



ADCA系組成物の燃焼特性

鹿住 孝*, 鈴木良博*, 岡田 武*
長谷川隆之**, 吉田忠雄**

現在量産され市場にあるエアバッグ用インフレータのガス発生剤は、ほとんどアジ化ナトリウムを主成分とし、その発生する窒素ガスによってバッグを展開している。しかし、近年アジ化ナトリウムを使用しない新しいガス発生剤の開発が進められている。この中で各種発泡剤および高窒素含有化合物を使ったガス発生剤が盛んに研究開発されている。ここでは発泡剤として広く使用されているアゾジカーボンアミド(以降ADCAと略記)と酸化剤の組成物のストランドを作製し、窒素加圧下での線燃焼速度、燃焼状況の観察などを行い知見を得たので報告する。

1. 緒 言

インフレータのガス発生剤として使用されているアジ化ナトリウムは熱安定性が高く、純粋な窒素ガスを発生するという点ですぐれた性質をもっている。しかしアジ化ナトリウムは毒性が高い、重金属との接触により鋭敏な爆発性物質を生成する、廃棄の際に環境汚染を起こさない様充分な管理を要するなどの問題点がある。

筆者らは、発泡剤であるADCAに注目し、その取り扱い、輸送に関わる安全性評価試験を行い検討してきた。しかし、ADCAを使ったガス発生剤の燃焼に関わる報告はされていない。ここでは主剤のADCAと酸化剤を混合した組成物をストランドに圧縮成型し、常温加圧下での線燃焼速度及び燃焼状況の観測を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

ADCA(大塚化学製)は平均粒子径 $6.4\mu\text{m}$ 、 $12.8\mu\text{m}$ 、 $34.1\mu\text{m}$ の3種類を用い、酸化剤は平均粒子径 $23.0\mu\text{m}$ 、 $28.0\mu\text{m}$ 、 $37.0\mu\text{m}$ の過塩素酸カリウム(日本カーリット製)を、さらに平均粒子径 $2\mu\text{m}$ の酸化銅(日進化学製)を使用し、それらを混合しガス発生剤組成物

を調整した。さらにいくつかの組成物には燃焼触媒を添加した。燃焼触媒は、過塩素酸カリウムに対して熱分解反応の正触媒となるもの、及び有害排ガス濃度の低下に寄与するものを選択した。

混合した組成物 3g を 400MPa で加圧して、約 $6\times 6\times 30\text{mm}$ のストランドを作製した。見かけ密度は、体積および重量測定より求め、約 1.85g/ml であった。

Table 1に各試料の組成を示す。

2.2 線燃焼速度測定法

線燃焼速度の測定はチムニ型ストランド燃焼器を用いて窒素加圧下で行った。燃焼ポンプはSUS316製で内容積は 1.1 リットルである。燃焼ポンプ等の圧力容器は常温槽内に納められており -40°C ~ $+100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で実験可能であるが、本実験についてはすべて常温にて実験を行った。エポキシ樹脂のレストリクタの上からさらにシリコンゴムのコーティングを行ったストランドを 0.4mm のニクロム線の加熱により着火させた。

ストランド燃焼器にはストレイン圧力センサ(ミネベア製)を取り付け、ストレインアンプを介してアナライジングレコーダ(横河電機製)によって圧力変化を検出した。燃焼時間は圧力の立ち上がりから、燃焼終了を示す圧力降下の開始点までの時間とした。

Table 1に示した試料についてADCA及び酸化剤の粒子径、組成および触媒の影響を調べた。

2.3 ストランドの燃焼状況

ストランドを 1MPa 以下の窒素加圧下の燃焼器中で燃焼させ、その燃焼現象をハイスピードビデオ(ナック製)によって撮影した。照明は 300W のハロゲンランプを用いた。

1995年7月31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 0248-22-3947
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 Strand Compositions

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
ADCA, wt%	51	46	41	36	41	41	41	41	41	41	41	41
KClO ₄ , wt%	40	45	50	55	50	50	50	50	50	50	50	50
CuO, wt%	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Burning Catalyst,												
A wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
B wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
ADCA Particle size, μm	23				6.4	12.8	34.1	23			23	
KClO ₄ Particle size, μm	37				37			23	28	37	23	

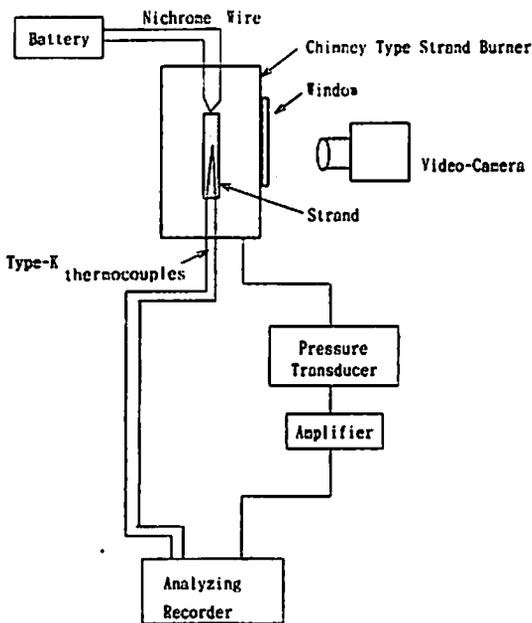


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

Fig. 1 に装置の概略を示す。

3. 結果および考察

組成物 A から J までの燃焼速度を測定し、ADCA 及び酸化剤の粒子径、酸化剤の配合比及び燃焼触媒が燃焼特性に及ぼす影響について調べた。

3.1 ADCA 及び酸化剤の粒子径の燃焼速度への影響

ADCA 及び酸化剤の粒子径の燃焼速度への影響について実験結果を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。

一般にエアバッグ用ガス発生剤においては主剤及び酸化剤の粒子径が小さい場合の方が、線燃焼速度は高くなると言われているが、ADCA 系組成物についてもこれに従う。主剤である ADCA の粒子径を変化させた場合、圧力 6.4MPa における燃焼速度は、粒子径が 6.4μm の時 31.8mm/sec、12.8μm の場合 29.4mm/sec、

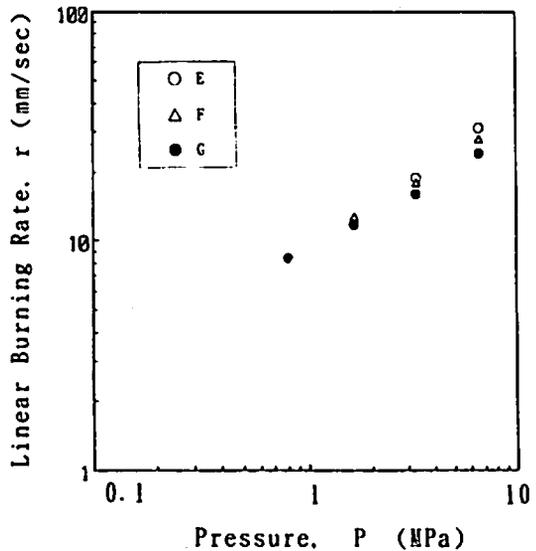


Fig. 2 Effect of particle size of ADCA on linear burning rate

34.1μm では 24.8mm/sec となり顕著に粒子径の影響が出ています。また、酸化剤である過塩素酸カリウムの粒子径を変化させた場合、同様に圧力 6.4MPa での燃焼速度は、粒子径が 23μm の場合 25.8mm/sec、28μm で 23.8mm/sec、37μm で 20.9mm/sec となり、この場合も燃焼速度への影響は大きい。

また圧力指数は、主剤及び酸化剤の粒子径が細くなるに従い大きくなる傾向がある。

ADCA 系組成物の線燃焼速度は 1MPa から 10MPa の圧力範囲ではいずれの組成でも $\log r$ と $\log p$ のプロットは直線となることから燃焼圧力 P に対して r は Vieille の法則

$$r = ap^n$$

で表される。ここで a 及び n はそれぞれ組成物の物理

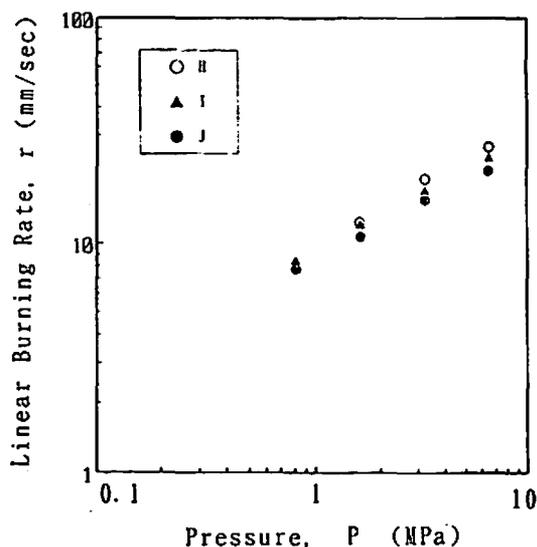


Fig. 3 Effect of particle size of $KClO_4$ on linear burning rate

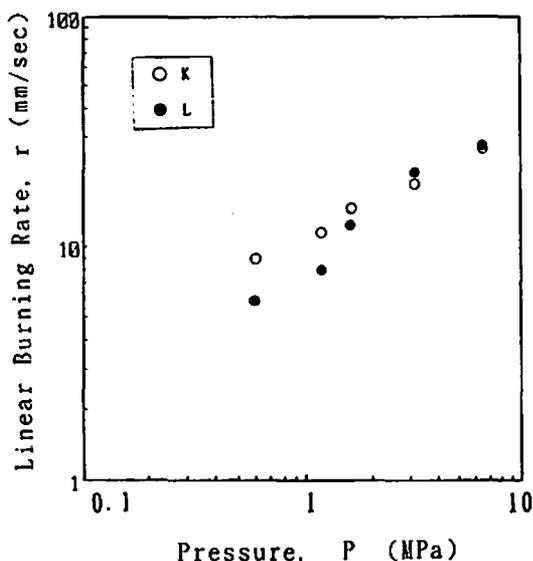


Fig. 4 Effect of burning catalysts on linear burning rate

Table 2 Values of a and n

Strand	a	n
A	1.48	0.63
B	1.94	0.56
C	2.31	0.54
D	0.68	0.77
E	2.11	0.65
F	2.56	0.59
G	2.86	0.52
H	2.38	0.58
I	2.93	0.50
J	2.83	0.49
K(cat.A)	2.61	0.57
L(cat.B)	4.11	0.45

化学的性質、特にaは組成物の初期状態によって決まる定数で、nは線燃焼速度の圧力指数と呼ばれる。図に示された直線の傾きが圧力指数となる。各組成物のストランドのaとnをTable 2に示す。

筆者¹⁾らはアジ化ナトリウムと過塩素酸カリウムおよび燃焼触媒の配合物の線燃焼速度を測定し、大気圧での燃焼速度は、23~30mm/sec、nは0.1~0.4であると報告した。また、G.D.Knowlton²⁾らはアジ化ナトリウム65~70wt%、金属酸化物25~35wt%、過塩素酸アンモニウム1~8wt%のペレットの線燃焼速度は、圧力7MPaで30~50mm/sec、nの差はほとんどないとしている。

ADCA組成物は、アジ化ナトリウム組成物に比べ

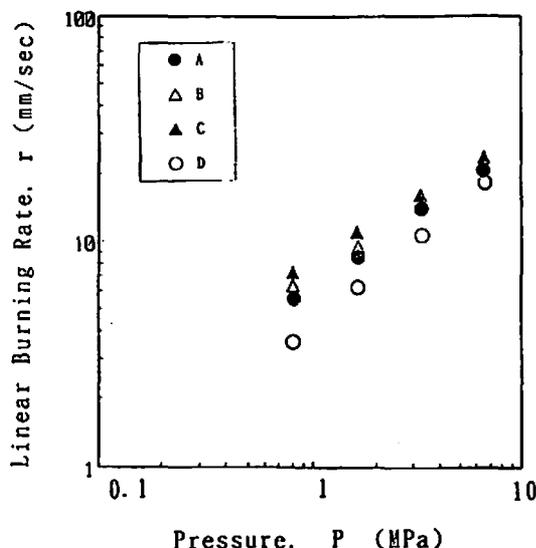


Fig. 5 Effect of oxygen balance on linear burning rate

線燃焼速度の絶対値は低く、圧力指数は高い傾向にある。またADCA組成物はアジ化ナトリウム組成物の0.1mmという凝縮層の厚さに比較して、約3mmという厚い凝縮層を有しており熱のフィードバックの距離が大きいこと、気相反応の速度が遅く圧力に影響されることが要因となっているのであろう。

3.2 燃焼触媒の影響

燃焼触媒としてアルカリ金属のモリブデン酸塩、および遷移金属のモリブデン酸塩を使用した。結果をFig. 4に示す。

触媒を添加することによって線燃焼速度は速くなる。燃焼触媒を添加しない場合の6.4MPaでの線燃焼速度は26.5mm/secで、 n は0.58であった。これに対してアルカリ金属のモリブデン酸塩を添加した場合、6.4MPaでの線燃焼速度は26.7mm/sec、 $n=0.45$ 、遷移金属のモリブデン酸塩を添加した場合、同様に線燃焼速度は27.9mm/sec、 $n=0.57$ であった。この結果からアルカリ金属のモリブデン酸塩は圧力指数を低下させる傾向にあることがわかった。また遷移金属のモリブデン酸塩は燃焼触媒として効果が見られなかった。

アルカリ金属のモリブデン酸塩は低圧力域での燃焼速度を上昇させる傾向があり、高圧力域では他の物との線燃焼速度の差がないことから相対的な傾きである圧力指数を低下させている。

ADCAはアルカリ金属によって分解が促進されることが知られている。ADCA組成物は低圧領域で気相反応が遅いため、分解触媒による分解速度への影響が大きい。これがアルカリ金属のモリブデン酸塩が圧力指数を低下させている一因と考えられる。

3.3 酸素バランスの影響

酸素バランスを変化させた場合の線燃焼速度への影響をFig. 5に示した。

酸素バランスが高くなると線燃焼速度は速くなる傾向にある。結果的には過塩素酸カリウムの配合比が増加することによって線燃焼速度が速くなることになる。しかし、化学量論比以上になると線燃焼速度は低下する。また、過塩素酸カリウムの配合比の変化によって、圧力指数は大きく影響を受ける。

3.4 ストランドの燃焼状況

ストランドEの各圧力下における燃焼状況をFig. 6に示す。ストランドEの1、2、3及び4MPaの窒素加圧下での燃焼状況を撮影した。2MPaでの線燃焼速度はビデオより約4mm/secであった。各圧力下で輝炎層は試料表面上から出ており、未輝炎層の厚さは小さいことがわかった。また輝炎の大きさは、圧力が高くなると共に大きくなり燃焼が激しくなる様子がうかがえた。1MPaの圧力下、では輝炎層は小さくまた不安定に輝炎が変動する場合や、間欠燃焼する場合もあった。2MPa程度以上では安定した燃焼を得

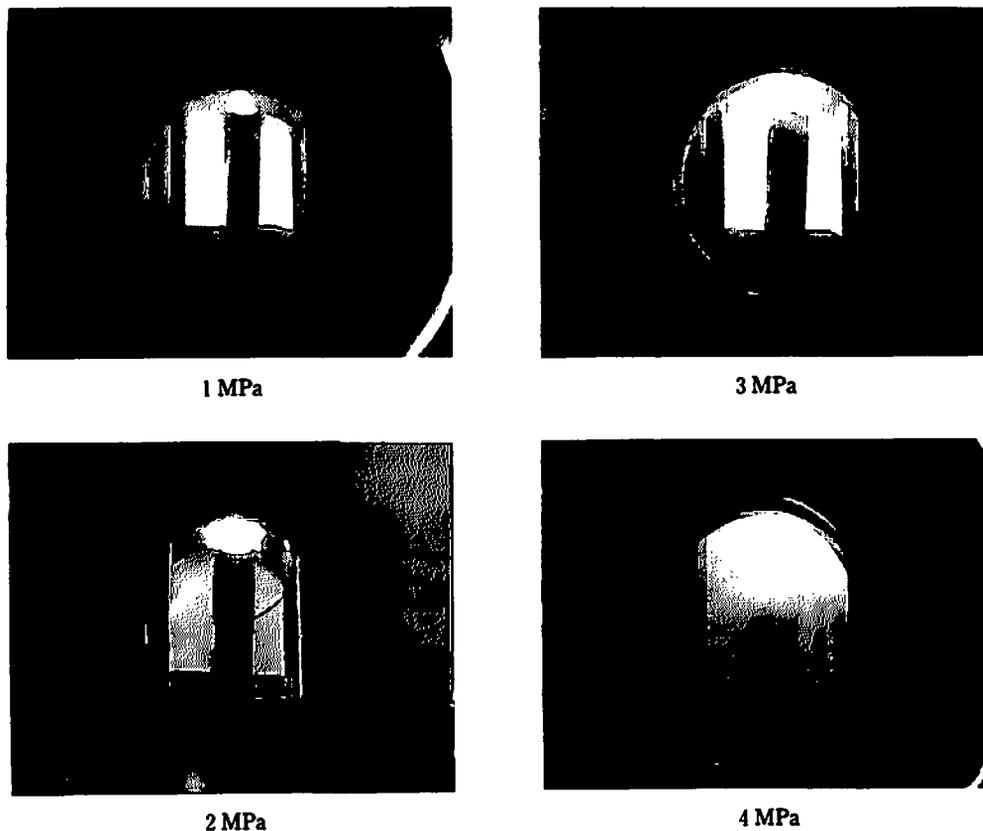


Fig. 6 Flame structures of strand H (1 MPa-4 MPa)

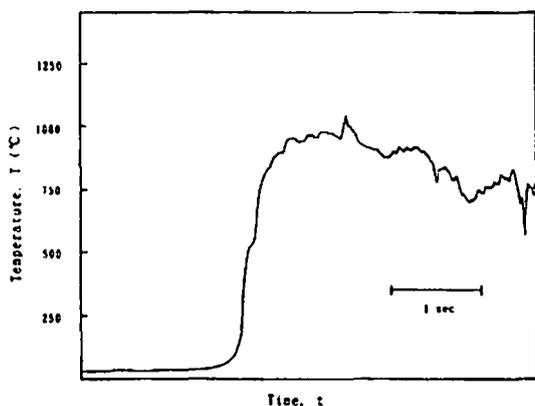


Fig. 7 Time-Temperature history for strand L in the vicinity of burning surface under 1 MPa

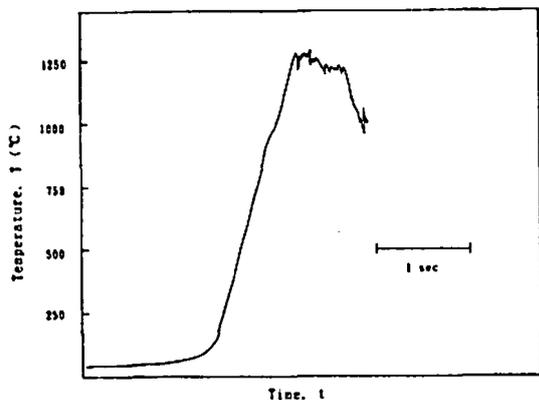


Fig. 8 Time-Temperature history for strand H in the vicinity of burning surface under 1 MPa

ることができた。

写真では観察できないが、低圧力でのストランド燃焼のビデオを詳細に観察すると、固相表面の銅粒子が発色し、その後輝炎になることが確認された。これはADCA系ガス発生剤が金属粒子の加熱によって熱のフィードバックを行い燃焼を継続していることを示している。

アジ化ナトリウム系配合物の燃焼状況と比較すると輝炎層が試料表面上から直接出ていることは同様である。しかし火炎の吹き出し方はアジ化ナトリウム系配合物の方がはるかに激しく、燃焼触媒を配合している金属酸化物も激しい燃焼によって熱粒子として飛散している状況が観察された。

また、アジ化ナトリウム系配合物は常圧大気中でも激しく燃焼したが、ADCA系配合物は常圧大気中では点火が非常に困難であった。

3.5 燃焼面近傍の温度測定

ストランドに20 μ mの熱電対を埋め込み、ニクロム線によって着火した。燃焼器は窒素で1MPaに加圧し、ストランド内部の温度測定をおこなった。配合組成Lの結果をFig. 7に示す。

530 $^{\circ}$ C付近で顕著な肩が見られる。これはADCAが分解とともに一度液状化し、固液混合層(凝縮層)を形成するため肩ができたものと推定できる。さらにこれ以後は熱電対は気相部分に露出し、複雑な波形が見られるが、およそ1000 $^{\circ}$ C程度に分布しており、輝炎部の気相温度は1000 $^{\circ}$ C程度と推定できる。

Fig. 8に配合組成Hの結果を示す。配合組成Lで見られた肩は顕著には見られないが、900 $^{\circ}$ C付近にそれらしき肩が見える。これは配合組成Lのものよりかなり高く凝縮相の温度が高いことを示している。またこれに伴い輝炎部の気相温度も高くなり1300 $^{\circ}$ C付近を

示している。この結果、燃焼触媒を配合したものとならないものの各温度に違いが出ることがわかった。

燃焼面近傍の温度測定についてはアジ化ナトリウム系配合物で報告されている。アジ化ナトリウム配合物の場合、固液混合層の温度は約250 $^{\circ}$ C、燃焼表面温度は約600 $^{\circ}$ Cであった。またペレットの燃焼温度については次のような報告がある³⁾。アジ化ナトリウム63wt%、酸化鉄26.5wt%を主剤とするグレインの燃焼温度は約1000 $^{\circ}$ C、アジ化ナトリウム60wt%、硝酸カリウム12-18wt%、二酸化珪素17-24%の場合約1600 $^{\circ}$ Cである。

4. まとめ

ADCA系組成物のストランドを作製し、線燃焼速度、燃焼状況の観測及び燃焼面近傍の温度測定を行った結果次のようなことがわかった。

- 1) ADCA/過塩素酸カリウム/酸化銅組成物の線燃焼速度は各成分の粒子径が小さくなるほど高くなる。
- 2) ADCAおよび過塩素酸カリウムの粒子径が小さくなるに従い圧力指数は増大する傾向にある。
- 3) 燃焼触媒として用いたアルカリ金属のモリブデン酸塩は圧力指数を低下させる効果がある。
- 4) 概して酸化剤を多く含む組成物の燃焼速度は高いが、化学量論比以上では低下する。
- 5) ADCA/過塩素酸カリウム/酸化銅組成物の固相と液相境界温度は約900 $^{\circ}$ Cで、触媒を配合したもののそれは約530 $^{\circ}$ Cである。

文 献

- 1) K. Hasue, T. Kazumi, A. Iwama, "Combustion Aspects of Sodium Azide and its Mixtures with Potassium Perchlorate and Burning Catalysts", Propellant, Explosives, Pyrotechnics 16, 245-252 (1991)

2) Gregory D. Knowlton and John F. Pietz, U.S.P.,
4604151 (1986)

3) Geoge W. Goetz and Brian K. Hamilton, U.S.P.,
4698107 (1987)

Combustion aspects of azodicarbonamide and its mixture

by Takashi KAZUMI*, Yoshihiro SUZUKI*, Takeshi OKADA*
Takayuki HASEGAWA** and Tadao YOSHIDA**

The study clarifies the fundamental combustion aspects of a gas generator for the automotive air bags that is composed of azodicarbonamide, potassium perchlorate, and burning catalysts. The compiled data on linear burning rate, time-temperature history, and flame structure are provided and discussed.

(*Engineering dept. Pyrotechnic devices div. Nippon Koki Co., Ltd., Nagasaka
Dobu 2 — 1 , Nishigomura Fukushima, 961

**Department of Materials Chemistry, Hosei University, 3 — 7 — 2 Kajinocho,
Koganei-shi, Tokyo 184)