

## 8. 金属ケイ素の粉じん爆発危険性\*

松田東栄\*\*

## 8. Dust Explosion Hazards of Metallic Silicon\*

by Toei MATSUDA\*\*

*Abstract*; Silicon is an important element in view of engineering development of modern high technology, as it is extensively used in industries of semi-conductor, organic silicon chemistry or fine ceramics. Fine metallic silicon powders, however, give rise to dust explosions.

In this report, explosion characteristics of silicon powders with different surface states and particle sizes have been investigated experimentally, using a large-scale vertical test tube, a Hartmann-type test apparatus, a 419-*l* egg-shape test vessel and a 30-*l* spherical test vessel.

Lower limits of the explosibility were measured in the vertical tube for silicon dusts of A, B and C. The dust C, crashed mechanically in air, showed no explosion in the vertical tube with ignition sources of electric spark and chemical ingitor, but demonstrated violent explosions in the Hartmann apparatus. The dust A and B, prepared in argon gas atmosphere by mechanical and chemical methods, respectively formed propagating flames in the vertical tube. The results suggest that ignitability will be inhibited by the silicon oxide layer on the surface of the particles, but explosion severity will not be affected by the surface states. Values of the lower limits obtained in the 30-*l* vessel were smaller than those measured in the vertical tube, depending on the differences in turbulence. More turbulent mixtures would give smaller value of lower limits of explosibilities. A relation between the lower limits versus the average particle diameter is given in Fig. 3. The silicon dust with mean particle size of 65  $\mu\text{m}$  did not explode.

The explosion parameters defining the comparative violence of the explosion for a given system depend on dust concentration of the mixture. Fig. 7 presents the variation of the explosion pressure and the maximum rate of pressure rise, i.e.,  $K_{st}$ , normalized to vessel volume on the Cubic Law, with dust concentrations. The maximum explosion pressures decrease gradually to nil as shown in Fig. 3 with increasing particle sizes. The  $K_{st}$  values were largely influenced by the mean size of the particles (Fig. 9). Thus, fineness of the silicon powders increases explosion propagating rate in accordance with expectations. The maximum value of the explosion parameters were observed to attain at the higher dust concentrations with increasing particle sizes. It is general observation that the maximum explosion parameters are obtained under conditions of excess dust charge.

Upper limit of explosibility of the dust C was not observed even at the high dust concentration of 6  $\text{kg}/\text{m}^3$  in air, but the upper limits were apparently present for the mixtures diluted with

---

\*1990年12月第23回安全工学研究発表会, および1991年12月第24回安全工学研究発表会において発表

\*\*化学研究部 Chemical Safety Research Division

nitrogen, that is, oxygen contents of 8 and 6% by volume. Definition of the lower and upper limits of the explosibility was given by two long delayed values of time to peak pressure from striking the ignition source, or duration of combustion. The times to peak pressures against dust concentration indicated J-letter variation and fluctuated considerably at higher concentrations in those reduced oxygen atmospheres. The reason for this scatter of data would be attributed to turbulent mixing of the mixtures. Oxygen is consumed in the presence of excess dust for full combustion under turbulence, which means that the oxygen content per unit volume of the mixture would be the factor determining the upper limits. Limiting oxygen concentrations for five silicone powders in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas atmospheres were determined on the criterion of full flame propagation to the vessel wall. The limiting oxygen concentrations gradually increase from the minimum of approximately 4 vol. % when particle size increases. Thus, the most experimental data seem to show that the combustion process is heterogeneous, in which the surface reaction depends on surface area of particles.

Poly-dimethyl-silylene powder was also tested in the 30-l spherical vessel, and the data were plotted in Fig. 12. It can be seen that both maximum pressure and  $K_{st}$  are extremely high, suggesting explosion hazard as severe as gaseous explosion. Infrared spectra of the solid residues after the explosions implied combustion of methyl radicals of the polysilane.

**Keywords;** Silicon powder, Dust explosion, Limit of explosibility, Polysilane

## 8.1 ま え が き

いわゆるハイテクと呼ばれる高度現代技術の基盤となっている材料開発の面から見ると、ケイ素は新素材物質の代表的元素である。素材としての金属ケイ素（シリコン）は、半導体やニューセラミックスなどのファインケミカルとしての無機ケイ素化合物の原材料であるばかりでなく、大きな広がりを示しつつある有機ケイ素化学の構成元素としても工業的な利用度が高い。

しかし、原材料や中間原料が、微細な粉体として扱われる場合があり、粉じん爆発の危険性がある。ケイ素の燃焼熱はアルミニウムのそれを超えるほど大きく、アルミニウム粉じん以上の大きな爆発危険性が考えられるが、アルミニウムは高温で蒸気圧が高いのに対してケイ素は極めて低いなどの理由で燃焼形態が異なることが予想され、それらが爆発危険性にどのように反映されるかなど不明の点も少なくない。また、燃焼生成物が固体であることも、有機粉じんなどとは異なる大きな特徴である。これまでのところ、ケイ素の粉じん爆発危険性はいくつか報告されているが<sup>1-3)</sup>、爆発特性値データは不足しており、十分解明されていない面もあるので、金属ケイ素粉の空気中における爆発下限濃度、最大爆発圧力、爆発圧

力上昇速度、および限界酸素濃度などを測定して、ケイ素粉の粉じん爆発危険性を検討した。また、有機ケイ素化合物の一つであるポリシラン (Me<sub>2</sub>Si)<sub>n</sub> の粉じん爆発特性値についても併せて述べた。

## 8.2 試料および実験装置

### 8.2.1 粉体試料

使用したケイ素粉体は試料 A から H までの 9 種類で、その原材料は試料 A：半導体用多結晶粉碎物（アルゴン雰囲気中）、試料 B：シラン熱分解生成物（アルゴン雰囲気中）、試料 C～H：工業用金属ケイ素粉砕物（空気中）で粒度分布の異なるものである。この中で、試料 A は調整が困難で高価であること、試料 B はかさ密度が極めて小さく取扱い難いことなどの理由で十分な量が入手できなかったため、爆発実験には主に試料 C 以下の粉体を用いた（試料 A, B, C のかさ密度：2.5, 0.05, 2.5 g/cm<sup>3</sup>）。

試料 B 以外の粒度分布は、乾式レーザ回析散乱法（商品名 Malvern Master Sizer 粒度分布測定装置使用）で測定し、個数基準の重量平均径  $d_{4,3}(\mu\text{m})$  で示した。その結果、試料 C～H の（平均径、分布幅）の測定値は、C(2.5, 2.2), D(7.7, 3.7), E(11.7, 2.6), F(16.7, 1.7), G(37.4, 1.9), H(65.0, 1.6) であった。分布幅 (span) は、体積平均径で表示した分布の

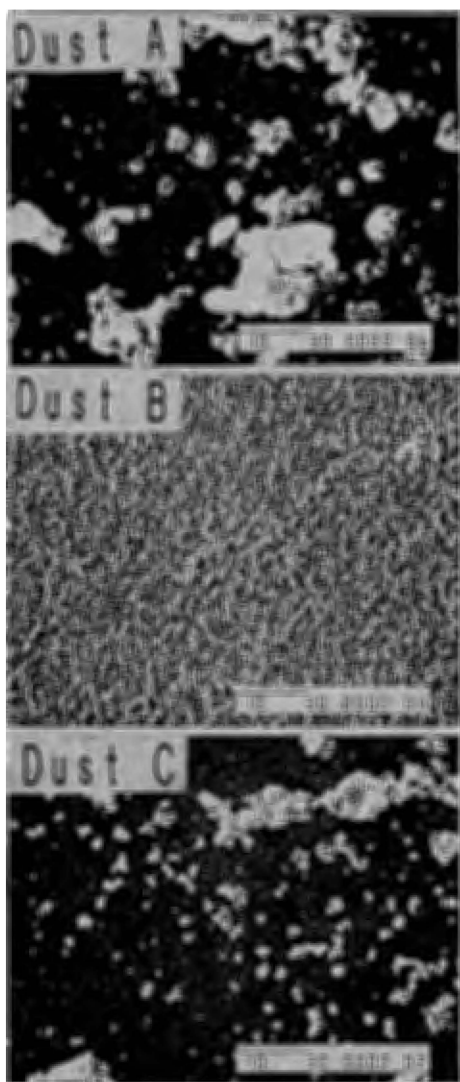


Photo 1 Electron microscope photographs of dust A, B and C  
試料 A, B, C の電子顕微鏡写真

10%及び 90%平均径から求め、 $100 \cdot (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ を示す。試料 A の測定値は、(18.5, 2.7)であった。また、この方法による試料 B のそれは、B(2.0, 2.5)であったが、電子顕微鏡などの観察から著しく凝集していることがわかったので、試料 A は超音波を使用した湿式で粒度分布を測定した。それによると、体積平均径は  $0.2 \mu\text{m}$  であった。

試料 A, B, C の酸素含有量は、それぞれ 0.15, 3.5, 0.51wt.%で、Photo 1 は、これら 3 種類の試料の電子顕微鏡写真を示す。試料 B は化学的に形成された極めて微細な粉で多少の水素を含むことが予想されるが、マッチ火の着火によって層状堆積粉じん上

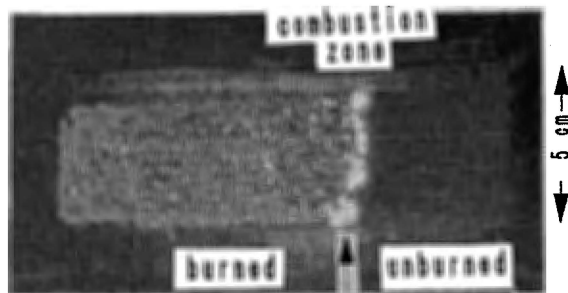


Photo 2 Smoldering combustion of dust layer (dust B)  
試料 B の堆積層の無炎燃焼状況

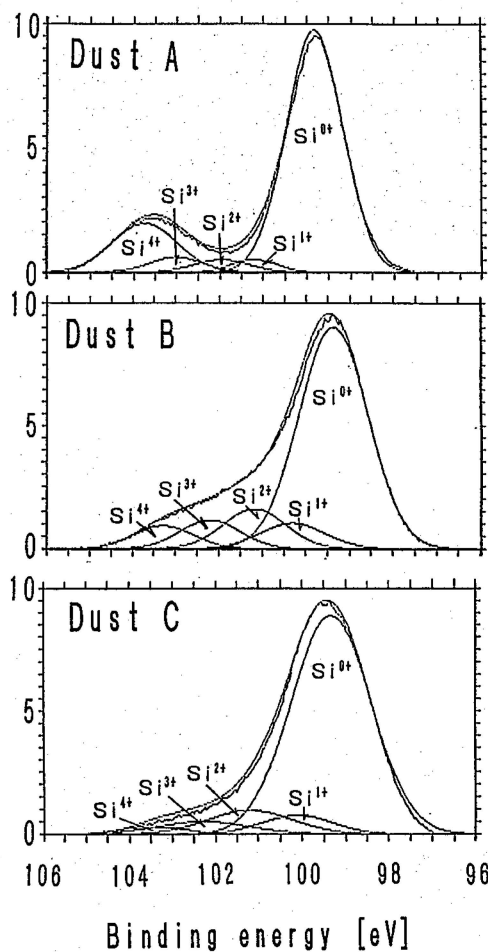


Fig. 1 Si2p-Spectra in ESCA for dust A, B and C  
試料 A, B, C の ESCA-Si2p スペクトル

を無炎燃焼帯が伝ばするように、活性の高い試料であった。Photo 2 は、その伝ば状況を示す。

さらに、Fig. 1 は 3 種類の試料の粒子表面の ESCA

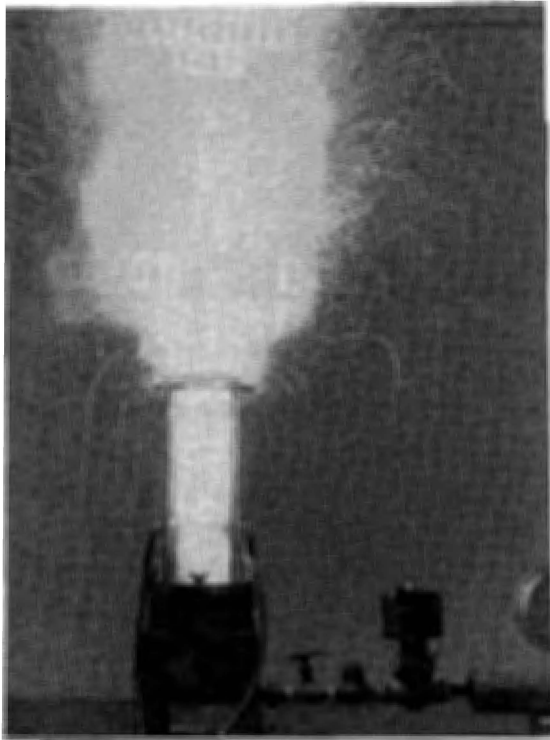


Photo 3 Explosion flame of dust C in Hartmann-type test apparatus.  
ハートマン型試験装置における試料 C の爆発火炎

(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) による分析結果を示す。最表面はどれも酸化皮膜でおおわれているので、イオン衝撃スパッタリングを行った後の分析であり、試料 A は未知成分を含み、ピーク面積は相対的な割合を示す。Si<sup>1+</sup>は Si の 4 本の結合手の内 1 本だけが酸素と、他は近隣の Si と結合している状態を示し、Si<sup>4+</sup>は SiO<sub>2</sub>に相当するが、試料 B では中間的な酸化状態が他の試料よりも多いことが分かり、活性の高い原因ともなっているようである。しかし、室温では、酸素原子はバルク Si 中には容易に拡散できないため、一層程度の表面酸化層が形成された段階で酸素吸着がほぼ飽和すると考えられるので<sup>6)</sup>、空気中で機械粉碎した試料 C (~ H) においても、とりわけ酸化物が多いことはない。試料 A は、不活性ガス中に保存し、実験直前に空気中に取り出して使用したが、他の試料は空気中に保管した。

### 8.2.2 実験装置

粉じん爆発実験装置は、96.5ℓの大型垂直管装置（銅管内径 255 mm, 長さ 945 mm<sup>4)</sup>、30ℓ球形粉じん爆発試験装置<sup>13)</sup>、419ℓ大型粉じん爆発測定装置<sup>5)</sup>、お

よびハートマン型粉じん爆発試験装置 (1.4ℓ) を使用した。これらの個々の装置の詳細は、別に記述したので、ここでは省略する。

## 8.3 実験結果

### 8.3.1 爆発下限濃度

上端閉、下端解放の大型垂直管装置における爆発下限濃度を、上方火炎伝ばの条件で化学着火剤（火薬、熱量；5 kJ）を着火源として測定した<sup>4)</sup>。その結果、試料 C では粉じん濃度を最大 1,000 g/m<sup>3</sup>まで増加させても、少量の金属ケイ素の火の粉が落下するのみで、管断面に広がる火炎伝ばはまったく観察できなかった。この火の粉発生限界濃度は約 220 g/m<sup>3</sup>で、この濃度以上では火の粉が何本かの筋状になって落下する様子が、管下端下方で観察された。着火源の着火剤量を 2 倍（約 10 kJ）まで増して起爆しても、同じような火の粉が筋状に落下するだけであった。ところが、試料 C を、ハートマン型粉じん爆発試験装置（アーク放電火花着火、推定エネルギー約 10J）で起爆したところ閃光を発生して爆発し、爆発下限濃度は 155 g/m<sup>3</sup>であった。Photo 3 は、同装置における爆発火炎の様子を示す。火の粉の軌跡が多数見える表面燃焼の特徴がある。次に、大型垂直管装置において、ハートマン型試験装置で用いたアーク火花を着火源としても火炎伝ばは観測されず、火の粉のみ形成され、その火の粉発生限界濃度は、140 g/m<sup>3</sup>であった。

一方、大型垂直管装置において、上方火炎伝ばの条件で化学着火剤（5 kJ）を着火源として測定した試料 A, B の爆発下限濃度は、それぞれ 235, 200 g/m<sup>3</sup>であった。伝ば火炎は閃光を発生し、生成物は微細な固体二酸化ケイ素であった。Fig. 2 は、大型垂直管装置の下部ホトセンサで測定した発光時間（火炎持続時間）と粉じん濃度の関係を示し、試料 B では、管壁に付着した粉じん（層状）が火炎伝ば後も燃焼を継続するので、火炎伝ばした場合の発光時間の最大値を比較すれば、試料 A のそれの 2.4 秒に較べて約 2 倍以上に長くなっている。

以上の結果から要約すると、大型垂直管装置では、空気中で機械粉碎した試料 C は電気火花または化学着火剤のいずれの着火源でも爆発せず、ハートマン型試験装置でのみ爆発性を示した。アルゴン中で調整した試料 A, B はともに大型垂直管装置で着火・爆発性を示した。これらのことから、試料間の着火性の差

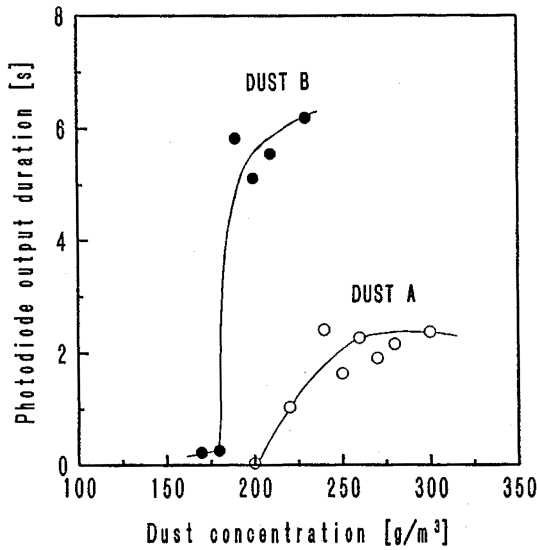


Fig. 2 Light-output duration in a vertical tube vs. dust concentration for dust A and B  
垂直管装置における粉じん濃度と発光時間の関係 (試料 A, B)

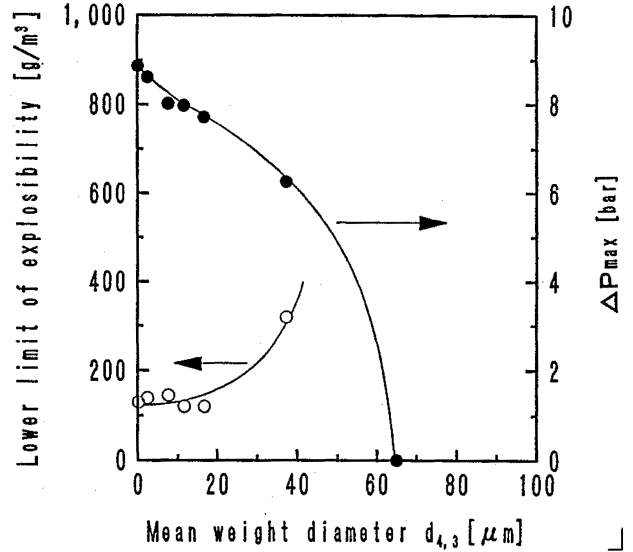


Fig. 3 Variation of lower limit of explosibility and maximum explosion pressure with mean diameter of particle in 30-l test vessel (Dust C)  
爆発下限濃度と最大爆発圧力の平均粒径による変化 (試料 C, 30ℓ球形容器)

異の一つの原因は、粒子表面の酸化状態によるものであろう。しかし、大型垂直管装置で爆発しなかった試料 C はハートマン装置で激しい爆発を示したことから、粒子の表面酸化状態が爆発の激しさなどの爆発性に著しい影響を与えるとは思われない。これは、酸化層が表面部分に限定され、後述するように、高温炎中では酸化層がバルク状のケイ素よりも先に蒸発するからであろう。その意味では、不純物などの存在も爆発性にはほとんど影響しないものと思われる。

一方、Fig. 3 には、30ℓ球形粉じん爆発試験装置で測定した爆発下限濃度と (重量) 平均粒径の関係を示した。ただし、試料 B のみは体積平均径を代用した (以下同じ)。また、爆発下限濃度は、後述のような燃焼時間の極大値に対応する値として決定した。平均粒径 17  $\mu\text{m}$  以下の試料の爆発下限濃度は、120 ~ 140  $\text{g}/\text{m}^3$  の範囲にあり、大型垂直管装置における値よりも小さい。大型垂直管装置との大きな違いは混合気の乱れであり、30ℓ球形装置では乱流粉じん混合気が形成される。したがって、測定結果はこれらの乱れ特性の差の影響を示しているものと解釈される。すなわち、大型垂直管装置では爆発しなかった試料 C は、30ℓ球形装置やハートマン装置では激しい爆発を示すことから、なんらかの乱流状態が火炎伝播に重要な役割を果たしていると考えざるをえない。大型

垂直管装置と 30ℓ球形装置で測定した下限濃度を比較すると、30ℓ球形装置で求めたデータの方が小さく、乱れは下限濃度を低くするという効果を生じている。乱れ特性は測定していないので定量的な関係は不明であり、両装置での伝ば条件も異なるが、粒子の燃焼時間が比較的に長いため、ほぼ同一粒径であれば乱れによる下限濃度の低下が現れるのではないかとと思われる。

なお、Fig. 3 には、30ℓ球形粉じん爆発試験装置で測定した最大爆発圧力と平均粒径の関係も併せて記してある。これについては、後述する。

### 8.3.2 爆発圧力および爆発圧力上昇速度

419ℓ大型粉じん爆発測定装置および 30ℓ球形粉じん爆発試験装置で測定した試料 C の粉じん濃度と爆発圧力ならびに爆発圧力上昇速度の関係を Fig. 4 に示す。爆発圧力 ( $\Delta P_{\text{max}}$ ) は、着火源 (火薬) による発生圧力を差し引いた差圧として示し、爆発圧力上昇速度は試験装置の容積  $V$  と最大圧力上昇速度から次式によって求まる爆発指数  $K_{st}$  で比較した。

$$K_{st} = (dP/dt)_{\text{max}} \cdot V^{1/3}$$

ただし、419ℓ大型測定装置では、着火源として 5 kJ の化学着火剤 (火薬) を使用し、30ℓ球形試験装置では 10

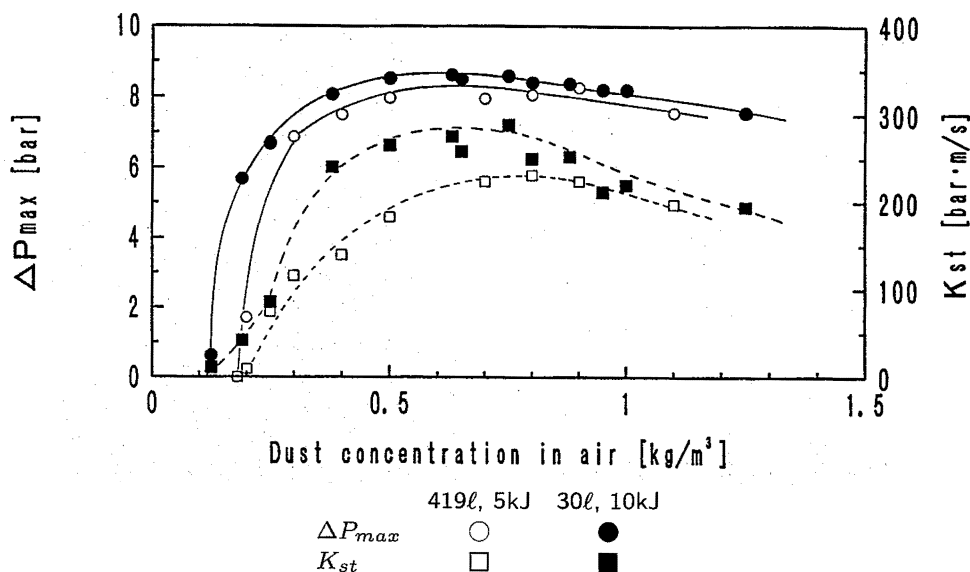


Fig. 4 Explosibility data for dust C in a 419-l test vessel and a 30-l spherical test vessel  
419ℓ爆発試験装置および30ℓ球形装置における試料Bの爆発特性データ

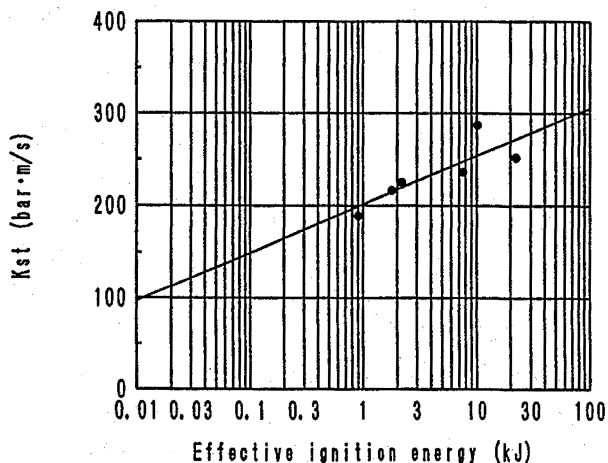


Fig. 5 Effect of effective ignition energy on  $K_{st}$  (Dust C)  
 $K_{st}$ に及ぼす実効着火エネルギーの影響

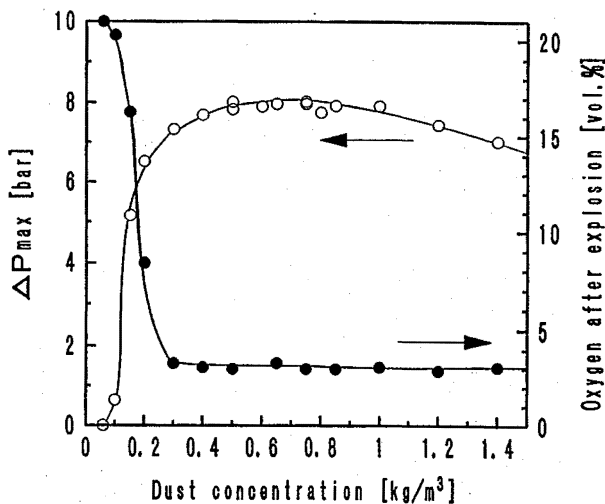


Fig. 6 Explosion pressure and residual oxygen content after explosion for dust E  
試料Eの爆発圧力と爆発後の残存酸素濃度

kJの化学着火剤を使用したという違いがある。着火源の差は無視できないが、粉じん濃度に対する変化の傾向は類似している。最大爆発圧力は、大型装置で8.3 bar、30ℓ装置で8.6 bar、 $K_{st}$ (最大圧力上昇速度)はそれぞれ231、288 bar·m/sであった。30ℓ球形試験装置におけるデータの方がいずれも大きい値であるが、最大爆発圧力の差は僅小で、 $K_{st}$ 値にむしろ大きな差がある。このような差異は、着火源や粉じん混合気の乱れ特性の相違によるものであろうと思われる。

また、爆発圧力や $K_{st}$ の最大値を示す粉じん濃度は、約0.6～0.8 kg/m<sup>3</sup>の範囲にあり、最大爆発圧力に対応する粉じん濃度の方が $K_{st}$ の最大値を示す濃度よりも低い傾向がある。ケイ素の化学量論組成濃度は255 g/m<sup>3</sup>であるので、その2倍以上の濃度で、最大エネルギーが放出され、同時に燃焼速度が最大を記録したことになる。Fig. 5は30ℓ球形粉じん爆発試験装置における試料Cの $K_{st}$ (最大)値に及ぼす着

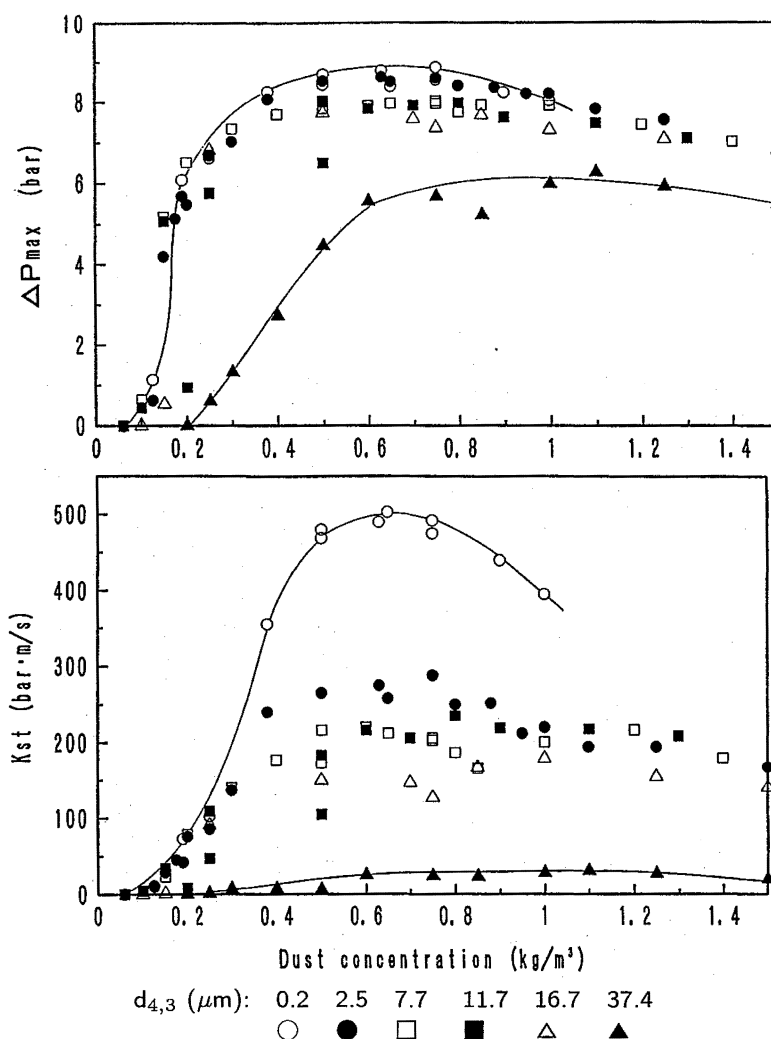


Fig. 7 Explosibility data for Dust C in a 30-l spherical test vessel  
30ℓ球形容器における試料 C の爆発特性データ

火源（火薬）エネルギーの影響を示す。同エネルギーは、爆発容器内（容積  $V$ ）での圧力上昇（ $dP$ 、熱膨張仕事）から求まる実効エネルギー（ $5/2 \cdot VdP$ ）で示した。データは限られているが、 $K_{st}$  がゼロ、すなわち最小の着火エネルギーに外挿すれば、 $0.1J$  の桁に至る。このことから、着火源としてここで用いた電気火花や化学着火剤が十分なエネルギーであることは確実だろう。

以下、ここでは 30ℓ球形粉じん爆発試験装置を用いて、爆発特性値に及ぼす平均粒径の影響を検討した。試料 H では、粉じん濃度を最大  $2.0 \text{ kg/m}^3$  まで変化させて起爆したが、爆発圧力の上昇は認められなかった。試料 B ~ F では、約  $100 \sim 300 \text{ g/m}^3$  の濃度範囲で白色微粉 ( $\text{SiO}_2$ ) が大量に形成されたが、それ

以外の濃度では、爆発生成物は未燃ケイ素の色が混じった茶褐色～黒灰色が主であった。また、爆発後の容器内ガス中の酸素濃度は、試料 D の場合を Fig. 6 に示すように、 $300 \text{ g/m}^3$  以上の濃度では約 3% でほぼ一定であった。平均粒径によっても異なるだろうが、容器が比較的小さく乱流混合気であるためか、多少の酸素が残存するようである。

Fig. 7 に、試料 B ~ G の 6 種の粉じん濃度に対する爆発圧力と  $K_{st}$  の測定データを示した。試料 B と G のデータに対しては実線を引いた。平均粒径が大きくなる程、最大爆発圧力を示す粉じん濃度はわずかながら高濃度側に移行し、最大爆発圧力そのものは次第に低くなって、爆発しなくなる（Fig. 3 参照）。例えば、平均粒径  $37 \mu\text{m}$  の試料 G では約 1.1

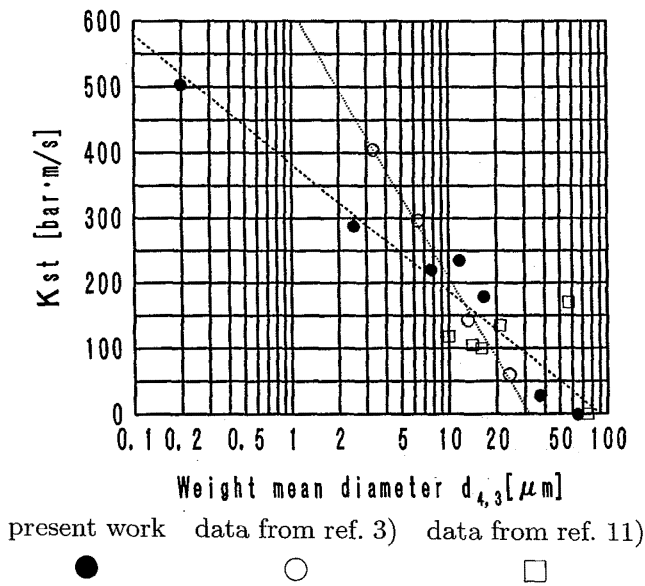


Fig. 8 Variation of  $K_{st}$  with mean particle diameter  
平均粒子径と  $K_{st}$  の関係

kg/m<sup>3</sup>で最大爆発圧力を示すが、平均粒径 0.2 μm の試料 B ではその 1/2 の濃度で得られた。また、その最大爆発圧力値は約 6 から 9 bar まで変化し、明らかに、平均粒径によって最大爆発圧力に差が認められ、文献データ<sup>3)</sup>とは異なる。しかも、平均粒径が小さい場合は、粉じん濃度の増加につれて爆発圧力は急激に高くなり、最大値に達した後の爆発圧力の低下は緩慢である。これに対して、平均粒径 37 μm の試料 G では、粉じん濃度の増加に伴う爆発圧力の上昇はゆるやかであり最大値を示す粉じん濃度はかなり広い範囲にまたがるようである。

このような傾向は、 $K_{st}$  の場合にさらに顕著であるが、 $K_{st}$  の最大値は平均粒径によって大きく変化する。 $K_{st}$  の最大値を示す粉じん濃度は、最大爆発圧力を示す濃度とは異なり、試料 B では約 700 g/m<sup>3</sup>であった。 $K_{st}$  値は平均粒径が小さい程より大きい値を取るが、その変化は爆発圧力のそれよりもはるかに大で、サブミクロン級の試料 B では 500 bar·m/s を超える程の激しい爆発を示した。Fig. 8 に平均粒径と  $K_{st}$  値の関係を示す。データはかなりばらついているが、その原因は粒度分布形状（分布幅参考）にあると思われる。試料 B の粒径値も問題があるが、この場合の平均粒径の対数値と  $K_{st}$  値は直線関係（決定係数  $r^2 = 0.949$ ）にあるといえるようである。その傾きは異なるが、Wel ら<sup>3)</sup>のデータも直線関係にあり、粒径と爆発指数を定量的に扱うことができるようである。

### 8.3.3 爆発限界酸素濃度

空気を窒素ガスで希釈した場合の酸素濃度と金属ケイ素粉の最大爆発圧力並びに  $K_{st}$  値の関係を、30ℓ球形粉じん爆発試験装置において粉じん濃度を変化させて測定した。Fig. 9 は、酸素濃度を低くした雰囲気中での試料 C の粉じん濃度に対する爆発圧力、 $K_{st}$  および最大圧力到達時間の変化を示す。この場合、粉じん濃度を 6 kg/m<sup>3</sup>まで変化させたが、空気および酸素濃度 10 vol.%（以下 vol. 省略）の雰囲気中では爆発圧力はこれらの高濃度においてもあまり低下せず、いわゆる爆発上限濃度（下限界）は認められなかった。しかし、酸素濃度 8, 6 および 4% 中では、それ以上の粉じん濃度においてもはや火炎伝播は不可能となる爆発上限濃度は明かに存在するようである。このようなデータに対して、数 kg/m<sup>3</sup>の試料を爆発空間に分散することの実現性や、粉じん分散時の濃度均一性などが疑問視されることは当然なことであるが、同一の高濃度で雰囲気の違いによって爆発性に差があること自体が、これらの疑問を否定できる根拠といえるであろう。空気中における高粉じん濃度で爆発圧力があまり低下しない理由として、ある濃度以上では一定量の粉じんしか分散しないためであるという説明がなされてきた。しかし、粉じん濃度を増して均一な分散が達成されたとしても、Fig. 9 の結果からは、気相中の酸素濃度が一定である限り、固相として燃焼する粉じん量はこれら気相中酸素濃度によって制限されるように思われる。空気中では、約 3 kg/m<sup>3</sup>以上のより高い粉じん濃度において  $K_{st}$  値が著しくバラツキ、さらに大きな値を取る傾向があるのは、粉じんによる混合気の乱れが粉じん量の増加で増長される結果と思える。爆発上限濃度が、余剰粉じんの吸熱による機構によって出現するという考えも、粉じん雲の乱れが大きい 30ℓ球形試験装置では、酸素濃度が 10%以上の高い雰囲気中であれば成立しないようである。

一方、粉じん濃度に対する最大圧力到達時間（着火源を起爆してから、爆発圧力の最大値に達するまでの時間で、以下ここでは燃焼時間という）の変化は、酸素濃度 8%以下でやや特異である。下限濃度近傍では急激に長くなり、その極大値に達した後粉じん濃度を増しても減じても再び短くなり、燃焼時間は下限濃度の判定に使用できる<sup>13)</sup>。空気中における燃焼時間は、高濃度側で大きな変化はなく平坦である。しかし、酸素濃度が低い雰囲気中では、粉じんの



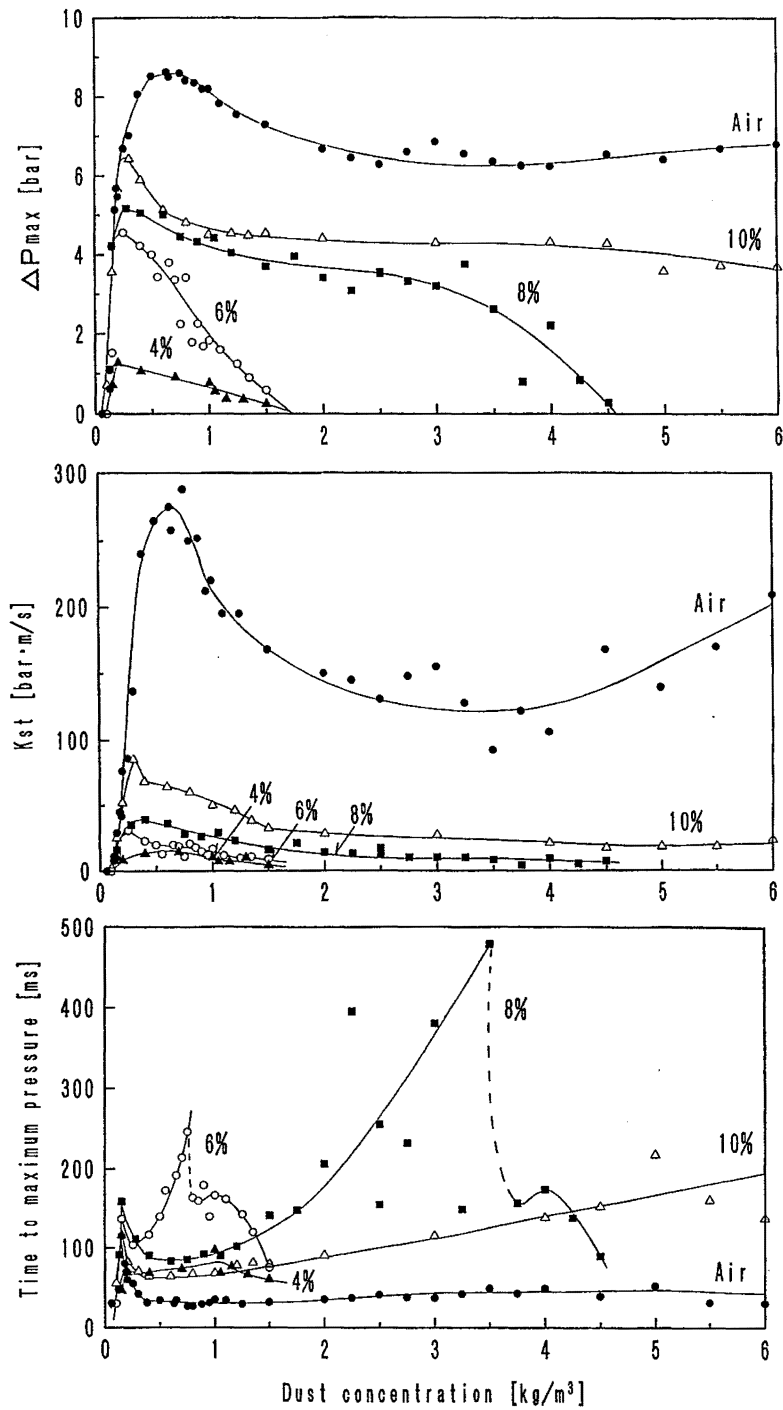


Fig. 9 Explosibility data for dust C in reduced oxygen atmospheres diluted with nitrogen  
窒素希釈雰囲気中の試料 C の爆発データ

より高濃度側で燃焼時間が再び長くなる傾向があり、8 および 6% の酸素濃度雰囲気中では著しくばらついているが、最長時間（上限での極大値）に達した後、急激に低下して一つの小さなピークを形成し再び低下するという特異な傾向がある。ただし、酸素濃度

4% では、これらの極大値は存在せず変化はほとんど平坦である。

以上のように、酸素濃度 8 と 6% の雰囲気中の粉じん濃度に対する燃焼時間の J 字型変化は、爆発容器壁までの正常な火炎伝ばに対応し、その二つの極

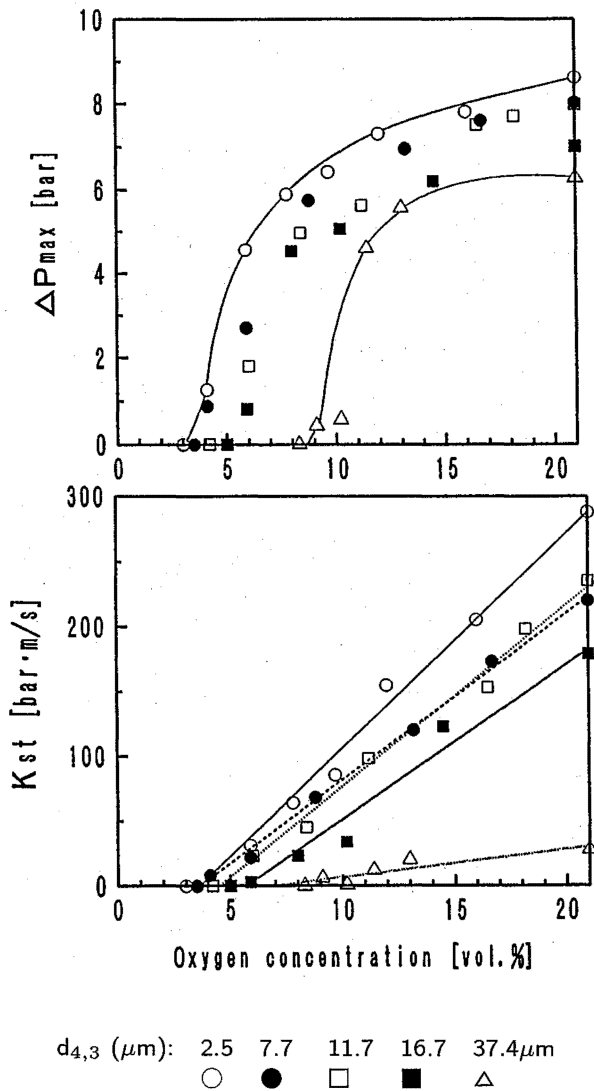


Fig. 10 Variation of maximum explosion pressure and  $K_{st}$  as function of oxygen contents for mixtures of different particle size  
各種ケイ素粉じん混合気の酸素濃度に対する最大爆発圧力および $K_{st}$ の変化

大値は爆発限界濃度，すなわち，下限および上限濃度に相当するものと考えられる。上限濃度に対応する燃焼時間の極大値に達した後の小さなピークやその近傍での大きなばらつきは，乱流粉じん混合気中での火炎の挙動に依るものと考えられる。すなわち，乱れの大きい粉じん混合気中で，火炎は乱れ特性の影響を受け，部分的に加速されたり減速されたり不安定な挙動を示すものと思われる。かくして，上限濃度は乱流混合の割合によって影響され，容器の大

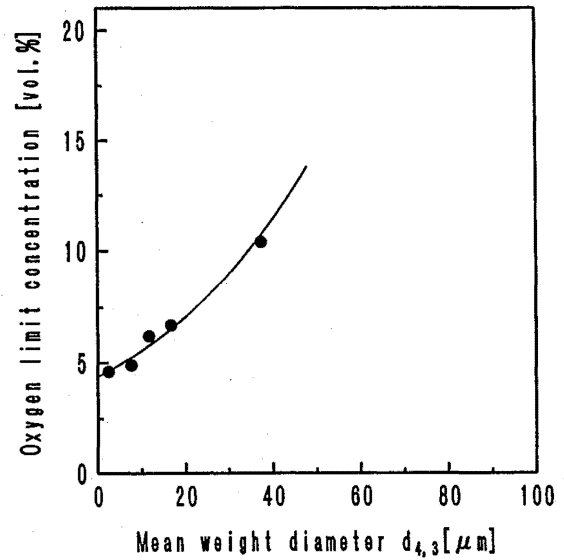


Fig. 11 Oxygen limit concentration vs. mean particle size  
限界酸素濃度と平均粒径の関係

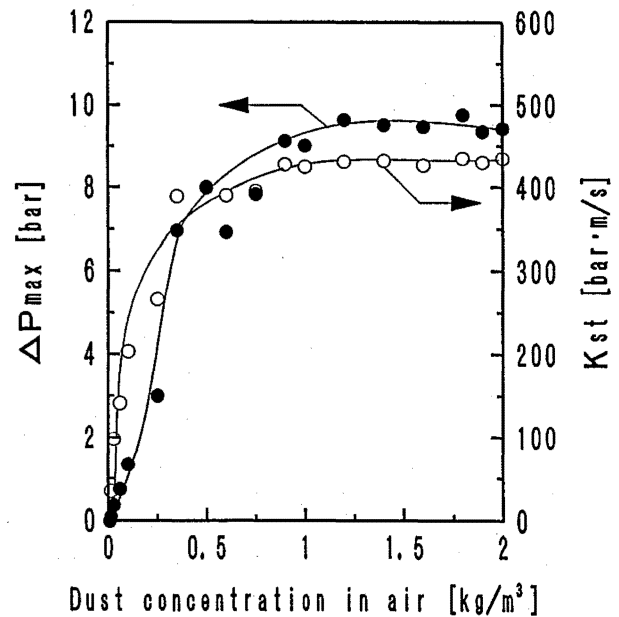


Fig. 12 Explosibility data for polysilane  
ポリシランの爆発特性データ

きさや形状によっても変化するであろう。上限側での燃焼時間の極大値が，下限側のそれに比較してバラツキながらもかなり長いことが，乱流混合の影響を示していると考えられる。

Fig. 9 のような結果を整理して，酸素濃度に対する最大爆発圧力と  $K_{st}$  の関係を求めると Fig. 10 の

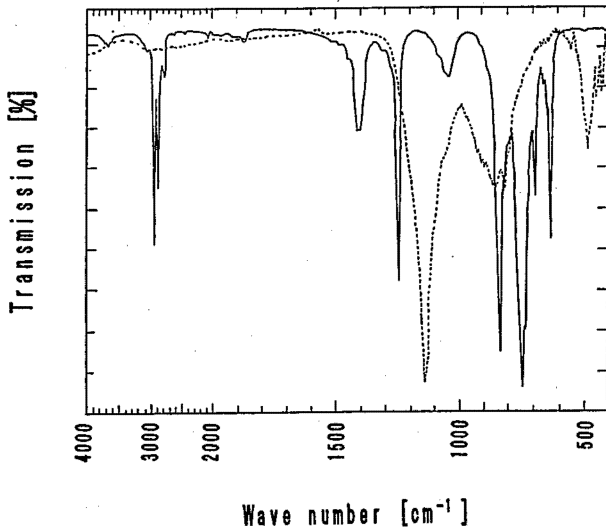


Fig. 13 Infrared spectra of fuel particles (solid line) and residual solids (dotted line) after explosion of polysilane dust  
ポリシラン粒子の爆発前(実線)と燃焼残渣(点線)の赤外スペクトル

ようになる。雰囲気中の酸素濃度が低くなると、 $K_{st}$  はほぼ直線的に低下するが、最大爆発圧力の変化ははじめ平坦で限界値に近づくとやや急激に減少する。既に述べたように、30ℓ球形試験装置では、10 kJの着火剤を使用する。したがって、着火源周辺で一部の試料が燃焼しても、ある程度の圧力(上昇)が発生する。そこで爆発火炎が着火源から容器器壁まで完全伝ばした場合を、爆発したものと定めると、上述の燃焼時間を用いてこれを判定することが妥当と思われる。すなわち燃焼時間の極大値に対応するデータを爆発の有無の判定に採用すると、それは最大爆発圧力がほぼ2 barに相当する場合である<sup>13)</sup>。かくして、求まる限界酸素濃度と平均粒径の関係を、Fig. 11に示す。試料Bのデータは、実験上の理由で欠落している。これらの結果は、当然予想されるように、平均粒径が小さくなるほど、限界酸素濃度が減少することを示しており、粒子表面反応に関連することを示唆している。

### 8.3.4 ポリシランの粉じん爆発特性値

30ℓ球形試験装置で測定したポリジメチルシリレン  $(Me_2Si)_n$  [ $n = 約 50, d_{4.3} = 68\mu m, 分布幅 = 4.6$ ] の粉じん濃度と爆発圧力および最大圧力上昇速度の関係を Fig. 12に示す。最大爆発圧力は8.7 bar,  $K_{st}$  値は488 (bar·m/s)であった。このような激しい爆発

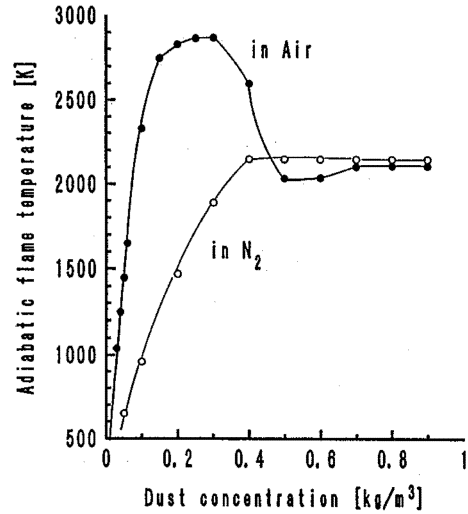


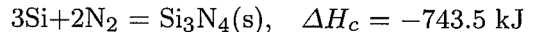
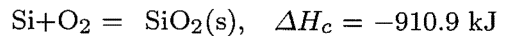
Fig. 14 Adiabatic flame temperature vs. dust concentration for silicon/air or /N<sub>2</sub> mixtures  
ケイ素-空気または-窒素系の断熱火炎温度

性は、ガス爆発にも匹敵するもので、それはメチル基の燃焼によるところが大きいためであろう。爆発後の固体生成物は、一部金属ケイ素の色を示し、堆積状態で再度着火して表面燃焼することから、かなりの活性なケイ素を含むものである。Fig. 13は、試料粉および燃焼生成物の赤外線吸収スペクトルを示し、詳細は省略するが、メチル基に依る吸収が爆発後のサンプルでは消滅し、代わりにSiO<sub>2</sub>による吸収が現れていることなどがわかる。

## 8.4 考察

### 8.4.1 熱化学計算との比較

ケイ素の空気中における粉じん爆発に伴う主な反応は、



が考えられ、いずれも発熱量が大きく爆発特性値が大きくなる原因となるだろう。Fig. 14は、粉じん濃度に対する空気中(または窒素中)におけるケイ素の燃焼反応の断熱火炎温度(定圧)の計算値を示す<sup>7)</sup>。はじめケイ素温度が比較的低い場合は、ケイ素は空気中で全量燃えて固体の二酸化ケイ素を形成する(高温(>1500K)では、ケイ素の一部は窒素と反応して窒化ケイ素を形成する)。ケイ素が次第に増すにつれて、火炎温度が上がり、量論組成濃度近く

で最高火炎温度に達する。ケイ素および二酸化ケイ素の融点はそれぞれ、1685K および 1696K であるから<sup>8)</sup>、温度勾配がなければ、この温度以上の火炎中ではケイ素は液状で燃焼すると考えられる。また、両者の沸点はそれぞれ、3492K<sup>8)</sup>、3000K で、最高火炎温度は酸化物の沸点以上にはなり得ない<sup>11)</sup>。量論組成温度以上でさらに粉じん濃度が増すと、二酸化ケイ素の生成反応は酸素モル数で規制され変わらないが、相対的に窒化ケイ素の生成反応が増し火炎温度は低下する。さらに粉じん濃度を増しても、火炎温度は窒化ケイ素の沸点（分解温度）以上には上がらない。ただし、窒化ケイ素の蒸気圧は比較的高く、かつ分解しやすく、約 2100K で固体で分解（昇華）する。

ケイ素は反応性に富む物質で、実際の酸化反応が上式で表せない複雑な反応機構を経由することは十分予想される。特に、酸性性雰囲気中での窒化ケイ素の燃焼やケイ素の表面中間酸化物の燃焼反応は考慮しなかった<sup>9)</sup>。しかし、爆発生成物の固体残渣の赤外線吸収分析の結果からはケイ素および二酸化ケイ素以外の物質の存在は認められず、窒化ケイ素が分解するとしてもはたして爆発反応で生成されるかどうかは、はなはだ疑問である。粉じん爆発の一般的傾向であるが、最大爆発圧力の達成される粉じん濃度は、当実験の最小平均粒径が 0.2  $\mu\text{m}$  のケイ素においても化学量論組成濃度の約 2 倍以上の濃度である。実際、粒子径を小さくしても粉じんは、燃料塊として存在するので、固（または液）・気反応に関わる反応面は粒子径で限定され、粒子が大きくなるほどに、上記の濃度はより高い濃度に移り、未反応ケイ素量が増すことは容易に予想できる。それに伴って、粉じん系の示すエネルギーもしくは最大爆発圧力も低下することになる (Fig. 3)。これらの結果や、燃焼粒子の軌跡を含む爆発火炎の観察にも、表面反応形式のケイ素の燃焼・爆発形態が表わされていると思われる。

#### 8.4.2 燃焼機構と爆発危険性

ケイ素の爆発は、空気中の酸素（気相）と固体表面で反応して固体生成物（二酸化ケイ素）を形成することに特徴がある。しかし、上述のようにケイ素および二酸化ケイ素の融点以上の火炎中では、高温においてもケイ素の蒸気圧が極めて低いため、空気中の酸素と液体表面で反応して液体生成物を形成するであろう。ケイ素の粒子表面に形成される液体二

酸化ケイ素は、ケイ素の酸化を妨害する。粒子表面温度が二酸化ケイ素の融点以下では、固体酸化層に保護されてケイ素粒子の燃焼は困難であろう。その融点以上では、酸素は液状の酸化層を拡散して、ケイ素と反応する。その反応熱は粒子をさらに加熱するが、熔融金属ケイ素の沸点よりも二酸化ケイ素の沸点の方が低いので、二酸化ケイ素は蒸発して、ケイ素の表面燃焼がさらに進行することになる。

このようなケイ素の燃焼機構については、すでに定性的な理解が進んでいるが<sup>12)</sup>、粉じん雲中での燃焼や爆発については、放射熱が重要な熱伝達要因であること以外に、不明の点が少なくない。

当実験で使用した試料 B は、化学的に製造された微細なケイ素で、Fig. 1 に示したように表面は酸化中間体も含み活性で、30ℓ試験装置で測定した  $K_{st}$  は大きな値であった。空気中で粉碎した試料 C は、粒子表面が二酸化ケイ素で被覆されており、大型垂直管装置で着火せず、ハートマン装置で爆発した。これらのことから、すでに述べたように、粒子表面の酸化状態は着火性に影響する可能性があるが、爆発の激しさなどの爆発性に大きな影響を与えることは考えにくい。Fig. 8 で示したように、爆発の激しさは、むしろ粒径によって変化するといえよう。しかし、これらの粉じん爆発現象には、混合気の乱れの状態が大きく関与していると思われる。表面燃焼反応と乱流条件との関わりについては未解決な問題がある。

ケイ素の燃焼熱はアルミニウムの燃焼熱を超えるほど大きい。ケイ素とアルミニウムの燃焼は、固体燃焼生成物を形成するなどかなり類似しているが、ケイ素の場合とは逆に、アルミニウム単体の沸点は酸化アルミニウムのそれより低く、高温下では蒸発して気相拡散燃焼することが大きな違いである。米国鉱山局のレポート<sup>10)</sup>によると、アルミニウムのハートマン型試験装置で測定した最大爆発圧力上昇速度データの対数と平均粒径の対数とは、直線関係が認められたという。すなわち、爆発の激しさは粒子径が小さくなるほど、急激に増大する。同じく、大型試験装置などで求めたアルミニウムの最大爆発圧力上昇速度 ( $K_{st}$ ) は、一般に、ケイ素のそれよりもかなり大きい<sup>11)</sup>。このような差は、燃焼機構の相違によると思われる。燃焼熱が小さくとも、気相拡散燃焼する金属粉の方が、表面燃焼する金属粉よりも粉じん爆発はより激しくなるといえるようである。ところで、一般に有機物粉じんの粉じん爆発では、異

論もあるが<sup>1)</sup>、ある粒径以下では、爆発火炎中でほとんどの粒子が揮発または分解などによりガス化して、爆発特性値は粒径に依存しない<sup>11)</sup>。これらのことと上記の金属粉の結果とを比較して考えれば、ケイ素粉の爆発特性がより明らかになるであろう。

### 8.5 ま と め

表面酸化状態および平均粒径の異なるケイ素粉じんの粉じん爆発特性値を、種々の試験装置で測定した。その結果、最大爆発圧力、限界酸素濃度などは、一般的な平均粒径依存性が認められた。さらに、ケイ素粉じんは平均粒径約 65  $\mu\text{m}$  以上では粉じん爆発を起こさないが、粒径が小さくなる程に急激に  $K_{st}$  値 (爆発の激しさ) が増し、重量平均粒径と  $K_{st}$  値に関連があり、表面燃焼における粒子径の重要性を確認した。しかし、ケイ素粒子表面の酸化状態は着火性に影響する可能性があるが、爆発の激しさなどの爆発性に影響を与えるとは思われない。

粉じん爆発現象には、混合気の乱れの状態が大きく関与するが、表面燃焼反応と乱流条件との関わりについては未解決な問題がある。

アルミニウムの平均粒径と最大爆発圧力上昇速度の両対数間には、直線関係が認められるが、ケイ素の平均粒径の対数に対して最大爆発圧力上昇速度 ( $K_{st}$ ) が直線関係にある。つまり、爆発の激しさは粒子径が小さくなるほど大きくなり、アルミニウム粉とケイ素粉を比較すると、アルミニウムの方が急激に増大し、ケイ素の爆発性はアルミニウムよりも低い。その原因は、燃焼機構の相違に基づくことは明らかである。

### 謝 辞

試料 (一部) の提供並びに化学分析にご協力頂いた信越化学工業 (株) 環境保安部関係各位に深く感謝致します。

(平成 5 年 1 月 20 日受理)

### 参 考 文 献

- 1) S. Chippett and L.G. Britton, Part. Sci. Tech., (3), 159, (1985).
- 2) R.K. Eckhoff et al., J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. & Tech., 133(12), 2631, (1986).
- 3) P.G.J. Wel, S. Lemokowitz, B. Scarlett and K.V. Wingerden, Part. Part. Syst. Charact., (8), 90, (1991).
- 4) 松田東栄, 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-90, p.51, (1990).
- 5) " , 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-88, p.73, (1988).
- 6) 中沢正敏, 関山秀雄, Hitachi Sci. Inst. News, 33(3), p.11, (1990).
- 7) S. Gordon and B.J. McBride, NASA SP-273, (1976).
- 8) 横川晴美, 化学技術研究所報告, 83 (別冊号), p.27, (1988).
- 9) 宇田川, 柳田, 須藤編著, ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物, p.130, 講談社サイエンスティフィク, (1982).
- 10) M. Jacobson, A.R. Cooper and J. Nagy, U.S. Bureau of Mines, RI-6516, p.8, (1964).
- 11) BIA/BV/IES, Brenn- und Explosions-Kenngrößen von Stauben, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, (1987).
- 12) T.A. Brzustowski and I. Glassman, Progress in Astronautics and Aeronautics (ed. by H.G. Wolfhard, I. Glassman and L. Green), vol. 15, p.41, A.I.A.A., (1963).
- 13) 松田東栄, 本特別研究報告 RIIS-SRR-NO.12, p.39, (1993).