Research Reports of the National Institute
of Industrial Safety, NIIS-RR-95 (1996)
UDC 546.657:543.57:544.454:614.837

ネオジム—鉄合金の熱的反応性

大塚　輝人*，林　年宏*

Thermal Reactivity of Neodymium-Iron Alloy

by Teruhito OHTSUKA* and Toshihiro HAYASHI*

Abstract: Neodymium-Iron (Nd-Fe) alloys have been widely used in advanced industries as source materials for magnetic devices. Because Nd is a typical one of the rare earth metals with high chemical reactivity, Nd-Fe alloys are suspected to have potential hazards of unusual reaction, such as exothermic reaction with substances commonly misunderstood as "inert". There have been, in fact, reported accidents which might be attributed to ignition of Nd-Fe alloys.

This paper describes the reactivity of Nd-Fe alloy of certain composition with such "inert" compounds as nitrogen (N_2), carbon dioxide (CO_2) and water(H_2O). Thermal analysis is tried first for Nd, Fe and Nd-Fe powders, by use of a calorimeter (Setaram C80D). Spontaneous ignition tests are then carried out for several grams of powders in an enclosed test vessel with substantial volume. Effect of CO_2 on inerting dust explosions of Nd-Fe alloy powder is also studied.

Main results obtained from thermal analysis were;

1) Pure Nd had exothermic peaks of oxidation around 300°C in air as well as in oxygen (O_2), yet no reactions were suggested in N_2, CO_2 and, of course, in argon(Ar) atmosphere.

2) For Nd-water mixture, the exothermic peak temperature was remarkably lowered to 100°C in air, CO_2 and even in inert Ar. In N_2, much higher peak was observed at 130°C.

3) By ESCA analyses on solid products after calorimetric test on Nd-water mixtures, only Nd and oxygen were found in products generated not only in N_2 and CO_2 but also in Ar atmosphere. Those facts suggested an exothermic oxidation between Nd and O_2 extracted from water.

4) Nd-Fe alloy showed similar behaviours, but the exothermic rates were relatively small.

Spontaneous ignition tests for Nd-Fe alloy powder gave following results;

5) In the atmospheric air, non-flame burning (red-hot oxidation) was observed when the powders were heated above 170°C. No reaction was observed in N_2 and CO_2 for temperatures up to 350°.

6) When alloy powders mixed with water were heated, only found was the evaporation of water. On the contrary, several drops of water dosed onto alloy powders heated above 290°C triggered a red-hot oxidation even in Ar. The increase of mass in solid phase was converted to the mass of oxygen, then compared to that of hydrogen generated in the gas phase, so as to find the ratio of both subsatnces quite equal to the composistion of water. The fact clearly proved the validity of an assumption made in item 3) above.

Those results implied that Nd-Fe powders should not be brought into contact with water, especially when they are heated. Dust explosions of Nd-Fe alloy powder could be supressed when more than 50% of atmospheric air was substituted by CO_2.

Keywords; Neodymium, Nd-Fe alloy, Exothermic reaction, Oxidation, Inert, Thermal analysis, Water

*化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

1. 緒　言

ネオジムー鉄系合金（以下，Nd-Fe 合金）は，その優れた磁化特性を活かした小型で強力な磁石をはじめ，種々の用途の磁性媒体として広く利用されている。しかし，その主成分の一つであるネオジム (Nd) は，もともと反応性に富むことで知られている希土類元素であり，また，工業用素材としては微粉状態で取り扱われることが多いため，特異な危険性が潜在することが懸念される。現状では，この素材について特性・機能や用途開発に関する研究は盛んに行われているが，危険性に着目した研究は知られていない。一方，産業現場では，既に 2，3 の発火・爆発事故が発生しているが，その原因は必ずしも明確にはされていない。今後とも需要が伸びるであろうこの素材の反応性を究明することは，こうした事故を防止して新しい技術の進展に寄与する意味で有益と考えられる。

粉じん爆発性は別としても，従来から金属（特に微粉状態）の危険性として，アルミニウムやジルコニウムなどが高温下で水と反応して水素を生ずることや，マグネシウムと二酸化炭素の反応，窒素中でのチタンなどの燃焼がよく知られている[1)]。また，不燃性のハロゲン化炭化水素（フロン）を粉砕溶媒として Nd-Fe 合金を粉砕中に発熱反応が生じて爆発に至った事故についても，解析がなされている[2)]。水（水蒸気），二酸化炭素，窒素，ハロゲン化炭化水素などは，空気中では燃えない物質であり，このことを利用して消火剤や，ガス爆発・粉じん爆発の予防のための雰囲気の不活性化にも用いられるため，産業現場では不活性な物質と考えられがちである。しかし，これらの物質は化学的に不活性ではないため，思いがけぬところで事故につながる場合がある。

本報では，こうした一般に不活性と考えられがちな物質のうちの窒素，二酸化炭素及び水と Nd-Fe 合金粉末の反応性を，熱分析と堆積粉の発火実験により明らかにしたほか，合金の主成分である Nd 及び Fe の挙動との比較も行った。また，この合金粉末の粉じん爆発に対する二酸化炭素の抑制効果についても検討した。

2. 実験方法

2.1 熱分析

熱分析に用いた Setaram 社の C80D 熱流束式熱量計は，試料容器から恒温槽への熱流と参照側容器からの熱流の差から試料の発熱・吸熱の速度を求めて，恒温槽の温度とともに時系列的に記録するもので，検出感度は 0.03 V/W である。試料容器は内容積 8.5 mℓのハステロイ製密封セルで，試料量は 50 ± 5 mg とした。昇温速度は，特に断らない限り 0.5°C/min とし，装置に許容される温度（約 300°C）まで昇温させた。

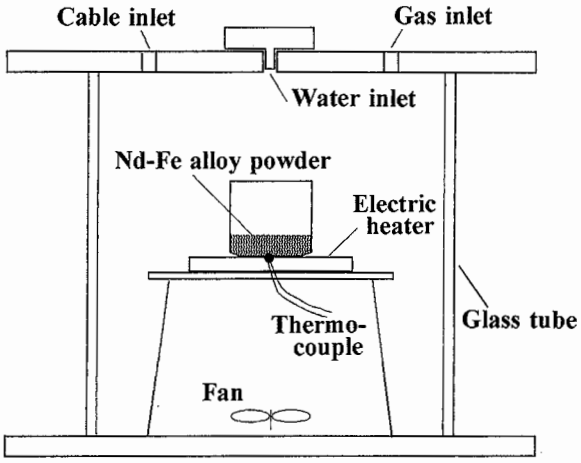

Fig. 1　Test apparatus used for spontaneous ignition of Nd-Fe alloy powder.
堆積粉の発火実験に用いた容器

試料の雰囲気ガスは，空気 (Air)，酸素 (O_2)，窒素 (N_2)，二酸化炭素 (CO_2) あるいはアルゴン (Ar) とし，試料容器への封入圧力は 30°C において大気圧である。一部の測定では，試料粉末と雰囲気ガスに加えて水を同時に試料容器に封入し，水の共存下における反応性を調べた。

熱分析は，Nd − Fe 合金粉末のほか，比較のために純ネオジム及び純鉄の粉末についても行った。

2.2 堆積粉の発火実験

堆積粉の発火実験に用いた密封容器 (**Fig. 1**) は，ガラス製円筒の両端に鉄フランジを接着したもので，内径と高さはいずれも 140 mm である。内部には，試料粉末を入れる試料容器（内径 27 mm，高さ 35 mm の白金ルツボ），ニクロム線をステンレス鋼板で被覆した円板状の電熱ヒータ及び気相を攪拌するためのファンを備えている。温度の測定は，試料容器とヒータの間に挟み込んだクロメルーアロメル熱電対とデジタル表示温度計を用いて行い，試料容器底部の温度を試料の温度とした。試料の加熱温度は最高でも 350°C である。

毎回の実験では，所望の雰囲気ガスで置換した密封容器内において，合金粉末を入れた試料容器を加熱し，所定の温度に達した時点でヒータの電源を切り，上部フランジの小孔から水を滴下させて発火の有無を観察した。また，反応後の気相の組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。なお，一部の実験は，合金粉末と水とをあらかじめ混合した状態で行った。

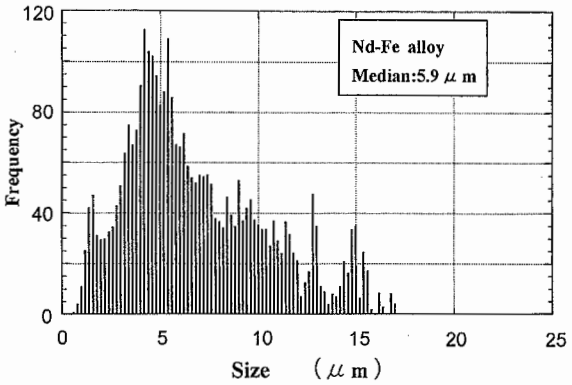

Fig. 2 Size distribution of Nd-Fe powders.
ネオジムー鉄合金粉末試料の粒度分布

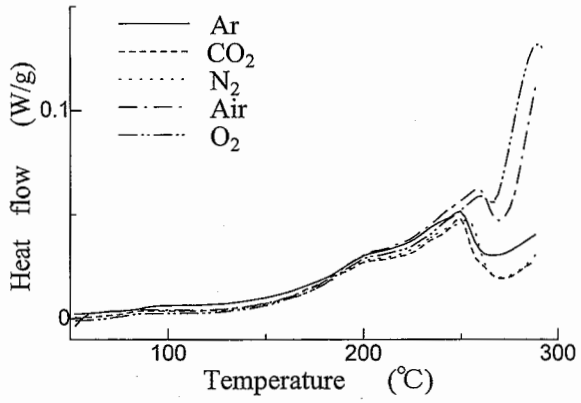

Fig. 3 Thermal analysis for Nd in various atmospheres.
ネオジムの発熱曲線

2.3 粉じん爆発の実験

空気に二酸化炭素を添加した雰囲気中での Nd-Fe 合金の粉じん爆発性に関する実験には，ポーランド規格 (Polska Norma; PN-84/C-01200/01) に準拠した吹き上げ分散式の装置を用いた。この装置は，内径 150 mm，高さ 300 mm の密閉円筒形爆発容器の底部に置いた試料粉じんを，内容積 0.44ℓの空気槽からの加圧空気により吹き上げて分散させ，容器中央でアーク放電の火花により点火するものである。この装置を用いた理由は，筆者らがこの装置を用いて既に行った窒素などに関する実験の結果[3]と本報の結果を比較するためである。

本報の実験では，爆発容器内に二酸化炭素と空気との混合ガスをあらかじめ負圧で調整しておき，分散用空気を吹き込んだときの全圧が大気圧に等しくなるようにし，雰囲気ガスの組成は成分ガスの分圧から算出した。予備実験の結果をもとに，平均粉じん濃度は空気中で最大の爆発圧力を与える濃度（2.4 g/ℓ；これを本報では最適濃度という。）とし，分散用空気の圧力は 0.4 ± 0.025MPa（以下，圧力は大気圧との差で示す。），分散用空気を送給するための電磁弁への通電時間は 200 ms，分散用空気の送給を止めてから点火するまでの時間遅れは 200 ms とした。

2.4 実験試料

実験に用いた Nd-Fe 合金粉末の組成（wt%）は，鉄 63%，ネオジム 29%，ボロン 1 %，その他はコバルトなどである。粒度分布を **Fig. 2** に示すが，平均粒径は 5.9 μm である。比較のために実験に供した粉末状の純ネオジム (Nd) 及び純鉄 (Fe) の平均粒径は，それぞれ 93 及び 50 μm である。これらの試料はできるだけ大気に触れないように取り扱ったが，実験に供した時点での表面の酸化状態を定量的に述べることはできない。なお，Nd-Fe 合金粉末は，粒子表面の酸化防止被膜（材質等は非公開）を除去せずに実験に供した。

実験ガス（窒素，二酸化炭素，酸素及びアルゴン）は，いずれも通常の市販純度のものを用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 熱分析

3.1.1 ネオジム及びネオジムー水系の発熱挙動

Nd-Fe 合金の主成分であって合金の反応性に大きく寄与するとみられるネオジムについて，まず熱分析を行った。他の測定条件は同じにして，雰囲気ガスだけを変えて測定した結果を **Fig. 3** に示す。なお，**Fig. 3** ～**Fig. 7** の縦軸は，ネオジムまたは Nd-Fe 合金粉末 1 g 当たりに換算した発熱速度である。

雰囲気ガスが空気の場合には，260°C 付近までゆるやかな発熱が続いたあと，300°C 付近で大きな発熱速度を示している。酸素中での挙動も空気中とほぼ同じであるが，260°C 付近での小さい発熱ピークのあとの急速な発熱の開始温度は空気中よりも僅かに低い。

二酸化炭素，窒素及び不活性ガスであるアルゴン中における発熱状況はそれぞれほとんど同じであり，かつ，270°C 付近までは空気中の挙動と類似するが，小さい発熱ピークが見られる温度は 250°C 付近にシフトしている。

これらの結果と，後述する生成物の分析結果に基づけば，雰囲気ガスが空気あるいは酸素の場合に 300°C 付近で見られる急速な発熱は酸化反応によるものと考えられる。空気中での発熱速度がピークに達する温度は酸素中よりも高いと推測されるが，装置の昇温上限の制約からこの温度及び最大発熱速度は測定できなかった。なお，昇温速度が 0.5°C/min であることを考慮すれば，酸化反応の速度は速いとはいえないが，これはおそらく酸化被膜の形成によるもので，酸化が進むにつれて試料内部への酸素の拡散が妨げられる結果と考

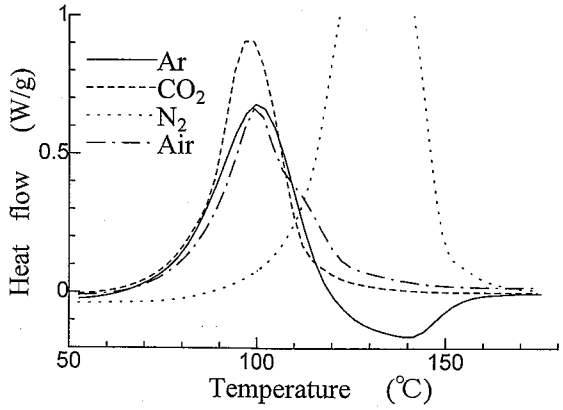

Fig. 4　Effect of water addition on thermal behaviour of Nd in various atmospheres.
ネオジムに水を加えたときの発熱曲線

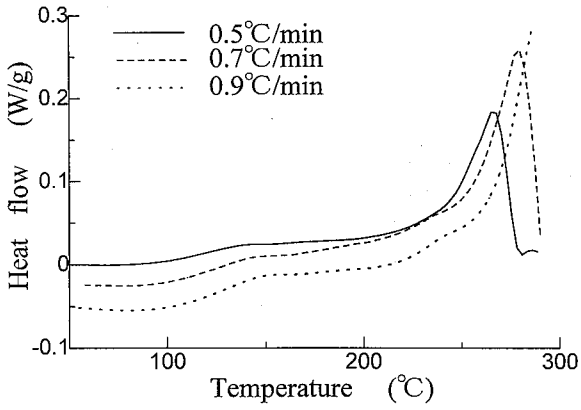

Fig. 5　Effect of temperature rise rate on thermal analysis for Nd-Fe alloy in air.
Nd-Fe 合金の空気中における発熱に及ぼす昇温速度の影響

えられる。

一方，250～260°C までの昇温の間における発熱挙動は，雰囲気ガスにかかわりなく同一とみなせることから，ネオジムと雰囲気ガスとの反応によるものではなく，試料ネオジム自体に起因する発熱と考えられる。これについては，アルゴン，二酸化炭素及び窒素雰囲気において 270°C 以降に見られる発熱と同様，理由を明確にすることができなかった。なお，試料ネオジムは液状ワックスに浸漬してあったため，表面をアセトンで洗浄し，乾燥後に実験に供している。

次に，ネオジムの量は一定（約 50mg）として，これに水（上水道水）15 $\mu\ell$を加えた場合の，各雰囲気ガス中における測定結果を **Fig. 4** に示す。

雰囲気ガスがアルゴン，二酸化炭素及び空気の場合には約 60°C から発熱を始め，100°C 付近で発熱速度はピークに達する。一方，窒素雰囲気では，発熱開始温度と発熱速度がピークに達する温度はともに高温側にシフトするが，より著しい特徴は発熱速度が他の雰囲気ガスの場合に比べて格段に大きいことである。

測定後の試料（固体）を ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) により分析したところ，アルゴン，二酸化炭素，窒素のいずれの雰囲気ガス中の生成物についても，ネオジムと酸素だけが認められた。これはネオジムの酸化反応が生じたことを意味しており，換言すれば，水から奪った酸素によりネオジムが酸化される反応と考えることができる。

発熱開始温度及び発熱速度がピークに達する温度の違いは，それぞれの雰囲気ガス中での水とネオジムの反応機構の相違によるものであると考えられる。

たとえば窒素雰囲気では，ある温度以上においてネオジムあるいはネオジムの酸化物が自触媒的に働いて酸化反応を加速する機序のほか，遊離した水素と窒素との反応も示唆される。(堆積粉の発火実験ではアンモニアの生成が確認された。)

また，アルゴン雰囲気では，この測定に供したネオジムと水との量的関係においては，酸化反応は完全には進行せずに水が残存するとみられ，発熱が終わったあとの吸熱は水の蒸発によるものであろう。

雰囲気ガスが空気あるいは二酸化炭素の場合には，発熱終了後に吸熱が見られず，かつ以後の発熱もないことから，この測定条件では酸化反応は完結していると考えられる。

3.1.2 Nd-Fe 合金及び Nd-Fe 合金－水系の発熱挙動

Fig. 5 は，雰囲気ガスを空気とする熱分析において，Nd-Fe 合金粉末の発熱挙動に及ぼす昇温速度の影響を示している。昇温速度を増すにつれて，発熱速度がピークに達する温度が高温側にシフトすると同時に発熱速度の最大値が増大することは，熱分析において一般的に見られる傾向と一致しており[4]，発熱ピークを観測するには昇温速度の適切な選定が必要であることがわかる。(本報での昇温速度は 0.5°C/min である。)

雰囲気ガスを変えたときの Nd-Fe 合金粉末の発熱挙動を **Fig. 6** に比較した。窒素，二酸化炭素及びアルゴン雰囲気ではいずれも 150°C 付近において小さな発熱ピークが見られるが，空気中で 260°C 付近においてみられる酸化反応によるピークに比べれば発熱速度・発熱量ともに小さい。

空気中の発熱曲線においては，150°C 付近から始まる発熱に隠れて明確ではないが，やはり 150°C に小さな発熱ピークがあるとみられる。従って，150°C 付近の発熱は，雰囲気ガスには無関係な発熱と考えられる。(ネオジム単独の場合にも，250～260°C において類似の傾向を示す発熱が見られた。)

Nd-Fe 合金粉末の場合には，この発熱は，素材の粉

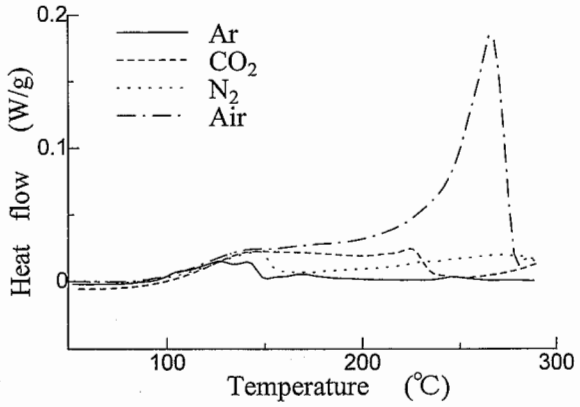

Fig. 6 Thermal analysis for Nd-Fe alloy in various atmospheres.
Nd-Fe 合金の発熱曲線（各種雰囲気ガス中）

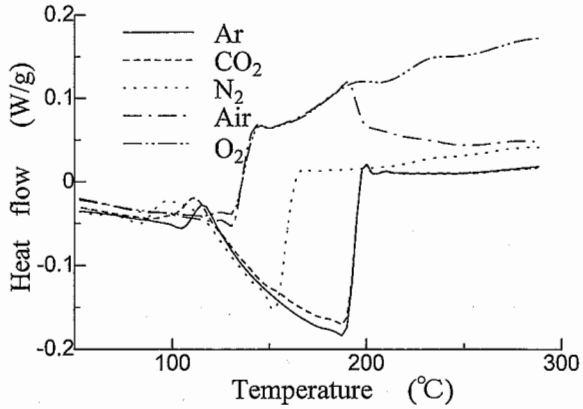

Fig. 7 Effect of water addition on thermal behaviour of Nd-Fe alloy in various atmospheres.
Nd-Fe 合金に水を加えたときの発熱曲線

砕工程において粉体表面にコーティングされた被膜の熱分解によるものである可能性が高いが，その発熱状況から見て，この被膜の熱分解が Nd-Fe 合金粉末の発熱危険性に大きく寄与するとは考え難い。

次に，これらの系に水を加えた場合の結果を **Fig. 7** に示す。いずれの場合も Nd-Fe 合金粉末の量は 50mg，添加した水の量は 15 $\mu\ell$である。

雰囲気ガスがアルゴン，二酸化炭素及び窒素の場合には，ネオジムに水を加えた場合と同様に，100°C 付近で発熱が見られる。100°C 付近までは吸熱を示しており，これは水の蒸発によるものと考えられるが，実際には 100°C よりも低い温度で発熱が始まっているにもかかわらず，発熱速度が小さいために水の蒸発による吸熱にマスキングされている可能性がある。また，発熱速度がネオジムの場合に比して格段に小さいのは，合金中のネオジムの含量と，粉末表面の被膜による反応性の減少に起因すると考えられる。なお，ネオジムの場合に窒素雰囲気中で見られた急激な発熱は，合金粉末の場合には見られなかった。

120°C 以降の二酸化炭素，窒素及びアルゴン中での発熱挙動はほぼ同じであり，残余の水の蒸発が終わるまで吸熱が続き，そのあとは発熱量ゼロに落ち着き，その後の熱の出入りはない。

一方，雰囲気ガスが空気あるいは酸素の場合はこれらとは異なる挙動を示すが，130°C～190°C の範囲では空気中と酸素中の発熱はほとんど同じである。130°C よりも低温側での発熱がほとんど見られないことから，130°C から発熱して 140°C のピークに至る間の発熱は，水から酸素を奪う酸化反応とみられる。（ただし，この前後において合金粉末の被膜が熱分解している可能性は残される。）140°C～190°C の発熱は，合金粉末中のネオジムが水分子中の酸素を引き抜いて酸化される反応が契機となって，合金粉末中の残余のネオジムと気相の酸素との酸化反応が生じたと考えられる。後者の酸化反応は，水が存在しない場合の酸化反応と同様に緩やかである（**Fig. 6** 参照）。190°C 以降では，雰囲気ガスが空気の場合には酸素が消費されてしまうので発熱速度は低下するが，酸素雰囲気中ではこのあとも緩やかな発熱が継続する。

こうした結果から，Nd-Fe 合金粉末が水分子から引き抜いた酸素により酸化される反応は，気相酸素との酸化反応よりも生じやすい（より低い温度で生じる）と結論することができる。

3.1.3 鉄及び鉄に水を加えた場合

鉄粉は，測定した範囲の温度では，空気雰囲気において明確な発熱を示さなかった。

水を加えた場合についても，明確な発熱は認められなかった。仮に発熱があったとしても，それは水の蒸発熱として消費されて顕在化しない程度の僅かな発熱であろう。ただし，粉末と水の量的関係はネオジム及び Nd-Fe 合金粉末についての測定の場合と同じである。

こうした結果は，試料粉末のサイズや添加した水の量に影響されると考えられる。いわゆる“使い捨てカイロ”の例に見られるように，鉄粉が酸化発熱しないわけではないが，熱分析を行った条件の範囲では，急速な発熱は認められなかった。すなわち，Nd-Fe 合金粉末の反応性は，ほとんどネオジムの反応性に起因すると考えることができる。しかし，合金となったために成分金属が単独の場合と異なった反応性を示すという可能性は，今後の検討課題として残るであろう。

3.2 堆積粉の発火性

3.2.1 各種の雰囲気ガス中での反応性

密封容器 (**Fig. 1**) を用いた堆積粉の発火に関する実験は，主として Nd-Fe 合金粉末について行ったが，ネオジム及び鉄粉についても比較のために少数回の実験を行った。

まず最初に，密封容器内を空気として，円板状ヒータの表面に約 1g の合金粉末を直接に乗せて加熱したところ，170°C 以上において，炎を出さずに赤熱する現象（無炎燃焼）が観察された。この温度は，熱分析により急速な発熱が見られた温度（300°C 近傍）に比べればかなり低く，粉末の堆積による蓄熱状態及び温度制御の方法の差異が大きく影響していると考えられるが，熱分析では試料容器（密封セル）内の空気量が限られており，これが反応を律速したことも考慮に入れる必要がある。

次に，密封容器内の雰囲気ガスを窒素，二酸化炭素あるいはアルゴンとして加熱したが，350°C までの温度範囲では赤熱などの変化は見られず，加熱前後における気相の組成変化も生じなかった。

3.2.2 水の共存下での反応性

水の共存下における加熱時の挙動を見るために，水をあらかじめ混合して加熱した場合と，加熱状態の合金粉末に水を添加した場合について実験した。合金粉末と雰囲気ガスとの反応の影響を排除するために，実験はアルゴン雰囲気で行った。

試料容器に水（1～10 mℓ）及び合金粉末（0.5～2g）を入れて加熱した場合には，350°C までの試料温度では，水の蒸発以外には肉眼で観察できる変化は生じなかった。また，加熱後の試料粉末に増量は認められなかった。

次に，高温に保った合金粉末に水を接触させる実験を行った。あらかじめ一定温度に加熱した合金粉末に水を滴下したところ，試料温度が 290°C 以上で，かつ合金粉末の量に対して水が適量である場合には，発熱反応が生じた。その反応は，外見上は空気中で合金粉末を加熱した場合と同様，炎を伴わずに赤熱する無炎燃焼であった。

こうした赤熱が観察される場合には，気相には水素の発生が認められ，同時に固相（合金粉末）には増量が認められた。アルゴン中での発熱反応を酸化反応と仮定して，固相の増量を酸素に換算したモル数と，発生した水素のモル数の関係を示したのが **Fig. 8** である。水素と酸素のモル数の比は，水が分解するときの生成物のそれに極めてよく一致していることが分かる。

この結果と，先に述べた ESCA の分析結果を合わせれば，Nd-Fe 合金粉末と水との高温下における反応は，合金中のネオジムが水の酸素を奪って酸化され，同時に水素を放出する反応であることは明らかである。

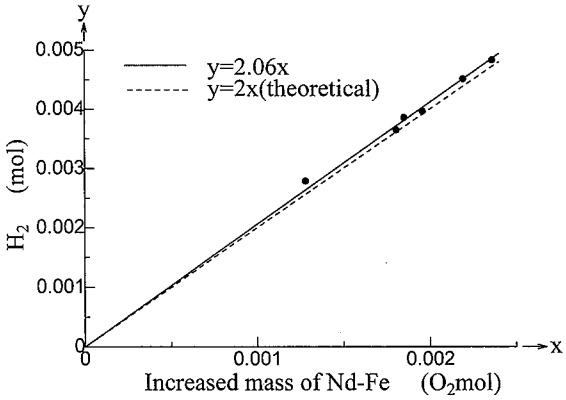

Fig. 8　Relation between increased mass of O_2 in solid product and mass of H_2 in gaseous phase, after heating Nd-Fe alloy powders in Ar atmosphere.
加熱した Nd-Fe 合金粉末と水との反応による固相生成物の増量（酸素換算）と水素の発生量

ちなみに，空気中において無炎燃焼（赤熱）している合金粉末に噴霧状の水を振りかけると，反応が促進されると同時に，発生した水素が二次的に燃焼するため，より激しい燃焼が観察された。

なお，加熱した純ネオジムに水を滴下した場合には，水素のほかに部分的にアンモニアが生成したが，これらのガスの生成量は再現性に乏しく，気相の生成物の定量はできなかった。この理由は，おそらく，生成したアンモニアが残余の水に溶け込むためとみられる。

鉄粉についても水を滴下する実験を行ったが，350°C までの範囲では反応は見らられなかった。本報の実験では，試料粉末が所望の温度に達した時点で加熱を停止し，水を滴下するという方法をとったため，ある温度で短時間のうちに反応が起きるか否かしか観測できていない。従って，鉄粉に水を滴下したあと温度を一定値に保持した場合とは異なる結果が得られていることに留意されたい。

3.3 粉じん爆発に対する二酸化炭素の抑制効果

本報の実験に用いたとほぼ同じ組成で，平均粒径が 4 μm の Nd-Fe 合金粉末については，空気に窒素あるいはハロン 1301 を添加した場合の粉じん爆発に対する抑制効果は既に報告[3]しているので，ここでは二酸化炭素の爆発抑制効果について実験した。結果を **Fig. 9** に示す。図のプロットは，各条件下で 2 回ずつ行った測定の平均値であり，ΔPは発生圧力のピーク値（爆発圧力），dP/dt は圧力上昇速度の最大値を意味する。

既報[3]によれば，ほぼ同じ組成・粒径の合金粉末につ

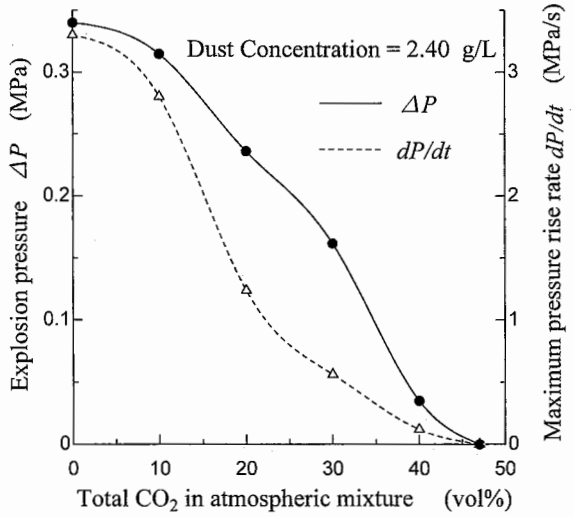

Fig. 9 Effect of inerting by CO_2 on maximum explosion pressure and maximum pressure rise rate for optimum mixture of Nd-Fe alloy with air.
二酸化炭素を添加した空気中における Nd-Fe 合金粉末の爆発特性

いては，空気中での最適濃度の混合物に対して窒素を添加したときの限界酸素濃度は 13%（以下，濃度は容量%）であった。**Fig. 9** によれば，雰囲気ガス中の二酸化炭素が 47%を超えれば（空気が 53%未満になれば）最適濃度の混合物はもはや爆発せず，このときの酸素濃度は 11.1%となる。不燃性気体の添加による爆発抑制効果は，添加する気体の熱容量（比熱）に比例して増大することが知られているが，上述の窒素と二酸化炭素の結果を比較すると両者の抑制効果は逆転している。これは，供試粉末や実験条件が厳密に同じでないことに起因するものと考えられるが，窒素及び二酸化炭素はいずれも Nd-Fe 合金粉末の粉じん爆発の抑制に効果があることが示された。

Fig. 9 の結果を見る限り，発生圧力（爆発圧力），圧力上昇速度，限界酸素濃度のいずれの観点から見ても，実験に供した Nd-Fe 合金粉末の粉じん爆発はそれほど激しいものではないと判断できる。一方，水あるいは水蒸気の存在下での粉じん爆発の特性をしらべることは今後の課題であるが，空気中の飽和水蒸気程度では顕著な影響は期待できず，また，水と混合した粉末を分散させることも困難であるため，分散粉じんに点火した後に噴霧状の水を吹き付ける手法を検討する必要があろう。

なお，既に知られていることではあるが，爆発実験によりいったん発火した Nd-Fe 合金粉末は，沈降後に堆積状態で無炎燃焼を続けるため，そこへ新鮮な空気が供給されると急激に発熱することがあるので，実験後の残りカスの処理には注意が必要である。

4. 結　言

強磁性体として先端分野で用途が拡がっているネオジム－鉄合金粉末について，窒素，二酸化炭素及び水との反応性を調べた。実験は，合金の主成分である純ネオジム及び純鉄の粉末についても行い，合金粉末の挙動と比較したほか，不活性ガスであるアルゴン雰囲気中での熱的な挙動も調べた。

本報の実験に用いた合金粉末は特定の組成のものであるが，この種の合金あるいは希土類金属に共通するとみられる危険性を指摘できたと考える。得られた主な結果を要約すれば，次のとおりである。

1) 熱分析によれば，純ネオジムは，空気中では約 300°C において，酸素中では 290°C 付近において，それぞれ酸化反応による急速な発熱のピークを示した。しかし，窒素及び二酸化炭素との反応による発熱は生じなかった。

   純ネオジムに水を加えたときの熱分析では，空気，二酸化炭素及びアルゴン中において，いずれも 100°C 付近に明確な発熱が見られた。また，窒素中では発熱速度がピークに達する温度は 130°C 付近にシフトしたが，発熱速度は他の雰囲気ガス中に比べて格段に大きくなった。

2) 純ネオジムに水を加えた熱分析のあと，ESCA により固体生成物を分析したところ，空気以外の雰囲気ガス中でもネオジムと酸素だけが認められた。これは，ネオジムが水から酸素を奪って酸化され，このとき水素が遊離することを意味する。

3) ネオジム－鉄合金の場合にも，アルゴン，窒素及び二酸化炭素中での熱分析においては発熱は見られず，空気及び酸素中では発熱酸化が生じた。

   水を加えた場合には，アルゴン，窒素及び二酸化炭素中では 100°C 前後に発熱が見られたが，発熱速度は小さかった。これには，合金中のネオジムの割合，合金粉末と水の量的関係や，合金粉末の表面にコーティングされた酸化防止用の被膜も影響しているとみられ，今後さらに検討する必要がある。空気あるいは酸素中では，130°C 以上の温度において，水の酸素を奪う酸化反応とみられる発熱が生じ，そのあと気相の酸素による酸化が続いた。これらの結果から，ネオジム－鉄合金が水から酸素を奪って水素を遊離する反応は，合金と気相の酸素との酸化反応よりも容易に（より低い温度で）起きると考えられる。

4) 大気中で堆積合金粉末を 170°C 以上に加熱したところ，炎を出さずに赤熱する無炎燃焼（酸化反応）が観察された。その他の雰囲気ガス中では，350°C までの温度では何の反応も生じなかった。

合金粉末と水の反応性を観察するために，アルゴン雰囲気でこれらの混合物を加熱したが，水の蒸発しか認められなかった。しかし，290°C 以上に加熱した合金粉末に水を滴下したところ，激しく反応して赤熱した。このときの固相生成物の増量を酸素に換算した値と，生成した水素の量を比較したところ，両者の比率は水の組成に一致した。

5) 合金のもう一つの主成分である鉄の粉末は，本報の実験に用いた手法及び実験条件においては，燃焼あるいは発熱を示さなかった。

6) 最適濃度の合金粉末の粉じん爆発は，空気に 47 容量%以上の二酸化炭素を加えれば抑制できた。このときの限界酸素濃度は 11.1%であった。粉じん爆発に及ぼす水あるいは水蒸気の影響は今後の課題である。

以上の結果から明らかなように，ネオジムあるいは合金中のネオジムは，空気中で燃焼することはもとよりであるが，雰囲気ガスの種類にはかかわりなく高温下では水と反応して発熱し，このとき水素を遊離するという危険性を有することが分かった。もし，この反応が空気中で生ずれば，生成した水素が爆発的に燃焼する可能性があることは，容易に理解できるであろう。

謝　辞

本研究の実施に際しては，信越化学（株）磁性材料研究所の協力を得た。ここに記して謝意を表します。

参考文献

1) たとえば，ユージン・メイヤー著・崎川範行訳，危険物の化学，海文堂 (1979)，pp.147～151, p.159

2) 琴寄　崇・安藤隆之，希土類元素–含ハロゲン溶剤混合系の爆発反応，産業安全研究所特別研究報告 RIIS-SRR NO.12 (1993), pp.15～21

3) マレク・ウォリンスキー・林　年宏，希土類金属合金粉の爆発特性，産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-91 (1991), pp.69～78

4) たとえば，W. ウェンドランド著・笛木一雄ほか訳，熱的分析法，産業図書 (1967)，pp.128～130

(平成 8 年 4 月 30 日受理)