

硝酸グアニジン / 塩基性硝酸銅混合物の燃焼挙動に及ぼす組成比および 雰囲気ガス種類の影響

中島 美穂^{*1}, 松永 浩貴^{*2}, 東 英子^{*2}, 高木 聡介^{*3}, 加藤 勝美^{*2}

Effect of fuel-oxidizer ratio and atmospheric gas on combustion behavior of guanidine nitrate and basic copper nitrate mixture

Miho Nakashima^{*1}, Hiroki Matsunaga^{*2}, Eiko Higashi^{*2}, Sousuke Takagi^{*3}, Katsumi Katoh^{*2}

ABSTRACT

As a fundamental study for reducing toxic gases such as CO, NH₃, and NO_x in the combustion gas for gas generators in automotive airbags, the influence of composition ratio and type of atmospheric gas on the combustion behavior of a guanidine nitrate (GN) and basic copper nitrate (BCN) mixture was investigated using the chimney-type strand burner. The results indicated that the burning rate was highest at the molar ratio of GN/BCN = 7/4. However, the mixture with this molar ratio released the most amount of toxic gases among the other examined samples (GN/BCN = 12/4, 10/4, 9/4, 8/4). In addition, the results of combustion tests conducted under N₂, Ar, or He atmospheres revealed that the pressure index under He was higher than that under the other atmospheres. And, the amount of NO_x increased under the different atmospheres in the following order: Ar < N₂ < He. This may indicate that the thermal conductivity of atmospheric gases influences the combustion gas composition.

Keywords: Airbag, Gas generator, Guanidine nitrate, Basic copper nitrate, Combustion gas

概 要

自動車エアバッグ用ガス発生剤の燃焼ガスに含まれる有害ガス(CO, NH₃ および NO_x)を低減させるための基礎的研究として、硝酸グアニジン(GN)/塩基性硝酸銅(BCN)混合物に対してストランド燃焼試験を行い、燃焼速度および燃焼ガス組成に及ぼす試料組成および雰囲気ガス種類の影響について検討した。その結果、GN/BCN のモル比が 7/4 の際に燃焼速度が最大となった。一方、同組成の試料は、試験を実施したその他の試料(GN/BCN = 12/4, 10/4, 9/4, 8/4)の中で最も有害ガス発生量が多かった。また、N₂, Ar および He 雰囲気下において燃焼試験を実施したところ、He 雰囲気下の圧力指数はその他の雰囲気と比べ高くなっ

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0011

* 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

^{*1} 福岡大学大学院工学研究科 (Graduate school of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*2} 福岡大学工学部 (Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

^{*3} 日本化薬株式会社 (Nippon kayaku Co., Ltd.)

た。また、 NO_x の発生量は、 $\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{He}$ の順に増加する傾向が見られ、雰囲気ガスの熱伝導率の違いが燃焼ガス組成に影響を及ぼした可能性がある。

1. はじめに

自動車用エアバッグは、搭乗者がハンドルやフロントガラスなどに衝突するまでの短時間で展開が完了する必要があるため、燃焼速度が高い固体燃料であるガス発生剤の燃焼を利用したガス発生システムが採用されている。しかしながら、燃焼ガスには、ガス発生剤中の窒素や炭素に由来する CO 、 NH_3 および NO_x などの有害なガスが含まれている。近年、安全性を高めるため、運転席や助手席用エアバッグ以外にサイドエアバッグやニーエアバッグなど、自動車1台あたりに搭載されるエアバッグの種類や個数が増加しているため、これら有害ガスの発生を抑制する必要がある。

従来、ガス発生剤としてアジ化ナトリウムが一般的に使用された¹⁾が、物質自体に毒性があるため、近年では毒性が低く、かつガス転化率が高い硝酸グアニジン(GN)および酸化剤として塩基性硝酸銅(BCN)を混合したガス発生剤が多く使用されている^{2, 3)}。GN/BCN混合物の燃焼性および熱分解挙動についての検討はすでに報告されているが³⁾⁻⁵⁾、燃焼ガスに含まれる有害ガス量に着目した既往の研究は少なく、燃焼ガス組成に及ぼす燃焼条件の影響など、系統的に実施された研究は見当たらない。

このため、著者らは、GN/BCN混合物の燃焼ガスに含まれる CO 、 NH_3 および NO_x などの有害ガス発生量を低減させるための最適な燃焼条件を把握することを目的とし、これまで、様々な燃焼条件における有害ガス発生量に関する検討を実施した。既報⁶⁾では、GN/BCN混合物の燃焼ガス組成に及ぼす燃焼時の雰囲気圧力の影響について報告した。本稿では、GN/BCN混合物の組成比および雰囲気ガス種類が燃焼ガス組成およびガス発生剤の基本性能である燃焼速度に及ぼす影響について検討した結果について記述する。

2. 実験

2.1 試料調製

可燃剤としてGN(和光純薬工業製 粒径100-212 μm)および酸化剤としてBCN(日本化学産業製 粒径10 μm 以下)を用いた。GNおよびBCN、合計3.0 gを混合後金型に入れ、ハンドプレスにより15-30 MPaGで圧縮成型し円柱状(ϕ 10 mm x 約23 mm)の試料を調製した。調製したGN/BCNのモル比および酸素バランスをTable 1に示す。各組成の酸素バランスはCuが生成すると仮定した1式および Cu_2O が生成すると仮定した2式に基づいて算出した。

Table 1 調製した GN/BCN の組成

Sample name	Molar ratio [mol]		Oxygen balance [g 100g ⁻¹]	
	GN	BCN	Based on Eq. 1	Based on Eq. 2
GN/BCN 12/4	12	4	-4.0	-6.6
GN/BCN 10/4	10	4	-1.5	-4.4
GN/BCN 9/4	9	4	0	-3.1
GN/BCN 8/4	8	4	1.7	-1.7
GN/BCN 7/4	7	4	3.5	0



2.2 燃焼実験

チムニ型ストランド燃焼装置^{4,7)}内に調製した試料を設置し、N₂、Ar または He を流通させ雰囲気圧力を 0.5, 1, 3, 5 MPaG に調整した。試料上面に配したニクロム線に通電して着火させ、ブレイクワイヤ法^{4, 6)}により燃焼速度を測定した。測定した各雰囲気圧力における燃焼速度から Vieille の式⁸⁾(3 式)を用いて圧力指数 n を算出した。

$$r = aP^n \quad (3)$$

この式における r は燃焼速度、 a は燃焼定数、 P は雰囲気圧力、 n は圧力指数を示している。また、燃焼ガスおよび雰囲気ガスを 220 L のテドラバッグに全量捕集し、検知管(ガステック製 1La, 3L, 11S)を用いて、CO、NH₃ および NO_x の濃度を測定した。測定した濃度および捕集した全ガス量から試料質量あたりのガス発生量を算出した。また、燃焼残渣は、X 線回折(XRD, 島津製作所製 XRD-6100, CuK α 線, 電圧 40.0 kV, 電流 30.0 mA)により同定した。

3. 結果と考察

3.1 組成比の影響

1 MPaG における各試料の燃焼速度を Fig. 1 に示す。図より、GN/BCN 7/4 の燃焼速度が最も高くなることが分かった。その他の試料 (GN/BCN 12/4, 10/4, 9/4, 8/4) では GN/BCN 9/4 の燃焼速度が僅かに高い結果となった。1 式および 2 式、それぞれの化学量論組成近傍で燃焼速度が高くなったものと考えられる。

1 MPaG における各試料の燃焼ガス組成を Fig.2 に示す。図より、酸素バランスがプラスであるほど CO および NH₃ の発生量が減少し、NO_x の発生量は増加する傾向が見られた。

CO および NO_x の発生量を合計すると、GN/BCN 12/4-8/4 では $1.6\text{-}2.0 \text{ L g}^{-1}$ で変化が小さいが、GN/BCN=7/4 では 4.0 L g^{-1} と著しく増加した。また、今回試験を実施した試料の中では GN/BCN 9/4 が最も有害ガスの発生量は少なかった。

GN/BCN 7/4 の燃焼残渣は粉末状であり、XRD 測定より候補として Cu_2O が検出された。一方、その他の試料の燃焼残渣は金属光沢、電導性および延性があることより金属 Cu であると考えられる。このことより、主として GN/BCN 7/4 では 2 式、その他の試料では 1 式の反応により燃焼していることが考えられる。また、1 式の反応における化学量論組成近傍で燃焼速度が極大となり、有害ガスの発生量は極小になったことより、完全燃焼に近い反応が起きたと推察される。

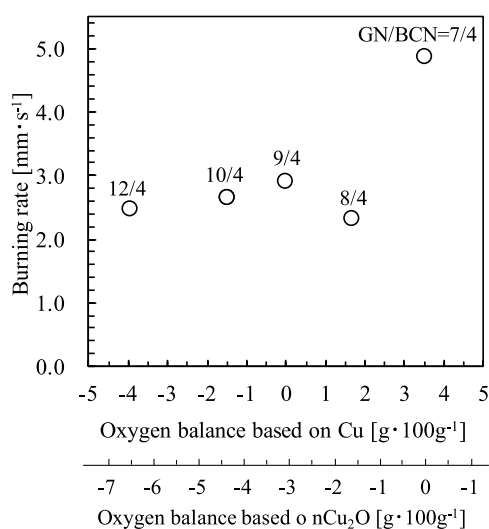


Fig.1 各組成の燃焼速度

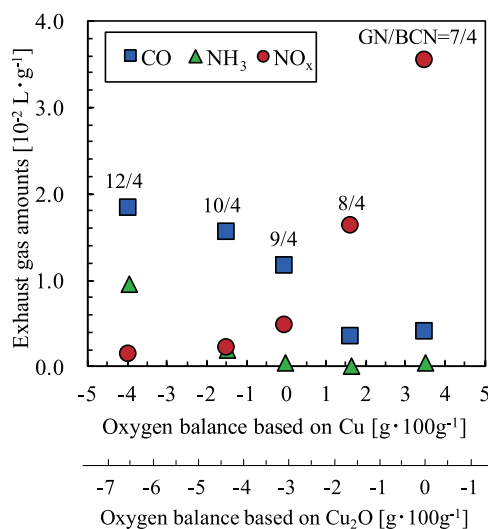


Fig.2 各組成の燃焼ガス組成

3.2 雰囲気ガス種類の影響

N_2 , Ar および He 雰囲気下、0.5, 1, 3, 5 MPaG における GN/BCN 9/4 の燃焼速度を測定し、Vielle の式における燃焼定数および圧力指数を算出した (Table 2)。He 雰囲気下の圧力指数は N_2 および Ar 雰囲気下に比べ高い結果となった。

Table 2 各雰囲気ガスにおける燃焼定数および圧力指数

Atmospheric gases	Combustion constant [-]	Pressure index [-]
N_2	2.76	0.48
Ar	3.28	0.51
He	2.85	0.59

同じ条件における CO, NH_3 および NO_x の発生量を観察したところ Fig. 5(a)-(c) に示す結果が得られた。図より、CO および NH_3 の発生量は、圧力および雰囲気ガス種類による変

化が小さいことが分かる。一方、 NO_x 発生量は、 $\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{He}$ の順に増加し、低圧下(0.5 および 1 MPaG)において、この傾向が強くなる傾向がある。発生した NO_x の一部は火炎における気相反応により発生することが考えられるため、雰囲気ガスの熱物性の影響を受ける可能性がある。各雰囲気ガスの熱伝導率は $\text{Ar} (17.8 \text{ mW (m}\cdot\text{K)}^{-1}) < \text{N}_2 (25.9 \text{ mW (m}\cdot\text{K)}^{-1}) < \text{He} (152.7 \text{ mW (m}\cdot\text{K)}^{-1})$ の順であり、これは NO_x 発生量の順に等しい。このため、熱伝導率の差により火炎と雰囲気ガスとの界面の温度が変化した結果、火炎で生成される NO_x の発生量に差異が生じた可能性がある。

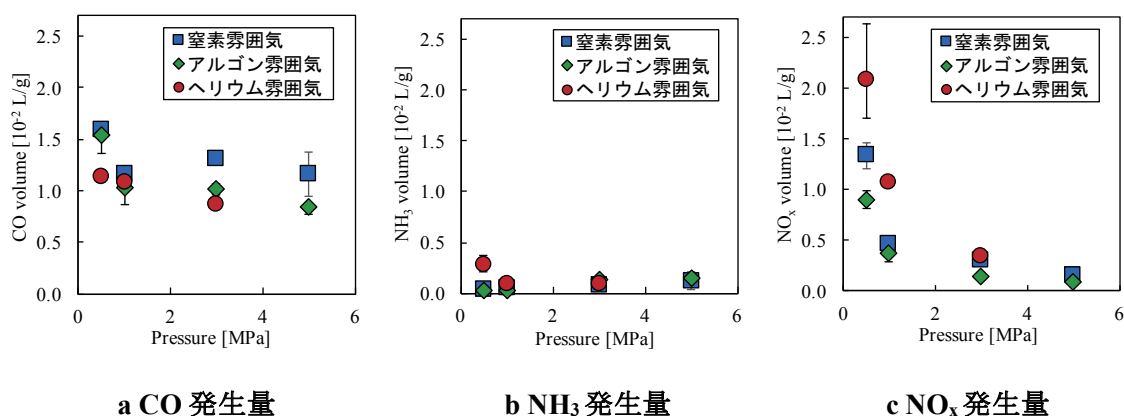


Fig.5 各雰囲気ガスにおける燃焼ガス組成

3. まとめ

本研究では、GN/BCN 混合物の燃焼ガス組成および燃焼速度に及ぼす組成比および雰囲気ガス種類の影響について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- 本研究にて検討した試料(GN/BCN 12/4, 10/4, 9/4, 8/4)の中では、GN/BCN 7/4 の燃焼速度が最も高く、次いで GN/BCN 9/4 が高かった。GN/BCN 9/4 および 7/4 は、1 式および 2 式における化学量論組成であるため、燃焼速度が向上したと考えられる。
- GN/BCN 7/4 は最も有害ガス発生量(CO, NH_3 , NO_x の総量)が多く、GN/BCN 9/4 で極小となった。1 式における化学量論組成近傍で完全燃焼に近い反応が起きる可能性がある。
- He 雰囲気下の圧力指数は N_2 および Ar 雰囲気下に比べ高くなった。また、雰囲気ガスの熱伝導率が大きい順 $\text{He} > \text{N}_2 > \text{Ar}$ に NO_x 発生量は増加する傾向が見られ、雰囲気ガスの熱物性が GN/BCN の燃焼性に影響を与える可能性がある。

参考文献

- 1) P. R. Donald, Azide-free gas generant composition with easily filterable combustion

- products, US Patent 5035757A, (1991)
- 2) Y. D. Seo, S. H. Chung, and J. J. Yoh, Automotive airbag inflator analysis using the measured properties of modern propellants, *Fuel*, Vol.90, (2011), pp.1395-1401
 - 3) X. Mei, Y. Cheng, Y. Li, X. Zhu, S. Yan, and X. Li, Thermal decomposition properties of guanidine nitrate and basic cupric nitrate, *J Therm Anal Calorim*, Vol.114, (2013), pp.131-135
 - 4) Wada Y, Hori K, and Arai M, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, *Sci Technol Energ Mater*, Vol.71, (2010), pp.83-72
 - 5) Hasue K, and Yoshitake K. Three-diagrams for burning rate and temperature sensitivity as a function of pressure and temperature for a guanidine nitrate / strontium nitrate / basic copper nitrate mixture, *Sci Technol Energ Mater*, Vol.76, (2015), pp.8-13
 - 6) M. Nakashima, T. Itaura, H. Matsunaga, E. Higashi, S. Takagi, and K. Katoh, A fundamental study on the thermal decomposition and combustion behaviors of guanidine nitrate and basic copper nitrate mixture, *J Therm Anal Calorim*, (2017) in online published.
 - 7) G. Gupta, J. Lalita, M. Mehilal, and B. Bhattacharya, Various methods for the determination of the burning rates of solid propellants - an overview, *Cent Eur J Energ Mater*, Vol.12, (2015), pp.593-620
 - 8) 火薬学会プロペラント専門部会, プロペラントハンドブック, 火薬学会 (2005), pp.128-129