VERFOLGUNG DER VERBRENNUNGSREAKTIONEN EXOTHERMER MASSEN AUF BASIS VON ALUMINIUM, FLUORIDEN UND NATRIUMVERBINDUNGEN MIT DIFFERENZIALTHERMOANALYSE

A. ROSINA und C. PELHAN

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

(Eingegangen am 20. December, 1978)

Combustion of exothermic mixtures belonging to the system $Al-NaF-NaNO_3$ and $Al-CaF_2-NaNO_3$ was investigated by DTA and X-ray analysis. In order to determine the influence of the oxygen generated by dissociation of NaNO₃, the mixtures containing NaNO₂ or Na₂O₂ instead of NaNO₃ were also examined.

Two exothermic reactions starting at 310° and 850° rsp. were found in the mixtures of the Al-NaF-NaNO₃ type. The first is due to the dissociation of NaNO₃ and the second proceeds independence of the availability of air.

Both exothermic reactions were shifted to higher temperatures in the system $Al-CaF_2-NaNO_3$. Investigation of the mixtures containing $NaNO_2$ or Na_2O_2 instead of $NaNO_3$ has proved that the dissociation of $NaNO_3$ supplies the oxygen required for combustion which should otherwise proceed only in a limited extent.

Die Reaktionen, die bei der Verbrennung exothermer Massen auf Basis von Aluminium, Fluoriden und Natrium-, bzw. Bariumnitrat auftreten, sind in mehreren Artikeln [1-4] ausführlich beschrieben worden, ebenso auch die Verbrennungsreaktionen von exothermen Massen auf Basis von Aluminium, Fluoriden und Kaliumnitrat [5]. Bei der Untersuchung des Verbrennungsverlaufes der exothermen Massen mit Natriumnitrat haben wir mehrere exotherme Reaktionen beobachtet, die sich teilweise überdeckten. Wir nahmen an, daß die Ursache dieser Reaktionen der Nitratzerfall ist. Um das festzustellen, haben wir das Natriumnitrat durch Natriumnitrit (NaNO₂), bzw. durch Natriumperoxid (Na₂O₂) ersetzt, um auf diese Weise alle Zerfallsphasen des Nitrats beobachten zu können.

Bei der Verbrennung von exothermen Massen, die neben Aluminium und Natriumfluorid als Oxidant Natriumnitrat enthalten, kommt es zu intensiver Oxidation [3], die eine Folge des Nitratzerfalls bei niedrigeren [6], bzw. des Nitritzerfalls bei höheren Temperaturen [7], ist. Diese Reaktionen verlaufen bei dem Ersatz des Natrium- durch Calciumfluorid etwas weniger intensiv.

Der Sauerstoff, der bei dem Natriumnitratzerfall entsteht, oxidiert das Aluminium und löst die aluminothermische Reaktion aus. Der Mechanismus ihrer Entstehung ist folgender [8]:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

$$2NaNO_2 = Na_2O_2 + N_2 + O_2$$

$$Na_2O_2 = Na_2O + 1/2 O_2.$$

372 ROSINA, PELHAN: VERFOLGUNG DER VERBRENNUNGSREAKTIONEN

Einzelne Autoren führen folgende Daten an:

- Duval [7]: Nitrit ist bis 538° beständig. Sein Zerfall fängt bei 750° an und verläuft besonders schnell bei 792°, 956° und bei 1000°.
- Pascal [9]:Die Thermolyse von Natriumnitrat fängt bei ungefähr 600°
und verläuft langsam bis 700°. Nitrit ist bis 850° beständig.
- Neumüller [10]: Nitrit zerfällt im Temperaturbereich zwischen 750° und 800° in N, NO, NO₂ und Na₂O₂.

Diese Daten stimmen nur teilweise mit den Resultaten der DTA der Mischung $Al-NaF-NaNO_3$, bzw. $Al-CaF_2-NaNO_3$ überein, die später besprochen werden.

Um festzustellen, wie der Natriumnitratzerfall auf den Verbrennungsverlauf der exothermen Massen einwirkt, haben wir zunächst die Reaktionen in den Systemen Al-NaF-NaNO₂ und Al-NaF-Na₂O₂, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur, bzw. Zeit und in diesem Falle immer in Luft-, bzw. Argonatmosphäre, untersucht. Wir versuchten festzustellen in welchem Umfang bei der Verbrennung der exothermen Massen auch die atmosphärische Luft beteiligt ist. Die gleichen Versuche haben wir auch ausgeführt indem das Natriumfluorid durch Calciumfluorid ersetzt wurde d.h. bei Systemen Al-CaF₂-NaNO₃, Al-CaF₂-NaNO₂ und Al-CaF₂-Na₂O₂, bei welchen die Reaktionen langsamer verlaufen.

Versuchsergebnisse

Exotherme Mischungen aus $Al-NaF-NaNO_3(NaNO_2, Na_2O_2)$

Die Kurven, die auf Abb. 1 wiedergegeben sind, resultieren aus der DTA-Untersuchung der ternären Systeme Al-NaF-NaNO₃ (schraffierte Linie), Al-NaF-NaNO₂ (mittlere Linie) und Al-NaF-Na₂O₂ (obere Linie). Die experimentellen Bedingungen der DTA waren gleich wie bereits beschrieben [5].

Aus den ermittelten Kurven ist ersichtlich, daß sich der Verlauf der exothermen Reaktionen der einzelnen untersuchten Mischungen wesentlich von einander unterscheidet. Die Resultate sind im allgemeinen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [7]. Bei der Erhitzung der Mischung $Al-NaF-NaNO_3$ treten folgende Reaktionen auf:

1. Endotherme Reaktion zwischen 275° und 300°; Umwandlung und Schmelzen von NaNO₃;

2. exotherme Reaktion, die bei 310° ausgelöst und bis 450° fortgesetzt wird. Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß in diesem Temperaturbereich zwei, bzw. drei Reaktionen verlaufen, die sich teilweise überdecken und oft in eine einzelne Reaktion zusammenfließen. Wegen des Natriumnitrat- bzw. Natriumnitritzerfalls wird das Aluminium oxidiert. Außerdem kommt es auch zur Bildung von NaF · AlF₃;

3. endotherme Reaktion, die bei 660° anfängt; das Aluminium beginnt zu schmelzen.

4. exotherme Reaktion, die bei 850° anfängt und bis 1080° fortgesetzt wird. Aus dem Verlauf der DTA-Kurve, die drei exotherme Maxima vorzeigt und aus den Röntgenanalysen ist ersichtlich, daß in diesem Temperaturbereich die Aluminiumoxidation stattfindet und es zur Bildung von $Na_2O \cdot Al_2O_3$, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, Al_2O_3 bzw. AlN kommt.

In der exothermen Mischung mit Nitrit $(Al-NaF-NaNO_2)$ besteht der Unterschied hauptsächlich in der ersten exothermen Reaktion (Abb. 1). Die DTA der Nitratmischung zeigt bei niedrigeren Temperaturen zwei Maxima, und zwar bei 380° und 420°. Bei Nitritmischungen findet die erste Reaktion nicht mehr



Abb. 1. DTA der Mischung Al-NaF-NaNO₃ (Aufheizgeschwindigkeit 15°/min). Röntgenanalyse:

Proben-Nr.	356	365	359	360	361	364	367	369
Al	×	×	×	×	×	×		
NaF	×	×	×	×	×	×	×	х
NaNO ₃	×	×	×	×				
NaNO ₂		×	×	×	×			
$Na_2O \cdot Al_2O_3$				×	×	×		
$Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$			ł				×	×
$Al_2O_3 - \alpha$							×	×
AIN								x



Abb. 2. DTA der Mischung Al-NaF-NaNO₃ in der Luft- und Argonatmosphäre ... (Aufheizgeschwindigkeit 5° /min)



Abb. 3. DTA der Mischung Al-NaF-NaNO₂ in der Luft- und Argonatmosphäre... (Aufheizgeschwindigkeit 5° /min)

statt, beobachten kann man nur die zweite Reaktion mit Maximum bei 440°. Daraus kann man schließen, daß auf die Lage des ersten Maximums bei der ersten exothermen Reaktion der Zerfall des Natriumnitrats einwirkt. Der bei dem Nitratzerfall entstehende Sauerstoff oxidiert das Aluminium, das das erste Maximum der exothermen Reaktion verursacht. Zum zweiten Maximum kommt es wegen des Nitritzerfalls. Der thermische Effekt dieses Maximums (bei 440°) ist zwar nicht im Einklang mit den vorhandenen Daten über den Nitritzerfall (der erst bei 538° anfangen soll [6]), doch konnte es zur Verschiebung des Nitritzerfalls in Richtung der niedrigeren Temperaturen wegen der katalytischen Wirkung anderer in der Mischung anwesenden Stoffe kommen.

Der Nitritzerfall folgt weiter laut der oben angeführten Angaben besonders stark bei 750°, 800°, 956° und 1000°. Aus der Form und dem Verlauf der DTA-Kurven wurde festgestellt, daß in den angeführten Temperaturbereichen in Luftatmosphäre exotherme Reaktionen auftreten, die besonders intensiv bei 930° und bei 1000° verlaufen.

Bei Mischungen aus Al-NaF-Na₂O₂ tritt das exotherme Maximum zwischen 600° und 650° auf. Einen ähnlichen Effekt haben wir manchmal bei exothermen Mischungen Al-NaF-NaNO₃ beobachtet.

Der Vergleich des Verbrennungsverlaufs von allen drei exothermen Mischungen bei Temperaturen über 800° zeigte keine wesentlichen Unterschiede. Auf den DTA-Kurven ist deutlich die ausgeprägte exotherme Reaktion erkennbar, die bei 800° anfängt und bei 1100° beendet ist. Da in der Kurvenform keine wesentlichen Unterschiede auftreten, liegt die Vermutung nahe, daß der Nitratzusatz auf den Verbrennungsverlauf bei Temperaturen von über 800° nicht einwirkt, sondern der Verbrennungsprozeß hier in erster Linie von dem Luftsauerstoff abhängig ist.



Abb. 4. DTA der Mischung Al-NaF-Na₂O₂ in der Luft- und Argonatmosphäre ... (Aufheizgeschwindigkeit 5°/min)

375

Um die Luftsauerstoffeinwirkung auf den Verbrennungsverlauf festzustellen, haben wir die DTA von exothermen Mischungen aus $Al-NaF-NaNO_3$ in Luft-, bzw. Argonatmosphäre durchgeführt. Die Kurvenformen zeigten, daß unsere Voraussetzungen richtig waren. Die DTA der Mischung aus $Al-NaF-NaNO_3$ in der Argonatmosphäre zeigte, daß die exotherme Reaktion im niedrigeren Temperaturbereich normal verläuft, da die Oxidation hauptsächlich wegen des Nitratzerfalls stattgefunden hat (Abb. 2). Die exotherme Reaktion bei höherer Temperatur, die in der Luftatmosphäre bei 800° ausgelöst wurde, ist in der Argonatmosphäre ausgefallen, was bezeugt, daß sie infolge der Anwesenheit von Luftsauerstoff aufgetreten war.

Bei der DTA der exothermen Mischungen $Al-NaF-NaNO_2$ in Argonatmosphäre (Abb. 3) ist es im niedrigeren Temperaturbereich zu einer Verschiebung der ersten exothermen Reaktion, die an der Luft bei 365° ablief, auf 424° gekommen. Wie aus den DTA-Kurven zu ersehen ist, ist auch die exotherme Reaktion im höheren Temperaturbereich, zwischen 800° und 1100° ausgefallen.

In exothermen Mischungen $Al-NaF-Na_2O_2$ sind in Argonatmosphäre, trotz der Erwartung den Einfluß des Natriumperoxidzerfalls beobachten zu können, ausgeblieben praktisch alle exothermen Reaktionen (Abb. 4).

Mit Hinsicht auf den Verlauf der DTA-Kurven der exothermen Mischungen auf Basis von Al-NaF-NaNO₃ haben wir festgestellt, daß:

- bei der Verbrennung der exothermen Masse zwei exotherme Reaktionen, und zwar mit Beginn bei 300° und 800° auftreten;
- die erste exotherme Reaktion vor allem infolge des Nitratzerfalls, wenn die Aufheizgeschwindigkeit klein ist, zustandekommt;
- der Verlauf der zweiten exothermen Reaktion von der Zuleitung des Luftsauerstoffs abhängig ist. Auf den Verlauf dieser exothermen Reaktion wirkt

die Anwesenheit von Natriumnitrat nicht ein, da sein Zerfall schon vorher beendet ist.

Exotherme Mischungen aus $Al - CaF_2 - NaNO_3$ (NaNO₂, Na₂O₂)

Auf die gleiche Weise wie oben, wurden die Mischungen, bei welchen Natriumfluorid durch Calciumfluorid ersetzt war, untersucht. Die exothermen Reaktionen dieser Mischungen verlaufen etwas schwächer, sind weniger ausgeprägt und in Richtung der höheren Temperaturen verschoben als die jener mit Natriumfluorid. Bei der Abkühlung der untersuchten Mischungen haben wir einen exothermen Effekt bemerkt, welcher bei der Aluminiumerstarrung entstanden ist. Das Auftreten dieses Effektes bedeutet, daß die Mischung verlöschte, eher das ganze Aluminium oxidiert war.

In der ternären Mischung Al $-CaF_2-NaNO_3$ sind zwei Reaktionen deutlich geprägt. Bei der DTA und mittels der Röntgenanalyse konnten wir folgende Reaktionen feststellen (Abb. 5):

1. die endotherme Reaktion zwischen 270° und 300°: es schmilzt das Natriumnitrat;

2. exotherme Reaktion zwischen 310° und 600° wegen des Natriumzerfalls und der Aluminiumoxidation. Gewöhnlich treten zwei Maxima bei 420° und 500° auf;

3. endotherme Reaktion im Temperaturbereich von 660° bis 690° : es schmilzt das Aluminium;

4. exotherme Reaktion zwischen 850° und 1090°. Die DTA-Kurve hat zwei Maxima bei 900° und 980°; während der Reaktion entstehen $Na_2O \cdot Al_2O_2$, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ und AlN.

Die Mischungen mit Calciumfluorid sind weniger reaktiv als die mit Natriumfluorid. Trotz verschiedener Aufheizgeschwindigkeiten ist es nie vorgekommen,



Abb. 5. DTA der Mischung Al-CaF₂-NaNO₃ (Aufheizgeschwindigkeit 15°/min). Röntgenanalyse:

Proben-Nr.	393	411	405	406
Al	×	×	×	×
NaNO ₃	×			
NaNO ₂		1		
CaF ₂	×		×	×
$Na_2O \cdot Al_2O_3$		×		
$Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$			×	×
$Al_2O_3 - \alpha$			×	×
AIN				×

daß die exotherme Reaktion zwischen 300° und 600° fortgesetzt war, wie wir das manchmal bei Mischungen mit Natriumfluorid beobachtet hatten. Die Höhe der Spitze bei der ersten exothermen Reaktion war nicht größer als $1.5 \cdot 10^{-2}$ mV. Die zweite exotherme Reaktion bei 900° verlief intensiver, wobei sich die einzelnen Spitzen in eine einzelne vereinigt haben. Die Höhe der Spitze hat in diesem Fall bis $7 \cdot 10^{-2}$ mV betragen.



Abb. 6. DTA der Mischung Al- CaF_2 -NaNO₃ in der Luft- und Argonatmosphäre... (Aufheizgeschwindigkeit 5°/min)



Abb. 7. DTA der Mischung $Al-CaF_2-NaNO_2$ in der Luft- und Argonatmosphäre ... (Aufheizgeschwindigkeit 5°/min)

In exothermen Mischungen mit Natriumnitrit $(Al-CaF_2-NaNO_2)$ waren der Verbrennungsverlauf und die Kurvenform ähnlich der DTA-Kurve der Mischung mit Natriumnitrat (Abb. 5). Zu Differenzen ist es bei der Reaktion, die bei niedrigeren Temperaturen verläuft, gekommen und zwar fehlte der zweite exotherme Effekt, doch konnte man den Effekt bei 450°, der auch bei Mischungen mit Natriumfluorid aufgetreten ist, gut beobachten. Die exotherme Reaktion im höheren Temperaturbereich ist in zwei Stufen (bei 990° und 1110°) verlaufen.

Bei exothermen Mischungen mit Natriumperoxid (Al $-CaF_2-Na_2O_2$) sind die Reaktionen im niedrigeren Temperaturbereich ausgefallen. Zu der Entzündung der Mischung ist es erst bei 880° gekommen; die Reaktion erreicht ihr Maximum bei 960° und hat hiernach aufgehört.

Aus den ermittelten Ergebnissen kann man schließen, daß der Verlauf der Reaktion im niedrigeren Temperaturbereich in erster Linie von dem Nitratzerfall im Nitrit abhängig ist, und daß die Verbrennung bei niedrigeren Temperaturen vor allem vom Sauerstoff, welcher bei dem Nitrat-, bzw. Nitritzerfall entsteht, abhängig ist. Aus dem Kurvenverlauf darf man folgern, daß die Reaktionen in diesem Bereich ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs verlaufen, während bei der Reaktion im höheren Temperaturbereich der Luftsauerstoff mitbeteiligt ist.

Diese Voraussetzungen haben auch die in Luft-, bzw. Argonatmosphäre durchgeführten Versuche bestätigt. In beiden Fällen war der Kurvenverlauf in dem Temperaturbereich zwischen 300° und 500° fast identisch, wogegen ist die Reaktion im Temperaturbereich über 800° in Argonatmosphäre ausgefallen, und es überhaupt nicht zur Entzündung der Mischung gekommen ist (Abb. 6).

In exothermen Mischungen $Al-CaF_2-NaNO_2$ (Abb. 7) sind im niedrigeren Temperaturbereich beide exothermen Reaktionen in einer einzigen vereint. Die Argonatmosphäre hat den Reaktionsverlauf nicht beeinflußt. In dem höheren Temperaturbereich ist es in Luftatmosphäre zu zwei exothermen Reaktionen, die



Abb. 8. DTA der Mischung Al $-CaF_2-Na_2O_2$ in der Luft- und Argonatmosphäre ... (Aufheizgeschwindigkeit 5°/min)

sich auch bei Mischungen mit Natriumnitrat zeigten, gekommen, in Argonatmosphäre sind hingegen in diesem Bereich die Reaktionen ausgefallen.

In exothermen Mischungen Al $-CaF_2-Na_2O_2$ (Abb. 8) sind in Argonatmosphäre praktisch alle Reaktionen ausgeblieben. In Luftatmosphäre ist es nicht zu der Reaktion im niedrigeren Temperaturbereich zwischen 300° und 500° gekommen, doch ist die Reaktion bei 800° bis 900° normalerweise verlaufen.

Mit Hinsicht auf den Reaktionsverlauf und auf die Form der DTA-Kurven, die wir bei der Verbrennung von exothermen Massen auf Basis von $Al-CaF_2$ --NaNO₃ ermittelt haben, konnten wir folgendes feststellen:

- bei der Verbrennung dieser exothermen Massen sind zwei exotherme Reaktionen aufgetreten, und zwar fangen sie bei 300° bzw. 800° an. Die Entzündungstemperatur der Mischung liegt etwas höher als bei Mischungen mit Natriumfluorid. Bei erhöhter Aufheizgeschwindigkeit ist es nicht zu intensiverer Verbrennung der Mischung gekommen.
- die zweite exotherme Reaktion verläuft nur, wenn Luftsauerstoff anwesend ist, sie liegt aber höher als bei Mischungen mit Natriumfluorid. Auf ihre Lage und Intensität wirkt der Nitratzusatz nicht ein.

Literatur

- C. PELHAN und B. DOBOVIŠEK, Schnelle Kontrolle von Gießereihilfsmitteln, Procédé du 34^e Congrès international de Fonderie, Paris, 1967, Mem. No. 13, 1-13.
- 2. C. PELHAN und N. MAJCEN, 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. A. ROSINA und C. PELHAN, J. Thermal Anal., 11 (1977) 29.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1966, Na Erg 973, S. 1007.
- 7. C. DUVAL, Inorganic Thermogravimetric Analysis, Sec. Edit., Elsevier, (Amsterdam, London, New York), 1963, S. 200.
- 8. A. A. ŠIDLOVSKIJ, Osnovi pirotehniki, Izd. tretie, Masinostroenije, Moskva, 1964, S. 24.
- 9. P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tom II, Masson et Cie, Paris, 1966, S. 616.
- 10. O.-A. NEUMÜLLER, Römpps Chemie Lexikon, 7. Aufl., Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1974, S. 2281.

Résumé – On a étudié, par ATD et par analyse aux rayons X, la combustion des mélanges exothermiques appartenant aux systèmes Al–NaF–NaNO₃ et Al–CaF₂–NaNO₃. Afin de déterminer l'influence de l'oxygène engendré par la dissociation de NaNO₃, on a étudié de même des mélanges contenant NaNO₂ ou Na₂O₂ au lieu de NaNO₃.

On a trouvé, dans les mélanges du type $Al - NaF - NaNO_3$, des réactions exothermiques à partir des temperatures respectives de 310° et 850°. La première est due à la dissociation de NaNO₃ et la seconde dépend de l'air disponible.

Dans le système Al-CaF₂-NaNO₃ les deux réactions sont déplacées vers les températures plus élevées. L'examen de mélanges contenant NaNO₂ ou Na₂O₂ au lieu de NaNO₃ à montré que c'est la dissociation de NaNO₃ qui fournit l'oxygène nécessaire pour la combustion. Celleci n'aurait lieu, autrement, que d'une manière limitée.

ZUSAMMENFASSUNG – Das Verbrennen von Mischungen der exothermen Systeme Al-NaF-– NaNO₃ und Al- CaF₂– NaNO₃ wurde durch Röntgenanalyse ergänzte DTA untersucht. Um den Einfluß des durch Dissoziation von NaNO₃ gebildeten Sauerstoffs zu bestimmen wurden auch Mischungen, welche anstatt NaNO₃ NaNO₂ oder Na₂O₂ enthielten, geprüft.

Zwei, bei 310° bzw. 850° einsetzende exotherme Reaktionen wurden in den Gemischen vom Typ Al-NaF-NaNO₃ gefunden. Die erste ist der Dissoziation von NaNO₃ zuzuschreiben, die zweite ist der Anwesenheit von Luft zuzuordnen.

Beide exothermen Reaktionen wurden im System Al- CaF_2 - $NaNO_3$ in Richtung höherer Temperaturen verschoben. Die Untersuchung der $NaNO_2$ - oder Na_2O_2 -haltigen Gemische anstatt $NaNO_3$ zeigte, daß die Dissoziation von $NaNO_3$ den zum Verbrennen benötigten Sauerstoff liefert, andererseits würde letztere Reaktion sonst nur in begrenztem Ausmaß stattfinden.

Резюме — С помощью ДТА и рентгеновского анализа было исследовано горение экзотермических смесей, относящихся к системе Al—NaF—NaNO₃ и Al—CaF₂—NaNO₃. Для того чтобы определить влияние кислорода, получаемого при диссоциации NaNO₃, были исследованы, вместо NaNO₃, смеси, содержащие NaNO₂ или Na₂O₂. Найдено, что в смесях Al—NaF—NaNO₃ типа, две экзотермические реакции начинаются при 310° и 850°. Первая реакция обусловлена диссоциацией нитрата натрия, а вторая протекает в зависимости от наличия воздуха. Обе экзотермические реакции в системе Al—CaF₂—NaNO₃ смещены к более высоким температурам. Исследование систем, содержащих NaNO₂ или Na₂O₂, вместо нитрата натрия, показало, что диссоциация нитрата натрия поставляет кислород, требуемый для горения, которое происходит только в ограниченной степени.