

## アジ化ナトリウムのメカノケミストリー

原 泰毅\*, 小田 誠\*, 中村英樹\*

アジ化ナトリウムの安全性を評価する一つの方法として、その結晶性および熱反応性におよぼす機械的エネルギーの影響を検討した。

本実験の条件下では、アジ化ナトリウムの粒子径は短時間に小さくなり、約6時間で粉碎平衡に達する。粒子径が小さくなるとともに結晶の格子不整が生じ、結晶子の大きさも小さくなって、歪のエネルギーが蓄えられ、熱分解温度が低下する。また、この機械的エネルギーによる活性化は徐々に緩和され、分解温度は時間とともに徐々に高くなる。

### 1. 緒 言

アジ化ナトリウムは、他の多くのアジ化物と比べると比較的安定であるので、最近では自動車の安全装置であるエアバッグのガス発生剤としての用途が広がっている。古くから知られている化合物ではあるが、その分解温度は試料の状態、雰囲気との相違などによって異なり<sup>1) 2)</sup>、その性質や安全性が十分に検討されているとは言えない。

本研究は安全性評価の一つとして、アジ化ナトリウムの結晶性および熱分解温度におよぼす機械的エネルギーの影響を検討した。固体の粉碎工程などで機械的エネルギーが加えられると、粒子径や表面積などの外形の変化とともに格子不整や表面エネルギーが増大して粒子が活性化される。このため固体間の反応では反応速度の増大、セラミックスの焼結では焼結温度の低下などが起こり、いわゆるメカノケミストリーとして工学的に広く応用<sup>3)</sup>されている。筆者らも鉛の酸化物のメカノケミカルな検討を行い興味ある結果<sup>4)</sup>を得たので、今回はアジ化ナトリウムを取り上げた。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 薬

アジ化ナトリウムは日本油脂㈱から提供して頂いたもの(平均粒子径 54.48 μm)をそのまま使用した。試料の純度はヨード滴定法<sup>5)</sup>により決定した。

1993年11月4日受理

\*九州工業大学工学部応用化学教室  
〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1  
TEL 093-871-1931 内線 446  
FAX 093-881-3418

#### 2.2 試料の粉碎

内容積250mlの中質アルミナ製粉碎ジャー中に、試料6gとアルミナボール(20mmφ)6個を入れて密封し、Retsch社製の遠心回転ボールミルを用いて所定の時間粉碎した。

#### 2.3 粒度の測定

試料のSEM写真から粒度分布図を作成し、平均粒子径は面積平均径を算出した<sup>6)</sup>。

#### 2.4 熱分析およびその他の分析法

理学電機㈱製の高圧型示差熱分析装置を用い、試料は粉末および粉末試料を赤外分光器用の錠剤成型器により、200kg/cm<sup>2</sup>のゲージ圧で、直径8.0mm、厚さ1mmに成型したものをを用いた。試料容器はアルミナ製、試料量2mg、空気およびアルゴン中で、加熱速度は20K/minで測定した。

走査型電子顕微鏡は日本電子製JCX-A-733を、X線回折装置は理学電機製ロータフレックスを用いた。

#### 2.5 試料の経時変化

未粉碎および粉碎した試料の熱分解温度の経時変化を見るために、粉末試料をシャーレに薄く広げ、アルゴン中で保存した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 粒子径の変化および純度変化

種々の時間粉碎した試料の中から、その代表例として、SEM写真、粒度分布図をFig. 1およびFig. 2に示し、平均粒子径と粉碎時間との関係をFig. 3に示した。未粉碎試料は大きいなりに粒子径は揃っており、角の取れた表面のきれいな粒子である。1時間粉碎すると

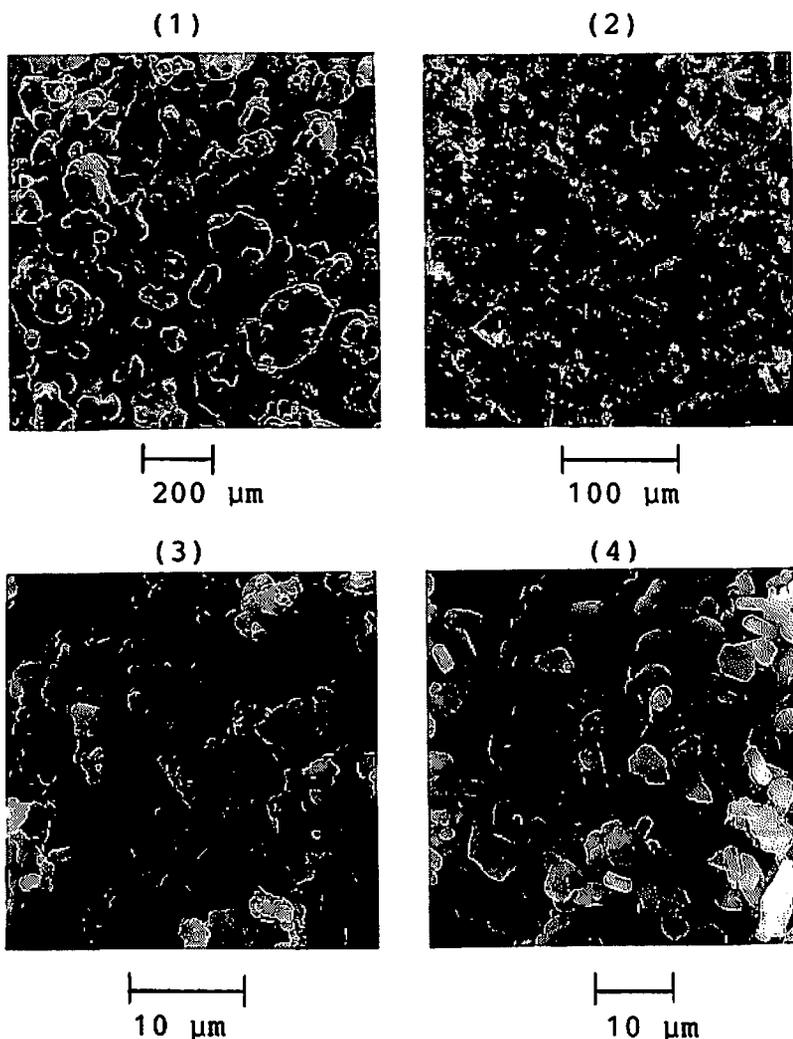


Fig. 1 SEM photographs of sodium azide  
Milling time (1) without milling  
(2) 1 hr, (3) 6 hrs, (4) 24hrs

大きな粒子に多くの小粒子が付着しているように見える。ボールミルの粉碎効果は衝撃と摩擦によるが<sup>7)</sup>、この試料では摩擦による表面粉碎の効果が大きいものと思われる<sup>8)</sup>。平均粒子径が一番小さくなるのは6時間で、およそ粉碎平衡に達しているように見える。粉碎平衡の起こる原因としては、いったん微細化された粉体の表面相互間に働く引力や、機械的な圧力、摩擦熱などによる粒子の結合などが上げられる<sup>9)</sup>。6時間以降は少し大きくなる傾向を示しているが、この点については3.2.に述べる。

次に粉碎時間中における試料の純度変化を表1に示した。

アジ化ナトリウムは空气中に放置すると、二酸化炭

素を吸収して純度が低下することを報告したが<sup>2)</sup>、本実験の結果は24時間の純度低下が1%程度であるから、実験を進めるに当たっての純度低下は問題とならない。

### 3.2 結晶性および結晶子の大きさの変化

アジ化ナトリウムの粉碎にともなう粉末X線回折パターンの変化をFig. 4に示した。粉碎平衡に達する6時間までに各回折ピークがブロードになり、半値幅が大きくなって結晶性が悪くなるが、その後再びピークは鋭くなって、結晶性が回復して来る。

アジ化ナトリウムの結晶は六方晶系に属し<sup>10)</sup>、その最強の回折ピークは(1,0,2)面による $2\theta$ が $30.7^\circ$ に現れる。このピークの半値幅( $\beta$ )よりScherrerの式(1)を用いて結晶子の大きさ(L)を算出し<sup>11)</sup>、

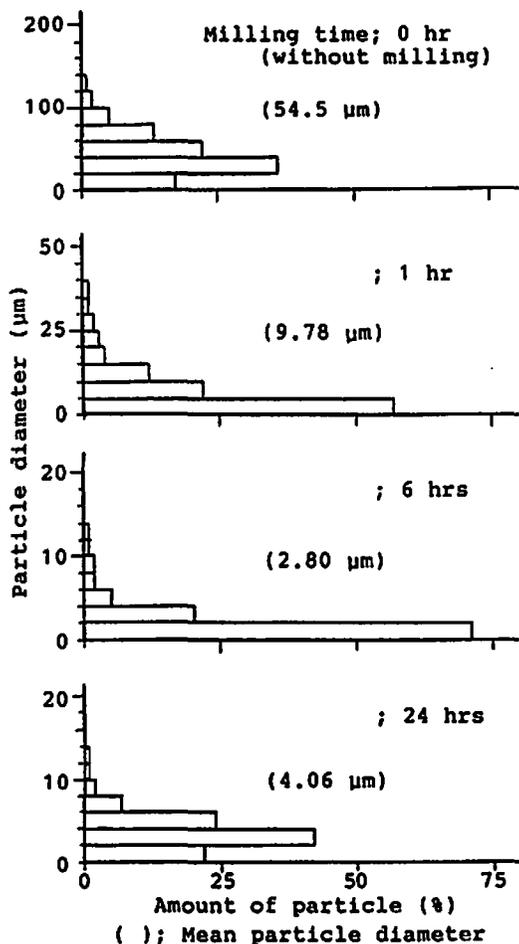


Fig. 2 Particle diameter distributions of sodium azide

Table 1 Change of Purity of  $\text{NaN}_3$

Time (hr)	0	0.5	1	3	6	12	24
Purity (%)	99.1	99.1	98.8	97.9	97.9	97.9	98.0

その粉碎ともなる変化をFig. 5に示した。この値は装置や測定条件によって変わるので、未粉碎の値（およそ4000nm）との割合で示した。

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

その結果はFig. 4の回折パターンの半値幅から予想されるように、約6時間後に最小となり、24時間まで徐々に大きくなって結晶性が回復する。粉碎平衡に達する理由は先に述べたが、Schneiderは粉碎過程における微細化速度と再結晶化速度を含む粉碎の速度式を提案している<sup>12)</sup>。必要な項のみを含む略式で示すと(2)式のようになる。

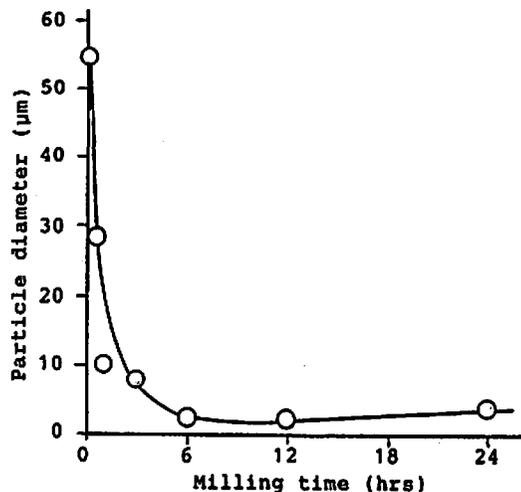


Fig. 3 Effect of milling on mean particle diameter of sodium azide

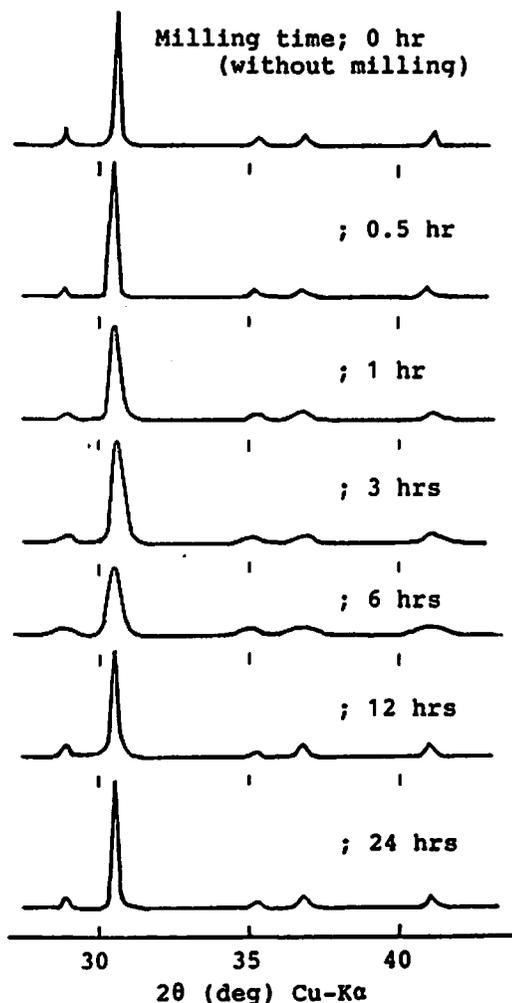


Fig. 4 Effect of milling on X-ray diffraction patterns of sodium azide

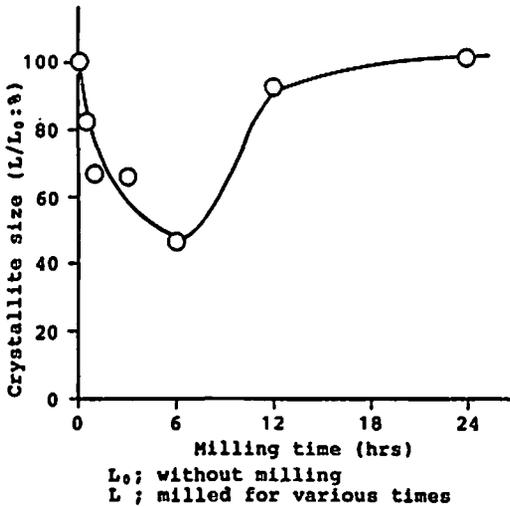


Fig. 5 Effect of milling on crystallite size of sodium azide

$$dr/dt = -k_r \exp(-U_B/U_M) \cdot (r - r_g) + k_s \exp(-U_a/A + U_M) \quad (2)$$

$r$ : 粒子の大きさ,  $r_g$ : 最小の粒子の大きさ

$k_r$ : 再結晶化の速度定数,  $k_s$ : 破面生成の速度定数

$U_B$ : 平均の比破砕エネルギー,  $U_M$ : 比機械的荷重

$U_a$ : 再結晶化の活性化エネルギー

(2) 式の右辺第1項は粉砕能力を表す  $U_B/U_M$  を含む破砕工程の速度で、第2項は再結晶化の速度である。塩化ナトリウムなどのイオン結晶では  $U_a$  の値が小さく、石英などの共有結合結晶では  $U_a$  が大きいので、破断した結合の回復には大きなエネルギーが必要である。 $U_a$  の小さな塩化ナトリウムでは微細化に続いて再結晶化が起こり、結晶子の大きさと時間曲線に極小値が現れることも報告されている<sup>13)</sup>。アジ化ナトリウムの場合も塩化ナトリウムと同様な現象が出現したと考えてよい。

### 3.3 熱分解温度

先に報告<sup>2)</sup>したようにアジ化ナトリウムの分解温度は、粉末状とタブレットに成型した場合とでは著しく異なるので、粉砕の影響を見る場合も両方の状態で熱分析を行った。また、空気中および不活性気体のアルゴン中における相違を見るため両方の雰囲気下で測定したDTA曲線をFig. 6に示した。

アジ化ナトリウムの分解開始温度は窒素の存在する空気中よりもアルゴン中の方が低いとする報告<sup>1)</sup>があるが、本研究においても末粉砕の試料の場合に十数度の違いがみられる。両者の相違は分解開始温度よりも分解の激しさの方が顕著である。

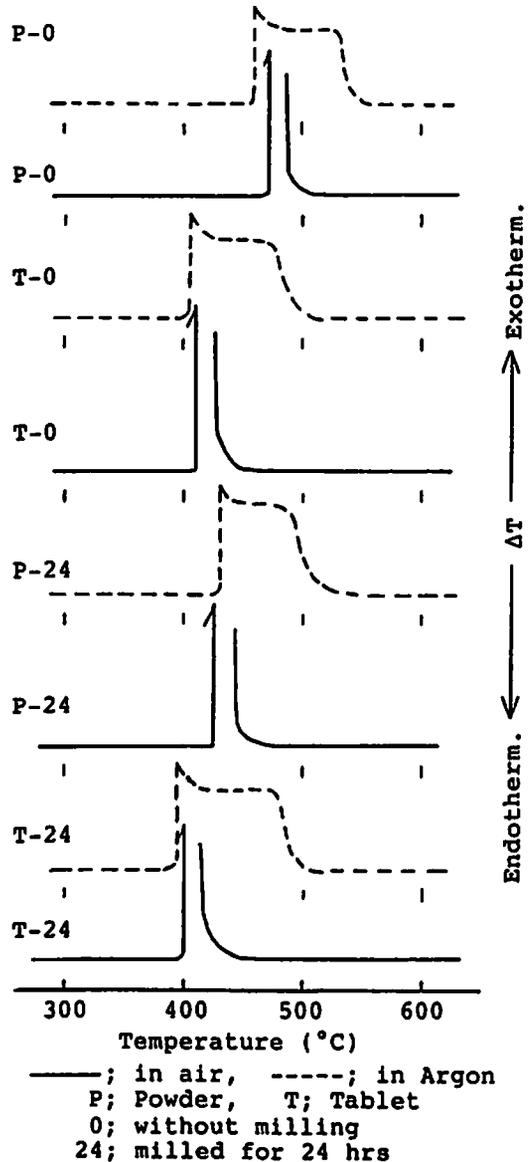


Fig. 6 DTA curves of sodium azide

アジ化ナトリウムの分解反応は、不活性気体中では構成元素であるナトリウムと窒素に分解し、その生成熱<sup>14)</sup>が負で、 $-21.3\text{kJ/mol}$ であるから発熱反応である。一方、空気中では分解して生じたナトリウムが酸化されるので、森崎<sup>1)</sup>らの反応式に従って酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ : 生成熱<sup>15)</sup>は $-418\text{kJ/mol}$ )が生成するとすれば、アジ化ナトリウム1モル当りの分解熱は $-230.3\text{kJ/mol}$ と大きくなる。従って、アジ化ナトリウムの分解は空気中ではいったん分解が開始すれば、その大きな分解熱により加速され、アルゴン中におけるよりも激しい分解となる。

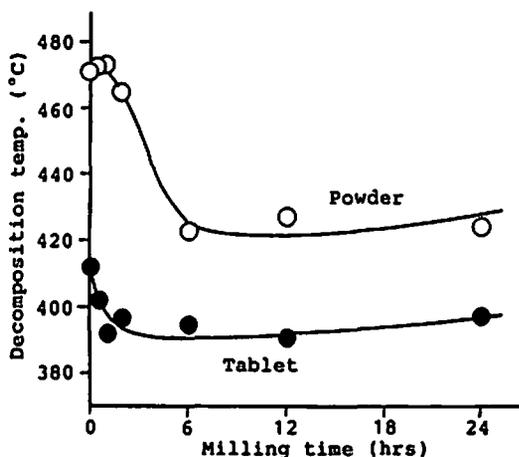


Fig. 7 Effect of milling on decomposition temperature of sodium azide in air

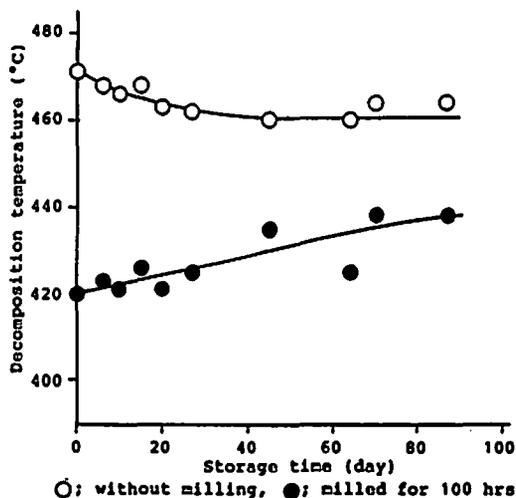


Fig. 9 Effect of storage on decomposition temperature of powder sodium azide in air  
○; without milling, ●; milled for 100 hrs

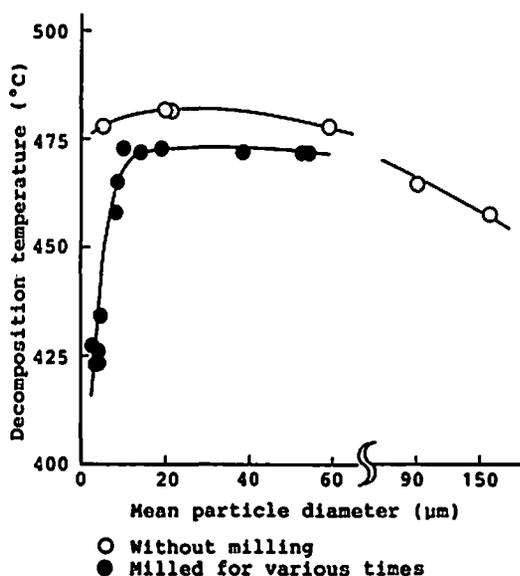


Fig. 8 Effect of mean particle diameter on decomposition temperature of powder sodium azide in air  
○ Without milling  
● Milled for various times

一方、粉末試料とタブレットの場合を比較すると、分解開始温度の相違が顕著で、後者の場合の方が低い。この原因については検討中であるが、加圧下でも分解温度が低くなることなどから<sup>2)</sup>、分解生成気体の拡散の難易の違いによるものと考えられる。粉碎時間に対する分解開始温度のプロットをFig. 7に示した。上に述べた傾向は変わらないが、粉碎時間に対する分解温度の低下は空気、アルゴン両雰囲気中とも粉末試料の方が著しい。粉碎時間が長い試料の粒子径が小さくなるので、粒子径と分解開始温度との関係をFig. 8に示した。未粉碎試料とはもとの試料をふるい分けによ

て分離したものである。Fig. 7から予測されるように粉碎試料では粒子径が小さくなると分解温度が著しく低下するが、未粉碎試料ではそれほど顕著ではなく、90 $\mu\text{m}$ 以上の試料は逆に大きい方が低温で分解する傾向が見られる。このように粉碎試料には結晶性の低下とともに分解を促進するような歪のエネルギーの蓄積が考えられる。

固体に機械的エネルギーが加えられると、この瞬間にはきわめて高いエネルギー状態が出現し、やがて緩和してある状態で凍結される。高い励起状態の寿命は $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 秒と短く、主として格子不整などに伴う活性化状態の寿命は $10^2$ 秒にもなり、両者の間には連続的な各種の活性化段階が存在する<sup>16)</sup>。粉碎した試料と未粉碎試料の分解温度の経時変化をFig. 9に比較して示した。未粉碎の試料はわずかながら分解温度が低下する傾向にあるのに対して、粉碎した試料では逆に分解温度は高くなり、本実験でも上に述べたような格子不整などをともなう活性化状態の緩和が徐々に進行していることが分かる。

#### 4. 結 論

以上の結果から次のような結論が得られる。

- 1) アジ化ナトリウムは本実験の粉碎条件では、60分の短時間の間に粒子径が著しく小さくなり、約6時間で粉碎平衡に達する。
- 2) 粒子径の変化とともに結晶性が低下し、結晶子の大きさが小さくなるが、その後回復する。
- 3) 分解温度は試料の状態や雰囲気の違いによって異なるが、いずれの場合も粉碎時間が長くなると低くなる。

- 4) 分解温度の低下は、単に粒子径の相違によるものではなく、機械的なエネルギーによる活性化が考えられる。
- 5) 粉碎により活性化された試料は徐々にではあるが、緩和されて行く。

本研究には平成5年度火薬工業技術奨励会の研究助成金を一部使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 藤本康弘, 安藤隆之, 森崎 繁, 工業火薬, 51, 148 (1990)
- 2) Hidetsugu NAKAMURA, Keiji SAKUMOTO, Yasutake HARA and Kohji OCHI, J. of Hazardous Materials (投稿中)
- 3) 例えば, 久保輝一郎, "無機物のメカノケミストリー", 総合技術出版 (1987)
- 4) 谷口弘幸, 中村英嗣, 原 泰毅, 平成元年度工業火薬協会年会講演要旨集p.23.  
Hidetsugu NAKAMURA, Hiroyuki TANIGUCHI and Yasutake HARA, Propellants, Explosives, Pyrotechnics (投稿中)
- 5) JIS K9501-1976
- 6) 粉体工学研究会編, "粒度測定技術", 日刊工業新聞社 (1972) p.16
- 7) 荒井康夫, "粉体の材料化学", 培風館 (1987) p.80
- 8) ホソカワミクロン株式会社粉体工学研究所, "メカノフュージョン", 日刊工業新聞 (1989) p.23
- 9) 文献3) のp.104
- 10) ASTM, "X-Ray Powder Data File", Set 1-0928
- 11) カリティ著, 松村源太郎訳, "X線回折要論", アグネ (1961) p.263
- 12) U.Schneider, *Aufbereit. -Tech.*, 9, 567 (1968), 文献3) のp.110
- 13) 文献3) のp.111
- 14) P.Gray and T.C.Waddington, *Proc. Roy. Soc. (London)A* 235, 143 (1956)
- 15) Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH (1989) p.984
- 16) 文献8) のp.14

---

### Mechanochemistry of sodium azide

by Yasutake HARA\*, Makoto ODA\*  
and Hidetsugu NAKAMURA\*

The effects of milling on the crystallinity and the thermal reactivity of sodium azide were measured to evaluate their hazardous properties.

Mean particle diameter markedly decreases and comes to milling equilibrium up to a milling time of 6 hours under this experimental condition.

Particle diameter becomes smaller by milling on account of accumulation of mechanical energy and its decomposition temperature becomes lower resulting from the increase in lattice defects.

(\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata, Kitakyushu 804, Japan)