

## バイオエタノールの材料適合性研究

著者	東野 和幸, 杉岡 正敏, 泉 俊太郎, 笹木 康平
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	2012
ページ	62-65
発行年	2013-07
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00008805">http://hdl.handle.net/10258/00008805</a>

## バイオエタノールの材料適合性研究

---

東野 和幸 (航空宇宙機システム研究センター 教授)

杉岡 正敏 (航空宇宙機システム研究センター 特任教授)

泉 俊太郎 (航空宇宙システム工学専攻 M2)

○ 笹木 康平 (機械航空創造系学科 4年)

---

### 1. はじめに

現在, 宇宙開発の活性化に向けてロケットの完全再使用化と整備性の向上によるコスト低減が求められている. また近年, 地球温暖化を含む環境問題への対策が急がれており, 環境適合性を有するクリーンロケット燃料に注目が集まっている. そこで, 再使用性や環境適合性に優れたロケット燃料として, バイオエタノール(BE)が近年注目されている. しかし, エタノールはアルミニウム(Al)への腐食性を持つことが知られており, ロケットエンジンに適用した高温、高圧における材料適合性の基本的な機構解明やデータは知見できない. 本学では2010年に高温、高圧(最大523[K], 10[MPaG])のBEに対するロケットエンジン材料の適合性実験が行われた. 結果, Al合金のA6061とCFRPで溶解が確認された. さらに2011年には, 実機環境で想定される最大温度域における適合性評価が実施され, NiメッキによるA6061の防食効果や, フッ素ゴムやニトリルゴムなどのゴム材料において腐食を確認した.

AlやCFRPは宇宙輸送機の重量低減において重要であるが, BEロケットエンジンへの適用には腐食対策が必要である. そこで本研究では, A6061に陽極酸化処理を施し, 防食効果をBE適合性実験により評価した. また, Alの腐食に関する基本的な知見を得るため, 常圧実験および工業用エタノールを用いた浸漬実験を実施した. FRPに関しては, マトリックス樹脂の異なるFRPを供試した. さらに, 航空宇宙産業で使用されているゴム材料の適合性評価や, テフロン被覆によるゴム材料の表面保護効果を評価した.

### 2. 実験概要

本研究で使用した実験装置を表1に, 実験条件を表2に示す. オートクレーブを用いた高温・高圧実験では, 供試液と試験片を投入した容器を窒素ガス( $\text{GN}_2$ )で加圧後, ヒーターで加熱した. そして, 設定温度まで加温したのち一定温度で保持し, 実験中の温度と圧力を監視, 記録した. オートクレーブの最高使用温度は573[K], 最高使用圧力は20.0[MPaG]である.

また, BEの沸点・常圧における実験では, 加熱還流実験装置を用いた. 丸底フラスコにBEと試験片を投入してヒーターで加熱し, BEを沸点で維持した. 冷却器の他端は大気開放し, フラスコ内を常圧に保った.

そして, 高温・常圧実験では固定床反応流通装置を用いた. 試験片を石英管内に設置し,  $\text{GN}_2$ でパージした後ヒーターで加熱し, BEと $\text{GN}_2$ の混合ガスに切り替えて常圧実験を行った.

実験条件についてはエタノールの臨界点(約514[K], 約6.14[MPaA])や, 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. また, アルマイトの適合性実験では, 同一試験片を4回供試する熱サイクル実験も実施した. 試験片については, 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.

表 1 実験装置

分類	装置	実験温度 [K]	実験圧力 [MPaG]	実験時間 [min]	供試材料	供試流体	系統図
高温・高圧	オートクレーブ	400 523	約5 約10	120	A6061 A6061+アルマイト FRP ゴム材料	バイオエタノール 工業用エタノール 20[mℓ]	
沸点・常圧	加熱還流実験装置	352 (沸点)	常圧	120 480 1440	A6061	バイオエタノール 20[mℓ]	
高温・常圧	固定床反応流通装置	400 523	常圧付近	120	A6061	GN2 + バイオエタノール 20[mℓ/min]	

表 2 実験条件概要

評価項目	試験片	試験温度 [K]	試験圧力 [MPaG]	試験時間 [min]
ゴム材料 (ゴムリング)	HNBR : 水素化ニトリルゴム ACM : アクリルゴム EPDM : エチレンプロピレンゴム FVMQ : フロロシリコンゴム Viton : バイトン(フッ素ゴム) Kalrez : カルレッツ(パーフロロエラストマー) Viton+Teflon : テフロン被服ゴム(バイトン)	常温, 380 400, 523	約5 約10	120
	FRP PI/CF : ポリイミド樹脂/炭素繊維積層板 BMI/CF : ビスマレイミド樹脂/炭素繊維織物 SI/GF : シリコン樹脂/ガラス繊維織物			400, 523
A6061	陽極酸化処理による 防食効果 素材: A6061, 表面処理: アルマイト+Niメッキ 皮膜厚さ: 約10, 30[μm], 傷深さ(傷付試験): 約1~20[μm]	常温, 400 523	約5 約10	120
	工業用エタノール			400, 523
	圧力依存性	352, 400 523	常圧	120, 480, 1440

### 3. 実験結果

#### 3.1 A6061

##### 3.1.1 陽極酸化処理によるアルミニウム合金の腐食防止策の提案

A6061+アルマイトの試験片を用いた実験では、全ての条件において外観や質量の変化は確認されなかった。したがって、BEによる腐食反応は生じておらず防食効果を維持しているため、適合性を有していると考えられる。また、図1に示す傷付試験片を用いた実験でも同様に耐食性を示したが、図2の熱サイクル実験では試験片の軟化が確認された。したがって、高温での使用や繰り返しの使用には注意が必要だと考えられる。

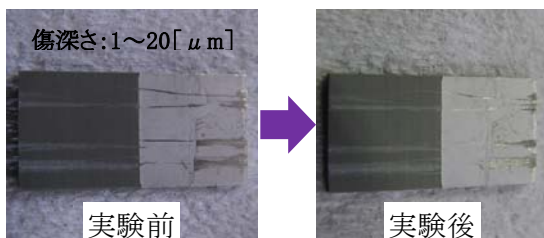


図 1 A6061+アルマイト(皮膜厚さ: 30[μm])  
10[MPaG], 523[K], 120分

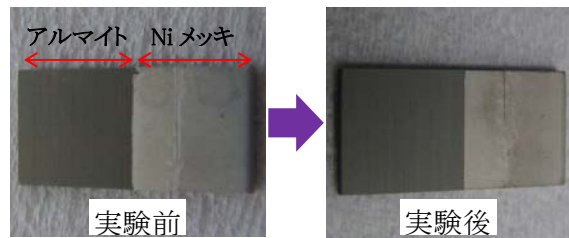


図 2 A6061+アルマイト(皮膜厚さ: 30[μm])  
10[MPaG], 523[K], 120分 × 4回

### 3. 1. 2 工業用エタノールとBEとの腐食反応の差異

工業用エタノールを用いた高温・高圧実験では、温度 400[K]の条件では試験片の一部が溶解し、温度 523[K]では試験片が完全に溶解した。試験片が一部溶解した条件の外観観察結果を図 3 に示す。また、容器にコーキングと推測される黒色の粉末や、反応生成物のアルミニウムエトキシド ( $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )と考えられる白色の粉末が見られた。このことから、純粋なエタノールを用いた場合においても、BEと同様に反応することが実験的にも確認された。



図 3 A6061(約 5MPaG, 400K)

表 3 供試エタノール成分表

	エタノール試薬 (99.5%)	BE (苫小牧産)
純度[%]	99.5以上	100
密度[g/ml]	0.789~0.791	0.7937
水分[%]	0.2以下	0.03
メタノール	0.02[%]以下	0.02[g/L]
硫黄分[mg/kg]	-	1以下

### 3. 1. 3 腐食反応における圧力依存性

A6061 の常圧、沸点および常圧、高温実験では、外観観察や質量変化測定において変化は見られなかった。この結果より、腐食反応には圧力依存性があることが確認された。しかし、顕微鏡観察では表面の荒れや無数の孔が見られたことより、表面近傍においてわずかに腐食している可能性がある。さらに、 $\text{GN}_2$ とBEの混合ガスを用いた常圧、高温実験では、523[K]の条件で試験片の軟化が確認された。そのため、常圧の条件でも高温環境下に長時間さらされた場合には外観観察で確認可能な程度に腐食が進行する恐れがある。

## 3. 2 ゴム材料の適合性調査

実験後の外観観察において水素化ニトリルゴム(HNBR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM)、バイトン、カルレッツでは表面に凸部が見られた。アクリルゴム(ACM)とフロロシリコーンゴム(FVMQ)では亀裂が確認され、テフロン被覆ゴムでは被覆の破れが見られた。また、図 4 のように実験直後は膨潤現象が見られたが、試験片を十分に乾かすと未使用の試験片とほぼ同じ寸法に戻った。顕微鏡観察では、HNBR や FVMQ、カルレッツ等ではくぼみや亀裂、変色等が確認され、テフロン被覆ゴムでは被覆に傷が見られた。以上より、本実験で供試したゴム材料はいずれも形状の変化等を生じたため、適合性を有さないことが判明した。



図 4 アクリルゴム(約 5MPaG, 400K)

### 3.3 FRPの適合性調査

図5に示す外観観察よりポリイミド樹脂マトリックスのCFRP(PI/CF)では側面に亀裂が見られ、ビスマレインド樹脂マトリックスのCFRP(BMI/CF)では変色部を確認し、シリコーン樹脂マトリックスのGFRP(SI/GF)では図6のように積層が分解した。顕微鏡観察ではBMI/CFでも亀裂が見られ、SI/GFは樹脂の溶解が確認された。以上より、本実験で供試したFRPはいずれも亀裂や分解を生じたため、適合性を有さないことが判明した。

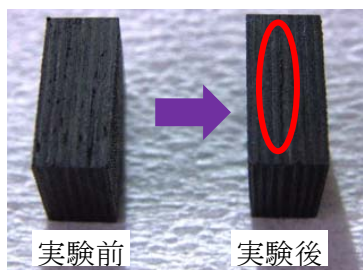


図5 PI/CF(約10MPaG, 523K)

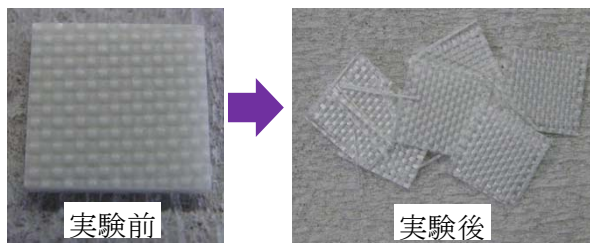


図6 SI/GF(約5MPaG, 400K)

### 4. まとめ

本研究ではBEロケットエンジンにおける材料適合性評価と、Alの腐食に関する基本的知見を得るための実験を実施した。本研究により得られた知見を表4と以下に示す。

#### (1) Al合金の陽極酸化処理による防食効果

400~523[K]で防食効果が確認された。

熱サイクル実験や、傷付試験片を用いた実験でも耐食性を示したが、熱サイクル実験では試験片の軟化が確認された。

#### (2) 工業用エタノールとBEとの腐食反応の差異

400[K]で一部溶解し、523[K]で完全に溶解した。そのため、工業用エタノールを用いた場合でもBEと同様に腐食を生じることが確認された。

#### (3) 腐食反応における圧力依存性

BEの沸点における実験では、24時間供試後も変化は見られなかった。523[K]では試験片の軟化が確認された。

#### (4) ゴム材料の適合性調査

380[K]でHNBRが、400[K]以上でACM, EPDM, FVMQ, バイトン, カルレッツ, テフロン被覆ゴムに腐食や亀裂等が確認されたため、適合性を有さないことが判明した。

#### (5) FRPの適合性調査

温度400[K]においてSI/GFに樹脂の溶解が確認され、400[K]以上においてPI/CFおよびBMI/CFに亀裂や剥離が見られたため、適合性を有さないことが判明した。

表4 適合性評価一覧

ロケットエンジン材料		温度範囲[K]			備考	
分類	試験片材料	常温	~400	~523		~750
Cu合金	OMC	○	○	○	-	
	SMC	○	○	○	○	EPWAでSの塊出
	QF-Q	○	○	○	○	
Ni合金	Ni	○	○	○	○	EPWAでSの塊出
	FASTLOY-X Inconel600	○	○	○	○	EPWAでSの塊出
ステンレス	A286	○	○	-	-	
	SL304	○	○	○	○	
	SL316	○	○	-	-	
Al合金	A6061	x	x	x	-	
	A6061+ハニッキ	○	○	○	-	
	A6061+アルマイト	○	○	△	-	熱サイクルで軟化
樹脂	PEEK	○	○	-	-	
	PTFE	○	○	-	-	
	EP/CF	x	x	x	-	
	BMI/CF(積層板)	△	△	△	-	
	BMI/CF(織物)	○	x	x	-	織物では亀裂発生
FRP	PI/CF	○	x	x	-	
	SI/GF	△	x	x	-	亀裂発生
	GFRP+ハニッキ	○	○	○	-	熱サイクルに注意
ゴムシート	エチレンプロピレン	○	○	-	-	
	シリコン/VMC	x	x	-	-	
Oリング	フッ素FVMQ	○	x	-	-	
	ニトリル/ACM	x	x	-	-	
	HNBR	○	x(380)	-	-	
	ACM	x	x	-	-	メタルOリング等の 使用が望ましい
	EPDM	○	x	-	-	
	FVMQ	x	x	-	-	
	Viton(フッ素ゴム)	-	x	-	-	
Kalrez	○	x	x	-		
Viton+Teflon	○	x	x	-		

○:適合性あり △:条件付き適合性 x:適合性なし -:未実施  
 ※ :2012年度実施項目