

VERFOLGUNG DER VERBRENNUNGSREAKTIONEN
EXOTHERMER MASEN AUF BASIS VON ALUMINIUM,
FLUORIDEN UND KALIUMNITRAT MIT
DIFFERENTIALTHERMOANALYSE

A. ROSINA und C. PELHAN

*Montanistische Abteilung der Fakultät für Naturwissenschaften und Technologie der Universität,
Ljubljana, Jugoslawien*

(Eingegangen am 27. Juli 1976)

DTA was applied to investigate the course of combustion of exothermic mixtures composed of aluminium, fluorides and potassium nitrate, and the results obtained were compared with the simultaneous results of X-ray investigations. The combustion of exothermic mixtures composed of aluminium, fluorides and potassium nitrate is similar to the combustion of mixtures where the potassium nitrate is substituted by sodium nitrate. Two exothermic reactions occur: between 400 and 520°, and between 800 and 1130°, in mixtures with sodium fluoride and between 450° and 650° and 850 and 1130° in mixtures with calcium fluoride.

The reaction in the lower temperature range initiates the combustion of the mixture. In sodium fluoride mixtures this reaction takes place at lower temperature and seems to be more intense, since these mixtures inflame earlier than those with calcium fluoride. The reaction in the higher temperature range, which occurs at approximately the same temperature in the two cases, liberates the main part of the useful heat of the exothermic mixtures.

Die Reaktionen, zu denen es bei der Verbrennung exothermer Massen auf Basis von Aluminium, Fluoriden und Natrium- oder Bariumnitrat kommt, waren schon weitgehend beschrieben [1–4]. Hierbei wurde festgestellt, daß in den binären Mischungen von Aluminium und Nitrat nur eine deutliche exotherme Reaktion stattfindet, und zwar bei Temperaturen von über 900°. Im Laufe der Reaktion kommt es bei diesen hohen Temperaturen zur Oxidation vom Aluminium; demzufolge entstehen in der binären Mischung Al–NaNO₃ Al₂O₃ sowie Aluminate Na₂O · Al₂O₃, bzw. Na₂O · 11Al₂O₃. In der binären Mischung Al–Ba(NO₃)₂ wird jedoch durch die exotherme Reaktion Al₂O₃ sowie BaO · Al₂O₃ gebildet.

In den ternären Mischungen von Aluminium, Fluoriden und Nitraten verlaufen zwei oder drei exotherme Reaktionen, und zwar in den Temperaturbereichen zwischen 300° und 550° (550° und 650°) sowie 850° und 1150°. Verlauf und Lage der einzelnen exothermen Reaktionen hängen von der Menge und Art der Nitrats und Fluoride ab [2].

In den Mischungen von Aluminium mit Fluoriden und Natriumnitrat verlaufen zwei, manchmal sogar drei exotherme Reaktionen. Während der ersten exothermen Reaktion, welche bei Mischungen mit Kryolith und NaF zwischen 300° bis 500°, bei Mischungen mit CaF₂ jedoch zwischen 300° bis 600° (die Reaktion ist schwä-

cher) verläuft, kommt es zur Oberflächenoxidation des Aluminiums. Während der zweiten exothermen Reaktion, welche zwischen 850° und 1150° auftritt, entstehen vor allem unterschiedliche Modifikationen des Al_2O_3 , weiterhin Natriumaluminat sowie AlN.

Die Differentialthermoanalyse dieser Mischungen hat gezeigt, daß die Abweichung von der Grundlinie in dem Temperaturbereich über 800° von der Art des Fluorides in der Mischung abhängt. Bei Mischungen NaF und Kryolith liegt das Maximum bei 950° ; die Zugabe von CaF_2 jedoch verschiebt das Maximum bis 980° , bzw. 1050° . Die exotherme Reaktion zwischen 500° und 650° tritt nicht immer auf. Ist aber Kryolith anwesend, so findet diese exotherme Reaktion statt, wenn wir sie auch nicht identifiziert haben.

In exothermen Mischungen von Aluminium mit Fluoriden und Bariumnitrat treten ebenfalls zwei exotherme Reaktionen auf, nur ist die erste weniger deutlich. Die Differentialthermoanalyse hat gezeigt, daß die erste exotherme Reaktion der Mischungen mit NaF oder mit Kryolith bei 300° ausgelöst wird und bei 550° endet. Im Laufe dieser Reaktion entstehen BaF_2 und $NaF \cdot AlF_3$. In Mischungen mit CaF_2 tritt diese exotherme Reaktion nicht auf.

Durch die zweite exotherme Reaktion, die zwischen 850° und 1150° verläuft, entstehen $BaO \cdot Al_2O_3$, unterschiedliche Modifikationen des Al_2O_3 , sowie AlN. Die maximale Abweichung von der Grundlinie, die durch die zweite exotherme Reaktion entsteht, tritt in Mischungen mit NaF und Kryolith von 920° bis 950° auf, in Mischungen mit CaF_2 jedoch bei 1100° . Die exotherme Reaktion, die in Mischungen mit Kryolith zwischen 560° und 640° entsteht, wurde hier nicht identifiziert.

Aus den erhaltenen Daten läßt sich schließen, daß durch Zugabe von Fluoriden die alumothermischen Prozesse stark beschleunigt werden, wodurch eine bessere Ausnützung des Aluminiums erzielt werden kann. Durch Zusätze von NaF und Kryolith wird die Zündtemperatur auf niedrigere Werte herabgesetzt und die Wärmeausnützung durch die Entstehung von AlF_3 erhöht. Diese Feststellungen gaben den Anlaß, den Verbrennungsverlauf exothermer Mischungen, bei welchen $NaNO_3$, bzw. $Ba(NO_3)_2$ durch KNO_3 ersetzt ist, zu erforschen.

Experimenteller Teil

Die Differentialthermoanalyse der untersuchten exothermen Mischungen haben wir auf zweierlei Art, und zwar in horizontalem und in vertikalem Ofen durchgeführt:

a) Im horizontalen elektrischen Widerstandsofen haben wir die Proben bis zu einer Temperatur von 1200° erhitzt. Die Aufheizgeschwindigkeit des Ofens war mit einem Transformator reguliert. Im Ofen befanden sich zwei Schiffchen aus Nickelblech. In einem der Schiffchen war die zu untersuchende Probe, im anderen die Vergleichsprobe, nämlich stabilisierte Tonerde. In beide Schiffchen reichten gegeneinandergeschaltene Thermoelemente NiCr–Ni. Die Anordnung war die gleiche, wie sie schon in früheren Veröffentlichungen beschrieben wurde [1, 2].

Die Thermospannungen wurden mit Hilfe von zwei Spiegelgalvanometern der Firma Radiometer, Typ GVM 22, jede Minute, während des intensiven Reaktionsverlaufes jede 15 Sekunden gemessen. Die Thermoelemente und beide Galvanometer waren mit einem "Norma"-Thermokompensator geeicht.

b) In der Apparatur für Differentialthermoanalyse der Firma Linseis, vom Typ L 72, mit vertikal angebrachten Schiffchen wurden vergleichende Analysen in Luft und in Argon durchgeführt. Bei dieser Apparatur benutzten wir den Kopf G 11/L/2P mit PtRh/10/-Pt Thermoelementen.

Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei horizontaler Vorrichtung 15°/min, bei vertikaler jedoch 5°/min. Die Einwaage betrug 100 mg; als Vergleichsprobe benutzten wir stabilisierte Tonerde, die vorher bei 1250° geglüht war. Alle Reaktanten waren auf eine Korngröße, die kleiner war als 0.06 mm, gebracht.

Versuchsergebnisse

Exotherme Mischungen Al-NaF-KNO₃

Zum besseren Verständnis der Reaktionen des ternären Systems Al-NaF-KNO₃ haben wir zunächst die binären Systeme, aus denen sich das ternäre System zusammensetzt, untersucht. In der binären Mischung Al-KNO₃ haben wir folgende Reaktionen beobachtet (Abb. 1a):

1. Endotherme Reaktion bei 130°: Umwandlung von KNO₃;
2. Endotherme Reaktion bei 340°: das KNO₃ schmilzt;
3. Endotherme Reaktion bei 660°: das Al schmilzt;
4. Exotherme Reaktion, zwischen 900° und 1150°: Oxidation des Aluminiums. Die Reaktion ist verhältnismäßig schwach und undeutlich. Nach Angaben von C. Duval [5] ist Kaliumnitrat bis 740° stabil. In diesem Temperaturbereich macht sich zwar eine schwächere exotherme Reaktion bemerkbar, die jedoch bald abgeschlossen wird. Anscheinend kommt es zu einer Oberflächenoxidation des Aluminiums und keine wirkliche alumothermische Reaktion löst sich aus.

In der binären Mischung NaF-KNO₃ traten folgende Reaktionen auf (Abb. 1b):

1. Endotherme Reaktion bei 130°: Umwandlung von KNO₃;
2. Endotherme Reaktion bei 340°: Kaliumnitrat schmilzt;
3. Exotherme Reaktion, beginnend bei 800° mit Maximum bei 920°: diese Reaktion steht nach aller Wahrscheinlichkeit im Zusammenhang mit dem Zerfall des Nitrats.
4. Endotherme Reaktion bei 1000°: NaF schmilzt.

In der ternären Mischung Al-NaF-KNO₃ unterscheiden sich die Reaktionen im Vergleich mit den Reaktionen der binären Mischungen Al-NaF, Al-KNO₃ bzw. NaF-KNO₃ in vielem. In ternärer Mischung beobachteten wir vor allem eine ausgeprägte exotherme Reaktion, die sofort nach dem Schmelzen von

Kaliumnitrat auftritt und ihr Maximum bei 470° erreicht, dann aber schnell erlischt (Abb. 1c). Diese exotherme Reaktion verstärkte sich erheblich im Bereich zwischen 900° bis 1100° , was in der binären Mischung Al–KNO₃ nicht so ausgeprägt verlief. Ein ähnlicher exothermer Vorgang wurde auch in der binären Mischung Al–NaF beobachtet, nur daß dieser noch durch eine schwächere exotherme Reaktion im Bereich 700° bis 800° ergänzt wurde.

Die bei der Erhitzung der exothermen Mischung Al–NaF–KNO₃ auftretenden Reaktionen (Abb. 1c), die wir auch mit Hilfe von Röntgenanalysen zu identifizieren versuchten, waren:

1. Endotherme Reaktion bei 340° : Kaliumnitrat schmilzt;

2. Starke exotherme Reaktion, die sofort nach dem Schmelzen des Kaliumnitrats beginnt und ihr Maximum bei 470° erreicht: im Verlauf dieser Reaktion kommt eine teilweise Oxidation und Entstehung von K₂NaAlF₆ sowie KAlO₂

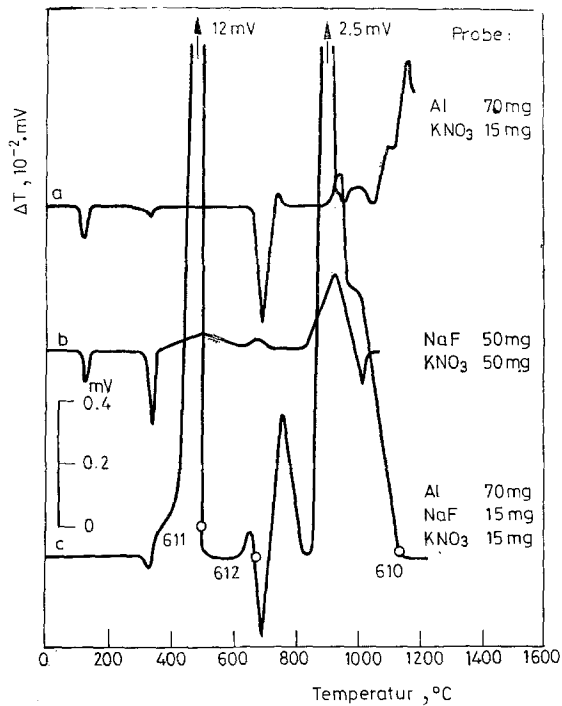


Abb. 1. DTA der Mischung Al–NaF–KNO₃ (Aufheizgeschwindigkeit $15^\circ/\text{min}$). Röntgenanalyse:

Proben-Nr.	611	612	610
Al	+	+	+
NaF	+	+	
K ₂ NaAlF ₆	+		
KAlO ₂		+	
Al ₂ O ₃			+
Na ₂ O · 11Al ₂ O ₃			+

zustande. Die Reaktion ist sehr heftig, aber schon bei 500° beendet. Wie spätere Analysen in Argon (Abb. 2) zeigten, ist diese Reaktion von atmosphärischem Sauerstoff unabhängig;

3. Endotherme Reaktion bei 660° : Aluminium schmilzt;

4. Schwächere exotherme Reaktion mit Beginn bei 720° , Maximum bei 760° und Abschluß bei 840° . In einigen Fällen ist diese Reaktion mit der abschließenden alumothermischen Reaktion bei 870° zusammengeflossen. Nach C. Duval [5] ist in diesem Temperaturbereich KNO_3 instabil und gibt Sauerstoff ab;

5. Exotherme Reaktion im Bereich von 850° bis 1100° . Die Reaktion erreicht ihr Maximum bei 870° . Ihr folgen noch zwei exotherme Reaktionen bei 940° und 1000° . Ähnliche Reaktionen beobachteten wir bei dieser Temperatur auch in der binären Mischung $\text{Al}-\text{NaF}$ sowie in ternären Mischungen $\text{Al}-\text{NaF}-\text{NaNO}_3$. Röntgenanalysen haben gezeigt, daß im Verlauf dieser exothermen Reaktionen verschiedene Modifikationen von Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie AlN entstanden.

Als Voraussetzung für diese Reaktionen ($850^{\circ}-1100^{\circ}$) haben wir angenommen, daß wegen der Temperaturunstabilität des KNO_3 bei höheren Temperaturen freier Sauerstoff entsteht. Vergleichende Differentialthermoanalysen der untersuchten Mischungen in Luft und in Argon (Abb. 2) haben jedoch gezeigt, daß

1) sich der Verlauf der Reaktionen bei niedriger Temperatur (von 300° bis

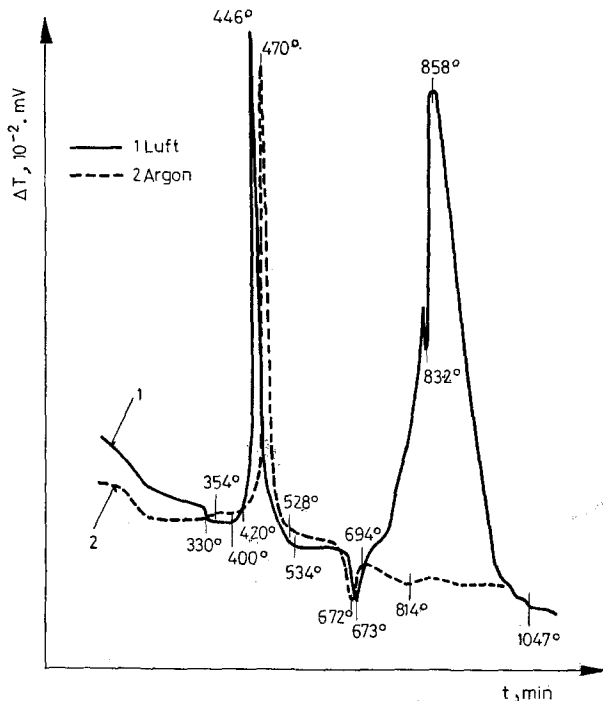


Abb. 2. DTA der Mischung $\text{Al}-\text{NaF}-\text{KNO}_3$ in der Luft- und Argonatmosphäre (Aufheizgeschwindigkeit $5^{\circ}/\text{min}$). Probe: Al : 70 mg, NaF : 15 mg, KNO_3 : 15 mg

500°) in beiden Fällen nicht verändert. Aus dieser Tatsache und aus Röntgenanalysen können wir folgern, daß es schon in diesem Temperaturbereich zum Zerfall von KNO_3 und zur Entstehung von Kalium- und Aluminiumfluorid kommt, was Allen und Boddey [6] schon vorausgesehen haben.

2 Aus dem Verlauf der Reaktion bei hohen Temperaturen dürfen wir schließen daß die exotherme Reaktion nur von dem Zutritt atmosphärischen Sauerstoffs abhängig ist und daß die Zerfallsprodukte der Nitrats nicht auf die Intensität der Reaktion einwirken.

Aus dem Vergleich der Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, daß bei größeren Aufheizgeschwindigkeiten die Maxima zu höheren Temperaturen verschoben sind, was man als unabänderliche Folge der Untersuchungstechnik ansehen muß.

Exotherme Mischungen $\text{Al}-\text{CaF}_2-\text{KNO}_3$

Um die Reaktionen in der ternären Mischung $\text{Al}-\text{CaF}_2-\text{KNO}_3$ identifizieren zu können, wurden zunächst die DTA Kurven der binären Mischungen, aus welchen

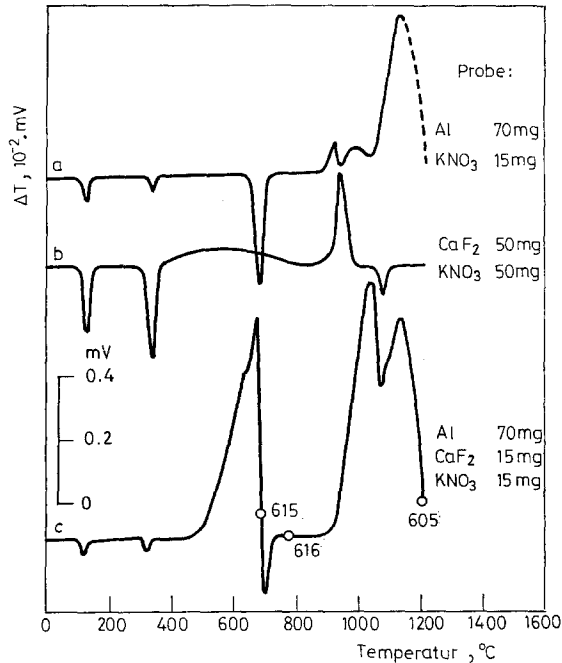


Abb. 3. DTA der Mischung $\text{Al}-\text{CaF}_2-\text{KNO}_3$ (Aufheizgeschwindigkeit $15^\circ/\text{min}$). Röntgenanalyse:

Proben-Nr.	615	616	605
Al	+	+	+
KNO_3	+		
CaF_2	+	+	+
CaAlOF		+	+
Al_2O_3			+

sich das System zusammensetzt, ermittelt. Aus den erhaltenen Resultaten schlossen wir auf die Reaktionen in der ternären Mischung (Abb. 3a, b, c).

Wenn wir die DTA-Kurve der ternären Mischung mit den Kurven binärer Mischungen vergleichen, erkennen wir, daß bei der Verbrennung der exothermen Massen zwei zusätzliche exotherme Reaktionen auftreten, die in den binären Mischungen nicht beobachtet wurden. In den Mischungen $\text{Al}-\text{CaF}_2-\text{KNO}_3$ traten folgende Reaktionen auf (Abb. 3):

1. Endotherme Reaktion bei 130° : Umwandlung des Nitrats;
2. Endotherme Reaktion bei $330^\circ-340^\circ$: Nitrat schmilzt;
3. Exotherme Reaktion, die bei 470° einsetzt und ihr Maximum bei 670° erreicht. Die DTA-Kurve zeigt, daß während dieser exothermen Reaktion noch eine schwächere exotherme Reaktion auch auftritt mit dem Maximum bei 630° . Röntgenanalysen haben gezeigt, daß in diesem Bereich CaAlOF entsteht;

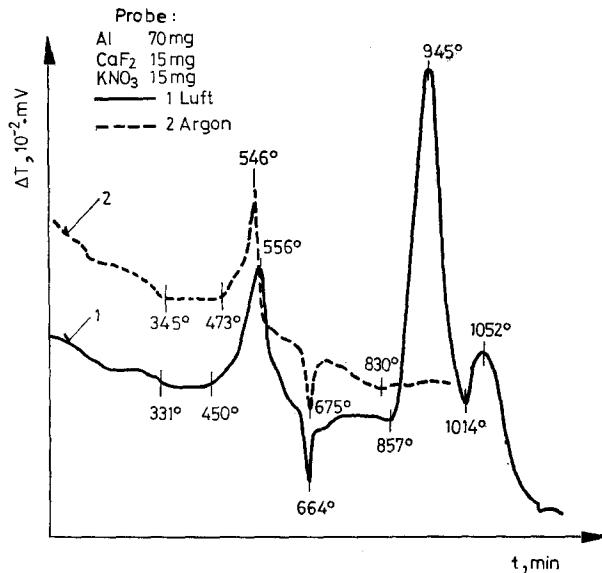


Abb. 4. DTA der Mischung $\text{Al}-\text{CaF}_2-\text{KNO}_3$ in der Luft- und Argonatmosphäre (Aufheizgeschwindigkeit $5^\circ/\text{min}$). Probe: Al: 70 mg, CaF_2 : 15 mg, KNO_3 : 15 mg

4. Exotherme Reaktion, bei 900° beginnend mit zwei Maxima bei 1040° und 1130° . Im Verlauf dieser zwei exothermen Reaktionen entsteht Al_2O_3 ; die wirkliche aluothermische Reaktion läuft also erst in dem höheren Temperaturbereich ab.

Die Differentialthermoanalysen exothermer Massen an der Luft und in Argon haben erneut gezeigt, daß der Verlauf der Reaktion bei niedriger Temperatur (von 300° bis 650°) ohne Luftzutritt stattfindet. Eventuelle Oxidation in diesem Temperaturbereich ist die Folge des Zerfalls von Nitraten (Abb. 4). Im hohen Temperaturbereich ($860^\circ-1150^\circ$) hängt der Verlauf der Oxidation nur von der

Anwesenheit atmosphärischen Sauerstoffes ab. In der neutralen Argonatmosphäre tritt keine exotherme Reaktion auf und es kommt überhaupt nicht zur Zündung. Wir konnten auch feststellen, daß die Zerfallsprodukte der Nitrats keinen Einfluß auf den Verlauf dieser Reaktion haben.

Schlußfolgerungen

Die Reaktionen, die wir mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bei den Untersuchungen binärer bzw. ternärer Mischungen, zusammengesetzt aus Aluminium, Kaliumnitrat und Natrium- bzw. Calciumfluorid, verfolgten, kann man auf folgende Weise charakterisieren:

- Die Verläufe der DTA-Kurven bei Mischungen des einen und anderen Fluorids sowie der übrigen zwei Komponenten sind einander ähnlich. Die Mischungen Al–NaF–KNO₃ zeigen den ersten und gleichzeitig stärksten exothermen Effekt im Temperaturbereich zwischen 400°–500°, der durch die teilweise Oxidation des Aluminiums mit dem beim Nitraterfall entstehenden Sauerstoff ausgelöst wurde, denn diese Reaktion verläuft genauso stark auch im Argon. Die beiden anderen starken exothermen Effekte (häufig zu einem einzigen vereinigt) beginnen bei 830° und enden bei 1100°; ausgelöst werden sie jedoch durch die Endoxidation des Aluminiums mit atmosphärischem Sauerstoff. Der Sauerstoff aus dem Nitraterfall wirkt bei der Reaktion nur noch im begrenzten Umfang, bzw. überhaupt nicht, zumal diese Reaktion in Argon nicht auftritt. Es besteht die Möglichkeit, daß der Sauerstoff aus dem Nitraterfall bei Oxidation in Luftatmosphäre katalytisch wirkt und darin der Grund für den außergewöhnlich starken exothermen Effekt liegt.
- Einen ähnlichen Verlauf zeigt die DTA-Kurve der Mischung mit Calciumfluorid. Der erste exotherme Effekt zwischen 450° und 600° ist auch in Zusammenhang mit der teilweisen Aluminiumoxidation, wobei aber als Reaktionsprodukte verschiedene komplexe Verbindungen entstehen, z. B. CaAlOF. Diese Reaktion verläuft in Argon genauso wie in Luft und wird demnach von dem Zerfallsauerstoff aus dem Nitrat bewirkt. Ähnlich wie beim Natriumfluorid tritt auch beim Calciumfluorid eine weitere exotherme Reaktion auf – gewöhnlich unterteilt in zwei exotherme Maxima – im Temperaturbereich zwischen 860° und 1130°. Dieser Effekt entspricht der vollständigen Aluminiumoxidation zu Al₂O₃. Er bleibt in Argon aus.
- Die Reaktionen der exothermen Mischungen von Aluminium und Kaliumnitrat mit beiden Fluoriden liefen ziemlich ähnlich ab. Charakteristisch ist vor allem die erste Teiloxidation des Aluminiums, die sich auch ohne Anwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff vollzieht, sowie die weitere Oxidationsreaktion, welche jedoch immer nur in Luft verläuft.

Wie man aus den obigen Angaben ersehen kann, ist der Brennungsverlauf der exothermen Mischung in erster Linie von dem Zutritt des Sauerstoffs, welcher für die Oxidation des Aluminiums in der exothermen Mischung notwendig ist, abhängig. Wenn die Verbrennung der exothermen Mischung in erster Linie vom

Luftsauerstoff abhängt, muß man dafür Sorge tragen, daß die Gasdurchlässigkeit der Mischung groß genug ist, damit Zutritt von Sauerstoff nicht behindert wird. Wenn das nicht der Fall ist, ist die Ausnützung der exothermen Mischung zu gering, bzw. kann die Wirkung ganz verbleiben.

Wenn aber die Verbrennung der exothermen Mischung von dem Sauerstoff abhängt, der bei der Reduktion der Oxide, die sich gewöhnlich in der exothermen Mischung befinden, entsteht, muß man darauf achten, daß die Mischung genügend Sauerstoff für die Oxidation des Aluminiums enthält. Widrigenfalls und bei behindertem Zutritt des Sauerstoffes ist die Ausnützung der Mischung unzureichend.

Literatur

1. C. PELHAN und B. DOBOVIŠEK, Schnelle Kontrolle von Gießereihilfsmitteln, Procédés de 34^e Congrès international de Fonderie, Paris 1967, Mém. N^o. 13, 1–13.
2. C. PELHAN und N. MAJČEN, Gießerei-Forschung, (Düsseldorf), 23 (1971) 29.
3. C. PELHAN und A. ROSINA, Gießerei-Praxis (Berlin), 1974, 117.
4. A. ROSINA und C. PELHAN, Gießerei-Praxis (Berlin), 1974, 123.
5. C. DUVAL, Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1963.
6. D. R. ALLEN und R. F. BODDEY, The use of exothermic materials in steel foundries, Annual Conference of the British Steel Casting Research Association, Sheffield, October, 1963.

RÉSUMÉ — L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour suivre la combustion des mélanges exothermiques formés d'aluminium, de fluorures et de nitrate de potassium; les résultats obtenus sont comparés avec ceux des études simultanées aux rayons X. La combustion de ces mélanges exothermiques est semblable à celle des mélanges dans lesquels le nitrate de potassium est remplacé par le nitrate de sodium. Deux réactions exothermiques ont lieu, respectivement entre 400 et 520° puis entre 800 et 1130° dans le cas des mélanges contenant du fluorure de sodium et entre 450 et 650° puis entre 850 et 1130° pour les mélanges contenant du fluorure de calcium. C'est la réaction qui se produit dans l'intervalle des températures les plus faibles qui initie la combustion du mélange. Dans les mélanges à base de fluorure de sodium, cette réaction a lieu à température plus basse que pour ceux qui contiennent du fluorure de calcium et c'est la raison pour laquelle les mélanges à base de fluorure de sodium s'enflamment plus tôt. La réaction qui a lieu dans le domaine des températures plus élevées se produit dans les deux cas approximativement à la même température; c'est celle qui dégage la majeure partie de la chaleur utile de ces mélanges exothermiques.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Verbrennungsreaktionen exothermer Mischungen von Aluminium, Fluoriden und Kaliumnitrat wurden mit Hilfe von DTA durchgeführt und die Ergebnisse mit parallel verlaufenden Röntgenanalysen verglichen. Der Verbrennungsverlauf der exothermen Mischungen von Aluminium, Fluoriden und Kaliumnitrat ist dem Verlauf der Verbrennung der exothermen Mischungen mit Natriumnitrat ähnlich. Bei Mischungen mit Natriumfluorid finden zwei exotherme Reaktionen statt, in Temperaturbereich zwischen 400° und 520°, bzw. 800° und 1130°; bei Mischungen mit Calciumfluorid zwischen 450° und 650°, bzw. 850° und 1130°.

Die Reaktion in dem niedrigeren Temperaturbereich dient der Anzündung der Mischung. In Mischungen mit Natriumfluorid verläuft diese Reaktion bei niedrigeren Temperaturen und deswegen entzünden sich die Mischungen mit Natriumfluorid früher als die mit Calciumfluorid. Die Reaktion in dem höheren Temperaturbereich, die in beiden Fällen praktisch bei gleichen Temperaturen verläuft, liefert der exothermen Mischung den größten Anteil der nützlichen Wärme.

Резюме — Для исследования горения ряда экзотермических смесей, состоящих из алюминия, фторидов и нитрата калия, был использован ДТА. Полученные результаты сопоставлялись с одновременно полученными результатами рентгеновских исследований. Найдено, что горение экзотермических смесей состава алюминий, фториды и нитрат калия, подобно горению смесей, в которых нитрат калия замещен нитратом натрия. Происходит две экзотермические реакции т. е. в смесях с фторидом натрия в области температур между 400° и 520° и между 800° и 1130° , а в смесях с фторидом кальция — между 450° и 650° , и 850° и 1130° . Реакция в более низкотемпературной области, в общем, способствует горению смеси. В смесях с фторидом натрия эта реакция имеет место при более низкой температуре и, кажется, должна быть более интенсивной, поскольку эта смесь воспламеняется раньше, чем смеси с фторидом кальция. Реакция в более высокотемпературной области протекает в обоих случаях приблизительно при одной и той же температуре и является реакцией, в результате которой выделяется главная часть полезного тепла этих экзотермических смесей.