



ISSN 1349-1113  
JAXA-RR-11-005

# 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23年度研究成果報告書

宇宙科学研究所  
羽生 宏人 編

2012年 3 月

宇宙航空研究開発機構  
Japan Aerospace Exploration Agency

## 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年度より活動を継続的に推進している。本年度は平成22年度より本格的に開始したアンモニウムジニトラミド（ADN）の合成と基礎熱分解特性、化学安定性に関する研究、そして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する研究を中心に高エネルギー物質に関わる知見を蓄積した。また、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力を入れた。大気圧プラズマにより膜厚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実験を行った。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を明らかにした。また防湿化については一定の効果があることを確認した。

高エネルギー物質のロケット等への実用化については上述の研究を含めてまだ越えなければならないハードルがあるが、低コストで合成する手段を見出すなど多数の成果が得られている。高エネルギー物質はそう遠くない将来に固体推進薬に限らず火薬類、火工品分野への展開が期待される。

平成24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 characteristics of ADN-based solid propellants.....	1
	Koji Fujisato, Hiroto Habu, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, Keiichi Hori	
2	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 .....	9
	松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳	
3	ADN/AN 系コンボジット推進薬の着火特性 .....	25
	松本 幸太郎, 中臺 啓太, 生出 翔, 高橋 賢一, 桑原 卓雄, 于 秀超, 芝本 秀文, 羽生 宏人	
4	大気圧グロープラズマによる硝酸アンモニウムの防湿加工処理 .....	33
	田中 邦翁, 藤里 公司, 和田 英一, 羽生 宏人, 小駒 益弘	
5	極低加速電圧 SEM による硝酸アンモニウムおよびアンモニウムジニトラミド粒子の撮影 および C3F6 コーティング層の観察.....	39
	和田 英一, 羽生 宏人, 藤里 公司, 田中 邦翁, 小駒 益弘	

# Combustion characteristics of ADN-based solid propellants

Koji Fujisato<sup>1</sup>, Hiroto Habu<sup>2</sup>, Hidefumi Shibamoto<sup>3</sup>,  
Xiuchao Yu<sup>3</sup>, Atsumi Miyake<sup>4</sup>, Keiichi Hori<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The Graduate School of the University of Tokyo, Tokyo, Japan

<sup>2</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Kanagawa, Japan

<sup>3</sup>Hosoya Pyro-Engineering Co., Ltd., Tokyo, Japan

<sup>4</sup>Yokohama National University, Kanagawa, Japan

## ABSTRACT

Ammonium perchlorate (AP) is the most useful oxidizer for the solid rocket motors (SRMs) under the present situation, however it is also the source of the environmental pollution close to the launch site. It is well known that HCl is exhausted through the firing of SRMs and its concentration reaches approximately 10 to 20 mole percent of the total exhaust. ‘Environmentally friendly’ and ‘High performance’ are required for the next-generation SRMs. In this study, ammonium dinitramide (ADN), which has recently attracted attentions as a halogen-free oxidizer was employed for a substitution of AP and the combustion properties of the composite propellants were investigated. Thermoplastic elastomer (TP) and hydroxyl-terminated butadiene polymer (HTPB) were used as a binder for this research. Pyrotechnic sensitivity analysis was conducted to estimate the safety of TP/ADN propellants. Strand burning tests were also carried out for all samples and the burning rate and temperature profile were obtained through these experiments. It was found that the burning rate characteristics of ADN-based propellants were influenced by the binders.

## 1. INTRODUCTIONS

The conventional AP based composite propellants have been widely used for a long time, however from an environmental perspective, HCl exhausts have been recently concerned, and the development of environmentally friendly propellants should be encouraged in addition to improvements of the specific impulse.

The ways for the reduction of the HCl mass ratio in exhaust gases have been reported. Scavengers, neutralized and nitramine method have been proposed. However, it is difficult to get rid of HCl completely from the exhausted gases by these ways, and moreover they lower the specific impulse.

Nowadays ammonium nitrate (AN), cyclo-tetra-methylene tetra-nitramine (HMX), hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), ammonium dinitramide (ADN) and hydrazinium nitroformate (HNF) are main candidates of the halogen-free material for the solid propellants. Figure1 shows the properties of these substances with two indices. There are no materials having high values for both indices at present. HMX and CL-20 have high heat of formation and have been studied about the thermal decomposition and the burning properties. However, both substances are ineffective as the oxidizer due to the negative oxygen balance. On the other hand, AN, ADN and HNF have positive oxygen balances

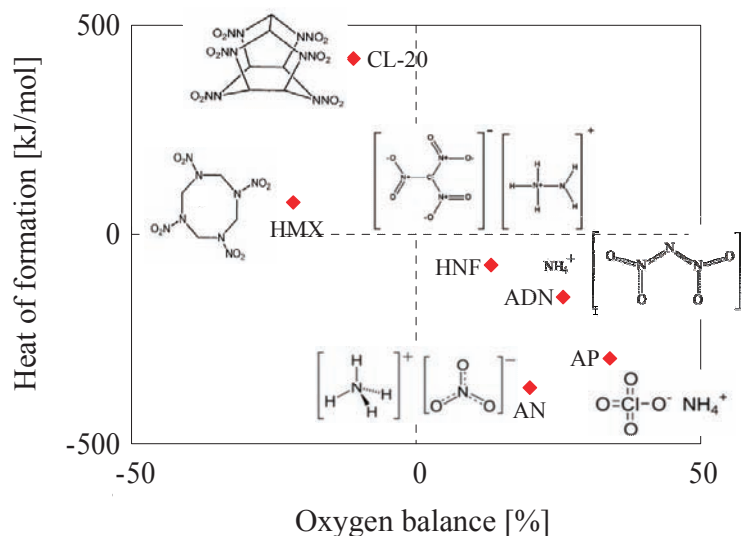


Fig. 1 Properties of oxidizers

and they are effective for the propellant performance.

The theoretical specific impulses (Isp) of the propellants containing these halogen-free materials were shown in Figure 2. The mass ratio of hydroxyterminated poly-butadiene polymer (HTPB): aluminium (Al) was fixed at 3:4 and the oxidizer to fuel ratio was changed. HMX-based propellant has the low peak of the Isp value. ADN and HNF composite propellants show higher Isp value than AP.

The availability and the cost of these materials should be considered for rocket motor applications. The way of ADN synthesis has been recently improved. The safe and simple method has been developed. In HNF synthesis, some explosive and toxic substances have to be treated and therefore it is thought that the mass production of HNF is more difficult than ADN.

From above reasons, we have decided that ADN is the most promising material as a substitution of AP. In this report, ADN studies were shortly reviewed and combustion characteristics of ADN based composite propellants were discussed.

## 2. ADN STUDIES

In 1970s ADN was synthesized at Russia for the first time and in 1980s' it was also reported by Bottaro et al<sup>[1]</sup> in the U.S. By the mid 1990s, these synthesis methods were developed independently and became similar and now they are known as 'Urethane method'<sup>[2]</sup>. At the same time breakthrough was done by Langlet et al in Sweden<sup>[3]</sup>. The method requires only one nitration process, and the nitration reagent is low-cost.

Crystallization processes of ADN were also developed after the establishments of the synthesis method. ADN crystals just synthesized are needle shape, therefore ADN crystals have to be processed to spherical shape. Prilling and recrystallization are well known for the process. There are two ways for prilling methods, and one of them is recrystallization in specific solvent<sup>[5]</sup> and the other is spray melted ADN in a spray tower<sup>[6]</sup>. Recrystallization enables to lower the aspect ratio of crystals, and it has been reported that some salts of calcium are especially effective additives<sup>[7]</sup>. ADN is so hygroscopic that it should be coated with hydrophobic thin layer after the crystallization process. For example, silica layer coating<sup>[6]</sup> in spray tower and coating method in super fluid turbulence<sup>[8]</sup> are proposed. Standard method of these processes has not been established yet due to the low melting points and highly hygroscopic nature.

An appropriate binder selection is a very important step for the developments of ADN-based solid propellants. Binders must have adequate mechanical properties and not react with the other ingredients. HTPB, which is a common binder for SRMs, shows a little reactivity with ADN, so it can not be applied without improvements<sup>[9]</sup>. In case glycidyl azide polymer (GAP), which is one of the high energy materials, was applied as a binder, the propellant can be cured by addition of N-methyl-p nitroanilin as a stabilizer<sup>[10]</sup>. The adhesion between binder and ADN particles has not been reported, so the evaluation will be future studies.

Combustion characteristics of ADN pellets and ADN-based propellants have been widely investigated. As the binder, paraffin<sup>[11]</sup>, polybutadiene acrylic acid acrylonitrile (PBAN)<sup>[12]</sup>, HTPB<sup>[13]</sup>, poly-Caprolactone<sup>[14]</sup> and GAP<sup>[10]</sup> were studied and the burning rates and surface temperatures were reported. According to these reports, the burning rates and the pressure exponents tend to be higher than those of AP-based propellants. For example, improving the binders and addition of burning rate catalysts<sup>[14]</sup> have been tried to decrease the pressure exponent.

Understanding the combustion mechanisms by numerical modelings have been also reported<sup>[15]</sup>, but experimental burning rates have not been accurately simulated. This is caused by inaccurate elementally reaction model and the bubbles or droplets model in the condensed phase. It is difficult to simulate the real

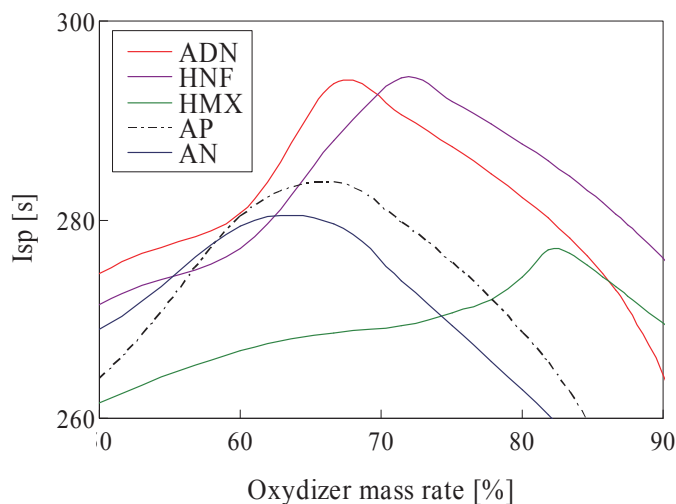


Fig. 2 Dependence of Isp on oxidizer mass rate

phenomenon because ADN melts at low temperature and blown off from the burning surface as liquid droplets<sup>[16]</sup>.

Small rocket motor tests have been reported by only one group<sup>[17]</sup> because the manufacture of grains with good mechanical properties and low pressure exponent is still difficult. For example, the group reported that GAP is compatible with ADN, but the other reported that GAP and isocyanates mixture generates a soft form<sup>[10]</sup> without any improvements. Many tasks shown in above must be solved and reliable methods are necessity for an environmentally friendly and high performance propellant.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 Sample Preparation

ADN used in this study was prepared in house. The needle-shape ADN crystals had a melting point 360–363K. UV-spectroscopic analysis indicated approximately 95% purity and the impurity was identified as ammonium nitrate by the TG-DTA thermal analysis. TP and HTPB were employed as the binder in this report. Rubber-like and low-melting TP shown in Fig. 3 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 343K. In the case that HTPB was applied as the binder, needle-shape ADN crystals must be prilled to suppress the viscosity of the slurry. Coarse and fine prilled ADN were prepared by the emulsion method<sup>[9]</sup> with non-polar solvents and they are shown in Fig.4(a) and 4(b) respectively. The mean volume diameter of the coarse particles was 300 $\mu$ m and that of fine particles was 99 $\mu$ m. The mixture ratio of the coarse and fine particles was determined to show the lowest viscosity and it was fixed at 3:1.



Fig. 3  
Thermoplastic polymer (TP)

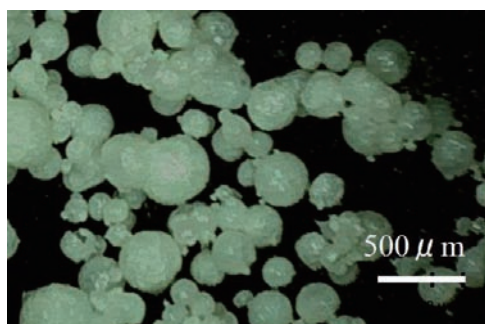


Fig. 4(a) Coarse prilled ADN

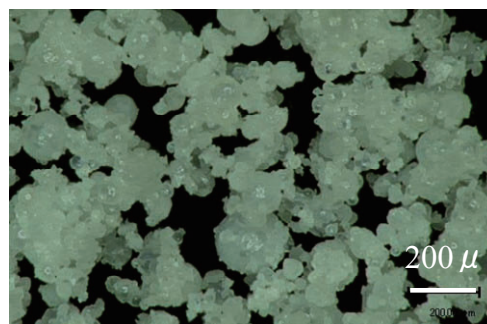
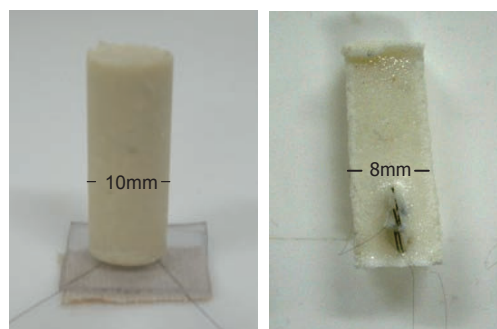


Fig. 4(b) Fine prilled ADN

TP/ADN samples have been prepared by the following procedures, needle-shape ADN crystals were well mixed with the melted TP at 343K and the mixture was casted and pressed in a mould. The strand sample which is shown in Fig.5(a) was solidified after cool down to the room temperature. No reactions were observed while the propellant was stored at room condition for a month.

HTPB pre-polymer and the prilled ADN were mixed well. The mixture was deformed and cured at room temperature because change in color was observed at 330K. 'PB/ADN' sample shown in Fig.5 (b) was prepared.

Table 1 shows the composition of samples for this study.



(a) 'TP/ADN-2' (b) 'PB/ADN'

Fig.5 Propellant samples



Table 1. Composition of each sample

Sample	Fuel (Binder)	Oxydizer	Fuel:Oxydizer (mass%)
TP/ADN-1	TP	ADN	30:70
TP/ADN-2	TP	ADN	20:80
TP/ADN-3	TP	ADN	10:90
TP/AP	TP	AP	20:80
PB/ADN	HTPB	ADN (prill)	30:70

### 3.2 Pyrotechnic Sensitivity Test

Drop hammer, friction and electrostatic sensitivity of fine ADN crystals and 'TP/ADN-2' were evaluated. They are standardized in 'JIS K 4810'. The drop hammer impact sensitivity was evaluated by the limiting height at which an explosion was obtained at least one out of 6 trials (1/6 explosive point). In this study, a 5kg hammer was set. The friction sensitivity test corresponds to the BAM sensitivity one. In the electrostatic sensitivity test, up to 10 J was discharged.

### 3.3 Strand Burning Test

Burning rate was measured in a strand burner purged with nitrogen. TP/ADN and TP/AP strands, 10mm in diameter and over 25mm in length, were employed. PB/ADN strands were square pole shape; 8mm in width and over 20mm in height.

Thermocouples are inserted from the bottom of the mould like Fig.6 before the slurry is casted. W/Re(5%) –W/Re(25%) thermocouples whose diameter was 100 $\mu$ m were used for the flame temperature measurements of the TP/ADN and TP/AP samples. The final flame temperature of TP/ADN strand reached over the measurable limit of Pt-Pt/ Rh(13%) type, therefore W/Re(5%) –W/Re(25%) thermocouples were employed. For HTPB/ADN samples, Pt-Pt/Rh(13%),  $\phi$ =25 $\mu$ m thermocouples were used.

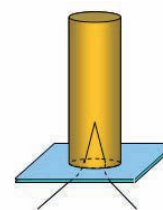


Fig. 6 Embedded thermocouple image

## 4. RESULTS and DISCUSSION

### 4.1 Pyrotechnic Sensitivity Analysis

The drop hammer impact, friction and electrostatic sensitivity data for the fine ADN crystals and 'TP/ADN-2' are summarized in Table 2. According to the drop hammer sensitivity test, the crystals and 'TP/ADN-2' were sensitive to drop hammer impact since the height of '1/6 explosive point' was 5–10cm and 15–20cm respectively. Both of the crystals and the propellant samples have ignition forces greater than 353N, and the electrostatic ignition energies greater than 10J. Therefore, their friction and electrostatic sensitivities are not high. From these results, it was indicated that fine ADN crystals and the ADN-based propellant are required to be handled with care, particularly for drop hammer impacts.

Table 2 Pyrotechnic Sensitivity Results

	fine ADN crystal	'TP/ADN-2'
Drop Hammer Impact (cm)	5–10	15–20
Friction (N)	>353	>353
Electrostatic (J)	>10	>10

## 4.2 Burning Rate Characteristics

The flames of 'TP/ADN' and 'TP/AP' samples at approximately 5MPa were shown in Fig.7. All samples burned continuously with steady flames and melting layers. It is considered that the melting layers were caused by TP because conventional AP propellant does not form a melting layer. It was also observed that the droplets are blown off from the combustion surface.

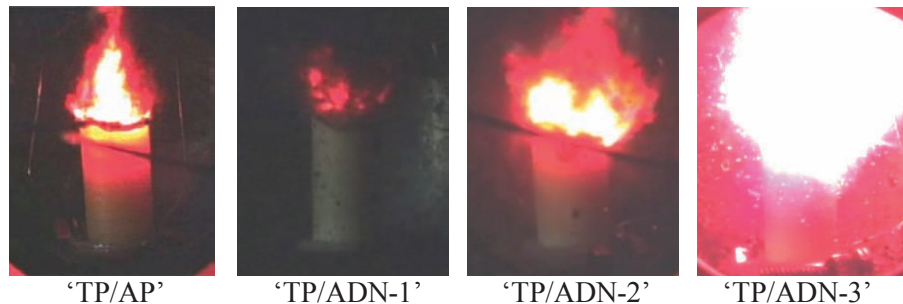


Fig. 7 The Flame of 'TP/AP' and 'TP/ADN' samples

The linear burning rates were plotted in Fig.8. The pressure exponents of 'TP/ADN-1, 2, 3' and 'TP/AP' were 2.7, 1.0, 0.7 and 0.3 respectively. It has been reported that a pure ADN shows an plateau burning at the pressure range of 2-10MPa and the pressure exponent is very low (0.1-0.2)<sup>[18]</sup>. Therefore, it is considered that the ADN mass ratio contributed to decreasing the value.

Figure 9 shows the flames of 'PB/ADN' at 2, 5 and 8MPa. At 2MPa, smoldering and unstable combustion involving the thick melting layer was observed. At 5 and 8MPa, stable combustion was kept and the melting layer was thicker at 5MPa than 8MPa.

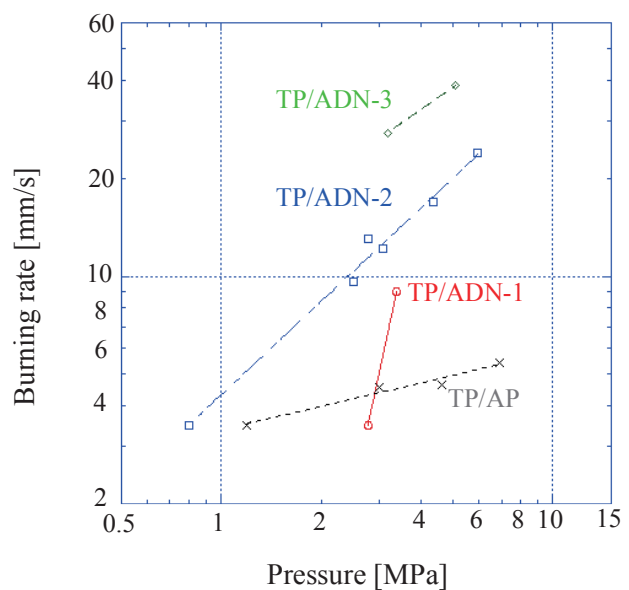


Fig. 8 Linear burning rates of 'TP/AP' and 'TP/ADN' samples

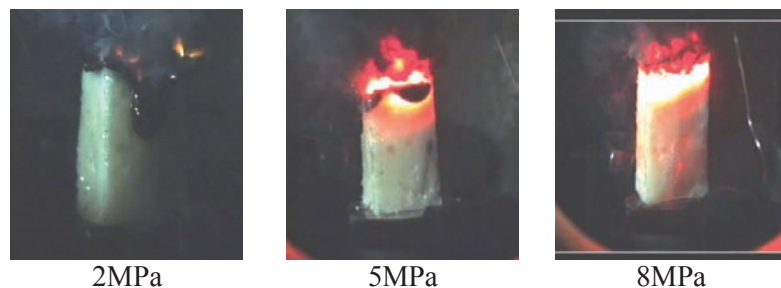


Fig. 9 The Flames of 'PB/ADN' samples



The linear burning rate of 'PB/ADN' was plotted in Fig.10. 'TP/ADN-1', which has the same O/F value, was also plotted for the comparison. The burning rate of 'PB/ADN' is as high as that of 'TP/ADN-1' at approximately 3MPa. The pressure exponent is 1.1 and it is lower than that of 'TP/ADN-1'. The difference of thermal properties of binders affects the burning rates and pressure exponents. The melting layer may influence to the burning properties of ADN-based propellants.

#### 4.3 Flame Temperature

The flame temperature profiles of TP/AP, TP/ADN, and ADN/HTPB samples are shown in Figs. 11, 12 and 13. The burning surface was assumed as the inflection point. At each test, the final flame temperature reaches near the adiabatic one which is shown by horizontal dashed line. Relatively large discrepancy between the flame temperature and the theoretical one is probably caused by the inaccuracy of the formation heat of TP. As for 'TP/ADN-3', the measured value was limited by the measurement limit temperature (2600K) of the thermocouple.

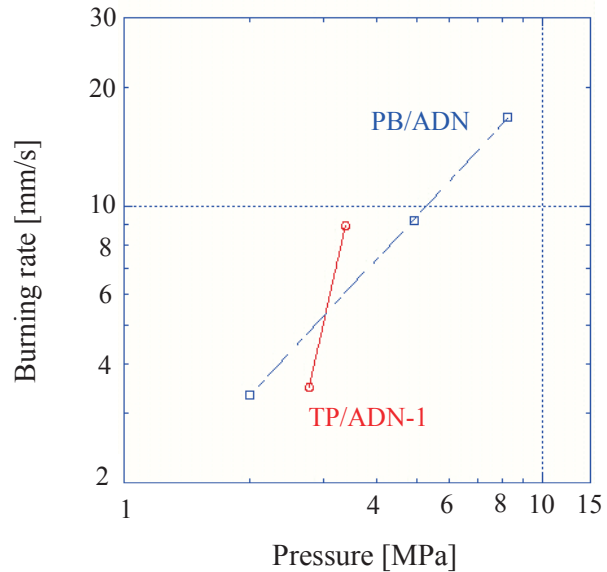


Fig. 10 Linear burning rate of 'PB/ADN' and 'TP/ADN-1'

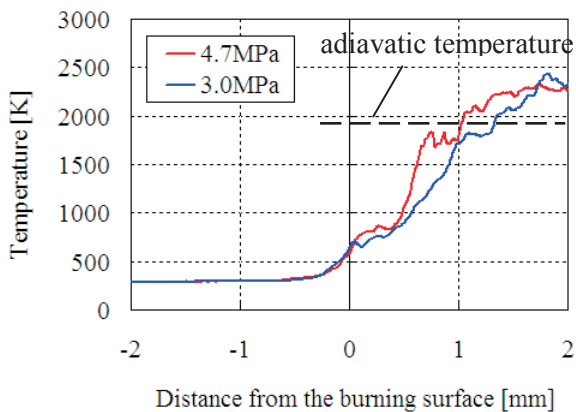


Fig. 11 Flame temperature of 'TP/AP'

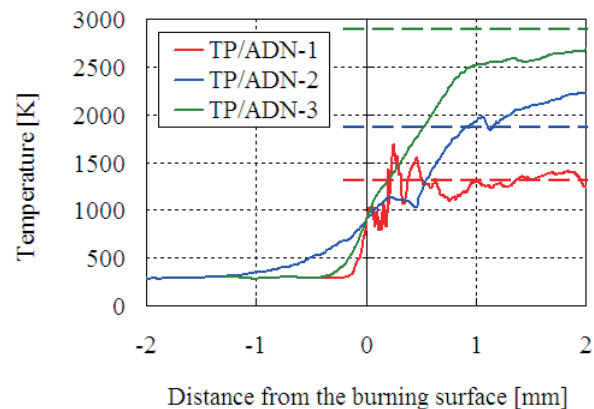


Fig. 12 Flame temperature of 'TP/ADN'

## 5. SUMMARY

Combustion characteristics of the ADN-based propellants were investigated. Thermoplastic polymer (TP) and HTPB were employed as the binder. Pyrotechnic sensitivity test was carried out and it was found that ADN should be handled with care particularly for drop impacts. The linear burning rate and the flame temperature were measured for TP/AP, TP/ADN and TP/ADN samples. The linear burning rates of TP/ADN samples were several times faster than that of TP/AP ones. ADN-based sample showed the high pressure exponent for SRMs use and the value was suppressed with increasing the mass ratio of ADN in the case of TP binder. The pressure

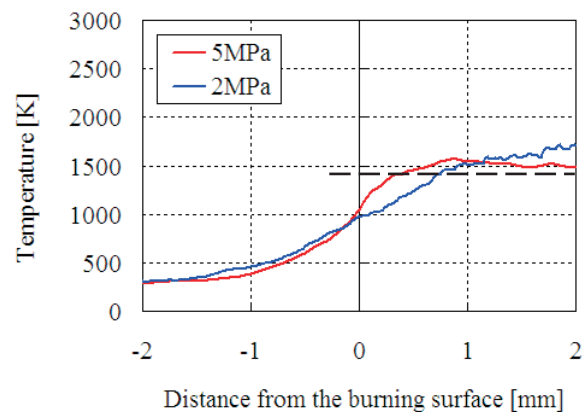


Fig. 13 Flame temperature of 'PB/ADN'

exponent of ADN/HTPB propellant was lower than that of TP/ADN. The final flame temperature achieved to near the theoretical value in each sample. Further combustion work by more accurate way is needed to understand the burning surface behavior. From this investigation, it was found that the thermal properties of binder affect their combustion characteristics, so more appropriate ADN-based propellants may be developed by improving the binders.

## REFERENCES

1. Jeffrey C. Bottaro, Paul E. Penwell, and Robert 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, 9405-9410, 1997
2. O. A. Luk'yanov, I. K. Kozlova, O. P. Shitov, Yu. V. Konnova, I. V. Kalinina, and V. A. Tartakovsky: Dinitramide and its salts 10.\* Synthesis of dinitramide salts from N,N-dinitro derivatives of organic amides, *Russian Chemical Bulletin*, Vol.45, No.4, April, 1996
3. Subbiah Venkatachalam, Gopalakrishnan Santhosh, Kovoov Ninan Ninan: "An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and other Dinitramide Salts, *Propellants. Explos. Pyrotech.*, 29, No.3, 2004
4. Langlet et al.: Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof, *U. S. Patent* , 5,976,483, 1999
5. Thomas Heintz\*, Heike Pontius, Jasmin Aniol, Christoph Birke, Karlfred Leisinger, Werner Reinhard: Ammonium Dinitramide (ADN) – Prilling, Coating, and Characterization, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34, 231-238, 2009
6. A. L. Ramaswamy: Energetic-Material Combustion Experiments on Propellant Formulations Containing Prilled Ammonium Dinitramide, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 36. No.1, 2000
7. Benazet Stéphane, Jacob Guy, Obtaining Ammonium Dinitramide (ADN) Crystals, and Crystals and The Energetic Composites Containing Them, WO/2006/108991
8. Sunol et al.: Supercritical Fluid Aided Coating of Particulate Material , *U. S. Patent* , 6,426,116, 2002
9. Carina Eldsäter, John de Flon, Erik Holmgren, Mattias Liljedahl, Tay Maureen, Ake Pettersson, Marita Wanhatalo, Niklas Wingborg and Zhiqiang: ADN Prills: Production Characterisation and Formulation, *40th International Annual Conference of ICT*, V24, June 23 - June 26, 2009
10. Klaus Menke, Thomas Heintz, Wenka Schweikert, Thomas Keicher, Horst Krause: Formulation and Properties of ADN/GAP *Propellants, Propellants Explos. Pyrotech.*, 34, 218 – 230, 2009
11. Volker Weiser, Norbert Eisenreich, andrea Baier, and Wilhelm Eckl: Burning Behaviour of ADN Formulations, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 24, 163-167 , 1999
12. Satyanarayanan R. Chakravarthy, Jeffrey M. Freeman, Edward W. Price and Robert K. Sigman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29, 2004
13. O. P. Korobeinichev and A. A. Paletsky: Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants, *Combustion and Flame*, 127, 2059-2065, 2001
14. O. P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, A. G. Tereschenko and E. N. Volkov: Combustion of Ammonium Dinitramide /Poly-Caprolactone Propellants, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 29, pp. 2955–2961, 2002
15. M. L. Gross, M. W. Beckstead, K. V. Puduppakkam and M. G. Hawkins, Multi-Phase Combustion Modeling of Ammonium Dinitramide Using Detailed Chemical Kinetics, *42<sup>nd</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2006
16. V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin: Combustion of Ammonium Dinitramide, Part2: Combustion Mechanism, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 22, No. 4, 2006
17. Niklas Wingborg, Sten Andreasson, John de Flon, Mats Johnsson, Mattias Liljedahl, Car Oscarsson, Ake Pettersson and Marita Wanhatalo: Development of ADN-based Minimum Smoke Propellants, *46<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2010
18. A. I. Atwood, T. L. Boggs, P. O. Curran, T. P. Parr and D. M. Hanson-Parr: Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 1: Pressure and Initial Temperature Effects, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 15, No. 6, 1999

# 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

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

## Thermal decomposition mechanism and decomposition kinetics of ammonium dinitramide

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

### ABSTRACT

To get better information about thermal stability of ammonium dinitramide (ADN), this study discussed about thermal decomposition mechanism, decomposition kinetics, and influence of aging on thermal decomposition of ADN using thermal analyses and evolved gas analyses.

From the results of evolved gas analyses about ADN, it was found that thermal decomposition of ADN has three stages depending on temperature. The reaction at low temperature side was the decomposition of a part of dinitramic acid from ADN dissociation. At high temperature side, 2 stages of reaction with gas generation were occurred. First reaction is thought to be decomposition of dinitramic acid. The reaction mode is different from that at low temperature side. Second one is thought to be the reaction of decomposition products of ADN.

Kinetic analyses of ADN decomposition and lifetime prediction were carried out using the results of SC-DSC scanning tests and TAM isothermal tests. The results of kinetic analysis from TAM tests showed lower activation energy, and closer decomposition amount to real time storage than that from SC-DSC scanning tests. Non-isothermal tests may not be able to precisely predict the lifetime of materials whose decomposition mechanism changes with temperature, such as ADN.

From the results of evolved gas analyses about ADN and AN (aging product of ADN) mixture, the exotherm and gas generation at low temperature side could not be observed. Nitric acid from AN dissociation is weaker acid than dinitramic acid. Thus,  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  decomposition at low temperature side was inhibited when acid level in the system was reduced.

**Keywords:** ammonium dinitramide, thermal decomposition, aging, lifetime prediction

---

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

<sup>\*2</sup> 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 宇宙輸送工学研究系  
(Division for Space Propulsion and Propellants, Institute of Space and Astronautical Science,  
Japan Aerospace Exploration Agency)

## 概要

新規高エネルギー酸化剤アンモニウムジニトラミド(ADN)の熱安定性について知見を得るため、熱分析および熱分解生成ガス分析を行い、ADN の熱分解機構、熱分解速度、経時変化が ADN の熱分解に与える影響について検討した。

ADN の熱分解生成ガス分析の結果、ADN の熱分解機構は温度によって異なり、3つのステージを有することが観測された。低温側では ADN の解離により生じた  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の一部が分解することが示された。高温側では低温側とは異なる機構での  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の分解および  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の分解生成物の分解が進行することが考えられた。

密封セル示差走査熱量測定(SC-DSC)昇温試験および高感度熱量計(TAM)による等温試験より、ADN 分解の速度論解析および寿命予測を行った。DSC 昇温試験と比較して、TAM 等温試験より得られた活性化エネルギーが低く、実貯蔵試料の分解量と近い値をとった。ADN のように温度によって分解機構が変化する物質については昇温試験では正確な寿命予測ができない可能性があることが示された。

ADN に経時変化生成物である硝酸アンモニウム(AN)を混合した試料の TG-DTA-MS の結果、ADN 単体では観測された低温側での発熱およびガス生成が観測されなかった。AN の解離により生じた  $\text{HNO}_3$  が系の酸強度を低下させることにより、 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の分解が抑制されることが考えられた。

## 1. はじめに

現在、固体ロケット推進薬の酸化剤は、高い酸素バランス、エネルギー密度を有し、低価格であることから、過塩素酸アンモニウム(AP,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )が主流となっている<sup>1)</sup>。しかし、AP は分子内に Cl 原子を含むため、燃焼生成ガスとして酸性雨の原因となる HCl が生成する。HCl を低減させる方法の一つとして、Cl 原子を含まない物質の適用が挙げられる。これまでに高性能で低環境負荷である推進薬の開発に向け多くの研究が行われてきた<sup>1-7)</sup>。

アンモニウムジニトラミド[ADN,  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ]は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。ADN の構造を Fig.1 に、主な物性を Table1 に示す。ADN は高い酸素バランス、エネルギー密度を有し、ハロゲンフリーであることから、現在 ADN 系固体推進薬の実用に向け研究が進行している<sup>8-13)</sup>。

固体ロケット推進薬に求められる性質の一つとして、原料貯蔵時、製品製造時、製品貯蔵時、使用時における安定性が挙げられる。ADN は長期保存中に硝酸アンモニウム(AN)に分解する<sup>14, 15)</sup>ことが報告されており、それに伴うロケットモータの性能低下が懸念される。ADN の実用化のためには、分解機構、分解速度を解明し、劣化の予測を行うことが必要である。本研究では ADN の熱分解挙動に注目した。熱分析および熱分解生成ガス分析を行い、ADN の熱分解機構の検討および速度論解析を行った。さらに、経時変化が ADN の熱分解

に及ぼす影響について検討した。

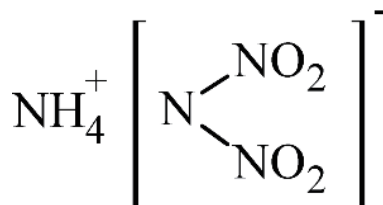


Fig.1 Molecular structure of ADN

Table1 Physical properties of ADN

Molecular Weight	124.07
Density (solid) (25°C) [g cm <sup>-3</sup> ] (X-ray diffraction) <sup>16)</sup>	1.820
Density (liquid) (100°C) [g cm <sup>-3</sup> ] (pycnometer) <sup>16)</sup>	1.560
Melting point [°C] <sup>8)</sup>	91.5-92.5
Heat of formation [kJ mol <sup>-1</sup> ] <sup>12)</sup>	-148
Oxygen balance	+25.8
Critical relative humidity (25°C) [%] <sup>13)</sup>	55.2

## 2. 実験方法

試料として細谷火工株式会社製の ADN(ADN(2011))および 1998 年に合成され、暗所にてデシケーター内で 11 年間保管された ADN (ADN(1998))を用いた。ADN(1998)については大気との接触や光の影響の違いを定性的に把握するため、Fig.2 に示すように表面と内部に分けた。また、ADN の経時変化生成物は AN である <sup>14, 15)</sup>ことから、工業用粉状 AN を ADN に混合し、経時変化した試料を再現した。

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)による昇温試験およびThermometric 社(現 TA インスツルメンツ社)製の高感度熱量計 TAMIII による等温試験を行った。SC-DSC 昇温試験については、Seiko 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 30-350°C、昇温速度を 0.5, 1, 2, 3, 5 K min<sup>-1</sup> とした。等温試験については大気雰囲気中で SUS 製セルに試料を約 100 mg 秤量し密封し、測定温度は 115, 110, 105, 100°C とした。

熱分解特性および熱分解生成ガスの同時測定を示差熱天秤-赤外分光分析(TG-DTA-IR)および示差熱天秤-質量分析(TG-DTA-MS)を用いて行った。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 をアルミニウム製開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min<sup>-1</sup>、到達温度 350°C、キャリアーガスを Ar(20 mL min<sup>-1</sup>)とした。TG-DTA-MS はリガク製示差熱天秤 TG8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を接続し行った。試料約 4.0 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  $350^\circ\text{C}$ , キャリヤーガスを  $\text{He}(200 \text{ mL min}^{-1})$  とした.

ADN 分解生成物同定のため, 赤外分光分析を行った. 日本分光製赤外分光光度計 FT/IR-420 を用い, KBr 法で行った. 試料中の ADN 量を定量するため, 島津製 UV-1800 による紫外分光分析を行った. 各試料を水溶液として Starna 社製石英セル(光路長:  $1 \text{ cm}$ )に入れ測定を行った. ADN 水溶液は  $284 \text{ nm}$  に吸収ピークを持つ<sup>12)</sup>ため,  $284 \text{ nm}$  における吸光度から ADN 量を求めた.

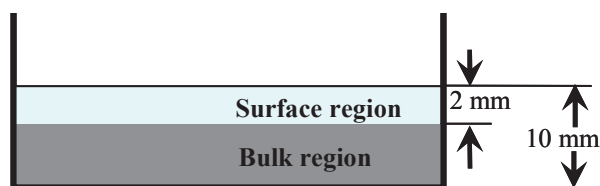
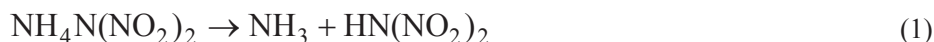


Fig.2 The definition of the surface region and the bulk region of ADN(1998)

### 3. 結果と考察

#### 3.1. ADN の熱分解機構

ADN の熱分解機構については, これまでに様々な方法を用いて多くの検討が行われてきた<sup>17-24)</sup>. これらの研究によれば, ADN は  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{AN})$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  など様々な物質へ分解するとされている. ADN の熱分解機構として提案されている反応のうち, 主反応とされる反応を式(1)-(5)に示す. 一般的に, ADN の熱分解は他のアンモニウム塩と同様,  $\text{NH}_3$  と  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  への分解で開始するとされている. その後  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  は硝酸に分解し,  $\text{NH}_3$  と反応することで AN が生成し, さらに AN がさらに  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に分解すると考えられている.



本研究では, ADN の熱分解機構について詳細に検討を行うため, 熱挙動と生成ガスの同時



測定を実施した。

ADN(2011)の TG-DTA の測定結果を Fig.3 に示す。約 90°C で融解による吸熱が観測された。その後 2 段階の発熱および重量減少(150-175°C および 175-220°C)が観測され、複数の反応が進行していることがわかった。150-175°C における重量減少率は約 29 %であった。また、約 220°C で重量減少率が 100%となり、全てガス化することがわかった。

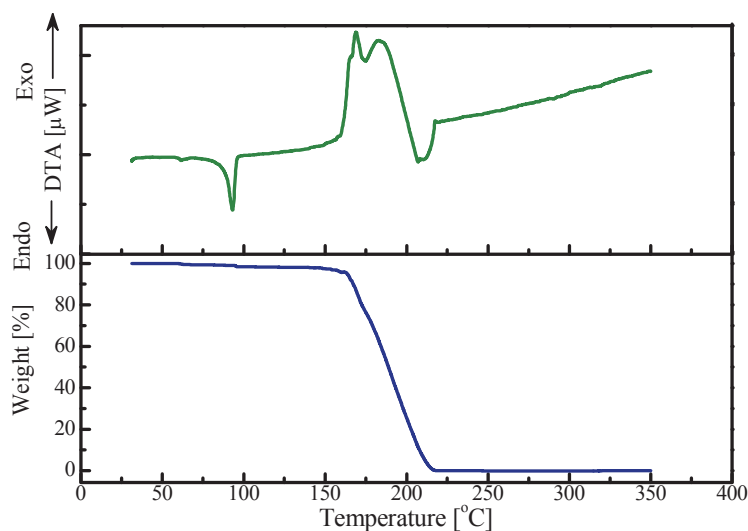


Fig.3 TG-DTA result of ADN(2011)

ADN(2011)の熱分解生成ガスの赤外分光分析の結果を Fig.4 に示す。 $\text{N}_2\text{O}$ (3500-3400, 2250-2100, 1350-1200  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{NO}_2$ (1650-1550  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$ (4000-3500, 1800-1400  $\text{cm}^{-1}$ )の赤外吸収が観測された。しかし、 $\text{NH}_3$  由来の赤外吸収(950  $\text{cm}^{-1}$ )は観測されなかった。

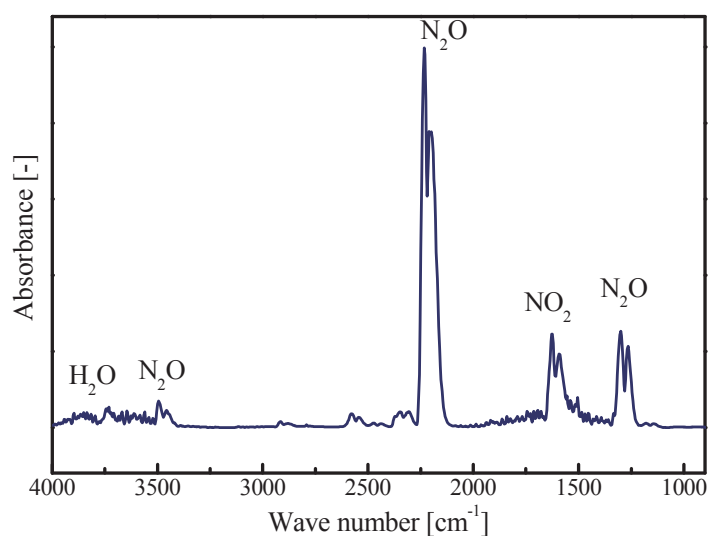


Fig.4 IR spectrum of the evolved gases from ADN(2011) decomposition

ADN(2011)の TG-DTA-MS の測定結果を Fig.5 に示す. 発熱および重量減少の間に 3 段階のガス生成が観測された. 低温側(150-175°C)では質量電荷比  $m/z=46$ , 44, 30, 28, 18, 17 を持つガスが生成していることがわかった. この温度域では ADN の一部が  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する発熱反応が起こることが考えられた. 高温側(175°C 以上)では 2 ステップのガス生成が観測された. まず,  $m/z=44$ , 30 のガス生成が観測された. この温度域の反応の一つは  $\text{N}_2\text{O}$  が生成する反応であることが示された.  $\text{N}_2\text{O}$  の生成反応とは別に,  $m/z=46$ , 28, 18, 17 のガスが観測された. 高温域では,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する反応も進行していることが示された. TG-DTA-IR 同様,  $\text{NH}_3$  は生成ガスとして確認されなかった.

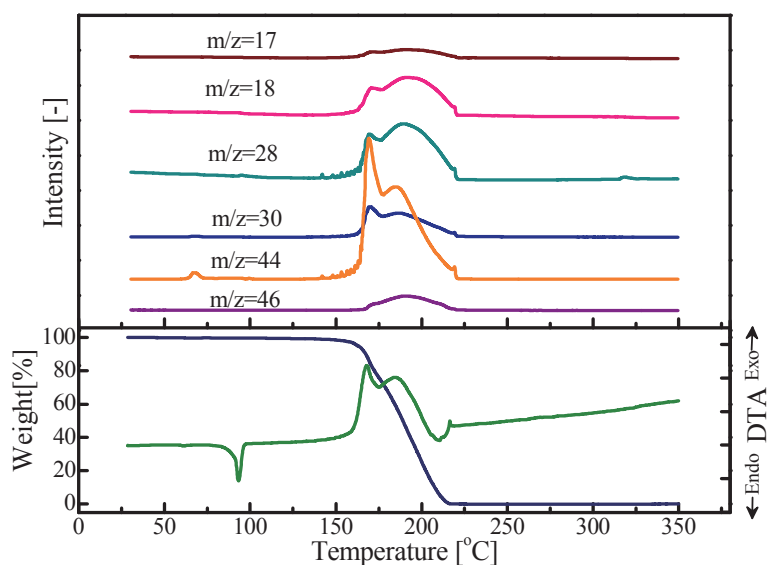


Fig.5 TG-DTA-MS result of ADN(2011)

低温側の反応についてさらに検討するため, 加熱を 170°C で止め, 残留物について赤外分光分析を行った. 測定前の ADN(2011), ADN(2011)を 170°C まで加熱した際の残留物, AN の赤外吸収スペクトルを Fig.6 に示す. 残留物では  $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ 由来の赤外吸収のほか,  $\text{NO}_3^-$ 由来の赤外吸収( $1400\text{ cm}^{-1}$ )が観測された. したがって, 低温側の発熱では, 一部の ADN が AN へ分解することがわかった.

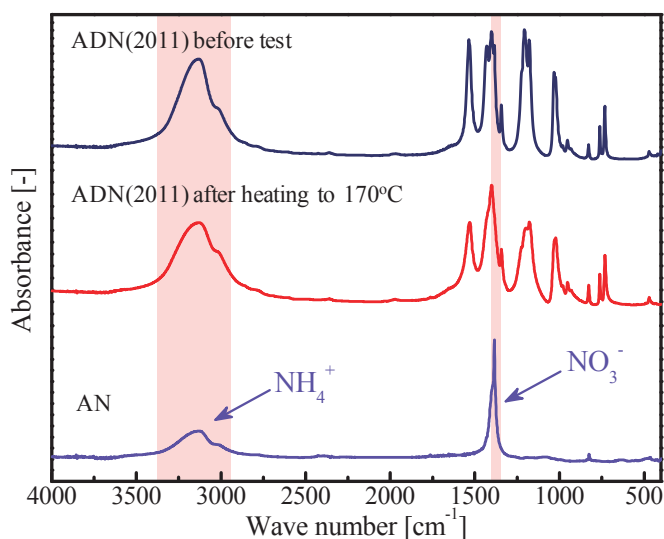
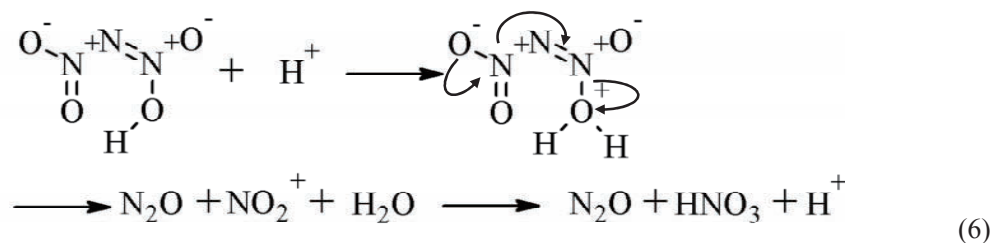


Fig.6 IR spectra of ADN(2011) before test, after heating to 170°C, and AN

以上の熱挙動，生成ガス，残留物の分析結果および既往の研究<sup>17-24)</sup>より，本昇温試験中の ADN の熱分解機構を推定した。

まず，ADN は約 90°C で融解し，他のアンモニウム塩と同様に  $\text{NH}_3$  と  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  に解離する．続いて，低温側(150-175°C)では  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の一部が分解する． $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  は強力な酸 ( $\text{pK}_a=-5.6$ )であるため，式(6)のように  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  は自身によって分解が促進すると考えられる．



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(7)式のような AN の生成反応も進行すると考えられる．生成ガス分析において  $\text{NH}_3$  が観測されなかったことから，こ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 種類の反応が進行することが考えられた．1 つ目は  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の  $\text{N}_2\text{O}$  や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  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の分解により生じた AN， $\text{HNO}_3$ ， $\text{NH}_3$  の  $\text{NO}_2$ ， $\text{N}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}$  への分解反応である．高温側の反応で凝縮相中のすべての物質がガスへ分解する．

### 3.2. ADN の劣化予測

ADN を始めとした新規エネルギー物質の実用化のためには、適切な寿命評価を行うことが求められる。熱挙動からエネルギー物質の寿命評価法について報告がある<sup>25-29)</sup>が、それらの多く<sup>26-29)</sup>は昇温試験に基づいた予測である。本研究では、より正確な寿命予測を行うためには高感度な等温試験を行うことが必要である。本研究では SC-DSC 昇温試験および高感度熱量計(TAM)を用いた等温試験により ADN(2011)の発熱挙動を観測した。観測された発熱挙動に基づき、ADN(2011)の熱分解の速度論解析を行い、ADN の寿命を予測した。

ADN(2011)の SC-DSC 昇温試験の結果を Fig.7 に示す。約 130°C より ADN の分解に由来する発熱<sup>14, 17)</sup> (発熱量約 1.8 kJ g<sup>-1</sup>)が観測された。

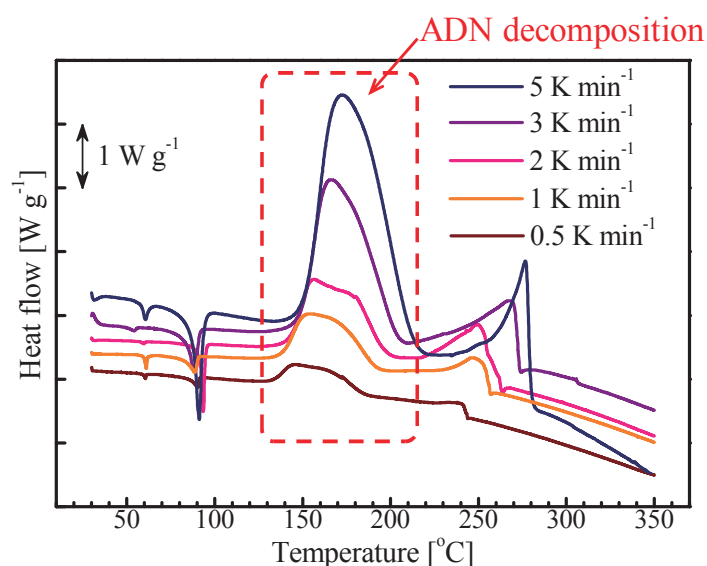


Fig. 3 DSC curves of ADN(2011) at various heating rate

ADN(2011)の TAM 等温試験の結果を Fig.8 に示す。測定開始後 0.3-0.8 日から、発熱量約 0.7 kJ g<sup>-1</sup> の発熱が観測された。以上の結果に基づき、ADN の熱分解の速度論解析を行った。

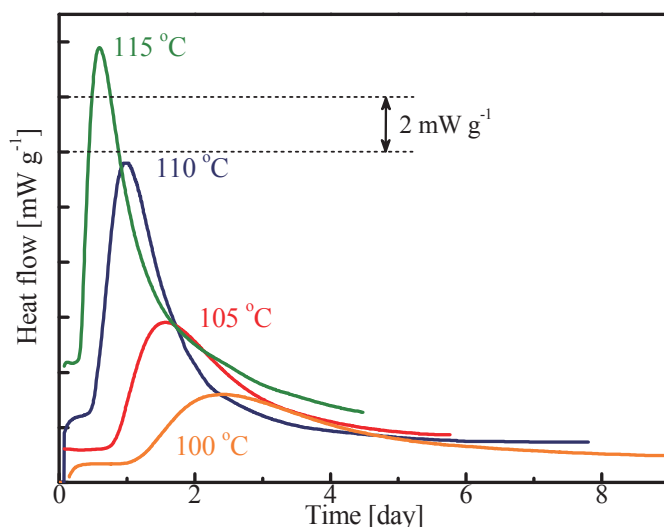


Fig. 4 Exothermal behavior of ADN(2011) from isothermal tests

Arrhenius 型の反応速度式の基本式は式(3)により表わされる.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

ここで,  $\alpha$ は反応率,  $t$ は時間,  $k$ は反応速度定数,  $f(\alpha)$ は反応モデル(反応率の関数),  $A$ は頻度因子,  $R$ は気体定数,  $E_a$ は活性化エネルギーである. 本研究では,  $\alpha$ は総発熱量  $Q_{\text{tot}}$  に対するある時間における発熱量  $Q$  の割合とした.

$$\alpha = \frac{Q}{Q_{\text{tot}}} \quad (4)$$

速度論解析には Friedman 法<sup>30)</sup>を用いた. Friedman 法の解析式[式(5)]は, 式(3)を整理することで得られる.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(\alpha)f(\alpha)] - \frac{E_a(\alpha)}{RT} \quad (5)$$

ある $\alpha$ について,  $\ln(d\alpha/dt)$ に対して  $T^{-1}$ をプロットしたときの傾きから,  $E_a$ を求めることができる. 本解析方法では,  $f(\alpha)$ を決定しなくても  $E_a$ の値を求めることができる.

Friedman 法を用い, TAM 等温試験および DSC 昇温試験より求めた $\alpha$ と  $E_a(\alpha)$ の関係を Fig.9 に示す. TAM 等温試験より得られた  $E_a(\alpha)$ の値は 80-120 kJ mol<sup>-1</sup>であったのに対し, DSC 昇温試験より得られた値は 145-165 kJ mol<sup>-1</sup>であり, どの反応率においても昇温試験から得られた  $E_a$ の方が大きくなった.  $E_a$ の値の違いは測定温度の範囲によると考えられる. TAM 等

温試験では 100-115°C における分解を観測しているのに対し、DSC 昇温試験では 130-220°C における分解を観測している。3.1 で述べたように、ADN の熱分解は温度により機構が異なる。TAM 等温試験と DSC 昇温試験では異なる機構の分解を観測していると考えられる。

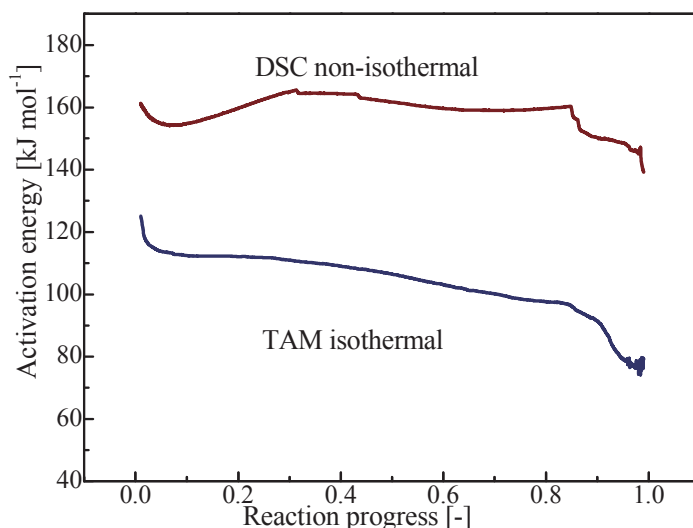


Fig. 5 The activation energy of ADN decomposition from TAM and DSC tests

各試験より ADN の分解量を予測し、ADN(1998)の分解量と比較した。分解量の予測には Advanced Kinetics and Technology Solutions 製 AKTS-Thermokinetics<sup>31)</sup>を用いた。本研究では、実貯蔵条件下の分解率は、熱以外の因子の影響が小さいと考えられる ADN(1998)内部の値を用いることにした。各水溶液の紫外分光分析の結果、ADN(1998)内部の ADN 量は ADN(2011)の 57 wt.%であることがわかった。

そこで、ADN(2011)が 43%分解するまでの時間を予測し、ADN(1998)内部(11 year)と比較した(Fig.10)。ただし、ADN(1998)の貯蔵温度は 16°C(東京の平均気温)であったとする。その結果、等温試験の方が昇温試験より実貯蔵に近い予測値となった。したがって、昇温試験による予測は ADN のように温度により分解機構が変化する物質では正確な寿命予測が行えない可能性が示された。ただし、等温試験の結果を用いても 43%分解までの時間の予測値が ADN(1998)より長くなった。本研究では融解した ADN の発熱挙動から分解量を予測しているが、固体 ADN の方が分解の活性化エネルギーが小さいという報告<sup>32)</sup>がある。したがって、より正確な予測を行うためには、ADN の融点以下の温度での等温試験の結果に基づき解析を行う必要があると考えられる。



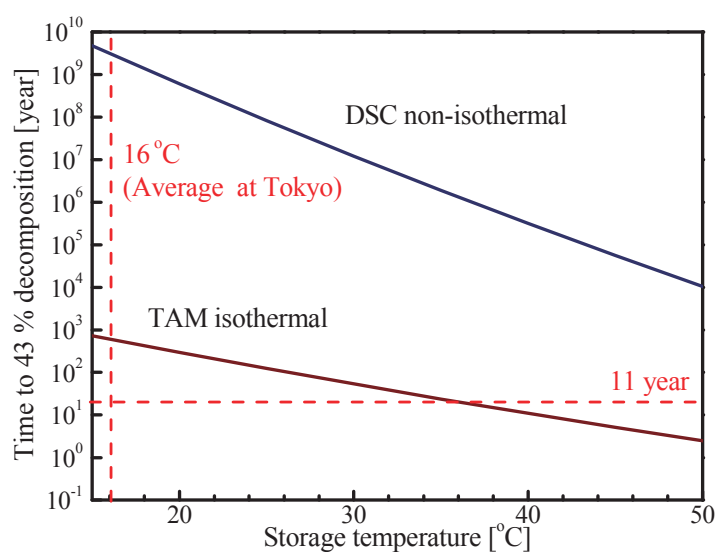


Fig. 6 Prediction of the time to 43% decomposition of ADN at each storage temperature

TAM 等温試験の結果に基づき ADN の寿命予測を行った．本研究では ADN/HTPB 固体推進薬の貯蔵を想定した．ADN が AN に分解し，比推力  $I_{sp}$  が 1%低下する時間を寿命とした． $I_{sp}$  は NASA-CEA<sup>33)</sup>により算出した．ADN/HTPB 推進薬の AN 量と  $I_{sp}$  の低下の関係を算出した(oxidizer:HTPB=80:20, initial pressure: 5.0 MPa, pressure at end of motor: 0.1 MPa)．その結果，ADN の 5%が AN に分解したときに  $I_{sp}$  が 1%低下することが算出された(Fig.11)．そこで， $\alpha=0.05$  となるまでの温度と時間の関係を AKTS-Thermokinetics により求めた(Fig.12)．この予測に基づくと，ADN は 47°C 以上で貯蔵すると 1 年以内に寿命となることが予測された．

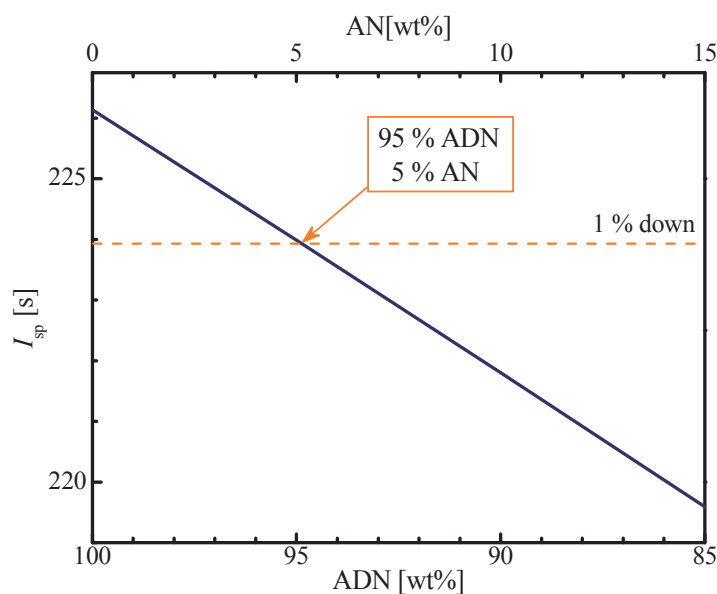


Fig. 7 The relationship between  $I_{sp}$  and aging progression

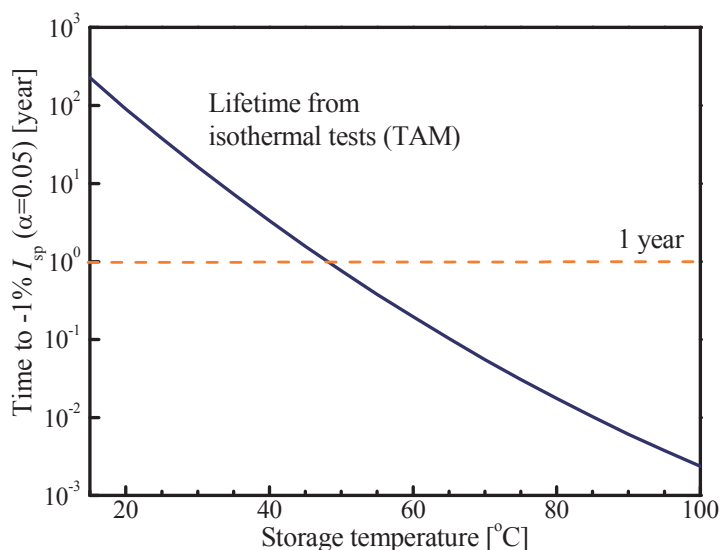


Fig.8 Lifetime prediction of ADN

### 3.3. 経時変化が ADN の熱分解に与える影響

ADN は貯蔵の間に AN に分解し、融点、熱分解の発熱量、熱反応性、燃焼速度が低下する<sup>14, 15, 34)</sup>。本研究では、経時変化が ADN 熱分解に与える影響について詳細に検討するため、ADN(2011)/AN 混合試料について TG-DTA-MS による熱挙動および熱分解生成ガスの同時測定を行い、ADN(2011)単体の測定結果と比較した。

ADN(2011)/AN (6:4)の TG-DTA-MS の測定結果を Fig.13 に示す。TG-DTA の結果、発熱および重量減少は 1 回のみ観測された。発熱ピーク温度は、ADN(2011)単体の 2 段階目の発熱と類似の温度であった。生成ガス分析の結果、低温側のガス生成が観測されず、ガスの生成割合にも変化が確認された。以上の結果より、経時変化により熱分解機構に変化があること、特に低温側の反応が抑制されることが考えられる。

3.1 で述べたとおり、ADN は約 90°C で融解すると  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  と  $\text{NH}_3$  に解離する<sup>18)</sup>。ADN の分解反応は酸の存在により促進される<sup>18)</sup>。 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  は強酸( $\text{pK}_a=-5.62$ )である<sup>18)</sup>ことから、ADN の分解が促進され、ADN 単体では低温側(150-175°C)で発熱およびガス生成が観測されたと考えられる。一方、ADN/AN 混合物は、約 60°C で全て融解することから、ADN と AN が同時にそれぞれ  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  と  $\text{HNO}_3$ ( $\text{pK}_a=-1.3$ )に解離すると考えられる。 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  と比べ酸強度の低い  $\text{HNO}_3$  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)]が抑制されたと考えられる。したがって、経時変化により ADN の一部が AN に分解することで解離時の系の酸強度が低下するため、低温側での  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  の分解が抑制されたと考えられる。

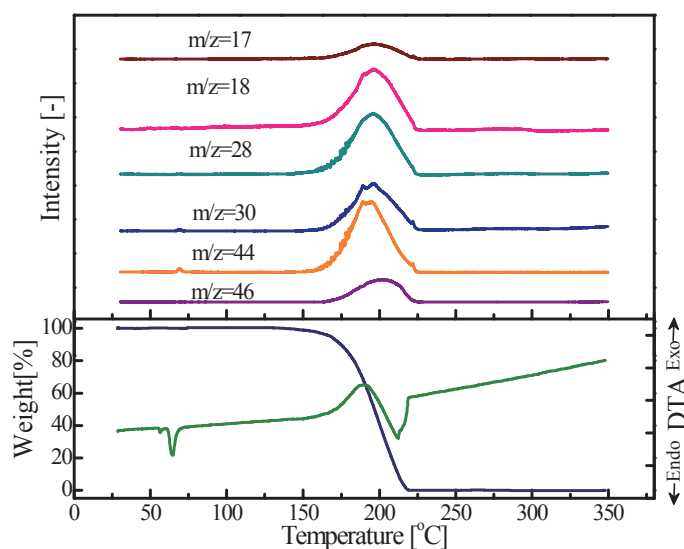


Fig.13 TG-DTA-MS result of ADN(2011)/AN mixture (6:4)

#### 4. まとめ

本研究では，ADN の熱分解機構，寿命，経時変化が ADN の熱分解に与える影響について検討を行い，以下の知見を得た．

ADN の熱分解は 3 つのステージで進行し，温度により分解機構が変化することがわかった．低温側では凝縮相中で ADN の一部が AN と  $N_2O$  に分解することが示された．高温側では低温側と異なるモードでの ADN の分解および AN,  $HNO_3$ ,  $NH_3$  の分解反応が進行することが考えられた．

TAM 等温試験より，ADN の寿命が予測された．また，DSC 昇温試験および TAM 等温試験からの分解量予測および ADN(1998)との比較結果より，ADN のように反応が温度により異なる物質については DSC 昇温試験が適さない可能性が示された．ただし，等温試験の結果を用いても 43%分解までの時間の予測値が ADN(1998)より長くなった．今後はより正確な予測を行うために，ADN の融点以下の温度での等温試験の結果に基づき解析を行う必要がある．

経時変化により，ADN の熱分解機構が変化することがわかった．特に低温側では，ADN の経時変化生成物である AN の解離により生じた  $HNO_3$  が系の酸強度を低下させることにより， $HN(NO_2)_2$  の分解が抑制されることが考えられた．

#### 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, *Thermochimica 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), *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009), pp.589-607
- 4) K. Okamoto, M. Kohga, K. Hasue, Thermal behavior and tensile property of PTHF/HTPB blend, *Science and Technology of 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, *Science and Technology of Energetic Materials* 69 (2008), pp.143-148
- 6) W. P. C. de Klerk, A. E. D. M. van der Heijden, W. H. M. Veltmans, Thermal analysis of the high energetic material HNF, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (2001), pp.973-985
- 7) V. P. Sinditskii, Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30 (2005), pp.269-280
- 8) U. Teipel, T. Heintz, H. H. Krause, Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 25 (2000), pp.81-85
- 9) S. Venkatachalam, G. Santhosh, K. N. Nian, An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramic salts, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29 (2004), pp.178-187
- 10) K. Menke, T. Heintz, W. Schweikert, T. Keicher, H. Krause, Formulation and properties of ADN/GAP propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34 (2009), pp.218-230
- 11) M. Y. Nagamachi, J. I. S. Oliveira, A. M. Kawamoto, R. C. L. Dutra, ADN-The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant, *Journal of Aerospace Technology and Management*, 1 (2009), pp.153-160
- 12) 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
- 13) N. Wingborg, Ammonium dinitramide-water: interaction and properties, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51 (2006), pp.1582-1586

- 14) 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
- 15) H. Matsunaga, Y. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Study of aging mechanism of ammonium dinitramide using thermal analysis and spectrometry, *JAXA Research and Development Memorandum*, JAXA-RM-10-015 (2011), pp.21-34
- 16) A. Hahma, H. Edvinsson, H. Östmark, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 2, melt casting, *Journal of Energetic Materials*, 28 (2011), pp.114-138
- 17) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and  $^{15}\text{N}$  and  $^2\text{H}$  isotopomers, *The Journal of Physical Chemistry A*, 101 (1997), pp.5646-5652
- 18) S. Löbbecke, H. H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22 (1997), pp.184-188
- 19) R. Yang, P. Thakre, V. Yang, Thermal decomposition and combustion ammonium dinitramide (review), *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 41 (2005), pp.657-679
- 20) Y. Takishita, Y. Teramoto, Thermal decomposition characteristics of ammonium dinitramide, *Kayaku Gakkaishi*, 58 (1997), pp.23-28
- 21) 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*, 92 (1993), 178-186
- 22) S. Vyazovkin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition, *Journal of Physical Chemistry A*, 101 (1997), pp.5653-5658
- 23) A. G. Shimakov O. P. Korobeinichev, T. A. Bol'shova, Thermal decomposition of ammonium dinitramide vapor in a two-temperature flow reactor, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 38 (2002), pp.284-294
- 24) D. E. G. Jones, Q. S. M. Kwok, M. Vachon, C. Badeen, W. Ridley, Characterization of ADN and ADN-based propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30 (2005), pp.140-147
- 25) W. P. C. de Klerk, C. Popescu, A. E. D. M. van der Heijden, Study on the decomposition kinetics of FOX-7 and HNF, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72 (2003), pp.955-966
- 26) M. N. Boers, W. P. C. de Klerk, Lifetime prediction of EC, DPA, Akardite II and MNA stabilized triple base propellants, comparison of heat generation rate and stabilizer consumption, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30 (2005), pp.356-362
- 27) W. P. C. de Klerk, W. Colpa, P. J. van Ekeren, Ageing studies of magnesium-sodium nitrate pyrotechnic compositions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85 (2006), pp.203-207
- 28) E. L. M. Krabbendam-LaHaye, W. P. C. de Klerk, R. E. Krämer, The kinetic behavior and

- thermal stability of commercially available explosives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80 (2005), pp.495-501
- 29) M. S. Eroglu, Thermoanalytical life time testing of energetic poly (glycidyl azide) and its precursor, poly(epichlorodrin), *Polymer Bulletin*, 41 (1998), pp.69-76
- 30) H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science Part C*, 6 (1963), pp.183-195
- 31) B. Roduit, C. Borgeat, B. Berger, P. Folly, H. Andres, U. Schädeli, B. Vogelsanger, Up-scaling of DSC data of high energetic materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85 (2006), pp.195-202
- 32) 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, *Russian Chemical Bulletin*, 48 (1999), pp.50-54
- 33) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication 1311 (1996)
- 34) V. A. Strunin, A. P. D'Yakov, and G. B. Manelis, Combustion of ammonium dinitramide, *Combustion and Flame*, 117 (1999), pp.429-434



## ADN/AN 系コンポジット推進薬の着火特性

松本幸太郎<sup>\*1</sup>, 中臺啓太<sup>\*1</sup>, 生出翔<sup>\*1</sup>, 高橋賢一<sup>\*1</sup>, 桑原卓雄<sup>\*1</sup>,  
于秀超<sup>\*2</sup>, 芝本秀文<sup>\*2</sup>, 羽生宏人<sup>\*3</sup>

### Ignition characteristics of ADN/AN composite propellants

Koutarou Matsumoto<sup>\*1</sup>, Keita Nakadai<sup>\*1</sup>, Syou Oide<sup>\*1</sup>, Kenichi Takahashi<sup>\*1</sup>,  
Takuo Kuwahara<sup>\*1</sup>, Xiuchao Yu<sup>\*2</sup>, Hidehumi Shibamoto<sup>\*2</sup>, Hiroto Habu<sup>\*3</sup>

### Abstract

In this research we obtained ignition delay time, chemical ignition delay time, and activation energy of the Ammonium dinitramide (ADN) / Ammonium nitrate (AN) composite propellants. In the results ignition delay time and chemical ignition delay time decrease with increasing atmosphere temperature and increasing concentration of ADN. Activation energy of ADN/AN composite propellant decrease at concentration of ADN between 40 [mass%] and 60 [mass%]. It is consider that reaction of ADN/AN propellant is changed by increasing concentration of AN.

Keywords: Solid propellant, Ammonium dinitramide(ADN), Ammonium nitrate(AN), Ignition, Combustion

### 概要

本研究では、ADN 系推進薬の推進薬表面の燃焼を考察するために、ADN の一部を AN に置き換えて着火実験を行った。AN 混合量が増加するに従い、着火遅れ時間及び化学的着火遅れ時間が長くなることがわかった。さらに、活性化エネルギーを算出した結果、AN 混合量 20 [mass%]～40 [mass%]間で着火特性が変化していることがわかった。

---

\*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

現行の固体推進薬は酸化剤に過塩素酸アンモニウム(AP)を用いている. この AP 系コンボジット推進薬は燃焼ガス中に多量の塩化水素(HCl)を含んでおり, 酸性雨の要因である. 固体推進薬中に金属粒子等の添加物を添加することによる HCl の低減や固定化は十分ではなく, 推進性能も低下してしまうために実現困難である. そのため, AP に代わる低環境負荷な酸化剤が必要とされている.

近年, この要求を満たす酸化剤の一つとしてアンモニウムジニトラミド(ADN)が研究されている<sup>1)~7)</sup>. ADN は分子中にハロゲンを含まず, HCl を発生することがない. さらに, ADN 系推進薬の理論推進性能は AP 系推進薬を上回る<sup>1),2),6),7)</sup>. しかしながら, ADN 系推進薬の燃焼特性として, ロケットモータに使うには速すぎる燃焼速度や高い圧力指数を有することが報告されている. ADN 推進薬を用いるために上に示した ADN の燃焼特性を制御する必要がある. そのために ADN の燃焼特性が何に影響されて変化するのかを調べなければならない. ADN の燃焼特性を調べるために行われてきた研究は, 酸化銅等の触媒, 金属粒子, 各種バインダー, AP との併用などによる ADN 単体, ADN 系推進薬の燃焼特性を調べる研究が行われてきた<sup>1)~7)</sup>.

本研究では, ADN に硝酸アンモニウム(AN)を混合させることにより, ADN 系推進薬の燃焼特性を変化させる手法を用いる. ADN の反応が AN を混合することでどのように変化するか, その機構は研究されていない. AN は ADN と同様にハロゲンを含まない. さらに, AN は非常に安価な酸化剤である.

ADN の燃焼速度は非常に速いことが知られている. 燃焼速度は燃焼表面近傍の気相反応による影響が大きい<sup>8)</sup>ため, 気相中の ADN の反応について研究することは重要である. 本研究では, ADN/AN 系推進薬燃焼時の固相から燃焼表面までの反応を模擬するために, 固相から燃焼表面までの反応を着火機構とみなし<sup>9)</sup>, 電気炉を用いて ADN 系推進薬を高温の窒素(N<sub>2</sub>)ガス中で着火させる着火実験を行った.

## 2. ADN/AN 系推進薬の着火実験

### 2.1 理論計算

#### 2.1.1 着火遅れ時間

着火遅れ時間  $\tau_{ig}$  は物理的着火遅れ時間  $\tau_p$  と化学的着火遅れ時間  $\tau_c$  で構成される. 式(1)にその関係を示す<sup>10)</sup>.

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

物理的着火遅れ時間には物理的過程が含まれており, 化学的着火遅れ時間は化学反応に要する時間である. よって, 物理的過程では着火は起きない<sup>10)</sup>. 本研究では, 実験から着火

しない確率が 100%の時間を物理的着火遅れ時間, 50%の時間を着火遅れ時間とした<sup>11)</sup>. 図 1 に着火しない確率と遅れ時間の関係を示す.

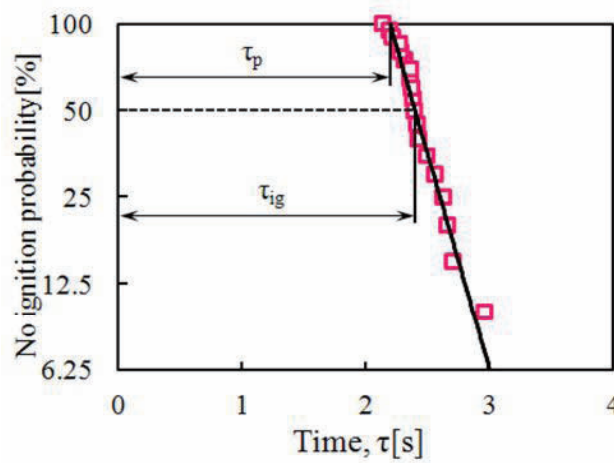


図 1. 物理的着火遅れ時間の定義

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.

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

### 2.1.2 活性化エネルギー

ADN/AN 系推進薬の化学反応過程を調べるために, 活性化エネルギーを取得する. アレニウスの式より, 反応速度定数  $k$  は式(3)のように表せる.

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (3)$$

式(3)より, 反応速度定数は活性化エネルギー  $E_a$ , 温度  $T$ , ガス定数  $R$  及び頻度因子  $A$  から求めることができる. 反応速度定数と化学的着火遅れ時間の関係を式(4)のように表せる.

$$k \propto \frac{1}{\tau_c} \quad (4)$$

式(3), (4)より, 化学的着火遅れ時間と活性化エネルギーの関係は式(5)のように表せる.

$$\frac{1}{\tau_c} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

式(5)を整理することで、活性化エネルギーが求められる。

$$E_a = RT \left( \ln A - \ln \frac{1}{\tau_c} \right) \quad (6)$$

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 ADN 系推進薬

ADN/AN 系推進薬の酸化剤には ADN 及び AN を用いた。ADN 系推進薬のバインダーには末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)を用いた。表 1 に着火実験で用いた推進薬の組成を示す。

表 1. ADN 系推進薬の組成

試料名	組成 [mass%]		
	ADN	AN	HTPB
ADN 0	0	80	20
ADN20	20	60	20
ADN40	40	40	20
ADN60	60	20	20
ADN80	80	0	20

着火実験は各組成で 20 回行った。実験回数が多くなるため、実験に用いた推進薬は 1 辺が 2.0 mm の試料片を用いた。これは、1.5 mm, 2.0 mm, 2.5 mm で予備実験を行った結果、着火遅れ時間に差がほとんどなかったためである。

### 2.2.2 実験装置

図 2 に着火実験で用いた電気炉を示す。電気炉内は N<sub>2</sub> 雰囲気で行った。着火実験を行った際に、炉内温度約 1100 K 以下では ADN80 試料の着火を確認できなかった。また、実験結果より炉内温度 1103 K～1203 K 間で着火遅れ時間の変化を測定することができたため、電気炉内の温度は 1103 K から 1203 K とした。着火遅れ時間はコマ数 600 fps のハイスピードカメラで撮影した動画から算出した。推進薬を電気炉内に投入する際は、試料片を支持棒に設置し、電気炉内に投入する。着火遅れ時間は推進薬が電気炉に投入されてから、輝炎が発生するまでの時間とした。

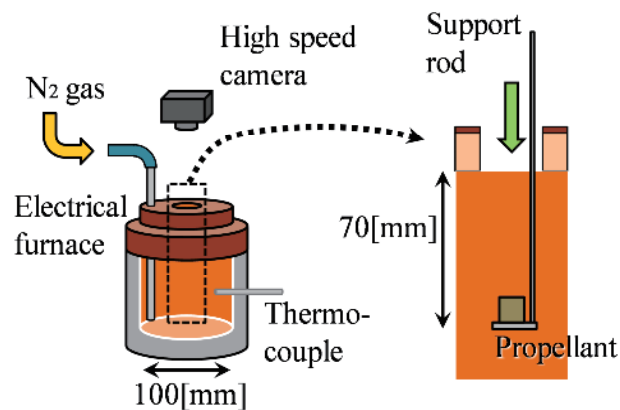


図 2. 着火実験装置

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 着火実験

図 3 に ADN/AN 混合比と着火実験により取得した着火遅れ時間の関係を示す。また、図 4 に ADN/AN 混合比と化学的着火遅れ時間の関係を示す。

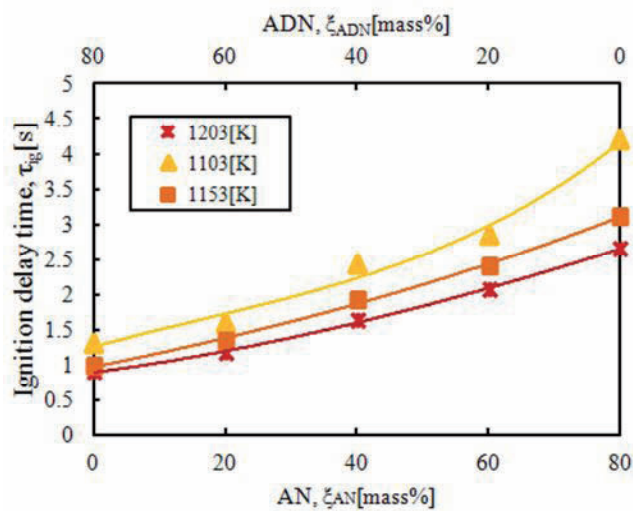


図 3. ADN/AN 混合比と着火遅れ時間の関係

図 3 より、ADN 系推進薬の着火遅れ時間は AN の混合量が増加することで、長くなること  
がわかる。

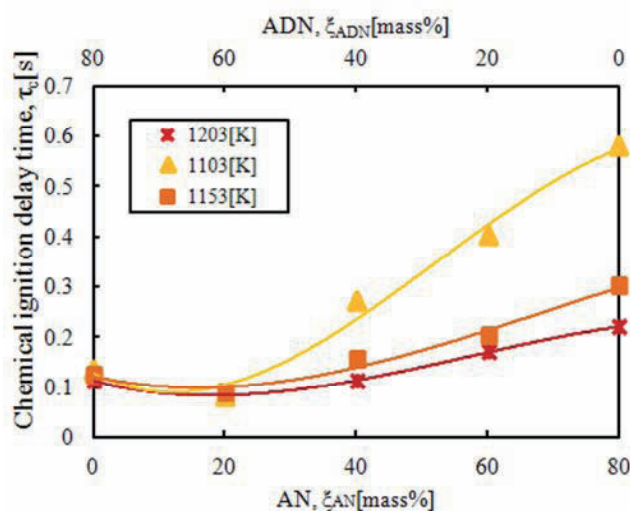


図 4. ADN/AN 混合比と化学的着火遅れ時間の関係

図 4 より化学的着火遅れ時間も同様に, AN 混合量が増加することで長くなっていることがわかる. また, AN 混合量 0 [mass%]~20 [mass%]間での化学的着火遅れ時間の変化が小さい. この原因の一つとして, ADN のガス化による推進薬表面での熱損失が考えられる.

実験より, AN を混合させることで ADN/AN 系推進薬の着火限界温度が変化することがわかった. 炉内温度が 1100 K 以下の場合, ADN80 試料は着火しなかったが ADN60 試料は着火を確認できた. AN の融解について考えると, AN は約 440 K で融解し, 約 480 K で分解する. この融解は吸熱反応である. よって, ADN60 が ADN80 と比較して, より低い温度で着火した原因として, AN を少量混合させたことにより, 推進薬表面からの熱損失が減少したためであると考えられる.

図 5 に炉内温度に対する化学的着火遅れ時間の関係を示す.

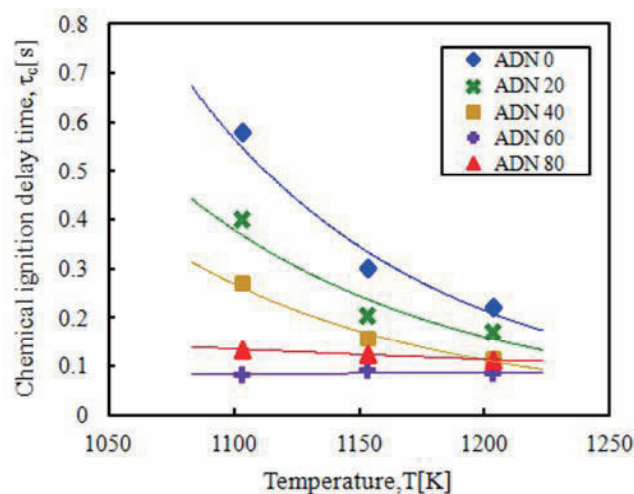


図 5. 炉内温度に対する化学的着火遅れ時間



図 5 より，炉内温度が上昇することで化学的着火遅れ時間が短くなることがわかる．さらに，AN 混合量 0 [mass%]～20 [mass%]と 40 [mass%]～80[mass%]では，炉内温度に対する化学的着火遅れ時間の傾きが変化していることがわかる．このことから，AN の混合量が増加することで，ADN/AN 系推進薬の反応が変化していると考えられる．1103 [K]での化学的着火遅れ時間は AN 混合量 20 [mass%]～40 [mass%]の間で，大きく変化している．ADN60 と ADN80 を比較すると，着火遅れ時間は ADN80 の方が短い，化学的着火遅れ時間は ADN60 の方が短くなっている．これは着火限界温度と同様に，AN を混合したことによる推進薬表面での熱損失の減少が原因の一つとして考えられる．

次に，式(6)を用いて，取得した化学的着火遅れ時間より活性化エネルギーを算出する．図 6 に ADN/AN 混合量と活性化エネルギーの関係を示す．

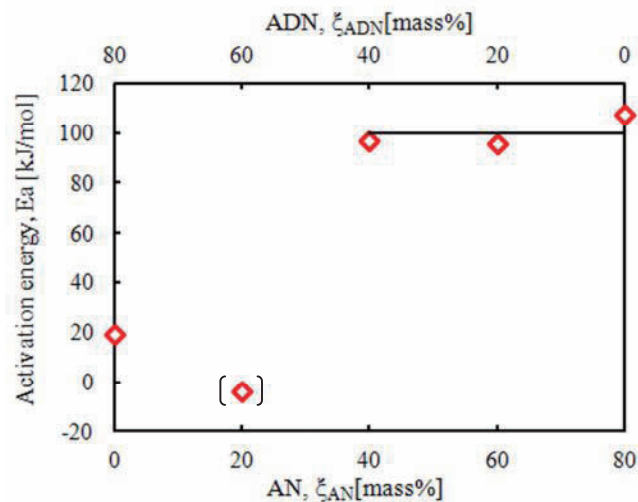


図 6. ADN/AN 混合量と活性化エネルギーの関係

図 6 より，活性化エネルギーは AN 混合量 20 [mass%]～40 [mass%]間で急激に変化していることがわかる．AN 混合量 40 [mass%]～80 [mass%]では変化は小さい．このことから，ADN/AN 系推進薬表面での反応が AN 混合量増加によって変化していることが確認できる．このことから ADN/AN 系推進薬の推進薬表面の化学反応過程は AN 混合量 0 [mass%]～20 [mass%]では ADN の反応が律速し，AN 混合量 40 [mass%]～80 [mass%]では AN の反応が律速していると考えられる．

#### 4. 結論

- ・ AN の混合量が多くなると着火遅れ時間及び化学的着火遅れ時間が長くなる．
- ・ AN 混合量の変化に対する活性化エネルギーの関係より，ADN/AN 系推進薬の着火特性が AN 混合量 20 [mass%]～40 [mass%]間で変化している．
- ・ AN 混合量 40 [mass%]～80 [mass%]では AN の反応が律速し，AN 混合量 0 [mass%]～20 [mass%]では ADN の反応が律速していると考えられる．

## 参考文献

- 1) Fujisato, K. etc, “Combustion of ADN (Ammonium Dinitramide) Composite propellants”, Autumn of 2010 Conference of Research Society of Explosives, Japan Explosives Society, pp.25-28, (2010).
- 2) 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.
- 3) V. A. Strunin. etc, “Combustion of Ammonium Dinitramide”, Combustion and Flame vol.177, pp.429-434, (1999).
- 4) Satyanarayanan R. Chakravarthy. etc, “Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29, No. 4, pp.220-230, (2004).
- 5) Klaus Menke. etc, “Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants”, Propellants Explosives, Pyrotechnics 34, pp.218-230, (2009).
- 6) O. P. Korobeinichev. etc, “COMBUSTION OF AMMONIUM DINITRAMIDE / POLYCAPROLACTONE PROPELLANTS”, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 29, pp.2955-2961, (2002).
- 7) Oleg P. Korobeinichev. etc, “Study of Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide / Polycaprolactone Propellants” Journal of PROPULSION AND POWER Vol. 19, No. 2, (2003).
- 8) Kubota, N. etc, “Propellant handbook”, Japan Explosives Society, p. 158, (2005).
- 9) W. Beckstead. etc, “Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients”, Progress in Energy and Combustion Science 33, pp.497–551, (2007).
- 10) Kumagai, S., “Combustion”, Iwanami Syoten, pp.68-72, (1976).
- 11) Kuwahara, T. etc, “Static Electric Sensitivity Characteristics of Zr/BaCrO<sub>4</sub> Pyrolants”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29, No. 1, pp.56-62, (2004).

# 大気圧グロープラズマによる硝酸アンモニウムの防湿加工処理

田中 邦翁<sup>\*1</sup>, 藤里 公司<sup>\*2</sup>, 和田 英一<sup>\*3</sup>, 羽生 宏人<sup>\*4</sup>, 小駒 益弘<sup>\*1</sup>

## Moisture Prevention Layer Formation on Ammonium Nitrate Surface by Atmospheric Pressure Glow Plasma

Kunihito Tanaka<sup>\*1</sup>, Koji Fujisato<sup>\*2</sup>, Eiichi Wada<sup>\*3</sup>, Hiroto Habu<sup>\*4</sup> and Masuhiro Kogoma<sup>\*1</sup>

### Abstract

Ammonium nitrate (AN) surface was coated with moisture prevention layer by the atmospheric pressure glow (APG) plasma deposition to use AN as an oxidizer of composite solid propellants. The hygroscopic property of AN was examined via mass increase of AN powder in a constant temperature and humidity oven. Although the AN treated hexafluoropropene (HFP) / He APG plasma showed no improvement in the moisture-proof property at 70%RH (35°C), it showed perfect moisture-proof property at 50%RH (35°C).

Keywords: Ammonium nitrate, atmospheric pressure glow plasma, hexafluoropropene

### 概要

固体推進薬の低コスト化と低環境負荷が求められており、酸化剤に硝酸アンモニウム(AN)を用いることが考えられているが、ANの高い吸湿性が実用の妨げとなっている。そこで本研究では、大気圧グロープラズマを用いた薄膜堆積により、AN粉体へ防湿性を付与させることを目的とした。長さ1mのガラス管中にヘキサフルオロプロペン/ヘリウム混合ガスでプラズマを発生させ、そこにAN粉体を通過させることで重合物を堆積させた。吸湿性の評価は、恒温恒湿炉に粉体を設置し、質量の時間変化を測定することで行った。湿度70%RH(35°C)では吸湿性にほとんど変化はなかったが、50%RHではほぼ完全に吸湿を抑えることができた。

### 1. 緒言

固体推進薬の酸化剤として過塩素酸アンモニウム(AP)は広く用いられているが、今後さらなる性能改善とそもそもAPに含まれる塩素に起因する、排ガス中の塩化水素による環境汚染を低減する目的から、硝酸アンモニウム(AN)系の酸化剤の使用が検討されている。このAN系の酸化剤は安価なこともあり、古くから固体燃料に用いられてはいるものの、その高い吸湿性のために油などで覆うなど処置が必要であり、限定的な使用に止まっている。よって、AN系酸化剤を固体推進薬として利用するには、何らかの方法で吸湿性を低減、可能ならば完全に水に不溶な状態にすることが求められている。

一方、我々の研究室では、大気圧グロープラズマという大気圧下でもグロープラズマを発生させる技術を開発し、このプラズマを用いた様々な固体表面処理について研究を行ってきた。特に、今回の処理対象であるANの様な粉体に対する表面処理・薄膜堆積に関する研究を継続して行ってきた実績があり<sup>1-5)</sup>、世界的に見てもほぼ他に例は無い。グロープラズマによる処理は、基本的に鑑

\*1 上智大学 理工学部 物質生命理工学科

Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University

\*2 東京大学大学院工学系研究科

Graduate School of Faculty of Engineering, The University of Tokyo

\*3 宇宙航空研究開発機構 宇宙輸送ミッション本部

Japan Aerospace Exploration Agency, Space Transportation Mission Directorate

\*4 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

Japan Aerospace Exploration Agency, Institute of Space and Astronautical Science

識処理であるので吸湿性のあるANの処理に適しており、さらに大気圧グロープラズマならば、低圧グロープラズマに比べて粉体の操作性に優れており、さらに昇華性を持つANを低圧グロープラズマで処理することは困難であることが予想される。そこで本研究では、大気圧グロープラズマを用いてAN粉体上へ薄膜を堆積し、防湿性を付与させることを目的とした。堆積させる膜のモノマーには、高堆積速度で知られているエチレンと、強い疎水性を示すことで知られているヘキサフルオロプロピレン(HFP)の二種類を用いることにした。

## 2. 実験方法

薄膜堆積には、図1に示す放電処理装置を用いた。処理手順は次の通りである。まず、市販のANを乳鉢で粉碎し、目の粗さが $150\ \mu\text{m}$ のふるいにかけたものを真空デシケーター中に1時間以上保管することで、可能な限り脱水を行った。この粉体を装置上部にある粉体溜めに入れ、装置内部の空気を除去するために6 Pa程度までロータリーポンプで真空引きした後に、表1に示す処理ガスを導入して大気圧に戻した。ガスを導入し、流通状態で放電を発生させ、少しずつ粉体を落下させて処理を行った。測定が困難なために正確な処理時間は不明だが、放電場の通過時間は約1秒未満であった。

処理後の粉体は、恒温恒湿炉内に設置した $0.1\ \text{mg}$ まで測定できる化学天秤に粉体 $3\ \text{g}$ を乗せ、質量の増加を一定時間毎にPCで自動記録をすることで吸湿性の評価を行った。この評価を行うときは、事前に真空デシケーター中に1時間以上保管してできるだけ水分を取り除いてから行った。また、表面の化学組成についてはXPS (Ulvac Phi, ESCA5800ci)を用いて行い、表面構造については極低加速電圧電子顕微鏡によって評価を行った。

## 3. 結果と考察

未処理のAN粉体は、粉体同士が湿り気にくっついているような重たい流動性を示していたのに対し、プラズマ処理したAN粉体は、一度の処理だけでサラサラの流動性を示すようになった。これだけでも堆積物による効果が見て取れたが、まずはXPSで表面元素組成を調べた。その結果を図2に示す。ANの昇華性と脱水の効果のためにXPSの測定室圧力が上昇してしまったため、

表1 放電条件

放電周波数 / MHz	13.56
放電電力 / W	600
He流量 / slm	
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> 使用時	6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 使用時	4
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> 流量 / sccm	4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 流量 / sccm	20
電極間距離 / mm	3
粉体導入量 / g	3

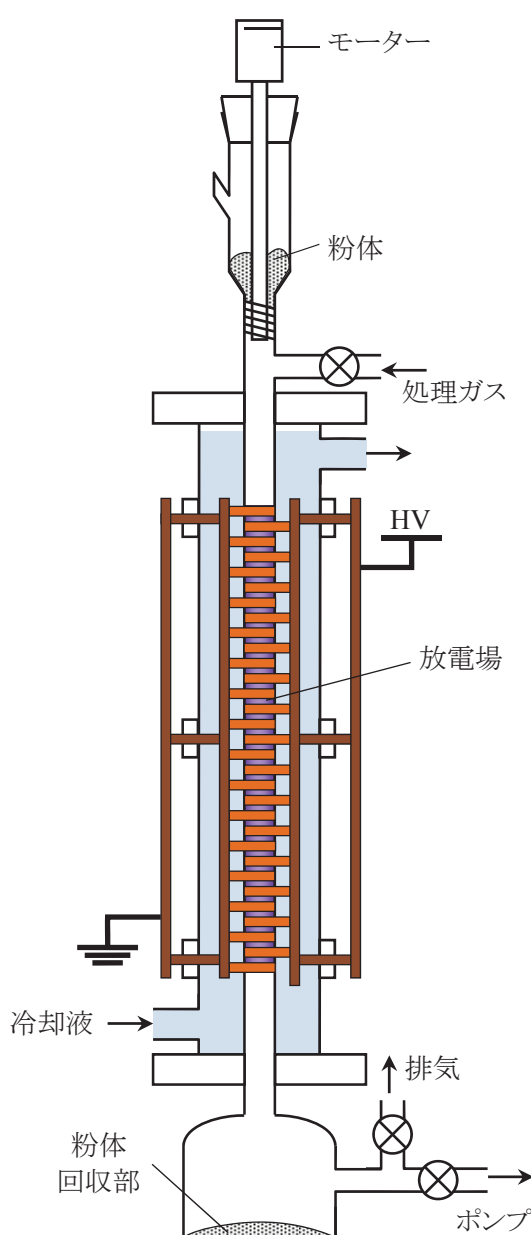


図1 装置概略図

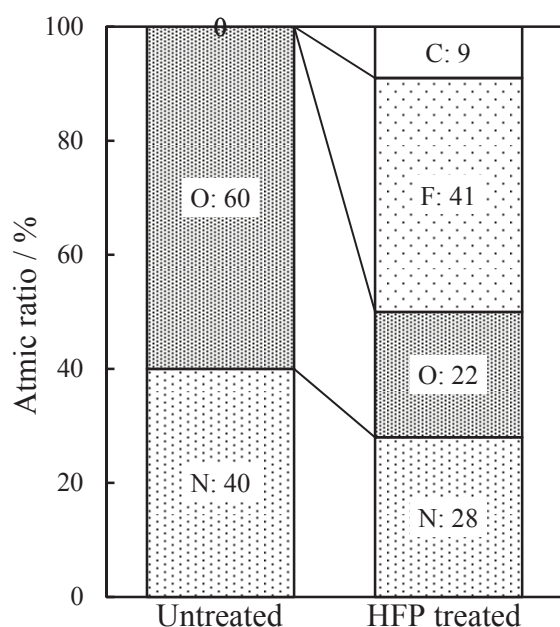


図2 AN粉体の表面元素組成比

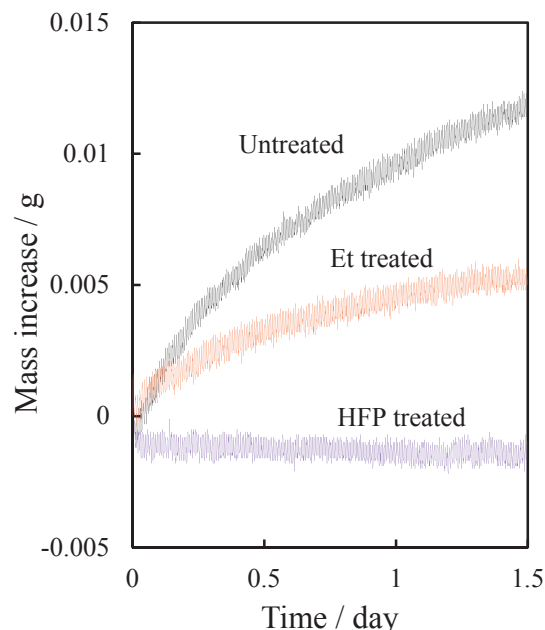


図3 湿度50%RhにおけるAN粉体の質量変化

一つのサンプルしか測定が行えていないが、ひとまず処理ANには炭素とフッ素原子が検出されたことから、HFPが堆積していることが確認できた。また、ANに由来する窒素原子が測定されたことから、堆積した膜がXPSの測定限界である10 nm以下であるか、まばらに堆積していることが示唆されている。

次に、炉内温度35°Cで、湿度を変えながら質量増加を測定してみた。まず、相対湿度50%で測定した結果を図3に示す。未処理の粉体では、質量が経過時間と共に増加しているのに対し、薄膜を堆積した粉体については、その増加量が減少していることが分かる。特に、HFPで処理したANについては吸湿性を全く示していなかった。これは、エチレンを堆積させた膜よりも、HFPの体積膜の方が高い疎水性を持つためであると考えられる。よって、以後の結果はHFPで処理したANの結果だけについて示していく。

続けて、湿度を変えて何処まで防湿性を維持できるかを調べることにした。その結果を、図4～6に

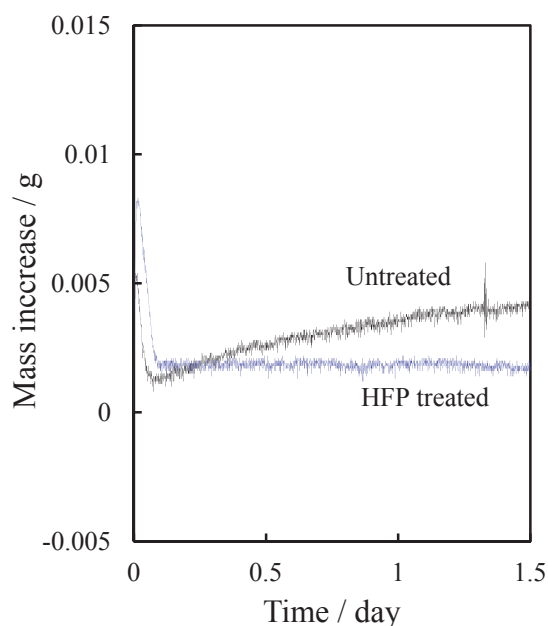


図4 湿度60%RhにおけるAN粉体の質量変化

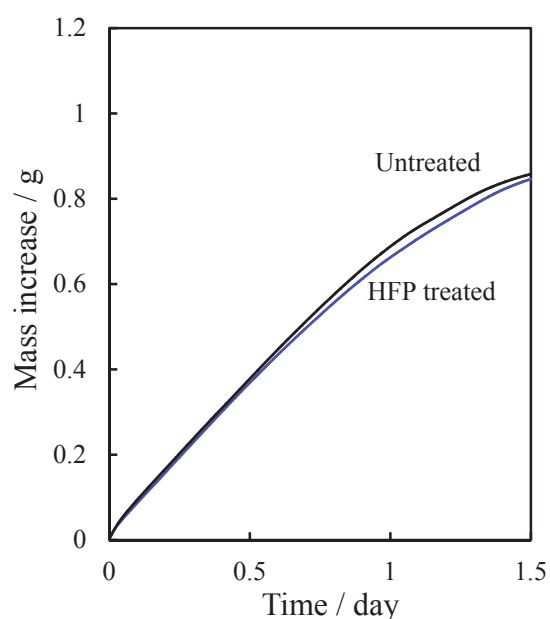


図5 湿度65%RhにおけるAN粉体の質量変化



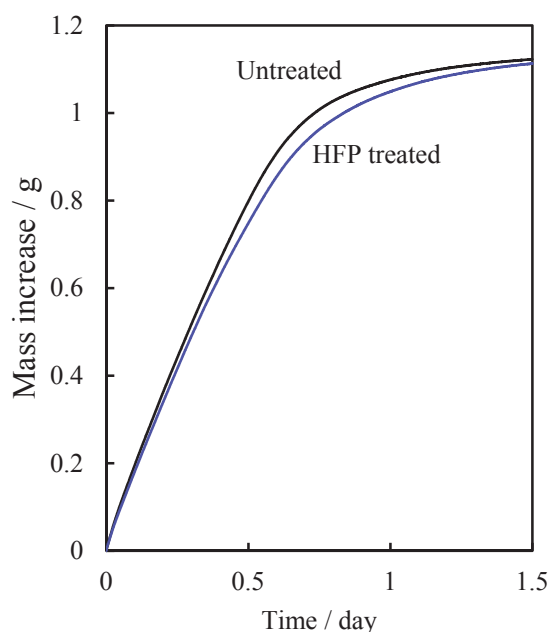


図6 湿度70%RhにおけるAN粉体の質量変化

には白い付着物が確認できる。また、未処理には見られなかった粉体が、処理した後はそれなりに見受けられた。(図7 b) 処理後、プラズマ処理装置内壁に水に可溶な堆積物があつたこと、処理中のガス温度は室温であつたことから、恐らくANがプラズマ中の活性種から受けたエネルギーによって分解・昇華したことによって形状変化が起きたと推測される。図7 c)を見ると、扁平状の付着物がはっきりと確認できる。一方、図7 d)では、半球状の堆積物が確認できる。このことと、今回用いた

示す。湿度60%において、未処理も処理したANも初期段階で急激な質量増加と減少を示しているが、この現象に関する理由については今のところ不明である。それ以外については、50%のときと同様に、吸湿性を完全に防ぐことに成功している。湿度を65%以上にすると、ANは急激に吸湿性を示し、未処理も処理したものも、最終的には完全に潮解してしまった。このような場合だと、結果からは極僅かながら、潮解までの時間が遅くなっているように見受けられるものの、測定誤差範囲内と見ざるを得ない差である。よって、今回の処理においては、粉体を完全に堆積膜で覆い尽くすことはできておらず、隙間が空いていることが推測できた。そのことを確認するため、低加速電圧電子顕微鏡による観測を行った。

図7 a～d)と図8は、それぞれ未処理と処理済み粉体のSEM写真とEDX解析像である。未処理と処理したものを比べると、処理した粉体状

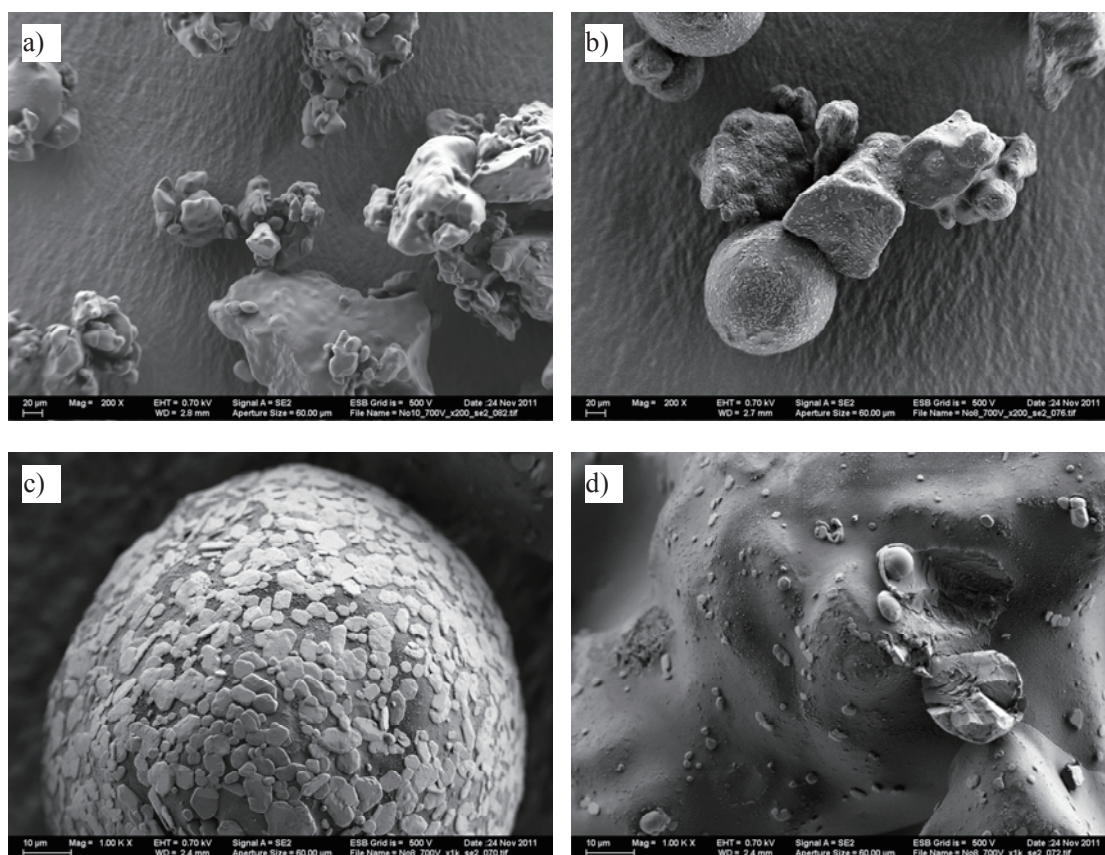


図7 AN粉体のSEM写真: a) 未処理, b～d) HFPで堆積処理した粉体

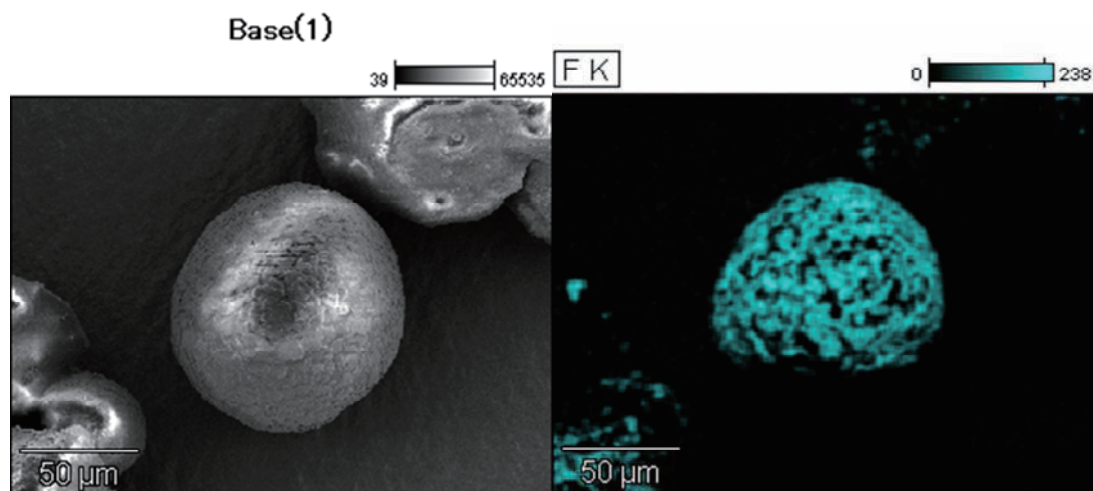


図 8 処理 AN 粉体の EDX 解析像

電源がRFであることを併せて考えると、恐らく高い活性種密度のために気相中での成長反応が速く、ある程度高分子量化した重合体が粉体に付着していると推測される。また、扁平状の堆積物は、付着時は半球状であったものが他の粉体と衝突したときに潰れて平らになったと思われる。またEDXの結果から、付着物とフッ素原子の分布が一致していることから、この付着物がHFPの重合体であることは明らかである。以前の研究で得られた堆積速度から<sup>6-7)</sup>、堆積している膜の厚さは約数nm、厚くても数十nm程度ではないかと推測していたが、数μmオーダーの大きさの重合物が確認できたことは、非常に大きな発見である。

#### 4. まとめ

大気圧グロープラズマを用いた薄膜堆積処理によって、完全ではないものの、ANに防湿性を付与することに成功した。SEM写真からも明らかとなり、粉体を完全に膜で覆い尽くすところまでは至っていない。今後は、単純に処理時間を延ばすことで膜厚を増加させることと、AN粉体になんらかの薄膜原料(液体)を吸着させておき、それをプラズマ処理によって固化する二つの方法について検討を行っていく予定である。それには、長時間の薄膜堆積処理が行える装置を作成と、適切な薄膜原料の模索が必要であると考えている。

#### 参考文献

- 1) Tatsuya Mori, Kunihito Tanaka, Tadaaki Inomata, Atsushi Takeda and Masuhiro Kogoma, "Development of Silica Coating Methods for Powdered Pigments with Atmospheric Pressure Glow Plasma", *Thin Solid Films*, **316**, 1-2, (1998), pp.89-92.
- 2) Shuhei Ogawa, Atsushi Takeda, Masahiro Oguchi, Kunihito Tanaka, Tadaaki Inomata and Masuhiro Kogoma, "Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma", *Thin Solid Films*, **386**, 2, (2001), pp.213-216.
- 3) Masuhiro Kogoma, Kunihito Tanaka and Atsushi Takeda, "Powder treatments using atmospheric pressure glow plasma <Silica coating of TiO<sub>2</sub> fine powder>", *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **18**, 2, (2005), pp.277-280.
- 4) Masuhiro Kogoma, Satoshi Hashimoto and Kunihito Tanaka, "Surface Modification of Polyethylene Powder by Atmospheric Pressure Glow Plasma", *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **19**, 2, (2006), pp.231-234.
- 5) Masuhiro Kogoma, Atsushi Takeda and Kunihito Tanaka, "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Multi Coating of TiO<sub>2</sub> Powder Treated in Atmospheric Pressure Glow Plasma", *IEEJ Trans. FM*, **127**, 7, (2007), pp.417-422.



- 6) Yoshihisa Yaganawa, Masuhiro Kogoma and Kunihiro Tanaka, “ Deposition of hexafluoropropene by atmospheric pressure glow plasma on an elastic polymer: Application to release coating on pressure-sensitive adhesive tapes”, Thin Solid Films, **515**, 9, ( 2007), pp.4116-4120.
- 7) Ren Ozaki, Masuhiro Kogoma and K unihiro Tanaka, “ The deposition mechanism of atmospheric pressure glow plasma polymerized hexafluoropropene: Gas phase analysis of HFP plasma”, Thin Solid Films, 518, 13, (2010), pp.3566-3569.

# 極低加速電圧 SEM による硝酸アンモニウムおよびアンモニウムジニトラミド 粒子の撮影および C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> コーティング層の観察

## Observation of the C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> coated ammonium nitrate and ammonium dinitramide particle surface by the low energy SEM

和田英一<sup>1</sup>, 羽生宏人<sup>2</sup>, 藤里公司<sup>3</sup>, 田中邦翁<sup>4</sup>, 小駒益弘<sup>4</sup>

Eiichi Wada, Hiroto Habu, Kohji Fujisato, Kunihito Tanaka and Masuhiro Kogoma

### 概要

本研究会の研究対象である固体酸化剤粒子は、その特性上、電子顕微鏡観察環境下において強い電子線を照射すると分解しガス化するため、高倍率での表面観察は困難であった。また、本研究会の目的のひとつである薄膜コーティングを施した粒子の場合、表面帯電を逃がす目的で被観察物に施す金属蒸着も良好な観察を妨げる要因であった。今回、低い電子線加速電圧において良好な分解能を得られる極低加速電圧 SEM を用いて対象物を観察したところ、良好な観察結果を得たためここに報告する。

### 【極低加速電圧 SEM の特徴】

ナノオードの表面構造解析に適しており、絶縁物（セラミクス、ポリマ等）でも自然な状態で表面観察が可能である。（試料の導電コーティングが不要）

### 【極低加速電圧 SEM の仕様】

- 今回の観察では ZEISS 社製の ULTRA55 を使用した。
- 加速電圧：100V～30kV （※今回の観察では 700V を使用）
- 分解能：1.0nm(15kV), 1.7nm (1kV) , 4.0nm (100V)
- EDX<sup>(\*)</sup> 用の検出器を搭載

(\*)エネルギー分散型 X 線分析：Energy Dispersive X-ray Spectrometry

### 【観察結果概要】

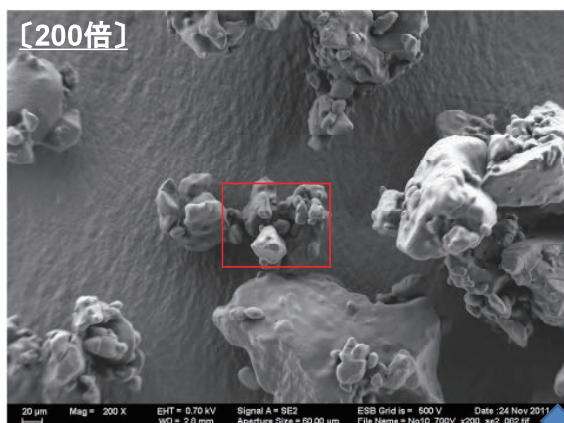
- 1000 倍程度まで良好な観察結果を得た。
- 高倍率では粒子素地の分解・ガス化が見られた。
- 粒子表面にテフロン様（C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>）の薄膜コーティングを施した粒子について、コーティング素材の付着状況を詳細に観察できた。
- コーティングを施した粒子に対して EDX を実施したところ、付着物が分布している箇所にフッ素の反応が見られ、付着物がコーティング素材であることが確認された。

<sup>1</sup> 宇宙航空研究開発機構 宇宙輸送ミッション本部

<sup>2</sup> 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

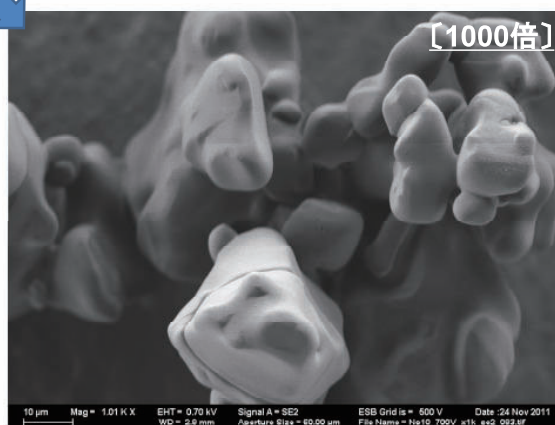
<sup>3</sup> 東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻

<sup>4</sup> 上智大学 理工学部 物質生命理工学科

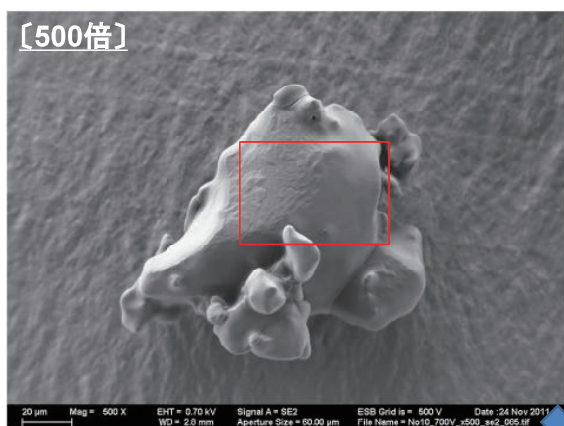


### 【硝酸アンモニウム (AN)】

- $C_3F_6$ コーティング前
- 角張った岩石様の粒子が多く、球状の粒子は見られない。



3

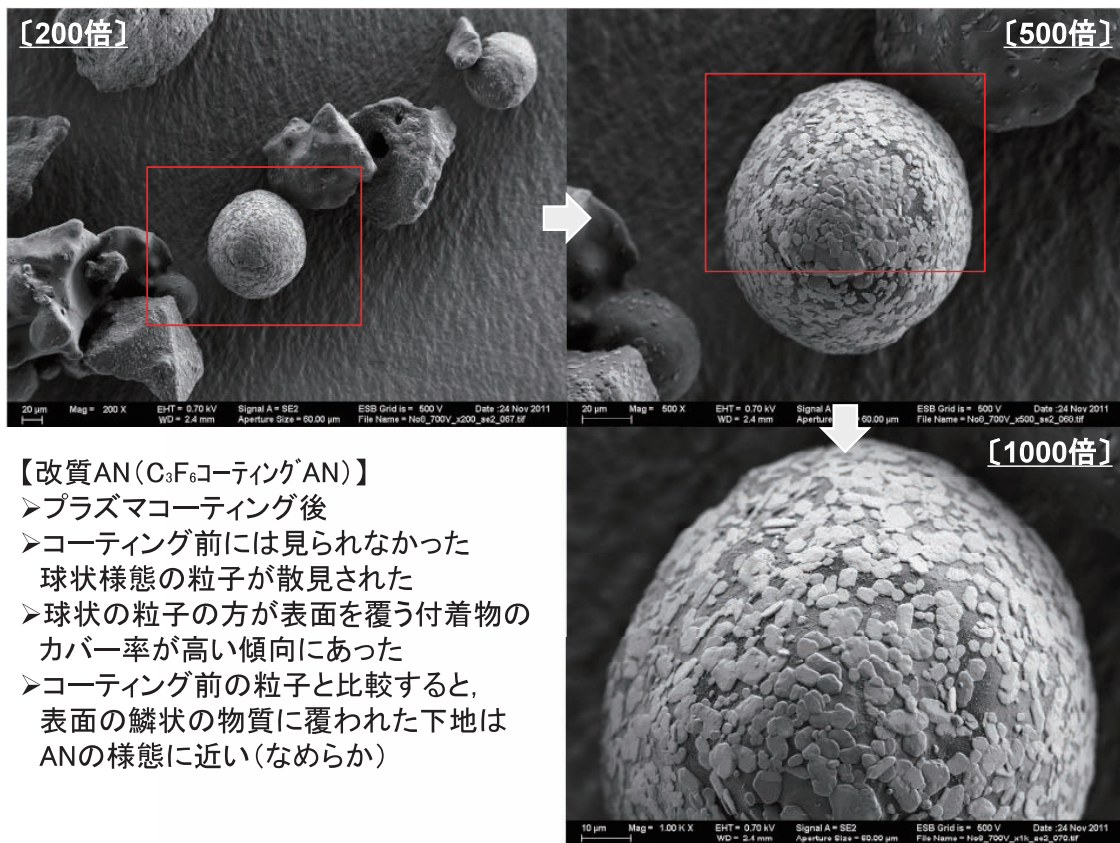


### 【硝酸アンモニウム (AN)】

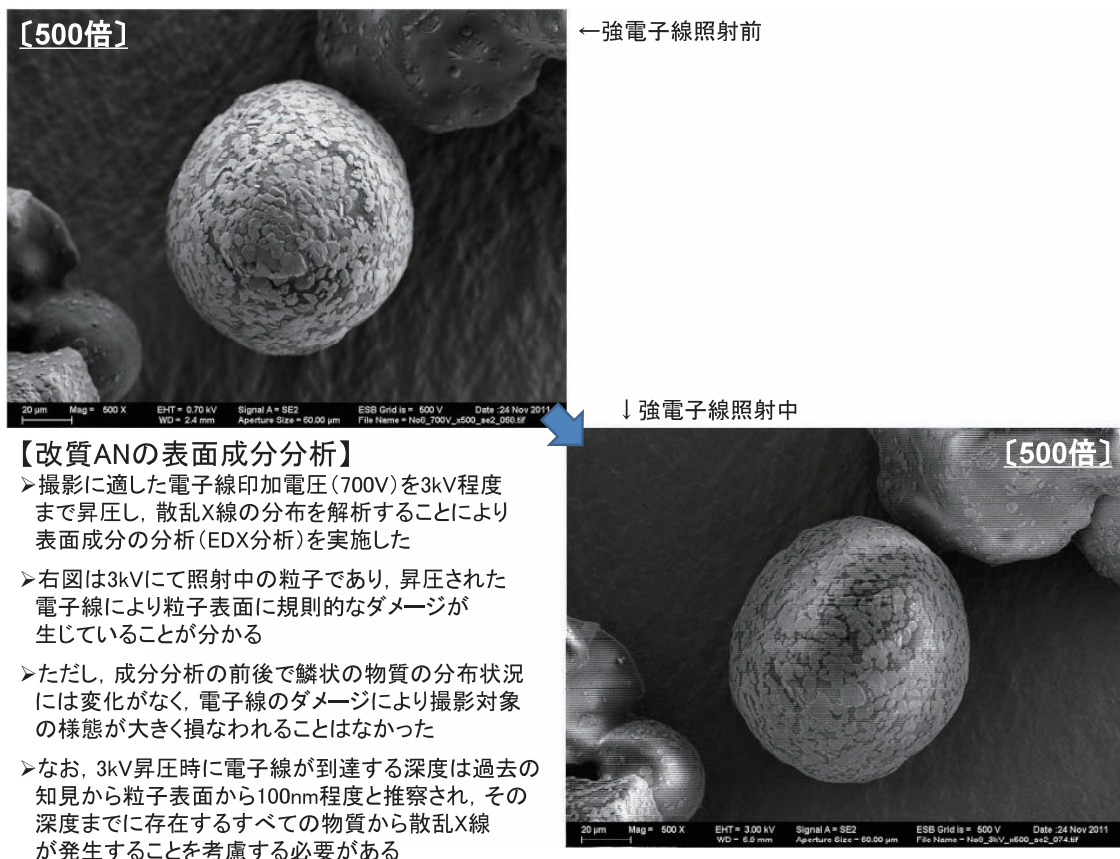
- $C_3F_6$ コーティング前
- 表面は非常になめらか
- 右写真以上に拡大すると電子線の集積密度増加により分解が見られた



4



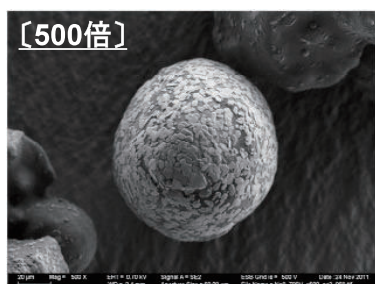
5



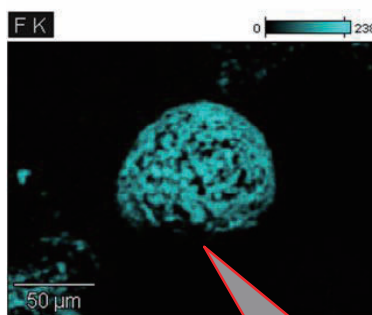
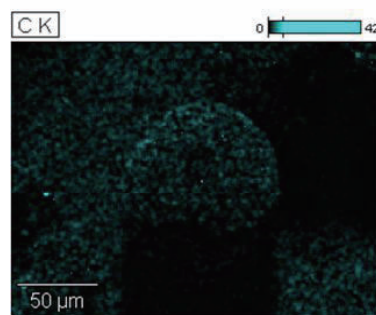
6



## 【改質ANの表面成分分析結果】



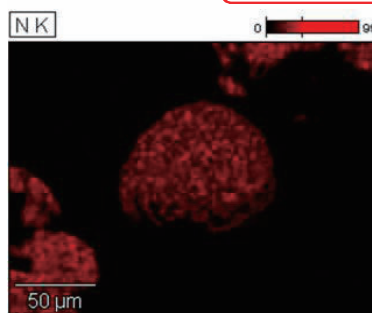
〔SEM撮影結果〕

〔フッ素の分布(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>由来)〕〔炭素の分布(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>由来)〕

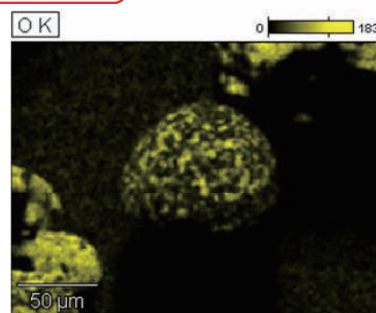
➤EDXにより表面分布解析を実施

➤AN(H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)およびテフロン様コーティング材(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)の反応を示す分布が得られた(※水素原子は散乱X線の強度が弱いため検出されなかった)

➤鱗状の分布域に強いフッ素原子の反応が、下地に相当する分布域に強い酸素原子の反応がみられることから、鱗状の物質がC<sub>3</sub>F<sub>6</sub>コーティングに相当すると考えられる



〔窒素の分布(AN由来)〕

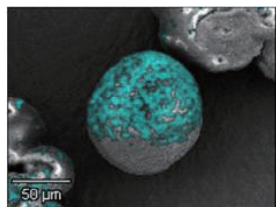


〔酸素の分布(AN由来)〕

南半球の撮像結果が薄いのは、散乱X線の観測機器が北半球側から斜めの視角で観察しているため

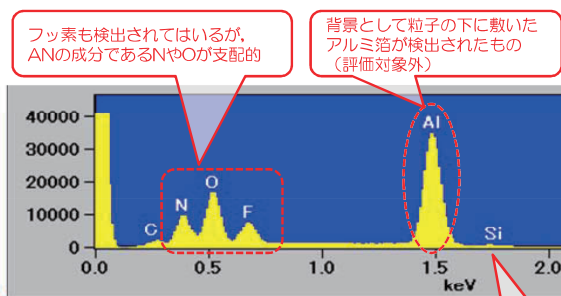
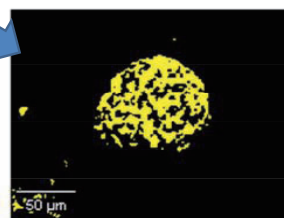
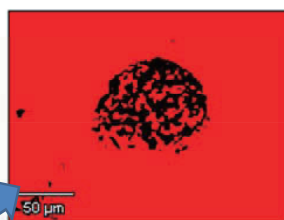
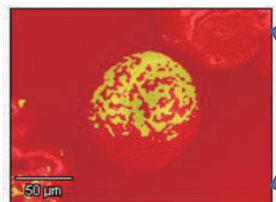
7

## 【改質ANの表面成分分析結果】



〔SEM撮影結果とフッ素分布を重ね合わせ〕

フッ素の反応が強い部分とそれ以外にマップを塗り分け

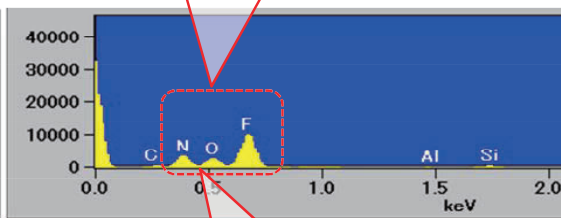


フッ素も検出されているが、ANの成分であるNやOが支配的

背景として粒子の下に敷いたアルミ箔が検出されたもの(評価対象外)

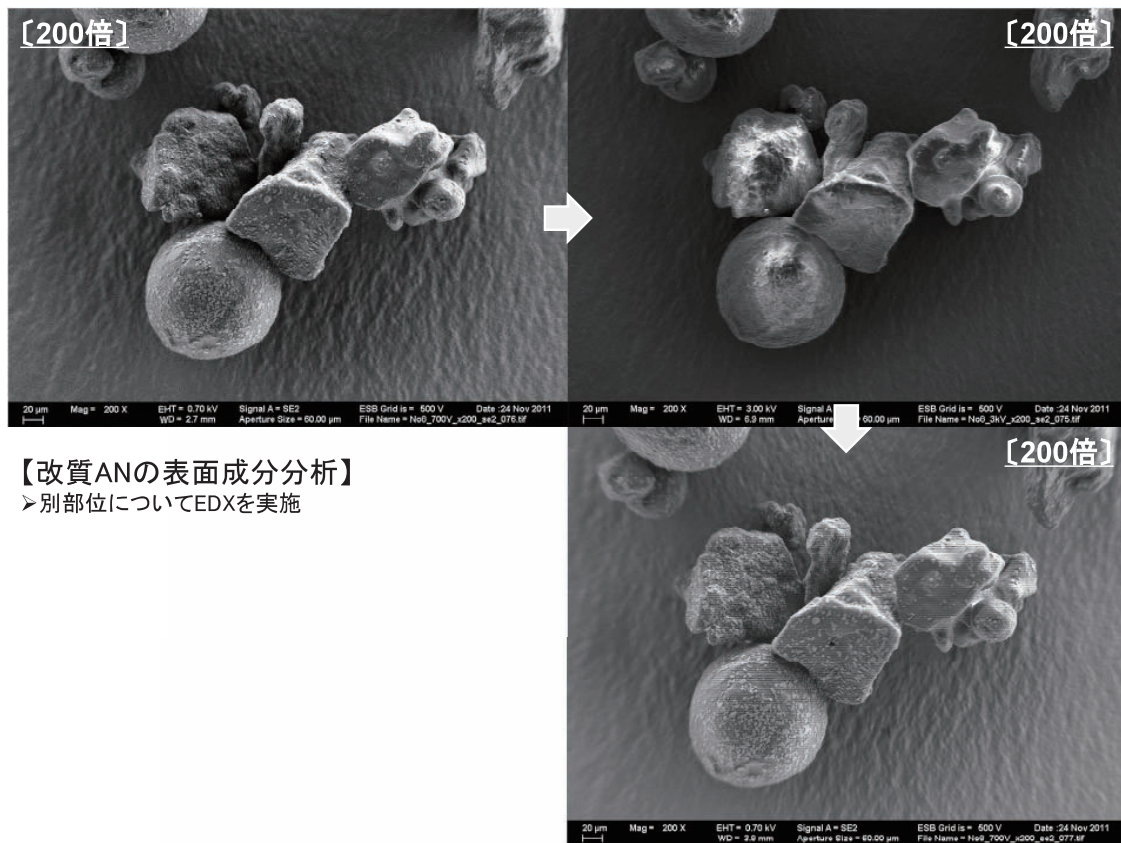
ネグリスブル

上図と比較すると、明らかにフッ素が支配的であり、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>コーティング部と推察される



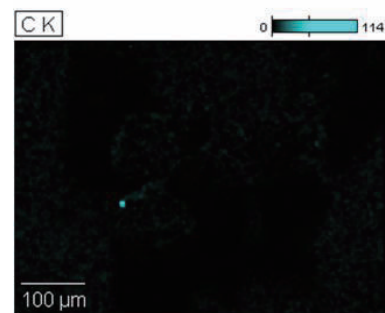
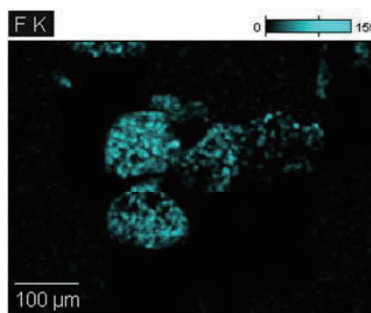
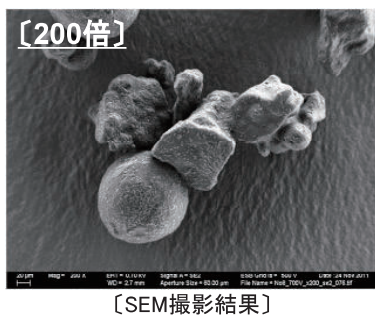
電子線がコーティング層よりも深い位置まで侵入するため、下地のANの成分が一部検出されている

8

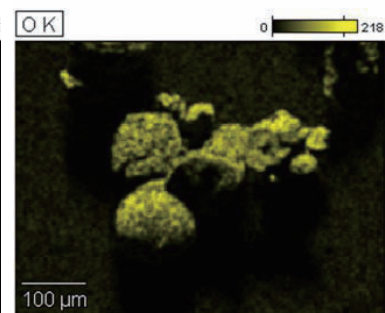
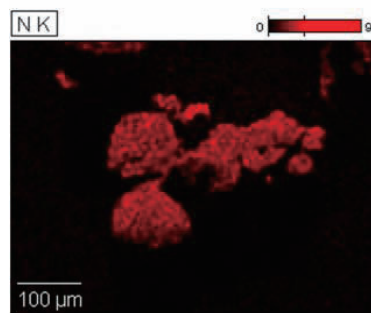


9

### 【改質ANの表面成分分析結果】



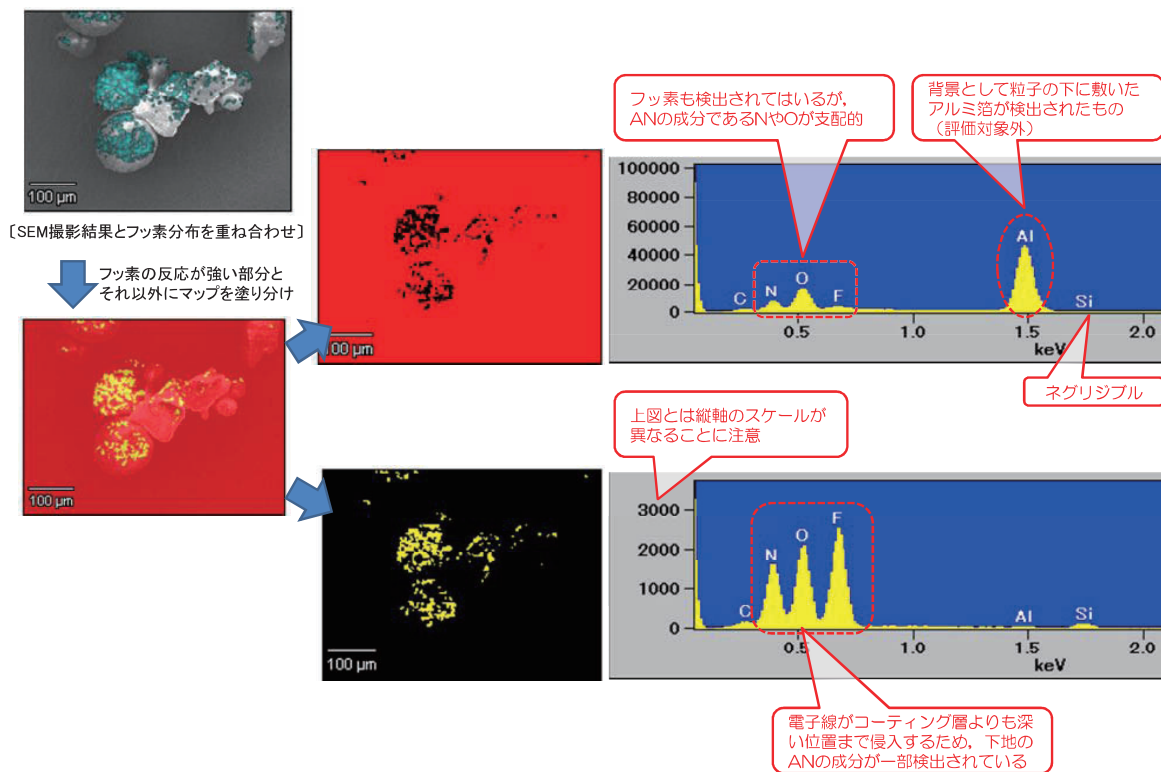
- EDXにより表面分布解析を実施
- 鱗状の分布域に沿ってフッ素原子の反応が見られた
- ただし、エッジが少ない球状に近い粒子のほうが良好にコーティングが分布している傾向が見られる



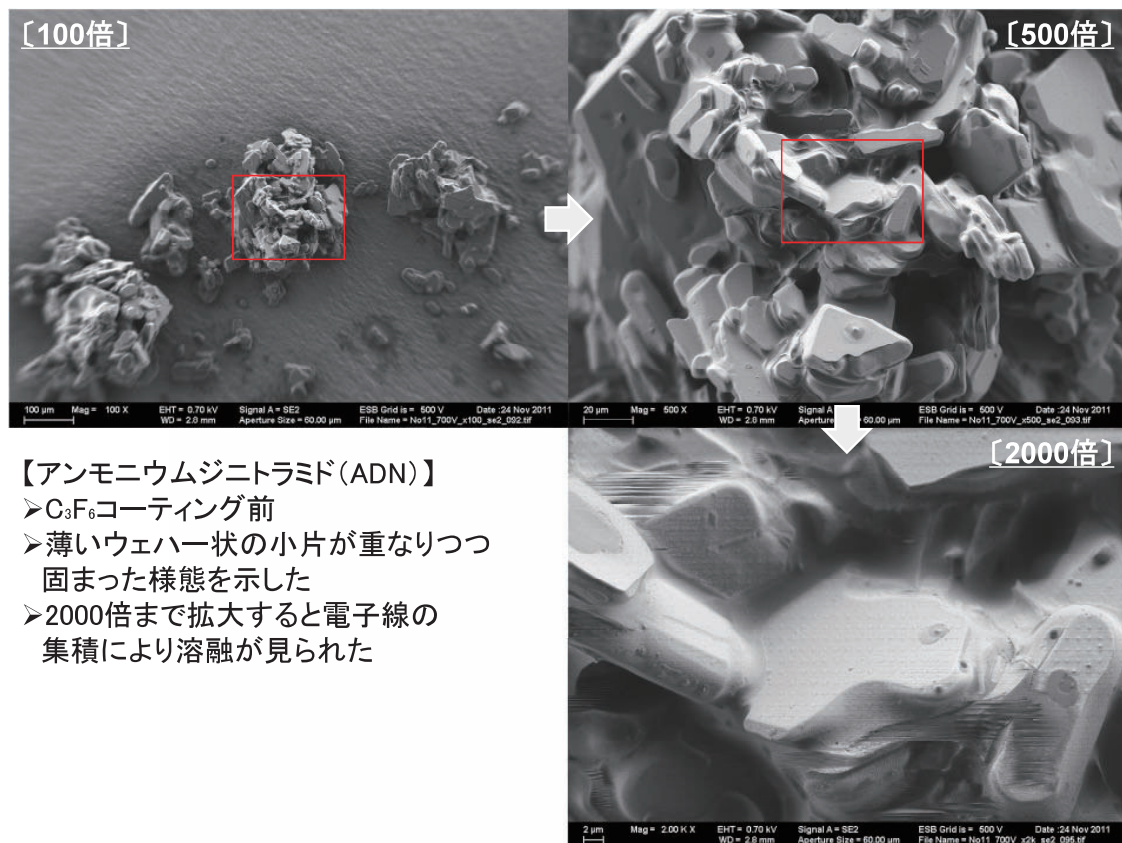
10



## 【改質ANの表面成分分析結果】

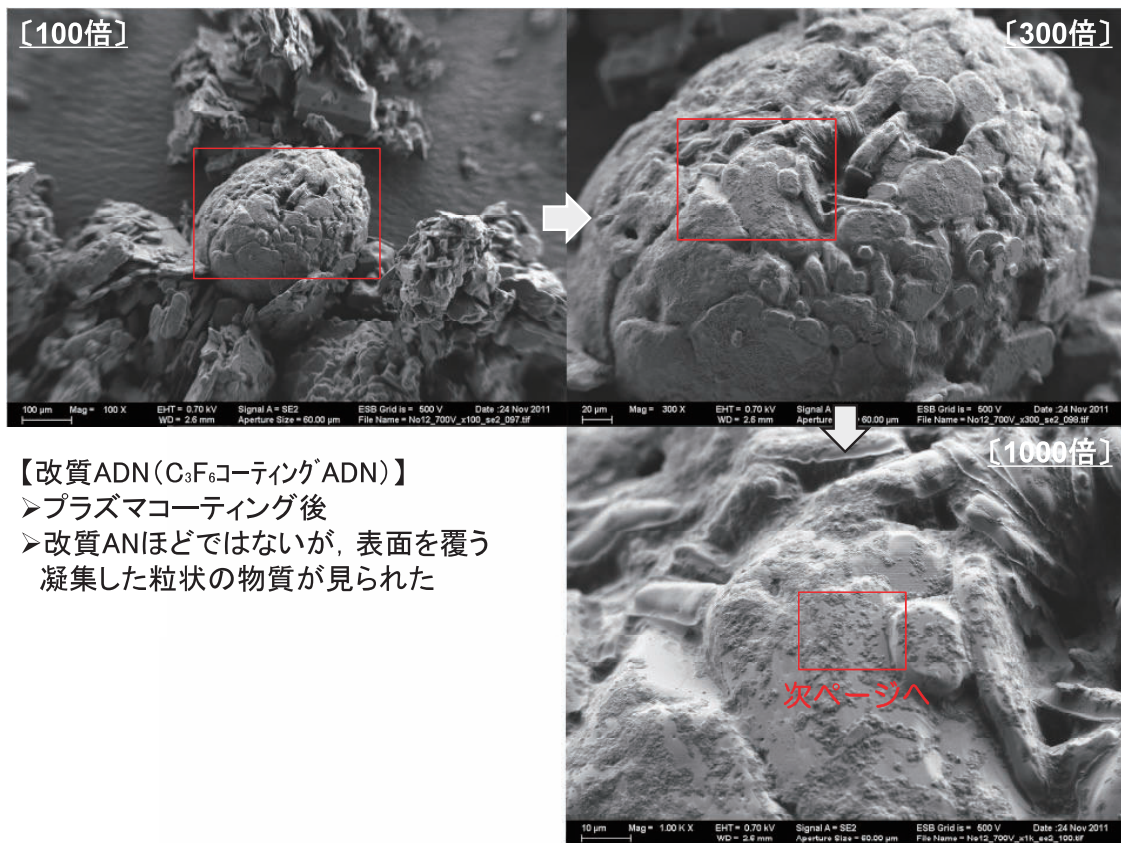


11

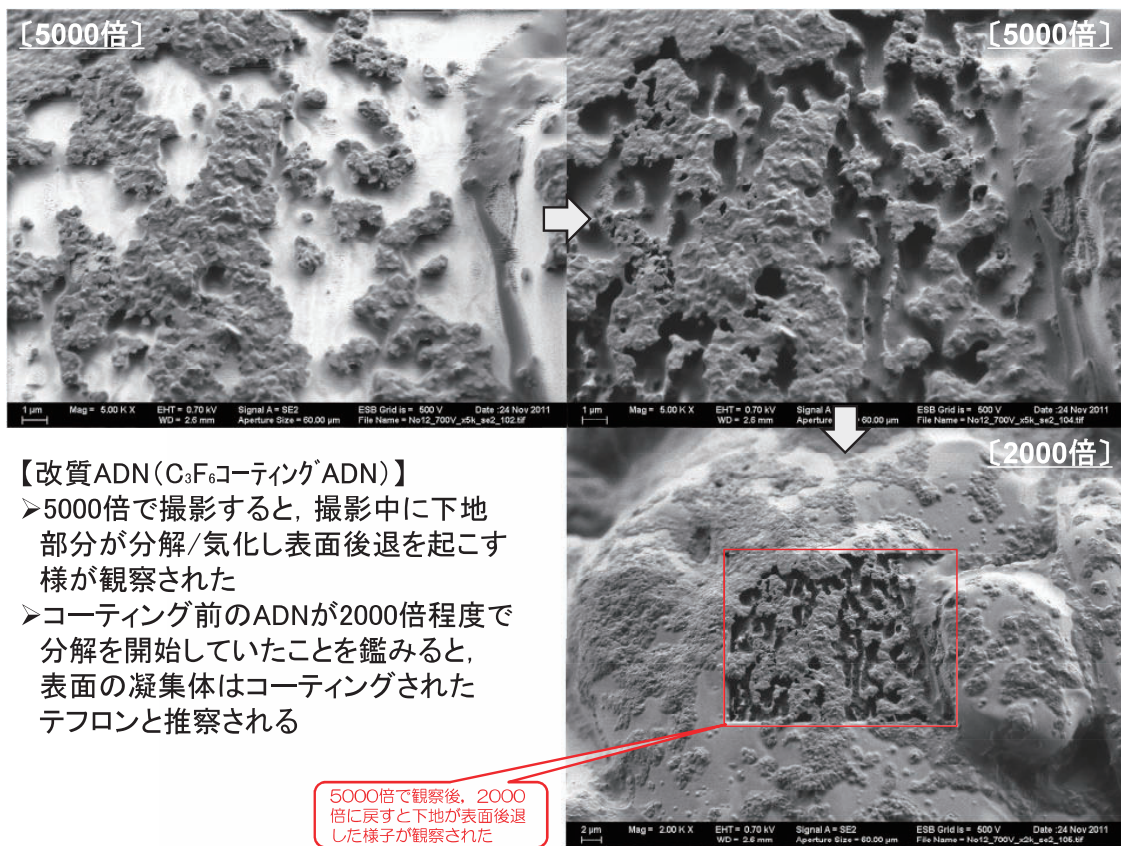


12





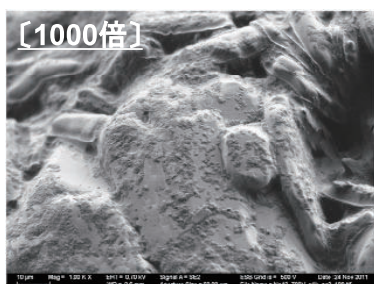
【改質ADN(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>コーティングADN)】  
 ➤プラズマコーティング後  
 ➤改質ANほどではないが、表面を覆う  
 凝集した粒状の物質が見られた



【改質ADN(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>コーティングADN)】  
 ➤5000倍で撮影すると、撮影中に下地  
 部分が分解/気化し表面後退を起こす  
 様が観察された  
 ➤コーティング前のADNが2000倍程度で  
 分解を開始していたことを鑑みると、  
 表面の凝集体はコーティングされた  
 テフロンと推察される

5000倍で観察後、2000  
 倍に戻すと下地が表面後退  
 した様子が観察された

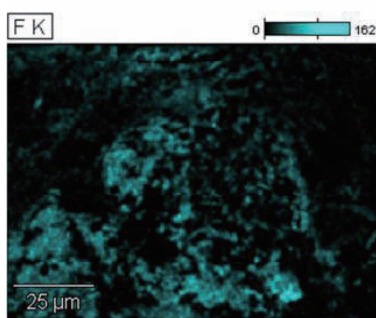
## 【改質ADNの表面成分分析結果】



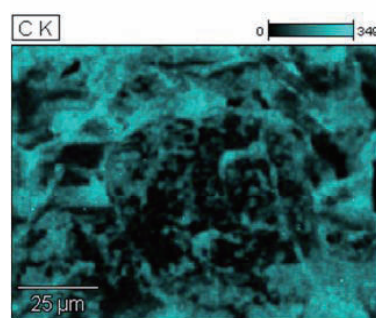
〔SEM撮影結果〕

➤EDXにより表面分布解析を実施

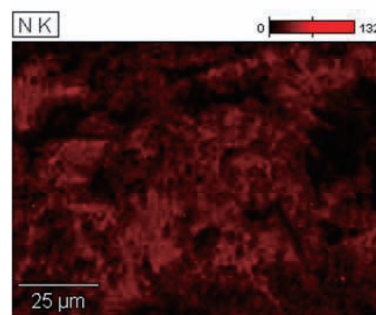
➤粒状の凝集体に沿ってフッ素の分布が示されている



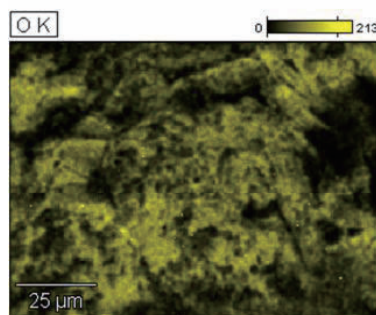
〔フッ素の分布(テフロン由来)〕



〔炭素の分布(テフロン由来)〕



〔窒素の分布(AN由来)〕



〔酸素の分布(AN由来)〕