

### 1. 緒言

現代社会において自動車は輸送・交通の手段として必要不可欠なものであるが、その一方で交通事故により乗員が死亡するケースも少なくない。そのため交通事故の際の乗員への衝撃を軽減して乗員を保護するためエアバッグシステムが標準装備されており、安全性への意識の高まりから今後車一台当たりのエアバッグ搭載量の増加が見込まれている。

エアバッグ用ガス発生剤には、大きな燃焼速度や生成ガスの無害性など様々な性能が要求される。従来はアジ化ナトリウムと金属酸化物の組成物が用いられていたが、物質自身に毒性があり、また取扱い上の危険性のため、現在ではテトラゾール類などの窒素化合物と硝酸ストロンチウムなどの金属硝酸塩を成分とした非アジ化系ガス発生剤の開発が行われている。しかし金属硝酸塩は燃焼時に残渣を生成し、これらを除去するためインフレータにはフィルタが取り付けられている。自動車メーカーは省エネルギー・省資源化を目的にインフレータのさらなる小型・軽量化を進めており、残渣の抑制に伴うフィルタの軽量化が一つの課題になっている。

### 2. 目的

ガス発生剤用の酸化剤として硝酸アンモニウム(AN)が注目されている。ANは燃焼により残渣が生じず低コストであるといった特徴を有する。一方、燃焼速度が小さい、吸湿性が高い、相転移に伴う体積変化があるなどといった実用化に際して課題があり、本研究では実用化への最も大きな課題の一つである燃焼速度の増大を目的とした。

### 3. 実験

#### 3.1. 52ml 爆燃性試験

燃焼速度の評価には 52ml 爆燃性試験装置を用いた(図 1)。この装置はステンレス製の密閉容器で安全弁、ニクロム線、電極、圧力センサーなどから構成されており、ガス発生剤の圧力発生挙動を測定することができる。着火剤には Ti/KNO<sub>3</sub>(45/55[wt.%])粉末を 200mg および B/KNO<sub>3</sub>(22/78[wt.%])の 250mg ペレットを使用し、試料

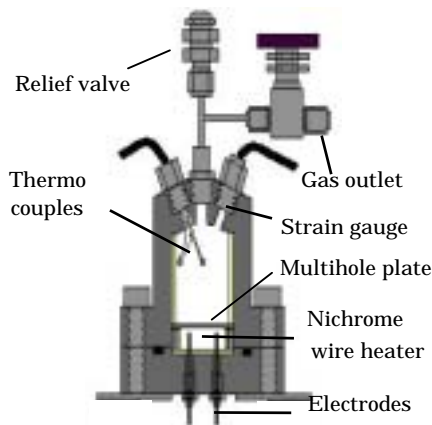


図 1 52ml 爆燃性試験装置

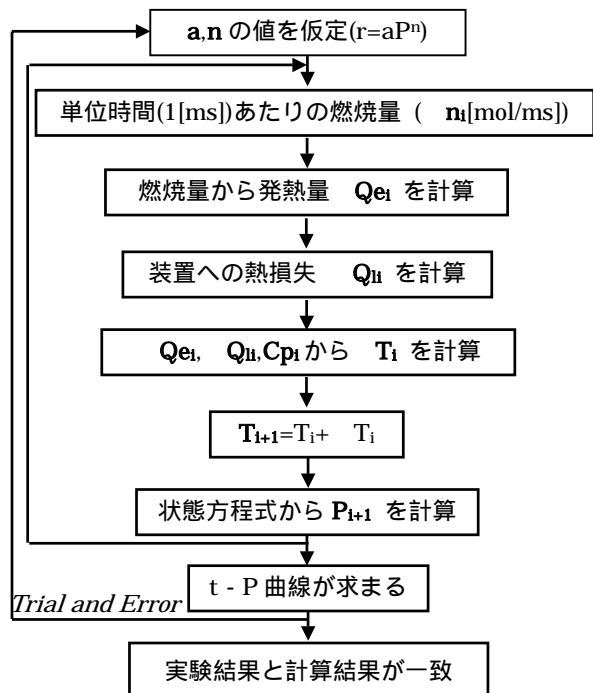


図 2 シミュレーションのフローチャート.

は各々100mg ペレットを 15 個使用した。

ガス発生剤の密閉容器内の燃焼について、一般に  $r=aP^n$ (Vieille の法則)という関係が成り立つことが経験的に知られている。ここで  $r$  は燃焼速度[mm/s]、 $P$  は圧力[MPa]、 $a$  は燃焼係数、 $n$  は圧力指数をそれぞれ示す。インフレータの設計の際にはガス発生剤の  $a$  および  $n$  の値が重要となる。52ml 爆燃性試験の結果から図 2 に示すシミュレーションによりガス発生剤の燃焼係数  $a$  および圧力指数  $n$  の値を評価した。

### 3.2.熱分析

試料の熱分析には SC-DSC 測定(密封セル - 示差走査熱量測定)を行った。SC-DSC 測定では熱分解開始温度( $T_{DSC}$ )および発熱量( $Q_{DSC}$ )を測定できる。

## 4.結果と考察

### 4.1.高窒素含有物質

#### 4.1.1. SC-DSC 測定

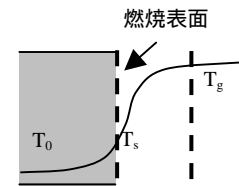
推進薬については燃焼波構造(図 3)が提案されており<sup>1)</sup>、このモデルから導出された式により反応熱が燃焼速度に寄与すると考えられる。また生成ガス成分としては窒素が最も望ましく、ガス発生剤には高い窒素含有率が要求される。そこで窒素含有率の高い物質に着目し、これらの物質と AN を混合したガス発生剤について検討を行った(表 1)。

分子の両端にヒドラジド基を有する物質(Hyz1-3)はいずれも同様な熱的挙動を示し、比較的大きな発熱が観察された(図 4)。一方、これらの試料と構造は類似しているが両端にアミノ基を有する物質(Am1,2)の発熱量は小さかった。そこで一端にヒドラジド基、もう一方にアミノ基を有する物質(AHyz)について SC-DSC 測定を行ったところ、これらの中間の発熱量が観察された。これらの結果から末端のヒドラジド基が発熱に寄与していると考えられる。

また窒素含有率の大きな物質としてヒドロキシルアミノ基を有する物質(Hya1)について SC-DSC 測定を行ったところ、180 付近で鋭い発熱ピークを示した(図 5)。ヒドロキシルアミノ基を有する他の物質についても SC-DSC 測定を行ったところ、いずれも 200 付近で鋭い発熱ピークを示した。この結果からこれらの急激な発熱はヒドロキシルアミノ基に起因するものと考えられる。

#### 4.1.2. AN との混合物

表 2 に示した物質のうち発熱量の大きな物質および鋭い発熱ピークを示した物質と AN の混合物について、熱的安定性を評価するため SC-DSC 測定を行った(図 6)。各試料とも



$$r = P \left\{ \frac{g Q_g Y_o Y_F Z_g \exp(-E_g / RT_g)}{p^2 c_p c_g (T_s - T_0 - Q_s / c_p) R_g^2 T_g^2} \right\}^{1/2}$$

図 3 燃焼波構造

表 1 高窒素含有物質

略称	化学式	N 含有率 [wt.%]	O 含有率 [wt.%]	$T_{DSC}$ [ ]	$Q_{DSC}$ [J/g]	$Q_{DSC}$ [kJ/mol]
Hyz1	<chem>NH2NHCONHNH2</chem>	62.2	17.8	238	$1.8 \times 10^3$	$1.6 \times 10^2$
Hyz2	<chem>NH2NHCONHNHCONHNH2</chem>	56.8	21.6	216	$1.8 \times 10^3$	$2.7 \times 10^2$
Hyz3	<chem>NH2NHCONHNHCONHNHCONHNH2</chem>	54.4	23.3	224	$1.9 \times 10^3$	$3.8 \times 10^2$
Am1	<chem>NH2CONHNHCONHNHCONH2</chem>	47.7	27.3	265	$3.1 \times 10^2$	$5.5 \times 10$
Am2	<chem>NH2CONHNHCONHNHCONHNHCONH2</chem>	47.9	27.4	267	$3.1 \times 10^2$	$7.3 \times 10$
AHyz	<chem>NH2CONHNHCONHNH2</chem>	52.6	24.1	259	$1.1 \times 10^3$	$1.5 \times 10^2$
Hya1	<chem>NH2CONHNHCONHOH</chem>	41.8	35.8	181	$1.3 \times 10^3$	$1.8 \times 10^2$
Hya2	<chem>HONHCOC6H4CONHOH</chem>	14.3	32.7	202	$1.6 \times 10^3$	$3.2 \times 10^2$
Hya3	<chem>HONHCOC6H3(NO2)CONHOH</chem>	17.4	39.8	192	$1.7 \times 10^3$	$4.2 \times 10^2$
HAT	<chem>CH3N5 (5-amino-1H-tetrazole)</chem>	82.3	0.0	247	$2.9 \times 10^3$	$2.4 \times 10^2$

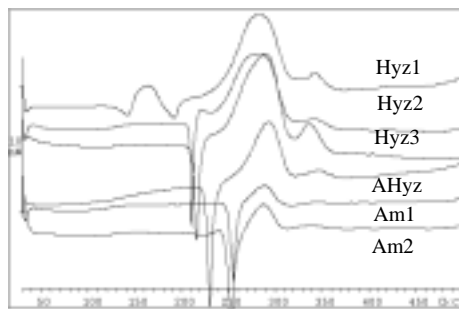


図4 高窒素含有物質のSC-DSC測定結果

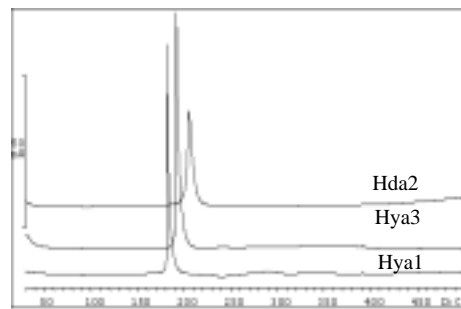


図5 ニトラミンのSC-DSC測定結果

酸素バランス(O.B.)がゼロになるように混合した。Hya1 と AN の混合物においては 120 付近から開始する発熱ピークが観察されたため、この混合物の取扱いには危険性が伴う。

そこで Hdz1 および Hdz2 と AN の混合物について 52ml 爆燃性試験により燃焼速度を評価することを試みた。Hdz1 と AN の混合物については吸湿性が非常に高く、試験に用いるペレットを作成することができなかった。Hyd2 と AN の混合物についての 52ml 爆燃性試験の結果を図 7 に示す。また比較のため、現在実際にガス発生剤に使用されている HAT の AN との混合物についても 52ml 爆燃性試験を行った。燃焼速度を評価した結果、燃焼係数  $a$  については HAT と AN の混合物の方が大きく、燃焼速度の向上効果は得られなかった(表 2)。

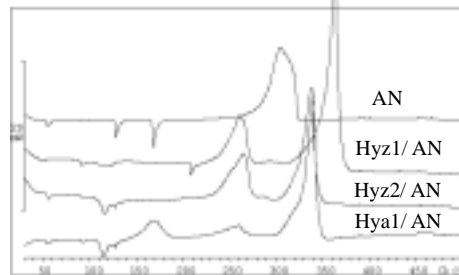


図6 AN との混合物のSC-DSC測定結果

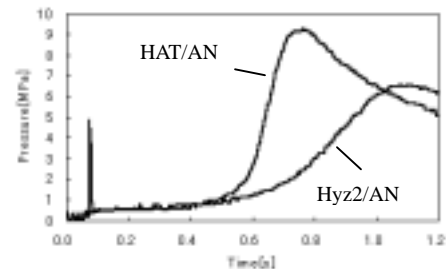


図7 混合物の圧力発生挙動

## 4.2. 活性炭の効果

### 4.2.1. SC-DSC 測定

既往の研究により、AN 系推進薬に Mg、Al などの金属粉末を添加することによって燃焼速度の効果が得られると報告されている<sup>2,4)</sup>。しかし金属を添加すると燃焼残渣が生じてしまう。そこで燃焼により残渣が生成しない炭素粉末に注目をした。

由来の異なる炭素粉末を数種類用意し(表 3)、AN と酸素バランス(O.B.)がゼロになるように混合した試料について熱分析を行った(図 2)。ACA、ACH および GC は活性炭である。

活性炭と AN の混合物については AN の融点(169 )の後に発熱ピークが観察された。活性炭との混合により AN の熱分解が促進していると考えられる。特に ACH、GC と AN の混合物については鋭い発熱ピークが観測された。ACH と GC は原料が異なる同程度の高比表面積の活性炭であり、この鋭い発熱ピークは活性炭の比表面積に起因するものと考えられる。

表2 燃焼係数  $a$  および圧力指数  $n$

	$a$	$n$
Hyz2 /AN	0.5	0.7
HAT/AN	1.3	0.8

表3 炭素粉末

略称	原料	比表面積[m <sup>2</sup> /g]
CA	合成カーボン	-
ACA	泥炭	912
ACH	オガクズ	1780
GC	ヤシ殻	1720

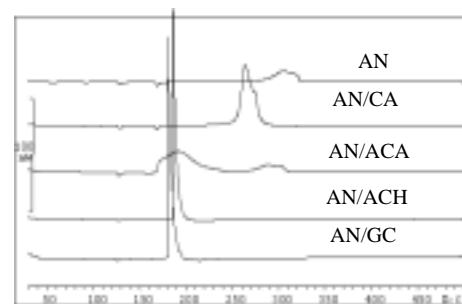


図8 炭素と AN の混合物のSC-DSC測定結果

#### 4.2.2. 52ml 爆燃性試験

HAT と AN の混合物(O.B.=0)に ACH を内割で 5%添加した試料について 52ml 爆燃性試験を行い、燃焼速度を評価した。また比較のため HAT と AN の混合物および ACH と AN の混合物についても 52ml 爆燃性試験を行った(図 9)。ACH の添加により燃焼係数  $a$  の値は若干増加したが、大きな燃焼性向上効果は得られなかった。

そこでガス発生剤の AN の相転移を抑制した相安定化硝酸アンモニウム(PSAN)について同様の試験を行った。PSAN は AN と  $\text{KNO}_3$  を 9/1[wt.%]の割合で混合して合成した。HAT と PSAN の混合物(O.B.=0)に ACH を 5%添加した試料においては大きな燃焼速度向上効果が得られた(図 10)。

活性炭に吸着したアルカリ金属、特にカリウムについては触媒的な効果が報告されている<sup>3)</sup>。燃焼性向上効果も活性炭とカリウムによるものと考えられ、この効果について確認するためにカリウムで前処理した活性炭(ACH-K)について 52ml 爆燃性試験を行い、燃焼速度を評価した。ACH-K は ACH を  $\text{KNO}_3$  水溶液に混合することにより合成した。ACH-K を添加した試料についての 52ml 爆燃性試験の結果を図 11 に示す。ACH-K を添加した試料は ACH を添加した試料に比べて着火性がよく、燃焼係数の値が大きくなった。

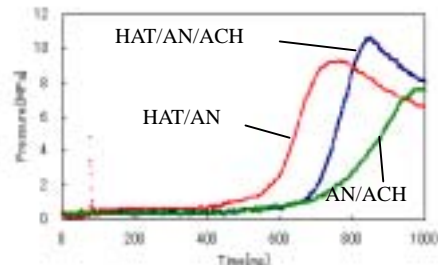


図 9 AN 系ガス発生剤の圧力発生挙動

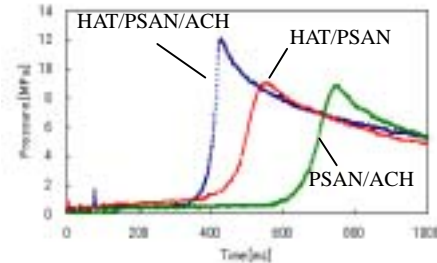


図 10 PSAN 系ガス発生剤の圧力発生挙動

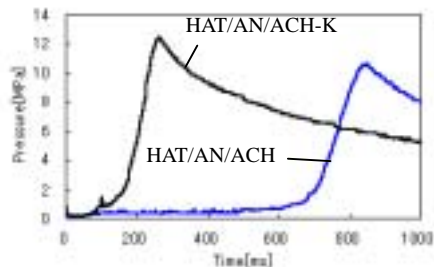


図 11 ACH と ACH-K の効果の比較

表 4 燃焼係数  $a$  および圧力指数  $n$

	$a$	$n$
HAT/AN (93/7[wt.%])	1.3	0.8
AN/ACH (23/77)	0.9	0.7
HAT/AN/ACH (22/73/5)	1.6	0.7
HAT/PSAN (92/8)	1.5	0.7
PSAN/ACH (25/75)	2.0	0.8
HAT/PSAN/ACH (24/71/5)	3.5	0.8
HAT/AN/ACH-K (22/73/5)	2.3	0.7

#### 5.まとめ

ガス発生剤の酸化剤として硝酸アンモニウムに着目し、実用化への課題である燃焼速度の向上について検討を行った。52ml 爆燃性試験により燃焼速度を評価する手法を提案し、この手法を用いて燃焼速度を評価した。十分な窒素を含有する物質について AN 系ガス発生剤としての適用可能性を系統的に検討し、SC-DSC 測定の結果からヒドラジド基を有する物質と AN との混合物について 52ml 爆燃性試験を行ったが、大きな燃焼速度は得られなかった。一方、添加剤として活性炭を用いたところ、PSAN 系ガス発生剤に添加したときに大きな燃焼性向上効果が得られた。これは PSAN 中に含まれるカリウムと活性炭の効果によるものと考えられる。

[参考文献]

- 1)久保田浪之介 ロケット燃焼工学
- 2)B.N.Kondrikov, V.E.Annikov, V.Yu.Egorshhev Journal of Propulsion and Power 15,6,763 - 771 (1999)
- 3)Z.H. Zhu and G.Q. Lu, Journal of Catalysis, 187, 262-274 (1999)