論文 12-3-15

나트륨 아지드와 금속산화물과의 혼합물에 대한 열분해 특성

Thermal Decomposition Characteristics on Sodium Azide and Metallic Oxide Mixtures

이내우*·최재욱*·박광수**·설수덕***·왕석주***
N. W. Lee · J. W. Choi · K. S. Park · S. D. Seul · S. J. Wang
(1997년 6월 11일 접수, 1997년 9월 5일 채택)

ABSTRACT

The thermal characteristics of two binary mixtures by sodium azide/manganese dioxide and ferric oxide, two ternary mixtures by sodium azide/silicon dioxide/manganese dioxide and ferric oxide were studied to obtain the basic data of gas-generating agents for air bags.

The thermal reaction for all mixtures started at about 420℃, but the temperature at which the reaction rate reached a maximum was different with the states of samples.

According to reaction results, nitrogen, nitrogen oxide and nitrogen dioxide were detected by GC-MS and so many kinds of new chemicals from sodium azide and metal oxide mixtures by XRD. NMS is considered as most stable and reasonable mixture for this types of gas-generating agents.

1. 서 론

열분석법은 시료의 변화상태를 온도의 함수로서 기록한 것이다. 그리고 열중량법은 등온 열중량법과 동적 열중량법이 있으며, 전자는 일정한 온도에서 시료무게가 시간의 함수로서, 후자의 경우는 일정한 가열속도로 시료를 가열할 때의 시료무게가 시간의 함수로서 기록된다.

물질의 분해반응기구를 규명하기 위하여는 미반응물 또는 생성물의 정량분석에 의한 재래식 방법 외에 열분석법이 많이 쓰이고 있다. 그 이유는 간편하고, 소요시간이 적고, 고도의 정밀성 때문에 필수적인 방법으로 등장하게 되었고 고분자물질의 열화메카니즘 규명에는 오랜동안 응용되어 왔다.

특히 자동차 에어백(Air bag)의 가스발생제로

* 부경대학교 안전공학과
** 선경인더스트리 울산공장
*** 동아대학교 화학공학과

쓰이는 나트륨 아지드의 실용성과 열적인 특성에 대해 열분석을 이용한 연구[1~4]가 상당히 진행되고 있고, 또 안전성에 대한 문제점중에서 중금속과 접촉할 때에는 예민한 폭발성물질을 생성할 수 있다고 지적한 바 있으며[5], Pegg 등[6]은 나트륨 아지드와 철산화물을 원료로 한 가스발생제에 대한 폭발위험성을 여러가지 변수에 대하여 연구한 바 있다.

이러한 반응성물질이 운전중인 공정이나 저장용기에 있을 때의 열적인 위험성으로서는 폭주반응(Acclerating reaction)이 생기거나 열폭발(Thermal explosion)이 생기기도 한다. 이와 같은 위험성은 설비의 구조나 조작방법 등에 따라 다르지만, 취급하는 반응성 물질의 화학적, 물리적성질에 따라 크게 다르게 된다는 것이다. 이런 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, 금속산화물 및 안정제로 된 혼합물에 대한 기초적인 반응성이나 연소성 등 안전공학적인 상수는 대단히 중요한 의미를 갖는다.

나트륨 아지드와 함께 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 이산화규소를 혼합한 3성분계 혼합물에 대한 열적 성질에 대한 분해거동의 검토와 발열량 등을 계산하고, 발생되는 가스량과 종류를 측정하였으며, 열분해후에 잔류하는 고형물의 종류와 양을 확인하였다.

이상과 같은 여러가지 가스발생제에 대한 열적 특성의 측정결과로부터 에어백 사용시의 문제점에 대한 기본적인 이론과 화재.폭발특성치 등을 검토하여 이를 활용하고자 함에 본 연구의 목적이 있다.

2. 실 험

2.1 시 약

본 실험에 사용된 시약은 아래와 같이 나트륨 아지드외에 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. 시료의 조제는 실험결과의 신빙성과 대표값을 구할 수 있도록 다음과 같은 혼합비율로 조제하여 사용하였다.

Table 1 Preparation of experimental samples

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

조제된 시료는 공기중의 수분이나 이산화탄소 등의 영향을 방지하기 위하여 데시케이타에서 24시간이상 실온으로 보관후 필요량에 따라 사용하였고, 두가지 종류의 2성분계를 비교할 경우에는 나트륨 아지드와 금속산화물의 혼합 몰(mol)비율이 2:1이고, 3성분계를 비교할 경우에는 나트륨 아지드, 금속산화물 및 안정제의 혼합 몰(mol)비율은 2:1:2인 경우를 사용하였다.

2.3 열분석

열분해 특성실험을 하기 위하여 사용된 측정기기는 열유속형 시차주사 열량계(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
Atmosphere	Nitrogen at 1 atm
Sample weight	DSC : about 2mg, TGA : about 10mg
Heating velocity	10℃/min
Gas flow	10ml/min
Sample vessel	DSC : closed Al, TGA : open Al

2.4 X선 회절분석

최종 고체생성물의 성분확인을 위하여는 열분해 후에 잔류하는 고체시료를 사용하여 X선 회절(Model : Rigaku B-Max ⅢB) 분석장치로 분석하였고 JCPDS-card File에 의해 판독하였다.

2.5 발생가스의 측정

열분해에 따른 발생 기체의 성분과 생성량을 조사하기 위하여, 열분해기가 자체에 붙은 기체크로마토그라피-질량분석기(Model : Hewlett Packard 5890)를 이용하여 열분해시에 생성하는 기체를 분석하였다. 이때 기체크로마토그라피에 의한 검출은 열전도도 검출기(Thermal conductivity detector : TCD)로 하고 운반기체(Carrier gas)는 헬륨(He)을 사용하였으며 초기온도 50℃에서 10℃/min로 승온시키면서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나트륨 아지드 혼합물의 열분석

3.1.1 금속산화물과의 2성분계 혼합물

몰비율 2 : 1로 나트륨 아지드에 이산화망간을 혼합한 2성분계(NM)와 산화제2철을 혼합한 2성분계(NF)에 대한 열분석 결과를 Fig. 1에 비교하였다.

나트륨 아지드 단독[1,2]의 경우와 NM 및 NF의 2성분계 혼합물에 대한 열분해 결과를 비교하면, 단독시의 경우는 발열개시온도에서부터 열분해가 완결되는데까지 소요시간이 대단히 짧고 발열분해는 대체로 400℃ 전후에서 격렬하게 일어났다. 그

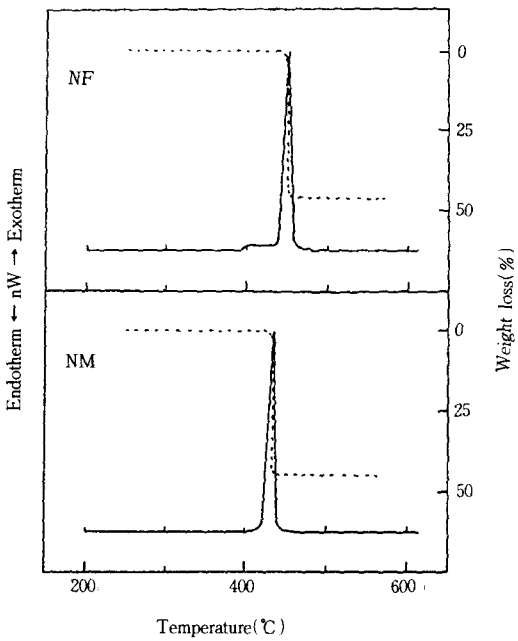

Fig. 1 DSC and TGA curves of NM and NF
[2 : 1(mol/mol) mixture in N_2]
___ ; DSC, ------ ; TGA

러나 2성분계 혼합물은 대체적으로 420℃ 이상으로 상승되었으며, NF의 경우는 발열개시온도에서부터 본격적인 열분해가 발생하는데까지 소요시간이 NM의 경우보다 길고, 분해온도가 450℃ 이상으로 상승되어 대체로 높은 경향을 나타냈다. 이것은 NF가 NM보다 안정하다는 것을 의미한다.

두가지 혼합물중에서 NM의 분해시는 식(1)과 같이 반응하며[7] NF 분해시의 반응도 유사하게 식(2)와 같이 분해될 것으로 예측된다. 이때 시료의 중량감소는 식(1), (2)에 따른 이론치 38.7%과 29.0% 보다 컸고, 이러한 현상은 급격한 분해에 의한 시료의 비산이 생긴 것으로 예측된다.

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

$$2NaN_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Na_2O + 2FeO + 3N_2 \cdots\cdots (2)$$

3.1.2 금속산화물 및 이산화규소와의 3성분계 혼합물

이산화규소는 위험한 망간산화물과 철산화물 등과 혼합된 나트륨 아지드 혼합물의 안정화를 위하여 첨가되며, 실제적으로 나트륨 아지드에 이산화망간, 산화제2철과 같은 금속산화물과 안정제를

혼합시켜 3성분계 혼합물을 제조한다. 이때 나트륨 아지드, 금속산화물 및 이산화규소의 혼합 몰비율은 2 : 1 : 2이고 이산화망간과의 혼합물(NMS) 및 산화제2철과의 혼합물(NFS)에 대한 열분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 2성분계 혼합물의 열분해시보다 3성분계 혼합물의 분해온도는 많이 상승되지는 않았고, 발열개시에서부터 격렬분해에 이르는데 소요시간이 길어지고 두가지의 3성분계 혼합물의 열분해 형태는 유사하며 거의 같은 온도에서 분해하였다. 이것은 안정제로 첨가한 이산화규소의 안정화효과에 의한 것으로 추측된다.

이산화망간를 혼합하여 만든 3성분계 혼합물중에서 NMS의 양론적인 반응식은 식(3)과 같고[7], 역시 NFS의 양론식은 식(4)로 예측된다.

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

$$2NaN_3+Fe_2O_3+SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3+2FeO+3N_2 \quad \cdots\cdots (4)$$

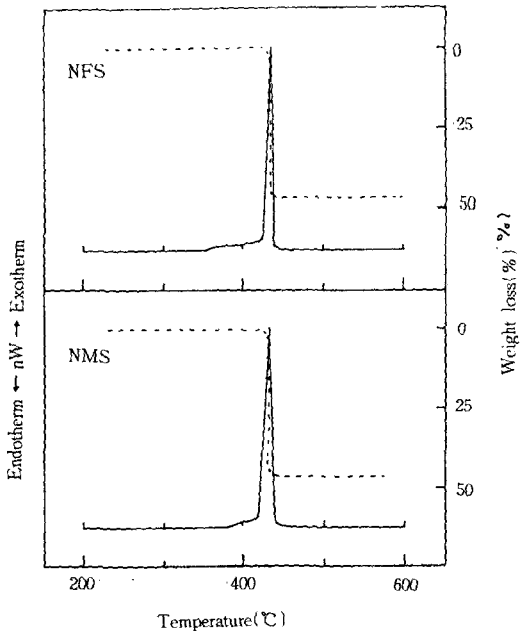

Fig. 2 DSC and TGA curves of NMS and NFS [2 : 1 : 2(mol/mol) mixture in N_2]
____; DSC, ------; TGA

3.2 분해온도와 발열량

3.2.1 2성분계 혼합물

Fig. 3에는 2성분계 혼합물인 NM과 NF에 대한 나트륨 아지드의 혼합 몰비율 변화와 분해온도간의 상관관계를 나타내고 있다. 2성분계일 경우에는 대체로 유사한 경향을 나타내고 있으며, 나트륨 아지드의 몰비율이 0.7~0.8일때의 분해온도가 대체로 높게 나타나고 있다.

Fig. 4에는 2성분계의 혼합물 분해시에 대한 반응열량의 변화추세를 나타내고 있다. NM 및 NF의 두가지 혼합물에 대한 나트륨 아지드의 몰분율과 분해반응열의 변화 추세는 유사하고, 나트륨 아지드의 몰비율이 0.6~0.7일때의 반응열이 공통적으로 높게 나타나고 있다.

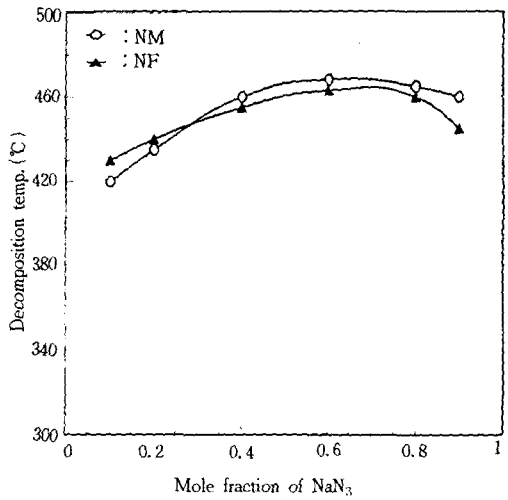

Fig. 3 Relation between composition of natrium azide and decomposition temperature of binary mixtures in nitrogen atmosphere

3.2.2 3성분계 혼합물

Fig. 5에는 3성분계 혼합물인 NMS와 NFS에 첨가한 안정제의 함량 변화에 따른 분해온도를 나타내고 있다. 두가지 혼합물의 분해온도는 안정제의 증가에 따라 감소하는 경향은 유사하나, NMS의 안정제 첨가량에 따른 분해온도 차이는 NFS에 비해 그 차이가 크지 않은 반면에 NFS 의 경우는 안정제의 첨가에 의한 차이가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 두가지 3성분계 혼합물에 대한 분해온도는 몰비율이 0.2~0.3일 때 공통적으로 높다.

Fig. 6에는 나트륨 아지드, 철산화물 및 안정제

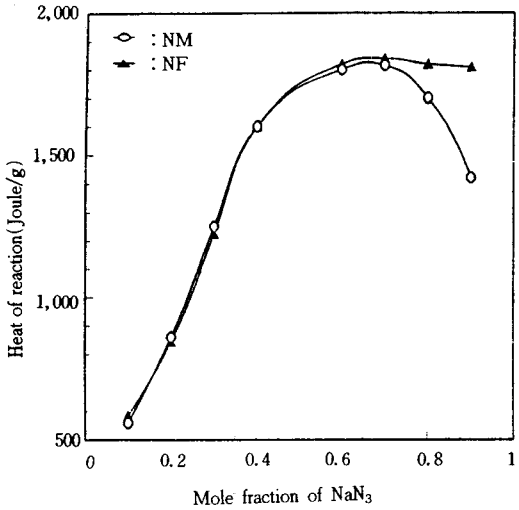

Fig. 4 Heat of reaction for binary mixtures in nitrogen atmosphere

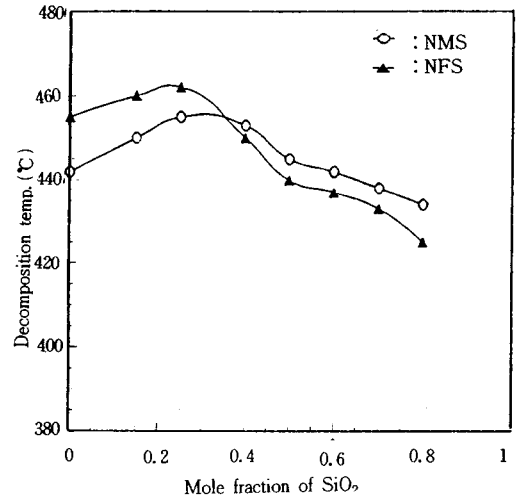

Fig. 5 Relation between stabilizer content and decomposition temperature of ternary mixtures (NaN_3/metallic oxide/SiO_2=2/1/x in N_2)

인 이산화규소에 의한 3성분계 혼합물의 분해시에 대한 분해반응열량의 변화추세를 나타내고 있다. 역시 NMS의 분해 반응열은 NFS에 비하여 변화폭이 적은 특징을 가지고 있고, 공통적으로 높은 반응열을 발생하는 영역은 안정제인 이산화규소의 몰비율이 0.2~0.4일 때라는 것을 알 수 있다.

3.3 생성가스의 발생량

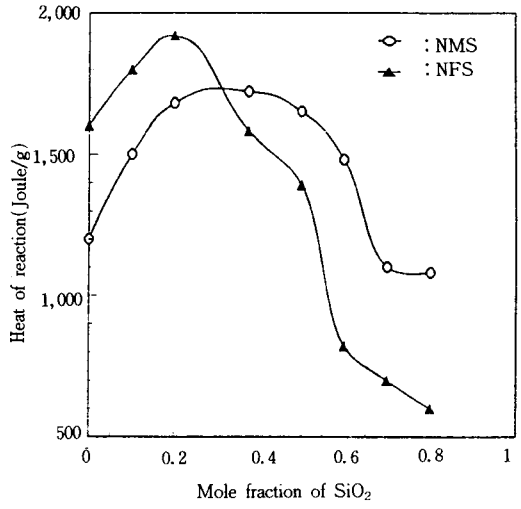

Fig. 6 Heat of reaction for ternary mixtures (NaN_3/metallic oxide/SiO_2=2/1/x in N_2)

Fig. 7과 8에는 나트륨 아지드와 금속산화물의 혼합물을 헬륨 분위기에서 300℃까지 10℃/min로 가열한 NM 및 NF의 열분해에 의해 발생하는 질소 및 일산화질소(NO)의 분석 결과를 나타내었다. 2성분계 혼합물의 경우는 혼합하는 금속산화물의 종류와 량에 따라 다소 차이는 있지만 NM와 NF의 경우, 모두 질소 및 소량의 일산화질소가 발생하는 것을 알 수 있었다. 이론식 (1)에 따르면 기체 발생량은 열분해시 전부 질소상태로 되어야 하나, 기타의 발생가스(light gas)와 반응조건 등에 의해 실제로는 일산화질소가 2~6% 정도 발생하였다. 또 NM 열분해시의 질소 및 질소 산화물의 발생량은 NF의 발생량보다 다소 많은 양이었고 이것은 이산화망간의 반응성에 의한 것으로 사료되며, 생성기체중의 질소의 양은 전체 영역에서 대체로 유사하나, 일산화질소의 생성량은 나트륨 아지드의 양의 증가에 따라 감소하는 경향이었다.

3성분계 혼합물중 NFS의 열분해시에 생성되는 기체의 조성을 Table 3에 나타내었다. 생성기체의 조성에 있어서는 질소 외에 일산화질소, 이산화질소의 발생이 감지되었고, 역시 성분을 정확히 알 수 없는 기타의 기체(light gas)가 소량 공존하고 있음을 알 수 있다. 3성분계는 2성분계와 반응조건이 같지 않고, 안정제인 이산화규소를 첨가하여 열분해를 시켰을때 Na_2SiO_3의 생성이 쉽다. 이 때 특이하게 발생하는 가스는 이산화질소(NO_2)가 생

성되었으며 그 양도 일산화질소에 가까울 정도로 감지된 것이 2성분계와 다소 차이가 있다고 말할 수 있다.

Table 3 Amount of gases evolved from ternary NFS mixture

Composition(mole ratio)	Amount of evolved(%)		
$NaN_3/Fe_2O_3/SiO_2$	N_2	NO	NO_2
2 : 1 : 0.5	84.1	4.6	2.7
2 : 1 : 1	89.8	3.5	2.3
2 : 1 : 2	88.7	5.7	4.0
2 : 1 : 3	92.8	3.9	2.0
2 : 1 : 5	83.6	6.0	5.1

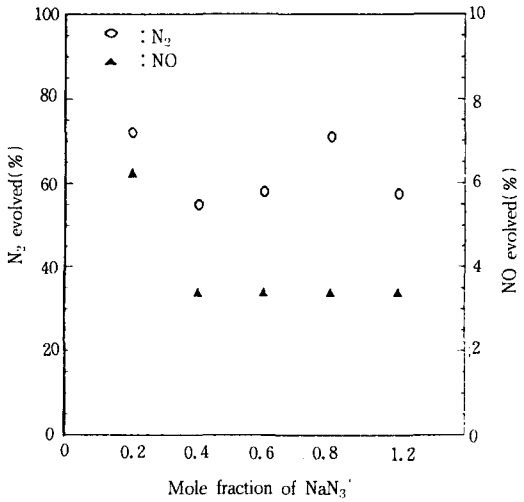

Fig. 7 Relation between composition of NM mixtures and N_2, NO evolved

3.4 X선 회절분석 결과

3.4.1 2성분계 혼합물

2성분계 NM 및 NF 혼합물을 약 300℃로 가열한 후 잔류시료를 X선 회절분석한 결과를 Fig. 9 및 10에 나타내었다. 이 결과에 의하면 미반응의 나트륨 아지드, 이산화망간 및 산화제2철이 상당량 잔류하고 있다. NM잔류시료의 경우에는 몇가지의 생성물을 감지할 수 있었으나 회절도(回折圖)가 복잡하기 때문에 단정하기는 어렵지만 예상되는 생성물로서 Na_2O, Na_2O_2, NaO_2 외에 Mn_2O_3나 Mn_3O_4와 같은 형태로 예측되었다.

NF잔류시료의 경우도 Na_2O, Na_2O_2, NaO_2 외

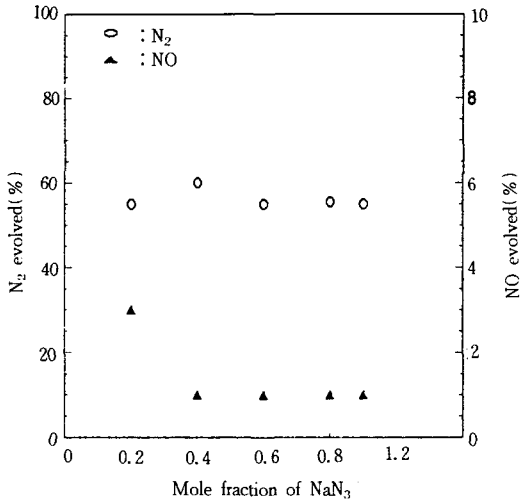

Fig. 8 Relation between composition of NF mixtures and N_2, NO evolved

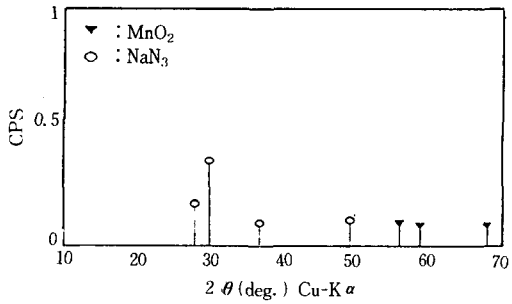

Fig. 9 X-ray diffraction patterns for the reaction residue of NM powder mixture

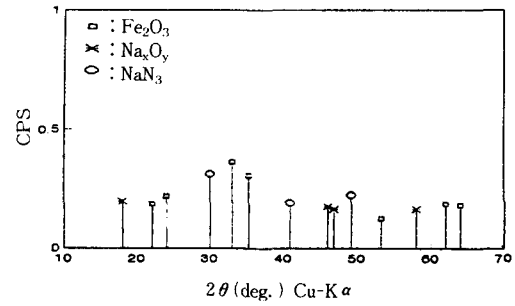

Fig. 10 X-ray diffraction patterns for the reaction residue of NF powder mixture

에 여러가지의 철산화물이 보이지만 철화합물의 다양성때문에 간단하지는 않으나 Na_5FeO_4와 같은 특수한 형태의 화합물이 감지되었다.

3.4.2 3성분계 혼합물

3성분계 NMS 및 NFS 혼합물을 약 300℃로 가열한 후 잔류시료를 X선 회절분석한 결과를 Fig. 11 및 12에 나타내었다. 이 결과에서도 역시 미반응의 나트륨 아지드, 이산화망간, 산화제2철 및 이산화규소가 상당량 잔류하고 있다. NMS 잔류시료의 경우는 나트륨화합물의 생성은 억제되고 $Na_xSi_yO_z$와 같은 규산나트륨 계통의 생성이 많아졌고, NFS잔류시료에서는 $Na_5Fe(SiO_3)_4$와 같은 형태의 화합물이 감지되었다.

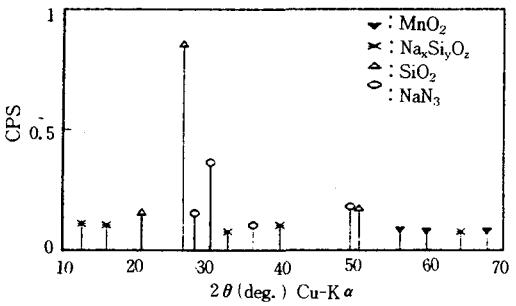

Fig. 11 X-ray diffraction patterns for the reaction residue of NMS powder mixture

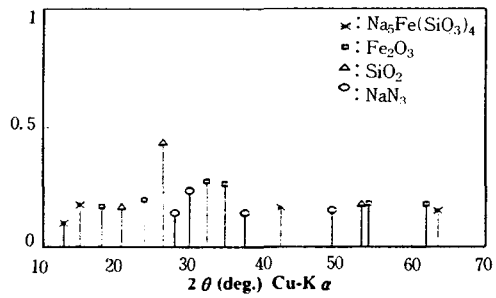

Fig. 12 X-ray diffraction patterns for the reaction residue of NFS powder mixture

4. 결 론

나트륨 아지드에 중금속 산화물인 이산화망간 및 산화제2철과 안정제인 이산화규소를 혼합하여 2성분계 및 3성분계로 제조한 가스발생제의 열적 특성에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 2성분계인 NM의 열분해 온도는 약 420℃, NF의 경우는 약 450℃ 이상에서 격렬하게 발생하며, 소량의 안정제를 첨가한 3성분계의 분해온도는 대체로 420~450℃ 범위에서 발열량과 분해의 형태가 비슷하게 나타났으며, 이것은 안정제의 분해온도의 안정화 효과에 의한 것으로 추측된다.

2) 기체발생량은 2성분계의 경우에 일산화질소가 약 2~5% 발생하고, 3성분계에서는 일산화질소 및 이산화질소가 거의 비슷한 양이 발생되었으므로 이에 대한 안전대책이 보완되어야 한다.

3) 가스발생제의 조성변수는 검토된 4가지의 혼합조제방법에서는 NMS가 가장 안정적이고 바람직한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1) 이내우, 에어백용 가스발생제의 열분해 특성, 한국산업안전학회지, Vol. 11, No. 4, 1996.

2) 이내우, 박준조, DSC에 의한 고분자물과 나트륨 아지드 혼합물의 열안정성에 관한 연구, 한국산업안전학회지, Vol. 12, No. 2, 1997.

3) H. Nakamura, K. Sakumoto, Y. Hara, and K. 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, エアバッグ用 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. P. Stanley, J. B. Hendrichson, D. J. Cram and G. S. Hammond, Organic chemistry 4th edition, p. 85, 1980.