

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*¹, 羽生 宏人*², 三宅 淳巳*¹

Thermal decomposition mechanism and decomposition kinetics of ammonium dinitramide

Hiroki Matsunaga*¹, Hiroto Habu*², and Atsumi Miyake*¹

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

*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 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, NH_4ClO_4)が主流となっている¹⁾。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¹⁻⁷⁾。

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⁸⁻¹³⁾。

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^{14, 15)}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。

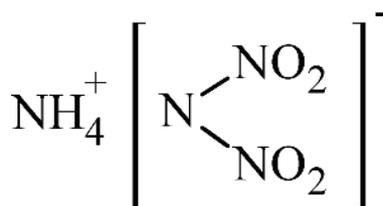


Fig.1 Molecular structure of ADN

Table1 Physical properties of ADN

Molecular Weight	124.07
Density (solid) (25°C) [g cm ⁻³] (X-ray diffraction) ¹⁶⁾	1.820
Density (liquid) (100°C) [g cm ⁻³] (pycnometer) ¹⁶⁾	1.560
Melting point [°C] ⁸⁾	91.5-92.5
Heat of formation [kJ mol ⁻¹] ¹²⁾	-148
Oxygen balance	+25.8
Critical relative humidity (25°C) [%] ¹³⁾	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 ^{14, 15)}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⁻¹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⁻¹、到達温度 350°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 4.0 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 350°C ，キャリアーガスを $\text{He}(200 \text{ mL min}^{-1})$ 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 cm)に入れ測定を行った．ADN 水溶液は 284 nm に吸収ピークを持つ¹²⁾ため， 284 nm における吸光度から ADN 量を求めた。

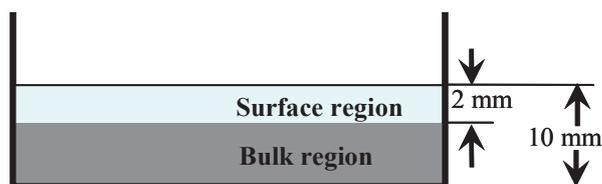
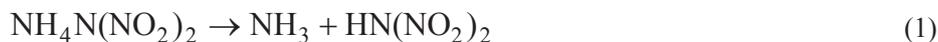


Fig.2 The definition of the surface region and the bulk region of ADN(1998)

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¹⁷⁻²⁴⁾．これらの研究によれば，ADN は N_2O ， NO_2 ， NO ， $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{AN})$ ， HNO_3 ， N_2 ， HONO ， H_2O ， 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， 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， NH_3 と反応することで AN が生成し，さらに AN がさらに N_2O と H_2O 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。

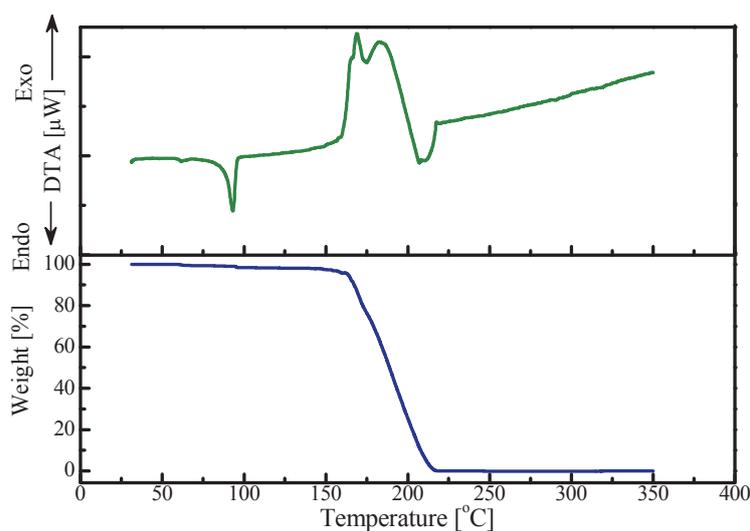


Fig.3 TG-DTA result of ADN(2011)

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。N₂O(3500-3400, 2250-2100, 1350-1200 cm⁻¹), NO₂(1650-1550 cm⁻¹), H₂O(4000-3500, 1800-1400 cm⁻¹)の赤外吸収が観測された。しかし、NH₃由来の赤外吸収(950 cm⁻¹)は観測されなかった。

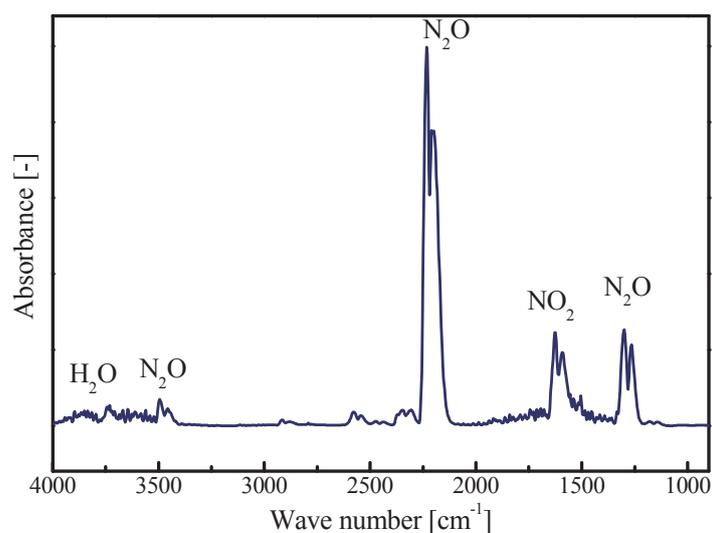


Fig.4 IR spectrum of the evolved gases from ADN(2011) decomposition

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 N_2O が生成する反応であることが示された. N_2O 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, NH_3 は生成ガスとして確認されなかった.

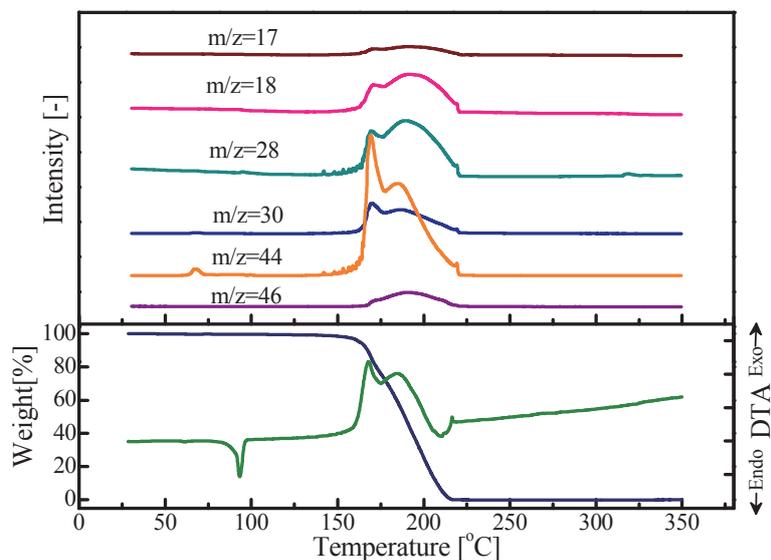


Fig.5 TG-DTA-MS result of ADN(2011)

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 $\text{N}(\text{NO}_2)_2$, NH_4^+ 由来の赤外吸収のほか, NO_3^- 由来の赤外吸収(1400 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.

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²⁵⁻²⁹⁾が、それらの多く²⁶⁻²⁹⁾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^{14, 17)} (発熱量約 1.8 kJ g⁻¹)が観測された。

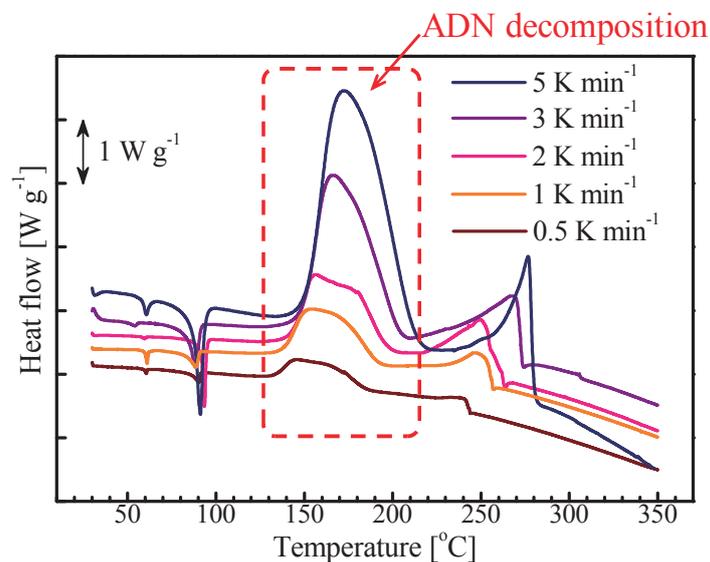


Fig. 3 DSC curves of ADN(2011) at various heating rate

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⁻¹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。

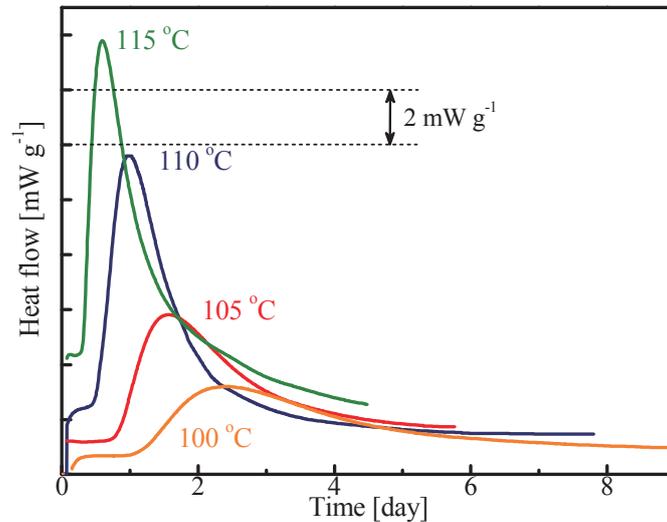


Fig. 4 Exothermic behavior of ADN(2011) from isothermal tests

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、 α 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、 α は総発熱量 Q_{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³⁰⁾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 α 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 α 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⁻¹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⁻¹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。

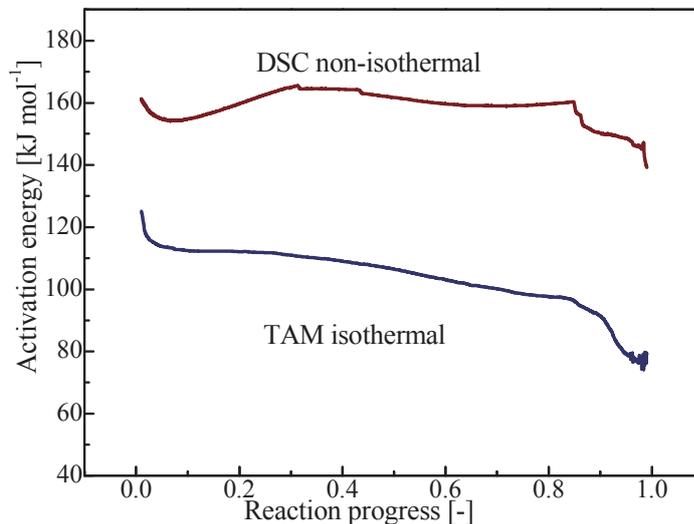


Fig. 5 The activation energy of ADN decomposition from TAM and DSC tests

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-Thermokinetics³¹⁾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³²⁾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。

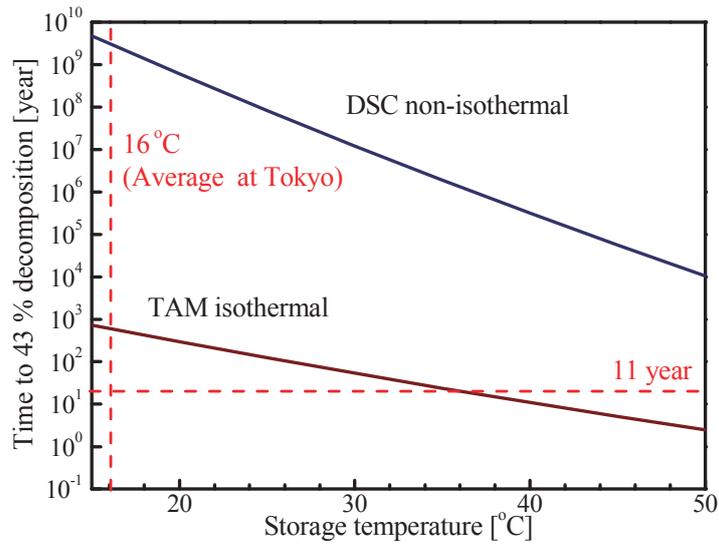


Fig. 6 Prediction of the time to 43% decomposition of ADN at each storage temperature

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-CEA³³⁾ 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。

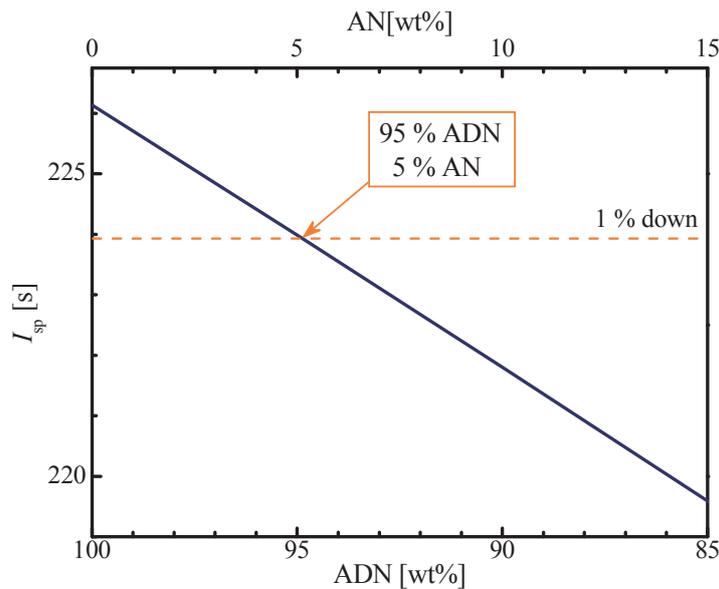


Fig. 7 The relationship between I_{sp} and aging progression

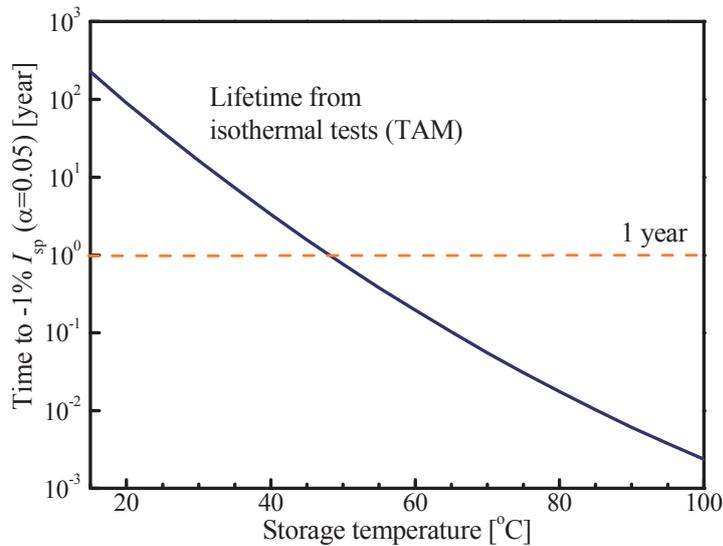


Fig.8 Lifetime prediction of ADN

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^{14, 15, 34}。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 NH_3 に解離する¹⁸。ADN の分解反応は酸の存在により促進される¹⁸。 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ は強酸(pKa=-5.62)である¹⁸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 HNO_3 (pKa=-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 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。

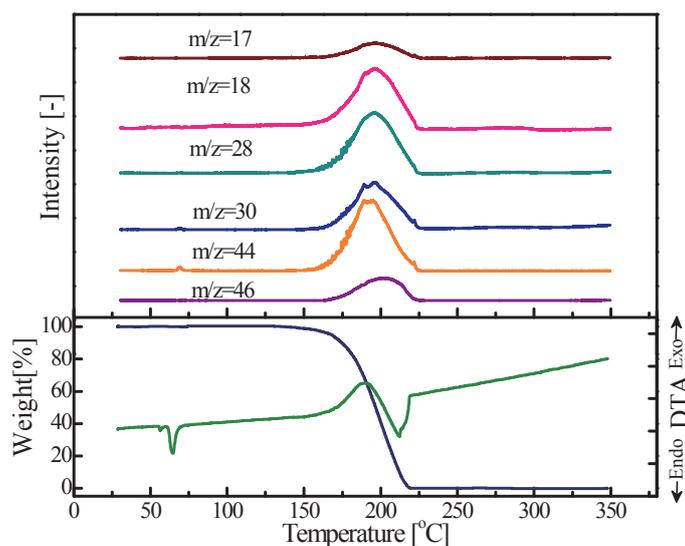


Fig.13 TG-DTA-MS result of ADN(2011)/AN mixture (6:4)

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. Napior, 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}N and ^2H 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