

# 高強度アルミライナーによる 車載用高圧水素容器の性能向上

山本 猛<sup>1)</sup>・阪口 善樹<sup>2)</sup>

サムテックインターナショナル<sup>1)</sup>・サムテック株式会社<sup>2)</sup>  
90746 カリフォルニア州カーソン市イーストドミンゲスストリート1130 <sup>1)</sup>  
583-0841 大阪府羽曳野市駒ヶ谷1452番3 <sup>2)</sup>

## Improvement of Hydrogen Cylinder Performance for Vehicle with High Strength Aluminum Liner

Takeshi YAMAMOTO<sup>1)</sup> and Yoshiki SAKAGUCHI<sup>2)</sup>

Samtech International, Inc.<sup>1)</sup>, SAMTECH Corp.<sup>2)</sup>

1130 East Dominguez Street, Carson, CA 90746 <sup>1)</sup>

1452-3 Komagatani, Habikino-City, Osaka 583-0841 <sup>2)</sup>

It is a matter of great urgency to develop Fuel Cell Vehicle(FCV) which has same safety, functional and economical level with existing gasoline vehicle and it is concerned that the most realistic Hydrogen storage method is to use high pressured Hydrogen. In other words, the performance improvement of high pressured vessel for FCV is required. And there is no doubt that safety issue is essential for the performance improvement.

Because “ there is a long history of 25years”, “ there is actual result of 6 million vessels usage in this world” “ can be designed Leak Before Burst theory”, Samtech Corporation has been working, based on aluminum-carbon fiber composite vessel (hereinafter Type3) on development of vessel performance improvement by securing safety.

This time we set the target on the Hydrogen weight efficiency of high pressured vessel by using high performance aluminum liner , aimed at improvement of aluminum fatigue. Then we tested 4 types of aluminum liners with fatigue proof test and corrosion proof test on each liner. As a result, 6069 aluminum liner showed the best performance. This 6069 aluminum liner has also had good performance on Hydrogen embrittlement proof.

Therefore we decided to make 35MPa -6069 aluminum liner similar weight as 6061 liners. We performed burst test and cycle test on this vessel according to JARI S001 Hydrogen Standard and confirmed safety accordingly. Afterwards we tried cycle test on the same vessel with higher pressure and confirmed safety issue and possibility of weight efficiency improvement. Here we would like to present our report.

**Key words:** High strength aluminum, High pressured vessel, Hydrogen weight efficiency, 6069 aluminum liner,

## 1. 緒言

燃料電池自動車普及のためには、既存のガソリンエンジン車と同等の安全性、利便性、経済性を有する燃料電池自動車の実現が必要である。現状、燃料電池自動車の水素貯蔵方法として、高圧水素容器の利用が最も現実的であると考えられているが、水素貯蔵量が十分とはいええず、航続距離に課題を残している。すなわち、燃料電池車用高圧水素容器の性能向上が求められている。また、この性能向上には十分な安全性の確保が不可欠であることは言うまでもない。

サムテック株式会社では、まず安全性の確保を大前提として、「25年以上の長い歴史があること」、「現在も世界中で600万本以上が使用中であるという実績があること」、「Leak Before Burstに基づいた安全設計ができること」によりアルミニウム・カーボンファイバー複合容器（以下Type3容器とする）技術をベースにして、容器性能向上のための開発を進めている[1] [2]。

今回、高圧水素容器の性能向上策としてアルミライナーの耐疲労性に着目し、これを向上するために高強度アルミニウムを用いたアルミライナーを開発した。アルミライナーの材料選定には、まず、3種類の高強度アルミニウムについてライナー成形性の評価をおこない、これらのライナーの耐疲労性評価と耐食性評価を行った。この結果、6069アルミライナーが最も優れた特性を示した。

次に、6069アルミライナーの水素脆性に関して評価し、感受性が低いことを確認した。

さらに、6069アルミライナーを用いた33L車載用高圧水素容器を、従来の35MPa車載用容器と同一設計条件で試作した。本容器に対して、「圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準」JARIS 001 [3] に準じて、破裂試験および、充填圧を高めた条件での常温サイクル試験を行い、安全性能を確認した。この結果、6069アルミライナーを用いることで、従来容器と同一重量および同一スペースで、貯蔵できる水素重量を約21%向上（＝燃料電池自動車の航続距離を21%改善）できることが確認されたので、ここに報告する。

## 2. 高圧水素容器性能向上の方法

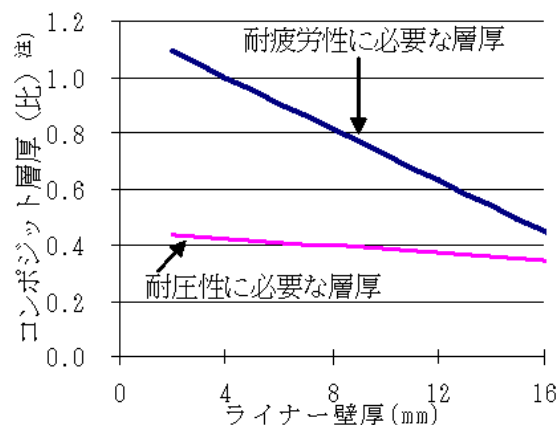
### 2.1 容器重量効率の決定要因

JARIS 001の破裂試験とサイクル試験の合格規準は以下のとおりである。

破裂試験：破裂圧が最高充填圧力の225%であること。（および応力比2.25以上）

サイクル試験：最高充填圧力の125%の圧力でサイクル回数11250回以上であること。

これらの条件より、直径250mmの70MPa容器について、ライナー胴部の壁厚に対する、耐圧性と耐疲労性の各々を満たすコンポジット層の厚みについて試算したものを図1に示す。



注) ライナー壁厚4mmのときに必要なコンポジット層厚を1.0とする。

図1 コンポジット層厚の試算結果

上記グラフより、サイクル試験に合格するには、破裂試験に合格するために必要なコンポジットよりも多くのコンポジットが必要となることが分かる[2]。従って、容器の壁厚(ライナーの壁厚+コンポジット層の厚み)が耐疲労性によって決定される。すなわち、アルミライナーの耐疲労性を向上することによって、容器の壁厚を軽減することが可能となり容器重量を軽減出来、容器性能が向上できると言える。

### 2.2 高強度アルミニウムについて

アルミニウムは熱処理状態や化学成分によらず、弾性率は約70GPaである。高強度のアルミニウムは、より大きな耐力を有するアルミニウムである。これより、高強度のアルミニウムはより広い弾性領域を有することになり、サイクル試験時により大きなひずみを許容できることになる。したがって、より高圧でのサイクル試験に合格することが可能となる。結果として、高強度のアルミニウムを使用することにより、より多くの水素の貯蔵が可能となり、容器効率の向上を実現できる可能性がある。

表1 今回評価した高強度アルミニウム材料化学組成一覧表

	成分	クロム	銅	鉄	マグネシウム	マンガン	その他		シリコン	チタン	亜鉛	バナジウム	ストロンチウム	アルミ
		Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	個々	合計	Si	Ti	Zn	V	Sr	Al
6069	Min	0.05	0.55		1.2				0.6			0.1		残部
	Max	0.3	1	0.4	1.6	0.05	0.05	0.15	1.2	0.1	0.05	0.3	0.05	
7075	Min	0.18	1.2		2.1						5.1			残部
	Max	0.28	2	0.5	2.9	0.3	0.05	0.15	0.4	0.2	6.1			
7175	Min	0.18	1.2		2.1						5.1			残部
	Max	0.28	2	0.2	2.9	0.1	0.05	0.15	0.15	0.1	6.1			
6061 (参考)	Min	0.04	0.15		0.8				0.4					残部
	Max	0.35	0.4	0.7	1.2	0.15	0.05	0.15	0.8	0.15	0.25			

### 3. 材料選定

現行の6061-T6よりも強度の高いアルミニウムを選定し、実際にアルミライナーを製作して成形性を評価した後、耐疲労性および耐食性の評価をおこない、材料を選定した。

#### 3. 1 評価材料

今回、材料選定に用いた高強度アルミニウム材料の化学組成を表1に示す。6061は現在、Type3容器に使用されている材料で、6069は6000番台の中で強度の高いアルミニウムである。また、7075は一般的な高強度アルミニウムで7175は7075の靱性を改善したアルミニウムである。

#### 3. 2 ライナー成形性評価

ライナー製造工程を図2に示す。各工程の途中形状は同一であるが、加工条件については、各材料の特性に応じて変更した。成形性の評価項目として、内面の浸透探傷試験、引張試験、マクロ組織観察をおこなった。

##### 3. 2. 1 内面評価

フローフォーミング後に内面の浸透探傷試験をASTM-E1417, TYPE 1, METHOD A に基づいて行い、内径に微細な傷のないことを確認した。

##### 3. 2. 2 引張試験

熱処理後の引張試験によって、材料強度の確認を行った。今回のライナー作製工程に用いたそれぞれの材料の熱処理条件と熱処理後の引張試験結果を表2に示す。試験結果より、材料本来の機械的性質を再現できたことが確認された。[4]

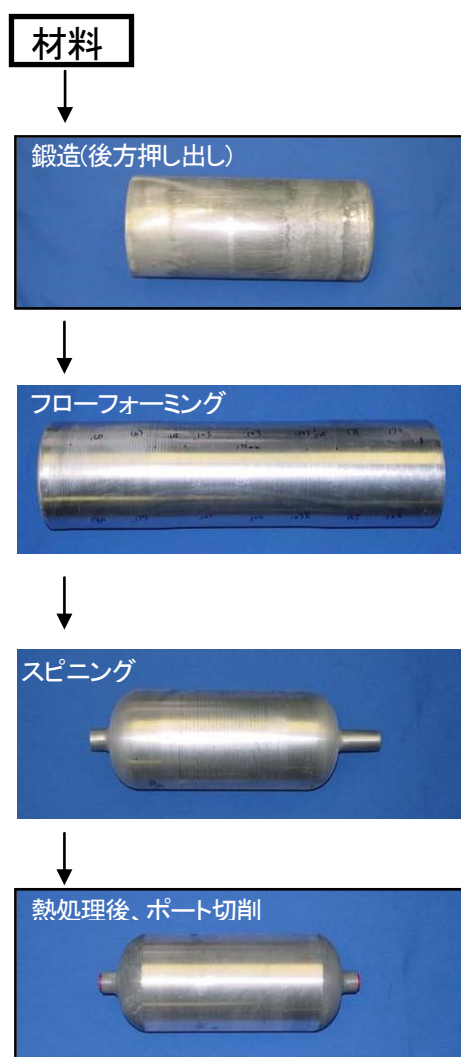


図2 ライナー製造工程

表2 各材料の熱処理後の引張試験結果

材料	降伏点 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
6061-T6*	300.0	339.1	13.3
6069-T6*	370.3	424.7	12.0
7075-T73**	500.7	559.7	10.8
7175-T73**	494.2	551.8	11.3

\*) AMS2770 (6061) に準拠する

\*\*）溶体化処理：475℃×2H、時効処理：121℃×8H+157℃×16H

### 3. 2. 3 ネック部のマクロ組織観察

ライナーネック部のマクロ組織写真を図3に示す。粒子サイズについては各材料とも従来材料の6061-T6と比較しても十分に小さいことがわかった。

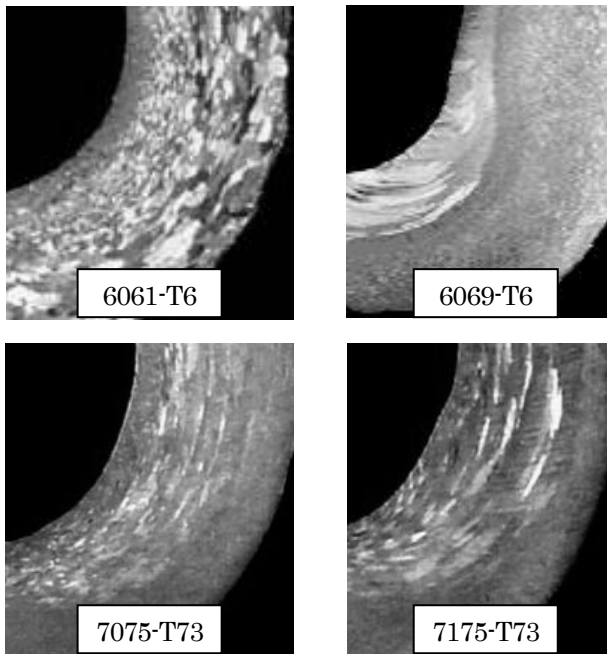


図3 ネック部マクロ組織写真

以上の結果より、各材料に対して加工条件を変更する必要があるものの、成形性に関しては問題がないことが分かった。

### 3. 3 ライナー単体によるサイクル試験

#### 3. 3. 1 評価方法

耐疲労性の評価として、ライナー単体でのサイクル試験を行った。このとき、弾性領域の大きさと疲労寿命との関係を明らかにする為に、サイクル試験圧を降伏点の90%の応力を負荷する値に正規化した。

#### 3. 3. 2 評価結果

それぞれの材料のサイクル回数を表3に示す。また、サイクル試験後のライナーの破断の様子を示す写真を図4～7に示す。サイクル回数を比較すると、6069-T6

表3 ライナー単体サイクル試験結果

材料	サイクル回数
6061-T6 (従来材料)	6997 回
6069-T6	10852 回
7075-T73	5825 回
7175-T73	5885 回

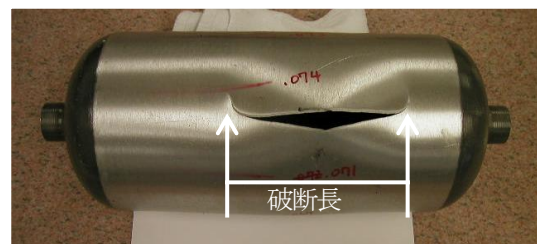


図4 破断の様子1 (6061-T6)



図5 破断の様子2 (6069-T6)



図6 破断の様子3 (7075-T73)

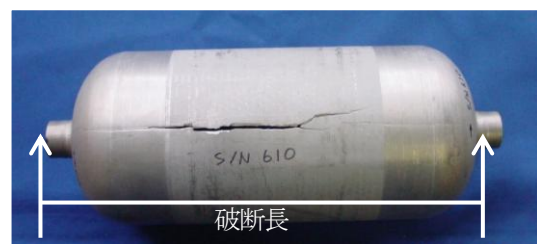


図7 破断の様子4 (7175-T73)

が最もサイクル寿命が長くなることが分かった。

また、破断の様子からは、6069-T6は目視では確認されないほどの微細なピンホール形状をしており、不安定破壊を生じていないことが分かった。これに対して、7075-T73、7175-T73では不安定破壊が見られ、亀裂がライナーの全長にわたって発生していることが分かった。これは亀裂がライナー側壁を貫通する前に応力拡大係数が破壊靱性(K<sub>IC</sub>)に達したためと考えられる。これより、降伏点の高い、より弾性領域の大きい材料を使用するには、破壊靱性と降伏点との関係を考慮して、設計上有効な弾性領域を把握する必要があるといえる。

ライナー単体によるサイクル試験の結果からは6069-T6が耐疲労性について一番優れた特性を有することが分かった。

### 3. 4 テストライナーを用いたType3容器の評価

#### 3. 4. 1 評価方法

ライナー単体での評価では6069-T6が優れた特性を示すことが確認されたが、容器として完成するためにはワインディング工程、乾燥工程、自緊処理工程を経ることになる。そこで、作製したテストライナーの中で6069-T6と7175-T73に対して実際にワインディングを行い、Type3容器としてサイクル試験を行った。両方の容器ともに同じテスト圧とし、グッドマン線図により6069アルミライナー単体のサイクル試験と等価な応力がライナーに発生するように設定した。

#### 3. 4. 2 評価結果

Type3容器としてのサイクル試験結果を表4に示す。これより、ワインディング工程を経た後の複合容器の状態においても、ライナー単体の評価と同様に6069-T6は優れた特性を示すことが確認された。

表4 ワインディング後のサイクル試験結果

材質	サイクル回数	漏洩位置
6069-T6	9954 回	CSW <sup>注)</sup>
7175-T73	7667 回	CSW <sup>注)</sup>

注) Center of Side Wall、容器胴部中央付近からの漏洩で、設計どおりの正常な漏洩位置である。

### 3. 5 耐食性評価

Type 3 容器は、フローフォーミング、熱処理、自緊処理等水分を伴う製造工程が多い。また、使用中に水分に晒される可能性もある。一方で、容器の例示基準は、ア

ルミニウム材料の時間的な劣化は考慮しておらず、容器の耐用年数(例えば、JARI S 001では15年間)の間、劣化しないことを前提に制定されている。このため、材料を劇的に劣化させる腐食は、容器の健全性を保つためには避けなければならない、耐食性は材料選定の際に考慮すべき重要なパラメータとなる。

#### 3. 5. 1 評価内容

アルミニウム材料の耐食性の評価は、JIS Z 2371に準じた塩水噴霧試験により行った。試験条件を表5に示す。現在のところ、容器として使用するアルミニウム材料の耐食性についての明確な基準は設けられていないが、Type 3 容器のアルミニウムはほぼ6061-T6に限定して使用されているため、比較対象として、実際の容器に使用されている2種類の条件の6061-T6を用いた。

#### 3. 5. 2 評価結果

塩水噴霧試験の結果例を表6に示す。これより、白錆と思われる腐食面積率をレイテリングナンバ法に準拠して%で数値化すると表7のようになり、以下のような3グループに分かれた。

- ① 6061-T6, 6069-T6は、24時間後から白錆が認められたが、168時間後まで腐食面積率は変化しなかった。
- ② 6061-T6を酸洗いしたものは、4時間後から白錆が認められた。腐食面積率は時間と共に増え、24時間後には腐食面積率25~50%となった。
- ③ 7075-T73, 7175-T73は、8時間後から白錆が認められた。腐食面積率は時間と共に増え、48時間後には腐食面積率25~50%となった。

表5 試験条件(塩水噴霧試験 JIS Z 2371)

項目	設定値
噴霧室の温度	35±2 °C
噴霧液の塩濃度	50±5 g/l
供給空気の圧力	0.07~0.17 MPa
噴霧採取液の量	80cm <sup>2</sup> について1.5±0.5 ml/hr
噴霧採取液のph	6.5~7.2
試験時間	168 時間
比較材料	①6061-T6 (通常品) ②6061-T6 (熱処理後酸洗い) <sup>注)</sup>

注) 容器の酸洗いは、酸素容器や空気呼吸器などでおこなわれてきたが、現在、日本では推奨されていない。

表6 塩水噴霧試験結果例 (JIS Z 2371, 48時間後)






6061-T6 (通常)	6061-T6 (酸洗)	6069-T6	7075-T73	7175-T73
				

表7 塩水噴霧試験結果 (腐食面積率, %)

	6061-T6 (通常)	6061-T6 (酸洗)	6069-T6	7075-T73	7175-T73
2時間後	0	0	0	0	0
4時間後	0	0.5~1.0	0	0	0
8時間後	0	1.0~2.5	0	1.0~2.5	1.0~2.5
10時間後	0	1.0~2.5	0	1.0~2.5	1.0~2.5
24時間後	1.0~2.5	25~50	0.5~1.0	10~25	10~25
48時間後	1.0~2.5	25~50	0.5~1.0	25~50	25~50
72時間後	1.0~2.5	未実施	0.5~1.0	25~50	25~50
168時間後	1.0~2.5	未実施	0.5~1.0	25~50	25~50

結論として、6069-T6は酸洗いたした6061-T6よりも耐食性に優れ、通常の6061-T6と同等であった。また、7075-T73や7175-T73の耐食性は酸洗いたした6061-T6と同程度で、6061-T6より劣る結果となった。

3. 6 材料選定のまとめ

上記3. 3~3. 5項の検討より、現行の6061-T6と比べて耐疲労性に優れ、同等の耐食性を有する6069-T6を選定し、容器開発をおこなうこととした。

4. 6069-T6の水素脆性の評価

ISO 11114-4 に準じて長期水素脆化試験を6069-T6に対して行った。評価方法と結果を以下に示す。

- (1) 試験片に疲労プレクラックを発生した後、ピンで定変位を与え、試験片に26.2Mpa·m<sup>1/2</sup>のK<sub>I</sub>を負荷した。(図8)
- (2) 試験片を105MPaの純水素環境下に1000時間晒した。
- (3) 1000時間後、試験片を水素環境下より取り出し、クラックの進展状況を明確にするために疲労ポストクラックを生成した。

(4) 試験片を切り裂き(図9)、疲労プレクラックとポストクラックの境界面をSEMによって観察し、脆化状況を確認した。(図10)

SEM観察より、疲労プレクラックとポストクラックの境界部には延性ディンプルが見られ、6069アルミライナーは、105MPaの水素環境下に1000時間晒しても脆化せず、良好な耐水素脆性を示すことが分かった。



図8 試験片



図9 クラックの進展状況

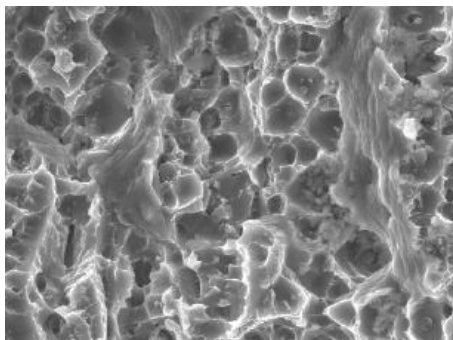


図10 SEM観察写真

5. 6069アルミライナーを用いた高圧水素容器の開発

今回の評価より選定された6069-T6を用いて、実際の33L車載用高圧水素容器を試作し破裂試験、35MPa常温サイクル試験、45MPa換算常温サイクル試験によって容器性能の評価を行った。

5. 1 開発容器の仕様

今回試作した容器の写真と仕様を図11および表8に示す。コンポジット層の厚みおよびライナーの壁厚は、従来の6061-T6を用いた容器と同一とした。

5. 2 評価項目

試作容器の評価項目はJARI S 001に準じた試験内容で行った。一覧表を表9に示す。また、容器性能向上の評価のために45MPaに昇圧したと仮定してサイクル試験圧力を換算し、より高圧での常温サイクル試験も行った。

5. 3 評価結果

5. 3. 1 破裂試験結果

破裂試験の結果を図12に示す。容器は胴部で破裂し、破裂圧は155MPa (35MPaの4.4倍) と高い値となった。これは今回使用したファイバーの強度が、公称値

よりも12%程度高かったことに起因する。したがって、ファイバー強度が公称値付近であれば、破裂圧は138MPa (35MPaの3.9倍, 45MPaの3.1倍) 程度であったと考えられる。



図11 車載用高圧水素容器試作品

表8 開発容器の仕様

項目	仕様
容量	33 L
充填圧	35MPa以上 <sup>注)</sup>
外径	274mm
全長	830mm

注) 充填圧は常温サイクル試験によって45MPaまで合格できることを確認

表9 試作容器評価項目

試験項目	内容
破裂試験	破裂圧が最高充填圧力の225%以上であること。 (応力比2.25以上であること。)
35MPa常温 サイクル試験	サイクル試験圧力：35MPa×125% サイクル回数：11250回以上
45MPa常温 サイクル試験 <sup>注)</sup>	サイクル試験圧力：45MPa×125% サイクル回数：11250回以上

注) JARI S 001を45MPa換算して評価



図12 破裂試験結果

### 5.3.2 常温サイクル試験結果

常温サイクル試験の結果を表10に示す。6069アルミライナーを用いた容器は、35MPaサイクル試験におけるサイクル回数が約5万回となり、通常の6061アルミライナーを用いた容器の約2.5倍のサイクル寿命を得ることができた。また、45MPaサイクル試験においても11250回をクリアすることができた。

表10 常温サイクル試験結果

試験項目	6061-T6	6069-T6
35MPaサイクル試験 (試験圧力：43.75MPa)	19249 回	48923 回
45MPaサイクル試験 (試験圧力：56.25MPa)	実施せず	15055 回

以上の結果より、今回開発した6069アルミライナーを用いた容器は、45MPa換算した破裂試験および常温サイクル試験をクリアすることができ、35MPaと45MPaにおける水素ガスの圧縮比の違い(35MPa：283, 45MPa：343)より、容器重量効率および容器体積効率を21%向上できた、といえる。

## 6. まとめ及び今後

高圧水素容器の性能向上に関して、アルミライナーの疲労特性の向上に着目し、3種類の高強度アルミニウム材料についてライナー成形性、耐疲労性、耐食性評価を行った。その結果、6069アルミライナーが最も優れており、以下のことが判明した。

- 1) 6069アルミライナーは耐疲労性に優れ、不安定破壊を生じないライナーである。
- 2) 6069アルミライナーは耐食性において従来使用実績のある6061アルミライナーと同レベルの特性を示し、腐食に関する問題は見られない。

以上のことより6069アルミライナーを用いて、実際に33L車載用高圧水素容器を作製した。また、この容器に対して破裂試験、常温サイクル試験を行うとともに水素脆性に関しても評価を行い以下の結果が得られた。

- 3) 6069アルミライナーを用いた高圧容器は、水素重量効率および体積効率を21%向上させることができた。

- 4) ISO11114-4による評価では、6069アルミライナーには水素脆性は見られなかった。

従来の6061アルミライナーを用いて70MPa容器を作製した場合、同寸法の35MPa容器に対して、水素を30%多く貯蔵できる(体積効率が30%向上)と報告されている。[5] 今回の6069アルミライナーを用いた容器の場合は、45MPaで体積効率が21%向上することがわかった。したがって、6069アルミライナーを用いて70MPa容器を開発すれば、より大きな体積効率の向上が期待でき、燃料電池自動車の航続距離を向上できる。また、従来材料を用いた同外体積の70MPa容器と同量の水素を搭載する場合には、より低圧で貯蔵することができる。

一方で、現状の「圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準」JARI S 001では、6069-T6アルミニウムは高圧水素容器に適用することはできない。したがって、6069アルミライナーを用いた高圧水素容器を実現するためには法規制を改定する必要があり、そのためには、より詳細な材料特性(特に水素環境下での特性)に関する評価を行う必要がある。前述のように、6069アルミライナーを用いた高圧水素容器は、燃料電池自動車の普及に多大に貢献できるものであるため、早期の材料評価を期待する。

## 謝辞

本研究開発は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)殿より、助成を受けたものである(平成15, 16年度)。ここに記して謝意を表する。

## 参考文献

1. 山本猛、阪口善樹他; 第23回水素エネルギー協会大会予稿集、p33-36、2003
2. 山本猛、阪口善樹他; 第24回水素エネルギー協会大会予稿集、p151-154、2004
3. 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準JARI S 001 (2004)
4. Aero Space Handbook
5. NISSAN PRESS RELEASE; 2005