

## 塩素酸アンモニウムの安定性

原 泰毅\*, 中村英嗣\*, 廣崎磯一\*\*

服部勝英\*\*, 長田英世\*

硝酸アンモニウムを主な酸化剤とするエマルジョン爆薬の性能向上を目的として、塩素酸塩を鋭感剤として添加した爆薬を研究して来た。従来、塩素酸塩とアンモニウム塩は混合禁忌の物質で、それは常温においても分解が進行する不安定な塩素酸アンモニウム(AC)が生成するからである。

固体のACの安定性と比べると、その水溶液は比較的安定であることが知られており、酸化剤水溶液を分散させたエマルジョン爆薬への応用の可能性は充分である。

本研究は固相ACの熱安定性や衝撃感度を測定するとともに、ACと硝安および水が共存する系についての安定性を検討したものである。

## 1. 緒言

塩素酸塩とアンモニウム塩とは混合禁忌の物質とされている。これは両者の複分解反応によって、不安定な塩素酸アンモニウム(以下ACと略記)を生成するからである。事実、固体のACが常温においても分解し、さらに、衝撃や摩擦に対しても鋭感であることは古く、1910年代から知られている<sup>1)~3)</sup>。このようなことから、塩素酸アンモニウムを工業的に利用しようとする試みはほとんどなかった。しかし、この不安定なACも水溶液では比較的安定であることがFairbrother<sup>4)</sup>の報告に見られる。

エマルジョン爆薬の性能向上<sup>5) 6)</sup>を目的として、硝酸アンモニウム(以下ANと略記)を主な酸化剤とした爆薬に塩素酸塩を添加するに際して、ACの生成や、その安定性を検討することが重要である。本研究は、固体のACの安定性と、それがANや水と共存する系における安定性を、熱感度および衝撃感度等の測定によって評価したものである。

## 2. 実験

## 2.1 試料

ACは当量の硫酸アンモニウムと塩素酸バリウム水塩(いずれも市販特級試薬)との水溶液を混合し、生じる硫酸バリウムの沈殿を遠心分離した上澄液を減

圧下(50℃以下)で濃縮し<sup>7)</sup>、析出した結晶をエタノール/水混合溶媒で再結晶して得た。

## 2.2 装置および方法

熱分析:示差熱分析(DTA)および熱重量測定(TG)は、理学電機製のマイクロ示差熱天秤および高圧示差熱分析装置R-1型を用いた。試料容器は5<sup>φ</sup>×5<sup>h</sup>mmの開放型のもとの、4<sup>φ</sup>×2.5<sup>h</sup>mmの密閉型容器にピンホールを付したものを使用した<sup>8)</sup>

発火温度測定:内径32mm、高さ200mmの石英管を電気炉で所定の温度に加熱し、この中に、100mgを直径10mmの大きさに加圧成形した試料の8等分した一片を投入し、発火するまでの時間をストップウォッチで測定した。

衝撃感度の測定:落錘試験は5kgのハンマーを用い、摩擦感度試験は蔵持科学器械製のBAM式試験機を用いて常法<sup>9)</sup>によった。

## 3. 結果および考察

## 3.1 塩素酸アンモニウムの熱分解

ACの種々の加熱速度で測定したDTAおよびTG図をFig.1に示した。同図の条件下で、加熱速度2.5~20℃/minで加熱すると、ACは約100~110℃で分解を開始し、急激な重量減少をとまなうするどい発熱ピークを示して、110°~150℃までに分解が終了する。

加熱速度を1.25℃/minのように小さくすると、発熱分解は比較的ゆるやかな90~110℃の分解と、160℃の小さいがするどいピークを持つ2段の分解となる。それぞれの発熱分解の終了する温度、即ち130℃および170℃において存在する物質をX線回折法によって確認したところ、130℃ではACとANで170℃では

昭和58年7月12日受理

\*九州工業大学環境工学科

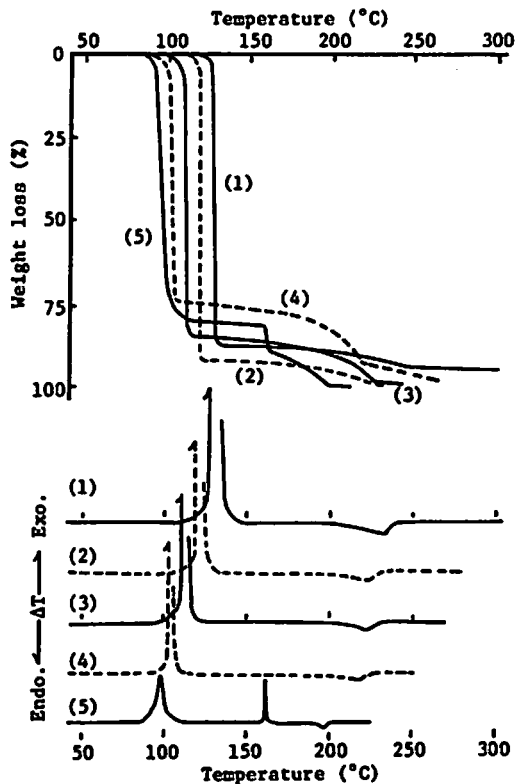
〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線 447

\*\*日本油脂㈱武豊工場 化薬研究所

〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門 82

TEL 05697-2-1221



Sample; 5 mg (open holder), Heating rate (°C/min); (1) 20, (2) 10, (3) 5, (4) 2.5, (5) 1.25

Fig. 1 DTA and TG curves of  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  at various heating rate

ANのみであった。

ACの分解過程でANが生成するのはFairbrother<sup>4)</sup>やSolymasiら<sup>5)</sup>によっても確認されており、 $\text{NH}_4^+$ は $\text{ClO}_3^-$ による酸化反応によって $\text{NO}_3^-$ を生成するものである。したがって発熱分解終了後の小さな吸熱ピークおよび重量減少は、生成したANの蒸発によるものである。

加熱速度が $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上では、 $100^\circ\text{C}$ 付近の分解が激しく、試料温度は $200^\circ\sim 220^\circ\text{C}$ に達し、 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合でも $170^\circ\sim 190^\circ\text{C}$ と、2段階目の分解温度以上に上昇する。したがって反応は1段で終了するが、加熱速度が小さいと、その温度上昇も小さいので分解反応は2段にわかれる。

2段の分解過程を加熱顕微鏡で観察すると、低温側の分解は固相で生じ、高温側の分解は試料の熔融と同時に生じている。固相におけるACの分解が中断するのは、 $\text{NH}_4^+$ と $\text{ClO}_3^-$ との固相における複雑な反応過程の中で、生成したANによって反応が阻害されるためであろう。試料が熔融すると再び反応の機会が生まれて高温側の反応となる。このような現象は、後述す

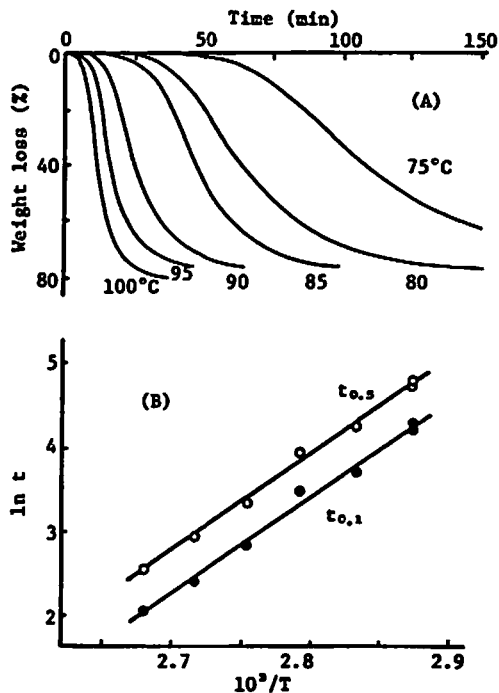


Fig. 2 Isothermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$

るようにACにANを混合した系においても見られる。

次に定温加熱過程における重量減少曲線(A)および重量が10%および50%減少するまでの時間 $t_{0.1}$ と $t_{0.5}$ の対数と温度の逆数との関係(B)を $75^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で求めFig. 2示した。Aの分解曲線の特徴は長い誘導期がある点と、減量が約80%で停止する点である。後者の理由は、上記のように、ANの生成とそれによるACの反応の阻害によるものである。

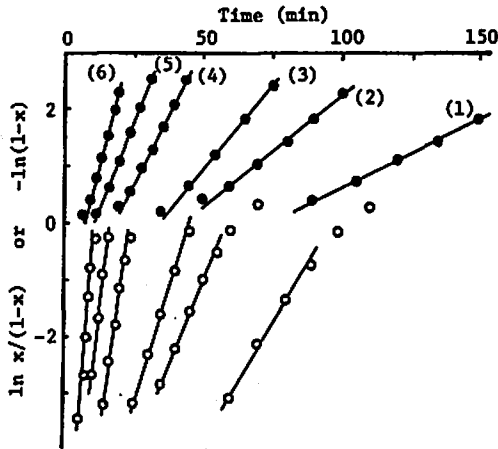
$t_{0.1}$ および $t_{0.5}$ と温度との関係式は図の直線関係から次式ようになる。例えば、固体ACは常温でも

$$t_{0.1} = \exp\left(\frac{11310}{T} - 28.24\right) \text{ min}$$

$$t_{0.5} = \exp\left(\frac{11300}{T} - 27.72\right) \text{ min}$$

分解が進行するので、 $25^\circ\text{C}$ における値を求めると $t_{0.1}$ が11.5日、 $t_{0.5}$ は18.7日となる。また両式より、分解の活性化エネルギーは $22.5 \text{ kcal/mol}$ となる。

Fig. 2(A)の分解曲線から分解速度式を決定するためのプロットをFig. 3に示した反応初期から終了時まで一貫して整理出来る式はなく、分解率( $x$ ; 最大分解率80%を1.0とした)0~0.5の初期と、0.3~0.9の中期以後の2つの段階にわけて整理した。即ち前者は自触式 $dx/dt = kx(1-x)$ と後者は一次式 $dx/dt = k(1-x)$ である。Solimosiら<sup>6)</sup>は $50^\circ\sim 65^\circ\text{C}$ の低温で



Temperature (°C); (1) 75, (2) 80, (3) 85, (4) 90, (5) 95, (6) 100  
 x; fractional decomposition  
 Linear plots for; ●: the first-order  
 ○: autocatalysis

Fig. 3 Kinetic analysis of the decomposition of  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$

は、分解率 0~0.45 の範囲では Avrami-Erofeev<sup>10) 11)</sup> の式、即ち  $\ln(1-x) = -(kt)^m$  に従い、65°~90°C の温度で、分解率 0.5~0.95 の範囲は一次式で整理している。また、彼らの結果も誘導期を持ち、Avrami-Erofeev の式が分解核の成長律速として導かれることから、AC の分解が自触的に開始することは疑いない。

速度定数と温度との Arrhenius のプロットより、固体 AC の分解の活性化エネルギーが 22.4 ( $x=0\sim 0.5$ ) および 21.9 kcal/mole ( $x=0.3\sim 0.9$ ) が得られ、頻度因子を求めて次式のような速度定数の式が求められる。

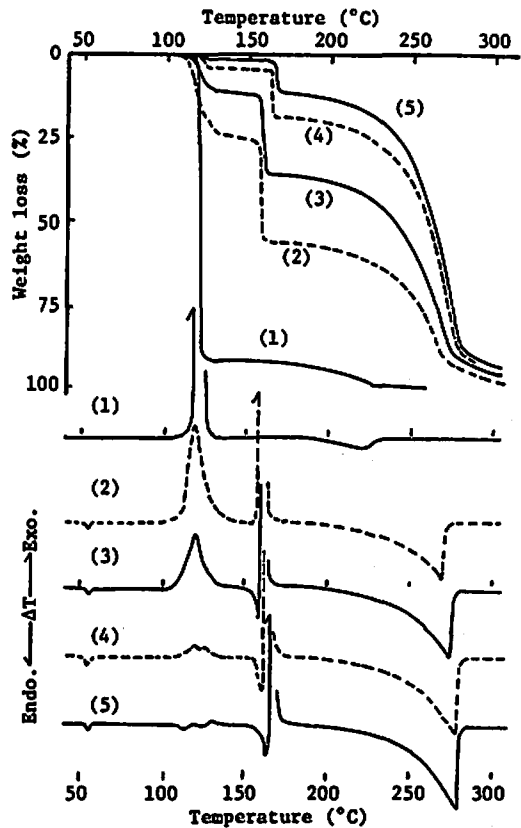
$$k_x = 8.4 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{22,400}{RT}\right) \text{min}^{-1} (x=0\sim 0.5)$$

$$k_1 = 1.4 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{21,900}{RT}\right) \text{min}^{-1} (x=0.3\sim 0.9)$$

### 3.2 塩素酸アンモニウム-硝酸混合系の熱分解

塩素酸ナトリウムと AN との複分解反応で AC が生成しても、AN を過剰に使用するので、AC-AN 混合系の熱安定性を検討することが重要である。Fig. 4 に常圧下における DTA, TG 曲線を示した。同図の条件下では、AC の分解は 1 段で終了するのに対して AN 中の AC の同温度領域における分解は一部抑制される。このことは TG 曲線より分解率を読み取って、試料中の AC 含有率と比較した Table 1 より明らかである。

しかし、第 2 段目の試料の熔融と同時に起こる反応



Sample; 5 mg (open holder),  $dT/dt=10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  content (Wt. %); (1) 100, (2) 56.9 (3) 38.8, (4) 20.2, (5) 11.3

Fig. 4 DTA and TG curves of  $\text{NH}_4\text{ClO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$  mixtures

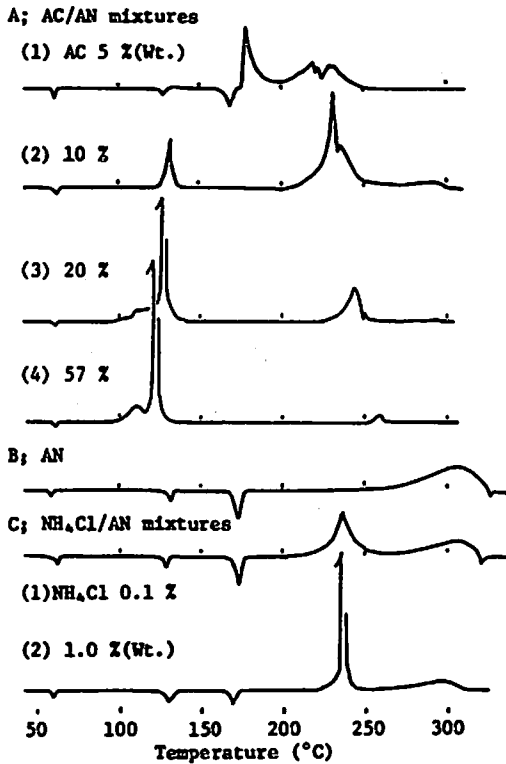
で、ほとんどの AC が分解する。発熱分解終了後は、常圧下では AN が蒸発するので、AN 含有率の大きな試料ほど吸熱ピークが大となる。

50 kg/cm<sup>2</sup> の加圧下で測定した DTA 曲線を Fig. 5-A に示した。低温側の分解は常圧のものと同様しているが、200°C 以上の温度で、常圧下では AN の蒸発による吸熱ピークであるのに対して、加圧下では発熱ピークとなる。この発熱ピークは、加圧下では AN の蒸発が抑制されて発熱分解を生じるものと思われるが、同条件下での AN の分解温度は同図 B に示す通り 260°~330°C である。

しかし、AN の分解は塩素イオンの存在で促進されることが知られ<sup>16)</sup>、同図 C に示したように 1% 以下の塩化アンモニウムの添加によって、AN の分解温度は 250°C 以下に低下する。このことから AC-AN 混合物の 200°~250°C の発熱ピークは、AC の低温分解によって生成した少量の塩素イオンによる AN の分解促進の結果であることがわかる。このピークが AC 量の

Table 1 Weight loss at the first stage decomposition

NH <sub>4</sub> ClO <sub>3</sub> content (Wt%)	Weight loss at the first stage (Wt%)
11.3	2
20.2	5
38.8	12
56.9	24
100	92



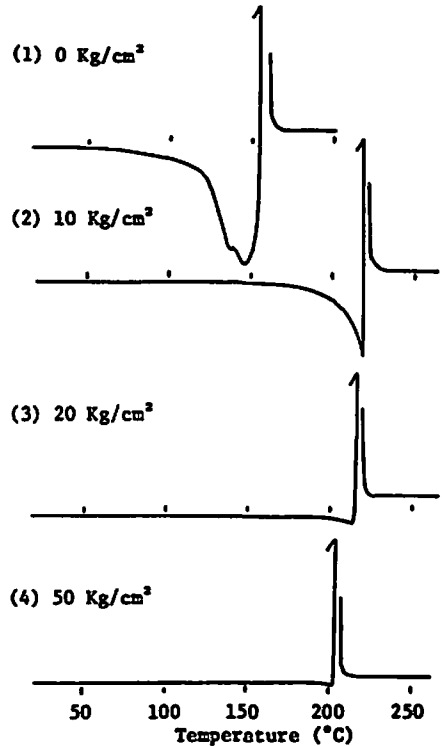
Sample; 5 mg (open holder), dT/dt=10°C/min, 50 Kg/cm<sup>2</sup> gauge(N<sub>2</sub>)

Fig. 5 DTA curves of NH<sub>4</sub>ClO<sub>3</sub> (AC)/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (AN) and NH<sub>4</sub>Cl/AN mixtures at 50kg/cm<sup>2</sup>

増加とともに小さくなるのは、低温分解段階で一部ANの分解をとめない、その分解量がAC量とともに増加するからであろう。

### 3.3 塩素酸アンモニウム-水系の熱分解

重量比の等しいAC-H<sub>2</sub>O混合物のDTAを種々の圧力下で測定し Fig. 6 に示した。常圧下では50°C付近から水の蒸発による吸熱ピークが開始し、試料の分解は150°Cで生じる。圧を高くすると吸熱開始温度は高温側に移行し、20および50kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧)における水の沸点<sup>13)</sup>は211.4°Cおよび262.7°Cであり、図の

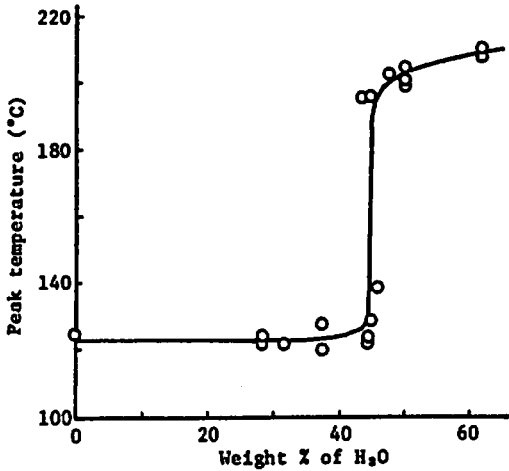


Sample; NH<sub>4</sub>ClO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O=5mg/5mg (sealed holder), dT/dt = 20°C/min

Fig. 6 DTA curves of NH<sub>4</sub>ClO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O mixture under various pressures

DTA 曲線からも、20kg/cm<sup>2</sup>以上では水の蒸発は考えないで良い。常圧下で、分解温度が150°Cとなるのは水の蒸発による固体ACの析出で分解が開始するからであろう。

50kg/cm<sup>2</sup>の圧力下におけるAC-水の混合物のDTA 曲線より、発熱分解ピークの温度と水分量との関係を Fig. 7 に示した。水分量0から40~45%までは固体のACの分解温度とほとんど差がなく、45%以上になると分解温度は不連続的に高く、200°C以上となる。このことは、水分量40~45%までは分解温度に達す



Sample;  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  5mg +  $\text{H}_2\text{O}$  (sealed holder),  
 $dT/dt = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 50  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  gauge ( $\text{N}_2$ )

Fig. 7 Peak temperature (DTA) of  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  / $\text{H}_2\text{O}$  mixtures

るまでに固体ACが残っており、固体ACの分解が水に溶解したACの分解を誘起するが、水分が45%以上になると120°C以下の温度でACが完全に溶解して、固相における分解反応とは異った水溶液中での反応となるためであろう。

ACが不安定であるため、高温度におけるACの溶解度測定は不可能であるから、80°Cで測定した溶解度; 123g/100g $\text{H}_2\text{O}$  (AC/ $\text{H}_2\text{O}$ =55/45) から推定すると、平衡状態においては、水分量40~45%の組成では80°C以上の温度では水溶液となるはずである。しかしDTA測定は、攪拌なしで、20°C/minの速度の加熱過程であるから溶解が不完全で、120~130°Cまで固相が存在することは充分考えられる。

### 3.4 発火温度

ACおよびAC-AN混合物の発火試験の結果をFig. 8に示した。ACの最低発火温度は110°Cと低い。一般に熱分解温度の低い試料は発火温度も低い、後者は前者より高いのが普通である<sup>13)</sup>。ACの場合は熱分解温度と同様に低く、ACの熱感度は極めて高い。また図より、発火遅れ時間1秒の温度350°Cから最低発火温度110°Cにおける発火遅れ時間40数秒まで、発火温度および発火遅れ時間の範囲が広いのが特徴である。

ACにANを混合すると発火温度は高くなり、上記の発火範囲も狭くなる。AC含量(wt%)56.9%と20.2%で最低発火温度は280°Cと380°Cである。さらに発火おくれ時間の温度依存性から見掛けの活性化エネルギーを求めると、ACの6.9kcal/molに対して前者の

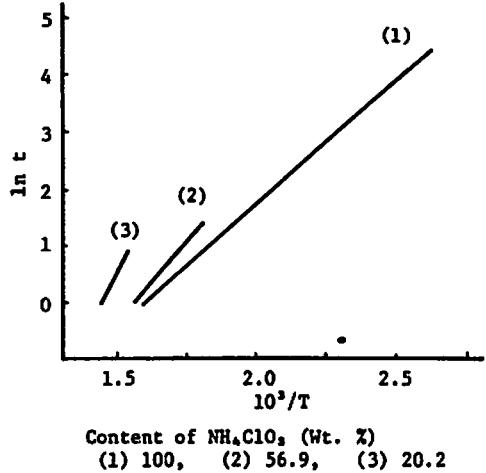


Fig. 8 Ignition test of  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ / $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mixtures

の8.6および後者の15.4kcal/molとAN量の増加とともに大きくなり、ACの熱感度はANを添加することにより低下する。

### 3.5 衝撃感度

Table 2に落錘および摩擦感度試験における1/6爆点を示した。ACの落錘感度は5~10cm、摩擦感度は7.2kgと極めて鋭感である。Gelhaar<sup>1)</sup>とKast<sup>2)</sup>は2kgの重量で測定し、前者は15cm、後者は20cmと報告しており、著者らの結果と一致している。

ACにANを添加しても落錘感度はあまり低下しない。これは落錘感度が試料間に存在する気体の断熱圧縮による温度上昇に関係するものとすれば<sup>10) 15)</sup>分解温度の低いACの分解が起爆源となることで理解できる。ACに水を添加すると落錘感度は低下し、さらに水とANを加えたものは相乗効果によって感度は著しく低下する。これは水を加えることによって、断熱圧縮による温度上昇が、水に対する塩の溶解(吸熱)等によって抑制されたり、ACの水溶液の分解温度が高いことによるものと考えられる。

ACの摩擦感度も極めて高いが、音や煙を発しても摩擦片と摩擦板にはさまれた極く一部が分解しているのにとどまっている。水やANを添加すると摩擦感度も低下する。その添加効果は落錘感度の場合とは逆に水よりもANの方が著しいが、その詳細は不明である。

### 4. 結論

DTA法によるACの分解温度は加熱速度によって異なるが約100°Cである。この温度における分解はANを添加することによって一部抑制され、150°C付近で試料の溶融と同時に分解してしまう。定温加熱過程

Table 2 Impact sensitivity of  $\text{NH}_4\text{ClO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system

Composition (Wt %)			Drop hammer (5 kg) test height (cm)	Friction test load (kg)
$\text{NH}_4\text{ClO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		
100	0	0	5-10	7.2
56	44	0	5-10	28.8
39	61	0	10-15	>36
20	80	0	15-20	>36
11	89	0	25-30	>36
91	0	9	10-15	9.6
83	0	17	45-50	9.6
79	0	21	>100	
37	59	4	20-25	
35	56	9	>100	
11	86	2.7	30-35	
11	86	3.5	>100	
0	100	0	>100	

においては100℃以下の低温でも分解するが、その分解は誘導期の長い自触的な開始となる。分解が進めば1次式に従う分解となり、活性化エネルギーと傾度因子はそれぞれ21.9kcal/mol,  $1.4 \times 10^{12} \text{min}^{-1}$ である。

AC-H<sub>2</sub>O系の分解温度は、固相のACが分解温度まで残るような水分量では固体ACの分解温度と同じであるが、水溶液の分解温度は200℃以上と高くなる。

ACの発火温度は110℃で非常に低いが、その熱感度はANの添加により著しく低下する。さらに、落錘や摩擦などの衝撃感度も極めて高い。しかし、ANや水の存在する系では著しく低下する。

#### 文 献

- 1) J. Gelhaar, Z. ges. Schies. u. Sprengstoff., 11, 166 (1916)
- 2) H. Kast, *ibid.*, 21, 208 (1926)
- 3) F. Solymosi, T. Bánsági, Combust. and Flame, 13, 262 (1969)
- 4) F. Fairbrother, J. Am. Chem. Soc., 44, 2419 (1969)
- 5) 広崎義一, 石田俊男, 服部勝英, 酒井洋, “昭和58年度工業火薬協会講演要旨集” (1983) p 5
- 6) 服部勝英, 深津嘉章, 広崎義一, 森伸生, 酒井洋, *ibid.*, p 7
- 7) W. A. Guillory, J. K. Mack, J. Phys. Chem., 73, 4370 (1976)
- 8) 原泰毅, 長田英世, 工業火薬, 37, 233 (1976)
- 9) 工業火薬協会編 “工業火薬ハンドブック” 共立, (1973) p 343, p 351
- 10) M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939), 8, 212 (1940), 9, 177 (1941)
- 11) E. V. Erofeey, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 52, 511 (1946)
- 12) 化学工学協会編 “化学工学便覧” 丸善 (1958) p 327
- 13) 原泰毅, 烏飼隆顕, 長田英世, 工業火薬, 39, 256 (1978)
- 14) E. P. Bowden, A. D. Yoffe, “Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids” Cambridge at the University Press (1952)
- 15) 日下部正夫, 石川昇, 工業火薬, 24, 318 (1963)
- 16) J. H. Koper, O. J. Jansen, P. J. van den Berg, Explosivstoffe, 181 (1970)

## Stability of Ammonium Chlorate

by Yasutake HARA\*, Hidetsugu NAKAMURA\*, Yoshikazu HIROSAKI\*\*,  
Katsuhide HATTORI\*\* and Hideyo OSADA\*

Ammonium salts and chlorates are well known as incompatibility compound, since very unstable ammonium chlorate (AC) is formed by double decomposition reaction, but aqueous solution of AC is relatively stable than solid AC. Stabilities of solid AC and its mixtures with ammonium nitrate (AN) and water were studied by thermal analyses and test of impact sensitivities to handle an emulsion type explosives containing AN and sodium chlorate solution with safety.

Solid AC decomposes and ignites at a lower temperature, and has high sensitivities for drop hammer test and friction test, but these characteristics can be reduced by adding of AN or water.

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

\*\*Taketoyo plant, Nippon Oil & Fats Co. Ltd., 82 Nishimon,  
Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)

---