

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

(平成25年度～平成29年度)

高圧水素機器用ホース等システム部材の研究開発

(平成27年度～平成29年度)

2017年11月24日

九州大学

西村 伸

研究体制

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

(平成25年度～平成29年度)

(一社)水素供給利用技術協会

(国)九州大学----- (国)山形大学, (国)大阪大学(再委託)

(一財)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

高圧水素機器用ホース等システム部材の研究開発

(平成27年度～平成29年度)

株式会社ブリヂストン

(国)九州大学

高圧水素ホース・ホース部材・シールシステムの研究開発

対象		高圧水素用ホース	シールシステム
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 (H25～H29年度)	製品 開発	<ul style="list-style-type: none"> ・82MPaホース開発 ・87.5MPaホース開発 	<ul style="list-style-type: none"> ・82MPa,-40 高耐久シール開発
	基準化	<ul style="list-style-type: none"> ・水素業界自主基準案策定 (設計手法・製品評価等) JPEC S化 	<ul style="list-style-type: none"> ・ゴム業界基準案制定 (設計手法・製品評価 等)
高圧水素機器用ホース等システ ム部材の研究開発 (H27～H29年度)		<ul style="list-style-type: none"> ・87.5MPaホースへの水素ステーション 実入力理解と材料評価 ・水素ホース用材料の探索研究 ・水素ディスペンサー用ホース健全性 評価 	

高压水素用ホース開発・基準化

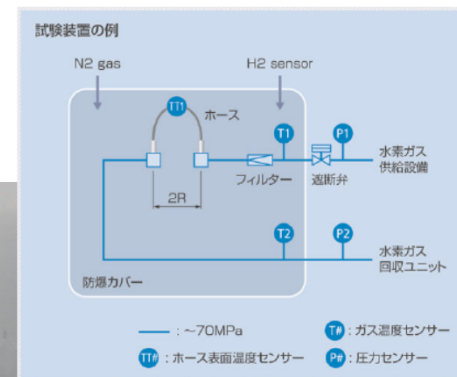
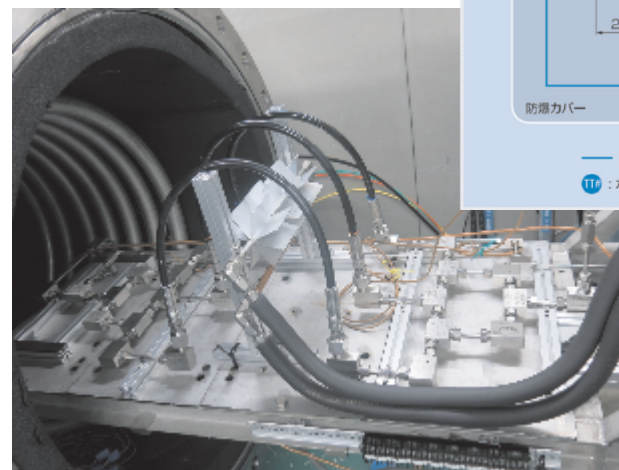
高圧水素ホース開発 主な実施内容及び成果

項目	実施内容及び成果	
高圧水素ホース評価法の開発	水素インパルス試験 (HySUT・九州大学・横浜ゴム・ブリヂストン)	-40 において1サイクル30秒程度の加減圧サイクルによる水素インパルス試験法確立 5仕様の82MPaホースについて評価実施 6,600回の高圧水素加減圧サイクル達成
	実用模擬試験 (横浜ゴム)	87.5MPa水素にて実用を模擬した耐久性試験を国内外で実施し「普及初期1年間ノーメンテナンス」に対する安全性を評価
故障モードの解析	内層樹脂の環境応力割れによるクラック(横浜ゴム), または脆性破壊によるクラック(ブリヂストン)が起点となり, 水素加減圧に伴うクラック成長による貫通クラック形成	
内層樹脂材料探索	樹脂材料水素特性データベース (九州大学)	ホース内層材など水素機器に用いられる樹脂材料について, 高圧水素曝露時の水素侵入量, 体積変化率を測定, データベース構築 90MPaクラスの差圧式水素透過測定法確立
	水素バリア材の開発 (日本合成化学工業)	内面樹脂層への水素影響抑制と低温 (-40) 機械特性を両立するバリア材開発, バリア材を持つ2種2層内層チューブを開発
87.5MPa試作ホースの開発	内層樹脂にバリア材を持つ2種2層内層チューブを用いたホース試作 (日本合成化学工業・横浜ゴム) 内層樹脂配合を改良したホース試作 (ブリヂストン)	

高圧水素ホース評価法の開発: 水素インパルス試験

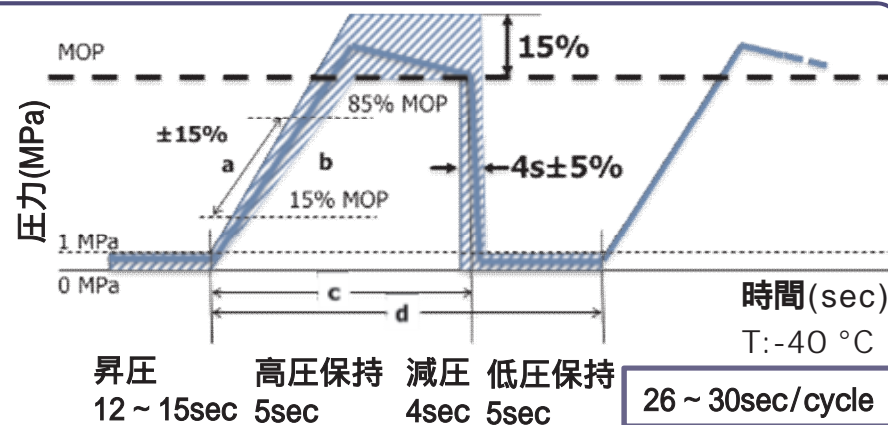
(HySUT, 九州大学)

- ・ 上限圧力87.5MPa(MOP), 加圧12~15秒, 高圧保持5秒, 減圧4秒, 低圧保持5秒の30秒/サイクルによる水素インパルス試験を標準評価法として検討.
- ・ ホース取り付け半径は最小曲げ半径で設定.
- ・ 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. 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T40(-33 ~ -40)の範囲に設定可能.




@HyTReC

- ・ 本サイクル条件によって, 5仕様の高圧水素用ホース評価結果に基づき圧力制御範囲, 昇降圧時間, 環境温度など条件を設定.
- ・ 評価したホースは当初目標の2,200回のサイクルを達成, さらに10,000回以上のサイクルにおいても漏洩は発生しなかった.
- ・ 本評価法により複数機関での評価を推進.



本評価条について, 複数の機関での実施状況を踏まえ, 標準評価法としての適用検討を実施.

水素インパルス試験評価結果 (横浜ゴム, 九州大学)

ホース 寸法	内径	8.0mm
	外径	16.0mm
構造/ 材質	補強層	3層繊維ブレード 1層鋼線ブレード 
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)

< 参考 > 87.5MPaホースの要求仕様

設計圧力	96.3MPa
設計温度	-40 ~ +65
繰返し回数(液圧)	6,600回
繰返し回数(水素)	2,200回
引張強度	2,000N以上
最小曲げ半径	250mm
透過量	500cc/(hr・m)

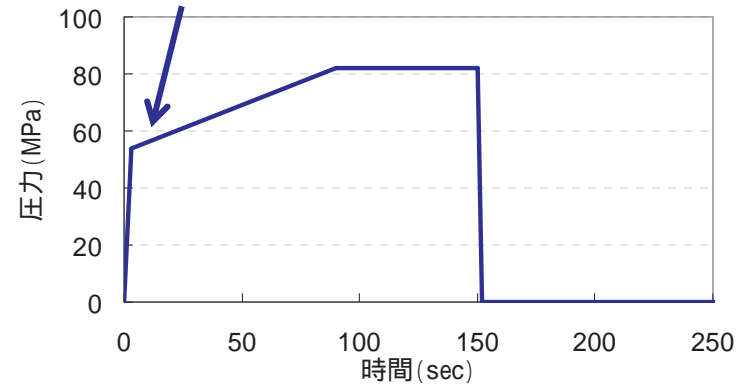
水素インパルス試験により, 目標値である高圧水素による繰返し耐久回数 2,200回達成

高圧水素用ホースの実用模擬耐久性評価 (横浜ゴム)

実用を模擬したホース取付・温度・圧力波形をラボで再現する信頼性評価法を検討

充填圧力	87.5MPa
昇圧速度	JPEC-S H7-T40 4-7(通信)参考
水素温度	-40 ~ -33
雰囲気温度	+50 ~ +60
試験体表面温度	+16 (復温時温度)
圧力サイクル	約7min/cycle(右図)

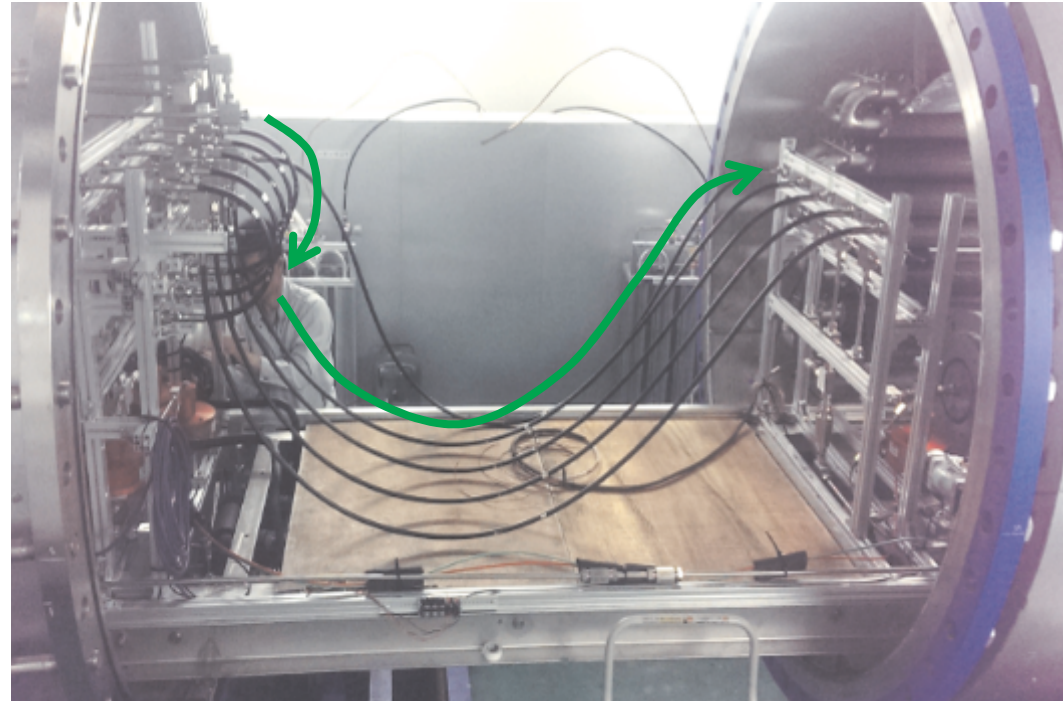
FCVタンクが空になる前に、早めに充填しに来ることを想定



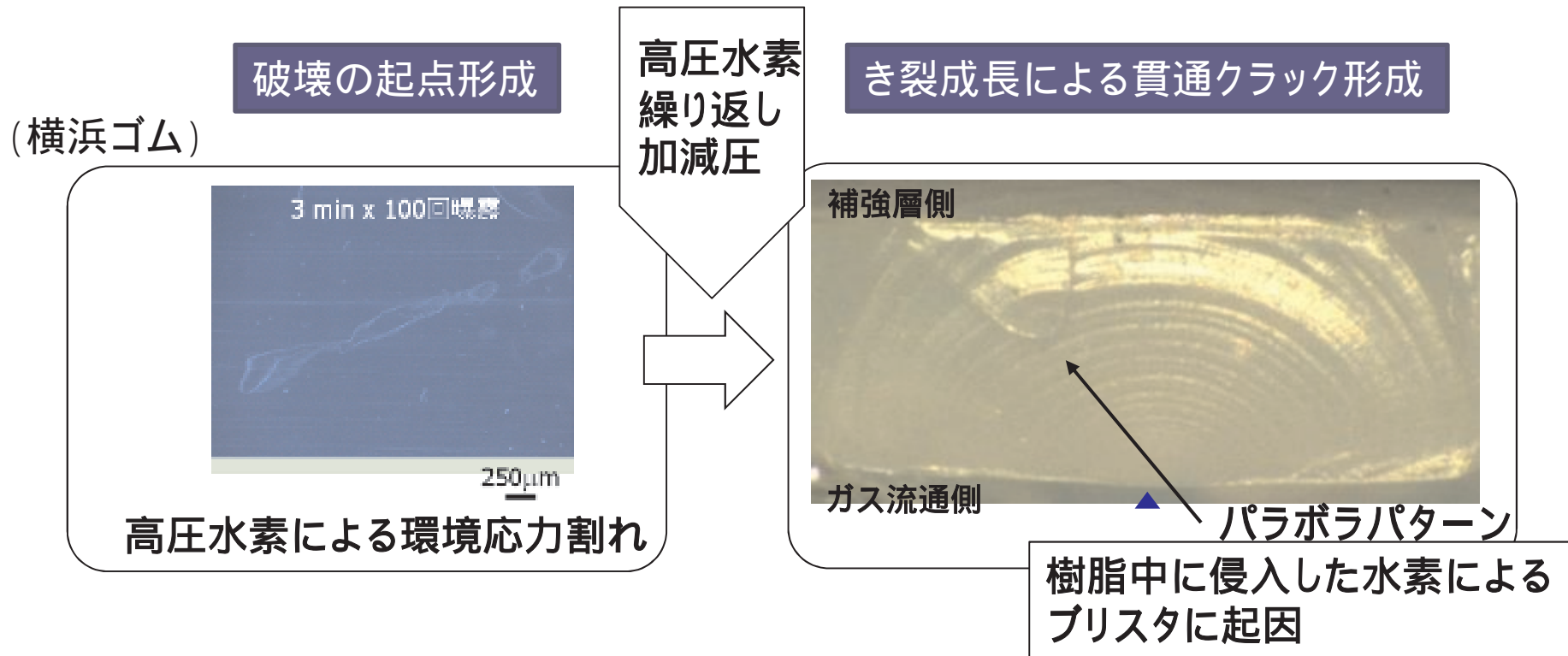
ステーションのホース使用状況



ラボのホース取付 → : ガスの流れ方向



判明したホース内層樹脂破壊メカニズム (横浜ゴム, 九州大学)



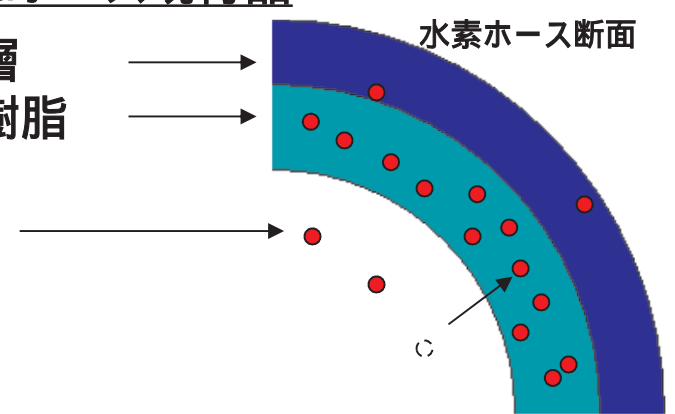
内面樹脂に透過した水素ガスを起点に樹脂クラックが発生する事象を初めて検出。

内面樹脂層への透過ガス抑制が必要
内面層2層(バリア)構造が有効であることの知見を得た

高圧水素による内層樹脂破壊の抑制

(日本合成化学工業)

82MPaホース現行品



水素ホース断面

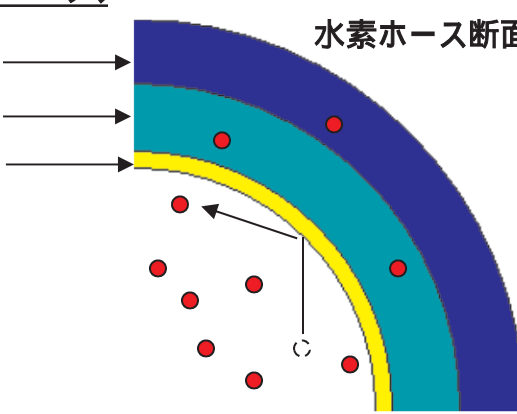
補強層
内層樹脂

水素

水素充填時、高圧水素と内層樹脂が直接接触することにより内層樹脂に侵入・拡散した水素が減圧時にプリスタを生成

発生したプリスタがき裂進展の起点、不安定クラック成長の要因となる可能性が示唆される。

87.5MPa試作ホース

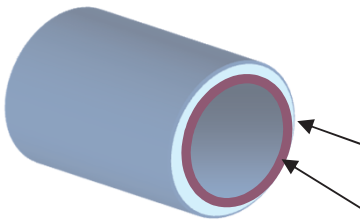


水素ホース断面

補強層
内層樹脂
ガスバリア材 (EVOH等)

ガスバリア材をホース最内層に導入し、内層樹脂への水素の侵入・拡散を抑制
内層樹脂のプリスタ発生抑制により、樹脂ホースの耐久向上が期待できる。

最内層にバリア材を導入した2種2層内層チューブを作製、ホース試作



内層1::開発材
内層2:EVOH開発品

高圧水素による内層樹脂破壊の抑制 (日本合成化学工業)

【低温・より高圧水素下使用時の性能確保】

両立 { 内面樹脂層への水素影響抑制
低温 (-40) 機械特性確保 } 双方の改善

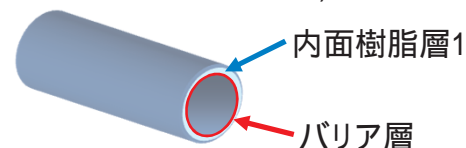
個々の樹脂材料・ベース材料 = 内面樹脂層1: 低水素溶解量樹脂の採用
バリア層: 水素拡散係数評価して選択
・複合化技術 = 低温特性確保

アセンブリ後のチューブ全体内面樹脂層1への透過ガス抑制

・内面層 2層構造 (バリア層) 採用

【チューブ成形体の性能確保】

- ・樹脂材料: 押出成形可能な樹脂溶融粘度を持つ樹脂の開発
- ・2層構造検証: 内面樹脂層1 / バリア層間の層間密着性確認



【内面樹脂層1】

選択ベース樹脂 = 従来よりも低水素溶解量樹脂

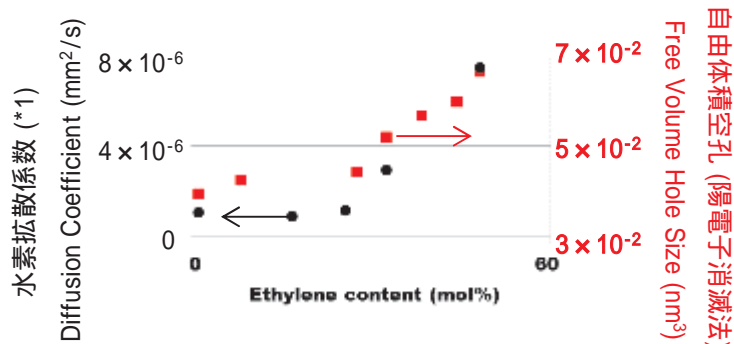
ポリマーアロイ化 = 低温特性に優れる高分子材料
(反応型相溶化技術利用)

(新規) ナイロン開発品3

- ・-40 機械特性 (降伏点伸度 = 9%; 従来品 7%)
- ・水素曝露試験外観変化なし, チューブ成形可の粘度

【バリア層 用樹脂】

ベース樹脂 (EVOH) の水素溶解量, 拡散係数再評価
水素拡散係数と自由体積空孔サイズには原理的に相関あり



*1: 九州大学 西村教授 90MPa, 264h 曝露後データから算出

選択ベース樹脂 } (新規) ガスバリア材3
ポリマーアロイ化 } { 水素曝露試験外観変化なし
 } { チューブ成形可の粘度

【2層構造の層間密着性評価】

2層チューブを模擬した多層シート (内面樹脂層1 / バリア層) 作成
その層間は剥離不能なくらい密着

【チューブの制作と水素曝露試験後外観】

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 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層2層	なし	なし	なし

水素曝露試験条件: (98.4MPa × 18時間以上 1分で大気圧
まで脱圧) × 9サイクル

【ホース制作】

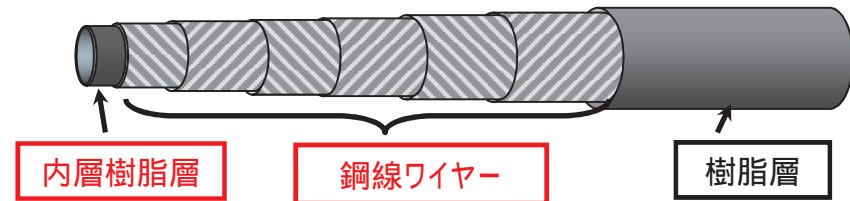
上記チューブを用い、横浜ゴム社にてホース試作、耐久性評価
試験を期間中に実施することで、要求仕様を満足する耐久性を
達成できる見込み

判明したホース内層樹脂破壊メカニズム

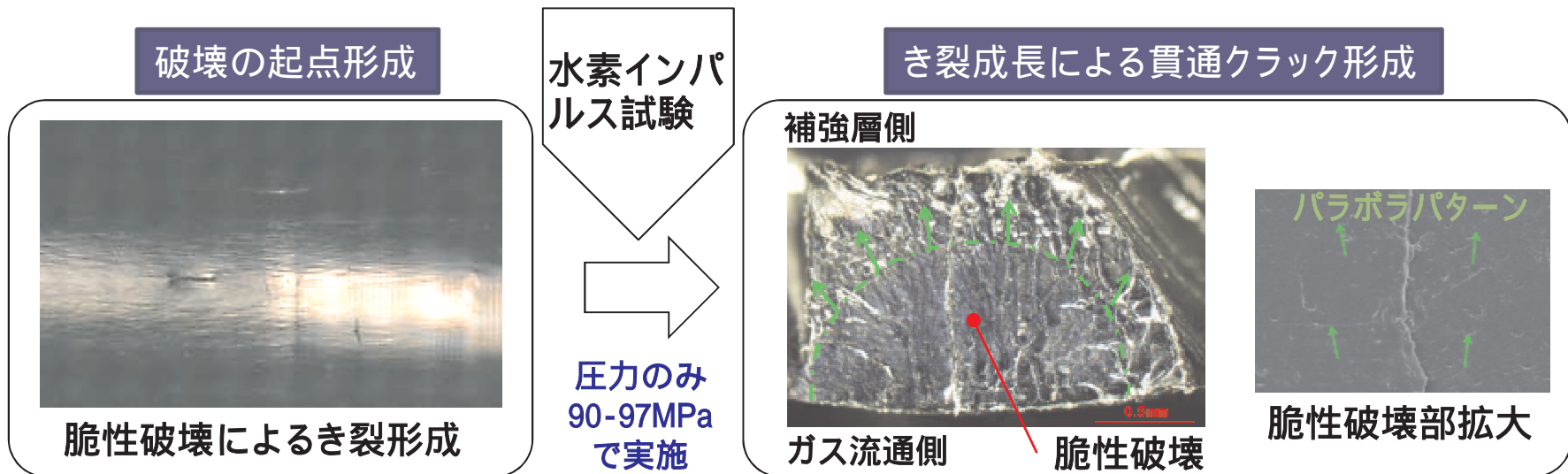
(ブリヂストン, 九州大学)

【ホース構造】

- ・鋼線ワイヤー使用で耐圧性確保
- ・内層樹脂選定による水素バリア性確保
- ・内層樹脂高耐久化による充填回数向上

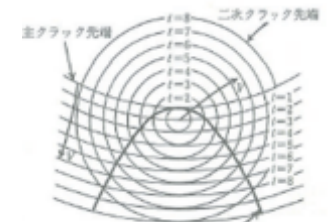


【水素インパルス試験故障品(改良前品)の詳細解析】



パラポラパターンが生じるためには、内管樹脂に不均一の原因となる要因が存在することが予想される

水素作用 芯金具先端へ歪入力 材料の不均一性による故障促進と推定
耐水素性/歪の入力/材料均一性 に着目した候補材料選択が必要

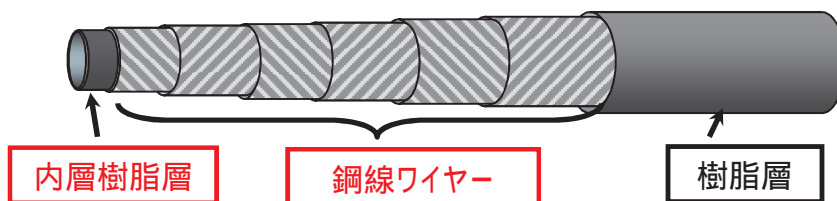


出展：設計のための高分子力学
技報出版(2000), P285

配合最適化により均一性を向上させた材料を選定した

水素ディスプレイ用ホース健全性評価

(ブリヂストン, 九州大学)



内層樹脂耐久性確認

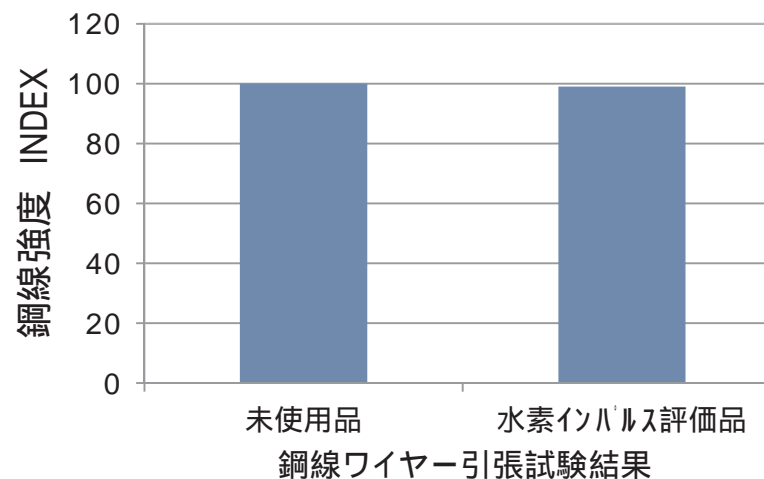
鋼線ワイヤー水素脆化有無確認

【水素インパルス試験結果】

【鋼線ワイヤー物性試験結果】

水素インパルス試験結果

ホース 内層樹脂	温度	圧力(最高圧)	耐久回数
改良前	-40	90 ~ 97MPa	6,600回程度
改良品			6,600回以上 未故障



水素インパルス試験にて目標達成、水素による鋼線ワイヤーの物性低下無きこと確認

高圧水素ホース基準化

(HySUT)

高圧水素用ホースの信頼性評価試験案の策定

- ・樹脂材料の耐水素特性、高圧ガス保安法や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、さらに、ホース開発状況や業界ニーズを反映し、それらを取りまとめ、**高圧水素用ホースの信頼性評価試験案**を策定した。
- ・海外調査を実施し、試験内容のヒアリングと試験設備の調査結果を高圧水素用ホースの信頼性評価試験案に反映させた。
- ・各試験方法について詳細議論を行い、水素透過試験の判定基準や、水素インパルス試験の試験条件などを決定した。
- ・基準適用範囲、性能確認範囲(ホースorホースアセンブリ)、試験の仕分け(設計確認試験or組試験等)を整理した上で、各試験についてISOとの調和を鑑みたくて高圧水素用ホース基準と試験項目案を作成。

高圧水素用ホースの信頼性評価試験案(一部抜粋)

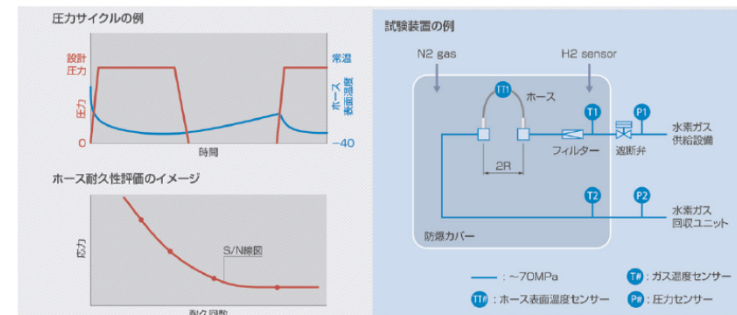
項目	試験方法名	必須/オプション	性能確認範囲	実施頻度	試料数	判定基準	試験条件	試験条件選定根拠など
耐圧性能	4倍加圧試験	必須	アセンブリ	設計確認試験(型式毎)	1個	当該試験において、破壊を生じないこと	圧力:常用圧力×4 = MOP×4 温度:当事者間の取決めがなければ23±2	例示基準8.に常用圧の4倍耐圧と規定 例示基準7.、8.に規定無。JIS標準温度を採用
	耐圧試験	必須	アセンブリ	組試験	全数	当該試験において、変形、滲漏、破壊等の異常がないこと	圧力:常用圧力×1.5 = MOP×1.5 (水) 圧力:常用圧力×1.25 = MOP×1.25 (気体) 温度:当事者間の取決めがなければ23±2	例示基準7.に液体の場合 常用圧×1.5 気体の場合 常用圧×1.25 と規定 例示基準7.、8.に規定無。JIS標準温度を採用
水素ガス透過耐性	水素ガス透過試験	必須	ホース	設計確認試験(型式毎)	1個	当該試験において、透過量が500cc/(h・m)以下であること(材料試験における非金属部分と限定が必要。)	圧力:常用圧力 = MOP 流体:水素ガス 流体温度:常温	例示基準7.に原則気体で実施との記載があり、実ガスである水素で実施 例示基準7.にゼリー破壊を起こす恐れのない温度との記載がある
水素インパルス耐性	水素インパルス試験	オプションISOの位置づけと合わせるという考え方。	アセンブリ	設計確認試験(型式毎)	3本	規定サイクル実施後、濡れや破壊のないこと	圧力:常用圧力=MOP 温度:-40(ガス/雰囲気) 取付:最小曲げ半径 最低サイクル:1万回 温度は途中常温に戻し再スタート	九大廠の試験結果を踏まえ、試験条件を制定する。設計の不良のホースを排除するための最低回数であり、製品保証の回数ではない。製品保証回数は、メーカーとユーザー協議事項である。 高圧ガス保安法では耐圧と気密性能のみ規定。寿命は高圧ガスの対象外。 将来的には回数によってグレード分けがあり得る。

試験方法の検討(例:水素インパルス試験)

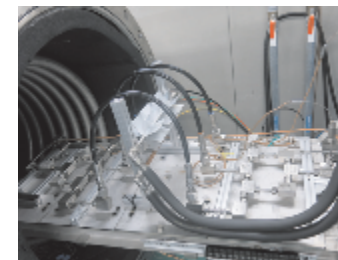
低温における高圧水素ガス環境下での環境応力割れの検討結果より、実環境を模擬した応力負荷かつ高圧水素環境下での耐久性を評価することが重要との結論

水素ガスを用い、充填を模擬した圧力サイクル試験(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

圧力、水素ガス温度、最小曲げ半径、最低回数等について基準案を作成



水素インパルス試験概念図



水素インパルス試験装置 (@HyTReC)

ISO WG22への本事業成果の提案活動・情報収集

・NEDO事業「水素ステーション等機器の国際標準化動向に関する検討」テーマと連携し、高圧水素用ホースの信頼性評価試験案を活用し、日本から新しいWorking Draft(WD)をISOへ提案すると共に日本での議論を基に水素透過量の閾値、圧力の定義、水素インパルス試験法に関して情報を提供した。さらに積極的に国際会議に出席・日本の意向を発言することで、**日本の基準案と調和のとれたCommittee Draft(CD)**が発行された。

成果のまとめと新たに判明した課題

本事業で得られた成果(高圧水素ホース開発・基準化)

- ・「水素インパルス試験」を確立し,5仕様の82MPaホースについて評価を実施し,当初目標の2,200回の高圧水素加減圧サイクル達成.継続評価により,最大70,000回のサイクル達成.
- ・「水素インパルス試験」の基準化,国際規格化を推進.
- ・「実用模擬試験」により,87.5MPa水素にて実用を模擬した耐久性試験を国内外で実施し「普及初期1年間ノーマンテナンス」に対する安全性の評価を実施.
- ・ホース故障モードの解析を実施し,内層樹脂の貫通クラック形成メカニズムを解明.
- ・ホース内層材など水素機器に用いられる樹脂材料について,データベース構築.
- ・故障モードの解明結果に基づき,内層樹脂にバリア材を持つ2種2層内層チューブを開発し,ホース試作(日本合成化学工業・横浜ゴム),内層樹脂配合を改良したホース試作(ブリヂストン)を実施.

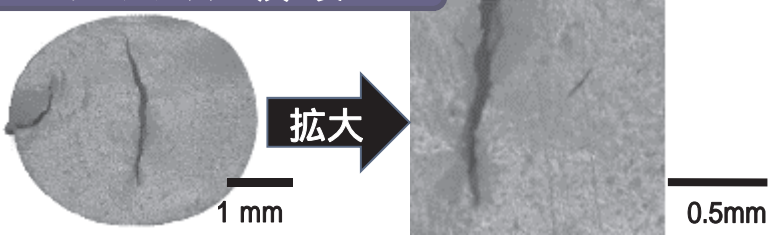
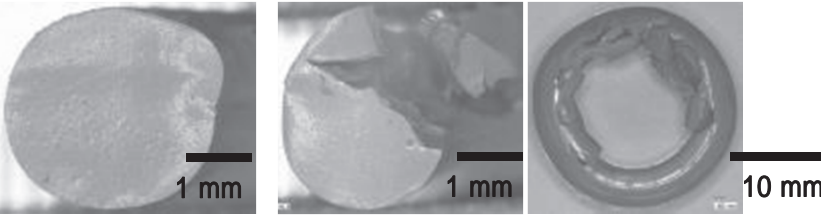
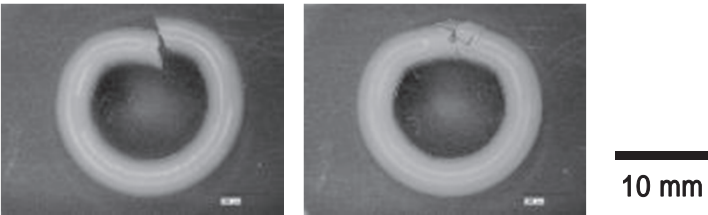
本事業推進により新たに判明した課題(高圧水素ホース開発・基準化)

- ・「水素インパルス試験」による加減圧サイクル回数と水素ステーションにおける充填回数の相関が明確ではない.水素ステーションにおける使用済みホースの評価・分析を実施し,その結果に基づいた相関の明確化,劣化指標の設定が必要.
- ・長寿命ホース開発のためのホース加速評価法開発が必要.
- ・確立した加速評価法に基づいて,水素ステーションにおける充填ホースの使用制限回数が多い長寿命ホースを開発.

高压水素用ゴム・樹脂材料 データベースの構築

高圧水素ガスシール用Oリングの破壊モード

高圧水素シールに用いたOリングの破壊状況を調査・解析し、Oリングの破壊はプリスタ破壊、はみ出し破壊、座屈破壊の3種類の破壊モードに分類することが出来た。それぞれの破壊モードの原因を追求し対策を検討した。

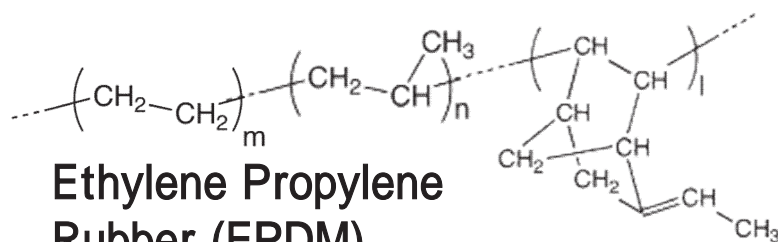
破壊モード	原因	対策
<p>プリスタ破壊</p>  <p>EPDM(Hs70): H₂ × 35MPa × 100 × 15hrs.</p>	<p>高圧水素曝露時にゴム材料中に溶解した水素が減圧に伴い気化することにより気泡発生からき裂進展に至る。</p> <p>水素侵入量</p>	<p>(Oリング用ゴム材料の対策)</p> <ul style="list-style-type: none"> 水素溶解量の低いゴム配合の開発 硬度が高く、破壊強度が大きいゴム配合の開発 充填材のカーボンブラックは補強効果が高いが水素吸着によりゴムの水素溶解量が増大する。補強効果が高く、水素吸着が小さい充填材を探索
<p>はみ出し破壊</p>  <p>EPDM(Hs70): H₂ × 35MPa × 100 × 15hrs.</p>	<p>水素による膨潤のため、ゴム材料の常態値で設計されたOリング溝の断面積を越える体積増加によりはみ出し破壊に至る。</p> <p>体積変化量</p>	<p>(Oリング用ゴム材料の対策)</p> <ul style="list-style-type: none"> 水素溶解量の低いゴム配合の開発 膨潤による体積増加率の低いゴム配合の開発 水素溶解量が低いゴム材料の探索 <p>(Oリング溝設計の対策)</p> <ul style="list-style-type: none"> 使用環境(温度、水素圧力など)におけるゴム材料の体積増加を前提とした充填率設計 使用環境(温度、水素圧力など)におけるゴム材料のはみ出し破壊、座屈破壊の限界値を把握
<p>座屈破壊</p>  <p>EPDM(Hs70): H₂ × 70MPa × 100 × 3hrs.</p>	<p>水素による膨潤のため、Oリングの円周方向に体積膨張が発生し、座屈発生に至る。</p> <p>体積変化量</p>	

- ・ゴム・樹脂メーカーは**独自の配合**による製品を製造しており、網羅的に「水素機器用エラストマー材料」候補材 / 候補配合の水素特性を取得し、個別の開発を進めるのはきわめて困難。
- ・高圧水素ガスのゴム樹脂材料への影響評価のためには**配合や成形方法など、作製条件が明確な試験片が必須**
- ・ホース内層樹脂材を想定した各種樹脂材料、高圧水素シール用ゴムの主要な構成要素である**ポリマー成分と充てん剤成分の影響評価を目的にモデル配合を設計**、試験片製作し評価推進。

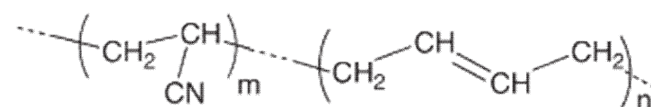
「**モデル試験片**」の妥当性を検証するためにも原料製造、部材(例えばOリング)製造、部材ユーザーの立場、視点からの意見が必須。
「**水素機器用エラストマー材料**」についての共通理解を得ることを目指し、日本ゴム協会水素機器用エラストマー研究分科会にて議論し、情報共有を実施。
2015年から米国でも水素環境下での物性測定法標準化を目指したDOEプロジェクトにより同様な活動が進められている。

試験片の配合設計例(シール用ゴム材料) (九州大学)

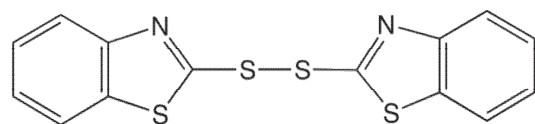
ITEMS	NBR NF	NBR CB50	NBR CB25	NBR SC60	NBR SC30	EPDM NF	EPDM CB50	EPDM CB25	EPDM SC60	EPDM SC30
NBR(Nipol 1042)	100	100	100	100	100	-	-	-	-	-
EPDM(Esprene 505)	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100
Stearic Acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zinc Oxide	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMTD	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZnEDC	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	-	-	-	-
Carbonblack(N330)	-	50	25	-	-	-	50	25	-	-
Silica(Nipsil VN3)	-	-	-	60	30	-	-	-	60	30



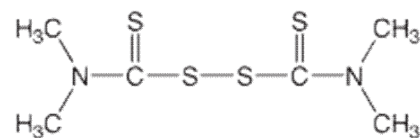
Ethylene Propylene Rubber (EPDM)



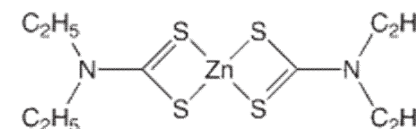
Acrylonitril Butadiene Rubber (NBR)



2,2' -Benzothiazyl Disulfide (MBTS)



Bis(dimethylthiocarbamoyl) Disulfide (TMTD)

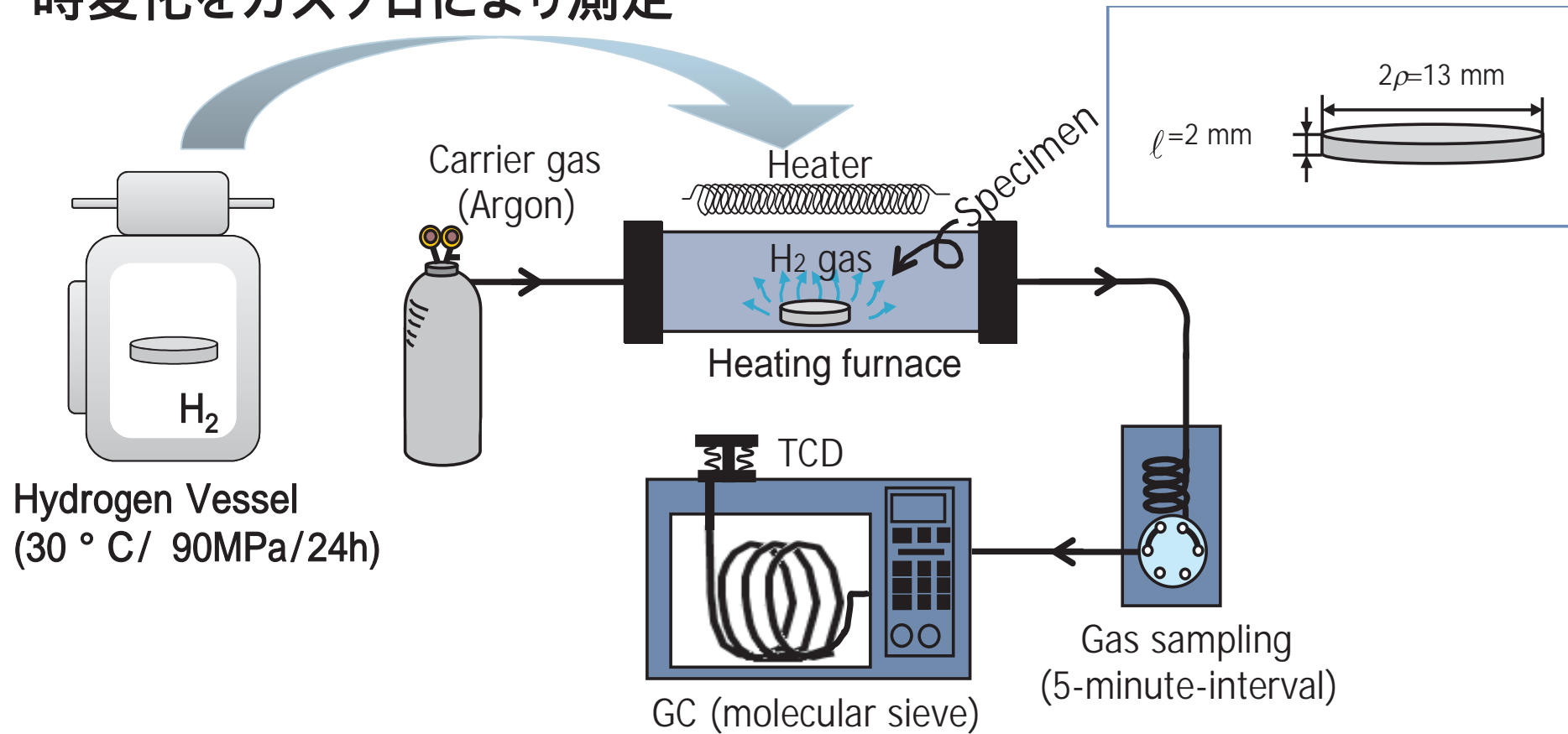


Zinc Diethylthiocarbamate (ZnEDC)

ゴム・樹脂試験片の水素量計測法

(九州大学)

水素曝露後、試験片を温度30 °Cの昇温脱離ガス分析装置 (TDA, Thermal Desorption Gas Analysis) 中で定温に保ち水素放出量の経時変化をガスクロにより測定



水素曝露

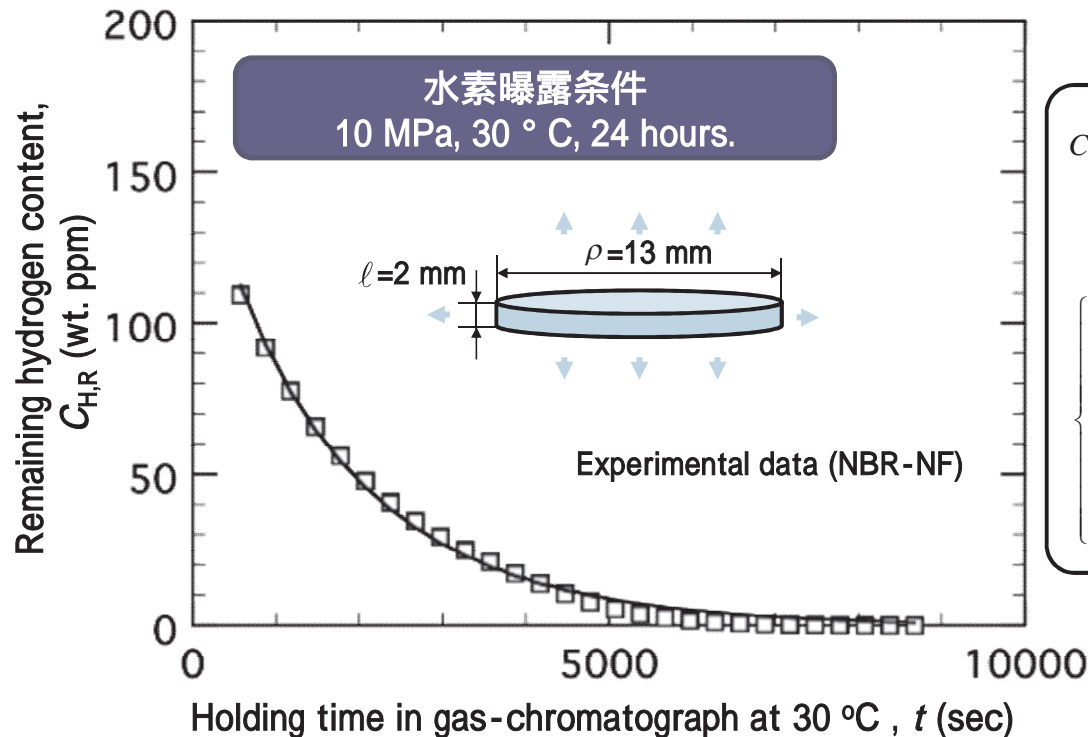


水素量測定(TDA)

ゴム・樹脂試験片の水素量計測法

(九州大学)

昇温脱離ガス分析装置 (TDA, Thermal Desorption Gas Analysis) により測定した水素放出プロファイルを飽和水素量と拡散係数を未知定数とし下式で近似
t=0 (減圧直後) における水素量を外挿して推定.



$$C_{H,R}(t) = \frac{32}{\pi^2} \times C_{H0} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2n+1)^2 \pi^2 D t / \ell^2]}{(2n+1)^2} \right\} \times \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-D \beta_n^2 t / \rho^2]}{\beta_n^2} \right\} \quad (5)$$

- $C_{H,R}(t)$: Remained hydrogen content at t
- C_{H0} : Equilibrium hydrogen content
- D : Diffusion coefficient
- ρ : Radius of hydrogen - exposed cylindrical specimen
- ℓ : Thickness of hydrogen - exposed cylindrical specimen
- β_n : The roots of zero - order bessel function

Hydrogen release profile of hydrogen -exposed specimen of NBR-NF.

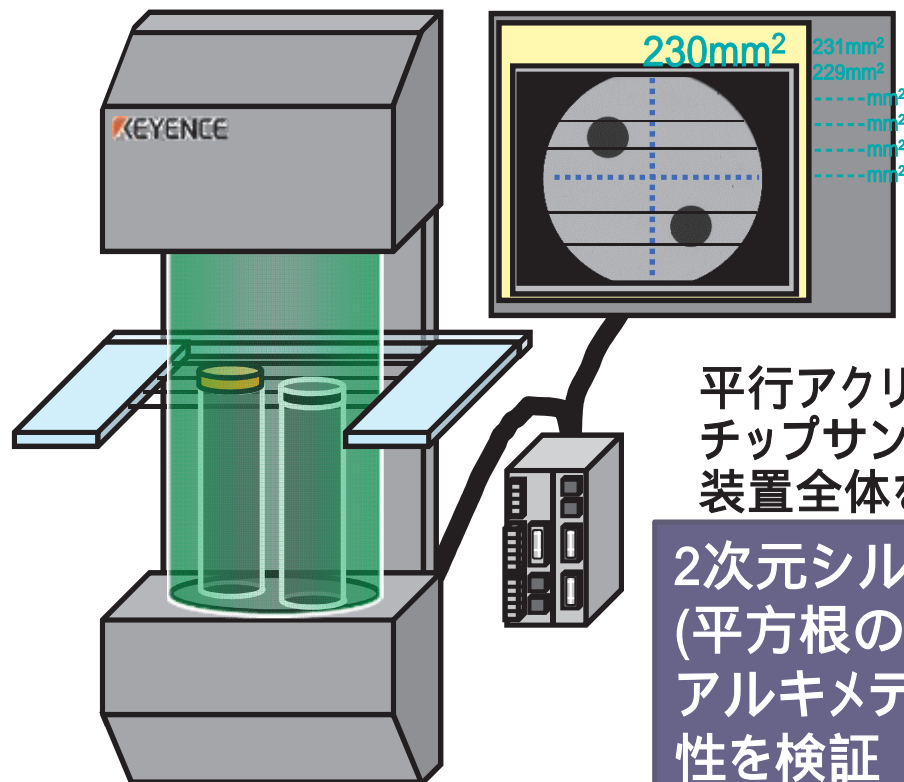
(5) A. Demarez, A. G. Hock, F. A. Meunier, "Diffusion of Hydrogen in Mild Steel", Acta Metallurgica, Vol. 2, pp. 214 -223 (1954).

ゴム・試験片体積変化自動計測システム

(九州大学)

KEYENCE 全領域測定2次元多点寸法測定器TM-3000

CMOS上に結像された2次元のシルエットから測定
2次元測定で対象物の全情報を一度に取得



測定範囲	φ65mm
最小検出物体	0.5mm
投受光間距離	270mm
光源	InGaNグリーンLED
測定位置精度	±3μm ※5
繰り返し精度	±0.2μm ※6
最小繰り返し測定間隔	5.5ms
ワイヤー系	φ0.13mm
ワイヤー間長	10mm

平行アクリルワイヤー上にサンプルを配置
チップサンプルの場合、最大6個の同時測定が可能
装置全体をTDAと同じ30℃に温調

2次元シルエット像の面積より体積変化率を算出
(平方根の3乗)
アルキメデス法による体積実測測定結果との整合
性を検証 計測法の信頼性を確認済み

= 特徴 =

長時間の自動計測が可能

計測誤差を大幅に低減(1次元の掛け算では誤差が大きい)

非接触測定のため、ノギス・μメーター測定より誤差が小さい

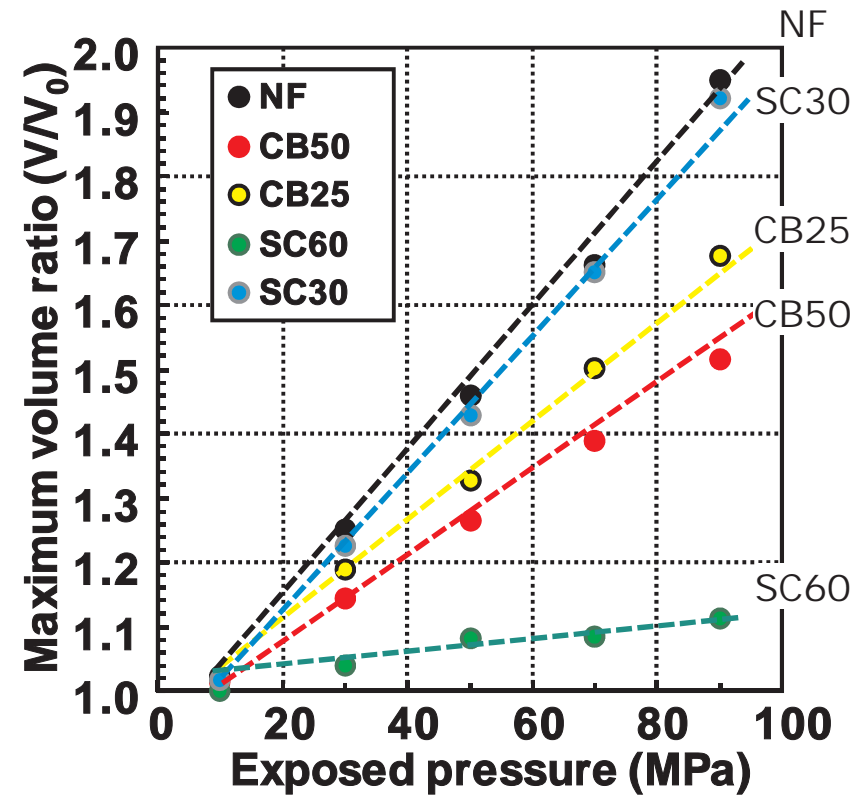
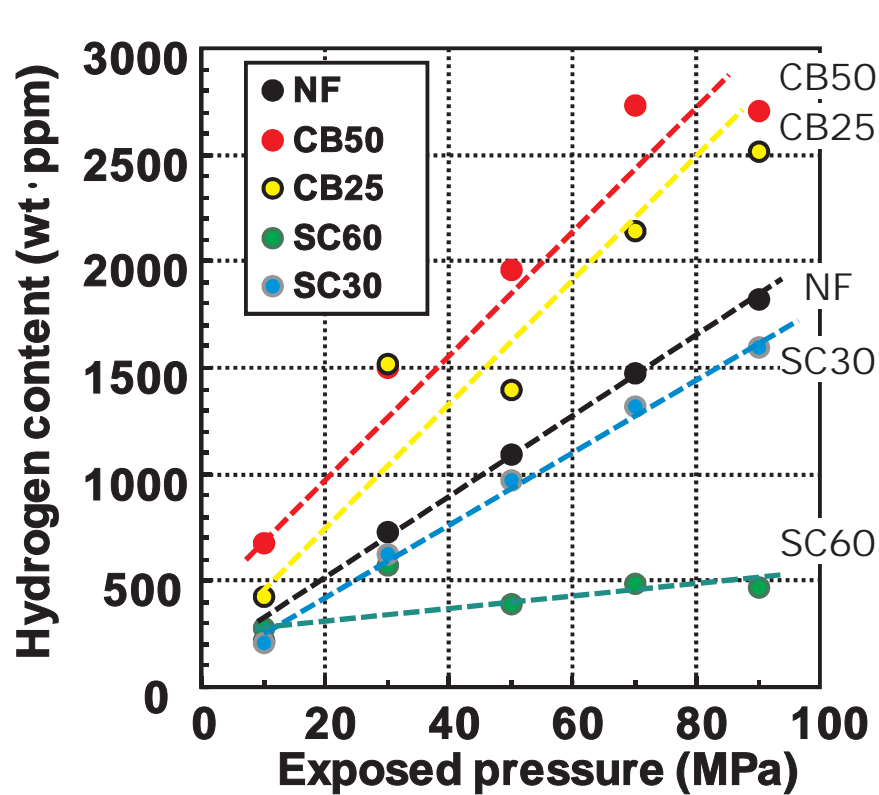
TDAと同条件で観測可能であり、残存水素量と体積変化の総合評価が可能になる。

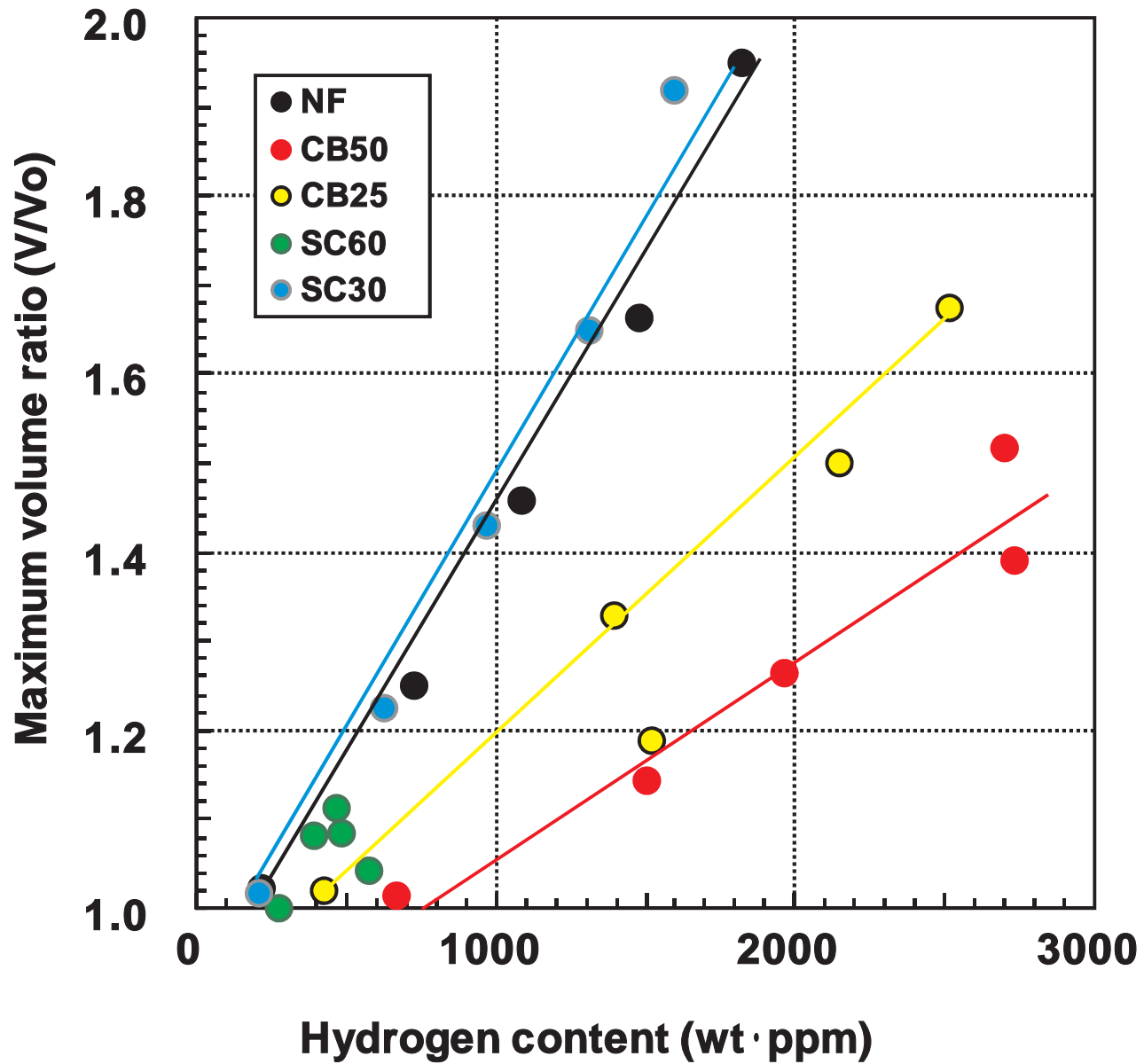
アルキメデス法では測定が困難な禁水サンプルの測定が可能

ゴム基礎配合 水素特性 NBR基本

(九州大学)

名前		ポリマー			フィラー			加硫		カップリング剤	
通しNo	総称	種類		CB/SC	種類	量			種類	量	
NBR#1	NF	NBR	AN33.5% NBR (Nipol 1042:Std)	without	-	-	Sulfur	1.5	-	-	
NBR#2	CB50	NBR	AN33.5% NBR (Nipol 1042:Std)	CB	ASTM N330 (HAF Black)	50	Sulfur	1.5	-	-	
NBR#3	CB25	NBR	AN33.5% NBR (Nipol 1042:Std)	CB	ASTM N330 (HAF Black)	25	Sulfur	1.5	-	-	
NBR#4	SC60	NBR	AN33.5% NBR (Nipol 1042:Std)	SC	Silica (Nipsil VN3)	60	Sulfur	1.5	-	-	
NBR#5	SC30	NBR	AN33.5% NBR (Nipol 1042:Std)	SC	Silica (Nipsil VN3)	30	Sulfur	1.5	-	-	



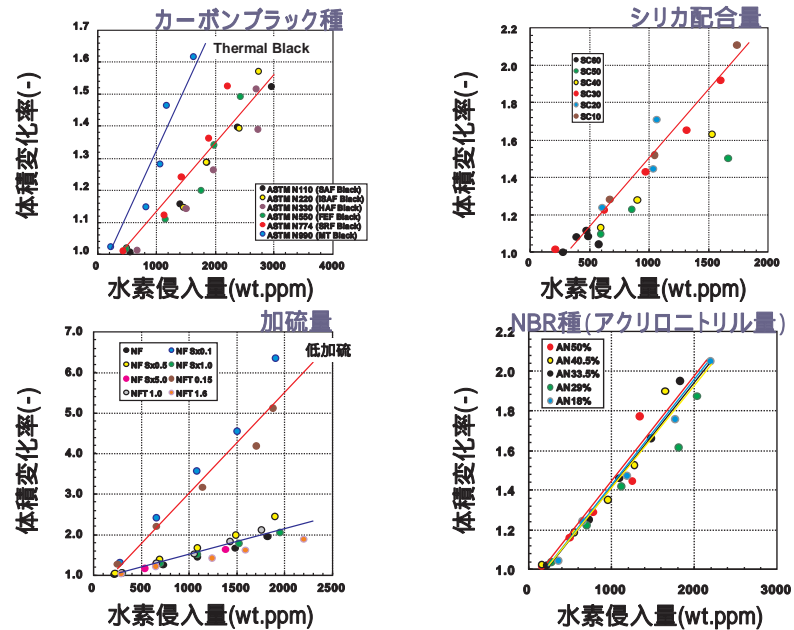


【研究内容】

高圧水素シールリング用ゴム材料の配合設計, 高圧水素ホース材料選択に活用するため, ゴム材料の配合や加硫条件の明確なモデル配合ゴム試験片および高圧水素ホース材として使用される結晶性高分子材料を選定した. これらについて水素曝露後の水素量, 体積変化など水素環境下の特性や各種物理特性の水素曝露による影響, 樹脂の高次構造および低温強度特性と水素特性の相関検討(大阪大学, 山形大学再委託), シールシステム信頼性評価に資するシールシステム用ゴム・樹脂材/金属の摩擦・摩耗特性について, データベース構築を推進. 各種機器の使用環境に適応するゴム材料の配合設計や材料選択に活用する

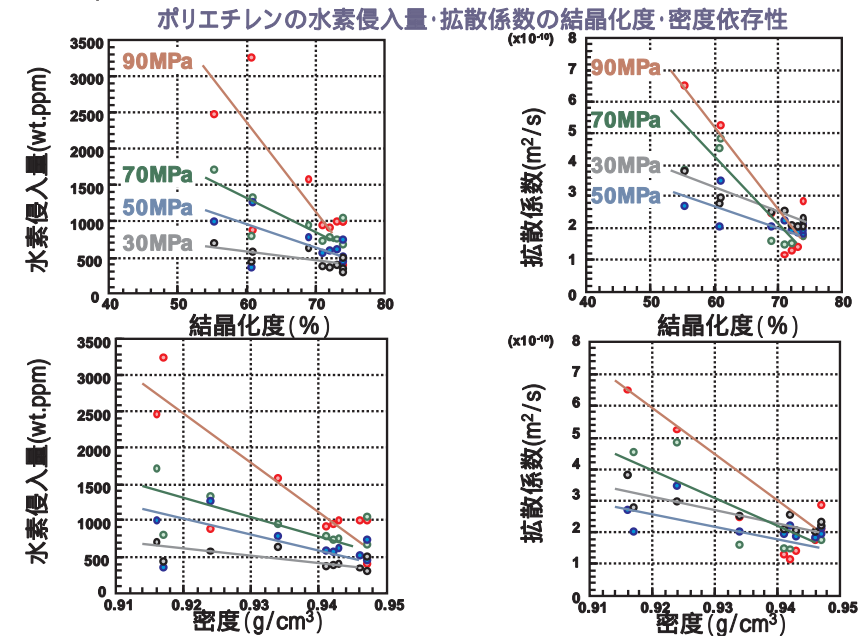
ゴム材料データベース

水素侵入量, 体積変化率に対するベースゴム, フィラー, 添加剤の影響をモデル配合の評価により検討. 体積変化率の水素侵入量依存性により各種モデル配合の体積膨張抑制効果を整理し, 配合設計への活用が可能になった.



ホース材料データベース

高圧水素ホースなど, 水素機器への適用可能性がある高密度ポリエチレン, ポリアミド11等の樹脂材料23種について, 水素曝露後の水侵入素量, 拡散係数, 体積変化測定を推進. 結晶化度などの高次構造との相関を整理し, 水素機器開発への活用が可能になった.



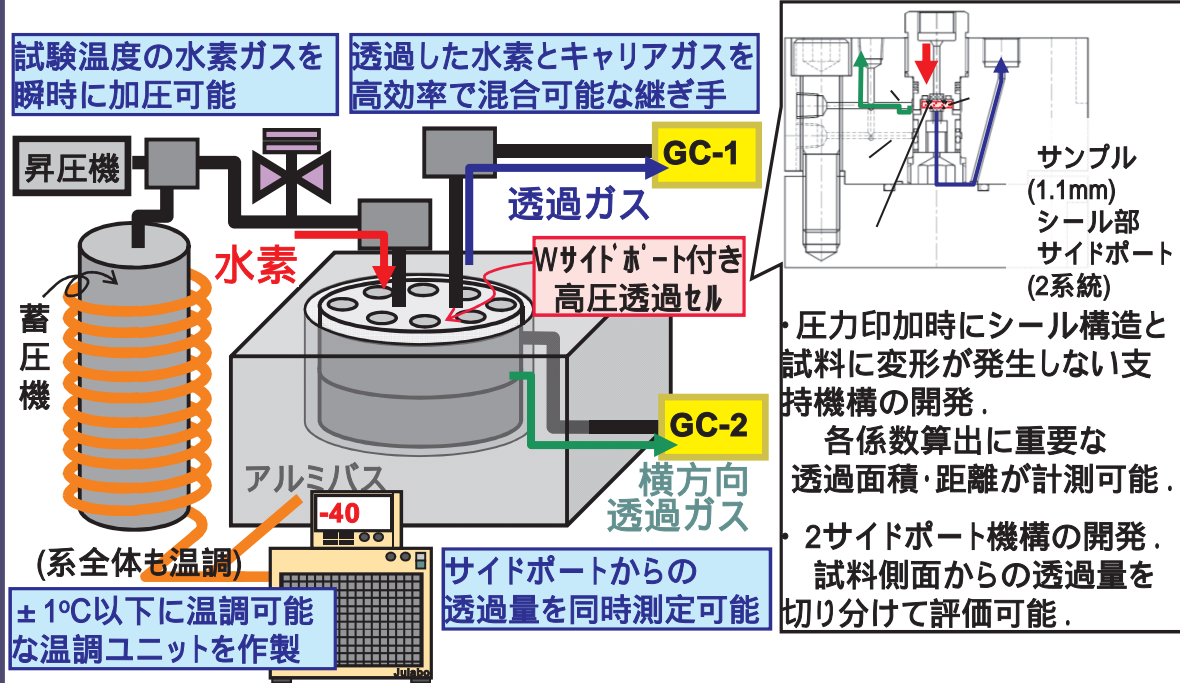
データベースに収載すべきモデル配合, 実用を模擬したモデル配合, 高圧水素ホースなどの水素機器用樹脂材料について, (一社)日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会にて議論の上, 産業界の意見を反映して決定. 測定結果について, 高圧水素シール開発の基礎データとして産業界へのフィードバックを進めている.

ゴム・樹脂材料高圧水素透過特性測定法開発 (九州大学)

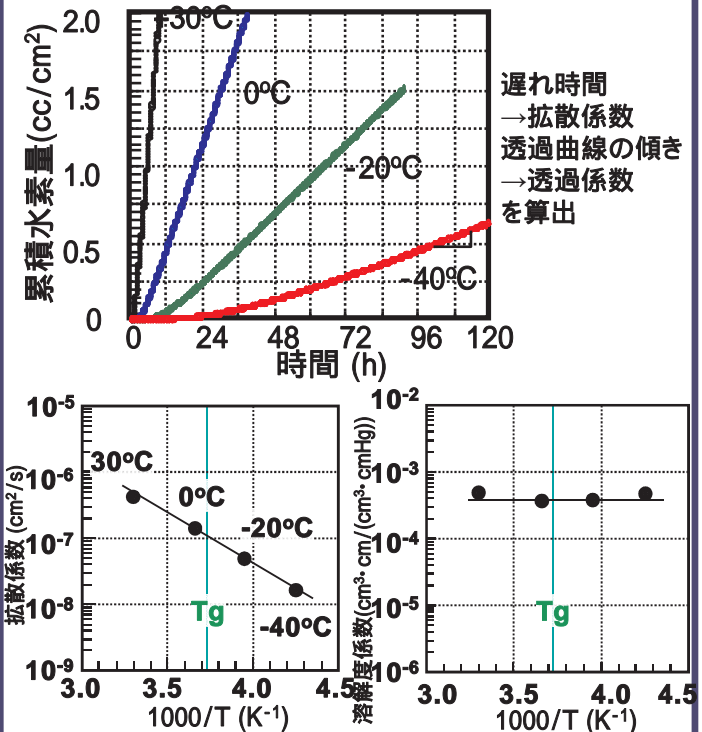
高圧水素曝露後の水素量測定について、従来の高圧水素曝露した試料の昇温脱離ガス分析による方法では水素量や拡散係数の温度依存測定、バリア層を有するライナー材など積層構造体の評価が困難である。差圧法により透過曲線を計測し水素透過係数、拡散係数、溶解度係数の算出が可能であるが、90 MPa程度の高圧条件での計測システムは現存しない。

2サイドポート型セルを含む高圧透過システムを開発し、ナイロン11の90MPaにおける透過特性の温度依存性測定をHyTReCにて実施。実使用環境である-40℃までの水素透過挙動を実測すると共に、ライナー材に対する高圧水素の温度特性を評価を進めている。

2サイドポート型セルと高圧透過システム



ナイロン11の90MPa透過特性評価結果



+30 ~ -40°C/90MPaのガス透過量計測に成功。透過挙動は拡散支配である。分子運動とのカップリングはない。

本計測システムの開発により、高圧条件下における樹脂材料の水素透過・溶解・拡散率測定、およびその温度依存性評価に成功し、高圧水素ホース、水素機器の樹脂部材を介した透過水素量の見積もりが可能となる。

ゴム材料摩擦・摩耗特性測定法の開発

(九州大学)

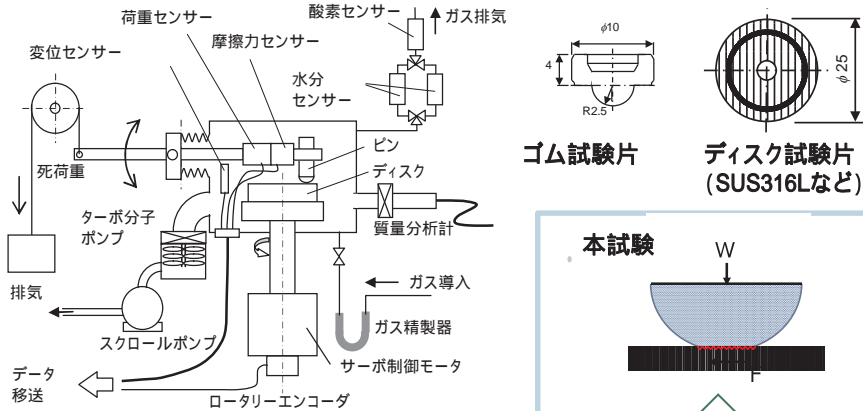
「(2)高圧水素用ホース・高圧水素シールシステムの評価基準に関する研究 / 高圧水素シールシステムの開発」において、シール用ゴム材料の長期にわたるシールの摩擦摩耗特性の変化を調べ、シールの破壊との関係を調査を進めている。

米国ではDOEの研究開発課題として、平成27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。開発手法はCSA規格として検討されている。

本手法はpin:ゴム, disc:金属としたpin-on-disc試験であり、実際のゴム製リングの摩擦摩耗挙動再現が可能な構成となっている。

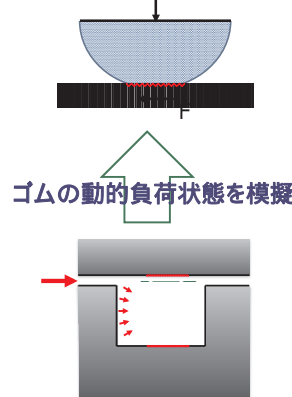
高度雰囲気制御往復動摩擦試験

半球状ゴム試験片に対しディスクを往復回転運動させることでリングの接触摺動状態を模擬

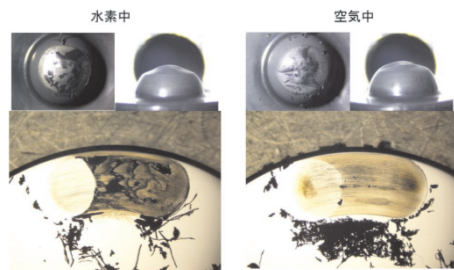


ゴム試験片
ディスク試験片 (SUS316Lなど)

本試験



加減圧によるリングの往復動摩擦



摩耗の例

今年度、40MPa水素中での同様のpin-on-disc試験を計画

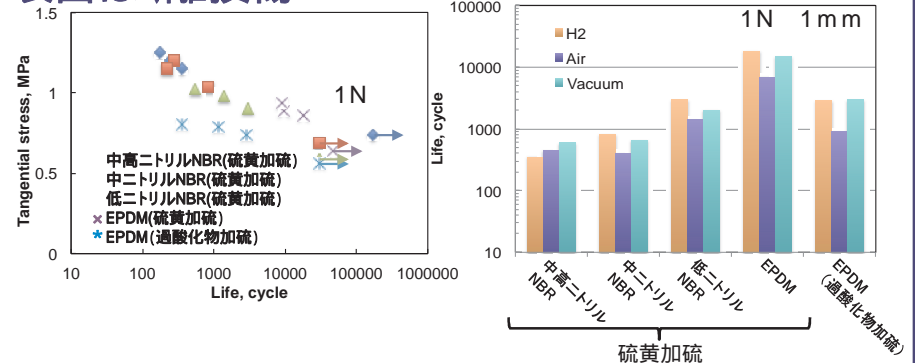
摩耗と表面はく離損傷の例

摩耗

	水素中	空气中	水素中	空气中
ゴムA	摩耗大	摩耗大	摩耗極小	摩耗極小
ゴムB	摩耗小	摩耗極大	はく離	はく離

カーボンブラック充てんゴムでは摩耗と表面はく離のいずれかが起こり、摩耗は充填材の粒度や可塑剤、雰囲気、相手面材料に影響されることがわかった。

表面はく離損傷



未充てんゴムで表面はく離が生じ、はく離発生までの繰返し数(寿命)はSN曲線として整理でき、寿命は雰囲気、温度、荷重、振幅に影響されることがわかった

半球状ゴム試験片を用いた往復動摩擦試験を行って、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。

成果のまとめと新たに判明した課題

本事業で得られた成果(高圧水素用ゴム・樹脂材料データベースの構築)

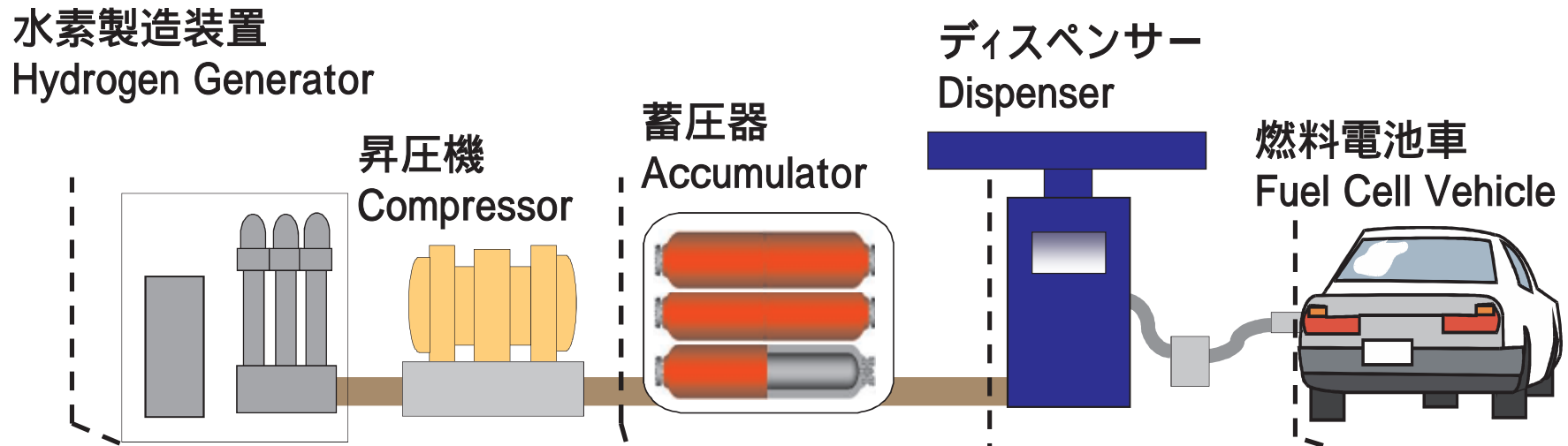
- ・高圧水素機器に使用される高圧水素シール用ゴム材料について,ゴム材料の配合設計の参考となるベースポリマー,フィラー,加硫系に関するモデル配合を確立し,モデル配合材料の高圧水素曝露時の水素侵入量,体積変化量,各種物性についてデータベースを構築.
- ・実用配合をモデル化した配合を設定し,データベースに収載.
- ・シール部材としての樹脂材料について,グレード,成形方法を明確にした試験片についてデータベースに収載.
- ・データベースの構築に際し,日本ゴム協会水素機器用エラストマー材料研究分科会にて議論し,モデル配合設計,収載すべきデータの設定に反映した.合わせて研究分科会を通じて情報共有を実施.

本事業推進により新たに判明した課題(高圧水素用ゴム・樹脂材料データベースの構築)

- ・高圧水素による加減圧に伴う物理的劣化に関する情報についてはデータベースに収載しているが,長期使用に伴う物理的・化学的劣化に関する情報取得,整理が必要.
- ・高圧水素シール材料としての適合性について,高圧水素曝露時の水素侵入量,体積変化量を中心に判断しているが,高圧水素適合性を判断するための評価指標,特に高圧水素を用いない計測手法による物性値を代替特性として活用する検討が必要.

高压水素シールシステムの 開発・基準化

水素ステーションにおけるゴム製Oリング (九州大学)



常用圧力	95MPa		95MPa		82MPa	
設計温度	-20	180	-20	65	-40	65
主要設備	昇圧機吐出口		蓄圧器		プレクーラー出口	

使用部位により、水素ステーション機器用Oリングの使用環境が異なる
使用環境に適合するゴム材料を選択する必要がある

モデル配合ゴム材料の提案

(九州大学)

分類	設計温度	モデル配合	検討事項
低温	-40 ~ 50	EPDM	過酸化物量(加硫密度) 可塑剤量(低温特性) フィラー配合(耐ブリスタ)
常温	-20 ~ 50	NBR HNBR	JIS B2401 旧1種B材の適合性 (JIS B2401-1 NBR-90, HNBR-90 など, 汎用ゴム材の適合性)
高温	-20 ~ 180	FKM	ベースポリマー種 加硫方式 フィラー配合(耐ブリスタ)
低温 + 高温	-40 ~ 180	Q	透過量, 強度などの適合性

EPDM:エチレンプロピレンゴム, NBR:アクリロニトリルブタジエンゴム,
HNBR:水素化アクリロニトリルブタジエンゴム, FKM:フッ素ゴム, Q:シリコーンゴム

研究内容

シリカ配合エチレンプロピレンゴム (EPDM) を用いて90MPa高圧水素曝露を行い、その劣化挙動を評価した。

機械的特性の違い

シランカップリング剤の種類異なるシリカ配合EPDMは、ひずみ100%~200%において引張応力の立ち上がり方に違いが認められることから、シリカのゴムの補強性が異なる。また、補強効果が大きく発現した試料について、より高い網目鎖濃度を有している。

シリカ配合EPDMはシランカップリング剤の種類によって、機械的特性が異なる。

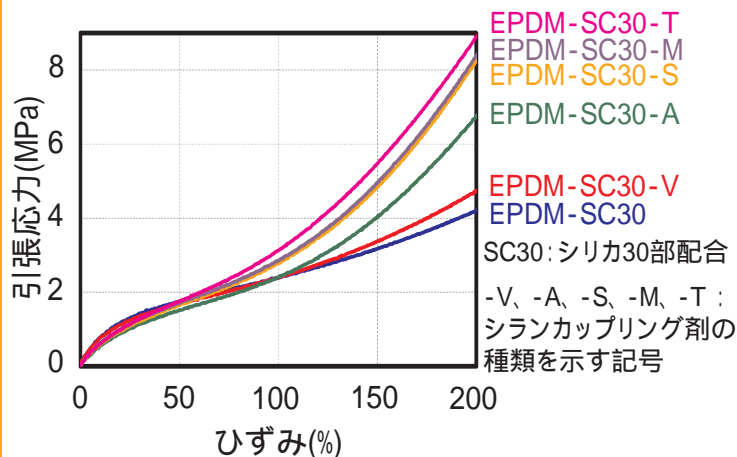


図 引張応力-ひずみ曲線

高圧水素曝露による劣化挙動

高圧水素曝露を最大20回まで行い、シリカ配合EPDMの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シリカ配合EPDMの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り、さらにシランカップリング剤によって内部破壊の度合いが異なる。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。

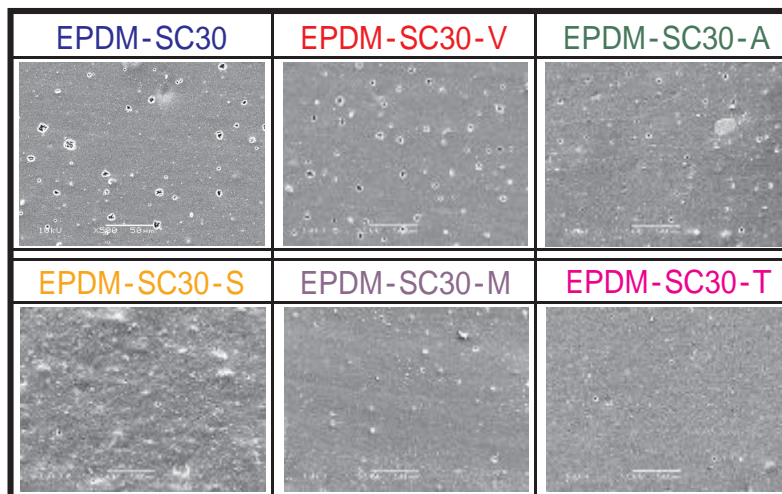


図 5回曝露後シリカ配合EPDMの断面SEM像

シリカ配合EPDMはシランカップリング剤の種類によって、内部破壊の度合いが異なる。また、化学的な劣化現象に比べて物理的な破壊が劣化現象の主体である。

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

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

SC30: シリカ30部配合
-V、-A、-S、-M、-T :
シランカップリング剤の
種類を示す記号

高圧水素シールシステム設計指針の検討

(NOK)

1 低温シール性を保持するOリング材の選定

モデル水素添加ニトリルゴム (HNBR)、モデルエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) およびモデルシリコンゴム (VMQ) 製Oリングを用い、-60 ~ -10 で90MPaの水素を負荷したときのシール性を評価。-40 でシール性を保持するゴムとして、EPDMおよびVMQを選定。

2 高圧水素繰返し負荷試験後のシール損傷

VMQ製Oリングを用い、平面シール仕様で温度、つぶし率、溝の表面粗さを変えて90MPaの高圧水素の繰返し負荷試験 (6600 回) を実施。Oリングの摩耗や、はみ出しが低つぶし率でみられ、低温でプリスタ (膨れ) が発生。表面損傷の観点から高つぶし率にする必要があると推察。

表1 高圧負荷条件

ガス	H ₂
圧力, MPa	0.5 90
回数, 回	6600
温度,	-40, 85



摩耗 ▲▲ はみ出し ■■ プリスタ ●●●

図1 高圧負荷後の損傷

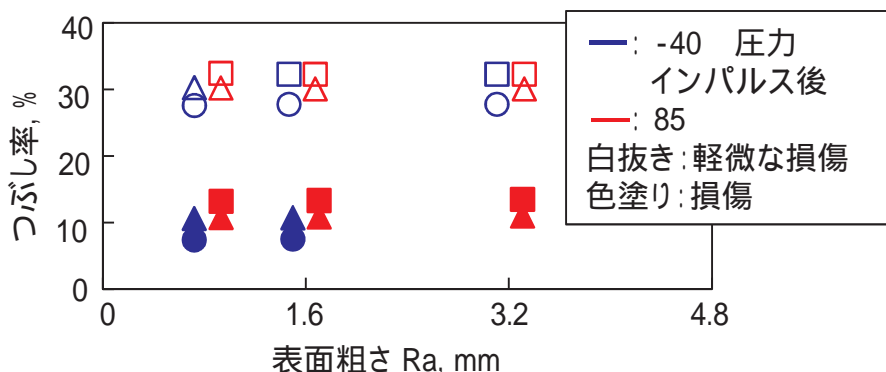


図2 高圧負荷後のガス透過性

3 高圧水素繰返し負荷試験後のガス透過性

高圧水素繰返し負荷試験後の損傷が見られるVMQ製Oリングを用いて、10MPaの高圧水素透過試験を実施。損傷が見られるOリングのガス透過性は、無垢のそれとほとんど変わらないことを確認。

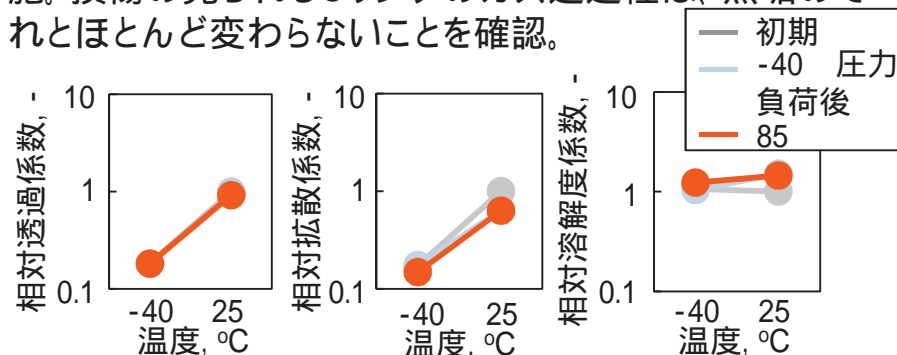


図3 高圧負荷後のガス透過性

4 バックアップリングによるはみ出し抑制効果

VMQ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。BRの併用により、はみ出しによる損傷が低減。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。

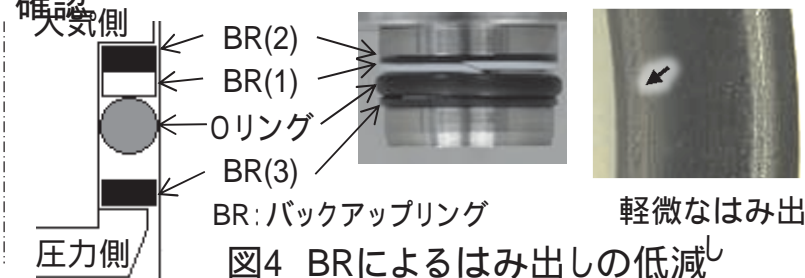


図4 BRによるはみ出しの低減

研究内容

シリカ配合エチレンプロピレンゴム (EPDM) を用いて90MPa高压水素曝露を行い、高压水素特性と常温・常圧雰囲気下で実施可能な従来からの一般的試験手法のデータとの間で相関性を検討する。

高压水素特性 ~ 水素量と体積増加 ~

シリカ配合EPDMにシランカップリング剤を配合することによって、水素溶解量を上昇させるが、体積増加を抑制するシランカップリング剤があることを見出した。

シリカ配合EPDMはシランカップリング剤の種類によって、高压水素曝露による影響に違いが生じる

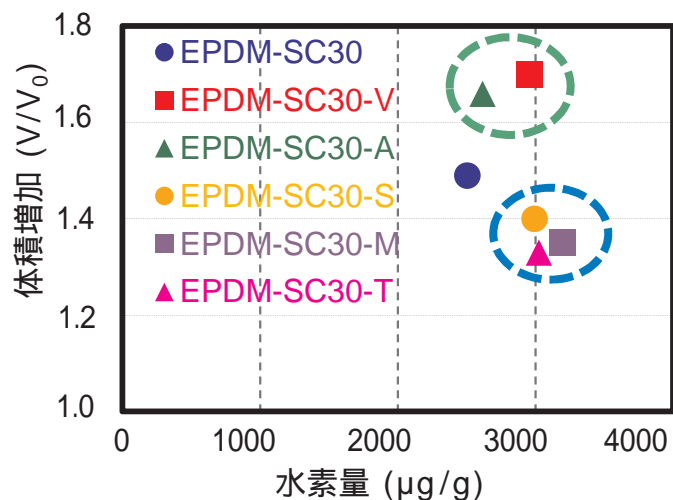


図 90MPa高压水素曝露に伴う水素量と体積増加率

常温常圧下試験方法の実施

種々の常温、常圧下の試験を実施

引張応力と高压水素曝露に伴う体積増加と内部破壊の度合いに相関性が認められる

一つの手法で高压水素特性を推測できる
常温常圧下試験方法はない

表 調査した試験項目

試験項目	
硬さ試験	引張試験
圧縮永久ひずみ試験	反発弾性試験
低温弾性回復試験	ガス透過性試験
動的粘弾性試験	架橋密度測定
ゴム組成	ガラス転移温度測定
分散状態	
赤外分光法による構造解析	
核磁気共鳴法による構造解析	

シランカップリング剤添加により、補強効果が現れたEPDMは、体積増加が抑制される傾向がある
高压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
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、市場実績のあるゴム材料の特性把握も必要ということが見えてきた。

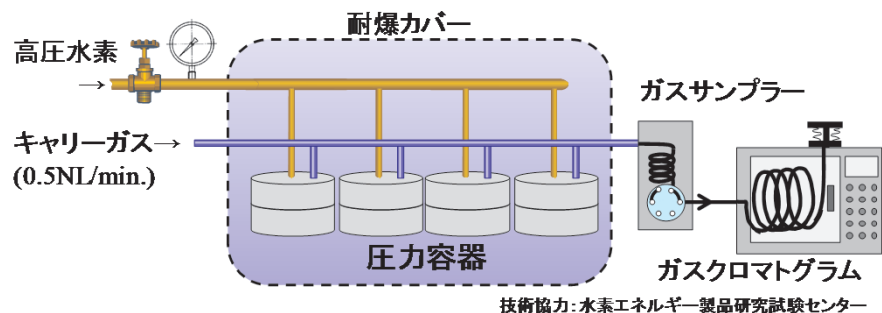
高压水素侵入特性の代替評価法の検討

(NOK)

1 溶解水素量の侵入水素量による検証

高压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、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。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。

透過法



昇温脱離法

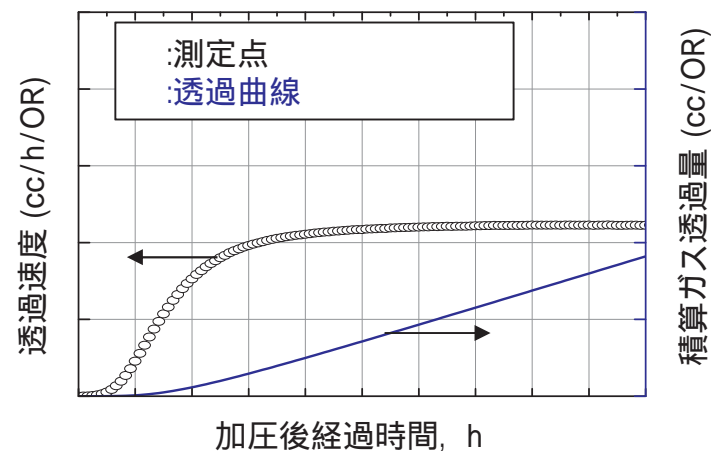
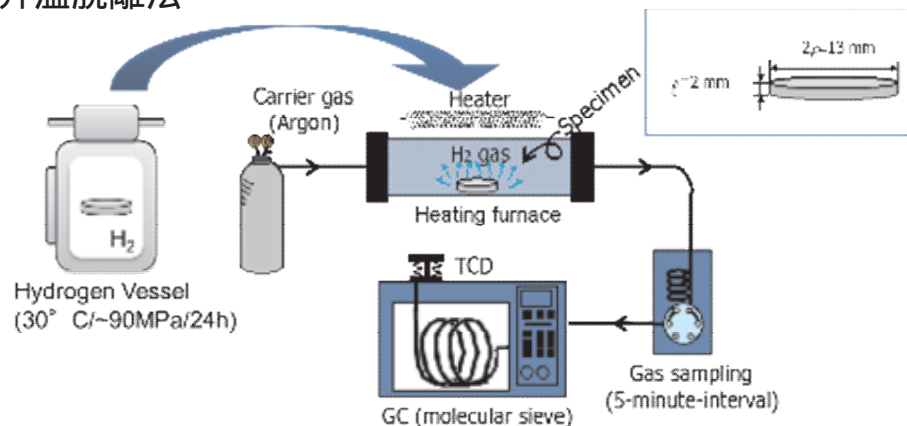


図1 透過特性測定

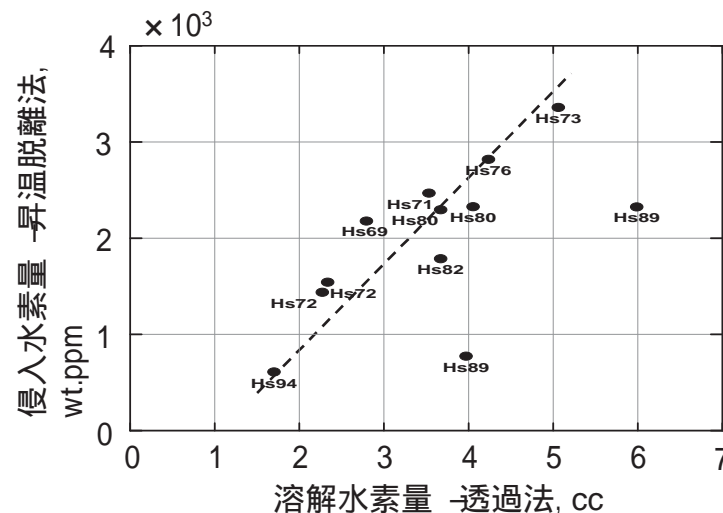


図2 溶解水素量と侵入水素量

成果のまとめと新たに判明した課題

本事業で得られた成果(高圧水素シールシステムの開発・基準化)

- ・高圧水素シール用ゴム材料実用配合設計の際, フィラーとして使用されるシリカを配合する際には適切なシランカップリング材の使用が必要.
- ・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, バックアップリングによるはみ出し損傷の低減をすることで, シール性を確保できることを確認.
高圧水素シールシステム設計指針として, Oリング溝設計, バックアップリング設計の指針を確立した.
- ・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, 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.
- ・Oリングの透過特性から見積もった溶解水素量と昇温脱離法による侵入水素量の相関を把握した. これにより, Oリングの透過特性から見積もった溶解水素量を用いることで, 簡便に浸入水素量の評価が可能となることを確認した.

本事業推進により新たに判明した課題(高圧水素シールシステムの開発・基準化)

- ・90MPaの高圧水素の繰返し負荷と水素ステーション用機器の高圧水素シール材として使用されたシール部材の劣化状態の相関が不明であり, 水素ステーションにおける使用済みシール部材の評価・分析が必要.
- ・水素ステーションにおける使用済みシール部材の調査結果に基づいて, シール部材加速劣化法の開発が必要.

3. 研究開発成果について (1) 最終目標の達成度

開発項目	目標	成果	達成度	備考
(1)- 樹脂製高圧水素用ホースの開発	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	<ul style="list-style-type: none"> ・耐圧性と軽量、柔軟を両立し、従来技術と差別化した仕様を確立。中間開発目標であった82MPa級対応ホースを製作し商品化 ・目標耐圧耐久性を満足するホース補強層構造を確立 ・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 ・耐圧耐久性能と軽量・柔軟化を両立し、従来技術と差別化 ・ディスペンサー用ホースとして初の耐久性評価データ取得 ・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 ・2種2層チューブ(内面樹脂 = 水素溶解量低減 樹脂層 / バリア層) 試作。内面樹脂への水素影響低減。チューブとしても水素耐性向上確認。本チューブを用いたホースを試作し、各種耐久性評価を実施。要求仕様を満足する耐久性を達成できる見込み 		
(1)- 樹脂製高圧水素シールシステムの開発	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シールシステムの開発	<ul style="list-style-type: none"> ・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分科会」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。 ・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、バックアップリングによるはみ出し損傷の低減をすることで、シール性を確保できることを確認。 		
(2)- 高圧水素用ホースの信頼性評価基準化	JPEC-S化に向けた高圧水素用ホースの信頼性評価基準案の作成	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 ・一部の試験方法等について日本側から積極的にISOへ提案することでISOと調和を図った。 		
(2)- 高圧水素シールシステムの信頼性評価基準化	87.5MPa(-40)高圧水素ガスシールシステムの信頼性評価基準の検討	<ul style="list-style-type: none"> ・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、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。 ・高圧水素シールシステム設計指針を確立した。 ・リングの透過特性から見積もった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、リングの透過特性から見積もった溶解水素量を用いることで、簡便に浸入水素量の評価が可能となることを確認した。 		

大幅達成、 達成、 達成見込み、 ×未達

概要

1. 期間

開始 : 平成27年9月
終了(予定) : 平成30年2月

2. 最終目標

実施項目	最終目標 (H29年度)
実入力の理解と材料評価	・故障メカニズム明確化と評価法の構築
水素ホース用材料の探索研究	・故障メカニズムに基づいた新規材料の提案
水素ディスペンサー用ホース健全性評価	・87.5MPa, 実使用6,600回相当耐久の確認 ・鋼線ワイヤーの強力低下有無確認

3. 成果・進捗概要

実施項目	成果内容	自己評価 (H29.8末時点)
	・水素インパルス試験サンプルから故障メカニズムを推測	
	・メカニズムに基づいた材料提案を実施	
	・ホース耐久性を水素インパルス試験で確認(6,600回以上耐久確認) ・水素インパルス試験評価品(6,600回以上)において鋼線ワイヤー強力低下無きこと確認	

本事業推進により新たに判明した課題

< 高圧水素ホース開発・基準化 >

- ・「水素インパルス試験」による加減圧サイクル回数と水素ステーションにおける充填回数の相関が明確ではない。水素ステーションにおける使用済みホースの評価・分析を実施し、その結果に基づいた相関の明確化、劣化指標の設定が必要。
- ・長寿命ホース開発のためのホース加速評価法開発が必要。
- ・確立した加速評価法に基づいて、水素ステーションにおける充填ホースの使用制限回数が多い長寿命ホースを開発。

< 高圧水素用ゴム・樹脂材料データベースの構築 >

- ・高圧水素による加減圧に伴う物理的劣化に関する情報についてはデータベースに収載しているが、長期使用に伴う物理的・化学的劣化に関する情報取得、整理が必要。
- ・高圧水素シール材料としての適合性について、高圧水素曝露時の水素侵入量、体積変化量を中心に判断しているが、高圧水素適合性を判断するための評価指標、特に高圧水素を用いない計測手法による物性値を代替特性として活用する検討が必要。

< 高圧水素シールシステムの開発・基準化 >

- ・90MPaの高圧水素の繰返し負荷と水素ステーション用機器の高圧水素シール材として使用されたシール部材の劣化状態の相関が不明であり、水素ステーションにおける使用済みシール部材の評価・分析が必要。
- ・水素ステーションにおける使用済みシール部材の調査結果に基づいて、シール部材加速劣化法の開発・検証が必要。

4. 実用化の見通しについて

項目		H25	H26	H27	H28	H29	H30 ~ 40	
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 (H25 ~ 29)	ホース	82MPa ホース開発	<ul style="list-style-type: none"> ・高圧・高耐久化対応材料選定 ・ホース / 金属接続部での漏れ対策 ・実用模擬試験 		中間目標	実用化済	最終目標	
		87.5MPa ホース開発	<ul style="list-style-type: none"> ・破壊メカニズム解明 ・内層樹脂へのバリア層導入 					
		高圧対応ホース 材料樹脂の提供	<ul style="list-style-type: none"> ・内面樹脂層への水素影響抑制 と低温 (-40) 機械特性を両立 するバリア材開発 		中間目標	2種2層内層 チューブを開発		
		基準化	<ul style="list-style-type: none"> ・水素インパルス評価法確立 			<ul style="list-style-type: none"> ・JPEC-S案作成 ・ISO DIS化 		
	シールシステム	高圧水素用シールの 開発	<ul style="list-style-type: none"> ・溝設計検討モデル設定 ・モデル配合ゴム確立 		中間目標	<ul style="list-style-type: none"> ・溝設計指針確立 ・データベース構築 		
		基準化	<ul style="list-style-type: none"> ・基準化検討体制, 検討項目の整備 			<ul style="list-style-type: none"> ・シールシステム 設計指針確立 ・基準化方針検討 		
	ホース等シ ステム部材 (H27 ~ 29)	<ul style="list-style-type: none"> ・87.5MPa水素ホースへの 実使用入力理解 ・材料探索 ・健全性評価 	<ul style="list-style-type: none"> ・現行ホースの性能把握 ・故障メカニズム理解 ・材料の特性把握 		事業開始	<ul style="list-style-type: none"> ・内層樹脂改良 ・健全性評価 		

：基本原理確認 ：基本技術確立

ステーションディスプレイ
以外への用途展開
水素ステーションでの利用拡大
国内メーカーの国際
競争力に寄与

ホース実用化
実用化検討
量産化検討
量産下条件での
水素耐性影響確認
JPEC-S
ISO発行
実用化検討
各種水素機器への適用検討
実用化検討
ホース実用化