

製造現場から見た圧縮水素ガスの安全性

矢作 光庸

(株) 鈴木商館 事業本部

〒174-8567 東京都板橋区舟渡 1-12-11 ヘリオスII

Safety Control of Compressed Hydrogen Gas from a Gas Manufacturer's Point of View

Mitunobu YAHAGI

Safety Group, Headquarters, Suuzuki Shokan Co., LTD.

HELIOS 2 Bldg., 1-12-11 Funado, Itabashi-ku, Tokyo 174-8567

1. はじめに

圧縮水素の安全性については論じられることが少ない感を常日頃持っているので、容器へ充填する立場からその安全性について述べてみる。

水素ガスは、一般的にクリーンなガスとして知られている。これは安全面・危険度において、環境に優しく人的被害を及ぼすことの少ないガスであるということに由来する。地球環境問題に対する関連ガス、主な物質及び人体への影響として、

1. オゾン層の破壊……フロン

紫外線量減少による健康障害

2. 地球温暖化 ……二酸化炭素

気候変化による健康被害

3. 酸性雨 ……硫黄酸化物、窒素酸化物

森林破壊、河川の汚染(魚貝類の死滅)

4. 有害廃棄物の移動……医薬品、六価クロム、カドミウム

不法投棄による土壌汚染。発展途上国への押し付け

等があるが、いずれも直接水素ガスが影響を及ぼすことはない。

環境に優しいのは、水素ガスはあらゆるガスの中で、最小の密度と最大の拡散率を有し、たとえ大気中に漏れ、酸素と結合し燃焼しても水を生成するのみで、環境を汚染することがないということに他ならない。

危険度においては、水素ガスそのものには有害性がなく、封入する時、充填する時あるいは消費する時の取扱いに左右される。

取扱いは、物性を理解し正しく取扱えば安全であると言われるが、ここに少なからず誤解を生じている。

正しい取扱いとは何を指すのか。作業標準が定められ、その手順に従えば真の安全が保てるという傲慢さの中に危険が潜んでいるのではないだろうか。

正しい取扱いには画一性が無く、取扱う周囲の環境・条件の変化に、いち早く対応した時こそ安全が保たれる。

環境・条件変化の対応は、充填する場合は圧縮時の温度変化、水分・油分その他の不純物の混入を徹底排除することであり、装置においては発熱、振動を最小限にとどめる保守をしていくことである。

また、消費する場合には着火源を絶ち、流速による静電気発生を防止し、大気中に漏らさない監視を怠り無くすることである。

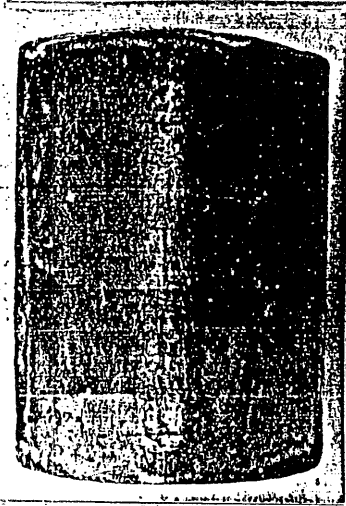
ここで、充填する立場から安全上最も密接な対象物である容器について考えてみる。

水素ガスを充填する容器については、水素が金属に与える影響として脆化作用がある。脆化は、水素は1個の陽子と電子からなる最も小さい元素であることから、容易に金属内部に侵入し、その物理的・化学的性質に影響を与え、材質の強度や延性を著しく低下させるものである。

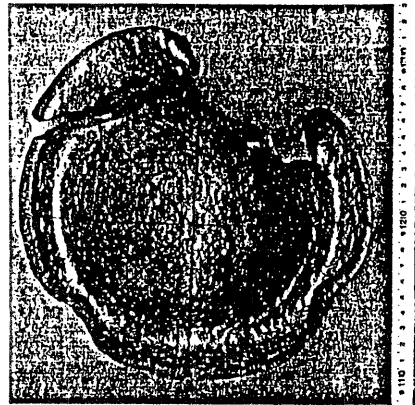
これは、水素の侵入により材質が脆くなり、保有強度より小さな応力で破断したり、ほんの僅かな変形により破断を起こすということである。

* [写真1] 破壊容器外観、[写真2] 定性分析結果
[図1] X線回析分析結果 参照

しかしながら近年は、脆化が最も少ない材質が採用されており、それによる事故は希であるが、実際の経験から1986年に千葉県市原市の充填工場で起きた水素容器破裂事故(容器底抜け)について触れてみる。



容器本体



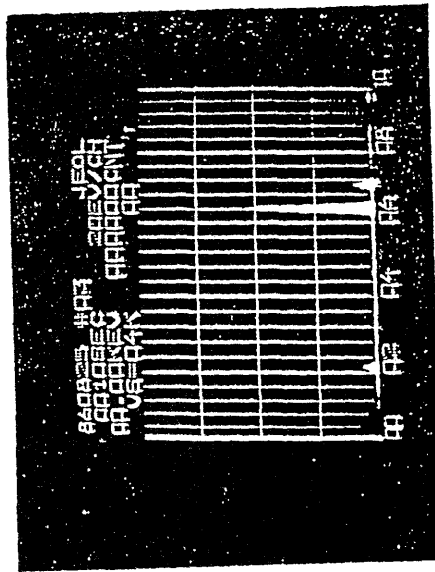
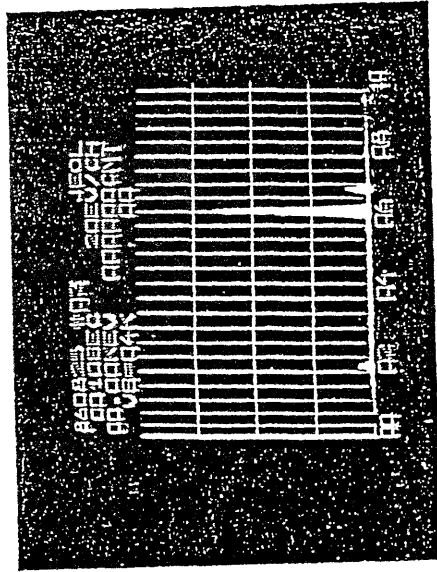
容器底部

写真1 破損容器外観



SEM像

X100X0.7



分析結果

Au Fe Au

Au Fe Au

写真2 定性分析結果 (左: CM227、右: CM228) 注) Auは蒸着メッキの成分Feのみが検出された。

2. 考察

この事故原因の最終見解としては、充填圧力は150kg/cm²に対し147kg/cm²で問題無く、容器の製作時の素材、成型、熱処理強度等に異常は無く、結論として、腐食により発生した内面ピットに、繰返し作用（充填・消費）による疲労クラックが入り、割れが発生し、破裂事故を起こしたと判断され、この容器特有の経歴によるものと報告されている。

一般的に、容器内の圧力変化により破裂する場合にはタテに割れるが、この容器は底部だけが飛ぶというこれまでには見られない破裂であった。

容器の底が抜ける方向に生ずる応力は、円周方向に生ずる応力の1/2と言われている。

この容器は製造から30年目で、容器の経過年数と内部腐食、破壊圧力との相関関係については確たる立証は困難であるが、水圧によるバーストテストデータを統計的に整理し、破裂の状況（底抜け割れ、複数割れ、胴部正常割れ）、破壊圧力、破裂に至るまでの圧入水量等の数値より“異常破壊度”なる指標を定義し、容器の経過年数との間の相関を求めた。

回帰分析の結果、ファイバースコープによる内部点検では、見える視野が極度に狭いため総合的な内部腐食の判定には不向きであった。

そこで、視点を変え検討の結果、何が最も危険であり、現実的に何を基にそれを回避できるかを求めてみた。

結論からすると、高压容器が充填中破裂する（異常破壊）ことこそが最も危険であるということである。

容器への腐食が進行して強度が低下した結果、異常破壊が発生するかというと、腐食は重要な一因とはなっているが、それだけではなく破壊の原因はそれ程単純とは思えない。

それは、ほぼ同時代に製造された記号CMの容器であっても、事故後ある容器製造メーカーで1万回の常用圧力↔大気圧における繰返し実験したものと、3ヶ月後に同様の破裂試験をした同群容器の破壊圧力は全く異なっていたことによる。

繰返したものは、しないものより平均200kg/cm²も低い圧力で破壊している。これは腐食状況が同じとみなされても充填回数の多い繰返し疲労のたまった容器は、異常破壊を起こし易いことの立証といえる。

…… [表1] CM容器の破壊圧力 参照
ファイバースコープによる内部点検、破壊試験実施後の容器内部の点検結果においても異常破壊↔容器腐食は必ずしも結び付けられなかった。

それではどのような基準で安全が保てるかということになるが、容器の経過年数と腐食状況は一応相関関係があると言える。また、推察であるが、当然経過年数と疲労状態も、全く

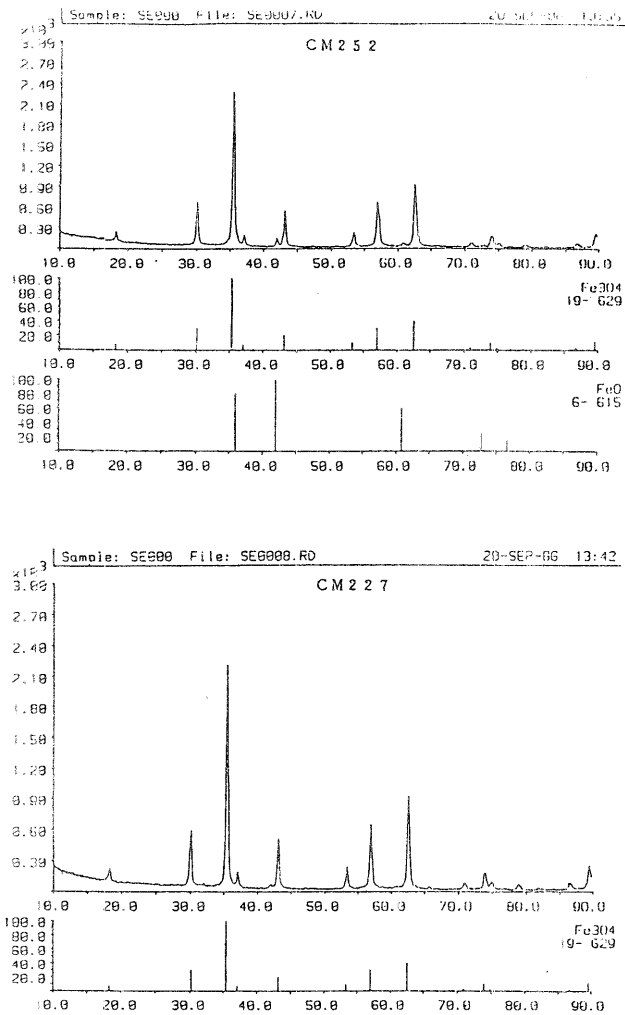


図1 X線解析分析結果

(異物のピークとFe3O4, FeOのピークが一致している)

表 1 CM 容器の破壊圧力

容器番号	製造年月	繰返し疲労試験	破裂圧力
CM 18227	12-1956	10000回	375kg/cm ²
18281	12-1956	6517回破壊	150kg/cm ²
18252	12-1956	10000回	321kg/cm ²
1211	6-1953	0回	498kg/cm ²
1346	6-1953	0回	502kg/cm ²
2066	9-1953	0回	365kg/cm ²
2094	9-1953	0回	535kg/cm ²
2114	9-1953	0回	442kg/cm ²

使用されずに年月を経た容器は例外として相関があるはずである。ところが疲労状態は現在の充填工場では実測できる方法が無い。

そこで、腐食、疲労、その他を含めた基準として“異常破壊度”というものを定義して、実験のデータに基づき解析をしてみた。そうして、最終的に経過年数と異常破壊度との相関を統計手法により求めた。

* [図2] 異常破壊度と経過年数の関係

[表2] サンプル容器の異常破壊度 参照

異常破壊度は、破壊状況が底抜け割れの時2ポイント、複雑割れの時1ポイント、破裂圧力が同種容器の一番高い破壊圧力のものより1割少ない時1ポイント、2割以上少ない時2ポイント、それ以上少ない時3ポイント、圧入水量が同種の一番多いものより1500cc少ない場合1ポイント、3000cc以上少ない場合2ポイントと異常ポイント数を加算し、次の式で出した。

$$\text{異常破壊度} = \{80 \times (\text{ポイント数}) / 6\} + 10$$

数字が大きいく程、異常な度合いが大きくなるようになっている。また、サンプルデータの中に*をつけて入れているものは、事故を起こした容器のデータである。こうして求めた異常破壊度の一覧表を、表2として示す。

また、重回帰分析その他より経過年数、異常破壊度、容器の腐食グレード、容器の平均腐食グレードの相関関係を調べた。その結果、最も危険であり防止したい異常破壊と容器の経年数との関係を対数関数として求めることができた。

経年数

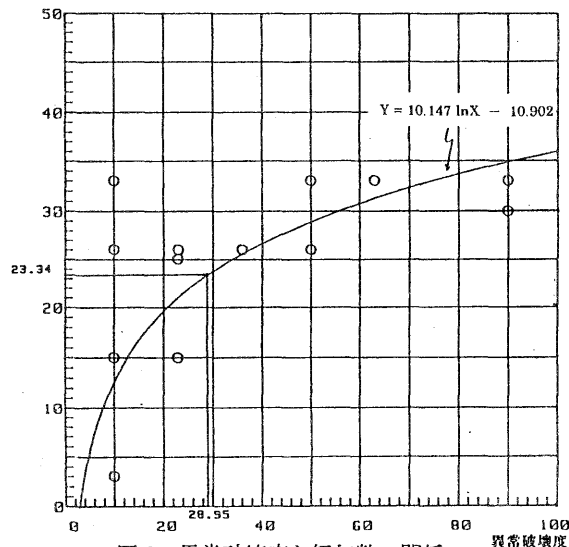


図2 異常破壊度と経過年数の関係

図2は21本の水素容器サンプルの異常破壊度(横軸)と、製造時よりの経過年数(縦軸)との関係をプロットしたものである。

実線で描かれている曲線は、統計的にプロットされた点全てを一番満足させる曲線

$$Y = 10.174 \ln X - 10.902$$

で表される。

ここで、21のサンプルの異常破壊度の平均は28.であるから、この時の経過年数を逆に近似式から求めると23.34年となる。

つまり単純に解釈すると、この経過年数を境にそれより若い容器は正常となり、それより古い容器は多少の差はあれ異常性を有していると言える。

また、安全確認のため、その経過年数前後のサンプルを例にして検討してみると、経過年数33年のCM2094は異常破壊度50となっており危険とみなされる。

また、この容器は内部の腐食状態からいってもかなり危険な部類に入るものであった。別に使用している水素容器をファイバースコープ、目視判定したところ、ほぼ中程度の腐食状態であったが、異常破壊度は問題なかった。

これらの検討から、容器を23~24年までは安全に

使用できるだろうとの考えに至った。

おわりに

10年前の事故容器の原因究明、再発防止の一環を述べてみたが、現在では容器の材質も、その製造方法も重量の軽量化も、充填設備の保守管理の向上にも格段の進歩がみられるので、同様のバーストテストを行い、新たな定義、判定基準を設けることにより回帰分析を行えば、経過年数 24 年が 27 年あるいは 30 年ともなり得、経済効果も出てくると思える。物性的には安定している水素ガスを充填する上での安全は、何よりもその時の周囲の環境・条件変化、安全対象物への適応が最も重要であろう。

その後、この種の事故は発生していない。

表 2 サンプル容器の異常破壊度

整理番号	容器番号	破壊状況	破壊圧力	圧入水量	異常ポイント数計	異常破壊度
2	CM 1211	3	0	0	3	50
3	1346	0	0	0	0	10
5	2066	2	2	2	6	90
6	2094	3	0	0	3	50
7	2114	2	1	1	4	63
12	CLA 82712	0	0	0	0	10
13	89269	1	1	1	3	50
14	54085	1	0	0	1	23
15	54020	1	1	0	2	36
16	CLB 83694	1	0	0	1	23
18	SLA 50850	0	0	0	0	10
19	50869	0	0	0	0	10
20	50881	0	0	0	0	10
21	MCA 31635	1	0	0	1	23
22	31657	0	0	0	0	10
23	S 10126	0	0	0	0	10
24	10455	0	0	0	0	10
25	10169	0	0	0	0	10
26	10145	0	0	0	0	10
27	13248	0	0	0	0	10
*	CM 18219	3	3	-	6	90