

原 泰毅*, 秋吉紀子*, 中村英嗣*, 長田英世*

工業火藥

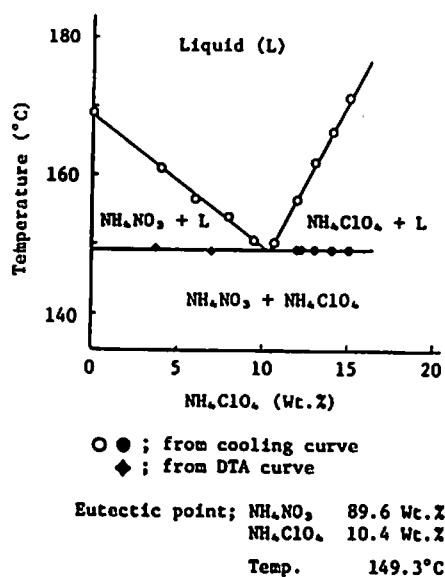


Fig. 1 Phase diagrams for the binary system ammonium nitrate-ammonium perchlorate

もし、Karnaukhov⁸⁾ が云うように飽和溶液と平衡にある固相が任意の割合の固溶体であるならば、固相線は組成とともに連続的に変化する¹⁶⁾ はずである。即ち、融液を冷却する過程において、固化が完了する温度は組成によって異ならなければならない。しかし、著者らの測定では、この温度は種々の組成で一定となり、即ち、共融温度が観察され、溶液と平衡にある固相は純粋なANおよびAPである。このことはX線回折法によっても確認した。即ち、種々の割合の混合物を溶解後、冷却して得た固体混合物のX線回折パターンはAN¹⁷⁾ とAP¹⁸⁾ の単なる混合物のパターンを示し、複塩等の生成による新しい回折ピークは認められなかった。

この系の共融組成はAN89.6%、AP10.4%とAN側に片寄り、共融温度は149.3°Cであった。APの融点が高く、常圧では相転移(240°C)後分解¹⁹⁾ して融解は認められないほどであるから、共融組成がAN側に片寄っている。

3.2 AN-AP-水3成分系の平衡

AN-AP-水3成分系の平衡状態における飽和溶液および固相を含む溶液の種々の温度における組成を重量%でTable 1に示した。この中から60°Cおよび-10°Cの結果をFig.2に図示した。図中の白丸は飽和溶液の組成を、黒丸は固相を含む溶液の組成を示す。両者が平衡にあり、2つの点を結ぶ対応線(Tie line)と正三角形の辺との交点が、その溶液と平衡にある固相の組成を示す。これらをTable 1の最後の列にまとめた。

上記2つの点を結んだ対応線は三角形の頂点に集ま

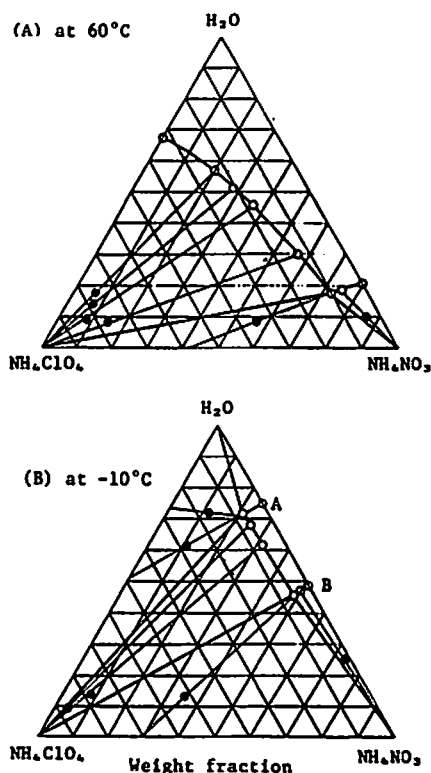


Fig. 2 Phase diagrams for the system ammonium nitrate-ammonium perchlorate-water at 60°C and at -10°C

る。即ち、この系に存在する固相は純粋なAN、APおよび氷のみでKarnaukhov⁸⁾ の云う複塩(データは25°C)の存在は、著者らが測定した全温度範囲(60°C~-15°C)で認められない。このことはAN-AP2成分系の場合と同様に、AN-APの混合物を水溶液から室温で析出させた結晶のX線回折パターンからも確認した。

60°C以外の温度でもそうであるが、ANの溶解度に比べてAPの溶解度が小さいので、APが固相として存在する領域(図左側の扇形)はANが固相として存在する領域(同右側)よりも大きい。-10°Cでは氷が存在する領域(同上部)が出来る。なお、右の辺にそった長方形(-10°C)が不飽和溶液となる組成である。AN-水2成分系の共融温度が-16.8°C³⁾ であるから、この温度に下がるまでA点とB点は接しない。

種々の温度における溶解度曲線をFig.3に示した。APの水に対する溶解度の温度依存性が小さい⁷⁾ ので図の左側の溶解度曲線が密になっている。2種の溶解度曲線が交わる点(等温不変点)の溶液、即ち合致溶液を外挿(図中の破線)して3成分共融組成を推定し、さらに冷却曲線法およびDTA法によって最も適当な

Table 1 Solubility data for the ternary system NH_4NO_3 - NH_4ClO_4 - H_2O

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt. %)			Wet solid phase (Wt.%)			Solid phase
	NH_4NO_3	NH_4ClO_4	H_2O	NH_4NO_3	NH_4ClO_4	H_2O	
60	0	32.3	67.7	-	-	-	AP
	19.8	23.2	57.0	5.4	76.0	18.6	AP
	27.9	20.7	51.4	6.9	78.9	14.2	AP
	36.0	18.2	45.8	9.2	81.3	9.5	AP
	57.2	12.7	30.1	13.6	77.6	8.8	AP
	71.9	10.0	18.1	55.4	35.9	8.7	AN+AP
	74.2	6.8	19.0	85.6	4.3	10.0	AN
	79.2	0	20.8	-	-	-	AN
40	0	26.9	73.1	-	-	-	AP
	18.2	19.5	62.3	6.7	73.9	19.4	AP
	40.4	12.3	47.3	13.0	72.1	14.9	AP
	44.4	11.5	44.1	21.2	59.2	19.6	AP
	52.4	10.4	37.2	19.0	68.2	12.9	AP
	62.6	9.7	27.7	21.1	69.4	9.5	AP
	67.6	9.0	23.4	41.7	49.6	8.7	AN+AP
	69.8	6.4	23.8	83.5	3.7	12.8	AN
	71.2	4.1	24.6	84.0	1.3	14.7	AN
	73.4	0	26.6	-	-	-	AN
0	0	12.0	88.0	-	-	-	AP
	4.8	11.2	84.0	1.2	80.5	18.2	AP
	11.0	9.1	80.0	2.4	83.3	14.3	AP
	16.7	9.9	73.4	4.2	81.8	14.0	AP
	27.0	8.7	64.4	6.8	80.6	12.6	AP
	38.0	7.9	54.2	9.3	79.3	11.4	AP
	47.2	8.0	44.8	12.8	77.6	9.5	AP
	52.9	6.5	40.6	38.6	53.1	8.3	AN+AP
	53.1	6.8	40.1	75.2	13.4	11.4	AN+AP
	54.2	2.8	42.9	77.5	1.4	21.1	AN
	55.2	0	44.8	-	-	-	AN
-10	23.8	0	76.2	-	-	-	H_2O
	20.7	7.6	71.8	10.5	27.7	61.9	$\text{H}_2\text{O} + \text{AP}$
	21.0	7.4	71.6	11.9	16.3	71.9	$\text{H}_2\text{O} + \text{AP}$
	24.6	6.7	68.7	4.0	87.8	8.2	AP
	31.6	7.2	61.2	8.5	77.9	13.7	AP
	48.8	6.2	45.1	33.9	52.8	13.3	AN+AP
	49.7	2.9	47.4	72.3	1.6	26.1	AN
	50.7	0	49.4	-	-	-	AN
-15	37.9	0	62.1	-	-	-	H_2O
	34.0	6.0	60.1	15.0	52.7	32.3	$\text{H}_2\text{O} + \text{AP}$
	38.1	5.8	56.1	10.6	77.0	12.4	AP
	46.1	5.6	48.3	47.5	30.9	21.6	AN+AP
	45.2	0	54.8	-	-	-	AN

Invariant point data for the ternary system of NH_4NO_3 - NH_4ClO_4 - H_2O

Temperature ; -19°C

Composition ; NH_4NO_3 42, NH_4ClO_4 5, H_2O 53 Wt. %AN ; NH_4NO_3 , AP ; NH_4ClO_4

組成を決定すると、AN 42%, AP 5%, H_2O 53% (Wt%)となり、共融温度は-19°Cであった。

3.3 モデル混合物の溶液状態

実際の爆薬組成⁶⁾に近いAN-AP-水のモデル混合

物として、それらの重量組成が80/5/15 (点 P_5)および75/10/15 (点 P_{10})の混合物について、温度の変化にともなう溶液および固相の状態変化を示す図をFig.4に示した。これらの変化にともなう組成など

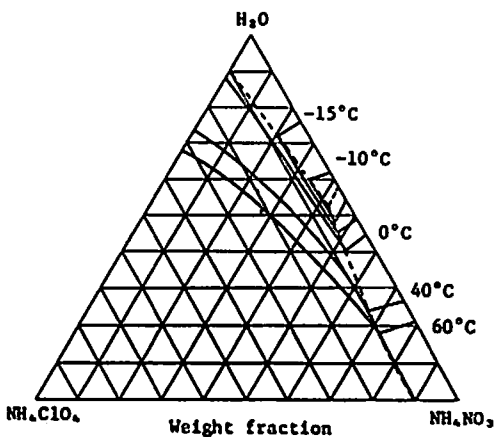


Fig. 3 Solubility curves for the system ammonium nitrate-ammonium perchlorate-water at various temperatures

Table 2 Equiribrium data for the mixture of $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{H}_2\text{O}=80/5/15$

Temp. (°C)	Composition			Solid phase		Solid/Liquid (Wt./Wt.)
	NH_4NO_3	Liquid phase NH_4ClO_4	H_2O	NH_4NO_3	NH_4ClO_4	
75	80.0	5.0	15.0	-	-	0 / 100
60	74.0	6.5	19.5	100	0	23.7 / 76.3
40	68.0	8.0	24.0	100	0	37.2 / 62.8
30	64.5	8.5	27.0	100	0	43.8 / 56.2
0	53.0	7.0	40.0	96.4	3.6	62.3 / 37.7
-10	49.0	6.0	45.0	95.8	4.2	67.1 / 32.9
-15	46.0	5.5	48.5	95.5	4.5	69.2 / 30.8
-19	42.0	5.0	53.0	94.8	5.2	72.3 / 27.7

Table 3 Equiribrium data for the mixture of $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{H}_2\text{O}=75/10/15$

Temp. (°C)	Composition			Solid phase		Solid/liquid (Wt./Wt.)
	NH_4NO_3	Liquid phase NH_4ClO_4	H_2O	NH_4NO_3	NH_4ClO_4	
71	75.0	10.0	15.0	-	-	0 / 100
60	72.0	10.0	18.1	88.9	11.1	19.0 / 81.0
40	67.5	9.0	23.5	87.9	12.1	36.1 / 63.9
0	53.0	7.0	40.0	87.6	12.4	63.7 / 36.3
-10	49.0	6.0	45.0	87.5	12.5	66.9 / 33.1
-15	46.0	5.5	48.5	87.4	12.6	69.8 / 30.2
-19	42.0	5.0	53.0	87.3	12.7	72.2 / 27.8

30℃以下に冷却されるとAPの析出が開始し、溶液の組成はQから I_0 を経てEに到る。この間に、固相の組成は S_0 から S_1 に向かって変化し、温度が3成分共融温度（-19℃）に到達した瞬間には固相の組成は S_1 で示される。さらに冷却が進むと、液相が存在する限り

の数値はTable 2およびTable 3にまとめた。

点 P_5 で示される混合物の結晶析出温度を冷却曲線法で測定した結果、Table 2の一行目のように75℃であった。この点はANを固相とする扇形内にあるから析出する固相は S_0 （ANのみ）である。60℃まで冷却しても固相はANのみであり、固相量は液相量に対して線分 $\overline{P_5L_{60}}/\overline{S_0P_5}$ で示されるから、その値は24/76である。60℃における溶液の組成は L_{60} で示され、この値もTable 2に示している。

温度が60℃から40℃さらに液相の組成が等温不変点Qとなる温度（実測して30℃）まで冷却される間に析出する固体はANのみで、液相の組成は、この間に L_{60} からQへ向かって変化する。30℃における固相対液相の量比は上と同様に線分 $\overline{P_3Q}/\overline{S_0P_3}$ となり、固相の割合が大となって来る。

温度および溶液の組成は変化せず、固体 S_1 に加えて溶液Eの組成と同じ割合で3成分が固化してくるので、全体としての固相の組成は S_1P_5 上の点で示されるようになる。固化が完結すれば、固相の組成は最初の溶液の組成 P_5 となる。

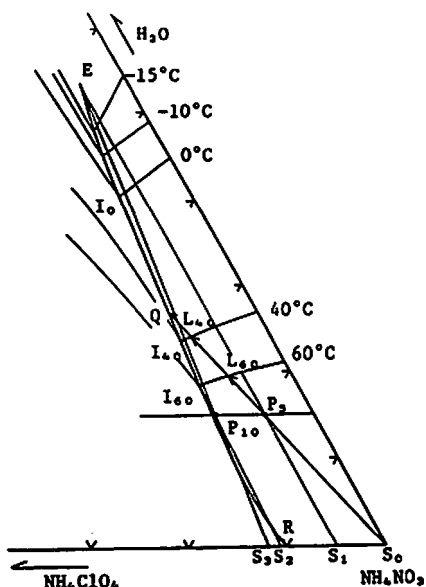


Fig. 4 Composition changes of liquid and solid phase with temperature change

点 P_{10} で示される混合物の場合、結晶析出開始温度は 71°C (Table 3)で、析出するのは P_2 の場合と同様にANのみである。しかし、 P_{10} が等温不変点を結ぶ曲線(RQE)に近いので、ANのみの析出はわずかで、 60°C まで冷却されると固相の組成は $I_{60}P_{10}$ の延長線上の S_2 で示されるようにAP 11.1%を含むものとなる。冷却を続けると溶液の組成は I_{60} から I_{10} 、 I_0 を経て -19°C でE点に達する。また固相の組成は 60°C から共融温度までの温度変化では、それぞれ I_{60} 、E点を P_{10} と結ぶ延長線と底辺との交点、即ち S_2 から S_3 に変化するが、この変化は小さくAP含量11.1%から12.7%の変動にとどまる。

以上のような温度変化にともなう両相の組成変化をFig. 4およびTable 2, Table 3から知ることが出来る。APを5%含む混合物の溶液から析出するのは、常温付近ではANのみで、APを10%含む溶液ではAPを約11%含む固相が析出すると考えれば良い。

4. 結 論

AN-AP 2成分系の平衡状態図を作成し、共融組成としてAN 89.6%, AP 10.4% (Wt%)を得、共融温度は 149.3°C であった。

AN-AP-水 3成分系平衡状態図を -15°C ～ 60°C の温度範囲で作成した。3成分共融組成はAN 42%, AP 5%, 水 53% (Wt%)で、共融温度は -19°C であった。

以上の2成分系および3成分系のいずれにおいても複塩や含水塩の生成は認められず、これらの系で存在する固相は純粋なAN, APおよび氷であるか、それらの混合物である。

これらの状態図を用いることによって、種々の混合物の平衡状態における溶液および固相の組成を知ることが出来る、さらに、水分の移動や温度変化にともなう両相の組成変化を知ることが出来る。

文 献

- 1) 原 泰毅, 中村英嗣, 広崎義一, 枝村康司, 長田英世, 工業火薬, 47, 40 (1986)
- 2) 原 泰毅, 安部浩志, 中村英嗣, 広崎義一, 枝村康司, 長田英世, *ibid.*, 47, 91 (1986)
- 3) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, *ibid.*, 43, 63 (1982)
- 4) *ibid.*, 43, 310 (1982)
- 5) 原 泰毅, 岩尾淳子, 中村英嗣, 広崎義一, 服部勝英, 長田英世, *ibid.*, 45, 267 (1984)
- 6) 田村 明, 筒井 央, 安部隆幸, “工業火薬協会昭和59年度年会講演要旨集”, 工業火薬協会 (1984) P. 87
- 7) W. F. Linke, “Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds”, vol. 2, American Chemical Society (1965) P. 684
- 8) A. S. Karnaukhov, *zh. Neorgan. khim.*, 2, 915 (1957)
- 9) 例えば F. D. Ferguson and T. K. Jones, “The Phase Rule”, Butterworths (1966) p. 49
- 10) 例えば H. G. Wiedemann and G. Bayer, *J. Thermal Anal.*, 30, 1273 (1985)
- 11) 中森一誠, “近代工業化学 13, 無機工業化学”, 朝倉書店 (1970) p. 199
- 12) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤恒也, 分析化学, 7, 409 (1958)
- 13) 例えば 千原秀昭, “物理化学実験法”, 東京化学同人 (1968) p. 167
- 14) Urbanski “Chemistry and Technology of Explosives”, Pergamon Press (1965) vol. 2, p. 450
- 15) *ibid.*, p. 455
- 16) 文献 11) p. 192
- 17) ASTM X-ray Powder Data Cards, 8-452
- 18) *ibid.*, 8-451
- 19) F. Solymosi, “Structure and Stability of Salts of Halogen Oxyacids in the Solid Phase”, John Wiley & Sons (1977) p. 195

Solubility of Some Nitrates in Aqueous Solution (VIII)
Phase Equilibrium of Ammonium Nitrate-Ammonium Perchlorate-Water System

by Yasutake HARA*, Noriko AKIYOSHI*, Hidetugu NAKAMURA*
and Hideyo OSADA*

Phase diagram of the binary ammonium nitrate (AN)-ammonium perchlorate (AP) was constructed from the cooling curves. The eutectic composition is 89.6% AN, 10.4% AP at 149.3°C

Phase diagrams of AN-AP-H₂O ternary system at various temperatures were made by the residual method. Ternary eutectic composition for this system contains 42% AN, 5% AP and 53% H₂O by weight at -19°C. Neither double salts nor hydrated salts were observed in this system.

The equilibrium condition of the ternary system depending on composition and temperature are discussed.

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

ニュース

宇宙開発事業団と日産自動車は火薬によるロケット制御システムを開発

宇宙開発事業団と日産自動車はロケット衛星の分離やロケットエンジン点火のタイミングを制御するシステムを開発した。このシステムは起爆管、導爆線、点火装置、留め具切断用カッターなどからなっている。

導爆線は直径2ミリメートル前後の銀や銅製のチューブの中に火薬を均一に詰めたもので、起爆管でスタートした微小爆発を一定の速度で伝える。この速度は約毎秒8キロメートルと速くロケット制御に

使える。チューブはガラス繊維やゴムで被覆しており、電線ケーブルと同じように扱える。従来、電気信号によって点火や切り離しの制御をしていたが静電気などによる誤作動の恐れがあることや、信号伝送系とは別に、点火用の電源をもつ必要があるため、システムが複雑となっている。今夏打ち上げる予定のH1では二段と三段との切り離し、三段ロケット点火、衛星切り離しなど約十系統に新システムが採用される予定である。

出典：日本経済新聞 2月5日