

# 高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの経時変化に伴う熱挙動の変化

松永 浩貴<sup>\*1</sup>, 羽生 宏人<sup>\*2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1</sup>

## Changes of thermal behavior of high performance oxidizer ammonium dinitramide with aging

Hiroki Matsunaga<sup>\*1</sup>, Hiroto Habu<sup>\*2</sup>, and Atsumi Miyake<sup>\*1</sup>

### ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) is one of the promising new energetic oxidizers for solid propellant. For practical use of ADN, one of the important characteristics is chemical stability. ADN is known to degrade to ammonium nitrate (AN) during long term storage, which will affect to performance of rocket motor. In this study, to get better information about aging effects on thermal behavior of ADN, thermal behavior and decomposition gases from ADN and nitrates mixtures during constant rate heating were measured. From the results of these analyses about ADN and nitrates mixtures, the exotherm and gas generation at low temperature side could not be observed. Two possible reasons were proposed, decrease in the acidity of the material due to the presence of AN, or inhibition of the acidic dissociation of dinitramic acid by  $\text{NO}_3^-$ .

**Keywords:** ammonium dinitramide, solid propellant, thermal decomposition, aging

### 概要

アンモニウムジニトラミド(ADN)は固体ロケット推進薬の新規高エネルギー酸化剤として期待されている物質の一つである。固体ロケット推進薬での実用に向け重要な情報の一つに化学的安定性が挙げられる。ADNは長期間貯蔵すると硝酸アンモニウム(AN)に分解することが知られており、それによりロケットモーターの性能低下につながる可能性がある。本研究では、経時変化がADNの熱分解に与える影響を検討するため、ADN/硝酸塩混合物の定速昇温時の熱挙動および分解生成ガスの分析を行った。ADN/硝酸塩混合物では低温側での発熱およびガス生成が観測されなかった。その要因として、硝酸塩による系の酸強度

---

\*<sup>1</sup> 横浜国立大学大学院 環境情報研究院・環境情報学府  
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

\*<sup>2</sup> 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系  
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

の低下およびジニトラミド酸の酸解離の抑制が考えられた。

## 1. はじめに

固体ロケット推進薬の酸化剤は熱分解により高温の酸化性ガスが生成することが求められる。現在の固体推進薬は、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、過塩素酸アンモニウム(AP,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )を酸化剤とした AP 系推進薬が世界中で広く用いられている。

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いる。さらに、APを始めとした過塩素酸塩類を規制する方針が米国環境保護庁より発表される(EPA, 2011年)など、昨今 APは排出塩酸以外にも環境問題に対してネガティブな材料と指摘されるようになった。そのため、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、唯一の解決策は他のエネルギー物質による APの代替である。これまでに高性能で低環境負荷である推進薬の開発に向け多くの研究が行われてきた<sup>1-12)</sup>。

Table 1 にハロゲンを含まないエネルギー物質の代表的な化合物を示す。この中で酸化剤としての適用の可能性があるのは、酸素バランスが正である物質である。硝酸アンモニウム  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (AN)は古くから知られている物質で、ハロゲンフリーの酸化剤であり、APと比較して低価格で安全性が高いという利点があるが、エネルギー密度および燃焼性が低いという欠点がある。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>13-15)</sup>は新規高エネルギー酸化剤として特に期待されている物質である。ADNの主な物性を Table 2 に示す。ADNはハロゲンフリー、高エネルギー密度、高酸素バランスであることから、APに代わる固体ロケットの酸化剤として期待されている。

本研究では、ADN系推進薬の実用化に向け、まず ADNの基礎的な特性の把握を行うこととした。固体推進薬に求められる性質の一つとして、貯蔵時の安定性が挙げられる。固体ロケット推進薬に用いられるエネルギー物質は貯蔵中に徐々に分解して性質が変化し、それがロケットモーターの性能や安全性の低下につながることを懸念される。したがって、貯蔵時の分解メカニズム、分解速度、貯蔵後の試料の性能について把握する必要がある。これまでの研究で ADNは長期貯蔵中に硝酸アンモニウム(AN)に分解することがわかった<sup>16)</sup>。また、ANを混合すると、ADN推進薬の着火遅れ時間が大きくなること<sup>17)</sup>および ADNの燃焼速度が著しく低下すること<sup>18)</sup>が報告されている。本研究では、ADNの熱分解機構に与える経時変化の影響について検討した。

Table 1 代表的な非塩素系エネルギー物質 (AP は比較対象)

Molecules		Formula	Density /g cm <sup>-3</sup>	Oxygen Balance /%
AN	Ammonium nitrate	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	+20.0
HMX	Cyclotetramethylene tetranitramine	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	1.91	-21.6
RDX	Research Department Explosive	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	1.82	-18.0
HNIW	Hexaazahexanitro isowurtiziane	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	2.04	-11.0
ONC	Octanitrocubane	C <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	1.98	0
ADN	Ammonium dinitramide	H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	1.81	+25.8
HNF	Hydrazium nitroformate	CH <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	1.86	+13.1
AP	Ammonium perchlorate	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	1.95	+34.0

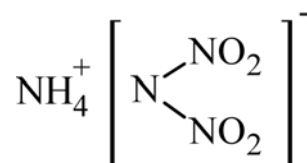


Fig.1 ADN の構造

Table 2 ADN の主な物性

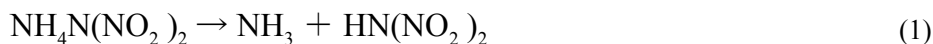
Property		Ref.
Molecular formula	H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Appearance	white crystal	
Molecular weight	124.07	
Density /g cm <sup>-3</sup>	1.82	[19]
Melting point /°C	93.5	[19]
Heat of formation /kJ mol <sup>-1</sup>	-148	[19]
Water solvent (20 °C) /wt.%	78.1	[20]

### ・ ADN の熱分解機構

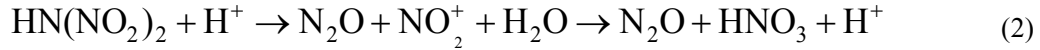
ADN の熱分解機構については、これまでに様々な方法を用いて多くの検討が行われてきた<sup>10, 21-31)</sup>。これらの研究によれば、ADN は N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(AN), HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, HONO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> など様々な物質へ分解するとされている。

昨年度の報告<sup>31)</sup>では、示差熱天秤-赤外分光分析(TG-DTA-IR), 示差熱天秤-質量分析(TG-DTA-MS)を用い、定速昇温時(5 K min<sup>-1</sup>)の熱挙動, 生成ガスの同時測定を行った。ADN の TG-DTA-MS 測定結果を Fig.2 に示す。既往の研究<sup>10, 21-30)</sup>と合わせて、昇温中の ADN の熱分解機構を以下のように推定した。

まず、ADN は約 90 °C で融解し、他のアンモニウム塩と同様に NH<sub>3</sub> と HDN[HN(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]に解離する[式(1)]。



続いて、低温側(150-175°C)では HDN の一部が分解する。HDN は強力な酸(pKa=-5.6)<sup>32)</sup>であるため、式(2)のように HDN は自身によって分解が促進する。



170°C の残留物の分析において AN の存在が確認されたことから、低温側では式(3)のような AN の生成反応も進行する。



また、生成ガス分析において NH<sub>3</sub> が観測されず、これらの反応は凝縮相中での反応であると考えられる。

高温側では、2種類の反応の進行が観測された。1つ目は HDN の N<sub>2</sub>O と凝縮相成分への分解である。低温側とは異なるガス生成挙動を示したことから、低温側とは異なる機構での反応であると考えられる。2つ目の反応は HDN の分解により生じた AN, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> の NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O への分解反応である。高温側の反応で凝縮相中のすべての物質がガスへ分解する。

本報告では、以上の分解機構を基に ADN の経時変化生成物の AN が及ぼす影響について検討した。

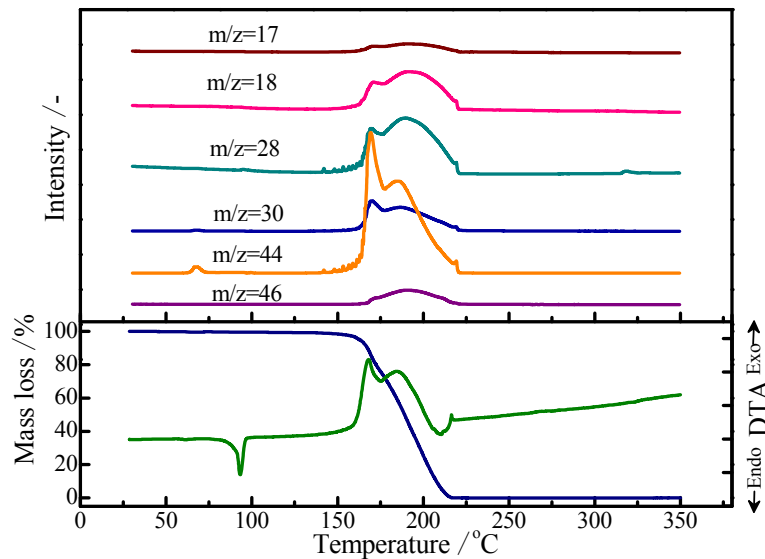


Fig.2 ADN の TG-DTA-MS 測定結果

## 2. 実験方法

測定試料として細谷火工製の ADN および和光純薬工業製の AN, 硝酸カリウム(KN), 硝酸ナトリウム(NaN), SiO<sub>2</sub>, α-AlO<sub>4</sub> を精製せずにそのまま用いた。AN は ADN の経時変化生

成物である<sup>16)</sup>ことから、ADN と混合することで長期貯蔵後の ADN を再現した。KN, NaN, SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -AlO<sub>4</sub> は比較対象として ADN と混合した。

熱分解特性把握のため、Mettler Toledo 社製 HP DSC827e を用いた密封セル-示差走査熱量測定(SC-DSC)による昇温試験を行った。SII 社製 SUS303 セルに試料を約 1.5 mg 秤量して密封し、温度範囲を 25-350°C, 昇温速度を 1, 3, 5, 10 K min<sup>-1</sup>とした。

定速昇温時の熱分解生成ガスを把握するため、示差熱天秤-赤外分光分析(TG-DTA-IR), 示差熱天秤-質量分析(TG-DTA-MS)を用いた。TG-DTA-IR では、島津製作所製示差熱天秤 DTG-50 に島津製作所製 IRPrestige-21 を接続した複合装置を用いた。試料約 4 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min<sup>-1</sup>, 到達温度 300°C, キャリアーガスを Ar(20 mL min<sup>-1</sup>)とした。TG-DTA-MS はリガク製示差熱天秤 TG8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を接続し行った。試料約 4 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min<sup>-1</sup>, 到達温度 300°C, キャリアーガスを He(200 mL min<sup>-1</sup>)とした。

### 3. 結果と考察

ADN/AN(10:0, 8:2, 5:5, 3:7, 0:10, 重量比)の SC-DSC(5 K min<sup>-1</sup>)の測定結果を Fig.3 に示す。ADN を含む試料では、130-210°C (第 1 ピーク) で ADN の分解, 210-260°C (第 2 ピーク) で ADN の分解生成物である AN の分解に由来するとされる発熱<sup>16, 22)</sup>が観測された。第 1 ピークの発熱開始温度  $T_{DSC}$ , ピーク温度  $T_p$ , 発熱量  $Q_{DSC}$  を Table 3 に示す。AN 混合により、融点の低下,  $T_{DSC}$ ,  $T_p$  の上昇,  $Q_{DSC}$  の低下が観測された。 $T_{DSC}$ ,  $T_p$ ,  $Q_{DSC}$  の変化量は、AN の割合増加とともに大きくなった。また、ADN の第 1 ピークでは複数の発熱が重なって観測されたが、ADN/AN では 1 段階のみ観測された。以上のように、AN を加えることにより ADN の熱分解挙動が変化することがわかった。

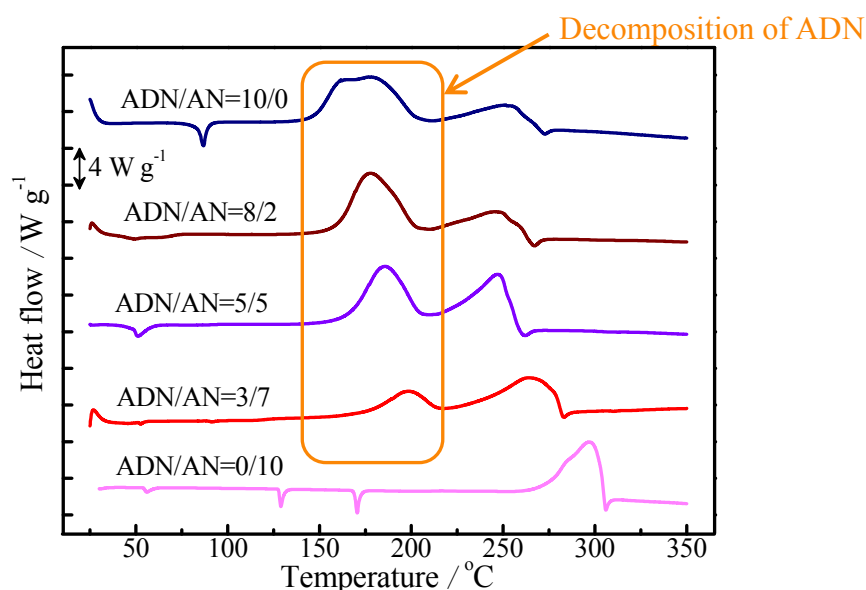


Fig.3 ADN/AN の DSC 曲線

Table 3 ADN/AN の DSC 測定結果

Sample (Weight ratio)	$T_{DSC}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$Q_{DSC}/kJ\ g^{-1}$
ADN/AN (10/0)	124	161, 177	2.2
ADN/AN (8/2)	133	178	1.9
ADN/AN (5/5)	140	185	1.6
ADN/AN (3/7)	155	200	0.7

次に、AN 混合時の熱挙動の変化について、①変化の要因、②反応機構への影響、③反応性への影響を検討した。

### ① 熱挙動変化の要因

AN を混合した試料において観測された熱挙動の変化が AN 由来であるか、ADN 量由来であるかを把握するため、ADN に等重量比(8:2)で AN,  $SiO_2$ ,  $\alpha-AlO_3$  を混合した試料について SC-DSC 昇温試験を行い、結果を比較した。ADN 単体および重量比 8:2 の各混合試料の DSC 測定結果を Fig.4 に、 $T_{DSC}$ ,  $T_p$ ,  $Q_{DSC}$  を Table 4 に示す。 $Q_{DSC}$  の低下はどの混合試料においても観測された。したがって、これは ADN 量に由来する変化であることが示された。一方、融点低下、 $T_{DSC}$ ,  $T_p$  の上昇、ピーク形状の変化は ADN/AN においてのみ観測され、AN の影響であることがわかった。

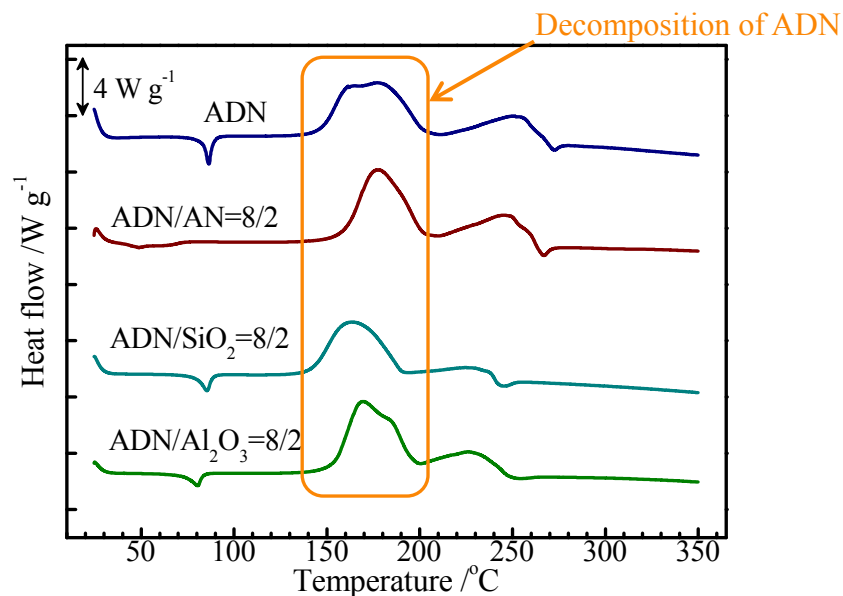
Fig.4 ADN, ADN/AN, ADN/ $SiO_2$ , ADN/ $\alpha-Al_2O_3$  の DSC 曲線

Table 4 ADN, ADN/AN, ADN/SiO<sub>2</sub>, ADN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の DSC 測定結果

Sample (Weight ratio)	$T_{DSC}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$Q_{DSC}/kJ\ g^{-1}$
ADN/AN (10/0)	124	161, 177	2.2
ADN/AN (8/2)	133	178	1.9
ADN/SiO <sub>2</sub> (8/2)	120	163	1.9
ADN/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8/2)	127	170	2.0

さらに, ADN/KN, ADN/NaN についても熱挙動の観測を行い, ADN/AN と比較した。ADN 単体および ADN/硝酸塩(7:3, モル比)の DSC 測定結果を Fig.5 に,  $T_{DSC}$ ,  $T_p$ ,  $Q_{DSC}$  を Table 5 に示す。ADN/KN, ADN/NaN においても ADN/AN 同様,  $T_{DSC}$ ,  $T_p$  の上昇, ピーク形状の変化が観測された。したがって, これらの変化の要因の一つとして NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の影響が考えられた。

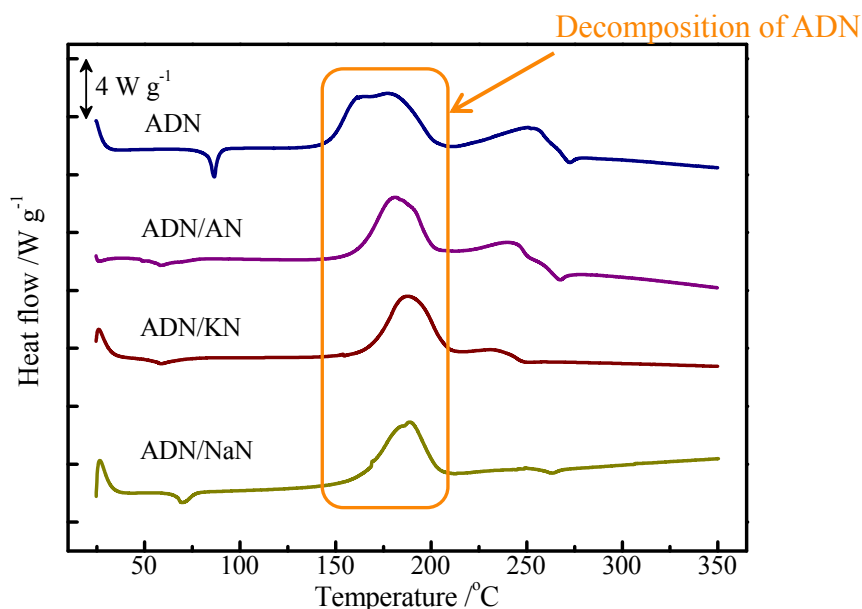


Fig.5 ADN, ADN/AN, ADN/KN, ADN/NaN の DSC 曲線

Table 5 ADN, ADN/AN, ADN/KN, ADN/NaN の DSC 測定結果

Sample (mole ratio)	$T_{DSC}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$Q_{DSC}/kJ\ g^{-1}$
ADN/AN (10/0)	124	161, 177	2.2
ADN/AN (7/3)	137	178	1.9
ADN/KN (7/3)	131	185	1.6
ADN/NaN (7/3)	126	200	0.7

## ② 反応機構への影響

ADNの熱分解機構への影響を検討するため、ADN/ANについてTG-DTA-MS昇温試験( $5\text{ K min}^{-1}$ )を行い、ADN単体と比較した。ADN/AN(7:3, モル比)の測定結果をFig.6に示す。ADN単体ではFig.2のように2段階の発熱、重量減少および3段階のガス生成が観測された。一方ADN/ANでは、昨年度報告したADN/AN(6:4, 重量比)の結果<sup>31)</sup>と同様、発熱および重量減少は1段階のみ観測され、そのピーク温度はADN単体の高温側のピークと類似であった。生成ガスの質量分析の結果、ガス生成についても低温側では観測されず、生成割合も変化した。また、ADNおよびADN/ANの熱分解生成ガスの赤外分光分析の結果をFig.7, 8に示す。赤外スペクトルからはANを混合した場合でも生成ガスの種類に変化は観測されなかった。以上より、ANはADNの熱分解機構に影響を及ぼすこと、特に低温側におけるADNの $\text{N}_2\text{O}$ への分解反応[式(6)]を抑制することが考えられた。

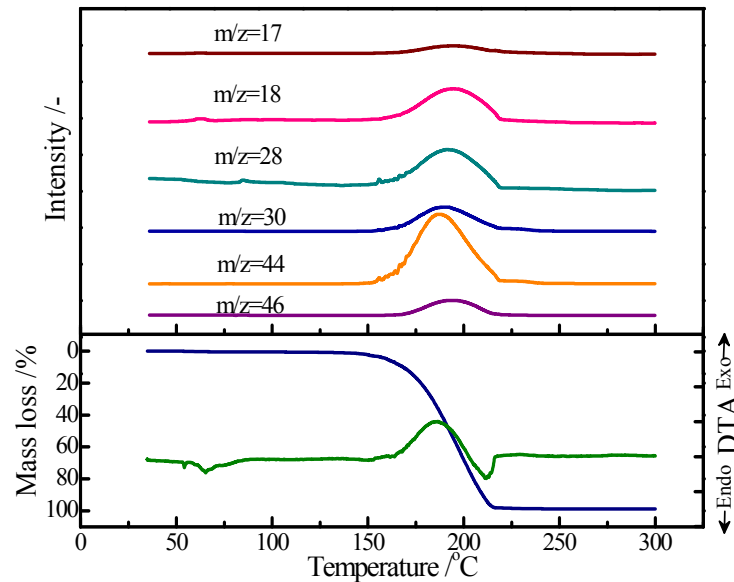


Fig.6 ADN/AN(7:3, モル比)のTG-DTA-MS測定結果



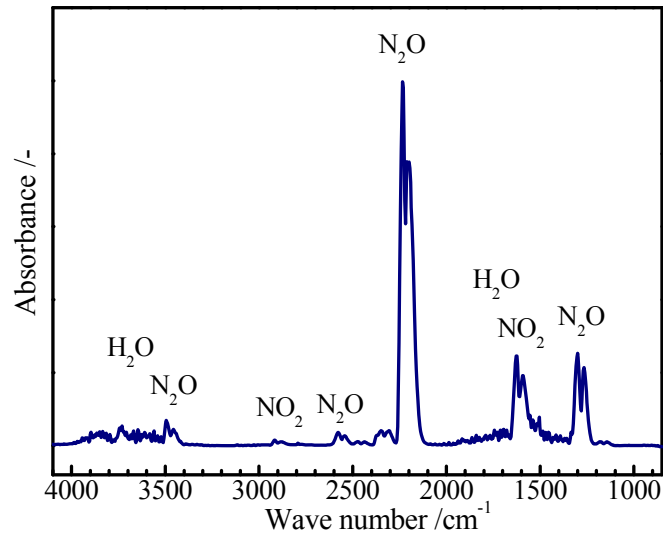


Fig.7 ADN の熱分解生成ガスの IR スペクトル

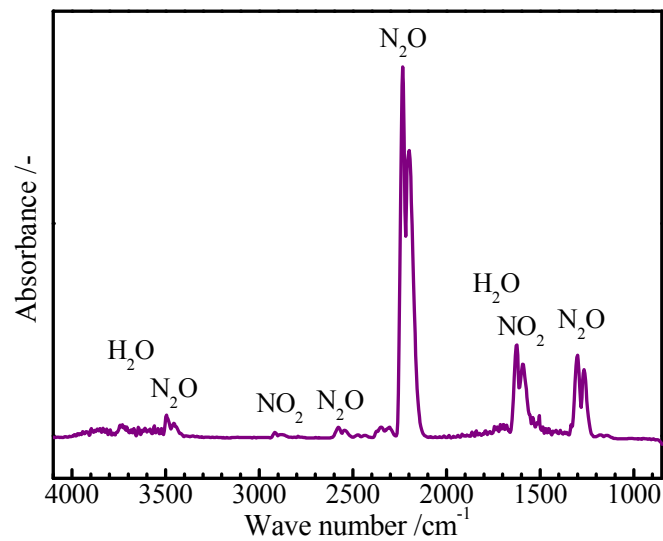


Fig.8 ADN/AN(7:3, モル比)の熱分解生成ガスの IR スペクトル

また、ADN/KN の TG-DTA-MS(5 K min<sup>-1</sup>)の測定結果を Fig.9 に示す。混合比は ADN/AN 同様、モル比で 7:3 である。ADN/AN 同様に、低温側の発熱、重量減少、ガス生成が観測されなかった。さらに、ADN/NaN についても同様の結果が得られた。これらの結果より、ADN の低温側での熱分解反応[式(6)]が NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の影響により抑制されることが考えられた。

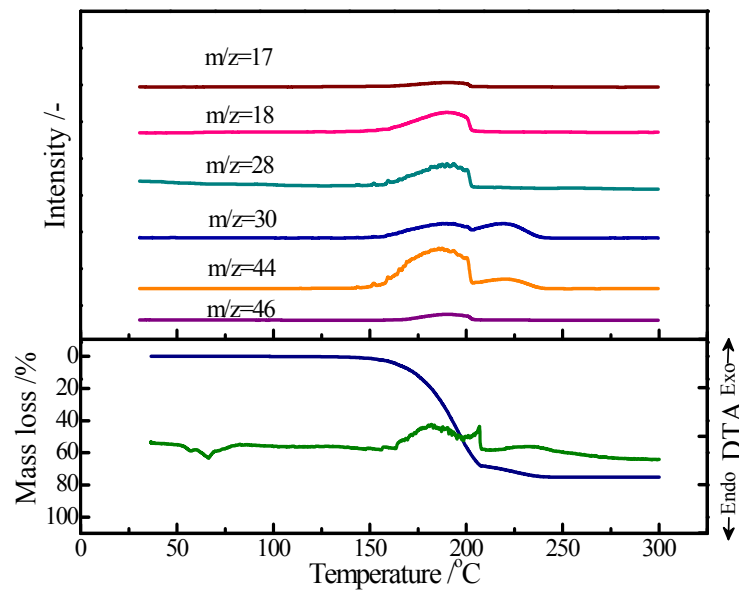
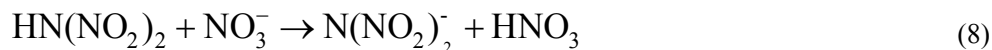


Fig.9 ADN/KN(7:3, モル比)の TG-DTA-MS 測定結果

以上の結果より，ADN の低温側の熱分解反応が観測されなくなった理由を考察した。

まず，昨年度の報告<sup>31)</sup>でも挙げた酸強度の影響が考えられる。上述のように，ADN の分解反応は酸により促進される<sup>24)</sup>。ADN は融解し，NH<sub>3</sub> と HDN に解離するとされている。HDN は強力な酸(pKa=-5.62)である<sup>32)</sup>ため，ADN の分解が促進される。一方，ADN/AN 混合物は，ADN と AN が同時にそれぞれ HDN と HNO<sub>3</sub>(pKa=-1.3)に解離する。HDN と比べ酸強度の低い HNO<sub>3</sub> に混合することで系の酸強度が低下し，低温側の反応[式(6)]が抑制されることが考えられる。

酸強度の低下のほかの要因として NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の影響が考えられる。式(6)における H<sup>+</sup>は HDN の酸解離により供給される。しかし，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の存在により式(8)の反応により HDN の酸解離が抑制され，式(6)の分解反応が抑制されることが考えられる。



### ③ 反応性への影響

AN が ADN の熱に対する反応性へ与える影響を検討するため，SC-DSC より得られた結果を用いて速度論解析を行った。ADN/AN(10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 3:7, 重量比)について昇温速度 1, 3, 5, 10 K min<sup>-1</sup>で測定を行い，得られた発熱挙動を Friedman 法<sup>33)</sup>により解析した。Fig.10 に解析により得られた ADN/AN の熱分解における反応率と活性化エネルギーの関係を示す。反応率 $\alpha < 0.15$ については ADN:AN が 10:0 から 5:5 の試料については活性化エネルギー

ギーが AN の増加に伴い増大する傾向にあった。一方、ADN:AN=3:7 の試料ではこの傾向は観測されなかった。したがって、AN を混合すると、ADN 量が多いとき、反応初期における反応性が低下することが考えられた。また、 $\alpha > 0.15$  では AN 量と活性化エネルギーには相関は観測されなかった。ADN:AN=5:5, 3:7 についてはそのほかの試料と曲線の傾向が大きく異なることから、反応機構が異なる可能性がある。

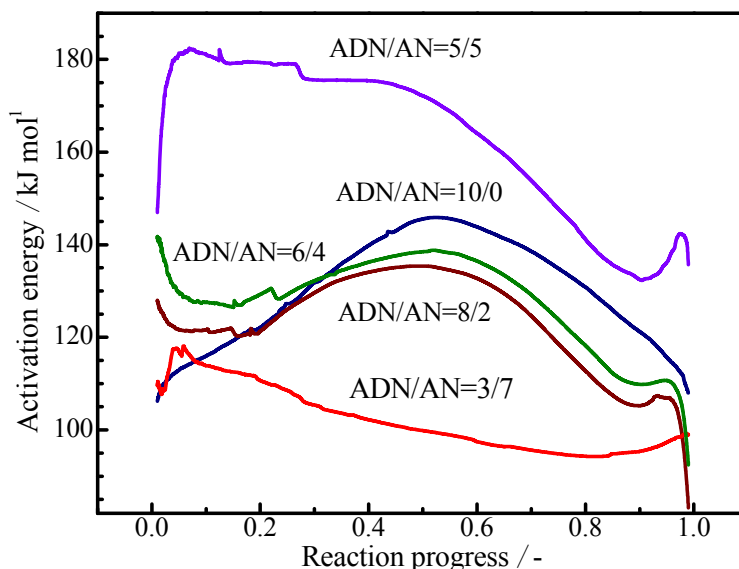


Fig.10 ADN/AN の熱分解の活性化エネルギー

#### 4. まとめ

ADN の熱分解機構に与える経時変化の影響を把握するため、ADN にその経時変化生成物である AN を混合して熱挙動および熱分解生成ガスの観測を行い、以下の知見を得た。

ADN/AN の SC-DSC 昇温試験により、ADN の熱挙動に与える AN 影響を検討した。観測された変化のうち、融点の低下、発熱開始温度の上昇、ピーク形状の変化、ピーク温度の上昇は AN によることがわかった。生成ガス分析の結果より、分解機構への影響を検討した。AN により特に ADN の低温側における  $N_2O$  を生成する反応を抑制されることがわかった。その要因として、AN の解離により生じる  $HNO_3$  による系の酸強度の低下、 $NO_3$  による HDN の酸解離反応の抑制が考えられた。さらに、DSC の速度論解析結果より、AN により ADN の熱に対する反応性が変化することが示された。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり，ADN 試料をご提供いただきました細谷火工株式会社に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) J. F. Guerya, I. S. Chang, T. Shimada, M. Glick, D. Boury, E. Robert, J. Napier, R. Wardle, C. Perut, M. Calabro, R. Glick, H. Habu, N. Sekino, G. Vigier, B. D. Andrea, Solid propulsion for space applications: An updated roadmap, *Acta Astronautica*, 66 (2010), pp.201-219
- 2) P. F. Pagoria, G. S. Lee, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, A review of energetic materials synthesis, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.187-204
- 3) M. B. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A. K. Sikder, B. R. Gandhe, A. S. Rao, Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs), *J. Hazardous Materials*, 161 (2009), pp.589-607
- 4) K. Okamoto, M. Kohga, K. Hasue, Thermal behavior and tensile property of PTHF/HTPB blend, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 70 (2009), pp.87-93
- 5) Y. Wada, Y. Seike, N. Tsuboi, K. Hasegawa, K. Kobayashi, M. Nishioka, K. Hori, Combustion mechanism of tetra-ol glycidyl azide polymer, *Sci. Tech. Energetic Materials* 69 (2008), pp.143-148
- 6) M. Pandey, S. Jha, R. Kumar, S. Mishra, R. R. Jha, The pressure effect study on the burning rate of ammonium nitrate-HTPB-based propellant with the influence catalysts, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 107 (2012), pp.135-140
- 7) S. M. Pourmortazavi, M. Rahimi-Nasrabadi, I. Kohsari, S. S. Hajimirsadeghi, Non-isothermal kinetic studies on thermal decomposition of energetic materials KNF and NTO, *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2011), doi:10.1007/s10973-011-1845-6
- 8) K. Z. Xu, Y. S. Chen, M. Wang, J. A. Luo, J. R. Song, F. Q. Zhao, R. Z. Hu, Synthesis and thermal behavior of 4,5-dihydroxyl-2-(dinitromethylene)-imidazolidine (DDNI), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 105 (2011), pp.293-300
- 9) S. Venkatachalam, G. Santhosh, K. N. Nian, An overview on synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 29 (2004), pp.178-187
- 10) G. Santhosh, A. H. Ghee, Synthesis and kinetic analysis of isothermal and non-isothermal decomposition of ammonium dinitramide prills, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 94 (2008), pp.263-270
- 11) H. Thomas, H. Pontius, J. Aniol, C. Birke, K. Leisinger, W. Reihard, Ammonium dinitramide

- (ADN)-prilling, coating, and characterization, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 34 (2009), pp.231-238
- 12) U. Teipel, T. Heintz, H. H. Krause, Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 25 (2000), pp.81-85
  - 13) J. C. Bottaro, R. J. Schmidt, P. E. Penwell, D. S. Ross, World Intellectual Property Organization, International Application Number PCT/US91/04268, December 26, (1991)
  - 14) 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
  - 15) 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
  - 16) H. Matsunaga, Y. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Science and Technology of Energetic Materials* 72 (2011), pp.131-135
  - 17) K. Takahashi, K. Matsumoto, K. Nakadai, S. Oide, T. Kuwahara, X. Yu, S. Shibamoto, H. Habu. Ignition characteristics of AN/ADN composite propellants, *Proc. Int'l Symp. on Energetic Materials and Their Applications (ISEM2011)*, (2011), Okinawa, Japan
  - 18) V. A. Starunin, A. P. D'Yakov, G. B. Manelis, Combustion of ammonium dinitramide, *Combust. Flame*, 117 (1999), pp.429-434
  - 19) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *Journal of Energetic Materials*, 18 (2000), pp.123-138
  - 20) N. Wingborg, Ammonium dinitramide-water: interaction and properties, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51 (2006), pp.1582-1586
  - 21) T. Brill, P. J. Brush, D. G. Patil, Thermal decomposition of energetic materials 58. chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature, *Combust. Flame*, 92 (1993), pp.172-186
  - 22) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and  $^{15}\text{N}$  and  $^2\text{H}$  isotopomers, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997), pp.5642-5652
  - 23) S. Vyazokin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997), pp.5653-5658
  - 24) S. Löbbecke, H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 22 (1997), pp.184-188
  - 25) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, B. Manelis, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 24 (1999), pp.37-42

- 26) A. N. Pavlov, V. N. Grebennikov, L. D. Nazina, G. M. Nazin, G. B. Manelis, Thermal decomposition of ammonium dinitramide and mechanism of anomalous decay of dinitramide salts, *Russ. Chem. Bull.*, 48 (1999), pp.50-54
- 27) A. S. Tompa, Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN), *Thermochim. Acta.* 357-358 (2000), pp.177-193
- 28) I. B. Mishra, T. P. Russell, Thermal stability of ammonium dinitramide, *Thermochim. Acta.*, 384 (2002), pp.47-56
- 29) A. G. Shmakov, O. P. Korobenichev, T. A. Bol'shova, Thermal decomposition of ammonium dinitramide vapor in a two-temperature flow reactor, 38 (2002), pp.284-294
- 30) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2012), doi:10.1007/s10973-012-2441-0
- 31) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解機構および分解速度に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-11-005 (2012), pp.9-24
- 32) V. A. Tartakovsky, O. A. Luk'yanov, Synthesis of Dinitramide Salts, Proc. 25th Int'l Annual Conf. ICT, (1994), Karlsruhe, Germany
- 33) H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry, Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. C.*, 6 (1963), pp.183-195