

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24年度研究成果報告書

宇宙科学研究所
羽生 宏人 編

2013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

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	
藤里 公司	東京大学大学院	
松永 浩貴	横浜国立大学大学院	
松本 幸太郎	日本大学大学院	
生出 翔	日本大学大学院	
永山 清一郎	福岡大学大学院	

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。

高エネルギー物質に共通する高い吸湿性の改善を目論み、結晶粒子の表面処理に関する研究にも引き続き力を入れた。昨年度の研究では、大気圧プラズマ法を用いると膜厚10ナノメートル級の超薄膜ポリマ被覆を結晶表面に付着させることに成功し、処理粒子の表面の電子顕微鏡観察の結果から、鱗片状にポリマが付着していることが明らかとなった。さらにコーティングを強化することで、高水溶性の硝酸アンモニウム粒子が撥水性を持って水に浮く現象を確認するに至った。コーティングの技術については固体推進薬分野に限らず幅広く応用されるポテンシャルを有していることから、更なる発展を目指して研究を継続する考えである。

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。本研究会の活動を通じて物質合成の基盤が整備され人材育成も進んだ。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 25 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 Combustion wave structure of ADN-based composite propellant..... 1
Koji Fujisato, Hiroto Habu, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, Keiichi Hori
- 2 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..... 9
松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳
- 3 ADN/AN 系推進薬中における Mg-Al 粒子の着火特性 23
松本 幸太郎, 笹木隆史, 加藤吉揮, 生出翔, 高橋賢一, 桑原卓雄, 于秀超, 芝本秀文, 羽生 宏人
- 4 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調製および吸湿性の評価 ... 33
永山 清一郎, 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 林政彦, 熊谷恒佑, 羽生宏人, 和田有司, 新井 充
- 5 低コストガスジェネレータ推進薬の研究..... 41
羽生 宏人, 加藤勝美, 永山清一郎, 藤里公司, 田中邦翁, 小駒益弘, 徳留真一郎

平成 24 年度 研究発表実績等

【査読付論文】

1. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, Journal of Thermal Analysis Calorimetry (2012) online published

【表彰】

1. 藤里公司
火薬学会秋季年会講演会優秀講演賞, 講演題目 "ADN の燃焼機構", 2012.11

【国際会議】

1. Koji Fujisato, Hiroto Habu, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, Keiichi Hori, A.B. Vorozhtsov, "Combustion wave structure of ADN-based composite propellant", the fifteenth seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, the Czech Republic, April 18th – 20th (2012.4)
2. A. Miyake, K. Kajiyama, H. Matsunaga, M. Kumasaki, Thermal behavior of oxidizers for firework and pyrotechnic compositions, 13th International Symposium on Fireworks, Valletta, Malta, April 23-27 (2012)
3. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of new oxidizer ammonium dinitramide, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC 15), Higashi-Osaka, Japan, August 20-24 (2012)
4. Koji Fujisato, Hiroto Habu, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, Keiichi Hori, A.B. Vorozhtsov, "Combustion Mechanism of ADN-Based Composite Propellant", 43rd International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, June 26 – 29 (2012.6)
5. Shinichiro Tokudome, Hiroto Habu, Kyoichi Ui, Fumio Shimizu, Yusaku Yachi and Naruhisa Sano, "Solid Propulsion Systems for Epsilon Launch Vehicle", 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 2012-4212, (2012.8)
6. Hiroto Habu, Fujisato Koji, Shinichiro Tokudome, Keiichi Hori, Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Kunihito Tanaka and Masuhiro Kogoma, "AN-based solid propellant for the launch vehicle side jet system", 2nd Korean International Symposium on High Energetic Materials, O-16, Sep. 17-20, Inha University, Incheon, Korea, (2012.9)

【国内会議】

7. 羽生宏人, "高エネルギー物質研究戦略", 講演番号1, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012.5
8. 于秀超, 芝本秀文, 藤里公司, 羽生宏人, 堀恵一, "ADN の合成に関する研究", 講演番号19, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012.5
9. 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に及ぼす硝酸アンモニウムの影響", 講演番号20, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012.5
10. 藤里公司, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, A.B. Vorozhtsov, "ADN 系推進薬における添加物の効果", 講演番号21, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス,

2012.5

11. 永山清一郎, 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 藤里公司, 羽生宏人, 徳留真一郎, 堀恵一, “硝酸アンモニウムを用いた次世代ロケット固体推進薬に関する研究”, 講演番号36, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012.5
12. 永山清一郎, 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 原圭一郎, 林政彦, 羽生宏人, 和田祐典, 新井充, “噴霧乾燥法による硝酸アンモニウムの防湿化および相安定化(第1報)”, 講演番号52, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012.5
13. 永山清一郎, 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 羽生宏人, 和田祐典, 和田有司, 塚原祐介, 熊谷恒佑, 新井充, “噴霧乾燥法による硝酸アンモニウムの防湿化および相安定化(第2報)”, 講演番号53, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012.5
14. 松本幸太郎, 笹木隆史, 加藤吉揮, 生出翔, 高橋賢一, 桑原卓雄, 于秀超, 芝本秀文, 羽生宏人, “ADN/AN系推進薬中における金属粒子(Mg/Al等)の着火特性”, 講演番号16, 火薬学会秋季年会講演会, 鹿児島, 2012.11
15. 藤里公司, 羽生宏人, 芝本秀文, 三宅淳巳, 堀恵一, “ADNの燃焼機構”, 講演番号31, 火薬学会秋季年会講演会, 鹿児島, 2012.11 (優秀講演賞受賞)
16. 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生成物解析”, 講演番号33, 火薬学会秋季年会講演会, 鹿児島, 2012.11
17. 永山清一郎, 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 林政彦, 熊谷恒佑, 羽生宏人, 和田有司, 新井充, “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感度および潮解過程の観察”, 講演番号35, 火薬学会秋季年会講演会, 鹿児島, 2012.11
18. 羽生宏人, 永山清一郎, 藤里公司, 加藤勝美, 田中邦翁, 小駒益弘, 徳留真一郎, 堀恵一, “低コスト型ガスジェネレータ固体推進薬の研究”, 講演番号1B15, 第56回宇宙科学技術連合講演会, 別府, 2012.11
19. 徳留真一郎, 宇井恭一, 清水文男, 和田英一, 羽生宏人, 堀恵一, 反野晴仁, 中野信之, 佐野成寿, “イプシロンロケットの推進系”, 講演番号1B03, 第56回宇宙科学技術連合講演会, 別府, 2012.11
20. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの研究”, 講演番号1B16, 第56回宇宙科学技術連合講演会, 別府, 2012.11

(2012年12月時点)

Combustion wave structure of ADN-based composite propellant

Koji Fujisato*, Hiroto Habu**, Keiichi Hori**, Hidefumi Shibamoto***, Xiuchao Yu***, Atsumi Miyake****

*Graduate School of the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Japan

** Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara, Japan

*** Hosoya Pyro-Engineering Co., Ltd., Akiruno, Japan

****Yokohama National University, Yokohama, Japan

fujisato.kohji@ac.jaxa.jp

Abstract:

Combustion characteristics of pelletized ammonium dinitramide (ADN) and ADN-based propellants have been studied. Micron-meter-sized particles of Al, Fe₂O₃, TiO₂, NiO, Cu(OH)NO₃, Cu and CuO, and nano-meter-sized Al (Alex) and CuO (nanoCuO) were employed as the additives for pelletized ADN. Only nanoCuO and Alex show the remarkable effects, so they are also added to ADN-based propellant. The binder of ADN-based propellant is thermoplastic elastomer (TP), and three kinds of mixtures (TP:ADN = 30:70, 20:80 and 10:90 mass%) were prepared. The burning rates of pelletized ADN and ADN-based propellants were measured under the pressure range from 0.6 to 6.2 MPa, and the surface temperature profiles were obtained about ADN-based propellants. Nano-sized CuO enhanced the burning rate of pelletized ADN. Alex-incorporated ADN burned with flames even at 0.55 MPa under which pure ADN does not form the flame. Burning rate of non-additive ADN-based propellants has extremely high pressure dependency. In the case of TP/ADN (30:70), burning rate jump are found from the critical pressure approximately 3.2 MPa. The temperature profiles of TP/ADN (30:70) were measured, and the combustion structure was discussed. Both nanoCuO and Alex improved the burning rate characteristics, and the pressure exponents are 0.54 and 0.76 respectively.

Keywords: ADN; burning rate; surface temperature; burning rate modifier; nanoparticle

1 Introduction

The development of environmentally friendly propellants should be encouraged in addition to improvements of the propulsion performance. ADN is considered as the most expected substitution of AP because it has the high oxygen balance and formation energy. The manufacture process of ADN has been improved over the last twenty years and the cost has become cheaper than before. In spite of these advantages, ADN has not been put into practical use for solid propellant due to low thermal stability and undesirable combustion characteristics. This research aims to comprehend combustion wave structure of ADN-based propellants.

There are several reports about ADN-based propellants. Parr et al. investigated about the flame structure of ADN/binder-sandwich-propellant with PLIF below 1.5 MPa [1]. It was reported that ADN showed weak diffusion flame that are too far from the surface to control the burning rate. Price et al. reported the burning behavior of various compositions [2, 3]. They used PBAN and HTPB as the binder and also investigated about the effects of ultra-fine Fe₂O₃, Al and Alex as the additive. They concluded that the pressure exponents are high at any composition. Korobeinishev et al. studied about Polycaprolactone/ADN propellant and the effect of CuO as the burning rate catalyst [4]. The stoichiometric composition was formulated and 2

mass% of CuO was added in it. They reported that CuO can suppress the pressure exponent and CuO enhances the condensed phase reaction catalytically. Weiser et al. studied about Paraffin/ADN, and the mass ratio was 10 and 90 % respectively [5]. They measured real-time temperature profile and the gas species during decomposition with UV/VIS and IR spectra. Menke et al. developed GAP/HMX/ADN propellant [6] and they suggested the new curing system. GAP/HMX/ADN propellant shows practicable pressure exponent ($n=0.52$). Wingborg et al. conducted the motor test with GAP/ADN (30:70 mass%) propellant [7]. This is the first report of firing test of ADN-based propellant and the specific impulse was 233 s. The same research group reported the ballistic properties of ADN/Al/HTPB propellant [8]. The burning rate is 12.8 mm/s at 6 MPa and the pressure exponent is 0.9. These values are almost the same as our experiment [9] of ADN/HTPB propellant which does not contain Al.

Additives are important factor for development of solid propellants. Strunin et al. reported about the effects of additives for ADN-pellet, and they added Al, Cu₂O and K₂Cr₂O₇. K₂Cr₂O₇ is effective catalyst for AN, however it has no effects on the burning behavior of ADN. They reported that Al (20 mass%) and Cu₂O (2 mass%) accelerated ADN burning rate.

There are many studies of combustion catalyst for AN, AP and double-base propellant. Recently, nanoparticles of metal and metal-oxide are attracting attentions as burning rate modifiers. These materials were employed in this report. Many kinds of additives are added to ADN-pellet and ADN-based propellant, and the burning rates were measured. In addition, burning surface temperature profiles of ADN-based propellant were obtained to analyze the combustion wave structures.

2 Experimental

2.1 ADN pellets

ADN was synthesized in house and the melting point was 360–363 K, which means that the purity is high enough because that of highly purified ADN is 365 K. UV-spectroscopic analyses indicated approximately 96-99 % purity and the impurity was identified as ammonium nitrate by the TG-DTA thermal analysis. ADN were ground before mixing with additives. Micron-meter-sized particles of Al, Fe₂O₃, TiO₂, NiO, Cu(OH)NO₃, Cu and CuO, and nano-meter-sized Al (Alex) and CuO (nanoCuO) were selected for the additives. The content fraction of additives is 2.0 parts of ADN. As for Alex and nanoCuO, 0.5 parts-incorporated samples were also prepared. These additives and ADN were mixed in dichloromethane and dried in vacuum. The obtained powder was pressed under 110 MPa, and the density was 1.65-1.75 g/cm³. The diameter of the pellets was 6.0 mm and the length was 20 mm. Samples were burned in a strand burner purged with nitrogen. Burning rate was measured with the pictures recorded with high speed video camera.

2.2 ADN-based propellants

Thermoplastic elastomer (TP) which consists mainly of paraffin was employed as the binder. Rubber-like and low-melting TP shown in Fig. 1 was supplied for this study by Katazen Co., Ltd. It was specially prepared to show the lower melting point than ADN and the melting temperature was 343 K. TP/ADN samples have been prepared by the following procedures, ADN were well mixed with the melted TP at 343 K and the mixture was casted and pressed in a mould. Additives are dispersed in melted TP before addition of ADN. The strand sample was solidified after cool down



Figure 1: Thermoplastic elastomer

to the room temperature. No changes were observed apparently while the propellant was stored at room condition for a month. Table 1 shows the composition of samples. Burning rate was measured with the same method as that of ADN pellet. Surface temperature profiles of TP/ADN (30:70) were also measured. Thermocouples which are Pt–Pt/Rh (13 %)-25 μ m-dia are embedded into the sample.

Table 1: Sample Composition

Sample	Binder	Oxidizer	Additive	Mass ratio
TP/ADN (30:70)	TP	ADN	-	30:70
TP/ADN (20:80)	TP	ADN	-	20:80
TP/ADN (10:90)	TP	ADN	-	10:90
TP/AP (20:80)	TP	AP	-	20:80
TP/ADN/Alex	TP	ADN	Alex	30:70:2
TP/ADN/nanoCuO	TP	ADN	nanoCuO	30:70:2

3 Results

3.1 ADN pellets

Burning rates of pelletized ADN with and without additives are shown in Fig. 2-5. In Fig. 2, the additives are micron-sized Al, Fe₂O₃, TiO₂, NiO and CuO. Fe₂O₃ has the most negative effect among them and the burning rate slows down under all experimented pressures compared to no-additive sample. Burning rates of copper compounds are compared at Fig. 3. These additives generate more smoke than no-additive sample during the combustion and darkzones can clearly be seen above 3 MPa. Cu has a little higher effect than CuO above 1 MPa. Cu is easily oxidized by ADN, and the color of the mixed powder turns smoky blue after drying of dichloromethane. The burning rate of Cu(OH)NO₃ decreases above 2 MPa. These copper compounds generate residues during combustion, and the color was black which seems CuO at all compounds.

In Fig.4 normal CuO and nanoCuO were compared. The mass amounts of additives were 2.0 and 0.5 parts of ADN weight. Burning rates of CuO-0.5 parts sample is a little faster than CuO-2.0 parts. On the other hand, nanoCuO drastically enhance the burning rate particularly below 3.2 MPa. Therefore, nanoCuO is superior to normal CuO to enhance the burning rate.

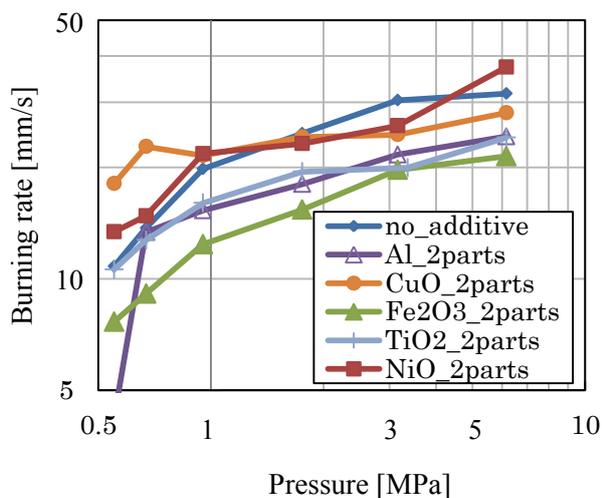


Figure 3: Effects of normal additives

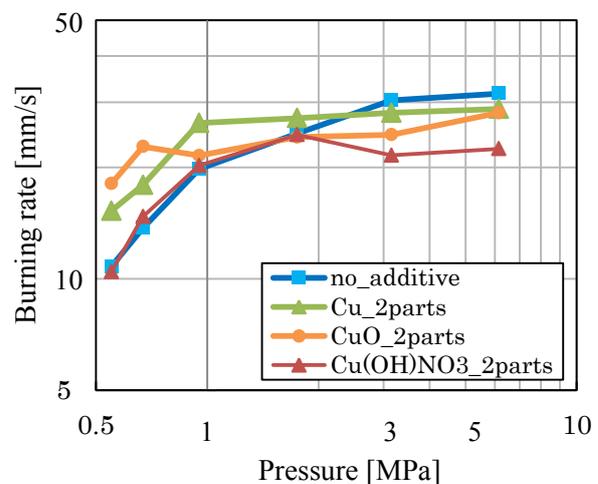


Figure 2: Effects of copper compound

In Fig.5, burning rates of samples incorporated with Alex were shown. Alex was added 0.5 and 2.0 parts of ADN weight. Alex-0.5 parts was close to normal Al-2.0 parts. Figure 6 is recorded photos of ADN (upper) and ADN incorporated with 0.5 parts-Alex (lower). ADN does not form the flame below 1.8 MPa, however Alex can be ignited in the gas phase even at 0.55 MPa and it helps to form the flame at higher pressure. The results of Alex-2.0 parts are scattered below 3.2 MPa because the burning rates vary depending on the presence or absence of flames. A little different of the experimental condition influences the formation of flame. In the case of Alex, combustion residues are not found though normal Al agglomerates and it remains inside the combustion chamber.

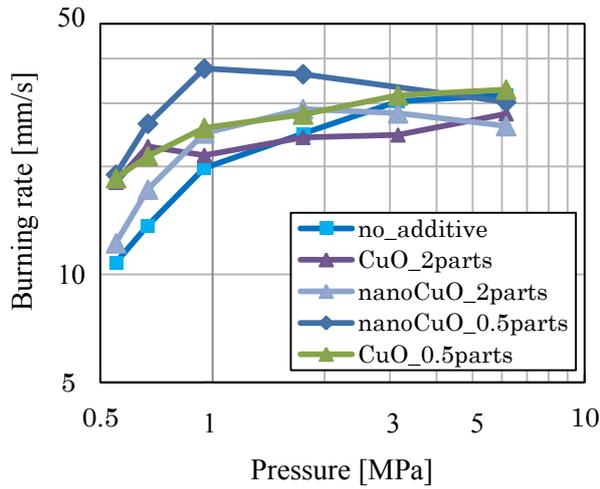


Figure 4: Effects of nanoCuO

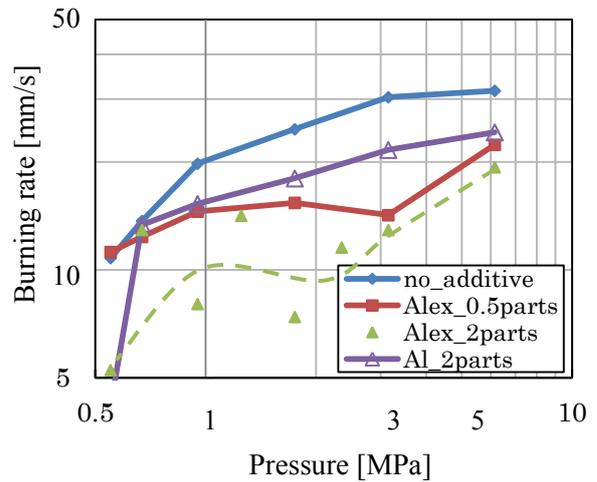


Figure 5: Effects of Alex

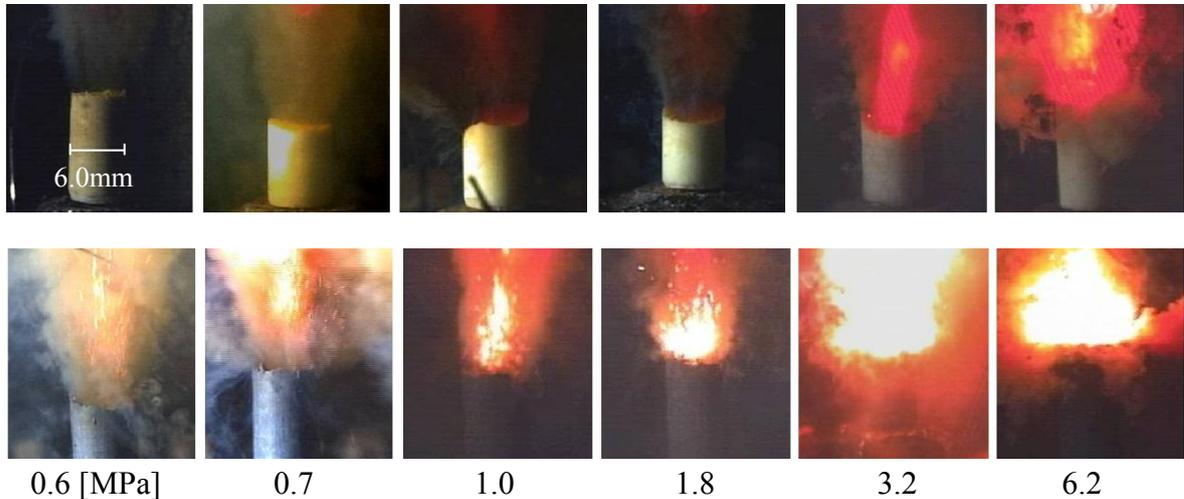


Figure 6: Photos of ADN (upper) and Alex-incorporated ADN (lower)

3.2 ADN-based propellants

The linear burning rates were plotted in Fig.7. The results of TP/ADN (20:80) and (30:70) increases from approximately 3 MPa. TP/ADN (10:90) has not measured enough, but according to Weiser et al. Paraffin/ADN (10:90) [5], which is almost the same composition as TP/ADN (10:90) shows plateau between 2 and 3 MPa and the trend changes and increases from 3 MPa. The surface temperature profiles of TP/ADN (30:70) were obtained with 50 μ m-dia-thermocouples and the results are shown in Fig.8. Temperature-constant-region was found at 1.3 and 2.1 MPa, and the temperature was between 700 and 800 K. However, there is no

such region at 4.8 MPa. Figure 9 is the result measured with 25 μ m-dia-thermocouple at 3 and 4 MPa where the burning rate behavior changes. Stepwise curve are found at the temperature range 750-1050 K on the result of 3 MPa. The adiabatic temperature seems to be around 1800 K on both profiles.

Figure 10 shows the burning rate of TP/ADN (30:70) with Alex and nanoCuO. Both additives enhanced the rates and peculiar behavior between 2.1-3.4 MPa was improved. The pressure exponents were 0.76 and 0.54, respectively. TP/ADN/Alex extinguishes at 0.95 MPa. nanoCuO has little effect above 3 MPa, however it enhances below 3 MPa and stable combustion is observed even at 0.95 MPa.

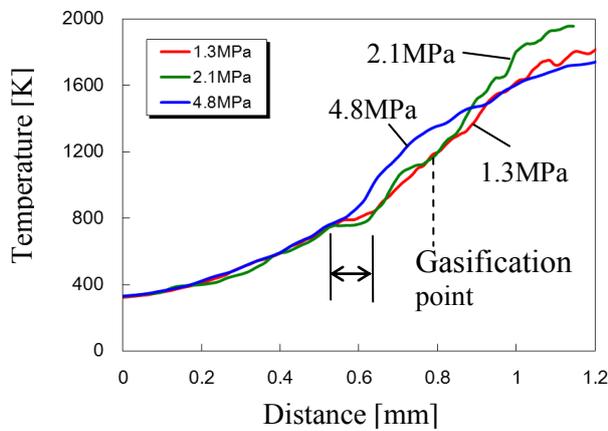


Figure 8: Surface temperature of TP/ADN (30:70) at 1.3, 2.1 and 4.8 MPa

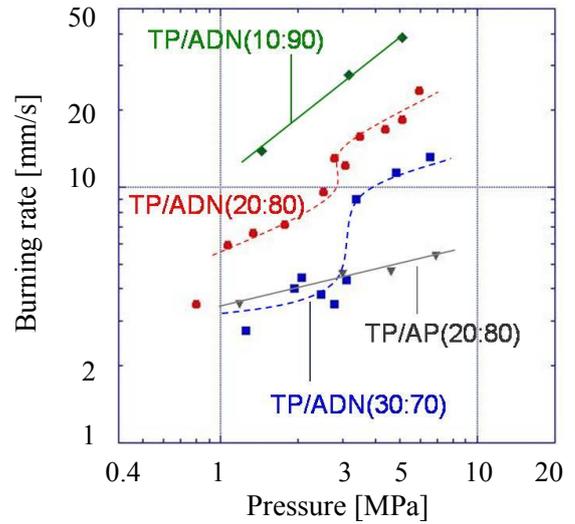


Figure 7: Burning rate of TP/ADN and TP/AP

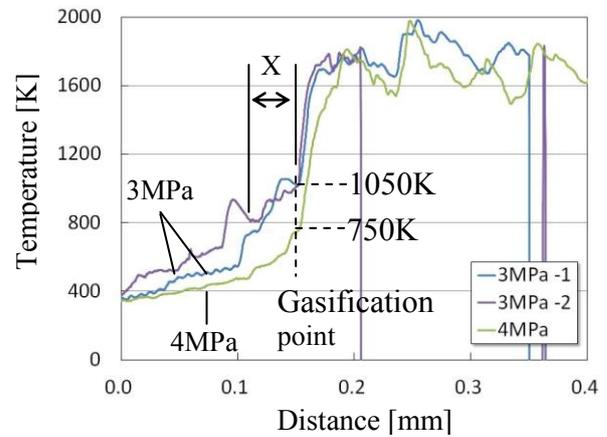


Figure 9: Surface temperature of TP/ADN (30:70) at 3 and 4 MPa

4 Discussion

ADN-based propellant show high pressure exponent in all of the compositions (Fig. 7). The burning rate behavior involves plateau and mesa type. Particularly, TP/ADN (30:70) shows the burning rate jump between 3 and 4 MPa. nanoCuO and Alex enhanced the burning rate of both pelletized ADN and ADN-based propellants. It is important to comprehend the mechanism to improve their characteristics.

In Fig. 9, gasification temperatures can be found at 1050 K on the profile of 3 MPa, and 750 K at 4 MPa. The temperature difference is wide though the pressure increases only 1 MPa. The combustion wave structure changes at this pressure. Below the gasification point, there is a noticeable difference between 3 MPa and 4 MPa,

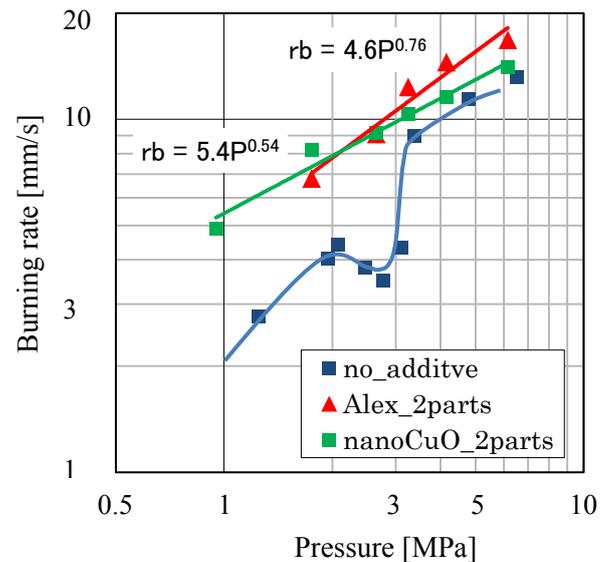
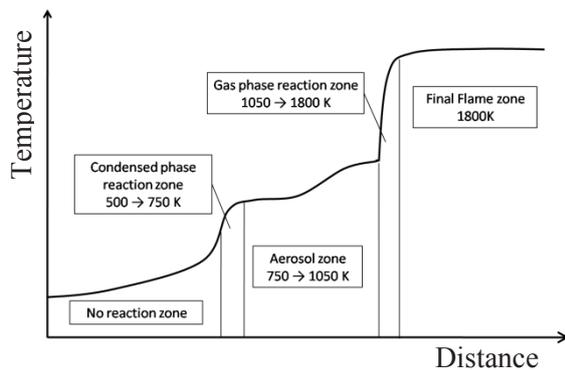
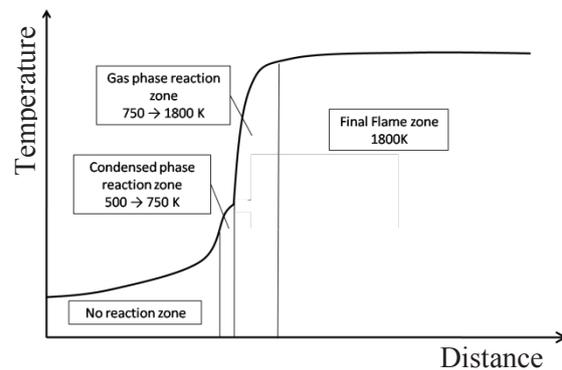


Figure 10: Effect of Alex and nanoCuO for burning rate of TP/ADN (30:70)

which is indicated as zone X on Fig. 9. The temperature range is approximately from 750 to 1050 K and the width is 50 μ m, which close to ‘Aerosol zone’ reported by Sinditskii et al [10]. According to the report, aerosol zone is between burning surface and first flame zone on pelletized ADN combustion. The initial temperature of aerosol zone is the range of 850 – 900 K at 3 MPa. This value is about 100 – 150 K higher than the initial temperature of zone X. The first reaction depends only on the heat of condensed phase reaction, and it is not influenced by heat feedback from the gas phase, thus the achieving temperature can be calculated by specific heat of ADN (2.0 J/g·K) referred from [10] and that of binder (2.2 J/g·K). The calculated temperature of ADN/TP (70:30) is between 671 and 706 K. This is good agreement because the binder does not become the same temperature as ADN, and the calculated temperature should be lower than experiments. The final temperature of aerosol zone which equals the initial temperature of first flame zone is 1300 K in the case of pelletized ADN. This temperature depends on the composition, and in the case of ADN/TP (70:30) it seems to be 1050 K at 3 MPa because each experiment at 3 MPa shows the same temperature though at 4MPa it changes variable. Aerosol zone of pelletized ADN become narrow upper 4MPa and can be found as the break of the temperature profile. In Fig. 9, the small broken line can be recognized just below the gasification point, and the temperature is 750 K. It should be more studied why aerosol zone disappears at 4MPa. However one reason can be raised from Fig.8. Comparing 1.3 and 2.1 MPa above the gasification point, the temperature gradient increases with the pressure increase. Accordingly, the increased heat feedback from gas phase reaction goes through the aerosol zone. Once the flame achieves the condensed phase reaction zone, it might be difficult that aerosol zone be formed again. From the above discussions, the combustion wave structures can be described like Fig. 11 and 12. Zone X is written as aerosol zone.

Figure 11: Combustion wave structure ($P < 3$ MPa)Figure 12: Combustion wave structure ($P > 4$ MPa)

First reaction occurs quickly at condensed phase at 500 K or lower and the temperature is raised to 700 – 800 K. It is sometimes difficult to find this zone at higher than 4 MPa. Next step is slower than condensed phase reaction, and it is known as aerosol zone or fizz zone for double-base propellants. Decompositions proceeds relatively slowly, and the temperature gradually increases below 3 MPa. When the temperature reaches the ignition point which seems to be 1050 K, the gas reactions start. It is the important point that ADN is not directly heated by the gas phase reaction. It might be covered by the melting binder in the aerosol zone. On the other hand, aerosol zone is not be formed upper 4 MPa at which the heat feedback enhances the degradation of ADN directly, and the gasification becomes very high rate and the binder is blown off before enough mixing with ADN and degradation. It can be confirmed by Fig. 9 and 8. At Fig. 9, the gas reaction zone of 4 MPa is wider than that of 3 MPa, and the achieving temperature of gas phase reaction zone is 1600 and 1700 K, respectively. At 3 MPa, ADN and binder are well mixed each other in the aerosol zone, so it takes shorter time for reaction and

the achieving temperature becomes higher than 4 MPa. At Fig. 8, the rate of temperature increase of 4.8 MPa is slower than that of 2.1 and 1.3 MPa. Gas phase reaction is different from pelletized ADN because the released gases are pre-mixed. This reaction is faster and the reaction heat is higher than pelletized ADN, thus the temperature gradient and heat feedback are high.

The contribution of additives for combustion wave structure of ADN-based propellant is future work.

5 Conclusion

nanoCuO and Alex has remarkable effects on the burning behavior of pelletized ADN and ADN-based propellant. nanoCuO is the most effective to enhance the burning rate of pelletized ADN particularly below 3 MPa, and more effective than normal CuO. Alex was ignited in the gas phase even at low pressures under which pure ADN does not form the flame.

Burning rates of ADN-based propellants were obtained and they have critical pressure between 3 and 4MPa. The combustion wave structure of ADN-based propellants was presented based on the surface temperature measurements.

References

- [1] T. P. Parr, D. M. Hanson-Parr, Solid Propellant Diffusion Flame Structure, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, p. 1981-1987, **1996**.
- [2] E. W. Price, S. R. Chakravarthy, J. M. Freeman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, A98-35220. *34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Cleveland, July 13-15, **1998**
- [3] Satyanarayanan R. Chakravarthy, Jeffrey M. Freeman, Edward W. Price, Robert K. Sigman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29, No. 4, **2004**
- [4] O. P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, A. G. Tereschenko, E. N. Volkov, Combustion of Ammonium Dinitramide/PolyCaprolactone Propellants, *Proceeding of the Combustion Institute*, p. 2955-2961, Vol 29, **2002**
- [5] Volker Weiser, Norbert Eisenreich, Andrea Baier, Wilhelm Eckl, Burning Behaviour of ADN Formulations, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, p. 163 – 167, 24, **1999**
- [6] Klaus Menke, Thomas Heintz, Wenka Schweikert, Thomas Keicher, Horst Krause, Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, p. 218 – 230, 34, **2004**
- [7] Niklas Wingborg, Sten Andreasson, John de Flon, Mats Johnsson, Mattias Liljedahl, Carl Oscarsson, Ake Pettersson, Marita Wanhatalo, Development of ADN-based Minimum Smoke Propellants, AIAA2010-6586, *46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Nashville, July 25-28, **2010**
- [8] John de Flon, Sten Andreasson, Mattias Liljedahl, Carl Oscarsson, Marita Wanhatalo, Niklas Wingborg, Solid Propellants based on ADN and HTPB, AIAA2011-6136, *47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, San Diego, July 31 – Aug 03, **2011**
- [9] Koji Fujisato, Hiroto Habu, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, Keiichi Hori, Combustion characteristics of ADN-based solid propellants, S1c-64, *Europyro2011*, Reims, France, May, **2011**
- [10] Valery P. Sinditskii, Viacheslav Y. Egorshv, Anton I. Levshnikov, and Valery V. Serushkin, Combustion of Ammonium Dinitramide, Part2: Combustion Mechanism, *Journal of Propulsion and Power*, Vol22, No. 4, July-August **2006**

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^{*1}, 羽生 宏人^{*2}, 三宅 淳巳^{*1}

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

Hiroki Matsunaga^{*1}, Hiroto Habu^{*2}, and Atsumi Miyake^{*1}

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 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

*¹ 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)

*² 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, NH_4ClO_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¹⁻¹²⁾。

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 NH_4NO_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]¹³⁻¹⁵⁾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¹⁶⁾。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¹⁷⁾および ADNの燃焼速度が著しく低下すること¹⁸⁾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 ⁻³	Oxygen Balance /%
AN	Ammonium nitrate	H ₂ N ₂ O ₃	1.72	+20.0
HMX	Cyclotetramethylene tetranitramine	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	1.91	-21.6
RDX	Research Department Explosive	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	1.82	-18.0
HNIW	Hexaazahexanitro isowurtiziane	C ₆ H ₈ N ₁₂ O ₁₂	2.04	-11.0
ONC	Octanitrocubane	C ₈ N ₈ O ₁₆	1.98	0
ADN	Ammonium dinitramide	H ₄ N ₄ O ₄	1.81	+25.8
HNF	Hydrazium nitroformate	CH ₅ N ₅ O ₆	1.86	+13.1
AP	Ammonium perchlorate	NH ₄ ClO ₄	1.95	+34.0

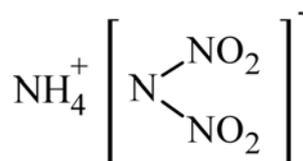


Fig.1 ADN の構造

Table 2 ADN の主な物性

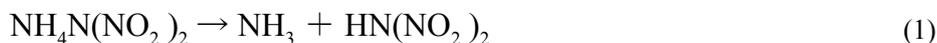
Property		Ref.
Molecular formula	H ₄ N ₄ O ₄	
Appearance	white crystal	
Molecular weight	124.07	
Density /g cm ⁻³	1.82	[19]
Melting point /°C	93.5	[19]
Heat of formation /kJ mol ⁻¹	-148	[19]
Water solvent (20 °C) /wt.%	78.1	[20]

・ ADN の熱分解機構

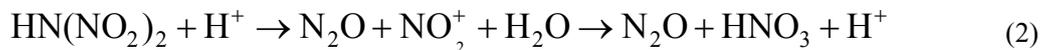
ADN の熱分解機構については、これまでに様々な方法を用いて多くの検討が行われてきた^{10, 21-31)}。これらの研究によれば、ADN は N₂O, NO₂, NO, NH₄NO₃(AN), HNO₃, N₂, HONO, H₂O, NH₃ など様々な物質へ分解するとされている。

昨年度の報告³¹⁾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⁻¹)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^{10, 21-30)}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 NH₃ と HDN[HN(NO₂)₂]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)³²⁾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 NH₃ 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 N₂O 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, HNO₃, NH₃ の NO₂, N₂, H₂O 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。

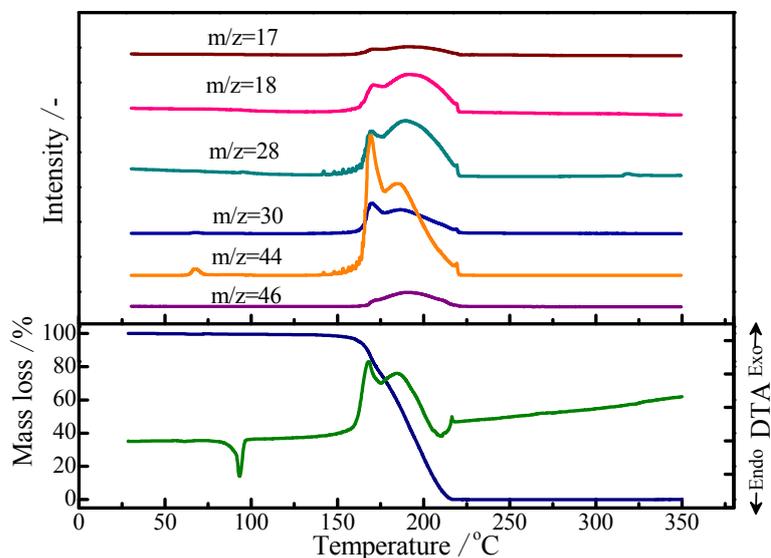


Fig.2 ADN の TG-DTA-MS 測定結果

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), SiO₂, α-AlO₄ 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¹⁶⁾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, SiO₂, α -AlO₄ 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⁻¹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⁻¹, 到達温度 300°C, キャリアーガスを Ar(20 mL min⁻¹)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⁻¹, 到達温度 300°C, キャリアーガスを He(200 mL min⁻¹)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⁻¹)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^{16, 22)}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。

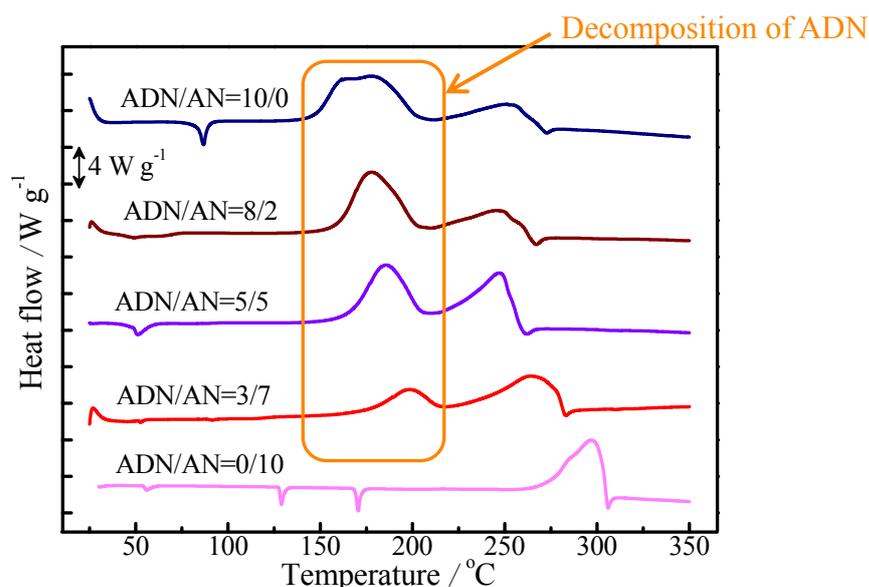


Fig.3 ADN/AN の DSC 曲線

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。

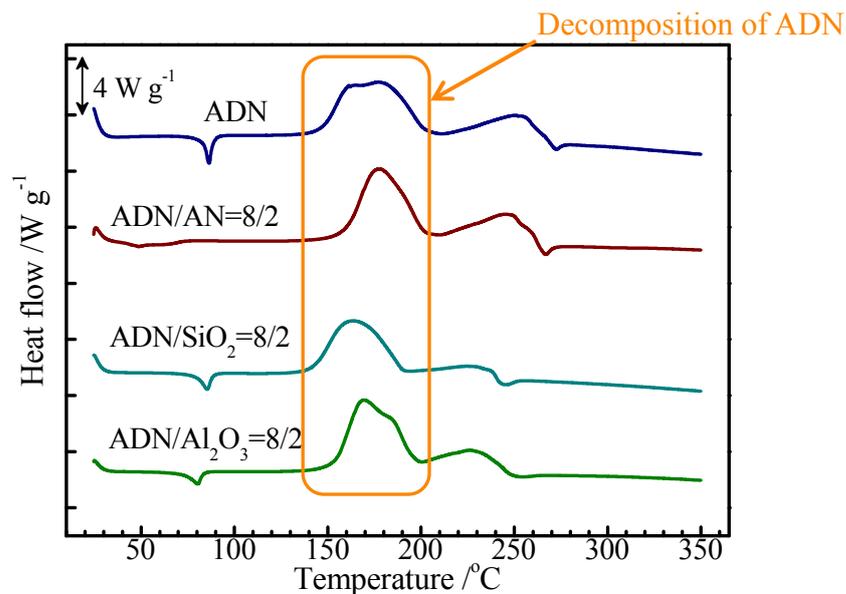
Fig.4 ADN, ADN/AN, ADN/ SiO_2 , ADN/ $\alpha-Al_2O_3$ の DSC 曲線

Table 4 ADN, ADN/AN, ADN/SiO₂, ADN/ α -Al₂O₃ 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 ₂ (8/2)	120	163	1.9
ADN/ α -Al ₂ O ₃ (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 NO₃⁻の影響が考えられた。

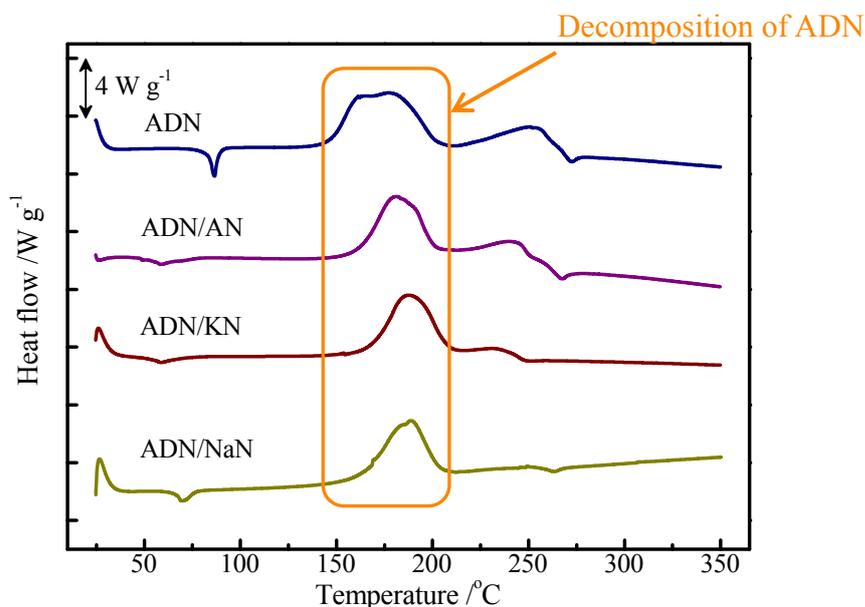


Fig.5 ADN, ADN/AN, ADN/KN, ADN/NaN の DSC 曲線

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 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³¹⁾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 N_2O への分解反応[式(6)]を抑制することが考えられた。

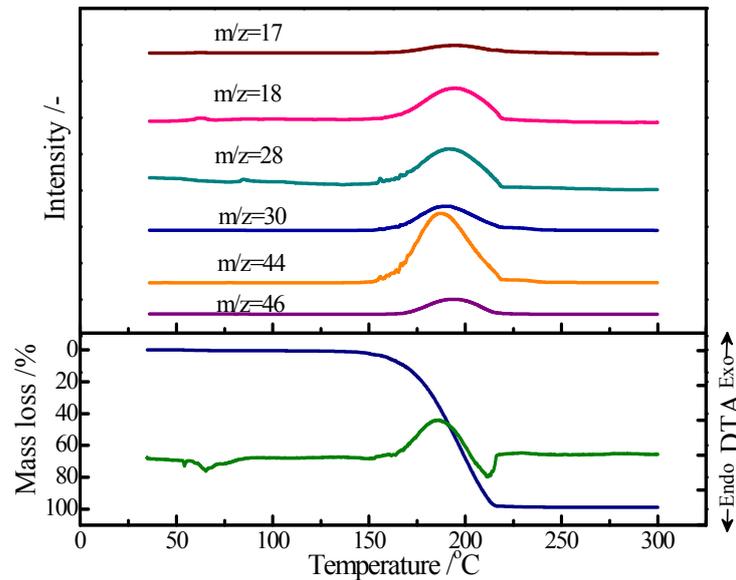


Fig.6 ADN/AN(7:3, モル比)のTG-DTA-MS測定結果

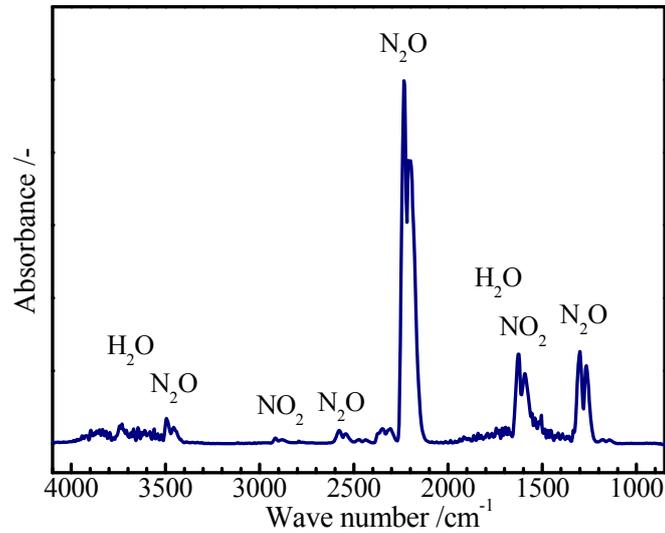


Fig.7 ADN の熱分解生成ガスの IR スペクトル

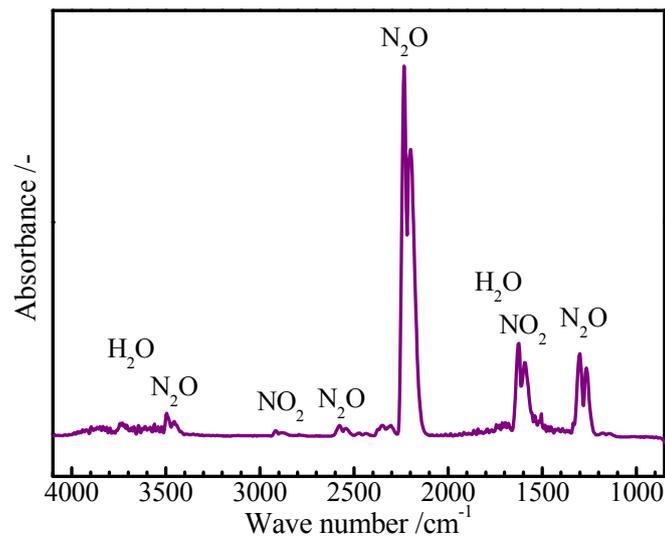


Fig.8 ADN/AN(7:3, モル比)の熱分解生成ガスの IR スペクトル

また、ADN/KN の TG-DTA-MS(5 K min^{-1})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_3^- の影響により抑制されることが考えられた。

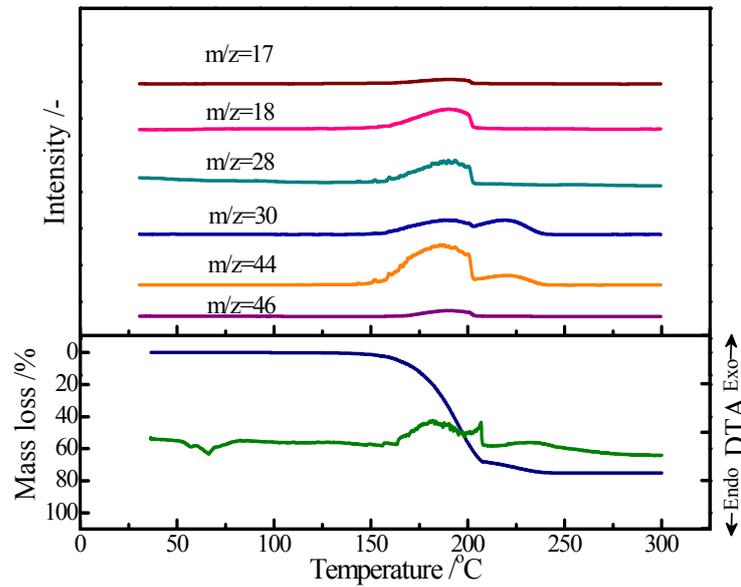


Fig.9 ADN/KN(7:3, モル比)の TG-DTA-MS 測定結果

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³¹⁾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²⁴⁾。ADN は融解し，NH₃ 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³²⁾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 HNO₃(pKa=-1.3)に解離する。HDN と比べ酸強度の低い HNO₃ 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 NO₃⁻の影響が考えられる。式(6)における H⁺は HDN の酸解離により供給される。しかし，NO₃⁻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⁻¹で測定を行い，得られた発熱挙動を Friedman 法³³⁾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。

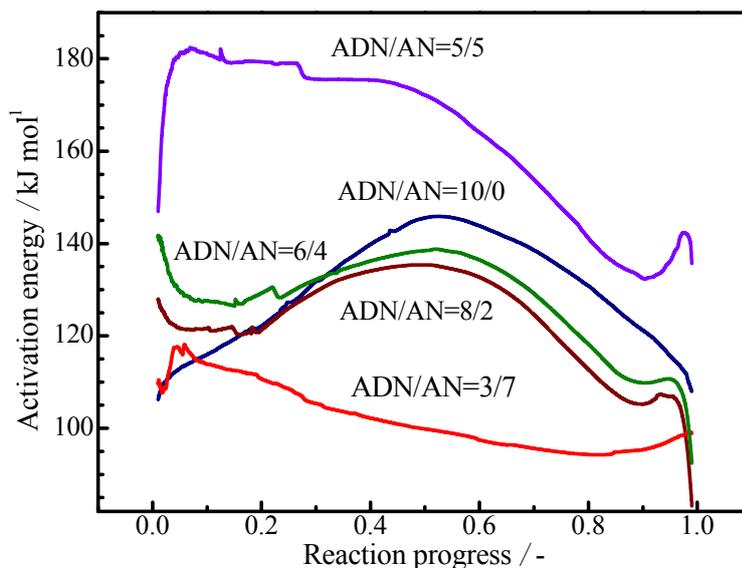


Fig.10 ADN/AN の熱分解の活性化エネルギー

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}N and ^2H 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

ADN/AN 系推進薬中における Mg-Al 粒子の着火特性

松本幸太郎^{*1}, 笹木隆史^{*1}, 加藤吉揮^{*1}, 生出翔^{*1}, 高橋賢一^{*1}, 桑原卓雄^{*1},
于秀超^{*2}, 芝本秀文^{*2}, 羽生宏人^{*3}

Ignition Characteristics of Mg-Al Particles in ADN/AN based Propellants

Koutarou Matsumoto^{*1}, Takafumi Sasaki^{*1}, Yoshiki Katou^{*1}, Syou Oide^{*1}, Kenichi Takahashi^{*1},
Takuo Kuwahara^{*1}, Xiuchao Yu^{*2}, Hidefumi Shibamoto^{*2}, Hiroto Habu^{*3}

ABSTRACT

Solid rockets are required ‘environmentally friendly’, ‘high performance’, and ‘low cost’ at the present day. Ammonium dinitramide (ADN) is a new oxidizer for the solid propellants. Ammonium dinitramide is the environmentally friendly oxidizer because ADN has no halogen. Ammonium dinitramide based propellants have higher performance than ammonium perchlorate (AP) based propellants. However, ADN is more expensive than AP. Therefore, we suggested ADN/ammonium nitrate (AN) based propellants. Ammonium nitrate is the very inexpensive oxidizer which has no halogen. The solid propellants are added the metal particles in order to achieve the high performance. However, ignition and combustion characteristics of the metal particles contained ADN/AN based propellants are not investigated. In this research, we investigated reaction and ignition characteristics of magnalium (Mg-Al) particles in ADN / AN. As a result, it is considered that Mg-Al particles reacted with the decomposition products of ADN/AN. Ignition delay time of Mg-Al particles increased with increasing the concentration of AN. Ignition delay time of Mg-Al particles increased at the concentration of AN between 20 mass% and 60 mass%.

Keywords: Solid propellant, Ammonium dinitramide, Ammonium nitrate, Ignition, Magnalium

*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)

概要

本研究では、ADN/AN 系推進薬に混合された金属粒子の着火特性を得るために、ADN/AN/Metal 混合試料を用いて熱分析実験及び着火実験を行った。熱分析実験より、Mg-Al 粒子は ADN/AN 分解生成物と反応し、Al 粒子は ADN/AN 分解生成物とは反応していないと考えられる。着火実験より、AN 混合量が大きくなると、ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間が長くなることがわかった。また、Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量 20~60 mass%間で大きく変化することがわかった。

1. はじめに

現行の固体推進薬は酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP: NH_4ClO_4)を用いている。AP を用いた AP 系推進薬は燃焼生成物中に多量の塩化水素(HCl)を含む。この HCl は酸性雨の要因の一つである。これまで、固体推進薬中に金属粒子等の添加物を混合させる対策等が行われてきたが、HCl の低減は十分ではない。

将来の固体推進薬には、低環境負荷及び低コスト化が望まれている。近年、AP に替わる新しい酸化剤の一つとして、アンモニウムジニトラミド(ADN: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)が注目されている¹⁾⁻¹⁰⁾。ADN は分子中に塩素原子を含まないため、HCl を発生することがない。よって、ADN は AP と比較して、低環境負荷な酸化剤である。また、ADN 系推進薬は AP 系推進薬と同等以上の推進性能を有している。Figure 1 に NASA-CEA¹¹⁾より求めた真空比推力を示す。

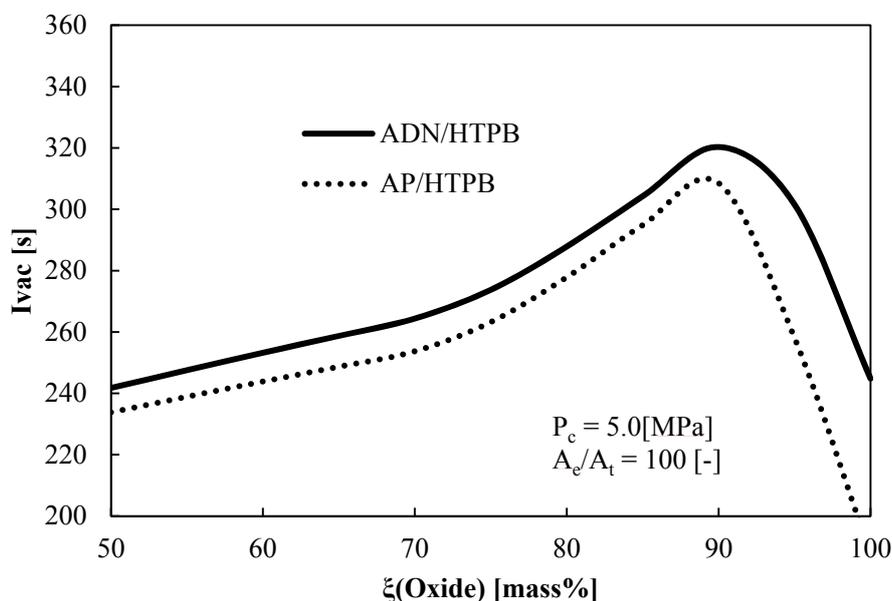


Fig.1 Vacuum specific impulse of the solid propellants

ADN 系推進薬のコストを抑える方法として、ADN の一部を硝酸アンモニウム(AN: NH_4NO_3)に置き換える方法が挙げられる。AN は ADN と同様に分子中に塩素原子を含まな

いため低環境負荷な酸化剤である¹²⁾。また、AN の価格は AP の 10 分の 1 程度である。したがって、AN を用いることで固体推進薬の原材料コスト低減が可能である。以上より、ADN の一部を AN に置き換えた ADN/AN 系推進薬に着目した¹³⁾。

固体ロケットは、推進薬中にアルミニウム(Al)等の金属粒子を混合することで推進性能を向上させている¹⁴⁾。しかし、金属粒子を混合した ADN/AN 系推進薬の燃焼特性に関する研究報告は少ない。また、金属粒子を混合した ADN/AN 系推進薬の着火特性に関する研究報告はほとんどない。そこで、我々は ADN/AN 系推進薬中での金属粒子の着火特性に着目した。

本研究では、ADN/AN 混合比と金属粒子の着火特性の関係を求めるために、ADN/AN/Metal 混合試料を製作した。ADN/AN と金属粒子の反応について調べるために、ADN/AN/Metal 混合試料を用いて TG-DTA 熱分析実験を行った。さらに ADN/AN 分解ガス中での金属粒子の着火遅れ時間を求めるために、ADN/AN/Metal 混合試料を液滴状態で電気炉内に落下させる着火実験を行った。

2. TG-DTA 熱分析実験

2.1 実験方法及び実験条件

ADN/AN 系推進薬の燃焼表面は ADN/AN が融解し、液相であると考えられる。したがって、ADN/AN と金属粒子の反応について調べる必要がある。そこで、TG-DTA 熱分析実験を行った。Table 1 に試料組成を示す。また、Table 2 に熱分析実験条件を示す。

Table 1 Sample compositions [mass%]

Sample	ADN	AN	Metal
ADN80	80	0	20
ADN60AN20	60	20	20
ADN40AN40	40	40	20
ADN20AN60	20	60	20
AN80	0	80	20

Table 2 Experimental conditions

最高温度[K]	773
昇温速度 [K/min]	20
セル	Al 開放型
雰囲気ガス	He
圧力	大気圧
金属粒子	Mg-Al (28 [μm]) Al (16 [μm])

2.2 実験結果及び考察

Figure 2, 3 に ADN/AN に Mg-Al 粒子を混合した試料の DTA 曲線及び TG 曲線を示す。Figure 2 より、AN80 は 448 K で発熱ピークを示すことがわかる。AN 単体の DTA 曲線では発熱ピークが見られないことから、Mg-Al 粒子は ADN/AN 分解生成物と反応していると考えられる¹⁵⁾。しかし、723 K でマグナリウム(Mg-Al)の融点による吸熱ピークが見られることから、ADN/AN 中で Mg-Al 粒子は完全には酸化していないと考えられる。また、全ての組成で約 700 K で吸熱ピークが見られる。これは、硝酸マグネシウム 6 水和物の分解による吸熱であると考えられる。

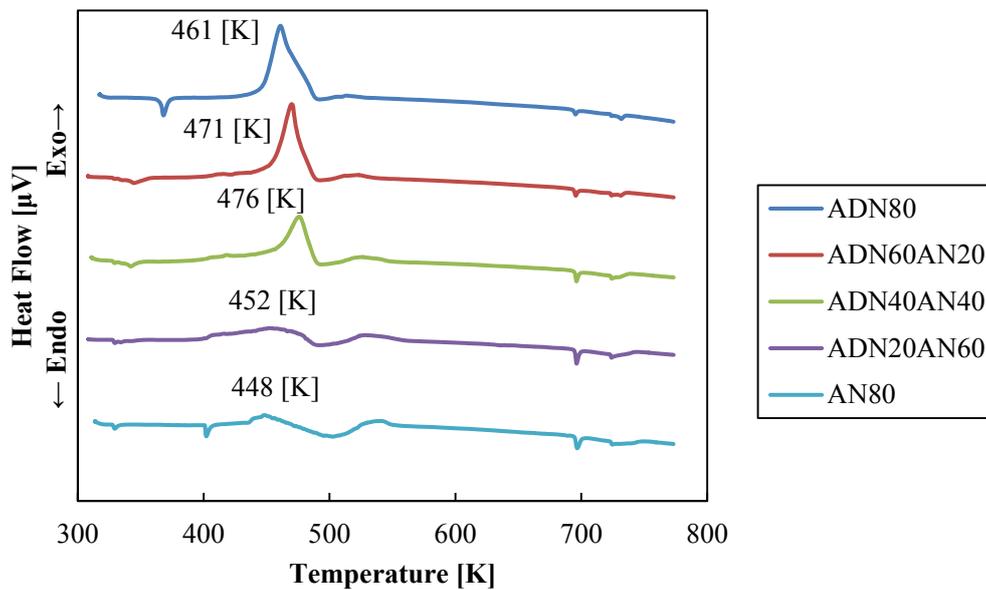


Fig.2 DTA curves of ADN/AN/Mg-Al

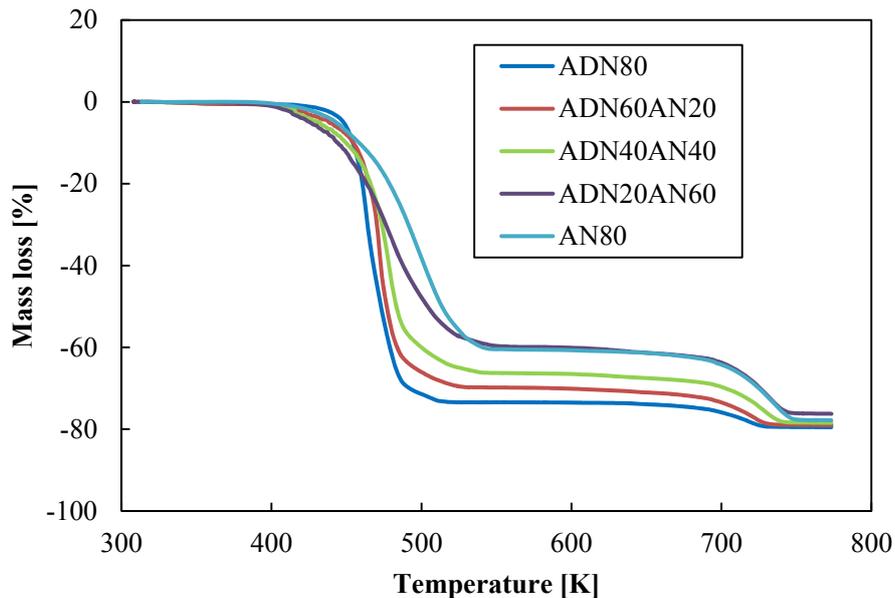


Fig.3 TG curves of ADN/AN/Mg-Al

Figure 4, 5 に ADN/AN に Al 粒子を混合した試料の DTA 曲線及び TG 曲線を示す. Figure 4, 5 より, ADN/AN の分解ガスと Al 粒子はほとんど反応していないと考えられる. したがって, ADN/AN/Mg-Al 混合試料中では, Mg-Al 粒子の Mg 成分が ADN/AN 分解生成物と反応したと考えられる.

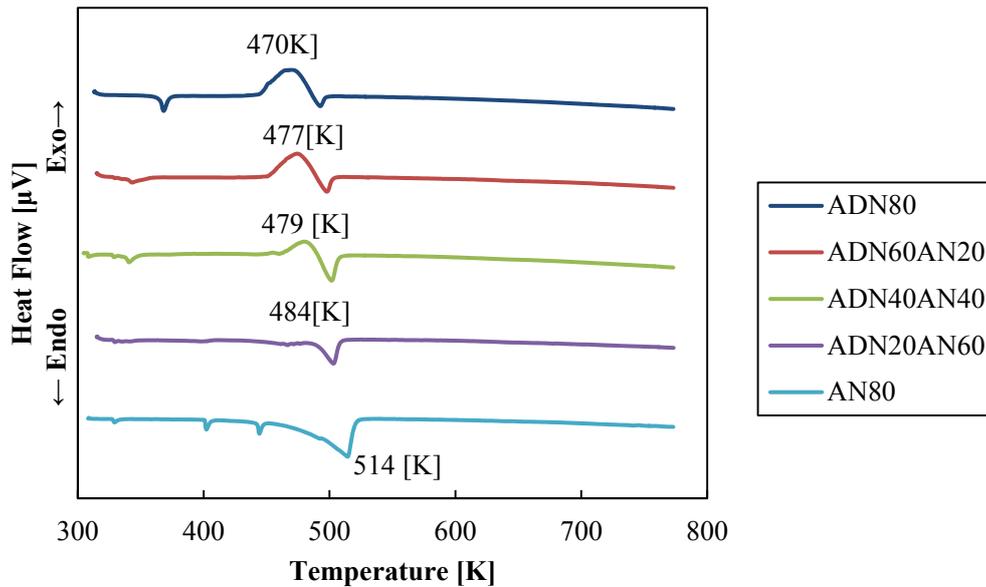


Fig.4 DTA curves of ADN/AN/Al

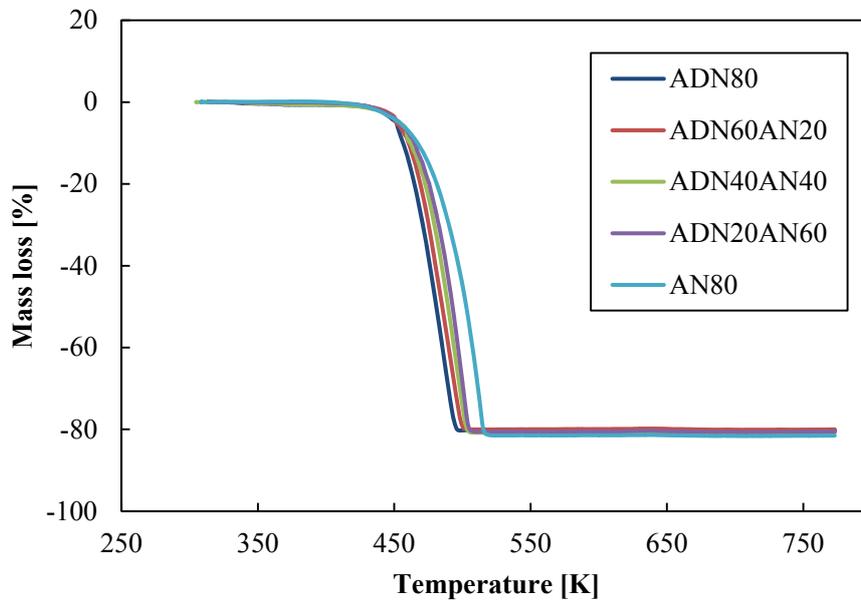


Fig.5 TG curves of ADN/AN/Al

3. ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間

3.1 着火遅れ時間

着火遅れ時間 τ_{ig} は物理的着火遅れ時間 τ_p と化学的着火遅れ時間 τ_c で構成される¹⁶⁾. 以下の式に關係を示す.

$$\tau_{ig} = \tau_p + \tau_c \quad (1)$$

物理的着火遅れ時間は金属粒子の温度上昇等の物理的過程に要する遅れ時間である. したがって, 物理的過程では金属粒子が着火することがない. そこで, 本研究では着火実験で取得したデータより, 着火しない確率が 100% の時間を物理的着火遅れ時間とした. また, 50% の時間を着火遅れ時間とした. Figure 6 に着火しない確率と遅れ時間の關係を示す.

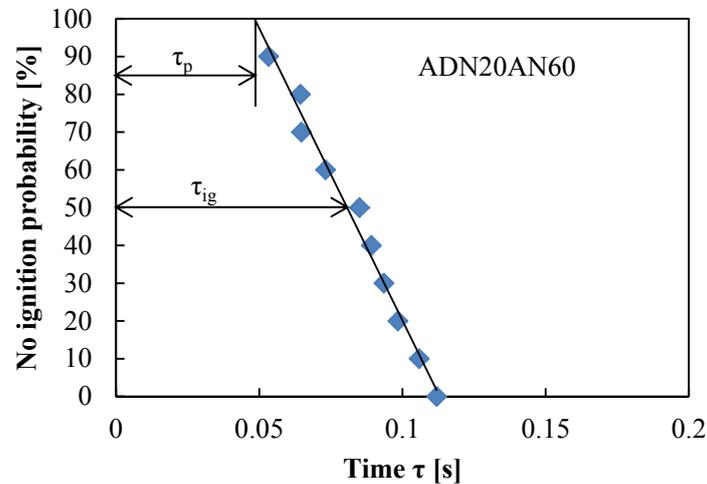


Fig.6 The definition of physical ignition delay time

以上より, 化学的着火遅れ時間は式(1)を用いて, 以下のように表せる.

$$\tau_c = \tau_{ig} - \tau_p \quad (2)$$

3.2 実験方法及び実験条件

ADN/AN 系推進薬に混合された金属粒子は推進薬表面の液相から噴出し, 表面近傍の気相中で着火すると考えられる. そこで, ADN/AN 系推進薬表面を模擬するために, ADN/AN 系推進薬から ADN/AN/Mg-Al を取り出し, 液滴状態で実験を行った. 液滴状態で電気炉に落下させることで, 金属粒子が推進薬表面の液相から気相へ噴出する現象を模擬できる. また, Mg-Al 粒子周囲に ADN/AN 分解ガスが形成されるため, ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火を観察することができる. 本実験では, 液滴が電気炉入口を通過してから Mg-Al 粒子が着火するまでの時間から着火遅れ時間を求めた. Table 3 に試料組成を, Table 4 に実験条件を示す.

Table 3 Sample compositions [mass%]

Sample	ADN	AN	Metal
ADN80	80	0	20
ADN60AN20	60	20	20
ADN40AN40	40	40	20
ADN30AN50	30	50	20
ADN20AN60	20	60	20
AN80	0	80	20

Table 4 Experimental conditions

雰囲気ガス	N ₂
炉内温度 [K]	1650
金属粒子径 [μm]	28

Figure 7 実験装置を示す。着火実験は各組成で 10 回行った。電気炉内は窒素(N₂)雰囲気中で置換した。Mg-Al 粒子の着火の様子はハイスピードカメラによって撮影した。

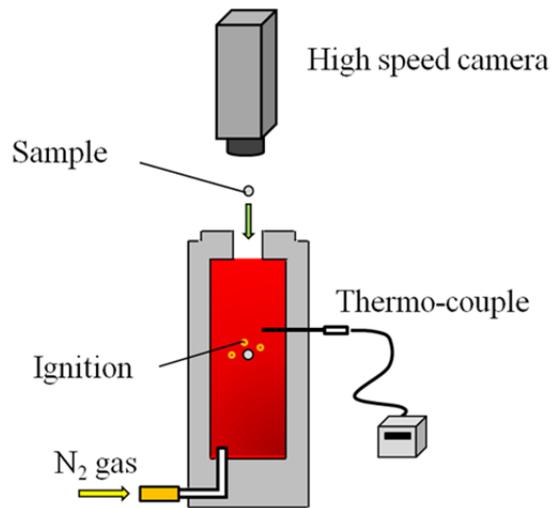


Fig.7 Experimental apparatus

3.3 実験結果及び考察

Figure 8 に ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間及び化学的着火遅れ時間を示す。

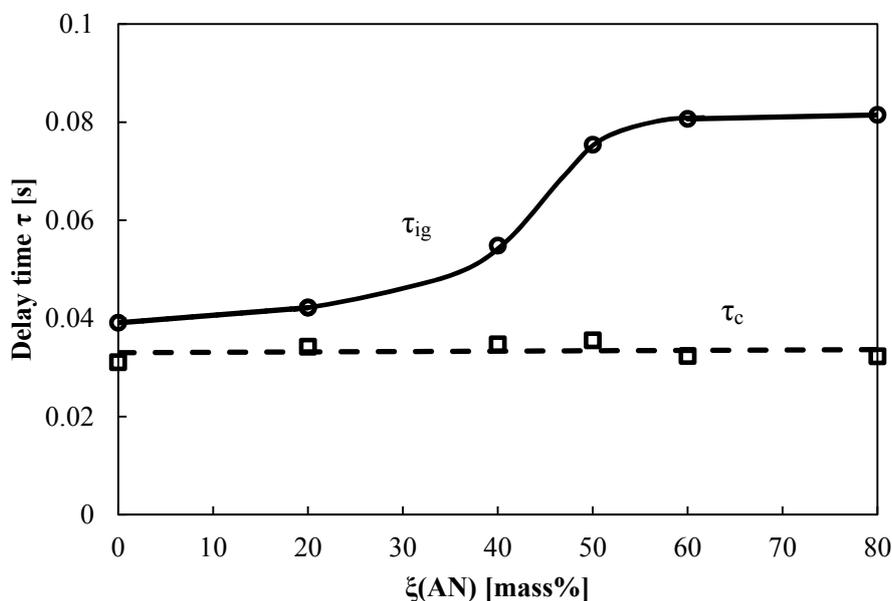


Fig.8 Ignition delay time and chemical ignition delay time of Mg-Al particle

Figure 8 より, ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量が多くなると長くなる。また, 化学的着火遅れ時間はほとんど変化しない。Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量 20~60 mass%間で大きく変化している。着火遅れ時間が長くなった要因の一つとして, ADN/AN 分解ガスと Mg-Al 粒子の反応生成物が粒子周囲を覆ったことが考えられる。Mg-Al 粒子は気相燃焼する金属粒子である。よって, 反応生成物が Mg-Al 粒子周囲を覆ったため, 金属ガスの噴出が抑制され, 着火遅れ時間が長くなったと考えられる。

4. 結論

- Mg-Al 粒子は ADN/AN の分解生成物と反応していると考えられる。
- ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量が多くなると長くなる。
- ADN/AN 分解ガス中での Mg-Al 粒子の着火遅れ時間は AN 混合量 20~60 mass%間で大きく変化する。

謝辞

本研究を進めるにあたり, 横浜国立大学三宅・熊崎研究室に熱分析装置をお借り致しました。心より感謝致します。

参考文献

- 1) 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.
- 2) Thomas Heintz, etc, “Ammonium Dinitramide (ADN)-Prilling, Coating, and Characterization”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 34, (2009), pp.231-238.
- 3) Oleg P. Korobeinichev, etc, “Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants”, Combustion and Flame, 127, (2001), pp.2059-2065.
- 4) David E. G. Jones, etc, “Characterization of ADN and ADN-Based Propellants”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, No2, (2005), pp.140-147.
- 5) John de Flon. etc, “Solid Propellants based on ADN and HTPB”, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint propulsion Conference, AIAA paper 2011-6136.
- 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) Satyanarayanan R. Chakravarthy. etc, “Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29, No. 4, (2004), pp.220-230.
- 9) Klaus Menke. etc, “Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants”, Propellants Explosives, Pyrotechnics 34, (2009), pp.218-230.
- 10) V. A. Strunin. etc, “Combustion of Ammonium Dinitramide”, Combustion and Flame vol.177, (1999), pp.429-434.
- 11) S. Gordon and B. J. McBride, “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications,” NASA Reference Publication 1311 (1996).
- 12) C. Oommen and S. R. Jain, “Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer”, Journal of Hazardous Materials, A67, (1999), pp.253-281.
- 13) K. Matsumoto, etc, “Ignition characteristics of ADN/AN composite propellants”, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-11-005, (2012), pp.25-32.
- 14) H. Habu, “Application of Magnalium to solid rocket propellant”, Journal of Japan institute of Light Metals, Vol.58, No.4, (2008), pp.162-166.
- 15) H. Murata, etc, “The effect of magnalium (Mg-Al Alloy) on combustion characteristics of ammonium nitrate-based solid propellant”, Science and Technology of Energetic Materials, Vol.61, No.2, pp.58-66, (2000)
- 16) S. Kumagai, “Combustion”, Iwanami Syoten, (1976), pp.68-72.

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調製 および吸湿性の評価

永山 清一郎^{*1}, 加藤 勝美^{*1}, 東 英子^{*1}, 中野 勝之^{*1}, 林 政彦^{*1}, 熊谷 恒佑^{*2},
羽生 宏人^{*3}, 和田 有司^{*4}, 新井 充^{*5}

Preparation of ammonium nitrate/potassium nitrate particles containing polymers
and evaluation of its hygroscopicity

Seiichiro Nagayama^{*1}, Katsumi Katoh^{*1}, Eiko Higashi^{*1}, Katsuyuki Nakano^{*1},
Masahiko Hayashi^{*1}, Kosuke Kumagae^{*2}, Hiroto Habu^{*3}, Yuji Wada^{*4}, and Mitsuru Arai^{*5}

Abstract

Ammonium nitrate (AN) shows promise as a gas generator component because of its affordable price. However, handling this compound is problematic because it is highly hygroscopic and hence undergoes aggregation and solidification. In this study, in order to prevent the hygroscopicity of phase-stabilized ammonium nitrate (AN/KN), we prepared particles from a combination of AN/KN and a polymer (moisture-proof agent) by the spray drying technique and investigated the hygroscopicity. A white powder with a particle diameter of about 20–40 μm was successfully prepared by spray drying water solutions (or water dispersions) containing AN/KN and each of the three types of polymers. The results of elemental analysis by Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDX) indicated that each component was homogeneously distributed in the particles. Particle aggregation was hardly observed, and the moisture absorption amount was lower than that in the case of the polymer-free (blank) sample. Even under high-moisture conditions, the particles did not deliquesce immediately and retained their original shape, unlike the blank sample.

Keywords: Ammonium nitrate, Spray dry, hygroscopicity, SEM/EDX

概 要

硝酸アンモニウムは非常に安価な酸化剤であり、ガス発生剤などへの工業的利用が期待される一方、高い吸湿性を有し凝集や固化するなど取扱い上の課題を有する。本研究では、相安定化硝酸アンモニウム(AN/KN)の防湿化を目的とし、AN/KN と防湿化剤(ポリマー)が一体化した粒子を調製し、吸湿性を評価した。粒子の調製では、AN/KN および3種類のポリマーをそれぞれ含む水溶液(あるいは水分散液)に対してスプレードライ処理を施し、粒径約 20~40 μm の白色の粒子を得た。SEM/EDX 分析等の結果から、同粒子は、各組成物が均一に混合した粒子であることが確認された。また、何れのポリマーを含む試料でも粒子同士の凝集が少なく、かつ、ポリマー未添加の試料と比較して吸湿量が低下し、高湿度雰囲気下においても即座に潮解することなく粒子形状を留めることが確認された。

*1 福岡大学 (Fukuoka University)

*2 旭化成ケミカルズ(株) (Asahi Kasei Chemicals Corporation)

*3 (独)宇宙航空研究開発機構(Japan Aerospace Exploration Agency)

*4 (独)産業技術総合研究所(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

*5 東京大学(The University of Tokyo)

1. はじめに

硝酸アンモニウム(AN)は、酸化剤としての機能を有する白色粉状の物質であり、非常に低価格での入手が可能ことから、肥料から産業用爆薬まで幅広く用いられている。また、燃焼時に金属残渣が発生しない等の理由から、近年、従来自動車エアバッグ用ガス発生剤として使用されてきた硝酸ストロンチウムなどの酸化剤の代替材料として注目を集めている。一方で、AN は、100℃以下の比較的低温領域で体積変化を伴う相転移を起こす、あるいは、高い吸湿性を有しているため粒子同士が凝集し固化するなどの課題がある。また、燃焼性も必ずしも高くはないため、硝酸グアニジンなどの可燃剤や、金属酸化物と混合することで燃焼性を向上させる方法¹⁻³⁾、あるいは推進薬の分野では、過塩素酸アンモニウムなどの酸化剤と併用する方法などが検討されており、着火性や燃焼速度に与える粒径の影響などの研究が行われている³⁻⁶⁾。また、相転移に関しては、硝酸カリウムや酸化銅などを添加することによって抑制することができ⁷⁻¹⁰⁾、AN をガス発生剤等の用途に使用する場合には、これらを添加したANである相安定化ANを用いることになる。一方で、試料の吸湿や固化を防止する方法に関しては、既往の研究がほとんどなく、近年発表された大気圧グローブプラズマによる AN 粒子をコーティングする方法¹¹⁾以外に関連する研究が見当たらない。

我々の研究グループでは、この AN の吸湿性に関する問題に対して種々検討を重ね、ポリマー等と AN が一体化した粒子を作成することで、吸湿性を抑制できるのではないかとという着想に至った。そこで本研究では、AN の防湿化を目的とし、スプレードライにより AN およびポリマーが一体化した粒子を調製し、調製した粒子の基礎物性ならびに防湿効果について検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料調製

粒子の調製にはスプレードライを用いた。スプレードライは溶媒中に試料を溶解または分散させ、それを高速で高温雰囲気中に噴霧し乾燥させ微粒子を得る方法である。実験装置には中部熱工業(株)社製のスプレードライヤー(Fig.1)を用いた。熱風温度は 170℃、装置内部温度は 90℃ 一定とし、ディスク回転数は基本的に 18000rpm とし、溶液の粘度が高い場合のみ 24000rpm とした。

上記条件下において、AN(和光純薬工業(株)社製)、相安定化剤である硝酸カリウム(KN、和光純薬工業(株)社製)、およびポリマーを溶解(あるいは分散)させた水溶液に対してスプレードライを行った。AN、KN、各種ポリマーの重量比は、9:1:0.3 および 9:1:1 とした。ポリマーには、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)、Latex(旭化成ケミカルズ(株)提供)の 3 種類をそれぞれ用いた。また、ブランク試料としてポリマーを含まない試料(AN:KN=1:9)を調製した。

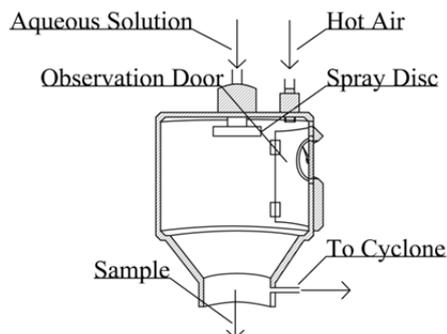


Fig.1 Structural aspect of spray dryer

2.2 表面観察および元素組成分析

スプレードライ後の粒子(スプレードライ試料)の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL DATUM Ltd.社製)を用いて観察した。得られた SEM 画像から粒子径を計測し、スプレードライ試料の粒度分布を算出した。粒子表面の元素分布をエネルギー分散型 X 線分析(SEM/EDX, SEM 部分:FEI 社製, EDX 部分:EDAX 社製)を用いて観察した。何れの分析も加速電圧は 10kV とした。

2.3 吸湿性の観察

一定湿度に保持したデシケーター内にスプレードライ試料を貯蔵し、貯蔵前後における重量変化から吸湿量を評価した。塩飽和水溶液の存在する密閉された空間では、一定の相対湿度を取ることが知られることから¹²⁾、本研究では炭酸カリウムおよび塩化ナトリウムをそれぞれ用いてデシケーター内を湿度 40%rh および 70%rh に調整した。

また、試料が潮解する過程を走査型電子顕微鏡(ESEM, FEI 社製, Quanta FEG-200F)を用いて視覚的に観察した。同実験は、装置内の雰囲気圧力を 400Pa、装置内温度を-3.3°Cに調整し、相対湿度 83.55%rh の条件下で行なった。

3. 結果および考察

3.1 表面観察

スプレードライの結果、何れのポリマーを用いた場合でもさらさらとした白色の粒子を造粒することができた。また、時間の経過とともにポリマー未添加の試料では、Fig.2 に示すように、時間の経過とともに固化する一方、ポリマーを含む試料では、このような固化は観察されなかった。

調製した試料の表面状態を SEM により観察したところ、Fig.3 に示すように、全てのスプレードライ試料の粒子形状は、概ね球状であった。また、ポリマーを含まない試料では粒子同士が凝集し塊となっている部分が多く観察されたのに対し、ポリマーを含む試料ではこのような凝集はほとんど観察されなかった。ポリマーを含む試料では、AN の表面の潮解が抑制されたために粒子の凝集が少ないものと推察した。

調製した粒子を、含まれるポリマーの種類毎に比較すると、CMCNa の場合では内部が中空である一方、CMCA や Latex を含む試料では、内部は中空となっておらず、密な断面を有していることが分かった(Fig.4)。

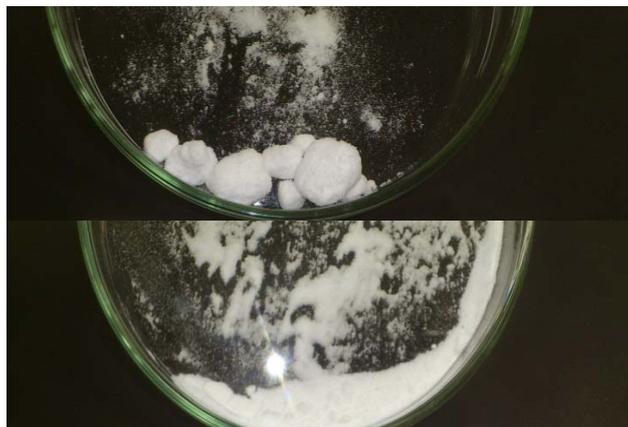


Fig.2 Picture of the prepared sample

Upside: polymer-free sample (AN/KN (9:1)), Downside: polymer-containing sample (AN/KN/CMCA (9:1:0.3))

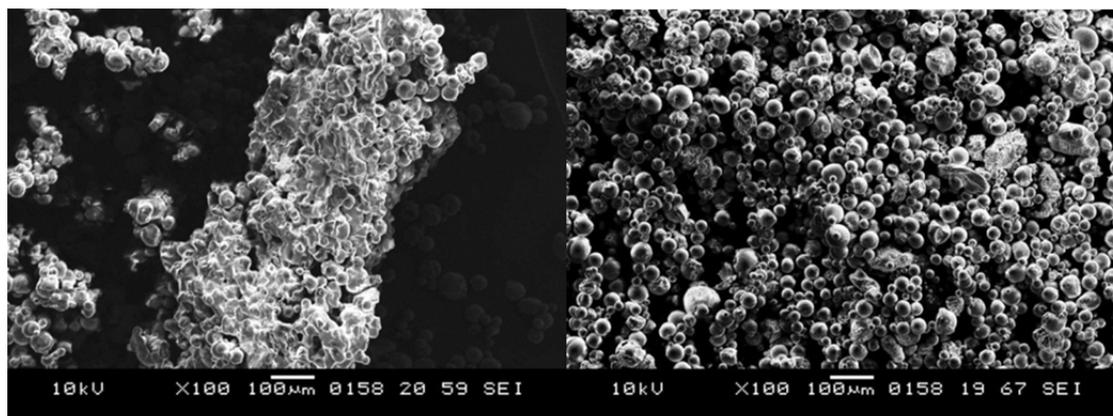


Fig.3 SEM image of the prepared sample

Left side: polymer-free sample (AN/KN (9:1)),

Right side: polymer containing sample (AN/KN/CMCA (9:1:0.3)).

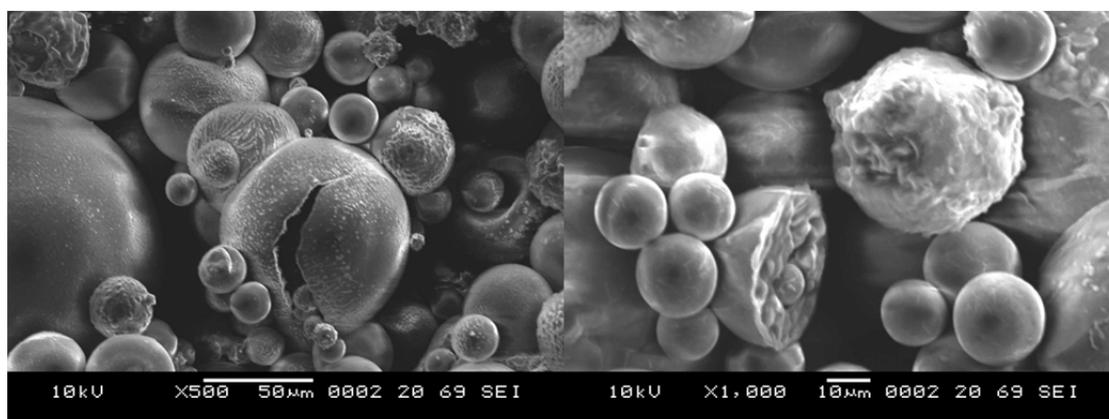


Fig.4 SEM image of the prepared sample

Left side: AN/KN/CMCNa (9:1:0.3), Right side: AN/KN/CMCA (9:1:0.3).

3.2 粒子径

表面観察で得られた SEM 画像を元に粒子(任意の 500 個)の粒径を測定し粒度分布を算出した(Table1)。この結果、各スプレードライ試料は、概ね粒径 20~40 μm の範囲内に最も多く存在することが分かった。一方、ポリマーに CMCNa を用いた試料の粒径は、他の試料よりも小さい傾向があるが、これは CMCNa 水溶液の粘度が高く、他の試料と同じディスクの回転数(18000rpm)では造粒できなかったため、回転数を 24000rpm に上げたことにより噴霧時の液滴が小さくなったことによるものと考えられる。

3.3 元素組成分析

SEM/EDX を用いて粒子表面の元素分布を観察した。測定結果を Table2 に示した。表中の理論値はスプレードライ試料中の各組成物の分子式と組成比から推算した値である。Latex のみ分子式が不明であったため、Latex 単独の元素分布を EDX により分析し、その値を元に推算した値となっている。この表から、ポリマーが含まれていない AN/KN でも炭素が検出され、ポリマーを含む試料でも同様に炭素の割合が理論値よりも高いことが分かる。これは、測定時に試料を台座に固定する際にカーボンテープを用いており、この影響により、見かけ上炭素の割合が高く見積もられている可能性がある。ポリマーを含む試料の炭素(mol%)から AN/KN で観察され

た炭素(mol%)を差し引くと,全ての試料で概ね理論値と近い値を示すことから,スプレードライ試料は AN,KN およびポリマーが一体化した粒子であると考えられる。

Table1 Particle diameter of the prepared sample

Sample (Weight ratio)	Median size[μm]	Modal diameter[μm]
AN/KN(9:1)	38	40
AN/KN/CMCA(9:1:0.3)	29	21
AN/KN/CMCA(9:1:1)	33	33
AN/KN/CMCNa(9:1:0.3)	25	16
AN/KN/CMCNa(9:1:1)	19	11
AN/KN/Latex(9:1:0.3)	30	38
AN/KN/Latex(9:1:1)	29	27

Table2 Element distributions of the prepared sample

Sample (Weight ratio)		C [mol%]	N [mol%]	O [mol%]	Na [mol%]	K [mol%]
AN/KN(9:1)	Theoretical value	8.2	39.3	49.4	0.1	2.9
	Experimental value	0.0	38.4	60.0	0.0	1.6
AN/KN/CMCA(9:1:0.3)	Theoretical value	11.7	34.0	47.6	0.1	6.5
	Experimental value	1.6	37.4	59.5	0.0	1.6
AN/KN/CMCNa(9:1:0.3)	Theoretical value	8.5	42.1	47.0	0.3	2.1
	Experimental value	1.6	37.2	59.5	0.2	1.6
AN/KN/Latex(9:1:0.3)	Theoretical value	9.1	42.1	46.8	0.1	1.9
	Estimated value	3.2	37.3	58.0	0.0	1.6

3.4 吸湿性

スプレードライ試料を一定湿度 40%rh に保持したデシケーター内に 8 時間貯蔵し,貯蔵前後の重量変化から試料の吸湿性を評価した.結果を Fig.5(左図)に示した.この図から,ポリマーを添加した全てのスプレードライ試料では,ポリマー未添加の試料と比較して,吸湿が抑制されることが分かる.特に Latex を用いた試料では,ポリマー未添加の試料の 1/10 程度まで吸湿量が低下しており,高い防湿効果が確認された.Latex 以外のポリマーは全て水溶性であるのに対し,Latex は不溶性であるため,空気中の水分を吸収しにくく,吸湿量が小さくなった可能性がある.一方,湿度 70%rh の条件下(Fig.5, 右図)では,ポリマーの有無に関係なく全ての試料で吸湿性が高く,かつ,再現性にも乏しい結果となった.AN は,湿度 65%rh 付近から潮解するが,このような高湿度条件下では,今回実施したデシケーターによる貯蔵実験では実験誤差が大きく吸湿性は評価できないと考えられる。

このため,ESEM を用いて高湿度条件下(83.55%rh)における潮解過程を視覚的に観察し,ポリマーの有無による吸湿性の比較を行った. Figure 6 に潮解過程の観察結果を示した.ポリマーが含まれていない試料では,実験開始後すぐに潮解を開始し,5 分後には液滴となった(Fig.6, 上段).Latex を含む試料では,時間の経過に伴い,粒子表面の形状がわずかに変化し,粒子同士が凝集する様子が観察された(Fig.6 下段).しかしながら,少

なくとも実験開始 15 分後も粒子としての形状を留めており、ポリマーを含まない試料とは明らかに異なり、ポリマー添加による優位性が確認された。

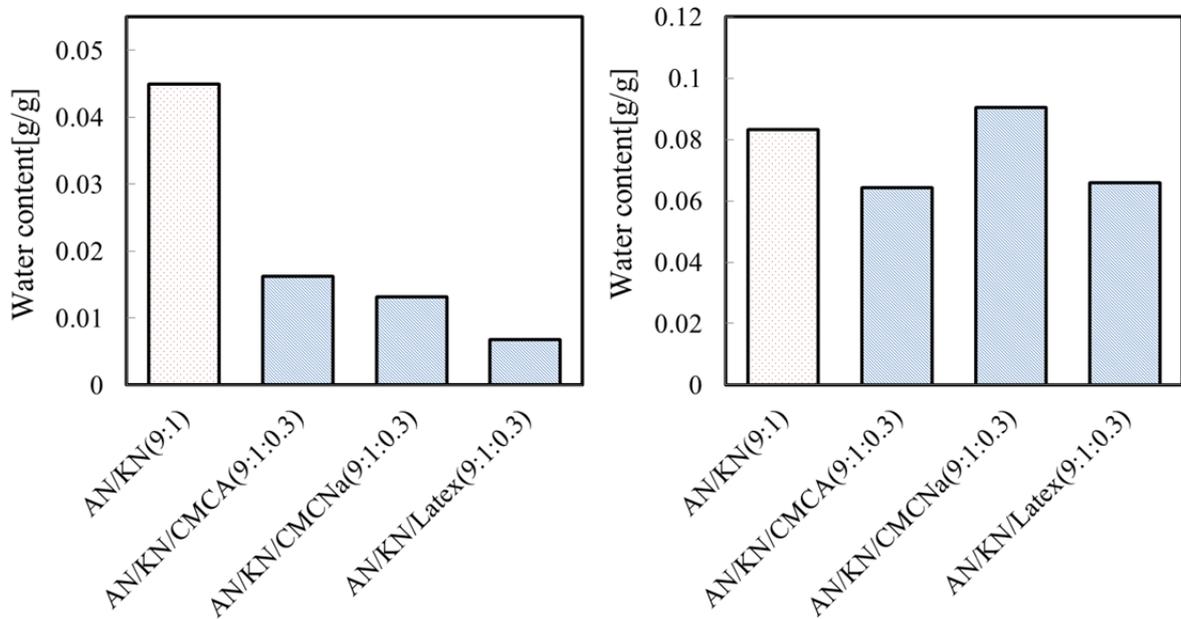


Fig.5 Water absorption amount after storage for 8 h

Left side: 40%rh, Right side: 70%rh

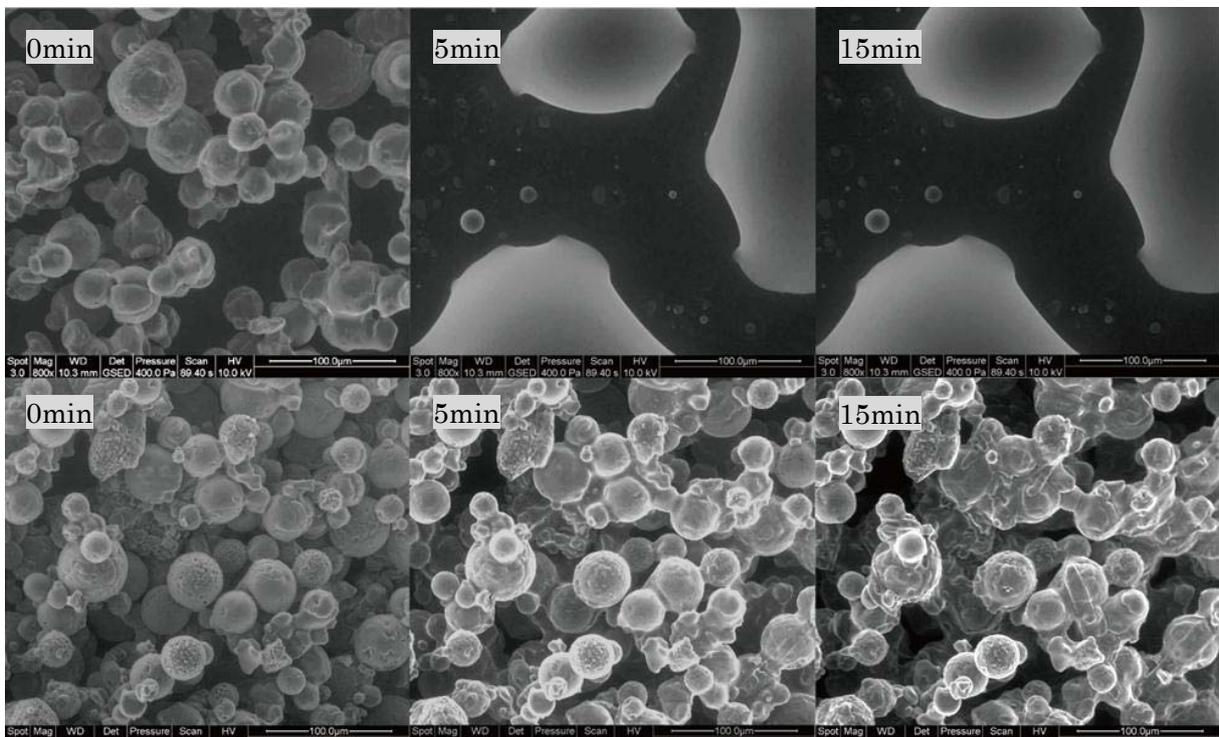


Fig.6 SEM image of deliquescence progress

Upside: polymer-free sample (AN/KN(9:1)), Downside: polymer-containing sample (AN/KN/Latex(9:1:0.3))

4. まとめ

本研究では,AN の防湿化を目的とし,スプレードライにより AN/KN とポリマー(CMCA, CMCNa, Latex)が一体化した粒子を調製し, 調製した粒子の基礎物性ならびに防湿効果について検討を行なった.その結果,以下の知見が得られた.

- (1) スプレードライの結果,何れのポリマーを用いた場合でもさらさらとした, 粒径 20-40 μm の白色の粒子を造粒することができた.
- (2) ポリマーを含まないスプレードライ試料では粒子同士の凝集が観察されたのに対して,ポリマーを含む試料では凝集がほとんど起こらなかった.
- (3) 粒子表面の元素分析から, 各組成物が均一に分散した粒子であることが確認された.
- (4) 湿度 40%rh のデシケーター内に試料を貯蔵し,重量変化から吸湿性を評価したところ, ポリマー添加により防湿性が向上することが確認された.
- (5) 湿度 83.55%rh の雰囲気中では,ポリマーを含まない試料の場合, 即座に潮解したのに対し,Latex が含まれる試料では少なくとも 15 分以上, 潮解せずに粒子形状を留めた.

謝辞

本研究は,(財)福岡県産業・科学技術振興財団(ふくおかIST)の研究助成によって行われた.ここに謝意を表す.

参考文献

1. Yusuke Wada, M. Arai, A study on ammonium nitrate-metal nitrate double salts as oxidizers for gas generation agent, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 71, No. 2, 2010, 39-43
2. Yusuke Wada, K. Hori, M. Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 71, No. 4, 2010, 83-87
3. P. Carvalheira, Thermal decomposition of phase-stabilized ammonium nitrate (PSAN), hydroxyl-terminated poly butadiene (HTPB) based propellants, The effect of iron(III)oxide burning-rate catalyst, Thermochemica Acta, Vol. 269/270, 1995, 273-293
4. Takuo Kuwahara, Ignition characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate composite propellants, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 60, No. 2, 1999, 66-69
5. Saeko Yosida and Makoto Kohga, Burning characteristics of AN/AP-based composite propellants prepared with fine and coarse AP particles, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 67, No. 4, 2006, 117-123
6. Takuo Kuwahara, Burning mechanism of ammonium nitrate/aluminum composite propellants, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 53, No. 3, 1992, 131-136
7. Coates, R. V. and G. D. Woodard, X-ray Powder Diffraction for Solid Solution and double salts occurring in Granular compound fertilisers, J. Sci. food Agric, Vol. 14, issues 6, 1963, 398-404
8. Jun-Hyung kim, Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 30, No. 2, 1997, 336-338

9. Indu B Mishra, Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate, US Patent 4552736
10. A.O.Remya Sudhakar, Suresh Mathew, Thermal behavior of CuO doped phase-stabilized ammonium nitrate, *Thermochimica Acta*, Vol.451, issues1-2, 2005, 5-9.
11. Kunihiro Tanaka, Moisture Prevention Layer Formation on Ammonium Nitrate Surface by Atmospheric Pressure Glow Plasma, JAXA-RR-11-005, 2012, 33-38.
12. JISB7920 01 Hygrometers-Test method.

低コストガスジェネレータ推進薬の研究

羽生宏人¹, 加藤勝美², 藤里公司³, 永山清一郎²
田中邦翁⁴, 小駒益弘⁴, 徳留真一郎¹ 堀恵一¹

Low cost gas generator solid propellant

Hiroto HABU¹, Katsumi KATOH², Koji FUJISATO³, Seiichiro NAGAYAMA²
Kunihito TANAKA⁴, Masuhiro KOGOMA⁴ Shinichiro TOKUDOME¹ and Keiichi HORI¹

Abstract

The cost reduction is currently important for the development of space launch systems. The solid motor side jet system is loaded the low temperature gas generator propellant (GGP) which includes a special purpose material. The combustion gas temperature of GGP should be controlled up to 1400 K because of the system requirement.

The objective of this research is to find the substitution of the composition for GGP to reduce the cost. That is why ammonium nitrate (AN) is selected as an oxidizer for GGP. The composition and combustion characteristics of AN based GGP for the launch vehicle side jet system were investigated. The burning rate was measured by the strand burner.

Key Words: Ammonium Nitrate, Solid propellant, thin layer coating

1. はじめに

イプシロンロケットは、我が国がこれまで積み上げてきた固体ロケット技術をさらに洗練させ、低コスト化を志向した新しいコンセプトの機体である。本研究はサブシステムとして重要な位置づけにある補助推進系を対象としており、充填推進薬の低コスト化に関して検討を行っている。はじめにこれまでの補助推進系に関して概説する。

M-V ロケットには第1段および第2段に機体のロール制御等を司る端面燃焼型の補助推進系が採用されていた。当該補助推進系は、噴射方向制御に金属製のバルブ(Hot Gas Valve : HGV)を使用していたため、主推進系用推進薬よりも燃焼ガス温度の低いガスジェネレータ固体推進薬(Gas Generator Propellant: GGP)を採用していた。GGPには、燃焼ガス温度や燃焼速度を抑制させる燃焼温度抑制剤(Coolant Material : C/M)が使用されている。C/Mは炭化水素系の物質であり、化学的には吸熱的に熱分解する。表1に示すように、M-V用に実用されていたGGP-3Aと呼ばれる推進薬にはC/Mは16%含まれていた。C/Mは現在

のところ輸入に頼るしかない。この物質についてはコストコントロールが難しいだけでなく、ひとたび輸入困難となれば推進薬製造困難な状況になる可能性がある。固体ロケットシステムの低コスト化要求そしてリスク管理の観点から代替材料の検討が望まれる。

表1 M-V用GGP-3Aの組成

Chemicals	Mass Ratio, %
AP	60
HTPB	24
Coolant Material	16

以上の観点から、汎用性と入手性に優れた材料の検討が必要となってきた。

硝酸アンモニウム(Ammonium Nitrate : AN)は、安価な酸化剤として古くから知られており、産業爆薬あるいは化学肥料としても広く用いられている。たとえばANFO(硝安油剤爆薬)、含水爆薬など比較的安価な火薬の原料として適用範囲は広い。用途が広いために大量生産されており、国内で確実に調達可能である。ANは、分子に塩素原子を含まないため、

1 宇宙航空研究開発機構 (Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA))

2 福岡大学 (Fukuoka University)

3 東京大学 (The University of Tokyo)

4 上智大学 (Sophia University)

近年の環境保全を考えると有用だが、固体ロケットへ適用については燃焼性能が AP に劣っており、また吸湿性を有するなどの物性面から適用に難がある。そのため宇宙用途には実用されていない。ところが近年では結晶状態を安定化させた相安定化 AN(PSAN)や、これらの球状化技術などが進歩しており、AN の用途については見直されているところである。

2. 研究目的

本研究は次世代 GGP の組成検討である。C/M の代わりに AN を適用することにより、GGP の低コスト化を狙い、AN の低燃焼速度特性や低燃焼温度特性を利用することが狙いの一つである。本研究では、HTPB/AN/AP の 3 成分系固体推進薬の燃焼特性の把握に基づき、固体ロケット補助推進系への適用可能性について検討を行った。本報告では、前回報告に追加する形で、対象組成の幅を広げ、燃焼速度に関する詳細解析の結果を報告する。

3. 実験

3.1 組成の検討

GGP の組成を決める上で断熱火炎温度は一つの評定となる。実験的な組成検討に先立ち、化学平衡計算によって候補組成を抽出する作業を行った。推進薬に占めるバインダの割合は実用を考慮して 23～25%の 3 水準とし、残る酸化剤の総量は AN/AP の配合比をパラメタにして組成の組み合わせを整理した。各組成を表 1 にまとめた。OxMR は Oxidizer Mass Ratio の略であり、AN/AP の混合比を表す。本研究では OxMR の範囲を 0.1 から 2.0 とした。組成については、化学平衡計算に基づいて断熱火炎温度が約 1400K 以下でサンプルの試作可能な組み合わせを抽出した。

3.2 推進薬の原料

使用した材料は以下の通りである。

バインダ：実用の末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) /JSR 製 P-41 を使用した。

AN：一般試薬を乳鉢ですりつぶし、真空型のステンレスメッシュにて篩分けを行った。メッシュサイズは #40 であり、メッシュに残った粒径 350 μm 以上の粒子を適用した。大きい粒子を採用した理由は、産業的な観点である。AN は吸湿性があるため、保存上は比表面積を小さくすることによって影響を小さくすることができるし、一般的にも細粒よりは取り扱いが容易だからである。

AP：日本カーリット（株）製の粒径 100 μm のものを適用した。

表 1 推進薬組成

	OxMR				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Binder 23%	TP2301	TP2302	TP2303	TP2304	TP2305
Binder 24%	TP2401	TP2402	TP2403	TP2404	TP2405
Binder 25%	TP2501	TP2502	TP2503	TP2504	TP2505
	OxMR				
	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Binder 23%	TP2306	TP2307	TP2308	TP2309	TP2310
Binder 24%	TP2406	TP2407	TP2408	TP2409	TP2410
Binder 25%	TP2506	TP2507	TP2508	TP2509	TP2510
	OxMR				
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Binder 23%	TP2311	TP2312	TP2313	TP2314	TP2315
Binder 24%	TP2411	TP2412	TP2413	TP2414	TP2415
Binder 25%	TP2511	TP2512	TP2513	TP2514	TP2515
	OxMR				
	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
Binder 23%	TP2316	TP2317	TP2318	TP2319	TP2320
Binder 24%	TP2416	TP2417	TP2418	TP2419	TP2420
Binder 25%	TP2516	TP2517	TP2518	TP2519	TP2520

3.3 燃焼速度測定

燃焼速度の測定は、ストランドバーナを用いて加圧窒素雰囲気にて行った。ブレイクワイヤ法により燃焼速度の計測を行い、同時に燃焼の様子をビデオカメラにて記録した。

4. 結果および考察

4.1 推進薬組成の抽出

図 2 は表 1 の各組成について化学平衡計算から得られた断熱火炎温度の値である。結果から、火炎温度が 1400K 以下となる組成が存在することがわかつ

た. 推進薬の試作に際しては, 紛体成分 (この場合は AN と AP) とバインダの体積割合によって製造できない組成もあることから, 研究の初手としてバインダ 23%組成で Tf が 1400K 以下となる組成を基準に 24%, 25%組成を取り扱うこととした. 表 1 から TP2315, TP2415, TP2515 を抽出し, これらの比較によってバインダの質量割合と燃焼速度の関係を調べることを狙った. 一方, バインダの割合を固定して AN と AP の割合と燃焼速度の相関を調べるために, TP2508 および TP2511 を抽出した. いずれも断熱火炎温度は 1400K 以下である. これらサンプル群については表 2 のように 2 つのグループに分けた. Group A は AN/AP の混合割合を一定として, バインダの質量比をパラメタにしている. 一方, Group B はバインダの質量比を一定にし, 酸化剤の混合比をパラメタにした.

表 2 比較用組成グループ

Group A	TP2315	TP2415	TP2515
(Flame Temp. K)	(1399K)	(1349K)	(1312K)
Group B	TP2508	TP2511	TP2515
(Flame Temp. K)	(1387K)	(1345K)	(1312K)

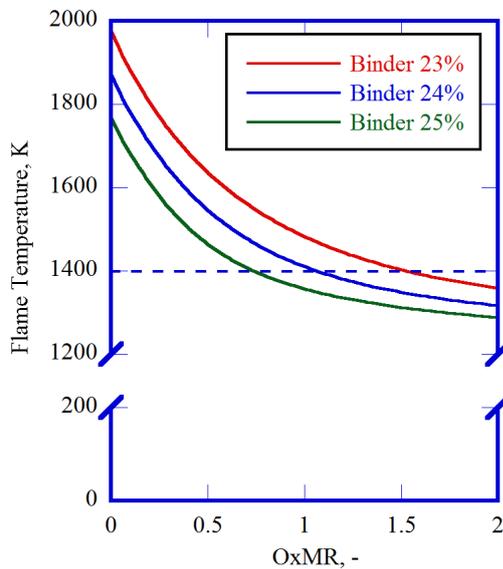


図 2 断熱火炎温度の計算結果

4.2 燃焼速度特性

燃焼速度の結果を図 3 および図 4 に示す. 表 3 には 5MPa における燃焼速度をまとめた.

表 3 5MPa における燃焼速度

Gr. A	TP2315	TP2415	TP2515
	2.81	2.45	1.98
Gr. B	TP2508	TP2511	TP2515
	5.04	4.02	1.98

(mm/s)

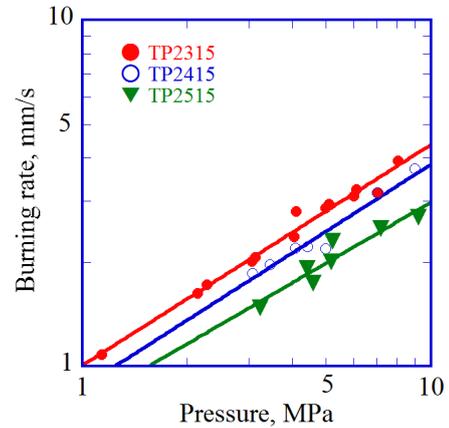


図 3 燃焼速度に及ぼすバインダ質量割合の影響

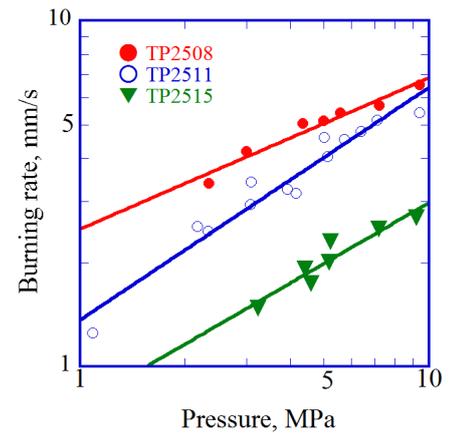


図 4 燃焼速度に及ぼす AN/AP 混合比の影響

図 3 に示される結果から, バインダの質量比が低下すると燃焼速度が増加する傾向にあることが示された. これは一般的にみられる傾向である. 表 3 にまとめたように, 5MPa における燃焼速度は, バインダの質量比が 23 mass% から 25 mass% の範囲で高々 40% 程度の差異である. 圧力指数はおよそ 0.6 となっており, やや圧力感度が高い傾向である. 一方, 図 4 は酸化剤の混合比の差異が燃焼速度に及ぼす影響が強く表れた. 表 3 から 5MPa の燃焼速度は 1.98 mm/s から 5.04 mm/s と変化の幅が広がっており, 2.5 倍の開きがある. 圧力指数は, AP の配合比が高くなるにつれて低下する傾向にあり, TP2515: 0.58 に対して,

TP2508 : 0.43 となった。

システム適用を考える上ではバインダの質量比は製造性を勘案した割合とし、AN/AP の混合比を主要パラメータとして燃焼速度の調整を行うことが適当と考える。

5. 共晶酸化剤粒子の試作（今後の検討）

HTPB/AP/AN 系推進薬の試作においては、それぞれの単体を用いてきた。しかし、特に AN については温度依存の相転移、強い吸湿性、潮解性といった推進薬には不利な特性は何ら対策ができていない。これらの課題を解決するための方策として、AN/AP 共晶化と表面のナノ被膜保護に関する技術検討を行っている。

図5は試作した AN/AP 粒子の顕微鏡写真である。これはスプレードライの手法を応用したもので、当該技術は一般に食品の調味料、医薬品の製造等で広く用いられている。次いでこの粒子に大気圧プラズマ法で極薄の表面処理を行うことで、上述したような AN 固有の特性を打ち消すことも可能と考えている。



図5 AP/AN 共晶粒子（顕微鏡写真）

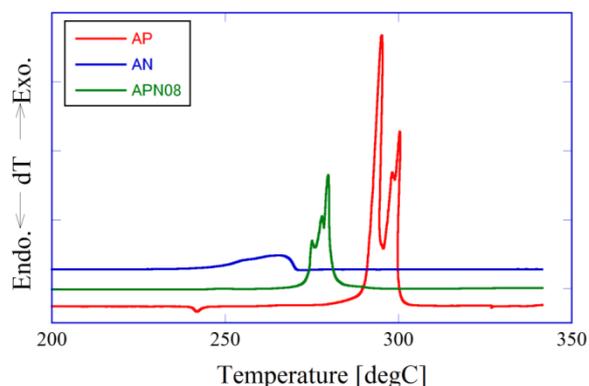


図6 AP/AN 共晶の熱分析結果

図6は AP/AN 共晶粒子と AP および AN 単体の DSC による熱分析結果である。スプレードライによ

る AP/AN 粒子は、単体それぞれの熱分解特性と異なる性質を有していることが結果から示された。結晶の一体化により示されるこのような熱分解特性は、当該粒子を酸化剤とする固体推進薬の燃焼特性に少なからず影響を及ぼすものと考えられるため、今後は共晶粒子の粒径制御の自在性獲得と合わせて燃焼速度特性を検討する計画である。

6. まとめ

将来固体ロケット向けに低コスト化 GGP の組成検討を実施した。主成分は HTPB/AP/AN である。現実的な配合比の範囲でシステム要求である 1400K 以下の断熱火炎温度を有する組成は事前の化学平衡計算で評価した。抽出したサンプル組成に対して燃焼速度測定を行った結果、バインダの質量比よりも酸化剤の混合比のほうが燃速に与える影響が大きいことが示された。AN については、今後 AP との共晶化と粒子形状の制御によって、より使いやすい酸化剤に改良していくことを検討している。

参考文献

- 1) P. Carvalheira, G.M.H.J.L. Gadiotb, W.P.C. de Klerkb, "Thermal decomposition of phase-stabilised ammonium nitrate (PSAN), hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) based propellants. The effect of iron(III) oxide burning-rate catalyst", *Thermochimica Acta*, Vol.269-270, No.20, P273-293, 1995
- 2) C. Oommen, S.R. Jain, "Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer", *Journal of Hazardous Materials*, Volume 67, Issue 3, P253-281, 1999
- 3) Makoto Kohga and Saeko Nishino, "Burning Characteristics of Ammonium Nitrate-based Composite Propellants Supplemented with Ammonium Dichromate", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 34, Issue 4, P340-346, 2009
- 4) T.B. 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", *Combustion and Flame*, Vol.92, Issues 1-2, P178-186, 1993

