

博士論文

次世代ロケット用高エネルギー物質の熱特性解析

Thermal characteristics of high energetic materials for next generation rocket

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

松永 浩貴

Hiroki Matsunaga

2015年3月

摘要

2013年9月に打上げ成功した新型固体ロケット（イプシロン）は、宇宙科学研究活動の自在性を維持するために重要な宇宙輸送手段である。今後は多様な宇宙科学ミッションは計画されており、ロケットシステムの次世代化が必要とされる。推進薬は燃焼することにより高温・高圧のガスを発生する役割を持ち、ロケットの打上げから姿勢制御まで広く用いられる。次世代ロケット用の推進薬には現状の推進薬と比較して低コスト化、高性能化が望まれている。

過塩素酸アンモニウム（AP, NH_4ClO_4 ）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、固体ロケットの主推進系の酸化剤として実用化以降世界中で利用され続けている。しかし、APは燃焼ガスとして塩酸を生成するため、発射場周辺などの環境負荷が予めから指摘されている。さらに、APを始めとした過塩素酸塩類を規制する方針が米国環境保護庁より発表される（2011年）など、昨今APは排出塩酸以外にも環境問題に対してネガティブな材料と指摘されるようになった。また、機体の姿勢制御に用いられるスラスタと呼ばれる小型推進器における液体推進剤には、常温での貯蔵が可能で、触媒により容易にガスへ分解することから、ヒドラジン（ N_2H_4 ）が広く用いられている。しかし、ヒドラジンは人体に有害な物質であり、蒸気が可燃性を有することから、スラスタへの充填など打ち上げ準備の際に特殊な処理設備や防護服が必要となり、運用性を著しく阻害する。産業界へのインパクトを考えると直ちに使用が制限される事態にはならないであろうが、推進薬技術はロケット技術の根幹をなす技術であることから、早期に代替物質を見出しておくことが必要である。推進薬の環境負荷や毒性の唯一の解決策は高エネルギー物質（HEM）によるAPおよびヒドラジンの代替である。そこで本研究では、HEMを用いたロケット推進薬の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的とした。HEMとして期待される物質はいくつか存在するが、本研究ではアンモニウムジニトラミド [ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$] を次世代ロケット用HEMの候補物質として着目した。ADNは高酸素バランス、高生成熱、ハロゲンフリー、低毒性な高エネルギー酸化剤である。化学平衡計算を行うと、ADN系推進薬は現行の推進薬を上回る性能を持つという結果となった。

ここで、ADNをはじめとしたHEMを用いたロケット推進薬実現に向け、物性、取扱い上の安全性、燃焼特性、化学安定性、合成技術、混合特性といった基礎的な知見を得ることが重要である。本研究ではADN単体および推進剤候補組成の熱特性の解析を行った。熱特性に関する知見は燃焼挙動の解析、安全性評価、寿命予測、安定剤選定などの際に必要な基礎特性である。

第1章「緒論」では研究の背景および既往の研究を整理し、本研究の目的と構成について述べた。

第2章「アンモニウムジニトラミドの物性」では、本研究に用いた ADN 試料の物性を把握し、基準データを取得するため、ADN 単体について各種分析を行い、純度、化学構造、粒子の状態、水分量、相転移温度を把握し、測定に必要な状態であることを確認した。また、量子化学計算による ADN の構造最適化を行った結果、凝縮相と気相で ADN の安定な構造が異なり、凝縮相では $\text{NH}_4^+\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ 、気相では $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ が安定であるという結果となった。凝縮相での熱分解反応を考える際には、 NH_4^+ と $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ の分解が主反応となる可能性が示された。

第3章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析」を行った。ADN 単体の熱挙動-生成物同時測定結果より、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。ここで、添加物の混合および雰囲気の高圧が熱分解に与える影響を解析し、その結果を基に分解機構の検討を行った。CuO を混合すると、ADN の熱分解が促進され、分解初期の反応が顕著に観測された。まず融解直後に ADN の解離により生じた $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (HDN) と CuO が反応して $\text{Cu}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ が生成し、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{NO}_3)_2$ を経由して CuO とガスとなることが示された。また、硝酸アンモニウム (AN) を混合すると、ADN の分解初期反応が抑制された。系の酸強度低下および NO_3^- による HDN 生成の抑制が考えられた。高圧条件の測定より、分解初期で NO_2 が寄与する凝縮相反応が進行することが示された。ADN の分解は、初期では NO_2 生成をきっかけとして HDN の生成・分解が起こり、AN および N_2O が生成することが考えられた。AN 濃度が増加してくると $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ の分解が進行することが示された。また、さらに昇温を続けると、AN の分解も進行し、 N_2O 、 H_2O 、 N_2 、 NO_2 が生成する反応も進行することが考えられた。

第4章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解速度の解析」を行った。本章では ADN 単体の熱分解速度の解析を行い、ADN 推進薬の長期安定性および燃焼挙動について検討した。まず高感度熱量計 (TAM) による等温試験、示差走査熱量測定 (DSC) 昇温試験で熱挙動を観測し、熱分解反応の速度論パラメータを求めた。また、ADN の長期安定性を把握するため、実環境貯蔵された ADN [ADN(1998)] の分析を行い、ADN は貯蔵中に AN に分解すること、分解量は11年間で約 43 wt.%であることがわかった。ADN 単体の速度論解析結果において実環境貯蔵を再現できる反応モデルを求め、ある貯蔵温度における貯蔵時間と分解量の関係の予測式を提案した。これを基に ADN 系推進薬の寿命を予測することができた。また、DSC 昇温試験の速度論解析結果および既往の研究で得られた燃焼パラメータを用いて、ADN 燃焼時の凝縮相反応量を推定した。ADN は燃焼時に約 60 %以上が凝縮相で分解することが考えられた。

第5章では「アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の調製と熱特性解析」を行った。HEM でイオン液体を構成し、燃焼させることが可能となれば、イオン液体の

長所を持ち溶媒フリーである新しい液体推進剤「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」の実現が期待される。本研究では共融によるイオン液体化に着目して最適な組成を探索し、室温で液体となった ADN/MMAN/Urea 混合物 (ADN 系 EILPs) をターゲットとして選定した。熱分析および化学平衡計算より、ADN 系 EILPs 適用によるスラスタの高性能化が示された。熱挙動-熱分解生成ガス同時測定の結果より、ADN 系 EILPs が尿素の熱分解から開始して多段階で分解し、 N_2O , NO_2 , N_2 , HNO_3 , NH_3 , $HNCO$, CO_2 , H_2O を生成する反応機構を推定した。また、熱分解速度の解析より、ADN 系 EILPs は液体状態の ADN 単体と比較して安定であり、室温での長期貯蔵が可能であることが確認された。最後にイオン液体推進剤の課題および今後の課題についても述べた。

第 6 章「結論」では本研究で得られた結果の総括を示した。

HEM の研究は世界各国で行われているが、HEM を用いたロケット推進薬の実用化は宇宙先進国でも成し得ていない。本研究では ADN 系推進薬の実用化に向けて熱特性を様々な手法で解析し、ADN 単体および ADN 系混合物の分解機構、速度に関する知見を得ることができた。本研究を通じて用いた手法や得られた知見は、ロケット分野に限らず HEM 研究全体の技術の向上につながることを期待される。

目次

第1章 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 ロケット推進薬	1
1.3 ロケット推進薬に必要な性能	2
1.4 ロケット推進薬の次世代化	3
1.4.1 現行の推進薬と問題点	3
1.4.2 次世代ロケット推進薬	5
1.4.3 高エネルギー物質の探索と候補物質の選定	5
1.5 アンモニウムジニトラミド	7
1.5.1 合成法	7
1.5.2 分解特性	9
1.5.3 長期安定性	12
1.5.4 燃焼特性	13
1.5.5 起爆感度	15
1.5.6 爆轟特性	15
1.6 本研究の構成と目的	16
第1章の参考文献	17
第2章 アンモニウムジニトラミドの物性	22
2.1 概要	22
2.2 測定試料	22
2.3 表面状態の観察	23
2.4 化学構造の把握	24
2.5 水分量測定	31
2.6 熱特性の把握	32
2.7 量子化学計算による構造予測	34
2.8 第2章のまとめ	37
第2章の参考分析	37
第3章 アンモニウムジニトラミドの熱分解挙動解析	40
3.1 概要	40
3.2 測定試料	41

3.3 熱挙動の観測	41
3.4 分解挙動の顕微鏡観察	43
3.5 熱分解生成物の解析	44
3.6 添加物の混合が熱分解に与える影響	50
3.6.1 酸化銅(II)の影響	50
3.6.2 硝酸アンモニウムの影響	57
3.7 加圧が熱分解に与える影響	66
3.8 昇温速度が熱分解に与える影響	77
3.9 アンモニウムジニトラミドの熱分解機構の推定	79
3.10 まとめ	82
第3章の参考文献	83
第4章 アンモニウムジニトラミドの熱分解速度の解析	87
4.1 概要	87
4.2 熱分解速度の解析	87
4.3 長期安定性の解析	97
4.3.1 実環境貯蔵試料の分析	97
4.3.2 分解速度式の検討	103
4.3.3 アンモニウムジニトラミド系推進薬の寿命予測	105
4.4 燃焼挙動の予測	106
4.5 まとめ	108
第4章の参考文献	109
第5章 アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の調製と化学安定性	111
5.1 概要	111
5.2 イオン液体推進剤	111
5.3 イオン液体推進剤の調製	112
5.4 アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の熱分解挙動	115
5.5 まとめと今後の展望	123
第5章の参考文献	124
第6章 結論	128
論文・学会発表業績	130
謝辞	

第 1 章 緒論

1.1 緒言

2013 年 9 月に打上げ成功した新型固体ロケット (イプシロン) は, 宇宙科学研究活動の自在性を維持するために重要な宇宙輸送手段である。同月に制定された宇宙科学探査ロードマップでは, 今後の宇宙科学ミッションには地球周回に留まらず惑星探査も実行することが示されており, ロケットシステムの次世代化が必要とされる。推進薬は燃焼することにより高温・高圧のガスを発生する役割を持ち, ロケットの打上げから姿勢制御まで広く用いられる。次世代ロケット用の推進薬には現状の推進薬と比較して低コスト化, 高性能化が望まれている。

過塩素酸アンモニウム (AP, NH_4ClO_4) 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, 固体ロケットの主推進系の酸化剤として実用化以降世界中で利用され続けている。しかし, AP は燃焼ガスとして塩酸を生成するため, 発射場周辺などの環境負荷が予めから指摘されている。さらに, AP を始めとした過塩素酸塩類を規制する方針が米国環境保護庁より発表される (2011 年)¹⁾ など, 昨今 AP は排出塩酸以外にも環境問題に対してネガティブな材料と指摘されるようになった。また, 機体の姿勢制御に用いられるスラスタと呼ばれる小型推進器における液体推進剤には, 常温での貯蔵が可能で, 触媒により容易にガスへ分解することから, ヒドラジン (N_2H_4) が広く用いられている。しかし, ヒドラジンは人体に有害な物質であり, 蒸気が可燃性を有することから, スラスタへの充填など打ち上げ準備の際に特殊な処理設備や防護服が必要となり, 運用性を著しく阻害する。推進薬による環境負荷や毒性の唯一の解決策は高エネルギー物質 (HEM) による AP およびヒドラジンの代替である。そこで本研究では, HEM を用いたロケット推進薬の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的とした。

HEM の研究は世界各国で行われているが, HEM を用いたロケット推進薬の実用化は宇宙先進国でも成し得ていない。これを世界に先駆け実現すれば, 宇宙開発分野で大きなインパクトとなる。本研究を通じて開発される新技術はロケット分野に限らず HEMs 研究全体の技術の向上につながる。我が国の基盤技術と組み合わせることでさらなる技術の高度化が実現し, 産業界の発展に大きく貢献できると考える。

1.2 ロケット推進薬^{2,3)}

ロケットは推進薬と呼ばれるエネルギー物質を燃焼させ, そこで発生する高温・高圧のガスを後方に噴射することで推力を得る。推進薬はその物理状態により大別され, 標準状態で固体であるものを固体推進薬, 液体であるものを液体推進剤と呼ぶ。推進薬は酸化剤と燃料より構成されており, 外部からのエネルギーの供給により着火され, その後は推進薬自身が発生したエネルギーにより自立燃焼を継続でき, 大気中の空気を利用

することなく宇宙空間でも作動することができる。

1.3 ロケット推進薬に必要な性能

推進薬の性能としては燃焼特性，製造性，機械物性，経時安定性，安全性などが要求され，用途に応じてそれぞれの基準が異なる。主なものを以下に示す。

1.3.1 燃焼特性^{2,3)}

推進薬はロケットモーター内で燃焼して高温・高圧のガスを発生することが求められる。それと同時に所定の推力を所定の時間発生することが必要である。特にロケットモーター内では高圧力で燃焼が行われることから，燃焼速度の圧力依存性に制限が加えられる。さらに，推進薬の燃焼速度は推進薬温度に依存することから，温度感度特性に制限が加えられる。推進薬が添加されて定常燃焼に移行するための着火性，異常燃焼することが無いよう燃焼安定性などの性質が優れていることが求められる。

推進薬の重要な性能基準の一つは比推力である。比推力 (I_{sp}) とは，推進薬 1 kg が消費されるとき，1 kgf の推力を維持できる時間，または推進薬が 1 秒間に 1 kg 消費するとき発揮する推力であり，下記のように定義される。

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m} \cdot g} = \frac{F}{\dot{w}} \quad (1.1)$$

ここで， g は重力加速度， F は推力， \dot{m} は質量流率， \dot{w} は重量流量である。同じ推進薬重量で比べた場合，比推力の高い方が単位推力を長時間発生させることができる。比推力は熱力学計算により

$$I_{sp} \approx \sqrt{\frac{T_c}{M}} \quad (1.2)$$

となる。ここで， T_c は推進薬の燃焼温度， \bar{M} は燃焼ガスの平均分子量である。したがって，比推力は T_c が高く， \bar{M} が小さいほど大きくなる。

1.3.2 製造性・機械的物性^{2,3)}

固体推進薬の場合，所定の形状に成形されるためには，推進薬が硬化する以前に適度な流動性を有している必要がある。また，ロケットの使用環境下においても十分耐えられる機械的物性が要求される。液体推進剤の場合，推進剤の粘度が大きいと推進剤の送液に大きなエネルギーが必要となるため，低粘度な液体であることが望ましい。

1.3.3 経時安定性^{2,3)}

ロケット推進薬は長期間保存される場合があるが，反応性物質から構成されているため，時間と共に化学反応が進行し，推進薬の物理的・化学的性質が変化する。変質した物質の混合などによって性能や安全性が変化する懸念される。

ロケットモーターの寿命はエネルギー物質の寿命により決定されることが多く、合成されて間もない物質だけではなく、合成後保存され、時間が経過した物質についての性能、安全性の評価が必要となる。さらに、エネルギー物質の性能が変化することなく使用できる期間を予測するために、経時変化のメカニズムおよび様々な条件における経時変化の進行する速度を予測しておく必要がある。

1.3.4 安全性^{2,3)}

推進薬の製造工程には酸化剤と燃料とが混合され、硬化される工程が含まれる。これらの工程には機械的応力が加えられ、また同時に化学反応も進行する。さらに、モーター内に装填された推進薬には衝撃、摩擦、熱といった外力がはたらく。したがって、モーター外部からの衝撃などで容易に発火、デトネーションしてはならない。

1.4 ロケット推進薬の次世代化

1.4.1 現行の推進薬と問題点

1.4.1.1 固体推進薬³⁾

固体推進薬は固体の酸化剤、高分子のバインダー、金属燃料、触媒などから構成され、自身で燃焼できる性質を有している。固体推進薬を用いた推進装置(固体ロケットモーター)は一度燃焼させると推力の調整は困難であるが、バルブなど機械的駆動部が少なく、構造が単純であることから、安価で大きな推力を得ることができる。また、固体ロケットモーターは固体推進薬を充填した状態で長期間保存できるので、貯蔵性および即時発射性に優れる。

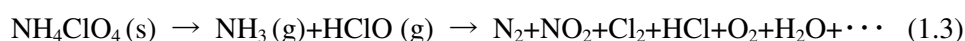
固体推進薬では酸化剤が大きな割合を占める。推進薬の酸化剤成分としては過塩素酸アンモニウム (Ammonium perchlorate, AP, NH_4ClO_4)、シクロトリメチレントリアミン (Cyclotrimethylenetrinitramine, RDX, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$)、シクロテトラメチレンテトラニトラミン (Cyclotetramethylenetetranitramine, HMX, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$)、ヘキサニトロヘキサアザイソウルチタン (Hexanitrohexaazaisowurtzitane, HNIW, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$) が挙げられる。この中で AP は低い感度、優れた安定性、高い密度を有し、酸素バランスおよび生成エンタルピーが極めて優れたエネルギーを供給するため、AP は世界中で最も広く使われている。

バインダーは燃料兼結合剤としてはたらく。石油をベースにした炭化水素系のゴムはバインダーとして最適であり、このようなバインダーは液状のポリマーが架橋反応することによって得られる。架橋反応によって硬化したバインダーは適当な機械強度と伸びを有することが必要である。代表的なバインダーとしてはポリウレタン (Polyurethane : PU)、末端カルボキシル基ポリブタジエン (Carboxyl-terminated polybutadiene : CTPB)、末端水酸基ポリブタジエン (Hydroxyl-terminated polybutadiene : HTPB) があり、これらは製造性、機械的物性が優れているために広く用いられている。これらのベースとなるポリマーは架橋され、硬化される必要があるため、ポリマーに架橋剤および硬化剤が添

加される。さらに、バインダーと酸化剤の微粒子が一体となるように微量な結合剤が添加される。

金属燃料にはエネルギー放出量大きいアルミニウム (Al)、ボロン (B)、ジルコニウム (Zr) が用いられる。これらの中では燃焼時のエネルギー効率や取扱性等の観点からアルミニウムが一般的に使用される。金属燃料は推進薬燃焼時に酸化剤成分により酸化され金属酸化物になるが、その金属酸化物が煙となるため、減煙する場合には金属粉を添加しない場合がある。

酸化剤として AP、バインダーに HTPB、金属燃料に Al を用いたコンポジット推進薬 (AP 系推進薬) は、燃焼特性、物性、価格、原料の調達・取扱性の観点から現在の推進薬の主流である。一方、AP は分子内に Cl を含むことから、次のような熱分解反応によって、HCl などの塩素系化合物を発生する [式(1.3)]。



AP 系固体推進薬の成分には AP が約 80 %含まれている。一般に、AP 系固体推進薬の HCl 排出量は推進薬重量の約 20 %とされている。したがって、HCl の排出による発射場周辺の環境汚染が懸念されている。今後の固体推進薬にはさらなる高性能化だけでなく、環境負荷低減に対する要求が高まっている⁴⁾。

1.4.1.2 液体推進剤³⁾

液体推進剤は一般に液体の酸化剤と燃料から構成される。酸化剤としては液体酸素、硝酸、酸化窒素、過酸化水素など、燃料としては液体水素、ヒドラジン、炭化水素系燃料などがあり、これらの組み合わせによって多様な燃焼特性を得ることができる。液体を用いるロケットや人工衛星には液体推進剤を燃焼室に送り込むためのポンプ、バルブおよび配管などが必要となり、固体ロケットに比べると複雑なシステムとなる。しかし、推力の調整が可能であることから、ロケットの打上げ、人工衛星の姿勢制御など宇宙開発用のロケットや人工衛星で極めて有効に利用されている。

人工衛星の機体の姿勢制御にはスラスタと呼ばれる小型推進器が用いられ、用途に応じて様々な大きさのものが使用される。汎用の推進系の一つとして一液式推進系がある。一液式推進系は液体推進剤を触媒と接触させて分解・燃焼させ、ノズルから生成ガスを後方に噴射することで推力を得る。液体酸化剤、液体燃料を用いる二液式の推進系と比較して、構造が簡単である。推進剤(燃料)には、常温での貯蔵が可能で、触媒により容易にガスへ分解することから、ヒドラジン (N₂H₄) が広く用いられている。ヒドラジン系 1 液式スラスタは一定圧力で (1-2 MPa) で約 1200 K のガスをノズルから噴射でき、バルブを介してヒドラジンの量を管理することで推力の制御を容易に行うことができる。一方、ヒドラジンは人体に有害な物質であり、蒸気が可燃性を有することから、スラスタへの充填など打ち上げ準備の際に特殊な処理設備や防護服が必要となり、運用性を著しく阻害する。将来の液体推進剤は高性能かつ無毒性もしくは低毒性であることが

望まれる。

1.4.2 次世代化ロケット推進薬

今後の推進薬では、AP の燃焼による環境負荷、ヒドラジンの毒性の解決が必要である。これらの問題を根本的に解決する唯一の方法は他の高エネルギー物質 (HEM) による代替である。新規 HEM の開発は、冷戦終了時から多くの新しい動きがみられるようになった。特に最近 10 年間は多くの物質が新規合成され、報告されてきた⁴⁹⁾。新規 HEM は、既存物質と比較して大幅な性能向上が見込まれなければならない。そのほかにも以下のような点について優位性があることが求められる。

- ・ 熱および機械的感度
- ・ 製造性
- ・ 他の物質との適合性
- ・ 化学および熱安定性
- ・ 機械的挙動の温度依存性
- ・ 燃焼挙動
- ・ 入手可能性および価格

AP やヒドラジンの代替となる物質には分子内に HCl を含まないこと、低毒性であることのほかにもこれらの特性が現行以上であることが求められる。現在のところ、HEM は特性の詳細な把握が不十分であることから、宇宙推進国でも推進薬としての実用化には至っていない。また、現在我が国の高エネルギー物質研究は合成や物性評価のハードルが高く、盛んとは言えない状況である。そこで本研究ではターゲットとなるエネルギー物質を選定し、実用化に向けた基礎研究を行うこととした。これにより実用化に向けた基盤を築くことができれば HEM 研究全体の底上げにも貢献できる。

1.4.3 高エネルギー物質の探索と候補物質の選定

長期的な視点で考えると、最終的には現在の物質と比較して非常に高いエネルギーを発生する HEM の利用が期待される。ポリ窒素はその一例として挙げられる²⁾。ポリ窒素の密度や生成熱などは計算によって求められており、高い燃焼温度および比推力が見込まれる。また、理論的にはポリ窒素は結合状態が安定であるとされており、現在は N_5^+ や N_{10} が合成された報告もある¹⁰⁻¹²⁾。また、超高压下 (42 GPa 以上) では窒素はポリマー状になったという合成例¹³⁾もある。しかし、現在のところポリ窒素の合成方法や室温付近で安定に取り扱う手法が確立されておらず、実用化には非常に遠い。また、ポリ窒素は非常に高エネルギーであることから、それに耐える容器の開発も必要である。

本研究では入手可能な HEM をターゲットとして、実用化に向けた基盤を築くこととした。まず AP に代わる HEM には、高性能 (高生成熱, 高酸素バランス) でハロゲンフリーであることが必要である。ここで、現在世界中で研究が進められている塩素フリ

一のエネルギー物質の生成熱および酸素バランスを Fig.1.1 に示す。HNF (ヒドラジニウムニトロフォーマート, Fig.1.2) ^{9,14)} や ADN (アンモニウムジニトラミド, Fig.1.3) ¹⁵⁻¹⁷⁾ は酸素バランスおよび生成熱が高く, 塩素フリーであることから, 次世代の HEM として特に期待される。ここで, HNF は合成時に起爆感度の高い物質を経由したり, 毒性の高いヒドラジンを使用するため, 取り扱いが困難である。

本研究では, ADN を新規酸化剤の候補物質として選定した。ADN は酸素バランスが +25.8 % と大きく, ハロゲン原子を分子内に含まないので, 環境負荷の少ない高エネルギー物質である。ここで, 性能比較のため ADN 系推進薬 [ADN/HTPB/Al (70/13/17)] と AP 系推進薬 [ADN/HTPB/Al (70/13/17)] について NASA-CEA (入口圧 5 MPa, 出口圧 0.1 MPa) による比推力計算を行うと, それぞれ 293 s, 282 s となり, 約 10 % の比推力向上が予測された。したがって, ADN は AP に代わる固体推進薬の新規高エネルギー酸化剤として期待される。また, ADN はヒドラジンと比較して高エネルギーで毒性が低いことから, 液体推進剤への適用も期待され, 研究が進められている ¹⁸⁻²⁰⁾。ADN 系液体推進剤の研究では, ADN の潮解性という特性を生かして水やアルコールなどの溶媒に溶解させて液体とした推進剤が候補とされている。しかし, ADN は他の HEM 同様, 特性の把握が不十分であり, 宇宙推進国でも実用化に至っていない。

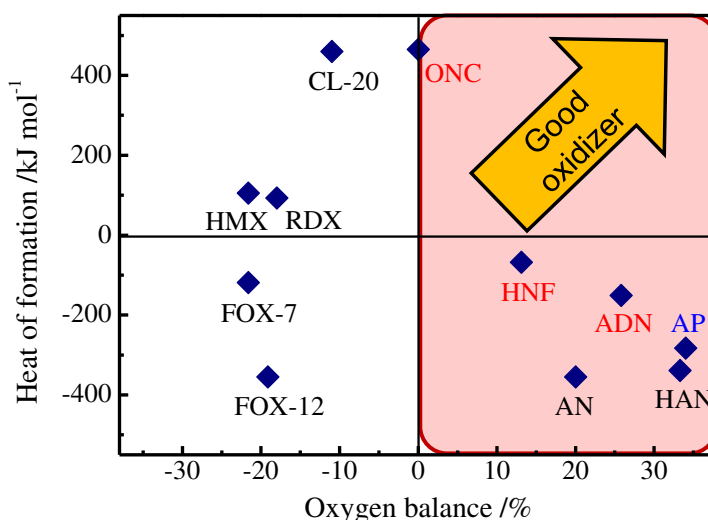


Fig.1.1 Heat of formation and oxygen balance of halogen-free energetic materials

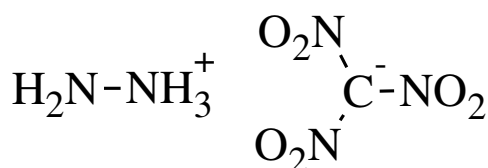


Fig.1.2 Molecular structure of HNF

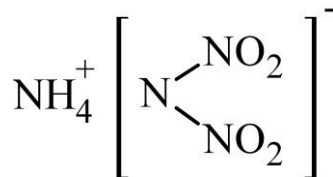


Fig.1.3 Molecular structure of ADN

1.5 アンモニウムジニトラミド

ADN は, Fig.1.3 に示すように, アンモニウムカチオン (NH_4^+) とジニトラミドアニオン [$\text{N}(\text{NO}_2)_2$] からなる分子量 124.07 の無色の結晶である。アニオンには負の電荷が全体に分布している²¹⁾。酸素バランスが+25.8%と大きく, 燃焼の際の発煙, 大気汚染, 酸性雨などの原因となるハロゲン原子を分子内に含まないので, 環境負荷の少ない高エネルギー物質として期待されており, 実用化に向け, 分解特性, 燃焼特性, 爆轟特性などに関する研究が数多く行われている^{15, 22-24)}。

また, ADN は吸湿性が大きく, 水や他の極性溶媒には易溶であるが, 無極性溶媒にはほとんど溶解しない^{20, 25)}。25 °C における臨界相対湿度は 55.2%であり, 取り扱いや保管の際には 55.2%以下の相対湿度である必要がある²⁶⁾。経口摂取における LD50 は 823 mg kg⁻¹ (rat)である²⁷⁾。ADN の主な物性を Table 1.3 に示す。

Table 1.3 Physical properties of ADN

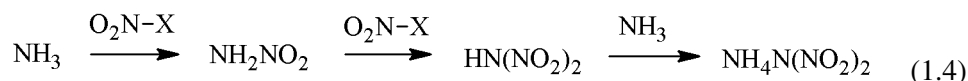
Molecular Weight	124.07
Density (solid) (25°C)/g cm ⁻³ (X-ray diffraction) ²⁶⁾	1.820
Density (liquid) (100°C)/g cm ⁻³ (pycnometer) ²⁸⁾	1.560
Melting point/°C ²¹⁾	91.5-92.5
Heat of formation/kJ mol ⁻¹ ¹⁵⁾	-148
Oxygen balance	+25.8
Critical relative humidity (25°C)/% ²⁶⁾	55.2

1.5.1 合成法

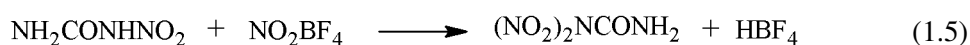
ADN の合成法について, これまでに多くの方法が提案されてきた²³⁾。以下に代表的な合成法の概要を示す。

i) Schmitt ら²⁹⁾ はアンモニアと NO_2BF_4 や N_2O_5 といったニトロニウムを含む化合物との反応でジニトラミド塩を合成する方法を報告した。この反応が -78 °C の CH_2Cl_2 溶媒中で起こり, NH_2NO_3 の共有結合が形成し, さらにニトロニウムを含む試薬を加えるとジニトラミド酸が生成する。それをアンモニアによって中和することで ADN が形成される。この反応の反応式を式(1.4)に示す。ただし, 式中の X は $-\text{NO}_3^2$, $-\text{HS}_2\text{O}_7$, $-\text{BF}_4$ である。 NO_2BF_4 , $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$, N_2O_5 を用いた場合の収率はそれぞれ, 21%, 20%, 5%

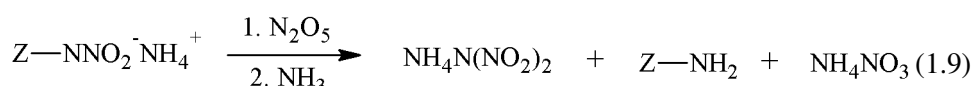
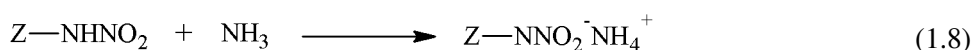
であった。



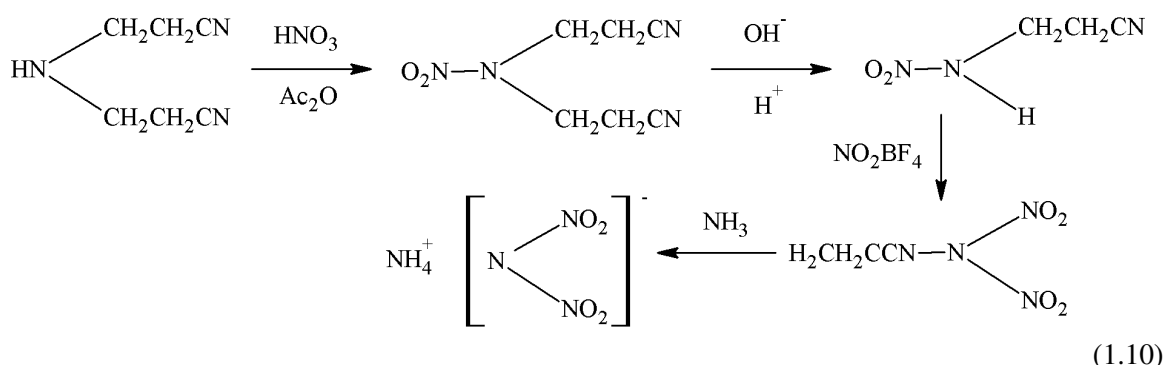
ii) 波多野ら^{25), 30)}は、出発物質として安価で入手しやすい尿素を使った方法で ADN を合成することに成功した。まず、尿素と希硝酸を反応させ、硝酸尿素を得た後、次に硝酸尿素と硫酸の反応によりニトロ尿素を得る。そして、ニトロ尿素をアセトニトリル中で-40 °C とし、ニトロ化剤を加え、最後にアンモニアを加えることで ADN を得る。反応式を式(1.5), (1.6)に示す。この反応における収率は、温度や反応時間によって変化し、5~20 %であった。



iii) Stern ら³¹⁾は、カルバミン酸メチル、またはカルバミン酸エチルから ADN を得る方法を報告した。反応式を式(1.7)-(1.9)に示す。式中 Z は -COOCH₂CH₃ または -COOCH₃ である。初めのニトロ化は 0 °C で行われるが、二段階目のニトロ化は-48 °C で行われる。収率は 70~76 %であった。

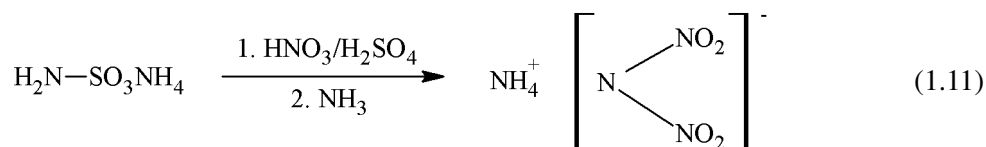


iv) Chung ら³²⁾は 2-シアノエチルアミンから ADN を合成する方法を報告した。反応式を式(1.10)に示す。この反応は-10 °C で行われ、収率は 60 %であった。



v) Langretra ら³³⁾は、混酸を用い、NH(SO₃H)₂, NH₂SO₃NH₄, NH₂SO₃H, NH₂(SO₃NH₄)₂ といったスルファミン酸誘導体の誘導体からジニトラミド塩を合成する方法を報告した (スルファミン法)。反応式を式(1.11)に示す。収率は、約 60 %であった。この方法

に必要な物質はすべて、標準的に工業生産されている物質である。また、藤里ら³⁴⁾は、スルファミン酸塩の中でもスルファミン酸ナトリウムを用いると収率が高く、硫酸を用いなくてもニトロ化を行うことができることを報告した。



1.5.2 分解特性

分解特性は推進薬の貯蔵方法、寿命、安定剤など長期安定性や、燃焼挙動を理解する際に重要となる知見である。

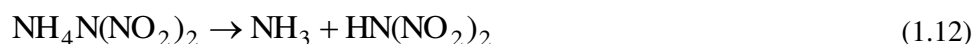
1.5.2.1 熱分解特性

カリウムジニトラミド (KDN)、ナトリウムジニトラミド (NaDN) といった他のジニトラミドと比較すると、ADN は低い分解開始温度と大きい分解速度を示す。熱的な安定性は KDN より低い、 NH_4NO_2 やアルキルジニトラミドより高い^{35,36)}。

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^{35,36-43)}。これらの研究によれば、ADN は N_2O 、 NO_2 、 NO 、 NH_4NO_3 (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。一般的には以下で述べる機構が提案されている⁴⁴⁾。

100 °C より低い温度では、ADN は徐々に分解し、主に NH_3 と N_2O を生成するとされている。この反応は 60 °C より低温でも確認されている。100 °C より高温側では、 N_2 、 NO_2 、 N_2O が主生成ガスである複数の反応が進行するとされている^{44,45)}。

Löbbecke ら³⁸⁾は ADN の分解は、他のアンモニウムと同様に式(1.12)に示す NH_3 とジニトラミド酸 [$\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, HDN] への解離より開始するとした。



続いて、式(1.13)のように HDN は硝酸と N_2O に分解する。



また、低温側 (<100 °C) の温度域では合わせて式(1.14)のように AN が生成するとされている。



Santhosh ら⁴⁶⁾は高温側では、次の2段階の反応が進行すると提案した。





Mishra ら⁴⁵⁾ は、ADN を低温 (60-90 °C の 10 °C おき) に保持し、それぞれの温度で赤外吸収スペクトルを測定し、それぞれの温度において分解生成物である N₂O および AN の相対量および生成速度を測定し、熱安定性を検討した。その結果、Fig.1.4, 1.5 のように ADN が分解し、N₂O および AN が生成する反応は、温度が高いほど反応速度が増大し、さらに 1 次反応であることが観測された。60-70 °C では、AN の相対量はある値に漸近した。N₂O 相対量に関しては 60-80 °C においてある値に漸近した。60 °C と 70 °C の場合を比較すると、約 100 時間までは、N₂O の生成速度が大きくなりこれは再現性があるものと推測された。

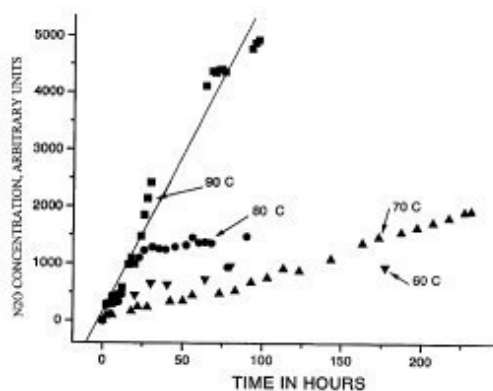


Fig.1.4 Concentration of N₂O during isothermal tests⁴³⁾

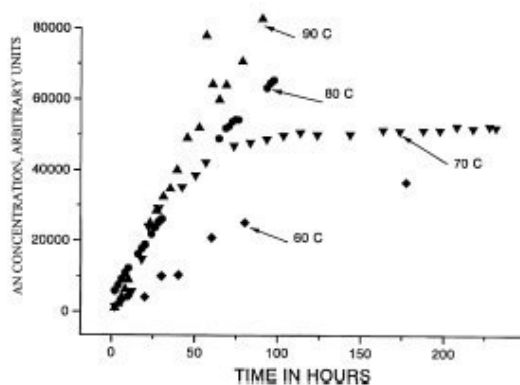


Fig.1.5 Concentration of AN during isothermal tests⁴³⁾

Tompa⁴⁷⁾ は、熱重量測定装置において、内部を真空に引きながら、52, 62, 72 °C に保持し、熱による重量変化を測定した。その結果、52, 62 °C では 2500 min までに約 26 % の重量減少が見られたが、70 °C においては約 4 % しか減少しなかった。さらにその残

留物について示差走査熱量測定をしたところ、52, 62 °C に保持した場合に AN が生じたとされるピークが検出されたが、70 °C では検出されず、新品と同様のピークであった。この結果より、真空引きを行い、52, 62 °C に保持した場合には AN が生成し、ADN-AN の共晶混合物が生じていると推測された。

Andreev ら⁴⁸⁾は、アンモニウムイオン側の窒素を ^{15}N とした ADN [$^{15}\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$] およびジニトラミドイオン側の窒素を ^{15}N とした ADN [$\text{NH}_4^{15}\text{N}(\text{NO}_2)_2$] を合成し、120 °C における生成ガスの質量分析を行ったところ、後者では ^{15}NNO が生成することが分かった。したがって、ADN の分解生成ガスの N_2O はジニトラミドイオン由来であることが示された。

ADN 単体の示差走査熱量測定 (DSC) 曲線を Fig.1.6 に示す。ADN は約 92 °C で融解する。しかし、水や硝安といった不純物の存在により融点は低下する。次に、約 130 °C から第 1 の発熱が開始する^{38, 41, 43)}。発熱量は約 2 kJ g^{-1} である。さらに、約 200 °C から第 2 の発熱分解が開始する。発熱量は約 0.5 kJ g^{-1} である^{37, 43)}。Jones ら⁴³⁾ は 1 段階目の発熱は ADN の AN および N_2O への分解、2 段階目の発熱は 1 段階目にて生成した AN の分解であるとした。ただし、第 2 の発熱は、セルを密封した場合生じ、開放した場合には生じない⁴³⁾。Jones ら⁴³⁾ は、密封状態^{37, 43)} と開放状態^{40, 49)} で圧力が異なるためであるとした。Tompa ら⁴⁷⁾ は、第 1 の発熱反応で生じた生成した AN が蒸発したためであるとした。

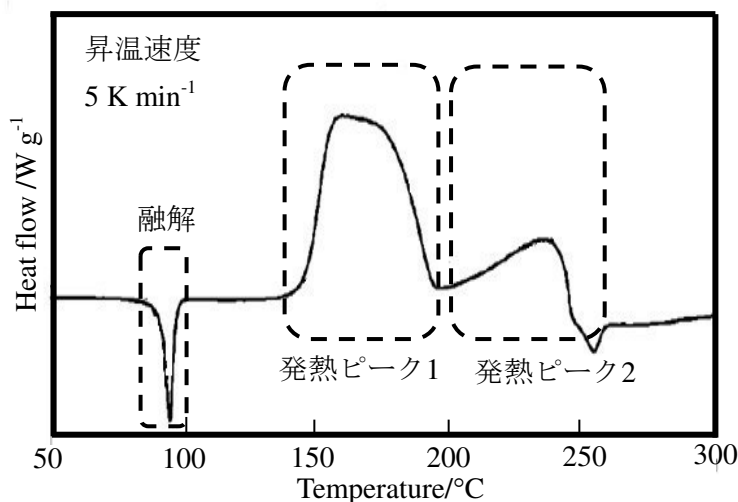


Fig.1.6 DSC curve of ADN⁴³⁾

1.5.2.2 光分解特性

ADN 水溶液は光により分解されやすいとされている^{35, 50-52)}。

Santhosh ら⁵¹⁾ は、濃度の異なる 3 種類の ADN 水溶液をそれぞれ透明のビンおよび褐色のビンに入れ保存し、一定時間経過後の ADN 量を紫外分光分析により測定した。褐

色ビン中の試料では吸光度に変化が観測されなかったのに対し、透明のビン中の試料では分解が観測された。この結果より、ADN 水溶液は光により分解することが示された。また、透明のビン中の ADN の分解速度は分解開始後に増加することがわかった。また、濃度の大きい溶液ほど分解速度が大きいことが観測された。これは、分解生成物の HDN や HNO_3 が分解を促進したためであると考えられた。

Pace⁵²⁾ は ADN と AN の光分解を電子スピン共鳴法による $\text{NO}_2\cdot$ ラジカルのスピントラッピングにより観測した。ADN における $\text{NO}_2\cdot$ の形成は、一次速度則に従う結果となった。一方で AN では零時速度則に一致した。この結果より ADN の光分解速度は AN に比べ大きいことが示された。

1.5.3 長期安定性

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、使用時における化学安定性が挙げられる。ADN をロケット推進薬として実用化するには、分解機構とともに長期安定性に関する知見が重要である。ADN を実用化するためには、安定性に影響を与える因子の解明が必要である。

1.5.3.1 水分の影響

ADN は吸湿性の物質であり、水分含有量が小さい方が ADN の安定性は増大する。しかし、完全に水分を含まない ADN の安定度は低い。水分含有量が 0.1~0.5 % であれば安定性は低下しないとされている。⁵⁰⁾

なお、水分は機械的安定性にも影響を与える。Hahma ら²⁸⁾ は溶填した ADN を乾燥した状態で保存したところ、割れたりひびが入るサンプルがあった。乾燥状態では収縮により強い引張りが生じ、ADN ブロックが音をたてて壊れた。0.1 % の水分含有量では機械的に安定で製造性に優れていることがわかった。

1.5.3.2 酸・塩基の影響

ADN の分解は酸触媒分解であるとされている^{37, 38, 50)}。

Bottaro ら¹⁶⁾ は、室温において濃度の大きい酸の中でのジニトラミド塩の分解を観測した。8.0 M の硫酸中では 8 h 経過しても分解は確認されなかったが、11.0 M 以上の濃度では、数分で ADN の減少が観測された。酸が強いほど分解速度は増加した (Table 1.4)。この濃度ではジニトラミドイオンのプロトン化が起こることが提案された。低い濃度では化合物はイオンとして存在しているとされた。

セシウムジニトラミドの硝酸中での分解も観測した (Table 1.5)。 NO^+ や NO_x を除くために少量の尿素を加えたところ、セシウムジニトラミドの分解速度が減少することが示された。硝酸中での分解は酸触媒的な反応ではなく、一電子の酸化であると予測された。

また、この結果より以下のようなジニトラミド塩の分解機構が提案された。

といったエネルギー物質よりも大きい^{35), 54)}。ADN系推進薬の燃焼は凝縮相発熱反応によるエネルギー放出の寄与が大きく、気相からのフィードバックは小さく、燃焼速度が高いことが特徴である。燃焼速度は外部圧力の影響を受ける³⁵⁾。一般に、圧力が増加すると燃焼時間は短くなり、燃焼速度は増加する。Table 1.6にADNの燃焼における外部圧力と燃焼速度、温度の関係を示す。燃焼速度は、1 MPa付近で圧力依存性が大きく変化する⁵⁵⁾。圧力が大きくなると、「ダークゾーン」と呼ばれる領域によってADNの表面と区切られた、高温の領域が現れる。現在新規固体推進薬の組成として研究が行われているADN/GAP系の推進薬は、現在広く使用されているAP/HTPB系の推進薬に比べ、最大装填密度は小さいにもかかわらず、比推力はかなり高くなる結果が得られている。燃焼生成物としてはNO, N₂O, NO₂, HNO₃, N₂, NH₄NO₃, NH₄NO₂, NH₄N₃O₄およびH₂Oが挙げられる。外部圧力が増加すると、N₂, H₂Oの発生量は相対的に増加し、NH₄NO₃, NH₄NO₂, NH₄N₃O₄の発生量は減少する。^{56), 57)}

Table 1.6 Dependence of combustion properties of ADN on pressure⁵⁷⁾

P/MPa	$v/\text{m s}^{-1}$	T_s/K	T_f/K
0.066	22	530	685
0.1	27	560	720
2	182	700	2640
6	226	715	2770

Sinditskiiら⁵⁸⁾は、ADNの燃焼温度を測定し、ADNの火炎には3つの異なる領域が存在することを示した。また、それぞれの領域における反応機構をFig.1.7のように提案した。

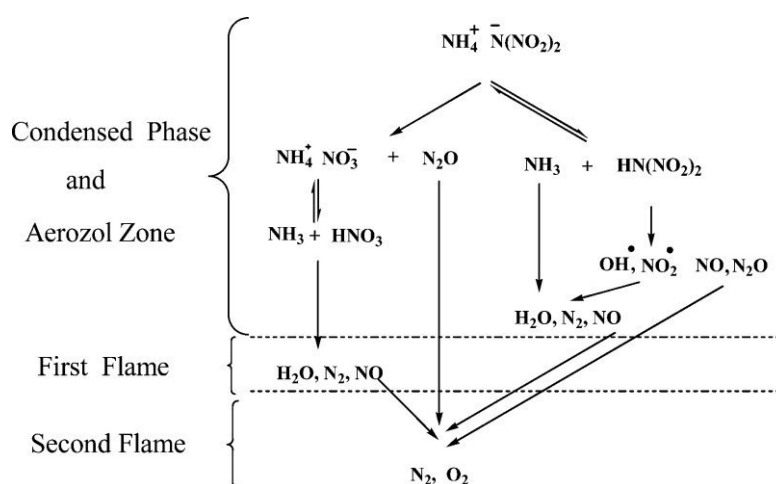


Fig.1.7 Flame structure of ADN proposed by Sinditskii

1.5.5 起爆感度

波多野ら²⁴⁾は、火薬学会規格^{59,60)}に基づき、ADNの各結晶状態における落槌感度、摩擦感度を判定した。その結果、凝集体や針状結晶では、落槌感度が1級であり、衝撃に鋭感であることがわかった。粉末状や柱状結晶にすると落槌感度は3級に低下した。摩擦感度は凝集体および針状結晶では6級、粉末状、柱状結晶では7級であり、摩擦に対する危険性は低いといえる。

Karssonら⁶¹⁾は結晶ADNとプリルADNの打撃感度および摩擦感度を測定し、RDXと比較した。結晶のADNはRDXよりも感度が高くなったが、プリルADNでは感度は低下し、RDXよりも低い値となった。また、衝撃による起爆感度を評価するため小さいスケールでギャップ試験を行ったが、証拠板で衝撃波の反射が起こり、底から発火が起こったために評価することができなかった。

以上のように、ADNの打撃感度は結晶および粒子の形状に大きく依存する。

また、Gogulyaら⁶²⁾はADNに粒径15 μm と100 nmのアルミニウムを添加して感度を測定した。その結果、粒径100 nmのアルミニウムを添加したADNで起爆感度が非常に高くなった。

1.5.6 爆轟特性

ADNはAPやANに比べ、かなり高い装填密度においても容易に爆轟するため、ADNの製造中などに爆轟が起こり、事故に至る恐れがある。したがって、ADNの安全な利用のためには爆轟挙動に関する知見が必要となる。

Karlssonら⁶¹⁾は内径の異なる種々のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 管にADNを圧縮して装填し、爆速および爆轟圧力を測定した。その結果、密度1.658 g cm^{-3} において、爆速は $5260 \pm 80 \text{ m s}^{-1}$ と測定され、爆轟圧力は $18 \pm 2 \text{ GPa}$ と推測された。また、爆轟特性値を求める計算コードであるCheetah 1.40を用いて爆速および爆轟圧力を求めたところ、 7310 m s^{-1} 、 18.8 GPa となり、爆速の計算値が実験値に比べ大きくなった。

Östmarkら⁶³⁾は溶融させて成型したADNの爆速および爆轟波面の曲率を内径25, 40, 60, 100 mmのPMMA管で測定した。その結果、薬径の増加に伴い爆速は増加した。25 mmでは爆轟が起こらなかった。したがって、限界薬径は25 mmと40 mmの間に存在すると考えられる。爆速と薬径の逆数の2乗の関係をプロットし、外挿法により無限大薬径の爆速として 6300 m s^{-1} を得た。また、爆轟波面の形状を楕円球とすると、曲面の半径は薬径が大きくなるに従い大きくなった。さらに、爆速をCheetah 2.0を用いて算出すると 7620 m s^{-1} となり、実験値よりも大きくなる結果となった。

以上より、広い範囲の薬径において爆速が計算値に達せず、薬径によって値が変化することから、ADNの爆轟の挙動は1次元爆轟理論が適用できず、非理想的であると考えられている。

また、アルミニウムやAN、ナノダイヤモンドを混合したADNについて爆轟特性が

測定されている⁶²⁻⁶⁵⁾。アルミニウムは爆速にあまり影響を与えない結果となった⁶⁰⁾。また、ADNとANの混合物にナノダイヤモンドを測定したところ爆速は10%程度低下する結果となった⁶⁴⁾。

1.6 本研究の目的と構成

今後の推進薬にはさらなる高性能化だけでなく、推進薬自身の毒性の低減や燃焼生成ガスの低公害化が要求される。この問題を解決できる方法はHEMによる原稿推進薬の代替である。そこで本研究では、HEMを用いたロケット推進薬の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的とした。HEMとして期待される物質はいくつか存在するが、本研究ではアンモニウムジニトラミド [ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$] を次世代ロケット用HEMの候補物質として着目した。ADNをはじめとしたHEMを用いたロケット推進薬実現に向け、物性、取扱い上の安全性、燃焼特性、化学安定性、合成技術、混合特性といった基礎的な知見を得ることが重要である。本研究ではADN単体および推進剤候補組成の熱特性の解析を行った。熱特性に関する知見は燃焼挙動の解析、安全性評価、寿命予測、安定剤選定などの際に必要な基礎特性である。特に熱分解機構、分解速度については詳細な解明には至っておらず、様々な条件、測定法での熱分解挙動の解析を行うことが必要である。また、雰囲気圧力や添加物の熱分解機構に与える影響については報告が少なく、議論の余地があると考えた。

第2章「アンモニウムジニトラミドの物性」では、本研究に用いたADN試料の物性を把握し、基準データを取得するため、ADN単体について各種分析を行い、純度、化学構造、粒子の状態、水分量、相転移温度を把握し、測定に必要な状態であることを確認した。また、ADNの凝縮相内での安定な構造を把握するため、量子化学計算による予測を行った。

第3章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析」を行った。ADN単体の熱挙動-分解生成物同時測定を行い、分解挙動を観測した。また、添加剤混合、雰囲気圧力、昇温速度がADNの熱分解機構に与える影響を解析した。以上の結果を基にADNの熱分解機構について検討した。

第4章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解速度の解析」を行った。ADN単体の熱分解速度の解析を行い、ADN推進薬の長期安定性および燃焼挙動について検討した。

第5章では「アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の調製と熱特性解析」を行った。ADNを溶媒なしで液体とする(イオン液体化)手法を検討し、推進剤の候補となる組成を探索した。また、得られた推進剤について分解機構、分解速度について検討した。

最後に、第6章「結論」では本研究で得られた結果の総括を示した。

HEMの研究は世界各国で行われているが、HEMを用いたロケット推進薬の実用化は

宇宙先進国でも成し得ていない。これを世界に先駆け実現すれば、宇宙開発分野で大きなインパクトとなる。本研究を通じて開発される新技術はロケット分野に限らず HEM 研究全体の技術の向上につながる。我が国の基盤技術と組み合わせることでさらなる技術の高度化が実現し、産業界の発展に大きく貢献できると考える。

第 1 章の参考文献

- 1) US Environmental Protection Agency, 2011 News Releases (02/02/2011)
- 2) 久保田浪之介, ロケット推進薬, EXPLOSION, 1, (1991), pp.88-99.
- 3) 火薬学会プロペラント専門部会, プロペラントハンドブック, 火薬学会 (2009), pp.56-66, 70-72, 165, 270-277.
- 4) 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.
- 5) P. F. Pagoria, G. S. Lee, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, A review of energetic materials synthesis, Thermochim. Acta, 384 (2002), pp.187-204.
- 6) M. B. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A. K. Sikder, B. R. Gandhe, A. S. Rao, Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs), J. Hazardous Materials, 161 (2009), pp.589-607.
- 7) K. Okamoto, M. Kohga, K. Hasue, Thermal behavior and tensile property of PTHF/HTPB blend, Sci. Tech. Energetic Materials, 70 (2009), pp.87-93.
- 8) Y. Wada, Y. Seike, N. Tsuboi, K. Hasegawa, K. Kobayashi, M. Nishioka, K. Hori, Combustion mechanism of tetra-ol glycidyl azide polymer, Sci. Tech. Energetic Materials 69 (2008), pp.143-148.
- 9) H. F. R. Schoeyer, A. J. Schnorhk, P. A. O. G. Korting, P. P. J. va, J. M. Mul, G. M. H. J. L. Gadiot, J. J. Meulenbrugge, High-performance propellants based on hydrazinium nitroformate, J. Propul. Power, 11 (1995), pp.856-869.
- 10) M. B. Talawar, R. Sivabalan, S. N. Asthana, H. Singh, Novel ultrahigh-energy materials, Combust. Explos. Shock Waves, 41 (2005), pp.264-277.
- 11) A. Vij, W. W. Wilson, V. Vij, F.S. Tham, J. A. Jeffrey, K. O. Christie, Polynitrogen Chemistry. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Surprisingly Stable Fluoroantimonate Salts of N_5^+ , J. Am. Chem. Soc., 123 (2001), pp.6308-6313.
- 12) T. Matsunaga, T. Ohana, T. Nakamura, et al., "Polynitrogen compounds and their manufacture," Jpn. Kokai Tokyo koho JP 110 43315 A2 1999; Chem. Abstr. No. 130: 198519.

- 13) M. I. Eremets, A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, Single-bonded cubic form of nitrogen, *Nature Materials* 3, (2004), pp.558-563.
- 14) H. F. R. Schöyer, W. H. M. Welland-Veltmans, J. Louwers, P. A. O. G. Korting, A. E. D. M. van der Heijden, H. L. J. Keizers, R. P. van den Berg, Overview of the development of hydrazinium nitroformate, *J. Propul. Power*, 18 (2001), pp.131-137.
- 15) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sandén, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energetic Materials*, 18 (2000), pp.123-138.
- 16) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, and R. J. Schmitt, 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-Triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997), pp.9405-9410.
- 17) Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, *Proc AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint Propulsion Conf and Exhibition* (1993), Monterey, CA, USA.
- 18) K. Anflo, T. A. Grönland, N. Wingborg, Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines. *Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference* (2000).
- 19) N. Wingborg, C. Eldsäter, H. Skifs, H. Formulation and characterization of ADN-based liquid monopropellants, *Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion* (2004).
- 20) N. Wingborg, J. de Flon, J. Characterization of the ADN-based liquid monopropellant FLP-106, *Proc. Space Propulsion 2010* (2010).
- 21) U. Teipel, T. S. Heintz, H. H. Krause, Crystallization of spherical ammonium dinitramide, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 25 (2000), pp.81-85.
- 22) C. Eldsäter, J. Flon, E. Holmgren, M. Liljedahl, T. Maaureen, A. Pattersson, M. Wanhatalo, N. Wingborg, Y. Zhiqiang, ADN prills: production, characterization and formulation, *Proc. 40th Int'l Annual Conference of ICT, Germany* (2009)
- 23) S. Venkatachalam, G. Santhosh, K. N. Nian, An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramic salts, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 29 (2004), pp.178-187.
- 24) K. Menke, T. Heintz, W. Schweikert, T. Keicher, H. Krause, Formulation and properties of ADN/GAP propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 34 (2009), pp.218-230.
- 25) 波多野日出男, 恩田敏男, 椎野和夫, 宮崎繁文, 松浦新, Ammonium dinitramide の新合成法とその物理化学的特性, *火薬学会誌*, 57 (1996), pp.160-165.
- 26) N. Wingborg, Ammonium dinitramide-water: interaction and properties, *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006), pp.1582-1586.

- 27) J. Hall, *Advances in Spacecraft Technologies*, InTech (2011), pp.139-156.
- 28) A. Hahma, H. Edvinsson, H. Östmark, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 2, melt casting, *J. Energetic Materials*, 28 (2011), pp.114-138.
- 29) R. J. Scmitt, J. C. Bottaro, P. E. Penwell, C. Bomberger : Process for Forming Ammonium Dinitramide Salt by Reaction between Ammonia and A Nitronium-Containing Compound, U.S. Patent 5316749, SI International, USA (1994)
- 30) S. Suzuki, S. Miyazaki, H. Hatano, K. Shiino, T. Onda : Synthetic Method for Forming Ammonium Dinitramide (ADN), U.S. Patent 5659080, Nissan Motors Company and Hosoya Fireworks, Japan (1997)
- 31) A. G. Stern, W. M. Koppes, M. E. Sitzmann, L. A. Nock, D. M. Cason-Smith, Process for Preparing Ammonium Dinitramide, U.S. Patent 5714714, Secretary of the Navy, USA (1998)
- 32) K. H. Chung, H. H. Sim, A Study on Synthesis of Dinitramide Salt, *Korean J. Chem. Eng.*, 9 (1998), pp.155.
- 33) A. Langlet, H. Östmark, N. Wingborg, Method of Preparing Dinitramic Acid and Salts Thereof, U.S. Patent 5976483, Forsvarets Forskningsanstalt, Sweden (1999)
- 34) 藤里公司, アンモニウムジニトラミドの燃焼に関する研究, 東京大学博士論文 (2014).
- 35) R. Yang, P. Thakre, and V. Yang, Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Dinitramide (Review), *Comb. Explos. Shock Waves*, 41 (2005), pp.657-679.
- 36) A. S. Tompa, R. F. Boswell, P. Skahan, C. Gotzmer, Low/ High Temperature, Relationships in Dinitramide Salts by DEA/ DSC and Study of Oxidation of Aluminum Powders by DSC/ TG, *J. Therm. Anal.*, 49 (1997), pp.1161-1170.
- 37) 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.
- 38) S. Löbbecke, H. H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 22 (1997), pp.184-188.
- 39) 滝下幸男, 寺本康博, アンモニウムジニトラミドの熱分解特性(第1報), *火薬学会誌*, 58 (1997), pp.23-28.
- 40) 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, *Combust. Flame*, 92 (1993), pp.178-186.
- 41) S. Vyazovkin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997), pp.5653-5658.
- 42) A. G. Shimakov O. P. Korobeinichev, T. A. Bol'shova, Thermal decomposition of

- ammonium dinitramide vapor in a two-temperature flow reactor, *Combust. Explos. and Shock Waves*, 38 (2002), pp.284-294.
- 43) D. E. G. Jones, Q. S. M. Kwok, M. Vachon, C. Badeen, W. Ridley, Characterization of ADN and ADN-based propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 30 (2005), pp.140-147.
 - 44) 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, *J. Aerospace Technol. Management*, 1 (2009), pp.153-160.
 - 45) I. B. Mishra, T. P. Russell, Thermal Stability of Ammonium Dinitramide, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.47-56.
 - 46) G. Santhosh, A. H. Ghee, Synthesis and kinetic analysis of isothermal and non-isothermal decomposition of ammonium dinitramide prills, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 94 (2008), pp.263-270.
 - 47) A. S. Tompa, Thermal Analysis of Ammonium Dinitramide (ADN) , *Thermochim. Acta*, 357-358 (2000), pp.177-193.
 - 48) A. B. Andreev, O. V. Anikin, A. P. Ivanov, V. K. Krylov, Z. P. Pak, Stabilization of ammonium dinitramide in the liquid phase, *Russ. Chem. Bull.*, 49 (2000), pp.1974-1976.
 - 49) S. Löbbecke, T. Keicher, H. Krause, A. Pfeil, The new energetic material ammonium dinitramide and its decomposition, *Solid State Ionics*, 101-103 (1997), pp.945-951.
 - 50) U. Teipel, *Energetic Materials: Particle processing and characterization*, WILEY-VCH (2005), pp.1-23.
 - 51) G. Santhosh, Synthesis and evaluation of energetic materials, Doctor thesis of Mahatma Gandhi University, India (2003), pp.157-159.
 - 52) M. D. Pace, Spin trapping of nitrogen dioxide from photolysis of sodium nitrite, ammonium nitrate, ammonium dinitramide, and cyclic nitramines, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), pp.6251-6257.
 - 53) A. N. Pavlov, V. N. Grebennikov, L. D. Nazina, G. M. Nazin, G. B. Manelis, Thermal decomposition of ammonium dinitramide and mechanism of anomalous decay of dinitramide salts, *Russ. Chem. Bull.* 48 (1999), pp.50-54.
 - 54) A. I. Atwood, T. L. Boggs, P. O. Curran, Burn rate of solid propellant ingredients. Part 1: pressure and initial temperature effects, *J. Propul. Power*, 15 (1999), pp.740-752.
 - 55) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Condensed phase behavior in combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.714-722.
 - 56) V. Weiser, N. Eisenreich, A. Baier, W. Eckl, Burning behaviour of ADN formulation, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 24 (1999), pp.163-167.
 - 57) V. A. Strunin, A. P. D'Yakov, G. B. Manelis : Combustion of Ammonium Dinitramide, *Combust. Flame*, 117 (1999), pp.429-434.

- 58) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, Part2: combustion mechanism, J. Propul. Power, 22 (2006), pp.777-785.
- 59) 火薬学会規格 ES-21 (1) : 落槌感度試験 (1) (1995)
- 60) 火薬学会規格 ES-22 : 摩擦感度試験 (1995)
- 61) S. Karlsson, H. Östmark : Sensitivity and Performanse characterization of ammonium dinitramide (ADN), Proc. 11th Detonation Symp., Colorado, USA (1998), pp.801-806.
- 62) M. F. Gogulya, D. A. Yu, M. N. Makhov, M. A. Brazhnikov : Detonation Performanse of ADN and Its Mixture with Al, Proc 30th Int'l Pyrotech. Seminar, 18-27, Saint-Malo, France (2003).
- 63) H. Östmark, A. Helte, S. Karlsson, A. Hahma, H. Edvinsson : Detonation Properties and Reaction Rate Modeling of Melt Cast Ammonium Dinitramide (ADN), Proc. 12th Detonation Symp., San Diego, USA (2002), pp.775-780.
- 64) R. M. Doherty, J. W. Forbes, G. W. Lawrence, J. S. Deiter, R. N. Baker, K. D. Ashwell, G. T. Sutherland : Detonation Velocity of Melt-Cast ADN and ADN/Nano-Diamond Cylinders, Shock compression of condensed matter--1999: Proc. the Conference of the Am. Phys. Soc. Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Utah, USA (2000), pp.833-836.
- 65) P. J. Miller, C. D. Bedford, J. J. Davis : Effect of Metal Particle Size on the Detonation Properties of Various Metallized Explosives, Proc. 11th Detonation Symp., Snowmass, USA (1998), pp.214-220.

第2章 アンモニウムジニトラミドの物性

2.1 概要

本研究に用いた ADN の物性を把握するため、ADN 単体について各種分析を行った。表面状態を走査型顕微鏡 SEM により観測した。化学構造把握のため、赤外、ラマン、紫外分光分析を行った。水分量をカールフィッシャー水分計により測定した。熱特性を把握するため、示差走査熱量測定 (DSC) 昇温試験を行った。また、分解時の初期構造把握のため、量子化学計算による構造最適化を行った。

2.2 測定試料

測定試料として、細谷火工株式会社製の ADN を用いた。合成にはスルファミン法が用いられた (1.4.1 章参照)。外観は Fig.2.1 に示すように無色、針状であった。



Fig.2.1 ADN using in this study

2.2.1 アンモニウムジニトラミドの精製

ADN に AN を始めとした不純物が含まれると、分解挙動大きな影響を与えることが知られている^{1,2)}。経時変化などにより純度の低い ADN については以下の精製を方法で行った (Fig.2.2)。まず、粗 ADN をアセトニトリルに溶解した。溶液をろ過した後、シリカゲルカラムを透過させ、得られた溶液をエバポレータにより濃縮した。濃縮した溶液に貧溶媒であるジクロロメタンを加え、析出した固体をろ過により取り出した。最後に取り出した固体を真空乾燥させた。本研究で用いた ADN は、特に記載が無ければ本方法により精製した試料である。

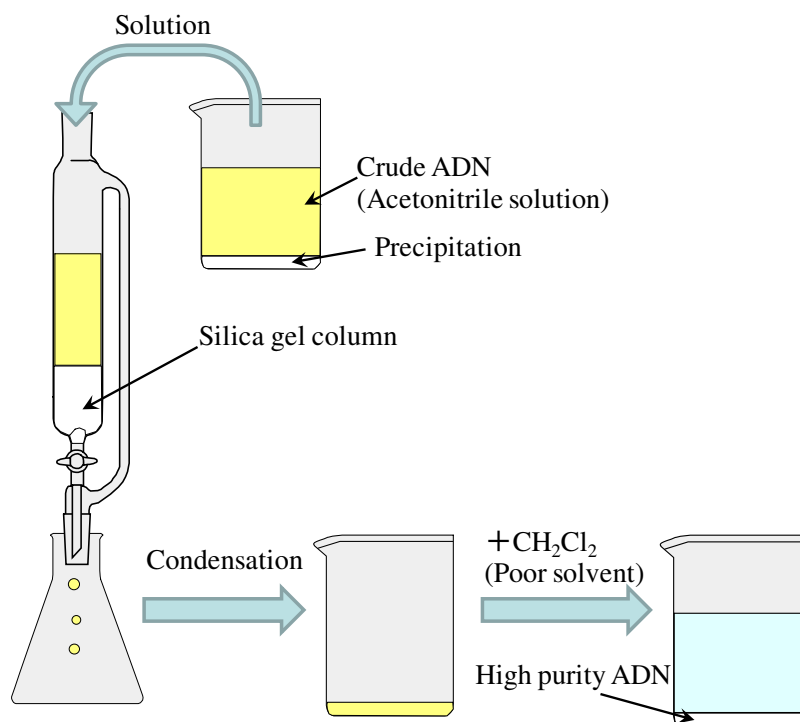


Fig.2.2 Purification of ADN sample

2.3 表面状態の観察

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。

2.3.1 測定原理³⁾

SEM は数十から十万倍程度の拡大に適する装置であり、立体的な像を観察できることが特徴である。試料に電子線を当てると、試料を構成する原子と様々な相互作用を行い、その結果種々の信号が表面から発生する。SEM では、電子銃から放出される電子線を 1-40 kV の静電場で加速し、磁界レンズを用いて縮小した数 nm 径の電子プローブを試料上に形成する。そのプローブを走査コイルにより試料上で順次走査し、各点から発生する信号を検出器で検出し、その信号によって輝度変調された電気信号をブラウン管で観察する。

一般に、SEM で調べることが出来ることは、試料の凹凸や形態の観察 (二次電子, 反射電子), 試料表面の組成分布 (反射電子, X 線, オージェ電子) が挙げられる。

電子線は原子との相互作用が大きいので、電子線の通過経路で余分な散乱を起こさないようにするため、SEM では試料も含めて電子線の通過部は真空中にある。

2.3.2 測定方法

観測には株式会社島津製作所製の SUPERSCAN-220 を用いた。ADN 試料を数 mg 試

料台上に採り、試料室にセットした。試料室を真空にした後、測定を開始した。

2.3.3 測定結果

ADN 試料の SEM 画像を Fig.2.3 に示す。本研究で用いた ADN は長径数百-千 μm のプレート状の粒子であることがわかった。

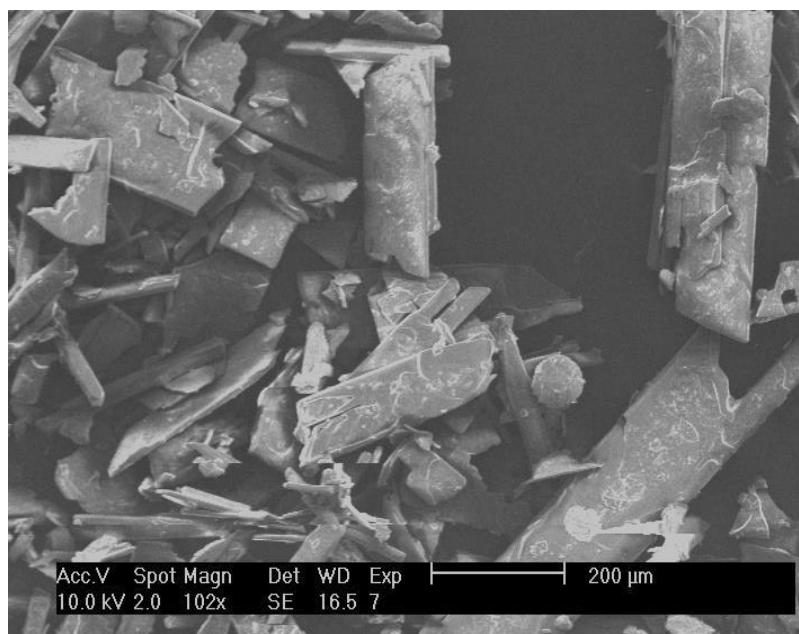


Fig.2.3 SEM image of ADN sample

2.4 化学構造の把握

化学構造把握のため、赤外分光分析、ラマン分光分析、紫外分光分析を行った。また、ADN の結合以外の吸収および散乱が観測されるかを調査し、不純物の有無を確認した。なお、固体 ADN のラマン分光分析および赤外分光分析において想定されるピーク⁴⁻⁸⁾を Table 2.1 に示す。なお、表中の ν は伸縮振動を表す。伸縮振動とは結合軸に沿った振動であり、結合距離の変化を伴う。また、 δ は変角振動を表す。変角振動とは結合角の変化を伴う振動である。なお、伸縮振動における添え字の s, as はそれぞれ、対称、逆対称を表す。また、紫外分光分析において ADN 水溶液は波長 214 nm, 284.4 nm において強度比約 6 : 5 の吸収が検出されるとされている⁶⁾。

Table 2.1 Supposed absorption of ADN from Raman and IR spectroscopy⁴⁻⁸⁾

Identification		Raman/cm ⁻¹ (Intensity /-)	IR/cm ⁻¹	Identification		Raman /cm ⁻¹ (Intensity /-)	IR/cm ⁻¹
NO ₂	ν _{as} in phase	1570 (0.2)	1526 s	N ₃	ν _s	978 (0.4)	954 sh
		1510 (0.2)				955 (1.5)	
		1480 (0.2)			δ	295 (1.6)	
	ν _s in phase	1338 (6.0)	1344 w	ν _{as}	1022 (0.3)	1025 s	
	δ in phase	832 (10)	828 mw	ν _{as}	3160 (0.1)		
		742 (0.9)	738 vw		ν _s	3270 (0.05)	3255 vs
		492 (0.9)	490 w	δ	1890 (0.05)	1407 s	
	ν _{as} out of phase	1455 (0.1)	1455 sh		1745 (0.04)		
		1430 (0+)			1695 (0.03)		
	ν _s out of phase	1220 (0.1)	1238 sh		1661 (0.05)		
		1175 (1.1)	1181 vs	1406 (0.2)			
		1159 (0.3)		lattice vibration	127 (8)		
δ out of phase	762 (0.2)	761 m	104 (12)				
	727 (0.1)	727 m	69 (27.5)				
		722 m			53 (9.5)		
	492 (0.9)	490 w	34 (5.5)				
NH ₄ ⁺							

s : strong, m : medium, w : weak, sh : shoulder

2.4.1 赤外分光分析

2.4.1.1 測定原理^{8, 9)}

赤外分光分析 (Infrared Spectroscopy) は試料に赤外線を当て、分子の振動のうち双極子モーメントの変化を起こす振動に起因する赤外線の吸収を測定する方法である。赤外吸収波数を測定することにより定性分析ができる。

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR) は、干渉計によりインターフェログラムを測定し、これをフーリエ変換して赤外スペクトルにする装置である。FT/IR に使われるマイケルソン干渉計の原理を Fig.2.4 に示す。マイケルソン干渉計は半透鏡 (ビームスプリッター) で入射光を二分し、反射光を固定鏡に、透過光を移動鏡にあて、両鏡からの反射光を一つにして干渉波を得る。干渉波は、連続光の場合、光路差 0 のときは入射光の強度を示すが、光路差が大きくなると波の高さが減少して、Fig.2.4 中の干渉波のように直線状になる。光源から出た赤外線が、マイケルソン干渉計部分で干渉効果を受け、これが試料挿入部分を経て、検出器に達し、インターフェログラムが得られる。それをコンピュータでフーリエ変換すると、インターフェログラムを各波長で分解してその強度を連続的に表した単光束方式の赤外吸収スペクトルとなる。別にブランクスペクトルを

測定しておき、コンピュータでその比を算出すると、

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

より、その試料について各波長の透過率または吸光度を連続的に表した通常の実光束方式のスペクトルとなる。ただし、 T は透過率、 I_0 はブランクの強度 (入射光の強度)、 I はセルを透過した光の強度である。

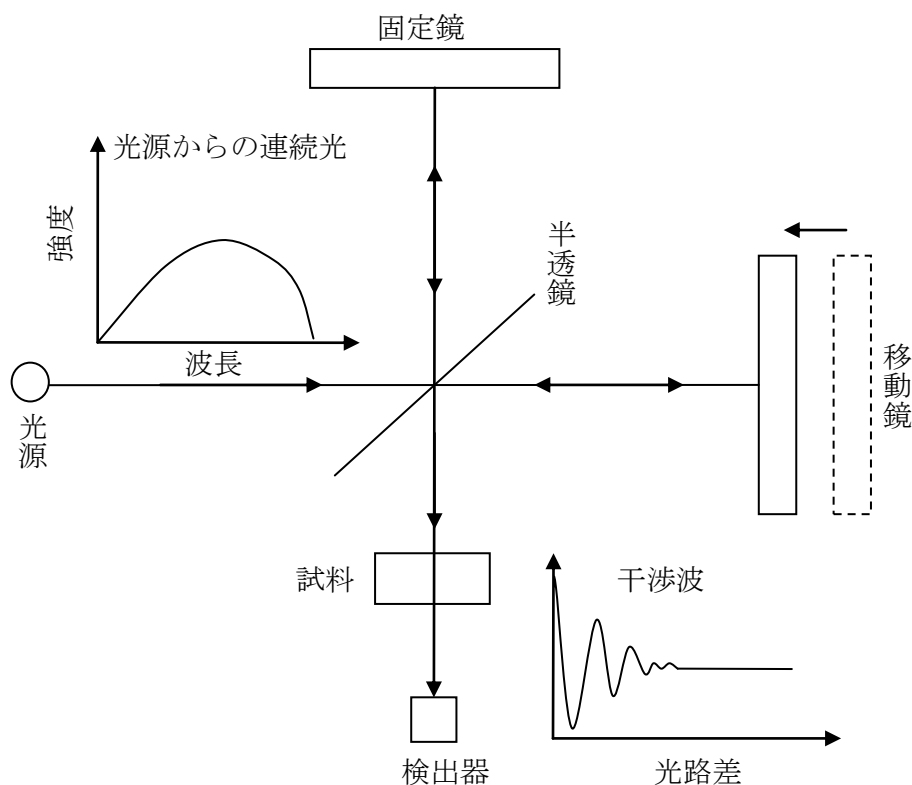


Fig.2.4 The principle of Michelson interferometer

2.4.1.2 測定方法

本研究では赤外分光光度計として日本分光株式会社製赤外分光分析計 FT/IR-420 を用いた。本測定では、KBr 法を用いて測定を行った。試料を約 1 mg と赤外吸収スペクトル用試薬 (KBr) 約 200 mg をめのう乳鉢でよくすりつぶし、薄膜を成型して装置にセットし、測定を行った。

2.4.2 ラマン分光分析

2.4.2.1 測定原理^{3, 8, 10, 11)}

励起光の光子が分子と衝突するとき、ほとんどの場合、励起光の光子は弾性的すなわ

ちエネルギーの変化なしに散乱する。これをレイリー散乱という。しかし、少数の衝突は非弾性的な衝突である。この場合、光子（振動数 ν_{in} ）は分子に衝突し、分子にエネルギーを与え、分子中の振動（振動数 ν_v ）を励起する。一方、分子に衝突した光子はエネルギーを失い、散乱光の振動数（ ν_R ）は小さくなる。これをラマン散乱と呼ばれ、ラマン分光分析ではこれを分光器により観測する。Fig.2.5 にその概念図を示す。 ν_R は、物質を構成する原子や分子の振動準位間のエネルギー差に等しい。同様の情報は赤外スペクトルからも実験的に得られるが、ラマン分光法では、赤外スペクトルのような特定波長領域に限定されず、 ν_R の選択の仕方によってどんな波長領域の光を用いても測定を行うことができる。また、赤外吸収スペクトルには分子の振動のうち双極子モーメントの変化を起こす振動のみが現れるのに対し、ラマンラマンスペクトルには分極率の変化のみが現れるため、ラマンスペクトルでは赤外吸収スペクトルには現れない吸収が観測されることがある。

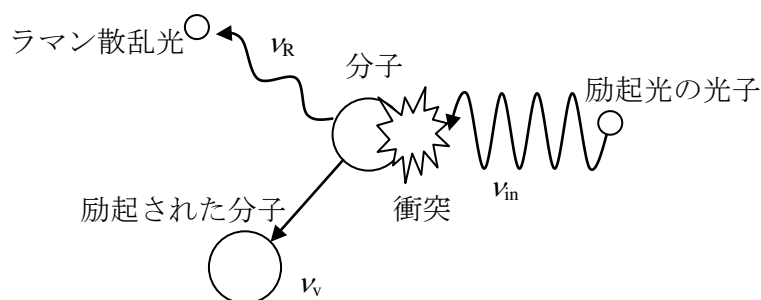


Fig.2.5 The concept of Raman scattering

2.4.2.2 測定方法

ラマン分光光度計として、Kaiser 社製 RXN1 を使用した。本測定では、まず、アルミセルに試料を数 mg 採り、プローブヘッドから直接レーザー（半導体レーザー：785 nm）を照射し測定を行った。焦点距離が 65 mm の対物レンズを使用した。レーザー強度を 400 mW、照射時間を 5 sec、積算回数を 10 回と設定した。測定する際には外部からの光を遮断するために、実験系全体を暗幕で保護した。

2.4.3 紫外-可視分光分析

2.4.3.1 測定原理^{8, 11)}

ある物質（分子・イオン）に光を照射して、その物質の層を通過するとき、その物質によって光が吸収されれば、光は強さを弱められる。これは、分子やイオンが励起状態になるために必要なエネルギーとして光が利用されたことになる。このとき分子やイオンを構成する原子の結合の仕方によって、それぞれ一定の波長範囲を示す吸収スペクトルを示す。したがってその吸収スペクトルを測定することにより定性分析が可能であり、

その吸収スペクトルの示す適当な波長における光の吸収を測定することにより、定量分析が可能である。吸収スペクトルの波長範囲は紫外部 (200-400 nm) および可視部 (400-800 nm) で、分子やイオンの電子が励起されるのに必要なエネルギーがこの波長範囲の光である。この波長範囲に発色団をもつ化合物にのみ有効な方法である。

2.4.3.2 測定方法

紫外-可視分光光度計として、株式会社島津製作所製 UV-1800 を用いた。試料約 100 mg を水 100 mL に溶解し、これをさらに 50 倍および 100 倍に希釈した。各水溶液を Starna 社製石英セル (光路長 1 cm) に採って装置にセットし、測定を開始した。リファレンスには水を用いた。これらの結果から水溶液の吸光係数を求め、文献値と比較し、純度の算出も行った。

2.4.4 測定結果および考察

2.4.4.1 赤外分光分析

ADN 試料の KBr 法による赤外スペクトルの測定結果を Fig.2.6 に、得られた赤外吸収の位置および同定の結果を Table 2.2 に示す。ADN として予測される NH_4^+ 、 NO_2^- とされる位置のみにおいて赤外吸収が観測され、ADN 以外の物質に由来する赤外吸収は検出されなかった。

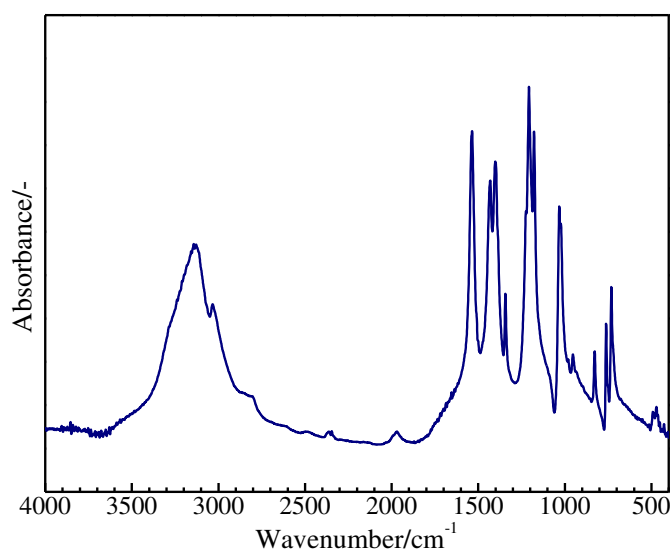


Fig.2.6 IR spectrum of ADN sample

Table 2.2 Identification of IR absorption of ADN sample

Wavenumber /cm ⁻¹	Assignment
3150	$\nu_s \text{NH}_4^+$
1538	$\nu_{as} \text{NO}_2$ in phase
1430	$\nu_s \text{NO}_2$ out of phase
1397	δNH_4^+
1342	$\nu_s \text{NO}_2$ in phase
1207	$\nu_s \text{NO}_2$ out of phase
1178	
1025	$\nu_{as} \text{N}_3$
958	$\nu_s \text{N}_3$
833	δNO_2 in phase
495	

2.4.4.2 ラマン分光分析

ADN 試料のラマンスペクトルの測定結果を Fig.2.7 に、得られたピークの位置および同定の結果を Table 2.3 に示す。ADN として予測される NH_4^+ 、 NO_2 、 N_3 とされる位置のみにおいてラマン散乱が観測され、ADN 以外の物質に由来するラマン散乱は検出されなかった。

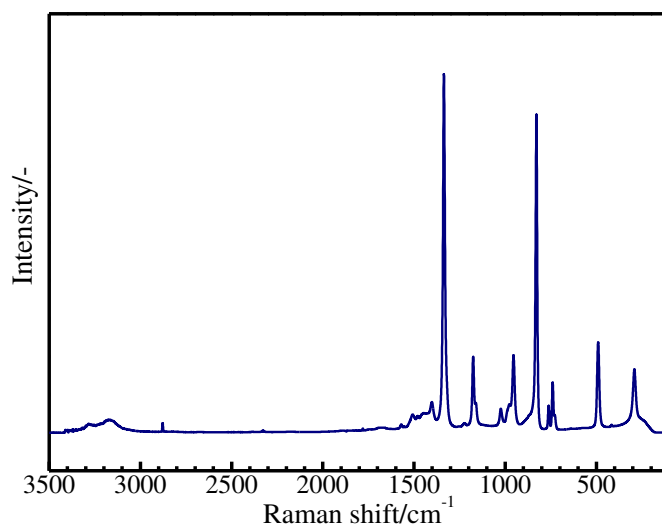
**Fig. 2.7 Raman spectrum of ADN sample**

Table 2.3 Identification of Raman scattering

Raman shift /cm ⁻¹	Assignment	Raman shift /cm ⁻¹	Assignment
3270	$\nu_s \text{NH}_4^+$	1023	$\nu_{as} \text{N}_3$
3170	$\nu_{as} \text{NH}_4^+$	978	$\nu_s \text{N}_3$
1570	$\nu_s \text{NO}_2$ in phase	954	
1510		δNO_2 in phase	
1480			
1400	δNH_4^+	827	δNO_2 out phase
1335	$\nu_{as} \text{NO}_2$ in phase	738	
1221	$\nu_s \text{NO}_2$ out of phase	492	
1175		760	
1160		728	
		492	
		293	δN_3

2.4.4.3 紫外分光分析

ADN 試料水溶液の紫外スペクトルを Fig.2.8 に示す。ADN 由来として観測される 214 nm および 284.4 nm において吸収が検出された。吸光度の比は約 6 : 5 であった。また、各試料水溶液の吸光係数および Östmark ら⁶⁾の測定結果との比較から求めた純度の値を Table 2.4 に示す。測定条件や装置の違いなどにより文献値の吸光係数の値にばらつきがある ($0.0420 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁾, $0.0423 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹³⁾, $0.0430 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹⁴⁾, $0.0444 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁶⁾, $0.0454 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹⁵⁾) ことから精密な測定には至らないが、本測定に用いた ADN 試料は 95 %以上の純度を有することがわかった。

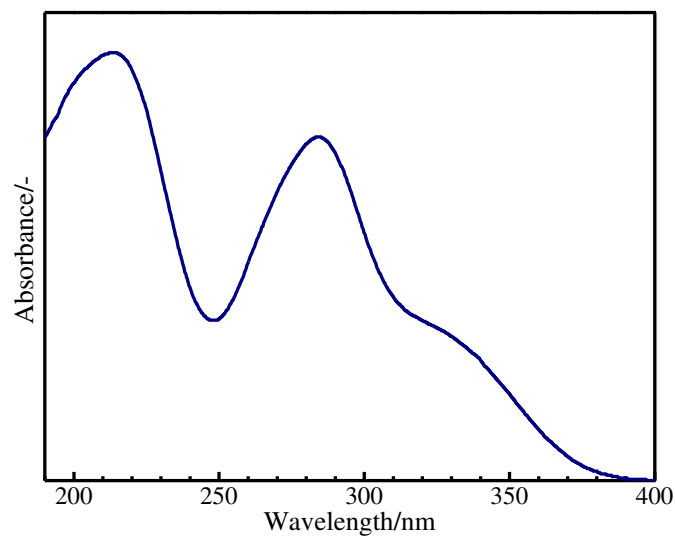


Fig.2.8 UV spectrum of ADN sample

Table 2.4 The results of UV spectrometry

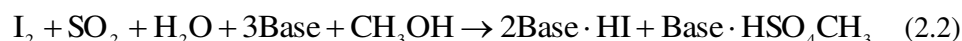
Sample	Absorbance coefficient /L g ⁻¹ cm ⁻¹	Purity /%
Östmark, et al. ¹²⁾	0.0444	-
ADN sample I	0.0426	96
ADN sample II	0.0423	95
ADN sample III	0.0437	99

2.5 水分量測定

ADN は高吸湿性の物質であり、水分が微量存在するだけで安定性を低下するとされ、水分量が 0.1-0.5 % の時が最も安定であるとされている²⁾。そこで、本研究では ADN 試料中の水分量を把握するため、カールフィッシャー水分計を用いた水分測定を行った。

2.5.1 測定原理¹⁶⁾

カールフィッシャー水分計はヨウ素が式(2.2)のように水と定量的かつ選択的に反応することを用いた方法である。



カールフィッシャー滴定法には容量滴定法および電量滴定法があり、微量の水分測定には電量滴定法が適する。本研究では、水分量 1 % 以下の微量を想定したため、カールフィッシャー水分計の電量滴定法を用いた。本法の測定原理を以下に示す。

ヨウ化物イオン、二酸化硫黄、塩基及びアルコール等の溶剤を主成分とする電解液に試料を加えて電解酸化すると式(2.3)のようにヨウ素が発生し、ただちにカールフィッシャー反応が起こる。



ヨウ素は Faraday の法則に基づき、電気量に比例して生成するため、電解酸化に要した電気量から水分量が求められる。

2.5.2 測定方法

測定装置として、Metrohm 社製 827 型 KF クーロメータを、カールフィッシャー試薬として Sigma-Aldrich 社製の HYDRANAL®-Water-in-methanol 5.0 を用いた。装置の指示値が落ち着いた後、ADN 試料約 100 mg を量りとり、速やかに装置に導入し、測定を開始した。試料間の違いを把握するため、合成、精製の時期が異なる 3 種類のサンプルについて測定を行った。

2.5.3 測定結果および考察

水分測定結果を Table 2.5 に示す。各試料とも水分量が 0.1-0.3 wt.% であり、ADN が安

定で存在できるとされる範囲内²⁾に入っていることがわかった。また、ADN は結晶内に水はほぼ取り込まれないことが考えられた。

Table 2.5 The results of water content

Sample	Water content /wt. %
ADN sample I	0.27
ADN sample II	0.14
ADN sample III	0.16

2.6 熱特性の把握

本研究で用いる ADN 試料の熱特性を把握するため、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。

2.6.1 示差走査熱量測定

2.6.1.1 測定原理^{3, 7, 11, 17)}

示差走査熱量測定 (Different Scanning Calorimetry, DSC) とは、制御された温度プログラムのもとで試料と基準物質 (加熱によって異常な熱変化を起こさない物質) のそれぞれへの入力熱量の差を温度の関数として測定する方法である。この手法は物質の融点、融解熱、熱分解の開始温度、発熱量などの熱特性を測定するのに用いられる。DSC では、数 mg の試料で定量分析を行うことができることから、エネルギー物質の危険性評価のスクリーニング試験として実施されることも多い。

DSC は、その測定原理によって熱流束型 DSC (heat-flux type DSC) と入力補償型 DSC (power compensation type DSC) に分けられる。

熱流束型 DSC はヒーターと結合された感熱体上に試料と基準物質のホルダーをおき、定速で昇温あるいは降温するときの両者の温度差を検出する。試料への熱の授受が感熱体のみをとおして行われるとして、温度差を熱流量の差に変換し DSC 曲線を求める。

入力補償型 DSC は、ヒーターと接合された感熱体上に試料と基準物質のホルダーをおき、両者の温度差がゼロになるようにヒーターに補償電流を流して、試料の反応熱量に対応する値である両ヒーター間の供給電力差を記録する。

一般に、DSC における反応開始点は、ベースラインと発熱ピークの最大勾配の接線との交点や、ベースラインから離れはじめる点が考えられるが、本研究では後者を発熱開始温度 T_{DSC} と定義した。発熱量 Q_{DSC} は発熱ピークを積分すると得られる。 T_{DSC} から反応の起こりやすさが、 Q_{DSC} から反応の大きさが、発熱速度を意味するピークの高さから反応の激しさが推定できる。

DSC で火薬類の熱分解を測定する上での一番の問題点は、試料の蒸発や分解生成ガスの測定系からの拡散により、分解による発熱が正確に観測されないことである。その

ため、火薬類の DSC 測定においては、測定容器 (セル) に試料を入れて密封し、測定系に大きい圧力をかけて試料や分解ガスの散逸を抑える加圧 DSC や、ステンレス製の耐圧性のセルに試料を密封した耐圧セル DSC を用いることが多い。

2.6.1.2 測定方法

試験装置は Mettler Toledo 社製 HP DSC827e を用いた。試料用セルおよび参照セルには SUS303 密封セルを用いた。ADN 試料約 1.5 mg をセルに量り採り密封した。昇温速度を 5 K min^{-1} 、開始温度を $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、終了温度を $350 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、測定を行った。

2.6.1.3 測定結果と考察

ADN 試料の DSC 測定結果を Fig.2.9 に示す。約 $93 \text{ }^\circ\text{C}$ で ADN の融解に由来する吸熱が観測され、その後 $130\text{-}215 \text{ }^\circ\text{C}$ および $215\text{-}275 \text{ }^\circ\text{C}$ の 2 段階で発熱が観測された。また、本研究で得られた融点 T_m 、発熱開始温度 T_{DSC} 、発熱量 Q_{DSC} および既往の研究で得られた各値を Table 2.6 に示す。融解および発熱挙動が既往の研究^{18,19)} とほぼ一致したことから、ADN 試料の純度が高いことが DSC から確認された。

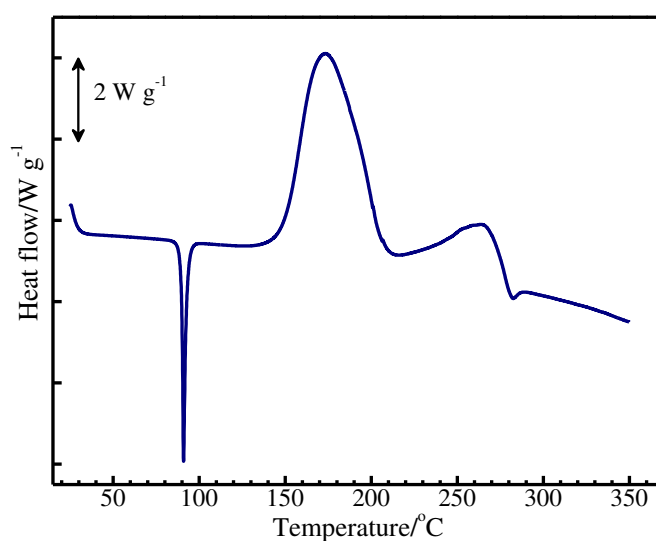


Fig.2.9 SC-DSC curve of ADN sample

Table 2.6 Thermal properties of ADN sample from DSC

Sample	T_m / $^\circ\text{C}$	$T_{\text{DSC-1st}}$ / $^\circ\text{C}$	$Q_{\text{DSC-1st}}$ / kJ g^{-1}	$T_{\text{DSC-2nd}}$ / $^\circ\text{C}$	$Q_{\text{DSC-2nd}}$ / kJ g^{-1}
ADN sample	90	132	1.9	215	0.6
ADN (Jones, et al.) ¹⁸⁾	92	127	2.1	193	0.4

2.7 量子化学計算による構造予測

ADN の熱特性解析を行うためには、ADN の構造を計算によって把握しておくことが有効である。これまで計算によって確認された ADN 構造は気相 (真空) 中の構造である²⁰⁾。ADN の熱分解反応を理解するためには凝縮相において安定な構造についても求めておくことが重要である。そこで、本研究では ADN の凝縮相および気相中の構造最適化を量子化学計算によって検討した。

2.7.1 計算手法

量子化学計算には Gaussian 09 プログラム²¹⁾ を用い、構造最適化およびエネルギー計算を行った。計算レベルは CBS-DB3//rωB97XD/631G++(d, p) とした。凝縮相における構造最適化には、本研究では溶媒効果として水を導入して (SCRF=water) 計算を行った。

2.7.2 結果および考察

凝縮相における ADN の構造最適化計算の結果を Figs.2.10-2.14 に示す。5 つの安定化構造が得られた。すべての計算結果において、ADN の安定な構造は $\text{NH}_4^+ \text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ の形であるという結果となった。1 章で述べたようにこれまでに提案されてきた ADN の熱分解機構では、 $\text{AN}^{22,23)}$ などと同様、 NH_3 と $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (HDN) に解離した後に分解する^{19, 24-26)} が、凝縮相での熱分解反応を考える際には、 NH_4^+ と $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ の分解が主反応となる可能性が示された。また、それぞれのエネルギー計算の結果を Table 2.7 に示す。この結果より、凝縮相中で最も安定なのは ADN(1L) の構造であることがわかった。

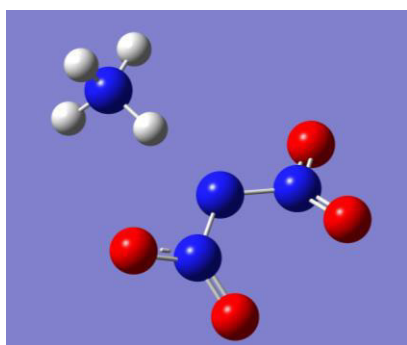


Fig.2.10 ADN(1L)

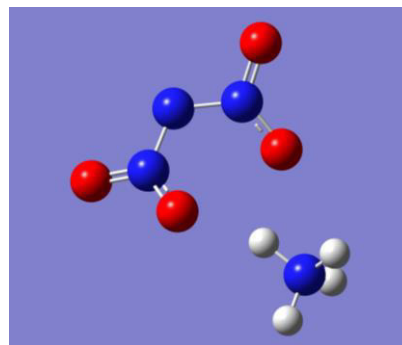


Fig. 2.11 ADN(2L)

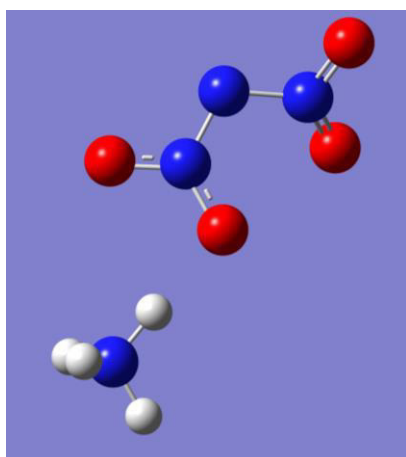


Fig.2.12 ADN(3L)

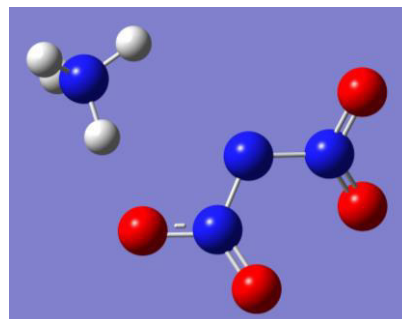


Fig. 2.13 ADN(4L)

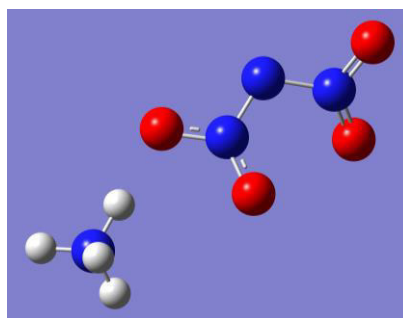


Fig.2.14 ADN(5L)

Table 2.7 The energies of ADN (I) at CBS-QB3 level

	ADN1L	ADN2L	ADN3L	ADN4L	ADN5L
$E/\text{hartree}$	-521.47165	-521.47094	-521.47043	-521.47141	-521.47073
$\Delta E/\text{hartree}$	0	0.00071	0.00121	0.00023	0.00091
$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$	0	1.86	3.19	0.61	2.40

一方、気相における ADN の構造最適化計算の結果を Figs.2.15-2.19 に示す。5 つの安定化構造が得られた。すべての計算結果において、ADN の安定な構造は凝縮相とは異なり、 $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ の形であるという結果となった。また、それぞれのエネルギー計算の結果を Table 2.7 に示す。この結果より、気相中で最も安定なのは ADN(1G) の構造であることがわかった。

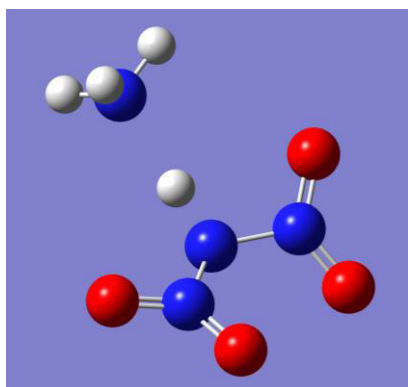


Fig.2.15 ADN(1G)

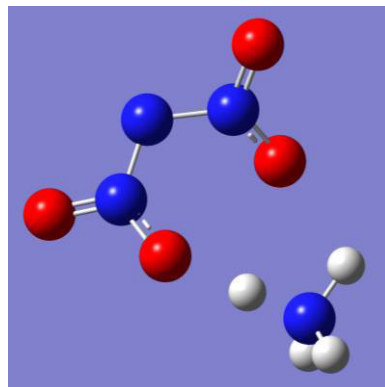


Fig. 2.16 ADN(2G)

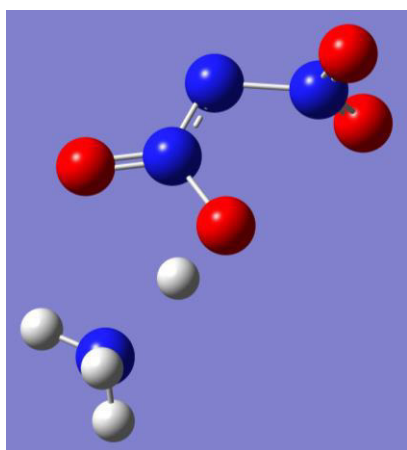


Fig.2.17 ADN(3G)

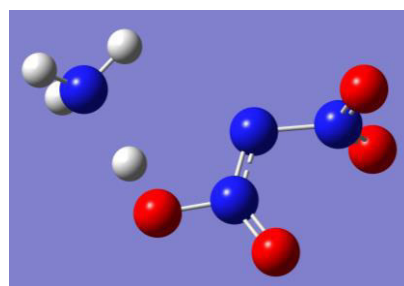


Fig. 2.18 ADN(4G)

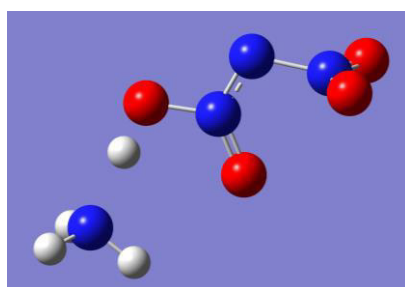


Fig.2.19 ADN(5G)

Table 2.7 The energies of ADN (g) at CBS-QB3 level

	ADN1G	ADN2G	ADN3G	ADN4G	ADN5G
$E/\text{hartree}$	-521.44401	-521.43119	-521.44090	-521.44244	-521.44366
$\Delta E/\text{hartree}$	0	0.01282	0.00312	0.00158	0.00035
$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$	0	33.65	8.18	4.13	0.93

2.8 まとめ

本研究に用いた ADN 試料の物性を把握するために各種分析および最適化構造の予測を行った。

SEM による表面状態観察の結果、ADN 試料はプレート状の結晶を有することがわかった。化学構造確認のため、赤外、ラマン、紫外分光分析を行ったところ、ADN に由来する吸収および散乱が観測され、その他の化合物に由来する吸収、散乱は確認されなかった。また、紫外分光分析により純度を求めたところ、95 %以上の純度があることが示された。SC-DSC 昇温試験の結果、ADN の熱分解および AN の熱分解に由来するとされる 2 段階の発熱が観測された。融解および発熱挙動の検討の結果からも ADN 試料の純度が高いことが DSC から確認された。以上より、ADN 試料の物性を把握したとともに、ADN 試料が実験を行うに資する状態であることを確認した。

量子化学計算による ADN の構造最適化の結果、凝縮相と気相で ADN の安定な構造が異なり、凝縮相では $\text{NH}_4^+ \text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ 、気相では $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ が安定であるという結果となった。これまでに提案されてきた ADN の熱分解機構には ADN が NH_3 と HDN に解離した後に分解するとしている研究が多くあるが、凝縮相での熱分解反応を考える際には、 NH_4^+ と $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ の分解が主反応となる可能性が示された。

以降の章では、本章で得られたデータを基準として、ADN 単体の熱分解の機構、速度について検討する。

第 2 章の参考文献

- 1) I. B. Mishra, T. P. Russell, Thermal stability of ammonium dinitramide, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.47-56.
- 2) U. Teipel, *Energetic materials: particle processing and characterization*, WILEY- VCH (2005), pp.15-20.
- 3) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川次郎, 芝哲夫監修, 第 2 版 機器分析のてびき 3, 化学同人(2006), pp.1-18, 101-123, 111-117, 139-143.
- 4) K. O. Christe, W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, R. Gilardi, The dinitramide anion, $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, *Inorg. Chem.*, 35 (1996), pp.5068-5071.
- 5) N. F. Fell, J. M. Widder, S. V. Medilin, J. B. Morris, R. A. Pesce-Rodriguez, K. L. McNesby, Fourier transform raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations. II, *J. Raman Spectroscopy*, 27 (1996), pp.97-104.
- 6) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sanden, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN) : part 1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energ. Mater.*, 18 (2000), pp.123-138.

- 7) 火薬学会編, 火薬分析ハンドブック, 丸善 (2002), pp.121-136, 250.
- 8) 田中誠之, 飯田芳男: 基礎科学選書 7 機器分析, 裳華房 (2006), pp.57-66, 78-105, 114-120.
- 9) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川次郎, 芝哲夫監修, 第 2 版 機器分析のてびき 1, 化学同人 (2007), pp.1-5, 79, 80.
- 10) 白井恒夫, 厚谷郁夫, 『化学セミナー12 機器分析化学の基礎』丸善 (1985), pp.203-204.
- 11) 金子崎良, 危険性評価と熱分析, 熱測定, 22 (1995), pp.36-43.
- 12) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, and R. J. Schmitt, 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997), pp.9405-9410.
- 13) G. Santhosh, S. Venkatachalam, M. Kanakavel, and K. N. Ninan, Study on the formation of dinitramide using mixed acid nitrating agents, *Indian J. Chem. Tech.*, 9 (2002), pp. 223-226.
- 14) G. H. Nazeri, R. Mastour, M. Fayaznia, P. Keyghobadi, Synthesis of ammonium dinitramide by nitration of potassium and ammonium sulfamate. The effect of sulfamate counterion on ADN purity, *Iran J. Chem. Eng.*, 27 (2008), pp.85-89.
- 15) V.A. Shlyapochnikov, G. I. Oleneva, N. O. Cherskaya, O. A. Luk'yanov, V. P. Gorelik, O. V. Anikin, and V.A. Tartakovskiy, Dinitramide and its salts. 7. spectra and structure of dinitramide salts, *Russ. Chem. Bull.*, 43 (1994), pp.1680-1683.
- 16) 三菱化学, カールフィッシャー試薬テクニカルマニュアル (2004)
- 17) 小澤丈夫他編, 最新熱分析, 講談社サイエンティフィク (2005), pp.14-25, 68.
- 18) D. E. G. Jones, S. M. Kwok, M. Vachon, C. Badeen, W. Ridley, Characterization of ADN and ADN-based propellants, *Propel. Explos., Pyrotech.*, 30 (2005), pp.140-147.
- 19) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn: Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ¹⁵N and ²H Isotopomers, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997), pp.5646-5652.
- 20) A. M. Mebel, M. C. Lin, K. Morokuma, C. F. Melius, Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of NH₄NO₂ and NH₄N(NO₂)₂, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995), pp.6842-6848.
- 21) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J.

- B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, revision B. 01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2010).
- 22) C. Oommen, S. R. Jain, Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer, *J. Hazardous Matter.*, A67 (1999), pp.253-81.
 - 23) J. C. Oxley, J. L. Smith, E. Rogers, M. Yu, Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.23-45.
 - 24) 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, *Combust. Flame*, 92, (1993), pp.178-186.
 - 25) S. Löbbecke, H. H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide, *Propellants Explos Pyrotech*, 22 (1997), pp.184-188.
 - 26) G. Santhosh, A. H. Ghee, Synthesis and kinetic analysis of isothermal and non-isothermal decomposition of ammonium dinitramide prills, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 94 (2008), pp.263-270.

第3章 アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析

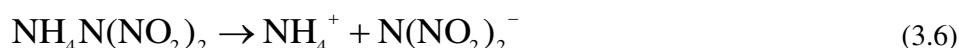
3.1 概要

ADN の熱分解に関する知見は、寿命予測、適切な貯蔵、安定剤の選択、ADN の燃焼挙動の解析などを行うために欠かせない基礎的な知見である。例えば、ADN のような高エネルギー物質は反応性に富む物質であることから、貯蔵中に時間とともに分解が進行し、ロケットモーターの性能や安全性が低下することが懸念される。また、Yang ¹⁾ は 20 atm 以下の低圧における ADN の燃焼は凝縮相における反応が支配するとした。熱分解挙動の理解には、分解のメカニズム、分解の速度の解析が重要である。本章では、ADN の熱分解機構について検討した。

ADN の熱分解機構について、ADN が登場してからこれまでに様々な方法を用いて多くの検討が行われ、分解機構が提案されてきた ²⁻⁹⁾ が、分解機構の完全な解明には至っていない。1.5.2.1 で述べたように、ADN は N_2O , NO_2 , NO , NH_4NO_3 (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 ²⁻⁹⁾。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 $HN(NO_2)_2$ (HDN) への分解で開始するとされている [式(3.1)]。その後 HDN 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 [式(3.2-3.5)]。



ここで、2章における構造予測の結果、ADN は気相中では $NH_3 \cdot HN(NO_2)_2$ の状態が安定であるが、凝縮中では NH_4^+ と $N(NO_2)_2^-$ で存在する方が安定であることが示された。このことから、気相中では ADN は式(3.1)のように解離してから分解が進行するが、凝縮相中では



のように電離した状態から分解が進行することが予測される。以上より筆者は、ADN の熱分解機構を解明するには、特に凝縮相における反応を解析する必要があると考えた。

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、熱挙動と同時に生成ガスおよび凝縮相における生成物の観測を行った。また、測定条件を様々に変化させ、分解挙動を解析することも分解機構に関する知見を得るのに有効であるが、これまでに報告例は少なく、検討の余地がある。本研究では、昇温速度、雰囲気圧力、添加物混合の影響について検討した。雰囲気圧力については、凝縮相反応を観測するため、加圧条件での測定を行った。添加物については、エネルギー物質の分解・燃焼触媒として広く用いられる酸化銅(II) (CuO)、ADN の分解生成物とされる硝酸アンモニウム (AN) を選択した。

3.2 測定試料

測定試料は第 2 章と同様、細谷火工株式会社製 ADN を用いた。

3.3 熱挙動の観測

熱挙動を把握するため、SC-DSC および示差熱-熱重量測定 (TG-DTA) を行った。

3.3.1 測定原理

3.3.1.1 示差熱分析^{10, 11)}

示差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA) とは、物質および基準物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質の間の温度差を測定する技法である。試料および基準物質を入れた容器の下に熱電対の接点が挿入されている。全体を電気炉によって一定速度で加熱し、このときの試料側の熱変化を熱電対によって測定する。これを記録したものが DTA 曲線である。DTA では反応開始温度、発熱開始温度、そして発熱量が半定量的にわかる。

3.3.1.3 熱重量測定¹¹⁻¹³⁾

熱重量測定 (Thermogravimetry, TG) では、試料の温度をプログラム制御のもとに上昇させた場合、または一定温度に保った場合の質量変化を温度の関数として求めることができる。天秤の試料皿が電気炉の中あり、温度の変化による試料の質量が減少した際の、天秤の動きを偏位検出器を用いて検出する。TG により、反応開始温度、分解揮発分量、融点、沸点といった情報を得ることができる。TG と DTA を同時に測定できる示差熱-熱重量測定 (TG-DTA) は分解・揮発生成物の評価などによく用いられる。

3.3.2 測定方法

3.3.2.1 示差走査熱量測定

試験装置として Mettler Toledo 製 HP DSC827e を用いた。試料用セルおよび参照セルには SUS303 密封セルを用いた。ADN 約 1.5 mg をセルに量り採り密封し、昇温速度を

5 K min⁻¹, 開始温度を 25 °C, 終了温度を 350 °C として測定を行った。

3.3.2.2 示差熱-熱重量測定

試験装置としてリガク製 TG-8120 を用いた。試料用セルおよび参照セルには同社製アルミニウム開放セルを用いた。ADN 約 4 mg をセルに秤量した。測定雰囲気は He (200 mL min⁻¹), 昇温速度を 5 K min⁻¹, 温度範囲を室温から 350 °C として測定を行った。

3.3.3 測定結果と考察

ADN の SC-DSC および TG-DTA 昇温試験の結果をそれぞれ Fig.3.1, Fig.3.2 に示す。SC-DSC では, 約 93 °C で ADN の融解に由来する吸熱, その後 135-215 °C および 215-275 °C の 2 回の発熱が観測され, それぞれの発熱量は 1.9 kJ g⁻¹, 0.6 kJ g⁻¹であった。135-215 °C の発熱ピークは複数の発熱が重なったような形状であった。Oxley ら³⁾ や Jones ら⁹⁾ の研究より, それぞれの発熱の主な由来は 130-215 °C: ADN の AN への分解, 215-275 °C: AN の分解であると考えられる[式(3.6), (3.7)]。



ここで, 伊里ら¹⁴⁾ が AN について同様の昇温試験を行った結果によると, 発熱開始温度, 発熱量はそれぞれ 265 °C, 1.5 kJ g⁻¹であった。ADN の昇温時に観測された 2 段階目の発熱は 215 °C であり, AN 単体と比較して低温であった。AN の分解が ADN の分解生成物によって促進されたことが考えられる。また, 135-215 °C の発熱において式(3.6)に従って ADN 1 mol から AN が 1 mol 生成したと仮定して, 215-275 °C の ADN 1 g あたりの発熱量を計算すると, 約 1 kJ であり, 実験値 (0.6 kJ) の方が小さくなった。135-215 °C の発熱において AN の分解も進行したこと, または AN を生成しない ADN の分解反応も進行したことが考えられる。

TG-DTA の結果, 約 93 °C で融解に由来する吸熱が観測された後, 2 段階 (135-175 °C, 175-220 °C) の発熱および重量減少が観測された。SC-DSC で観測された 135-215 °C の ADN の発熱分解が 2 段階に分かれて観測されたと考えられる。開放セルを用いても発熱が観測されたことから, 本昇温条件における ADN の熱分解は主に凝縮相で進行することが考えられる。一方, 密封系の SC-DSC では観測された 215-275 °C の発熱が開放系の本試験で観測されなかったことから, この温度域における発熱反応が気相中の反応であるためであると考えられる。なお, 重量減少が 220 °C で 100 %になったことから, 220 °C までに全ての物質がガス化することがわかった。

以下では, 分解挙動の顕微鏡観察および分解生成物の分析を行い, 反応機構をさらに詳細に検討した。

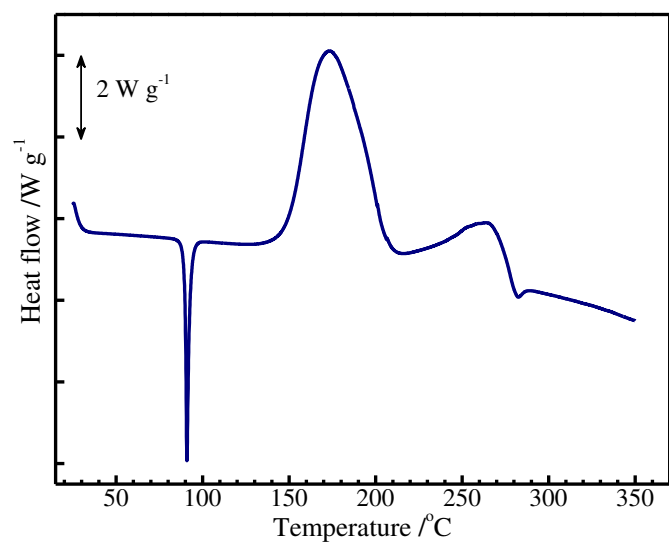


Fig.3.1 SC-DSC curve of ADN

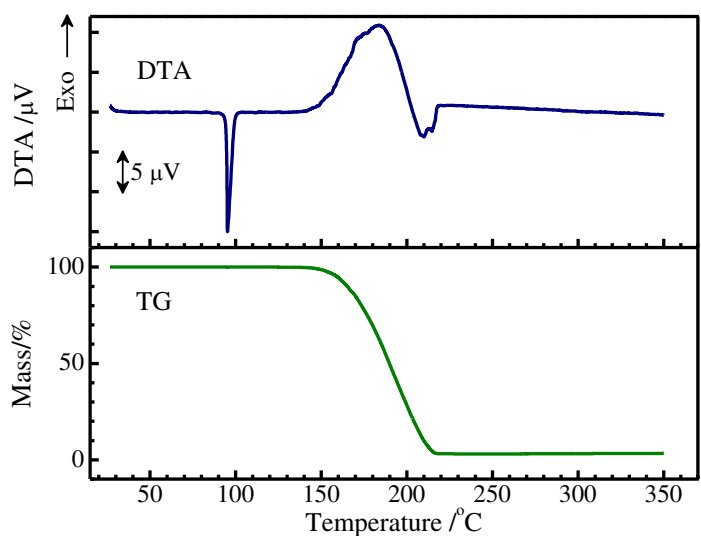


Fig.3.2 TG-DTA result of ADN

3.4 分解挙動の顕微鏡観察

ADN の熱分解機構の詳細な理解のため、ADN の熱分解挙動の顕微鏡観察を行った。

3.4.1 測定方法

試料の加熱には Mettler Toledo 製加熱ステージ FP84HT を用いた。ADN 約 3 mg を同社製アルミニウム開放セルに秤量し、温度範囲 40-350 °C とし、昇温速度 5 K min⁻¹ で加熱した。また、試料の観察にはサンコー製マイクロスコープ Dino-Lite Premier M LWD

を用いた。

3.4.2 測定結果および考察

各温度におけるセル内の様子を Fig.3.3 に示す。ADN は 93 °C で融解し，黄色の液体となった。130 °C 付近から徐々に気泡が生成し，140 °C 付近から系外へ放出する様子が観察された。約 160 °C までは，顕著なガス生成は見られたが，液体の粘度が高く，気泡が大きくなるまで割れにくかった。その後さらに昇温すると，液体の粘度が低下していき，生成したガスが積極的に放出されていく様子が観測された。TG-DTA の結果と同様に約 220 °C までにセル内の物質がすべてガス化した。なお，液体の AN は無色であるが，高温でも液体は黄色であり，ガス化が終了する直前まで ADN が存在していることが考えられた。

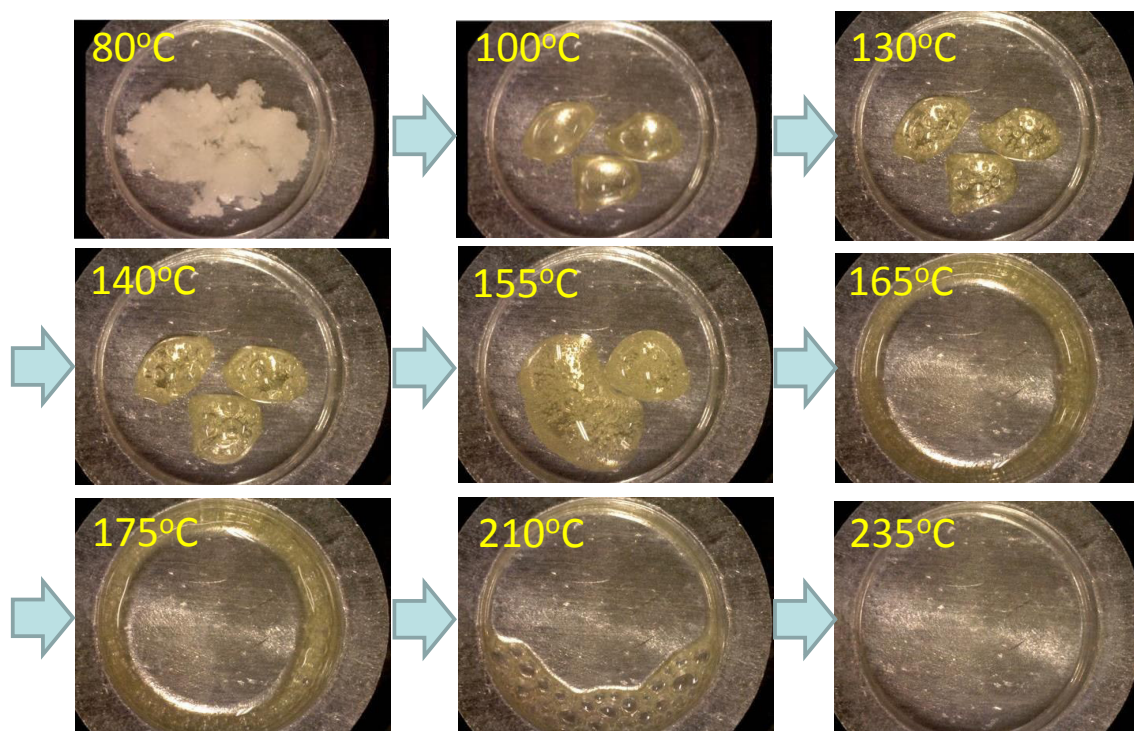


Fig.3.3 Decomposition behavior of ADN during constant rate heating (5 K min⁻¹)

3.5 熱分解生成物の解析

昇温時の熱挙動と同時に熱分解生成物の観測を行った。生成ガスの分析には示差熱-熱重量-赤外分光分析 (TG-DTA-IR)，示差熱-熱重量-質量分析 (TG-DTA-MS)，凝縮相生成物の分析には示差走査熱量測定-ラマン分光分析 (DSC-Raman) を用いた。

3.5.1 測定原理¹⁵⁾

TG-DTA, DSC, 赤外分光分析, ラマン分光分析の原理は2章で述べたとおりである。

質量分析 (MS) とは, 試料分子を高真空のもとで加熱気化させたあとイオン化し, これを磁場や電場等により質量/電荷数に応じて分離し, 質量とイオン量の関係を示す質量スペクトルを測定する方法である。例えば, イオン化法としてよく用いられる電子衝撃 (EI) イオン化法では, 試料に高エネルギーの電子流を当てる。これにより, 試料分子中の電子1個がたたき出されてカチオンラジカルが生じ, さらに開裂を起こしてフラグメントイオンと呼ばれるいくつかのイオンを与える。これらのイオンを測定する装置を質量分析計といい, イオンを質量と電荷の比に応じて分離して記録する。また, 得られたスペクトルをマススペクトルと呼ぶ。したがって質量分析法では, 分子イオンの質量数から分子量がわかるとともに, フラグメントイオンのでき方 (開裂様式) から, 分子構造に関する情報が得られる。

3.5.2 測定方法

3.5.2.1 示差熱-熱重量-赤外分光分析

試験装置は島津製作所製の DTG-60 に同社製 IR Prestige-21 を接続して用いた。試料約 4 mg をアルミニウム開放セルに秤量し, キャリアーガスを Ar (流量 100 mL min⁻¹), 昇温速度 5 K min⁻¹, 測定温度範囲を室温から 350 °C として測定した。生成ガスはトランスファーチューブ (200 °C) を用いて気体セルに通じ, 赤外吸光分析を行った。赤外分光分析の分解能は 8 cm⁻¹, 測定間隔 20 s, 積算回数 15 回とした。

3.5.2.2 示差熱-熱重量-質量分析

測定は, 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。各試料約 3 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 He (200 mL min⁻¹) とした。生成ガスはトランスファーチューブ (200 °C) を通じ, 質量分析計に導入した。質量分析は EI 法, イオン化電圧 70 eV として測定した。

3.5.2.3 示差走査熱量測定-ラマン分光分析

測定には, メトラー・トレド製示差走査熱量計 DSC27HP および Kaiser 製ラマン分光光度計 RXN1 を用いた。DSC27HP に厚さ 1 cm の石英ガラス製のぞき窓を組み込んだふたを取り付け, 昇温中のセルに直接レーザーを照射し測定を行った。装置の概略を Fig.3.4 に示す。DSC 昇温試験は, 試料量を約 5 mg, 使用セルを SUS 金メッキセル, 温度範囲を 95-350°C, 昇温速度を 5 K min⁻¹, 雰囲気を N₂ (200 mL min⁻¹) とした。ラマン分光分析はレーザー強度 400 mW, 照射時間 1 s とした。

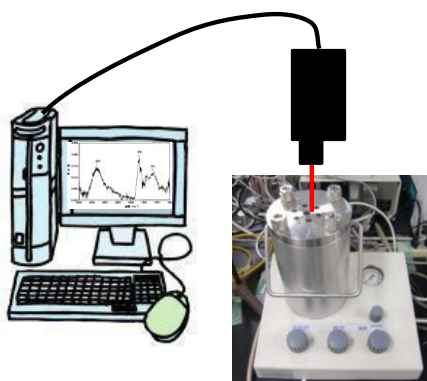


Fig.3.4 DSC-Raman system

3.5.3 測定結果および考察

3.5.3.1 生成ガス分析

TG-DTA-IR (5 K min^{-1}) において観測された ADN の熱分解生成ガスの IR スペクトルの時間変化を Fig.3.5 示す。IR スペクトルより、 N_2O ($3500\text{-}3400$, $2250\text{-}2100$, $1350\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$), NO_2 ($1650\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$), H_2O ($4000\text{-}3400$, $2100\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$) の赤外吸収¹⁶⁾ が観測された。 N_2O 由来の吸収が最大の吸光度を示した。しかし、主な熱分解生成物の一つとされる NH_3 由来の赤外吸収 (950 cm^{-1}) は観測されなかった。

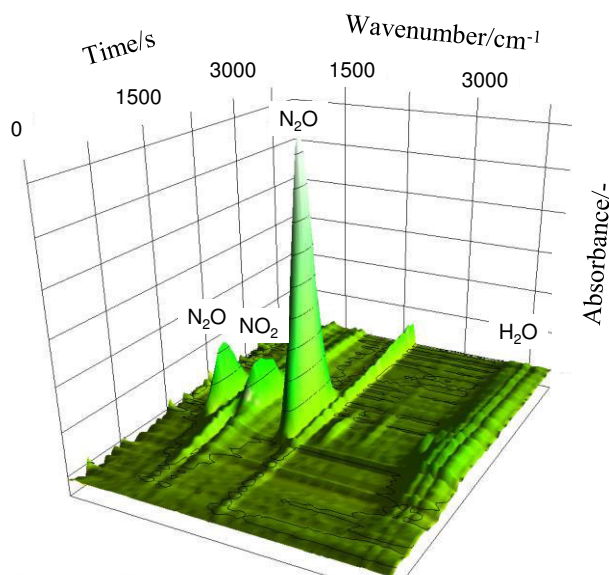


Fig.3.5 3D IR spectrum of evolved gases from thermal decomposition of pure ADN

ADN の TG-DTA-MS 測定結果 (5 K min^{-1}) を Fig.3.6 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 ($135\text{-}175 \text{ }^\circ\text{C}$) 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。IR スペクトルと合わせる

と、この温度域では ADN が NO_2 ($m/z=46, 30$), N_2O ($m/z=44, 30, 28$), N_2 ($m/z=28$), H_2O ($m/z=18, 17$) に分解する発熱反応が起こることが考えられた。特に、 $m/z=44, 30, 28$ の強度が大きく、観測された曲線形状の乱れが大きかった。これは N_2O 生成反応が主反応であることを示し、曲線の形状に乱れが生じたのは生成したガスが一様に放出されなかったためであると考えられ、3.4 で観測された分解の様子と一致した。また、 $m/z=46$ (NO_2), $m/z=18, 17$ (H_2O) では曲線の形状の乱れは観測されなかったことから、これらのガスは N_2O 生成反応とは異なる副反応により生成したことが示された。

高温側 (175 °C 以上) では 2 段階のガス生成に伴うピークが観測された。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。また、 $m/z=44$ (N_2O) の曲線は 190 °C 付近において変曲点が存在することが観測された。高温側での N_2O 生成反応は 2 段階に分かれていることが考えられる。さらに、 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、 NO_2 , N_2 , H_2O 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。 NH_3 が観測されなかった理由としては、 NH_3 が生成後直ちに分解したこと、凝縮相中にとどまったこと、 NH_3 が生成しなかったことが考えられる。

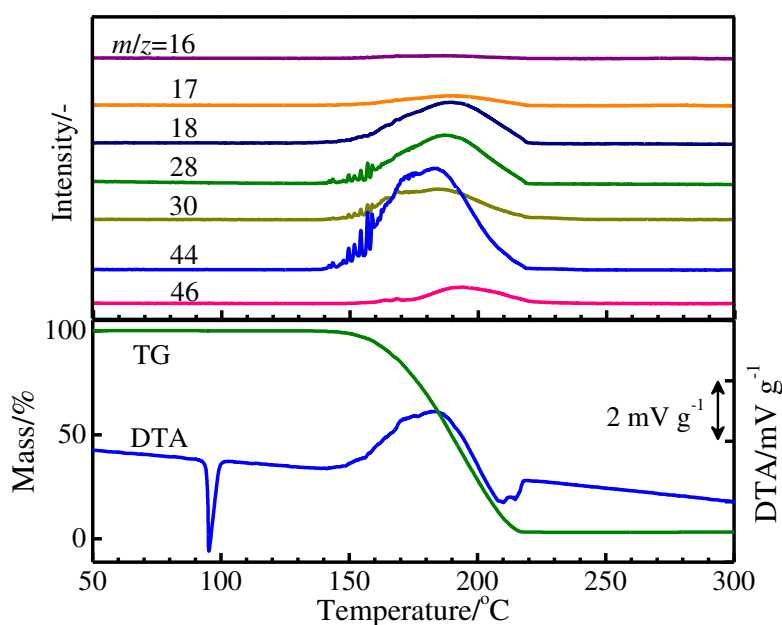


Fig.3.6 TG-MS result of ADN

3.5.3.2 凝縮相の分析

DSC-Raman で観測された定速昇温 (5 K min^{-1}) 時の 30 °C (固体), 95, 155, 180, 195,

220 °C (ADN の融点以上) における凝縮相のラマンスペクトルを Fig.3.7 に示す。縦軸のスケールは各温度で任意である。95 °C では、ADN の NO_2^- (1520, 1340, 1170, 1040, 830, 760, 480 cm^{-1}) および N_3 (950 cm^{-1}) に由来するラマン散乱¹⁷⁾ が観測された。約 135 °C で 710 cm^{-1} においてもピークが観測されるようになった。1040, 710 cm^{-1} におけるピーク強度が昇温とともに増加した。一方、1040, 710 cm^{-1} 以外の ADN 由来のピークの強度は約 135 °C からすべて同様の挙動で減少した。さらに昇温を続けると 1040, 710 cm^{-1} におけるピーク強度も減少し、最終的に約 220 °C ですべてのピークが観測されなくなった。また、ADN 由来および 1040, 710 cm^{-1} 以外のラマン散乱は観測されなかった。ここで、1040, 710 cm^{-1} では NO_3^- 由来の顕著なラマン散乱ピークが観測されることが知られている¹⁸⁾。ADN の分解生成物で NO_3^- を有する物質としては HNO_3 と AN が挙げられる。しかし、 HNO_3 では 710, 640 cm^{-1} において 1040 cm^{-1} におけるピークと同様の強度のピークが観測される¹⁹⁾。一方、液体の AN (Fig.3.8) では 1028, 1040, 710 cm^{-1} でのみピークが観測され、1040 cm^{-1} のピークが最大強度を示した。したがって、本研究における DSC-Raman で観測された NO_3^- は AN 由来であることが示された。したがって、ADN の熱分解における主な凝縮相生成物は AN であることがわかった。また、さらに昇温すると AN も分解することがわかった。

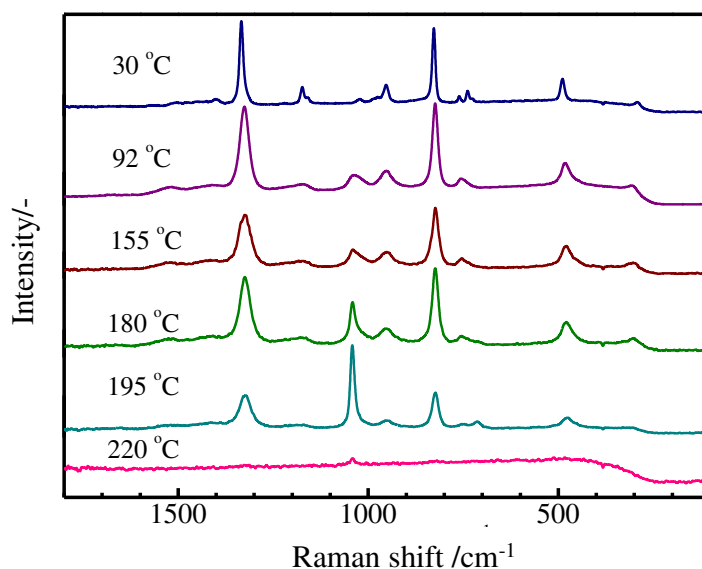


Fig.3.7 Raman spectra of materials in the DSC pans at each temperature

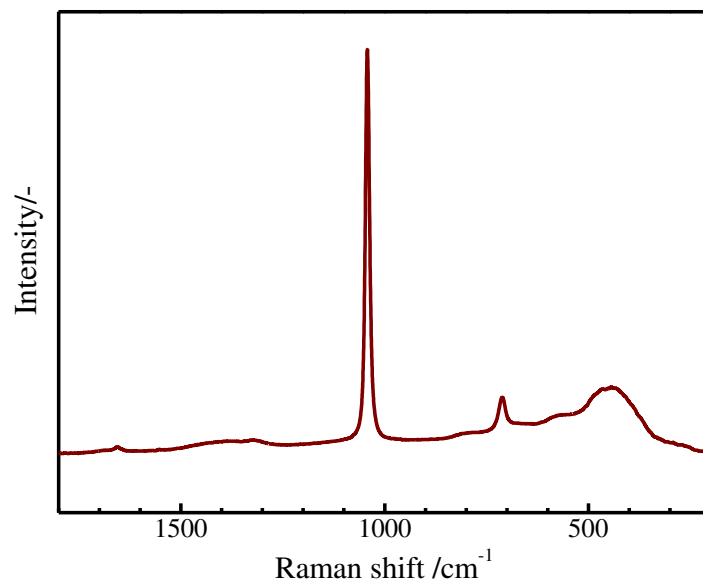


Fig.3.8 Raman spectra of AN melt

次に、昇温時の凝縮相中の ADN と AN の量をラマンスペクトル (1350, 1040 cm^{-1}) のピーク強度比および TG 測定結果から求めた (Fig.3.9)。なお、DSC-Raman の結果より、凝縮相中には ADN と AN のみ存在するとして計算を行った。約 135 $^{\circ}\text{C}$ から ADN 量の減少および AN 量の増加が開始した。特に、約 165 $^{\circ}\text{C}$ までは ADN の減少量と AN の増加量がほぼ等しくなった。これは ADN が 1 mol 分解して AN が 1 mol 生成したことを意味する。TG-DTA-MS の結果、この温度域での主生成ガスは N_2O であったことから、主反応は式(3.7)の反応であることがわかった。さらに昇温を続けて 185 $^{\circ}\text{C}$ 以上となると、ADN の減少とともに、AN の減少も観測され、AN の分解も合わせて進行することがわかった。また、3.4 と同様、ガス化が終了する直前まで ADN が存在した。

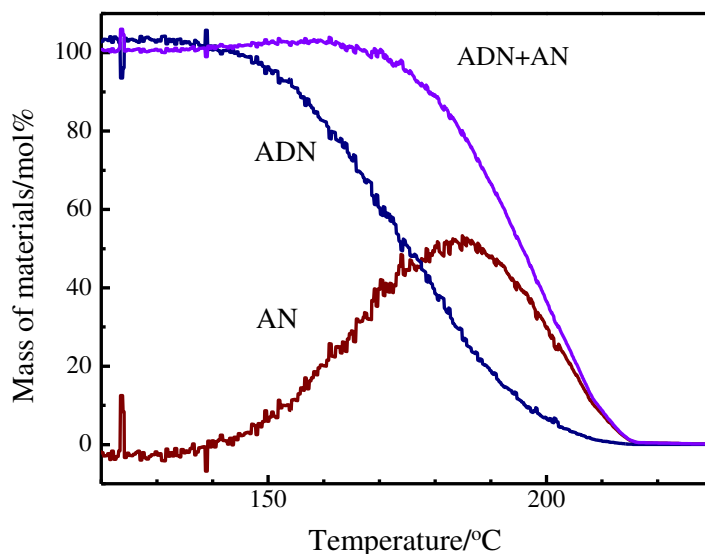


Fig.3.9 The relation between temperature and the amount of ADN and AN

3.6 添加物の混合が熱分解に与える影響

3.6.1 酸化銅(II)の影響

金属酸化物はエネルギー物質の燃焼触媒として知られており、特に酸化銅(II) (CuO) は、ADN²⁰⁾、AN²¹⁻²⁴⁾、アゾール化合物^{21, 23-26)}などのエネルギー物質の熱分解や燃焼に影響することが報告されている。藤里ら²⁰⁾はADN/CuO混合物はADN単体と比較して発熱開始温度が低下することを報告したが、ADNの分解機構に与える影響については検討の余地がある。本研究ではCuOがADNの熱分解に与える影響について検討した。

3.6.1.1 実験方法

測定試料として細谷火工製ADNおよび2種類のCuO(高純度化学研究所製 粉状CuO, 和光純薬工業製 粒状CuO)を用いた。それぞれのCuOの平均粒径および純度は、粉状CuO : 5 μm, >99.9%, 粒状CuO : 710-1180 μm, >99.0であった。

熱挙動を把握するため、TA Instruments製Q200を用いたSC-DSC昇温試験を行った。ADNおよびADN/粉状CuO混合物(質量比100/5)1mgをSUS303製セルに秤量して密封し、温度範囲を30-350°Cとして0.5, 1, 2, 4, 8 K min⁻¹で昇温した。

熱挙動および分解生成ガスを把握するため、TG-DTA-IRおよびTG-DTA-MS昇温試験を行った。ADNおよびADN/粉状CuO(質量比100/5, 50/50)混合物3mgをAl製セルに秤量し、3.5.2と同じ条件で測定を行った。

さらに、昇温時の様子を顕微鏡で観察した。Al製セルにADN 3mgに粒状CuOを一粒加え、3.4.1と同様の試験条件で昇温および観測を行った。

3.6.1.2 測定結果および考察

熱挙動の観測

ADN 単体および ADN/粉状 CuO の SC-DSC 昇温試験の結果 (4 K min⁻¹) を Fig.3.10 に示す。どちらの試料でも 92 °C で ADN の融解に由来する吸熱の後、熱分解に伴う 2 段階の発熱が観測された。それぞれの発熱開始温度 T_{DSC} および発熱量 Q_{DSC} を Table 3.1 に示す。ADN/CuO 混合系では ADN 単体と比較して発熱開始温度が低下し、発熱量が増加した。さらに ADN/CuO 混合系では、分解初期の発熱が顕著に観測されるようになった。

次に ADN 単体および ADN/CuO 混合物の熱分解の活性化エネルギーを、SC-DSC 昇温試験の結果を解析して求めた (Fig.3.11)。解析には Friedman 法²⁷⁾を用いた。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(\alpha)f(\alpha)] - \frac{E_a(\alpha)}{RT} \quad (3.8)$$

α は反応率、 t は時間、 A は頻度因子、 $f(\alpha)$ は反応モデル、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。ここでは、 α はある時刻における総発熱量 Q_{tot} に対する発熱量 Q の割合とした。

$$\alpha = \frac{Q}{Q_{tot}} \quad (3.9)$$

Fig.3.11 より、ADN 単体では E_a が反応開始 (115 kJ mol⁻¹) から $\alpha=0.6$ (150 kJ mol⁻¹) までは上昇し、その後反応終了まで低下した。一方、ADN/CuO 混合物では異なる挙動を取り、 E_a は α によらずほぼ 110 kJ mol⁻¹ で一定であった。また、ADN/CuO では ADN 単体と比較してほぼすべての α で E_a の値が小さくなった。以上の熱挙動および活性化エネルギーの解析結果より、ADN/CuO 混合物の分解機構は ADN 単体とは異なること、そして CuO は ADN の熱分解を促進することがわかった。

Table 3.1 Thermal characteristics of the decompositions of pure ADN and an ADN/CuO mixture obtained from SC-DSC tests

Sample	$T_{DSC-1st}$ /°C	$Q_{DSC-1st}$ /kJ g ⁻¹	$Q_{DSC-2nd}$ /kJ g ⁻¹
ADN/powder CuO (5 wt.%) mixture	113	2.3	0.6
Pure ADN	130	1.9	0.7

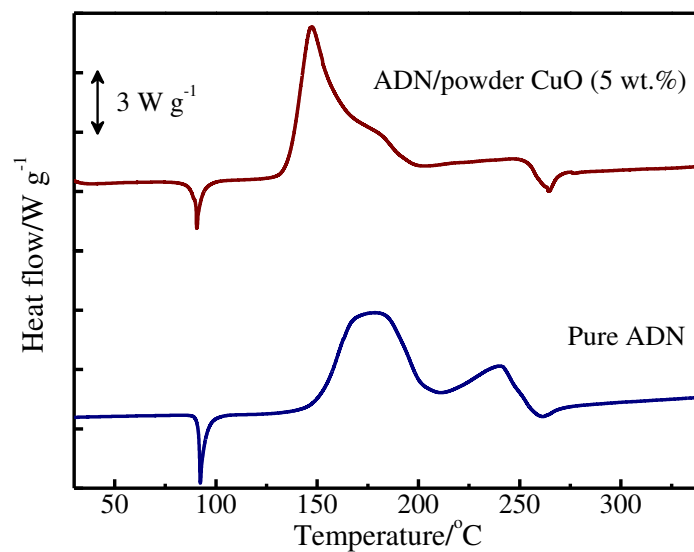


Fig.3.10 SC-DSC results for pure ADN and ADN/CuO mixture

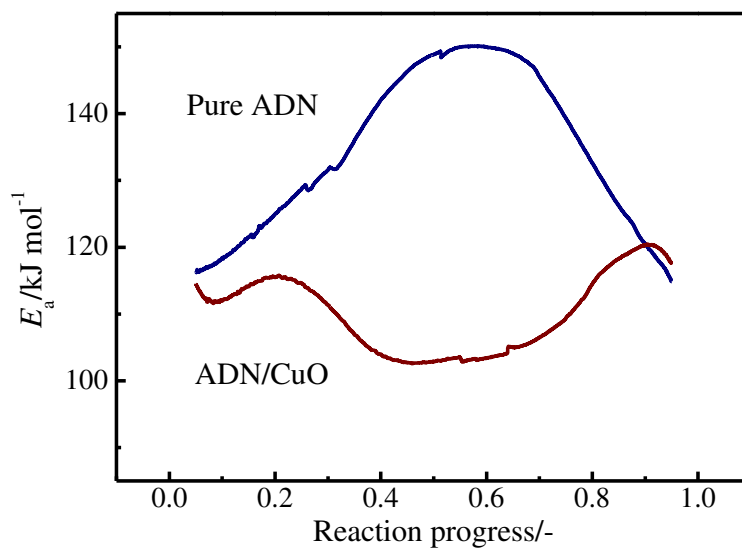


Fig.3.11 Activation energies associated with thermal decomposition of pure ADN and ADN/CuO mixture

熱分解生成物の観測

TG-DTA-IR で得られた, ADN/粉状 CuO (100/5) 混合物の分解生成ガスの IR スペクトルの時間変化を Fig.3.12 に示す。ADN 単体の結果 (Fig.3.5) と同様, N_2O (3500-3400,

2250-2100, 1350-1200 cm^{-1}), NO_2 (1650-1550 cm^{-1}), H_2O (4000-3400, 2000-1300 cm^{-1}) の赤外吸収が観測され, N_2O 由来の吸光度が最大であった。そのほかのガスは観測されず, CuO を混合しても IR で観測される分解生成ガスの種類に変化が無いことがわかった。

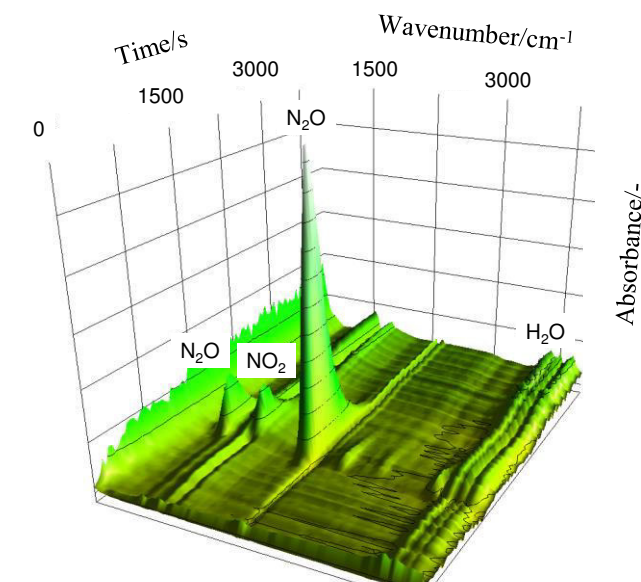


Fig.3.12 3D IR spectra of evolved gases from thermal decomposition of pure ADN/ CuO mixture

ADN/粉状 CuO (50/50) 混合物の ADN の融点付近における TG-DTA-MS 測定結果を Fig.3.13 に示す。ADN の融解と同時に $m/z=17, 18$ のガスが生成した。この結果より, ADN の一部が CuO と反応し, H_2O ($m/z=17, 18$) を生成することがわかった。

ADN/粉状 CuO (100/5) 混合物の TG-DTA-MS 測定結果を Fig.3.14 に示す。ADN 単体より低い 125 $^{\circ}\text{C}$ から顕著な発熱および重量減少が観測された。発熱反応が終了した後には, 添加した CuO とほぼ同様の質量である約 5 %の残留物が存在した。また, ガス生成についても ADN 単体と比較して低温から開始し, $m/z=44$ のガスを生成する新たな反応が発熱の初期 (125-150 $^{\circ}\text{C}$) で観測された。分解反応初期における N_2O 生成反応が CuO によって促進されたことが考えられた。さらに, 各 m/z のガス生成ピークを積分すると, 全ピーク面積に対する $m/z=18, 28, 46$ の割合が増加した。 N_2 ($m/z=28$), H_2O ($m/z=17, 18$), NO_2 ($m/z=30, 46$) を生成する反応が CuO の存在によって進行することが示された。

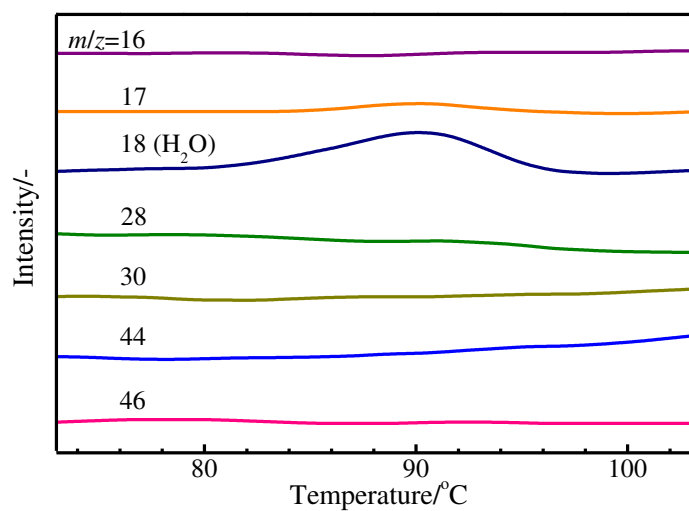


Fig.3.13 Gas evolution during thermal decomposition of ADN/powder CuO (50/50) mixture as determined by TG-DTA-MS

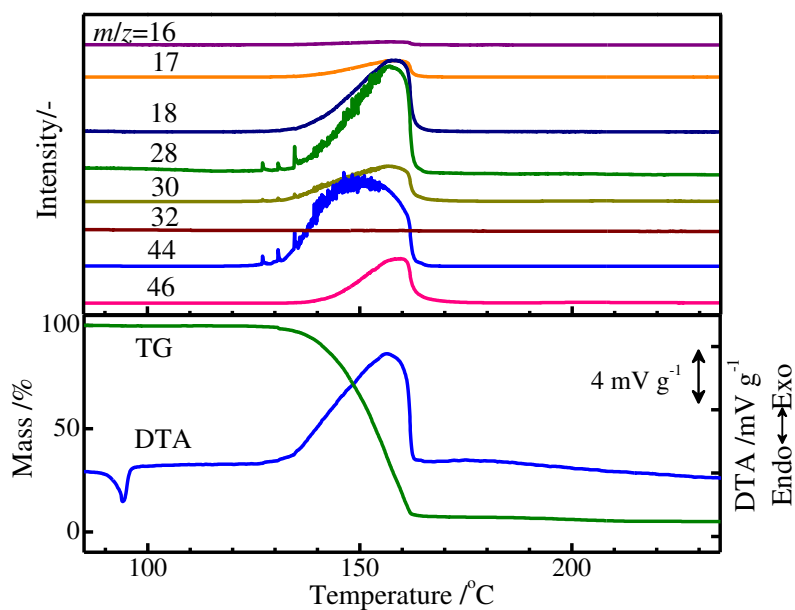


Fig.3.14 TG-DTA-MS results for ADN/powder CuO (100/5) mixture

分解挙動の顕微鏡観察

ホットステージおよび顕微鏡を用い、ADN/粒状 CuO を 5 K min^{-1} で昇温した際の各温

度における分解の様子を Fig.3.15 に示す。93 °C で ADN が融解し、黄色の液体となった。約 120 °C で CuO の周辺からガス生成が開始し、昇温を続けるとより顕著になった。反応開始は ADN 単体と比較して低温であったが、凝縮相は ADN 単体と同色 (黄色の液体) であった。これらの結果より、ADN と CuO が CuO の表面で反応し、生成した化合物がほとんど拡散していないことが示された。約 155 °C では顕著なガス生成が観測され、液体の色が青緑色に変化した。約 175 °C ではガス生成は収まり、液体の色も深青色となった。さらに昇温を続けると、青緑色の液体と黒色の固体となり、最終的には黒色固体のみ残留した。

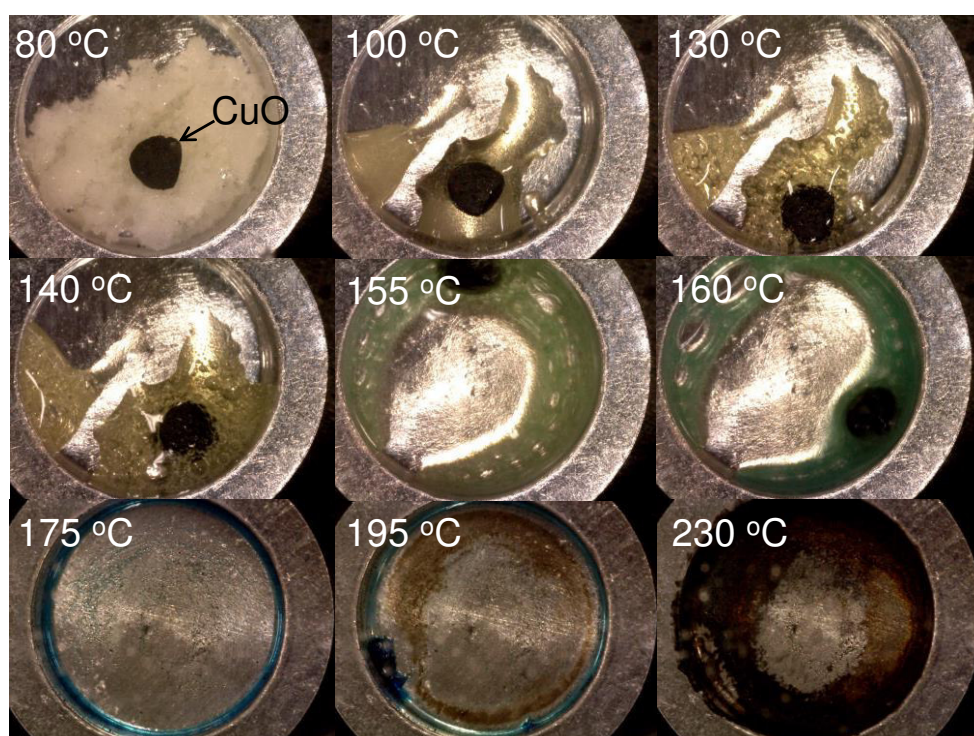
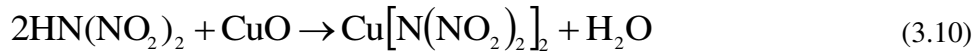


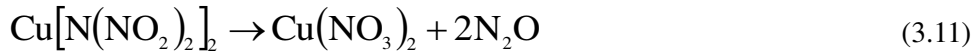
Fig.3.15 Thermal decomposition of ADN/granular CuO mixture at various temperatures

分解機構の推定

以上の熱挙動-生成ガス分析 (TG-DTA-IR, TG-DTA-MS) および顕微鏡観察の結果から、ADN/CuO 混合物の熱分解機構を検討した。ADN 単体の場合、これまでの研究^{3,9)}で報告されているように、まず ADN が AN と N₂O に分解し、AN がさらにガス生成物に分解する。一方、ADN/CuO 混合物では、ADN が融解と同時に CuO と反応して H₂O が生成した。また、融解直後では液体の色に変化は観測されなかった。したがって、ADN の解離などによって HDN が生成し、HDN が CuO の表面と反応して銅ジニトラミド Cu[N(NO₂)₂]₂ と H₂O を生成したことが考えられる。



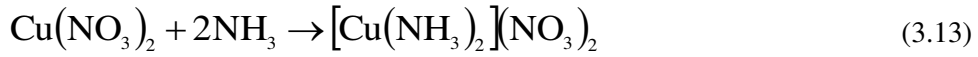
続いて、CuO 表面から N₂O ガスが生成し、液体の色は青緑色となった。これは Cu[N(NO₂)₂]₂ の硝酸銅 Cu(NO₃)₂ と N₂O への分解であると考えられる。Cu(NO₃)₂ 無水物は観測された色と同様、青緑色であることが知られている²⁸⁾。



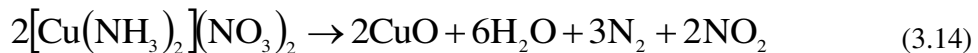
ここで、CuO と反応しなかった ADN は、AN および N₂O に分解する。AN は約 170 °C で解離し、NH₃ と HNO₃ となる²⁹⁾。



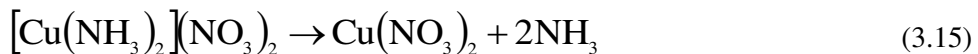
青緑色となった液体をさらに昇温すると、ガス生成が穏やかとなり液体は深青色となった。Morozov ら³⁰⁾ により、Cu(NO₃)₂ と AN の混合物を 160-220 °C に加熱すると深青色の銅アンミン錯体[Cu(NH₃)](NO₃)₂ が生成することが報告されている。したがって、AN の解離により生じた NH₃ が Cu(NO₃)₂ と反応し、[Cu(NH₃)](NO₃)₂ を生成したことが考えられる。



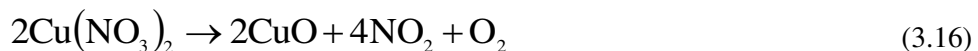
さらに反応が進行すると、液体は青緑色に変化し、黒色の固体が生成した。ここでの反応は[Cu(NH₃)](NO₃)₂ の分解であることが示された。また、TG-DTA-MS の結果より、CuO によって N₂, H₂O, NO₂ の生成割合が増加したことから、式(3.14)に示す分解反応が進行したと考えられる。



伊里ら²³⁾ によれば、[Cu(NH₃)](NO₃)₂ は Cu(NO₃)₂ (青緑色液体) および NH₃ に分解する。



反応終了後には黒色の固体 (CuO) が残留した。一般に、金属硝酸塩は金属酸化物と NO₂ および O₂ に分解する³¹⁾。O₂ (*m/z*=16, 32) は観測されなかったが、O₂ が NH₃ を N₂, NO, NO₂, H₂O に酸化する反応などによって消費されたためであると考えられる。したがって、本研究においても Cu(NO₃)₂ の分解が最後に進行したと考えられる。



また、反応終了後に残留した CuO は反応前と同量であった。したがって、CuO は ADN の熱分解に触媒的な作用を及ぼしたことが考えられる。ADN/CuO 混合物の分解メカニズムを Fig.3.16 にまとめた。

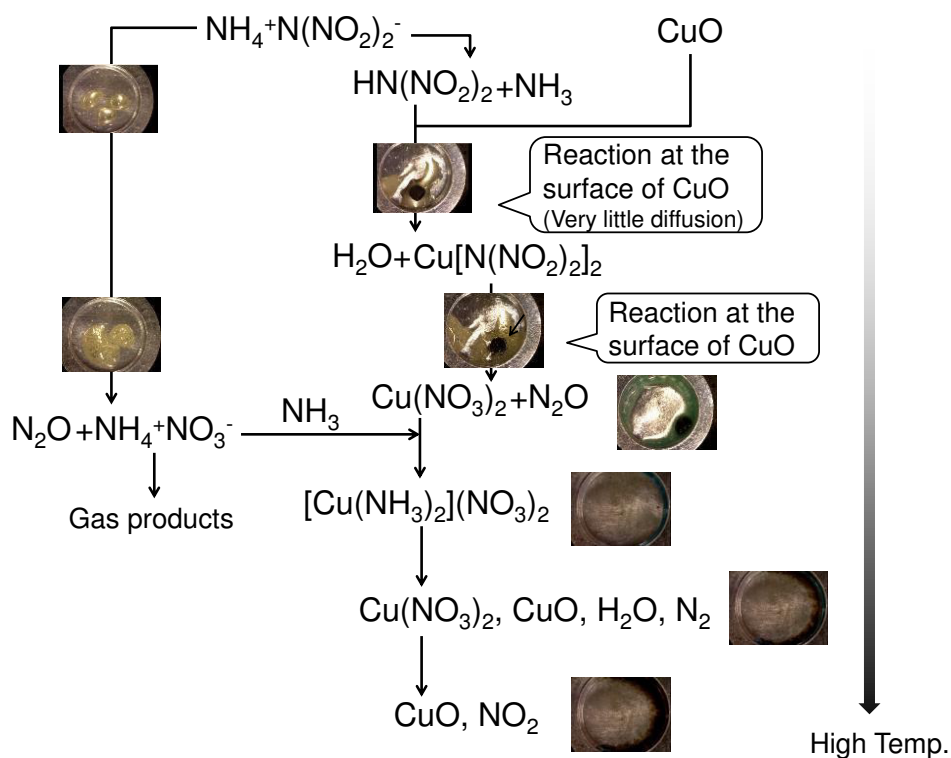


Fig.3.16 Thermal decomposition of ADN/CuO mixture

3.6.2 硝酸アンモニウムの影響

上述の通り、AN は ADN の熱分解生成物の一つである。また、AN を混合すると、ADN 推進薬の着火遅れ時間が大きくなること³²⁾ および ADN の燃焼速度が著しく低下すること³³⁾ が報告されている。本研究では、ADN の熱分解機構に与える AN の影響について検討した。

3.6.2.1 実験方法

測定試料として細谷火工製の ADN および和光純薬工業製の AN, 硝酸カリウム (KN), 硝酸ナトリウム (NaN), SiO_2 , $\alpha\text{-AlO}_4$ を用いた。KN, NaN, SiO_2 , $\alpha\text{-AlO}_4$ は比較対象として ADN と混合した。

熱分解特性把握のため、Mettler Toledo 社製 HP DSC827e を用いた SC-DSC 昇温試験を行った。SUS303 セルに試料を約 1.5 mg 秤量して密封し、温度範囲を 25-350 °C, 昇温速度を 1, 3, 5, 10 K min⁻¹ とした。

昇温時の熱分解生成ガスを把握するため、TG-DTA-IR および TG-DTA-MS を行った。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 をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min⁻¹, 到達温度 300 °C, キャリアーガスを Ar (20 mL min⁻¹) とした。TG-DTA-MS はリ

ガク製示差熱天秤 TG8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を接続し行った。試料約 4 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min⁻¹、到達温度 300 °C、キャリアーガスを He (200 mL min⁻¹) とした。

昇温時の凝縮相組成の変化を把握するため、DSC-Raman を行った。メトラー・トレド製示差走査熱量計 DSC27HP および Kaiser 製ラマン分光光度計 RXN1 を用いた。DSC27HP に厚さ 1 cm の石英ガラス製のぞき窓を組み込んだふたを取り付け、昇温中のセルに直接レーザーを照射し測定を行った。試料約 5 mg を SUS 金メッキセルに秤量し、温度範囲を 95-350 °C、昇温速度を 5 K min⁻¹、雰囲気ガスを N₂ (200 mL min⁻¹) とした。ラマン分光分析はレーザー強度 400 mW、照射時間 1 s とした。

3.6.2.2 結果および考察

ADN/AN (10/0, 8/2, 5/5, 3/7, 0/10, 質量比) の SC-DSC (5 K min⁻¹) の測定結果を Fig.3.17 に示す。ADN を含む試料では、約 92 °C で融解した後、130-210 °C (第 1 ピーク) で ADN の分解、210-260 °C (第 2 ピーク) で ADN の分解生成物である AN の分解に由来するとされる発熱^{3,9)} が観測された。第 1 ピークの発熱開始温度 T_{DSC} 、ピーク温度 T_p 、発熱量 Q_{DSC} を Table 3.2 に示す。一方、AN を混合した試料では、融点の低下、 T_{DSC} 、 T_p の上昇、 Q_{DSC} の低下が観測された。 T_{DSC} 、 T_p 、 Q_{DSC} の変化量は、AN の割合増加とともに大きくなった。また、ADN の第 1 ピークでは複数の発熱が重なって観測されたが、ADN/AN では 1 段階のみ観測された。以上のように、AN を加えることにより ADN の熱分解挙動が変化することがわかった。

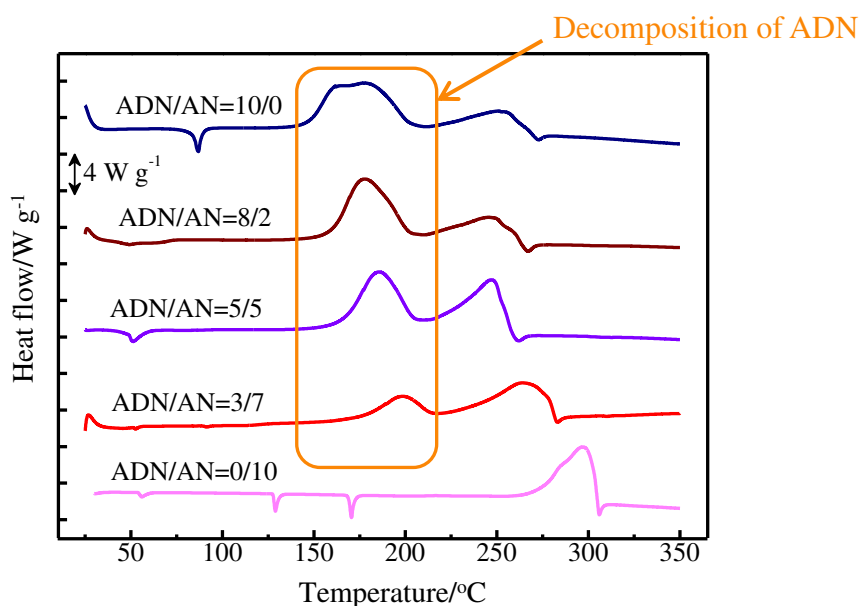


Fig.3.17 SC-DSC results of ADN/AN mixtures

Table 3.2 The summary of SC-DSC results of ADN/AN mixtures

Sample (mass ratio)	$T_{DSC}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$Q_{DSC}/kJ\ g^{-1}$
ADN/AN (10/0)	124	161, 177	2.2
ADN/AN (8/2)	133	178	1.9
ADN/AN (5/5)	140	185	1.6
ADN/AN (3/7)	155	200	0.7

次に、AN 混合時の熱挙動の変化について、変化の要因、反応機構への影響、反応性への影響を検討した。

熱挙動変化の要因

AN を混合した試料において観測された熱挙動の変化が AN 由来であるか、ADN 量由来であるかを把握するため、ADN に等質量比 (8/2) で AN, SiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$ を混合した試料について SC-DSC 昇温試験を行い、結果を比較した。ADN 単体および重量比 8:2 の各混合試料の DSC 測定結果を Fig.3.18 に、 T_{DSC} , T_p , Q_{DSC} を Table 3.3 に示す。 Q_{DSC} の低下はどの混合試料においても観測された。したがって、これは ADN 量に由来する変化であることが示された。一方、融点低下、 T_{DSC} , T_p の上昇、ピーク形状の変化は ADN/AN においてのみ観測され、AN の影響であることがわかった。

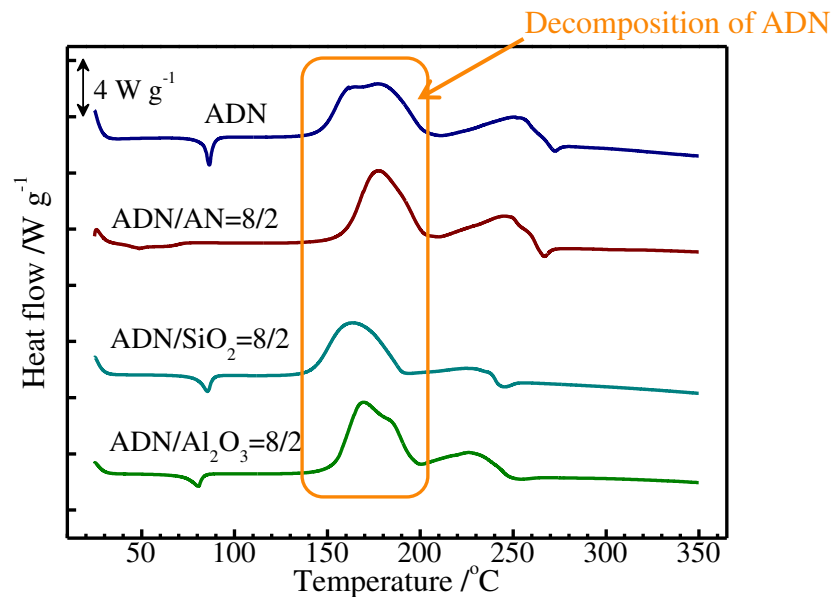


Fig.3.18 SC-DSC results of ADN, ADN/AN, ADN/ SiO_2 , and ADN/ $\alpha-Al_2O_3$ mixtures

Table 3.3 Summary of SC-DSC results of ADN, ADN/AN, ADN/SiO₂, and ADN/ α -Al₂O₃ mixtures

Sample (mass ratio)	$T_{DSC}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$Q_{DSC}/kJ\ g^{-1}$							
ADN/AN (10/0)	124	161, 177	2.2							
ADN/AN (8/2)	133	1.9	ADN/SiO ₂ (8/2)	120	163	1.9	ADN/ α -Al ₂ O ₃ (8/2)	127	170	2.0
ADN/SiO ₂ (8/2)	120	163	1.9							
ADN/ α -Al ₂ O ₃ (8/2)	127	170	2.0							

さらに, ADN/KN, ADN/NaN についても熱挙動の観測を行い, ADN/AN と比較した。ADN 単体および ADN/硝酸塩(7/3, モル比)の DSC 測定結果を Fig.3.19 に, T_{DSC} , T_p , Q_{DSC} を Table 3.4 に示す。ADN/KN, ADN/NaN においても ADN/AN 同様, T_{DSC} , T_p の上昇, ピーク形状の変化が観測された。したがって, これらの変化の要因の一つとして NO₃⁻の影響が考えられた。

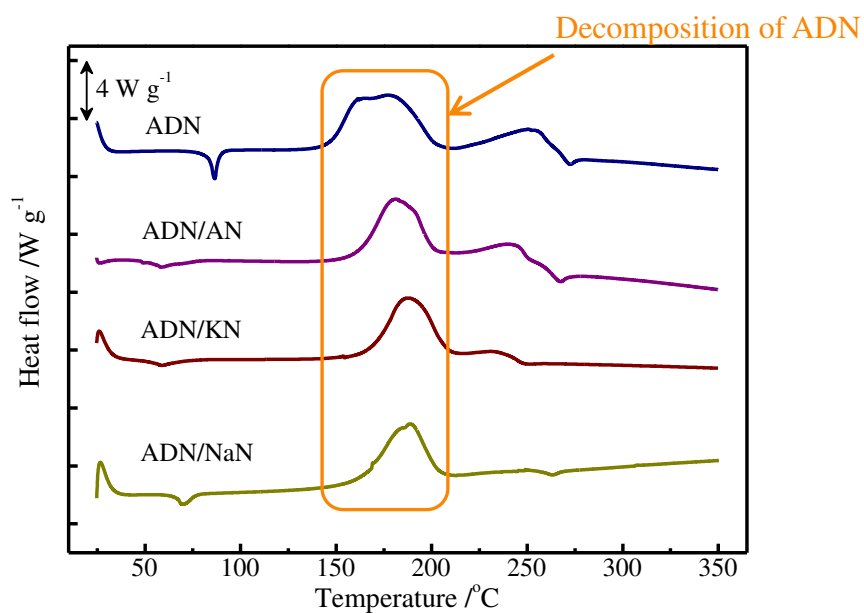


Fig.3.19 SC- DSC results of ADN, ADN/AN, ADN/KN, and ADN/NaN mixtures

Table 3.4 Summary of SC- DSC results of ADN, ADN/AN, ADN/KN, and ADN/NaN mixtures

Sample (mole ratio)	$T_{DSC}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$Q_{DSC}/kJ\ g^{-1}$
ADN/AN (10/0)	124	161, 177	2.2
ADN/AN (7/3)	137	178	1.9
ADN/KN (7/3)	131	185	1.6
ADN/NaN (7/3)	126	200	0.7

反応機構への影響

ADN の熱分解機構への影響を検討するため、ADN/AN について TG-DTA-MS 昇温試験 ($5\ K\ min^{-1}$) を行い、ADN 単体と比較した。ADN/AN=7/3 (モル比) の測定結果を Fig.3.20 に示す。ADN 単体では Fig.3.6 で示した通り 2 段階の発熱、重量減少および 3 段階のガス生成が観測された。一方、ADN/AN では発熱および重量減少が 1 段階のみ観測され、そのピーク温度は ADN 単体の高温側のピークと類似であった。生成ガスの質量分析の結果、ガス生成についても低温側では観測されず、生成割合も変化した。また、ADN および ADN/AN の熱分解生成ガスの赤外分光分析の結果をそれぞれ Figs.3.21, 3.22 に示す。赤外スペクトルからは AN を混合した場合でも生成ガスの種類に変化は観測されなかった。

また、ADN/AN=2/8 (質量比) の TG-DTA-MS 測定結果を Fig.3.23 に示す。ADN/AN=7/3 (モル比) と同様、重量減少が 1 段階のみ観測されたが、発熱ピーク温度はより高温になった。発熱開始温度は約 $170\ ^{\circ}C$ と ADN 単体と比較して上昇した。生成ガスの質量分析の結果、低温側のガス生成が観測されなかった。さらに、反応全体を通して N_2O ($m/z=44$) および NO_2 ($m/z=46$) の生成割合が減少した。以上より、AN は ADN の熱分解機構に影響を及ぼすこと、特に低温側における ADN の N_2O への分解反応を抑制することが考えられた。また、高温側で NO_2 を生成する ADN の分解反応も進行することが考えられた。

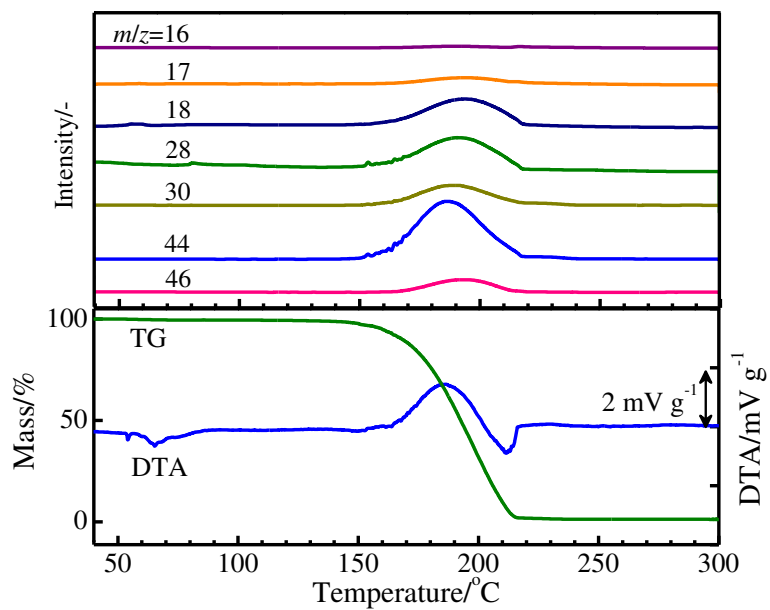


Fig.3.20 TG-DTA-MS result of ADN/AN (7/3, molar fraction)

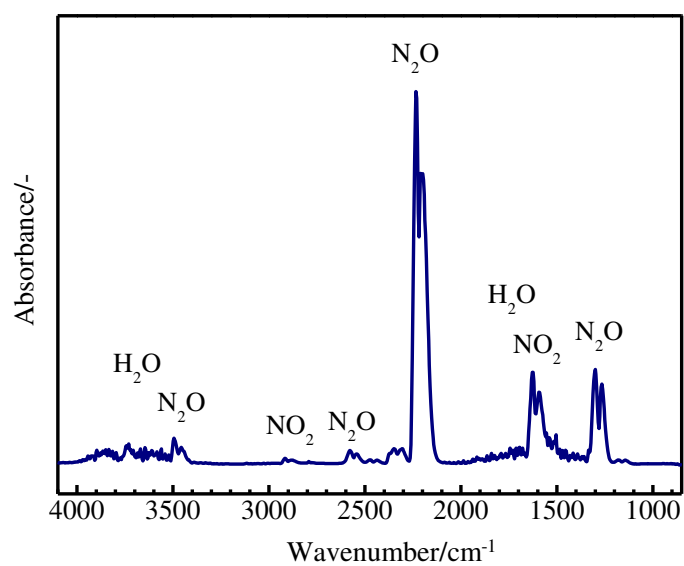


Fig.3.21 IR spectrum of evolved gas from ADN

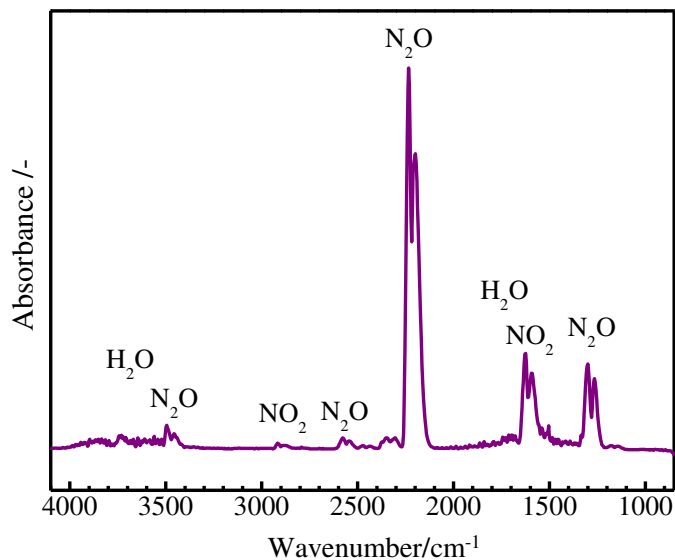


Fig.3.22 IR spectrum of evolved gas from ADN/AN (7/3, molar fraction)

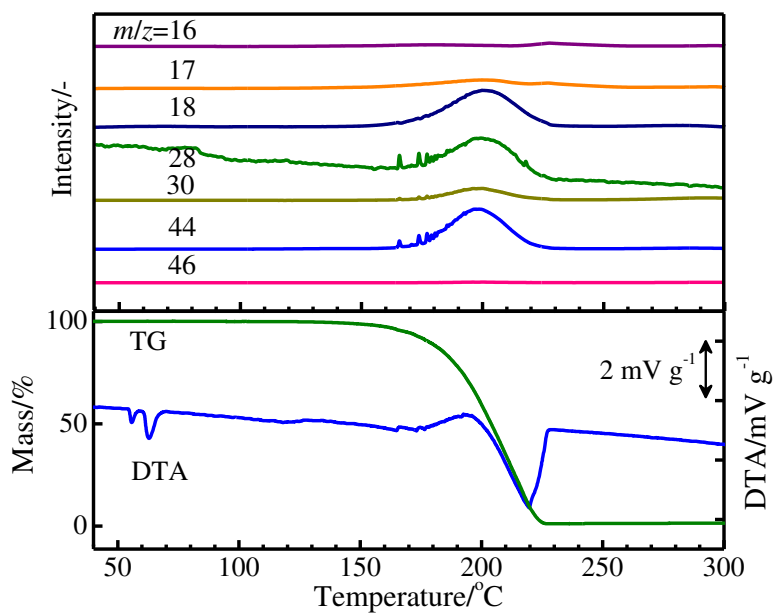


Fig.3.23 TG-DTA-MS result of ADN/AN (2/8, mass fraction)

また、ADN/KNのTG-DTA-MS (5 K min^{-1})の測定結果を Fig.3.24 に示す。混合比はADN/AN同様、モル比で7/3である。ADN/AN同様に、低温側の発熱、重量減少、ガス生成が観測されなかった。さらに、ADN/NaNについても同様の結果が得られた。これらの結果より、ADNの低温側での熱分解反応が NO_3^- の影響により抑制されることが考えられた。

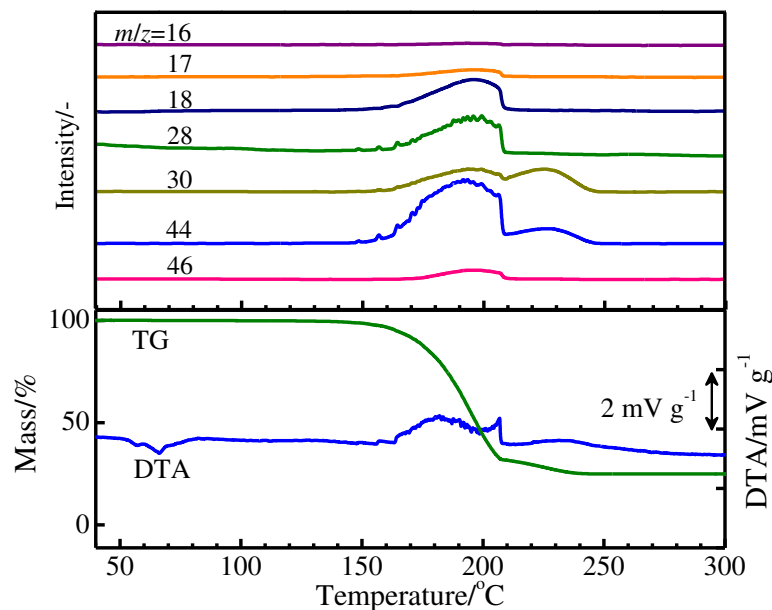


Fig.3.24 TG-DTA-MS result of ADN/KN (7/3, molar fraction)

ADN/AN 混合物を昇温した際の凝縮相中の ADN および AN の量の変化を Fig.3.25 に示す。ADN の割合が多い ADN/AN=8/2 では、まず 135-185 °C で ADN の減少および AN の増加が観測され、185 °C 以上では ADN とともに AN の減少が開始した。165 °C 以降では ADN 単体を昇温した際と同じ挙動を取るようになった。一方、ADN の割合が少ない ADN/AN=2/8 では、低温側における ADN の分解および AN の生成が観測されなかった。以上より、AN は ADN の分解初期の熱分解反応に影響することが示された。ADN の割合が大きい系では、まず ADN が AN に分解する反応が進行し、ADN 単体の分解時と同様の割合まで AN が生成し、さらに昇温すると、ADN 単体の昇温時と同様の機構で ADN と AN が分解することが考えられる。一方、AN の割合が大きい系では、ADN の低温側の分解反応は抑制され、高温側では ADN 単体とは異なる反応が進行することが考えられた。

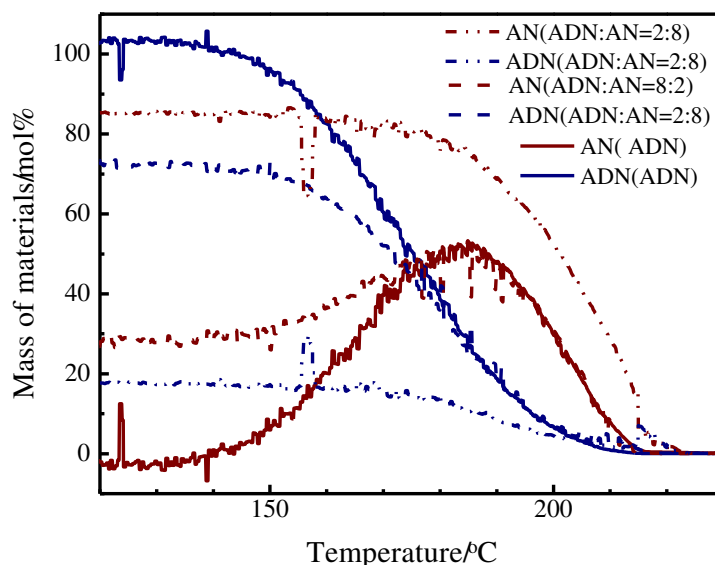
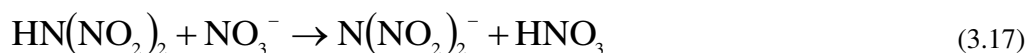


Fig.3.25 The amount of ADN and AN during constant rate heating (5 K min⁻¹).

以上の結果より、ADNの低温側の熱分解反応が観測されなくなった理由を考察した。

まず、酸強度の影響が考えられる。ADNの分解反応は酸により促進されることが報告されている^{4, 34}。ADNは融解後、一部はNH₃とHDNに解離する[式(3.1)]とされており、残りはNH₄⁺とN(NO₂)₂⁻として存在する。HDNは反応性の高い化合物^{4, 34, 35, 39}であり、生成すると式(3.2)などの反応が進行しすぐに分解する。系の酸性度が大きいと、系内のHDN濃度が増加する。ここで、ADN/AN混合物は約55°Cで共融する。また、ADNはNH₃とHDN、ANはNH₃とHNO₃の塩である。HDN、HNO₃の水中での酸解離定数pKaを比較すると、それぞれ、-5.62³⁵、-1.8⁴⁵であり、ADNはANよりも酸性度が高い。したがって、ANを混合すると系の酸強度が低下することでHDNの生成が抑制され、反応性が低下することが考えられる。

酸強度の低下のほかの要因としてNO₃⁻の影響が考えられる。NO₃⁻とのイオン交換 [式(3.17)] が起こり、HDNが安定なN(NO₂)₂⁻となり、HDNの分解反応が進行しなくなることが考えられる。



反応性への影響

ANがADNの熱に対する反応性へ与える影響を検討するため、SC-DSCより得られた結果を用いて速度論解析を行った。ADN/AN (10/0, 8/2, 6/4, 5/5, 3/7, 質量比) 混合

物について昇温速度 1, 3, 5, 10 K min⁻¹ で測定を行い、得られた発熱挙動を Friedman 法²⁶⁾により解析し、分解反応の活性化エネルギーを比較した。Fig.3.26 に解析により得られた ADN/AN 混合物の熱分解における反応率と活性化エネルギーの関係を示す。反応率 $\alpha < 0.15$ については ADN/AN が 10/0 から 5/5 の試料については活性化エネルギーが AN の増加に伴い増大する傾向にあった。一方、ADN/AN=3/7 の試料ではこの傾向は観測されなかった。したがって、AN を混合すると、ADN 量が多いとき、反応初期における反応性が低下することが考えられた。また、 $\alpha > 0.15$ では AN 量と活性化エネルギーには相関は観測されなかった。ADN/AN=5:5, 3/7 についてはそのほかの試料と曲線の傾向が大きく異なることから、反応機構が異なる可能性がある。

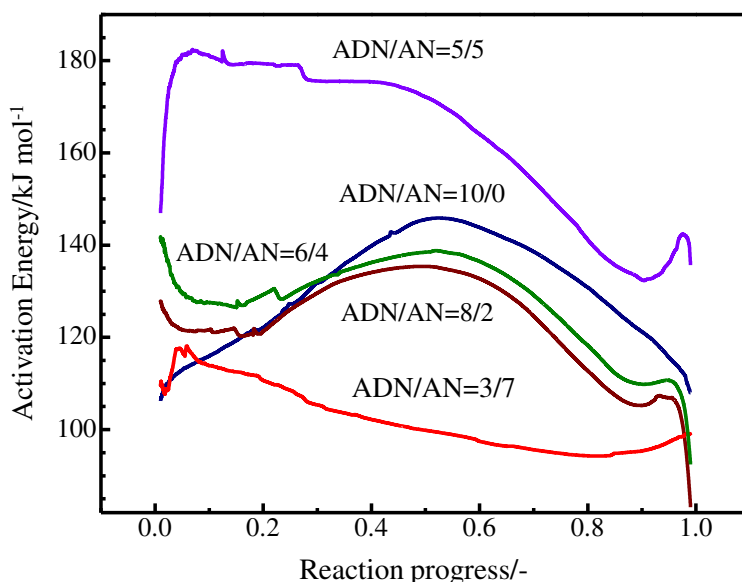


Fig.3.26 Activation energy of ADN/AN decomposition

3.7 加圧が熱分解に与える影響

加圧条件における分解挙動の解析は ADN の凝縮相における熱分解機構を理解するために有効である。これまでに加圧時の ADN の熱挙動についての報告はされている³⁷⁾が、熱挙動の圧力依存性および分解機構については報告されていない。本報告では、加圧条件において昇温時の熱挙動の観測および生成物ガスの同時測定を行い、加圧が ADN の熱分解機構およびその反応性に与える影響について検討した。

3.7.1 実験方法

測定試料として細谷火工製 ADN および和光純薬工業製の AN を用いた。

加圧条件における熱挙動把握のため、Mettler Toledo 製 DSC27HP を用いた示差走査熱量測定(PDSC)を行った。ADN 約 10 mg を Al 製セルに秤量し、Ar 雰囲気 (0.1, 0.6, 1.1,

2.1, 6.1 MPa, 100 mL min⁻¹) で昇温速度 5 K min⁻¹, 温度範囲を 30-350 °C として測定した。

昇温時の分解生成ガス把握のため, 赤外分光分析および質量分析を用いた生成ガスの同定 (PDSC-IR, PDSC-MS) を行った。PDSC-IR については, DSC27HP に島津製作所製 IR Prestige-21 を 200 °C に保持された SUS 配管を用いて接続し, Ar 雰囲気 (0.1, 1.1, 2.1 MPa, 100 mL min⁻¹) で昇温速度 5 K min⁻¹, 温度範囲を室温から 350 °C として測定した。赤外分光分析は積算回数を 15 回, 測定間隔を 20 s として測定した。PDSC-MS については, DSC27HP に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を 200 °C に保持された SUS 配管を用いて接続し, He 雰囲気 (0.1, 1.1 MPa, 500 mL min⁻¹) で昇温速度 2 K min⁻¹, 温度範囲を室温から 350 °C として測定した。

また, 分解時のガス量を把握するために圧力測定を行った。圧力発生挙動測定に用いた装置の概略図を Fig.3.27 に示す。SUS 製 8 mL 球形耐圧容器に ADN を約 150 mg 秤量し, Al 製円筒ブロック内にセットした。昇温速度 5 K min⁻¹, 到達温度を 370 °C とし, 雰囲気は Ar (0.1, 0.6 MPa) として Al ブロック温度および球形容器内の温度, 圧力を測定した。

熱分解に伴う凝縮相組成変化を把握するため, 加圧条件における DSC-Raman (PDSC-Raman) を行った。測定に用いた装置は 3.5.3.3 と同じである。PDSC 昇温試験は, 試料量を約 5 mg, 使用セルを SUS 金メッキセル, 温度範囲を 95-350 °C, 昇温速度を 5 K min⁻¹, 雰囲気を N₂ 雰囲気 (0.1, 0.6, 1, 2, 4, 6 MPa, 200 mL min⁻¹) とした。ラマン分光分析はレーザー強度 400 mW, 照射時間 1 s とした。

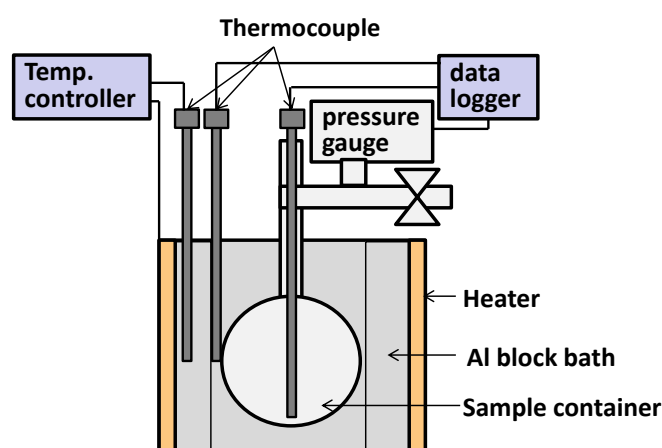


Fig.3.27 Instrument of pressure measurement with heating

3.7.2 結果および考察

3.7.2.1 加圧条件における熱挙動

雰囲気圧力 0.1, 0.6, 1.1, 2.1, 6.1 MPa, 5 K min⁻¹ 昇温時の DSC 曲線を Fig.3.28 に示

す。約 92 °C における ADN の融解由来の吸熱ののち、約 130-220 °C で ADN の熱分解に由来する 2 段階のピークを持つ発熱が観測された。発熱開始温度 T_{DSC} および発熱量 Q_{DSC} を Table3.5 に示す。発熱のピーク温度は 150 °C および 180 °C, 発熱量は 1.7-1.9 kJ g^{-1} であった。ADN の融点, 発熱開始温度, 発熱量は圧力に依らずほぼ一定であった。発熱ピークの形状については, 圧力上昇に伴い低温側 (150 °C) の発熱がより顕著に観測されるようになった。雰囲気圧力によって分解機構が異なることがわかった。また, 220 °C 以上については, 0.1 MPa では吸熱が観測されたが, 雰囲気圧力上昇に伴い, その吸熱量が小さくなることが観測された。これは ADN の分解によって生じた物質の気化が加圧によって抑制され, 凝縮相において熱分解したためであると考えられる。

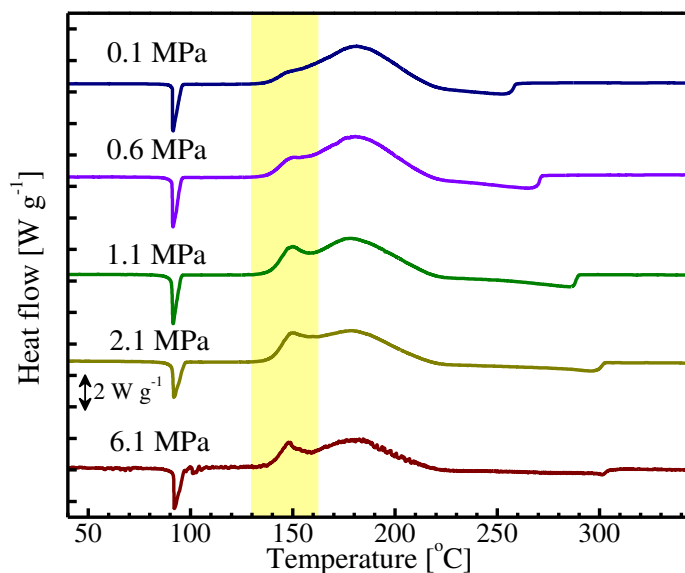


Fig.3.28 PDSC results of ADN

Table 3.5 Summary of PDSC results

P /MPa	Q_{DSC} /kJ g^{-1}	T_{DSC} /°C
0.1	1.9	136
0.6	1.9	136
1.1	1.9	136
2.1	1.7	135
6.1	1.7	135

3.7.2.2 生成ガス分析

雰囲気圧力 0.1, 1.1, 2.1 MPa, 5 K min^{-1} 昇温時の生成ガスの赤外スペクトルの時間変化を Figs.3.29-3.31 に示す。0.1, 1.1 MPa では N_2O , NO_2 , H_2O 由来の赤外吸収が観測された。一方 2.1 MPa まで加圧すると N_2O , H_2O は観測されたが, NO_2 は観測されなかった。

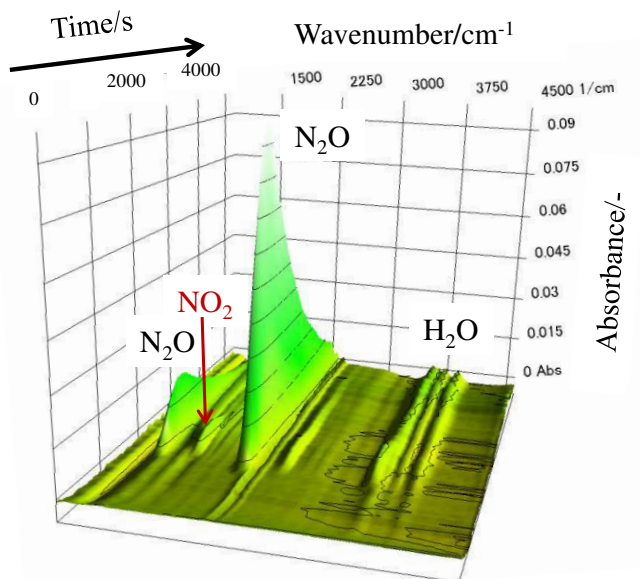


Fig.3.29 3D IR spectrum of evolved gases from ADN decomposition (0.1 MPa)

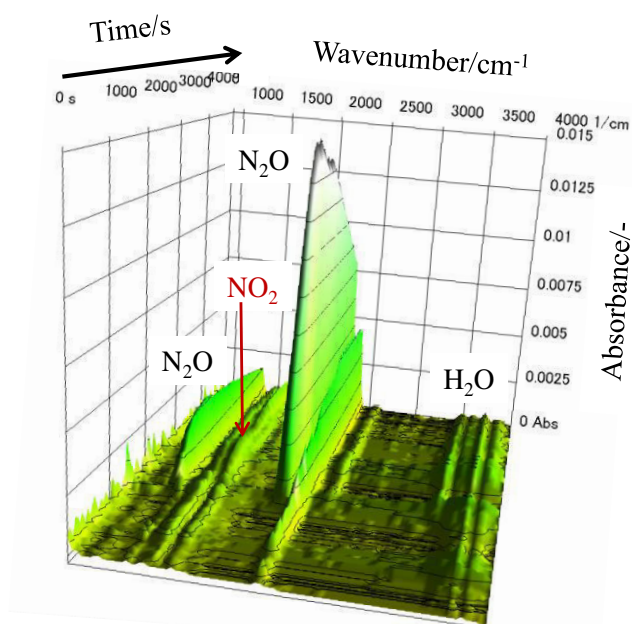


Fig.3.30 3D IR spectrum of evolved gases from ADN decomposition (1.1 MPa)

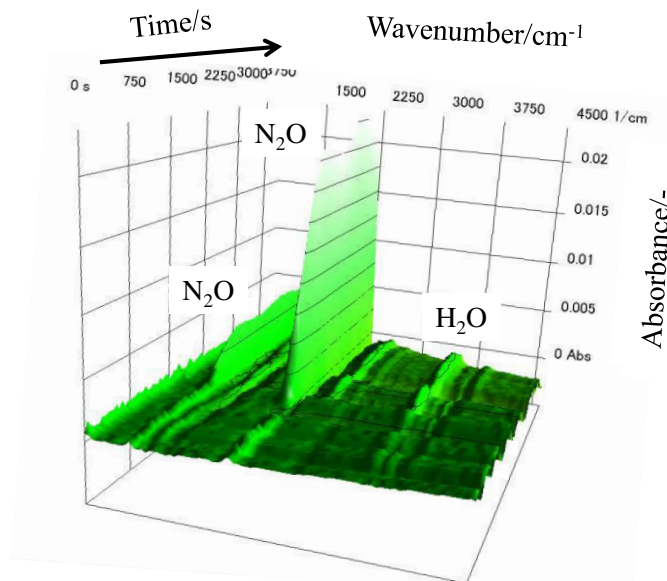


Fig.3.31 3D IR spectrum of evolved gases from ADN decomposition (2.1 MPa)

ここで、各圧力における N₂O (1338 cm⁻¹) および NO₂ (1624 cm⁻¹) の吸光度の変化を Fig.3.32 に示す。雰囲気圧 0.1 MPa では、PDSC における発熱開始とほぼ同じ温度 (138 °C) から N₂O の生成が開始した。NO₂ は N₂O より高温 (約 150 °C) から生成が観測された。一方、加圧条件では発熱は顕著に観測されたが、N₂O の生成が発熱開始より高温から開始する結果となった (Table 3.6)。したがって、加圧条件で分解初期に観測された発熱反応では ADN の主分解生成物である N₂O が生成しないことがわかった。ここで、雰囲気圧 0.1 MPa の結果と比較すると、1.1 MPa では N₂O は 15 K、NO₂ は 25 K 程度、生成開始温度が上昇した。また、0.1、1 MPa において測定開始後 40 分での N₂O (1338 cm⁻¹) と NO₂ (1624 cm⁻¹) の強度 *I* の比は

$$0.1 \text{ MPa} \cdots I_{\text{N}_2\text{O}}:I_{\text{NO}_2} = 16:1$$

$$1.1 \text{ MPa} \cdots I_{\text{N}_2\text{O}}:I_{\text{NO}_2} = 25:1$$

であり、加圧により NO₂ の生成割合が減少することがわかった。加圧条件では NO₂ が寄与する反応が凝縮相で進行したことが考えられる。

雰囲気圧力 0.1、1.1 MPa における PDSC-MS の測定結果を Fig.3.33 に示す。生成ガスのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を比較すると、1.1 MPa では 15 K 程度生成開始温度が上昇する結果となった。したがって、分解初期における発熱反応はガスを生成しない反応であることが考えられた。また、125-144 °C における生成ガスの MS スペクトル (Fig.3.34) を比較すると、*m/z*=18 の生成が抑制されていることが観測され、H₂O (*m/z*=18) が凝縮相における反応で消費されたことが考えられる。

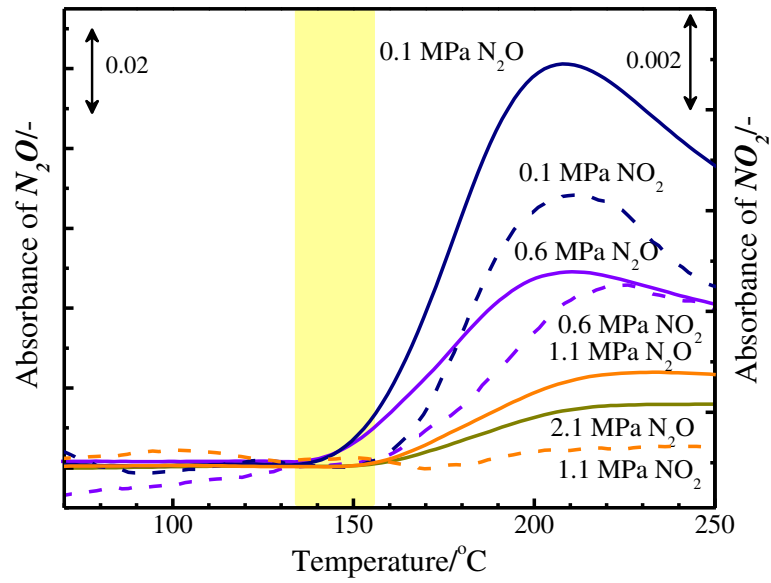


Fig.3.32 Gas generation behavior of ADN during heating (PDSC-IR)

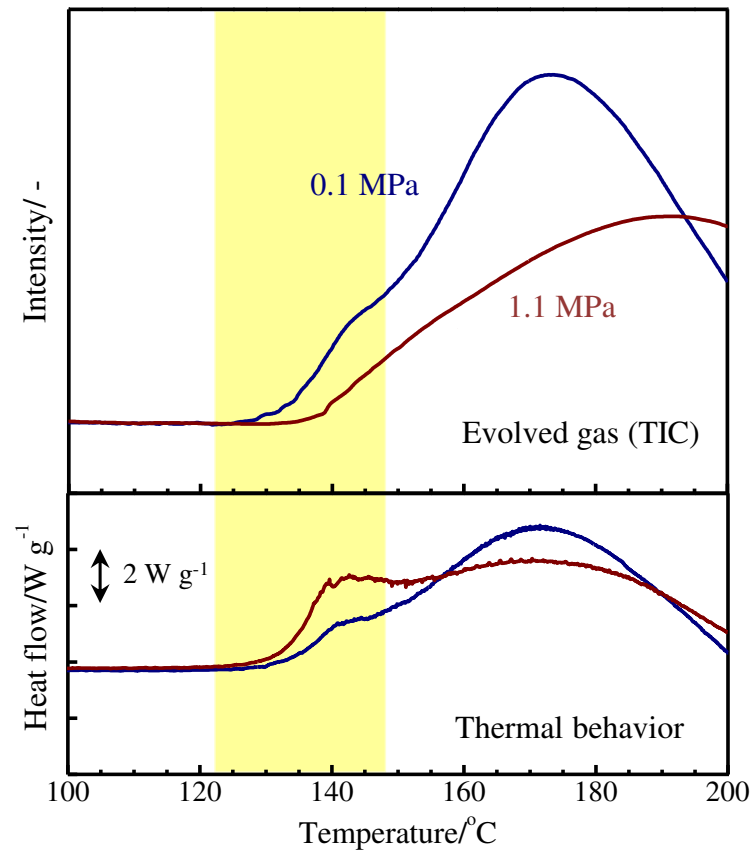


Fig.3.33 PDSC-MS results of ADN (0.1 MPa and 1.1 MPa)

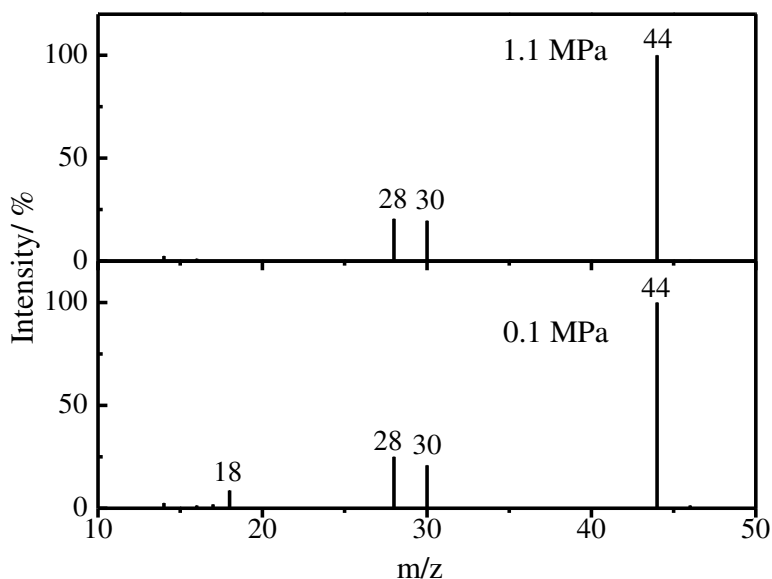


Fig.3.34 MS spectra of evolved gas from ADN between 125 to 145 °C

Table 3.6 Start temperature of N₂O generation in DSC-IR tests

<i>P</i> /MPa	<i>T</i> _{N₂O} /°C
0.1	132
1	140
2	146

定速昇温時の ADN の圧力昇温結果を Fig.3.35 に示す。圧力に依らず約 130 °C からガス生成を開始し、その後さらに昇温を続けると急激な圧力上昇 (主反応) が観測され、最終生成ガス量は約 2.3 mol/ 1mol-ADN であった。加圧条件ではガス生成開始直後 (約 150 °C) でガス生成が観測されたが、ガス生成量は微小 (0.14 mol/ 1 mol-ADN) であり、PDSC で観測された分解初期の発熱反応は凝縮相反応であることが示された。一方、主反応の開始温度が加圧により低下した。ADN の分解生成物のうち、反応性に富み、0.6 MPa, 150 °C で液体として存在し得るのは NO₂ および HNO₃ である。分解初期にはこれらの物質が寄与する凝縮相反熱反応が進行することが考えられる。

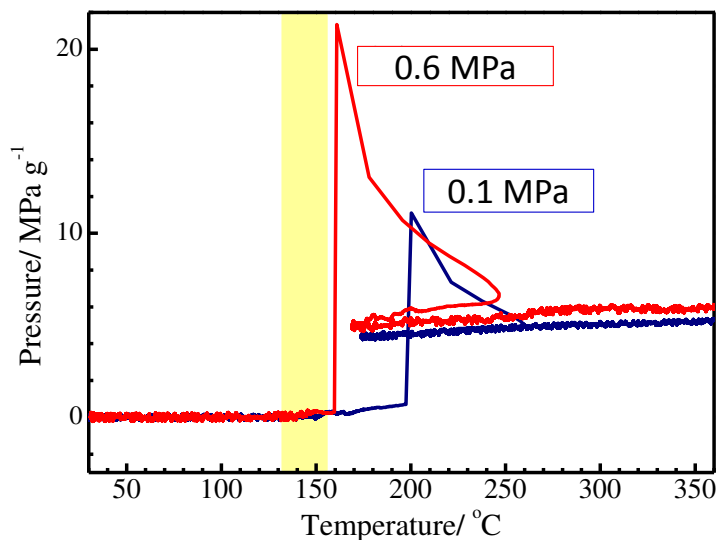
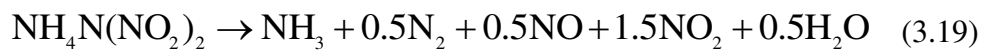


Fig.3.35 Pressure generation behavior of ADN

3.7.2.3 凝縮相の分析

ADNを2.1 MPaの圧力下で定速昇温した際のラマンスペクトルの変化をFig.3.36に示す。3.5.4.2における大気圧での結果と同様、95 °Cでは、ADNの NO_2^- (1520, 1340, 1170, 1040, 830, 760, 480 cm^{-1}) および N_3 (950 cm^{-1}) に由来するラマン散乱が観測され、1040, 710 cm^{-1} におけるAN由来のピーク強度が昇温とともに増加した。一方、ADN由来のピークの強度は約135 °Cからすべて同様の挙動で減少した。さらに昇温を続けるとAN由来のピーク強度も減少し、最終的にすべてのピークが観測されなくなった。また、測定中、ADNおよびAN由来以外のラマン散乱は観測されなかった。したがって、雰囲気圧力に依らず、ADNの主な凝縮相生成物はANであることがわかった。また、加圧下では大気圧と比較して、ANが高温まで残留し、ANの気化が抑制される様子も観測された。

次に、ラマンスペクトルにおけるADNとAN由来のピーク (1350 cm^{-1} , 1040 cm^{-1}) の強度比を基に、昇温時の凝縮相中のANの存在割合を求めた (Fig.3.37)。ここでは、凝縮相がすべてADNとANであると仮定して計算を行った。大気圧雰囲気では、ADNの減少はDSCにおける発熱とほぼ等しい温度から開始した。一方、加圧条件では雰囲気圧の上昇に伴い、分解初期の発熱は顕著に観測されるようになったが、特に1 MPa以上ではANの生成開始温度は上昇した。なお、2 MPa以上ではほぼ同じ開始温度が得られた。この要因としては次の2つが考えられる。一つ目はANを生成しない反応の進行である。ANを生じないADNの分解反応は、既往の研究^{4,7)}では下記の反応が提案されている。



二つ目として、AN が生成後すぐに分解することが挙げられる。AN は酸性条件^{38,39)} や NO_2 雰囲気⁴⁰⁾ において分解が促進することが報告されている。

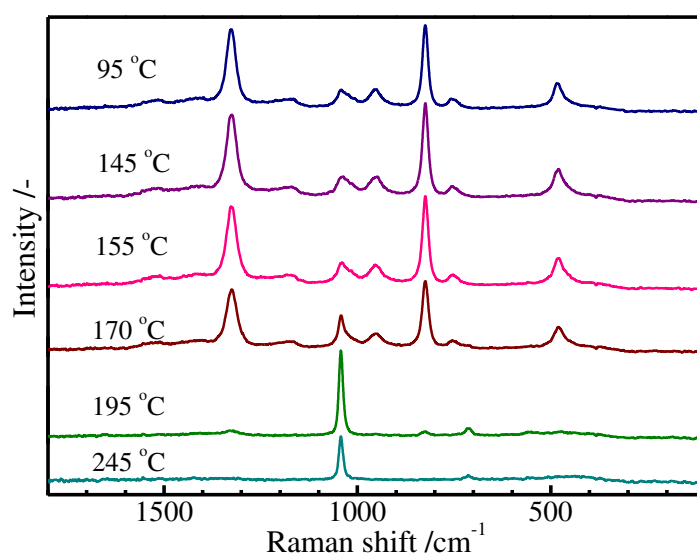


Fig.3.36 Raman spectra of materials in the DSC pans at each temperature under 2.1 MPa

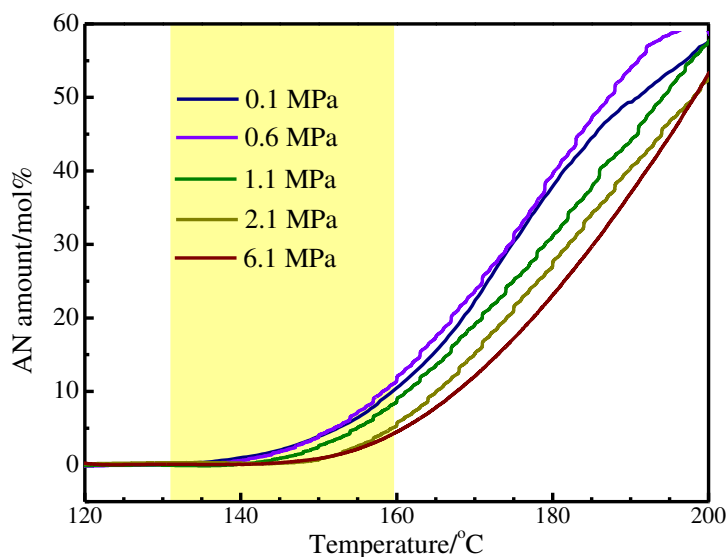


Fig.3.37 AN ratio in condensed phase during heating

3.7.2.4 硝酸アンモニウムの影響

ここで、分解生成物である AN の影響を把握するため、ADN/AN (9.5/0.5, 8/2, 2/8) 混合物について加圧条件 (2.1 MPa) での熱挙動を観測した。測定結果を Fig.3.38 および Table 3.7 に示す。AN を混合すると、130-220 °C における ADN の熱分解に由来する発熱に変化が観測された。まず、ADN 単体では 150 °C および 175 °C にピークが観測されたが、AN を混合すると、150 °C のピークが観測されなくなった。ADN/AN=8/2 では ADN 単体と比較して、175 °C の発熱が顕著に観測されるようになった。AN により分解初期の発熱反応が抑制されたことが考えられる。また、発熱量 $Q_{DSC-1st}$ は AN の割合が大きいくほど減少したが、AN 量との間に相関性は得られなかった。また、 $Q_{DSC-2nd}$ は AN が存在する系では大きくなったが、ADN すべてが AN に分解したと仮定した場合と比較すると小さかった。したがって、AN は ADN の分解 (130-220 °C) と同時に一部が分解することが考えられる。

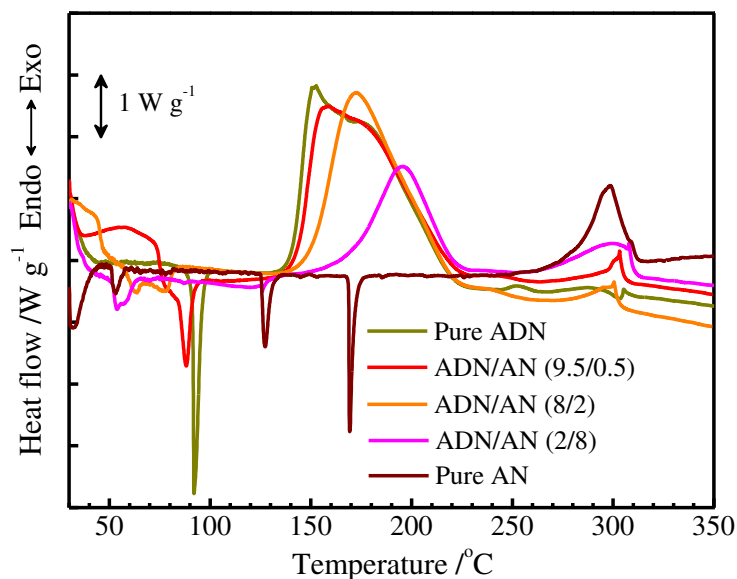


Fig.3.38 PDSC results of ADN/AN mixtures under 2.1 MPa

Table 3.7 Summary of PDSC results of ADN/AN mixtures under 2.1 MPa

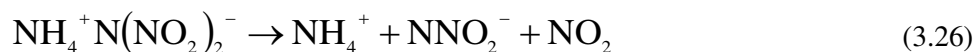
ADN/AN (molar ratio)	$Q_{\text{DSC-1st}}$ /kJ g ⁻¹	$Q_{\text{DSC-2nd}}$ /kJ g ⁻¹
10/0	1.8	0.01
9.5/0.5	1.7	0.07
8/2	1.5	0.06
2/8	0.7	0.2

3.7.2.5 加圧条件における分解の初期反応

以上の加圧条件での分析結果より，ADN の熱分解の初期反応について下記のことがわかった。

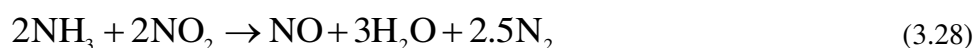
- ① 何らかの発熱反応が分解初期に進行する
- ② NO₂が凝縮相中に残留し，分解反応に影響を与える
- ③ すべてのガスおよびANは検出されない
- ④ ANが存在すると分解初期の発熱反応が抑制される

ここで，NO₂が寄与する反応について以下で考察する。まず，NO₂の生成については，HDN またはジニトラミドイオンの分解が考えられる。



また、 NO_2 が寄与する反応としては、下記が考えられる。

・ NH_3 の酸化



・ HNO_3 の生成



・ $\text{N}(\text{NO}_2)_3$ の生成



・ N_2O_4 の生成



3.7.2.2の結果より、分解初期反応はガスを生成しない発熱反応であったことから、(3.29)および(3.31)の反応が進行している可能性が高い。また、この分解初期反応は、ANを混合すると観測されなくなったことから、主反応の生成物であるAN生成とともに抑制されることが考えられる。

3.8 昇温速度が熱分解に与える影響

TG-DTA-MSの昇温速度を変化させ、分解生成ガスの変化を観測した。昇温速度を低下させることにより、気相における反応が未反応となることや、凝縮相における反応がさらに進行することが予測される。

3.8.1 実験方法

測定試料として細谷火工製ADNを用いた。

測定は、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TG-DTA-MS昇温試験を行った。各試料約3mgをアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度3, 10 K min⁻¹、到達温度350℃、キャリアーガスをHe(200 mL min⁻¹)とした。

3.8.2 測定結果および考察

昇温速度を 10 K min^{-1} , 3 K min^{-1} としたときの各温度域における生成ガスの MS スペクトルをそれぞれ Figs.3.39, 3.40 に示す。それぞれの結果を比較すると、生成ガスの種類については変化が確認されず、 NH_3 ガスは検出されなかった。したがって、 NH_3 はガスとして生成していないことが考えられた。また、 3 K min^{-1} では 10 K min^{-1} の測定結果と比較して、全温度域において $m/z=28$ のガスの生成割合の増加が観測された。また、低温側では $m/z=18$ のガスの生成割合の増加が、高温側では $m/z=46$, 30 の生成割合のガスの減少が観測された。その他の質量数のガスについては、昇温速度が低下しても生成割合に顕著な変化は観測されなかった。これらの結果より、昇温速度を低下させることにより、低温側では N_2 および H_2O ガスの生成割合増加、高温側では N_2 ガスの生成割合増加および NO_2 ガスの生成量減少が考えられた。

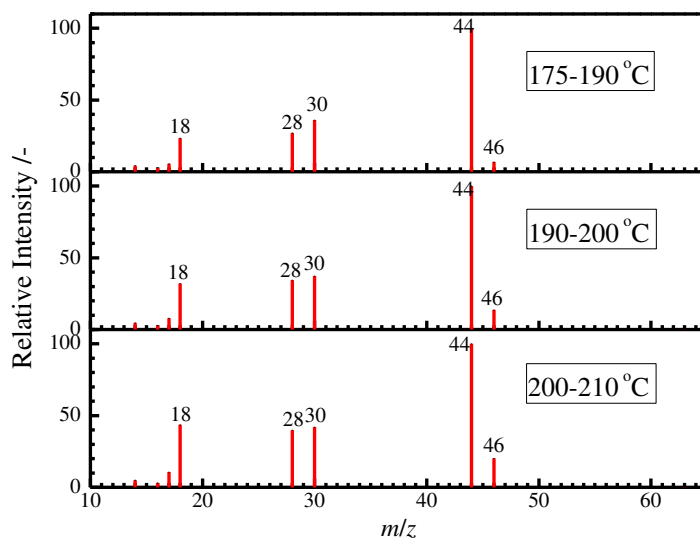


Fig.3.39 MS spectra of evolved gases at each temperature range (10 K min^{-1})

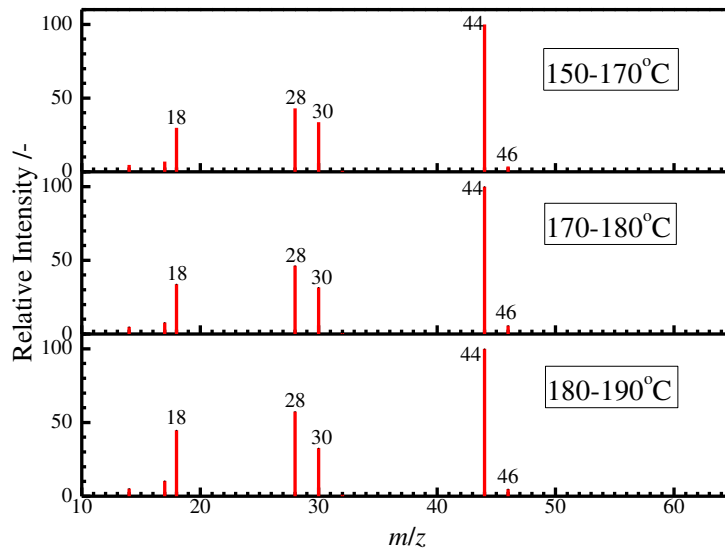
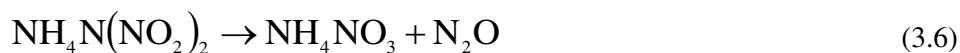


Fig.3.40 MS spectra of evolved gases at each temperature range (3 K min⁻¹)

3.9 アンモニウムジニトラミドの熱分解機構の推定

以上の結果より、ADNの熱分解機構を推定した。まず、ADN単体の大気圧雰囲気における熱挙動および生成物の同時測定から、ADNの分解は多段階で進行することがわかった。まず、低温側(135-175 °C)ではADNの発熱分解が開始すると同時にAN(凝縮相)およびN₂O(ガス)の生成が開始し、特に初期段階(165 °C以下)ではADNの減少量とANの生成量が等しかった。したがって、低温側における主反応は、



であることが示された。

高温側(175-220 °C)では2段階のガス生成反応が観測され、一つ目はN₂Oを生成する反応、二つ目はH₂O, N₂, NO₂を生成する反応であった。また、凝縮相ではADNの減少が継続し、185 °C以上ではADNとともにANが分解する様子が観測された。高温側における反応の一つはADNおよびANがN₂Oに分解する反応、もう一つの反応はADNおよびANのH₂O, N₂, NO₂への分解であることが考えられた。N₂O生成反応については、この温度域において新たなピークとして観測されたことから、低温側とは異なる機構であることが考えられる。

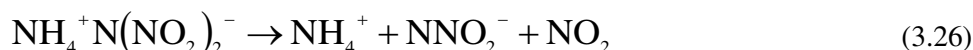
ここで、添加物の混合および雰囲気の加圧が及ぼした影響を基に、分解機構について考察する。

ADNは約92 °Cで融解すると、他のオニウム塩のように解離[式(3.1)]または電離[式(3.6)]する。解離によって生じるHDNはN(NO₂)₂と比較して非常に不安定であり、

分解速度が大きい⁴¹⁾。2章における分子軌道計算の結果から、凝縮相ではほとんどが NH_4^+ および $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ として存在することが示された。

次に分解初期の反応について考察する。 CuO の混合により分解初期に顕著な発熱が観測されたとともに、 $\text{Cu}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ の存在が示唆された。 $\text{Cu}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ は式(3.10)にあるように CuO と HDN の反応により生成する物質である。したがって、ADN の分解初期には HDN が存在することが考えられる。

また、加圧条件での測定では NO_2 が寄与する発熱反応が凝縮相で起こり、その後 AN と N_2O が生成する主反応が進行することが示された。したがって、まず融解後 NO_2 の生成反応が起こることが考えられる。 NO_2 生成反応の候補としては、HDN の分解 [式(3.24)], $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2^-$ の分解 [式(3.25)] が挙げられるが、ADN は凝縮相中では $\text{NH}_4^+ [\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2^-$ の形が安定であることが2章で示されており、ここでは式(3.26)の反応が進行したことが考えられる。



加圧条件において分解初期に発熱反応が顕著に観測され、大気圧での測定で観測された NO_2 , H_2O ガス発生が抑制されることがわかった。これらの結果より、分解初期における HNO_3 の生成 [式(3.29)], N_2O_4 の生成 [式(3.30)] が考えられた。式(3.28)における H_2O の由来としては ADN の分解反応のほか、結晶中の水分も考えられる。



HDN と $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2^-$ は式(3.31)のような平衡状態にある。



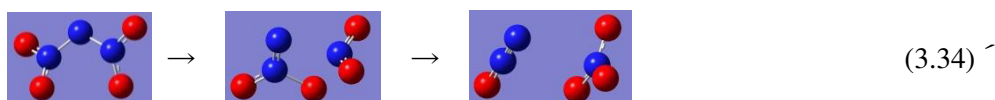
ADN の融解時にはほとんどが $\text{NH}_4^+ [\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2^-$ の形であるが、式(3.29)の反応で HNO_3 が生成すると、平衡は HDN 生成側に傾く。HDN は $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2^-$ と比較して非常に反応性が高く、分解速度も大きい^{34,41)} ため、生成後直ちに分解する。



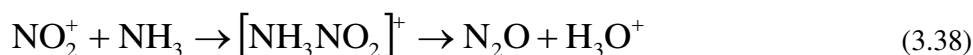
式(3.32)の反応では HNO_3 がすることから、式(3.31)の平衡は HDN 生成側に傾き、分解がさらに促進されることが考えられる。一方で式(3.31)では平衡が HDN 生成側に傾くと同時に AN の生成も進行する。 HNO_3 は式(3.31)の反応以外にも NH_3 をはじめとした物質の酸化、自身のガス化などによって消費されるが、AN は HNO_3 より安定で系内に蓄積していくことが考えられる。AN は系の酸強度低下や HDN の消費といった働きをすることで系内の HDN 濃度を減少させ、ADN の分解初期の発熱反応を抑制することが

3.6.2, 3.7 における実験より示された。以上より, ADN の熱分解の初期では NO₂ 生成をきっかけに HDN の生成と分解が進行し, AN の濃度が増加するに従って抑制されていくことが考えられた。なお, Oxley ら³⁾ や Vyazovkin ら⁷⁾ によっても, NO₂ 雰囲気では ADN の分解が促進することが報告されている。

上記の反応より高温側でも N₂O に由来するピークが観測され, さらに変曲点を有していたことから, 分解初期とは異なる機構の N₂O 生成反応が 2 段階で進行することが生成ガス分析から示された。また, この発熱反応は, AN 混合や加圧を行っても大きな影響は受けなかった。凝縮相では, 分解開始から ADN の減少および AN の生成が進行しており, N₂O 生成反応の一つ目として, N(NO₂)₂⁻ の分解による N₂O と NO₃⁻ の生成が進行したと考えられる。ADN/AN 混合物の分析において, AN の割合が大きい系では N₂O の生成が減少したことからも支持される。反応経路としては, 式(3.34)のように遷移状態 [NO₂ · NNO₂⁻] を経由した反応が推定される。なお, 式(3.34)^ˆ は, 量子化学計算ソフト Gaussian 09⁴²⁾ を用いて rb3lyp/631G++(d,p) レベルで行った, 凝縮相中 (SCRF=water) における反応経路 (IRC) 計算の結果である。



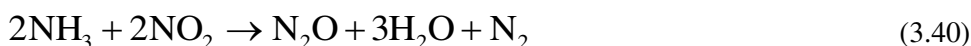
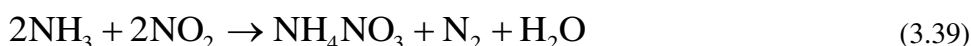
また, 高温で観測された N₂O 生成反応としては AN の分解が考えられる。PDSC-Raman では, 高温で凝縮相に存在する物質として AN が観測され, さらに発熱分解した。AN の熱分解機構は温度により異なることが報告されており⁴³⁾, 本実験の温度域においては Oxley ら²⁹⁾ が提案したイオン反応が主に進行していると考えられる。AN は HNO₃ と NH₃ に解離した [式(3.35)] 後, HNO₃ の分解により NO₂⁺ を生成し [式(3.36), (3.37)], これが NH₃ を攻撃し, 酸化させる [式(3.38)]。AN 単体の分解よりも低温で分解が観測されたが, NO₂ や酸が存在すると, 分解が促進されることが報告されている^{40,44)}。



高温側の H₂O, N₂, NO₂ 生成反応は ADN および AN の分解反応であると考えられる。ADN の DSC-Raman 測定で ADN が反応終了直後まで系に存在したこと, ADN/AN 混合物の分析において, AN の割合が大きい系では ADN の分解時に N₂O の生成割合が減少

したことから、 $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ の H_2O 、 N_2 、 NO_2 などへの熱分解も進行していることが考えられる。 N_2O を生成しないADNの分解反応としては、既往の研究^{4,7)}でも挙げられている式(3.18)-(3.21)の反応が進行していることが考えられる。

昇温速度を低下させたときに N_2 の生成割合増加が確認された。ADNの熱分解反応の一つとして N_2 の生成反応が凝縮相中で進行していたと考えられる。 N_2 が生成する主な反応としては以下の反応が提案されている。^{2,4,7,45)}



上式中の NH_3 は主に式(3.11)に示すANの解離によって供給されると考えられる。昇温速度を低下させると低温側での N_2 および H_2O ガスの生成割合増加が観測されたことから、式(3.41)の反応が進行した可能性がある。また、高温側では N_2 ガスの生成割合増加および NO_2 ガスの生成量減少が観測されたことから、高温側の反応の一つは式(3.39)または式(3.40)であると考えられる。

また、式(3.35)により生じる HNO_3 の分解によっても H_2O 、 NO_2 が生成する²⁾。



ここで、TG-DTA-MS昇温試験において、高温側の2段階目で $m/z=46$ のガスの生成割合が増加したのは、アンモニアが他の反応によって消費され HNO_3 が過剰になり式(3.38)の反応が進行せず式(3.42)の反応が主反応となったこと、または式(3.35)の解離により生じた HNO_3 が気化したためであると考えられる。

3.10 まとめ

ADNの熱分解機構解明に向け、ADNの熱挙動および生成物の同時解析を行った。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機構での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。

添加物の混合および雰囲気に加圧が熱分解に与える影響を解析し、その結果を基に分解機構の検討を行った。 CuO を混合すると、ADNの熱分解が促進され、分解初期の反応が顕著に観測された。まず融解直後にADNの解離により生じたHDNと CuO が反応して $\text{Cu}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ が生成し、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{NO}_3)_2$ を経由して CuO とガスとなることが示された。また、硝酸アンモニウム(AN)を混合すると、ADNの分解初期反応が抑制され

た。NO₃による HDN 生成の抑制が考えられた。加圧条件の測定より、分解初期に凝縮相における NO₂ が寄与する発熱反応が進行することが示された。

ADN の分解は、初期では NO₂ の生成をきっかけとして HDN の生成・分解が進行し、AN と N₂O が生成することが考えられた。AN の濃度が増加すると N(NO₂)₂ の分解が進行することがし得された。この反応の主生成物も AN と N₂O であることがわかった。また、さらに昇温を続けると ADN とともに AN が分解し、N₂O、H₂O、N₂、NO₂ が生成する反応が進行することが考えられた。以上より、本研究では ADN の熱分解反応機構、特に分解初期反応について知見を得ることができた。

第 3 章の参考文献

- 1) P. Thakre, Y. Duan, V. Yang, Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, *Combust. Flame*, 161 (2014), pp.347-362.
- 2) R. Yang, P. Thakre, and V. Yang, Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Dinitramide (Review), *Comb. Explos. Shock Waves*, 41 (2005), pp.657-679.
- 3) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ¹⁵N and ²H isotopomers, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997), pp.5646-5652.
- 4) S. Löbbecke, H. H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 22 (1997), pp.184-188.
- 5) 滝下幸男, 寺本康博, アンモニウムジニトラミドの熱分解特性(第 1 報), *火薬学会誌*, 58 (1997), pp.23-28.
- 6) 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, *Combust. Flame*, 92 (1993), pp.178-186.
- 7) S. Vyazovkin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition, *J Phys Chem A*, 101 (1997), pp.5653-5658.
- 8) A. G. Shimakov O. P. Korobeinichev, T. A. Bol'shova, Thermal decomposition of ammonium dinitramide vapor in a two-temperature flow reactor, *Combust. Explos. Shock Waves*, 38 (2002), pp.284-294.
- 9) D. E. G. Jones, Q. S. M. Kwok, M. Vachon, C. Badeen, W. Ridley, Characterization of ADN and ADN-based propellants, *Propel. Explos Pyrotech*, 30 (2005) , pp.140-147.
- 10) 田中誠之, 飯田芳男, 基礎科学選書 7 機器分析, 裳華房 (2006), pp.57-66, 78-105, 114-120.

- 11) 川面博司, 川鍋康治, 谷口寛一, 中野三郎, 山田紘一, 機器分析 基礎と応用一第 2 版一, 廣川書店 (1995), pp.98-101.
- 12) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川次郎, 芝哲夫監修: 第 2 版 機器分析のてびき 3, 1-18, 化学同人 (2006)
- 13) 小澤丈夫, 吉田博久編, 最新熱分析, 講談社サイエンティフィック (2005), pp.32-37.
- 14) Y. Izato, A. Miyake, H. Echigoya, Influence of the physical properties of carbon on the thermal decomposition behavior of ammonium nitrate and carbon mixtures, *Sci. Tech. Energ. Matter.*, 70 (2009), pp.101-104.
- 15) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川次郎, 芝哲夫監修: 第 2 版 機器分析のてびき 1, 化学同人 (2003), pp.79-80.
- 16) NIST Chemistry Web Book, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2015/01/06 閲覧)
- 17) K. O. Christe, W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, R. Gilardi, The dinitramide anion, $N(NO_2)_2$, *Inorg. Chem.*, 35 (1996), pp.5068-5071.
- 18) 濱口宏夫, 平川暁子 編, ラマン分光分析, 学会出版センター (2009), pp.229-248.
- 19) H. Lucas, J. P. Petitet, High pressure Raman spectroscopy of nitric acid, *J. Phys. Chem. A.*, 103 (1999), pp.8952-8958.
- 20) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Role of additives in the combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.518-522.
- 21) Y. Miyata, K. Hasue, Burning characteristics of aminoguanidinium 5,5'-azobis-1H-tetrazolate/ ammonium nitrate mixture-effects of particle size and composition ratio on burning rate, *J. Energ. Matter.* 29 (2011), pp.344-359.
- 22) K. Kajiyama, Y. Izato, A. Miyake, Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper(II) oxide mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1475-1480.
- 23) Y. Izato, K. Kajiyama, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate and copper(II) oxide mixtures, *Sci. Tech. Energ. Matter.*, 75 (2014), pp.128-133.
- 24) K. Ikeda, Y. Shiraishi, S. Date, Burning characteristics of some azodicarbonamide / ammonium nitrate / additive mixtures, *Sci. Tech. Energ. Matter.*, 75 (2014), pp.59-63.
- 25) Y. Miyata, S. Date, K. Hasue, Effect of additional copper(II) oxide on the combustion of 5-amino-1H-tetrazole and lithium perchlorate mixtures (I) -Examination of the burning mechanism-, *Sci. Tech. Energ. Matter.*, 68 (2007), pp.125-130.
- 26) Y. Miyata, S. Date, K. Hasue, Effect of additional copper(II) oxide on the combustion of 5-amino-1H-tetrazole and lithium perchlorate mixtures (II) -Thermal analyses of 5-amino-1H-tetrazole, lithium perchlorate, and copper(II) oxide-, *Sci. Tech. Energ. Matter.*, 68 (2007), pp.131-135.
- 27) H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry, Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C*, 6 (1963),

- pp.183-195.
- 28) C. C. Addison, A. A. Hathaway, The vapour pressure of anhydrous copper nitrate, and its molecular weight in the vapour state, *J. Chem. Soc.*, (1958), pp.3099-106.
 - 29) J. C. Oxley, J. L. Smith, E. Rogers, M. Yu, Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.23-45.
 - 30) I. V. Morozov, A. A. Fedorova, A. V. Knotko, O. R. Valedinskaja, E. Kemnitz, Mixed 3d-metal oxides prepared using molten ammonium nitrate, *Mendeleev Commun.*, 14 (2004), pp.138-139.
 - 31) J. G. Jackson, R. W. Fonseca, J. A. Holcombe, Mass spectral studies of thermal decomposition of metal nitrates, *Spectrochim. Acta B*, 50 (1995), pp.1449-1457.
 - 32) 松本幸太郎, 中臺啓太, 生出翔, 高橋賢一, 桑原卓雄, 于秀超, 芝本秀文, 羽生宏人, ADN/AN 系コンポジット推進薬の着火特性, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-11-005 (2012), pp.25-32.
 - 33) V. A. Starunin, A. P. D'Yakov, G. B. Manelis, Combustion of ammonium dinitramide, *Combust. Flame*, 117 (1999), pp.429-434.
 - 34) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, G. B. Manelis, L. P. Andrienko, Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide-2 Kinetics of the reactions of dinitramide with decomposition products and other components of a solution, *Russ. Chem. Bull.*, 47 (1998), pp.39-45.
 - 35) V. A. Tartakovsky, O. A. Luk'yanov, Synthesis of Dinitramide Salts, *Proc. 25th Int'l Annual Conf. ICT*, (1994), Karlsruhe, Germany.
 - 36) 日本化学会 編, 化学便覧基礎編 改訂第 5 版, 丸善 (2004), p.II-354.
 - 37) A. S. Tompa, Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN), *Thermochim. Acta*, 357-358 (2000), pp.177-193.
 - 38) C. Oommen, S. R. Jain, Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer. *J. Hazardous Matter.*, 67 (1999), pp.253-281.
 - 39) J. Sun, Z. Sun, Q. Wang, H. Ding, T. Wang, C. Jiang, Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate, *J. Hazardous Matter.* 127 (2005), pp.204-210.
 - 40) A. Kolaczowski, A. Biskupski, The effect of nitric oxide and nitrogen dioxide on the thermal decomposition of ammonium nitrate, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 31 (1981), pp.424-430.
 - 41) A. I. Kazakov, Y. I. Rubtsov, G. B. Manelis, L. P. Andrienko, Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide-1 Decomposition of different form of dinitramide, *Russ. Chem. Bull.*, 46 (1997), pp.2015-2020.
 - 42) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K.

Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, revision B. 01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2010).

- 43) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshchikov, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Ammonium nitrate: Combustion mechanism and the role of additives, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 30 (2005), pp.269-280.
- 44) J. Suna, Z. Suna, Q. Wang, H. Ding, T. Wang, C. Jiang, Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate, *J. Hazardous Matter.*, B127 (2005), pp.204-210.
- 45) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshchikov, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, Part2: combustion mechanism, *J. Propul. Power*, 22 (2006), pp.777-785.

第4章 アンモニウムジニトラミドの熱分解速度の解析

4.1 概要

熱分解速度の理解は3章における熱分解機構と合わせて寿命予測、適切な貯蔵、安定剤の選択、ADNの燃焼挙動の解析などに必要となる重要な知見である。本章ではADNの熱分解速度の解析を行い、ADN推進薬の長期安定性および燃焼挙動について検討した。長期安定性の把握には高感度熱量計(TAM)による等温試験を行い、速度論パラメータを算出した。得られた結果を基に長期安定性を予測し、実環境貯蔵されたADNとの比較を行った。また、実環境試料の分析から、経時変化がADNの熱分解に与える影響について検討した。燃焼挙動の把握については、SC-DSC昇温試験の結果を基に、燃焼時にADNが凝縮相で分解する量を推定した。

4.2 熱分解速度の解析

ADNの熱分解の速度論パラメータを得るため、ADNの発熱挙動を観測して解析を行った。

4.2.1 実験方法

ADNの発熱挙動を把握するため、SC-DSC昇温試験およびTAM等温試験を行った。

SC-DSC昇温試験には、TA Instruments製Q200を用いた。ADN 1 mgをSUS303製セルに秤量して密封し、温度範囲を30-350 °Cとして0.5, 1, 2, 4, 8 K min⁻¹で昇温した。

TAM等温試験にはThermometric(現TA Instruments)製の高感度熱量計TAMIIIによる等温試験を行った。TAMIIIの装置図および装置仕様をそれぞれFig.4.1およびTable 4.1に示す。大気雰囲気中でSUS製セルにADN約100 mg秤量し密封した。測定温度は115, 113, 110, 105, 100 °Cとした。

高感度熱量計(Thermal Activity Monitor, TAM)は高感度の示差型の熱量計であり、nWオーダーの測定が可能である。試料周辺の熱電対と0.1 mKの精度で制御可能な高精度の温度自動制御器により高感度が実現されている。TAMは特に化学物質の貯蔵における長期安定性の研究に適している。容器内で化学反応および相転移や吸着といった物理現象が起こると、サンプル内に温度変化が生じる。その結果、周囲のヒートシンクとの温度差が発生し、ヒートフローが生じる。ヒートフローに比例した起電力がサーモパイルに発生する^{1,2)}。

Table 4.1 Specification of TAMIII

カロリーメータ	マイクロカロリーメータ 20 mL
熱媒体	オイル
測定温度範囲	15-150 °C
温度誤差	< ±100 μK/24h
走査速度	< ±2 K/h
ヒートフロー誤差	< 1 %
ベースライン変動	< 200 nW/24h



Fig.4.1 TAMIII

4.2.2 結果および考察

SC-DSC 昇温試験の結果を Fig.4.2 に示す。92 °C における ADN の融解に由来する吸熱の後、熱分解に伴う 2 段階の発熱が観測された。それぞれの発熱量は 1.9 kJ g⁻¹, 0.7 kJ g⁻¹であった。ここでは、ADN の分解に起因する 1 段階目の発熱について解析した。また、発熱量より反応率 (ある時刻における総発熱量 Q_{tot} に対する発熱量 Q の割合) を求めた (Fig.4.3)。

$$\alpha = \frac{Q}{Q_{tot}} \quad (4.1)$$

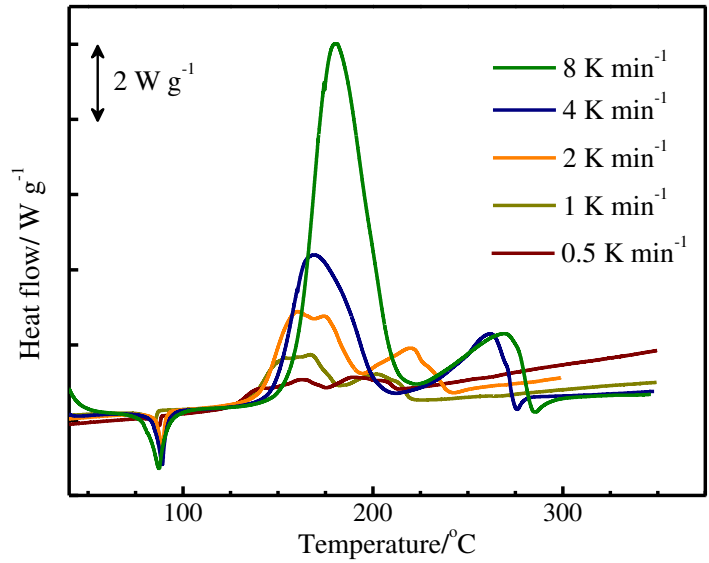


Fig.4.2 SC-DSC results of ADN

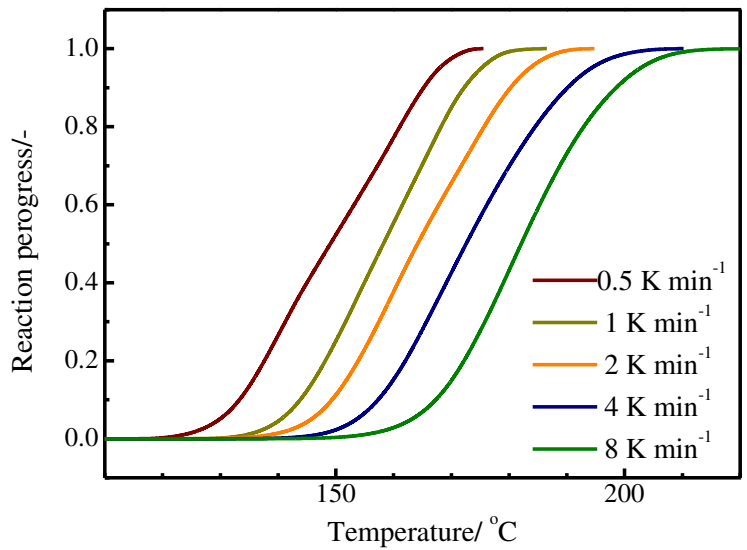


Fig.4.3 Reaction progress of ADN decomposition between SC-DSC scanning tests

TAM 等温試験により得られた発熱挙動を Fig.4.4 に示す。0.3-0.8 日後から、発熱量 0.7 kJ g^{-1} の発熱が観測された。測定後の残留物について ADN と同濃度の水溶液を調製し、紫外分光分析を行った結果、ADN に由来する 284.4 nm における吸光度が減少しており、測定中に ADN の分解が起こっていることを確認した (Fig.4.5)。また、残留物の赤外分光分析の結果、 NH_4^+ および NO_3^- の赤外吸収が観測された (Fig.4.6) ことから、等温試験中に AN が生成していることが示された。さらに、測定後のセルからガスをシリンジで

採取し赤外分光分析を行った結果, N_2O および NO_2 が存在すること確認した (Fig.4.7)。これらの挙動は3章における DSC-Raman, TG-DTA-MS 昇温試験における挙動と類似であった。また, 発熱量から反応率を求めた (Fig.4.8)。

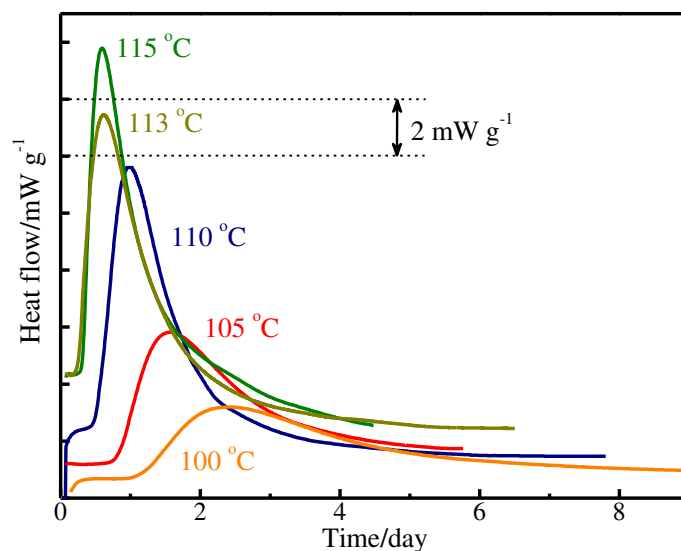


Fig. 4.4 Heat flow of ADN decomposition from isothermal tests

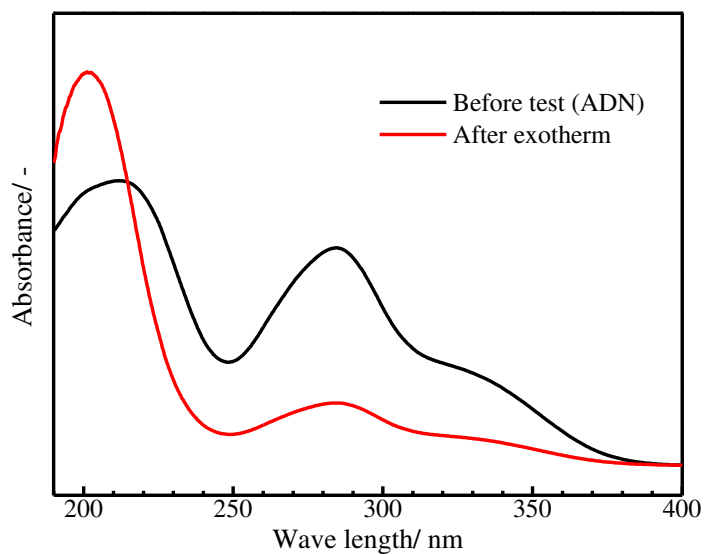


Fig.4.5 UV spectra of ADN before test and after test (105 °C)

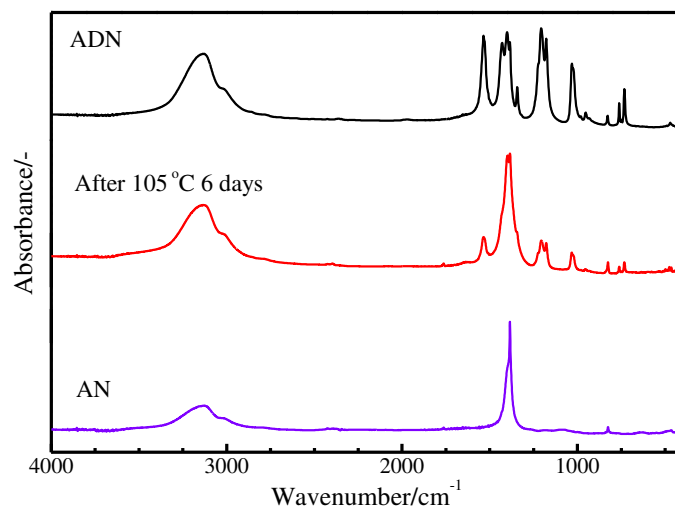


Fig.4.6 IR spectra of pure ADN, residue after test and AN

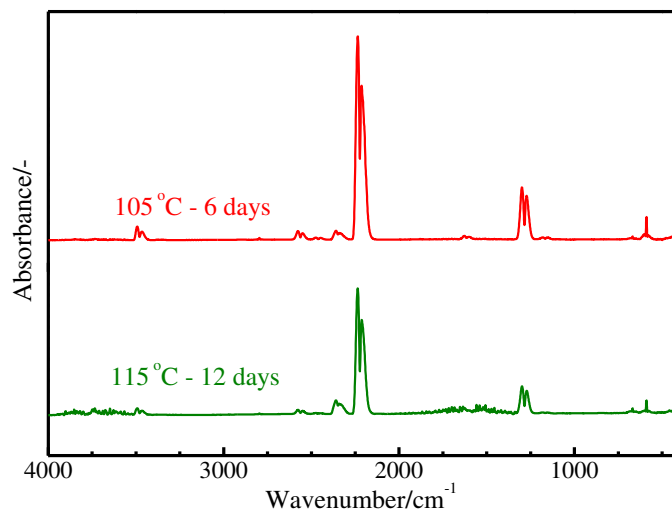


Fig.4.7 IR spectra of evolved gas after TAM isothermal tests

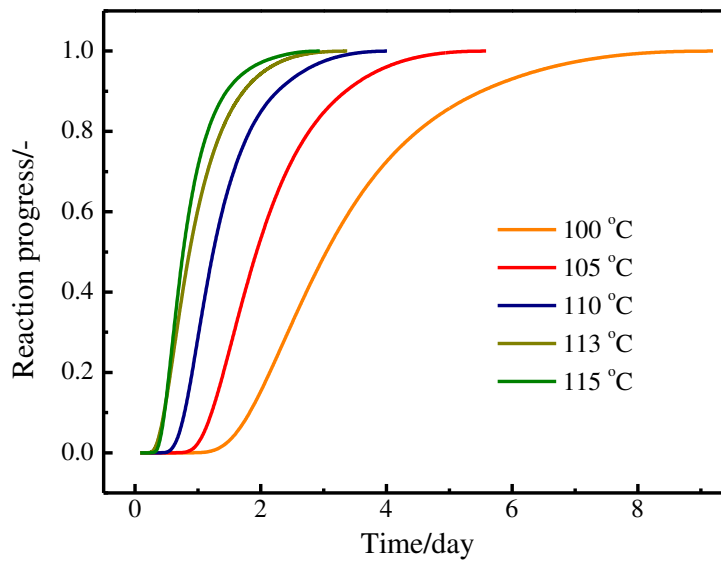


Fig.4.8 Reaction progress of ADN decomposition between TAM isothermal tests

4.2.2 熱分解反応の速度論解析

4.2.2.1 速度論解析の基本式^{3,4)}

微分型および積分型の速度論モデル関数 $f(\alpha)$ および $g(\alpha)$ を用いると、ある一定温度で進行する単一の素反応過程に対する反応速度式は式(4.2)および式(4.3)により表わされる。

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (4.2)$$

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt \quad (4.3)$$

α は反応率、 t は時間、 k は反応速度定数である。代表的な反応モデルを Table 4.2 にまとめた。ここで、 k は式(4.4)のように Arrhenius 型の温度依存性を示すことが多い。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

A は頻度因子、 E_a は見かけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式(4.2)-(4.4)から式(4.5)および式(4.6)を得る。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.5)$$

$$g(\alpha) = At \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.6)$$

式(4.5)および式(4.6)は、単一の反応機構で進行する反応に対する基本的な速度式であり、理想的にはいかなる温度変化様式での速度論データにも適用することができる。

Table 4.2 Kinetic functions used in this study³⁻⁶⁾

Reaction model	$g(\alpha)$
n th order ($n \neq 1$)	$(1-\alpha)^n$
1st order	$1-\alpha$
1D diffusion	$(2\alpha)^{-1}$
2D diffusion	$-\ln(1-\alpha)$
3D diffusion	$2/3 \cdot \{(1-\alpha)^{-1/3} - (1-\alpha)^{-2/3}\}$
Contacting cylinder	$1/2 \cdot (1-\alpha)^{-1/2}$
Contacting sphere	$1/3 \cdot (1-\alpha)^{-2/3}$

4.2.2.2 解析方法

これまでに、数多くの速度論解析法が提案されているが、それぞれの解析方法には、解析法導出のための前提条件や方法論により、実際の解析において考慮すべき特徴がある。本研究では、今日でも十分な実用性が認められる代表的な解析法である等温的手法および Friedman 法による解析を行った。

等温的手法^{2,3)}

種々の一定温度で測定した一連の熱分析曲線をもとにして、式(4.1)または式(4.2)に従い、等温的手法による速度論解析を行うことができる。ある一定温度において微分法では種々の $f(\alpha)$ に対して da/dt を、積分法では種々の $g(\alpha)$ に対して t をプロットする。式(4.1)および式(4.2)の関係から、適合する $f(\alpha)$ あるいは $g(\alpha)$ を用いるプロットは、それぞれ傾き k^1 および k の原点を通る直線となるため、種々の速度論関数を仮定したプロットの直線性や原点からの偏差を比較して、最も適合する反応モデルを選定する。また、プロットの傾きからその温度における k 値を求める。種々の温度での k 値を求めた後、Arrhenius プロットから E_a および A の値を決定する。

熱分析における等温測定は、温度が一定に保たれる以前に反応が開始する場合が多い。また、測定温度が低すぎると許容時間内に反応が完結しないなどの測定上の問題がある。

このため、等温測定が可能な温度範囲が狭い範囲に限られるが、定速昇温下での測定に比べて緩やかな速度で反応が進行するため、自己冷却や自生雰囲気の影響が比較的小さいデータを得ることができる。

Friedman 法

Friedman 法^{3,9)} は異なる複数の昇温速度での測定から得た速度論的データ系列を用い、同一の反応率 α におけるデータ点の関係から E_a の値を決定する方法 (等変化率法) の一つである。Friedman 法の解析式は、式(4.5)の両辺の対数をとることで導かれる。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4.7)$$

α が一定の場合、右辺の対数項は定数となる。複数の測定について同一の α におけるデータ点を用いて $\ln(d\alpha/dt)$ に対して T^{-1} をプロットすると、傾き $-E_a/R$ の直線が得られる。この方法の利点は、 $f(\alpha)$ を決めることなく E_a を求められる点である。また、この方法は微分型の速度式をもとにしているため、種々の定速昇温下での熱分析曲線に限らず、等温下あるいは動的非等温下での熱分析曲線にも適用できる。理論的には、温度プログラム様式の異なるすべての熱分析曲線に対して、一括して Friedman プロットを行うことも可能である^{8,9)}。

4.2.2.3 解析結果

等温的手法

本研究では Table 4.2 に挙げた反応モデルについて、TAM 等温試験の各測定温度において $g(\alpha)$ と t の関係をプロットした。原点を通る近似曲線を作図した際に最も直線に近くなるモデルを ADN 分解の反応モデルとして選択した。

Fig.4.9 は 100 °C における $g(\alpha)$ と t の関係である。これらのうち最も直線に近いのは 0.6 次反応の $g(\alpha)$ であった。同様にして他の測定温度についても $g(\alpha)$ と t の関係を検討した (Table 4.3)。その結果、TAM 等温試験中の ADN の熱分解反応は n 次 ($n=0.6-0.8$) 反応であることが実験的にわかった。そこで、得られた n の値を平均し、本反応は 0.7 次反応であると決定した。各温度における反応を 0.7 次反応とした時の線型近似曲線の傾き、すなわち反応速度定数は Table 4.4 に示す通りとなった。得られた反応速度定数を用いて Arrhenius プロットを行った (Fig.4.10)。Fig.4.10 より、本反応の活性化エネルギーは 93.9 kJ mol^{-1} 、頻度因子は $4.89 \times 10^7 (\text{mol m}^{-3})^{0.3} \text{ s}^{-1}$ と求められた。以上の結果を用いて式(4.6)を整理すると、式(4.8)に示す貯蔵温度 T_s において反応率 α に達するまでの時間 t を予測式が導かれた。

$$t = \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-0.7}}{(1 - 0.7)A \exp(-E/RT_s)} \quad (4.8)$$

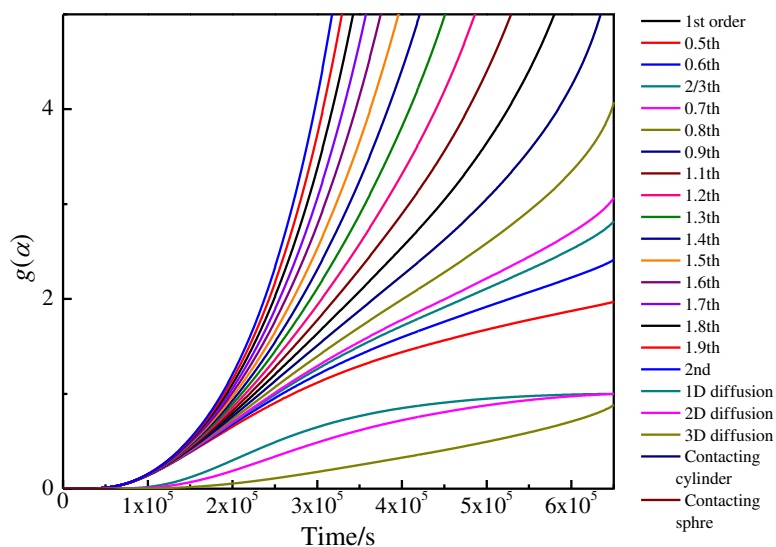


Fig.4.9 Relationship between kinetic functions $g(\alpha)$ and time at 100°C

Table 4.3 Reaction model of ADN decomposition at each temperature

Temperature /°C	Reaction model
100	0.6th reaction
105	0.6th reaction
110	0.8th reaction
113	0.7th reaction
115	0.8th reaction

Table 4.4 Reaction rate constant of ADN decomposition ($n=0.7$)

Temperature /°C	Reaction rate constant /s ⁻¹
100	4.17×10^{-6}
105	7.07×10^{-6}
110	9.81×10^{-6}
113	1.18×10^{-5}
115	1.38×10^{-5}

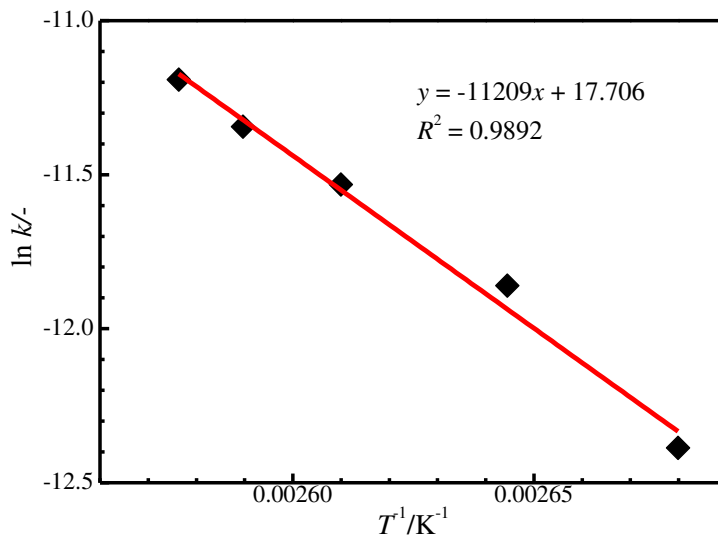


Fig.4.10 Arrhenius plot of ADN decomposition

Friedman 法

TAM 等温試験および DSC 昇温試験の結果を Friedman 法で速度論解析することにより得られた α と E_a および $\ln[A(\alpha)f(\alpha)]$ の関係を Fig.4.11, Fig.4.12 に示す。

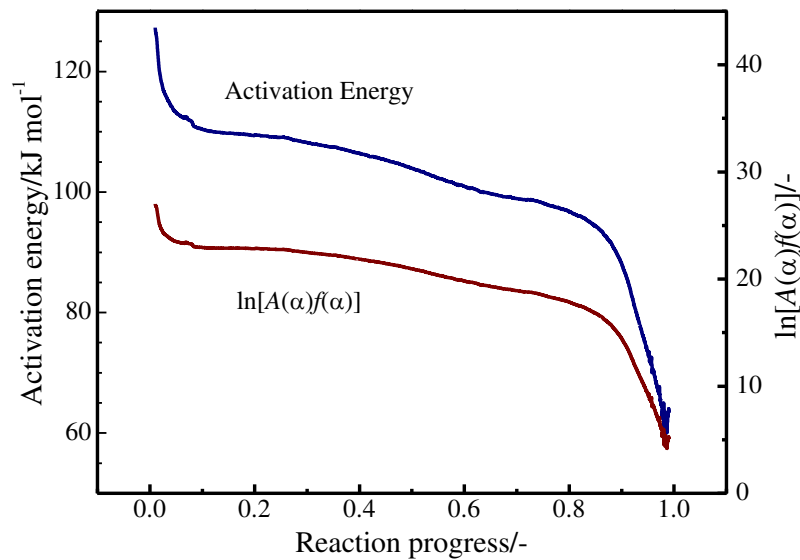


Fig.4.11 Activation energy and $\ln[A(\alpha)f(\alpha)]$ between TAM test (Friedman method)

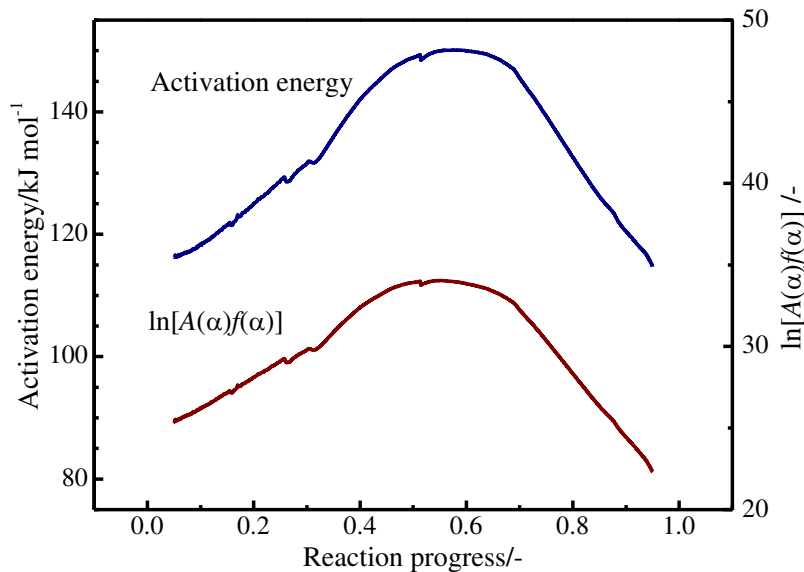


Fig.4.12 Activation energy and $\ln[A(\alpha)/f(\alpha)]$ between SC-DSC tests (Friedman method)

4.3 長期安定性の解析

ADN の長期安定性解析のため、実環境貯蔵された ADN の分析を行い、貯蔵中の生成物の同定・定量を行った。4.2 で求めた速度パラメータを基に同様の貯蔵条件における分解量を算出、比較を行った。さらに、実環境貯蔵に最も近い結果が得られた解析手法を用いて ADN 系推進薬の寿命予測を行った。

4.3.1 実環境貯蔵試料の分析

4.3.1.1 測定試料

測定試料として、細谷火工製の合成直後の Pure ADN のほか、1998 年に製造され、暗所にてデシケータ内で 11 年間貯蔵された ADN[ADN(1998)]を用いた。ADN(1998)については、大気との接触や、光の影響などを考慮するため、Fig.4.13 のように表面と内部を分けて分析を行った。

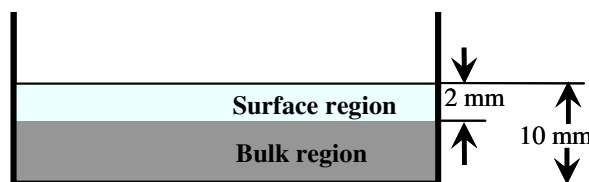


Fig.4.13 Definition of the surface region and bulk region of ADN(1998)

4.3.1.1 実験方法

表面状態および粒子形状の観測

経時変化に伴う表面状態および粒子形状の変化を把握するため、ADN(1998)について SEM を用いた観察を行い、ADN 単体と結果を比較した。測定には株式会社島津製作所製の SUPERSCAN-220 を用いた。ADN を数 mg 試料台上に採り、試料室にセットした。試料室を真空にした後、測定を開始した。

経時変化生成物の同定

ADN の経時変化生成物を同定するため、ADN(1998)について赤外、ラマン分光分析および DSC を行った。赤外分光光度計として日本分光株式会社製赤外分光分析計 FT/IR-420 を用いた。本測定では、KBr 法を用いて測定を行った。試料約 1 mg と赤外吸収スペクトル用試薬 (KBr) 約 200 mg をめのう乳鉢でよくすりつぶし、薄膜を成型して装置にセットし、測定を行った。ラマン分光光度計として、Kaiser 製 RXN1 を使用した。アルミニウム製セルに試料数 mg 採り、プローブヘッドから試料に直接レーザー (半導体レーザー : 785 nm) を照射し測定を行った。焦点距離が 65 mm の対物レンズを使用した。レーザー強度を 400 mW, 照射時間を 5 sec, 積算回数を 10 回と設定した。測定する際には外部からの光を遮断するために、実験系全体を暗幕で覆った。示差走査熱量計として、Mettler Toledo 製 HP DSC827e を用いた。試料約 1.5 mg を SUS303 製セルに量り採り密封した。昇温速度を 5 K min^{-1} , 開始温度を $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 終了温度を $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ として測定を行った。

経時変化量の定量

ADN(1998)の貯蔵中の分解量を定量するため、紫外分光分析を行った。2 章でも示した通り、ADN 水溶液は 284.4 nm の紫外光を吸収する¹⁰⁾ ことから、284.4 nm の吸光度から吸光係数を求め、ADN 量を定量した。紫外分光光度計として、株式会社島津製作所製 UV-1800 を用いた。試料約 100 mg を水に溶解させ約 20 mg L^{-1} および 10 mg L^{-1} の水溶液を調製した。Starna 社製石英セル (光路長 1 cm) に採り、装置にセットして測定を開始した。リファレンスには純水を用いた。

経時変化が ADN の熱特性に与える影響

ADN(1998)について熱分析を行い、経時変化が ADN の熱特性に与える影響を検討した。Mettler Toledo 製示差走査熱量計 HP DSC827e を用いた。試料約 1.5 mg を SUS303 製セルに量り採り密封した。昇温速度を 5 K min^{-1} , 開始温度を $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 終了温度を $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ として測定を行った。

4.3.1.2 測定結果および考察

表面状態および粒子形状の観測

Pure ADN および ADN(1998)の SEM 画像を Fig.4.14 に示す。Pure ADN の粒子はプレート状であったが、ADN(1998)は小さな針状の結晶が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。

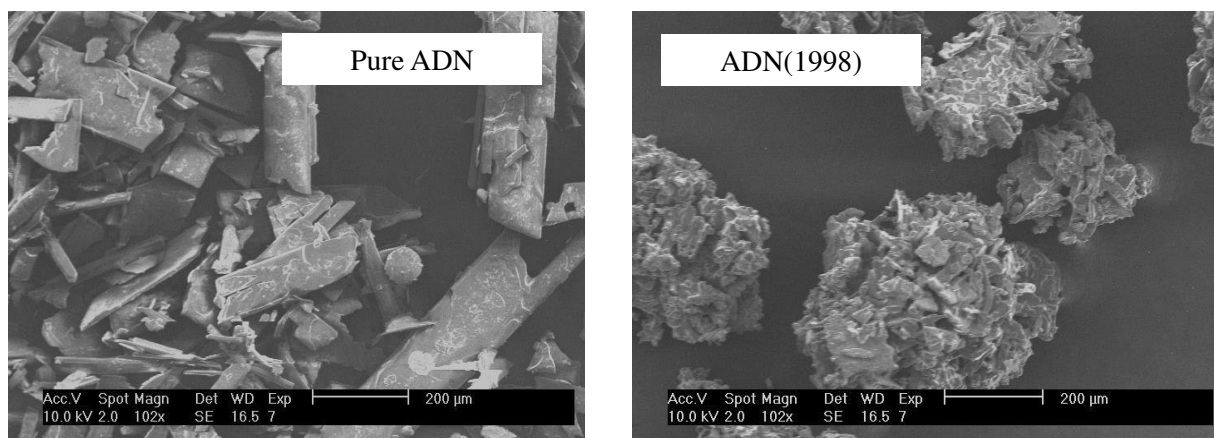


Fig.4.14 SEM images of pure ADN and ADN(1998)

経時変化生成物の同定

Pure ADN, ADN(1998), AN の赤外、ラマンスペクトルをそれぞれ Figs.4.15, 4.16 に示す。ADN(1998)では、表面、内部ともに 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。

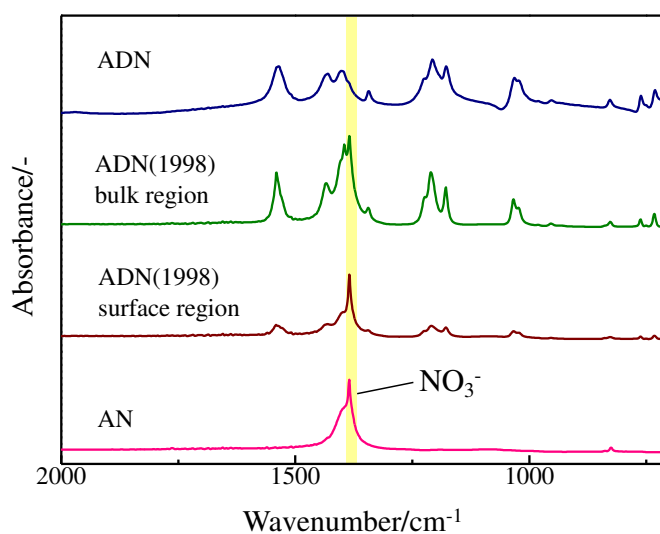


Fig.4.15 IR spectra of pure ADN, ADN(1998), and AN

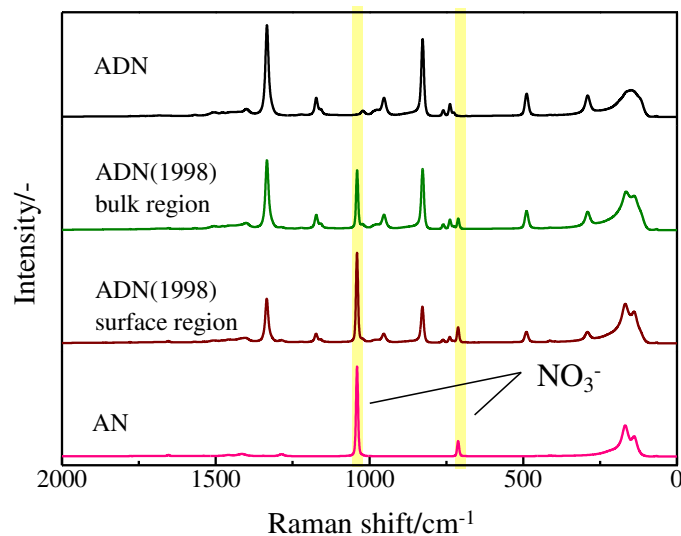


Fig.4.16 Raman spectra of spectra of pure ADN, ADN(1998), and AN

ここで、ADN(1998)をアセトンに溶解させ、ろ液と残留物に分離した。Pure ADN, 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.4.17 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.4.18 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が残留物においても同様の温度で観測された。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定された。ADN(1998)は貯蔵中に時間とともに AN へ分解したことが明らかとなった。

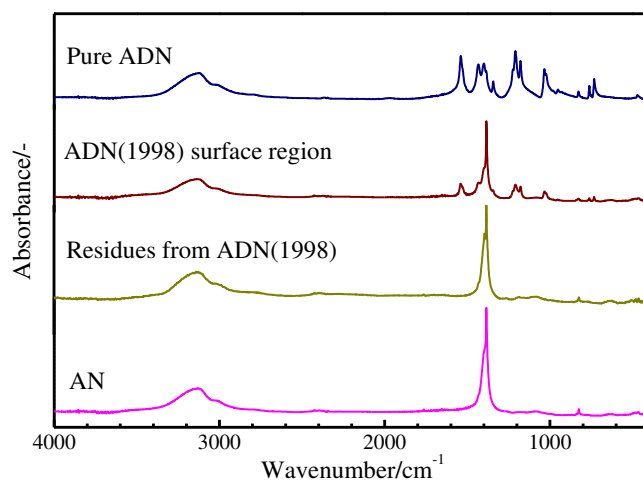


Fig.4.17 IR spectra of pure ADN, ADN(1998), residues from ADN(1998), and AN

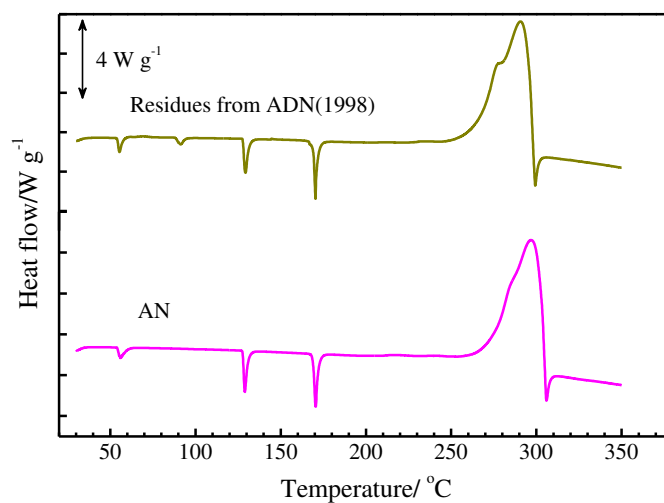


Fig.4.18 DSC curves of the residues from ADN(1998) and AN

経時変化量の定量

同濃度に調製した Pure ADN および ADN(1998)の紫外分光分析の結果を Fig.4.19 に示す。Pure ADN, ADN(1998)内部, ADN(1998)表面の順で ADN 量が小さくなることがわかった。また, それぞれの水溶液の 284.4 nm における吸収について吸光係数を Table 4.5 に示す。ADN(1998)に含まれる ADN は Pure ADN と比較して内部で 57 wt.%, 表面で 36 wt.%であった。ADN(1998)では 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。

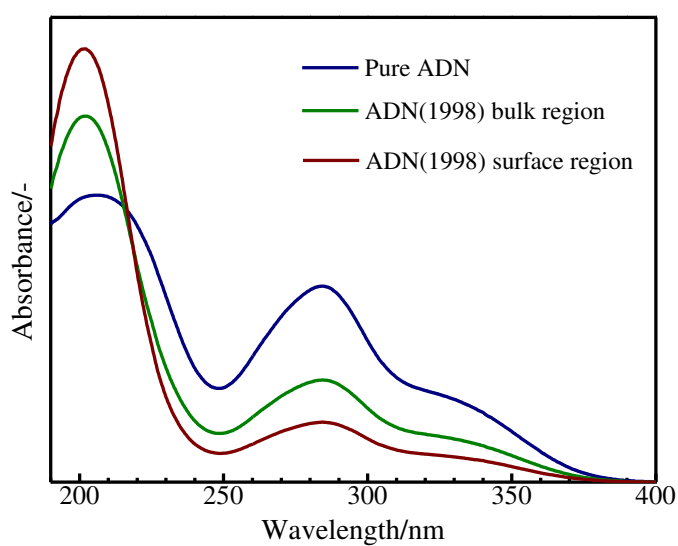


Fig.4.19 UV spectra of pure ADN and ADN(1998)

Table 4.5 ADN ratio in ADN(1998)

Sample	Absorptivity at 284.4 nm /L mg ⁻¹ cm ⁻¹	ADN ratio /wt. %
Pure ADN	0.043	
ADN(1998) bulk region	0.024	57
ADN(1998) surface region	0.015	36

経時変化が ADN の熱特性に与える影響

Pure ADN および ADN(1998)の SC-DSC 昇温試験の結果を Fig.4.20 および Table 4.6 に示す。Table 4.6 中の T_m は融点、 T_{DSC} は発熱開始温度、 Q_{DSC} は発熱量を示す。ADN(1998)の測定結果では、Pure ADN と比較して T_m の低下、ADN の分解に由来する $Q_{DSC-1st}$ の低下、 $T_{DSC-1st}$ の上昇が観測された。発熱量は ADN 量が小さい試料ほど低下した。3 章でも論じたとおり、AN は ADN の融点を著しく低下させ、発熱開始温度を上昇させ、発熱量を低下させる。また、分解開始直後の ADN の熱分解を抑制する。ADN(1998)の測定結果でも同様の傾向が得られたことから、経時変化に伴う ADN の熱特性の変化は、ADN 量の低下および AN との混合によると考えられる。また、 $Q_{DSC-tot}$ はどの試料についてもほぼ等しくなったが、ADN の性能には ADN の性能には融点および 1 段階目の発熱挙動が影響すると考えられる。したがって、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。

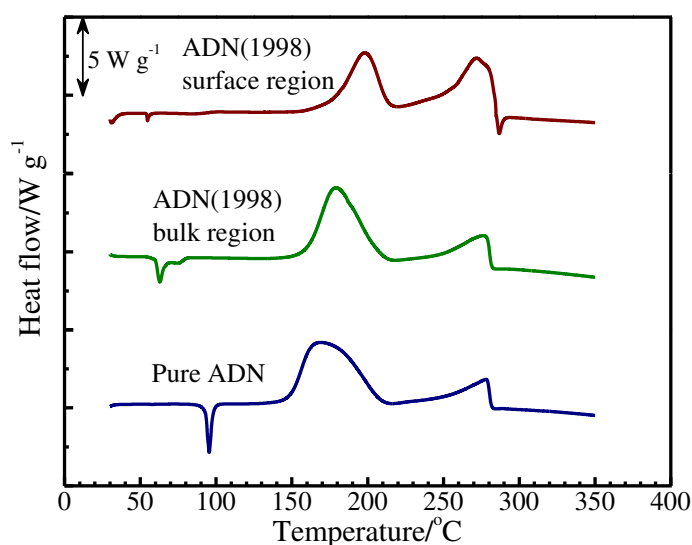


Fig.4.20 SC-DSC curves of ADN(1998) and pure ADN

Table4.6 DSC results of ADN(1998) and pure ADN

Sample	ADN amount /wt. %	T_m /°C	$T_{DSC-1st}$ /°C	$Q_{DSC-1st}$ /kJ g ⁻¹	$Q_{DSC-2nd}$ /kJ g ⁻¹	$Q_{DSC-tot}$ /kJ g ⁻¹
Pure ADN	100	92	132	1.8	0.6	2.4
ADN(1998) bulk region	57	62	136	1.6	0.7	2.3
ADN(1998) surface region	36	56	150	1.1	1.2	2.3

4.3.2 分解速度式の検討

4.2 で得られた速度式を用いて ADN(1998)と同様の貯蔵期間 (11 年) での分解量を求め、それぞれを比較した。得られた結果と ADN(1998)の分解量を比較し、最も近い結果が得られた解析手法を用いて、ADN 系推進薬の寿命予測を行った。ここでは、4.3.1 にて定量された ADN(1998)の分解量のうち、光や大気との接触の影響が小さいと考えられる ADN(1998)内部の分解量 (43 %) を用いることとした。また、貯蔵温度を東京の気温と設定して、11 年後の分解量を予測した。計算には、等温的手法では 1998 年 1 月から 2008 年 12 月までの東京の月別平均気温¹¹⁾、Friedman 法では、AKTS-Thermokinetics¹²⁾ の Prediction モード“Worldwide”を用いた。それぞれの計算結果を Fig.4.22-4.24 に示す。11 年後の分解率は等温的手法 (TAM 等温試験) では東京で 41 %, Friedman 法 (TAM 等温試験) は 0.60 %, Friedman 法 (SC-DSC 昇温試験) は 0.036 %と算出された。TAM 等温試験の等温的手法による解析が最も実貯蔵条件と近い予測結果が得られた。また、SC-DSC 昇温試験により予測された分解量は、ADN(1998)および TAM 等温試験の予測結果と比べて非常に小さかった。

TAM 等温試験と SC-DSC 昇温試験の予測結果の差は、測定条件の違いによると考えられる。まず、発熱を観測した温度域が TAM では 100-115 °C、DSC では 130-220 °C であった。第 3 章で述べたように ADN の熱分解機構は温度域によって異なる。低温側の反応は高温側の反応と比較して活性化エネルギーが小さいという報告もある¹⁸⁾。TAM 等温試験と SC-DSC 昇温試験の Friedman 法を用いた速度論解析結果 (Fig.4.11 および Fig. 4.12) を比較すると、TAM 等温試験では反応率 0.1-0.8 の間でほぼ一定の活性化エネルギー (100-110 kJ mol⁻¹) が得られたのに対し、SC-DSC 昇温試験では反応率 0.5 まで活性化エネルギーが上昇する結果となった。これは反応が進行に伴い、分解初期とは異なる反応に主反応が代わったためであると考えられる。また、TAM 等温試験後の残留物および生成ガスの分析の結果、分解生成物として N₂O および AN が観測され、TG-DTA-MS および DSC-Raman 昇温試験の低温側の挙動 (生成ガス、凝縮相生成物) と類似であった。したがって、TAM 等温試験では低温側の反応のみを、SC-DSC 昇温試験では低温側の反応と活性化エネルギーの高い高温側の反応を観測していると考えられる。また、試

料量が TAM の方が大きく (TAM : 100 mg, SC-DSC : 1.5 mg), 測定精度が高い (TAM : nW オーダー, SC-DSC : μ W オーダー) ことから, SC-DSC では観測されなかった発熱が TAM では観測されていた可能性がある。さらに, セルの空隙率が TAM の方が大きく, セル内の雰囲気の影響を大きく受けることが考えられる。このような測定条件の違いからそれぞれの分析で異なる分解反応を観測していたことが考えられる。エネルギー物質の寿命についてはこれまでに熱挙動を用いた予測が行われている¹³⁻¹⁷⁾が, これらの多くが昇温試験を用いた予測である²⁻⁵⁾。特に ADN のように温度域によって反応が異なる物質については, SC-DSC 昇温試験では正確な寿命予測が行えない可能性があることが示された。

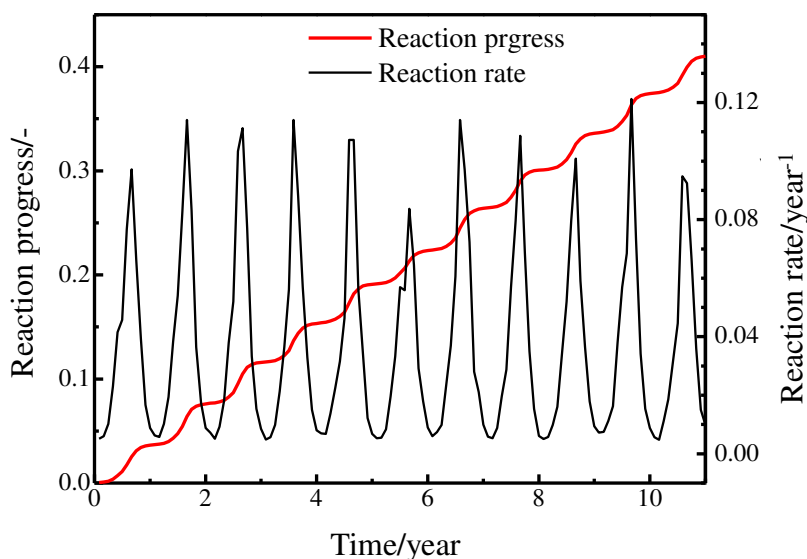


Fig.4.22 Prediction results from isothermal method ($n=0.7$)

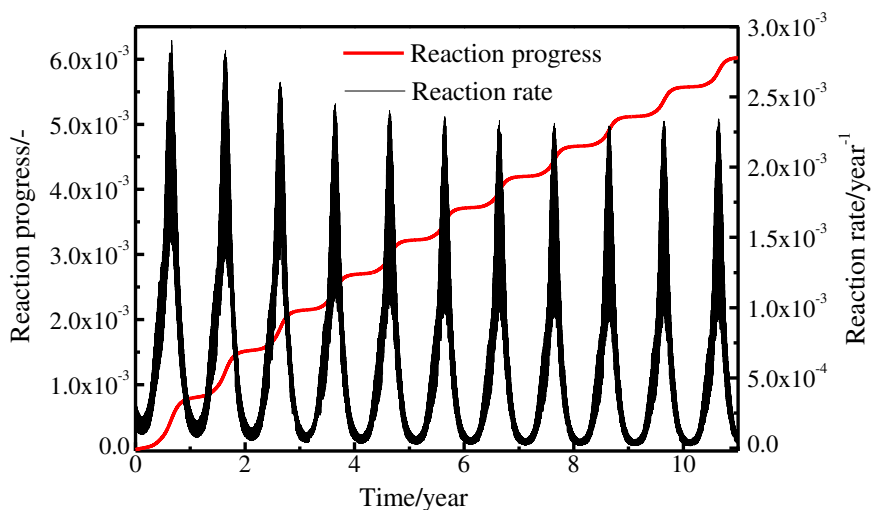


Fig.4.23 Prediction results from Friedman method (TAM)

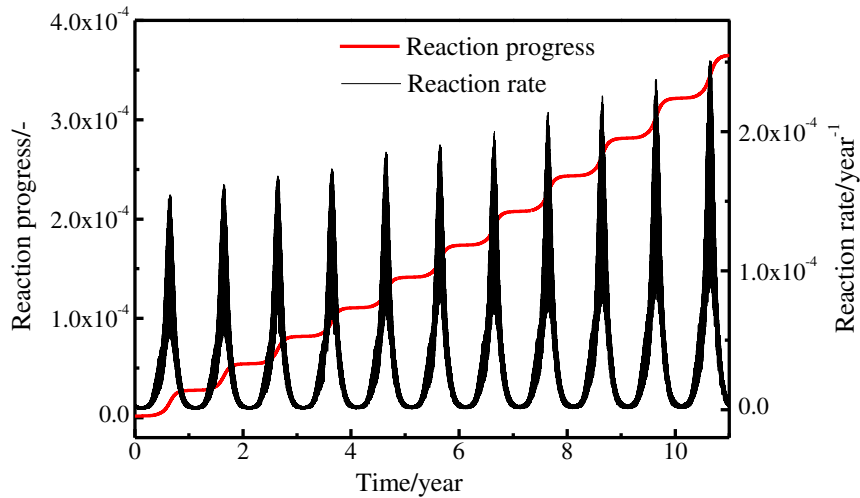


Fig.4.24 Prediction results from Friedman method (SC-DSC)

4.3.3 アンモニウムジニトラミド系推進薬の寿命予測

4.3.2において、実環境貯蔵に最も近い解析結果が得られた TAM の等温的手法における解析式[式(4.8)]を用いて、ADN 系固体ロケット推進薬の寿命予測を行った。性能評価にはロケットモーターの比推力(I_{sp})を用いることとし、寿命を I_{sp} が 1 %低下する時間、 I_{sp} が AP 系推進薬と同等の性能まで低下する時間と設定した。比推力は NASA-CEA¹⁸⁾を用いて算出した。

ここでは、ADN/バインダー (末端水酸基ポリブタジエン : HTPB) /Al 系固体推進薬を想定し、寿命予測を行った。酸化剤 (ADN) と可燃剤 (HTPB/Al) の割合は質量比で 70/30、HTPB と Al の割合は 13/17 とした。まず、ADN の一部が貯蔵中に AN に分解したときのロケットモーターの I_{sp} の変化を算出した。初期圧力を 5 MPa、ロケットモーターの出口における圧力を 0.1 MPa とした。NASA-CEA により求めた、ADN/AN の割合と I_{sp} の関係を Fig.4.25 に示す。ADN 系推進薬の I_{sp} は 293 s、AP 系推進薬 (AP/HTPB/Al = 70/13/17) の比推力は 281.6 s と算出された。また、推進薬中の ADN が約 14.1 % AN となった時に I_{sp} が 1 %低下すること、約 50.4 % AN となった時に AP 系推進薬と同等の I_{sp} となることが示された。

次に ADN が 14.1 %、50.4 %分解するまでの時間を等温的手法の解析式[式(4.8)]により求めた。式(4.8)より求めた貯蔵温度と ADN 系推進薬の寿命の関係を Fig.4.26 に示す。例として、5 年間の貯蔵を想定すると、 I_{sp} が 1 %低下するのは 18 °C、AP 系推進薬と同等まで低下するのは 29 °C であり、それ以下の温度での貯蔵が必要であることが予測された。貯蔵温度はロケット推進薬の燃焼速度に影響するため、今後は高い貯蔵温度にも耐えられるように安定化を行う必要がある。3 章で提案した分解機構より、特に反応性の高い HDN や NO_2 の生成を防止するような物質が安定剤として求められる。そのため

には、系の酸性度を低下させる、HDN や NO_2 を消費する、 N-NO_2 の結合力を高める働きを持つ物質を添加することが有効であると考えられる。

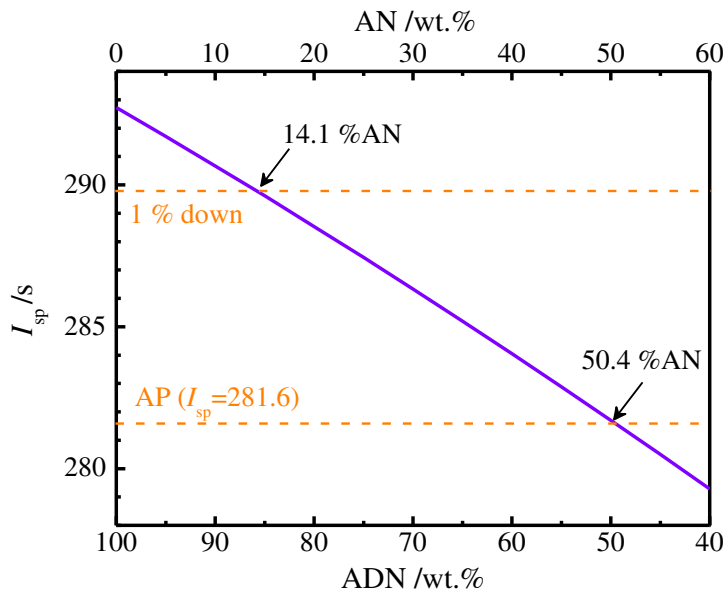


Fig.4.25 Relationship between AN amount and specific impulse of ADN rocket motor

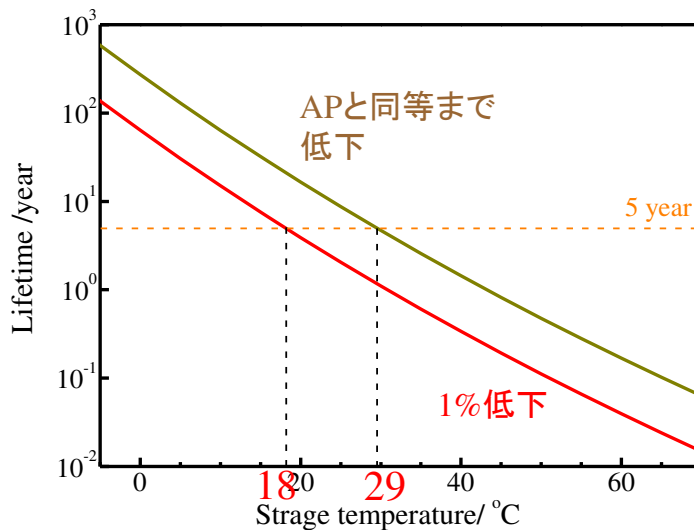


Fig.4.26 Lifetime prediction of ADN propellant

4.4 燃焼挙動の予測

ADN の燃焼時には凝縮相における ADN (液体) の反応と火炎における ADN (気体) の反応が進行する¹⁹⁻²²⁾。特に低圧での燃焼においては凝縮相での反応を理解することは重要であり、Yang ら²⁰⁾ は 2 MPa 以下の低圧における ADN の燃焼は凝縮相における反

応が支配するとした。また、藤里ら²¹⁾は様々な雰囲気気圧で ADN を燃焼させ、高速度カメラで撮影した結果、0.5 MPa 以下の測定で燃焼表面に液相の存在を確認した。ADN の燃焼挙動をさらに詳細に理解し、燃焼反応モデルを構築するためには、燃焼時に凝縮相で分解する ADN と気化する ADN の量を把握することが必要である。そこで、4.2 で得られた速度論解析の結果および既往の研究のデータを用いて大気圧におけるこれらの量を概算した。

まず、ADN の燃焼パラメータは Sinditskii ら^{22, 23)}の結果を用いた。ADN の燃焼温度測定の結果を Fig.4.27 に示す。0.1 MPa における ADN の燃焼表面温度は約 600 K、燃焼速度は 3 mm s^{-1} であった。ここで、Fig.4.27 において凝縮相反応領域を温度上昇開始から燃焼表面温度に達するまでの長さとする、厚みは約 0.1-0.2 mm 程度と読み取れる。したがって、凝縮相における ADN の分解による時間約 0.03-0.06 s であると想定される。ここで、4.2 で行った Friedman 法による SC-DSC 昇温試験の速度論解析結果を基に、AKTS-Thermokinetics¹²⁾を用いて約 600 K における反応時間と反応率の関係を求めた (Fig.4.28)。600K, 0.03-0.06 s における反応率は約 60-85 % となった。したがって、ADN は燃焼時に約 60-80 % が凝縮相で分解し、約 20-40 % が気化することが考えられた。また、Korobeinichev らが 0.3 MPa 加圧下における ADN の燃焼表面近傍 (0.2 mm) における気相の組成分析を行った結果、 N_2O が 24 %、 H_2O が 30 % であったのに対し、ADN ガスが 0.03 % であった²⁴⁾ ことから、本研究で SC-DSC 測定結果から求められた凝縮相における反応率は概ね妥当であると考えられる。この検討結果から、ADN の燃焼時の凝縮相反応は SC-DSC で観測された分解反応である可能性が示された。

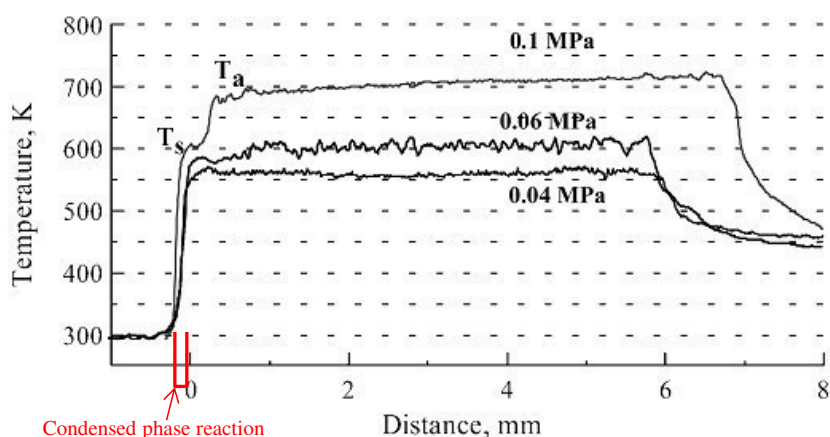


Fig.4.27 Combustion temperature of ADN at atmospheric pressure (Sinditskii, et al.²³⁾)

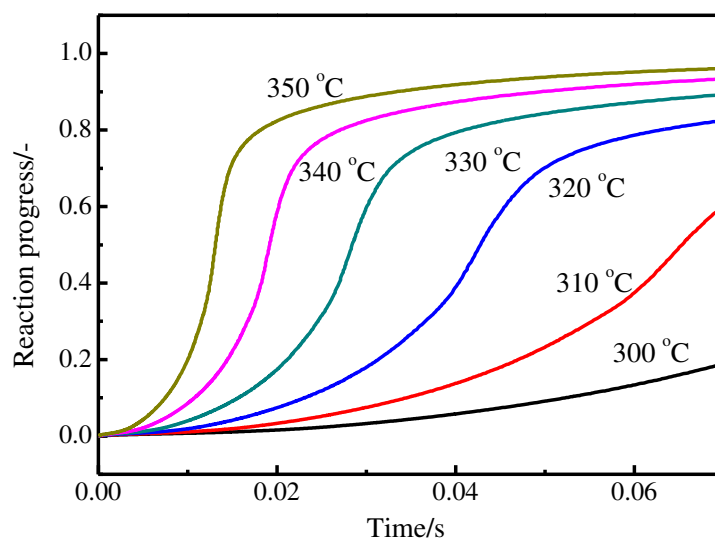


Fig.4.28 Prediction of reaction progress at around surface temperature of ADN combustion

4.5 まとめ

ADN の長期安定性および燃焼挙動の理解に向け、TAM による等温試験、SC-DSC 昇温試験で得られた熱挙動から、熱分解反応について速度論解析を行った。

ADN の劣化予測を行うため、実貯蔵された ADN [ADN(1998)] の分析を行った。Pure ADN 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 57 wt.%, 表面では 36 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。さらに、経時変化が ADN の熱分解に与える影響を検討し、融点の低下、発熱開始温度の上昇、発熱量の減少が観測され、変化の要因は AN であることが考えられた。

ADN の劣化予測手法確立のため、SC-DSC 昇温試験および高感度熱量計 (TAM) で得られた速度論解析データから 11 年間の分解量を予測し、ADN(1998)と比較した。ADN の分解については、TAM 等温試験の等温的手法による解析結果 (0.7 次反応) が最も実貯蔵条件と近い予測結果であることが示され、以下の予測式が提案された。

$$t = \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-0.7}}{(1 - 0.7)A \exp(-E/RT_s)} \quad (4.8)$$

また、SC-DSC 昇温試験による予測結果は、ADN(1998)の貯蔵時間および TAM 等温試験の予測結果と比べて長くなった。ADN の劣化予測には SC-DSC 昇温試験は適切ではないことが考えられた。さらに、TAM 等温試験の解析結果を用いて ADN 系推進薬の寿

命を予測し、適切な貯蔵温度を提案した。貯蔵温度はロケット推進薬の燃焼速度に影響するため、今後は高い貯蔵温度にも耐えられるように安定化を行う必要がある。特に反応性の高い HDN や NO₂ の生成を防止するような物質の添加が有効である。

SC-DSC 昇温試験の速度論解析結果および既往の研究で得られた燃焼パラメータを基に、ADN 燃焼時の凝縮相反応量を推定した。ADN は燃焼時に 60 %以上が凝縮相で分解することが考えられた。

4 章の参考文献

- 1) TA Instruments, TAMIII 日本語版マニュアル
- 2) 三宅淳巳 監訳, 化学プロセスの熱的リスク評価, 丸善 (2011), pp.91-94.
- 3) 小澤丈夫, 吉田博久編, 最新熱分析, 講談社サイエンティフィク (2005), pp.88-107.
- 4) 小澤丈夫, 非定温速度論(1) 単一素過程の場合, 熱測定, 31 (2004), 125-132.
- 5) C. Popescu, W. P. C. de Klerk, E. L. M. Krabbendam-LaHaye, Determining the temperature to initiate the explosion of a propellant, J. Therm. Anal. Calorim., 80 (2005), 511-513.
- 6) S. Vyazovkin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition, J. Phys. Chem. A, 101 (1997), pp.5653-5658.
- 7) H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, J. Polym. Sci. C, 6 (1963), pp.183-195.
- 8) T. Ozawa, Applicability of Friedman plot, J. Therm. Anal., 31 (1986), pp.547-551.
- 9) N. Koga, Kinetic analysis of thermoanalytical data by extrapolating to infinite temperature, Thermochim. Acta, 258, (1995) pp.145-159.
- 10) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sanden, N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part1, Basic properties and spectroscopic data, J. Energ. Mater., 18 (2000), pp.123-138
- 11) 気象庁統計データ, <http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>
- 12) B. Roduit, C. Borgeat, B. Berger, P. Folly, H. Andres, U. Schädeli, B. Vogelsanger, Up-scaling of DSC data of high energetic materials, J. Therm. Anal. Calorim., 85 (2006), pp.195-202.
- 13) 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 Explos. Pyrotech., 30 (2005), pp.356-362.
- 14) W. P. C. de Klerk, C. Popescu, A. E. D. M. van der Heijden, Study on the decomposition kinetics of FOX-7 and HNF, J. Therm. Anal. Calorim., 72 (2003), 955-966.
- 15) W. P. C. de Klerk, W. Colpa, P. J. van Ekeren, Ageing studies of magnesium-sodium nitrate

- pyrotechnic compositions, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 85 (2006), pp.203-207.
- 16) E. L. M. Krabbendam-LaHaye, W. P. C. de Klerk, R. E. Krämer, The kinetic behaviour and thermal stability of commercially available explosives, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 80 (2005), pp.495-501.
 - 17) M. S. Eroglu, Thermoanalytical life time testing of energetic poly (glycidyl azide) and its precursor, poly(epichlorodrin), *Polymer Bull.*, 41 (1998), pp.69-76.
 - 18) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication 1311 (1996)
 - 19) R. Yang, P. Thakre, V. Yang, Thermal decomposition and combustion of ammonium dinitramide (review), *Combust. Explos. Shock Waves*, 41 (2005), pp.657-679.
 - 20) P. Thakre, Y. Duan, V. Yang, Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics, 161 (2014), pp.347-362.
 - 21) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Condensed phase behavior in the combustion of ammonium dinitramide, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 39 (2014), pp.714-722.
 - 22) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshchikov, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, part 1: burning behavior, *J. Propul. Power*, 22 (2006), pp.769-776.
 - 23) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshchikov, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, part 2: combustion mechanism, *J. Propul. Power*, 22 (2006), pp.777-785.
 - 24) O. P. Korobeinichev, L. V. Kuibida, A. A. Paletsky, A. G. Shmakov, Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies, *J. Propul. Power*, 14 (1998), pp. 991-1000.

第5章 アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の

調製と熱特性解析

5.1 概要

2013年9月のイプシロンロケット打ち上げ成功を皮切りに、多様な宇宙科学ミッションの計画が進行している。中でもロケットや衛星の軌道調整や姿勢制御は、スラスタと呼ばれる小型のロケットエンジンにおける推進剤の分解・燃焼により行われる。ヒドラジンは貯蔵性に優れ、触媒により容易に分解することから、スラスタ用液体推進剤として広く用いられている。しかし、ヒドラジンは毒性が高く発がん性を有するため、設備や作業の複雑化を招いており、推進剤の高性能（高比推力、高密度）化かつ無毒または低毒化が求められている。これを実現するためにはヒドラジンを無毒または低毒性の高エネルギー物質で代替することが必要である。現在はヒドロキシルアミン硝酸塩 (HAN)¹⁻³⁾ やアンモニウムジニトラミド (ADN)⁴⁻⁶⁾ を水やメタノールといった溶媒に溶解させた液体推進剤の研究が世界中で進行しており、実用化に近い段階にある。

一方で先進性を追求する宇宙科学分野では、現状の技術に留まらずに先進性を追求し、全く新しい液体推進剤を研究、開発していく必要がある。そこで本研究では溶媒を用いずに高エネルギー物質を液体とし、イオン液体推進剤 (EILPs) を調製することを試みた。さらに、調製された EILPs について熱特性を観測し、分解機構、分解速度の解析を行った。

5.2 イオン液体推進剤

イオン液体とは一般に「融点 100 °C 以下の塩」のことを指す⁷⁾。特に室温で液体として存在できるものは、新たな液体として主に有機合成の溶媒や電池の電解質として用いられている。これはイオン液体の多くが持つ特徴「低蒸気圧で難燃性である」ことを利用したものである。本研究では高エネルギー物質でイオン液体を構成し、燃焼させることが可能となれば、イオン液体の長所を持ち溶媒フリーである新しい液体推進剤「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」が実現すると考えた。EILPs は溶媒を用いないため、高性能な推進剤であることが期待できる。さらに EILPs は他のイオン液体と同様、低蒸気圧であることが見込まれ、システムの簡略化も可能となる。

エネルギーを多く含有したイオン液体は 2003 年ごろから報告があり、Fig.5.1 に示すようなアゾール系のカチオンと体積の小さい無機アニオン[NO₃⁻, ClO₄⁻, N(NO₂)₂⁻]のイオン化合物に関するものが多い⁸⁻¹⁰⁾。これらはカチオン半径増大に伴う表面電荷密度の低下や、立体障害などの効果を用いて融点を降下させている。本研究では共融型イオン液体に着目した。共融型イオン液体は、物質混合時の凝固点降下を利用しており、その

大きな特徴は合成が容易なことである。Fig.5.2 は室温において ADN とアセトアミドを混合した際の時間経過の様子である。試料を混合するだけで液体を得ることができることがわかる。さらに、共融させる組み合わせを変えることで多様な性能および特性を有した液体を得ることができる。共融型イオン液体は deep eutectic solvents (DESs) と呼ばれ、2003 年ごろから様々な分野での報告がある¹¹⁻¹⁸⁾。代表例として融点 302 °C の塩化コリンと融点 133 °C の尿素を混合すると融点 12 °C の共融混合物を得られることが知られており、この共融混合物はその特殊な溶解性から溶媒としての研究が進められている^{11, 12)}。しかし、共融型イオン液体が推進剤をはじめエネルギーデバイスへ適用された系は報告されていない。そこで、ロケット推進剤向け共融型 EILPs を探索し、適用性検討のためにエネルギー発生挙動に関する検討を行った。

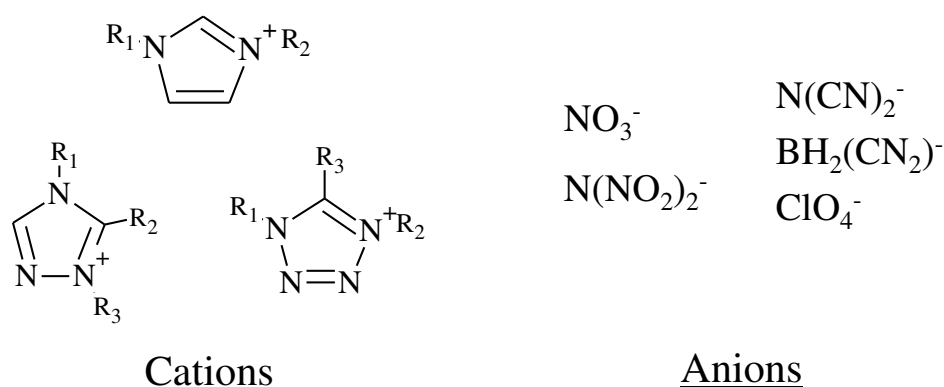


Fig.5.1 Typical examples of past energetic ionic liquid

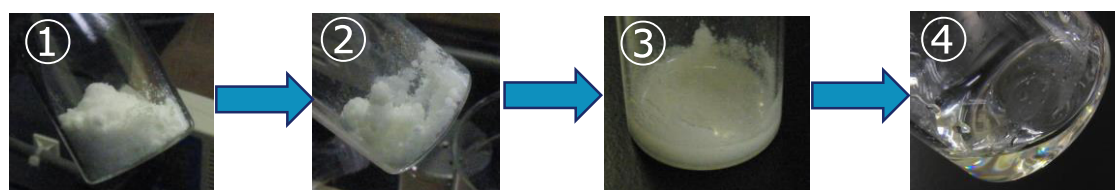


Fig.5.2 Preparation of energetic ionic liquid propellant using freezing point depression

5.3 イオン液体推進剤の調製

本研究では一液式スラスタへの適用を考え、酸化剤、可燃剤で EILPs を構成することとし、まずはターゲットとする組成の探索を行った。目標値として現行のヒドラジンの比推力 (238 s) を大きく上回る性能 (250 s 以上) が期待され、室温で液体となることを設定し、EILPs の探索を行った。高エネルギー、低融点を実現するためには、より高エネルギー物質で、混合時に共融する組み合わせであることが必要である。現在候補となる主な酸化剤を Fig.5.3 に示す。Fig.5.3 中の O.B. は酸素バランスである。

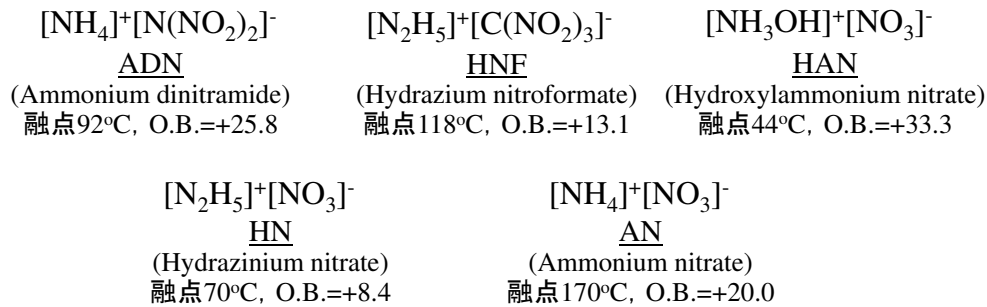


Fig.5.3 Candidate oxidizers for EILPs

本研究では酸化剤として ADN に着目した。ADN はこれまで述べたように、高エネルギー、高酸素バランス、毒性はヒドラジンより低く、比較的低い融点 (92 °C) を有する物質である¹⁹⁻²¹⁾。ADN は硝酸アンモニウム (AN)、硝酸カリウム、硝酸ナトリウムといった無機硝酸塩と約 60 °C で共融する²²⁻²⁴⁾。可燃剤については 2 成分系の共融点の算出式 (Le Chatelier -Schröder の式²⁵⁾) を用いて探索した。

$$T = \left(\frac{1}{T_{f-\text{ADN}}} - \frac{R}{\Delta H_{f-\text{ADN}}} \ln X_{\text{ADN}} \right)^{-1} \quad (5.1)$$

$$T = \left(\frac{1}{T_{f-\text{fuel}}} - \frac{R}{\Delta H_{f-\text{fuel}}} \ln(1 - X_{\text{ADN}}) \right)^{-1} \quad (5.2)$$

ΔH_f は融解エンタルピー、 T_f は凝固点、 R は気体定数、 X はモル分率であり、式(5.1)と式(5.2)の交点が共融点である。これらの式によれば、融解熱が低く、ADN と融点が近い物質が共融による凝固点降下の大きい添加剤となる。本研究ではモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN) ($\Delta T_f=111$ °C, $\Delta H_f=4.5$ kJ mol⁻¹, O.B.=−34.0 %), 尿素 ($\Delta T_f=134$ °C, $\Delta H_f=15$ kJ mol⁻¹, O.B.=−79.9 %) に着目した。MMAN, 尿素は AN と混合すると共融体を形成し、凝固点が顕著に降下することが報告されている^{26, 27)}。

次に、ADN, MMAN, 尿素を混合した時の融点を観測した。ADN は細谷火工製、尿素は和光純薬工業製をそのまま用いた。MMAN については和光純薬工業製 40 %メチルアミン水溶液と硝酸 (1.42 g cm⁻³) を混合して 1 時間程度攪拌した後、減圧乾燥することで得た。2 成分系については Le Chatelier-Schröder の式で求めた共融点における組成、3 成分系については質量比 1:1:1 で混合した試料を用いた。融点測定のため、TA Instruments 製 Q200 による示差走査熱量測定 (DSC) を行った。試料約 1 mg を SUS303 セルに秤量して密封し、温度範囲−35~350 °C として 5 K min⁻¹ で昇温し、融解に伴う吸熱を観測した。

Fig.5.4 に ADN, MMAN, 尿素の単体および混合物の DSC 測定結果を示す。単体で

はそれぞれの融点において吸熱が観測された。一方、ADN/MMANで約4 °C、ADN/尿素で約53 °C、MMAN/尿素で約17 °Cに融解に由来する吸熱ピークが観測され、各単体と比較して融点が顕著に低下することがわかった。ADN/MMAN/尿素についてはDSC測定で吸熱は観測できなかったが、室温で混合すると直ちに融解を始め、Fig.5.5に示すように室温で黄色の液体を得ることができた。質量比40/40/20の混合物は特に融点が低く、0 °C付近でも液体状態が保たれた。

ADN/MMAN/尿素的性能を予測するため、化学平衡計算ソフト NASA-CEA²⁸⁾を用いてスラスタの真空比推力 I_{vac} を算出した。燃焼室圧0.7 MPa、ノズル開口比50とした際の計算結果をFig.5.6に示す。ADN/MMAN/尿素では現行のヒドラジンを上回る I_{vac} 値となり、スラスタの高性能化が期待できることが示された。また、室温で液体を得られる組成で最も高性能が予測されるのはADN/MMAN/尿素=60/30/10のときで、約19%比推力向上が期待されることがわかった。また、低融点となった組成 (ADN/MMAN/尿素=40/40/20) では約8%比推力が向上することが算出された。そこで筆者らはADN/MMAN/尿素を高エネルギーイオン液体推進剤のターゲットとした (ADN系EILPs)。

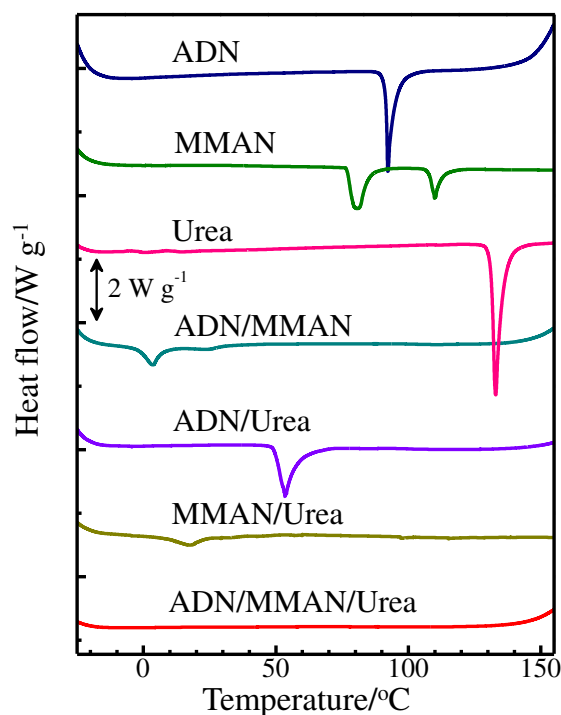


Fig.5.4 SC-DSC results of ADN/MMAN/urea mixtures



Fig.5.5 ADN/MMAN/urea (1/1/1) mixture at room temperature

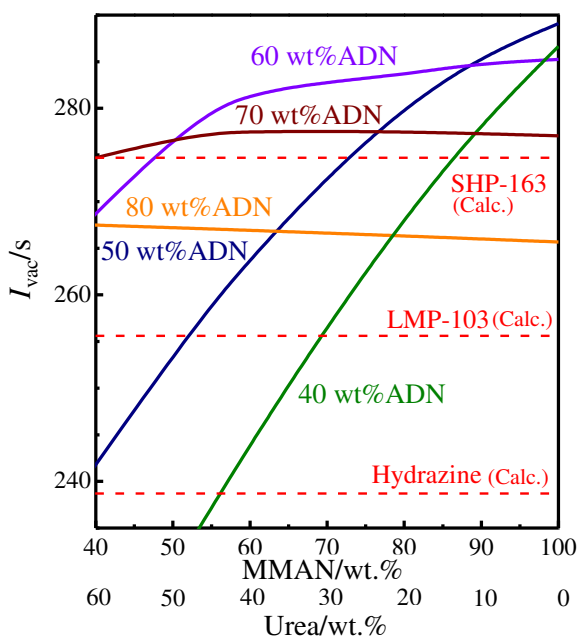


Fig.5.6 The calculation results of specific impulse of ADN-based EILPs under vacuum

5.4 ADN 系 EILPs の熱分解挙動

5.4.1 実験方法

本研究では ADN 系 EILPs 実現に向け、熱挙動、特に熱分解機構および貯蔵安定性について解析した。

熱分解機構の解析の試料には、ADN、MMAN、尿素各単体、各 2 成分の重量比 1:1 混合物、そして EILPs については特に低融点であった ADN/MMAN/尿素=40/40/20 (EILPs442) を用いた。まず、昇温時の熱分解に由来する発熱開始温度および発熱量を把握するため、TA Instruments 製 Q200 による SC-DSC 昇温試験を行った。試料量約 1 mg を SUS303 セルに秤量して密封し、温度範囲-35-400 °C として 5 K min⁻¹ で昇温した。熱分解生成ガスを把握するため、定速昇温時の熱挙動、重量減少、生成ガス組成の同時分析を行った。測定には示差熱-熱重量-赤外分光分析 (TG-DTA-IR) および示差熱-熱重量-質量分析 (TG-DTA-MS) を用いた。TG-DTA-IR については島津製作所製示差熱天秤

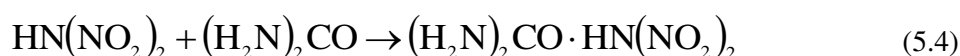
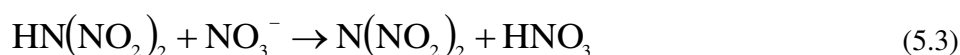
DTG-60に島津製作所製赤外分光光度計 IRPrestige-21 を 200 °C に温調された配管で接続して用いた。試料量約 3 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min⁻¹、到達温度 300 °C、Ar 雰囲気 (100 mL min⁻¹) で測定した。TG-DTA-MS はリガク製示差熱天秤 TG8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を 200 °C に温調された配管で接続して測定を行った。試料約 3 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min⁻¹、到達温度 300 °C、He 雰囲気 (200 mL min⁻¹) で測定した。質量分析は電子イオン化 (EI) 法を用いた。

ADN系 EILPs の安定性を把握するため、カルベ式熱量計 C80 による昇温試験を行い、測定結果より速度論解析を行った。試料の組成は、室温で液体となった組成のうち、NASA-CEA による計算で高比推力となった ADN/MMAN/尿素=60/30/10 (EILPs631) とした。試料 50 mg をガラス内筒入り SUS304 製セルに秤量して密封し、昇温速度を 0.063, 0.125, 0.25, 0.5 K min⁻¹ として 300 °C まで昇温した。得られた発熱挙動について Friedman 法²⁹⁾ による速度論解析を行った。さらに、AKTS-Thermokinetics³⁰⁾ による数値シミュレーションを行い、室温付近で長期間貯蔵した場合の分解量を推定した。

5.4.2 結果および考察

5.4.2.1 ADN 系 EILPs の分解機構

各試料単体、2成分系混合物、そして ADN 系 EILPs442 の SC-DSC 昇温試験の結果を Fig.5.7 に、各温度域における発熱開始温度および発熱量を Table 5.1 に示す。ADN 単体では 92 °C で融解し約 130 °C から 1.9 kJ g⁻¹、210 °C から 0.7 kJ g⁻¹、MMAN 単体では 110 °C で融解し約 220 °C から 3.0 kJ g⁻¹ の熱分解に由来する発熱が観測された。尿素単体では 135 °C で融解が観測されたが、顕著な発熱は観測されなかった。ADN を含む 2成分系混合物および ADN 系 EILPs では約 130 °C から 2段階の発熱 (130-210 °C, 210 °C 以上) を観測した。130-250 °C における ADN 単体の熱分解に由来する発熱量は 1.9 kJ g⁻¹ であったのに対し、ADN/MMAN, ADN/尿素, ADN 系 EILPs442 の ADN 1 g あたりの発熱量はそれぞれ 4.5 kJ, 2.8 kJ, 4.3 kJ であった。したがって、130-250 °C における発熱では ADN と可燃剤との反応が進行していることが示された。また、ADN 単体では 2つの発熱が重なったようなピーク形状となったが、MMAN, 尿素有混合すると、観測される発熱ピークが 1つとなり、ピーク温度が高温側で観測されるようになった。これは、ADN の熱分解生成物であり不安定なジニトラミド酸の生成を NO₃⁻や尿素が下記のような反応により抑制したためであると考えられる。



また、210 °C 以上で観測される発熱は尿素が存在する系ではより高温側で観測されるよ

うになった。この温度域では AN (ADN の分解生成物), MMAN の分解が起こるが, 尿素が硝酸塩の熱分解を抑制したことが考えられる。

ここで, NASA-CEA を用いて温度 298 K, 燃焼室圧 1 bar としてヒドラジンの燃焼熱を算出すると 1.9 kJ g^{-1} であった。一方, ADN 系 EILPs の分解熱 (総発熱量) は 3.0 kJ g^{-1} であり, ヒドラジンの燃焼熱よりも大きくなった。この結果より, ADN 系 EILPs 適用による推進剤の高エネルギー化が期待される。

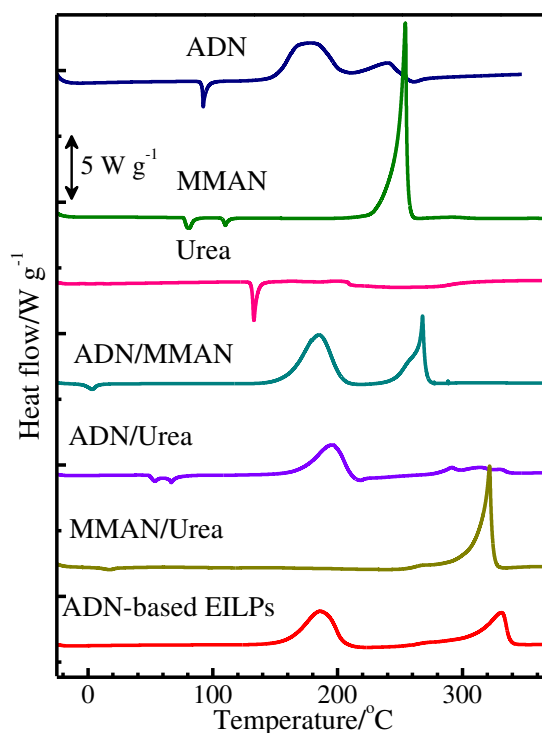


Fig.5.7 SC-DSC results of ADN/MMAN/urea mixtures

Table 5.1 Summary of SC-DSC results of ADN/MMAN/urea mixtures

Samples	Heat value/ J g^{-1}	Heat value / J g^{-1}	Heat value / J g^{-1}
	(130-210 °C)	(210-350 °C)	(Total)
ADN	1.9	0.7	2.6
MMAN	-	3.0	3.0
Urea	-	-	-
ADN/MMAN (1/1)	2.3	1.1	3.4
ADN/Urea (1/1)	1.4	0.5	1.9
MMAN/Urea (1/1)	-	1.8	1.8
ADN-based EILs442	1.7	1.3	3.0

ADN系 EILPs442 の TG-DTA-MS 測定結果を Fig.5.8 に示す。TG-DTA の結果, 約 130 °C から発熱および重量減少が開始し, 250 °C までに重量減少率がほぼ 100 % となった。したがって, ADN 系 EILPs は分解による残留物がほとんど無く, 高効率な推進剤であることが示された。

また, 生成ガスの MS スペクトルでは3つのピークが観測され, 多段階のガス生成が起ることがわかった。ここで, TG-DTA-IR により求めた, 約 180 °C における生成ガスの IR スペクトルを Fig.5.9 に示す。N₂O, NO₂, NH₃, HNCO, CO₂, H₂O の生成が確認された。なお, TG-DTA-IR では分解開始以降, すべての反応が終了するまで生成ガスの種類に変化は観測されなかった。次にガス発生ピークを分解初期 (130-140 °C) および3つのガス生成ピーク周辺 (約 140-180 °C, 180-210 °C, 220 °C 以上) の計4領域に分け, それぞれの生成ガスを解析することとした。各温度域における生成ガスの MS スペクトルを Fig.5.10 に示す。

分解初期 (130-140 °C) では $m/z=16, 17, 29, 42, 43$ のガスが観測された。これらは HNCO ($m/z=43, 29, 42$) および NH₃ ($m/z=17, 16$) であり, この温度域における尿素的な熱分解生成物である³¹⁻³³)。したがって, 分解初期ではまず尿素的な熱分解が進行することが分かった。



第1ピーク (約 140-180 °C) ではさらに $m/z=18, 28, 30, 44, 46$ のガスの生成が観測された。IR スペクトルと合わせると, N₂ ($m/z=28$), N₂O ($m/z=44, 30$), CO₂ ($m/z=44$), H₂O ($m/z=18, 17$), NO₂ ($m/z=30, 46$), HNO₃ ($m/z=46, 30$) が生成していることが考えられる。既往の研究³⁴⁻³⁶) や3章における ADN 単体の熱分解と同様の温度域で発熱が観測され, N₂O の生成割合が大きかったことから, ADN 系 EILPs においても ADN の熱分解が進行することが考えられた。

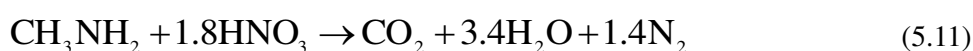
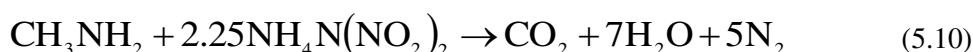


一方, ADN 単体の熱分解と比較して $m/z=18, 28, 46$ のガスの割合が大きかった。これは SC-DSC での発熱量から述べたとおり, ADN と可燃剤の反応が進行したためである。 $m/z=46$ の候補としては NO₂ ($m/z=30, 46$), HNO₃ ($m/z=46, 30$) があるが, 本測定のように $m/z=46$ の強度が $m/z=30$ より大きくなるのは HNO₃ である³⁷)。HNO₃ はジニトラミド酸の熱分解 [式(5.7)], ADN の熱分解で生じる AN の解離 [式(5.8)] のほか, MMAN の解離 [式(5.9)] によっても生じる^{38, 39})。

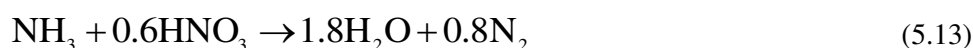




ここで、 CH_3NH_2 に由来するイオンフラグメント ($m/z=31$)⁴⁰ はほとんど観測されなかったが、これは凝縮相において ADN や HNO_3 による酸化還元反応が進行し、 CH_3NH_2 が消費されたためであると考えられる。



$m/z=18, 28$ の増加は、式(5.10)、式(5.11)のようなメチルアミンの酸化のほか、式(5.5)、式(5.8)などで生じたアンモニアの酸化が要因として挙げられる。



以上より、第1ピーク (約 140-180 °C) では主に ADN の熱分解および ADN と MMAN の反応が進行することが考えられる。

第2ピーク (180-210 °C) の主生成ガスのフラグメントは、 $m/z=18, 28, 30, 44, 46$ であった。これらは N_2 ($m/z=28$), N_2O ($m/z=44, 30$), CO_2 ($m/z=44$), H_2O ($m/z=18, 17$), NO_2 ($m/z=30, 46$) に由来すると考えられる。この温度域でも ADN の熱分解および ADN と可燃剤の反応が進行することが考えられる。ADN と可燃剤の反応については SC-DSC においてピーク温度が約 200 °C となった ADN と尿素由来の化合物の反応が主であると考えられる。尿素を 200 °C まで加熱した際に存在する主な化合物としては尿素およびビウレットである³¹⁻³³)。ADN や MMAN の寄与する反応により硝酸や NO_x が生成していることから、ニトロ尿素、ニトロビウレットが存在することも考えられる。ニトロ尿素、ニトロビウレットは 185-220 °C で N_2O , CO_2 , NH_3 , H_2O といった化合物に熱分解するとされる^{41, 42})。以上より、第2ピークにおける主反応と推定されるのは尿素、ビウレットの酸化反応および ADN, ニトロ尿素, ニトロビウレットの熱分解である。

第3ピーク (220 °C 以上) では、 $m/z=16, 17, 18, 28, 29, 30, 43, 44, 46$ といったこれまでで観測されたガスのほか、 $m/z=50$ 以上の多種の化合物の生成が観測された。尿素をこの温度域まで加熱すると、シアヌル酸、アンメリド、アンメリン、メラミンをはじめとした様々な化合物を形成する³¹⁻³³)。 $m/z=17, 43$ および 50 以上のガスは尿素由来の化合物であると考えられる。一方、AN や MMAN はこの温度域で熱分解し、 N_2 ($m/z=28$), N_2O ($m/z=44, 30$), CO_2 ($m/z=44$), H_2O ($m/z=18, 17$), NO_2 ($m/z=30, 46$), HNO_3 ($m/z=46, 30$) を生成する^{38, 39, 43-45})。したがって、第3ピーク (220 °C 以上) では AN, MMAN の熱分解、尿素由来化合物の気化および分解が進行することが考えられる。

分解機構まとめ

以上の結果より各段階における ADN 系 EILPs の熱分解機構を以下のように推定した。

- Primary : 尿素の熱分解
 $[\text{NH}_2\text{CONH}_2 \rightarrow \text{HNCO} (m/z=43, 29) + \text{NH}_3 (17)]$
- 1st : ADN の熱分解, MMAN の酸化反応
 $[\text{N}_2 (28), \text{N}_2\text{O} (44, 30), \text{CO}_2 (44), \text{H}_2\text{O} (18, 17), \text{NO}_2 (30, 46), \text{HNO}_3 (46, 30) \text{生成}]$
- 2nd : 尿素の酸化反応, ADN, ニトロ尿素, ニトロビウレットの熱分解
 $[\text{N}_2 (28), \text{N}_2\text{O} (44, 30), \text{CO}_2 (44), \text{H}_2\text{O} (18, 17), \text{NO}_2 (30, 46) \text{生成}]$
- 3rd : AN および MMAN の熱分解, 尿素由来化合物の気化および分解

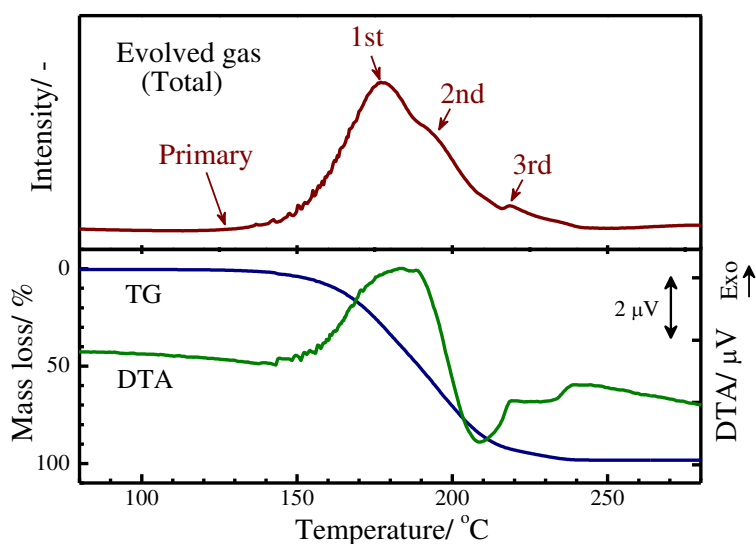


Fig.5.8 TG-DTA-MS result of ADN-based EILPs442

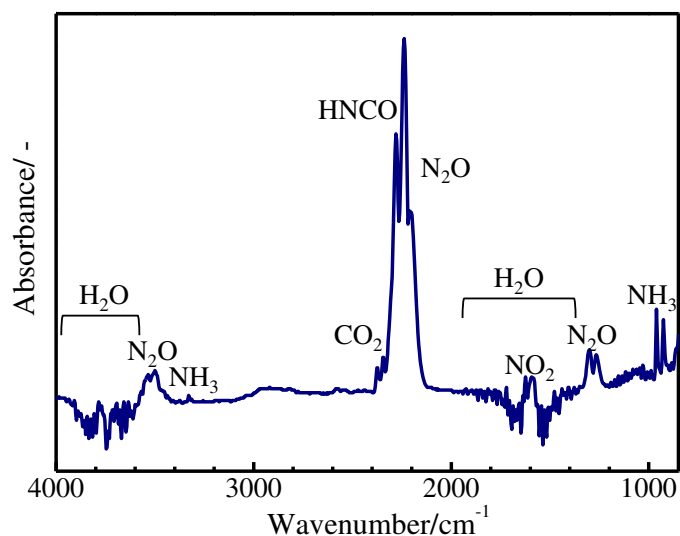


Fig.5.9 IR spectrum of evolved gas from ADN-based EILPs442

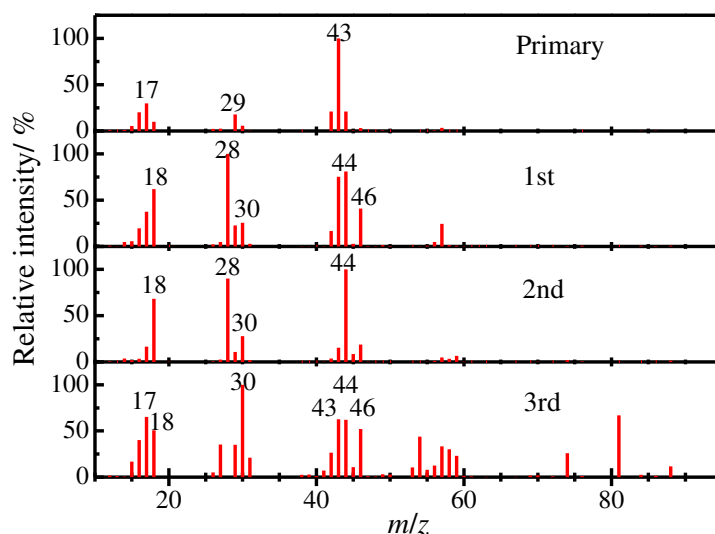


Fig.5.10 MS spectra of evolved gas from ADN-based EILPs442 at each temperature range

5.4.2.2 ADN系EILPsの貯蔵安定性

ADN系EILPs631のC80による昇温測定の結果をFig.5.11に示す。約110℃から2.8 kJ g⁻¹の発熱が観測された。次にこの結果を用いてFriedman法による速度論解析を行った。その結果得られた反応率と活性化エネルギーの関係をFig.5.12に示す。反応率約0.7までの活性化エネルギーは130-140 kJ mol⁻¹で概ね一定であった。一方、融解したADN単体に対して同様にC80で昇温測定し、Friedman法による速度論解析を行った結果をFig.5.13に示す。反応開始直後の活性化エネルギーは130 kJ mol⁻¹であり、反応進行とともに低下する結果となり、ADNEILPsとADNでは分解機構が異なることが示された。また、活性化エネルギーの値を比較すると、ADN系EILPsはADN単体(液体)と比較して、安定性が高いことがわかった。5.4.2で述べたようにADNの熱分解では反応性の高いHDNやNO₂が生成するが、式(5.3)、式(5.4)の反応やニトロ尿素、ニトロピウレットの生成反応により、系内のHDNやNO₂の存在量が減少したためであると考えられる。

以上で行った速度論解析を基に、ADN系EILPs631を室温付近において等温貯蔵した際の貯蔵時間と分解量の関係をAKTS-Thermokineticsを用いて予測した(Fig.5.14)。例として、40℃で貯蔵すると3年間で約2.5%分解することが推定された。ADNは貯蔵時にANに分解すること(4章)およびANによりADNの燃焼速度や比推力が著しく低下し、着火遅れ時間が増加することが知られている⁴⁶⁻⁴⁷。本測定で観測された分解がすべてADNからANへの分解と仮定し、NASA-CEAで比推力を算出すると、比推力の低下は0.1%程度であった。以上より、ADN系EILPsは室温付近での貯蔵が可能であることが示された。

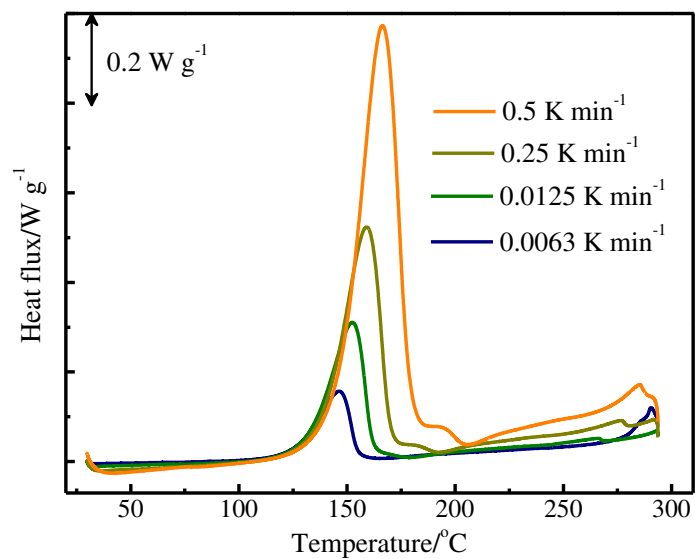


Fig.5.11 The results of ADN-based EILPs631 with constant rate heating by C80

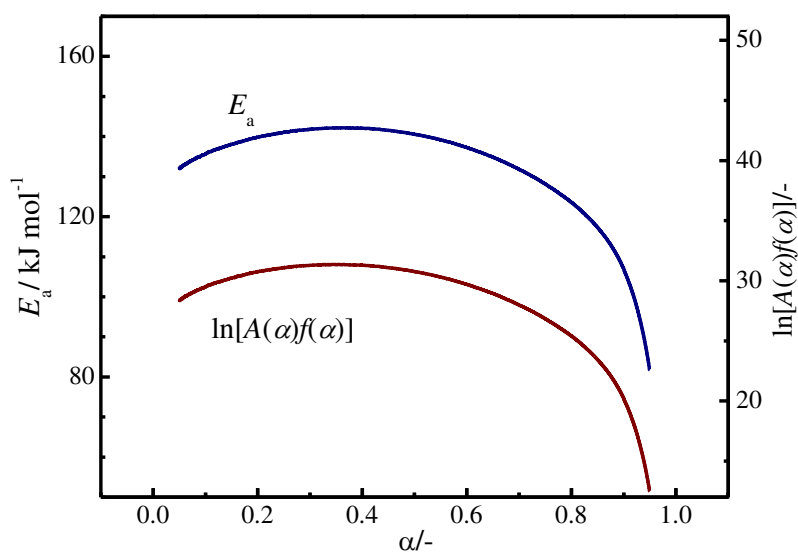


Fig.5.12 The relation between reaction progress and activation energy of thermal decomposition of ADN-based EILPs631

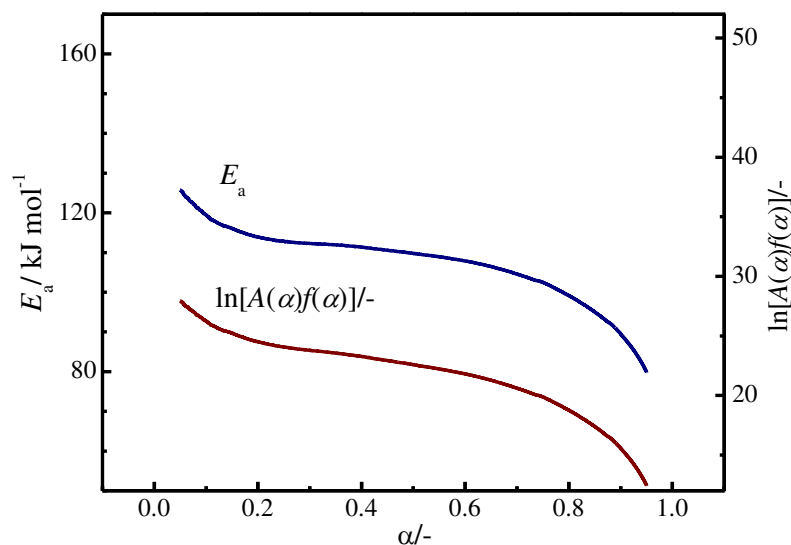


Fig.5.13 The relation between reaction progress and activation energy of thermal decomposition of ADN

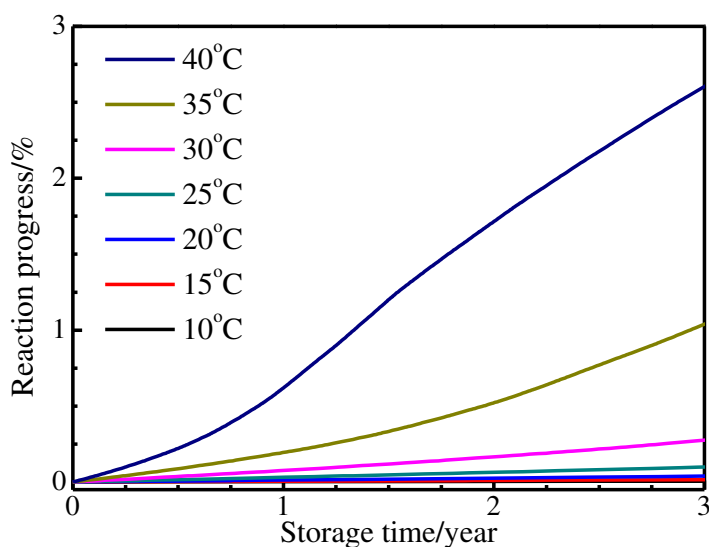


Fig.5.14 The stability prediction during isothermal storage of ADN-based EILPs631

5.5 まとめと今後の展望

次世代高性能液体推進薬開発に向け、共融型の EILPs に着目した。EILPs の実現により、今後の宇宙利用のさらなる拡大が期待できる。これまでに、最適な組成の探索を行い、室温で液体となる ADN 系 EILPs (ADN/MMAN/尿素) をターゲットとして選定した。ADN 系 EILPs が実用できれば推進性能の大幅な向上が期待できる。本研究では熱挙動および分解生成ガスの観測により、ADN 系 EILPs の熱分解挙動を解析した。

SC-DSCの実験結果およびNASA-CEAによる化学平衡計算の結果より, ADN系EILPs適用によるスラスタの高性能化が示された。TG-DTAの結果, ADN系EILPsは加熱によりほぼすべてガス化することがわかった。熱分解生成ガス分析の結果より, 分解は尿素の熱分解から開始して多段階で進行し, N_2O , NO_2 , N_2 , HNO_3 , NH_3 , $HNCO$, CO_2 , H_2O を生成することがわかり, これらの結果を基にそれぞれの反応機構を推定した。また, 熱分解速度の解析より, ADN系EILPsは液体状態のADN単体と比較して安定であることが示され, NO_3 や尿素によって安定化されたことが考えられた。また, ADN系EILPsは室温での長期貯蔵が可能であることが確認された。

EILPsの実用化のためにはまだ多くの課題がある。現在の課題としては物性の改善, 着火方法の検討, スラスタ材料の探索, そして新たなEILPsの開発が挙げられる。物性に関する大きな課題は粘度の高さである。EILPsは溶媒を用いずに液化させているため, 粘度が高い。そのため燃焼機内への噴射に高い圧力が必要となる。粘度を低下させる添加剤, または高圧に対応したシステムが必要である。着火手法については, イオン液体は低蒸気圧という特徴を持ち, 既存の着火方法での着火は困難である。したがって, EILPsに向けた新しい着火手法の検討が必要とされる。また, 高比推力な推進剤であることから, 燃焼温度が高いことが見込まれる。NASA-CEAでの計算の結果, ADN系EILs442の断熱火炎温度は2017 Kであった。現状のスラスタシステムの材料系では対応できない温度域であり, 新たな耐熱性の高い材料の開発が望まれる。そしてさらなる先進性追求のためには新たな組成の開発が不可欠である。原料の特性がEILPsの物性(融点, 密度など)に与える影響を把握し, EILPsの設計を可能にすることで, ミッションに見合ったEILPsを調製することができるようになると考えられる。

第5章の参考文献

- 1) E. J. Wucherer, S. Christofferson, Assessment of high performance HAN-Monopropellants, Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 2) L. Courthéoux, R. Eloirdi, S. Rossignol, C. Kappenstein, D. Duprez, N. Pillet, Catalytic decomposition of HAN-water binary mixtures, Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2002).
- 3) T. Katsumi, T. Inoue, K. Hori, Mechanism of high burning rate of HAN-based solution. Sci. Tech. Energ. Matter. 74 (2013), pp.1-5.
- 4) K. Anflo, T. A. Grönland, N. Wingborg, Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines. Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 5) N. Wingborg, C. Eldsäter, H. Skifs, H. Formulation and characterization of ADN-based

- liquid monopropellants, Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (2004).
- 6) N. Wingborg, J. de Flon, J, Characterization of the ADN-based liquid monopropellant FLP-106, Proc. Space Propulsion 2010 (2010).
 - 7) J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, Green Chem., 4 (2002), pp.73-80.
 - 8) G. Drake, T. Hawkins, A. Brend, L. Hall, M. Mckey, A. Vij, I. Ismail, Energetic, low-melting salts of simple heterocycles, Propel. Explos. Pyrotech., 28 (2004), pp.174-180.
 - 9) R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids, Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006), pp.3584-3601.
 - 10) M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, The second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials—energetic examples from the ionic liquid cookbook, Acc. Chem. Res., 40 (2007), pp.1182-1192.
 - 11) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003), pp.70-71.
 - 12) A. Yadav, S. Pandey, Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K, J. Chem. Eng. Data, 59 (2014), pp.2221-2229.
 - 13) A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004), 9142-9147.
 - 14) A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, A. Glidle, K. S. Ryder, Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy, Phys. Chem. Chem. Phys., 8 (2006), pp.4214-4221.
 - 15) Y. Ohashi, N. Asanuma, M. Harada, Y. Wada, T. Matsubara, Y. Ikeda, Application of ionic liquid as a medium for treating waste contaminated with UF₄, J. Nuclear Sci. Technol., 46 (2009), pp.771-775.
 - 16) Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, Chem. Soc. Rev., 41 (2012), pp.7108-7146.
 - 17) A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. S. Ryder, D. Weston, The electrodeposition of silver composites using deep eutectic solvents, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, (2012), pp.2443-2449.
 - 18) H. Zhao, G. A. Baker, Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review, J. Chem. Technol. Biotechnol., 88 (2013), pp.3-12.
 - 19) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a

- new oxy anion of nitrogen: the dinitramide anion and its salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), pp.9405-9410.
- 20) Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, *Proc. AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint Propulsion Conf. and Exhibition* (1993), Monterey, CA, USA.
 - 21) H. Östmark U. Bemm A. Langlet R. Sanden N. Wingborg, The properties of ammonium dinitramide (ADN): part 1, basic properties and spectroscopic data, *J. Energ. Mater.*, 18, (2000), pp.123-128.
 - 22) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energ. Mater.*, 72 (2011), pp.131-135.
 - 23) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1187-1194.
 - 24) A. N. Pavlov, V. N. Grebennikov, L. D. Nazina, G. M. Nazin, G. B. Manelis, Thermal decomposition of ammonium dinitramide and mechanism of anomalous decay of dinitramide salts, *Russ. Chem. Bull.*, 48 (1999), pp.50-54.
 - 25) K. Karunakaran, Theoretical prediction of eutectic temperature and composition, *Journal of Solution Chemistry*, 10 (1981), pp.431-435.
 - 26) M. Klunsch, P. Lingens, H. Ratz, Explosive composition and eutectic mixture therefor, US Patent, US3996078 A (1976).
 - 27) 長田英世, 火薬ケミストリー, 丸善 (2003), pp.368-369.
 - 28) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication, 1311 (1994).
 - 29) H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry, Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. C.*, 6 (1963), pp.183-195.
 - 30) B. Roduit, C. Borgeat, B. Berger, P. Folly, H. Andres, U. Schädeli, B. Vogelsanger, Up-scaling of DSC data of high energetic materials, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 85 (2006), 195-202.
 - 31) L. Stradella, M. Argentero, A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA, *Thermochim. Acta*, 219 (1993), pp. 315-323,
 - 32) J. P. Chen, K. Isa, Thermal decomposition of urea and urea derivatives by simultaneous TG/(DTA)/MS, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*, 46 (1998), pp.299-303.
 - 33) P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochim. Acta*, 424

- (2004), pp.131-142.
- 34) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ¹⁵N and ²H isotopomers, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997), pp.5642-5652.
 - 35) S. Löbbecke, H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 22 (1997), pp.184-188.
 - 36) D. E. G. Jones, Q. S. M. Kwok, M. Vachon, C. Badeen, W. Ridley, Characterization of ADN and ADN-based propellants, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 30 (2005), pp.140-147.
 - 37) R. A. Friedel, J. L. Shultz, A. G. Sharkey, Jr., Mass spectrum of Nitric acid, *Anal. Chem.* 31 (1959), p.1128.
 - 38) Y. Miron, Thermal decomposition of monomethylamine nitrate, *J. Hazardous Matter.*, 3 (1980), pp.301-321.
 - 39) W. Kurniadi, K. R. Brower, A reinvestigation of the thermal decomposition of methylammonium nitrate, *J. Org. Chem.*, 59 (1994), pp.5502-5505.
 - 40) National Institute of Standards and Technology, NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (2014年12月29日アクセス)
 - 41) S. Désiletsa, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh, H. Feng, R. Turcotte, K. Armstrong, J. Anderson, Analyses of the thermal decomposition of urea nitrate at high temperature, *Thermochim. Acta*, 521 (2011), pp.59-65.
 - 42) J. C. Oxley, J. L. Smith, S. Vadlamannati, A. C. Brown, G. Zhang, D. S. Swanson, J. Canino, Synthesis and characterization of urea nitrate and nitrourea, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 38 (2013), pp.335-344.
 - 43) V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives, *Propel. Explos. Pyrotech.*, 30 (2005), pp.269-280.
 - 44) C. Oommen, S. R. Jain, Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer. *J. Hazardous Matter.*, 67 (1999), pp.253-281.
 - 45) J. C. Oxley, J. L. Smith, E. Rogers, M. Yu, Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers, *Thermochim. Acta*, 384 (2002), pp.23-45.
 - 46) V. A. Starunin, A. P. D'Yakov, G. B. Manelis, Combustion of ammonium dinitramide, *Combust. Flame*, 117 (1999), pp.429-434.
 - 47) 松本幸太郎, 中臺啓太, 生出翔, 高橋賢一, 桑原卓雄, 于秀超, 芝本秀文, 羽生宏人, ADN/AN系コンボジット推進薬の着火特性, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-11-005 (2012), pp.25-32.

第6章 結論

本研究では高エネルギー物質 (HEM) を用いたロケット推進薬の実現に向けた基礎的な知見を得るため、アンモニウムジニトラミド (ADN) をターゲットとし、その実用化に向け ADN 単体および ADN 系推進薬の熱挙動の解析を行った。熱特性の中で特に熱分解機構および熱分解速度について検討した。これらの知見は ADN や ADN 系推進薬の燃焼挙動の解析、安全性評価、寿命予測、安定剤選定などの際に必要となる基礎特性である。

第2章「アンモニウムジニトラミドの物性」では、本研究に用いた ADN 試料の物性を把握し、基準データを取得するため、ADN 単体について各種分析を行い、純度、化学構造、粒子の状態、水分量、相転移温度を把握し、測定可能な状態であることを確認した。また、量子化学計算による ADN の構造最適化を行った結果、凝縮相と気相で ADN の安定な構造が異なり、凝縮相では $\text{NH}_4^+ \text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ 、気相では $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ が安定であるという結果となった。凝縮相での熱分解反応を考える際には、 NH_4^+ と $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ の分解が主反応となる可能性が示された。

第3章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解機構解析」を行った。ADN 単体の熱挙動-生成物同時測定結果より、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。ここで、添加物の混合および雰囲気に加圧が熱分解に与える影響を解析し、その結果を基に分解機構の検討を行った。CuO を混合すると、ADN の熱分解が促進され、分解初期の反応が顕著に観測された。まず融解直後に ADN の解離により生じた $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (HDN) と CuO が反応して $\text{Cu}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ が生成し、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{NO}_3)_2$ を経由して最終的に CuO とガスとなることが示された。また、硝酸アンモニウム (AN) を混合すると、ADN の分解初期反応が抑制された。 NO_3^- による HDN 生成の抑制が考えられた。加圧条件の測定より、分解初期で NO_2 が寄与する凝縮相反応が進行することが示された。以上より、本研究では ADN の熱分解反応機構、特に分解初期反応について知見を得ることができた。初期では NO_2 の生成をきっかけとして HDN の生成・分解が進行し、AN と N_2O が生成することが考えられた。AN の濃度が増加すると $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ の分解が進行することがし得された。この反応の主生成物も AN と N_2O であることがわかった。また、さらに昇温を続けると ADN とともに AN が分解し、 N_2O , H_2O , N_2 , NO_2 が生成する反応が進行することが考えられた。

第4章では「アンモニウムジニトラミドの熱分解速度の解析」を行った。本章では ADN 単体の熱分解速度の解析を行い、ADN 推進薬の長期安定性および燃焼挙動について検討した。まず高感度熱量計 (TAM) による等温試験、示差走査熱量測定 (DSC) 昇温試験で熱挙動を観測し、熱分解反応の速度論パラメータを求めた。また、ADN の長期安定性を把握するため、実環境貯蔵された ADN [ADN(1998)] の分析を行い、ADN は

貯蔵中に AN に分解すること、分解量は 43 wt.% であることがわかった。ADN 単体の速度論解析結果において実環境貯蔵を再現できる反応モデルを求め、任意の貯蔵温度における貯蔵時間と分解量の関係の予測式を提案した。これを基に ADN 系推進薬の寿命を予測することができ、安定剤に関する研究の必要性が示された。また、DSC 昇温試験の速度論解析結果および既往の研究で得られた燃焼パラメータを用いて、ADN 燃焼時の凝縮相反応量を推定した。ADN は燃焼時に約 60 % 以上が凝縮相で分解することが考えられた。

第 5 章では「アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の調製と熱特性解析」を行った。HEM でイオン液体を構成し、燃焼させることが可能となれば、イオン液体の長所を持ち溶媒フリーである新しい液体推進剤「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」の実現が期待される。本研究では共融によるイオン液体化に着目して最適な組成を探索し、室温で液体となった ADN/MMAN/Urea 混合物 (ADN 系 EILPs) をターゲットとして選定した。熱分析および化学平衡計算より、ADN 系 EILPs 適用によるスラストの高性能化が示された。熱挙動-熱分解生成ガス同時分析の結果より、ADN 系 EILPs が尿素の熱分解から開始して多段階で分解し、 N_2O , NO_2 , N_2 , HNO_3 , NH_3 , $HNCO$, CO_2 , H_2O を生成する反応機構を推定した。また、熱分解速度の解析より、ADN 系 EILPs は液体状態の ADN 単体と比較して安定であり、 NO_3^- や尿素により安定化されたことが考えられた。また、長期安定性を予測した結果、ADN 系 EILPs は室温での長期貯蔵が可能であることが確認された。最後にイオン液体推進剤の課題および今後の課題についても述べた。

以上より、次世代ロケット用 HEM の候補であるの実用化に向けて熱特性を様々な手法で解析し、ADN 単体および ADN 系混合物の分解機構、速度を把握することができた。本研究を通じて用いた手法や得られた知見は、ロケット分野に限らず HEM 研究全体の技術の向上につながることを期待される。

論文・学会発表業績

(1) 学術雑誌等(紀要・論文集等も含む)に発表した論文, 著書 [著書]

1. F. Stoessel 著, 三宅淳巳 監訳, 化学プロセスの熱的リスク評価, 丸善出版 (2011), pp.337-366.

[学術論文(査読あり)]

1. H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 72 (2011), pp.131-135.
2. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013), pp.1183-1188.
3. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113, (2013), pp.1187-1194.
4. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 116 (2014), pp. 1227-1232.
5. H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide and copper (II) oxide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Springer (査読中)
6. K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Thermal analysis of ammonium nitrate and basic copper (II) nitrate mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, (Accepted).

[報告書(査読あり)]

1. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解機構および分解速度に関する研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, 宇宙航空研究開発機構, JAXA-RR-11-005 (2012), pp.9-24.
2. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの経時変化に伴う熱挙動の変化, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, 宇宙航空研究開発機構, JAXA-RR-12-005 (2013), pp.9-22.
3. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの凝縮相分解反応解析, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, 宇宙航空研究開発機構, JAXA-RR-13-009 (2014), pp.13-22.

4. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告 (In press).
5. 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの共融に及ぼす水素結合供与体の影響, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告 (In press).

[報告書(査読なし)]

1. 松永浩貴, 吉野悟, 熊崎美枝子, 三宅淳巳, 羽生宏人, 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, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, 宇宙航空研究開発機構, JAXA-RM-10-015 (2011), pp.21-34.

(2) 国際会議発表論文

[口頭発表(査読あり)]

1. H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, 8th International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions, Kanagawa, Japan, 5-10 September (2010).
2. H. Matsunaga, A. Miyake, H. Habu, Analysis of aging effects on thermal decomposition of ammonium dinitramide using high sensitive calorimetry, Asia Pacific Symposium on Safety, Jeju, Korea, 19-21 October (2011).
3. H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, H. Habu, A. Miyake, 4th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, 18-A-3, Okinawa, Japan, 16-18 November (2011).
4. A. Miyake, K. Kajiyama, H. Matsunaga, M. Kumasaki, Thermal behavior of oxidizers for firework and pyrotechnic compositions, 13th International Symposium on Fireworks, Valletta, Malta, April 23-27 (2012).
5. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of new oxidizer ammonium dinitramide, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Higashi-Osaka, Japan, August 20-24 (2012).
6. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, "Thermal decomposition mechanism of ammonium dinitramide using pyrolysate analyses", 16th International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, the Czech Republic, 10-12 April (2013).
7. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, "Analysis of Thermal decomposition behaviour of high-energy solid propellant oxidizer ammonium dinitramide", 29th International Symposium on Space Technology and Science, Nagoya, Japan, 2-9 June (2013)
8. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, "Thermal decomposition of high performance oxidizer ammonium dinitramide under pressurized condition", 41st Annual Conference of the North

American Thermal Analysis Society, Bowling Green, Kentucky, USA, 4-7 August (2013).

9. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of high performance solid oxidizer ammonium dinitramide, 9th High Energy Materials, Sagamihara, Japan, 7-9 October (2013).
10. K. Shiota, H. Matsunaga, M. Kumasaki, A. Miyake, Effects of ionic radius on solid solution formation of phase stabilized ammonium nitrate, 9th High Energy Materials, Sagamihara, Japan, 7-9 October (2013).
11. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism of ammonium dinitramide under high pressure using product analysis, New Energetics Workshop, Stockholm, Sweden, 14-15 May (2014).
12. H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of ammonium dinitramide and copper (II) oxide mixture, The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Espoo, Finland, 17-21 August (2014).
13. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Gas generation behavior during thermal decomposition of high performance oxidizer ammonium dinitramide, The 15th IUMRS-International Conference in Asia, Fukuoka, Japan, 24-30 August (2014).
14. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Condensed-phase thermal decomposition of ammonium dinitramide, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Fukuoka, Japan, 12-14 November (2014).

[ポスター発表(査読あり)]

1. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behaviour of new oxidizer ammonium dinitramide, 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Craiova, Romania, 7-10 September (2011).
2. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism in condensed phase of high performance oxidizer for rocket propellant ammonium dinitramide using combined analysis, The Fifth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Yokohama, Japan, 27-29 October (2013).
3. K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Hazard analysis of ammonium nitrate and basic copper (II) nitrate compositions, The Fifth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Yokohama, Japan, 27-29 October (2013).
4. K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Thermal analysis of ammonium nitrate and basic copper (II) nitrate mixtures, The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Espoo, Finland, 17-21 August (2014).
5. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, The 5th International

Symposium on Energetic Materials and their Applications, Fukuoka, Japan, 12-14 November (2014). **【The Excellent Poster Session Award】**

6. M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Structural analysis of ammonium dinitramide based ionic liquids, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Fukuoka, Japan, 12-14 November (2014). **【The Excellent Poster Session Award】**
7. K. Shiota, H. Matsunaga, A. Miyake, Factor influencing solid solution formation of phase stabilized ammonium nitrate by comparison with rubidium nitrate, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, Fukuoka, Japan, 12-14 November (2014).

(3) 国内学会・シンポジウム等における発表

1. 松永浩貴, 芝本秀文, 熊崎美枝子, 羽生宏人, 和田祐典, 和田有司, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解に及ぼす経時変化の影響, 火薬学会 2010 年度年度年会, 日吉 (2010).
2. 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, 青木章哲, 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, 火薬学会 2010 年度年会, 日吉 (2010).
3. 松永浩貴, 吉野悟, 熊崎美枝子, 三宅淳巳, 羽生宏人, 高感度熱量計によるアンモニウムジニトラミドの発熱挙動の解析, 火薬学会 2010 年度秋季研究発表講演会, 長崎 (2010).
4. 松永浩貴, 吉野悟, 熊崎美枝子, 三宅淳巳, 羽生宏人, アンモニウムジニトラミドの分解メカニズムに関する研究, 平成 22 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2011).
5. 松永浩貴, 吉野悟, 熊崎美枝子, 三宅淳巳, 羽生宏人, 生成ガス分析によるアンモニウムジニトラミドの熱分解挙動の解析, 火薬学会 2011 年度年会, 日吉 (2011).
6. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの化学安定性に関する研究, 平成 23 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2012).
7. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解に及ぼす硝酸アンモニウムの影響, 火薬学会 2012 年度秋季研究発表会, 日吉 (2012).
8. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解生成物解析, 火薬学会 2012 年度秋季研究発表会, 鹿児島 (2012).
9. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの研究, 第 56 回宇宙科学技術連合講演会, 別府 (2012). **【依頼講演】**
10. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギー酸化剤アンモニウムジニトラミドの熱分解挙動, 平成 24 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2013).
11. 松永浩貴, 藤里公司, 羽生宏人, 三宅淳巳, 加圧条件におけるアンモニウムジニト

- ラミドの熱分解挙動, 火薬学会 2013 年度年会, 日吉 (2013). **【優秀講演賞】**
12. 塩田 謙人, 松永 浩貴, 熊崎 美枝子, 三宅 淳巳, 硝酸アンモニウムの固相間相転移に及ぼす固溶体形成の影響, 火薬学会 2013 年度年会, 日吉 (2013).
 13. 藤里公司, 羽生宏人, 松永浩貴, 三宅淳巳, 堀恵一, 熱分析における熱解離の評価手法, 火薬学会 2013 年度年会, 日吉 (2013).
 14. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高性能酸化剤 ADN の寿命予測, 安全工学シンポジウム 2013, 東京 (2013). **【依頼講演】**
 15. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 固体ロケット向け高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの研究, 第 57 回宇宙科学技術連合講演会, 米子 (2013). **【依頼講演】**
 16. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの加圧下熱分解生成物, 火薬学会 2013 年度秋季研究発表会, 下関 (2013).
 17. 塩田謙人, 松永浩貴, 三宅 淳巳, 硝酸アンモニウムの相転移に及ぼすトリアゾール誘導体の影響, 火薬学会 2013 年度秋季研究発表会, 下関 (2013). **【優秀講演賞】**
 18. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “固体ロケット向け高性能酸化剤アンモニウムジニトラミドの熱分解に及ぼす加圧の影響”, 平成 25 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2014).
 19. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解ガス生成挙動, 火薬学会 2014 年度年会, 日吉 (2014).
 20. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進薬に関する研究, 火薬学会 2014 年度年会, 日吉 (2014).
 21. 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの共融に水素結合供与体を与える影響, 火薬学会 2014 年度年会, 日吉 (2014).
 22. 塩田謙人, 松永浩貴, 三宅淳巳, 硝酸アンモニウムの固相間相転移に及ぼす金属硝酸塩の影響, 火薬学会 2014 年度年会, 日吉 (2014).
 23. 塩田謙人, 伊里友一朗, 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド/アセトアミド系イオン液体の合成と熱安定性評価, 火薬学会 2014 年度年会, 日吉 (2014).
 24. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, イオン液体試製に係る物性研究, 安全工学シンポジウム 2014, 東京 (2014). **【依頼講演】**
 25. 加藤勝美, 東英子, 中野勝之, 鴫田淳哉, 松永浩貴, 三宅淳巳, 無機塩添加によるエポキシ樹脂の熱分解促進効果, 化学工学会 第 46 回秋季大会, 福岡 (2014).
 26. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 固体ロケット向け酸化剤アンモニウムジニトラミドの加圧下熱分解生成ガス解析, 第 50 回記念熱測定討論会, 大阪 (2014).
 27. 塩田謙人, 松永浩貴, 三宅淳巳, 示差走査熱量計-ラマン分光分析複合測定による硝酸アンモニウムの固相間相転移の観測, 第 50 回記念熱測定討論会, 大阪 (2014).
 28. 羽生宏人, 松永浩貴, 伊里友一朗, 野副克彦, 三宅淳巳, 高エネルギー物質を含む

- イオン液体の宇宙推進への応用, 第 5 回イオン液体討論会, 横浜 (2014).
29. 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 羽生宏人, 三宅淳巳, 宇宙機用アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤のエネルギー発生特性, 第 5 回イオン液体討論会, 横浜 (2014).
 30. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミドの熱分解に及ぼす酸化銅(II)の影響, 平成 26 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2015).
 31. 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体推進剤の化学安定性に関する研究, 平成 26 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2015).
 32. 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 次世代 ADN 系イオン液体推進薬の開発に向けた ADN の融点降下に関する研究, 平成 26 年度宇宙輸送シンポジウム, 相模原 (2015).

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教員である横浜国立大学大学院環境情報研究院人工環境と情報部門 三宅淳巳教授には、学部時に配属されてからの6年間にわたり終始丁寧かつ熱心なご指導、ご鞭撻を賜り、本論文をまとめる際に数多くのご助言、励ましを頂きました。ここに感謝の意を表します。

横浜国立大学 大谷英雄教授、藤江幸一教授、宇宙航空研究開発機構 堀恵一教授、横浜国立大学 岡泰資准教授には、本論文の審査過程において、貴重なコメントを賜りました。深く感謝いたします。

横浜国立大学 熊崎美枝子准教授には、研究室配属時から様々な相談にお付き合いいただいたとともに研究の進め方などについて適切なご意見を頂戴しました。ここに感謝の意を表します。

宇宙航空研究開発機構 羽生宏人准教授には、専門分野に関するご指導だけでなく、学会や研究会への参加など様々な機会を作っていただきました。心より感謝申し上げます。

火薬学会高エネルギー物質研究会の皆様には、それぞれの専門分野から真剣に議論を交わしていただき、研究が大いに進展したとともに多くの刺激をいただきました。

横浜国立大学 越光男客員教授、半井豊明客員教授、有限会社 PHA コンサルティング 飯塚義明氏には、豊富な経験に基づく多くの有益な指導を頂戴しました。そして、三宅研究室、熊崎研究室の学生の皆様には、6年間の研究室生活において終始ご協力、ご指導をいただきました。特に杉江祐司氏、伊里友一朗氏、塩田謙人氏、板倉正昂氏には、研究を進めるにあたり活発な議論にお付き合いいただきました。

本研究の一部は科学研究費助成事業 (科学研究費補助金) (特別研究員奨励費) および横浜国立大学環境情報研究院共同研究推進プログラム (課題 C) により行われました。

最後になりましたが、博士課程に進学する機会を与えていただき、私を温かく見守り続けてくれた両親に深く感謝いたします。