

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な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

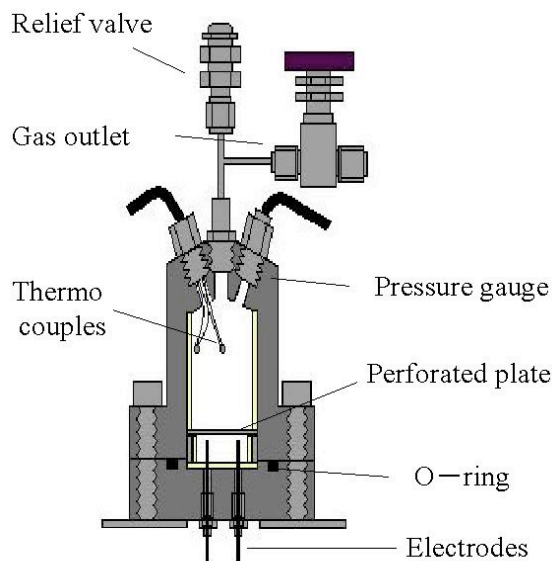


Fig.1 52ml 爆燃性試験装置

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。

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, -15, -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。

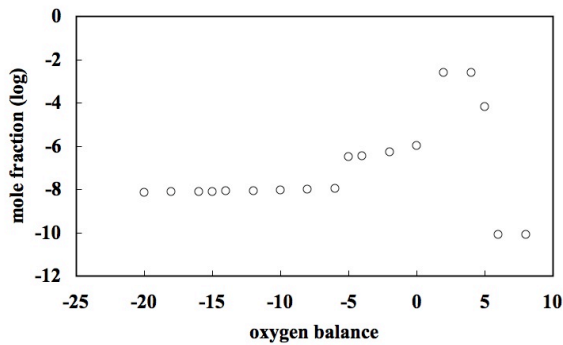


Fig.2 CO₂生成割合と酸素バランスの関係

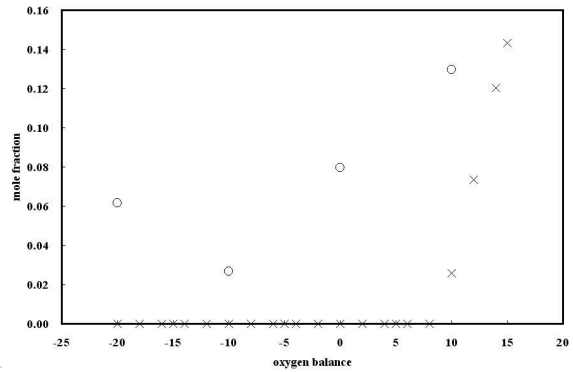


Fig.3 O₂生成割合と酸素バランスの関係

(○：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。

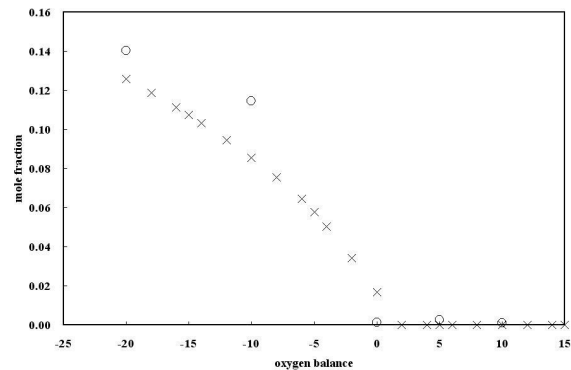


Fig.4 CH₄生成割合と酸素バランスの関係

(○：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)