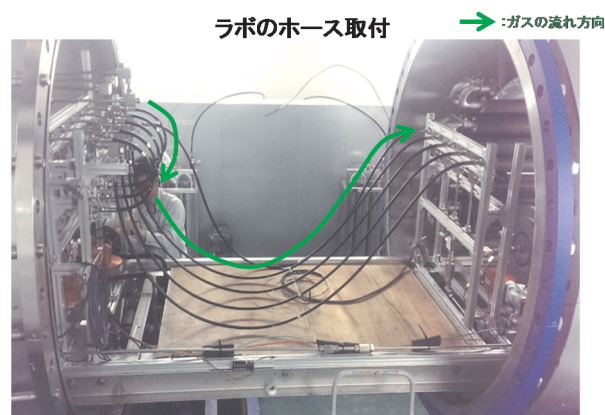


図2 ホースの寸法と補強層構造

c . 87.5MPa ホースの実用模擬試験 (横浜ゴム)

ホースの健全性確認の為、実際のディスペンサーでの取り付け状態や温度、圧力を模擬した試験を実施した。これにより、ディスペンサー用ホースとして初めて耐久性評価データを取得することが出来た。また、内面樹脂に透過した水素ガスを起点に樹脂クラックが発生する事象を初めて検出出来た。これにより、内面クラックの耐性検討から、内面層2層(バリア)構造の有効性を確認しホース耐久性に関する技術的知見を得ることが出来た。



d. ホース用樹脂材料の開発 (ポリマーアロイ及びベース樹脂の最適化) (日本合成化学工業)

d-1. 従来品より水素耐性に優れたナイロンの開発

より高圧水素下での使用となることから、ベース材料には、70MPa、82MPa 級高圧水素用樹脂ホースに使用されている内層樹脂材料として検討されてきた従来品に比べ、アミド結合濃度が高く、水素溶解量が少ない樹脂を選んだ。このベース材料に低温で要求される機械特性を付与するため、引き続き、低温特性に優れた高分子材料を反応型相溶化の技術を用いて複合化する検討を行い、水素耐性と機械特性の両立を図った。また、チューブとして押出成形可能な溶融粘度範囲とすることにも意を用い、ナイロン開発品 3 を得た (表 2)。

このナイロン開発品 3 は押出成形することにより、チューブを得ることができた。

表 2 ナイロン開発品の機械特性 (引張試験)

サンプル	引張強さ (MPa)		破断伸度 (%)		降伏点強さ (MPa)		降伏点伸度 (%)		引張弾性率 (GPa)	
	-40	23	-40	23	-40	23	-40	23	-40	23
従来品	89	54	62	103	66	54	7		1.82	0.39
ナイロン開発品1	80	59	75	185	80	44	9	4	1.75	1.35
ナイロン開発品2	83	49	207	286	56	26	12	7	1.11	0.80
ナイロン開発品3	84	52	23	120	84	40	9	4	1.83	1.14

(表 2 の値は n=3 の平均値。従来品、ナイロン開発品 1, 2 は、中間評価時報告済)

d-2. ガスバリア材の開発検討

チューブにおける上記ナイロン層への水素の影響を低減させるために、ナイロン層のさらに内層にガスバリア層を設けることを提案してきた。

そのベース材料としてエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いることとし、水素拡散係数を評価し直した。九州大学にて 90MPa 264 時間の水素曝露試験結果から見積もった水素拡散係数のエチレン含有量依存性が、陽電子消滅法で見積もった自由体積空隙サイズの同依存性と良い相関があることが分かり、この結果を基にベース材料を選択した。このベース材料を数種類の低温特性に優れた高分子材料と反応型相溶化の技術を用いて複合化することにより、低温での機械特性を満足するガスバリア材開発を行った。また、ナイロンと共にチューブとして押出成形できる溶融粘度範囲であることも重視した。

以上のように中間評価後も検討を進め、新規ガスバリア材 3 を得た。

2 種 2 層チューブの層間密着強度が十分かどうか、同じ層構成を有する多層シートを押出成形で作成し、ナイロン層とガスバリア層との層間密着性の評価を試みた。評価のための試験片を得るには層間を一部引き剥がして、評価機で試験片を掴む“きっかけ”を作る必要があるが、それが不可能なくらい強く密着していることが分かった。

d-3. チューブの評価

ナイロン開発品 3 / 新規ガスバリア材 3 からなる 2 種 2 層チューブを作成することができた。

先に得た ナイロン開発品 3 のみからなる単層チューブと、上記の 2 種 2 層チューブの耐水素性を水素曝露試験により評価した。水素曝露試験条件は、98.4MPa 18 時間以上保圧 1 分で大気圧まで脱圧、の手順を 9 サイクル。目視では、チューブ外観には、ナイロン層、バリア層ともに変化は見られず、その層間の剥離も認められなかった (表 3)。

表3 チューブ水素曝露試験後の外観変化

サンプル	ナイロン層の膨れなどの外観異常	水素曝露試験後の変化	
		バリア層 膨れなどの外観異常	ナイロン層 / バリア層間剥離
ナイロン開発品 3 のみ単層	なし		
ナイロン開発品 3 / 新規ガスバリア材 3 の 2種2層	なし	なし	なし

本チューブを、横浜ゴムに提供し、本チューブを用いた87.5MPaホースを試作した。この試作ホースについて水素ガス透過試験および水素インパルス試験(圧力サイクル2,200回)を実施・評価することで、要求仕様を満足する耐久性を達成できる見込みである。

e. 87.5MPa 対応樹脂製高圧水素用ホースの実環境下での実証試験の検討 (HySUT)

82MPa 対応樹脂製高圧水素ホースの開発後に開発された 87.5MPa 対応樹脂製高圧水素用ホースは、高圧ガス保安法一般高圧ガス保安規則 7 条の 3 で建設した水素ステーションが常用圧力 82MPa 以下と規定されているため、通常のスーションでの実証は不可能である。加えて HySUT が運用していた実証 ST も商用転用されたため、平成 27 年度から 28 年度にかけて適切な評価サイトなどでホースの実用性を評価するスキームを検討した。

その結果、NEDO の別事業である「実環境下における安全運用技術の研究開発」テーマにて建設する「水素技術センター」で平成 29 年度下期から開発品である本ホースを設置し、繰り返し充填することで、実環境下中での健全性評価を行うことを計画した。

水素技術センター(山梨県甲府市米倉山)は、一般高圧ガス保安規則 6 条で建設(常用圧力 87.5MPa)するため、商用 ST の上限圧力に縛られることなく、充填試験を実施することが可能。

87.5MPa 対応樹脂製高圧水素シールシステムの開発

a. 高圧水素シールシステム用ゴム材料データベースの構築(九州大学)

NEDO 事業「水素先端科学基礎研究事業」(2006~2012 年度)において、高圧水素シールシステムに使用される代表的なゴム部材であるゴム製 O リングの破壊メカニズム解明を実施した。ゴム製 O リングの高圧水素による破壊はゴム材料中に侵入した水素のため減圧時に気泡を生成し、生成した気泡からのき裂進展による「プリスタ破壊」、侵入した水素により減圧時に誘起される O リング溝中での体積変化に起因する「はみ出し破壊」および「座屈破壊」が重要な因子であることを見出した。この結果に基づいて、高圧水素曝露時の水素量および体積変化量がゴム製 O リングを用いた高圧水素シールシステムの信頼性向上のための重要なパラメータとして設定し、ゴム配合中の配合資材の影響を明確にすることを目的として、82 種のモデル配合を設定した。これらの試験片について、高圧水素曝露時の水素量、体積変化量を計測し、260 件の計測結果をデータベースとしてまとめた。モデル配合評価により明らかになった主な知見として、水素量、体積変化とも充てん材の影響が大きく、充てん材としてカーボンブラックを用いた場合は水素量が大きくなるものの体積変化の抑制が可能であるのに対してシリカを用いた場合は水素量が小さくなるものの体積変化抑制の効果がないことが明らかになった。まとめたデータベースは、材料メーカー、ゴムメーカー、部材メーカー、水素機器メーカーなど 50 社が参加する「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」会員に配布し、H25~27 年度に 9 回の分科会会議を開催することにより意見聴取した。その結果、データベースとしてより実用的な配合に近いモデル配合を設定することが求められ、水素ステーションにおけるシール材料使用環境、特に使用温度を考慮し、水素ステーション機器用シール材モデル配合ゴム材料

を選定した。低温用モデル配合は低温特性に優れたエチレンプロピレンゴム (EPDM)、高温用モデル配合はフッ素ゴム (FKM) を選定し、検討事項を考慮したモデル配合を設定し評価を進めた。蓄圧機周辺など、-20 ~ 50 程度の環境で使用されることが想定されるゴム材料を想定した常温用モデル配合として、JIS B24011:2012 記載のアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム (HNBR) 配合である NBR-90、HNBR-90 材を評価することとし、分科会参加メンバーであるゴムメーカー 8 社の協力を得て、JIS B24011:2012 規格材を提供いただき評価を進めた。

b. シール用樹脂・ゴム材料の摩擦摩耗特性 (九州大学)

バルブ等のシール部に用いられ水素雰囲気において摺動するシール用樹脂材料について、低温水素環境における炭素繊維充てん PTFE の摩擦・摩耗特性データを取得した。その結果、-30 の水素環境では、室温水素環境と比較し、炭素繊維充てん PTFE とステンレス鋼間の摩擦係数および比摩耗量が減少する傾向が確認できた。試験終了後の試験片の分析結果から、低温水素環境ではステンレス鋼表面への炭素移着量が増加する傾向があることが判明した。

c. シリカ配合 EPDM におけるシランカップリング剤と高圧水素曝露に伴う劣化の関係 (CERI)

シリカを 30 部配合し、シランカップリング剤の異なるエチレンプロピレンゴム (EPDM) について、24 時間の 90MPa 水素加圧後に大気圧まで減圧する高圧水素曝露を最大 20 回まで繰り返して行い、物理的及び化学的劣化現象の有無を評価した。

シランカップリング剤の異なるシリカ配合 EPDM の常態物性を把握するために、引張試験を行った結果を図 4 に示す。シランカップリング剤を添加することにより、いずれもひずみ 200% 引張応力が高くなったことから、シリカによるゴムの補強効果が向上したと考えられる。しかし、シランカップリング剤の種類によって、ひずみ 100~200% における引張応力の立ち上がり方はそれぞれ異なるため、シリカのゴムの補強性が異なることを見出した。また、特に補強効果が大きく発現した試料 (EPDM-SC30-T、-M、-S) については、より高い網目鎖濃度を有していることを確認した。

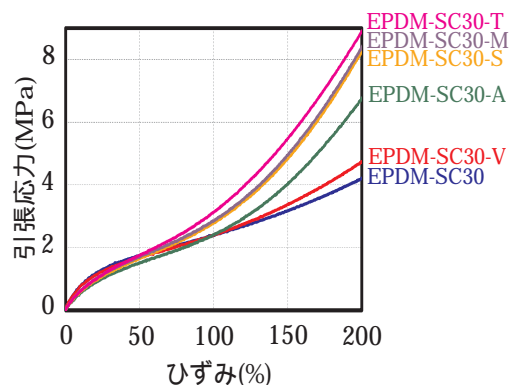


図 4 引張応力-ひずみ曲線

-V: ビニルトリメトキシシラン、-A: N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、-S: 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-M: 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
-T: ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
記号なし: シランカップリング剤なし

シリカ配合 EPDM の高圧水素曝露を行い、内部破壊の状況や特性の変化などを調査した。高圧水素曝露により、いずれも内部破壊が認められ、曝露回数が多いほど破壊がより顕著であった。しかし、図 5 に示すように補強効果が大きく発現した試料 (EPDM-SC30- T、-M、-S) は比較的破壊が軽微であった。また、いずれのシリカ配合 EPDM もポリマーの化学構造、ゴム組成、架橋密度などの化学的变化は観測されなかったが、硬さ、引張応力は曝露回数を重ねると低下する傾向が認められた。

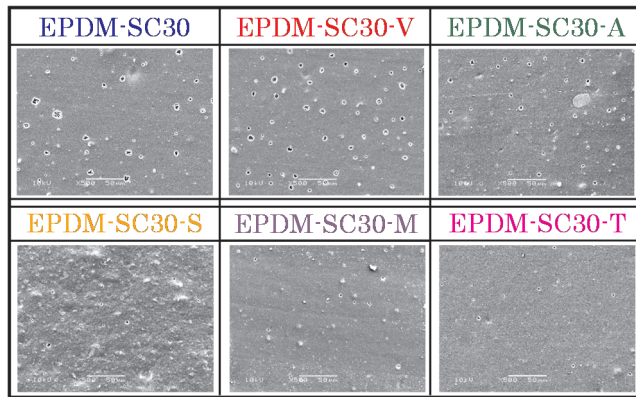


図 5 5 回曝露後シリカ配合 EPDM の断面 SEM 像

シリカ配合 EPDM はシランカップリング剤によって機械的特性と内部破壊の度合いが異なるため、的確なシランカップリング剤の選択によって補強効果を発現させる必要があることを見出した。()

d . 低温シール性を保持する O リング材の選定 (NOK)

開発目標を達成するためには、-40 の低温下でシール性を保持する O リング材を選定する必要がある。

そこで、モデル水素添加ニトリルゴム (HNBR #A) 、モデルエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM #A) およびモデルシリコンゴム (VMQ #A) 製 O リングを用い、図 6 に示すように平面シール仕様で -60 ~ -10 で所定温度に保持し、90MPa の水素を負荷したときのシール性を評価した。それぞれのシールおよび漏れが発生する温度を図 7 に示す。

以上より -40 で 90MPa の水素に対してシール性を保持するゴムとして、EPDM および VMQ を選定した ()

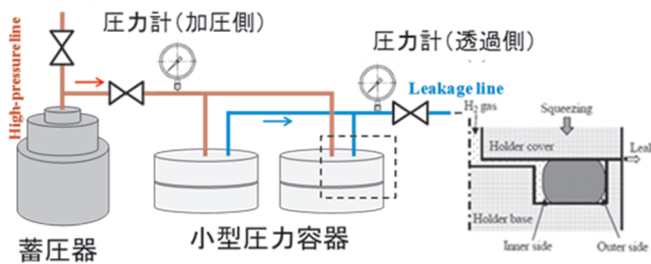


図 6 高圧シール性評価

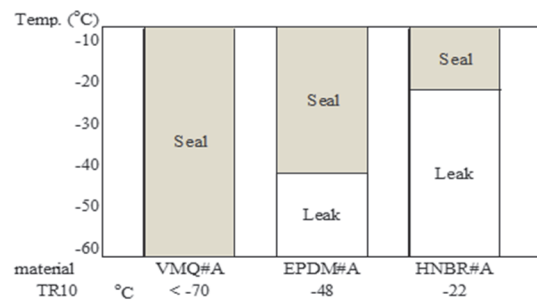


図 7 各種ゴムの低温シール性

e . 高圧水素の繰返し負荷によるシール損傷とシール性評価 (NOK)

開発目標を達成するためには、高圧水素の繰返し負荷後も損傷が少なく、シール性を維持できる装着条件と溝条件を明らかにする必要がある。

そこで、図 3 に示すように線径φ3.3 のモデルシリコンゴム (VMQ #A) 製 O リングを用い、平面シール仕様で -40、85 に保持し、90MPa の水素で 6,600 回の繰返し負荷をかけた後のシール損傷およびシール性を評価した。なお、O リングのつぶし率は 10、30% に設定し、溝の表面粗さは Ra1.6μm を基準とし必要に応じて 0.8、3.2μm とした。繰返し負荷後の損傷例を図 4 に示す。O リング表面には摩耗、はみ出し、プリスタ (膨れ) の損傷が見られた。装着条件であるつぶし率、溝条件である表面粗

さに対し、低温および高温で摩耗、はみ出し、膨れが発生する条件を図8に示す。10%の低つぶし率で摩耗、はみ出しが顕著であり、30%の高つぶし率でそれらが軽微であった。また、-40の低温で膨れが顕著であり、85の高温では膨れが見られなかった。

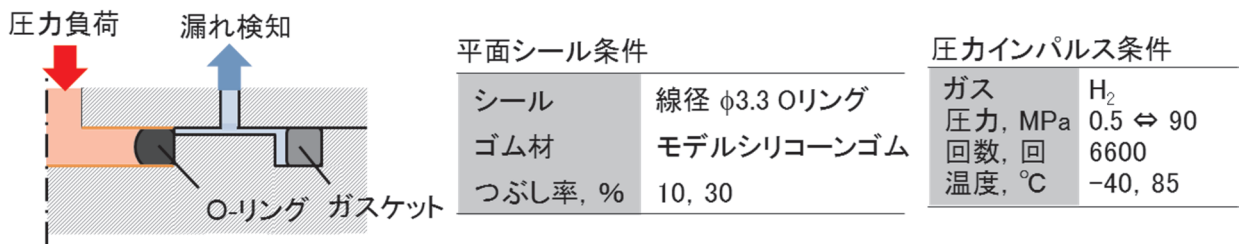


図8 繰返し圧力負荷試験、平面シール条件および圧力負荷条件

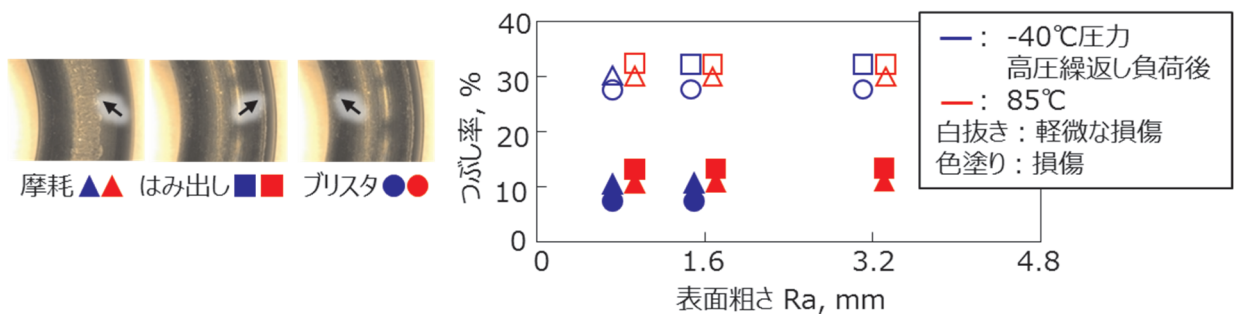


図9 高圧負荷後の損傷

図10 損傷の発生条件

-40、85 で高圧繰返し負荷後の O リングを用い、平面シール仕様でつぶし率を 30%とし、-40、25 に保持し、10MPa の水素でガス透過試験を実施した。ガス透過の遅れ時間からみかけの拡散係数、遅れ時間以降のガス透過速度からみかけの透過係数を算出し、透過係数および拡散係数からみかけの溶解度係数を算出した。25 で無垢の O リングのみかけの透過係数、拡散係数および溶解度係数に対する相対比を図6に示す。-40、80 で高圧繰返し負荷後の O リングのみかけの透過係数、拡散係数および溶解度係数に対する相対比は、無垢のそれらと同程度であった。-40、80 で高圧繰返し負荷後の O リングは損傷が見られるもののシール性が維持されていることを確認した。

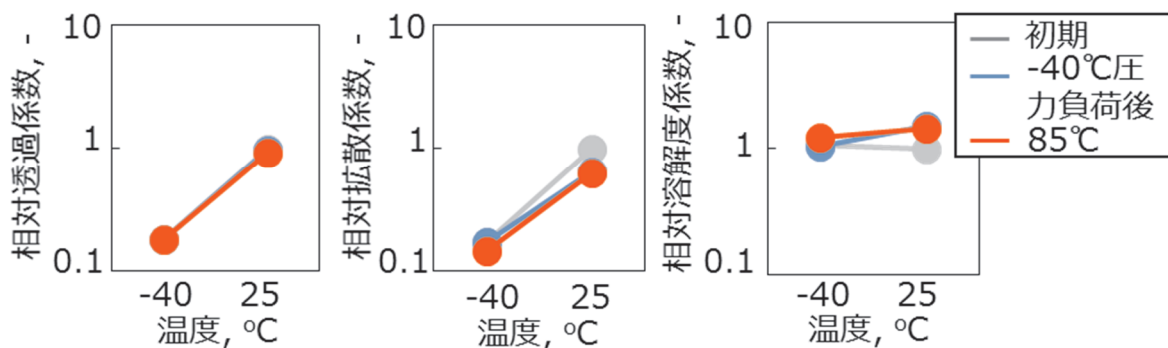


図11 高圧負荷後のガス透過性

また、モデルシリコンゴム (VMQ #A) 製 O リングおよびバックアップリング(BR)を用い、円筒面シール仕様で、温度、つぶし率、充填率を変えて 90MPa の高圧水素の繰返し負荷試験 (6600 回) を実施した。図 12 に示すように BR の併用により、はみ出しによる損傷が低減することを確認した。試験後の O リングは損傷が見られるものの、シール性が確保されていることを確認した。

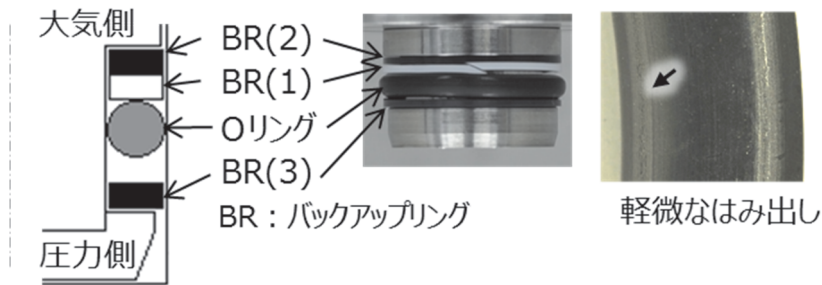


図 12 バックアップリングによるはみ出しの低減

以上より O リングを高いつぶし率で装着することにより、90MPa の高圧繰返し負荷による損傷を抑制できることを明らかにした ()。通常使用される Ra0.8 ~ 3.2 μ m の範囲で溝の表面粗さが損傷に及ぼす影響は小さいことを明らかにした ()。-40、80 の高圧繰返し負荷で損傷が生じた O リングであってもシール性が維持されていることを確認した ()。

(2) 高圧水素用ホース・高圧水素シールシステムの評価基準に関する研究

樹脂製高圧水素用ホースの信頼性評価基準化

a. 82MPa 対応樹脂製高圧水素用ホースの信頼性評価基準化 (九州大学)

高圧水素ホース使用に関する評価基準策定に資する樹脂材料の評価法を調査した。試験片レベルの評価法として、高圧水素曝露時の水素溶解量、体積膨張率の測定および水素溶解、脱離に伴う試験片中のプリスタ (気泡) 発生の評価が重要であると判断し、検討を進めた。

さらに、ホース材料はプレクールによる低温高圧水素環境下で応力が負荷される。環境応力割れが懸念されることから、樹脂試験を曲げた状態で固定し、低温高圧水素環境に曝露した後に発生するクラック、クレイズを観察する手法を開発した。70MPa 級高圧水素ホースの内装材に使用されている可塑剤を配合していない PA11 および可塑剤を配合した PA11 について、1mm 厚の試験片を作製し、曲率半径 R=8、10、12mm に固定して -40、90MPa 水素曝露を実施した。その結果、可塑剤を配合した PA11 試験片において、繰返し 100 回曝露試験後にクレイズ形成が確認された。これらの結果から低温における高圧水素ガス環境下での環境応力割れについて評価が可能となった。

ホース評価法については、評価の標準化を想定したホースの水素加減圧試験法を (一財) 水素エネルギー製品研究試験センターの設備を用いて検討を進めた。標準的な評価法としては、短時間での性能確認が可能であることが必要となる。短時間での目標回数の加減圧試験が可能な条件として、雰囲気温度 -40、水素ガス温度 -40、昇圧 15 秒、高圧保持 5 秒、脱圧 1 秒、低圧保持 5 秒の加減圧サイクルを設定した。これにより 26 秒/サイクルとなり、サイクル加減圧運転時間約 48 時間、5 日程度で目標回数

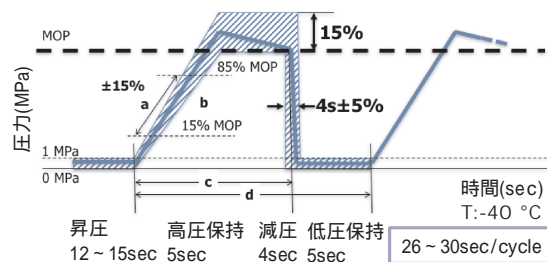


図 13 水素インパルス試験の圧力条件

を設定した。これにより 26 秒/サイクルとなり、サイクル加減圧運転時間約 48 時間、5 日程度で目標回数

である6,600回に到達する。この条件により、3社5仕様の高圧水素ホースについて、最大70,000サイクルの評価を実施し、高圧水素ホースのサイクル耐久回数の評価が可能であることが確認できた。この結果に基づいて、試験中の数千サイクルの圧力変化、温度変化について解析し、水素インパルス試験として圧力条件及び温度条件を設定した。

水素ステーションでのシール部材は、高圧水素環境に曝露されるだけでなく、繰り返し水素により加減圧される環境で使用される。このような条件で樹脂材料中に微小なクラックなど、信頼性に影響を与える破壊が進展する。これまで、破壊状況を定量的に評価する指標がなかった。試験片中の微小クラックにより試験片を透過する光が散乱されることを応用し、透過光により撮影した試験片画像から試験片全体の透過光の明度を算出し、これを指標として破壊を定量的に評価する手法を確立した。評価の一例として、図14にポリエチレンを試験片として用い、20サイクルまでの繰り返し90MPa水素曝露を実施した際の明度の変化を示す。繰り返し曝露により微小クラックが進展することが判明した。これに対して、ポリアミド材は明度の変化が小さく、繰り返し高圧水素曝露による微小クラックの進展が小さいことが判明した。

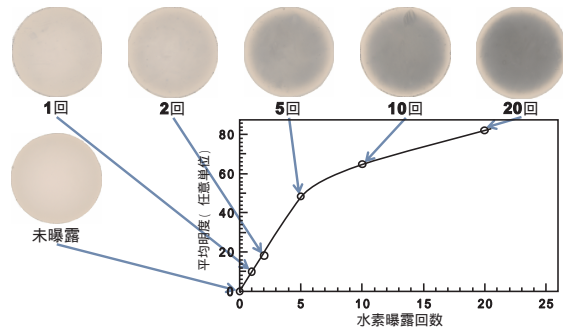


図14 繰り返し90MPa水素曝露によるポリエチレン試験片の平均明度の変化と透過光画像。

として、図14にポリエチレンを試験片として用い、20サイクルまでの繰り返し90MPa水素曝露を実施した際の明度の変化を示す。繰り返し曝露により微小クラックが進展することが判明した。これに対して、ポリアミド材は明度の変化が小さく、繰り返し高圧水素曝露による微小クラックの進展が小さいことが判明した。

b. 高圧水素用ホースの試験項目案作成 (HySUT)

樹脂材料の耐水素特性(プリスタ特性など)を調査し、これを考慮した試験法を検討した。また、高圧ガス保安法や、上述の通り海外の高圧水素用ホース規格で定められた試験方法を調査した。上記に加え、基準化に向けたニーズアンケートを実施し業界ニーズを反映するとともに、ホース開発状況を考慮し、それらを取りまとめて、高圧水素用ホースの試験項目案を作成した。各試験項目の検討内容の詳細を下記に示す。

ア. 水素透過試験

水素透過量の閾値は海外の高圧水素用ホース規格はNGV用の規格からの引用であり、水素用ホースの実態に合っていない。そこで下記の考え方のもと、高圧水素充填用ホースの水素透過量の閾値を500cm³/(m・hr)とした。

<考え方>

- ・日本の例示基準では、ノズル近傍の水素漏洩検知のクライテリアを1,000ppm(1/40LEL)と定めている。
- ・ホースにおいても、水素漏洩検知で誤検知しないレベルで、ホースからの透過によって1000ppmとなる空間半径を求めた。その結果、水素透過量500cm³/(m・hr)、の場合空間半径が4cmとなり、水素ステーションの運用上支障を及ぼさないと条件と判断し、水素透過量の閾値を500cm³/(m・hr)とした。

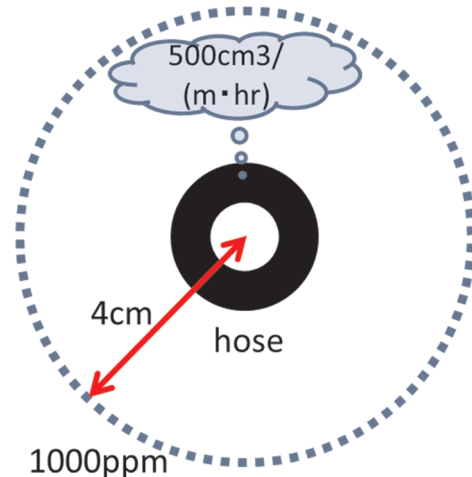


図15 水素透過量のイメージモデル

表4 水素透過量の計算表

透過量計算			換気計算		円筒体積		水素ガス濃度		噴出速度
透過率	ホース長	透過量	換気率	換気効率	半径	体積			1cm 間隔
cm ³ /(m・hr)	m	cm ³ /s	回/s	f	cm	cm ³	%	ppm	cm/s
500	1	0.14	0.03	1	4	5,027	0.09	921	0.71

イ．水素インパルス試験

九州大学での低温における高圧水素ガス環境下での環境応力割れに関する検討結果より、ホース耐久性評価の検討において、実際の使用環境を模擬した応力負荷かつ高圧水素環境下でのホースの耐久性を評価することが重要であると結論付けた。そこで、水素ガスを用い、充填を模擬した圧力サイクル試験（以下、水素インパルス試験）の試験条件を検討し、試験設備での試験を実施し、水素インパルス試験の条件を検討した(図 16)。

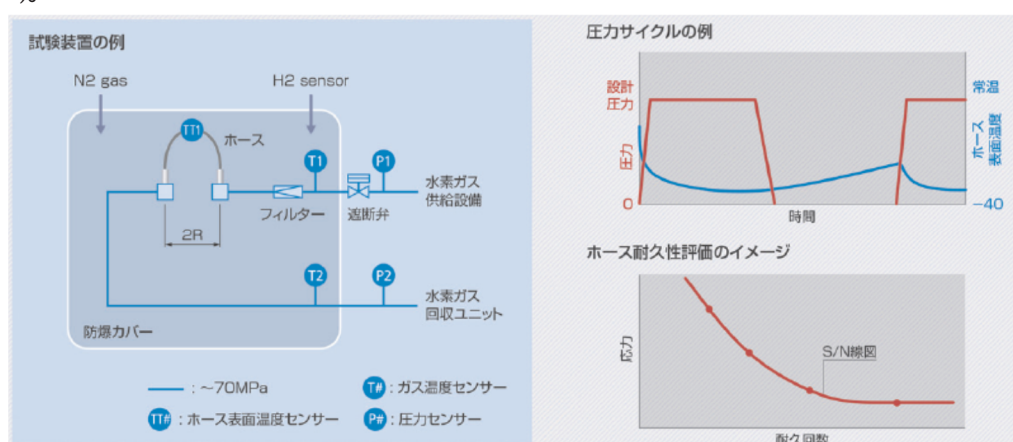


図 16 水素インパルス試験の概念図

なお、試験サイクルは

九州大学が解析した水素インパルス試験の結果、1 万回試験を実施すれば設計不良のホースを排除できている。

1 万回の試験に必要な期間は約 2 週間であり、現実的に実施できる回数である。

の 2 つの理由から、最低サイクル数を 1 万回と規定した。しかし、水素インパルス試験のサイクル数は製品保証回数ではなく、製品保証回数はメーカーとユーザーの協議事項であることとした。将来的には、実環境下での試験との相関を確認することで、水素インパルス試験の実施回数によって、ホースの耐久性のグレード分けを基準に取り入れることを検討する。

ウ．適用範囲

基準の適用範囲を明確化することは、基準作成にあたって必要かつ重要であり、下記の適用範囲とした。

- ・ ディスペンサに接続し、FCV 等燃料電池を搭載した車両への充填用のホースとする。
- ・ 材料は高圧ガス保安法一般則例示基準第 9 節 2.3 に準拠する樹脂・ゴム製とする。
- ・ 使用場所は開放系とする。
- ・ プレクールの有無は問わない。

一方で金属製ホース、出荷設備用ホースの使用用途のホースについては、ニーズが高まった時点で基準化

することとし、本評価基準の対象外とすることにした。

また、ホースネジ部については、国内でホースを販売している 3 社とも使用しているネジが異なっており、基準で 1 種類に統一することは、独占禁止法の観点からも困難かつ設計変更によるコストアップにもなりうるため、本基準の適用範囲とはせず、作成する評価基準案内の解説に、ネジ及びシールに関する規格（JIS 等）を掲載し、ネジ部分の取り扱いが課題である旨を記載した。

保護コイルについては JPEC-S0007（圧縮水素スタンド安全技術基準）で規定されているので、本基準の適用範囲とはしないこととし、水素露点管理に関しては、保管状況の影響が大きい（内層材料の吸水）ため基準には含めず、仕様書等で規定し使用者に注意喚起することとした。

エ．試験の仕分け

ISO 国際規格での設計確認試験 / 組試験の仕分け、必須 / オプション、ホース試験 / ホースアセンブリ試験の仕分けを参考にし、国内での使用状況・試験実績も考慮し、各試験の仕分けを実施した。

表 5 設計確認試験 / 組試験の仕分け結果

試験区分	試験名
設計確認試験	4 倍加圧試験 / 衝撃圧力試験 / オゾン劣化試験 / 引張試験 / 水素ガス透過試験 / 口金曲げ拘束具及びホース曲り試験 / 腐食試験 / 伝導性試験 / 表示材料判読性試験 / 低温曲げ試験 / 水素インパルス試験 / 圧潰試験 / 摩耗試験 / 紫外線暴露試験 /
組試験	耐圧試験 / 気密試験 /

表 6 必須 / オプション試験の仕分け結果

試験区分	試験名
必須試験	4 倍加圧試験 / 耐圧試験 / 気密試験 / 衝撃圧力試験 / オゾン劣化試験 / 引張試験 / 水素ガス透過試験 / 口金曲げ拘束具及びホース曲り試験 / 腐食試験 / 伝導性試験 / 表示材料判読性試験
オプション試験	低温曲げ試験 / 水素インパルス試験 / 圧潰試験 / 摩耗試験 / 紫外線暴露試験 /

使用条件によっては除外規定あり。

表 7 ホース本体試験 / ホースアセンブリ試験の区分け結果

試験区分	試験名
ホースアセンブリ試験 ¹	4 倍加圧試験 / 耐圧試験 / 気密試験 / 低温曲げ試験 / 衝撃圧力試験 / 引張試験 / 水素インパルス試験 / 口金曲げ拘束具及びホース曲り試験 / 腐食試験 / 伝導性試験
ホース本体試験 ²	オゾン劣化試験 / 水素ガス透過試験 / 圧潰試験 / 紫外線暴露試験 / 摩耗試験 / 表示材料判読性試験

1：ホース本体試験：試験を実施することで、ホース本体の性能を確認する試験

2：ホースアセンブリ試験：試験を実施することで、ホースアセンブリの性能を確認する試験

c. ISO 基準化動向との調和活動 (HySUT)

平成 25 年度から規格化の検討が始まった ISO 国際規格の国内の技術検討体制に基づき、NEDO 事業「水素利用技術研究開発事業/FCV および水素供給インフラの国内規制適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発/水素ステーション機器における実用化技術の海外動向および国際標準化動向に関する調査検討」と連携し、ISO 規格化の国内 WG 委員会に高圧水素用ホースの試験項目案を提案した。また、ISO WG22 に参加し、ISO 策定に関わる日本からの提案に本試験項目案を活用した。特に水素インパルス試験について日本から ISO に提案することで、応力負荷かつ水素環境下でのホースの耐久性評価について国際調和が取れるよう働きかけを行った。その結果、水素インパルス試験の採用が決まり、水素透過量の閾値を $500\text{cm}^3/(\text{m}\cdot\text{hr})$ とすることが採用され、本研究開発成果が ISO 国際規格に活用された。

87.5MPa 対応水素シールシステムの信頼性評価基準化

a. 87.5MPa 対応水素シールシステムの信頼性評価基準化 (九州大学)

これまで評価が困難であった -40 までの低温における水素の透過特性について、高圧水素による差圧法による水素透過計測手法を開発した。板状試験片の片面に高圧水素を曝露し、反対側の水素量を計測することにより透過曲線の測定が可能となり、これより拡散係数、透過係数を評価することができる。この方法は、従来の水素曝露後の試験片の昇温脱離ガス解析装置による分析手法と比べ、試験片の大気中への取り出しがないことから温度変化測定が可能となること、拡散係数が大きく水素脱離が早いいため測定が困難であったシリコンゴムの測定が可能となることなどの利点がある。シリコンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) の計測を行い、低圧の差圧式測定装置による結果との比較により測定法の妥当性を確認した。透過開始までの時間遅れ (タイムラグ) から透過距離、透過面積などを用いて拡散係数の算出が可能である。これらの結果から算出した拡散係数は $5.9\times 10^{-11}\sim 7.4\times 10^{-11}\text{m}^2/\text{sec}$ であった。同試料の 0.7MPa 水素による差圧式試験 (JISK7126A 準拠) の結果、拡散係数は $6.0\times 10^{-11}\text{m}^2/\text{sec}$ であり、ほぼ同等の値が得られた。また、拡散係数は圧力依存性がほとんどないことが判明した。

本手法により -40 環境下での透過特性測定を試みた結果、現状の圧力変化を計測する透過量検出法ではガス温度、計測のための配管温度の制御が重要であることが判明し、計測システム全体の温度制御の実施、透過水素量測定のカスケード法への変更、試験片の側面からの透過水素ガスを計測する試験容器を開発し、これらを適用した結果、-40 における透過特性の計測が可能になった。透過特性が低く、現在評価を進めている各種試験片で最も計測が困難と考えられる PA11 試験片について計測した結果、図 X に示す通り、室温以下、-40 までの透過極性が得られ、透過係数、拡散係数及びこれらから算出可能な溶解度係数について、温度依存性の計測が可能であることが判明した。

また、シール用ゴム材料の特性評価の一環として、加圧時のシールの変形に対するゴム / 金属間の摩擦の影響に関する調査を実施した。O リング摩擦・変形・漏れ同時モニタリング試験装置を製作し、O リングの挙動

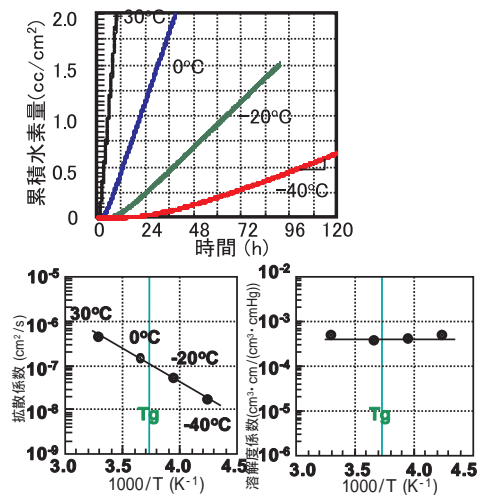


図 17 低温における試験片の 90MPa 水素透過特性計測結果と拡散係数、溶解度係数の温度依存性

に基づいて摩擦と変形過程の定量的把握、モデル化、損傷・漏れとの対応を検討した。Oリング外部に漏洩したガス量と、摩擦・変形過程との対応が検討可能となった。

米国では DOE の研究開発課題として、2015 年より水素適合ポリマー材料評価法の開発が進められており、30 MPa 水素環境下での pin-on-disc 試験装置 (pin:金属、disc:ゴム) が開発されている。開発された手法は水素適合材料に関する評価法の CSA 規格として検討されている。本事業では、実際の O リングの加減圧時における O リング溝中での挙動を模擬し、pin を半球状ゴム試験片、disc を金属とした pin-on-disc 試験法を開発した。半球状ゴム試験片の往復動摩擦試験を行った結果、水素中での表面疲労はく離損傷と摩耗を評価できることがわかった。表面はく離と摩耗は、ゴム種、充填材、相手面材料、雰囲気、力学的条件、表面粗さなどに影響されることが判明した。

b . 常温常圧下の試験法で得られる結果と高圧水素特性の相関 (CERI)

高圧水素下で測定する試験機を必要としない一般の試験法で評価基準が定められることが望ましいため、常温常圧下の試験法のデータと高圧水素特性の相関性について検討した。シランカップリング剤の種類を変えたシリカ配合 EPDM の高圧水素曝露後の体積増加率と水素量の関係を図 18 に示す。いずれのシリカ配合 EPDM もシランカップリングを添加することによって水素量が多くなるが、EPDM-SC30-T、-M、-S は体積増加を抑制することを見出した。これは、シリカによるゴムの補強効果を発現しやすいシランカップリング剤であるためと考えられる。

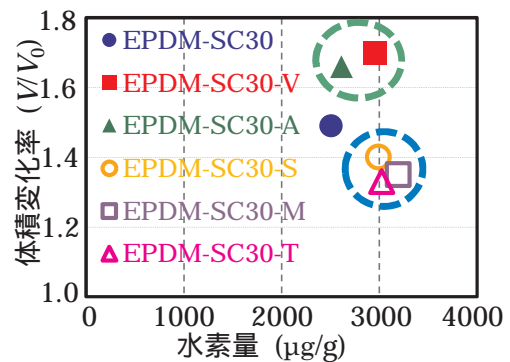


図 18 90MPa 高圧水素曝露に伴う水素量と体積増加率

シランカップリング剤の異なるシリカ配合 EPDM について、13 種の常温常圧下の試験 (例えば、硬さ試験、引張試験、ガス透過試験、膨潤法による網目鎖濃度測定など) を実施した結果、引張応力が高いシリカ配合 EPDM は高圧水素曝露による体積増加と内部破壊の度合いが比較的小さい認められたことから、高圧水素曝露特性と関係が深い評価指標の一つとして、フィラーの補強効果を示す引張応力が重要であることを見出した。()

また、評価基準策定に資するデータは採取できたものの、高圧水素特性を常温常圧下の各種ゴム物性を 1 対 1 で推測することはできないことが明らかになり、評価基準の策定には複数の評価法を組み合わせることと、評価対象ゴム材の拡充とともに市場実績のあるゴム材料の特性把握も必要であることがわかった。()

c. 溶解水素量の侵入水素量による検証 (NOK)

高圧水素ガスシールの耐損傷性評価手法の一環としてブリスタ発生の一因となる侵入水素量を簡便に評価するため、図 19 に示すように O リングの透過特性から見積もった溶解水素量を、直接侵入水素量を定量する昇温脱離法によって検証した。図 9 に示すようにゴム硬度 Hs65 ~ 85 度のシール材の溶解水素量は侵入水素量に対し相関が高く、透過特性を用いた水素量の定量が妥当であることを確認した。

以上より簡便な透過法が評価法として代替できることを確認した ()

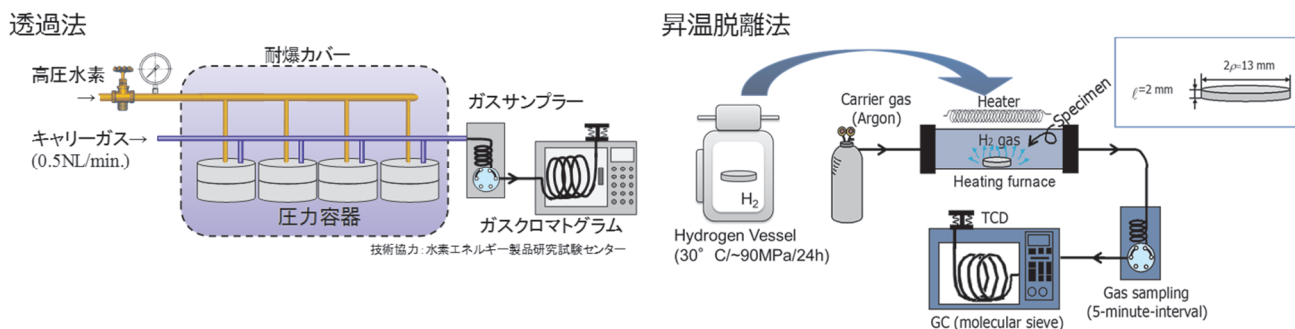


図 19 透過法と昇温脱離法

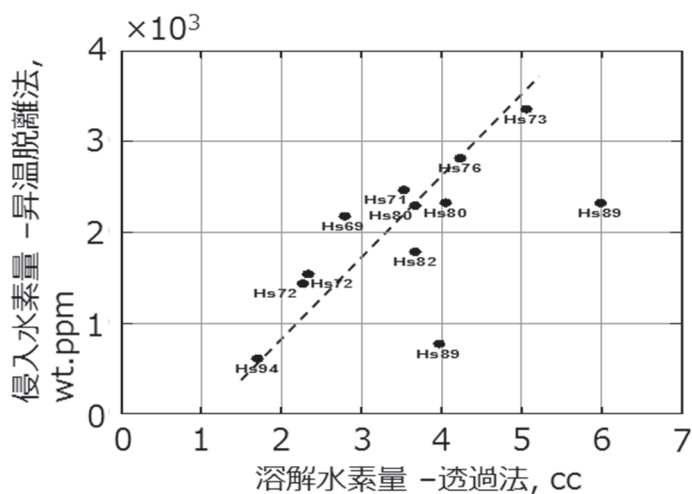


図 20 溶解水素量と侵入水素量

3.2 成果の意義

【九州大学】

燃料電池自動車、水素ステーションに使用される充填用の高圧水素ホース、タイプ4タンクの内層ライナーとして使用される樹脂材料や高圧水素機器の高圧水素ガスシール用ゴム材料は高圧水素に直接曝露される。このため、高圧水素ホースや高圧水素機器の開発に際して、ゴム、樹脂材料に対する高圧水素曝露時の侵入水素量、それによる体積変化など、高圧水素によるゴム、樹脂材料の信頼性への影響を把握することが必要である。しかしながら、ゴムメーカーより供給される実用的なゴム材料は、通常配合が非公表であり、これらの実用的な材料を用いてゴムの配合と水素量、体積変化量の相関を検討することは困難である。高圧水素曝露時の水素量、体積変化評価のためには配合の明確な試験片が必要である。また、同様に樹脂材料についても、本研究で明らかにした通り、結晶化度などの高次構造により水素量、体積変化が影響を受けることから、樹脂の仕様や成形方法などを明確にした試験片による評価が必要となる。本研究はゴム材料、樹脂材料について、配合や仕様を明確にした試験片の評価結果をデータベースとしてまとめ、「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」を通じて、水素機器開発に関係する材料メーカー、ゴムメーカー、部材メーカー、水素機器メーカーなど50社に配布し、高圧水素ホース、タイプ4タンクの内層ライナーとして使用される樹脂材料や高圧水素機器の高圧水素ガスシール用ゴム材料に対する高圧水素の影響について共通の理解を得るべく議論を進めている点に意義がある。また、配布したデータベースの知見を活用し、「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」会員企業において、各種水素機器に用いられるゴム、樹脂材料開発が進められている。高圧水素機器用開発に活用できる基礎的な知見が系統的なデータベースとして得られた意義は大きいと考える。

米国ではDOEの研究開発課題として、2015年より水素適合ポリマー材料評価法の開発が進められており、開発された各種の手法は水素適合材料に関する評価法のCSA規格として検討されている。本事業による成果は、CSAにて検討が進められている規格化に際し、現在の北米からの提案手法に対する日本からの対案として提案することが可能であり、今後想定されるISOなどの国際規格への活用、提案が期待できる。また、これらの規格化に際して、日本としての意見を集約する国内委員会のベースとして「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」の活用が可能である。国際規格化への積極的な提案を進める観点でもデータベースや各種計測手法として基礎的な知見が集約されたことの意義は大きい。

(1) 樹脂製高圧水素用ホース・樹脂製高圧水素シールシステムの開発

樹脂製高圧水素用ホースの開発

- ・開発した補強層構造は、充填作業性の向上に繋がる技術である。ホース実用模擬試験評価データは、ディスプレイ用ホースとして初の耐久性評価データである。得られたデータを基に、82MPa用充填ホースとして上市し、更に87.5MPa用ホースの評価を実施し健全性を確認した。更に、これまで検出出来なかった新たなホース破損モードを検出することが出来、ホース耐久性に関する技術的知見を得た。
- ・内面樹脂層に用いた“従来品より水素溶解量の少ない樹脂”のベース材料は汎用樹脂であり、国内でも複数の製造会社があり、入手の容易さ、安定供給からも好ましい。(従来品製造会社はひまし油原料、海外製のみ)

樹脂製高圧水素シールシステム

- ・水素機器のシールシステムについて、実製品を模擬したシールシステムで検証を進めており、高圧水素用Oリングについて損傷を抑制できる装着条件、溝粗さを明確にすることは、シール設計指針を明示することであり、開発および実用の加速化に貢献するとともにシール設計不良に起因する漏洩事故の未然防

止に寄与する。

(2) 高圧水素用ホース・高圧水素シールシステムの評価基準に関する研究

高圧水素用ホースの信頼性評価基準案の作成

- ・目標達成後は、国内自主基準である JPEC-S が制定されることで、ホースの性能品質が保証され、ホース使用者（ST 運営事業者など）に対するホースの信頼性が向上することが見込まれる。また、国際基準と調和することで、国内メーカーの開発ホースが JPEC-S を満足すれば、円滑に海外への製品展開が可能となり国際競争力が強化される効果が見込まれる。

高圧水素シールシステムの評価基準の作成

- ・高圧水素曝露によるゴム材料の特性を評価し、評価試験方法の開発を行うことにより、シール材のガイドラインの設定に向けた知見を得ることができ、シール材メーカーの開発の有益になると考えられる。
- ・O リングの透過特性から見積もった溶解水素量を、直接侵入水素量を定量する昇温脱離法によって検証することは、簡便な評価法で代替できることを提示することであり、開発および実用の加速化に貢献する。

4. まとめおよび課題、事業化までのシナリオ

4.1 樹脂製高圧水素用ホースの開発

<まとめ>

- ・目標耐圧耐久性を満足する 87.5MPa 対応のホース補強層構造を確立し、ホース内面層歪みを抑制する補強層構造設計により、内面層疲労破壊による耐久性課題を解決した。この構造は耐圧耐久性能と軽量・柔軟性を両立し、従来技術と差別化されている。また従来樹脂単層構造では内面樹脂に透過した水素ガスを起点に樹脂クラックが発生する事象を初めて検出した。
- ・より高圧水素下での使用条件での、内面樹脂層への水素影響を抑制し、上記の事象を避けるに、最内層にバリア層を付与した 2 層構造のチューブを提案した。内面樹脂層、バリア層ともに低水素溶解量樹脂をベース材料とし、反応化相溶化技術を用いてコンパウンドすることにより低温での機械特性を担保した開発品を採用した。これら開発品樹脂は、チューブ成形可能な熔融粘度であり、成形品の層間の密着性、耐水素性の確保を実現した。
- ・高圧水素ホース内層樹脂など、高圧水素機器に使用される樹脂材料について、高圧水素曝露後の水素量、寸法変化についてデータベースとしてまとめ、「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」を通じて 50 社に配布、情報共有、議論を実施した。
- ・高圧水素用ホースの信頼性評価法検討の一環として、内層樹脂材料の低温高圧水素環境下での環境応力割れ評価法、透過光による微小クラック評価法を確立した。また、高圧水素ホースの水素インパルス試験法について条件を設定し、評価を進めた。

<事業化までのシナリオ>

- ・各圧力に対応したホース開発の設計技術を基盤にステーション周辺機器や燃料電池自動車車載用配管、家庭用燃料電池、工業ガス充填設備配管などの各種水素ガス輸送分野への用途拡大を図り、水素用ホースの事業化を目指す。開発ホースは、従来技術との比較においても、耐圧・耐久性と軽量・柔軟性を両立しており、ディスペンサーホースなどの充填用途においては充填作業性の向上、車載用配管などにおいては量産時の組立性向上による需要が見込まれる。
- ・樹脂材料とそのコンパウンド技術は問題ない。
- ・本事業の成果である高圧水素ホース用樹脂材料データベースは、本事業参画企業である横浜ゴム、日本合成化学工業により高圧水素ホース及びその材料として事業化が進められている。また、他事業におけるタイプ 4 タンク開発への活用や、データベースに関する議論を進めている「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」参画企業においてもデータベース活用し、各種水素関連機器、関連部材の事業化を目指した開発が進められている。

<課題>

- ・商用化された水素ステーションでの使用による高圧水素ホースの劣化状況が不明であるため、ホースの交換期間の設定や使用時の閾値の設定が困難である。水素ステーションなどで使用された高圧水素ホースについて、劣化状況を把握し、高圧水素ホース構成部材の各種劣化指標との相関を検討する必要がある。

4.2 樹脂製高圧水素シールシステムの開発

<まとめ>

- ・水素機器用ゴムについて、配合設計を行い作製したモデル配合ゴム材料について、高圧水素曝露後の水素量、寸法変化についてデータベースとしてまとめ、「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科

会」を通じて 50 社に配布、情報共有、議論を実施した。

- ・水素雰囲気において摺動するシール用樹脂材料の摩擦・摩耗特性データを取得した。その結果、-30 の水素環境では、室温水素環境と比較し、炭素繊維充てん PTFE とステンレス鋼間の摩擦係数および比摩耗量が減少する傾向が確認できた。
- ・水素ステーション機器用高圧水素シール材として使用されるゴム材料について、その使用部位による温度・圧力条件を調査した結果、低温用、常温用、高温用に分類した。低温用として EPDM、常温用として JIS B24011:2012 NBR-70 材、高温用として FKM を選定した。これらについて標準配合を設定し、水素特性データ取得を実施した。
- ・-40 に保持し、90MPa の水素で 6,600 回の繰返し負荷をかけた後のシール損傷およびシール性を評価し、高圧水素の繰返し負荷後も損傷が少なく、シール性を維持できる装着条件と溝条件を明らかにした。

<事業化シナリオ>

- ・本事業の成果である高圧水素シールシステム用ゴム材料データベースは、本事業参画企業である NOK により高圧水素機器用ゴム製 O リングなどとして事業化が進められている。また、「日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会」参画企業においても高圧水素シールシステム用ゴム材料データベースを活用し、各種水素関連機器、関連部材の事業化を目指した開発が進められている。

<課題>

- ・商用化された水素ステーションでの使用による高圧水素シール用ゴム材料の劣化状況が不明であるため、シール部材の交換期間の設定や使用時の閾値の設定が困難である。水素ステーションなどで使用されたシール部材について、ゴム材料の特性を調べ、劣化状況を把握し、ゴム材料の各種劣化指標との相関を検討する必要がある。

4.3 高圧水素用ホースの信頼性評価基準化

<まとめ>

- ・高圧水素用ホースの信頼性評価試験案を検討し国内基準案として策定した。国内基準案と ISO 規格案との調和を図った。

<事業化までのシナリオ>

- ・世界基準に適合する国内基準 JPEC-S 化を図ることで、開発ホースの海外展開が可能となり、国内ホースメーカーの国際競争力向上に貢献できる。

<課題>

- ・引き続き、ISO の議論が続いていることから、今後も ISO 動向に注視し、国内基準との調和を図るために適宜日本から情報提供、積極的な意見を発信していく。

4.4 高圧水素シールシステムの信頼性評価基準化

<まとめ>

- ・水素シールシステムの信頼性評価法検討の一環として、差圧式透過法によるゴム、樹脂材料の透過特性評価法、O リング可視化による O リング挙動評価法を設定し、評価を進めている。水素シールシステムの高圧水素環境下での信頼性評価法として、高圧水素シール用ゴム材料の高圧水素曝露特性と関係が深い評価試験方法を探索した結果、フィラーの補強効果を示す引張応力が重要な試験項目の一つであることを見出した。

- ・モデルゴム材料の高圧水素シール限界および 6,600 回のシール耐久性、推奨するシール溝設計指針を明らかにし、高圧水素シールシステム設計指針を確立した。
- ・透過特性から見積もった溶解水素量を、直接侵入水素量を定量する昇温脱離法によって検証し、簡便な透過法が評価法として代替できることを提示した。

<事業化までのシナリオ>

- ・本事業により確立した高圧水素シールシステム設計指針を高圧水素ガスシールが必要となる各種水素関連機器の設計・試作検討の段階から活用することで、実用化・事業化を推進する。

<課題>

- ・高圧水素シール用ゴム材料の高圧水素環境下での信頼性評価指標として引張応力を選定したが、引張応力だけでは高圧水素環境下での信頼性を十分に表すことができず、高圧水素シール用ゴム材料の規格化を検討する上では複数の評価法の組み合わせによる基準を検討する必要がある。
- ・シール開発のスピードアップを図るためには、シール損傷を模擬する代替評価方法の確立が必要であると考えられる。

5. 研究発表・特許など

- 研究発表・講演、文献など、その他 -

(誌上発表)

No.	年月	発表先	題目	発表者
NOK				
1	平成 26 年 2 月	Hydrogen-Materials Interactions、Proceedings of the 2012 International Hydrogen Conference	A STUDY ON LONG-TERM SEAL DURABILITY AND FRACTURE MODE OF RUBBER O-RING BY HIGH-PRESSURE HYDROGEN GAS CYCLE	Koga A Yamabe T Uchida K, Nakayama J, Yamabe J Nishimura S
2	平成 26 年 9 月	Proceedings of the International Rubber Conference IRC2014 Beijing, China	HIGH-PRESSURE HYDROGEN SEALABILITY AND DURABILITY OF RUBBER O-RING	Koga A Fujiwara H Nishimura S
3	平成 27 年 6 月	Proceedings of the International Rubber Conference IRC2015 Nurnberg, Germany	A Fundamental Research on rubber O-ring for High-Pressure Hydrogen Seal	Koga A, Fujiwara H Nishimura S
4	平成 27 年 10 月	トライボロジスト, 60 (10), 664 (2015)	高圧水素ガスによるゴム O リングの破壊現象の原因と対策	古賀敦 西村伸

5	平成 28 年 10 月	日本ゴム協会誌 第 89 巻 第 10 号 (2016) pp.307~312	高圧水素ガスシール部材 の技術課題	古賀敦
九州大学				
6	平成 25 年 12 月	日本ゴム協会誌	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	西村伸
7	平成 25 年 12 月	Polymer Journal	Nanoscale heterogeneous structure of polyacrylonitrile- co- butadiene with different molecular mobilities nalyzed by spin-spin relaxation time	Hiroaki Ono, Hirofumi Fujiwara and Shin Nishimura
8	平成 26 年 4 月	高分子論文集	アクリロニトリルブタジ エンゴム分子運動に及ぼ す平均連鎖長の影響	小野 皓章、藤原 広匡、西村 伸
9	平成 26 年 12 月	International Journal of Hydrogen Energy40 2025-2034	Degradation behavior of acrylonitrile butadiene rubber after cyclic high- pressure hydrogen exposure	Hirofumi Fujiwara, Hiroaki Ono、 and Shin Nishimura
10	平成 28 年 10 月	日本ゴム協会誌	高圧ガス曝露による水素 含浸によって体積膨張現 象を起こしたアクリロニト リルブタジエンゴムの評価	藤原広匡
日本合成化学工業				
11	平成 27 年度 8 月	ゴム技術シンポジウム シリーズ	高圧水素バリア材の開発	渋谷光夫

(口頭発表)

No .	年月	発表先	題目	発表者
HySUT				
1	平成 26 年 10 月	水素高分子材料研究分 科会	水素ステーション用高 圧水素充填ホースの開 発 ~水素ステーション普 及に向けた取り組み~	山梨 文徳

2	平成29年7月	FCCJ FCV・水素インフラWG	HySUTの活動状況	小林 芳郎
3	平成29年7月	第236回ゴム技術シンポジウム	高圧水素用ホース評価基準案の作成および国際標準化の動向	江口 裕之 山梨 文徳
横浜ゴム				
4	平成29年6月	燃料電池・FCH 部会 第244回定例研究会	高圧水素用ホース開発	山口尚志
5	平成29年7月	第236回ゴム技術シンポジウム	高圧水素充填用ホースの開発	山口尚志
日本合成化学工業				
6	平成29年7月	第236回ゴム技術シンポジウム	高圧水素ガスバリア材の開発	青山 真人
NOK				
7	平成25年5月	日本ゴム協会 2013年 年次大会	高圧水素ガスサイクルによるOリングのシール耐久性評価	古賀敦 山部匡央 藤原広匡 西村伸
8	平成25年11月	水素エネルギー協会 第142回定例研究会	高圧水素ガスシール用Oリング開発	古賀敦
9	平成25年12月	日本ゴム協会 第25回エラストマー討論会	低温環境下における高圧水素ガスシール特性	古賀敦 藤原広匡 西村伸
10	平成26年1月	第8回水素機器用エラストマー材料研究分科会	NEDO 事業における高圧水素シール用シリコンゴムの評価状況	古賀敦
11	平成26年5月	日本ゴム協会 2014年 年次大会	高圧水素ガス透過量測定によるOリングのシール性評価	古賀敦 藤原広匡 西村伸
12	平成26年7月	日本ゴム協会 第202回ゴム技術シンポジウム	高圧水素シール用Oリングの開発状況	古賀敦
13	平成26年9月	International Rubber Conference IRC2014 Beijing, China	HIGH-PRESSURE HYDROGEN SEALABILITY AND DURABILITY OF RUBBER O-RING	Koga A Fujiwara H Nishimura S
14	平成26年12月	日本ゴム協会 第26回エラストマー討論会	高圧水素用Oリングのシール耐久性	古賀敦 山部匡央

				内田賢一 藤原広匡 西村伸
15	平成27年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team 、 HYDROGENIUS (ポスター)	Study on High-pressure Hydrogen Seal Durability of Rubber O-ring	Koga A
16	平成27年5月	日本ゴム協会 2015 年 年次大会	高圧水素用 O リングの シール耐久性に及ぼす フィラー配合量の影響	古賀敦 藤原広匡 西村伸
17	平成27年6月	International Rubber Conference IRC2015 Nurnberg, Germany	A Fundamental Research on rubber O-ring for High-Pressure Hydrogen Seal	Atsushi Koga A Fujiwara H Nishimura S
18	平成27年10月	International Tribology Conference 2015, Tokyo	Fracture Classification of Rubber O-ring Exposed in High-Pressure Hydrogen Gas	Koga A Nishimura S
19	平成27年10月	高分子材料のトライボロジー研究会 平成27年度第一回	水素シールにおけるトライボロジー ~ 高圧水素によるゴム破壊現象の原因と対策~	古賀敦
20	平成27年12月	日本ゴム協会 第27回エラストマー討論会	水素機器用エラストマー材料研究分科会活動報告(4) ~ 高圧水素ガス用シール開発状況~	古賀敦
21	平成28年5月	日本ゴム協会 2016 年 年次大会	高圧水素用 O リングの シール耐久性に及ぼす フィラー配合量の影響 (2)	古賀敦 西村伸
22	平成28年7月	日本ゴム協会 第140回環境劣化研究分科会	水素シールにおける環境劣化 ~ 高圧水素によるゴム破壊現象の原因と対策~	古賀敦
23	平成28年10月	International Rubber Conference IRC2016 Kitakyushu	Seal Material for High-pressure Hydrogen Devices	Koga A Nishimura S

24	平成 29 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS (ポスター)	Fracture Model Analysis of Rubber O-ring for High-Pressure Gas Seal	Koga A
25	平成 29 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS (ポスター)	Effects of cyclic hydrogen pressure on failure and sealing	Takekoshi M, Hayashi E Ichikawa H Suzuki K
九州大学				
26	平成 25 年 5 月	第 62 回高分子年次大会	アクリロニトリル量の異なる NBR の水素膨潤挙動の解明	藤原広匡、西村伸
27	平成 25 年 5 月	第 62 回高分子年次大会	繰り返し高圧水素曝露されたシール用ゴム材料の評価	藤原広匡、泉義徳、小野 皓章、西村伸
28	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	高圧水素曝露後のシール用ゴム材料評価	藤原 広匡、泉義徳、小野 皓章、西村伸
29	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	高圧水素ガスサイクルによるシリコンゴムの化学分析	藤原広匡、西村伸、古賀敦、山部匡央、内田賢一
30	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	高圧水素シールゴム材料に溶解した水素の評価	藤原広匡、西村伸
31	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	硫黄架橋ゴム材料における高圧水素曝露によるステアリン酸亜鉛の挙動の FT-IR による検討	伊藤雄三、山岸雅弥、川井忠智、藤原広匡、山辺純一郎、西村伸
32	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	アクリロニトリルブタジエンゴムの高圧水素による膨潤挙動に対する充てん材の影響	藤原 広匡、小野皓章、西村伸
33	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	高圧水素ガスサイクルによる O リングのシール耐久性評価	古賀敦、山部匡央、藤原広匡、西村伸

34	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	高圧水素曝露によるアクリロニトリルブタジエンゴム不均一構造の曝露圧力依存性	大山恵子、藤原広匡、西村伸
35	平成 25 年 5 月	日本ゴム協会 2013 年年次大会	高圧水素曝露した NBR の水素膨潤状態におけるゴム分子と水素分子の相互作用	小野皓章、藤原広匡、西村伸
36	平成 25 年 5 月	第 62 回高分子年次大会	水素膨潤状態におけるアクリロニトリルブタジエンゴムの小角 X 線散乱法による不均一構造解析	大山恵子、藤原広匡、西村伸
37	平成 25 年 5 月	第 62 回高分子年次大会	高圧水素曝露によるアクリロニトリルブタジエンゴム分子の運動性変化	小野皓章、藤原広匡、西村伸
38	平成 25 年 7 月	第 193 回ゴム技術シンポジウム	高圧水素ガス曝露におけるゴム材料の分析	藤原広匡
39	平成 25 年 9 月	World Tribology Congress 2013	Experimental Study of Hydrogen Sealing Ability and Wear Characteristics of Polymer Composites	Hayato Ideguchi、Yoshinori Sawae、Takehiro Morita、Kazuhiro Nakashima、Joichi Sugimura
40	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	高圧水素ガスサイクル後のシール用ゴム材料の評価 -高圧水素容器用 O リングゴム材料(30)-	藤原広匡、小野皓章、西村伸
41	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	耐水素性に優れたエチレンプロピレンゴム製 O リングの低温特性	西村伸、藤原広匡
42	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	アクリロニトリルブタジエンゴムの高圧水素中における体積変化のその場観察 -高圧水素容器用 O リングゴム材料 (29)-	西村伸、小野皓章、藤原広匡、

43	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	耐寒性エチレンプロピレンゴム製 O リング高圧水素シールに対する充てん剤の効果-高圧水素容器用 O リングゴム材料 (28)-	西村伸、藤原広匡、小野皓章
44	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	高熱伝導性ツインメソゲン型エポキシポリマーの振動分光学的研究	川本秀土、名取光、川井忠智、伊藤雄三、藤原広匡、西村伸
45	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	高圧水素曝露による過酸化物架橋アクリロニトリルブタジエンゴムの不均一構造への影響評価	大山恵子、藤原広匡、西村伸
46	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	硫黄加硫アクリロニトリルブタジエンゴムの水素膨潤による構造変化解析	大山恵子、藤原広匡、西村伸
47	平成 25 年 9 月	第 62 回高分子討論会	高圧ガスシール用ゴム材料の水素膨潤挙動における水素の評価	藤原広匡、西村伸
48	平成 25 年 9 月	第 25 回ゴム技術研究・事例発表会	繰り返し高圧水素曝露されたシール用ゴム材料の評価	藤原広匡
49	平成 25 年 9 月	第 129 回環境劣化研究分科会	繰り返し高圧水素曝露されたシール用ゴム材料の評価	藤原広匡
50	平成 25 年 10 月	第 54 回固体 NMR・材料フォーラム	高圧水素シール用ゴム材料の固体 NMR を用いた評価	藤原広匡
51	平成 25 年 10 月	トライボロジー会議 2013 秋	樹脂複合材の水素ガスシール性と摩耗に対する充填材の影響	井手口隼人、澤江義則、森田健敬、中嶋和弘、杉村丈一
52	平成 25 年 10 月	トライボロジー会議 2013 秋	水素雰囲気中高温・高速しゅう動条件下での PTFE 複合材の摩擦摩耗	森田健敬、永沼良隆、澤江義則、岡田和三、黒野好恵、上島弘義、金内成、杉村丈一

53	平成 25 年 10 月	トライボロジー会議 2013 秋	水素雰囲気における 炭素繊維充てん PTFE の摩擦摩耗特性	岡田和三、澤江義則、 森田健敬、杉村丈一
54	平成 25 年 11 月	The 13th Pacific Polymer Conference	Synthesis of Biphenyl Benzoate Twin- Mesogen Epoxy Polymers and Its Thermal Conductivity	川本秀土、名取光、 川井忠智、伊藤雄三、 藤原広匡、西村伸
55	平成 25 年 11 月	2013 Pacific Polymer Conference	Influence of high- pressure hydrogen exposure on the inhomogeneous structure of peroxide crosslinked acrylonitrile butadiene rubber	大山恵子、藤原広匡、 西村伸
56	平成 25 年 11 月	福岡水素エネルギー戦 略会議 機械要素研究 分科会	樹脂シール材の水素雰 囲気における摩擦摩耗 とガスシール性	澤江義則
57	平成 25 年 12 月	第 25 回 エラストマー 討論会	繰り返し高圧水素曝露 を受けた NBR の弾性率 変化	藤原 広匡、泉義徳、 小野皓章、西村伸
58	平成 25 年 12 月	第 25 回 エラストマー 討論会	NMR を用いた NBR の 水素膨潤状態における 分子運動性評価	藤原広匡、小野皓章、 西村伸
59	平成 25 年 12 月	第 25 回エラストマー 討論会	水素ガスシール用ゴム 材料の伝熱特性解析	上山晃平・藤原広匡・ 西村伸
60	平成 25 年 12 月	第 25 回エラストマー 討論会	水素膨潤状態における アクリロニトリルブタ ジエンゴムの高次構造 観察	大山恵子、藤原広匡、 西村伸
61	平成 25 年 12 月	第 25 回エラストマー 討論会	共重合組成比の異なる NBR の横緩和時間に及 ぼす加硫の影響	小野皓章、藤原広匡、 西村伸
62	平成 26 年 1 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team、 HYDROGENIUS	Evaluation of Rubber Material for High- pressure Hydrogen Seal after Cyclic Exposure	藤原広匡

63	平成26年5月	公益社団法人 高分子学会 第64回高分子学会年次大会(ポスター)	応力発光体を用いたアクリロニトリルブタジエンゴムの局所応力測定	山根晋、小野皓章、榎本一之、藤原広匡、西村伸
64	平成26年5月	日本トライボロジー学会トライボロジー会議2014春東京	Oリング用EPDMゴムのすべり出しの摩擦と損傷	杉村丈一、田中宏昌、岡田和三、森田健敬、澤江義則
65	平成26年5月	第55回固体NMR・材料フォーラム(ポスター)	繰り返し水素曝露を受けたゴム材料中に溶解水素の評価	藤原広匡、小野皓章、西村伸
66	平成26年5月	日本ゴム協会2014年年度大会(ポスター)	高圧水素曝露によりNBR中に溶解した水素の状態解析	藤原広匡、小野皓章、西村伸
67	平成26年5月	日本ゴム協会2014年年度大会	高圧水素用シール・ホース用エラストマー材料の開発 水素機器用エラストマー材料研究分科会活動報告(1)	西村伸、藤原広匡、古賀敦、高橋良、仲山和海、近藤寛朗、土井迪子
68	平成26年5月	日本ゴム協会2014年年度大会	繰り返し水素曝露を受けたゴム材料中に溶解した水素の評価	藤原広匡、小野皓章、西村伸
69	平成26年5月	日本ゴム協会2014年年度大会	アクリロニトリルブタジエンゴムの高圧水素による体積膨潤挙動と不均一構造変化の相関	大山恵子、藤原広匡、神谷和孝、吉岡聡、杉山武晴、西村伸
70	平成26年5月	日本ゴム協会2014年年度大会	高圧水素曝露したNBRの体積と溶解水素量の相関	小野皓章、藤原広匡、西村伸
71	平成26年5月	高分子学会 第63回年度大会(ポスター)	高圧水素曝露したアクリロニトリルブタジエンゴムの体積と収着水素量の相関	小野皓章、藤原広匡、西村伸
72	平成26年5月	高分子学会 第63回年度大会	繰り返し水素曝露を受けた高圧水素ガスシール用ゴム材料の評価	藤原広匡、泉義徳、田中史浩、小野皓章、西村伸
73	平成26年5月	高分子学会 第63回	高圧水素曝露により収	藤原広匡、小野皓

		年次大会(ポスター)	着した水素の状態解析	章、西村伸
74	平成26年5月	高分子学会 第63回 年次大会(ポスター)	水素膨潤状態における 過酸化物架橋アクリロ ニトリルブタジエンゴ ムの放射光小角 X 線散 乱法による構造解析	大山恵子、藤原広匡、 神谷和孝、吉岡聰、 杉山武晴、西村伸
75	平成26年5月	高分子学会 第63回 年次大会(ポスター)	ビフェニルベンゾエー トエポキシポリマーの 熱伝導率と秩序構造	川本秀士、名取光、 川井忠智、伊藤雄三、 藤原広匡、西村伸
76	平成26年6月	第16回トライボロジ ー北欧シンポジウム	Low Wear of Carbon Fiber Filled PTFE in Gaseous Hydrogen	Yoshinori Sawae、 Kazumi Okada、 Takehiro Morita、 Yoshie Kurono、 Joichi Sugimura
77	平成26年8月	九州シンクロトロン光 研究センター合同シン ポジウム(ポスター)	水素膨潤状態における 過酸化物架橋アクリロ ニトリルブタジエンゴ ムの 放射光小角 X 線散乱法 による構造解析	大山恵子、藤原広匡、 神谷和孝、吉岡 聰、 杉山武晴、西村伸
78	平成26年9月	日本ゴム協会九州支部 第26回ゴム技術・研究 事例発表会	Oリング変形挙動の可視 化	杉田晃輝、山口哲生、 藤原広匡、西村伸
79	平成26年9月	高分子学会 第63回 高分子討論会(ポスタ ー)	小角 X 線散乱によるア クリロニトリルブタジ エンゴムにおける 不均 一構造に対する架橋の 影響評価	大山恵子、小野皓章、 藤原広匡、西村伸
80	平成26年9月	高分子学会 第64回 討論会(ポスター)	モノメソゲン型液晶性 エポキシポリマーの構 造制御と熱伝導率	川本秀士、藤原広匡、 西村伸
81	平成26年9月	高分子学会 第63回 高分子討論会	応力発光体を用いたゴ ムの局所応力測定 - 高 圧水素容器用 O リング ゴム材料(41) -	山根晋、小野皓章、 藤原広匡、西村伸
82	平成26年9月	第63回高分子学会年 次大会(ポスター)	高圧水素曝露によりゴ ム中に溶解した水素の 状態とその粘弾性に及 ぼす影響	藤原広匡、小野 皓 章、西村伸

83	平成 26 年 9 月	日本機械学会 2014 年 度年次大会	樹脂複合材の水素シー ル性に関する研究	森田健敬、小島大、 井手口隼人、 澤江義則、杉村丈一
84	平成 26 年 9 月	日本機械学会 九州支 部大分講演会	PEEK 樹脂の水素雰囲気 中における摩擦・摩耗 とシール性	森田健敬、小島大、 井手口隼人、 澤江義則、杉村丈一
85	平成 26 年 10 月	第 4 回 CSJ 化学フェス タ 2014	高圧水素雰囲気下のト ライボロジー	澤江義則
86	平成 26 年 10 月	高分子学会 NMR 研 究会	高圧水素に曝された水 素機器用エラストマー 材料の NMR による評価	藤原広匡
87	平成 26 年 11 月	トライボロジー会議 2014 秋盛岡	水素雰囲気中高温・高速 しゅう動条件下での PTFE 複合材の摩擦摩耗	森田健敬、永沼良隆、 澤江義則、岡田和三、 黒野好恵、上島弘義、 金内成、杉村丈一
88	平成 26 年 12 月	International Polymer Conference (IPC2014)(ポスター)	Evaluation of viscoelastic properties of rubber materials for hydrogen gas seal after high-pressure hydrogen cycle exposure	藤原広匡、小野 皓 章、西村伸
89	平成 26 年 12 月	International Polymer Conference (IPC2014)(ポスター)	Influence of high- pressure hydrogen exposure on the inhomogeneous structure of peroxide crosslinked acrylonitrile butadiene rubber	大山恵子、小野皓章、 藤原広匡、西村伸
90	平成 26 年 12 月	International Polymer Conference (IPC2014)	The effect of local structure on volume increment of acrylonitrile butadiene rubber after high- pressure hydrogen exposure	小野皓章、藤原広匡、 西村伸
91	平成 26 年 12 月	日本ゴム協会 第 26 回エラストマー討論会	水素機器用エラストマ ー材料研究分科会活動	西村伸

			報告	
92	平成 26 年 12 月	日本ゴム協会 第 26 回エラストマー討論会	高圧水素曝露による NBR の体積膨張時に及ぼす不均一構造の観察	近藤亮太
93	平成 26 年 12 月	日本ゴム協会 第 26 回エラストマー討論会	高圧水素曝露により体積膨張した NBR の粘弾性に及ぼす水素の影響	藤原広匡、小野 皓章、榎本一之、西村伸
94	平成 26 年 12 月	日本ゴム協会 第 26 回エラストマー討論会	高圧水素曝露による NBR の体積増加に及ぼす架橋およびニトリル量の影響	小野皓章、藤原広匡、西村伸
95	平成 26 年 12 月	日本ゴム協会 第 26 回エラストマー討論会	高圧水素曝露による NBR の体積膨張時に及ぼす不均一構造の観察	大山恵子、小野皓章、藤原広匡、西村伸
96	平成 27 年 2 月	2015 HYDROGENIUS & I2CNER Tribology Symposium	Dynamic friction of O-rings	Tetsuo Yamaguchi、Koki Sugita、Ryota Haba、Takehiro Morita、Shin Nishimura、Yoshinori Sawae
97	平成 27 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team、HYDROGENIUS(ポスター)	A blistering defect formation of polyamide resins under exposure to high-pressure hydrogen	榎本一之、泉義徳、田中史浩、大山恵子、藤原広匡、西村伸
98	平成 27 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team、HYDROGENIUS(ポスター)	Evaluation of Viscoelasticity of Rubber Materials after High-pressure Hydrogen Cyclic Exposure	藤原広匡
99	平成 27 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team、HYDROGENIUS(ポスター)	Effect of the Penetrated Hydrogen on Viscoelasticity of Acrylonitrile Butadiene Rubber after High-pressure Hydrogen Exposure	藤原広匡

100	平成27年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team 、 HYDROGENIUS(ポスター)	Relationship between Hydrogen Content and Volume expansion of Filled Rubber after High-pressure Hydrogen Exposure	藤原広匡
101	平成27年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team 、 HYDROGENIUS(ポスター)	In situ Observation of O-ring Deformation during Pressurization Process	杉田晃輝、山口哲生、藤原広匡、西村伸
102	平成27年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team 、 HYDROGENIUS	Influence of high-pressure hydrogen exposure on the inhomogeneous structure of peroxide crosslinked acrylonitrile butadiene rubber	大山恵子、小野皓章、藤原広匡、西村伸
103	平成27年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team 、 HYDROGENIUS	Hydrogen Characteristics of the Liquid Crystal Epoxy Polymer	川本秀士、藤原広匡、西村伸
104	平成27年5月	公益社団法人 高分子学会 第64回高分子学会年次大会(ポスター)	応力発光体を用いたアクリロニトリルブタジエンゴムの局所応力測定	山根晋、小野皓章、榎本一之、藤原広匡、西村伸
105	平成27年5月	公益社団法人 高分子学会 第64回高分子学会年次大会(ポスター)	高圧水素曝露によるNylon11の高次構造変化観察	大山恵子、藤原広匡、藤原広匡、榎本一之、金子文俊、西村伸
106	平成27年5月	公益社団法人 高分子学会 第64回高分子学会年次大会(ポスター)	A blistering defect formation of polyamide resins under exposure to high-pressure hydrogen	榎本一之、泉義徳、田中史浩、大山恵子、藤原広匡、西村伸

107	平成27年5月	公益社団法人 高分子学会 第64回高分子学会年次大会	液晶性エポキシポリマーの秩序構造と水素特性	川本 秀士、藤原広匡、西村伸
108	平成27年5月	公益社団法人 高分子学会 第64回高分子学会年次大会 (ポスター)	カーボンブラック配合NBRのパウンドラバーに着目した水素溶解量と体積変化の評価	藤原広匡、榎本一之、西村伸
109	平成27年5月	(一社)日本ゴム協会 2015年 年次大会	水素機器用エラストマー材料研究分科会活動報告(3)	西村伸
110	平成27年5月	(一社)日本ゴム協会 2015年 年次大会	アクリロニトリルブタジエンゴムの水素溶解特性と不均一構造変化機構へ及ぼす影響	大山恵子、小野皓章・藤原広匡、西村伸
111	平成27年5月	(一社)日本ゴム協会 2015年 年次大会 (ポスター)	カーボンブラック配合NBRの水素特性評価	藤原広匡、榎本一之、西村伸
112	平成27年6月	International Rubber Conference IRC 2015		西村伸、藤原広匡
113	平成28年4月	第17回水素機器用エラストマー材料研究分科会	水素機器用ゴム材料データベース	西村伸
114	平成28年5月	第65回高分子学会	高圧水素曝露した高密度ポリエチレンの水素脱離過程における結晶-非晶相の構造変化	榎本一之、藤原広匡、西村伸
115	平成28年6月	第27回プラスチック成形加工学会	高圧水素ガス曝露によるポリアミド樹脂のプリスタ欠陥形成	榎本一之、藤原広匡、西村伸
116	平成28年7月	第226回ゴム技術シンポジウム	高圧水素機器用エラストマー材料の水素特性評価の進捗	西村伸
117	平成28年9月	第18回水素機器用エラ	水素機器用ゴム材料デー	西村伸

		ストマー材料研究分科会	タベース	
118	平成28年9月	日本機械学会平成28年度年次大会	水素中での繰返し接線力負荷によるゴムの表面損傷	杉村丈一、田中宏昌、岡田和三、山口哲生
119	平成28年11月	第19回水素機器用エラストマー材料研究分科会	水素機器用ゴム材料データベース	西村伸
120	平成28年11月	2016 STLE Tribology Frontiers Conference	Friction and surface damages of rubbers under reciprocal tangential loading in hydrogen	杉村丈一、田中宏昌、岡田和三、山口哲生
121	平成29年2月	第20回水素機器用エラストマー材料研究分科会	水素機器用ゴム材料データベース	西村伸
122	平成29年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	Polymeric Materials for Hydrogen Devices	西村伸
123	平成29年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	Activities of Research Group on Elastomers for Hydrogen Equipment	西村伸
124	平成29年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	High-Pressure Hydrogen Hose Test Method	西村伸
125	平成29年2月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	Influence of dissolved hydrogen on the bending modulus of polyamide 11 exposed to high-pressure hydrogen	小野、藤原、西村
126	平成29年2月	International Symposium of	Morphological Change in High-Density	榎本一之、藤原広匡、西村伸

		Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	Polyethylene caused by Rapid Decompression of High-Pressure Hydrogen: A Pulse NMR Study	
127	平成 29 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	High-pressure Hydrogen Gas Permeation Test of Polymeric Materials	藤原、西村
128	平成 29 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	Effect of crosslink density on hydrogen permeability of Acrylonitrile butadiene rubber	山崎慎也、西村
129	平成 29 年 2 月	International Symposium of Hydrogen Polymers Team, HYDROGENIUS	Internal damage quantification of HDPE induced by repeated high-pressure hydrogen exposure using light extinction	藤井陽平、藤原、榎本、小野、西村
130	平成 29 年 2 月	2017 HYDROGENIUS & I2CNER Tribology Symposium	Friction and Surface Damages of Rubbers under Reciprocal Tangential Loading in Hydrogen	Joichi Sugimura*, Hiroyoshi Tanaka, Kazumi Okada, Tetsuo Yamaguchi
131	平成 29 年 2 月	2017 HYDROGENIUS & I2CNER Tribology Symposium	Polymer Tribology in Hydrogen	Yoshinori Sawae, Joichi Sugimura
132	平成 29 年 3 月	ポリウレタンフォーラム	水素機器用エラストマー材料の研究	藤原 広匡
133	平成 29 年 5 月	日本ゴム協会 2017 年 年次大会	未充填 NBR の高圧水素特性と分子構造・架橋構造との相関	小野 皓章
134	平成 29 年 5 月	第 66 回高分子学会年次大会	高圧水素曝露により生じた HDPE の内部ダメージの光減衰を用いた定量評価	小野 皓章

CERI				
135	平成 25 年 12 月 10 日	日本ゴム協会第 25 回 エラストマー討論会	高圧水素曝露後 EPDM の評価(1) ~カーボンブラックの影響	仲山和海 西村伸 大武義人
136	平成 26 年 5 月 21 日	日本ゴム協会 2014 年 年次大会	高圧水素曝露後 EPDM の劣化状態の評価(2) ~ 内部破壊と化学的劣化の有無~	仲山和海、西村伸、 大武義人
137	平成 26 年 12 月 5 日	日本ゴム協会第 26 回 エラストマー討論会	シリカ配合 EPDM の高圧水素曝露による劣化現象(3) ~ シランカップリング剤と水素特性の関係~	近藤寛朗、仲山和海、 西村伸、大武義人
138	平成 26 年 12 月 5 日	日本ゴム協会第 26 回 エラストマー討論会	シリカ配合 EPDM の高圧水素曝露による劣化現象(4) ~ シランカップリング剤と水素特性の関係~	仲山和海、近藤寛朗、 西村伸、大武義人
139	平成 27 年 2 月 4 日	水素先端世界フォーラム 2015	Evaluation of EPDM Exposed to High-Pressure Hydrogen Gas ~ Influence of Carbon black ~	Kazumi NAKAYAMA 、 Hiroaki KONDO、 Yoshito OHTAKE
140	平成 27 年 5 月 22 日	日本ゴム協会 2015 年 年次大会	シリカ配合 EPDM の高圧水素曝露による劣化現象(5) ~ シリカ量、シランカップリング剤と水素特性の関係~	仲山和海、近藤寛朗、 西村伸、大武義人
141	平成 27 年 6 月 3 日	プラスチック成形加工学会第 26 回年次大会	高圧水素曝露後 EPDM の劣化評価(1)	仲山和海、近藤寛朗、 西村伸、大武義人
142	平成 27 年 6 月 3 日	プラスチック成形加工学会第 26 回年次大会	高圧水素曝露後 EPDM の劣化評価(2)	近藤寛朗、仲山和海、 西村伸、大武義人
143	平成 28 年 2 月 4 日	水素先端世界フォーラム 2016	The Influence of Exposure to High-Pressure Hydrogen Gas in Silica-Filled EPDM	仲山和海、近藤寛朗、 西村伸、大武義人
144	平成 28 年 5 月 20 日	日本ゴム協会 2016 年 年次大会	高圧水素用ゴム材料の試験法に関する検討	仲山和海、近藤寛朗、 西村伸、大武義人
145	平成 29 年 2 月	水素先端世界フォーラム	The Investigation on	仲山和海、近藤寛朗

	3日	△ 2017	Testing Methods for Rubber Materials Used in High-Pressure Hydrogen Gas	西村伸、大武義人
146	平成29年6月15日	プラスチック成形加工学会 第28回年次大会	高圧水素曝露後EPDMの劣化評価(3)～シランカップリング剤が及ぼす水素特性への影響～	樋下万純、近藤寛朗、仲山和海、大武義人、西村伸
147	平成29年7月15日	第236回ゴム技術シンポジウム	ゴム材料の水素特性と配合の相関検討～EPDMカーボンブラック配合及びシリカ配合と水素特性の関係～	近藤寛朗

(受賞実績)

NOK

International Rubber Conference IRC2014 北京 発表部門および論文部門アワード受賞(平成26年9月)

-特許など-

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
日本合成化学工業				
1	2014年12月22日	特願2014-259531	高圧水素用樹脂組成物、および高圧水素ホース	日本合成化学工業株式会社
2	2014年12月27日	特願2014-266899	エチレン-ビニルエステル系共重合体ケン化物樹脂組成物、高圧ガス用樹脂チューブ又は複合容器用樹脂ライナー、および高圧ガスホース又は複合容器	日本合成化学工業株式会社
横浜ゴム				
3	2015年6月9日	特願2015-116763	水素充填用ホース	横浜ゴム株式会社

4	2015年12月10日	特願 2015-240743	高圧ホース	横浜ゴム株式会社
5	2016年2月5日	特願 2016-20574	水素充填用ホース	横浜ゴム株式会社
6	2016年2月5日	特願 2015-116763	高圧ホース	横浜ゴム株式会社
7	2016年6月1日	PCT/JP2016/066230	水素充填用ホース	横浜ゴム株式会社
8	2016年8月23日	特願 2016-162460	ホース	横浜ゴム株式会社
9	2016年10月20日	特願 2016-206253	水素充填用ホース	横浜ゴム株式会社
10	2017年5月16日	特願 2017-97088	高圧ホース	横浜ゴム株式会社

(11-6)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 高圧水素機器用ホース等システム部材の研究開発」

委託先：(株)ブリヂストン、(国)九州大学

成果サマリ(実施期間：平成27年度～平成29年度)

- ・ラボ試験における故障メカニズムを解明し、必要となる材料特性から新樹脂材料の提案を行った。
- ・樹脂への水素影響の確認として、歪入力および樹脂の種類との関係を明らかにして、水素ホースに求められる樹脂材料の選定に活用した。
- ・新樹脂材料による耐久性評価試験を実施し、充填圧87.5MPa条件において求められる耐久性を確認した。

背景/研究内容・目的

FCV普及に向けて、低コスト化、充填時間の短縮化、高耐久化等に加え、将来国内で導入が予定される国際基準の車載タンクに対応する常用圧力87.5MPa対応の水素ディスプレイ用ホースが必要となる。

そこで、高圧水素曝露による樹脂の物性変化を系統的に整理しつつ、国際基準のFCVに対応した水素ステーションの常用圧力である87.5MPaに対応した水素ディスプレイ用ホースの実用化に必要な樹脂材料の開発を行うため、以下の研究開発を実施する。

- 水素ホース用材料の探索研究
- 実使用入力の理解と材料評価
- 水素ディスプレイ用ホース健全性評価

研究目標

実施項目	目標
- (1)	樹脂への水素影響の確認
- (1)	故障メカニズム明確化と評価法の構築
- (2)	確認故障メカニズムに基づいた新規材料の提案
- (1)	87.5MPa条件を想定したホース耐久性能の確認

実施体制及び分担等

NEDO	株式会社ブリヂストン	、	-(1) (2),
	国立大学法人九州大学	、	-(1)

これまでの実施内容 / 研究成果

- ・樹脂を高圧水素曝露し、樹脂の外観変化を観察し、樹脂によって耐水素性に差があることを確認した。
- ・高圧水素中で樹脂材料の曲げ試験を実施し、水素存在の有無で機械特性に差が生じる可能性を確認した。
- ・鋼線ワイヤーの強力を水素インパルス試験品と未使用品と比較し、強力の低下がなきことを確認した。
- ・樹脂材料の異なるホースの水素インパルス試験および非水素インパルス試験を実施し、ホース耐久性に水素が影響していることを確認した。
- ・水素インパルス試験において故障したホースの破面の詳細観察、故障解析を行い、故障に至るまでのメカニズムを明確化した。
- ・明確化したメカニズムから故障しにくい、新樹脂材料の提案を行った。

- ・新樹脂材料を使用した水素ディスプレイ用ホースの性能を充填圧87.5MPa条件(試験圧：97MPa)の水素インパルスにより評価し、年間想定充填回数2,200回を大幅に超える耐久性を有することを確認した。(新材料適用ホースの水素インパルス試験による故障は未だに発生せず)

今後の課題

- ・実使用環境における耐久性性能確認
- ・耐久性評価手法のブラッシュアップと寿命予測手法の確立
- ・樹脂材料の更なる高性能、長寿命化

実用化の見通し

- ・開発した常用圧力87.5MPa対応の水素ディスプレイ用ホースの実地健全性評価を進め、使用回数の限界を見極めながら、実用化に結びつける。

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
-(1)	大気中対比、水素中では曲げ物性に变化が生じることを確認	
-(1)	故障メカニズムの明確化	
-(2)	メカニズムからの材料提案	
-(1)	6,600回を超える耐久性をインパルス試験で確認	
特許出願	論文発表	外部発表
1	0	1
		受賞等
		0

課題番号： - 6

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

高圧水素機器用ホース等システム部材の研究開発

株式会社ブリヂストン
国立大学法人九州大学

1. 研究開発概要

今後FCV普及に向けては、さらなるユーザー利便性の追求が重要であり、低コスト化、充填時間の短縮化、高耐久化等に加え、将来国内で導入が予定される国際基準の車載タンクに対応する常用圧力87.5MPa対応の水素ディスペンサー用ホースが必要となる。そこで、本事業では樹脂材料の水素システム部材への適用拡大を意識し、高圧水素曝露による樹脂の物性変化を系統的に整理しつつ、国際基準のFCVに対応した水素ステーションの常用圧力である87.5MPaに対応した水素ディスペンサーホースの実用化に必要な材料の開発を目的とする。

2. 研究開発目標

樹脂材料の水素システム部材への適用拡大を意識し、高圧水素曝露による樹脂の物性変化を系統的に整理しつつ、国際基準のFCVに対応した水素ステーションの常用圧力とされる87.5MPa、実使用回数6,600回を見込める仕様に対応した水素ディスペンサー用ホースの実用化に向けた材料の開発を行う。尚、本事業は、株式会社ブリヂストンと国立大学法人九州大学が共同して進めている。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

研究開発項目 水素ホース用材料の探索研究

(1) 樹脂への水素影響の確認

本テーマでは高圧水素機器用システム部材への樹脂活用を目標としているので、様々な樹脂材料について、耐水素特性として水素曝露後の水素侵入量評価、体積変化を測定するとともに、高圧水素曝露による樹脂の物性変化の関係を把握する必要がある。まずは、高圧水素機器において重要な特性である水素透過性について調査検討した。

図1 は水素システム機器で使用が期待されるポリエチレンホモポリマー材料、ポリアミドホモポリマー材料について、樹脂材料の分子構造からガス透過性を推算する原子団寄与法であるパーマコール値で整理した結果である。本結果から他の気体と同様に、水素ガスの透過性もパーマコール値と直線関係があることが確認された。パーマコール値は凝集エネルギー密度と自由体積分率からポリマーの構成単位(ポリマー主鎖や側鎖)毎に算出した固有値である。この結果から、今後パーマコール値を算出することで樹脂材料の水素透過性を推測できる基盤が構築できた。

さらに、樹脂の耐水素性を理解するために、これらポリエチレンホモポリマー材料、ポリアミドホモポリマー材料に関して高圧水素曝露による変化について検討を行った。高圧水素曝露処理条件は30、90MPa、24時間である。ポリアミドホモポリマー材料においては外観上の大きな変化は観察されなかったが、ガラス転移温度を曝露条件の30以下に有するポリエチレンホモポリマー材料において、溶解水素の急脱ガスにより生じるプリスター(白化)現象が確認された。

さらに、水素の影響を深く知るために低温高圧水素中（-20、30MPa）での3点曲げ試験を実施した（図2）。

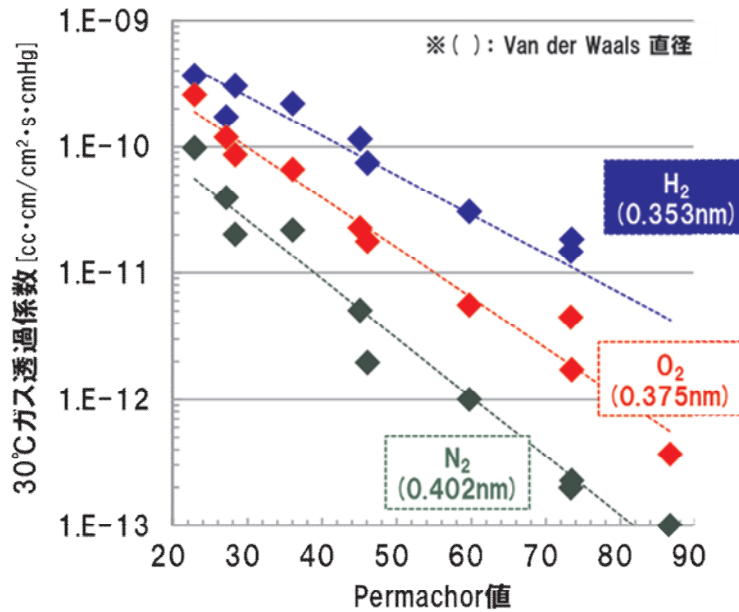


図1 ガス透過性とパーマコール値との関係（九州大学データ）

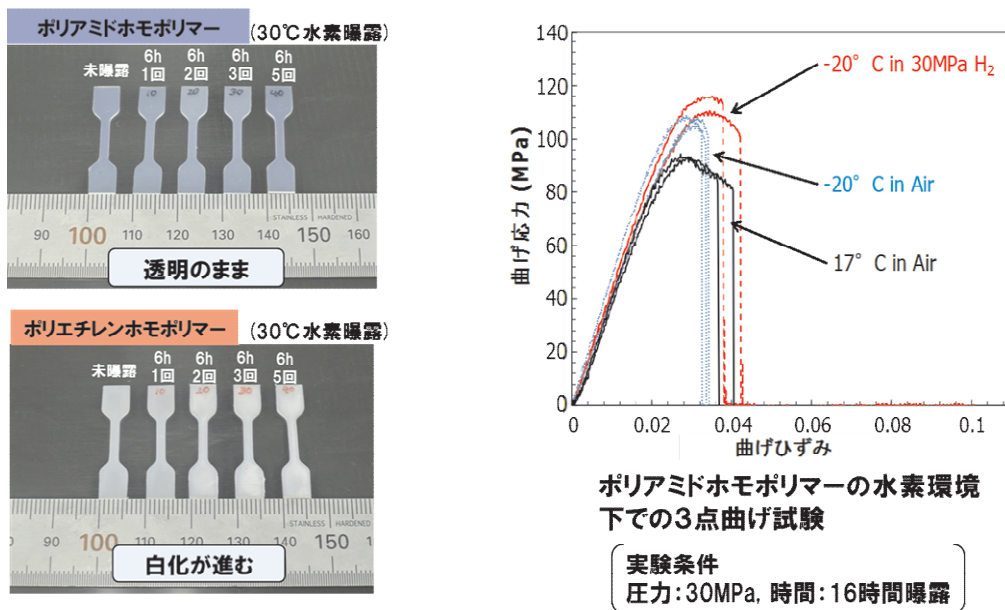


図2 水素曝露による樹脂外観変化と物性変化（九州大学データ）

結果、ポリアミドホモポリマー材料はいずれの条件においても脆性破壊を示した。また、30MPa水素環境下での曲げ試験の結果は同じ温度における空気中の結果と比べ破壊強度が大きくなる傾向が確認された。現在のところ、水素環境下での破壊強度が大きくなる現象は試験片中に侵入した水素による影響と推定しているが詳細は不明である。

研究開発項目 実使用入力理解と材料評価

(1) 故障メカニズム明確化と評価法の構築

2タイプのホースについて水素及び非水素液体を圧力流体とした低温インパルス試験を実施し、耐久回数に水素が影響するか否かを検証した。低温インパルス試験結果を図3に示す。

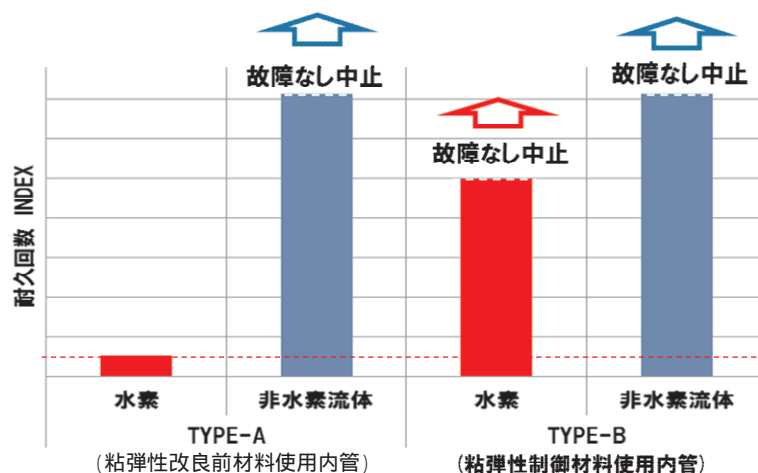


図3 低温インパルス試験による水素影響評価

TYPE-Aの試験結果から、流体が水素の場合、耐久回数が少ないことが確認でき、ホースの耐久性に水素が影響していることが分かった。また一方でTYPE-AとTYPE-Bで比較するとTYPE-Aのみが故障することが分かった(故障はホース加締め金具近傍のみで発生)。そこで、TYPE-Aにおける故障位置の理解、故障サンプルの破面解析、故障箇所付近の内管の状態の詳細観察することで、破壊のメカニズムを解明した。

まず水素インパルス試験による故障に位置について述べる。図4にホースの写真とイメージを示す。

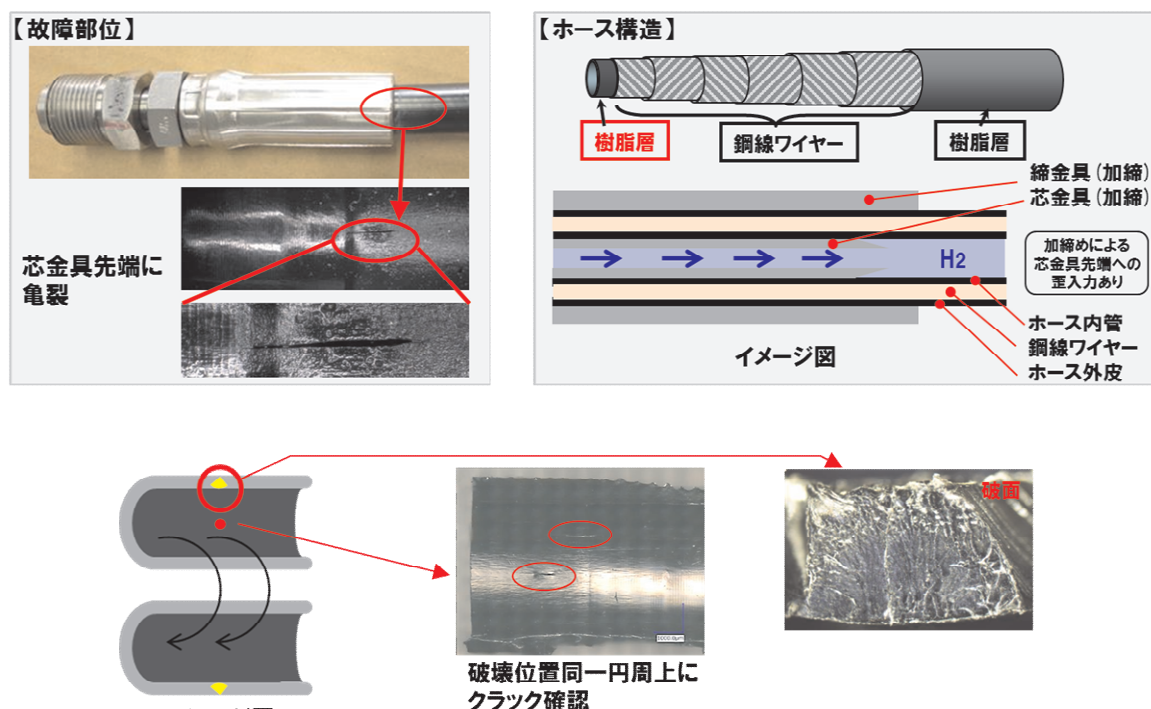


図4 ホースの構造と故障位置

ホースの故障はホース部ではなく、加締め金具の近傍で生じることが確認できた。その中の芯金具の先端付近は、加締めにより歪入力がかかることが FEM 計算等を含め確認できている。このことから、特徴的な歪がかかる加締め近傍において選択的に故障が生じると予想される。また、故障の破面は、図 4 に示すように発生しており、その同一円周上には、未貫通の微小クラックが確認された。

次に、TYPE-A の破面の解析について述べる。図 5 に破面全体と亀裂起点領域を示す。

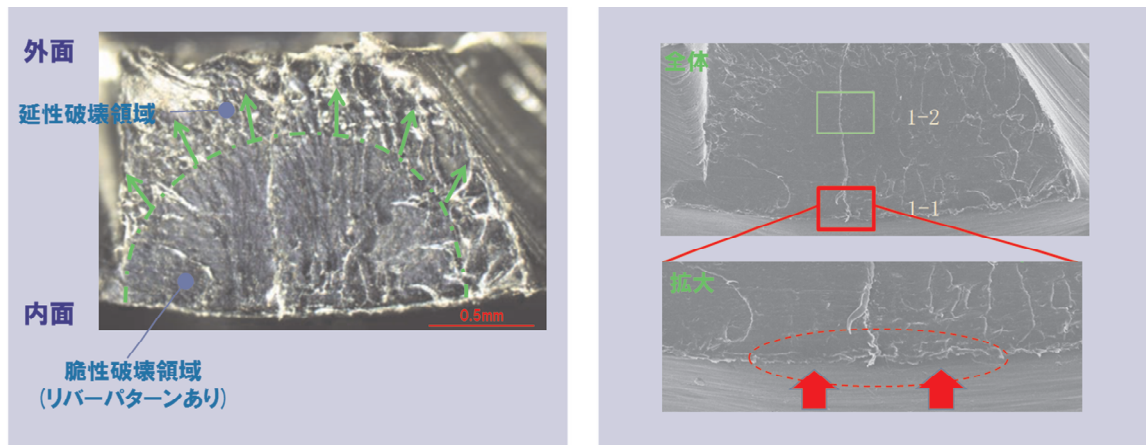


図 5 TYPE-A 故障サンプルの破面（左：破面全体、右：亀裂起点領域）

破面全体を見ると、ホース内面側(水素が流れる側)から破壊が生じていることが分かった。起点領域から放射状に脆性的に破壊が生じており、破壊の終盤は延性的に破壊している。脆性破壊領域には線状のリバーパターンが現れており、これは非常に高速で脆性破壊が進行していることを意味している。次に亀裂の起点領域の詳細を観察した。しかし、起点の原因となるような欠陥や外傷は確認できなかった。次に亀裂進展領域の詳細について述べる(図 6)。亀裂の進展領域については特徴的なパラボラ状模様が出現していることを確認した。パラボラ状模様は系内に不均一な部分が存在すると出現することが知られており、加締めに伴う歪と不均一な樹脂組成を要因として亀裂の発生・進展が生じたと考えられる。

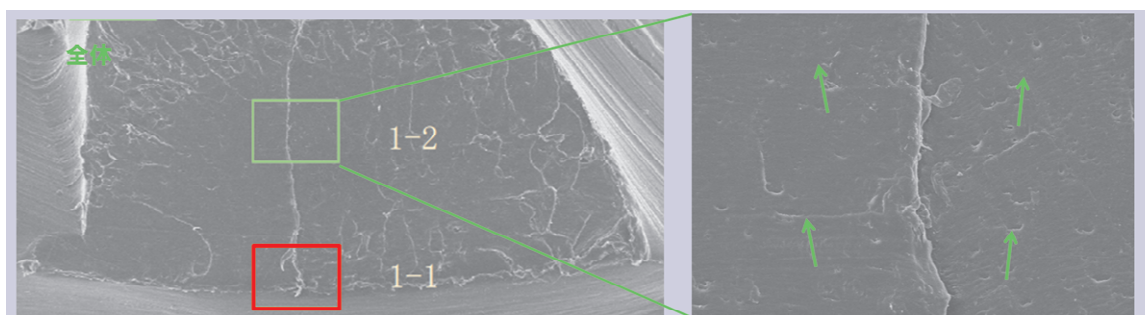


図 6 TYPE-A 故障サンプルの破面（右側：亀裂進展領域）

以上をまとめて故障のメカニズムを提案した(図7)。故障発生メカニズムは、金具先端部特有の入力で初期亀裂が発生、亀裂が進展し、亀裂が貫通すると推定した。

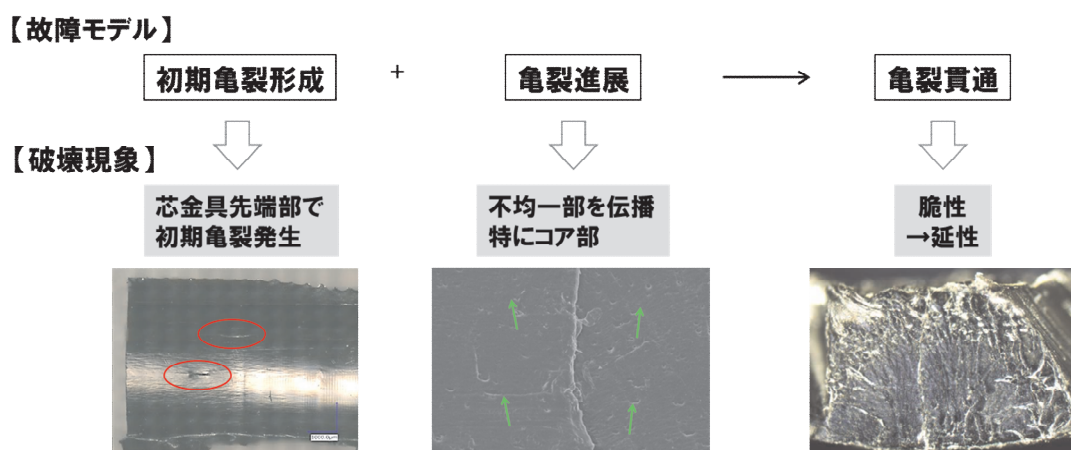


図7 水素ホース内管故障メカニズム

(2) 確認故障メカニズムに基づいた新規材料の提案

上記メカニズムに、低温インパルス試験の結果を含めて考察すると、新規材料を提案するにあたり考慮すべき点は、耐水素性、歪の入力、材料の均一性であることが分かり、これらを基に材料を提案する基盤ができた。TYPE-Bの耐久性向上は、上の3つの観点から考察すると、粘弾性改良による歪入力の低減、配合改良による均一性改善されたためと考えている。一方、の要素も含めた新材料候補の目途がついた。

研究開発項目 水素ディスペンサーホース健全性評価

(1) ホース耐久性評価

ホース材料の耐久性能評価は、ホースの低温水素インパルス試験で実施した。低温水素インパルス試験の条件は、流通水素の温度を-33 ~ -40 に制御、昇圧から脱圧までの1サイクルの時間をおよそ20秒から30秒、最高圧力90MPa~97MPaとし、最高圧力の保持時間を10~20秒に制御した。

本試験条件は、

1) 加圧速度の調整により加圧時の温度上昇を抑制。上昇時の温度を-33 ~ -40 の範囲に設定可能で実ステーションでの水素管理温度と同一である。

2) 短時間サイクルのため、1日1,000サイクル以上の評価が可能であり、およそ1週間で6,600回に到達することができることから、現時点におけるステーションでのホース使用を把握する手法として妥当と判断し採用した。

以上の条件の下、TYPE-A及びTYPE-Bにおいて97MPaの低温水素インパルス試験を実施したところ、Type-Aは故障したがType-Bの耐久回数は6,600回を大きく超えても壊れない結果となり、提案した材料により耐久性が大幅に向上していること、低温の水素環境下で87.5MPaの使用に耐えうる事が判明した。

その他ホース部材の性能確認

97MPaの低温水素インパルス試験品(6,600回以上)の鋼線ワイヤーについて強度低下有無

を確認した。未使用品と比較して鋼線強度低下は確認されなかった。本結果より高圧水素の影響は内管で遮断され、鋼線ワイヤーには水素の影響が及ばず、十分な補強性能を維持していることを確認した（図8）。

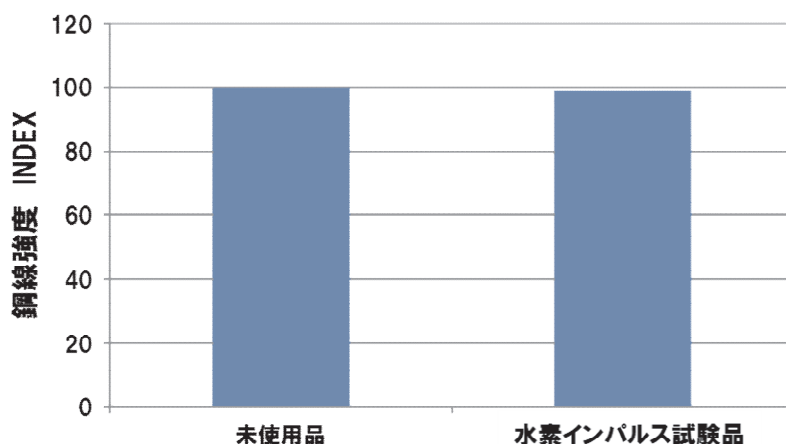


図8 水素インパルス試験前後の鋼線ワイヤー強力比較結果

3.2 成果の意義

87.5MPa、実地 6,600 回相当に対応可能なホース材料の開発を目標に研究を進めてきた。その中で低温水素インパルス試験により故障したホースの故障解析を基に故障のメカニズムを解明するとともに、樹脂材料の水素に対する特性を明らかにすることで材料提案の基盤を構築できた。材料改良および新材料提案に貢献した。その結果、97MPa の低温水素インパルス試験では 6,600 回を超える結果が得られた。今後、水素スレーションにおける耐久性も含め確認作業を継続していくが、これにより FCV の航続距離の延長のための充填圧 87.5MPa 対応水素ステーションに向けた、水素ディスペンサーホース交換頻度の低減による運営コスト低減の目途が立った。

3.3 開発項目別残課題

水素ホース用材料の探索研究

プロジェクト期間中に樹脂の高圧水素中への曝露実験を実施し、原因の抽出を図っていく。

実使用入力の理解と材料評価

水素インパルス試験における水素ディスペンサーホース故障メカニズムに関して理解し、最適樹脂の提案基盤が構築できた。それにより TYPE-B を含め数種の樹脂提案の目途がついたため残課題はなし。

水素ディスペンサーホース健全性評価

プロジェクト終了後、87.5MPa 仕様ステーションで実環境での性能把握を実施し市場適応性を確認していく。

4．まとめ及び課題、実用化までのシナリオ

水素、非水素インパルス試験を実施、樹脂耐久性への水素の影響が存在することを確認した。また、水素インパルス試験にて故障したホースの詳細解析を行うことで、故障メカニズムを明確化した。そこから、水素ディスペンサーホースに適した樹脂を提案するための基盤を構築した。

選定樹脂を使用した水素ホースの性能を水素インパルス試験において確認し、目標圧力にて6,600回以上の耐久性を有することを確認した。

今後、水素ディスペンサーホース実用化に向けて現行圧力の使用環境にて情報を収集していき、環境適応性などを理解していく。

5．研究発表・特許等

- 研究発表・講演、文献等、その他 -

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	平成 29 年 9 月	H29 年度成果報告会	高圧水素機器用ホース等システム部材の研究開発	株式会社ブリヂストン 国立大学法人九州大学

- 特許等 -

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	平成 29 年 2 月 24 日	2017-033914	水素輸送部品	株式会社ブリヂストン

(11-7) 「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 多給系フィラメントワインディングによる複合容器の設計高度化に関する研究開発」

委託先：(国) 東京大学、村田機械(株)、帝人(株)

成果サマリ(実施期間：平成27年度～平成29年度)

- ・低コストType4複合圧力容器蓄圧器の開発を目的とし、多給系フィラメントワインディング(FW)技術を開発し、既往の単給系FW製法に対する力学的優位性をメソスケール有限要素シミュレーションにより明らかにした。
- ・最適設計方法および製造誤差の評価と低減方法を開発し、その成果を具体化した常用圧力45MPa、内容積30Lクラスのタイプ4容器を製造し、強度信頼性を確保しつつ炭素繊維量を大きく低減できることを実証した。

背景/研究内容・目的

水素ステーションで使用される複合容器蓄圧器のコストダウンには余剰CFRPを減らすことが最も効果的である。CFRPの強度をフルに活用できる新規の製法である多給系FW技術を活用し、炭素繊維使用量を大幅に低減した革新的なタイプ4容器を開発する。

研究目標

実施項目	最終目標(H29年度)
メソスケールシミュレーションに基づく最適設計手法の開発	最適化アルゴリズムの構築
多給系FW技術の開発	最適設計を実現する多給系FW制御技術の確立
多給系FWにより製造された容器の製造誤差評価技術の開発	製造誤差評価手法と誤差抑制手法の確立
多給系FW製法による最適設計容器の実証	常用圧力45MPa、内容積30Lクラスのタイプ4容器でタイプ3に比した優位性の実証

実施体制及び分担等

NEDO	
東京大学	項目、
村田機械	項目、
帝人	項目、

これまでの実施内容 / 研究成果

- ・メソスケール有限要素シミュレーションにより多給系FWにより製造された容器の力学的優位性を明らかにした。
- ・有限要素解析に基づき容器鏡面形状を設計変数とする炭素繊維量低減の最適化アルゴリズムを開発した。
- ・内容積30Lクラスのタイプ3容器および30Lクラスのタイプ4容器の試作を通じて製造技術の確立を行った。
- ・開発した多給系FW技術をCAMソフトウェアとして完成度を向上させた。タンクの繊維位置設計からCAMデータを自動生成するツールを開発し、測地線を外す経路設定の多様性を向上させた。
- ・光学的手法による表面形状の計測結果から、容器表面の繊維束配向方向とCFRP層厚さを算出可能にした。測地線経路を基準とした繊維配向角の数式表現を行い製造誤差の定量的表現を可能にした。
- ・常用圧力45MPa、内容積30Lクラスのタイプ4容器について、最適設計によりタイプ3容器に比して十分な軽量化(35%の炭素繊維の削減)を実現した多給系フィラメントワインディング製容器を製造した。破壊試験の結果、常用圧力の2.25倍以上の破裂圧力であることを確認した。

今後の課題

- ・10万回以上の0-45MPa圧力サイクルテストに耐えることの実証。

実用化の見通し

- ・本事業で開発した技術を高度化することに加え、最適な炭素繊維、樹脂、ライナーの選択を行うことで、多層・厚肉となる実蓄圧器(設計圧力100MPa、300L規模)へ展開可能と思われる。

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
	有限要素シミュレーション手法および鏡面形状最適化手法の確立	
	多給系FW制御技術の確立と制御技術のCAMソフトウェア化	
	繊維配向方向計測技術の開発と炭素繊維束寸法誤差の影響評価法開発	
	炭素繊維量を十分に低減した設計で常用圧力の2.25倍の破裂圧力達成	

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	0	0	0

課題番号：11-7

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

多給系フィラメントワインディングによる複合容器の設計高度化に関する研究開発

国立大学法人東京大学

村田機械株式会社

帝人株式会社

1. 研究開発概要

「エネルギー基本計画」(2010年閣議決定)では、エネルギー源のベストミックスの確保のため、2015年からの燃料電池自動車(FCV)の普及開始に向け、日米欧、関連地域、民間企業等と協力・連携し、供給インフラを含めた実証的取組を強化するとしている。また、「Cool Earth - エネルギー革新技术計画」(2008年経済産業省策定)では、FCV及び水素製造・輸送・貯蔵技術を2050年に世界のCO₂排出量を半減する上での重要技術と位置づけている。

また、2010年7月には燃料電池実用化推進協議会によって、産業界の総意として、2015年にFCVの一般ユーザーへの普及開始に向けたシナリオが提案された。さらに、2011年1月には自動車メーカー及び水素供給事業者13社が共同声明を発表し、自動車メーカーがFCV量産車を2015年に4大都市圏を中心とした国内市場への導入と一般ユーザーへの販売開始を目指し、開発を進めていることや、水素供給事業者が2015年までにFCV量産車の販売台数の見通しに応じて100箇所程度の水素供給インフラの先行整備を目指すこと等が示された。

欧米においても、国家レベルで基礎研究から技術開発、実証研究の取り組みが行われ、さらに、我が国同様に2015年以降からのFCV及び水素供給インフラの一般普及を目指している等我が国の国際競争力強化の観点から引き続き戦略的・重点的な取り組みが不可欠である。

このような環境の下、2020年以降の燃料電池自動車(FCV)及び水素供給インフラの本格普及に向け、FCV及び水素ステーション用低コスト機器・部品等の研究開発を行い、一連の機器及びシステムのコスト低減、FCVの普及展開及び国際競争力確保に資するため、研究開発を実施する。

現状では蓄圧器市場の大部分を占めている、アルミ合金ライナーに炭素繊維強化プラスチック(CFRP)をフルラップしたタイプ3容器においては、アルミ合金ライナーの疲労強度を確保するため、CFRPをライナーの分担する荷重を低減させる補助的役割でしか使用しておらず、結果としてCFRPを余剰に巻いて、CFRP自体としては破断強度の数分の1の低負荷で使用せざるを得ない状況となっている。素材のコストを勘案すれば、蓄圧器のコストダウンには余剰CFRPを減らすことが最も効果的である。CFRPの強度をフルに活用することでその使用量を低減でき、低コスト化が可能であると考えられる。その効果が顕著に現れるのが、炭素繊維強度により支配される容器の破裂強度の確保が設計要件となるタイプ4容器である。炭素繊維の強度をフルに活用するためには、炭素繊維への負荷の偏りをできるだけ小さくすることが有効である。本研究開発では、炭素繊維への負荷の偏りを小さくすることが可能な多給系フィラメントワインディング製造技術を活用し、炭素繊維使用量を大幅に低減した革新的なタ

タイプ4 容器の開発を実施する。その最適設計の探索にあたっては、「京」に代表される超並列計算技術が必須である。最適設計を実施するための容器モデル化においては、炭素繊維束と樹脂を明確に区分するメソスケールモデルを基軸とし、実験的手法の限界を大規模シミュレーションにより打開する。この方法論に基づけば、炭素繊維束の交差による応力集中を的確に評価できるので、ワインディング経路や繊維束寸法および繊維束剛性などのメソスケールパラメータが容器破裂強度を律則する程度を定量的に評価でき、多給系フィラメントワインディングの効果を定量的に示すことが可能になり、ひいてはそれらを設計変数とした高度な最適設計が可能となる。本研究開発では、その最適設計の実現可能性を検証し、超軽量タイプ4 蓄圧器を具現化するために、東京大学、村田機械株式会社、帝人株式会社の3者により以下の研究開発を実施する。

(1) メソスケールシミュレーションに基づく最適設計手法の開発(東京大学)

メソスケールモデル作成技術の開発し、強度予測技術を確立したうえでメソスケールパラメータを設計変数とする最適化アルゴリズムを構築する。

(2) 多給系フィラメントワインディング技術の開発(村田機械株式会社、帝人株式会社)

最適設計を実現するワインディング技術の開発と機械への実装を行い、容器破裂強度を低下させないための製造誤差に関する制約を満足させる多給系フィラメントワインディング制御技術まで開発する。

(3) 多給系フィラメントワインディングにより製造された容器の製造誤差評価技術の開発(帝人株式会社)

単給系フィラメントワインディングにより製造された容器と多給系フィラメントワインディングにより製造された容器の破裂試験を通じて、製造誤差評価手法と誤差抑制手法を開発する。

(4) 多給系フィラメントワインディング製法による最適設計容器の実証(東京大学、村田機械株式会社、帝人株式会社)

常用圧力45MPa、内容積30Lクラスのタイプ4 容器の最適設計と製作を実施し、既往の単給系フィラメントワインディング製法によるタイプ3 容器に比して十分な軽量化(35%の炭素繊維の削減)が可能であることを実証する。

2. 研究開発目標

水素脆化の懸念がなく100MPa級の超高压に耐え得る蓄圧器として、現状ではアルミ合金ライナーに炭素繊維強化プラスチック(CFRP)をフルラップしたタイプ3 容器が市場の大部分を占めている。タイプ3 容器の信頼性を律則しているのがアルミ合金ライナーの疲労強度である。CFRPはライナーの外側で剛性を補強しライナーの分担する荷重を低減する補助的役割を担っているだけである。極厚肉となる超高压蓄圧器においては、CFRPの補強効果が薄まり、結果としてCFRPを余剰に巻いて、CFRP自体としては破断強度の数分の1の低負荷で使用せざるを得ない状況となっている。素材のコストを勘案すれば、蓄圧器のコストダウンには余剰CFRPを減らすことが最も効果的であろうと考えられる。

CFRPの強度をフルに活用し使用量を低減し、ひいては低コスト化につなげるためには、その強度が容器全体の強度を律則するタイプ4 容器が有望である。容器の破裂強度は炭素繊維の強度が支配し、圧力サイクルに対する長期信頼性は樹脂の耐久性が支配する。これまでは、

これら素材の強度と、容器の破裂強度や圧力サイクル強度との相関を定量的に示すことができなかった。容器を構成する炭素繊維と樹脂に生じる局所的応力を測定することができなかったためである。実験的手法のみでは限界があるが、「京」に代表される超並列計算機を活用することで、炭素繊維束と樹脂を明確に区分するメソスケールモデルを基軸とする解析が可能になった。メソスケール解析では、炭素繊維と樹脂を明確に区分するため、それぞれに働く局所的応力、すなわち負荷の偏りを精度よく評価することが可能である（図1）。すなわち、メソスケールモデルに基づく方法論に基づけば、炭素繊維束の交差による応力集中を的確に評価できるので、ワインディング経路や繊維束寸法および繊維束剛性などのメソスケールパラメータが容器の破裂強度や圧力サイクル強度を律則する程度を定量的に評価でき、それらを設計変数とした最適設計が可能となった。

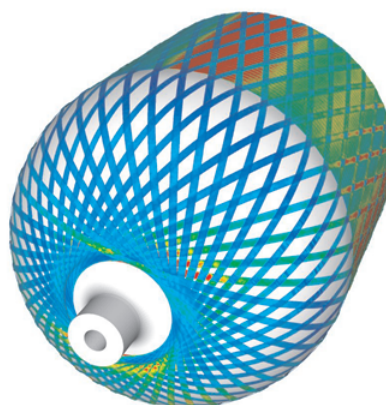


図1 圧力容器のメソスケールシミュレーションにより明らかとなったドーム部繊維束交差部に発生する局所的応力集中

シミュレーション技術の進展に加えて、多給系により多様なワインディング経路を設定できるワインディングマシンの開発も進められている。従来の単給系フィラメントワインディング技術では強化繊維の巻き付け方法の工夫の余地がほとんどなく、また炭素繊維の交差を避けることができない。多給系フィラメントワインディング技術では同時に多数の強化繊維束を巻き付け加工することで強化繊維の交差や屈曲を低減すること、ライナーの鏡部や屈曲部の測地線を外すことが可能である。この方法を執ることで局所応力の上昇を抑え、効果的な繊維補強効果を発現し、複合容器への繊維使用量の低減が出来る可能性がある。

以上の、メゾメカニクスを基軸とする最適設計の実現可能性が高まっている状況を鑑み、本研究開発では、その最適設計の実現可能性を検証し、超軽量タイプ4蓄圧器を具現化するために、以下の研究開発目標を実施する。

(1) 「メソスケールシミュレーションに基づく最適設計手法の開発」(担当：東京大学)

1) メソスケールモデル作成技術の開発

過去のプロジェクトにて開発済みの、単給系によるヘリカル巻きおよびフープ巻きの経路を忠実にたどり、炭素繊維束と樹脂を明確に区分した三次元有限要素モデルを作成するソフトウェアであるFrontCOMP_FWを、多給系フィラメントワインディング技術に対応可能なように改良し、有限要素シミュレーションによる効果検証を可能にする。

2) 強度予測技術の開発

多給系フィラメントワインディング技術により試作された小型容器の破裂試験およびサイクル試験結果と、有限要素シミュレーション結果と照合することにより、破裂強度クライテリアは繊維ひずみにより、サイクル強度クライテリアは繊維間樹脂の応力により与えられることを検証する。この検証を通じて、改良されたFrontCOMP_FWと、こちらも過去のプロジェクトにて開発済みの強度評価シミュレーションソフトウェアFrontCOMP_damageを連動させたシステムを構築し、多給系フィラメントワインディング手法による容器設計向けの強度評価デファクトツールとする。

3) メゾスケールパラメータを設計変数とする最適化アルゴリズムの開発

多給系フィラメントワインディング技術を利用した最適設計を探索するアルゴリズムを開発する。設計パラメータは、繊維束の寸法、多給系での繊維束種の組み合わせ方法、フィラメントワインディングの経路、鏡部の形等とする。

(2) 「多給系フィラメントワインディング技術の開発」(担当: 村田機械, 帝人)

1) 多給系フィラメントワインディング装置の技術課題の抽出

実蓄圧器を想定して、外径200 mmクラスの容器について、1ストロークで全体をカバーする多給系ヘリカル巻き技術の要件を明らかにする。有限要素シミュレーションにより探索された最適設計は離散的な点の集まり(デジタルデータ)として与えられるので、最適設計を実現するための最適な機械の制御パラメータの設定方法およびデジタルデータから制御パラメータへの変換方法を開発する。

2) 最適設計を実現するワインディング技術の開発

メゾスケールシミュレーションにより探索された最適設計で設計変数としている繊維束の寸法、多給系での繊維束種の組み合わせ方法、フィラメントワインディングの経路、鏡部の形等に対応できるワインディング技術の要件を明らかにする。ワインディングの進行により発生する滑りや繊維束の断面形状の変化および逐次変化する表面形状に対応する制御技術の要件を示す。

3) 製造誤差低減技術の開発

製造誤差に関する制約を満足させる多給系フィラメントワインディング制御技術を開発する。

(3) 「多給系フィラメントワインディングにより製造された容器の製造誤差評価技術の開発」
(担当: 帝人)

1) タイプ3 小型試験体容器の破裂試験を通じた製造誤差要因の調査

単給系フィラメントワインディングおよび多給系フィラメントワインディングにより製造された内容積10Lクラスのタイプ3 小型試験体容器の破裂試験により、メゾスケールモデルの観点からの誤差要因を明らかにする。

2) タイプ3 試作容器を用いた製造誤差評価手法の開発

多給系フィラメントワインディング技術により試作された、常用圧力45MPa、内容積30Lクラスのタイプ3 容器の破裂試験・サイクル試験を実施し、製造誤差の要因を明らかにし、製造誤差と容器強度の相関を記述するための誤差モデル化技術を開発する。

3) タイプ4 最適設計容器を用いた製造誤差評価手法の検証

有限要素シミュレーションにより探索された最適設計に基づき作製された常用圧力45MPa、内内容積30Lクラスのタイプ4容器の破裂試験・サイクル試験を実施し、開発した製造誤差手法を検証する。製造誤差と破裂強度およびサイクル寿命の相関から、強度を保証するための製造管理方法を開発する。

(4) 「多給糸フィラメントワインディング製法による最適設計容器の実証」(担当：東京大学，村田機械，帝人)

1) 多給糸フィラメントワインディング製造装置の製作

製造装置の基本設計を検討し多給糸フィラメントワインディング装置を作製する。

2) タイプ3容器の試作

最適設計手法と製造誤差評価手法の検証のため、常用圧力45MPa、内容積30Lクラスのタイプ3容器を試作し、多給糸フィラメントワインディング装置の性能を確認する。

3) タイプ4最適設計容器の製作

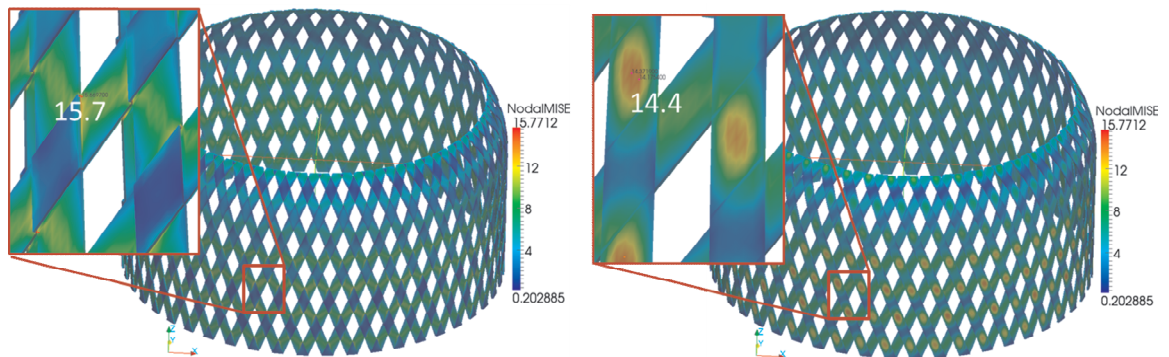
開発した最適設計手法および誤差管理手法により設計された常用圧力45MPa、内容積30Lクラスのタイプ4容器を試作し多給糸フィラメントワインディング製造技術を確立するとともに、10万回以上の0-45MPa圧力サイクルテストに耐える長期信頼性を確保し、かつ既往の単給糸フィラメントワインディング製法による容器に比して十分な軽量化(炭素繊維の削減)が可能であることを実証する。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果および達成度

(1) 「メソスケールシミュレーションに基づく最適設計手法の開発」(担当：東京大学)

FrontCOMP_FW を多給糸フィラメントワインディング技術に対応可能なように改良し、FrontCOMP_FW_multi を作成した。メソスケール有限要素シミュレーションの結果、多給糸フィラメントワインディングでは交差部での屈曲が抑制され応力集中が解消することを明らかにした(図2)。



(a) 単給糸フィラメントワインディング (b) 多給糸フィラメントワインディング

図2 繊維束に発生する局所的応力上昇の評価結果

実容器のシミュレーションを行い最適設計を可能とするためには、計算負荷の低い軸対称直交異方性連続体モデル化による解析が現実的である。本年は多給系フィラメントワインディングに対応可能な FrontCOMP_tank_MFW を開発し有限要素シミュレーションを実行可能にした。



図3 軸対称有限要素モデルの作成

FrontCOMP_tank_MFW と FrontCOMP_tank_MFW を連携させて、ズーム解析により高精度で破裂圧力を予測する手法を開発した。すなわち、容器全体については軸対称モデルで CFRP を直交異方性線形弾性体として解析を行い、高ひずみ部分のみに対してメソスケールモデルを用いて高精度で繊維方向ひずみを解析することを可能にした。

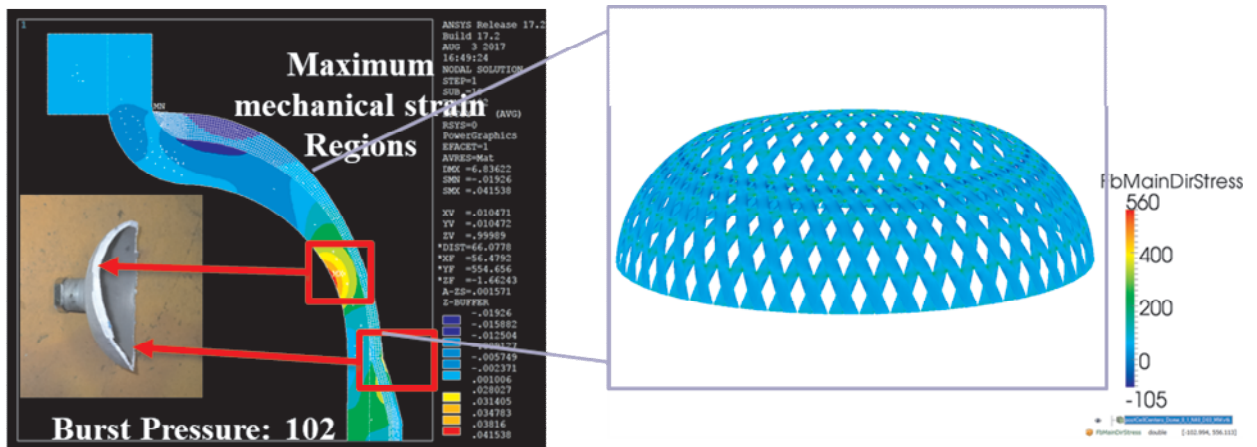


図4 有限要素法によるズーム解析

有限要素シミュレーションによる鏡部形状最適化アルゴリズムを開発するため、鏡部形状の表現方法を検討し、下記の関数系でパラメータ表記することとした。この表記に基づき行う鏡部形状最適化のアルゴリズムを開発した。

$$\begin{aligned}
 x(\varphi) &= f(\varphi)\{(x_c - x_e)\cos\varphi\} + x_e \\
 y(\varphi) &= f(\varphi)\{y_e\sin\varphi\} \\
 f(\varphi) &= 1 - c_0 \sin^{c_1}\varphi \cos^{c_2}\varphi
 \end{aligned}$$

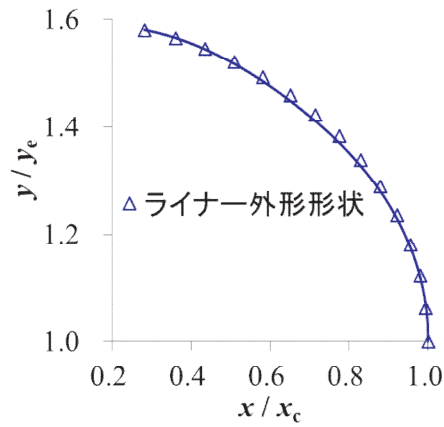


図5 形状最適化のための鏡部ライナー外面の関数表記

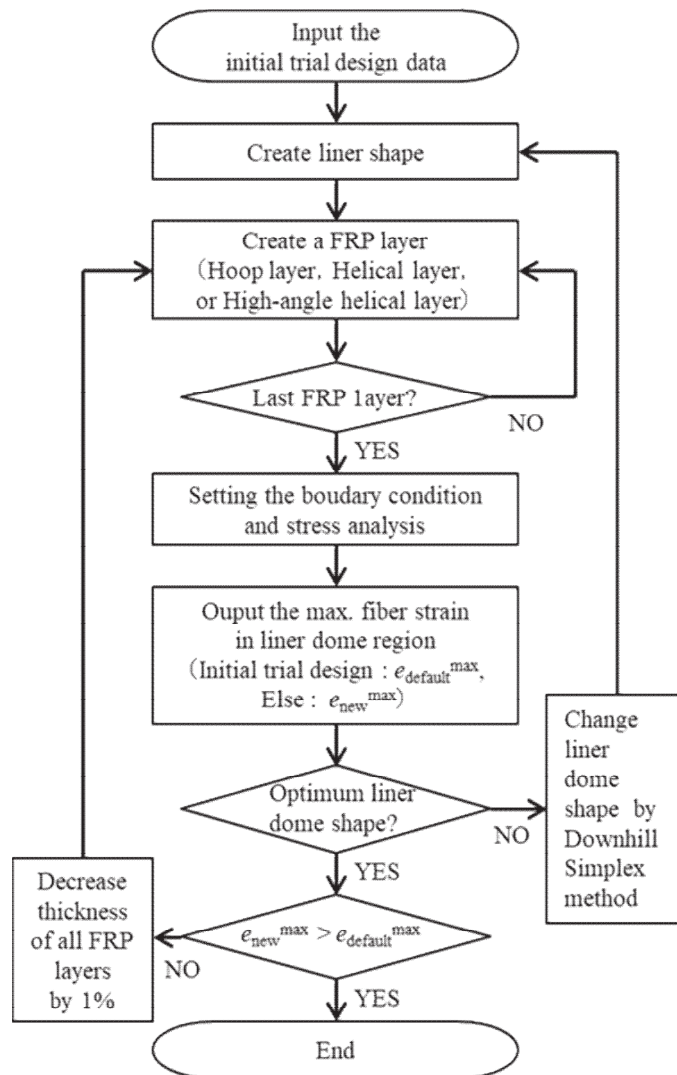


図6 形状最適化アルゴリズム

(2)「多給糸フィラメントワインディング技術の開発」(担当：村田機械，帝人)

最適設計を実現するワインディング技術を開発するため、フープ層とヘリカル層で構成した内容積 5L クラスの容器のタイプ 3 小型タンク試験体を多給糸フィラメントワインディングにより作製した。比較のため、単給糸フィラメントワインディングにより同様の巻き構成のタンクも作製し、破裂試験を行い、巻き方法の違いによる破裂圧力および破壊形態への影響を検討した。巻き方法の違いはヘリカル巻きにおいて存在するため、ヘリカル巻層のみで構成される鏡部で破壊するようなタンクを設計した。タンクへの巻き条件として、胴部の巻き角度を 21 度とした。巻き構成は内層側からフープ巻き 3 層、ヘリカル巻き 2 層とフープ巻き 3 層、ヘリカル巻き 3 層の 2 種類のタンクを作製した。表 1 に各試験体のタンク外観写真、破裂圧力および破壊形態を示す。その結果、多給糸フィラメントワインディングは単給糸フィラメントワインディングよりも高い破裂圧力を示した。その要因を以下に説明する。単給糸フィラメントワインディングでは胴部巻角度に対応して折り返し位置(及び折り返し径)が一義的に決まる。そのため、巻角度を優先した場合は、ヘリカル巻きの鏡部での折り返し位置を変更できない。その結果として、鏡部頂点付近においてヘリカル糸が多く集まり、巻き形状は尖がった形状となり、炭素繊維の補強硬化を低減してしまった。それに対して、多給糸ワインディングは胴部巻角度が一定であっても、ヘリカル巻きの鏡部での折り返し位置を変更できる。それにより、ライナーに沿った巻き形状となり、ヘリカル巻きの補強硬化が有効に発現したと考えられる。破壊様相からもヘリカル巻きの補強硬化の違いが分かる。多給糸ワインディングのタンクがヘリカル糸の破断により生じている。これに対し、単給糸ワインディングのタンクはヘリカル糸の破断は見られず、ライナーのき裂による圧力低下を示した。これはヘリカル巻きのライナーの変形を効率的に抑制できていないことを意味している。このことは、単給糸ワインディングでヘリカル層を増しても破裂圧の向上が見られなかったことから明確である。


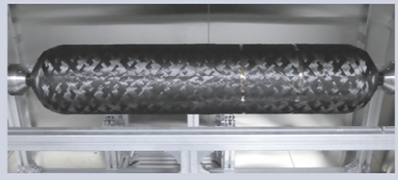
表 1 単給糸および多給糸ワインディングタンクの破裂試験結果

巻種	単給糸		多給糸	
胴部巻角度[deg.]	±21	±21	±21	±21
巻き構成 (内フープ/外ヘリカル層)	3層 / 2層	3層 / 3層	3層 / 2層	3層 / 3層
破裂圧力[MPa]	62.3	63.6	78.3	94.2
破壊前 鏡部形状 <small>↑は破壊箇所を示す</small>	折り返し位置一定で、尖がった形状となった。 	折り返し位置一定で、尖がった形状となった。 	折り返し位置の変更により、ライナーに沿った形状にした。 	折り返し位置の変更により、ライナーに沿った形状にした。 
破壊形態	エンド側鏡部中央でのライナー亀裂。繊維破断なし。	エンド側鏡部中央でのライナー亀裂。繊維破断なし。	バルブ側鏡部でのヘリカル糸破断による破裂。	胴部(肩部近く)でのヘリカル糸破断による破裂。

開発した多給糸フィラメントワインディング技術の内容積 30L クラスのタイプ 3 およびタイプ 4 タンクの製作に適用した。ヘリカル層ワインディング制御方法を開発し、胴部配向角と折返径を独立に設定して胴部の配向角により一意に定まってしまう測地線経路から外

れたワインディング経路を設定可能にした。作製装置の制御パラメータにより、ワインディングの進行により発生する巻き糸の滑り、および逐次変化する表面形状を考慮して、ヘリカル巻き折返し径が制御されている。

表2 多給糸フィラメントワインディングによる容器の試作

	タイプ3	タイプ4
ライナー内容積	30.8L	34L
ヘリカル層層数	2層／4層／8層	4層／8層
胴部配向角	21°	21°
折返径制御	内層より小→大への制御方法確立	小→大への適用性確認
試作容器		

開発した多給糸フィラメントワインディング技術を CAM ソフト化し製造技術としての完成度を上昇させた。タンクの繊維位置設計から CAM データを自動生成するツールを開発し、測地線を外す経路設定の多様性を向上させた。

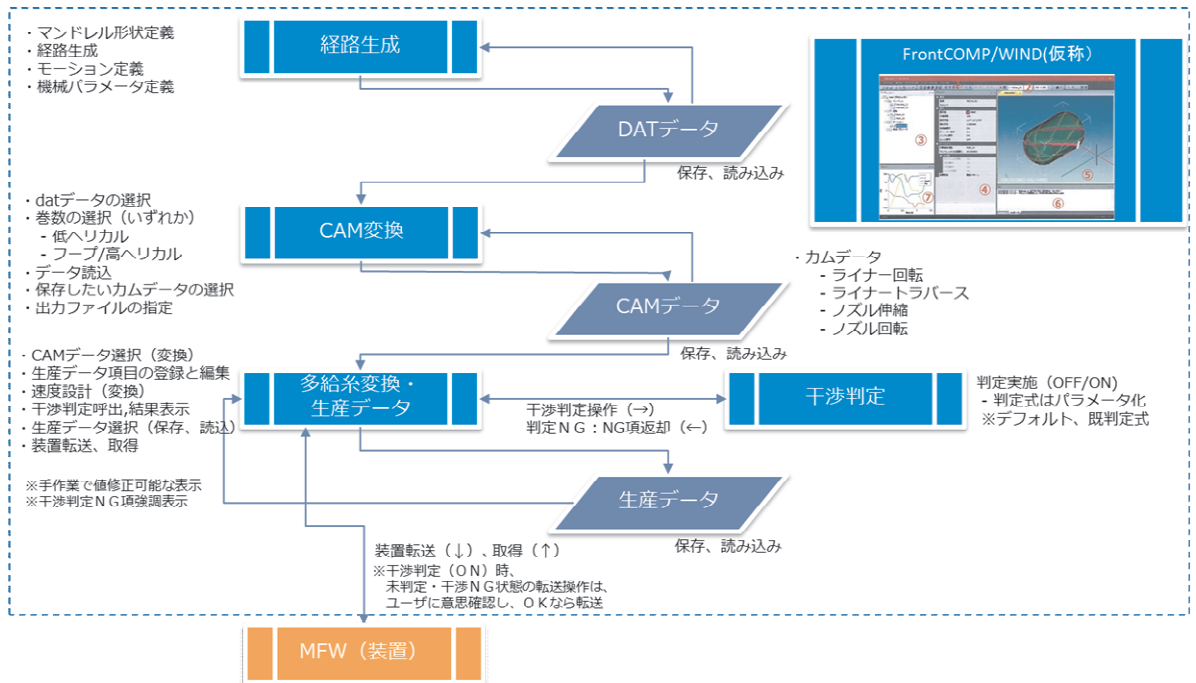


図7 CAMソフトによるデータ生成の流れ

(3)「多給糸フィラメントワンディングにより製造された容器の製造誤差評価技術の開発」(担当：帝人株式会社)

光学的手法による表面形状の計測結果から、容器表面の繊維束配向方向と CFRP 層厚さを算出可能にした。測地線経路を基準とした繊維配向角の数式表現を試み、折り返し径 r_b と胴部での繊維配向角 θ_c の設定に対し測地線をたどるとした時の胴部繊維配向角 θ_{gc} との差により繊維配向角 θ を中心軸からの距離 r により表現できることを見出した。

$$\theta = \arcsin(r_b/r) + \frac{r - r_b}{r_c - r_b}(\theta_c - \theta_{gc})$$



図8 可視光による表面形状の計測

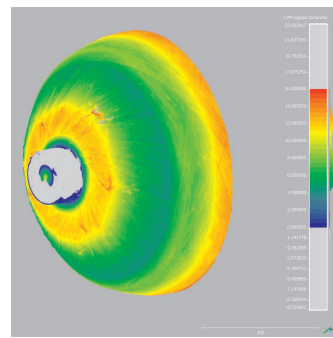
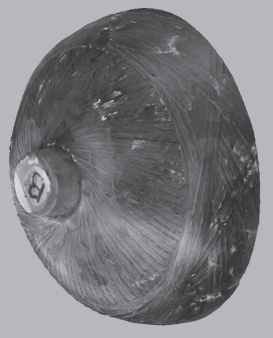
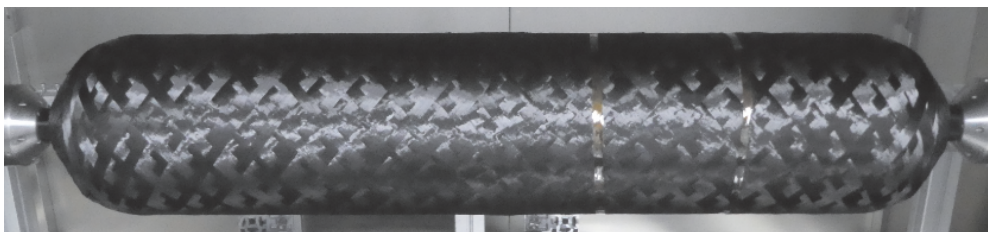


図9 画像処理による繊維方向の特定

(4)「多給糸フィラメントワンディング製法による最適設計容器の実証」(担当：東京大学、村田機械株式会社、帝人株式会社)



(a) 破裂前



(b) 破裂後

図10 タイプ4試作容器の破裂試験

開発した最適設計手法および誤差管理手法により設計された常用圧力 45MPa、内容積 34L のタイプ 4 容器を試作し多給糸フィラメントワインディング製造技術を確立するとともに、常用の圧力 (45MPa) の 2.25 倍の破裂圧力を確保し、かつ既往の単給糸フィラメントワインディング製法によるタイプ 3 容器に比して十分な軽量化 (35%の炭素繊維の削減) が可能であることを実証できた。

3.2 成果の意義

多給糸フィラメントワインディング法が容器の製造技術として成立することを実証できたので、開発した手法をさらに高度化し、蓄圧器容器製造時間の短縮および炭素繊維量低減による容器製造の低コスト化に貢献する。また、超大規模並列計算を活用して、有限要素シミュレーションにより設計を検討できる目途が立ったことにより、これまで設計確認試験に頼ってきた容器安全線確保の方法論を大きく転換できる可能性がある。さらに、製造誤差を勘案した有限要素シミュレーションを実施することも可能となり、誤差管理まで含めた合理的な設計と製造の方法論を構築できるものと期待される。

3.3 開発項目別残課題

開発項目 (4) 多給糸フィラメントワインディング製法による最適設計容器の実証に関して、開発した容器のサイクル試験 (圧力範囲 0 - 45 MPa) による長期信頼性の (10 万サイクルで洩れなし) の検証を実施中であり、事業期間終了までには達成する見込みである。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

本プロジェクトにより、45MPa、30L 規模の容器における多給系 F W法の技術的な優位性を確認できたが、多層・厚肉となる実蓄圧器（設計圧力 100MPa、300L 規模）への適用に向けて、本プロジェクトで完了した開発項目に関連して下記の課題解決と検証が必要となる。

(1) メゾスケールシミュレーションに基づく最適設計手法の開発

- ・軸対称有限要素シミュレーションと三次元メゾメゾスケール有限要素シミュレーションの組合せによるズームシミュレーション手法をさらに高度化し、多層・厚肉となる実蓄圧器の強度予測の高精度化
- ・多給系 F W経路データ生成 CAMM ソフトウェアとの連携による効率化

(2) 多給系フィラメントワインディング技術の開発

- ・多層・厚肉構造となる実蓄圧器に対する多給系 F W の製造効率に関する優位性の検証
- ・ドーム形状調整によるヘリカル層数減少（CF 低減）効果検証

(3) 多給系フィラメントワインディングにより製造された容器の製造誤差評価技術の開発

- ・フィラメントワインディング経路誤差、炭素繊維束寸法誤差の統計量の取得と容器性能に与える影響評価

(4) 多給系フィラメントワインディング製法による最適設計容器の実証

- ・ハイアングルヘリカル層の増加に伴う測地線はずし効果の検証
- ・容器設計最適化（層構成）

以上に加えて、最適な炭素繊維、樹脂、ライナーの選択も課題である。

上記の実用容器製造可能性、実用性を確認後、多給系 F W法タイプ 4 容器の既存容器（単給系フィラメントワインディングによるタイプ 3 容器）に対する経済的優位性および KHK TD5202 基準への適合性を検証しながら、実蓄圧器開発へ展開していく。

5. 研究発表・特許等

- 研究発表・講演、文献等、その他 -

なし。

- 特許等 -

なし。