



## MkⅢ弾動臼砲試験によるテトラゾール組成物の安全性評価

委沢俊雄\*, 金子良昭\*\*, 市川航也\*\*\*, 塚本浩和\*\*\*

呉 建洲\*\*\*, 伊藤 葵\*\*\*, 新井 充\*\*\*, 田村昌三\*\*\*

エアバッグ用ガス発生剤としてのテトラゾール/酸化剤組成物のエネルギー危険性を評価するために、MkⅢ弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験および点火玉による威力試験を行った。

その結果、BHT-K系、BHT系およびTAGN系酸化剤粉状組成物は0号雷管により完爆した。ペレット品は、TAGN/KClO<sub>4</sub>組成物を除いて、粉状品に比べて起爆感度は鈍感となり、振れ幅も小さい値を示した。BHT-K系、BHT系およびTCA/KClO<sub>4</sub>組成物の点火玉点火時の振れ幅は、0号雷管による起爆時の値と同等の値を示した。BHT-K/KNO<sub>3</sub>粉状組成物において、化学量論比付近の組成が最大の振れ幅を示した。小型爆燃性試験の着火による燃焼特性の場合と異なり、弾動臼砲試験の起爆による臼砲振れ幅はあまり粒子径の影響を受けないことがわかった。

### 1. はじめに

エアバッグシステムは、自動車衝突時の運転者および同乗者を守る有用な装置である。エアバッグシステムは、衝突を感知するセンサー、インフレーターおよびバッグの3つの部品から構成されており、現在、インフレーターには、アジ化ナトリウムを主成分とする固体の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分解して、多くの窒素ガスを発生するという利点を有しているが毒性が高く、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および廃棄の際の爆発事故および環境汚染が心配されている。このためアジ化ナトリウムに代わる新規ガス発生剤の開発が期待されている。

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、テトラゾール/酸

化剤組成物について、MkⅢ弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験<sup>1)</sup>、MkⅢ弾動臼砲と点火玉を用いた威力試験を行い、衝撃起爆および点火による感度と威力に関するエネルギー危険性評価を行ったので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

テトラゾールはBHT-K(5,5'-Bis-1H-tetrazole Dipotassium salts)、BHT-Mn<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O(5,5'-Bis-1H-tetrazole Manganese salt)、BHT(5,5'-Bis-1H-tetrazole)、TCA(1H-Tetrazole-5-carboxylic acid Disodium salts)およびHAT(5-Amino-1H-tetrazole)の5種を用いた。これらはいずれも東洋化成工業(株)から提供された。また、テトラゾールではないが、ガス発生能力の高いTAGN(Triaminoguanidine Nitrate)も中国化薬(株)から提供されたものを用いた。これらはいずれも乾燥後、100メッシュ(149μm)の篩を通過したものを試料とした。酸化剤としては、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用いた。

比較試料として、黒色粉火薬(250μm通過品)、黒色小粒火薬(1190μm残5wt.%, 420μm通過10wt.%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)および粉状TNT(中国化薬(株)製)を用いた。

#### 2.2 試料の調製

1994年9月12日受理

\*日本化薬(株)化工品事業部

〒100 東京都千代田区丸の内1-2-1

TEL 03-3212-4365

FAX 03-3285-0374

\*\* (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

\*\*\* 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 the MkIII ballistic mortar test of tetrazole-oxidizer compositions Oxygen balance = 0 %

Sample	Weight ratio (Wt. %)	Appearance	Net-swing length (mm)				TNT ratio (%)
			Fuse head	No.0 det.	No.6 det.	No.6 det. +PETN0.6 g	
BHT-K/KNO <sub>3</sub>	51.5/48.5	Powder	77	73	85	81	63
BHT-K/KClO <sub>4</sub>	55.3/44.7	Powder	96	125	106	111	78
BHT-Mn.2H <sub>2</sub> O/KNO <sub>3</sub>	58.4/41.6	Powder	0	0	40	73	29
BHT-Mn.2H <sub>2</sub> O/KClO <sub>4</sub>	62.1/37.9	Powder	0	10	91	107	67
BHT/KNO <sub>3</sub>	40.6/59.4	Powder	125	136	119	115	88
BHT/KClO <sub>4</sub>	44.3/55.7	Powder	172	160	139	139	102
TCA/KNO <sub>3</sub>	56.6/43.4	Powder	7	8	21	65	15
TCA/KClO <sub>4</sub>	60.3/39.7	Powder	53	63	79	88	58
HAT/KNO <sub>3</sub>	37.5/62.5	Powder	0	7	105	113	77
HAT/KClO <sub>4</sub>	41.2/58.8	Powder	0	163	149	138	110
TAGN/KNO <sub>3</sub>	54.2/45.8	Powder	0	163	144	132	106
TAGN/KClO <sub>4</sub>	58.0/42.0	Powder	0	175	164	148	121
BHT-K/KNO <sub>3</sub>	51.5/48.5	Pellet	—	10	56	62	41
BHT-K/KClO <sub>4</sub>	55.3/44.7	Pellet	—	100	81	90	60
TCA/KNO <sub>3</sub>	56.6/43.4	Pellet	—	0	2	7	1
TCA/KClO <sub>4</sub>	60.3/39.7	Pellet	—	18	42	36	31
HAT/KNO <sub>3</sub>	37.5/62.5	Pellet	—	0	2	34	1
HAT/KClO <sub>4</sub>	41.2/58.8	Pellet	—	0	68	82	50
TAGN/KNO <sub>3</sub>	54.2/45.8	Pellet	—	0	19	126	14
TAGN/KClO <sub>4</sub>	58.0/42.0	Pellet	—	141	163	161	120
Black powder	—	Powder	32	13	48	69	35
Black powder	—	Grain	85	86	75	77	55
AS-82	—	Powder	0	6	63	72	46
AS-82	—	Pellet	0	0	23	38	17
TNT	—	Powder	—	—	136	—	100

試料は、基本的に酸素バランスがゼロになるように配合した。組成比をTable 1に示す。粉末試料は数グラムのテトラゾールと酸化剤をビーカーに秤取りし、スパチュラを用いてよく混合することにより調製した。この粉末試料は手動プレス機を用いて5トンの力で5分間加圧し、6mm径(0.25g/個)のペレットに成型した。ペレットの厚みは5.0~5.5mmの間である。なお、AS-82の場合、打錠機を用いて6mm径(約0.16g/個)にペレット化され、厚みは約3mmである。

### 2.3 MkIII弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験<sup>1)</sup>

10mlガラスサンプルビンに試料5gを秤取りし、内筒に起爆剤として0号雷管、6号雷管または6号雷管と粉状PETN0.6gをセットして、サンプルビンに取り付け、弾動臼砲の砲孔の奥に挿入する。2kgの投射物を砲孔の入口に取り付け、発破器により点爆して、爆発による臼砲の振れ幅を測定する。正味振れ幅を算出するための不活性物質としてはほう酸を用いた。

### 2.4 MkIII弾動臼砲を用いた点火による威力試験

10mlガラスサンプルビンに試料5gを秤取りし、煙火用点火玉(ロダン鉛系、薬量8mg)を直接試料に挿入する。可変起爆剤試験の場合と同様に弾動臼砲にセットし、発破器により点火玉を点火して、燃焼による臼砲の振れ幅を測定する。

## 3. 結果と考察

### 3.1 MkIII弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験

試験結果をTable 1に示す。

Table 1より、BHT-K系、BHT系およびTAGN系の粉状組成物については、酸化剤として硝酸カリウムおよび過塩素酸カリウムを用いた場合、いずれも0号雷管で完爆している。6号雷管を用いた時の振れ幅については、過塩素酸カリウムを用いた場合は、硝酸カリウムを用いた場合に比べていずれも約1.2倍大きい値を示した。また、TCAおよびHATの過塩素酸カリウム組成物も0号雷管で完爆している。一方、これらの硝酸カリウム組成物の場合、TCAでは6号雷管の振れ幅が6号雷管+PETN0.6gの振れ幅より小さい

ので6号雷管では不完爆である。HATでは6号雷管完爆である。したがって、過塩素酸カリウムは、硝酸カリウムに比べ起爆感度および威力ともに向上させる酸化剤であることがわかる。この差については、過塩素酸カリウムは分解して発熱し、反応を促進するのに対し、硝酸カリウムは分解して吸熱することに起因すると考えられる。

6号雷管で完爆していると思われるこれら6種の過塩素酸カリウム組成物での振れ幅の大きい方から、TAGN系、HAT系、BHT系、BHT-K系、BHT-Mn. 2H<sub>2</sub>O系およびTCA系である。これは、組成物が完全反応し、生成した水が水蒸気として算出した場合の単位kg当たりの標準状態でのガス量は、TAGN系 (31.2mol)、HAT系 (24.3mol)、BHT系 (22.5mol)、BHT-K系 (15.5mol)、BHT-Mn. 2H<sub>2</sub>O (21.9mol)系およびTCA系 (15.3mol)となり、BHT-Mn. 2H<sub>2</sub>O系を除いて良い一致を示していることに対応している。BHT-Mn. 2H<sub>2</sub>O系の6号雷管の振れ幅 (91mm) および6号雷管+PETN0.6gの振れ幅 (107mm) からBHT-Mn. 2H<sub>2</sub>Oの過塩素酸カリウム組成物は6号雷管で完爆していない可能性があることおよび燃焼温度の影響が考えられる。BHT-Mn. 2H<sub>2</sub>Oの硝酸カリウム組成物は、6号雷管で不完爆ある。

ペレット品のTAGN/KClO<sub>4</sub>組成物は、6号雷管起爆時に振れ幅は同様な値を示した。ペレット品におい

ても燃焼が粉状品と同様に激しく起こったためであろう。ペレット品のBHT-K/KClO<sub>4</sub>組成物は、粉状品と同様に0号雷管により完爆しているが、威力は粉状品の約0.8倍である。その他ペレット品は、起爆感度が鈍感になり威力も小さい値となった。

一般にペレット品ではペレット間に空間が存在するため熱移動の効率が悪く、粉状品と異なり、燃焼が緩やかに起こるため威力が小さくなると考えられる。

アジ化ナトリウム系ガス発生剤組成物AS-82は粉状品では6号雷管で完爆しているが、威力はTNTの約0.5倍である。これは完全反応した場合の標準状態でのガス量 (約14mol/kg) がBHT-K系およびTCA系と近いことから理解できる。また、燃焼温度もテトラゾールのような有機系化合物に比べ低いとされていることから理解できる。ペレット品ではさらに鈍感になり、また、威力の低下が観察された。

爆燃性物質の代表物質として黑色火薬を選んで白砲振れ幅を比較した。黑色火薬では、小粒品が粉状品に比べ感度は鋭感で、威力は大きい値を示した。

### 3.2 MkIII弾動白砲を用いた点火による威力試験

点火玉点火での試料の燃焼による白砲振れ幅をTable 1に併記した。点火玉点火による振れ幅が、0号雷管と同等以上のものは、BHT-K系、BHT系、TCA/KClO<sub>4</sub>組成物、黑色粉火薬および黑色小粒火薬である。これらの系の着火性が他の系に比べ良好なた

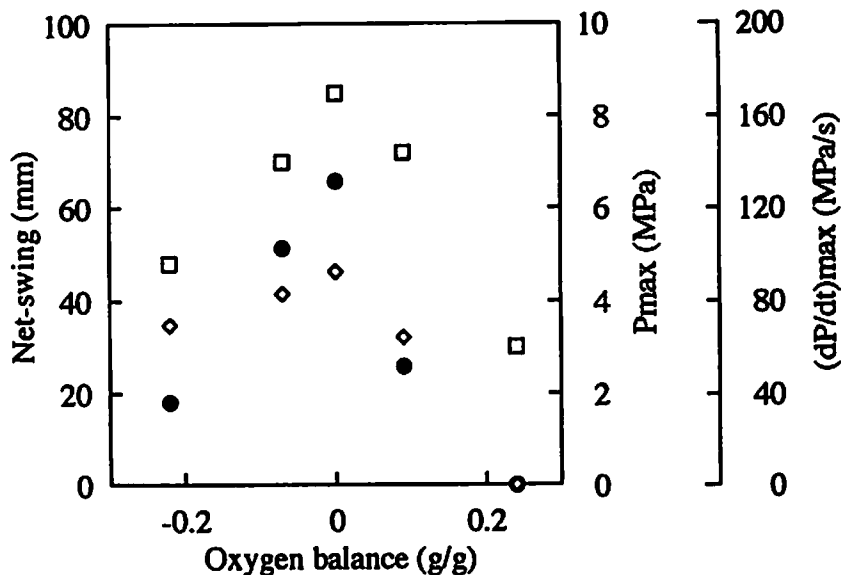


Fig. 1 Plots of net-swing and Pmax and (dP/dt)max against oxygen balance in the deflagration of BHT-K/KNO<sub>3</sub> composition  
 □ Net-swing of the MkIII ballistic mortar test  
 ◇ Pmax of the small deflagration test  
 ● (dP/dt)max of the small deflagration test

Table 2 Effect of particle size of BHT-K and KNO<sub>3</sub> on net-swing of BHT-K/KNO<sub>3</sub> composition with No.6 detonator  
Weight ratio(Wt.%): 51.5/48.5 (oxygen balance=0)

Granularity of BHT-K (mesh)	Granularity of KNO <sub>3</sub> (mesh)	Appearance	Net-swing length (mm)
100~200	100~200	Powder	71
200~300	200~300	Powder	74
>300	>300	Powder	67
100~200	100~200	Pellet	50
200~300	200~300	Pellet	71
>300	>300	Pellet	55

めと考えられる。着火性との相関性の検討は今後の課題である。

### 3.3 BHT-K/KNO<sub>3</sub>組成物の酸素バランスの影響

酸素バランスを変化させた時のBHT-K/KNO<sub>3</sub>粉状組成物の6号雷管起爆による弾動臼砲振れ幅をFig. 1に示す。酸素バランスゼロ付近の位置、つまり化学量論比の組成付近で振れ幅が最高値を示し、プラス側およびマイナス側に離れるに従い振れ幅が小さくなった。この傾向は、BHT-K/KNO<sub>3</sub>組成物のペレット品を用いた小型爆燃性試験での最高到達圧力および最高圧力上昇速度の結果(Fig. 1に併記)と良い一致を示した<sup>1)</sup>。

### 3.4 BHT-K/KNO<sub>3</sub>組成物の粒子径の影響

3種類の粒子径の異なるBHT-K/KNO<sub>3</sub>組成物の粉状品とペレット品について6号雷管起爆による弾動臼砲振れ幅をTable 2に示す。

粉状品の場合、3種類の粒子径の差異による弾動臼砲振れ幅への影響は認められず、ほぼ同じ値を示した。しかし、6mm径ペレット品では、200~300mesh品が、100~200mesh品および>300mesh品に比べ大きい値を示した。しかし、粉状品での結果から考えて、ペレット品で粒子径の差異が弾動臼砲振れ幅に影響があるとは考えにくく、今回何らかの原因で200~300mesh品が大きい値となったと思われる。

ここで、臼砲振れ幅の再現性であるが、TNTおよびほう酸で繰り返し試験を行った結果、6号雷管起爆時のTNTの振れ幅は135, 135, 136mmと安定した値が得られた。また、ほう酸の6号雷管起爆では、22mm, 24mmであり、6号雷管+PETN0.6gでは、50, 49mmとなり安定した値が得られた。したがって、弾動臼砲試験のばらつきはあまり大きくないと考えられる。

一方、BHT-K/KNO<sub>3</sub>組成物のペレット品を用いた場合の小型爆燃性試験での粒子径の影響は大きく、

粒子径が小さくなるほど、最高到達圧力および最高圧力上昇速度が増加する結果が得られた<sup>1)</sup>。

このことから、小型爆燃性試験のように密閉下での着火による燃焼において、燃焼特性は、粒子径の影響を大きく受けるが、MkⅢ弾動臼砲の起爆による燃焼または爆ごうはあまり粒子径の影響を受けないことが示された。

## 4. まとめ

弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験および点火玉点火による威力試験を行い次の知見を得た。

- 1) BHT-K系、BHT系およびTAGN系酸化剤粉状組成物は0号雷管で完爆し、アジ化ナトリウム組成物に比べ鋭感であることがわかった。
- 2) TAGN/KClO<sub>4</sub>組成物を除いて、ペレット品は粉状品に比べて起爆感度は鈍感となり、振れ幅も小さい値を示した。
- 3) 点火玉点火による臼砲振れ幅において、BHT-K系、BHT系およびTCA/KClO<sub>4</sub>組成物は、0号雷管起爆時の値とほぼ同等の値を示した。
- 4) BHT-K/KNO<sub>3</sub>粉状組成物において、化学量論比組成付近が最大の振れ幅を示した。
- 5) 小型爆燃性試験の着火による燃焼の場合、組成物の粒子径が小さいほど最高到達圧力および最高圧力上昇速度が増加する結果であったが、弾動臼砲試験の起爆による臼砲振れ幅は顕著な粒子径の影響を受けないことがわかった。

## 文 献

- 1) 吉田忠雄, 田村昌三, 「反応性物質と火工品の安全」, p. 216, 大成出版社 (1988)
- 2) Jian Zhou Wu, Mitsuru Arai, Toshio Matsuzawa, Masamitsu Tamura, 火薬学会誌, 55, 96-102 (1994)

## Safety assessment of tetrazole-oxidizer compositions using MkIII ballistic mortar test

by Toshio MATSUZAWA\*, Yoshiaki KANEKO\*\*, Kouya ICHIKAWA\*\*\*  
Hirokazu TSUKAMOTO\*\*\*, Jian Zhou WU\*\*\*, Mamoru ITOH\*\*\*  
Mitsuru ARAI\*\*\* and Masamitsu TAMURA\*\*\*

The MkIII ballistic mortar test was applied to evaluate the energy hazards of the tetrazole-oxidizer compositions as gas-generating agents for airbag systems.

As the results, BHT-K, BHT and TAGN-oxidizers compositions can have No. 0 cap sensitivity. Except for the TAGN/KClO<sub>4</sub> composition, the cap sensitivity of pellet was less than that of powder, and also the net-swing value of pellet was smaller than that of powder. In case of BHT-K and BHT-oxidizers and TCA/KClO<sub>4</sub> compositions, the net-swing values with fuse heads were almost the same as that with No. 0 cap. The maximum net-swing value was obtained near the stoichiometric ratio in case of BHT-K/KNO<sub>3</sub> composition. The deflagration properties caused by ignition in the small deflagration test were influenced by particle size of tetrazoles and oxidizers, however, the net-swing values obtained by initiation in the MkIII ballistic mortar test were not influenced by particle size.

(\*Explosives & Catalysts Division, Nippon Kayaku Co., Ltd., 1-2-1  
Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

\*\*Asa Branch, Kayatech Co., Ltd., Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi 757,  
Japan

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

---