

令和元年6月12日現在

機関番号：82629

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K01239

研究課題名(和文)チタンと硝酸との反応による爆発性物質の同定及び安全取扱技術の確立

研究課題名(英文) Identification of the explosive product of titanium and nitric acid, and development of the procedure to prevent explosions

研究代表者

佐藤 嘉彦 (SATO, Yoshihiko)

独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所・化学安全研究グループ・主任研究員

研究者番号：60706779

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：硝酸を使用する薄膜剥離工程での爆発災害を防止することを目的として、発生した事故例に近い条件について、アルミニウム、ニッケル、チタン及び銀からなる積層薄膜と硝酸との反応挙動及びその原因の検討を行い、以下のことを明らかにした。
積層薄膜と50 wt%硝酸の重量比がおよそ1:1～2:1の範囲内で激しい発熱を呈した。その急激な発熱には銀が関与しており、銀が存在した上で、チタンの量が多くなると、急激な反応が起こりやすくなる傾向があると考えられる。
硝酸中に銀イオンが存在するとアルミニウムの溶解、すなわち発熱が加速する。それ以外の加速要因として、溶解せずに残存しているチタンとアルミニウムの接触があり得る。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、金属薄膜を硝酸で剥離する工程での爆発事故が増加している。発生した電子産業の発展に伴い、このような薄膜剥離工程の作業量が増加していく中、同様の事故が今後頻発する恐れが高い。このような関連する爆発災害を防止するためには、そのメカニズムの解明が必要である。本研究で得られた成果は、そのメカニズムの一端を明らかにするものであり、硝酸を使用する金属薄膜剥離工程における爆発災害を未然に防止する一助になる。

研究成果の概要(英文)：To prevent explosion incidents in thin film separating processes using nitric acid, the investigation of the reaction behavior between laminated thin film (composed of aluminum, nickel, titanium, and silver) and nitric acid are conducted under conditions close to the near-miss incident case that occurred. Accordingly, the following was found.
The reaction between the laminated thin film and 50 wt% nitric acid was extremely exothermic within a weight range of about 1:1 to 2:1 (metal:nitric acid). Silver was involved in the rapid heat generation. Moreover, when silver was present and the amount of titanium increased, the rapid heat generation tended to occur easily.
The presence of silver ions in nitric acid accelerated the dissolution and the heat generation of aluminum. Another possible acceleration factor is the contact between aluminum and titanium remaining without dissolution.

研究分野：化学安全工学

キーワード：爆発災害防止 チタン 硝酸 薄膜剥離工程

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタンは、軽く、強い金属であり、耐食性にも優れているなどの利点を有しており、化学プラントなどに多く利用されている。また、接着性が高いことから、電子工業などにおいて金属薄膜の中間層としてもよく利用されている。

しかしその性質は、チタンが化学的に活性であることに由来しており、取り扱われる条件によっては発火・爆発が生じることが知られている。古くは、ロケットの構造材であるチタンと、燃料の一部の発煙硝酸との接触による爆発事故が相次いだ。その原因となる反応の詳細はよくわかっていない。さらに近年、薄膜剥離工場においてチタン薄膜を、硝酸で処理する過程での爆発事故が連続して発生している。電子産業の発展に伴い、このような薄膜剥離工程の作業量が増加していく中、同様の事故が今後頻発する恐れが高い。このような関連する爆発災害を防止するためには、そのメカニズムの解明が必要である。

これまでに、我々はチタンの不動態膜の成長と衝撃・摩擦に対する発火感度との関係を検討した。その結果、不動態膜を陽極酸化で強制的に成長させた試料でのみ発火すること及び、吸熱的に分解する発煙硝酸や硝酸塩との共存では発火せず、発熱的に分解する過塩素酸塩との共存でのみ発火することを明らかにした。すなわちチタンは不動態膜の破壊による新生面の露出により発火するが、それ以外に他の爆発性物質の生成が硝酸中チタンの爆発的反応の原因である可能性もある。上記で言及した爆発災害がそのどちらの原因で発生したかを明確にすることにより、今後チタンと硝酸とを同時に扱うプロセスにおける爆発災害を未然に防止することが可能となる。

2. 研究の目的

近年連続して発生し、今後頻発する恐れがあるチタン薄膜を硝酸で処理する薄膜剥離工程での爆発災害を防止し、労働安全のさらなる向上に貢献することを目的として、本研究では、爆発の原因となるチタンと硝酸の反応による爆発性生成物を同定する。また、生成した爆発性物質について、安全な取り扱いの指標となる刺激に対する感度及び爆力を把握する。さらに、チタン、硝酸溶液の組成による影響を明らかにし、爆発性物質が生成せず、安全に取り扱える範囲を確定する。なお、生成する爆発性物質は非常に敏感であることが予想され、その取り扱いの困難さから検討に時間を要する可能性がある。検討に時間がかかりすぎた場合、近年発生した事故例における条件に近い実験条件から優先して検討を行い、実際に行われている作業における爆発事故を防止するための成果を得て、労働安全のさらなる向上に寄与することとする。

3. 研究の方法

本研究では、まずこれまでの予備実験で明らかとなっている条件や、爆発事故時の取り扱い条件を参考にして、チタンと硝酸との反応による爆発性生成物を合成することを試みたが、合成に成功しなかった。

そこで、チタンと硝酸との反応による発火機構の1つとして考えられる不動態皮膜の破壊による新生面の露出とそれに引き続く反応による発火に焦点を当てて、急激なガス発生に伴う液の飛散（ヒヤリハット事例）が確認されたアルミニウム、ニッケル、チタン及び銀からなる積層薄膜（以下、積層薄膜）を対象として、硝酸との共存系における爆発的事象のメカニズムを明らかにすることとした。具体的な検討方法を以下に示す。

(1) グラムスケール加熱試験の実施

ヒヤリハット事例の再現を行うことを目的として、グラムスケールでの加熱・溶解試験を実施した。グラムスケール加熱試験で使用した試験装置の外観を図1に示す。また、試料の加熱に使用する密閉ガラス容器の外観を図2に示す。300mLの密閉ガラス容器内に、積層薄膜1.0、1.7、4.0gと50%硝酸5mLを投入し、2/minで温度を上げ、150に保持した。密閉ガラス容器の表面には、透明加熱電極が施されており、可視化状態で加熱が可能である。60分加熱を行い、急激な発熱や突沸現象が起こるかの確認を行った。熱電対は、容器表面（透明電極部）に制御用と測定用（ T_{Heater} ）の2組を設置し、容器底部（ T_{Vessel} ）容器内部（ T_{Inside} ）の合計4ヶ所に設置した。試験時にはビデオ撮影を行って、画像からNOxの発生状況についても確認を行った。



図1 ガラス容器加熱試験装置の外観

(2) 積層薄膜 硝酸系の発熱挙動の把握及び発熱原因の検討

積層薄膜と硝酸との反応による発熱挙動を把握することを目的として、示差走査熱量計 (DSC) による測定を行った。積層薄膜と 50 wt%硝酸をガラス製耐圧容器に入れ、昇温速度 10 /min で 25 から 500 まで加熱した。また、積層薄膜の組成の違いによる影響を把握するために、積層薄膜を積層方向に 5 枚に分離し、それぞれについて同様の測定を行った。さらに、DSC で検知された発熱の原因を検討するために、走査電子顕微鏡 (SEM) により、積層薄膜の表面および断面を観察した。また、エネルギー分散 X 線分光分析 (EDS) を同時に行い、観察部位の元素分析を行い、分離した積層薄膜の組成の違いを把握した。

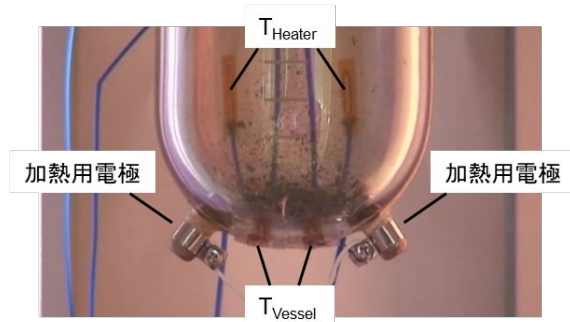


図 2 密閉ガラス容器の外観

(3) 積層薄膜、金属箔と硝酸が混触したときの発熱挙動の把握

金属と硝酸との混触時の発熱をより詳細に検討するために、高感度熱量計による測定を行った。高感度熱量計には、SETARAM 社製カルペ式熱量計 C80 を使用した。積層薄膜を構成する金属 (アルミニウム、ニッケル、チタン及び銀) の箔約 0.1-0.5 mg を Hastelloy 製混合反応容器に入れ、70-90 の範囲で、等温で保持したところに、PTFE 製メンブランフィルタを破ることにより 50 wt%硝酸 0.5 mL を添加し、金属箔と硝酸との反応熱を測定した。混合反応容器の外観を図 3 に示す。また、金属箔と銀イオンを含む硝酸との反応の発熱挙動を測定し、銀イオンが発熱挙動に及ぼす影響を検討した。50 wt%の硝酸水溶液を調製し、その後硝酸銀 (富士フィルム和光純薬製, 99.8%) を飽和するまで溶解し、銀イオン含有硝酸溶液を調整した。その銀イオン含有硝酸溶液を積層薄膜を構成する金属の箔に添加し、金属箔と硝酸溶液との反応熱を測定した。

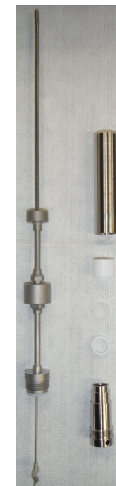


図 3 混合反応容器の外観

4. 研究成果

(1) グラムスケール加熱試験の実施

図 4 に密閉ガラス容器加熱試験の結果を示す。横軸が時間、縦軸が容器表面温度から容器底部温度を引いた値 ($T_{\text{Heater}} - T_{\text{Vessel}}$) を示している。投入した積層薄膜が 1.0, 1.7, 4.0g の時に発熱量が最大となるのが、それぞれ 47, 41, 35min であった。積層薄膜の添加量を増やしていくと、低温で発熱のタイミングが早くなるとともに、発熱量も多くなることがわかった。また、投入した積層薄膜が 1.0, 1.7, 4.0g の時にガラス容器内の茶褐色が濃くなる時間は、それぞれ 50-60 min, 40-50 min, 30-40 min であり、発熱量が増大している際に NOx 発生量も増大した。それらの結果から、NOx 発生時に発熱が増大しており、暴走 (爆発) 反応と関係がある可能性が高いと考えられた。

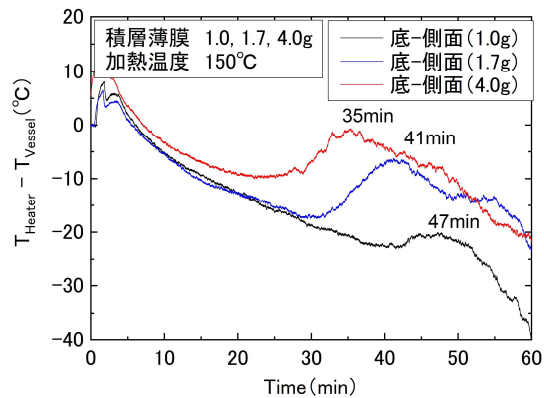


図 4 密閉ガラス容器加熱試験での $T_{\text{heater}} - T_{\text{Vessel}}$ の経時変化

(2) 積層薄膜 硝酸系の発熱挙動の把握及び発熱原因の検討

積層薄膜と硝酸の重量比を変えて DSC によって発熱挙動を測定した結果、25 ~ 200 付近で発熱が確認された。同じ積層薄膜の試料量では硝酸量が多い方が、発熱量が大きくなる傾向を示した。同じ硝酸量では積層薄膜の試料量が多い方が、発熱量が大きくなる場合と、積層薄膜の試料量が発熱量に影響しない場合があった。また、図 5 に示すように、条件によってスパイク状の激しい発熱を示した。条件を探索した結果、積層薄膜と硝酸の重量比がおおよそ 1:1 ~ 2:1 の範囲内で激しい発熱を呈した。

また、5枚に分離した積層薄膜3mgと50wt%硝酸3mgを共存させてDSCによって発熱挙動を測定した結果、急激な発熱を示す試料と、示さない試料に分かれた。また試料によって、急激な発熱が発現する温度が異なった。これらのことから、積層薄膜の組成の違いが発熱挙動に影響を与える可能性があること、及び金属組成等の化学的な要因だけでなく、表面状態等の物理的な要因が発熱挙動に影響を与えている可能性があることが考えられる。

SEM-EDSでの積層薄膜の断面の分析結果を図6に示す。積層薄膜の表面および断面を観察した結果、2-3 μmのアルミニウム層、銀層と、サブμmのニッケル層、チタン層からなっていた。また、5枚に分離した積層薄膜を観察した結果、厚みが大きい箔では必ず急激な発熱が生じており、厚みの小さい箔では急激な発熱が生じない場合があったことが分かった。さらにEDS分析の結果、全く急激な発熱が生じなかった積層薄膜の表面は、他の積層薄膜と比べて0の比率が大きく、かつアルミニウムの存在位置とほぼ一致していた。これは、アルミニウムが不動態化していたことにより積層薄膜が反応しづらくなっていたことを示唆している。また、分離した積層薄膜の断面でのアルミニウム、ニッケル、チタン、銀の重量比を分析した結果、急激な発熱が生じなかった積層薄膜では、アルミニウムが多く、銀が少なかった。このことから、DSCで測定された急激な発熱には銀が関与していたことが考えられる。また、必ず急激な発熱が生じた試料と急激な発熱が生じない場合がある試料の分析結果を比較したところ、急激な発熱が生じた試料では、それ以外の試料と比べてチタンの含有量が多かった。このことから、積層薄膜中に銀が存在した上で、チタンの量が多くなると、急激な反応が起こりやすくなる傾向があると考えられる。

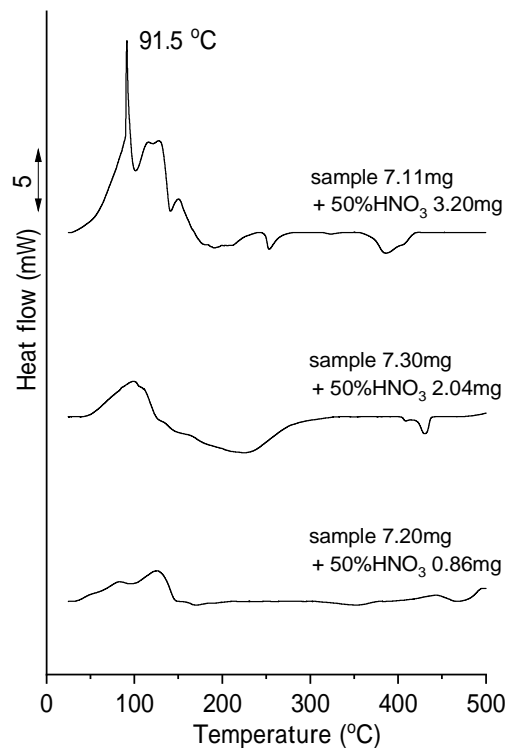


図5 積層薄膜 - 硝酸共存系のDSC曲線の一例

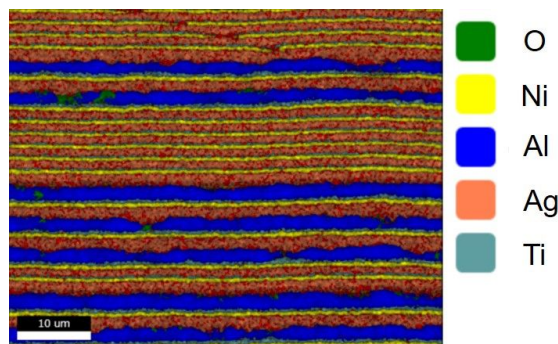


図6 積層薄膜断面のSEM-EDS分析結果

(3) 積層薄膜、金属箔と硝酸が混触したときの発熱挙動の把握

積層薄膜、及び積層薄膜と構成するアルミニウム、ニッケル、チタン、銀単独の箔に50wt%硝酸を混触させたときの発熱挙動の測定結果を図7に示す。銀は極めて素早く発熱する一方、アルミニウム及びニッケルは、発熱が約1時間続き、銀と比べて硝酸との反応が遅くなった。また、チタンは発熱が確認されず、試験後も箔が溶けずに残存していた。積層薄膜の発熱挙動は、アルミニウムに近いものであった。このことから、硝酸との混触による発熱は、アルミニウム、ニッケル及び銀の寄与であると考えられる。また、積層薄膜にはアルミニウム、ニッケルも含有しているにもかかわらず、それよりも速く発熱していることから、何らかの原因によりアルミニウム、ニッケルの溶解が加速されていることが示唆された。

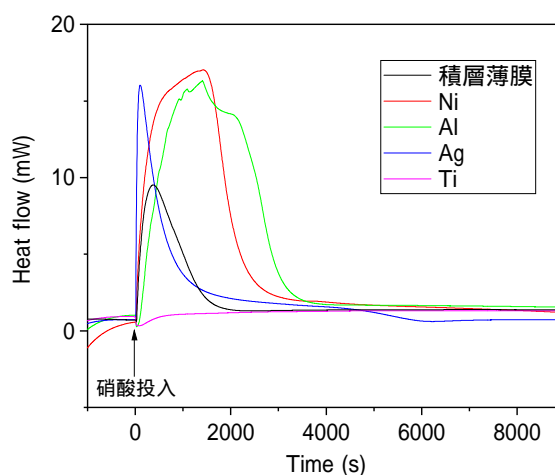


図7 積層薄膜、金属箔に50wt%硝酸を混触させた際の発熱挙動

銀は最も速く溶解することから、溶解した銀がアルミニウム、ニッケルの溶解を加速する可能性を検討するために、金属箔と銀イオンを含む硝酸との反応の発熱挙動を測定した。アルミニウム箔に硝酸水溶液(50wt%硝酸、及びそれに硝酸銀を溶解させた溶液)を添加した場合、

70 及び 80 では、銀イオンが存在すると発熱が速く出現し、かつピークの熱流束が大きくなる傾向を示した。一方、ニッケル箔に硝酸水溶液を添加した場合、アルミニウム箔の場合と異なり、銀イオンが存在しても発熱が速く出現することはなかった。ピークの熱流束も、銀イオンが存在すると低くなる傾向を示した。なお、チタン箔に硝酸銀を溶解させた硝酸溶液を添加しても、特異な発熱は検知されなかった。

それぞれの金属の硝酸中の自然電位を調査した結果を表 1 に示す。なお、ニッケル

については金属単独での硝酸中の自然電位についての情報がなかったことから、ニッケルベースの合金の自然電位を示した。銀の標準電極電位は 0.7991 V (vs. SHE) であり、アルミニウムの自然電位のみが、銀の標準電極電位より小さかった。すなわち、銀より電気的に卑となる金属はアルミニウムのみである。このことが、銀イオンが存在する硝酸溶液によって、アルミニウムのみが発熱が加速した理由の一つと考えられる。なお、チタンとアルミニウムは電位差が大きくなる組み合わせであることから、異種金属接触腐食によりアルミニウムの腐食が促進される傾向があることが知られている。本系でも溶解せずに残存しているチタンとアルミニウムとの接触状況によってはアルミニウムの溶解が促進される可能性がある。

表 1 各金属の硝酸中の自然電位

金属 (溶液)	電位 (V vs. SHE)
チタン (10N HNO ₃)	1.05 ¹⁾
Ni690 合金 (75 % Ni-15 % Cr-8%Fe) (65% HNO ₃)	1.14 ²⁾
純アルミニウム (1050) (30% HNO ₃)	0.00 ³⁾

近年連続して発生し、今後頻発する恐れがある金属薄膜を硝酸で処理する薄膜剥離工程での爆発災害を防止することを目的として、発生した事故例に近い条件について、積層薄膜と硝酸との反応挙動及びその原因の検討を行い、以下のことを明らかにした。

- ・ 積層薄膜と 50 wt%硝酸の重量比がおおよそ 1:1~2:1 の範囲内で激しい発熱を呈した。その急激な発熱には銀が関与しており、銀が存在した上で、チタンの量が多くなると、急激な反応が起こりやすくなる傾向があると考えられる。
- ・ 硝酸中に銀イオンが存在するとアルミニウムの溶解、すなわち発熱が加速する。それ以外の加速要因として、溶解せずに残存しているチタンとアルミニウムの接触があり得る。

これらの成果は、硝酸を使用する金属薄膜剥離工程での爆発災害の防止対策の検討の一助となり、労働安全のさらなる向上に貢献できる。

(参考文献)

- 1) 佐藤広士, 上窪文生, 下郡一利, 福塚敏夫, 硝酸溶液中におけるチタンの耐食性に及ぼす酸化剤の影響, 防食技術, 31, 769-775 (1982).
- 2) 山中和夫, 南孝男, 時政勝行, 長野博夫, Ni 基 690 合金に適用できる粒界腐食試験法, 日本金属学会誌, 49(2), 125-133 (1985).
- 3) 世利修美, 蘇蓓蓓, 硝酸水溶液中のアルミニウム合金 1050 の溶解反応とその解析, 日本金属学会誌, 77(1), 21-26 (2013).

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

岡田賢, 秋吉美也子, 佐藤嘉彦, 伊賀祐人, 奥田晃彦, 松永猛裕, 金属薄膜 - 硝酸反応の爆発危険性評価 (1) 類似事故の調査とグラムスケール加熱試験, 第 51 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp. 211-212 (2018).

佐藤嘉彦, 岡田賢, 秋吉美也子, 伊賀祐人, 奥田晃彦, 松永猛裕, 金属薄膜 - 硝酸反応の爆発危険性評価 (2) 熱分析および SEM 分析, 第 51 回安全工学研究発表会講演予稿集, pp. 213-214 (2018).

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 松永猛裕

ローマ字氏名: (MATSUNAGA, takehiro)

所属研究機関名: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名: 安全科学研究部門

職名: 上級主任研究員

研究者番号 (8 桁): 30192751

研究分担者氏名：秋吉美也子

ローマ字氏名：(AKIYOSHI, miyako)

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：安全科学研究部門

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：50274551

研究分担者氏名：岡田賢

ローマ字氏名：(OKADA, ken)

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：安全科学研究部門

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：80356683

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。