

テトラゾール組成物の時間/圧力試験

姿沢俊雄*, 坂田 健**, 金子良昭***, 呉 建洲****
新井 充*****, 田村昌三*****

エアバッグ用ガス発生剤として期待されているテトラゾール/酸化剤組成物の燃焼特性の評価に、少試料量で試験が可能な時間/圧力試験を適用し、テトラゾールおよび酸化剤の種類の燃焼特性評価に関して次の知見を得た。

BHT-K系組成物は、TCA系組成物より燃焼が激しいことがわかった。BHT-K組成物では、酸化剤に用いた硝酸カリウムと過塩素酸カリウムとの差が見られなかったが、TCA系組成物では、硝酸カリウムに比べ過塩素酸カリウムの方が燃焼が激しいことがわかった。試料量の影響に関しては、試料量の増加に従い、激しく燃焼することが示された。また、テトラゾール/酸化剤組成物について100~300psig圧力上昇時間の逆数とガス発生剤の燃焼特性評価として用いられている1Lタンク試験から得られる最大圧力上昇速度との間にはほぼ直線関係が得られた。

1. はじめに

自動車用エアバッグのインフレーターには、現在アジ化ナトリウムを主成分とするガス発生剤が主として利用されている。アジ化ナトリウムは熱安定性に優れ、分解して多量の窒素ガスを発生する利点があるが、毒性が高く、また、重金属と接触して不安定な爆発性物質を生成するなど製造や廃棄の際に爆発事故や環境汚染を起こすおそれがある。このため、アジ化ナトリウ

ムに代わる新しいガス発生剤が要望されている。

筆者らは、ガス発生能力を持つエネルギー物質の一つとしてテトラゾールを取り上げ、これまでテトラゾールの熱分解挙動¹⁾および圧力発生挙動²⁾について検討してきた。また、テトラゾールおよびその配合剤組成物について安全性の点から基本的な感度試験を行い、化学構造と感度との関係について検討を行ってきた。

エアバッグ用ガス発生剤に要求される燃焼特性としては、短時間に多量のガスを発生することにより圧力を急激に増大させることが必要である。そのためガス発生剤の性能試験として、ストランド試験や1Lタンク試験を用いた燃焼特性の評価が行われている。

ここでは、少試料量で燃焼による圧力上昇挙動を評価することが可能な時間/圧力試験を用いてテトラゾール/酸化剤組成物の燃焼時の圧力発生挙動をスクリーニングして適用するための可能性を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

テトラゾールは1HT-K(1H-Tetrazole-1-Potassium salt)、BHT-K(5,5'-Bis-1H-tetrazole Dipotassium salts)、HAT-Na(5-Amino-1H-tetrazole Sodium salt)およびTCA(1H-Tetrazole-5-carboxylic acid Disodium salts)の4種を用いた。これらはいずれも東洋化成工業(株)か

1994年9月12日受理

*日本化薬(株)化工品事業部

〒102 東京都千代田区富士見1-11-2

TEL 03-3237-5361

FAX 03-3237-5089

**ゼネラル石油(株)営業企画部

〒105-91 東京都港区西新橋2-8-6

TEL 03-3595-8412

FAX 03-3595-8440

*** (株)カヤテック

〒757 山口県厚狭郡山陽町大字部2700

TEL 0836-72-1150

FAX 0836-73-0765

****ダイセル化学工業株式会社

〒671-12 姫路市網干区新在家1239

TEL 0792-74-5594

FAX 0792-74-4074

*****東京大学工学部 化学システム工学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-3812-2111 (Ext. 7291)

FAX 03-5800-6871

Table 1 Results of time/pressure test of the tetrazole-oxidizer compositions

| Composition (Wt. %) | Appearance (Pellet diameter :mmφ) | Δtime (ms) | | Oxygen balance (%) | Residue (g) | |
|--------------------------|---|---------------|---------------|-----------------------|-------------|------|
| | | 100 - 300psig | 300 - 500psig | | | |
| 1HT-K/KNO ₃ | 47.1/52.9 | Pellet (10) | 13.0 | 8.0 | 0.0 | 0.30 |
| 1HT-K/KClO ₄ | 51.1/48.5 | Pellet (10) | 8.9 | 5.3 | 0.0 | 0.67 |
| BHT-K/KNO ₃ | 51.5/48.5 | Pellet (10) | 12.8 | —* | 0.0 | |
| BHT-K/KNO ₃ | 51.5/48.5 | Pellet (10) | 10.6 | 5.6 | 0.0 | |
| BHT-K/KNO ₃ | 51.5/48.5 | Pellet (6) | 11.9 | 5.6 | 0.0 | |
| BHT-K/KNO ₃ | 51.5/48.5 | Pellet (6) | 11.4 | 5.8 | 0.0 | |
| BHT-K/KNO ₃ | 51.5/48.5 | Powder | 1.2 | 0.8 | 0.0 | |
| BHT-K/KClO ₄ | 55.3/44.7 | Pellet (10) | 11.2 | —* | 0.0 | |
| BHT-K/KClO ₄ | 55.3/44.7 | Pellet (10) | 12.7 | 5.1 | 0.0 | |
| HAT-Na/KNO ₃ | 43.1/56.9 | Pellet (10) | 14.0 | 9.0 | 0.0 | 0.67 |
| HAT-Na/KNO ₃ | 33.4/66.6 | Pellet (10) | —* | —* | +8.9 | 1.00 |
| HAT-Na/KClO ₄ | 46.9/53.1 | Pellet (10) | —* | —* | 0.0 | 0.98 |
| TCA/KNO ₃ | 56.6/43.4 | Pellet (10) | 63.0 | —* | 0.0 | |
| TCA/KNO ₃ | 56.6/43.4 | Pellet (10) | 73.0 | —* | 0.0 | |
| TCA/KNO ₃ | 46.8/53.2 | Pellet (10) | 86.0 | 47.0 | +6.9 | |
| TCA/KClO ₄ | 60.3/39.7 | Pellet (10) | 48.0 | —* | 0.0 | |
| TCA/KClO ₄ | 60.3/39.7 | Pellet (10) | 31.0 | 24.0 | 0.0 | |
| Blac powder | — | Powder | 6.7 | 4.6 | — | |
| Blac powder | — | Grain | 4.5 | 2.1 | — | |
| AS-82 | — | Pellet (6) | 50.0 | 23.0 | — | |
| AS-82 | — | Powder | 8.1 | —* | — | |

Sample:1.0 g, Igniter:1.0 g *—* : not available in the experiment

ら提供されたものを乾燥させ、100メッシュ (149μm) の篩を通過したものを試料とした。ただし、1HT-Kは篩上で凝集したため粉碎してそのまま用いた。酸化剤は、硝酸カリウムおよび過塩素酸カリウム (いずれも和光純薬工業(株)製、試薬特級) について100メッシュの篩を通過したものを試料とした。

比較試料として、黒色粉火薬 (250μm通過品)、黒色小粒火薬 (1190μm残5 wt.%以下、420μm通過10 wt.%以下) およびアジ化ナトリウム系ガス発生剤組成物AS-82 (平均粒径30μm, 以上いずれも日本化薬(株)製) を用いた。

2.2 試料の調整

試料の配合組成は、基本的には酸素バランスがゼロとなるように調整した。また、発生ガスが計算上空気組成となるように酸素バランスを正に設定したものの一部ある。試料の配合組成はTable 1に示す。

粉末試料はマイクロ型S-3透視式混合器 (筒井理化学器械(株)製) にテトラゾールおよび酸化剤をその合計が80または100gになるように仕込み、容積4.19cm³

のゴムボールを10個同時に入れ、53rpmで30分間混合することにより調整した。この粉末試料を手動プレス機を用いて5トンの力で5分間加圧し、直径10mmφ (0.5g/個) または6mmφ (0.25g/個) の金型で成型することにより調整した。

ペレットの厚みは、直径10mmφでは約3.5mm, 直径6mmφでは約4.5mmである。なお、AS-82の場合、打錠機を用いて直径6mmφ (約0.16g/個) にペレット化され、厚みは約3mmである。

2.3 時間/圧力試験

時間/圧力試験は、試料の密閉下でのデフラグレーションにより発生した圧力が690kPa (100psig) から2,070kPa (300psig) および2,070kPa (300psig) から3,450kPa (500psig) まで上昇するのに要する時間を測定して、デフラグレーションの激しさを調べる試験である。

時間/圧力装置 ((株) 蔵持科学器械製) の点火用端子に点火玉 (日本化薬(株)製) をセットして、着火剤1~3g (鉛丹:70wt.%, 珪素:30wt.%) と試料1~5g を燃焼室に入れ、黄銅製破裂板 (0.1mm厚) を

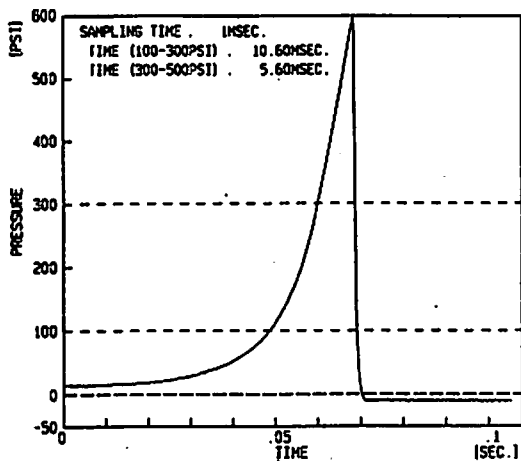


Fig. 1 Typical pressure profile of BHT-K/KNO₃ in the time/pressure test

セット後、点火玉の点火と着火剤の燃焼により、試料を着火燃焼させ、圧力上昇挙動を調べた。

圧力測定は、圧力センサー (Vibro-meter社, 8

QP-500C)よりアンプ (Vibro-meter社, TA-3/D), データレコーダー (TEAC社, MR-10) およびオートデジタイザー (AUTNICS社, S210) を経由して GPIB ボードによりパーソナルコンピューター (NEC, PC-9801T) に取り込み、プロッターにより時間/圧力曲線を出力した。

3. 結果と考察

3.1 試料による相違

測定された時間/圧力曲線の例として BHT-K/KNO₃ (試料量 1g, ベレット径 10mmφ) の場合を Fig. 1 に示す。また、試料量 1g の場合の試験の結果を Table 1 に示す。

Table 1 で、1HT-K系組成物および HAT-Na系組成物は未反応物が 30~100wt.% 残った。未反応物が残った試料に関しては着火性が低いことが確認された。しかし、1HT-K系組成物に関しては BHT-K系組成物と同様な圧力上昇を示し、初期燃焼が激しいことが分かった。

BHT-K/KNO₃ 組成物はベレット径 10mmφ と 6mmφ

Table 2 Effects of amount of sample and igniter on the time/pressure test of the tetrazole-oxidizer compositions

| Composition | Appearance (Pellet diameter :mmφ) | Sample(g) | Igniter(g) | Δtime(ms) | | Residue(g) |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------|------------|---------------|---------------|------------|
| | | | | 100 - 300psig | 300 - 500psig | |
| BHT-K/KNO ₃ | Pellet(10) | 1.0 | 1.0 | 12.8 | -* | 1.52 |
| | | 1.0 | 1.0 | 10.6 | 5.6 | |
| | | 2.0 | 1.0 | 9.6 | -* | |
| | | 3.0 | 1.0 | 6.4 | 2.5 | |
| | | 3.1 | 3.0 | 7.3 | -* | |
| | | 5.1 | 1.0 | 4.2 | 1.4 | |
| BHT-K/KNO ₃ | Powder | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 0.8 | |
| | | 3.0 | 1.0 | 0.6 | 0.3 | |
| | | 3.0 | 3.0 | 0.6 | 0.3 | |
| | | 5.0 | 3.0 | 0.2 | 0.1 | |
| BHT-K/KClO ₄ | Pellet(10) | 1.0 | 1.0 | 11.2 | -* | |
| | | 1.0 | 1.0 | 12.7 | 5.1 | |
| | | 3.1 | 1.0 | 8.9 | -* | |
| | | 3.0 | 3.0 | 6.8 | 3.0 | |
| Blac powder | Powder | 1.0 | 1.0 | 6.7 | 4.6 | |
| | | 2.0 | 1.0 | 3.9 | 2.2 | |
| | | 3.0 | 1.0 | 2.5 | 1.1 | |
| | | 4.0 | 1.0 | 2.2 | 0.9 | |
| | | 5.0 | 1.0 | 1.9 | 0.8 | |
| Blac powder | Grain | 1.0 | 1.0 | 4.5 | 2.1 | |
| | | 3.0 | 1.0 | 2.8 | 1.0 | |
| | | 5.0 | 1.0 | 1.8 | 0.8 | |

* -*: not available in the experiment

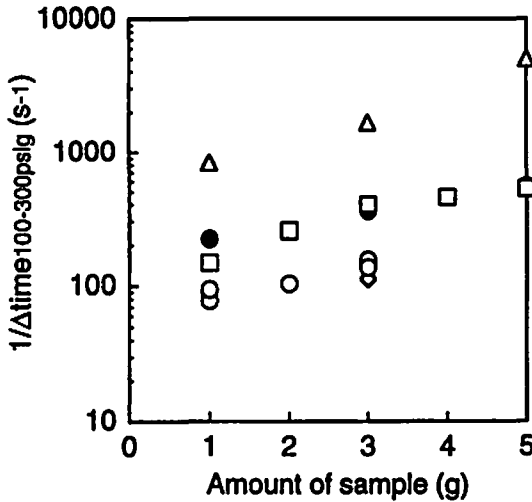


Fig. 2 Plot of reciprocal of Δ time 100-300psig against amount of sample in the time/pressure test
 ○ BHT-K/KNO, (pellet 10mmφ)
 △ BHT-K/KNO, (powder)
 ◇ BHT-K/KClO, (pellet 10mmφ)
 □ Black powder (powder)
 ● Black powder (grain)

とて同様な圧力上昇時間を示した。BHT-K/KNO, 組成物の粉状品は, 黒色火薬の場合より100~300psigの圧力上昇時間が短いことからデフラグレーションが激しいことがわかった。また, BHT-K/KClO, 組成物の場合はBHT-K/KNO, 組成物と同様な圧力上昇時間を示した。

TCA系組成物は, BHT-K系組成物に比べ100~300psigの圧力上昇時間が長いことがわかった。テトラゾールの種類の違いにより燃焼の激しさが異なることが示された。

酸化剤の影響については, BHT-K/KNO, 組成物とBHT-K/KClO, 組成物とで圧力上昇時間の違いが観察されなかったが, TCA/KClO, 組成物はTCA/KNO, 組成物より燃焼が激しいことが示された。このように酸化剤の種類の影響を受ける場合とそうでない場合があることが示された。

試料量1gの試験において, 完全に燃焼したBHT-K系組成物, TCA系組成物, 黒色粉火薬, 黒色小粒火薬およびAS-82の場合, 100~500psigの測定範囲では, 300~500psig圧力上昇時間は, いずれも100~300psig圧力上昇時間の約40~70%程度であり, 燃焼が加速されていることがわかる。

3.2 試料量および着火剤の影響

BHT-K系組成物, 黒色粉火薬および黒色小粒火薬について試料量と着火剤の燃焼特性におよぼす影響

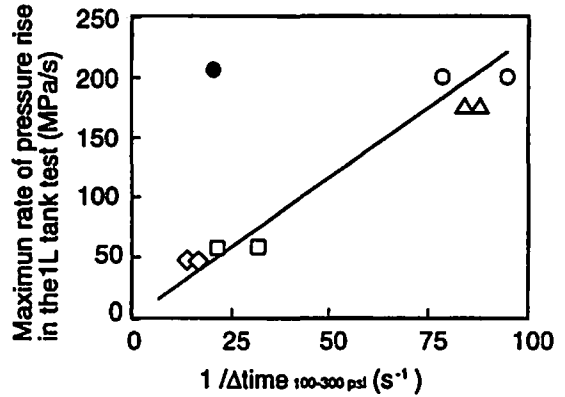


Fig. 3 Relation between maximum rate of pressure rise in the 1L tank test and reciprocal of Δ time 100-300psig in the time/pressure test
 ○ BHT-K/KNO, (pellet 10mmφ)
 △ BHT-K/KNO, (pellet 6mmφ)
 ◇ TCA/KNO, (pellet 10mmφ)
 □ TCA/KClO, (pellet 10mmφ)
 ● AS-82

をTable 2に示す。

BHT-K/KNO, 組成物 (ペレット径10mmφ) の試料量5gでは, 未反応物が実験室の床から観察された。これは燃焼による圧力上昇で破裂板が破裂し未燃のペレットが吹き飛ばされたことによると思われる。一方, 粉状の場合, 燃焼により粉体が吹き飛ばされるが, それが未燃の試料か燃焼残渣かどうか判断が難しい。

Fig. 1からわかるように100~300psig間の圧力上昇時間の逆数は, 初期の平均の圧力上昇速度と考えられる。これを試料量に対して対数プロットしたのがFig. 2である。試料量の増加に従ってほぼ直線的に圧力上昇速度が増加している。縦軸が対数であるので試料量の増加に伴い, 圧力上昇速度は指数関数的に増加していることが示される。試料量の増加は燃焼時の圧力が大きくなることであるから, 圧力上昇速度は, 圧力の影響を受けることがわかる。圧力の影響の程度は, BHT-K組成物のペレット品は黒色火薬類とはほぼ同等であるが, BHT-K組成物の粉状品はそれより大きいことが示された。

BHT-K系組成物で試料量3gの場合について, 着火剤量を1gと3gの2水準で燃焼特性を比較した。100~300psig圧力上昇時間は, ばらつきを考えると顕著な差異はないと考えられる。つまり, この試料量では1gの着火剤で十分な着火感度を有していると考えられる。

3.3 1Lタンク試験との比較

ガス発生剤の燃焼特性を評価するために, ストランド試験や1Lタンク試験が行われており, 筆者らは,

BHT-K/KNO₃組成物（直径10mmφおよび6mmφペレット）、TCA/KNO₃組成物（直径10mmφペレット）、TCA/KClO₄組成物（直径10mmφペレット）およびAS-82（直径6mmφペレット）について1Lタンク試験を行った結果の一部を発表した¹⁾。1Lタンク試験では、最高到達圧力および最高圧力上昇速度等が測定できる。最高圧力上昇速度は、得られた時間-圧力曲線で、ある時間（20msまたは50ms）間の傾きが最高のところを採用した。時間/圧力試験での100~300psig圧力上昇時間の逆数は、初期の平均の圧力上昇速度と考えられることは先に述べた。このため1Lタンク試験での最高圧力上昇速度と時間/圧力試験での100~300psig圧力上昇時間の逆数との関係を示したのがFig. 3である。

BHT-KおよびTCA等のテトラゾール組成物については、ほぼ直線関係が得られた。通常、最高の圧力上昇速度は燃焼初期の段階で得られることから、時間/圧力試験の初期の平均の圧力上昇速度から1Lタンク試験での最高圧力上昇速度が推定可能である。

一方、AS-82は時間/圧力試験から予想されるよりも1Lタンク試験では燃焼が激しいことが示された。この理由については今後さらに検討を要するが、一つの可能性としてテトラゾール/酸化剤組成物とアジ化ナトリウム系組成物とでは燃焼挙動が異なることが考えられる。いずれにしても、アジ化ナトリウム系組成物に比べ、燃焼挙動が同じと推定されるテトラゾール

/酸化剤組成物について、時間/圧力試験は、燃焼特性評価のスクリーニング試験として適用できる可能性があることが示された。今後、テトラゾール組成物についてデータを積み重ねる予定である。

4. まとめ

テトラゾール/酸化剤組成物について時間/圧力試験を適用し、100~300psig圧力上昇時間を比較した結果、BHT-K系組成物は、TCA系組成物より燃焼が激しいことがわかった。BHT-K系組成物では、酸化剤に用いた硝酸カリウムと過塩素酸カリウムとの差が見られなかったが、TCA系組成物では、硝酸カリウムに比べ過塩素酸カリウムの方が燃焼が激しいことがわかった。試料量の影響に関しては、試料量の増加に従い、激しく燃焼することが示された。

また、テトラゾール/酸化剤組成物について100~300psig圧力上昇時間の逆数とガス発生剤の燃焼特性評価として用いられている1Lタンク試験から得られる最大圧力上昇速度との間にはほぼ直線関係が示された。

文 献

- 1) 呉建洲, 湯沢晴久, 忝沢俊雄, 新井充, 田村昌三, 火薬学会誌, 55, 66-73 (1994)
- 2) 呉建洲, 若倉正英, 忝沢俊雄, 新井充, 田村昌三, 火薬学会誌, 55, 74-79 (1994)
- 3) 忝沢俊雄, 呉建洲, 新井充, 田村昌三, 工業火薬協会秋季研究発表講演要旨, p.27 (1993)

Time – pressure test of tetrazole – oxidizer compositions

by Toshio MATSUZAWA*, Ken SAKATA**, Yoshiaki KANEKO***, Jian Zhou WU****
Mitsuru ARAI***** and Masamitsu TAMURA*****

The time – pressure test, which was carried out with a small amount of sample, was applied to evaluate the deflagration properties of the tetrazole – oxidizer compositions expected as gas – generating agents for airbag systems, and we obtained some information on the effect of kinds of tetrazoles and oxidizers on the deflagration properties.

BHT – K compositions deflagrated more vigorously than TCA compositions. The deflagration property of BHT – K compositions was not influenced by the oxidizer agents, but that of TCA compositions was. TCA/KClO₄ deflagrated more vigorously than TCA/KNO₃. In the effect of sample weight, the more sample weight increase, the more vigorously compositions deflagrate. In addition, we found out a good linear relationship between the time/pressure data and the data obtained from 1L tank test which is known to be a good screening test for evaluating the deflagration properties of gas – generating agents.

(*Explosives & Catalysts Division, Nippon Kayaku Co. , Ltd. , 1–11–2, Fujimi,
Chiyoda – ku, Tokyo 102, Japan

**Marketing Planning & Economics Department, General Sekiyu K. K. 2–8–6,
Nishishinbashi, Minato – ku, Tokyo 105–91, Japan

***Asa Branch, Kayatech Co. , Ltd. , Sanyocho, Asa – gun, Yamaguchi 757,
Japan

****Pyrotechnics Research Center, Daicel Chemical Ind. , Ltd. , 1239, Shinzaike,
Aboshi – ku, Himeji, Hyogo 671–12, Japan

*****Department of Chemical System Engineering, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo, 7–3–1 Hongo, Bunkyo – ku, Tokyo 113,
Japan)