

# 宇宙航空研究開発機構研究開発報告

## JAXA Research and Development Report

---

### 高エネルギー物質研究会 平成25年度研究成果報告書

宇宙科学研究所  
羽生 宏人 編

2014年3月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

## 高エネルギー物質研究会

### 研究者一覧

羽生 宏人	宇宙航空研究開発機構	(研究会座長)
三宅 淳巳	横浜国立大学大学院	
和田 有司	産業技術総合研究所	
熊崎 美枝子	横浜国立大学大学院	
小駒 益弘	上智大学	
田中 邦翁	上智大学	
桑原 卓雄	日本大学	
高橋 賢一	日本大学	
吉野 悟	日本大学	
加藤 勝美	福岡大学	
和田 英一	宇宙航空研究開発機構	

### 参加大学院生／学部学生

藤里 公司	東京大学大学院	
松永 浩貴	横浜国立大学大学院	
伊里 友一朗	横浜国立大学大学院	○
井出 雄一郎	総合研究大学院大学	○
塩田 謙人	横浜国立大学大学院	○
松本 幸太郎	日本大学大学院	
永山 清一郎	福岡大学大学院	
板倉 正昂	横浜国立大学	○
田中 公基	福岡大学	○

○ 平成 25 年度から参加

## まえがき

高エネルギー物質研究会は、エネルギー物質に関する研究の基盤強化および利用促進を図るべく平成21年度より精力的かつ継続的に活動を推進している。

本年度は活動開始以来継続して研究を進めているアンモニウムジニトラミド (ADN) の合成と基礎熱分解特性、化学安定性を中心に、固体推進薬への適用を考慮した ADN 系固体推進薬の着火特性に関して検討を行った。

ADN についてはこれまで熱分解に関する実験研究を中心に進めてきた。今年度はこれまで得た光学観察の知見に基づき、ADN 単体の熱分解モデルの検討を行った。ADN は分解初期に亜酸化窒素を放出して AN を生成することが知られている。AN の熱分解や物理的な拡散現象が ADN の熱分解に及ぼす影響について解析を行い、熱分解メカニズムと実測した温度場履歴の整合について検証した。また同様に、熱分析の観点から ADN の多段階熱分解の初期は AN の生成反応が主反応として進行することを明らかにした。分解の過程で ADN と AN が共存することから、ADN と AN の配合比をパラメタに燃速特性の調査も行った。一方、AN 単体については低コスト酸化剤の代表として、よりハンドリングのよい物性に改良することを目的とした硝酸カリウム等との共晶化について検討を行った。さらに今年度は、取り扱っている物質から共有混合物の性質を発現する配合比を見出しており、文献調査、化学平衡計算等を用いた初期の検討から熱分解、着火特性について検討を行った。これらの成果については次年度に報告する予定である。

高エネルギー物質の研究は多くの課題がある中で一歩ずつ着実に成果を挙げている。また、新たに見出された特徴的な物性もあることから、研究分野としては発展性を秘めていることは間違いない。新物質合成基盤は盤石となり新たな人材の参入、育成は一層進んだ。次年度以降も引き続き活動を進め、より大きな成果につなげたい。

平成 26 年 3 月

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

羽生 宏人

## 目 次

1	熱分析測定における熱解離モデル.....	1
	藤里公司, 羽生 宏人, 三宅 淳巳, 堀 恵一	
2	高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの凝縮相分解反応解析.....	13
	松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	
3	ポリマーを含有した硝酸アンモニウム / 硝酸カリウム微粒子の相安定性および 熱分解特性.....	23
	永山 清一郎, 加藤 勝美, 東 英子, 中野 勝之, 羽生 宏人	
4	ADN/AN の燃焼速度特性.....	31
	松本 幸太郎, 高橋 賢一, 桑原 卓雄, 芝本 秀文, 羽生 宏人	

# 熱分析測定における熱解離モデル

藤里公司<sup>\*1</sup>, 羽生 宏人<sup>\*2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*3</sup>, 堀 恵一<sup>\*2</sup>

## Thermal dissociation model for thermal analysis

Koji Fujisato <sup>\*1</sup>, Hiroto Habu <sup>\*2</sup>, Atsumi Miyake <sup>\*4</sup>, Keiichi Hori <sup>\*2</sup>

### 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)

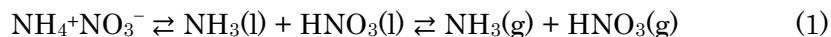
## Nomenclature

$A$	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

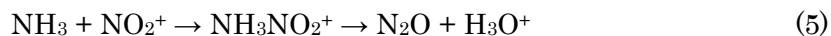
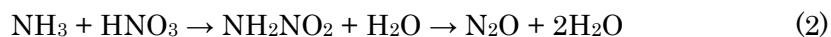
## 1. 硝酸アンモニウムの熱分解（既往の研究）

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  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{NO}_2^+$  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  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  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、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。

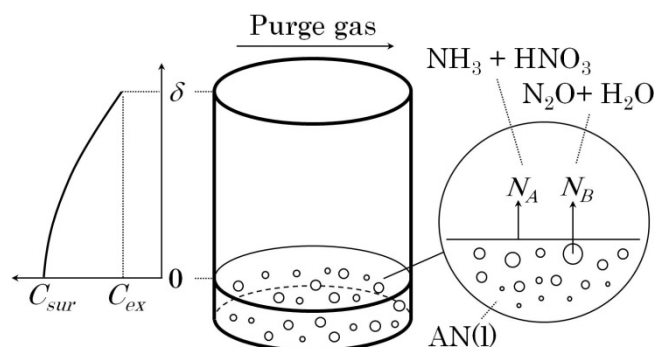


図 1 Sample pan configuration.

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

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

## 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。

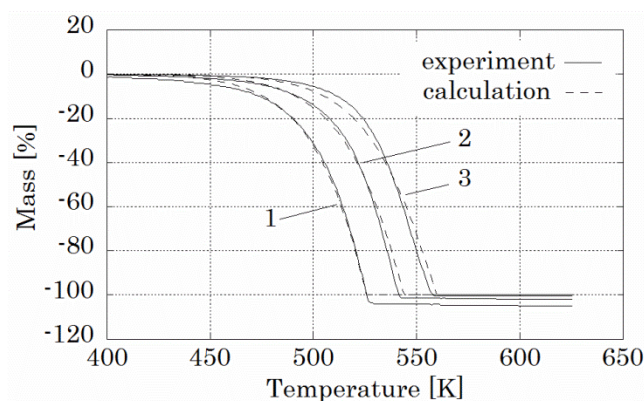


図 2 Effects of sample amount.

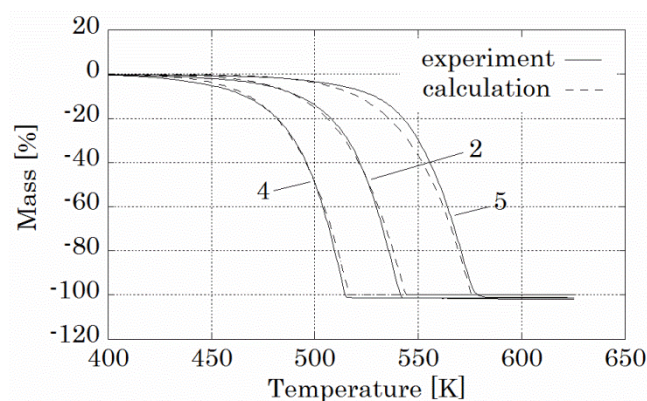


図 3 Effects of heating rate.

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。

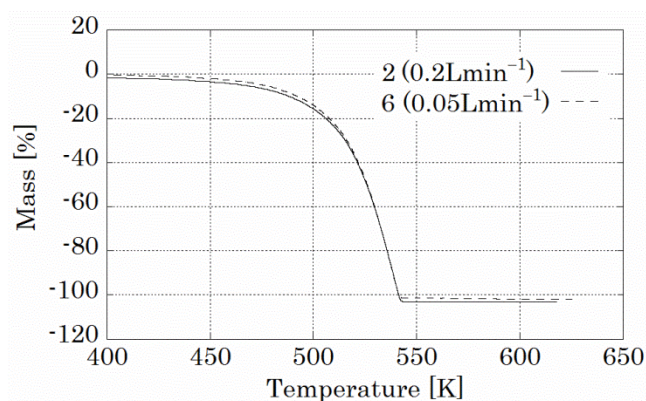


図 4 Effects of purge gas flow rate.

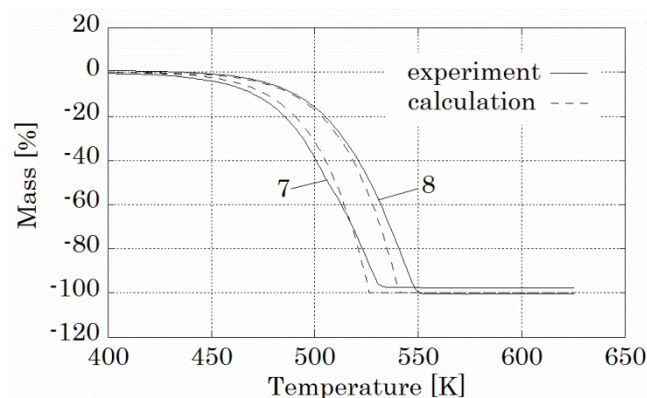


図 5 Effects of sample pan shape.



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。

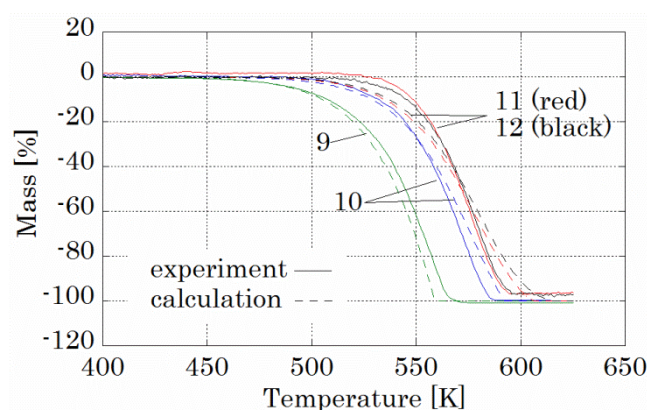


図 6 Effects of pressure change.

## 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。

# 高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの凝縮相分解反応解析

松永 浩貴<sup>\*1,2</sup>, 羽生 宏人<sup>\*3</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1</sup>

## Decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide in condensed phase

Hiroki Matsunaga<sup>\*1,2</sup>, Hiroto Habu<sup>\*3</sup>, and Atsumi Miyake<sup>\*1</sup>

### ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) is the promising new energetic oxidizers for solid propellant because of its high oxygen balance and high energy content, and halogen-free combustion products. For practical use of ADN, one of the important characteristics is chemical stability. This study focused on thermal decomposition mechanism of ADN. Its exothermal behavior and decomposition products in condensed phase during constant rate heating were measured simultaneously with differential scanning calorimetry (DSC) and Raman spectrometry. These analyses showed that the decomposition of ADN proceeded via multiple stages. It was found that one of the main reactions at beginning of ADN decomposition is generation of ammonium nitrate (AN). With more heating, not only ADN decomposition but also the reactions involving AN proceeded.

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

### 概要

アンモニウムジニトラミド(ADN)は、高酸素バランス、高エネルギー、ハロゲンフリーであることから、固体ロケット推進薬の新しい高性能酸化剤として実用が期待されている物質である。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。本研究では ADN の熱分解機構に着目し、示差走査熱量測定(DSC)とラマン分光分析を組み合わせ、定速昇温時の発熱挙動と凝縮相中の分解生成物の同時測定を行った。ADN

---

<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> 日本学術振興会 特別研究員  
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

<sup>\*3</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)



の熱分解は多段階であり、分解初期では、ADN の硝酸アンモニウム(AN)への分解が主反応であることが明らかとなった。さらに昇温を続けると ADN の分解のほか AN が寄与する反応が進行することがわかった。

## 1. はじめに

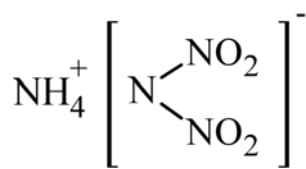
過塩素酸アンモニウム(AP,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )は、高い酸素バランス、エネルギー密度を有し、低価格であることから、固体ロケットの酸化剤として実用化以降世界中で利用され続けている。しかし、AP は燃焼ガスとして塩酸を生成するため、発射場周辺などの環境負荷が予めから指摘されている。さらに、AP を始めとした過塩素酸塩類を規制する方針が米国環境保護庁より発表される(2011 年)<sup>1)</sup>など、昨今 AP は排出塩酸以外にも環境問題に対してネガティブな材料と指摘されるようになった。産業界へのインパクトを考えると我が国で直ちに使用が制限される事態にはならないであろうが、早期に代替物質を見出しておくことが必要である。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。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のあるのは、酸素バランスが正である物質である。硝酸アンモニウム(AN,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )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。そのため、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>2,4)</sup>、ヒドラジニウムニトロフォーメート[HNF,  $\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$ , Fig. 2]<sup>5,6)</sup>といった物質が新規高エネルギー酸化剤として期待されている。本研究では ADN を固体推進薬に適用することを目標とした。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り、ADN 系推進薬の比推力は AP 系推進薬に匹敵することが見込まれる(Fig. 3)。

そこで 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。本研究では ADN の熱分解機構に着目した。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>9-21)</sup>。これらの研究によれば、ADN は  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (AN)、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{HONO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  など様々な物質へ分解するとされている。これまで行われてきた熱分解機構の検討には、熱分析と生成ガス組成の同時測定を用いた報告が多い<sup>10, 11, 21)</sup>。熱分解機構の詳細な理解のためには、分解中の凝縮相組成の変化について把握する必要がある。加熱中の物質を一定時間ごとに採取、分析<sup>9)</sup>した報告もあるが、サンプリング中に反応が進行し、正確な結果が得られない可能性がある。そこで本研

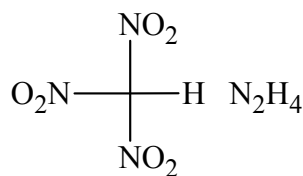
究では、熱分解機構についてこれまでより詳細な知見を得ることを目的とし、示差走査熱量測定(DSC)とラマン分光分析を組み合わせることで定速昇温時の発熱挙動と凝縮相における分解生成物の同時分析を試みた。

**Table 1** 代表的な非塩素系エネルギー物質 (AP は比較対象)

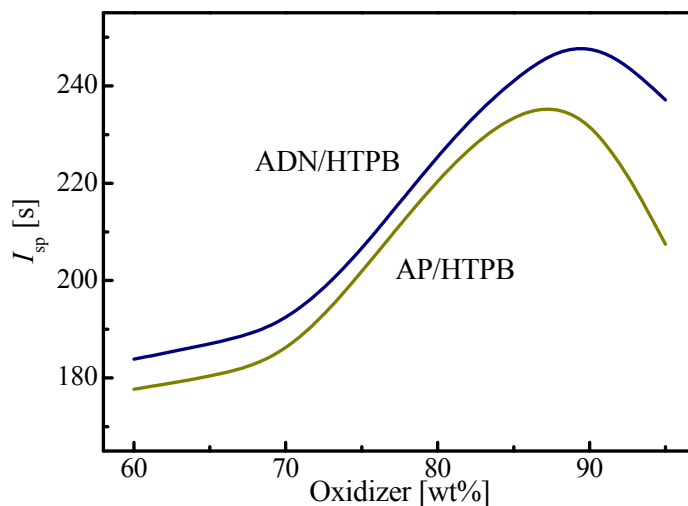
	Molecules	Formula	Density [g cm <sup>-3</sup> ]	Oxygen Balance [%]
AN	Ammonium nitrate	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	+20.0
HMX	Cyclotetramethylene tetranitramine	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	1.91	-21.6
RDX	Research Department Explosive	C <sub>3</sub> 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
<b>ADN</b>	<b>Ammonium dinitramide</b>	<b>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>1.81</b>	<b>+25.8</b>
HNF	Hydrazinium nitroformate	CH <sub>3</sub> N <sub>3</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



**Fig. 2** HNF の構造



**Fig. 3** NASA-CEA<sup>22)</sup>による ADN/HTPB, AP/HTPB の比推力計算結果  
(チャンバ圧力:5 MPa, 開口比:50)

## 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 をそのまま用いた。

定速昇温時の熱挙動把握のため、島津製作所製 DTG-60 を用いた示差熱-熱重量測定 (TG-DTA)を行った。試料約 5 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度  $5 \text{ K min}^{-1}$ 、到達温度  $350^\circ\text{C}$ 、キャリアーガスを  $\text{Ar}(200 \text{ mL min}^{-1})$ とした。

昇温時の凝縮相組成の時間変化を把握するため、Mettler Toledo 社製 DSC27HP を用いた示差走査熱量測定(DSC)昇温試験と Kaiser 製 RXN によるラマン分光分析を同時に行った (DSC-Raman)。Fig. 4 に示すように、HP DSC827e に石英ガラス製のぞき窓を組み込んだふたを取り付け、昇温中のセルに直接レーザーを照射し測定を行った。DSC 昇温試験は、試料量を約 5 mg, 使用セルを SUS 金メッキセル, 温度範囲を  $95\text{-}350^\circ\text{C}$ , 昇温速度を  $5 \text{ K min}^{-1}$ 、雰囲気ガスを  $\text{N}_2(200 \text{ mL min}^{-1})$ とした。ラマン分光分析はレーザー強度 400 mW, 照射時間 1 s とした。

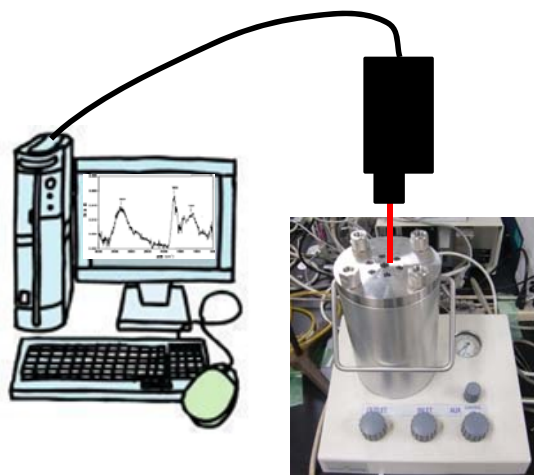


Fig. 4 DSC-Raman の装置概略

## 3. 結果と考察

### 3.1. ADN の熱挙動

ADN の TG-DTA 測定結果を Fig. 5 に示す。約  $92^\circ\text{C}$  における ADN の融解に由来する吸熱の後、重量変化を伴う 2 段階の発熱( $140\text{-}175^\circ\text{C}$ ,  $175\text{-}220^\circ\text{C}$ )が観測された。ピーク形状から、ADN の熱分解は複数の反応が重なって進行していることが示された。また、 $220^\circ\text{C}$  で重量減少が 100 %となり、すべてがガス化したことが分かった。

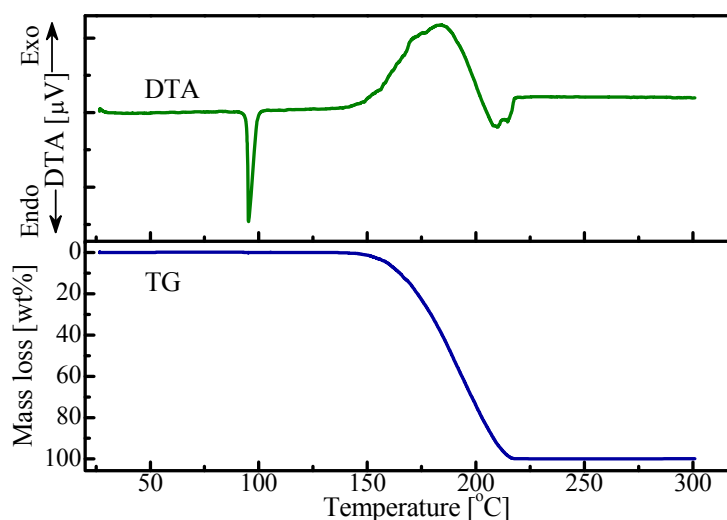


Fig. 5 ADN の TG-DTA 測定結果

### 3.2. ADN の凝縮相反応の解析

DSC-Raman における昇温中の DSC セル内の物質のラマンスペクトルの時間変化を Fig. 6, 7 に示す.

92 °C では ADN[ $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ]由来のラマン散乱<sup>23)</sup>が観測された(Table 2). なお, 表中の $\nu$  は伸縮振動を表す. 伸縮振動とは結合軸に沿った振動であり, 結合距離の変化を伴う. また,  $\delta$  は変角振動を表す. 変角振動とは結合角の変化を伴う振動である. 伸縮振動における添え字の s, as はそれぞれ, 対称, 逆対称を表す.

約 140 °C から 1040, 710  $\text{cm}^{-1}$  におけるピーク強度の割合が増加した. 一方, そのほかの ADN 由来のピークはすべて同様の挙動で減少した. そして 240 °C ではすべてのピークが観測されなくなった.

既往の研究<sup>23,24)</sup>より, 1040, 710  $\text{cm}^{-1}$  では  $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  に由来するラマン散乱が観測されるが, 強度が増加したのはこれらのピークのみであったことから, 140 °C から増加したのは  $\text{N}(\text{NO}_2)_2$  ではなく  $\text{NO}_3^-$  を分子内に持つ物質であることがわかった. ここで,  $\text{NO}_3^-$  を含む ADN の熱分解生成物としては, 硝酸および AN が提案されている<sup>9-11)</sup>. 硝酸ではこのほかに 950, 1330  $\text{cm}^{-1}$  においてラマン散乱が観測される<sup>25)</sup>が, 950, 1330  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度は, 昇温とともに他の  $\text{N}(\text{NO}_2)_2$  由来のピークと同様に減少した. 一方, AN のラマンスペクトルは Fig. 8 に示すように 1040, 710  $\text{cm}^{-1}$  のラマン散乱が特徴的でその他はほぼ観測されなかった. したがって, 140 °C から強度が増加した  $\text{NO}_3^-$  に由来するラマン散乱は AN によることがわかった. さらに, ADN, AN 以外に由来する新たなラマン散乱は観測されなかった.

以上より, ADN の凝縮相における熱分解生成物は AN であり, AN もさらに高温になると分解することが考えられた.

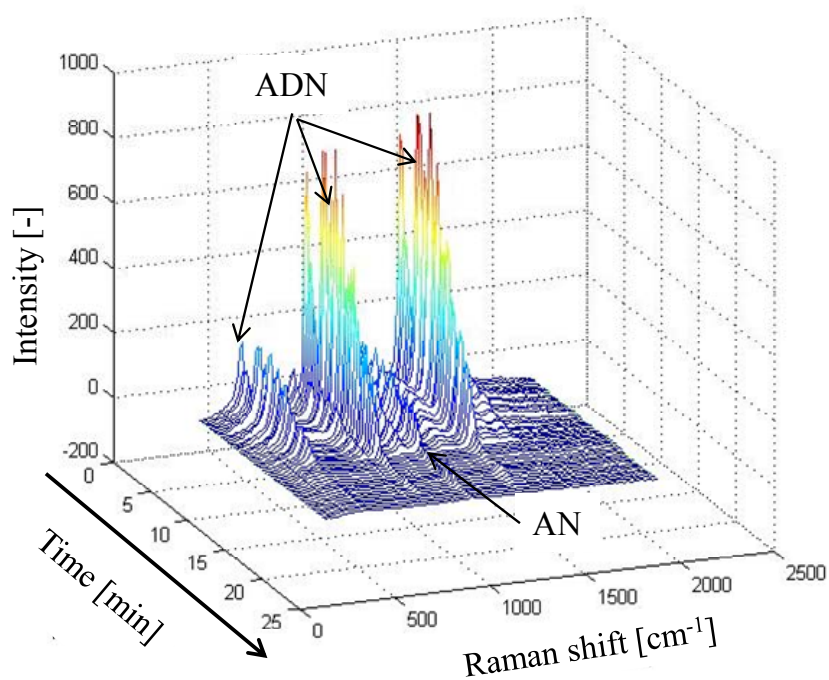


Fig. 6 ADN 熱分解時における凝縮相のラマンスペクトルの時間変化(95°C～)

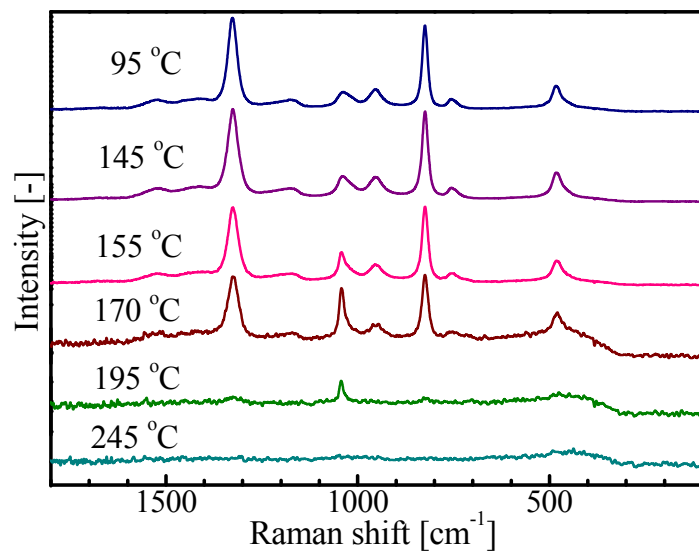


Fig. 7 ADN 熱分解時の各温度における凝縮相のラマンスペクトル

Table 2 融解直後(95 °C)において観測されたラマン散乱ピーク

Identification		Raman shift [cm <sup>-1</sup> ]
NO <sub>2</sub>	$\nu_{as}$ in phase	1525
	$\nu_s$ in phase	1325
	$\delta$ in phase	825, 755, 485
	$\nu_{as}$ out of phase	1435
	$\nu_s$ out of phase	1170
	$\delta$ out of phase	755, 485
N <sub>3</sub>	$\nu_s$	955
	$\nu_{as}$	1040

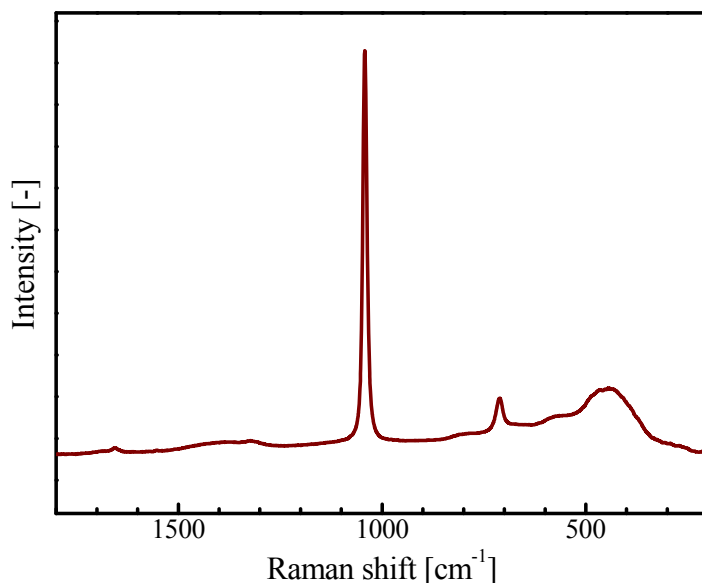


Fig. 8 融解した AN のラマンスペクトル(180°C)

ラマン分光分析の結果、昇温中の凝縮相では ADN の減少と AN の増減のみ観測されたことから、ADN と AN の代表的なラマン散乱(ADN:1325 cm<sup>-1</sup>, AN:1040 cm<sup>-1</sup>)のピーク強度比と TG における重量減少を掛け合わせ、定速昇温(5 K min<sup>-1</sup>)時の凝縮相の ADN, AN 量の変化を算出した(Fig. 9). 約 140 °C から ADN の減少および AN の増加が観測された. 特に 160 °C に達するまでは、ADN の減少量と AN の増加量がモル比で 1:1 の関係となった. これは 1 mol の ADN が分解して 1 mol の AN が生成するような反応が進行していることを示す. 昨年度までの報告<sup>20, 21)</sup>より、この温度域における熱分解生成ガスの主成分は N<sub>2</sub>O である. したがって、この条件における ADN の熱分解反応の初期過程はほぼすべてが



であることが示された。160-190 °C でも ADN の減少および AN の増加が継続したが、ADN の減少量が AN の増加量を上回った。これは(1)の反応のほか副反応として AN を生成しない ADN の分解および AN の気化も同時に進行したことが考えられる。

190 °C 以上では ADN 量は減少を続け、さらに AN の量も減少を開始した。AN の熱分解もこの温度域の主反応であることがわかった。また、ADN 量については 190 °C 付近で減少挙動が変化したことから、低温側とは異なる機構の反応が進行したことが考えられる。また、ADN がすべての物質がガス化するまで残留したことから、ADN が AN に分解する反応だけでなく、AN を生成しない分解反応も進行することが示された。昨年度までの報告<sup>20, 21)</sup>より、この温度域では 2 段階のガス生成反応が観測され、1 つ目は  $\text{N}_2\text{O}$  の生成、2 つ目は  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$  の生成であった。以上の結果より、この温度域での反応は低温側とは異なる機構での ADN の  $\text{N}_2\text{O}$  および AN への分解、そして ADN, AN の  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$  への分解であることが推定された。

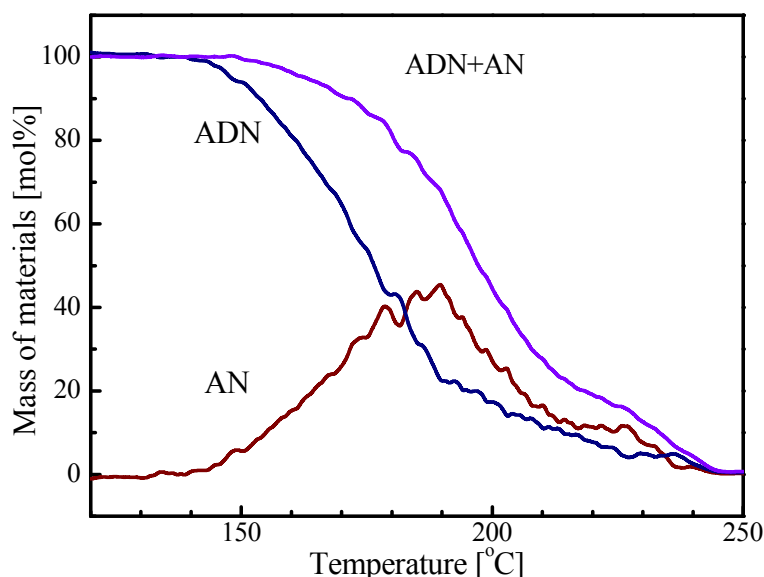


Fig. 9 定速昇温中(5 K min<sup>-1</sup>)の ADN, AN 量の変化

#### 4. まとめ

ADN の熱分解機構解明のため、定速昇温時の熱挙動および凝縮相における分解生成物を観測した。TG-DTA の結果、ADN の熱分解は多段階で進行することが示された。また、DSC-Raman による熱挙動と凝縮相組成の同時測定の結果、熱分解における中間生成物としては AN のみ観測された。昇温時の ADN 量の減少、AN 量の増減について TG の結果と合わせることで定量することができ、昨年度までの生成ガス分析の結果と合わせてそれぞれの段階での熱分解機構について推定した。本報告の試験条件において、ADN の熱分解の初期



過程の反応はほぼすべてが AN と  $\text{N}_2\text{O}$  への分解であることがわかった。高温側では低温側と異なるモードでの ADN の AN と  $\text{N}_2\text{O}$  への分解および ADN, AN の  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$  への分解反応が進行することが考えられた。

これまでの研究によって、大気圧雰囲気中で定速昇温した際の ADN 単体について発熱挙動、生成物の気相、凝縮相成分について観測し、熱分解機構解明に向けた知見を得ることができた。今後これらの結果をベースに加圧時や可燃剤、添加剤混合時の分解機構への影響についても解析を進める予定である。

### 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) 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.
- 3) 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.
- 4) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energ. Mater.*, 18 (2000), pp.123-138.
- 5) H. F. R. Schöyer, A. J. Schnorhk, P. A. O. G. Korting, P. P. J. va, J. M. Mul, G. M. H. J. L. Gadiot, J. J. Meulenbrugge, High-performance propellants based on hydrazinium nitroformate, *J. Propul. Power*, 11 (1995), pp.856-869.
- 6) H. F. R. Schöyer, W. H. M. Welland-Veltman, J. Louwers, P. A. O. G. Korting, A. E. D. M. van der Heijden, H. L. J. Keizers, R. P. van den Berg, Overview of the Development of Hydrazinium Nitroformate, *J. Propul. Power*, 18 (2002), pp.131-137.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.

- 10) S. Vyazokin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997), pp.5653-5658.
- 11) S. Löbbecke, H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 22 (1997), pp.184-188.
- 12) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, L. P. Andrienko, G. B. Manelis, Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide, *Russ. Chem. Bull.*, 47 (1998), pp.379-385.
- 13) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, B. Manelis, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 24 (1999), pp.37-42.
- 14) 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.
- 15) A. S. Tompa, Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN), *Thermochim. Acta*, 357-358 (2000), pp.177-193.
- 16) I. B. Mishra, T. P. Russell, Thermal stability of ammonium dinitramide, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.47-56.
- 17) 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.
- 18) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energ. Mater.*, 72 (2011), pp.131-135.
- 19) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013), pp.1183-1188.
- 20) 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.
- 21) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1187-1194.
- 22) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, Washington, DC: NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 23) K. O. Christe, W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, R. Gilardi, The dinitramide anion,  $N(NO_2)_2^-$ , *Inorg. Chem.*, 35 (1996) pp.5068-5071.
- 24) M. D. Dutka, A. Dong, R. W. Schwenz, A Raman experiment exploring the definition of a strong acid, *Chem. Educator*, 14 (2009), pp.16-18.
- 25) H. Lucas, J. P. Petit, High Pressure Raman Spectroscopy of Nitric Acid, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999), pp.8952-8958.

# ポリマーを含有した硝酸アンモニウム/硝酸カリウム微粒子の相安定性および熱分解特性

永山 清一郎<sup>\*1</sup>, 加藤 勝美<sup>\*1</sup>, 東 英子<sup>\*1</sup>, 中野 勝之<sup>\*1</sup>, 羽生 宏人<sup>\*2</sup>

## Crystal structure transformation and thermal decomposition behavior of ammonium nitrate/potassium nitrate particles containing polymers

Seiichiro Nagayama<sup>\*1</sup>, Katsumi Katoh<sup>\*1</sup>, Eiko Higashi<sup>\*1</sup>, Katsuyuki Nakano<sup>\*1</sup>, Hiroto Habu<sup>\*2</sup>

### Abstract

Ammonium nitrate (AN) has problematic properties for industrial application such as high hygroscopicity and crystal structure transformation accompanied by volumetric change. In our previous studies, we prepared spray-dried particles comprising three components: AN, potassium nitrate (PN) as a phase stabilizer, and polymers (e.g. PVA, CMC, Latex), which was confirmed to provide effective moisture proofing. In the present study, the crystal transformation behavior and the thermal decomposition behavior of AN/PN/Polymer particles were investigated by differential scanning calorimetry (DSC).

The results showed that phase-stabilized AN could be successfully prepared by the addition of PN. In addition, an intriguing possibility was identified in that CMCA and PVA, which were both added as polymer components for moisture proofing, also acted as phase stabilizers for AN crystal transformation. When the thermal decomposition behavior was investigated, two exothermic peaks were observed at 190-245°C (first peak) and 272-291°C (second peak) in the result of AN/PN/Polymer. It is possible that the first peaks in the DSC curves for the AN/PN/polymer mixtures result from the reaction of AN with melted PVA, or decomposition products and gases derived from CMC and Latex, and the second peak is due to decomposition of AN on its own.

**Keywords:** Phase stabilized ammonium nitrate (PSAN), Crystal transformation, Thermal decomposition, Gas generator, Spray dry.

### 概 要

硝酸アンモニウム(AN)は吸湿性を有し、室温近傍においても体積変化を伴う固相間相転移が起こるなど工業利用における課題を有する。我々の既往の研究では、これらの問題を解決するため、AN、相安定化剤である硝酸カリウム(PN)およびポリマー(例：PVA, CMC, Latex)が一体化した微粒子(AN/PN/Polymer)を調製し、ポリマーの効果により防湿性が向上することを明らかにした。本研究では、調製した AN/PN/Polymer 微粒子の相転移および熱分解挙動を DSC を用いて観察した。実験の結果、PN の効果により、室温-100° C の温度領域に AN 由来の相転移が観察されず、相安定化していることが確認された。また、PVA および CMC にも AN に対する相安定化効果がある可能性が示唆された。AN/PN/Polymer の熱分解挙動を観察したところ、190-245°C および

---

<sup>\*1</sup> 福岡大学 (Fukuoka University)

<sup>\*2</sup> (独)宇宙航空研究開発機構(Japan Aerospace Exploration Agency)

272–291°C に 2 つの発熱ピークが観察された。低温側の発熱は、AN と融解あるいは熱分解したポリマーとの反応が関係している可能性があり、高温側の発熱は AN 自身の発熱分解に由来するものと推察した。

## 1. はじめに

硝酸アンモニウム(AN)は肥料や産業用爆薬に利用される固体酸化性物質である。また、AN は非常に安価であり、また燃焼時に残渣が生成しないため、自動車エアバッグ用ガス発生剤組成物としての利用が期待されている。一方、AN は高い吸湿性および潮解性を有しており、時間の経過と共に粒子同士が凝集し固化を起こす等、取扱い上の課題がある。また、30 °C、80 °Cおよび125 °C付近に固相間相転移が起こり、体積変化する性質を有する[1-2]。自動車エアバッグ用ガス発生剤に利用する場合、AN は可燃剤と混合し、ペレット状に加工されるが、相転移による体積変化はペレットの破損の原因となり、表面積の変化により異常燃焼を引き起こすと考えられている。このため、AN の吸湿性および相転移は、工業利用する上で解決すべき課題と言えよう。

これらの問題に対して、著者らは、相安定化剤である硝酸カリウム(PN)および防湿化を目的としたポリマーを AN と混合し、スプレードライ法により 3 成分が一体化した微粒子(AN/PN/Polymer)を調製し、AN の相安定化および防湿化を試みた[3-5]。評価の結果、調製した AN/PN/Polymer 微粒子は、AN よりも防湿性を有していることが確認された。

本研究では、AN/PN/Polymer 微粒子の相転移挙動(相安定性)を評価することを目的とし、示差走査熱量計(DSC)による熱分析を実施した。同時に、より高温領域で起きる熱分解挙動も観察し、当該微粒子の熱分解特性に及ぼすポリマー添加の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

試料として、AN (和光純薬工業(株)社製)、PN (和光純薬工業(株)社製)を用い、ポリマー成分として、ポリビニルアルコール(PVA、和光純薬工業(株)社製)、カルボキシメチルセルロースアンモニウム(CMCA、和光純薬工業(株)社製)、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMCNa、和光純薬工業(株)社製)およびラテックス(Latex、旭化成ケミカルズ(株)提供)をそれぞれ用いた。AN、PN、各種ポリマーをそれぞれ 9:1:0、9:1:0.3 および 9:1:1 の重量比となるように混合した後、4 倍量の milli-Q 水に溶解(あるいは分散)させた。この水溶液をスプレードライヤー(中部熱工業(株)社製)にて乾燥させ、3 成分が一体化した微粒子を得た。スプレードライは、チャンバー内温度 90°C、ディスク回転数 18,000 rpm の条件で実施した。なお、試料調製方法の詳細は既報[3-4]を参照されたい。

### 2.2 熱分析

スプレードライにより調製した微粒子および AN 単独(和光純薬工業(株)社製)の相安定性および熱分解挙動を DSC を用いて観察した。DSC 測定には、マックサイエンス(株)社製 DSC3100 を用い、試料容器には、セイコーインスツル(株)社製のステンレス製密閉型試料容器 15  $\mu$ L)を用いた。昇温速度は 1-10 K/min とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 相安定性の観察

DSC を用いて AN 単独、調製した AN/PN および AN/PN/Polymer の相安定性を評価した。各試

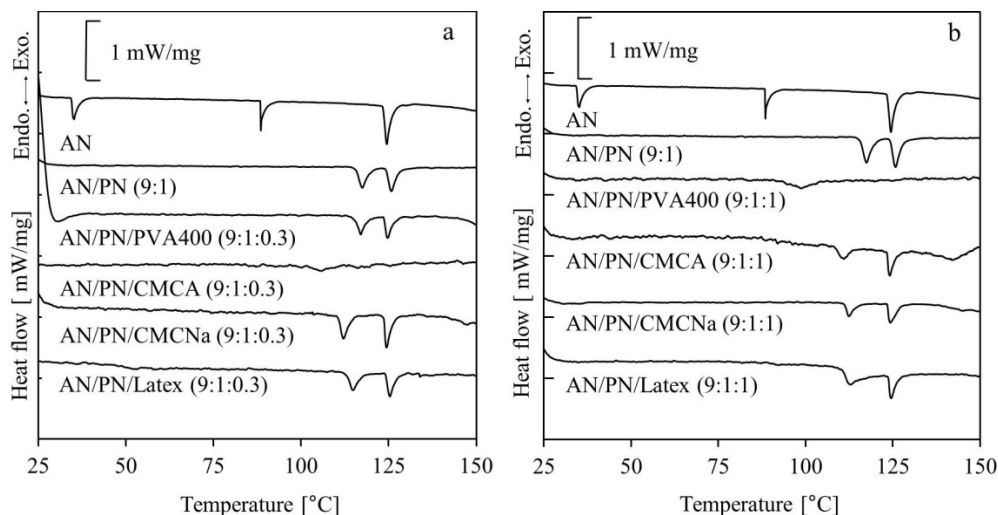
料における室温-150 °C の DSC 曲線を Fig.1 に示した。

AN 単独の測定結果では 30 °C, 80 °C および 125 °C 付近に相転移に由来する吸熱ピークが観察された。既往の研究[1-2]を参照すると、これらの吸熱ピークは AN の IV 相→III 相, III 相→II 相, および II 相→I 相の相転移にそれぞれ対応すると考えられる。

スプレードライにより調製した AN/PN では, AN 単独で観察された 30 および 80 °C 付近の吸熱ピークが観察されず, 110 °C および 125 °C 付近に吸熱ピークが観察された。既往の研究[6]では, PN の添加量が増加するにつれ 30 °C 付近の吸熱ピークは消滅し, 80 °C 付近の相転移は高温側にシフトすることが報告されていることから, 本研究にて観察された 110 および 125 °C 付近の吸熱ピークはそれぞれ III→II および II→I の相転移に由来すると考えられる。AN/PN/Polymer の場合においても, 概ねの試料において AN/PN と同様の傾向が示されていることから, ポリマーによる阻害等はなく, PN の効果により首尾よく相安定化しているものと考えられる。塩田らの研究[7]によると, AN の結晶構造はアンモニウムイオンと原子半径に近いカリウム塩が近傍に存在する場合, 固溶体を形成し相安定化する。本研究でも, 噴霧乾燥の過程で固溶体が形成され, AN が相安定化した可能性がある。

前述のように, 概ねの AN/PN/Polymer の熱的挙動は AN/PN と類似しているが, AN/PN/CMCA (9:1:0.3)(Fig. 1a)および AN/PN/PVA (9:1:1)(Fig. 1b)では, 異なる挙動が観察された。これらの試料では, 100°C 周辺になだらかな吸熱ピークが観察されるのみで, AN/PN で観察された 110 °C および 125 °C 付近の吸熱ピークが観察されていない。この結果は PVA または CMCA の添加によって AN の相転移の挙動が変化する可能性を示唆するものと考えられる。

CMCA と PVA 自体の相安定化効果について検証するため, PN を含まない粒子(AN/CMCA (9:0.3) および AN/PVA (9:1))を調製し熱的挙動を観察した。その結果, Fig.2 に示すように, AN/CMCA では 30 および 80 °C の吸熱ピークが, AN/PVA では 80 °C の吸熱ピークが観察されなかった。この挙動は, AN/PN/CMCA および AN/PN/PVA と異なる挙動ではあるが, PVA と CMCA 自体も相安定化効果を有する可能性がある。



**Fig.1** DSC curves of AN/PN/Polymer (heating rate = 2 K/min)

a: AN/PN/Polymer (9:1:0.3), b: AN/PN/Polymer (9:1:1)

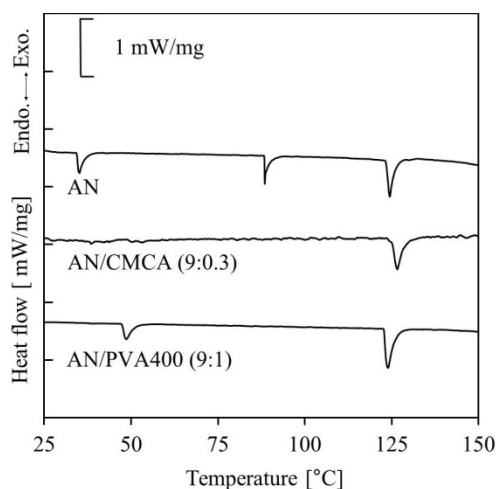


Fig.2 DSC curves of PN-free samples (heating rate = 2 K/min)

### 3.2 熱分解特性の観察

#### 3.2.1 ポリマー添加による熱分解挙動の変化

AN, AN/PN (9:1)および AN/PN/Polymer (9:1:0.3)の熱的挙動を DSC を用いて観察した。昇温速度 2 K/min における各試料の DSC 曲線(150-325°C)を Fig.3 に、その発熱ピーク温度( $T_p$ )、活性化エネルギー( $E_a$ )および発熱量( $Q_{DSC}$ )を Table1 にまとめた。 $E_a$ は異なる昇温速度における DSC のデータ(1, 2, 5, 7 および 10 K/min)を用いて Kissinger 法[8]により算出した。

AN および AN/PN の測定の結果では、264°C に発熱ピークが観察された一方、AN/PN/Polymer では、ポリマーの種類に依らず、190-245 °C (第 1 ピーク) および 272-291 °C (第 2 ピーク)に 2 つの発熱ピークが観察された(Fig.3)。

第 1 ピークは AN/PN/Polymer のみで観察されたことから、AN と Polymer の反応に由来すると考えられる。第 2 ピークの  $T_p$ は、AN 単独の発熱とほぼ同じ温度領域にあり、ピーク形状もそれと似ている。また、AN/PN/Polymer の  $E_a$ は、 $115 \pm 12$  kJ/mol であり、AN 単独(112 kJ/mol)と近い値を示した。この結果より、AN/PN/Polymer で観察された第 2 ピークは、AN の熱分解に由来すると考えられる。

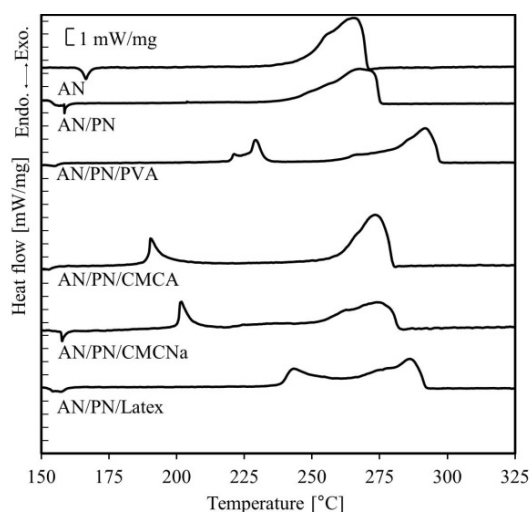


Fig. 3 DSC curves of AN, AN/PN (9:1) and AN/PN/Polymer (9:1:0.3) (Heating rate = 2 K/min)



**Table 1** DSC parameters of AN, AN/PN (9:1) and AN/PN/Polymer (9:1:0.3)

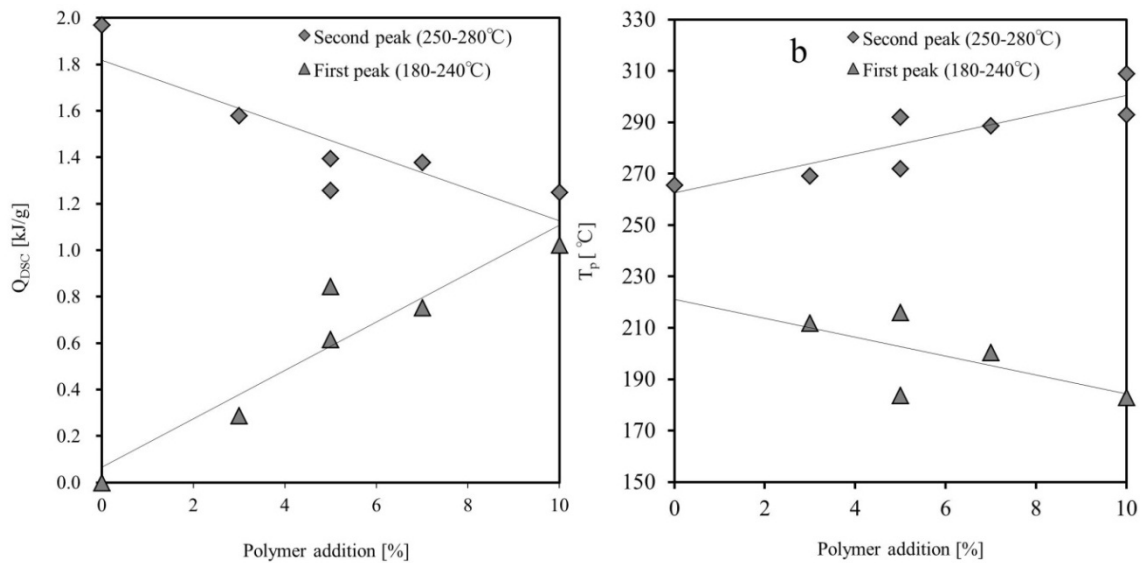
Sample	First peak			Second peak		
	$T_p^*$ [°C]	$Q_{DSC}^*$ [J/g]	$E_a$ [kJ/mol]	$T_p^*$ [°C]	$Q_{DSC}^*$ [J/g]	$E_a$ [kJ/mol]
AN	-	-	-	264.3	1920	112.0
AN/PN(9:1)	-	-	-	266.0	2082	111.4
AN/PN/PVA(9:1:0.3)	223.4	471	163.9	290.6	1570	110.7
AN/PN/CMCA(9:1:0.3)	190.1	288	82.0	271.7	1580	119.9
AN/PN/CMCNa(9:1:0.3)	201.0	399	105.0	272.4	1746	103.8
AN/PN/Latex(9:1:0.3)	244.8	**	97.9	284.7	2147***	127.8

\*Heating rate = 2 K/min

\*\* $Q_{DSC}$  could not calculate because the peaks overlapped.\*\*\*Total  $Q_{DSC}$  of the first and second peaks

### 3.2.2 ポリマー添加量による影響

ポリマー量が異なるスプレードライ試料の DSC 測定 (2 K/min) を実施し、熱的挙動に及ぼすポリマー量の影響について検討した。各種ポリマーを含有した AN/PN/Polymer (9:1:1) は 185-246 °C および 272-311 °C に発熱ピークが観察された。ピークが 2 つ観察されるという点では、前述の AN/PN/Polymer (9:1:0.3) と同じ挙動と言えるが、 $Q_{DSC}$  および  $T_p$  の値はポリマーの添加量に従い変化する傾向があった。例えば、Fig.4 に示すように、CMCA の添加量をより詳細に変化させ DSC 測定を行うと、CMCA が増加するに従い、第 1 ピークの  $Q_{DSC}$  は増加し、 $T_p$  は減少した。第 2 ピークはこの逆の傾向がある。ポリマーの添加量が増加すると化学量論組成に近づくことから、AN とポリマーの反応性が向上し、第 1 ピークにおける  $Q_{DSC}$  が増加、 $T_p$  が低下したと考えられる。一方、AN の熱分解に由来すると考えられる第 2 ピークでは、ポリマー添加量の増加に伴い第 1 ピークにおいて AN がより消費されるため、 $Q_{DSC}$  が減少、 $T_p$  が上昇したと考えられる。

**Fig. 4** Relationship between additive amount of CMCA and  $Q_{DSC}$  (a) and  $T_p$  (b), (Heating rate =2 K/min)

### 3.2.3 ポリマーの種類による影響

Fig.3 および Table 1 に示した AN/PN/Polymer における第 1 ピークの  $T_p$  を比較すると、例えば、AN/PN/CMCA および AN/PN/Latex の第 1 ピークの  $T_p$  は  $190^{\circ}\text{C}$  および  $245^{\circ}\text{C}$  であり、ポリマーの種類によって異なっている。この結果について、著者らはポリマー自身の熱分解性が影響していると考え、各種ポリマーのみに対して DSC 測定を実施し、AN/PN/Polymer と比較した。

測定の結果、PVA 単独では、 $206^{\circ}\text{C}$  に吸熱ピークが観察された(Fig.5)。この吸熱ピークは、PVA の融点とほぼ合致することから融解による吸熱と考えられる。他のポリマー(CMCA, CMCNa および Latex)の結果では、発熱ピークが  $214\text{--}245^{\circ}\text{C}$  に観察された。この結果は、CMCA, CMCNa, Latex が PVA と違い融解せずに分解していることを示している。

ポリマー単独の結果(Table 2)と AN/PN/Polymer (Table 2)の結果を比較すると、観察されたポリマーの融解あるいは熱分解の  $T_p$  と AN/PN/Polymer の第 1 ピークの  $T_p$  は概ね一致している。加えて、各ポリマーの融解および熱分解の  $T_p$  から  $E_a$  を算出したところ、AN/PN/Polymer の  $E_a$  と相関があることが分かった(Fig. 6)。この結果より、AN とポリマーの反応はポリマーの融解または熱分解特性に依存しており、AN/PN/Polymer の第 1 ピークには、AN と融解したポリマーあるいはポリマー由来の熱分解生成物の反応が関係している可能性がある。

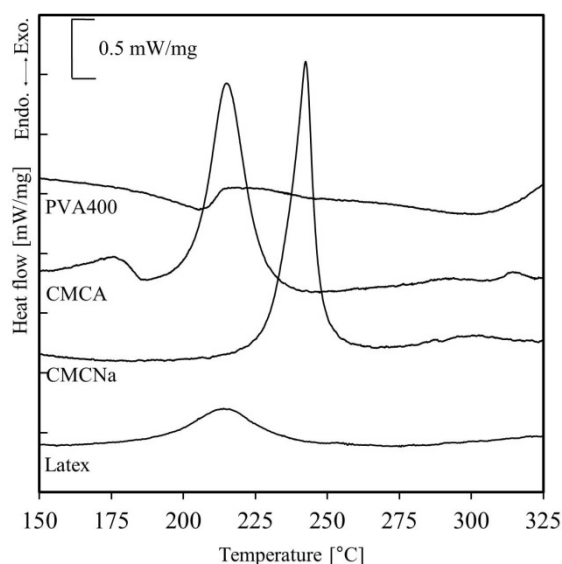


Fig. 5 DSC curves of polymer alone (Heating rate = 2 K/min)

Table 2 DSC parameters of polymer alone

Sample	$T_p$ [ $^{\circ}\text{C}^*$ ]	$Q_{\text{DSC}}$ [ $\text{J/g}^*$ ]	$E_a$ [ $\text{kJ/mol}$ ]
PVA	206.2	-0.054	416.0
CMCA	214.0	0.46	26.0
CMCNa	242.0	0.46	105.0
Latex	245.0	0.065	72.0

Heating rate = 2 K/min

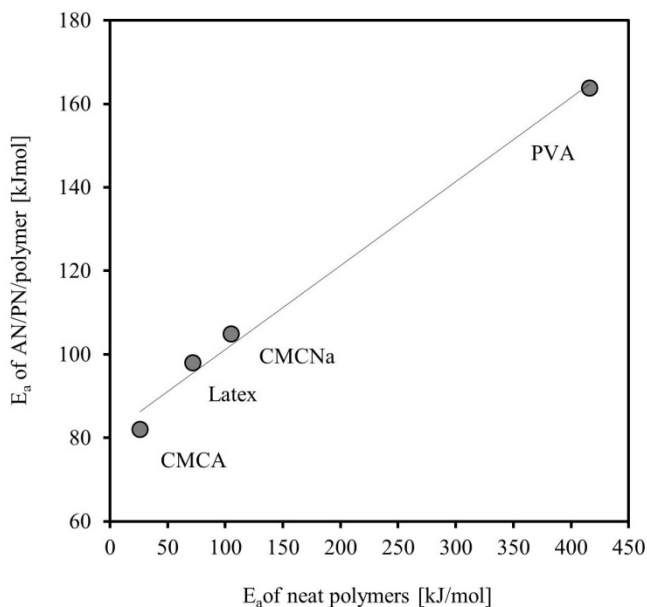


Fig. 6 Relationship of  $E_a$  values between polymer alone and AN/PN/Polymer

#### 4. まとめ

本研究では、スプレードライで調製した AN/PN/Polymer 一体化粒子の相安定性および熱分解特性を DSC を用いて検討し、以下の知見を得た。

- (1) 調製した AN/PN/Polymer の相安定性を評価したところ、室温-100 °C の温度領域に吸熱ピークが観察されず AN の相転移が抑制されていることが確認された。AN/PN/Polymer の多くは、AN/PN (相安定化硝酸アンモニウム)と同様の挙動であったことから、PN の効果により相安定化したものと考えられる。一方、AN/PN/CMCA (9:1:0.3) および AN/PN/PVA (9:1:1)の場合では、AN/PN で見られる 125° C 付近の II→I の相転移が観察されない等、AN/PN とは挙動が異なっており、CMCA および PVA 自体に相安定化効果がある可能性が示唆された。
- (2) 調製した AN/PN/Polymer の熱分解挙動を観察したところ、AN および AN/PN では、AN の熱分解に由来する発熱ピークが 264 °C に観察された一方で、AN/PN/Polymer では 190-245 °C (第 1 ピーク)および 272-291 °C (第 2 ピーク)に 2 つの発熱ピークが観察された。第 1 ピークは AN と融解したポリマーあるいはポリマー由来の熱分解生成物との反応に由来すると考えられ、ポリマーの種類および添加量によって  $T_p$  および  $Q_{DSC}$  が変化した。第 2 ピークの  $T_p$  は、AN 単独の発熱とほぼ同じ温度領域にあり、ピーク形状もそれと似ていること等から、AN の熱分解に由来すると考えられる。

#### 謝辞

本研究は、(財)福岡県産業・科学技術振興財団の研究助成によって実施した。ここに謝意を表す。



### 参考文献

- [1] R. N. Brown et al. On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate. Proc. R. Soc. Lond. A. 1962; 266(1326): 329-343.
- [2] G. Williams et al. Phase stabilization methods for ammonium nitrate. Abstract book of International pyrotechnic automotive safety symposium 2007. 2007; 163-169.
- [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. 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.
- [5] Nagayama S, et al. Influence of polymer types and polymer addition amount on the thermal reactivity of spray dried particles comprising of ammonium nitrate, potassium nitrate and polymer. J Therm Anal Calorim; (under review).
- [6] Kim J. Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process. J. Chem. Eng. Jpn. 1997;30(2):336-8.
- [7] Shiota K, et al. Effect of solid solution on the phase transitions of ammonium nitrate. Abstract book of annual conference of Japan Explosive Society. 2013; 21.
- [8] T. Ozawa. saishin netsu bunseki . 1st ed. kodansha scientific. 1st ed. 2005.

# ADN/AN の燃焼速度特性

松本 幸太郎<sup>\*1</sup>, 高橋 賢一<sup>\*1</sup>, 桑原 卓雄<sup>\*1</sup>, 芝本 秀文<sup>\*2</sup>, 羽生 宏人<sup>\*3</sup>

## Burning rate characteristics of ADN/AN

Koutarou Matsumoto<sup>\*1</sup>, Kenichi Takahashi<sup>\*1</sup>, Takuo Kuwahara<sup>\*1</sup>,  
Hidefumi Shibamoto<sup>\*2</sup> and Hiroto Habu<sup>\*3</sup>

### Abstract

High performance and Low environmental impact is required for the future solid propellants. Many of high energy material (HEMs) compose without halogen atoms. Additionally, the propellants that used HEMs indicate high theoretical propulsion performance through the calculation. Ammonium dinitramide (ADN) is one of the candidates of the new oxidizer for the advanced solid propellant. However, the combustion characteristics of ADN should be understood deeply for the practical use. In this study, the burning rate characteristics of the ADN/AN mixture pellet were investigated to understand the effects of AN mass ratio in the mixture. The results show that the burning rate of the ADN/AN pellet was decreased with increasing the mass ratio of AN in the pellet. Additionally, the burning rate of ADN/AN pellet (AN mass ratio, 20 mass%) was decreased 40 % compared with ADN at 2 MPa.

Keyword : Ammonium dinitramide, Ammonium nitrate, burning rate, Solid propellant

### 概要

本研究ではアンモニウムジニトラミド(ADN)に硝酸アンモニウム(AN)を混合することで、ADN/AN の AN 混合量に対する燃焼速度特性を調べた。その結果、AND/AN の燃焼速度は AN 混合量に比例して減少することがわかった。また、雰囲気圧力 0.1 MPa 及び 1 MPa では AN 混合量 10 mass%で約 30%低下し、20 mass%で約 50%低下した。雰囲気圧力 2 MPa では、AN 混合量 20 mass%で約 40%低下した。雰囲気圧力 0.6 MPa 及び 1 MPa と比較して 2 MPa では AN 混合量に対する燃焼速度の減少が抑制された。

---

\*1 日本大学理工学部 航空宇宙工学科  
(Department of Aerospace Engineering, College of Science and Technology, Nihon University)

\*2 細谷火工株式会社  
(Hosoya Pyro-Engineering CO., LTD.)

\*3 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙輸送工学研究系  
(Division for Space Propulsion and Propellants, Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency)

## 1. はじめに

現在，世界中で様々な高エネルギー物質に関する研究が行われている．高エネルギー物質はハロゲンフリーであり，将来の固体推進薬への適用が期待されている．したがって，今後の固体推進薬分野を発展させていくためにも，高エネルギー物質に関する研究は非常に重要である<sup>1)-11)</sup>．

ADN( $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ )は高エネルギー物質の一つであり，酸化剤としての理論性能が高く，将来の固体推進薬の主成分を担う物質として期待されている．ADNは低融点であり，燃焼表面で融解し，凝縮相を形成することが知られている<sup>12)-13)</sup>．しかし，ADNの燃焼特性については未だに不明な点が多い．ADNと同様に燃焼表面で融解する酸化剤としてANが挙げられる．ADNにANを混合した場合，融点や発熱量が変化する．また，ADNにANを混合することで燃焼速度が変化するが，詳細は調べられていない．本研究では，ADN/ANの燃焼速度特性に対するANの影響を調べるためにAN混合量を変化させて燃焼実験を行った．

## 2. 実 験

燃焼実験に用いたADN/ANペレットの組成をTable 1に示す．ADN/ANペレットはADN/AN粉末を圧縮することで $\phi 7 \times 10$  mmに成型した．燃焼速度取得実験に用いたストランド燃焼器をFig. 1に示す．燃焼器内は窒素( $\text{N}_2$ )で置換及び加圧されている．燃焼の様子はビデオカメラ(300 fps)によって撮影し，燃焼器内圧力は圧力センサを用いて計測し，PCに記録した．

Sample	ADN	AN
ADN	100	0
ADN90AN10	90	10
ADN80AN20	80	20

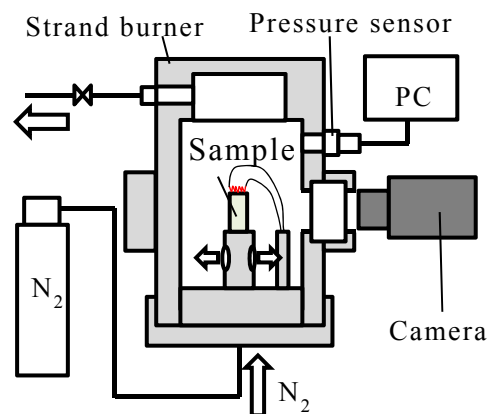


Figure 1 Strand burner.

## 3. 実験結果及び考察

Figure 2に燃焼器内圧力に対するADN/ANペレットの燃焼速度を示す．Figure 3にAN混合量に対するADN/ANペレットの燃焼速度の相対変化量を示す．

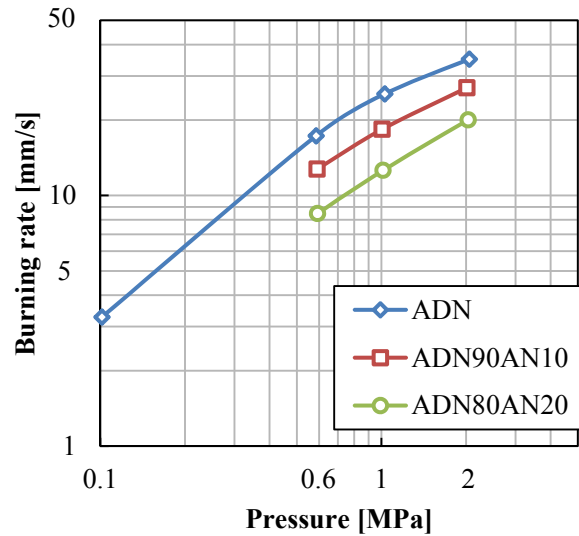


Figure 2 Burning rate of the ADN/AN pellets.

Figure 2 より，ADN に AN を混合することで燃焼速度が低下することがわかった．固体推進薬の燃焼速度は燃焼表面の熱平衡によって決まり，以下の式で表すことができる<sup>14)</sup>．

$$r = \frac{\lambda_g \phi_{g,s}}{\rho_p c_p (T_s - T_0 - Q_s / c_p)} \quad (1)$$

ここで  $\lambda$  は熱伝導率， $c$  は比熱， $T$  は温度である．また，添字  $p$  は推進薬， $s$  は燃焼表面， $g$  は気相を示す．式(1)より，固体推進薬の燃焼速度は気相より表面への温度傾斜  $\phi_{g,s}$ ，表面温度  $T_s$ ，表面における発熱量  $Q_s$  によって変化する．燃焼速度が低下した原因の一つとして，AN を混合したことで ADN/AN 表面での熱分解による発熱量が低下したことが考えられる．また，ADN 単体は大気圧下で燃焼するが，ADN90AN10 及び ADN80AN20 は大気圧下では燃焼しなかった．燃焼器内を加圧したとき，ADN90AN10 は約 0.2 MPa，ADN80AN20 は約 0.3 MPa で燃焼した．この結果から，AN 混合量に比例して ADN/AN の燃焼速度が低下し，可燃限界圧力が高くなることがわかった．

Figure 3 より，燃焼器内圧力 0.6 MPa 及び 1.0 MPa で ADN/AN ペレットの燃焼速度は AN を 10 mass% 混合することで約 30 % 低下し，20 mass% 混合すると約 50 % 低下した．燃焼器内圧力 2 MPa で ADN/AN ペレットの燃焼速度は AN 混合量 20 mass% で約 40% 低下した．以上より，燃焼器内圧力が高いほど燃焼速度の低下が抑えられることがわかる．

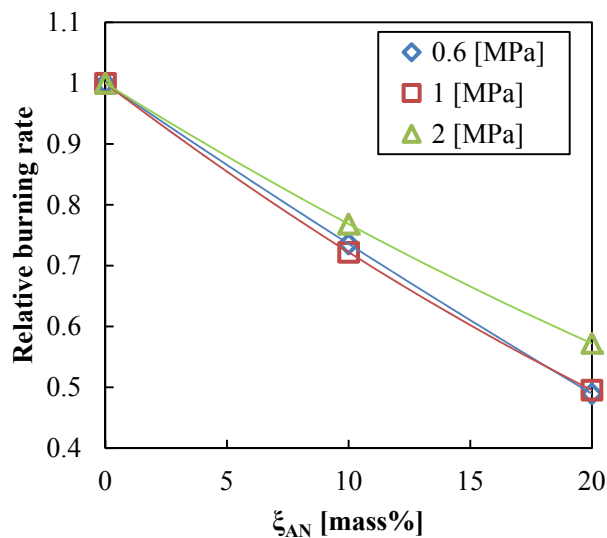


Figure 3 Relationship between  $\xi_{AN}$  and relative burning rate of ADN/AN.

Figure 4 に ADN/AN ペレットの燃焼の様子を示す．Figure 4 より，ADN ペレットは，0.6 MPa 及び 2 MPa 下で輝炎が確認できる．しかし，ADN/AN ペレットは 0.6 MPa 下では輝炎が発生せず，2 MPa 下で輝炎が確認できた．このことから，Fig.3 に示される燃焼速度低下が抑えられた原因の一つとして，燃焼表面近傍での輝炎の発生による表面への熱のフィードバックが増加したことが考えられる．

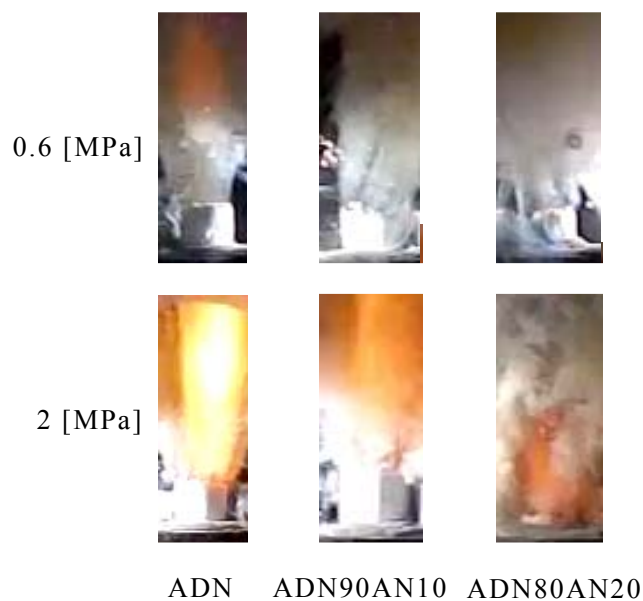


Figure 4 Combustion of the ADN/AN pellets

#### 4. まとめ

- ・ ADN/AN ペレットの燃焼速度は AN 混合量を増加させると低下する.
- ・ 燃焼器内圧力 0.6 MPa 及び 1 MPa で ADN/AN ペレットの燃焼速度は AN 混合量 10 mass% で約 30 % 低下し, AN 混合量 20 mass% では約 50 % 低下した. また, 2 MPa では AN 混合量 20 mass% で約 40% 低下した.

#### 参考文献

- 1) K. Matsumoto, etc, "Ignition characteristics of ADN/AN composite propellants", JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-11-005, (2012), pp.25-32.
- 2) K. Matsumoto, etc, "Ignition characteristics of Mg-Al Particles in ADN/AN based Propellants", JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-12-005, (2012), pp.23-31.
- 3) K. Fujisato, etc, "Combustion of ADN (Ammonium Dinitramide) Composite propellants", Autumn of 2010 Conference of Research Society of Explosives, Japan Explosives Society, (2010), pp.25-28.
- 4) Thomas Heintz, etc, "Ammonium Dinitramide (ADN)-Prilling, Coating, and Characterization", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 34, (2009), pp.231-238.
- 5) Oleg P. Korobeinichev, etc, "Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants", Combustion and Flame, 127, (2001), pp.2059-2065.
- 6) Oleg P. Korobeinichev. etc, "COMBUSTION OF AMMONIUM DINITRAMIDE / POLYCAPROLACTONE PROPELLANTS", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 29, (2002), pp.2955-2961.
- 7) Oleg P. Korobeinichev. etc, "Study of Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide / Polycaprolactone Propellants" Journal of PROPULSION AND POWER Vol. 19, (2003), No. 2.
- 8) David E. G. Jones, etc, "Characterization of ADN and ADN-Based Propellants", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, No2, (2005), pp.140-147.
- 9) John de Flon. etc, "Solid Propellants based on ADN and HTPB", 47<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion Conference, AIAA paper 2011-6136.
- 10) Satyanarayanan R. Chakravarthy. etc, "Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide", Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29, No. 4, (2004), pp.220-230.
- 11) Klaus Menke. etc, "Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants", Propellants Explosives, Pyrotechnics 34, (2009), pp.218-230.
- 12) V. A. Strunin. etc, "Combustion of Ammonium Dinitramide", Combustion and Flame vol.177, (1999), pp.429-434.
- 13) K. Fujisato, etc, "Combustion mechanism of ammonium dinitramide", Autumn of 2012 Conference of Research Society of Explosives, Japan Explosives Society, (2012), pp.73-74.
- 14) N. Kubota, etc, *Propellant handbook*, Japan Explosives Society, **2005**, pp. 300-342.

## 平成 25 年度 研究発表実績一覧

### 【表彰】

1. 松永浩貴 (横浜国立大学大学院三宅研究室), 平成 25 年度火薬学会春季講演会優秀発表賞  
加圧条件におけるアンモニウムジニトラミドの熱分解挙動, 講演番号 35 (2013.5)

### 【査読付投稿論文 (査読中論文含む)】

1. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, "Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide", J. Therm. Anal. Calorim., 111, pp.1183–1188 (2013)
2. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, J. Therm. Anal. Calorim., 113, pp.1187-1194 (2013)
3. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, "Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure", J. Therm. Anal. Calorim. (査読中)
4. Rachid Amrousse, Kohji Fujisato, Hiroto Habu, Ahmed Bachar, Claudine Follet-Houttemane and Keiichi Hori, "Catalytic decomposition of ammonium dinitramide (ADN) as high energetic material over CuO-based catalysts", Catalysis Science & Technology, Issue 10, vol.3, PP2614 (2013)
5. Koji Fujisato, Hiroto Habu, Atsumi Miyake and Keiichi Hori, "Thermal decomposition of Ammonium Nitrate - Modeling of thermal dissociation rate in thermal analysis", Science and Technology of Energetic Materials, (2013) (Accepted)
6. 羽生宏人, "新宇宙輸送時代を切り拓くイプシロンロケットの開発と将来像", Petrotech, 石油学会, Vol.36, No.12, pp897-902 (2013) [解説論文]
7. Koji Fujisato, Hiroto Habu, Atsumi Miyake, Keiichi Hori, A.B. Vorozhtsov, "The role of additives on the combustion of Ammonium Dinitramide", Propellants, Explosives, Pyrotechnics (2013) (査読中)
8. Koji Fujisato, Hiroto Habu, and Keiichi Hori, "Condensed phase behavior in the Combustion of Ammonium Dinitramide", Propellants, Explosives, Pyrotechnics (2013) (査読中)
9. Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eeiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Hiroto Habu, "Effect of polymer addition amount and type on thermal decomposition behavior of spray-dried particles comprising ammonium nitrate, potassium nitrate and polymer", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2013) (査読中)
10. Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eeiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Hiroto Habu, Kosuke Kumagae, Yuji Wada, Mitsuru Arai, "Differential scanning calorimetry analysis of crystal structure transformation in spray-dried particles consisting of ammonium nitrate, potassium nitrate, and a polymer", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2013) (査読中)
11. Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Masahiko Hayashi, Kosuke Kumagae, Hiroto Habu, Yuji Wada, Katsuyuki Nakano and Mitsuru Arai, "Preparation of spray dried particles comprising ammonium nitrate/potassium nitrate/polymer aimed at damp-proofing ammonium

Nitrate”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics (2013)(査読中)

【国際会議】

1. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, “Thermal decomposition mechanism of ammonium dinitramide using pyrolysis analyses”, 16th International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials (16th NTREM), Pardubice, the Czech Republic, 10-12 April, (2013)
2. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, “Analysis of Thermal decomposition behaviour of high-energy solid propellant oxidizer ammonium dinitramide”, 2013-a-18, 29th International Symposium on Space Technology and Science, Nagoya, 2-9 June (2013)
3. Koji Fujisato, Hiroto Habu, Keiichi Hori, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, A.B. Vorozhtsov, “Burning Rate Modifiers for ADN”, 2013-a-17, 29th International Symposium on Space Technology and Science, Nagoya, 2-9 June (2013)
4. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, “Thermal decomposition of high performance oxidizer ammonium dinitramide under pressurized condition”, 41st Annual Conference of the North American Thermal Analysis Society, Bowling Green, Kentucky, USA, 4-7 August (2013)
5. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of high performance solid oxidizer ammonium dinitramide, 9<sup>th</sup> High Energy Materials, Sagamihara, 7-9 October (2013)
6. Koji Fujisato, Hiroto Habu, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, A.B. Voroshov, keiichi Hori, “Burning rate Modifiers of ADN”, 9th High Energy Materials, HEMs-27, Sagamihara (2013)
7. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism in condensed phase of high performance oxidizer for rocket propellant ammonium dinitramide using combined analysis, The Fifth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Yokohama, 27-29 October (2013) [Poster]
8. Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, K.Nakano, K.Kumagae, Hiroto Habu, Yuji Wada, Mitsuru Arai, “Investigation of the crystal transformation of spray dried particles comprising of ammonium nitrate, potassium nitrate and polymer”, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2), Lithuania (2013.8)
9. Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, K.Nakano, Hiroto Habu, “Thermal decomposition behavior of spray dried particles comprising of ammonium nitrate, potassium nitrate and polymer”, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2), Lithuania (2013.8)

【国内会議】

2. 永山清一郎, 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 熊谷恒佑, 羽生宏人, 和田有司, 新井充, “ポリマー含有硝酸アンモニウム微粒子の熱分解挙動”, 講演番号 6, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, (2013.5)
3. 羽生宏人, 徳留真一郎, 井元隆行, 三宅淳巳, 堀恵一, 森田泰弘, “イプシロンロケットの将来構想と今後の研究開発”, 講演番号 11, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス,



(2013.5)

4. 松本幸太郎, 高橋賢一, 芝本秀文, 羽生宏人, “ADN/AN の燃焼速度特性” 講演番号 14, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, (2013.5)
5. 松永浩貴, 藤里公司, 羽生宏人, 三宅淳巳, 加圧条件におけるアンモニウムジニトラミドの熱分解挙動“, 講演番号 35, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, (2013.5)
6. 田中邦翁, 渡辺洋輔, 藤里公司, 和田英一, 羽生宏人, 小駒益弘, “大気圧グロープラズマによる硝酸アンモニウム上への防湿膜堆積”, 講演番号 51, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, (2013.5)
7. 藤里公司, 羽生宏人, 松永浩貴, 三宅淳巳, 堀恵一, “熱分析における熱解離の評価手法”, 講演番号 54, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, (2013.5)
8. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “高性能酸化剤 ADN の寿命予測”, 安全工学シンポジウム 2013, 講演番号 OS-K-2, 東京 (2013.7)
9. 羽生宏人, 徳留真一郎, 井元隆行, 三宅淳巳, 堀恵一, 森田泰弘, “次世代固体ロケットの開発動向”, 高エネルギー物質の新展開 (OS-K), 安全工学シンポジウム 2013 (2013.7)
10. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “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研究”, 第 57 回宇宙科学技術連合講演会, 講演番号 1Z18, 米子 (2013.10)
11. 羽生宏人, 徳留真一郎, 和田英一, 齋藤靖博, 津田雄一, 上野宗孝, 岡田匡史, 井元隆行, 沖田 耕一, 森田泰弘, “イプシロンロケットの将来構想”, イプシロンロケット OS, 1Z11, 第 57 回宇宙科学技術連合講演会, 米子 (2013.10)
12. 永山清一郎, 田中公基, 加藤勝美, 東 英子, 中野勝之, 野田賢, 羽生宏人, “噴霧乾燥法による AN/AP 一体化微粒子の調製および熱的挙動の観察”, イプシロンロケット OS, 1Z16, 第 57 回宇宙科学技術連合講演会, 米子 (2013.10)
13. 羽生宏人, イプシロンロケットの開発状況, 平成 25 年度 JAXA 技術発表会, 東京・御茶ノ水, 2013.12
14. 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加圧下熱分解生成物”, 火薬学会秋季年会講演会, 講演番号 15, 下関 (2013.12) (発表予定)
15. 田中公基, 永山清一郎, 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 羽生宏人, “硝酸アンモニウム/過塩素酸アンモニウム一体化粒子の熱的挙動に及ぼす組成比の影響”, 火薬学会秋季年会講演会, 講演番号 33, 下関 (2013.12) (発表予定)
16. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “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”, 宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2013.1) (発表予定)

(以上 2013 年 12 月時点)

