

Study of the Ammonium Perchlorate

I. Crystal Habit Modification By Surfactants and Dyes.

by Koichi Ito* and Tsutomu Hikita**

Crystal habits of Ammonium perchlorate (AP) were modified by addition of some surfactants or dyes into the mother liquid of AP when AP was crystallized from its saturated solution. Since these habit modifiers are adsorbed selectively on the growing surfaces of AP crystals, the relative grow rates of the crystal face and the habits are modified.

By the addition of sodium dinaphtyl methane disulfonate, Orange II and Direct Yellow R needle crystals of AP were obtained respectively. Thereby it is noteworthy that sodium dinaphtyl methane disulfonate and Orange II elongate the *a* axis of AP crystal, while Direct Yellow R elongates the *b* axis.

As alkylamine can perhaps be adsorbed on the growing crystal faces nonselectively, crystals of AP cannot grow and all crystals are fine.

(*Hodogaya Factory, The Japan Carit Co Ltd. ** Faculty of Engineering, University of Tokyo)

過塩素酸アンモニウムの研究

II. 熱分解に関する研究

伊藤 功一*・疋田 強**

1. 緒 論

過塩素酸アンモニウム（以下APと略す）の熱分解については近時ロケット用固体推進薬の酸化剤としてAPが実用上の卓越性を示して以来、固体推進薬の燃焼研究の基礎としてその研究は活発で非常に数多くの研究がなされている。

熱分解の機構については Bircumshaw¹⁾ の報告が定説となつているが、APの熱分解には低温側(300°C以下)の第一段反応と高温側(300°C以上)の第二段反応があり、第一段で20~30%分解し、残渣はなお純APであつてこれが第二段で分解する事を見出し、第一段では $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_3 \rightarrow$ 生成物の電子交

換反応であり、第二段は $\text{NH}_4^+\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ →生成物の陽子交換反応であると提議した¹⁾²⁾。

AP結晶では元来 ClO_4^- イオンに比し NH_4^+ イオンが相当小さいのでこれが本来の格子点を外れて格子間にわりこみ、「わりこみ」イオンとなり、Frenkel型の格子欠陥を作つている。この「わりこみ」イオンである NH_4^+ イオンと格子点にある ClO_4^- イオンが第一段反応で電子交換を行ない、 $\text{NH}_4^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{NH}_4 + \text{ClO}_4$, $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H} \cdot$ となり、これらが分解の核を作り、結晶格子を解体してゆくが、大部分の格子点にある他のイオンは反応せず高温側の第二段反応の時、核の生成なしに熱励起のみにより陽子交換反応が起る。この様にAPは結晶格子の完全な領域では化学変化に対して抵抗性を示す良い例とされている³⁾。この第一段反応は過塩素酸塩ではAPにみられる特性で、

昭和40年5月20日受理

* 日本カーリット(株)保土谷工場 横浜保土谷区仏向町

** 東京大学工学部材料工学科 東京都文京区

LiClO_4 , KClO_4 等にはみられず AP における第二段反応に相当する反応が約 400°C 附近で起るのみである。

又添加物の影響については例えば Jacob⁹⁾ 等は Cu_2O の効果を, Solymosi¹⁰⁾ は ZnO の効果を, Hermoni¹¹⁾ 等は MgO , MnO , Cr_2O_3 , $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 等の効果を, Friedman¹²⁾, Powling¹³⁾ 等は Copper Chromite 等の効果を夫々報告している。しかし添加物として界面活性剤の効果を報告した研究はまだ見当たらない。

筆者等は前報に報告した、品出の際母液に界面活性剤を添加して得た晶癖変化の著しい AP の熱分解の特異性に注目し、この AP や、単に AP に界面活性剤を混合したもの、無機塩類等を添加したものにつきその熱分解の過程を示差熱分析、熱天秤、線分解速度測定、電導測定等により追跡した。その結果、界面活性剤吸着による結晶の晶癖変化に著しいものの中には分解速度が著しく増加したものがある事を見出し、塩化鉛の添加は特異な示差熱曲線を示し、少量添加の時は分解速度を減ずる方向にある事、塩化アンモンの添加も AP 第一反応を打消し、同様の効果がある事を見出した。

又界面活性剤を品出時添加して得た晶癖変化の著しい AP (以下界面活性剤品出時添加 AP と称す) はその第一段反応が促進され、その時の電導度との関連から、AP の第一段反応は AP 結晶中の格子欠陥に基づくものである事が明かになった。

2. 実験装置及方法

2.1 示差熱分析

島津型 DT 10 型の自動記録式装置を用い、試料は白金セル内の熱電対接点部分に $20 \sim 25 \text{ mg}$ 装填し、周囲には α -アルミナを充填する方法を用い、標準物質には α -アルミナの 250 メッシュのものを用いた。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、室温より $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 迄昇温した。

2.2 熱天秤

応用理化学工業製の自動記録式熱天秤を使用し試料 100 mg 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温より $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 迄昇温し減量曲線を作った。

2.3 線分解速度

Schultz¹⁴⁾ 等が行なつた方法になぞらえて作つた装置を用いた。(図 1) AP を径 15 mm 長さ 20 mm の円筒状のタブレットに圧搾して密度 1.4 にしたものに 10% Ir の白金線ヒーターを一定の力で分解面におしつけ、固体推進薬が実際燃焼する条件に近い表面加熱法により加熱し、白金線が AP タブレットを切つてゆく速度で線分解速度を表わす方法で行なつた。こ

の場合ヒーターは次の特性を持つ事が必要である。すなわち分解層近傍の温度勾配を出来る丈大きくし、分解面以下の層がヒーターからの熱伝導により余り加熱されない様にする事、分解面の接触が十分である事、触媒効果を与えない事等である。この様な条件から径 0.4 mm の 10% Ir Pt 線をヒーターとして選び、白金線には $11.4 \sim 12 \text{ A}$ の電流を通す事とした。白金線ヒーターの AP タブレットと接する点に 0.05 mm 径の Pt, Pt Rh 13% 熱電対の接点をうまくとりつけ、AP の分解面の表面温度を測定したが、点のとりつけが難しくよいデータは得られなかつた。Sultz¹⁵⁾ に依れば AP の分解速度は表面温度の関係となるのでヒーターの電流は一定の値のものをを用いる事とした。白金線ヒーターに 11.5 A の電流を通した時の空気中でのヒーターの温度は 880°C であつた。

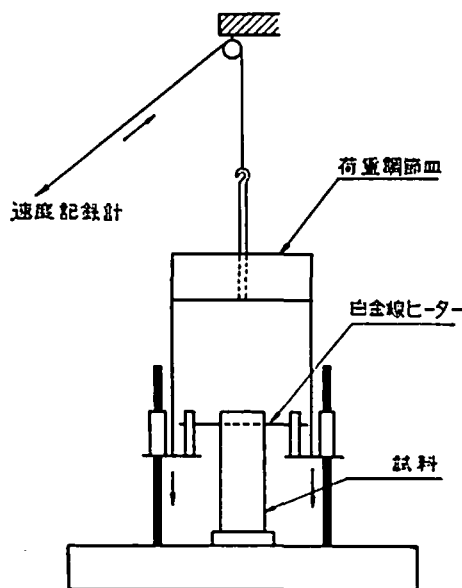


図 1

2.4 電気伝導度の測定

AP を直径 15.5 mm 厚さ $2.5 \sim 2.9 \text{ mm}$ のペレット状に約 $4,000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力で圧搾し、(密度 1.8) (注、AP の真比重は 1.95) この両端に厚さ 1 mm の径 15 mm の真鍮板を圧接し、導電線を接続して電気炉の中にいれ、これを真空デシケーター中で $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温しながら、東芝製真空管式電流圧抵抗計により電気抵抗の変化を測定し、これより電導度を求めた。この時試料のペレットは 100°C で 4 時間乾燥し、後 2 昼夜デシケーター中に放置したものを用いた。

2.5 落錠感度試験

JIS で定められた方法により試料を作成し、50 ケの

試料を用い Up and Down 法により 50%・爆、不爆の臨界落高を測定した。

2. 6 試 料

純A Pは3回再結晶品を乳鉢中で粉碎し、篩分により 100 メッシュ通過 200 メッシュ止りの粒度のもののみを用いた。界面活性剤品出時添加A Pはすべて3回目の再結晶の際に母液の水に対し、界面活性剤を 0.1 % 添加し、65℃ の飽和溶液から 15℃ 迄冷却して得る事とした。第1報で報告した様にA Pの結晶面に吸着して晶癖変化を著しくする界面活性剤は種々あるが、代表例として Laurylamineacetate (以下界面活性剤Aと略す) Sodium dinaphtylamine sulfonate (以下界面活性剤Bと略す) Sodium dodecylbenzene sulfonate (以下界面活性剤Cと略す) を夫々品出時添加したものを実験に用いた。界面活性剤A、添加のものは第1報に報告の通り微細な結晶しか品出しないタイプのもの故、粉碎する事なく 100 メッシュ ~ 200 メッシュのものを選り出して試料とし、界面活性剤C添加のものは薄片状のものを乳鉢中でほぐしすとAと同タイプのものになるので同様な操作で試料とし、界面活性剤B添加のものは乳鉢中で粉碎して 100 メッシュ ~ 200 メッシュの試料を作った。

又界面活性剤を有機溶媒に溶かしたものを純A Pに混じ、溶剤を揮発せしめて、界面活性剤を 0.1%A Pと混合させたものを作り、これを界面活性剤混合と称する事とした。

この他、塩化アンモニウム、塩化鉛等の添加物は試薬一級品を用いた。

3. 実験結果及び考察

3. 1 界面活性剤の添加された AP

界面活性剤品出時添加のものと、混合との線分解速度を純A Pのそれを基準として測定すると表1の通りである。界面活性剤を添加したものはすべて純A Pより早くなっている。そうして、品出時添加のものの方がさらに早い。品出時添加により晶癖変化したものにどの位界面活性剤が吸着しているか分析を試みたが痕跡程度で明かにならなかった。この事と考え合わせると品出時添加のものの方が単に混合したものよりはるかに効果が強い事が判る。

この界面活性剤品出時添加と混合のA P及び純A Pの示差分析を行なった結果は図 2、4 の通りでその熱天秤法による加熱減量曲線は図3の通りである。図2の純A Pの曲線を見ると 250℃ 附近に転移点(斜方晶→立方晶)の吸熱があり、つづいて Bircumshaw の云う第一段、第二段反応の発熱ピークがはつきり出ているが、空気中で行なったこの実験では夫々ピークが 320℃ 附近 420℃ 附近に出ている。この発熱のビ

表 1 線分解速度の比較

種 類		線分解速度	種 類	線分解速度
純 A P		100		
界面活性剤混合	A	170	界面活性剤品出時添加	A 210
	B	140		B 170
	C	110		C 130

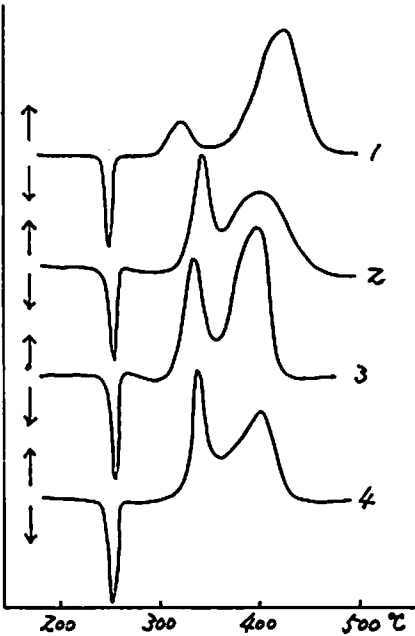


図 2 界面活性剤品出時添加A Pの示差熱曲線

- 1. 純A P
- 2. A添加
- 3. B添加
- 4. C添加

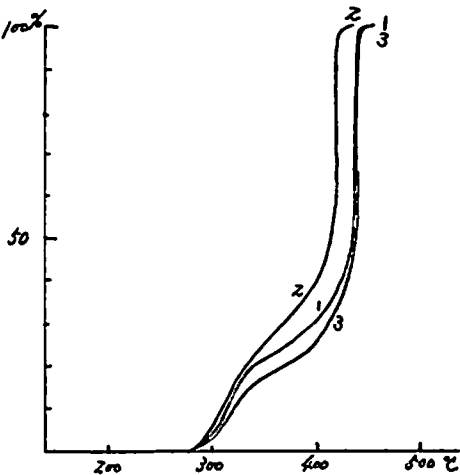


図 3 加熱減量曲線

- 1. 純A P
- 2. 界面活性剤A品出時添加
- 3. 界面活性剤A混合

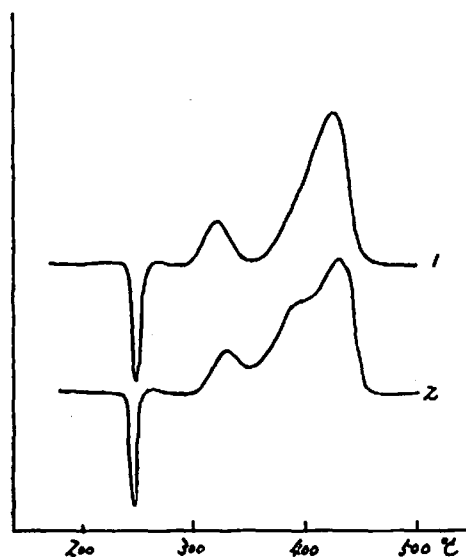


図 4 界面活性剤混合 AP の示差熱曲線

1. 純 AP 2. 界面活性剤 AP 混合

ークが界面活性剤品出時添加 AP では夫々の界面活性剤の種類に応じて特有の格好と位置に出て居り、その再現性は極めてよい。概して界面活性剤品出時添加 AP は第一段発熱ピークが大きく、第二段発熱ピークは純 AP に比し低温側で完了している。線分解速度の早さの順と第一段ピークの大きさの順は必ずしも一致していないが第一段ピークの発熱量と線分解速度は略々対応している事が判る。これに反し界面活性剤混合のものは純 AP の示差熱曲線とさほど変わらず、第一段のピークが増大している事実は全くない。加熱減量曲線は試料の量が多いためか、第一段反応による発熱により、自己加熱されて第二段が爆発的に終わるので、界面活性剤品出時添加同志の比較は困難であるが、純 AP と、界面活性剤混合との 3 者の比較ははっきりと差が出ている。界面活性剤品出時添加 AP の示差熱曲線が夫々の界面活性剤に応じて定った特殊の形をえがく事は大いに注目される。

又落離感度を 50% 爆、不爆の臨界落高より求めた結果は表 2 の通りである。

表 2 種々の AP 臨界落高

種 類		臨 界 落 高 比
純 AP		100
界面活性剤 品出時添加	A	64
	B	70
	C	70
界面活性剤 混 合	A	90

界面活性剤混合は純 AP と些程変らぬが品出時添加は著るしく鋭感になる。

線分解速度測定の様な温度勾配の大きな加熱では第一段反応に続いて第二段反応が直ちに起るであろうが、界面活性剤品出時添加 AP は第一段反応の増大のため、その発熱による自己加熱により第二段反応への移行が、界面活性剤混合 AP よりも、より迅速であるため、線分解速度が大きい考えられる。

界面活性剤混合の線分解速度が純 AP に比べて大きいのは酸化剤に可燃剤が加つたための発熱量の増加のためと考えられる。

この様に界面活性剤品出時添加 AP と、単に混合した AP とでは分解の機構が異ると推量される。

3. 2 界面活性剤品出時添加 AP の第一段反応の解析

緒論で述べた様に AP の第一段反応は電子交換機構によると Bircumshaw¹⁾ により提案され、この反応はまず格子点ををはづれた「わりこみ」イオンである NH_4^+ イオンと格子点にある ClO_4^- イオンとによつて引きおこされると説明されている。一方品出時に界面活性剤を添加して得られた晶癖変化の著るしい AP は、第 1 報で述べた様に界面活性剤の官能基であるアミン基やスルホン基より生じた $-\text{NH}_3^+$ や $-\text{SO}_3^-$ 等が夫々 AP の特定結晶面上の NH_4^+ , ClO_4^- と置換し、その結果界面活性剤分子がその面に吸着してその面の成長を阻害したり、吸着脱着をくりかえす結果その面の成長を促進したりする為得られると考えられる。界面活性剤の官能基が結晶のイオンと置換して結晶格子に入りこめば、必ずその結晶格子を乱し、空隙、「わりこみ」イオンの数を増加させる事が期待される。この事は電子交換反応を促進する結果となり、このため界面活性剤品出時添加により晶癖変化の著るしい AP は第一段反応が増加すると推論される。

この事を確かめるため AP の分解直前の電導度を測定した。イオン結晶の電導性はその結晶中の格子欠陥、すなわち「わりこみ」イオン、空隙によるもので電導度はその空隙や「わりこみ」イオンの易動度と欠陥の数の積に相当する²⁾。したがつて界面活性剤品出時添加 AP の電導度は純 AP に比し大きい事が期待される。

電導度を σ 、易動度を v 、欠陥の数を n とすると

$$\sigma = env \quad (\text{但し } e \text{ は電荷})$$

で表わされる。絶対零度における空格子点 1 ケを作るに要するエネルギーを W_0 とすると、

$$n = n_0 \exp[-(1/2W_0)/kT]$$

又 U_0 を絶対零度の時「わりこみ」イオンが格子点の廻りを通過するに要するポテンシャルエネルギーとすると

$$v = v_0 \exp[-U_0/kT]$$

で表わされる⁹⁾。但し k はボルツマン定数である。したがって

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(1/2W_0 + U_0)/kT]$$

となり、 E を見掛けの活性化エネルギーとすると

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E/kT]$$

とおく事が出来る。ここに σ_0 は狭い範囲では温度に無関係な常数と見做せる数である。したがって $\log \sigma$ と $1/T$ の間には直線関係が成立つ筈である。図 5、に純 A P、界面活性剤を品出時添加した A P、染料を品出時添加した A P、電導度と $1/T$ の関係を

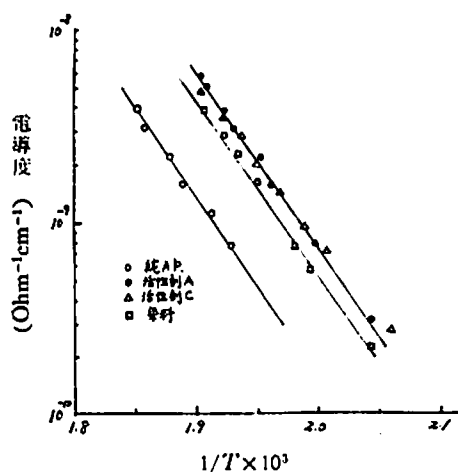


図 5 A P の 電 導 度

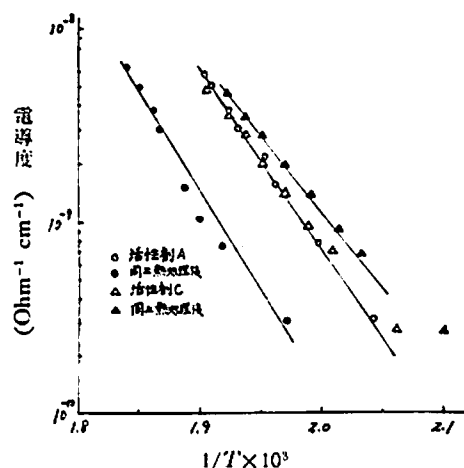


図 6 熱処理した A P の 電 導 度

示す。見掛け上の活性化エネルギーは図から何れの A P も

$$E \approx 40 \text{ kcal/mol (1.73 eV)}$$

である事が判る。界面活性剤、染料の品出時添加 A P は純 A P に比し電導度が著るしく増加している。図 2 における第一段反応の発熱ピークと電導度とはよく対応して居り、前述の推論と見事に一致している。

次に一旦 260~270°C 附近迄昇温して電導度を測定した試料を常温迄冷却して再び昇温して電導度を測定した。純 A P では 1 回目、2 回目共に略々同じ値を示したが、界面活性剤 A (分解温度 240°C 以下) 品出時添加 A P の 2 回目の電導度は純 A P の電導度と略々等しい位に減少する。一方、界面活性剤 C (分解温度 270°C 以上) 品出時添加 A P の場合は 2 回目の値も 1 回目と略々同じ、若しくは若干増加する傾向にある事が判った。(図 6) 電導度測定前と測定後のこれらの試料の示差熱分析を行なうと図 7 の通りである。界面活性剤 A 添加の場合は加熱処理により、第一段反応が小さくなるが、界面活性剤 C 添加の場合は第一段反応が大きくなっている。ここにも電導度と示差熱曲線における第一段反応の発熱ピークとのよい一致が見られる。

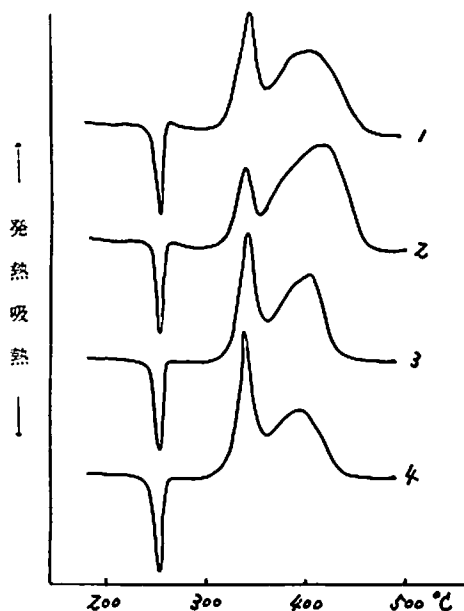


図 7 A P の加速処理前後の示差熱曲線

1. 活性剤A添加加熱処理前
2. " 加熱処理後
3. 活性剤C添加加熱処理前
4. " 加熱処理後

この事は、前者は吸着している界面活性剤が1回目の加熱により分解消滅し、冷却の際240℃のAPの転移点（立方晶→斜方晶）通過時に結晶の再整列が行なわれて格子欠陥の数が純APのそれに近づき、後者は260~270℃附近迄加熱しても吸着している界面活性剤が分解しないので、転移点通過時に際して欠陥の数が増加する事があつても減少する事がなかつた為であると考えようまく説明する事が出来る。

3.3 塩化アンモニウムの添加

界面活性剤を添加した時の考察で述べた様に示差熱曲線の第一段反応の発熱ピークの高いものは線分解速度が早いという事実から、第一段発熱ピークを無くしたなら線分解速度をおくする事が出来るのではないかと考え、塩化アンモニウム（以下ACと略す）を添加する事を試みた。ACのみの示差熱曲線は図8に示す様に350℃附近に昇華による大きな吸熱ピークがある。APの第一段発熱反応の温度と略々一致するのでこの吸熱によりAPの第一段反応の発熱を抑える事が出来ると考え、ACをにAPに5、10、20%混じったものの熱分解過程を追跡してみた。示差熱曲線と熱天秤による加熱減量曲線は夫々図8、図9に示す通りである。AC 20%の時はAPの第一段発熱は消えてむしろ吸熱となり、AC 5%で略々平衡状態となつて第一段発熱ピークがなくなる。加熱減量曲線でみる

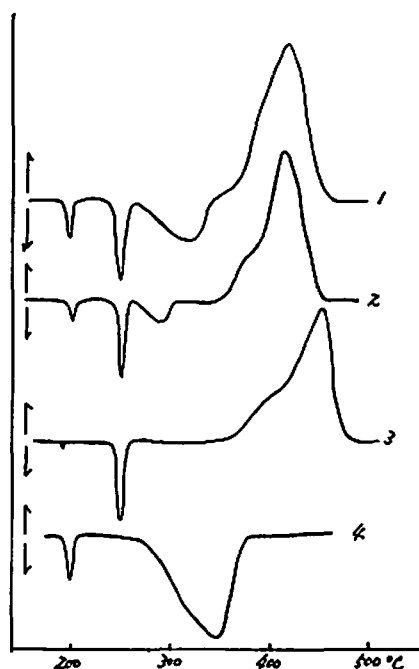


図8 AC混合APの示差熱曲線

1. AP 80 AC 20 2. AP 90 AC 10
3. AP 95 AC 5 4. AC 感度 1/5

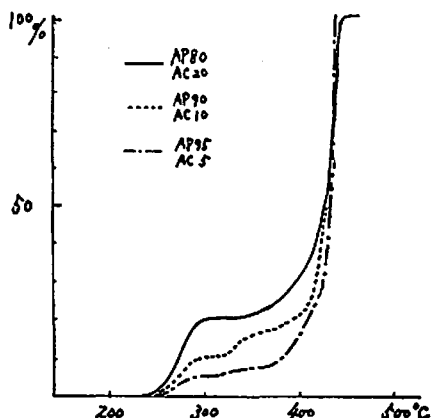
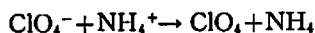


図9 AC混合APの加熱減量曲線

と290~300℃より330~340℃附近迄分解の休止期間があり、APの分解が抑制されている期間がある事が判る。図3と比較してみても著しい差がある。ACの昇華による吸熱があると第一段反応は自己加熱のあるAPのみの時と異なり、相当小さく抑えられる様である。



の反応は可逆的であり、そのための NH_3 が加わると ClO_4 ラジカルの生成速度を減少させるから電子交換反応が抑制されるとBircumshaw¹¹⁾は述べている。 NH_4Cl よりの NH_3 が雰囲気に加わつたためこの効果が前述の吸熱の効果に加わり図9に示す様な分解の休止期間が生じた考えられる。

Powling¹⁰⁾はAPとACの混合物をweak fuelと混ぜて燃焼速度の減ずる事を報告し、APから解離した NH_3 とACから解離した NH_3 の酸化に差がある事。ACが一時的に熱の貯蔵となる事で説明している。

示差熱分析と熱天秤による加熱秤量は、夫々異つた装置、異つた状況下、異つた量で行なつてゐるから、発熱、吸熱のピークと減量曲線の屈曲部の温度位置が必ずしも一致しないので図8と図9の詳しい対比はあまり意味がない。

この時の線分解速度は表3に示す。

表3 ACの混入したAPの線分解速度と落離感度

種類	線分解速度	種類	臨界落離
純AP	100	AP	100
AP 80 AC 20	71	(AP 80 AC 20)	100
		(AP 95 AC 5)	100

予想通りA P単独に比較し相当おそい。参考に落穂感度をしらべると感度には余り影響がない様である。

3. 4 鉛塩の添加

Adam⁷⁾等は PbCl_2 を125 ppm APに添加した推進薬の燃速が減少する事を報告している。筆者等は鉛塩のA Pへの添加について前と同様に熱分解の追跡を行なった。 PbBr_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbJ_2 、 PbCl_2 等を添加するに際し、夫々単独での溶解度曲線からみて、 65°C から 15°C 迄冷却してA Pに対し1%以下の添加量として共に品出すると思われる量を試みにA P 65°C の飽和溶液に加え、 65°C より 15°C 迄冷却してA Pと共に品出させた。これはより緊密にA Pと混合させようと考えたからである。添加したこれ等鉛塩の量は水100gに対し夫々 PbCl_2 1g、 PbBr_2 5g、 PbJ_2 1g、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 30gであるが、得られたA Pに含まれていた添加物の量は分析した結果、A Pに対し PbCl_2 0.034%、 PbBr_2 0.042%、 PbJ_2 0.48%、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 4%であつた。分析法はジチゾン法¹⁰⁾による。これらの示差熱曲線は図10、11、に示す。 PbCl_2 以外は、A Pの分解を促進し“explosion”を起させる結果となつた。 PbCl_2 の添加のみ、第一段の発熱ピークが無くな

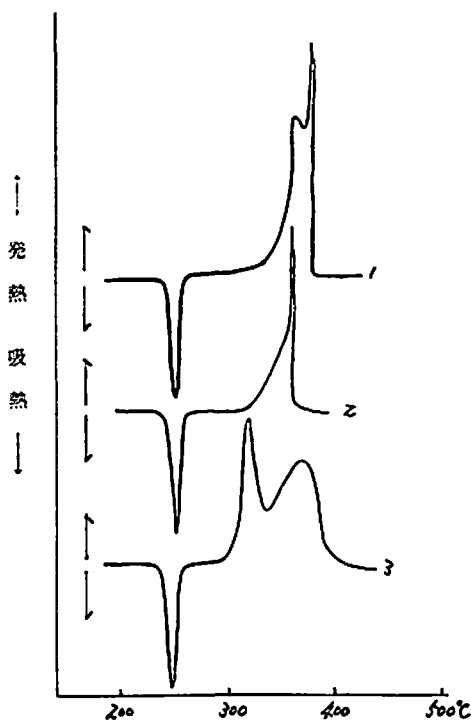


図10 鉛塩添加A Pの示差熱曲線

1. PbBr_2 5g/100g H_2O
2. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 30g/100g H_2O
3. PbI_2 1g/100g H_2O

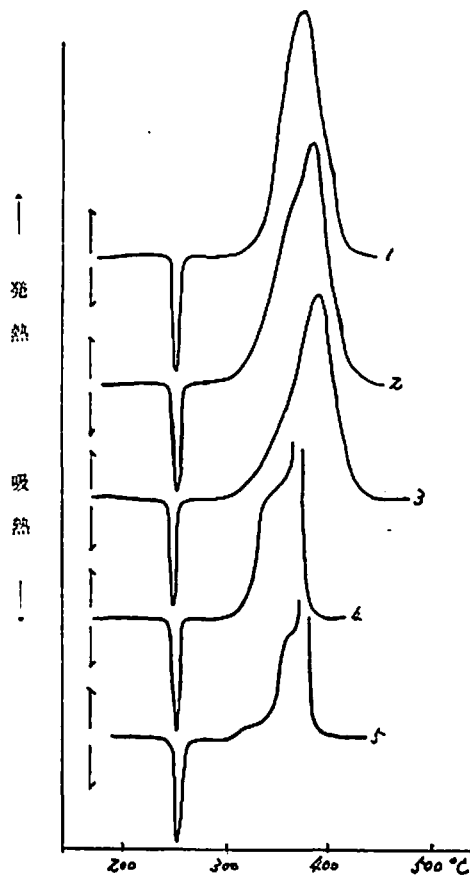


図11 PbCl_2 添加APの示差熱曲線

1. PbCl_2 0.034%
2. PbCl_2 0.076%
3. PbCl_2 0.024%
4. PbCl_2 1%
5. PbCl_2 1.5%

り、本来の第二段のピークの位置附近に1つだけピークがあり、しかも大きい。 PbJ_2 は丁度界面活性剤を品出時添加した時の様な形をしていて、界面活性剤を添加した時と同様な作用をA Pに与えたと推察される。

PbCl_2 については甚だ興味ある結果なので、添加量を種々変えて実験を行なつてみた。前と同様な操作でA Pに対し PbCl_2 を0.024%、0.034%、0.076%、1%、1.5%、含有の試料を作つた。(後の2者は単に混合して作つた。)これらの示差熱曲線は図11に示す。図11を見ると、 PbCl_2 は0.1%以下品出時添加の時は発熱のピークが略ぼ1つでなだらかである。しかし1%以上の混合の時は発熱を促進し爆発的に第一段から第二段へ移行しているのが図の形からよく判る。この形は PbBr_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の場合とよく似ている。1%以下の混合は示差熱の少量の試料には無理

なので出来なかつたから、この示差熱曲線の差が、 PbCl_2 の量によるものか、添加法によるものか判然としないけれども、晶出時添加は、結晶格子内の電子交換反応を抑制する何らかの作用を有し、添加量の増加と共に発熱ピークが非常に尖っている所から、第二段反応には触媒的な作用を有している事が判る。

PbCl_2 0.034% 含有の晶出時添加A Pの線分解速度落槌感度は表4に示す。

表4 PbCl_2 添加APの線分解速度と落槌感度

種 類	線分解速度	落 槌 感 度
純 A P	100	100
PbCl_2 0.034% A P	86	103

線分解速度は純APに比し小さく、落槌感度も鈍い。ここでもAPの第一段反応と分解速度にの対応が認められる。

4. ま と め

APの分解には低温側の第一段と高温側の第二段の2つの反応があるが、第一段反応は結晶の格子欠陥の度合に依存して居り、界面活性剤を晶出時に添加して得た晶癖変化の著しいAPは結晶の格子欠陥を増加させた事により第一段反応が増大する。第一段反応の大きなものは線分解速度も大きく、第一段反応を小さくしたり、無くしたものは線分解速度が小さくなる。

塩化アンモニウムの添加はそれの吸熱的解離の為APの線分解速度を減ずる。又塩化鉛は特異な性質を示し、少量の添加はAPの第一段反応と消滅させ、線分

解速度を減少させるが、1%以上の添加は発熱反応を促進させる。

5. 謝 辞

本研究を行なうに当り、御指導いただいた日本カーリット株式会社、千藤管理部長、福田副工場長、実験に協力していただいた三神武氏、田丸明生氏、中山亀太郎氏示差熱分析の御指導を仰いだ山下忠孝氏、脇国男氏に厚く感謝の意を表する。

尚ほ本報告は工業火薬協会の昭和39年度、昭和40年度の年会に於て発表したものである。

文 献

- 1) L. L. Bircumshaw & B. H. Newman; Proc. Roy. Soc. (London) A(227) 115, 228 (1954, 1955)
- 2) P. W. M. Jacobs; 8th Symp. Comb. 972 (1962)
- 3) Solymosi & L. Révész; Nature, 192, 64 (1961)
- 4) Hermoni; 8th Symp. Comb. 656 (1962)
- 5) R. D. Schultz & P. O. Dekker; 5th Symp. Comb. 260 (1955)
- 6) R. D. Schultz; 6th Symp. Comb. 618 (1957)
- 7) G. K. Adams, B. H. Newman; 8th Symp. Comb. 693 (1962)
- 8) R. Friedman et al; 6th Symp. Comb. 612 (1956)
- 9) N. F. Mott & R. W. Gurney, Oxford (1953)
- 10) Powling; Comb. & Flame, 6, 22 (1962)
- 11) Standard method of Chemical Analysis Vol II B 2436~2438 (1961)

Study of The Ammonium Perchlorate

II. Thermal decomposition of ammonium perchlorate

Koichi Ito* and Tsutomu Hikita**

By the works of L. L. Bircumshaw¹⁾ and P. W. M. Jacob²⁾, it was apparent that there were two reactions in the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP). The first, low temperature reaction, comprises decomposition of the intergranular material and proceeds by electron transfer mechanism between interstitial NH_4^+ ion and ClO_4^- ion. While, the second, high temperature reaction, proceeds by proton transfer mechanism.

It was found that the linear pyrolysis rates of the habit modified AP were increased and by the differential thermal analysis the low temperature decomposition of these AP

were remarkably promoted. The electrical conductivities of habit modified AP crystals were measured at high temperatures below the decomposition point with the results that conductivities of modified AP increased preferably in comparison to pure AP. As the electrical conductivity of ionic crystals represents the number of crystal defects, viz., interstitial ion and vacant hole, it is apparent the increased low temperature reaction of habit modified AP crystals is promoted by its crystal defects increased by the surfactant absorbed on the crystal face.

The addition of ammonium chloride reduced the linear pyrolysis rate of AP because of the endothermic dissociation of ammonium chloride.

Addition of a suitable quantity of lead chloride eliminated the low temperature reaction of AP in the differential thermal analysis, and reduced the linear pyrolysis rate of AP. (*Hodogaya Factory, The Japan Carlit Co. Ltd., **Faculty of Engineering University of Tokyo)

ニュース

酸化ニッケルが超高压高温下で強磁性体に

名工試ではテトラヘドラル式超高压高温装置第二号(10万気圧, 200°C)を昨秋完成, ニッケルかんらん石の相平衡の研究を進めていたが, 圧力5万気圧, 1,600°C以上で酸化ニッケルが強磁性体になる事を偶然発見した。これ迄分った所では, ①X線廻折図が常圧のものと全く違う。②キュリー点が約300°C(Ni金属のそれは364°C)③熱的に非常に安定。などであり, 酸化ニッケルの新しい鉱物相と推定される。ニッケルかんらん石の相平衡の実験は, 圧力5万気圧まで, 温度2,000°Cまでの条件下で行なわれた。この時1,600°C以上で Ni_2SO_4 (ニッケルかんらん石) $\rightarrow 2\text{NiO}$ (酸化ニッケル) + SiO_2 (コーサイト) の反応が起るがこの時酸化ニッケルが強磁性体になっている事を見つけたものである。念のため酸化ニッケルだけを同じ条件下で処理し, X線的, 磁氣的, 光学的性質を調べた結果, この両者は同じものである事が判り, 酸化ニッケルが強磁性体になる事をつきとめた。常圧の酸化ニッケルは立法晶型であるが, 高温高压処理をしたものはX線廻折図で調べると全く違う結晶構造となつて居りこれは新しい鉱物相である。常圧で1,500°C以上でニッケルかんらん石を処理した時同様に酸化ニッケルを得るがこれは常圧のものと変わつておらず, 強磁性化には高压の条件が不可欠である。酸化ニッケルの強磁性化のメカニズムが明らかになると, 鉄, コバルト, マンガンなどの同様の酸化物も強磁性とする事が出来るかもしれないので新しい工業材料開発の端緒としてこの発見は各方面から注目されている。

(日刊工業 40.5.13)

強いガラスの研究進む

現在の板ガラス各種製品の強度は理論強度の百分

の一程度にすぎないとされている。その理由はいろいろあるが, その一つとしてガラス表面の微細な傷(グリフイスフロー)が大きな原因とされている。このため表面の傷を何等かの処理によりなくせば強度が大幅に向上するわけである。それには現在行なわれているガラス表面を急冷により圧縮応力を生じさせて強化させる方法のほか, 化学強化法, 金属蒸着法, コーティング法, 表面結晶化法などが研究されている。工業的には金属蒸着法, コーティング法が有望とされて居り, アメリカでは金属蒸着法でびんの肉厚が $\frac{1}{3}$ になつた¹と云われて居り, 我国でも各メーカーが活発に研究中で工業化も近いという事である。(日刊工業 40.6.5)

SB・SC 両ロケットの対米輸出実現か

三菱重工が科学技術庁から助成金をうけ, 名古屋航空機製作所で開発中の高度50~60kmの高層気象観測用SB・SCロケットの米国での販売代理権をほしいと, 米国のトムソン・レーモ・ウールドリッチ社が申入れて来た。SBロケットはすでに6月新島で打上げ実験に成功, SCロケットも地上燃焼実験に成功して10月には打上げ実験を行なう予定である。両ロケットは固体推進を使用し, SBは内面燃焼方式, SCは内面燃焼方式と端面燃焼方式を組合せたものである。SCはとくに高性能で強力な推力を長時間にわたり出す事が出来る全く新しい燃焼方式で三菱重工が世界主要国に特許を申請中のものである。アメリカではアポロ計画にロケット技術の全力を注いで居り, そのため他のロケットは殆んど開発されていないと云われている。したがつて米国では適当な気象観測用ロケットがないもようである。TRW社はそうした需要を見込み気象観測用としてすぐれたSB・SCロケットを米国に輸入して販売する事を計画して, このほど三菱重工に申入れて来たものようである。(日刊工業 40.7.12)