

에어백용 가스발생제의 열분해 특성

A Thermal Decomposition Characteristics of Propellants for Safety Bag

이 내 우*

Nae-Woo Lee

(1996년 9월 10일 접수, 1996년 12월 14일 채택)

ABSTRACT

Some of accidents are based on unstable chemical substances. These chemicals are easily decomposed or ignited by heats or mechanical shocks like sodium azide.

Sodium azide is commonly used as propellant for inflating automotive safety bags and the other chemical manufacturing purposes. The investigation of thermal hazard potential of sodium azide is very important because unexpected traffic accident can be occurred.

The experiments were carried out by DSC, TG and ARC in air, oxygen, argon and nitrogen atmosphere. The decomposition temperatures were about 410°C~420°C by DSC and 330°C~370°C by ARC, this is very significant result for treatment of chemical. The heats of decomposition were about 81 kcal/mol in air and 10 kcal/mol in other atmosphere.

1. 서 론

최근에 자동차의 수요가 급격히 증가되었고 주행중의 안전성 확보나, 불행하게 충돌사고가 발생하였을 때 인명을 보호한다는 것은 대단히 중요한 일이다. 이러한 사고를 대비하여 안전벨트를 착용토록 하였을 뿐만 아니라, 에어백(Air bag)사용의 의무화를 검토하는 단계에 이르렀다. 이 에어백은 자동차의 충돌을 감지하여 가스발생기를 작동시키면 발생하는 가스에 의해 전개된다. 이 가스발생

제의 주성분으로 사용되는 나트륨아지드(NaN_3)는 여러가지 화학약품의 원료로 쓰일 뿐만 아니라 대부분의 에어백에는 오래전 부터 사용되어 왔다^{1,2)}.

그러나 나트륨아지드는 독성이 높고 중금속과의 접촉에 의하여 예민한 폭발성 물질을 생성한다^{3,4)}. 이와 같이 그 안전성이 충분히 검토되지 못한 상태에서 가스발생제로서의 사용이 본격화되고 있는 실정이므로 이러한 불안정한 물질에 의한 사고가 다수 발생하고 있다^{5,6)}. 따라서 나트륨아지드에 대한 열적인 안전성에 대한 검토를 위하여 고압하에

* 부경대학교 공과대학 안전공학과

서의 시차주사발열측정(DSC : Differential Scanning Calorimeter), 열중량측정(TG : Thermogravimetry) 및 가속반응열량계(ARC : Accelerating Rate Calorimeter)에 의한 결과를 이용하여 발생 가능한 재해를 예방하고자 함에 그 목적이 있다. 비단열식 방법으로 사용되고 있는 DSC 및 DTA (Differential Thermal Analysis), TG에 의한 열분석 결과는 ARC와 같은 단열상태에서 행하면 분해 온도 등에 상당히 차이가 발생된다. 일반적으로 반응이나 분해에서 열이 외부로 손실되지 않는 단열상태에서는 그렇치 않은 경우보다 상당히 낮은 온도에서 반응을 개시한다. 이와 같은 위험성은 설비의 구조나 작업방법 등에 따라 다르고, 취급하는 물질의 화학적 물리적 성질에 의해 크게 달라지게 된다. 이러한 조건을 감안하여 ARC에 의한 반응개시온도, 온도상승한계, 온도상승속도, 발생 압력 및 최대 반응속도에 이를 때까지의 시간등을 측정하여 그 결과를 비교하고, 안전상의 경계조건을 보다 정확하게 예측하고자 하는 것이 더욱 중요한 점이라 할 수 있다.

2. 이론적 배경

2.1 시차주사열량측정(DSC)과 시차열분석(DTA)⁵⁾

DSC와 DTA는 실험에 의하여 얻어지는 곡선에 있어서는 서로 유사하나 원리적으로는 큰 차이가 있다. DTA는 열변화가 없는 기준 물질과 측정하는 물질을 동일 조건하에서 동시에 승온 또는 감온시켜 양자의 온도차이 ΔT 를 측정하는 방법이다. 한편 DSC는 ΔT 를 검출하면 보상회로가 작동하여 ΔT 가 영(零)이 되도록 기준측 혹은 시료측에 열의 공급이 행하여져 그 보상열량의 공급속도 (dH/dt)를 측정하는 방법이다.

최근에는 DTA와 아주 유사한 원리의 열유속형 및 이의 열량 보상형 DSC도 시판되고 있다. DTA와 DSC의 가장 큰 차이점은 DTA에서는 일반적으로 DTA 곡선과 기준선(Baseline)주위의 면적이 반응열등의 열량에 관한 정량성이 낮는데 반하여, DSC곡선의 경우에는 그 면적이 시료의 용해나 반응에 있어서 전 열량과 대응하는 점이다. Fig. 1에 나타낸 곡선상의 정점 b도 일반적으로 반응의 최대 속도와 대응하지 않고 반응의 종료점도 곡선이

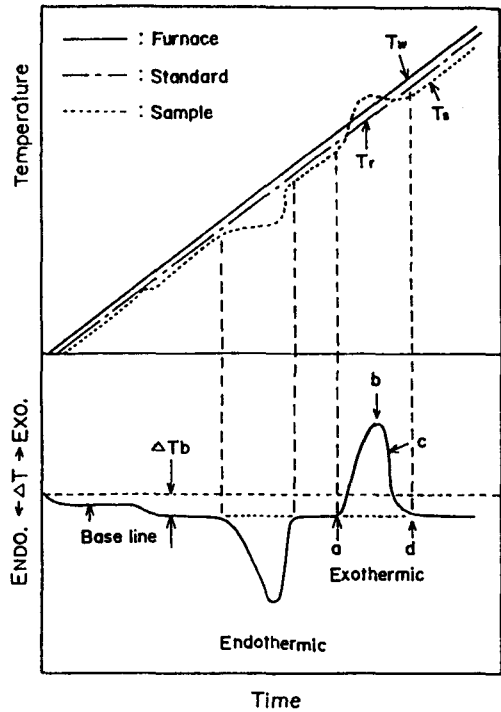


Fig. 1 Variations of temperature and differential temperature on DTA curve

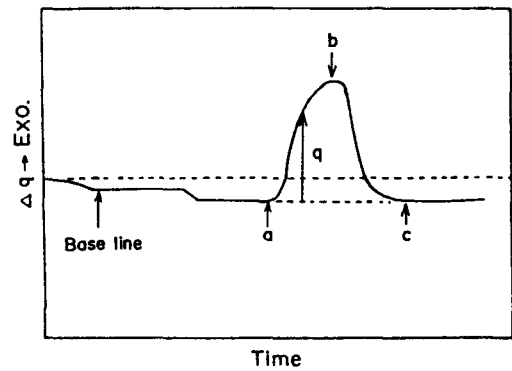


Fig. 2 Characteristics of DSC curve

기준선에 되돌아오는 d점이 아니고 c점으로서 그 이후에는 온도 차이가 없게 되는 과정이다.

한편 DSC에 있어서는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 기준선으로부터의 높이가 발열 및 흡열속도 q 와 같고, 따라서 정점 b도 최대 반응속도의 위치에 해당하고 곡선이 기준선에 되돌아오는 과정도 발열 및 흡열을 그대로 나타낸다.

2.2 열중량 분석(TGA)⁹⁾

TG(Thermogravimetry)는 반응성물질 등의 시료가 가열되어 분해 등의 반응을 일으켜서 중량이 감소되어 가는 과정을 측정하는 것이 목적이다. 따라서 DTA나 DSC의 측정치와 TG의 결과를 비교하여 검토하면, 보다 정확한 정보가 얻어질 수 있기 때문에 최근에는 DTA-TG, DSC-TG 등과 같이 동시에 측정하는 방법이 채용되는 경우가 많다.

열중량 측정장치는 열전평(Thermobalance)이라고 불리어지고 있으며 자동식 기록측정장치, 가열로, 온도제어부, 기록계 등으로 이루어져 있다. 시료와 분동을 올려놓은 빔(Beam)의 기울기를 차동변압기나 광전소자 등으로 검출하고, 그 출력에 따른 전류를 시료봉에 있는 피드 백 코일(Feedback coil)에 흘려서 빔(Beam)의 경사로 되돌린다. TG에 있어서는 이와 같은 천평을 사용하고 있기 때문에 온도 상승과 함께 부력이나 대류에 의한 영향이 있어, 이들의 보정을 장치내부에서 행하기도 하며 TG곡선을 얻은 후에 보정을 행할 필요가 있는 경우도 많다. 또 시료로부터 발생한 가스가 시료용기부근에 체류 혹은 응축하기도 하고, 분위기 가스의 종류가 시료로부터 발생한 가스와 함께 시료에 가열하면 해리평형 압력의 관계로부터 분해반응 등이 억제되고 측정온도가 고온측을 지나치는 경우도 있어 주의가 필요하다.

2.3 가속반응장치(ARC)¹⁰⁾

발열반응을 동반한 화학공정이나 반응성물질의 위험성은 반응이나 분해에 의한 열의 발생속도나 냉각, 방열에 의한 제거속도의 평형문제이다. 따라서 열의 제거가 전혀 행하여지지 않는, 즉 단열의 상태를 생각하면 이들의 공정은 대단히 위험한 것으로 되어 용이하게 가속반응이나 폭발에 이르는 것으로 생각된다.

DSC, DTA 및 TG에 의한 열분석은 비단열상태의 시험법으로써 이들을 단열하에서 행하면 분해 온도 등에 상당히 큰 차이가 나오는 것이 예상된다. 따라서 실제 현장에서는 비단열하에서의 측정 데이터 외에 단열하에서의 데이터도 필요한 것이 된다.

ARC의 중요구성은 단열을 유지하기 위한 온도

제어부와 시료를 담은 자켓트로써 자켓트 중심에 구형의 시료용기를 설치하는 것이다. 시료로부터의 발열은 시료용기의 표면에 밀착시킨 열전대에 의해 검출하고, 그 온도상승에 대응하는 만큼의 열을 자켓트내의 가열기에 의해 시료를 가열하는 한편, 자켓트 내의 온도구배도 될 수 있는 한 적게 하는 것에 의해 계의 전체를 단열상태를 가진 것 같이 제어시킨다.

단열하의 실험에서는 Fig. 3에서와 같이 일반적으로 반응이 시작할 때까지 대단히 긴 시간이 걸리는 경우가 많으나, ARC에서는 시료용기의 아랫쪽에 설치되어 있는 방사열 가열기에 의해 먼저 초기 설정온도까지 단열적으로 가열하여 보내도록 하고 있어 그 뒤의 일정 지속시간과 발열의 유무를 조사하는 탐색과정에 들어가는 것과 같다.

그 탐색기간에 있어서 일정한 자기발열속도이상의 온도상승이 검출되지 않을 때는 다시 방사열 가열기에 의해 시료온도를 몇도 올리고, 똑같은 단열하에서의 조작을 자동적으로 반복한다. 일정한 발열속도를 초과하는 발열현상(T_0)이 확인되면 시료용기의 온도와 자켓트의 온도와의 차이를 0.05℃ 이내로 제어하고 계 전체의 온도가 단열적으로 상승한다. 이와같이 시료의 반응열이 축적됨에 따라 시료용기의 온도가 지수함수적으로 상승하고, 최대의 반응속도를 지나 단열적인 최고온도(T_f)에 달한다. 이들의 열적인 데이터는 계산기에 저장하는 한편, 이 때의 시료용기내의 발생압력은 압력변환기에 의해 측정되는 것이 된다.

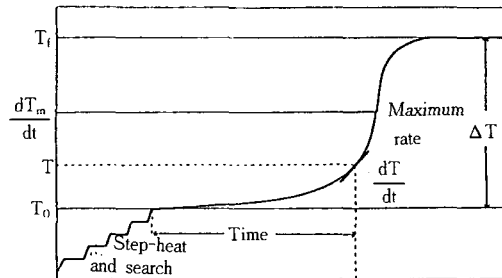


Fig. 3 Heat-wait-search operation of ARC

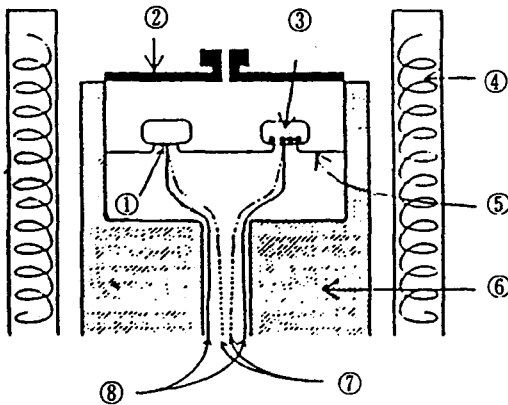
3. 실험

3.1 실험 장치

본 연구에서 열안정성 실험에 사용된 계측기는 열유속방식의 가압형 시차주사열량계(DSC : Du Pond 910), 가압형 열중량측정장치[TG : 일본전기(주)] 및 가속반응열량계(ARC : 미국 CSI)를 사용하였다.

3.1.1 시차주사열량계

이 열량계는 시차열분석장치와 유사하나 단위시간당의 열량측정이 가능하다. Fig. 4에 열유속형의 시차주사열량계를 나타내었다. 이 열량계의 특징은 얻어진 DSC곡선과 기준선주위의 면적이 시료의 용해나 반응에 있어서의 전 열량에 대응하는 점이다. 기준선으로부터의 높이가 발열(흡열)속도와 같고, 따라서 정점의 위치가 최대의 반응속도의 위치에 거의 대응한다. 따라서 곡선이 기준선에 되돌아오는 과정도 시료의 발흡열을 그대로 나타내고 있다.



- ① Chromel wafer
- ② Lid
- ③ Sample
- ④ Heater
- ⑤ Constantan disc
- ⑥ Heating block
- ⑦ Alumel wire
- ⑧ Chromel wire

Fig. 4 Structure of heat-flux type DSC

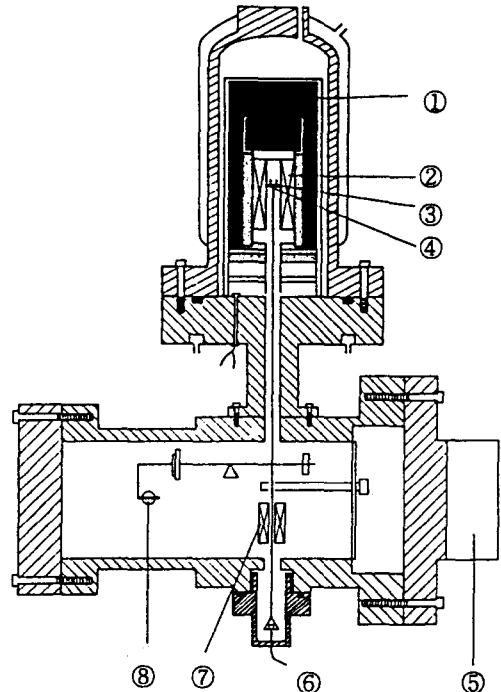
3.1.2 열중량 측정장치

이 측정은 반응성물질 등의 시료가 가열되어 분해등의 반응을 일으켜 중량감소과정을 측정하는 것이 그 목적이므로서 여기에서 사용한 고압 열중량 측정장치의 구조는 Fig. 5에 나타내었다. 본 실험에 사용한 고압 열중량측정장치는 열천평이라고

3.1.3 가속반응 열량계

발열반응을 동반하는 반응성물질의 위험성은 반

부르는 것으로 자동식 기록천평, 가열로, 온도제어부, 기록계 등으로 이루어져 있다. 자동식 기록천평에는 전위법이 이용되고 있으며 시료와 분동을 얹은 빔의 기울기를 차동변압기 등으로 검출하고, 그 출력에 따라서 전류를 시료봉에 있는 피드백 코일에 흘려 빔의 경사를 원래되로 되돌린다. 이때의 전압증감을 기록하는 것으로서 시료의 중량변화를 나타낼 수가 있다.

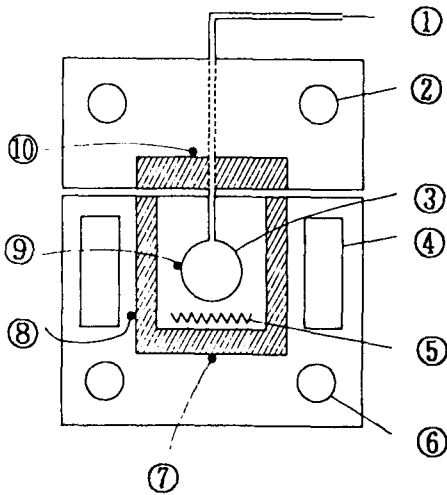


- ① Insulator
- ② Heater
- ③ Sample vessel
- ④ Supporter
- ⑤ Detection connector
- ⑥ Balance weighter
- ⑦ Feed back coil
- ⑧ Detector

Fig. 5 Structure of pressure thermo-balance

응이나 분해에 의한 열의 발생속도나 방열에 의한 열의 제거속도의 평형에 관한 문제로서, 여기에서 사용한 가속반응 열량계는 단열하에서의 반응개시 온도 등의 측정이 가능한 모양으로 제작된 것이다. 그 구조를 Fig. 6에 나타내었다. 자켓트의 중심에 내용적이 약 9ml구형으로 된 시료용기를 설치하고, 시료로부터의 발열은 용기의 표면에 밀착한 열전대에 의해서 검출한다. 또 시료로부터의

발열을 검출하는 감도는 0.02°C/min 이상으로 하고, 1분간에 0.02°C 이상의 온도상승이 있는 경우에는 발열현상이라면 계산기로 인식시켜 그것에 대응하는 전력을 자켓트에 주어 단열상태를 유지시킨다. 이 검출감도는 DTA나 DSC의 0.2~1.5°C/min 감도와 비교하면 대단히 높은 감도이라는 것을 알 수 있다. 이것에 의해 계전체를 단열상태에 있는 것과 같이한다. 자기발열속도, 발생압력 등이 아주 양호하게 측정되고, 각종의 열적 및 반응 속도해석이 가능하다.



① Pressure transducer ⑥ Lower heater
 ② Upper heater ⑦ Lower thermostat
 ③ Sample vessel ⑧ Side thermostat
 ④ Side heater ⑨ Thermostat of sample vessel
 ⑤ Radiation heater ⑩ Upper thermostat

Fig. 6 Structure of the accelerating rate calorimeter

3.2 측정시료

측정시료는 아래의 상품을 분말시료상태 그대로 사용하였다.

나트륨 아지드 : 日本 關東化學(CICA)제, 순도 97.1%

3.3 실험 방법

나트륨 아지드는 시판되고 있는 것을 구입하여 어떠한 전처리도 하지 않고 아래의 실험을 행하였

다. 또 측정분위기를 산소, 질소나 알곤으로 할 때는 용기내를 각각의 기체로 소정의 압력까지 가압한 후 배기하여 대기압으로 되돌아 오게 하는 조작을 3~4회 반복조작하여 장치내부의 잔류공기를 충분히 치환시킨 후 측정을 행하였다.

1) 시차주사 열량계에 의한 실험에서 중요한 실험 조건은 다음과 같다.

- ① 분위기 : 공기, 알곤, 산소 혹은 질소에서 1기압, 10기압 혹은 20기압
- ② 시료량 : 10mg 전후
- ③ 승온속도 : 10°C/min
- ④ 시료용기 : 알미늄제 평형용기

2) 열중량 측정장치에 의한 실험에서의 중요한 실험조건은 다음과 같다.

- ① 분위기 : 공기, 산소, 알곤 혹은 질소에서 1기압, 10기압 혹은 20기압
- ② 시료량 : 약 5~10mg 정도
- ③ 승온속도 : 10°C/min
- ④ 시료용기 : 알미늄제 개방용기

3) 가속반응열량계에 의한 실험에서 중요한 실험 조건은 이하와 같다.

- ① 분위기 : 공기 혹은 알곤 1기압
- ② 시료량 : 약 0.5g 정도
- ③ 시료용기 : Hastelloy C
- ④ 유지시간 : 10분간
- ⑤ 자기발열 판정치 : 0.02°C/min

4. 결과 및 고찰

4.1 시차주사열량측정

Table 1은 공기, 산소, 알곤 및 질소 분위기하에서 측정한 나트륨 아지드의 발열개시온도, 발열량 및 측정압력등을 정리한 것으로서, 다시 Fig. 7에는 공기와 고압산소분위기에서 Fig. 8, 9에는 알곤 및 질소 분위기하에서 측정한 나트륨 아지드의 DSC곡선을 각각 2개씩 나타내고 있다.

4.1.1 분위기 기체의 영향

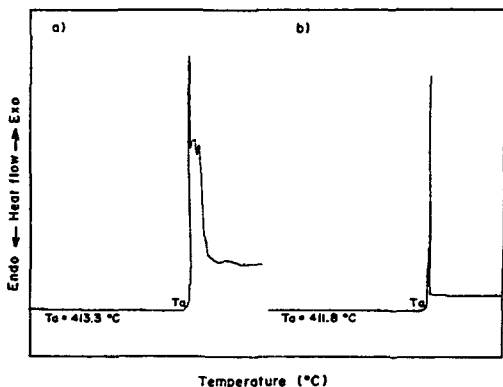
Table 1에서 나타난 바와 같이 공기, 산소, 알곤 및 질소분위기에서 측정된 발열개시온도에도 약간의 차이가 있을뿐 만 아니라 발열량의 경우에는 많은 차이가 있고, 같은 분위기 기체에서도 주어진

이내우

압력에 의해 상당히 차이가 있음을 알 수 있다. 대체적으로 공기분위기하에서의 발열량의 값이 높은 것으로 나타났으며 그 차이는 질소나 아르곤분위기에서의 측정치보다 3~8배나 되는 것으로 나타났다. 순수 산소분위기에서의 발열량이 공기보다 낮은 것은 압력의 영향도 있지만, 분해후의 산화물 생성에도 기인하는 것으로서, 순수산소의 경우는

Table 1 Decomposition temperatures and heats of sodium azide

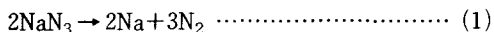
Sample weight(mg)	Atmosphere	Determination pressure(atm)	Decomposition temperature(°C)	Decomposition heats(kcal/mol)
0.56	Air	1	413.0	81.44
0.53	Oxygen	10	411.8	15.42
0.50	Argon	1	412.3	11.55
0.53	Argon	10	405.2	9.11
0.58	Nitrogen	10	419.7	8.10
0.50	Nitrogen	20	416.5	10.34



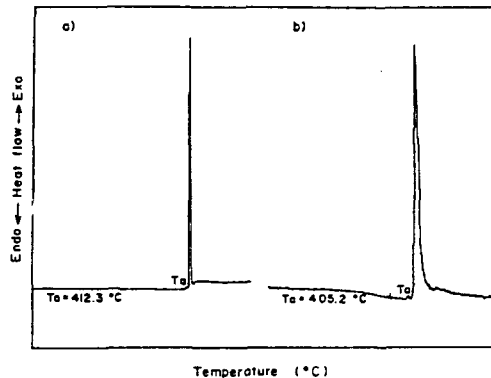
a) Sample wt. : 0.56mg in air (1atm)
b) Sample wt. : 0.53mg in oxygen (10atm)

Fig. 7 DSC curves for the decomposition of sodium azide in air and oxygen (Heating rate : 10°C/min)

산소농도의 과량으로 연소범위를 벗어났기 때문인 것으로 추측된다. 나트륨 아지드를 가열하면 아래 식 (1)과 같은 반응식으로 표시되는 반응이며 금속나트륨과 질소로 분해한다.

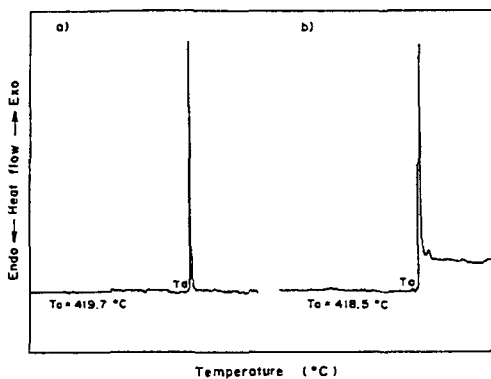


이 반응식과 함께 분위기의 영향을 고려해 보면



a) Sample wt. : 0.50mg (at 1atm)
b) Sample wt. : 0.53mg (at 10atm)

Fig. 8 DSC curves for the decomposition of sodium azide in argon (Heating rate : 10°C/min)



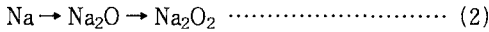
a) Sample wt. : 0.58mg (at 10atm)
b) Sample wt. : 0.50mg (at 20atm)

Fig. 9 DSC curves for the decomposition of sodium azide in Nitrogen (Heating rate : 10°C/min)

이하의 설명이 가능해진다. 우선 발열개시온도의 차이에 대하여는, 분해시에 질소분위기에서의 분해온도가 가장 높은 것은 나트륨 아지드가 분해하면 질소를 생성하기 때문에 질소에 의해서 해리평형의 관계가 억제될 가능성이 있고, 공기분위기에서도 이 분해반응은 공기중에 존재하는 질소에 의해서 해리평형에 영향을 줄 가능성이 있다. 그렇기 때문에 질소가 존재하지 않는 아르곤분위기에 비해 평형이 지연되어 질소분위기하에서의 값이 가

장 높게 나타났다. 따라서 발열개시온도는 질소분위기하에서가 가장 높고 공기 및 알곤분위기순으로 점점 낮아지게 되는 경향이다.

또 발열량의 차이에 대해서는 공기 분위기에서 나트륨 아지드의 분해 후 생성한 금속 나트륨의 산화반응이 곧 일어나기 때문인 것으로 생각된다.



이 산화반응의 발생열은 거의 동시에 발생하기 때문에 공기분위기하에서의 발열량이 알곤이나 질소분위기하에서의 발열량보다 현저히 크게 된다는 것을 알 수 있다. 아지드 화합물의 물에 대한 용해열과 수화물의 생성열로부터 계산한바⁷⁾에 의해 아지드화합물 분해의 생성열을 금속염에 대하여 보고하고 있으며 나트륨 아지드에 대하여도 생성열로 5.08 kcal/mol 값이 보고되어 있다. 이 값은 앞의 (1)식에 나타낸 분해반응의 분해열에 상당한다.

본 실험에서는 알곤이나 질소분위기하에서의 분해가 (1)식의 반응으로 진행되는 것으로 추정되나 실험치로서는 약 10 kcal/mol의 값이 얻어진다. 이 값은 시료가 미량인고로 오차를 고려하여도 보고된 계산값보다 상당히 크다.

이미 설명한 분해열(생성열)은 분해생성물로서 금속단체를 말하는 것이나 본 실험의 공기분위기하에서는 나트륨의 산화가 분해열에 포함되어 있는 것으로 사료된다. 따라서 공기분위기하에서 측정된 나트륨 아지드의 분해열은 최대치가 되고 그 값은 약 81 kcal/mol의 값이 얻어졌다.

4.1.2 시료량의 영향

본 실험에서 사용한 시차주사열량계는 시료량이 1mg이하의 양으로도 충분하고 시료내부의 온도구배에 대하여는 고려하지 않아도 좋은 것이다. 일반적으로 일정한 승온속도의 조건으로 시료량을 증가시키면 열의 방산이 적어지게 되어, 보다 낮은 온도에서 반응을 하는 것으로 사료된다. 그러나 mg정도의 시료량차이에도 시료량의 영향이 있는 것으로 보고되었다⁸⁾. 또 발열량에 관하여서는 시료량이 많아지게되면 분해시에 시료가 용기로부터 흘러 나오기도 하고, 발생한 열이 상부로 이탈하여 검출되지 않는 비율이 크게 되어 단위질량당의 발생열량이 적게 되는 경향이 있는 것으로 추측된다. 또 측정분위기에 따라서 나트륨 아지드의 분해가 너무 지나치게 격렬하여 분해시에 내용물

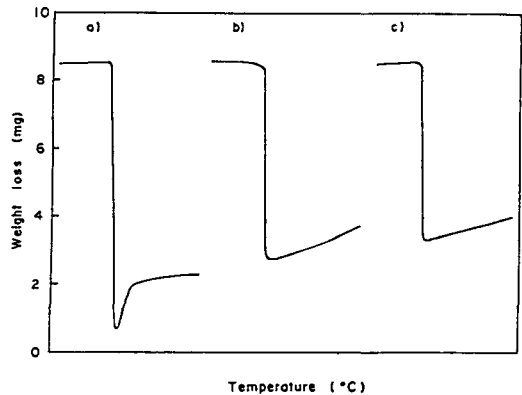
이 용기주위에 피복되기도 하고, 용기가 변형하기도 하기 때문에 분해에서 발생한 열량이 완전히 검출되지 않을 경우도 있다. 실제 Fig. 7, 8, 9의 DSC곡선을 보면 분해시의 발열속도의 유형이 송곳과 같이 직선적으로 상승하고 대단히 크기 때문에 열의 외부유출등에 의해 측정치가 적어지게 된다. 그러나 본 실험의 결과로 더 깊이 언급하기는 곤란하나, 시료의 량에 의한 발열량의 영향은 명확하지 않다.

4.2 열중량 측정

Table 2는 공기, 알곤 및 질소 분위기하에서 열중량의 변화를 측정된 것으로, 나트륨 아지드의 분해개시온도 및 중량감소비를 정리한 것이고, Fig. 10은 공기, 알곤 및 질소분위기하에서 측정된 나트륨아지드의 중량변화곡선을 비교하였다.

Table 2 Decomposition temperature and weight loss of sodium azide

Sample wt(mg)	Atmosphere	Decomposition temp. (°C)	Weight loss (%)
5.69	Air	415	65.6
5.17	Argon	411	62.0
5.06	Nitrogen	400	63.2



a) Air b) Argon c) Nitrogen

Fig. 10 Comparison with TG plot of sodium azide in air, argon and oxygen (Heating rate : 10°C/min)

공기분위기하에 분해하는 것이 알곤이나 질소분위기하에서 분해하는 것보다도 분해후의 온도상승이 크고 발열열량이 큰 것으로 나타났다. 분해개

시온도에 대해서도 시차주사열량계에 의한 결과와 비교하여 시료량이나 시료용기의 형상차이에 의해 절대치의 비교는 될 수 없는 것이고 공기분위기하에서 분해하는 쪽이 알콘이나 질소분위기하에서의 분해보다도 분해개시온도가 높아지는 경향은 동일하다.

이상의 실험사실은 시차주사열량계에 의한 결과와 전부 동일한 모양으로 설명한다. 따라서 시차주사열량계에 의한 결과로서 공기분위기하에서의 분해력이 알콘이나 질소분위기하에서의 분해보다 분해시의 발열량이 큰 이유로서, 공기분위기하에서는 나트륨아지드의 분해후 생성된 금속나트륨의 산화반응이 일어나기 때문이라고 생각되며 그 차이는 열중량 변화곡선에도 나타나고 있다. 실제 열중량 변화곡선을 보면 공기분위기하에서는 분해에 의한 중량감소후에 명확한 중량의 증가가 확인되었다. 이에 대하여 알콘이나 질소분위기하에서는 분해후의 중량증가는 거의 인식되지 않았다. 이 차이는 나트륨 산화반응 이외에는 생각되지 않는다. Table 3에 (1) 및 (3)식의 반응에 의한 중량변화의 계산치를 정리한 것이다. 이 값과 실험결과를 나타낸 Table 2의 중량변화에 의해 공기분위기하에서 나트륨아지드의 분해시에 금속나트륨이 생성한 후 산화나트륨이 생성한 것이라고 가정하면 중량변화의 실험치가 양호하게 일치하는 것을 알 수 있다. 즉 Table 2에 의하면 중량감소의 최대치는 65.6%이다.

Table 3의 계산치는 다음의 반응에 상당한다.

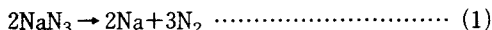
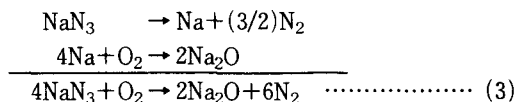


Table 3 Calculation of weight loss of sodium azide in air

	NaN ₃	Na	Na ₂ O	Na ₂ O ₂
Weight ratio(%)	100	35.4	47.7	60.0
Weight loss	0	64.6	52.3	40.0

알콘이나 질소분위기하에서는 분해후의 중량변화가 거의 관측되지 않는데 대하여 공기분위기하에서는 중량변화가 보인다. 이것은 금속나트륨의 산화에 의한 것으로 생각되며, Table 3의 계산치로부터 산화나트륨 Na₂O가 생성되는 것이라 생각되며 그 중량감소치의 변화는 양호하게 설명된다. 이상을 정리하면 열중량측정에 있어서 공기분위기하의 나트륨 아지드가 가열된 때에 일어나는 화학

반응의 대부분은 적지만 아래의 식(3)에 나타난 모양으로 예측된다.



4.3 가속반응열량계

Table 4에 가속반응열량계(Accelerating Rate Calorimeter)에 의한 실험결과를 나타내고, Fig. 11에는 시료용기의 보정을 행한 온도와 발열속도와의 관계를, Fig. 12에는 온도와 상승속도와의 관계를, 그리고 Fig. 13에는 발열속도와 압력상승속도와의 관계를 나타내었다.

Table 4 Results of accelerating rate calorimeter of sodium azide

Temperature (°C)	Self heat rate (°C/min)	Pressure (psig)
360.82	0.115	26.4
361.84	0.510	40.7
362.90	2.585	94.6
363.74	4.941	145.3
364.85	7.400	220.0
365.73	11.000	932.5
374.51	146.333	795.6

4.3.1 단열시에 열분해 개시온도

초기설정온도를 200°C로 하여 5°C씩 승온하여 자기발열개시온도를 조사하였다. 260°C로 승온후 10분간의 유지기간사이에 발열이 개시되어 검색이 개시된 때의 반응속도는 급격히 증가하여 약 370°C까지 도달한 후, 서서히 저하하는 단계로 들어간다. 따라서 열분해개시온도는 대략 약 260°C로 된다. 따라서 여기에서 얻어진 값은 시료용기에 의한 보정을 필요로 한다.

지금 나트륨 아지드의 분해시의 비열을 0.5로 가정하여 열보정계수를 구하면 이 실험에서는 시료량이 적기때문에 ψ=8이라고 하는 상당히 큰 값이 된다.

이 값을 이용해서 보정을 행한 온도와 발열속도와의 관계가 Fig. 13에 나타내고 있다. 단열하에서 발열속도와 온도와의 관계는 Arrhenius의 반응속도식과 1차반응을 가정하면 다음식으로 나타낼 수 있다^{9,10}.

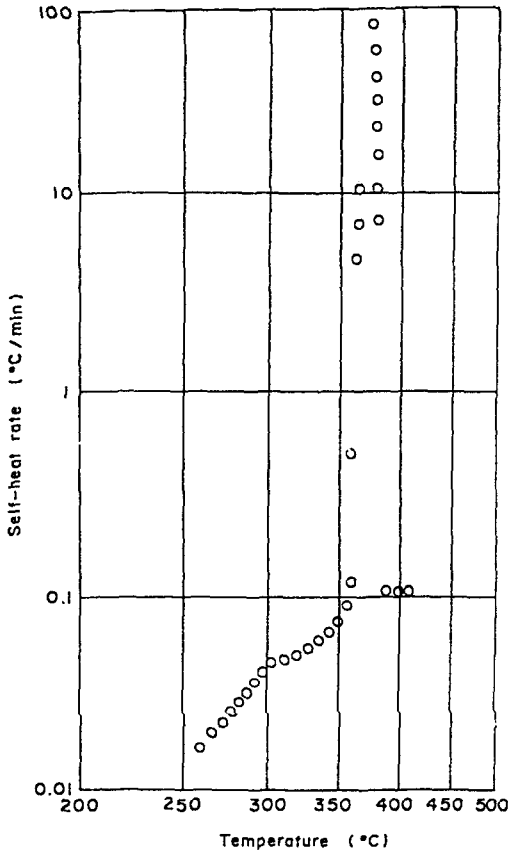


Fig. 11 Self-heat rate of sodium azide by ARC

$$\frac{\ln dT}{dt} \cdot \frac{1}{T_1 - T} = \left(-\frac{E}{RT} \right) + \ln A$$

T : 절대온도, t : 시간, T₁ : 단열시의 최고도달 온도, E : 활성화 에너지, R : 가스정수, A : 빈도인자

반응개시때의 데이터가 명확하지 않기 때문에 다소 오차가 있을수 있으나 위의 식으로부터 계산하면 E=28.5 kcal/mol이고 A=2.0×10¹⁴min⁻¹이라는 값이 얻어졌다.

4.3.2 발열개시 온도등의 비교

지금까지의 실험에서 얻어진 나트륨 아지드의 발열(분해)개시온도를 비교한 것을 Table 5에 나타내었다.

비단열시의 측정으로 시차주사열량계 및 열중량 측정장치에 비해서 단열측정인 폭주반응장치의 결과는 상당히 낮은 온도로부터 발열개시가 시작되

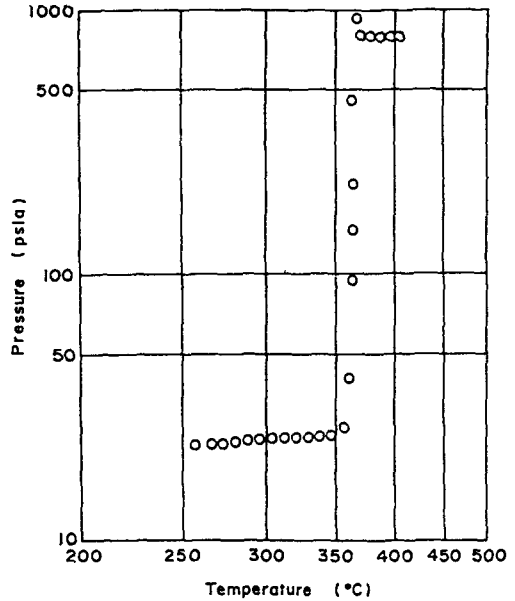


Fig. 12 Trend on pressure variation of sodium azide by ARC

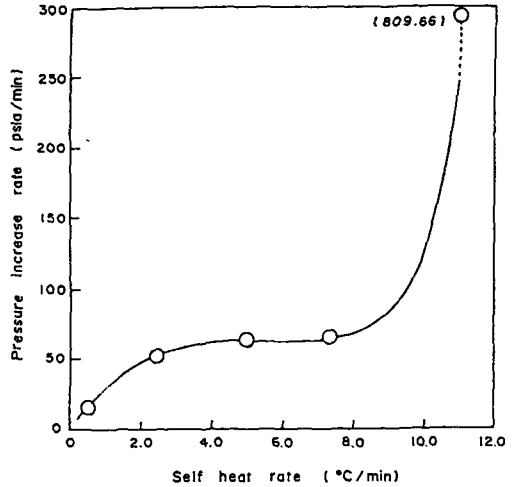


Fig. 13 Relationship between self-heat rate and pressure-increase rate

Table 5 Comparison on decomposition temperature of sodium Azide

Apparatuses	P-DSC			HP-TG			ARC	
	Air	Argon	Nitrogen	Air	Argon	Nitrogen	Air	Argon
Decomp. temp. (°C)	413.0	412.3	419.7	415	411	400	370.8	326.8

는 것을 알았다. 따라서 고온고압하에서 운전되는 화학장치산업 등에서 사용되는 위험물질은 단일조건에서 열안전성을 실험하는 것이 더욱 실용적인 자료가 될 것임을 예시하고 있다.

5. 결 론

승용차등의 안전장구인 에어백에 사용되는 가스 발생제로서의 주원료인 나트륨 아지드의 열안전성 평가를 위하여 가압조건에서 DSC-TG를 측정하고, 단일조건에서 측정되는 ARC를 이용하여 자가열속도와 분해온도등을 조사연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) DSC에 의해서 측정된 나트륨 아지드의 발열개시온도는 약 410~420°C인데 반하여 단일조건하에서 측정된 발열개시온도는 약 330~370°C 정도로서 아주 낮은 결과를 나타낸 것은 중요한 의미를 갖는다.
- 2) 나트륨 아지드의 분해열은 측정분위기에 따라 상당한 차이가 있으며 공기중에서 분해 열이 높은 이유는 분해후의 2차 산화물생성에 의존되며 그 값은 다음과 같다.
 - ① 공기중에서의 분해열 : 약 81 kcal/mol
 - ② 기타분위기에서의 분해열 : 약 10 kcal/mol

본 연구는 부경대학교의 연수비 지원으로 행하여졌으며, 연구를 직접 지원해준 일본 노동성 산업안전연구소 Toshi Hayashi 부장외에 여러 관계자에게 감사드린다.

참 고 문 헌

- 1) H. Nakamura, K. Sakumoto and Y. Hara,

“Thermal Analysis of Sodium Azide”, J. of Hazardous Materials, Vol. 38, pp. 1~12, 1994.

- 2) 鹿住孝, 林實, “エアベッグ用가스發生劑”, 工業火藥, Vol. 52, No. 3, pp. 153~159, 1991.
- 3) M. J. Pegg, P. R. Amyotte, P. D. Lightfoot and M. C. Lee, “Dust Explosibility Characteristics of Azide based Gas”, International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosion, Bergen Norway, pp. 756~768, 1996.
- 4) 日本化學會 防災專門委員會 : 防災指針 爆發性物質, Natrium Azide, 1995.
- 5) S. Morisaki, K. Komamiya and M. Naito, Ministry of Labour, The Research Institute of Industrial Safety, Special Research on The Thermal Stability of Reactive Materials, Special Research Report of The Research Institute of Industrial Safety, SRR-83-1, Japan, 1983.
- 6) J. O. Wear, J. of Chem. Educ., Vol. 52, No. 1, A 23, 1975.
- 7) P. Gray, T. C. Waddington, Proc. Roy. Soc. (London), A 235, 106, 1956.
- 8) Y. Fujimoto, T. Ando and S. Morisaki, Ministry of Labour, The Research Institute of Industrial Safety, Thermal Stability of Sodium Azide, Research Report of the Research Institute of Industrial Safety, RII S-RR-88, Japan, 1988.
- 9) D. I. Townsend, J. C. Tow, Thermochim. Acta, 1, 37, 1980.
- 10) W. R. Dammers, W. Frankvoort, M. Tels, Thermochim. Acta, 3, 133, 1971.