腐食による災害とその対策

井 上 威 恭*

*埼玉工業大学機械工学科

Accidents Caused by Corrosion and Safety Precaution

Takeyasu Inoue*

*The Saitama Institute of Technology, Mechanical Engineering.

The study of metal components that have fractured in corrosive environment and the case study of accidents caused by corrosion provide the information that can be of major importance in preventing future accidents.

The accident prevention will be effectively done if the cooperation between chemical engineers, designers, maintenance crews and safety engineers is systematically performed.

Key Word. Accident, Corrosion, Safety precaution, Case study, Accident prevention.

1. はじめに

機械装置の破損は、主として腐食と疲労に起因している。John A. Bennet はこれら破損は主として設計の欠陥に基づくもので、腐食と疲労の実情が設計者にフィードバックされていないことをあげている¹⁾。

本稿では、できるだけ各方面の腐食に基づく災害事故例を紹介し、腐食に基づく災害事故を防止するためには、防食設計、安全設計のみならず、腐食環境管理、安全管理がきわめて重要なことを災害事故例から述べていきたいとおもう。

2. 防食技術と安全設計の接点

Willie Hammer は压力容器の破裂から人員財産を防護するシーケンス的考え方として図1を示している²⁾。筆者は石油タンクの腐食による公害・災害を防止するシーケンス的な考え方を図2のようにあらわしてみた。図

2には防食管理、防食設計、安全設計、安全管理の位置づけを行ってみた。

防食技術が如何に進歩し、防食管理を如何に緻密におこなっても、腐食による装置の故障はゼロにすることはできない。

BASF の Heinz Spaehn は 1977 年来日の際、化学工業における事故の半数は腐食に原因しており、全事故の約 1/3 は一般的な均一腐食に起因しておるとして、腐食に対して次の対策が最も有効であり、考慮されるべきであると述べている³⁾。

- (1) 機器の設計段階で腐食防止を行うこと
- (2) 化学者、ケミカルエンジニア、設計技師、材料エンジニア間に存在するギャップを埋めること。
- (3) 工場の重要部分については査察計画を立て実行すること。

さらに次に多いのは応力腐食割れで約 19% の原因を占め、その次が腐食疲労で約 11% の原因を占めていると付言している。

Wilson R. W. も化学工場における故障事故の原因を表1のように分析しているが⁴⁾、Heinz Spaehn の統計とよく一致している。

George C. W. は装置の故障の原因を図3のような樹表図であらわしているが⁴⁾、この図から見ても腐食は故障の主要な原因になっていることがわかる。

これらの図表から、腐食の研究が如何に進んでいようとも、完全な防食は不可能であって、腐食によって事故が発生し、事故によって災害が発生している現実を直視する必要があることがわかる。

図1 压力容器の破裂から人員財産を防護するシーケンス的考え方

* 〒369-02 埼玉県大里郡岡部町普濟寺 1960 (1960, Fusaiji, Okabe-machi, Osato-gun, Saitama 369-02, Japan)

図2 石油タンクの腐食による公害・災害を防止するシーケンス的な考え方

表1 故障事故の原因分類

モード	件数	%
常温腐食 (331)	622	45.1
高温腐食 (120)		
孔食・われ (106)		
浸食 (50)		
摩擦腐食 (15)		
沈澱物	222	16.1
磨耗・衰損	187	13.5
疲労	107	7.7
焼着	71	5.1
破壊	66	4.8
キャビテーション	33	2.4
溶損	21	1.5
その他	49	3.6
計	1,378	100

図3 機械の故障の分析

障となっても災害事故にならない場合が多い。腐食が引金となって、災害事故に拡大していく幾段かの過程においての対応措置がすべて失敗すれば災害となる。

ところが、腐食以外の欠陥によって故障寸前にきていて、腐食環境のために破局的悲劇がおきることもある。

図4はポリプロピレンプラントの窒素循環ブローアにおける火災事故の経過を Event Tree で示したものである。図5に示すスクラパーのデミスターの材料選択を誤ったために、塩酸分によって腐食破口し、そのため窒素ヘプタン混合ガスが逆流して循環ブローア内に流出し、その結果ブローア内のインペラーが応力腐食割れをおこして離脱してしまった。インペラーが1枚無いまま

腐食による災害事故を防止するためには、図2に示したように、腐食環境の管理のほかに防食設計、安全設計、安全管理が必要であって、そのためには Heinz Spaehn が述べているように、化学者、各専門の技術者の協力が必要である。

3. 腐食から災害への被害拡大

腐食をすれば必ずしも故障をおこすとは限らない。故

図4 ポリプロピレンプラント窒素循環ブローアにおける火災事故

図5 窒素循環ブローアとスクラバーとの関係図

アンバランスで回転したために、軸受とカップリングが破損して窒素とヘブタン混合ガスが流出し、カップリングカバーとボルトの摩擦火花によって着火、火災となったものである。

Event Tree は成功か失敗かに分けて、引金的事象から発災に至るまでの経過を分析する手法であるが、図4は引金的事象から発災までに至る経過を8段階に分けて、実際にたどった経路を矢印で示している。これによると、この災害事故は各段階における対応処置がすべて失敗したために発生したものであって、全く不運の連続

で最悪事態となっている。

図6 は直径 50 m、高さ 12 m の半灯油タンクが約 4 時間 30 分にわたって火災をおこした事件について、その原因を明確にさせるためにフォールト・トリー分析したものである。

この工場では、公害対策として臭水装置を開発した。この装置は工場排水中の硫化水素を自家製品途上の灯油に吸収させ、製品の最終段階において脱硫することにしてた。事故は硫化水素を多分に含んだ灯油を一時貯蔵しておくタンクにおいて発生した。

原因の究明については調査担当者によって意見に相違があったと聞いているが、基本的なところは一致しているので、これらの意見をフォールト・トリーで合成することにした。

フォールト・トリーというのは、頂上に発生しては困る事象を置いて、これを表2の符号を使用して、原因を下へ下へと掘り下げていく事故解析の手法である。

従って、調査担当者によって異なる意見は図においては論理和で合成することにした。

直接的な原因としては、タンク内に半灯油から分離した硫化水素が充満していたため、硫化水素によってタンクは腐食され、タンクの屋根はボロボロになっていたこと、腐食によって剝離した硫化鉄がタンクのあちこちに滞積していたことなどがあげられる。

間接的な原因としては、腐食、応力腐食割れの元凶ともいわれる硫化水素を特別な対策をとらないでタンク内に長期間蓄えていたことがあげられる。

ある精油所において、配管中のめくら蓋が離脱して流出した油が着火、火災となった事故があった。この事故の原因をフォールト・トリー分析すれば図7となる。

図 6 半灯油タンクの火災事故のフォールト・トリー分析

表 2 フォールト・トリーの記号

	論理積		And. と書くこともある。		or. と書くこともある。
	論理和		or. と書くこともある。		
	機械の故障，災害の事象を書きこむ。				
	常態で発生するとおわれる事象				
	情報不足のため結末となる事象				
	これ以上解析する必要のない基本的な欠陥や故障				

A または B ならば C
論理和

A でしかも B ならば C
論理積

注：F₁, F₂ は発生確率

この事故は、6年3か月前に行われた定期修理の際8 in 管にめくら蓋を取付ける必要が生じたとき、あいにく JIS 規格の 8 in めくら蓋が現場になかったので、10 in のめくら蓋のすそを切断して使用したことが引金となって火災事故となっている。

しかしながら、6年3か月無事であったものが、何故ある日突然離脱したかについては明確では無いが、腐食環境下における繰返し荷重ではないかと思われる。

現場における使用環境は大小の差はあるが、腐食性の環境である。製作時における著しい欠陥があれば、何時かはその影響があらわれてくる。

4. アメリカにおける腐食災害事例

アメリカの Manufacturing Chemists Association

が発行している化学工業における災害分析第4巻までに報告されている事故例は 2108 件に及んでいるが、そのうち特に腐食に関係の深い事故例を拾うと 48 件あって、災害に至った原因を分類してみると次のようになる⁹⁾。

A. 腐食により機器が破損したため	20 件
B. 腐食により発生したガス圧による	8 件
C. 作動流体と構造物との異常反応による	6 件
D. 応力腐食割れによる事故	5 件
E. 腐食生成物によって閉そくされたため	3 件
F. 腐食により回転体が不釣り合いとなったため	2 件
G. さび付きによる機能障害	2 件
H. 腐食による短絡その他	2 件

48 件の災害事例から、それぞれの原因について典型的なものを選び、その概要だけをごく簡単に表 3 に示す。

図 7 めくら蓋離脱によって火災となった事故の分析

この表から腐食によって予想もしなかったような災害事故が発生していることがわかる。

例えば A-5 のような自然発火事故, B のような腐食によって内圧を生じて破裂または噴出した事故, C のような作動流体と金属が異常反応する事故, H-26 のような電線の短絡スパーク事故, H-27 のようなドライケミカルカートリッジ底部からの噴出事故などについては, 災害の予測が如何に難しいかを教えている。

5. 腐食災害事故の原因分析と対策

腐食災害の事故例については新聞紙上その他を賑しているが, それらの事故例について原因を分析分類すると表 4 のようになる。

ここでは紙面の都合によって, 各項目ごとに特徴的な事故 1 件ずつを紹介することにする。

A₁-(1) ヘドロパイプが破裂, ヘドロ 300t 流出

1973 年田子の浦輸送パイプが破裂, 300t のヘドロが民家 40 戸を襲い, 住民の怒り爆発と新聞紙は報道している。この事故は静岡県富士市田子の浦港でしゅんせつしたヘドロを約 6 km 離れた富士川河川敷に設けた脱水池に送る鉄管が破裂し, 高さ 10 m 程吹き上げ, 近くの 40 戸の床上, 庭先, 畑などにどっと流れ込み, 真黒いヘドロは約 2 ha に広がり, 一帯は悪臭がたちこめて社会問題となった。

警察署の調査によるとパイプは直径 685 mm, 厚さ 9 mm であったが, 内側が腐食し, 裂けた部分は厚さは約 1 mm になっており, 縦に 890 mm, 幅 200 mm にわたってばっくり口があいていたということである。

ヘドロは 6.3 kg/cm^2 で圧送されていたようであるが, 古い鉄管であって, 既に 4, 5 か所溶接補修されたあとがあったとのことで, 保全不良が原因である。

A₁-(2) 締付けボルトがすっぽ抜けて大爆発⁹⁾

1967 年アメリカシティーサービス社レイクチャイルドの工場で大爆発がおり, 死者 7 人, 負傷 20 人, 直接損害 66.6 億円, 間接損害 64.8 億円という大惨事が発生した。NFPA (全米防火協会) の報告によると, 10 in のイソブタン供給パイプが約 3.5 kg/cm^2 で使用されていた。バルブは側溝の中に配置されていたが, 最近の降雨のため水に浸っていた。また, バルブボンネットの締付けボルトは, 当管路のすぐ近くを通っていた硫酸パイプからの漏出ガスによってひどく腐食していた。事故当日作業員がイソブタンが漏れているのを発見し, 下流から 7.7 kg/cm^2 の圧力水でページしようとしたところ, バルブボンネットが吹き飛び, イソブタンが逆流してきて大事故になったものであって, 事故の原因は硫酸パイプからの漏出ガスによるボルトの腐食衰朽である。

A₂-(1) CO, CO₂, N₂ 混合ガス容器の破裂事故⁷⁾

CO 26%, CO₂ 14%, N₂ 60% の混合ガスを 150 kg/cm^2

表 3 アメリカにおける腐

分類	番号	事 故 の 概 要	事故の種別
A	1	廃酸ポンプのコックを新しい弁と交換しようとしたが、コックがこびりついていたので、コックのハンドルをたたいたところ、コックとポンプのあいだのニップルが破れて酸が飛び散り、職長が火傷した。ニップルが腐食によって劣化していた。腐食される配管系の分解には十分な注意が必要である。	腐食により材料強度が低下したために発生する事故
	2	酢酸の30%溶液を16,000galの杉材のおけにいれてあった。おけは直径1-1/8inの炭素鋼からできている箍がはめられていた。このおけの弁をあけたとき2本の箍がはじけて頭にあたり骨折し、おけはくずれて酢酸を浴びて大けがをした。炭素鋼は弱酸におかされるので、このようなところに使用すべきではない。	
	3	125psiの蒸気管系統に取り付けられた2in球形弁のカバーが突然吹き飛び、約20ftも離れた2in水管のニップルをも破壊した。この球形弁は旧式のものでカバーのねじが弁本体の内部にあったから、ねじ部が腐食と摩耗のためすっぽ抜けたのであって、125psiに使用する球形弁はすべてねじが本体の外側にあるものに変更された。	
	4	54%のりん酸のタンク車からポンプで積卸し中、2in蝶形弁の弁鐸が突然抜け出し、50ft先に飛び散り、りん酸が流出した。蝶弁は非常に腐食しており、キャップを止めている4本のねじが腐食のためすっぽ抜けていた。この弁はりん酸に最良とされたステンレス鋼が使用されていたが、温度の自動調節が不具合になって加熱したため、数カ月の間に腐食されたものである。	
	5	倉庫に35%過酸化水素の300 lbドラムが40個、5個ごと1個の木製パレットに載せられ、4段に高く積み重ねて保管されていた。知らないうちに一番上のパレットのドラムが腐食によって漏れを生じていた。出荷のときリフトで倉庫入口の床におろしたときに発火した。過酸化水素と可燃物とは一緒にすべきではない。	
	6	金属性パレットは高価で滑り易いので使用されないでいるが再検討すべきである。	
B	7	HaOHポンプの圧力計継手部が腐食して250gal噴出した。丁度そのときオペレータが傍を通過していたので顔面がNaOHを浴びた。幸いに眼鏡を着けていたので軽傷で済んだ。圧力計のねじ継手はアルミニウムであった。NaOHや硫酸に対しては316ステンレス鋼にすべきであって、機械工や監督者にもわかるように、ステンレス鋼の圧力計には316SSとマークしておくべきである。	腐食によって発生したガスによって内圧を生じたため発生する事故
	8	クロロスルホン酸の貯そうのドレンにゆくプラグコックが漏れていたので、出口に盲板が取り付けられた。修理のためプラグを抜こうとしたとき、プラグは内圧で放出されて火傷した。原因はパイプの腐食のため水素が発生して、コックと盲板の間に内圧を生じていた。	
	9	硝酸の7%溶液のタンクを清掃するため臨時にドラムかんが使用され、ドラムかんのせんが手で閉ざされた。9時間後にドラムかんは破裂して硝酸は工場の内外に飛び散った。原因は酸がドラムかんの鋼と反応したからである。	
	10	硝酸アルミニウムの34%溶液を4個のドラムかんに充てんしておいたところ、翌日4個のドラムかんが破裂した。その後の調査で0.85~1.0pHの硝酸アルミニウムの溶液は容易に水に溶解して硝酸となり、炭素鋼と反応することがわかった。	
	11	22%のかせいソーダを週末休みのため55 gal容量のドラムかんにいれて密閉保管しておいたところ、48時間以内でドラムかんの亜鉛メッキの亜鉛と作用して水素を発生し、その圧力で腐食口から破裂して、かせいソーダは周囲に飛び散った。	
C	12	2階の硫酸タンクと1階のレシーバーの間は長さ75ft、直径1-1/2inの炭素鋼管で連結されていたが両端が弁で閉ざされて1カ月間休止していた。再開にあたってレシーバー側の弁を開いたところガスケットが破れて硫酸が放出して火傷した。原因は硫酸と鋼とが作用して水素を発生したからである。その後硫酸タンクには湿気のはいらぬようにしたベントが取り付けられた。	作動流体と金属が異常反応したために発生した事故
	13	20~25psiであるべき塩素の分配管の圧力が急に60psiに上昇したので、分配管に通じる弁を閉鎖したが、まもなく蒸気と塩素ガスが液体塩素のなかに浸入してきて、蒸発器のスチームドラップから噴出するに至った。塩素と鉄は482°Fの高温になると反応するものであるが、蒸発器からの蒸気がもれたために反応が促進されて、破孔するに至った。	
	14	マレイン酸の脱水機を清掃するためゴムホースをつけて午前の作業を終了し、午後から作業を開始しようとしたらホースがはずれて、放出した酸によって火傷した。原因は連結金物に鋳鉄を使用していたが、鋳鉄がマレイン酸にすみやかに腐食されたからである。	
	14	チタン合金の容器に液体酸素を入れて、これを気化させながら酸素・プロパント一に使用していたところ、突然爆発火災をおこして1人死亡した。チタン合金は酸素と反応しやすく、何かの引金作用があると急速に反応して燃焼をおこす。液体酸素の容器にチタンは使用すべきではない。	

食による災害事故例⁵⁾

分類	番号	事 故 の 概 要	事故の種類別
C	15	塩素がもれて7人中毒した事故があった。調査の結果液体塩素の液面少し上についているフランジについていたチタニウム製パイプが装備後20分でおかされていたことがわかった。チタニウムは液体塩素にはさしかえないが、塩素ガスと接触すると、四塩化チタンとなる。	応力腐食割れによる事故
	16	硫化水素ポンプから水硫化ナトリウムがもれて下水に流れ、中毒事故をおこした。原因は付属している3個の弁のプラグが黄銅であったため応力腐食割れをおこしたためである。事故後銅鉄に交換された。	
D	17	塩素のタンク車から7/8inの可撓管で移送中、6inの長さにわたって可撓管にき裂を生じ、塩素が流出して8人が中毒をおこした。この可撓管はステンレス鋼の鋼線で編まれたもので、破裂圧力4,200psi、常用圧力1,000psiであって事故当時の使用圧力は150psiであった。その後可撓管は鋼管に交換された。	
	18	無水ふっ化水素の200lb容器が破裂した。容器内の水素の分圧は100psiと推定され、バルブボスの溶接熱影響部にき裂が発生していたので、水素分圧によって破損されたものと推定された。その後ふっ化水素メーカーが実験したところによると4年間で20psi圧力が上昇することがわかった。破裂した容器は工場に受入れられて5年経過していた。	
E	19	1万galの硫酸の横置タンクを1年以上使用していなかったところ移設する必要があるが生じた。ドレン弁が白色の粘性物質で詰ってとれないので、ハンマーでたたいたところ一大音響がして白色糊状物質が飛散し、15ft前方にいた2人が火傷した。白色の糊状物質は硫化鉄、無水硫化鉄、硫酸の混合物であった。	腐食生成物によって詰ったために発生する事故
	20	水とラネー・ニッケルの混合物にかせいソーダを通していた容器が突然爆発した。原因はベントについている逆火防止装置がさびと触媒によって完全に閉された容器の中で、水とラネー・ニッケルとかせいソーダが反応してガスを発生したからである。	
	21	分離器からの供給パイプが詰ったので125psiの蒸気管を直接連結したところ、その蒸気が13psiで設計されたレシーバーにはいり、レシーバーは破裂して作業員は死亡した。レシーバーにはベントがついていたが、ベントは腐食によって詰っていた。	
F	22	直径40inの箆をもった遠心分離器を半速の600rpmにして、塩化物のはいったスラリーを処理させていたところ、突然はげしい振動が発生したので直ちにスイッチを切ったが、箆は破壊し、ブラケットや8in鉄管がこわれ、作業員を床にたたきつけた。原因は箆のドレン抜きの孔が腐食により大きくなり、腐食による生成物が箆の周辺に付着して不均衡になったためである。	腐食により不均衡となった高速回転体の事故
	23	発電所の冷却塔のファンが破壊し、42lbのブレードが道路上に飛散して大きな損害を生じた。原因は駆動電動機から約9in離れた駆動軸継手が全面腐食ならびにエロージョンによって破損し、ブレードがケーシングに接触したためである。	
G	24	ビスコスが漏れるのでロックナットを半回転緩めてナットを締付けようとしたところ、ニードル弁からビスコスが噴出して火傷した。調査の結果、ロックナットとナットはさびついていてボルトはブラケットに深くねじこまれていなかった。	さび付きによって発生した事故
	25	粗脱水フェノールの配管の計器を交換しようとして、計器と配管の間にあったプラグコックを閉めようとしたが、閉らないので大きなレンチを使用して回転させたところ、コックと配管の間のニップルがねじ部から折れて、フェノールを頭から足まで浴びて火傷した。原因はコックがさびついていたことと、ニップルが腐食によって劣化していたためである。その後プラグコックはさび付かない構造のゲート弁に交換された。	
H	26	可燃性溶剤がバルブから漏れ、防爆型の接続筐から着火した。接続筐は腐食により孔があき、電線は露出していて短絡スパークした。このことは防爆構造でなく裸の電線を使用していたなら、これ以上に危険であることを教えている。	腐食によって短絡その他
	27	20lbのドライケミカルを訓練に使用したら底が吹き飛び、顔に吹きつけられて重傷した。ドライケミカルのカートリッジの底板が硫化水素によっていちじるしく腐食していた。このカートリッジは傷んでいたので常用から外して訓練で消費してしまうつもりでいた。腐食損傷しているものは取扱いに注意し訓練用といえども使用してはならない。	

表 4 腐食災害事故の分類

A 腐食による破壊事故	
A ₁ 静的破壊	(1) 有効面積の減少による容器・配管の破裂 (2) わじ嵌合部のすべり抜け
A ₂ ぜい性破壊	(1) 切欠き効果による衝撃破壊 (2) 腐食ぜい化によるぜい性破壊
A ₃ 疲労破壊	(1) 切欠き効果による疲労破壊 (2) 腐食疲労 (3) エロージョン
A ₄ 腐食環境におけるラプチュ強度低下によるクリープ破壊	
A ₅ 腐食に起因する Imperfections の増大による座屈破壊	
B 腐食による漏洩事故	
B ₁ シール部分の腐食による漏洩	
B ₂ 電食による破口	
B ₃ 腐食による穿孔・き裂	
C 錆に起因する災害	
C ₁ 錆つきによる機能障害(例:安全弁, わじ嵌合部)	
C ₂ 摩擦係数の増大による	
C ₃ 錆に起因する物理化学的二次災害	
D 作動流体と構造物との異常反応による	
E 腐食生成物によって発生する閉そく事故	
F 腐食により発生したガス圧による事故	
G 腐食によりアンバランスになっておきた事故	

に充填した製造後1年未満の47 lbsの容器が格納された位置で突然破裂した。

破片から応力腐食割れのき裂が多数発見されたので、同じ集団の容器が調査されたところ同様なき裂が認められた。そこで全国に散在しているこの種混合ガス容器が調査されたが、この集団以外の容器からはこのようなき裂は発見されなかった。

この事故は水分が応力腐食割れの重要な要因になっていることを知らなかったために、屋外で充填していたところ運悪く、一群の容器に雨水が浸入したために発生した。その後事故調査委員会が5年間にわたって、実物実験を行って調査した結果、COと水分、CO₂と水分だけでは応力腐食割れをおこさないが、COに対し微量なCO₂が存在しておれば、微量な水分によって応力腐食割れをおこすことが判明した。

A₂-(2) 製紙用吸引ロールのたび重なる破損⁹⁾

約8500 hr使用された製紙用吸引プレスロールが胴体中央部から変形もなく折損した。ロール外套は遠心鋳造青銅NiAlB₂F50からできていて外径対内径は720/620 mmで、長さ2850 mm、線圧力最大80 kg/cmでつや出しロールに接触している。

このロールが故障をおこすと紙の生産が停止し大損害するので、故障原因について徹底的な調査が行われた。

金属組織学的調査によって応力腐食割れであることはわかったが、作業媒体からは腐食に対するヒントは得られなかった。そうこうしているうちに、再び次の外套が運転時間15,000 hrで折損した。

結局、孔に残っていた紙の残渣を分析してみたところ0.7 ppmの水銀を検出したので、100 ppmの水銀の媒体のなかで曲げ試験を行ったところ、30分で最大曲率半径の部分に無数の粒界き裂が発生することがわかった。

今日水銀は非常に多くの領域に存在していて、わずかなものでも結晶粒界に凝縮するようになる。

このような損害予防の対策としては、適切な熱処理によって耐食性の組織にするか、黄銅Gc-Rg 10に変更することが推薦された。

A₃-(1) 埠頭用つち形クレーンの破損事故⁹⁾

港湾用のつち形クレーンが造船所に設置されていた。このクレーンは5.5 mの操作半径では5 t、23 mの操作半径では1 tの容量であって、主として造船材料の運搬に使用されていた。ある日、作業中突然衝撃的な音響を発してブームが振動しだしたので、ただちに荷をおろしてブームの点検を行ったところ、ブームを吊っている対角線部材が破断して400 mm口が開き、ブームの長手部材にもき裂が入っていることがわかった。

破断した対角線部材の精密検査の結果、この部材は腐食されていて、鋳付けされた部分からき裂が発生していることがわかった。材料検査の結果腐食痕が切欠きとなって多くの粒内き裂が発生した摩擦疲労であって、そのうちの1本のき裂が深く伝播して形鋼を破壊させていることがわかった。

幸いにオペレータの機転で災害には至らなかったが、このような事故は正しい防食塗装を施すことにより、またクレーン検査を良心的にかつ規制的に行うことによって避けられたはずである。

A₃-(2) カーバメイトポンプの破壊事故¹⁰⁾

カーバメイト液循環用の往復動ポンプは250 kg/cm²、250°Cの強烈な腐食環境で作動するものでしばしば破壊した。

き裂はもっとも応力の高い部分に発生して、鍛造のフローラインの方向に走っている。き裂発生部分の円周応力は9~11 kg/mm²であるが、この材料はCr 16%, Ni 13%のSUS 33相当であって、引張強さは52.5 kg/mm²、疲れ限度25 kg/mm²であって、正味運転時間約2000 hr、負荷の繰返し回数2.7×10⁷で破壊している。

その後綿密な調査が行われ、材質をAISI 329に変更し、鍛造温度を1150°C以下に保持すること、小さな鋼塊サイズから製作することなどの改善により、その後事故は全くなっている。

図 8 ユニファイナ装置の配管破損部

A₃-(3) ユニファイナ装置腐食孔による火災事故

ユニファイナ装置において水素化合物が凝縮器を閉そくしないように図8のように水注入を行っているところがあるが、この水の浸食によって STPT 38, 6B 管が図示 (a) のように直径約 40 mm の破口を生じ、灯油と水素が噴出、加熱炉から引火、火災となっている。運転開始以来 550 日目で腐食率は 10.5 mm/yr となっている。

枝管から水が注入されると二相流特有の脈動がおこり、局部的なエロージョンによって破口したものであって、破口する位置は枝管の位置によって一定しないで、(b) のような場合もある。

その後模型実験が行われ、水注入管を管の中心部までつきぬけるようにして取付けるとコロージョン・エロージョンが発生しないことがわかり、現在ではこの種の災害事故は全くなっている¹⁴⁾。

A₄ 触媒筒の破損事故

図9は触媒筒の円筒が使用後1年で中央フランジ部を境界にして、その両側の内径が5~6mm膨張し、中央フランジ部左側付近で破断した事故の説明図であって、下段の図は事故後の膨張した内径の寸法を示す。

図 9 触媒筒円筒の破断事故

事故後の調査によると表5のごとく高温になった部分はほとんど脱炭されており、高温ガスと接触している表面はいずれも 0.58% の N₂ ガスを吸収しており、外周

表 5 触媒筒の化学成分の変化

(1) 粗 材								
化学成分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
(%)	0.15	0.30	0.62	0.029	0.034	0.17	1.55	0.27
(2) 破壊後								
化学分析	N ₂ 吸収量(%)			C 分析量(%)				
壁 厚	内面	中心	外面	内面	中心	外面		
最大膨張部分	0.571	0.043	0.141	0.01	0.02	0.03		
フランジ部分	0.580	0.016	0.008	0.02	0.15	0.15		

部もフランジ部以外は 0.14% の N₂ ガスを吸収して強靱性が低下していることがわかった。また、フランジ部は保温材がなかったために周辺部と 200°C 程度の温度差を生じ、これによる熱応力のサーマルラッチェットによって鼓形状に変形したものと推定されている。

対策としては温度差を生じないように設計すること、高温腐食に耐えるような材料を選定すべきである。

A₅ 集合煙突座屈事故

昨年6月12日宮城県沖地震によって、大したことになるなかったが、東北石油(株)仙台精油所の高さ120mの3本からなる集合煙突の1本が地上約5mのところで座屈しわを生じ、高さが40mm低くなって一瞬関係者を驚かした。

その後調査の結果、その部分にはドレンが流れこむようになっていて、ドレンと接触する煙突壁が局部的に腐食して、薄くなっていたことがわかった。

B₁ 塩化ビニールモノマ漏出による爆発火災事故

1973年モノマストレーナの清掃作業において、入口側3in 鋳鉄バルブから粗モノマが漏れるので、この漏れを止めようとして、バルブをハンドル廻しで閉めようとしたところ、バルブのボンネットが破損して約3.5tの粗モノマが流出し、不幸にも流出ガスが爆轟をおこして1名死亡、工場の大半を焼失し、地域住民にも大変な恐怖感を与えるという大災害となった。

事故後調査の結果、バルブ弁体と弁座のシール部分に深さ0.3~0.8mmの孔食があって、バルブを閉めても漏れることがわかった。

このバルブは JJS-B-2041 の鋳鉄バルブであって、シール部分の弁座は SUS 52、弁体は SUS 53 であるが、塩化ビニールモノマの原液は多少でも水分が混入すれば、これらに孔食をおこす可能性があった。

B₂ 地下配管のピンホールから石油漏出

1977年にある油槽所付近の住宅街の庭先から油がにじみ出して大問題となったことがある。調査の結果、油槽所のポンプ室から300klタンクに至る地下配管から長期間にわたって漏出していて、雨の直後に地上にしみ

出してきたものとわかった。

この配管は厚み 4.2 mm の 3 in 管であって、コーラール 2 回塗布して地下 600 mm に埋設されていたが、直径 1.0 mm のピンホールが貫通していた。原因は電食であろうといわれているが、問題が大きくなったので、油槽所長は責任をとって自殺された。

B₃ 重油タンク底板からの漏油

1977 年、ある製油所の 3 万 kl コンロールタンクの底板から、かなりの重油が防油堤内に流出してきて問題となった。このタンクは 1970 年に建設されたもので、直径 44 m、高さ 20.4 m、底板 6 mm、アニュラプレート 9 mm であって、 $65 \pm 5^\circ\text{C}$ に加温されていた。

調査の結果、このタンクは不等沈下していたので当時基礎修正する必要を生じ、栗の盤木(200×130×2000)を使用した、そのうち数本を上約 50 mm の砂をかぶせて埋め殺していたところ、盤木を通して水分が毛細管現象によって集中し、盤木の縁にそって線状に腐食破口したものとわかった。

C₁ スクラップ運搬船の爆沈

1972 年、スクラップ 4000 t を積みこんで岸壁に繫留中の登録トン数 2500 t の鋼材運搬船が 1500 t ばかりおろして昼休み中、補助ボイラが突然爆発して、乗組員 14 人中船長・機関長など 12 人が死亡し、2 人重傷、船は沈没した。

ボイラの安全弁は偶然にも岸壁上に吹き飛ばされていた。安全弁を調査したところ、弁体は SUS 50B、弁座は SUS 52B、弁ガイドは BC 6 で錆びつかないはずであったが、実際は完全に錆びついて作動しなかった。

錆を調べたところ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 と微量の NaCl が観測された。このことは、弁箱、スプリングケースが鍍鋼であったために海水まじりの水分によって腐食され、錆は水に溶解されて弁体および弁ガイドのところまで垂れ下ってきて、そこで蒸発沈殿してしまったものとおもわれる。

裁判の結果は、安全弁こう着の状態で制限圧力以上にボイラを過熱したためであると判定されている。

図 10 倒壊したスチフレグデリックの負荷の状態

C₂ スチフレグデリックの倒壊事故¹¹⁾

図 10 に示すようにマスト先端の旋回リングを支持している接続部が破断して倒壊した事件がある。接続部破断面は低サイクル疲労であったといわれているが、筆者は旋回リングとマスト間の摩擦係数が原因ではなかったかと思っている。

もしもマスト先端が錆びておれば摩擦係数 $\mu = 0.3 \sim 0.5$ になる可能性がある。摩擦係数によつて接続金具の曲げ応力は次表のように変る。接続金具は SS 41 であって、両振り引張圧縮疲れ限度は $14 \sim 24 \text{ kg/mm}^2$ である。

表 6 摩擦係数と最大曲げ応力との関係

摩擦係数 (μ)	0.1	0.15	0.3	0.5
最大曲げ応力 (kg/mm^2)	3.45	5.18	10.35	17.25

C₃ 酸素配管内の発火事故

酸素配管内の発火事故例については多くの報文が発表されているが、北川はこの現象について次のように解説している¹²⁾。

湿った酸素を通した配管は、その内壁に多量の鉄さびを生じている。しかし湿った酸素はその内壁に水分を与えて、スケールの飛散を防止する効果をもっている。次に乾燥した酸素を通すと、内壁に付着していた鉄さびは乾燥して管壁からはがれ、スケール粒子となって流動する。スケールが管壁からはがされるさい、および管壁と摩擦するさいに鉄粉が生ずる。酸素中における鉄粉の発火温度は約 300°C であって、鉄粉は摩擦熱によって自然発火する可能性がある。

D. 塩素回転圧縮器からのガス漏出事故

5500 rpm、4 段加圧式圧縮機の送出側の直径 200 mm、厚さ 6 mm の鋼管に突然孔があいて、塩素が流出、住民 38 人が中毒をおこして問題となった。

分解してみたところ、3 段の羽根が完全に無くなっていた。このことは、異物が混入したか、アンバランスの振動によって羽根がケーシングと接触して、摩擦熱によって 280°C 以上になったものと思われる。 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ において Fe と Cl が接触すれば、鉄は溶解して FeCl_3 となる。 FeCl_3 はさらに Fe と接触すると発熱反応して FeCl_2 となる。 FeCl_3 が送出側の曲り部の鋼管と接触、吸着されて再び以上のような反応で破口を生じたものとおもわれる。このような場合の腐食率は 0.4 mm/min であろうといわれている。

E. ベント不足に基づく石油タンクの大火災⁸⁾

アメリカで発生した災害事故例であるが、通気弁のフレームアレスターが腐食によって目詰りを生じたらしく、ガソリン受入れ中内圧が高くなり、普通ならば屋根が吹き飛ぶべきところ、底板と側板のすみ肉溶接部が破

壊して大量のガソリンが流出して大火災となった事例が報道されている。

F. 塩酸タンク車の破裂事故

1973 年, 山陰本線の江津駅に停車中, 突然タンク車の一部に長さ 475 mm, 幅約 50 mm の破口を生じて塩酸が噴出, 列車待合せ中の旅客 9 人と作業中の職員など合計 18 人が塩酸を浴びて負傷するという事件が発生して, 社会問題となった。

このタンク車は直径 1.7 m, 胴は SS 41, 板厚 9 mm でゴムライニングされていたが, 破裂した部分の厚みは腐食されて 1 mm になっていた。

また設定圧力 2 kg/cm² の安全弁が装着されていたが, 事故後の調査では, 錆付いていて 6 kg/cm² においても作動しないことがわかった。

この事故はゴムライニングが劣化剝離したため, 塩酸が鋼板を腐食し, 腐食生成ガスが約 6 km/cm² に達したが, 安全弁が錆付いていたため, 腐食されて薄くなっていた胴体の部分が破裂したものである。

G. 遠心分離機の破裂による死亡事故

親会社から借り受けた遠心分離機を使用して, パラミノ・アセト・アニリドを脱水中, 遠心分離機が破裂して死亡事故をおこしたことがある。

事故の概要をフォールト・トリーで示すと図 11 のよ

図 11 PAAA (パラミノ・アセト・アニリド) を脱水中の死亡事故

うにバスケットも鉄製ケーシングも腐食劣化していた。このような事故を防止するためには, 安全管理がきわめて重要であることが図 11 から理解することができる。

6. おわりに

4 年前に“防錆管理”誌に腐食と災害と題して, 主として化学工業の腐食災害を紹介したことがある。内容はほとんど同じであるが, 災害事故例がかなり新陳代謝しているのに気がついた。

腐食事故は相変わらず多発しているが, 腐食災害はかなり少なくなってきているように思われる。このことは, 安全管理者が腐食現象を十分認識してきたからであろうとおもわれる。(昭和 53 年 9 月 28 日受理)

文 献

- 1) NBS Special Publication: Mechanical Failure: Definition of the Problem, MFPG 20th Meeting, 1976
- 2) Willie Hammer: Handbook of System and Product Safety, Prentice Hall, 1972.
- 3) Heinz Spaehn: 化学工業における腐食と防食, BASF ジャパン(株) 1977.
- 4) R. A. Collacott: Mechanical Fault Diagnosis, Chapman and Hall, 1977.
- 5) Manufacturing Chemists Association: Case Histories of Accidents in The Chemical Industry, No. 1 (1962); No. 2 (1966); No. 3 (1970); No. 4 (1975).
- 6) 安田火災海上: 防災ニュース, 特報 No. 2, 1967-10.
- 7) 高圧ガス保安協会: CO, CO₂, N₂ 3 成分混合ガ容器の破裂事故調査報告書 1976-6-23.
- 8) Der Maschinen Schaden 45-6 (1972).
- 9) Der Maschinen Schaden 44-4 (1971).
- 10) 下田秀夫: 日本機械学会誌, 77-670 (1974-9).
- 11) 三田村, 橋内: クレーン, 7-1, (1969).
- 12) 北川徹三: 化学安全工学, 日刊工業新聞社, (1969).
- 13) George Armistead Jr.: Safety in Petroleum Refining and Related Industries.
- 14) 日揮(株)検査安全技術センター: 安全工学, 17-4 (1978).