

6. 新磁性素材物質の粉じん爆発危険性*

松田東栄**

6. Dust Explosion Hazards of New Magnetic Materials*

by Toei MATSUDA**

Abstract; A dust explosion test facility has been constructed to give comparable data for rates of pressure rise with a standard 1m^3 chamber described in ISO 6184/1. The facility uses a 30l spherical chamber, circumferentially flanged with a pneumatically raised upper hemisphere to allow easy cleaning between tests. It can be used to measure lean and rich limits of explosibility, explosion pressure, rate of pressure rise and limiting oxygen concentration for an explosion. The test variables influencing the explosion parameters were examined. The time delay between the closing of the air injection valve and the activation of the chemical ignitor is essential in determining the turbulence intensity of the mixture at ignition, and was fixed to 130 ms in the present tests. By use of the facility, the explosion characteristics of new magnetic material dust/air mixtures have been determined. The new magnetic materials tested were neodymium-iron-boron alloy ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), samarium-cobalt alloys (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$), samarium-iron-nitrogen alloy ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{N}_3$) and iron carbide fine powder. The test results are summarized in Table 1, showing relatively weak explosion severity with higher explosion sensitivity. The limiting oxygen concentrations were measured by diluting the dust/air mixtures with nitrogen. Some fine dust clouds were ignited spontaneously while dispersing with high pressure air, indicating that their limiting oxygen concentrations for an explosion were $\sim 0\%$.

Explosion reactions of metal alloys including rare earth metals were discussed, and in conclusion the test facility with a 30l spherical chamber has been found to be very useful for evaluating dust explosion hazards of new materials.

Keywords; Dust explosion, New magnetic material, Rare earth metal alloy

6.1 ま え が き

いわゆるハイテクと呼ばれる最近の高度先端技術には、何らかの形で粉体技術が不可欠の場合が少なくない。機能性物質、強磁性材料、情報電子材料などの新素材物質が、超微粉や微粉体などの粉体とし

て産業界では利用される傾向がある。しかし、これらの粉体が可燃性である場合は、粒径が小さくサブミクロン級になるほどに、粉じん爆発の潜在的な危険性が増す。熾烈な技術開発競争や生産を急ぐあまり、素材物質の粉じん爆発危険性などは十分考慮されることなく製造されたりして、災害に至る例も依然として少なくないが、粒径が極微になると空気に触れただけで自然発火するものもあり、深刻な生産障害になる場合もある。

*平成3年12月4日第24回安全工学研究発表会において
一部発表

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

これらの粉じんの火災・爆発の危険性評価は、災害を未然に防ぐ予防の面からも重要なテーマであるが、評価方法には大きな問題がある¹⁾。現在、粉じん爆発危険性は、粉じん爆発試験を行って、それらのデータに基づいて評価する方法が、工学上での国際的な動向であるが、その基礎データとなる爆発特性値は、測定装置並びにその方法の違いによって、一般に大きな影響を受ける。粉じん爆発現象そのものが、粉じん自体の燃焼性（爆発性）と雰囲気条件（粉じんと空気混合気の組成、乱れ、着火源、爆発空間の大きさ、など）に大きく影響されるので、通常、層流条件での実験を除いて、爆発試験結果はすでにこれらの影響を受けた結果としてのデータが提示されるわけであり、評価の目的である、本来の意味での粉じん固有の爆発特性ではありえないことになる。その点では、粉じん爆発危険性は、その粉じんを扱う生産工程の条件に大きく依存することになる²⁾。

粉体ばかりでなく各種化学物質等の移送の激しい国際社会では、粉じん固有の爆発危険性データは輸送・貯蔵時等の安全を確保する上でぜひ必要なことで、そのため、爆発試験における測定条件を一定にして測定した爆発特性値データを、粉じん（固有）の危険性データとして認定しようとする傾向がある。これにはほぼ該当する国際規格として、ISO-6184³⁾が知られているが、その試験装置は内容積が 1 m³の円筒爆発容器を使用するものである。爆発試験の測定条件は、当然ながら生産工程とほぼ同じものである必要があるし、できれば、最悪条件での試験が望ましい。これらの点を考慮して、ISO 規格が決定されたものであろうと思われるが、当所では 419ℓ大型爆発試験装置を用いてそれに匹敵する爆発特性値の測定に成功している⁸⁾。しかし、爆発容器が大型化すると、試験の労力、時間ともに増大し、実験室で容易に試験できる小型装置の必要性が切望される。開発段階の新素材物質のように試料が大量に入手できない場合や試料が貴重、高価な場合などは、特に痛感される。このような観点から、ASTM⁴⁾、VDI⁵⁾などではスイスで開発された 20ℓ球形爆発容器を使用した測定法を規定しているが、本研究では 30ℓの球形粉じん爆発試験装置を製作し、それを用いて粉じん爆発危険特性値を測定することにした。

以下、同装置の概要と測定法の検討について記述し、この装置及び垂直管装置⁷⁾を使用して、2, 3の新磁性素材物質の粉じん爆発危険性を検討したので報

告する。

6.2 30ℓ球形粉じん爆発試験装置

6.2.1 装置の概要

30ℓ球形粉じん爆発試験装置は、ISO 規格の 1 m³試験装置に相当するデータが実験室規模で簡便に測定できるように製作されたものである。このような目的のためには、放熱条件を勘案して、爆発容器容積が最低で 20ℓは必要であることが報告されている⁵⁾、30ℓ球形装置はこの条件を十分満たしている。

装置の概略を Fig. 1 に示す。内容積 30ℓの球形容器 (1) は SUS304 製で、ガラス製観察窓 2 個を備えている。試料粉および着火源の充填並びに爆発後の清掃などのために、容器は半球状に二分割し、上部半球を空気圧駆動で上方へ持ち上げ、開放できる構造にした。10 bar・G に圧縮空気を充填したほぼ同容積の空気貯槽 (2) を別に用意し、その圧力を電磁弁 (3) を通して球形容器内に開放、噴射することによって、粉じん・空気混合気を形成させるものである。秤量した試料粉は、傘型反射板 (4) 下にほぼ均一に置いて、分散させた。かくして形成される粉じん混合気の着火は、化学着火剤（火薬）を着火源 (5) として容器内中心部で起爆した。容器内圧力が大気圧 (0 bar・G) で起爆できるように、試料粉の分散用として投入する空気量に見合うだけ球形容器内はあらかじめ真空ポンプ (6) で減圧にし、減圧度 (0.61 bar) は

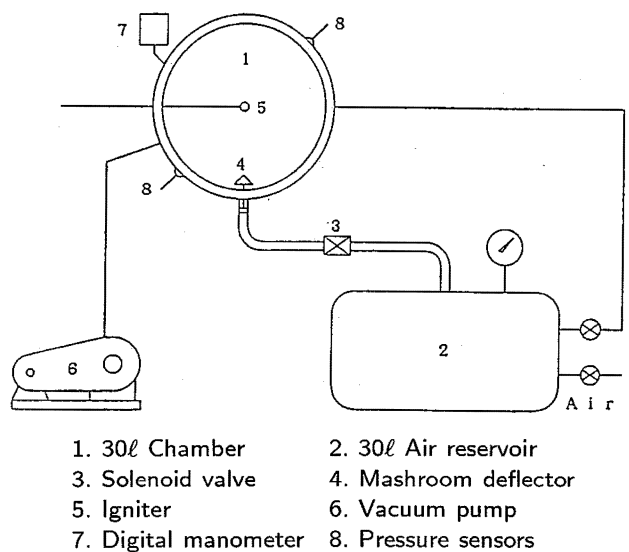


Fig. 1 30ℓ spherical explosion test chamber
30ℓ球形爆発試験装置

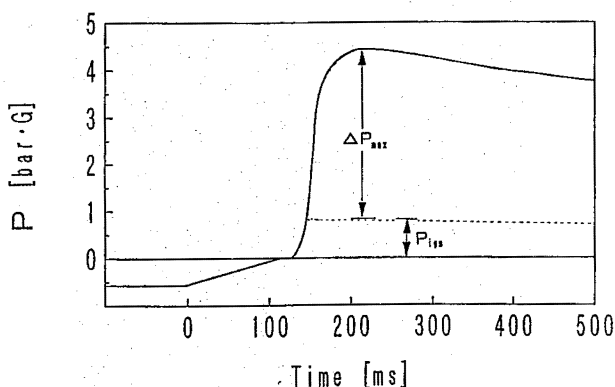


Fig. 2 Pressrue-time curve for an explosion
 ΔP_{max} : maximum explosion pressure,
 P_{ign} : pressure rise due to ignition source
 爆発試験における圧力曲線
 ΔP_{max} :最大爆発圧力 P_{ign} :着火源による圧力

デジタル真空計 (7) で確認した。放出空気量は、電磁弁の開放時間によって決まり、その時間は電子タイマーで制御した。同じく、着火源の起爆時間もタイマーで制御した。起爆時の圧力変化は2個の動圧力センサー (8) で検出した。酸素濃度を変化させて測定する場合は、試料粉の吸い込みを生じないように慎重に容器内を0.93 barまで減圧し、分散用貯槽内ガスを調整してそのガスを球形容器に充填し、上記の一般的操作を行った。かくして、分散用ガスと容器内ガスは、同組成のものとする事ができた。酸素濃度の測定には、デジタル式吸着酸素濃度計を使用した。

6.2.2 測定条件の決定

Fig. 2 は、30ℓ球形装置における爆発圧力波形の例で、任意の粉じん濃度の試料粉を容器内に分散した後、さらに一定の時間後着火源を起爆して粉じん爆発を生じた場合を示す。この場合の最大爆発圧力は、着火源による圧力上昇 (P_{ign}) を差し引いた差圧 (ΔP_{max}) で表し、最大圧力上昇速度は圧力上昇曲線の最大傾き (dP/dt)_{max} になる。ただし、着火源に基づく (dP/dt)_{max} が粉じんのそれを上回る場合は注意が必要である。最大爆発圧力及び最大圧力上昇速度の各最大値は、粉じん爆発の激しさを表す特性値として知られており¹⁾、これらは粉じん濃度に大きく依存する。

測定条件の中で、爆発特性値に影響する要因は多数あるが、測定容器の大きさなどに起因する乱れの規模は装置が決まれば必然的に限定されるので、コントロール可能な大きな要因の一つは乱れのレベルにな

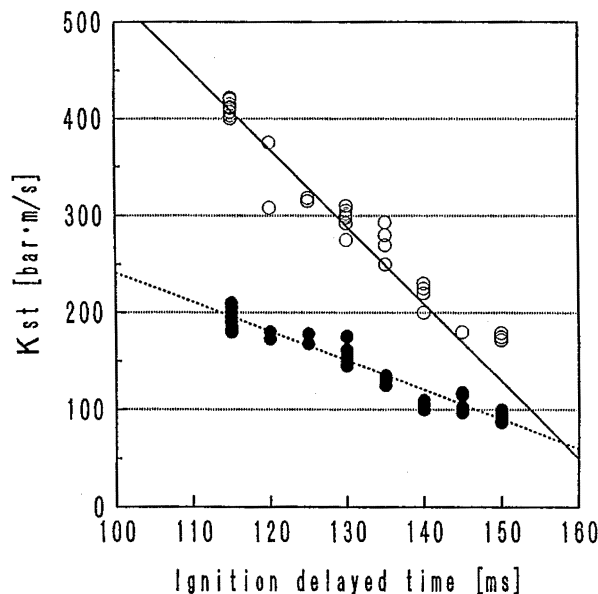


Fig. 3 Effect of ignition delayed time on K_{st}
 ● Lycopodium, ○ Tinuvin-320
 K_{st} に及ぼす着火遅らせ時間の影響
 ● 石松子, ○ Tinuvin-320

る。これについては、すでに419ℓ大型爆発試験装置において検討したように⁸⁾、粉じん混合気の起爆時点での乱れ特性によって、特に乱流燃焼速度に対応する最大圧力上昇速度は大きな影響を受ける。すなわち、爆発装置の仕様や粉じんの分散方法が異なると、乱れ特性が異なり、爆発特性値は大きな影響を受ける。ここでは、装置の較正を行う上で、最も重要な爆発特性値として最大爆発圧力上昇速度 (または、爆発容器の容積を V として、最大圧力上昇速度 (dP/dt)_{max} を次式で換算した値、 $K_{st} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$) に限定し、標準粉体として推奨されている石松子とプラスチック酸化防止剤 (ベンゾトリアゾール化合物、チバガイギー社商品名 Tinuvin-320) を用いて、文献値 (それぞれ、151, 292 bar·m/s) と同等の K_{st} 値が得られるように測定条件を決定した⁸⁾。

Fig. 3 は、30ℓ球形装置で圧縮空気を放出するための電磁弁を開放してから、着火源を起爆するまでの時間 (着火遅らせ時間; タイマー設定時間) が、 K_{st} 値に及ぼす影響を示す。ただし、ある遅れ時間で最大の K_{st} 値を与える粉じん濃度を予め決定しておき、その最適粉じん濃度で測定した。これによると、両者の粉体とも着火遅らせ時間にはほぼ比例して K_{st} 値は減少し、着火遅らせ時間とともに急激に K_{st} 値が減少した419ℓ大型試験装置の場合⁸⁾ とは、大きな相違が

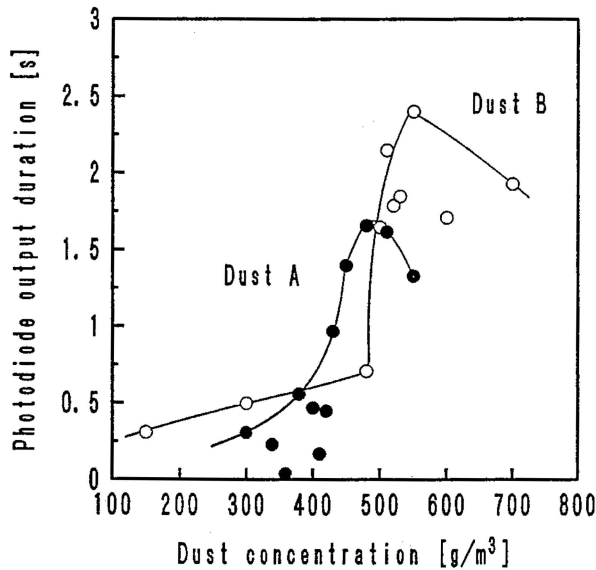


Fig. 4 Photodiode output duration vs. dust concentration in a vertical tube apparatus⁷⁾
 垂直管装置における発光時間と粉じん濃度の関係

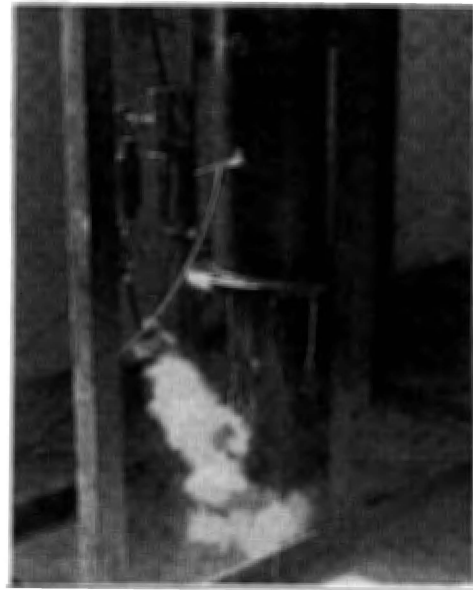


Photo 1 Non-ignition in a vertical tube apparatus for dust A (Nd-Fe-B)
 垂直管装置における不着火の例

ある。その原因は、30ℓ球形装置では、比較的容積が小さく、噴射空気量が多いため、乱れ特性の時間的減少が小さいためであろうと思われる。

かくして、Fig. 3の結果から、30ℓ球形装置では着火遅らせ時間を130 msにタイマーを設定すれば、石松子及び上記のプラスチック酸化防止剤の K_{st} が文献値に一致した値が得られることがわかる。なお、この場合の空気放出時間はタイマー設定時間で90 msで、実測した圧力/時間曲線上では125~130 msであった。同じく、着火遅らせ時間は、140~145 msに対応した。実質的に起爆する時間は、容器内圧力が大気圧に達してから10~15 ms後となる。

6.3 新磁性素材の粉じん爆発特性

6.3.1 試料

近年、永久磁石は希土類系化合物磁石によって性能が著しく飛躍し、半導体の進歩と並んでOA（オフィスオートメーション）機器、小型精密家電機器などの発展を支える原動力になっている。しかし、これらの合金素材は製造段階で微粉として扱われ、一般に酸化しやすいために、発火事故がしばしば発生し、さらには粉じん爆発に至る危険性があるので、それらの危険性を検討した。

爆発実験に使用した試料は、サマリウム・コバルト系 (SmCo_5 および $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$)、ネオジウム・鉄・ホ

ウ素系 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)、及びサマリウム・鉄・窒素系 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{N}_3$) の金属間化合物であるが、実際の組成は添加金属や粒子間の充填合金組成、焼結体またはインゴットの微粉化過程で吸蔵させる水素の有無・量によっても異なるようである。ここで使用した6種の試料A~Fの各平均組成は、試料A ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_6$, d_{50} (平均粒径) = $3\mu\text{m}$, ρ (比重) = 7.5), B ($\text{SmCo}_{5.8}\text{Fe}_{1.3}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}$, $d_{50} = 4\mu\text{m}$, $\rho = 8.5$), C ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{Fe}_3\text{Cu}_4\text{Ce}_2$, $d_{50} = 205\mu\text{m}$, $\rho = 8.4$), D (同左, $d_{50} = 6\mu\text{m}$), E ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, $d_{50} = \mu\text{m}$, $\rho = 7.4$), F (同左, $d_{50} = 2\mu\text{m}$) であった。

これらの試料に加えて、磁性記録媒体の一つである鉄系磁性粉（炭化鉄、鉄分85%以上、 $d_{50} = 0.2\mu\text{m}$ 、針状）を試料Gとして使用した。

6.3.2 垂直管装置を用いた実験

手始めに、化学混合物（熱量5 kJ）を着火源とする100ℓ垂直管装置⁷⁾を用いて、試料A, Bの爆発下限濃度を測定した。同装置では、圧縮空気によって試料粉の分散を行うが、起爆前の粉じん混合気はほとんど乱れを伴わず、下端開放、上端閉鎖の装置条件での上方火炎伝ばが観察できる特徴がある。Fig. 4は、垂直管に取り付けたホトセンサーによる火炎発光時間と試料A, Bの粉じん濃度の関係を示し、発光時間が急激に減少する時点での粉じん濃度を爆発下限

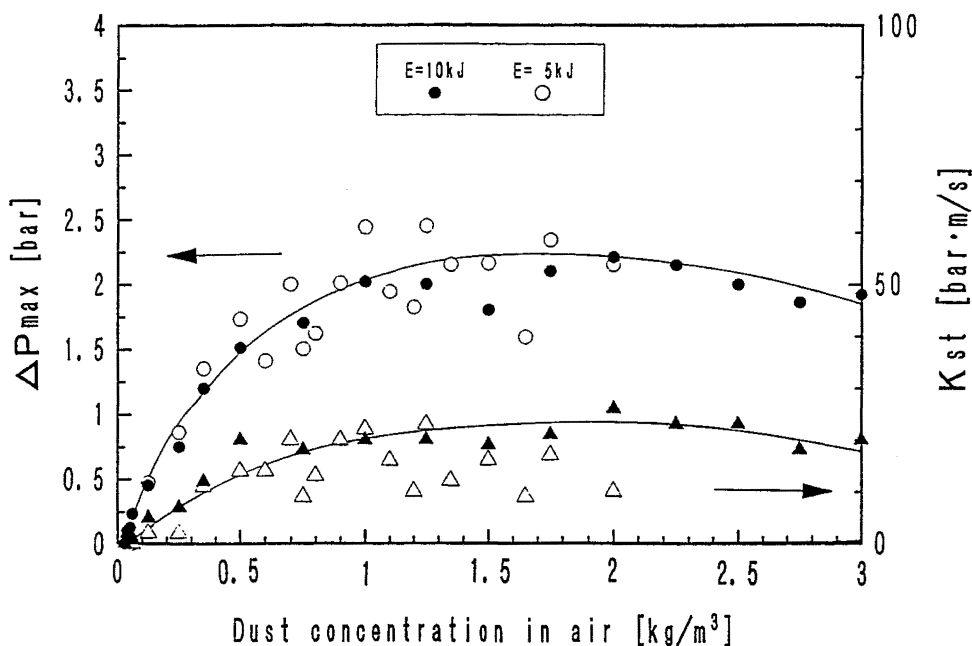


Fig. 5 Explosibility data for dust B (Sm-Fe-Co) with different ignition energies
着火源エネルギーを変化させた場合の粉じん B の爆発特性データ

濃度とみなすことができる。図から、試料 A, B の爆発下限濃度は、それぞれ、420 および 500 g/m³であった。火炎は垂直管上端まで達する正常な上方伝ば火炎で、閃光に近い明るい火炎を成したが、火炎の一部には火の粉のような軌跡がいくつか観察された。また、出力の大きさから、試料 B の方がより明るい火炎を示すことがわかる。Photo 1 は、試料 A の不着火の場合の垂直管下端から落下する火の粉の例を示す。さらに、爆発後床上に沈降して形成した堆積粉じん上で、弱い表面燃焼が継続する様子を観察した。これに空気を吹き付けると、やや赤色を帯びた斑点状の弱い燃焼帯を形成しつつ、燃焼は継続した。これらの観察は、いずれも表面反応形式の金属粒子の燃焼を推定させる。

6.3.3 爆発特性値

次に、30ℓ球形装置を用いて、上記の測定方法に従い、これらの粉じんの爆発特性値を測定した。Fig. 5 は、化学混合物（火薬）エネルギー 5 または 10 kJ の着火源を用いた場合の試料 B の粉じん濃度と爆発圧力並びに K_{st} の関係を示す。測定データはかなりばらついているが、二つの着火源の影響はほとんど受けないのである。最大爆発圧力 (ΔP_{max}) は 2.4 bar, K_{st} 値は 30 bar·m/s 以下であることから分かるように爆発の激しさは比較的弱い。ここではさしあ

たり、0.1 bar 以上の爆発圧力を生じる場合を爆発したとすれば、この場合、試料 B の爆発下限濃度（下限界）は 50 g/m³で、垂直管で求めた値の 1/10 に過ぎない。また、重金属を含む金属の燃焼反応の化学量論組成濃度は比較的高いが、最大爆発圧力を与える最適粉じん濃度と比較しても、下限濃度は著しく低い。これらの差異は、粉じん混合気の乱れの有無に起因する要因も否定できないが、むしろ、その爆発発生の判定基準に大きな相違があることによるものである。およそ、0.1 bar のような僅小の発生圧力は、沈降粉じんの表面燃焼による温度上昇や着火源近傍でのわずかな燃焼によっても発生する恐れがある。これを、垂直管装置で観察したような大きな上方伝ば火炎と比較すれば、爆発の判定に大きな差があることは明かである。このように、下限濃度の決定は爆発性有無の基準に依存するが、30ℓ球形装置における下限濃度の判定方法については別報⁹⁾で考察した。

以後の実験では、ISO 規格標準の 10 kJ の化学混合物を着火源として測定した。試料 A の爆発特性の測定の結果では、 $\Delta P_{max} = 3.5$ bar, $K_{st} = 120$ bar·m/s, 爆発下限濃度 = 60 g/m³であった。試料 A, B の結果を比較すると、粒度分布は異なるとしてもほぼ同等の平均粒径を示す両者では、最大爆発圧

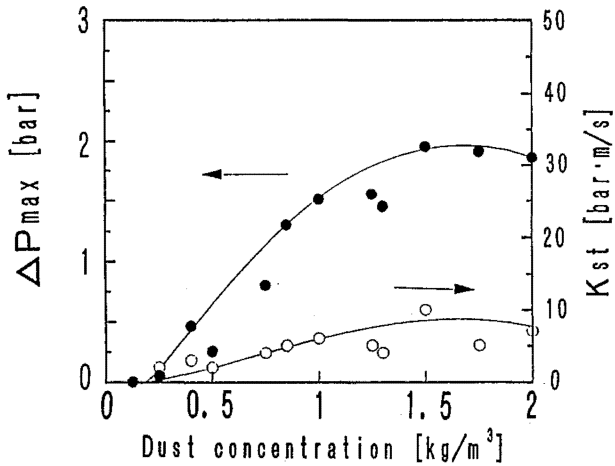


Fig. 6 Explosibility data for dust C (Sm-Fe-Co-Cu-Ce)
試料 C の粉じん濃度に対する爆発特性の変化

力および K_{st} で表される爆発の激しさは、Nd-Fe-B 系の方が Sm-Fe-Co 系よりも大きいようである。しかし、一般に希土類磁性合金は酸化されやすいため、試料の表面酸化の度合いがこれらの結果に影響しているかもしれない。使用した試料の酸化の程度については不明である。

同様に、Fig. 6 は試料 C の ΔP_{max} 、および K_{st} の粉じん濃度に対する変化を示し、Fig. 7 は試料 E, F に対するそれらのデータを示す。これらの結果において、いずれの爆発特性値も比較的小さく、粉じん爆発危険性が大きいとはいえない。しかし、平均粒径 $6\mu\text{m}$ の試料 D、および同 $2\mu\text{m}$ の試料 F では、粉じん濃度が約 500 g/m^3 を越えると、10 bar-G の圧縮空気中で試料を分散中に発火・爆発する現象が見られ、標準条件での爆発特性値は求められなかった。ただし、試料 F について分散中に発火した場合のデータのいくつかを Fig. 7 に区別して表示した。それによると、分散中であるため、混合気の乱れは著しく高く、その影響を受けて K_{st} 値は特異的に高くなる場合が認められる。同じく、最大爆発圧力も高くなる場合がある。乱れの増大によって燃焼が増長されたことになる。このような現象は、着火源がなくとも発火することから、一種の空気圧分散による強制的な自然発火といえよう。また、いずれも平均粒径が比較的小さい場合に起き、大きい場合には発生しないことから、粒子表面積の増大による希土類金属等の酸化反応の促進によるものであらうと思われる。分散圧力を 10 bar-G 以下に低下させると、分散中の

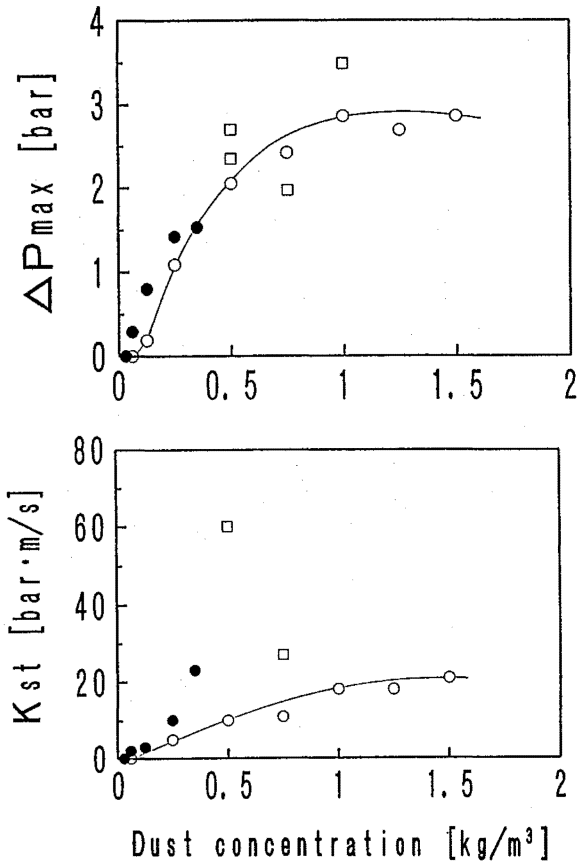


Fig. 7 Explosibility data for dust E (○, Sm-Fe-N, $50\mu\text{m}$) and F (●, Sm-Fe-N, $2\mu\text{m}$), □ : ignition during dispersion
試料 E (○) 及び試料 F (●) の爆発特性データ (□は、試料 F で分散中に爆発したもの)

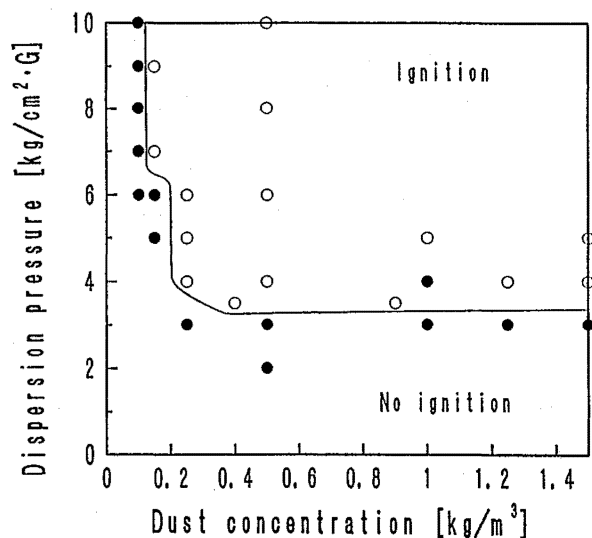


Fig. 8 Domain of spontaneous ignition for dust D (Sm-Co-Fe-Cu-Ce) during dispersion.
試料 D の分散中に爆発する温度と分散圧の領域

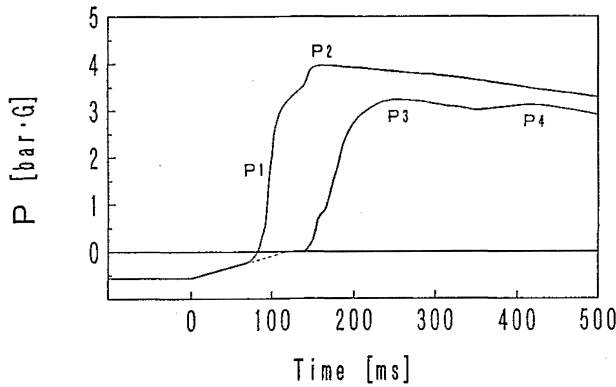


Fig. 9 Pressure-time curves for a spontaneously ignited mixture and for an alloy dust/air mixture
強制自然発火した場合と通常の爆発圧力波形

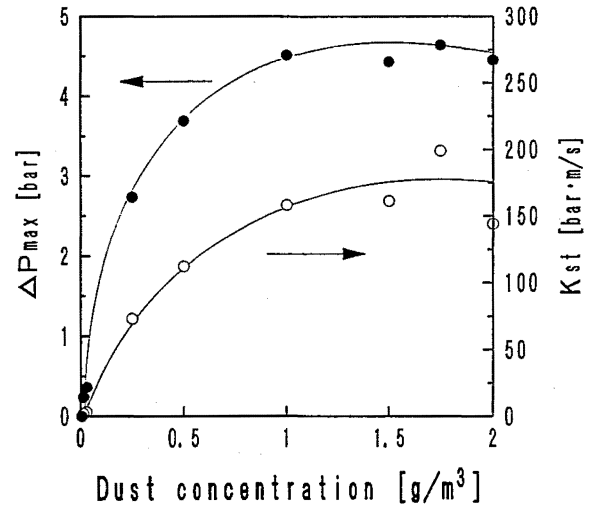


Fig. 10 Explosibility data for iron carbide fine dust
炭化鉄微粉の爆発特性データ

発火は免れた。試料 D について、この発火限界空気圧と粉じん濃度の関係を求めたところ、Fig. 8 に示すように、濃度を増すと次第に強制的に自然発火する最低空気圧力は低下し、約 100 g/m³以上の濃度では 3.5 bar·G で一定であった。粉じん粒子同志の擦り合いで、新しい表面が露出し、酸化反応が進行して発火に至るのではないかとと思われるが、同試料を BAM 式摩擦感度試験機で摩擦による発火の有無を試験したところ、発火は認められなかったため、酸素濃度が決定要因と考えられる。

一方、爆発圧力の時間的変化も特徴あるものであった。その例を Fig. 9 に示す。図において、P1 は空気圧分散によって自然発火した場合で、圧力の立ち上がりは、上記のように乱れの影響を受けて急激であり、P2 は着火源の起爆による圧力上昇を示す。以上は、着火源なしで発火した場合の例であるが、その他の試料については、500 g/m³以上の比較的高い粉じん濃度において、化学着火剤で起爆後、爆発波形は通常の一山のものでなく、二山形状のものが観察された (Fig.9 の P3 および P4, P3>P4 または P3<P4 の場合がある)。このことは、合金成分中の金属に可燃性の差があり、より燃え易い成分が先に燃焼し、燃えにくい成分が後で燃焼したことを推定させる。また、粉じん粒子の組成が必ずしも一様ではなく、発火・燃焼には限界および限界間充填物のような合金組織が関係し、発火・燃焼し易い希土類元素に富む組成とそうでない組成の燃焼の相違が反映したものと思われる。また、高い粉じん濃度では爆発後多数の火の粉を形成し、それらの火の粉の点在する粉じんを再度

分散させると着火源なしで再着火して爆発を起こす危険性があった。爆発後の残さには火炎温度で溶融、融合した粗大粒子が多く含まれており、粒子のあるものは容器壁の金属材質と合金を形成したかのように固着した。

Fig. 10 は、試料 G の粉じん濃度に対して爆発圧力および K_{st} をプロットしたものである。成分の大部分を占める鉄分は、もともと酸化されやすい物質であるが、粉じん爆発の K_{st} で表わされるように、サブミクロン級の粒子では燃焼速度はかなり大きくなるようである。また、爆発圧力カーブは、Fig. 9 の例のように二山、あるいは三山のピークを示した。さらに、ここで使用したものよりも平均粒径のさらに小さい試料では、上記のように、空気圧のみで分散中に発火・爆発を起こす現象が見られた。

6.3.4 限界酸素濃度

空気を窒素ガスで希釈した場合の限界酸素濃度を各試料について測定した。酸素濃度を低下させた場合の爆発の発生の有無の判定を、本報では爆発下限濃度の場合と同様に、爆発圧力が 0.1 bar となるとき酸素濃度を限界酸素濃度とした。Fig. 11 は、試料 A, B の雰囲気中の酸素濃度に対する最大爆発圧力及び K_{st} の変化を示す。酸素濃度の異なる各雰囲気中での爆発特性値は、粉じん濃度によって異なり、特性値はその最大値に対応する最適粉じん濃度で測定する必要がある。このような測定から、試料 C, D 並びに E, F の酸素濃度に対する爆発特性値の変化を、

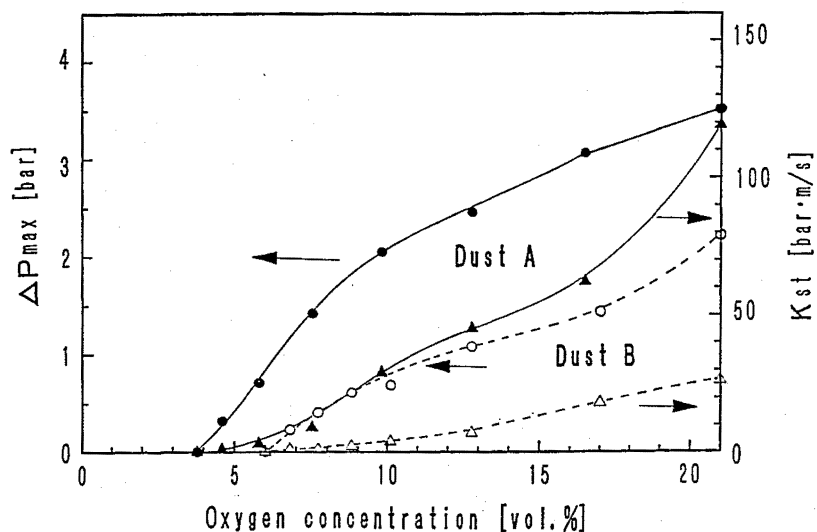


Fig. 11 ΔP_{max} and K_{st} data for dust A (Nd-Fe-B; ●, ▲) and B (Sm-Fe-Co; ○, △) in reduced oxygen mixtures diluted with nitrogen
窒素希釈酸素低減雰囲気中における試料 A (●, ▲), B (○, △) の爆発特性データ

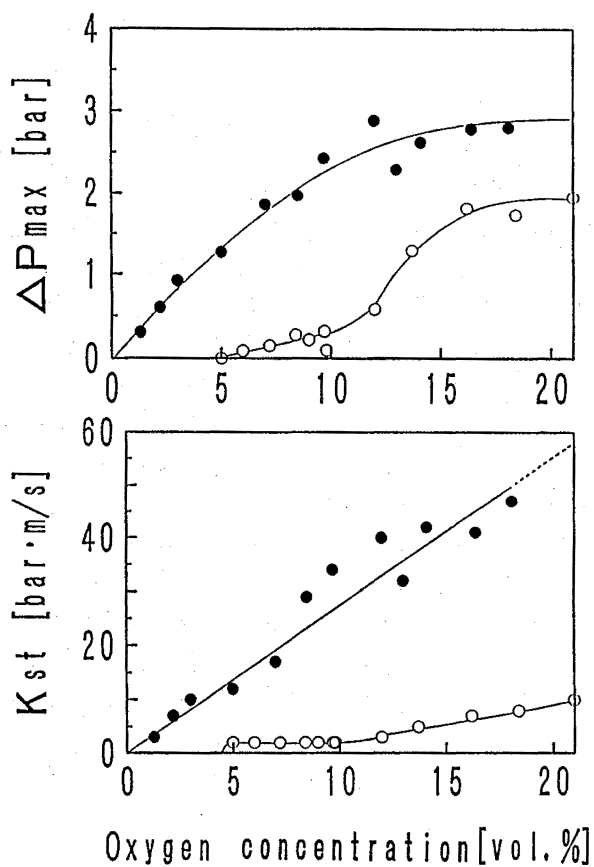


Fig. 12 ΔP_{max} and K_{st} data for dust C (○) and D (●) in reduced oxygen mixtures
窒素希釈雰囲気における試料 C (○), D (●) の爆発特性データ

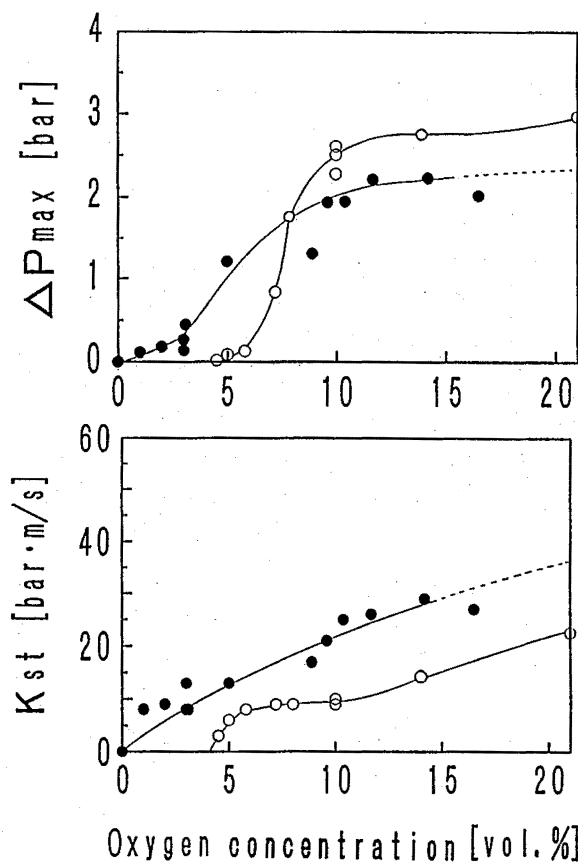


Fig. 13 ΔP_{max} and K_{st} data for dust E (○) and F (●) in reduced oxygen mixtures
窒素希釈雰囲気における試料 E (○), F (●) の爆発特性データ

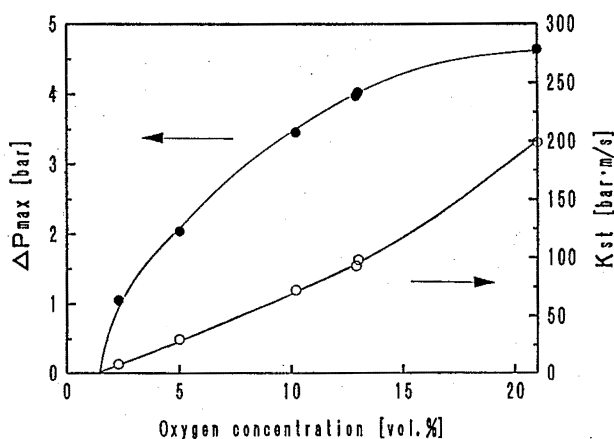


Fig. 14 ΔP_{max} and K_{st} data for iron carbide fine dust in reduced oxygen mixtures
窒素希釈雰囲気における炭化鉄微粉の爆発特性データ

それぞれ Fig. 12 及び 13 に示す。データはかなりばらついているが、一般に、雰囲気中の酸素濃度の低下につれて、 K_{st} はほぼ直線的に減少し、最大爆発圧力は限界近くでやや急激に低くなる傾向がある。前述したように、試料 D, F はある濃度以上では空気圧による分散中に発火したが、酸素濃度を 21% からわずかに数% 低下させることによって分散中に発火することはなくなった。しかし、それらの限界酸素濃度は、およそ 0% であることは特筆に値する。すなわち、わずかな酸素の存在でなお粉じん爆発が生起する危険性があることを示す。

Fig. 14 は、試料 G の酸素濃度に対する爆発特性値の変化を示す。酸素濃度の減少に伴う最大爆発圧力の変化は、比較的緩やかであり、限界酸素濃度も極めて低い。

6.3.5 考察

Table 1 に、30ℓ球形装置で測定した新磁性材料の粉じん爆発実験結果を纏めて示す。これによると、単純な比較はできないが、一般にこれらの粉じん物質の放出エネルギーは比較的小さく、試料 A や G を除けば、エネルギー放出速度 (K_{st}) も小さく、爆発の激しさは弱い。これに対抗して、爆発下限濃度や限界酸素濃度はかなり小さく、総じて爆発しやすさは大きく、すなわち発火危険性が高いことが指摘できよう。それには、当然予想されるように、平均粒径が小さいものほど危険性が高い傾向がある。分散した粉じん試料の全部が燃焼するわけではなく、しかも、

Table 1 Summary of explosion properties of some dusts tested in 30ℓ test vessel
30ℓ球形試験装置で測定した爆発特性データのまとめ

| Dust | Lean limit (g/m ³) | ΔP_{max} (bar) | K_{st} (bar·m/s) | Limiting oxygen conc. (vol. %) |
|------|--------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------------------|
| A | 80 | 3.5 | 120 | 3.8 |
| B | 50 | 2.4 | 27 | 6.0 |
| C | 125 | 2.0 | 10 | 5.0 |
| D | 30 | * | * | ~ 0 |
| E | 60 | 2.9 | 21 | 4.5 |
| F | 30 | * | * | ~ 0 |
| G | 80 | 4.6 | 199 | 1.8 |

*Spontaneous ignition during dispersion

数種の合金組成の一部の成分のみが燃焼に参加するだけで、それもすべて燃え尽きるわけではないので、放出エネルギーは小さくなる由縁であろう。また、希土類金属や鉄が酸化反応を受け易いことに、発火危険性の大きな理由があろう。

Sm および Nd とそれらの金属の酸化物の沸点を比較すると、Nd の沸点はその酸化物の沸点よりも高く、Nd は表面燃焼すると考えられるが、Sm の場合はその逆で、高温では蒸気圧の高い金属であり必ずしも表面燃焼するとは言えないようである。しかし、Sm₂O₃ および Nd₂O₃ に対する生成エンタルピー ΔH_f (298) はそれぞれ、-1823.0 および -1807.9 kJ/mol で、同族元素の両者に大きな違いはないが、その値は大きい。ちなみに、Fe₂O₃ と Co₃O₄ の ΔH_f (298) は、それぞれ、-824.2 と -891 kJ/mol であることから、希土類金属の割合の多い合金粉ほど燃焼しやすいことが推定される。実際には粒子の表面状態や合金組織あるいは平均粒径が粉じん爆発に大きな影響を及ぼすと思われるので、実験結果は必ずしも推定通りではない。その点で、試料 G は主成分が燃焼熱の比較的小さい鉄であるにもかかわらず、平均粒径が小さいため、大きな K_{st} 値を示したものと思われる。磁性記録媒体として広く使用されている四三酸化鉄の自然発火事故も起きているので¹⁰⁾、試料 G についてはこれらの危険性も予想される。なお、Sm と Nd の融点は、それぞれ 1345, 1289 K で比較的低いため、爆

発火炎中では液滴表面で燃焼し、爆発後容器壁に固着することになる。Sm-Fe-N系などでは、約600°Cで窒素を放出して分解し、素材の組成によっては共融混合物を形成するので¹¹⁾、これらの合金粉の実際の爆発反応はかなり複雑だろうと思われる。

6.4 結 語

30ℓ球形粉じん爆発試験装置を製作して、若干の新磁性素材物質の粉じん爆発特性値を測定した。爆発特性値は、粉じん試料を圧縮空気で容器内に分散した時の粉じん・空気混合気の乱れの強さに大きく依存するので、ISO-6184³⁾に適合する K_{st} 値が得られるように、測定条件を合わせた。

希土類金属を含む合金磁性材料および炭化鉄微粉の粉じん爆発の最大爆発圧力は、2.0～4.6 barの範囲にあり、試料A(Nd-Fe-B)や試料G(炭化鉄)を除いて、 K_{st} 値は極めて小さいものであった。しかし、平均粒径が数 μm の試料D、Fでは、試料の分散中に自然発火する危険性を示した。また、窒素を不活性ガスとした場合のそれらの限界酸素濃度は、およそ0%であった。このような結果から、強磁性素材粉のあるものは発火危険性がとりわけ大きく、火花着火よりも酸化反応危険性にある。

かくして、30ℓ球形爆発試験装置では、分散中に発火するような粉じんの爆発特性値を求めることはできないが、通常の粉じん爆発危険性を検討するには有効な装置と思われる。今後、この装置を活用して、更に多くの新素材物質の粉じん爆発危険性を検討するつもりである。

最後に、上記の知見に基づいて、これら新磁性素材粉の取扱い時の粉じん爆発防止対策を考えるとすれば、一般的な粉じん爆発予防対策の他に、微粉であれば圧縮空気による粉じんの急激な舞上げを防止することは具体的な対策になるが、酸化反応防止のためには不活性ガス置換ばかりでなく、粒子の表面処理・加工による保護膜の形成などが必要になるで

あろう。あるいは、粉砕時の微粉形成を抑制するか、除去するなどによって、潜在危険性物質を形成しないようにすることも重要である。素材粒子は最終的には、焼結型やボンド型磁石あるいはテープなどに加工、固定されるので、粉じんとしての形態をできるだけ回避した工程を採用するか、速やかに加工して、粉じん爆発の危険性を避ける工夫が必要であらう。

謝 辞

各種磁性素材試料を御提供戴いた関係各社各位に、ここに記して厚く御礼申し上げます。

(平成5年2月5日受理)

参 考 文 献

- 1) 松田, 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-90-1, (1990).
- 2) 松田, 林, 粉体工学, 27(12), 9, 821, (1990).
- 3) ISO-6184/1, Explosion Protection Systems, Part 1, (1985).
- 4) ASTM E1226-88, Standard Test Method for Combustible Dusts, (1988).
- 5) VDI-2263/1, Test methods for the determination of the safety characteristic of dusts, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, (1990).
- 6) W. Bartknecht, Dust Explosions, Springer-Verlag, (1989).
- 7) 松田, 林, 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-1990, p.51, (1990)
- 8) 松田, 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-1988, p.73, (1988).
- 9) 松田, 本特別研究報告 RIIS-SRR-NO.12, p.57 (1993).
- 10) 琴寄, 内藤, 甲斐, 安全工学, 19(3), 143, (1980).
- 11) 今井, 入山, 公開特許公報, 平2-57663, (1990).