

フローチャートによるアジ化ナトリウムの火災・爆発危険性評価

泰沢 俊雄*, 和田 有司**, 矢橋 英郎**, 金子 良昭***
 池田 義之****, 田村昌三**, 吉田 忠雄**

自動車のエアバッグインフレーター用ガス発生剤の主要成分として注目されているアジ化ナトリウムの火災・爆発危険性評価を、筆者らによって先に提案された実用的フローチャートに適用して行った。

アジ化ナトリウムは、小ガス炎及び赤熱ニクロム線との接触で着火するが、着火性は高くなく、打撃・衝撃感度および衝撃着火性に関しては高感度物質ではない。また、爆ごうおよび爆燃を伝播し難いと推定される。これらの結果をフローチャートに当てはめると、比較的安全な物質に分類されるが、半密閉下及び密閉下での加熱分解はかなり激しいことに注意する必要がある。

1. はじめに

自己反応性物質は本来その性質上、機械的エネルギー、着火エネルギー、熱エネルギー、衝撃起爆エネルギー等が与えられると、条件によっては分解、爆発を起こす潜在的危険性を持っている^{1) 2)}。従って、災害を防止するためには、これらエネルギーに対する分解、爆発の感度と威力に関する知見を得て、安全確保のために各種危険性に応じた対策をたてる必要がある。

筆者らは、先に実用的な凝縮系自己反応物質の火災・爆発危険性評価のためのフローチャートを提案し³⁾、これを過酸化ベンゾイル純品及び75%水湿品に適用した結果について報告した⁴⁾。

ここでは、自動車のエアバッグインフレーター用ガス発生剤の主要成分として利用されているアジ化ナトリウムをとりあげ、さきに提案したフローチャートに適用して、アジ化ナトリウムの火災・爆発危険性に関する総合的評価を行った結果について報告する。

2. 实 验

1991年3月29日受理

*日本化薬陶化学品事業本部化工品事業部
 〒100 東京都千代田区丸の内1-2-1
 TEL 03-3212-4365

****東京大学工学部反応化学科**
〒113 東京都文京区本郷7-3-1
TEL 03-3812-2111(内線7291)

*****(株)カヤテック厚狭事業所**
〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡2300
TEL 0836-72-1150

***日本化薬㈱厚狭工場
〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡2300
TEL 0836-72-0922

2.1 試料

試料として用いたアジ化ナトリウムは、増田化学工業で、純度、99.6%，体積平均粒径 84.1μ ，水分量0.068%（105℃，3時間乾燥）を用いた。

2.2 試驗方法

試験装置、試験手順、計測法および結果の評価法は過酸化ベンゾイル¹⁾について述べた方法と同じである。

3. 結果と考察

図1のフローチャートに従って検討した結果を以下に示した。

文献調査

検討 1

構造式：-N₃の化学構造の爆発性原子団を含む無機アジ化物である。

経験：事故例が知られている^{5) 6)}。

検討 1 の結論：

アジ化ナトリウムは、危険性のある自己反応性物質の可能性が有る。

スクリーニング試験

試驗 1 打撃感度試験

JIS型落つい試験機（落つい質量5 kg）を用い、試料量約20mgの間接打撃の結果、落高1 mで10回の試験でいずれも不爆であった。

試驗 2 SC-DSC試驗

SC-DSC測定は株式会社津製作所製DT-40型DSCを用いて、試料量約2mg、昇温速度10℃/minで行った。アジ化ナトリウムの典型的なDSC曲線を図2に示す。アジ化ナトリウムの分解開始温度 (T_{DSC}) の平均値は487℃であり、発熱量 (Q_{DSC}) の平均値は134cal/gであっ

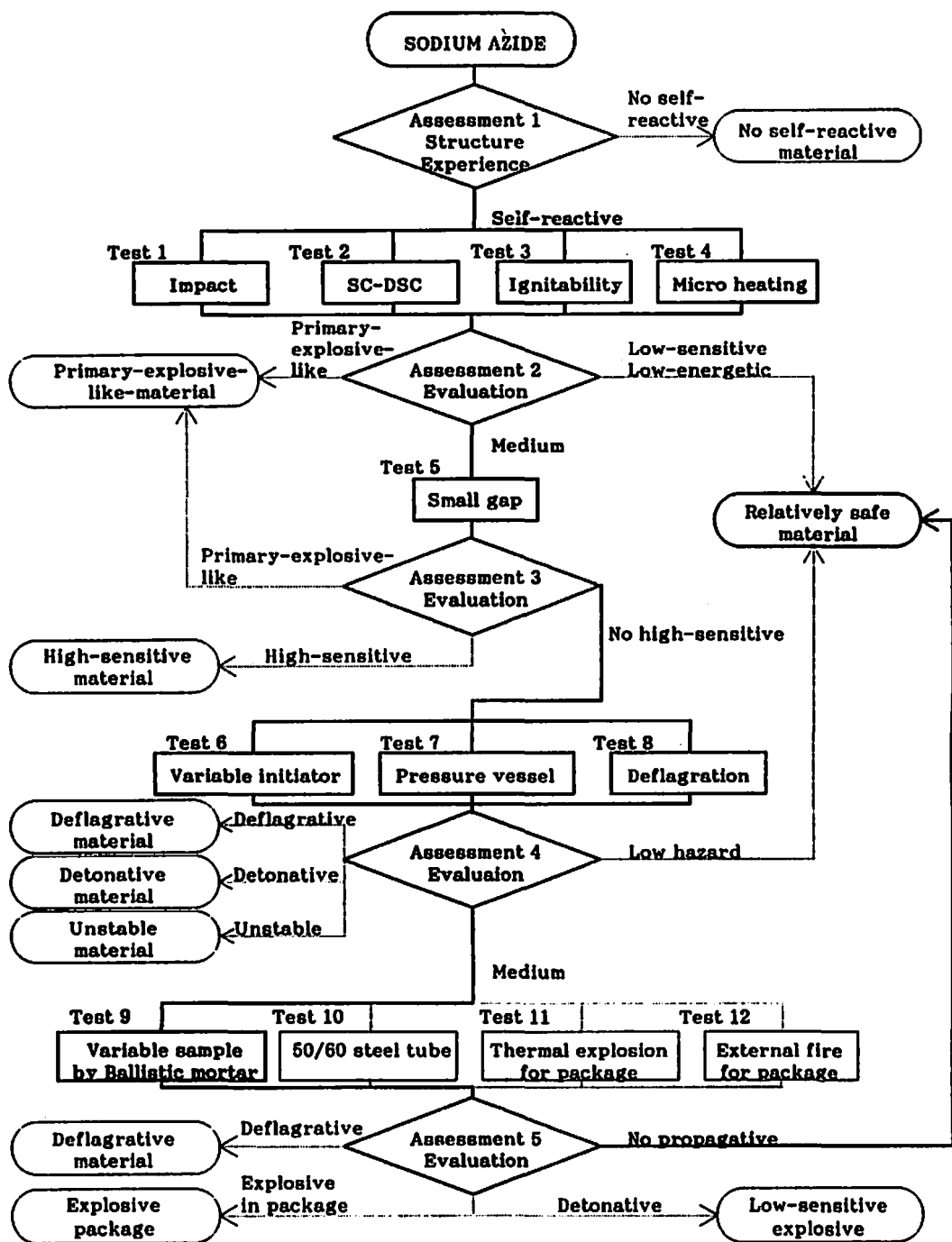


Fig. 1 Flow chart for evaluating fire and explosive hazards of sodium azide

た。藤本ら⁷⁾によれば、加圧示差走査熱量計の結果は、測定雰囲気の影響を強く受ける。日本化薬㈱での密封セルを用いた実験結果は空気雰囲気下で、藤本らの空気雰囲気下の測定値より低い値となった。これはDSC曲線のピークの立ち上がりから推定し

て熱発生速度が大きいことが考えられる。この場合には測定系に十分熱が取り込めずに、熱の外部への流出等により測定値が小さくなるためと考えられる。アジ化ナトリウムの T_{DSC} 及び Q_{DSC} を $\log(T_{DSC}-25) - \log Q_{DSC}$ 座標上にプロットすると、80%過酸化ベンゾイル

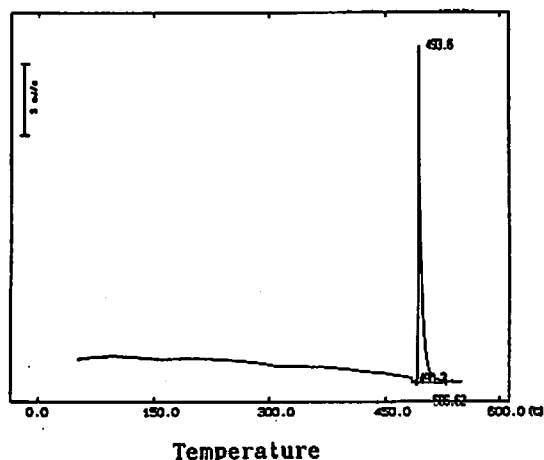


Fig. 2 Typical SC-DSC output of sodium azide

及び70% 2, 4-ジニトロトルエンを伝爆性の境界とするEP直線のかかなり下に位置し、アジ化ナトリウム単独の伝爆性は無いであろうことが推定される²⁾。

試験 3 着火性試験

試験 3.1 小ガス炎着火性試験

約3ml(平均3.1g)を半球状の堆積物とした試料における小ガス炎の3秒間接触試験では、3回共非着火であった。3回の10秒間接触試験では、火炎を離してから部分的に燃焼し、燃焼が拡大する場合と立ち消える場合があった。

10秒間接触試験結果：

- 1 回目：1 秒16秒後に全部燃え尽きた。
- 2 回目：2 分36秒後に未燃焼試料を残して立ち消した。
- 3 回目：3 分12秒後に全部燃え尽きた。

試験 3.2 1000℃赤熱ニクロム線着火性試験

約3ml(平均3.2g)を半球状の堆積物とした試料における赤熱ニクロム線着火性試験の3秒間接触試験では20秒以内に3回とも立ち消えた。3回の10秒間接触試験では、赤熱ニクロム線を離してから部分的に燃焼し、燃焼が拡大する場合と立ち消える場合があった。

10秒間接触試験結果：

- 1 回目：16秒後に立ち消えた。
- 2 回目：2 分26秒後に全部消え尽きた。
- 3 回目：1 分31秒後に全部燃え尽きた。

試験 4 微量加熱試験

微量加熱試験の結果、騒音レベルは50dB以下であった。

検討 2

アジ化ナトリウムの火炎・爆発危険性は上記スクリーニング試験の範囲内では以下のようなものである。

- (1) 5kgの落ついで1m落高では鈍感すぎて測定できなかった。

- (2) SC-DSCの結果から、物質単独の伝爆性はないと推定される。

- (3) 着火性試験の結果から、本物質は着火することはあるが、着火性は高くない。少量での燃焼は激しくない。

- (4) 微量加熱試験の結果から、加熱分解は常圧下では激しくなく、起爆薬の性質は示さなかった。

検討 2 の結論

アジ化ナトリウムは、起爆薬の物質ではない。着火性、燃焼性に関して低感度物質とはいえない。

試験 5 小型ギャップ試験

試験 5.1 水中小型ギャップ試験

試料量0.3gの水中小型ギャップ試験では、0号雷管接触で起爆されない。

試験 5.2 雷管衝撃着火性試験

試料量5gの雷管衝撃着火性試験では、次の結果が得られた。

- (1) 0号雷管接触では、上部に火が観察されたが、未反応物が残留し、試料全体には伝火しなかった。
- (2) 0号雷管挿入では、火は観察されず、未反応物が残留し、試料全体には伝火しなかった。
- (3) 6号雷管挿入では、火が観察されたが、未反応物が僅かに残留していた。

試験 3

- (1) 衝撃起爆感度は、0号雷管接触で不爆である。
- (2) 衝撃着火感度は、0号雷管接触で表面に着火したが伝火せず未反応物が残留した。6号雷管挿入においても全量反応せず残留物が見られた。

検討 3 の結論：

アジ化ナトリウムは、高感度物質ではない。

試験 6 Mk III弾動白砲を用いた可変起爆剤試験

アジ化ナトリウムは、0号雷管で起爆されず、3kg

Table 1 Net swing length of NaN_3 and TNT in the Mk III ballistic mortar test
Sample mass:5 g Projectile mass:3kg

Sample	Initiation	Net swing length(mm)
NaN_3	No. 0 det. *	0
NaN_3	No. 6 det. *	59
NaN_3	No. 6 det. +PETN 0.6	73
TNT**	No. 6 det.	171
TNT	No. 6 det.	169

*det. : detonator, **TNT:Trinitrotoluene

Table 2 Data of $P_{\max}$ and $\log(dP/dt)_{\max}$ for self-reactive substances in the pressure vessel test with pressure-measuring device
Sample mass 1 g

substance	$P_{\max}(\text{kg}/\text{cm}^2)$	$\log(dP/dt)_{\max}$
NaN_3	12.4	2.67
Milled BP ⁹⁾	11.9	3.36
BPO ⁹⁾	5.3	2.96
DPT ⁹⁾	6.2	2.52
AIBN ⁹⁾	6.0	1.62
ADCA ⁹⁾	3.7	0.32

BP:Black powder, BPO:Benzoil peroxide,
DPT:Dinitrosopentamethylenetetramine,
AIBN:Azodiisobutyronitrile
ADCA:Azodicarbonamide

の弾丸を投射できなかった。さらに起爆感度及び TNT 当量を調べるために、6 号雷管および 6 号雷管 +PETN 0.6 g で正味振れ幅を調べた。結果を表1に示した。

雷管起爆感度は0号雷管と6号雷管の間にあるが、6号雷管から6号雷管+PETN 0.6 g で正味振れ幅が増加していることから6号雷管では完全に反応していない。また、アジ化ナトリウムの爆発威力は、計算上 TNT の $59/170=35\%$ となる。

試験 7 圧力容器試験

試料量 5 g でオリフィス径 9 mm の消防法式圧力容器試験では、2 回の試験で 2 回とも破裂板が破裂した。また、試料量 1 g で測圧型圧力容器試験⁹⁾による 2 回の平均の最大到達圧力 ($P_{\max}$) 及び最大圧力上昇速度 ($(dP/dt)_{\max}$) の対数を他の自己反応性物質の値と共に表 2 に示した。

表 2 より、アジ化ナトリウムは発生ガス量に関係する最大到達圧力が DPT 及び BPO より大きく、黒色火薬とはほぼ同等であり、また、ガス発生速度に関係する

最大圧力上昇速度は、DPT と BPO の中間にあることから、ガス発生量及びガス発生速度両者の点からアジ化ナトリウムの熱分解は激しいといえる。

試験 8 時間/圧力試験

時間/圧力試験における鉛丹-けい素系着火剤組成物 1 g では着火しなかったため、3 g に増加して試験を行ったが、最高圧力は 100 psi に達していなかった。この時試験容器に未反応物が見られることから分解は一部に留まっていた、着火性は高くないといえる。

検討 4

- (1) 雷管起爆感度は 0 号雷管と 6 号雷管の間にあるが、全量反応しているわけではない。
- (2) 爆発威力は、TNT の約 35% を示す。
- (3) 圧力容器中での半密閉下及び密閉下での加熱による分解は激しい。
- (4) 時間/圧力試験での着火性は高くない。

検討 4 の結論:

アジ化ナトリウムは圧力容器中での半密閉下及び密閉下での加熱による分解は激しい。

試験 9 Mk III 弾動臼砲を用いた可変試験量試験

起爆剤に 6 号雷管 +PETN 0.6 g を用いて、試料量 5 g から 20 g まで 5 g 間隔で正味振れ幅を求めた結果を表 3 に示した。試料量が 10 g 以上では振れ幅の増加は観察されないことから、アジ化ナトリウムは、爆ご

Table 3 Results of the variable sample test using the Mk III ballistic mortar for sodium azide
Initiation:No. 6 detonator +PETN 0.6 g
Projectile mass:3kg

Sample mass:(g)	Net swing length(mm)
5.0	73
10.0	148
15.0	126
20.0	146

うおよび爆燃を伝播し難いと思われる。

試験 10 50/60鉄管試験

50/60鉄管試験は、試料量が約 1 リットルと多く、不爆となった場合の残留物の処理が問題となる。アジ化ナトリウムは生体に対して毒性があることが知られており¹⁰⁾、試験 9 の結果から爆ごうおよび爆燃を伝播し難い判断され、後処理の困難さが予想されたので 50/60鉄管試験を行わなかった。

検討 5

検討 5 の結論：

アジ化ナトリウムは、非伝爆性と推定される。

アジ化ナトリウムの危険性評価の結論

アジ化ナトリウムは、小ガス炎及び赤熱ニクロム線との接触で着火するが、少量の燃焼は緩やかである。打撃・衝撃感度および衝撃着火性に関しては高感度物質ではない。半密閉下及び密閉下での加熱による分解は、激しい部類に属する。また、爆ごうおよび爆燃を伝播し難いと推定される。これらの危険性評価結果をフローチャートに当てはめると、比較的安全な物質に分類されるが、半密閉下及び密閉下での加熱分解はかなり激しいことに注意する必要がある。

また、アジ化ナトリウムは、分解して窒素ガスを発生するとともにナトリウム金属を遊離し、このナトリウム金属が二次的な災害を発生する可能性があるので、分解生成物の二次的な危険性については別途検討する必要があるだろう。

4. 謝 辞

本研究の実験に協力を頂いた日本化薬㈱の池田健治郎氏、宗野善之氏及び化薬アクト㈱の竹本英樹氏に感謝を申し上げる。

文 献

- 1) 吉田忠雄編著、「化学薬品の安全」、大成出版社 (1982)
- 2) 吉田忠雄、田村昌三編著、「反応性化学物質と火工品の安全」、大成出版社 (1988)
- 3) 吉田忠雄、田村昌三、和田有司、矢橋英郎、泰沢俊雄、細谷文夫、災害の研究、21, 154 (1990)
- 4) 和田有司、矢橋英郎、泰沢俊雄、金子良昭、池田義之、平井靖男、吉田忠雄、工業火薬、51 (6), 372 (1990)
- 5) L. Bretherick, 吉田忠雄、田村昌三監訳、「危険物ハンドブック」、丸善 (1987)
- 6) 平成2年11月12日四国新聞
- 7) 藤本康弘、安藤隆之、森崎 繁、工業火薬、51 (3), 148 (1990)
- 8) 渡辺正俊、和田有司、松永猛裕、伊藤 葵、田村昌三、吉田忠雄、安全工学、27 (5), 274 (1988)
- 9) 泰沢俊雄、未発表データ
- 10) 「アジ化ナトリウム、防災指針 No. 100」、化学と工業、42 (11), 2072 (1989)

Evaluation of Fire and Explosion Hazards of Sodium Azide according to Flow chart

by Toshio MATSUZAWA*, Yuji WADA**, Hideo YABASHI**, Yoshiaki KANEKO***
Yoshiyuki IKEDA****, Masamitsu TAMURA** and Tadao YOSHIDA**

In order to obtain some information on the fire and explosion hazards of sodium azide, a promising component for the inflator of automotive air bags, we have examined according to the practical flow chart which was suggested previously.

As a result, we recognized that sodium azide had not high ignitability to small gas flame and hot nicrome wire, and was not a high sensitive material in regard to impact/shock sensitiveness and shock ignitability. Also, sodium azide was estimated that it would be difficult to propagate a detonation and a rapid defragration. According to the flow chart, sodium azide is classified into a relative safe material but it decomposes vigorously when it is heated under semi-confined and confined conditions.

(*Explosives & Catalysts Division, Nippon Kayaku Co., Ltd., 2-1 Marunouchi
1-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

**Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University
of Tokyo, 3-1 Hongo 7-Chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

***Asa Branch, Kayatech Co., Ltd., Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi
757, Japan

****Asa Factory, Nippon Kayaku Co., Ltd., Sanyo-cho, Asa-gun,
Yamaguchi 757, Japan)
