

# スキューバ用アルミニウム合金製容器調査報告書

平成13年10月

スキューバ用アルミニウム合金製容器調査委員会

## 目 次

|      |                                                                |       |    |
|------|----------------------------------------------------------------|-------|----|
| 1    | はじめに                                                           | ----- | 1  |
| 2    | 委員会の構成                                                         | ----- | 1  |
| 3    | 委員会の開催経緯                                                       | ----- | 2  |
| 4    | 沖縄県の事故調査                                                       | ----- | 2  |
| 4. 1 | 事故概要                                                           | ----- | 2  |
| 4. 2 | 事故容器の概要                                                        | ----- | 3  |
| 4. 3 | 事故原因調査結果                                                       | ----- | 4  |
| 5    | 類似事故事例及び容器検査所の調査                                               | ----- | 5  |
| 5. 1 | 国内の事例調査                                                        | ----- | 5  |
| 5. 2 | 海外の類似事故調査                                                      | ----- | 6  |
| 5. 3 | 容器検査所での検査状況                                                    | ----- | 8  |
| 6    | スキューバ用アルミニウム合金製容器の調査                                           | ----- | 9  |
| 6. 1 | 対象容器の調査                                                        | ----- | 9  |
| 6. 2 | 回収容器の割れ調査                                                      | ----- | 11 |
| 6. 3 | 容器の組織観察                                                        | ----- | 16 |
| 6. 4 | 容器の異方性調査                                                       | ----- | 18 |
| 6. 5 | 容器内への水分及び塩分の浸入経路                                               | ----- | 20 |
| 6. 6 | 低ひずみ速度試験 (SSRT)                                                | ----- | 20 |
| 7    | 調査結果のまとめ                                                       | ----- | 22 |
| 7. 1 | 容器ねじ部の組織について                                                   | ----- | 22 |
| 7. 2 | 腐食及び割れの進展について                                                  | ----- | 22 |
| 7. 3 | 容器の破裂について                                                      | ----- | 23 |
| 8    | 保安確保のための提言                                                     | ----- | 33 |
| 9    | 参考文献                                                           | ----- | 35 |
| 添付 1 | 沖縄県の事故容器の電子顕微鏡写真                                               |       |    |
| 添付 2 | 容器ねじ部外観及び組織写真                                                  |       |    |
| 添付 3 | 容器引張性質異方性調査結果                                                  |       |    |
| 添付 4 | SSRT 試験結果 (日本原子力研究所実施分)                                        |       |    |
| 添付 5 | スキューバ用アルミニウム合金製容器の破裂事故調査に関する SSRT 応力腐食<br>割れ試験 :大崎修平 山口大学 2001 |       |    |

## 1 はじめに

平成12年6月30日、沖縄県の空気充てん所で、スキューバ用アルミニウム合金A6351製容器の充てん作業直後、突然容器が破裂し、作業員1名が右足に打撲傷を負うという事故が発生した。当該容器は製造後10年6ヶ月が経過し、直近の容器再検査は2年4ヶ月前に行われていた。容器のねじ部の軸方向の粒界腐食から応力腐食割れへ進展し、破裂したと考えられた。その後、平成12年8月8日、東京都八丈島の空気充てん所で、同仕様のスキューバ用A6351容器の充てん作業中に、容器肩部から空気が漏れる事例が発生した。こうした状況に鑑み、事故再発防止の観点から経済産業省 原子力安全・保安院 保安課は、各都道府県へ容器所有者、空気充てん所及び容器検査所に対し、スキューバ用A6351容器の目視点検の指導・協力等に関する事務連絡を、平成12年8月23日及び平成13年4月24日と2回にわたって発出し、注意喚起した。こうしたなか、沖縄県の容器検査所で平成13年1月から5月の間に行った容器再検査において、A6061容器においてもA6351容器とよく似たねじ部の軸方向の割れが検出され、不合格と判定された。このA6061容器のねじ部の割れが、事故を起したA6351容器に見られる割れとよく似ているため、A6061容器についても、この割れが容器の破裂につながる恐れがあるかどうかの可能性を調査することが緊急課題であるとされた。これを受け、本委員会で、A6351容器を含めて、スキューバ用A6061容器のねじ部軸方向の割れ発生原因の調査、割れの進展から容器破裂の可能性の調査及び保安確保のための対策検討を行うことになった。

## 2 委員会の構成

委員会は次の委員等の構成によった。(以降、敬称略、順不同)

委員長 小林英男 東京工業大学 大学院 理工学研究科 機械物理工学専攻 教授

委員 辻川茂男 東京大学 名誉教授

委員 菅野幹宏 東京大学 大学院 工学系研究科 材料学専攻 教授

委員 小石勝義 東京都 環境局 環境改善部 環境保安課 高圧ガス製造規制係  
主任

委員 与那覇博一 沖縄県 文化環境部 消防防災課 保安係 係長

委員 河合正典 (社)レジャー・スポーツダイビング産業協会 理事

委員 正路美房 住友軽金属工業(株) 研究開発センター  
第四部 自動車熱交材料開発室 室長

委員 鈴木良和 全国高圧ガス容器検査所連合会 日東高圧(株) 代表取締役社長

委員 宮下高行 ダイバー教育指導団体 (株)パディジャパン 代表取締役会長

陪席 経済産業省 資源エネルギー庁 原子力安全・保安院 保安課 課長木坂慎一

課長補佐古金谷敏之 課長補佐岡本繁樹 専門職奥野陽 係長町田宏之

事務局 高圧ガス保安協会 機器検査事業部 渡邊和彦 鈴木好徳 青山格 長榮弘征  
情報調査部 柳田省三

### 調査協力者

大崎修平 山口大学工学部 機械工学科 教授

木内 清 日本原子力研究所 東海研究所 エネルギーシステム研究部  
耐食材料研究グループリーダー

小出孝道 東京工業大学大学院 理工学研究科 機械物理工学専攻 技官

### 3 委員会の開催経緯

委員会の開催の経緯は次のとおりであった。

#### (1)第1回調査委員会

開催日 :平成13年7月31日

出席者 :小林英男、辻川茂男、菅野幹宏、小石勝義、与那覇博一、正路美房、近藤洋正(鈴木良和代理)、宮下高行

陪席 :木坂慎一、古金谷敏之、岡本繁樹、奥野陽、町田宏之、玉置敏夫((社)レジャー・スポーツダイビング産業協会 副会長)

事務局 :渡邊和彦、鈴木好徳、柳田省三、青山格、長榮弘征

概要 :調査方針、調査項目、試験方法、再発防止対策の方針等について討議した。

#### (2)第2回調査委員会

開催日 :平成13年8月28日

出席者 :小林英男、辻川茂男、菅野幹宏、植木孝明、松本勝保(以上2名小石勝義代理)、与那覇博一、河合正典、正路美房、鈴木良和、宮下高行

陪席 :木坂慎一、古金谷敏之、岡本繁樹、奥野陽、町田宏之

事務局 :渡邊和彦、鈴木好徳、柳田省三、青山格、長榮弘征

概要 :調査結果、発生原因の推定、進展性の確認、再発防止対策等について検討した。

#### (3)第3回調査委員会

開催日 :平成13年9月19日

出席者 :小林英男、辻川茂男、菅野幹宏、小石勝義、与那覇博一、河合正典、正路美房、鈴木良和、宮下高行

陪席 :木坂慎一、岡本繁樹、奥野陽、町田宏之

事務局 :渡邊和彦、鈴木好徳、柳田省三、青山格、長榮弘征

概要 :調査試験結果のまとめ及び報告書原案について討議した。

### 4 沖縄県の事故調査

平成12年6月30日に沖縄県で発生した、スキューバ用A6351容器の事故調査の概要は、以下のとおりである。

#### 4.1 事故概要

##### (1)事故状況

空気充てん所でスキューバ用A6351容器に空気を充てんしていた。充てん圧力が205kgf/cm<sup>2</sup>(20.1MPa)に達したので容器の充てん作業を終え、容器交換を行おうとしたところ、容器が突然破裂し、充てんホースが飛び跳ね、作業員が右足に打撲を負った。容器は2個の破片となって飛散したが、半地下式の水槽で充てんしていたため、大きな事故には至らなかった。当該容器は製造後10年6ヶ月経過しており、直近の容器再検査は2年4ヶ月前に行っている。写真1に示すように容器は口ねじ部を軸方向にナタで切り落とされたように破断している。破断面観察の結果、ねじ部から肩部にわたる左右の破断面には著しい腐食生成物が付着しており、また疲労破面特有のビーチマーク(波状の紋)が認められた。

##### (2)発生日時

平成12(2000)年6月30日(金)午後3時頃

##### (3)発生場所

沖縄県平良市(宮古島) 丸金ストアー

##### (4)人的被害

1名(打撲傷)

##### (5)物的被害

空気充てん設備の一部破損

(6)事業所概要

- 1)製造許可年月 :平成 2(1990)年 10月 16日
- 2)処理能力 :720Nm<sup>3</sup>/日(当該事業所では平均 150 回/容器・年の割合で充てん)
- 3)充てん設備 : 圧縮機(CMV25 オートドレイン装置付) 2台  
親容器・・・47ℓ鋼製容器 x15 本  
充てん台・・・4 台  
充てん水槽・・・半地下式、厚さ3mm の鋼板製

4. 2 事故容器の概要

(1)仕様

- ・容器の種別 :アルミニウム合金製継目なし容器
- ・材質 :A6351-T6
- ・内容積 :10.3ℓ
- ・容器記号番号 :CMA 05865
- ・主要寸法 :外径 185mm、肉厚 13.5mm、全長 628mm
- ・耐圧試験圧力 :367kgf/cm<sup>2</sup>(36.0MPa)
- ・最高充てん圧力 :220kgf/cm<sup>2</sup>(21.6MPa)
- ・容器製造者 :LUXFER GAS CYLINDERS Ltd.(以下 L社 という)
- ・容器製造年 :平成元年(1989 年) 12月
- ・容器再検査履歴 :平成 5年(1993 年) 1月( 1回目)  
平成 8年(1996 年) 3月( 2回目)  
平成 10年(1998 年) 3月( 3回目)

(2)製造工程

製造工程の概要を図 1に示す。

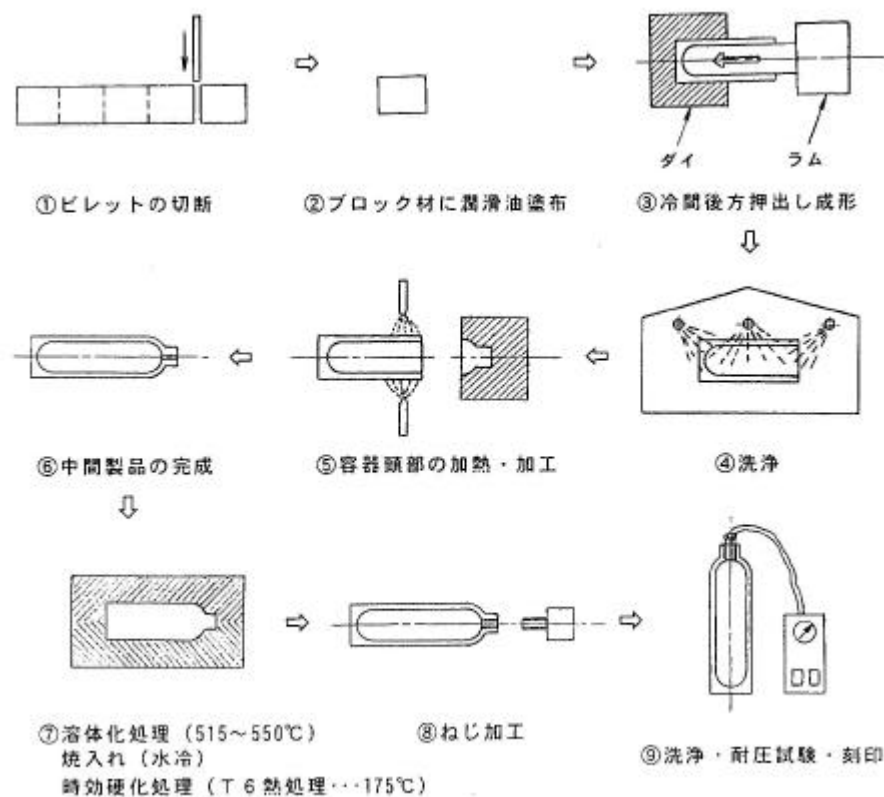


図 1 容器製造工程

#### 4. 3 事故原因調査結果

##### (1) 巨視的破面観察

写真 2 に示すように破裂容器の破面では、起点と判断されるねじ部近傍の古い破面と、破裂によって形成されたと判断される胴部へ続く新生破面が識別出来る。破裂容器ねじ部の古い破面は、ねじ部中心線を軸として、左右対称に存在している。両方の破面は、ほぼ同様な形状と様相を呈している。古い破面はねじ部表面からねじ面に垂直方向（容器軸方向の平行面）に沿って、胴部方向に向っており、ねじ部と胴部の中間部で先端が曲率を持つサムネイル状（親指の爪状）進展を明瞭に呈している。容器の外面及び内面側に位置するサムネイル状破面の両側面は容器破裂時の新生破面である。破面には腐食生成物が付着しており、腐食生成物はサムネイル状破面の根元で濃く、先端に向けて薄くなっている。腐食生成物の濃淡は、割れ生成後の時間経過が長いと濃くなり、短いと薄くなるので、サムネイル状破壊は初期にゆっくりと進展し、後期に急速に進展したことを示している。また、サムネイル状破面の先端近傍に複数のビーチマーク（巨視的にみた波状模様）が観察される。ビーチマークは変動荷重を受けた痕跡である。すなわち、割れは初期にゆっくりとねじ部表面からトンネルを掘るように、容器外面と内面へ貫通せずに容器両面の皮 1 枚（リガメント）を残した状態で胴部方向に進展し、後期には充てん圧力による変動荷重の影響により、急速に進展し、破裂に至ったと認められる。

##### (2) 電子顕微鏡観察

添付 1 の写真に示すようにねじ部表面に粒界割れ及び腐食ピット（腐食孔）が認められ、割れは粒界割れ及び腐食ピットを起点として進展している。破面には、部分的に粒界ファセット（粒界面を亀裂が伝播したときに現れる結晶粒の外郭面）が認められる。また、一部の粒界ファセットに応力腐食割れの特徴が認められる。破裂時の新生破面は全て、ディンプル模様（延性破壊を生じたときに生じるくぼみ）を呈している。ディンプル模様は延性破壊の特徴で、リガメントが塑性崩壊したことを示す。

##### (3) 破壊の推定原因

容器に水分及び塩分が浸入し、（事故後親容器の 1 本から約 75 cc のドレン水が採取された）ねじ部表面に腐食が発生した。腐食は粒界腐食及び腐食ピットの形態をとり、粒界腐食及び腐食ピットを起点として割れが発生した。この割れは容器の内圧による応力と腐食環境併存による応力腐食割れ（Stress-Corrosion-Cracking: SCC）と推定され、割れはねじ面に垂直方向に沿って胴部方向に向けてサムネイル状に進展した。この応力腐食割れは容器内圧保持中に進展し、圧力低下に伴い停止するというサイクルを繰返し、腐食疲労が割れの進展を加速して、大きな割れを形成し、破裂に至った。サムネイル状破壊が形成されたのは、水分及び塩分という腐食環境がねじ部の割れの根元にだけ供給され、割れの内部で隙間腐食が生じたこと、及び内圧による応力が肩部から胴部に向けて高くなることの相乗効果と考えられる。

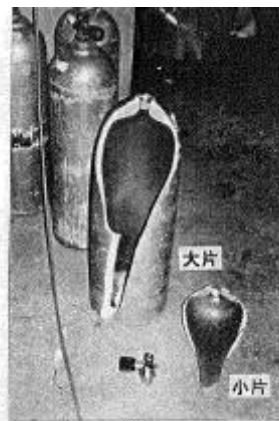


写真 1 事故容器外観

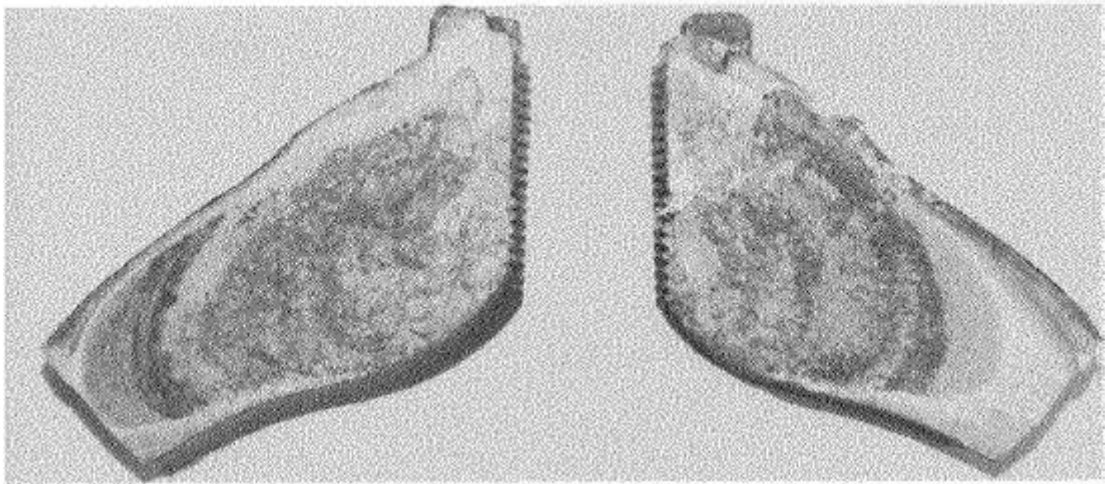


写真2 破面外観

## 5 類似事故事例及び容器検査所の調査

本委員会の調査試験項目の決定及び調査の一環として、スキューバ用アルミニウム合金製容器について、過去の事故事例の調査及び同種容器の容器検査所での再検査内容の調査を行った。

### 5.1 国内の事例調査

沖縄県での事故以外に、国内で過去報告されている事例は、東京都 八丈島での、空気充てん作業中のA6351容器肩部からの空気漏洩事例1件である。

(1)発生月日 :平成12(2000)年8月8日

(2)発生場所 :東京都八丈島

(3)状況 :空気充てん作業中、容器肩部から空気漏洩

(4)容器概要 :材質 A6351-T6 記号番号 X6542 製造年月昭和61(1986)年2月I社製

(5)発生原因 :写真3及び写真4に示すように、割れ面観察の結果、肩部の内面しわを起点として腐食が発生、ねじ面に垂直方向に沿って粒界腐食が進行し、次に応力腐食割れ(SCC)とあいまって、割れが容器外面にまで進展して、空気充てん時に漏洩に至ったものと判断される。

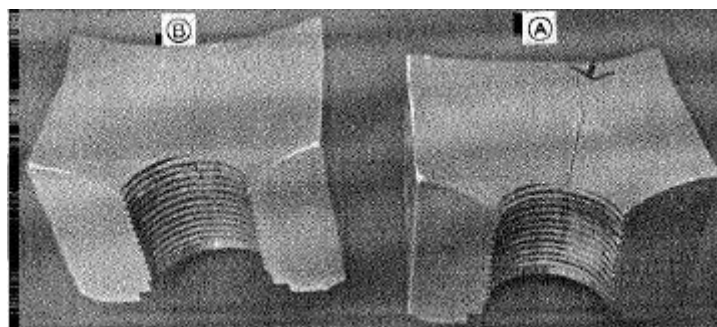


写真3 空気漏洩ねじ部外観

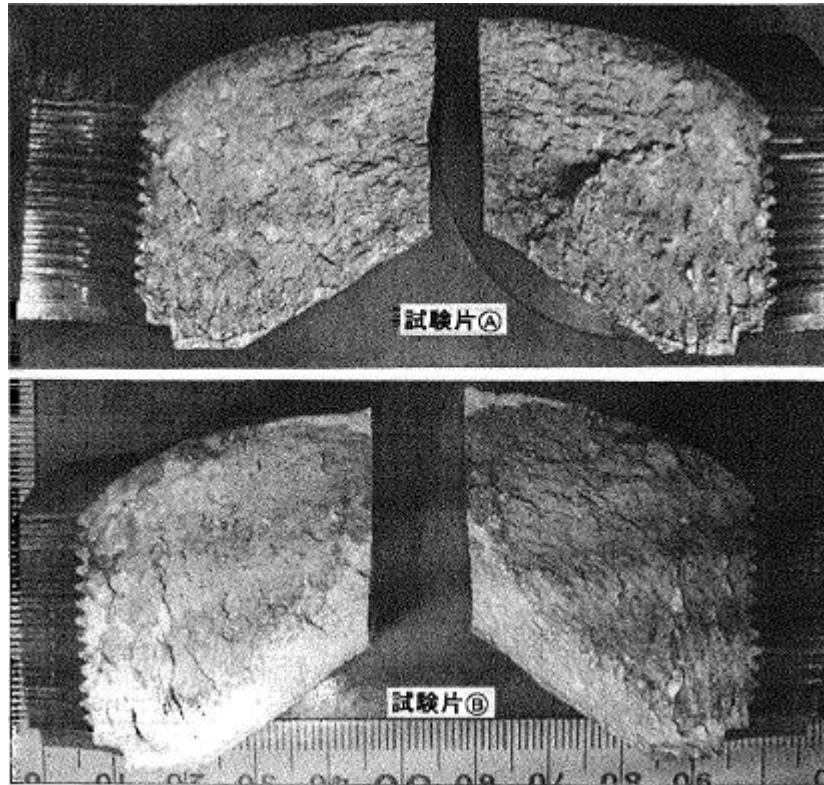


写真4 割れ部強制破断面外観

## 5. 2 海外の類似事故調査

海外でのスキューバ用アルミニウム合金製容器の事故を調査したところ、1994年から2000年までの間で8件の容器破裂事故が報告されており、A5283容器が1件で残りの7件はA6351容器であった。A6061容器の事故報告はなかった。8件の事故状況を表1に示す。使用年数が不明のものが3件あるが、判明している5件は、いずれも10年以上経過している。保管中に破裂したのものが2件で、充てん中に破裂したものが6件である。国別ではアメリカが5件で、ノルウェー、オーストラリア、ニュージーランドがそれぞれ1件である。海外の調査報告書では、A6351容器についての破壊原因は、SLC(Sustained-Load-Cracking :持続荷重割れ)というA6351合金特有の時間経過に伴う、腐食環境でなくとも進行する割れによると報告されている。また、調査報告書のなかには、SLCとSCCを区別していないものもある。割れの起点と考えられる部位は、肩部内面若しくはねじ部で、他の部位から割れが進行している例がないように思われ、腐食が起点となって割れが進行していると推定されるものがほとんどである。従って、海外の調査報告書で原因をSLCと報告しているものであっても、容器内が腐食環境になったことで腐食が起きて、応力腐食割れ(SCC)に進展したのが実原因であると考えられる。すなわち、腐食が起きる環境が無ければ、破壊は進展していないと推定できるものである。



表1 海外のスキューバ用アルミニウム合金製容器事故例

| 番号 | 事故名称                          | 年月日     | 場所                  | 死傷者数      | 材質    | 用途    | 製造年月使用年数 | 現象    | 取組状況 | 事故概要 |
|----|-------------------------------|---------|---------------------|-----------|-------|-------|----------|-------|------|------|
| 1  | スキューバ用アルミニウム合金製容器の破損          | 94.6.4  | アメリカ、フロリダ、マイアミ      | 重傷1名      | A6351 | SCUBA | 82.11    | 11.5年 | 破損   | 充填中  |
| 2  | スキューバ用アルミニウム合金製容器の破損          | 96.7    | アメリカ、アラバマ           | 不明        | A6351 | SCUBA | 不明       | 不明    | 破損   | 充填中  |
| 3  | 保管中のスキューバ用アルミニウム合金製容器の破損      | 97.5.30 | イルウェーベ、ストフォールド      | 0         | A5283 | SCUBA | 73       | 24年   | 破損   | 保管中  |
| 4  | ガレージに保管中のスキューバ用アルミニウム合金製容器の破損 | 98.1    | オーストラリア、ニューサウスウェールズ | 不明        | A6351 | SCUBA | 82.10    | 15.3年 | 破損   | 保管中  |
| 5  | スキューバ用アルミニウム合金製容器の破損          | 98.2.1  | アメリカ、フロリダ、リベールビーチ   | 重傷1名、軽傷2名 | A6351 | SCUBA | 不明       | 10年以上 | 破損   | 充填中  |
| 6  | スキューバ用アルミニウム合金製容器の破損          | 98.8    | ニュージーランド、タイルア       | 負傷        | A6351 | SCUBA | 80.10    | 18年   | 破損   | 充填中  |
| 7  | スキューバ用アルミニウム合金製容器の破損          | 98.12   | アメリカ、フロリダ、タンパ       | 0         | A6351 | SCUBA | 不明       | 不明    | 破損   | 充填中  |
| 8  | スキューバ用アルミニウム合金製容器の破損          | 00.3    | アメリカ、フロリダ、キーラ       | 重傷1名      | A6351 | SCUBA | 87       | 13年   | 破損   | 充填中  |

### 5. 3 容器検査所での検査状況

スキューバ用アルミニウム合金製容器の調査の一環として、沖縄県の容器検査所 5 箇所の平成 13(2001)年 1月～5月に行われた容器再検査の状況を調査した。その調査結果を表 2に示す。

表 2 再検査結果集約

| 再検査所 | 材質    | 検査本数  | 不合格本数 | 不合格の内訳 |              |    |      |              | 備考                              |
|------|-------|-------|-------|--------|--------------|----|------|--------------|---------------------------------|
|      |       |       |       | 耐圧不良   | 腐食(ピンホールを含む) | 割れ | ふくらみ | その他(ねじ山のかじり) |                                 |
| A社   | 鋼製    | 85本   | 17本   | 3      | 14           | 0  | 0    | 0            |                                 |
|      | A6351 | 32本   | 18本   | 0      | 7            | 10 | 1    | 0            |                                 |
|      | A6061 | 478本  | 2本    | 0      | 2            | 0  | 0    | 0            |                                 |
| B社   | 鋼製    | 482本  | 122本  | 0      | 120          | 0  | 0    | 2            | 刻印不明                            |
|      | A6351 | 187本  | 52本   | 0      | 22           | 24 | 6    | 0            |                                 |
|      | A6061 | 563本  | 76本   | 1      | 30           | 30 | 11   | 4            |                                 |
| C社   | 鋼製    | 6本    | 0本    | 0      | 0            | 0  | 0    | 0            | PP30600(91年5月)④から⑩山に爪がひっかかる割れあり |
|      | A6351 | 234本  | 9本    | 0      | 0            | 9  | 0    | 0            |                                 |
|      | A6061 |       | 3本    | 0      | 0            | 3  | 0    | 0            |                                 |
| D社   | 鋼製    | 589本  | 43本   | 0      | 43           | 0  | 0    | 0            |                                 |
|      | A6351 | 378本  | 58本   | 0      | 25           | 12 | 21   | 0            |                                 |
|      | A6061 | 0本    | 0本    | 0      | 0            | 0  | 0    | 0            |                                 |
| E社   | 鋼製    | 177本  | 0本    | 0      | 0            | 0  | 0    | 0            |                                 |
|      | A6351 | 0本    | 0本    | 0      | 0            | 0  | 0    | 0            |                                 |
|      | A6061 | 0本    | 0本    | 0      | 0            | 0  | 0    | 0            |                                 |
| 合計   | 鋼製    | 1339本 | 182本  | 3      | 177          | 0  | 0    | 2            |                                 |
|      | A6351 | 714本  | 137本  | 0      | 54           | 55 | 28   | 0            |                                 |
|      | A6061 | 1158本 | 81本   | 1      | 32           | 33 | 11   | 4            |                                 |
| 総合計  | —     | 3211本 | 400本  | 4      | 263          | 88 | 39   | 6            |                                 |

5箇所の容器検査所の平均不合格率は、鋼製容器が 14%、アルミニウム合金製容器が 12%である。鋼製容器ではほとんどが腐食不合格で、アルミニウム合金製容器では割れ及び腐食不合格が多い。アルミニウム合金製容器の材質別の不合格内訳を見ると、A6351容器の不合格率は、19%(137/714)で、割れが 8%(55/714)、腐食が 8%(54/714)、ふくれが 4%(28/714)で、A6061容器不合格率は、7%(81/1158)で、割れが 3%(33/1158)、腐食が 3%(32/1158)、ふくれが 1%(11/1158)であり、圧倒的に A6351 容器の不合格率が高いが、A6061容器にも割れ不合格が 3%発生している。

## 6 スキューバ用アルミニウム合金製容器の調査

### 6. 1 対象容器の調査

対象とするスキューバ用アルミニウム合金製容器は全量輸入品で L社 及び ALUMINUM PRECISION PURODUCTS Inc. (以下 A社 という) の 2社の製品である。供試容器の調査試験項目、化学成分及び製造時の容器検査成績を表 3、表 4及び表 5に示す。なお、L社では A6351 容器に SLC が起こると指摘されたため、1990 年 5 月以降、容器材質を A6351 から A6061 に変更している。また、A社の容器材質は A6061 のみである。

表 3 供試容器の調査試験項目

| 製造者 | 材質    | 製造年月    | 記号番号     | 調査試験項目       |
|-----|-------|---------|----------|--------------|
| L社  | A6351 | 1981.12 | R54857   | 短尺引張試験       |
|     |       | 1982.02 | P23297   | マクロ組織        |
|     |       | 1986.02 | X6542    | (八丈島漏洩事故)    |
|     |       | 1988.06 | CMA01413 | 異方性調査        |
|     |       | 1988.06 | CMA01511 | 低ひずみ速度試験     |
|     |       | 1989.12 | CMA05865 | (宮古島破裂事故)    |
| L社  | A6061 | 1991.01 | CMB03126 | 低ひずみ速度試験     |
|     |       | 1991.05 | CMB05833 | マクロ組織        |
|     |       | 1991.06 | CMB06311 | 短尺引張試験       |
|     |       | 1991.06 | CMB06349 | 異方性調査        |
|     |       | 1994.09 | CMB12183 | 強制破断         |
|     |       | 1994.09 | CMB12184 | 強制破断         |
| A社  | A6061 | 1997.01 | DD000688 | 異方性調査        |
|     |       | 1998.01 | DD001791 | 強制破断 (マクロ組織) |
|     |       | 1998.01 | DD002180 | 強制破断         |
|     |       | 1998.01 | DD002370 | マクロ組織        |
|     |       | 1998.01 | DJ000352 | ひずみ速度試験      |
|     |       | 1998.01 | DJ002205 | 短尺引張試験       |

表 4 供試容器の材料証明書の化学成分(%)

| 材質    | 記号番号     | Mg      | Si      | Mn      | Cu       | Fe     | Ti     | Cr    | Pb    |
|-------|----------|---------|---------|---------|----------|--------|--------|-------|-------|
| A6351 | R54857   | 0.59    | 1.01    | 0.58    | —        | 0.18   | 0.01   | —     | —     |
|       | P23297   | 0.60    | 1.00    | 0.56    | —        | 0.18   | 0.01   | —     | —     |
|       | X6542    | 0.66    | 1.10    | 0.52    | 0.001    | 0.17   | 0.012  | 0.001 | 0.00  |
|       | CMA01413 | 0.66    | 1.04    | 0.53    | 0.001    | 0.17   | 0.015  | 0.001 | 0.001 |
|       | CMA01511 | 0.66    | 1.04    | 0.53    | 0.001    | 0.17   | 0.015  | 0.000 | 0.001 |
|       | CMA05865 | 0.63    | 1.12    | 0.57    | 0.025    | 0.19   | 0.014  | 0.028 | 0.001 |
|       | 規定値      | 0.4/0.8 | 0.7/1.3 | 0.4/0.8 | - /0.10  | - /0.5 | 0/0.2  | —     | —     |
| A6061 | CMB03126 | 0.89    | 0.60    | 0.006   | 0.26     | 0.18   | 0.011  | 0.06  | 0.001 |
|       | CMB05833 | 0.87    | 0.60    | 0.00    | 0.25     | 0.19   | 0.01   | 0.08  | 0.001 |
|       | CMB06311 | 0.87    | 0.61    | 0.01    | 0.26     | 0.21   | 0.013  | 0.07  | 0.001 |
|       | CMB06349 | 0.87    | 0.60    | 0.00    | 0.25     | 0.19   | 0.01   | 0.08  | 0.001 |
|       | CMB12183 | 0.87    | 0.57    | 0.003   | 0.25     | 0.17   | 0.012  | 0.08  | 0.001 |
|       | CMB12184 | 0.87    | 0.57    | 0.003   | 0.25     | 0.17   | 0.012  | 0.08  | 0.001 |
|       | DD000688 | 1.05    | 0.65    | 0.03    | 0.33     | 0.28   | 0.02   | 0.08  | 0.004 |
|       | DD001791 | 1.05    | 0.65    | 0.01    | 0.32     | 0.21   | 0.026  | 0.07  | 0.003 |
|       | DD002180 | 1.03    | 0.65    | 0.01    | 0.32     | 0.21   | 0.026  | 0.07  | 0.003 |
|       | DD002370 | 1.03    | 0.65    | 0.01    | 0.32     | 0.21   | 0.026  | 0.07  | 0.003 |
|       | DJ000352 | 1.03    | 0.64    | 0.03    | 0.34     | 0.26   | 0.027  | 0.07  | 0.004 |
|       | DJ002205 | 1.03    | 0.65    | 0.01    | 0.32     | 0.21   | 0.026  | 0.07  | 0.003 |
|       | 規定値      | 0.8/1.2 | 0.4/0.8 | - /0.15 | 0.15/0.4 | - /0.7 | -/0.15 | —     | —     |

表 5 供試容器の製造時検査の引張試験成績

| 材質    | 記号番号     | 0.2%耐力<br>N/mm <sup>2</sup> | 引張強さ<br>N/mm <sup>2</sup> | 伸び<br>(%) |
|-------|----------|-----------------------------|---------------------------|-----------|
| A6351 | R54857   | 306                         | 350                       | 19        |
|       | P23297   | 307                         | 355                       | 19        |
|       | X6542    | 317                         | 369                       | 19        |
|       | CMA01413 | 313                         | 365                       | 20        |
|       | CMA01511 | 300                         | 356                       | 20        |
|       | CMA05865 | 326                         | 370                       | 18        |
|       | 規定値      | 280min                      | 320min                    | 12min     |
| A6061 | CMB03126 | 286                         | 335                       | 14        |
|       | CMB05833 | 291                         | 340                       | 14        |
|       | CMB06311 | 290                         | 341                       | 20        |
|       | CMB06349 | 297                         | 342                       | 16        |
|       | CMB12183 | 306                         | 345                       | 20        |
|       | CMB12184 | 306                         | 345                       | 20        |
|       | 規定値      | 280min                      | 320min                    | 12min     |
| A6061 | DD000688 | 329                         | 376                       | 16        |
|       | DD001791 | 313                         | 356                       | 18        |
|       | DD002180 | 307                         | 353                       | 21        |
|       | DD002370 | 314                         | 354                       | 22        |
|       | DJ000352 | 306                         | 358                       | 19        |
|       | DJ002205 | 307                         | 353                       | 21        |
|       | 規定値      | 280min                      | 320min                    | 12min     |

## 6. 2 回収容器の割れ調査

容器検査所で不合格判定された容器のうち、L社製A6351容器：2本、L社製A6061容器：5本、A社製A6061容器：13本の計20本を回収し、ねじ部不合格状況について調査した結果を表6に示す。代表的な腐食及び割れの詳細観察結果を図2～図5に示す。ほとんどの容器内面に水分及び塩分による腐食と思われる白錆(腐食生成物)及び孔食(腐食ピット)が認められる。ねじ山の欠け及び割れは、容器ねじ部のバルブかん合部より下のねじ部に集中している。ねじかん合部は隙間がふさがれた状態で腐食環境に曝されにくい状態にあること、及び潤滑・シール剤が塗布されていたことの結果と考えられる。このねじ下部の腐食が結晶粒界に沿って進展し、ねじ山の欠け、さらにねじ部の軸方向の割れになったと推察される。

表6 不合格容器の詳細調査結果

| 番号 | 材質    | 容器メーカー | 容器番号      | 製造年月  | 容量(L) | 不合格容器の観察                                        |
|----|-------|--------|-----------|-------|-------|-------------------------------------------------|
| 1  | A6061 | L社     | PP3171    | 93年5月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に割れ。                                      |
| 2  | A6061 | L社     | PP3443    | 93年5月 | 10.2  | ねじ山に割れ。                                         |
| 3  | A6061 | L社     | CMB-12184 | 94年9月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に割れ(深さ約2mm)、強制破断                          |
| 4  | A6061 | L社     | CMB-12183 | 94年9月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に割れ(深さ約2mm)、強制破断                          |
| 5  | A6061 | L社     | CMB-13946 | 95年1月 | 10.2  | ねじ山①～⑪に連続した凹状の変形                                |
| 6  | A6061 | L社     | CMB-12182 | 94年9月 | 10.2  | 容器内面底部に多数の孔食有                                   |
| 7  | A6061 | L社     | CMB-12215 | 94年9月 | 10.2  | 容器内面底部に多数の孔食有(深い)                               |
| 8  | A6351 | L社     | CMA-01413 | 88年6月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に割れ                                       |
| 9  | A6351 | L社     | CMA-01511 | 88年6月 | 10.2  | 容器内面底部に全面にわたってふくれ状の腐食                           |
| 10 | A6061 | C社     | DD-001791 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑨～⑪に割れ(深さ18mm超)、強制破断                         |
| 11 | A6061 | C社     | DD-002180 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑨～⑪に割れ(深さ4mm)、強制破断                           |
| 12 | A6061 | C社     | DD-002217 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に山欠け及び傷                                   |
| 13 | A6061 | C社     | DD-002225 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に山欠け                                      |
| 14 | A6061 | C社     | DD-002332 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に山欠け                                      |
| 15 | A6061 | C社     | DD-001879 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に山欠け点在                                    |
| 16 | A6061 | C社     | DD-001846 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に山欠け(長さ約10mm)                             |
| 17 | A6061 | C社     | DJ-000308 | 98年1月 | 7.8   | ねじ山①～⑨に全面にわたってバルブ締付不良によるかじり有、又ねじ山⑪～⑬に全面にわたって腐食有 |
| 18 | A6061 | C社     | DJ-000352 | 98年1月 | 7.8   | ねじ山①～⑨に全面にわたってバルブ締付不良によるかじり有、又ねじ山⑪に山欠け及び腐食有     |
| 19 | A6061 | C社     | DJ-000568 | 98年1月 | 7.8   | ねじ山①～⑨に全面にわたってバルブ締付不良によるかじり有                    |
| 20 | A6061 | C社     | DD-002293 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に山欠け、又ねじ山⑪～⑬に全面にわたって腐食有                   |
| 21 | A6061 | C社     | DD-002205 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山⑪～⑬に山欠け                                      |
| 22 | A6061 | C社     | DD-002173 | 98年1月 | 10.2  | ねじ山①～⑨に全面にわたって軽微な腐食                             |

容器番号 (PP-3171) 図2-1

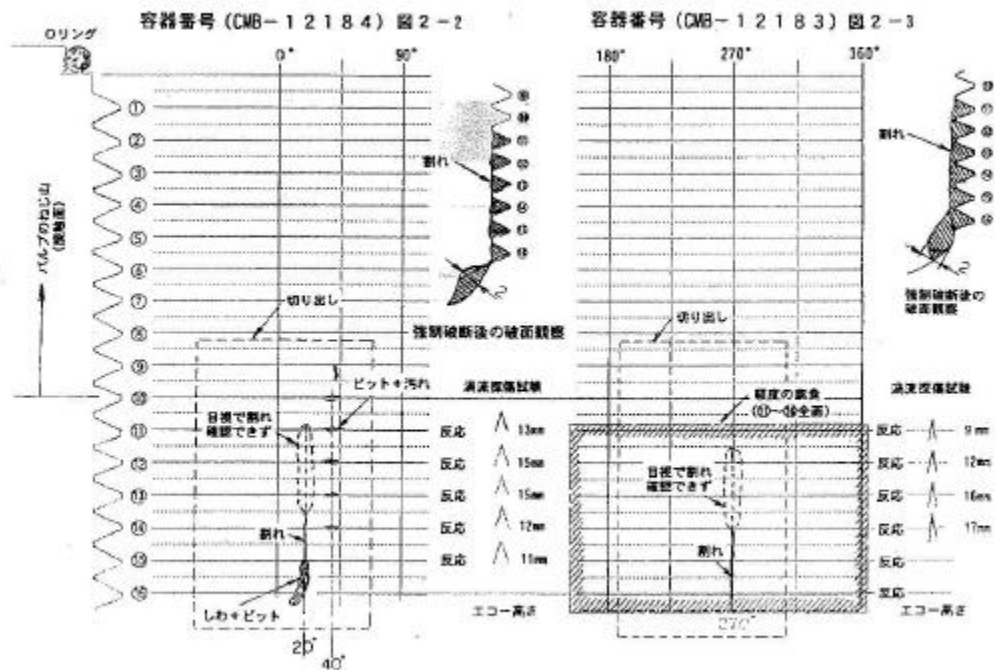
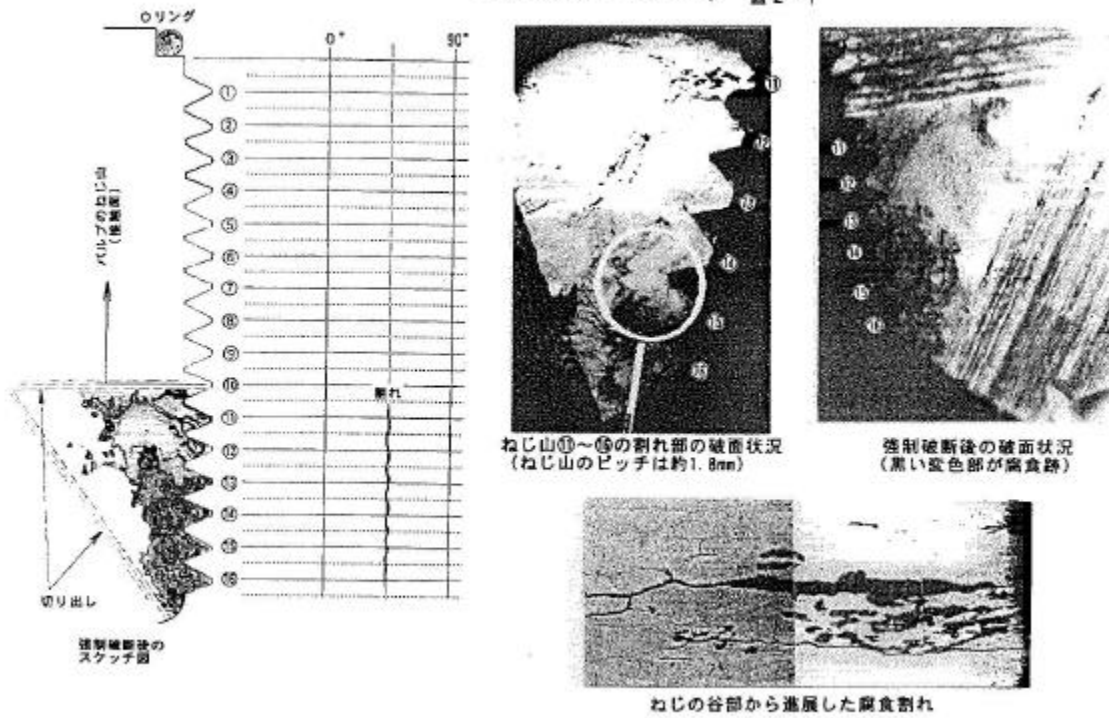


図2 不合格部詳細観察



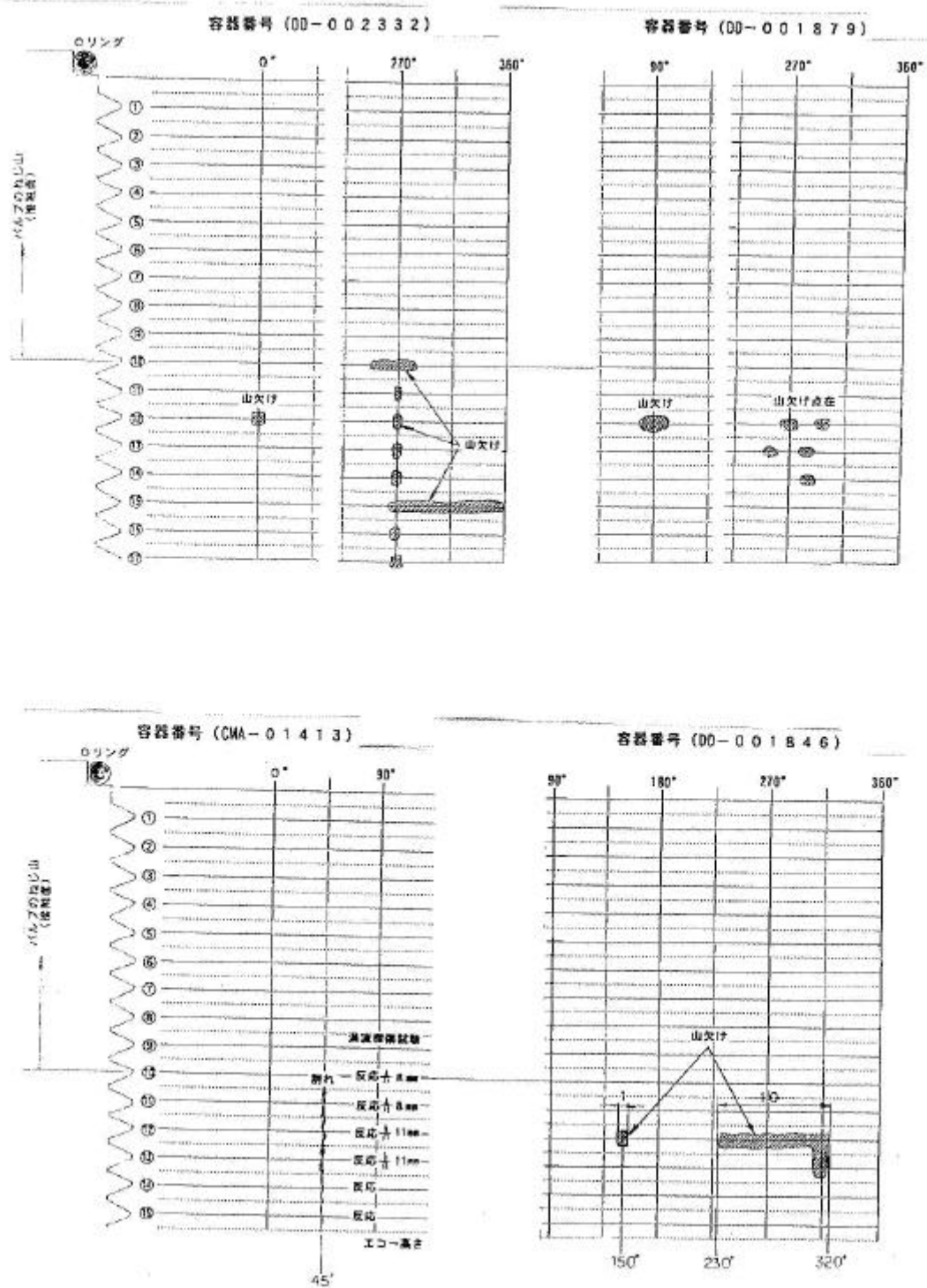


図4 不合格部詳細観察



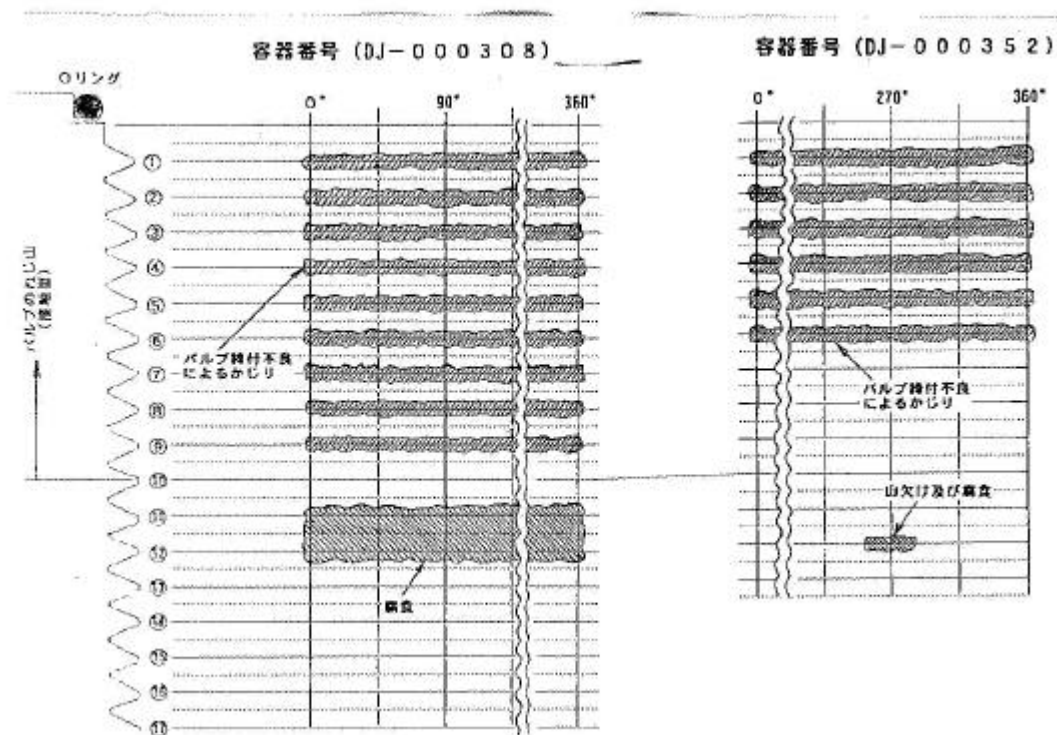


図5 不合格部詳細観察

割れが認められるI社製A6061容器の製造後7年経過したもの(CMB12183,CMB12184)及びA社製A6061容器の製造後3年経過したもの(DD001791,DD002180)、各2本を強制破断して、割れの状況を観察した。割れは、ねじ部表面から容器の肩・胴部方向への深さが、I社製A6061容器では2本とも約2mmで、A社製A6061容器では18mmを超えるものと約4mmのものであった。製造後3年経過のA社製A6061容器の割れ深さが18mmを超えるもの(DD001791)の割れ面は写真5に示すように、沖縄県で起きた破裂事故のI社製A6351容器(CMA05865)に似た、サムネイル状で応力腐食割れと推察される様相が観察された。

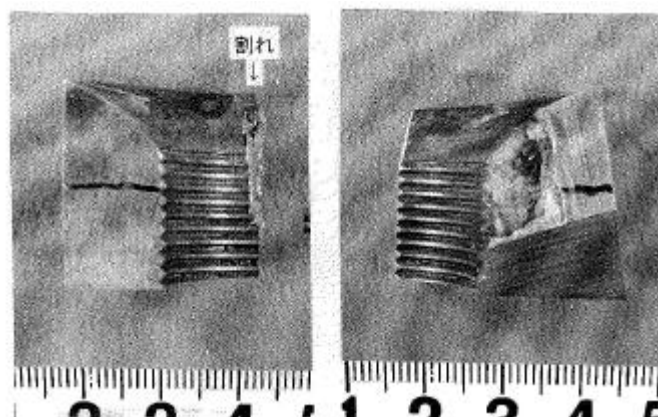


写真5 DD001791 割れ面外観

### 6. 3 容器の組織観察

容器のねじ部の軸方向に割れが集中して発生していることから、容器頭部の断面マクロ組織観察をI社製A6351容器(P23297)、I社製A6061容器(CMB05833)及びA社製A6061容器(DD001791,DD002370)について行った結果を写真6～写真9に示す。  
(拡大マクロ組織写真は添付2参照)

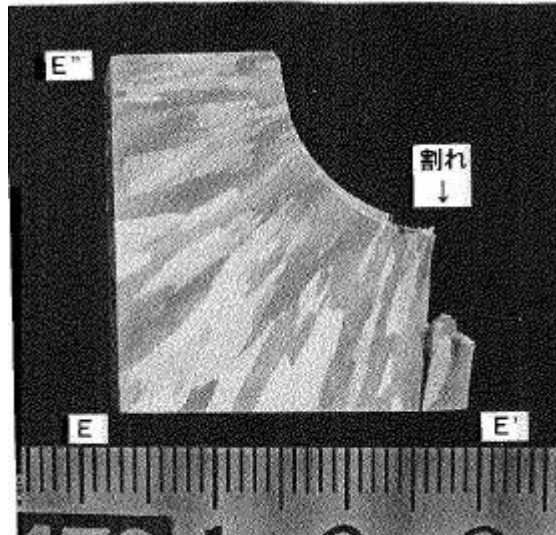


写真6 DD001791 ねじ部横断面マクロ組織

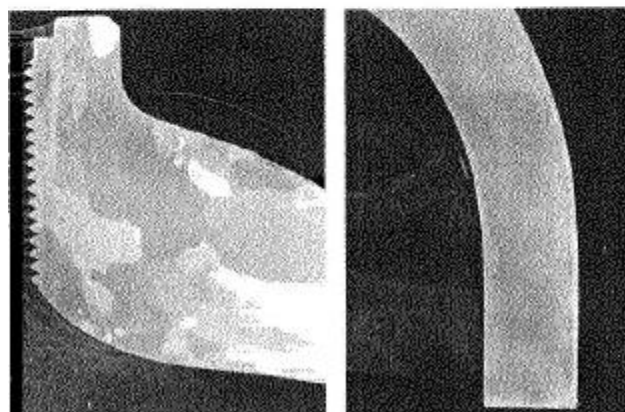
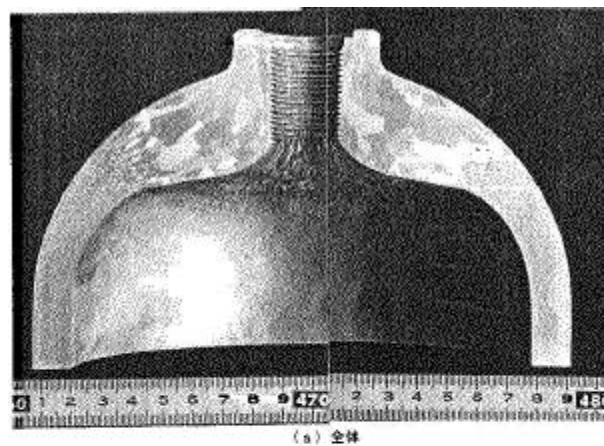


写真7 DD002370(A6061)ねじ部縦断面マクロ組織

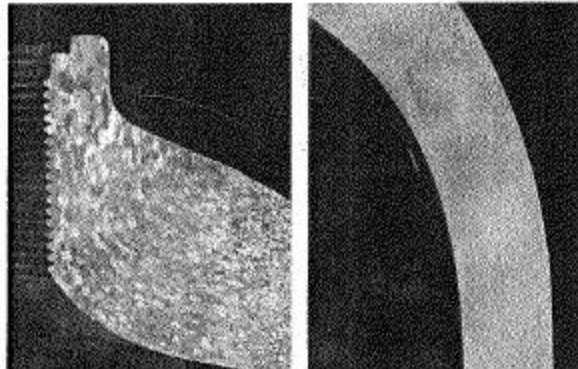
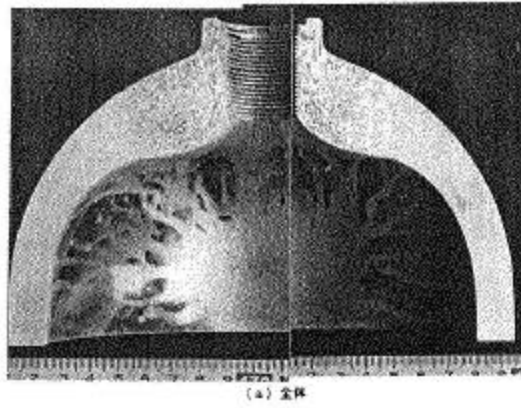


写真 8 P23927(A6351)ねじ部縦断面マクロ組織

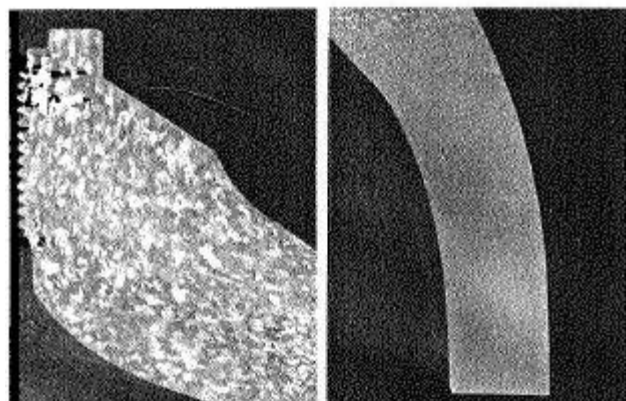
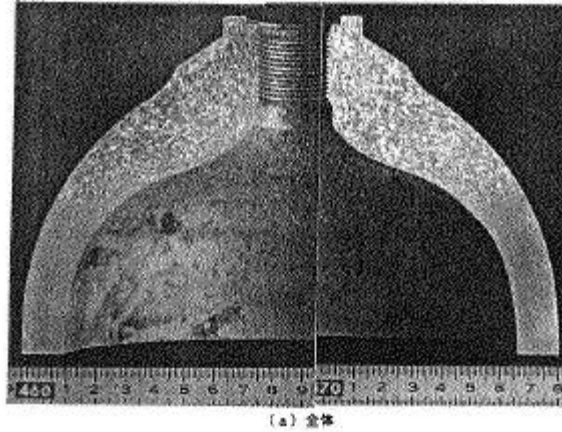


写真 9 CMB05833(A6061)ねじ部縦断面マクロ組織

代表的な結晶粒の大きさを表 7 に示す。

表 7 容器頭部の代表的な結晶粒の大きさ

| 記号番号     | 材質    | 製造者・<br>製造年月 | ねじ部表面垂<br>直(深さ)方向 | ねじ部軸(長<br>さ)方向 | ねじ部周<br>幅)方向 |
|----------|-------|--------------|-------------------|----------------|--------------|
| P23297   | A6351 | I社 1982.02   | 約 2mm             | 約 7mm          | —            |
| CMB05833 | A6061 | I社 1991.05   | 約 1.5mm           | 約 4mm          | —            |
| DD002370 | A6061 | A社 1998.01   | 約 10mm            | 約 25mm         | —            |
| DD001791 | A6061 | A社 1998.01   | 約 15mm            | —              | 0.5 - 2mm    |

容器端部(頭部)の結晶粒粗大化の原因推定

アルミニウム合金の結晶粒の粗大化は 45%程度以下の冷間ひずみが残存している材料に固溶化温度程度(再結晶化温度)の温度に加熱することにより生じる。従って、容器端部(頭部)の結晶粒の粗大化は、容器製造工程で次のような加工及び熱履歴により、生じたと推察できる。容器の底付管成形における冷間加工工程で、90%を超える冷間加工ひずみが生じ、その後の端部(頭部)絞り成形における温間加工工程で、そのひずみが開放され、45%程度以下のひずみが残っている状態になり、続く溶体化熱処理での加熱で結晶粒の粗大化が生じたと考えられる。なお、胴部については、底付管成形での冷間加工工程の 90%を超える冷間ひずみが残存した状態で、溶体化熱処理が施されるため、端部(頭部)のような結晶粒の粗大化は起らず、結晶粒は微細でアルミニウム合金の正常な組織を維持している。端部(頭部)の粗大化した結晶粒組織は、機械的性質の伸びの低下及び腐食に対する耐性の低下をもたらす。容器のねじ部で軸方向の割れ状腐食が集中しているのは、このねじ部の粗大化した結晶粒界に沿って腐食が起き易いためであると考えられる。(参考文献(2),(3))

#### 6. 4 容器の異方性調査

容器製造時の容器検査では、引張試験片の採取は容器胴部の軸方向とする規定となっている。割れが集中して発生しているねじ部について、容器使用時の内圧による最大応力方向で、かつ割れの面に垂直となる周方向の引張性質と容器胴部軸方向の引張性質とを比較調査した。供試容器は I 社製 A6351 容器(CMA01413)、I 社製 A6061 容器(CMB06349)及び A 社製 A6061 容器(DD000688)である。試験片採取位置及び試験片寸法を図 6 に示す。

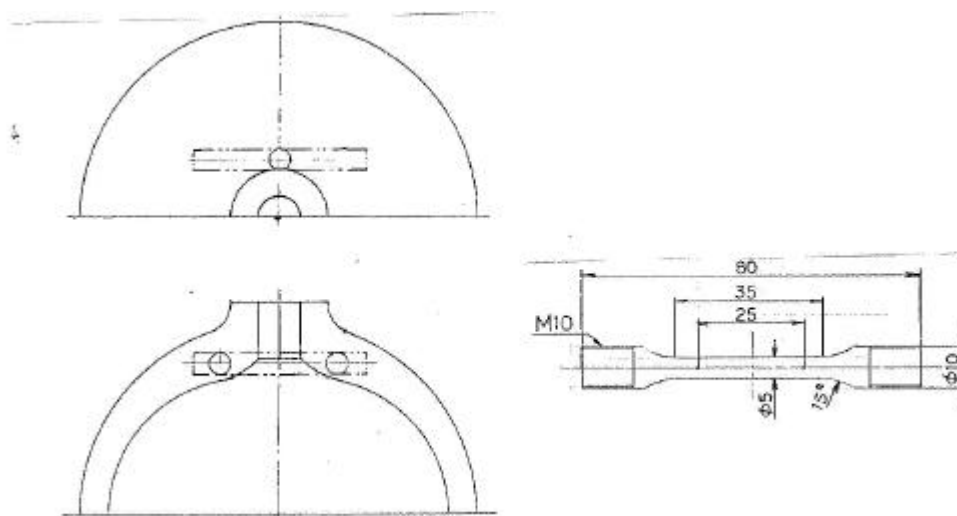


図 6 試験片採取位置及び試験片寸法

試験結果を表 8 に示す。

表 8 異方性調査結果

| 製造者・材質・<br>記号番号      | 採取<br>位置   | 試験片<br>記号 | 降伏<br>応力<br>N/mm <sup>2</sup> | 引張<br>強さ<br>N/mm <sup>2</sup> | 伸び<br>(%) | 絞り<br>(%) | 破断<br>ひずみ |
|----------------------|------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| L社 A6351<br>CMA01413 | 胴部<br>軸方向  | AL1       | 329                           | 367                           | 18        | 35        | 0.44      |
|                      |            | AL2       | 326                           | 366                           | 20        | 40        | 0.50      |
|                      | 肩下部<br>周方向 | AC1       | 280                           | 310                           | 3         | 13        | 0.14      |
|                      |            | AC2       | 280                           | 305                           | 5         | 17        | 0.19      |
| L社 A6351<br>R54857   | 肩上部        | GC1       | 344                           | 364                           | -         | 8         | 0.08      |
|                      | 周方向        | GC2       | 339                           | 369                           | -         | 28        | 0.33      |
| L社 A6061<br>CMB06349 | 胴部<br>軸方向  | BL1       | 326                           | 352                           | 17        | 47        | 0.64      |
|                      |            | BL2       | 329                           | 351                           | 17        | 46        | 0.62      |
|                      | 肩下部<br>周方向 | BC1       | 300                           | 323                           | 10        | 27        | 0.31      |
|                      |            | BC2       | 294                           | 318                           | 8         | 28        | 0.32      |
| L社 A6061<br>CMB06311 | 肩上部        | HC1       | 291                           | 329                           | -         | 24        | 0.27      |
|                      | 周方向        | HC2       | 304                           | 345                           | -         | 37        | 0.47      |
| A社 A6061<br>DD000688 | 胴部<br>軸方向  | CL1       | 304                           | 364                           | 18        | 41        | 0.50      |
|                      |            | CL2       | 317                           | 364                           | 19        | 49        | 0.67      |
|                      | 肩下部<br>周方向 | CC1       | 256                           | 301                           | 10        | 15        | 0.17      |
|                      |            | CC2       | 259                           | 301                           | 4         | 12        | 0.13      |
| A社 A6061<br>DJ002205 | 肩上部        | IC1       | 252                           | 303                           | -         | 35        | 0.43      |
|                      | 周方向        | IC2       | 279                           | 321                           | -         | 31        | 0.38      |

各容器とも、胴部軸方向の引張性質は、製造時の容器検査成績とほぼ一致している。肩下部周方向の引張性質は、胴部に比較して、特に伸びの低下が著しく、L社製 A6351 容器が約 5 分の 1、L 社製 A6061 容器が約 1.8 分の 1、A 社製 A6061 容器が 1.8 分の 1 から 4.3 分の 1 になっている。これは結晶粒の粗大化及び結晶粒の形状異方性が影響しているものと考えられる。胴部に比較し、伸びが小さいことは、胴部よりねじ部の方が腐食及び割れに対する耐性が小さいと判断される。肩上部周方向の短尺引張試験は、よりねじ部に近い場所より採取したもので、粗大結晶粒及び形状異方性の影響が大きいことを示している。さらに引張試験片の破面を観察したところ、結晶粒界での析出物及び界面割れが認められた。これは、結晶粒界の脆化を示しており、構造用材料として好ましい状態でないことが判明した。(詳細は添付 3 を参照)

## 6. 5 容器内への水分及び塩分の浸入経路

スキューバ用容器内は空気が  $200\text{kgf/cm}^2(18.2\text{MPa})$  に充てんされている（酸素分圧が約  $40\text{kgf/cm}^2(3.92\text{MPa})$  になる）が、この状態だけでは腐食環境とは考えにくい。しかしスキューバ用であることから外側の環境には、海水又は大気中の塩分がある。容器の内面に、これら外側の環境の水分及び塩分が浸入することで容器内は厳しい腐食環境となると予想される。容器検査所の検査状況でも、割れによる不合格とほぼ同数の腐食による不合格があり、このことを裏付けている。この水分及び塩分が容器内に浸入する経路について、以下の可能性がある。

### (1) 空気圧縮機が吸入する大気中の塩分について

スキューバダイビング用圧縮空気充てん事業所は、多くが海浜又は海浜近くにある。圧縮機が周囲の大気を吸入し、圧縮を行い、その空気をスキューバ用容器に充てんすることから、内陸部よりも塩分濃度の高い空気がスキューバ用容器に充てんされる可能性がある。また、天候（風力、風向き等）によって圧縮機が吸入する大気中の塩分濃度はさらに高い場合もあると考えられる。通常、空気圧縮・スキューバ用容器充てん設備は、油水分離器（ドレンセパレータ）及び活性炭槽を経由してスキューバ用容器に充てんされている。ドレンセパレータでは圧縮機の潤滑油及び圧縮空気中の水分を除去する仕組みになっている。ドレンセパレータによるドレン除去の程度は、吸入大気の種類、湿度及び圧縮機の形式、潤滑方式、潤滑油の性状並びにドレンセパレータの形式、容量によっても様々であると考えられる。圧縮空気の充てん方法によって、ドレンセパレータ内部を通過する空気の流速が急激に上がることにより内部圧力が下がって、ドレンセパレータ底部に溜まっているドレンを巻き上げる可能性がある。もしこの様なことになれば多量のドレンを混入した高圧空気が活性炭槽に送られることになる。ドレンの巻き上げを防ぐために、圧縮機運転中はドレンセパレータ内部の圧力がある一定圧力以下に下がらないような構造をしたものもある。ドレンセパレータでのドレン除去が不十分であるとドレンを多く含んだ高圧空気が次の活性炭槽に送られることになり、内部の活性炭を濡らせてしまう（吸着能力を超えている）ことになる。活性炭が完全に濡れてしまえば、高圧空気内のドレンがそのまま親容器やスキューバ用容器に送り込まれることになる。（スキューバ用容器内へのドレン混入を防ぐには、頻繁にドレン抜きを行う、早め早めに活性炭交換を行う、ドレンセパレータ内の圧力を急激に下げない等が考えられる。）

### (2) 充てん時、容器バルブ充てん口に溜まった水分及び海水の容器内浸入について

スキューバ用容器バルブは、その開口部からストップ弁までの間に水及び海水が溜まっている可能性がある。そのまま充てんホースをバルブに取付け、充てんを始めればバルブ充てん口に溜まっていた水及び海水は、スキューバ用容器内に押し込まれることになる。（これを防ぐためには、充てんホースをバルブに取付ける前に、バルブを一瞬開いて容器内の空気を出し、バルブ充てん口に溜まっている水及び海水を吹き飛ばしてから充てん作業を行う。）

### (3) 容器を完全に空にした状態での、放置による水及び海水の浸入について

スキューバ用容器を完全に空にした状態でバルブを開いたまま放置すれば、温度変化によって簡単に水及び海水が容器内に入ってしまう可能性がある。（これを防ぐには、スキューバ用容器の内圧を完全にゼロにしない。）

## 6. 6 低ひずみ速度試験

A6061は一般的には耐食性があるものとされ、応力腐食割れ(SCC)が起きにくいとされている。しかし、胴部は正常なA6061の組織であるが、ねじ部は粗大結晶粒が認められるので、このねじ部近傍の応力腐食割れ感受性を確認するため、低ひずみ速度試験(Slow-Strain-Rate-Test:SSRT)を実施することとした。供試容器はI社製A6351容器(CMA01511)、I社製A6061容器(CMB03126)及びA社製A6061容器(DJ000352)である。

試験片採取位置及び試験片寸法を図 7 に示す。

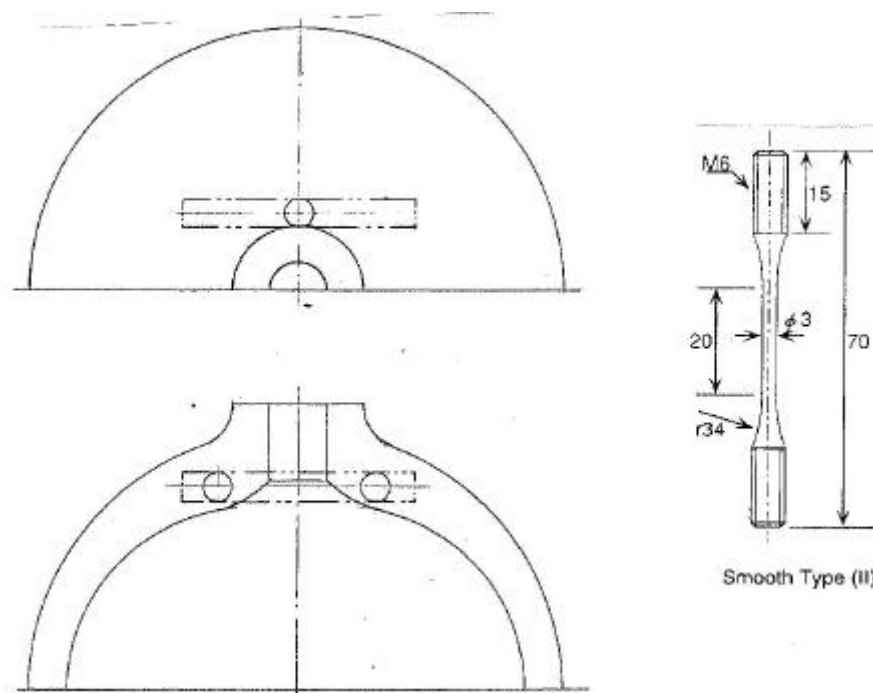


図 7 試験片採取位置及び試験片寸法

試験結果は添付 5 及び添付 6 に示す。

応力腐食割れ感受性について、A社製 A6061 容器は感受性が少ないがあり、L社製 A6351 容器は感受性あり、L社製 A6061 容器も感受性ありの結果が得られた。L社製 A6351 容器は沖縄県及び東京都で事故を発生しており、SSRT からも応力腐食割れを起すことが裏付けられた。L社製 A6061 容器は未だ事故の発生は報告されていないが、応力腐食割れを起す可能性がある結果が得られた。A社製 A6061 容器は SSRT では感受性が少ない結果であるが、ねじ部の引張試験でも、伸びが試験片採取位置により、10% 又は 4% と極端に異なった結果になっていることから、SSRT の結果でも試験片採取位置による変動が現れたと考えられる。現に、容器番号 DD001791 において使用期間 3 年で深さ 18mm を超える応力腐食割れを生じている。

従って、A6351 容器及び A6061 容器とも、応力腐食割れ(SCC)を起す可能性を持っているとの結果が得られ、ねじ部軸方向の割れ状腐食から容器の破裂に至る可能性がある調査結果となった。

## 7 調査結果のまとめ

スキューバ用アルミニウム合金製容器のA6351容器及びA6061容器について調査した結果、容器内に水分及び塩分の浸入があると圧縮空気の酸素との相乗効果により、厳しい腐食環境となり、耐食性があるとされているA6351及びA6061にも腐食が起きることが確認された。アルミニウム合金製容器のねじ部の結晶粒は、容器端部成形加工条件及び固溶化熱処理により、粗大化し、結晶粒が容器の軸方向に並んだようになっていた。このため容器ねじ部表面に腐食が発生した場合、腐食が結晶粒界に沿って1結晶分進んだとすると、ねじ部表面からの深さ方向に1.5mm - 10mm、軸方向に4mm - 25mmに達することになる。また、A6351容器及びA6061容器のねじ部は応力腐食割れが起る可能性があることが判明した。従って、A 6351容器及びA6061容器に軸方向の割れ状腐食が生じた場合、腐食が進展し容器の破裂に至る可能性があるとの結論が得られた。以下に調査で得られた結果の主要項目をとりまとめて報告する。

### 7. 1 容器ねじ部の組織について

A6351容器及びA6061容器のねじ部の断面のマクロ組織を調査したところ、L社製A6351容器はねじ部表面から深さ方向×軸方向に約2mm×約7mmの粗大化した結晶粒が認められた。L社製A6061容器には、同様に約1.5mm×約4mmの粗大化した結晶粒、また、A社製A6061容器には約10mm×約25mm×0.5-2mm（ねじの周（幅）方向）の短冊状に粗大化し、ねじの軸方向に長い結晶粒がねじ横断面に放射状になっているのが認められた。このように結晶粒が粗大化し、方向性を持った組織は、通常の細粒組織である容器胴部に比較して、伸び及び絞りが減少し、腐食及び割れに対する耐性が低下していることが確認された。容器ねじ部表面の軸方向の割れはこの粗大化した結晶粒に沿って起こった粒界腐食であることが認められた。従って、容器内を腐食環境とするような水分及び塩分の浸入を防止することが肝要である。また、ねじ部の結晶粒の粗大化は、容器製造工程の底付管成形工程で90%を超える冷間加工ひずみが生じ、端部（頭部）成形工程の温間加工でその冷間加工ひずみが開放され、45%以下程度のひずみが残っている状態になり、その後の溶体化処理の加熱で結晶粒の粗大化が生じたものと考えられる。結晶粒の大きさは、今回調査したなかでは、約1.5mm程度の大きさが最も小さいものであったが、この程度が結晶粒粗大化の防止限界であるとしても、結晶粒の方向性を無くする状態にすることが必要であると考えられる。

### 7. 2 腐食及び割れの進展について

A6351容器及びA6061容器内に水分及び塩分が浸入して、ねじ部表面に腐食が生じ、それを起点に粒界腐食に進んで、応力腐食割れが起こる可能性があることがSSRT（低ひずみ速度試験）で明らかになった。応力腐食割れが進展していくと、やがて充てんサイクルの応力による疲労破壊へと移行する。疲労破壊が始まれば、充てん回数に比例して進展し、容器の破裂に至ることになる。容器ねじ部の軸方向の割れ状腐食が発生してから、疲労破壊に至るまでの時間はねじ部の結晶粒組織、使用頻度、腐食環境の状態などにより異なる。A 6351容器の事故事例の製造後の経過年数、直近の再検査から事故までの経過年数及び事故状態をあげると、豪州（製造後15.3年、6.3年前、保管中破裂）、米国（製造後10年以上、4年前、充てん中破裂）、日本（製造後10.5年、2.4年前、充てん直後破裂）、NZ（製造後18年、不明、充てん中破裂）米国（製造後13年、0.5年、充てん中破裂）、米国（製造後11.5年、2年前、充てん中破裂）、日本（製造後14.5年、不明、充てん中漏洩）である。A6351容器の事故事例では、製造後10年以上経過した容器に事故が起っている。再検査からの経過年数で見ると、6.3, 4, 2.4, 2, 0.5年である。容器ねじ部の肉厚から判断して、0.5年で割れ状腐食が容器の破裂まで一気に進展するとは考えられず、割れ状腐食を見落とししたものと思われる。容器のねじ部に、このような割れ状腐食が生じる可能性がある、という知識を持っていないと、再検査で見落とす可能性があることを示しているものと判断できる事例でもある。A6061容器については事故報告の事例はなかったが、A社製の結晶粒が粗大化していた容器で製造後3



年の再検査で割れが見つかり、その割れはサムネイル状で深さが 18mm を超えるものであったことが今回の調査で分かった。なお、スキューバ用容器の再検査期間については、豪州 (AS2030.1 -1999) では 1 年毎の目視検査及び耐圧試験、NZ (ISBN-0-477-03478-0-1992) では 1 年毎の目視検査と 2 年毎の耐圧試験、また米国 (49CFR-173.34) では 5 年毎の再検査 (目視及び耐圧) を規定しているが圧縮ガス業界団体 CGA の基準 (P-5) では 1 年毎の目視検査を追加推奨しているという参考例がある。割れの進展速度は、事故事例の再検査後の経過年数及び今回の調査結果等から検討すると、割れ状腐食が起きてから早くとも 2 年を超えないと容器の破裂には至らないと判断できる。目視検査を 1 年ごとに実施すれば、たとえ 1 度は見落としがあっても次回の検査で検出できる程度になっていると考えられる。したがって、1 年に 1 度、ねじ部軸方向の割れ状腐食を見つける検査を行うことが事故防止に有効と考えられる。

なお、耐圧検査はこの割れ状腐食の検出について寄与するものではないので、従来の頻度のままで良いと判断される。

### 7. 3 容器の破裂について

(1) 事故の原因解析については、フォールトツリー解析 (FTA : Fault Tree Analysis) とイベントツリー解析 (ETA : Event Tree Analysis) が有用である。FTA では、原因事象を網羅し、原因事象を系統的に細分化して、事故という結果に至る原因事象の流れをフォールトツリー図で構築し、事故の原因を特定する。事故を頂点とする樹木の形となるから、フォールトツリーという。ETA では、原因事象を選定し、原因事象ごとに事故に至るシーケンスをイベントツリー図で構築し、事故の原因を特定する。

沖縄県の事故を対象として、フォールトツリー解析の結果を図 8～図 12 に、イベントツリー解析の結果を図 13 に示す。容器は、ねじ部の結晶粒粗大化による粒界腐食を起点として、応力腐食割れによってサムネイル状き裂が進展し、容器再検査でき裂は検出されず、容器充てん時に破裂に至った。

サムネイル状き裂が形成されたのは、水分、塩分の浸入という腐食環境が、ねじ部表面のき裂開口部から、き裂の前縁部 (先端部) にだけ供給された結果である。き裂の内部がすき間腐食の状態となっていたと考えられる。また、ねじ部と肩部は厚肉で、容器内面の周方向応力は低く、かつ容器外面に向けて応力が低下する分布となっている。一方、胴部は薄肉で、容器内外面の周方向応力は一様で、ねじ部と肩部の応力よりも高い。したがって、応力腐食割れのき裂はねじ部表面から容器外面に向けて進展するよりも、ねじ部表面から肩部を通り、胴部に向けて容器肉厚の内部を進展する方が応力的に容易であり、これがサムネイル状き裂の形成に寄与したと考えられる。

サムネイル状き裂は、通常の半楕円表面き裂と異なり、寸法が大きくなっても、容易に容器外面に貫通せず、またねじ部表面でのき裂開口量は小さい。したがって、漏洩以前に破裂する危険性があり、またねじ部表面の目視検査によってき裂を検出することは困難である。

(2) 一般に、容器の製作では、最高充てん圧力で破断前漏洩 (LBB, Leak Before Burst) の成立が要求される。すなわち、応力腐食割れなどによって表面き裂が発生、進展しても、必ずき裂の肉厚貫通による漏洩が破裂に先行し、安全性を確保できる。しかし、LBB の要求は、最小厚さの容器胴部を対象としており、胴部よりも厚いねじ部、肩部と底部は対象外である。上述したように、ねじ部のサムネイル状き裂は、LBB が成立しない可能性がある。以下では、LBB の成立を検討する。

A6351-T6 合金 引張強さ  $\sigma_B = 37.7 \text{ kgf/mm}^2$ 、耐力  $\sigma_Y = 33.2 \text{ kgf/mm}^2$ 、伸び 18 % の破壊靱性の測定結果の報告はない。機械的性質が類似している 7N01-T6 合金 ( $\sigma_B = 35.7 \text{ kgf/mm}^2$ 、 $\sigma_Y = 29.9 \text{ kgf/mm}^2$ 、伸び 13.8 %) の弾塑性破壊靱性は、 $J_{IC} = 3.56 \text{ kgf/mm}$  である。したがって、A6351 合金の弾塑性破壊靱性を、 $J_{IC} = 3.56 \text{ kgf/mm}$  と仮定する。さらに、容器のねじ部と肩部では、結晶粒の粗大化によって、組織異方性が生じている。ねじ部と肩部の周方向の破壊靱性を、軸方向の破壊靱性 (胴部と同じ) の 1/2 と仮定し、 $J_{IC} = 1.78 \text{ kgf/mm}$  とする。平面ひずみ破壊靱性  $K_{IC}$  は、次式となる。

$$\begin{aligned}
 K_{Ic} &= \sqrt{\frac{EJ_{Ic}}{1-\nu^2}} \\
 &= \sqrt{\frac{7.4 \times 10^3 \times 1.78}{1-0.3^2}} \\
 &= 120 \text{ kgf} / \text{mm}^{3/2}
 \end{aligned}$$

容器胴部の表面き裂を起点として、応力拡大係数  $K$  が平面ひずみ破壊靱性  $K_{Ic}$  に達して破壊する場合 ( $K = K_{Ic}$ )、小規模降伏条件を満足する必要がある。小規模降伏条件は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 a, b &\geq 2.5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_Y} \right)^2 \\
 &= 2.5 \times \left( \frac{120}{33.2} \right)^2 \\
 &= 32.7 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

ここで、 $a$  はき裂深さ、 $b$  はリガメントである。容器胴部の厚さは、 $t = a+b = 13.5 \text{ mm}$  であるから、小規模降伏条件を満足しない。したがって、表面き裂を起点とする破壊は、 $K = K_{Ic}$  ではなく、塑性崩壊で生ずると判断される。

まず、容器胴部を検討する。薄肉容器の塑性崩壊圧力  $P_o$  は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 P_o &= \frac{4}{\sqrt{3}} \sigma_{EY} \frac{t}{D_i} \\
 \sigma_{EY} &= \frac{\sigma_Y + \sigma_B}{2}
 \end{aligned}$$

ここで、容器内径  $D_i = 158 \text{ mm}$ 、厚さ  $t = 13.5 \text{ mm}$ 、耐力  $\sigma_Y = 33.2 \text{ kg/mm}^2$ 、引張強さ  $\sigma_B = 37.7 \text{ kgf/mm}^2$ 、有効降伏応力  $\sigma_{EY} = 35.5 \text{ kgf/mm}^2$  を代入すれば、 $P_o$  は次式となる。

$$P_o = 7.01 \text{ kgf} / \text{mm}^2$$

胴部内面において、1 個の軸方向半楕円表面き裂 (深さ  $a$ 、表面長さ  $2c$ 、 $a < c$ ) を想定する。表面き裂を起点として破裂することなく、表面き裂が肉厚を貫通すれば、漏洩に至り、LBB が成立する。表面き裂の深さ  $a$  の最大値は、容器厚さ  $t$  である。KHK S 0123 容器等プロトタイプ試験基準の要求に従い、表面長さを以下にとる。

$$2c = 1.6 \sqrt{D_o t}$$

ここで、容器外径  $D_o = 185 \text{ mm}$ 、厚さ  $t = 13.5 \text{ mm}$  を代入すれば、 $2c$  は以下となる。

$$2c = 78.0 \text{ mm}$$

表面き裂がある場合、塑性崩壊圧力 (局部崩壊)  $P_c$  は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 P_c &= P_o \frac{1-a/t}{1-a/M't} \\
 M' &= \sqrt{1 + 1.61 \frac{a(2c)^2}{2Dt^2}}
 \end{aligned}$$

ここで、 $P_o = 7.01 \text{ kgf/mm}^2$ 、貫通直前のき裂深さ  $a = 0.8t$ 、 $2c = 78.0 \text{ mm}$ 、平均径  $D = (D_i + D_o) / 2 = 171.5 \text{ mm}$ 、 $t = 13.5 \text{ mm}$  を代入すれば、 $P_c$  は以下となる。

$$P_c = 2.74 \text{ kgf} / \text{mm}^2$$

$P_c$  は最高充てん圧力  $2.2 \text{ kgf/mm}^2$  よりも高いから、胴部内面に軸方向半楕円表面き裂 ( $a = 0.8t$ ) があっても塑性崩壊せず、表面き裂は肉厚を貫通して漏洩に至り、LBB が成立する。

次に、容器ねじ部を検討する。ねじ部下端の位置を厚肉容器とみなす。厚肉容器の塑性崩壊圧力  $P_o$  は、次式で与えられる。

$$P_o = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_{EY} \ln K$$

$$K = \frac{D_o}{D_i}$$

ここで、 $\sigma_{EY} = 35.5 \text{ kgf/mm}^2$ 、 $D_i = 19 \text{ mm}$  (3/4 inch)、 $D_o = 119 \text{ mm}$ 、 $K = 6.26$  を代入すれば、 $P_o$  は次式となる。

$$P_o = 70.9 \text{ kgf / mm}^2$$

$P_o$  は胴部に比較して 1 桁高く、たとえねじ部内面に表面き裂があっても、容易に塑性崩壊しない。また、容器ねじ部の厚さは、 $t = a+b = 50 \text{ mm}$  であるから、小規模降伏条件を満足する。したがって、表面き裂を起点とする破壊は、 $K = K_{ic}$  で生ずると判断される。

ねじ部下端の位置を厚肉容器とみなした場合、周方向応力  $\sigma_\theta$  は、内面で最大値  $\sigma_{\theta, \max}$ 、外面で最小値  $\sigma_{\theta, \min}$  となり、次式で与えられる。

$$\sigma_{\theta, \max} = P \frac{K^2 + 1}{K^2 - 1}$$

$$\sigma_{\theta, \min} = P \frac{2}{K^2 - 1}$$

ここで、最高充てん圧力  $P = 2.2 \text{ kgf/mm}^2$ 、 $K = 6.26$  を代入すれば、以下となる。

$$\sigma_{\theta, \max} = 2.31 \text{ kgf / mm}^2$$

$$\sigma_{\theta, \min} = 0.115 \text{ kgf / mm}^2$$

実際には、 $\sigma_\theta$  は厚肉のねじ部下端から薄肉の胴部へ向けて増大し、胴部 ( $D_i = 158 \text{ mm}$ 、 $D_o = 185 \text{ mm}$ 、 $K = 1.17$ ) では、以下となる。

$$\sigma_{\theta, \max} = 14.1 \text{ kgf / mm}^2$$

$$\sigma_{\theta, \min} = 11.9 \text{ kgf / mm}^2$$

したがって、ねじ部下端から肩部まで、以下の  $\sigma_\theta$  が等分布していると仮定する。

$$\sigma_\theta = 9.0 \text{ kgf / mm}^2$$

ねじ部では、中心線を軸として、左右対称に 2 個の軸方向サムネイル状き裂が発生している。2 個のサムネイル状き裂を、1 個の半円表面き裂 (深さ  $a$ 、表面長さ  $2c = 2a$ ) とみなす。応力拡大係数  $K$  は、次式で与えられる。

$$K = \sigma_\theta \sqrt{\pi t} F$$

$$F = 0.25 + \frac{0.42\alpha + 0.21\alpha^2}{(0.11D/2t - 0.1)^{0.16}}$$

$$\alpha = \frac{a/t}{(a/c)^{0.58}}$$

ここで、 $\sigma_\theta = 9.0 \text{ kgf/mm}^2$ 、 $t = 50 \text{ mm}$ 、 $D = D_o = 119 \text{ mm}$ 、貫通直前のき裂深さ  $a = 0.8t$ 、 $c = a$  を代入すれば、以下となる。

$$K = 121 \text{ kgf / mm}^{3/2}$$

$K_{ic} = 120 \text{ kgf/mm}^{3/2}$  であるから、 $K = K_{ic}$  となり、表面き裂の肉厚貫通以前に破裂し、LBB は成立しない。

より詳細には、ねじ部と肩部の応力解析を必要とする。また、ねじ部では左右対称に 2

個のサムネイル状き裂が発生するから、実際の応力拡大係数は、上記の 1 個の半円表面き裂とみなした場合よりも大きくなる。さらに、 $K_{Ic}$  に達するような高い  $K$  の繰返し（充てんサイクル）によって、疲労き裂進展が容易に生ずる。すなわち、粒界腐食を起点として応力腐食割れが生じ、最終的には腐食疲労（腐食環境の疲労）によってサムネイル状き裂が形成されたものと考えられる。いずれにせよ、ねじ部表面からサムネイル状き裂が進展する場合に、LBB は容易に成立しないことが結論される。

(3) 容器の破裂について、LBB の不成立以外の問題に触れておく。容器検査所での容器再検査の調査結果から、不合格の内訳として、腐食とき裂以外に、胴部のふくれがある。ふくれは鋼製容器には認められず、アルミニウム合金製容器のみに認められる。さらに、空気充てん者の調査から、充てん効率の向上を図るために、急速充てんと親容器への最高充てん圧力を超えた充てんが行われている実態が判明した。急速充てんによる温度上昇は著しく、容器に触れることができない程度の温度となる。夏場に直射日光が当たる条件で、この温度は長時間にわたり持続される。アルミニウム合金は融点が低く、 $100 \sim 200$  °C 程度の高温でもクリープ変形（持続荷重による変形）を示す。容器胴部のふくれは、急速充てんに起因するクリープ変形の結果と考えられる。幸いに、容器再検査所ではふくれの検査が実施され、ふくれが認められる容器は、不合格とされている。ふくれが放置されれば、いずれはクリープ破壊によって胴部が破裂する危険がある。この場合には、クリープ変形による減肉を伴うから、LBB が成立しない可能性がある。空気充てん者は、急速充てんを避け、水槽を設置して充てん時に容器を冷却するなどの温度上昇防止措置を構ずることが望ましい。また、容器再検査所の容器再検査に際しては、アルミニウム合金製容器にはクリープ変形による胴部ふくれがあることを前提とする必要がある。

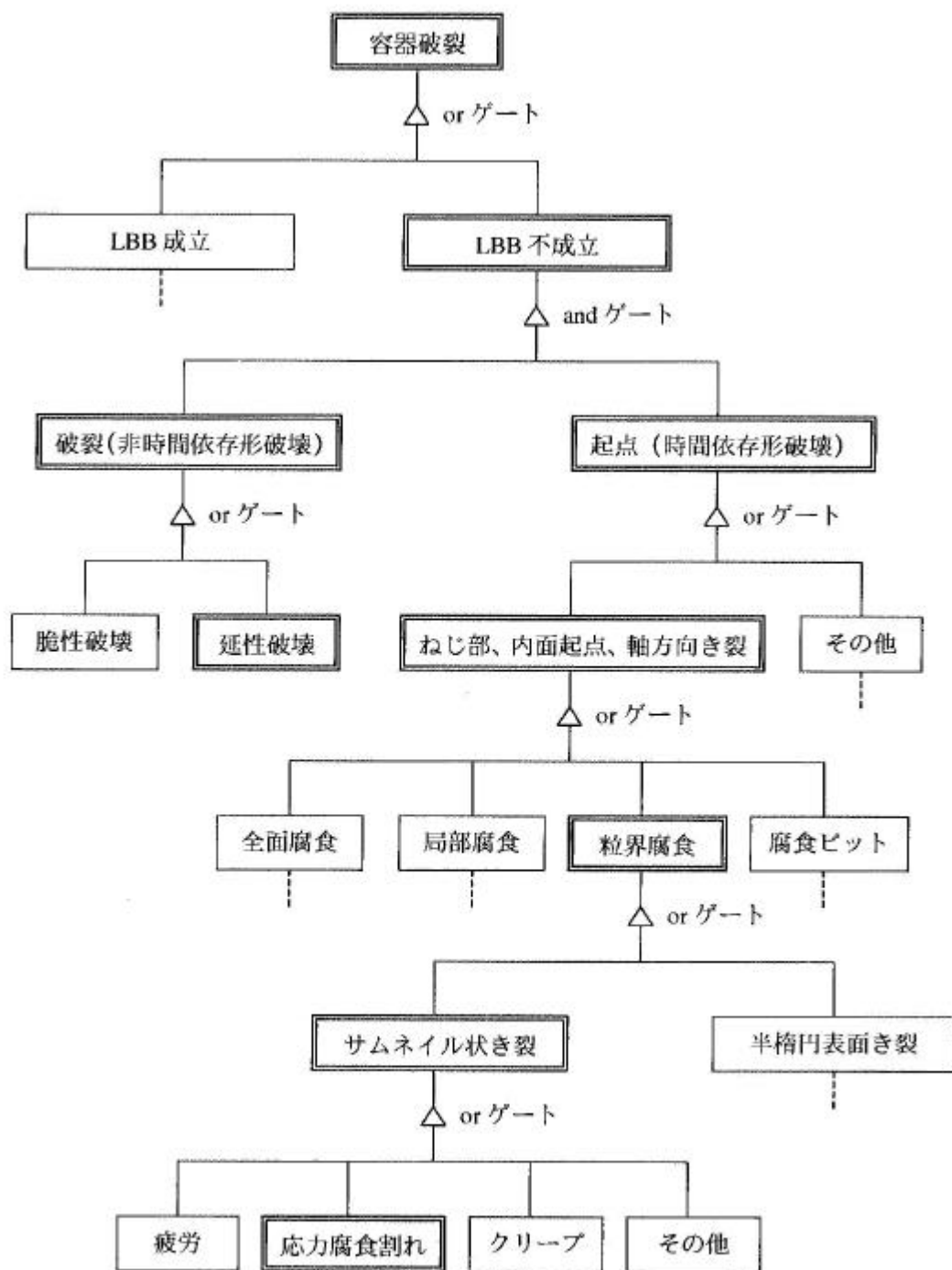


図8 破壊形態、破壊のメカニズムとプロセスに着目したフォールトツリー図

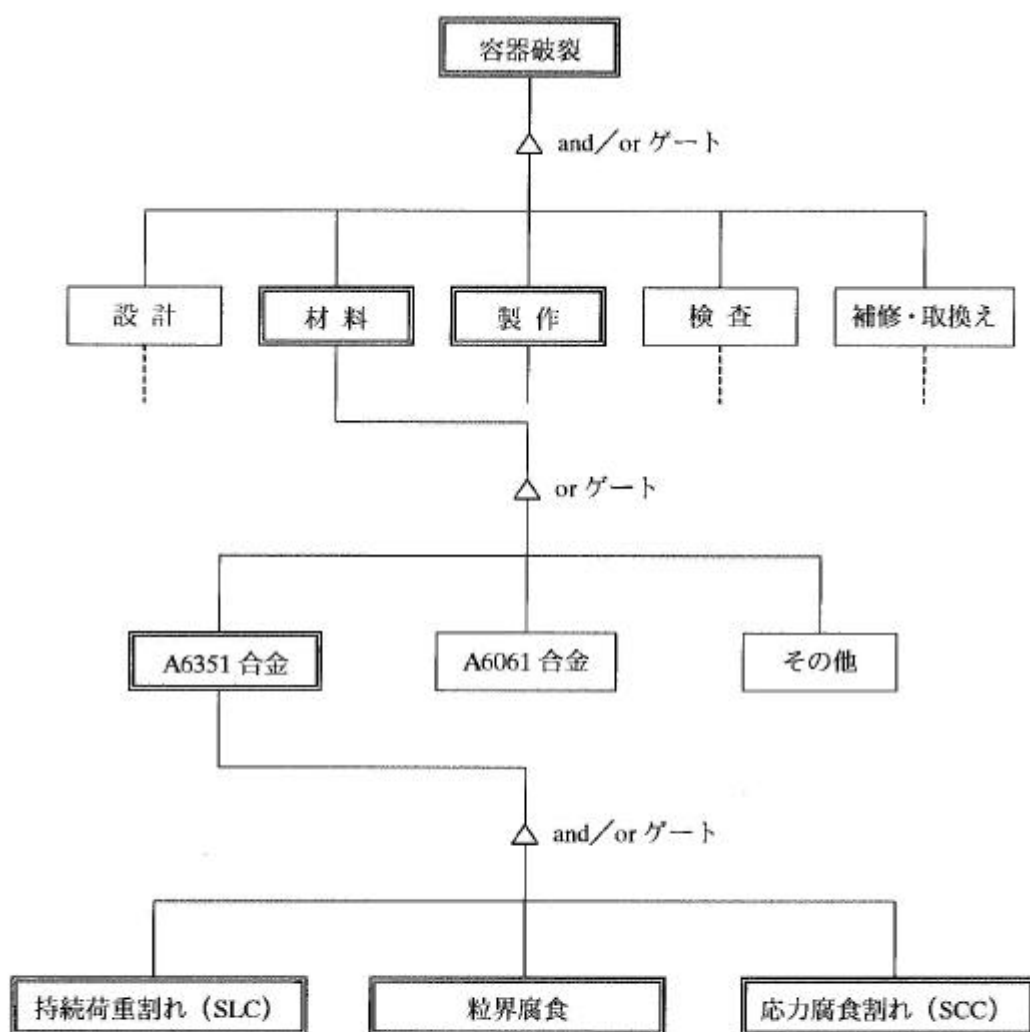


図9 容器の設計と製作における不適切・不良に着目したフォールトツリー図（1）

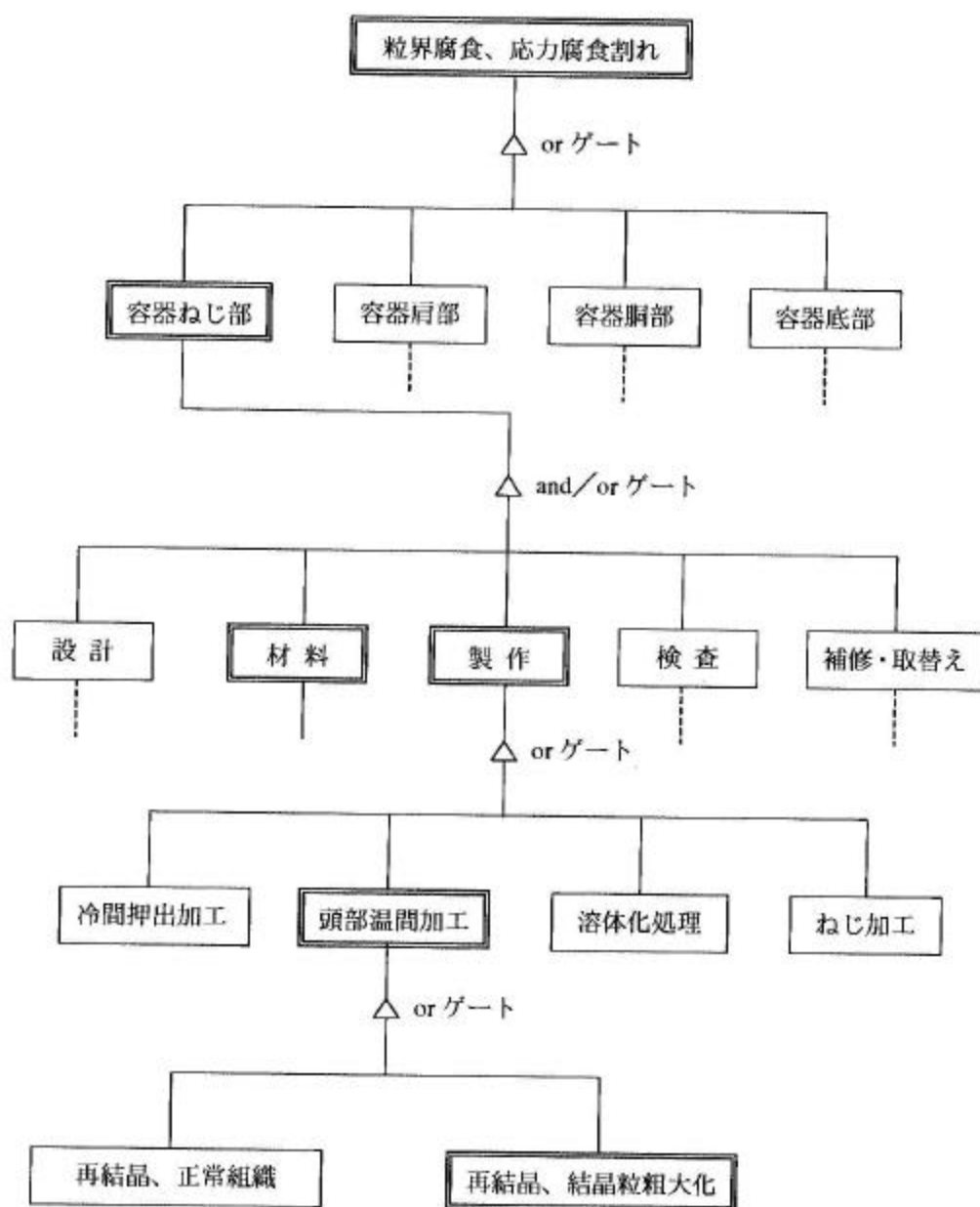


図 10 容器の設計と製作における不適切・不良に着目したフォールトツリー図 (2)

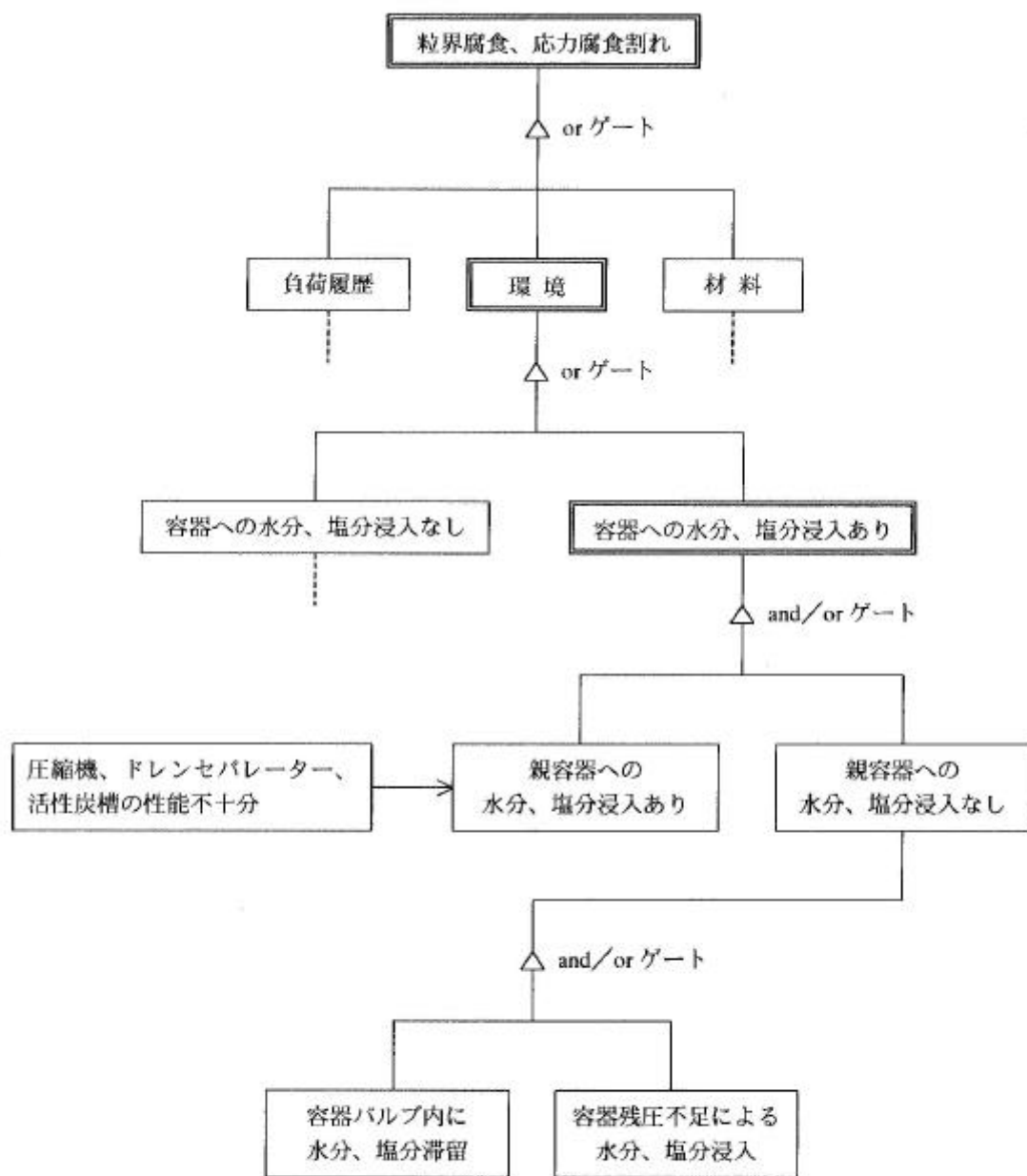


図 1 1 容器の負荷履歴、環境と材料に着目したフォールトツリー図



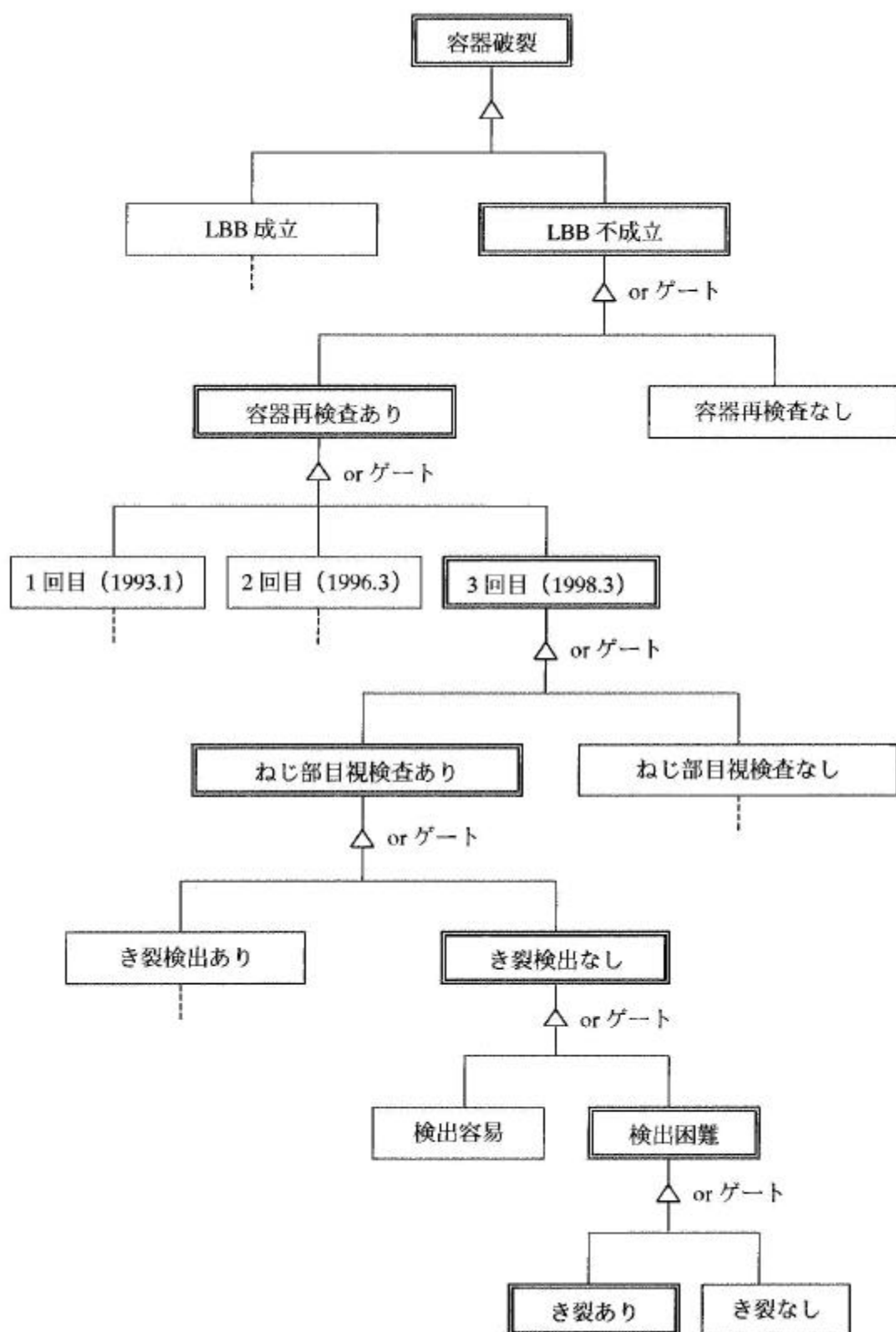


図 1 2 容器再検査に着目したフォールトツリー図

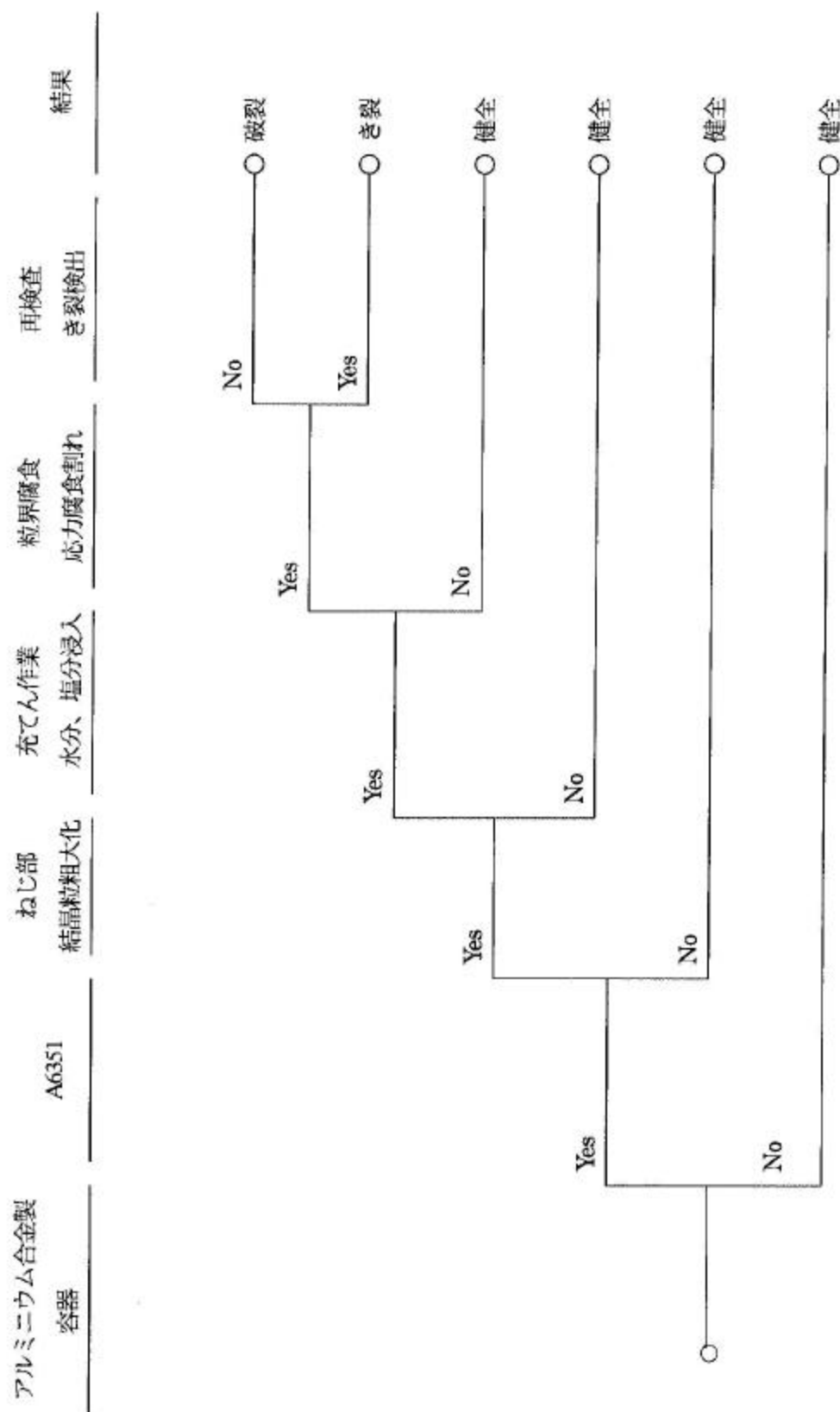


図 1 3 応力腐食割れによる容器破裂のイベントツリー図

## 8 保安確保のための提言

A6061容器に見られたねじ下部軸方向の割れ状腐食は、破裂事故を起したスキューバ用A6351容器と同じく、応力腐食割れに進展し、A6351容器と同様の破裂事故を起す可能性があることが判明した。すなわち、A6351容器及びA6061容器とも、容器内に水分及び塩分が浸入することで、容器内が腐食環境になり、容器ねじ下部に軸方向の割れ状腐食を起し、それを起点として応力腐食割れ(SCC : Stress-Corrosion-Cracking)に進展する可能性があることが判明した。容器ねじ下部軸方向の割れ状腐食を起す原因は、容器内に水分及び塩分が浸入し、容器内が腐食環境になること及び容器ねじ部の結晶粒が粗大化しており、形状異方性を持っているためである。今回調査して得られた知見を基に、スキューバ用アルミニウム合金製容器の安全を確保するため、以下の事項を提言する。

### (1) 目視検査について

スキューバ用アルミニウム合金製容器については、容器が破裂する前に、ねじ下部軸方向の割れ状腐食を検出することが必要である。目視で検出できる割れ状腐食が起きてから、応力腐食割れが進展し容器の破裂に至るまでの期間は、今回の調査から、早いものでも2年を超えると推定できる。従って、割れ状腐食の検出のための目視検査は、1年に1回行うことが有効と考えられる。以下の事項を規制化することにより、この目視検査を徹底し、容器破裂事故を防止する。

- ① 容器所有者は、スキューバ用アルミニウム合金製容器であることを明確にして、1年に1度の頻度で、ねじ部の割れ状腐食についての目視検査を受けるものとする。
- ② 空気充てん者は、目視検査に合格して1年以内の容器にのみ空気を充てんする。
- ③ 容器検査者は、ねじ下部軸方向の割れ状腐食の検出に有効な照明併用拡大ミラー等を使用し、割れ状腐食を見落とさないよう検査する。

### (2) 水分及び塩分の浸入防止について

空気充てん者に、容器内に結露(水滴になる)量以上のドレンなどの水分及び塩分が浸入すると容器ねじ下部に軸方向の割れ状腐食を起し、破裂事故に至る可能性があることを周知し、人命等を守るため、以下の事項の遵守を指導する。

- ① 充てん設備に適した能力のドレンセパレータ及び活性炭槽を設ける。
- ② 充てん設備のメンテナンス、特にドレンセパレータの点検・整備、活性炭槽の交換、親容器の内部ドレンの点検・整備等を定期的かつ適正に行う。
- ③ 空気充てん前に、容器に残圧があることを確認する。もし残圧が無い時は、バルブを外して内部を確認し、容器内が水分等で濡れているならば、容器内を洗浄し、乾燥してから充てんする。
- ④ 空気充てん前に、バルブ充てん口の水及び海水を除去する。
- ⑤ 容器使用者に対し、容器内に水及び海水が入らないよう、必ず残圧がある状態で返却するよう説明する。
- ⑥ 容器を保管する場合は、適当な圧力を保持しておく。

併せて、空気充てん時にアルミニウム合金製容器の温度上昇防止措置(急速充てんを避ける、水槽で冷却する等)及び親容器の最高充てん圧力の遵守を指導する。

### (3) 容器製造の改良について

今後、容器の製造に当たっては、容器ねじ部の結晶粒の形状異方性をなくすことが必要であり、そのためには、問題となり得る箇所のマクロ写真等による確認を行うとともに、製造条件の改良を進めることが重要である。結晶粒の大きさについては、今回の調査で判明した最小の1.5mm程度以下を当面の目安にする。

### (4) アルミニウム合金の応力腐食割れの研究について

本調査で、6000系アルミニウム合金(Al-Mg-Si系)製の破裂事故に、応力腐食割れの関与の可能性が示された。しかし、6000系合金における応力腐食割れの研究結果

は少ない。従って、事故防止のために早急に関連の研究を推進し、関連のデータベースの拡充が望まれる。

以上

## 9 参考文献

### (1) 応力腐食割れ関係－1

- ① 応力腐食割れ 表 1.3.12 他 :アルミニウム構造物の溶接施工管理 :(社)軽金属溶接構造協会)
- ② 図 13.22 アルミニウム合金(A7075)の 3.5%NaCl 水溶液中繰返し浸漬による応力腐食割れ感受性と金属組織との関係(Sprowl, D.O. and Ratemiller, H.C.:Mat. Prot. ,63, June 1963)(腐食科学と防食技術 ;(株)コロナ社 伊藤五郎)
- ③ 応力腐食割れ試験(468-471 防錆・防食技術総覧 ;(株)産業技術サービスセンター)
- ④ サート試験 (302-303 機械・構造物の破損事例と解析技術 ;JSME )

### (2) 結晶粒関係

回復、再結晶と焼鈍組織－回復、再結晶の基礎－焼なまし過程の概要－焼なまし過程(伊藤邦夫)(111:アルミニウム材料の基礎と工業技術 ;(社)軽金属協会 1985 )

### (3) 粒界割れ関係

時効硬化性アルミニウム合金の粒界脆化とその防止 馬場義雄・吉田英雄 : 195-205 軽金属 Vol.31No3 ;住友軽金属工業(株) 1981 )

### (4) 応力腐食割れ関係－2

Stress Corrosion Mechanisms For Aluminum Alloys: D.O.Sprowl and R.H.Brown Alcoa Research Laboratories (Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, ed. R.W. Staehle, A.J.Forty and D.van Rooyen, NACE, Houston, 1969)

### (5) 腐食関係－1

- ① Table3 of 586
  - ② Table6 of 593
  - ③ Table8 of 599
  - ④ Table12 of 603
  - ⑤ Table13, Table14 of 604
- (Metals Handbook, 9th ed., volume13, Corrosion, ASM 1987)

### (6) 腐食関係－2

Environmentally Assisted Cracking/111(Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ed. by J.R. Davis, ASM 1999)

### (7) 腐食関係－3

Cathodic Protection of 19 Aluminum Alloys Exposed to Sea Water - Corrosion Behavior R.E. Groover, T.J. Lennox, Jr., and M.H. Peterson Metallurgy Division of the US Naval Research Laboratory (Materials Protection Vol.8 Nov. 1969)

### (8) 腐食関係－4

溶存酸素の影響:後藤建次郎、伊藤伍郎、清水義彦 :軽金属,20, No2, 88-94, 1970

### (9) 海外の事故調査報告書例

Metallurgical Evalution Of An Aluminum Gas Cylinder Fragment (Timothy R.Smith Carol E. Moyer 1999 )