

7. ファインセラミックス粉の粉じん爆発危険性*

松田東栄**

7. Dust Explosibility of Fine Ceramic Powders*

by Toei MATSUDA**

Abstract; The explosion characteristics of fine ceramic dust/air mixtures have been investigated experimentally. All tests were conducted at initial pressures of nominally 1.0 bar in a 30ℓ spherical explosion vessel. Fine ceramic powders of non-oxide compounds, which falls in four groups of carbides, nitrides, borides and silicides, were used. Average particle sizes of the dusts mostly lay between 1 and 10 μm. The explosion parameters measured for each test were the lean limit of explosibility, the maximum explosion pressure and the maximum rate of pressure rise. The lean limit of explosibility was defined as the minimum concentration of dust in a cloud required to sustain the flame propagation, and obtained from the longest value of the time to a peak pressure, reflecting the slowest flame propagation from the ignition source to the vessel wall.

The results of these tests are presented in Table 1. Among 29 kinds of dusts, 22 kinds including heavy metal compounds were ascertained to have dust explosion hazards when dispersed in the presence of an ignition source. Carbides of titanium, vanadium, zirconium and niobdenum were found to show violent explosions in the dust clouds with high values of the maximum pressure rise rate. Tungsten compounds of silicide and boride could not be ignited, but the tungsten carbide with mean particle size of 0.7 μm exploded in the test with a 10 kJ pyrotechnical ignitor. The influence of effective ignition energy on the maximum rate of pressure rise and the lean limit of explosibility was studied, and discussion was made on the relationship between the enthalpies of complete combustion reactions and the explosion parameters obtained.

Keywords; Dust explosion, Fine ceramic powder, Lean limit of explosibility

7.1 ま え が き

親素材物質の一つにファイン（または、ニュー）セラミックス材料があり、これを用いて種々の応用製品が製造されている。耐摩耗、切削、強度、潤滑などの機械的機能や絶縁、導電、半導性などの電気・電子的機能ばかりでなく、光学機能や生化学機能などに優れた性質を持つファインセラミックスは、多

くの可能性を秘めた素材物質として注目されている。セラミックスがこれらの価値ある機能を発揮するためには、高度に精選し、精密に調整した化学組成の原料粉末を用いる必要がある。その結果、サブミクロンから数ミクロンの平均粒径の原料粉末が製造され、焼結加工して製品化されている。

ところで、セラミックスは、通常、金属元素と非金属元素からなる化合物で、酸化物と非酸化物のセラミックスに大別される。非酸化物セラミックスは、金属の炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物などが

*1992年6月24日第22回安全工学シンポジウムにおいて発表

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

ら成る。これらの構成元素からみて、粉じん爆発の可能性は否定できないが、重金属を含む化合物がはたして粉じん爆発を起こすかどうかは不明の点が多い¹⁾。実際、炭化チタン (TiC)²⁾ および炭化ジルコニウム (ZrC) の粉じん爆発事故が発生しているが、その他の化合物については、Bretherick の危険物ハンドブック²⁾ で指摘されている 1, 2 の化合物以外、それらの公表データはほとんど見あたらないので、実験室的規模でセラミックス原料粉の爆発特性値を測定して粉じん爆発危険性を明らかにした。

7.2 実験装置および試料

SUS 製 30ℓ球形爆発容器³⁾ を使用して、爆発下限濃度、最大爆発圧力、最大圧力上昇速度などの粉じん爆発特性値を測定した。爆発容器内の底部に置いた秤量済み試料粉を圧縮空気で分散させる方法で、任意の濃度の浮遊粉じん雲を爆発容器内に形成した。粉じん濃度は、秤量分を爆発容器容積で除した値で表した。圧縮空気は、10 bar・G で充填した約 30ℓの空気貯槽の電磁弁を一定時間開放して放出した。放出量は、-0.6 bar・G に真空引きした爆発容器内に空気が噴出して、同容器内圧力が大気圧 (0 bar・G) になる量で、これは電磁弁の開放時間で決まる。この時間は、リレー式タイマーで制御した。着火は、硝酸バリウム、過酸化バリウムおよびアルミニウムからなる化学混合物 (2.3g, 熱量 10 kJ) を用い、容器中心でこれを白金線の溶断により起爆して着火源とした。着火遅延時間は、標準粉体の石松子を使用して、それらの特性値が文献値¹⁾ に一致するように定めた。実験は、室温 (10-16°C) で行い、圧力は 2 個の歪ゲージ式圧力変換器を使用してデジタルオシロスコープ (12 ビット, サンプルング速度 1 ms/ポイント) に記録した。

実験に使用した試料は、セラミックス用として製造されている金属の炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物で、試料名と平均粒径を Table 1 にまとめて示した。

7.3 実験結果および考察

7.3.1 爆発下限濃度

密閉 (定容) 爆発容器を使用した粉じん爆発下限濃度の測定法には、いくつかの批判がある。密閉容器を使用するため、伝ば火炎を直接観察できないからである。そのため、通常、わずかな上昇圧力に基づ

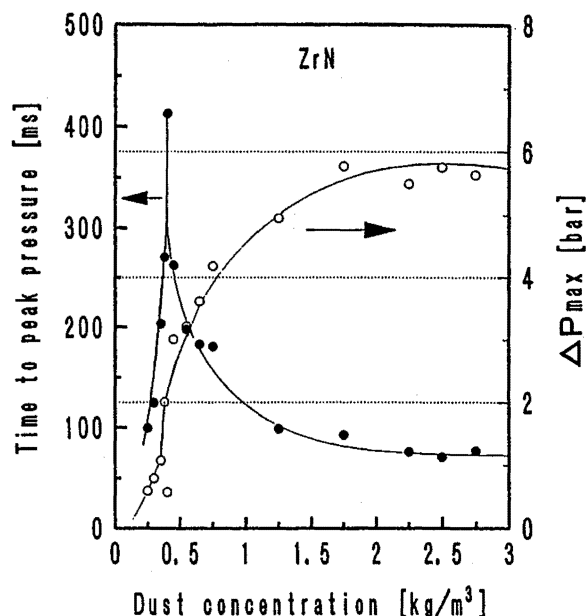


Fig. 1 Variations of explosion pressure and time to peak with dust concentration
窒化ジルコニウムの粉じん濃度に対する爆発圧力と燃焼時間の変化

いて爆発の有無の判定を行うが、その基準は測定者によって異なる場合があり、同一試料でも文献値は一致しない原因にもなっている。着火源として化学着火剤を使用する場合は、着火源自身による圧力の発生が記録されるので、爆発圧力からこれらの圧力を差し引いた圧力値が、ある基準値を越えた場合を爆発したと判定することがある。その基準値は研究者によって異なるが、ドイツでは⁴⁾、着火源による発生圧力とわずかに異なる 0.1 bar 程度の上昇圧力が認められれば爆発したものと判定している。しかし、ここでは、着火源周辺でのみ粉じんが燃えただけで、あるいは着火源に触れて管壁に沈降した粉じん堆積物が赤熱した場合でも、微小圧力が記録される恐れがあり、粉じん雲中での火炎伝ばには至らない場合を爆発有りとして判定するケースがある。さらに、化学着火剤量を増せばより大きな火種核が形成され更に低い下限濃度が得られる可能性がある。Herzberg ら⁵⁾ は、メタンの下限濃度での現象に関連させて、このような基準値として圧力比 (爆発圧力/初圧) = 2 および最大圧力上昇速度 = 1.5 bar/s を採用して、下限濃度を判定した。

本研究では、粉じん爆発下限濃度の指標として燃焼時間を採用した。Fig. 1 に、一例として、窒化ジ

Table 1 Explosion characteristics of some fine ceramic powders dispersed in air
セラミックス原材料粉の粉じん爆発特性値

Ceramic Powder	(formula)	Average particle diameter (μm)	Lower limit of explosibility (g/m^3)	Maximum explosion pressure (bar)	K_{st} (bar·m/s)	Time to peak pressure (ms)
Titanium Carbide	(TiC)	1.3	130	7.5	239	25
Vanadium Carbide	(VC)	1.5	140	6.8	222	24
Zirconium Carbide	(ZrC)	2.3	150	7.8	287	24
Niobium Carbide	(NbC)	1.1	190	7.1	190	30
Molybdenum Carbide	(Mo ₂ C)	3.4	410	5.3	72	50
Tantalum Carbide	(TaC)	2.3	2,310	6.0	38	104
Tungsten Carbide	(WC)	0.7	780	4.2	21	135
Titanium Nitride	(TiN)	1.6	290	6.0	87	46
Vanadium Nitride	(VN)	6.6	1,460	4.2	161	69
Chromium Nitride	(Cr ₂ N)	6.0	1,580	4.9	141	44
Zirconium Nitride	(ZrN)	5.8	380	5.8	56	72
Niobium Nitride	(NbN)	7.3	-	-	-	-
Tantalum Nitride	(TaN)	3.3	-	-	-	-
Titanium Boride	(TiB ₂)	2.4	140	6.2	131	33
Chromium Boride	(CrB)	9.1	200	4.7	40	79
Zirconium Boride	(ZrB ₂)	2.0	270	6.7	140	37
Niobium Boride	(NbB ₂)	1.6	360	6.1	70	54
Molybdenum Boride	(MoB)	4.4	-	-	-	-
Lanthanum Boride	(LaB ₆)	1.6	220	6.9	127	44
Tantalum Boride	(TaB ₂)	0.9	440	6.3	80	49
Tungsten Boride	(WB)	3.6	-	-	-	-
Titanium Silicide	(TiSi ₂)	3.2	630	6.2	39	90
Chromium Silicide	(CrSi ₂)	3.3	520	6.4	76	56
Zirconium Silicide	(ZrSi ₂)	3.3	150	7.6	241	26
Niobium Silicide	(NbSi ₂)	4.1	500	6.1	56	67
Molybdenum Silicide	(MoSi ₂)	3.9	-	-	-	-
Tantalum Silicide	(TaSi ₂)	3.2	610	5.7	46	86
Tungsten Silicide	(WSi ₂)	3.3	-	-	-	-
Silicon Nitride	(Si ₃ N ₄)	0.6	-	-	-	-

- No explosion

ルコニウムの粉じん濃度に対する燃焼時間と爆発圧力 (ΔP_{max}) の測定データをプロットした。ここでいう燃焼時間とは、着火源を起爆してから爆発圧力のピーク (最高値) に至るまでの時間である。着火源 (10 kJ) のみの燃焼時間は、約 20 ms であったが、燃焼時間にはこの時間も含めるものとする。Fig. 1 によると、爆発圧力が比較的高い濃度範囲では燃焼時間も短い、粉じん濃度の減少に伴って爆発圧力が次第に低下しそれとともに燃焼時間は逆に長くなる。さらに濃度が減少すると、爆発圧力は連続的に低下するにも拘らず、燃焼時間は極大値 (420 ms) に達した後は急激に減少する。

通常、爆発圧力のピーク値は、伝ば火炎がほぼ容

器壁に達した時点で達成されるとみなされる。粉じん濃度が爆発下限濃度に接近するにつれて、火炎の伝ば速度は小さくなるので、燃焼時間はより長くなる。そして、爆発下限濃度において伝ば速度 (燃焼速度) は最小の限界値を取ると考えられるので、燃焼時間は極大値を取る。このように、粉じん濃度に対する燃焼時間の変化は、下限濃度側では L 字形の連続したものであり、下限濃度は燃焼時間のある極大値 (有限値) に対応すると考えられる。密閉容器内での乱れのある粉じん雲中での伝ば火炎の形態は複雑で、球状火炎に近い爆発火炎から限界近傍での浮力や膨張ガスに支えられた上方伝ば火炎までその火炎形態は、必ずしも一様で連続したものにはならない。

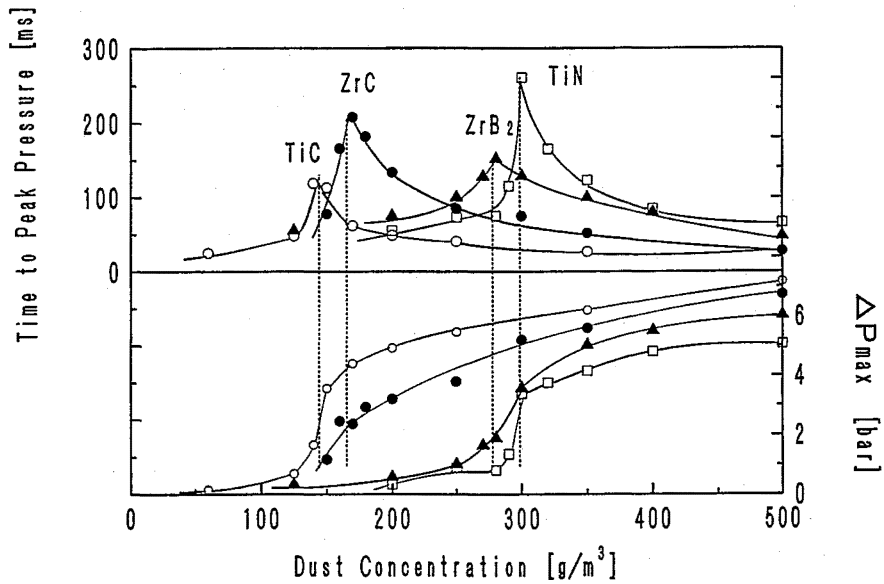


Fig. 2 Variation of explosion pressure and time to peak near lean limits
 下限濃度付近における爆発圧力および燃焼時間の変化

しかし、粉じん濃度が減少するにつれて爆発圧力や圧力上昇速度などのデータはみな連続した減少傾向を示し、通常、それらの値はゼロに限りなく近づく。着火源近傍での部分的な火炎伝ばに基づく圧力の発生を考慮して、これらのデータから下限濃度を判定するとすれば、誤差範囲の小さな変化を対象としなければならないであろう。その点、燃焼時間の下限濃度近傍での変化は変曲点を持つ明白なもので、その変曲点は爆発容器中心から器壁まで火炎が伝ばしたことに対応する極限の粉じん濃度に近いものと考えられる。変曲点よりも粉じん濃度の低い場合においては、火炎が途中でしか伝ばしないので、ピーク圧に達する時間は見かけ上小さくなる。実測データでは、必ずしも極限の燃焼時間を測定できるとは限らない。その場合は、実験で得られた燃焼時間のうちの最大値に対応する粉じん濃度より 10 g/m^3 低い濃度を下限濃度とする。以上、密閉容器中での粉じん爆発下限濃度を決定する上で、燃焼時間のデータは、部分的な燃焼と容器壁までの伝ば火炎を区別できる指標とすることができるものと思われる。

Fig. 2 には、幾つかの粉じんの下限濃度近くでの爆発圧力と燃焼時間の測定データを比較した。これによると、燃焼時間の極大値から定まる下限濃度は、いずれの試料粉でも爆発圧力（着火源による発生圧力

を差し引いた値）がほぼ 2.0 bar （差圧）に対応することが分かる。初圧は大気圧 (0 bar-G) であるので、下限濃度におけるこの対応は上述の Hertzberg らの下限濃度の判定基準よりも高く、圧力比（爆発圧力 / 初圧）= 3 に相当する。また、下限濃度付近の爆発圧力の変化は連続しているものの、詳細に見ればかなり急激なものである。このような結果から、下限濃度の判定には、燃焼時間と並んで爆発圧力のデータも利用できるものと思われる。しかし、下限濃度近くでの爆発圧力上昇速度のデータは変化が小さく、これらの指標には向かないように思う。

7.3.2 爆発特性値

30ℓ球形爆発容器（着火エネルギー、 10 kJ ）を用いて測定した各種セラミックス粉じんの爆発特性値データを、Table 1 にまとめて示す。表中の K_{st} は、最大爆発圧力上昇速度を 1 m^3 爆発容器中での相当値になるように、 $K_{st} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$ によって規格化した値である。測定データによると、試料粉じんはサブから数ミクロンまでの比較的細かい粒子であるためか、密度のとりわけ大きいタンタルやタングステンの一部の化合物も爆発危険性を示す。ここで用いた試料の金属単体の燃焼熱 ($-\Delta H_c$, 298 K の標準生成エンタルピー⁷⁾ から求めた、該산화物中の一金属原子あたりの値) は、大きい順に、

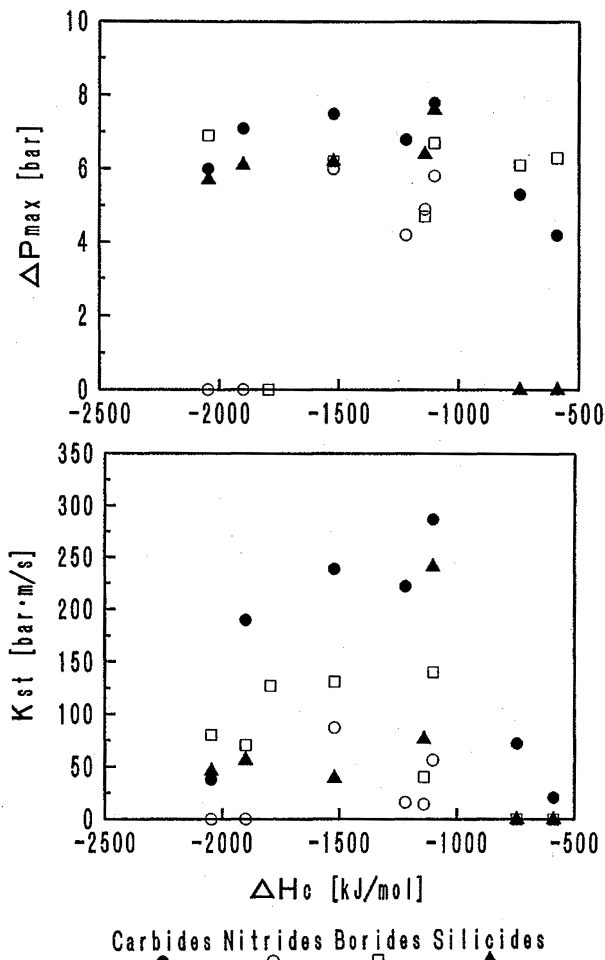


Fig. 3 Plots of ΔP_{max} and K_{st} versus standard enthalpy of metal combustion
 金属の燃焼熱に対する最大爆発圧力および K_{st} のプロット

Zr (ZrO_2)	: 1100.6 kJ/mol
Ta (Ta_2O_5)	: 1023.0
Nb (Nb_2O_5)	: 949.6
Si (SiO_2)	: 910.9
La (La_2O_3)	: 896.9
Ti (Ti_2O_3)	: 760.5
Mo (MoO_3)	: 745.1
B (B_2O_3)	: 636.4
V (V_2O_3)	: 609.4
W (WO_2)	: 589.7
Cr (Cr_2O_3)	: 569.9

となるが、これを反映してジルコニウムやチタン化合物は、比較的大きい爆発危険性を示す。また、タンタルの大きい燃焼熱は、タングステンのホウ化

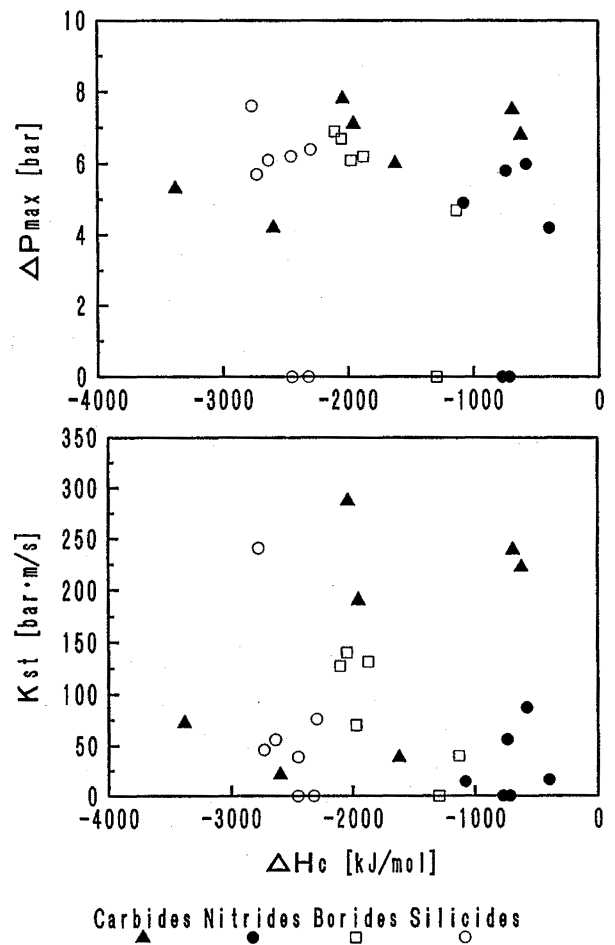


Fig. 4 Plots of ΔP_{max} and K_{st} versus standard enthalpy of compound combustion
 化合物の燃焼熱に対する最大爆発圧力および K_{st} のプロット

物やケイ化合物が爆発しないのに対して、タンタルのそれらの化合物は爆発危険性を示す理由になっていると見なすこともできる。

最大爆発圧力は粉じん混合気の内在水素エネルギーを反映するものであると考えれば、金属の反応性を別にして、同一化合物中での最大爆発圧力の大きさも、ほぼ燃焼熱を反映するだろうと見なすことができる。ちなみに、化合物中に金属単体（ケイ素およびホウ素を除いて）の燃焼熱に対して最大爆発圧力および K_{st} 値をプロットすると、Fig. 3のようになる。もとより、爆発特性値は粒径の影響なども強く受けるので、このような比較にはあまり大きな意味はないと思われるが、同族化合物内ではそのような傾向がわずかにあるようにも受け取られるが、燃焼熱が大きいものでも爆発しないものがあり明快な関連性は見

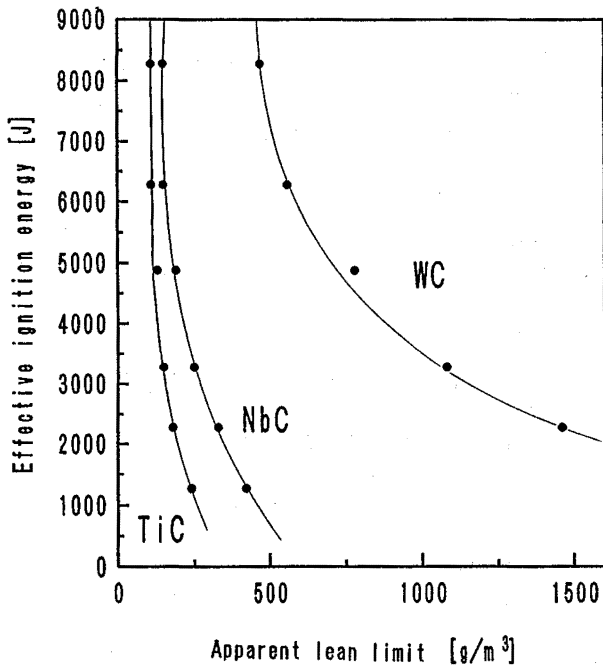


Fig. 5 Effect of effective ignition energy on apparent lean limit of explosibility for carbide dusts
 金属炭化物 3 種の実効着火エネルギーとみかけの下限濃度の関係

られない。 K_{st} においては、データはさらにばらついており、炭化物が比較的大きな K_{st} 値を取るものの、金属酸化物の生成エンタルピーとの関連性はないに等しい。

爆発危険性は、金属もしくは無機元素単体の危険性に依存するばかりでなく、当然、結合相手によっても異なる。ここで示した範囲では、一般に、炭化物（金属カーバイド）の爆発危険性は高いといえるが、他のケイ化物から抜きんでて、ケイ化ジルコニウムの K_{st} 値だけは炭化物のそれに近く、危険性が大きい。結合相手の元素の燃焼熱を較べれば、 $Si > B$ であるが、ジルコニウムを除いてホウ化物の方が危険性が大きい傾向がある。上記と同様に、Fig. 4 には、各化合物の完全燃焼反応の生成熱と最大爆発圧力および K_{st} のデータをプロットした。ただし、エンタルピーデータの不足しているものは除いた。

これによっても、Fig. 3 以上に何らかの関連性を見いだすことは困難である。このことは、爆発反応が完全燃焼反応から大きく偏向することを示唆するとともに、試料の結晶構造や個々の化合物粒子の化学反応性がそれぞれ異なることに起因して爆発特性が与えられる場合があると考えられる。しかし、個々の

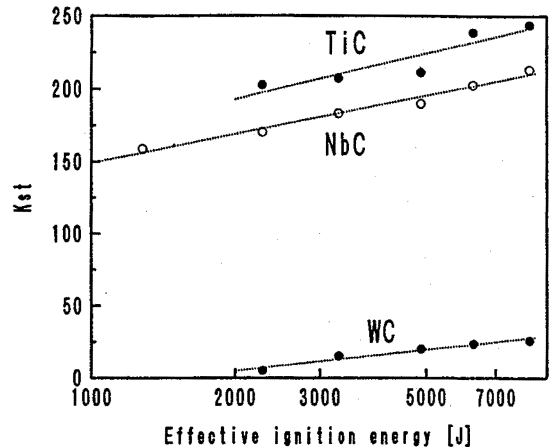


Fig. 6 Effect of effective ignition energy on K_{st} for three kinds of metal carbides
 金属炭化物 3 種の実効着火エネルギーと K_{st} の関係

粒子の実際の燃焼反応の検討は今後必要であるが、爆発後の残渣は金属酸化物特有の呈色が認められることから、金属の燃焼は明らかであり、2 bar 以上の高い圧力は爆発現象によるものであろう。

化合物の中には窒化バナジウムのように極めて硬く安定な物質もあるが、ここで使用した原材料粉は、一般に、いわゆる成形して焼結されたセラミックスとは異なるので、微粉状態では表面積が増し、燃焼・爆発に至る場合があるといえる。しかし、例えば、金属ケイ化物のように、ケイ化物の化学結合の性質は金属結合と考えられるもの、イオン結合と考えられるもの、共有結合性を示すものなど様々なものがあり、通常原子価の概念からは説明できない化学組成式の化合物も存在し、中には良く燃えるものもある⁸⁾。

以上の比較には、いくつかの例外がある。例えば、炭化タンタルの下限濃度は極めて高く、炭化タングステンそのものの3倍近い。それらの原因の一つは、表面燃焼形式の金属の燃焼に大きな影響を持つ平均粒径の相違にあるのではないかと考えられる。

一般に、セラミックス原料粉は密度が極めて大で浮遊し難いと思われるが、30ℓ爆発容器中では微粉の分散による粉じん雲の形成は容易で、最大爆発圧力及び K_{st} を示す粉じん濃度は極めて高い。Fig. 1 の ZrN の例では、約 2 kg/m^3 の濃度で最大爆発圧力が達成された。また、爆発後、容器内には粒状の残渣が見られることから、粒子は完全燃焼するわけではなく、火炎中で溶融金属等が凝集し容器壁で冷却されるこ

となどが推定される。

7.3.3 爆発下限濃度と着火エネルギーの関係

ISO規格などでは⁶⁾、粉じん爆発特性値は、通常、10 kJの化学着火剤（火薬）を使用して測定することを定めている。しかし、重金属を含むセラミックス粉のように爆発しにくい粉じんでは、爆発特性値に及ぼす着火エネルギーの影響は不明である。Fig. 5は、みかけの下限濃度に及ぼす実効着火エネルギーの影響について示したもので、同エネルギーは着火源による圧力上昇から求めた値である $((5/2) \cdot VdP)^5$ 。ここで使用した10 kJの着火源は、実効エネルギー4.88 kJに相当した。一般に、爆発下限濃度は着火エネルギーに依存しない特性値として定義されるが、Fig. 5によると、炭化タングステンなどでは着火エネルギーの影響を大きく受け、10 kJの化学着火剤による下限濃度のデータは単にその着火源による着火限界濃度（みかけの下限濃度）でしかないことが分かる。炭化チタンや炭化ニオブでも、使用した10 kJの着火源はなおも十分なものではなく、実効エネルギー約6 kJ以上の着火源を使用して初めて爆発下限濃度が与えられることになるだろう。

ところで、上記のように、このような大きなエネルギーの着火源を密閉容器内で起爆すれば、着火源自体によるかなりの圧力が発生する。従って、火炎の伝ばは加圧下の著しく乱れた雰囲気下での現象であり、測定データはそれに対応したものである。定義による爆発下限濃度は、火炎の伝ば限界に対する濃度限界であるが、ここで求めたような密閉容器内では、着火源ばかりでなく、粉の分散法などを含む測定装置・方法に依存する流体力学的な影響を、火炎の伝ばは強く受けるので、Table 1の下限濃度データはこの装置での相対的な値であることに注意する必要がある。

一方、Fig. 6は K_{st} に及ぼす着火エネルギーの影響を示したもので、下限濃度ばかりでなく、最大圧力上昇速度（ K_{st} 値）も着火エネルギーの影響を受ける。この図から、最小発火エネルギーの予想が可能で⁹⁾、炭化チタンおよび炭化ニオブのそれはそれぞれ5.9および1.2 Jまで外挿できるが、炭化タングステンのそれは1,463 Jになる。これらの推定から、

K_{st} の比較的大きいセラミックス粉は、粉じん爆発の発火危険性も高いようである。

7.4 結語

金属の炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物など29種のファインセラミックス粉の粉じん爆発危険性を、30ℓ球形爆発装置を使用して測定したところ、22種が爆発性を有することが分かった。すでに、我が国では炭化ジルコニウムの粉じん爆発事故が発生しているのので、これらの取扱いにはそれなりの注意が必要である。

(平成5年1月25日受理)

参考文献

- 1) 中央労働災害防止協会編、ファインセラミックス製造工程の安全衛生管理、p.123、中央労働災害防止協会、(1988)。
- 2) L. Bretherick, Handbook of Reactive Chemical Hazards, 2nd ed., p.56 & 330, (1979), Butterworths, London-Boston; 吉田忠雄, 田村昌三監訳, 危険物ハンドブック, 丸善(1987)。
- 3) 松田東栄, 本特別研究報告, RIIS-SRR-NO.12, p.37, (1993)。
- 4) BIA/BVS/IES, Brenn- und Explosions-Kenngrößen von Stauben, Erich Schmidt Verlag, (1987)。
- 5) M. Herzberg, et al., Proc. of the 18th Intl. Symp. on Comb., p.717-729, The Combustion Institute, Pittsburgs, (1981)。
- 6) ISO-6184/1, International Org. for Standard, (1985); ASTM/E 1226-88, Standard Test Method for Combustible Dusts, (1988)。
- 7) 横河晴美, 化学技術研究所報告 Vol.83 (別冊号), p.27, (1988)。
- 8) 宇田川重和, 柳田博明, 須藤儀一編著, ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物, 講談社サイエンティフィック, (1982)。
- 9) W. Bartknecht, Dust Explosions, Springer-Verlag, Berlin, (1989)。