

5-アミノ-1H-テトラゾールと過塩素酸カリウム混合物の燃焼特性(第1報)

蓮江和夫*, 赤沼貴則*, 蓮台治徳*, 伊達新吾*

エアバッグのガス発生剤として用いられているアジ化ナトリウムは毒性があり, 重金属との化合物は爆発性があるため, これに代わるガス発生剤の研究が盛んに行われている。本研究ではテトラゾール系化合物のうち容易に入手できる5-アミノ-1H-テトラゾール, CH_5N_5 (以後HATと略記)について過塩素酸カリウム(以後KPと略記)との混合物を作製し, 燃焼特性について調べた。燃焼速度はアジ化ナトリウム系と同等以上であることがわかった。燃焼面近傍の温度変化, 燃焼速度, 粒径の燃焼速度への影響, 燃焼中断する圧力についても調べた。粒径の小さいものほど燃焼速度が速く, 燃焼中断する圧力はHAT含有量とともに増加した。

1. 緒言

自動車用エアバッグのガス発生剤は主としてアジ化ナトリウムと酸化剤の混合物が使用されている。アジ化ナトリウムは発火事故が起きたり, 重金属との化合物は爆発性物質になり, 副生するアジ化水素ガスは爆発性があり人体に有害であるためにアジ化ナトリウムを使用しないガス発生剤の研究が行われている。本研究は窒素ガス発生剤の主剤として盛んに研究が行われているテトラゾール系化合物のうち, 容易に入手できるHATを選択し, KPとの混合物について, その燃焼特性を調べた。テトラゾール系化合物の熱分解及び密閉型の小型燃焼器による小規模の試験結果の報告はあるが^{1, 2)}, 本研究では過去に報告のない反応熱, 最適混合比, 燃焼面近傍の温度変化, ストランドの燃焼速度, 粒径の燃焼速度への影響, 燃焼の中断する圧力について調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験で用いたテトラゾール系化合物は容易に入手できるHATとした。燃焼試験に用いたHAT(藤本化学薬品)は粉碎後, ふるい分けし(平均粒径 $74\mu\text{m}$), 318K で5時間真空乾燥した。酸化剤には主として平均粒径 $22\mu\text{m}$ の日本カーリット製KPを用い, 粒径の影響を調べるために用いたKPは関東化学製特級品を

粉碎後, ふるい分けしたものをを用いた。いずれも 318K で5時間真空乾燥した。

粒径の燃焼速度(以後 r と略記)に及ぼす影響についてはHAT含有量(以後 ξ と略記) $46\text{wt}\%$ について試験した。粒径の r への影響に用いた試料は目開き値が $44, 74, 149, 297\mu\text{m}$ の標準ふるいを用いてふるい分けしたものと未処理のものとした。平均粒径は自動粒度分布測定装置(堀場製作所CAPA-300)を用いて n -ブチルアルコール又はエチレングリコールを分散媒として液相沈降法でメジアン径(以後 d と略記)を測定した。Table 1に本実験に使用した試料の d を示す。

r の測定にはKPとHATの混合物 4g を約 180MPa で加圧して得られた約 $5 \times 5 \times 70\text{mm}$ のストランドを用いた。燃焼面近傍の温度を測定するために, 直径 $25\mu\text{m}$ 又は $50\mu\text{m}$ のK熱電対をストランド中に埋め込んだ。エポキシ樹脂のレストリクタを施されたストランドは, 直径 1mm のニクロム線を赤熱させて点火された。 ξ は 30 から $60\text{wt}\%$ まで変化させた。

2.2 燃焼速度及び燃焼面近傍の温度測定法

r の測定は, チムニ型ストランド燃焼器(共和技研)を用いて, 窒素加圧下で行った。燃焼室圧力はひずみゲージ式圧力変換器(共和電業, PG-100KF-U)を用い, 増幅器を介してペンレコーダーに記録した。燃焼室の圧力変化を測定し, ストランドの着火と燃焼終了時間から r を求めた。燃焼室圧力は燃焼開始から終了までの平均値(以後 p と略記)とした。燃焼の様子はビデオカメラでモニターし, 正常に燃焼していることを確認した。

温度測定は r の測定と同時にやった。熱電対の起電

1998年7月31日受理

*防衛大学校化学教室

〒239-8686 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810 (内線2426)

FAX 0468-44-5901

Table 1 Average particle size of ingredients

sieve opening [μm]	median, d [μm]	
	HAT	KP
—	—	22
44-74	42	—
<149	74	83
74-149	84	—
149-297	179	170
>297	—	421
as received	618	—

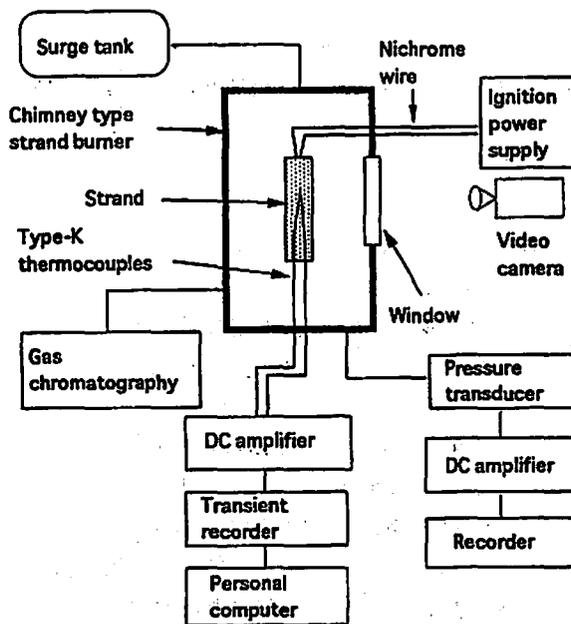


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

力を直流増幅器(共和電業, CDV-230B)を介してトランジェントレコーダー(岩通電子, DM7100)に取り込み、パソコンでデータ処理を行った。装置の概略を Fig. 1 に示す。

2.3 反応熱測定法

真空式断熱熱量計(小川サンプリング, OSK150)を用いて試料の定積反応熱(以後 ΔU と略記)を測定した。試料量を約1gとし、酸化剤を含む混合物はポンプ中の空気を除いた後、約2MPaのアルゴン雰囲気中で燃焼させた。

2.4 燃焼生成物同定法

固体の燃焼生成物はX線回折装置(理学電機, ガイガフレックスRAD-ⅢA)により分析を行い、得られたピークをJCPDSの標準ピークと比較して同定した。

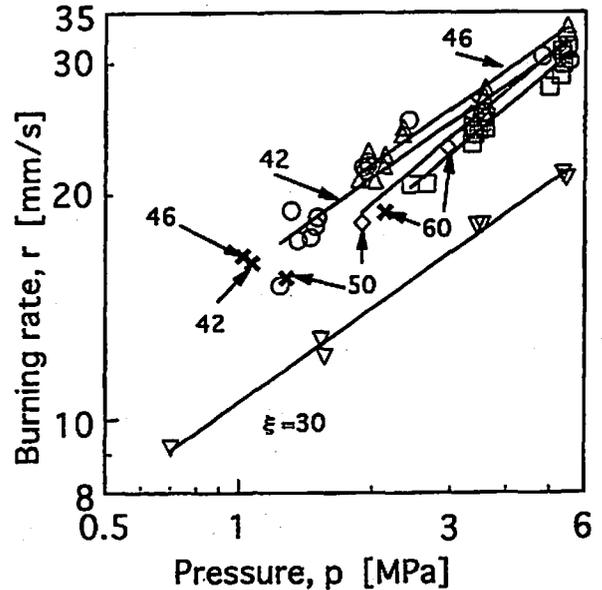


Fig. 2 Burning rate characteristics of HAT/KClO₃ strands
x: extinction

気体燃焼生成物の分析はガスクロマトグラフ(柳本, G1800-T)を用い、カラムはWG-100(ジーエルサイエンス)を使用した。キャリアーガスにヘリウムガスを用い、流量60ml/min, カラム温度323K, 注入温度323Kとした。燃焼ガスの同定はあらかじめ標準ガスで得られたピークと比較して行った。

また、熱量計の燃焼条件で化学平衡計算プログラム³⁾による計算を行い、断熱火炎温度(以後 T_f と略記)及び T_f における燃焼生成物を求めた。計算条件は圧力5MPa, 生成熱はKPを $-432.63\text{kJ/mol}^{4)}$, HATを $207.78\text{kJ/mol}^{4)}$ とした。

3. 結果及び考察

3.1 燃焼速度

ξ を変化させて、 r と p の関係を調べた結果の一部を Fig. 2 に示す。

いずれの組成においても、 r は p の上昇とともに増加し、Vieilleの法則 $r=ap^n$ に従った。ここで n は圧力指数、 a は定数である。Fig. 2の×印は不着火又は燃焼が中断したことを示す。 ξ が大きくなると燃焼が中断する p は上昇した。 $\xi=30\text{wt}\%$ では0.6MPaまで着火可能であったが、 $\xi=42\sim 50\text{wt}\%$ では約1MPaで燃焼が中断し、 $\xi=60\text{wt}\%$ では約2MPaで燃焼が中断した。

Fig. 3に5MPaにおける r と ξ の関係(HATの d は $74\mu\text{m}$, KPの d は $22\mu\text{m}$)について示す。 $\xi=46\text{wt}\%$ 付近で r は約32mm/sの最大値を示すことがわかった。またKPの d が $83\mu\text{m}$ と大きくなると r は20mm/sに減少し d の影響が認められた。

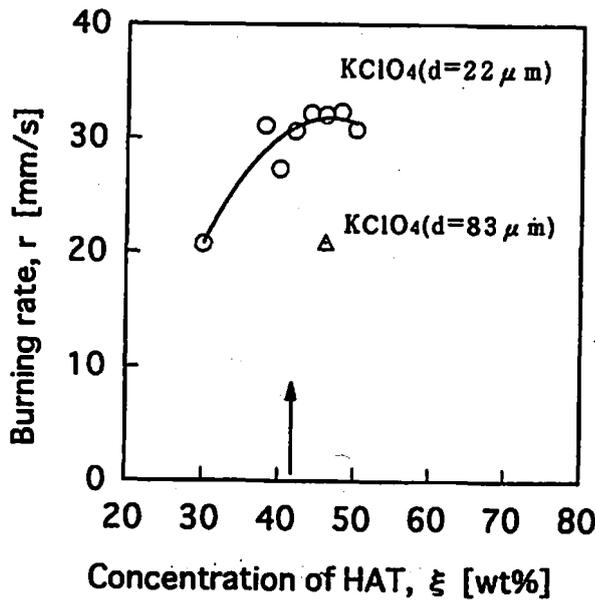


Fig. 3 Burning rate of HAT/KClO₄ strands at 5MPa versus concentration of HAT. arrow is pointing the stoichiometric ratio

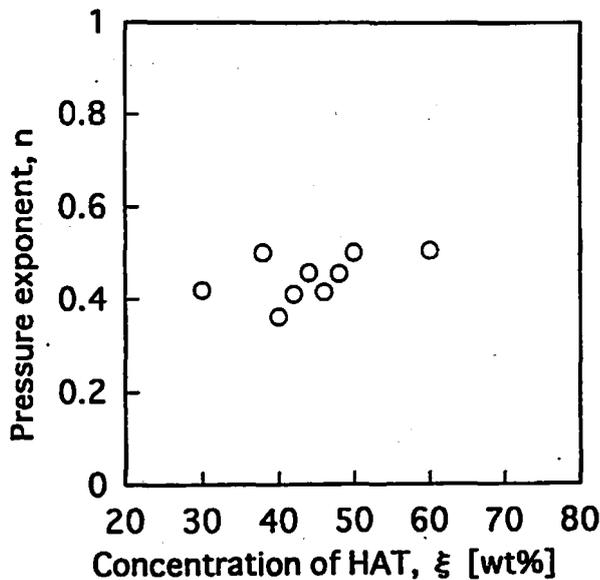


Fig. 4 Pressure exponent versus concentration of HAT

Fig. 4に n と ξ の関係について示す。 n は多少のばらつきはあるがほぼ0.4~0.5を間にあり、 ξ の変化による影響は小さいことがわかった。

3.2 粒径の燃焼速度への影響

ほぼ最大 r を示す $\xi = 46$ wt% について d を変化させたときの r と p の関係を調べた。 HATの d を $74 \mu\text{m}$ と一定とし、 KPの d を変化させて r を測定した結果を Fig. 5に示す。 KPの d を $22 \mu\text{m}$ と一定にし、 HATの d を変化させたときの r の測定結果を Fig. 6に示す。 KPとHATの d が減少すると r は増加した。

HAT及びKPの d と 5MPaにおける r の関係を Fig.

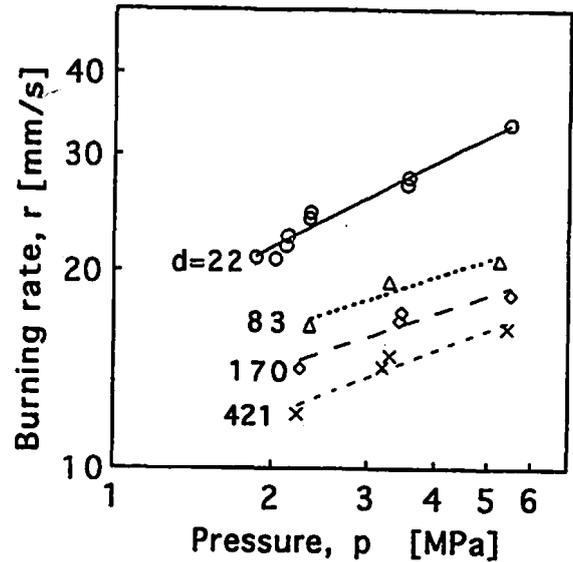


Fig. 5 Effect of particle size of KClO₄ on the burning rate of HAT/KClO₄ strands. particle size of HAT: $74 \mu\text{m}$

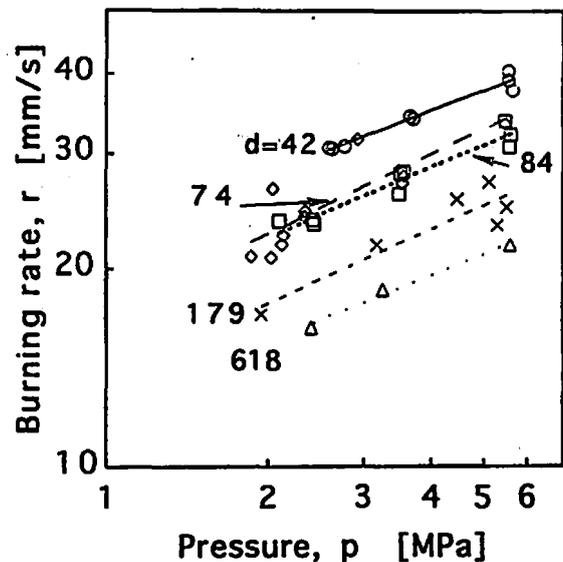


Fig. 6 Effect of particle size of HAT on the burning rate of HAT/KClO₄ strands. particle size of KClO₄: $22 \mu\text{m}$

7に示し、 過塩素酸アンモニウムの実験式⁵⁾に準じて r , d , p の関係を求める。

$\xi = 46$ wt% の場合、 HATの d を $74 \mu\text{m}$ と一定として KPの d を変えると r は次式で示すことができる。

$$r = 30 d_{KP}^{-0.23} p^{0.41} \quad (1)$$

ここで d_{KP} は KPの d [μm] とする。

また、 KPの d を $22 \mu\text{m}$ と一定とし、 HATの d を変えると r は次式で示すことができる。

$$r = 40 d_{HAT}^{-0.21} p^{0.41} \quad (2)$$

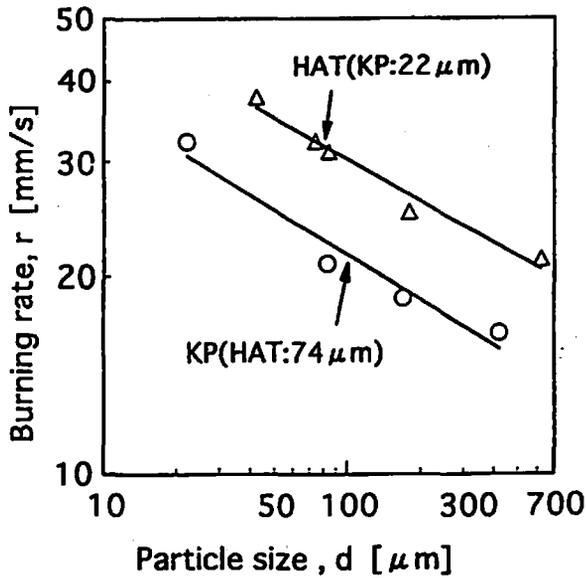


Fig. 7 Burning rate of HAT/KClO₄ strands versus particle size of KClO₄ and HAT

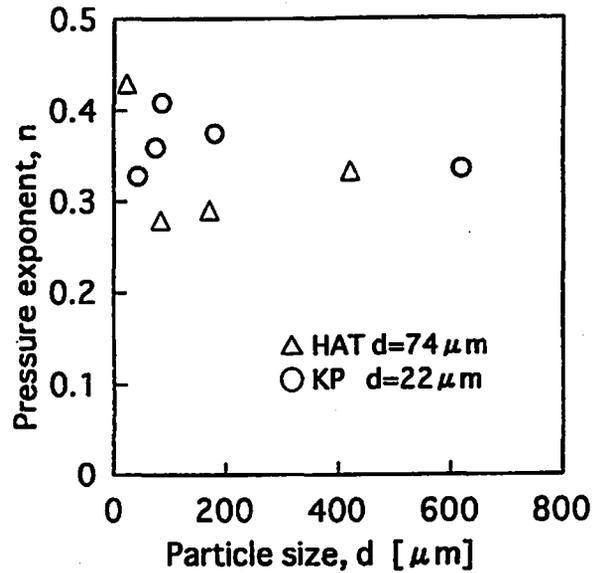


Fig. 8 Pressure exponent versus particle size of HAT and KClO₄

ここで d_{HAT} はHATの d [μm]とする。

r はHATとKP両者の d の影響を受けることがわかった。5MPaの場合、両者の d が約20 μm であれば r は50mm/s以上となる可能性があり、アジ化ナトリウム/KPの約40mm/s⁶⁾より大きくなり、両者の d が約70 μm であれば r は20mm/s程度になると推定できる。

Fig. 8に n と d の関係を示す。HATの d を74 μm と

一定にして、KPの d を変化させると、 d が83 μm 以上では n は約0.3であるが、 d が22 μm では0.4以上と大きな値となった。HATの場合は一部例外はあるが d の大きさにかかわらずほぼ n は一定で約0.35であった。

3.3 反応熱及び燃焼生成物

HAT/KP混合物の ΔU をFig. 9に示す。 $\xi=42\text{wt}\%$ で ΔU は最大となった。酸素バランス0の反応($\xi=$

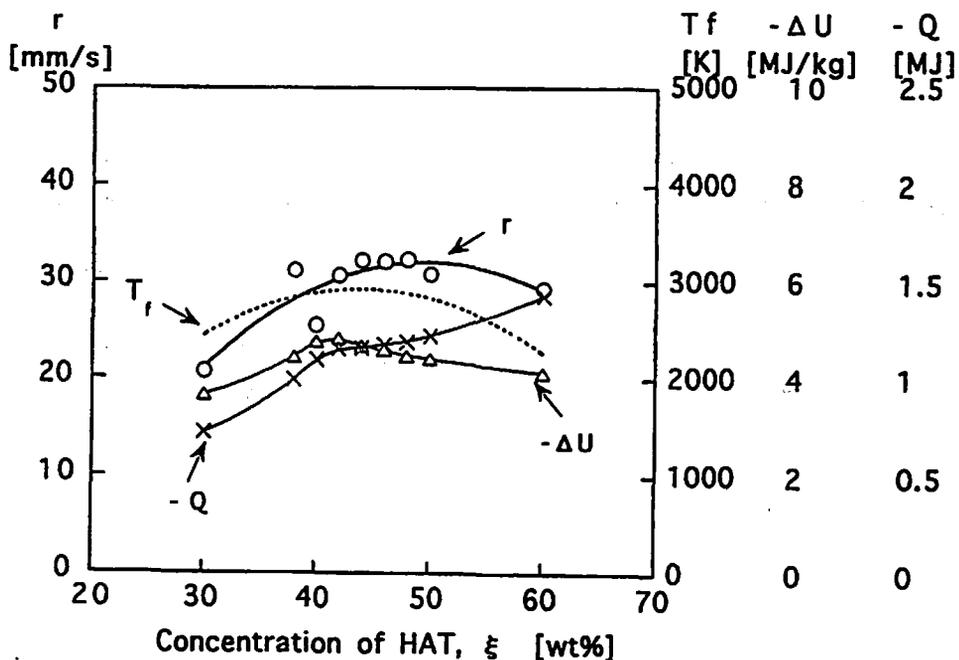


Fig. 9 Combustion parameters versus concentration of HAT.
 r : burning rate, T_f : adiabatic flame temperature, ΔU : heat of reaction,
 Q : heat given off by a mixture containing 1 mol of oxidizer

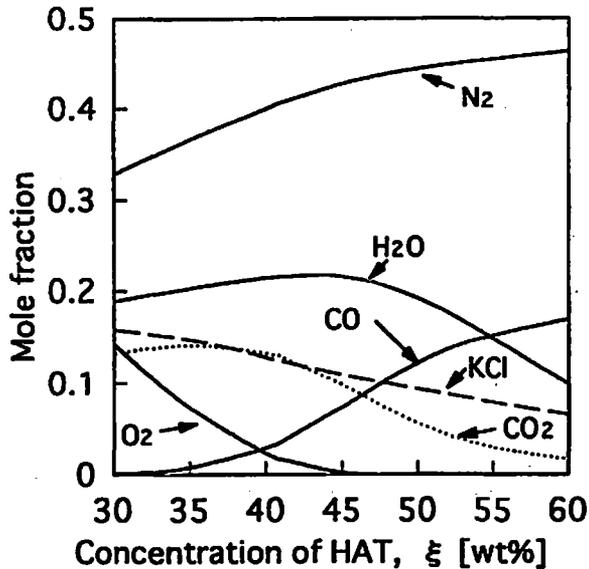


Fig.10 Predicted combustion products of HAT/KClO₄ mixtures at adiabatic temperature

41.2wt%)を仮定したときの標準生成熱から求めた定圧反応熱(以後 ΔH と略記)は -5.06MJ/kg で、 $\xi=42\text{wt\%}$ のときの ΔU は -4.83MJ/kg であった。

各組成の ΔU 及び酸化剤1 molを含む混合物が発生する熱量を Q^7 としFig. 9に示す。 Q は化学量論比付近で飽和に達するといわれている。本実験では $\xi=42\text{wt\%}$ で Q は飽和した。なお、 r のピークはHAT過剰側にある。

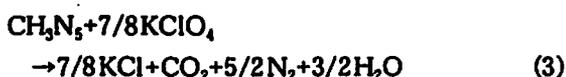
熱量計から得られた固体燃焼生成物のX線回折結果よりKClの存在が認められたが、他の生成物のピークは認められなかった。

化学平衡計算による T_f をFig. 9に示す。 T_f は $\xi=41.2$ で最大値 2945K を示し、 ΔU のピークとほぼ一致した。

Fig.10に T_f における生成物を示す。主生成物として N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 KCl が推定された。

熱量計及びストランド($\xi=42\text{wt\%}$)の気体燃焼生成物の分析結果をTable 2に示す。化学量論比付近の組成でも CO が検出され、 CO_2 だけが検出されたのは $\xi=38\text{wt\%}$ のときで、HATを完全に燃焼させるためには過剰のKPが必要なることがわかった。

HAT/KP系では $p=5\text{MPa}$ の場合、 ξ が約 46wt\% のときに r が最大になった。酸素バランス0のときの反応式を次のように仮定すると



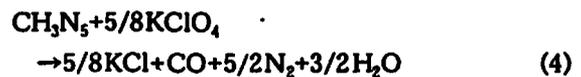
$\xi=41.2\text{wt\%}$ となる。

Table 2 Gaseous products of combustion

ξ	Condition	CO ₂	CO	O ₂
38	Powder	+	-	-
40	Powder	+	+	-
42	Powder	+	+	+
42	Strand	+	+	+
44	Powder	+	+	+
46	Powder	+	+	-
48	Powder	+	+	-
50	Powder	+	+	+

+:detected, -:not detected

また不完全燃焼を仮定して、生成ガスを CO_2 ガスの代わりに CO ガスと仮定すると、反応は次のようになる。



このとき $\xi=49.6\text{wt\%}$ 、 $\Delta H=-4.425\text{MJ/kg}$ である。

酸素バランスが0に近い $\xi=42\text{wt\%}$ のストランド及び熱量計の燃焼ガスを分析したところ CO_2 ガス、 CO ガス及び O_2 ガスが認められた。室温で O_2 ガスが認められたのは、Fig.10に示すように T_f において O_2 が存在していることが一因であろう。 $\xi=46\text{wt\%}$ 付近まで火災中に存在する O_2 ガスが過剰に存在するHAT分解生成物と反応して、燃焼表面近傍の発熱量が大きくなることが、燃料過剰側に r のピークが移動した一因と思われる。

3.4 燃焼面近傍の温度変化

HAT/KP系の燃焼面近傍の温度履歴について $\xi=60\text{wt\%}$ の例をFig.11、 $\xi=44\text{wt\%}$ の例をFig.12に示す。 $\xi=60\text{wt\%}$ ではHAT(融点 $482-483\text{K}^{(1)}$)とKP(融点 $883\text{K}^{(1)}$)に起因すると思われる肩が 500K 付近と 900K 付近に認められた。HAT/KP系はHATが分解した後、KPが分解して反応が進むものと思われる。 $\xi=44\text{wt\%}$ の場合は化学量論比に近いためにHATの分解生成物とKPの分解して生成する酸素との反応が速いために肩が観察されなかったものと思われる。約 $500-900\text{K}$ が凝縮層の範囲と考えると、凝縮層の幅は $\xi=60\text{wt\%}$ で約 0.2mm 、 $\xi=44\text{wt\%}$ で約 0.1mm となる。火炎温度は $\xi=44\text{wt\%}$ で 1600K 以上、 $\xi=60\text{wt\%}$ で約 1350K が観測され、それぞれの T_f は約 2940K と約 2300K であることから、測定された火炎温度は T_f の約 60% 程度であった。前者の r は 31.4mm/s 、後者の r は 24.5mm/s で、気相反応からの熱のフィードバックが r に影響していることがわかった。

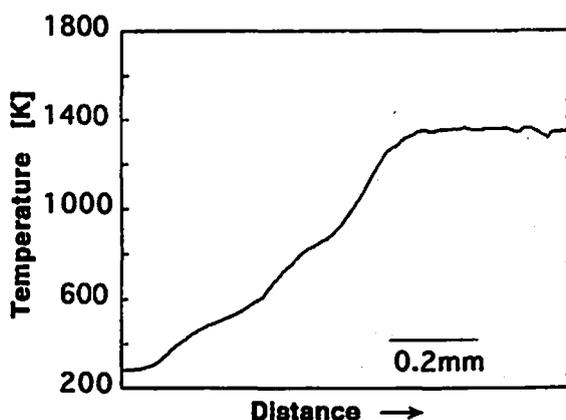


Fig. 11 Temperature profile in the vicinity of burning surface of HAT/KClO₄=60/40 strand

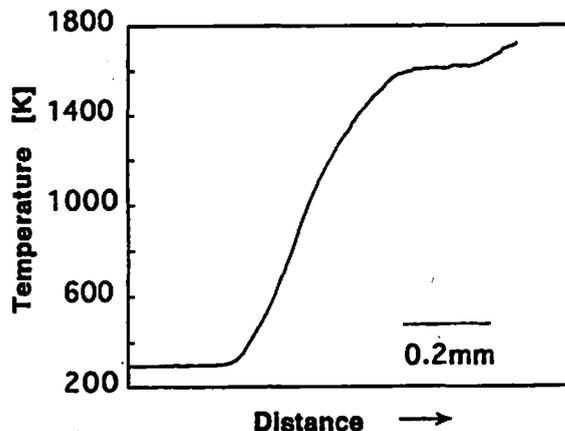


Fig. 12 Temperature profile in the vicinity of burning surface of HAT/KClO₄=44/56 strand

4. 結 論

テトラゾール系化合物のうちHATを燃料成分とし、酸化剤として過塩素酸カリウムの混合物を作製し、反応熱、燃焼速度、粒径の燃焼速度への影響、燃焼面近傍の温度変化、燃焼生成物などを調べ次の結論を得た。

- (1) 燃焼速度は圧力に依存し Vieille の法則に従うことがわかった。
- (2) 燃焼速度はアジ化ナトリウム系と同等以上であることがわかった。
- (3) 燃焼速度のピークは燃料過剰側にあることがわかった。
- (4) 圧力指数は0.4~0.5であった。
- (5) 燃焼中断する圧力はHAT含有量とともに増加した。
- (6) HATと過塩素酸カリウムの粒径の小さいものほど燃焼速度が速いことがわかった。
- (7) 燃焼ガス分析結果からHATの完全燃焼には過剰の

酸化剤が必要であることがわかった。

- (8) 燃焼面近傍の温度履歴からHAT及び過塩素酸カリウムの融点付近に肩が観察された。

文 献

- 1) J. Z. Wu, M. Arai, T. Matsuzawa, M. Tamura, 火薬学会誌, 55, 96(1994)
- 2) J. Z. Wu, M. Arai, T. Matsuzawa, M. Tamura, 火薬学会誌, 55, 103(1994)
- 3) S. Gordon and B. J. McBride, NASA SP-273 (1971)
- 4) F. Volk and H. Bathelt, ICT-Thermochemical Data Base, (1995), ICT
- 5) 久保田浪之介, 工業火薬協会誌, 42, 2(1981)
- 6) 蓮江和夫, 鹿住孝, 岩間彬, 工業火薬, 52, 190 (1991)
- 7) J. H. McLain, "Pyrotechnics", P. 55(1980), The Franklin Institute Press

Combustion aspects of the consolidated mixtures of 5-amino-1H-tetrazole and potassium perchlorate

Kazuo HASUE*, Takanori AKANUMA*, Harunori HODAI*
and Shingo DATE*

This paper describes the study concerning fundamental combustion features of the mixtures of 5-Amino-1H-tetrazole (HAT) and potassium perchlorate. Tetrazoles have been studied as a replacement for sodium azide and HAT, a typical tetrazole, is chosen in this study because it is readily available. The HAT/potassium perchlorate mixture was consolidated to form test strands. An optical strand burner was used to measure the burning rate of the strands. The maximum burning rate for HAT/KClO₄ at 5MPa was about 32mm/s when the HAT concentration was 46wt% which is an excess amount of fuel. The extinction pressure increased as the concentration of HAT increased. The gaseous products of the combustions were analyzed by a gas chromatograph and the main products were CO₂, CO, and N₂. The heat of reaction of HAT/KClO₄ reached a maximum when the HAT concentration was approximately 42wt%.

(*Department of Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20
Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686, Japan)
