

硝酸アンモニウムの吸湿・固化^{*1,*2}原 泰毅・児玉多朗・長田英世^{*3}

硝酸アンモニウム（硝安）の吸湿過程および固化の機構について考察し、さらに回化防止剤としてアルキルアミン硝酸塩、酢酸塩、塩酸塩を加えた硝安について検討した。

硝安の吸湿速度は外部水蒸気圧と硝安飽和水溶液の水蒸気圧との差、および接触表面積の一次に比例する。アミン添加硝安の吸湿速度は無添加硝安より小さいが、これはアルキルアミンの界面活性効果により硝安飽和水溶液の水蒸気圧が増大するためと考えられる。

固化は吸湿脱湿を繰返すと進行し、吸湿水分量が多いものほど、また高温になるほどその強度は大きくなる。アミン添加硝安の固化の進行程度は同一条件下における無添加硝安に比して小さい。

固化過程において硝安の結晶粒子は成長し、また結晶構造は徐々に正規化されるが、その傾向は固化強度の大きいものほど著しいことが認められた。アミン添加硝安の結晶の成長および結晶粒間の結合はアルキルアミンにより妨げられている。

1. 結 言

硝酸アンモニウム（以下硝安）はその特性としてきわめて吸湿性が強く、かつ容易に固化する傾向があり、吸湿水分は固化と密接な関係にあるといわれている¹⁾。この吸湿、固化の防止を目的として工業的に種々の物質が添加剤として用いられ²⁾、近時アルキルアミン（炭素数18）の硝酸塩および酢酸塩が添加され、効果があるといわれている³⁾。

本研究は硝安の吸湿過程および固化現象とその主因子である吸湿水分との関係を考察し、さらに2, 3のアミン塩を添加した試料と無添加の硝安とを比較検討して添加の効果を考察したものである。

2. 実 験

2-1 試 料

硝安は市販試薬一級品を水で二回再結晶を繰返し、常温で減圧乾燥後粉砕し、100~145メッシュに粒度をそろえたものを使用した。

アルキルアミンは市販のオクタデシルアミン（ $C_{18}H_{37}NH_2$ ）を用い、メタノール中で硝酸、酢酸、塩酸で中和したのち、減圧下にメタノールを留去し乾燥してオクタデシルアミンの硝酸塩、酢酸塩、塩酸塩を得、これを硝安に添加した。添加方法は添加するアミン塩をベンゼンに溶解し、この溶液に常温で乾燥硝安

を加え（このとき硝安はベンゼンにほとんど溶解しない）、ときどきかきまぜながらベンゼンを減圧除去した。添加割合は硝安に対し0.5wt%である。

固化強度の測定には上述の試料を1.5g採取し、荷重200gをかけて直径16mm、高さ3mmのタブレットに成型したものをを用いた。

2-2 装置および方法

(1) 吸湿速度の測定

使用した天秤は超微量真空天秤（ザートリウス社製 Model 4102）で、Fig. 1に示すように試料を石英製平皿C（内径11mm、高さ10mm）に入れ吸湿による重量増加量を求めて吸湿実験を行った。また、水蒸気圧をそれぞれ所定の値に保つため、蒸留水あるいは水酸化ナトリウム水溶液（または硫酸水溶液）をDより容器下部に入れ内部が測定温度において平衡水蒸気圧になるようにした。

(2) 乾燥速度の測定

(1)の方法により、試料にある一定の水分量まで吸湿させたのち、容器下部に濃硫酸（98%）を入れ、乾燥による試料の重量減少を測定した。乾燥後の残留水分はカールフィッシャー法により定量した。

(3) 水蒸気圧の測定

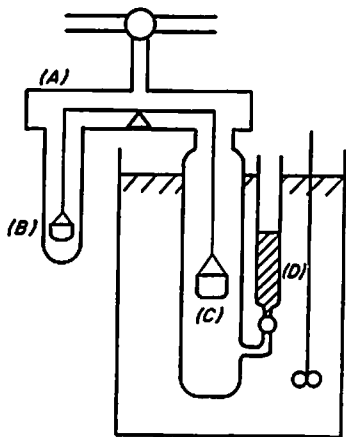
Fig. 2に示す装置⁴⁾を用いて各温度における各種塩類の水溶液の水蒸気圧を測定した。 G_1 , G_2 は塩類の水溶液および純水な水を入れる容器で、 M_1 , M_2 は水溶液および水と平衡にある水蒸気の圧力を測定するマ

昭和47年1月17日受理

*1. 本報文を「硝酸アンモニウムに関する研究（第2報）」とする。

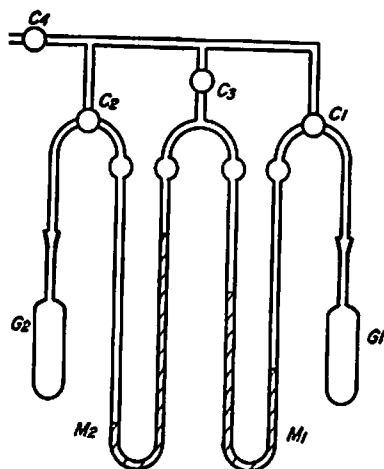
*2. 前報（第1報）原泰毅、長田英世、工火協31, 236（1970）

*3. 九州工業大学工業化学科、北九州市戸畑区仙水町



(A) Electronic Vacuum Micro Balance 4102 (Sartorius)
 (B) Reference (C) Sample Holder
 (D) Water or solutions of NaOH

Fig. 1 Apparatus for measurement of hygroscopicity



G1, solution G2, water
 M1, M2, Manometer
 C1, C2, C3, C4, Cock

Fig. 2 Apparatus for measurement of water vapor pressure of solutions

ノメーターでそれぞれ G_1 , G_2 に連結されている。圧差測定用封液には真空ポンプ用油 (比重 0.872 : 20°C, 0.870 : 45°C) を使用し、マノメーターの液頭差を読みとり水溶液の水蒸気圧を測定した。すなわち、水溶液の水蒸気圧 P_1 による液頭差を h_1 、純水の水蒸気圧 P_2 による液頭差を h_2 とすれば、

$$P_1 = P_0 + \rho g h_1 \quad (1)$$

$$P_2 = P_0 + \rho g h_2 \quad (2)$$

で表わされる。但し、 P_0 はコック C_3 下のマノメ

ーター中央部の圧力である。水の水蒸気圧 P_2 は種々の温度において詳細に求められているから、(1), (2) 式から水溶液の水蒸気圧 P_1 は

$$P_1 = P_2 - \rho g (h_1 - h_2) \quad (3)$$

で求められる。ここで ρ は温度によって余り変化がないので $\rho = 0.871$ として水溶液の水蒸気圧を水を基準にして (3) 式に従い求めた。

(4) 固化強度

恒温槽内に設置した減圧乾燥用デシケーターに試料 5~6 個を入れ、この中に水中を通して水蒸気を含ませた空気を流通させて吸湿させたのち、試料 1~2 個をとり出しカルフィッシャー法により水分量を測定する。つぎに残りの試料を約 2 時間減圧 (0.1 mmHg 以下) 乾燥後、Adams, Ross⁹⁾ 氏らと同様な考え方から、試料に垂直な荷重を加え試料が圧砕されときの値を 4kg および 100kg のハカリを用いて読み、それを固化強度とした。減圧乾燥により試料の固化強度測定時の含有水分量はカルフィッシャー法による分析ではすべて 0.02 wt% 以下になっている。

(5) 溶解速度の測定

微量熱量計 (応用電気研究所製: CM-502 型) を用い、20°C において試料 50mg を水 40ml 中に投入し一定速度でかきまぜながら溶解させる。このとき吸収される熱量が溶解量に比例するので溶解量と時間の関係から溶解速度式が一次にあてはまるとしてその溶解速度恒数を求め比較した。

(6) X線による結晶の観察

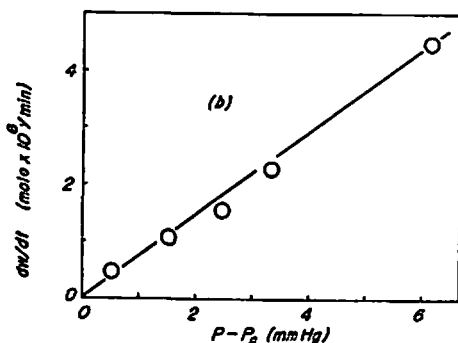
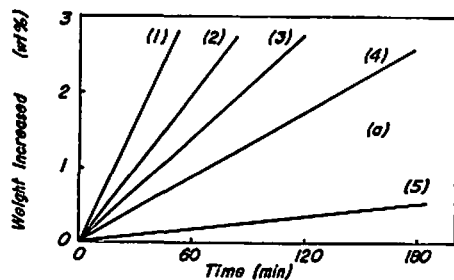
X線回折計 (島津製作所製: VD-1 型) を用いて (Target Cu, Filter Ni), 試料ならびに石英の粉末 X線回折像を求めた。石英を標準物質として試料の回折幅の補正⁹⁾ を行った。

3. 結果および考察

3-1 外部水蒸気圧の影響

硝安の吸湿を 20°C で、種々の水蒸気圧のもとで測定しその結果を Fig. 3 (a) に示した。初期の吸湿は直線的に進行し、外部水蒸気圧の低下とともに直線の傾き (吸湿速度) は小さくなる。

一般に、水溶性塩類の吸湿はその温度での外部水蒸気圧 (P) とその塩の飽和水溶液の平衡水蒸気圧 (P_s) との差に関係する¹⁰⁾。ここで Fig. 3 (a) の直線の傾き (吸湿速度) と ($P - P_s$) との関係を図示すると Fig. 3 (b) のような直線関係が得られ、硝安の吸湿速度は外部水蒸気圧と硝安の飽和水溶液の平衡水蒸気圧との差の一次に比例することがわかる。したがって、このグラフの原点、すなわち $P - P_s = 0$ のとき吸湿速度は零になり吸湿が進行するための水蒸気圧の限界は硝安の飽和水溶液の平衡水蒸気圧 (20°C : 11.3mmHg) と一



(a): hygroscopicity (20°C, sample 100mg)
 P_w (mmHg): (1) 17.5 (2) 14.7 (3) 13.8
 (4) 12.8 (5) 11.8

(b): dw/dt vs $P - P_s$

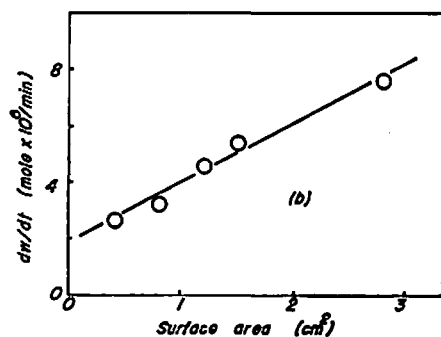
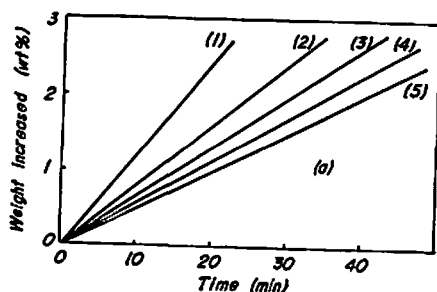
Fig. 3 Effects of water vapor pressure on the hygroscopicity

致し、外部水蒸気圧がこれ以下になると硝安は吸湿しない。

3-2 表面積の影響

内径の異なる石英(またはガラス)製試料容器に硝安 50~200 mg を入れ、170~175°C に加熱融解させた後、そのまま徐冷して固体化しその表面積は近似的に容器の断面積であると考えて試料とした。

20°C、外部水蒸気圧 17.5 mmHg における条件で吸湿量を測定した結果を Fig. 4 (a) に示した。いずれも直線関係が得られ、またこの直線の傾きと表面積との関係を図示すると Fig. 4 (b) にみられるように直線となり、吸湿速度は表面積の一次に比例する。Fig. 4



(a) hygroscopicity (20°C, P_w : 17.5 mmHg)
 (1) 2.79 cm², (2) 1.48 cm², (3) 1.23 cm²
 (4) 0.79 cm², (5) 0.41 cm²

(b) dw/dt vs surface area

Fig. 4 Effects of surface area on the hygroscopicity

(b) において直線が原点を通らないのは試料を融解後徐冷する際に生ずる亀裂、メニスカス等の影響によるものと思われる。

以上の結果から、硝安の吸湿速度 dw/dt は次式で示される。

$$dw/dt = kS(P - P_s) \quad (5)$$

これは従来与えられてきた硝安の初期吸湿過程に対する吸湿速度式⁹⁾に相当する。

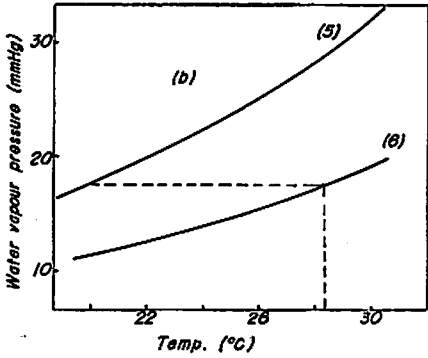
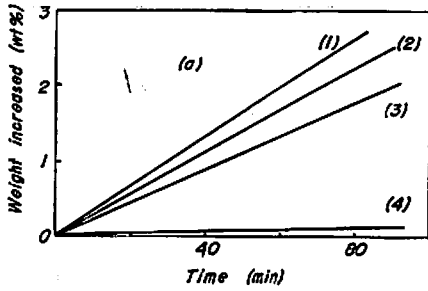
3-3 温度の影響

外部水蒸気圧を一定に保ち (17.5 mmHg)、種々の温度で硝安の吸湿速度を測定し Fig. 5 (a) に示した。外部水蒸気圧一定のもとでは温度の上昇とともに吸湿速度は減少し、28°C 以上の温度では吸湿はみられなかった。

吸湿された水分により硝安は溶解して硝安の結晶表面に飽和水溶液が形成され、以後の吸湿は外部水蒸気圧とその温度における硝安の飽和水溶液の平衡水蒸気圧との差に比例して行われることは前述した。温度が上昇すると硝安の飽和水溶液の平衡水蒸気圧は高くなり、外部水蒸気圧を一定にした場合、両者の水蒸気圧差は次第に小さくなり (4) 式から明らかのように系の温度を上げることによって吸湿速度が減少する。これを確認するため、2-2 (3) の方法により求めた硝安の飽和水溶液の水蒸気圧と温度の関係を Fig. 5 (b) に示す。図にみられように 28.2°C において水蒸気圧が 17.5 mmHg となり、この温度以上では外部水蒸気よりも硝安の飽和水溶液の平衡水蒸気圧が高くなるため、外部水蒸気圧 17.5 mmHg のもとでは吸湿は進行しない。

3-4 吸湿の活性化エネルギー

試料の表面積が一定ならば硝安の吸湿速度は ($P -$



(a) hygroscopicity (P_w : 17.5 mmHg, 400mg)
 (1) 20°C, (2) 22.5°C, (3) 25°C, (4) 30°C
 (b) Water vapour pressure
 (5) H_2O (6) Saturated solution of NH_4NO_3

Fig. 5 Effects of water vapor pressure on the hygroscopicity

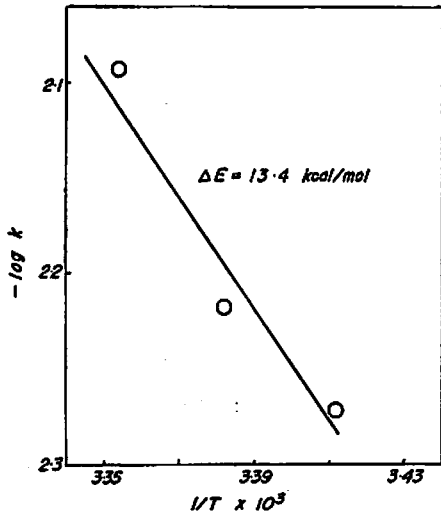


Fig. 6 Activation energy of hygroscopicity of NH_4NO_3

P_s)に比例するから、一定水蒸気圧下における吸湿実験(Fig. 5 (a))の結果から単位水蒸気圧差当りの速度恒数 K を求めて Table 1 に示した。 K の値は温度が上昇するとともに大きくなり、この対数と温度の逆数と

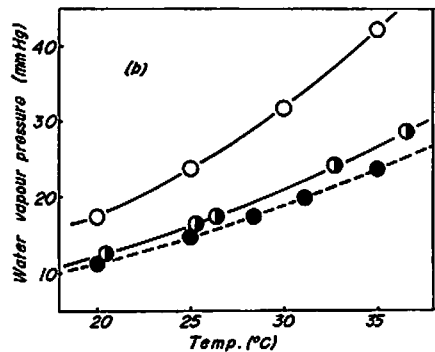
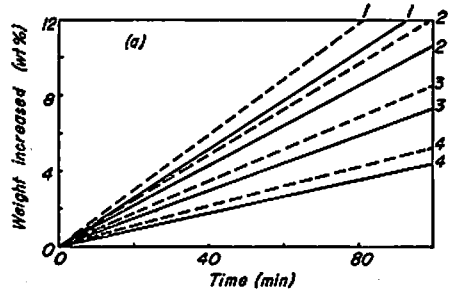
Table 1. Rate constants of hygroscopicity at various temperatures

| | Temperature °C | Difference in vapor pressure, mmHg | Rate constants $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ |
|-----|----------------|------------------------------------|--|
| I | 20 | 6.2 | 5.42 |
| II | 22.5 | 4.5 | 6.18 |
| III | 25 | 2.8 | 8.00 |
| IV | 30 | -1.5 | — |

の関係を図示すると直線関係が得られ (Fig. 6), この傾きより活性化エネルギーを求めると 13.4 kcal/mol が得られる。すなわち、吸湿に要するみかけのエネルギーは 13.4 kcal/mol である。

3-5 アミン塩添加硝安の吸湿

20°C, 25°C, 30°C, 35°C においてそれぞれの温度の飽和水蒸気圧 (17.5 mmHg, 23.8 mmHg, 31.8 mmHg, 42.2 mmHg) 下でのアミン塩を添加した硝安の吸湿による重量増加を測定し, Fig. 7 (a) に示す。硝安に添加したアミン塩の種類 (硝酸塩, 酢酸塩, 塩酸塩) によって実験結果に差異は認められなかったの



(a) Hygroscopicity
 (1) 35°C, (2) 30°C, (3) 25°C, (4) 20°C
 ---- NH_4NO_3 with additive of 0.5wt% RNH_2HNO_3
 — NH_4NO_3
 (b) Water vapour pressure
 ○: Water ●: Saturated solution of NH_4NO_3
 ⊙: Saturated solution of NH_4NO_3 with additive

Fig. 7

で、ここではオクタデシルアミン硝酸塩 ($C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HNO_3$) を添加した試料について述べる。アミン塩を添加していない硝安と比較すると、アミン塩添加試料はいずれの温度においても吸湿速度は小さい。

硝安およびアミン塩添加硝安の飽和水溶液の水蒸気圧の測定結果を Fig. 7 (b) に示す。水の蒸気圧値は化学便覧²⁾ から引用した。アミン塩添加硝安の飽和水溶液の水蒸気圧は無添加硝安の値よりも大きくなっている。したがって、外部水蒸気圧 P と溶液の水蒸気圧 P_s との差はアミン塩を添加することにより小さくなる。無添加硝安の吸湿速度を 1 としたときのアミン塩添加硝安の吸湿速度および外部水蒸気圧と無添加硝安飽和水溶液の水蒸気圧との差を 1 としたときの外部水蒸気圧とアミン塩添加硝安飽和水蒸気との差を Table 2. に示す。この結果から、添加することにより吸湿速度が減少するのは吸湿によって形成される飽和水溶液の水蒸気圧が添加剤の界面活性効果により上昇し、外部水蒸気圧との差が減少するためであるといえる。

Table 2.

| | Temperature °C | Ratio of rate hygroscopicity | Ratio of difference in vapor pressure |
|-----|-------------------|---------------------------------|--|
| I | 20 | 0.841 | 0.823 |
| II | 25 | 0.857 | 0.867 |
| III | 30 | 0.881 | 0.891 |
| IV | 35 | 0.887 | 0.910 |

3-6 固 化

タブレットに成型した硝安を室温で 8~9 時間外気にさらし放置した後、デシケーター (乾燥剤として塩化カルシウムを用いた) 中で一夜脱湿させる。この吸湿-脱湿操作を繰返すと硝安の固化強度は Fig. 8 に示したようになり固化が進行している。また、アミン塩を添加したものは無添加のものに比してその強度は小さい。このように硝安の固化は吸湿-脱湿の過程を経て進行する。

したがって、2-2 (4) に述べた方法でこの固化強度と硝安の吸湿水分との関係を種々の温度で測定し、Fig. 9 に示した。固化強度は吸湿脱湿乾燥により移動した水分量の増加とともに大きくなっているが、アミン塩添加硝安の固化強度はそれぞれの温度において無添加硝安のそれより小さく、防結剤としての効果が認められる。また同一水分量では温度が高いほど固化が大きくなっているが、この傾向は Fig. 10 に示したようにとくに 30°C 以上で著しく、32.1°C が硝安の IV-III 転移点である²⁾ ことを考えれば、吸湿脱湿の過

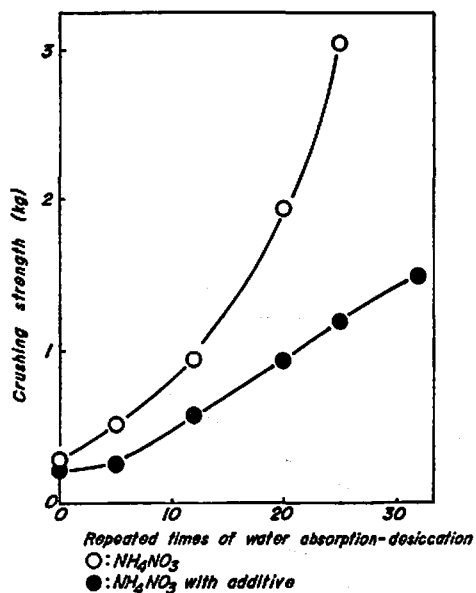


Fig. 8 Crushing strength of NH_4NO_3 vs repeated times of crater absorption-desiccation at room temperature

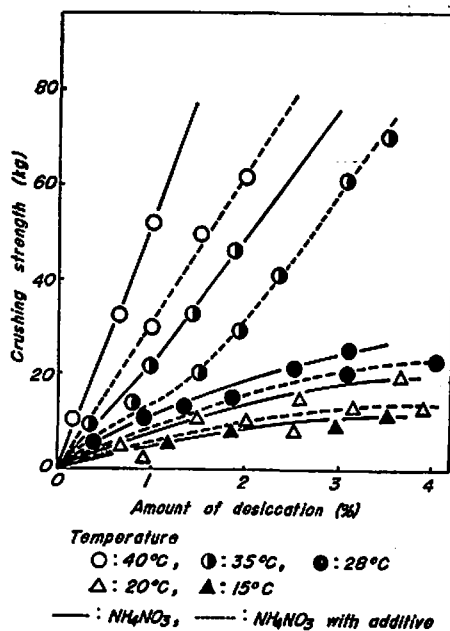


Fig. 9 Crushing strength of NH_4NO_3 vs amount of desiccation

程でこの結晶転移を経過するか否かが固化強度に大きな影響を与えるものと考えられる。

この固化は硝安の固相表面に吸湿された水分が硝安を溶解し、表面に生成されたこの溶液同志が結合して粒子相互をも包含し再び水分が除かれる過程で折出し

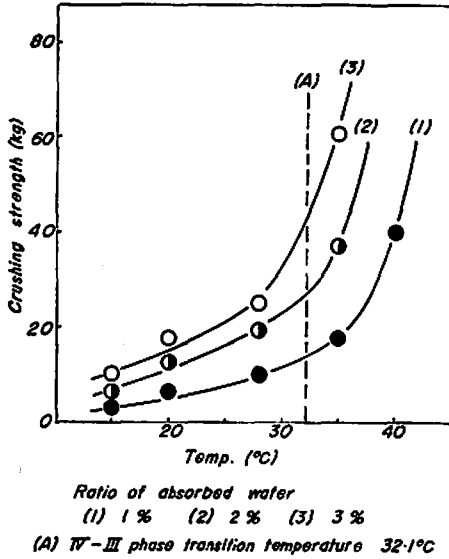


Fig. 10 Crushing strength of NH_4NO_3 vs temperatures

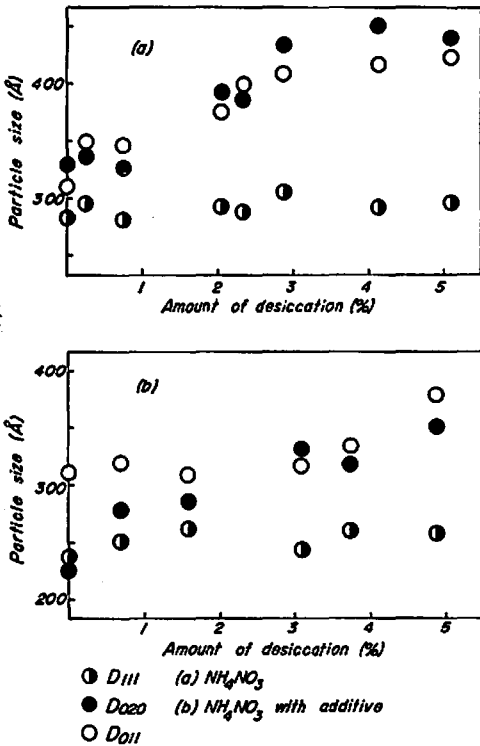


Fig. 11 Particle size of NH_4NO_3 vs amount of desiccation at 20°C

てくる結晶が大きな塊を形成して固化が進行するものと考えられる。そこで 20°C において一定水分量まで吸湿させた硝安の粉末を脱湿させ、X線回折によりその半価幅から Scherrer の式¹¹⁾

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (5)$$

D : 結晶子径, β : 半価幅, θ : ブラッグ角

$K=0.9$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$ 線の波長)

を用いて [011], [111], [020] 各面の結晶子径を求め、Fig. 11 (a) に無添加硝安、Fig. 11 (b) にアミン塩添加硝安についての結果を示した。無添加硝安は吸湿-脱湿の操作により移動した水分量が増すにしたがって、[111] 面の結晶子径に変化はみられないが、[011], [020] 面の結晶子の成長がみられ、吸湿脱湿により結晶子径が増大し固化が進行していくと考えられる。アミン塩添加硝安も同じ傾向を示すが、無添加硝安の結晶子径に比べると各面とも 50~100 Å 小さくなっているのがわか。

また、硝安の溶解速度を測定しその速度恒数を求め Fig. 12 に示した。吸湿-脱湿を繰返したもののほどその値は小さくなっている。溶解速度は水に対する硝安の接触表面積が大きなものほど大きくなるから、吸湿-脱湿を繰返したものの溶解速度が減少していることからその表面積は小さくなっていると考えられる。また、Fig. 8 に示す結果と考え合せて吸湿-脱湿を繰返すことにより粒子相互間に強い結合を生じているものと考えられる。

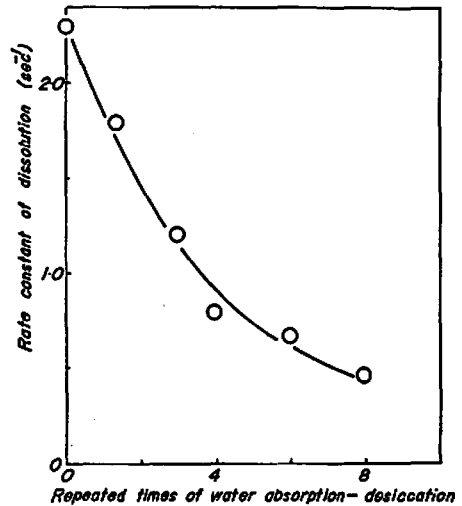


Fig. 12 Rate of dissolution of NH_4NO_3 (20°C)

一方、硝安に吸湿された水分量が同じでも湿度が上昇するとその水分に溶解する硝安の量は増加するから同一水分量だけ吸湿-脱湿を行った場合、温度上昇とともに固化強度が増大すると考えられる。そこで吸湿された水分に溶解する硝安の量を各温度における硝安の溶解度¹⁰⁾から求め、溶解した硝安が脱湿により析出するとして析出割合 (析出理論重量を試料の重量で除

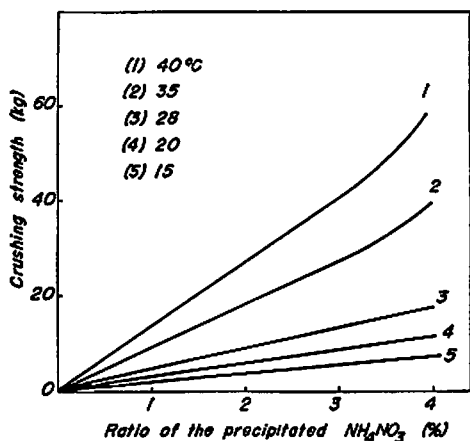


Fig. 13 Crushing strength of NH_4NO_3 vs ratio of the precipitated NH_4NO_3

したもの)と固化強度との関係を求めると Fig. 13 に示したようになり、一定温度では析出割合の大きい方が固化は大きく、また同一析出割合において温度が高いとやはり固化強度は大きくなっている。したがって、固化強度は溶解後析出する硝安の量と温度に関係するもので、これは吸湿-脱湿により溶解-析出してくる硝安の結晶がその操作を行ったときの温度の違いにより構造上の変化をしたものではないかと考えられる。

これを確かめるため、温度を 20°C, 28°C, 40°C にそれぞれ保ち、硝安の粉末試料に約 1.2% まで吸湿させたのち減圧乾燥した試料を用いて X 線回折を行った。その半価幅の変化から次式を用いて結晶のヒズミ、不整の性質を知ることができる¹²⁾。

$$\beta \cos \theta = K\lambda/D + \eta \sin \theta \quad (6)$$

η : 不整度に対応する定数

$\beta, \theta, K, \lambda, D$: (5) 式参照

すなわち、 $\beta \cos \theta$ を $\sin \theta$ に対してプロットすることによりその性質を知ることができる。また格子不整が存在すれば、 β がある特定の位置でとくに大きくなるといわれている¹²⁾。ここで [011], [111], [020] 面による 3 本のピークにその適用を試み、各温度に対して $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ プロットし、無添加硝安についての結果を Fig. 14 (a) に、またアミン添加硝安についての結果を Fig. 14 (b) に示す。Fig. 14 (a) において [020] 面がとくに大きな値を示すのは面欠陥によるものと考えられ、処理した温度が上昇するにしたがいそれは減少している。また、各折線全体としての傾きは上式からヒズミの程度 η をあらわすものと考えられるが、温度が高くなるほどこの傾きが減少することが認められる。すなわち、面欠陥およびヒズミは温度

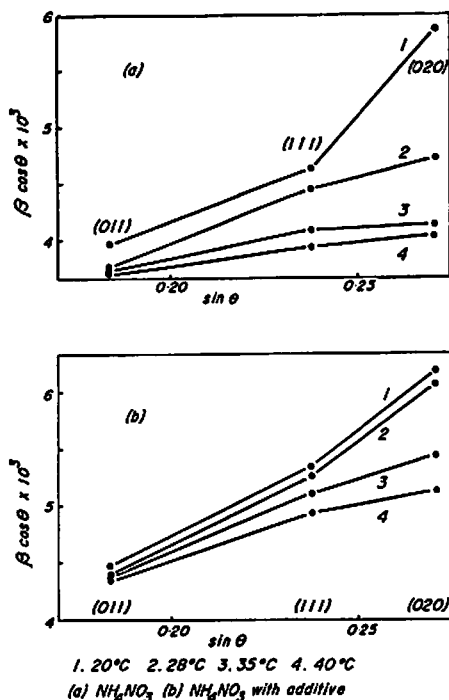


Fig. 14 $\beta \cos \theta$ vs $\sin \theta$

上昇によりその程度を減少して析出し、結晶は正規構造に近づき固化強度を増すものと考えられる。

一方、Fig. 14 (b) よりアミン塩添加試料の面欠陥はあまり大きくないが、ヒズミの程度は無添加硝安より大きくなっているのが認められ、温度上昇に伴う η の減少は小さい。すなわち、アミン塩を添加することにより硝安は正規構造に近づくのをある程度妨害されるものと思われる。

また、添加および無添加の場合の乾燥曲線を比較すると Fig. 15 (a) のようになる。無添加の場合には含水量が 0 に戻るまでの時間が非常に長くなるが、添加試料の場合には乾燥速度は大きく、添加により乾燥時間が短くなることが認められる。これをさらに明らかにするため、それぞれの試料についての乾燥特性曲線を Fig. 15 (b) に示した。無添加硝安の乾燥特性曲線は恒率乾燥期 (A~B)、減率乾燥第一段 (B~C)、および第二段 (C~D) の三段階にわかれる。しかし、添加試料の場合には減率第二段がなく、二段階にわかれるのみである。山添氏¹³⁾によれば、恒率乾燥期は試料表面での水分の蒸発が律速となる段階、減率第一段は乾燥が進行して晶出した結晶が水分の通路を狭隘にし、乾燥速度が減少する段階、減率第二段は結晶表面の凹所や毛管などに残留している水分の乾燥する段階であり、アミン塩を添加することにより減率乾燥期が一段しか認められなくなるのは硝安粒子相互の結合を

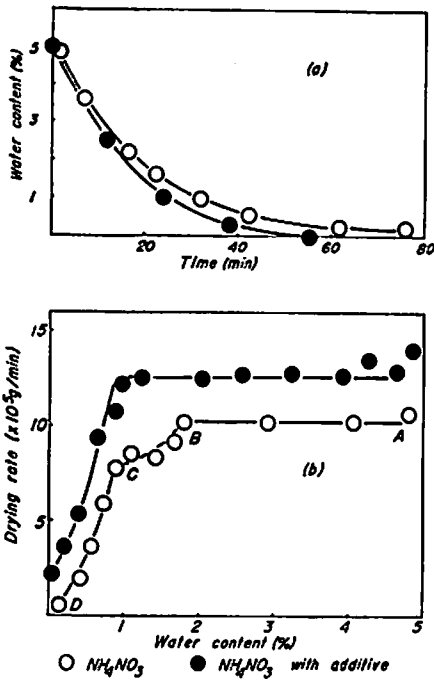
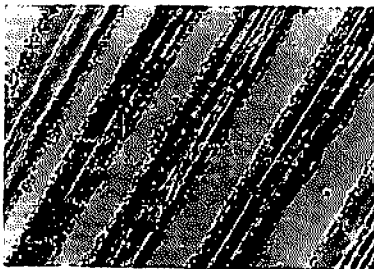
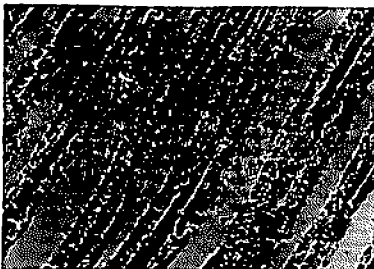


Fig. 15 (a) The weight loss of wetted samples by drying
(b) The drying characteristic curves (20°C)



(a)



(b)

(a) NH_4NO_3 (b) NH_4NO_3 with additive

Fig. 16 Micro photographs of NH_4NO_3

弱めることにより水分の通路を狭隘にさせないためであると解釈されている。また、添加試料の乾燥速度は

無添加試料よりもいずれの自由水分量においても大きい。これは前述したようにアミン塩を添加することにより硝酸水溶液の水蒸気圧が上昇していることからもうなづける。乾燥性が添加することにより著しく改善されていること、およびアルキルアミンが硝酸の晶癖を変化させる性質をもっている¹⁴⁾ことから、添加試料の場合においては硝酸の結晶成長が妨げられていると推察される。Fig. 16 に顕微鏡写真を示すが、これはスライドガラス上に硝酸の粉末試料をとり一旦吸湿させた後、乾燥させ析出した結晶を光学顕微鏡(倍率約40倍)で観察したものである。(a)は無添加試料、(b)はアミン塩を添加した試料である。(a)は大きな結晶が析出しているが、(b)はそれに比してかなり小さなモザイク状の結晶から成り立っているのが認められる。

以上のことにより、吸湿—脱湿のとき移動する水分によって溶解—析出した結晶の量、その構造、および乾燥速度の相異により固化進行の程度に差があることが説明され、また硝酸にアミン塩を添加した場合に生ずる防結効果は晶癖変化とともに乾燥速度の影響により析出してくる硝酸の結晶成長を押えることに起因するものと考えられる。

4. 結 論

硝酸の吸湿速度は外部水蒸気圧と硝酸飽和水溶液上の水蒸気圧との差、および接触表面積の一次に比例する。また、吸湿に要する活性化エネルギーは13.4 kcal/mol であり、そのエネルギー障壁が小さいため、吸湿—脱湿が容易に行われるものと考えられる。

アミン塩を添加した試料の吸湿速度は硝酸単独のそれよりも小さい。これは吸湿により試料表面に形成される硝酸の飽和水溶液の水蒸気圧がアミン塩添加により増大し、外部水蒸気圧との差が減少するためであるとされる。

硝酸の固化は吸湿—脱湿を行うことにより進行し、その強度は一定温度では吸湿—脱湿により移動した水分が増大するにしたがって大きくなる。また、同一吸湿水分量で吸湿—脱湿を行った場合、高温になるほど固化強度は大きくなる。これは温度上昇に伴う溶解度の増大が考えられるが、さらに同一量の硝酸が析出した場合においてもその傾向が認められる。とくに IV—III 転移を行ったものはその傾向が著しい。これは試料を処理する温度が高温になり転移を経過するとその結晶構造が正規化されることから説明される。

一方、アミン塩を添加した試料の固化過程では水分の蒸発速度は大きく特殊な晶癖を示し、硝酸単独のものに比べると結晶の至も大きくなっており、固化強度は小さく防結効果がみられる。

文 献

- 1) 福山郁生, 工火協 17, 194 (1956)
- 2) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" Vol. 2, p. 450, Pergamon, Oxford (1965)
- 3) 星川正視, 長棟笑吉, 工化 62, 38 (1959)
- 4) 土井孝一郎, 計測と制御 3, 327 (1964)
- 5) J. R. Adams, W. H. Ross, Ind. Eng. Chem. 33, 121 (1941)
- 6) H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials" p. 501, John Wiley and Sons Inc., New York (1954)
- 7) 水島容二郎, 長山征悦, 工火協 18, 244 (1957)
- 8) 吉田銀次郎, 長田英世, 工火協 11, 101 (1950)
- 9) 日本化学会編, "化学便覧; 基礎編Ⅱ" 丸善(1966) p. 559
- 10) *ibid.*, p. 638
- 11) P. Scherrer, Göttingen Nachrichten, 2, 98 (1918)
- 12) 高柳重敏, 日本金属学会誌 25, 44 (1961)
- 13) 山添昇, 芳尾昌子, 三尾原実, 清山哲郎, 工化 71, 1602 (1968)
- 14) Y. Tsuchiya, S. Yamamoto, 工火協 22, 21 (1961)

Hygroscopicity and Agglomeration of Ammonium Nitrate

by Y. Hara, T. Kodama and H. Osada

The hygroscopic process and the mechanism of caking in ammonium nitrate powder (A) and ammonium nitrate powder with additive of 0.5% (weight) $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HNO_3$ (B) have been studied under various conditions.

The rate of hygroscopicity dw/dt is expressed as follows.

$$dw/dt = kS(P - P_s)$$

w : weight increased

k : rate constant

S : surface area

P : surrounding water vapor pressure

P_s : water vapor pressure of the saturated solution

"B" has smaller rate of hygroscopicity than "A" because P_s is increased by the surface activity of alkyl amine.

The caking of ammonium nitrate proceeds by repetition of water absorption-desiccation. Its caking strength increases with the increase of the amount of desorbed water which is absorbed on ammonium nitrate and with the rise in temperature. The caking strength of "B" is smaller than that of "A". It is found that the crystal structure is gradually normalized in the course of caking, that the particle size of ammonium nitrate recrystallized from the solution of "B" is smaller, and that its crystal structure is highly strained.

(Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)