

# 大気圧グロープラズマによる硝酸アンモニウムの防湿加工処理

田中 邦翁<sup>\*1</sup>, 藤里 公司<sup>\*2</sup>, 和田 英一<sup>\*3</sup>, 羽生 宏人<sup>\*4</sup>, 小駒 益弘<sup>\*1</sup>

## Moisture Prevention Layer Formation on Ammonium Nitrate Surface by Atmospheric Pressure Glow Plasma

Kunihito Tanaka<sup>\*1</sup>, Koji Fujisato<sup>\*2</sup>, Eiichi Wada<sup>\*3</sup>, Hiroto Habu<sup>\*4</sup> and Masuhiro Kogoma<sup>\*1</sup>

### Abstract

Ammonium nitrate (AN) surface was coated with moisture prevention layer by the atmospheric pressure glow (APG) plasma deposition to use AN as an oxidizer of composite solid propellants. The hygroscopic property of AN was examined via mass increase of AN powder in a constant temperature and humidity oven. Although the AN treated hexafluoropropene (HFP) / He APG plasma showed no improvement in the moisture-proof property at 70%RH (35°C), it showed perfect moisture-proof property at 50%RH (35°C).

Keywords: Ammonium nitrate, atmospheric pressure glow plasma, hexafluoropropene

### 概要

固体推進薬の低コスト化と低環境負荷が求められており、酸化剤に硝酸アンモニウム(AN)を用いることが考えられているが、ANの高い吸湿性が実用の妨げとなっている。そこで本研究では、大気圧グロープラズマを用いた薄膜堆積により、AN粉体へ防湿性を付与させることを目的とした。長さ1mのガラス管中にヘキサフルオロプロペン/ヘリウム混合ガスでプラズマを発生させ、そこにAN粉体を通過させることで重合物を堆積させた。吸湿性の評価は、恒温恒湿炉に粉体を設置し、質量の時間変化を測定することで行った。湿度70%RH(35°C)では吸湿性にほとんど変化はなかったが、50%RHではほぼ完全に吸湿を抑えることができた。

### 1. 緒言

固体推進薬の酸化剤として過塩素酸アンモニウム(AP)は広く用いられているが、今後さらなる性能改善とそもそもAPに含まれる塩素に起因する、排ガス中の塩化水素による環境汚染を低減する目的から、硝酸アンモニウム(AN)系の酸化剤の使用が検討されている。このAN系の酸化剤は安価なこともあり、古くから固体燃料に用いられてはいるものの、その高い吸湿性のために油などで覆うなど処置が必要であり、限定的な使用に止まっている。よって、AN系酸化剤を固体推進薬として利用するには、何らかの方法で吸湿性を低減、可能ならば完全に水に不溶な状態にすることが求められている。

一方、我々の研究室では、大気圧グロープラズマという大気圧下でもグロープラズマを発生させる技術を開発し、このプラズマを用いた様々な固体表面処理について研究を行ってきた。特に、今回の処理対象であるANの様な粉体に対する表面処理・薄膜堆積に関する研究を継続して行ってきた実績があり<sup>1-5)</sup>、世界的に見てもほぼ他に例は無い。グロープラズマによる処理は、基本的に鑑

\*1 上智大学 理工学部 物質生命理工学科

Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University

\*2 東京大学大学院工学系研究科

Graduate School of Faculty of Engineering, The University of Tokyo

\*3 宇宙航空研究開発機構 宇宙輸送ミッション本部

Japan Aerospace Exploration Agency, Space Transportation Mission Directorate

\*4 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

Japan Aerospace Exploration Agency, Institute of Space and Astronautical Science

識処理であるので吸湿性のあるANの処理に適しており、さらに大気圧グロープラズマならば、低圧グロープラズマに比べて粉体の操作性に優れており、さらに昇華性を持つANを低圧グロープラズマで処理することは困難であることが予想される。そこで本研究では、大気圧グロープラズマを用いてAN粉体上へ薄膜を堆積し、防湿性を付与させることを目的とした。堆積させる膜のモノマーには、高堆積速度で知られているエチレンと、強い疎水性を示すことで知られているヘキサフルオロプロピレン(HFP)の二種類を用いることにした。

## 2. 実験方法

薄膜堆積には、図1に示す放電処理装置を用いた。処理手順は次の通りである。まず、市販のANを乳鉢で粉碎し、目の粗さが $150\ \mu\text{m}$ のふるいにかけたものを真空デシケーター中に1時間以上保管することで、可能な限り脱水を行った。この粉体を装置上部にある粉体溜めに入れ、装置内部の空気を除去するために6 Pa程度までロータリーポンプで真空引きした後に、表1に示す処理ガスを導入して大気圧に戻した。ガスを導入し、流通状態で放電を発生させ、少しずつ粉体を落下させて処理を行った。測定が困難なために正確な処理時間は不明だが、放電場の通過時間は約1秒未満であった。

処理後の粉体は、恒温恒湿炉内に設置した $0.1\ \text{mg}$ まで測定できる化学天秤に粉体 $3\ \text{g}$ を乗せ、質量の増加を一定時間毎にPCで自動記録をすることで吸湿性の評価を行った。この評価を行うときは、事前に真空デシケーター中に1時間以上保管してできるだけ水分を取り除いてから行った。また、表面の化学組成についてはXPS (Ulvac Phi, ESCA5800ci)を用いて行い、表面構造については極低加速電圧電子顕微鏡によって評価を行った。

## 3. 結果と考察

未処理のAN粉体は、粉体同士が湿り気にくっついているような重たい流動性を示していたのに対し、プラズマ処理したAN粉体は、一度の処理だけでサラサラの流動性を示すようになった。これだけでも堆積物による効果が見て取れたが、まずはXPSで表面元素組成を調べた。その結果を図2に示す。ANの昇華性と脱水の効果のためにXPSの測定室圧力が上昇してしまったため、

表1 放電条件

放電周波数 / MHz	13.56
放電電力 / W	600
He流量 / slm	
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> 使用時	6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 使用時	4
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> 流量 / sccm	4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 流量 / sccm	20
電極間距離 / mm	3
粉体導入量 / g	3

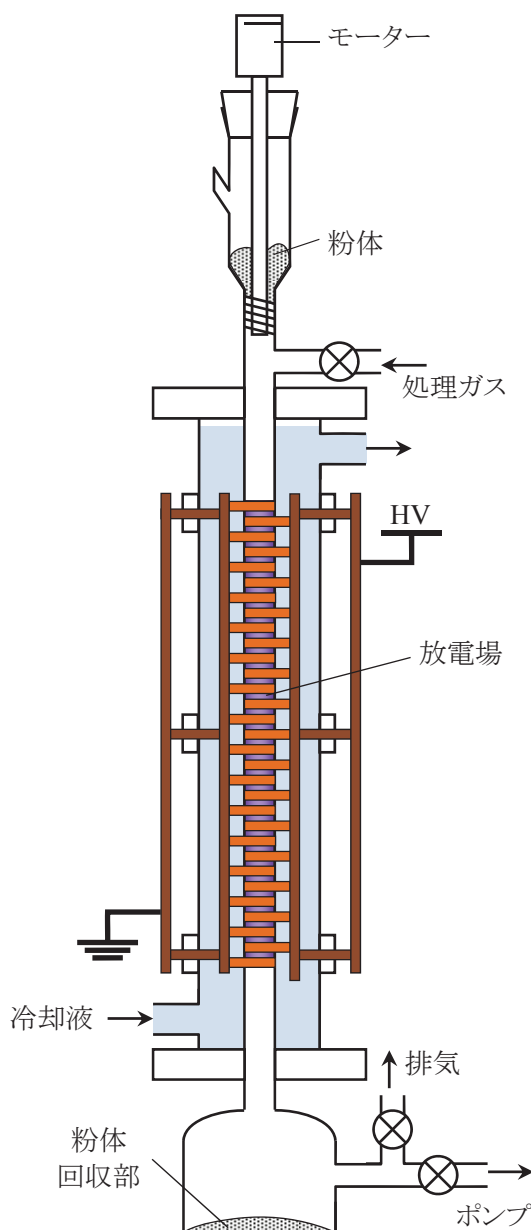


図1 装置概略図

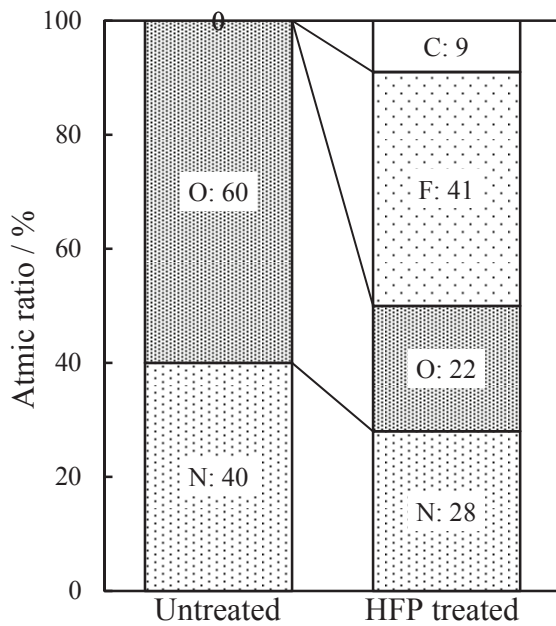


図2 AN粉体の表面元素組成比

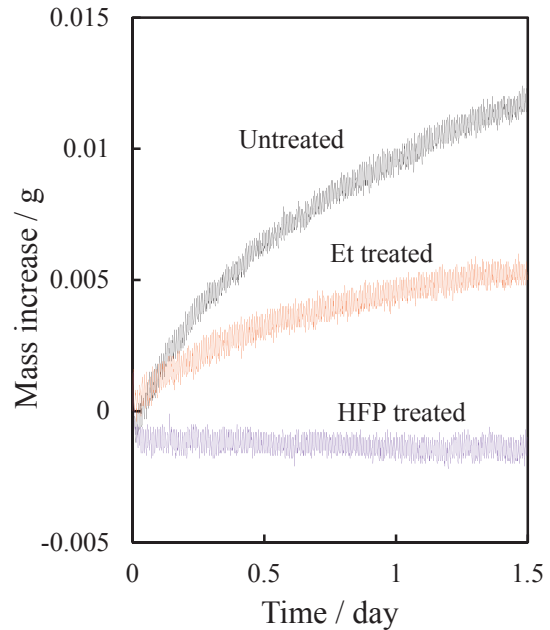


図3 湿度50%RhにおけるAN粉体の質量変化

一つのサンプルしか測定が行えていないが、ひとまず処理ANには炭素とフッ素原子が検出されたことから、HFPが堆積していることが確認できた。また、ANに由来する窒素原子が測定されたことから、堆積した膜がXPSの測定限界である10 nm以下であるか、まばらに堆積していることが示唆されている。

次に、炉内温度35°Cで、湿度を変えながら質量増加を測定してみた。まず、相対湿度50%で測定した結果を図3に示す。未処理の粉体では、質量が経過時間と共に増加しているのに対し、薄膜を堆積した粉体については、その増加量が減少していることが分かる。特に、HFPで処理したANについては吸湿性を全く示していなかった。これは、エチレンを堆積させた膜よりも、HFPの体積膜の方が高い疎水性を持つためであると考えられる。よって、以後の結果はHFPで処理したANの結果だけについて示していく。

続けて、湿度を変えて何処まで防湿性を維持できるかを調べることにした。その結果を、図4～6に

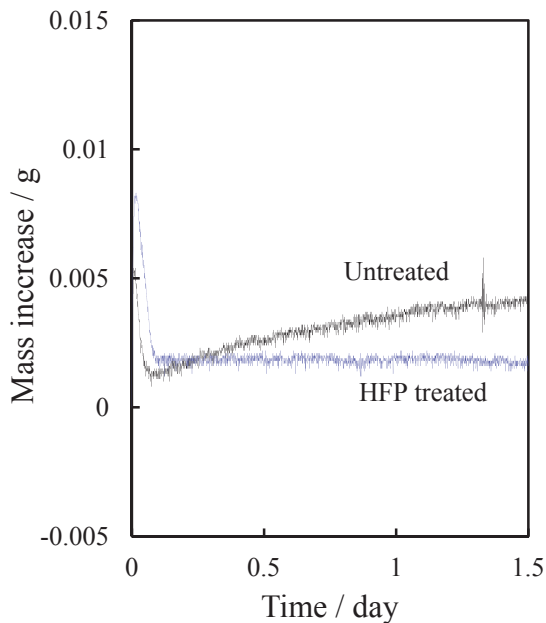


図4 湿度60%RhにおけるAN粉体の質量変化

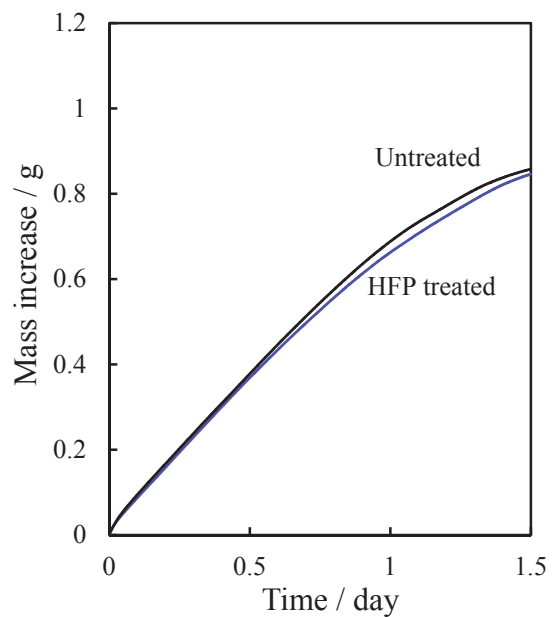


図5 湿度65%RhにおけるAN粉体の質量変化

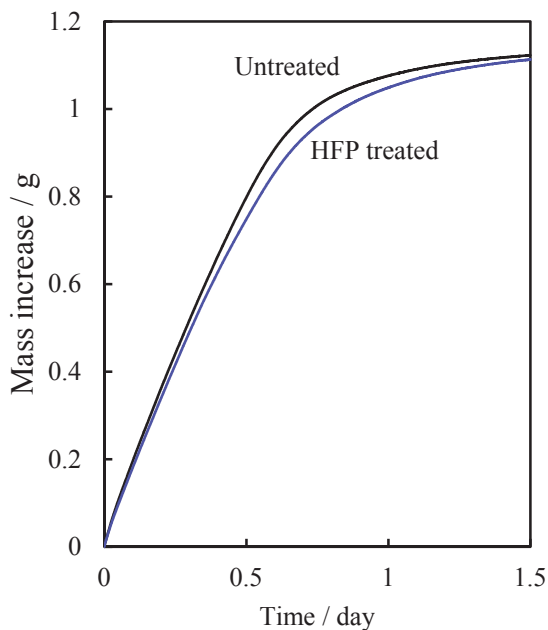


図6 湿度70%RhにおけるAN粉体の質量変化

には白い付着物が確認できる。また、未処理には見られなかった粉体が、処理した後にはそれなりに見受けられた。(図7 b) 処理後、プラズマ処理装置内壁に水に可溶性堆積物があったこと、処理中のガス温度は室温であったことから、恐らくANがプラズマ中の活性種から受けたエネルギーによって分解・昇華したことによって形状変化が起きたと推測される。図7 c)を見ると、扁平状の付着物がはっきりと確認できる。一方、図7 d)では、半球状の堆積物が確認できる。このことと、今回用いた

示す。湿度60%において、未処理も処理したANも初期段階で急激な質量増加と減少を示しているが、この現象に関する理由については今のところ不明である。それ以外については、50%のときと同様に、吸湿性を完全に防ぐことに成功している。湿度を65%以上にすると、ANは急激に吸湿性を示し、未処理も処理したのも、最終的には完全に潮解してしまった。このような場合だと、結果からは極僅かながら、潮解までの時間が遅くなっているように見受けられるものの、測定誤差範囲内と見ざるを得ない差である。よって、今回の処理においては、粉体を完全に堆積膜で覆い尽くすことはできておらず、隙間が空いていることが推測できた。そのことを確認するため、低加速電圧電子顕微鏡による観測を行った。

図7 a~ d)と図8は、それぞれ未処理と処理済み粉体のSEM写真とEDX解析像である。未処理と処理したものを比べると、処理した粉体状

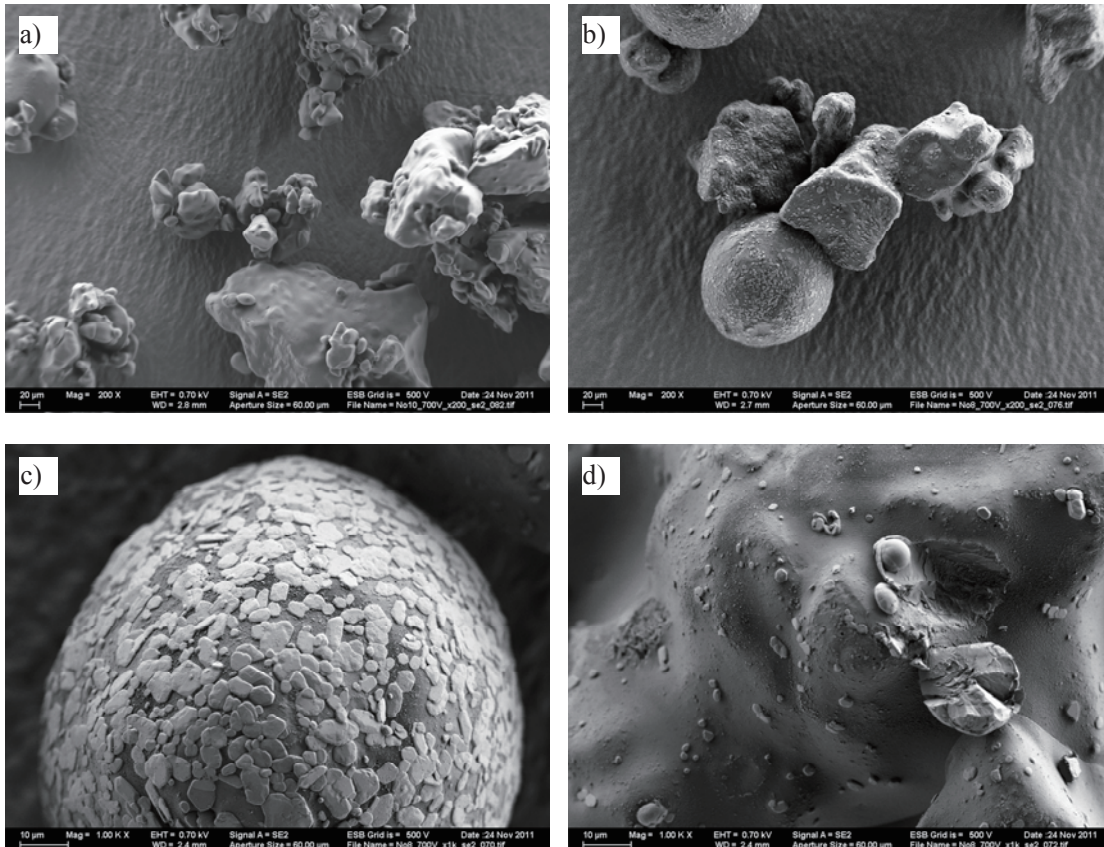


図7 AN粉体のSEM写真: a) 未処理, b~d) HFPで堆積処理した粉体

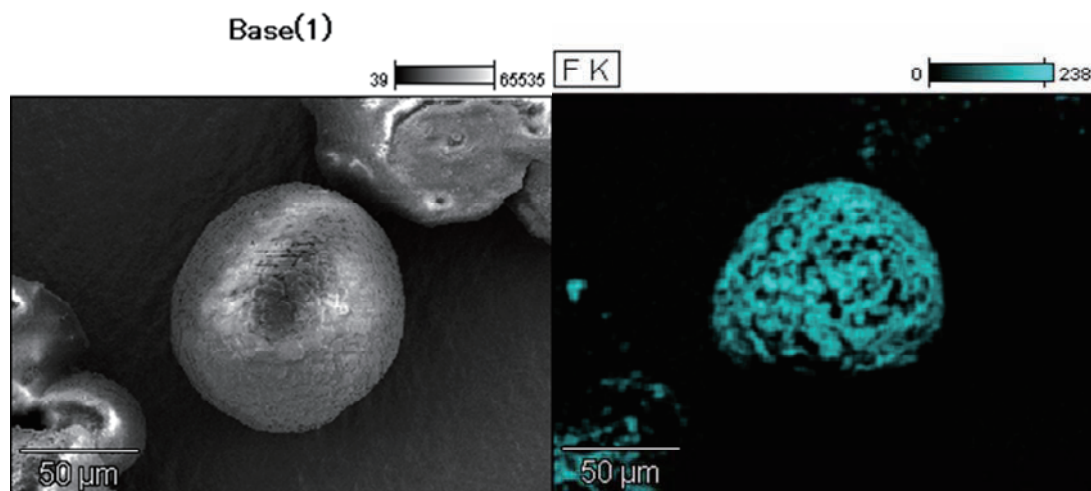


図 8 処理 AN 粉体の EDX 解析像

電源がRFであることを併せて考えると、恐らく高い活性種密度のために気相中での成長反応が速く、ある程度高分子量化した重合体が粉体に付着していると推測される。また、扁平状の堆積物は、付着時は半球状であったものが他の粉体と衝突したときに潰れて平らになったと思われる。またEDXの結果から、付着物とフッ素原子の分布が一致していることから、この付着物がHFPの重合体であることは明らかである。以前の研究で得られた堆積速度から<sup>6-7)</sup>、堆積している膜の厚さは約数nm、厚くても数十nm程度ではないかと推測していたが、数 $\mu\text{m}$ オーダーの大きさの重合物が確認できたことは、非常に大きな発見である。

#### 4. まとめ

大気圧グローブプラズマを用いた薄膜堆積処理によって、完全ではないものの、ANに防湿性を付与することに成功した。SEM写真からも明らかとなり、粉体を完全に膜で覆い尽くすところまでは至っていない。今後は、単純に処理時間を延ばすことで膜厚を増加させることと、AN粉体になんらかの薄膜原料(液体)を吸着させておき、それをプラズマ処理によって固化する二つの方法について検討を行っていく予定である。それには、長時間の薄膜堆積処理が行える装置を作成と、適切な薄膜原料の模索が必要であると考えている。

#### 参考文献

- 1) Tatsuya Mori, Kunihito Tanaka, Tadaaki Inomata, Atsushi Takeda and Masuhiro Kogoma, "Development of Silica Coating Methods for Powdered Pigments with Atmospheric Pressure Glow Plasma", *Thin Solid Films*, **316**, 1-2, (1998), pp.89-92.
- 2) Shuhei Ogawa, Atsushi Takeda, Masahiro Oguchi, Kunihito Tanaka, Tadaaki Inomata and Masuhiro Kogoma, "Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma", *Thin Solid Films*, **386**, 2, (2001), pp.213-216.
- 3) Masuhiro Kogoma, Kunihito Tanaka and Atsushi Takeda, "Powder treatments using atmospheric pressure glow plasma <Silica coating of  $\text{TiO}_2$  fine powder>", *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **18**, 2, (2005), pp.277-280.
- 4) Masuhiro Kogoma, Satoshi Hashimoto and Kunihito Tanaka, "Surface Modification of Polyethylene Powder by Atmospheric Pressure Glow Plasma", *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **19**, 2, (2006), pp.231-234.
- 5) Masuhiro Kogoma, Atsushi Takeda and Kunihito Tanaka, " $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Multi Coating of  $\text{TiO}_2$  Powder Treated in Atmospheric Pressure Glow Plasma", *IEEJ Trans. FM*, **127**, 7, (2007), pp.417-422.

- 6) Yoshihisa Yaganawa, Masuhiro Kogoma and Kunihito Tanaka, “ Deposition of hexafluoropropene by atmospheric pressure glow plasma on an elastic polymer: Application to release coating on pressure-sensitive adhesive tapes”, Thin Solid Films, **515**, 9, ( 2007), pp.4116-4120.
- 7) Ren Ozaki, Masuhiro Kogoma and K unihito Tanaka, “ The deposition mechanism of atmospheric pressure glow plasma polymerized hexafluoropropene: Gas phase analysis of HFP plasma”, Thin Solid Films, 518, 13, (2010), pp.3566-3569.