

LNGロケットエンジンにおけるサルファアタック・ コーキングに関する基礎研究

その他（別言語等） のタイトル	Fundamental Study on Sulfur Corrosion and Coking of LNG Rocket Engines.
著者	東野 和幸, 杉岡 正敏, 小林 隆夫, 境 昌宏, 湊 亮二郎, 笹山 容資, 大塚 雅也, 沖田 耕一, 青木 賢司, 川島 秀人, 東 伸幸
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	58
ページ	17-23
発行年	2009-02-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/425

LNGロケットエンジンにおけるサルファアタック・ コーキングに関する基礎研究

その他（別言語等） のタイトル	Fundamental Study on Sulfur Corrosion and Coking of LNG Rocket Engines.
著者	東野 和幸, 杉岡 正敏, 小林 隆夫, 境 昌宏, 湊 亮二郎, 笹山 容資, 大塚 雅也, 沖田 耕一, 青木 賢司, 川島 秀人, 東 伸幸
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	58
ページ	17-23
発行年	2009-02-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/425

LNG ロケットエンジンにおけるサルファアタック・ コーキングに関する基礎研究

東野和幸^{*1}・杉岡正敏^{*2}・小林隆夫^{*2}・境昌宏^{*3}・湊亮二郎^{*3}・笹山容資^{*4}・大塚雅也^{*2}
沖田耕一^{*5}・青木賢司^{*5}・川島秀人^{*5}・東伸幸^{*5}

Fundamental Study on Sulfur Corrosion and Coking of LNG Rocket Engines.

Kazuyuki HIGASHINO, Masatoshi SUGIOKA, Takao KOBAYASHI, Masahiro SAKAI,
Ryojiro MINATO, Yousuke SASAYAMA, Masaya OTSUKA, Koichi OKITA, Kenji AOKI,
Hideto KAWASHIMA and Nobuyuki AZUMA

(原稿受付日 平成 20 年 6 月 20 日 論文受理日 平成 20 年 11 月 7 日)

Abstract

LNG will be used as a coolant for the regenerative cooling cycle LNG rocket engines. Sulfur Corrosion and Coking phenomena are major problems for the regenerative cooling cycle LNG rocket engines. This paper describes the Sulfur Corrosion and coking characteristics for material candidates for the nozzle and combustion chamber.

Keywords : LNG, Rocket Engine, Sulfur Corrosion, Coking

1. 緒言

近年、液体ロケットエンジンの推進剤の候補として、水素より高密度であるため機体の小型化が可能になる、水素より沸点が高く漏れにくい、ため扱い易く貯蔵性に優れる、炭化水素系燃料であるが燃焼する際に煤がほとんど発生しない、水素より安価である等の理由により、液体酸素、液化天然ガス（以下「LNG」）の組合せに注目が集まっている。

現在 JAXA を中心に進められている LNG を冷却剤とする再生冷却エンジンの研究では、開発リスク低減のため、LNG エンジン特有の技術課

題に対し将来の技術基盤構築も見据えた基礎データの取得が行われている。その重要課題として、LNG 中に微量に含まれる硫黄成分による燃焼室銅合金の腐食(サルファアタック)による問題と、LNG が熱分解する際に煤となって析出する(コーキング)問題が挙げられている。しかし、想定されるエンジン設計範囲(エンジン運転領域)に対しサルファアタック、コーキングによる影響有無、程度を評価するための基礎データが極めて少なく明確な設計指標が得られていない。

そこで本報では LNG を冷却剤とする再生冷却エンジンのサルファアタックならびにコーキングに関し、設計指標に繋がる基礎データを取得するために平成 19 年度に室蘭工業大学と JAXA で実施した共同研究の研究成果を報告する。

サルファアタック実験では LNG 中に含まれる硫黄成分のうち、最も銅合金に対し腐食性が高いと推測されている硫化水素(以下「H₂S」)と LNG 中の主成分のメタンとの混合ガスを用いて、

*1 航空宇宙機システム研究センター

*2 応用化学科

*3 機械システム工学科

*4 大学院博士前期課程機械システム工学専攻

*5 (独)宇宙航空研究開発機構

燃焼室, ノズルスカート, 配管の材料候補である銅合金(SMC, OFHC, OMC), ニッケル合金(Inconel600), ステンレススチール(SUS316)に対するサルファアタックの影響を確認した。

コーキング実験では始めに LNG 中の主成分で熱分解特性が明らかにされているメタン⁽¹⁾⁽²⁾と, メタンとは熱分解特性が異なるプロパンとの混合ガスを用いた LNG 模擬流体の熱分解特性を確認し, 次に燃焼室ならびにノズル材料候補である銅合金 (SMC, OMC), ニッケル合金 (Inconel600, Hastelloy-X) による触媒効果を確認した。

2. 実験及び分析

2-1 実験装置

室蘭工業大学における本実験装置の概要を図 1 に示す。本実験では, 実験ガスとしてメタンと H₂S, 窒素と H₂S, メタンとプロパン, 窒素とプロパン混合ガス, 実験前後の作業中の安全のために流路を置換する窒素が使用される。実験装置へ流入する気体は, 切替弁により選択できる。各気体の流量, 及び圧力は圧力調節弁や流量調節弁を用いて調節する。実験ガス及び試験片は加熱部の電気抵抗炉を用いて所定の温度まで加熱される。本実験では, サルファアタックならびにコーキング現象の挙動や様子を検証するため, 透明な石英管(内径 20mm, 長さ 1000mm)を用いている。電気抵抗炉下流にあるサンプル採取点はガス成分のサンプルを採取するために設けている。ドラフタは実験後排ガスの回収のために設けている。ドラフタに回収された排ガスは無毒化, 無臭化され大気開放する。

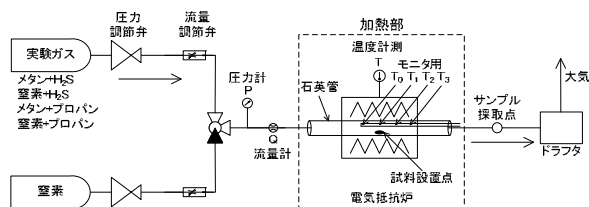


図 1 実験装置概要

2-2 実験内容及び評価

本実験では, サルファアタックならびにプロパン熱分解特性の解明のため, 実験ガスを一定温度で加熱する等温実験, および時間と共に温度上昇させる昇温実験を実施した。実験では,

電気抵抗炉下流において採取するサンプリングガス中の各ガス成分の体積割合より H₂S の減少やプロパン熱分解反応の挙動を確認する。なお, 本実験で用いたガスクロマトグラフはサルファアタック実験では炎光光度検出器を, コーキング実験では熱伝導度型検出器である。

2-3 実験条件

本実験の実験条件を表 1 に示す。表中, 昇温実験はコーキング実験では連続的に昇温し, サルファアタック実験では 50K ごとに約 15 分間等温状態にし, ステップ状に昇温している。

本実験に用いた試験片は試験片に付着した油分を取り除くため, 実験前にアセトン洗浄を施している。また, 本実験では再現性実験を実施した。LNG 中の H₂S 濃度ならびにプロパン濃度は産地により異なるが H₂S は約 1ppm, プロパンは最大で約 3%である。そこで本実験の H₂S とプロパンの混合濃度は LNG 中の濃度を考慮し, さらにサルファ分圧 (H₂S 濃度×圧力) ならびにプロパン分圧 (プロパン濃度×圧力) をエンジン作動状態 (サルファ分圧: 1.07ppm, プロパン分圧 0.98%) と合わせることを考慮し設定した。なお, 混合ガスに用いた純メタン濃度は 99.9%である。

表 1 実験条件一覧

温度 (K)	等温	600, 750 (サルファアタック) 900, 1000, 1100 (コーキング)
	昇温	常温~773 (サルファアタック) 常温~1273 (コーキング)
圧力 (MPa)	0.14~0.20	
流量 (m ³ /min)	20	
試験片材質	SMC*, OFHC, OMC**, SUS316, Inconel600(サルファアタック), SMC*, OMC**, Inconel600, Hastelloy-X(コーキング)	
実験時間	約 4800 秒保持 (等温実験) 最大で約 15000 秒 (昇温実験)	
試験片形状	長さ 10×幅 9/10×厚さ 1/2mm φ 6mm, 長さ 31mm 引張試験片 φ 10mm, 高さ 2mm 熱伝導率片	
プロパン濃度	約 1, 約 3, 約 5 (vol%)	
H ₂ S 濃度	約 0.2, 約 2, 約 10 (ppm)	
電気炉出力	約 1.5kW	

*SMC 主成分: Cu99.13%, Zr0.8%, Cr0.7%

**OMC 主成分: Cu99.12%, Zr0.1%, Cr0.7%

2-4 評価方法

本実験ではサルファアタックならびにプロパン熱分解特性評価のため、表 2 に示す分析を行い、試験片表面状態、ガス成分の特定、試験片表面の析出物の組成、サルファアタックやコーキングの深さ、実験前後の材料強度や熱伝導率を解明した。

表 2 分析内容一覧

分析方法	分析項目
概観観察	試験片概観を観察
ガスクロマト グラフィー	実験後のガス成分を特定
マクロ・ ミクロ観察	実験前後の試験片の変化を観察
電子天秤	実験前後で試験片の重量変化を調査 (0.1mg まで保証)
EPMA 分析	試験片表面の組成を解明
XRD 分析	試験片内部の結晶構造を解明 (深さ約 100 μm まで)
ラマン分析	試験片表面の結晶構造を解明
カソード還元	硫化物の特定及びその深さを解明
引張破断試験	実験前後の材料強度の変化を解明
熱伝導率測定	析出物による熱伝導率の変化を解明

3. サルファアタック実験評価

3-1 実験結果

サルファアタック実験結果の一例として各材質を用いた昇温実験での H_2S 反応率を図 2 に示す。同図より、 H_2S は実験開始温度である約 300K においてどの材質でも反応率が 50% を超えており、約 400K 以上では 100% に達することがわかった。これより H_2S は常温より金属材料に付着しており、温度上昇と共に吸着量が増大し、約 400K 以上ではガスクロマトグラフでは検出できない濃度まで吸着しているといえる。なお、等温実験では全実験で H_2S 反応率は 100% となり、ガスクロマトグラフでは検出できない濃度まで吸着していることがわかる。

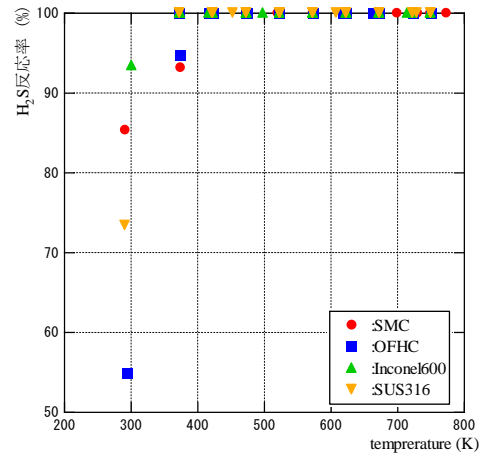


図 2 昇温実験での各材質への H_2S 反応率

3-2 分析結果

3-2-1 組成分析

サルファアタック実験の結果、硫黄成分は金属試験片へ吸着していることがわかった。そこで、試験片の表面組成を解明するため、EPMA 分析を行った。図 3 に EPMA 分析結果の一例として SMC 昇温実験 (H_2S 濃度約 10.7ppm) 後試験片への定性分析結果を示す。同図(a)は SMC 実験前、(b)は昇温実験後の組成を示す。同図より、実験前の試験片と比較して、実験後の試験片表面は元素の質量割合の変化や新たな元素の発生が見られた。特に、実験前には検出されなかった硫黄成分が実験後には検出されている。なお硫黄成分はどの材質の試験片においても検出されており、金属試験片表面への硫黄成分の付着が確認された。

次に試験片表面に確認された硫黄成分が金属試験片と結合しているかを確認するためラマン分析を行った。ラマン分析の結果、SMC、OFHC、OMC では硫化銅、SUS316 では硫化鉄、Inconel600 では硫化ニッケルが確認された。これより試験片表面に付着した硫黄成分は金属と結合し、硫化物を生成していることがわかった。ただし XRD 分析を行った結果、試験片内部構造は変化していないことがわかった。

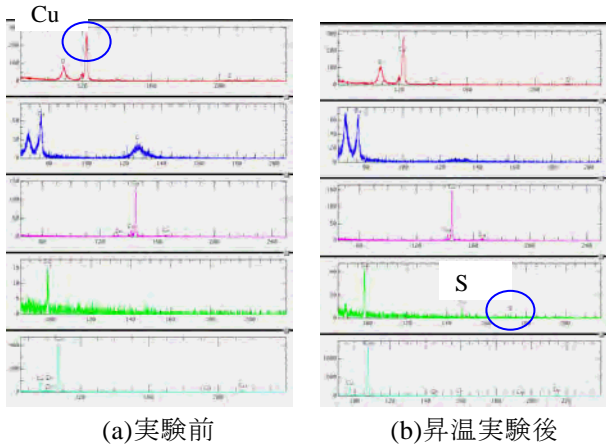


図3 EPMA分析結果 (SMC)

3-2-2 硫化物深さ分析

組成分析の結果、試験片表面への硫化物の生成が確認された。そこで硫化物の生成厚さをカソード還元により測定した。図4にカソード還元の一例としてSMC昇温実験(H₂S濃度約10.7ppm)後試験片について示す。同図横軸は反応時間、縦軸は電位である。硫化銅(Cu₂S)標準試料を分析した結果より、硫化銅(Cu₂S)の電位は-1.1~-1.2V付近であることがわかっている。しかしSMC昇温実験後試験片より得られた電位は-0.8~-1.0付近であり、硫化銅の電位を確認することが出来なかった。この原因として硫化銅が試験片の一部にのみ生成された為、生成された硫化銅厚さはカソード還元の検出限界である10nm以下であったと考えられる。

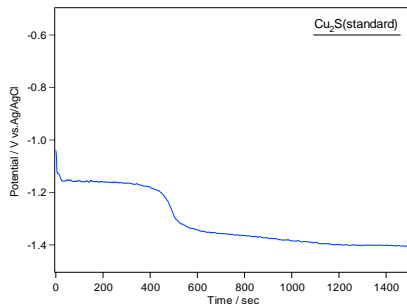


図4 カソード還元結果 (SMC 昇温実験)

3-2-3 材料強度分析

図5に各材質における引張破断試験結果を示す。同図より、実験後試験片の引張強度は実験前と比較してほとんど変化していないことがわかった。これより本実験の範囲ではH₂Sの吸着ならびに硫化物の生成による材料強度の低下がないことがわかった。

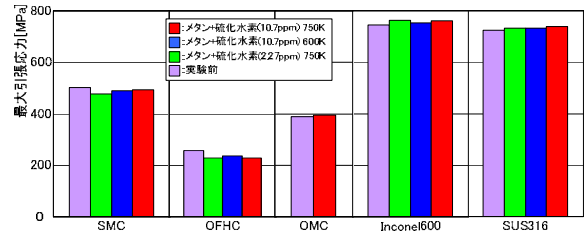


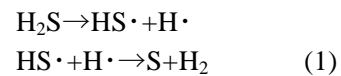
図5 引張破断試験結果

3-3 サルファアタック反応機構

サルファアタック実験ならびに分析結果を踏まえ、サルファアタック反応機構について考察を行った。サルファアタック反応機構は以下に示すように900K未満のH₂Sの吸着と900K以上でのH₂Sの熱分解反応を発端として進むと考えられる⁽³⁾。

図6に900K未満のH₂Sの吸着による反応機構を示す。同図に示すように、硫化水素の吸着による反応機構は硫化水素の吸着後、水素原子が一つずつ剥がれ水素となり、銅表面に残った硫黄と銅の化学反応により硫化銅が生成されることが考えられる。

一方、900K以上ではH₂Sは以下の式(1)で示す反応機構により熱分解反応を起こす。



ここで、H₂S熱分解反応により生成された硫黄成分は銅成分と結合し、式(2)のように硫化銅を生成する。

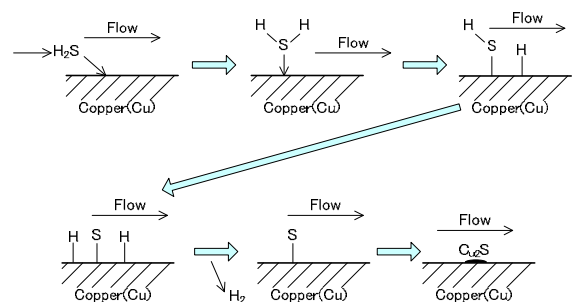
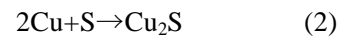


図6 H₂Sの吸着による反応機構⁽⁴⁾

4. コーキング実験評価

4-1 実験結果

図7にコーキング実験の一例として窒素+プロパン(プロパン濃度1%)混合ガスを用いた昇温実験結果を示す。同図は温度変化によるプロパン含有率の変位を表している。同図より、プロ

パン含有率はプロパン単体ならびに SMC では約 800K より、Inconel600 ならびに Hastelloy-X では約 600K より減少していることが見て取れる。また 1000K 以上ではどの実験でもプロパン含有率が 0% である。これより、プロパン単体と比較して約 200K 熱分解開始温度が低い Inconel600 や Hastelloy-X はプロパン熱分解反応に対する Ni 触媒効果が確認されたが、プロパン単体と同じ傾向を示した SMC はプロパン熱分解反応に対する触媒効果がないことがわかった。また、1000K 以上では触媒効果の有無に関らずプロパンはガスクロマトグラフでは検出できない濃度まで減少していることがわかった。

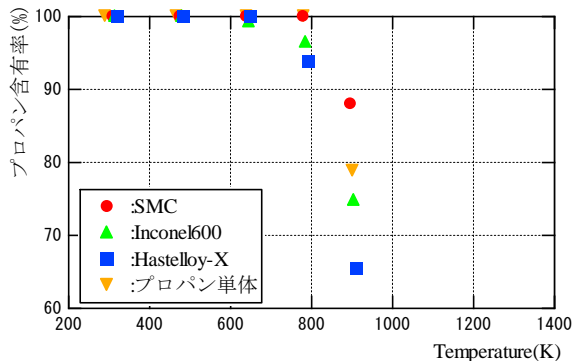


図7 昇温実験結果 (窒素と 1%プロパン)

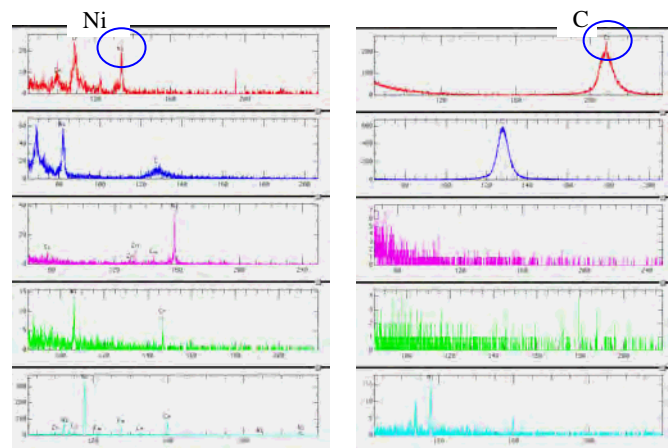
4-2 分析結果

4-2-1 組成分析

コーキング実験の結果、プロパン熱分解反応による試験片表面への析出物が確認された。そこで、析出物の組成ならびに試験片内部構造への影響を解明するため、EPMA 分析、ラマン分析、XRD 分析を行った。図 8 に EPMA 分析の一例として Inconel600 実験結果について示す。同図(a)は実験前を、(b)はメタン+5%プロパンガスを用いた 1000K 等温実験後を示す。同図より、実験前の試験片と比較して実験後の試験片表面組成が変化していることが見て取れる。特に実験前では Inconel600 の組成である Ni や Cr が検出されていたが、実験後試験片では炭素しか検出されていない。これから、プロパン熱分解反応に伴うコーキングによって試験片表面は炭素で覆われたことがわかる。この炭素成分の結晶構造はラマン分析の結果、熱分解炭素と無定形炭素が混在していることがわかった。また、XRD 分析の結果、Inconel600 試験片内部構造は実験前と比較して変化していないことがわかつ

た。これから、プロパン熱分解反応に伴うコーキングにより試験片表面は熱分解炭素または無定形炭素で覆われるが、試験片内部には影響を与えないことがわかった。なお、炭素成分の組成の違いの原因として、昇温実験では昇温中に析出した無定形炭素が 1273K まで加熱されることでその結晶構造が変化したためであると考えられる。

SMC, OMC は Inconel600 と同様の結果となったが、Hastelloy-X では試験片中の鉄成分と析出した炭素成分が結合し、炭化鉄を生成していることが確認された。これより Hastelloy-X では、コーキングは金属内部構造へ影響を与えることがわかった。この原因として Inconel600 の Fe 含有量は 5~10%なのに対して Hastelloy-X は 18%と、Fe の含有量が多いため、Fe の存在が炭素の組織内部への侵食につながるのではないのかと考えられる。



(a)実験前

(b)1000K 等温実験後

図8 EPMA 分析結果(Inconel600)

4-2-2 析出量・析出厚さ分析

組成分析の結果、試験片表面へのコーキングが確認された。そこで光学顕微鏡を用いて炭素成分の析出厚さを明らかにした。図 9 に析出厚さ測定結果例を示す。同図より、析出厚さは触媒効果のない SMC, OMC では最大で約 $10\mu\text{m}$ と小さい。一方、触媒効果のある Inconel600, Hastelloy-X ではプロパン濃度が 3%以上で大きくなり、最大で約 $442.3\mu\text{m}$ まで達することがわかった。

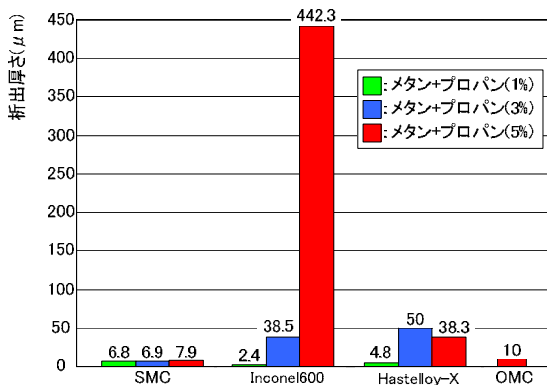
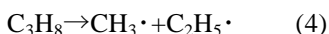
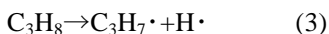


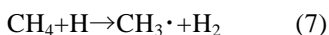
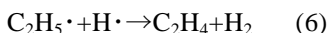
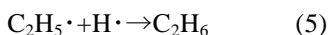
図9 析出厚さ測定結果(1000K 等温実験後)

4-3 プロパン熱分解反応機構

コーキング実験の実験ならびに分析結果より、プロパン熱分解反応機構について考察を行った。プロパン熱分解反応はまず式(3), 式(4)で示す2つの素反応により始まる。

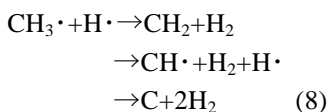


このうち、式(4)の反応は式(3)の反応と比較して結合エネルギーが低く反応速度が早いため $CH_3 \cdot$ や $C_2H_5 \cdot$ が多く生成される。また式(3)の反応も行われており、 $C_3H_7 \cdot$ や $H \cdot$ が生成される。式(3), 式(4)の反応による生成物や実験ガス中に含まれる CH_4 成分は以下に示す式(5), 式(6), 式(7)の反応を示し、分解が進むと考えられる。



このうち、式(5)はエタンの生成を、式(6)はエチレンの生成を、式(7)は $H \cdot$ が存在する環境下でのメタンの熱分解反応の促進を意味する。本試験結果ではプロパンの減少に対して水素やエチレンの増加が確認された。そのため、式(5)~(7)のうち式(6)が活発であると考えられる。また、高温側ではエタンの検出やメタンの減少が確認された。そのため、高温側では式(5)や式(7)が加速されると考えられる。

その後メチルラジカルは式(8)のような脱水素反応を繰り返して、炭素が析出される。



また、反応式(3)と反応式(4)で生成される $C_3H_7 \cdot$ や $C_2H_5 \cdot$ は式(8)と同様の脱水素反応を繰り返して、炭素が析出される。

返し、 C_3 や C_2 が析出される。これら析出物のうち、1000K 以下で確認された析出物は C_3 や C_2 が顕著であり、1000K 以上で確認された析出物は式(8)で示す C と考えている。

5. 結言

本研究では、サルファアタックならびにプロパンコーキング特性の解明のため、実験および分析を行った。実験ならびに分析の結果解明したことを以下にまとめる。

(I)サルファアタック

- (1) ガス中の H_2S は常温より金属に吸着し、本実験の流量・濃度等の範囲内では約 400K 以上においてガスクロマトグラフでは検出できない濃度まで吸着する。
- (2) 実験後試験片表面に硫黄成分が確認された。
- (3) 金属材料表面は硫化水素との結合で硫化銅, 硫化鉄, 硫化ニッケルが生成された。
- (4) 硫化物の厚さは 10nm 以下と推定される。
- (5) 本実験の範囲内ではサルファアタックによる材料強度の影響は見られない。

(II)コーキング

- (1) プロパン熱分解開始温度は触媒効果のない場合では約 800K, Ni 触媒効果がある場合は約 600K である。また、プロパン熱分解開始温度はメタン熱分解開始温度と比較して 300K 程低い。
- (2) ラマン分析の結果より、試験片表面に析出した炭素の組成は熱分解炭素と無定形炭素が混在している。
- (3) Hastelloy-X では析出した炭素と結合し、炭化鉄を生成している。
- (4) 炭素の最大析出厚さは触媒効果のない SMC, OMC では約 $10 \mu m$ であるが, Ni 触媒効果のある Inconel600, Hastelloy-X では約 $442.3 \mu m$ にも及ぶ。

以上の結果より、本実験範囲では H_2S によるサルファアタックの進行は見られないが、コーキングによる冷却溝の狭窄の可能性が示唆された。また、触媒効果によりプロパン熱分解開始温度が約 200K 低下するため、主燃焼器やノズル設計において考慮する必要がある。

ただし実機エンジン環境は高圧，高流量環境である．そのため，本実験と比較して流入する H_2S 総量やプロパン総量が多く，本実験よりも現象が進行する可能性がある．また，本実験では見られないサルファアタックによる硫化物やコーキングによる析出物が剥ぎ取られる現象が生じる可能性がある．そこで，実機エンジン環境を模擬した環境により実験を行い，現象を説明することが次の課題となっている．

参考文献

- 1) 東野和幸，杉岡正敏，小林隆夫，湊亮二郎，丸祐介，笹山容資，大塚雅也，牧野隆，坂口裕之：推進系基盤技術：LNG ロケットエンジンのコーキング特性に関する基盤研究，第 51 回宇宙科学技術連合講演会，2007 年 10 月 29-31.
- 2) K. Higashino, M. Sugioka, T. Kobayashi, R. Minato, Y. Maru, Y. Sasayama, M. Otsuka, T. Makino and H. Sakaguchi “Fundamental Study on Coking Characteristics of LNG Rocket Engines”, AIAA/SME/ASME/ASEE 44th Joint Propulsion Conference & Exhibit, July 20-23, 2008, Hartford.
- 3) 杉岡正敏：硫化水素の分解による水素の回収，環境触媒ハンドブック，NTS 出版 2003，pp.952-958.
- 4) S. Rosenberg and M. Gage “Corrosion Prevention in Copper Combustion Chamber Liners of Liquid Oxygen/Methane Booster Engines”, AIAA/SME/ASME/ASEE 26th Joint Propulsion Conference, July 16-18, 1990, Orlando