

アゾジカルボンアミド系ガス発生剤の危険性評価

鹿住 孝*, 岡田 武*, 鈴木良博*

金沢充博**, 吉田忠雄**

アゾジカルボンアミド系ガス発生剤製造プロセスの危険性解析を行うために、その基準資料として中間体及び製品、組成物の火災・爆発危険性の評価を行った。試験した試料は乾燥及び水湿の粉体、顆粒及びペレットである。行った試験は、衝撃着火性試験、VP 30塩ビ管起爆試験、50/60鋼管起爆試験、BAM摩擦感度試験、電気火花感度試験、VP 30塩ビ管着火燃焼試験及び円錐堆積燃焼試験である。試験結果と判定基準との比較によって各試料の危険性を4つの感度レベルの中の1つと、4つの事故被害ランクの中の1つにそれぞれ帰属させた。1バッチが100kg以下の規模では試験した物質の危険度ランクはⅢC又はⅣCとなった。但し、この危険度ランクは具体的なプロセスにおける物質の取り扱い条件、取扱量及び周囲環境によって変わり得る。

1. はじめに

筆者らは自動車エアバッグ用の次世代ガス発生剤としてアゾジカルボンアミド(以後ADCAと略記する)を基剤とするガス発生剤の開発を行ってきた¹⁾。そして、この新ガス発生剤の製造プロセスの安全を保障するために危険性解析を行った。危険性解析は次の手順により事故を防止する手法である²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾。

(1) 危険性の識別

(2) 危険度の評価

$$\text{危険度} = (\text{事故確率}) \times (\text{事故被害程度})$$

(3) 危険度の低減

ADCA系ガス発生剤組成物はエネルギー物質であり、空気中の酸素の助けを借りることなしに反応してエネルギーを放出できる物質である。エネルギー物質の危険な性質には大きく分けて、感度と威力がある。エネルギー物質の製造プロセスの危険性解析に当たっては、まず危険性を識別し、事故確率及び事故被害程度を推定する必要がある。これらの推定のために、

ADCA系ガス発生剤の製造工程で用いられる物質の危険性評価を行い、感度及び威力を測定して危険性解析の基礎資料とした。

2. エネルギー物質の取扱いのための危険性解析法(YHA)

YHAは法政大学吉田研究室で開発されたエネルギー物質を取り扱うプロセスの危険性解析手法である⁵⁾。YHAでは感度データ、威力データ及び停滞量から危険度のランクを算出して危険度を評価し、対策を立てる。

2.1 事故確率

エネルギー物質に起因する事故の数はそれほど多くないので、従来のデータを用いて確率を出すことはできない。感度の高い物質は事故を起こしやすいという経験的な事実を基に次の仮定を行った。

$$\text{エネルギー物質の事故確率} = f(S, H)$$

ここに、Sは感度、Hは取り扱い条件である。

エネルギー物質の感度は試験によって分類できる。取り扱い条件はその物質が取り扱われる環境と操作によって決まる。ここでは、当該物質の平均的な取り扱い条件下(H_0)では、 $f(S, H_0) = f(S)$ が成立すると考え、平均的な取り扱い条件下(H_0)における、エネルギー物質の感度分類と事故確率との対応をTable 1からTable 6に示した。

Table 1では事故確率(Probability of occurrence)をA, B, CおよびDの4つのレベルに分類し、その

1996年1月18日受理

*日本工機株式会社 加工製品技術部

〒961 福島県西白河郡西郷村長坂字土生2-1

TEL 0248-22-3802

FAX 0248-22-0819

**法政大学工学部

〒184 東京都小金井市梶野町3-7-2

TEL 0423-87-6132

FAX 0423-87-6132

Table 1 Probability of occurrence and sensitivity

Level	Probability of occurrence	Sensitivity
A	Frequent	High
B	Occasional	Medium
C	Remote	Low
D	Unlikely	No

Table 2 Severity of damage

Rank	Severity of damage
I	Catastrophic
II	Critical
III	Marginal
IV	Negligible

Table 3 Criteria for impact and shock sensitivity

Level	Sensitivity	Test	Criteria
A	High	Drop ball (Direct impact) ^c Shock ignitability (No. 0 D) ^d	$E_{50}^a < 1.0 \text{ J}$ $l_{50}^b > 5 \text{ mm}$
B	Medium	Shock ignitability (No. 0 D) ^d VP 30 PVC tube (No. 6 D) ^e	$l_{50}^b < 5 \text{ mm}$ Propagation
C	Low	VP 30 PVC tube (No. 6 D) ^e 50/60 Steel tube (50g Booster) ^f	No propagation Propagation
D	No	50/60 Steel tube (50g Booster) ^f	No propagation

a. E_{50} : 50 % ignition energy

b. l_{50} : The gap thickness of 50 % ignition on the shock ignitability test

c. Drop ball (Direct impact): Drop ball test using direct impact

d. Shock ignitability (No. 0 D): Shock ignitability test using a No. 0 detonator

e. VP 30 PVC tube (No. 6 D): VP 30 PVC tube initiation test using a No. 6 detonator

f. BAM 50/60 steel tube test using a 50g booster

確率に対応する物質の感度を示した。Table 3は事故確率A, B, C及びDに分類するための打撃・衝撃感度試験法と基準を示した。試験は安全のため上段から下段に向かって進める。例えば衝撃着火性試験において50%着火のギャップ厚さが5mm以上であれば打撃・衝撃感度は高感度(High)と判断され、事故確率は頻繁(Frequent)則ち、Aレベルであるとされる。Aレベルの物質の評価のための試験法としては2つの試験法を奨めている。超高感度物質に対しては衝撃着火性試験は危険であるので、まず小型落球試験から始める。AとBの境界の物質については小型落球試験では高感度物質をそうでないと判定するおそれがあるので衝撃着火性試験で確認する。

同様にTable 4には摩擦感度の、Table 5には静電気感度の、またTable 6には高温物体による着火感度の分類基準を示した。

2.2 事故被害程度(Severity of damage)

Table 2に事故被害程度(Severity of damage)のランクを示した。エネルギー物質による火災・爆発の被害の大きさは、燃焼・爆発の激しさ、停滞量及び周囲条件の関数であると仮定する。

$$D=g(V, M, E)$$

ここに、

D:事故被害程度(Severity of damage)

V:燃焼・爆発の激しさ

(Violence of fire and explosion)

M:停滞量(Inventory)

E:周囲条件(Environmental condition)

燃焼・爆発の激しさによる物質分類(Combustibility category)及びその暫定的な評価法は次のようである。

- (1)起爆薬(的物質)(Primary explosives):点火によって直ちに爆ごうに移行する物質。微量小ガス炎試験により、爆ごうするか否かで判断する。
- (2)準起爆薬的物質(Semi-primary explosives):条件によっては燃焼から爆ごうに移行する物質。VP 30塩ビ管燃焼試験により、燃焼から爆発に移行するかどうかで判断する。実験には注意を要する。例として、黒色小粒薬、過酸化ベンゾイル、5-クロロチアゾール(5-CT)などが知られている。
- (3)爆ごう性物質(Detonating explosives):点火によって爆ごうに移行しないが、打撃または、6号雷管程度の衝撃によって爆ごうする物質であって、(1)に該当しないもの。VP 30塩ビ管起爆試験により、爆ごうを伝爆するか否かで判断する。

Table 4 Criteria for friction sensitivity

Level	Sensitivity	Test	Criteria
A	High	BAM friction test	$\leq 1 \text{ kg}$
B	Medium	BAM friction test	$1 \text{ kg} < M 50 \leq 10 \text{ kg}$
C	Low	BAM friction test	$10 \text{ kg} < M 50 \leq 36 \text{ kg}$
D	None	BAM friction test	$36 \text{ kg} < M 50$

M 50 : 50 % ignition load mass

Table 5 Criteria of electrostatic spark sensitivity

Level	Sensitivity	Test	Criteria
A	High	For high-sensitive mat. ^a	$E_{50} \leq 1.0 \text{ J}$
B	Medium	For high-sensitive mat. ^a For medium-sensitive mat. ^b	$1.0 \text{ J} < E_{50}$ $E_{50} \leq 10 \text{ J}$
C	Low	For medium-sensitive mat. ^b	$10 \text{ J} < E_{50}$ $E_{50} \leq 100 \text{ J}$
D	No	For medium-sensitive mat. ^b	$100 \text{ J} < E_{50}$

a. For high-sensitive: Electric spark test for high-sensitive materials

b. For medium-sensitive materials: Electric spark test for medium-sensitive materials

Table 6 Criteria of ignition by contact with hot objects

Level	Sensitivity	Test	Criteria
A	High	Cerium-iron spark test	Ignition
B	Medium	Cerium-iron spark test VP 30 PVC burning test	No ignition Burning
C	Low	VP 30 PVC burning test SANDOZ burning test	No ignition Burning
D	No	SANDOZ burning test	Burning

(4) 爆燃性物質 (Deflagrating explosives): 点火または衝撃によって燃焼する物質および高密度下、伝爆薬の存在ではじめて爆轟する物質。VP 30 塩ビ管燃焼試験で音を出して燃焼する物質、VP 30 塩ビ管起爆試験で爆ごうはしないが燃焼する物質、又は 50/60 鋼管試験で爆ごう伝爆する物質。

(5) 燃焼性物質 (Combustible materials): 点火によって緩やかな燃焼を持続する物質であって (4) に該当しない物質。

(6) 難燃性物質 (Poorly-combustible materials): 外部火災条件 (包装状態でたき火などの外部火災中に放置した状態) でのみ燃焼する物質。

(7) 不燃性物質 (Non-combustible materials): 外部火災条件でも燃焼しない物質。

事故被害程度は、大事故 (Catastrophic)、中事故 (Critical)、小事故 (Marginal)、無災害事象 (Negligible) の 4 ランクに分け、それに対応する物質と、その停滯量範囲を Table 7 に示すように定めた。尚、ここでは開放条件下での平均的な周囲環境 (E_0) では、 $g(V, M, E_0) = g(V, M)$ が成立すると考え、平均的な取り扱い条件下 (E_0) における、事故被害程度に対応する物質とその停滯量範囲を示してある。周囲条件の影響については具体的なプロセスの危険性解析を行うときに考察してランクを移動させる。特に密閉条件が加わるとプロセスの危険度ランクは危険性が高い方に移動させる必要がある。

2.3 物質危険度ランクとプロセス危険度ランク

危険度は、事故確率と事故被害程度の積で表すこと

Table 7 Damage ranks, severity of damage and ranges of inventory amounts (m) of materials

Rank	Severity of damage	Range of Inventory amount		
		Primary explosives	Semi-primary explosives	Detonating explosives
I	Catastrophic	$100\text{ g} \leq m$	$1\text{ kg} \leq m$	$10\text{ kg} \leq m$
II	Critical	$10\text{ g} \leq m < 100\text{ g}$	$100\text{ g} \leq m < 1\text{ kg}$	$1\text{ kg} \leq m < 10\text{ kg}$
III	Marginal	$1\text{ g} \leq m < 10\text{ g}$	$10\text{ g} \leq m < 100\text{ g}$	$100\text{ g} \leq m < 1\text{ kg}$
IV	Negligible	$m < 1\text{ g}$	$m < 10\text{ g}$	$m < 100\text{ g}$

Rank	Range of Inventory			
	Deflagrating explosives	Combustible materials	Poorly-combustible materials	Non-combustible materials
I	$100\text{ kg} \leq m$	$m = \infty$	$m = \infty$	$m = \infty$
II	$10\text{ kg} \leq m < 100\text{ kg}$	$1\text{ ton} \leq m$	$m = \infty$	$m = \infty$
III	$1\text{ kg} \leq m < 10\text{ kg}$	$100\text{ kg} \leq m < 1\text{ ton}$	$m = \infty$	$m = \infty$
IV	$m < 1\text{ kg}$	$m \leq 100\text{ kg}$	$m = \infty$	$m = \infty$

ができると考えられる。しかしながら、ここでは事故確率と事故被害程度をそれぞれ4段階評価としているので、直接演算は行わず、以下のように危険度ランクとして表した。

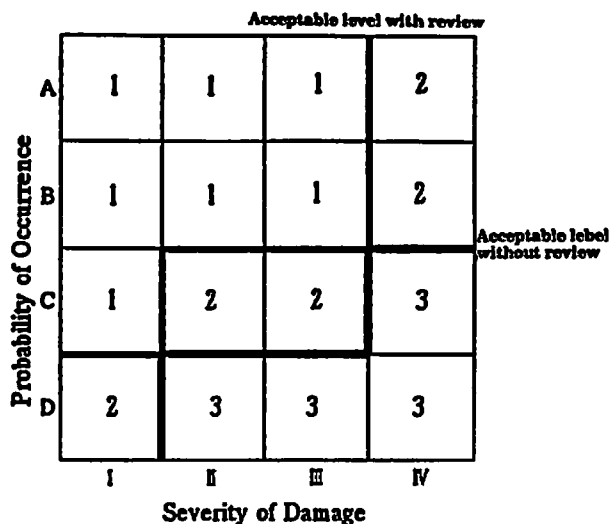
物質危険度ランクは、事故確率レベル(A, B, C及びD)及び事故被害ランク(I, II, III及びIV)をそれぞれ組み合わせ、例えば事故確率レベルが希に(Remote)で事故被害ランクが小事故(Marginal)であればIII Cと表される。次いで実際のプロセスに適用した時に、取扱い条件及び周囲条件を加えてプロセス危険度ランクとする。

プロセス危険度ランクは、危険度プロフィールにプロットされるが正常(Normal)、逸脱(Deviated)及び修復(Corrected)危険度プロフィールの順にプロットが行われる。この間にどのような場合が危険か、どのようにすれば安全かが検討される。Fig. 1にYHAで用いる危険度プロフィールの例を示した。危険度プロフィールには、予め許容レベルが設定され、無条件許容レベル(Acceptable level without review)より下に入る操作(3)はそのまま許容される。無条件許容レベルには入らないが、条件付許容レベル(Acceptable level with review)より下に入る操作(2)は厳重な検討の上、条件付きで許容される。

3. 実 験

3.1 試 料

用いた試料はADCA(大塚化学(株)製)は平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のものを、酸化剤として平均粒子径 $23\mu\text{m}$ の過塩素酸カリウム(日本カーリット(株)製)を、触媒は平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のものを、用いガス発生剤組成物を調製した。さらにバインダとして可溶性でんぷん(和



- 1 : Not acceptable
 2 : Acceptable with review
 3 : Acceptable without review

Fig. 1 Risk profile and acceptable levels

光純薬(株)製)を用いた。今回の実験ではこの組成物の水分を0.1%以下とした乾燥粉体、乾燥顆粒及び乾燥ベレットと5%又は10%の水を含浸させた湿状組成物及び湿状顆粒を用いた。ADCA 45部、 KClO_4 55部、触媒 10部および可溶性でんぷん 0.55部とした。

3.2 試験法と手順

3.2.1 打撃・衝撃感度及び伝爆性

衝撃着火性試験⁶⁾、VP 30塩ビ管起爆試験⁷⁾⁸⁾及びBAM 50/60鋼管起爆試験¹⁰⁾は文献に示された装置及び手順を用いて行った。

3.2.2 摩擦感度

Table 8 Results of the shock ignitability test using a no. 0 detonator

Sample form	Gap length	Screw cover	Sample mass	Result
Dry powder	1 mm	Without	5 g	No ignition
Dry powder	Insert*	With	15 g	No ignition
10 % Wet powder	1 mm	Without	5 g	No ignition
10 % Wet powder	Insert*	With	15 g	No ignition
Dry granule	1 mm	Without	5 g	No ignition
Dry granule	Insert*	With	15 g	No ignition
10 % Wet granule	1 mm	Without	5 g	No ignition
10 % Wet granule	Insert*	With	15 g	No ignition
Dry pellet	1 mm	Without	5 g	No ignition
Dry pellet	Insert*	With	15 g	No ignition

*Insertion of the detonator into the sample

Table 9 Results of the VP-30 PVC tube initiation test using a no. 6 detonator

Sample form	Mass	Result
Dry powder	112 g	No detonation, unreacted powders remained
10 % Wet powder	100 g	No detonation, unreacted powders remained
Dry granule	70 g	No detonation, unreacted granules remained
10 % Wet granule	90 g	No detonation, unreacted granules remained
Dry pellet	110 g	No detonation, unreacted pellets remained

摩擦感度試験はJulius Peters社製のBAM摩擦感度試験機を用いて行った。実験と解析はBrucetonのup and down法を用いて行った¹¹⁾。結果は50%発火確率を与える荷重で表す。

3.2.3 着火性及び燃焼伝播

電気火花感度は水島式中感度用電気火花試験機を用い、甘利らの実験手順¹²⁾に従って試験した。

VP 30塩ビ管着火燃焼試験は、VP 30塩ビ管中の自己反応性物質が白熱ニクロム線(高温物体)によって着火するか否か、着火した場合に燃焼が伝播するか否かを調べる試験である。

実験方法は次の通りである。

- (1) 15 cmの塩ビ管に試料をつめる。
- (2) 塩ビ管に10 cm間隔で熱伝対を取り付ける。
- (3) 塩ビ管の上部の試料中のφ0.6 mmのニクロム線をセットする。
- (4) ニクロム線に通電して、着火するか否かを調べる。
- (5) 試料が着火した場合には、アナライジングレコーダに現れる波形から燃速を求める。

堆積物燃焼試験は自己反応性物質の堆積が発火した時にどの程度激しく燃焼するかを調べる試験である。

消防法500 g試験⁹⁾の着火法を変えて、下の手順で

実験した。すなわち、消防法では緊急保安筒の炎で点火するが、本実験では白熱ニクロム線で堆積の底の一部に点火した。

実験手順は次の通りである。

- (1) 試料を500 g計量する。
- (2) 鉄板の上に円錐型に試料を盛る。
- (3) ニクロム線を試料の一端に接触させ、結線する。
- (4) ニクロム線に通電して、試料の燃え広がる様子を観察し、燃焼時間を計測する。

3. 実験結果

実験結果をTable 8からTable 14に示す。数mg微量試料を用いるBAM摩擦感度試験では、試料準備中に水分が蒸発するので湿状品の試験は行わなかった。

4. 考 察

4.1 ADCAガス発生剤組成物の感度と事故確率レベル

Table 3~6に示した感度の基準とTable 8~14に示した感度に関する結果からTable 15に記す事故確率レベルが得られる。

総合的危険度レベルは原則として各個別危険度レベルの中の高い危険度レベルを採用する。

この考え方から、本ガス発生剤の中間及び製品は事故確率レベルとしては総合的にはCレベルである。

Table 10 Results of the BAM 50/60 steel tube test

Sample form	Sample mass	Result
Dry powder	810 g	Detonation
5% wet powder	760 g	Detonation
10% wet powder	775 g	Deflagration
Dry granule	566 g	Detonation
Dry granule, 6D*	600 g	Deflagration
Dry Pellet	880 g	Deflagration

*6D: No. 6 electric detonator alone

Table 11 Results of the BAM friction test

Sample form	Sample mass	M ₅₀
Dry powder	10mg	>36kgf
Dry granule	10mg	>36kgf

M₅₀:50% ignition load mass

Table 12 Results of the electric spark sensitivity test using the tester for medium sensitive materials. Sample mass 30mg

Sample form	E ₅₀
Dry powder	38.1J
10% wet powder	>50.8J
Dry granule	33.2J
10% wet granule	>50.8J
Dry pellet	>50.8J

Table 13 Results of the VP-30 tube burning test

Sample form	Sample mass	Result
Dry powder	101 g	No ignition
10% wet powder	109 g	No ignition
Dry granule	69 g	5mm/min
10% wet granule	106 g	No ignition
Dry Pellet	111 g	No ignition

Table 14 Results of the conical pile burning test

Sample form	Sample mass	Result
Dry powder	500 g	No ignition
10% Wet powder	500 g	No ignition
Dry granule	500 g 500 g	Slow decomposition reaction occured around the Ni-Cr wire
10% Wet granule	500 g	No ignition
Dry Pellet	500 g	No ignition

Table 15 Probability levels of material tested

Materials	Impact shock	Friction	Spark	Hot object	Overall
Dry powder	C	D	C	D	C
5% wet powder	C	—	—	—	C
10% wet powder	C	—	C or D	D	C
Dry granule	C	D	C	C	C
10% wet granule	C	—	C or D	—	C
Dry pellet	C	—	C or D	D	C

4.2 組成物の燃焼の激しさと物質分類

燃焼・爆発の激しさを示す実験結果 (Table 9, 12 及び 13) と燃焼・爆発の激しさによる物質分類から Table 15 に記す事故被害ランクが得られる。但し、

停滞量は 100 kg 以下を想定している。

Table 16 は 100 kg の物質として評価された結果である。これらの物質が実際のプロセスで使われるときには事故被害レベルは変化する。たとえば、乾燥工程

Table 16 Combustibility categories, inventory amounts and damage ranks of materials tested

Materials	Combustibility category	Damage rank	Risk rank
Dry powder	Deflagration	III	III C
5% wet powder	Deflagration	III	III C
10% wet powder	Poorly-combustible	IV	IV C
Dry granule	Deflagration	III	III C
10% wet granule	Poorly-combustible	IV	IV C
Dry pellet	Poorly-combustible	IV	IV C

では温度が高いため発火したときの燃焼は常温より激しくなる。また、密閉構造中で扱われると、発火したときに燃焼速度が増大し、飛散物による被害が出る。

5. まとめ

ADCA ガス発生剤を安全に製造するための危険性解析の基礎資料として中間原料及び製品ペレットの危険性評価試験を行った。実験した各試料の事故確率レベルはCであった。また、100kgパッチ以下の規模を想定した場合の事故被害ランクはⅢまたはⅣと推定された。これらのレベル及びランクは実際のプロセスにおける取り扱い条件、停滞量及び環境条件によって変わり得る。

文 献

- 1) K. Hara, T. Misawa, T. Maekawa, S. Iyoshi, T. Kazumi, M. Hayashi, and T. Yoshida, "Concept and Performance of a Non-Azide Propellant for Automotive Airbag Inflator", The 19th International Pyrotechnics Seminar, 20-25 February, 1994, Christchurch, New Zealand
- 2) US Department of Defense, "Military Standard. System Safety Program Requirements", MIL-STD-882A, 1991
- 3) H. A. Zogg, "Zurich Hazzard Analysis", Zurich Insurance Group, Risk Engineering, 1987
- 4) OSHA, US Department of Labor, "Process Safety Management of Highly Hazardous Chemicals, Explosives and Blasting Agents", 29 CFR Part 1910, RIN 1218-AB 20, Federal Register, 57 (36), Feb. 24, 1992
- 5) K. Hara, Y. Shimizu, Y. Higashi, T. Nojima, T. Hasegawa, and T. Yoshida, "Hazard Analysis of

Manufacture of Non-Azide Propellant for Automotive Airbag Inflators", Proceedings of the 20th International Pyrotechnics Seminar, Colorado Springs, USA, 25-29 July, 1994, pp. 381

- 6) K. Aoki, K. Hara, J. Peng, T. Yoshida, H. Hatano, and F. Hosoya, "Shock Ignitability Test for Medium-Sensitive Pyrotechnic Compositions", Proceedings of the 18th International Pyrotechnics Seminar, Breckenridge, USA, 12-17, July, 1992, P. 1
- 7) Y. Wada, H. Yabashi, M. Tamura, T. Yoshida, T. Matsuzawa, and F. Hosoya "Shock Sensitivity tests of Blasting Explosive Cartridges", J. Energetic Materials, 9, 105 (1991)
- 8) T. Okitsu, J. Suzuki, K. Aoki, K. Hara, and T. Yoshida, "Shock Sensitivity Tests for Commercial explosives and Low-Sensitive Explosive Materials", Margretetorp, 23-27 Aug, 1992, pp. 107
- 9) 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, PP. 159
- 10) "United Nations Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Test and Criteria", Second edition, New York, 1990, PP. 11
- 11) 正健次, 「摩擦感度試験に関する研究」, 法政大学工学部機械工学科卒業論文, 1995年3月
- 12) 吉田忠雄, 甘利悟, 山本健太郎, 波多野日出男, 細谷文夫, 水島容二郎, 「エネルギー物質の電気火花感度」, 災害の研究, 26, 202 (1995)

Hazard evaluation of an azodicarbonamide containing gas generant composition

by Takashi KAZUMI*, Takeshi OKADA*, Yoshihiro SUZUKI*
Mituhiko KANAZAWA**, and Tadao YOSHIDA**

The fire and explosion hazards of a gas generant and its intermediates were evaluated in order to conduct a hazard analysis of the gas generant manufacturing process. The tested samples were dry and wet, granules, and pellets. Conducted tests were the shock ignitability, the VP 30 PVC tube initiation, the 50/60 steel tube initiation, the BAM friction, the electric spark, the VP 30 PVC tube ignition and burning, and the conical pile burning tests. The hazards of each sample were assigned to one of four sensitivity levels and one of four damage ranks by comparing the test results with the criteria for the tests. The risk ranks of the tested materials were III C or IV C for less than 100 kg inventory amounts a batch.

However, these risk ranks may be changed with the mode of handling, inventory amounts and environmental conditions for the practical process.

(*Engineering Dept. Pyrotechnic Devices Div. Nippon Koki Co., Ltd, 2—1
Nagasaka Dobu, Nishigomura, Fukushima 961, JAPAN

**Department of Materials Chemistry, Hosei University, 3—7—2 Kajino-
cho, Koganei, Tokyo 184, JAPAN)