Research Reports of the National Institute of Industrial Safety, NIIS-RR-99 (2000) UDC 537.221: 546.883: 614.83: 614.84

# タンタル粉の発火・爆発危険性\*

# 松田東栄\*\*,山隈瑞樹\*\*\*

# Ignition and Explosion Characteristics of Tantalum Dust\*

# by Toei MATSUDA\*\* and Mizuki YAMAGUMA\*\*\*

**Abstract**: Elemental tantalum powder is mainly used for a material of a compact high performance capacitor called the tantalum electrolytic capacitor. As the miniaturization of electronic devices, such as cellular phones, has progressed remarkably, the demand for tantalum has rapidly increased in recent years. In the spring of 1997 a manufacturer of tantalum powder experienced a tantalum dust deflagration in its bag filter dust-collecting device which resulted in a fatal accident, in which one worker was killed and the other seriously wounded.

The fire and explosion hazard properties of light metal powders such as aluminum and magnesium are well documented, but information concerning the flammability hazards of heavy metals in the finely divided forms is limited. Then, tantalum ignition and explosibility data have been obtained by using modern testing apparatuses.

Dust explosibility data were obtained in a 20-L spherical explosion chamber. The data showed that the magnitude of the tantalum dust explosion is classified as severe (normalized rate of pressure rise :  $K_{st}$ =273), contrary to the classification found in the preceding literature. In the explosion tests, it was found that the sample dust of larger particle sizes was crushed into smaller sizes during injection from the high-pressure air dust container. Accordingly, these test methods for dust explosibility are inappropriate to evaluate the dust samples, which are susceptible to fragmentation or brittlement.

The minimum ignition energies both for a dust cloud and a dust layer of the tantalum powder were also far lower than literature values. In the layer form, especially, the electrostatic discharge channel was formed through the layer, and a small heat spot was created on its surface when it was ignited. The spot spread gradually in the beginning, then a bright flash was formed several seconds after the ignition. It is thought that the direct heat-up of a part of the heap by the electric current passing through the layer is the main cause of tantalum powder's sesitivity to an electrostatic discharge. A thin, nonconductive oxide layer of the tantalum powder surface has high resistivity and generates electrostatic charge when rubbed with conductive materials like the wall of the collecting device.

Judging from the observation of the surface with an SEM, the coral-like structure of each particle of the tantalum powder can enhance its fire and explosion hazards and affect its sensitivity to electrostatic sparks by increasing in particle surface area. The authors conclude that the possible cause of the ignition was electrostatic discharge resulting from charging electrostatically.

Keywords ; Tantalum, Dust, Explosion, Ignition, Static electricity

<sup>\*</sup>本報の一部を, The 1st Conference of the Association of Korean-Japanese Safety Engineering Society, Kyongju, Korea, 22-24, November (1999) において発表した。

<sup>\*\*</sup>化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

<sup>\*\*\*</sup>物理工学安全研究部 Physical Engineering Safety Research Division

<u>,</u>

# 1. はじめに

タンタル粉体は、重量あたりの電気容量が大きいた めコンデンサの原料として使用されてきたが,近年, タンタル電解コンデンサの高機能化、小型化が急速に 進み、各種電子機器への使用が拡大している。特に、 携帯型の各種小型情報通信機器への組込みの需要が増 大している。ところが,最近,タンタル粉体製造工場 の集じん機で浮遊粉を回収作業中に突然発火・燃焼し, 一名焼死, 一名重火傷を負うという事故が発生した。 タンタル粉は、鉱石から取り出した K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>をナトリ ウム還元して得られる金属を粉砕して製造されるい。 事故は、工場屋外に設置してある局所排気設備のステ ンレス製集じん機で発生した。集じん機は、高さ約5 mのバグフィルターで下部は角錐形のホッパーに なっており、ホッパー下部にスライドダンパー(ステ ンレス製板)を介して回収口が設置してある。前回の 同機捕集粉の回収作業後(回収量 40 kg),かなりの 日時が経過したので、集じん粉を収納する導電性ポリ、 袋を用意して、当日の回収作業を開始した。一回目の 回収を終え(推定回収量20kg),二回目の回収中, ホッパー壁に付着して自然落下しない粉体を袋内に落 とすため,外側器壁をプラスチック製ハンマーで叩い たところ, 落下粉が突然発火して, 作業者2名の衣服 に燃え移り被災した。濾布は完全に焼損したが、発火 地点が集じん機内なのか外部であるのかは明らかに なっていない。また, 集じん機内部で高い圧力の発生 を伴う粉じん爆発のような現象は観察されず集じん機 が破損したわけではないが、まさに"思いもかけない 爆燃"であったと思われる。しかし、タンタル粉の発 火原因を明らかにするために必要な発火・爆発危険特 性は、従来、十分明確に把握されていない面がある。

一般に、重金属粉は、気中では浮遊粉じん(雲)を 形成し難いので粉じん爆発を生じる危険性は小さいと 考えられるが、クロムやマンガン等の重金属微粉によ る爆発事例があるので、重金属粉の危険性は皆無とは いえない。当然、粉体の危険性は粒子径に大きく依存 し、いずれの金属でも還元されたばかりのものであれ ば、粒子径が小さいほど空気に触れただけで酸化され やすく、その発熱量が大きければ発火する危険性があ る。したがって、金属粒子の表面が酸化被膜の形成な どによって安定化されなければ、それらの粉体を気中 で扱うことはできない。工業的に扱われる金属粉の多 くは、このような安定化処理された粉体であるが、ク ロムやマンガン粉事例のように中には堆積粉体の酸化 発熱現象から火災・爆発事故に至る場合も見られる。

タンタル粉は用途が限られた特殊な重金属試料であ

るかもしれないが,産業界では今後様々な重金属が微 粒子や粉体として利用される傾向にあるので,その一 例として,並びに本発火事故に関連して,表題につい て実験的に検討することにした。

# 2.実験

#### 2.1 粉じん試料

タンタルの真比重は 16.7 (g/cm<sup>3</sup>) で, 燃焼熱は 1,023 kJ/mol (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta 一原子あたり) である。 すなわち,極めて重く燃焼熱が大きい。事故に関連し た集じん機で回収した試料粉の純度は 97.6~98.2% で,かさ比重 2.2,不純物として酸素(O): 15380~21070 ppmを含む。乾式レーザー散乱回析式 粒径分布測定器によって測定した重量平均径は 31.3±5.3 $\mu$ m,表面積平均径は 10.0±0.4 $\mu$ m であ るが,電子顕微鏡写真(Fig. 1) によると,粒子一個 は珊瑚状の複雑な形状でミクロ空間を有するものであ り,これらの形態が燃焼及び電気的特性に大きな影響 を与える可能性がある。

一方、爆発特性に及ぼす平均粒子径の影響を検討す る目的で、回収粉以外のタンタル粉試料を使用した。 これらのふるいわけ試料の粒子径分布測定結果を Table 1 に示す。各試料の比表面積は、粒子径の相違 にかかわらず,ほとんど一定であった。このことは, Fig.1 で示したような珊瑚状のミクロ構造の一部が粒 子の最小単位であることを示唆する。これに対して, 粒子径分布は三種類のレーザー散乱回析式測定装置に よって異なる結果を示した。装置 A は,乾燥空気を 媒体とするが, 試料粉の分散用に回転ブラシを使用す る。装置 B は、液体を媒体とし、循環用に回転翼を 動かすので、やはり、試料粉と接触する。装置 C は、 試料粉を自由落下させ、それにレーザー光を当てて粒 子径分布を測定するものである。そのため、粒子径の 小さい試料は凝集して落下するので測定は困難であ る。粒子径分布の測定結果から見て、装置A、B で は、測定試料はいずれも回転体に接触して試料粉が破 砕された可能性があり,装置Cの結果がふるい分け の結果と比較的一致する。このように、ここで使用し たタンタル粉は、比較的脆い試料で、それは上述の珊 瑚状ミクロ構造と関連するのではないかと考えられ る。

#### 2.2 粉じん爆発試験装置

実用的観点から,粉じん爆発特性の測定は,標準粉 じん爆発試験装置となっている20L球形試験装置を 使用し,測定方法は技術指針<sup>2</sup>に拠った。試験中は,





Fig. 1 SEM photographs of tantalum dust sample with two magnifications. タンタル試料粉の電子顕微鏡写真

Table 1	Particle size measurements and specific surface areas of tantalum dusts.
	試料粉の粒子径分布及び比表面積の測定結果

Sieved dusts	Median particle size, $D_{v,50}(\mu m)$			BET specific surface	Mass
(screen openings)	Instrument A	Instrument B	Instrument C	area (cm²/g)	(wt.%)
-22 (µm)	11	16	-	9,080	11.1
22~45	19	35	-	9,240	13.2
45~88	26	67	75	9,250	17.3
88~170	36	116	146	9,160	17.6
170~250	-	192	202	9,100	16.8
250~355	-	305	313	9,150	14.8
+355	-	350	472	9,180	9.2

\*Instrument A: Laser diffraction method/dry air flow (Malvern)

11

// /wet flow (Nikkiso Co.)

/falling without mechanical help (Touniti Comp.)

装置付属の水冷ジャケット内に 15~20°Cの水道水を 流して爆発容器を冷却した。爆発圧力及び最大圧力上 昇速度の大部分は、爆発容器に取り付けた 2 個の圧力 変換器からの出力の平均値として求めた。さらに、そ れらのデータは、測定法に示してある 1 m<sup>3</sup>爆発容器 相当データへの換算式に従って表したものである(最 大圧力上昇速度は、 $K_{st} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$ の関係に より、以下、 $K_{st}$ によって表す。ただし、 $V = 0.02 \text{ m}^3$ で、 $K_{st}$ の単位は慣用上、bar · m/s で示す(1 bar = 100 kPa))。粉じん試料は、容積 0.6 L の試料容器に 2.1 MPa の乾燥空気とともに充塡し、高速開閉型電 磁弁によって、爆発容器内に噴出させる構造になって いる。上記測定法での唯一の例外は 10 kJ の着火剤 で、標準試験方法で用いるジルコニウムの替わりに、 取扱い上の安全を考慮してアルミニウムを燃料として

\*Instrument B:

\*Instrument C:

用いたことである。この着火剤の性能は,標準試験方 法のもの(独, Sobbe 社)と同等であることを確認 してある。

### 2.3 最小発火エネルギー測定装置

浮遊粉じんの最小発火エネルギーは、インダクタン ス1 mH を有する容量放電回路およびハートマン型 粉じん爆発試験装置からなる簡易測定器 (MIKE 3)<sup>3)</sup> を使用して求めた。

一方,堆積層の最小発火エネルギーの測定には, Fig. 2に示す装置を使用した。この装置では、タンタ ル粉(1g程度)を耐熱性の台上に円錐状に盛り上 げ,これを放電電極が両側から挟み込むように配置し た。放電回路は容量性であるが、回路には100 kΩの 抵抗を直列に挿入した。これは、キャパシタのみまた



# Fig. 2 Apparatus for measuring the MIE of dust layer. 堆積粉じんの最小発火エネルギー測定装置

は1 mH のインダクタンスを挿入した場合に,放電 に伴い発生する衝撃波によって粉体が吹き飛ばされ, 発火が阻害されるのを防止するためである。最小発火 エネルギーは,放電時の電極間の電圧および電流波形 をパーソナルコンピュータに取り込み,両波形の積 (電力)を放電持続時間全体にわたって積分すること によって求めた。

#### 実験結果及び考察

#### 3.1 粉じん爆発特性

20L粉じん爆発試験装置を用いて、タンタル試料 粉の粉じん濃度と爆発圧力,最大圧力上昇速度,爆発 時間の関係を測定した(Fig.3派)。データはかなり のばらつきを示すが、それらの最大値(平均値)は、  $P_{\rm max} = 750 \, {\rm kPa} \, ({\rm G} \, [\forall - \forall]), K_{\rm st} = 273 \, ({\rm bar} \cdot {\rm m/s})$ であった。また、最大爆発時間に対応する爆発下限濃 度は 200 g/m<sup>3</sup>で, この濃度で 100 kPa (G)の爆発圧 力を生じる。爆発圧力や K<sub>st</sub>の最大値を示す粉じん濃 度はおおよそ4 kg/m<sup>3</sup>で極めて高いが,化学量論濃 度(1,270g/m<sup>3</sup>)の約3倍で通常の粉じん爆発のも のと変わらない。爆発の激しさは、K<sub>st</sub>の大きさに よってクラス分けされている2, その値が200から 300の場合、激しい爆発に至るものとみなされてい る。上記のタンタル試料はこのクラスに属し,通常 300 以上の極めて激しい爆発のマグネシウムやアルミ ニウムよりも若干弱いということになる。空気中での タンタルの断熱火炎温度(計算値)の最大値が 3,000℃であるのに対して、タンタルの融点 (3,030°C), 沸点(約5,300°C) はともに高く, タン タル粉じんは表面燃焼によって燃焼帯が伝ばする機構 と考えられる。ただし、酸化物の融点は1,870℃で、

酸素は酸化物層を拡散して燃焼帯が伝ばすることにな るであろう。このような燃焼形態を示す重金属粉が, 比較的大きな爆発圧力並びに最大圧力上昇速度を示す ことは,十分知られていなかったように思う<sup>4,5)</sup>。

粒子径の違いは、表面燃焼に有効な粒子表面積に関 係するので、粉じん爆発の激しさに大きな影響を持 つ。そこで, Table 1 に示したふるい分け試料粉を用 いて、最大爆発圧力及び Kstを測定した。その結果 を, Fig.4 において試料粉の分散前後における体積中 位径 D<sub>v.50</sub>に対してプロットして示した。使用したタ ンタル試料は脆い粉体であり,20L球形爆発容器で は2.0 MPa (G) の高圧空気によって試料を分散板 に接触させて分散させることから、分散後には細粉化 されて粒子径分布が変化する。そこで、燃焼直前の粒 子径分布は測り知り得ないが、起爆させずに試料を分 散させた後の粒子径分布を測定して,中位径を示し た。粒子径に分布があれば、より細かい粒子が優先的 に燃焼して爆発の激しさが大きくなることが考えられ る。実際, Fig.4によると、粒子径(中位径)による 爆発の激しさの変化は,あまり大きくない。粉じん爆 発を起こす Al や Fe の最大粒子径は 100 µm 程度で あり<sup>6)</sup>, Fig. 4 におけるタンタル試料は爆発容器中で 粉砕され実際の粒子径の影響を示していないとみなす ことができる。

粉じん爆発の危険特性を測定するためには、所定の 濃度の浮遊粉じん雲を形成させる必要がある。その方 法として、通常、爆発容器内では空気圧による分散方 法を使用する。特に比重の大きい試料粉などでは、高 い空気圧を使用する必要がある。重金属のなかでもタ ンタル粉は重い粉じん試料であるが、分散空気として 2.0 MPa (G) の高圧空気を使用する 20 L 球形爆発 試験装置では、タンタル粉の分散は可能である。しか し、この分散用高圧力のため試料粉の損傷又は細粉化 が起き、通常は、損傷がなければ爆発性を示さないよ うな比較的大きい粒子径の試料粉もかなりの爆発性を 示すという結果となる。したがって,比較的脆い,細 粉化されやすい試料粉の爆発性を測定する場合、現在 の試験方法では、それらの粒子径分布を反映したデー タが得られないという問題がある。粒子径は爆発性に 大きな影響を及ぼすので,爆発を生じないと考えられ る粒子径の大きい試料粉でも,試験方法によっては, 爆発危険性ありと判定されることもありえることにな る。Fig.4は、そのような内容のデータを示す例で、 平均粒子径の試料が表示の爆発特性を示すということ ではない。



Fig. 3 Plots of explosion pressure, Kst and explosion time data vs. dust concentration for tantalum. タンタル粉じん濃度に対する爆発圧力、K<sub>st</sub>及び 爆発時間の各データのプロット

# 3.2 最小発火エネルギー

簡易最小発火エネルギー測定装置による浮遊タンタ ル粉じんの測定結果は、**Fig.5**のようになる。最小発 火エネルギー(MIE)は、10 mJ < MIE  $\leq$  30 mJ とし て表され、繰り返し試験において10 mJ では発火し なかったが、30 mJ では発火した。統計処理による確 率的最小発火エネルギー<sup>30</sup>は、14 mJ になる。文献<sup>40</sup>に よると、浮遊粉じんの最小発火エネルギーは120 mJ と報告されているので、上記試料の浮遊粉じんはその 1/8 程度のエネルギーで発火可能となる。

ー方,Fig.2に示した測定装置で堆積層での最小発 火エネルギーを測定したところ、回収粉体は0.2 mJ で発火した。ただし、この値は同装置で得られる最小 レベルであるので、更に精度の高い測定装置を用いれ ばこれよりも小さい値が得られる可能性は十分ある。 いずれにしても従来の公表値4)は3.2 mJ であるから, 供試粉体は既知レベルの 1/10 以下のエネルギーで発 火する。比較のため、他のタンタル試料粉体2種類 (以下便宜上, 試料 A 及び B と呼称する) について も最小発火エネルギーを測定したところ, 試料A (かさ比重 2.2,体積中位径 70 µm)では 1.3 mJ,試 料B(かさ比重 4.5,体積中位径 25 µm)では 30 mJ であった。電子顕微鏡による形状観察によれば、回収 粉体と試料 A はほぼ同様のミクロ構造(Fig. 1参照) を有するのに対し, Fig. 6 に示すように, 試料 B'は 粒子内に隙間が見られない。従って、このような構造 および粒子径の違いが最小発火エネルギーに影響を及 ぼしていると考えられる。なお、回収粉体は集じんダ クトを通して気流によって集じん機まで運ばれること



Fig. 4 Plots of explosion pressure and Kst data vs. median particle size before and after dust dispersion.

粒子中位径に対する爆発特性のプロット





から,かさ比重の小さい粉体を多く含むことは推測に 難くない。

#### 3.3 堆積層での燃焼状況

Fig.2の装置を用いた発火試験において,放電電極間に形成される放電経路はタンタル堆積層を貫通する ことが分かった。プラスチック粉のように絶縁性の高い物質の場合には,放電路は堆積層を避けるように形成されることからみて,放電時にはタンタル粉体は電気の良導体として機能していると考えられる。10 V の電圧を印加して測定したタンタル粉の体積抵抗率は 約8×10<sup>10</sup> $\Omega$ ・m (24°C, 34%相対湿度) と高いこと から,高電圧下(放電時)においては抵抗が大きく低 下することが考えられる。言い換えれば、タンタル粒 子表面を覆っている酸化物の層は、絶縁体として静電 気を発生しやすくするが、放電時には絶縁破壊を起こ す性質があることを示唆している。

発火直後,放電の侵入部近傍の数個程度の粒子が赤 熱し,緩やかにその範囲が広がっていく様子が目視で 観測された。赤熱範囲の拡大が更に進むと急激に発光 が強くなり,発光色も白色となって肉眼で凝視するこ とが困難になるほどとなった。この様子を放電後2秒 後から1秒毎に連続撮影した写真を Fig. 7 に示す。 この燃焼状況は,これまでの知見から表面燃焼を示し ていると考えられる。タンタル粉体におけるこのよう な発火の機構はプラスチックや穀物等の絶縁性粉体と は明らかに異なるものである。すなわち,タンタル粉 では粉体層に通電路が生じるために,粉体粒子が直接 加熱され発火に至るため,堆積層での最小発火エネル ギーが極めて小さくなったと考えられる。

### 3.4 その他の発火特性

タンタル回収粉の浮遊粉じん雲の発火温度は, 610°Cで,堆積粉のそれは300°Cであった。文献値<sup>4)</sup>は それぞれ,630°C,及び300°Cである。また,示差熱 分析(DSC)による発熱開始温度は約190°Cで,堆積 粉のそれよりかなり小さい。これらのデータは,ほぼ 同等の発火・爆発危険測定装置で測定すれば,同様の データが得られるが,最近の試験装置で測定すれば, より危険性が高いデータが得られるということにな る。



Fig. 6 SEM photograph of a tantalum powder (Sample B). タンタル (試料 B) の電子顕微鏡写真

# 4. まとめ

一般に,重金属粉は重力気中では重いため沈降し, 浮遊粉じん雲を形成し難いので,粉じん爆発は起き難 いと考えられるが,タンタル粉の発火爆発事故が発生 したので,重金属の一つであるタンタル試料粉を例



(a) 2 s after ignition



(b) 3 s after ignition



(c) 4 s after ignition

Fig. 7 Development of flame on tantalum powder heap. 層状タンタル粉体の燃焼の進展

に、その危険性を検討した。

20 L 球形粉じん爆発試験装置で測定したところ, タンタルの粉じん爆発性は,アルミニウムやマグネシ ウムの爆燃性金属粉ほどではないが,燃焼機構の相違 にも拘わらずかなり大きいことが分かった。タンタル の燃焼熱が,それら軽金属粉の値より大きいことが一 因でもあるが,爆発試験装置内では,試料分散用高圧 空気による試料粉の細粉化が生じることも原因になっ ている。また,タンタル試料粉の電子顕微鏡写真によ ると,粒子は珊瑚状の複雑な構造をしており,比表面 積が極めて大きく,表面燃焼には有利な形態を取って いることが分かった。

一方,最小発火エネルギーを測定したところ,浮遊 粉じんで約14 mJ,堆積粉では0.2 mJ以下で,とり わけ堆積層は容易に発火することが分かった。その原 因として,表面酸化物層の絶縁破壊によりタンタル粉 体層粒子間に通電経路が生じ,粒子が直接加熱される ことが考えられる。

なお、前書きで述べたタンタル粉の事故原因につい ては、種々の面から検討しなければならないが、堆積 粉の最小発火エネルギーが著しく小さかったことなど から、静電気放電発火の可能性が大きいと考えられ る<sup>9</sup>。また、タンタル粉のかさ比重も大きく、浮遊粉 じんの形成はそれほど大きくなく、集じん機内部では 浮遊粉じん中を伝ばする、いわゆる"粉じん爆発"は 必ずしも発生せず、爆燃的なもの(deflagration)で あったと推定される。

#### 謝辞

試料粉並びに粒子径特性データの一部を提供された 会社関係各位に、記して感謝致します。

4

#### 参考文献

- J.I. Kroschwitz ed., Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, Vol.22, 3 rd ed., John Wiley, New York, p.542 (1985).
- 労働省産業安全研究所技術指針,可燃性粉じんの爆発圧力及び圧力上昇速度の測定方法,RIIS-TR-94-1 (1994)
- C. Cesana and R. Siwek, Mike 3.2 Minimum ignition apparatus, Adolf Kuhner, A.G., Birsfelden, Switzerland (1994), Revised (1999)
- M. Jacobson, A.R. Cooper and J. Nagy, Explosibility of metal powders, RI 6516, US Bureau of Mines (1964)
- M. Hertzberg, I.A. Zlochower and K.L. Cashdollar, Metal dust combustion : explosion limits, pressures and temperatures, 24 th Symp. (Intnl.) on combustion, The combustion Institute, p.1827 (1992)
- K.L. Cashdollar, Flammability of Metals and Other Elemental Dust Clouds, Process Safety Progress, 13 (3), p.139 (1994)
- J.A. Senecal, Manganese mill dust explosion, J. Loss Prev. Process Ind., 4, p.332 (1991)
- M. Glor, Hazards due to electrostatic charging of powders, J. Electrostatics, 16, p.175 (1985)
- T. Matsuda and M. Yamaguma, Tantalum dust deflagration in a bag filter collecting device, (to appear in J. Hazardous Materials)

(平成12年1月5日受理)