

平成 18 年度 修士論文

ガス発生剤燃焼生成ガスの組成制御

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻 新井研究室

46760

和田祐典

目次

第1章 序論	1
1.1. はじめに	2
1.2. 既往の研究	5
1.3. 本研究の目的	9
1.4. 本書の構成	10
第2章 実験条件および計算条件	12
2.1. 緒言	13
2.2. 実験方法	15
2.2.1. 52ml 爆燃性試験	
2.2.2. 生成ガス分析	
2.3. 計算方法	20
第3章 ガス発生剤燃焼生成ガスの組成制御に関する検討	22
3.1. 緒言	23
3.2. 52ml 爆燃性試験および生成ガス分析	25
3.2.1. 試料	
3.2.2. 再現性実験	
3.2.3. HAT/硝酸ストロンチウムの燃焼実験と生成ガス分析結果	
3.3. 化学平衡計算による生成ガス組成シミュレーション	31
3.3.1. 計算条件	
3.3.2. 試料	
3.3.3. 化学平衡計算による生成ガス組成計算結果	
3.4. 考察	37
3.5. まとめ	40

第4章 塩基性硝酸銅添加による硝酸アンモニウム系ガス発生剤の燃焼性向上	42
4.1. 緒言	43
4.2. 52ml 爆燃性試験	45
4.2.1. 試料	
4.2.2. 結果	
4.2.3. 考察	
4.3. まとめ	52
第5章 総括	54
要旨	57
付録	63
謝辞	78

第 1 章

序論

1.1 はじめに

自動車用エアバッグシステムは 1950 年代から研究が始まり、自動車の安全性向上に関する意識の高まりとともに、急速に普及が拡大した。アメリカでは 1985 年に受動式乗員拘束装置を義務づけた FMVSS208 が発効し、1990 年以降の生産車には 100%のエアバッグ搭載が義務づけられた。日本では、平成 6 年に約 7%にすぎなかった新車搭載割合が平成 10 年には約 91%に増加し、現在ではほぼ 100%の新車にエアバッグシステムが搭載されている。

自動車用エアバッグシステムは衝突事故等の異常事態発生時に効力を発揮する受動的安全デバイスである。よって、エアバッグ用ガス発生剤に求められる特性は主に、使用されないとき（定常時）の特性と、使用するとき（異常時）の特性に分類される。

定常時の特性としては、熱安定性の高さや摩擦・衝撃等に関する感度の十分な低さなど、安定性に関するものが挙げられる。一方で、異常時の特性としては、短時間に多量のガスを生成する事、燃焼残渣が少ない事、燃焼生成ガスの人体への有害性が十分に低い事など、ガス発生剤の燃焼挙動に関係するものが主となる。

開発当初、ガス発生機構としては、ガスを充填した高圧ボンベや液化ガスボンベを車載する手法が模索されていたが、車載時に大きな空間を必要とする他、エアバッグの展開挙動制御が難しいなどの欠点の克服が困難なことから、実用化には至らなかった。代替手法として、燃焼反応によって短時間で多量のガスを放出し、かつ大幅な体積削減を可能とするエネルギー物質を用いたガス発生剤の利用が採用された。エネルギー物質ガス発生剤は宇宙ロケット用の推進薬や軍用飛翔体の発射薬として利用されており、単位体積あたりに多量のエネルギーを含有する事から爆発的な燃焼によって、短時間に多量のガスを生成することができる。

当初、ガス発生剤としてはアジ化ナトリウム (NaN_3) が広く用いられていた。この物質は燃焼時に分解して無害な窒素ガスを多量に生成し、ガス発生速度も

大きく、熱安定性も高いことから、エアバッグ用ガス発生剤として理想的な物質と考えられ、幅広く使用されていた。しかしながら、物質自体の人体に対する毒性が非常に高く（LD₅₀：27mg/kg）、実際にこのアジ化ナトリウムを毒物として使用する事件が発生したこと、また、この物質は容易に加水分解反応してアジ化水素酸を生成し、銅や鉛などの重金属との接触により鋭感かつ爆発性のあるアジ化銅、アジ化鉛を形成することなどから 1999 年末をもって我が国においては使用が自主的に停止された。（尚、1999 年 1 月に毒物及び劇物取締法によって毒物に指定されている。）

アジ化ナトリウムの使用停止後、アジ化ナトリウムを原料として転用出来るテトラゾール類やトリアゾール類、あるいはグアニジン類が代替物質として用いられている。これらの物質はガス発生効率が高いという点でガス発生剤成分としてすぐれているが、CO、HCN、NO_x といった微量の有害ガスを放出するという問題点がある。また、その燃焼のために多量の酸化剤物質の添加を必要とした。酸化剤としては過塩素酸カリウムなどの過塩素酸塩や硝酸ストロンチウムなどの金属硝酸塩が用いられているが、前者からは塩化水素(HCl)などの有害ガスが多量に生成し、一方で後者からは金属酸化物が燃焼残渣として生成するといった問題点を残している^{1), 7), 8)}。ガス発生剤燃焼生成ガスはバッグを展開させた後、衝撃緩衝のためにバッグ後部に取り付けられた排気口より車内に排出される。ゆえにその有害性に関しては十分な考慮が必要である。また、燃焼残渣に関しては、高温の燃焼生成ガスと共にバッグ内に放出された場合、バッグに孔を開けて展開不良の原因となる他、バッグの燃焼火災や乗員の火傷の原因にもなるため、その除去のためのフィルターの設置が必要であり、このことがエアバッグモジュール小型化・軽量化の大きな障害となっている。

自動車の安全性向上のためには車間センサーや能動型シートベルトプリテンショナーなどの能動的安全デバイス開発分野において、近年は目覚ましい発達が見られるが、受動的安全デバイスの分野においてもエネルギー物質ガス発生剤を用いた受動型シートベルトプリテンショナーのような新規デバイスの開発

などが行われている。エアバッグシステムに関しても自動車一台あたりの搭載数を増やすことによる安全性向上が期待されている。しかしながら、搭載エアバッグを増やす事は即ち、エアバッグモジュールの内蔵するリスクをそのまま増加させる事を意味する。特に、生成ガスの有害性に関する問題は憂慮されねばならず、そのためそのリスク評価方法の確立も求められている。

1.2. 既往の研究

エアバッグに関する研究開発は 1950 年代頃から始まり、当初は高圧ボンベに充填したガスを射出するという方法が採られていた。しかし、この方法では挙動が安定しない他、実際に要求されるバッグ展開速度を満たさない事から、早い段階で代替方法が模索された。

その後、実際の衝突事故において乗員の車内における二次衝突を回避するための要求を満たす方法としてエネルギー物質を用いたガス発生剤の開発が進められた。1990 年代にはアジ化ナトリウムを使用したガス発生剤が広く普及したが、1.1.項で述べた理由によって使用が停止された。現在はテトラゾール類やグアニジン類を可燃剤とし、その燃焼を助ける酸化剤として硝酸ストロンチウムなどの金属硝酸塩を添加したものが広く用いられている。

現在可燃剤として用いられているグアニジン類やテトラゾール類は高いガス発生効率を持ち、インフレータの小型軽量化を実現してきた一方で、前述の通り、燃焼の際に微量の有害ガスを生成するという問題を抱えている。そこで現在、生成ガスを無害化したガス発生剤可燃剤の開発が求められており、CO や HCN の原因物質となる炭素分子を含まない無機物質が着目されている²⁾。

一方、酸化剤としては現在、過塩素酸カリウムなどの金属過塩素酸塩や硝酸ストロンチウムなどの金属硝酸塩が用いられている²⁾。これらは非常に強い酸化力(燃焼性向上効果)を有するため、可燃剤とこれらの酸化剤を混合したガス発生剤は優れた燃焼性能を発揮する。しかしながら、金属過塩素酸塩はハロゲン元素由来の塩化水素(HCl)などの有害ガスを生成する可能性がある。また、金属硝酸塩はガス発生効率が低いうえに、金属元素由来の残渣物質が多量に生成する。高温残渣粒子はエアバッグインフレータのガス放出口の目詰まりによるエアバッグの展開不良や、バッグの開孔や燃焼火災、乗員の火傷の原因となるため、エアバッグ内への流入を阻止するための厳重なフィルターが必要となる。フィルターとしてはセラミックメッシュや金属線メッシュが用いられているが、その厚みが 1cm 以上必要になる場合があるため、これがエアバッグモジュール

全体の小型軽量化の妨げとなっている。

一般に、エアバッグ用ガス発生剤の開発・研究においては熱分析による安定性の評価や、燃焼実験による圧力発生挙動や燃焼速度の解析が多く行われている^{2), 3), 4)}。

熱分析手法は DSC (示差走査熱量測定) などによる熱分解挙動あるいは相転移の観察や、C-80 や RADEX を用いた加速劣化試験が挙げられる⁵⁾。これらの試験により、熱感度や劣化耐久性が評価される。また、固相における相転移は、ガス発生剤の結晶系の変化から、成型薬剤のひび割れ等の物理的形狀変化の原因となる。物理的形狀変化による燃焼表面積の変化は、ガス発生剤試料の燃焼挙動やガス発生速度に大きく影響を与えるため、開発段階に置いて問題視される要素である。

燃焼性能を評価する実験方法としては、1L タンク試験、60L タンク試験、ストランドバーナー試験などが知られている。一般にこれらの試験ではガス発生剤燃焼生成ガスによる圧力発生挙動と時間の関係(t-P curve)から、ガス発生剤の線燃焼速度(r [m/s])と圧力(P [MPa])の関係を算出し、両者の関係の経験式として知られる Vieille's Law ($r=aP^n$) に適用し、係数 a と n によってガス発生剤試料の燃焼性が評価される⁹⁾。これらの試験はいずれも最大で数 10g の試料を必要とするほか、試料物質の成型などに関して試料の吸湿性の制御や成型用バインダーの添加などの様々な要求を満たす必要があるため、開発初期の評価試験方法としてはいささか不向きであるように考えられる。

そこで当研究室では 13ml 爆燃性試験装置ならびに 52ml 爆燃性試験装置が試作され、最大 1.5g 程度の試料量での燃焼性評価方法を確立した^{4), 10)}。13ml 爆燃性試験装置は呉らによる検討により 1L タンク試験との相関が確認され、1L タンク試験に対するスクリーニング試験手法として有用であると結論づけられている¹⁰⁾。また、52ml 爆燃性試験装置は中里らによって 13ml 爆燃性試験との相関が検討され、実験系の最適化が行われている⁴⁾。また、林らによる検討により、52ml 爆燃性試験における圧力発生挙動と生成ガス組成からガス発生剤試料

の燃焼速度を算出し、Vieille's Low に適用する試みが行われ、シングルベース推進薬やダブルベース推進薬に関して、ストランドバーナー試験との間に高い相関関係を持つ事が報告されている³⁾。

一方で、ガス発生剤燃焼生成ガスの組成ならびに有害性の評価に関する研究は、排出ガス中の HCl の定量に関して、Doll らによる報告がある¹¹⁾。ここでは試料燃焼生成ガスを純水に溶解させ、酸性度と総 Cl 量を定量する「Wet-Bomb 法」と、燃焼生成ガスを直接 FT-IR で分析する「Dry-Bomb 法」が提案されているが、検出測定可能な化学種に限られるほか、Wet-Bomb 法による酸性度測定では複数の酸成分の混在する系での測定が不可能であるなどの問題点がある。一般には現実のエアバッグモジュールからの生成ガスを分析して US-CARSPEC 等の基準値と照らし合わせるような受動的な試みが主であり、この分野における能動的な組成制御方法の確立が今後のガス発生剤開発に大きく寄与するものと考えられる。また、それにより研究・開発段階におけるリスク削減も実現可能である。

エネルギー物質の燃焼生成ガス予測に関しては、NASA が開発した化学平衡計算コード CEA が知られている。CEA では反応系物質が理想的に燃焼した後、設定された終端条件を最小の自由エネルギーで実現する生成系組成を算出することが出来る。具体的には生成系に関して圧力 (p)、体積 (v)、温度 (t)、エンタルピー (h)、エントロピー (s)、内部エネルギー (U) の内、2 つを固定する事によって終端条件を設定し、反応系物質が断熱条件で理想的に分解した状態のエネルギー状態から終端条件に至るまでの自由エネルギー変化を各温度・圧力でのエンタルピーとエントロピー、ならびに生成系物質の種類と量から逆算し、終端条件での組成ならびに各物理化学パラメータを返す⁶⁾。具体的な実験条件に近い条件でのシミュレーションが可能で、特に、反応系の組成を微妙に変化させた際の生成系の変化を予測するのに有用なコードである。

しかしながら CEA は本来宇宙空間のような断熱条件・ロケットモータの放出圧力等の高い制御環境下でのエネルギー物質の燃焼を想定して開発されたコ

ードであるため、自動車用エアバッグ開発などの民生用分野での研究目的との対応に関する知見が少ない。

そこで本研究では 52ml 爆燃性試験と CEA に関して生成ガス組成のフィッティングを行い、より簡便で能動的な生成ガス組成制御の可能性を模索した。

1.3. 本研究の目的

本研究では、ガス発生剤燃焼生成ガスの組成制御の可能性について検討した。特に、52ml 爆燃性試験による生成ガス組成と化学平衡計算によって得られる組成との相関を確認し、より簡便な生成ガス組成制御法を確立することを目的とした。

方針として、52ml 爆燃性試験後の生成ガス組成をガスクロマトグラフィー（GC）によって分析し、化学平衡計算による生成ガス組成の再現可能性に関して検討を行った。

1.4. 本書の構成

第1章では、本研究の背景に関して、自動車用エアバッグ用ガス発生剤の開発経緯及び現状、ならびに性能評価手法と既往の研究に付いてまとめた。

第2章では、本研究の目的であるガス発生剤燃焼生成ガスの組成制御に関して行った燃焼実験手法および生成ガス組成分析手法、ならびに実験装置の解説をまとめた。また、化学平衡計算コード CEA による検討方法についても同章に記載した。

第3章では、燃焼実験による生成ガス組成分析結果および化学平衡計算による解析結果についてまとめ、考察を加えた。

第4章では、並行して行われた塩基性硝酸銅を酸化剤として用いたガス発生剤の燃焼性向上に関する検討について、結果と考察を記載した。

本研究の総括は第5章に記した。

参考文献

- 1) 火薬学会編、エネルギー物質ハンドブック,共立出版(1999)
- 2) 宮坂怜、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2002)
- 3) 林卓弘、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2003)
- 4) 中里直人、東京大学大学院工学系研究科 修士論文(2001)
- 5) 戸津洋介、東京大学大学院工学系研究科 修士論文(2001)
- 6) A.Akhaven, Chemistry of Explosives ,RSC Paperbacks(1999)
- 7) S.Gordon, B.J.McBride, NASA Lewis Research Center, NASA SP-273(1976)
- 8) 久保田浪之介、火薬学会誌, Vol.8, No.2, pp73-84(1998)
- 9) 久保田浪之介、ロケット燃焼工学, 日刊工業新聞社(1995)
- 10) J.Z.WU, et,al., J.Japan Expl. Soc., 55, 96(1994)
- 11) D.W.Doll, G.K.Lund, J. of Propulsion and Power, Vol.8, No.6, pp1185-1191(1992)

第 2 章

実験条件および計算条件

2.1. 緒言

本研究では、52ml 爆燃性試験によってガス発生剤の燃焼実験を行った後、生成ガスを GC 分析することにより、生成ガス中の二酸化炭素 (CO_2)、酸素 (O_2)、窒素 (N_2)、メタン (CH_4) の濃度を定量した。

一方で、化学平衡計算コード CEA を用い、52ml 爆燃性試験装置内部での燃焼環境を再現し、燃焼生成系のガス組成を解析した。

燃焼実験並びに化学平衡計算より得られた生成ガス濃度の値を比較する事により、化学平衡計算による燃焼実験系の再現可能性について検討を行った。

また、同時に新規のガス発生剤酸化剤として期待されている塩基性硝酸銅を用いたガス発生剤による燃焼性向上効果についても、52ml 爆燃性試験によって得られた圧力波形 (t-P 曲線) より燃焼特性の評価を行った。

52ml 爆燃性試験は少ない試料量でガス発生剤試料物質の特性を把握出来るスクリーニング試験手法として位置づけられるが、さらにこれらの試験を行う前に試料物質の感度や反応性などの物質の安全性を確認する必要がある。通常、文献調査等によって試料物質の安全性を確認可能であるが、混合やペレット作成等の実際の作業における危険性の把握としては充分とは言えない。打撃・摩擦・静電気感度についてはそれぞれ試験方法が確立されているが、研究室で 52ml 爆燃性試験を行う場合の試料取り扱い、計量・混合・ペレット成型といった加工プロセスが一定であるため、これらのプロセスにおける安全性が確認されれば、文献等で安全性が確認出来る物質に関してはこのような試験までおこなう必要は少ないと考えられる。本研究では実験に使用する物質や混合物については事前に文献等によって調査したうえで、密封セル-示差走査熱量測定(SC-DSC)により分解開始温度の確認等の情報の取得を行った。これら、ガス発生剤試料の安全性確認に関しては中里らの報告において詳しい¹⁾。

SC-DSC における緩やかな昇温過程における熱分解反応挙動は 52ml 爆燃性試験装置を用いた燃焼反応とは機構が異なると考えられるが、昇温過程における熱分解反応の開始挙動を観察する事により、燃焼実験における適切な着火条件

や燃焼後のガスサンプリングにおける安全なサンプリング条件等に関する有益な情報を得る事ができる。

尚、本研究で用いた硝酸ストロンチウム、5-amino-1-H-tetrazole (HAT) ならびにそれらの混合物に関しては筆者らの既往の研究においてその安全性を確認済みである。

2.2. 実験方法

2.2.1. 52ml 爆燃性試験

52mL 爆燃性試験装置の断面図を Fig.2-1 に示す。装置はステンレス製密閉圧力容器、点火用電極、点火用ニクロム線、安全弁(放出圧 30MPa)、ガス放出口、多孔板フィルター、圧力センサーなどからなる。容積は 52cm^3 であり、耐圧 200kgf/cm^2 (19.6MPa) である。なお、試料燃焼途中の安定した燃焼挙動の確保と装置本体下部と着火用電極の間のエポキシ接着剤による密封の保全を目的として、断熱性の向上のため、容器内底部に朝日化学工業株式会社製セラミック接着剤スミセラム S-10A により作成したセラミック板を敷き、また、断熱材として株式会社ニッカトー製セラミック SSA-S チューブ(燃焼室内壁：外径 37.2mm、内径 30.0mm、長さ 10mm、装置上部内壁：外径 37mm、内径 30mm、長さ 58mm) を接着し、ガス発生時の装置への熱移動を抑える構造にした。また、装置内部着火部分上部にステンレス製多孔板（厚さ 1.0mm）を設けて燃焼室に見立てた構造になっている。

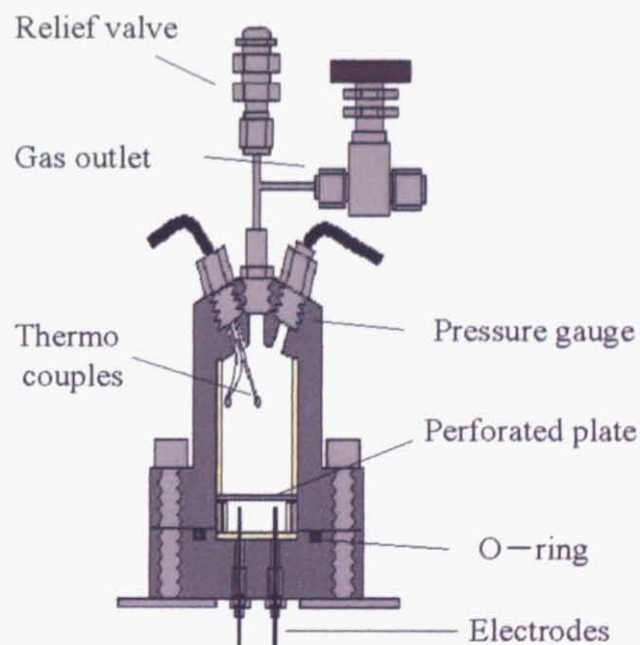


Fig.2-1 52mL 爆燃性試験装置

52mL 爆燃性試験における圧力発生挙動の測定システムを Fig.2-2 に示す¹⁾。

圧力センサーは共和電工(株)製のエンジン指圧変換器 PE-200KWS 型を用いた。点火用のニクロム線は直径 0.2mm、抵抗 33.97 Ω /m で、長さ約 8cm を直径約 2mm のコイル状(10 回巻き)にしたものを電極間に取り付けた。点火時の印加電圧はスライダックで調節し、30V に設定した。圧力発生信号は共和電工(株)製 DC ブリッジ方式動ひずみ測定器 SA-100D 型アンプによって増幅され、デジタルストレージスコープ(HEWLETT PACKARD 製オシロスコープ 54520A 型)およびデータロガー(日置電機株式会社製 HIOKI8835 メモリーハイコーダー)によって記録される。記録されたデータはテキスト形式でフロッピーディスクに保存し、PC 上で表計算ソフトによって処理した。

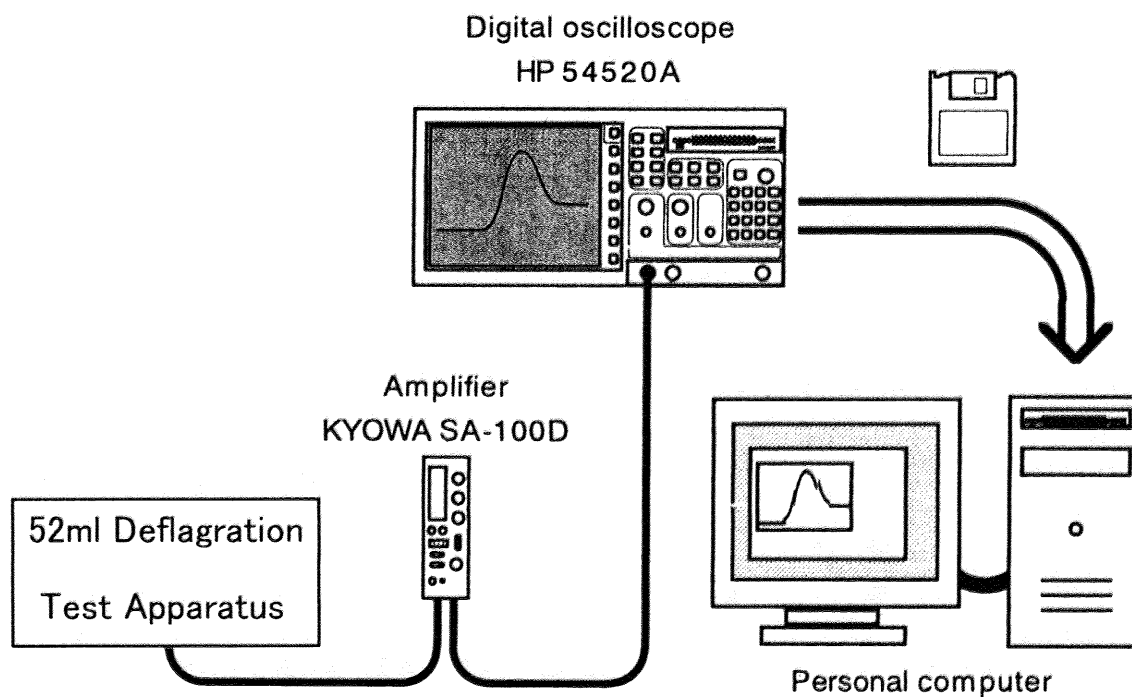


Fig.2-2 52mL 爆燃性試験用測定システム

52mL 爆燃性試験より得られる圧力発生曲線を簡素化したものを Fig.2-3 に示す。圧力発生挙動の解析には Microsoft 社の表計算ソフト Microsoft Excel を用いた。デジタルストレージスコープによって記録されたデータはサンプリング間隔 1ms で電圧で記録されており、Microsoft Excel 上で電圧を圧力へと変換した。評価指標として、図の曲線における圧力の最大値を最大発生圧力 P_{max} 、発生した圧力の上昇速度の最大値(図の曲線の傾きの最大値)を最大圧力発生速度 $(dP/dt)_{max}$ と定義した¹⁾。 $(dP/dt)_{max}$ に関しては、装置由来のノイズによる影響を除去するため、発生圧力について 11ms(中心データの前後 5ms ずつ)の走査平均値を求め、その値を元に算出した数値を採用している。 P_{max} はエアバッグシステムにおけるガス発生量をあらわす指標、 $(dP/dt)_{max}$ はガス発生速度をあらわす指標として用いられる。

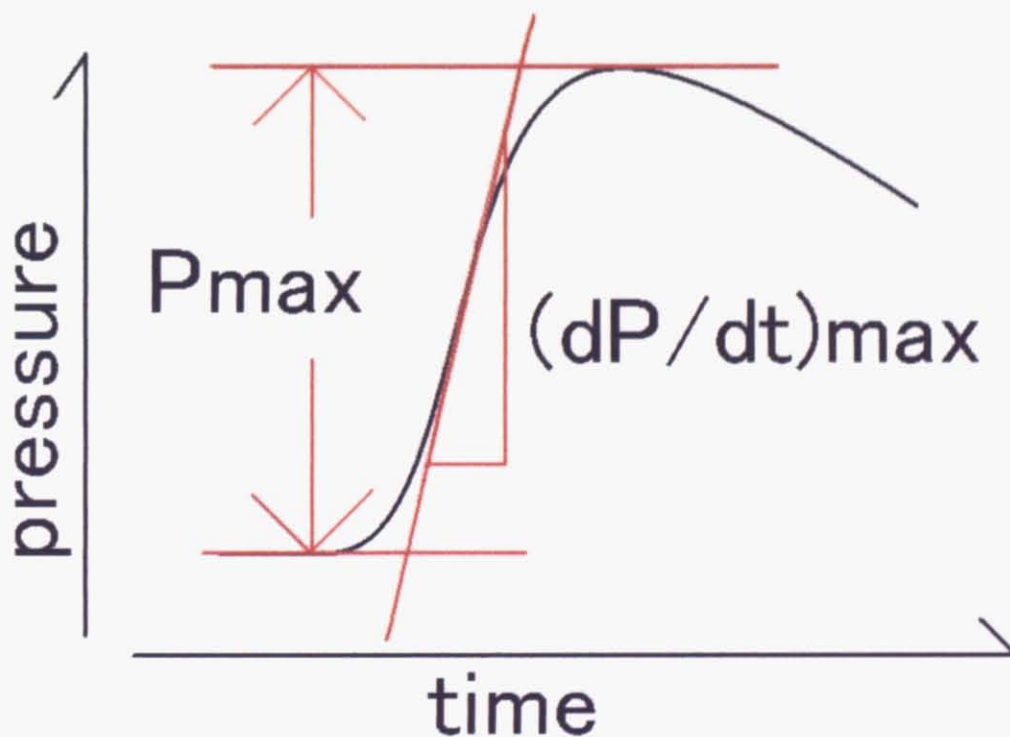


Fig.2-3 最大発生圧力 P_{max} と最大圧力発生速度 $(dP/dt)_{max}$

52mL 爆燃性試験装置内でのガス発生剤試料への点火は、ニクロム線コイルへの通電による発熱を利用して着火剤を燃焼させることによって試料の着火に必要な熱量を得ることによって行う。本研究ではエアバッグインフレーターでエンハンサーとして用いられている B/ KNO_3 (22/78;wt%)を2次着火剤として採用し、2次着火剤を着火させるための1次着火剤として Ti/ KNO_3 (45/55;wt%)を用いた。1次着火剤は100mgを粉末として用い、2次着火剤は250mgペレット(直径：7.15mm、厚さ：約3mm)成型物を1つ用いた¹⁾。

着火系は従来は $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{Si}$ 組成物を用いたテルミット反応が使用されてきたが、鉛化合物に関する危険性が報告されていること、試料に対する着火剤の割合が実際のエアバッグインフレーターに対して多量であることなどから、既往の研究において代替物質の検討・模索が行われている¹⁾。本研究で採用されている着火系は上記検討において試料・混合組成を変えた系におけるボンブ熱量測定から生成熱量が最大となるように最適化された着火系である。

2.2.2. 生成ガス分析

ガス発生剤試料の燃焼生成ガスは 52ml 爆燃性試験装置からガス放出口を介して、予め真空ポンプで内部を真空にしたステンレス製耐圧容器（容積 180ml）に移され、燃焼後 1 分のタイミングでステンレス製耐圧容器のシリンジ挿入口からマイクロシリンジ（1 μ l）によって採取される。

採取されたガスはガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製 GC-8A）に導入され、組成分析が行われた。ガスクロマトグラフィーのカラムは CO₂, O₂, N₂, CH₄ の定性・定量分析に（株）ジーエルサイエンス製 WG-100 を使用した。検出器は TCD を用い、定量は検量線法によって行われた。Table2-1 にガスクロマトグラフィーの分析条件をまとめる²⁾。

Table 3-1 GC の分析条件

Column	SUS(I.D.1/4" × 1.8m)
Support	WG-100
Detector	TCD
Inject temp.	50°C
Column temp.	50°C
Carrier gas	He(50ml/min)

2.3. 計算方法

化学平衡計算には NASA によって開発された化学平衡計算コード CEA-400 を用いた。CEA-400 は宇宙ロケット用固体推進薬の燃焼をモデルとして組まれたコードであり、反応系化合物の組成、標準生成エンタルピー、混合比、および生成系の平衡条件（温度、圧力、体積など）を入力する事で、生成系の平衡組成（mole fraction：生成割合）および物理化学パラメータを出力する。

本研究では、計算条件としては 52ml 爆燃性試験装置での試料燃焼後 1 分を経過した条件を参照して、25°C(298.15K)、2MPa の pt（圧力・温度）固定計算を行った。生成系出力として、生成割合が 1.0×10^{-15} 以上のものを表示させた。

燃焼実験での生成ガス分析結果との比較のために、生成系として出力された化学種のうち、固相成分（燃焼残渣）と液相成分（水分および気相成分のうちの溶解している分）を除いて、気相成分のみを対象とした生成割合を算出した。下に換算式を示す。

$$mole_fraction^*(A) = \frac{mole_fraction(A)}{1 - \sum mole_fraction(solid \& liquid_phase)}$$

mole_fraction*(A)：換算後の気相化学種 A の生成割合

mole_fraction(A)：換算前（生データ）の気相化学種 A の生成割合

参考文献

- 1) 中里直人、東京大学大学院工学系研究科 修士論文(2001)
- 2) 林卓弘、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2003)

第3章

ガス発生剤燃焼生成ガスの組成制御に 関する検討

3.1. 緒言

自動車用エアバッグでは乗員への衝撃緩衝のために、バッグ展開後に後部の排気口よりバッグ内のガスを車内へと排気する。このとき、乗員には排気された生成ガスに曝露する危険が伴う。ガス発生剤は一瞬 10ms という非常に短時間のあいだに酸化剤を用いた反応によって燃焼するため、燃焼生成ガスに一酸化炭素 (CO) , シアン化水素 (HCN) などの人体に有害とされる成分を含むことが多い。Table3.1.に各種有害ガスの有害性および衛生基準をまとめる。

Table3.1. 気体の有害性及び衛生基準

CO	35ppm(NIOSH の TWA), 200ppm(NIOSH の天井値) 1.5%(NIOSH の IDLH)
CO ₂	1%(NIOSH の TWA), 3%-10 分(短時間の超過曝露), 25%-急死
NO	100ppm(NIOSH の IDLH)
NO ₂	50ppm(NIOSH の IDLH)
HCN	4.7ppm(NIOSH の STEL) 135ppm(30 分後致死), 180ppm(10 分後致死), 270ppm-急死
NH ₃	25ppm(NIOSH の TWA, STEL), 500ppm(NIOSH の IDLH) 1500-10000ppm(呼吸困難, 死)

NIOSH : 国立職業安全衛生研究所 (米国)

TWA : 8 時間時間加重平均値

天井値 : 瞬間の限界濃度 ※いつ何時もこれを超過しない

IDLH : 脱出限界濃度

※ これを超える濃度で無防備で短時間でも曝露されると、脱出が妨げられたり、不可逆性の生理的障害を生ずる濃度

STEL : 短時間曝露許容濃度

ガス発生剤燃焼生成ガスの人体曝露に関しては US-CARSPEC などの業界指針による規制はあるものの、これらは主にエアバッグモジュール一個あたりの生成ガス中の有害成分に関する記述にとどまり、玉突き事故などの複雑な事故事例において複数のエアバッグ展開が行われた際の安全性に関しては明確な指針が無い。

今後、エアバッグを複数搭載する自動車の開発が進むに従って、ガス発生剤燃焼生成ガス中の微量有害成分の生成量に関する規制の確立は必要不可欠と考えられる。

システム上複雑化が避けられないエアバッグ用ガス発生剤からの生成ガス制御の簡素化、および安全性の向上のためには生成ガス組成を的確かつ簡便に予測する手段の構築が求められる。

本章では、52ml 爆燃性試験によるガス発生剤燃焼実験および生成ガス分析の結果と、同条件で化学平衡計算を行った場合の生成ガス平衡組成の比較を行う事により、ガス発生剤分野での生成ガス計算予測の可能性について検討した。

3.2. 52ml 爆燃性試験および生成ガス分析

2 章で述べた 52ml 爆燃性試験装置および測定システムを用いて、ガス発生剤の燃焼実験を行ったのち、ガスクロマトグラフィーを用いてガス発生剤生成ガスの組成分析を行った。

3.2.1. 試料

ガス発生剤試料として、5-amino-1-H-tetrazole(HAT)可燃剤（(株)東京化成工業製 純度 98%以上）と硝酸ストロンチウム酸化剤（(株)和光純薬工業製 純度 99.0%以上）の混合物を用いた。HAT/硝酸ストロンチウムの混合組成はエアバッグ用ガス発生剤の可燃剤/酸化剤組成として一般的な組み合わせである。

HAT および硝酸ストロンチウムはそれぞれ格子間隔 $150\mu\text{m}$ の篩を通過させて粒径を揃えたのちに、乳鉢内で混合し、ペレタイザーで 250mg ペレットに成型したものを 6 個（計 1.5g）を燃焼実験用試料として用いた⁹⁾。

HAT と硝酸ストロンチウムの混合比率は酸素バランス (Ω) によって調整し、 $\Omega = -20, -10, 0, +5, +10$ のものを作成した。市川らはテトラゾール類を可燃剤、硝酸カリウムあるいは過塩素酸カリウムを酸化剤としたガス発生剤試料について、燃焼実験後の CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , NO , NO_2 , HCN の濃度定量を行っており、酸素バランスを元にした CO や HCN の生成濃度制御の可能性について言及している⁹⁾。また、林らは HAT/硝酸アンモニウム/硝酸カリウムの系で同様に微量成分濃度を測定し、酸素バランスと微量成分の生成量の関係について報告し、 HCN 濃度は酸素バランスが小さい程大きく、 NO_x 濃度は酸素バランスが大きい程大くなる傾向を報告している⁹⁾。

本研究で用いた HAT/硝酸ストロンチウム試料の混合組成を Table3.2.に示す。

Table3.2. HAT/硝酸ストロンチウムの混合組成

Oxygen balance	HAT(wt.%)	Sr(NO ₃) ₂ (wt.%)
-20	55.77	44.23
-10	46.13	53.87
0	36.48	63.52
10	26.84	73.16

3.1.2. 再現性実験

生成ガス組成の再現性を確認および、生成ガスサンプリングのタイミングを決定するため、HAT/硝酸ストロンチウム (O.B.=0) の燃焼実験を 3 回行い、それぞれについてガスクロマトグラフィーを用いて生成ガス分析を行った。

燃焼実験における着火開始時間を 0min とし、1min で 52ml 爆燃性試験装置から真空にしたステンレス製耐圧容器に生成ガスを移し、2min, 30min, 60min でそれぞれマイクロシリンジにガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフィーへ注入した。

結果を Table3.3.に示す。尚、sample1 に関しては 2min でのサンプリングのみ行った。また、燃焼実験により得られる圧力発生挙動を Fig.3.1.に示す。

結果から、CO₂, O₂, N₂, CH₄ の組成は高い再現性を示し、また、2min から 60min の間では組成に時間変化が見られない事が確認された。

また、sample2 および sample3 ではメタン (CH₄) は検知されなかった。

これにより、ガスサンプリングのタイミングを燃焼開始から 2min として以後の実験を行う事に決定した。

Table3.3. 生成ガス組成の再現性と時間依存

	Sampling period (min)	Mole fraction				
		CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	Total
Sample1	2	0.063	0.140	0.793	3.154E-04	0.996
Sample2	2	0.103	0.063	0.831	N.D.	0.997
	30	0.103	0.063	0.831	N.D.	0.997
	60	0.103	0.063	0.832	N.D.	0.997
Sample3	2	0.109	0.050	0.839	N.D.	0.997
	30	0.110	0.050	0.837	N.D.	0.997
	60	0.109	0.050	0.838	N.D.	0.997

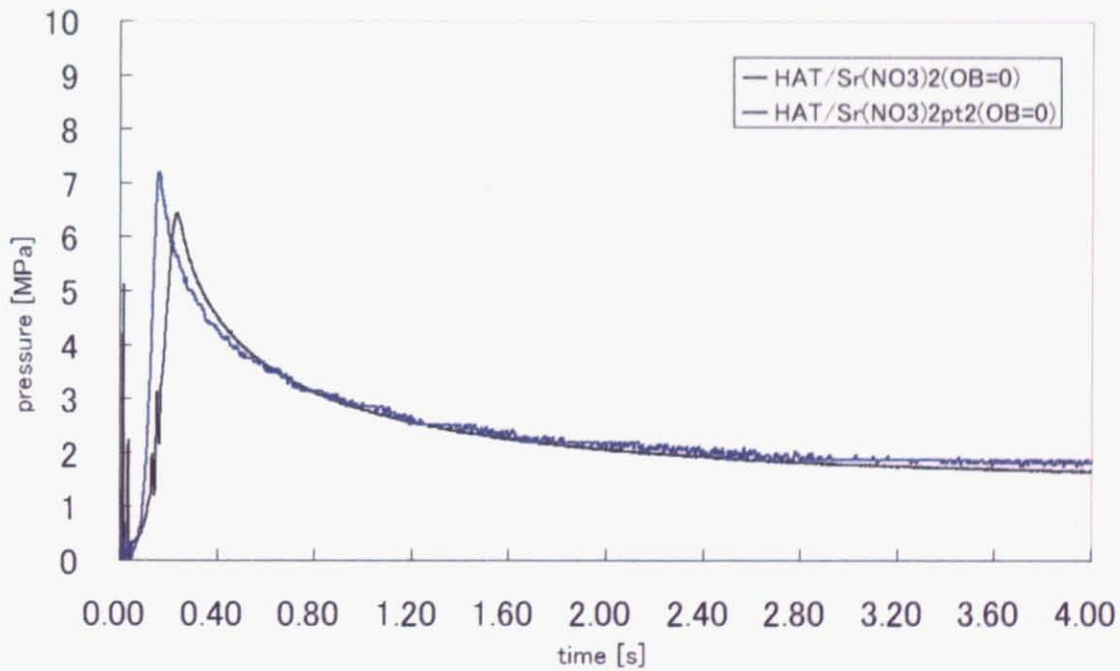


Fig.3.1. 圧力発生挙動

3.1.3. HAT/硝酸ストロンチウムの燃焼実験と生成ガス分析結果

3.2.1.項に示した HAT/硝酸ストロンチウムガス発生剤試料について、燃焼実験および生成ガス分析を行った。尚、その他に酸素バランスが+20 の試料も調製し、燃焼実験を行ったが、試料が燃焼しきらず、大部分が未燃残渣として残った (Fig.3.2.)。これは、可燃剤成分である HAT の割合が過少であるため、燃焼が持続しなかったことに起因すると考えられる²⁾。

生成ガス分析の結果を Table3.4.に示す。

結果より、酸素含有率の高い試料（酸素バランスの値の大きい試料）ほど、酸素 (O_2) の生成割合が大きく、メタン (CH_4) の生成割合が小さくなっている。

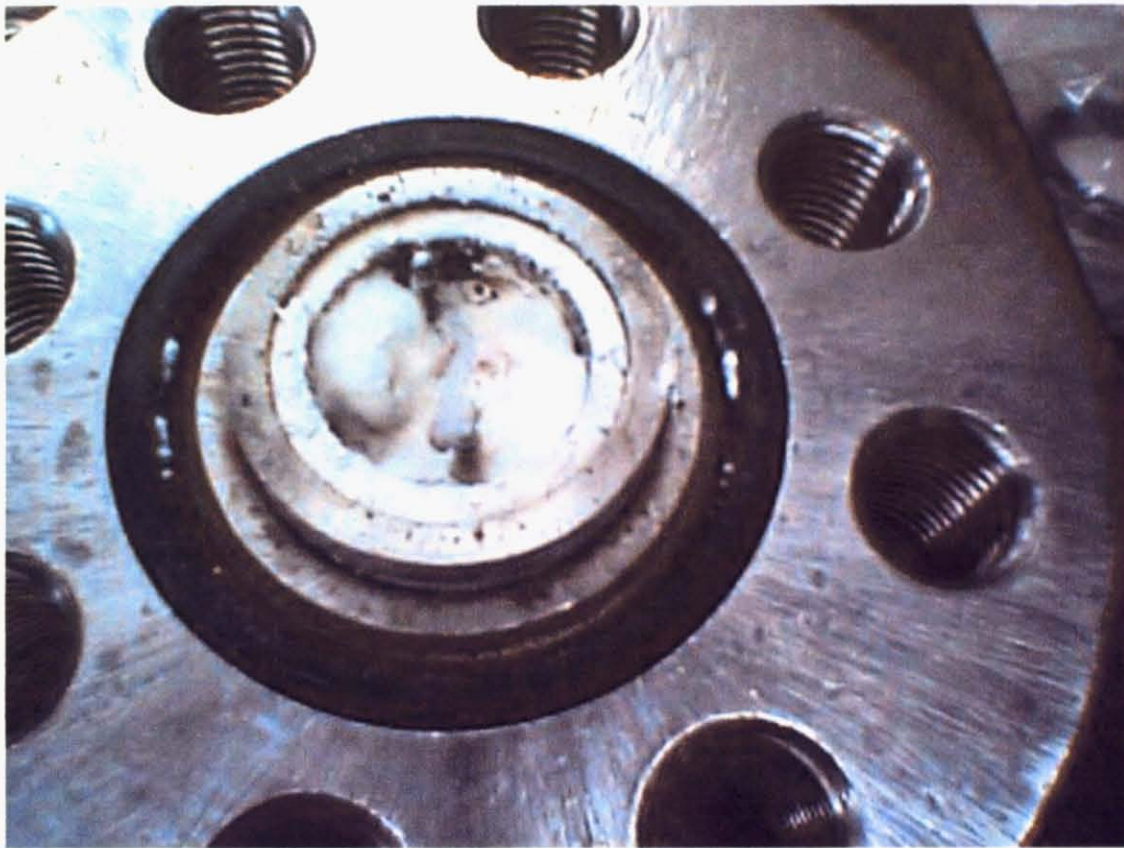


Fig.3.2. HAT/硝酸ストロンチウム ($\Omega=+20$) の燃焼残渣

Table3.4. ガス発生剤の酸素バランスと生成ガス組成

Oxygen balance	Mole fraction				
	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	Total
-20	0.034	0.062	0.764	0.140	1.000
-10	0.067	0.027	0.792	0.115	1.000
0	0.100	0.080	0.819	0.001	1.000
+10	0.075	0.130	0.794	0.001	1.000

3.3. 化学平衡計算による生成ガス組成シミュレーション

化学平衡計算コード CEA-400 を用いて、HAT/硝酸ストロンチウム試料の燃焼生成ガス組成を計算予測した。

3.3.1. 計算条件

計算条件として、52ml 爆燃性試験装置で燃焼後 1 分以上経過した環境を想定し、温度 $T=298.15\text{K}$ 、圧力 $P=2\text{MPa}$ の温度・圧力固定条件で計算を行った。

また、燃焼実験では試料 1.5g の他に、着火剤として B/ KNO_3 (22/78;wt%)を 250mg, Ti/ KNO_3 (45/55;wt%)を 100mg, さらに、雰囲気として空気を 52ml 含有するため、これらを反応系物質として考慮に入れた実験条件とした。反応系物質におけるこれらの成分の重量割合は Table3.5.の通りになる。

Table3.5. 反応系中の着火剤および空気雰囲気の占める割合(wt.%)

B	Ti	KNO_3	O_2	N_2	CO_2
2.87	2.35	13.0	0.95	2.56	0.005

3.3.2. 試料

ガス発生剤試料の HAT/硝酸ストロンチウムは、酸素バランス-20, -18, -16, -14, -15, -14, -12, -10, -8, -6, -5, -4, -2, 0, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 15 として計算を行った。それぞれの試料組成における HAT と硝酸ストロンチウムの重量割合を Table3.6. に示す。

また、計算に必要な標準生成エンタルピーは、HAT : 2.08×10^5 (J/mol), 硝酸ストロンチウム : -9.76×10^5 (J/mol)である^{3), 4)}。

Table3.6. 化学平衡計算における HAT/硝酸ストロンチウム試料組成

oxygen balance	HAT (wt.%)	Sr(NO ₃) ₂ (wt.%)	oxygen balance	HAT (wt.%)	Sr(NO ₃) ₂ (wt.%)
-20	55.77	44.23	0	36.48	63.52
-18	53.84	46.16	2	34.55	65.45
-16	51.92	48.08	4	32.62	67.38
-15	50.95	49.05	5	31.66	68.34
-14	49.99	50.01	6	30.69	69.31
-12	48.06	51.94	8	28.77	71.23
-10	46.13	53.87	10	26.84	73.16
-8	44.20	55.80	12	24.91	75.09
-6	42.27	57.73	14	22.98	77.02
-5	41.31	58.69	15	22.01	77.99
-4	40.34	59.66			
-2	38.41	61.59			

3.1.3. 化学平衡計算による生成ガス組成計算結果

平衡計算の結果には、気相成分の他に固相成分及び、液相成分が含まれる。固相成分には炭素(C), 酸化ホウ素(B_2O_3), ホウ酸類物質(H_3BO_3 , $H_3B_3O_6$), カリウム塩類(K_2CO_3 , KBO_2 , KNO_3), 酸化チタン(TiO_2), ストロンチウム塩類($SrCO_3$, SrO , $Sr(OH)_2$), 液相成分には水が含まれる。

これらは実際の燃焼実験ではサンプリングされずに気相成分のみを測定しているので、2.3.項に示した方法によって気相成分の生成割合の換算を行った。

換算後の CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 の生成割合と酸素バランスの関係を Fig.3.3.-Fig.3.6 に示す。尚、 CO_2 のみ、酸素バランスによる生成割合の変化が大きいため、生成割合を対数表示とした。

尚、示されたグラフにおいて CH_4 の減少曲線および N_2 の増加曲線と酸素バランス軸の交点が酸素バランス+2 となっていることは、着火剤および空気雰囲気の影響で試料全体の酸素バランスが HAT/硝酸ストロンチウム試料のみの酸素バランスとずれていることに起因する。

結果より、特に酸素バランスがプラス（酸化剤過剰）の領域において、 CO_2 および O_2 の生成割合に特徴的な変化が見られる事がわかる。これは、燃焼機構が酸素バランスによって変化することに起因するものと考えられる。固体残渣成分のほとんどの成分の生成割合が酸素バランスに対して漸近的な変化を示すのに対して、酸化ホウ素 (B_2O_3) および硝酸カリウム (KNO_3) は酸素バランスが低い領域においては生成割合が 1.0×10^{-15} 以下の非常に低い値を示す一方で、それぞれ酸素バランスが+10, +4 以上の領域において 1.0×10^{-2} 以上の高い割合で生成している。このことから、これらの領域において反応機構の変化が起きていると考えられる(Fig.3.7., Fig.3.8.)。

また、計算結果の一例として、酸素バランス-8 における計算結果（生データ）を付録に添付する。

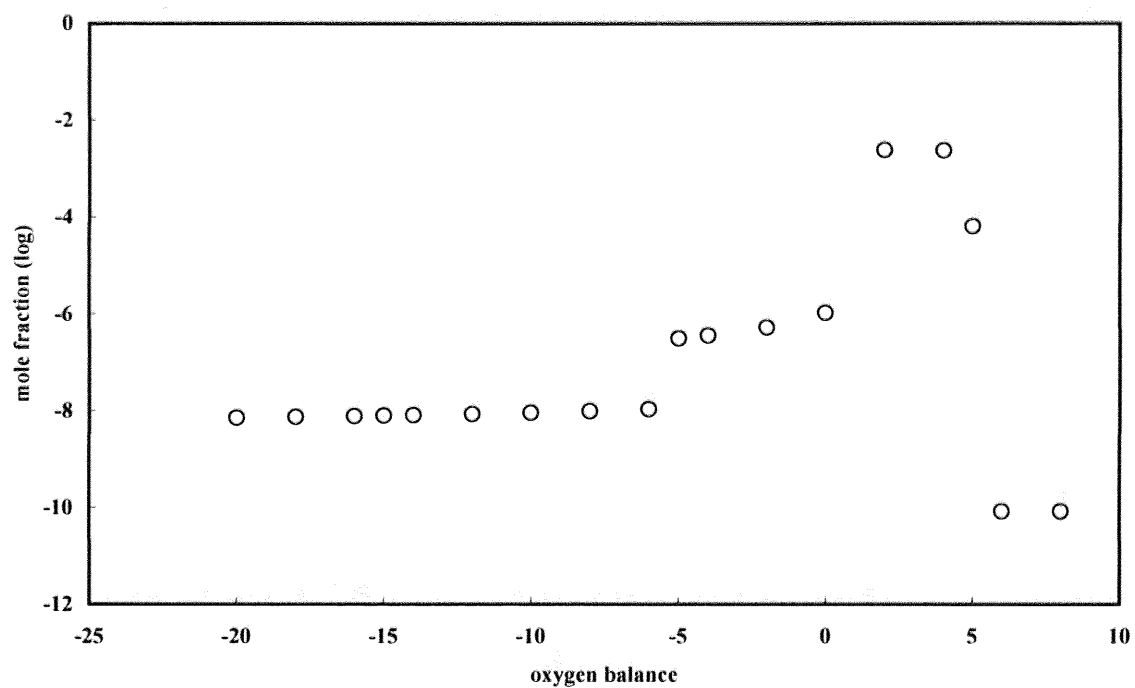


Fig.3.3. CO₂ 生成割合と酸素バランスの関係

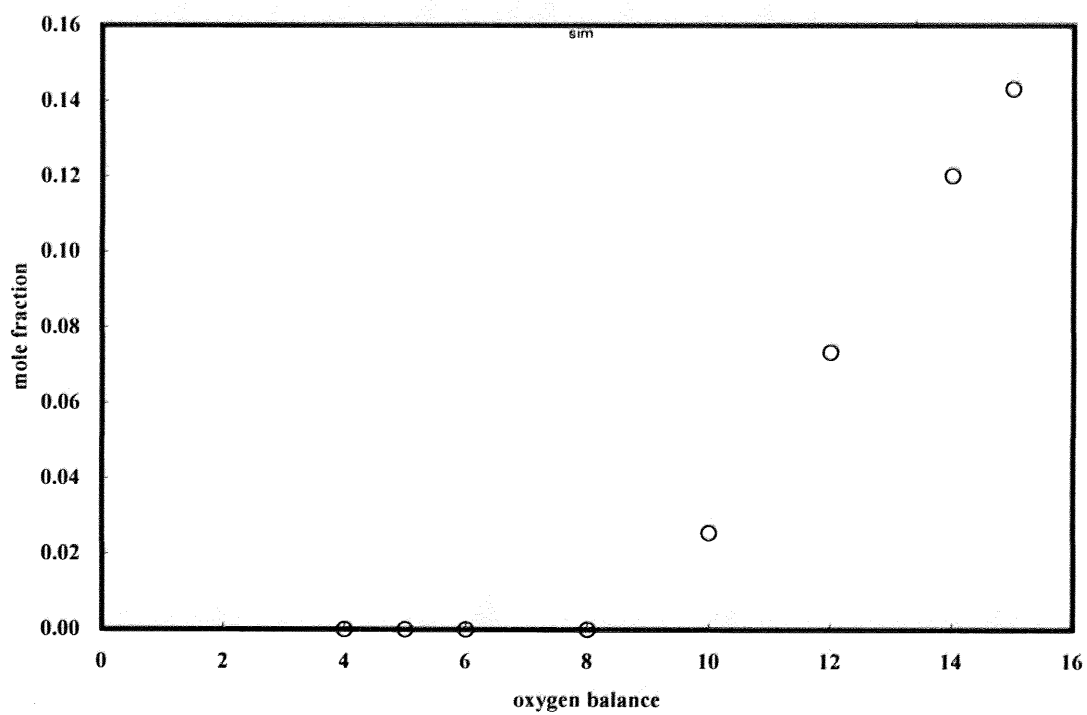


Fig.3.4. O₂ 生成割合と酸素バランスの関係

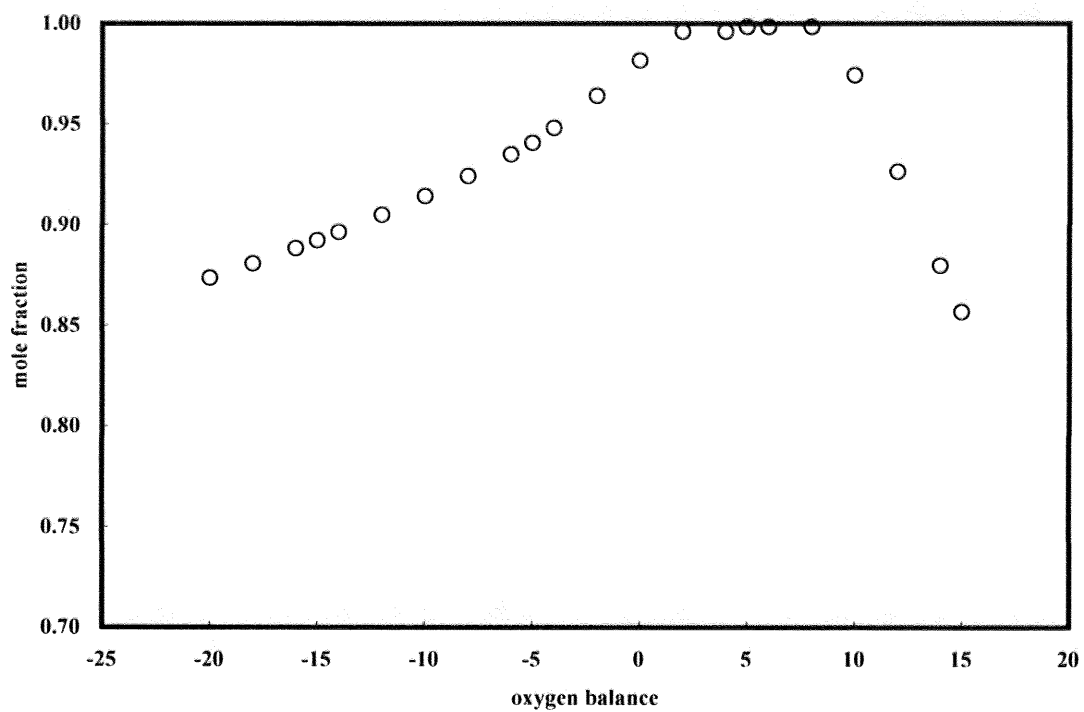


Fig.3.5. N_2 生成割合と酸素バランスの関係

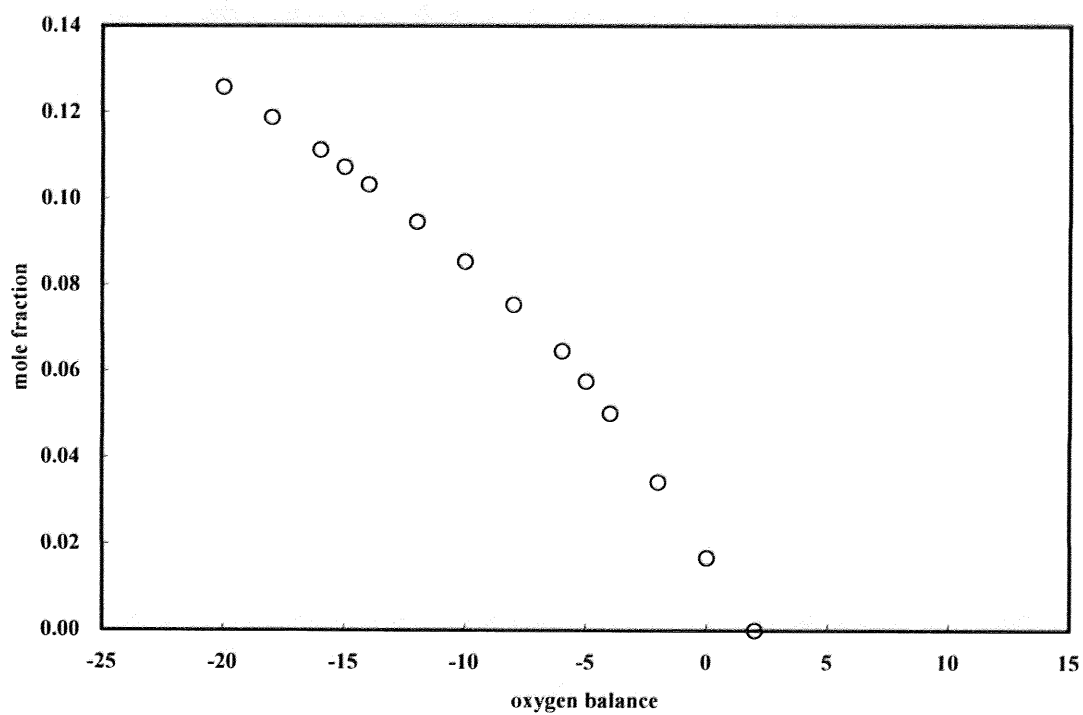


Fig.3.6. CH_4 生成割合と酸素バランスの関係

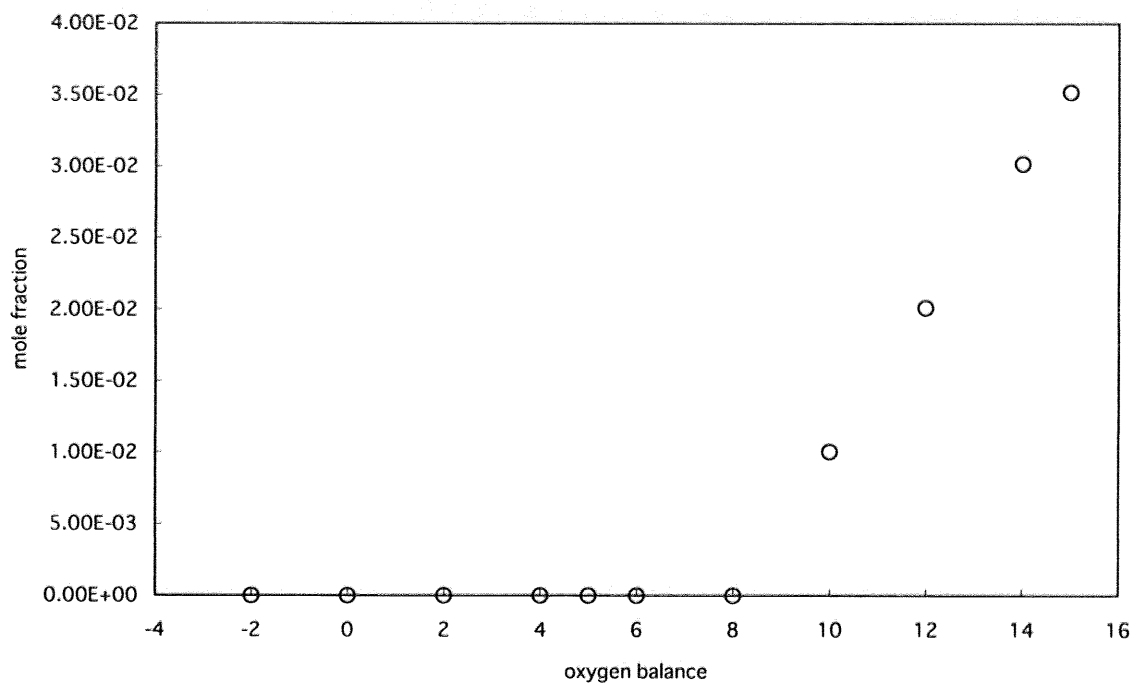


Fig.3.7. B_2O_3 生成割合と酸素バランスの関係

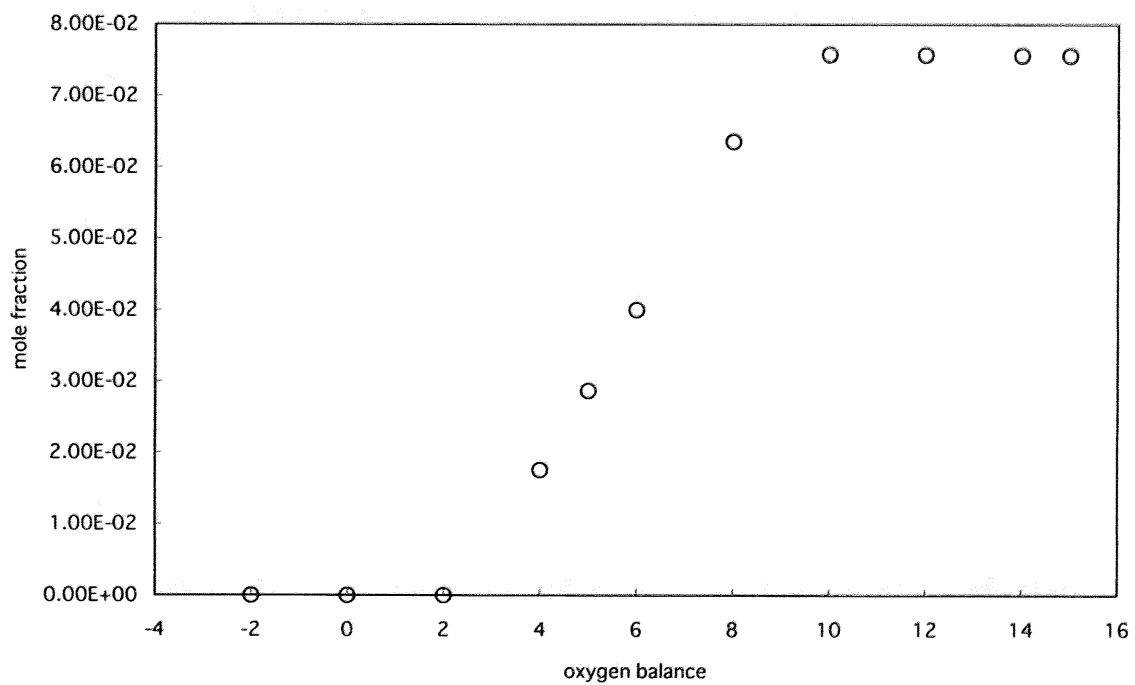


Fig.3.8. KNO_3 生成割合と酸素バランスの関係

3.2. 考察

O_2 , N_2 , CH_4 の化学平衡計算結果と燃焼実験による生成ガス分析結果を合わせたグラフを Fig.3.9-Fig.3.11.に示す。

結果より、 N_2 , CH_4 に関しては両者の間で非常に良い相関が見られた一方で、 CO_2 , および O_2 に関しては実験結果と計算結果で同様の傾向が見られたものの、実験結果の方が計算結果よりも若干高い生成割合を示している。

原因として、酸素および酸素化合物については酸素バランスの微妙な変化に対して燃焼反応が大きな影響を受けるため、実験誤差が出やすい事、および、燃焼装置内部の温度は1分程度で常温まで冷却される一方で、固体残渣成分は比較的長時間蓄熱する事が原因で実験条件と計算条件の間にずれが生じる事が考えられる。

またこのことから、高温でしばらく保持される残渣成分の近傍では固相-気相間の反応が継続する事が考えられるが、残渣成分は 52ml 爆燃性試験装置内部に拡散して、壁面に混合付着するため、理想的に平衡状態に達する前の残渣が他の残渣成分に覆われる形で壁面に固定化する影響も考えられる。このことにより残渣の気相との反応が十分に進行しない、あるいは理想的な反応の進行とは異なる反応の進行が起こるなどの要因によって、実験系と計算系の誤差が生じている可能性も考えられる。残渣成分中のカリウム塩成分は酸素バランスが小さい系では炭酸カリウム (K_2CO_3)、酸素バランスが大きい系では硝酸カリウム (KNO_3) として平衡状態に達するが(Fig.3.12)、これらのカリウム塩成分、あるいはその中間体成分が他の残渣成分にシールされることによって、他の成分との反応が阻害される可能性は十分に考えられる。

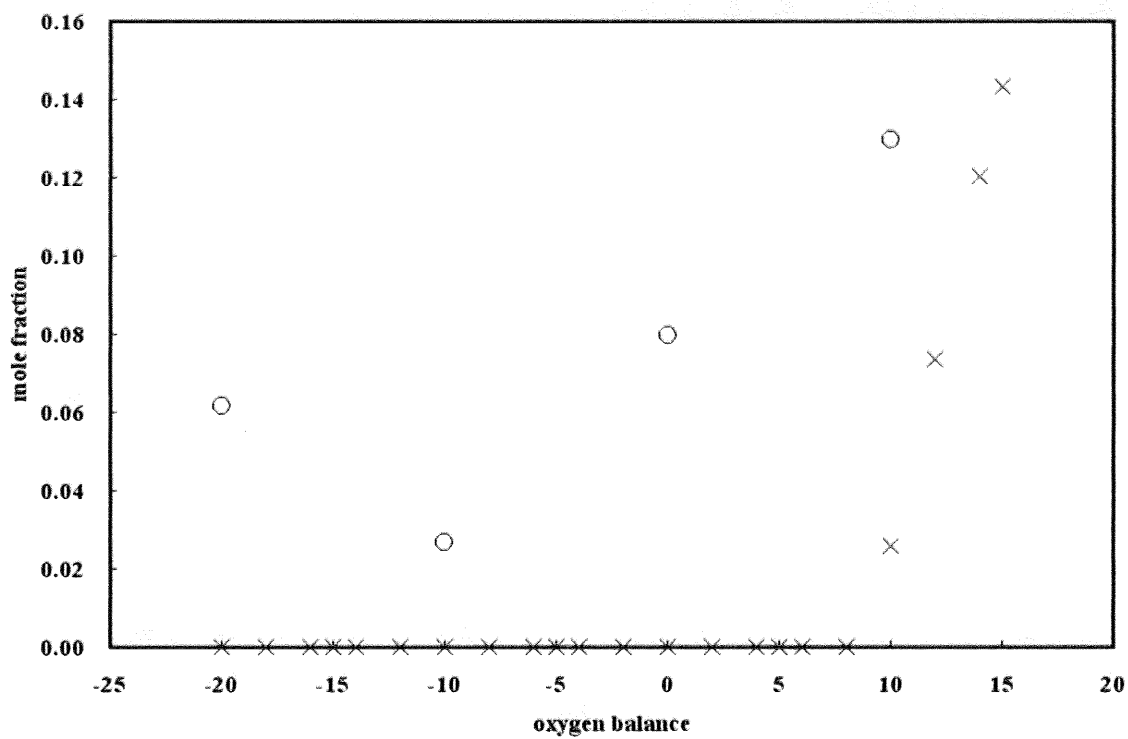


Fig.3.9. O₂ 生成割合と酸素バランスの関係

(○ : 燃焼実験, × : 化学平衡計算)

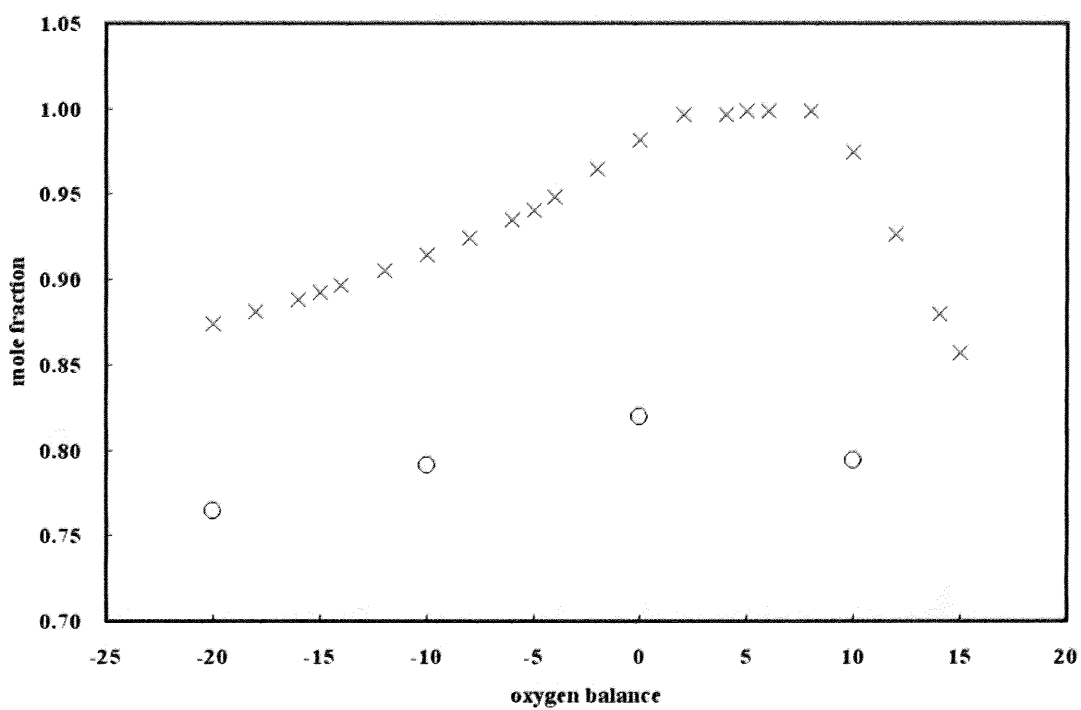


Fig.3.10. N₂ 生成割合と酸素バランスの関係(○ : 燃焼実験, × : 化学平衡計算)

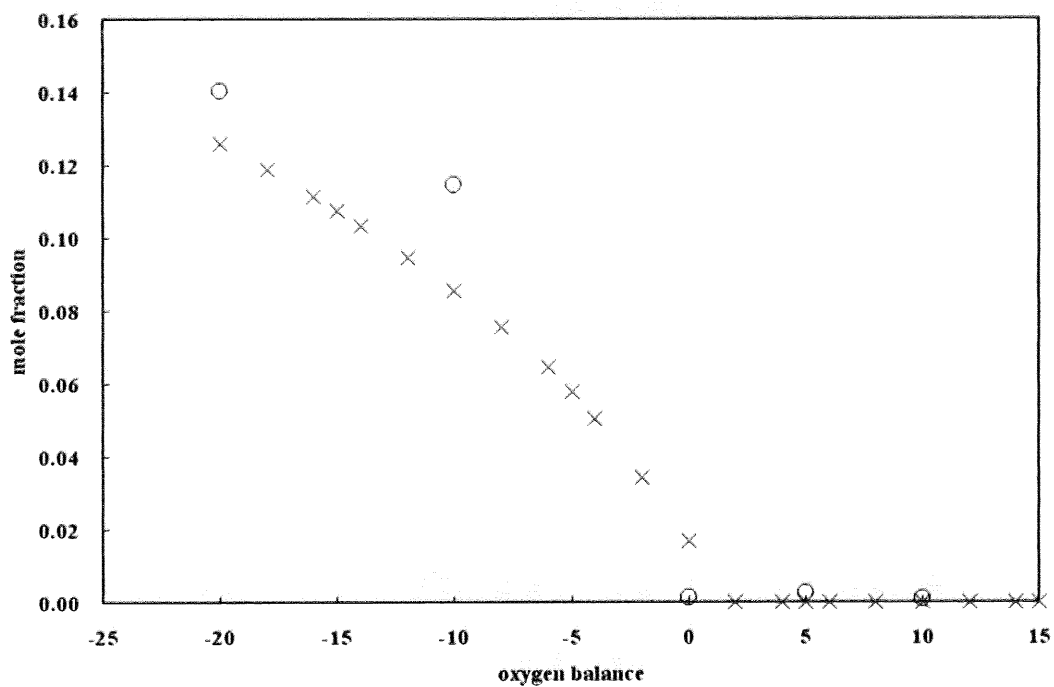


Fig.3.11. CH₄生成割合と酸素バランスの関係(○：燃焼実験,×：化学平衡計算)

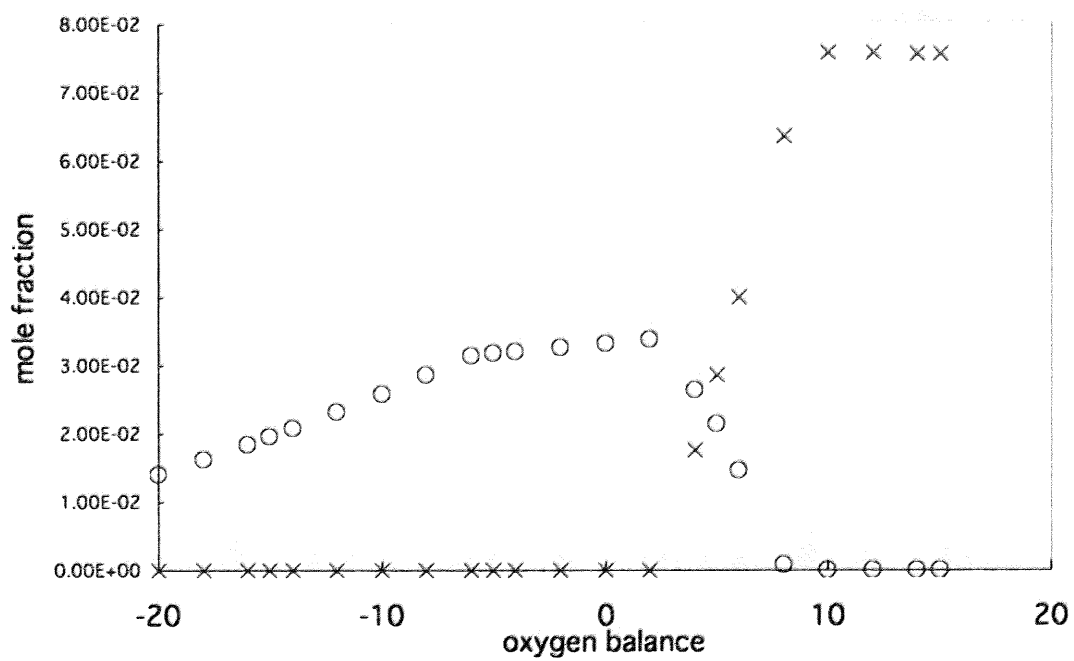


Fig.3.12. カリウム塩の生成割合と酸素バランスの関係

(○：K₂CO₃,×：KNO₃)

3.3. まとめ

本章では、HAT/硝酸ストロンチウムガス発生剤の燃焼生成ガス組成について、4種の成分をマーカーとして、化学反応計算による生成量予測の可能性について検討を行った。

結果として、酸素化合物成分については残渣成分の温度等のパラメータを考慮に入れる必要性が認められた一方で、非酸素化合物については両者に良い相関が見られ、ガス発生剤開発およびエアバッグシステム設計における化学平衡計算を用いた生成ガス予測の可能性が示されたと考えられる。

参考文献

- 1) 林卓弘、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2003)
- 2) 中里直人、東京大学大学院工学系研究科 修士論文(2001)
- 3) 日本化学会編、改訂 3 版 化学便覧,基礎編Ⅱ,丸善(1984)
- 4) NIST Chemistry WebBook
- 5) 市川航也、東京大学大学院工学系研究科 修士論文(1997)

第4章

塩基性硝酸銅添加による 硝酸アンモニウム系ガス発生剤の 燃焼性向上

4.1. 緒言

硝酸アンモニウム(AN)は、残渣を生成せず、CO, HCN などの炭素由来の有害ガスを発生しないと考えられる酸化剤物質として、エアバッグ用ガス発生剤分野での実用化が期待されている。しかしながら、燃焼性が低い（燃焼速度・ガス発生速度が十分ではない）、エアバッグモジュールが経験すると考えられる温度領域において固相-固相の相転移が存在し、ペレット状やディスク状の成型物としての利用が難しい、吸湿性が高いなどの問題点を抱えており、未だこの分野では有効には活用されていない。

上記問題点のうち、相転移に関しては、AN に内割り 10wt.%の硝酸カリウム (KNO_3) を添加するなどの手法によって相安定化を図った相安定化硝酸アンモニウム(Phase Stabilized Ammonium Nitrate : PSAN)を用いるなどの手法による解決法が提案されている²⁾。

燃焼性向上に関しては、金属アルミニウムやマグネシウム（アルミニウムとマグネシウムの合金）を添加する事により、その燃焼時の熱源としての作用を利用して AN の燃焼性を向上させる手法、硝酸マグネシウムを添加する事による AN の燃焼性の向上、活性炭添加による AN の燃焼性向上などが報告されているが、いずれも残渣成分の増大や生成ガスにおける有害成分の増加などの問題点を含有する手法であり、根本的な解決には至っていない^{2), 3), 4), 5)}。

燃焼性向上手法開発の論理的背景として、AN 自体の燃焼反応機構を元に添加物の選択を行うことが、AN の燃焼性に関する問題の解決へと繋がるものと考えられる。AN の燃焼機構に関しては、Sinditskii らの報告において、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化バリウム (BaCl_2)、フッ化ナトリウム (NaF)、活性炭、塩化カリウム (KCl)、TNT を添加した系において燃焼機構解析が試みられているが、AN 自体の燃焼機構を明らかにするには至っていない⁶⁾。これには、そもそも AN が単独では安定した燃焼を持続しないという問題が存在する。

筆者らは既往の HAT/AN の燃焼性向上に関する検討において、銅化合物、とりわけ硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)の添加が非常に有効である事を明らかにしている。同

時に、硝酸銅などの金属硝酸塩の添加が AN の相安定化にも寄与する事も明らかになった。しかしながら、硝酸銅は吸湿性が非常に高く、HAT/AN ガス発生剤の添加剤としての実用性を伴わない¹⁾。

そこで、硝酸銅に代えて吸湿性の低い硝酸銅化合物である塩基性硝酸銅 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) を添加した系での燃焼実験を行い、燃焼性向上効果を観察した。

4.1. 52ml 爆燃性試験

HAT/AN/ 塩基性硝酸銅ガス発生剤の燃焼実験は 52ml 爆燃性試験装置を用いて行った。装置概要、測定システムは 2.2.1.項に示した通りである。

燃焼性は得られた圧力波形から最大発生圧力 P_{max} , 最大圧力発生速度 $(dP/dt)_{max}$ を算出し、指標として用いて評価した。

4.1.1. 試料

ガス発生剤試料として、5-amino-1-H-tetrazole(HAT)可燃剤 ((株) 東京化成工業製 純度 98%以上) と硝酸アンモニウム酸化剤 ((株) 和光純薬工業製 純度 99.0%以上) および塩基性硝酸銅酸化剤 ((株) 日本化学産業製 純度 99.0%以上) の混合物を用いた。比較検討のため、HAT/AN/ 硝酸銅ガス発生剤および HAT/硝酸ストロンチウムガス発生剤も調整し、燃焼実験を行った。これらには硝酸銅(II) ((株) 和光純薬工業製 純度 99.0%以上) および硝酸ストロンチウム ((株) 和光純薬工業製 純度 99.0%以上) を用いた。

HAT/AN はそれぞれ格子間隔 $150\mu m$ の篩を通過させて粒径を揃えたのちに、乳鉢内で混合し、ペレタイザーで 100mg ペレットに成型したもの 15 個 (計 1.5g) を燃焼実験用試料として用いた。

HAT/AN/硝酸銅は、AN と硝酸銅を水溶液中で混合した後、乾燥機で加熱し、含有水分の分の重量減少を確認した後、格子間隔 $150\mu m$ の篩を通過させた HAT と乳鉢内で混合し、ペレタイザーで 100mg ペレットに成型したもの 15 個 (計 1.5g) を燃焼実験用試料として用いた。

HAT/AN/塩基性硝酸銅は、塩基性硝酸銅が水に対して不溶であるため、それぞれ格子間隔 $150\mu m$ の篩を通過させて粒径を揃えたのちに、乳鉢内で混合し、ペレタイザーで 100mg ペレットに成型したもの 15 個 (計 1.5g) を燃焼実験用試料として用いた。

HAT/硝酸ストロンチウムはそれぞれ格子間隔 $150\mu m$ の篩を通過させて粒径を揃えたのちに、乳鉢内で混合し、ペレタイザーで 100mg ペレットに成型した

もの 15 個（計 1.5g）を燃焼実験用試料として用いた。

試料は全て酸素バランスが 0 で、HAT/AN/硝酸銅は銅含有率が 6(wt.%)に、HAT/AN/塩基性硝酸銅は銅含有率が 2.5, 5.0, 7.5, 10.0(wt.%)になるように調整した。

4.1.1. 結果

52ml 爆燃性試験によって得られた圧力波形を Fig.4.1., Fig.4.2.に、圧力波形から P_{max} , $(dP/dt)_{max}$ を算出しまとめた表を Table4.1.に示す。

結果より、HAT/AN/塩基性硝酸銅は HAT/AN/硝酸銅、あるいは HAT/硝酸ストロンチウムと同様の高い燃焼性を示す事が読み取れる。また、HAT/AN/塩基性硝酸銅の銅含有率と燃焼性パラメータとの間に相関は見られず、このことから少量の塩基性硝酸銅添加によって HAT/AN ガス発生剤の高い燃焼性向上効果が得られる事が明らかとなった。

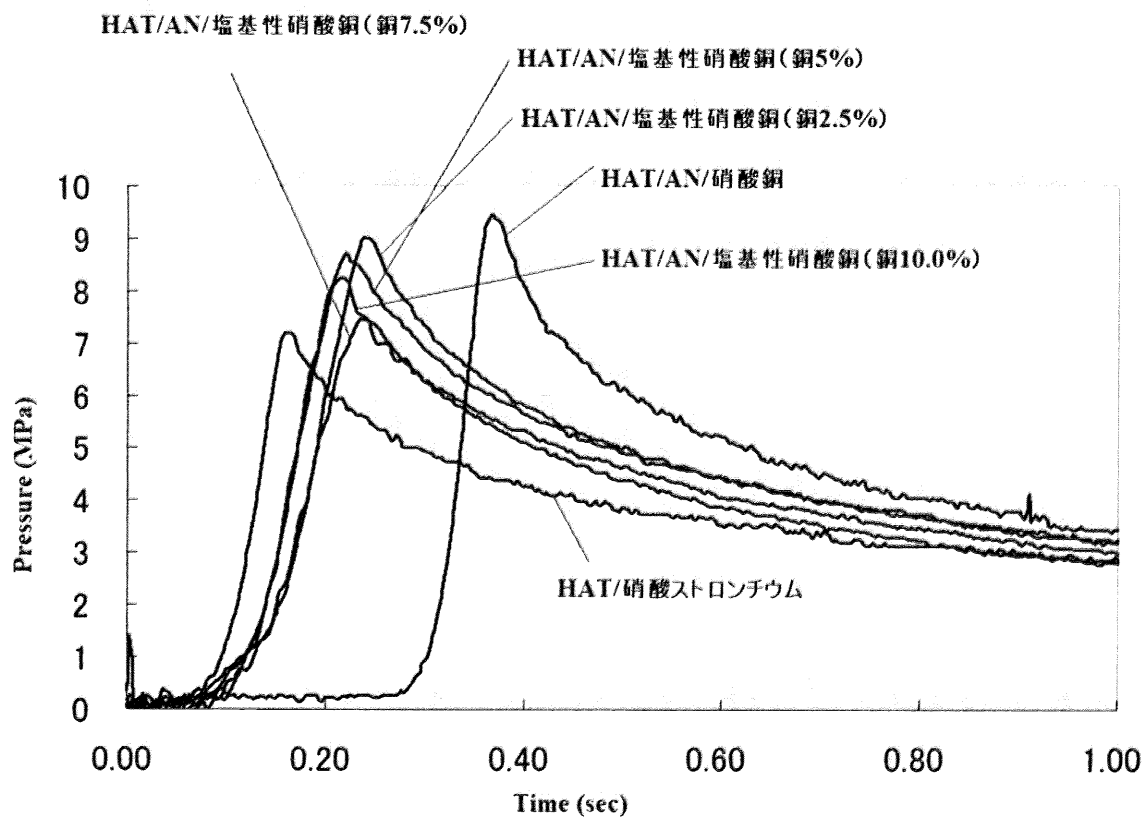


Fig.4.1. 圧力波形

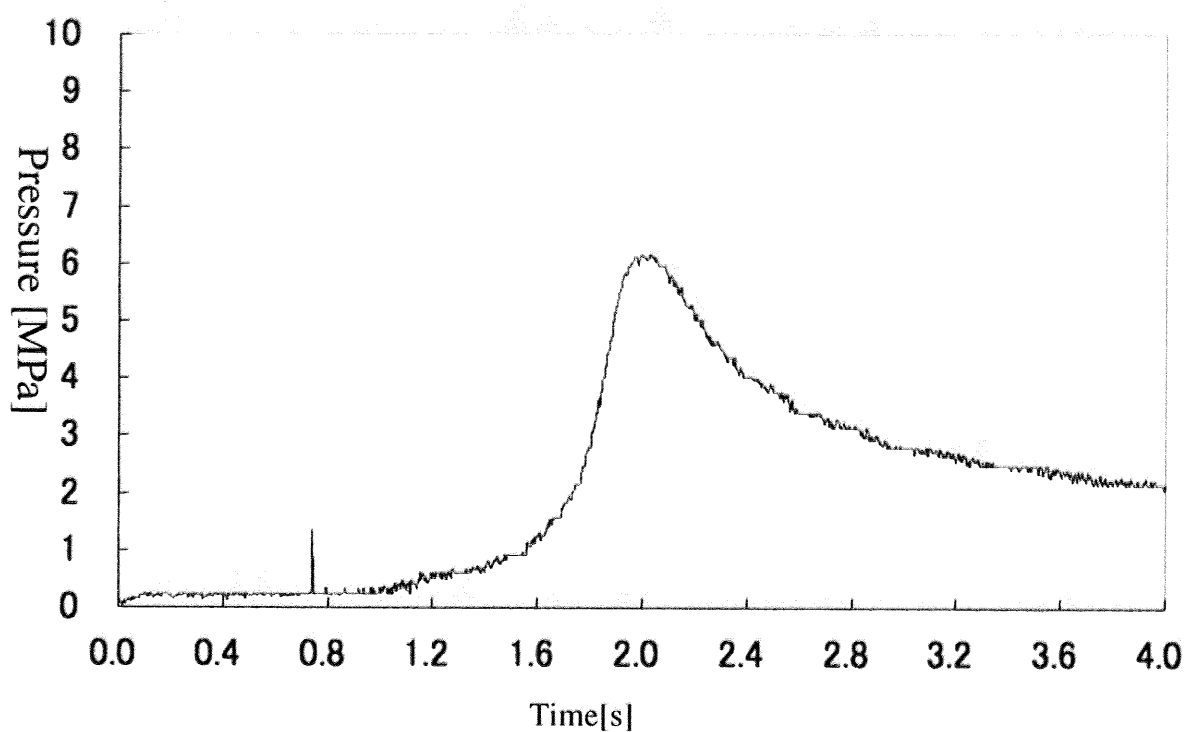


Fig.4.2. 压力波形 (HAT/AN)

Table4.1. 銅含有率・Pmax・(dP/dt)max

酸化剤	銅含有率	Pmax	(dP/dt)max
	wt. %	MPa	MPa/s
AN	-	6.18	37.54
AN/硝酸銅	6.0	9.46	190.02
AN/塩基性硝酸銅	2.5	9.03	122.48
AN/塩基性硝酸銅	5.0	8.72	104.91
AN/塩基性硝酸銅	7.5	7.45	97.60
AN/塩基性硝酸銅	10.0	8.24	133.34
硝酸ストロンチウム	-	7.20	143.09

4.1.1. 考察

HAT/AN 混合ガス発生剤に塩基性硝酸銅を添加する事により、ガス発生剤試料の燃焼性向上が確認された。また、塩基性硝酸銅の添加割合と P_{\max} , $(dP/dt)_{\max}$ との間に相関は見られなかった。

塩基性硝酸銅添加による燃焼性向上の原因としては、

a) 熱源としての作用

a) 溶融した AN の表面吸着による触媒作用

が、考えられる。

これらのうち、a)は特に熱分解点が AN (分解点: 220°C) に比べて高い金属添加物 (アルミニウムやマグネシウム) を添加した際に考えられる機構であり、分解点が 300°C 前後と AN と比べてもとりわけ高い訳ではない塩基性硝酸銅に関してはこの効果が大きく寄与している事は考えにくい。

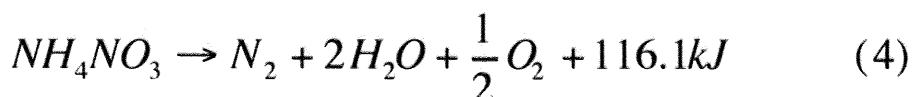
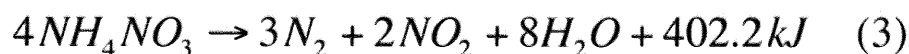
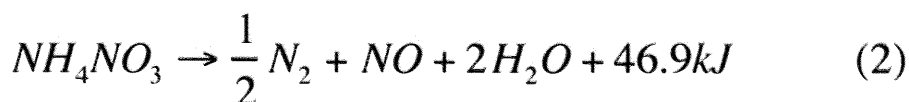
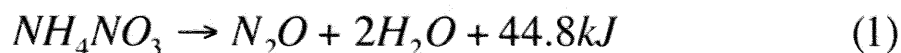
また、熱源としての寄与は添加物の添加量と正の相関を持つ事が考えられる事から、この点からも塩基性硝酸銅に関しては当てはまらないものと考えられる。

一方、b)に関しては添加物の添加量が触媒作用を発揮するだけの閾値を超えていれば、それ以上に添加した系に関しては添加量と燃焼性パラメータとの間に相関は見られないはずであるため、実験結果と傾向が合致する。

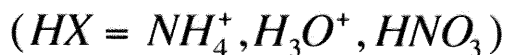
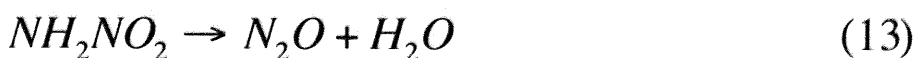
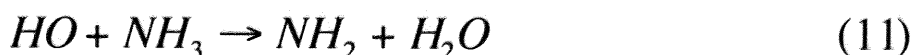
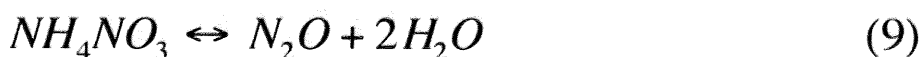
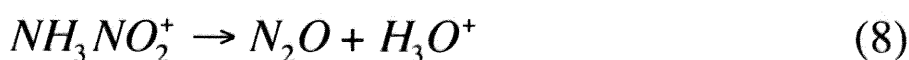
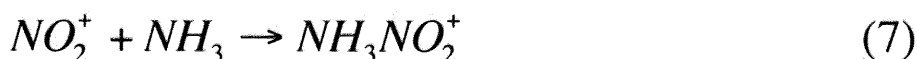
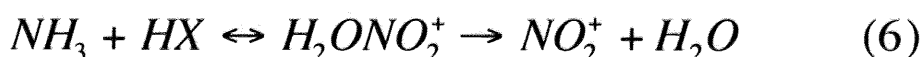
触媒としての作用機構については、特定の化学種を捉えることにより、競合する複数の反応機構のうち、燃焼性の高い反応機構を選択的に誘導する機構と、単純に活性化エネルギーを低下させる機構の2つが考えられる。

これらのうち、後者に関しては既往の検討において、AN 単独と AN/硝酸銅の間に熱分解反応の活性化エネルギーの変化が見られない事から⁷⁾、ここでは前者の機構である事が推察される。

Oxley らは AN の熱分解反応機構について、以下の4つの反応の競合反応である事を報告している^{7),8)}。



また、これらのうち一番発熱量の小さい反応(1)について、以下のような素反応機構を報告している。



伊藤らはこれらの反応のうちアンモニアを気相に遊離する反応(5)を加圧によって抑制する事により、発熱量の大きい反応(2), (3), (4)を誘導できることを報告している⁹⁾。

また、活性炭添加の系においては AN の溶融(169℃)直後に激しい発熱が発生する事から、この系においても同様に発熱量の大きい反応が誘導している事が

考えられる⁵⁾。

以上の事から、塩基性硝酸銅を添加した系についても、同様に AN の分解初期において溶融した AN の表面吸着によって発熱量の大きい反応経路を選択的に誘導している事が予想される。

4.1. まとめ

本章では、HAT/AN ガス発生剤の燃焼性向上手法として塩基性硝酸銅を添加する方法について、52ml 爆燃性試験を行い、検討を行った。

検討の結果、塩基性硝酸銅は銅含有率 2.5%という少ない添加割合で、代表的なガス発生剤組成である HAT/硝酸ストロンチウムと同等以上の燃焼性を発揮することが明らかになった。

また、添加量が 2.5-10.0%の範囲では添加量と燃焼性の間に相関が見られないことが明らかになった。

参考文献

- 1) 和田祐典、東京大学工学部 卒業論文(2002)
- 2) 林卓弘、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2003)
- 3) 中里直人、東京大学大学院工学系研究科 修士論文(2001)
- 4) 宮坂怜、東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文(2002)
- 5) 梶大介、東京大学工学部 卒業論文(2004)
- 6) V.P.Sinditskii, et.al., Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.30, No.4, pp269-280(2005)
- 7) J.C.Oxley, et al., Thermochimica Acta, 153, pp269-286(1989)
- 8) J.C.Oxley, et al., J. Phys. Chem., 93, pp4029-4033(1989)
- 9) 伊藤旭人ら、火薬学会秋季研究報告会要旨, pp65-66(2001)

第 5 章

総括

本研究では、エアバッグ用ガス発生剤燃焼生成ガス組成を化学平衡計算によって予測することの可能性に関する検討を、代表的ガス発生剤組成である HAT/硝酸ストロンチウムを試料として行った。

エネルギー物質で構成されるガス発生剤は開発・製造・使用の各面において安全の確保が求められており、本研究によってそれら各過程における検討の簡素化・安全性向上に寄与する事を目標とした。

第2章では、燃焼実験に用いられる 52ml 爆燃性試験装置および燃焼性パラメータ、生成ガス組成分析システムを説明し、また、化学平衡計算コード CEA-400 による生成ガス成分予測計算手法についても説明した。

第3章では、HAT/硝酸ストロンチウムガス発生剤の燃焼生成ガス組成について、燃焼実験による場合と化学平衡計算による場合の比較検討を行い、以下の事が示唆された。

- 1) 52ml 爆燃性試験によって燃焼生成したガスの組成には再現性が見られる。
- 2) 燃焼後 2 分から 60 分の間では、燃焼生成ガス組成に時間変化は見られない。
- 3) 化学平衡計算の結果より、酸素バランスがプラスの領域において燃焼機構の変化を示唆する生成ガスおよび残渣成分の生成量変化が見られる。
- 4) 燃焼実験と化学平衡計算の間では、メタンの生成割合に関して非常に高い相関が見られる一方で、酸素化合物の生成割合に関しては傾向の一致が見られるものの、実験の方が生成割合が高くなる誤差が生じる。

第4章では、塩基性硝酸銅添加による HAT/AN ガス発生剤の燃焼性向上に関する検討を行い、以下の事が示唆された。

- 1) HAT/AN ガス発生剤は塩基性硝酸銅添加により、高い燃焼性向上効果が得られ、代表的ガス発生剤である HAT/硝酸ストロンチウムと同等以上の燃焼性を示す。
- 2) 塩基性硝酸銅添加は、銅含有率 2.5wt.%から 10.0wt.%の範囲で銅含有率に依存せず高い燃焼性向上効果を示す。

要旨

ガス発生剤燃焼生成ガスの組成制御

新井研究室 46760 和田祐典

1. はじめに

自動車用エアバッグシステムは衝突事故等の異常事態発生時に効力を発揮する受動的安全デバイスである。エアバッグは衝突事故の発生時に数 10ms という非常に短時間での作動が要求されるため、エネルギー物質を使用したガス発生剤の燃焼によって生成するガスをバッグの展開に利用している。エアバッグが使用される際に、ガス発生剤に求められる特性としては、短時間に多量のガスを生成する事、燃焼残渣が少ない事など、ガス発生剤の燃焼挙動に関係するものが主となる。

さらに、エアバッグは衝撃緩衝のために、展開後に生成ガスを車内へと排出するため、ガス発生剤燃焼生成ガスの人体への有害性が十分に低い事が要求される。安全性向上のために車内に複数のエアバッグモジュールを搭載するシステムを設計する場合、生成ガス組成に関する検討はさらに複雑化することが考えられる。

そこで、計算的手法によって生成ガス組成を予測することがエアバッグシステム設計の効率化に大きく寄与するものと考えられる。エネルギー物質の燃焼生成ガス組成予測手法として、NASA が開発した化学平衡計算プログラム CEA が知られているが、CEA によるシミュレーションをエアバッグ用ガス発生剤の燃焼に適応させる研究に関しては知見が少ない¹⁾。

2. 目的

本研究では、ガス発生剤燃焼生成ガスの組成制御の可能性について検討した。特に、52ml 爆燃性試験による生成ガス組成と化学平衡計算によって得られる組成との相関を確認し、より簡便な生成ガス組成制御法を確立することを目的とした。

3. 方針

本研究では、52ml 爆燃性試験によってガス発生剤の燃焼実験を行った後、生成ガスを GC によって分析することにより、生成ガス中の二酸化炭素 (CO_2)、酸素 (O_2)、窒素 (N_2)、メタン (CH_4) の濃度を定量した。

一方で、化学平衡計算コード CEA を用い、52ml 爆燃性試験装置内部での燃焼環境を再現し、燃焼生成系のガス組成を解析した。

燃焼実験並びに化学平衡計算より得られた生成ガス濃度の値を比較する事により、化学平衡計算による燃焼実験系の再現可能性について検討を行った。

4. 実験方法および計算方法

4.1. 52ml 爆燃性試験

ガス発生剤試料の燃焼実験には当研究室で試作した 52ml 爆燃性試験装置を用いた。装置図を Fig.1 に示す。この装置は一般的な燃焼試験容器である 1L タンク試験との相関が確認されており、小型で簡便な燃焼実験容器として用いられている^{2), 3)}。52ml 爆燃性試験装置はステンレス製の密閉容器で、点火用電極、安全弁、圧力センサーなどから構成される。

52mL 爆燃性試験装置内でのガス発生剤試料への点火は、ニクロム線コイルへの通電による発熱を利用して着火剤を燃焼させ、試料の着火に必要な熱量を与えることによって行う。本研究ではエアバッグインフレーターでエンハンサーとして用いられている B/KNO₃(22/78;wt%) を 2 次着火剤として採用し、2 次着火剤を着火させるための 1 次着火剤として Ti/KNO₃(45/55;wt%) を用いた。1 次着火剤は 100mg を粉末として用い、2 次着火剤は 250mg ペレット(直径：7.15mm、厚さ：約 3mm) 成型物を 1 つ用いた。

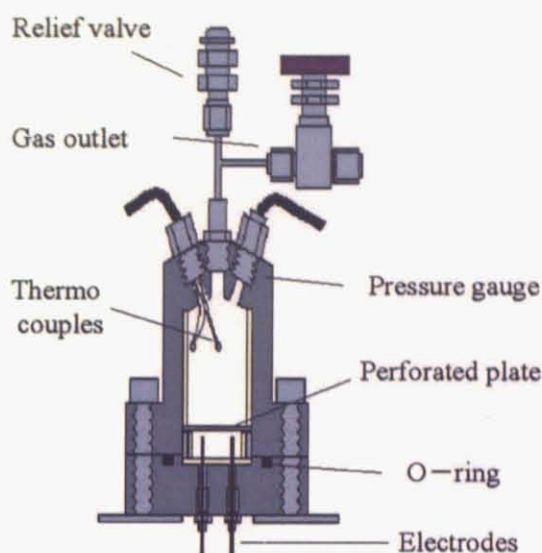


Fig.1 52ml 爆燃性試験装置

4.2. 生成ガス分析

52ml 爆燃試験容器内の燃焼生成ガスは装置に付属したガス排出口から予め真空にしたステンレス製耐圧容器（容積 180ml）に移され、燃焼後 2 分のタイミングでステンレス製耐圧容器のシリンジ挿入口からマイクロシリンジ（1ml）によって採取し、ガスクロマトグラフィー（(株) 島津製作所製 GC-8A）を用いて組成の定性・定量分析を行った。

1.3. 化学平衡計算

化学平衡計算には NASA によって開発された化学平衡計算コード CEA-400 を用いた。CEA-400 は宇宙ロケット用固体推進薬の燃焼をモデルとして組まれたコードであり、反応系化合物の組成、標準生成エンタルピー、混合比、および生成系の平衡条件（温度、圧力、体積など）を入力する事で、生成系の平衡組成（mole fraction：生成割合）および物理化学パラメータを出力する。

本研究では、計算条件としては 52ml 爆燃性試験装置での試料燃焼後 1 分を経過した条件を参照して、25°C(298.15K)、2MPa の pt（圧力・温度）固定計算を行った。生成系出力として、生成割合が 1.0×10^{-15} 以上のものを表示させた。

1.4. 試料

燃焼実験用のガス発生剤試料として、5-amino-1-H-tetrazole(HAT)可燃剤（(株)東京化成工業製 純度 98%以上）と硝酸ストロンチウム酸化剤（(株)和光純薬工業製 純度 99.0%以上）の混合物を用いた。試料は 1.5g をペレタイザーで 250mg ペレット 6 個に成型して使用した。混合組成は酸素バランスが -20, -10, 0, +10 となるように調整した。

化学平衡計算では HAT/硝酸ストロンチウムの混合組成が、酸素バランス -20, -18, -16, -14, -12, -10, -8, -6, -5, -4, -2, 0, +2, +4, +5, +6, +8, +10, +12, +14, +15 となるように設定した。

Table1 ガス発生剤試料組成

oxygen balance	HAT (wt.%)	Sr(NO ₃) ₂ (wt.%)	oxygen balance	HAT (wt.%)	Sr(NO ₃) ₂ (wt.%)
-20	55.77	44.23	0	36.48	63.52
-18	53.84	46.16	2	34.55	65.45
-16	51.92	48.08	4	32.62	67.38
-15	50.95	49.05	5	31.66	68.34
-14	49.99	50.01	6	30.69	69.31
-12	48.06	51.94	8	28.77	71.23
-10	46.13	53.87	10	26.84	73.16
-8	44.20	55.80	12	24.91	75.09
-6	42.27	57.73	14	22.98	77.02
-5	41.31	58.69	15	22.01	77.99
-4	40.34	59.66			
-2	38.41	61.59			

5. 結果と考察

燃焼実験後の生成ガス分析および化学平衡計算によって得られた生成ガスの平衡組成のうち、CO₂, O₂, CH₄の生成割合と酸素バランスの関係を Fig.2-Fig.4 に示す。

化学平衡計算の結果から、特に酸素バランスがプラス（酸化剤過剰）の領域において、CO₂ および O₂ の生成割合に特徴的な変化が見られる事がわかる。これは、燃焼機構が酸素バランスによって変化することに起因するものと考えられる。固体残渣成分のほとんどが、酸素バランスに対して漸近的な生成割合の変化を示すのに対して、酸化ホウ素（B₂O₃）および硝酸カリウム（KNO₃）は酸素バランスが低い領域においては生成割合が 1.0×10^{-15} 以下の非常に低い値を示す一方で、それぞれ酸素バランスが +10, +4 以上の領域において 1.0×10^{-2} 以上の高い割合で生成している。このことから、これらの領域において反応機構の変化が起こり、酸素原子の最終的な帰属が変わっているため、CO₂, O₂ の生成割合に変化が生じたものと考えられる。

燃焼実験と化学平衡計算結果の比較より、CH₄に関しては両者の間で非常に良い相関が見られた一方で、CO₂, および O₂ に関しては実験結果と計算結果で

類似の傾向が見られたものの、実験結果の方が計算結果よりも若干高い生成割合を示している。その原因として、酸素および酸素化合物については酸素バランスの微妙な変化に対して燃焼反応が大きな影響を受けるため、実験誤差が出やすい事、および、燃焼装置内部の温度は1分程度で常温まで冷却される一方で、固体残渣成分は比較的長時間蓄熱する事が原因で実験条件と計算条件の間にずれが生じる事が考えられる。

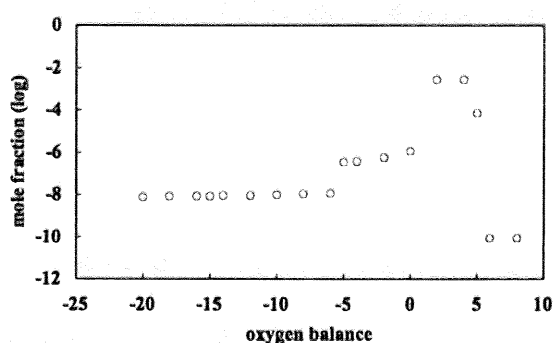


Fig.2 CO₂生成割合と酸素バランスの関係

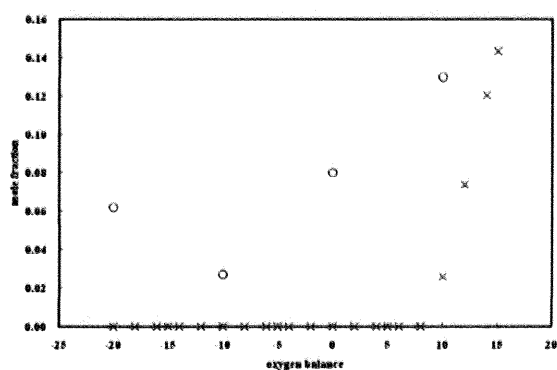


Fig.3 O₂生成割合と酸素バランスの関係

(○：燃焼実験，×：化学平衡計算)

6. まとめ

本章では、HAT/硝酸ストロンチウムガス発生剤の燃焼生成ガス組成について、4種の成分をマーカーとして、化学反応計算による生成量予測の可能性について検討を行った。

結果として、酸素化合物成分については残渣成分の温度等のパラメータを考慮に入れる必要性が認められた一方で、非酸素化合物については

両者に良い相関が見られ、ガス発生剤開発およびエアバッグシステム設計における化学平衡計算を用いた生成ガス予測の可能性が示されたと考えられる。

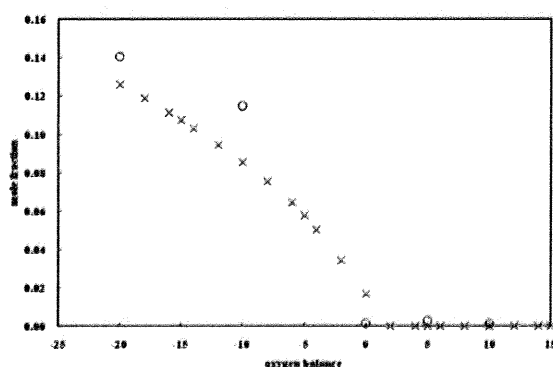


Fig.4 CH₄生成割合と酸素バランスの関係

(○：燃焼実験，×：化学平衡計算)

<参考文献>

- 1) A.Akhaven, Chemistry of Explosives ,RSC Paperbacks(1999)
- 2) 中里直人、東京大学大学院工学系研究科 修士論文(2001)
- 3) Jian Zhou WU et al., "Study on new gas-generating agents(I)", J.Japan Expl.Soc., 55, 96(1994)

付録

NASA-GLENN CHEMICAL EQUILIBRIUM PROGRAM CEA, JUNE 13, 2000
 BY BONNIE MCBRIDE AND SANFORD GORDON
 REFS: NASA RP-1311, PART I, 1994 AND NASA RP-1311, PART II, 1996

reac

name SRN Sr 1 N 2 O 6 wt%= 43.65519317
 h,j/mol=-975900 t(k)=298.15
 name HAT C 1 H 3 N 5 wt%= 34.57970824
 h,cal=49670 t(k)=298.15
 name B wt%= 2.868613052
 t(K)=298.15
 name Ti wt%= 2.347047042
 t(K)=298.15
 name KN03 wt%= 13.03915023
 t(K)=298.15
 name O2 wt%= 0.945375647
 t(K)=298.15
 name N2 wt%= 2.559585191
 t(K)=298.15
 name CO2 wt%= 0.005327424
 t(K)=298.15

prob tp t,K=298.15 p,bar=20,

outp siunits trace=1.e-15

end

OPTIONS: TP=T HP=F SP=F TV=F UV=F SV=F DETN=F SHOCK=F REFL=F INCD=F
 RKT=F FROZ=F EQL=F IONS=F SIUNIT=T DEBUGF=F SHKDBG=F DETDBG=F TRNSPT=F

T,K = 298.1500

TRACE= 1.00E-15 S/R= 0.000000E+00 H/R= 0.000000E+00 U/R= 0.000000E+00

P,BAR = 20.000000

REACTANT	WT.FRAC	(ENERGY/R),K	TEMP,K	DENSITY
EXPLODED FORMULA				
N: SRN	0.436552	-0.117373E+06	298.15	0.0000
SR 1.00000	N 2.00000	O 6.00000		
N: HAT	0.345797	0.249948E+05	298.15	0.0000
C 1.00000	H 3.00000	N 5.00000		
N: B	0.028686	0.692282E+05	298.15	0.0000
B 1.00000				
N: Ti	0.023470	0.568885E+05	298.15	0.0000
TI 1.00000				

N: KN03	0.130392	-0.379857E+05	298.15	0.0000
K 1.00000	N 1.00000	O 3.00000		
N: O2	0.009454	-0.154035E-05	298.15	0.0000
O 2.00000				
N: N2	0.025596	0.735406E-06	298.15	0.0000
N 2.00000				
N: CO2	0.000053	-0.473281E+05	298.15	0.0000
C 1.00000	O 2.00000			

SPECIES BEING CONSIDERED IN THIS SYSTEM
 (CONDENSED PHASE MAY HAVE NAME LISTED SEVERAL TIMES)
 LAST thermo.inp UPDATE: 10/ 3/00

g 9/98 *B	g 9/98 BC	g 9/98 BC2
g12/99 BH	g 2/00 BH2	g 1/00 BH3
tpis96 BH3NH3	g 5/00 BH4	g 8/00 BH5
g 9/98 BN	g 9/98 *B0	tpis96 B0H
g10/97 B02	g 9/98 B(OH)2	g 9/98 B2
g 9/98 B2C	g 7/00 B2H	g 7/00 B2H2
g 6/00 B2H3	g 7/00 B2H3,db	g 8/00 B2H4
g 7/00 B2H4,db	g 5/00 B2H5	g 5/00 B2H5,db
g 5/00 B2H6	g 9/98 B2O	tpis96 B2O2
tpis96 B2O3	g 9/98 B2(OH)4	g 8/00 B3H7,C2v
g 8/00 B3H7,Cs	g 7/00 B3H9	tpis96 B3N3H6
g 8/00 B4H4	g 5/00 B4H10	g 5/00 B4H12
g 6/00 B5H9	g 7/97 *C	tpis79 *CH
g 8/99 CH2	g 8/99 CH3	g12/92 CH2OH
g 7/00 CH30	g 8/99 CH4	g 7/00 CH3OH
g 8/99 *CN	g12/99 CNN	tpis79 *CO
g 9/99 *CO2	tpis91 COOH	tpis91 *C2
g 1/91 C2H	g 6/89 CHCO,ketyl	g 1/91 C2H2,acetylene
g12/89 C2H2,vinylidene	g 7/00 CH2CO,ketene	g 2/92 C2H3,vinyl
g 9/00 CH3CN	g 6/96 CH3CO,acetyl	g 1/00 C2H4
g 8/88 C2H4O,ethylen-o	g 8/88 CH3CHO,ethanal	g 8/88 CH3COOH
g 7/00 C2H5	g 7/00 C2H6	g 8/88 CH3N2CH3
g 8/88 C2H5OH	g 7/00 CH3OCH3	g 7/00 CCN
tpis91 CNC	tpis79 C2N2	g 8/00 C2O
tpis79 *C3	x 4/98 C3H3,1-propynl	x 4/98 C3H3,2-propynl
g 2/00 C3H4,allene	g 1/00 C3H4,propyne	g 5/90 C3H4,cyclo-
bur 92 C3H5,allyl	g 2/00 C3H6,propylene	g 1/93 C3H6,cyclo-
g 6/90 C3H6O	g 6/90 C3H7,n-propyl	g 9/85 C3H7,i-propyl
g 2/00 C3H8	g 2/00 C3H8O,1propanol	g 2/00 C3H8O,2propanol
g 7/88 C3O2	g tpis *C4	g 2/93 C4H2
g 8/00 C4H4,1,3-cyclo-	x10/92 C4H6,butadiene	x10/93 C4H6,1butyne
x10/93 C4H6,2butyne	g 8/00 C4H6,cyclo-	x 4/88 C4H8,1-butene
x 4/88 C4H8,cis2-buten	x 4/88 C4H8,tr2-butene	x 4/88 C4H8,isobutene
g 8/00 C4H8,cyclo-	g (C4H9O)2	g 6/90 (CH3COOH)2
x10/84 C4H9,i-butyl	x10/84 C4H9,n-butyl	g 1/93 C4H9,s-butyl
g 1/93 C4H9,t-butyl	g 8/00 C4H10,isobutane	g 6/90 C4H10,n-butane
j 3/61 C4N2	g 8/00 *C5	g 5/90 C5H6,1,3cyclo-
g 1/93 C5H8,cyclo-	x 4/87 C5H10,1-pentene	g 6/90 C5H10,cyclo-
x10/84 C5H11,pentyl	g 1/93 C5H11,t-pentyl	x10/85 C5H12,n-pentane
x10/85 C5H12,i-pentane	x10/85 CH3C(CH3)2CH3	g 2/93 C6H2
g 8/00 C6H5,phenyl	g 8/00 C6H5O,phenoxy	g 8/00 C6H6

g 8/00	C6H5OH,phenol	g 1/93	C6H10,cyclo-	x 4/87	C6H12,1-hexene
g 6/90	C6H12,cyclo-	x10/83	C6H13,n-hexyl	g 6/96	C6H14,n-hexane
g 1/93	C7H7,benzyl	g 1/93	C7H8	g 1/93	C7H8O,cresol-mx
x 4/87	C7H14,1-heptene	x10/83	C7H15,n-heptyl	x10/85	C7H16,2-methylh
x10/85	C7H16,n-heptane	x 4/89	C8H8,styrene	x10/86	C8H10,ethylbenz
x 4/87	C8H16,1-octene	x10/83	C8H17,n-octyl	x 4/85	C8H18,n-octane
x 4/85	C8H18,isooctane	x10/83	C9H19,n-nonyl	g 8/93	C10H8,naphthale
x10/83	C10H21,n-decyl	g 8/00	C12H9,o-bipheny	g 8/00	C12H10,biphenyl
g 6/97	*H	tpis96	HB0	tpis96	HB02
g 7/88	HCN	g 9/96	HCO	tpis89	HCCN
g11/92	HNC	g 7/00	HNCO	g 5/99	HNO
tpis89	HN02	g 5/99	HN03	g 5/99	H02
tpis78	*H2	g 9/98	HBOH	g 8/88	HCHO,formaldehy
g 8/88	HCOOH	g 8/89	H2O	g 6/99	H2O2
tpis96	H2BOH	tpis96	HB(OH)2	tpis96	H3B03
tpis96	H3B303	tpis96	H3B306	g 8/88	(HCOOH)2
g 7/97	*K	tpis82	KB02	J 3/66	KCN
tpis82	KH	tpis82	KN02	tpis82	KN03
tpis82	K0	g 9/97	KOH	tpis82	K2
tpis82	K2C03	J 3/66	K2C2N2	tpis82	K20
tpis82	K202	g 9/97	K202H2	g 5/97	*N
g 2/96	NC0	g 4/99	*NH	g 5/99	NH2
tpis89	NH3	tpis89	*N0	g 4/99	N02
j12/64	N03	tpis78	*N2	g12/89	NCN
g 5/99	N2H2	tpis89	NH2N02	g 4/99	N2H4
g 4/99	N20	g 4/99	N203	tpis89	N204
g 4/99	N205	tpis89	N3	g 4/99	N3H
g 5/97	*0	tpis78	*OH	tpis89	*02
tpis89	03	g 1/98	*Sr	tpis96	SrH
tpis96	*Sr0	tpis96	SrOH	tpis96	Sr(OH)2
tpis96	Sr2	g 7/97	*Ti	tpis89	*Ti0
g10/99	Ti02	j 6/83	B(b)	j 6/83	B(b)
j 6/83	B(L)	tpis96	BN(cr)	tpis96	BN(cr)
tpis96	BN(L)	tpis96	B203(cr)	tpis96	B203(L)
J 3/65	B303H3(cr)	J 3/65	B303H3(cr)	tpis96	B4C(cr)
tpis96	B4C(cr)	j 6/83	B4C(L)	x 4/83	C(gr)
x 4/83	C(gr)	x 4/83	C(gr)	tpis96	HB02(cr)
tpis96	HB02(L)	g11/99	H20(cr)	g11/99	H20(L)
tpis96	H3B03(cr)	tpis96	H3B03(L)	coda89	K(cr)
coda89	K(L)	tpis82	KB02(cr)	tpis82	KB02(cr)
tpis82	KB02(L)	J 3/66	KCN(s)	J 3/66	KCN(L)
tpis82	KH(cr)	tpis82	KH(L)	tpis82	KN02(II)
tpis82	KN02(I)	tpis82	KN02(L)	tpis82	KN03(a)
tpis82	KN03(b)	tpis82	KN03(L)	g 8/97	KOH(a)
g 8/97	KOH(b)	g 8/97	KOH(c)	g 8/97	KOH(L)
tpis82	K02(b)	tpis82	K02(a)	tpis82	K02(L)
tpis82	K2C03(a)	tpis82	K2C03(b)	tpis82	K2C03(L)
tpis82	K20(c)	tpis82	K20(b)	tpis82	K20(a)
tpis82	K20(L)	tpis82	K202(cr)	tpis82	K202(L)
srd 93	Sr(a)	srd 93	Sr(a)	srd 93	Sr(b)
srd 93	Sr(L)	tpis96	SrC03(a)	tpis96	SrC03(a)
tpis96	SrC03(b)	tpis96	SrC03(c)	tpis96	SrC03(L)
tpis96	SrH2(a)	tpis96	SrH2(b)	tpis96	SrH2(L)
tpis96	Sr0(cr)	tpis96	Sr0(cr)	tpis96	Sr0(cr)

tpis96	SrO(L)	tpis96	Sr(OH)2(b)	tpis96	Sr(OH)2(a)
tpis96	Sr(OH)2(L)	coda89	Ti(a)	coda89	Ti(a)
coda89	Ti(b)	coda89	Ti(L)	j 6/65	TiB(cr)
j 6/65	TiB(cr)	j 6/65	TiB2(cr)	j 6/65	TiB2(cr)
j 6/65	TiB2(L)	j 6/68	TiC(cr)	j 6/68	TiC(cr)
j 6/68	TiC(L)	j 6/68	TiN(cr)	j 6/68	TiN(cr)
j 6/68	TiN(L)	tpis82	TiO(a)	tpis82	TiO(a)
tpis82	TiO(b)	tpis82	TiO(c)	tpis82	TiO(L)
tpis82	TiO2(ru)	tpis82	TiO2(ru)	tpis82	TiO2(L)
tpis82	Ti2O3(I)	tpis82	Ti2O3(I)	tpis82	Ti2O3(I')
tpis82	Ti2O3(I')	tpis82	Ti2O3(L)	tpis82	Ti3O5(a)
tpis82	Ti3O5(a)	tpis82	Ti3O5(b)	tpis82	Ti3O5(L)
tpis82	Ti4O7(cr)	tpis82	Ti4O7(cr)	tpis82	Ti4O7(L)

O/F = 0.000000

ENTHALPY	EFFECTIVE FUEL	EFFECTIVE OXIDANT	MIXTURE
(KG-MOL)(K)/KG	h(2)/R	h(1)/R	h0/R
	0.22022472E+02	0.00000000E+00	0.22022472E+02
KG-FORM.WT./KG	bi(2)	bi(1)	b0i
*Sr	0.20628086E-02	0.00000000E+00	0.20628086E-02
*N	0.27567392E-01	0.00000000E+00	0.27567392E-01
*O	0.16839214E-01	0.00000000E+00	0.16839214E-01
*C	0.40661490E-02	0.00000000E+00	0.40661490E-02
*H	0.12194815E-01	0.00000000E+00	0.12194815E-01
*B	0.26534206E-02	0.00000000E+00	0.26534206E-02
*Ti	0.49032675E-03	0.00000000E+00	0.49032675E-03
*K	0.12896867E-02	0.00000000E+00	0.12896867E-02

POINT	ITN	T	SR	N	O	C
		H	B	TI	K	
1	40	298.150	-61.079	-10.246	-93.963	4.172
		-14.129	-116.828	32.648	-45.881	
ADD	TiO2(ru)					
1	5	298.150	-61.088	-10.234	-93.952	4.173
		-14.123	-116.847	-198.988	-45.886	
ADD	SrCO3(a)					
1	10	298.150	-226.623	-10.180	-93.315	0.318
		-13.133	-119.116	-200.261	-44.901	
ADD	K2CO3(a)					
1	6	298.150	-226.133	-10.162	-93.397	0.075
		-13.063	-119.011	-200.097	-101.546	
ADD	H2O(L)					
1	5	298.150	-224.158	-10.101	-95.493	4.387
		-14.110	-113.686	-195.905	-100.559	
ADD	C(gr)					
1	5	298.150	-211.565	-10.095	-97.999	-0.690
		-12.857	-109.924	-190.894	-94.262	
ADD	H3BO3(cr)					
1	4	298.150	-211.478	-10.066	-98.027	-0.690
		-12.843	-119.842	-190.836	-94.219	
REMOVE	H2O(L)					
1	6	298.150	-184.013	-10.068	-107.183	-0.690

		-12.844	-92.374	-172.526	-80.486	
ADD	KB02(cr)					
1	6	298.150	-206.761	-10.064	-99.600	-0.690
		-12.852	-115.097	-187.691	-91.860	

THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM PROPERTIES AT ASSIGNED

TEMPERATURE AND PRESSURE

CASE =

	REACTANT	WT FRACTION (SEE NOTE)	ENERGY KJ/KG-MOL	TEMP K
NAME	SRN	0.4365519	-975900.000	298.150
NAME	HAT	0.3457971	207819.280	298.150
NAME	B	0.0286861	575598.759	298.150
NAME	Ti	0.0234705	473000.000	298.150
NAME	KN03	0.1303915	-315832.888	298.150
NAME	O2	0.0094538	0.000	298.150
NAME	N2	0.0255959	0.000	298.150
NAME	CO2	0.0000533	-393510.000	298.150

O/F= 0.00000 %FUEL= 0.000000 R,EQ.RATIO= 1.300425 PHI,EQ.RATIO= 0.000000

THERMODYNAMIC PROPERTIES

P, BAR	20.000
T, K	298.15
RHO, KG/CU M	5.4098 1
H, KJ/KG	-6661.35
U, KJ/KG	-6698.32
G, KJ/KG	-7577.15
S, KJ/(KG)(K)	3.0716

M, (1/n)	67.054
MW, MOL WT	47.622
(dLV/dLP)t	-1.00021
(dLV/dLT)p	1.0050
Cp, KJ/(KG)(K)	0.9516
GAMMA _s	1.1513
SON VEL,M/SEC	206.3

MOLE FRACTIONS

CH4	5.3550-2
*CO2	7.0107-9
C2H6	1.3341-9
C3H8	2.871-15
*H2	1.6337-6
H2O	2.2938-4
H3B03	1.0429-8

H3B306	4.906-13
NH3	3.5667-5
*N2	6.5639-1
C(gr)	1.3329-2
H3B03(cr)	1.2199-1
KB02(cr)	4.3712-3
K2C03(a)	2.8523-2
SrC03(a)	9.8235-2
Ti02(ru)	2.3350-2

* THERMODYNAMIC PROPERTIES FITTED TO 20000.K

PRODUCTS WHICH WERE CONSIDERED BUT WHOSE MOLE FRACTIONS
WERE LESS THAN 1.000000E-15 FOR ALL ASSIGNED CONDITIONS

*B	BC	BC2	BH	BH2
BH3	BH3NH3	BH4	BH5	BN
*B0	B0H	B02	B(OH)2	B2
B2C	B2H	B2H2	B2H3	B2H3,db
B2H4	B2H4,db	B2H5	B2H5,db	B2H6
B20	B202	B203	B2(OH)4	B3H7,C2v
B3H7,Cs	B3H9	B3N3H6	B4H4	B4H10
B4H12	B5H9	*C	*CH	CH2
CH3	CH2OH	CH30	CH3OH	*CN
CNN	*CO	C00H	*C2	C2H
CHC0,ketyl	C2H2,acetylene	C2H2,vinylidene	CH2C0,ketene	C2H3,vinyl
CH3CN	CH3C0,acetyl	C2H4	C2H40,ethylen-o	CH3CH0,ethanal
CH3C00H	C2H5	CH3N2CH3	C2H5OH	CH3OCH3
CCN	CNC	C2N2	C20	*C3
C3H3,1-propynl	C3H3,2-propynl	C3H4,allene	C3H4,propyne	C3H4,cyclo-
C3H5,allyl	C3H6,propylene	C3H6,cyclo-	C3H60	C3H7,n-propyl
C3H7,i-propyl	C3H80,1propanol	C3H80,2propanol	C302	*C4
C4H2	C4H4,1,3-cyclo-	C4H6,butadiene	C4H6,1butyne	C4H6,2butyne
C4H6,cyclo-	C4H8,1-butene	C4H8,cis2-buten	C4H8,tr2-butene	C4H8,isobutene
C4H8,cyclo-	(C4H90)2	(CH3C00H)2	C4H9,i-butyl	C4H9,n-butyl
C4H9,s-butyl	C4H9,t-butyl	C4H10,isobutane	C4H10,n-butane	C4N2
*C5	C5H6,1,3cyclo-	C5H8,cyclo-	C5H10,1-pentene	C5H10,cyclo-
C5H11,pentyl	C5H11,t-pentyl	C5H12,n-pentane	C5H12,i-pentane	CH3C(CH3)2CH3
C6H2	C6H5,phenyl	C6H50,phenoxy	C6H6	C6H5OH,phenol
C6H10,cyclo-	C6H12,1-hexene	C6H12,cyclo-	C6H13,n-hexyl	C6H14,n-hexane
C7H7,benzyl	C7H8	C7H80,cresol-mx	C7H14,1-heptene	C7H15,n-heptyl
C7H16,2-methylh	C7H16,n-heptane	C8H8,styrene	C8H10,ethylbenz	C8H16,1-octene
C8H17,n-octyl	C8H18,n-octane	C8H18,isoctane	C9H19,n-nonyl	C10H8,naphthale
C10H21,n-decyl	C12H9,o-bipheny	C12H10,biphenyl	*H	HBO
HB02	HCN	HCO	HCCN	HNC
HNC0	HNO	HN02	HN03	HO2
HB0H	HCH0,formaldeh	HC00H	H202	H2B0H
HB(OH)2	H3B303	(HC00H)2	*K	KB02
KCN	KH	KN02	KN03	K0
KOH	K2	K2C03	K2C2N2	K20
K202	K202H2	*N	NCO	*NH
NH2	*NO	N02	N03	NCN
N2H2	NH2N02	N2H4	N20	N203
N204	N205	N3	N3H	*O

*OH	*O2	O3	*Sr	SrH
*SrO	SrOH	Sr(OH)2	Sr2	*Ti
*TiO	TiO2	B(b)	B(L)	BN(cr)
BN(L)	B2O3(cr)	B2O3(L)	B3O3H3(cr)	B4C(cr)
B4C(L)	HB02(cr)	HB02(L)	H2O(cr)	H2O(L)
H3B03(L)	K(cr)	K(L)	KB02(L)	KCN(s)
KCN(L)	KH(cr)	KH(L)	KN02(II)	KN02(I)
KN02(L)	KN03(a)	KN03(b)	KN03(L)	KOH(a)
KOH(b)	KOH(c)	KOH(L)	K02(b)	K02(a)
K02(L)	K2C03(b)	K2C03(L)	K20(c)	K20(b)
K20(a)	K20(L)	K202(cr)	K202(L)	Sr(a)
Sr(b)	Sr(L)	SrC03(b)	SrC03(c)	SrC03(L)
SrH2(a)	SrH2(b)	SrH2(L)	Sr0(cr)	Sr0(L)
Sr(OH)2(b)	Sr(OH)2(a)	Sr(OH)2(L)	Ti(a)	Ti(b)
Ti(L)	TiB(cr)	TiB2(cr)	TiB2(L)	TiC(cr)
TiC(L)	TiN(cr)	TiN(L)	Ti0(a)	Ti0(b)
Ti0(c)	Ti0(L)	Ti02(L)	Ti203(I)	Ti203(I')
Ti203(L)	Ti305(a)	Ti305(b)	Ti305(L)	Ti407(cr)
Ti407(L)				

NOTE. WEIGHT FRACTION OF FUEL IN TOTAL FUELS AND OF OXIDANT IN TOTAL OXIDANTS

NASA-GLENN CHEMICAL EQUILIBRIUM PROGRAM CEA, JUNE 13, 2000
BY BONNIE MCBRIDE AND SANFORD GORDON
REFS: NASA RP-1311, PART I, 1994 AND NASA RP-1311, PART II, 1996

reac

name SRN Sr 1 N 2 O 6 wt%= 55.73036118
h,j/mol=-975900 t(k)=298.15
name HAT C 1 H 3 N 5 wt%= 22.50454023
h,cal=49670 t(k)=298.15
name B wt%= 2.868613052
t(K)=298.15
name Ti wt%= 2.347047042
t(K)=298.15
name KN03 wt%= 13.03915023
t(K)=298.15
name O2 wt%= 0.945375647
t(K)=298.15
name N2 wt%= 2.559585191
t(K)=298.15
name CO2 wt%= 0.005327424
t(K)=298.15

prob tp t,K=298.15 p,bar=20,

outp siunits trace=1.e-15

end

OPTIONS: TP=T HP=F SP=F TV=F UV=F SV=F DETN=F SHOCK=F REFL=F INCD=F
RKT=F FROZ=F EQL=F IONS=F SIUNIT=T DEBUG=F SHKDBG=F DETDBG=F TRNSPT=F

T,K = 298.1500

TRACE= 1.00E-15 S/R= 0.000000E+00 H/R= 0.000000E+00 U/R= 0.000000E+00

P,BAR = 20.000000

REACTANT	WT.FRAC	(ENERGY/R),K	TEMP,K	DENSITY
EXPLODED FORMULA				
N: SRN	0.557304	-0.117373E+06	298.15	0.0000
SR 1.00000	N 2.00000	O 6.00000		
N: HAT	0.225045	0.249948E+05	298.15	0.0000
C 1.00000	H 3.00000	N 5.00000		
N: B	0.028686	0.692282E+05	298.15	0.0000
B 1.00000				
N: Ti	0.023470	0.568885E+05	298.15	0.0000
TI 1.00000				
N: KN03	0.130392	-0.379857E+05	298.15	0.0000

K 1.00000 N 1.00000 O 3.00000
 N: O2 0.009454 -0.154035E-05 298.15 0.0000
 O 2.00000
 N: N2 0.025596 0.735406E-06 298.15 0.0000
 N 2.00000
 N: CO2 0.000053 -0.473281E+05 298.15 0.0000
 C 1.00000 O 2.00000

SPECIES BEING CONSIDERED IN THIS SYSTEM
 (CONDENSED PHASE MAY HAVE NAME LISTED SEVERAL TIMES)
 LAST thermo.inp UPDATE: 10/ 3/00

g 9/98 *B	g 9/98 BC	g 9/98 BC2
g12/99 BH	g 2/00 BH2	g 1/00 BH3
tpis96 BH3NH3	g 5/00 BH4	g 8/00 BH5
g 9/98 BN	g 9/98 *B0	tpis96 B0H
g10/97 B02	g 9/98 B(OH)2	g 9/98 B2
g 9/98 B2C	g 7/00 B2H	g 7/00 B2H2
g 6/00 B2H3	g 7/00 B2H3,db	g 8/00 B2H4
g 7/00 B2H4,db	g 5/00 B2H5	g 5/00 B2H5,db
g 5/00 B2H6	g 9/98 B20	tpis96 B202
tpis96 B203	g 9/98 B2(OH)4	g 8/00 B3H7,C2v
g 8/00 B3H7,Cs	g 7/00 B3H9	tpis96 B3N3H6
g 8/00 B4H4	g 5/00 B4H10	g 5/00 B4H12
g 6/00 B5H9	g 7/97 *C	tpis79 *CH
g 8/99 CH2	g 8/99 CH3	g12/92 CH2OH
g 7/00 CH30	g 8/99 CH4	g 7/00 CH3OH
g 8/99 *CN	g12/99 CNN	tpis79 *C0
g 9/99 *C02	tpis91 C0OH	tpis91 *C2
g 1/91 C2H	g 6/89 CHCO,ketyl	g 1/91 C2H2,acetylene
g12/89 C2H2,vinylidene	g 7/00 CH2CO,ketene	g 2/92 C2H3,vinyl
g 9/00 CH3CN	g 6/96 CH3CO,acetyl	g 1/00 C2H4
g 8/88 C2H40,ethylen-o	g 8/88 CH3CHO,ethanal	g 8/88 CH3C0OH
g 7/00 C2H5	g 7/00 C2H6	g 8/88 CH3N2CH3
g 8/88 C2H5OH	g 7/00 CH3OCH3	g 7/00 CCN
tpis91 CNC	tpis79 C2N2	g 8/00 C2O
tpis79 *C3	x 4/98 C3H3,1-propynl	x 4/98 C3H3,2-propynl
g 2/00 C3H4,allene	g 1/00 C3H4,propyne	g 5/90 C3H4,cyclo-
bur 92 C3H5,allyl	g 2/00 C3H6,propylene	g 1/93 C3H6,cyclo-
g 6/90 C3H60	g 6/90 C3H7,n-propyl	g 9/85 C3H7,i-propyl
g 2/00 C3H8	g 2/00 C3H80,1propanol	g 2/00 C3H80,2propanol
g 7/88 C302	g tpis *C4	g 2/93 C4H2
g 8/00 C4H4,1,3-cyclo-	x10/92 C4H6,butadiene	x10/93 C4H6,1butyne
x10/93 C4H6,2butyne	g 8/00 C4H6,cyclo-	x 4/88 C4H8,1-butene
x 4/88 C4H8,cis2-buten	x 4/88 C4H8,tr2-butene	x 4/88 C4H8,isobutene
g 8/00 C4H8,cyclo-	g (C4H90)2	g 6/90 (CH3C0OH)2
x10/84 C4H9,i-butyl	x10/84 C4H9,n-butyl	g 1/93 C4H9,s-butyl
g 1/93 C4H9,t-butyl	g 8/00 C4H10,isobutane	g 6/90 C4H10,n-butane
j 3/61 C4N2	g 8/00 *C5	g 5/90 C5H6,1,3cyclo-
g 1/93 C5H8,cyclo-	x 4/87 C5H10,1-pentene	g 6/90 C5H10,cyclo-
x10/84 C5H11,pentyl	g 1/93 C5H11,t-pentyl	x10/85 C5H12,n-pentane
x10/85 C5H12,i-pentane	x10/85 CH3C(CH3)2CH3	g 2/93 C6H2
g 8/00 C6H5,phenyl	g 8/00 C6H50,phenoxy	g 8/00 C6H6
g 8/00 C6H5OH,phenol	g 1/93 C6H10,cyclo-	x 4/87 C6H12,1-hexene
g 6/90 C6H12,cyclo-	x10/83 C6H13,n-hexyl	g 6/96 C6H14,n-hexane

g 1/93	C7H7,benzyl	g 1/93	C7H8	g 1/93	C7H8O,cresol-mx
x 4/87	C7H14,1-heptene	x10/83	C7H15,n-heptyl	x10/85	C7H16,2-methylh
x10/85	C7H16,n-heptane	x 4/89	C8H8,styrene	x10/86	C8H10,ethylbenz
x 4/87	C8H16,1-octene	x10/83	C8H17,n-octyl	x 4/85	C8H18,n-octane
x 4/85	C8H18,isooctane	x10/83	C9H19,n-nonyl	g 8/93	C10H8,naphthale
x10/83	C10H21,n-decyl	g 8/00	C12H9,o-bipheny	g 8/00	C12H10,biphenyl
g 6/97	*H	tpis96	HB0	tpis96	HB02
g 7/88	HCN	g 9/96	HCO	tpis89	HCCN
g11/92	HNC	g 7/00	HNCO	g 5/99	HNO
tpis89	HN02	g 5/99	HN03	g 5/99	H02
tpis78	*H2	g 9/98	HB0H	g 8/88	HCH0,formaldehy
g 8/88	HCOOH	g 8/89	H2O	g 6/99	H2O2
tpis96	H2B0H	tpis96	HB(OH)2	tpis96	H3B03
tpis96	H3B303	tpis96	H3B306	g 8/88	(HCOOH)2
g 7/97	*K	tpis82	KB02	J 3/66	KCN
tpis82	KH	tpis82	KN02	tpis82	KN03
tpis82	K0	g 9/97	KOH	tpis82	K2
tpis82	K2C03	J 3/66	K2C2N2	tpis82	K20
tpis82	K202	g 9/97	K202H2	g 5/97	*N
g 2/96	NC0	g 4/99	*NH	g 5/99	NH2
tpis89	NH3	tpis89	*N0	g 4/99	N02
j12/64	N03	tpis78	*N2	g12/89	NCN
g 5/99	N2H2	tpis89	NH2N02	g 4/99	N2H4
g 4/99	N20	g 4/99	N203	tpis89	N204
g 4/99	N205	tpis89	N3	g 4/99	N3H
g 5/97	*0	tpis78	*0H	tpis89	*02
tpis89	03	g 1/98	*Sr	tpis96	SrH
tpis96	*Sr0	tpis96	Sr0H	tpis96	Sr(OH)2
tpis96	Sr2	g 7/97	*Ti	tpis89	*Ti0
g10/99	Ti02	j 6/83	B(b)	j 6/83	B(b)
j 6/83	B(L)	tpis96	BN(cr)	tpis96	BN(cr)
tpis96	BN(L)	tpis96	B203(cr)	tpis96	B203(L)
J 3/65	B303H3(cr)	J 3/65	B303H3(cr)	tpis96	B4C(cr)
tpis96	B4C(cr)	j 6/83	B4C(L)	x 4/83	C(gr)
x 4/83	C(gr)	x 4/83	C(gr)	tpis96	HB02(cr)
tpis96	HB02(L)	g11/99	H20(cr)	g11/99	H20(L)
tpis96	H3B03(cr)	tpis96	H3B03(L)	coda89	K(cr)
coda89	K(L)	tpis82	KB02(cr)	tpis82	KB02(cr)
tpis82	KB02(L)	J 3/66	KCN(s)	J 3/66	KCN(L)
tpis82	KH(cr)	tpis82	KH(L)	tpis82	KN02(II)
tpis82	KN02(I)	tpis82	KN02(L)	tpis82	KN03(a)
tpis82	KN03(b)	tpis82	KN03(L)	g 8/97	KOH(a)
g 8/97	KOH(b)	g 8/97	KOH(c)	g 8/97	KOH(L)
tpis82	K02(b)	tpis82	K02(a)	tpis82	K02(L)
tpis82	K2C03(a)	tpis82	K2C03(b)	tpis82	K2C03(L)
tpis82	K20(c)	tpis82	K20(b)	tpis82	K20(a)
tpis82	K20(L)	tpis82	K202(cr)	tpis82	K202(L)
srd 93	Sr(a)	srd 93	Sr(a)	srd 93	Sr(b)
srd 93	Sr(L)	tpis96	SrC03(a)	tpis96	SrC03(a)
tpis96	SrC03(b)	tpis96	SrC03(c)	tpis96	SrC03(L)
tpis96	SrH2(a)	tpis96	SrH2(b)	tpis96	SrH2(L)
tpis96	Sr0(cr)	tpis96	Sr0(cr)	tpis96	Sr0(cr)
tpis96	Sr0(L)	tpis96	Sr(OH)2(b)	tpis96	Sr(OH)2(a)
tpis96	Sr(OH)2(L)	coda89	Ti(a)	coda89	Ti(a)
coda89	Ti(b)	coda89	Ti(L)	j 6/65	TiB(cr)

j 6/65	TiB(cr)	j 6/65	TiB2(cr)	j 6/65	TiB2(cr)
j 6/65	TiB2(L)	j 6/68	TiC(cr)	j 6/68	TiC(cr)
j 6/68	TiC(L)	j 6/68	TiN(cr)	j 6/68	TiN(cr)
j 6/68	TiN(L)	tpis82	TiO(a)	tpis82	TiO(a)
tpis82	TiO(b)	tpis82	TiO(c)	tpis82	TiO(L)
tpis82	TiO2(ru)	tpis82	TiO2(ru)	tpis82	TiO2(L)
tpis82	Ti2O3(I)	tpis82	Ti2O3(I)	tpis82	Ti2O3(I')
tpis82	Ti2O3(I')	tpis82	Ti2O3(L)	tpis82	Ti3O5(a)
tpis82	Ti3O5(a)	tpis82	Ti3O5(b)	tpis82	Ti3O5(L)
tpis82	Ti4O7(cr)	tpis82	Ti4O7(cr)	tpis82	Ti4O7(L)

O/F = 0.000000

ENTHALPY (KG-MOL)(K)/KG	EFFECTIVE FUEL h(2)/R	EFFECTIVE OXIDANT h(1)/R	MIXTURE h0/R
	-0.80427529E+02	0.00000000E+00	-0.80427529E+02

KG-FORM.WT./KG	bi(2)	bi(1)	b0i
*Sr	0.26333881E-02	0.00000000E+00	0.26333881E-02
*N	0.21611207E-01	0.00000000E+00	0.21611207E-01
*O	0.20262692E-01	0.00000000E+00	0.20262692E-01
*C	0.26466803E-02	0.00000000E+00	0.26466803E-02
*H	0.79364092E-02	0.00000000E+00	0.79364092E-02
*B	0.26534206E-02	0.00000000E+00	0.26534206E-02
*Ti	0.49032675E-03	0.00000000E+00	0.49032675E-03
*K	0.12896867E-02	0.00000000E+00	0.12896867E-02

POINT	ITN	T	SR	N	O	C
		H	B	TI	K	
1	50	298.150	-127.523	-10.307	-24.175	-135.060
		-50.485	-219.985	-106.753	-81.830	
ADD	TiO2(ru)					
1	5	298.150	-127.527	-10.293	-24.170	-135.043
		-50.475	-219.998	-338.552	-81.833	
ADD	SrCO3(a)					
1	15	298.150	-290.785	-10.207	-25.137	-140.054
		-47.028	-221.508	-336.617	-78.845	
ADD	K2CO3(a)					
1	6	298.150	-180.762	-10.206	-25.132	-250.093
		-47.029	-221.517	-336.628	-78.861	
ADD	KB02(cr)					
1	17	298.150	-304.052	-10.214	-12.057	-166.027
		-53.457	-241.537	-362.777	-140.506	
ADD	KN03(a)					
1	7	298.150	-293.490	-10.168	-23.289	-142.893
		-47.881	-224.354	-340.313	-135.225	
ADD	H2O(L)					
1	5	298.150	-299.052	-10.071	-22.395	-140.014
		-50.659	-223.362	-342.102	-138.005	
REMOVE	K2CO3(a)					
1	7	298.150	-295.720	-10.065	-22.346	-143.492
		-50.684	-223.308	-342.199	-138.157	
ADD	H3BO3(cr)					
1	5	298.150	-291.759	-10.026	-26.384	-135.339
		-48.665	-227.307	-334.123	-126.082	

ADD K2CO3(a)

1	4	298.150	-275.205	-10.026	-26.384	-151.892
		-48.665	-227.307	-334.123	-126.082	

THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM PROPERTIES AT ASSIGNED

TEMPERATURE AND PRESSURE

CASE =

	REACTANT	WT FRACTION (SEE NOTE)	ENERGY KJ/KG-MOL	TEMP K
NAME	SRN	0.5573036	-975900.000	298.150
NAME	HAT	0.2250454	207819.280	298.150
NAME	B	0.0286861	575598.759	298.150
NAME	Ti	0.0234705	473000.000	298.150
NAME	KN03	0.1303915	-315832.888	298.150
NAME	O2	0.0094538	0.000	298.150
NAME	N2	0.0255959	0.000	298.150
NAME	CO2	0.0000533	-393510.000	298.150

O/F= 0.00000 %FUEL= 0.000000 R,EQ.RATIO= 0.863685 PHI,EQ.RATIO= 0.000000

THERMODYNAMIC PROPERTIES

P, BAR 20.000
T, K 298.15
RHO, KG/CU M 7.8562 1
H, KJ/KG -7203.50
U, KJ/KG -7228.96
G, KJ/KG -7917.37
S, KJ/(KG)(K) 2.3943

M, (1/n) 97.376
MW, MOL WT 57.558
(dLV/dLP)t -1.00159
(dLV/dLT)p 1.0282
Cp, KJ/(KG)(K) 0.9336
GAMMAS 1.1051
SON VEL,M/SEC 167.7

MOLE FRACTIONS

*CO2 4.942-11
H2O 9.3650-4
H3BO3 8.6800-9
H3B3O6 3.459-15
*N2 5.9015-1
*O2 1.859-14
H2O(L) 1.2040-2
H3BO3(cr) 1.4362-1
KB02(cr) 9.1090-3

KN03(a)	6.3592-2
K2C03(a)	7.6506-4
SrC03(a)	1.5157-1
Ti02(ru)	2.8222-2

* THERMODYNAMIC PROPERTIES FITTED TO 20000.K

PRODUCTS WHICH WERE CONSIDERED BUT WHOSE MOLE FRACTIONS
WERE LESS THAN 1.000000E-15 FOR ALL ASSIGNED CONDITIONS

*B	BC	BC2	BH	BH2
BH3	BH3NH3	BH4	BH5	BN
*B0	B0H	B02	B(OH)2	B2
B2C	B2H	B2H2	B2H3	B2H3,db
B2H4	B2H4,db	B2H5	B2H5,db	B2H6
B20	B202	B203	B2(OH)4	B3H7,C2v
B3H7,Cs	B3H9	B3N3H6	B4H4	B4H10
B4H12	B5H9	*C	*CH	CH2
CH3	CH2OH	CH30	CH4	CH3OH
*CN	CNN	*C0	C0OH	*C2
C2H	CHC0,ketyl	C2H2,acetylene	C2H2,vinylidene	CH2C0,ketene
C2H3,vinyl	CH3CN	CH3C0,acetyl	C2H4	C2H4O,ethylen-o
CH3CH0,ethanal	CH3C0OH	C2H5	C2H6	CH3N2CH3
C2H5OH	CH3OCH3	CCN	CNC	C2N2
C20	*C3	C3H3,1-propynl	C3H3,2-propynl	C3H4,allene
C3H4,propyne	C3H4,cyclo-	C3H5,allyl	C3H6,propylene	C3H6,cyclo-
C3H60	C3H7,n-propyl	C3H7,i-propyl	C3H8	C3H8O,1propanol
C3H8O,2propanol	C302	*C4	C4H2	C4H4,1,3-cyclo-
C4H6,butadiene	C4H6,1butyne	C4H6,2butyne	C4H6,cyclo-	C4H8,1-butene
C4H8,cis2-buten	C4H8,tr2-butene	C4H8,isobutene	C4H8,cyclo-	(C4H9O)2
(CH3C0OH)2	C4H9,i-butyl	C4H9,n-butyl	C4H9,s-butyl	C4H9,t-butyl
C4H10,isobutane	C4H10,n-butane	C4N2	*C5	C5H6,1,3cyclo-
C5H8,cyclo-	C5H10,1-pentene	C5H10,cyclo-	C5H11,pentyl	C5H11,t-pentyl
C5H12,n-pentane	C5H12,i-pentane	CH3C(CH3)2CH3	C6H2	C6H5,phenyl
C6H5O,phenoxy	C6H6	C6H5OH,phenol	C6H10,cyclo-	C6H12,1-hexene
C6H12,cyclo-	C6H13,n-hexyl	C6H14,n-hexane	C7H7,benzyl	C7H8
C7H8O,cresol-mx	C7H14,1-heptene	C7H15,n-heptyl	C7H16,2-methylh	C7H16,n-heptane
C8H8,styrene	C8H10,ethylbenz	C8H16,1-octene	C8H17,n-octyl	C8H18,n-octane
C8H18,isooctane	C9H19,n-nonyl	C10H8,naphthale	C10H21,n-decyl	C12H9,o-bipheny
C12H10,biphenyl	*H	HBO	HB02	HCN
HCO	HCCN	HNC	HNCO	HNO
HN02	HN03	H02	*H2	HBOH
HCHO,formaldehy	HC0OH	H202	H2BOH	HB(OH)2
H3B303	(HC0OH)2	*K	KB02	KCN
KH	KN02	KN03	KO	KOH
K2	K2C03	K2C2N2	K20	K202
K202H2	*N	NCO	*NH	NH2
NH3	*NO	N02	N03	NCN
N2H2	NH2N02	N2H4	N20	N203
N204	N205	N3	N3H	*O
*OH	O3	*Sr	SrH	*Sr0
SrOH	Sr(OH)2	Sr2	*Ti	*Ti0
Ti02	B(b)	B(L)	BN(cr)	BN(L)
B203(cr)	B203(L)	B303H3(cr)	B4C(cr)	B4C(L)
C(gr)	HB02(cr)	HB02(L)	H20(cr)	H3B03(L)

K(cr)	K(L)	KB02(L)	KCN(s)	KCN(L)
KH(cr)	KH(L)	KN02(II)	KN02(I)	KN02(L)
KN03(b)	KN03(L)	KOH(a)	KOH(b)	KOH(c)
KOH(L)	K02(b)	K02(a)	K02(L)	K2C03(b)
K2C03(L)	K20(c)	K20(b)	K20(a)	K20(L)
K202(cr)	K202(L)	Sr(a)	Sr(b)	Sr(L)
SrC03(b)	SrC03(c)	SrC03(L)	SrH2(a)	SrH2(b)
SrH2(L)	Sr0(cr)	Sr0(L)	Sr(OH)2(b)	Sr(OH)2(a)
Sr(OH)2(L)	Ti(a)	Ti(b)	Ti(L)	TiB(cr)
TiB2(cr)	TiB2(L)	TiC(cr)	TiC(L)	TiN(cr)
TiN(L)	Ti0(a)	Ti0(b)	Ti0(c)	Ti0(L)
Ti02(L)	Ti203(I)	Ti203(I')	Ti203(L)	Ti305(a)
Ti305(b)	Ti305(L)	Ti407(cr)	Ti407(L)	

NOTE. WEIGHT FRACTION OF FUEL IN TOTAL FUELS AND OF OXIDANT IN TOTAL OXIDANTS

謝辞

本論文は、筆者が東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻新井研究室において、2004年4月から2006年9月までに行った研究をまとめたものである。

本研究を行うにあたり、指導教官である新井充教授には、研究テーマの決定、研究方針の策定から結果のまとめに至るまで細部にわたり丁寧なご指導を賜りました。

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻の越光男教授には化学平衡計算プログラムを紹介していただく等、多大なご助言を頂きました。

(独)産業技術総合研究所の和田有司博士、加藤勝美博士、また、新井研究室に在籍された方々にはご協力とご助言を頂きました。

ここに謝意を表します。

最後に、小生のこれまでの学生生活に理解を示し、忍耐強く見守って下さった両親に感謝の念を表して、謝辞の結びとさせていただきます。

2006年 晩夏

和田 新典