

過塩素酸アンモニウム・マグネシウム・水系の反応に及ぼす
重クロム酸カリウムの効果について

永石俊幸*, 井原誠一*, 畑中修二**
宮原 章**

マグネシウム・過塩素酸アンモニウム・水系の反応について重クロム酸カリウムの添加効果をガス発生量、UV スペクトル、pH の測定などを行って検討した。重クロム酸カリウムを添加したときが過酸化水素や過マンガン酸カリウムなど他の酸化剤を添加したときよりもガスの発生量は少なく、Mg の劣化防止に対して有効であることが分かった。このとき吸光度の測定からクロム酸イオンの存在が確認された。これは、マグネシウム・過塩素酸アンモニウム・水の混合系は塩基性を示すので、重クロム酸イオンが一部クロム酸イオンに変わったため、クロム酸イオンが不動態化剤として働いてMg の劣化防止に効いたものと考えられる。不動態化はマグネシウムの表面にマグネシウムの酸化物やクロムの酸化物(Ⅲ価やⅣ価)が生成して拡散障壁となるためか、あるいはマグネシウムの表面にクロム酸イオンなどが吸着してマグネシウムの溶解反応を妨げていることによると推測される。

1. 序 論

過塩素酸アンモニウム（以下、APと略記する）とマグネシウム（以下、Mgと略記する）の混合物は煙火の分野では色光剤や点滅剤（星）などに利用されているが、貯蔵・保管時にMgの劣化に関して水分の影響が問題となっている。著者らはAP・Mg混合系に対する水の影響を明らかにした¹⁾。

その中で、APが強酸と弱塩基の組み合わせの塩であり、加水分解をして溶液は酸性となりMgを溶解し、結果として発熱と水素の発生および過塩素酸マグネシウムの生成により発火の危険性が生じると結論した。さらに、添加する水の量が少ないほど、発熱量は大きくなる傾向が認められた。また、強酸と弱塩基からなる他のアンモニウム塩 (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) でも同様な結果が得られた。Mgの劣化について種々の方策が提案されて、またいくつかの報告がなされている^{2) 3)}。Shimizu⁴⁾ は実験観察から、Mgの

耐食性について、重クロム酸カリウムの効果に注目した。耐食性はMgの表面に6価のクロムが発生する水素によって還元された CrO_2 の薄い皮膜の形成にあるとしている⁵⁾。重クロム酸カリウムは酸化剤としても有効であり、煙火工業でも使用されている⁶⁾。

6価のクロムは毒性が強く⁷⁾、その使用と廃棄については厳しい規制がある⁸⁾。重クロム酸カリウムが酸化剤のみならず、Mgの耐食性に有効であるならば、毒性の強い重クロム酸カリウムに代わる別の化合物を見つけないければならない。

本研究ではMgの耐食性について、重クロム酸カリウムの効果を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

APおよびMgは前回¹⁾と同じ試料を用いた。Mg(C)は皮膜品(前回の記号Cの試料)と100~200メッシュパス(同E)の2種類を、重クロム酸カリウムおよびクロム酸カリウムは市販特級試薬をそのまま用いた。

その他に、市販特級試薬の過酸化水素水、臭素酸カリウム、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を重クロム酸カリウムとの比較として用いた。水はpH5.6のイオン交換水である。水50mlに対し、AP 250mg、Mg 50mg、および添加剤として重クロム酸カリウムあるいは各種酸化剤 5mgを溶解して溶液に調整した。

1996年8月5日受理

***九州産業大学工学部工業化学科**
〒813 福岡市東区松香台 2-3-1
TEL 092-673-5655
FAX 092-673-5699

**** (社) 日本煙火協会検査所**
〒441-11 豊橋市石巻西川町字吉祥 18-17
TEL 0532-88-5581
FAX 0532-88-4795

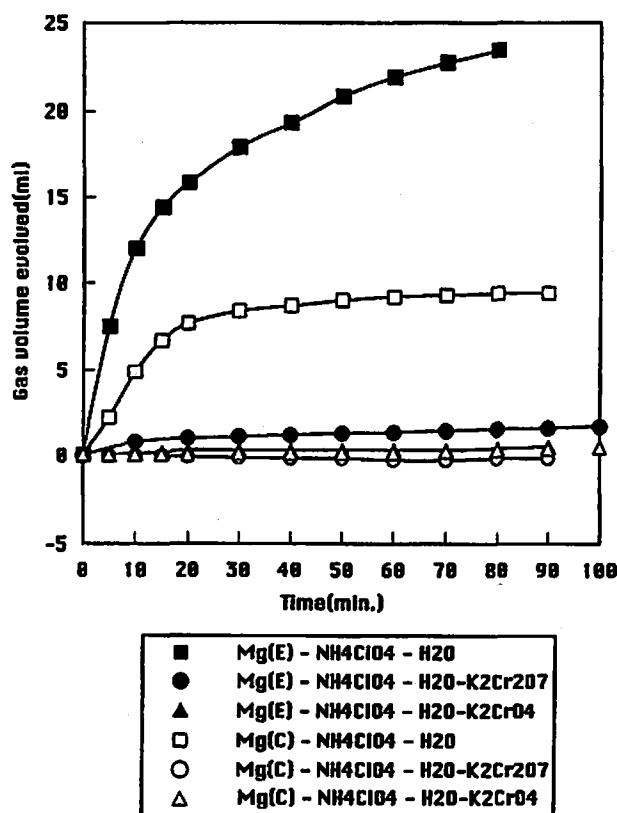


Fig. 1 Volume of gas evolved versus time curves for Mg-AP-water-potassium dichromate system at 30°C
Mg(E):100 to 200mesh passed magnesium
and Mg(C):coated magnesium

2.2 ガス発生

内容積200mlの円筒状の摺り合わせ付きのガラス製容器を反応管として、上記の溶液を注ぎ、ガスビュレットにより発生ガスの体積を測定した。

2.3 pH測定、マグネシウムイオンおよびクロム(VI)イオンの定量

pH測定とマグネシウムイオンの定量は前回と同じなので省略する。6価のクロムイオンの定量はジフェニルカルバジド吸光光度法⁹⁾によった。

2.4 可視紫外分光光度計による吸光度の測定

ガス発生量の測定終了後の試料溶液は最初の重クロム酸カリウムの溶液の色とは少し異なっていたので、可視紫外分光光度計で吸収スペクトルを測定した。

2.5 粉末X線回折

前回同様に重クロム酸カリウムを加えたときの生成物の確認に用いた。測定終了後の試料をろ過し、沈殿は乾燥してから、ろ液は湯浴中で蒸発乾固して測定した。

3. 結果と考察

3.1 重クロム酸カリウム存在下のガス発生量の測定

2.1で述べた2種類のMgを使って、重クロム酸カリウムの効果を測定した結果をFig.1に示す。重クロ

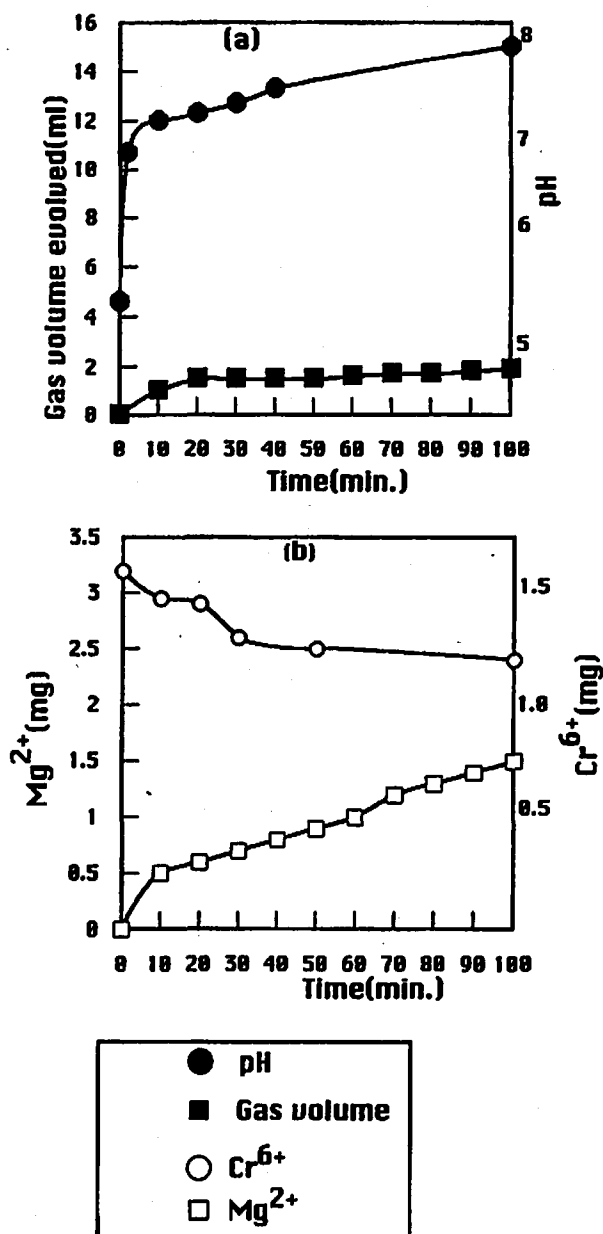


Fig. 2 (a)Volume of gas evolved, and pH versus time for Mg-AP-water-potassium dichromate system at 30°C
(b)chemical analysis of Mg^{2+} and Cr^{6+} ions (Mg(E) was used.)

ム酸塩を添加していないときは、Mg(C)はMg(E)に比べて半分ぐらいしか発生せず、皮膜の効果が認められる。なお、図中には同じ価数を持つクロム酸カリウムの効果も示した。いずれのクロム酸塩もガス発生量は僅かであり、ガス発生を抑制していることが明らかである。100分までしか記載していないが、1週間の測定でもガスの発生はほとんど変化がないことを確認している。粉末X線回折では、重クロム酸カリウムを添加していないときは、沈殿物として、Mgと水酸化マグネシウムが、ろ液中には、未反応のAPと生成物の過塩素酸マグネシウムが認められたが、重クロ

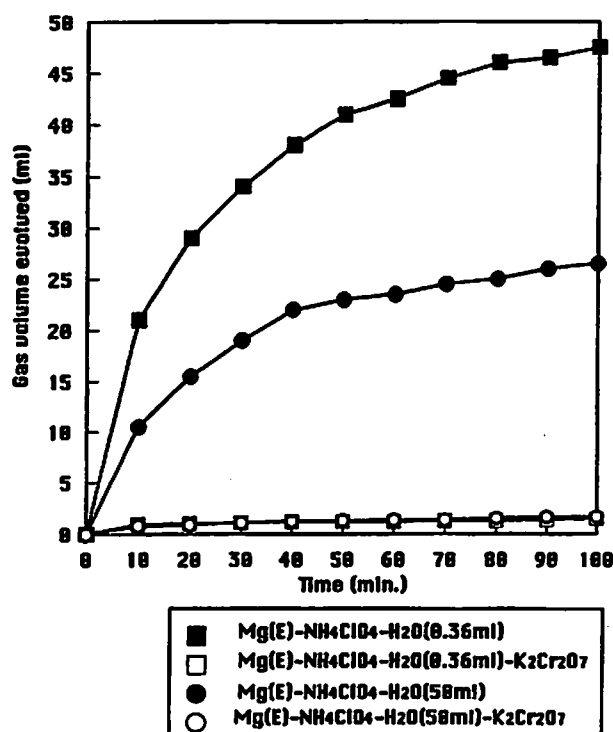


Fig. 3 Volume of gas evolved versus time curves for Mg-AP-water-potassium dichromate system at 30°C

ム酸カリウムを添加すると、沈殿物はMgのみ、ロ液ではAPのみであり、反応生成物は認められなかった。重クロム酸カリウムがAPとMgの反応を妨げていることが分かる。

Fig. 2 (a) に pH とガス発生量の時間変化を、同 (b) にクロムイオン (VI) とマグネシウムイオンの時間変化を示す。pH は重クロム酸カリウムが入っていないときは、11 ぐらいに急激に上昇したが、重クロム酸カリウムが入ると 8 までしか上昇しない。AP の溶液の pH は 5.5、重クロム酸カリウム溶液は 4.9、AP と重クロム酸カリウムの混合溶液では 4.7 と酸性側にあるが、Mg を混合すると塩基性になる。これは Mg が溶解しているためである。ガスの発生が僅か認められるが、ガスの発生が少ないのでマグネシウムイオンの量は少ない。クロムイオン (VI) として 1.8mg 含まれているが、時間の経過とともに少し減少する傾向にある。

Fig. 3 に水の量の影響を示す。水の量が少なければ、ガスの発生量は多くなっている。しかし、重クロム酸カリウムが添加されればガスは僅かしか発生していないので、水量によらず効果は著しいことが明らかである。

3.2 重クロム酸カリウムの効果について

Fig. 4 に Mg (E) を使い、重クロム酸カリウム無添加と添加した場合でガス発生の測定を 100 分間行い

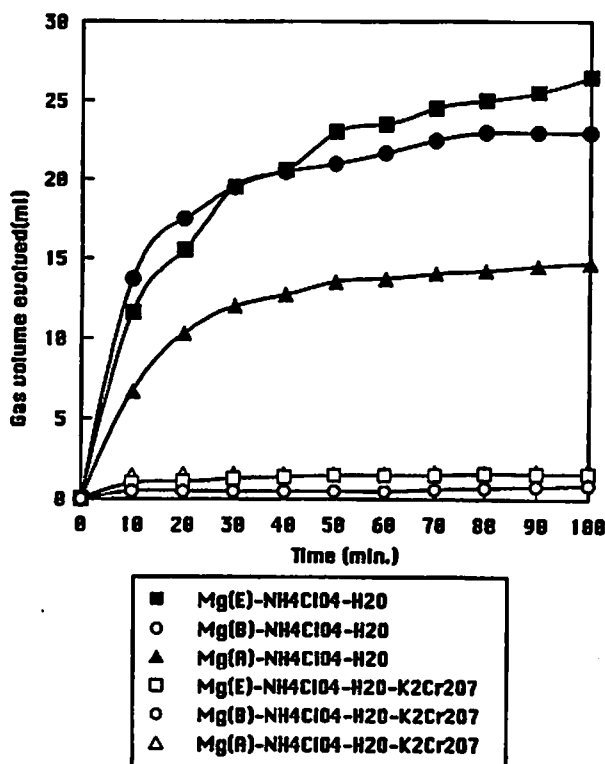


Fig. 4 Volume of gas evolved versus time curves for Mg-AP-water-potassium dichromate system at 30°C

Mg (A) : filtered and washed after gas evolution test for Mg (E) -AP-water system, and Mg (B) : for Mg (E) -AP-water-potassium dichromate system

(図中の■と□の曲線)、測定終了後ロ過して乾燥した Mg (これを Mg (A) と Mg (B) で表し、Mg (A) は重クロム酸カリウム無添加のときのもので、Mg (B) は重クロム酸カリウムを添加したときのものである) を使って、再度ガス発生の測定を行った結果である。これから、Mg (A) を使えば、重クロム酸カリウム無添加では発生量が約半分に落ちることと添加すれば発生量が抑制されていることがわかる。発生量が半になるのは、Mg 含有量が少なくなったためである。Mg (B) では、無添加では Mg (E) の場合と変わらないガス発生量を示し、添加すれば発生量は僅かになっている。重クロム酸カリウムの効果は一度ロ過してしまえば失われるようで、皮膜ができていたとしてもかなり強度的に弱いものであろう。また、Mg の表面に何らかの物質が吸着されていたとしても、ロ過して水洗いで落ちてしまったとも考えられる。

Fig. 5 に、他の酸化剤を重クロム酸カリウムの代わりに添加したときの結果である。過マンガン酸カリウムが効果として認められるが重クロム酸カリウムほどではない。Fig. 4 の結果と併せて考えると、MgO の酸化皮膜生成とガス発生の抑制効果の関連は考えられ

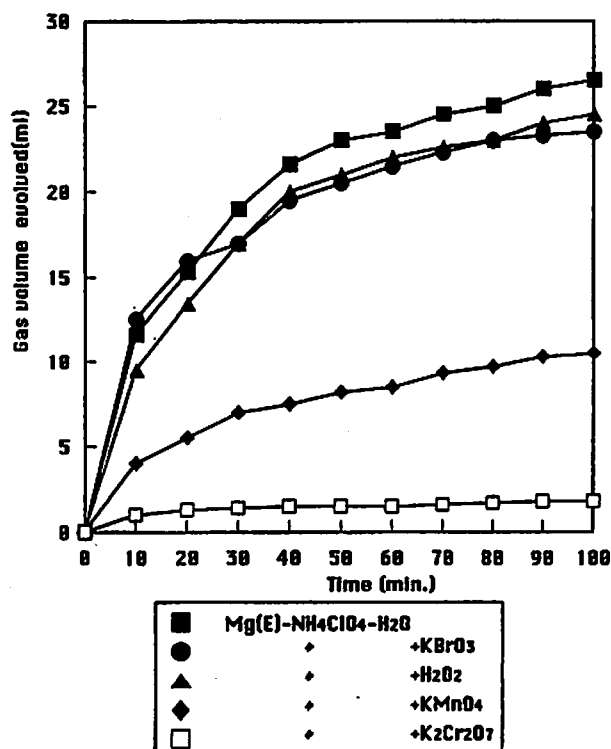
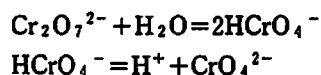


Fig. 5 Volume of gas evolved versus time curves for Mg-AP-water-oxidants system at 30°C

ない。重クロム酸カリウムを添加した系ではガス発生実験後の溶液の色が実験前と異なっていたので可視紫外分光光度計で吸光度を測定した。結果をFig. 6に示す。曲線(2)のMg・水系において、重クロム酸カリウムが添加されれば波長200nm付近の吸収は重クロム酸カリウム溶液の吸収曲線(5)に類似しているが、それより長波長になればクロム酸カリウム溶液の吸収曲線(3)に似てくる。

曲線(1)に示すようにMg・AP・水系でも同様な傾向が認められる。Mgが存在すれば溶液は塩基性になることから次のように考えられる¹⁰⁾。



クロム酸イオンが一部生成していると考えられる。

クロム酸塩は鉄など遷移金属に対して不動態化剤として知られており、この機構についても説明がなされている¹¹⁾。遷移金属でないMgについても、文献¹²⁾によると、Mgの表面にクロム酸マグネシウムが酸化物とともに生成して、かなり厚い不溶性の拡散障壁となるためか、Mgの表面に吸着した CrO_4^{2-} イオンによって $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$ の反応の交換電流の密度が小さくなって腐食が抑えられるとしている。

本実験のFig. 4の□と▲および■と▲の比較から重クロム酸カリウムの効果は不動態化剤としては機能し

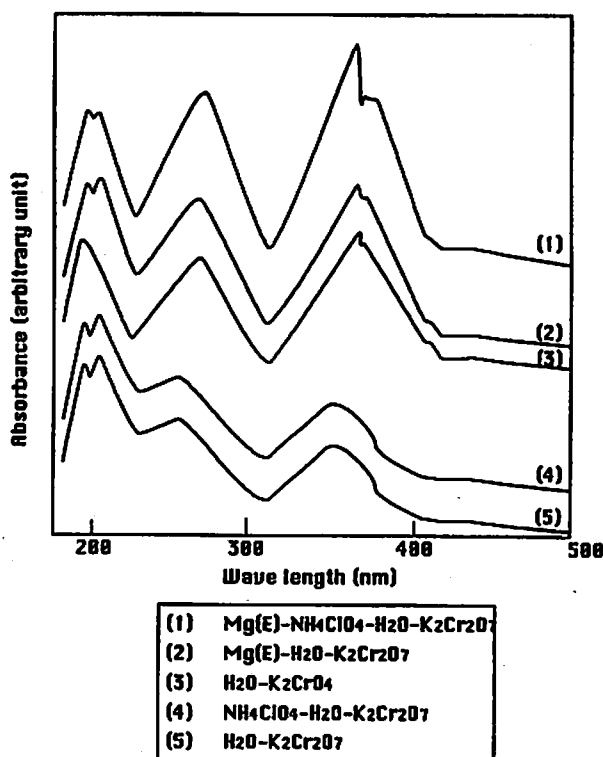


Fig. 6 UV absorption spectra for Mg-AP-water-potassium dichromate system

ているが、水洗いなどで簡単に落ちてしまう。Mgの表面にその酸化物あるいはShimizuの報告にあるクロム(VI)が水素によって還元されたクロムの酸化物が皮膜を形成して拡散障壁となるのか、Mgの表面に吸着した CrO_4^{2-} イオンによって腐食が抑えられているのか区別できない。いずれにしてもMgの劣化防止に有効であることは明らかである。しかし、毒性、環境破壊、環境汚染の点から使用は好ましくない。それに代わるものとして、他の不動態化剤として知られている亜硝酸塩、モリブデン酸塩、ケイ酸塩、オルトリン酸塩などの使用が考えられる。

4. 結 論

マグネシウム・過塩素酸アンモニウム・水系に対して重クロム酸カリウムの効果をガス発生量、可視紫外分光光度計、pHの測定などを行い、検討した結果、次のような結論を得た。

- (1) 重クロム酸カリウムを添加したときが過酸化水素や過マンガン酸カリウムなど他の酸化剤を添加したときよりもガスの発生量は少なく、Mgの劣化防止に対して有効であることが分かった。このとき吸光度の測定からクロム酸イオンの存在が確認された。これは、マグネシウム・過塩素酸アンモニウム・水の混合系は塩基性を示すので、重クロム酸イオンが一部クロム酸イオンに変わったため、クロム酸イオンが不動態

態化剤として働いてMgの劣化防止に効いたものと考えられる。

- (2) 不動態化の機構として、マグネシウムの表面にマグネシウムの酸化物やクロムの酸化物(Ⅲ価あるいは、Ⅳ価)が生成して拡散障壁となっているためか、あるいはマグネシウムの表面にクロム酸イオンなどが吸着してマグネシウムの溶解反応を妨げているためと推測した。
- (3) 重クロム酸カリウムに代わるものとして、他の酸化剤(過酸化水素、臭素酸カリウムおよび過マンガン酸カリウム)の添加効果は少なく、従って、不動態化剤として知られている亜硝酸塩、モリブデン酸塩、ケイ酸塩およびオルトリン酸塩などの使用が考えられる。

文 献

- 1) 永石俊幸, 菅智和, 中村英嗣, 畑中修二, 宮原章, 工業火薬, 54, 57 (1993)
- 2) L. V. de Young, Proceedings 18th International Pyrotechnics Seminar, Colorado, USA (1992) p 612
- 3) L. V. de Young, Proceedings 19th International Pyrotechnics Seminar, Christchurch, New Zealand (1994) p 573
- 4) Takeo Shimizu, "FIREWORKS", p145 (1981) MARUZEN Co.Ltd.
- 5) T. Shimizu, Proceedings 19th International Pyrotechnics Seminar, Christchurch, New Zealand (1994) p1
- 6) B. Sturman, "The knox pyroballets, 1988", PYROTECHNICA·XIII, p33 (1990) Pyrotechnica Publications
- 7) 大木道則編集, 化学大辞典, p662 (1989) 東京化学同人
- 8) 公害防止の技術と法規編集委員会, "公害防止の技術と法規水質編", p248 (1995) 丸啓
- 9) 日本工業標準調査会, "工業用水試験法 JIS K 010", p273 (1991) 日本規格協会
- 10) M. Latimer, "Oxidation Potential", p249 (1956) Prentice Hall
- 11) G. Wranglen, "金属の腐食防食", p152 (1973) 化学同人
- 12) H. H. ユーリック, "腐食反応とその制御", p272 (1966) 産業図書

Effect of potassium dichromate on the reaction of ammonium perchlorate/magnesium/water system

by Toshiyuki NAGAISHI*, Seiichi IHARA*, Shuji HATANAKA**
and Akira MIYAHARA**

The effect of potassium dichromate on the reaction of ammonium perchlorate/magnesium/water system were investigated by the measurement of gas evolution, UV spectra, pH and dissolved species analysis. It was shown that potassium dichromate suppressed gas evolution and proved to be effective to prevent the degradation of magnesium. As a solution of ammonium perchlorate/magnesium/water system was basic solution, dichromate ions partly changed to chromate ions. The chromate ions worked as a passivating agent to prevent magnesium degradation.

Though potassium dichromate was shown to be effective, its use has been regulated and restricted as a toxic and harmful material. It was suggested to use another passivating agent like nitrites, silicate or orthophosphate instead of dichromate.

(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1, Matsuka-dai, Higashi-ku, Fukuoka 813, JAPAN

**Japan Pyrotechnics Association, 18-17, Kichijyo, Ishimakinishikawa-cho, Toyohashi 441-11, JAPAN)