

アンモニウムジニトラミドの燃焼に関する研究

2014 年 3 月

藤里 公司

第1章 序論	4
第2章 アンモニウムジニトラミドの合成	10
2.1 緒言	13
2.2 合成	15
2.2.1 既往の合成法	
2.2.2 ADN の試作	
2.2.3 精製および純度の測定	
2.3 合成方法の改善	18
2.3.1 紫外吸光光度法による収率測定	
2.3.2 反応基材の影響	
2.3.3 混酸組成, 攪拌速度, 反応基材の初期量の影響	
2.4 結言	22
第3章 アンモニウムジニトラミドの熱分解	25
3.1 緒言	25
3.2 硝酸アンモニウムの熱分解	26
3.2.1 既往の研究	
3.2.2 硝酸アンモニウムの熱分析	
3.2.3 硝酸アンモニウムの熱分解モデル	
3.2.3.1 従来のモデル	
3.2.3.2 新しいモデル	
3.2.3.3 結果と考察	
3.2.4 まとめ	
3.3 アンモニウムジニトラミドの熱分析	40
3.3.1 ADN 単体の熱分析	
3.3.2 添加物の影響	
3.4 アンモニウムジニトラミドの熱分解機構およびモデル化	43
3.4.1 熱分解機構およびモデル化	
3.4.2 添加物の影響	

3.5 結言	46
第4章 アンモニウムジニトラミドの燃焼	50
4.1 緒言	50
4.2 ADN 単体の燃焼速度	51
4.3 ADN 単体の燃焼温度	52
4.3.1 25 μ m 熱電対による測定	
4.3.2 5 μ m 熱電対による測定	
4.4 添加物を加えたアンモニウムジニトラミドの燃焼速度	56
4.4.1 ADN/AN の燃焼速度	
4.4.2 その他の添加物の燃焼速度に対する影響	
4.5 添加物を加えたアンモニウムジニトラミドの燃焼温度	59
4.5.1 ADN/AN の燃焼温度	
4.5.2 その他の添加物の燃焼温度に対する影響	
4.6 結言	63
第5章 アンモニウムジニトラミドの燃焼機構	66
5.1 緒言	66
5.1.1 古典的な燃焼モデル	
5.1.2 数値計算 (既往の研究)	
5.1.3 ADN の燃焼モデル(既往の研究)	
5.2 アンモニウムジニトラミドの燃焼機構	70
5.2.1 ADN 単体の燃焼機構	
5.2.2 添加物の燃焼機構に与える影響	
5.3 アンモニウムジニトラミドの燃焼の数値計算	73
5.4 結言	78
第6章 アンモニウムジニトラミド系推進薬の燃焼特性	81
6.1 緒言	81
6.2 バインダの選定	82

6.3 燃燒速度83
6.4 結言86
第 7 章 總括88
研究成果94
謝辭96

第1章 序論

固体推進薬の性能は比推力、燃焼安定性、取扱いの容易さ、耐老化性、機械物性等の総合的なバランスにより決まり、また用途に応じてそれぞれの評価方法が異なる。ポリブタジエンを燃料兼結合剤(バインダ)とし、これに過塩素酸アンモニウム(AP)とアルミニウム(Al)粉末を配合したコンポジット推進薬は、燃焼性能、物性、原料調達の容易さ、価格等の面から現時点で最高の組み合わせの一つであり、現代の固体推進薬の主流をなすものである。しかしながら、AP/HTPB*/Al コンポジット推進薬は技術的には成熟しており、これ以上の改良は難しい。さてこの AP 系推進薬は国内では 1985 年に打上げられた M-3S II の一号機以降、その組成はほとんど変化していない。さらなる高推力化や減煙化は継続的な課題であるが、近年これらに加え環境負荷軽減に対する要求が高まっている。既に成熟した AP/HTPB/Al 系固体推進薬ではこれらのニーズに応えることは難しく根本的な技術革新が必要である。

環境負荷の低減は AP によって発生する多量の塩化水素(HCl)をいかに減らすかが焦点となってきた。HCl を削減するための様々な添加物が試みられており、国内においては MgAl を添加した推進薬の研究が挙げられる。しかし、添加物を用いる手法では発生する塩酸を完全に取り除くことは難しく、また燃焼性能の劣化という問題もある。図 1-1a に一般的な固体推進薬の組成を示す。酸化剤は最も大きな割合を占めており性能に与える影響が大きい。つまり酸化剤を変えることが技術革新の要といえる。将来の酸化剤に要求される性能は図 1-1 に示すように、塩素フリー、高酸素バランス、高生成熱といった物性を兼ね備えることである。これらの物性を兼ね備えた高エネルギー物質を酸化剤として使用することで固体推進薬の性能を飛躍的に高めることができる。

*HTPB：末端水酸基ポリブタジエン

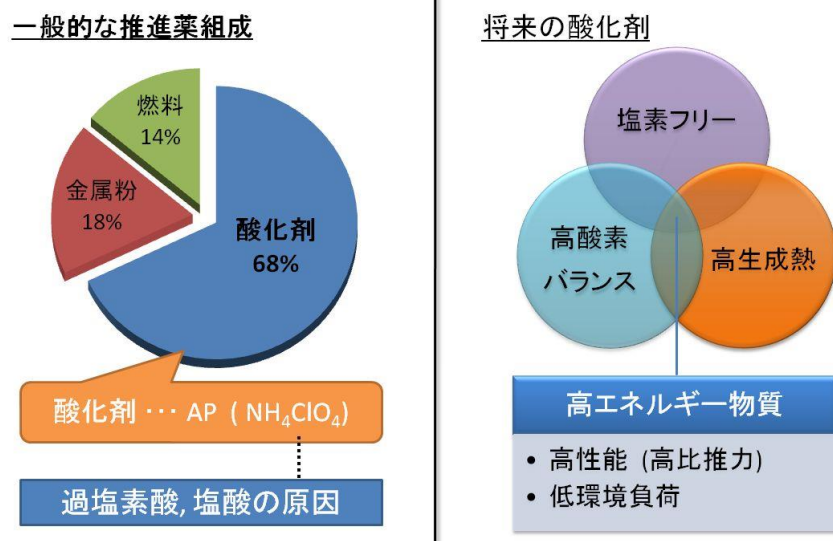
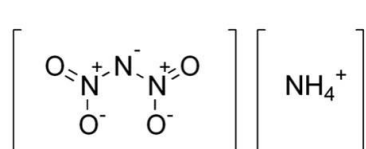
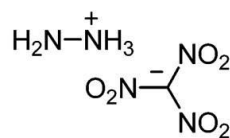


図 1-1 (左)a.一般的な固体推進薬組成, (右)b.将来の酸化剤

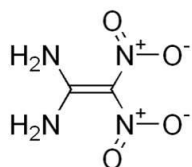
近年研究されている高エネルギー物質のうち代表的なものを図 1-2 に示した。分子内に窒素原子を多量に含むものが多く、その多くはニトロ基を有している。炭素原子が分子内に存在すると燃焼時に CO , CO_2 として排出され酸素を消費する原因となる。一方、窒素原子は燃焼時に酸素を消費せず N_2 として排出される。そのため分子内に多量の窒素や酸素原子を含む化合物はロケットの酸化剤として有利である。また、CL-20(ヘキサニトロヘキサアザイソウルチタン)やオクタニトロキュバンにみられるような分子の歪みが生成熱の向上に寄与している物質もある。生成熱の高さは分解時の発熱量に直結するため燃焼ガス温度が上昇し推進性能が向上する。



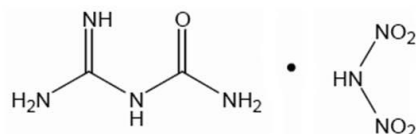
ADN



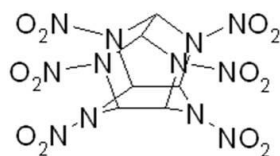
HNF



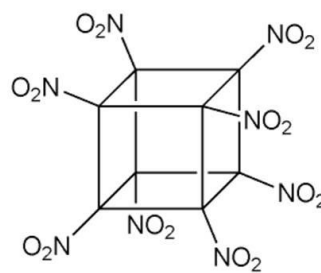
FOX-7



FOX-12



CL-20



オクタニトロキュバン

図 1-2 近年研究されている高エネルギー物質

図 1-3 に固体の高エネルギー物質の物性を生成熱と酸素バランスで整理した。理想的な高エネルギー物質は両パラメータが高い値を示す物質であるが、残念ながら固体では両方が正になるような安定な物質は見つかっていない。たとえば両方の値が 0 となる HNB（ヘキサニトロベンゼン）は光にさらされると爆発するため遮光する必要がある。グラフから明らかなように多くの高エネルギー物質は生成熱は高くとも酸素バランスが高いものは少ない。酸素バランスが正で、本来の酸化剤としての性能を示す物質はわずかに HNF(ヒドラジンニトロフォーマート), ADN(アンモニウムジニトラミド)、AN(硝酸アンモニウム)、それに現行の推進薬に利用される AP が挙げられる。これらのうち特に生成熱の高い HNF と ADN が将来の酸化剤として注目されている。その他の物質は火薬感度の低減、燃焼ガス温度の上昇を目的として現行の酸化剤の一部置換による使用が検討されている。

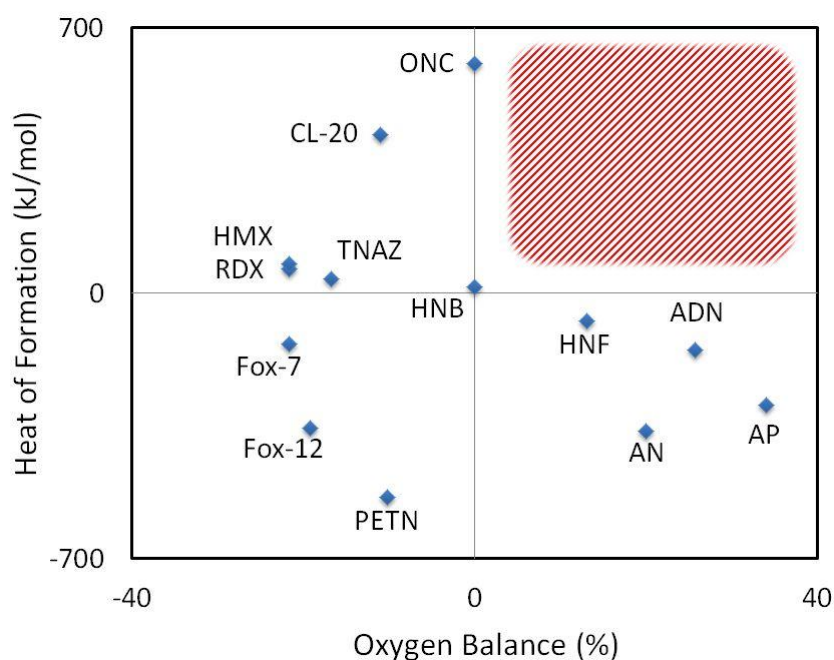


図 1-3 高エネルギー物質の物性

では、酸化剤として注目されている **HNF** および **ADN** を合成の観点から比較する。図 1-4 にそれぞれの合成経路を簡単に示す。**HNF** は中間生成物である $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ (ニトロフォーメート) を純度良く精製する必要があるが、純粋なニトロフォーメートは爆轟しやすく取扱いに注意を要する。またヒドラジンは毒性が高く取扱いが難しい。一方 **ADN** は中間体 (HDN : ジニトラミド酸) を液相で生成し、そのまま液相中でアンモニア等を用いて中和できるため合成過程での安全性は **HNF** よりも高いといえる。また反応基材であるスルファミン酸は工業的に利用されており原料コストを抑えることができる。

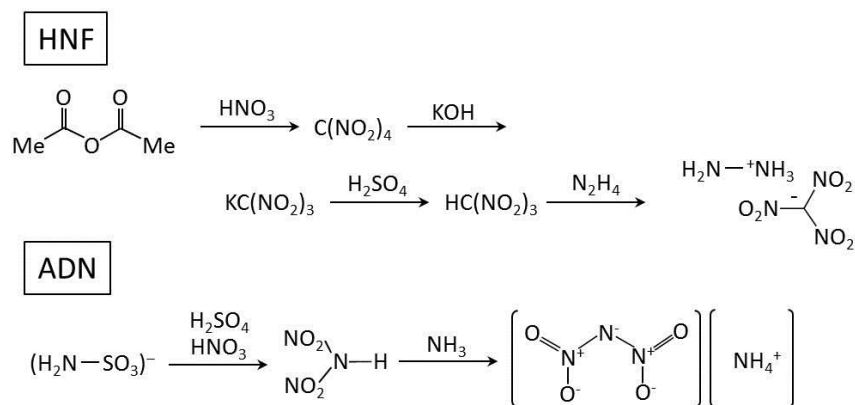


図 1-4 高エネルギー物質の物性

図 1-5 に各高エネルギー物質を使用した推進薬の比推力を比較した。HTPB と Al の割合を一定とし酸化剤の量を変化させた。これによると HNF と ADN が特に比推力が高く、従来の推進薬の性能を 5%程度高めることが分かる。図 1-6 に AP 系および ADN 系推進薬の燃焼ガス組成を示す。通常酸化剤の含有量は 80 mass%程度であるから AP 系推進薬においてはモル分率で 15%程度の HCl が生じる。一方 ADN 系推進薬は当然 HCl を排出せずクリーンなガス組成になっている。

上記の理由から、ADN は固体推進薬の酸化剤として最も優れていると考えられる。本研究では、ADN が現在の固体推進薬が抱えている課題を解決しうるものと考え、ADN の合成、熱分解、燃焼について研究し、ADN のコンポジット推進薬への適用を検討した。

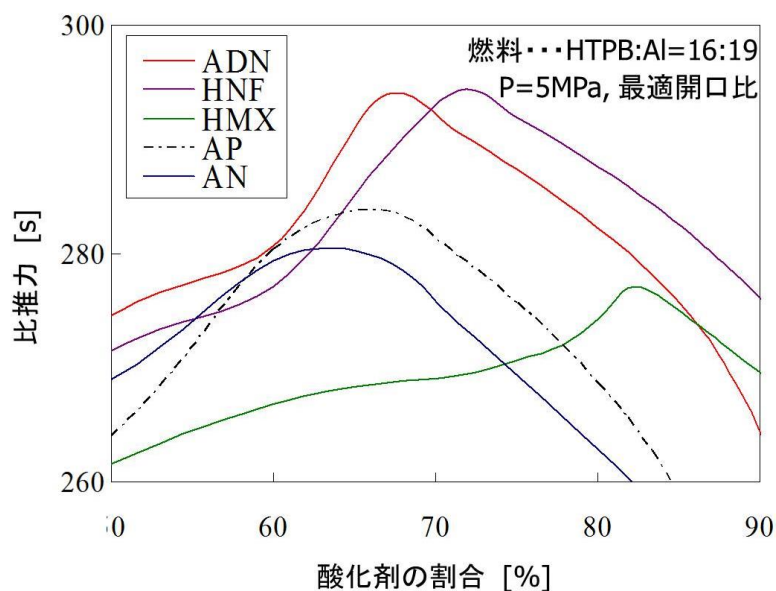


図 1-5 高エネルギー物質ごとの比推力の比較

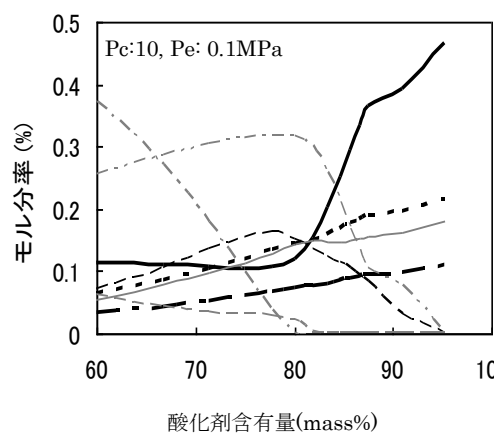


図 1-6a AP/HTPB の燃焼ガス組成

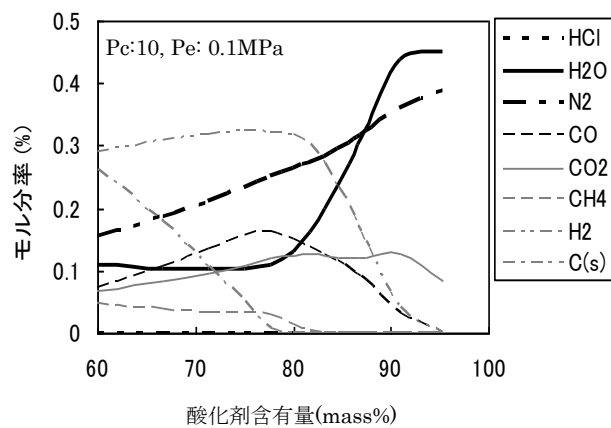


図 1-6b ADN/HTPB の燃焼ガス組成

第2章 アンモニウムジニトラミドの合成

2.1 緒言

ADN は、1970 年代に旧ソ連において初めて合成された。また 1980 年代にアメリカの J.C. Bottaro らがニトラミン化合物の研究中に独自に $\text{N}^-(\text{NO}_2)_2$ (ジニトラミドイオン) を発見し、後に物質特許を取得している。ロシアでは旧ソ連崩壊に伴い ADN の研究は中断するが、1990 年代から再開され 90 年代半ばには技術が成熟し米露双方とも同様の手法 (ウレタン法) を発表するようになった^[1-3]。しかし、90 年代末にスウェーデンにおいて A. Langlet らがこれまで二回のニトロ化が必要だった反応が一回のニトロ化で済むことを公表した^[4]。この手法はスルファミン法とよばれ、高価なニトロ化試薬が必要だったところを安価な試薬で合成している点から、ADN の大量合成が可能な唯一の手法と考えられる。現在 ADN の合成法はウレタン法およびスルファミン法を中心に世界中で研究されている。国内における ADN 研究は 1990 年代初めより波多野ら((株)細谷火工)によって合成研究が続けられ、96 年には合成方法に関する特許を取得している。当時提出された手法は、ウレタン法の一種で尿素を反応基材として用いることで原料の低コスト化と反応の安全性を両立させた手法であった^[9]。

ADN は針状結晶だが、ロケットの推進薬として用いるにあたって注型性、充填性を向上させるため粒子を球状化させる必要がある。ADN の球状化の手法は、ADN の合成手法が明らかになると同時に様々な方法が試されてきた。これらのうち液相で ADN をエマルション化する手法^[5]、スプレードライによる手法が主なものである。また、ADN は吸湿性が高く相対湿度 50%以上の環境では潮解する。たとえ低湿度環境であってもケーキングを防止する必要がある。そこで、粒子をコーティング処理することで取扱いを容易にする方法が考えられる。これまでに Si 等の蒸着^[6, 7]や超臨界流体中^[8]での処理などが考えられているが、これらの試みは ADN の融点(93℃)や分解点(150℃)に制限され決定的な手法の確立には至っていない。

2.2 合成

2.2.1 既往の合成法

ウレタン法^[10](図 2-1a-c)は二段階のニトロ化作業を要し手順が複雑であり、二回目のニトロ化に用いるジニトロペントキンド(N_2O_5)は合成後数日のうちに分解してしまうため、バッチごとに合成しなければならない。一方、合成中に水を用いないため精製が簡単であり高純度の結晶を得られる。

スルファミン法^[11](図 2-2a,b)は一段階でニトロ化が完了し、その際に用いるニトロ化試薬は比較的取扱いが容易な混酸(硝酸と硫酸の混合物)である。また反応基材もウレタン法に用いるものより安価で入手しやすい。ただし、酸を中和する際に多量の水を必要とし、その水溶液中に ADN と共に硝酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウム等の反応副生成物が溶解し、分離精製にコストがかかる。

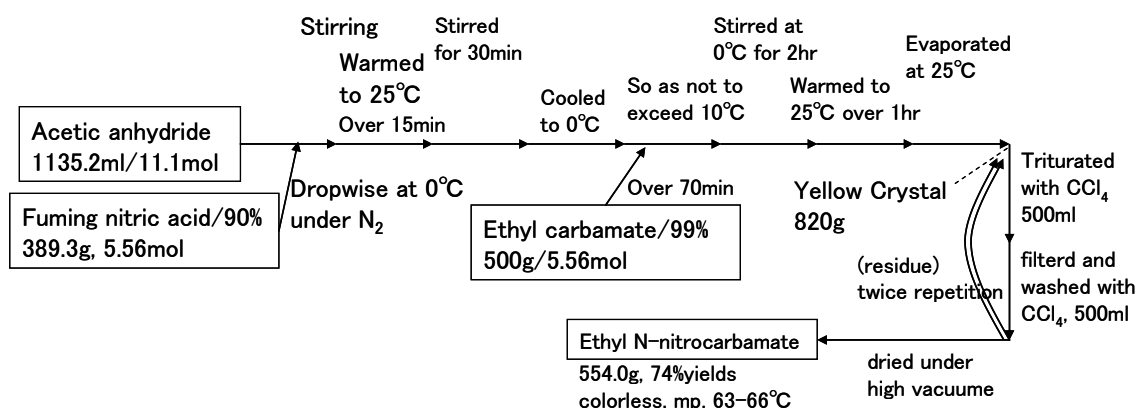


図 2-1a ウレタン法による ADN の合成

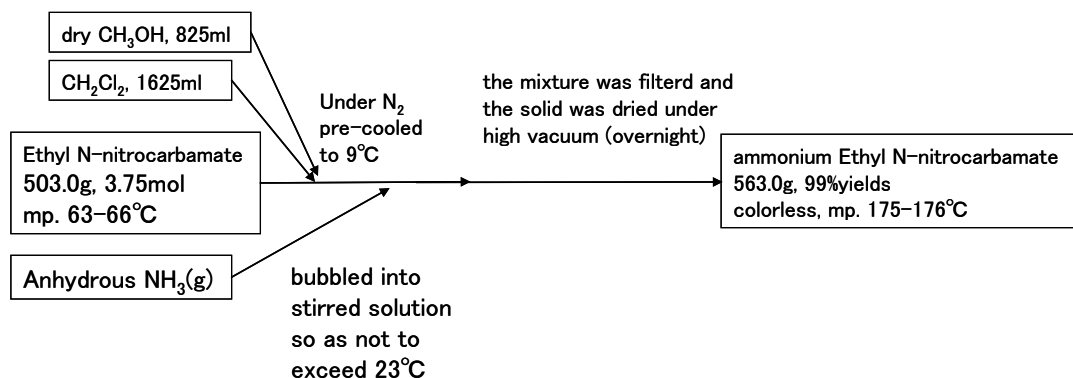


図 2-1b ウレタン法による ADN の合成

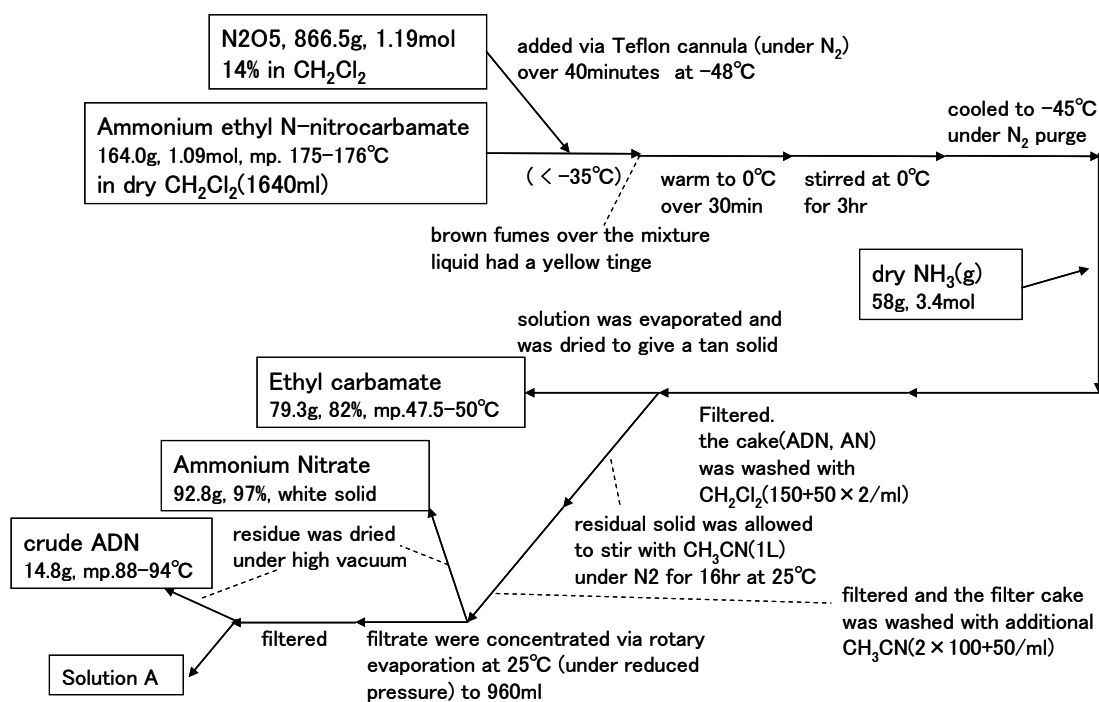


図 2-1c ウレタン法による ADN の合成

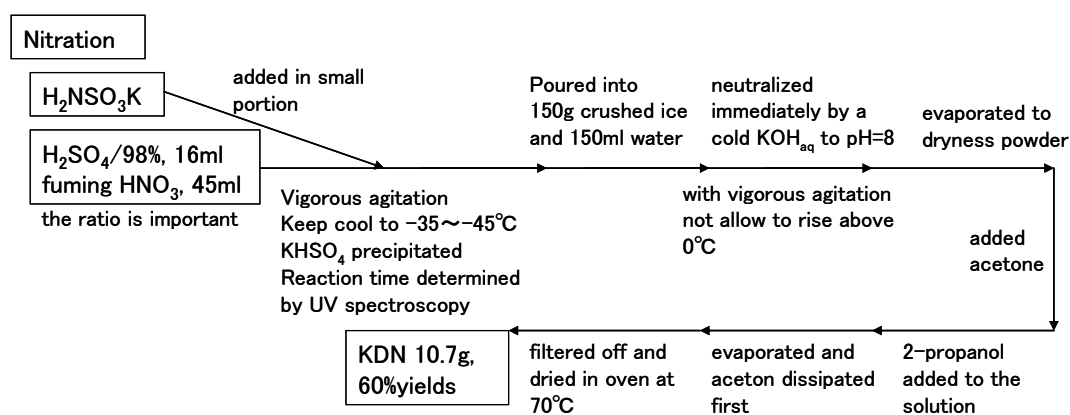


図 2-2a スルファミン法による ADN の合成

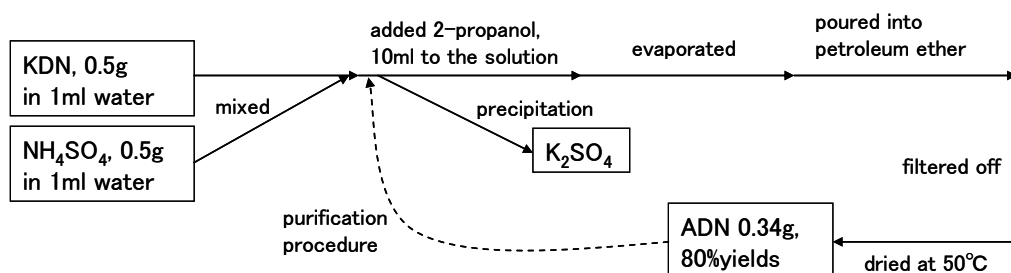


図 2-2b スルファミン法による ADN の合成

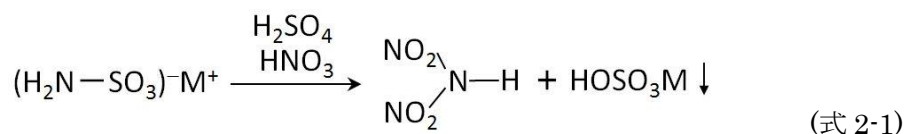
2.2.2 ADN の試作

上述したとおりそれぞれの合成法に長所と短所があるが、大量合成可能な手法としては反応手順の簡便さおよびコスト面からスルファミン法が妥当である。スルファミン法の最適な反応パラメータが公表されている特許では明らかにされておらず、まず高収量・高収率化のため反応条件を最適化する必要があった。

スルファミン法ではスルファミン酸塩を反応基材として用い、混酸によってニトロ化することでジニトラミド塩を得る。反応式は式(2-1)で表される。スルファミン酸は窒素に電子吸引基であるスルホ基がついた形をしており、ウレタン法の反応基材であるカルバミン酸類似の構造をもつ。但し、カルバミン酸は窒素にカルボキシル基が付加しており、スルホ基よりも電子吸引力は低い。それによりアミンの酸性度はスルファミン酸塩の方が高くなっていると考えられる。既往の研究^[1]から官能基の電子吸引力の強さが最終的なジニトラミド塩の収率に大きく影響することがわかっている。ウレタン法では比較的強いニトロ化試薬であるジニトロペントキシドが必要であったのに対し、スルファミン法では混酸でニトロ化が完了する点についてこのアミンの酸性度が大きく影響しているものと考えられる。



図 2-3 合成装置の概観



ジニトラミド酸 ((NO₂)₂NH)は強酸性条件下で分解するため、混酸中では生成と同時に分解が進行する。つまり、スルファミン法では最適な反応条件が存在する。そこで特許に記載されている反応基材(M=K, NH₄)を用いて反応時間、反応温度の影響を調べた。

図 2-4a, b はそれぞれ基材にアンモニウム塩、カリウム塩を用いた場合の ADN の収率の経時変化のグラフである。ADN の収率は最終的に生成された ADN の重量から計算し、反応時間はスルファミン酸塩を混酸中に投入した直後を開始時間とした。これらの結果から、

カリウム塩を用いた方が収率は高く、反応時間も短いことが分かった。また, ADN の生成中はいずれの温度においても同様の傾向を示し, 温度によって減少に転じる時間が異なることがわかった。反応はいずれの塩を用いた場合も合成開始直後に激しい発熱があり, その後緩やかな発熱反応へ移行した。初期の発熱はカリウム塩の方が激しく, スケールアップに際して温度管理が重要になることが分かった。

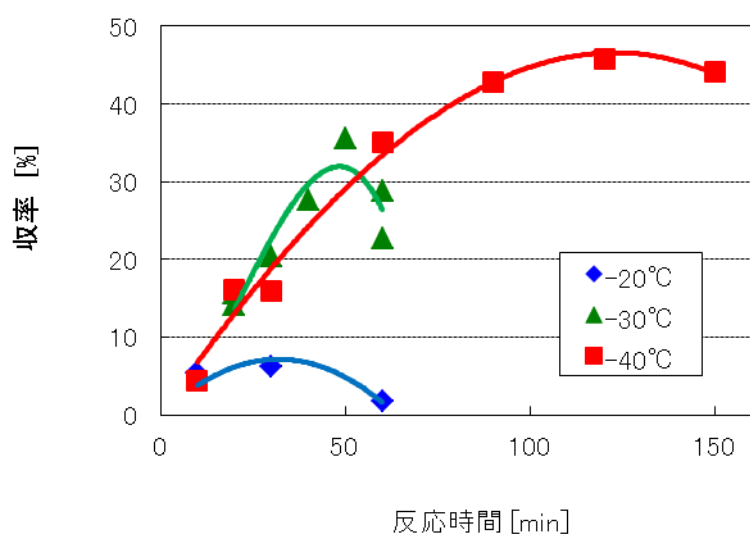


図 2-4a スルファミン酸アンモニウムを用いた場合の ADN の収率

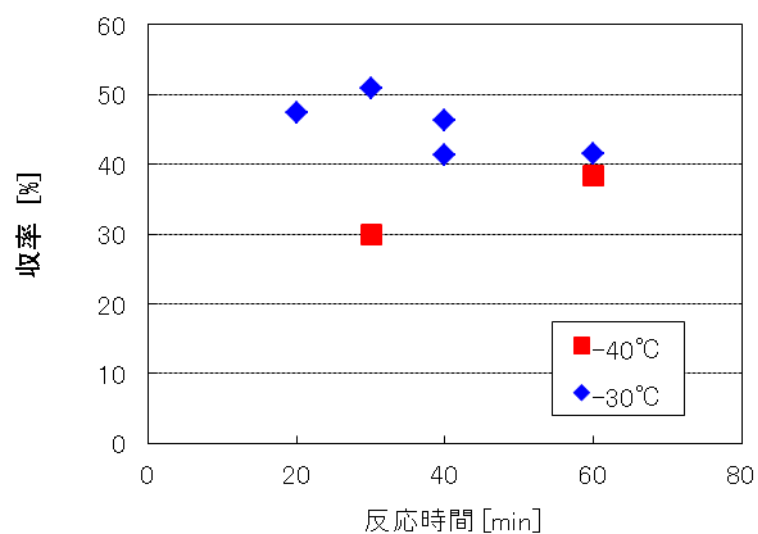


図 2-4b スルファミン酸カリウムを用いた場合の ADN の収率

2.2.3 精製および純度の測定

ウレタン法、スルファミン法ともに ADN の合成は硝酸アンモニウム等の多量の副生成物を伴う。特にスルファミン法の場合多量の水を用いるため、水中に溶解した ADN と硝酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムの分離が難しく、高純度化とその評価手法が重要である。ADN の純度の測定方法として液体クロマトグラフィ、熱分析、紫外吸光光度法(UV 法)が考えられる。今回は TG-DTA によって純度の定性的な評価を行い、次に比較的簡便で精度が高いとされる UV 法によって定量した。ADN は NO_2 と中心の N 原子の結合が 284～285nm で吸光ピークを示すことが知られている(図 2-5)。

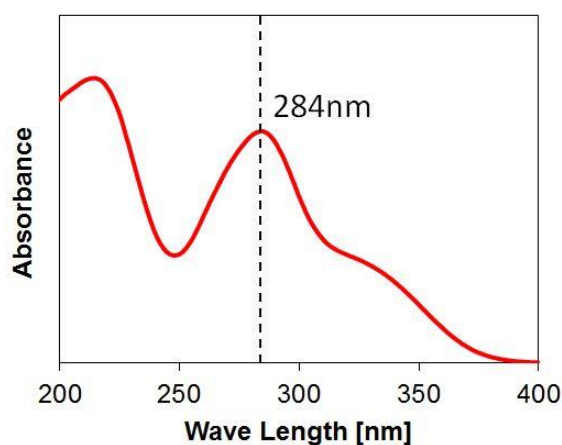


図 2-5 ADN の紫外吸光波長

まず、比較的純度の高い ADN が合成できるといわれるウレタン法で得られた、ADN をさらに 2 回精製した TG-DTA の結果を図 2-6 に示した。融点は 90.1°C であった。文献[12]によれば不純物の量が多いほど融点は低くなる。また文献[13]によると、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて精製した純度 99.5%以上の ADN の融点は 93.5°C であったとされるが、本実験で測定された融点は装置誤差や昇温速度による誤差を含むためこの値と直接比較することは難しい。次に、スルファミン法で得られた ADN の熱分析結果を図 2-7a に示す。さらに、この結晶を一回精製した結晶の TG-DTA 測定を図 2-7b に示した。精製前は融点が 84.4°C であるのに対し精製後は融点が 88.5°C になっており、スルファミン法で合成された ADN でも精製により純度を改善できることが分かる。

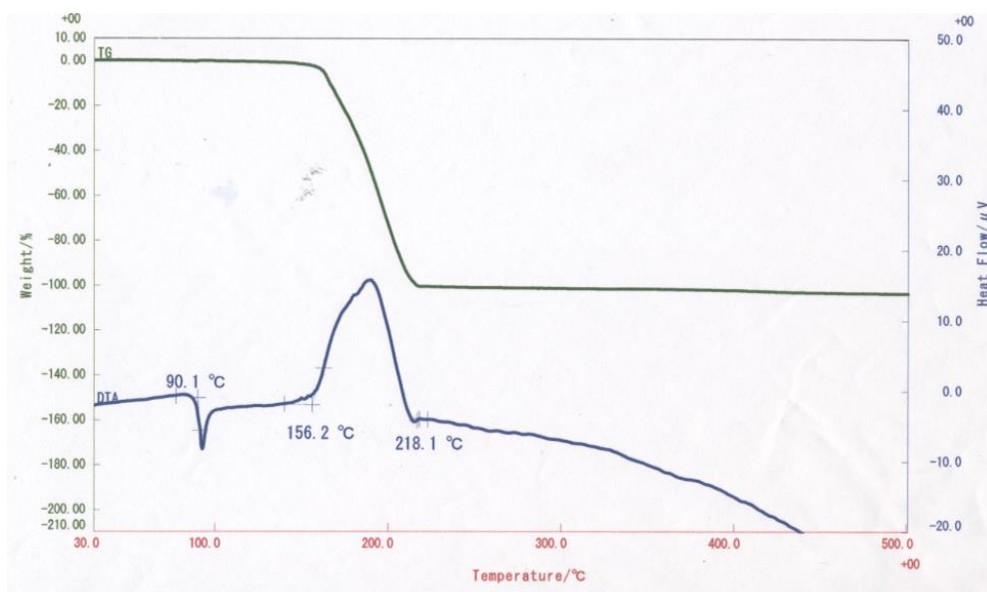


図 2-6 ウレタン法で合成後 2 回精製した ADN の TG-DTA プロファイル

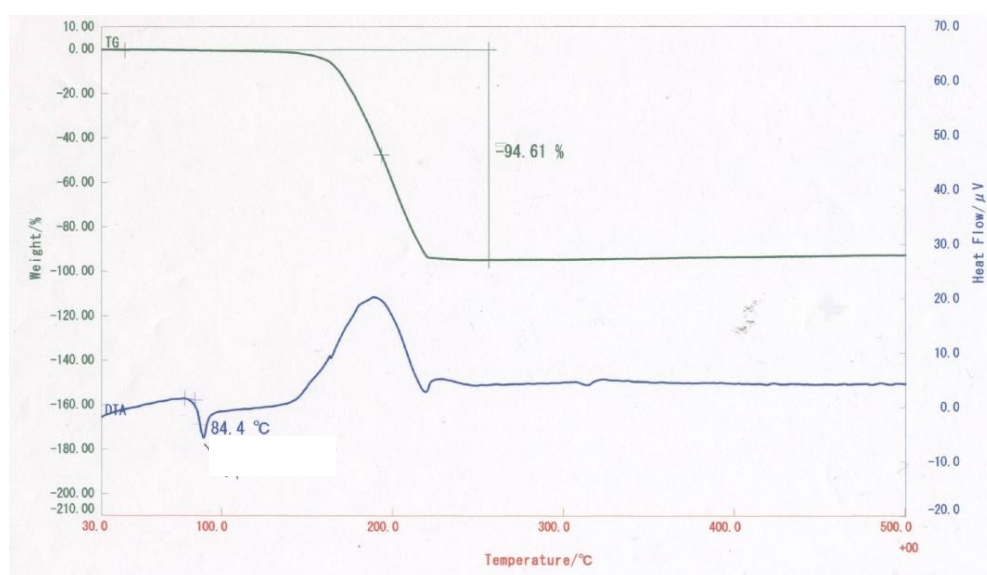


図 2-7a スルファミン法で合成した ADN の TG-DTA プロファイル

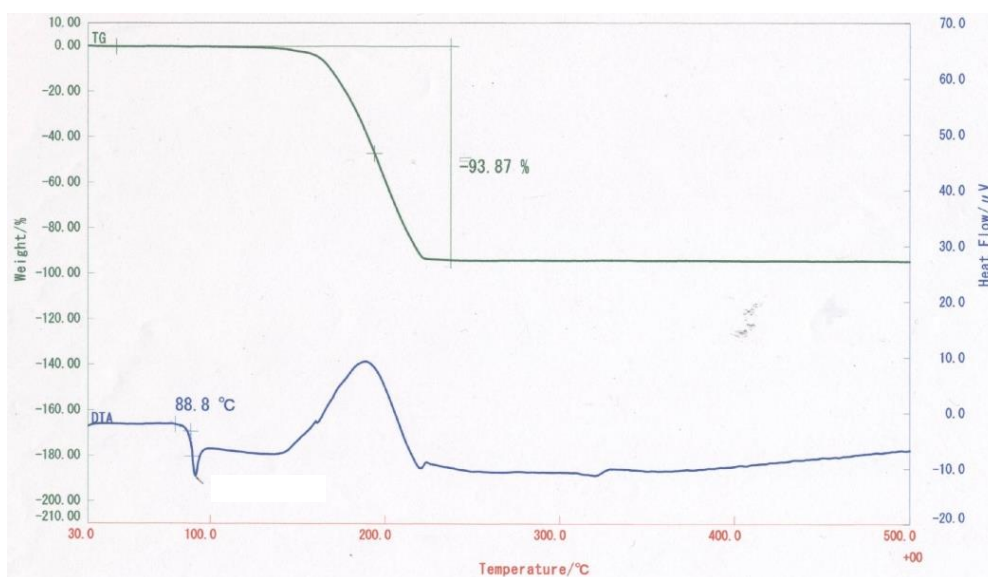


図 2-7b スルファミン法で合成した ADN (1 回精製後) の TG-DTA プロファイル

次に UV 法により純度測定を行った。まず、AN と ADN の混合試料溶液を用意し、濃度が正確に測定できるかどうか確かめた。実験には ADN を AN と 1:0, 1:1, 3:1, 0:1 の重量比で混合した水溶液について測定を行った。各試料について 5 回測定しその平均値をその試料の吸光度(Abs)とした。結果を図 2-8 に示す。吸光度は AN の量に関わらず精度良く測定できることが分かった。次にウレタン法、スルファミン法それぞれから得られた ADN について吸光度を測定した。結果を表 2-2 に示す。純粋な ADN の吸光度について既往の文献^[13-15]を参考にし、試料の純度を計算した。また純度測定の誤差は $\pm 0.5\%$ ($N=5$, 2σ の値)であった。表 2-2 に示すとおりスルファミン法はウレタン法よりも純度が低いことがわかる、ただし精製により純度を上げることができる。

スルファミン法により合成した ADN を一回精製した後、再精製し純度の改善を図った。表 2-3 に精製剤の量による純度の変化をまとめた。精製剤を増やすことで純度が改善されていることがわかる。また、本実験により 99.8% の高純度 ADN を調整することが可能であることが分かった。

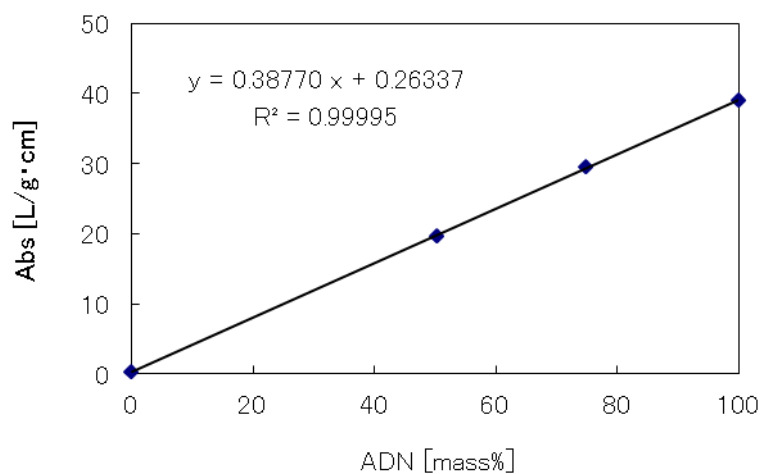


図 2-8 ADN/AN 混合溶液の吸光度

表 2-2 UV 法による純度の測定結果

	吸光度(Abs)	純度(%)
スルファミン法	39.007	92.2
ウレタン法	40.107	94.8

(純度の誤差: N=5,

2 σ =0.5%)

表 2-3 精製剤の量による純度変化

精製剤 [g]	純度 [%]	誤差(2 σ)
0	94.08	0.69
5	95.36	0.60
10	97.66	1.43
20	99.82	1.38

2.3 合成方法の改善

2.3.1 紫外吸光光度法による収率測定

2.2.2 においてカリウム塩を用いた場合混酸へ投入直後激しく発熱するため 20 分より短い時間で収率の測定は困難であった。また、収率は最終的に得られた ADN の量に基づいて計算しており精製によるロスを含んでいた。カリウム塩の方がアンモニウム塩よりも収

率・反応時間ともに優れており、カリウム塩についてより詳細に反応条件を知る必要がある。そこでカリウム塩を用いた場合について、経過時間ごとに反応溶液を抜き取り UV 法による収率測定を行った。

図 2-9 は ADN の収率の変化のグラフである。何れの温度においても収率は最適時間が存在し、収率がピークとなる反応時間は温度が 10°C 増加すると 2-3 倍長くなる。また収率の最大値は -30°C から温度が上昇するにしたがって増加し、 -50°C において 80% に達する。 -60°C では反応時間が非常に長くなるため収率のピークを測定することができなかった。実際の合成においては、小バッチの場合は温度管理の観点から -30°C で 40~50 分、大バッチの場合は -40°C で 90 分程度の緩やかな反応で合成する方が有利である。また、2.2.2 の結果と比べることで精製によるロスは約 10% と見積もられた。

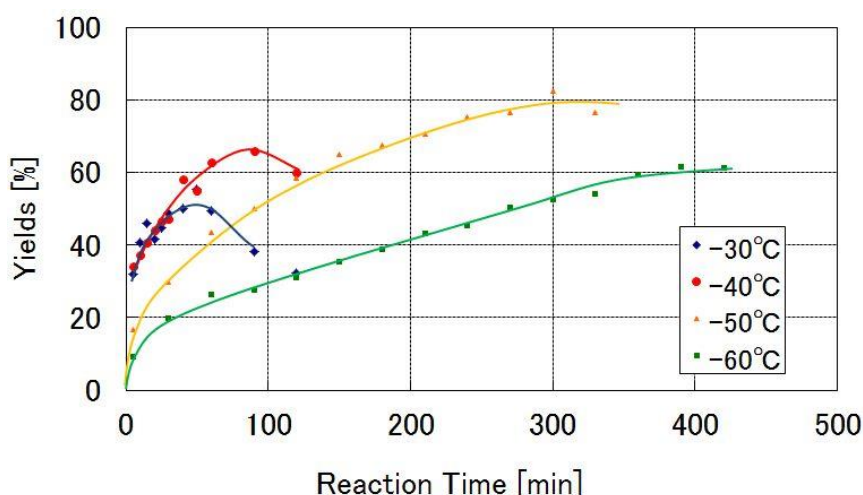


図 2-9 UV 法で求めたスルファミン酸カリウムを用いた場合の ADN の収率

2.3.2 反応基材の影響

次に、反応基材にスルファミン酸および NH_4 , K , Na のスルファミン酸塩を用いた場合の収率の経時変化を比較した。等量の混酸中に等モルの反応基材を投入し、反応温度は -40°C とした。図 2-10 に結果を示す。反応基材にスルファミン酸 ($\text{M}=\text{H}$) を用いた場合はジニトラミドイオンがまったく生成しなかったためグラフに示されていない。実験によりナトリウム塩はカリウム塩よりもさらに早く反応が進行することがわかり、以上のことからスルファミン酸塩の共役塩基による反応性は次の順序になる。

反応性(高) ← $\text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{H}$ → 反応性(低).

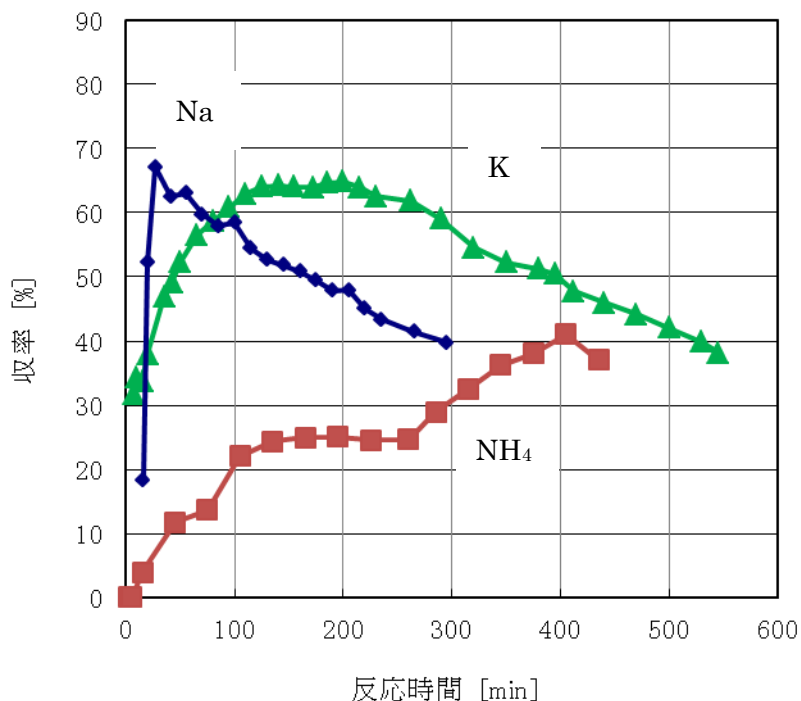


図 2-10 反応基材による収率の変化

2.3.3 混酸組成, 攪拌速度, 反応基材の初期量の影響

混酸の硝酸と硫酸の比率はニトロ化能力を大きく左右する。また、系の取扱いやすさ、安全性の観点からも重要なパラメータとなる。図 2-11 に硫酸量を一定にして硝酸の量を変化させた際の収率の変化をプロットした。反応温度は -40°C 90 分とし、その他の反応条件は 2.2 節で示したとおりである。特許に示されている硝酸量(45ml)を中心に収率のピークが確認できる。これは、硝酸を減らした場合、ニトロ化能力は高くなるが系の酸性度が上昇し ADN が直ちに分解するものと思われる。また硝酸を増やした場合はニトロ化能力が低く、これまでと同様の反応時間では反応が完了しないものと考えられる。

次に攪拌が収率に与える影響を調べた (図 2-12)。攪拌速度 100rpm と 600rpm を比較すると、600rpm の方が ADN の生成が速く、収率のピークも 10%程度高くなっていることが分かる。このことから、攪拌によって反応が促進される一方、ADN の分解は攪拌の影響をほとんど受けない。

さらに、反応基材の初期量を変化させた実験を行った (図 2-13)。初期量が少ないときは

収率が低く、特許に示されている量(18g)以上では収率に変化が見られない。初期量が少ないときは反応が完了しても混酸組成がさほど変化せず、混酸による ADN の分解が速かったためだと考えられる。反応基材の初期量を増やすことで収量を大きくできるが、発熱量の増大や粘度の上昇により温度管理が難しくなる。そのため収量は装置の冷却能力に依存する。

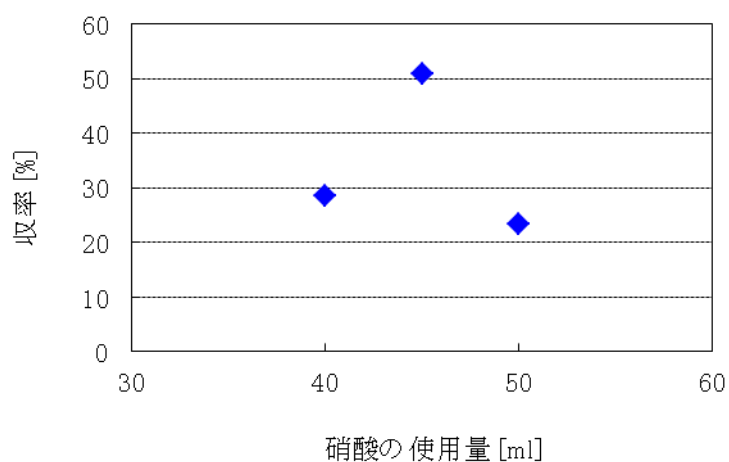


図 2-11 混酸中の硝酸量による収率の変化

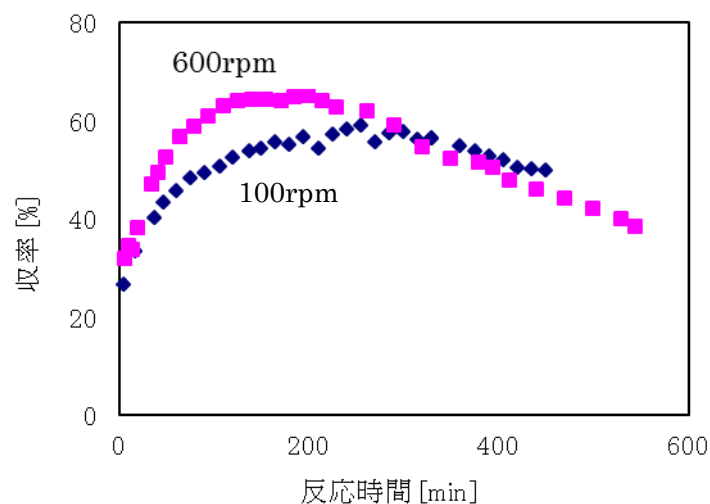


図 2-12 攪拌速度による収率の変化

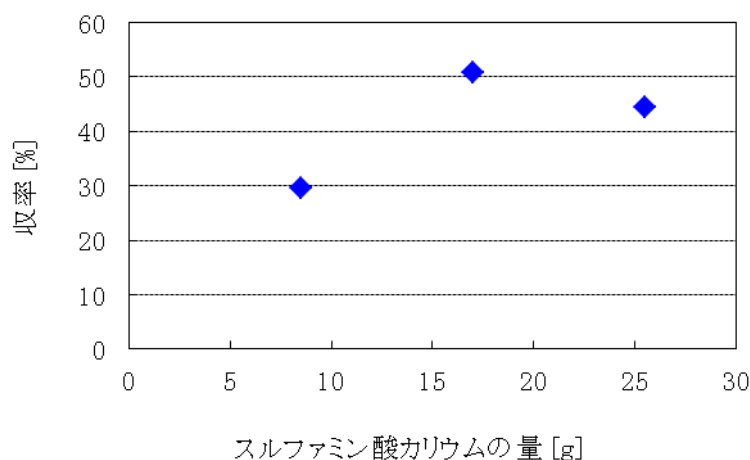


図 2-13 反応基材の初期量による収率の変化

2.4 結言

緒言で ADN 合成研究の歴史的な背景を述べ、ADN 粒子の調整方法についても触れた。第 2 節で既往の合成手法であるウレタン法とスルファミン法について詳細な反応プロセスを説明した。さらに、スルファミン法については、実際の合成設備、反応条件についても詳述した。反応条件については、特許で公開されている反応基材（スルファミン酸アンモニウムおよびスルファミン酸カリウム）を取扱い、反応温度を変化させた場合の収率の経時変化を測定した。ADN の精製および純度測定の項では、ADN の精製による TG-DTA 履歴の変化および、UV 法による純度の測定について述べた。TG-DTA 測定では高純度の ADN ほど高い融点を持つことを示した。純度の定量的な評価は熱分析では行えないため、UV 法による純度測定を行った。まず、主な副生成物である硝酸アンモニウムが ADN の吸光波長 (234nm) に影響を与えないことを確認した。この実験で UV 法により得られる純度のエラーバーも算出した。本手法を用いて、精製による純度の上昇を確認し、精製剤量の変化による純度変化を測定した。本実験で精製により 99.8% の ADN を調整できることがわかった。

第三節では収率改善の研究について述べた。UV 法を応用し合成中に同時に収率を測定し、反応基材の種類、混酸組成、攪拌速度および反応基材の初期量の収率への影響を調べた。反応基材の種類の影響については、スルファミン酸およびスルファミン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム塩について比較し、ジニトラミドイオンの生成速度が共役塩基の電子供与性に依存することを示した。また ADN の生成速度が速くなるにつれ初期発熱量が大きくなり、反応のコントロールが難しくなることがわかった。

以上の知見から、大量化、低コスト化を実現するには十分な除熱速度を確保し、基材には Na 塩を使用することが提案される。Na 塩は合成にかかる時間を短縮し、合成中のジニトラミドイオンの分解量が抑えられるため高い収率が得られる。

Reference

1. Subbiah Venkatachalam, Gopalakrishnan Santhosh, Kovoov Ninan Ninan: “An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and other Dinitramide Salts, Propellants. Explos. Pyrotech., 29, No.3, 2004
2. Jeffrey C. Bottaro, Paul E. Penwell, and Robert J. Schmitt: 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropene Anion, a New Oxy Anion of Nitrogen: The Dinitramide Anion and Its Salts, J. Am. Chem Soc. 119, 9405-9410, 1997
3. O. A. Luk'yanov, I. K. Kozlova, O. P. Shitov, Yu. V. Konnova, I. V. Kalinina, and V. A. Tartakovsky: Dinitramide and its salts 10.* Synthesis of dinitramide salts from N,N-dinitro derivatives of organic amides, Russian Chemical Bulletin, Vol.45, No.4, April, 1996
4. Langlet et al.: Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof, U. S. Patent , 5,976,483, 1999
5. Thomas Heintz*, Heike Pontius, Jasmin Aniol, Christoph Birke, Karlfred Leisinger, Werner Reinhard: Ammonium Dinitramide (ADN) – Prilling, Coating, and Characterization, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 34, 231-238, 2009
6. A. L. Ramaswamy: Energetic-Material Combustion Experiments on Propellant Formulations Containing Prilled Ammonium Dinitramide, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 36. No.1, 2000
7. Highsmith et al.: Thermally Stabilized Prilled Ammonium Dinitramide Particles, and Process for Making the Same, U. S. Patent, 6,136,115, 2000
8. Sunol et al.: Supercritical Fluid Aided Coating of Particulate Material , U. S. Patent, 6,426,116, 2002
9. Suzuki et al.: Synthetic Method for Forming Ammonium Dinitramide(ADN), U. S. Patent, 5,659,080, 1997
10. Alfred G. Stern et al: U.S. Patent 5,714,714 , Feb 1998

11. Nazeri, Gholam Hossein: Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium Sulfamate. The Effect of Sulfamate Conterion on ADN Purity, Iran. J. Chem.Chem Eng., 27-1, 2008
 12. Monika Malesa and Wincenty Skupinski: Separation of Ammonium Dinitramide from Reaction Mixture, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 83-89,1999
 13. H. Östmark a; U. Bemm a; A. Langlet a; R. Sandén a; N. Wingborg: The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data, Journal of Energetic Materials, June 2000
 14. V. A. Shlyapochnikov, G. I. Oleneva, N. O. Cherskaya, O. A. Luk'yanov, V. P. Gorelik, O. V. Anikin, V. A. Tartakovsky, Dinitramide and its salts, Russian Chemical Bulletin, Vol. 44, Issue 8, pp 1449-1453
- Santhosh, G, Venkatachalam, S, Kanakavel, M, Ninan, K N, Study on the formation of dinitramide using mixed acid nitrating agents, J. Energetic Materials, 18, 123-138(2000)

第3章 アンモニウムジニトラミドの熱分解

3.1 緒言

ADN の燃焼機構を解明するにあたって、ADN の凝縮相での反応パラメータについてよく研究しておく必要がある。本研究では高圧下での熱分析によって ADN の分解挙動を調べモデル化を試みた。

図 3-1 は既往の研究で報告されている ADN の初期分解の分解機構である。ジニトラミド (DN^+ , $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$) の分解速度が ADN の分解速度を支配する。ジニトラミドは H_2DN^+ , HDN, DN^+ の三通りで存在し脱水の結果 N_2O と HNO_3 を生じる^[1]。HDN の分解には二つの反応経路、 N_2O を直接生成する経路と $\text{N}-\text{NO}_2$ 結合の開裂がある^[2-5]。 DN^+ は分解により NO_2 と $\text{N}-\text{NO}_2^-$ を生じる^[3, 6]。また酸性度が分解速度に影響することも報告されている^[7, 8]。さらに中間体の構造および反応経路について詳細な量子化学計算も行われている^[9, 10]。

さまざまな反応経路が提案されているが、これは ADN の熱分解が蒸気圧の低い物質の生成を伴うことが一因と考えられる。特に ADN の分解時に相当量の硝酸アンモニウムが生成することが知られており、硝酸アンモニウムの熱解離が ADN の分解温度域と重って測定される。熱分析において反応の寄与と蒸発、沸騰、熱解離といった物理変化の寄与を分離することは一般に難しく、これらの現象が同時に起こる系では解析が複雑になる。そのため同一の現象を測定していても研究者によって提案する機構が変わることがある。また ADN の場合、通常の熱分析で反応パラメータを測定できる温度域はせいぜい 500K 以下であり、燃焼現象を解析するには燃焼表面温度 (~900K) まで分解速度を外挿する必要がある。このとき、熱分析により反応の効果と物理変化の効果をあらかじめ分離しておかなければ、適切に外挿することができない。

高圧条件下での熱分析により反応項と物理変化の項を分離することを試みた。高圧条件では蒸発等の物理変化は起こりにくくなるため、反応項のみを評価できると考えた。これまで Tompa らが高圧 DSC によって ADN の熱分析を実施した例があるが、ADN 分解速度に対する知見は十分に得られていない。本研究では ADN の分解における反応項と物理変化の項を分離し、燃焼現象の解明に適用できる熱分解モデルを提案した。次節以降で硝酸アンモニウムの分解および熱解離のモデル化を行い ADN の分解機構に適用した。

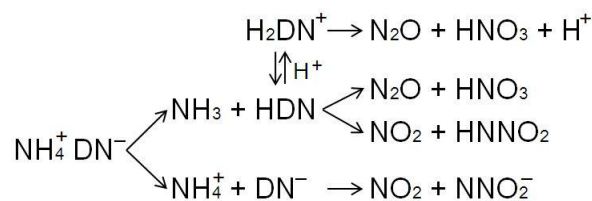


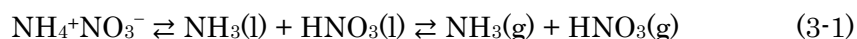
図 3-1 既往の研究で報告されている ADN の初期分解経路

3.2 硝酸アンモニウムの熱分解

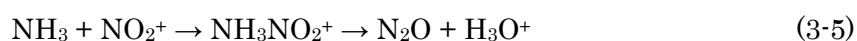
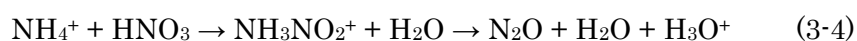
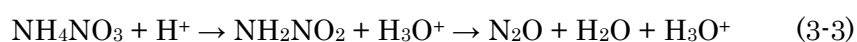
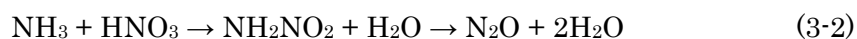
3.2.1 既往の研究

AN の分解反応（化学変化）と熱解離（物理変化）は同時に起こる。古くから AN を加熱するとアンモニアと酸を生じ、酸は液相に残ることが分かっている^[11]。この変化は式(3-1)で表される熱解離現象として知られており、蒸発のように吸熱を伴いかつ可逆過程である^[12-14]。また、液相中で化学反応による不可逆的な分解が同時に進行する。この分解反応はアミンのニトロ化によるもので、主な分解生成物は N_2O と H_2O である。この分解機構は同位体分析により明らかにされており^[15-17]、これらの実験をもとに式(2-5)の反応式が提案されている^[10,15,18-20]。式(3-3)については酸性条件下で実施された実験に基づいている。式(3-5)では硝酸の脱水により生じた NO_2^+ がアンモニアを酸化している。すべての反応式は二段階の脱水により進行し、はじめに AN もしくは硝酸からの脱水、続いてニトロアミドがプロトン移動によって脱水する。多くの研究者が最初の脱水が律速段階であることを指摘している^[18-21]。また、これら主反応に加え N_2 , H_2O , HNO_3 を生成する副反応も報告されている^[19, 20]。この副反応は 500K 以上ではほとんど起こらず、500K よりも低い温度で考慮する必要がある。

AN の熱解離



液相での AN の分解反応



AN の分解機構は未だ完全に理解されているわけではない。それは、蒸気圧の低い分解生成物が AN の熱分解に影響を及ぼすことが大きな要因であると考えられる。AN の分解生成物である硝酸が AN の分解を促進することや、アンモニアや水が分解速度を遅くする働きがあることが知られている^[10,18,19]。特に硝酸は式(3-6)-(3-8)に示されるような平衡状態をとるためその影響は複雑である。Rosser らは硝酸による AN の分解を式 (3-6)によって説明している^[22]。さらに Manelis らは式(3-7)の N_2O_5 が副反応を引き起こすことを指摘している。

液相での硝酸の平衡



また、測定条件の違いも AN の熱分析において異なった解釈を与えうる。まず、密閉条件下では蒸気圧の低い分解生成物の液相中の濃度を評価することが困難であり、真の AN の分解を測定することが難しい。これは、アンモニアが硝酸よりも蒸気圧が低く気相中に解離しやすいことが原因である。AN の熱解離ではアンモニアと硝酸が等モル量生成するが、蒸気圧の違いから硝酸が液中に蓄積することになる。Manelis らは AN の分解初期に硝酸による自触媒反応が起こり、その影響は密閉空間の気相部分の体積に依存することを報告している^[19]。さらに、密閉条件での測定は質量やガス分析が難しく、発熱量のみから分解速度を考察しなければならず液相反応と気相反応の寄与を分離することが難しい。

また、開放条件では硝酸、アンモニア、水といった蒸気圧の低い物質は気相に拡散しやすく、密閉条件よりもそれらの影響は少ない。しかしながら、熱解離(式(3-1))および化学反応(式(3-2)-(3-5))が同時に起こるため、反応パラメータを計算することが困難である。熱解離現象は物理過程であり解離ガスの蒸気圧曲線に従う。また分解反応は化学的な変化であり、アレニウス式で表される。これらの寄与を別々に評価する必要があるが、熱分析における熱解離速度の評価式は提案されていない。熱解離速度を算出することができれば、開放条件での測定は密閉条件よりも現象が単純になり解析が容易になる。

本研究では、熱解離速度が一次元拡散モデルに従うものと仮定し、反応速度は既往の研究で示されているアレニウス式のパラメータを用いた。実験および計算は圧力変化を含むさまざまな測定条件で実施した。熱分析における汎用の熱解離速度推算式を提案し AN の

熱分解機構の解明を試みた。AN の熱解離および化学反応速度を具体的に計算し、熱解離速度の式の妥当性および適用範囲について考察した。

3.2.2 硝酸アンモニウムの熱分析

高圧示差熱重量分析 (TG-DTA) を用いて AN の分解挙動を開放条件で測定した。表 3-1, 2 に実験条件を示す。実験 No.1-9 は常圧、No.10-12 は高圧下での実験である。章末に変数リストを添付している。

表 3-1 常圧下での実験条件

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P [MPa]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
M [mg]	2.0	5.0	15.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.5
h [mm]	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.5	5.0	5.0
d [mm]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5.0	5.0	5.0
dT/dt [Kmin ⁻¹]	5.0	5.0	5.0	1.5	20.0	5.0	5.0	5.0	10.0
G [Lmin ⁻¹]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.05	0.2	0.2	0.2

表 3-2 高圧下での実験条件

No.	10	11	12
P [MPa]	0.6	2.1	8.1
M [mg]	5.5	5.5	5.5
h [mm]	5.0	5.0	5.0
d [mm]	5.0	5.0	5.0
dT/dt [Kmin ⁻¹]	10.0	10.0	10.0
G [Lmin ⁻¹]	0.5	1	1

図 3-2 に No9-12 の実験結果を示す。DTA プロファイルを見ると、0.6MPa では分解中常に吸熱反応であるのに対し、2.1MPa では 540-590K で発熱になり、その後 600K までわずかに吸熱が測定された。また 8.1MPa では分解中(540-620K)は常に発熱でそのピークは 2.1MPa の時よりも大きいことがわかる。TGA 測定に着目すると、2.1MPa までは圧力上

昇とともに分解開始温度も上昇し、2.1 と 8.1MPa ではほぼ同じ温度になることが分かる。その他の実験については、実験と計算の比較とともに以降の項で述べる。

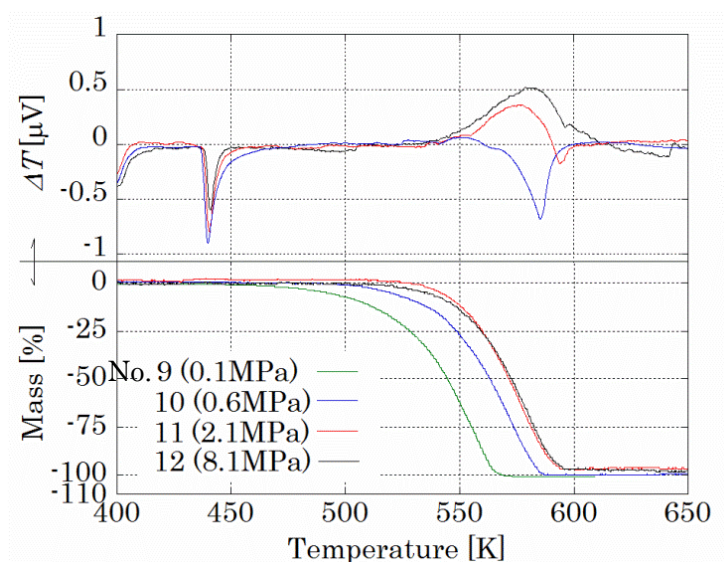


図 3-2 AN の高圧 TG-DTA 測定結果

3.2.3 硝酸アンモニウムの熱分解モデル

3.2.3.1 従来のモデル

熱分解中に起こる物理過程の解析方法はこれまでいくつか提案されている。気体の脱着、融解、結晶化、ガラス転移といった物理現象は一般的なアレニウス式では記述できない。しかし、それらのうちいくつかは見かけの活性化エネルギーおよび見かけの頻度因子によって速度を表すことが可能で Kinetic compensation effect (KCE)と呼ばれている。

KCE を基にした解析は Koga らによって AN の熱分解にも適用されている。彼らは AN の熱分解挙動を開放条件で測定し KCE によって解析している^[23, 24]。それによると A_{app} ($=ASp/M$) と温度の逆数をグラフにとると直線となり、その傾きが E_{app} になる。

Vyazovkin らは AN の熱分解を開放条件で測定し、KCE を基にした Modified integral isoconversional method を用いて実験結果を整理している^[25]。Integral isoconversional method はもともと Ozawa や Flynn と Wall によって独立に提案された手法で^[26, 27]、反応パラメータを計算する際に一般に用いられる。これを修正して任意の反応進行度における活性化エネルギーを計算できるようにしたのが Modified integral isoconversional method である^[28]。この手法はあらかじめ反応モデルもしくは物理モデルを選択する必要がある。

Vyazovkin らは表面律速のモデルがもっとも実験値をよく再現することを示し、このことから AN の分解速度が熱解離によるものであると報告した。

しかし、KCE や Integral isoconversional method は二つ以上の物理化学的な現象を含む系に適用できず、熱解離と化学反応の寄与を正しく評価していない。AP, RDX, NTO といった物質においても熱分解における熱解離と化学反応の寄与に関する報告があり^[29-31]、密閉条件下では開放条件下よりも熱解離の影響が小さいことが明らかとなっている。しかし、AN と同様の理由で定量的な評価が不十分なままである。以上のことから AN をはじめとしてまた他の高エネルギー物質の分解機構を解析するため熱解離と化学反応を別々に評価する新たなモデルが必要である。

3.2.3.2 新しいモデル

本研究では KCE などの実験データの整理方法とは異なる、実現象に基づいたモデル化を試みる。図 3-3 はサンプルパン(測定用試料容器)の模式図である。AN の熱解離によって生じるガスはアンモニアと硝酸から成り、その流束と熱解離を掛け合わせることで熱解離速度を算出できる。AN の熱解離によるガス流束は式(3-9)、(3-10) (一方拡散の式)に従うものと仮定する。式(2)-(5)で生成する主な分解ガス、 N_2O および H_2O のガス流束は既往の研究で報告されているアレニウス型の反応速度を用いる。図中 C_{sur} は AN 表面における AN の解離ガス濃度、 C_{ex} はサンプルパン出口における AN 解離ガス濃度を示す。

D_{ab} は熱解離ガスのパージガス中への相互拡散係数である。 D_{ab} は実験値が存在せず実験結果にフィッティングすることになる。ただし、標準状態の一般的なガスの相互拡散係数の平均がおおよそ $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、フィッティングによって定まる値もこれと同じオーダーになる必要がある。また、一般に D_{ab} は P の逆数および T の 1.75 乗に比例することが知られている^[32, 33]。

C_{sur} は p_{sat} を解離ガスの飽和蒸気圧とし p_{sat}/RT と仮定した。また C_{ex} はパージガスによってセル上部の解離ガスが流されるため 0 と仮定した。温度 T は熱分析装置の設定に従う。 S は熱解離の起こる面積でサンプルパンの底面積と等しい。 x_A は反応液相表面における熱解離ガスの分圧で、 $C_{sur}/P(\text{全圧})$ と計算される。

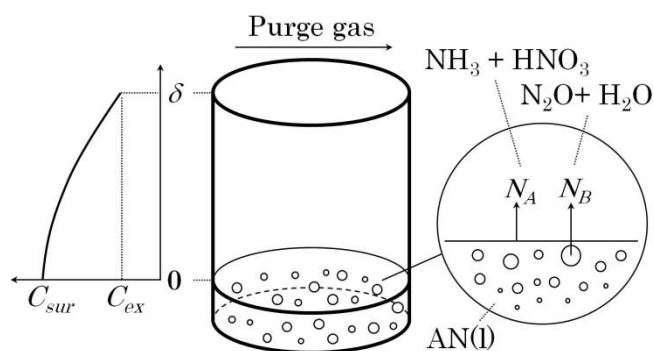


図 3-3 サンプルパンの模式図

$$N_A = D_{ab} \frac{(C_{sur} - C_{ex})}{\delta} + x_A (N_A + N_B) \quad (3-9)$$

$$D_{ab} \propto P^{-1} T^{1.75} \quad (3-10)$$

式(10)を計算するにあたって解離ガスの p_{sat} と D_{ab} が必要である。飽和蒸気圧は Brander らの実験結果 (式(3-11)) を用いた^[13]。また AN の熱解離に伴う潜熱は常圧下 343-523K の温度域において 166.9 kJmol^{-1} となることが知られている^[13]。この熱量は圧力や温度に依存せず、より高压および高温条件下でも等しいと仮定した。

式(2)-(5)で表される分解反応の速度は Oxley らが DSC による熱分析実験から求めた式 (3-12)を適用した^[20,34]。ただし、彼らの実験は密閉条件で実施されており系内に蓄積する硝酸等の影響を含んでいる。

$$\ln p_{sat} = 10040 - \frac{166900}{2RT} \quad (3-11)$$

$$\ln k = 8.81 - \frac{122000}{RT} \quad (3-12)$$

3.2.3.3 結果と考察

D_{ab} は常圧での実験結果にフィッティングした結果 $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ が最適値であった。

図 3-4 は AN の初期質量を変化させたときの TGA の実験結果(実線)および計算結果(破線)である。分解開始温度は初期質量が増加するにしたがって上昇している。計算結果は実験結果を正確に再現しており、計算で求められる熱解離と化学反応の寄与の割合は、実験 No.1 で 95:5mol%、No.2 が 87:13mol%であった。これらは AN の熱分解の大部分が熱解離の寄

与であり、式(3-9)で熱解離の寄与が正確に計算されていることを裏付けている。また No.3 の熱解離の寄与は 69%であり、残りの化学反応の寄与も正確に計算されているといえる。

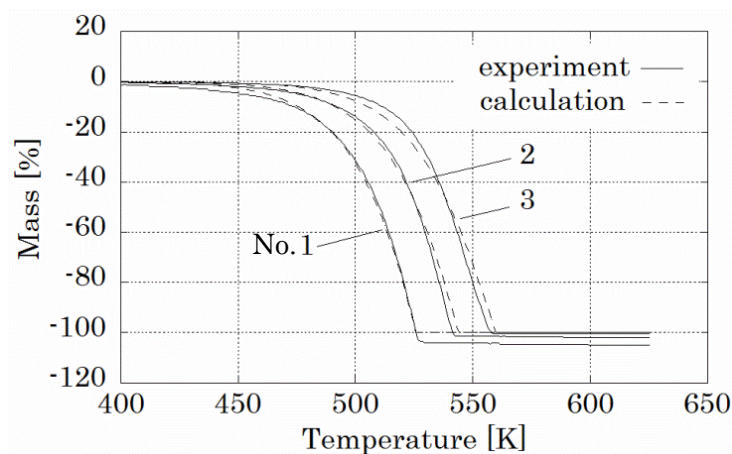


図 3-4 試料量の影響

図 3-5 は昇温速度を変化させた場合の TGA の実験結果(実線)と計算結果(破線)である。分解開始温度は昇温速度が上がるにつれて上昇する。熱解離の寄与はモルベースで No.4: 91%, No.2: 87%, No.5: 81%と計算された。いずれの計算結果も実験で得られたプロファイルとよく一致しており熱解離および化学反応の寄与が正確に計算できていることが分かる。

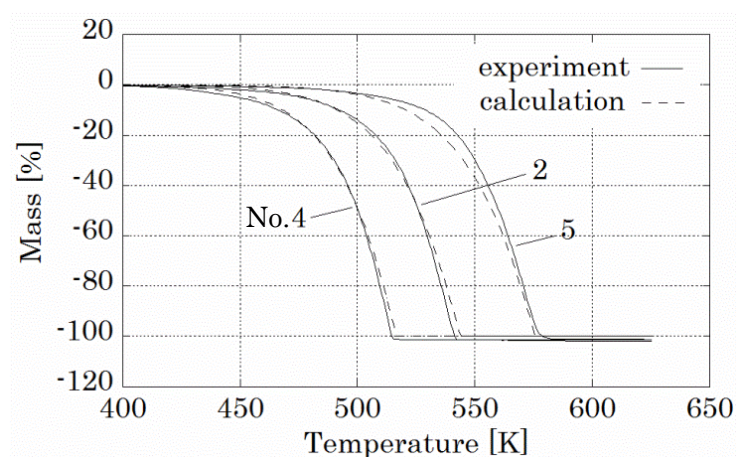


図 3-5 昇温速度の影響

パージガスの流速を変化させた時の TGA の実験結果を図 3-6 に示す。No.2 の実験結果を実線、No.6 の実験結果を破線でそれぞれ示している。本研究で用いた熱解離および化学

反応の速度式にはパージガス流速のパラメータは含まれておらず、No.2, No.6 とともに計算結果は図 3-5 の No.2 の破線と等しくなる。パージガス流速を変化させても熱分解挙動は変化しておらず、計算にはこのパラメータを考慮しなくても良いことが分かる。

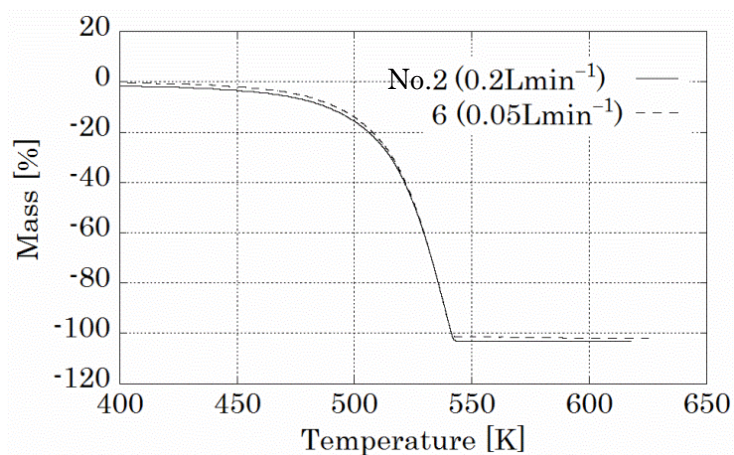


図 3-6 パージガス流量の影響

図 3-7 にサンプルパンの形状を変化させたときの TGA の実験結果(実線)および計算結果(破線)を示した。質量の減少は底の浅いサンプルパンの方が底の深いパンを使用した時よりも低温側で開始した。計算結果は実験結果を良く再現しており、熱解離の寄与は No.7 が 95mol%, No.8 が 89%と計算された。これらの結果は熱解離が拡散律速で支配されパンの深さが増すにつれ拡散距離が長くなり、速度が遅くなることを示している。

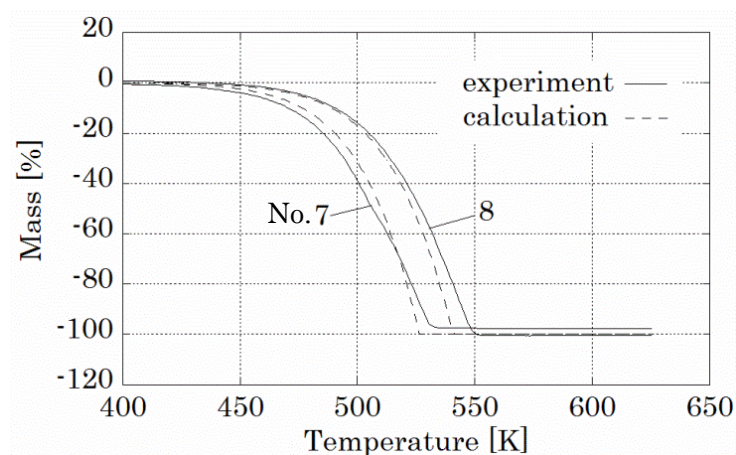


図 3-7 サンプルパン形状の影響

図 3-8 は圧力を変えた時の TGA の実験結果(実線)および計算結果(破線)を示している。常圧では計算による TGA カーブは実験結果を良く再現しているが、高圧下では計算の方が実験よりもゆっくりと質量減少が進んでいることがわかる。ただし、2.1MPa と 8.1MPa で反応開始温度がほぼ同じで、0.6MPa と 2.1MPa で 10K 程度差があるという傾向は実験結果と良く一致している。実験結果のほうに質量減少速度の温度依存性が大きいといえるが、この実験と計算のずれは D_{ab} を修正しても改善されず、反応速度パラメータの修正が必要である。

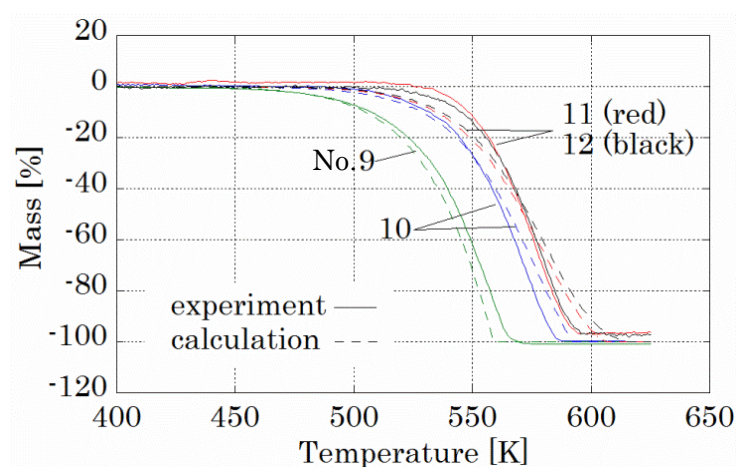
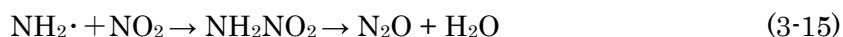


図 3-8 圧力の影響

Brower らは上述の計算に使用した DSC による反応パラメータに加えてより詳細な分解機構を提案している。彼らは AN の活性化エネルギーは 470–650 K の温度域で 118 kJ から 193 kJmol⁻¹ まで変化することを実験で示し、これは式(3-13)–(3-15)で示されるラジカル反応が式(3-5)のイオン反応の速度を上回ることが原因であると報告した^[20]。Oxley は具体的に 563K 以上では $A = 10^{13.5} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 175 \text{ kJmol}^{-1}$, それ以下の温度では $A = 10^{6.09} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 95.9 \text{ kJmol}^{-1}$ となることを報告している^[34]。また、図 3-4 から 3-8 に示した計算に使用したパラメータはそれらの中間の値($A = 10^{8.81} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 122 \text{ kJmol}^{-1}$)であった。



本研究において実験結果を正確に再現するには高温側で反応を速くしなければならない。そこで、Oxley らの求めた高温側の反応パラメータを基に、新しいパラメータ（表 3-3：Parameter B）を用いて計算を試みた。頻度因子は Oxley らのものをそのまま使用し、活性化エネルギーはわずかに 4kJ/mol だけ低くした。

図 3-9 は表 3-3 に示す Parameter B を用いた場合の TGA の計算結果と実験結果の比較である。図 3-8 でみられた高温側でのずれが解消している。また、この新しいパラメータを用いても、図 3-4 から 3-7 に示した常圧における実験結果を良く再現できることを確認している。

表 3-3 既往の研究および本実験で使用したパラメータ

	A [s ⁻¹]	E _a [kJmol ⁻¹]	D _{ab} [m ² s ⁻¹]
High temperature (T>563K) ^[34]	10 ^{13.5}	175	—
Low temperature (T<563K) ^[34]	10 ^{6.09}	95.9	—
Overall (523<T<723K) ^[34]	10 ^{8.81}	122	—
Parameter A (Fig. 3-7)	10 ^{8.81}	122	6.0×10 ⁻⁶
Parameter B (Fig. 8, 9)	10 ^{13.5}	171	6.5×10 ⁻⁶

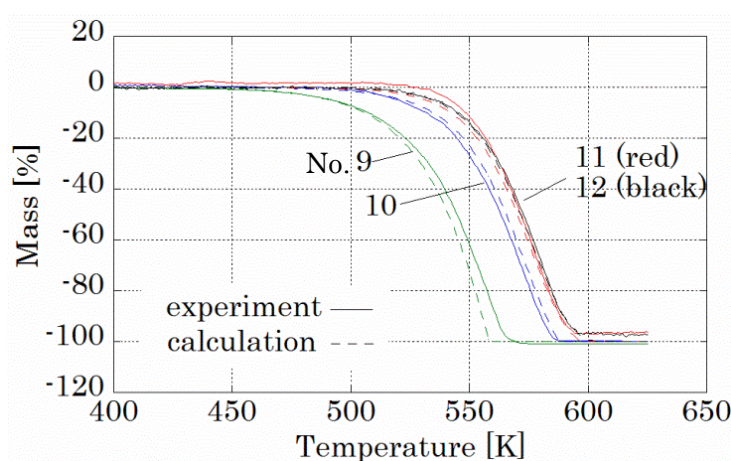


図 3-9 Parameter B [表 3-3]を用いた TGA のシミュレーション

さらに Parameter B を用いて計算した DTA プロファイルと実験結果の比較を図 3-10 に示す。実験で得られる DTA の単位は装置定数を含むため、計算結果と定量的に比較することはできないが、定性的な議論は可能である。DTA プロファイルは熱解離による吸熱と化

学反応による発熱がバランスすることで形が決まる。0.6MPa において計算結果は全体的に吸熱が主体で、そのピークがおよそ 580K になることも実験とよく一致している。また 2.1, 8.1MPa では DTA の計算結果がそれぞれ 570, 580K で発熱ピークをもつがこのことも実験とよく一致している。このことは熱解離と化学反応の寄与のバランスが正確に再現されたことを示している。

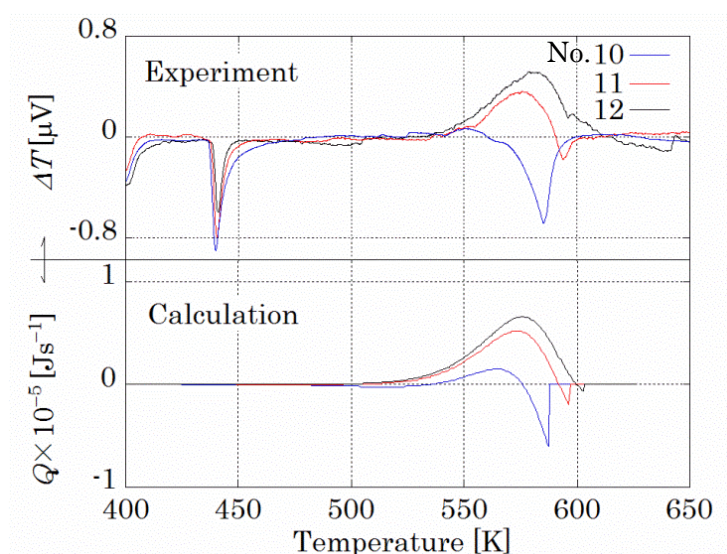


図 3-10 Parameter B [表 3-3]を用いた DTA のシミュレーション

Oxley らによって求められた低温側の反応速度: $A = 10^{6.09} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 95.9 \text{ kJmol}^{-1}$ についても計算を試みたが質量減少速度は図 3-8 に示した計算結果よりも遅くなり実験値とのずれは大きくなった。ゆえに本実験条件では式(3-2)-(3-5)よりも式(3-13)-(3-15)が主となることが分かった。本実験は Oxley らの実験と異なり開放条件下で実施された。ゆえに低温側の反応,式(3-2)-(3-5)は主に密閉条件下で起こるものと考えられ、密閉条件下でセル内部に蓄積する蒸気圧の低い物質がこの反応の原因であると推測される。AN の分解による蒸気圧の低い物質は硝酸、水およびアンモニアであり、唯一硝酸が AN の分解を促進する。つまり分解により生じる硝酸が密閉条件下で式(3-2)-(3-5)を促進するものと考えられる。また Oxley の高温側のパラメータとほぼ同じパラメータ(Parameter B)を用いることで本実験を良く再現することができたことから、硝酸の高温側での影響は相対的に小さく式(3-13)-(3-15)は硝酸に影響されないといえる。

図 3-11 は様々な圧力条件下で計算された熱解離と反応の寄与の比較である。熱解離と化学反応のパラメータには **Parameter B** を用いた。熱解離のガス流束、式(3-9)は式(3-16)のように書き換えることができ、その寄与は二つの項に分離できる。最初の項は、拡散項と AN の解離ガス自身による対流項の和、第二項は化学反応により生じた分解ガスによる対流項を表す。式(3-16)の寄与は圧力上昇とともに小さくなり、結果的にそれが質量減少の開始温度を高めている。ただし化学反応の速度は圧力とは無関係であり、反応開始温度が上昇すればその分全体にたいする寄与が大きくなる。式(3-16)の第二項は化学反応により生成した分解ガス流束と x_A に比例する。化学反応により生じる分解ガス流束は圧力が上昇し分解温度が高くなれば大きくなり、 x_A は圧力の上昇とともに小さくなる。ゆえに式(3-16)の第二項はある圧力で極大値をとり、計算結果からおよそ **0.6MPa** であることがわかった。しかしながら **0.6MPa** においても第二項の寄与は小さく、実験によっては無視することができる。その場合は式(3-16)を式(3-17)に近似することができる。

$$N_A = D_{ab} \frac{(C_{sur} - C_{ex})}{\delta(1-x_A)} + \frac{x_A N_B}{(1-x_A)} \quad (3-16)$$

$$\cong D_{ab} \frac{(C_{sur} - C_{ex})}{\delta(1-x_A)} \quad (3-17)$$

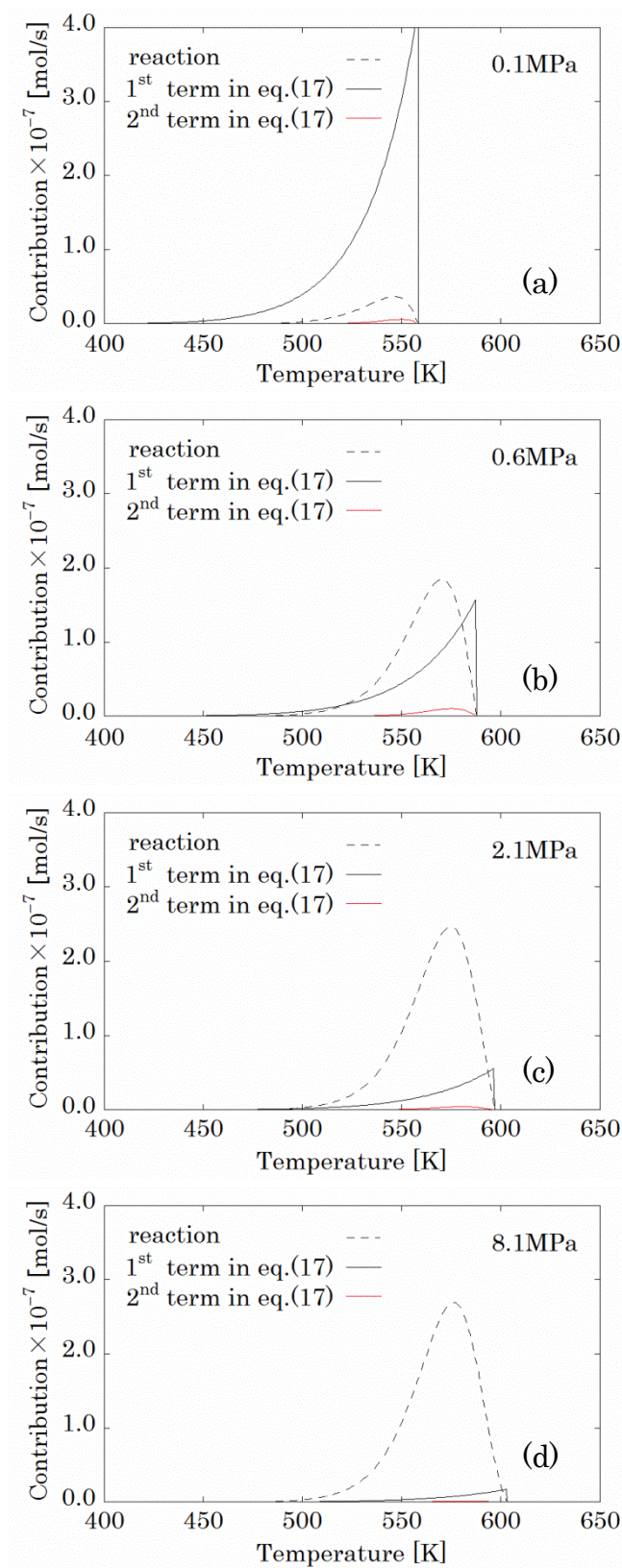


図 3-11 式(3-16)の各項および反応の寄与

本研究で提案した熱解離モデルは $C_{ex} = 0$, $C_{sur} = p_{sat}/RT$ という仮定を含んでいる。もし化学反応による分解ガス流束が熱解離ガス流束よりも著しく大きければ、 $C_{ex} = 0$ という仮定は成り立たず、また C_{sur} は液相表面上で反応ガスにより薄められ p_{sat}/RT よりも小さくなると考えられる。しかし、そのような場合は熱解離の寄与が化学反応の寄与に比べ非常に小さくなるためそもそも N_A を計算する必要はない。また、 δ は実験条件によっては拡散距離と仮定できない。たとえばサンプルパンの高さが低い場合やサンプル量がサンプルパンに対してに多い場合は、パン内部のガスの流れが乱れ拡散モデルで近似できない。またパージガス流量が著しく小さく、サンプルパンの上部でガス濃度が 0 と近似できない場合も考えられる。ただしこれらの実験条件は十分に変更可能であり、式(3-9)を適用する際の本質的な問題とはならない。それゆえ本研究で提案する熱解離モデルは AN および他の高エネルギー物質にも適用可能で簡便かつ汎用性の高い評価式であるといえる。

Jacobs らは過塩素酸アンモニウム(AP)の昇華速度の研究で相互拡散律速のモデルを提案している^[35]。しかしながら AP の場合は分解中に融解せず、固体表面からの昇華速度の計算をすることになり、仮定やパラメータが多くモデル自体が複雑にならざるを得ない。特に彼らが導入した蒸発係数は圧力および温度の依存性を知ることが難しく、それらの条件を変えた時の挙動を予測することができない。AN の場合は本実験で用いた昇温速度であれば分解前に融解するため固体表面からの昇華のような複雑な現象を扱う必要がなかった。その結果、熱解離速度はただ一つのパラメータ D_{ab} によって計算され、さらにこの値が平均的な相互拡散係数 $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と同じオーダーになることも分かった。またガスの相互拡散係数は圧力や温度に対する依存性が一般に知られており、それを適用することで実験条件を変化させた場合でも正確に実験結果を再現することができた。

3.2.4 まとめ

AN の熱分解を高圧 TG-DTA を用い開放条件下で測定し、実験結果を熱解離速度と化学反応速度を組み合わせたモデルにより再現した。Oxley らが示した常圧密閉条件下での反応速度のパラメータを使用することで常圧での結果は良く再現できた。しかし高圧下では実験と計算にずれが生じたため、反応速度のパラメータを Oxley らの示した高温側のパラメータに置き換えたところ、全圧力域で非常に精度よく再現できることが分かった。このことから開放条件下の実験では反応式(3-13)-(3-15)が主反応となることを示しており、また式(3-2)-(3-5)は硝酸による促進効果であると考察された。さらに熱解離及び化学反応のそれぞれ

れの寄与を評価し、熱解離流束のより簡便な式(3-17)を示し、ANのみならず他の高エネルギー物質にも適用できる新しいモデルを提案した。

3.3 アンモニウムジニトラミドの熱分析

3.3.1 単体の熱分析

本研究に使用した ADN は 2.2.2 で説明したスルファミン法により合成した。精製はアセトニトリルとジクロロメタンを用いて行い、精製後真空中でよく乾燥させた。融解温度は TG-DTA で 364K と計測され、UV の吸光度は $42.8[\text{Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ であった。純度は吸光度の文献値をもとに計算することができ、99%と見積もられた。熱分解挙動を高圧 TGA によって常圧から 8MPa の範囲で測定した。パージガスには窒素を用い、測定温度は 323–673K、昇温速度は 10K/min とした。また一回のサンプル量は 2.2mg とし、Al サンプルパンを使用した。

図 3-12 に ADN の常圧から 8MPa までの TGA プロファイルを示す。反応開始温度は全ての圧力でおおよそ 420K である一方、反応終了温度は圧力上昇とともに高くなっている。常圧では質量は単調に減少し 520K で終了するのに対し、高圧では二段階になっている。また二段目の質量減少の開始温度は 0.5MPa で 520K, 8MPa で 540K と圧力に強く依存している。一段階目の質量減少量も圧力依存性があり、0.5MPa で-73%, 8MPa で-61%となっている。また、一段目の質量減少のうち、特に 420-470K に注目すると圧力変化により熱分解挙動がわずかに変化していることが確認できる。この温度域を拡大したグラフを図 3-13 に示す。0.5MPa 以下の低圧下ではプロファイルが上に凸になるのに対し 0.75MPa 以上では質量減少が直線に近く、高圧になるほど初期分解速度が速くなることが分かった。

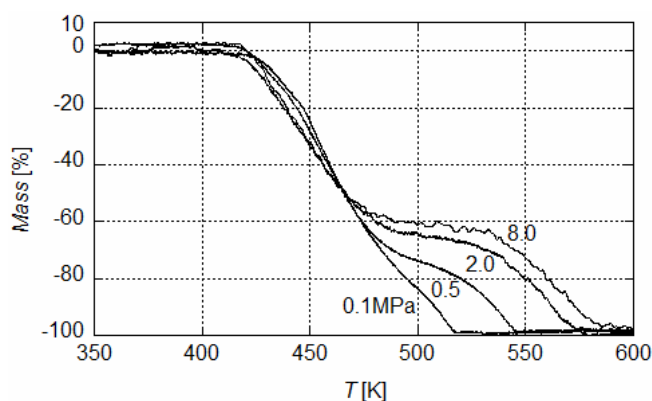


図 3-12 ADN の高圧 TGA 測定結果

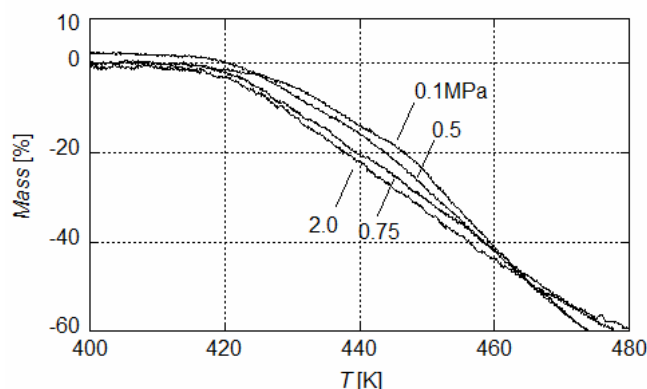


図 3-13 ADN の熱分解の一段目の拡大

3.3.2 添加物の影響

添加物にはマイクロサイズの Al, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO, NiO, $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$ (BCN), Cu, CuO (micro-CuO), LiF およびナノサイズの Al (Alex), CuO (nano-CuO)を用いた。添加物はジクロロメタン中で ADN とよく攪拌混合した。添加物の割合はすべて質量基準の 2parts (ADN100:添加物 2)とした。熱分析は TG-DTA と DSC を用いて開放条件および密閉条件の両方で測定した。測定温度は 323–523 K、昇温速度 5 K/min とした。

図 3-14 に ADN および ADN/micro-CuO, ADN/nano-CuO の TG-DTA 測定結果を示す。ADN 単体の熱分解は 430K で始まり、マイクロおよびナノサイズの CuO を添加することで反応開始温度がそれぞれ 20K, 40K 低くなっている。また nano-CuO を添加したサンプルの発熱量は ADN 単体のおよそ二倍に達した。

図 3-15 に ADN 単体及び添加物を加えた ADN の分解開始温度をまとめた。斜線で示されたグラフは密閉条件下で DSC により測定された値で、もう一方は開放条件下 TG-DTA の結果である。ADN 単体の分解はおよそ 428K で始まり、 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , micro-Al, Alex, LiF は影響を及ぼさない。ADN/NiO の混合物は ADN 単体よりもわずかに低温で反応が始まる。また銅化合物は ADN の反応開始温度を大きく下げることがわかる。また ZnO が特に開放条件下で反応温度を上昇させている。ADN/BCN は密閉系よりも開放系の方が反応開始温度が低く、その他は開放系と密閉系に大きな差異はない。

図 3-16 に密閉条件（斜線）、開放条件（点）それぞれの発熱量を示した。ADN は密閉系で二つの発熱ピークを示すが、二つ目のピークは硝酸アンモニウムの分解なので、ADN の初期分解に対応する第一ピークの発熱量を評価した。図 3-15 同様、開放条件は DTA、密閉

条件は DSC を用いて測定した。ZnO, NiO と銅化合物を添加したサンプルは開放条件下で発熱量が増加した。密閉条件下では Alex を添加したサンプルで発熱量が著しく大きくなった。また ZnO, nano-CuO を添加したサンプルの発熱量も少し増加しているが、その他の添加物は発熱量にさほど影響を及ぼさない。

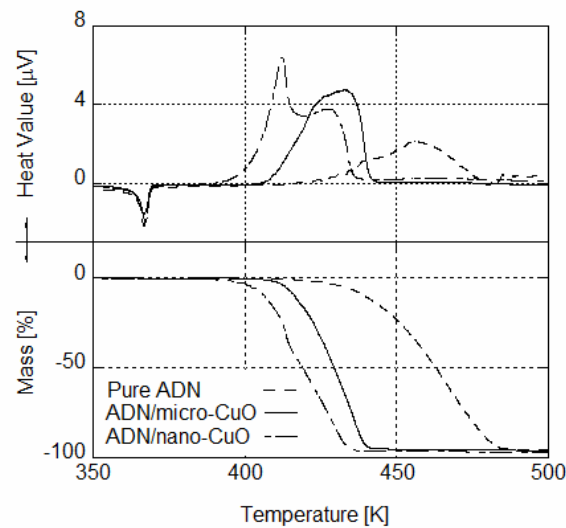


図 3-14 ADN および ADN/micro-CuO, nano-CuO の TG-DTA

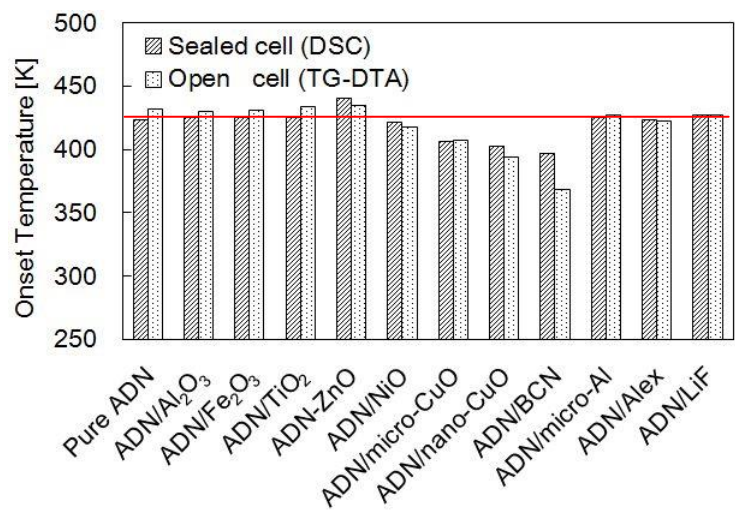


図 3-15 ADN, ADN/添加物の発熱開始温度

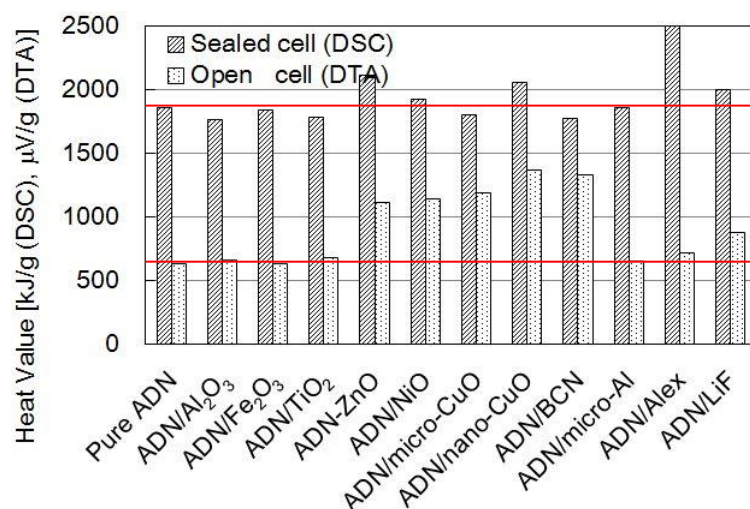


図 3-16 ADN, ADN/添加物の発熱量

3.4 アンモニウムジニトラミドの熱分解機構およびモデル化

3.4.1 熱分解機構およびモデル化

ADN の熱分解機構は複雑で燃焼研究に適用可能な詳細なモデルを提案することは難しい。この項では ADN の高圧 TGA の結果を基に燃焼研究にも適用可能なモデルを提案し、ADN の熱分解挙動のモデル化を試みた。

図 3-13 から高圧下では低圧下よりも初期分解速度が速いことがわかる。Manelis らは硝酸の自触媒反応が ADN の初期分解速度に影響すると報告しており^[36]、本実験では圧力による硝酸の溶存量の変化が分解速度の圧力依存性の原因であると考えられる。ただしこの効果は図 3-12 からわかるとおり非常に小さく、モデル化にあたっては無視することとした。

ADN は分解により相当量の AN を生成することが知られているが^[2,36]、定量することは実験上困難であった^[37]。本研究では高圧 TGA を用いることで AN の生成量を定量することができた。図 3-12 の高圧側の実験結果における二段階の質量減少のうち、一段目は ADN の分解で、二段目は硝酸アンモニウムの分解である。8MPa では ADN の分解と AN の質量減少がほぼ完全に分離されており、ADN の分解で 39mass%の AN が生成することが明らかである。このことから ADN1mol から 0.6mol の AN が生成すると計算される。モデル化には表 3-4 に示す反応式を用い、ガス組成(Y_{gas})は既往の研究^[36]を参考にした。

Manelis らは ADN の分解が進行し系内に AN が蓄積するに従って HDN の分解が遅くなり DN-の分解速度に近づくと報告した^[36]。また Matsunaga らによると ADN/AN 混合物の分解開始温度は AN の混合量によって 420K (80/20 mass%) から 450 K (30/70 mass%)ま

で徐々に変化する^[38]。そこで本研究では ADN の初期分解の速度係数(k_1)および DN⁻の分解速度係数(k_2)を用い、式(3-18)により ADN の分解速度を計算した^[8,36]。 k_1, k_2 は表 3-4 に示した活性化エネルギーおよび頻度因子から計算される。また X_A は反応液中の AN のモル分率を表すものとする。

AN は 3.2 節で述べたように化学反応と熱解離が同時に起こるため、活性化エネルギーや頻度因子のみではその分解速度は計算できず、熱解離速度の計算が必要になる。さらに低圧では ADN の分解が AN の熱分解とオーバーラップしている。そこで本モデル化では 3.2 節で述べた AN の熱解離速度式(式 3-16)およびそのパラメータ(表 3-3 : D_{ab})を用いた。

$$k = k_1(1 - X_A) + k_2 X_A \quad (3-18)$$

表 3-4. モデル化に用いたパラメータ

Reaction	A [s ⁻¹]	E _a [kJmol ⁻¹]	D _{ab} [m ² s ⁻¹]
ADN → 0.6AN _{liq} +Y _{gas} ^a (k_1 ^b)	7.7x10 ¹⁴	144.6	-
(k_2 ^c)	1.7x10 ¹⁷	170.4	-
AN _{liq} → N ₂ O + 2H ₂ O	10 ^{13.5}	171.0	-
AN _{liq} → NH ₃ + HNO ₃	-	-	6.5x10 ⁻⁶

^aY_{gas} = 0.64H₂O + 0.32HNO₃ + 0.64N₂. ^b ADN の初期分解速度^[36]. ^c DN⁻の分解速度^[8]

TGA の実験結果(実線)とシミュレーション結果(破線)の比較を図 3-17 に示す。計算結果は実験結果を正確に再現している。図 3-18 は計算によって求められた、ADN と AN の質量変化である。AN の質量減少速度は圧力上昇とともに遅くなるが、これは熱解離速度が遅くなることが原因である。AN の質量減少は熱解離と化学反応の寄与に分けられるが、そのうち熱解離の占める割合は 8MPa で 24mass%, 0.75MPa で 86mass%, 0.1MPa で 99.6mass%と計算された。

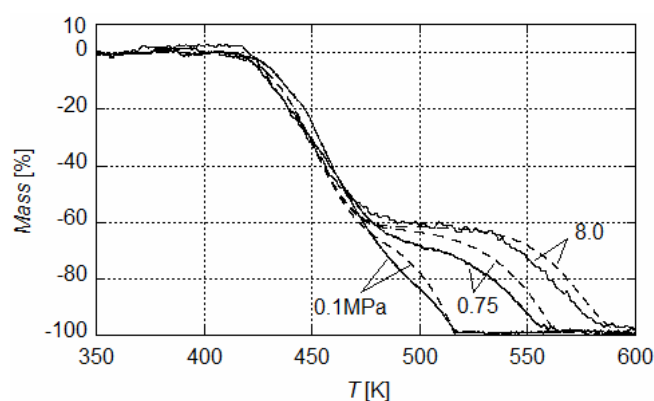


図 3-17 ADN の TGA の実験結果と計算結果の比較

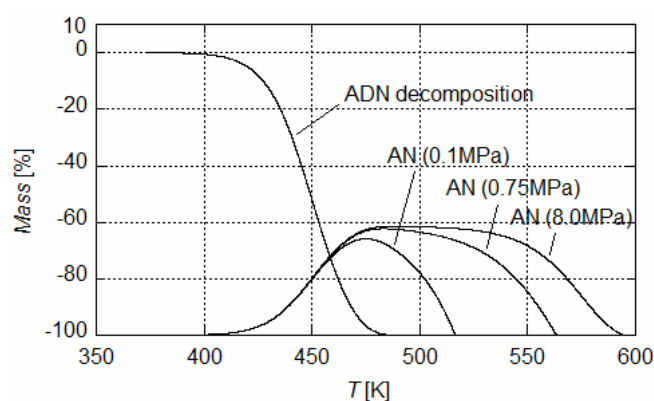


図 3-18 計算された ADN と AN の質量割合

3.4.2 添加物の影響

ADN の熱分解開始温度は銅化合物の添加により著しく低下することが 3.3.2 で明らかとなった。ADN と AN はともにアンモニアと強酸の塩であり、AN に対する CuO 添加の影響から ADN に対する影響も考察できるものと思われる。Kajiyama らは AN の熱分解に対する CuO の影響を研究し、CuO が AN 分解時に銅錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ を形成し、これが発熱量増大の原因であると報告した^[39]。このことから ADN と CuO の混合物も銅とアンモニアもしくはジニトラミドが熱的に不安定な中間体を形成し、その中間体が ADN の反応開始温度を下げるものと考えられる。また本実験で CuO と ADN の混合物の熱分解挙動をビデオカメラによって観察した際に、反応液は青色に変化し CuO が液中で溶解し ADN の分解に影響を及ぼすことがわかった。また図 3-15 によると密閉系で発熱量はさほど変化しておらず、CuO が触媒的に作用することが明らかである。さらに実験後のサンプルパンには黒色の残渣が確認され、銅の中間体は反応後再び CuO に戻ることが確かめられた。

図 3-16 から密閉系でマイクロサイズのアルミは ADN の発熱量になんら影響を及ぼさないにもかかわらず、Alex は発熱量を増大させていることがわかる。粒径による違いが著しく、また開放系では Alex もほとんど効果を及ぼさないことから、Alex が気固反応より表面酸化されたと考えられる。

3.5 結言

ADN の熱分解挙動を解析するにあたって、まず AN の熱分解研究が重要であった。そこで AN の分解挙動を高圧 TG-DTA を用いて調べ、熱分解モデルを構築した。AN の熱分解は化学反応と熱解離の寄与に分離することができ、化学反応速度はアレニウス式で、熱解離速度は一次元拡散方程式を基に計算した。計算結果は実験結果を良く再現し、結果的にアレニウス式のパラメータについて詳細な議論をすることができた。本手法は他の高エネルギー物質にも適用可能で今後の応用が期待される。この AN の分解モデルと ADN の熱分解モデルを組み合わせ、ADN の高圧 TG-DTA 実験結果を再現した。計算結果は実験結果とよく一致し、燃焼のモデル化に適用できるモデルを提案することができた。また、添加物が ADN の熱分解挙動に与える影響について TG-DTA および DSC を用いて調べた。その結果、銅化合物は ADN の分解を著しく促進させること、ナノアルミ粒子が表面酸化により発熱量を増大させることなどが明らかとなった。

Nomenclature

A	頻度因子
A_{app}	みかけの頻度因子
C_{sur}	凝縮相表面の解離ガス濃度
C_{ex}	サンプルパン上部の解離ガス濃度
d	サンプルパンの直径
δ	凝縮相表面からサンプルパン出口までの距離, 拡散境界膜厚み
D_{ab}	解離ガスのパージガス中への拡散係数
E_a	活性化エネルギー
E_{app}	みかけの活性化エネルギー
G	パージガス流量
h	サンプルパンの高さ

k	反応速度定数
M	試料量
$Mass$	熱重量測定で測定される質量
N_A	硝酸アンモニウムの解離ガス流束
N_B	硝酸アンモニウムの反応ガス流束
P	実験圧力
p_{sat}	硝酸アンモニウムの解離ガスの飽和蒸気圧
Q	発熱量の計算値
R	気体定数
ρ	密度
S	サンプルパンの底面積, 解離ガスの解離面積
T	温度
dT/dt	昇温速度
ΔT	DTA で測定された発熱量
x_A	凝縮相表面における解離ガス分圧

Reference

1. M. J. Rossi, J. C. Bottaro, D. F. McMillen, The thermal decomposition of the new energetic material ammonium dinitramide ($\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) in relation to nitramide (NH_2NO_2) and NH_4NO_3 , International Journal of Chemical Kinetics. 1993, 25, 549-570
2. 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. 1997, 101, 5646-5652
3. A. I. Kazakov, Yu. I. Rubtov, 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, Russian Chemical Bulletin. 1998, 47, 39-45

4. I. B. Mishra, T. P. Russell, Thermal stability of ammonium dinitramide, *Thermochimica Acta*, 2002, 384, 47-56
5. T. P. Russell, A. G. Stern, W. M. Koppes, C. D. Bedford, Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide, 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, JHU, Vol. 2, 339-345
6. S. Vyazovkin, C. A. Wight, Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition, *J. Phys. Chem. A*. 1997, 101, 5653-5658
7. S. Löbbecke, H. H. Krause, A. Pfeil, Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1997, 22, 184-188
8. A. I. Kazakov, Yu. I. Rubtov, G. B. Manelis, L. P. Andrienko, Kinetics of the thermal decomposition of Dinitramide 1. Decomposition of different forms of dinitramide, *Russian Chemical Bulletin*. 1997, 46, 2015-2020
9. P. Politzer, J. M. Seminario, M. C. Concha, Energetics of ammonium dinitramide decomposition steps, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 1998, 427, 123-129
10. H. H. Michels, J. A. Montgomery, Jr., On the structure and thermochemistry of hydrogen dinitramide, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 6602-6606
11. J. P. Emmet, *Am. J. Sci. Arts*, 18, 255 (1830).
12. M. Mozurkewich, *Atmos. Environ., Part A*, 27, 261 (1993).
13. J. D. Brandner, N. M. Junk, J. W. Lawrence, and J. Robins, *J. Chem. Eng. Data*, 7, 227 (1962).
14. G. Feick, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5858 (1954).
15. L. Friedman and J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 18, 1325 (1950).
16. W. S. Richardson and E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 18, 694 (1950).
17. J. T. Kummer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2559 (1947).
18. B. J. Wood and H. Wise, *J. Chem. Phys.*, 23, 693 (1954).
19. G. B. Manelis, G. M. Nazin, Y. I. Rubtsov, and V. A. Strunin, "Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and and Propellants", 175, Taylor & Francis Inc. (2003).
20. K. R. Brower, J. C. Oxley, and M. Tewari, *J. Phys. Chem.*, 93, 4029 (1989).

21. H. L. Saunders, J. Chem. Soc., 121, 698 (1922).
22. W. A. Rosser, S. H. Inami, and H. Wise, J. Phys. Chem., 67,1753 (1963).
23. N. Koga and H. Tanaka, Thermochim. Acta, 209, 127 (1992).
24. N. Koga and H. Tanaka, Thermochim. Acta, 240, 141 (1994).
25. S. Vyazovkin, J. S. Clawson, and C. A. Wight, Chem. Mater., 13, 960 (2001).
26. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881 (1965).
27. J. H. Flynn and L. A. Wall, J. Polym. Sci., B4, 323 (1966).
28. S. Vyazovkin, J. Comput. Chem., 18, 393 (1997).
29. G. T. Long , S. Vyazovkin , B. A. Brems, and C. A. Wight, J. Phys. Chem. B, 104,2570 (2000).
30. G. T. Long , B. A. Brems, and C. A. Wight, J. Phys. Chem. B, 106, 4022 (2002).
31. A. J. Lang, S. Vyazovkin, Combust. Flame, 145,779 (2006).
32. S. Chapman, Philos. Trans. R. Soc. London, A, 217, 115 (1918).
33. E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings, Ind. Eng. Chem., 58, 18 (1966).
34. J. C. Oxley, S. M. Kaushik, and N. S. Gilson, Thermochim. Acta, 153, 269 (1989).
35. P. W. Jacobs and A. Russell-Jones, J. Phys. Chem., 72,202 (1968).
36. A. I. Kazakov, Yu. I. Rubtov, L. P. Andrienko,G. B. Manelis, Kinetics of the thermal decomposition of Dinitramide 3. Kinetics of the heat release during the thermal decomposition of dinitramide ammonium salt in the liquid phase, Russian Chemical Bulletin. 1998, 47, 379-385
37. K. Fujisato, H. Habu, A. Miyake, K. Hori, Thermal decomposition of ammonium nitrate, modeling of thermal dissociation in thermal analysis, Sci. Tech. Energetic Materials. 2014
38. H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, J. Therm. Anal. Calorim. 2013,113,1387-1394
39. K. Kajiyama, Y. Izato, A. Miyake, Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper(II) oxide mixtures, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2013, 113, 1475.

第4章 アンモニウムジニトラミドの燃焼

4.1 緒言

ADN の燃焼特性については多くの報告があり、特異な燃焼速度特性をもつことが知られている。まず 1-10MPa の圧力域で燃焼速度が一定となり、いわゆるプラトー燃焼域をもつ^[1-6]。また単結晶においては 2-10MPa で燃焼表面近傍の未分解の固相が燃焼とともに碎け燃焼が継続しない^[2]。Zenin らはリボン型の熱電対で燃焼温度を測定し、凝縮相反応による発熱が気相からの熱還流よりもずっと大きく、燃焼速度は凝縮相反応に支配されると報告している^[4]。また、温度が二段階で上昇することを実験により示した。Korobeinichev らは火炎構造のモデル化を行い、燃焼温度およびガス組成について計算結果と実験結果と比較した^[7]。彼らは、ガス化した ADN の分解(660-810K) ,アンモニアの酸化 (1400K) , N₂O の分解(2000K)に対応する三つの気相反応帯の存在を明らかにした。Litzinger らは炭酸ガスレーザーを用いて ADN の燃焼を研究し、燃焼表面での液相の存在およびその相中の小さなバブルの発生を観察した。また彼らは常圧で燃焼表面温度を測定し液相の温度が 570-580K と報告した^[8]。Sinditskii らは燃焼表面における凝縮相の挙動について研究し、燃焼表面温度が 1MPa 以下で圧力依存性を持つことを見出し、熱電対を用いた実験でその温度域が 558-748K となることを報告した^[9]。また彼らはこの圧力依存性が AN の沸点によるものであると考えた。また 1-10MPa では燃焼表面液相が沸点に達するのに必要な熱量を凝縮相の反応熱および気相からの熱還流で賄うことができなくなり、プラトーやメサ燃焼といった特異な領域が生じると報告した。10MPa 以上の領域についても議論しており、気相からの熱還流量の増大により気相が燃焼速度を支配するようになると結論付けた。Atwood らは燃焼速度の温度感度(σ_p)を測定し、圧力の増加に従って $0.6\text{K}^{-1}(0.7\text{MPa})$ から $0.2^{-1}(10\text{MPa})$ まで変化することを示した^[5]。Ermolin は HDN や液滴を考慮して気相の火炎構造を計算した^[10]。それによると HDN の分解が一つ目の気相反応帯の主な熱源であり、また硝酸から OH ラジカルが生成する反応が二つ目の反応帯の引き金となる。Beckstead らは ADN の燃焼を、凝縮相と気相の相互作用を考慮した手法で計算し、温度履歴、化学種、燃速さらに温度感度が実験と一致することを示した^[11]。

上述のような詳細な研究があるにもかかわらず、凝縮相の挙動、および凝縮相が燃速を支配する圧力域から気相が支配する圧力域への遷移については未だ十分に理解されていない。燃焼表面における気相組成を仮定し下流の火炎構造を計算した例はあるものの、それらは凝縮相の分解機構を含んでおらず燃焼速度を計算することができない。Beckstead らは

凝縮相の分解機構を考慮して燃焼速度を計算したが、凝縮相の物理的な効果であるバブルや相変化といった現象を考慮していない。

ADNの燃焼に対する添加物の効果についても報告されている。Chakravarthyらは Fe_2O_3 やアルミ粒子の効果を調べ、ナノアルミ粒子が燃焼速度を高めることを報告した^[1,13]。またSinditskiiらは0.2%のパラフィンを追加した場合の低圧可燃限界（PDL）について、ADN単体だと0.2MPa程度だったものが常圧以下まで広がることを報告した。また1.5%のカーボンおよび SiO_2 を追加した場合燃焼速度が低くなることを示した^[2]。KorobeinichevらはADN/Polycaprolactoneの推進薬に対する CuO の効果を調べ、 CuO が触媒的に凝縮相反応を促進し低圧側で燃焼速度が上昇するため、結果的に圧力感度が抑制されることを報告した^[14]。Struninらは Al , Cu_2O , and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の効果を調べ、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ はANの分解を促進するにもかかわらずADNの燃焼速度を低下させることを報告している。また、 Al (20 mass%), Cu_2O (2 mass%)は低圧でADNの燃焼速度を高めた^[15]。このようにいくつかの添加物について燃焼速度に対する影響が報告されているものの、それらの作用機構は十分に理解されていない。

本研究ではADNおよび添加物を加えた系について燃焼速度および燃焼温度を測定した。燃焼温度測定では線径 $5\mu\text{m}$ および $25\mu\text{m}$ の熱電対を用いた。 $5\mu\text{m}$ の熱電対は時定数が小さくまた、解像度も高いため燃焼表面の凝縮相の挙動を調べるのに用いた。 $25\mu\text{m}$ の熱電対は切れにくくガス流速の大きい気相中でも安定して測定できることから、主に気相の温度測定に用いた。

添加物にはまずANを用いた。第3章で示したとおりANはADN分解生成物であり、燃焼表面の凝縮相に多量に存在すると思われる。ゆえにANを追加した系とADN単体を比較することで凝縮相のはたらきが明らかになるものと思われる。さらに金属酸化物粒子やアルミのナノ粒子等の影響についても調べた。

4.2 ADN単体の燃焼速度

ADNを一旦373Kまで昇温し融解後、円柱状の型に流し込み室温で冷却することで固体のペレットを作成した。型はADNが凝固した後とりはずした。サンプル内部は均一でバブル等は見られなかった。密度はおよそ 1.7g/cm^3 でサンプルの高さは20mm、直径は6mmとした。また、本実験では比較のために、プレス成型したADNについても測定した。プレス圧力は110MPaで密度は凝固したものとほぼ同じ $1.7\text{-}1.75\text{g/cm}^3$ であった。これらのサン

プルの燃焼速度をチムニ型燃焼器で窒素ガス中 0.2-12MPa において測定した。

図 4-1 は各圧力における ADN 単体の燃焼速度である。凝固させて成形した ADN を白丸で、プレス成型したサンプルを黒丸で示した。凝固したサンプルとプレス成型したサンプルはほぼ同じ燃焼速度を持つことが分かる。0.18MPa 以下では燃焼が継続せず、本研究においてはこの圧力が PDL となった。燃焼速度は 0.18 から 0.7MPa の間で 6 から 28mm/s まで増加し、その圧力指数 (Vielle's Law: $rb=aP^n$) は 0.91 であった。圧力指数は 0.7MPa 付近から徐々に変化し 2-6MPa で 0.13 まで下がる。つまりこの圧力域で燃焼速度はほぼ一定でおよそ 32mm/s であった。6MPa 以上では再び圧力指数が大きくなり、燃焼速度は 7-12MPa で $rb=23P^{0.58}$ と表される。Sinditskii らはより高圧下での燃焼速度を測定しており、図中破線で示されるように 36MPa まで単調増加することを報告している^[2]。

ビデオによる観察では 0.5MPa 以下の圧力下で燃焼表面に液相が観察され、バブルが液相中で生成する。これよりも高圧では燃焼速度が速く、また白色霧状の液滴を生じ燃焼表面の観察が困難であった。

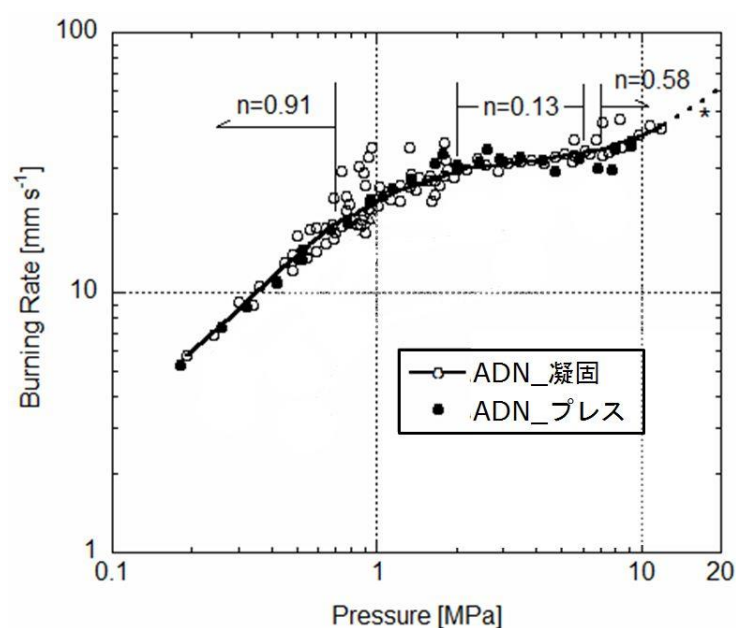


図 4-1 ADN の燃焼速度

4.3 ADN 単体の燃焼温度

25 μ m-dia-Pt-Pt/Rh13%の熱電対は図 4-2 に示すように燃焼面と平行に仕込んだ。また図 4-3 は 5 μ m-dia-Pt-Pt/Rh10%の熱電対によって測定したサンプルの模式図である。熱電対

を型の底部から挿入しており、加熱した溶融 ADN を流し込み室温で凝固させた。

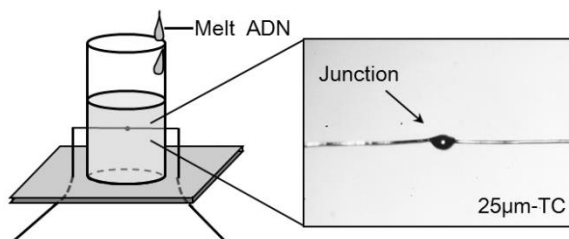


図 4-2. 25 μ m 熱電対を用いたサンプルの模式図

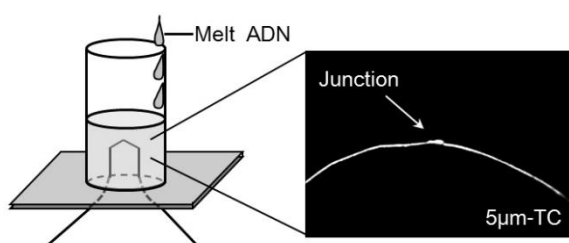


図 4-3. 5 μ m 熱電対を用いたサンプルの模式図

4.3.1 25 μ m 熱電対による測定

図 4-4 に線径 25 μ m 熱電対による温度の測定結果を示す。図中の数字は測定圧力を表している。温度はまず燃焼表面まで急峻に立ち上がり、その後フラットな領域を示す。このフラットな領域の温度を以降 T_1 と表記する。 T_1 は 0.19MPa で 780K, 0.36MPa で 810K と圧力とともに大きくなり、0.77MPa まで上昇を続け 900K に達する。しかし、図 4-5 で明らかのように 0.77MPa から 2MPa まで T_1 は 900K で一定となる。0.5MPa 以上の圧力では、このフラットな領域の下流で再び温度が上昇する。この気相反応帯が圧力上昇とともに燃表表面に接近することがグラフからわかる。温度がフラットな領域の長さは 0.5MPa でおよそ 5mm, 0.77MPa で 3mm となり、2MPa では気相反応帯が燃焼表面に接近しフラットな領域が判別しにくくなる。また 0.77 から 1.8MPa では図 4-5 に示すように、フラットな領域の長さが 3mm 前後で一定になる。また 3.1-6.7MPa で最終到達温度は 1700K となっており、12MPa では 1800K まで上昇した。3.1MPa では温度の立ち上がりからおよそ 7mm のところで 1700K に達し、12MPa ではその距離が 3mm 程度と圧力上昇に伴って短くなっている。

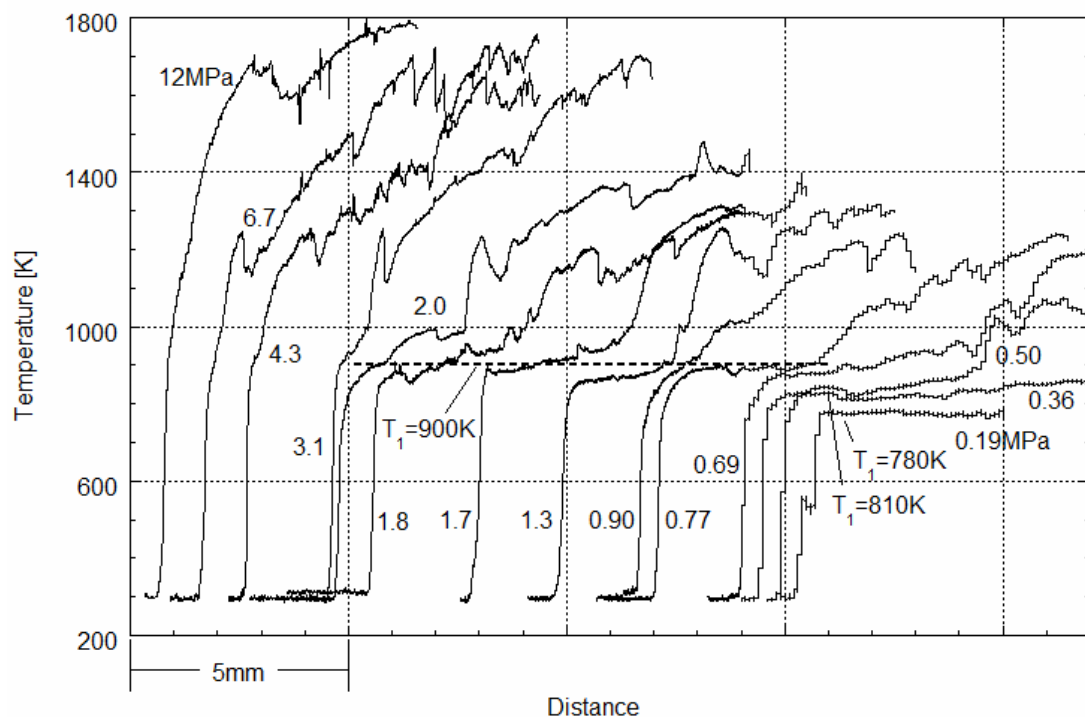


図 4-4. 25 μ m 熱電対で測定された 0.19–12 MPa における温度履歴

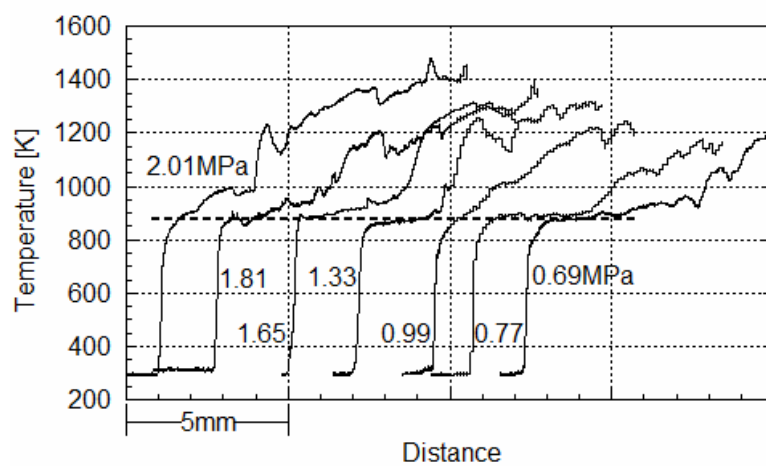


図 4-5. 25 μ m 熱電対で測定された 0.69–2.01 MPa における温度履歴

4.3.2 5 μ m 熱電対による測定

図 4-6,7 に線径 5 μ m の熱電対で計測された温度履歴を示した。低圧下で T_1 は圧力とともに高くなり、0.28MPa から 0.43MPa の間に 740K から 775K まで徐々に上昇する。0.43 から 0.61MPa では T_1 は一定で、0.81MPa で 850K にジャンプする。0.81MPa から 3.0MPa

まで T_1 は 850K で一定となる。4.2MPa になるとフラットな領域は短くなり、850K に達した後すぐに気相反応帯による温度上昇がみられる。気相反応帯が燃焼表面に近づく様子は 25 μm の熱電対でも測定された。ただし、25 μm の場合は解像度が低く 2MPa ですでにフラットな領域が非常に短くなり判別し難かった。たとえば、図 4-6 から 3.0MPa でフラットな領域の長さはおおよそ 100 μm であるが、この距離は 25 μm の熱電対では測定できない。4MPa 以上の高圧下における結果を図 4-7 に示した。気相反応帯の接近により、温度履歴は 8 MPa まで 850K で屈折している。しかし 9.7MPa 以上では屈折する温度が 850K よりも低くなることから分かる。

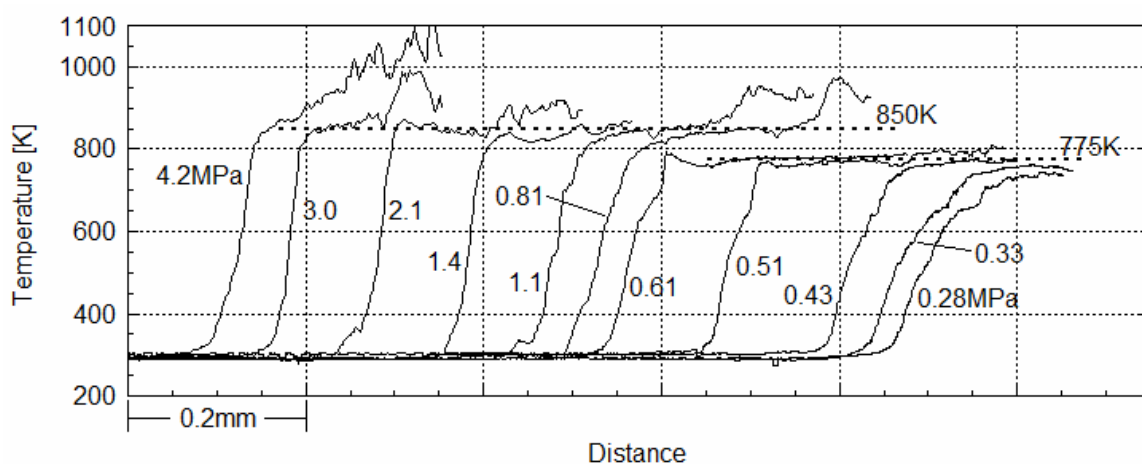


図 4-6 5 μm 熱電対で測定された 0.28–4.2 MPa における温度履歴

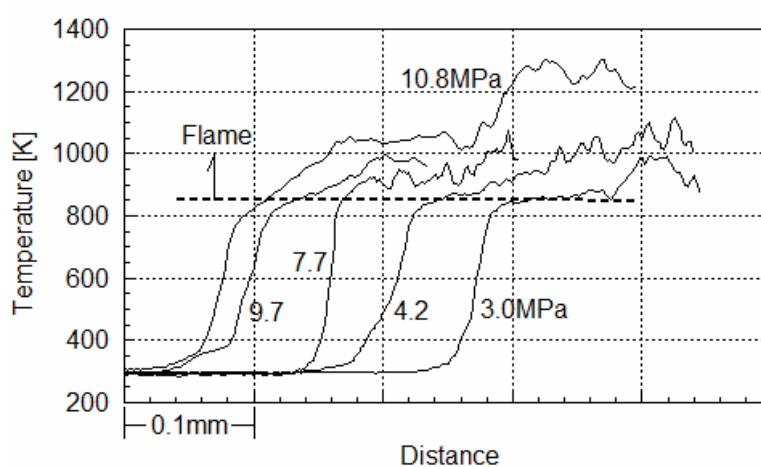


図 4-7 5 μm 熱電対で測定された 3.0–10.8MPa における温度履歴

4.4 添加物を加えた ADN の燃焼速度

4.4.1 ADN/AN の燃焼速度

AN を混合したサンプルを ADN 単体と同様に凝固させる方法で成形した。AN は融解した ADN に溶解し、凝固させることで均一なサンプルを得ることができる。AN の含有量は 10, 20, 30mass%とした。また 40mass%以上加えると混合物の融点が室温に近くまで低下し融解後凝固させることが困難であった。

図 4-8 で ADN 単体と ADN/AN 混合物の燃焼速度を比較した。”△”で示されたプロットは AN を 10mass%混合させたサンプルの燃焼速度である。ADN 単体同様 1MPa 付近で圧力指数が変化しており、燃焼速度(rb)は 1MPa 以下で $rb = 20P^{0.89}$, 1MPa 以上で $rb = 20P^{0.12}$ と表される。”□”のプロットは AN を 20mass%混合したサンプルである。やはり 1MPa 付近を境に圧力指数が変化している。1MPa 以下での燃焼速度は $rb = 13P^{0.99}$ 、1MPa 以上では $rb = 14P^{0.17}$ であった。”×”で示されたプロットは AN を 30mass%混合したサンプルの燃焼速度を示している。1MPa 以上で燃焼速度は $rb = 7.5P^{0.31}$ で表される。また 0.5MPa で中断燃焼したためこの圧力が PDL と考えられる。

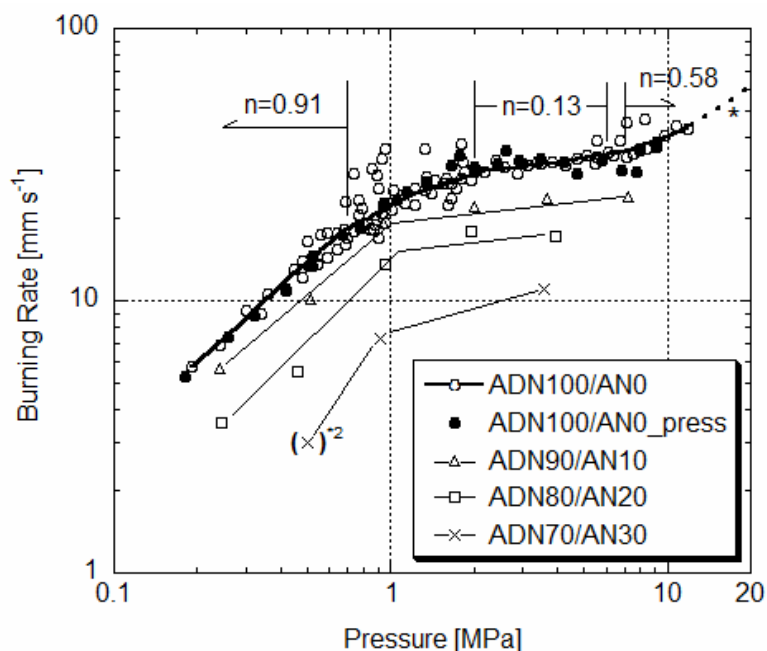


図 4-8 ADN, ADN/AN 混合物の燃焼速度の比較

4.4.2 その他の添加物の燃焼速度に対する影響

その他の添加物として、金属および金属酸化物の燃焼速度への影響について調べた。用いた添加物は Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , NiO , $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$ (BCN: based copper nitrate), Cu およびマイクロサイズ、ナノサイズそれぞれの Al (micro- Al , Alex)と CuO (micro- CuO , nano- CuO)粒子を用いた。添加量は 2parts (ADN100 : 添加物 2) および 0.5parts とした。プレス方法、燃焼装置、ページガス等は ADN 単体と同様である。

図 4-9 に micron- Al , Fe_2O_3 , TiO_2 , NiO , micro- CuO を添加したサンプルの燃焼速度を示す。 Fe_2O_3 は燃焼速度を著しく低下させており、全圧力域で ADN 単体より 5-10mm/s 低い。micro- Al も同様に燃焼速度を下げる効果がある。ADN/ TiO_2 もやはり燃速を低下させているが ADN/ Fe_2O_3 よりも下げ幅は小さく、特に低圧において顕著な違いがある。ADN/ NiO は ADN 単体と非常に近い燃速を持つが、0.6MPa での燃焼速度は 12mm/s で単体の ADN よりもわずかに速い。micro- CuO を添加したサンプルは低圧下、特に 1MPa 以下で燃焼速度が ADN 単体よりも大きくなっている。1MPa 以下では 20mm/s 程度の燃速で 0.6MPa では ADN 単体のおよそ 2 倍に達する。しかし、1MPa 以上では ADN 単体や ADN/ NiO とほぼ同じ燃速となった。

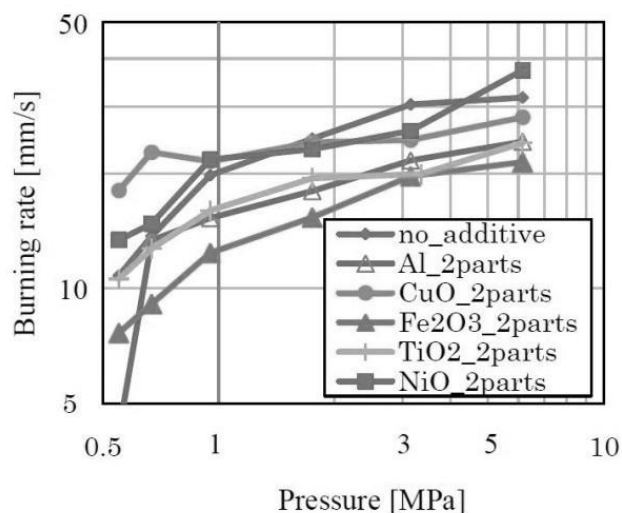


図 4-9 ADN および ADN/添加物の燃焼速度

図 4-9 に示すように CuO が ADN の燃焼速度に顕著な影響を及ぼすことが明らかになったため、その他の銅化合物についても調べた。BCN, Cu , micro- CuO を加えた ADN の燃焼

速度を図 4-10 に示す。ADN/Cu は ADN/micro-CuO と同様の燃焼速度を示し、ADN 単体よりも速く燃焼する。ADN/BCN の燃焼速度は ADN 単体とほぼ同一であった。これら銅化合物を添加したサンプルは燃焼後に黒色の残渣を生じ、CuO になることが分かった。また、これらの添加物を用いると燃焼時に多量の霧状の残渣を生じる様子が観察された。

図 4-11 に micro-CuO と nano-CuO の比較を示す。1MPa 以下で ADN/micro-CuO(0.5 parts)は ADN/nano-CuO(2.0 parts)とほぼ同じ燃焼速度で、1MPa 以上では micro-CuO を用いた方がおよそ 5 mm/s 高い。nano-CuO を 0.5 parts 添加したサンプルの燃焼速度は 2MPa 以下で顕著に大きく、2parts 加えたものよりも高いことがわかる。特に 1MPa では ADN 単体のおよそ 2 倍 (20mm/s) に達している。ただし、高圧になると影響は小さくなり、6MPa ではすべてのサンプルでほぼ同じ燃速となる。

図 4-12 に micro-Al と Alex の燃速の比較を示す。いずれのサンプルも ADN 単体の燃焼速度よりも低く、ADN/Alex(0.5 parts) と ADN/micro-Al(2.0)の燃速がおよそ同じ燃速を持つことが分かる。Alex を 2.0parts 加えたサンプルの燃焼は不安定で、間欠的に閃光を発生しながら燃焼、またその燃焼速度にはばらつきがみられた。

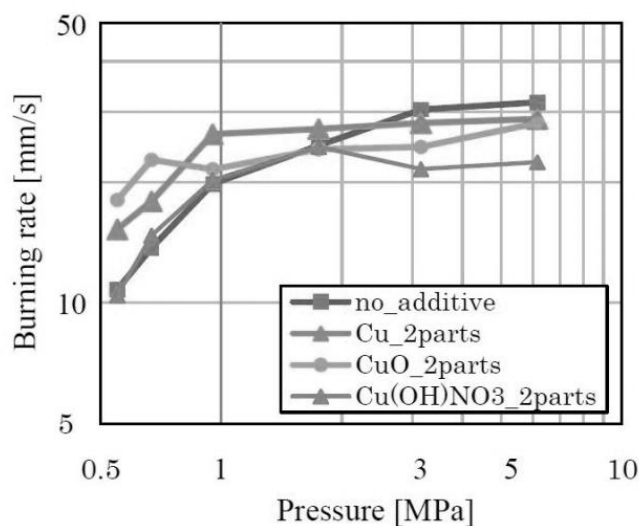


図 4-10 ADN および ADN/銅化合物の燃焼速度

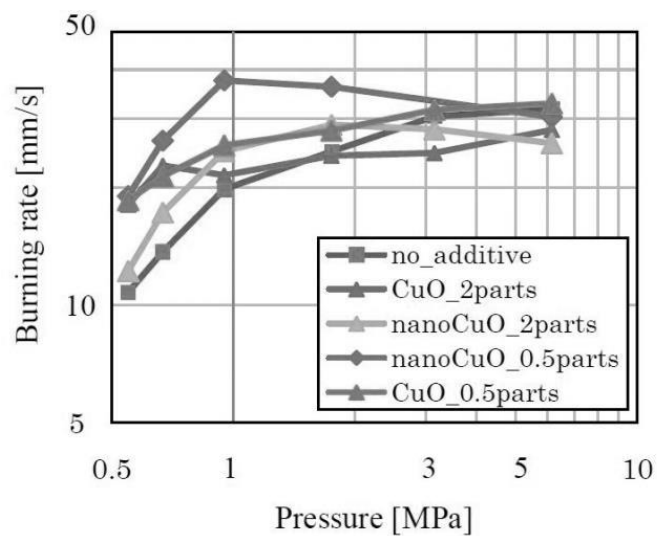


図 4-11 ADN および ADN/(マイクロ, ナノ酸化銅)の燃焼速度

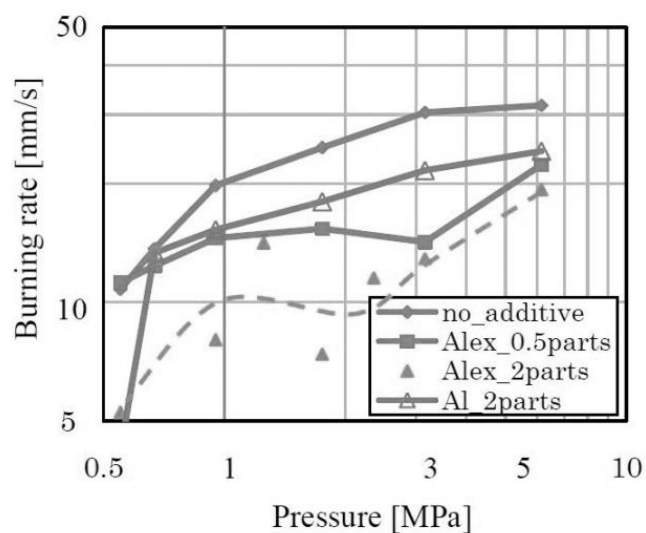


図 4-12 ADN および ADN/(micro-Al, Alex)の燃焼速度

4.5 添加物を加えたアンモニウムジニトラミドの燃焼温度

4.5.1 ADN/AN の燃焼速度

サンプルの作成方法は ADN 単体の燃焼温度測定と同様で、線径 5 μm Pt-Pt/Rh10%熱電対を用いた。AN の添加量は 20mass%とした。図 4-13 に燃焼温度の測定結果を示す。燃焼表面近傍で温度が急峻に上昇し、その下流で燃焼温度がフラットになる領域が測定された。

その温度を T_1 と表記する。 T_1 は 0.28MPa で 620K で、圧力上昇とともに高くなり 0.94MPa で 750K に達する。しかし 0.94 から 1.34MPa までは温度が変化せず、1.34 から 1.94MPa の間で 850K にジャンプする。また 1MPa, 1.34MPa のプロファイルは約 700K まで上昇した後オーバーシュートしている。このようなオーバーシュートは ADN 単体においても 0.6MPa 付近で小さく測定された。また、1.94MPa 以上では T_1 は 850K で一定であった。

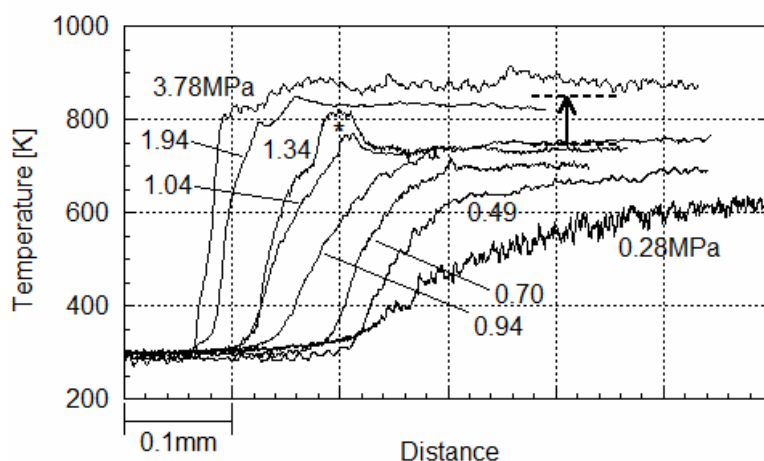


図 4-13 5mm 熱電対で測定された ADN/AN 混合物の燃焼温度履歴

4.5.2 その他の添加物の燃焼温度に対する影響

Alex および nano-CuO を加えたサンプルについて、線径 25 μm -Pt-Pt/Rh13%の熱電対を用いて燃焼温度を測定した。サンプルは燃速の測定と同様にプレス成型し、図 4-14 のように燃焼面と平行に熱電対を埋め込んだ。添加量は 2.0 および 0.5parts とし、サンプル直径を 6mm, 高さを 10mm とした。尚、本実験で用いた ADN は前節までのものとロットが異なるため、燃焼速度を改めて測定した。さらに、添加物の分散性の影響を調べるため nano-CuO を添加したサンプルについては混合物をすり鉢でよくすりつぶした後プレス成型したもの(ground ADN/nano-CuO)も作成した。また、4.4 節に示した ADN 単体の燃焼温度履歴は凝固成形したサンプルであったため、プレス成型した ADN 単体のサンプルについても温度計測を行った。

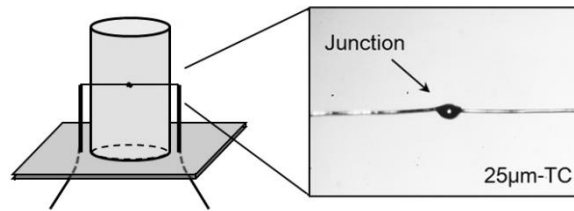


図 4-14 25 μ m 熱電対を用いたサンプルの模式図(プレス成型)

まず、図 4-15 に燃焼速度測定の結果を示す。図中 lotA と記載のあるものが第 4 節で用いた ADN 単体の燃速, lotB と記載したものが本実験に使用した ADN(単体)の燃速である。単体の ADN は lot A と B ではほぼ同じ燃速となった。また、nano-CuO を加えたサンプルが低圧下で高燃速であることや Alex を加えたサンプルが低燃速となるなど、第 4 節の結果と同様の傾向が測定された。”○”のプロットは ground ADN/nano-CuO(0.5parts)を示し、燃焼速度が ADN 単体とほぼ同じであることが分かる。

図 4-16 に ADN 単体および ADN/Alex (0.5, 2.0parts) の 1.1MPa における燃焼温度履歴を示す。温度履歴は ADN 単体同様に燃焼表面温度まで上昇後フラットな領域をもつ。この領域の温度(T_1)は ADN 単体で 880K となっており、ADN/Alex(0.5parts)よりも 30K 高いことが分かる。また、ADN/Alex(2parts)の T_1 は 800K で ADN 単体よりも 80K 低かった。ADN 単体ではフラットな領域の下流で 1200K まで上昇する気相反応帯が燃焼表面から 3mm 程度の位置に確認されるが、ADN/Alex(0.5parts)では確認できない。

ADN/Alex(2parts)のサンプルでは図 4-18 に示すような間欠的な閃光が観察され、それに対応して温度履歴も上下する。ADN/Alex(2.0parts)のサンプルは、800K (T_1) に達し、およそ 0.7mm 下流で 1470K まで急峻に温度が上昇した。その後 900K まで徐々に温度が下がり、再び温度が急峻に上昇している。二回目の急峻な温度上昇によって熱電対が 1800K 以上まで加熱され切れたと考えられ。図 4-18 に示す通りこの閃光は時刻 X ではほぼ見えず、X+1ms までに形成される。その後、閃光は徐々に小さくなるが、周囲の気相は X+3s においても赤く光っている。

図 4-17 に 0.6MPa における ADN 単体の温度履歴と ADN/ nano-CuO(0.5 parts)の温度履歴を示した。CuO を単に分散させたサンプル(dispersed ADN/CuO)は T_1 が ADN 単体よりも 20K 高くなっているのに対し、ground ADN/CuO の T_1 は ADN 単体とほぼ同じであった。Al および CuO を加えたサンプルともに T_1 の高低と燃焼速度の高低は定性的に一致し

ており、 T_1 が燃焼速度をコントロールしているものと考えられる。

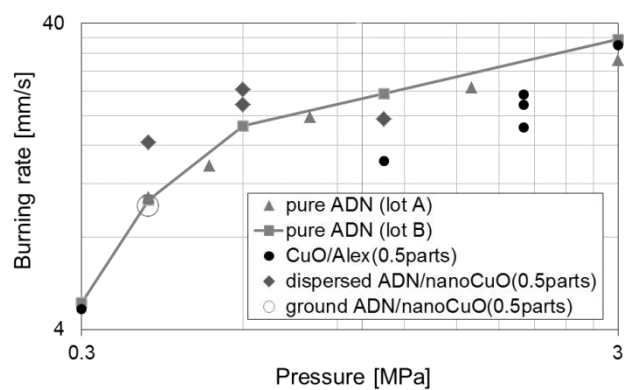


図 4-15 ADN および ADN/Alex, ADN/nano-CuO の燃焼速度の比較

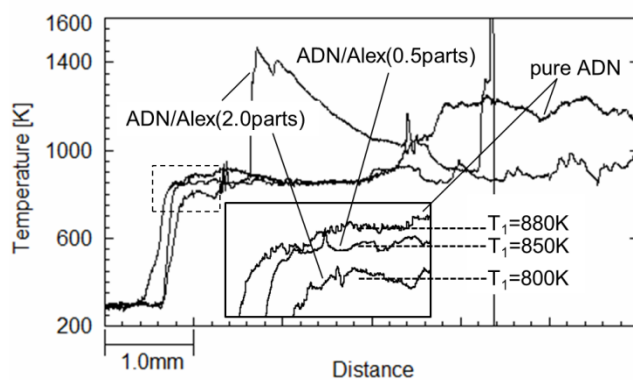


図 4-16 ADN と ADN/Alex(0.5, 2.0parts)の燃焼温度の比較

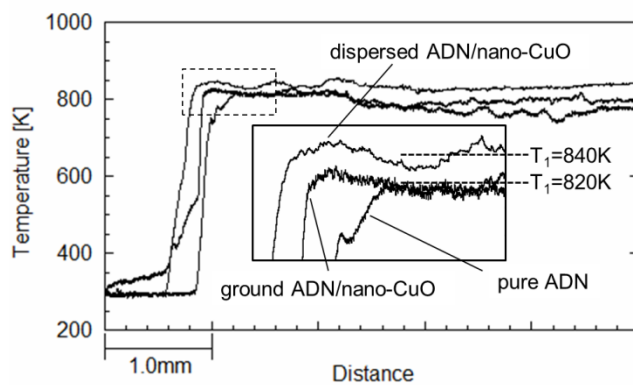


図 4-17 ADN と dispersed ADN/nano-CuO および ground ADN/nano-CuO の燃焼温度の比較

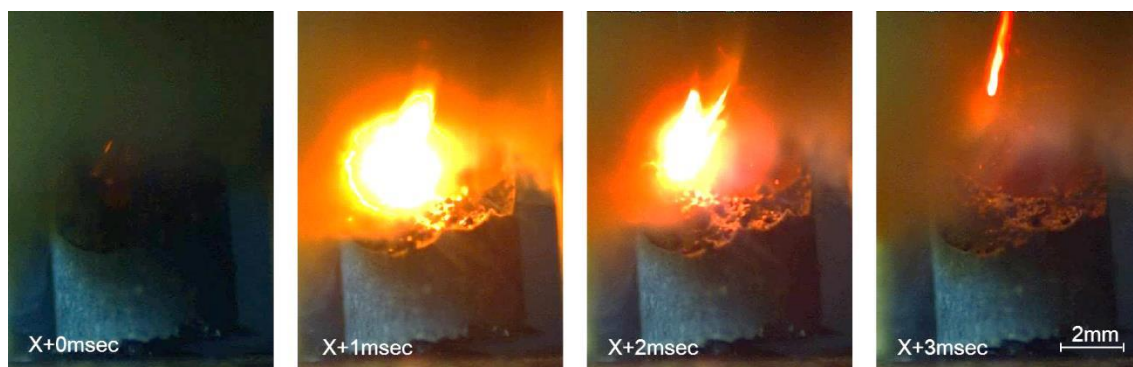


図 4-18 ADN/Alex(2.0 parts) で燃焼中に観察された閃光 (1.1MPa)

4.6 結言

本章では ADN 単体および ADN に添加物を加えた系について燃焼速度および燃焼温度の測定結果を示した。ADN 単体の燃焼速度は文献にも示されているとおり、1MPa 付近で圧力指数が大きく変化するなど複雑である。燃焼温度履歴を測定することで圧力指数の変化する圧力(0.7–0.8MPa)までは T_1 が上昇を続けるが、それ以上の圧力では圧力指数が大幅に減少($n=0.13$)し、それに合わせて T_1 の温度が 850K で一定になった。また、この 850K のフラットな温度領域は AN を 20% 添加した系でも測定され、 T_1 の上昇には ADN 単体と類似していた。また金属および金属酸化物を加えた系では、多くの添加物が燃焼速度を下げる一方で NiO および銅化合物のみが特に低圧側で燃焼速度を大きくした。燃焼温度を測定したところ T_1 と燃焼速度に定性的ではあるが相関があり、 T_1 が燃焼速度に直接的な影響を及ぼしているものと思われる。また、Alex を添加したサンプルでは間欠的な閃光が観察され、温度履歴でも対応する温度上昇および降下が確認された。次章ではこれらの結果をもとに ADN 燃焼機構について考察する。

Reference

1. E. W. Price, S. R. Chakravarthy, J. M. Freeman, R. K. Sigman, Combustion of propellants with ammonium dinitramide, 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE JPC Conference & Exhibit, Cleveland, OH, July 13-15, 1998
2. V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, Part 1: Burning behavior, Journal of Propulsion and Power. 2006, 22, 769-776

3. V. Weiser, N. Eisenreich, S. Kelzenberg, W. Eckl, Experimental and theoretical investigation of ADN model propellant flames, 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Salt Lake City, USA, July 8-11, 2001, AIAA 2001-3857
4. A. A. Zenin, V. M. Puchkov, S. V. Finjakov, Physics of ADN Combustion, 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV, Jan 11-14, 1999
5. A. I. Atwood, T. L. Boggs, P. O. Curran, T. P. Parr, D. M. Hanson-Parr, Burning rate of solid propellant ingredients, Part 1: Pressure and initial temperature effects, Journal of Propulsion and Power. 2006, 15, 740-747
6. V. A. Strunin, A. P. D'yakov, G. B. Manelis, Combustion of Ammonium Dinitramide, Combustion and Flame. 1999, 117, 429-434
7. O. P. Korobeinichev, L. V. Kuibida, A. A. Paletsky, A. G. Shmakov, Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies, Journal of Propulsion and Power. 1998, 14, 991-1000
8. B. L. Fetherolf, T. A. Litzinger, CO₂ Laser-induced combustion of ammonium dinitramide (ADN), Combustion and Flame. 1998, 114, 515-530
9. V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshhev, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, Part 2: Combustion mechanism, Journal of Propulsion and Power. 2006, 22, 777-785
10. N. E. Ermolin, Modeling of Pyrolysis of Ammonium dinitramide Sublimation products under low-pressure conditions, Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2004, 40, 92-109
11. M. L. Gross, M. W. Beckstead, K. V. Puduppakkam, M. G. Hawkins, Multi-phase combustion modeling of ammonium dinitramide using detailed chemical kinetics, 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE JPC Conference & Exhibit, Sacramento, CA, July 9-12, 2006
13. S. R. Chakravarthy, J. M. Freeman, E. W. Price, R. K. Sigman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2004, 29, 220.

14. O. P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, A. G. Tereschenko, E. N. Volkov, Combustion of ammonium dinitramide/polycaprolactone propellants, Proceedings of the Combustion Institute 2002, 29, 2955.
15. V. A. Strunin, A. P. D'yakov, G. B. Manelis, Combustion of Ammonium Dinitramide, Combustion and Flame 1999, 117, 429.

第5章 アンモニウムジニトラミドの燃焼機構

5.1 緒言

5.1.1 古典的な燃焼モデル

推進薬や高エネルギー物質の燃焼モデルは燃焼速度を予測することが最大の目的であり、固体表面における熱収支から分解速度を計算する。これは固体燃焼の一種であり燃焼表面で起こる化学的な分解だけでなく、相変化等の物理的な現象も考慮されなければならない。固体燃焼において、気相火炎の重要性は固体表面への熱還流量の大小で決まる。たとえば、ADN の場合 10MPa 以上でようやく気相火炎の影響が出てくることが報告されている。また、高エネルギー物質は一般に凝縮相での分解による発熱が大きいため、凝縮相の挙動を詳細に解析する必要がある。

固体表面で進行する化学反応の伝播は気相燃焼と類似の手法で定式化され、Zel'dovich-Frank-Kamenetskii Method と呼ばれている。しかし、この手法は純粋に化学反応の伝搬速度のみを扱ったものであり、高エネルギー物質の燃焼のように物理的な現象が介在する系への適用は難しい。

物理的な現象としてまず挙げられるのが、燃焼表面で生成したガスが周囲の固体および液体を吹き飛ばす効果である。この現象は雷酸水銀やニトロセルロースといった起爆薬の研究で初めて観察された^[1]。数 mmHg 程度の低圧下でペレットを燃焼させると火炎を生じずに燃焼(高速な熱分解)が継続し、70-80mass%もの霧状の残渣を残す。この残渣は未分解の基材である。また圧力を上げると火炎が現れ、徐々に燃焼表面と火炎までの距離(ダークゾーン)が縮まる。このような、基材の一部が飛散する系に対して Strunin らが燃焼モデルを提案している(式(5-1, 2))^[2]。しかしこのモデルは燃焼表面で分解率が η_r に達すると、その瞬間にすべての凝縮相成分が気相中に放出されるモデルになっているが、 η_r を理論的に予測する方法が提案されておらず、結局のところ実験結果にフィッティングする必要がある。

次に、燃焼表面液相中で分解ガスによって生じたバブルの影響が考えられる。このような系は Merzhanov らによって解が導出されており、式(5-3)で表される^[3]。この式では圧力が上昇するにつれ、バブルを含む相の密度が上昇することで、結果的に燃焼速度に圧力依存性が出る。この手法は燃焼表面温度を一定(T_m)と仮定しており、どのような物質においても圧力指数が 0.5 になるとう欠点がある。また、先に示した分散の効果が考慮されていない。逆に言えば、そのため T_m を凝縮相の到達する最高温度(一定)と仮定している。

さらに、燃焼表面で蒸発および昇華を伴う系が考えられる。近年研究される高エネルギー

一物質、例えばニトロ化合物や硝酸塩、過塩素酸塩といったものはこれらの影響を考慮しなければならない。蒸発および気化する割合を η_v として式(5-4)で表される^[4]。このモデルにおいても蒸発の割合を理論的に予測することはできず、また先に示したような分散やバブルの寄与を同時に考慮することは難しい。

古典的な燃焼モデルではこの他、気相火炎からの熱還流を考慮するなど、様々なモデルが提案されている。また、漸近解析によって導出する手法もあるが上記の方法はすでに反応項の積分において漸近解析で用いる近似と同値の式を代入しており得られる結果は同じである。

$$r^2 = \frac{\lambda R T_s^2}{\rho Q E} \frac{A \exp(-E/RT_s)}{J_0} \quad (5-1)$$

$$T_s = T_0 + \left(\frac{Q}{C}\right) \eta_r, \quad J_0 = \int_0^{\eta_r} \frac{\eta_r - \eta}{f(\eta)} d\eta \quad (5-2)$$

$$r^2 = \frac{2\lambda M T_m P A \exp(-E/RT_m)}{\rho^2 Q E Z} \quad (5-3)$$

$$r^2 = \frac{2\lambda R T_s^2 A \exp(-E/RT_s)}{\rho E (1 - \eta_v) [Q_r - (Q_r + Q_v) \eta_r]} \quad (5-4)$$

ここで、 r は燃焼速度、 T_s は燃焼表面温度、 λ は熱伝導率、 ρ は密度、 Q は凝縮相の発熱量、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数、 η は凝縮相の分解率、 η_r は気液界面における分解率を表す。 $f(\eta)$ は凝縮相反応の反応次数によって決まり、例えば0次反応では $f(\eta)=1$ 、1次反応では $f(\eta)=1-\eta$ となる。式(5-3)において P は圧力、 Z は気相の質量分率である。式(5-4)は0次反応を仮定しており、 Q_r 、 Q_v はそれぞれ反応熱、蒸発潜熱である。

5.1.2 数値計算（既往の研究）

上述のような古典的な手法は気相反応が複雑になった場合、解析解を導出することが困難である。また、凝縮相のみを考慮するとしても化学反応だけではなく蒸発や分散の効果を入れて解析解を導出することは難しい。さらに古典的な手法では反応項に適用する近似

式の特性上、化学反応がない領域と反応帯の間の中間領域が正確に計算できない。これは気相燃焼における漸近解析でいうところの内部解と外部解の接合領域にあたる。このような理由から固体燃焼においてもコンピュータの発展とともに数値計算法が確立されてきた。その結果、現在では液相と気相の相互作用を考慮し燃焼速度が求められるようになっていく。固体燃焼の数値計算で一般に用いられる式を(5-5)-(5-11)に示した⁵⁾。式中 ϕ はボイド率(気体の体積率)を表し、これが燃焼表面を通過するときに0から1(燃焼表面で基材が飛散する場合は1以下)に徐々に変化する。また dM/dt (質量流量)は一定で、すなわちこれを用いて燃焼速度が計算される($dM/dt = (\text{燃焼速度}) \times (\text{密度})$)。既往の研究で高エネルギー物質に提案されているモデルは、 $\rho_c u_c = \rho_g u_g$ (液相の密度×液相速度) = (ガスの密度×ガス速度) という仮定を用いる。図1はこのモデルのイメージ図である。つまり、液相の運動量がそのまま分解ガス即ち気相の運動量に等しいとする仮定で、相間の運動量のやり取りが0であることを意味している。しかし、ADN, RDX, HMXといった高エネルギー物質で燃焼表面液相にバブルが確認されており、この近似は事実と相反する。実際はバブルが周囲の液相を押しつけて燃焼が進行する。つまり、気体の発生とともに気体の運動量の一部は液体側に移動し液相の速度も上昇しなければならない。この液相反応帯の厚さは熱伝導距離に比例するため、燃焼速度に大きな影響を与えられとされる。

全体の質量保存式

$$\frac{\partial[(1-\phi)\rho_c + \phi\rho_g]}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi)\rho_c v_c + \phi\rho_g v_g] = 0 \quad (5-5)$$

凝縮相の成分保存式

$$\frac{\partial[(1-\phi)\rho_c Y_{ci}]}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi)\rho_c v_c Y_{ci}] = \dot{w}_{ci} \quad (i = 1, 2, \dots, N_c) \quad (5-6)$$

気相の成分保存式

$$\frac{\partial[\phi\rho_g Y_{gi}]}{\partial t} + \frac{\partial[\phi\rho_g v_g Y_{gi}]}{\partial x} = \dot{w}_{gi} \quad (i = 1, 2, \dots, N_g) \quad (5-7)$$

エネルギー保存式

$$\begin{aligned} & \rho_f c_f \frac{\partial T_f}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \rho_f v_f c_f \frac{\partial T_f}{\partial x} = \\ & \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{w}_{gi} h_{gi} - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{w}_{ci} h_{ci} + \sum_{i=1}^{N_g} \dot{w}_{c-g} h_{gi} Y_{gi} - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{w}_{c-g} h_{ci} Y_{ci} \end{aligned} \quad (5-8)$$

$$\rho_f c_f = [(1 - \phi) \rho_c c_c + \phi \rho_g c_g] \quad (5-9)$$

$$\rho_f v_f c_f = [(1 - \phi) \rho_c v_c c_c + \phi \rho_g v_g c_g] \quad (5-10)$$

$$\lambda_f = \lambda_c(1 - \phi) + \lambda_g \phi \quad (5-11)$$

式(5-5)から(5-11)において、添字 c は凝縮相, g は気相, c-g は凝縮相-気相界面, f は気液を均一な状態としてとらえることを示す。c は比熱, ρ は密度, λ は熱伝導率, w は質量分率, v は速度, T は温度, N は成分数, h は生成熱である。式(5-11)は文献では質量平均となっているが、体積平均として考える方が妥当であると考えた。

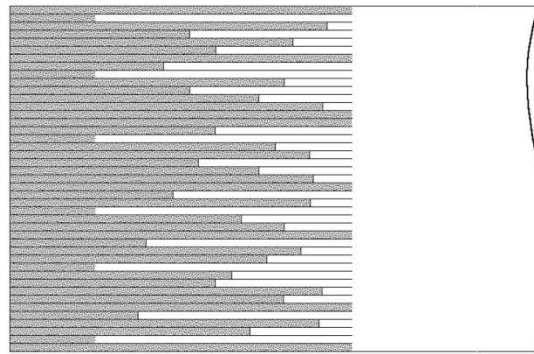


図 5-1 燃焼モデルのイメージ図。暗部：凝縮相，明部：気相^[6]

5.1.3 ADN の燃焼モデル(既往の研究)

Sinditskii らは古典的な燃焼モデルを用いて ADN の燃焼速度を計算した^[7]。ADN の燃焼速度は 1MPa 以下で 0.9-1.0 の圧力指数を持ち、1MPa 以上では圧力指数が 0.1 程度と非常に小さくなる。そこで彼らは ADN の燃焼表面温度が硝酸アンモニウム (AN) の沸点になると考え、式(5-8)によって燃焼速度を計算した。沸点は圧力依存性をもつため、燃焼表面温度が圧力上昇とともに高くなる。結果的に燃焼速度も圧力依存性をもつようになる。このモデルでは圧力指数 n が (ADN の分解反応の活性化エネルギー)/(AN の蒸発潜熱) で計算され 0.97 となり実験値によく一致する。また、1MPa 以上で圧力依存性がほとんどなくなる理由について、AN の蒸発に必要なエネルギーを凝縮相中の ADN の分解熱で賄えなくな

るためであると説明している。ここで m は質量燃焼速度を表し、その他変数は式(5-4)に従う。

$$m = \sqrt{\frac{2\rho^2\lambda Q_T}{c_p(T_s - T_0 + Q_T/c_p)^2} \left(\frac{RT_s^2}{E}\right) A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right)} \quad (5-12)$$

5.2 アンモニウムジニトラミドの燃焼機構

5.2.1 ADN 単体の燃焼機構

4 章で示したとおり ADN はプラトーな燃焼域をもち特異な燃焼速度特性を示す。高エネルギー物質のうち、AP, HMX, RDX, CL-20, HNF はいずれも圧力指数がおよそ 1 であり ADN の 0.7MPa 以下と同様の圧力指数である。しかし、10MPa 以下でプラトーになるものではなく、プラトー燃焼の構造は十分に解明されていない。

3 章で ADN が 1mol あたり 0.6mol の AN を生成し、特に高压では燃焼表面に AN が蓄積することが明らかとなった。また ADN の分解と AN の熱解離は燃焼現象においてもオーバーラップする可能性がある。第 4 章で得られた結果では、5 μ m の熱電対で測定された 850K の温度域が特徴的であった。純粋な ADN は 0.7-3.0MPa で、ADN と AN の混合物では 2-4MPa で燃焼表面温度が 850K で一定となる。この理由として以下の可能性が考えられる。

1. ADN の分解熱がすべて燃焼表面の温度上昇に費やされる
2. AN もしくは ADN の沸点で制限されている
3. AN の臨界点が温度を制限している

ADN の初期分解で発生する発熱がすべて燃焼表面の温度上昇に消費された場合、その温度は圧力に依存しない。しかし、ADN と AN の混合物においても同じ 850K となることは説明がつかない。ADN/AN の場合は ADN 単体よりもずっと低くなるはずであり、1 は実験事実に反する。

AN の沸点は気液平衡から計算される。AN の気液平衡曲線は 343-523K の温度域で報告されており^[8,9]、より高温についてもこれを外挿することで見積もることが出来る。それによると AN の沸点は 0.5MPa で 660K, 2MPa で 750K となる。実験では圧力依存性が測定されなかった上、これらの沸点は 850K からかけ離れている。

液体の ADN も燃焼表面に存在することが考えられ、その沸点が表面温度を決定している

可能性がある。ADNはANよりもイオン性が高く、沸点もANより高いことが推測される。また Korobeinichev らはADNの蒸気圧が413Kで9.3Pa^[10]と報告しており、ANの同温度における蒸気圧35Paよりもずっと低い。つまりその沸点はANの沸点よりも高く、850Kに近い可能性がある。しかし、沸点は基本的に圧力依存性をもっており、燃焼表面の凝縮相は相当量のANを含んでいることが第3章の熱分析から明らかである。特にADNとANを混合した場合はなおさら多量のANが表面に残ることになる。つまり、ADNが燃焼表面上に残っていたとしても、表面温度はADNの沸点ではなくANの沸点によって支配されるはずである。

残る可能性として、ANの臨界温度が850Kで表面温度を制限することが考えられる。なぜならANは自身の分解速度よりも高速で昇温されかつ、高圧下で熱解離が抑制されるような条件では臨界温度に達すると考えられるからである。ANは高温下で分解反応をおこすため、ANの臨界温度の測定実験は報告がない。しかし Brower らは670KでANの熱分解挙動を観察しており、液相が確認されたことから臨界温度は670K以上であると報告している^[11]。また Sinditskii らはANペレットを用いて燃焼温度履歴を取得した。その結果、3-20MPaで780-900Kに表面温度が変化したものの、20-30MPaでは900Kで一定であったと報告している^[7]。彼らは、900Kで一定になる理由としてANの臨界温度の存在に言及している。この温度は850Kに非常に近く、ANの臨界点がADNの燃焼表面温度を850Kに制限することを裏付けている。

以上のことから、ADNの熱分解による発熱速度がANの熱解離による吸熱速度よりも速いとき表面温度はANの臨界温度に制限される。また、臨界温度に到達した液体のANは非常に不安定で、相変化にエネルギーを必要としない。それゆえ直ちにガス化し、燃焼表面の下流においても燃焼表面と同じ温度850Kを保つ。臨界温度は圧力依存性を受けないので、一旦表面がANの臨界温度に達すれば燃焼速度も同様に圧力依存性を受けなくなる。Sinditskii らはANペレットの場合、臨界温度に達する圧力20MPaで圧力指数が変化し小さくなると報告しており、このことはADNとも共通している。

もしもANの熱解離による吸熱速度がADNの分解による発熱速度よりも高ければ、燃焼表面は臨界温度に到達せず、表面温度はそれらの速度のバランスで決まる。ゆえに、低圧下では熱解離速度が大きくなり燃焼表面温度が低下する。またこれに合わせて燃焼速度も小さくなり、結果的に圧力指数が大きくなる。

5.2.2 添加物の燃焼機構に与える影響

第4章に示したように、 Fe_2O_3 , Al, and TiO_2 は ADN の燃焼速度を低下させる。第3章の熱分解実験では、これらの化合物を用いた場合 ADN 単体よりも発熱量が小さいということとはなかった。また、燃焼火炎は燃焼表面の凝縮相反応に影響するほど接近しておらず、燃焼表面上の物理的な寄与が燃速を低下させる原因であると考えられる。Sinditskii らも添加物による燃焼速度の低下を報告しており、わずか 1.5% の SiO_2 を添加するだけで純粋な ADN の半分程度の燃速になった。ちなみに SiO_2 は ADN の分解反応になんら化学的な寄与を及ぼさない^[12]。また、Manelis らは AN の分解促進剤である $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を 2% 添加したにもかかわらず、ADN の燃速が ADN 単体の 2/3 程度に低下したと報告した^[13]。

ADN の燃焼において AN が燃焼表面に蓄積し、燃速に大きく影響を及ぼすことは前項で述べた通りであり、燃速低下はこの AN の熱解離、液滴化といった物理現象と密接に関わっていることが推測される。Sinditskii らは 2MPa 以下で AN の沸点が表面温度を決定すると報告したが、これだけでは添加物を加えた場合の燃速の低下については説明できない。そのため AN の熱解離や液滴化といった他の物理的な効果が燃焼表面温度に影響を及ぼしていると考えられる。

燃焼表面に蓄積する AN は燃焼表面で様々な熱的な効果を及ぼし得る。まず化学反応による分解では発熱を、熱解離では吸熱、また燃焼面から飛散する(液滴化)ときは発熱も吸熱もしない。これらのうち熱解離による吸熱は 40kcal/mol と非常に大きく、ADN の凝縮相における分解熱が 50kcal/mol であることを考えれば、燃焼表面温度を数十 K 程度低下させる可能性が十分にある。それゆえ、熱解離と液滴化のわずかなバランスの変化により燃焼表面温度が大きく変化する。たとえば、凝縮相の比熱を液体 AN と等しい(0.5cal/g・K)と仮定すると、AN の熱解離の効果を見積もることができ、AN の熱解離がわずか 1% 増加するだけで表面温度はおおよそ 10K 小さくなる。第4章の実験結果によると、ADN/Alex(2.0 parts) の燃焼表面温度は単体の ADN よりも 80K 低かったがこれは燃焼表面で AN の熱解離する割合が 8% 増加したことに対応する。

第4章で示したように、Alex を 2parts 添加したサンプルで間欠的な閃光が観察された。これは Alex が燃焼表面で蓄積し、表面凝縮相で Alex の濃度が上昇したものと考えられる。つまり、Alex が蓄積し燃焼表面で一定の濃度を超えたとき、Alex の酸化による発熱が AN の相変化による吸熱を上回り熱爆発起こす。この熱爆発は燃焼表面に蓄積していた Alex を吹き飛ばすため、次の熱爆発までは再び Alex が蓄積するまで時間がかかることになる。そ

のため燃焼表面温度は熱爆発の後 900K 近く、ADN 単体の表面温度まで低下する。このような Alex の蓄積と熱爆発のサイクルが間欠的な燃焼の原因と考えられる。

そして、この Alex が蓄積する現象をもとに添加物による燃焼速度の低下する現象を説明することができる。燃焼表面上で粒子が蓄積する際に AN の物理的な寄与のバランスが崩れることが考えられる。具体的には、Alex により燃焼表面での AN の液滴化が抑制され、熱解離による吸熱の寄与が相対的に増加する。それにより燃焼表面温度および燃焼速度が低下する。この現象は、Alex に限らず微粒子を添加した際に一般に生じるものと思われる。

第 3 および 4 章で示したように NiO と Cu 化合物は開放条件で発熱量を増大させ、燃焼速度が低圧側で高くなる。つまり凝縮相反応が促進され燃焼速度が高くなったと考えられる。また、燃焼表面温度が ADN の分解速度と AN の物理的な寄与で決まることは上述した通りであり、凝縮相反応が促進されれば、発熱の寄与が大きくなり燃焼速度が高くなる。この現象は第 4 章の CuO を添加した場合の温度履歴に見出される。ADN と CuO を溶媒中で分散させて混合したサンプルの燃焼表面温度が ADN 単体よりも高くなっている。この場合は CuO による反応促進効果が AN の吸熱効果よりも相対的に大きくなったと考えられる。しかし、擂鉢ですりつぶして混合したサンプルは ADN 単体とほぼ同じ燃焼温度であり、この時の燃焼速度も ADN 単体とほぼ同じであった。これは CuO の分散状態が良いときは、上述した粒子添加によるネガティブな効果が CuO による促進効果を打ち消したものと思われる。このようにサンプルの分散性によって燃焼表面温度に違いがでてくることから、燃焼表面で ADN の分解と AN の物理的な寄与のバランスの重要性が見て取れる。

5.3 アンモニウムジニトラミドの燃焼の数値計算

実際の高エネルギー物質の燃焼では、燃焼表面で固体および液体の分解がすすみ、バブルを生じる。そのバブルが周囲の固相および液相を押し上げる効果、すなわち運動量の授受が考慮されなければならない。図 5-2 に実際の高エネルギー物質の燃焼のイメージを示す。

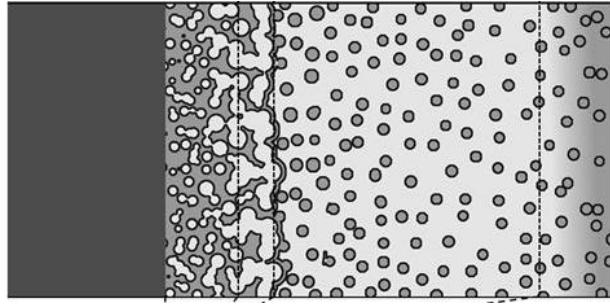


図 5-2 実際の高エネルギー物質の燃焼のイメージ

これをモデル化するにあたって、本研究では混相流の分野で提案されている Drift Flux モデルを既存のモデル（式(5-4)-(5-7)）に組み込むこととした。混相流は液体と気体の流速や圧力が変化することで図 5-3 のような流れの様式を生じる。気液二相流のモデル化にはいくつか種類があり、ひとつ目は二流体モデルと呼ばれるもので気液相間の相互作用を本来の運動量で取り扱う方法である。この手法は実際の物理現象のパラメータ（せん断応力や摩擦力）を用いるため、現象のモデル化として理想的なアプローチである。しかし実際の混相流の挙動を再現するには非常に詳細な計算、たとえば気泡の発生プロセスや気泡サイズの分布、気泡の形といったところまで計算する必要であり、実際のところ気泡 1 個と周囲液体の相互作用を計算するだけでもかなりの時間がかかる。また、これらを簡略化したとしても、一般に初期値に対する依存性が高く収束性が悪くなるという特徴を持っている。二つ目の手法として Drift Flux モデルが挙げられる。これは混相流一般において気液相の質量流束の比（クオリティ）と体積比（ボイド率）をパラメータにすると実験結果を効率よく整理できることに基づいている。図 5-4 に水の沸騰におけるボイド率とクオリティの関係を示した。図中の実線および破線は別々の Drift Flux モデルによる計算結果である。ADN の場合は燃焼表面に硝酸アンモニウムの液体を生じるが、高温下での AN の物性のパラメータについては報告がない。そこで本研究では汎用モデルとしてパラメータを含まない Drift Flux のモデル式(式 5-13, 14)^[14]を適用した。従来の式とカップリングさせるうえで、反応式を一つ増やすのに合わせて変数も一つ増やさなければならない。これは、気相速度、凝縮相速度を別々に取り扱うことで従来のモデルより変数が一つ増えることになる。式中の添字 g は気相, l は凝縮相を表す。また変数 v は速度, ρ は密度, χ はクオリティを表す。

$$\frac{v_g}{v_l} = \frac{\rho_g}{\rho_l} \frac{B}{B+D-1} \quad (5-13)$$

$$B = 2\chi(1-\chi), \quad D = \sqrt{1 + 2B\left(\frac{\rho_g}{\rho_l} - 1\right)} \quad (5-14)$$

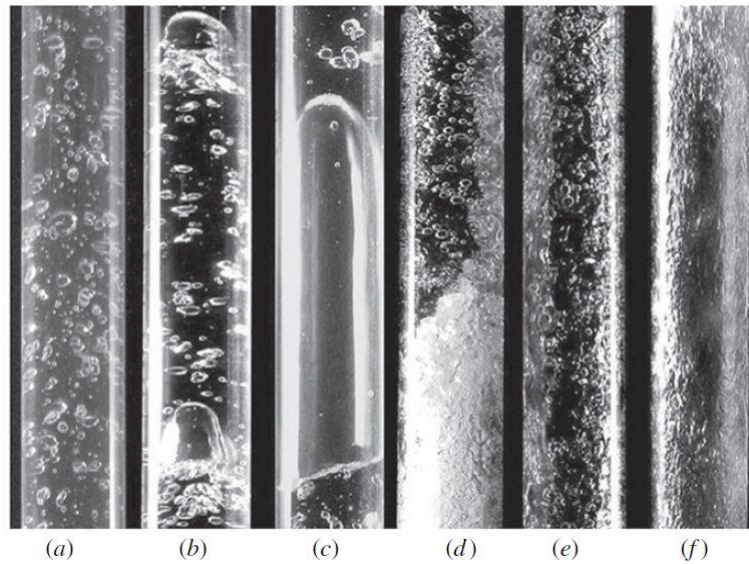


図 5-3 典型的な混相流の様式^[15]

(a)bubbly (b)spherical cap (c)stable slug (d)unstable slug (e)semi-annular (f)annular

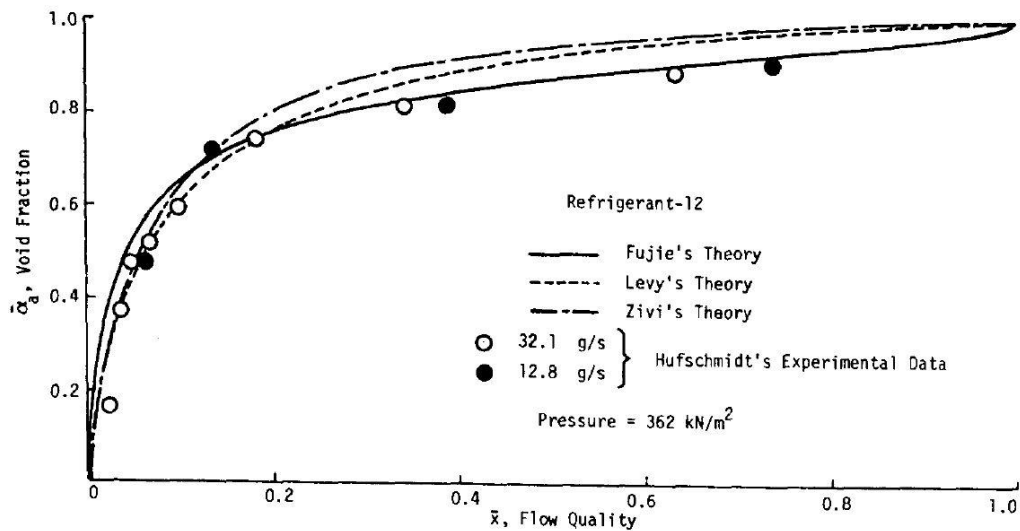


図 5-4 質量流束の比（クオリティ）と体積比（ボイド率）の関係^[16]

燃焼のモデル化ではADNを想定し、反応パラメータは第4章で求められた値を使用した。
ただし、モデルの特性を簡明に示すためにANの分解速度、解離速度については考慮してい

ない。図 5-5 から 5-7 に計算結果を示す。図 5-5 からボイド率が 0 から 0.99 まで上昇していることが分かる。従来のモデルではボイド率が 0.99 になることは液相成分が 99%分解することを意味した。しかし本モデルでは ADN の分解で 40mass%の AN が系内に残っている。このことは気相の運動量が液相側に移動したことを意味している。図 5-6 に気相ガス速度(v_g)と液相ガス速度(v_l)を示した。従来のモデルでは液相速度は燃焼速度と等しく一定になるが、本モデルではガスの生成が進むにつれて液相の速度も上昇することが分かる。以上の結果より、本モデル化により、気相速度と液相速度を別々に取り扱うことが可能となり、ADN の燃焼モデルをより実際の系に近づけることが可能となる。燃焼速度の計算結果を図 5-7 に示す。熱伝導率の仮定を変化させ、二つの計算結果を得た。図中の実験結果は第 4 章で示したものである。いずれの計算結果も従来モデルでは計算できなかった圧力指数を持ち、式(5-11)を適用した場合 0.35 であった。実験では 0.7MPa 以下で圧力指数が約 1 であり計算からずれていることがわかる。これは、本モデルが AN の燃焼表面からの熱解離を考慮していないことが原因であると考えられる。低圧下では AN の熱解離の影響が大きくなり、表面での吸熱効果の増大により燃焼温度、燃焼速度が低下する。熱解離速度の算出には AN の拡散距離を仮定する必要があるものの、拡散係数等は第 3 章の結果を適用できる。また、1MPa 以上の燃焼速度が平坦な領域については AN の臨界点を考慮することで再現できるものと考えられる。

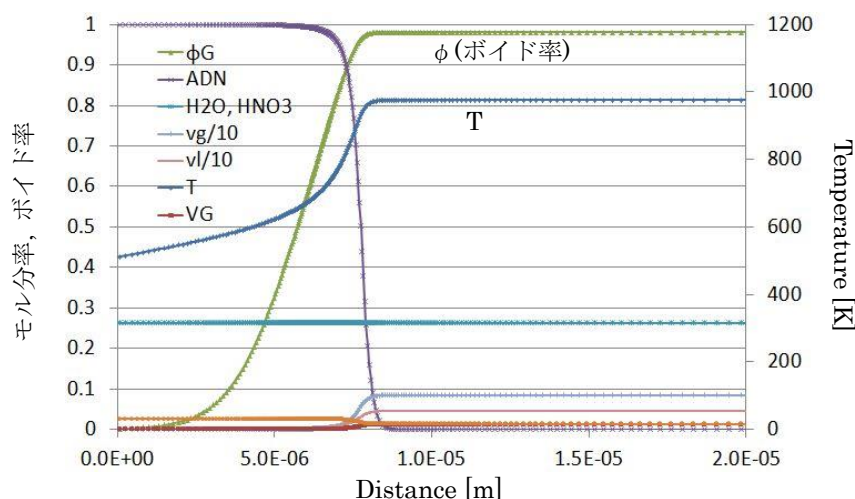


図 5-5 Drift Flux モデルを適用した計算結果—1

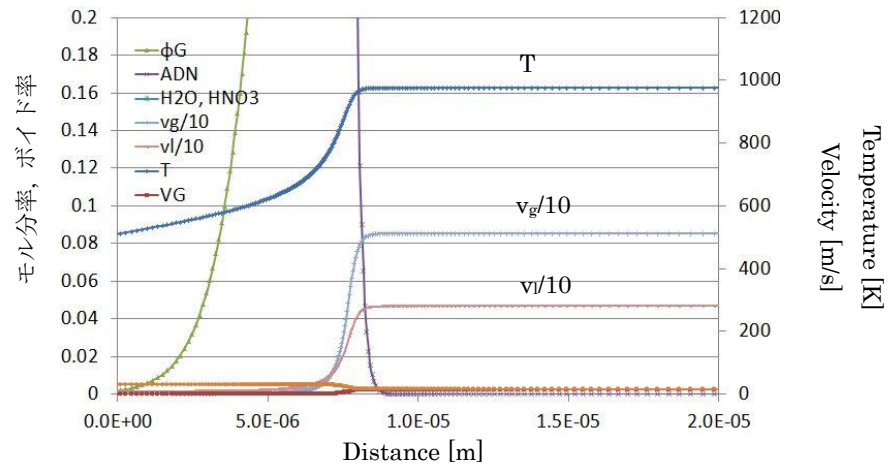


図 5-6 Drift Flux モデルを適用した計算結果—2

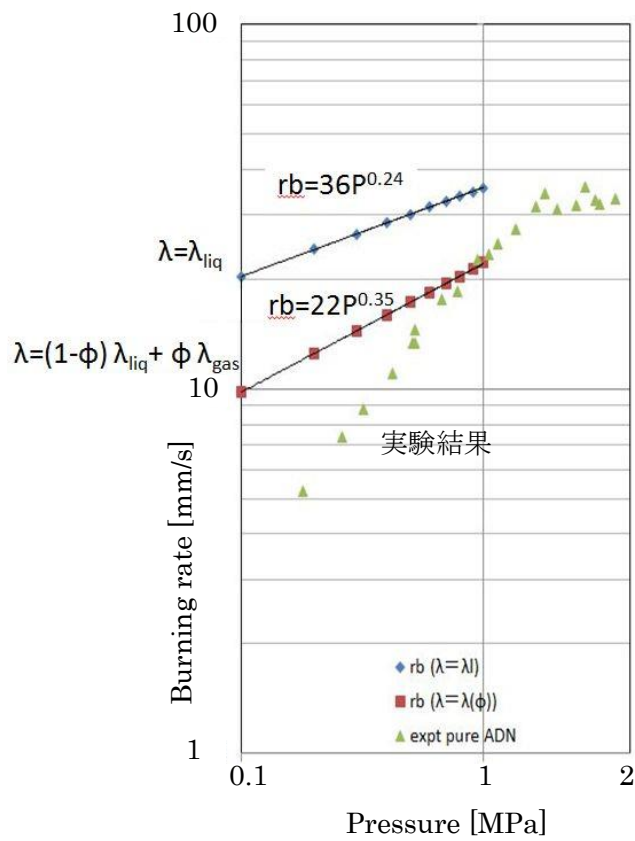


図 5-7 燃焼速度の計算結果

5.4 結言

まず、高エネルギー物質の燃焼における既存のモデルについて整理し、その問題点を明らかにした。さらに ADN の燃焼機構について、既存のモデルも含めて議論した。まず、ADN 単体の燃焼実験において 0.8MPa から 4MPa で測定された 850K のフラットな領域に着目した。高圧下では AN の熱解離による吸熱の寄与が ADN の分解による発熱の寄与に対して小さくなるため、燃焼表面温度は AN の臨界点に達する。燃焼表面に凝縮相が存在する限り表面温度は臨界点に制限され一定になる。これが 850K のフラットな領域の温度に対応していると考えられる。この温度は Sinditskii らが硝酸アンモニウムの燃焼において測定した AN の臨界点と等しく、ADN においても燃焼表面で AN が臨界状態になることが裏付けられる。0.8MPa 以下で燃焼表面温度は 850K よりも低くなるが、これは AN の熱解離による吸熱の寄与が大きくなることが原因である。また、Alex を添加した ADN の映像による観察および燃焼温度測定から、燃焼時に Alex が燃焼表面上に蓄積することがわかった。このような燃焼表面上での添加物の蓄積が、ADN の燃焼速度が低下する原因であると考えられる。本研究により ADN の燃焼表面温度は凝縮相の ADN の分解速度、AN の分解速度および AN の熱解離および液滴化速度が競合していることがわかった。

ADN の数値計算については、混相流の挙動に Drift Flux モデルを適用し、既存の燃焼モデルと組み合わせた。既存のモデルでは気液間の相互作用は考慮されていなかったが、本モデル化により燃焼表面で生成したガスによる液相の吹き飛ばしといった現象が再現可能となった。上述したように ADN の燃焼では熱解離および液滴化速度の競合がみられるため、このようなモデル化の改良が必須である。本モデルは改良したモデルについて数値計算を行った。それにより、気液間の運動量の授受が確認され、分解が進むにつれ液相速度が気相速度に近づくことがわかった。また従来のモデルでは計算できない圧力依存性についても議論できた。

Reference

1. G. B. Manelis, G.M. Nazin, Yu. I. Rubtsov and V. A. Strunin, Thermal Decomposition and Combustion of explosives and Propellants (2003)
2. V. A. Strunin, Zh. Fiz. Khim., 39(2), 433-435 (1965)
3. E. I. Maksimov, A. G. Merzhanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157(2), 412-415 (1964)
4. G. B. Manelis, V. A. Strunin, Combustion and Flame, 17(1), 69-77, (1971)

5. E.S. Kim, V. Yang, Y. C. Liao, Modeling of HMX/GAP pseudo-propellant combustion, *Combustion and Flame*, 131(3), p. 227–245 (2002)
6. L. K. Gusachenko, V. E. Zarko, Combustion models for energetic materials with completely gaseous reaction products, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 41(1), pp 20-34 (2005)
7. V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshchikov, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, Part 2: Combustion mechanism, *Journal of Propulsion and Power*, 22, 777-785 (2006)
8. J. D. Brander, N. M. Junk, J. W. Lawrence, J. Robins, Vapor pressure of ammonium nitrate. *J. Chem. Engng. Data*. 1962, 7, 227-228
9. M. Mozurkewich, The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size, *Atmospheric Environment*. 1993, 27, 261–270
10. O. P. Korobeinichev, L. V. Kuibida, A. A. Paletsky, A. G. Shmakov, Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies, *Journal of Propulsion and Power*. 1998, 14, 991-1000
11. K. R. Brower , J. C. Oxley , M. Tewari, Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature, *J. Phys. Chem*. 1989, 93, 4029-4033
12. V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshchikov, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, Part 1: Burning behavior, *Journal of Propulsion and Power*. 2006, 22, 769-776
13. V. A. Strunin, A. P. D'yakov, G. B. Manelis, Combustion of Ammonium Dinitramide, *Combustion and Flame*. 1999, 117, 429-434
14. R. Huq, J. L. Loth, Analytical two-phase flow void prediction method, *J. Thermophysics*, Vol. 6(1), pp.139-144 (1992)
15. E. S. Rosa, B. F. Flora, M. A. S. F. Souza, Design and performance prediction of an impedance void meter applied to the petroleum industry, *Meas. Sci. Technol.* 23 (2012) 055304 (14pp)

16. G. L. Wedekind, B. L. Bhatt, B. T. Beck, A system mean void fraction model for Predictiong various transient phenomena associated with two-phase evaporation and condensing flows, *Multiphase Flow*, Vol. 4, pp. 97-114 (1978)

第6章

6.1 緒言

既往の研究で報告されている ADN 系推進薬の燃焼研究についてまとめる。Parr らはサンドイッチ型の ADN/バインダ推進薬を用いて PLIF による火炎構造の研究を行い、燃焼表面から離れた位置に弱い火炎帯を形成することを報告した^[1]。Price と Chakravarthy らは ADN 系推進薬を様々な組成で燃焼速度を計測し、いずれの組成においても圧力感度が高く、実用に供するには AP と一緒に用いる必要があると述べている^[2, 3]。Korobeinichev らはポリカプロラクタンをバインダに用いて、ポリマーの分子量が燃焼速度に与える影響を調べた^[4]。それによると分子量の小さいものは燃焼速度が高い。また酸化銅の効果についても研究し、圧力指数を抑制できる可能性があることに言及している。Weiser らは paraffine/ADN の推進薬を 10:90mass%の最適 O/F 比に近い組成で燃焼させ、燃焼温度を赤外線によって測定した。また燃焼速度およびガス組成についても報告している^[5]。Menke らは GAP/HMX/ADN 推進薬の開発を実施し、ADN に適用可能な新しい硬化手法を報告した^[6]。また彼らは燃焼特性についても報告しており、GAP を用いることで圧力指数が 0.52 と実用化可能な値になることを示した。ただしこの場合の燃焼速度は通常の AP 系推進薬の 2-3 倍高く、応用範囲は限定される。Wingborg らは GAP/ADN(30:70mass%)の推進薬のモータ燃焼試験を行った^[7]。これは ADN を用いた推進薬のモータ試験としては初の試みであった。その結果 I_{sp} が 233s であったと報告した。また近年 ADN/Al/HTPB 推進薬の燃焼特性についても報告された。それによると燃焼速度は 6MPa で 12.8mm/s, 圧力指数が 0.9 であった。この圧力感度は実用に供するには高すぎるため、燃焼特性の改善が待たれる^[8]。またこの燃焼速度特性は我々の報告した Al を含まない系すなわち ADN/HTPB 推進薬と類似している^[9]。

6.2 バインダの選定

まず初めに ADN に適用できるバインダの選定を行った。ADN とポリマ及び硬化剤、添加剤との反応性および溶解性を調べた。図 6-1 に混合直後の ADN/バインダと 50℃で 24 時間放置したサンプルの写真を示す。多くのサンプルで色の変化が観察され、ADN とポリマが反応性をもつことが分かった。また GAP や PEG は相当量の ADN を溶解させるため ADN 系固体推進薬のバインダとしては適当でないと思われる。本研究で調べた材料を表 6-1 および表 6-2 に反応性および溶解性をまとめた。本研究では反応性・溶解性ともに低かった、パラフィンを用いることとした。

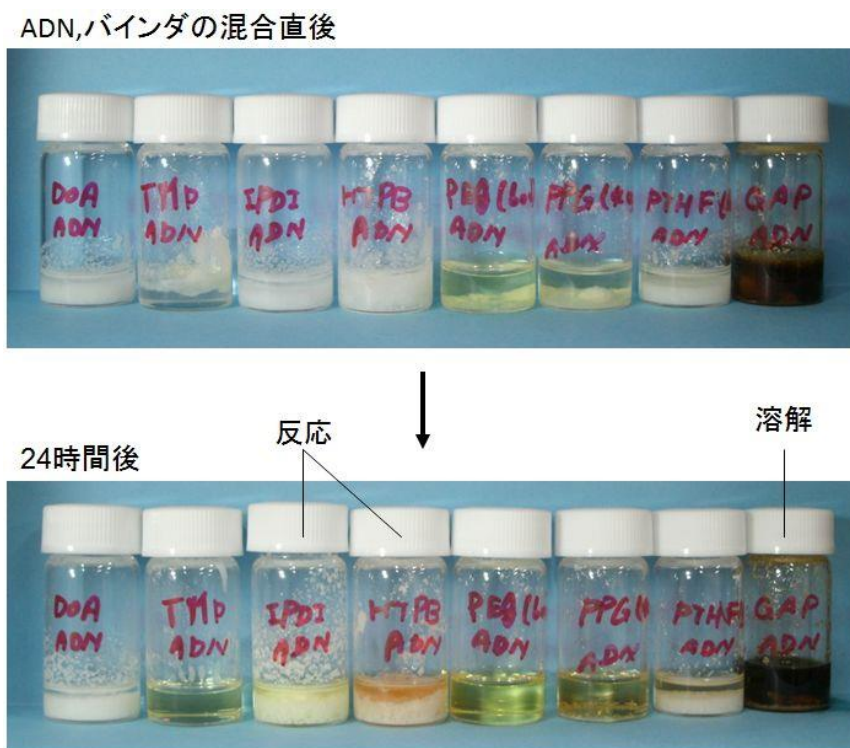


図 6-1 反応性・溶解性の有無

表 6-1 ポリマと ADN の反応性および溶解性

ポリマ種類	名称	反応性	溶解性
エチレングリコール	PEG	中	高
プロピレングリコール	PPG	中	高
テトラヒドロフラン	PTHF	低	中
ブタジエンポリオール	HTPB	低	低
グリシジルアジド	GAP	不明	高
カーボネートジオール	M116	低	低
カプロラクトン	Capa2100	高	中
	Capa2043	高	高
	Capa3031	中	高
	Capa4101	高	高
	Capa7201A	低	中
	Capa7203	低	低
イソプレノポリオール	Poly-ip	低	低
テレフタレートジオール	Epol	低	低
パラフィン	#434	低	低

表 6-2 添加剤と ADN の反応性及び溶解性

添加物種類	名称	反応性	溶解性
硬化剤	IPDI	低	低
	HMDI	中	中
	MDI	高	高
	TDI	高	高
	TMXDI	低	低
架橋剤	TMP	低	高
可塑剤	DOA	低	低

6.3 燃焼速度

ADN とパラフィンの推進薬は、ADN の融点 90℃ よりも低い 70℃ でパラフィンを融解させよく混合したのち、型に注入し室温で放熱させて成型した。添加物を加えたサンプルについてはあらかじめパラフィンに添加物を混合して同様の手順で作成した。表 6-3 に作成し

たサンプルの組成を示した。燃焼速度は第 5 章の ADN ペレットの燃焼と同様の装置で燃焼させた。

添加物は第 4, 5 章で得られた知見を基に選定した。Alex は ADN ペレットの燃焼速度を顕著に低下させている。Alex が推進薬においても同様の効果を示すならば、ADN 系推進薬の燃焼速度は低くなり、より現行推進薬の燃焼速度に近づくことが予想される。また nano-CuO は ADN 単体の燃焼において、低圧側の燃焼速度を高めることが示されている。推進薬においても同様の効果を示すのならば、圧力指数の低い推進薬となることが推測される。

表 6-3 サンプルの組成

Sample	Binder	Oxidizer	Additive	Mass ratio
TP/ADN (30:70)	TP	ADN		30:70
TP/ADN (20:80)	TP	ADN	-	20:80
TP/ADN (10:90)	TP	ADN	-	10:90
TP/AP (20:80)	TP	AP	-	20:80
TP/ADN/Alex	TP	ADN	Alex	30:70:2
TP/ADN/nanoCuO	TP	ADN	nanoCuO	30:70:2

燃焼速度を図 6-2 に示す。パラフィン/ADN (30/70mass%) のサンプルは 3MPa 以下で燃焼速度が大きく下がり、2MPa 程度で消炎した。そのため全体の圧力指数は測定できず、3MPa 以上で 0.2-0.3 となった。また TP/ADN(20:80)ではおよそ 3MPa で燃焼速度がジャンプし 3MPa の前後で圧力指数はいずれも TP/ADN(30:70)と同程度であった。TP/ADN(10:90)は燃焼速度が ADN 単体の同じオーダーになった。TP/AP(20:80)と TP/ADN(20:80)を比較すると、ADN の方が燃焼速度が 2-3 倍高く、圧力指数も高いことが分かる。

第 5 章の考察から低圧条件下では燃焼表面で AN の吸熱が起こることがわかっている。このことがパラフィン/ADN (30/70mass%) において 2MPa 以下で燃焼が中断した原因と考えられる。つまり燃焼表面でパラフィンが融解し ADN とパラフィンの混合状態を形成し消炎に至る。一方これよりも高圧では ADN 粒子のみが先に燃焼すること

でパラフィンが燃焼面から未燃のまま飛散するものと考えられる。ADN の実用推進薬性を考慮すると、3MPa での燃焼挙動の変化をなくすこと、また TP/ADN(30:70)において はより低圧でも燃焼するように改善する必要がある。

図 6-3 に Alex および nano-CuO を添加した ADN 推進薬の燃焼速度を示す。Alex を用いたサンプルの消炎圧力(PDL)は ADN と変わらず 2MPa であった。また燃焼速度は 2-6MPa の間で ADN 単体よりも高くなり、 $rb=4.6P^{0.76}$ となった。つまり、ADN 単体の場合とは異なり燃焼速度は増大した。これは ADN を推進薬にすると燃焼表面近傍に火炎を生じ、Alex がこの火炎帯で燃焼することで気相からの熱還流量が増大したためと考えられる。nano-CuO を添加したサンプルでは消炎する圧力は 1MPa 以下となり、燃焼速度は主に 3MPa 以下で上昇した。その結果 1-6MPa での圧力指数は 0.54 となった。ADN 単体において低圧下で燃焼表面に液相を生じ、CuO は液相で反応促進効果があるため結果的に圧力指数が下がることが第 5 章で示されている。この凝縮相反応を促進する効果は推進薬においても有効であったことが本結果から明らかである。これにより、低 PDL かつ低圧力感度という実用性能に近い推進薬組成が得られた。

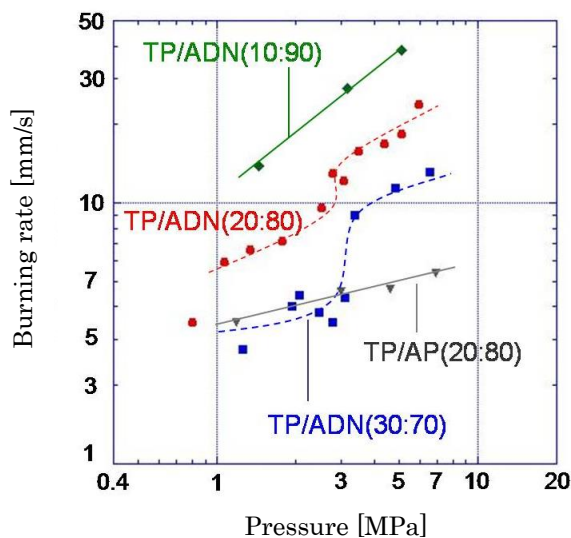


図 6-2 TP/ADN および TP/AP の燃焼速度

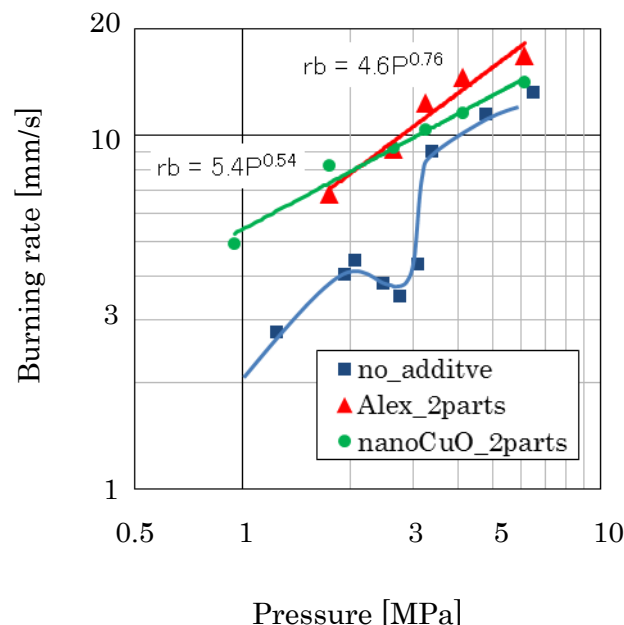


図 6-3 ADN 系推進薬に対する Alex, nano-CuO の効果

6.4 結言

第 1 節で、既往の研究についてまとめ、今後の課題を明らかにした。第 2 節では ADN と種々のバインダ(燃料成分)の反応性を評価し、ADN に用いることができるバインダを選定した。これによりパラフィンおよび HTPB は ADN と反応性が低く硬化させることが可能であることが分かった。第 3 節ではパラフィンをを用いた ADN の推進薬を作成し燃焼速度を測定した。パラフィン/ADN 推進薬について組成を変化させたものおよび添加物(Alex, nano-CuO)を加えたものについて実験した。

パラフィン/ADN (30/70mass%) のサンプルは 3MPa 以下で燃焼速度が大きく下がり、2MPa 程度で消炎した。燃焼速度は 10/90mass%のサンプルが ADN 単体の燃焼速度と同じオーダーで、パラフィンの量が増加するに従い著しく低下することが分かった。ナノアルミを添加したサンプルの燃焼速度は 2-6MPa の間で添加物を含まないサンプルよりも高くなった。また、nano-CuO を加えることで低 PDL かつ低圧力感度という実用性能に近い推進薬組成が得られた。

Reference

1. T. P. Parr, D. M. Hanson-Parr, Solid Propellant Diffusion Flame Structure, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, 1996, p. 1981.
2. E. W. Price, S. R. Chakravarthy, J. M. Freeman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Cleveland, July 13-15, 1998, A98-35220.
3. S. R. Chakravarthy, J. M. Freeman, E. W. Price, R. K. Sigman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2004, *29*, 220.
4. O. P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, A. G. Tereschenko, E. N. Volkov, Combustion of Ammonium Dinitramide / Poly Caprolactone Propellants, *Proceeding of the Combustion Institute* 2002, *29*, 2955.
5. V. Weiser, N. Eisenreich, A. Baier, W. Eckl, Burning Behaviour of ADN Formulations, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 1999, *24*, 163.
6. K. Menke, T. Heintz, W. Schweikert, T. Keicher, H. Krause, Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2004, *34*, 218.
7. N. Wingborg, S. Andreasson, J. de Flon, M. Johnsson, M. Liljedahl, C. Oscarsson, A. Pettersson, M. Wanhatalo, Development of ADN-based Minimum Smoke Propellants, 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Nashville, July 25-28, 2010, AIAA2010-6586.
8. J. de Flon, S. Andreasson, M. Liljedahl, C. Oscarson, M. Wanhatalo, N. Wingborg, Solid Propellants based on ADN and HTPB, 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, San Diego, July 31-Aug 03, 2011, AIAA2011-6136.
9. K. Fujisato, H. Habu, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, K. Hori, Combustion characteristics of ADN-based solid propellants, Europyro2011, Reims, France, May, 2011, S1c-64

第7章 総括

コンボジット推進薬の開発は高性能化、環境負荷低減、低価格化が当面の課題である。酸化剤に高エネルギー物質を利用することで従来の過塩素酸アンモニウム(AP)を用いた推進薬よりも比推力が高くまた塩酸を排出しない推進薬の開発が期待される。高エネルギー物質は一般に生成熱が高く、燃焼時に多量の熱を発生させることで燃焼ガス温度の上昇および推進性能の向上に寄与する。しかし、高エネルギー物質のなかで酸化剤としての性能を併せ持つものは少なく、アンモニウムジニトラミド(ADN)とヒドラジンニトロフォーマート(HNF)の二つが候補となる。ADNは1970年代ソ連で研究開発が盛んに行われたが、1990年以降はヨーロッパを中心に合成法の改良が続けられ現在では大量に製造されるようになった。これに伴い、現在ADNを用いた推進薬の開発が活発に行われている。

従来のコンボジット推進薬の酸化剤成分をADNに置き換えたものは、圧力に対する感度が高く、現時点で実用化の目途が立っていない。また、燃料成分に高エネルギーポリマを用いる試みもあり、圧力感度を抑制できることがわかっている。しかし、その燃焼速度は従来の固体推進薬の数倍に達し、少なくとも宇宙ロケット用途としての使用は難しく、用途が限定される。そこで、ADN系コンボジット推進薬研究においてはADNの燃焼機構を理解し燃焼特性を改善することが喫緊の課題である。本研究ではADNを合成し、それを用いて熱分析、燃焼実験を実施した。得られた結果を基にADNの燃焼機構を提案するとともに、ADN系推進薬の燃焼特性の改善を目指した。

第1章では、従来のコンボジット推進薬の問題点および、将来の固体推進薬に高エネルギー物質を用いることの意義を述べた。近年研究されている高エネルギー物質を紹介し、それらを物性や合成コストの面から整理したうえでADNが将来の固体ロケット用酸化剤として優れていることを示した。また、それら高エネルギー物質を用いた固体推進薬の性能について比推力、密度比推力を評価しADN系推進薬が他の推進薬よりも性能面で優れていることを示した。さらに燃焼ガス組成を計算し、ADN系推進薬が環境性能の面でも優れていることを示した。

第2章ではアンモニウムジニトラミドの合成研究について述べた。まず緒言ではADN合成研究の歴史的な背景を述べ、ADN粒子の調整方法についても触れた。第2節では既往の合成手法であるウレタン法とスルファミン法について詳細な反応プロセスを説明した。さらに、本研究で検討したスルファミン法については、実際の合成設備、反応条件について第3節で詳述した。反応条件については、まず特許で公開されている反応基材(スルファ

ミン酸アンモニウムおよびスルファミン酸カリウム) について、反応温度を変化させながら収率の経時変化を測定した。また、ADN の精製および純度の測定の項では、ADN の精製による TG-DTA 履歴の変化および、UV 測定法による純度の測定について述べた。TG-DTA 測定により高純度の ADN ほど高い融点を持つことが示された。しかし、純度の定量的な評価は熱分析では行えないため、次に UV 測定による純度測定を行った。まず、主な副生成物である硝酸アンモニウムが ADN の吸光波長(234nm)に影響を与えないことを確認した。また、UV 測定により得られる純度のエラーバーも算出した。本手法を用いて、精製による純度の上昇を確認し、また精製剤の量を変化させたときの純度の変化も測定した。本実験で精製により 99.8%の純度の ADN を調整できることがわかった。第 3 節では収率改善の研究について述べた。UV 測定法を応用し合成中にリアルタイムに収率を測定し、反応基材、混酸中の硝酸濃度、反応基材の初期量、攪拌速度の純度への影響を調べた。反応基材の影響については、スルファミン酸およびスルファミン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム塩について比較し、ジニトラミドイオンの生成速度が共役塩基の電子供与性に依存することを示した。つまり DN^- の生成速度は (低) $\leftarrow H < NH_4 < K < Na \rightarrow$ (高) となることが明らかとなった。また ADN の生成速度が速くなるにつれて初期発熱量が大きくなり、反応のコントロールが難しくなることがわかった。以上の知見から、大量化、低コスト化を実現するには十分な除熱速度を確保し、基材には Na 塩を使用することが提案される。また Na 塩を用いることで、反応速度はこれまでよりも短時間で完了することから、精製した DN^- の分解量も抑えられるため高収率化にもつながる。

第 3 章では ADN の熱分解についてまとめ、ADN の反応様式および反応パラメータを決定した。第 1 節でこれまで提案されている ADN の熱分解機構をまとめ、分解機構を考察する上での問題点をまとめた。第 2 節では硝酸アンモニウム (AN) の熱分解およびそのモデル化について詳述している。これは ADN が分解時に多量の AN を生成するため、AN の熱分解を省いて ADN の熱分解を議論できないことによる。AN の熱分析については、まず既往の研究およびその問題点を明らかにした。実験では高圧 TG-DTA を用い、圧力変化等の様々な条件における AN の熱分解挙動を調べた。これにより、AN の分解が不可逆的な分解反応と可逆的な熱解離から成ることを示した。このため、全体の分解速度を議論するに当たって化学反応と熱解離速度を分離して評価する必要がある。本研究では化学反応速度を通常のアレニウス式で評価し、熱解離速度については新たに一次元拡散律速の式を提案し評価した。この熱解離速度の計算式は実験結果を正確に再現できることがわかった。本

手法は他の高エネルギー物質にも適用可能で今後の応用も期待される。以上の AN の熱分解の研究により、硝酸アンモニウムは系内に蓄積する硝酸量が自触媒的に反応を促進させることが明らかとなった。また実験にオープンセルを用いた場合は硝酸が揮発するため一般に知られていた反応パラメータを一部修正する必要があることがわかった。第 3 節では、まず ADN の熱分析結果を示し高圧条件で 40mass%の AN が生成することが明らかとなった。また分解初期の反応速度は低圧の方が高圧よりも遅いことが分かった。さらに添加物の影響について TG-DTA および DSC を用いて調べ、銅化合物および酸化ニッケルが凝縮相反応を促進することが分かった。また密閉条件下で Al のナノ粒子(Alex)を添加した場合に発熱量が増加したが、マイクロサイズの粒子ではこの傾向は見られなかった。このことから ADN の分解中にアルミの表面酸化が進行することが分かった。第 4 節では ADN 単体の熱分析で得られた知見と AN の熱分析で得られた知見を基に、燃焼研究に適用可能な ADN の液相における熱分解モデルを提案した。ADN の分解反応および AN の分解反応に加え AN の熱解離速度式を適用することで、常圧から 8MPa までの ADN の熱分解挙動が正確に再現できた。

第 4 章ではアンモニウムジニトラミドの燃焼について述べた。第 1 節で ADN 単体の燃焼および添加物を加えた ADN ペレットの燃焼について既往の研究をまとめた。第 2 節では ADN 単体および AN を添加したサンプルの燃焼速度測定およびその結果を示した。ADN 単体の燃焼速度はおおよそ 0.8MPa まで圧力指数が 0.9 と非常に圧力感度が高いが、2-6MPa では圧力依存性が約 0.1 となりメサ燃焼を示すことが分かった。第 3 節では ADN 単体の燃焼温度測定とその結果を示した。燃焼温度測定には線径 25 μ m および 5 μ m の極細熱電対を用いた。5 μ m の熱電対は主に燃焼表面近傍の温度変化の激しい領域を対象としており、25 μ m の熱電対は温度変化が比較的緩やかな気相温度域を対象としている。本手法により、0.2-12MPa における ADN の燃焼温度プロファイルが明らかとなった。燃焼表面で温度が急峻に立ち上がった後、温度プロファイルがフラットになることが分かった。さらにこのフラットな領域の温度は 0.8MPa から 4MPa まで一定で 850K で、0.8MPa 以下では徐々に温度は降下することがわかった。また 4MPa 以上では気相から接近してきた火炎帯の影響でフラットな領域は測定されなかった。第 4 節では添加物を加えた ADN の燃焼速度を示した。AN を添加したサンプルは全圧力下で燃焼速度が低下し、またその圧力依存性は ADN 単体と類似であった。また銅化合物および NiO が特に 1MPa 以下の低圧で燃焼速度を高めることがわかった。また、その他の金属酸化物は燃焼速度を下げる働きを持つことが明ら

かとなった。燃焼の様子については、銅化合物を用いた場合に ADN 単体よりも多量の霧状の残渣が観察され、Alex を添加したサンプルは間欠的に閃光を発した。第 5 節では添加物を加えた ADN の燃焼温度の測定結果を示した。燃焼温度測定には $25\mu\text{m}$ の熱電対を用い、ペレット中に燃焼面と平行になるように仕込んだ。Alex を 2parts 加えたペレットでは 70K 程度燃焼表面温度が低くなった。また間欠的な閃光が観測されるのに合わせて火炎温度が 1800K 以上に達することがわかった。酸化銅を添加したペレットでは、燃焼表面温度は ADN 単体よりも高く、これが燃焼速度に影響を及ぼすことがわかった。

第 5 章では ADN の燃焼機構の解明および数値計算による燃焼速度の計算について述べた。第 1 節では ADN についてこれまで提案されている燃焼モデルに加え、他の高エネルギー物質において検討されてきた燃焼モデルについてもまとめた。提案されている ADN の燃焼モデルは低圧時に燃焼表面が沸点に制限されるモデルで、沸点の圧力依存性により計算される燃焼速度に圧力依存性が生じる。高エネルギー物質一般に適用されるモデルは、燃焼表面における熱伝導による熱流束が、表面反応による発熱と等しくなることを基礎とした古典的なモデルである。このモデルは簡単に解析解を求めることができる一方で、燃焼表面近傍における数学的な近似が避けられず、また燃焼表面に生じる気液二相流を取り扱っていない。

第 2 節では第 4 章で得られた知見を基に ADN の燃焼機構を考察した。まず、ADN 単体の燃焼実験において 0.8MPa から 4MPa で測定された 850K のフラットな領域に着目した。高压下では AN の熱解離による吸熱の寄与が ADN の分解による発熱の寄与に対して小さくなるため、燃焼表面温度は AN の臨界点に達する。燃焼表面に凝縮相が存在する限り表面温度は臨界点に制限され一定になる。これが 850K のフラットな領域の温度に対応していると考えられる。この温度は Sinditskii らが硝酸アンモニウムの燃焼において測定した AN の臨界点と等しく、ADN においても燃焼表面で AN が臨界状態になることが裏付けられる。0.8MPa 以下で燃焼表面温度は 850K よりも低くなるが、これは AN の熱解離による吸熱の寄与が大きくなることが原因である。また、ナノアルミを添加した ADN の燃焼温度測定から、燃焼時にナノアルミが燃焼表面上に蓄積することがわかった。このような燃焼表面上での添加物の蓄積が、ADN の燃焼速度が低下する原因であると考えられる。本研究により ADN の燃焼表面温度は凝縮相の ADN の分解速度、AN の分解速度および AN の熱解離および液滴化速度が競合していることがわかった。

第 3 節において、高エネルギー物質の燃焼モデルの構築を試みた。既存のモデルは気液二

相流を適切に取り扱えないという点で、実際の現象と大きく乖離している。この点についてモデルの改良を行った。これまでのモデルでは燃焼表面において生成したガスが周囲の凝縮相に物理的な影響を及ぼすことなく気相に放出されており、そのガス速度と凝縮相速度は、 $(\text{液相の密度} \times \text{液相速度}) = (\text{ガスの密度} \times \text{ガス速度}) = \text{一定}$ という単純な関係式に基づいていた。本研究ではこの関係式を 気液二相流の研究において導出される一般的な式に置換することで、気液相間の物理的な相互作用を再現した。これにより、従来のモデルでは計算できなかった燃焼速度の圧力依存性を計算できるようになった。

第 6 章では ADN 系推進薬の燃焼特性について述べた。第 1 節で、既往の研究についてまとめ、今後の課題を明らかにした。第 2 節では ADN と種々のバインダ(燃料成分)の反応性を評価し、ADN に用いることができるバインダを選定した。これによりパラフィンおよび HTPB は ADN と反応性が低く硬化させることが可能であることが分かった。第 3 節ではパラフィンを用いた ADN の推進薬を作成し燃焼速度を測定した。パラフィン/ADN 推進薬について組成を変化させたものおよび添加物(Alex, nano-CuO)を加えたものについて実験した。特に nano-CuO は ADN 単体の燃焼において、低圧側の燃焼速度を高めることが示されている。推進薬においても同様の効果を示すのならば、圧力指数の低い推進薬となることが推測される。

パラフィン/ADN (30/70mass%) のサンプルは 3MPa 以下で燃焼速度が大きく下がり、2MPa 程度で消炎した。燃焼速度は 10/90mass%のサンプルが ADN 単体の燃焼速度と同じオーダーで、パラフィンの量が増加するに従い著しく低下することが分かった。第 5 章の考察から低圧条件下では燃焼表面で AN の吸熱が起こることがわかっている。このことがパラフィン/ADN (30/70mass%) において 2MPa 以下で燃焼が中断した原因と考えられる。つまり燃焼表面でパラフィンが融解し ADN とパラフィンの混合状態を形成し消炎に至る。一方これよりも高圧では ADN 粒子のみが先に燃焼することでパラフィンが燃焼面から未燃のまま飛散するものと考えられる。

ナノアルミを添加したサンプルの燃焼速度は 2-6MPa の間で添加物を含まないサンプルよりも高くなった。また、nano-CuO を加えることで消炎する圧力は 1MPa 以下となり、燃焼速度は主に 3MPa 以下で上昇した。その結果 1-6MPa での圧力指数は 0.5 となった。ADN 単体において低圧下で燃焼表面に液相を生じ、CuO の効果が顕著になることが第 5 章で示されている。この凝縮相反応を促進する効果は推進薬においても有効であったことが示され、結果的に低 PDL かつ低圧力感度という実用性能に近い推進薬組成が得られた。

本研究により、ADN の合成法および熱分解、燃焼特性、燃焼機構、ADN 系推進薬の燃焼速度特性が明らかとなり、新規固体推進薬の開発指針が得られた。

学術論文(査読有) /論文評点:3.0

1. **K. Fujisato(1.0)**, H. Habu, A. Miyake, K. Hori, “Thermal decomposition of Ammonium Nitrate, Modeling of thermal dissociation in thermal analysis”, Sci. Tech. Energetic Materials, Vol. 75, No. 1, (2014), 28-36.
2. **K. Fujisato(1.0)**, H. Habu, K. Hori, “Condensed phase behavior in the Combustion of Ammonium Dinitramide”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, (Accepted).
3. **K. Fujisato(1.0)**, H. Habu, A. Miyake, A.B. Vorozhtsov, K. Hori, “Role of additives on the combustion of Ammonium Dinitramide”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, (Accepted).
4. **K. Fujisato**, H. Habu, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, K. Hori, "Combustion Characteristics of ADN (Ammonium Dinitramide) Based Solid Propellants", Transactions of The Japan Society For Aeronautical and Space Science, Aerospace Technology Japan (ISTS Special Issue: Selected papers from the 28th International Symposium on Space Technology and Science), Vol.10, No.ists28, p89-92 (2012)

国際学会発表

1. **K. Fujisato**, H. Habu, K. Hori, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, A.B. Vorozhtsov,” Burning Rate Modifiers for ADN”, HEMs-27, 9th International High Energy Materials (HEMs) Workshop, Sagamihara, (2013.10)
2. **K. Fujisato**, H. Habu, K. Hori, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, A.B. Vorozhtsov,” Burning Rate Modifiers for ADN”, 2013-a-17, 29th International Symposium on Space Technology and Science, Nagoya, (2013.6)
3. **K. Fujisato**, H. Habu, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, K. Hori, A.B. Vorozhtsov, ”Combustion wave structure of ADN-based composite propellant”, the fifteenth seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, the Czech Republic, April 18th – 20th (2012)
4. **K. Fujisato**, H. Habu, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, K. Hori, A.B. Vorozhtsov, ”Combustion Mechanism of ADN-Based Composite Propellant”, 43rd International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, June 26 – 29 (2012)

5. **K. Fujisato**, H. Habu, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, K. Hori, “Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide based solid propellants”, 28th International Symposium on Space Technology and Science, 2011-a-39, Okinawa (2011)
6. **K. Fujisato**, H. Habu, H. Shibamoto, X. Yu, A. Miyake, K. Hori, “Combustion characteristics of ADN-based propellants”, The 4th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2011), 16-A1-4, Okinawa JAPAN (2011) **“The Young Scientist Award”**
7. **K. Fujisato**, H. Habu, Hidefumi Shibamoto, Xiuchao Yu, Atsumi Miyake, Keiichi Hori, “Combustion characteristics of ADN based solid propellants”, Europyro2011, S1c-64, Reims, France, May, 2011

国内学会発表

1. **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, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, (2013.5)
2. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, A.B. Vorozhtsov, “ADN 系推進薬における添加物の効果”, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012.5
3. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 三宅淳巳, 堀恵一, “ADN の燃焼機構”, 火薬学会秋季年会講演会, 鹿児島, 2012.10 (優秀講演賞受賞)
4. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, “ADN の燃焼機構”, 宇宙輸送シンポジウム, 宇宙科学研究所, 2013.01
5. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, “ADN 系コンポジット推進薬の燃焼特性(II)”, 火薬学会春季年会講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2011.5
6. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, “高エネルギー酸化剤 ADN の燃焼波構造”, 宇宙輸送シンポジウム, 宇宙科学研究所, STCP-2011-003, 2012.01
7. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, “ADNによる固体ロケットの次世代化”, 第54回宇宙科学技術連合講演会, 静岡グランシップ, 2010.11
8. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, “ADN による固体推進薬の環境負荷低減研究”, 平成22年度宇宙輸送シンポジウム, 宇宙科学研究所, 2011.1
9. **藤里公司**, 羽生宏人, 芝本秀文, 于秀超, 三宅淳巳, 堀恵一, “アンモニウムジニトラミドを酸化剤とする固体推進薬の燃焼特性”, 航空原動機宇宙推進講演会, 航空宇宙学会, 広島, 2011.3

謝辞

これまで影ながら応援して下さいました両親に本論文の完成をお伝え致します。長い間有難うございました。

修士課程から6年間に渡り教育して下さいました堀教授、羽生助教に感謝致します。

本研究を実施するにあたって非常に沢山の方々に協力頂きました。特に、芝本氏、于氏、細谷氏はじめ細谷火工(株)の方々には合成研究でご協力頂きました。横浜国立大学の三宅先生、熊崎先生には熱分析研究でご協力頂きました。また、高エネルギー物質研究会の方々からは多くのご助言を頂きました。この場を借りて改めて謝意を表します。

2014 年 3 月