

バイオエタノール (BE) 材料適合性実験

著者	寺田 利幸, 笹山 容資, 泉 俊太郎, 杉岡 正敏, 東野 和幸
雑誌名	室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター年次報告書
巻	2011
ページ	63-65
発行年	2012-07
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008775

バイオエタノール(BE)材料適合性実験

寺田 利幸(航空宇宙システム工学専攻 M2)

笹山 容資(航空宇宙システム工学専攻 DC3)

○ 泉 俊太郎(航空宇宙システム工学専攻 M1)

杉岡 正敏(航空宇宙機システム研究センター 特任教授)

東野 和幸(航空宇宙機システム研究センター 教授)

1. はじめに

宇宙開発の活発化のため、ロケットの再使用と整備性の向上によるコスト低減が求められている。また昨今、地球温暖化が問題視され、環境適合性を持つクリーンロケット燃料が注目されている。バイオエタノール(BE)はこれを解決する次世代液体ロケット燃料として有力な候補である。BE は常温液体かつ高密度で、毒性を持たず取り扱いが容易であり、カーボンニュートラルである。しかし、BE を実機に適用した例はなく、エンジン設計に必要な基本的特性が未解明である。

本学では 2010 年に、圧力 10[MPaA]、温度 523[K]以下におけるロケットエンジン材料の BE に対する適合性が評価された。その結果、A6061(アルミニウム合金)や CFRP(エポキシ樹脂母材)に対し腐食反応を示すことが確認され、銅系金属の OMC, OFHC に BE 中の硫黄成分の付着によるサルファアタックの可能性が指摘された。しかし、2010 年の研究では実機で想定される最大温度域における材料適合性評価が実施されていない。本研究では材料適合性評価の残る課題を解決することを目的として、高温・高圧(最大 20[MPaG]、750[K])の浸漬実験を実施した。更に、BE ロケットエンジンの材料選定における指針を提案した。

本研究における課題を以下に示す。

- ①実機で想定される最大温度域(750[K]以下)における金属材料の適合性評価
- ②金属材料へのサルファアタックの影響評価
- ③未評価の非金属材料の適合性評価
- ④CFRP(エポキシ樹脂)の腐食メカニズム解明
- ⑤A6061 及び CFRP の利用に向けた Ni メッキによる防食効果の実証

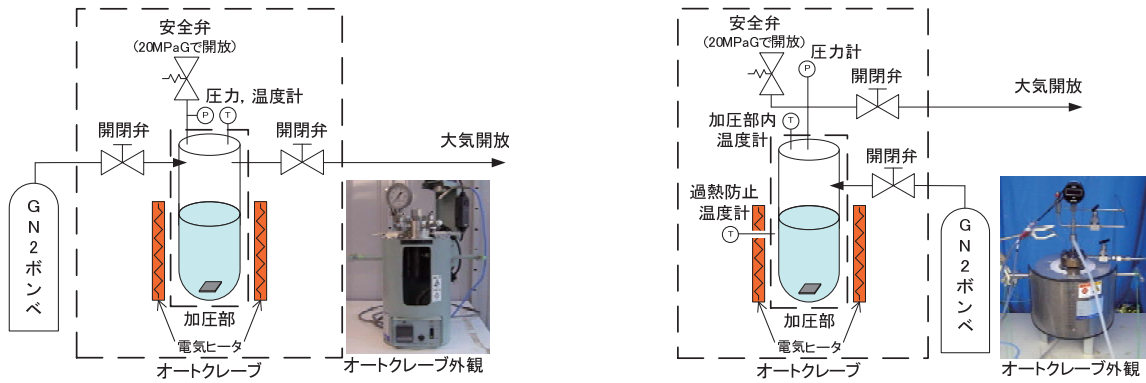
2. 材料適合性の評価

2.1 実験概要

実験条件を表 1 に、実験装置を図 1 に示す。本実験では内容量 100[mL]のオートクレーブ容器内で試験片を BE に浸漬し、窒素ガスで加圧後、ヒータにより設定温度まで加熱して高温・高圧実験を実施した。試験片はロケットのタンクからエンジンまでの想定箇所において代表的な材料を使用した。実験条件は実機で想定される最大温度・圧力及び供試材料の耐熱限界温度を考慮し設定した。

表 1 実験条件概要

実験目的	試験温度[K]	試験圧力[MPaG]	試験片	試験時間[分]
高温環境における適合性	750	約10~20	SMC, OFHC, Ni, HASTELLOY-X, Inconel600, SUS304, Ti	約120
サルファアタック評価	600, 750			約120×4回
Niメッキの防食効果の評価	常温, 400, 500, 523	約5, 約10	A6061+Ni, CFRP(エポキシ樹脂)+Ni	約120
CFRPの適合性評価	常温, 400, 523		CFRP(エポキシ樹脂, ビスマレイミド樹脂)	
ゴム材料の適合性評価	常温, 350, 450	約10	シリコンゴム, フッ素ゴム, ニトリルゴム	



(a)オートクレーブ type A(温度上限約 550[K]) (b)オートクレーブ type B(温度上限約 900[K])

図 1 実験装置概要

2.2 金属材料における適合性

金属材料では実機環境で想定される最大温度 750[K]において、エタノールによる溶解や酸化は確認されなかった。しかし、サルファアタック評価実験後の EPMA 分析で、SMC や Inconel600 の化学反応に対する活性度の高い窪み部に硫黄が検出された。金属硫化物は確認されなかったが、実機環境では BE の接触量が増大するため、サルファアタックの発生に注意が必要と考えられる。

2.3 非金属材料における適合性

シリコンゴムは質量減少が確認され、ニトリルゴムは質量減少と溶液の変色が確認されたため、ゴムの成分が BE に溶け出たと考えられる。フッ素ゴムは図 2 に示すようにゴム表面に凹凸が生じ、質量が増加したため膨潤が起きたと考えられる。ビスマレイミド樹脂母材の CFRP では変化が見られなかったが、エポキシ樹脂の CFRP では図 3 に示すように層間剥離を生じたため、供試した非金属材料はビスマレイミド樹脂母材の CFRP を除いて適合性を有さないことが判明した。



(a)実験前



(b)実験後

図 2 フッ素ゴム外観観察結果



(a)実験前



(b)実験後

図 3 CFRP(エポキシ樹脂)外観観察結果

2.4 Ni メッキによる防食効果

A6061+Ni メッキは EPMA 分析で傷やメッキ粗部で Al と O が検出され、エタノールと Al の腐食生成物であるアルミニウムエトキシド ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) の発生が懸念されたが、その他の分析では BE による腐食は見られず、熱サイクル負荷を与えても防食効果を維持した。しかし、傷やメッキ粗部から腐食が進行する可能性があり、メッキ表面の維持を確認する検査が重要である。

CFRP+Ni メッキは実験後のメッキに割れが生じた。一方で、常温の実験では変化が見られなかったため、熱の影響で亀裂を生じたと考えられる。供試した CFRP は板厚方向の線膨張係数が特に大きく、Ni の線膨張係数との差により内部に応力が生じ、側面に亀裂を生じたと考えられる。

3. まとめ

適合性評価結果を表 2 に、本研究より得られた知見を以下に示す。

- (1) 供試したいずれの金属材料もエタノールによる溶解や酸化は確認されなかった。
- (2) BE 中の硫黄成分が SMC, Inconel600, Ni の化学反応に対する活性度の高い窪み部に分布した。
- (3) CFRP (ビスマレイミド樹脂) はいずれの条件でも適合性が確認された。
- (4) シリコンゴムとニトリルゴムは常温で溶解しフッ素ゴムは 350[K] で膨潤が生じた。
- (5) CFRP (エポキシ樹脂) は樹脂の溶解による積層剥離が確認された。
- (6) A6061+Ni メッキはいずれの試験においても防食効果を示した。
- (7) Ni メッキ表面の傷やメッキ粗部からアルミニウム及び酸素が検出された。
- (8) CFRP+Ni メッキでは、Ni メッキ厚さ約 10[μm] では温度 400[K] , 圧力約 5.9[MPaG] で、メッキ厚さ約 25[μm] では温度 400[K] , 圧力約 10.8[MPaG] でメッキ側面に割れが生じた。

表2 適合性評価結果一覧

材料名	適合性	備考
SMC	○~△	硫黄成分の付着によるサルファアタックの発生に注意が必要
OFHC	○~△	
Ni	○~△	
HASTELLOY-X	○	
Inconel600	○~△	硫黄成分の付着によるサルファアタックの発生に注意が必要
SUS304	○	
Ti	○	
A6061+Niメッキ	○	メッキ表面の維持が重要
CFRP(エポキシ樹脂)	×	BEによる腐食反応を確認
CFRP (ビスマレイミド樹脂)	○	
CFRP(エポキシ樹脂) +Niメッキ	○~△	エポキシ樹脂とNiメッキの線膨張係数の違いに注意が必要
シリコンゴム	×	BEによる腐食反応を確認
フッ素ゴム	×	
ニトリルゴム	×	

4. 今後の課題

材料適合性に対して今後評価すべき課題について以下に示す。

- (1) ビスマレイミド樹脂は入手が困難であるため、比較的入手が容易であるフェノール樹脂やポリアイミド樹脂などを母材とした CFRP の適合性評価を行う必要がある。
- (2) BE 中で硫黄がどのように存在しているか特定すると同時に、BE 中の硫黄濃度を想定される実機環境と一致させ、サルファアタックに対する評価を行う必要がある。
- (3) 摺動部などのシール材として BE に対する適合性を有したゴム系材料が必要であるため、供試したシリコンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム以外のゴム系材料の適合性評価が不可欠である。