

硝酸カリウムとマグネシウムとの反応

中村英嗣*, 吉柳哲也*, 秋吉美也子*, 村上信義**
原 泰毅*

硝酸カリウムとアルミニウム, マグネシウムおよび種々の組成を持つマグネシウムとの反応を熱分析法, 反応残留物の分析および反応過程の光学顕微鏡による観察などにより検討した。

硝酸カリウムは昇温過程では融解後, 620~1000℃の温度範囲で徐々に分解し, 分解過程で亜硝酸カリウムおよび酸化カリウムを生成する。アルミナの添加はこの分解反応を促進した。硝酸カリウムとアルミニウムの反応では, 混合物中のアルミニウムの酸化はその種類により異なるが, 1000℃でも完全には酸化されない。硝酸カリウムとマグネシウムの混合物は600℃で激しい発熱反応を起こし, マグネシウム酸カリウムを生成する。硝酸カリウムとマグネシウムの混合物は硝酸カリウムの融解直後の360℃付近より発熱反応を起こし, 最終的にはアルミン酸マグネシウムを生成する。しかし, マグネシウム中のアルミニウムは1000℃でも完全には酸化されない。

1. 緒 言

マグネシウムは煙火工業などでは古くから火の粉剤, 発煙剤, 発音剤または発光剤の還元剤として, 種々の酸化剤と組み合わせて利用されてきた材料である。その性質の特長はマグネシウムとアルミニウムの中間的であるために, 比較的安定な割には効果に優れている点である。また, 最近では大気汚染の少ない固体ロケット推進薬の金属燃料として, アルミニウムの代わりまたは一部をマグネシウムに置き換える様なものも考えられている¹⁾。

硝酸カリウムの熱分解についてはFreemanの分解速度の検討²⁾やSternの平衡組成の計算³⁾など多くの報告があるが, 生成物の腐食性のために高温部での反応についての記述は少ない。

硝酸カリウムとマグネシウムやアルミニウム粉末との熱反応や燃焼反応に関しては, 硝酸ナトリウムとそれらの反応に関する研究に比較して報告が少ない⁴⁾。また, マグネシウムと酸化剤の反応に関してもその反

応性に関する報告は少ない。本研究では, 硝酸カリウムとアルミニウム, マグネシウムおよびマグネシウムの熱反応性を, 熱分析法, 反応残留物の分析および反応過程の光学顕微鏡による観察などにより検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

マグネシウムは市販の工業用(平均粒子径100 μ m, アルミニウム/マグネシウム比が重量比で50/50)およびメカニカルアロイング法により調製した自製のものの2種類を用いた。メカニカルアロイング法によるマグネシウムの場合は, 市販のマグネシウム(平均粒子径25 μ m)およびアトマイズアルミニウム粉末(平均粒子径100 μ m)を所定の割合に混合して, 三井三池化工機(株)製のアトラクターを用い, アルゴン雰囲気中で, 平均粒子径が約20 μ m程度になるまでメカニカルアロイングして合金化した。いずれの組成でもこの程度の平均粒子径になるには10~15時間のメカニカルアロイング時間を要した。

2.2 装置および方法

熱分析は理学電機工業(株)製の示差熱天秤で, アルミナ製の容器を用いて, 昇温速度20℃/min, 空気中およびアルゴン中で測定した。

熱反応の生成物の検討は, 一定昇温速度で試料を電気炉中で加熱し, 所定の温度で取り出し, 急冷した試料について, 常法の粉末X線回折法, 吸光度法および化学分析により分析した。

1996年4月5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 093-884-3319
FAX 093-884-3300

**九州工業大学工学部材料工学教室
〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1
TEL 093-884-3381
FAX 083-884-3351

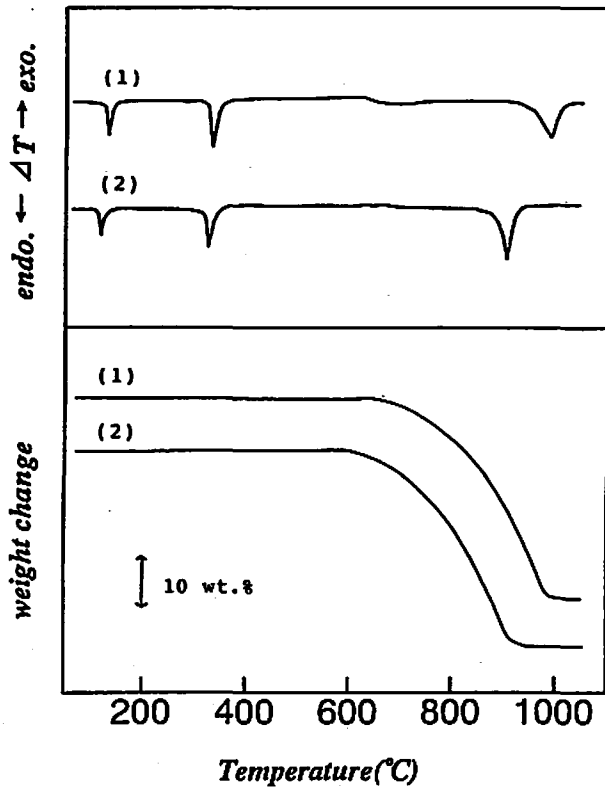


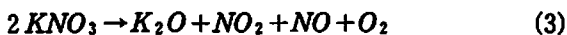
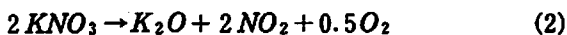
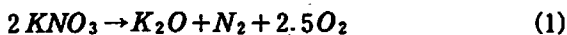
Fig. 1 Thermal analysis of potassium nitrate without and with α - Al_2O_3 in air
(1) KNO_3 without α - Al_2O_3 , (2) KNO_3 with α - Al_2O_3 (KNO_3/α - $\text{Al}_2\text{O}_3=90/10$ by wt.)

反応過程の観察はジャパンハイテック(株)製の顕微鏡用加熱装置LK-1500を付した光学顕微鏡により行った。

3. 結果および考察

3.1 硝酸カリウムの熱分解

硝酸カリウムの空気中での熱分析の結果をFig. 1に示した。硝酸カリウムは昇温過程では、129℃で結晶転移、340℃での融解後(硝酸カリウムの融点; 333℃)、620~1000℃の温度範囲で重量減少を伴いながら徐々に分解する。1000℃での重量減少率は44.4%で、分解の残留物を純水に溶解したらアルカリ性を示した。ConklingおよびSternらは硝酸カリウムの高温での熱分解は次式に従って起こるとしている^{2,5)}。



気体生成物の分析を行っていないので、本研究での硝酸カリウムの分解が(1)~(3)のどの式に従って起こったかは確認できなかった。しかし、熱分析のTGの結果は、反応残留物を酸化カリウム(K_2O)とした時の重量減少46.4%と良く一致した。また、硝酸カリ

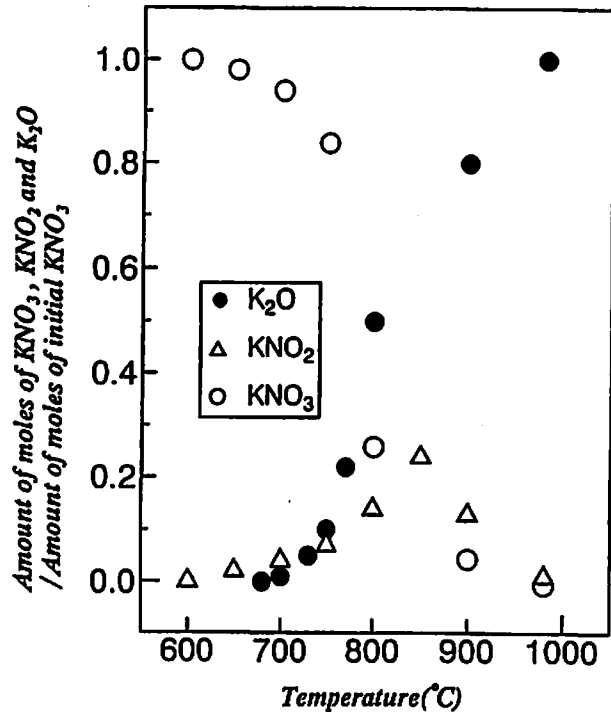


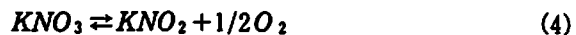
Fig. 2 Decrease of potassium nitrate and production of potassium nitrite in the course of the potassium nitrate decomposition

ウムに α -アルミナを添加すると分解開始温度は550℃、終了温度は900℃と低下し、その分解促進効果が認められた。

この硝酸カリウムの熱分析中に高温では容器中の試料が容器の壁を伝ってクリープアウトする現象が認められた。この理由のため、硝酸カリウムの熱分析の際には熱分析装置の腐食や破損に十分注意が必要である。

Fig. 2に、硝酸カリウムの空気中での熱分解時の凝縮相に残存する硝酸カリウム、亜硝酸カリウムおよび酸化カリウムの分析結果を示す。

硝酸カリウムの空気中での熱分解の初期では亜硝酸カリウムのみが生成することが認められた。すなわち、亜硝酸カリウムは620℃で生成するが、酸化カリウムは700℃以上で生成した。Sternは500~750℃の硝酸カリウムの分解速度が比較的遅い温度範囲では(4)式の平衡が存在するとしている²⁾。



本実験のような大気圧下の昇温条件下でもその分解初期には(2)式の平衡が成立していることが認められた。

3.2 硝酸カリウムとアルミニウムの反応

Fig. 3に、種々のアルミニウムの空気中での熱分析の結果を示す。

アトマイズアルミニウムは昇温過程では650℃付近から酸化され始めるが、粉碎した場合には酸化開始温

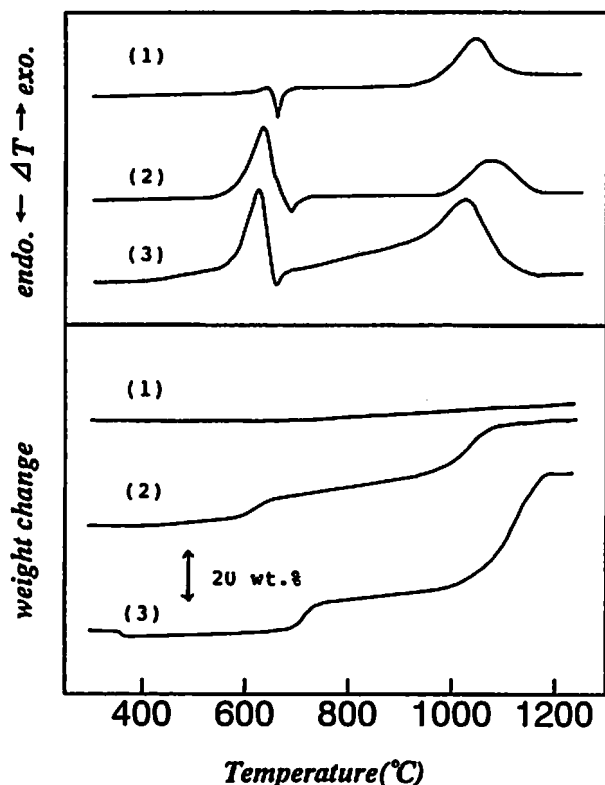


Fig. 3 Thermal analysis of aluminum powder in air (1) atomized aluminum, (2) atomized aluminum after milling, (3) pigment aluminum

度は低下する。(5)式の酸化反応を基準とすると、アトマイズアルミニウムは1200℃まで加熱しても約9%程度しか酸化されないが、粉碎すると1200℃までに52%酸化された。



これに対して、ビグメントアルミニウムでは表面コーティング剤の影響で酸化開始温度は分からないが、1200℃までに75%酸化された。

Fig. 4に、硝酸カリウムと種々のアルミニウム混合物のアルゴンガス中での熱分析の結果を示す。

硝酸カリウムとアトマイズアルミニウム混合物はアルミニウムの融解前の600℃付近から徐々に重量減少を伴う発熱反応を、880℃で激しい発熱反応を起こす。硝酸カリウムとビグメントアルミニウム混合物は400~660℃および700~950℃で2段の発熱反応を起こす。このときの最初の発熱反応については、硝酸カリウムの融解後の400~520℃ではアルミニウムの酸化は固体状態で進行し、重量減少を伴わない反応であった(520℃では重量減少を伴う)。これに対し700~950℃の発熱反応は液体状態で進行し、重量減少を伴った。650℃での反応の残留物の粉末X線回折では亜硝酸カリウムの存在が確認されたことから、混合物の反応で

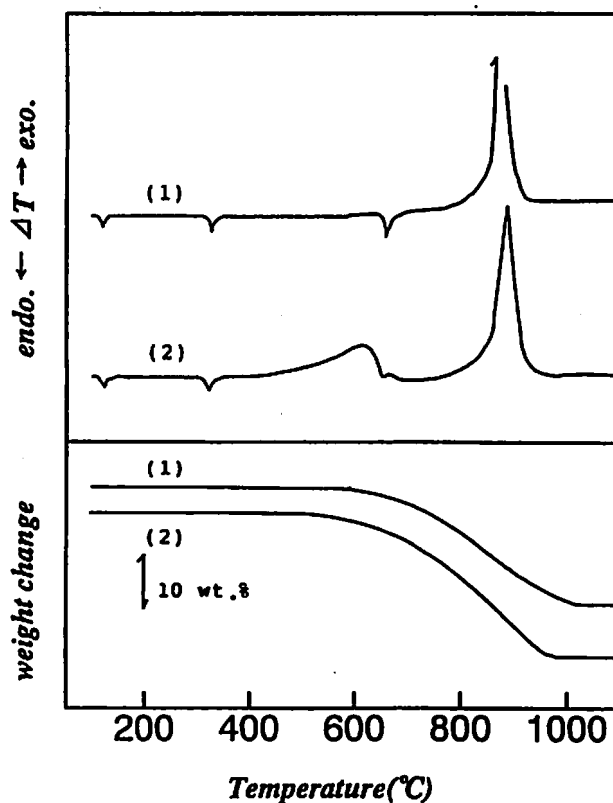


Fig. 4 Thermal analysis of the mixture of aluminum and potassium nitrate in Ar
Sample ; KNO₃ - Al powder (85/15 by wt.), (1) atomized aluminum, (2) pigment aluminum

も(4)式の平衡が成立していることが分かった。1000℃での反応の残留物の粉末X線回折ではいずれのアルミニウムを用いた場合でも、未反応のアルミニウム以外の回折線は認められなかった。

3.3 硝酸カリウムとマグネシウムの反応

Fig. 5に、マグネシウムの空気中および硝酸カリウムとマグネシウム混合物のアルゴンガス中での熱分析の結果を示す。

マグネシウムは空気中の昇温過程では500℃付近から徐々に、600℃の融解温度付近(マグネシウムの融点; 650℃)で激しい発熱反応を起こし酸化される。この時の重量増加は66%で、(6)式の酸化反応を基準とすると、マグネシウムは完全に酸化マグネシウムに酸化される。Fig. 6の700℃での反応の残留物の粉末X線回折でも酸化マグネシウムのみが認められた。



硝酸カリウムとマグネシウム混合物は450℃付近から徐々に、600℃で激しい発熱反応を起こす。反応の激しさのために反応後の試料は飛散してしまった。反応過程の加熱光学顕微鏡による観察では、反応の開始前に試料の膨潤と空洞化が認められ、その中に融解し

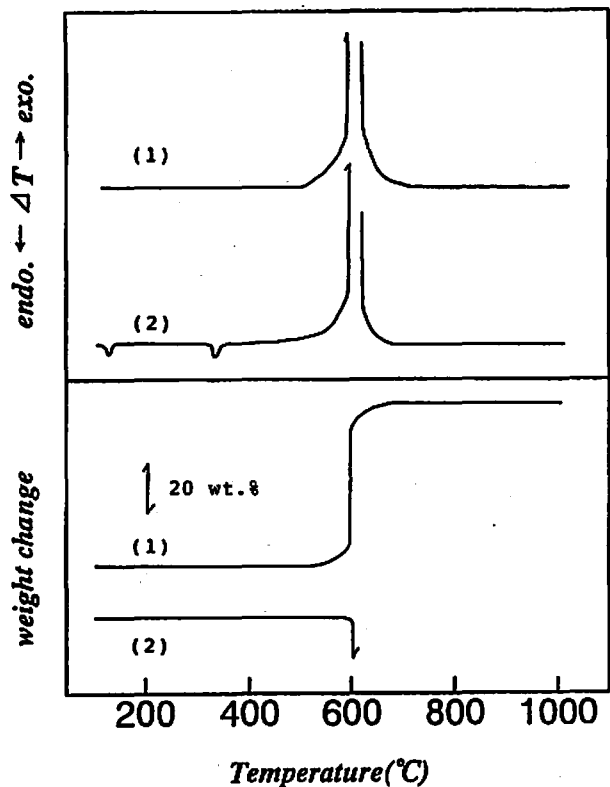


Fig. 5 Thermal analysis of magnesium powder and its mixture with potassium nitrate
(1) Mg in air, (2) the mixture of Mg with KNO_3 ($\text{Mg}/\text{KNO}_3=38/62$ by wt.) in Ar

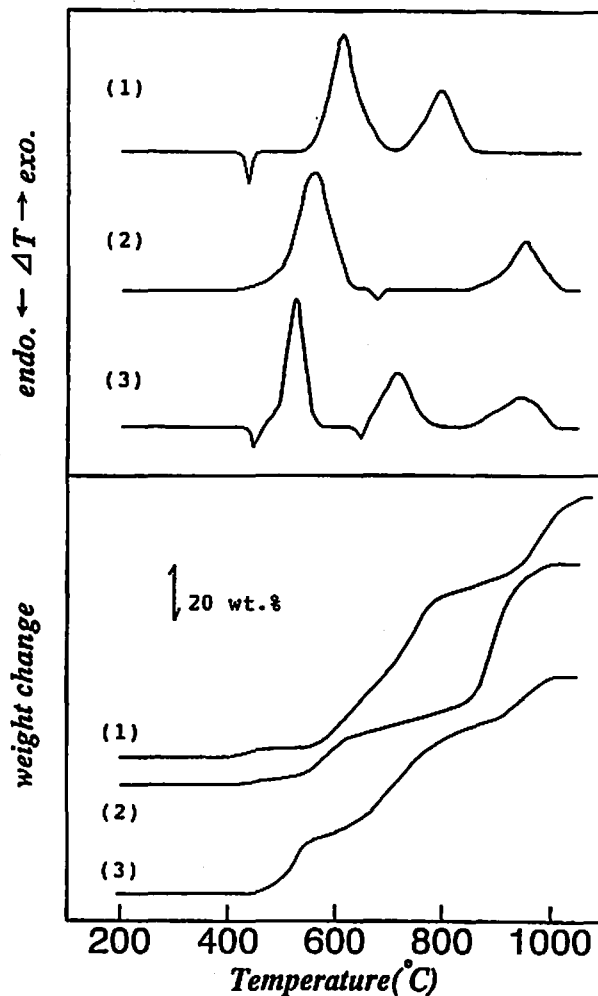


Fig. 7 Thermal analysis of magnalium in air
(1) mechanical alloyed magnalium ($\text{Al}/\text{Mg}=50/50$ by wt.), (2) mechanical alloyed magnalium (70/30), (3) commercial magnalium (70/30)

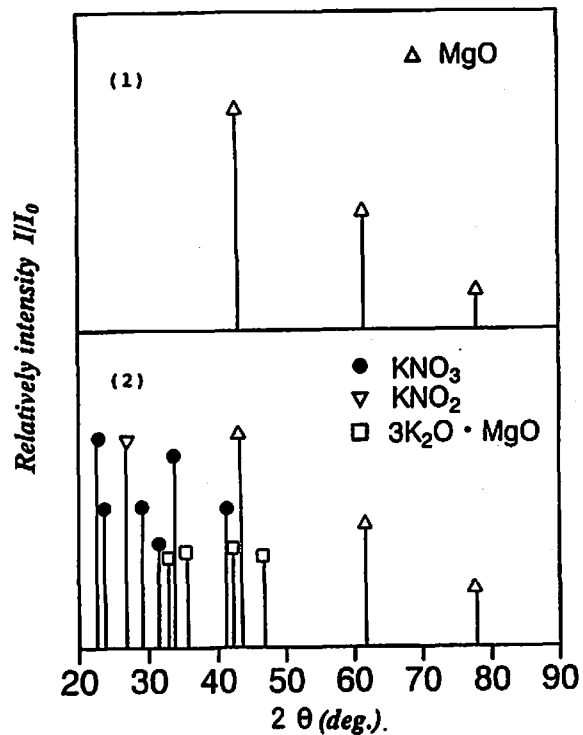


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of magnesium and its mixture with potassium nitrate after heating up to 700°C
(1) Mg in air, (2) Mg/KNO_3 mixture (38/62 by wt.) in Ar

た硝酸カリウムが侵入すると同時に激しい発光を生じた。700°Cでの反応の残留物の粉末X線回折では激しい反応のためか未反応の硝酸カリウム、亜硝酸カリウムおよび生成物のマグネシウム酸カリウム ($3\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MgO}$) の存在が確認された。

3.4 硝酸カリウムとマグナリウムの反応

Fig. 7に、種々のマグナリウムの空気中での熱分析の結果を示す。

アルミニウム/マグネシウム比が50/50(重量)のメカニカルアロイングによるマグナリウムは昇温過程では430°Cに融解による吸熱、450~700°Cおよび700~800°Cで2段の発熱反応を起こす。この時の重量増加は79%で、アルミニウムとマグネシウムがそれぞれ

(5) および(6)式に従って酸化されたとしたときのそれと良く一致した。

70/30のメカニカルアロイングによるマグナリウムは、660°Cの小さい吸熱ピークを挟んで、350~600°C

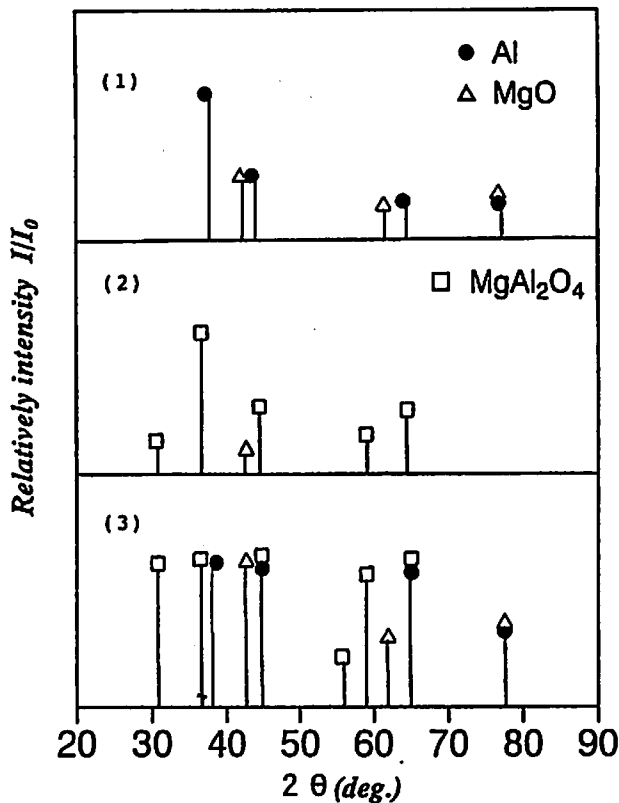


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of reaction residues after the reaction of magnalium and potassium nitrate-magnalium mixture
 (1) magnalium heated up to 500°C in air
 (2) magnalium heated up to 1200°C in air
 (3) magnalium-KNO₃ mixture heated up to 1000°C in Ar

および800~1000°Cで2段の発熱反応を起こす。1200°Cでの重量増加は86%で、アルミニウムとマグネシウムがそれぞれ(5)および(6)式に従って酸化されたときの合計のそれと良く一致した。反応過程の加熱光学顕微鏡による観察では、反応の開始前に表面に内部から試料の溶出が起こり、続いて試料の膨潤と空洞化が認められ、その中に融解した硝酸カリウムが侵入すると同時に激しい反応を生じた。

空気中での反応の残留物の粉末X線回折では、最初の発熱ピーク途中の500°Cでは未反応のアルミニウムと生成物の酸化マグネシウムの、1200°Cではアルミン酸マグネシウム(MgAl₂O₄)の存在がそれぞれ確認された(Fig. 8の1, 2)。この結果より、最初の発熱反応でマグネシウムの酸化が起こり、その後アルミニウムの酸化と生成した酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの反応によりアルミン酸マグネシウムが生成すると考えられる。

これに対して市販のマグナリウムは、430°Cおよび620°Cの小さい吸熱ピーク、450~550°C、650~750°Cおよび850~1000°Cで3段の発熱反応を起こす。

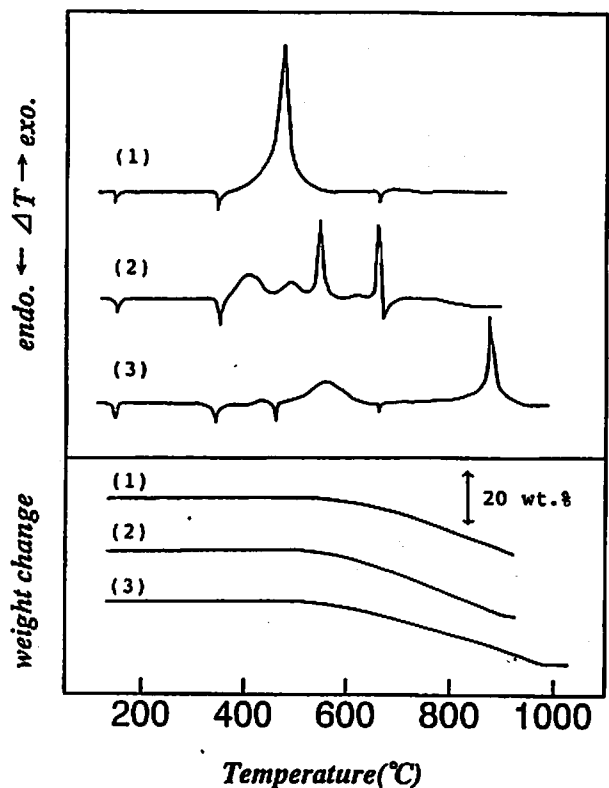


Fig. 9 Thermal analysis of the mixture of magnalium with potassium nitrate in Ar
 (1) Al/Mg(50/50)/KNO₃(60/40 by wt.),
 (2) Al/Mg(70/30)/KNO₃(65/35),
 (3) commercial Al/Mg(70/30)/KNO₃(65/35)

Fig. 9に、硝酸カリウムと種々のマグナリウム混合物のアルゴンガス中での熱分析の結果を示す。

硝酸カリウムとアルミニウム/マグネシウム比が50/50(重量)のメカニカルアロイングによるマグナリウムの混合物は、340°Cでの融解による吸熱後、360~520°Cで発熱反応を起こす。この時の重量減少は20%で、混合物中の硝酸カリウムが酸化カリウムに分解したときのそれと良く一致した。

70/30のメカニカルアロイングによるマグナリウムを含む混合物は、340°Cでの融解による吸熱後、360~660°Cで4つの発熱反応ピークを示す複雑な反応を起こした。これに対して市販のマグナリウムは、350°C、450°Cおよび650°Cの小さい吸熱ピーク、400~440°C、460~640°Cおよび800~950°Cで3つの発熱ピークを示した。この時の重量減少は混合物中の硝酸カリウムが酸化カリウムに分解したときのそれと良く一致した。

マグナリウムの反応性はアルミニウムとマグネシウムの中間の性質を持つと予想される。3.2の硝酸カリウムとアルミニウムの1000°Cでの反応の残留物の粉末X線回折では未反応のアルミニウム以外の回折線は

認められなかったことを述べた。(1)～(3)および(5)式から考えるとアルミン酸カリウムの生成が推定されるが、粉末X線回折では確認できなかった。また、硝酸カリウムとマグネシウム混合物をアルゴンガス中で700℃まで加熱した残留物の粉末X線回折では、マグネシウム酸カリウムの生成が認められた。これらに対し、マグネシウム混合物をアルゴンガス中で1000℃まで加熱した場合の反応の残留物の粉末X線回折では、いずれの場合もアルミン酸マグネシウム、酸化マグネシウムおよび未反応のアルミニウムの存在がそれぞれ確認された(Fig. 8の3)。この結果から、硝酸カリウムとマグネシウムの反応では最初にマグネシウムの酸化が起こり、生成した酸化マグネシウムとその後のアルミニウムの酸化で生じた酸化アルミニウムの反応によりアルミン酸マグネシウムを生成すると考えられる。

4. 結 論

硝酸カリウムの空気中での昇温条件下の熱分解では亜硝酸カリウムが620℃で生成し、酸化カリウムは700℃以上で生成した。

アトマイズアルミニウム粉末は空気中の昇温過程では650℃付近から酸化され始めるが、1200℃まで加熱しても約9%程度しか酸化されない。粉碎した場合やピグメントアルミニウムの酸化開始温度は低く、1200℃まで加熱した時の酸化率もそれぞれ52%と75%であった。マグネシウムは空気中の昇温過程では500℃

付近から徐々に、600℃の融解温度付近で激しい発熱反応を起こし、完全に酸化マグネシウムに酸化される。

硝酸カリウムとアルミニウム混合物の中でのアルミニウムの酸化はその試料状態によって異なるが、融解前の固体状態および融解後の液体状態の2段の発熱反応を起こす。硝酸カリウムとマグネシウム混合物は450℃付近から徐々に、600℃で発光を伴う激しい発熱反応を起こし、マグネシウム酸カリウムを生成する。硝酸カリウムとマグネシウムの混合物はマグネシウムの種類により反応性が異なるが、いずれも最終的にはアルミン酸マグネシウムを生成する。この発熱反応の開始温度はいずれも硝酸カリウムの融解直後の360℃付近であり、硝酸カリウムとアルミニウムまたはマグネシウムの混合物より反応開始温度は低い。

文 献

- 1) Iwama, A., Takeo Saito, Toshio Yamaya, Masataka Shimoda and Keiichi Hori, Proc. of 23rd Int. Conf. of ICT (1992) pp26-1-14
- 2) Stern, K.H., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1 (No. 3), 747 (1972)
- 3) Freeman, E.S., J. Amer. Chem. Soc., 79, 838 (1957)
- 4) Rosina, P., J. Thermal Anal., 11, 31 (1977)
- 5) Conkling, J., "Chemistry of Pyrotechnics", Marcel Dekker, Inc. (1985) p. 55

The reaction of potassium nitrate with magnalium

by Hidetsugu NAKAMURA*, Tetsuya KIRYU*, Miyako AKIYOSHI*
Nobuyoshi MURAKAMI** and Yasutake HARA*

The reaction of potassium nitrate with aluminum, magnesium and magnalium were studied by thermal analysis, analysis of the reaction residue and optical microscope observation on heating.

On heating, potassium nitrate gradually decomposes at the temperature range of 620~1000°C, producing potassium nitrite and potassium oxide. Addition of α -alumina accelerates the decomposition. The reaction of potassium nitrate with aluminum is affected by the properties of aluminum, showing an insufficient oxidation of aluminum even at 1000°C. The reaction of potassium nitrate with magnesium shows a vigorous exothermic reaction at 600°C to form potassium magnesium oxide. On the other hand, the mixture of potassium nitrate and magnalium causes an exothermic reaction at 360°C just after the melting of potassium nitrate to form magnesium aluminate. But, aluminum contained in magnalium also shows an insufficient oxidation at 1000°C.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-Cho, Tobata, Kitakyushu-shi 804, JAPAN

**Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-Cho, Tobata, Kitakyushu-shi 804, JAPAN)