

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No. C-6

超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業／
水素ステーションのコスト低減等に関連する技術開発／
水素ステーション用高压水素ホース加速耐久性評価法開発
及び耐久性向上に関する研究開発

西村 伸
国立大学法人九州大学
一般社団法人日本ゴム工業会
国立大学法人山形大学
国立大学法人大阪大学
国立大学法人弘前大学
発表日 2022年7月28日

連絡先：西村 伸
国立大学法人九州大学
nishimura.shin.691@m.kyushu-u.ac.jp

事業概要

- 1. 期間
開始 : 2018年6月7日
終了 (予定) : 2023年3月31日 (手続中)

2. 最終目標

- 中間目標 (2020年度)
 - ・ 高圧水素ホース加速耐久性評価法の確立
 - ・ ホース交換サイクル 充填回数 2,200回以上の耐久性判断に資するデータ取得
- 最終目標 (参考) (2024年度)
 - ・ 高圧水素ホース加速耐久性評価法規格案の作成
 - ・ ホース交換サイクル 充填回数 30,000回以上の耐久性判断に資するデータ取得

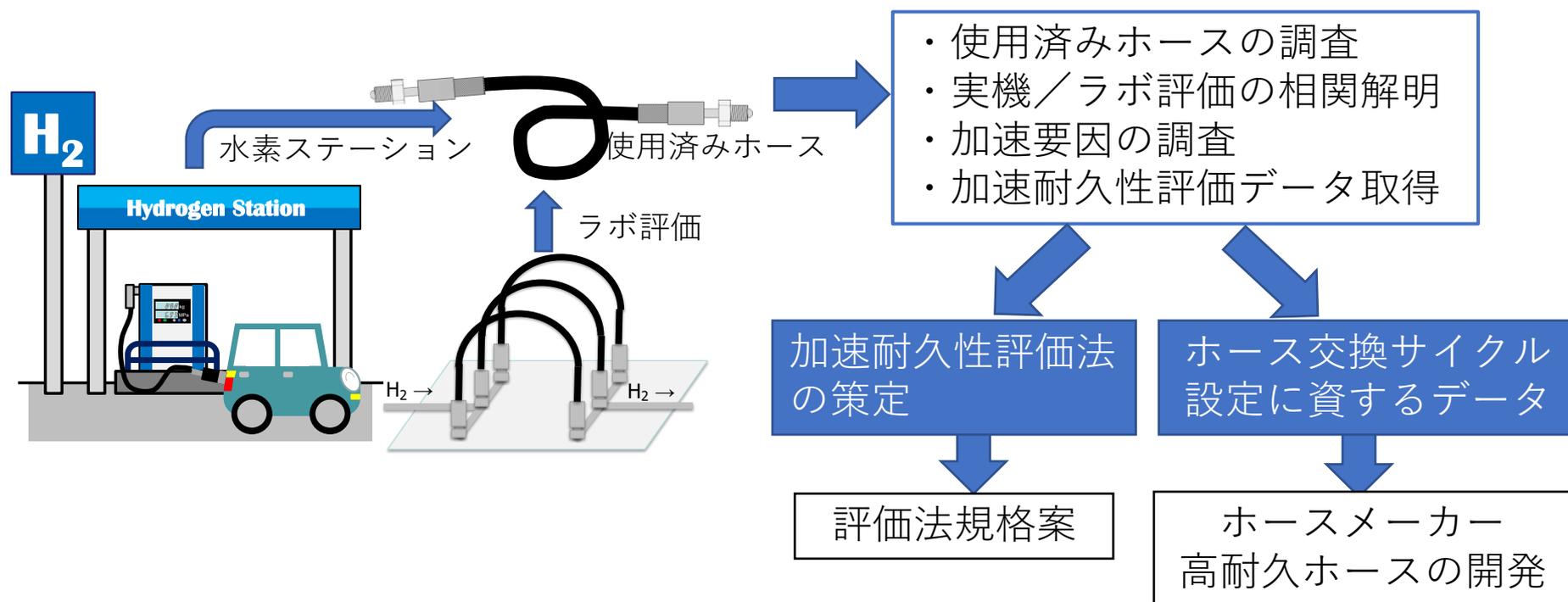
3. 成果・進捗概要

開発項目	成果
①実水素ステーションにおける実証 (九州大学)	ホースメーカーおよび北米水素ステーションオーナーの協力を得て2019年1月より水素ステーションにおけるホース実証試験を実施。試用ホース (N=3) の耐久充填回数は3,000回程度と判断。
②高圧水素ホースの劣化・破壊加速因子の解明 (九州大学 / 山形大学・大阪大学・弘前大学再委託)	加速試験後のホースと商用水素ステーションにおける充填に用いたホースの破壊モードを確認した結果、両者とも内層樹脂層の疲労による貫通クラック形成であることが確認された。ホースの内層樹脂材の破壊メカニズムは延性疲労が支配的であること、その場近赤外分光法測定の結果、減圧時にナノスケールボイドが形成されマイクロスケールのボイドに成長することが判明した。また、ホースの局所的な曲率と曲げ剛性を用いた変形シミュレーションによるホースの応力とひずみの解析法を開発した。
③高圧水素ホース加速耐久性評価法の開発及び加速耐久性評価法規格案の策定 (九州大学・日本ゴム工業会)	日本ゴム工業会に設置したワーキングチーム(WT)を4回開催し、加速耐久性評価プロトコルについて議論した。暫定的な加速耐久性評価プロトコルとして、高温(85℃)においてホース伸長時に水素加減圧を実施するホースの揺動を伴う水素インパルス試験として決定した。
④ホース交換サイクル設定に資するデータの取得及びホースメーカーへの提供 (九州大学)	ホースメーカーによって開発、提供された新たな設計の開発ホースについて、暫定的な加速耐久性評価プロトコルを用いた評価を実施した。評価した2種類の開発ホースは、30,000回以上の加減圧耐久性を示した。供試ホース評価および調査結果について、ホースの改善のためホースメーカーと共有した。

1. 事業の位置付け・必要性

【研究目的】

本プロジェクトでは、ホースメーカー各社がそれぞれの高圧水素ホース実用化、事業化を進める上で、共通の開発課題である高圧水素ホースの耐久性評価法に関する開発を目的とする。高圧水素ホース耐久性評価法及びその評価基準をホースメーカー、関係者と共有することによって、高耐久性高圧水素ホースの開発及びその水素ステーションへの実装を進め、高圧水素ホースの使用可能充填回数の延長により運営コストの低減に寄与する。



2. 研究開発マネジメントについて

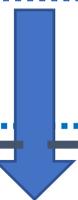
【研究開発体制】

本プロジェクト

- ・使用済みホースの調査
- ・実機／ラボ評価の相関解明
- ・加速要因の調査
- ・加速耐久性評価データ取得



- ・加速耐久性評価法の策定



ホース交換サイクル設定に資するデータ



ホースメーカー

開発中の加速耐久性評価法によるホース耐久性評価結果をホースメーカーにフィードバックし、高耐久性ホースの開発を推進.

九州大学

再委託

山形大学

大阪大学

弘前大学

日本ゴム工業会
(JRMA)

参加

ホースメーカー
水素供給利用技術協会
高圧ガス保安協会

高圧水素ホース加速評価法規格化WT



高圧水素ホース加速評価法規格化WT
通算15回開催

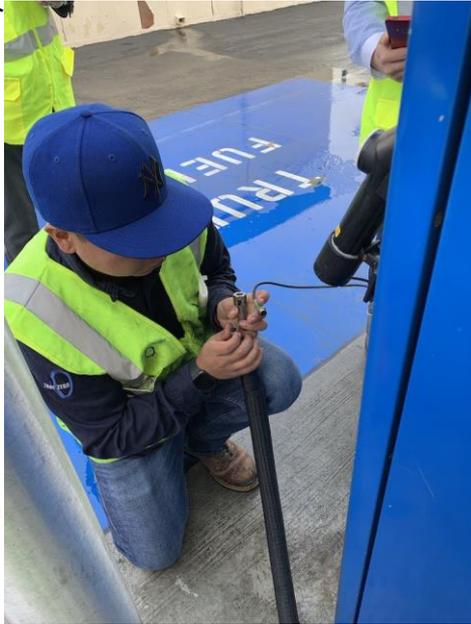
- ・プロジェクト進捗の共有
- ・ホース加速耐久性評価法案の議論開始

3. 研究開発成果について

実施項目①

実水素ステーションにおける実証(九州大学)

- ・ホースメーカーおよび北米水素ステーションオーナーの協力を得て2019年1月より水素ステーションにおけるホース実証試験を実施。
- ・米国カリフォルニア州ロサンゼルス近郊の水素ステーションにおいてホースの試用による実証継続中。
- ・試用ホース (N=3) は3,000を超える充填回数を実証。
- ・当該ステーションにおける充填回数は40~50回/日程度。
- ・水素漏洩により使用中止した使用済みホースを回収。回収ホースの調査を実施中。
- ・北米ステーションにて現行ホースの耐久性、交換頻度などの調査を実施。水素ステーションにおける充填耐久回数の平均は700回程度で、耐久回数のばらつきが大きい。



ホース取り付け作業



FCV充填状況

北米水素ステーションにおいて、前事業で開発した87.5MPaホースの実証を継続中。

3. 研究開発成果について

実施項目②

高圧水素ホースの劣化・破壊加速因子の解明

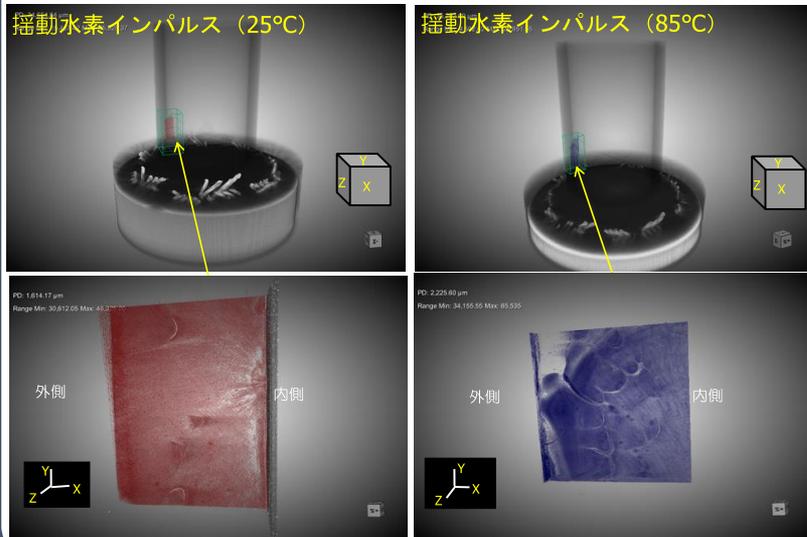
(九州大学／山形大学・大阪大学・弘前大学再委託)

高圧水素環境下での使用によるホース内層材への影響の評価法を検討。

- ・分子量変化 (GPC)
- ・高次構造変化 (DSC, TMA, DMA)
- ・破壊定量 (可視光透過, 3D形状測定, X線CT)
- ・高圧水素による環境応力割れ

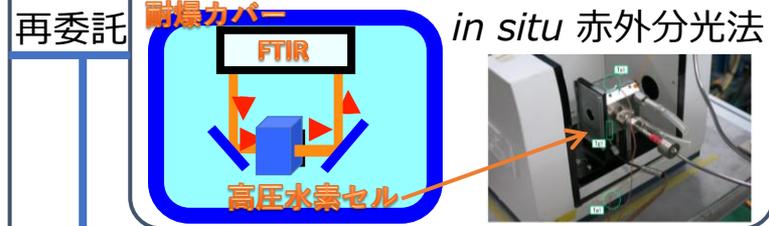
水素ステーション使用后, 加速耐久性評価後のホース内層材のX線CTによる破壊状況調査を実施。

内層樹脂のX線CT画像

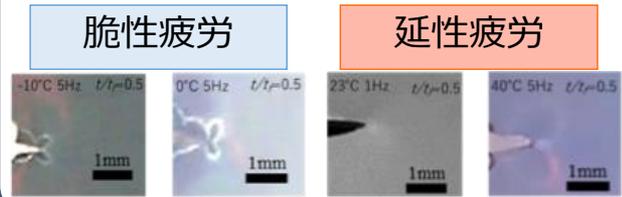


加速評価においても実機同様, 内層樹脂に内側→外側に進展した貫通クラックを確認

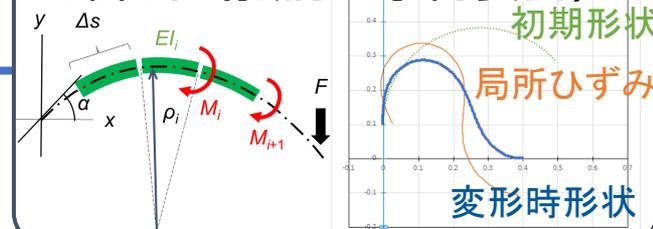
内層樹脂材料劣化加速因子解明 (大阪大学再委託)



内層樹脂材料破壊加速因子解明 (山形大学再委託)



ホース変形解析・局所ひずみ計測 (弘前大学再委託)



GPC:ゲル浸透クロマトグラフィ, DSC:示差走査熱量分析, TMA:熱機械特性測定, DMA:動的粘弾性測定

3. 研究開発成果について

(大阪大学)

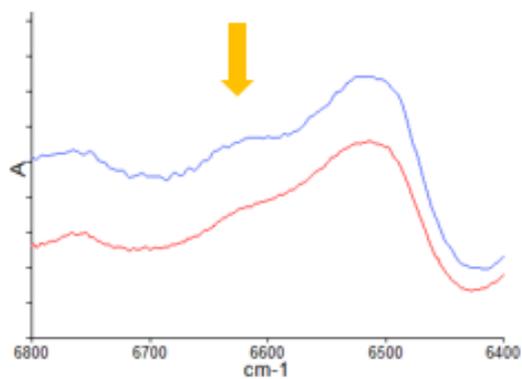
高圧水素環境下におけるPA11のスペクトル

押出成形用 BESN 0

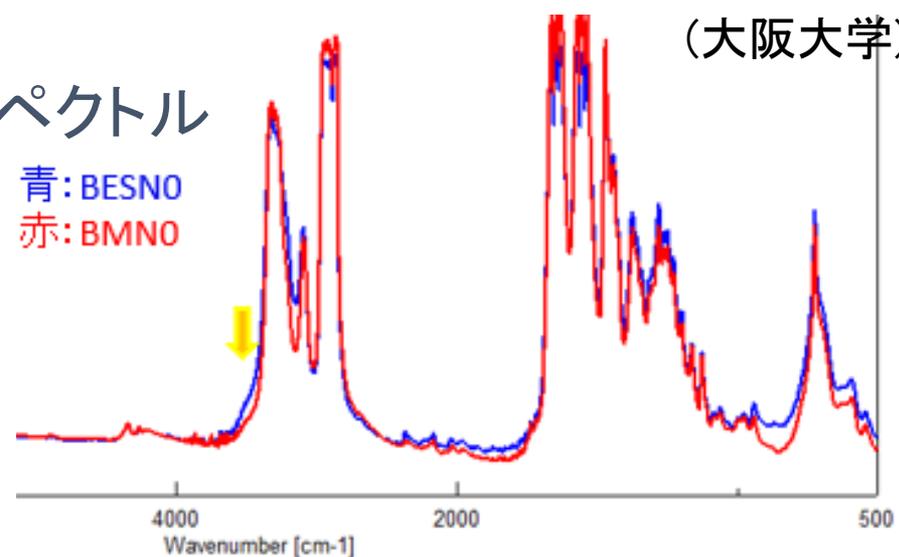
射出成形用 BMN 0

N-H伸縮
基音、倍音

⇒ 水素結合が切
断したアミド基
BESN0の方が多い



青: BESN0
赤: BMN0

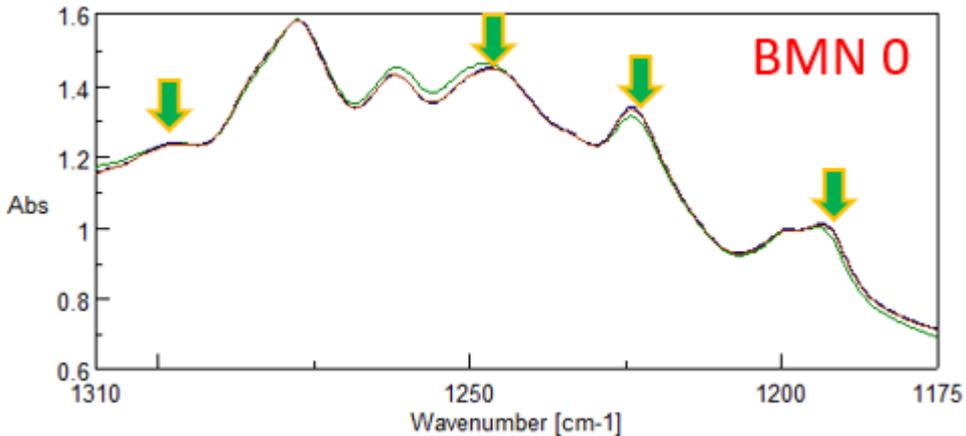


CH2縦揺れ振動プログレッションバンド

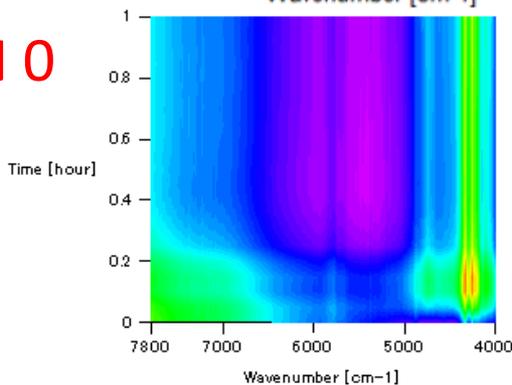
圧力の増大 ⇒ 強度増大
規則鎖・結晶化度の増加

BESN 0 についても同様の変化

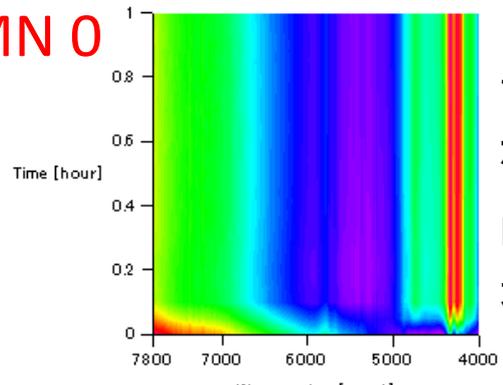
近赤外領域バックグラウンドレベルの減少



BESN 0



BMN 0



高圧水素ガス環境下で
ポイドは減少

BESN 0の方が穏やかに
進行

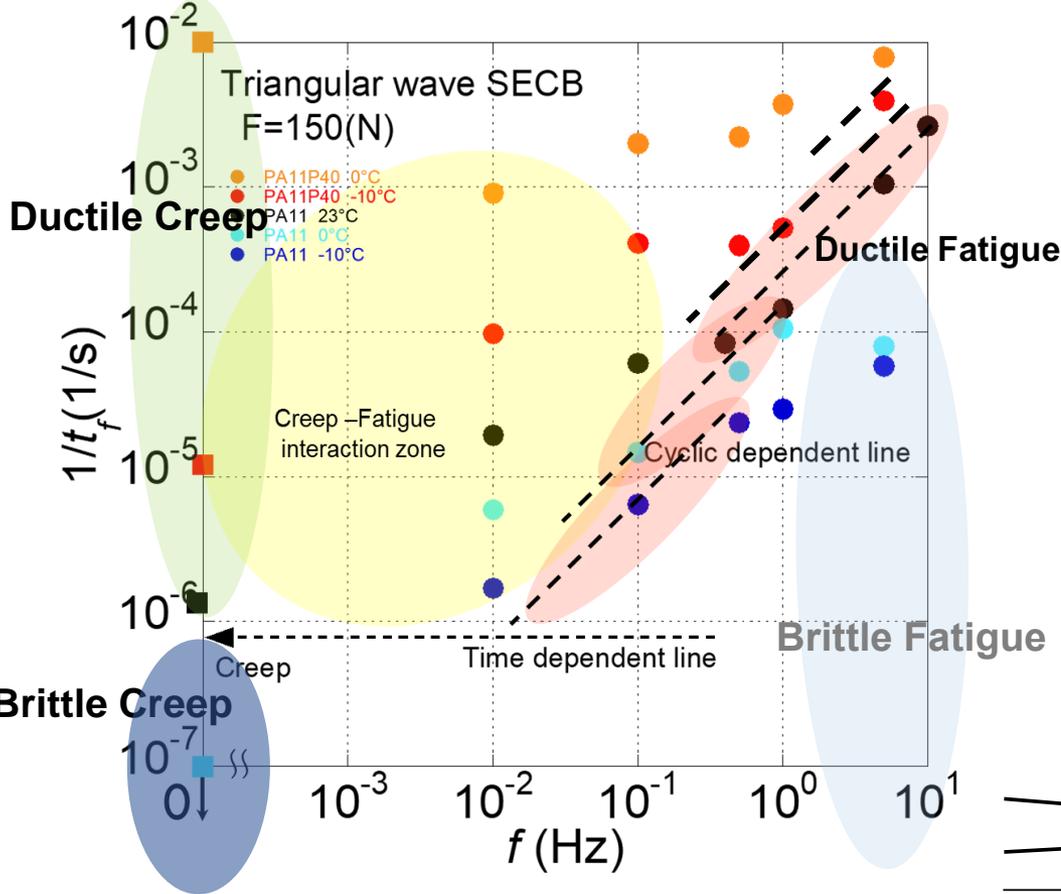
疲労破壊及びクリープ破壊寿命機構線図

Brittle Creep



PA11 0°C SECB

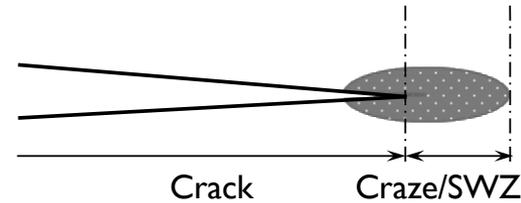
不連続き裂成長



Ductile Fatigue



PA11 23°C SECB



寿命特性分類 Classification

延性クリープ

延性疲労

クリープ-疲労相互作用

ぜい性クリープ

ぜい性疲労

延性疲労発現条件

平面ひずみ条件 (変形の拘束と局所応力)

⇒ 予き裂材の適用

- 周囲温度加速試験
- 周波数の上昇 (最大10Hz)

3. 研究開発成果について

内圧と軸方向モーメントを受ける円筒に発生するき裂

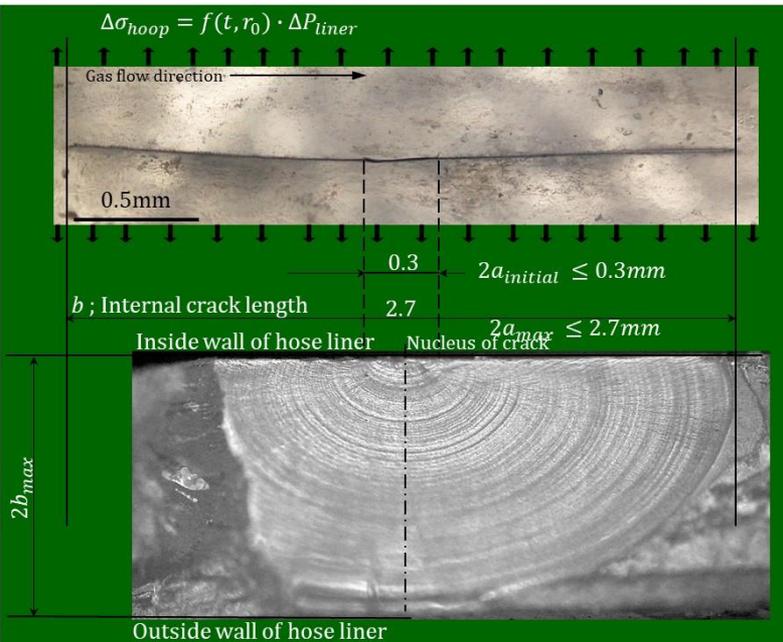
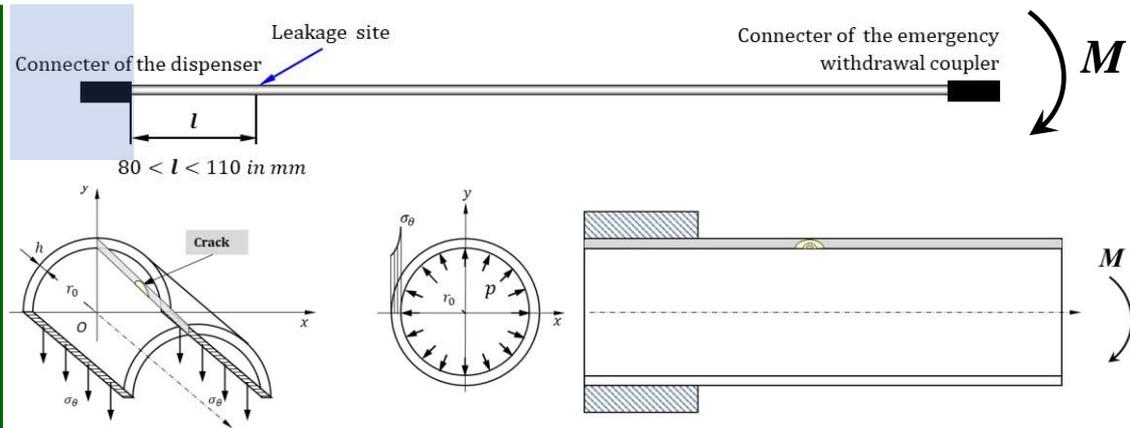


Fig. Macro fractography of the leakage site. Penny shape crack of which changes from a half ellipse to an ellipse initiated from the inside wall surface of hose liner.

水素ガス充填ホースの実破損品の解析と「クリープ破壊及び疲労破壊寿命機構線図」から、実使用品での破損事象は「延性疲労」によるものと推定された。

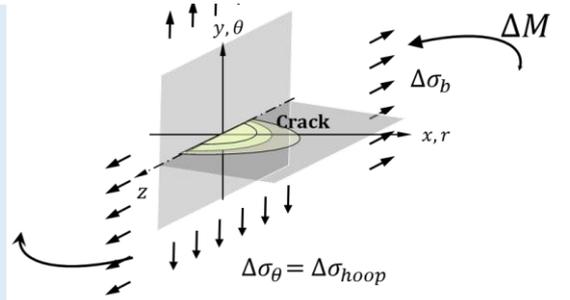


Hoop stress "Thick wall"*)

$$\sigma_\theta = \sigma_{hoop} = p \frac{r_0^2}{r_1^2 - r_0^2} \left(1 + \frac{r_1^2}{r_0^2} \right)$$

Inner diameter : $2r_0$
 Outer diameter : $2r_1$
 Thickness : $h = r_1 - r_0$
 Internal pressure : p

*) If $\frac{r_0 + r_1}{2h} < 10$ then Thick ($\because r_0 = 4.0mm, t = 1.0mm$)



内圧繰返しと軸方向モーメントの各繰返し応力の位相がポイント！

Hoop (Tension – Compression) , Flexure (Compression – Tension) Acceleration
 Hoop (Tension – Compression) , Flexure (Tension – Compression) Deceleration

ホース変形解析・局所ひずみ計測 数理モデル構築：曲げ変形の離散化

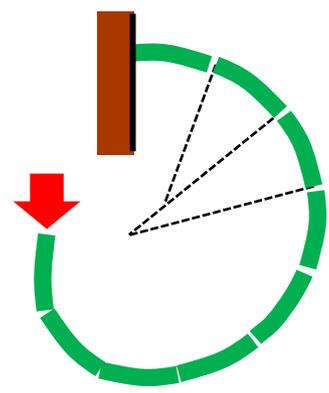
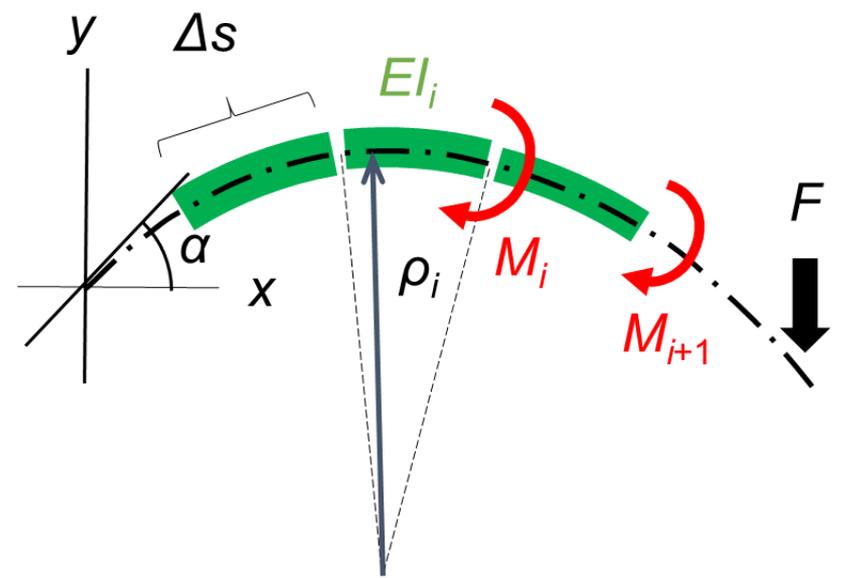
変形の記述

$$\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_i^0} = \frac{M_i}{(EI)_i}$$

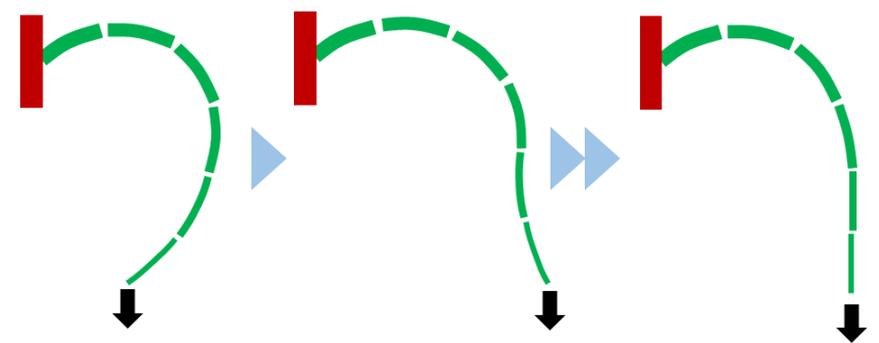
変形後の形態で
計算した曲げ
モーメント

事前に求めた
各部の曲げ剛性

初期曲率からの変化量



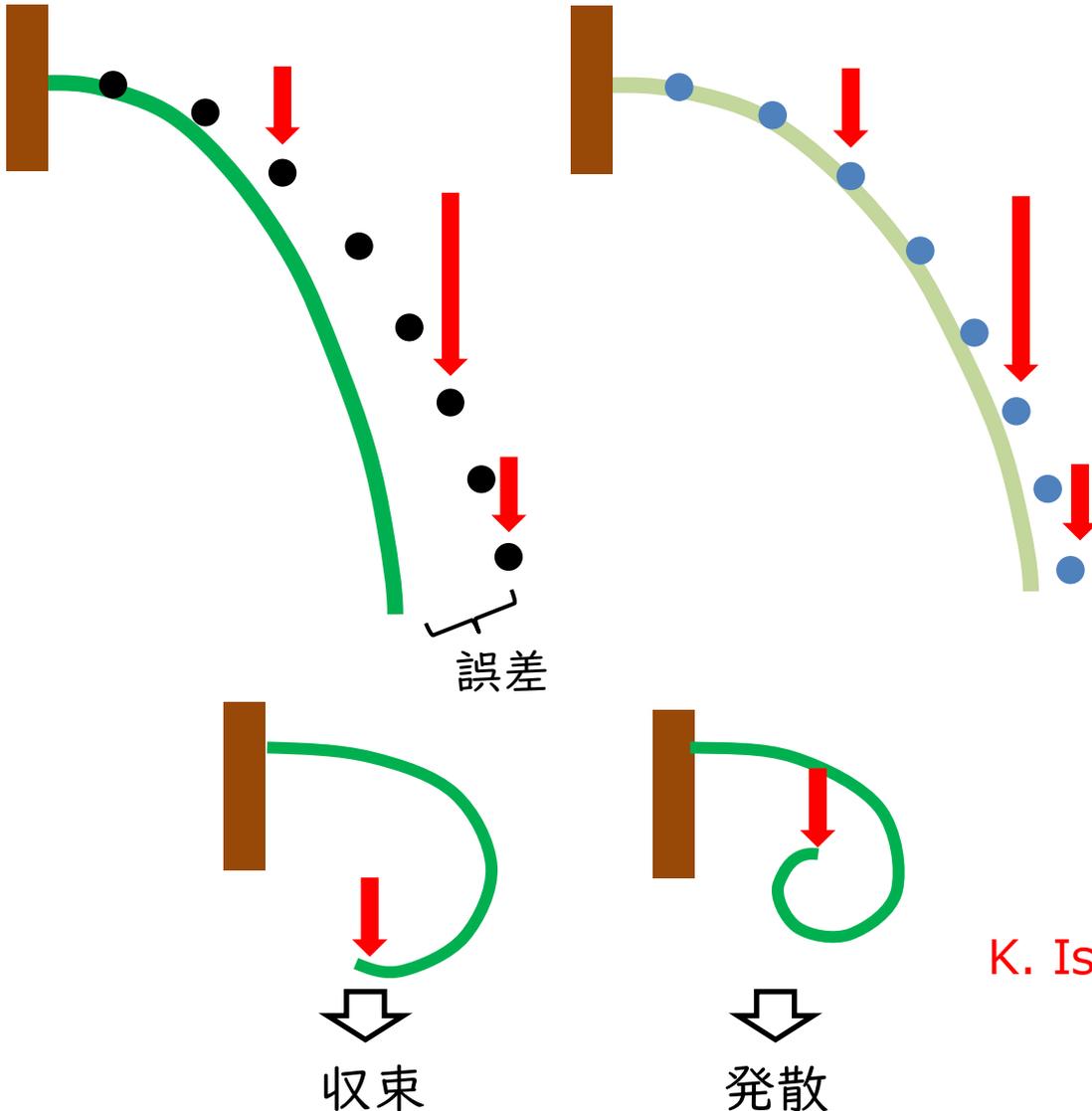
- ①初期位置のモーメントで各部の曲率を計算
- ②円弧を再合成
- ③過剰な変形に



繰り返し計算による解の創出

ホース変形解析・局所ひずみ計測

数理モデル構築：解の探索



K. Ishii, et al., *JBSE*, online (2021.8)

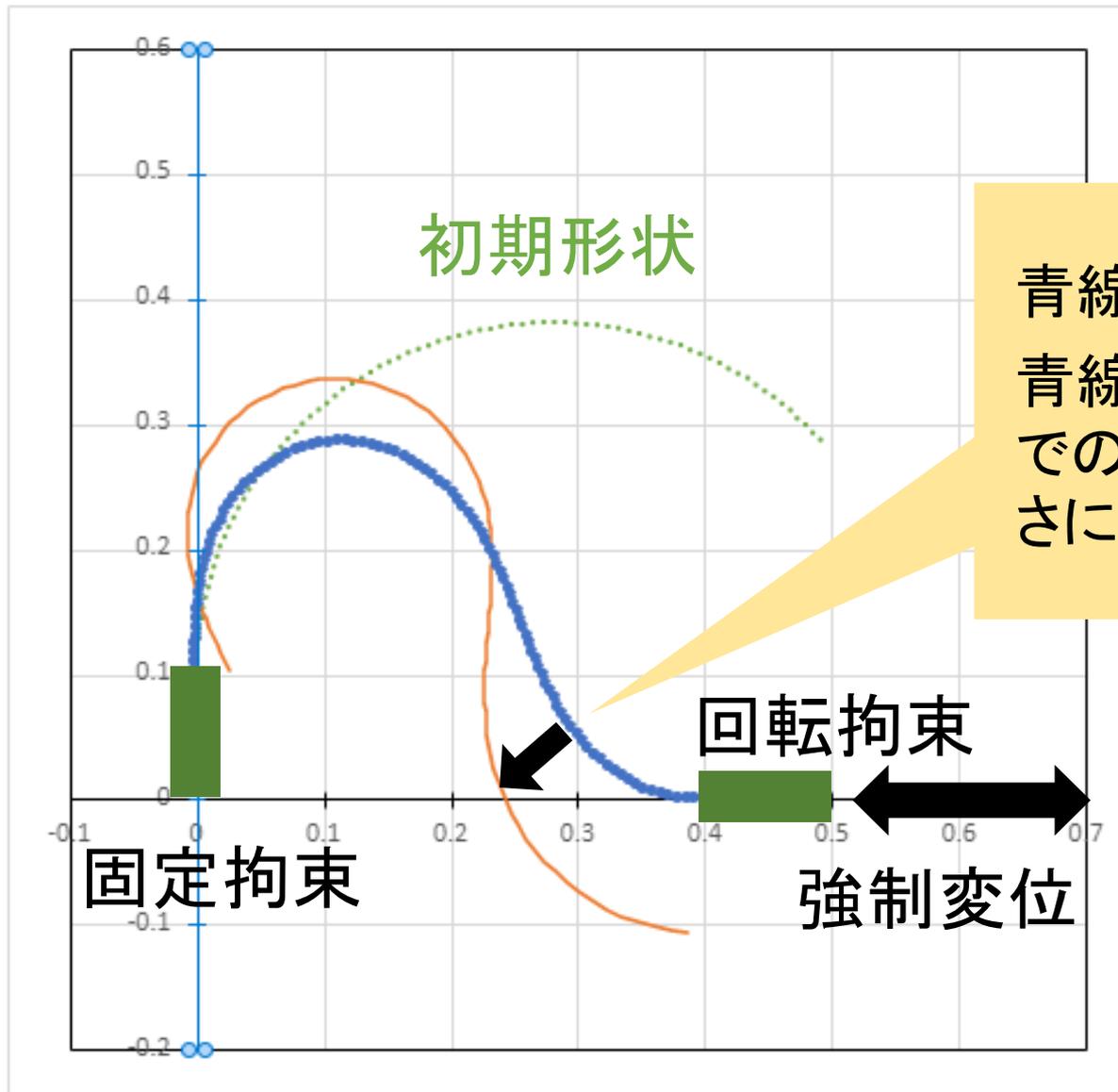
機械学会バイオ部門英文誌

* オープンアクセス

3. 研究開発成果について

(弘前大学)

実ホースを元にした解析モデルの作成



全長：683 [mm]
直径：16 [mm]

3. 研究開発成果について

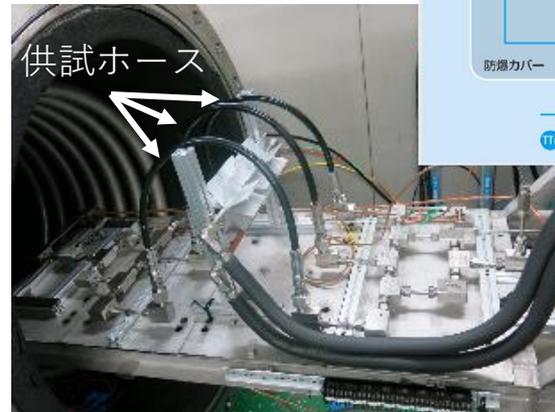
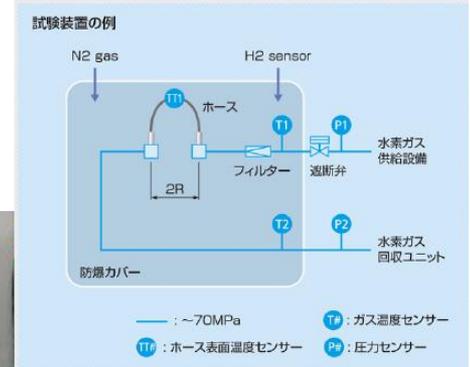
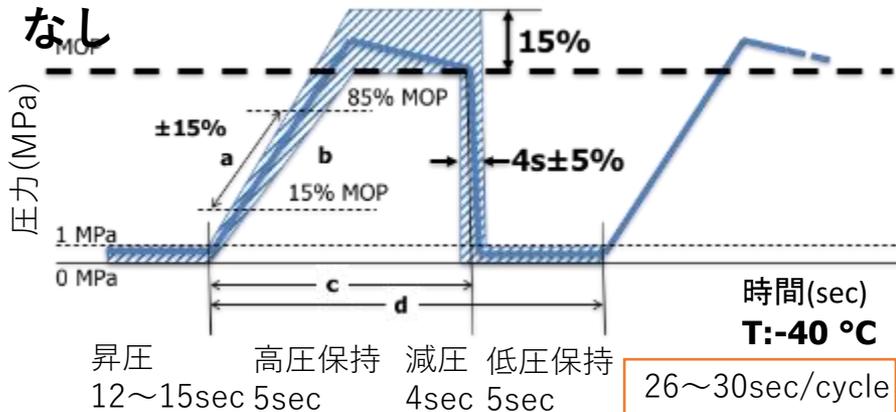
実施項目③

水素インパルス試験加速因子検討(九州大学)

・ ISO 19880-5 Clause 7.9 水素インパルス試験

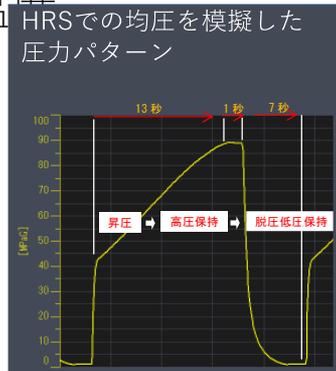
ホースは最小曲げ半径で逆U字に設定し，上限圧力87.5MPa，加圧12~15秒，高圧保持5秒，減圧4秒，低圧保持5秒の30秒/サイクルの加減圧実施。従来ホースで1万回~数万回漏洩

なし



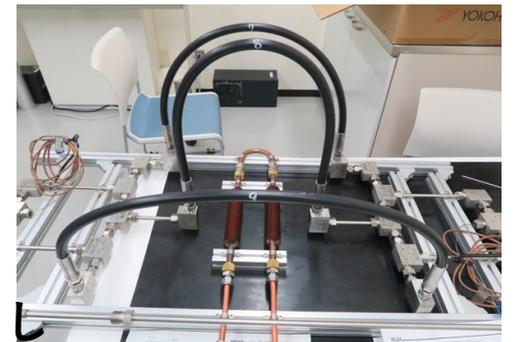
@HyTReC

・ 最小曲げ半径にて逆U字設定，水素ガス温度-40°C，環境温度55°CとしてHRSでの均圧を模擬した圧力パターンによる水素インパルス試験



> 10,000回漏洩なし

・ フィッティング間隔を変更して高ひずみ状態で逆U字設定，水素ガス温度-40°C，環境温度-40°Cとして標準圧力パターンによる水素インパルス試験



> 10,000回漏洩なし

3. 研究開発成果について

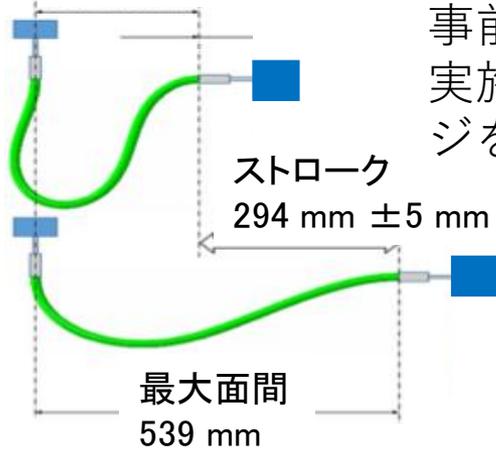
実施項目③

水素インパルス試験加速因子検討(九州大学)

・ 揺動試験後ホースの水素インパルス試験

最小面間245 mm

事前にホース揺動試験を実施し変形によるダメージを与えたホースを評価



ホース揺動試験条件
揺動回数：0, 3, 5, 10万回
温度：室温
周波数：0.5 Hz



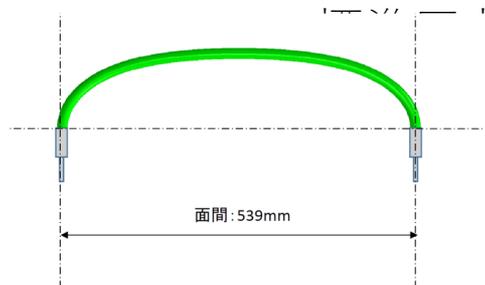
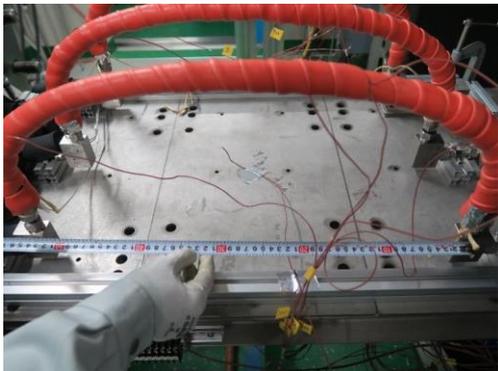
0, 3, 5, 10万回揺動試験後のホースについて、揺動試験のホース設定形状であるハーフΩに設定し、ISO 19880-5加減圧・温度条件による水素インパルス試験実施

20,000回到達, 漏洩なし.

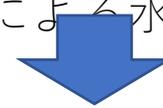
@HyTReC

・ 高ひずみ・高温 (85°C) 水素インパルス試験

フィッティング間隔を変更して高ひずみ状態で逆U字設定, 水素ガス温度-40°C, ホース表面をヒーターで加温し, ホース表面



パターンによる水素インパルス試験



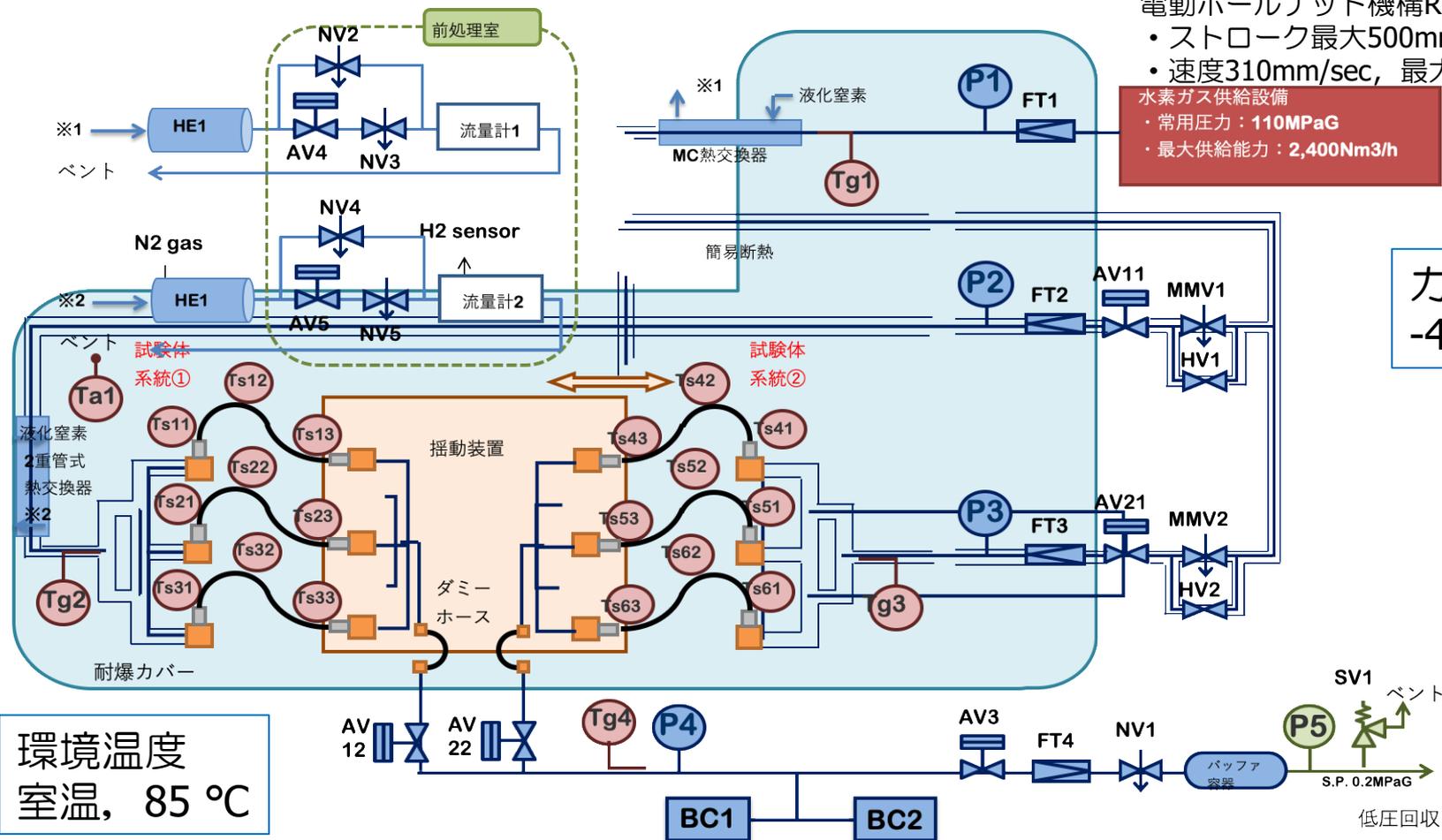
> 10,000回漏洩なし

@HyTReC

3. 研究開発成果について

実施項目③

ホース揺動水素インパルス試験(九州大学)



P#: 圧力センサー

FT#: フィルタ(5μm)

SV#: 安全弁

— : 0MPa~87.5MPaG

— : 液化窒素ライン

Tg#: ガス温度

BC#: バッファ容器

HV#: 手動弁

Ta#: 雰囲気温度

AV#: 遮断弁

HE#: 熱交換器

Ts#: 試験体表面温度

NV#: ニードルバルブ

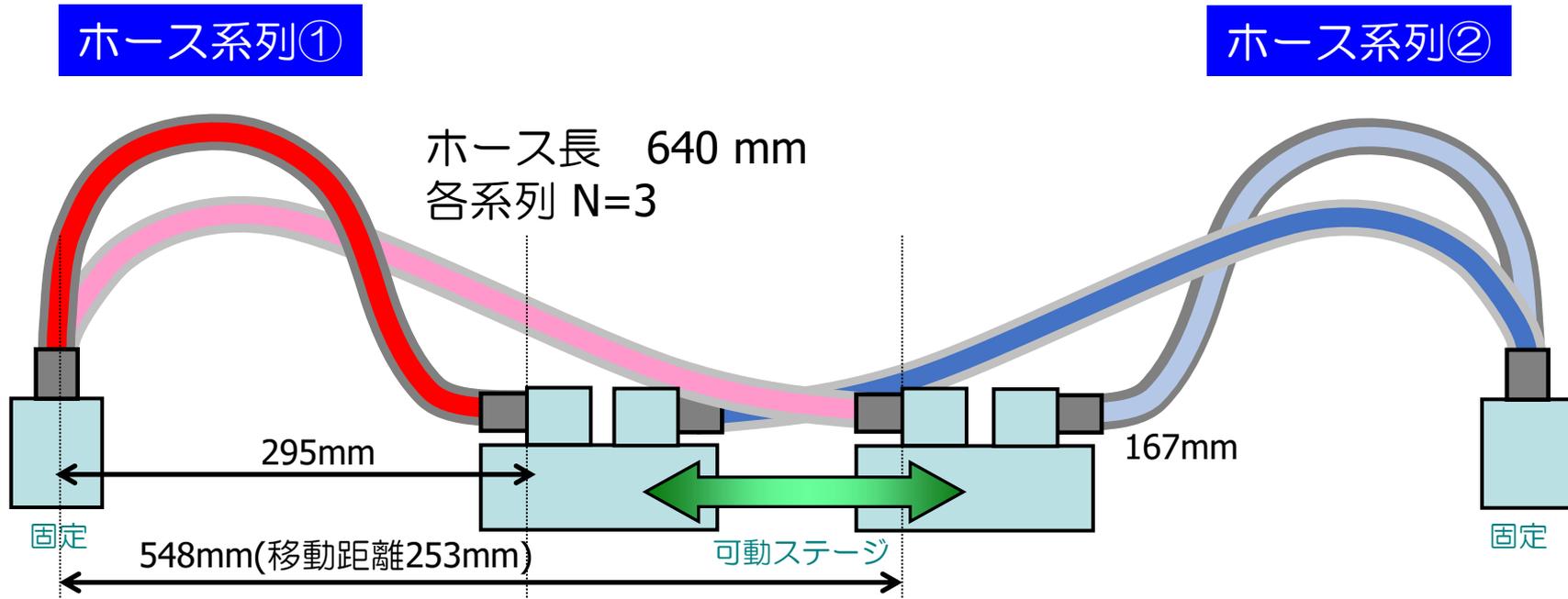
MMV#: マイクロメータリングバルブ

— : 0MPa~0.2MPaG

3. 研究開発成果について

実施項目③

ホース揺動水素インパルス試験(九州大学)

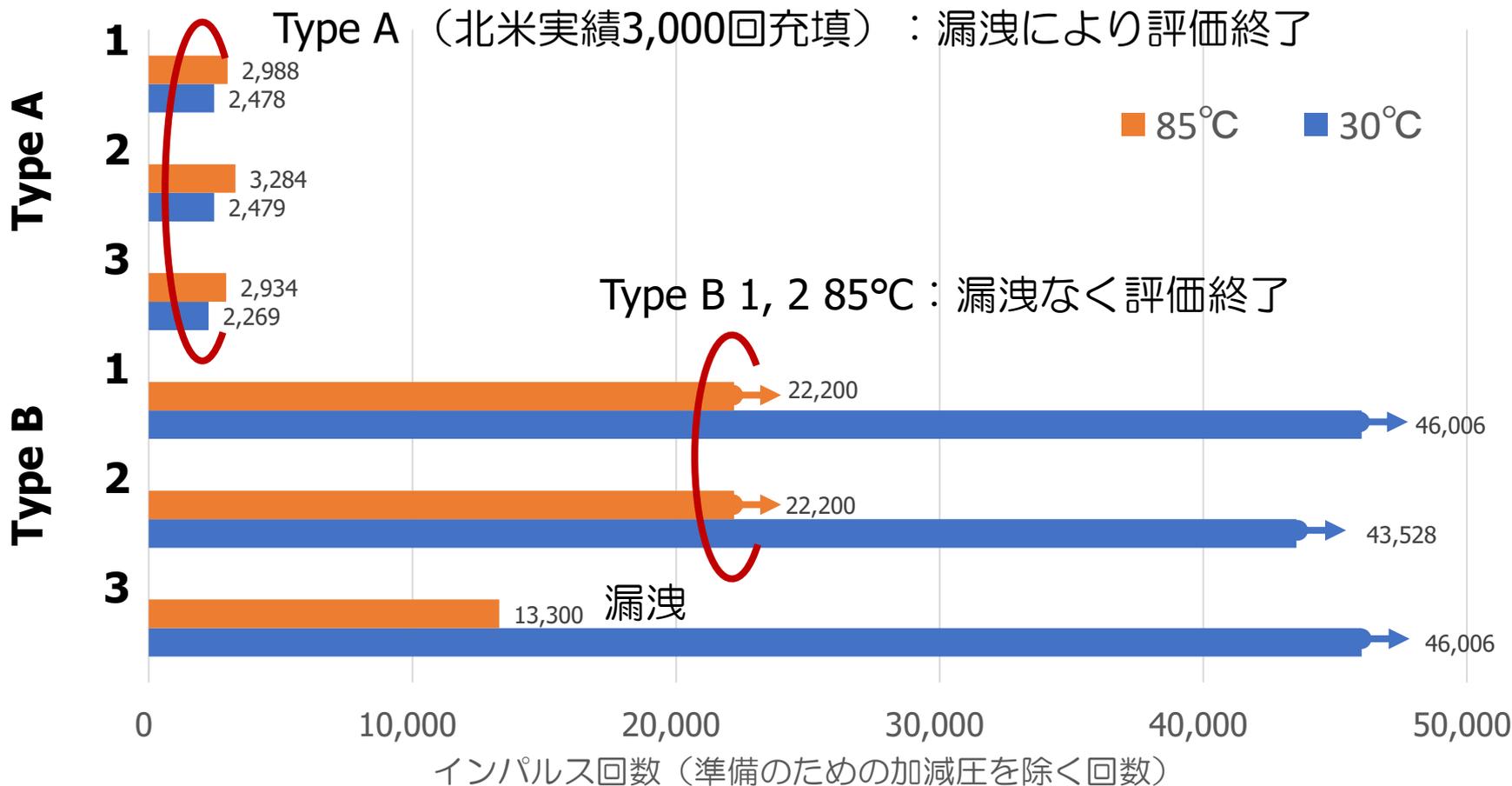


STEP	ホース系列①		ホース系列②		時間
	面間 (mm)	圧力 (MPa)	面間 (mm)	圧力 (MPa)	
1	548	1.0→90→1.0	167	1.0	26 sec
2	548→295	1.0	167→420	1.0	3 sec
3	295	1.0	420	1.0→90→1.0	26 sec
4	295→548	1.0	420→167	1.0	3 sec

3. 研究開発成果について

実施項目③

ホース揺動水素インパルス試験(九州大学)



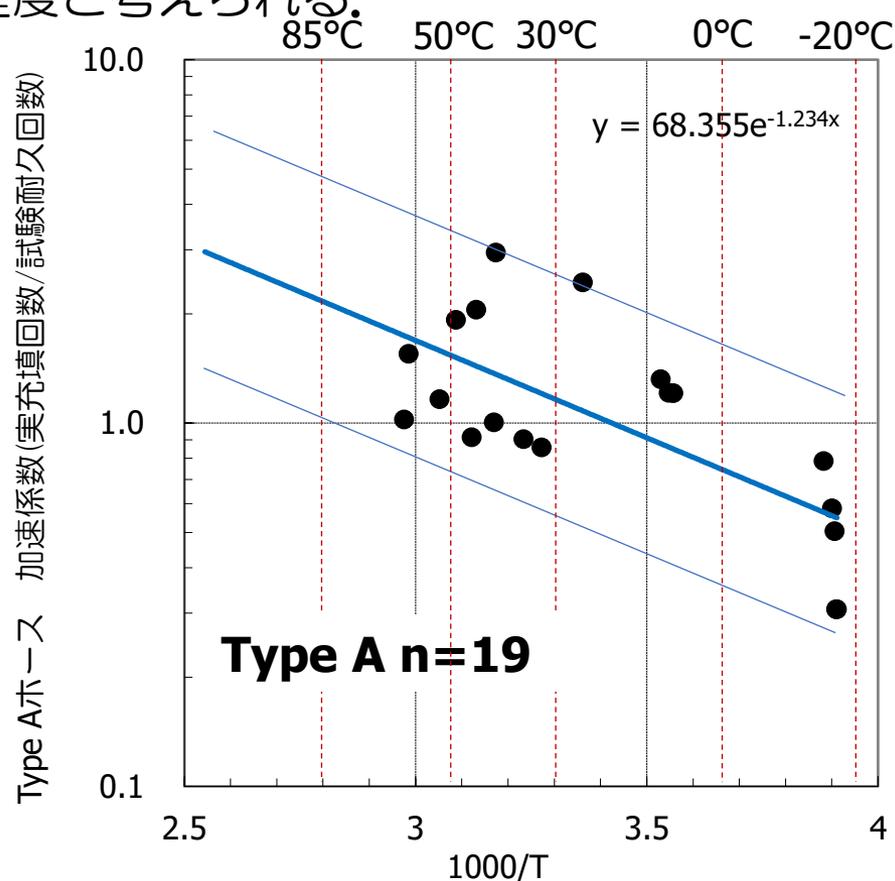
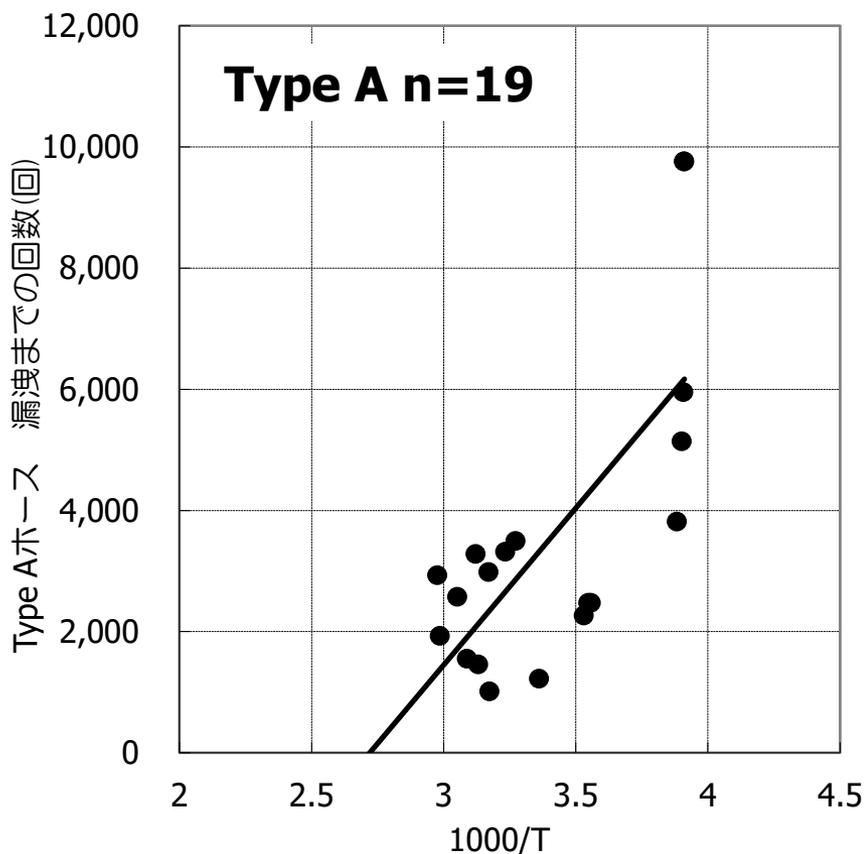
揺動水素インパルス試験の温度制御がかなり難しく、実測温度が設定温度と大きく異なっているケースがある。
Type Bホースは85°C設定はΩ型 (評価終了) , 30°C設定はハーフΩ型で設定。
30°C設定は継続中。

3. 研究開発成果について

実施項目③

ホース揺動水素インパルス試験(九州大学)

- ホース温度は試験中の変動が大きいため、測定中の平均温度で整理した。
- 加速係数（実機充填耐久回数:3000/試験耐久回数）は、30℃～85℃の範囲ではばらつきが大きいアレニウスの依存性と考えられるが、30～40℃付近を境に温度により内層樹脂の破壊モードが異なる結果になっていることも想定される。
- 加速係数はおおよそ60℃で 1.2 ± 0.2 程度と考えられる。



3. 研究開発成果について

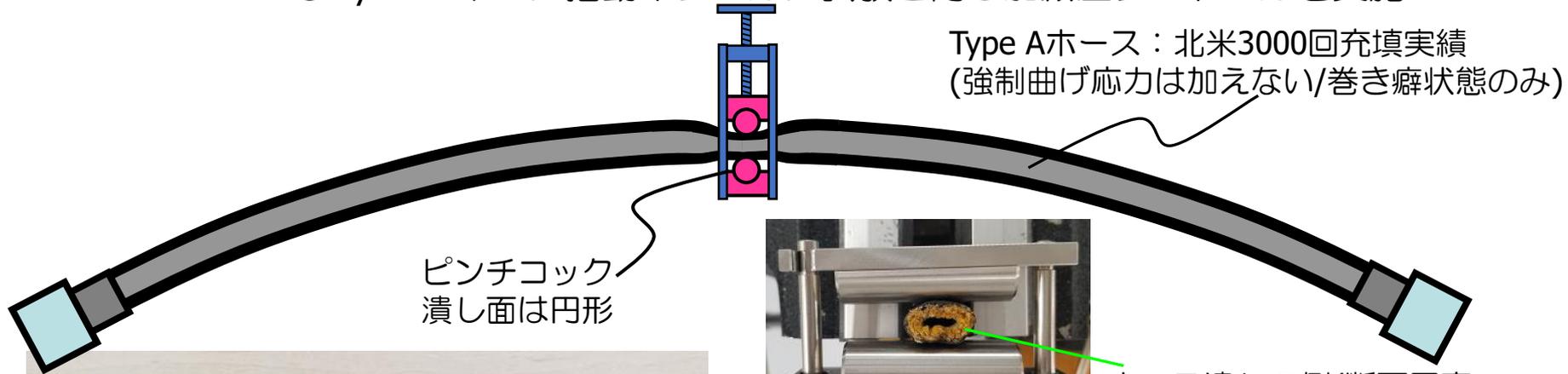
実施項目③

ホース圧縮状態でのインパルス試験

○ホース全体には巻き癖以上の変形は加えない

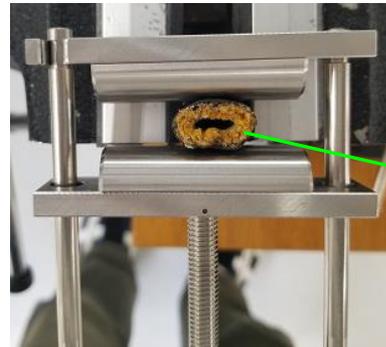
○中央部をピンチコック(別紙図面有り)でホース中央を潰して試験を実施

○HyTReCホース揺動インパルス試験と同じ加減圧プロトコルを実施



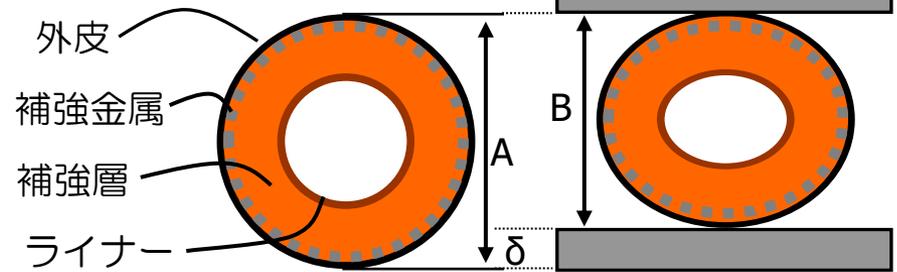
ピンチコック
潰し面は円形

Type Aホース：北米3000回充填実績
(強制曲げ応力は加えない/巻き癖状態のみ)



ホース潰しの例/断面写真
裁断ホースをつぶした例

半球ではなく、
かまぼこタイプを使用



$$\text{つぶし率(\%)} = (A - B) / A \times 100$$

$$A = \phi 16\text{mm}$$

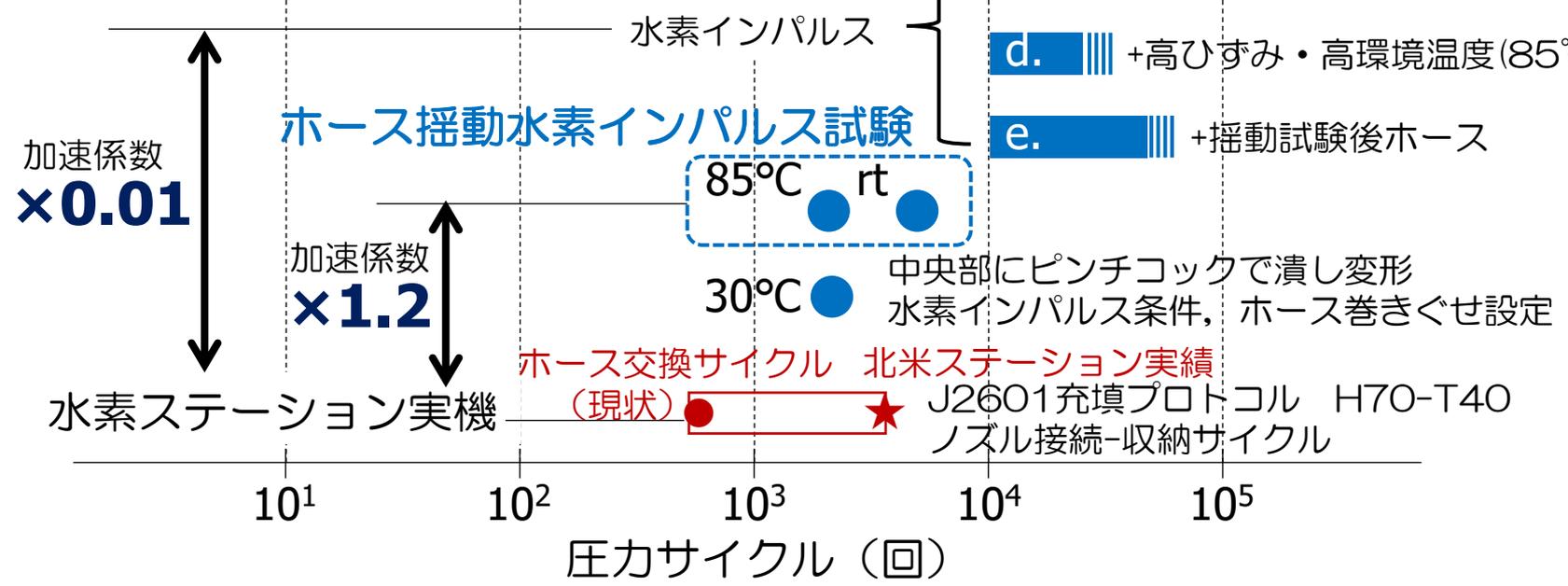
＝つぶし率/2条件を設定＝
δ:1.6mm(10%)、4mm(25%)の2条件とblank(ゼロ%)

3. 研究開発成果について

実施項目③

ホース評価法まとめ (九州大学・JRMA)

- a. 水素インパルスISO19880-5
- b. +圧力パターン(均圧模擬急加圧)
+環境温度(内外層温度差)
- c. +高ひずみホース設定
- d. +高ひずみ・高環境温度(85℃)
- e. +揺動試験後ホース



ホースを揺動させながら加減圧するホース揺動水素インパルス試験により北米水素ステーション実績値と同レベルの加減圧耐久回数を確認。ホース温度を85℃とすることで、水素ステーション実機以下の加減圧耐久回数となった（加速係数1.2程度）。

→揺動水素インパルス試験により加速的に耐久性評価が実施できる可能性を確認

同条件にて、A, Bホースについて評価継続（6月中旬～約2ヶ月）。

ホース歪み測定、解析を実施。

3. 研究開発成果について

実施項目④

ホース交換サイクル設定に資するデータの取得 及びホースメーカーへの提供

研究開発項目①にて実施する使用済みホース調査結果，研究開発項目③にて開発する高圧水素ホース加速耐久性評価法を踏まえ，水素ステーションでの高圧水素ホース交換サイクルを設定するために必要となるデータを整理した。

ホースメーカーより提供された高圧水素ホース，必要に応じて改良された高耐久性試作高圧水素ホースについて，研究開発項目③にて開発した加速耐久性評価法により評価した結果をホースメーカーにフィードバックした。ホースメーカーにおいて，高耐久性ホースの開発が進められた。

4. 今後の見通しについて

	2021年			2022年				2023年
	4 2Q	7 3Q	10 4Q	1 1Q	4 2Q	7 3Q	10 4Q	1 1Q
①水素インパルス試験法による高圧水素ホース評価結果と水素ステーションにおける充填回数の相関説明 (九大)	北米ステーションにおける試用継続			実機・ラボ評価相関係数の設定 ★				
	加速耐久性評価法案 (仮) : 揺動水素インパルス法によるホース評価			実機における耐久性と揺動水素インパルス法による評価結果比較				
②高圧水素ホースの劣化・破壊加速因子の説明 (九大/山形大・大阪大・弘前大再委託)	実機およびラボ評価におけるホース内層樹脂破壊状況調査, 劣化・破壊加速因子の検討			劣化・破壊加速因子説明 ★				
	ホース内層樹脂の高圧環境下での構造変化解明 (大阪大学再委託)							
	ホース内層樹脂実機破損品とラボ評価破損品の相関説明 (山形大学再委託)							
	ホース変形挙動解析モデルの作成 (弘前大学: 再委託)							
③高圧水素ホース加速耐久性評価法の開発及び加速耐久性評価法規格案の策定 (九大・JRMA)	加速耐久性評価法案 (仮) : 揺動水素インパルス法			加速耐久性評価法案 ★				
	ホース加速耐久性評価法案 (仮) による評価結果検討			加速耐久性評価法案の作成, WTにおける検討				
	▲WT	▲WT	▲WT	▲WT	▲WT	▲WT	▲WT	▲WT
④ホース交換サイクル設定に資するデータの取得及びホースメーカーへの提供 (九大)	試作ホースの評価・解析			長寿命ホース試作品評価結果 ★				
	(九大) 必要に応じて, ホースメーカー各社で進められるホース開発に協力							