

Specific Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-SRR-NO.12 (1993)
UDC 546.65/546.131/614.833

3. 希土類元素—含ハロゲン溶剤混合系の爆発的反応

琴寄 崇*, 安藤隆之*

3. Explosive Reaction of Rare Earth Elements with a Halogen-Containing Solvent

by Takashi KOTOYORI* and Takayuki ANDO*

Abstract; A group of elements which are composed of 17 elements and are all belonging to Group 3A, i.e. Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu, are designated as the rare earth elements.

Nowadays rare earth elements have been extensively used as electromagnetic materials or as parts of atomic furnaces.

Recently an explosion accident occurred, in a factory for manufacturing permanent magnets, when a sort of alloy having a composition of 20% Fe–80% Nd was being pulverized using a vibrating rod mill. The outside of the mill was water-jacketed and the air inside the mill was displaced by nitrogen gas, and further flon-113 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$), an incombustible solvent, was used as pulverizing medium. These measures were all carried out to make sure of the safe operation, especially to prevent the occurrence of any oxidative explosions in the mill. The accident, however, arose. It appears that this explosion accident was not caused due to an explosion of any combustible-air mixture, but caused due to a process that a metal, probably Nd, reacted explosively with the halogen-containing solvent. It was presumed by the experiments performed after the accident that the latter process might be probable. Incidentally, it is well-known that explosion accidents may occur on the occasions of defatting, pulverizing or grinding of trivalent metals such as Al or alloys containing such metals in halogen-containing solvents like trichloroethylene or carbon tetrachloride. However, although there are some references in which it is mentioned that rare earth elements should be kept out of contact with chlorine-containing solvents, very few research reports are currently available on the actual state of the dangerous reaction.

In this study, thermal analysis (DSC measurement using sealed cell) was mainly carried out on each of 6 rare earth elements, i.e. La, Nd, Sm, Gd, Ho and Er, mixed with carbon tetrachloride, which was selected as a tentative halogen-containing solvent, to clarify the reaction mechanism, and to utilize the experimental informations thus obtained for the prevention of accidents of this kind.

Main facts clarified are as follows:–

An exothermic reaction between a rare earth element and carbon tetrachloride begins at temperatures higher than 200°C. This phenomenon may refer to the occurrence of chlorination reaction

*化学研究部 Chemical Safety Research Division

of the element. On the occasion of presence of the halide of the element concerned in the reaction system, the reaction is much enhanced, and the temperature at which the reaction begins falls to a much lower level.

Thus, it is presumed that, when a rare earth element is defatted, pulverized or ground in the presence of a halogen-containing solvent, a halogenation reaction may arise between the element and the solvent, then the reaction gradually gets to proceed explosively in the presence of the halide of element which is the reaction product, because the halide acts as a sort of auto-catalyst on the decomposition reaction of the halogen-containing solvent.

Keywords; Rare earth element, Halogen-containing solvent, Flon-113, Decomposition, Explosion, Metal halide, Auto-catalyst.

3.1 まえがき

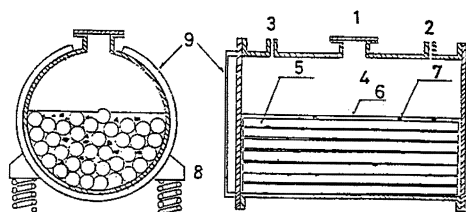
希土類元素とは、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及び Lu の、すべて 3A に属する、17 元素からなる元素群をいう。

希土類元素は原子炉材料または電磁気材料（例えば超磁性体）用素材として最近盛んに使用されるようになってきた金属様物質である。

最近、超磁性体用素材である Fe と Nd からなる合金塊 (Fe 20% - Nd 80%) を粉碎する際、作業の安全（特に空気雰囲気による酸化爆発の防止）を図ろうとして、粉碎機の外部を水冷するほか、内部空間を窒素置換し、さらに粉碎媒体として不燃性溶剤であるフロン 113 (CCl₂F - CClF₂) を用いたにも拘らず、当該粉碎機が突然爆発して労働者が死傷する災害が生じた。

事故経過ならびに事故後の実験的知見からして、この事故原因は通常の可燃物の空気中における酸化爆発に基づくものではなく、金属、特に Nd が、含ハロゲン溶剤と爆発的反応を起こしたことによるもののように見受けられる。というのは、上記事例によく似たケースとして、特に Al 等の三価金属ないしそれらの合金をトリクレンや四塩化炭素等の含ハロゲン溶剤中で洗浄あるいは粉碎・研磨中、ときに爆発事故を起こすことが知られているからである。

一方、希土類元素のもつ危険性として、文献にて含ハロゲン溶剤との接触を禁忌している場合が多いが、それらの実態についての報告例はほとんどない。そこで本研究においては、この種の事故をもたらす反応機構を明らかにすることを第一の目的とするとともに、併せて個々の希土類元素の含ハロゲン溶剤との反応性（すなわち危険性）を明らかにすることにより、今後の災害発生防止上有益な知見として役立てることを第



1. alloy inlet; 2. N₂ inlet; 3. N₂ outlet; 4. N₂ gas; 5. iron rod; 6. flon-113; 7. alloy; 8. oscillator; 9. water-jacket

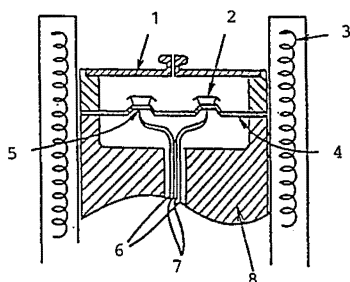
Fig. 1 Structure of the vibrating rod mill.
振動ミルの構造

二の目的として、全 17 種のうち、粉状試料として入手可能な La, Nd, Sm, Gd, Ho 及び Er の 6 元素についてそれらの各々と四塩化炭素（代表的な含ハロゲン溶剤として採用、以下 CCl₄ と記す）の混合物を主な測定対象として摩擦感度試験並びに密封セル DSC 測定による熱分析を行い、次いで希土類元素の酸化発熱性状をみるため、(希土類元素 + 空気) 系に対する開放セル DSC 測定による熱分析を行った。

3.2 事故の概要

振動ミル (Fig. 1, 内容積 94L) を用いて Fe 20% - Nd 80% なる組成の合金の粗砕塊を粉碎しようとした。その際、振動ミルの外側を水冷するほか、内部空間を窒素置換し、さらに粉碎媒体として不燃性溶剤であるフロン 113 をミル内に注入することにより、合金の空気による酸化を防止する対策を万全に講じてから粉碎を開始したにも拘らず、約 1 時間後にミルが突然爆発する事故が生じた。

事故原因としては、当時、ミル内部空間の窒素置換が不十分であった上に、密閉容器中でフロン 113 が



1. lid; 2. sample pan; 3. electric furnace; 4. thermoelectric disc; 5. chromel disc; 6. chromel wire; 7. alumel wire; 8. heating block

Fig. 2 Structure of a DSC of heat-flux type.
熱流速方式の DSC の原理

粉碎熱により酸化したため、粉碎用鋼製ロッド間及びロッドと粗砕塊間に摩擦熱が生じ、Nd とハロゲンが急激に反応して爆発するに至った等の状況が生じたものと考えられた。

3.3 実験及び考察

3.3.1 (Nd+CCl₄) 系の摩擦感度

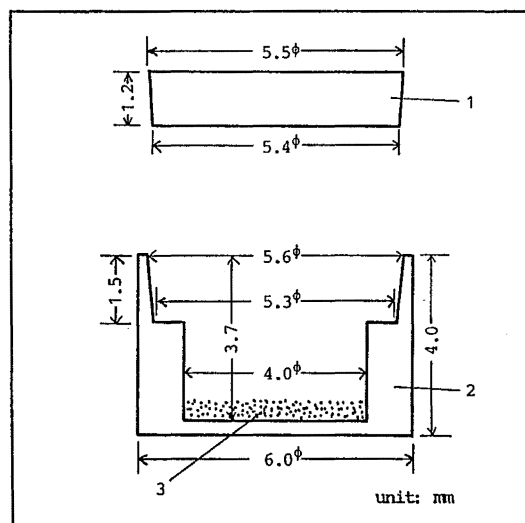
希土類元素の代表として Nd を選び、BAM 式摩擦感度試験機を用いて、Nd のみ (すなわち空気共存下) の場合及び Nd に CCl₄ を加えた場合につき、摩擦感度をみたところ、いずれの場合にも、粉末状 Nd が摩擦により薄く延伸されて金属光沢をもつ新しい面が生ずることが観察されたのみで、発火はみられなかった。JIS 規格の標準条件程度の摩擦強度では少量の Nd 試料の発火をもたらす程の摩擦熱は生じないのであろう。

3.3.2 (希土類元素+CCl₄) 系の密封セル DSC 測定

La, Nd, Sm, Gd, Ho 及び Er の 6 種の希土類元素につき、各々 3 ~ 4 mg をとり、これに 5 ~ 6 mg の CCl₄ を加えて、希土類元素の含ハロゲン溶剤との (ハロゲン化) 反応性をみるための一モデル実験として、密封セル DSC 測定を行った。

測定に使用した DSC は熱流束方式の TA インstrument 社製 910 型である (Fig. 2)。試料容器として SUS304 製密封セルを用い (Fig. 3)、昇温速度として 10K / 分を採用した。

結果を Fig. 4 ~ 9 に示す。なお、(当該希土類元素+空気) 系についての DSC 曲線も各図中に併記してある。各系の発熱挙動をみる上で参考となるよう、発熱開始と認められる温度が各系毎に記載してある。



1. lid, which is stuffed into the cell to seal up the sample; 2. cell; 3. sample, which assumes such an appearance, before the DSC measurement, that the metal powder is somewhat dampened with carbon tetrachloride.

Fig. 3 Structure of a SUS sealed-cell used in the DSC measurement.
DSC 測定に用いられる SUS 製密封セルの構造

いずれも、200°C から 250°C にかけて発熱を開始し 350°C 付近で激しい塩素化反応を生ずることがわかる。発熱開始は、いずれの元素についても、突然という感じで始まるが、特に Sm の場合、それは急激に生ずる。6 元素のうち、発熱挙動が最も激しいのは、高温になってからの反応ではあるが、Nd である。

3.3.3 希土類元素のハロゲン化反応に及ぼす当該元素ハロゲン化物の共存効果

上述したように、Al 等の三価金属に対し、含ハロゲン溶剤が共存している条件下で、洗浄・粉碎・研磨等の処理を行うと、往々にして爆発事故を生ずることが知られているが、その種の事故をもたらす反応機構として、金属と含ハロゲン溶剤 (有機ハロゲン化物) が共存すると、まず、系にハロゲン化金属が生じ、次いでこれが触媒として働いて金属のハロゲン化反応を促進するため、ハロゲン化金属がある程度蓄積するための所要時間に相当する誘導期を経たのち、上記反応が爆発的に生ずることが知られている^{1),2)}。

例えば、(Al+CCl₄) 系においては、まず CCl₄ が (1) 式のように解離してラジカル・Cl を生じ次いでこれが Al と反応して、(2) 式のように AlCl₃ を生じ

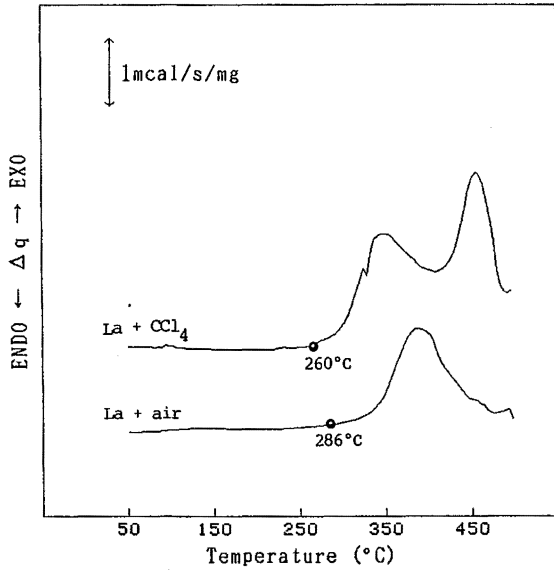


Fig. 4 Sealed cell-DSC of (La + CCl₄) system and open cell-DSC of (La + air) system.
(La+CCl₄) 系の密封セル DSC と (La+空気) 系の開放セル DSC

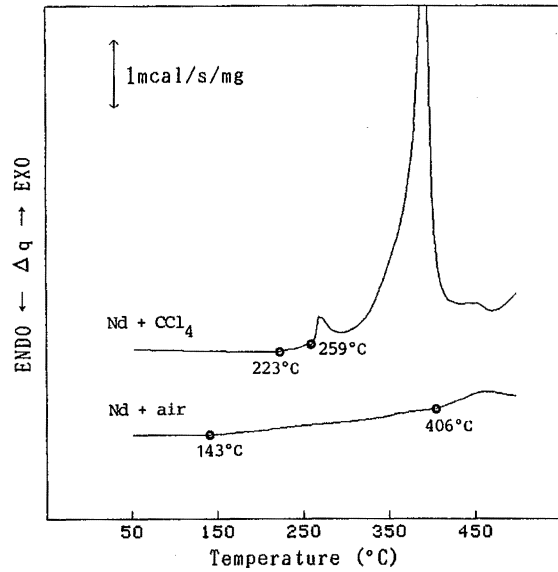


Fig. 5 Sealed cell-DSC of (Nd+CCl₄) system and open cell-DSC of (Nd+air) system.
(Nd+CCl₄) 系の密封セル DSC と (Nd+空気) 系の開放セル DSC

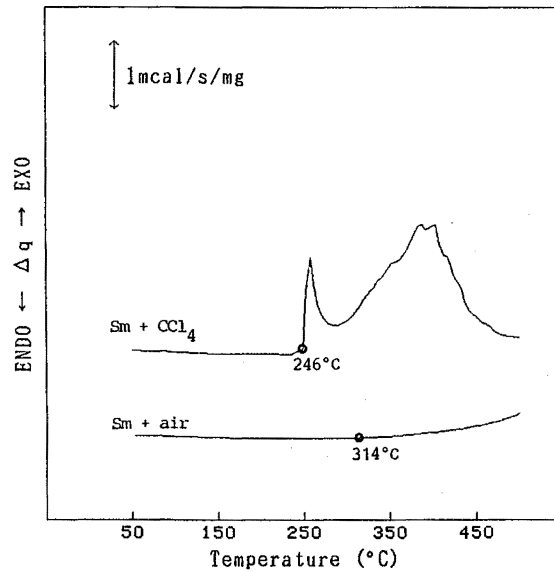


Fig. 6 Sealed cell-DSC of (Sm+CCl₄) system and open cell-DSC of (Sm+air) system.
(Sm + CCl₄) 系の密封セル DSC と (Sm+空気) 系の開放セル DSC

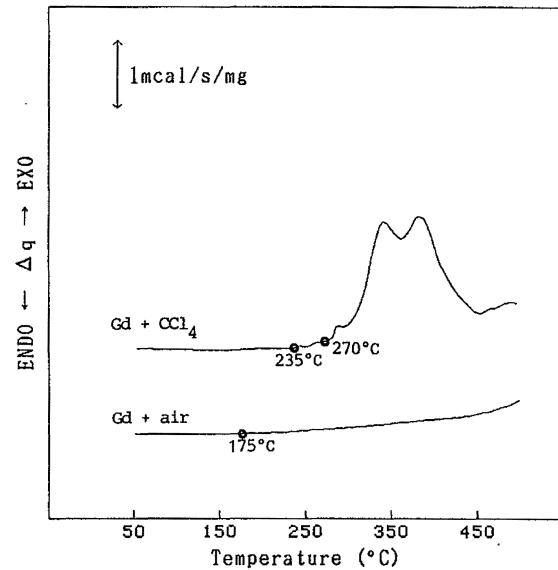
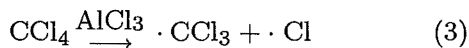
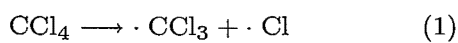


Fig. 7 Sealed cell-DSC of (Gd+CCl₄) system and open cell-DSC of (Gd+air) system.
(Gd+CCl₄) 系の密封セル DSC と (Gd+空気) 系の開放セル DSC

ると考えられている。



(1) 式は吸熱反応なので、原則として反応を加速するには系を加熱して・Clの生成を促進させる必要がある。しかしながら、ハロゲンラジカルを生成する(1)式が律速段階なのであるから、同ラジカルの生成を、(3)式のように、促進する微量のハロゲン化金属をあ

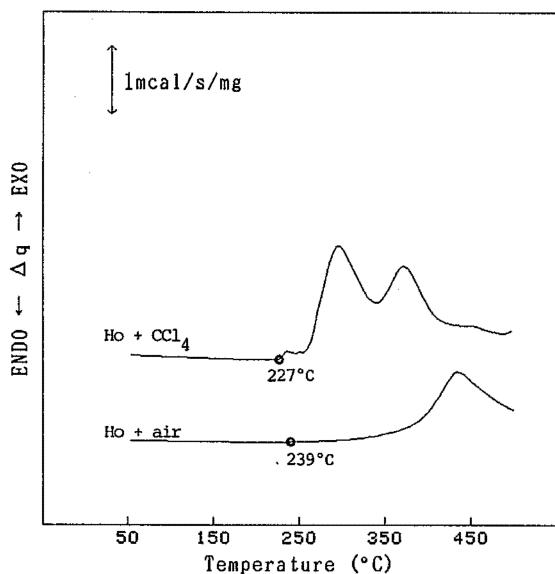


Fig. 8 Sealed cell-DSC of (Ho+CCl₄) system and open cell-DSC of (Ho+air) system.
(Ho+CCl₄) 系の密封セル DSC と
(Ho+空気) 系の開放セル DSC

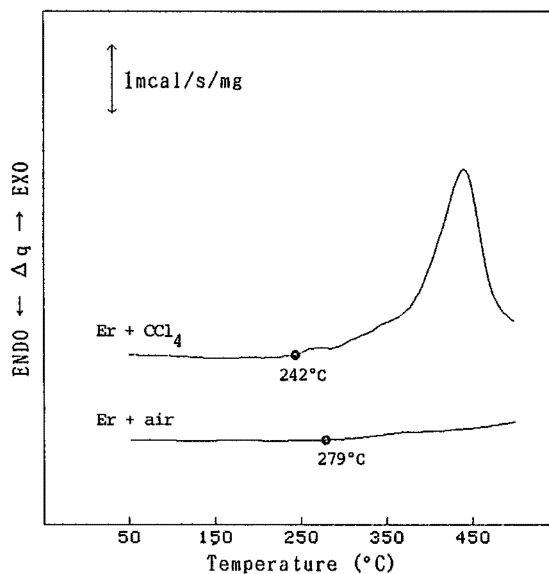


Fig. 9 Sealed cell-DSC of (Er+CCl₄) system and open cell-DSC of (Er+air) system.
(Er+CCl₄) 系の密封セル DSC と
(Er+空気) 系の開放セル DSC

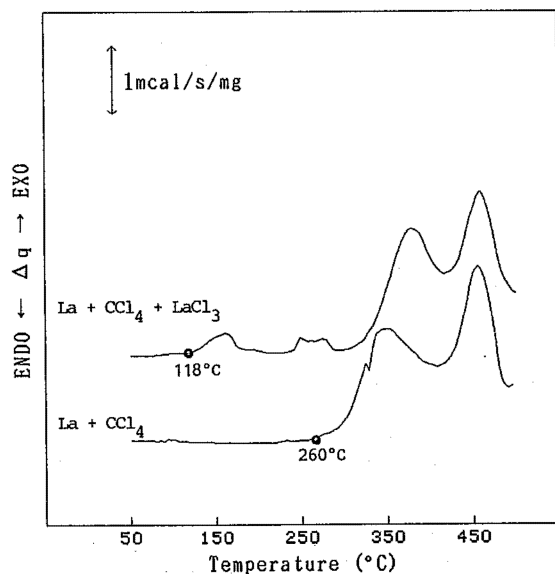


Fig. 10 Effect of LaCl₃ on chlorination of La.
La の塩素化に及ぼす LaCl₃ の共存効果

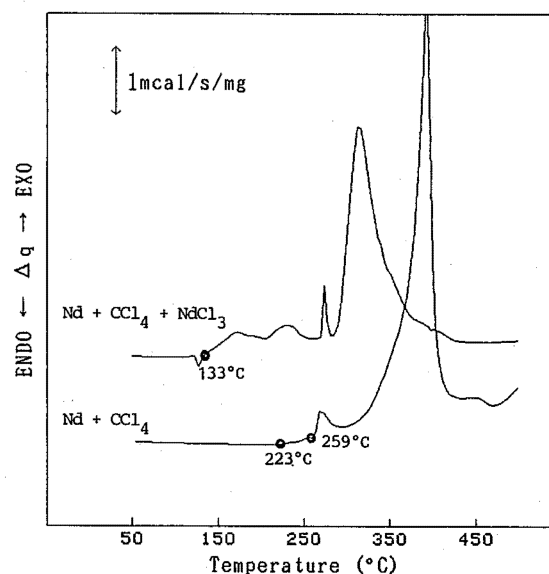


Fig. 11 Effect of NdCl₃ on chlorination of Nd.
Nd の塩素化に及ぼす NdCl₃ の共存効果

らかじめ系に添加しておけば誘導期は短縮されるはずである。その種の物質が存在すると、比較的低温においても反応が進行し、水分や酸化皮膜の影響もほとんどなくなるとされている¹⁾。

そこで、(希土類元素+CCl₄)系にさらに当該元素の塩素化物(MCl₃で示す)を約1mg加えた(希土

類元素+CCl₄+MCl₃)系について密封セルを用いたDSC測定を行った。

結果をFig. 10～15に示す。各系の発熱挙動をみる上で参考となるよう、発熱開始と認められる温度が各系毎に記入してある。なお、比較のため、(希土類元素+CCl₄)系についてのDSC曲線(Fig. 4～

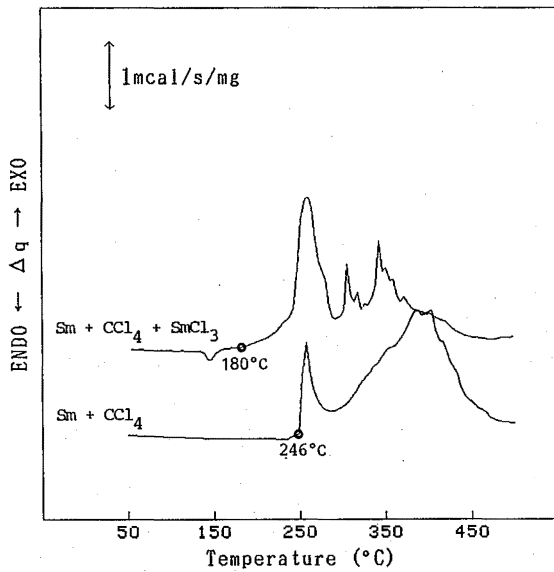


Fig. 12 Effect of SmCl_3 on chlorination of Sm.
Sm の塩素化に及ぼす SmCl_3 の共存効果

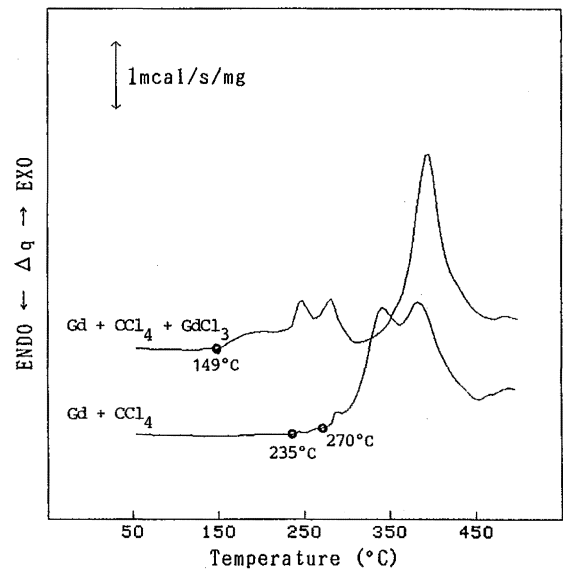


Fig. 13 Effect of GdCl_3 on chlorination of Gd.
Gd の塩素化に及ぼす GdCl_3 の共存効果

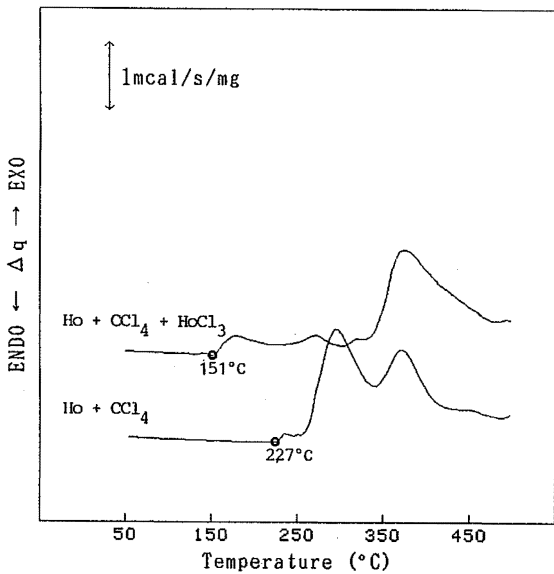


Fig. 14 Effect of HoCl_3 on chlorination of Ho.
Ho の塩素化に及ぼす HoCl_3 の共存効果

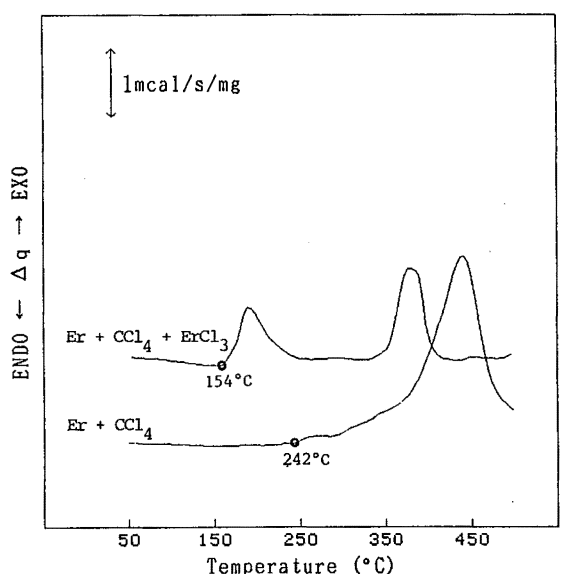


Fig. 15 Effect of ErCl_3 on chlorination of Er.
Er の塩素化に及ぼす ErCl_3 の共存効果

9に相当)も各図中に併記してある。これらの図に明瞭に認められる傾向は、Laの場合を除いて一般に発熱ピークが低温側にシフトする、つまり低温領域において発熱(反応)が始まり、かつ低温領域において反応が終了してしまうことである。個々の元素について、以下、それぞれの発熱性状を述べてみると、Laにおいては、第一発熱ピークが低温側に崩れて、その程度は弱いものの、約 118°C 付近から発熱

が始まること;Ndにおいては、全般に発熱ピークが低温側にシフトし、発熱開始温度が 133°C 付近に低下すること;Smにおいては、主として低温領域において反応が終了してしまうこと;Gdにおいては、双子ピークのうちの低温側ピークが崩れて、 149°C 付近から発熱を開始すること;Hoにおいても、Gdと同様、双子ピークのうちの低温側のピークが崩れて、 151°C 付近から発熱を開始すること;Erにおいては、

主発熱ピークが割れて、低温側に新しい発熱ピークが現れること；等がみられる。

3.3.4 希土類元素の酸化発熱性

希土類元素の酸化発熱性状をみるために、SUS304製密封セルの蓋を取り除いて、試料を常圧の空気雰囲気にさらしつつ、他は同一条件として、DSC測定を行った。

結果をFig.4～9に示す。以下、個々の元素について、それぞれの酸化発熱性状を述べてみると、Laにおいては、高温においてであるが、酸化が明瞭に生じること；Ndにおいては、その性状は弱いものの、酸化が比較的低温から生ずること；Smにおいては、その酸化性状は他に比して弱いこと；Gdにおいても、その酸化性状は比較的弱いこと；Hoにおいては、Laと同様、高温において酸化が明瞭に生じること；Erの酸化性状は比較的弱いこと；等がみられる。

3.4 結 言

本測定によって、希土類元素（金属）に CCl_4 を共存させると、 200°C 以上の温度レベルで塩素化反応が始まること、及び、結果として生ずる金属塩化物が共存すると、この反応は促進され、反応開始温度は 100°C 台に低下するに至ること、が確かめられた。

そこでこの種の事故をもたらす事故原因としては、含ハロゲン溶剤中で希土類金属を含む材料に対して洗浄・粉砕等の処理を行うと、一定時間経過後にハロゲン化反応生成物である当該金属のハロゲン化物が微量ながら生ずるとみられるが、このものは含ハロゲン溶剤を分解する性質をもついわゆる自触媒 (auto-catalyst) なので、反応生成物が蓄積して行くにつれて当該反応がますます加速されるという自触媒型分解反応が進行することになり、究極において金属のハロゲン化反応が爆発的に生ずる結果となる、との反応機構が最も有力なもののように思われる。

本研究において供試した元素数は極めて限られたものでしかなかったが、今後他の元素についても同様な測定を行うことは容易であろうと思われる。

(平成5年2月1日受理)

参 考 文 献

- 1) 安川三郎, “有機ハロゲン化物に対するアルミニウムの挙動に関する研究”, 金属表面技術, 21 (1970), 304-311.
- 2) 駒宮功額, “実験室での化学災害例”, 化学と工業, 44 (1991), 363-367.