



## LNGロケットエンジンのメタンコーリング特性に関する基礎研究

メタデータ	言語: jpn  出版者: 室蘭工業大学  公開日: 2009-03-12  キーワード (Ja):  キーワード (En): LNG, rocket engine, coking  作成者: 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  メールアドレス:  所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/424">http://hdl.handle.net/10258/424</a>

# LNGロケットエンジンのメタンコーリング特性に関する基礎研究

その他（別言語等）のタイトル	Propulsion Base Technology: Fundamental Study on Coking Characteristics of LNG Rocket Engines.
著者	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
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	58
ページ	9-15
発行年	2009-02-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/424">http://hdl.handle.net/10258/424</a>

# LNG ロケットエンジンのメタンコーリング特性に関する基礎研究

東野和幸<sup>\*1</sup>・杉岡正敏<sup>\*2</sup>・小林隆夫<sup>\*2</sup>・湊亮二郎<sup>\*3</sup>・丸祐介<sup>\*4</sup>・笹山容資<sup>\*5</sup>・大塚雅也<sup>\*2</sup>・  
牧野隆<sup>\*6</sup>・坂口裕之<sup>\*7</sup>

## Propulsion Base Technology: Fundamental Study on Coking Characteristics of LNG Rocket Engines.

Kazuyuki HIGASHINO, Masatoshi SUGIOKA, Takao KOBAYASHI, Ryojiro MINATO,  
Yusuke MARU, Yousuke SASAYAMA, Masaya OTSUKA, Takashi MAKINO  
and Hiroyuki SAKAGUCHI

(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

Liquid Natural Gas (LNG) will be used as propellant of near future space vehicle and rocket engines. Cooling characteristics of engines, especially methane thermal cracking characteristics depend on material candidate for nozzle and chamber cooling passage material temperature. This paper describes these effects on coking and sample analysis method is suggested.

Keywords : LNG, Rocket Engine, Coking

### 1. 緒言

現在、ロケットやスペースシャトルで使用されている推進薬は RP-1 (ケロシン) 等の炭化水素系燃料や液体水素に大別される。一般的に炭化水素系燃料は低比推力、大推力、高密度でブースター系エンジンに適しており、液体水素は高比推力、低密度であるので上段系エンジンに適している。液化天然ガス (LNG : 主成分は

メタン) は、これら双方の推進薬の中間的な性質を持つ。そのため、機体の小型化や取扱の容易さ、環境への優しさの観点から将来の軌道間輸送機や宇宙往還機の推進薬として注目を集めている。しかし、LNG はその燃焼特性や冷却特性、分解特性、材料への影響、システムの成立性等実用までに様々な課題がある。そこで現在、これらの課題を解決するために基盤技術の研究開発が行われている。また、LNG の主成分であるメタンの推進剤としての有効性を実証するための GX ロケットの研究開発が我が国で進められている<sup>1)</sup>。

LNG エンジン系では性能向上ならびにエンジン小型化を狙い、ターボポンプ化の研究が行われており、主燃焼器は LNG による再生冷却、ノズルはガスジェネレーターからの排ガスを利用したダンプ冷却が検討されている<sup>2)</sup>。この冷却

\*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 航空宇宙機システム研究センター、現（独）宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所

\*5 大学院博士前期課程機械システム工学専攻

\*6 (株) IHI

\*7 (株) IHI エアロスペース

用メタンは熱分解に伴うコーティング<sup>3)</sup>により、冷却溝の狭窄や冷却性能を低下させるなどの問題の可能性がある。そのため、メタン熱分解反応の挙動や、冷却特性を明確にすることは重要であるが、それらは明確になっていない。

本報では、メタン熱分解特性を解明することを目的とし、実験、ならびに理論解析を実施した。まずメタン自身の熱分解特性を実験によって確認し、次にノズル材料候補である Inconel718（以下 Inco718）、Inconel600（以下 Inco600）、A286 の触媒効果を実験によって確認した。理論解析はメタン自身の熱分解特性についてを行い、実験結果との比較・検討を行った。これらの結果より、メタン熱分解温度やノズル材料候補の触媒効果による炭素析出量への影響などを明確にした。

## 2. 実験及び分析

### 2-1 実験装置

本実験装置の概要を図 1 に示す。本実験では、測定に用いる純メタン（純度 99.99%）、実験前に試料表面を還元する水素、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。加熱部では、石英管内の気体、及び試料は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、メタン熱分解反応の挙動やコーティングの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。試料（長さ 10×幅 5×厚さ 0.5mm）はアルミナ製燃焼ボートを石英管に入れ、その中に 10 枚並べられ、電気抵抗炉の中心に設置される。電気抵抗炉下流にあるサンプル採取点は、実験中にガス成分のサンプルガスを採取するために設けている。ドラフタは実験後の排ガスを回収するために設けている。ドラフタに回収された排ガスは大気開放する。

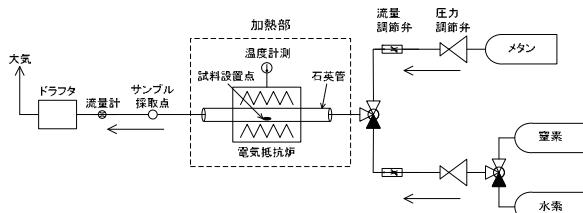


図 1 実験装置概要

### 2-2 実験内容及び評価

本実験は、メタン自身ならびにノズル材料候補である Inco718、Inco600、A286 の触媒効果についてメタンを一定温度で加熱実験を行う等温実験、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、メタンと熱分解により発生する水素の体積割合から、メタン熱分解反応の挙動を確認する。メタン熱分解反応の挙動は式(1)で示すメタン転化率により評価する。これは電気抵抗炉下流において、5 分間隔で 0.5mL 採取するサンプルガス中に含まれるメタンと水素の体積割合を示す。

$$\text{転化率}(\%) = 100 - \frac{\frac{\text{メタンのAREA}}{\text{メタンの熱伝導度}}}{\frac{\text{メタンのAREA}}{\text{メタンの熱伝導度}} + \frac{\text{水素のAREA}}{\text{水素の熱伝導度}}} * 100 \quad (1)$$

ここで、式(1)の AREA とは、ガスクロマトグラフからの出力であり、メタンや水素それぞれの体積を表している。なお、本実験では熱伝導度型検出器を使用している。

### 2-3 実験条件

本実験の実験条件を表 1 に示す。本実験では、実験前に試料表面の酸化皮膜を除くため、500°C で水素還元を実施した。また、本実験では、実験の再現性を確認するため、一条件について 2 度実験を実施した。

表 1 実験条件一覧

温度 (°C)	500, 700, 800 (等温実験) 500~850 (昇温実験)
圧力 (MPa)	0.20
流量 (mL/min)	20
試料材質	Inco718*, Inco600**, A286***
実験時間(min)	60 分保持 (等温実験) 40 分で 500°C~850°C へ昇温

\* Inco718:Ni53.5%, Cr19%, Fe18% 以下省略

\*\* Inco600: Ni78%, Cr15%, Fe7%

\*\*\* A 2 8 6:Ni25%, Cr15%, Fe54.9% 以下省略

### 2-4 評価方法

本実験では、メタン熱分解特性を評価するため、実験前後の試料の表面状態や、ガス成分の特定、試料表面に析出した物質の組成を解明するため、表 2 に示す分析を行う。

表 2 分析内容一覧

分析方法	分析項目
外観観察	試料外観を観察
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	実験前後の試料表面の変化を観察
電子天秤	実験前後で試料の重量変化を調査 (0.1mgまで測定可)
EPMA 分析	試料表面の組成を解明
XRD 分析	試験片内部の結晶構造を解明 (深さ 0~100 μmまで)
ラマン分析	試料表面の析出物の結晶構造を解明

### 3. 実験結果

#### 3-1 実験結果

メタン熱分解実験結果例を図 2 に示す。 (a)は 500°C 等温実験, (b)は 700°C 等温実験, (c)は 800°C 等温実験, (d)は昇温実験である。

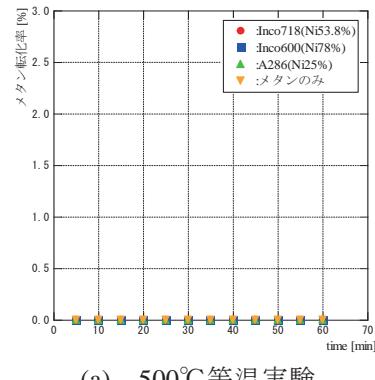
(a)の 500°C では、全条件においてメタン転化率は 0% であり、メタン熱分解反応は見られない。

(b)の 700°C では、いずれの試料を設置した場合もメタン熱分解反応が見られた。これから、700°C ではいずれの試料もメタン熱分解反応を促進させることができた。また各試料のメタン転化率を比較した結果、メタン熱分解反応は Inco600, Inco718, A286 の順で盛んに見られた。これから 700°C では、メタン熱分解反応に触媒効果を示すニッケル含有量が影響すると考えられる。なお、どの試料も時間経過と共にメタン転化率が減少する傾向が見られた。これはメタン熱分解により試料表面に析出物が付き、試料の触媒効果が小さくなつたためだと考えられる。

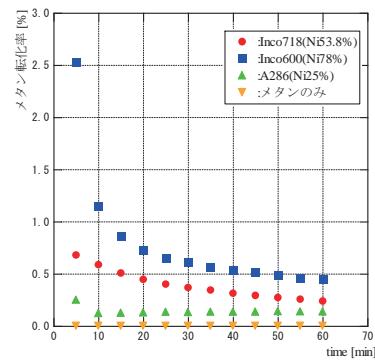
(c)の 800°C では、いずれの場合もメタン熱分解反応が見られた。また、試料を設置した場合のメタン転化率は 700°C とは異なる傾向を示した。そのため、800°C ではニッケル含有量はメタン熱分解反応に影響しないと考えられる。

(d)の昇温実験では、メタン熱分解が始まる温度はメタン自身では約 800°C、試料を設置した場合では約 650°C であることがわかった。ただし、昇温実験では、等温実験と比較してメタン転化率の傾向が異なり、全体的にメタン転化率が低い値を示している。この理由として、昇温実験は等温実験と加熱条件が異なり、昇温中に試料表面に析出物が付き、試料の触媒効果を減

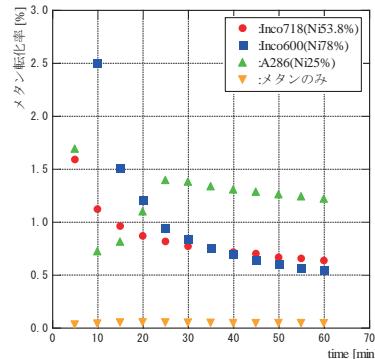
少させたためと考えられる。



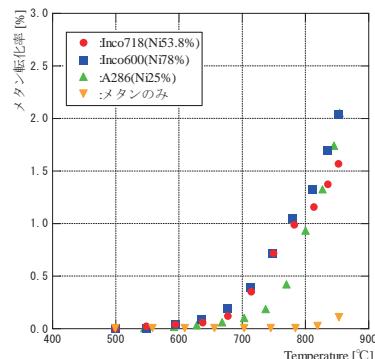
(a) 500°C 等温実験



(b) 700°C 等温実験



(c) 800°C 等温実験



(d) 昇温実験

図 2 メタン分解実験結果

### 3-2 実験後の様子

図3に実験前後の試料表面観察例として, Inco600について示す。(a)は実験前, (b)は昇温実験後である。同図から, 実験後の試料表面は実験前と比較して変色している。これはメタン熱分解による析出物が付着したことが原因であると考えられる。析出物の組成は分析により解明中である。なお, Inco718, A286の実験においても同様の結果が得られた。



(a) 実験前

(b) 昇温実験後

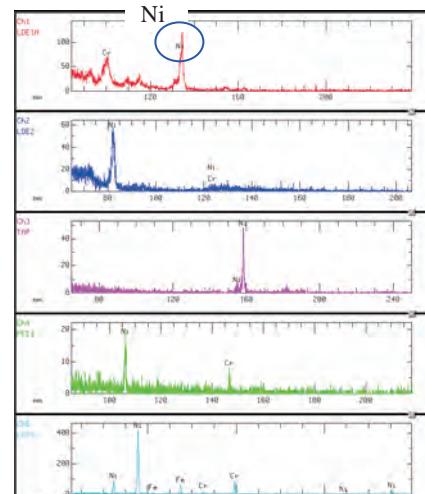
図3 実験前後の試料表面観察

## 4. 分析結果

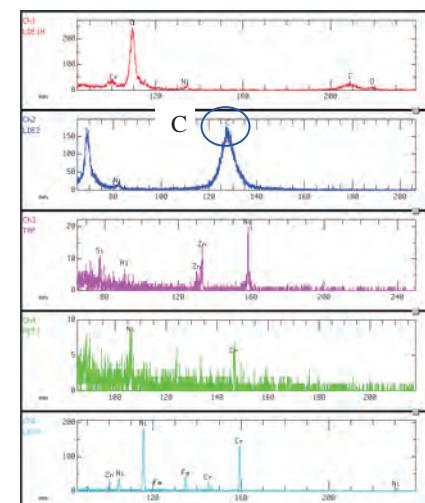
### 4-1 EPMA分析

#### 4-1-1 表面組成

本実験では, 試料表面は実験後に黒く変色していた。そこで, 試料表面への析出物の組成を解明するため, EPMA分析を用いて組成分析を行った。図4に分析結果の例として, Inco600の分析結果を示す。(a)は実験前, (b)は昇温実験後の試料の組成である。同図より, 実験前の試料と比較して, 実験後の試料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炭素が昇温実験後には多量に検出されている。この炭素の析出量は実験温度により異なるが 500°C等温実験においても検出されている。なお, Inco718, A286でも実験前後の試料表面の元素が異なる傾向が見られた。EPMA分析の結果, 試料表面を変色させた原因是炭素であり, 本実験ではメタン熱分解による試料へのコーティングが発生していることがわかった。また, 炭素の析出量は温度に影響されることがわかった。



(a) 実験前



(b) 昇温実験後

図4 Inco600 EPMA分析結果

#### 4-1-2 析出厚さ測定

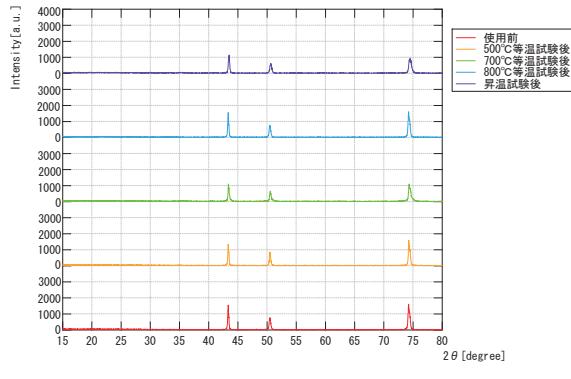
実験により析出した炭素成分の析出厚さ測定のため, 試料断面について EPMA 分析を行った。表3に炭素成分の析出厚さ測定結果を示す。同表より, 本実験での最大炭素析出厚さは約  $6 \mu\text{m}$  であることがわかった。また Inco600 の測定結果に着目すると, 炭素成分の析出厚さは最高温度の上昇に伴い増大していることがわかった。

表3 炭素析出厚さ測定結果

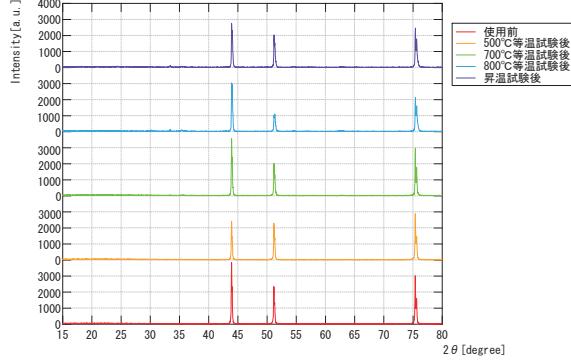
実験条件	析出厚さ( $\mu\text{m}$ )		
	Inco600	Inco718	A286
700°C等温実験	約 2		
800°C等温実験	約 3.5	約 4	約 6
昇温実験(~850°C)	約 3		

## 4-2 XRD 分析

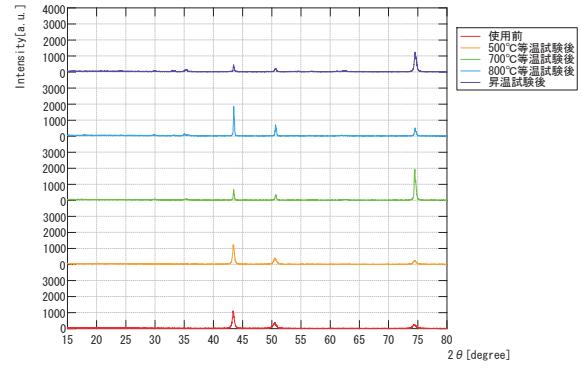
本実験では、実験後試料内部組成は加熱や析出した炭素成分により実験前とは異なる組成を形成している可能性がある。そこで試料内部組成の変化の有無を XRD 分析により確認した。図 5 に XRD 分析結果を示す。同図(a), (b)より、Inco718 や Inco600 金属材料で実験前後試料より検出されたピーク位置や得られたピーク強度の関係がほとんど変化していないことがわかる。この結果、本実験ではどの金属材料においても実験前後試料の内部組成が変化していないことがわかった。また同図(c)より A286 では実験前後試料より検出された 3 つのピーク強度の関係に変化が見られた。この原因として、A286 表面に生成されたと考えられる炭化鉄による影響がある。この結果、A286 では実験前後試料の内部の結晶構造に変化はないが、表面の結晶構造に変化が生じた可能性がある。



(a)Inco718



(b)Inco600



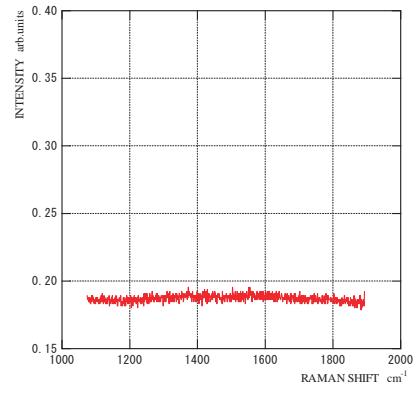
(c)A286

図 5 XRD 分析結果

## 4-3 ラマン分析

試料表面に析出した炭素の結晶構造を解明するため、ラマン分析を行った。図 5 にラマンスペクトルの例として、Inco600 のスペクトルを示す。(a)は実験前、(b)は昇温実験後である。同図より、実験前の試料にはピークが見られないが、昇温実験後の試料にはピークが見られた。このピーク形状から、昇温実験後の試料には熱分解炭素が析出していた<sup>3)</sup>。Inco718 は Inco600 と同様の傾向を示し、A286 はピーク形状から無定形炭素が析出していた。

一方、等温実験後の試料には、Inco718 と A286 では 700°C以上から、Inco600 では 800°Cにおいて無定形炭素が析出した。析出した炭素成分のうち、熱分解炭素は無定形炭素と比較して試験片から剥がれにくく、一方無定形炭素は非常に剥がれやすいことがわかり、実機エンジンでは無定形炭素の剥がれによる影響を注意する必要があると考えられる。この原因として、熱分解炭素は無定形炭素と比較して高温で検出されており、結晶化されるとともに金属との結合が始まっている可能性が考えられる。



(a) 実験前

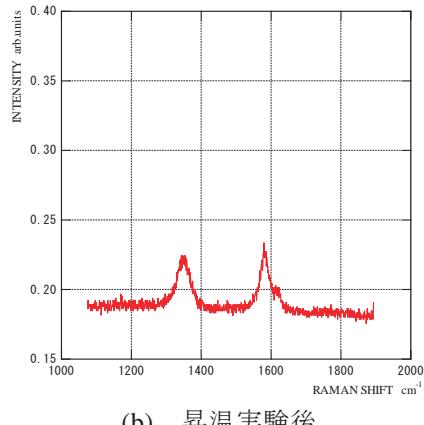
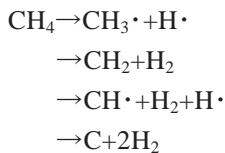


図 5 Inco600 のラマンスペクトル

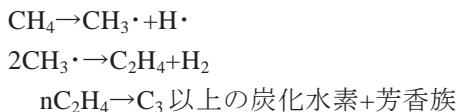
## 5. 热分解反応のプロセス

一般的にメタン熱分解反応は以下の様な複雑なラジカル反応機構で進行することが考えられている<sup>4)</sup>.

### ①純メタン自身の熱分解反応



### ②触媒を用いた場合の熱分解反応



実験、ならびに分析結果から、本実験では現在まで炭素と水素しか検出されていない。そのため、本実験でのメタン熱分解反応のプロセスは①の分解反応であるといえる。そのため、各試料の触媒効果により、メタン熱分解開始温度は促進されたが、熱分解反応のプロセスはメタン自身の場合と変化しないと考えられる。

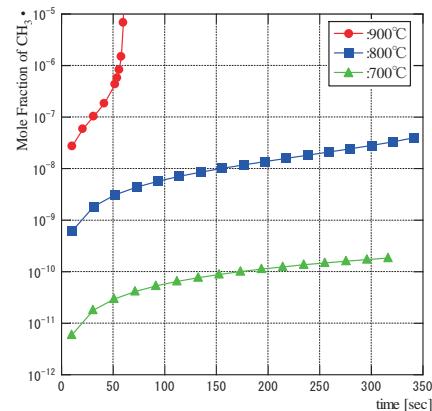
## 6. 理論解析結果

メタンの熱分解開始温度やメタン転化率を理論的に評価し、高圧条件など実験が困難な場合でも、ある程度現象予測を可能にさせるため、数値解析によるメタン熱分解現象の解析を行った。化学反応モデルには、GRI-Mec. Ver.3.0を使用した。考慮した化学種と素反応は、C, H, Oに関わる化合物と N<sub>2</sub> と Ar を加えた 36 化学種と、

それらが関与する 219 素反応で、窒素化合物や窒素反応は除外した。ただし触媒としての影響は模擬していない。

解析条件は、温度を 700°C, 800°C, 900°C の 3 条件として、圧力を 0.1 MPa とした。

図 6 にメタンが 0.1 MPa 下で加熱された時の CH<sub>3</sub>·のモル分率の時間履歴を示す。CH<sub>3</sub>·はメタンが分解する最初の素反応過程で生成される。800°C 以下では、CH<sub>3</sub>·のモル分率の上昇は緩慢で熱分解がなかなか起こらないことを示しているが、900°C の時では加熱後約 60 秒で CH<sub>3</sub>·のモル分率が急上昇しており、熱分解が急速に進んだことが分かる。これらの結果は、メタン自身の熱分解実験の熱分解開始温度の結果と一致しており、定性的に熱分解開始温度を予測することが可能であると言える。しかし、熱分解後のガスの化学組成が実験と食い違っているため、解析精度の向上と適用限界を見極めることが必要である。

図 6 メタン加熱時の CH<sub>3</sub>·モル分率時間履歴

## 7. 結言

本報では、メタン熱分解特性を明らかにするため、実験、ならびに理論解析を実施した。また、実験データから分析を行い、メタン熱分解温度やノズル材料候補であるニッケル系金属素材 3 種の触媒効果による析出温度、析出量への影響などを評価した。その結果、今までに以下のことが明らかになった。

- (1) メタン転化率の挙動より、メタン自身の熱分解開始温度は約 800°C、ノズル材料候補である Inco718, Inco600, A286 の触媒効果での熱分解開始温度は約 650°C である。また触媒効果は Ni 含有量に比例していることがわ

かった。

- (2) メタン熱分解により金属試料表面に炭素成分为約  $2\sim6\mu\text{m}$  の厚さで析出するが試料内部組成は変化しない。また、A286 では鉄成分と炭素成分が結合し、表面の結晶構造が変化した可能性がある。
- (3) 析出した炭素成分は熱分解炭素と無定形炭素である。熱分解炭素は無定形炭素が加熱され結晶構造が変化し、生成されたと考えられる。
- (4) 本実験条件では、触媒の有無に関わらず検出されたガス成分が同じことから触媒効果の有無に関わらずメタン熱分解反応機構は変化しない。
- (5) 理論解析により求めたメタン熱分解開始温度が実験値とほぼ一致することから、メタン熱分解開始温度は理論的に示せる可能性がある。

以上の結果より、本実験範囲ではメタン熱分解に伴うコーティングによる冷却溝の狭窄は見られないと考えられる。しかし、金属材料の触媒効果によりメタン熱分解開始温度は約  $150^{\circ}\text{C}$  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。今後実機環境を模擬した高圧・高流量環境において実験を行い、コーティング特性の評価を行う予定である。

## 参考文献

- 1)秋元敏男:LNG 推進系飛行実証プロジェクトの開発状況、JAXA ホームページ、2006.
- 2)LNG 推進系の開発:JAXA ホームページプレスリリース、2002.
- 3)Giovanetti, A.J., Spadaccini, L.J., Szetela, E.J . , "Deposit Formation and Heat-Transfer Characteristics of Hydrocarbon Rocket Fuels,"
- 4)吉川正信:ラマン分光法によるダイヤモンド膜の評価、材料科学 vol28 No3, 日本材料科学会, 1991, pp.133-138.
- 5)市川勝監修:天然ガスの高度利用技術－開発研究の最前線－、NTS 出版, 2001, pp.660-661.