



ISSN 1349-1121
JAXA-RM-10-015

宇宙航空研究開発機構研究開発資料

JAXA Research and Development Memorandum

高エネルギー物質研究会
研究成果報告書

宇宙科学研究所
羽生 宏人 編

2011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 (座長)

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 助教

三宅 淳巳

横浜国立大学大学院 環境情報研究院 教授

和田 有司

産業技術総合研究所 安全科学研究部門 主任研究員

熊崎 美枝子

横浜国立大学大学院 環境情報研究院 准教授

和田 祐典

産業技術総合研究所 安全科学研究部門 特別研究員

吉野 悟

横浜国立大学 安心・安全の科学研究教育センター 特任教員

和田 英一

宇宙航空研究開発機構 宇宙輸送ミッション本部 開発員

勝身 俊之

宇宙航空研究開発機構 プロジェクト研究員

小駒 益弘

上智大学 理工学部 教授

田中 邦翁

上智大学 理工学部 助教

藤里 公司

東京大学大学院 工学系研究科化学システム工学専攻

松永 浩貴

横浜国立大学大学院 環境情報学府環境リスクマネジメント専攻

まえがき

宇宙用固体ロケット推進技術は、わが国や世界の主力ロケットに使用されており、宇宙先進各国では重要な基盤技術として位置づけられている。固体ロケットは信頼性の高い宇宙推進技術として広く運用されているため、昨今は低コスト化要求が強くなっている。実際、M-V 技術を活用するイプシロンロケットについては、低コスト化を指向して基盤技術の洗練に力を入れている状況である。一方、固体推進薬技術においては、依然として低環境負荷技術の構築が求められている。酸化剤の過塩素酸アンモニウム（以下 AP と略記）に由来する塩化水素が燃焼ガスに含まれているためである。固体推進薬組成の約 70 % を占める AP は、比較的安価で取り扱い易く、燃焼特性の観点から実用性が高い。大型固体ブースタの場合、平均的にはブースタ 1 機あたり 1 秒間におよそ 540 kg（65,000 kg の充填推進薬量、120 s の燃焼時間とした場合の概算平均値）の燃焼ガスを噴射する。この燃焼ガス質量のおよそ 20 % は塩化水素であり、噴射量は 1 秒間に 100 kg に達する。リフトオフから 5 s 程度が射場周辺環境への影響下にあると仮定すると、固体モータ 1 機あたりおよそ 500 kg の塩化水素が散布されていることに相当する。塩化水素は、大気汚染防止法における特定物質として指定されており、一般事業所では排出基準が定められていることを踏まえると、固体ロケットの一時的な排出を横並びで比較せずとも、将来に向けては改善しなければならない技術課題の一つと認識している。

以上のような状況を鑑み、今後の固体ロケット推進薬の研究は、基盤技術の更なる向上と共に低コスト化を促進する技術開発と、先進性を伴う高性能化およびハロゲン元素などを含まない化学物質の適用による低環境負荷技術の構築がターゲットとなる。固体推進薬の低コスト化志向の研究に対しては、硝酸アンモニウム（AN）の実用化も視野に入る。AN は AP のおよそ 1/10 程度の単価であり、産業爆薬や化学肥料の原料として広く用いられている。吸湿性や結晶転移による体積変化などの基礎物性の面で固体推進薬には現在のところ用いられていないが、今後の物性改良研究によって道が開ける可能性がある。低環境負荷の観点では、AP に替わるより高い化学生成熱の酸化剤（高エネルギー物質）の研究に注目すべき時期でもある。すでに、宇宙先進各国並びにアジア圏諸国は戦略的に研究を進めている。これは、宇宙技術の向上だけでなく、国家安全保障にも関わる重要科学技術の高度化に寄与するからである。

高エネルギー物質研究会は、わが国の固体推進薬研究の牽引的役割を担うため、宇宙科学研究所工学委員会所掌の先進的固体ロケットシステム実証研究 WG の活動の一環として進めており、さらに学術研究の観点で（社）火薬学会の全面協力を得て研究活動を行っている。本報告は、平成 21 年度より行っている研究成果をまとめたものである。

平成 23 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 | 固体ロケット推進薬研究の方向性 | 1 |
| | | 羽生 宏人 |
| 2 | ADN系固体推進薬に関する研究 | 9 |
| | | 藤里 公司, 羽生 宏人, 三宅 淳巳, 堀 恵一 |
| 3 | 熱分析および分光分析によるアンモニウムジニトラミドの経時変化機構の検討 | 21 |
| | | 松永 浩貴, 吉野 悟, 熊崎 美枝子, 三宅 淳巳, 羽生 宏人 |
| 4 | 微粒相安定化硝酸アンモニウムの試製と燃焼性に関する検討 | 35 |
| | | 和田 祐典, 和田 有司, 羽生 宏人 |

固体ロケット推進薬研究の方向性

羽生 宏人¹

Future Prospects of the Research on Solid Rocket Propellants

Hiroto Habu

Abstract

Chemical species in the solid rocket exhaust gases are mainly H₂, H₂O, N₂, CO, CO₂, and HCl. It is known that the quantity of HCl from a rocket motor reaches approximately 20% of the propellant weight. Since HCl has been focused as one of the environmental burden material, suppression of HCl is the important task for the recent study. High energy materials (HEM) have been widely studied for the substitute of oxidizes and additives for pyrotechnics. HEM is the halogen-free materials and the chemical potential of them are superior to conventional charge for pyrotechnics. The materials for the solid propellant might be replaced to HEM to improve the characteristics of exhaust gases and the performance of the solid rocket motors.

Keywords: High energy materials, Solid rocket propellant, Ammoniumdinitramide

概 要

予てから固体ロケットモータ排出ガスの低環境負荷技術の実現が望まれている。高エネルギー物質研究会は、固体ロケットモータの次世代化を高エネルギー物質（HEM）の適用によって実現させるための研究活動を進めている。HEMはハロゲン元素を含まず、化学ポテンシャルの高い物質の総称であり、火薬類の分野においては実用化に向けた研究が活発である。本研究では、固体推進薬への適用を視野に実用化をテーマに研究を進めている。

1. はじめに

わが国における固体ロケット推進薬の研究は、1955年のペンシルロケット水平発射実験に端を発する。当時はダブルベース推進薬（ニトロセルロース系）を使用していたが、その後のロケット研究の進捗に応じて大型化を志向し、コンポジット固体推進薬へ移行した。現在、汎用となっているAP系コンポジット固体推進薬は、酸化剤（熱分解により酸素あるいは酸化性ガスを発生する無機化合物結晶）と金属燃料（主としてアルミニウム（Al）微粒子）およびこれらを成型するためのバインダ（燃料兼結合剤、一般にゴム材料）で構成される。わが国の化学合成技術の進歩にともなって、バインダとなる高分子ゴム成分が進化し、現在は末端水酸基ポリブタジエンが汎用されている。この3成分系（酸化剤／Al／ブタジエンゴム）は今ではほぼ世界標準となっているが、わが国の組成・配合比はM-V用に開発されたBP-204JおよびBP-205Jは燃焼性能で世界屈指の水準にある。現在は、わが国のH-IIAの固体補助ブースタをはじめ、米国スペース

1 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

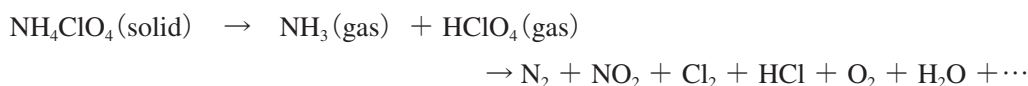
シャトルの補助ブースタ、欧州のアリアンロケットなどでも広く実用されており、信頼性の高い宇宙推進の基盤技術として定着している。

固体推進薬に用いられる酸化剤の AP は、今なお実用の世界でその座を奪われることなく利用されている。しかし、塩素原子を含んでいるという環境に対して本質的な問題を抱えたままであり、環境負荷低減に向けては、酸化剤に適する高エネルギー物質に置き換えるなどの方法によって次世代化を促す努力が必要である。低コスト化要求の強い昨今の事情を踏まえると、AN の実用化も考慮すべきである。AN 自体は古くから酸化剤の適用が期待されているが、主推進系の酸化剤としては性能面で不十分であるため、積極的な検討は進んでいない。わが国の固体ロケットには補助推進系も固体ロケットモータを使用しており、主推進系に比べて低温の燃焼ガスを発生させる要求がある。このサブシステムへの AN の適用については検討の余地がある。

2. 固体推進薬燃焼ガスの環境負荷低減

固体ロケットモータのノズルからの排出されるガスの主要化学種は、 H_2 、 H_2O 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 HCl であり、中でも HCl は代表的な強酸性化合物として知られている。

AP は次に示される熱分解反応によって、 HCl をはじめとする塩素系化合物を発生する。



HCl は水に対する溶解度が高く、燃焼で同時に生成するアルミナが核となった微小水滴に大部分が吸収されて拡散する。一般に、AP 系固体推進薬の HCl の排出量は燃焼した推進薬重量の 20 % に達する。固体推進薬の分野では古くから HCl の排出による環境汚染が懸念されており、実害の調査および対策に関する研究が今も続けられている。わが国には、種子島、内之浦および能代に固体ロケットを扱う施設が設置されているが、いずれも試験等で燃焼ガスの拡散の影響を常に考慮しておく必要があり、環境負荷低減は環境技術先進国であるわが国の固体ロケット技術としては解決していかなければならない課題である。

宇宙科学研究所で 2005 年度以来実施してきた固体ロケット燃焼ガスの無害化研究は、短期的な解決策と中長期的な技術開発の 2 水準で実施している。前者は固体推進薬の組成改良による塩素原子の固定化手法に関するものであり、排出ガスに含まれる塩化水素を低減することが目的である。後者は AP に替わる非ハロゲン系高エネルギー酸化剤の適用研究であり、高性能化とともにハロゲン化合物の排除が目的である。

塩素原子の化学的固定化手法は、金属燃料のアルミニウムに替わり、アルミニウム・マグネシウム合金（マグナリウム： $MgAl$ ）を適用する手法である。これはいわゆる中和型手法の一種であり、 Mg 成分による塩素の固定化を狙った技術研究である。 $MgAl$ 適用型の固体推進薬研究は、現用金属燃料のアルミニウム（ Al ）に替え、高燃焼効率の合金であるマグナリウム（ Mg/Al ； Al とマグネシウムの合金）を用いた固体推進薬の研究を行ってきた。一般に、合金は構成する金属の物理的な単体混合物と明らかに異なる物理化学特性を有することが知られている。火工品の分野でも古くから用いられている汎用材料で、燃焼の立場では粒子の燃焼機構について報告されている。酸化雰囲気における単一金属（または合金）粒子の燃焼機構が古くから研究されており、 $MgAl$ 粒子については微細化現象（Micro-Explosion）を伴う燃焼機構を有すると考えられている。 $MgAl$ 粒子は燃焼効率がよく、推進薬中で燃焼完結性が低い Al 成分の燃焼特性が改善すること

が期待された。MgAl 粒子は推進薬中でも上述したような燃焼機構に基づいて燃焼し、Al 成分の燃焼効率は高まる。φ 110 モータの燃焼試験による性能評価では、現用の Al を用いた推進薬よりも MgAl 推進薬は C* 効率が低いという結果が得られた。これは MgAl の燃焼効率の高さに基づいた結果である。これまで金属燃料である Al の一部を MgAl に置き換えた固体推進薬の燃焼特性について検討を深めてきた。これは MgAl によって塩酸の直接固定化効果を期待することに加え、燃焼表面で起こる集塊に対して MgAl の微細化効果による燃焼効率の改善効果も考慮している。研究の結果、MgAl による塩酸低減効果は限定的であり、MgAl の添加量の増大だけで問題が解決しないことが分かった。微細化効果については Al の集塊を抑制する効果が認められたため、Al の燃焼効率を改善する効果については応用の可能性を見出している。

一方、長期展望に基づいて実施しているのが AP に変わる高エネルギー酸化剤あるいは高エネルギー物質の適用研究である。環境負荷の低減は AP を排除することで根本的に解決する。しかし、Al 粒子の燃焼効率低下を招くなど、基礎燃焼特性に対する影響が懸念されている。Al の燃焼特性改善技術は固体推進薬の燃焼において極めて重要である。固体推進薬への高エネルギー物質の適用は、固体ロケットモータの推進性能の向上（高性能化）と燃焼ガスの環境負荷低減の両立を実現させる可能性を秘める。しかし、実用酸化剤との単純な置き換えによって、例えば上述の Al の燃焼特性への影響などを考慮すると、期待通りの性能を得ることは容易ではない。宇宙先進国では次世代の固体推進薬への適用を狙った高エネルギー物質研究が進められているが、未だ最適な物質が提案されるまでには至っていない。高エネルギー物質や高エネルギー酸化剤などの新規物質の固体推進薬への適用においては、燃焼特性に関する技術課題（Al の燃焼完結性など）に直面することが予想されるため、学術的理解も合わせて技術研究および知見の蓄積を進めることが重要である。

3. 高エネルギー物質

わが国の固体ロケットに関わる研究は、1990 年代後半から 2000 年初頭に連続して発生したロケットの飛翔事故をきっかけに信頼性向上を旗印とする研究に大きくシフトし、非破壊検査技術やロケットモータ内部およびノズル部の流れ場解析等に関わる研究が重視された。その間、国内の固体推進薬分野における新たな推進薬組成研究は伸び悩んだ。当時からの研究動向については、固体推進薬およびその原料に関する 2000 年以降の文献調査（1 例として、Propellants, Explosives, Pyrotechnics）を行ってトレンド解析を行った。

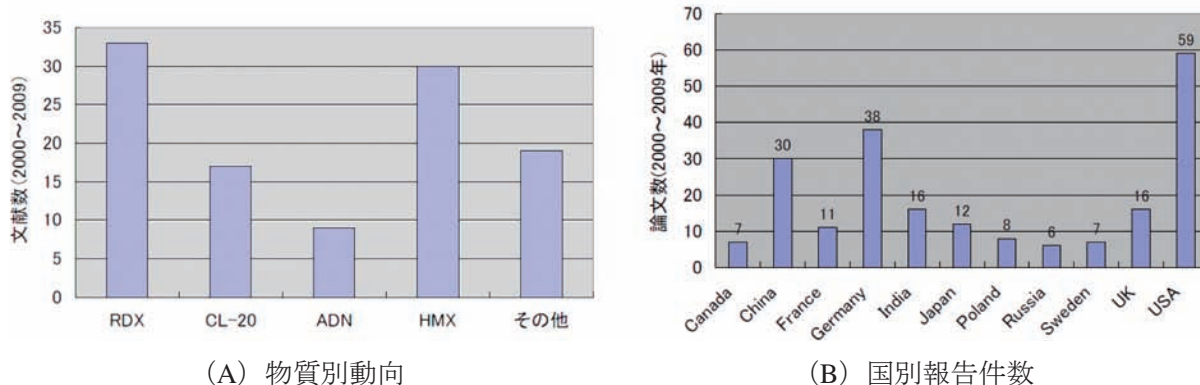


図 1 研究動向調査結果¹⁾

図1に示すように、米国、中国、ドイツの3カ国の報告が大半を占め、特に高エネルギー物質 (High Energetic Materials : HEM) を取り扱った研究が増加傾向にあることが示された。AP よりも化学ポテンシャルの高い物質の適用は、固体ロケットの推進性能向上に寄与するのがその理由である。注目すべきは中国からの報告増であり、取り扱っている物質の幅も広い。アジア圏で実施される研究は年々活発になっており、インドなどのように、HEM を専門に取り扱う研究所を設立して戦略的に研究開発を進めている国もある。HEM に関わる知見は、宇宙分野に限らず国家安全保障に関わる重要な技術情報であるため、化学合成プロセスから物性、燃焼特性に至る幅広い知見獲得は、他国においては国防的に重要な位置づけとなる。わが国においても、当該技術の研究は固体ロケット分野における技術向上、関連分野の人材育成といった観点からも重要である。

固体推進薬への適用を狙った HEM としては、ADN (アンモニウム・ジニトラミド)、CL-20 (HNIW:ヘキサニトロヘキサアザイソウルチタン)、HNF (ヒドラジニウム・ニトロフォルメイト) などがあり、最近では FOX-7 (1.1-ジアミノ-2.2-ジニトロエチレン) などの新たなニトラミン化合物が出現してきている。これらについては、わが国でも 1990 年代に合成研究が盛んで、1995 年ごろから国内の学会においても報告がなされている。

表1に塩素を含まない新しい酸化剤あるいは高エネルギー物質として提案されている代表的な化合物とその物性値をまとめた。AN は N, H, O で構成されるため熱分解生成物に汚染源が含まれず、低コストで酸素バランスが高いことが特徴であるが、低密度、高吸湿性さらに低燃焼性といった特性から AP に代わる酸化剤として扱うことが難しいとされている。

表1 非塩素系酸化剤と高エネルギー物質 (*AP は比較対象)

| Molecules | | Formula | Density ($\times 10^3 \text{kgm}^{-3}$) | Oxygen Balance (%) |
|-----------|------------------------------------|--|--|-----------------------|
| AN | Ammonium nitrate | $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ | 1.72 | +20.0 |
| HMX | Cyclotetramethylene tetranitramine | $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$ | 1.91 | -21.6 |
| HNIW | Hexaaza hexanitro isowurtzitane | $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ | 2.04 | -11.0 |
| ADN | Ammoniumdinitramide | $\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ | 1.81 | +25.8 |
| HNF | Hydrazinium nitroformate | $\text{CH}_5\text{N}_5\text{O}_6$ | 1.86 | +13.1 |
| AP | Ammonium Perchlorate | NH_4ClO_4 | 1.95 | +34.1 |

ニトラミン化合物の HMX は、余剰の酸素を放出することはない (酸化剤としての機能はない) が、急激な発熱分解を起こすことで、自身の断熱火炎温度は 3278K に達する。炭化水素系燃結剤との混合物はニトラミンが放出するエネルギーで水素を放出し、ガスの平均分子量が低下するため、Isp が高まる。この他のニトラミンに RDX (シクロトリメチレントリニトラミン) や NGD (ニトログアニジン) などがある。

ADN は有望な酸化剤の一つである。余剰酸素が多く、高エネルギーで高密度である。また、AN と同様に炭素を含まないため、熱分解によって生成する安定化合物は N_2 , H_2O および O_2 である。ADN は次世代の酸化剤として魅力的な特性を有しているが、現状の合成系では価格が高く、また強い吸湿性を示すなどの諸物性から、実用化に向けてはこれらを改善する基礎研究を進めなければならない。

このほか、高エネルギーバインダである Glycidyl Azide Polymer (GAP) あるいはその誘導体が次世代燃結剤として期待されている。GAP は代表的なアジ化ポリマとして知られ、その生成熱は正である。分子にアジド基 ($-N_3$) を有し、発熱分解で N_2 を発生する自己分解可能なポリマである。HTPB から GAP への移行で現用推進薬の性能向上が十分見込まれるが、将来、GAP と非塩素系酸化剤の組み合わせによって高性能低公害型固体推進薬の実現が期待されている。

HEM の実用化への障害は今のところコストと物性である。ロケットシステムの低コスト化志向は、HEM 適用に対して越えなければならないハードルである。しかし、将来技術の育成に向けては、宇宙分野が戦略的そして組織的に研究を進めると共に人材育成にも努めなければ、低コスト化技術でさえ高度化が困難となりかねない。上述の通り、固体推進薬の次世代化には、性能追求だけでなく、自然環境にも配慮した組成・原料の適用、これに基づく燃焼ガスの低環境負荷技術が必要である。現状は、AP 系コンポジット固体推進薬の実用性能が優れていることや、基盤産業の構造、そして固体ロケット開発半世紀の経験を積み上げて獲得してきた技術的な信頼性が基盤となって関連技術が維持されているため、革新的技術を導入するためには、これに相応する学術的・技術的な根拠が必要である。

4. アンモニウムジニトラミド (ADN)

固体推進薬の次世代化を推進するにあたって新組成の検討が急がれる。酸化剤の AP に替わる新たな物質として ADN が一候補となる。その理由は、分子が窒素・水素・酸素のみで構成され、AP と同等の密度、より大きい生成エンタルピーであることに加え、分子の酸素バランスから酸化剤としての機能するからである。しかし、ADN 適用については技術課題がある。それは、前述のように製造技術が発展途上、極めて高コストであることに加え、結晶粒子が吸湿性および潮解性を示すため、AP と同等に推進薬製造工場で自在に扱うことができない点である。

以上を踏まえ、当面は ADN の合成技術の向上、物性改良を実現し、固体推進薬への適用実証を目標とするところからはじめることになる。研究における具体的な検討内容は以下のようになる。

(1) ADN 合成プロセスの確立による製造技術（量産技術）の基盤構築

合成プロセスの基盤技術をより高度化させることを目標に、数 g オーダから数 10kg オーダに対応可能な製造技術の確立する。

(2) ADN 単体の常圧から高圧雰囲気までの熱分解特性解析および安全性評価

熱分解の素反応を研究により、粒子の燃焼機構の解明や保存安定性に関わる基礎データの取得する。

(3) ADN 粒子の防湿技術およびその施工技術の構築

わが国の先端技術との連携により解決を試みる。現在、わが国には高度なコーティング技術を保有しており、産業レベルで実用化されている。当該技術を応用し、ADN 粒子が吸湿する前に防湿処理を施し、AP と同等のハンドリングを実現させる。

(4) ADN 系コンポジット推進薬の試作および燃焼速度特性、燃焼機構の研究

改良 ADN を用いた固体推進薬を試作し、固体ロケットへの適用を視野に入れた燃焼特性解析を実施する。燃焼速度特性の把握、燃焼表面における熱分解挙動の解析を行い、ロケットモータへの適用に必要な基礎データを獲得する。

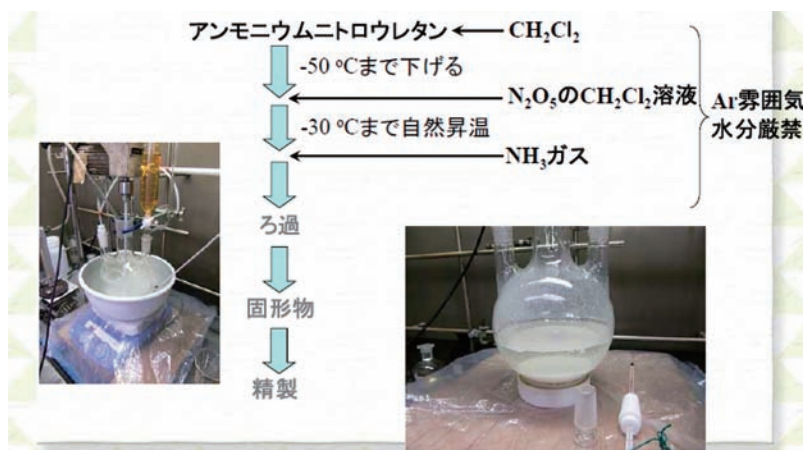


図2 ADN合成実験手法(例)

まとめ

固体推進薬研究の歴史を振り返り、今後の研究の方向性について述べた。ADN等の高エネルギー物質を酸化剤に適用した固体推進薬の実現は、当該分野の懸案事項であった燃焼ガスに含まれる塩化水素による局所的な環境負荷の軽減に貢献し、固体ロケットシステムにおける革新的な技術発展をもたらすはずである。また、世界の宇宙産業に対してもわが国の環境保護に対する真摯な姿勢を示すことができる。個別技術面では、特に酸化剤の防湿化処理技術の確立が産業面で大きな役割を果たすことが期待される。現在、HEMあるいは無機酸化剤結晶等の吸湿性が原因で、実用化が阻まれている有用な物質が多数存在している。吸湿性の改善に向け、ポリマ希釈液を使った薄膜コーティングや他の物質との共晶による改質が提案されているが、いずれも実現は困難であった。そこで、これまで技術的な接点を持たなかった超薄膜コーティング技術との技術的な統合を果たすことで、革新的な技術を創出することが大いに期待される。超薄膜コーティング技術の応用は、処理工程が比較的簡素であることから施工コスト面で有利である。すでに硝酸アンモニウムの100 μm サイズ粒子を使った試作レベルでその効果が実証されており、産業化に向けては量産処理プロセスの研究必要であるものの、当該分野における革新技術として提案できるものである。この防湿処理が汎用化されると、HEM適用を狙うエアバッグ等のガス発生剤市場における新たな技術提案にも繋がるため、わが国の基盤産業への貢献も期待できる。ADNは粒子化と防湿技術がセットとなることで、当該物質の価値が飛躍的に高まる。

本研究活動の狙いは、ADN研究を足掛かりに他のHEM(高エネルギー物質)研究を固体推進薬、ガス発生剤研究等の分野に展開し、わが国の高エネルギー物質化学の発展に貢献することである。

参考文献

1. 羽生宏人, 和田祐典, 熊崎美枝子, 松永浩貴, 木下直樹, 野副克彦, 芝本秀文, 和田有司, 三宅淳巳, “高エネルギー物質に関する組織的研究活動について”, 平成22年度火薬学会春季年会講演会, 2010
2. M. Richard Denison, John J. Lamb, William D. Bjorndahl, Eric Y. Wong and Peter D. Lohn, "Solid

- Rocket Exhaust in the Stratosphere : Plume Diffusion and Chemical Reactions", Journal of Spacecraft and Rockets, Vol.31, No.3, 1994, pp435~442
3. P. A. O. G. Korting, F. W. M. Zee and J. J. Meulenbrugge, "Combustion Characteristics of Low Flame Temperature Chlorine-Free Composite Solid Propellants", Journal of Propulsion, Vol.6, No.3, 1990, pp250~255
 4. Daniel W. Doll and Gary K. Lund, "Magnesium-Neutralized Clean Propellant", AIAA Paper, No.91-2560, 1991
 5. R. R. Bennett, "'Clean' Propellants and the Environment", AIAA Paper", No.92-3398, 1992
 6. N. Kubota, "Combustion Mechanisms of Nitramine Composite Propellants", 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1981, pp187
 7. B. C. Zhao and Z. J. Zhao, "High Pressure Combustion Characteristics of RDX- Based Propellants", 22nd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1989, pp1835
 8. W. Engel et al, "Ammonium Nitrate a less Polluting Oxidizer", 24th International Annual Conference ICT, 1993, pp3.1~3.9
 9. M. Frances Foltz, "Thermal Stability of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in an Estene Formulation" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.19, 1994, pp63~69
 10. B. Finck and H. Graindorge, "New Molecules for High Energetic Materials", 27th International Annual Conference ICT, 1996, pp23.1~23.13
 11. A. E. Fogelzang, V. P. Sinditskii et al. "Combustion Behavior and Flame Structure of Ammonium Dinitramide", 28th International Annual Conference ICT, 1997, pp99.1~99.14
 12. Hagen Holfter, Thomas M. Klapotke and Axel Shults, "High Energetic Materials : Reaction of Azide with Dioxygenyl Salts" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.22, 1997, pp51~54
 13. Diether Schmitt, Peter Eyerer and Peter Elsner, "Insensitive High - Performance Energetic Materials -- Applied Reserch for Optimized Products", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.22, 1997, pp109~111
 14. Monica Malesa and Wincenty Skupinski, "Separation of Ammonium Dinitramide (ADN) from Reaction Mixture" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.24, 1999, pp83~89
 15. Volker Weiser, Norbert Eisenreich, Andrea Baiser and Wilhelm Eckl, "Burning Behavior of ADN Formulations" Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.24, 1999, pp163~167
 16. Jean Thepenier, "Advanced Technologies Available for Future Solid Propellant Grains", 51st International Astronautical Congress, IAF.0.S.3.02, 2000, pp1~11

ADN 系固体推進薬に関する研究

藤里公司^{*1}, 羽生 宏人^{*2}, 三宅 淳巳^{*3}, 堀 恵一^{*2}

Study of ADN-based Solid Propellant

by

Koji Fujisato^{*1}, Hiroto Habu^{*2}, Atsumi Miyake^{*3}, Keiichi Hori^{*2}

Abstract

For the development of green solid propellants with high combustion performance, the composition should be replaced with high energy materials. In this research, Ammonium dinitramide (ADN) was studied to improve the solid rocket motor performance as an oxidizer. The synthesis process of ADN was investigated with the method which has been reported and the crystal shape of products was modified to the spherical to enhance the mass ratio of the oxidizer in solid propellant. This paper reports the results of the experimental estimation of the combustion characteristics of the propellant with ADN include the chemical properties of it.

Keywords: Solid propellant, Ammonium dinitramide (AND), Synthesis, Burning rate

概 要

高性能・低環境負荷の固体推進薬を開発するには、推進薬の組成から見直す必要がある。本研究では高エネルギー酸化剤のひとつであるアンモニウムジニトラミド（ADN）を用いたコンポジット推進薬の検討を行った。ADNの合成方法、粒子形状の制御方法、バインダの選定および混練、ストランド燃焼実験について実験を行い具体的な設計指針を得た。

1. はじめに

コンポジット推進薬の性能とは高比推力、燃焼安定性、取り扱いの容易さ、耐老化性、良好な機械物性などロケットの使用目的と関連して多岐にわたる。そして、その歴史的な発展をみればおよそこれまで要求されてきた性能が浮かび上がってくる。ポリブタジエンを燃料結合剤とし、これに過塩素酸アンモニウム（AP）とアルミニウム（Al）粉末を配合したコンポジット推進薬は、燃焼性能、物性、原料調達の容易さ、価格等の面から現時点で最高の組み合わせの一つであり、固体推進薬の主流をなすものである。しかしながら、AP/HTPB/Al コンポジット推進薬は技術的には成熟しており、さらなる改善には高エネルギー物質の適用といった根本的な技術革新が必要となる。

近年、特に環境負荷軽減に対する要求が高まっており、固体推進薬もその例外とはいえない。また、無煙または減煙化に対する要求、さらなる高エネルギー化については継続的な課題として

*1 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*2 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 (Japan Aerospace Exploration Agency)

*3 横浜国立大学大学院 環境情報学府 (Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

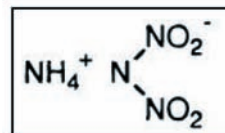
今後改善されてゆくべきである。高性能・低環境負荷型の AP 系固体推進薬の研究は国内外問わず盛んに行われており，AP によって発生する多量の塩化水素（HCl）をいかに減らすかが焦点となってきた。HCl を削減するための添加物としてこれまでマグナリウムや硝酸ナトリウム等が試みられてきたが，添加物を用いる手法では発生する HCl を完全に除去することは難しく，また添加物による燃焼性能の劣化という問題もあった。

アンモニウムジニトラミド（ADN）は近年最もよく研究されているニトラミン系化合物のひとつで，高酸素バランスと化学安定性を兼ね備えた物質として注目されている。また，ADN は分子内にハロゲンはおろか炭素原子さえ含んでおらず，燃焼による排ガスは窒素と水から構成されるため環境負荷が非常に小さい。本研究では，ADN を用いることで現行固体推進薬の抱える課題を解決できるものと考え，ADN 系固体推進薬の開発を検討した。

2. ADN 研究の概略

2.1. ADN 研究の意義

近年，世界的に Ammonium dinitramide（ADN：右図構造式）が次世代の酸化剤として注目されている。本節では ADN を固体推進薬の酸化剤として用いた場合の諸物性について述べる。



ADN は分子中にハロゲンを含まず，AP のように燃焼時に塩化水素を発生させることがない。図 2-1 は AP/HTPB，ADN/HTPB 推進薬それぞれの燃焼後ガス組成の平衡計算による比較である。平衡計算には NASA-CAE プログラムを用い，燃焼圧力は 10MPa とした。これらから AP/HTPB はガス成分に 20mol% 近くの HCl を含んでいるのに対し，ADN/HTPB の燃焼ガスにはもちろん塩化水素は含まれず，窒素ガスのモル分率が大幅に増加していることが分かる。燃焼ガスに多量の塩素成分が含まれることは，環境負荷が大きいだけでなく分子量が大きいことによる比推力の低下も懸念される。図 2-2 において ADN，AP，AN 系の比推力の比較を平衡計算により行った。現行固体推進薬は酸化剤含有量をおよそ 20mass% として製造されるが，その場合で 5～6 秒程度 ADN/HTPB の方が AP/HTPB よりも高くなっていることが分かる。また，ADN 同様分子中に塩素原子および炭素原子を含まない酸化剤である硝酸アンモニウム（AN）を用いた推進薬と比較すれば ADN/HTPB は遥かに大きな比推力を生み出している。これらの計算から ADN を固体推進薬に用いることで高性能低環境負荷の固体推進薬の開発が期待される。

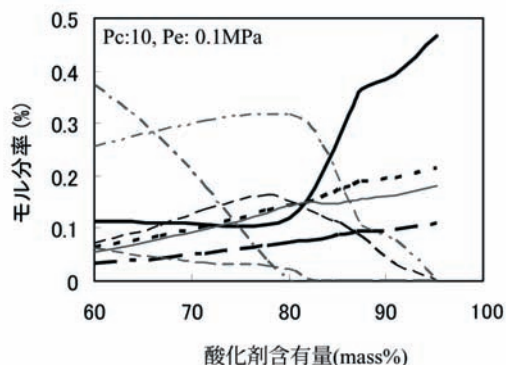


図 2-1a AP/HTPB の燃焼ガス組成

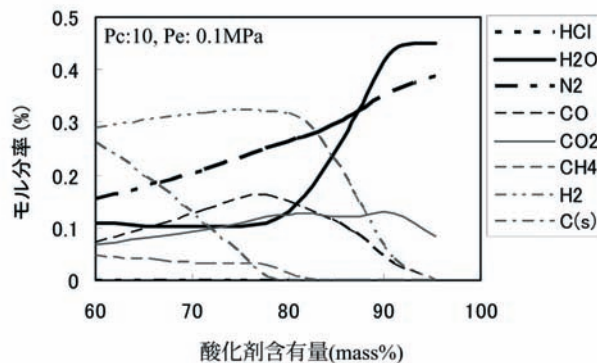


図 2-1b ADN/HTPB の燃焼ガス組成

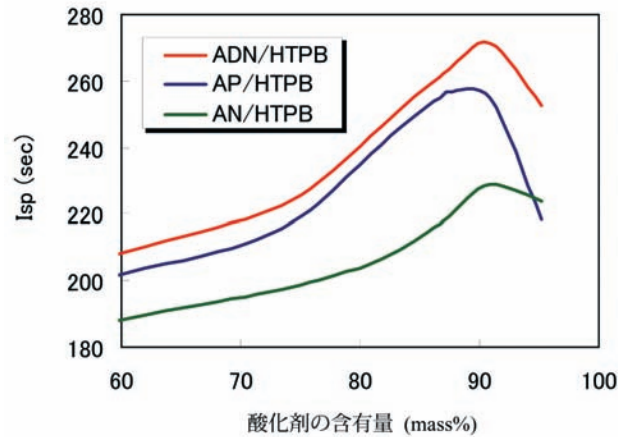


図 2-2 ADN, AP, AN/HTPB の比推力の比較

2.2. ADN コンポジット推進薬の研究動向

ADN の合成は、1970 年代にロシアが最初であったといわれている。その後 1980 年代末にアメリカの J.C. Bottaro らがニトラミン化合物の研究中に独自にジニトラミドイオン ($N(NO_2)_2$) を発見し、後に物質特許を取得している。ロシアでは 1990 年代初頭から ADN の合成研究が再開され、1990 年代半ばには技術が成熟し米露双方とも同様の手法を発表するようになった^[2, 3]。しかし、1990 年代末にスウェーデンの A. Langlet らによって、これまで 2 回のニトロ化が必要だった反応が 1 回のニトロ化反応で合成できることが示された^[4]。また、この手法は高価なニトロ化試薬が必要だったところを安価なもののみで合成している点などから、ADN の大量合成が可能な手法のひとつと考えられる。現在、ADN の合成研究は上述の国に加え、ヨーロッパ全域、インド、中国など各国で行われている。

合成直後の ADN は針状結晶をしており、ロケットの推進薬として用いるにあたって注型性、充填性を向上させなければならず粒子を球状化させる必要がある。ADN の球状化の手法は、ADN の合成手法が明らかになると同時に様々な方法が試されてきた。これらのうち液中で ADN をエマルジョン化する手法^[5]、スプレードライによる手法が主なものである。また、ADN は吸湿性が高く相対湿度 50%以上の環境では潮解し液体になる。たとえ低湿度環境であっても粒子同士が凝集しバインダとの混和に支障を来すため何らかの処理をする必要がある。ケーキングを防止する手法のひとつとして粒子をコーティング処理する方法が考えられる。これまでに Si 等の蒸着^[6, 7]や超臨界流体中^[8]での処理などが考えられているが、これらの試みは ADN の融点 (93°C) や分解点 (134°C) に制限され、決定的な手法の確立には未だ至っていない。

上述のような手法で合成および加工された ADN 粒子はバインダの役割を果たす液状プレポリマと混合され推進薬となる。推進薬の性能、特に燃焼性能や機械物性はポリマの選択および硬化手法、結合剤の選定によって大きく影響を受ける。そのためこのステップは固体推進薬の開発において非常に重要である。現行固体推進薬に使用される HTPB は ADN と化学的に相性が悪く、硬化させる時点で ADN と反応を生じるため従来の硬化方法での使用は困難である。また、高エネルギーポリマとして知られるグリシジルアジドポリマ (GAP) とは比較的相性がよく添加剤を加えることで硬化させることができるといわれている^[9]。その他のポリマについては現時点でほとんど研究されておらず、燃焼特性を把握するための小試験片を作成するにとどまっている。また、バインダと ADN 粒子界面での接着性評価や、それを改善するための結合剤の選定につい

ては今後の研究課題である^[10]。

燃焼特性については比較的広く研究されており、ADN単体のペレットをはじめ、バインダとしてパラフィン^[11]、PBAN^[12]、HTPB^[13]、ポリカプロラクトン^[14]、GAP^[15]などを用いたストランド燃焼実験が報告されている。ADNの球状化による燃焼挙動の変化^[6, 12]なども研究されている。一般的に燃焼速度、燃焼温度ともにAPを用いた場合よりも高く、また圧力指数も高い傾向にある。しかし、実際のロケットチャンバ内と同等の高圧場での燃焼速度および火炎温度の測定、ガス組成分析などは未だ不十分であり、今後これらの実験を実施し燃焼波の解析やシミュレーションを行うことで燃焼特性を改善（例えば圧力指数を下げるなど）することが期待される。

ADN系固体推進薬のテストモータによる燃焼実験は現在のところSwedish Defence Research Agency (FOI) によってADN/GAPコンポジット推進薬について報告されているのみである^[16]。これは、ポリマとADNの適合性の問題のみならず、グレイン自体の機械物性の向上や圧力指数の低減などについても解決される必要があるからである。

国内におけるADN研究^[17]は1990年代初めより合成研究が続けられ、96年には合成方法に関する米国特許を取得している。当時提出された手法は、尿素を反応初期物質として用いることで原料の低コスト化と反応の安全性を両立させた手法であった。

3. 合成実験

ADNの合成方法は大きく分けてウレタン法とスルファミン法がある。ウレタン法は1990年前後に米露の研究者によって確立された手法で、スルファミン法は1990年代後半にヨーロッパで発見された方法である。ウレタン法^[19](図3-1a～c)は合成手順が長くニトロ化の作業を2段階で行われなければならない。2回目のニトロ化に用いるジニトロペントキシドは合成後数日のうちに分解してしまうため、バッチごとに合成しなければならない。利点としては、合成中に水を用いないため精製が簡単であることと、スルファミン法に比べ高純度の結晶をえることができる点である。これに対しスルファミン法^[20](図3-2)は1段階でニトロ化反応が完了し、その際に用いるニトロ化試薬も混酸(硝酸+硫酸)で済む。反応基材もウレタン法に用いるものより安価で入手しやすい。ただし、酸を中和する際に多量の水を用いるため、ADNと一緒に反応副生成物が溶解し、その後の分離および精製に時間がかかる。いずれの手法にも長所と短所があるが、大量合成可能な手法として反応手順の簡便さとコストの面からスルファミン法が妥当であると判断される。

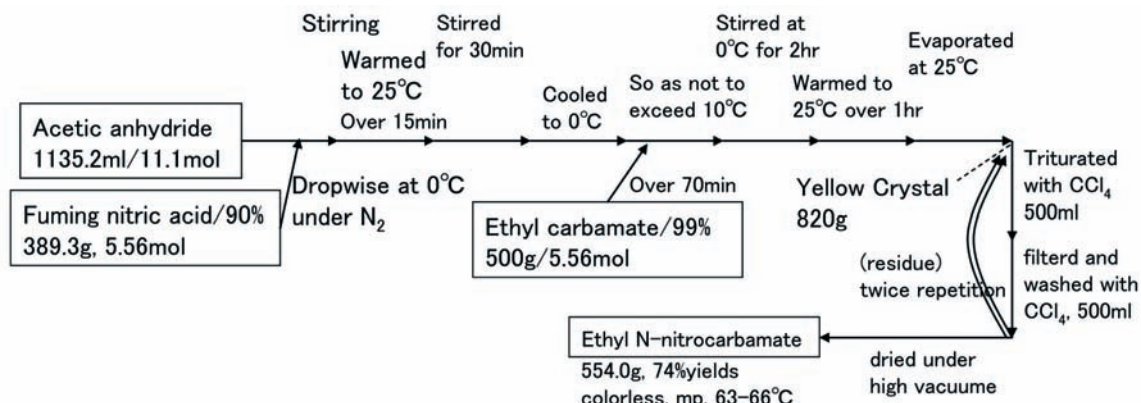


図 3-1a ウレタン法による ADN の合成^[18]

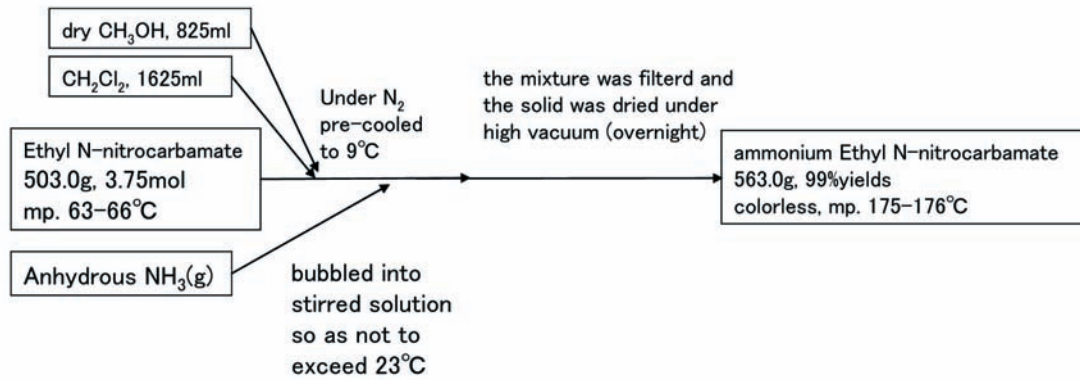


図 3-1b ウレタン法による ADN の合成

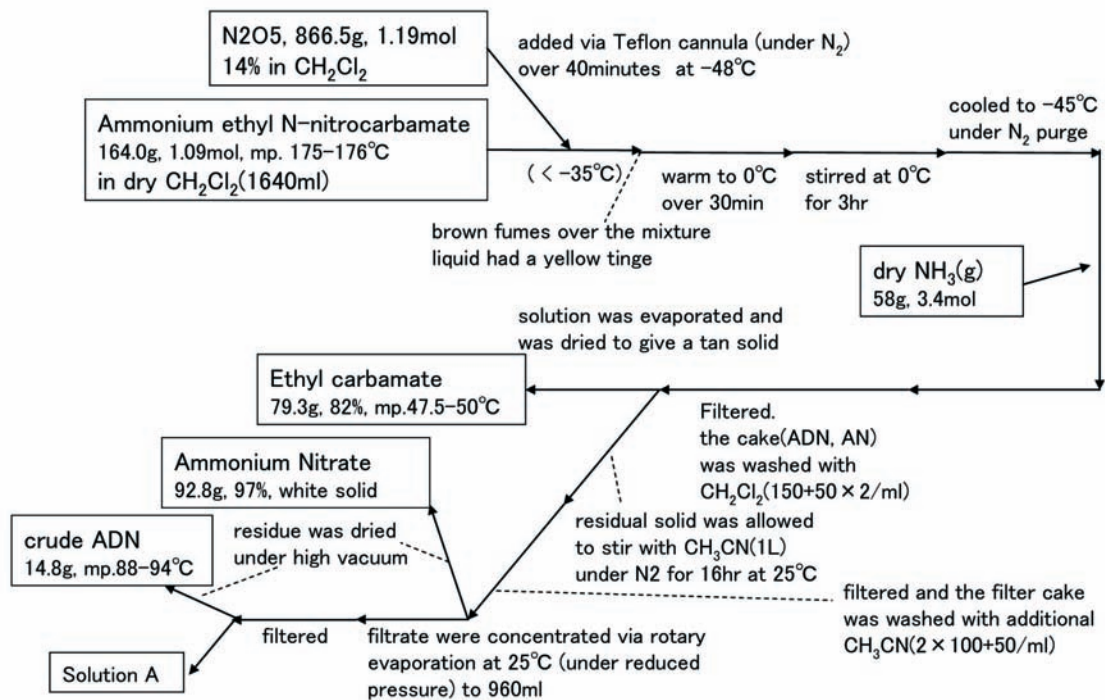


図 3-1c ウレタン法による ADN の合成

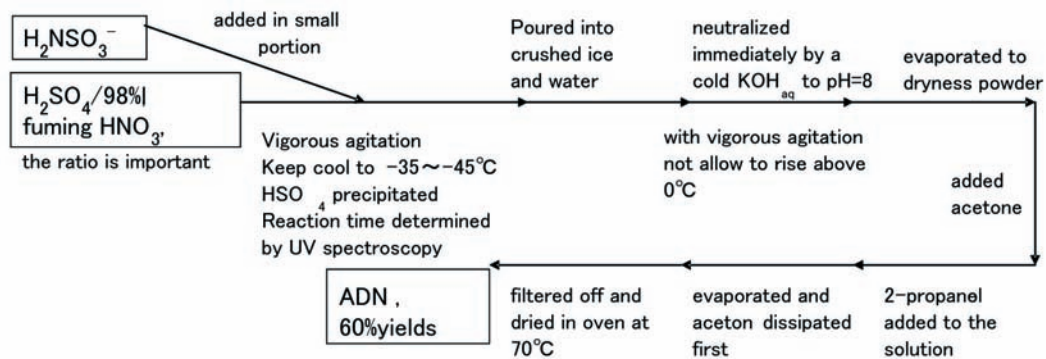
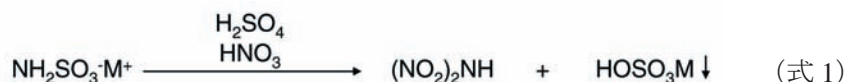


図 3-2 スルファミン法による ADN の合成

3.1. スルファミン法

スルファミン法ではスルファミン酸塩を反応基材として用い、混酸によってニトロ化することでジニトラミド塩が得られる。反応式は式1で表される。スルファミン酸は窒素に電子吸引基であるスルホ基がついた形をしており、ウレタン法で反応基材として使用されたカルバミン酸と類似の構造をしている。但し、カルバミン酸は窒素にカルボキシル基がついた構造をしており、スルホ基よりも電子吸引力は低い。それに伴いアミンの酸性度はスルファミン酸塩の方が高くなっていると考えられる。既往の研究^[1]から電子吸引力の強さが最終的なジニトラミド塩の収率に大きく影響することがわかっている。ウレタン法では比較的強いニトロ化試薬であるジニトロペントキシドが必要であったのに対し、スルファミン法では混酸でニトロ化が完了する点についてアミンの酸性度が大きく影響を及ぼしているものと思われる。



ADNは強酸条件下で分解するため、混酸中では生成すると同時に分解が進む。つまり、本手法では高収率化を検討するに当たり最適条件の存在が想定される。そこで、反応時間、反応温度の収率への影響について調べた。

ADNの生成中にはいずれの温度においても同様の傾向を示し、温度によって減少に転じる時間が異なることがわかった。合成開始直後に激しい発熱があり、その後緩やかな発熱反応へ移行した。初期の激しい発熱はスケールアップが困難な理由のひとつである。収率は最高で60%程度であった。

以上の実験からスルファミン法を用いることで高収率かつ反応時間の短い合成が可能なが示された。具体的には小バッチの場合は温度の管理が容易であるから温度を高めにして短時間で反応させる方が良く、また大バッチの場合はより低温でゆっくり反応させることになる。

これらの実験結果から反応機構について考察する。図3-3aにスルファミン酸塩からN-ニトロスルファミン酸塩が生成する反応を示した。スルファミン酸塩の窒素に存在する非共有電子対にNO₂⁺カチオンの求電子置換が起こりモノニトロ化する。1950～60年代にモノニトロアミンの合成法が研究されており、この反応は濃硝酸でも進行することが分かっている^[20]。図3-3bはジニトロアミンの生成過程である。ジニトロアミンの生成過程はスルホ基の脱離が起こるか、酸性度の高まった水素原子の脱離が起こるかの2通りが考えられる。

このような反応機構を考えれば、反応開始直後の激しい発熱はN-ニトロスルファミン酸塩の生成によるものであって、特に窒素原子の塩基性が強いほどより激しく発熱することが推測される。また、反応は強酸条件下でのジニトラミドイオンの分解が同時に進行することで収率の増加する反応時間帯は生成速度とバランスを保つことになる。そのため、温度の上下に関わらず収率のグラフはほぼ同様の値を示すことになる。但し、高い温度の方が速く生成反応が終わるわけであるから当然反応時間は短くなる。また、ジニトラミドイオンの分解速度は両者とも同じなので、反応がより早く進むほうが収率は高くなる。

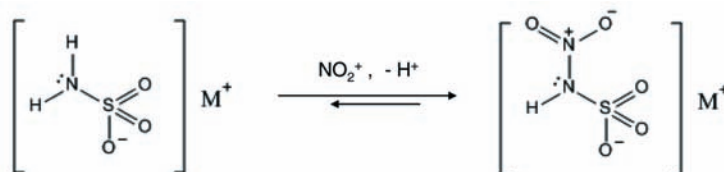


図 3-3a N-ニトロスルファミン酸塩の生成

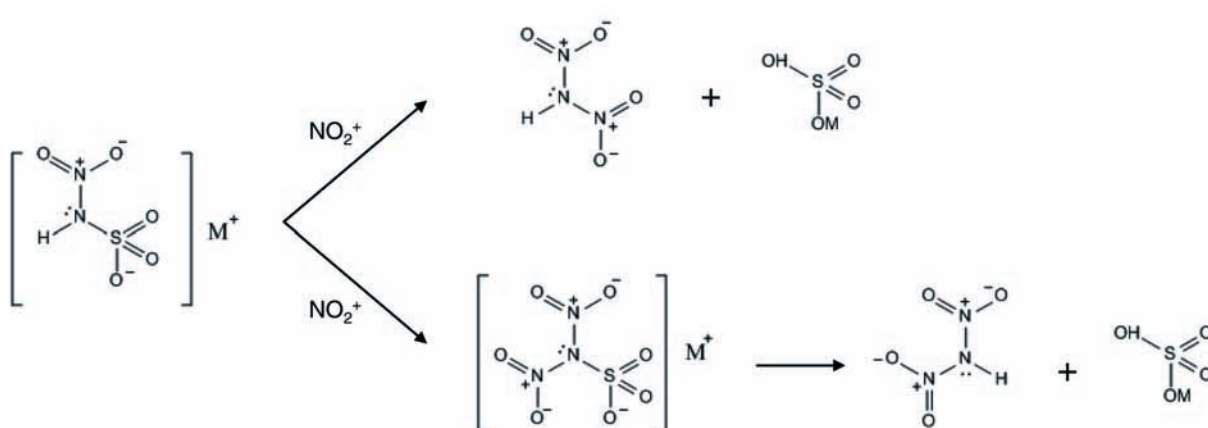


図 3-3b ジニトロアミドの生成

3.2. ADN の精製および純度の測定

手法によらず ADN の合成は硝酸アンモニウム等の多量の副生成物を生成する．特にスルファミン法の場合多量の水を用いるため，水中に溶解した ADN と硝酸アンモニウム等の副生成物の分離が難しく，精製後の純度の評価が重要になる．ADN の純度の測定方法として液体クロマトグラフィ，熱分析 (DSC, TG-DTA 等)，紫外吸光分析 (UV) が考えられる．今回は TG-DTA によって純度に関する定性的な実験を行い，次に比較的簡便で精度が高いとされる UV による定量化を検討した．ADN の NO_2 と中心の N 原子の結合が 284 ~ 285nm で吸光ピークを示すことが知られている．

まず，比較的純度の高い ADN が合成できるといわれるウレタン法で得られた ADN の TG-DTA の結果を図 3-4 に示した．融点は 90.1℃であった．文献^[21]によれば不純物の量が多いほど融点は低く，融点が 90.1℃であれば 96.8%以上の純度であると推測できる．また高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて精製した純度 99.5%以上の ADN の融点は 93.5℃であったとされる^[22]．

TG-DTA による熱分析では定性的な純度の評価は可能であるが，定量化が困難である．そこで UV による定量化の検討を行った．結果，現時点での ADN の純度は 95% ± 0.5%であることが分かった．

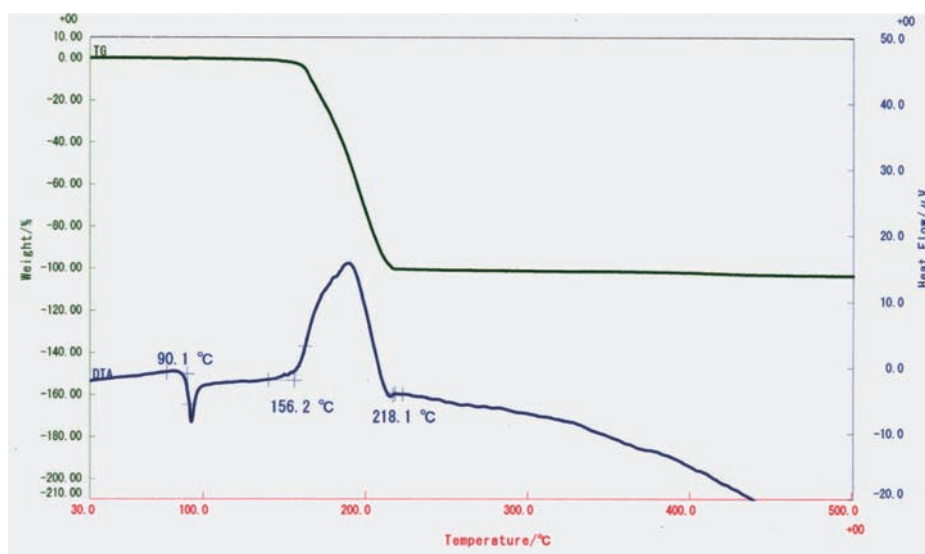


図 3-4 ADN の熱分析 (TG-DTA) 結果

4. 球状化 ADN の検討

ロケット用推進薬は注型性が必要であり、また酸化剤成分の充填率で大きく性能が左右される。これらの性質を満足させるためには酸化剤成分を球状化させる必要がある。ADN を球状化する手法は主に界面活性剤によって液中分散させる方法とスプレードライの方法が考案されている^[23]。液中分散させる方法では ADN が溶解しない無極性溶剤と W/O 型エマルジョンに適する界面活性剤を用いる。無極性溶剤を約 100℃に加熱後界面活性剤および ADN を投入し攪拌することで融解した ADN を分散させ、十分に分散した後、温度を下げて球状にする。スプレードライによる方法は、ADN を加熱し融解させた後、吹き付けて球状化する。スプレードライによる方法は純粋な ADN を約 100℃まで加熱融解させる必要があり非常に危険であるため、今回は液中分散法による球状化の検討を行った。図 4 に今回行った球状化の一例を示す。

液中分散による球状化は、粒子の大きさ、油と水の比重差、溶剤の粘度、温度、攪拌時間、Ph、界面活性剤の選択、界面活性剤の濃度によって結果が左右される。粒子径は 50 ~ 400 μm のものを任意に作成できる必要があるため、これについては今後の課題である。

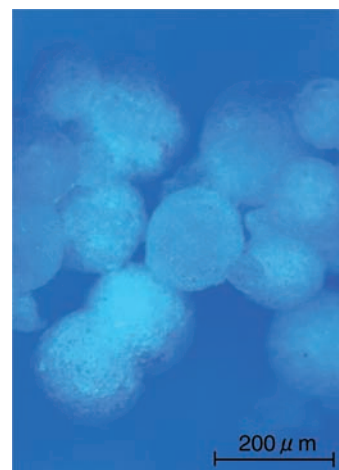


図 4 球状化した ADN 粒子

5. ストランド燃焼実験

5.1. バインダの選定

推進薬の性能はバインダによって大きく左右される。ここでは酸化剤として AP, ADN, 硝酸アンモニウム (AN) を用い、燃結剤にグリンジルアジドポリマ (GAP), ポリエチレングリコール (PEG), ポリブタジエン (HTPB) を用いた場合の、それぞれの推進薬の燃焼特性を比較検討する。化学平衡計算プログラム (NASA-CAE) によれば比推力は酸化剤質量割合を横軸にとり、図 5-1 のように表される。ADN 系の比推力は AP 系より 4 ~ 6 秒程度高い値を示す。これは ADN が AP よりも高い生成熱を持っていること、Cl のような重い原子を含まないことが主因である。また最適 O/F 値を示す酸化剤含有量は AP が最も少なくよく、次に ADN, AN の順になっている。これは酸化剤の密度 AP:1.95, ADN:1.81, AN:1.7 の順番に従っている。バインダに注目すれば、GAP が最も酸化剤を必要とせず、続いて PEG, HTPB の順になっているが、これは各ポリマの酸素バランスが影響している。

実際の推進薬を作成する際には、これらのグラフの上下関係だけでは評価できない。つまり、酸化剤とバインダの限界充填比を考慮しなければならない。AP/HTPB の限界充填比である 20:80mass% 即ち 35:65volume% を統一して各推進薬の比推力を算出すれば表 5-1 になる。比推力では ADN 系が AP 系をわずかに上回ることが分かる。またポリマを PEG はじめとするポリエーテル、さらには GAP などの高エネルギーポリマを用いることで大幅な比推力の向上が望める。ただし、ADN のような新規物質、新しい組み合わせを試みる際には互いの化学反応性、推進薬成型後の機械物性の評価、老化特性など多岐に渡るパラメータについて評価・検討し直さなければならない。

本研究では、まず HTPB/ADN による推進薬の作成を試みたが、通常の硬化温度 60 度で ADN とポリマ原料の反応性試験を行ったところ、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) との反応性が高く、HTPB とも相互作用を示すことが分かった。

今後、ADN と各ポリマとの反応性について、DSC および XRD を用いた熱分析のほか、反応後ガスを生じるものについてはガス分析等を実施し、相溶性が低いことの具体的な原因を把握し、より適切なポリマを提案および検討する予定である。

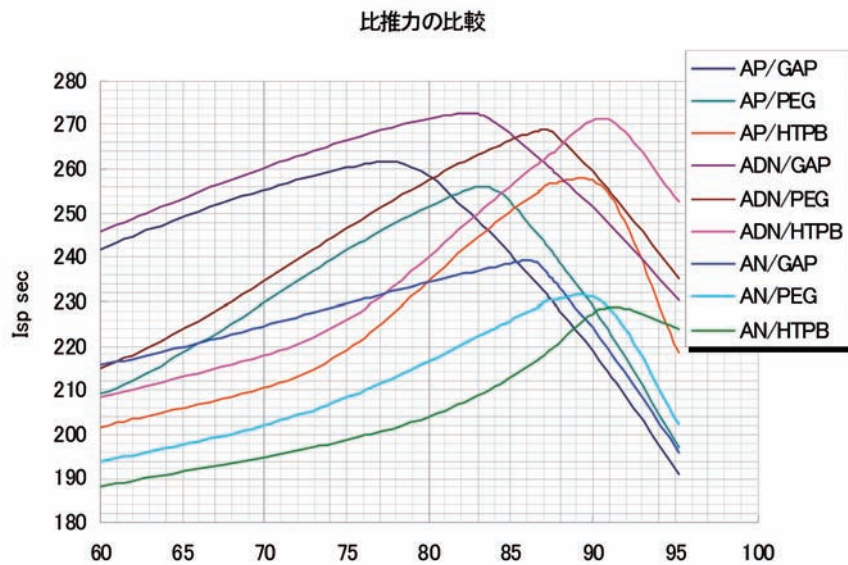


図 5-1 各推進薬の比推力の比較

表 5-1 各推進薬の比推力の比較

| | HTPB | PEG | GAP |
|-----|------|-----|-----|
| AP | 235 | 242 | 259 |
| AN | 201 | 205 | 225 |
| ADN | 236 | 244 | 263 |

単位 (s)

5.2. ストランド燃焼実験

5.2.1. 実験方法

ADN 系コンポジット推進薬の開発を進めるにあたっては、まず推進薬の燃焼特性を把握する必要がある。今回我々は燃料兼バインダとして熱可塑性エラストマ (以下 TP) を用い、酸化剤として ADN および AP を配合したストランドを作成し燃焼速度および燃焼温度の測定を行った。ADN は合成後再結晶により得られた粉末状のものを用いた ((株)細谷火工製)。燃料 / 酸化剤の質量比は ADN, AP 系推進薬ともに 20 : 80 (mass%) とした。燃焼速度は中速度ビデオ映像から算出し、燃焼温度測定にはタングステンレニウム熱電対 (W/Re:5%, W/Re:26%, φ 0.1mm) を用いた。図 5-2 に実験装置概略図を示した。

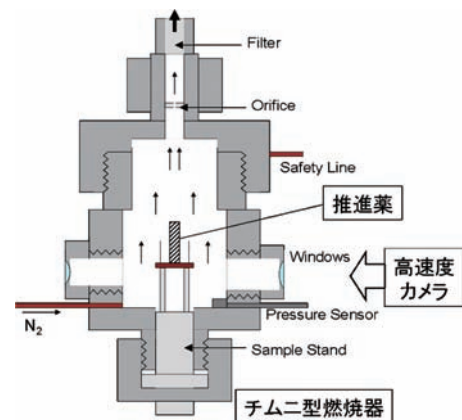


図 5-2 ストランド実験装置の概略

5.2.2. 実験結果および考察

図 5-3 に ADN/TP, AP/TP 推進薬それぞれの燃焼の様子を示した。両推進薬ともに燃焼が下方に進むにつれて燃焼表面近傍に黒い凝縮層が形成された。また、これらの凝縮層から液滴が飛散する様子も観察された。

ADN/TP, AP/TP それぞれの燃焼速度を図 5-4 に示した。ADN/TP の燃焼速度は実用固体推進薬に比べて数倍高く、また圧力指数も 0.96 と AP 系のストランドに比べ大きいことがわかる。この原因としては、通常の推進薬では観察されない厚い凝縮層が観察されたことから化学的要因のみならず液滴の飛散などの物理的要因についても検証する必要がある。

図 5-5, 図 5-6 はそれぞれの推進薬における燃焼表面近傍の温度を計測したものである。両推進薬ともに断熱火炎温度である 2000K 程度まで達していることがわかる。燃焼が段階的に進むことが確認されるものの、特に立ち上がり部分においては極細熱伝対などによりさらに解析する必要がある。今後、これらの知見を基にしてさらに燃焼機構の解析を進め、ADN 系コンポジット推進薬でも低い圧力指数を示すようなバインダの検討を行う予定である。

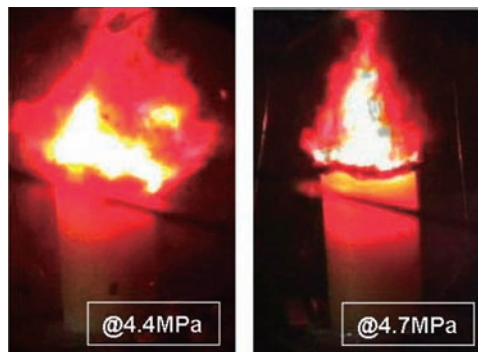


図 5-3 ADN/TP (左), AP/TP (右) 推進薬の燃焼の様子

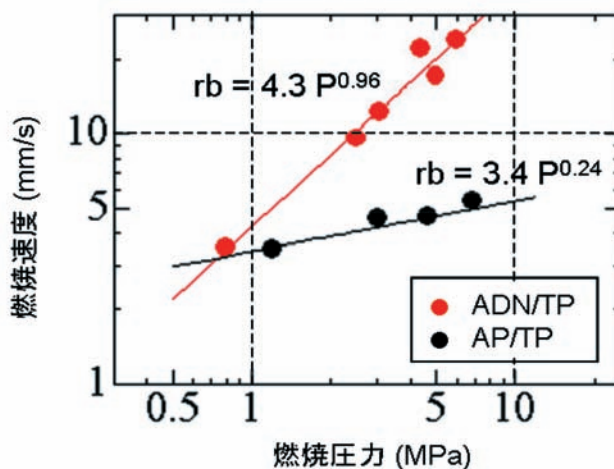


図 5-4 ADN/TP, AP/TP 推進薬の燃焼速度

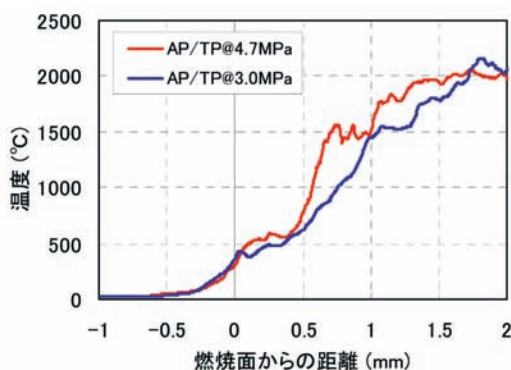


図 5-5 AP/TP 推進薬における燃焼表面近傍の温度履歴

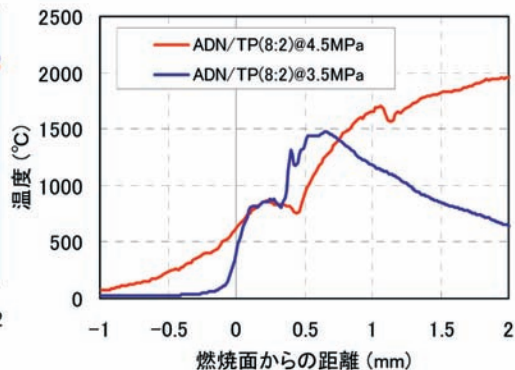


図 5-6 ADN/TP 推進薬における燃焼表面近傍の温度履歴

6. まとめ

我々は高性能低環境負荷型の固体推進薬を開発するにあたり高エネルギー物質のひとつである ADN に着目した。まず ADN を研究する意義についてロケットの性能面から検討し、世界各国の研究状況を踏まえ今後の課題の整理を行った。ADN 系固体推進薬の開発にあたって、我々は ADN の合成、結晶の球状化、バインダの選択および混合、ストランド燃焼実験といった段階を想定しており、本論文でそれぞれの段階について実験および検討を行った。ADN の合成では高収率・高収量化を目的として、反応条件の最適化をおこなった。これによりスケールアップを実施するための基礎データが得られた。結晶の球状化については、液中分散法を検討した。現時点では数百 μm 程度の大粒子径のものは得られているものの小粒子径の粒子が得られていない。バインダの選択については、酸化剤とバインダの様々な組み合わせについても検討し ADN 系推進薬との違いについて論じた。さらに、燃焼特性を把握するに当たってバインダに熱可塑性エラストマを用い、酸化剤に ADN および AP を配合したストランドについて燃焼速度および燃焼温度の測定を行った。その結果、ADN 系推進薬は燃焼速度、圧力指数ともに AP 系推進薬よりも高いことが示され、また燃焼温度については両推進薬とも断熱火炎温度に近い値を示すことがわかった。今後これらの実験から得られたデータを基にバインダの物性を改良し、実用可能な ADN 系推進薬の開発を進めていく予定である。

謝辞

本研究は多方面からの多大なご支援、ご協力により成り立っておりますこと関係者の皆様方に深く感謝いたします。特に、芝本氏、于氏をはじめ細谷火工（株）の皆様方には合成研究を中心に多大なるご協力を頂きましたこと本稿をまとめるにあたり改めて感謝申し上げます。

参考文献

1. 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
2. Jeffrey C. Bottaro, Paul E. Penwell, and Robert J. Schmitt: 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropene Anion, a New Oxy
3. Anion of Nitrogen: The Dinitramide Anion and Its Salts, *J. Am. Chem Soc.* 119, 9405-9410, 1997
4. 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
5. Langlet et al.: Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof, *U. S. Patent*, 5, 976, 483, 1999
6. 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

7. A. L. Ramaswamy: Energetic-Material Combustion Experiments on Propellant Formulations Containing Prilled Ammonium Dinitramide, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 36. No.1, 2000
8. Highsmith et al.: Thermally Stabilized Prilled Ammonium Dinitramide Particles, and Process for Making the Same, *U. S. Patent*, 6, 136, 115, 2000
9. Sunol et al.: Supercritical Fluid Aided Coating of Particulate Material, *U. S. Patent*, 6,426,116, 2002
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. Martin Rahm and Tre Brinck: Novel 1,3-Dipolar Cycloadditions of Dinitraminic Acid: Implications for the Chemical Stability of Ammonium Dinitramide, *J. Phys. Chem. A*, 112, 2456-2463, 2008
12. Volker Weiser, Norbert Eisenreich, Andrea Baier, and Wilhelm Eckl: Burning Behaviour of ADN Formulations, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 24, 163-167, 1999
13. Satyanarayanan R. Chakravarthy, Jeffrey M. Freeman, Edward W. Price and Robert K. Sigman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29, 2004
14. Oleg P. Korobeinichev and Alexander A. Paletsky: Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants, *Combustion and Flame*, 127, 2059-2065, 2001
15. 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
16. Niklas Wingborg, Sten Andreasson, John de Flon, Mats Johnsson, Mattias Liljedahl, Carl Oscarsson, Ake Pettersson and Marita Wanhatalo: Development of ADN-based Minimum Smoke Propellants, 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 25 - 28, July 2010
17. Suzuki et al.: Synthetic Method FOR Forming Ammonium Dinitramide (ADN), *U. S. Patent*, 5, 659, 080, 1997
18. Alfred G. Stern et al: *U.S. Patent* 5, 714, 714, Feb 1998
19. Nazeri, Gholam Hossein: Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium Sulfamate. The Effect of Sulfamate Counterion on ADN Purity, *Iran. J. Chem. Chem Eng.*, 27-1, 2008
20. 鈴木 仁美 : 窒素酸化物の事典, 丸善, 2008
21. Monika Malesa and Wincenty Skupinski: Separation of Ammonium Dinitramide from Reaction Mixture, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 24, 83-89, 1999
22. H. Östmark a; U. Bemm a; A. Langlet a; R. Sandén a; N. Wingborg: The properties of ammonium dinitramide (ADN) : Part 1, basic properties and spectroscopic data, *Journal of Energetic Materials*, June 2000
23. Carina Eldsäter, John de Flon, Erik Holmgren, Mattias Liljedahl, Tay Maureen, Ake Pettersson, Marita Wanhatalo, Niklas Wingborg and Zhiqiang: ADN PRILLS: PRODUCTION CHARACTERIZATION AND FORMULATION, 40th International Annual Conference of ICT, V24, June 23 - June 26, 2009

熱分析および分光分析によるアンモニウムジニトラミドの経時変化機構の検討

松永 浩貴^{*1}, 吉野 悟^{*2}, 熊崎 美枝子^{*1}, 三宅 淳巳^{*1}, 羽生 宏人^{*3}

Study of aging mechanism of ammonium dinitramide using thermal analysis and spectrometry

Hiroki Matsunaga^{*1}, Satoru Yoshino^{*2}, Mieko Kumasaki^{*1}, Atsumi Miyake^{*1}, and Hiroto Habu^{*3}

ABSTRACT

To get better information about aging mechanism of ammonium dinitramide (ADN) during storage, thermal analysis and spectrometry were carried out. The infrared, Raman, ultraviolet spectrometry and the sealed cell differential scanning calorimetry (SC-DSC) of ADN (1998) which has been stored for 11 years in a dark place suggested that ADN has degraded to ammonium nitrate (AN) during the storage. The amount of ADN in ADN (1998) was determined to be 57 wt.% at the surface region and 89 wt.% at the bulk region. The extent of aging was greater at the surface region than at the bulk region. The thermal decomposition behavior and kinetics of ADN were analyzed from the results of the isothermal test of ADN (2009) using thermal activity monitor (TAM) and the infrared and ultraviolet spectrometry of products. From comparison between decomposition ratio of aging and reaction ratio from the isothermal test, it was possible that aging mechanism of ADN was similar to that of the isothermal condition. The results of the SC-DSC and the isothermal test using TAM showed the aging influences on thermal decomposition of ADN.

Keywords: ammonium dinitramide, aging, thermal decomposition

概要

新規高エネルギー物質であるアンモニウムジニトラミド (ADN) の貯蔵時における経時変化の機構について知見を得るため、熱分析および分光分析を行った。ADN (2009) と暗所にて 11 年間保存された ADN (1998) の赤外、ラマン、紫外分光分析および密封セル - 示差走査熱量測

*1 横浜国立大学大学院 環境情報学府
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

*2 横浜国立大学 安心・安全の科学研究教育センター
(Center for Risk Management and Safety Sciences, Yokohama National University)

*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)

定 (SC-DSC) 昇温試験より, ADN は貯蔵中に硝酸アンモニウム (AN) に分解することが示された. ADN (1998) 中の ADN 量は, 内部では 57 wt.%, 表面では 89 wt.% であると決定された. 経時変化は内部よりも表面の方が進行していることが明らかとなった. また, 高感度熱量計 (TAM) による ADN (2009) の等温試験と生成物の赤外および紫外分光分析より, ADN の熱分解挙動の検討および速度解析を行った. 経時変化による ADN の分解率と等温試験の結果より求めた ADN 分解の反応率の比較より, ADN の経時変化は, 等温条件における ADN の分解と同様の機構で進行する可能性が示された. さらに, ADN (2009) と ADN (1998) の DSC 昇温試験および TAM による等温試験より, ADN の熱分解に及ぼす経時変化の影響が示された.

1. はじめに

固体ロケット推進薬の酸化剤には高い酸素バランス, エネルギー密度を有することが求められる. 現在の固体ロケット推進薬は, これらの条件を満た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) を酸化剤として用いた AP 系推進薬が主流となっている¹⁾. AP 系推進薬は優れた燃焼特性を有するが, 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物質である HCl が生成する. 近年, ロケット推進薬の更なる高性能化および排出ガスの低公害化に関心が高まっている. そのため, 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いる¹⁻⁵⁾. 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⁶⁻¹¹⁾.

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. 安定性に影響を及ぼす因子としては熱や光, 水分などが想定される. ADN を実用化するためには, これらの因子による分解挙動および分解速度の解明が必要である. 本研究では原料貯蔵時における ADN の経時変化に注目し, ADN の分解メカニズムおよび経時変化が性能に与える影響について知見を得ることを目的とした. 熱分析および分光分析を行い, ADN の分解挙動の検討および速度解析を行った. 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.

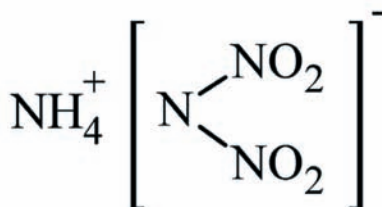


Fig.1 Molecular structure of ADN

Table 1 Physical properties of ADN

| | |
|---|-------------------------|
| Molecular Weight | 124.07 ⁶⁾ |
| Density [g cm ⁻³] | 1.82-1.84 ⁶⁾ |
| Melting point [°C] | 91.5-92.5 ⁶⁾ |
| Heat of formation [kJ mol ⁻¹] | -148 ¹⁰⁾ |
| Oxygen balance | +25.8 |
| Water solvent (20 °C) [wt.%] | 78.1 ¹¹⁾ |

2. 実験方法

試料として細谷火工株式会社製の ADN (ADN (2009)) および 1998 年に合成された ADN (ADN (1998)) を用いた。ADN (1998) については Fig.2 に示すような因子の影響を検討するため、表面と内部に分けてそれぞれ分析した。また、工業用粉状硝酸アンモニウム (AN) を比較対象として用いた。

表面状態の確認のため、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観測を行った。観測には株式会社島津製作所製の SUPERSCAN-220 を用いた。

化学構造確認のため、赤外、ラマン、紫外分光分析を行った。赤外分光分析は日本分光株式会社製 FT/IR-420 を使用した。ラマン分光分析は Kaiser 社製 RXN (半導体レーザー、波長：785 nm) を使用した。紫外分光分析には株式会社島津製作所製 UV-1800 を使用し、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。

熱特性把握のため、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 インストルメンツ社) 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 5 K/min とした。等温試験については大気雰囲気 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。

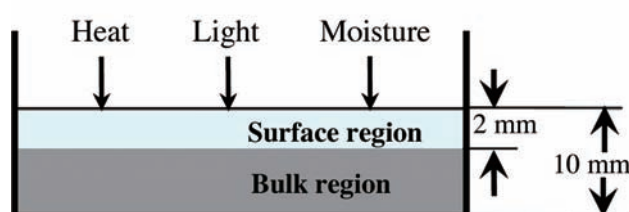


Fig.2 The definition of the surface region and the bulk region of ADN (1998)

3. 結果と考察

3.1. ADN (2009) と ADN (1998) の表面状態

ADN (2009) および ADN (1998) の SEM 画像を Fig.3 に示す. ADN (2009) の粒子はプレート状であった. 一方 ADN(1998)は小さな針状の結晶の凝集したような形状であった. ADN(1998)では ADN の粒子が凝集していることが考えられた.

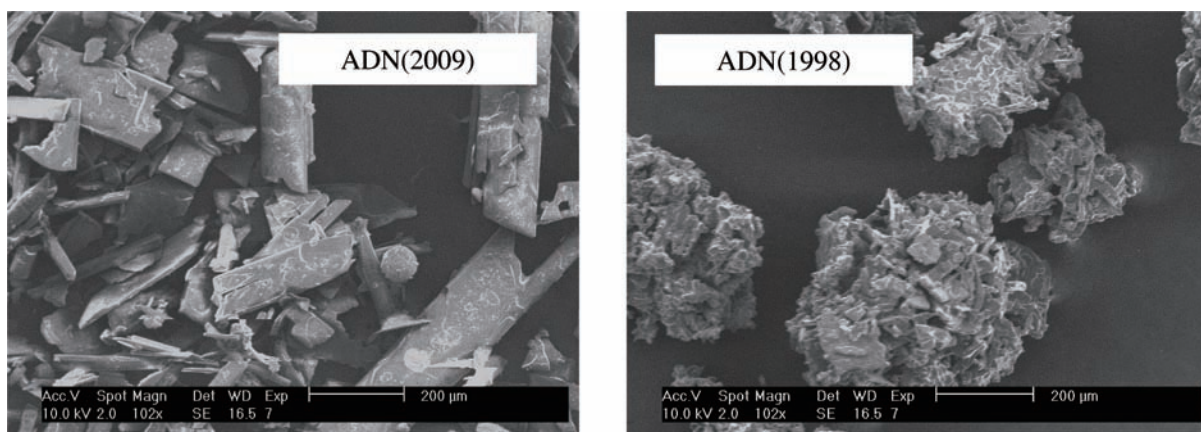


Fig.3 SEM images of ADN (2009) and ADN (1998)

3.2. ADN の経時変化生成物

ADN (2009), ADN (1998), AN の赤外およびラマンスペクトルを Fig.4, 5 に示す. ADN (1998)では, NO_3^- に由来する赤外吸収 (1380 cm^{-1}) およびラマン散乱 ($1040, 710 \text{ cm}^{-1}$) の存在が確認された. これらは ADN (2009) では存在しなかった. この結果より, ADN (1998) には NO_3^- 原子団を含む物質が含まれていることが考えられた.

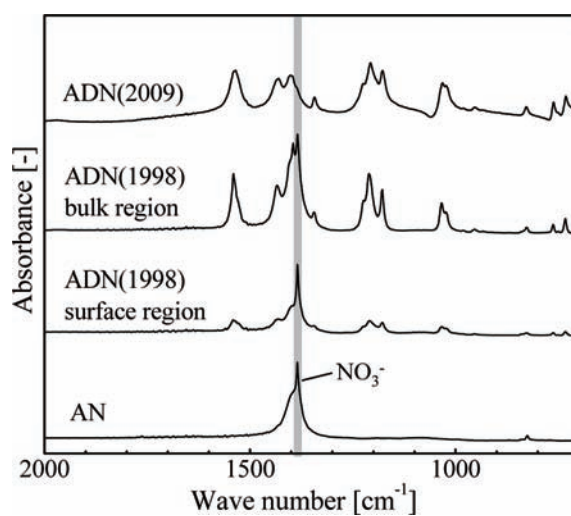


Fig.4 IR spectra of ADN (2009), ADN (1998), and AN

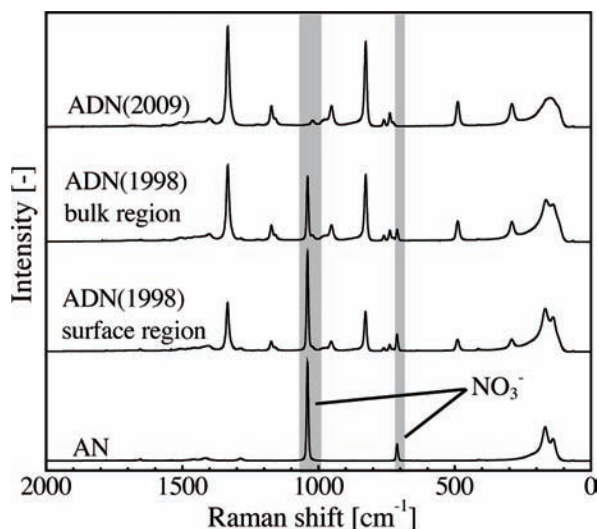


Fig.5 Raman spectra of ADN (2009), ADN (1998), and AN

ADN (1998) をアセトンに溶解させ、ろ液と残留物に分離した。ADN (2009)、ADN (1998)、AN および ADN (1998) の分離により得られた残留物の赤外スペクトルを Fig.6 に示す。ADN の $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 原子団の赤外吸収は分離前では確認できたが、残留物では確認できなかった。また残留物では、 NH_4^+ 原子団 (3150 cm^{-1}) および NO_3^- 原子団 (1380 cm^{-1}) の赤外吸収が確認された。残留物と AN の DSC 曲線を Fig.7 に示す。AN では、約 55 , 130 , $170 \text{ }^\circ\text{C}$ で相転移による吸熱ピークが、約 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ から AN の分解による発熱ピークが観測された。これらの吸熱および発熱ピークは残留物においても同様の温度で観測された。この結果より残留物における吸熱は AN の相転移、発熱は AN の熱分解であると同等された。分光分析、熱分析の結果から、ADN (1998) には ADN のほかに AN が含まれることがわかった。ADN (1998) は保存の間に時間とともに AN へ分解したと考えられる。

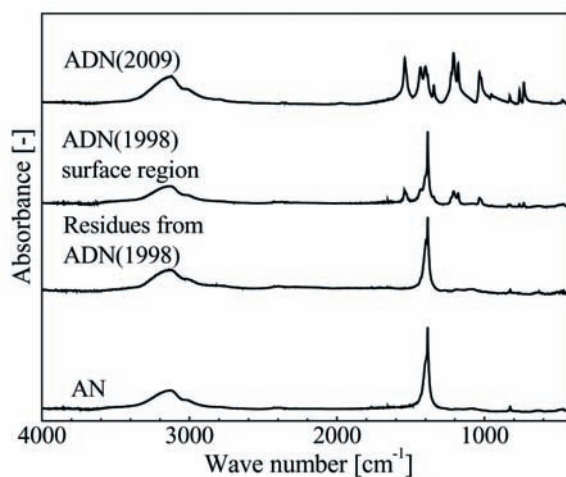


Fig.6 IR spectra of ADN (2009), ADN (1998), residues from ADN (1998), and AN

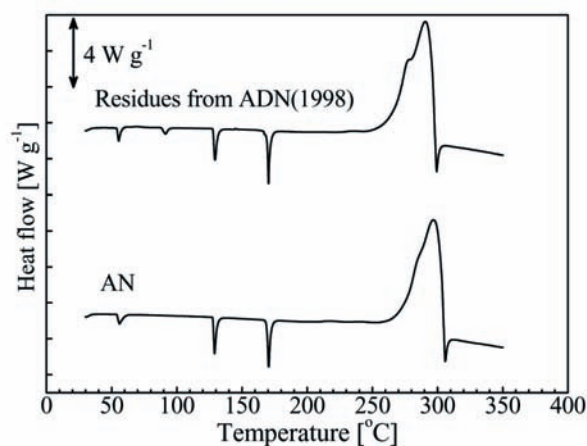


Fig.7 DSC curves of the residue from ADN (1998), and AN

3.3. 経時変化による ADN 分解量の定量

ADN の分解量の定量のため、ADN (2009) および ADN (1998) 水溶液について紫外分光分析を行い、 $N(NO_2)_2$ (284.8 nm) の吸光度から ADN 量を決定した (Fig.8). ADN (1998) に含まれる ADN は内部で 89 wt.%, 表面で 57 wt.% と算出された. ADN (1998) では ADN と比較して ADN 量が減少しており、表面の方が経時変化が進行していることがわかった.

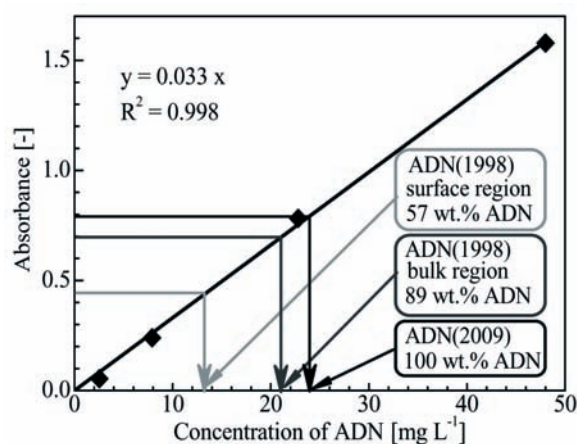


Fig.8 The amount of ADN in aqueous of ADN (2009) and ADN (1998)

ADN (2009), ADN (1998), AN の DSC 曲線を Fig.9 に示す. ADN (2009) および ADN (1998) では 2 段階 (130-220 °C および 220-290 °C) の発熱ピークが観測された. 220-290 °C の発熱ピークは AN の分解と同様の温度範囲で観測された.

既往の研究^{12, 13)}より、ADN は AN と N_2O に熱分解することが報告されている. 反応式を (1), (2) 式に示す. 1 段階目に ADN が AN および N_2O に分解し, 2 段階目に AN がさらに N_2O および H_2O に分解するとされている.



ADN (1998) の 130-220 °C における発熱量は ADN (2009) より小さかった。一方、220-290 °C の発熱量は ADN (1998) の方が大きかった。

Fig.10 に ADN (1998) における、紫外分光分析より求めた ADN の割合と 130-220 °C の発熱量 $Q_{DSC-1st}$ の関係を示す。ADN (2009) と比較して、ADN (1998) における $Q_{DSC-1st}$ は内部で 89 %、表面で 61 % であった。 $Q_{DSC-1st}$ は ADN 量の低下と共に減少し、 $Q_{DSC-1st}$ の割合は紫外分光分析より求めた ADN の割合とほぼ等しくなった。

以上の結果より ADN (1998) では、1 段階目の発熱では ADN が分解し、2 段階目の発熱では 1 段階目における分解性生物および経時変化生成物である AN が分解していることが考えられた。熱分析の結果からも経時変化による ADN の減少および AN の増加が示された。また、ADN の量は熱分析を用いても決定可能であることが示された。

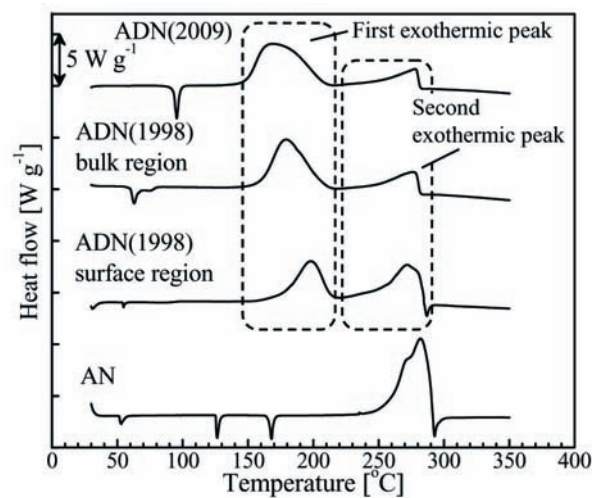


Fig.9 DSC curves of ADN (2009), ADN (1998), and AN

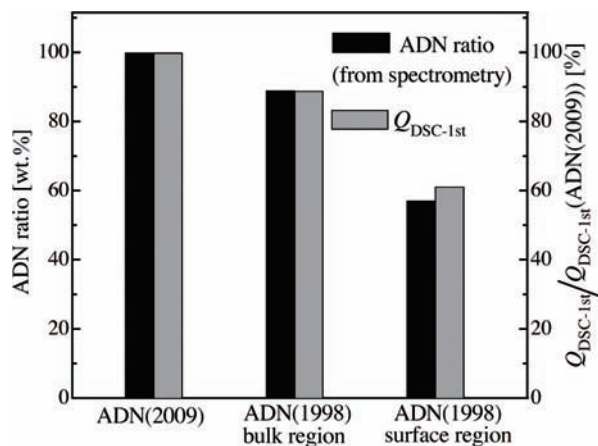


Fig.10 $Q_{DSC-1st} / Q_{DSC-1st} (2009)$ and ADN ratio of ADN (2009) and ADN (1998)

3.4. ADN の熱分解機構

3.4.1. ADN の熱分解挙動

TAM による ADN (2009) の等温試験 (110 °C) の結果を Fig.11 に示す。まず測定開始後 0.4 日から発熱量約 0.84 kJ g⁻¹ の鋭い発熱ピーク (第 1 ピーク) が観測され、7.8 日から発熱量約

0.66 kJ g⁻¹ の緩やかな発熱ピーク（第2ピーク）が観測された。

次に、ADNの分解挙動を解明するため、それぞれの発熱が終了した時点で測定を終了し、生成ガスおよび残留物を採取して分析を行った。

残留物についての赤外分光分析の結果、N(NO₂)₂の吸光度が第1ピーク後、第2ピーク後の順で減少した。さらに残留物では、NH₄⁺およびNO₃⁻に由来する吸収が確認された (Fig.12)。紫外分光分析の結果、等温試験で得られた発熱ピークのうち、第1ピーク後ではADNの約70%が、第2ピーク後ではADNのほぼすべてが分解していることが確認された (Fig.13)。残留物の分析結果より、いずれの発熱ピークにおいてもADNが減少していることがわかった。また、残留物にANが含まれていることが考えられた。これらの結果より、本等温試験では、DSC昇温試験で得られたADN分解の発熱ピークが2段階に分かれて観測されたことが考えられる。

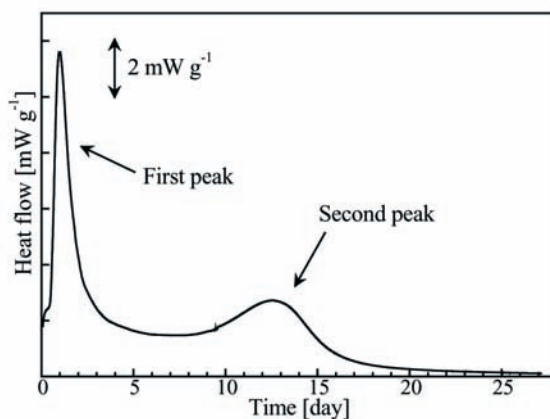


Fig.11 Heat flow from ADN at 110 °C

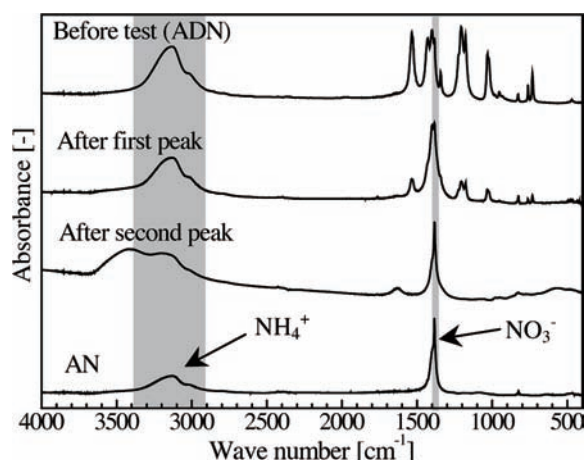


Fig.12 IR spectra of samples before test, after tests, and AN

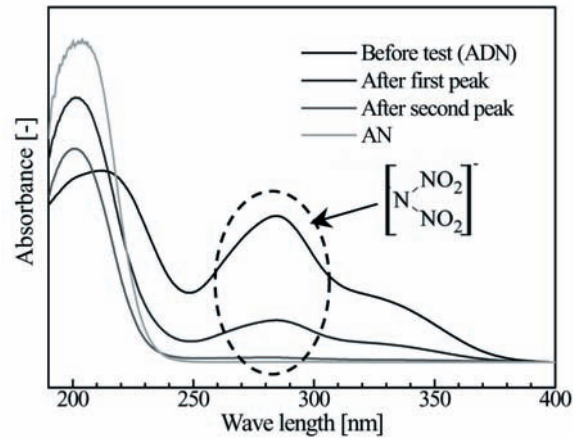


Fig.13 UV spectra of samples before test, after tests, and AN

105 °Cで6日間および115 °Cで12日間等温保持した後、セルからシリンジで生成ガスを採取し、赤外分光分析を行ったところ、 N_2O が生成していることが確認された (Fig.14)。 N_2O は ADN の熱分解生成物の主成分である^{12, 13}。

以上の結果より、第1ピークでは約70%のADNがANや N_2O などへ分解していることがわかった。また、第2ピークではADNと第1ピークにおける生成物が反応していることが考えられる。

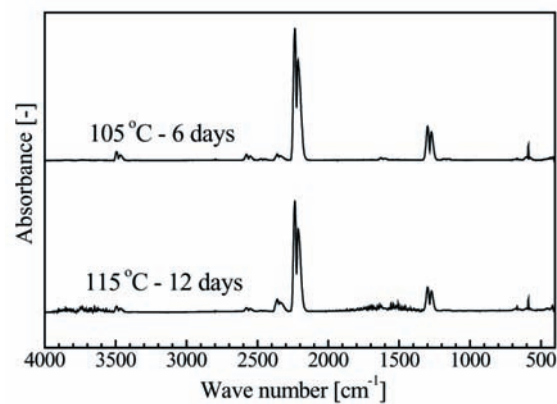


Fig.14 IR spectra of produced gas from ADN

3.4.2. ADN の熱分解速度

等温試験におけるADNの分解(第1ピーク)について速度解析を行った。反応率 $\alpha = 0.1, 0.3, 0.5$ に達する時間と測定温度との関係を Fig.15 に示す。得られた関係式から活性化エネルギー E_a および頻度因子 A を求めた (Table2)。ここで、第1ピークにおけるADNの分解は単一の反応過程で進行し、拡散律速(1次元)であると仮定すると反応速度式は(3)、(4)式に示す通りとなる。

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

$$f(\alpha) = \frac{1}{2\alpha} \quad (4)$$

これらの関係を用い、ADN (1998) と同様の保存条件 (25 °C で 11 年間保存) における反応率 α_{11} を予測した。3.3 の結果より、ADN (1998) 表面は 11 年間で約 43 % が分解した。経時変化による ADN の分解率と等温試験の結果より求めた ADN 分解の反応率が近い値をとった。この結果より、ADN の経時変化は、等温条件における ADN の分解と同様の機構で進行する可能性が示された。経時変化による ADN の分解機構の解明のためには、熱のほかに光や水分といった因子の影響についても詳細な検討が必要である。

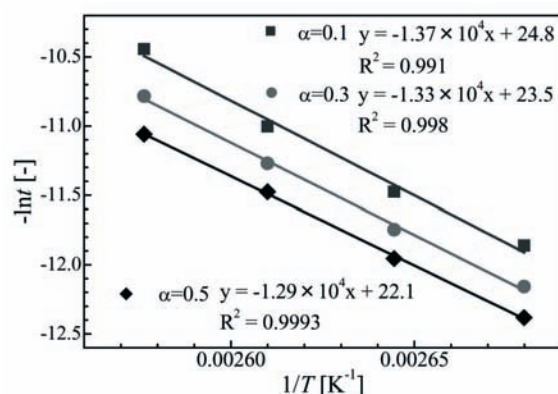


Fig.15 Temperature dependence of ADN decomposition

Table2 E_a , A , and α_{11} of ADN decomposition

| α [-] | E_a [kJ mol ⁻¹] | A [s ⁻¹] | α_{11} [-] |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------|
| 0.1 | 114 | 5.64×10^{10} | 0.48 |
| 0.3 | 111 | 1.60×10^{10} | 0.47 |
| 0.5 | 107 | 4.04×10^9 | 0.49 |

3.5. 経時変化が ADN の熱分解に与える影響

DSC 昇温試験より得られた融点 T_m 、発熱開始温度 $T_{DSC-1st}$ および $Q_{DSC-1st}$ の値を Table3 に示す。ADN (1998) の測定結果では、ADN (2009) と比較して T_m および $Q_{DSC-1st}$ が低下し、 $T_{DSC-1st}$ が上昇した。AN は ADN の融点を著しく低下させる¹⁴⁾。ADN の熱特性の変化は、経時変化による ADN 量の低下および AN との混合によると考えられる。

ADN (2009) および ADN (2009) /AN 混合試料 (6:4) について TAM を用いた等温試験の結果を Fig.16 に示す。ADN/AN 混合試料は ADN (1998) 表面を再現した試料である。ADN (2009) では測定開始後 0.4 日から鋭い発熱ピークが観測されたのに対し、ADN (2009) /AN 混合試料では 1.2 日から緩やかな発熱ピークが観測された。ADN (2009) および ADN (1998) についての DSC 昇温試験では ADN の分解が約 130 °C で開始したことから、本等温試験で観測された発熱は ADN の分解によると考えられる。これらの結果から、経時変化により熱に対する反応性が低下したことが考えられる。

Table3 DSC results of ADN (2009) and ADN (1998)

| Sample | ADN amount [wt.%] | T_m [°C] | $T_{DSC-1st}$ [°C] | $Q_{DSC-1st}$ [kJ g ⁻¹] | [%] |
|--------------------------|-------------------|------------|--------------------|-------------------------------------|-----|
| ADN(2009) | 100 | 94 | 132 | 1.8 | 100 |
| ADN(1998) bulk region | 89 | 62 | 136 | 1.6 | 89 |
| ADN(1998) surface region | 57 | 56 | 150 | 1.1 | 61 |

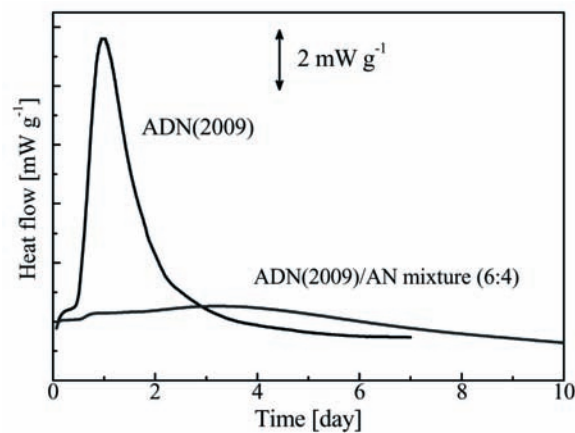


Fig.16 Heat flow from ADN (2009) and ADN (2009) /AN mixture (6:4) at 110 °C

3.6. ADN の経時変化の影響因子

ADN (1998) の分光分析および熱分析より, ADN (1998) は保存の間に AN に分解したことがわかった. さらに, $N(NO_2)_2^-$ が減少し, NO_3^- が生成していることから, $N(NO_2)_2^-$ が NO_3^- へ分解していることが考えられる.

等温試験の結果より求めた ADN 分解の反応率が ADN (1998) 表面の分解率と近い値をとったため, ADN (1998) の経時変化は等温条件における ADN の分解と同様の機構で進行する可能性が示された. しかし, 反応率 α_{11} は反応モデルを仮定して算出した値である. また, ADN(1998) の保存条件では固体の ADN の分解であるのに対し, 本等温試験の条件では融解した状態の ADN の分解について検討している. したがって, 反応モデルの検討や固体についての試験が必要である.

一方, ADN (1998) の分光分析および熱分析より, 表面では分解がより進行していたことから, ADN (1998) の経時変化には光や水分の影響が大きいことが推測される. ADN は潮解性を有する物質であり¹¹⁾, ADN (1998) では結晶が凝集体を形成していたことから, ADN (1998) は保存の間に空気中の水分により吸湿したことが考えられる. ここで, ADN (1998) は光を避けて保存されたことから光の影響は小さいと考えられる. したがって ADN (1998) の保存条件および分析結果から考察すると, 水分が ADN (1998) の経時変化に寄与していることが考えられる. 経時変化による ADN の分解機構の解明のためには, 熱分解に関する詳細な検討を行うとともに, 光や水分といった因子についても分解挙動や分解速度の検討が必要である.

4. まとめ

ADN (2009) と ADN (1998) の表面状態について SEM を用いて検討した。ADN (1998) は ADN 粒子が凝集していることが考えられた。

赤外, ラマン, 紫外分光分析および DSC の結果より, ADN は保管の間に AN に分解したことがわかった。また, ADN (1998) の ADN 量は, 内部では 89 wt.%, 表面では 57 wt.% であった。表面の方が内部よりも経時変化が進行していることが明らかとなった。

TAM による等温試験および残留物および生成ガスの分析結果より, 等温試験では DSC 昇温試験で得られた ADN 分解の発熱ピークが 2 段階に分かれて観測されたことが考えられた。第 1 ピークでは ADN が熱分解していることがわかった。また, 経時変化による ADN の分解率と等温試験の結果より求めた ADN 分解の反応率が近い値をとった。ADN の経時変化は, 等温試験における ADN の分解と同様の機構で進行する可能性が示された。

DSC 昇温試験および TAM による等温試験の結果, ADN (2009) と ADN (1998) では熱特性に変化があった。経時変化に伴い ADN が AN に変化することにより, 推進薬の酸化剤に求められる物性が変化する可能性がある。

謝辞

産業技術総合研究所の和田有司氏, 和田祐典氏には, 本研究を進める上で多大なるご指導を頂きました。ここに深く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) U. Teipel, T. Heintz, H. H. Krause, Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles, *Propellants, Explosives Pyrotechnics*, 25 (2000), pp.81-85
- 7) 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
- 8) 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
 - 9) 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
 - 10) 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
 - 11) N. Wingborg, Ammonium dinitramide-water: interaction and properties, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51 (2006), pp.1582-1586
 - 12) 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.5646-5652
 - 13) S. Lötbecke, H. H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide Propellants, *Explosives Pyrotechnics*, 22 (1997), pp.184-188
 - 14) T. P. Russell, A. G. Stern, W. M. Koppes, C. D. Bedford, Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide, 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 593-II (1990), pp.339-345

付録

本研究を進めるにあたり、調査した関連文献を以下に示す。

- 1) Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, *AIAA Paper*, 93-1755 (1993)
- 2) K. O. Christe, W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, R. Gilardi, The dinitramide anion, $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, *Inorganic Chemistry*, 35 (1996), pp.5068-5071
- 3) N. F. Fell, J. M. Widder, S. V. Medlin, J. B. Moris, R.A. P. Rodrigues, K. L. McNesby, Fourier transform raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formations. II, *Journal of Raman Spectrometry*, 27 (1996), pp.97-104
- 4) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. Schmitt, 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts, *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997), pp.9405-9410
- 5) S. Vyazovkin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition, *Journal of Physical Chemistry. A*, 101 (1997), pp.5653-5658
- 6) Y. Takishita, Y. Teramoto, Thermal decomposition characteristics of ammonium dinitramide, *Kayaku Gakkaishi*, 58 (1997), pp.23-28
- 7) S. Lobbecke, T. Keicher, H. Krause, A. Pfeil, The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition, *Solid State Ionics*, 101 (1997), pp.945-951
- 8) M. Maslesa, W. Skupinski, Separation of ammonium dinitramide from reaction mixture, *Propellants*,

- Explosives Pyrotechnics, 24 (1999), pp.83-89
- 9) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, G. B. Manelis, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of dinitramide, Propellants, Explosives Pyrotechnics, 24 (1999), pp.37-42
 - 10) A. S.Tompa, Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN), Thermochemica Acta, 357 (2000), pp.177-193
 - 11) I. B. Mishra, T. P. Russel, Thermal stability of ammonium dinitramide, Thermochemica Acta, 384 (2002), pp.47-56
 - 12) S. Venkatachalam, G. Santhosh, K. N. Ninan, An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts, Propellants, Explosives Pyrotechnics, 29 (2004), pp.178-187
 - 13) R. Yang, P. Thakre, V. Yang, Thermal decomposition and combustion ammonium dinitramide (review), Combustion, Explosion, and Shock Waves, 41 (2005), pp.657-679
 - 14) 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
 - 15) A. Pettersson, B. Brandner, H. Östmark, Decomposition Studies: solid and liquid phase decomposition of ADN, FOI-R--2060--SE (2006)
 - 16) G. Santhosh, R. P. C.Tien, A. H. Gee, Thermal decomposition kinetics of ammonium dinitramide-guanylurea dinitramide mixture analysed by isoconversional method, Thermochemica Acta, 480 (2008), pp.43-48
 - 17) 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

微粒相安定化硝酸アンモニウムの試製と燃焼性に関する検討

和田 祐典^{*1} 和田 有司^{*1} 羽生 宏人^{*2}

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

by

Yusuke Wada¹, Yuji Wada¹, and Hiroto Habu²

ABSTRACT

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

Keywords: ammonium nitrate, phase stabilization, atomization, combustion

概要

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

*1 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 (RISS/AIST)

*2 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 (ISAS/JAXA)

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

1. はじめに

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

2. AN の固相間相転移

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

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

AN の固相間相転移については、硝酸カリウム (potassium nitrate, KNO_3) を 10wt.% 添加し、複塩化させた相安定化硝酸アンモニウム (Phase Stabilized Ammonium Nitrate : PSAN) を用いる事によって安定化されることが知られている。

表 1 Solid phases of ammonium nitrate^{1-3,5)}

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

50°Cにおいて VI ⇌ II の準安定転移

3. 実験方法

3.1. PSAN の調整

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

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

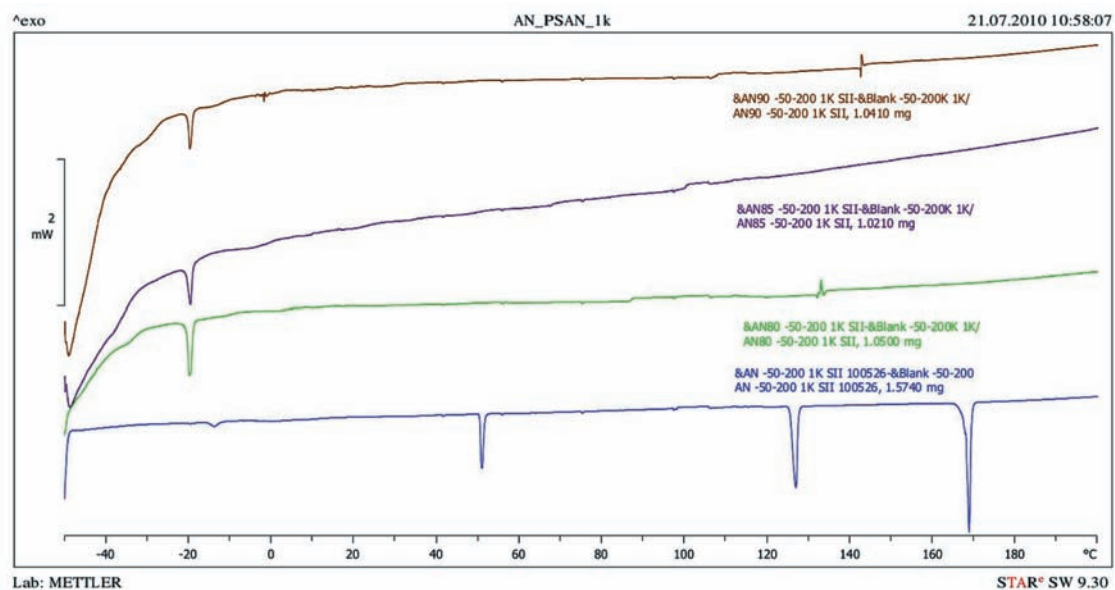


図 1 バッチ調整 PSAN の DSC 曲線

3.2. スプレードライ処理

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

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

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

表2 スプレードライ処理 処理液体組成

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

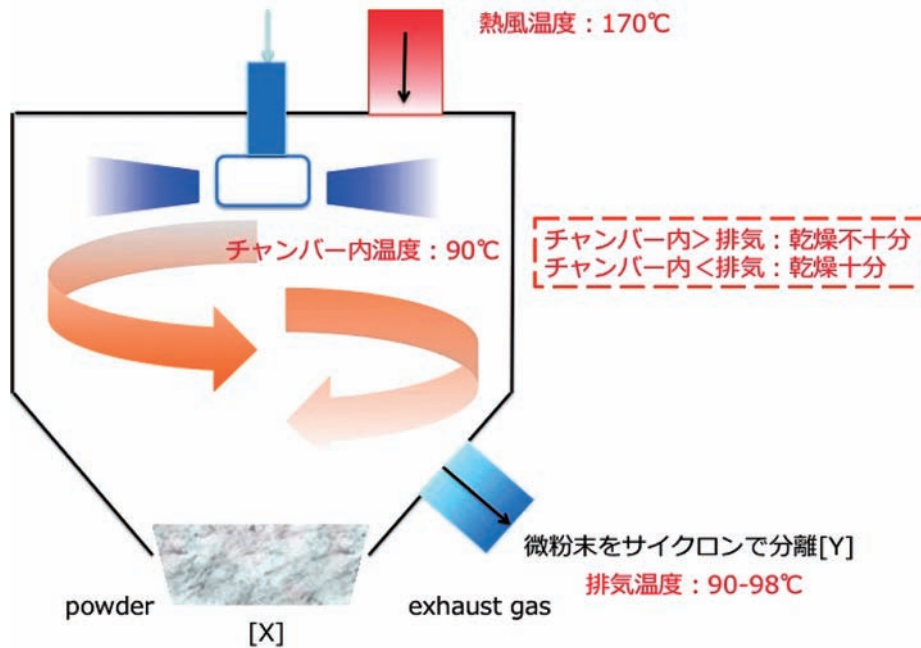


図2 スプレードライ処理 概念図

3.3. 線燃焼速度測定

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

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

4. 結果と考察

4.1. PSAN のスプレードライ処理

4.1.1. 収量，収率，粒子形状

PSAN のスプレードライ処理による収量，収率を表 3 に示す。

表 3 PSAN スプレードライ処理結果

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

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

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

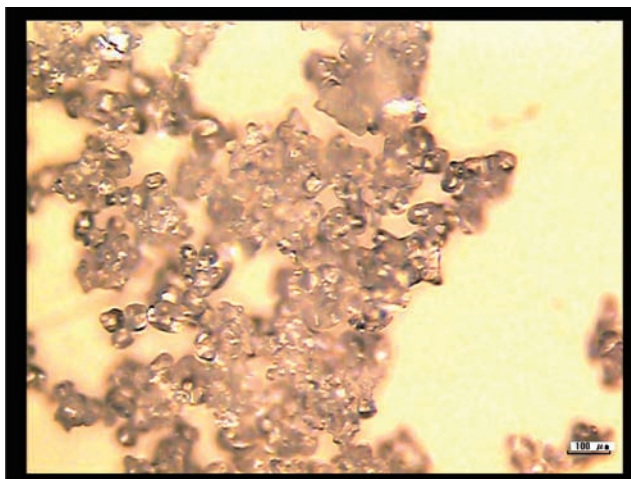


図 3 スプレードライ PSAN のレーザ顕微鏡写真

4.1.2. スプレードライ PSAN の相状態と熱分解特性

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

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

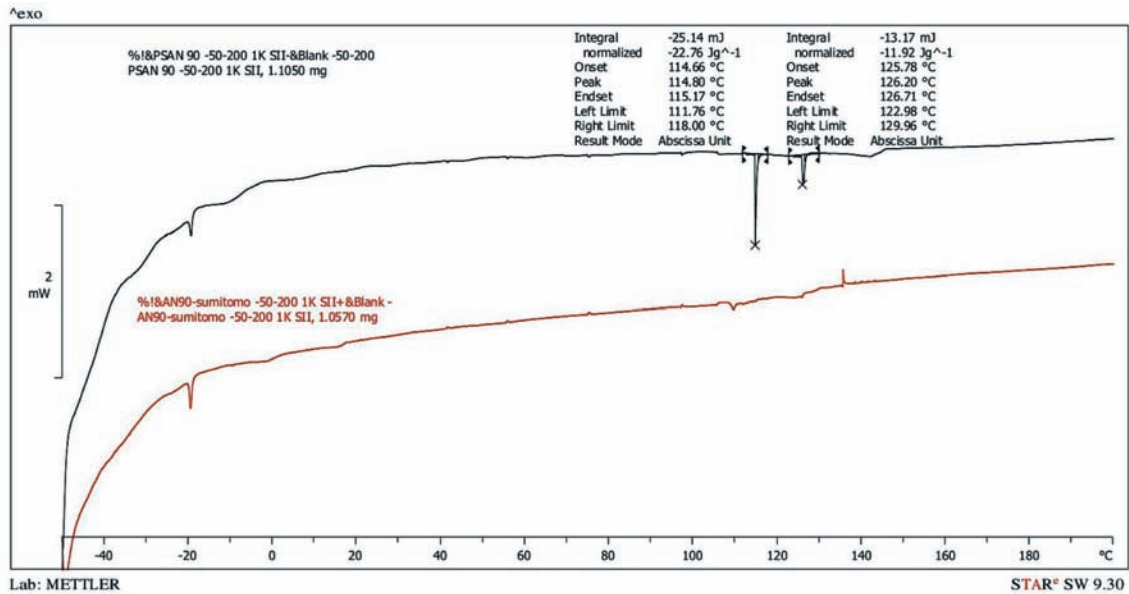


図4 PSANのDSC曲線(上:スプレードライ,下:バッチ乾燥)

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

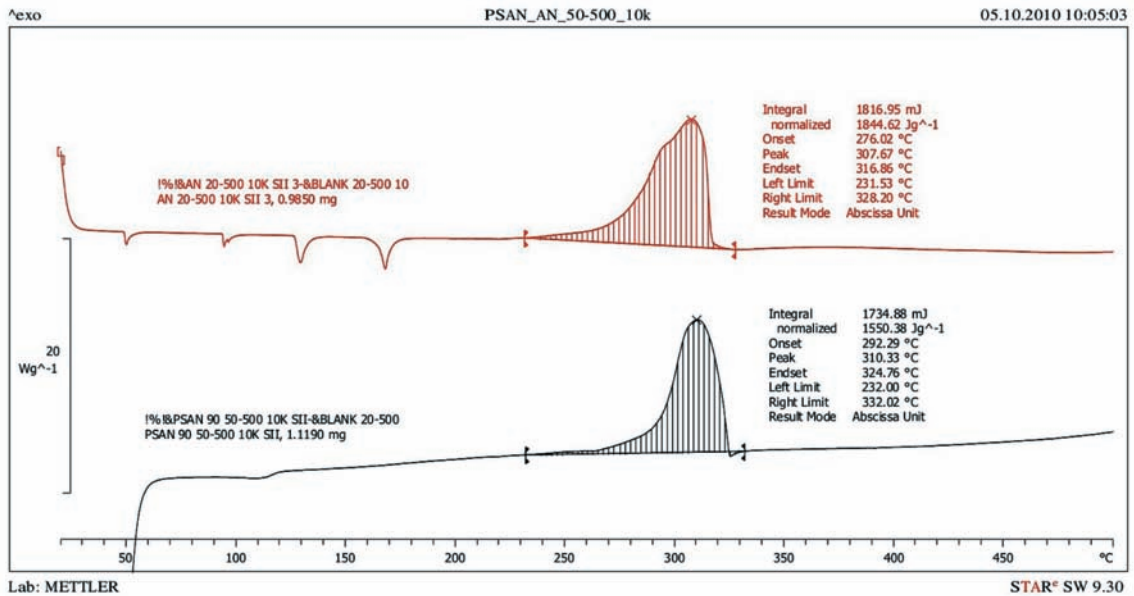


図5 PSANおよびANの発熱分解挙動(上:AN,下:PSAN)

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

4.2. 線燃焼速度測定

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

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

$$r = a P^n \quad (\text{式 1})$$

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

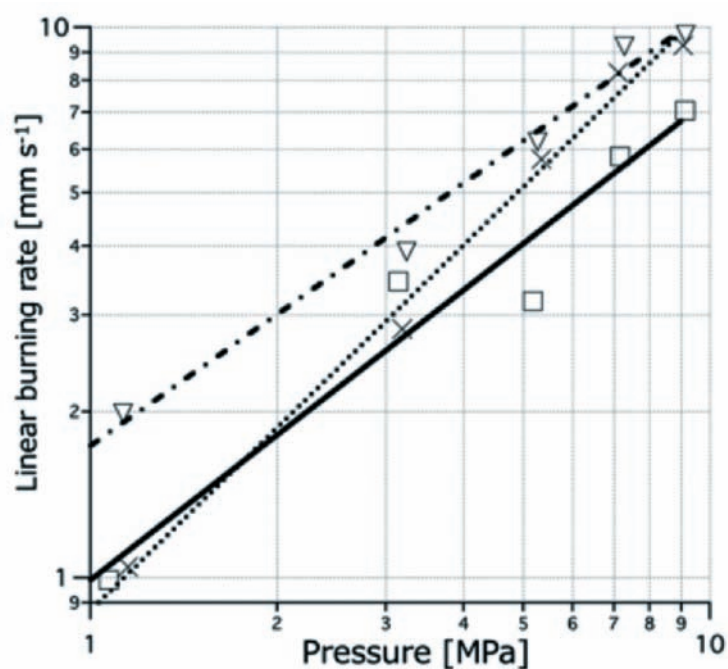


図6 線燃焼速度と気相圧力の関係 (GN/PSAN/BCN)

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

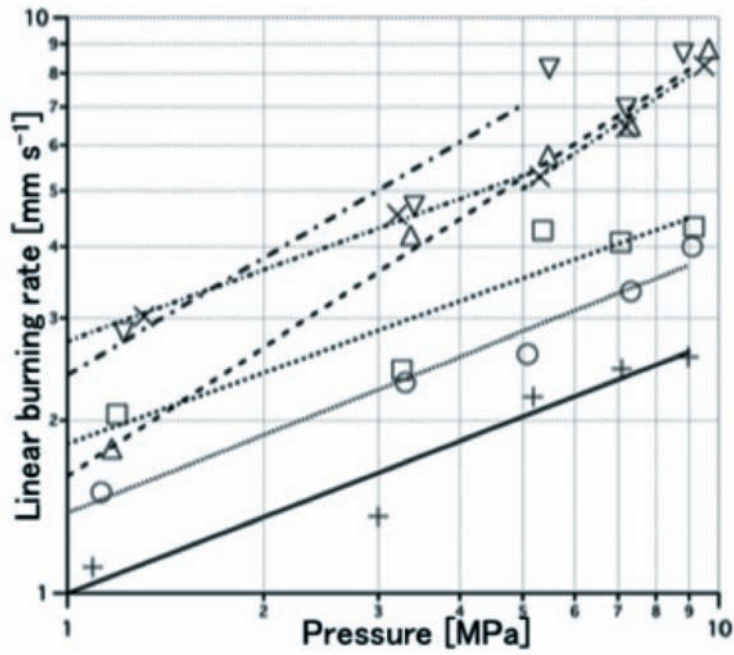


図7 線燃焼速度と気相圧力の関係 (GN/AN/BCN)⁹⁾

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

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

表4 に線燃焼速度測定結果から [a], [n] を算出した結果を示す。

表4 試料組成と [a] 値, [n] 値の関係

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

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

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

5. まとめ

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

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

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

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

参考文献

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

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