

Fig. 1 Thermal analysis of various aluminum powder in air

Sample; 5 mg of (1) reagent Al powder, (2) atomized Al powder, (3) pigment Al powder and (4) surface treated reagent Al powder

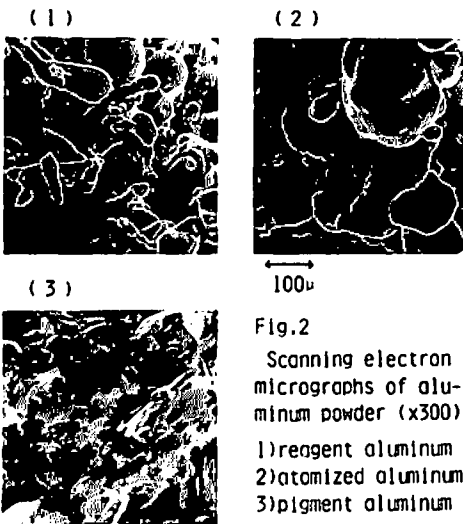


Fig. 2 Scanning electron micrographs of aluminum powder (x300)
1) reagent aluminum
2) atomized aluminum
3) pigment aluminum

る吸熱ピークを示し、TGではこの温度から酸素との酸化反応による重量増加を示した。900°C迄の重量増加は約4%で、これは試料がすべてアルミナに酸化されると仮定した時の重量増加を基準として酸化率を計算すると4.5%となった。この試料をリン酸-クロム酸混液で処理した場合は900°C迄重量変化は認められ

なかった。リン酸-クロム酸混液処理により表面の酸化物などを除去し、地金と密着性の良い耐腐食性のペーサイト(AlOOH)保護皮膜が生成することが知られている³⁾。従って、この皮膜はアルミニウムの空気酸化に対する抵抗性も大きいことが判った。

アトマイズアルミニウムは300°C迄に表面皮覆剤の熱分解による若干の重量減少を示すが、300°C以上では試薬アルミニウムと類似の熱挙動を示した。しかし、900°Cでのアルミニウムの酸化率は0.9%と試薬アルミニウムより小さかった。

ピグメントアルミニウムは300°C~500°Cでの表面皮覆剤の熱分解ののち、12%の重量増加を伴う500°C~650°Cでの固相での反応と、667°Cで融解後720°C以上における液相での反応との2段の酸化反応を起す。アルミニウムの酸化率は1段目で13.9%で、900°Cで40.5%であった。

本実験で用いたいずれのアルミニウム粉末についてのESCAスペクトルでも表面酸化物の存在が確認された。この酸化物は数十Å程度の非晶質の微細な γ -アルミナ層であり、その上に酸素や水分が吸着していると考えられる³⁾。Dignamはアルミ箔の酸素中での酸化はこの無定形層の下に、この層を拡散して来た酸素とアルミニウムの反応により結晶性のアルミナが生成することによって進行すると報告している⁴⁾。従って、アルミニウム粉末の酸化はこの無定形アルミナおよび酸化反応の初期に生成する緻密な結晶性アルミナ層(融解後は融液を皮覆する)を通じて拡散する酸素がアルミニウムの界面で反応することにより進行すると考えられる。

走査型電子顕微鏡での観察(Fig. 2)によると、試薬アルミニウムは4~90 μ の、アトマイズアルミニウムは20~150 μ の球状粒子で、ピグメントアルミニウムは1辺が6~35 μ の長方形の薄片であり、その表面積は前二者に比較すると著しく大きい。固体状態のアルミニウム粉末の酸化率は表面積などその表面状態に対応して大きくなった。融解後の液相での酸化率も固相での酸化率と同様に融解前の表面状態に対応した。これは融解後の液滴も酸化皮膜で覆われていることによると考えられる。

3.2 アルミニウムの酸化に及ぼす塩素酸カリウム及び過塩素酸カリウムの影響

Fig. 3-2に試薬アルミニウムと塩素酸カリウム混合物の熱分析の結果を示す。

試薬アルミニウムと塩素酸カリウムの等モル混合物は482°C~645°Cで発熱反応を伴う32%の重量減少を、770°C~800°Cでアルミニウムの空気酸化による3%の重量増加を、800°C以上で生成した塩化カリウムの蒸発に

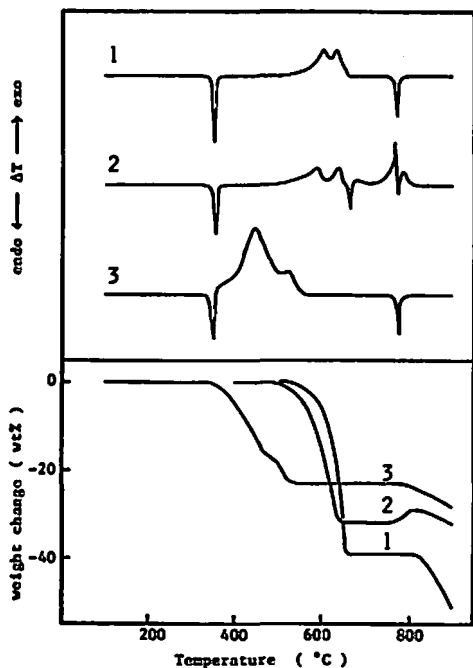


Fig. 3 Effect of aluminum powder and α - Al_2O_3 on the thermal decomposition of potassium chlorate

Sample; 5 mg of (1) KClO_3 , (2) equimolar mixture of KClO_3 and Al powder and (3) equimolar mixture of KClO_3 and α - Al_2O_3 ,

よる重量減少を示す。645°C迄の重量減少率は含まれる塩素酸塩が塩化物に分解する場合の重量減少率(32.1%)に良く一致した。従って試薬アルミニウムと塩素酸カリウムとの混合物を加熱した場合には、645°C以下ではアルミニウムの酸化は表面層のみに限られて内部の酸化は起らず、塩素酸カリウムの分解が主として起ると考えられる。しかし、混合物は塩素酸カリウムのみの分解開始温度(512°C)より低温(482°C)で分解し、塩素酸カリウムの熱分解に対するアルミニウムの促進効果が認められた。

混合物の熱分析の結果を試薬アルミニウムの場合と比較すると800°C附近では重量増加量および発熱量ともに大きく、アルミニウムの酸化量が大きいと考えられる。これは後で述べるように塩素酸カリウムの熱分解で生じる塩化カリウムが融解したアルミニウム表面を蔽っている酸化皮膜を去除くことによると考えられる。

先に試薬アルミニウムを用いた場合には645°Cまでに塩素酸カリウムのみが分解し、アルミニウムの酸化は起らないことを述べたが、アトマイズアルミニウム

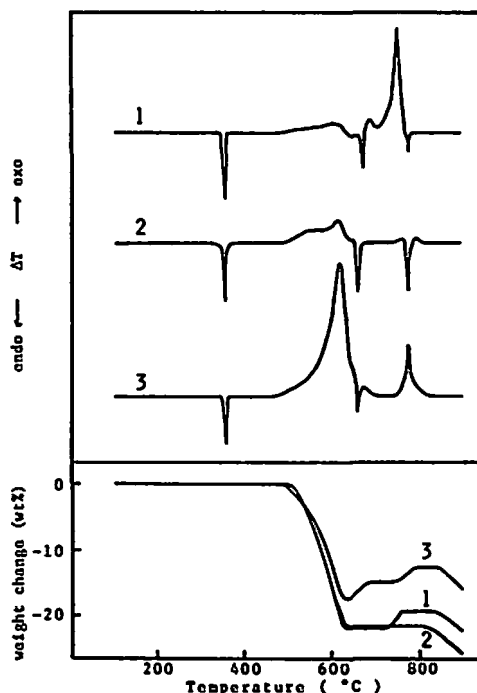


Fig. 4 Thermal analysis of the mixture of various aluminum powder and potassium chlorate in air

Sample; 5 mg of the mixture contained 80% Al powder and 20% KClO_3 (by mole), species of Al; (1) reagent Al powder, (2) atomized Al powder and (3) pigment Al powder

(Fig. 4-2) やリン酸-クロム酸混液で表面処理した試薬アルミニウムについても同様の結果が得られた。しかし、試薬アルミニウムやこれを表面処理した試料では770°C以上で生成した塩化カリウムによって酸化反応が促進されるのに対し、アトマイズアルミニウムにはその効果は認められなかった。一方、ピグメントアルミニウムの場合には650°Cでの重量減少は17.5%で、塩素酸カリウムの分解とアルミニウムの酸化が同時に起り、750°C以上でも酸化反応が認められた。

過塩素酸カリウムのみおよび試薬アルミニウムと過塩素酸カリウムのモル比で4対1の混合物の等温反応を行い、結果をFig. 5に示す。

混合物の場合の最終の重量減少率は26%で、これは過塩素酸カリウム中の酸素量と一致した。また、同じ試料の10°C/minの加熱速度で行ったTGの650°Cでの重量減少率は27%であった。従って、混合物では塩素酸カリウムの場合と同様に、過塩素酸カリウムによるアルミニウムの酸化は起らず、その熱分解のみが起ることが判った。しかし、576°~595°Cでの等温反応の結果から、過塩素酸カリウムの熱分解はアルミニウム

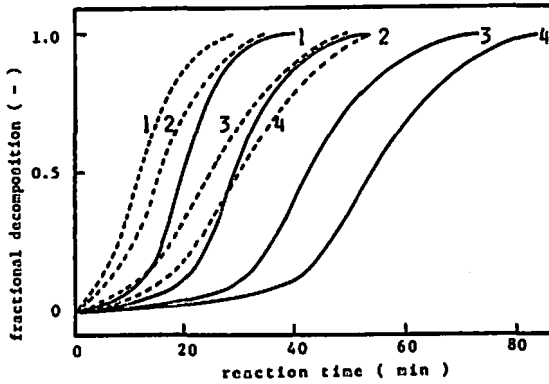


Fig. 5 Isothermal decomposition of the mixture of aluminum powder and potassium perchlorate
 Sample; 10 mg of $KClO_4$ and 18 mg of the mixture of $KClO_4$ (1 mole) and Al powder (4 moles),
 Temperature; 1) 595 °C, 2) 588 °C, 3) 582 °C, 4) 576 °C,
 ———; $KClO_4$, - - - - -; mixture of Al powder and $KClO_4$.

粉末が共存すると著るしく促進されることが判った。

過塩素酸カリウムはアルミニウムと加熱すると激しく反応すると言われている⁹⁾。しかし、本実験の熱分析では過塩素酸カリウムによるアルミニウムの酸化は表面層のみに止まり、激しい反応は起らなかった。

3.3 アルミニウム粉末の酸化に及ぼす塩化カリウムの影響

先に塩素酸カリウムや過塩素酸カリウムの熱分解で生成する塩化カリウムがアルミニウムの酸化を促進することを推定した。これを確認するために、試薬アルミニウムと塩化カリウムの種々の組成の混合物の熱分析を行い、結果を Fig. 6 に示す。

塩化カリウムの DTA 曲線は 775 °C で融解による吸熱ピークを示し、TG では 820 °C から徐々に蒸発による重量減少を示す。混合物の DTA 曲線は 640 °C からアルミニウムの酸化による発熱ピーク、660 °C でアルミニウムの融解による吸熱ピーク、678 °C および塩化カリウムの融解後の 780 °C にアルミニウムの酸化による 2 つの発熱ピークが認められた。重量増加は 630 °C 付近から始まり、アルミニウム融解直後から急激となり、塩化カリウムの蒸発が始まる 820 °C で極大値を示した。アルミニウムをみの 820 °C での重量増加率は 4% であるのに対して、アルミニウムと塩化カリウムのモル比で 10 対 1 混合物の割合は 12.5% (アルミニウムの酸化率 18%) と約 3 倍大きくなり、塩化カリウムのアルミニウム酸化反応に及ぼす促進効果が認められた。同様の効果はピグメントアルミニウムに対しても認められたが、アトマイズアルミニウムやリン酸-クロム酸混液で表面処理したアルミニウムに対しては認められなかった。

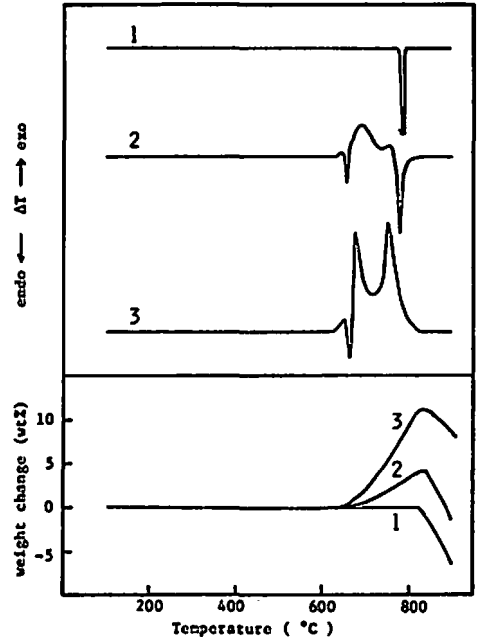


Fig. 6 Thermal analysis of the mixture of aluminum powder and potassium chloride in air

Sample; 5 mg of (1) KCl only, (2) equimolar mixture of Al powder and KCl and (3) 91% Al powder and 9% KCl (by mole)

3.4 塩素酸カリウムおよび過塩素酸カリウムの熱分解に及ぼすアルミナおよびアルミニウム腐食生成物の影響

先に塩素酸カリウムや過塩素酸カリウムの熱分解は共存するアルミニウムにより促進されることを述べた。アルミニウム粉末の表面にはアルミナやその水和物が生成している。従って、アルミニウムのこれら酸化剤に対する熱分解促進効果はこのアルミナの作用によると考えられる。過塩素酸カリウムの熱分解は α -アルミナによって促進されることが知られている⁹⁾。塩素酸カリウムの場合にこれを確認するために、 α -アルミナとの混合物の熱分析を行い、結果を Fig. 3-3 に示す。等モル混合物の DTA 曲線は塩素酸カリウムの融解後の 350 ~ 560 °C で 2 つの発熱ピークを示した。塩素酸カリウムのみの場合 (Fig. 3-1) では 512 ~ 657 °C であるから、アルミナ添加により分解温度が約 160 °C 低下しており、その促進効果が認められた。

試薬アルミニウムとモル比でその 5 ~ 6 倍量の水を混合し、35 °C で 90 時間放置した時のガス分析と粉末 X 線回折から、始めのアルミニウムとほぼ等モルの水素ガスが発生して、その表面にはパヤライト (β - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) が生成することが判った。Fig. 7 に腐食後

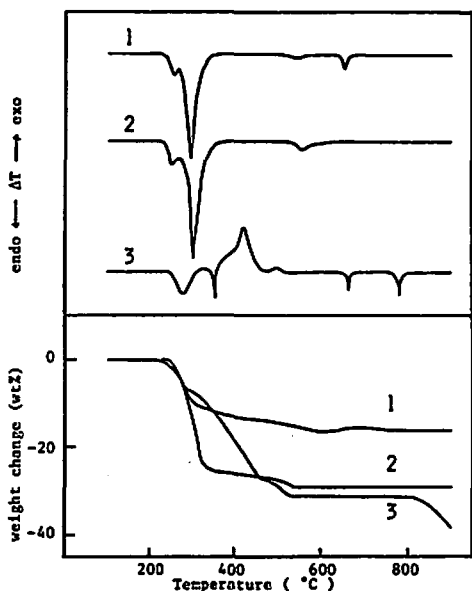


Fig. 7 Effect of corroded aluminum powder on the thermal decomposition of potassium chlorate

Sample ; 5 mg of (1) corroded aluminum powder, (2) Al(OH)₃, and (3) the mixture of 80% corroded Al powder and 20% KClO₄, (by mole)

のアルミニウムの反応性を熱分析法によって検討した結果を示す。

腐食後のアルミニウムは226°~370°Cで脱水による重量減少を伴う2つの吸熱ピークを、500°~570°Cでわずかの重量減少を、640°C付近でアルミニウムの溶解による吸熱ピークを示す (Fig. 7-1)。腐食後のアルミニウム表面にはバヤライトが生成しているため、226°Cからの吸熱は一部のバヤライトのベーマイトへの変化、270°Cからの吸熱は未反応のバヤライトの η -アルミナへの脱水分解、500°~570°Cでの重量減少はベーマイトから η -アルミナへの分解反応にそれぞれ対応する⁷⁾。

腐食後の試薬アルミニウムと塩素酸カリウムの等モル混合物の熱分析 (Fig. 7-3) から、塩素酸カリウムの分解は460°C迄に終了し、600°C以上でのアルミニウムの酸化による重量増加は認められなかった。従って、腐食によりアルミニウムの酸化反応は抑制されるが、腐食生成物の熱分解で生じる η -アルミナまたはベ-

マイトなどが塩素酸カリウムの熱分解を著しく促進した。腐食生成物の同様の効果は過塩素酸カリウムの場合にも認められた。

4. 結論

アルミニウム粉末と塩素酸カリウムまたは過塩素酸カリウム混合物を加熱した場合には、これらの酸化剤によるアルミニウムの酸化は表面層のみに止まり、内部に亘る酸化は生じなかった。逆に、アルミニウム粉末の表面に存在する酸化物が酸化剤の熱分解を促進した。また、これらの酸化剤の熱分解で生じる塩化カリウムはアルミニウムの酸化を促進した。さらに、アルミニウム腐食生成物であるバヤライトの脱水過程で生じる活性なアルミナは酸化剤の熱分解を促進することが判った。

煙火工場での配合および填装作業中の事故または自然発火による事故のうちその大部分が塩素酸カリウムとアルミニウム粉末を混合する場合に集中している¹⁾。本実験の結果から、アルミニウムの水による腐食の際に発生する水素ガスの危険性とアルミニウム粉末表面に存在するアルミナや腐食生成物の熱分解により生成する活性なアルミナの塩素酸カリウムの熱分解に対する促進効果がある一因となる可能性もあることが示唆される。

文 献

- 1) 村井一, 火薬と保安, 10 (No. 3), 28 (1978)
- 2) 清水義彦, 山田一雄, 軽金属, 26 (No. 7), 356 (1976)
D.G. Altenpohl, Corrosion, 18, 143t (1962)
- 3) 木原泰周, 森山丑松, 高村勉, 第15回腐食防食討論会講演要旨集, P148 (1968)
- 4) M.J. Dignam, W.R. Fawcett and H. Böhm, J. Electro. Chem. Soc., 113 (No. 7), 656 (1966)
M.J. Dignam and W.R. Fawcett, J. Electro. Chem. Soc., 113 (No. 7), 663 (1966)
- 5) 田中元治編, "無機化学全書X-1-1 アルミニウム (Al)", 丸善, 昭和50年, P145
- 6) 中村英嗣, 中村重雄, 中森一誠, 工業火薬協会誌, 36, 27 (1975)
- 7) 佐藤太一, 小沢房治, 生駒修治, 真空理工ジャーナル, 8 (No. 2), 10 (1979)

Reactions of Aluminum Powder with Potassium Chlorate or Potassium Perchlorate*

by Hidetsugu NAKAMURA**, Yasutake HARA** and Hideyo OSADA**

Reactions of aluminum powder with potassium chlorate or potassium perchlorate were studied chiefly by thermal analysis and the following results were obtained.

When the mixture of aluminum powder and potassium chlorate or potassium perchlorate was heated in air, the oxidation of aluminum powder did not take place. On the contrary, aluminum oxide existing on its surface promoted the thermal decomposition of this chlorate or perchlorate. Potassium chloride resulting from the thermal decomposition of these oxysalts promoted the oxidation of aluminum owing to destroying the aluminum oxide film on the surface.

Species of aluminum powder affected the degree of its oxidation in air. Pigment aluminum powder bearing large specific surface area was easily oxidized to a great extent, while reagent aluminum powder which retained the strong thin film on treating by phosphorous acid-chlorine trioxide solution suffered keine oxidation.

Standing in wet circumstances or in aqueous solution, aluminum oxide existing on the surface of aluminum powder changed to aluminum trioxide (bayerite) by corrosion. Active aluminas, which were formed from corroded aluminum powder on heating, promoted the thermal decomposition of potassium chlorate or potassium perchlorate.

*Study on the Reactivity of Metallic Powder Utilized for Explosives (I)

(**Department of Environmental Science, Kyushu Institute of
Technology, Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)