

1. 緒 論

森崎 繁*

1. Introduction

by Shigeru MORISAKI*

Abstract; With the rapid progress of science and technology such as material science and processing technology, the research and developments on new materials have been increasingly active in recent years. In connection with this, the commodities using these functional new materials have widely been spread even in our livelihood.

Though the research and developments for those new materials tend to further proceed, explosion or fire accidents, which have sometimes led to social issues, occurred during the manufacturing or processing of new materials.

In this specific research report, the following research subjects were conducted to clarify the dangerous factors which may cause the explosions or fires due to new materials by considering the recent accidents.

- (1) Explosion characteristics of the principal specific gases used in the manufacturing processes of semiconductors or fine-ceramic.
- (2) Reaction hazard of rare earth metals with an organic solvent containing halogen.
- (3) Combustion characteristics of substituted solvents for Flon.
- (4) Ignition mechanism of new metal powders by shock wave.
- (5) Explosion hazard by metallic silicon and high magnetic powders.
- (6) Dust explosion hazard of fine-ceramic powders.
- (7) Evaluation of explosion hazard of organic new materials in manufacturing process and storage.
- (8) Case histories of explosion and fire caused by new materials.

Keywords; New Materials, Explosion, Ignition, Combustion, Reaction Hazard

1.1 新素材物質の概念と分類

新素材という言葉は、学術的には明確に定義されていないが、一般的には「既存の素材の改良または新しい材料特性を見いだすことにより、より高度な機能または特性を有する付加価値の高い材料」と定義づけることができよう。本特別研究においては、材料という概念の他に、その製造原料であって、いま

まであまり工業的に使用されていなかった比較的新しい化学物質をも追加し、あわせて新素材物質という言葉を使用している。

新素材は、大きく分けると無機材料、有機材料および複合材料となる。無機材料は希土類金属のような新金属材料とファインセラミックスのような非金属材料に、また有機材料の大部分は機能性の高分子材料に分類できよう。また、無機材料と有機材料と

*化学研究部 Chemical Safety Research Division

が結合している複合材料は、FRPのように金属、プラスチック、各種繊維などが組み合わさったものである。

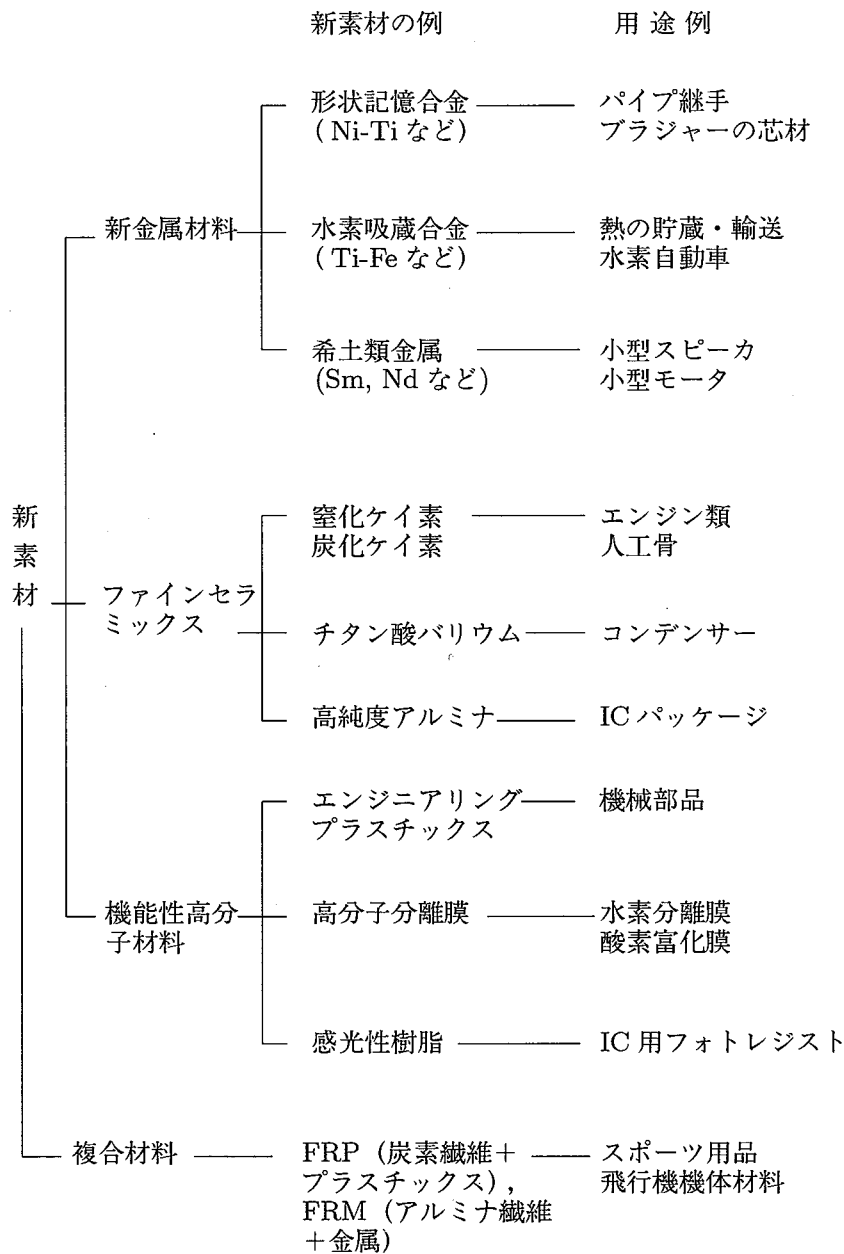
新素材の分類は、図1のように示されよう。

しかしながら、このような分類においても、既存の素材と新素材の区別は明確になっていない場合が

多く、また技術の進歩も早いいため、新素材の範囲も変わっていくものと思われ、従ってその範囲もおおまかに捉える必要があろう。

1.2 新素材物質の開発・利用の動向

新素材物質の研究・開発は、わが国の技術革新を推



(参考：新素材便覧 1988, 通産資料調査会)

図 1. Classification and applications of new materials
新素材物質の分類と用途例

進する上で、基本的な意義を持っており、生活および産業構造の高度化に不可欠なものとなっている。そのため、機械工業、自動車工業をはじめとして、いろいろな産業で新素材物質の研究・開発または利用が盛んに行われている。

新素材の研究・開発の動向を眺めると、エネルギー分野では、高効率のガスタービンに使用される耐高温・耐食材料、高効率な太陽電池のためのアモルファス光電変換材料、電気エネルギーの送電・蓄電などのための超伝導材料などの研究・開発が行われている。医療分野をみると人工臓器材料の開発が盛んであるし、新素材物質としては各種医薬品原料の研究開発が化学工業を中心に実施されている。また、情報産業の分野をみると記憶容量が非常に大きい光メモリー材料の開発、高速演算のためのジョセフィン素子材料の研究が、また交通や航空の分野では、水素吸蔵合金材料、軽量高強度材料などの研究・開発が盛んに行われている。

このような新素材物質の研究・開発にともない、現在のわれわれの生活においても各種の新素材を応用した製品が広く浸透しつつある。たとえば、家庭電化製品としてのビデオ、オーディオスピーカーなどにはアモルファス金属や希土類磁石が用いられており、また冷蔵庫やクーラーにはセラミックスのセンサなどが使用されている。自動車材料にはエンジニアリングプラスチックが成形加工技術の進歩とともに、大幅に使用される傾向にあり、また制振材料はエンジン周辺部分に用いられ低騒音化に寄与している。

その他、パソコンなども記憶素子や演算素子の進歩にともない、一層高速化・高集積化が進んでいるが、今後光ファイバの普及が促進されれば生活の情報化が大きく変化していくことが予想される。また、一般の食生活においても高温用プラスチック容器など耐熱性の高分子材料の一般化が予想される反面、廃棄物処理や環境保護の観点から光分解性のプラスチックの普及も期待される。

一方、製造や建設の現場においては、産業用ロボットがますます導入される傾向にあるが、ロボットに使用される新素材センサや新素材アクチュエータの開発・利用が作業の高機能化には不可欠なものとなることが考えられる。また、不用電波などからのノイズによる電子機器の誤動作も、半導体デバイスの進歩とともにその安全対策が重要であるが、電磁波吸収材料の開発・利用も広がっていくものと思われる。

以上の他に、住宅産業や繊維産業などにおいても、生産工程の高効率化や製品の高度化のために、新素材物質の研究・開発または導入は今後一層盛んとなっていくものと思われる。

1.3 新素材物質に係わる爆発・火災災害の傾向と問題点

以上のように新素材物質の開発・利用は、今後のわが国の技術発展において重要なものであるが、反面これらの物質の中には危険・有害性のものも少なからずあり、それらの製造・取扱いの工程において、しばしば爆発・火災などの産業災害も発生している。新素材物質全体から見ればこれらの危険性を有しているものはそれほど多くはないが、新素材の物性や機能性ばかり追求するあまり、ややもすると物質の持つ危険性に対する認識が甘くなり、新素材物質またはその製造工程における事前の安全性評価が必ずしも十分とはいえないのが現状であろう。

以下に近年に発生した新素材物質の製造・取扱い時の爆発・火災による主な災害事例を紹介し、それらの問題点などについて検討してみたい。なお、災害事例中の死傷者数のうち（ ）内は、死亡者数である。

事例 1 (ゲルマンの爆発)

平成元年 10 月 死傷者数 0 化学工業

四塩化ゲルマニウムとジエチルアルミニウムハイドライドからゲルマンを製造する設備において、生成したゲルマンを液体窒素で液化させて粗ガスホルダに貯蔵したのち、これを精製のため加温・気化させていた時、ゲルマンが分解爆発したため、ホルダが破裂した。

事例 2 (モノシランの爆発)

平成元年 12 月 死傷者数 3(1) 電子機器製造業

半導体デバイスの製造工程において、CVD 装置に供給するモノシランのボンベを交換中、ガス漏れ警報機が作動したため漏洩原因を調査していたところ、モノシランのボンベの配管のバルブの開閉が間違っていたためか、高圧モノシランが窒素配管を経て真空ポンプに流れ、制御ボックス内に噴出して発火・爆発した。

事例 3 (金属けい素粉の爆発)

昭和 62 年 11 月 死傷者数 0 機械器具製造業

金属けい素の微粉製造工程において金属けい素を粉碎中、ブロー軸のオイルシールが破損し、オイルシール内のスプリングがブロー軸に接触したためか、摩擦熱などにより金属けい素が発火し、粉碎機付近で粉じん爆発が発生した。

事例 4 (アルミニウム—マグネシウム合金粉の爆発)

昭和 61 年 12 月 死傷者数 2(1) 土石製品製造業

アルミニウム—マグネシウム合金の粉碎工程において、粉碎機内部に溜まっていた合金粉を電気掃除機で吸引中、掃除機が爆発し、その火炎がホースを伝わり、粉碎機のホッパーまで引火し爆発した。

事例 5 (ネオジウム—鉄合金の爆発)

昭和 59 年 12 月 死傷者数 2(1) 金属工業

希土類磁石の開発のため、ネオジウム (80%) - 鉄 (20%) のロッド (合計 30kg) をフロン 113 ($C_2F_3Cl_3$) の入った振動ミル内で粉碎中、ネオジウムとフロンが急激に反応し、突然ミルが爆発した。

事例 6 (光分解剤の発火・燃焼)

昭和 62 年 7 月 死傷者数 1(0) 化学工業

半導体デバイスのリソグラフ工程に使用する光分解剤 (1,2-ナフトキノン-2-ジアンド-5-スルフォニルクロライド) の製造工程において、ふるい器の出口を指で掃除していた時、静電気放電によってか、光分解剤が発火し、ふるい器内が燃焼した。

事例 7 (セラミックス製造中の爆発)

平成 3 年 1 月 死傷者数 3(2) 化学工業

IC に使用するセラミックスの基板原料の製造工程において、窒化アルミニウム、酸化イットリウムなどとバインダーおよびベンゼンを混ぜ、スラリー状にしたものを液体窒素中に噴霧・凍結させた後、乾燥器で乾燥させるためステンレス製スコップでトレー上に移していた時、空気中の酸素が有機物とともに凝縮したためか、衝撃などにより突然爆

発を起こした。

半導体デバイスやファインセラミックスの製造工程においては、モノシラン、ジボラン、アルシン、ホスフィンなど発火・燃焼危険性または有害性のある特殊材料ガスを使用している。それらの量は、モノシランを除いてあまり多くはないが、その種類は比較的多い。特殊材料ガスの毒性、発ガン性などの有害性についてはアメリカの NIOSH などのデータが比較的揃っているが、発火、分解、燃焼などの危険特性については不明な点も多い。

事例 1 のゲルマンの分解爆発は、過去にも充填ボンベの取扱中に発生したことがある。気体の発熱的な分解については、その生成熱が正で、かつ、その値が約 +20 kcal/mol 以上のものは分解爆発する危険性が高いといわれている。ゲルマンは、生成熱が +21.7 kcal/mol であるので分解爆発の危険性があるが、どういう条件で爆発するかはよく分かっていない。事例 1 においては、気体状または液体状のゲルマンに何かの不純物が混入した時の分解特性、衝撃による分解特性などについてはほとんど調べられていない。

事例 2 のようなモノシランの爆発事例は、大学の研究室でも最近大きな爆発災害が発生し、改めて先端技術の生産工程などで取り扱っている特殊材料ガスの安全性について問題提起がなされた。モノシランは空気中に放出されるとすぐ発火燃焼すると思われがちであるが、最近の研究から自然発火の状況は濃度、流速などにより影響され、条件によっては爆発性の混合気が形成されることが明らかになっている。いずれにしろ、モノシランによる小さな発火事故は、実験室レベルではしばしば発生しており、クリーンルームなどで使用する時の安全対策については十分な検討が必要である。

事例 3 および 4 のけい素粉や合金粉の粉じん爆発は、近年目だった災害である。これは、けい素をはじめ希土類元素など各種の金属が電磁気材料などに使用され出していることに関連している。一般に金属粉は、アルミニウムなどとは異なり熱によりガス化しないため、粉じん爆発は生じにくいものであるが、大きいエネルギーを与えると爆発を起こすようになる。また、最近では金属粉でも粒径がサブミクロン程度の超微粉になっているものもあるので、より着火爆発しやすくなっているため注意が必要がある。

最近ではサマリウム、ネオジウムといった希土類金属

の粉体が使用され出しているが、これらの単体または合金の発火や粉じん爆発の危険性については十分に調べられていないので、取扱いにあたっては事前に爆発危険性などについて確認しておく必要がある。

一方、ファインセラミックスには炭化物、けい化物、窒化物などいろいろなものがあるが、着火・燃焼しにくいものが多いと考えてよい。しかし、ある種のファインセラミックスは、大きなエネルギーを与えると粉じん爆発を起こすことに注意したい。

事例5は、ネオジウム—鉄合金粉の製造工程で発生したものであるが、塩素やフッ素を含むフロン類は不燃性のものが多いので、他の物質と反応しないものと考え易いが、ネオジウムのような希土類金属のなかには不活性雰囲気中においても、加熱するとハロゲンと発熱的に反応するものがある。したがって、各種金属または合金から微粉を製造する時には、雰囲気はどういうガスまたは液体を使用するか、また粉砕方法をどうするかなどについて再検討する必要がある。

事例6に示すような光分解剤は、ウエハのポジ型フォトレジストの製造によく用いられるものであるが、粒径が非常に小さく、また比較的低温で窒素を放出し発熱的に分解する。また、静電気を帯びやすく、数ミリジュールのエネルギーで発火するといわれている。新素材の製造に関連したこのような新規の化学物質も多種多様であるが、それらの発火、燃焼、分解などの危険性についても今後の研究課題となっているものが多い。特に、有機固体もますます微粉化される傾向にあるため、静電気放電などによる粉じん爆発に細心の注意が必要である。

事例7の爆発災害は、ファインセラミックスを液体窒素中で加工処理している時に発生したものである。液体窒素中に浸した有機物は危険性がないが、液体窒素が蒸発して、次第に有機物が空気中に出てくると、空気中の酸素が有機物に凝縮し、部分的に有機物—液体酸素の混合系ができる可能性がある。この系は、爆ごうする危険性が高いことが知られており、この事例は、液体窒素で有機物を加工処理する工程に対する警鐘となろう。

1.4 この特別研究における目的

上にあげた災害事例でも分かるように、新素材物質の製造・取扱いにおいては、しばしば爆発・火災のような化学的な災害が発生している。このような災害が発生する危険性は、新素材物質の製造全般にわたってあるのではなく、特定の工程において存在していると思われるが、このような災害がいったん発生すると作業員が被害を蒙るばかりでなく、生産工程が停止され、ひいては新技術の発展にブレーキがかかるおそれが極めて大きい。

本特別研究は、平成元年度から3年度の3ヶ年にわたって実施したものであり、いままで発生した爆発・火災災害を念頭におきながら、同種災害の防止を図ることを目的として実施された。

研究内容は、次のような項目を対象としてまとめられている。

- ① 主な特殊材料ガスの爆発特性
- ② フロン代替物質の燃焼特性
- ③ 希土類元素と含ハロゲン溶媒との混合系の反応危険性
- ④ 新金属粉の衝撃波管による発火機構
- ⑤ けい素および強磁性粉の粉じん爆発の危険性
- ⑥ ファインセラミックス粉の粉じん爆発危険性
- ⑦ 有機新素材物質の製造及び貯蔵における爆発危険性の評価
- ⑧ 新素材物質による爆発火災の事例

すでに記述したように、新素材物質の製造・取扱いの工程において、爆発・火災・中毒のような化学災害の危険性に曝されているところはそれほど多いとは思われないが、災害事例にも示したように思いがけない災害が発生する可能性は存在している。本報告書は、新素材物質の危険性の一部について検討しているに過ぎないが、これらの解析手法、危険性評価手法から、その他多くの新素材物質の危険性評価の参考になることを期待するものである。

(平成5年2月1日受理)

参 考 文 献

- 1) 森崎繁,「最近の爆発・火災災害の発生状況と問題点」災害の研究, 第21巻 P.164, (1990).