

高圧ガス事故概要報告

整理番号 2009-013	事故名称 高級アルコール製造施設反応器からの漏えい				
事故発生日時 2009-1-23 6 時 35 分頃			事故発生場所 千葉県市原市		
施設名称 高級アルコール製造施設	機器名 反応器	主な材料 クラッド鋼 (SPV355+SUS304)		概略の寸法 I.D.: 0.9m × H: 16.6m、t78.5mm (SPV: 75.5mm、SUS304: 3.0mm)	
内容物 一酸化炭素、水素(オキシガス)		高圧ガス製造能力 941 千 m ³ /日(Nol.)		常用圧力 20.3MPa	常用温度 170℃
被害状況 高級アルコール製造施設における、オキシ反応工程の反応器胴部において割れが発生し、オキシガスが漏えいした(人的被害無し)。					
事故概要 6 時 35 分 高級アルコール製造施設内のオキシ反応工程における反応器本体胴部より、オキシガスが漏えいしているのを発見した。 7 時 16 分 市、消防局へ通報した。 8 時 30 分 消防隊長により、ライン系列部分停止命令が出された。 9 時 00 分 消防隊長の「安全宣言」により現地指揮所の撤収がなされた。					
事故原因 断熱材、反応器を取り外し、漏えい部を中心とした 500mm 角のサンプルを切り取り、詳細調査した結果は以下の通りであった。 ①この反応器は、オキシガス(CO+H ₂)環境であるため、母材(SPV355)の応力腐食割れを防止する目的で、SUS304 クラッド鋼を使用していた。 ②SUSクラッド部シェル長手方向に進展した割れ(220mm)が確認された。 ③シェル内面には、強度の腐食、減肉は確認されなかった。 ④断面マクロ・ミクロ観察の結果から、SUS クラッド部(オーステナイトステンレス鋼)は、割れはほぼ直線的に進展していた。金属組織的には、加工歪みが導入されていることを示す線状模様が多数認められたが、鋭敏化は認められなかった。また、炭素鋼では、主き裂以外に、分岐、進展した割れが多数認められた。 ⑤破面、表面観察結果から、SUS クラッド部には、粒界割れの特徴的な形状が観察された。ただし、割れの起点となる孔食等局部腐食の痕跡は表面に認められなかった。また、炭素鋼部には、SUS クラッド部との界面近傍～外面に向け、一様に粒界内に進展した脆性的な破面が観察された。 ⑥内面付着物を分析した結果、鋭敏化の特徴である結晶粒界のクロム、炭素の濃化がSUSクラッド部に認められなかった。また、局部腐食原因物質となる塩素、硫化物は、微細な割れ部からは検出されなかった。 ⑦漏えい部以外にも、複数の割れが確認された。 上記調査結果より、事故原因は以下の通り推定された(事業所の見解)。 ◎SUS クラッド部における水素脆化 SUS クラッド部の割れは、結晶粒界に沿って発生していたことから、粒界型応力腐食割れまたは水素脆化が考えられる。しかし、以下の理由から、原因は水素脆化であると推定した。 ○水素脆化と推定した理由 ①クラッド鋼(爆着法)製作時又は反応器の製作、加工時に、SUS クラッド部において					

マルテンサイト変態によりマルテンサイト相が出現した可能性がある。

- ②透磁率計にて SUS クラッド部のフェライト量(≒マルテンサイト量)を測定したところ、マルテンサイト生成(12.5～18.2%)が確認された。
- ③磁界測定器により、磁束を測定した結果、SUS クラッド部は 0.15～1.0mT、炭素鋼部 0.05～0.2mT であり、磁化されていた。
- ④不活性ガス溶解法により SUS クラッドの水素量分析を実施した結果、18ppm の水素が確認された。

○粒界型応力腐食割れではないと推定した理由

- ①詳細調査の結果、SUS クラッド部の金属組織の鋭敏化は認められず、結晶粒界のクロム、炭素の濃化も確認されなかった。
- ②塩化物、硫化物など応力腐食割れの原因物質が検出されていない。
- ③運転温度が 170℃とそれ程高温ではない。
- ④シェル内面付着物の溶出液の pH を測定した結果、pH7 と中性であった。

以上の理由から、耐食材料として使用した SUS クラッド部において、加工等の影響によりマルテンサイト相が生成し、プロセスガス中の水素が SUS クラッド中に拡散して、水素脆化により割れが貫通したと推定される。また、SUS クラッド部が貫通後、母材 (SPV355) においてオキシガス($\text{CO} + \text{H}_2$)に起因する応力腐食割れが発生し、漏えいに至ったと考えられる。

ただし、爆着クラッド鋼を用いた設備はこれまで数多く生産、利用されているが、水素脆化により SUS にき裂が生じた例は報告されておらず、何らかの複合的な現象が寄与した特異なケースの可能性も考えられる(委員会の見解)。

(参考)

本反応器の開放点検周期は 3 年であり、過去の点検において問題は発見されていない。また、反応器の開放部が狭いことから、点検方法としては、外面については溶接線の PT、MT 検査、肉厚測定を実施し、内面は CCD による目視検査を実施していた。

再発防止対策

- ①反応器は更新し、材料にはマルテンサイト変態を起こしにくい安定オーステナイト (SUS316) を使用する。
- ②水平展開として、クラッド鋼を使用している反応器について、水素脆化に対するリスク評価を行い、高リスク部(爆着クラッド鋼)においては、母材健全性評価のため、外面からの全面探傷検査、斜角探傷検査を実施し、中、低リスク部(圧延クラッド鋼)においては開放検査時にクラッド部の PT、磁界測定器による磁束密度の測定を実施する。

教訓

- ①オーステナイト系ステンレス鋼は、加工の度合いが大きい場合、爆着法によりクラッドを製作した場合などにおいて、マルテンサイト相が生じる場合がある。その場合、水素環境において、水素脆化等による損傷が発生する可能性があり、注意が必要である。
- ②内部に検査員が入ることができない、クラッド鋼製の圧力容器などにおいて、外部から内面の状態を検査することは困難であることが多い。しかし、内部の状況を把握することは非常に重要であるため、検査方法を工夫し、内面の状況をできるだけ把握するよう努めて欲しい。

備考

事故調査解析委員会

関係図面

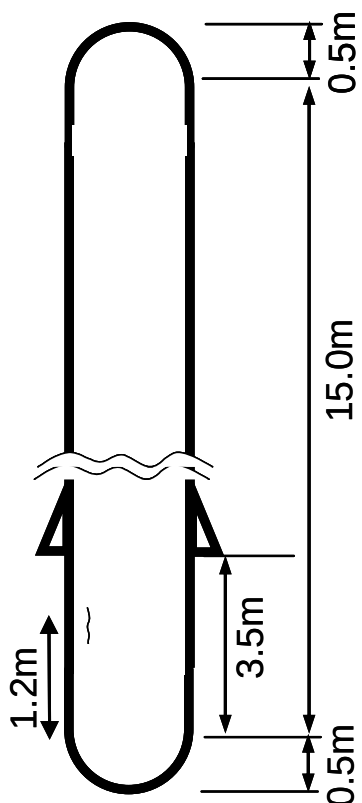


図 1 反応器及び割れ発生部の外略

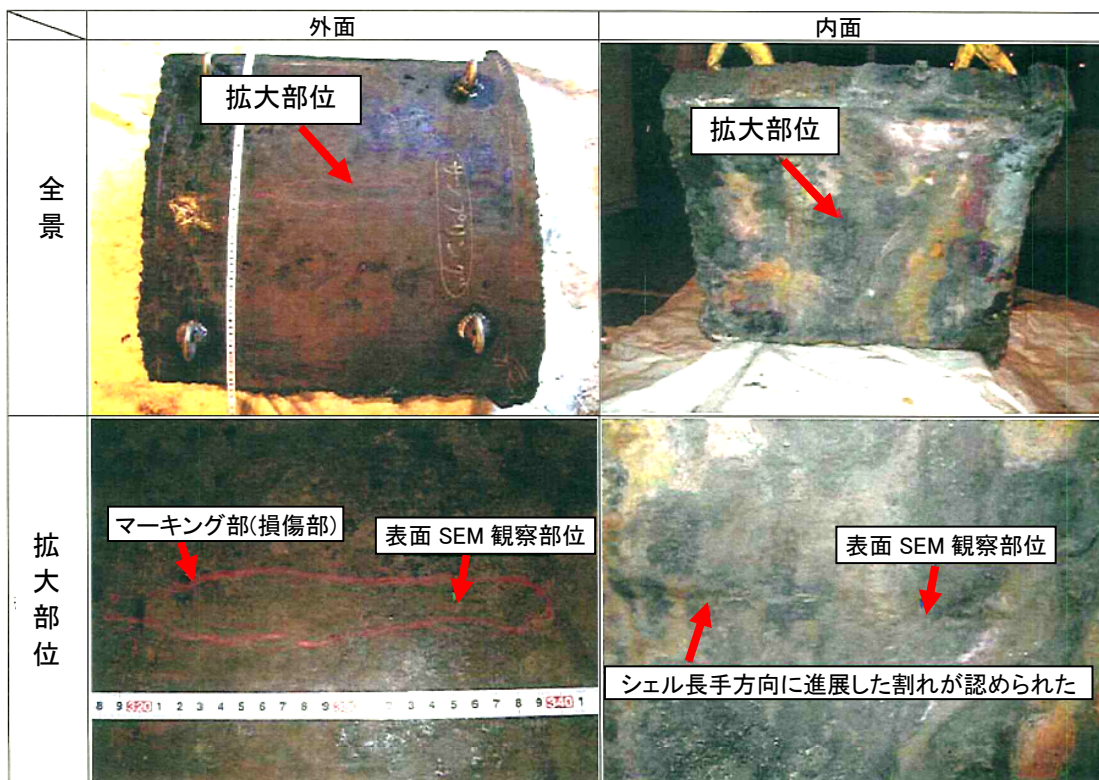


写真 1 調査サンプルの外観状況(受け入れまま)

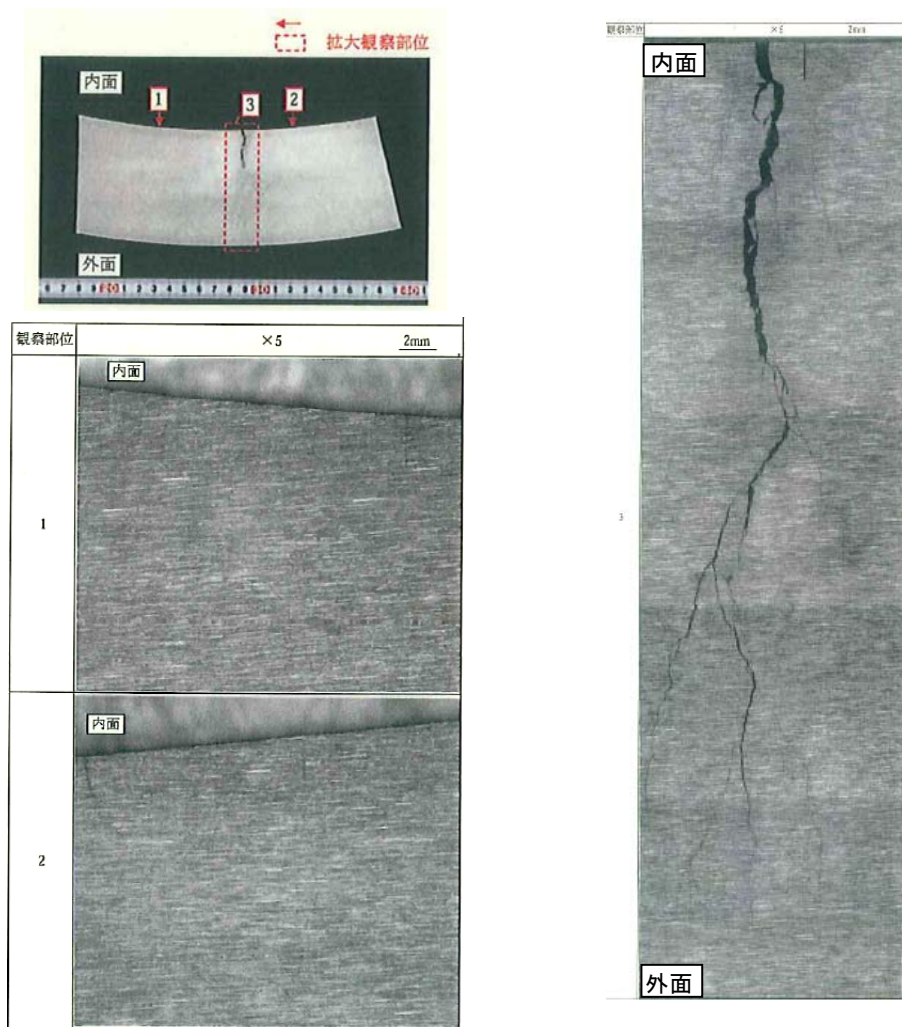


写真 2 断面マクロ観察結果

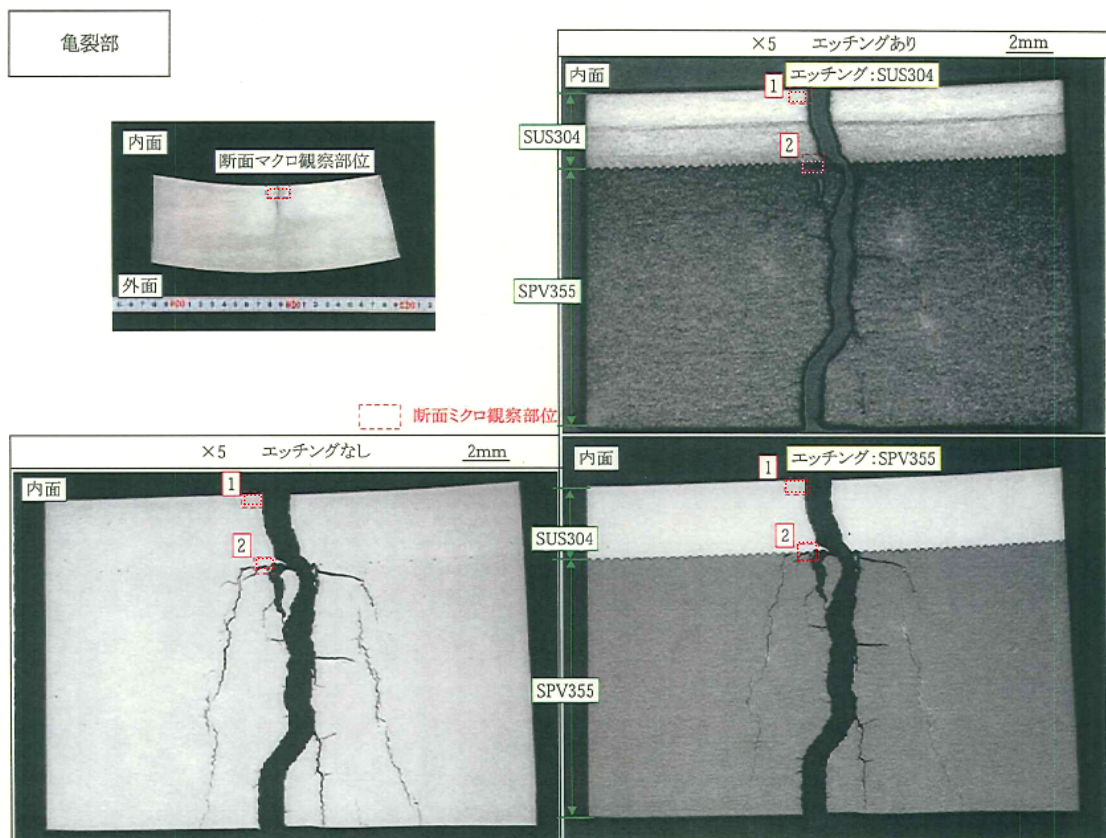


写真 3 断面ミクロ組織観察結果

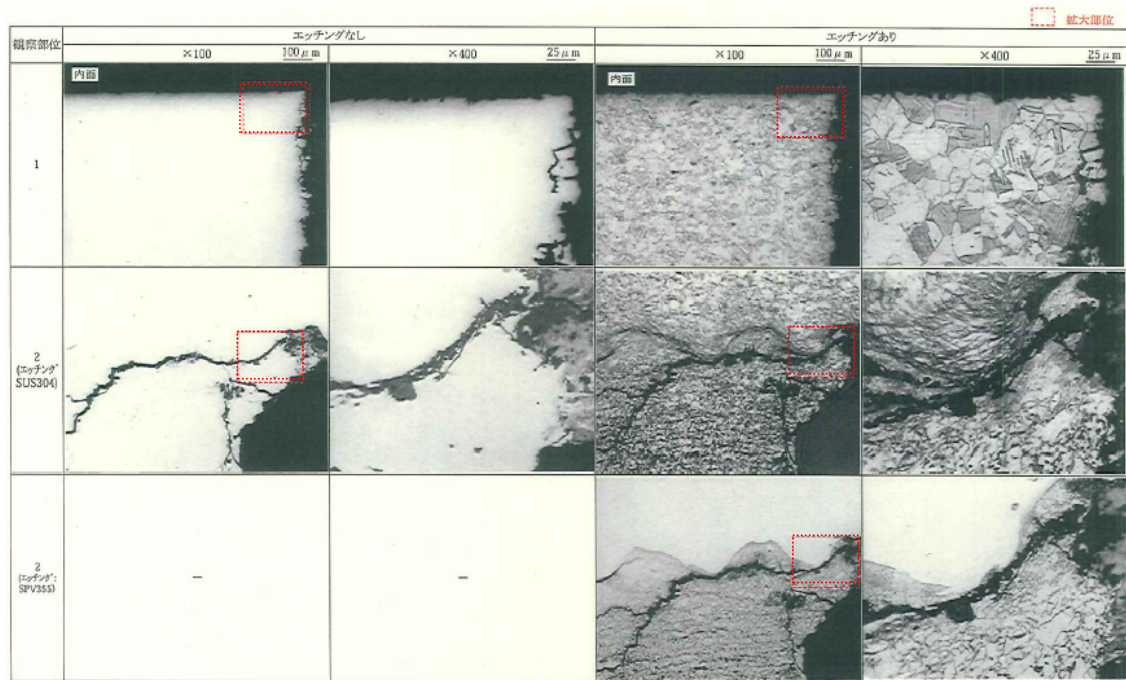


写真 4 断面ミクロ組織観察結果

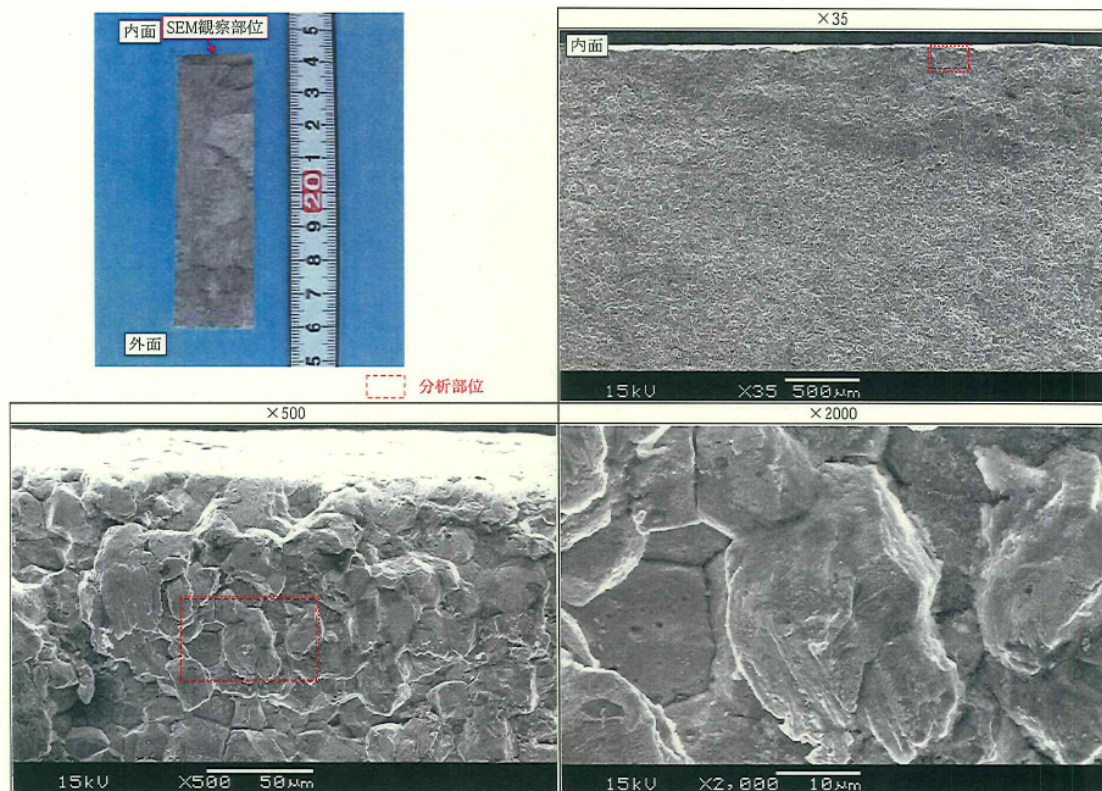


写真 5 破面の SEM 観察結果

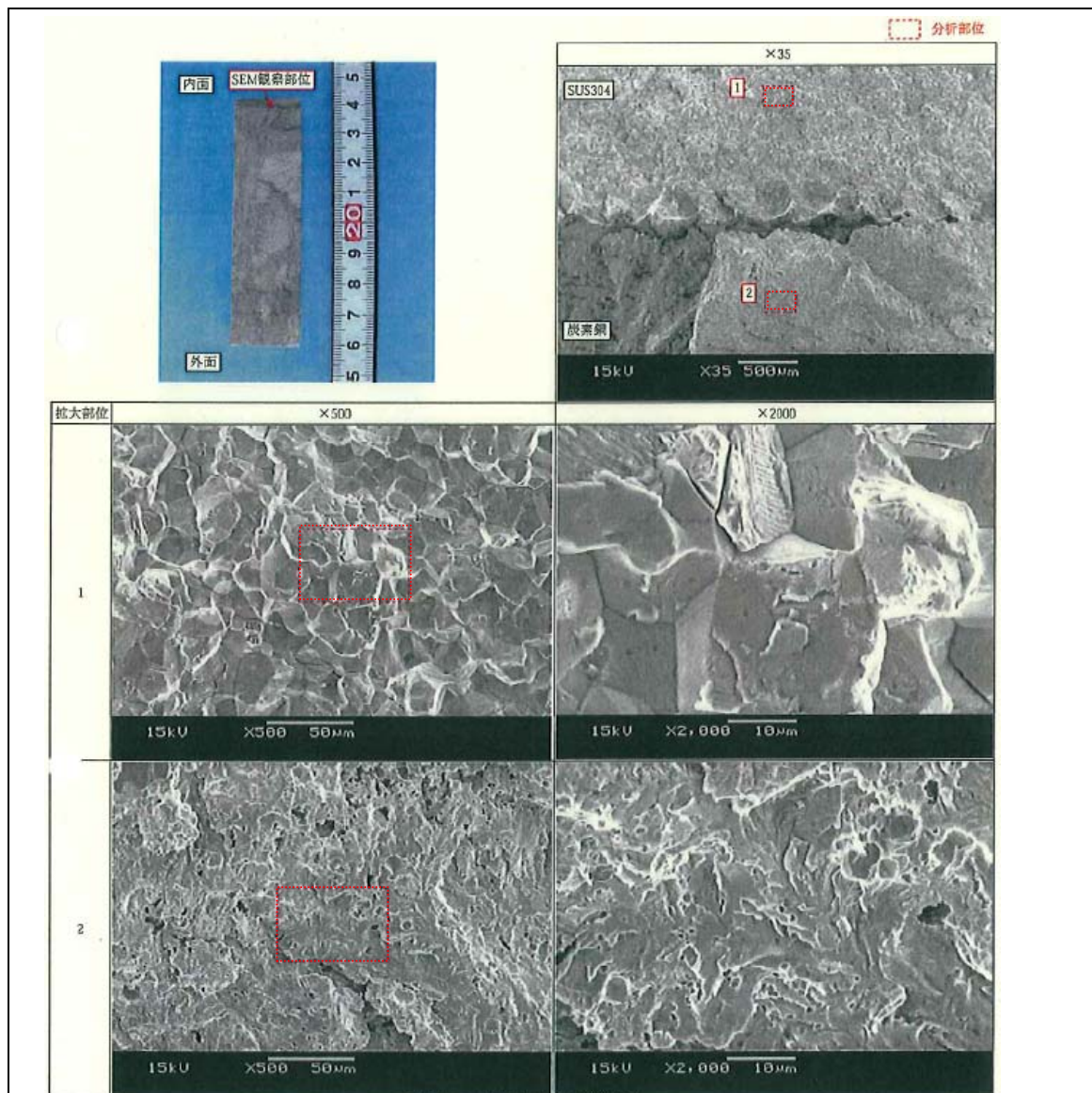


写真 6 破面の SEM 観察結果



写真 7 内表面の SEM 観察結果

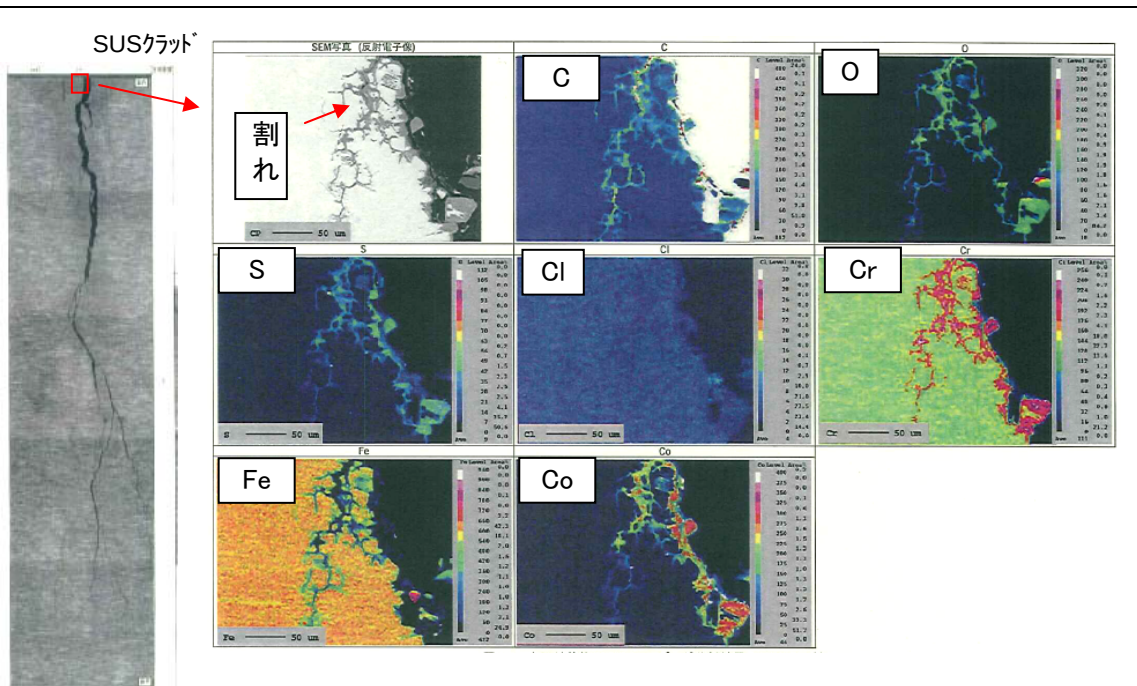


図2 内面付着物の EPMA マッピング分析結果
(割れ部分は Cr が溶出して Cr 酸化物が生成)

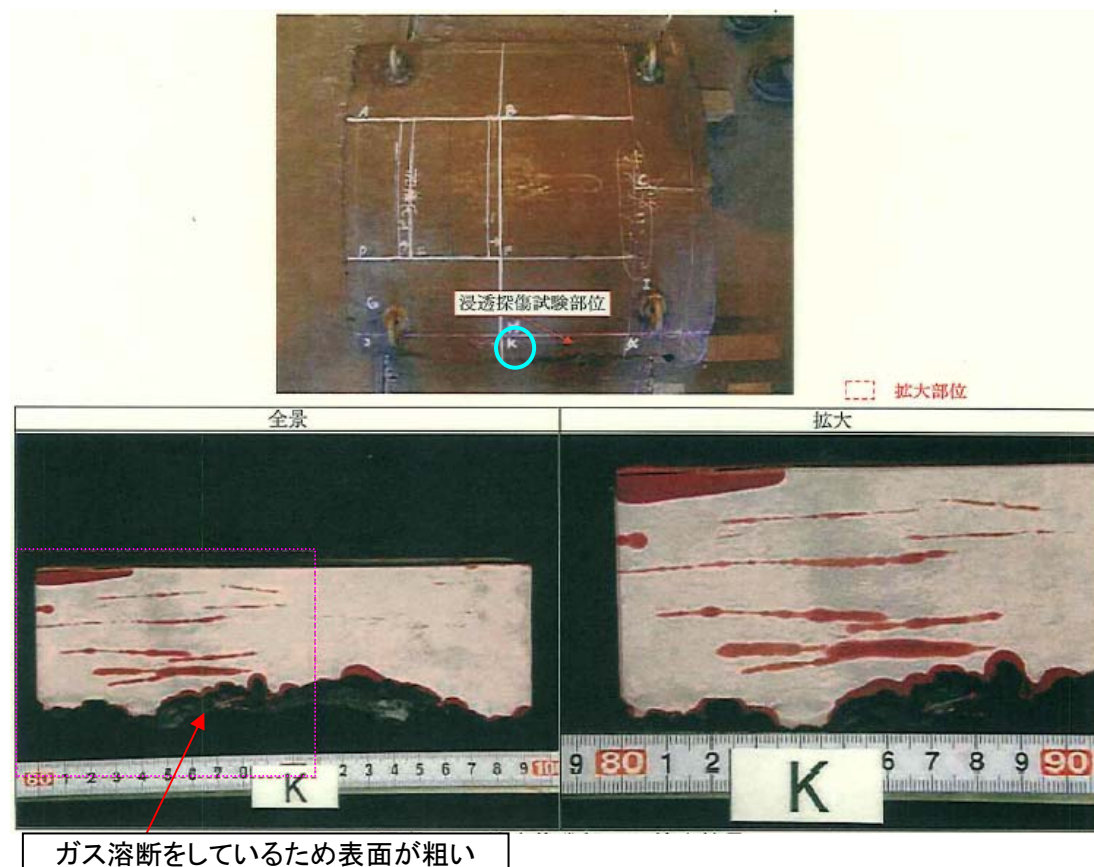


写真8 浸透探傷試験による指示模様(内面の SUS クラッド表面)