

# アンモニウムジニトラミドの凝縮相反応挙動に及ぼす蒸発の影響

久保田 悠斗<sup>\*1</sup>, 井口 喜一郎<sup>\*1</sup>, 塩田 謙人<sup>\*2</sup>, 伊里 友一郎<sup>\*1,2</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*1,2</sup>

## Effect of Evaporation on the Condensed-phase Reaction Behavior of Ammonium Dinitramide

KUBOTA Yuto<sup>\*1</sup>, IGUCHI Kiichiro<sup>\*1</sup>, SHIOTA Kento<sup>\*2</sup>, IZATO Yu-ichiro<sup>\*1,2</sup>, MIYAKE Atsumi<sup>\*1,2</sup>

### ABSTRACT

High energetic materials (HEMs) are chemical substances that possess a large amount of energy for explosives, propellants, and pyrotechnics. Safe treatment of HEMs requires a deep understanding of its chemical and physical properties. In previous studies, the chemical reaction mechanism has been clarified by constructing model with gas-phase and condensed-phase reaction. The model is based on chemical reactions without physical phenomena. The effect of physical phenomena on the chemical reaction behavior has not yet been clarified. The purpose of this study is to analyze the effect of evaporation on the condensed-phase reaction. The evaporation model was incorporated into the existing condensed phase reaction model. Ammonium dinitramide (ADN), which is attracting attention as a next-generation propellant, was selected as the target material. The mass loss behavior of ADN during the condensed-phase reaction process was calculated from the simulation results of the constructed model and compared. As a result, it was clarified that evaporation affects the condensed-phase reaction behavior of ADN by variations in the ADN decomposition species over time, which contributes to the elucidation of the condensed-phase reaction mechanism of ADN.

**Key Words:** High energetic materials, Ammonium dinitramide, Evaporation, Simulation

### 概 要

高エネルギー物質 (HEMs: High Energetic Materials) は多くのエネルギーを保有する化学物質であり爆薬や推進剤, 火工品として利用される。HEMs の安全な取扱いに向け化学的・物理的特性を十分に理解する必要がある。既往研究では, 気相・凝縮相反応モデルを構築することで化学反応メカニズムの解明が進められてきた。一方, 化学反応のみでモデルを構築しているため物理現象がモデル内に取り込まれておらず, 物理現象が化学反応の発熱・吸熱挙動や重量減少挙動等の熱挙動に与える影響が明らかになっていない。本研究では化学反応の一つである凝縮相反応の重量減少挙動に与える蒸発の影響解析を目的とした。まず, 凝縮相反応機構に蒸発現象を取り込み新たなモデルを構築した。対象物質には, 次世代推進剤として注目されているアンモニウムジニトラミド (ADN) を選定した。構築したモデルのシミュレーション結果から ADN の凝縮相反応における重量減少挙動を算出し, 既往の凝縮相反応モデルのシミュレーション結果と比較した。その結果, 蒸発が凝縮相反応により生成する化学種の生成量に影響することを明らかにし, ADN の凝縮相反応メカニズム解明に資する知見が得られた。

### 1. はじめに

高エネルギー物質 (HEMs) は化学結合内に多くの化学エネルギーを保有しており, 熱分解や燃焼によりこのエネルギーを放出するとともに瞬時に高温・低分子量かつ化学的に安定なガスを外部に放出する性質を有し, 推進力や圧力を発生させることができる。これらの特徴から, HEMs は一般的に推進剤, 爆薬, 火工品等に用いられる。HEMs の安全かつ効果的な利用には, エネルギー放出過程の現象理解が求められる。HEMs は保有する化学エネルギーを運動エネルギーに変換するといったエネルギー放出過程を有するため, 化学・物理的特性を十分に理解する必要がある<sup>1)</sup>。HEMs の熱分解・

\* 2021 年 11 月 18 日受付 (Received November 18, 2021)

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

<sup>\*2</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

燃焼は不安定な中間体を經由して迅速に反応が進行するため、実験的に当該反応を追従するのは容易でない。そこで、計算化学的手法を用いて凝縮相反応や気相反応モデルを構築することで様々な温度、圧力条件での各相での化学反応メカニズムの解明に向け検討が進められている<sup>2)</sup>。その結果、HEMsの気相反応は低圧条件下において凝縮相反応に支配されていることや凝縮相反応速度が火炎温度に影響することから各相の反応が相互作用していることが明らかになっている<sup>3,4)</sup>。そこで、化学反応のみが取り込まれており物理的な要素がモデル内に取り込まれていない現状のモデルに凝縮相と気相間の最もベーシックな物理現象である蒸発をモデル内に取り込み各相をシームレスにつなぐことで各相での相互作用を考慮した化学反応メカニズムの解明が可能になる。

本研究では、モデル物質としてHEMsの一種で次世代推進剤として注目されているアンモニウムジニトラミド(ADN)を選定した。ADNは、気相・凝縮相反応モデルが構築されているが蒸発がモデル内に取り込まれていないため、蒸発が抑制される密閉系での実験結果の再現にとどまっている<sup>5-7)</sup>。反応開始前や途中での蒸発や、それに伴う潜熱によって、蒸発を仮定しない場合と比較して重量減少挙動や熱分析のHeat flowが変化することが予想される。例えば、蒸発が抑制されている密閉条件ではADNは二つの発熱ピークを示す。一方で、蒸発現象が進行する開放条件では発熱ピークが見られた温度域で吸熱ピークが観測されている。この開放系特有の吸熱ピークはADNの分解生成物である硝酸アンモニウム(AN)の熱解離・蒸発であると報告されている<sup>8)</sup>。

そこで、本研究ではADNの凝縮相反応モデルに蒸発モデルを取り込み、開放系での実験結果を算出・比較することで、蒸発が凝縮相反応の熱挙動や重量減少挙動に与える影響を調査した。本検討で蒸発モデルを取り込む物質としてANの解離により生成したアンモニア(NH<sub>3</sub>)と硝酸(HNO<sub>3</sub>)を選定した。特定した蒸発現象の速度パラメータを熱重量測定結果より算出し、蒸発現象を素反応の一部として既往のモデルに取り込んだ。本モデルを用いて算出した重量減少挙動と熱重量測定により得られた挙動を比較して蒸発現象が凝縮相反応に与える影響を解析した。

## 2. 実験方法

### 2.1 蒸発モデルの速度パラメータ取得

本実験では、ADN分解生成物の蒸発速度パラメータの取得を目的とした。各数点の温度で等温での熱重量(TG)測定を行い、蒸発に起因する重量減少速度を取得した。重量減少速度から初期試料量を割ることで算出した濃度減少速度 $k$ と温度を近似することで、速度パラメータであるみかけの活性化エネルギー $E_a$ と頻度因子 $A$ を取得した。試薬には和光純薬工業製HNO<sub>3</sub>(60 wt%)とNH<sub>3</sub>(10 wt%)を使用した。HNO<sub>3</sub>(60 wt%)の試料量は40 mgで各4点の温度で30 min保持し、安定した10 minでの重量減少速度を取得した。NH<sub>3</sub>(10 wt%)の試料量は90 mgで、NH<sub>3</sub>は非常に蒸発速度が速くNH<sub>3</sub>の濃度が変わってしまうのを防ぐため、測定開始から2 min保持し、安定した1 minでの重量減少速度を取得した。測定機器にはRigaku社製Thermo Plus2 TG8120を用いた。試験はヘリウムガス雰囲気(100 mL min<sup>-1</sup>)で実施した。また、試料容器は直径5.2 mm、高さ5.2 mmのアルミナセルを使用した。

### 2.2 詳細反応シミュレーションとTG測定装置による重量減少挙動の取得

既往の凝縮相反応モデルであるYNU-L2.0モデル<sup>7)</sup>に2.1項で得られた蒸発モデルを取り込んで重量分率の経時変化をシミュレーションした。計算はCHEMKIN-PRO<sup>9)</sup>を使用した。体積一定、断熱条件下にて温度範囲90-350 °Cを5 °C min<sup>-1</sup>で昇温した際の重量分率をシミュレーションした。ADNの初期密度である1.675 g cm<sup>-3</sup>を再現するため、圧力は $4.12 \times 10^7$  Paで体積は1 cm<sup>3</sup>で一定とした。既往のモデルを用いて確認された主要な分解生成物はN<sub>2</sub>O, AN, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>であった。ANの蒸気圧は他の分解生成物に比べオーダーが10<sup>-4</sup>程度低いため蒸発せず、AN以外の物質は生成と同時に蒸発すると仮定した。以上の仮定の下、(1)式に基づき重量分率を用いて重量減少挙動を再現した。

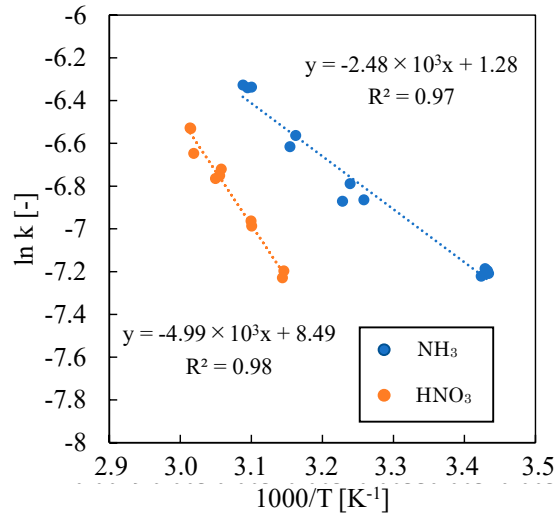
$$\text{重量減少率[\%]} = (1 - (\text{AN以外の蒸発物質の重量分率})) \quad (1)$$

再現した重量減少挙動の妥当性検証のため実験によりADNの重量減少挙動を取得した。試薬には細谷火工製ADNを使用した。測定機器にはRigaku社製Thermo Plus2 TG8120を用いた。試料量は7.685 mgで温度プログラムは35-300 °Cで昇温速度5 °C min<sup>-1</sup>とした。試験はヘリウムガス雰囲気(100 mL min<sup>-1</sup>)で実施した。また、試料容器は直径5.2 mm、高さ5.2 mmのアルミナセルを使用した。

## 3. 結果・考察

### 3.1 蒸発モデルの速度パラメータ取得

NH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の各温度での濃度減少速度 $s[\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}]$ と温度のプロットを第1図に示す。NH<sub>3</sub>の近似直線の傾きは $-2.48 \times 10^3$ であり、切片は1.28であった。また、HNO<sub>3</sub>の近似直線の傾きは $-4.99 \times 10^3$ であり、切片は8.49であった。

第1図 NH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の蒸発速度のアレニウスプロット

以下の式より、上述した近似直線の傾き・切片から、みかけの蒸発速度パラメータを算出した結果を表1にまとめる。

$$A_{\text{NH}_3} = e^{1.2828} = 3.61 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$E_{a\text{NH}_3} = -\frac{-2482.0}{1.986} = 4.93 \text{ [kcal mol}^{-1}\text{]}$$

$$A_{\text{HNO}_3} = e^{8.486} = 4.85 \times 10^3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$E_{a\text{HNO}_3} = -\frac{-4989}{1.986} = 9.91 \text{ [kcal mol}^{-1}\text{]}$$

以上のように算出したみかけの蒸発速度パラメータと素反応を第1表に示す。

第1表 NH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の見かけの蒸発速度パラメータ

みかけの素反応	頻度因子 [s <sup>-1</sup> ]	活性化エネルギー [kcal mol <sup>-1</sup> ]
NH <sub>3</sub> (l) → NH <sub>3</sub> (g)	3.61	4.93
HNO <sub>3</sub> (l) → HNO <sub>3</sub> (g)	4.85 × 10 <sup>3</sup>	9.91

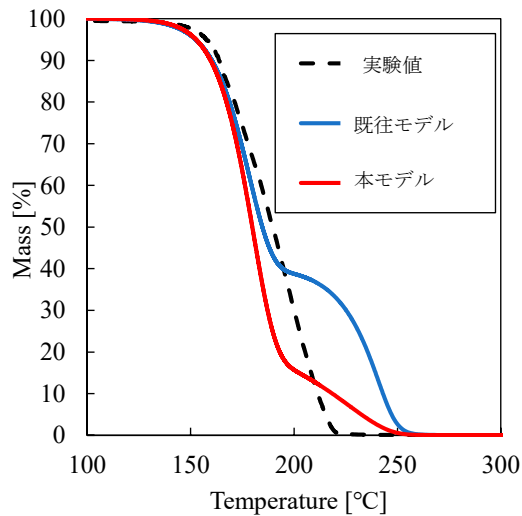
### 3.2 詳細反応シミュレーションとTG測定装置による重量減少挙動の取得

3.1項で得られたみかけの素反応に対する速度パラメータと気相部の熱力学データより蒸発モデルを構築した。気相部の熱力学データは文献値を使用した<sup>10)</sup>。

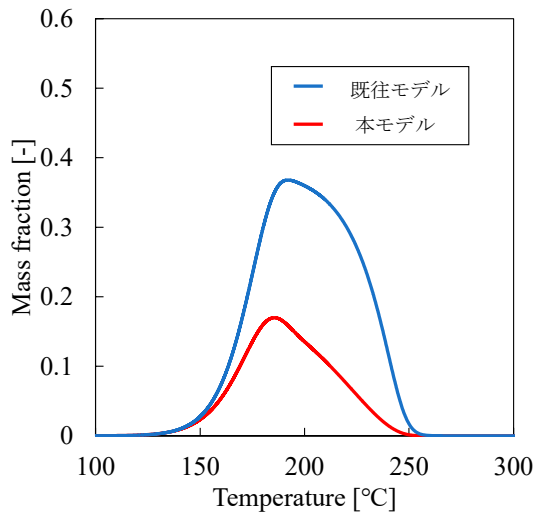
第2図に、構築した蒸発モデルを既往のモデルに取り込んだシミュレーション結果、取り込む前のシミュレーション結果、TG測定により得られた重量減少挙動を示す。TG測定によって得られたADNの重量減少挙動は150℃付近から重量減少を開始し、一定の重量減少速度で220℃付近まで減少し重量0%となった。また、既往モデルにより再現した重量減少挙動は、TG測定と同様に220℃付近からの重量減少開始した後、重量約40%付近から重量減少速度が急激に低下し、250℃付近で重量が0%となった。蒸発モデルを導入したモデルにより再現した重量減少挙動は、熱重量測定と同様に、220℃付近から重量減少を開始し、重量約15%付近から重量減少速度が急激に低下し、250℃付近で重量が0%となった。蒸発モデル導入前は40%付近から急激な低下が見られたのに対し、モデル導入により重量減少速度の低下は重量15%付近まで見られなかった。重量減少挙動も蒸発モデル導入前と比較して、TG測定により得られた重量減少挙動に近づいている。

第3図に、ADNの主要な分解生成物であるANの重量分率の経時変化について、蒸発モデル導入前後でのシミュレーション結果の比較結果を示す。第3図からNH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の蒸発現象をモデルに取り込むことでANの生成量や分解速度に影響を与えていることが示唆された。そこで、初期組成をAN単体として、同一の計算条件にてシミュレーションを実施した。その結果、蒸発モデル導入前後でのAN単体の重量減少挙動を再現した。各シミュレーション結果を同様の温度条件にて取得したAN単体の重量減少挙動の実験値と比較したところ、蒸発モデル導入後の重量減少挙動は低温領域においてANの重量減少量を過大評価していることが明らかになった。

以上の実験及び計算的アプローチを通して、本研究で構築した反応モデルは、ANの生成量を良好に再現することが分かった。一方、ADNの凝縮相反応過程で生成されたAN単体の重量減少挙動の再現に関しては、改善の必要があることが明らかになった。そのため、シミュレーション条件の工夫や蒸発速度の算出手法方法の最適化が必要であることが考えられる。



第2図 重量減少挙動の再現と比較



第3図 ANの重量分率の経時変化

#### 4. まとめ

本研究ではADNの熱分解挙動に及ぼす蒸発の影響の把握を目的とし、蒸発モデルの構築と重量減少挙動の再現を試みた。シミュレーションにより得られたADNやANの重量減少挙動を実験値と比較することで、 $\text{NH}_3$ と $\text{HNO}_3$ の蒸発現象によりANの生成量が抑制されていることが示唆された。一方で、低温領域におけるANの重量減少量を過大評価していることが判明した。今後は蒸発速度測定手法や計算条件の改善を行う。

#### 参考文献

- 1) 谷洋海, 自然性流体の反応機構と着火・火炎ダイナミクス, 日本流体力学学会, 34 (2015), pp. 25-32.
- 2) 伊里友一朗, 三宅淳巳, エネルギー物質の熱分析: アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析 (特集 爆発と燃焼, その危険性評価), 熱測定, 45(2018), pp. 143-148.
- 3) V. P. Sinditskii, V. Yu. Egorshv, V. V. Serushkin, S. A. Filatov : Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reaction, Combustion, Explosion and Shock Waves, 48 (2012), pp. 81-99.
- 4) P. Thakere, Y. Duan, V. Yang : Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, Combustion and Flame, 161(2014), pp. 347-362.
- 5) M. Kalaimani, C. J. Kai, C. K. How, T. T. T. Michelle : Recent developments in ceramic microthrusters and the potential applications with green propellants: a review, Clean Technol. Environ. Policy, 20 (2018), pp. 1941-1950.
- 6) N. E. Ermolin : Modeling of Pyrolysis of Ammonium Dinitramide Sublimation Products under Low Pressure Conditions, Combust. Explos. Shock Waves, 40(2004), pp. 92-100.
- 7) Y. Izato, M. Koshi, A. Miyake, H. Habu : Kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN), J. Therm. Anal. Calorim., 127 (2017), pp. 255-264.
- 8) V. M. Nikita, N. Koga, B. M. Dmitry : Pivkina Alla N.: Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: thermolysis of ammonium dinitramide, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017), pp. 3254-3264.
- 9) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grear, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, C. L. McLellan, O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F. Miller, P. Ho, P. D. Young, D. J. Young, D. W. Hodgson, M. V. Petrova, K. V. Pudukkum : CHEMKIN-PRO Release 15082, Reaction Design, Inc, San Diego, CA (2008)
- 10) A. Burcat: thermodynamical Species in Polynomial Form.  
<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/THERM.DAT> (accessed:2021/2/18)