

# 固体ロケット向け高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの熱分解に及ぼす加圧の影響

○松永 浩貴\*\*\*, 羽生 宏人\*\*\*, 三宅 淳巳\*

\*横浜国立大学, \*\*日本学術振興会特別研究員, \*\*\*宇宙航空研究開発機構

○Hiroki Matsunaga\*\*\*, Hiroto Habu\*\*\*, and Atsumi Miyake\*

\*Yokohama National University, \*\* Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science,

\*\*\*Japan Aerospace Exploration Agency

## 1. はじめに

これからのロケット推進薬に用いられるエネルギー物質には、さらなる高性能化だけでなく燃焼ガスの低公害化も求められる。過塩素酸アンモニウム(AP,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )は、高い酸素バランス、エネルギー密度を有し、低価格であることから、固体ロケットの酸化剤として実用化以降世界中で利用され続けている。しかし、APは燃焼ガスとして塩酸を生成するため、発射場周辺などの環境負荷が予めから指摘されており、高エネルギーかつ環境負荷の小さい固体推進薬の開発が求められている。固体推進薬による環境負荷低減のためにはハロゲンフリー化が必要であり、唯一の解決策は高エネルギー物質(HEM)によるAPの代替である。アンモニウムジニトラミド [ADN,  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ , Fig.1]<sup>[1,2]</sup>はハロゲンフリーを含まず、高いエネルギー密度および酸素バランスを有する新規高エネルギー酸化剤である。Fig.2にADN/HTPB, AP/HTPB推進薬の比推力のNASA-CEA<sup>[3]</sup>による計算結果を示す(初期圧力5MPa, 出口圧力0.1MPa)。ADN系推進薬はAP系推進薬に匹敵する性能を有することが期待される。しかし、ADNはAPとは全く異なる諸物性を有することから宇宙先進国でも実用化に至っていない。そこで世界に先駆けたADN系推進薬の実用化を目的とし、まずADN単体の基礎的

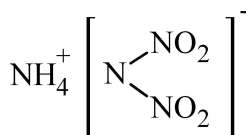


Fig.1 ADNの構造

な特性の把握を行うこととした。

ADNをロケット推進薬として実用化するために必要な知見の一つとして化学安定性が挙げられる。ADNを始めとしたHEMは貯蔵中に徐々に分解して性質が変化し、ロケットモーターの性能や安全性が低下することが懸念される。したがってADNの分解機構、分解速度、分解生成物が性能に及ぼす影響を把握する必要がある。本報告ではADNの熱分解機構に着目した。熱分解機構に関する情報は、安定性の把握、適切な貯蔵、安定剤の選択などのために重要である。また、熱分解機構解明のためには様々な測定条件において分解挙動を観測することが有効である。そこで、本研究では加圧条件におけるADNの熱分解機構について知見を得ることを目的とした。これまでに加圧時のADNの熱挙動についての報告はされている[4]が、熱挙動の圧力依存性および分解機構については報告されていない。本報告では、加圧条件にお

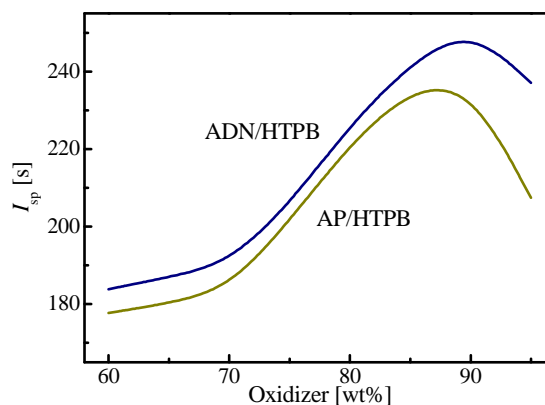


Fig.2 ADN/HTPB, AP/HTPBの比推力の比較

いて昇温時の熱挙動の観測および生成物ガスの同時測定を行い, 加圧が ADN の熱分解機構およびその反応性に与える影響について検討した。

## 2. 実験方法

測定試料として細谷火工株式会社製の ADN を用いた。

加圧時の熱挙動把握のため, Mettler Toledo 製 DSC27HP を用いた示差走査熱量測定 (DSC) 昇温試験を行った。アルミニウム製開放セルに試料約 10 mg 秤量し, 窒素雰囲気 (0.1, 1, 2, 6 MPa, 100 mL min<sup>-1</sup>) で昇温速度 1, 3, 5 K min<sup>-1</sup>, 温度範囲を 30~350 °C として測定した。

昇温時の熱分解生成ガスを把握するため, SHIMADZU 製赤外分光光度計 IRPrestige-21 を DSC27HP に接続し, 定速昇温 (5 K min<sup>-1</sup>) 時の熱挙動と分解生成ガス組成の同時測定を行った。DSC の条件は上記と同様とし, 赤外分光分析は積算回数を 15 回, 測定間隔を 20 s として測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 加圧条件における ADN の熱挙動

雰囲気圧力 0.1, 1, 2, 6 MPa, 5 K min<sup>-1</sup> 昇温時の DSC 曲線を Fig.2 に示す。約 92 °C における ADN の融解由来の吸熱ののち, 2 段階のピークを持つ発熱が観測された。発熱の開始温度は約 130 °C,

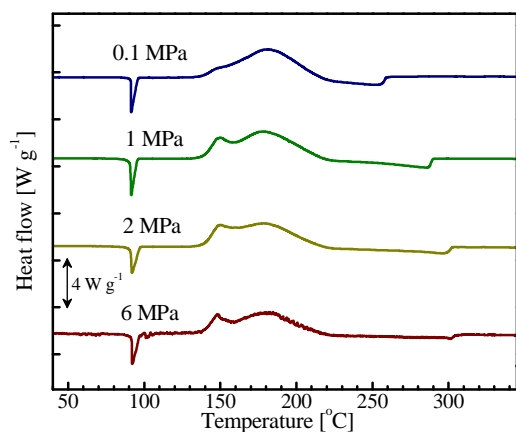


Fig.3 加圧時の ADN の DSC 測定結果 (5 K min<sup>-1</sup>)

ピーク温度は 150 °C および 180 °C, 発熱量は 1.7-1.9 kJ g<sup>-1</sup> であった。ADN の融点, 発熱開始温度, 発熱量は圧力に依らずほぼ一定であった。発熱ピークの形状については, 圧力上昇に伴い低温側(150 °C)の発熱がより顕著に観測されるようになった。雰囲気圧力によって分解機構が異なることがわかった。

### 3.2 加圧条件における昇温時の生成ガスの観測

雰囲気圧力 0.1, 1, 2, 6 MPa, 5 K min<sup>-1</sup> 昇温時の生成ガスの赤外スペクトルの時間変化を Figs.4-7 に示す。0.1, 1 MPa では N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 由来の赤外吸収が観測された。一方 2 MPa 以上の加圧条件では N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O は観測されたが, NO<sub>2</sub> は観測されなかった。また, 0.1, 1 MPa において測定開始後 40 分での N<sub>2</sub>O (1338 cm<sup>-1</sup>) と NO<sub>2</sub> (1624 cm<sup>-1</sup>) の強度 *I* の比は

$$0.1 \text{ MPa} \cdots I_{\text{N}_2\text{O}}:I_{\text{NO}_2} = 16:1$$

$$1 \text{ MPa} \cdots I_{\text{N}_2\text{O}}:I_{\text{NO}_2} = 25:1$$

であり, 加圧により NO<sub>2</sub> の生成割合が減少することがわかった。以上より, 加圧条件では NO<sub>2</sub> が寄与する反応が凝縮相で進行したことが考えられる。赤外分光分析では観測できないガス (N<sub>2</sub> など) が生成する反応が促進されたことが考えられる。

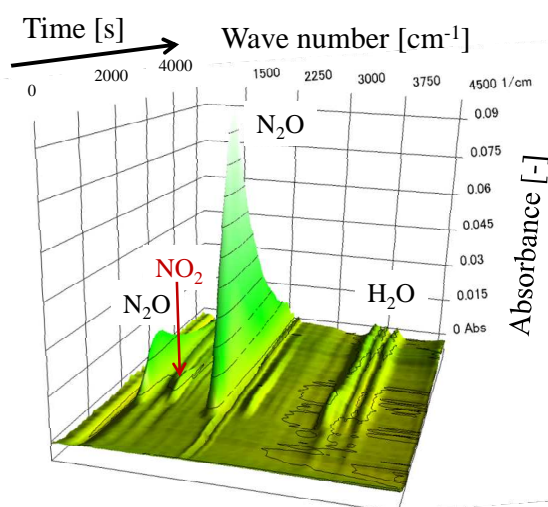


Fig.4 0.1 MPa における生成ガスの赤外スペクトル

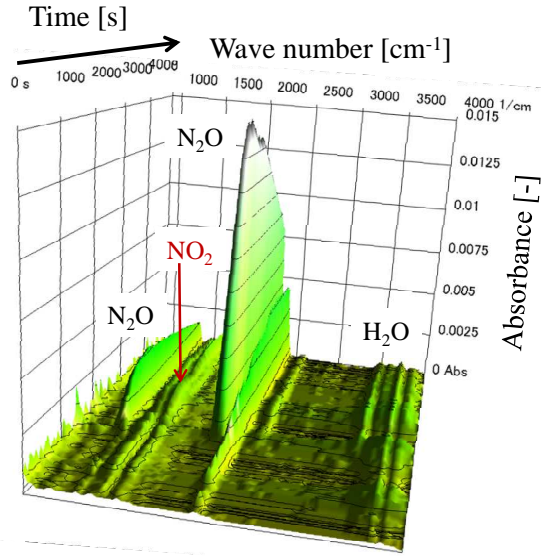


Fig.5 1 MPa における生成ガスの赤外スペクトル

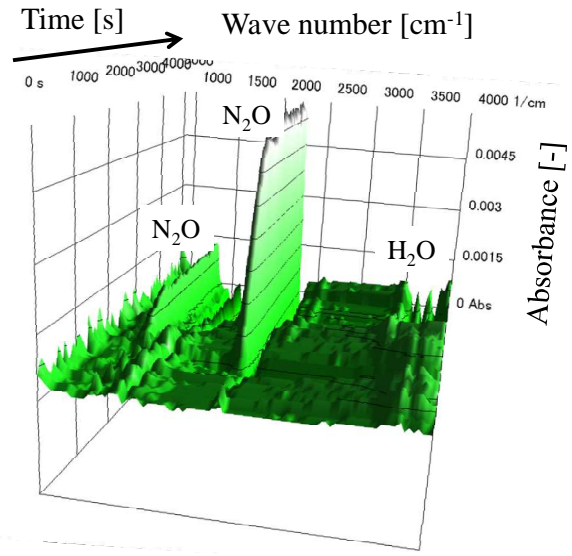


Fig.7 6 MPa における生成ガスの赤外スペクトル

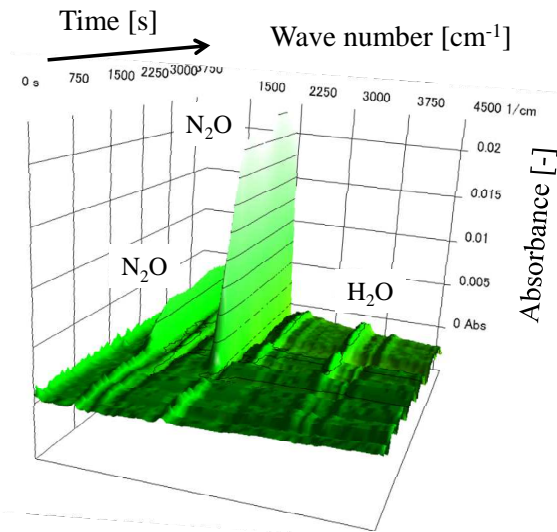


Fig.6 2 MPa における生成ガスの赤外スペクトル

また、各雰囲気気圧  $P$  における  $N_2O$  の生成開始温度  $T_{N_2O}$  を Table 1 に示す。大気圧では DSC で観測された発熱開始とほぼ同時に生成が開始した。一方、加圧条件では大気圧と比較してより高温側で  $N_2O$  の生成が開始した。一般的に ADN の熱分解の主反応は、



とされている<sup>[5,6]</sup>。筆者らのこれまでの研究<sup>[7]</sup>では、加圧条件における昇温中の凝縮相の組成変化を観測し、加圧条件で昇温すると低温側（約 135~155

Table 1 各圧力における昇温時の  $N_2O$  生成開始温度

$P$ [MPa]	$T_{N_2O}$ [°C]
0.1	132
1	140
2	146
6	158

°C) における硝酸アンモニウム(AN)の生成が抑制された。以上より、加圧条件における熱分解の初期では(1)以外の反応が進行することが示された。これらの結果より、ADN の熱分解反応はこの凝縮相反応から開始することが考えられた。

また、加圧条件では多段階の  $N_2O$  生成が観測された。これは揮発性のある物質が凝縮相で分解したためであると考えられる。

### 3.3 加圧が反応性に及ぼす影響

昇温速度 1, 3, 5  $K \min^{-1}$  で得られた熱挙動を速度論解析し、雰囲気気圧 1, 2 MPa における各発熱反応の活性化エネルギー  $E_a$  を算出した。解析には Kissinger 法<sup>[8]</sup>を用いた。Kissinger 法の解析式は

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{p,i}^2}\right) = Const. - \frac{E_a}{RT_{p,i}} \quad (2)$$

であり ( $\beta$ : 昇温速度,  $T_p$ : DSC で観測された発熱

のピーク温度,  $R$ : 気体定数), 各実験における  $T_p^{-1}$  と  $\ln(\beta T_p^{-2})$  の関係をプロットし, その傾きから  $E_a$  値を求めた.

$T_p^{-1}$  と  $\ln(\beta T_p^{-2})$  の関係を Fig.8 に, 算出された各圧力における発熱反応の  $E_a$  値を Table 2 に示す. 雰囲気を加圧することで  $E_a$  値が変化しており, 低温側の発熱反応が促進され, 高温側の発熱反応が抑制されることが示された.

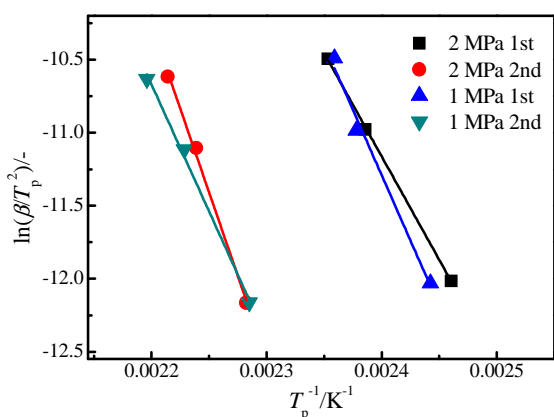


Fig.8 1, 2 MPa における熱分解の Kissinger プロット

Table 2 1, 2 MPa における分解の活性化エネルギー

$P$ [MPa]	$E_{a-1st\ peak}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$E_{a-2nd\ peak}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1	149	165
2	123	190

#### 4. まとめ

固体ロケット推進薬の新規酸化剤として期待される ADN について, 加圧条件における熱分解機構解明を目的とし, ADN の定速昇温時の熱挙動および分解生成物を観測した.

DSC 測定結果より圧力に依らず 2 段階の発熱反応が観測された. 加圧により分解初期 (低温側) の発熱反応が顕著になり, 促進されることが示された. 一方,  $N_2O$  の生成は加圧に伴いより高温側から開始し,  $NO_2$  の生成割合が減少した. 加圧により分解初期で促進された発熱反応は, 大気圧における ADN の熱分解の主反応[(1)式]ではなく,  $NO_2$

が寄与する凝縮相反応であることが考えられた. これらの結果より, ADN の熱分解反応はこの凝縮相反応から開始することが考えられた.

#### 参考文献

- [1] J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: the dinitramide anion and its salts, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997), pp.9405-9410.
- [2] Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, Proc. AIAA/SAE/AS-MEASEE 29th Joint Propulsion Conf. and Exhibition., (1993), Monterey, CA, USA.
- [3] S. Gordon, B. J. McBrideppp, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, Washington, DC: NASA Reference Publication 1311 (1996).
- [4] A. S. Tompa, Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN), Thermochim. Acta, 357-358 (2000), pp.177-193.
- [5] J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and 15N and 2H isotopomers, J. Phys. Chem. A, 101 (1997), pp. 5642-5652.
- [6] S. Löbbecke, H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition, Propell. Explos. Pyrotech., 22 (1997), pp.184-188.
- [7] H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure, J. Therm. Anal. Calorim., (2014) online published.
- [8] H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem., 29 (1957), pp.1702-1706.