

化学部会講演会（2018年12月度）報告

日時：2018年12月22日（土） 13:30～16:30

場所：近畿本部 会議室 参加者：26名

講演1. 化学プラントの安全 — 暴走反応と粉じん爆発事故事例に学ぶ —

講演者：安田 稔 技術士（化学、環境部門）

近畿化学協会 科学技術アドバイザー

1. はじめに

本日は、最近の重大事故（火災爆発、粉じん爆発）の事例を紹介し、時間が許せばリスクアセスメントについて概要をお話する。

2. 最近の重大事故について

危険物施設における火災および流出事故統計（消防白書）によると、事故数が平成6年を底として増加の傾向となっている。複数の死亡者または負傷者が発生した化学プラントの事故だけを見ても平成23年以降だけで9件を数えることが出来る。事故が増加している原因として次が考えられる。①今まで隠していた事故が公表されるようになった（内部告発など）。②ベテラン社員の退職に伴う技術伝承不足、③自動制御システムがブラックボックス化した。④化学物質の取扱になれていない異業種からの参入、⑤操業現場にスマホやパソコンが入り込んでオペレーターが本来業務以外に気を取られて注意力が散漫になった。

3. 爆発事故事例について、アメリカでの対応の紹介

アメリカ国内で発生した火災爆発事故を調査し、再発防止対策を指示する機関であるCSB（U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board）は、教育用として事故状況のアニメーションを作成しオペレーター教育に提供している（CSBの研究原資は発災会社に課した罰金）。日本でもこのアニメーションを翻訳し教育に利用している企業が出てきている。

また、AIChE（アメリカ化学工学会）では毎月化学物質が原因で生じたトラブル事例を工場従業員向けのポスターとして発行している。これは日本語にも翻訳されている。

3-1 T2ラボ事故

2007年発生、死者4人負傷者32人。MCMT（オクタン価向上剤）製造の反応式を図1に示す。反応装置はジャケットによる水冷却とコイルによる熱媒加熱を行える攪拌槽である。

事故は第1反応（発熱反応）の175バッチ目で発生した。冷却システムにトラブルがあり冷却能力が不足して発熱反応が暴走し、爆発に至った。直接原因は冷却系の能力に余裕がない状態で冷却系にトラブルがあり、緊急冷却も出来無いシステムになっていたことである。

さらにプラントの運転のために必要となる次のいずれもがなされていなかった。①スケールアップの検討、②リスクの検討（HAZOP）、③最初の10バッチまでに生じた3回の発熱トラブルへの対応（処方変更のみ）不足、④40バッチ目に行った30%の仕込アップのために必要な事前検討の実施、⑤事故の少し前にあった冷却トラブルへの対策。

もっと根本にある問題点として次があげられる。①破裂弁による圧力放散システムは正常時のみに対応する設計であった。②オーナーは化学反応製造装置の経験が無く、高温時に発生し

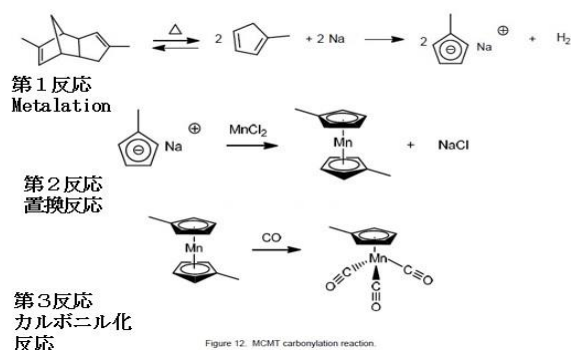


図1 T2ラボ事故の反応

うる反応を知らなかった。③U S の殆どの大学で化学物質の有害性やスケールアップ手法についての教育がなされていない。

3-2 粉じん爆発事故

アルミやマグネシウムの研磨工場などで大きな粉じん爆発事故が発生しているが、ここでは2008年に発生したサトウキビからグラニュー糖を製造する工場での大災害（2008年、死者14人、重傷者36人）のアニメーションを紹介する。

最初の粉じん爆発はサイロの下部にあるスチールベルトコンベアで発生し、次々と爆発箇所が移動し、結果としてサイロ・充填工場・積付工場・貨車積出場が破壊され、精製工場も一部損傷を受ける事故となった。

①最初の爆発は、異物混入防止対策のために取り付けられた鉄板製カバー内で砂糖の粉じん濃度が高くなって爆発範囲に入り、何らかの着火源により粉じん爆発した。②爆風により大量の粉じんが舞い上がり、二次爆発の連鎖が生じた。③爆発により床や壁が浮き上がって避難経路をふさぎ、停電も加わった。④プラントの大部分が焼損した。

このプラントの問題点として次をあげることが出来る。①コンベヤシステムでの粉じん対策の欠如、②あらゆるところに粉じんが堆積、③着火源はコンベヤシステムのベアリングの火花と推定、③緊急通報システムが脆弱でFace to Faceの避難連絡となった、④避難訓練がなされていなかった（救出のため再突入で亡くなった方もあり）。粉じん爆発の危険性の判断材料として、表1を呈示するので、参考にしていただきたい。

下限界濃度	危険性
45g/m ³ 以下	大
45~100 g/m ³ 以下	中
100 g/m ³ 超	小

主要粉じんの爆発下限界濃度

品名	粉じん下限界(g/m ³)	品名	粉じん下限界(g/m ³)
アルミニウム粉	35	ナイロン	30
マグネシウム粉	30	酢酸セルロース	35
ポリエチレン	20	ポリプロピレン	15
メチルセルロース	30	合成ゴム	30
無水フタル酸	15	鉄粉	120
砂糖	19	木粉	40

表1 爆発下限界と爆発発生時の危険性

4. J I S H A（中災防）方式のリスクアセスメント

ご承知のとおり「リスクの大きさ＝ハザード×確率」であるが、評価は次式で行う。
 リスクポイント＝

危険源要素発生の可能性（P）×異常現象の発生頻度（F）×影響の重大性（S）
 火災や爆発防止の可能性（P）は次の手順で求める。評価計画の策定⇒危険要因の抽出⇒リスクの見積と評価⇒リスク低減対策立案と再評価⇒リスク低減対策の実施⇒低減対策の検証⇒リスクアセスメント実施結果の記録と周知⇒臨時のリスクアセスメントの実施。評価方法としてGHSの危険性分類がある場合は、まずそれで一次評価して評点を付け、さらに周辺の環境や条件を加味した二次評価を行って評点付けを行う。

発生頻度（F）中災防の「テキスト化学物質のリスクアセスメント」を使って評点4（年に1～2回発生）～評点1（殆ど起こりえない）として評価し、影響（損失）の重大性（S）は表2を使って求める。（具体例は省略）

リスクレベル	リスクポイント	判定結果	措置方法
V	54～240	耐えられないリスク	抜本的な見直しが必要
IV	21～53	大きなリスク	速やかに低減対策を検討・実施
III	10～20	中程度のリスク	一定の期間内に低減対策を実施
II	4～9	小さなリスク	当面は良いが対策を検討
I	1～3	些細なリスク	現時点では特に対策の必要なし

表2 リスクレベル

質疑

- Q 危険物の爆発限界と、粉じん爆発の爆発限界との違いを教えてください。
- A 溶剤の場合は蒸気であるが、粉体の場合は気化もしくは熱分解により生じたガスによる爆発のため、爆発誘導時間が発生する。
- Q スマホやパソコンによる注意力の低下とはどういう意味か。
- A 個人の持ち込みや、制御用のパソコンに付帯したゲームなどが考えられる。

講演 2. 光焼成プロセスに適応した導電性銅ナノインクと、印刷法による回路形成

講演者：南原 聡 技術士（化学部門） 石原ケミカル株式会社 第3 研究部

1. はじめに

石原ケミカル株式会社はめっき液やカーワックスのメーカーであると共に、セラミックスをはじめ各種工業製品の商社機能を持つ企業である。

IoT をはじめとするこれからの技術の進展に不可欠な、センサーやディスプレイには「軽い・薄い・曲げられる」特性が求められている。この様なフレキシブルデバイスを低コストで作る技術の一つとして、印刷法を用いて回路を形成するプリンテッドエレクトロニクスがあり、本日は当社で開発中の印刷法による回路形成技術について紹介する。

2. プリンテッドエレクトロニクス (PE) 技術について

電子デバイスや電子回路を製造する技術として、従来は「メタル層形成 (スパッタリング等) →レジスト層形成→露光→現像→エッチング→レジスト剥離」の工程で製造されている。PE 法の場合は「印刷→焼成」の工程だけで回路パターンを作ることが出来るので、大幅なコストダウンが期待できる。

導電性インクを使った印刷法には、主として導電剤に Ag を利用する方法と Cu を利用する方法があり、いずれもナノレベルまで粉碎してから使用する。Ag ナノインクと Cu ナノインクを比較すると Cu は安価であり、エレクトロマイグレーション (EM) 耐性が高いという優位性を持つ。一方 Ag は、焼成温度が 100℃強と低く、300℃強が必要な Cu と較べて特に低耐熱基材への加工性に優れており、酸化に対する耐性が高いという特長を持っている。資源的に豊富で安価な Cu を原料として利用したいが、技術的ハードルの高さが問題である。

焼成方法については、熱焼成・プラズマ焼成・フォトシタリング (光焼結) 等を比較した結果、大気下・室温で操作でき、焼成も数ミリ秒という短時間で実施可能な光焼結法が有望と判断した。以上の検討結果を受けて、インクジェット用 Cu ナノインクの開発に着手し、Cu の酸化耐性や印刷特性等に配慮して、Cu ナノ粒子が分散した黒色のインクジェット用インクを開発した。

3. フォトシタリング (PS) プロセス

PS の特長は次にある。①数ミリ秒のフラッシュ光で焼成可能、②紫外から赤外までのブロードな波長を利用、③大気下・室温での操作が可能。具体的なプロセスは、「印刷→乾燥 (100℃以下) →PS 加工 (キセノンランプ)」により回路を形成できる。焼成前後の Cu 皮膜の状態は図 1 に示す通りであり PS 後の体積抵抗率が純銅 (1.67 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) に近い 4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

基材は、ガラスとポリイミド (PI) を選び、焼成前後の剥離試験 (クロスカット法) の結果、焼成後のサンプルはクロスカットの縁がなめらかであり、どの格子の目にも剥がれが無い良好な密着を確認出来た。SEM で皮膜断面を観察した結果、PI 基材表面が軟化し、Cu 皮膜が PI に食い込んでいる様子が確認出来た。

一般的な焼結は、熱を駆動力として、粒子の表面に存在する原子が表面拡散を起こして、隣接する粒子同士がネックを形成し、焼結が進行していく現象であり、完全な融解では無い。PS 法における焼結のメカニズムは、基材上で重層状に体積した黒色の Cu ナノ粒子が、キセノンフラッシュランプによる照射光を受けて、光エネルギーを熱エネルギーに変換し、隣接する粒子同士が焼結して Cu 皮膜となる。続けて熱伝導により下の層の Cu ナノ粒子が順次焼結し、最



図 1 フォトシタリング前後の Cu 被膜

最終的に基材表面が軟化され、Cu 皮膜にアンカー効果を与えることで皮膜が固定されると考えている。

4. 回路の形成に向けて

インクジェット印刷・PS することで、L/S=100/100 μm の導電回路の試作に成功した。回路線幅を細くするために、フレキソ印刷法に変更することで（インク組成も変更）、線幅 35 μm の印刷が可能となった。PS Cu 皮膜は薄膜であり、厚膜の要望に対しては、PS Cu 皮膜をシード層として、電気めっきや無電解めっきで対応可能である。PS Cu 皮膜と基材の密着性を高めるため、プライマー層を利用する検討の結果、密着強度の向上に成功したことを受けて、印刷法による大型タッチパネルセンサーの開発に移行した。

タッチパネルの基本構造は図2のとおりであり、全体を PE 法の製品に入れ替えることを目標としている。実現のためには、細線印刷が可能なグラビアオフセット印刷が最適であり、インク開発から開始し、線幅 10~50 μm のライン印刷や線幅 7 μm の網目状のメッシュパターン印刷と PS 加工が可能となった。

物性面は、各種基材上（PI、ガラス、ポリカーボネート、PET 等）での抵抗値は 4~8 Ω 程度であり現在の ITO の 100 Ω よりはるかに小さく、静電容量も 25~45 pF で問題ないことを確認出来た。現時点で 7 インチのタッチパネル試作まで完了している。

最後に本研究は、日本製紙株式会社、日本電子精機株式会社、ウシオ電機株式会社、株式会社タッチパネル研究所をはじめ、多くの企業によるご協力の成果であることを報告し、感謝します。

質疑

- Q ノウハウがたくさんある技術と考えるが Cu ナノ粒子などは全て自家製で対応か。
- A そう考えていただいて良い。
- Q 焼結品の物性についてお話しいただいた以外の知見があれば教えて欲しい。
- A Cu であるということが分かっているだけである。なお、ガラス基板の場合はアンカー効果ではなく、Cu 皮膜とガラス表面の界面に Cu とガラスの固溶体が形成されていると考えられる。
- Q Cu は酸化されやすいが商品としてのインクの寿命はどれくらいか。
- A N_2 パージして販売しており、データーでは 3 ヶ月は大丈夫であるが 1 ヶ月としている。
- Q PS 品について、厚み方向でバラツキのあることは分かるが、XY 方向のバラツキはどうか。
- A XY 方向は殆どばらつかない。
- Q 厚みの調整は出来るのか。
- A 各種印刷法でインクの粘度が異なり、インク粘度で膜厚を調整することが出来る。
- Q 亜酸化銅を使って水素雰囲気で行うことは出来るか。
- A 弊社では対応していないが、実施可能である。ただし、水素雰囲気にするためにはコストがかかる問題点がある。
- Q 大型成形品分野への進出を考えておられるようだが、技術は良いが試作の資金に問題がでるのでは。
- A 実はそれが問題です。近畿本部に可能な事があれば相談したい。

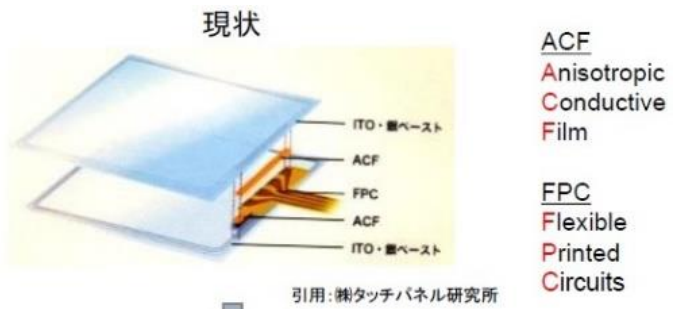


図2 現状のタッチパネルの構造