

# 微粒相安定化硝酸アンモニウムの試製と燃焼性に関する検討

和田 祐典<sup>\*1</sup> 和田 有司<sup>\*1</sup> 羽生 宏人<sup>\*2</sup>

Synthesis, atomization, and combustion characteristics of phase stabilized ammonium nitrate

by

Yusuke Wada<sup>1</sup>, Yuji Wada<sup>1</sup>, and Hiroto Habu<sup>2</sup>

## ABSTRACT

The phase stabilization and atomization of ammonium nitrate (AN) were attempted as the application consideration of AN into the oxidizer for the solid rocket propellants, and the gas generants for automobile airbag systems. The phase stabilization of AN was brought to realization by synthesizing the eutectic salts of AN and potassium nitrate (KN). The atomization of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) was attempted by building the spray dryer system into the synthesis process of PSAN. The diameters of initial fine particles of synthesized PSAN became about 10-30 micrometers, and the solid phases between -20 °C and 100 of fine PSAN were well stabilized. The linear burning rates of model samples consist of guanidine nitrate (GN), PSAN, and basic copper nitrate (BCN) were measured, and the combustion characteristics of GN/PSAN/BCN composition was investigated. The values of the pressure exponent of GN/PSAN/BCN compositions became larger (0.79-1.10) than those of GN/AN/BCN compositions (0.41-0.77).

Keywords: ammonium nitrate, phase stabilization, atomization, combustion

## 概要

固体ロケット推進薬酸化剤や自動車用エアバッグガス発生剤への硝酸アンモニウム (AN) の応用を目指し, AN の相安定化と微粒化が試みられた. AN の相安定化は, AN と硝酸カリウム (KN) からなる共晶塩を合成する事によって実現した. 相安定化硝酸アンモニウム (PSAN) の微粒化は, PSAN の合成プロセスにスプレードライヤによる乾燥過程を組み込むことによって検討された. 合成された PSAN の一次粒子の直径はおおよそ 10-30  $\mu\text{m}$  となり, また, 微粒 PSAN の相状態は -20°C から 100°C のあいだで安定化していることが確認された. 硝酸グアニジン (GN), PSAN, 塩基性硝酸銅 (BCN) からなるモデル試料の線燃焼速度測定を実施し, GN/PSAN/BCN 混合物の

---

\*1 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 (RISS/AIST)

\*2 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 (ISAS/JAXA)

燃焼特性が調査された。GN/PSAN/BCN 混合物の圧力指数は、0.79 から 1.10 となり、GN/AN/BCN 混合物の圧力指数 (0.41-0.77) と比べて大きな値となった。

## 1. はじめに

硝酸アンモニウム (Ammonium Nitrate : AN) は主に産業用爆薬の原料や園芸用肥料として使用される安価かつ有益な物質である。また、燃焼生成物の有害性、利便性に関して問題点の残る現在のエアバッグ用ガス発生剤や、ロケット用コンボジット推進薬に用いる新規酸化剤としての実用化が期待されている。しかしながら、燃焼性 (線燃焼速度、燃焼の持続性) の低さ、固相間相転移、吸湿性などの AN 固有の問題点が、実用化への妨げとなっている。本研究では、固体ロケット用火工品デバイス分野、自動車エアバッグ用ガス発生剤分野への応用実現を目指し、これら AN 固有の問題点を克服することを目的として、相安定化硝酸アンモニウム (PSAN) の調整と、スプレードライ法による微粒化処理の検討、並びに、得られた微粒 PSAN を用いた燃焼特性評価結果について報告する。

## 2. AN の固相間相転移

AN は 169°C で融解するが、それよりも低温の領域において、複数の固相間相転移点を有する (-17, 32, 50, 84, 125°C)<sup>1-5)</sup>。これらは構造相転移であるため、イオン結晶である AN の場合、結晶構造の変化として観察される。

これらの結晶構造の変化は体積変化を伴う。AN の結晶構造変化は結晶の変色等を伴わないため、一般に肉眼で捉える事は出来ない。しかしながら、固体ロケット燃料やエアバッグ用ガス発生剤は一般に、ペレット状やディスク状の成型物、あるいは燃結剤によって固結された粒塊として使用されるため、充填後の環境温度の変化により体積変化を伴う構造変化が発生した場合、成型物、粒塊のひび割れや空隙を生成する危険性を伴う。例えばエアバッグの展開においては、展開ガスの発生速度はガス発生剤の燃焼速度 (1次元方向へのガス発生速度) と燃焼表面積の積で表されるが、ガス発生剤成型物にひび割れ等の形状変化が見られる場合、これらの内、燃焼表面積が想定と異なる事態が発生するため、バッグの展開挙動が想定される挙動からのずれを伴い、乗員保護に最適なタイミングでのバッグ展開が阻害されるリスクを伴う。固体ロケット燃料の場合も同様で、燃焼時の想定外のひび割れが、推進力の生成挙動における想定からのずれを発生させる原因となる他、燃料成型物内に生成する空隙 (void) が比推力の低下の原因となる。以上の理由により、固体燃料組成物が、その貯留環境となる温度領域において急激な体積変化を引き起こす特性を有する事は忌避されねばならない。

AN の固相間相転移については、硝酸カリウム (potassium nitrate,  $\text{KNO}_3$ ) を 10wt.% 添加し、複塩化させた相安定化硝酸アンモニウム (Phase Stabilized Ammonium Nitrate : PSAN) を用いる事によって安定化されることが知られている。

表 1 Solid phases of ammonium nitrate<sup>1-3,5)</sup>

転移温度 (°C)	-17	32	84	125	
結晶系	正方	斜方	斜方	正方	立方
空間群	$P_{42}(C_4^3)$	$P_{mnm}(V_h^{13})$	$P_{bnm}(V_h^{16})$	$P_{4bm}(C_{4v}^2)$	CsCl 類似
相	V	VI	III	II	I

# 50°Cにおいて VI ⇌ II の準安定転移

### 3. 実験方法

#### 3.1. PSAN の調整

PSAN は AN (住友化学 (株) 製) と硝酸カリウム (Potassium Nitrate : KN) (和光純薬, 特級) を湿式混合し, スプレードライ処理, あるいは恒温槽において乾燥したものをを用いた。

予備調整として, AN/KN=80/20, 85/15, 90/10 (mass%) 混合物を調整し, 密封セル - 示差走査熱量測定 (SC-DSC) により相状態を確認した (図 1)。装置は Mettler Toledo 社製 DSC-1 を使用した。測定条件は, 測定温度範囲: -50 から +200°C, 昇温速度: 1K min<sup>-1</sup>, セルはセイコーインスツル社製 SUS 密封セルを使用した。結果より, AN/KN=90/10 (mass%) 混合物で, 32, 50, 84, 125°Cにおける AN の固相間相転移が安定化されている事が確認されたため, 本検討に用いる PSAN 組成として AN/KN=90/10 (mass%) を採用する事を決定した。

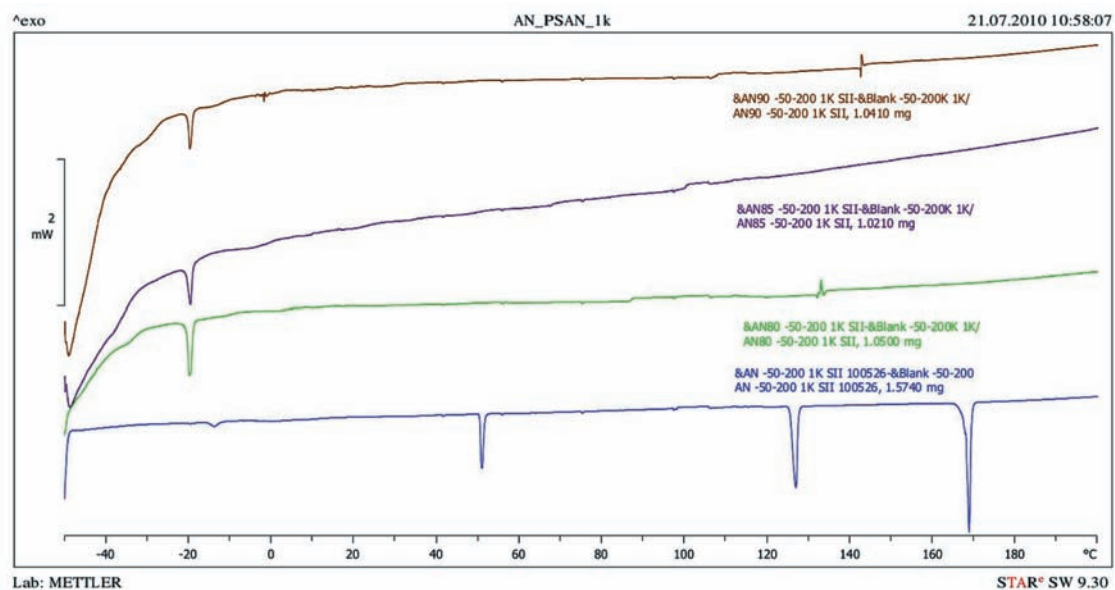


図 1 バッチ調整 PSAN の DSC 曲線

### 3.2. スプレードライ処理

ANの有する高い吸湿性は、固相間相転移と同様に、ANを用いた火工品デバイス<sup>6)</sup>の貯蔵安定性、熱分解特性、燃焼特性に影響を及ぼす事が報告されている<sup>6)</sup>。また、吸湿固化により凝集したANは、凝集度合いの低いものに比べ、弾性が低下するため、固相間相転移によるひび割れを誘発する原因となるものと考えられる。

ANをガス発生剤組成物として使用する場合、吸湿は主に製造プロセスと貯蔵プロセスにおいて発生すると考えられることから、これらのプロセスにおける環境整備が求められる。また、脂肪族アミンや高級脂肪酸からなる粉粒体用固結防止剤の添加が有効とされている<sup>7)</sup>。しかしながら、これらの添加剤の添加は、コンポジット系で用いる火工品の高エネルギー物質組成物の中で、予期せぬ副反応を引き起こす可能性を有しており、ANを用いた固体推進薬、エアバッグガス発生剤の開発分野における決定的な解決策とは言えない。高エネルギー物質研究会では、吸湿性を有するAN、或いはアンモニウムジニトラミド (Ammonium dinitramide : ADN) の防湿化を、超薄膜コーティング技術によって実現する事を計画しているが、その実現のためには、対象物質の粒子形状が球形に近いことが求められる。そこで本研究では、スプレードライ処理技術を用いた、PSANの微粒化、球形結晶化を目指した検討を実施した。

微粒化PSANの調整は、スプレードライ処理によって実施した。AN/KN=90/10 (mass%)となる3種類の水溶液を調整し、それぞれをスプレードライ処理により乾燥し、微粒PSANを得た。スプレードライ処理は中部熱工業(株)所有の試験用スプレードライヤを使用した。スプレー噴霧を行うアトマイザには、噴霧液体をキャリアーガスによって噴射するノズル式と、高速回転するディスク部に滴下した噴霧液体を遠心力によって霧状にするディスク方式があるが、高エネルギー物質を使用する作業の安全面での配慮から、ノズル部に高圧状態が発生するノズル方式の使用は回避し、ディスク方式を採用した。試験条件は、アトマイザ回転数：18000rpm、乾燥ガス：Air、乾燥ガス挿入温度：170℃、チャンバ内温度：90℃、排気温度90-98℃とした。粉体はチャンバ下部から回収されるもの[X]の他に、排気側に混入した微粉末をサイクロン分離によって回収したもの[Y]も捕集した。処理液体の組成を表2に、スプレードライ処理の概念図を図2に示す。

表2 スプレードライ処理 処理液体組成

	濃度 (wt.%)	AN (kg)	KN (kg)	H <sub>2</sub> O (L)
A	28.6	1.08	0.12	3
B	14.3	0.54	0.06	3
C	7.14	0.18	0.02	2

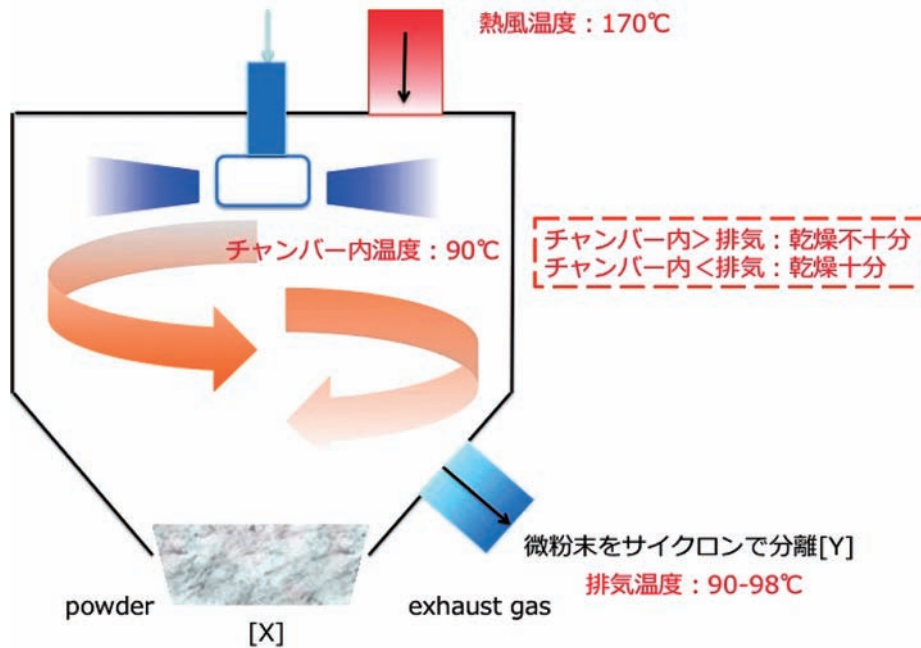


図2 スプレードライ処理 概念図

### 3.3. 線燃焼速度測定

本研究においては、ガス発生剤モデル物質として硝酸グアニジン（Guanidine Nitrate：GN）/ PSAN/ 塩基性硝酸銅（Basic Copper Nitrate：BCN）からなる混合組成物のストランド試料を試作し、チムニー型ストランド燃焼試験装置を用いた線燃焼速度測定により、燃焼特性の評価を実施した。GN/PSAN/BCN 組成は、既往の研究において、GN/AN/BCN からなるモデルガス発生剤のストランド燃焼試験に関する実績が豊富であり、その結果を参照データとして利用出来る事から採用された<sup>8, 9)</sup>。

GN および BCN は、ダイセル化学工業（株）提供のものを使用した。GN/PSAN/BCN ストランド試料は、原料粉末を乾式混合したのち、混合粉末 3g を円筒型（ $\phi$ ：9mm, L：30mm）へと圧縮成型したものをを用いた。試料組成は GN/PSAN 比（mass%）を 30/70, 40/60, 50/50 としたものに、BCN をそれぞれ 20parts 添加した組成となっている。

## 4. 結果と考察

### 4.1. PSAN のスプレードライ処理

#### 4.1.1. 収量，収率，粒子形状

PSAN のスプレードライ処理による収量，収率を表 3 に示す。

表 3 PSAN スプレードライ処理結果

sample	solute [g]	solvent [mL]	X [g]	Y [g]	X + Y [g]	yield [%]
A	1200	3000	792	40	832	69.3
B	600	3000	389	26	415	69.2
C	200	2000	94	17	111	55.5

結果より、高濃度側の試料 A および試料 B の収率は約 70% となった。一方、低濃度の試料 C の収率は 55.5% となり、他に比べて低下した。損失は装置内壁に付着した分が支配的であり、水分の多い溶液ほど内壁につき易い事から、低濃度溶液の処理においては収率が低下するものと考えられる。また、内壁に付着する粉体の量には閾値があるものと考えられるため、処理液量が一定値よりも多くなると内壁付着による損失割合が一定になるものと考えられる。以上から、低濃度溶液、および処理液量が少ない系ではスプレードライ処理時の収率が低下する事が考えられる。

また、スプレードライ処理によって生成した PSAN の含水率を測定したところ、0.29% (試料 A のチャンバ下部回収物 [X]) であった。通常、ガス発生剤用途に用いられる粉体の含水率は 0.1% 程度を要求されるため、若干高めであると言える。これは、乾燥工程の温度等の最適化による改善が期待される。回収粉体はチャンバ下部回収物 [X] がサイクロン分離回収物 [Y] に対して支配的である。これは、粉体の高い含水率に起因する粉体の凝集により、微粉になりづらい事が原因であると考えられる。回収された PSAN (試料 A-[X]) のレーザ顕微鏡写真を図 3 に示す。この写真からも、直径 10-30  $\mu\text{m}$  程の球形に近い一次粒子同士が凝集して、大きな凝集体を形成している事がわかる。

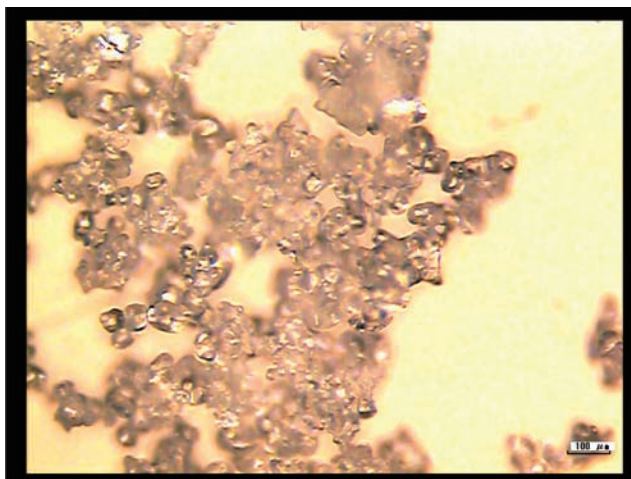


図 3 スプレードライ PSAN のレーザ顕微鏡写真

#### 4.1.2. スプレードライ PSAN の相状態と熱分解特性

スプレードライ処理によって生成した PSAN の相状態を SC-DSC 測定によって評価した。測定条件は「3.1.」項で実施した予備実験と同じく、測定温度範囲：-50 から +200°C、昇温速度：1K min<sup>-1</sup> とした。図 4 にスプレードライ処理、バッチ乾燥処理それぞれによって生成した PSAN の DSC 測定結果を示す。

結果より、スプレードライ処理によって生成した PSAN が 32, 50, 84°C において吸熱ピークを有さず、これらの温度領域における VI-III 相、VI-II 相、III-II 相の固相間相転移を安定化していることが判明した。一方、100°C を超える領域においては 114°C、125°C に onset を持つ吸熱ピークが存在する。これらの内、114°C のものは含有水分の脱離、蒸発による潜熱であると考えられる。125°C の吸熱ピークは、AN の II-I 相の固相間相転移であると考えられる。バッチ乾燥処理においては生成しないこの吸熱ピークが、スプレードライ処理において生成する原因としては、微量の含有水分の 114°C における脱離、蒸発に伴い、一時的に生成した液相水分に PSAN 結晶が溶解、析出するし、微量の AN が分離生成したことに起因するものと考えられる。

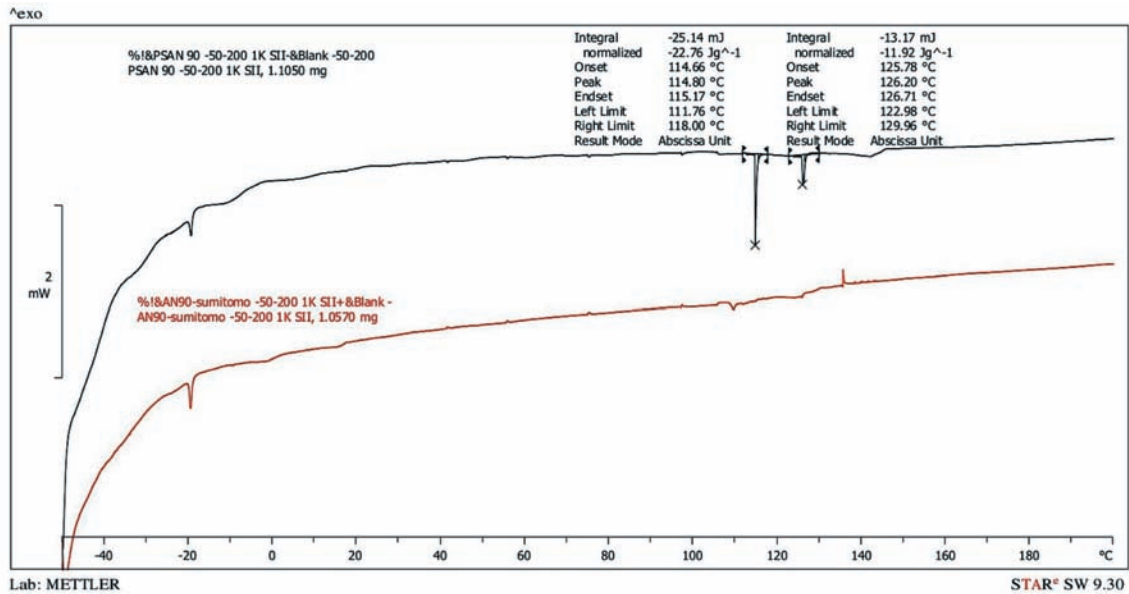


図4 PSANのDSC曲線(上:スプレードライ,下:バッチ乾燥)

同じくSC-DSCによって測定したPSANの発熱分解挙動を図5に示す. 測定条件は, 測定温度範囲: 50-500°C, 昇温速度: 10K min<sup>-1</sup>である.

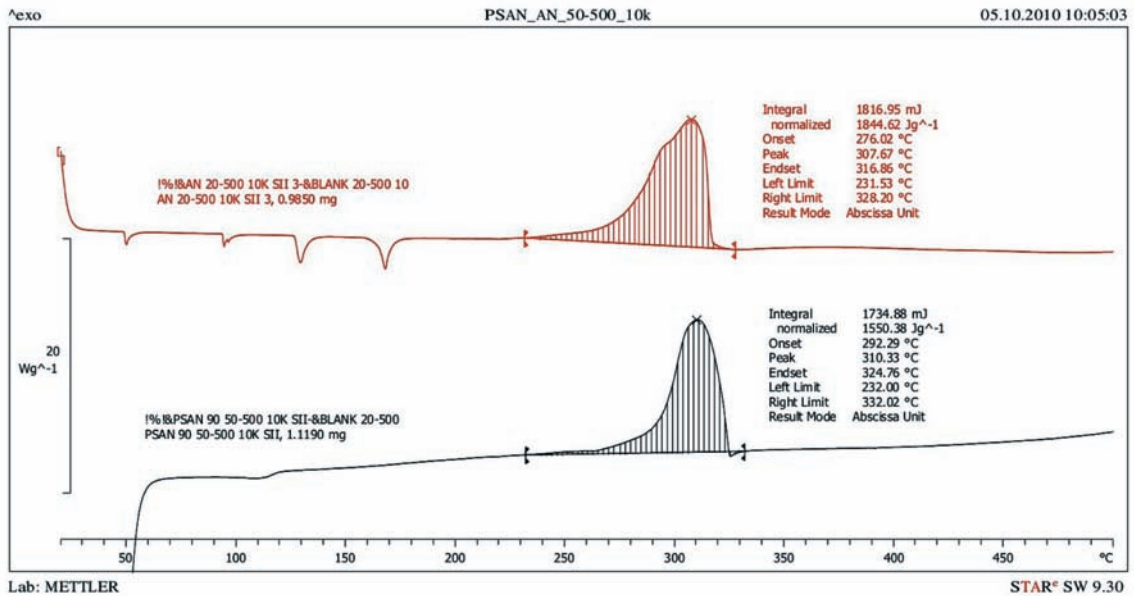


図5 PSANおよびANの発熱分解挙動(上:AN,下:PSAN)

結果より, スプレードライ処理によるPSANはonset: 292°C, 発熱量 1550J g<sup>-1</sup>の発熱ピークを有し, その発熱分解挙動はAN単独の発熱分解挙動と類似している事がわかった. また, 昇温速度 1K min<sup>-1</sup>での測定で観測された114°C, 125°Cの吸熱ピークは本測定では観測されなかった.

## 4.2. 線燃焼速度測定

GN/PSAN/BCN 系の線燃焼速度測定結果（線燃焼速度と気相圧力の関係）を図6に示す。また、参照データとして GN/AN/BCN 系の線燃焼速度測定結果を図7に示す。

固体燃焼における線燃焼速度と気相圧力の関係を表す経験式として、Vieille の法則（式1）が知られており、ここで、 $[r]$  は線燃焼速度、 $[P]$  は外部圧力を指す。 $[a]$  はエネルギー物質試料組成と初期温度に依存する定数で、前指数因子と呼ばれる。

$$r = a P^n \quad (\text{式 1})$$

また、 $[n]$  は圧力指数と呼ばれる定数である。圧力指数  $[n]$  は、その値が小さい程、燃焼時の気相圧力の影響を受けにくいことを示し、一般に、固体ロケット燃料やエアバッグ用ガス発生剤の燃焼においては安定な燃焼挙動を得るために、 $[n]$  値を小さく抑える事が要求される。既往の研究において、GN/AN/BCN 混合組成物は、高 AN 含有、低圧燃焼の条件において  $n=0.4$  程度の低い  $[n]$  値を示す事が報告されている。

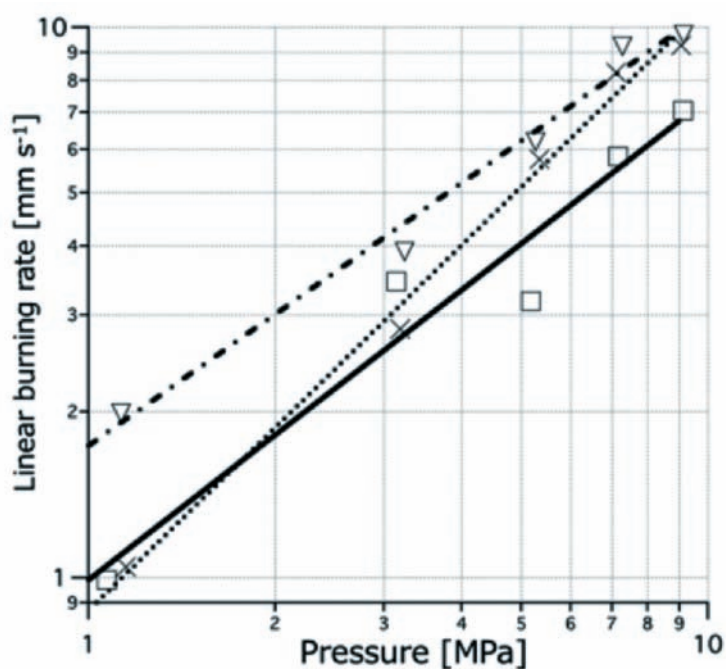


図6 線燃焼速度と気相圧力の関係（GN/PSAN/BCN）

□ : 30/70/20, × : 40/60/20, ▽ : 50/50/20



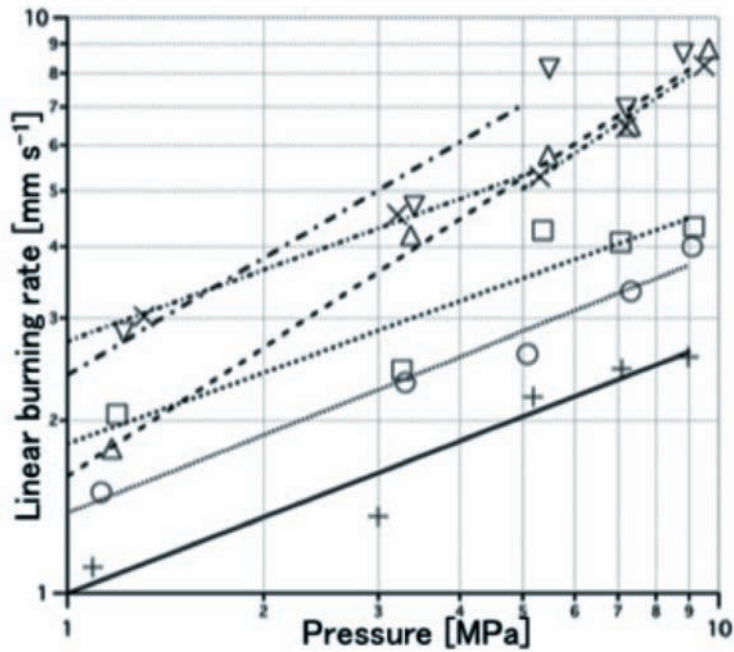


図7 線燃焼速度と気相圧力の関係 (GN/AN/BCN)<sup>9)</sup>

+ : 20/80/20, O : 25/75/20, □ : 30/70/20

× : 35/65/20, △ : 40/60/20, ▽ : 50/50/20

表4に線燃焼速度測定結果から [a], [n] を算出した結果を示す.

表4 試料組成と [a] 値, [n] 値の関係

GN	AN	PSAN	BCN	a	n	備考
20	80		20	1.00	0.44	
25	75		20	1.38	0.45	
30	70		20	1.82	0.41	
35	65		20	2.74	0.41	1-5MPa
			20	1.46	0.77	5-9MPa
40	60		20	1.60	0.74	
50	50		20	2.40	0.67	1-5MPa
30		70	20	0.99	0.87	
40		60	20	0.87	1.10	
50		50	20	1.73	0.79	

結果より、GN/AN/BCN 試料では AN 過多側で  $n=0.4$  程度の低い値を示したのに対し、GN/PSAN/BCN 試料では測定された全ての組成で  $n>0.79$  となり、圧力指数  $[n]$  に顕著な違いが見られる。

GN/AN/BCN 系では、 $169^{\circ}\text{C}$ で融解した AN が凝縮相を形成し、燃焼表面（気液界面）近傍から拡散する AN 由来のアンモニアが BCN と不均質反応を起こすことにより、拡散律速で反応が進行するため、AN 過多の系では反応律速の断熱火炎燃焼よりも拡散による影響が支配的になり、 $[n]$  の値が低下することが考えられる。一方、GN/PSAN/BCN 系では PSAN が融解せずに気相へと分解ガスを供給するため、燃焼表面と断熱火炎の間の領域でのアンモニア生成・消費挙動が GN/AN/BCN と異なり、これが高い  $[n]$  値を示す原因となっている可能性が考えられる。

## 5. まとめ

スプレードライ処理による微粒 PSAN の調整を実施し、また、調整した PSAN を用いたガス発生剤モデル物質（GN/PSAN/BCN）を用いた線燃焼速度測定を実施した。

AN/KN 水溶液を用いたスプレードライ処理による PSAN の調整に成功した。収率は最大で約 70% となり、また、回収した結晶の含水率は 0.29% となった。収率増大、含水率の削減はスプレードライ処理の運転条件最適化によって実現できる可能性が示唆された。生成した結晶粒子は直径  $10\text{-}30\ \mu\text{m}$  程度の球形に近い一次粒子が凝集して大きな凝集体を形成していた。結晶の非凝集化はスプレードライ処理の運転条件最適化、或いは、凝集結晶のボールミル処理等のプロセッシングによって実現可能であると考えられる。

SC-DSC 測定の結果から、スプレードライ処理 PSAN が 32, 50,  $84^{\circ}\text{C}$ において吸熱ピークを有さず、これらの温度領域における AN の VI-III 相, VI-II 相, III-II 相の固相間相転移を安定化していることが判明した。一方、含有水分の蒸発によると考えられる  $114^{\circ}\text{C}$ , AN の II-I 相相転移と考えられる  $125^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークがわずかに見られた。

GN/PSAN/BCN 混合試料を用いたストランド燃焼試験による線燃焼速度測定の結果から、GN/PSAN/BCN は GN/AN/BCN に比べて高い  $[n]$  値を示し、GN/AN/BCN 系とは異なる燃焼機構を有している可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) N.L. Bowen, "Properties of Ammonium Nitrate. I", *Journal of Chemical Physics*, 30, pp.721-725 (1926)
- 2) N.L. Bowen, "Properties of Ammonium Nitrate. II", *Journal of Chemical Physics*, 30, pp.726-735 (1926)
- 3) N.L. Bowen, "Properties of Ammonium Nitrate. III", *Journal of Chemical Physics*, 30, pp.736-737 (1926)
- 4) C. C. Stephenson, D. R. Bentz, D. A. Stevenson, "The Heat Capacity of Ammonium Nitrate from 15 to  $315^{\circ}\text{K}$ ", *Journal of American Chemical Society*, 77, pp.2161-2164 (1955)
- 5) F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, "Selected values of chemical thermodynamic properties", National Bureau of Standards (1952)

- 6) G.B. Manelis, G.M. Nazin, Yu.I. Rubtsov, V.A. Strunin, "Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants", Taylor & Francis (2003)
- 7) 三菱化学株式会社, 特願 2000-28621 (2001)
- 8) Y. Wada, M. Arai, "A study on ammonium nitrate-metal nitrate double salts as oxidizer for gas generating agent", *Science and Technology of Energetic Materials*, 71, pp.39-43 (2010)
- 9) Y. Wada, K. Hori, M. Arai, "Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate", *Science and Technology of Energetic Materials*, 71, pp.83-87 (2010)