室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

バイオエタノールロケットエンジンの材料適合性に関する実験的研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2016-11-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 棚次, 亘弘, 東野, 和幸, 湊, 亮二郎, 中田, 大将, 木元, 健一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009080

バイオエタノールロケットエンジンの材料適合性に関する実験的研究

棚次 亘弘[*1]， 東野 和幸[*1]， 湊 亮二郎[*1]， 中田 大将[*1]， 木元 健一[*2]

1 緒言

昨今，化石燃料の燃焼から排出される炭酸ガスによる地球温暖化の危惧が増し，ロケットにも環境適合性を考慮する必要性が生じている．また，液体水素（LH_2）を燃料とする従来のロケットは高性能であるが高コストであり，また極低温流体のため運用性に劣る．これらの状況を考慮すると，次世代宇宙輸送機に求められる重要要素として環境適合性，低コスト，運用性が挙げられる．

このような背景のもと，次世代宇宙輸送機用燃料としてバイオ燃料であるバイオエタノールが注目されている．バイオエタノールはカーボンニュートラルであるため環境適合性を有している．また，バイオエタノールは自動車用燃料として実証試験が実施中であり低コスト生産の基盤が構築されつつある．更に，常温であるため運用性に優れるだけでなく貯蔵性，安全性にも優れる．

しかし，一般的にエタノールはアルミニウムに対する腐食作用を有することが知られ(1)，バイオエタノールによるロケットエンジン材料の腐食の有無を評価する必要がある．そこで，本研究ではバイオエタノールとロケットシステムに使用が想定される材料との適合性評価を目的として，高圧・高温試験，大気圧・常温試験を実施した．高圧・高温試験ではバイオエタノールに各種金属材料及びシール材料等を浸透させ，実機を想定した温度・圧力環境を与え適合性を評価した．また，大気圧・常温試験では，各種材料を一定時間バイオエタノールに浸透させ適合性を評価した．本稿では，高圧・高温試験並びに大気圧・常温試験により取得したバイオエタノールへの材料適合性について述べる．

*1 もの創造系領域

*2 ㈱IHI

2 試験及び分析

2-1 試験装置及び試験方法

本研究で使用した試験装置の概要を図 1 に示す．本試験では，バイオエタノールと試験片を設置したオートクレーブに窒素ガスを送り，加圧した後加熱する．設定温度まで加熱した後，高圧・高温試験を実施した．また，大気圧・常温試験は各種材料を瓶に入れた状態にて実験室に保管し，長時間バイオエタノールに浸透させ実施した．

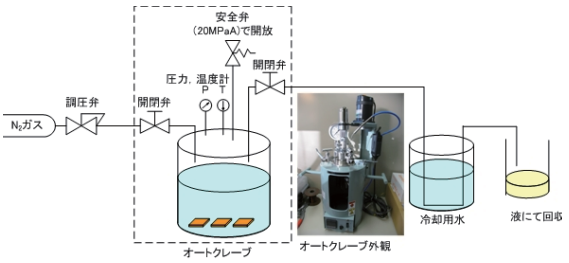


図 1 試験装置概要

2-2 供試材料

本研究で供した金属材料は銅系金属（Zr，Cr を添加した銅合金 OMC，無酸素銅 OFHC），Ni 系金属（純 Ni，Inconel600(AMS5540)），鉄系金属（Hastelloy-X(AMS5536), A286, SUS304, SUS316），Ti，アルミニウム合金（A6061），非金属材料は PEEK（ポリエーテル・エーテル・ケトン樹脂），PTFE（四フッ化エチレン樹脂），EPR（エチレンプロピレンゴム），CFRP である．各材料の主成分を表 1 に示す．

2-3 試験条件

本試験条件を表 2 に示す．試験では亜臨界領域並びに超臨界領域の材料適合性を評価するため，試験温度，圧力はバイオエタノールの臨界条件（臨

表 1　試験材料主成分一覧

試験片素材	組成(%)
OMC	Cu 99.22, Zr 0.07, Cr 0.65
OFHC	Cu 99.99
Ni	Ni 99.712, Si 0.03, Mn 0.2, Cu 0.02, Fe 0.01
Hastelloy-X (AMS5536)	Ni 47.16, Cr 21.78, Fe 19.36
Inconel600 (AMS5540)	Ni 73.58, Cr 16.71, Fe 9.16
A286	Ni 25, Cr 15, Fe 54.9
SUS304	Ni 8.07, Cr 18.19, Mn 1.02, Fe 72
SUS316	Fe 68.48, Cr 16.52, Ni 10.15
Ti	Fe0.052, Ti 99.86
AL(A6061)	Cu (0.26), Mg(0.96), Cr(0.25), Fe 0.38, Al 97.5
PEEK	ポリエーテル・エーテル・ケトン樹脂
PTFE	四フッ化エチレン樹脂
EPR	エチレンプロピレンゴム
CFRP	繊維：カーボン 積層構成：UD/90度1ply, UD90度1ply マトリックス物性：エポキシ樹脂

表 2　試験条件一覧

試験温度（K）	約 273(大気温), 400, 500, 512, 523
圧力（MPaA）	約 0.1, 約 5, 約 10
試験時間	約 2(hour)（等温試験） 約 36(日)（常温試験）
試験片形状(mm)	長さ 10×幅 10 厚さ 1
バイオエタノール投入量(mℓ)	20

界温度 516K, 臨界圧力約 6.2MPaA）に準じて設定した．なお，試験片は表面に付着している油分やゴミを取り除くため，試験前に工業用エタノール（純度 99.5%）にて洗浄を施している．

2-4　評価方法

本試験において，バイオエタノールへの材料適合性は，表 3 に示す分析を実施し，試験片表面の様子及び表面元素の変化，試験前後の質量変化，表面粗さの変化より評価した．

表 3　分析内容一覧

分析方法	分析項目
外観観察	写真により試験片外観を観察
質量変化測定	試験前後で試験片の質量変化を調査（測定精度 0.1mg）
EPMA 分析	試験片表面の元素の変化を確認
表面粗さ測定	エタノールの腐食により，影響が及ぼされた厚みを測定

3　高圧・高温試験における材料適合性評価

3-1　金属材料への適合性評価

金属材料に対する材料適合性評価結果一覧を表 4 に示す．同表は各金属で最も現象が顕著に現れた試験条件（表 5 参照）における結果である．同表より，銅系金属である OMC や OFHC とアルミニウム合金である A6061 以外の金属材料はバイオエタノールによる腐食作用が確認されておらず，バイオエタノールへの適合性を有することが確認された．一方，銅系金属（OMC や OFHC），アルミニウム合金（A6061）ではバイオエタノール中の硫黄成分の付着やバイオエタノールによる腐食作用が確認された．

以降では，銅系金属及びアルミニウム合金に対するバイオエタノールの影響について述べる．

表 4　金属材料の適合性評価結果

金属名	外観観察	質量変化測定	EPMA分析	表面粗さ測定	適合性
OMC	若干の変色あり	変化なし	硫黄が検出	変化なし	△
OFHC	若干の変色あり	変化なし	硫黄が検出	変化なし	△
Ni	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	○
Hastelloy-X (AMS5536)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	○
Inconel600 (AMS5540)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	○
A286	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	○
SUS304	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	○
SUS316	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	○
Ti	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	○
AL(A6061)	全て溶解	実施不可能			×

○：バイオエタノールによる腐食は確認されず
×：バイオエタノールによる腐食作用の確認（アルミニウムの溶解）
△：バイオエタノール中硫黄成分の吸着を確認（サルファアタックの可能性あり）

表 5　金属材料の試験条件

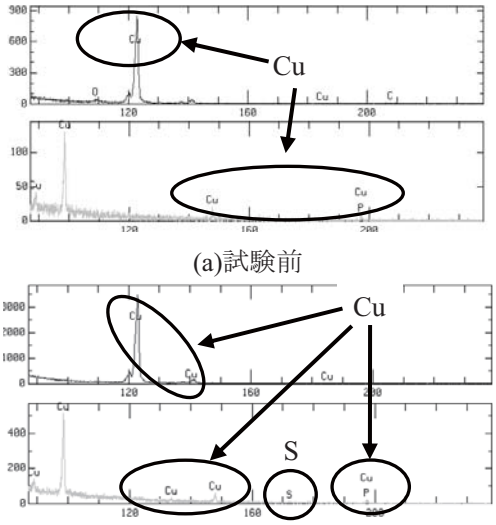
試験片金属	試験圧力(MPaG)	試験温度(K)	試験時間(hour)
OMC	10	500	2
OFHC	10.8	500	
Ni	10.2	500	
Hastelloy-X (AMS5536)	5.8	523	
Inconel600 (AMS5540)	10	500	
A286	9.9	400	
SUS304	9.5	400	
SUS316	10.8	400	
Ti	11	400	
AL(A6061)	11.9	400	

3-1-1　銅系金属への影響

本試験において，銅系金属である OMC，OFHC 試験片は EPMA 分析により試験後に硫黄成分の付着が確認された．その一例として，OMC 試験前後の EPMA 分析結果を図 2 に示す．同図より，試験

前には未検出の硫黄成分が試験後には検出されていることが確認できる．検出された硫黄成分は本研究で用いたバイオエタノール原料である米粒のアミノ酸及びビタミン等に含まれる有機硫黄化合物によるものと推測され，バイオマス原料を利用する限り最終製品にも微量に含有すると考えられる．

以上の結果より，銅系金属はバイオエタノール中の硫黄成分による腐食作用（サルファアタック）が生じる可能性が示唆された．



(a)試験前

(b)試験後

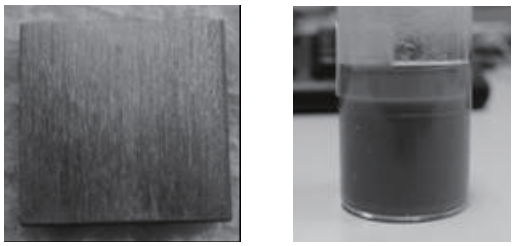
図 2　OMC 試験前後の EPMA 分析結果

3-1-2　アルミニウム合金(A6061)への影響

本試験では，A6061 はバイオエタノールの腐食反応により完全に溶解した（図 3 参照）．これはアルミニウムとエタノールの化学反応が進行し，アルミニウムエトキシド（$Al(OC_2H_5)_3$）が生成され，これがエタノールに溶解したためである．この反応は一般的にアルコキシド反応と呼ばれ，式は式(1)となる[2]．

$$2Al+6C_2H_5OH \rightarrow 2Al(OC_2H_5)_3+3H_2 \qquad (1)$$

ここで，アルコキシド反応はアルコール中の O と金属により生じる反応であり，酸化物になりやすい傾向を有する金属ほど起こりやすい．本研究で供した代表金属の金属酸化物生成自由エネルギーを表 6 に示す．表中-ΔG の値が大きいほど，反応は自発的に進行しやすい傾向を有することとなる．同表より，本研究で反応した A6061 の主成分であるアルミニウムは金属の中でも特に酸化物になりやすい傾向を有しており，アルコキシド反応が最も進行したと考えられる．



(a)試験前　　(b)試験後

図 3　A6061 外観観察結果

表 6　各金属酸化物生成のための自由エネルギー

	Cu	Ni	Fe	Al	Ti
酸化物生成のためのギブスの自由エネルギー −ΔG (kJ/mol)	130	212	742	1582	889

3-1-3　過去の腐食試験との比較

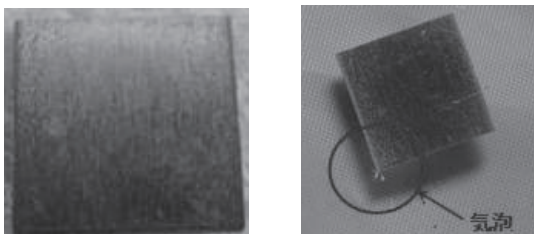
本試験と同様の結果は過去に JAXA 角田にて実施されているエタノール腐食試験[3]においても確認されている．しかし，本試験では表 7 に示すようにエタノール腐食試験と比較して短時間で腐食反応が進行した．この原因として，圧力の影響が考えられる．式(1)からわかるように，アルコキシド反応ではエタノールの反応次数が 6 と大きく，強い圧力依存性を持つことが示されている．本試験の結果はこの圧力依存性の傾向を示したものと考えられる．

表 7　腐食試験条件の比較

	本試験	圧力1.5MPaG試験[3]
試験温度(K)	400	410
試験圧力(MPaG)	11.9	1.5
試験時間(h)	2	5
試験結果概要	完全に溶解（エタノール液に溶解）	エタノールによる侵食を確認

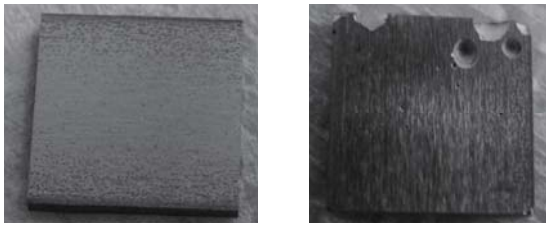
3-1-4　A6061 腐食への温度・圧力の影響比較

高圧・高温試験の結果，A6061 はアルコキシド反応の進行により完全に溶解した．ここでは，アルコキシド反応に対する温度と圧力の影響を評価するため，高圧常温試験，低圧加熱試験を実施し A6061 の溶解進行を確認した．各試験における外観観察結果を図 4 に示す．同図より，低圧高温試験では A6061 の溶解が確認された．一方，高圧常温試験では A6061 とバイオエタノールの反応に伴う気泡が確認されたが，A6061 の溶解は確認されていない．以上のことより，アルコキシド反応は温度依存性が圧力依存性と比較して強いことが判明した．



試験前　　試験後

(a)高圧常温試験(10MPaG，約 273K，120min)



試験前　　試験後

(b)低圧高温試験(1MPaG，約 373K，10min)

図 4　A6061 溶解に対する温度・圧力の影響比較

3-2　非金属材料への適合性評価

非金属材料に対する材料適合性評価結果一覧を表 8 に示す．同表は各材料で最も現象が顕著に現れた試験条件（表 9 参照）における結果である．同表より，非金属材料は全てバイオエタノールの浸透による質量増加が確認された．しかし，CFRP 以外の非金属材料はバイオエタノールによる腐食作用が確認されておらず，バイオエタノールへの適合性を有することが確認された．一方 CFRP はマトリックスであるエポキシ樹脂の溶解による炭素繊維の崩れや剥がれが確認された．

以降では，CFRP に対するバイオエタノールの影響について述べる．

表 8　非金属材料の適合性評価結果

材料名	外観観察	質量変化測定	EPMA分析	表面粗さ測定	適合性
PEEK	変化なし	0.03(g)の増加 試験前質量1.3966g	変化なし	変化なし	○
PTFE	変化なし	最大0.002(g)の増加 試験前質量0.1889g	実施不可能	変化なし	○
EPR	変化なし	0.006(g)の増加 試験前質量0.1379g	変化なし	変化なし	○
CFRP	繊維が崩れる	最大0.025(g)の増加 試験前質量0.1974g	炭素繊維の剥き出しによる炭素の検出量増大	最大約6.9 μmRa増加	×

○：バイオエタノールによる腐食は確認されず

×：バイオエタノールによる腐食作用の確認（エポキシ樹脂の溶解による繊維の崩れ）

表 9　非金属材料の試験条件

試験片金属	試験圧力(MPaG)	試験温度(K)	試験時間(hour)
PEEK	11.3	400	2
四フッ化エチレン樹脂PTFE	12	400	
EPR	11	400	
CFRP（エポキシ樹脂）	12	523	

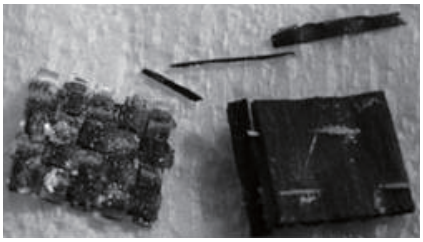
3-2-1　CFRP への影響

本試験では，CFRP はバイオエタノールによりマトリックスであるエポキシ樹脂が溶解し，炭素繊維がバラバラになることが確認された．この一例として，試験前後の CFRP の外観観察結果を図 5 に示す．同図より，試験後の CFRP はエポキシ樹脂の溶解による炭素繊維の剥がれや，エポキシ樹脂が白く変色し浮き出ている様子が確認できる．この現象は過去に実施されている CFRP のリサイクル研究でも確認されている現象である[(4),(5)]．

エポキシ樹脂の溶解の原因として，エポキシ樹脂のエポキシ基が 3 員環の開環を伴い容易にアルコールと反応する性質を有することが挙げられる[(6)]．これはエタノール，エポキシ樹脂双方に O 成分を有するため親和性があり，エタノール中の OH 基とエポキシ樹脂中の O が相互作用し，徐々にエポキシ分子構造が崩壊すると考えられる．この反応が進行することでエポキシ樹脂が溶け，炭素繊維に崩れや剥がれが生じたと考えられる．また，本研究で供した PTFE，PEEK，EPR は O 成分が含有されておらず，エタノールとの相互作用がなく，エタノールと反応しないと考えられる．

表面　　裏面

(a)試験前



(b)試験後

図 5　CFRP 外観観察結果

3-2-2　CFRP 腐食への温度・圧力の影響比較

高圧・高温試験の結果，CFRP はエポキシ樹脂の溶解により炭素繊維に崩れや剥がれが生じた．ここでは，エポキシ樹脂の溶解に対する圧力や温度の影響評価のため，CFRP を供した各試験の質量変化を図 6 に示す．同図より，CFRP の質量変化は高温，高圧環境において増大していることが

判明した．これより，エポキシ樹脂の溶解は温度依存性，圧力依存性が存在することが判明した．

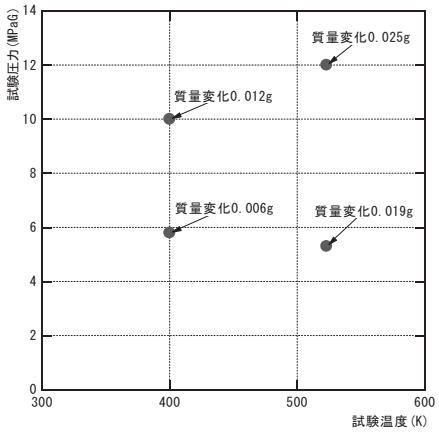


図 6　各試験条件における CFRP の質量変化

4 大気圧常温試験における材料適合性評価

大気圧・常温試験における材料適合性評価結果一覧を表 10 に示す．同図より，大気圧・常温試験では金属材料に変化は見られなかった．一方非金属材料では，PTFE に質量増加，CFRP にエポキシ樹脂の一部変色，及び質量増加が確認された．質量増加はバイオエタノールの浸透，エポキシ樹脂の変色はエポキシの溶解が原因と考えられる．以上より大気圧・常温環境では，バイオエタノールによる材料への腐食は CFRP を除き，本試験範囲では進行しないことが確認された．また，CFRP のエポキシ樹脂の変色もごく一部であり，バイオエタノールによる腐食作用の進行は高圧・高温試験と比較して遅いことが判明した．

表 10　大気圧・常温試験結果一覧（36 日間）

試験片金属	外観観察	質量変化測定
OMC	変化なし	変化なし
OFHC	変化なし	変化なし
Ni	変化なし	変化なし
Hastelloy-X (AMS5536)	変化なし	変化なし
Inconel600 (AMS5540)	変化なし	変化なし
A286	変化なし	変化なし
SUS304	変化なし	変化なし
SUS316	変化なし	変化なし
Ti	変化なし	変化なし
AL(A6061)	変化なし	変化なし
PEEK	変化なし	変化なし
PTFE	変化なし	0.003(g)の増加
EPR	変化なし	変化なし
CFRP	エポキシ樹脂が一部変色	0.014(g)の増加

5 結言

本研究では，次世代宇宙輸送機用燃料であるバイオエタノールとエンジン材料候補との適合性を評価するため，高圧・高温試験並びに大気圧・常温試験を実施した．本研究により得られた知見は以下のようにまとめられる．

・金属材料の適合性評価結果

(1) Inconel600(AMS5540)，Hastelloy-X(AMS5536)，A286，Ni，Ti，SUS304，SUS316 は圧力約 10MPaG, 温度 400～500K の条件でバイオエタノールによる腐食作用が確認されていない．

(2) A6061 は圧力約 12MPaG，温度 400K の条件でアルコキシド反応の進行に伴い，完全に溶解した．

(3) 銅系金属である OMC，OFHC は圧力約 10~11MPaG, 温度 500K の条件でバイオエタノール中の硫黄成分の付着が確認された．

(4) 大気圧常温環境では，何れの金属材料もバイオエタノールによる腐食作用は確認されていない．

以上のことより，本研究で供した金属材料では A6061 や銅系金属（OMC，OFHC）以外の金属材料はバイオエタノールへの材料適合性を有することが判明した．一方，A6061 はアルコキシド反応の進行により溶解した．更にアルコキシド反応は温度依存性, 圧力依存性を有することが判明した．また，アルコキシド反応が進行した要因として，アルミニウムが他の金属材料と比較して酸化物を生成しやすい性質を有していたためであると考えられる．これから，A6061 はバイオエタノールへの材料適合性を有していないことが判明した．また，銅系金属（OMC，OFHC）は EPMA 分析により，金属表面にバイオエタノール中の硫黄成分の吸着が確認された．このためバイオエタノール中の硫黄成分によるサルファアタックが生じる可能性が示唆された．

・非金属材料の適合性評価結果

(1) PTFE，PEEK，EPR は圧力約 11～12MPaG，温度 400～500K の条件でバイオエタノールによる腐食作用が確認されていない．

(2) CFRP は圧力約 12MPaG，温度 400K の条件でバイオエタノールによりマトリックスのエポ

キシ樹脂が溶解し，炭素繊維に崩れが確認された．

(3) CFRP のエポキシ樹脂の溶解は大気圧・常温環境においても確認された．

以上のことより，本研究で供した非金属材料では PTFE，PEEK，EPR はバイオエタノールへの材料適合性を有することが判明した．一方，CFRP はバイオエタノールによりエポキシ樹脂が溶解し，炭素繊維が崩れた．この原因は，エポキシ樹脂とエタノール双方が O 成分を有するために相互作用があり，エタノール中 OH 基とエポキシ樹脂中 O が反応し，徐々にエポキシ分子構造が崩壊したためと考えられる．更にエポキシ樹脂の溶解は大気圧常温環境においても確認でき，CFRP はバイオエタノールへの材料適合性を有していないことが判明した．

文献

(1) 国土交通省：高濃度アルコール含有燃料に関する安全性等調査委員会について．

(2) 世利修美:エチルアルコール中の 6063 アルミニウム合金の腐食現象とその解析，Journal of Institute of Light Metals，Vol.59. No.7 (2009)，pp.359-364.

(3) 鈴木涼介，平岩徹夫，富岡定毅，升谷五郎：高温高圧エタノールによる金属腐食の予備試験について，第 11 回再使用型宇宙輸送シンポジウム，2010.3.10，東北大学.

(4) 岡島いづみ：亜臨界・超臨界流体を用いるプラスチック廃棄物のリサイクル，第 39 回石油・石油化学討論会浜松大会，2009.10.22.

(5) 森健太郎，宮原綾子，桑田理江，吉田暁弘，桑原穣，佐々木満，佐藤元信，柴田勝司：高圧高温アルコール処理を利用した CFRP からの炭素繊維回収，プラスチックリサイクル化学研究会第 11 回討論会，2008.9.17，熊本.

(6) 岩波 理化学辞典 第 4 版，岩波書店，1987.