

# 熱分析測定における熱解離モデル

藤里公司\*1, 羽生 宏人\*2, 三宅 淳巳\*3, 堀 恵一\*2

## Thermal dissociation model for thermal analysis

Koji Fujisato \*1, Hiroto Habu \*2, Atsumi Miyake \*4, Keiichi Hori \*2

### ABSTRACT

Thermal dissociation model is proposed for the thermal analysis of Ammonium nitrate (AN) on the assumption of one-dimensional inter-diffusion model in a sample pan. AN decomposition was measured with a Pressure thermogravimetric analysis (TG-DTA), and the results well coincide with the simulations which consider the thermal dissociation and the chemical decompositions. The dissociation model needs only one parameter, diffusion coefficient at atmospheric pressure, and then it is simple and useful for the other high energetic materials.

Keywords: thermal analysis, Ammonium nitrate, Pressure TG-DTA, thermal dissociation

### 概 要

本研究では硝酸アンモニウム(AN)を例にとり、熱分析における熱解離現象のモデル化を行った。熱解離ガス流束をサンプルセル内 1 次元一方拡散モデルを用いて計算することで AN の高圧 TG-DTA による熱分析結果を精度よく再現することができた。本モデルは常圧における解離ガスの拡散係数を唯一のフィッティングパラメータとし、シンプルかつ汎用性が高く他の高エネルギー物質への応用が期待される。

---

\*1 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

\*2 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 (Japan Aerospace Exploration Agency)

\*3 横浜国立大学大学院 環境情報学府 (Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

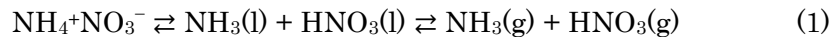
**Nomenclature**

$A$	Arrhenius frequency factor
$A_{app}$	apparent Arrhenius frequency factor
$C_{sur}$	concentration of dissociated gas on the surface of condensed phase
$C_{ex}$	concentration of dissociated gas on at the exit of sample pan
$d$	diameter of sample pan
$\delta$	distance between condensed phase surface and exit of sample pan
$D_{ab}$	inter diffusion coefficient of dissociated gases into purge gas
$E_a$	activation energy
$E_{app}$	apparent activation energy
$G$	flow rate of purge gas
$h$	height of sample pan
$k$	reaction rate constant
$M$	mass of sample
$Mass$	mass change in thermogravimetric analysis
$N_A$	thermal dissociation gas flux of ammonium nitrate
$N_B$	decomposition gas flux of ammonium nitrate
$P$	total pressure
$p_{sat}$	saturated vapor pressure of the dissociated gas of ammonium nitrate
$Q$	simulated heat value
$R$	universal gas constant
$\rho$	density
$S$	bottom area of sample pan
$T$	temperature
$dT/dt$	heating rate
$\Delta T$	heat value measured by differential thermal analysis
$x_A$	partial pressure of dissociated gas on the surface of condensed phase

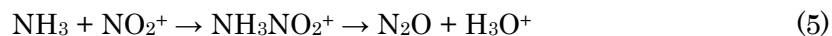
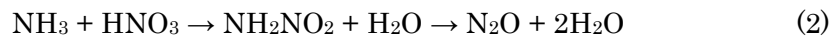
## 1. 硝酸アンモニウムの熱分解（既往の研究）

硝酸アンモニウムの融点は 442K で、分解反応（化学変化）と熱解離（物理変化）が同じ温度域で起こる。古くから AN を加熱するとアンモニアと酸を生じ、酸は液相に残ることが分かっていた。この変化は式 1 で表される熱解離現象として知られており、蒸発のように吸熱可逆過程である。一方、液相では不可逆的に化学反応による分解が同時に進行する。この分解反応はアミンのニトロ化によるもので、主な分解生成物は  $N_2O$  と  $H_2O$  である。この分解機構は同位体分析により明らかにされており、これらの実験をもとに式 2-5 の反応式が提案されている。式 3 については酸性条件下で実施された実験に基づいている。式 5 では硝酸の脱水により生じた  $NO_2^+$  がアンモニアを酸化する。すべての反応は 2 段階の脱水により進行し、まず AN もしくは硝酸からの脱水が起こり、続いてニトロアミド内プロトン移動を経て脱水する。多くの研究者が最初の脱水が律速段階であることを指摘している。また、これら主反応に加え  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $HNO_3$  を生成する副反応も報告されている。この副反応は 500K 以上では寄与は小さく主に低温側で顕著である。

### AN の熱解離



### 液相での AN の分解反応



AN の分解機構は未だ完全に理解されているわけではない。AN の熱分解研究が困難である理由を以下に列挙する。

1. 蒸気圧の低い生成物が AN の熱分解に影響を及ぼすこと。AN の分解生成物である硝酸が AN の分解を促進すること、またアンモニアや水が分解速度を遅くする働きがある。Rosser らはこれを式(1)及び(7)によって説明している。特に硝酸は式 7-9 に示されるような平衡状態をとるためその影響は複雑である。ゆえに反応液中の濃度および反応速度を正確

に計算することは難しい。さらに Manelis らは  $\text{N}_2\text{O}_5$  が副反応を引き起こすことも指摘している。

#### Equilibrium of $\text{HNO}_3$ in liquid phase



2. 特に密閉条件下では反応液中の揮発性物質の濃度をコントロールすることや計算することが難しい。これはアンモニアが硝酸よりも蒸気圧が低く、気相中に解離しやすいことが原因である。AN の熱解離ではアンモニアと硝酸が等モル量生成するが、蒸気圧の違いから硝酸が液中に蓄積することになる。Manelis らは AN の分解初期に硝酸による自触媒反応が起こり、その影響は密閉空間の気相部分の体積に依存することを報告している。さらに、密閉条件下での測定では質量やガス分析が難しい。さらに発熱量から分解速度を考察するとしても、液相反応と気相反応の寄与を分離すること難しく反応解析はやはり困難である。

3. 一方、開放条件下では硝酸やアンモニア、水といった蒸気圧の低い物質は気相に拡散しやすく、密閉条件よりもそれらの影響は少ない。しかしながら、熱解離(式 1)および化学反応(式 2-5)が同時に起こるため、反応パラメータを計算することが困難である。熱解離現象は物理過程であり解離ガスの蒸気圧曲線などで表現される。また分解反応は化学的な変化でありアレニウス式で表される。これらの寄与が別々に評価される必要があるが、熱分析における熱解離速度の評価式は提案されていない。熱解離速度を算出することができれば、開放条件下での測定は密閉条件よりも現象が単純であるため優れた方法であると考えられる。

本研究では、熱分析における汎用の熱解離速度推算式を提案し AN の熱分解機構の解明を試みた。AN の熱解離および化学反応速度を具体的に計算し、熱解離速度の式の妥当性および適用範囲について考察した。熱解離は一次元拡散モデルを仮定し、反応速度は既往の研究で示されているアレニウス式のパラメータを用いた。実験および計算は圧力変化を含むさまざまな測定条件で実施した。

## 2. 硝酸アンモニウムの熱分解モデル

### 2.1 従来のモデル

熱分解中に起こる物理過程の解析方法はこれまでいくつか提案されている。気体の脱着や融解、結晶化、ガラス転移といった物理現象は一般的なアレニウス式では記述できない。しかし、それらのうちいくつかは見かけの活性化エネルギーおよび見かけの頻度因子によって、速度を見積もることが可能で、これは Kinetic compensation effect (KCE) と呼ばれる。

KCE を基にした解析は Koga らによって AN の熱分解にも適用されている。彼らは AN の熱分解挙動を開放条件で測定し KCE によって解析している。それによると  $A_{app}(=ASp/M)$  と温度の逆数をグラフにとると直線となり、その傾きが  $E_{app}$  になるとしている。

Vyazovkin らは AN の熱分解を開放条件で測定し、KCE を基にした Modified integral isoconversional method を用いて実験結果を整理している。Integral isoconversional method はもともと Ozawa や Flynn と Wall によって独立に提案された手法で、反応パラメータを計算する際に一般に用いられる。これを修正して任意の反応進行度における活性化エネルギーを計算できるようにしたのが Modified integral isoconversional method である。ただし、この手法はあらかじめ反応モデルもしくは物理モデルを選択する必要があり、Vyazovkin らは無限円柱モデルがもっとも実験値をよく再現することを示し、このことをもって AN の分解速度が熱解離によるものであると述べている。

しかしながらこれらの手法は二つ以上の物理化学的な現象を含む系には適用できない。これまでに AP, RDX, NTO といった物質において熱分解における熱解離と化学反応の寄与に関する報告があり、密閉条件下では開放条件下よりも熱解離の影響が小さいことが明らかとなっている。しかしながら、上述した手法では 2 つ以上の現象が同時に起こる系を取り扱うことができないためそれぞれの寄与を計算することが難しかった。ゆえに AN の分解機構を考察するにあたり、熱解離と化学反応について適切なモデル化が必要である。

### 2.2 新しいモデル

図 1 はサンプルパンの模式図である。AN の熱解離ガス流束は式 10、11 (一方拡散の式) に従うものと仮定する。AN の熱解離によって生じるガスはアンモニアと硝酸から成り、その流束と熱解離面積を掛け合わせることで熱解離速度を算出できる。式 2-5 で生成する主な

分解ガス、 $\text{N}_2\text{O}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  のガス流束は既往の研究で報告されているアレニウス型の反応速度を用いる。

$D_{ab}$  は熱解離ガスとパージガス間の相互拡散係数である。 $D_{ab}$  は実験値が存在せず実験結果にフィッティングすることになる。ただし、標準状態の一般的なガスの相互拡散係数の平均がおよそ  $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  であり、フィッティングによって定まる値もこれと同じオーダーになる必要がある。また、一般に  $D_{ab}$  は  $P$  の逆数に比例することが知られている。さらに理論的には  $T$  の 1.5 乗に比例することが知られており、実験的には  $T$  の 1.75 乗に比例することが分かっている。本研究では式 11 に示されるように  $T$  の 1.75 乗に比例するものとした。

$C_{sur}$  は  $p_{sat}/RT$  と仮定した。また  $C_{ex}$  はパージガスによってセル上部の解離ガスが流されるため 0 と仮定できる。温度は熱分析装置の設定に従う。 $S$  は熱解離の起こる面積を表しており、サンプルパンの底面積に等しい。 $x_A$  は反応液相表面における熱解離ガスの分圧で、 $C_{sur}P$  で計算される。

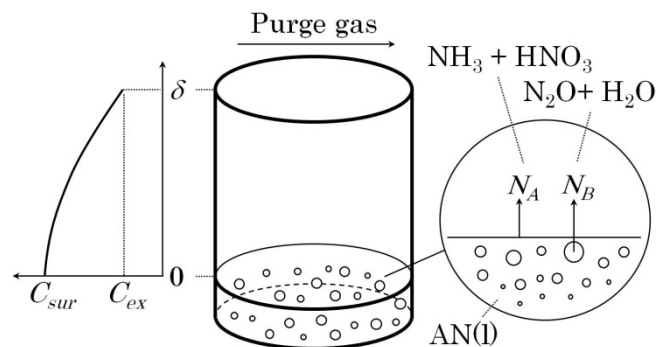


図 1 Sample pan configuration.

$$N_A = D_{ab} \frac{(C_{sur} - C_{ex})}{\delta} + x_A (N_A + N_B) \quad (10)$$

$$D_{ab} \propto P^{-1}, T^{1.75} \quad (11)$$

### 2.3 計算の詳細なパラメータ

式 10 を計算するにあたって解離ガスの飽和蒸気圧 ( $P_{sat}$ ) と拡散係数 ( $D_{ab}$ ) が必要である。飽和蒸気圧は Brander らの実験結果、式 12 を用いた。また AN の熱解離に伴う吸熱は常圧 343-523K での測定で  $166.9 \text{ kJmol}^{-1}$  となることが知られている。この熱量は圧力や温度に依存せず、より高圧および高温条件下でも等しいものと仮定した。 $D_{ab}$  は常圧での実験結果にフィッティングした結果  $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  が最適値であった。

反応(式 2-5)速度は Oxley らが DSC による熱分析実験から求めた式 13 を適用した。ただし、この実験は密閉条件で行われており系内に蓄積する硝酸の影響も含んでいることが推測される。

$$\ln p_{sat} = 10040 - \frac{166900}{2RT} \quad (12)$$

$$\ln k = 8.81 - \frac{122000}{RT} \quad (13)$$

### 3. 硝酸アンモニウムの熱分析

高圧示差熱重量分析 (Pressure TG-DTA) を用いて AN の分解挙動を開放条件で測定した。表 1, 2 に実験条件を示す。実験 No.1-9 は常圧、No.10-12 は高圧下での実験である。

表 1 常圧下での実験条件

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$P$ [MPa]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$M$ [mg]	2.0	5.0	15.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.5
$h$ [mm]	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.5	5.0	5.0
$d$ [mm]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5.0	5.0	5.0
$dT/dt$ [Kmin <sup>-1</sup> ]	5.0	5.0	5.0	1.5	20.0	5.0	5.0	5.0	10.0
$G$ [Lmin <sup>-1</sup> ]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.05	0.2	0.2	0.2

表 2 高圧下での実験条件

No.	10	11	12
$P$ [MPa]	0.6	2.1	8.1
$M$ [mg]	5.5	5.5	5.5
$h$ [mm]	5.0	5.0	5.0
$d$ [mm]	5.0	5.0	5.0
$dT/dt$ [Kmin <sup>-1</sup> ]	10.0	10.0	10.0
$G$ [Lmin <sup>-1</sup> ]	0.5	1	1

#### 4. 実験と計算の比較

図2はANの初期質量を変化させた場合のTGAの実験結果(実線)および計算結果(破線)である。分解開始温度は初期質量が増加するにしたがって上昇している。また計算結果は実験結果を正確に再現しており、計算で求められる熱解離と化学反応の寄与の割合は、実験No.1で95:5mol%、No.2が87:13mol%であった。これらはANの熱分解の大部分が熱解離の寄与であり、式(10)で熱解離の寄与が正確に計算されていることを裏付けている。またNo.3の熱解離の寄与は69%であり、残りの化学反応の寄与も正確に計算されているといえる。

図3は昇温速度を変化させた場合のTGAの実験結果(実線)と計算結果(破線)である。分解開始温度は昇温速度が上がるにつれて上昇する。熱解離の寄与はモルベースでNo.4: 91%、No.2: 87%、No.5: 81%と計算された。いずれの計算結果も実験で得られたプロファイルとよく一致しており、熱解離および化学反応の寄与が正確に計算できていることが分かる。

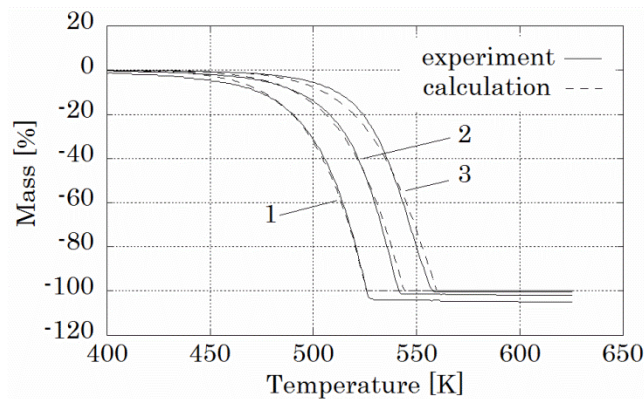


図2 Effects of sample amount.

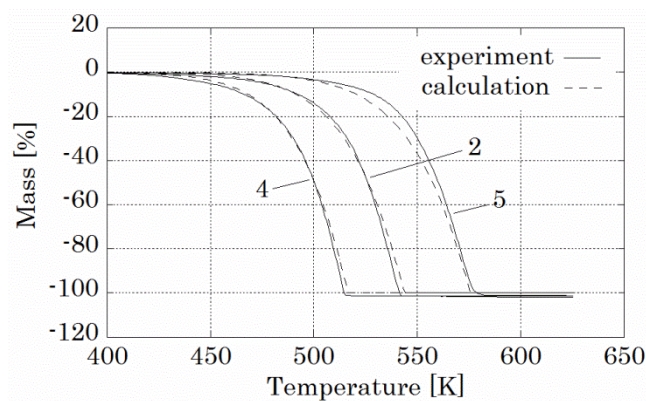


図3 Effects of heating rate.



パージガスの流速を変化させた時の TGA の実験結果を図 4 に示す。No.2 の実験結果を実践、No.6 の実験結果を破線でそれぞれ示している。本研究で用いた熱解離および化学反応の速度式にはパージガス流速のパラメータは含まれておらず、No.2, No.6 とともに計算結果は図 3 の No.2 の破線と等しくなる。パージガス流速を変化させても熱分解挙動は変化しておらず、計算にはこのパラメータを考慮する必要がなかったことが確認された。

図 5 にサンプルパンの形状を変化させた場合の TGA の実験結果(実線)および計算結果(破線)を示した。質量の減少は底の浅いサンプルパンの方が底の深いパンを使用した時よりも低温側で開始した。計算結果は実験結果を良く再現しており、熱解離の寄与は No.7 で 95mol%, No.8 で 89%と計算された。これらの結果は熱解離が拡散律速に支配されサンプルパンが深くなるにつれ拡散距離が長くなり速度が遅くなることを示している。

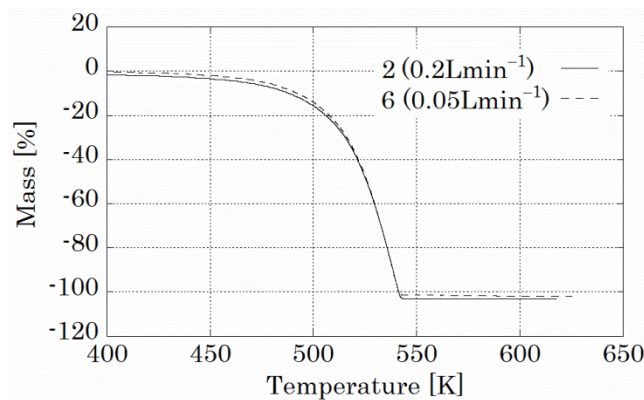


図 4 Effects of purge gas flow rate.

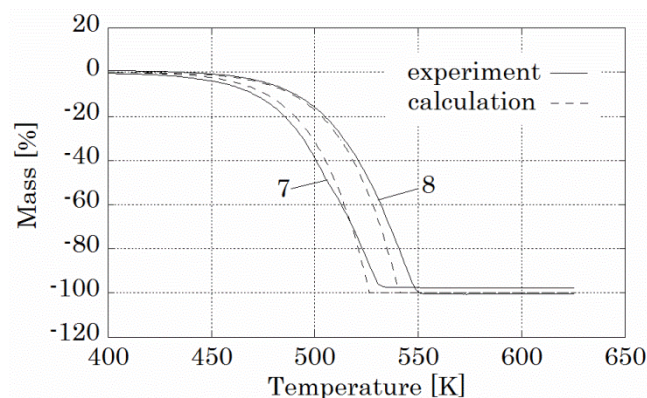


図 5 Effects of sample pan shape.

図 6 は圧力を変えた時の TGA の実験結果(実線)および計算結果(破線)を示している。常圧では計算による TGA カーブは実験結果を良く再現しているが、高圧下では計算の方が実験よりもゆっくりと質量減少が進んでいることがわかる。ただし、反応開始温度の傾向、2.1MPa と 8.1MPa でほぼ同じで、0.6 と 2.1MPa で 10K 程度差があること、は実験結果を良く再現している。つまり実験結果のほうが質量減少速度の温度依存性が大きいといえる。この実験と計算のずれは  $D_{ab}$  を修正してもなくなることはなかった。そのため、反応速度パラメータの修正が必要であることがわかった。具体的には反応速度のパラメータを Oxley らの示した高温側のパラメータに置き換えたところ、実験された全ての圧力域で非常に精度よくシミュレートできることが分かった。このことは開放条件での実験では反応式 14-16 が主反応となることを示しており、また式 2-5 は硝酸による促進効果であることを示唆している。

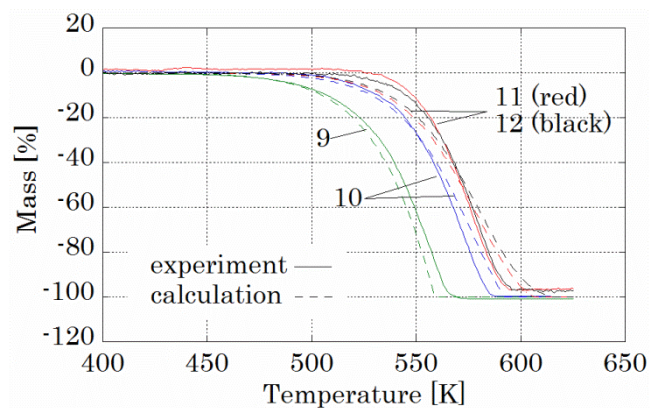


図 6 Effects of pressure change.

## 5. 新しいモデルの適用範囲

本研究で提案した熱解離モデルは  $C_{ex} = 0$ ,  $C_{sur} = p_{sat}/RT$  という仮定を含んでいる。もしも化学反応流束が熱解離ガス流束よりも著しく大きければ、 $C_{ex} = 0$  と仮定できず、また  $C_{sur}$  は液相表面上で反応ガスにより薄められ  $p_{sat}/RT$  よりも小さくなると考えられる。しかし、そのような場合は熱解離の寄与が化学反応の寄与に比べ非常に小さくなるため、そもそも  $N_A$  を計算する必要はない。また、 $\delta$  は実験条件によっては拡散距離と仮定できない。サンプルパンが浅い場合や、サンプル量がサンプルパン容量に対して多い場合、内部のガスの流れが乱れ、拡散律速で近似できなくなる。またパージガス流量が著しく小さくサンプルパンの上部でガス濃度が 0 と近似できない場合も考えられる。ただし、これらの実験条件

は変更可能であり式 10 を適用する際の本質的な問題とはならない。それゆえ本研究で提案した熱解離モデルは AN および他の高エネルギー物質にも適用可能で簡便かつ汎用性の高い評価式であるといえる。

Jacobs らは過塩素酸アンモニウム(AP)の昇華速度の研究で相互拡散律速のモデルを提案している。しかしながら AP の場合は分解中に融解せず、固体表面からの昇華速度の計算をすることになり、仮定やパラメータが多くなりモデル自体が複雑にならざるを得なかった。特に彼らが導入した蒸発係数は圧力および温度の依存性を知ることが難しく、測定条件を変えた場合の挙動を予測することができない。AN の場合は本実験で用いた昇温速度であれば分解前に融解するため固体表面からの昇華といった現象を扱う必要がなかった。その結果、熱解離速度はただ一つのパラメータ  $D_{ab}$  によって計算され、さらにこの値が平均的な相互拡散係数  $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と同じオーダーになることも分かった。またガスの相互拡散係数は圧力や温度に対する依存性が一般に知られており、それを適用することで圧力変化等の実験条件を変化させた場合でも正確に実験結果を再現することができた。

## 6. まとめ

AN の熱分解を高圧 TG-DTA で開放条件において測定し、実験結果を熱解離速度と化学反応速度を組み合わせることでシミュレートした。Oxley らが示した常圧密閉条件下での反応速度のパラメータを使用することで常圧での結果は良く再現できた。しかし高圧下では実験と計算にずれが生じた。そこで、反応速度のパラメータを Oxley らの示した高温側のパラメータに置き換えたところ、実験された全ての圧力域で非常に精度よくシミュレートできることが分かった。このことは開放条件での実験では反応式 14-16 が主反応となることを示しており、また式 2-5 は硝酸による促進効果であることを示唆している。