화공안전분야(A)-1

나트륨아지드 와 금속산화물과의 혼합물에 대한 열분해 특성

이내우 . 최재욱 . 박광수* . 설수덕**

부경대학교 공과대학 안전공학과

* 선경인더스트리 울산공장

** 동아대학교 공과대학 화학공학과

1. 서 론

자동차 에어백(Air bag)의 가스발생제로 쓰이는 나트륨 아지드의 실용성과 열적인 특성에 대하여 상당히 연구[1-4]가 진행되고 있고, 특히 안전성에 대한 문제점중에서 중금속과의 접촉하면 예민한 폭발성 물질을 생성할 수 있다고 지적한 바 있다[5-6].

이러한 반응성물질이 운전중인 화학공정이나 저장용기에 있을 때의 열적인 위험성으로서는 폭주반응(Accerlating reaction)이 생기거나 열폭발(Thermal explosion)이 생기기도 한다. 이와 같은 위험성은 설비의 구조나 조작방법 등에 따라 다르지만, 취급하는 반응성 물질의 화학적, 물리적성질에 의해서 크게 다르게 된다는 것이다. 이러한 성질을 크게 분류해 보면 반응열, 분해열, 단열상승속도 등의 열적인 데이타, 활성화에너지, 반응차수, 압력발생속도 등의 반응속도인자 및 비열, 열전도도, 전열계수 등의 물리적인 인자들로 분류할 수 있다. 따라서 반응성물질을 취급하는 경우에 있어서는 이들의 성질을 잘 파악하지 않으면 폭주반응이나 열폭발의 위험성이 있다.

특히 최대의 안정성이 요구되는 에어백의 가스발생제인 나트륨 아지드가 산화성이 강한 위험물질과 혼합되었을때도 사고발생 가능성이 대단히 높으므로 나트륨 아지드, 산화제 및 안정제로 된 혼합물에 대한 기초적인 반응성이나 연소성 등 안전공학적인 상수에 대해서 검토하고자 한다.

나트륨 아지드와 많이 사용되는 산화제로서는 질산염, 과염소산염 및 금속산화물 등 여러가지가 많이 있으나 특히, 망간계산화물과 철산화물을 사용한 가스발생제의 안정성을 비교하고, 그 안정성을 증가시키기 위한 안정제로서 이산화규소가 첨가된 3성분계에 대해서 검토한다.

따라서 나트륨 아지드와 금속산화물과의 2성분계 혼합물 및 이산화규소

를 혼합한 3성분계 혼합물에 대한 열적 성질 즉, 열분석을 위하여는 열유속형 시차주사열량계(DSC : Differential Scanning Calorimeter)와 열중량분석기(TGA : Thermogravimetric Analyzer)를 이용하여 분해거동에 대한 검토와 발열량 등을 계산하고, 발생되는 가스량과 종류를 측정하기 위하여는 자체에 열분해기가 붙은 기체크로마토그라피-질량분석기(P-GC-MS : Pyrolyzer-Gas Chromatography -Mass Spectroscopy)를 활용한다. 또 열분해후에 잔류하는 고형물의 종류와 량을 확인하기 위하여는 X선 회절(XRD : X-ray Differaction)분석기를 이용한다.

이상과 같은 여러가지 열적 특성과 연소속도 등의 측정결과로부터 에어백에 사용되는 가스발생제에 대한 성질을 검토하여 이를 활용하고자 함에 본 연구의 목적이 있다

2. 실 험

2. 1 시약

본 실험에 사용된 시약은 아래와 같이 나트륨 아지드 외에 금속산화물로서 이산화망간과 산화제2철를 사용하였고 안정제로서 이산화규소를 첨가하였다.

나트륨 아지드 (純正化學제, 1급 분말, 99.0 %이상)

이산화망간 (純正化學제, 1급 분말, 99.0 %이상)

산화제2철 (純正化學제, 1급 분말, 99.0 %이상)

이산화규소 (純正化學제, 1급 분말, 99.0 %이상)

2. 2 시료의 조제

본 실험시에 사용된 시료의 혼합방법 및 혼합비율에 대한 내역은 Table 1과 같다.

Table 1 Preparation of experimental samples

	Mixing chemical	Key	Mixing ratio (mol/mol)
Binary	NaN_3 / MnO_2	NM	1:4, 2:3, 3:2, 4:1, 9:1
	NaN_3 / Fe_2O_3	NF	
Ternary	NaN_3 / MnO_2 / SiO_2	NMS	2:1:0.5, 2:1:1, 2:1:2 2:1:3, 2:1:5
	NaN_3 / Fe_2O_3 / SiO_2	NFS	

조제된 시료는 공기중의 수분이나 이산화탄소 등의 영향을 방지하기 위하여 데시케이타에서 24시간이상 실온으로 보관후 필요량에 따라 사용하였다.

2. 3 열분석

열분해 특성실험을 하기 위하여 사용된 측정기기는 열유속형 시차주사열량계(Model : Shimazu DSC-50) 및 열중량 분석기(Model : Shimazu TGA-50)를 사용하였고 측정 조건은 Table 2와 같다.

Table 2 Conditions of thermal analysis

Item	Condition
Atomosphere	Nitrogen at 1 atm
Sample weight	DSC : about 2mg, TGA : about 10mg
Heating velocity	10 ℃/min
Sample vessel	DSC : closed Al, TGA : open Al

2. 4 발생가스의 측정

열분해에 따른 발생 기체의 성분과 생성량을 조사하기 위하여, 자체에 열분해기가 붙은 기체크로마토그라피-질량분석기(Model : Hewlett Pack-ard 5890)에서 열분해시에 생성하는 기체를 분석하였다.

2. 5 X선 회절분석

최종 고체생성물의 성분확인을 위하여는 열분해후의 잔류하는 고체시료를 사용하여 X선 회절(Model : Rigaku B-Max ⅢB) 분석장치로 분석하였다.

3. 결 과 및 고 찰

3. 1 나트륨 아지드와 금속산화물과의 2성분계 혼합물

나트륨 아지드단독1-2)의 경우와 이산화망간 및 산화제2철과의 2성분계혼합물을 만들어 열분해를 시켰을 경우를 비교하면, 단독의 경우는 발열개시온도에서부터 열분해가 완결되는데까지 소요시간이 대단히 짧고 발열분해는 대체로 400℃ 전후에서 격렬하게 일어났다. 그러나 2성분계 혼합물의 열분해거동에서는 발열개시온도에서부터 본격적인 열분해가 발생하는데까지 소요시간이 단독의 경우보

다 길고 격렬분해의 온도가 420℃ 정도로 상승되었다. 그리고 이산화망간과의 2성분계 혼합물(NM)의 분해온도보다 철산화물과의 2성분계 혼합물(NF) 분해온도가 대체로 높은 경향을 나타냈다.

NM의 분해시는 (1)식과 같이 반응하며7) 나트륨 아지드에 이산화망간과 산화제2철을 몰비율 2:1로 혼합한 2성분계에 대한 열분석 결과를 Fig. 1에 비교하였다. 시료의 중량감소는 (1)식에 따른 이론치 38.7%보다 컸고 이것은 급격한 분해에 의한 시료의 비산이 생긴 것으로 예측되었다.

$$2NaN_3 + MnO_2 \rightarrow Na_2O + MnO + 3N_2 \qquad (1)$$

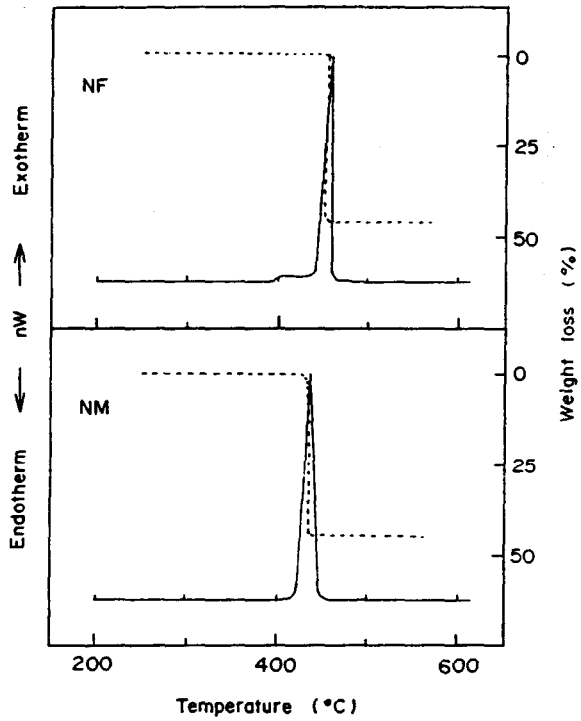

Fig.1 DSC and TG curves of NM and NF [2:1(mol/mol) mixture in N_2]

——— ; DSC, ------ ; TG

3. 2 나트륨 아지드, 금속산화물 및 이산화규소의 3성분계 혼합물

이산화규소는 유해한 나트륨산화물과 철산화물 등을 안정화시키기 위하여 첨가되며, 따라서 이산화망간과 산화제2철과 혼합시켜 3성분계 혼합물을 제조한다. 2성분계 혼합물의 열분해보다 3성분계 혼합물의 열분해가 발열개시부터 격렬분해에 이르는 소요시간도 길뿐만 아니라 본격적인 열분해가 완결되는 온도도 훨씬 상승되었다.

이산화망간를 혼합하여 만든 3성분계 혼합물(NMS)의 양론적인 반응식은 (2)식과 같다.

$$2NaN_3 + MnO_2 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + MnO + 3N_2 \quad (2)$$

그리고 산화제2철과의 혼합한 3성분계(NFS)보다 이산화망간과 혼합한 3성분계 (NMS)가 높은 분해온도를 나타냈다.

3. 3 생성가스의 발생량

2성분계 혼합물의 경우는 혼합하는 금속산화물의 종류에 따라 다소 차이는 있지만 NM의 경우에는 질소 및 소량의 산화질소가 발생하는 것을 알 수 있었다. 질소 발생량은 이론식(1)에 따르는 값이었고 이산화망간의 과잉상태에서는 발생량이 감소한다. 이것은 대응하는 나트륨아지드의 감소에 의한 것으로 사료되며 생성기체중의 산화질소 산화물을 측정하면 확실히 이산화망간이 많을수록 증가하는 경향이 있다.

3성분계 혼합물에서의 생성기체는 어느쪽의 조성에 있어서도 이론치에 가깝고 산화 질소계의 기체발생이 적다. 이것은 2성분계와 같이 산화제 과잉상태에서 행하지 않는 것으로서 이산화규소를 첨가하여도 가스의 발생량은 무관계하다고 말할 수 있다.

4 결 론

나트륨 아지드에 중금속 산화물인 이산화망간 및 산화제2철과 안정제인 이산화규소를 혼합하여 2성분계 및 3성분계로 하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 2성분계에서는 열분해가 대체로 420℃이상에서 격렬하게 발생하며, 3성분계에서는 소량의 안정제의 첨가로 분해온도가 월등하게 높아진다.
2) 질소발생량은 이론치에 가까우나 2성분계의 경우는 이산화망간 과잉상태에서 산화질소계의 기체가 발생한다.
3) 발열량의 측정치는 어느쪽의 혼합물도 양론적인 조성부근에서 최대로 되나 이론계산치보다도 약간 큰 값을 나타내고 , 생성물의 분석으로부터 확인된 부반응의 존재가 영향을 나타내는 것으로 추측된다.

참고문헌

1. 이 내 우, 에어백용 가스발생제의 열분해 특성, 한국산업안전학회지, 제 10권, 4호, 1996
2. 이 내 우, 박 준조, DSC에 의한 고분자물과 나트륨 아지드 혼합물의 열안정성에 관한 연구, 한국산업안전학회 투고, 심사중, 1997.

3. Hidetsugu Nakamura, Keizi Sakumoto, Yasutake Hara, Kohzi Ochi, Thermal analysis of sodium azide, J. of Hazadarous Materials 38, 1994.
4. 藤本 康弘, 安藤 降之, 森崎 繁, アジ化ナトリウムの 熱安定性, 工業 火藥, Vol. 51, No. 3, 1990.
5. 日本 化學會 防災專門委員會 防災指針, 爆發性 物質, アジ化ナトリウム, 1990.
6. M. P. Pegg, P. R. Amyotte, P. D. Lightfoot and M. C. Lee, Dust Explosibility Characteristics of Azide Based Gas Generants, International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, Bergen, Norway, pp. 7.56-7.68, 1996
7. 原 泰敎, 岩崎 誠, 越智弘二, 中村英詞, アジ化ナトリウムと二酸化マンガン混合物の熱反應, 火藥學會誌, Vol. 55, No. 4, 1994.
8. 綠住 孝. 林 實, エアバツグ用 ガス發生制, 工業 火藥, Vol. 52, No. 3, 1991.
9. 森崎 繁, 駒 宮, 內 藤, 反應姓 物質の 熱安定性に 關する 研究, 産業安全研究所 特別研究報告, RIIS-SR-83-1
10. P. Gray, T.C. Waddington, Poc. Roy. Soc. (London), A 235, 106, 1956.
11. H. Pine Stanley, James B. Hendrichson, Donald J. Cram and George S. Hammond, Organic chemistry 4th edition, p. 85, 1980.