

アジ化ナトリウム系配合物の燃焼特性

蓮江 和夫*, 鹿住 孝**, 岩間 彬*

アジ化ナトリウムはガス発生剤の主成分として広く用いられ、その実用化の研究は進んでいるが、燃焼についての基礎研究はほとんど行われていない。ここでは、アジ化ナトリウムと過塩素酸カリウム配合物のストランドを作製し、窒素加圧下での線燃焼速度、燃焼面近傍の温度測定、燃焼状況の観察および液体窒素に沈漬した状態での燃焼について報告する。

1. 緒言

アジ化ナトリウムは、着火遅れ時間が短い、線燃焼速度が高い、充填密度が高い、簡単なフィルターを通せば発生ガスを無害にできるという利点を有するために、ガス発生剤として自動車用エアバッグに用いられている。実用化のための研究は多数あるが、ストランドの線燃焼速度、温度履歴、燃焼状況など基礎的研究についての報告はない。ここでは、アジ化ナトリウムを主剤とした粉体を圧さく成形したストランドを作製し、その線燃焼速度、燃焼面近傍の温度測定、燃焼状況の観測を常温のほか、液体窒素の極低温のもとでも行った。

2. 実験方法

2.1 試料

ストランドの組成は、アジ化ナトリウム(増田化学)

に平均粒径3.5, 22, 67 μ mの3種類を用いそれぞれについて、酸化剤として乾燥、ふるい分け(100メッシュ通過)した過塩素酸カリウム(関東化学, 特級)を4:1(20wt%)または2:1(約33wt%)混合し、さらに燃焼触媒を2wt%配合したものとしないものを用意した。燃焼触媒はGeO₂, Er₂O₃, Y₂O₃を用いた。これらの触媒は過塩素酸カリウムに対して熱分解を促進する正触媒となるので、NaN₃/KClO₄系についてもその効果が現れることを期待した。この配合物、約4gを180MPaで加圧して約5×5×70mm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た。平均見かけ密度はAの組成で約1.94g/cm³、Bの組成で約1.96g/cm³(真密度はNaN₃:1.8473g/cm³、KClO₄:2.5298g/cm³)であった。組成Aの真密度は1.9838g/cm³、組成Bの真密度は2.0748g/cm³で、空

Table 1 Strand Composition

	A	A-1	A-2	A-3	B	B-1	C	C-1	D	D-1	E	E-1	F	F-1
KClO ₄ , wt%	20	20	20	20	33	32	20	20	33	32	20	20	33	32
NaN ₃ , wt%	80	78	78	78	67	66	80	78	67	66	80	78	67	66
NaN ₃ , Particle size, μ m				22					67				3.5	
		GeO ₂	2			2		2		2		2		2
Burning Catalyst, wt%		Er ₂ O ₃		2										
		Y ₂ O ₃			2									

1991年3月18日受理

*宇宙科学研究所

〒229 神奈川県相模原市由野台3-1-1

TEL 0427-51-3911 内線 2825

**日本工機株式会社白河研究所

〒961 福島県西白河郡西郷村大字長坂字土生 2

番地 1

TEL 0248-22-3111

隙率は2.26と6.23%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(共和技研)を用いて窒素加圧下で行った。エポキシ樹脂のレストリクタを施したストランドは、ホウ素/硝酸カリウム系着火剤をつけた0.4mmのニクロム線を加

熱して着火した。間隔を30mmとした直径1mmの孔に直径0.3mmのヒューズを通し、その切断時間より線燃速を求めた。燃焼状況をビデオカメラ(ナショナルNV-150, VZ-C70)またはモータードライブ付き35mmカメラ(ニコンF)による写真撮影観察し、正常燃焼しているか否かを確認した。燃焼室圧力はひずみゲージ式圧力変換器を用いて、ヒューズの切断時間はペンレコーダ(理化電機B-361)または電磁オシログラフ(YEW EMO-1)で記録した。Table 1に示した試料について、アジ化ナトリウムの粒径、組成および燃焼触媒の影響を調べた。

2.3 燃焼面近傍の温度測定

直径20 μ mのK熱電対(クロメル-アルメル)をストランド中に埋め込み燃焼面近傍の温度を測定した。温度測定は、窒素で約1MPa加圧した燃焼器中で行った。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(岩通DM 7100, 10bit, 4kword)を使用した。制御およびデータ処理にはパソコン(NEC9801UX41)を用いた。Fig. 1に装置の概略を示す。

2.4 ストランドの燃焼状況

長さ70mmのストランドを約1MPaの窒素加圧下、燃焼器中で燃焼させ、モータードライブ付き35mmカメラ($f=4$, シャッター速度1/125s)で、1秒間に5コ

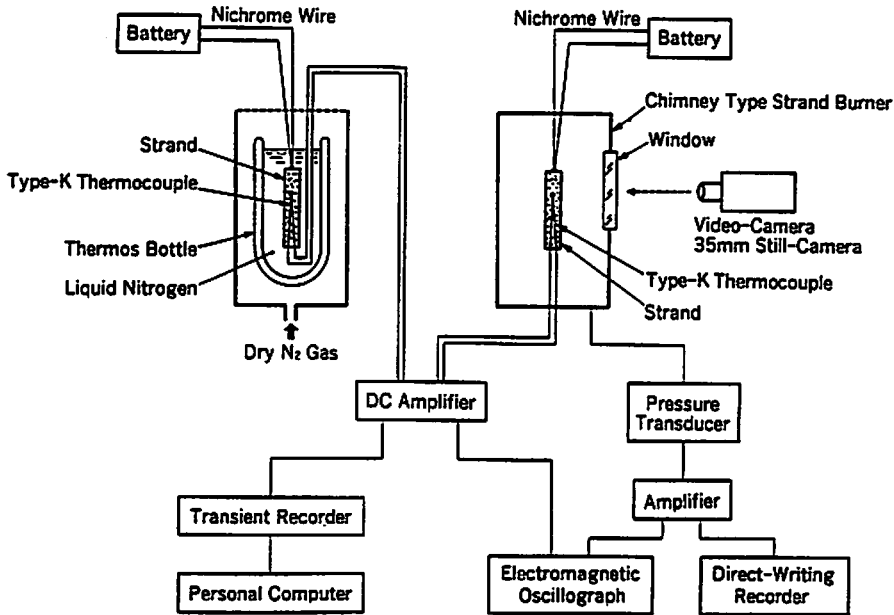


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system.

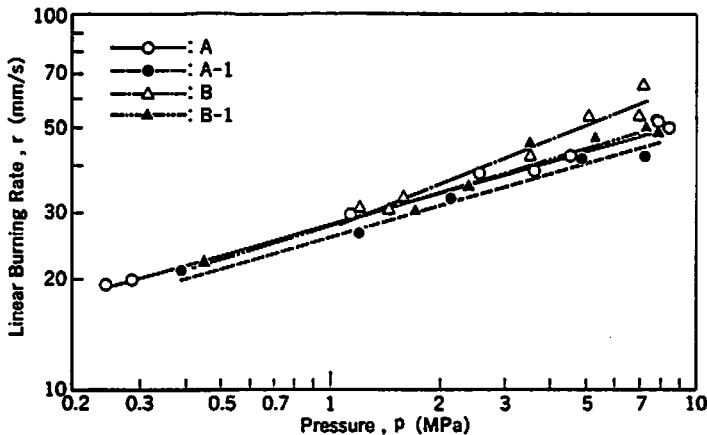


Fig. 2 Linear burning rate of strand A and B.

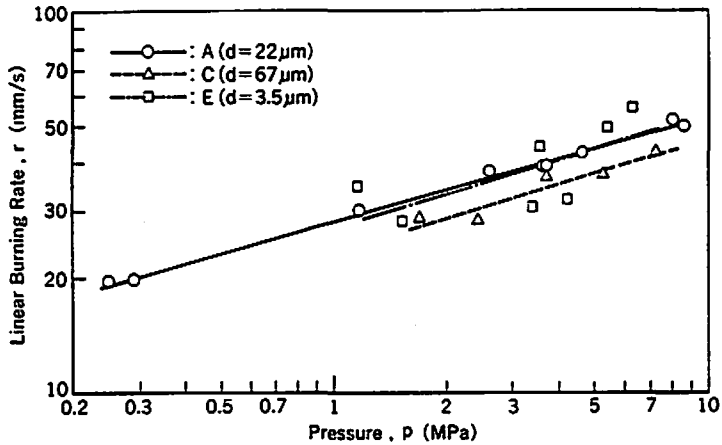


Fig. 3 Effect of particle size of sodium azide on linear burning rate of A.

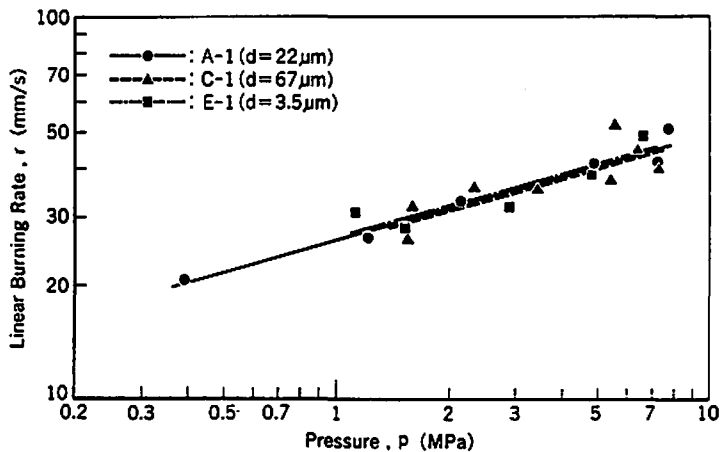


Fig. 4 Effect of particle size of sodium azide on linear burning rate of A-1.

マで撮影した。照明には、側面より300 Wのハロゲンランプを用いた。

また、液体窒素中でストランドを燃焼させ、その燃焼状況を撮影した。中断燃焼させて燃焼表面を観察するため、ストランドAを液体窒素にその長さの約80%をつけ、ニクロム線で着火させた。

3. 結果および考察

3.1 線燃焼速度

アジ化ナトリウムの配合比、粒径、燃焼触媒が線燃焼速度特性に及ぼす撮影について調べ、その代表例としてストランドAおよびB系の結果をFig. 2に示す。その他の系についてもすでに報告されているので、結果の概略のみを示す³⁾。

A-1, A, B-1, Bの順に線燃速は高くなっていった。酸化剤含有量の多い方が線燃速が高くなり、燃焼触媒(GeO_2)は負の効果を示した。C, D系の場合、C, C-1, D-1, Dの順に線燃速は高くなって

いった。C-1は例外的に、燃焼触媒は正の効果を示し、酸化剤含有量の多い方が線燃速が高くなった。E, F系の場合、概して、E-1, E, F-1, Fの順に線燃速は高くなっていった。燃焼触媒は負の触媒効果がみられ、酸化剤含有量の多い方が線燃速は高くなった。

アジ化ナトリウム粒径の線燃速への影響について以下に示す。Fig. 3にA, Fig. 4に燃焼触媒を含む場合について示す。概してアジ化ナトリウムの粒径の小さい場合の方が線燃速は高く、粒径 $67\mu\text{m}$ の場合が線燃速は低いが、22と $3.5\mu\text{m}$ の差は顕著ではない。燃焼触媒を含む場合、アジ化ナトリウム/硝酸カリウム(4:1)では線燃速に差はほとんど見られなかった。コンジット固体推進薬の線燃速は比較的低圧では気相の反応速度に、高圧では拡散速度に律速することが知られ、圧力指数を異にしている。しかし、アジ化ナトリウムの線燃速 r は、本研究によれば、 $0.3\sim 0.8$

MPaの圧力範囲ではいずれの組成も、 $\log r$ と $\log P$ との関係は、直線で表され折れ線を生じないことがわかった。したがって、燃焼圧力 P に対して r は Vieille の法則⁴⁾ で表わすことができる。すなわち、

$$r = aP^n \quad (1)$$

で示される。ここで a 、 n は推進薬の物理化学的組成と推進薬の初期状態によって決まる定数で、 n は線燃速の圧力指数と呼ばれる。図の各直線の傾きが圧力指数を示す。各ストランドの a 、 n を Table 2 に示す。

岸ら⁵⁾は $\phi 8.0 \times 5.0$ mmの円柱状ペレットを成形し、小型燃焼器を用いて圧力変化から線燃速を測定し、次のような報告をしている。アジ化ナトリウム/硝酸カリウム(4:1)について、250-270メッシュ(53~63 μ m)のときはNaが発生するが、350メッシュ通過のアジ化ナトリウムのときは水分との接触発火が観察されないことから、Naは発生せず、線燃速は5 MPaで、35mm/sから70mm/sに高くなる。4種の酸化剤との線燃速を測定して、過塩素酸カリウムが配合比30wt%(化学量論比21wt%)で最大線燃速約95mm/s(10MPa)を与える。

アジ化ナトリウム60~70wt%、金属酸化物25~35wt%、過塩素酸アンモニウム1~8wt%のペレットの線燃速は圧力7 MPaで30~50mm/s、 n は0.25~0.41との報告があり、酸化物は異なっても線燃速、 n の

Table 2 Values of a and n

	a	n
A	28.02	0.272
A-1(GeO ₂)	25.96	0.278
A-2(Er ₂ O ₃)	25.32	0.365
A-3(Y ₂ O ₃)	29.16	0.229
B	26.73	0.392
B-1(GeO ₂)	27.54	0.298
C	23.30	0.294
C-1(GeO ₂)	25.74	0.280
D	24.79	0.393
D-1(GeO ₂)	26.09	0.136
E	27.40	0.282
E-1(GeO ₂)	26.28	0.269
F	25.61	0.438
F-1(GeO ₂)	27.23	0.369

値の差はほとんどない⁶⁾。本実験の結果も酸化剤の種類は異なるが a と n 値はほぼ同様である。

アジ化ナトリウム系配合物のストランドは、燃焼途中でストランド破壊などにより異常燃焼をすることが多いため、通常用いられているヒューズ切断法による線燃速測定では、常に信頼おけるデータが得られるとは限らず、試験毎のモニタリングが不可欠である。現時点ではビデオカメラにまさる機器は見あたらないが、線燃速の高い場合にはモニタリングが困難となる場合

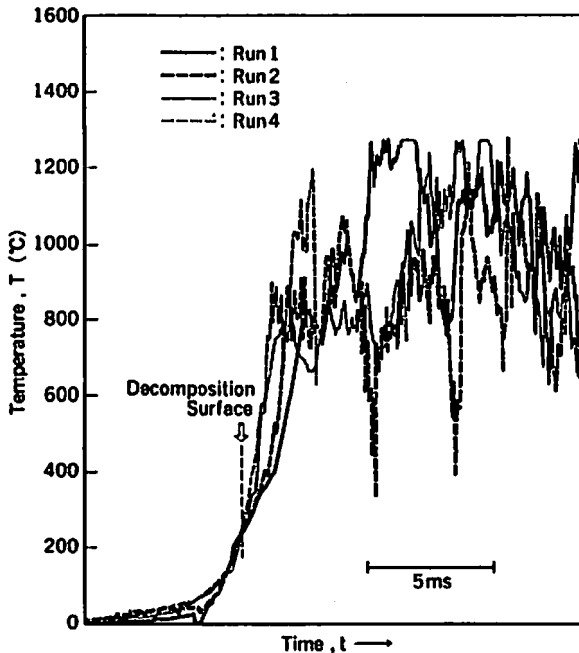


Fig. 5 Temperature-time histories for strand A in the vicinity of burning surface.

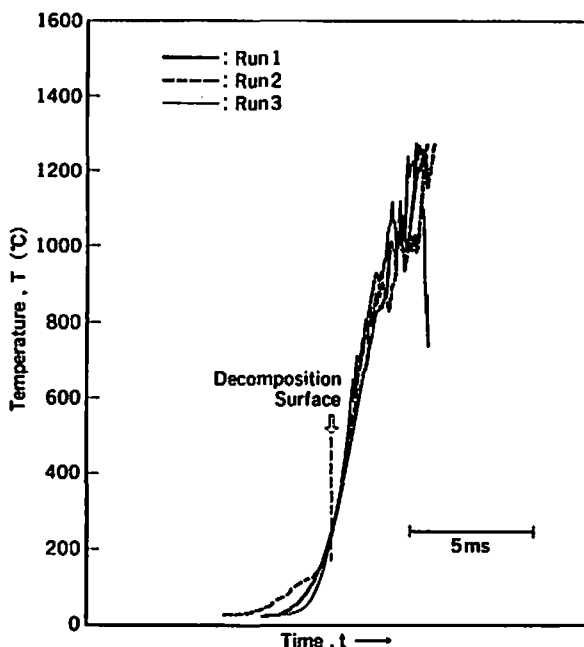


Fig. 6 Temperature-time histories for strand B in the vicinity of burning surface.

もあった。概して、モニタリングできない場合は異常燃焼のようである。ストランドを常に同じ状態で作製するのは困難で、厚さの一定でない固液混合層(凝縮相)が燃焼表面に生じることなども、線燃速が再現性にやや乏しい一因となっているのであろう。

3.3 燃焼面近傍の温度測定

窒素で約1 MPa加圧した燃焼器における温度測定を行った。ストランドAの結果4例をFig. 5に示す。約250℃までは比較的温度変化が一致していることから固相内と推定した。250℃付近でアジ化ナトリウムの分解が始まり、熱電対が不均一な凝縮相に進入するために温度変化が大きくなると推定される。600℃前後に第二の肩が見られ、これは熱電対が気相に進入したためと推定される。また、100℃付近に見られる凝縮相内の温度の下降は生成した金属ナトリウムによるものであろう。

Fig. 6にBの3例を示す。ストランドAで見られた第一の肩は顕著ではないが250℃付近までは温度変化が良く一致している。第一の肩はアジ化ナトリウムの分解によるものと考えたと酸化剤を過剰に含むため分解したナトリウムはただちに反応し、温度変化が見られないのであろう。600℃付近には第二の肩が認められるが、ストランドAのそれよりもわずかに高い。

ストランドA-1, B-1, Cについてはすでに報告されている²⁾。酸化剤がやや不足しているA, C, E系

の場合は燃焼残さに水をかけると金属ナトリウムによる発火が認められる。一方、酸化剤を過剰に含むB, D, F系の場合は、燃焼残さに水をかけても発火が見られないことから、ナトリウムは完全に酸化されているものと推定される。

次に、固相内の温度分布を次式²⁾により求め、実測値の比較を行う。

$$T(x) - T_0 = (T_s - T_0) \exp\left(-\frac{\rho_p C_p}{\lambda_p} r x\right) \quad (2)$$

初期温度 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ 、分解表面温度 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 、密度 $\rho_p = 1.94 \text{ g/cm}^3$ 、アジ化ナトリウムの比熱 $C_p = 0.2934 \text{ cal g}^{-1}\text{C}^{-1}$ 、アジ化ナトリウムの熱伝導率 $\lambda_p = 0.0025 \text{ cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{C}^{-1}$ 、ストランドAの線燃速 $r = 30 \text{ mm/s}$ の場合についての計算例をFig. 7に示す。過塩素酸カリウムの熱伝導率は文献値がないためアジ化ナトリウムの値を用いたが、組成比が小さいので計算値への影響は少ないと仮定した。アジ化ナトリウムの単体の場合は $\rho_p = 1.8473 \text{ g/cm}^3$ 、 $r = 1.5 \text{ cm/s}$ を用いて計算し結果をFig. 8に示す。いずれも計算結果は実測値と良く一致していることがわかる。

また、固相内の燃焼波の厚さ $\delta^* p$ は次式で表わされる。

$$\delta^* p = \alpha_p / r \quad (3)$$

熱拡散率 α_p は $\alpha_p \equiv \lambda_p / \rho_p C_p$ である。この場合の $\delta^* p$ はストランドAでは0.015cm、アジ化ナトリウム単体では0.31mmとなり、燃焼表面下のごく薄い層のみが加熱さ

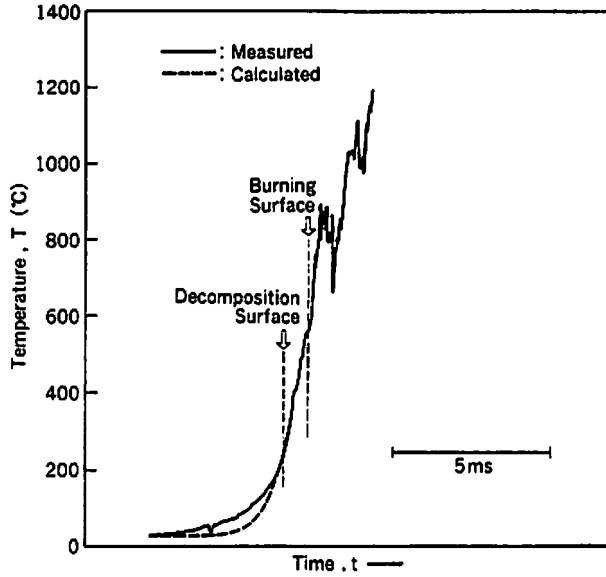


Fig. 7 Temperature-time histories for strand A in the vicinity of burning surface.

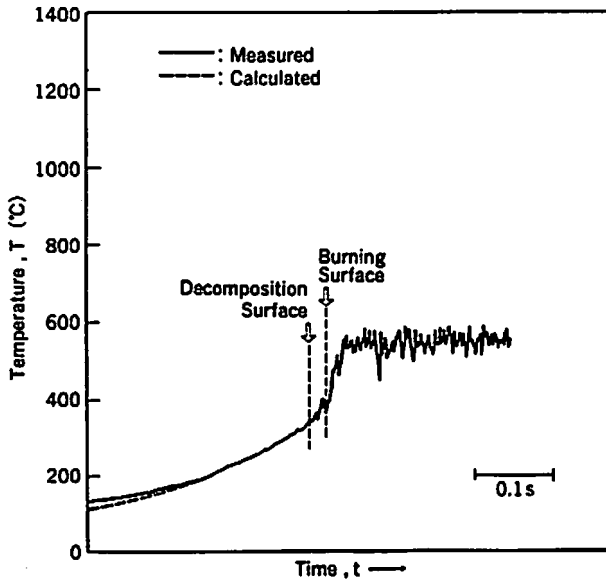


Fig. 8 Temperature-time histories for strand of sodium azide in the vicinity of burning surface.

れていることがわかる。

燃焼表面における熱の平衡は次式のようになる³⁾。

$$\lambda_p \left(\frac{dT}{dx} \right)_p = \lambda_g \left(\frac{dT}{dx} \right)_g + \rho_p r Q_d + I_f \quad (4)$$

ここで、ストランドの熱伝導率 λ_p 、気相の熱伝導率 λ_g 、燃焼面近傍の固相の温度勾配 $(dT/dx)_p$ 、燃焼面近傍の気相の温度勾配 $(dT/dx)_g$ 、ストランドの密

度 ρ_p 、ストランドが燃焼表面で分解気化する際の発熱量 Q_d 、線燃速 r 、輝炎層からのふく射熱 I_f とする。なお I_f は無視することができる。

Fig. 7, 6, 8に示したストランドA, B, アジ化ナトリウムについて温度勾配を求め、凝縮相内はアジ化ナトリウム、気相内は窒素ガスの熱伝導率の値を用いて Q_d を求めTable 3に示す。 Q_d は過塩素酸アン

Table 3 Heat of Reaction at Burning Surface, Q_s

Strand	$(dT/dx)_p$ ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	$(dT/dx)_s$ ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	λ_p ($\text{cal}/\text{s}/\text{cm}/^{\circ}\text{C}$)	λ_g ($\text{cal}/\text{s}/\text{cm}/^{\circ}\text{C}$)	ρ_p (g/cm^3)	r (cm/s)	Q_s (cal/g)
A	5298	23544	0.0025	0.000062052	1.92	3.0	13.4
B	11944	66153	0.0025	0.000062052	1.96	3.0	-0.70
SA	1556	7368	0.0025	0.000280	1.8473	0.15	12.4

Table 4 Peak Temperatures

Sample	Burning Condition	Number of Tests	Peak Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Recording Equipment
NaN_3	Atmosphere	5	580	Electromagnetic Recorder
NaN_3	1MPa air	4	550	Transient Recorder
SA/KP/=91/9	Atmosphere	1	670	Electromagnetic Recorder
A	1MPa N_2 gas	15	950	Transient Recorder
A-1	1MPa N_2 gas	11	850	Transient Recorder
B	1MPa N_2 gas	7	1040	Transient Recorder
B-1	1MPa N_2 gas	2	1225	Transient Recorder
C	1MPa N_2 gas	1	1000	Transient Recorder

モニウム系コンポジット推進薬の80 cal/g⁹⁾と比較するといずれも値は非常に小さく表面の発熱、吸熱はほとんど影響のないことがわかる。

温度履歴から火炎温度を推定する。Table 4に温度履歴より得られたピーク温度を示す。

過塩素酸カリウムの含有量が増すに従い、ピーク温度は高くなっている。燃焼触媒の影響は、A系では触媒を含む方が温度は低く、線燃速の低いことと一致する。B系はB-1の試験数が少ないためピーク位置がはっきりしないため、比較できない。

ペレットの燃焼温度については次のような報告がある。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 $^{\circ}\text{C}$ ⁹⁾，アジ化ナトリウム60wt%，硝酸カリウム12~18wt%，二酸化ケイ素17~24wt%の場合約1600 $^{\circ}\text{C}$ ，アジ化ナトリウム60wt%，二硫化モリブデン30wt%の場合1319 $^{\circ}\text{C}$ ，アジ化ナトリウム66wt%，酸化鉄(III)30wt%の場合1027 $^{\circ}\text{C}$ である¹⁰⁾。

3.4 ストランドの燃焼状況

(1) 窒素加圧下の燃焼状況

温度測定に使用したストランドA-1の燃焼状況をFig. 9に示す。約1 MPaの窒素加圧下，燃焼器中で燃焼させ撮影した。線燃速はビデオより約30mm/sであった。輝炎層が試料表面上から出ており，未輝炎層の

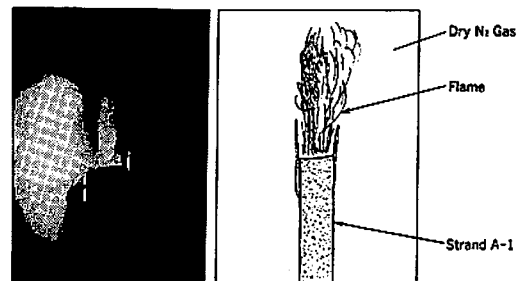


Fig. 9 Flame structure of strand A-1.

Burning rate : ca. 30mm/s ; 1 MPa nitrogen atmosphere.

幅は非常に小さいことが分かる。

(2) 大気中の燃焼状況

次に大気中でのストランドAの燃焼状況をFig. 10に示す。火炎が激しく噴きでていることが分かる。線燃速は約34mm/sで，これはFig. 2から推定した1気圧下の線燃速約15mm/sと比較すると，大気中では約2倍速く燃焼し，大気中の酸素との反応が線燃速の増大に大きな寄与をしていることを明示している。

(3) 液体窒素中の燃焼状況

液体窒素中でのストランドBの燃焼状況をFig. 9に示す。酸化剤が過剰に含まれている場合は液体窒素

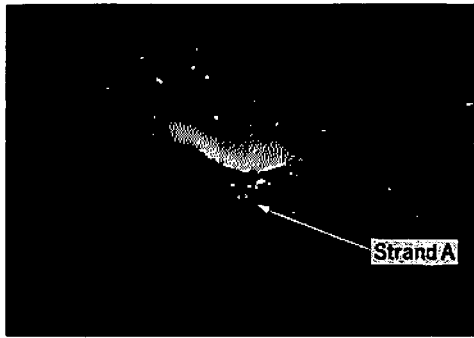


Fig. 10 Flame structure of strand A in atmosphere.
Burning rate : ca. 34mm/s.

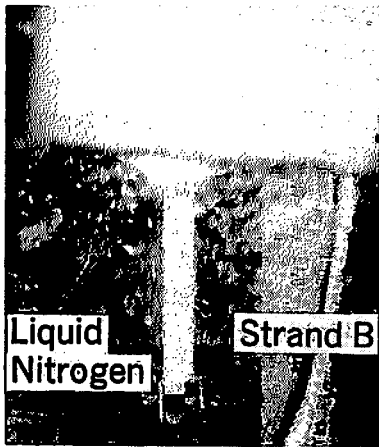


Fig. 11 Flame structure of strand B submerged in liquid nitrogen.
Burning rate : ca. 12mm/s.

中でも燃焼を継続することを見出した。本実験における線燃速は約12mm/sで、大気圧における窒素ガス中の線燃速とはほぼ同じであり、その温度係数 $\alpha_s = 1/r(\partial r/\partial T)_p$ は $P=0.1\text{MPa}$ の場合 $10^{-4}/\text{K}$ のオーダーで一般固体推進薬と比べて一桁小さい。写真より判断すると輝炎層は燃焼表面にごく近いことがわかる。

(4) 中断燃焼

ストランドAの燃焼が中断の様子をFig. 12に示す。化学量論量よりわずかに少ない割合で酸化剤成分を含むストランドAは概して液体窒素液面より数mm上で燃焼が中断する。

液体窒素に約80%没して中断燃焼させたストランドAの燃焼表面をFig. 13に示す。写真のように灰色の粒子で覆われ、一部に黄色の結晶が見られる。これらは、灰色物質はナトリウム、黄色結晶は過酸化ナトリウム Na_2O_2 と推定される。表面の白色部分は酸化ナトリウム Na_2O であろう。Fig. 14にFig. 13の試料が大気と接した3分後の様子を示す。液体窒素中では表面はほとんど変化がみられないが、空気に接触させると反応は激しくなり、泡を発生するのが認められる。多量に生成すると推定される酸化ナトリウムは白色のためアジ化ナトリウム、過塩素酸カリウムと区別することができないが、この反応は比較的長時間続くことから、生成した酸化ナトリウムが主になっていると推定される。最終的には、すべて白色となる。これは完全に大気との接触を断つことは困難であるため、いずれも、短時間のうちに白色の炭酸ナトリウムへの変化を示すものである。ナトリウムの酸化物の同定は赤外線吸収分光法では炭酸ナトリウムの吸収が強く、紫外

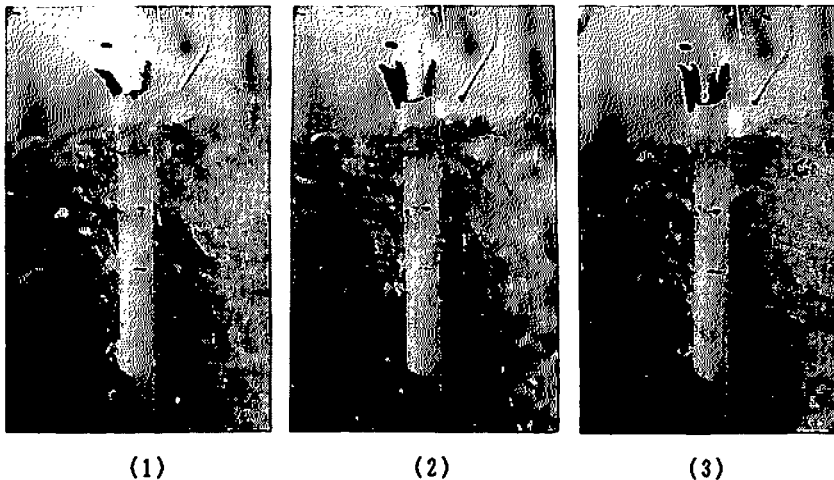


Fig. 12 Examples of burning-interrupted strand A.
(1)0.4s before interruption ; (2)0.2s before interruption ; (3) interruption.

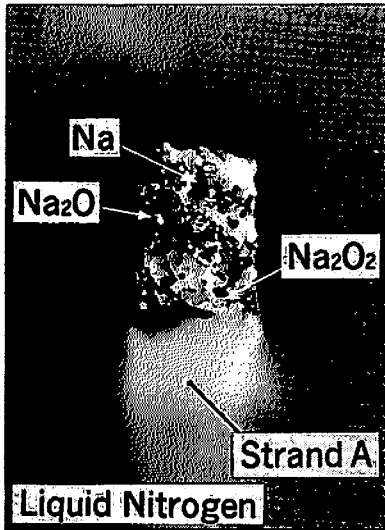


Fig. 13 Surface of burning—interrupted strand A.

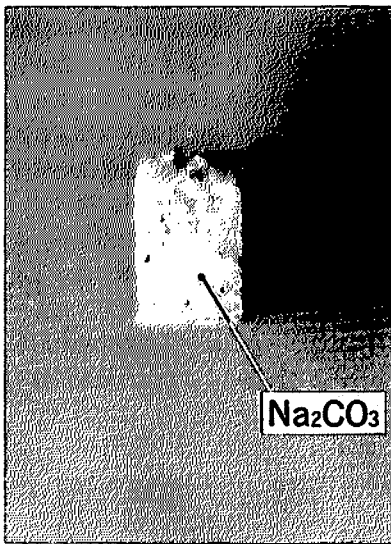


Fig. 14 Surface of burning—interrupted strand A on exposure to atmosphere.

分光も本実験は試料量が少ないため有効ではない。X線解析も試みたが、生成物が結晶性を有していないため、スペクトルを得ることができなかった。

4. まとめ

アジ化ナトリウム系配合物のストランドを作製し、その線燃速、燃焼面近傍の温度測定、燃焼状況の観測を行い次のようなことがわかった。

- (1) アジ化ナトリウム/過塩素酸カリウム配合物の線燃速は触媒の有無にかかわらず Vieille の法則に従う。
- (2) アジ化ナトリウムの粒径が同じとき、化学量論比より酸化剤を多く含む方が線燃速が高い。
- (3) 燃焼触媒 GeO_2 は過塩素酸カリウムの分解に正の効果、アジ化ナトリウムの分解に負の効果を示し、線燃速には負の効果を示した。
- (4) 概して化学量論比より酸化剤を多く含む配合物の火炎温度は高い。
- (5) 燃焼触媒の線燃速に対する顕著な正の効果は認められず、むしろ負の効果がある。
- (6) アジ化ナトリウム/過塩素酸カリウム混合物の燃焼表面の固相と液層境界温度は約 250°C 、アジ化ナトリウム単体の温度は約 350°C である。
- (7) 液体窒素中では化学量論比より酸化剤を過剰に含むストランド B は完全に燃焼、酸化剤不足の A は中断燃焼することを見出した。しかも、可燃組成のものは液体窒素中でも著しい線燃速低下は起きなかった。
- (8) 中断燃焼表面にはナトリウム、酸化ナトリウム、過酸化ナトリウムが生成している。

文 献

- 1) "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", 21, PP. 902 (1966) Verlag Chemie.
- 2) Ibid, 22, PP. 505 (1936).
- 3) Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 投稿中.
- 4) S. Fordham, "High Explosives and Propellants" PP. 178 (1966) Pergamon Press.
- 5) 岸和男, 北村和夫, 工業火薬, 45, 362 (1984).
- 6) Gregory D. Knowlton and John F. Pietz, U. S. P., 4604151 (1986).
- 7) 久保田浪之介, 工業火薬, 41, 194 (1980).
- 8) 久保田浪之介, 工業火薬, 41, 125 (1980).
- 9) George W. Goetz and Brian K. Hamilton, U. S. P., 4698107 (1987).
- 10) Fred E. Schreiner and Allen J. McDonald, U. S. P., 4547235 (1985).

Combustion Aspects of Sodium Azide and Its Mixtures with Potassium Perchlorate and Burning Catalysts

by Kazuo HASUE*, Takashi KAZUMI** and Akira IWAMA*

This study clarifies the fundamental combustion aspects of a gas generator for the automobile air bags that is composed of sodium azide, potassium perchlorate, and burning catalysts. The compiled data on linear burning rate, thermal analysis, temperature profile in the vicinity of burning surface, flame structure and flammability at cryogenic conditions are provided and discussed.

(*The Institute of Space and Astronautical Science, Ministry of Education, Culture and Science, 3-1-1 Yoshinodai Sagamihara, Kanagawa, 229

**Shirakawa R & D Center, Nippon Koki Co., Ltd., Nagasaka Dobu 2-1, Nishigomura, Fukushima, 961)
