



Table 1 Solubility data for the ternary system  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$

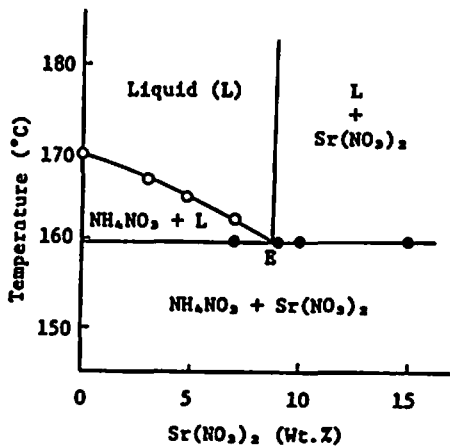
Temp. (°C)	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			Solid phase
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	
40	0	48.2	51.8				SrN
	4.9	46.6	48.5	2.0	77.0	21.0	"
	20.1	38.4	41.5	7.8	75.8	16.4	"
	25.8	34.5	39.7	15.6	60.8	23.6	"
	31.4	32.0	36.6	10.3	76.9	12.8	"
	44.2	25.6	30.2	21.9	63.1	15.0	"
	56.0	20.7	23.3	57.5	33.2	9.3	SrN+AN
	60.7	14.5	24.8	76.9	8.3	14.8	AN
	67.5	6.7	25.8	80.4	4.6	15.0	"
	74.5	0	25.5				"
20	0	43.6	56.4				SrNH
	4.8	41.8	53.4	0.6	63.5	35.9	"
	11.9	38.8	49.3	4.6	60.8	34.6	"
	15.6	38.7	45.7	4.6	61.8	33.6	"
	19.8	38.1	42.1	8.0	67.9	24.1	SrNH+SrN
	24.6	35.5	39.9	12.4	65.7	21.9	SrN
	27.9	33.8	38.3	15.7	60.5	23.8	"
	32.2	32.6	35.2	18.6	59.3	22.1	"
	37.5	29.0	33.5	20.5	61.0	18.4	"
	46.0	24.4	29.6	52.3	28.0	19.7	SrN+AN
	50.1	18.7	31.2	72.7	9.1	18.2	AN
	57.0	9.0	34.0	74.6	6.9	18.5	"
	64.5	0	35.5				"
	0	0	30.5	69.5			
8.4		29.0	62.6	3.6	57.1	39.3	"
19.8		27.2	53.0	5.4	59.2	35.4	"
27.1		26.1	46.8	9.0	57.6	33.4	"
36.6		27.5	35.9	43.6	27.9	28.5	SrNH+AN
37.2		26.8	36.0	46.4	25.6	28.0	AN
44.8		15.0	40.2	58.6	10.4	31.0	"
48.6		7.4	44.0	88.7	1.7	9.6	"
54.7		0	45.3				"
-10		25.0	0	75.0			
	19.3	8.6	72.1	13.0	5.6	81.4	"
	14.7	17.7	67.6	10.1	12.5	77.4	"
	11.4	23.6	65.0	6.7	34.5	58.8	SrNH+Ice
	18.4	21.0	60.6	5.6	57.9	36.5	SrNH
	26.8	23.0	50.2	10.5	52.5	37.0	"
	30.7	23.0	46.3	10.8	55.7	33.5	"
	36.6	21.9	41.5	38.4	34.1	27.5	SrNH+AN
	39.0	17.2	43.8	61.6	11.0	27.4	AN
	42.9	8.4	48.7	65.7	5.7	28.6	"
	47.5	0	52.5				"
	-15	32.3	0	67.7			
29.7		5.1	65.2	21.2	3.4	75.4	"
25.0		11.8	63.2	13.7	6.4	79.9	"
21.7		18.9	59.4	15.1	17.8	67.1	SrNH+Ice
26.0		18.4	55.6	15.7	39.5	44.8	SrNH
29.5		18.8	51.7	16.7	43.3	40.0	"
34.7		18.0	47.3	35.3	28.3	36.4	SrNH+AN
39.1		10.0	50.9	62.1	5.8	32.1	AN
41.5		5.0	53.5	65.4	2.8	31.8	"
44.1		0	55.9				"

Invariant point data for the ternary system of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$

Temperature; -19.8°C

Composition;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  33.3,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  15.5,  $\text{H}_2\text{O}$  51.2 Wt. %

AN;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , SrN;  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , SrNH;  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Eutectic point (E);  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  91.2 Wt. %  
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  8.8 Wt. %  
 Temp. 159.7°C

Fig. 1 Phase diagram for the binary system ammonium nitrate-strontium nitrate

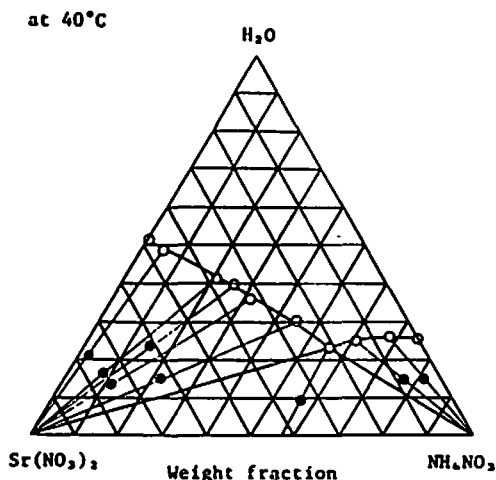


Fig. 2 Phase diagram for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at 40°C

飽和溶液の組成を、黒丸は固相を含む溶液の組成を示す。これら2つの点を結ぶ対応線(Tie line)と正三角形との交点は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。

40°Cにおいては、対応線は正三角形の頂点に集まっており、この系に存在する固相は純粋なSrNとANのみであり、含水塩や複塩の存在は認められない。20°C(Fig. 3)においては、SrNに加えて含水塩、即ち $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (以下SrNHと略記)の存在が認められ、固相として当時にSrNとSrNHが存在する領域が

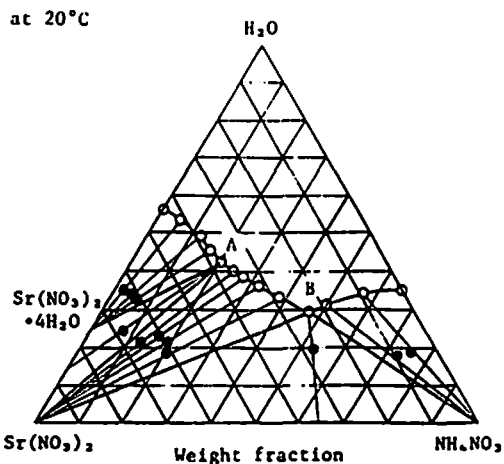


Fig. 3 Phase diagram for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at 20°C

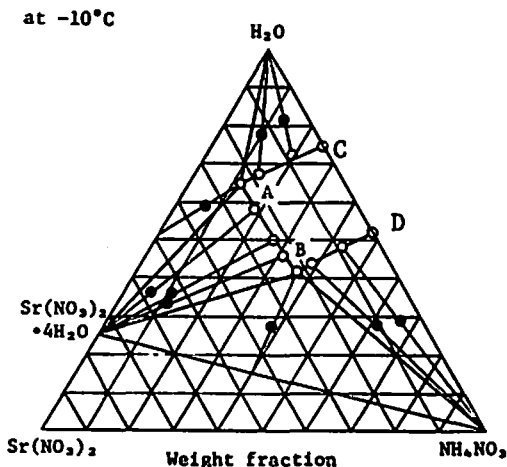


Fig. 4 Phase diagram for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at -10°C

出来る。先に述べたSiervert<sup>3)</sup>のSrN-H<sub>2</sub>O 2成分状態図によると、SrNH $\leftrightarrow$ SrN転位点(包晶点)は29.3°C、共融点は-5.4°Cとなっており、著者らの追試の結果もほとんど同じ状態図が得られている。したがって、20°Cにおいて安定な固相はSrNHであるが、ANが存在するために、SrNが準安定的に存在し得るものと考えられる。0°C以下(Fig. 4, -10°C)においては、固相として純粋なSrNH、ANに加えて氷が存在する領域が出来る。AN-水2成分系の共融温度が-16.8°C<sup>10)</sup>であるから、この温度に下がるまでC点とD点は接しない。なお、図中のA、B2つの等温不変点の溶液組成は20°Cの場合、Table 1の5行目と10行目、-10°Cの場合が4行目と8行目の値である。また、-10°C

Table 2 Equilibrium data for the mixture of  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}=75/10/15$  (wt.)

Temp. (°C)	liquid phase			Solid phase		Solid/Liquid (Wt./Wt.)
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
71	75	10	15			0/100
40	58	17	25	100	0	39/61
20	48	21	31	100	0	52/48
0	38	25	37	100	0	59/41
-1	37	25	38	100	0	60/40
-10	36.5	22	41.5	92	8	69/31
-15	35	18	47	89	11	74/26

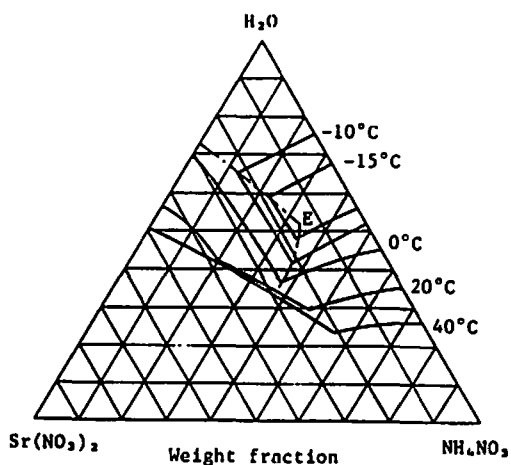


Fig. 5 Solubility curves for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at various temperatures

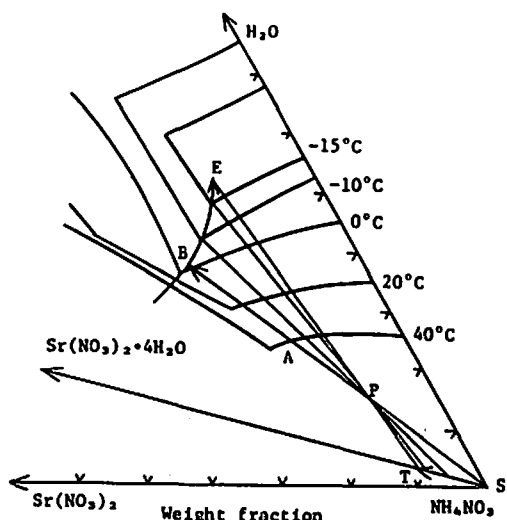


Fig. 6 Composition changes of liquid and solid phase with temperature change

における等温不変点Bの溶液と平衡にある固相は、 $\text{SrNH}$ を示す点とANの頂点とを結ぶ線に来る。

種々の温度(-15°C~40°C)における溶解度曲線をFig. 5に示した。二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(図中一点鎖線)して、3成分共融組成を推定し、さらに冷却曲線法によって最も適当な組成を決定すると、AN33.3%、SrN15.5%、水51.2%(wt.%)となり、共融温度は-19.8°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<sup>(1)</sup>に近いAN-SrN-水3成分系のモデル混合物として、それらの重量組成が75/10/15(点P)の混合物について、温度の変化に伴う溶液および固相の状態変化を示す図をFig. 6に示した。これらの変化に伴う組成などの数値はTable 2にまとめた。

点P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の一行目に示すように71°C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体はS、即ちANのみである。40°Cまで

冷却した場合固相はANのみであり、固相量は液相量に対して線分AP/SPで示されるから、その値は39/61である。40°Cにおける溶液の組成はAで示され、この値もTable 2に示してある。

液相の組成が等温不変点Bとなる温度(実測して、-1°C)までは、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AからBへ向かって変化する。-1°Cにおける固相対液相の量比は、上と同様に線分PB/SPとなり固相の割合が大となって来る。-1°C以下に冷却されると、SrNHが析出し始め、溶液の組成はBからEへと変化する、この間固相の組成はSからTに向かって変化する、温度が3成分共融温度(-19.8°C)に到達した時の固相の組成はTで示される。

さらに冷却が進むと、液相が存在する限り、温度および溶液の組成は変化せず、固体T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TP上の点で示されるようになる。

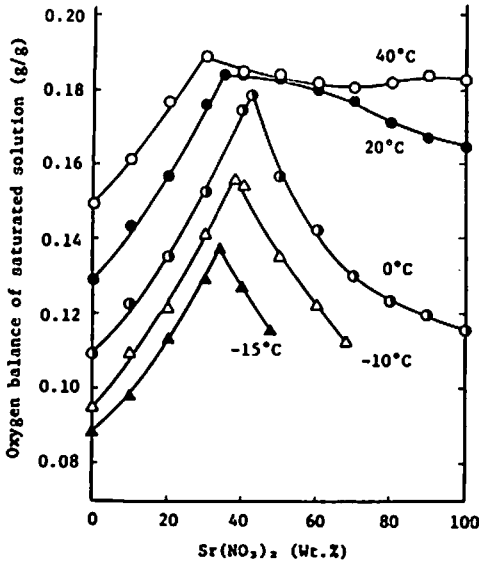


Fig. 7 Oxygen balance of saturated solution of ammonium nitrate-strontium nitrate mixtures

固化が完結すれば、固相の組成は最初の溶液の組成Pとなる。

### 3.4. 3成分飽和溶液中の有効酸素濃度の比較

種々の温度における三成分状態図の結果より、純粋な硝安溶液にSrNを加えた際の飽和溶液1g中の有効酸素濃度の変化をFig. 7に示した。これによると、有効酸素濃度は、相互溶解度の増加により硝安のみの場合よりも増加し、等温不変点付近で最大となっている。

さらに、このような有効酸素濃度のSrNと他の塩との効果とを比較するために、前報<sup>10)</sup>までに測定した溶解度のデータから有効酸素濃度を計算してFig. 8に示した。これによるとSrNと同様、硝酸カルシウム、硝酸ナトリウムを添加した硝安溶液についても、これらの塩を添加することによって、その溶液中の酸素量は増加している。これは、硝安中の有効酸素量に比べてこれら3つの硝酸塩の方が大きな値をもつからである。逆に、酸化剤としてよりも鋭感剤としての効果が期待される硝酸ヒドラジンは、硝安溶液に対する溶解性は良いが、それ自身の有効酸素量(0.084g/g)が硝安(0.20g/g)に比べて小さいために、添加により酸素量はほとんど増加しない。

スラリー爆薬の固有化学エネルギーは、同一溶液中の酸化剤の有効酸素量と共に増加させることができるから、この観点からはANのみよりも、SrN、硝酸カルシウムおよび硝酸ナトリウムを添加することによって、そのエネルギーを増加させることが可能であるといえる。

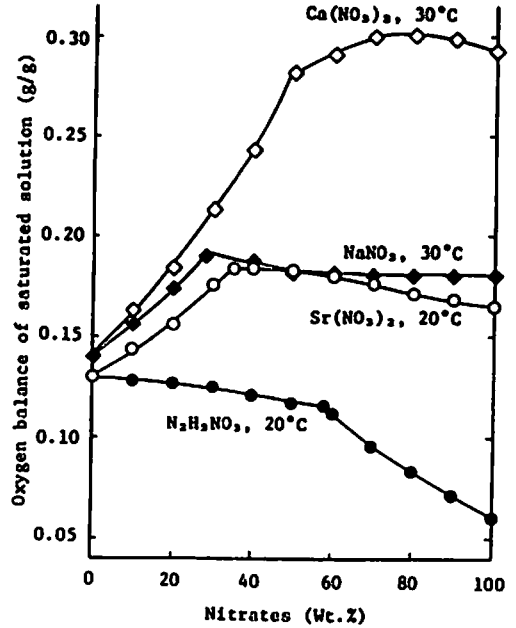


Fig. 8 Oxygen balance of saturated solution of ammonium nitrate-some nitrates mixtures

## 4. 結論

AN-SrN 2成分系の平衡状態図を作成し、共融組成としてAN91.2%, SrN8.8%(wt.%)を得て、共融温度は159.7°Cであった。

AN-SrN-水 3成分系平衡状態図を-15~40°Cの温度範囲で作成した。3成分共融組成はAN33.3%, SrN15.5%, 水51.2%(wt.%)で、共融温度は-19.8°Cであった。

SrNは、29.3°Cが無水塩と四水塩の転移点であるにもかかわらず、20°CにおけるAN-SrN-水 3成分系状態図においては、SrNとSrNHが固相として同時に存在する領域ができる。なお、これらの系において複塩の生成は認められなかった。

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でき、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できる。

さらに、種々の塩を含む硝安溶液中の有効酸素量について検討したところ、ANのみよりもSrN、硝酸カルシウムおよび硝酸ナトリウムなどを添加することによって溶液中の有効酸素量は増加するため、この観点からはSrNを加えることによって、高いエネルギーをもつ爆薬の設計が可能であるといえる。

## 文献

- 1) 原 泰毅, 中村英剛, 広崎義一, 枝村康司,

- 長田英世, 工業火薬, 47, 40(1986)
- 2) C. O. Leiber, 門田文宏訳, 工業火薬, 46, 270(1985)
- 3) A. Sieverts, W. Petzold, Z. Anorg. Chem., 212, 273(1933)
- 4) 例えば F. D. Ferguson and T. K. Jones, "The Phase Rure", Butterworths (1966)p49
- 5) 中森一誠, "近代工業化学13, 無機工業化学," 朝倉書店(1970)p.199
- 6) 上野景平, "キレート滴定法," 南江堂(1972) P253—259
- 7) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409(1958)
- 8) Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Pergamon Press (1965)vol. 2, p450
- 9) *ibid.*, p455
- 10) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63(1982)
- 11) 田村 明, 筒井 央, 阿部隆幸, "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) p87

---

### Solubility of Some Nitrates in Aqueous Solution (IX)

#### Phase Equilibrium of Ammonium Nitrate–Strontium Nitrate–Water System

by Yasutake HARA\*, Miyako AKIYOSHI\* and Hidetsugu NAKAMURA\*

Phase diagram of the binary ammonium nitrate (AN)–strontium nitrate (SrN) was constructed from the cooling curves. The eutectic composition is 91.2Wt% AN, 8.8 Wt% SrN and eutectic temperature is 159.7°C.

Phase diagrams of AN–SrN–H<sub>2</sub>O ternary system at various temperatures were made by residual method. Ternary eutectic composition for this system contains 33.3% AN, 15.5% SrN and 51.2% H<sub>2</sub>O by weight at –19.8°C. Double salts were not obtained in this system.

The equilibrium situation of three component mixtures and the composition changes of liquid and solid phase based on the changes of water content and the temperature can be predicted from these diagrams.

The effective oxygen of saturated solution contained AN and various additives for an oxydizing agent are summarized in this report.

(\*Department of Environmental Science, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-Cho, Tobata-Ku, Kitakyushu-shi, Japan)