

鋼-炭素繊維強化樹脂層を複合させた 超高压水素複合蓄圧器の開発

岡野拓史¹⁾ 高木周作²⁾ 松原和輝¹⁾ 石川信行³⁾
竹村泰昌⁴⁾ 影山泰輔⁵⁾ 戸田祐貴⁶⁾ 高野俊夫^{**}

1. 緒 言

次世代のエネルギー源として水素が注目されている。経済産業省は2016年3月に「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」を作成⁽¹⁾し、水素社会構築を目指している。ロードマップでは燃料電池自動車の普及に先行して水素ステーションを建設する計画であり、2030年度までに900箇所の建設が目標とされている。図1に水素ステーションの概略図を示す。

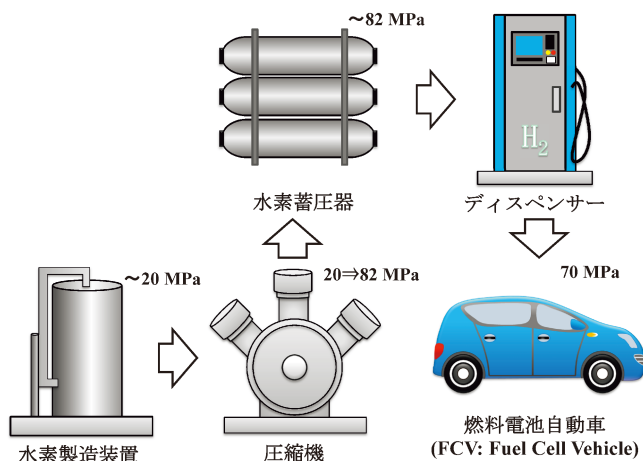


図1 水素ステーションの概要。

す⁽¹⁾。定置式の水素ステーションでは圧縮機で昇圧した水素を高圧水素容器(以下、蓄圧器)で一時的に蓄え、ディスペンサーを介して、水素燃料電池自動車(FCV: Fuel Cell Vehicle)に水素供給する。現在、FCVの水素圧力は70 MPaが主流であり、FCVの高圧水素容器に3分間の短時間で70 MPaの高圧水素を充填するために、水素ステーションではあらかじめ82 MPa以上の超高压の水素を貯蔵する蓄圧器が必要である。

2. 超高压水素蓄圧器の課題

蓄圧器は圧縮機による水素の昇圧と、FCVへの水素供給時の圧力低下に伴う圧力変動によって、疲労破壊が発生するリスクがあるため、繰返し使用寿命(以下、使用可能回数)が定められている。FCV普及を見据え、10万回を超える使用可能回数が蓄圧器に要求されている。この要求を達成するために従来の蓄圧器では使用時の圧力範囲を50～82 MPa程度に制限している。しかし、近年では水素社会の発展に伴って、一度に大量の水素を充填するFCバスやFCトラックが普及しつつある⁽²⁾。既存の蓄圧器は使用圧力範囲が狭く、FCバス向け水素ステーションでは蓄圧器本数を増加させる必要があり高コスト化が課題となる。そこで使用可能回数が10万回を超え、かつ使用圧力範囲が広い蓄圧器が求められる。

著者らは上記課題を解決するために、大量生産可能なシームレス鋼管の外表面に炭素繊維強化樹脂層(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic)を巻き付けた高性能 鋼-CFRP層複合圧力蓄圧器を日本で初めて開発し、量産を開始した。開発製品は長寿命、広圧力範囲を有し従来よりも多量の水素を一度に供給可能である。本稿は開発技術の内容と意義を述べる。

3. 鋼-炭素繊維強化樹脂層(CFRP)複合圧力容器の開発

(1) 耐水素脆化性に優れた鋼材組織を有する蓄圧器用鋼管

蓄圧器は高圧の水素環境に曝されるため、鋼材内部に水素

* JFE スチール株式会社

1) スチール研究所 界面科学研究部 主任研究員 2) 部長

3) 厚板セクター部 主任部員

4) 知多製造所 鋼管技術室 室長

5) 知多製造所 第2商品技術室 主任部員 6) 技術員

** JFE コンテナ株式会社 高圧ガス容器事業本部 シニアフェロー

Development of the Steel Vessel Combined with Carbon Fiber Reinforced Plastic for Ultra-high Pressure Hydrogen Gas Stations; Hiroshi Okano, Shusaku Takagi, Kazuki Matsubara, Nobuyuki Ishikawa, Yasumasa Takemura, Taisuke Kageyama, Yuki Toda and Toshio Takano (*JFE Steel Corporation. **JFE Container Corporation)

2020年11月2日受理[doi:10.2320/materia.60.113]

が侵入し、材料特性を劣化させる“水素脆化”が生じる⁽³⁾。そのため高圧水素ガス環境で鋼材を使用する場合には、水素脆化挙動を考慮した材料設計が不可欠である。蓄圧器に低合金鋼を適用する際には、高圧水素ガス中での低ひずみ速度引張試験(SSRT: Slow Strain Rate Test)で最高荷重点に達する前に破断しないことが必須である。そのため本開発では鋼中の炭化物の分散形態が SSRT 試験結果に及ぼす影響を検討した。供試材は Cr-Mo 鋼とし、焼入れ、焼戻し条件を変化させ、引張強度が同一で炭化物の分散形態が異なる鋼材を製作した。SSRT 試験を行った結果を図 2 に示す。炭化物を均一に分散させた鋼の特性は不均一に分散させた鋼よりも高圧水素ガス中の伸びが優れることを明確化した。炭化物不均一分散鋼は水素脆化により延性が大きく低下し、大気中の伸びに対し、約60%の相対伸びであるのに対し、炭化物均一分散鋼は70%の相対伸びを有し、炭化物不均一分散鋼よりも優れた特性を示した。

図 3 に炭化物均一分散鋼と炭化物不均一分散鋼を水素環境下で真ひずみ $\epsilon_t = 0.21$ まで引張変形させた供試材の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。両材料でマイクロボイドがセメンタイトの周辺に形成していた一方で、そのマイクロボイドの大きさ及び面密度は炭化物不均一分散鋼の方が多ことが明らかとなった。この理由は図 3(b), (d) に示すように、開発鋼では均一分散した炭化物に水素が捕捉され、水素の濃度分布も材料中で均一であるのに対して、炭化物不均一分散鋼では不均一に分散した炭化物に水素が局在化し、マイクロボイドの形成を助長したためと考えられる。したがって、炭化物の分散状態を均一化することで耐水素脆化特性を向上させることが可能であることがわかった。

優れた耐水素脆化特性を有する鋼管に CFRP を巻いた構造の蓄圧器では、内圧により発生する応力は鋼管と CFRP 層に分担される。CFRP 層は高強度かつ軽量な材料であるがコストが高いため、可能な限り鋼管の肉厚を増大し、CFRP を低減することが低コスト化にとって重要である。しかし、肉厚が厚くなると肉厚方向に均一な組織を得ることが困難となる。そのため、耐水素脆化特性に優れる、炭化物均一分散組織を肉厚方向に均質に有する蓄圧器用極厚シーム

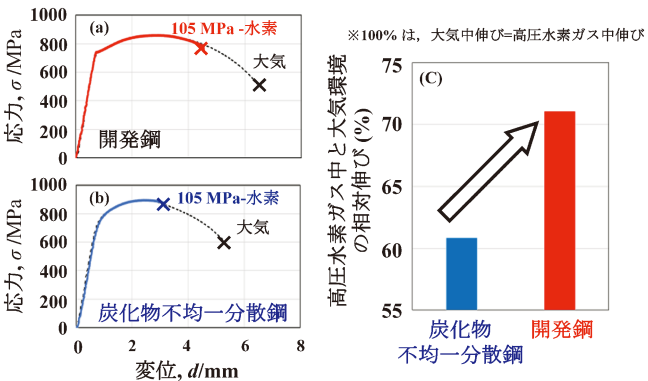


図 2 大気環境及び高圧水素ガス環境中での低ひずみ速度引張試験。(a) 炭化物均一分散鋼(開発鋼)、(b) 炭化物不均一分散鋼、(c) 大気環境に対する高圧水素ガス環境の相対伸び。

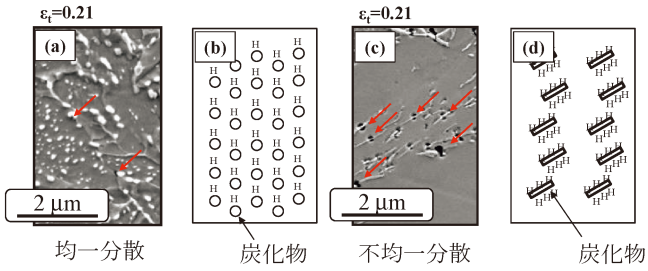


図 3 水素環境下で真ひずみ $\epsilon_t = 0.21$ まで引張変形させた供試材の(a), (c) 断面の走査型電子顕微鏡像。(b), (d) 炭化物と水素原子(H) 分布の模式図。(a) は炭化物均一分散鋼(開発鋼)、(b) は炭化物不均一分散鋼。

表 1 開発鋼の諸特性。

試験方法		達成目標	達成可否
衝撃試験		設計温度(-30℃)における衝撃吸収エネルギー 32 J 以上	合格
		脆性遷移温度が設計温度(-30℃) 以下	合格
耐水素脆化特性	SSRT	設計水素圧力の荷重-伸び曲線が不活性ガス環境のSSRTの最大荷重点に達する前の荷重または伸びで、破壊によって打ち切られない	合格
	疲労試験	不活性ガス環境と比較し水素中の疲労限度力が低下しない	合格

※疲労試験：水素環境中では疲労寿命が低下する場合があります、材料の水素適合性の判定基準として要求される。

レス鋼管を製造する技術を開発した。開発鋼管は、高圧水素ガス中にて最高荷重 900 MPa を超えて破断する特性を全厚において実現した。

また高圧ガス保安協会の認定を取得するために種々の材料特性を取得し、開発鋼は、その要求特性の全てを満足した。表 1 に材料の諸特性の一例を示す。

(2) 鋼管と炭素繊維強化樹脂層の最適複合化

次に CFRP 層と鋼管の複合化に関する開発技術に関して述べる。蓄圧器は CFRP 層を鋼管の周方向に巻き付けた後、炉に入れて CFRP 層を熱硬化させる。その後 CFRP 層および鋼は温度低下に伴い収縮するが、CFRP 層は鋼管よりも熱収縮が小さいため、鋼管と CFRP 層との間に隙間が生じる。この隙間の存在により蓄圧器に内圧付与した際の CFRP 層への応力分担が行われなくなるため、隙間を小さくする必要がある。そこで CFRP 層の樹脂として低温硬化樹脂を選定して硬化温度を低減し、さらに鋼管と CFRP の隙間量を低減させる技術によって隙間量を最小化した。開発した蓄圧器と CFRP と、鋼管に隙間が生じた開発途上の容器に内圧を付与し、外面のひずみを測定した結果を図 4 に示す。隙間低減処理後の容器のひずみは10 MPa の内圧負荷で計測され、増大していることから、隙間量が減少していることが確認された。本技術により、本容器の運転圧力範囲 35-93 MPa において、CFRP 層に適切に応力分担させることが可能となり、より高い圧力範囲にも対応できる蓄圧器設計を実現した。

(3) 蓄圧器ネジ部の形状最適化

一般的な容器は端部を絞り成形し開口部を小さくしたボン

べ型構造が取られている。超高压ガス設備においては、容器の健全性を確認するために定期的な内面検査が要求されるが、開口部の狭いボンベ型容器は内面の観察が困難である。そのため、開発容器は開口部の広いストレート形状とした。本開発容器は図5に示すような極厚シームレス鋼管(ライナー)の端部にプラグと称する蓋をグランドナットと称するねじ込み式ナットで固定するストレート型形状の構成とした。本開発容器は、ボンベ型よりも蓋部の受圧面積が大きいいため、内圧によってグランドナットのねじ部に発生する応力が高く、疲労破壊が発生しやすい課題がある。そこで、本開発用容器はねじ形状最適化等を行うことでねじ底応力を低減し疲労破壊寿命を改善した。具体的には台形ネジを採用し、ねじ底曲率半径を最適化した。その結果、10万回を超える容器寿命を達成した。

4. 開発容器の特性

表2に開発容器の主な特性を示す。極厚シームレス鋼管とCFRP層(炭素繊維：三菱ケミカル社製)の組み合わせにより、使用圧力範囲が35-93 MPaかつ使用可能回数12万回で利用できる世界最高峰の性能の蓄圧器を開発した。使用可能温度範囲は-30~85℃であり、幅広い地域で使用可能である。さらにストレート形状で広い開口部を維持し、定期的な蓄圧器検査の際に検査機器を容易に蓄圧器の内部に導入できる利点がある。

5. 開発容器の実用化状況と発展性

耐水素脆化特性に優れた極厚シームレス鋼管とCFRP層の複合化技術により開発された本容器は2018年度に高压ガス保安協会の認可ならびに経済産業省大臣特認を取得し、2019年度に販売を開始し水素ステーションへの納入実績がある。図6にその開発容器の製品外観を示す。今後も高压力範囲仕様が要求される水素ステーションへの拡販が期待される。

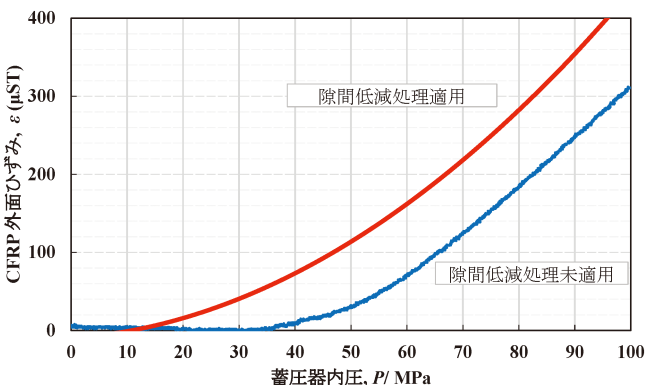


図4 CFRP外面の周方向ひずみに及ぼす蓄圧器の内圧の影響。

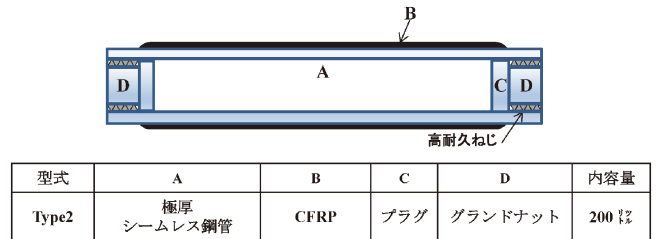


図5 開発容器の製品構成。

表2 開発容器の主な仕様。

運転圧力範囲, P	使用可能回数	設計圧力, P	設計係数	適用規格
35-93 MPa	12万回	99 MPa	> 3.0	KHKS 0220 (2010)



図6 開発容器の外観。

る。また本開発容器の利用拡大が水素インフラ普及に寄与し、低炭素社会化推進に貢献することが期待される。

6. 工業所有権

国内特許登録9件、海外特許3件公開済み。国際公開番号 WO2016/147594, 特許第6278125号, 6453798号, 6593395号, 6365793号, 6421883号など。

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の水素利用技術研究開発事業(平成25~平成29年度)の一環として行った。

文 献

- (1) 例えば, <https://www.meti.go.jp/press/2018/03/20190312001/20190312001-2.pdf>
- (2) S.Terashi; "Toyota's Initiatives for Popularizing Fuel Cell Vehicles", Hydrogen Energy Ministerial Meeting, (2018). Session 1, No 5.
- (3) 南雲道彦: 水素脆性の基礎 水素の振るまいと脆化機構 第1版, 内田老鶴圃出版, 東京, (2008)。