

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：82629

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25882057

研究課題名(和文)酸化反応における適切な熱的危険性評価手法の構築

研究課題名(英文)Study on the appropriate evaluation method for the thermal hazard of oxidation

研究代表者

佐藤 嘉彦 (SATO, YOSHIHIKO)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所・化学安全研究グループ・任期付研究員

研究者番号：60706779

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸化反応の熱的危険性を適切に評価するために、熱分析に供するための試料容器と酸化剤との反応により生成する金属イオンおよび金属微粒子による酸化反応挙動への影響を検討した。対象は3級ピリジン樹脂の硝酸による酸化反応とした。研究の結果、試料容器と酸化剤との反応により生成し、試料容器から脱離した鉄酸化物により、測定対象物質の発熱開始温度及び発熱量の測定に影響を及ぼすことが分かった。また、適切な厚みのガラス容器の試料容器への挿入によって、鉄酸化物を試料に混入することを防止することより、適切な熱的危険性評価ができる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to evaluate the thermal hazard of oxidation appropriately, the effect on the exothermic behavior of the oxidation from metal ions and fine particles, which might be produced by the reaction of an oxidizer with a sample container, was investigated. The oxidation of tertiary pyridine resin with nitric acid was investigated in this study. It was found that the oxide of iron was produced by the reaction of an oxidizer with a stainless sample container and its oxide removed from the surface of the sample container, and its oxide affects the measurement results of the onset temperature and the generating heat quantity of the oxidation. Moreover, it was found that the contamination of the oxide of iron with a sample could be prevented by inserting the inner glass liner vessel to the sample container.

研究分野：化学安全工学

キーワード：熱的危険性評価 酸化反応 熱分析 鉄酸化物

1. 研究開始当初の背景

化学産業は、生活を豊かにする製品を作り社会に貢献する一方で、従業員や周囲の環境などに重大な影響を及ぼす爆発事故の危険性が常に存在する。爆発事故を未然に防止するためには、取り扱う化学物質や化学反応の危険性について、適切な評価手法によって反応の起こりやすさ及び威力を評価しておく必要がある。

化学産業の中で、酸化反応は一般的に用いられている反応であるが、発熱反応であるために爆発事故の事例が多い。そのような事故を防止するためには、適切な評価手法によって化学反応の起こりやすさ及び威力を評価しておく必要がある。化学反応の熱的危険性の評価方法には、熱分析による発熱開始温度及び発熱量の把握が一般的に使用されている。しかし、酸化反応の場合、熱分析に供するために試料容器と酸化剤との反応によって、目的とする酸化反応の適切な評価に支障をきたすことが分かっており、酸化反応の適切な熱的危険性を構築することが望まれている。

機能的樹脂として注目されている3級ピリジン樹脂と硝酸との反応の熱的危険性に関する実験研究により、以下のことがわかった。

(1) 硝酸環境下での3級ピリジン樹脂は、硝酸による酸化反応で発火に至る。

(2) 各種金属イオンおよび金属微粒子を混入させた硝酸溶液により反応性の変化を調査したところ、反応熱量が増大する。

他方、加熱条件において、構造材であるステンレス鋼と硝酸との相互作用を示差走査熱量測定法により検討した結果、硝酸とステンレス鋼は発熱的に相互作用し、その発熱挙動はステンレス鋼の腐食のしやすさと相関があることが示唆された。

ステンレス鋼は、腐食の初期においては結晶粒界に蓄積している炭化クロムの溶出に起因する粒界腐食により微粒子を生じ、その後全面的な腐食となり金属イオンを生成する。よって、ステンレス鋼の成分である鉄、ニッケル及びクロムの微粒子もしくはイオンが硝酸による酸化反応の挙動に影響を及ぼすと示唆される。

2. 研究の目的

本研究では、酸化反応の適切な危険性評価に支障をきたす原因として考えられる、材料の腐食により生成する金属イオンおよび金属微粒子による酸化反応挙動への影響を明らかにする。また、最新の熱的危険性評価装置の原理を利用し、酸化剤に対して不活性な容器内での真の発熱開始温度及び発熱量を測定できる手法を確立する。その意義として、次のことが挙げられる。

(1) ステンレス鋼の腐食のしやすさと発熱挙動との相関関係から、酸化反応に寄与する因子の特定及び影響の大きさが得られ、酸化反応の適切な危険性評価手法の構築において解決すべき課題が明確になる。

(2) 最新の熱的危険性評価装置の原理を活用した、酸化剤に対して不活性な容器内での発熱挙動の精密な把握はこれまでに例を見ず、この危険性評価手法が確立することにより、スクリーニングレベルで極めて精密な発熱挙動を把握することができる。

(3) 化学産業の中で一般的に用いられている酸化反応において適切な危険性評価を実施できることは、化学産業における爆発火災災害を効果的に減らすことにつながり、労働安全の更なる向上に貢献できる。

3. 研究の方法

本研究では、熱分析及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、試料容器の構造材であるステンレス鋼と酸化剤である硝酸との相互作用による熱挙動を測定するとともに、熱挙動と試料容器内側の表面状態との関係を調べた。また、各種硝酸塩等の水溶液及び酸化物を混合した時の発熱挙動の変化を熱分析により検討した。さらに、最新の危険性評価装置の試料容器が比較的表裏処理しやすい形状であることを利用し、試料容器に種々の表面処理を施し、容器材質の影響が生じない表面処理法を検討した。具体的な実験方法を以下に示す。

(1) 酸化剤と構造材との相互作用による熱挙動及び表面状態の変化の検討

金属の影響を受けない状態での硝酸の熱挙動を測定するために、パルメトリクス製の高耐圧安全熱量計を用いた測定を行った。ガラスアンプルに10 M硝酸を充てんし、上部を封じ切って密閉した。そのガラスアンプルをステンレス鋼製の容器に入れて、室温から350℃まで、2℃/minの昇温速度で加熱し、熱流束を測定した。

硝酸とステンレス鋼との相互作用が熱挙動に与える影響を調べるために、示差走査熱量計 (DSC) による測定を行った。それぞれの鋼材のステンレス鋼製容器に所定の濃度に調製した硝酸を充てんし、密閉した後に室温から350℃まで、2℃/minの昇温速度で加熱し、熱流束を測定した。

10 M硝酸を充てんして熱流束を測定した後のステンレス鋼製容器底部の表面状態をマイクロSCOPE及びSEMにより観察した。マイクロSCOPEでは30, 100, 200倍、SEMでは50, 100, 200, 500倍での観察を行った。SEMによる観察では、併せてエネルギー分散型X線分析 (EDX) による元素の定性分析を行った。

(2) 金属イオン・微粒子による発熱挙動の変化の検討

発熱挙動測定には DSC を使用した。金メッキした試料容器に 3 級ピリジン樹脂と 8 M 硝酸の混合物（重量比；2:8）を充てんし、三価の硝酸鉄の硝酸溶液及び三価の鉄、二価のニッケル、三価のクロムの酸化物を外割で 10 wt% 添加した。その試料を室温から 500 °C まで 10 °C/min の速度で昇温し、熱流束を測定し、3 級ピリジン樹脂と 8 M 硝酸の混合物の発熱挙動と比較した。

(3) 熱安定性評価のための容器表面処理法の検討

試料はクメンヒドロペルオキシド（80%，CHP）の試薬を使用した。装置には Omnicall 製の示差型断熱熱量計 DARC™ を使用した。試料容器には、ニッケル-クロム-モリブデン合金（ハステロイ C）製のものをを用いた。試料容器に金メッキ、シリカコーティングを施したものを製作した。また、試料容器の内側に挿入可能なガラス製の容器（厚さ 1.0, 1.5, 2.0 mm）を作成した。試料を試料容器に充てんし、50-300 °C の間で 5 °C ずつステップ昇温した。ガラス製の容器を使用するときは、試料側と参照側の容器の双方にガラス製容器を挿入することにより、ガラス製容器の熱容量を補償した。

4. 研究成果

(1) 酸化剤と構造材との相互作用による熱挙動及び表面状態の変化の検討

高耐圧安全熱量計で 10 M 硝酸の熱挙動を測定した結果、139 °C から 300 °C にわたる 1.7 kJ/g の吸熱が見られた。測定された吸熱量は、10 M 硝酸中に存在する水の気化熱および熱化学的に推定される硝酸の分解熱を合わせた吸熱量（1.8 kJ/g）とおおよそ一致した。2, 4, 8, 10 M 硝酸を SUS304 製容器に充てんし、DSC で測定した結果、すべての試料に共通して 100~270 °C にわたって複雑な発熱ピークを示した。この熱挙動は明らかにガラスアンブル中で測定されたものと異なり、硝酸とステンレス鋼との相互作用による発熱である。

図 1 に 10 M 硝酸を SUS303, SUS304L, SUS316L 製容器に充てんし、DSC で測定したときの熱挙動を示す。SUS304L と SUS316L 製の容器での熱挙動は似ていたが、180 °C 以上において SUS316L 製容器の方が、熱挙動が複雑になり、発熱量も大きかった。また、SUS303 製容器では他の容器より低温の約 70 °C から発熱が検知されたが、その発熱は約 180 °C で終了し、全体の発熱量も小さかった。それぞれの容器底面部を観察した結果、SUS303 製容器の底面全体は黒色に変化し、表面は平滑であった。それに対して、SUS304L 製容器及び SUS316L 製容器の底面は部分的に黒色に変化し、表面は荒れていた。その結果を踏まえ、SUS304L 製容器の内部を詳細に

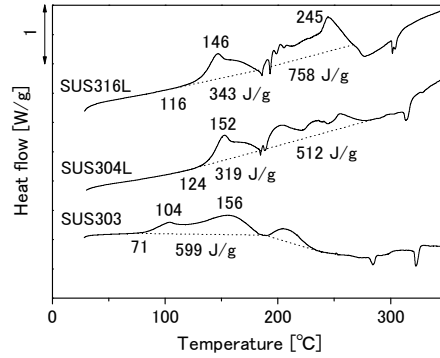


図 1 ステンレス鋼と 10 M 硝酸の相互作用による熱挙動の鋼種での差異

SEM による観察を行った。その結果、底面表面の酸化層が成長し、それが表面から脱離する様子が観測された（図 2）。

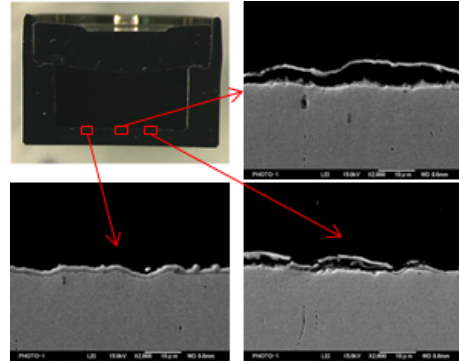


図 2 10 M 硝酸を SUS304L 製試料容器に充てんして加熱した後の容器底面の観察結果

また、その脱離した後の表面を元素分析した結果、酸化層が脱離した部分で鉄と酸素の濃度が低下しており（図 3）、脱離した酸化層の主成分は鉄の酸化物であることが推測された。

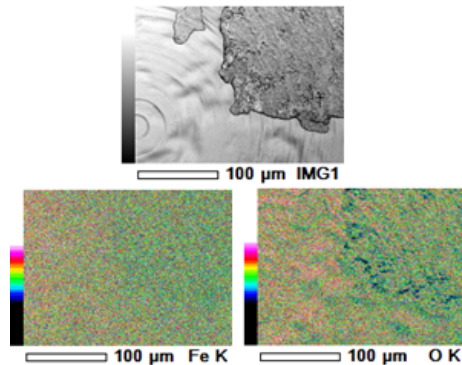


図 3 10 M 硝酸を SUS304L 製試料容器に充てんして加熱した後の容器底面の元素分析の結果

このことから、試料容器の表面から脱離した鉄の酸化物が試料の反応に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

(2) 金属イオン・微粒子による発熱挙動の変化の検討

三価のクロム、二価のニッケルの酸化物を添加した場合、発熱挙動にほとんど変化は見られなかった。一方、三価の硝酸鉄の硝酸溶液、三価の鉄の酸化物を添加した混合物は、発熱挙動に変化がみられた (図4)。3級ピリジン樹脂と 8 M 硝酸の混合物で 238 °C にピークを持つ発熱反応については、硝酸鉄、酸化鉄を添加すると低温側に新たな発熱ピークが現れた。また、268 °C にピークを持つ発熱反応については、特に硝酸鉄の硝酸溶液を添加した混合物は、その発熱量が増加した。従って、少なくとも 3級ピリジン樹脂の硝酸による酸化反応については、(1)で示された試料容器の表面から脱離した鉄の酸化物によって、発熱開始温度を低下させる新たな反応を生じる効果があると考えられる。

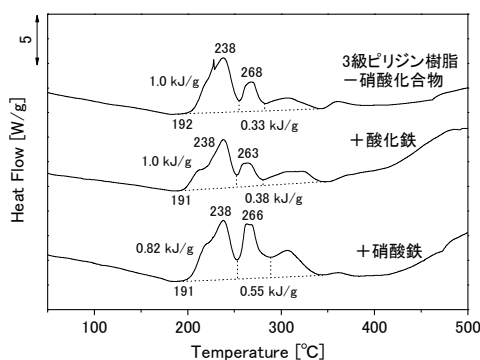


図4 3級ピリジン樹脂と 8 M 硝酸の混合物 (重量比; 2:8) 及び酸化鉄、硝酸鉄硝酸溶液を添加したときの発熱挙動の変化

(3) 熱安定性評価のための容器表面処理法の検討

それぞれの表面処理を施した容器により、示差型断熱熱量計で CHP を測定した結果、発熱検知温度は、ガラス製容器を容器内に挿入したときのみ 105 °C であり、その他の容器では 110 °C であった。断熱温度上昇や、TMR (最大自己発熱速度に達する時間) に大きな差は見られなかった。また、厚さ 2.0 mm のガラス製容器を試料容器に挿入したときは、最大発熱速度が低下する傾向が見られた (図5)。

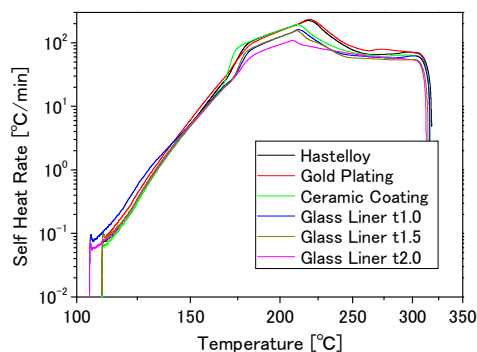


図5 CHP の示差型断熱熱量計による測定結果の表面処理による変化

これは、ガラスの厚みが増加したことにより伝熱が悪化し、容器内で発生した反応熱が容器の外側に設置された熱電対に到達しづらくなったことによると考えられる。なお、シリコーティングの寿命は極めて短かった。これは試料容器とガラス製容器の熱膨張率の差によるものと考えられる。以上のことから、ガラス容器の挿入もしくは金メッキを施すことにより、試料容器表面の影響を防止することが可能であった。ただし、ガラス容器の挿入の場合は、伝熱に影響を及ぼさない範囲のガラスの厚みを考慮する必要がある。一方、金メッキを施した容器については、容器表面の影響の防止の目的に使用するには厚い膜が必要であることや、一部の有機過酸化物の分解などでは触媒として寄与する可能性を考慮する必要がある。

これまで化学物質の熱的危険性評価における試料容器と試料との相互作用に関する影響の検討はいくつか行われてきたが、本研究では、試料に酸化剤が含まれている時に試料容器から鉄酸化物が脱離し、その鉄酸化物が測定される発熱挙動に影響を及ぼすことを示し、正確な熱的危険性評価を行う上での問題点及びその対策の一端を明らかにしたことで、化学物質・反応の適切な熱的危険性評価手法の確立に貢献すると言える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Yoshihiko Sato, Takehiro Matsunaga, Shin-ichi Koyama, Tatsuya Suzuki, and Masaki Ozawa, Kinetic analysis of thermal decomposition behavior of tertiary pyridine resin in the nitrate form, Energy Procedia, 査読有, Vol.71, 2015, pp.112-122, DOI:10.1016/j.egypro.2014.11.861

[学会発表] (計5件)

- ① 佐藤嘉彦, 硝酸環境下の 3 級ピリジン樹脂の熱安定性への共存元素の影響, 日本原子力学会 2014 年秋の大会, 2014 年 9 月 9 日, 京都大学 (京都府・京都市)
- ② 佐藤嘉彦, 秋吉美也子, 松永猛裕, 熱分析結果に酸化性物質が及ぼす影響と原因の検討, 第 47 回安全工学研究発表会, 2014 年 12 月 4 日, 独立行政法人産業技術総合研究所 (茨城県・つくば市)
- ③ Yoshihiko Sato, Takehiro Matsunaga, Shin-ichi Koyama, Tatsuya Suzuki, and Masaki Ozawa, Mechanism and kinetics of thermal decomposition of tertiary pyridine resin in the nitrate form, The Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-4), 2013.11.6, Tokyo Institute of Technology (Tokyo, Japan)
- ④ 佐藤嘉彦, 板垣晴彦, 自己反応性物質の

熱安定性評価のための容器表面処理法の検討, 第46回安全工学研究発表会, 2013年11月28日, サンポートホール高松(香川県・高松市)

- ⑤ 佐藤嘉彦, 板垣晴彦, 複数の有機過酸化物に対する示差型 ARC と従来型 ARC の評価結果の相関関係, 火薬学会 2013 年秋季研究発表講演会, 2013 年 12 月 13 日, 海峡メッセ下関 (山口県・下関市)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 嘉彦 (SATO YOSHIHIKO)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ 任期付研究員

研究者番号: 60706779