

Research Reports of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-91, 1991
UDC 614.833:541.126.2/4:546.65:669-492.2:614.837

希土類金属合金粉の爆発特性

マレク・ウォリンスキー*, 林 年宏**

Dust Explosion Characteristics of Rare Earth Metal Alloys

by Marek WOLINSKI* and Toshihiro HAYASHI**

Abstract; Rare earth metal alloys are now commonly used in such high-technology industries as manufacturing electronic devices and magnetic components for special use. Rare earth metals are known to be easily subjected to oxidation and their alloys are often utilised as fine powders. Thus their powders are ready to explode in industrial processes when dispersed adequately into air and ignited. Yet no sufficient information is available on dust explosion characteristics of fine powders of those new materials.

This paper describes general behaviours of dust explosion in air for five commercial alloys containing rare earth metals, together with such parameters of explosion as maximum pressure, rate of pressure rise and lower limit of inflammability. Inhibitory effect of Halon 1301(CF₃Br) or nitrogen on explosions of those metal alloy powders was also studied.

Explosion tests were carried out in an enclosed cylindrical chamber of 5.3 liter capacity; alloy powders were blown up, from the bottom, into the chamber by means of pressurized air, and then ignited by an electric arc discharged at the center of the chamber. Pressure of air for blowing up powder was varied according to the mass of the powder to be tested. Ignition timing and other experimental parameters were predetermined by the help of a transparent plastic vessel, which had exactly the same dimensions as the test chamber.

Two Nd-Fe alloy powders of different compositions gave moderate explosions; maximum explosion pressures were nearly equal to one half of those reported for most of flammable dusts, yet the rates of pressure rise were relatively slow. Explosions of Co-Ce-Fe alloy powder, which contains large portion of Ce and named here as powder "D", gave slightly higher pressure and pressure rise rate than those for Nd-Fe alloys. Most remarkable feature of powder "D" was that it often exploded in the course of dispersion by blowing air before activation of the ignition source; in such explosions, much higher pressure rise rates were recorded than those obtained in tests by the ordinary procedure. Other alloy powders, Co-Sm-Fe (powder "A") and Co-Ce-Sm-Fe (powder "E") gave no explosion, in so far as the ignition source was applied after their dispersion; however both of them could be ignited and exploded when they were blown onto electric arc. Powders "A" and "E" were thus flammable, even if no explosion parameters could be determined by the ordinary procedure in the present work. It must be stressed that all powders

*Visiting Researcher by Science and Technology Agency Fellowship; Permanent address: Institute of Heat Engineering, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

under test were capable of smoldering.

Keywords; Dust Explosion, Rare Earth Metal Alloy, Explosin Parameters, Flame Inhibitor

1. 緒 言

近年、磁性記録媒体や特殊用途の磁石などの原料として希土類金属の合金が工業規模で使用されるようになったが、希土類金属はもともと酸化されやすい性質を有するほか、これらを含む合金は大きさが数 μm の微粉体として利用されることが多いため、その製造や取扱いの過程で粉じん爆発を生ずる可能性も大きく、現実に事故も発生している。一方、これらの粉体の製法や用途には高度の技術的ノウハウがからむこともあって、その爆発特性に関する公表されたデータはほとんど知られていないが、この分野の今後の進展に伴う爆発災害の発生を防止するためにも、爆発特性に関する基礎的な理解が必要である。

本報では、粉体吹き上げ分散法を用いて、ネオジム—鉄系合金のほか、セリウム族希土類金属を含む数種類の合金粉について、空気中における爆発特性(爆発圧力、最大昇圧速度、爆発下限界濃度)をしらべた。

また、含ハロゲン炭化水素系溶媒と希土類金属と

の反応の危険性が指摘されているが、ここでは、従来から爆発危険雰囲気の不活性化や燃焼抑制の目的に利用されているハロン 1301 (CF_3Br , 常温で気体)を例にとり、これを添加した雰囲気ガス中における希土類金属合金粉の爆発挙動を調べた。このほか、これらの合金粉の製造工程などの安全化に応用するために、窒素の燃焼抑制効果についても実験した。

2. 実験方法

2.1 実験装置及び実験方法

実験装置の構成を Fig. 1 に示す。爆発容器の形状・寸法と粉体の分散方法はポーランド規格¹⁾に準拠した。爆発容器は内径 150 mm, 高さ 300 mm (有効内容積 5.3L) の鋼製円筒形密閉容器であり、その底部に置いた試料粉体を、内容積 0.44L の空気溜めからの加圧乾燥空気により吹き上げて分散させ、爆発容器の中心でアーク放電火花により点火した。

点火時の爆発容器内圧力(初期圧力)は標準大気圧 (1 atm=0.1013 MPa) とした。このため、空気

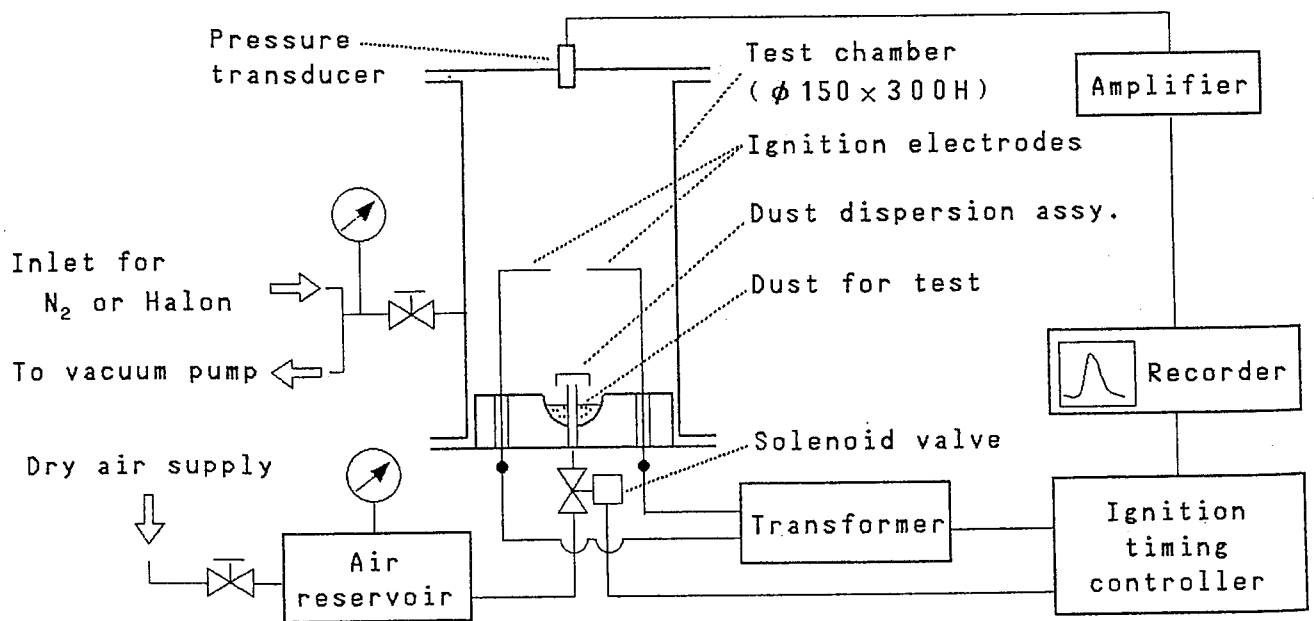


Fig. 1 Scheme of test apparatus
実験装置の構成

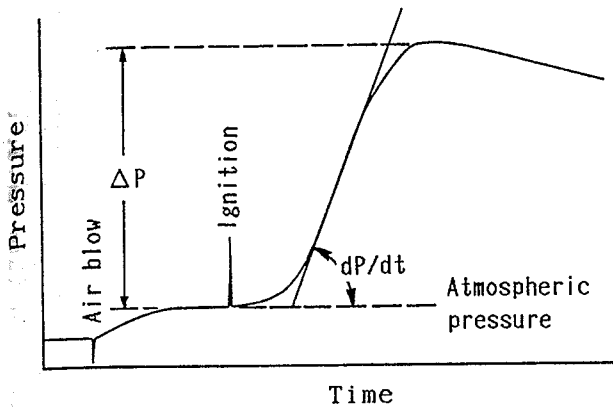


Fig. 2 Exemplary pressure-time record
圧力—時間曲線の例

溜めに満たす粉体分散用空気の圧力、この空気を爆発容器に送給するための電磁弁への通電時間、及び、分散用空気を送給する以前の爆発容器の減圧度の三者の関係を予備実験により求めた。また、粉体の分散状況の観察と適切な点火時期の設定のために、爆発容器と同じ形状・寸法のアクリル樹脂製透明容器を併用した。吹き上げ法を用いた粉じん爆発の実験では、試料粉体の性状や量に応じて分散用空気の圧力、送給時間及び送給量を設定すべきであるにもかかわらず、通常はこうした配慮がなされていない。本報の実験では、粉体量に適した分散の強さを得るために、試料粉体量が 4.5g 未満、4.5 ~ 12g 未満、12g 以上に於いて、分散用空気の圧力をそれぞれ 0.25 ± 0.025, 0.35, 0.4 ± 0.025 MPa に設定した。電磁弁への通電時間は電子タイマーにより制御したが、大部分の実験では 200ms とした。

ハロン 1301 (以下、ハロンと略す) 又は窒素を添加した雰囲気ガス中の実験では、これらのガスと空

気との混合ガスを予め爆発容器内に調合しておき、粉体分散用空気を送給した時点で全圧が標準大気圧となるようにし、雰囲気ガスの組成 (Vol. %) は各成分ガスの分圧から算出した。なお、空気は窒素と酸素の容量比が 79:21 の混合ガスとみなした。

点火源は、一次側 100V, 二次側 1500V 20mA のネオントランスからの放電火花とした。直径 1.6 mm のタングステン線の先端を針状に尖らせたものを放電電極とし、電極間隔は、雰囲気ガスに応じて放電の生ずる範囲でできるだけ広くした。通常の実験では、分散空気送給用の電磁弁を閉じると同時に放電を開始させ、放電の持続時間は 200 ~ 300ms としたが、この方法によって発火・爆発しない粉体については、放電開始後に粉体を分散させたときの挙動も調べた。

粉体の分散開始以降の爆発容器内の圧力の時間的変化の測定には、容量 30 kg/cm² (2.94 MPa) の抵抗線歪ゲージ式圧力変換器、動歪増幅器及びデジタル波形記録装置からなる測定系を用いた。Fig. 2 に圧力—時間曲線の例を示す。粉体の燃焼によって生じた圧力 (初期圧力との差) を爆発圧力とし、[ΔP; MPa] で示す。また、圧力—時間曲線の傾きの最大値を最大昇圧速度とし、[dP/dt; MPa/s] と記す。

粉体濃度は、試料粉体の量と爆発容器の内容積から算出される平均濃度 [c; kg/m³ または g/cm³] で示した。なお、爆発下限界濃度を求める場合には、ポランド規格に従って爆発圧力が 0.05 MPa となる濃度を限界濃度とし、その濃度の近傍における測定値に対する近似関数から算出した (付録参照)。

2.2 試料粉体

実験に用いた 5 種類の粉体の組成 (重量%) と平均粒子径 (μm) を Table 1 に示す。表中の成分元素の

Table 1 Compositions and average particle diameters of rare earth metal alloy powders for test
試料粉体の組成と平均粒子径

Powder	Contents by wt%								Average diameter μm
	Fe	Nd	Co	Ce	Cu	Sm	B	Others	
“B”	60	31	4	—	—	—	1	4	4
“C”	65	30	—	—	—	—	5	—	3
“D”	9	—	50	32	9	—	—	—	4
“E”	13	—	54	13	5	13	—	2	4
“A”	14	—	53	—	4	26	—	3	4

Note: Powder “C” has some surface treatment.

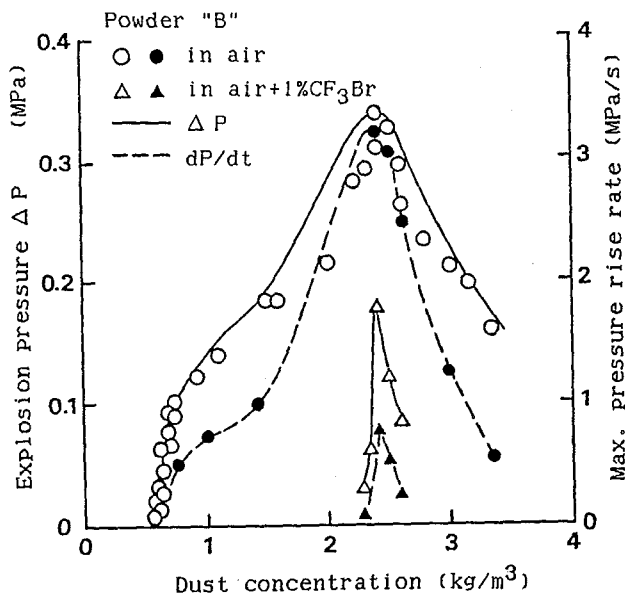


Fig. 3 Explosion characteristics of powder "B" in air and in halon-added air
粉体 "B" の爆発特性

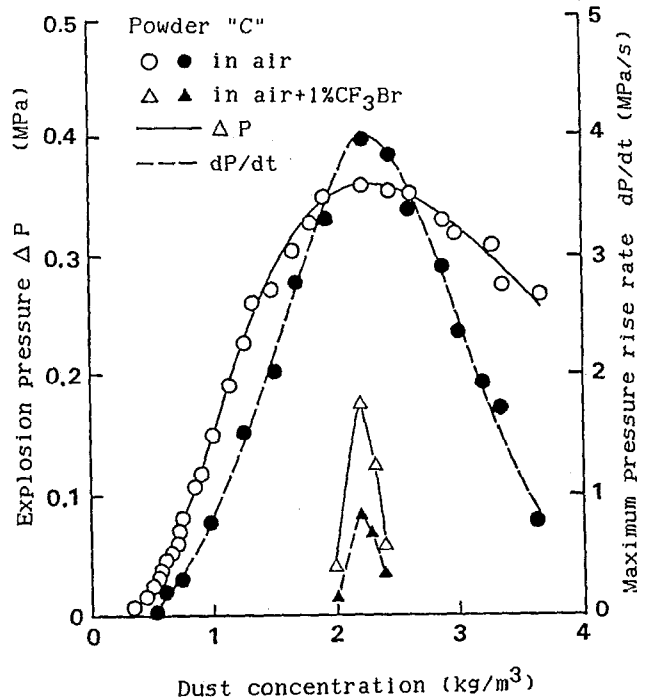


Fig. 4 Explosion characteristics of powder "C" in air and in halon-added air
粉体 "C" の爆発特性

うち、セリウム (Ce), ネオジム (Nd), サマリウム (Sm) がセリウム族希土類に属する元素である。

3. 実験結果及び考察

3.1 Nd-Fe 系合金粉の爆発特性

Nd-Fe 系の二種類の粉体 "B", "C" について、粉体濃度と爆発特性の関係を Fig. 3, Fig. 4 に示す。これらの図には、雰囲気ガスが空気の場合と、空気に 1% のハロンを添加した場合の結果を比較して示した。また、雰囲気ガスが空気の場合の実験結果を、粉体 "D" の結果とともに Table 2 にまとめて示した。

K_{st} は $K_{st} = (dP/dt) \cdot V^{1/3}$ (V は爆発容器の内容積) から算出した値であり、本報の爆発容器の大きさに対して K_{st} を適用することには論議もあろうが、参考のために記した。

Table 2 をもとに比較すれば、爆発圧力、最大昇圧速度は粉体 "C" のほうが僅かに大きい。爆発下限濃度と最適濃度 (爆発圧力が最大となる濃度) には大きな差はない。一般に粒子径の小さいほど激しい爆発を生ずるが、平均粒子径で $1\mu\text{m}$ の差が有意な影響を及ぼすとは考えがたい。電子顕微鏡による観察では、静置状態におけるこれらの粉体は数個の粒子が集まった凝集塊をなしており、1 個の塊の大きさは平均粒子径の約 10 倍である。この塊が分散時

個々の粒子に分離するとは期待できず、平均粒子径の数倍程度の大きさの凝集塊をなすと考えれば、分散時の両者の粒子径は実質的に同等とみられる。一方、粉体 "C" は表面処理が施されたものであるが、点火時の放電開始から圧力上昇の開始までの時間遅れを粉体 "B" と比較しても、両者に差が認められないことから、この表面処理が粉体の発火とその後の火炎伝播に顕著な影響を与えたとは考えがたい。なお、これらの合金の副成分である Co (コバルト) と B (ほう素) については爆発特性を比較するデータがないが、文献値^{2),3)} などから後者の爆発性のほうが強いとみられ、これが粉体 "B" と "C" の爆発特性の差に寄与した可能性も否定できない。このように、種々の因子の複合効果が予測されるので、粉体 "B", "C" の爆発特性をその成分と関連づけることは困難であるが、主成分と平均粒子径が類似した Nd-Fe 系合金粉の爆発特性はほぼ同じとみなせる。

Nd-Fe 系合金と他の金属粉を直接に比較できるデータはないが、最適濃度におけるアルミニウムやマグネシウムの粉じん爆発に比べれば爆発圧力は約 1/2、最大昇圧速度は約 1/20 とみられ、また、多くの重金属粉と比べれば、爆発圧力は同程度かやや小さめ、昇

Table 2 Summary of test results for powders "B", "C" and "D" in air
試料粉体 "B", "C" 及び "D" の空気中における爆発特性

Powder	Optium conc. (kg/m ³)	ΔP (max) (MPa)	dP/dt (max) (MPa/s)	LEL (kg/m ³)	K_{st} (MPa·m/s)
"B"	2.41	0.34	3.3	0.66	0.58
"C"	2.23	0.36	4.1	0.65	0.72
"D"	2.41	0.42	6.5	0.55	1.14

大昇圧速度は数分の1であると考えられる³⁾。

一方、爆発下限界濃度は予想外に高かった。多くの可燃性粉体（軽金属を含む）の爆発下限界濃度は50～100g/m³である。重金属粉の中には限界濃度が数100g/m³のものもあるが、本実験の結果はそれらと比べてもかなり高い濃度である。その理由のひとつは粉体の分散性（あるいは粒子の凝集性）であろう。

粒子の大きさが等しいとすれば、分散量（あるいは粉体濃度）が等しい場合には粒子の密度に反比例して粒子数が減少する。これは分散時の粒子間の距離の増大を意味し、特に爆発下限界濃度においては火炎の伝播に不利な条件を与えるので、（粉体に固有の反応性や表面状態などを無視して）単純に考えれば、密度の大きい重金属ほど爆発下限界濃度は大きくなる。Ndの密度はFeより小さいのでこの論議は必ずしも当てはまらないが、先に述べたように、Nd-Fe合金粉は粒子の凝集性が理由で分散時の実質的粒子数が少なくなり、その結果、予測されるよりも爆発限界濃度が高くなると考えられる。なお、文献値³⁾によれば、鉄、クロム、バナジウムの爆発下限界濃度はそれぞれ0.2, 0.23, 0.22 kg/m³、鉄-クロム合金と鉄-バナジウム合金の限界濃度はそれぞれ2.0及び1.3 kg/m³となっているが、詳細が不明であり、合金にすることによって成分金属と著しく異なる爆発特性を示すようになるか否かは論議できない。

Fig. 3, Fig. 4の粉体濃度-爆発圧力曲線の特徴は、最適濃度以上の濃度で爆発圧力が急速に減少することである。一般には粉体濃度-爆発圧力曲線は明確なピークをとらず、ある濃度以上で徐々に爆発圧力が減少するが、この実験結果は次のように説明される。粉体"C"を例にとり、Fe, Nd, Bが空気中で完全燃焼してそれぞれFe₃O₄, Nd₂O₃, B₂O₃になると仮定すると、粉体10g（平均濃度は1.86 kg/m³）の燃焼に必要な酸素量は0.13モルであるが、爆発容器内の

酸素量（20°C）は0.05モルに過ぎない。粉体のすべてが燃焼するわけではないにせよ、過大濃度の粉体に対して必ずしも十分な酸素量とはいえない。一方、燃焼に関与しなかった粉体は熱の吸収体として働くので、燃焼時の単位質量当り酸素消費量が多い金属粉の場合には、最適濃度が明確に現れると考えられる。

Nd-Fe系合金粉について留意すべき点は、特に粉体濃度の高い場合の実験のあと、容器底部に沈積した未燃粉体が発光しつつ「燻焼（くすぶり燃焼）」を続けたことである。これは、爆発の過程では粉体粒子の表面だけが部分的に燃焼し、爆発後に沈降して余剰酸素の存在下で燃焼を持続することを意味する。こうした現象は、原理的にはすべての可燃性粉体に起こりうるが、報告された例はあまりない。後述するように、Nd-Fe系以外の合金粉体でも同じ現象がみられるので、希土類金属の合金粉を扱う工程の災害防止の観点からは、点火源が存在する場合には、たとえ爆発は生じなくても発火した粉体が容易に燻焼する危険性があると考えべきである。

3.2 Co-Ce-Fe系合金粉の爆発特性

Fig. 5には、Ceの含量の多い粉体"D"の爆発特性を示した。この粉体は、雰囲気ガスが空気の場合、加圧空気により爆発容器内に分散させるだけで（放電火花で点火しなくても）爆発することがあったが、Fig. 5には、そうした爆発の圧力を◎で示した。

Ceは空気中で容易に発火することが知られており、古くから発火合金としての用途もあるが、この金属を主成分のひとつとする粉体"D"はNd-Fe系合金粉よりも高い爆発力と最大昇圧速度を示し、爆発下限界濃度も0.55 kg/m³と低い値が得られた（Table 2参照）。

この粉体のもう一つの主成分であるCoと副成分のCu（銅）の粉体が爆発しやすいことを示すデータ

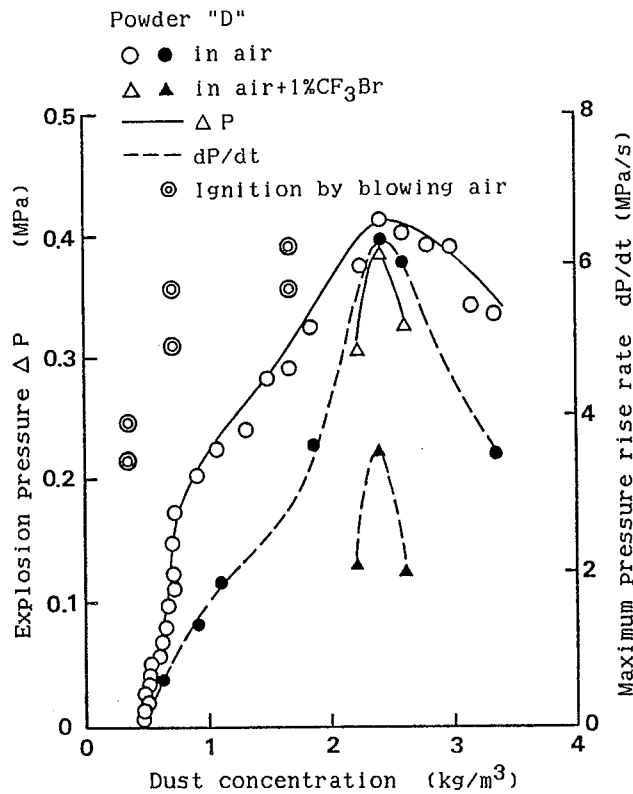


Fig. 5 Explosion characteristics of powder "D" in air and in halon-added air, together with ΔP for explosions by only blowing the powder into air
 粉体 "D" の爆発特性

がないことを考え合わせると、Ceの爆発性は極めて強いとみられ、その含量の多い合金粉の爆発危険性には十分な配慮が必要である。

Fig. 5によれば、粉体 "D" を空気中に分散させただけで発火した場合には、同じ粉体濃度で放電火花により点火した場合よりも爆発圧力は高くなっており、また、放電火花では爆発しない濃度においても爆発が生じたように見える。これは、分散の初期における高濃度の粉じん雲が爆発したためであり、実質的には粉体濃度をもっと高い場合の放電火花点火による爆発圧力に相当する。また、分散の途中で（おそらく粒子相互間の摩擦により）発火する状況は、放電火花が存在するところへ粉体を分散させる場合に類似している。

粉体を空気中に分散させただけで爆発する現象は再現性が悪く、本報では系統的な実験は行わなかったが、粉体を急激に分散させるほうが発火しやすいと考えられるので、試みに粉体分散用空気の圧力を

0.55 MPaとしたところ、21 MPa/sという高い最大昇圧速度を示した。この値には分散空気の乱れが大きく影響しているとはいえ、条件によっては、分散粉体に放電火花で点火した場合よりもはるかに激しい（特に昇圧速度の大きい）爆発をもたらす可能性が示唆された。

粉体 "D" は、Nd-Fe系合金粉と同様に、爆発実験のあとの沈積粉体に燻焼がみられた。また沈積粉体層の発光が消えたと思われたあとでも、新鮮な空気の供給により急速な燃焼が観察された。

粉体 "E" は、Ceの比率が粉体 "D" の1/2以下であるが、Ceと同様に摩擦により発火しやすいSmを含むことから容易に爆発すると予測されたが、空气中に分散させたあとで点火する方法では爆発を生じなかった。透明容器を用いた実験でも、分散状態に問題はなく、電極近傍の粉体が放電火花により発火するにもかかわらず、爆発（火炎の伝播）は生じなかった。この理由は、おそらく、粒子間を火炎が伝播する速度よりも粉体粒子の沈降速度のほうが大きいためである。

一方、燻焼性については、粉体 "E" は前述の各粉体と同様の挙動を示した。また、放電火花の存在下で粉体を分散させれば爆発を生じ、たとえば1.48 kg/m³の平均濃度に相当する量の粉体を圧力0.55 MPaの空气中で分散させたときには、爆発圧力は0.45 MPa、最大昇圧速度は18.5 MPa/sであった。

このように、粉体 "E" は可燃性であるが、分散粉体に点火する方法では爆発特性を求めることができなかった。こうした粉体は、通常の粉じん爆発性試験方法では爆発性がないと判定されるおそれがあるので、十分な注意が必要である。

3.3 Co-Sm-Fe系合金粉の爆発特性

粉体 "A" は粉体 "E" のCeをSmに置き換えた組成の合金粉であり、粉体 "E" と同様な挙動を示すことが予測された。

Fig. 6は、粉体 "A" について、粉体の分散開始から点火用放電の開始までの時間（点火遅れ）が、爆発圧力と最大昇圧速度にどのように影響をするかを調べた例である。

図で $\tau = 200$ は、電磁弁を閉じて分散用空気を遮断すると同時に点火したことを示し、この場合は爆発は生じていない。 $\tau = 0$ は、粉体分散用の空気を送給する電磁弁への通電と放電の開始が同時である

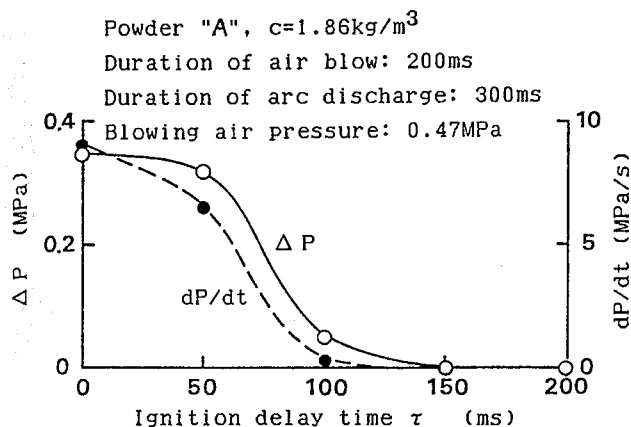


Fig. 6 Dependency of explosion pressure and pressure rise rate on ignition delay time τ . (τ is time difference between initiation of dust dispersion and initiation of arc discharge.)
 点火時期が爆発特性に及ぼす影響

ことを意味する。爆発圧力-時間曲線の解析によれば、電磁弁への通電から粉体が電極に達するまでに要する時間は少なくとも 20ms であり、 $\tau=0$ のときは明らかに放電火花に向けて粉体が吹き付けられることになる。 $\tau=50\text{ms}$ でも、分散した粉体の主要部分は点火源に向けて吹き付けるので、爆発が生じている。 $\tau=100\text{ms}$ 付近では、粉体の大部分が分散したあとに放電が始まることになるが、まだ上方へ向けての空気の流れがあり、沈降しようとする粉体を上へ押し上げる働きをするとみられる。このため粉体の滞留時間が長くなり、放電電極付近の粉体の燃焼が促進され、わずかに圧力が上昇する。

このように粉体 "A" は、空気中の分散雲に点火したときには (部分的に粉体の発火はあるにせよ) 爆発しなかったが、点火源の存在するところへ分散させたときには爆発を生じた。また、爆発実験後の沈積粉体の燻焼もみられた。

こうした結果からみて、粉体 "A" は粉体 "E" と同様に、可燃性であるが、分散粉体に点火する方法では爆発特性を求めることができない粉体である。

3.4 ハロンの燃焼抑制効果

空気に 1% のハロンを添加した雰囲気ガス中 (酸素濃度は 20.8%) における Nd-Fe 系の 2 種類の合金粉の爆発特性は Fig. 3, Fig. 4 に示すとおりであり、両粉体の爆発圧力・最大昇圧速度と粉体濃度との関係はほとんど同じ傾向を示し、最適濃度も空気中の場合と同じであった。雰囲気ガスが空気の場合に比べ

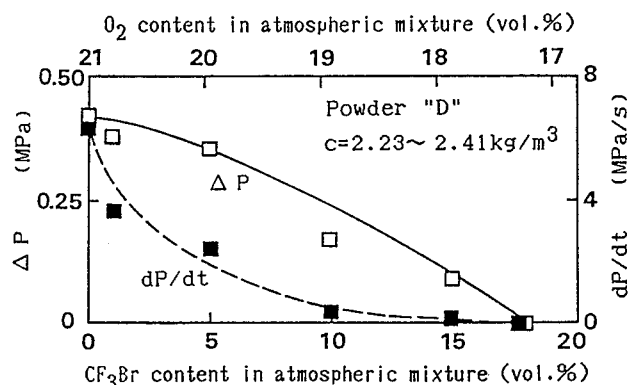


Fig. 7 Effect of CF₃Br on explosion pressure and pressure rise rate of powder "D"
 ハロンの添加が爆発特性に及ぼす影響

ると、爆発圧力の最大値が約 2/3 に、最大昇圧速度のピーク値が約 1/4 に減じたほか、爆発下限濃度の著しい増加と (粉体 "B" の限界濃度は最適濃度に近い 2.33 kg/m³ となった)、爆発の生ずる濃度範囲が極端に狭くなったことが指摘される。ハロンの添加量を 2% に増した場合 (酸素濃度は 20.6%) には、分散粉体の爆発はもとより、爆発容器底部に沈積した粉体の燻焼も認められなかった。これらの結果は、ハロンが 2 種類の Nd-Fe 系合金粉の爆発に対する有効な抑制効果を有することを示している。

Ce の含量の多い粉体 "D" の場合は、Fig. 5 に示したように、1% のハロンの添加により最大昇圧速度のピーク値は約 1/2 に減じ、爆発を生ずる濃度範囲も著しく減じた。しかし、Nd-Fe 系合金粉とは異なり、最大爆発圧力の減少はごく僅かであった。Fig. 7 は、最適濃度の近傍の濃度についてハロンの添加量の影響をしらべた結果であるが、最大昇圧速度はハロン濃度とともに急速に減少するものの、爆発圧力の減少の割合は、やはり、緩やかである (ハロン濃度-爆発圧力曲線はむしろ上に凸である)。

ハロンが単純に燃焼抑制剤として働くのであれば、Fig. 8 に示す窒素濃度の効果と同様に、爆発圧力、最大昇圧速度ともに、ハロン濃度の増加につれて下に凸の曲線を示して減少するとみられる。ハロン濃度が低い範囲で、昇圧速度が急速に減ずるにもかかわらず爆発圧力の減少の割合が小さい理由としては、ハロンの熱分解が推測される。ハロンの分解量が、粉体の燃焼による発熱量と一次の比例関係にあると仮定すれば、昇圧速度は低くてもハロンの分解生成物

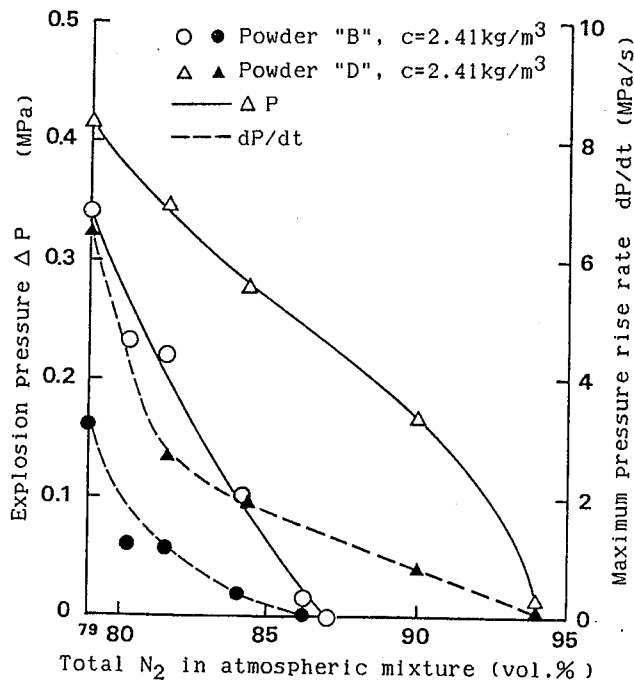


Fig. 8 Effect of N₂ content in atmospheric mixture on explosion pressure and pressure rise rate of powders "B" and "D"
窒素の添加が爆発特性に及ぼす影響

による気体のモル数の増加が圧力の上昇に寄与する可能性はある。しかしながら、この仮説は、ハロンの添加による Nd-Fe 系合金粉の爆発圧力の著しい減少を説明できない。ハロンの添加による爆発圧力の減少の度合いが異なることを説明するには、たとえば、粉体 "D" の成分金属のいずれかが、ハロンの連鎖的な分解を促進するか、あるいは、ハロンの分解生成物と反応して発熱することを示す必要があり、固相、気相の燃焼生成物の分析を含めて別途検討しなければならない。

なお、雰囲気ガス中のハロン濃度が 18% を越えれば、粉体 "D" 分散雲は放電火花による点火では爆発せず、実験後の沈積粉体の燻焼も生じなくなったが、Nd-Fe 系合金粉で同じ効果を得るためのハロンの添加量（僅か 2%）に比べて極めて高い濃度であることに留意したい。また、実験の範囲内では、1% のハロンの添加により、粉体 "D" を分散させただけで生ずる爆発はみられなくなった。

3.5 窒素の燃焼抑制効果

Nd-Fe 系合金粉 "B" と、Ce の含量の多い合金粉 "D" について、空気に窒素を添加した雰囲気ガス中

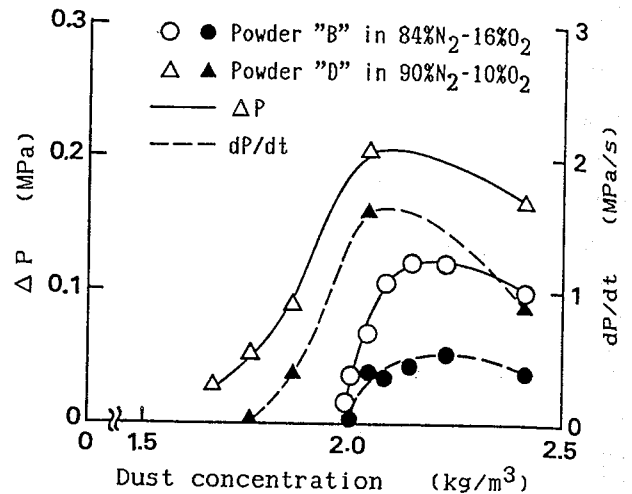


Fig. 9 Explosion characteristics of powders "B" and "D" in atmospheres of high N₂ content
高窒素濃度雰囲気ガス中での爆発特性

における爆発特性を Fig. 8 に示した。粉体濃度はいずれも空気中における爆発の最適濃度である。いずれの粉体の場合も、窒素量の増加に応じて爆発圧力はほぼ直線的に減少したが、燃焼抑制効果は粉体によって大きく異なった。

粉体 "B" の場合は、窒素 87% (酸素 13%) の雰囲気ガス中では、分散粉体に点火しても爆発は生ぜず、また、実験後に爆発容器の底部に沈積した粉体の燻焼も認められなかった。13% という限界酸素濃度は褐炭のそれにほぼ等しく、可燃性粉体の中では大きいほうの部類に属する⁴⁾。

窒素添加による粉体 "D" の限界酸素濃度は 6% となり、この値はアルミニウム粉の限界酸素濃度に匹敵する⁴⁾。

Fig. 9 は、窒素濃度が高い場合における粉体濃度と爆発特性の関係である。粉体 "B" の場合の窒素濃度 84% は、雰囲気ガスの組成が空気 76.2%、添加した窒素が 23.8% であることを意味し、ハロン 1% を添加したときの結果 (Fig. 3) と比較すると、同程度の特性の爆発にまで抑制するに必要なハロンと窒素の量が著しく異なることが分かる。また、Fig. 9 から分かるように、相当量の窒素を加えても爆発範囲がそれほど狭くならないことも、燃焼抑制剤としての窒素の特徴であるといえよう。

4. 結 言

セリウム族希土類金属を含有する 5 種類の合金粉

について、粉体吹き上げ分散法を用いて空気中における爆発特性を調べたほか、空気にはロン 1301 または窒素を添加したときの効果について実験した。得られた結果を要約すれば次のとおりである。

- 1) 分散させた粉体に放電火花で点火した場合には、Nd-Fe 系と、Ce の含量の多い Co-Ce-Fe 系の合金粉が爆発を生じた。Nd-Fe 系合金粉を軽金属粉や多くの可燃性粉体と比較すれば、最大爆発圧力は約 1/2 であったが、昇圧速度はかなり低かった。Ce を多く含む合金粉は、Nd-Fe 系合金粉よりもやや激しい爆発を生じた。
- 2) Ce の含量の多い Co-Ce-Fe 系の合金粉は、空气中に分散させるだけで爆発することがあったが、そうした爆発は、分散粉体に点火した場合よりも激しい（特に昇圧速度の大きい）爆発となることが示された。
- 3) Co-Ce-Sm-Fe 系合金粉と Co-Sm-Fe 系合金粉は、分散させた粉体に点火した場合には爆発を生じなかったが、放電火花のあるところへ粉体を分散させれば爆発した。従って、これらの粉体は可燃性ではあるが、本報の実験方法では爆発特性を求めることはできなかった。こうした粉体の爆発危険性の評価・認識と産業現場への適用には、特別の留意が必要である。
- 4) 実験に供したすべての粉体は、爆発実験後に爆発容器の底部に沈降したあとと燻焼する性質を示した。これは、分散粉体に爆発（火炎の伝播）が生じたか否かにかかわらず、点火源により粉体粒子が発火し、表面が燃焼しつつ重力沈降したあと、余剰酸素により燃焼が続くためとみられる。実際の産業現場でも類似の状況が起こり得るとみられるので、こうした危険性に対する配慮も必要である。
- 5) 希土類金属合金粉の爆発に対するロン 1301 と窒素の燃焼抑制効果を調べたところ、ロン 1301 は Nd-Fe 系合金粉の爆発に対して特に有効な抑制効果を示した。

本報の実験に用いた合金粉体は特定の組成のもの

であり、個々の希土類金属成分が合金粉の爆発特性にどのように寄与するかは必ずしも明確にできなかったが、新種の素材としての希土類金属を含有する合金粉の爆発危険性について有益な知見が得られた。

謝 辞

本報の実験に用いた粉体試料は信越化学工業株式会社より提供を受けたものである。試料の提供を頂き、また、粉体組成などのデータの公表を快くお許し下さった同社（特に、武生工場の松平環境保安部長はじめ関係の方々）に感謝します。

（平成 4 年 4 月 14 日受理）

付 録（爆発下限界濃度の決定法）

本報で用いた爆発下限界濃度を求める方法は、次に示すとおりである。

- 1) 爆発下限界濃度は、0.05 MPa の爆発圧力を生ずる濃度とする。
- 2) 爆発圧力が 0.05 MPa に近い値となる濃度で実験をくり返す。実際上は、爆発圧力が 0.025 ~ 0.075 MPa の範囲に入る測定値が少なくとも 7 個必要である。
- 3) 実験により得られた粉体濃度と爆発圧力の関係を関数 $C = A \cdot P^B$ で近似させる。ただし、 C は粉体濃度、 P は爆発圧力、 A と B は次式から求まる係数である。また、 N は測定値の数、 C_i 、 P_i は i 番目の測定値（粉体濃度と爆発圧力のセット）である。

$$B = \frac{N \cdot \sum(\ln C_i \cdot \ln P_i) - \sum \ln C_i \cdot \sum \ln P_i}{N \cdot \sum(\ln P_i)^2 - (\sum \ln P_i)^2}$$

$$\ln A = \frac{\sum \ln C_i - B \cdot \sum \ln P_i}{N}$$

- 4) 式 (1) により寄与率 R^2 を求める。
- 5) $R^2 \geq 0.8$ であれば、爆発下限界濃度 C_{LEL} は $C_{LEL} = 0.05A^B$ から求めてよい。もし $R^2 < 0.8$ であれば、さらに実験を行って測定値を補足する。

$$R^2 = \frac{N^2 \cdot [\sum(\ln C_i \cdot \ln P_i)]^2 - 2N \cdot \sum(\ln C_i \cdot \ln P_i) \cdot \sum \ln C_i \cdot \sum \ln P_i + (\sum \ln C_i \cdot \sum \ln P_i)^2}{[N \cdot \sum(\ln C_i)^2 - (\sum \ln C_i)^2] \cdot [N \cdot \sum(\ln P_i)^2 - (\sum \ln P_i)^2]} \quad (1)$$

参考文献

- 1) Polska Norma: PN-84/C-01200/01 (Fire hazard and explosive conditions. Parameters of inflammability and explosions).
- 2) Palmer, K.N., 日本化学会訳編, 粉じんの爆発と火災, (1981), 321 付表, 丸善.
- 3) Field, P., Dust Explosions, (1982), Appendix F, Elsevier.
- 4) 松田東栄, 可燃性粉じんの爆発危険性評価技術, 産業安全研究所安全資料 RIIS-SD-90-1, (1990), 5.