

## マグネシウム及びその合金の粉じん爆発危険性\*

松田東栄\*\*

### Dust Explosibility of Magnesium and Its Alloys

by Toei MATSUDA\*\*

**Abstract:** A large number of violent dust explosions have been caused by light metals, such as aluminum and magnesium, which show the most severe dust explosion hazard because of their high heats of combustion, particularly in finely divided states. This fact would lead to the requirement that all aspects of explosion hazards of these dusts should be disclosed and understood for their safer industrial use and manufacture. The ignition and combustion of light metals have been fairly well studied by many researchers and useful information on metal dust explosibilities has been provided by the U.S. Bureau of Mines and German organizations. However, their dust explosibility data in recent testing apparatuses have been limited, and the available data on the explosibility characteristics of metal alloys are contradictory in part.

Dust explosibility characteristics of Mg powders (volume median diameters of 37 and 61  $\mu\text{m}$ ) were measured in the Siwek 20- $\ell$  spherical explosion chamber with a 10 kJ ignitor to compare their reactivities in air, nitrogen and carbon dioxide. The reactivity or the volume-normalized rate of pressure rise ( $K_{st}$ ) for Mg in  $\text{CO}_2$  is nearly half of that in air, and the main explosion product of Mg dusts is MgO in  $\text{CO}_2$ , although a small quantity of carbon is formed in the higher dust concentrations. The Mg dust used did not ignite in nitrogen at room temperature. The Al-Mg alloy dusts (median particle sizes: 61~76  $\mu\text{m}$ ) with a Mg content of more than about 40 wt.% showed an explosion hazard in  $\text{CO}_2$ , in which only the Mg component reacted.

The dust explosibility data for Al-Mg and Mg-Si alloys were also obtained in the 20- $\ell$  chamber to study the relation between the explosibility and those of the components of the binary alloys. It seems that an increase in the Mg content of the alloy causes an increased explosion hazard of the dusts over those of the other component of the alloy, likely due to higher reactivities of Mg, when the particle size is enough small (median diameters less than about 26  $\mu\text{m}$ ). In particular, the  $K_{st}$  values for the alloy dusts of Al-Mg and Mg-Si systems with nearly the same particle size distributions show the overall trends of increasing with increasing Mg content over that for pure Al or Si and show a strong dependency on particle sizes as metal dusts generally do.

Measurements of ignition temperatures of dust-air mixtures were made for Mg and its alloys, and the results may support the contribution of heterogeneous reaction to their ignitions.

These data may be useful for evaluating the explosion hazards of newly emerging complex dusty materials such as ceramics and intermetallics.

**Keywords;** Dust explosion, Ignition temperature, Magnesium, Aluminium, Silicon, Alloy

\* 本報とほぼ同様の内容を, International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions: The 7th International Colloquium on Dust Explosions, Christian Michelsen Research AS, Bergen, Norway, 23-26 June (1996) において発表した。

\*\*化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

## 1. はじめに

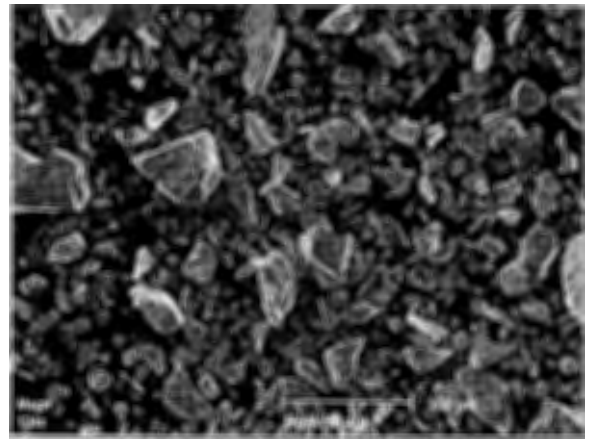
最近の火災・爆発災害統計によると<sup>1)</sup>、我が国における粉じん爆発の粉じん種類別事故件数では、アルミニウムやマグネシウムの軽金属によるものが最も多く、激しい爆発によって工場全体が破壊された例など被害規模も甚大になる傾向がある。これらの金属粉の用途は窯業、ロケット推進薬、セラミックス、塗料など広い範囲に及ぶばかりでなく、複合材や合金粉などの新素材として今後とも大いに利用されるものと思われる。金属粉は使用目的に応じて種々の粒径分布のものが製造されているが、機械部材としてこれらの金属材料を使用した場合、その加工処理工程などにおいて発生した粉じんが爆発した例も少なくない。周知の通り、これらの金属粉の燃焼熱が比較的大きく、微粉になるほど発火しやすくなることに起因している。これらの軽金属粉の発火・爆発危険性はその利用開始時点から詳しく研究されてきており<sup>2-7)</sup>、マグネシウム粉じんの空気、窒素、二酸化炭素中における堆積層の発火温度は、420、490 及び 600°C と報告されている。そのため不活性ガスとして希ガスを使用することを安全指針などでは推奨している<sup>2,4)</sup>。しかし、粉じん爆発危険性データとなると旧式のハートマン型粉じん爆発試験装置で測定されたものが記載されている場合が多いようである。それらのデータはわずか 1.2ℓ の爆発容器を用いて測定されたもので、安全工学上いろいろと問題がある。また、アルミニウム・マグネシウム合金粉の爆発データなどは、一部矛盾する点があり、合金組成の異なる粉じん試料の爆発特性データの必要性が感じられる。

以上のような状況に加え、最近、国内でアルミニウム・マグネシウム合金の粉碎中に大きな粉じん爆発が発生するという事故が 2 件ほどあり、いずれも粉碎工場が全壊し、数名の犠牲者を伴った。なお、その内の一つでは、爆発予防対策として二酸化炭素を不活性ガスとして使用していた。このような事例を考慮して、本報では最近の標準粉じん爆発試験装置を用いて、マグネシウムとその合金（アルミニウム及びケイ素）の粉じん爆発及び発火危険性について組成を系統的に変化させた試料粉を用いて検討した。

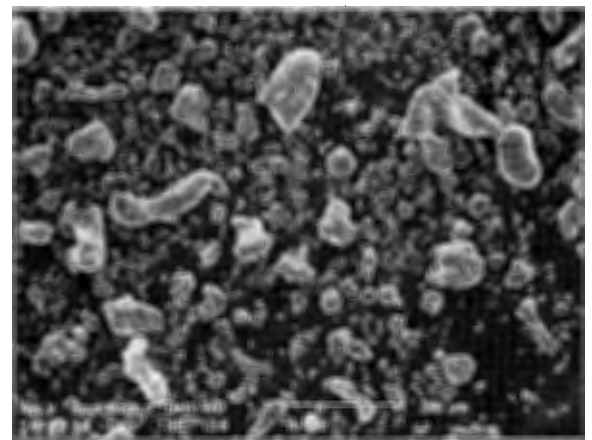
## 2. 実 験

### 2.1 粉じん試料

マグネシウム (Mg)、ケイ素 (Si)、アルミニウム・マグネシウム (Al-Mg) 合金、マグネシウム・ケイ素 (Si-Mg) 合金の各試料粉は、粉碎物をふるい分けして使用した。顕微鏡写真 (Photo 1) によると、鋭角な破



Al-Mg (40:60) alloy



Al

Photo 1 SEM photographs of Al-Mg (40:60) alloy dust and Al.  
試料粉の電子顕微鏡写真

断面があり、粉碎物であることが判る。これに対して、アルミニウム (Al) は、噴霧化 (アトマイズ) されたもので、表面が滑らかな試料である。

これらの試料の化学組成並びに粒径分布の測定結果を Table 1 に示す。合金粉 ( $c \sim j$ ,  $m \sim p$ ) の名称は 2 種合金重量成分比 (概略整数値) で表してある。粒径分布は、レーザー散乱回析式測定器 (乾式) によって測定した体積粒径分布で、 $D_{v,50}$  は中位径 (メジアン径) を、 $D_{3,2}$  は表面積径を、スパンは 10 及び 90% 累積粒径から、 $(D_{v,90} - D_{v,10}) / D_{v,50}$  によって求まる中位径に対する分布幅を示す。同一試料について 3 回の測定を行った。これによると、Mg ( $a, b$ ) 及び Al ( $k, l$ )、Al-Mg 合金 ( $c \sim j$ ) の各試料粉の分布幅は、1.16~1.62 の間にあり相対的に類似しているが、Mg-Si 合金 ( $m \sim p$ ) のそれはかなり大きい。しかし、中位径が比較的小さく (7.3~12.1  $\mu\text{m}$ )、分布幅も類似しているので、そのまま使用することにした。

Table 1 Compositions and particle sizes of dusts tested.  
実験試料の組成と粒子径

Sample No.	Dust	Comosition (wt.%)	$D_{v,50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ )	Span
<i>a</i>	Mg	Mg:99.8	37.1 $\pm$ 0.5	27.2 $\pm$ 0.7	1.27 $\sim$ 1.29
<i>b</i>	"	Mg:99.9	60.5 $\pm$ 0.6	52.3 $\pm$ 1.2	1.21 $\sim$ 1.24
<i>c</i>	Al-Mg (20:80)	Al:21.0, Mg:78.9	25.6 $\pm$ 0.8	14.2 $\pm$ 0.4	1.54 $\sim$ 1.63
<i>d</i>	"	"	70.4 $\pm$ 0.4	50.0 $\pm$ 1.1	1.06 $\sim$ 1.13
<i>e</i>	Al-Mg (40:60)	Al:42.4, Mg:57.4	22.5 $\pm$ 0.3	16.7 $\pm$ 0.3	1.16 $\sim$ 1.24
<i>f</i>	"	"	67.7 $\pm$ 0.2	53.1 $\pm$ 0.3	1.22 $\sim$ 1.31
<i>g</i>	Al-Mg (50:50)	Al:50.1, Mg:49.8	23.7 $\pm$ 0.7	10.0 $\pm$ 2.5	1.47 $\sim$ 1.54
<i>h</i>	"	"	71.7 $\pm$ 0.3	50.7 $\pm$ 0.3	1.49 $\sim$ 1.62
<i>i</i>	Al-Mg (60:40)	Al:59.0, Mg:40.8	24.2 $\pm$ 0.5	17.8 $\pm$ 0.3	1.50 $\sim$ 1.55
<i>j</i>	"	"	75.6 $\pm$ 0.3	56.3 $\pm$ 0.3	1.31 $\sim$ 1.32
<i>k</i>	Al	Al:99.6	20.7 $\pm$ 0.4	14.7 $\pm$ 0.3	1.17 $\sim$ 1.21
<i>l</i>	"	"	60.8 $\pm$ 0.5	40.9 $\pm$ 0.4	1.23 $\sim$ 1.31
<i>m</i>	Mg-Si (60:40)	Mg:60.2, Si:39.6	11.7 $\pm$ 0.2	4.9 $\pm$ 0.2	3.15 $\sim$ 3.22
<i>n</i>	Mg-Si (50:50)	Mg:50.7, Si:49.3	12.1 $\pm$ 0.4	5.2 $\pm$ 0.1	3.60 $\sim$ 3.69
<i>o</i>	Mg-Si (40:60)	Mg:41.7, Si:58.1	7.3 $\pm$ 0.4	3.9 $\pm$ 0.4	3.68 $\sim$ 3.90
<i>p</i>	Mg-Si (20:80)	Mg:21.0, Si:78.6	11.6 $\pm$ 0.2	4.9 $\pm$ 0.2	3.18 $\sim$ 3.23
<i>q</i>	Si	Si:98.2, Fe:0.4, Al:0.2	11.5 $\pm$ 0.3	5.1 $\pm$ 0.3	2.31 $\sim$ 2.44

## 2.2 20ℓ球形粉じん爆発試験装置

実用的観点から、粉じん爆発特性の測定は、標準粉じん爆発試験装置となっている20ℓ球形試験装置を使用し、測定方法は技術指針<sup>8)</sup>またはASTM<sup>9)</sup>に拠った。試験中は、装置付属の水冷ジャケット内に15 $\sim$ 20 $^{\circ}\text{C}$ の水道水を流して爆発容器を冷却した。爆発圧力及び最大圧力上昇速度の大部分は、爆発容器に取り付けた2個の圧力変換器からの出力の平均を取り、同一粉じん濃度で行った3回の測定の平均値として求めた。さらに、それらのデータは、測定法に示してある1m<sup>3</sup>爆発容器相当データへの換算式に従って表したものである（最大圧力上昇速度は、 $K_{st} = (dP/dt)_{\max} \cdot V^{1/3}$ の関係により、以下、 $K_{st}$ によって表す。ただし、 $V = 0.02\text{m}^3$ ）。特に、爆発下限濃度近くでは粉じん濃度を10 g/m<sup>3</sup>単位で変化させた。上記測定法での唯一の例外は10 kJの着火剤で、標準試験方法で用いるジルコニウムの代わりにアルミニウムを燃料として用いたことである。この着火剤の性能は、標準試験方法のもの（独、Sobbe社）と同等であることを確認してある<sup>10,11)</sup>。

## 2.3 発火温度試験装置

浮遊粉じんの発火温度は、垂直ガラス管（直径3.7 cm、長さ21.6 cm）を電気炉で加熱する構造の標準の発火温度測定装置<sup>12)</sup>で測定した。火炎を伴って発火する最低温度が求める発火温度で、粉じん濃度および分

散圧力を変化させて測定するとともに、爆発する場合と爆発しない場合の温度差は10 $^{\circ}\text{C}$ で、その温度内で10回の繰り返し試験で発火しない最高値として求めた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 空気、窒素及び二酸化炭素中におけるMgの粉じん爆発性

支燃性ガスとしての空気、窒素及び二酸化炭素中におけるMg粉の反応性を比較するため、10 kJの着火剤を使用して二種類のMg試料粉（*a*, *b*）の粉じん爆発性を最初に検討した。しかし、20ℓ球形粉じん爆発試験装置で最大濃度3,000 g/m<sup>3</sup>までの粉じん濃度において、これらのMg粉は窒素ガス中では粉じん爆発に至らなかった。平均粒子径の影響もあると考えられるが、試料調整が困難なため、ここではこれらの検討は行わなかった。以下、空気及び二酸化炭素中におけるMgの粉じん爆発性について述べる。

Mg試料（*b*）の粉じん濃度に対する爆発圧力及び $K_{st}$ の変化を、Fig. 1に示す。空気中では約1,000 g/m<sup>3</sup>の濃度において最高爆発圧力9.2 bar(g)\*を示すが、二酸化炭素中では粉じん濃度の増加に対してより緩やかに爆発圧力が上昇し、約2,000 g/m<sup>3</sup>の濃度において最高値9.3 bar(g)に達する。このように、いずれのガス中でも最高爆発圧力はほぼ同じで、化学量論濃度（空

\*慣用表記、1bar=100 kPa, (g) はゲージ圧を示す。

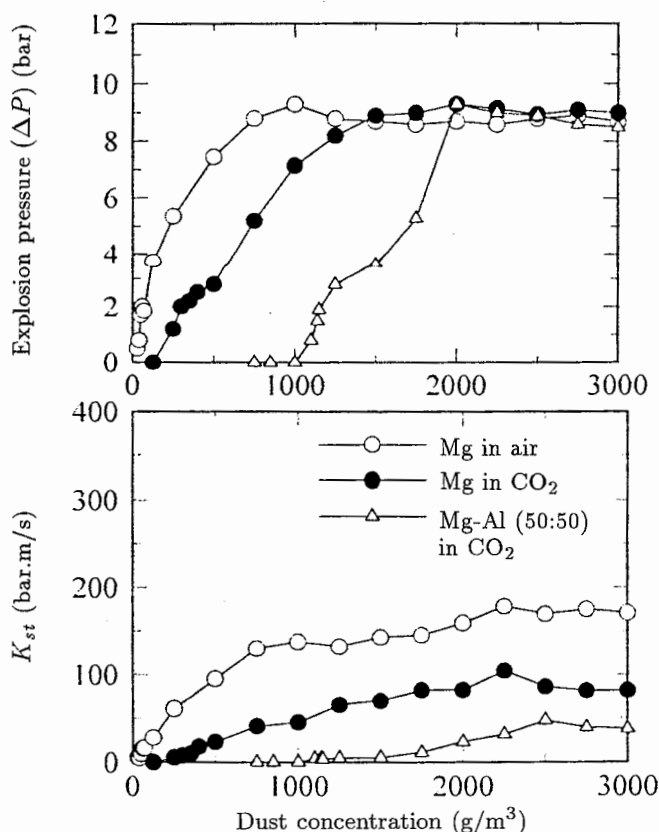


Fig. 1 Variation in explosion pressure and  $K_{st}$  relative to dust concentration for Mg(b) in air and  $\text{CO}_2$ , and Al-Mg (50:50) alloy(h) in  $\text{CO}_2$ .  
 粉じん濃度に対する爆発圧力及び  $K_{st}$  の変化

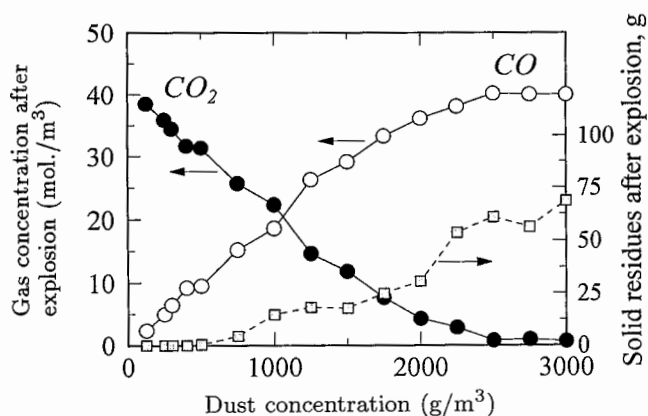


Fig. 2 Gas composition and approximate weight of condensed residues after explosion for Mg(a) in  $\text{CO}_2$ .  
 二酸化炭素中における Mg(a) の爆発後のガス組成と固体残さの近似量

気中で  $423 \text{ g/m}^3$ 、二酸化炭素中で  $1,011 \text{ g/m}^3$  のおよそ 2 倍の粉じん濃度で達成されることが分かる。Mg 試料 (a) についても同様の傾向で、両ガス中における最高爆発圧力はともに、 $10.4 \text{ bar(g)}$  であった。一方、二酸化炭素中での二つの試料 (a, b) の最大  $K_{st}$  値は空気中での値: 361 及び  $175 \text{ bar}\cdot\text{m/s}$  の約  $1/2$  で、それぞれ 184 及び  $93 \text{ bar}\cdot\text{m/s}$  であった。なお、しばしば指摘されているように、 $K_{st}$  は必ずしも粉じん空気混合気のエネルギー放出速度を反映した物質定数ではなく、混合気の乱れレベルに依存する値とみなされている<sup>13-15</sup>。

Fig. 2 は、二酸化炭素中での爆発実験後のガス組成と固体残さのおよその重量変化を粉じん濃度に対して示したものである。ガス組成分析は、マイクロガスクロマトグラフ (日本タイラン (株), モデル M200D/MTI) を使用して行い、粉じん爆発試験装置内の固体残さは、各爆発後の固形物を出来るだけ捕集して、その重量を測定して求めた。この結果、気体反応生成物は CO であり、それと同等量の  $\text{CO}_2$  の減少を生じ、およそ  $1,000 \text{ g/m}^3$  の粉じん濃度で両者は単位容積あたり等モル存在することなどが分かる。したがって、この場合の反応は極めて単純で、大部分の  $\text{CO}_2$  は、 $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}$  によって、CO に変換される。固形物はおよそ  $750 \text{ g/m}^3$  以下の濃度では白色微粉 (大部分 MgO) であるが、それ以上の粉じん濃度では形状や組成が不均一な扁平なケーキ状 ( $2 \sim 10 \times 2 \sim 5 \text{ cm}$ ) のものであった。固形物は、主に爆発容器の底部、上部または着火剤支持棒などの周囲に固着し、薄い黒色層が固形物内部または表面に見られ、他の部分は灰色または白色を呈するものであった。これらの固形物は、爆発火炎中で気化した Mg が燃焼生成物である MgO とともに冷却して固化したものと考えられる。また、少量の炭素は、 $\text{Mg} + 1/2\text{CO}_2 \rightarrow \text{MgO} + 1/2\text{C}$  あるいは  $\text{Mg} + \text{CO} \rightarrow \text{MgO} + \text{C}$  などの反応によって生じた可能性が考えられる<sup>16</sup>。これらの粉じん濃度に対する燃焼生成物の組成の変化は、熱力学的な計算結果とかなり良く一致する<sup>17</sup>。すなわち、高粉じん濃度では、一次燃焼生成物である CO は、火炎前面から供給され、過剰の Mg 蒸気と反応して炭素を形成する、という機構が考えられる。したがって、大きな爆発容器を用いれば多量の炭素が形成される可能性は否定できないであろう (規模効果)。

一方、Mg は窒素中では粉じん爆発を起こさなかったが、空気中では窒化マグネシウム ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) を形成することが分かった。空気中での Mg 粉の爆発後、爆発容器内部は、粉じん濃度  $500 \text{ g/m}^3$  程度まではきれいな白色微粉で覆われるが、その濃度を超えると固形物は灰色になりアンモニア臭を呈するようになる。試料 (b) の爆発後のガスクロ分析によると、粉じん濃度を次第

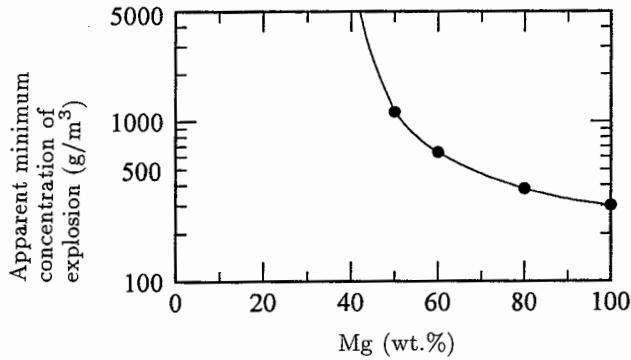


Fig. 3 Apparent minimum concentration of explosion in  $\text{CO}_2$  versus magnesium content for Mg(b) and Al-Mg alloy (d, f, h) dusts.  
二酸化炭素中における Al-Mg 合金中の Mg 割合と見掛けの爆発下限濃度の関係

に  $1,000 \text{ g/m}^3$  まで増加するにつれて、酸素濃度は 8 から約  $2 \text{ mol/m}^3$  まで減少するが、 $1,000 \text{ g/m}^3$  を超えるとほぼ一定となる。これに対して、粉じん濃度が  $1,000$  から  $3,000 \text{ g/m}^3$  まで変化するにつれて約  $3 \text{ mol/m}^3$  の窒素が消費される。これらのことから、粉じん濃度が高くなると、大部分の酸素が消費され、その結果として窒素が過剰 Mg 蒸気と反応して固形物  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  を生じるものと考えられる。その結果、爆発試験後の容器の開閉に伴って侵入する空気中の水分と反応して  $\text{NH}_3$  を発生するのであろう。

### 3.2 二酸化炭素中における Al-Mg 合金の粉じん爆発性

Fig. 1 に、Al-Mg (50:50) 合金粉 (h) の二酸化炭素中における測定結果も併せて示したが、その爆発下限濃度は比較的高く、爆発圧力は Mg 粉じんのそれと同等である。Al 粉じん (k, l) は、二酸化炭素中では  $10 \text{ kJ}$  の着火剤を用いても爆発しなかったため、この場合、Al-Mg (50:50) 合金粉の Mg 成分だけが二酸化炭素中で燃焼したと考えられる。実際、爆発後の燃焼残さは、Al と MgO を含むものであった。このガス中で Al は燃焼しないとすれば、Al-Mg (50:50) 合金粉の下限濃度は Mg 粉のその 2 倍程度と考えられるが、実際は Fig. 1 に示すように 5 倍以上であり、合金中における Al の存在は、吸熱源としての不活性物質（不動体）以上の役割があるようである。

ところで、著者らは爆発下限濃度の判定を、着火剤を起爆してから爆発圧力のピーク（最高値）に至るまでの時間（燃焼時間または爆発時間）に基づいて行っている<sup>18)</sup>。急激な爆発を起こす濃度から下限濃度に近づ

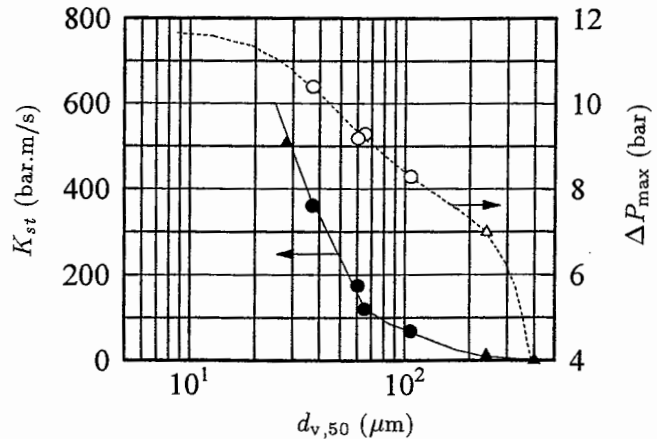


Fig. 4 Effect of volume median particle size on  $K_{st}$  for magnesium dusts. (circle: present data, triangle: data from ref.7).  
マグネシウム粉じんの  $K_{st}$  に及ぼす中位径の影響

くにしながら爆発は比較的緩やかになり、爆発時間は次第に長くなる。その限界で最大になり、それは下限濃度に対応する。これは、また、爆発圧力が  $2.0 \text{ bar(g)}$  に相当する最大粉じん濃度でもあることが分かっている。しかし、密閉容器内で測定した限界値は、見掛けの下限濃度といわれているものである<sup>15)</sup>。

Fig. 3 は、このようにして求めた同様の粒径分布を持つ Al-Mg 合金粉 (d, f, h; 中位径:  $61 \sim 76 \mu\text{m}$ ) の Mg 量と見掛けの下限濃度の関係を示す。これによると、40 重量%以下の Mg 含有合金は、二酸化炭素中では粉じん爆発を起こさないようである。

### 3.3 空気中における Mg の粉じん爆発性に及ぼす粒子径の影響

一般に予想されるように、粉じん爆発性は粒子径によって大きく影響されるので、空気中における Mg 粉 (a, b, 他) の爆発圧力及び  $K_{st}$  に及ぼす粒径（中位径）の影響を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。測定点は極めて限られているので、同図中には同様の条件で得られた文献値<sup>7)</sup>（ただし、その文献には Mg 粉に対して最大爆発圧力  $17.5 \text{ bar(g)}$  の記載があるが、化学平衡計算からしてもこれは誤植と思われるので、 $K_{st}$  値のみ採用した）も示した。しかし、ここで用いた試料粉はかなり広い粒径分布を有するものであるため、大まかな傾向を示すものとして理解していただきたい。

Cashdollar ら<sup>6)</sup> は、狭い範囲の粒径分布の Al 及び Fe 試料粉を使用して粉じん爆発性を検討した。それによると、 $5 \text{ kJ}$  の着火剤で爆発を起こす最大粒子径（中位径）は両者とも  $100 \mu\text{m}$  程度であった。また、著者らが以前報告したように、 $10 \text{ kJ}$  の着火剤を使用した場合の

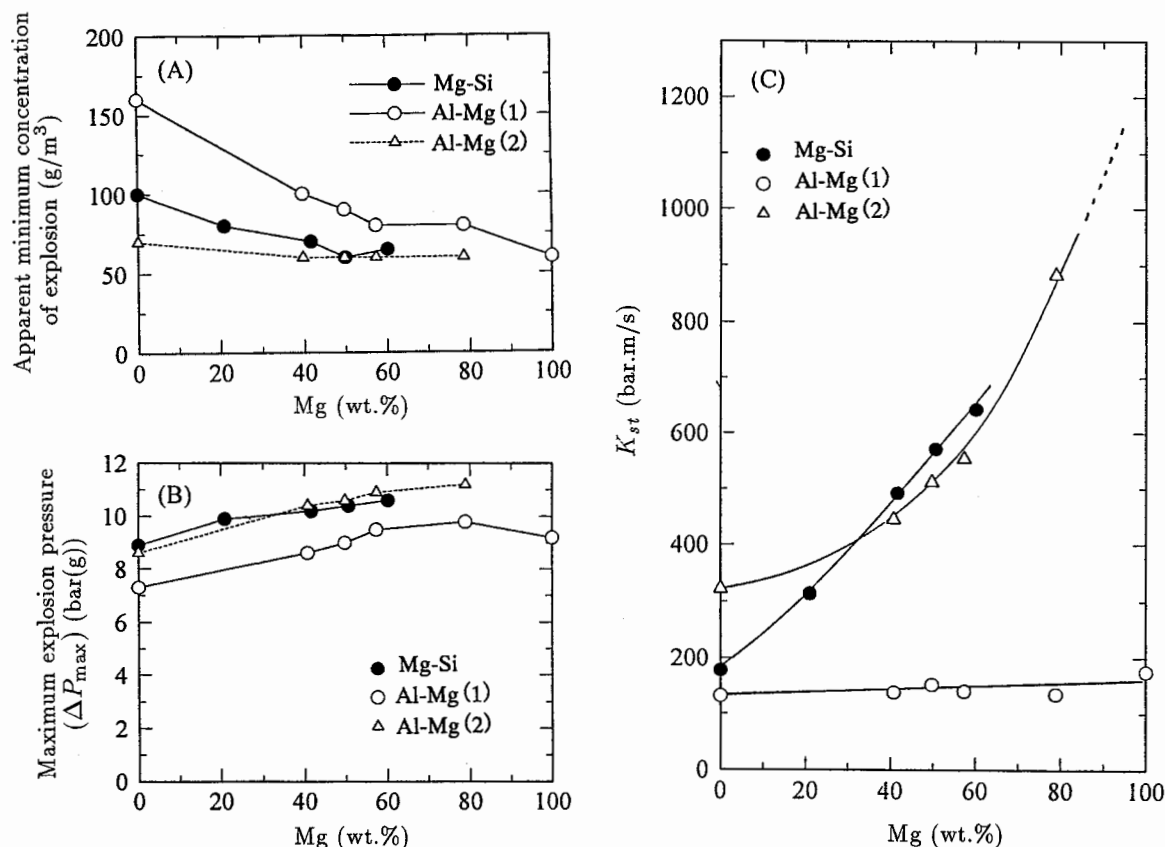


Fig. 5 Explosibility data for Al-Mg and Mg-Si alloy dusts as a function of Mg content. (A) Apparent minimum concentration of explosion, (B) Maximum explosion pressure, (C)  $K_{st}$ ; Al-Mg(1): coarse size dusts, Al-Mg(2): fine size dusts.

Al-Mg 及び Mg-Si 合金中の Mg 割合と爆発特性の関係: (A) 見掛けの爆発下限濃度, (B) 爆発圧力, (C)  $K_{st}$

ケイ素の粉じん爆発を起こす最大粒子径は約  $65 \mu\text{m}$  であった<sup>19)</sup>。このように、Al や Si の粉じん爆発を起こす最大粒子径は比較的小さいが、Fig. 4 に示すように Mg のそれは概略  $200 \mu\text{m}$  以上になる。ここで引用した文献値でも、かなり広い粒径分布の試料を使用したため、試料中に含まれる粒子径の小さい粉じんが優先的に爆発し粉じん爆発を起こす最大粒子径が大きくなった可能性がある。今後は、狭い粒径分布の Mg 試料粉を用いて検討する必要がある。

### 3.4 Al-Mg 合金及び Mg-Si 合金の粉じん爆発性

Mg 含有量 40, 50, 60 及び 80% の Al-Mg 合金 (c~j) と Mg 含有量 20, 40, 50 及び 60% の Mg-Si 合金 (m~p) の試料粉を用いて、合金中の Mg 含有量と爆発特性値の関係を求める実験を行った。比較のため、Al-Mg 合金粉は細粉 (c, e, g, i) と粗粉 (d, f, h, j) の二種類に分類した。細粉の中位径は  $22.5 \sim 25.6 \mu\text{m}$  の範囲にあり、粗粉のそれは  $60.8 \sim 75.6 \mu\text{m}$  にある。

Fig. 5(A) は、粉じんの Mg 含有量と爆発下限濃度との関係を示す。単体物質 (Al, Mg, Si) のデータは、それぞれ Table 1 に示す同様の粒子径を持つ試料のも

のに対応する。データのばらつき範囲以内で、Al-Mg 粗粉の見掛けの爆発下限濃度は、Al(l) の  $160 \text{ g/m}^3$  から Mg(b) の  $60 \text{ g/m}^3$  まで減少するが、細粉のそれは  $60 \sim 70 \text{ g/m}^3$  の範囲でわずかに変化するだけである。ところで、Al 試料はアトマイズ粉体であり、Mg 試料は粉碎品を用いたが、上記の結果からすると、この場合通常考えられているより粒子形状の影響は比較的小さいように思われる。その理由として、着火剤が強力であること、及び急激に爆発火炎に接近することによって鋭角面を持つ粒子 (その一部) が溶融し、場合によっては粒子自体が数片の小粒子に分裂して飛散することが考えられる。

Fig. 5(B) は、これらの合金粉の Mg 含有量と最高爆発圧力の関係を示す。Mg 含有量が増すにつれてわずかながら最高爆発圧力は高くなり、Mg の存在が粉じん混合気の総体エネルギーを大きくする効果がある。最後に、反応性 (爆発の激しさ) の指標となる  $K_{st}$  (最大) 値データを Fig. 5(C) に示す。Al-Mg 合金粗粉の場合には、 $K_{st}$  値は Mg 含有量に対して大きく変化することではなく、比例的に若干増す程度である。したがって、同様の粒径分布を持つ Al-Mg 合金試料であれば、 $K_{st}$  値



は構成元素である Al 及び Mg のそれらから推定できるようである。しかし、Al-Mg 合金の細粉となると、 $K_{st}$  値は Mg 含有量とともに急激に増大して、Mg80%合金で 883 bar·m/s に達する。残念ながら、同等粒径分布の単体 Mg 試料粉が入手できなかったため、Mg100%のデータは欠落しているが、これに対してはさらに大きな  $K_{st}$  値が予測される。他方、Mg-Si 合金試料の場合、 $K_{st}$  値は Mg 含有量にやや比例して増加し、この実験で測定できた最大 Mg 含有試料である Mg-Si (60:40) 合金 (m) で 617 bar·m/s が得られた。一般に、微粉であるほど反応性は高くなるので、微粉の Mg-Si 合金の  $K_{st}$  変化曲線は Mg60%以上で Al-Mg(2) 合金粉のそれを超えてさらに大きい  $K_{st}$  値を取ると考えられるが、この場合も適切な試料粉が入手出来なかったためデータは欠落している。なお、外挿による当該 Mg 粉の  $K_{st}$  値は、Fig. 4 上での予想以上に極めて大きな値となるようである。

一般に、空気中では金属粒子表面は酸化物で被覆されているため、それらの酸化物層に吸着された酸素イオンが拡散して酸化反応（気体-固体の異相反応）が進行するが、粒子温度が急激に上昇すると、金属及び金属酸化物の融点または沸点の相違によって、金属蒸気が発生して燃焼反応（気体-気体の均一拡散反応）に至ると考えられている<sup>3,20)</sup>。

Al または Mg と空気との反応の最大断熱火炎温度（計算値）は、それぞれ 3,550 及び 3,100K であり、常圧における沸点は 2,767 及び 1,376K である。したがって、これらの粉じん粒子が少なくとも沸点以上の火炎温度の火炎前面に突入する場合、最終段階では金属粒子が溶融、気化して、気相で拡散燃焼すると考えられる。Al と Mg の沸点は大きく異なるが、Mg35%以上のそれらの合金の沸点は純 Mg の沸点に近いので<sup>21)</sup>、これらの合金粒子が火炎によって急速に加熱された場合は、Mg が先に蒸発し、これが先に燃焼することが考えられる。さらに、Al に対するその酸化物 ( $Al_2O_3$ ) の容積比が 1.28 で、Mg に対するその酸化物 (MgO) の容積比は 0.81 であることから、Al 粒子表面は保護膜で被覆されるが、Mg 粒子では保護膜で完全には覆われないであろう。したがって、それらの合金粒子では、Mg 含有量が増すにつれて表面状態は非保護的になり、Mg 成分がより蒸発しやすくなる一因になるとも考えられる。Popov ら<sup>22)</sup>は、空気中における Al-Mg 合金粒子の燃焼は本質的には 2 段階で起き、初めに Mg が、次に Al が燃焼することを見だしている。それらは、室温での単一合金粒子についての観察であり、高温の金属火炎には適用できないかもしれないが、上述の  $K_{st}$  の解釈として、これらの合金粒子群から蒸発した Al や Mg 原

子（分子）は物質面では互いに大きく干渉することなく燃焼する、と推定される。

ケイ素粒子もまたその表面は酸化物で被覆され、その燃焼（火炎）温度においてもケイ素の蒸気圧は極めて低いことから、Mg-Si 合金粉は Al-Mg 合金粉と同様、Mg が優先して燃えるという機構で燃焼すると思われる。ケイ素粒子の燃焼については、表面燃焼を行うという説<sup>20)</sup>もあるが、その場合も合金粒子の燃焼としては Mg 蒸気の燃焼が酸素の拡散などから考えて支配的になると考えられる。熱的には、Mg の燃焼が Si のそれを助長し、さらに互いにフィードバックして激しい爆発に至ることが考えられる。

### 3.5 Mg 及びその合金の浮遊粉じんの発火温度

Fig. 6 は、Al-Mg 合金の粗粉試料 (d, f, h, j) 並びに Mg-Si 合金試料の浮遊粉じん雲の発火温度と状態図を示す。図によると、Al-Mg 合金粉の発火温度は、Mg の含有量の増加に伴って約 200°C ほど低下する。すなわち、Al との合金で Mg 量を多くするほどその合金粉じん雲は発火しやすくなるのが分かる。状態図は十分な温度平衡が達成された場合の状態を示すものであ

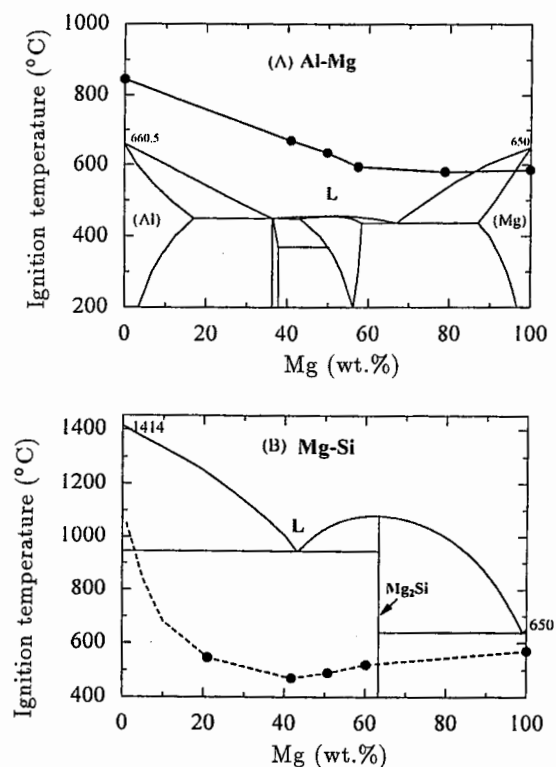


Fig. 6 Ignition temperatures of (A) Al-Mg(l) alloy dust-air mixtures, and (B) Mg-Si alloy dust-air mixtures, as a function of Mg content with their phase diagrams.  
浮遊粉じん雲の発火温度と状態図で示した合金中の Mg 含有量の関係

るが、発火試験において室温から試料粉を設定温度に加熱された電気炉内に分散して粉じん雲を形成してもすぐには粒子の熱的平衡は達成されないであろうから、この場合の発火温度と状態図は直接的な関係は少ないかもしれない。しかし、若干の粒子が発火温度までの加熱途中での酸化反応による発熱速度と周囲への放熱速度の熱バランスによって粒子が発火が決定される（熱発火理論）と考えられるので、単体 Mg 粉は固体状態で発火し、純 Al 粉（アトマイズ）はその融点よりも高い温度で発火することになる。なお、この場合も、アトマイズ Al 試料を用いて測定したが、Al 粉砕試料であれば純 Al 試料に対する発火温度はより低い値となる可能性がある。合金試料の大部分は液相領域での発火温度を示すが、これらの温度は火炎温度より十分低く、固相及び液相での酸化反応（異相反応）から発火に至るものと考えられる。前項で述べた気相での火炎伝ば機構とは異なるが、発火によって粒子温度が十分高くなると気化して気相反応に遷移するものと思われる。

一方、Mg-Si 合金は Mg 試料粉 (a) のそれよりもわずかに低い発火温度を示し、いずれも、合金の固相領域での温度に対応する。固相での発火のため、発火温度に及ぼす Mg 含有量の影響が Al-Mg 合金の場合との相違になっていると考えられる。Si 試料粉 (q) は、1,000°C までは発火しなかったもので、その発火温度は合金試料粉のそれよりもかなり高いと考えられる。

#### 4. 結 語

Mg 試料粉の空気、窒素及び二酸化炭素中における反応性を比較するため、標準の 20ℓ 粉じん爆発試験装置（着火剤 10 kJ）を用いて粉じん爆発性を測定した。その結果、Mg 粉の爆発の激しさ、もしくは、 $K_{st}$  値は、二酸化炭素中では空気中の約半分で、爆発生成物は MgO である。若干の炭素は高粉じん濃度において生成するだけであった。実験で使用した Mg 試料粉は、窒素中では爆発しなかった。Al-Mg 合金粉は、Mg 含有量約 40% 以上であれば二酸化炭素中で爆発危険性があるが、合金中の Mg のみが反応した。

一方、Al-Mg 及び Mg-Si 合金の粉じん爆発性を合金中の成分割合との関係で検討するため、同じく 20ℓ 粉じん爆発試験装置において測定した。それらの結果、粒子径が十分小さければ（中位径 < 26μm）、合金中の Mg 含有量の多いほど合金粉じんの爆発危険性を増大させるようである。特に、ほぼ同様の粒径分布の Al-Mg 及び Mg-Si 合金の  $K_{st}$  は、Mg 含有量が増すにつれて Al 及び Si 単体の  $K_{st}$  以上に上昇する傾向がある。また、金属粉じんの一般的傾向でもある、粉じん爆発の激しさの粒子径依存性も同時に認められた。

浮遊粉じんの発火温度については、Al-Mg 合金で Mg 含有量の増大が発火温度の若干の低下を生じ、Mg-Si 合金で Mg 粉の発火温度よりわずかに低くなる傾向を示した。

#### 謝 辞

キンセイマテック（株）元顧問板倉良氏には、合金粉試料の件でお世話になった。ここに記して感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) Matsuda, T.: "Dust Explosion Incidents in Japan", Proceedings of the 2nd IUPAC-Workshop on Safety in Chemical Production, Internl. Union of Pure and Applied Chemistry, Yokohama, p. 256 (1993).
- 2) Eckoff, R.K.: "Dust Explosions in the Process Industries", Butterworth-Heinemann, p. 141 & 258 (1991).
- 3) Vilyunov, V.N. and Zarko, V.E.: "Ignition of Solids", Studies in Physical and Theoretical Chemistry No.60, p. 329-345 (1989), Elsevier.
- 4) Jacobson, M.; Cooper, A.R. and Nagy, J.: "Explosibility of Metal Powders", U.S. Bureau of Mines RI-6516 (1964).
- 5) Hertzberg, K.; Zlochower, I.A. and Cashdollar, K.L.: "Metal Dust Combustion: Explosion Limits, Pressures and Temperatures", 24th Symp. (Internl.) on Combustion, The combustion Institute, 1827 (1992).
- 6) Cashdollar, K.L.: "Flammability of Metals and Other Elemental Dust Clouds", Process Safety Progress, 13(3), 139 (1994).
- 7) BIA/BV/IES: "Brenn- und Explosionskenngrößen von Staube", Erich Schmidt Verlag, pp. 7 (1987), Bielefeld.
- 8) 産業安全研究所技術指針：可燃性粉じんの爆発圧力及び圧力上昇速度の測定方法，RIIS-TR-94-1 (1994)，労働省産業安全研究所。
- 9) ASTM E1226 "Standard Test Method for Pressure and Rate of Pressure Rise for Combustible Dusts", The American Society for Testing and Materials (1988).
- 10) Siwek, R. and Cesana, Ch.: "Operating instructions for the 20-ℓ apparatus. Part 1: Combustible dusts - 5th revised edition", Adolf Kuhner AG, p. 15 (1991), Switzerland.
- 11) Private communication with Cesana, Ch. (Adolf Kuhner), (1994).
- 12) Abrahamsen, A.R.: "The U.K. Approach to Dust Explosibility Assessment and Its Relevance to Explosion



- Prevention and Protection”, in “Industrial Dust Explosions (Cashdollar, K.L. and Hertzberg, M. eds.)”, ASTM STP-958, 60 (1987), American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- 13) Bartknecht, W.: “Dust explosions: Course, Prevention, Protection”, (1989), Springer, Berlin.
- 14) Lee, J.H.K.; Pu, Y.K. and Knystautas, R.: “Influence of Turbulence on Closed Volume Explosion of Dust-Air Mixtures”, *Archivum Combustionis*, **3/4**(7), 279 (1987).
- 15) Hertzberg, M. and Cashdollar, K.L.: “Introduction to Dust Explosions”, in “Industrial Dust Explosions (Cashdollar, K.L. and Hertzberg, M. eds.)”, ASTM STP-958, 9 (1987), American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- 16) Yuasa, S. and Fukuchi, A.: “Ignition and Combustion of Magnesium in Carbon Dioxide Streams”, 25th Symposium (Internl.) on Comb., 1587 (1994), the Combustion Institute.
- 17) Shafirovich, E.Ya. and Gol’dshleger, U.I.: “Ignition and Burning of Magnesium Particles in Gaseous Oxides of Carbon”, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **26**(1), 1 (1990).
- 18) Matsuda, T. and Itagaki, H.: “Effects of Ignition Energy on Dust Explosion Parameters”, *Proc. of the 6th Intl. Colloq. On Dust Explosions*, 245 (1994), Northeastern Univ. Press, Shenyang.
- 19) 松田東栄, “金属ケイ素の粉じん爆発危険性”, 産業安全研究所特別研究報告書, RIIS-SRR-No.12, 57 (1993).
- 20) Brzustowski, T.A. and Glassman, I.: “Spectroscopic investigation of metal combustion”, in “Heterogeneous Combustion”, *Progress in Astronauts and Aeronautics Series* (Wolfhard, H.G.; Glassman, I. and Green, L.Jr. eds.), vol. 15, 41 (1964), Academic Press.
- 21) Roberts, T.A.; Burton, R.L. and Krier, H.: “Ignition and Combustion of Al/Mg Alloy Particles in O<sub>2</sub> at High Pressures”, *Combustion and Flame*, **92**, 125 (1993).
- 22) Popov, E.I.; Kashporov, L.Ya; Mal’tsev, V.M. and Breiter, A.L.: “Combustion Mechanism of Al-Mg Alloy Particles”, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **2**(5), 204 (1973).

(平成 10 年 1 月 5 日受理)