

スプレードライ法により調製した AN/AP 粒子の表面状態および熱的挙動の観察
永山 清一郎^{*1}, 加藤 勝美^{*1}, 田中公基^{*1}, 東 英子^{*1}, 中野 勝之^{*1}, 羽生 宏人^{*2}

Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate particles by spray drying
and investigation of their surface properties and thermal behavior

Seiichiro Nagayama^{*1}, Katsumi Katoh^{*1}, Koki Tanaka^{*1}, Eiko Higashi^{*1},
Katsuyuki Nakano^{*1}, Hiroto Habu^{*2}

ABSTRACT

In this study, we prepared ammonium nitrate (AN)/ ammonium perchlorate (AP) mixed particle using spray drying for the fundamental study on AN/AP-based propellants. We investigated their surface properties and thermal behavior by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) respectively. In the result of SEM analysis, the shape of the AN/AP particles was almost spherical. In some cases, particle partially aggregated because of moisture absorption by AN. The average particle diameter was approximately 36-38 μm . In the result of TG/DTA, endothermic peaks were observed around 130-230 and 280-375 $^{\circ}\text{C}$ and exothermic peak was observed around 230-280 $^{\circ}\text{C}$. From the comparison with the result of AN and AP, it is considered that endothermic peaks were caused by each thermal decomposition. On the other hand, we suggest that the exothermic peak may result from the reaction between AP and AN because it is only observed in the curves of AN/AP. Endothermic peaks derived from crystal structure transformation of AN were observed around 43, 90 and 125 $^{\circ}\text{C}$ by thermal analysis of AN and AN/AP. The peak around 90 $^{\circ}\text{C}$ of AN/AP was extremely smaller than that of AN, and this suggested that crystal structure of AN might be changed.

Keywords: AN, AP, Spray drying, DSC, TG-DTA.

概 要

本研究では AN/AP 系推進薬に関する基礎研究として、スプレードライにより AN および AP が一体化した粒子を調製し、SEM による表面状態の観察および TG-DTA による熱分析を実施した。SEM 観察の結果、AN の吸湿に由来する凝集が観察されたものの、概ね球状の粒子が観察された。平均粒子径は 36-38 μm であった。TG-DTA 測定の結果では、重量減少を伴う吸熱が 130-230 および 280-375 $^{\circ}\text{C}$ 付近に観察され、280-375 $^{\circ}\text{C}$ 付近に発熱が観察された。AN および AP 単独との比較から、吸熱ピークは、それぞれの熱分解に由来することが示唆された。一方、発熱ピークは AN および AP 単独では観察されず、AN/AP 混合粒子

* 平成 26 年 12 月 12 日受付(Received 12 December, 2014)

*1 福岡大学 (Fukuoka University)

*2 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系 (Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

のみで観察されることから、AN と AP の反応に由来すると考えられる。また、AN 単独の場合、相転移に由来する吸熱ピークが 43、90 および 125 °C 付近に観察されるが、AN/AP 混合粒子では、90°C のピークが AN と比較して非常に小さくなる等、結晶構造の変化を示唆する結果が得られた。

1. はじめに

ロケット推進薬は主に過塩素酸アンモニウム(AP)、アルミニウムおよび末端水酸基ポリブタジエン等のバインダによって構成されている。JAXA で開発されたイプシロンロケットでは補助推進系として主にロール制御用の推進薬が用いられている。システム要求から燃焼温度を主推進系の推進薬よりも低減する（約 1400 K）ことが求められるため、組成には高価な材料（燃焼温度抑制剤）が添加されている。このように、固体ロケットシステムは、コスト面の課題だけでなく、環境負荷、すなわち打上げ時に AP 由来の HCl ガスが環境に与える影響などが目下の解決すべき課題として挙げられ、ロケット推進薬の分野における技術的な問題意識に繋がっている⁽¹⁾。

これら課題の解決策として、我々はロケット推進薬の原料の一部を硝酸アンモニウム (AN) で代替することを考えた。AN は肥料から産業用爆薬まで幅広く利用されている酸化剤である。非常に低価格での入手が可能であり、助燃性も AP より低いことから、燃焼温度抑制剤の代替として期待できる。また、酸素、水素および窒素しか含有しないため、AN/AP 系推進薬を実用化できれば、AP 中の塩素に由来する有害な燃焼生成物(塩化水素等)を低減できる可能性もある。

既往の研究では、AN 系自動車エアバッグ用ガス発生剤に関する研究において、スプレードライ法により AN と水溶性ポリマーを含有する微粒子を調製した⁽²⁻⁴⁾。この研究により、組成物が均一に分散した球状の粒子を調製することに成功している。同様の技術は水溶性の物質に対して応用可能であり、AN/AP 混合粒子の調製に関しても応用できるものと考えられる。

このため、著者らは、AN/AP 系推進薬に係る研究の初手として、その主剤となる AN/AP 混合粒子を調製し、粒子の表面観察および熱分析による物性評価を実施し、その内容を学術雑誌 *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* に投稿している⁽⁵⁾。本報告は、当該論文の概要を紹介するものである。

2. 実験方法

2.1 試料調製

ロール制御用のロケット推進薬では 1400K 以下の断熱火炎温度が求められる⁽⁶⁾。試料組成を決定するにあたり、AN/AP 混合粒子(以下 AN/AP と表記)の断熱火炎温度を NASA

computer program Chemical Equilibrium with Applications (NASA-CEA)⁽⁷⁾を用いて計算した。計算では、燃料として HTPB を仮定した。燃料と酸化剤(AN/AP)の重量比はそれぞれ 0.25:0.75 で固定し、AN/AP の重量比を変化させた。計算の結果、断熱火炎温度は AN の量が増加するにつれて減少した(Fig. 1)。これは AN の添加量により断熱火炎温度を制御できることを示している。また、概ね 40wt%以上の AN を添加した際には断熱火炎温度が 1400K 以下となったことから、後述の実験で調製する AN/AP の重量比は 0.4:0.6、0.45:0.55 および 0.6:0.4 に決定した。

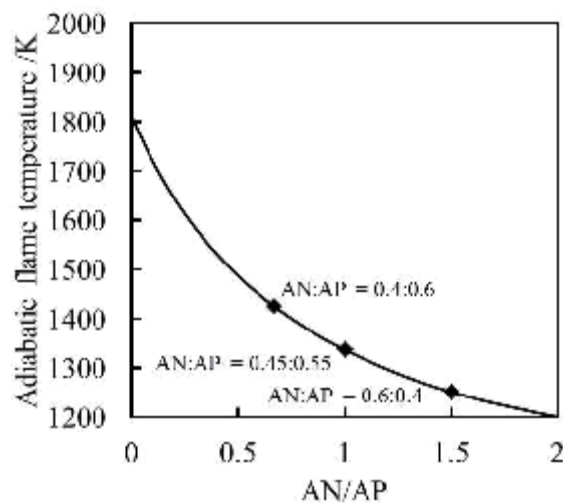


Fig. 1 NASA-CEA による断熱火炎温度の計算結果

2.2 AN/AP 粒子の調製

AN/AP (重量比 0.4:0.6、0.45:0.55、0.6:0.4)、およびリファレンスとして AN あるいは AP のみから成る粒子 (以後、AN 単独あるいは AP 単独と表記) をスプレードライ法により調製した⁽²⁾。実験試料には和光純薬工業(株)社製の AN (純度 99%) および AP (純度 98%) を用いた。試薬をそれぞれ 4 倍量の Milli-Q 水に溶解させて水溶液を調製し、噴霧乾燥に用いた。装置は、中部熱工業(株)社製スプレードライヤー (チャンバー内径: 1.1 m、高さ: 0.8 m、噴霧方式: 遠心噴霧方式) を用いた。チャンバー内部温度は 170°C の熱風により 90°C に調整した。熱風の流速は 16 m s^{-1} (熱風挿入口における速度) とし、ディスク回転数は 18,000 rpm とした。

2.3 表面観察

噴霧乾燥により調製した粒子の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM、JOEL DATUM Ltd. 社製) を用いて観察した。加速電圧は 10kV とした。

2.4 熱分析

噴霧乾燥により調製した粒子の熱分解および相転移挙動を示差熱-熱重量同時測定装置 (TG-DTA) により観察した。測定には、セイコーインスツル(株)製 TG-DTA220 を用い、試料容器には、同社製のアルミ製開放型試料容器 (容量 50 μ L) を用いた。昇温速度は 2K/min とした。試料量は約 10mg とした。測定は窒素雰囲気下で実施した。

3. 結果および考察

3.1 表面観察

AN/AP、AN 単独および AP 単独の表面状態を、SEM を用いて観察した。AN/AP (AN:AP = 0.6:0.4) の結果から、概ね球状の粒子が造粒されていることがわかる(Fig. 2a)。わずかに粒子同士の凝集が観察されるが、これは AN の吸湿に由来すると予想される。また、粒子表面は滑らかであり、AN 単独の表面状態に近い(Fig. 2c)。一方で、AN/AP (AN:AP = 0.45:0.55) では凝集がほとんど観察されなかった(Fig. 2b)。表面は細かな凹凸があり、AP 単独に近い表面状態であった(Fig. 2d)。これらの結果から、粒子の表面状態は AN と AP の比に影響を受けると予想される。

任意の 500 個の粒子の SEM 画像を元に AN/AP の粒子径を計測したところ、平均粒子径(モード径)は、AN と AP の比によらず 36-38 μ m であった。

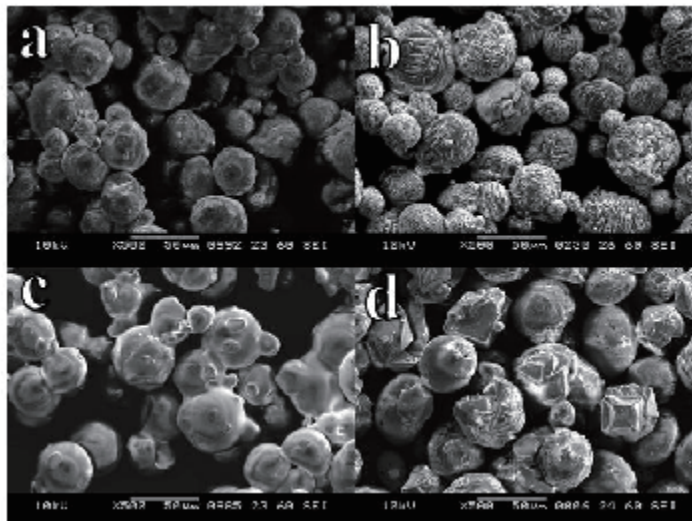


Fig. 2 調製した粒子の SEM 画像

a: AN/AP (AN:AP = 0.6:0.4), b: AN/AP (AN:AP = 0.45:0.55), c: AN 単独, d: AP 単独

3.2 熱分析

3.2.1 熱分解挙動

TG-DTA 測定の結果を Fig.3 に示した。AN 単独および AP 単独の場合、試料重量は 150 および 250 $^{\circ}$ C 付近からそれぞれ減少した。これらの重量減少は DTA 曲線中の吸熱ピークと

対応しており、AN および AP それぞれの昇華分解によるものと考えられる。一方、AN/AP の TG 測定結果では、130-230°C (Fig. 3,a)、230-280 °C (Fig. 3,b) および 280-375 °C (Fig. 3,c) の3段階で重量減少が観察された。それぞれの重量減少は DTA 曲線中の吸熱および発熱温度と対応している。130-230°C の反応(Fig. 3, a)、AN 単独の分解温度に近い為、AN の昇華分解に由来すると考えられる。一方で、230-280 °C の反応(Fig. 3, b) は、AN 単独および AP 単独では観察されないため、AN と AP を混合した場合にのみ起こる特有の反応であると考えられる。また、AN 単独および AP 単独と異なり発熱ピークであることから、凝縮相で AN の分解生成物と AP が反応している可能性がある。280-375 °C の反応(Fig. 3, c)では、2段階目の反応で消費されなかった AP の昇華分解によるものと考えられる。

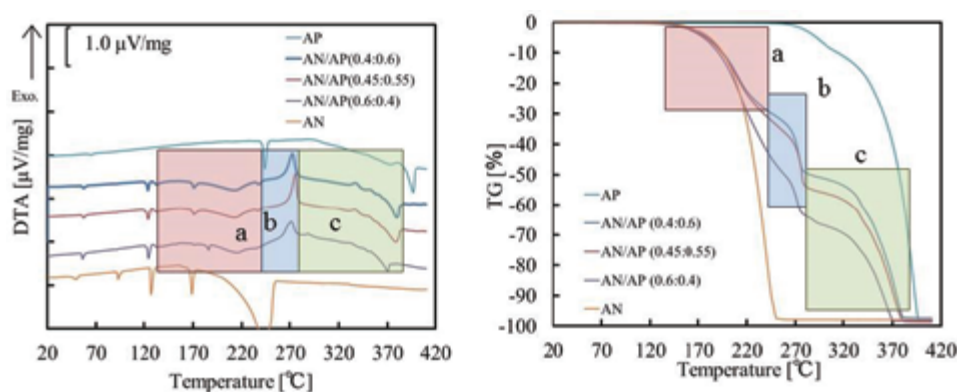


Fig. 3 TG-DTA 測定結果

3.2.2 相転移挙動

AN は 30 (phase IV→III)、80 (phase III→II) および 125 °C (phase II→I) 付近で相転移(結晶構造が変化)し、体積が変化する^(8,9)。本研究における AN/AP の DTA 測定においても相転移に由来する吸熱ピークが 43、90、および 125 °C で観察された(Fig. 3)。

Table 1 吸熱ピークの積分値

試料	吸熱ピーク積分値/ $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}^{-1}$		
	43 °C	90 °C	125 °C
AN	-18.0	-17.0	-53.0
AN/AP (0.6:0.4)	-20.0	-1.0	-53.0
AN/AP (0.45:0.55)	-19.0	-1.0	-49.0
AN/AP (0.4:0.6)	-19.0	-1.0	-46.0
AN/AP (0.4:0.6) ※	-20.5	-10.9	-45.3

※蒸発乾固物

しかしながら、各吸熱ピークの積分値から単位 AN 重量あたりの吸熱量を算出すると、AN/AP の 90°C 付近の吸熱ピークは AN 単独と比較して非常に小さくなった(Table 1)。既往

の研究では、AN に硝酸カリウムや酸化銅(II)を添加すると、共晶を生成して相転移が抑制されると報告されている^[10-14]が、本研究で調製した AN/AP 粒子においても同様の現象が起きている可能性がある。

調製方法によらず AP の添加により同様の現象が起こる可能性もあるため、60°C に保持した恒温槽で AN/AP 混合水溶液を蒸発乾固させ、同乾固物に対して DTA 測定を実施した。その結果、90°C の吸熱ピーク積分値はスプレードライで調製した AN/AP よりも大きくなった。この結果より、AP による相安定化効果はスプレードライ等により AN がよく混合された際にのみ発現する可能性が示唆された。

まとめ

本研究では、スプレードライにより AN/AP 粒子を調製し、SEM および TG-DTA を用いて物性を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) スプレードライで調製した粒子は何れもほぼ球状で、平均粒子径は約 36-38 μm であった。また、表面状態は AN と AP の比により変化した。
- (2) AN/AP 粒子の TG-DTA 測定の結果、AN および AP の昇華分解由来の吸熱の他に発熱ピークが観察された。この発熱は AN および AP 単独では観察されないことから、AN の分解生成物と AP の反応に由来すると考えた。
- (3) スプレードライで調製した AN/AP 粒子では、AN の III \rightarrow II 相の相転移に由来する吸熱ピークが、AN 単独と比較して小さくなった。この結果より、AN はスプレードライにより AP とよく混合した場合、結晶構造が変化する可能性がある。

参考文献

- 1) Hiroto H. Future Prospects of the Research on Solid Rocket Propellants. JAXA Research and Development Memorandum. 2013; JAXA-RM-10-015:1-7.
- 2) Nagayama S, et al. Preparation of ammonium nitrate/potassium nitrate particles containing polymers and evaluation of its hygroscopicity. JAXA Research and Development report. Collaborative research activity on energetic materials research report, fy2012. 2013; JAXA-RR-12-005:33-40.
- 3) Nagayama S, et al. Preparation of spray dried particles comprising ammonium nitrate/potassium nitrate/polymer aimed at damp-proofing ammonium nitrate. Propellants Explos. Pyrotech. Under review.
- 4) Nagayama S, et al. Differential scanning calorimetry analysis of crystal structure transformation in spray-dried particles consisting of ammonium nitrate, potassium nitrate, and a polymer. J. Therm. Anal. Calorim.; In press.
- 5) Nagayama S, et al. Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate particles by spray drying and investigation of their surface properties and thermal behavior, J. Therm. Anal. Calorim.; Under review.
- 6) Hiroto H. Low cost gas generator solid propellant. JAXA Research and Development Report. Collaborative research activity on energetic materials research report fy2012. 2013; JAXA-RR-12-005:41-44.
- 7) Zehe MJ. Chemical Equilibrium with applications. In: NASA Glenn Research Center. 2010. <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>. Accessed 24 Sep 2014.
- 8) Brown RN, et al. On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate. Proc. R. Soc. Lond. A. 1962;266 (1326):329-343.
- 9) Williams G, et al. Phase stabilization methods for ammonium nitrate. Abstract book of IPASS 2007. 2007; 163-169.
- 10) Coates RV, et al. X-ray powder diffraction data for solid solutions and double salts occurring in granular compound fertilizers. J. Sci. Food Agric. 1963;14:398-404.
- 11) Kim J. Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process. J. Chem. Eng. Jpn. 1997;30:336-338.
- 12) Mishra IB. Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate. US patent 4,552,736;1983.
- 13) Remya Sudhakar AO, et al. Thermal behavior of CuO doped phase-stabilized ammonium nitrate. Thermochim. Acta. 2005;451:5-9.
- 14) Hasue K. The mixture of the phase stabilized ammonium nitrate containing potassium nitrate and 1ht as the new gas generate composition. Sci. Technol. Energ. Mater. 2013;74:66-72.