

## 硝酸アンモニアの物性 (第三報)

(昭和31年6月29日 受理)

福 山 郁 生

(旭化成工業株式会社, 延岡工場ダイナマイト部)

筆者は硝酸アンモニアの物性(第一報)に於て硝酸アンモニアの相転移を論じ、(第二報)に於て硝酸アンモニア分子と水分子との親和性の問題を検討したのである。本報告では硝酸アンモニアの固結性を論ずる事とする。

硝酸アンモニアの固結性については1921年 Lowry Hemmings 以来 Adams, Ross, Whetstone 等多くの研究があるが、その何れも固結性防止に対して定見なくその目的は充分達せられていない現状である。

筆者は以下に示す諸実験より、固結性を支配する第一の因子は水の存在である事を明かにし、更に固結度は粒子間に形成される橋によりて起るもので、橋自身の強さ、粒子の数、粒子間接触面積によりて支配されるものである事を明かにした。

本研究には京大物理学教室田中教授の御指導を戴き、深謝する次第である。

### IV. 硝酸アンモニアの固化

1. 固化に及ぼす水分の影響
2. 固化を支配する因子
3. 粒子及び接合点の数
4. 橋の強さ

#### IV. 硝酸アンモニアの固化

##### 1. 固化に及ぼす水分の影響

前報告に於て述べた如く、硝酸アンモニアの吸湿性は極めて大きく、限界吸湿条件以下に於て吸湿が進行し、勿論以上に於ても吸湿するから分子に水の吸着があるから、微量の水分によつても容易に影響をうけるのである。

固化の原因として、最も一般的に水分子の吸着及び試料の水への溶解の為、粒子表面に飽和溶液が形成され、その飽和溶液が橋を形成する。而して温度の上昇下降等の為粒子表面に飽和溶液の水分の移動、蒸発によつて強固な橋が形成される事が原因となる。それ故多少とも水分が存在する限りに於ては微少な固結が部分的に起つている事と考えて差支えない。之を図示してみると固化は水分の存在の下に於て Fig. 1, の如く両粒子の存在状態から Fig. 2, の如く飽和水溶液の形成の方向へ移行してゆくのである。そして水分は粒子内に均一に拡散されて橋内に於ても均一水分を示す様になり両粒子は結合される。

然らば全然水分が存在しない限りに於ては固化は起らぬのであろうか。

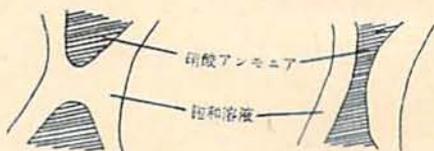


Fig. 1

Fig. 2

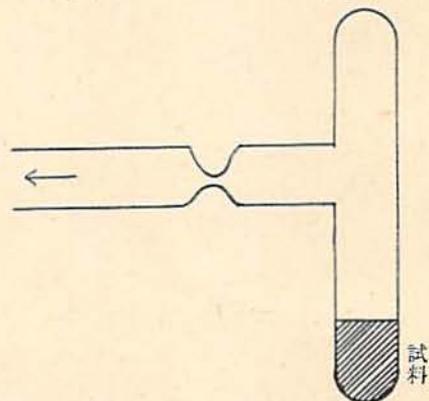


Fig. 3

之を試みる為 Fig. 3, の如き側管付ガラス装置の内面を予め真空乾燥し, 内部に取藏されている水分を充分追い出して後, 30メッシュ〜50メッシュに篩粉した硝酸アンモニア 5gを入れる。硝酸アンモニアは予め 150°C 5時間程乾燥して水分を除去した試料である。更に之を 85°C, 8時間加熱乾燥して水分を完全に除去して真空乾燥した試料を側管付ガラス装置 Fig. 3, の中に入れその毛細管部をガスバーナーで焼き切り, 真空状態に於て硝酸アンモニア試料を保存する。之を 0°C〜150°C の間を 2〜6 ヶ月間加熱冷却を繰り返した。又約4ヶ年間そのまま放置したけれども, 何れの場合にも固化は全然起らない。さらさらとした実験開始時と同じ状態である。

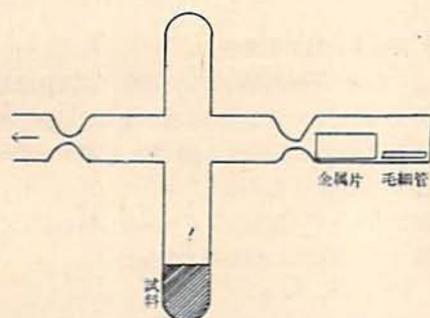


Fig. 4,

次に水分量を変えて固化の起る過程を追跡した。装置は Fig. 4, の如き側管二方付ガラス装置で, 側管の中一方は中に毛細管に水を一定量入れたものを毛細管の両側を塞いで置く。そしてその場所に金属製の棒を置いてこの棒で毛細管を割る事によつて, 毛細管中の水分を蒸発する様にした。

試料は前回と同様にして充分乾燥して後, 真空吸引して乾燥せしめる。その後毛細管を割つて内部の水を蒸発して硝酸アンモニアに吸湿せしめるのである。之により硝酸アンモニアの重量と毛細管中に入れた水の含有量より硝酸アンモニアの表面に吸着された水分量が明かとなる。粒度を一定として, 固化度と水分含有量の関係を求めてみると次の如くなる。但しガラス管内の試料の固化度は数値的表現が出来ないので, 定性的に外貌により判定した状態である。

(実験1)

水分含有量(%)	固化状況
0.012	粉状
0.014	△
0.015	△
0.019	△

0.020	△
0.024	△
0.028	△
0.047	弱い固化
0.064	△
0.081	△
0.086	△
0.090	△
0.099	△
0.115	△
0.175	固化
0.243	△
0.245	△
0.384	△

(実験2)

水分含有量(%)	固化状況
0.013	粉状
0.017	△
0.067	弱い固化
0.077	△
0.088	△
0.120	固化
0.140	△
0.170	△
0.174	△

かかる固化状態は硝酸アンモニアに溶解性をもつものならば水に限らぬわけで, メタノールを用いてみても同様の傾向がみられる。

(実験3)

メタノール含量(%)	固化状況
0.001	粉状
0.002	△
0.005	△
0.007	△
0.010	弱い固化
0.013	△
0.015	固化
0.017	△
0.021	△
0.027	△

同じ様に固化といつてもメタノール含有量が増すと粒子の移動性が遙かに減じてくる。

以上から分る様に完全に水分を除去すれば転移点, 熱履歴その他の外的変化によつても固化は起らない。又硝酸アンモニアを溶解せしめる性質のあるものでは

水に限らず固化に関与する事が分る。

以上粉末状で硝酸アンモニアが弱い中程度の固化を起し、更に強く固化を起す過程は周囲及び硝酸アンモニアの水分含有程度によつて影響される事が分るのであつて、30~50 メッシュで 0.03% を以て限界とすればこの時に硝酸アンモニアの粒子表面を水分子が被覆していると仮定すると、層の厚さは68層となる。然し硝酸アンモニアは球状をなしているわけではなく、突起が多く割れ目もある事であるから、この水分子の膜は更に薄いものとなる事は明らかである。

又此の実験は水の補給が全然ない場合であるが、実際は多量の水分が表面の吸着を起す等で附着するから此の限界吸湿度と硝酸アンモニア含有水分とは意味を異にするわけである。

硝酸アンモニアの吸湿度を同一温度にて種々の湿度で測定すると吸湿度の急変する処がある。この温度と湿度の関係を示す時に限界吸湿度曲線が得られる。この限界湿度を  $H_s$  とすると

$$H_s = \frac{P_s}{P_m} \times 100$$

$P_s$ : 硝酸アンモニア飽和水溶液の蒸気圧

$P_m$ : 大気中の飽和水蒸気圧

吸湿度によつて進む量は

$$\frac{dW}{dt} : \text{吸湿度速度}$$

$$\frac{dW}{dt} = kS(P - P_s)$$

$$W = KS(P - P_s)t$$

以上の吸湿度の外に初期過程に於ては吸着が起る。之は硝酸アンモニアの如きイオン結晶の固体表面に於て静電的電場が存在し、結晶表面に帯電した粒子をもつて Coulomb の力が働き、粒子は吸着される。

水の如き永久有極分子が電場をもつ結晶表面に来る時は、分子は電場の方向に配列する。而して表面よりの吸着力を受けるけれども、Coulomb の吸引力は有極分子の結晶表面と反対側にある荷電は結晶面に対して反撥力として働く為に始めは弱い結晶の電場に於ける有極がテンシヤルは極小距離  $l$  だけ離れた処に符号が反対で電氣量が等しい負荷をもつから

$$\mu = l \times \epsilon$$

吸湿度速度は Langmir の吸着式に依存する。

$$\frac{dG}{dt} = fS_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot P$$

$$G = fS_0 P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} t$$

$G$ : 吸着量

$f$ : 吸着恒数

$S_0$ : 初めの固体の有効面積

$P$ : 外面の水蒸気

$T$ : 吸湿度時に於ける温度

大気中に湿度が多い場合には塩類の飽和蒸気圧に近付くと、吸湿度は充分厚くなり、結晶表面と同一蒸気圧を呈するに至る。更に湿度が高くなると飽和溶液の吸着による水蒸気の吸取により潮解が起る。従つて結晶表面の吸着層に於けるイオン若くは分子の移動性、或いは再結晶化は吸着溶液層の厚くなるに従つて増し結局は表面エネルギー及び結晶表面の減少となる。

即ち溶解度の大きい塩類では固化を起し易い事となる。

## 2. 固化を支配する因子

上述の如く水が絶対存在しない場合には固化は起らないのであるが、実際上水の存在を考へない事は不可避である。次に水の存在する際に於て硝酸アンモニアの固化度を支配する他の因子を求めてみる。

硝酸アンモニアの固化度を  $F$  で表わし橋の強さを  $S$ 、断面積を  $A$ 、接着点の数を  $N$  であらわすと

$$F = f(S, A, N)$$

の如く固化度は  $S, A, N$  の函数として表わされる。

$N$  は粒度によつて決定される。粒子の半径を  $r$  とすると、粒子の体積は  $\frac{4}{3}\pi r^3$  であるから、同一容積内に存在する粒子数は

$$N = \frac{3}{4\pi r^3}$$

の函数となる。

之は装填密度に関係する。

$A$  は接着面積で、粒子が球状をなしているなら同一容積内で表面積は  $4N\pi r^2$  となる。橋の強さを決定するものとしては次のものが挙げられる。

1. 水分量 附着、吸湿度水分量から飽和水溶液の形成、飽和水の表面張力等の影響をうける。
2. 測定温度 結晶の状態、相の影響をうける。
3. 結晶の成長 水分、温度等に影響される。
4. 熱履歴 水分、相の状態、結晶の成長等に影響を及ぼす。熱履歴により結晶の歪が影響をうける。
5. 本質的の強度 相転移によるクラック等による粒子間の接着力を  $F$  とし、接着を引き離すに要する時間を  $t$ 、橋間隙を  $D$ 、粘度を  $\eta$ 、接着面の半径を  $R$  容積を  $V$  とすると

$$Fl = \frac{3\pi r L^2}{8D^2} = \frac{3\pi V^2}{8\pi D^4}$$

で示される。

### 3. 粒子及び接合点の数

粒子及び接合点の数を支配するのは粒度である。もし均一直径の球状なら  $N = \frac{3}{4\pi r^3}$  となるのであつて Slichter の模型を用いると図に示す様に等しい大きさの球の中心が図の様な等辺四面体の隅点にあるとすると、最もゆるくつまつたのは  $\delta = 90^\circ$  で之を Open

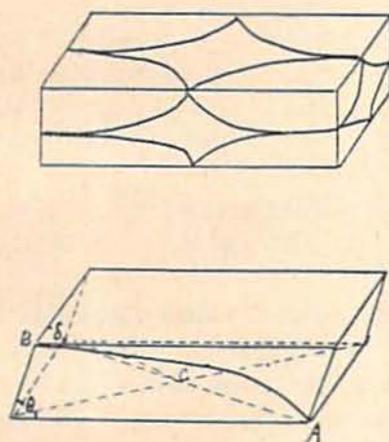


Fig. 5

Packing という。

$ABC$  が等辺三角形となる事に注意すると

$$\sin \alpha = \frac{\sin \delta \sqrt{1+2\cos \delta}}{1+\cos \delta}$$

斜方四面体の体積は

$$V = \frac{d^3 \sin \delta \sqrt{1+2\cos \delta} \sin \delta}{1+\cos \delta} \\ = d^3 (1+\cos \delta) \sqrt{1+2\cos \delta}$$

この中にある球の体積は  $\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{\pi d^3}{6}$  である

から空隙率  $p$  は

$$p = 1 - \frac{\pi}{6(1+\cos \delta) \sqrt{1+2\cos \delta}}$$

$p \geq 0$  であるから

$$\frac{\pi}{6(1+\cos \delta)} \geq \sqrt{1+2\cos \delta}$$

$\cos \delta = A$  とおくと

$$A^2(2A-3) = 0.48$$

$$A^2 \geq 0 \quad 2A-3 < 0$$

$$0 \leq A \leq \frac{1}{2}$$

$$90^\circ \geq \delta \geq 60^\circ$$

となつて  $\delta$  は  $60^\circ$  から  $90^\circ$  の間に於て存在し

$$\delta = 60^\circ$$

$$p = 25.95\%$$

$$\delta = 90^\circ$$

$$p = 47.64\%$$

となる。

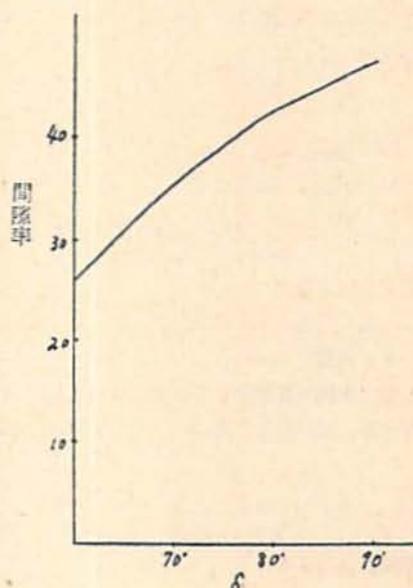


Fig. 6

もし最密充填をしたとすれば、各球は12の球にとり囲まれていて、最密充填の時は最も狭い三角形と、最も広い三角形の内接円の半径は  $0.288r$  である。球と球との間にある空洞に二種の形が存在する。之は立方型と六方型である。

更に直径と球の体積、全表面積、又1個の球は12個の球と接しているのであつて、その接触面積の1個当りを  $a$  とすれば、 $n$  個の球については

$$\frac{12}{2} an = 6an$$

となる。

直径	球の体積	$\frac{\pi}{6}$ cc 中の球の数	$6an$	全表面積 $\frac{\pi D^2}{4} \times$ 粒数
1	$\frac{1}{6} \pi (1)^3$	1	$6a$	3.14
0.1	$\frac{1}{6} \pi \left(\frac{1}{10}\right)^3$	$1 \times 10^3$	$6 \times 10^3 a$	31.42
0.05	$\frac{1}{6} \pi \left(\frac{5}{100}\right)^3$	$8 \times 10^3$	$48 \times 10^3 a$	62.84
0.01	$\frac{1}{6} \pi \left(\frac{1}{100}\right)^3$	$1 \times 10^6$	$6 \times 10^6 a$	314.16
0.005	$\frac{1}{6} \pi \left(\frac{5}{1000}\right)^3$	$8 \times 10^6$	$48 \times 10^6 a$	628.32
0.002	$\frac{1}{6} \pi \left(\frac{2}{1000}\right)^3$	$125 \times 10^6$	$750 \times 10^6 a$	1570.8

## 4. 橋の強さ

橋の強さは次の如くなる。

硝酸アンモニア表面に附着した水の移動は粒子周囲に存在する水の表面張力によるものである。二球間の圧力差を  $p$  とすれば

$$p = T \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{b} \right)$$

$$c = r (\sec \theta - 1)$$

$$b = r (\tan \theta - \sec \theta + 1)$$

$$p = \frac{T}{r} \left( \frac{\tan \theta - 2 \sec \theta + 2}{(\sec \theta - 1)(\tan \theta - \sec \theta + 1)} \right)$$

$T$ : 表面張力

$c, b$ : 長さ

$\theta$ : 角度

粒子間に水膜が存在する時は之によつて引き合う力が発生する。図に於て二球が引き合う力は圧力差によるもの

$$= \pi b^2 p = \pi b^2 T \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{b} \right)$$

表面張力によるもの

$$= 2\pi b T$$

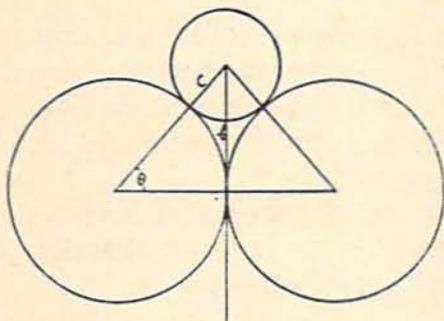


Fig. 7

故に全体としての引張力  $F'$  は

$$F' = 2\pi b T + \pi b^2 T \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{b} \right) = \pi b^2 T \left( \frac{c+b}{c} \right) = \frac{2\pi r T}{1 + \tan \frac{\theta}{2}}$$

球が沢山ある時は一つの球のぬれている部分に対する圧力差  $p$  の合力はぬれていない部分上に一樣に作用する  $p$  の合力と等価でありぬれた部分とぬれていない部分との境に於ける表面張力は、ぬれていない部分に張られた膜上に一樣に作用する圧力  $\frac{2T}{r}$  と等価である。堆積内部にある粒子に対する合力は 0 であるが、最外部にある層ではぬれていない面積の方が過剰となり合力は 0 とならず、之によつて内部に応力を生ずる。

$A$ : 球のぬれていない面を堆積表面に投影した大きさ。

$a$ : 内部の球のぬれていない面を投影した大きさ。

有効面積:  $A - a$

之によつて発生する応力

$$a = \left( p + \frac{2T}{r} \right) (A - a)$$

硝酸アンモニア飽和溶液の溶解度, 比重, 粘性係数 表面張力を測定すると次表の如くなる。

温度	溶解度 g/100g水	比重	粘性係数	表面張力 dyne/cm
10°C	150.3	1.278	194.6	-
20°C	187.7	1.309	198.3	94.8
30°C	232.0	1.326	202.0	87.4
40°C	283.0	1.344	210.2	94.1
50°C	344.0	1.358	213.5	-
60°C	415.0	-	-	-

即ち表面張力は温度の上昇と共に小となり  $a$  も亦小となるから、温度の上昇に随つて、橋の強さは小さくなる。

温度及び水分量による橋自身の強さを測定する為、硝酸アンモニアを溶解してアルミ製パイプに入れて直径 15 mm, 長さ 25 mm の円柱状となし、之を二個両面を向い合せて接着面に硝酸アンモニアの飽和溶液をマイクロピペットで一定量附着せしめて後、固化せしめ、接着後、ショウパー試験器で引張試験を行った。

接着面面積は 1.77 cm<sup>2</sup> であるから、単位面積に換算すると次の如くなる。

硝酸アンモニア 溶液附着量 cc	加熱時間 hr	1	2	3	4	6
0		0	0	0	0	0
0.02		1.24	1.98	2.43	2.60	2.60
0.04		1.19	2.04	2.60	2.60	2.60
0.10		1.52	2.50	2.67	2.70	2.72

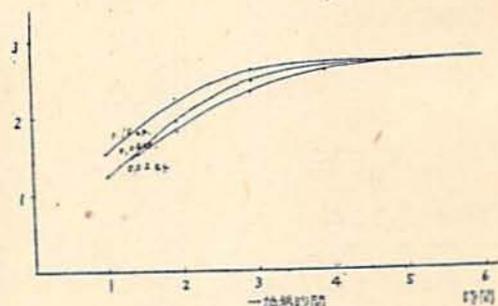


Fig. 8

次に乾燥して水分を除去した硝酸アンモニアを溶解し、之を直径 9.5 mm の円柱形の試験筒に流し込み

一面剪断器で固化度を測定し温度の函数として求めると硝酸アンモニアの結晶自体の固化度を測定すれば機自身の強さが求められる。この際剪断器の断面積を $0.71\text{cm}^2$ とする。

ここにいう一面剪断試験器は図の如きもので、剪断抵抗はスプリングの縮み量より算出した。スプリングの縮み量は自動記録装置によつて測定した。

粉体の剪断強度は上下圧を加えながら試料を左右に剪断するのであるが、数個の試料をとつて、垂直荷重 $N$ を種々に加えて剪断強度 $T$ を測定する。

断面積を $A$ として

$$n = \frac{N}{A}, \quad t = \frac{T}{A}$$

とする。 $n$ 及び $t$ を直交軸上に記載すれば一般にFig 10の如くなる。

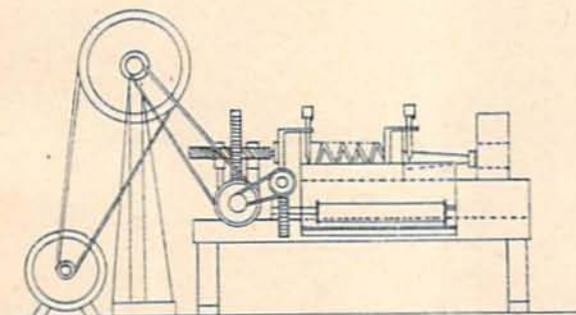


Fig. 9

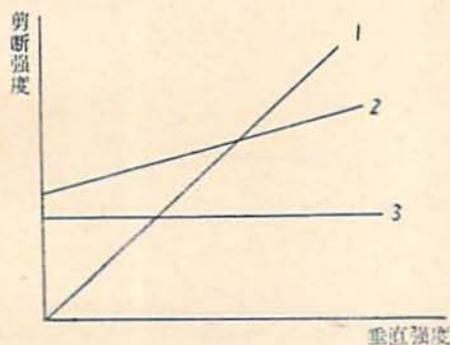


Fig. 10

$$t = n \tan \theta + c$$

で表わされ、ここに $\theta$ :摩擦角、 $c$ :粘着力。

砂質の如き場合では直線(1)となり、流体状の粘土では(3)となり、その中間では(2)となる。固化した硝酸アンモニアの粉状体、熔融体の様な場合には上下圧を加えても、剪断強度に大差なく(3)に近い結果を得た。

熔融硝酸アンモニアを一面剪断試験器にかけて、その水分含有量と薬温とを測定してみると次表の如くなる。

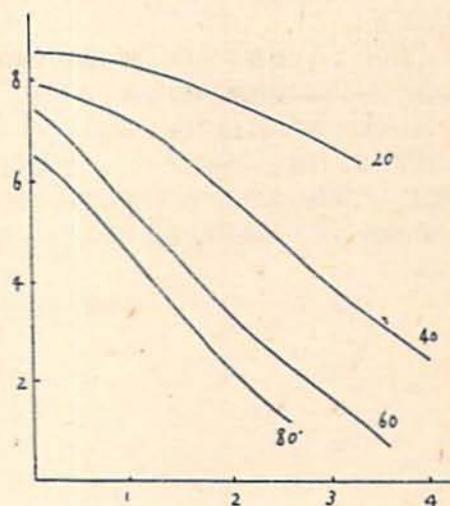


Fig. 11

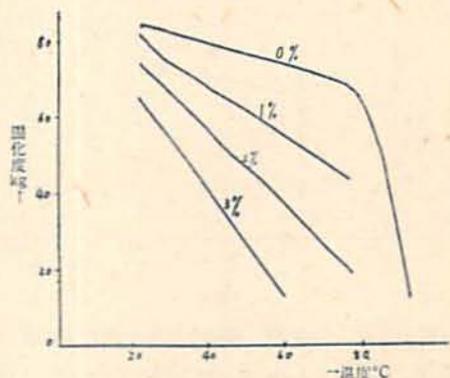


Fig. 12

温度 °C	熔融硝酸アンモニアの水分と固化度						
20°	固化度 kg	85.5	83.2	71.4	66.5	60.0	-
	水分 %	0	1.0	1.99	3.10	3.40	-
40°	固化度 kg	79.0	63.6	57.4	44.6	31.4	20.5
	水分 %	0	1.1	1.85	2.25	3.21	4.1
60°	固化度 kg	74.0	46.3	26.4	18.6	1.9	-
	水分 %	0	1.2	2.37	1.92	3.73	-
80°	固化度 kg	67.0	49.6	20.8	16.0	14.9	-
	水分 %	0	0.82	1.86	2.11	2.76	-

即ち温度上昇と共に固化度は低下し 80°C を切点として、80°C 以上では著しく 125°C を超えると殆んど 0 に近づく。

又水分によつて影響をうける。即ち水分 1% 含有する毎に 3~10% の固化度の低下を来すのである。

以上の如く 80°C 以上になると橋自身の強さは急激に低下する。粒度を 32~42 メッシュ、保温時間を 3 時間として試料の水分 0.16% の時の剪断応力を粉体の動き始める点より固化度を算定すると Fig 13 の如くなる。

温度 °C	固化度 kg
17	3.4
30	7.0
35	9.8
40	9.8
50	10.8
60	10.8
70	10.8
80	11.0
90	7.2
100	4.0
135	0.6

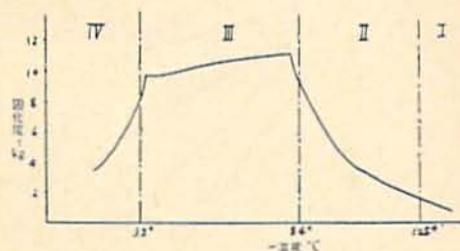


Fig. 13

即ち IV 相から II 相に移行する域を除いては橋自身の強度と比例する。A, N が一定ならば、之は \* の函数として固化度 F は表わされる事をよく表わしている。

IV 相から II 相に移行する域は急に固化している。この原因としては加熱によつて水の移動性が多くなり、粒子間の強い橋の形成によつて粒子が結合する事に起因する。

今之を IV 相 (20°C) に各温度より下げたる時の固化度をみると、次表の如くなり一定に近く、之は一旦形成された II 相を経た橋の破壊は容易に起らない事を示している。

一旦上げた温度 °C	固化度 kg
40	8.1
50	10.9
60	11.6
70	10.9
86	11.4
90	11.9
107	11.0
130	11.2

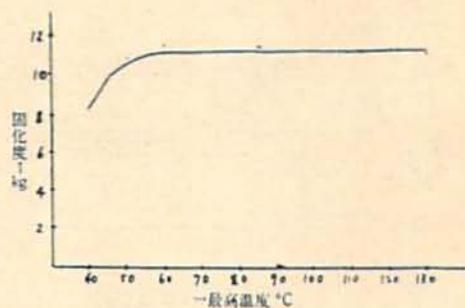


Fig. 14

では II 相内で温度を移動せしめた時の固化度を測定してみると次の如くなる。

80°C より冷却した時の固化度	
測定温度 °C	固化度 kg
80	10.6
70	10.4
60	10.2
50	10.1
40	10.0

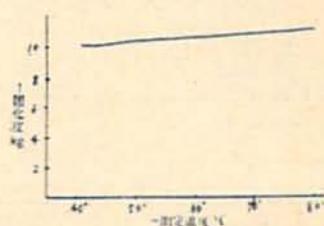


Fig. 15

実験は 80°C より以下に示す温度に降下せしめた時の固化度で、粒子の移動を開始する降伏点の固化度は温度の降下に従って低下する傾向がある事が分る。

相を移しての固化度を測定すると

Ⅲ → Ⅳ → Ⅲ

80°→30°→80°

降伏点に於ける固化度 10.3 kg

Ⅲ相内では粘性が大となる。

Ⅲ → Ⅳ → Ⅲ → Ⅳ

80°→30°→80°→30°

降伏点に於ける固化度 11.0 kg

繰返し温度をかけると、降伏点に於ては大差はないが、Ⅲ→Ⅳの際に結晶粒子は脆くなる。之はⅢ→Ⅳの際に結晶粒子の成長による事及び水が飛散して橋の間の粘性が小となった事に起因する。

Ⅱ → Ⅲ

90°→70°

降伏点に於ける固化度 10.8kg 粘い

90°→40°

降伏点に於ける固化度 11.6kg 脆い

Ⅰ → Ⅱ

130°→90° 固化度は極めて小で 1kg 以下となる

Ⅰ → Ⅲ

130°→50° 降伏点に於ける固化度 11.0 kg 脆い

かくの如く熱履歴によつて生ずる固化性は結晶の成長、水分の飛散によつて影響をうけるものであるが、先に示した如く一旦生じた橋については、その橋自体の固化度によつて支配される。

水分量と固化度の問題については、先に橋自身の固

化度が影響をうける事を述べたのであるが、之は結晶表面を被覆するに足る水分量とこの間の水分の移動量によつて支配される。保温後の水分の飛散量と固化度の関係を求めてみると次表の如くなる。

時間 hr	1	2	4	6	8
残留水分%	0.84	0.71	0.49	0.27	0.18
移動水分%	0.06	0.19	0.41	0.63	0.72
固化度 kg	14.2	22.4	24.4	17.0	32.4

50°C にて50時間加熱後の水分の飛散と固化度を求めてみると

移動水分%	0.04	0.14	0.33	0.78	1.41	2.11	2.19
固化度 kg	20.2	32.4	44.8	56.2	61.4	95.2	96.0

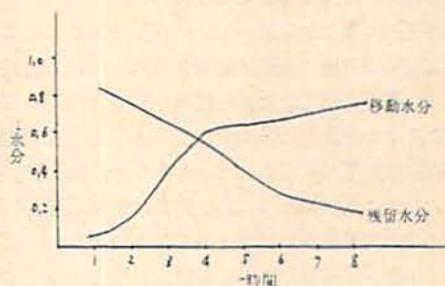


Fig. 16

水分量と固化度の関係をしらべてみると、一定水分以下では水分がある一定値を示しても、その水分に至る履歴による水分の飛散量若しくは移動量が関係してくる。それ故測定時の水分を以て固化度を論ずるのは誤りで、粉末状態から固結に至る過程から論ずべきである。その値は前表に示した様に移動水分飛散水分との関係が存在するものである。

## Properties of Ammonium Nitrate

### Part III

by Ikuo Fukuyama

The conditions of the caking tendency on Ammonium nitrate were studied and found the most important factor is the influence of the water content.

If this salt is stored in the absolute dry condition, the caking tendency does not occur.

The main caking factors are formulated as below.

$$F=f(S, A, N.)$$

*F*: caking tendency of the salt.

*S*: tention of ammonium nitrate bridge.

*A*: area of bridge.

*N*: number of bridges

The factor "S" is affected by water content, temperature, crystal growth, and inter-molecular force.

(Dynamite Department, Asahi Kasei Co. Ltd., Nobeoka Japan.