

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 brittleness.

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 sensitivity 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

\*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。

\*\*化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

\*\*\*物理工学安全研究部 Physical Engineering Safety Research Division

## 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み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、鉍石から取り出した  $K_2TaF_7$  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<sup>1)</sup>。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5m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40kg）、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、作業員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  $16.7 \text{ (g/cm}^3\text{)}$  で、燃焼熱は  $1,023 \text{ kJ/mol}$  ( $Ta_2O_5$ , 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  $97.6\sim 98.2\%$  で、かさ比重2.2、不純物として酸素(O):  $15380\sim 21070 \text{ ppm}$  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  $31.3\pm 5.3 \mu\text{m}$ 、表面積平均径は  $10.0\pm 0.4 \mu\text{m}$  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マイ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マイ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マイ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、

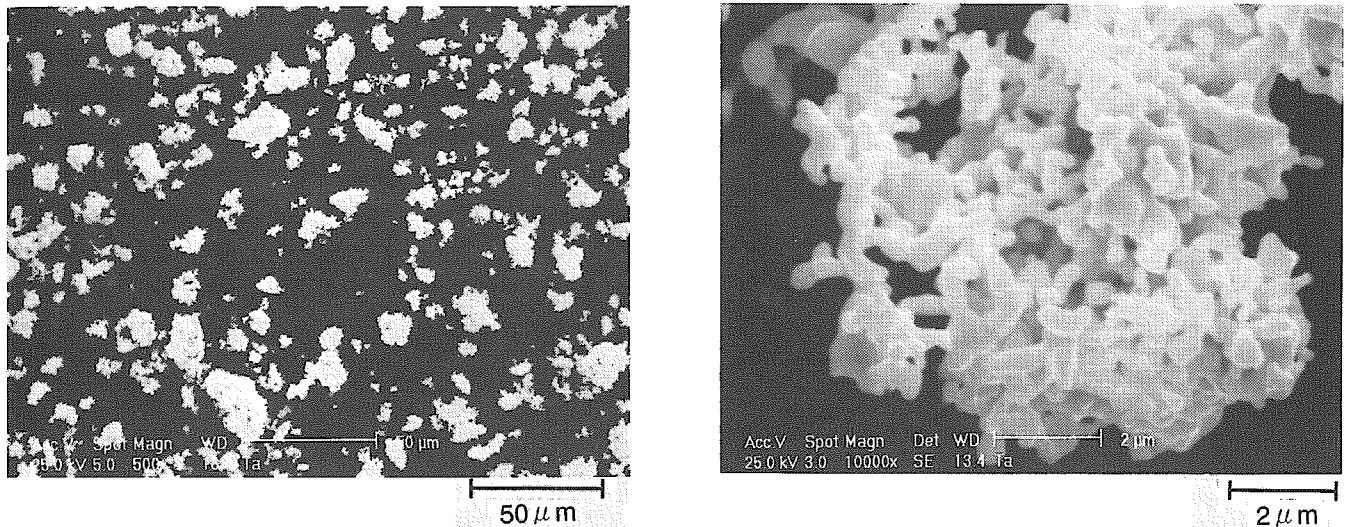


Fig. 1 SEM photographs of tantalum dust sample with two magnifications.  
タンタル試料粉の電子顕微鏡写真

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 (screen openings)	Median particle size, $D_{v,50}$ ( $\mu\text{m}$ )			BET specific surface area ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Mass fraction (wt.%)
	Instrument A	Instrument B	Instrument C		
-22 ( $\mu\text{m}$ )	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)

\*Instrument B : // /wet flow (Nikkiso Co.)

\*Instrument C : // /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、これらのデータは、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、 $\text{bar} \cdot \text{m/s}$ 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填し、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代わりに、取扱い上の安全を考慮してアルミニウムを燃料として

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（1 g 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 k $\Omega$  の抵抗を直列に挿入した。これは、キャパシタのみまた

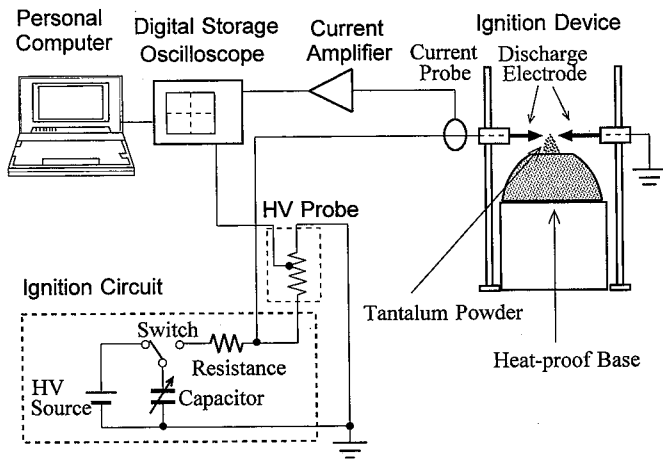


Fig. 2 Apparatus for measuring the MIE of dust layer.  
堆積粉じんの最小発火エネルギー測定装置

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。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 粉じん爆発特性

20 L 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)。データはかなりばらつきを示すが、それらの最大値（平均値）は、 $P_{max} = 750 \text{ kPa (G [ゲージ])}$ 、 $K_{st} = 273 \text{ (bar} \cdot \text{m/s)}$ であった。また、最大爆発時間に対応する爆発下限濃度は  $200 \text{ g/m}^3$  で、この濃度で  $100 \text{ kPa (G)}$  の爆発圧力を生じる。爆発圧力や  $K_{st}$  の最大値を示す粉じん濃度はおおよそ  $4 \text{ kg/m}^3$  で極めて高いが、化学量論濃度 ( $1,270 \text{ g/m}^3$ ) の約 3 倍で通常の粉じん爆発のものとは変わらない。爆発の激しさは、 $K_{st}$  の大きさによってクラス分けされている<sup>2)</sup>。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  $3,000^\circ\text{C}$  であるのに対して、タンタルの融点 ( $3,030^\circ\text{C}$ )、沸点（約  $5,300^\circ\text{C}$ ）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  $1,870^\circ\text{C}$  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  $K_{st}$  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  $D_{v,50}$  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、20 L 球形爆発容器では  $2.0 \text{ MPa (G)}$  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  $100 \mu\text{m}$  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  $2.0 \text{ MPa (G)}$  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はない。

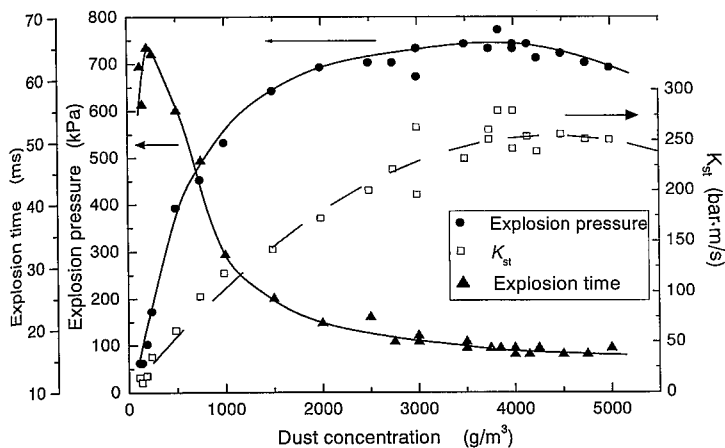


Fig. 3 Plots of explosion pressure,  $K_{st}$  and explosion time data vs. dust concentration for tantalum.  
タンタル粉じん濃度に対する爆発圧力、 $K_{st}$ 及び爆発時間の各データのプロット

### 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、 $10 \text{ mJ} < \text{MIE} \leq 30 \text{ mJ}$  として表され、繰り返し試験において  $10 \text{ mJ}$  では発火しなかったが、 $30 \text{ mJ}$  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>3)</sup>は、 $14 \text{ mJ}$  になる。文献<sup>4)</sup>によると、浮遊粉じんの最小発火エネルギーは  $120 \text{ mJ}$  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。

一方、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  $0.2 \text{ mJ}$  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<sup>4)</sup>は  $3.2 \text{ mJ}$  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  $70 \mu\text{m}$ ) では  $1.3 \text{ mJ}$ 、試料 B (かさ比重 4.5, 体積中位径  $25 \mu\text{m}$ ) では  $30 \text{ mJ}$  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 はほぼ同様のマイクロ構造 (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

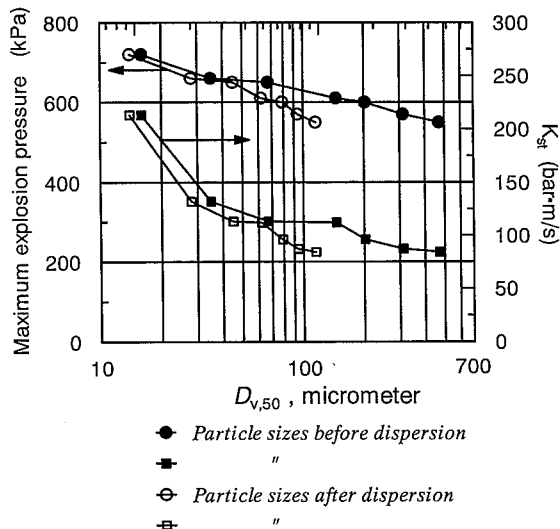


Fig. 4 Plots of explosion pressure and  $K_{st}$  data vs. median particle size before and after dust dispersion.  
粒子中位径に対する爆発特性のプロット

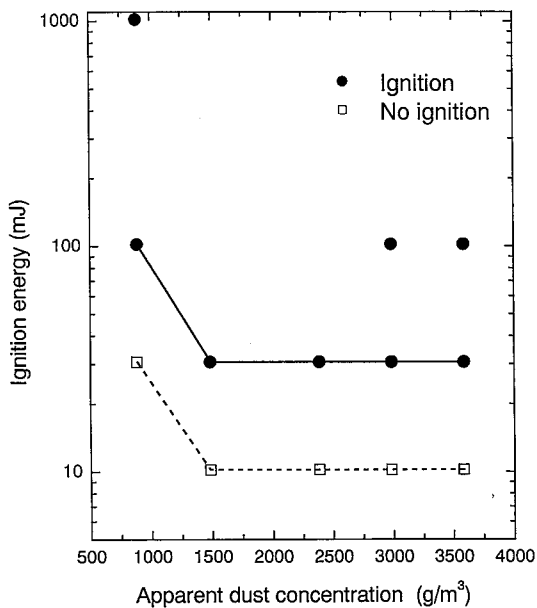


Fig. 5 Ignition energy vs. apparent dust concentration.  
見掛けの粉じん濃度に対する発火エネルギー

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い良導体として機能していると考えられる。 $10 \text{ V}$

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  $8 \times 10^{10} \Omega \cdot m$  (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。

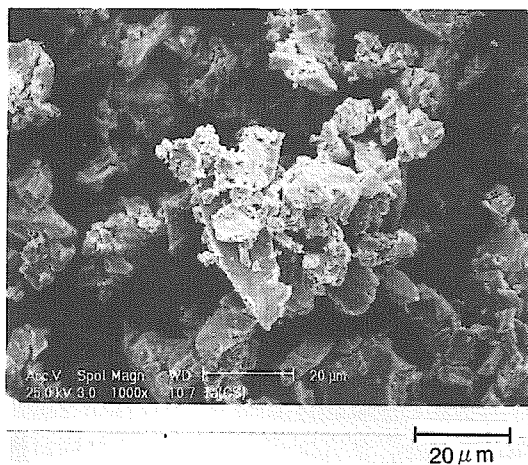
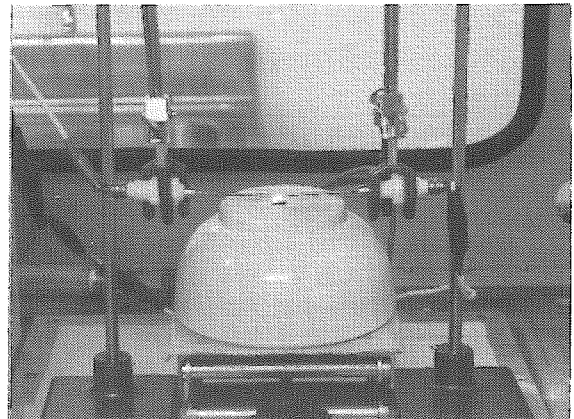


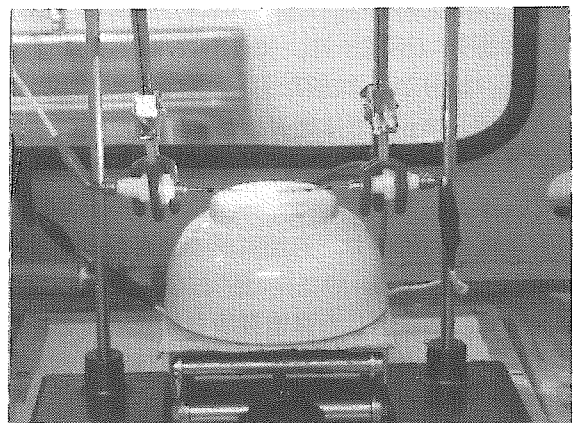
Fig. 6 SEM photograph of a tantalum powder (Sample B).  
タンタル (試料 B) の電子顕微鏡写真

## 4. まとめ

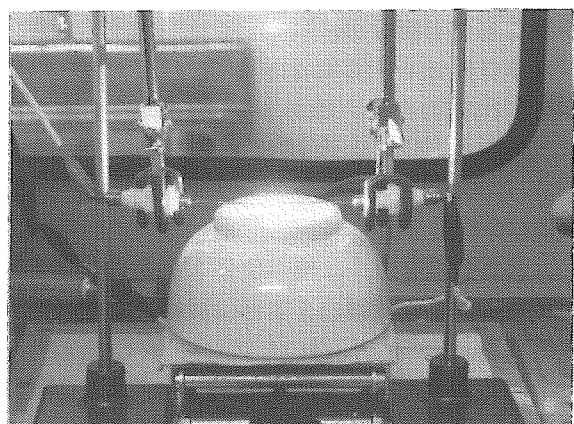
一般に、重金属粉は重力気中では重いため沈降し、浮遊粉じん雲を形成し難いので、粉じん爆発は起き難いと考えられるが、タンタル粉の発火爆発事故が発生したので、重金属の一つであるタンタル試料粉を例



(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、試料分散用高压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、浮遊粉じんでは約 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。

## 参考文献

- 1) J.I. Kroschwitz ed., Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, Vol.22, 3rd ed., John Wiley, New York, p.542 (1985).
- 2) 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)
- 3) C. Cesana and R. Siwek, Mike 3.2 Minimum ignition apparatus, Adolf Kuhner, A.G., Birsfelden, Switzerland (1994), Revised (1999)
- 4) M. Jacobson, A.R. Cooper and J. Nagy, Explosibility of metal powders, RI 6516, US Bureau of Mines (1964)
- 5) M. Hertzberg, I.A. Zlochower and K.L. Cashdollar, Metal dust combustion : explosion limits, pressures and temperatures, 24 th Symp. (Intl.) on combustion, The combustion Institute, p.1827 (1992)
- 6) K.L. Cashdollar, Flammability of Metals and Other Elemental Dust Clouds, Process Safety Progress, 13 (3), p.139 (1994)
- 7) J.A. Senecal, Manganese mill dust explosion, J. Loss Prev. Process Ind., 4, p.332 (1991)
- 8) M. Glor, Hazards due to electrostatic charging of powders, J. Electrostatics, 16, p.175 (1985)
- 9) 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)