

# 災害調査報告書

## 清掃工場の汚水処理設備における 塩酸漏洩災害



JNIOSH 労働安全衛生総合研究所

独立行政法人

## 1. 災害調査の概要

### 1. 1 災害の種類

塩酸供給バルブからの塩酸漏洩

### 1. 2～1. 3 略

### 1. 4 災害概要

清掃工場の汚水処理設備施設において、純水設備へ塩酸を供給するため、塩酸貯槽（6 m<sup>3</sup>）から35%濃度の塩酸をマグネットポンプにて圧送していたところ、塩酸貯槽のレベル異常（水位検出による塩酸量の不足）が確認された。その直後、施設巡視担当者が汚水処理設備施設に向かったが、塩酸が充満して立ち入ることができなかった。汚水処理設備施設の換気後に施設内を調査したところ、ダイヤフラムバルブ（No.1 塩酸希釈層付近）に使用されているボルトが破断しており、バルブから塩酸が漏洩していた。なお、被災者はいない。

### 1. 5 調査の内容

ボルトの破断原因の究明

### 1. 6 略

## 2. 現地調査

塩酸が漏洩したダイヤフラムバルブの概要は以下のとおりである。また、図2. 2にダイヤフラムバルブの設置されていた現場写真を示す。

(1)～(3)	略
(4)呼び径	40 mm (4 inch)
(5) ボンネットの材料	U-PVC
(6) ガasketの材料	PTFE
(7) ねじの材料	SUS304

図2. 3にダイヤフラムバルブ（呼び径40 mm）の締結仕様を図2. 4にダイヤフラムバルブの締結部の断面図を示す。バルブは主にボンネット、ラバー、PTFE ガasket、ボディから構成されており、6本のボルトにより締結されている。内部流体（本災害では塩酸）はボディとPTFE ガasketによって密封される。

### 図2. 1 略



図 2. 2 漏洩災害を起こしたダイヤフラムが使用されていた現場の様子

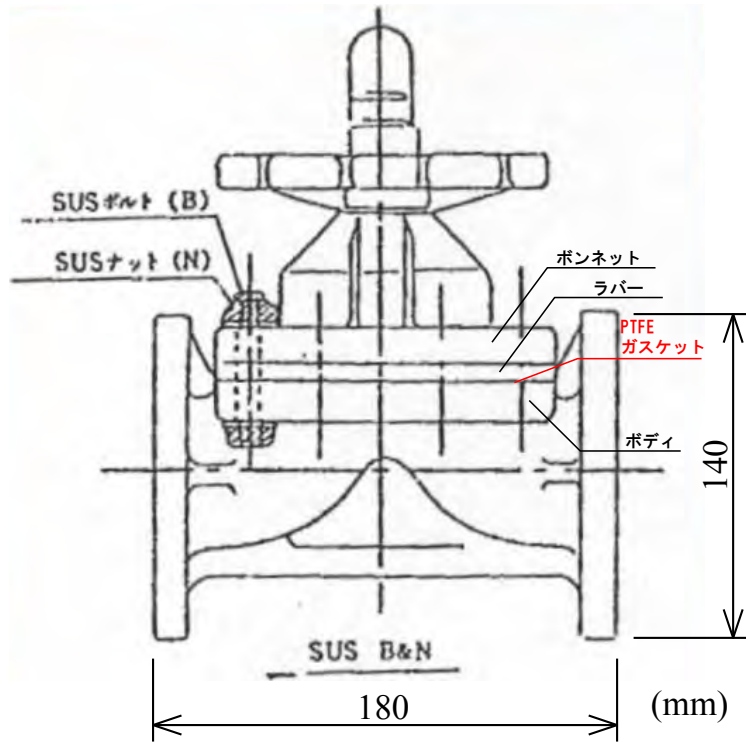


図 2. 3 ダイヤフラムバルブ (呼び径 40 mm)

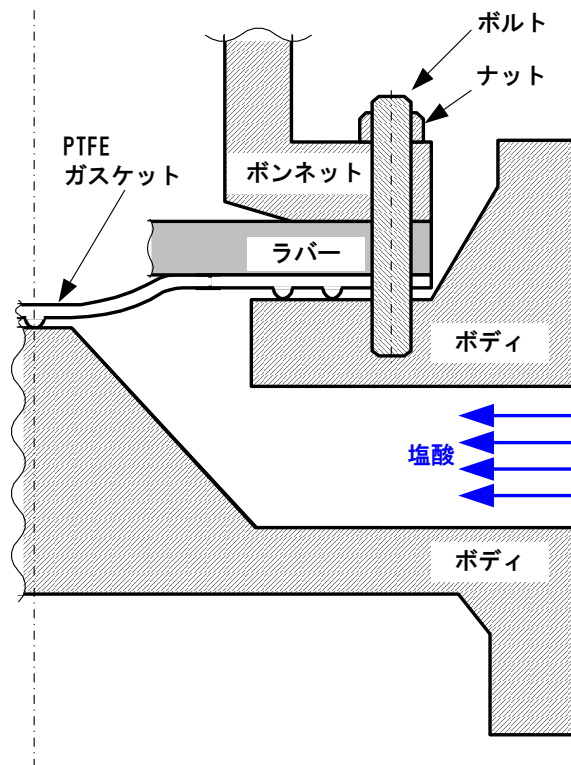


図 2. 4 ダイヤフラムバルブ模式図

図 2. 5 に当該ダイヤフラムバルブに使用されたものと同じ PTFE ガasket を示す。また、図 2. 6 に PTFE ガasket の二面図を示すが、灰色で示すようにガasket は凸部を有しており、図 2. 4 のようにバルブを締結した際には PTFE ガasket の凸部が変形することで密封される。

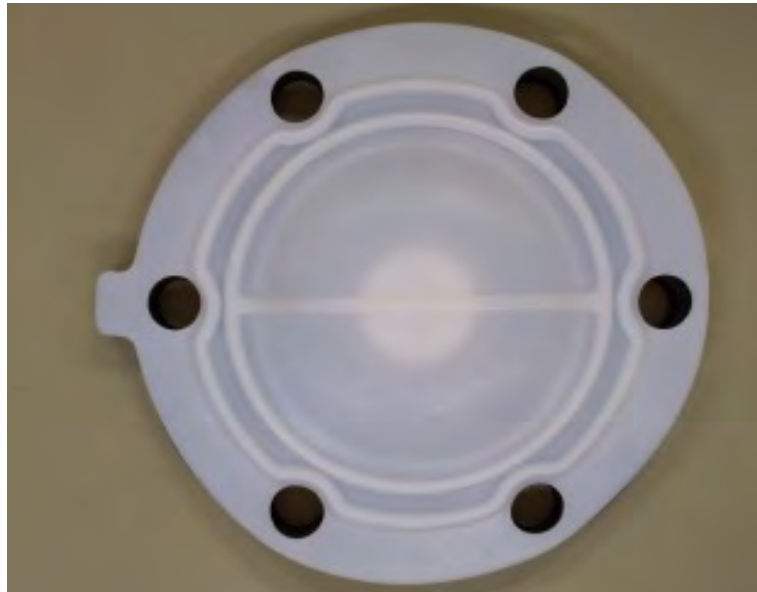


図 2. 5 新品の PTFE ガasket

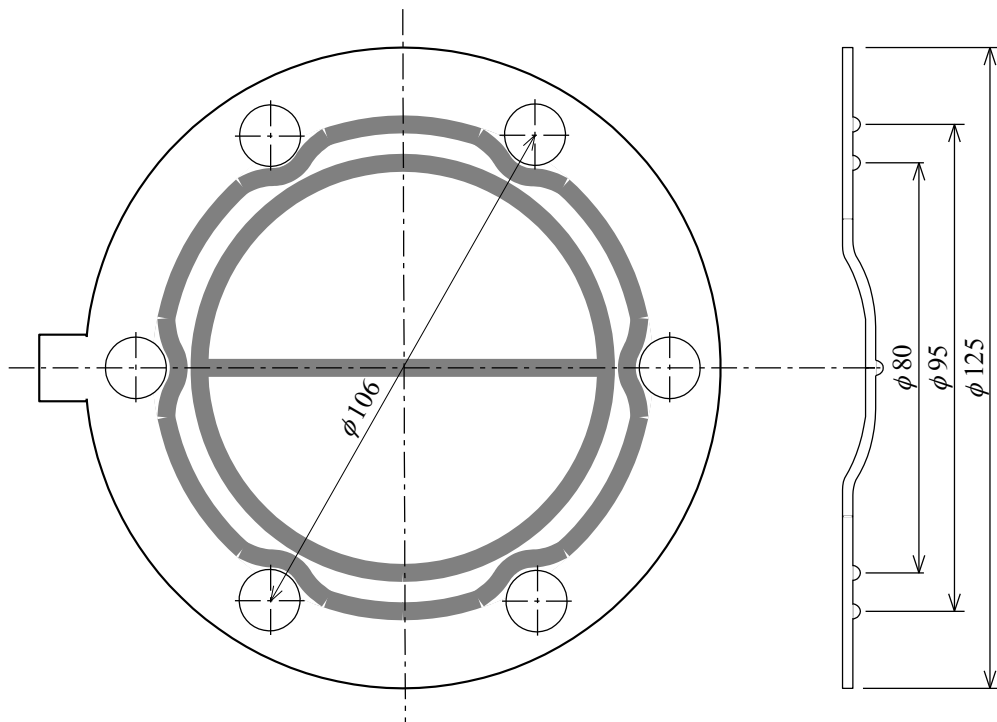


図 2. 6 PTFE ガasket の二面図

ボルトは外径 10 mm のステンレス鋼(SUS304)である。現地調査終了後、確認のため成分分析を行った結果を表 2. 1 に示す。ボルトは SUS304 製であることが確認された。

表 2. 1 破断したボルトの成分分析結果 (weight %)

成分 試料名	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
サンプル	0.015	0.29	1.87	0.032	0.003	8.73	18.14	2.60
SUS 304J3	≧0.08	≧1.00	≧2.00	≧ 0.045	≧ 0.030	8.00 ~ 10.50	17.00 ~ 19.00	1.00 ~ 3.00

現地調査の結果、ボルトの破断原因の調査を行うこととした。また、図 2. 4 に示すように PTFE ガスケットが正常に機能していれば塩酸が漏洩してボルトに付着することは無い。そのため、併せて塩酸が漏洩したメカニズムについても検討した。

### 3. ボルト破断原因の調査

#### 3. 1 破断面の肉眼による観察

ダイヤフラムのボディ側の外観を図3. 1に示す。ボディに開けられたボルト用の穴を1～6とする。1と4は貫通しており、ボルトはボディの反対側からナットで締結されていた。また、2、3、5、6についてはボディにねじ部が設けられており、貫通はしていない。

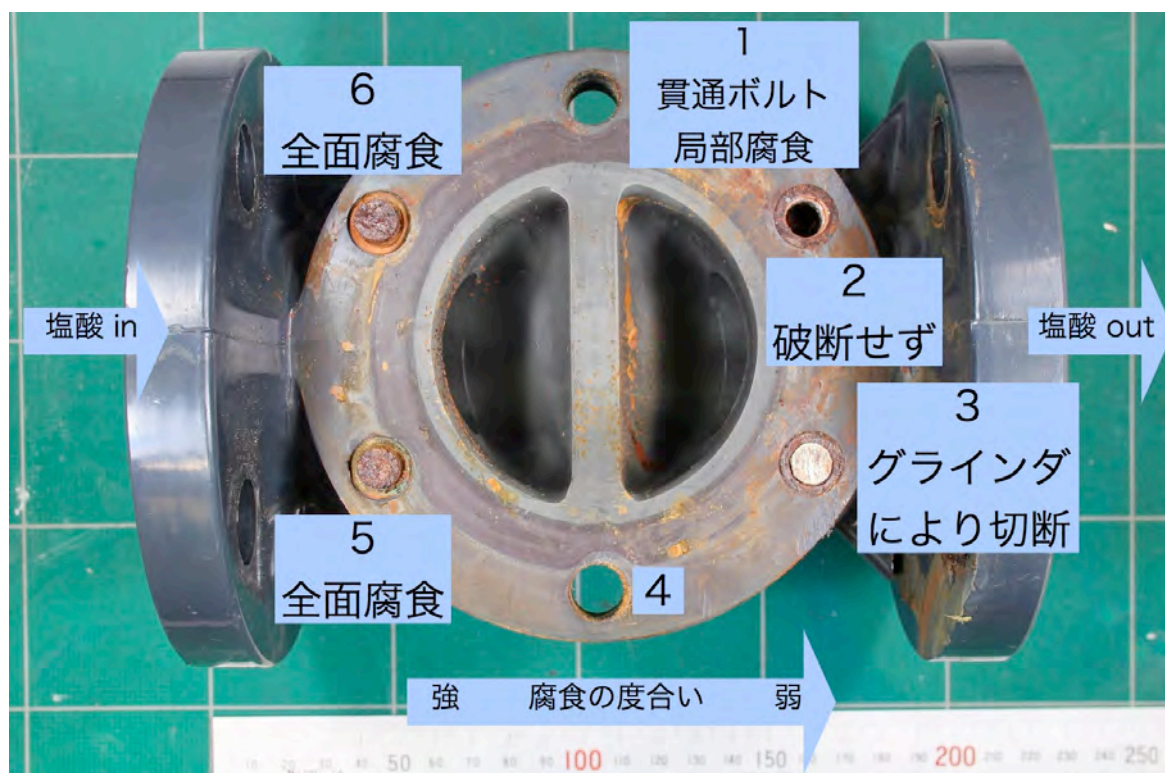


図3. 1 破断したダイヤフラムの外観

現地調査により1もしくは4（以下、貫通ボルトとする）、2、5番のボルトを観察することとした。それぞれの破断面の写真を図3. 2から図3. 5に示す。貫通ボルトについては、1か4の判断が不可能であった。

これらの写真と現地調査の結果から、事故後のボルトの観察結果について以下にまとめる。

- 1) 破断したボルトは1、4、5、6番。
- 2) 2、3番は未破断。（図3. 1、図3. 2）
- 3) 5、6番は破断面の全面が錆びている。（図3. 1、図3. 3）
- 4) 貫通ボルトは破断面の一部が錆びている（局部腐食）。（図3. 4）
- 5) 貫通ボルトと5番には表面に枝分かれしたひび割れのような模様が観察される。（図3. 5）



図3. 2 破断したボルトの外観

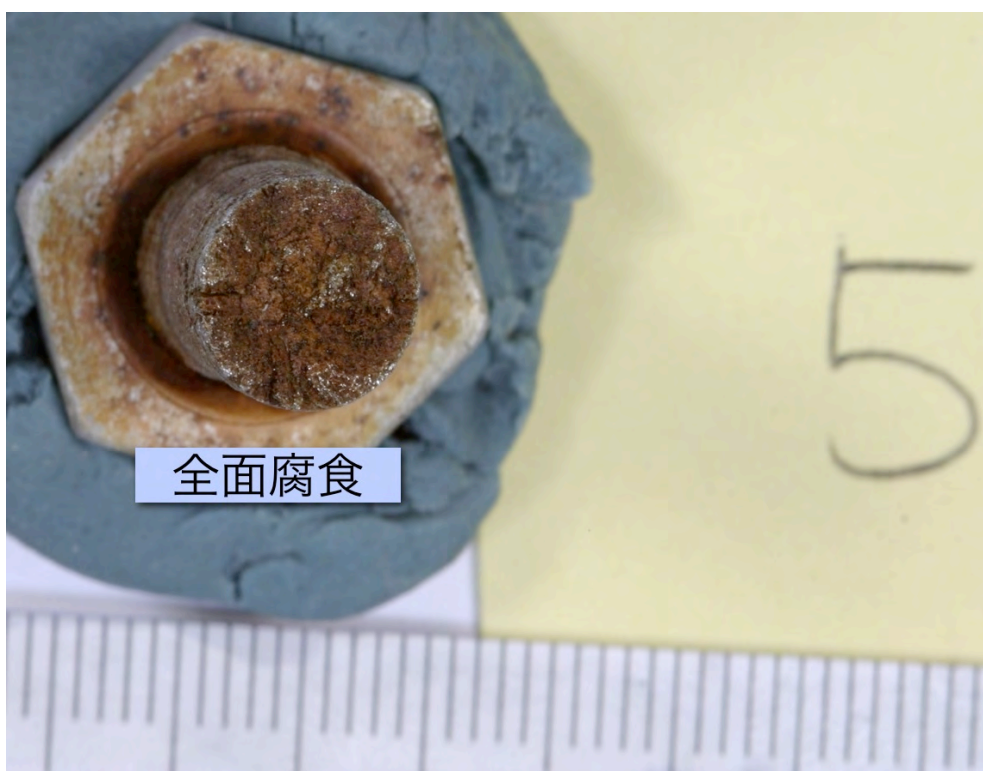


図3. 3 5番ボルトの破断面



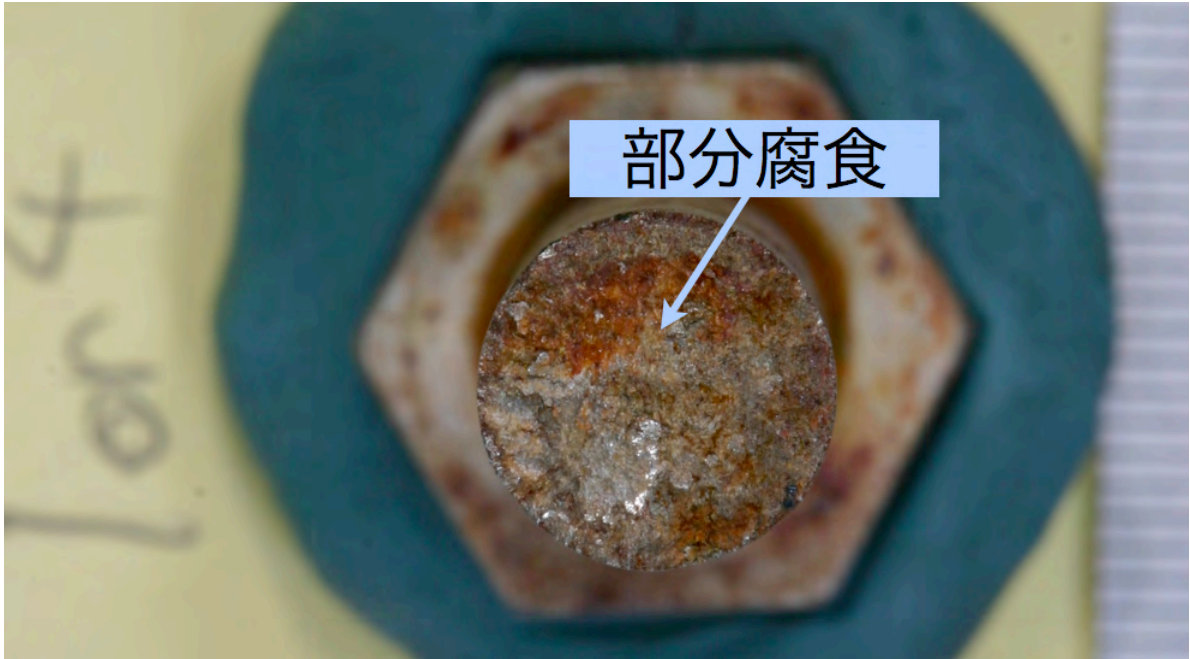


図 3. 4 貫通ボルトの破断面

一般的に破断面に占める錆の割合は腐食環境に置かれた時間と相関があると考えられる。また、腐食環境にある SUS304 でひび割れた模様が観察されるのは、時間依存型破壊である応力腐食割れ（以下、SCC）の典型的な例である。

したがって、腐食の影響を 5，6 番が最も強く受けており、次に貫通ボルト、最も影響を受けていないのは 2，3 番のボルトである。つまり、5，6 番は SCC により破断した後も塩酸が破断面を腐食させていたと推測される。一方、貫通ボルトは SCC によりき裂が入り、錆びた面は 5 番と同じく塩酸が入り腐食させていた。また錆びていない面は事故の前に生成されていた面ではあるが、錆びる前に事故に至ったか、事故発生時に生成した面である。最後に 2，3 番はほとんど塩酸と接していなかった。

以上のことから、5，6 番は事故発生以前から破断しており塩酸と接していたと考えられる。次に、貫通ボルトが塩酸と接することで腐食が始まり、徐々にき裂が進展していった。そのため、内圧がかかった状態でボンネットとボディを締結するために十分な強度をボルト 6 本で確保することができなくなり、ボルトが破断し、塩酸が大量に漏洩したと考えられる。



図 3. 5 ボルト表面の様子

### 3. 2 破断面の顕微鏡を用いた微視的観察

次に破断面の微視的な様相を観察する。

はじめに、表面に観察されたひび割れ模様のボルト内部の形状を観察した。観察した箇所を図 3. 6 に示す。黒線で切断し、2 の線で切断された時に見える断面を研磨し（図 3. 6 右下）、観察箇所と記してある場所を観察した。

ひび割れ模様内部のき裂先端の様子を図 3. 7 に示す。左側はき裂の全体像、右側は一部を拡大した金属顕微鏡の暗視野像である。き裂先端が枝分かれており、SCC の特徴を示している。

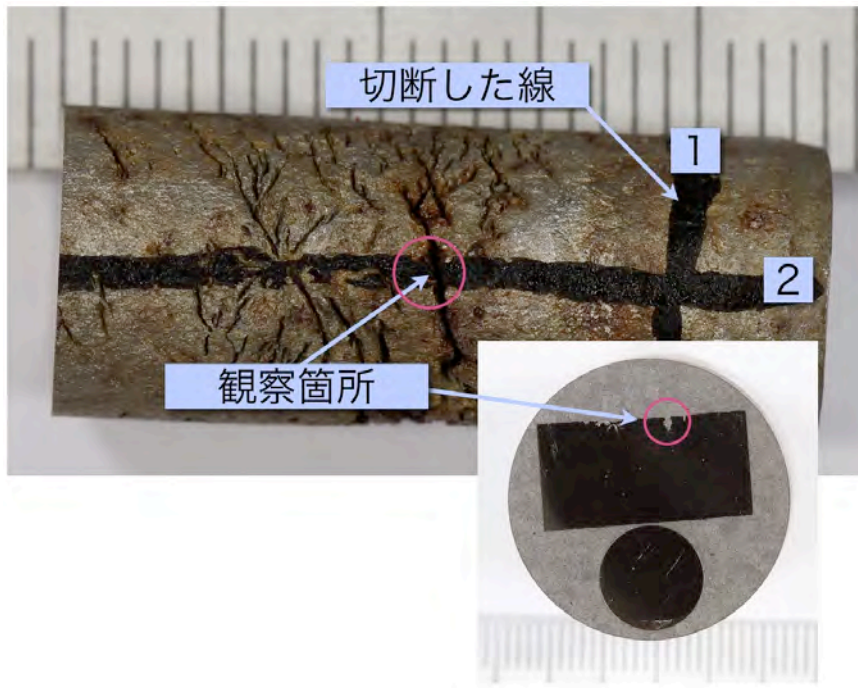


図 3. 6 ひび割れ内部を観察するための試験片外観

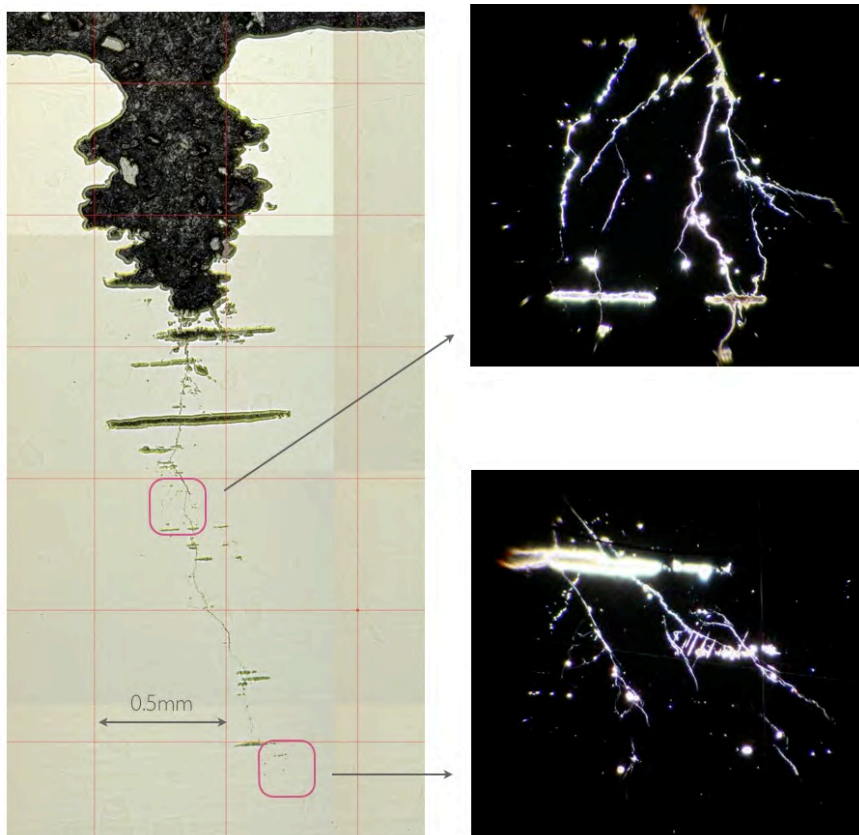


図 3. 7 内部のひび割れ（き裂）の様子

図 3. 8 に破断面の電子顕微鏡像を示す。上側は観察倍率が 100 倍，下側は 1200 倍である。破断面は濃塩酸が付着していたため腐食しており，上側の写真には腐食してできた孔（黒い部分）が観察される。下側の写真では腐食生成物が観察される。一般的に SCC の破断面は粒界割れの模様<sup>(1)</sup>が観察されるが，ボルトの破断面には粒界割れの模様は観察されなかった。これは，破断面に濃塩酸が付着したためである。

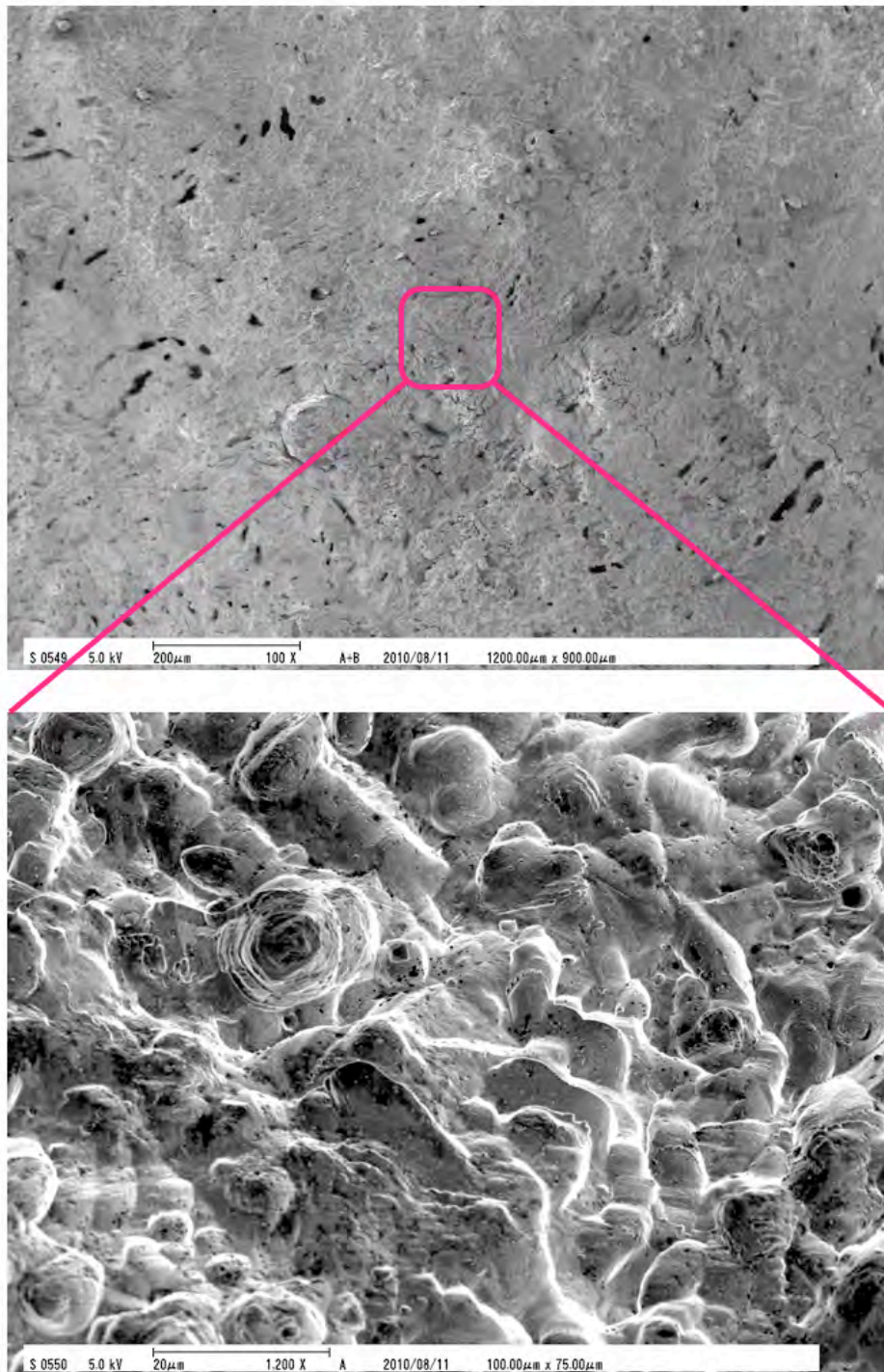


図 3. 8 破断面の電子顕微鏡像

### 3. 3 ボルトの破断原因

以上の調査から、ボルト表面と内部の枝分かれしたひび割れ模様と、破断面の腐食による孔から、ボルトの破断原因は塩酸による応力腐食割れであると推定される。しかし、ガスケットが正常に機能していればボルトに塩酸は接触せず、腐食しない。したがって、ガスケットから塩酸が漏洩していたと考えられるため、次にガスケットの劣化と塩酸の漏洩メカニズムについて検討を行う。

#### 4. 塩酸漏洩のメカニズムの調査

##### 4. 1 PTFE ガスケットの外観観察

PTFE ガスケットとボディの間から塩酸が漏洩したメカニズムについて調査を行った。図4. 1に事故品の PTFE ガスケットを示す。なお、事故品の PTFE ガスケットは図のようにカットされ一部のみ提供された。図4. 2に事故品の PTFE ガスケットの断面写真を示すが、本来平坦であるはずのガスケットのラバー側（以下、上側）が盛り上がり、その分塩酸側（以下、下側）の凸部が潰れており、ガスケットに変形の跡が観察された。



図4. 1 事故品の PTFE ガスケット

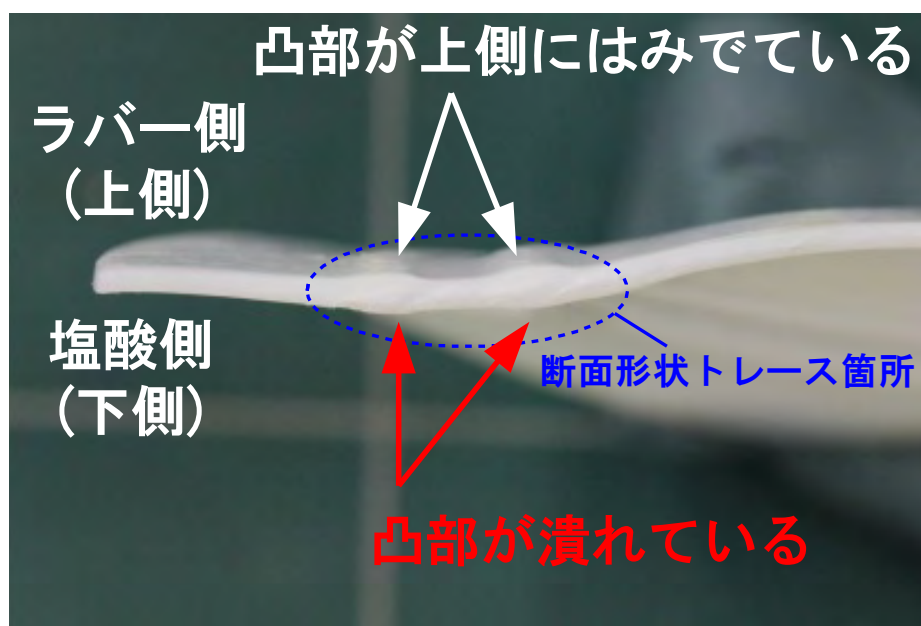


図4. 2 事故品の PTFE ガスケットの断面写真

そこで、PTFE ガスケットの凸部の変形量を調査するため、図4. 2に示すようなPTFE ガスケットの断面を10倍拡大鏡にて映し出し、断面形状をトレースした。

図4. 3に事故品および新品のガスケットの凸部の断面形状を示す。新品のガスケットは上側が平坦で、下側には密封のための凸部があり、ガスケットの厚みは最大で約2.40 mmあった。一方、事故品のガスケットは新品のガスケットに比べて下側凸部が平均で約0.43 mm減っている。また、事故品のガスケットの厚みは全体的に低下しており、その分、下側の凸部が上側に盛り上がるような変形をしている。担当者への聴取り調査では、漏洩災害を起こしたダイヤフラムバルブは10年程度使用されていた。このことから、PTFE ガスケットはボルトによる締付け荷重を受け続けるうちに、凸部が徐々に変形したものと考えられる。

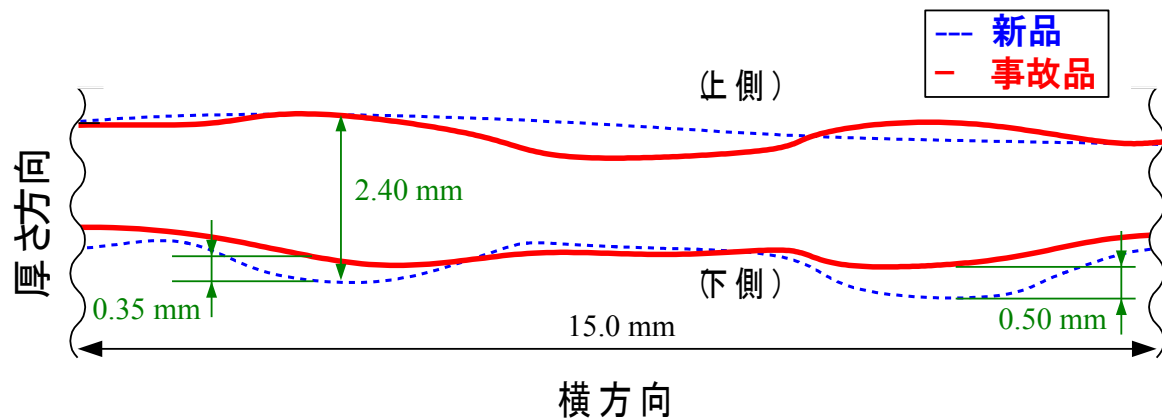


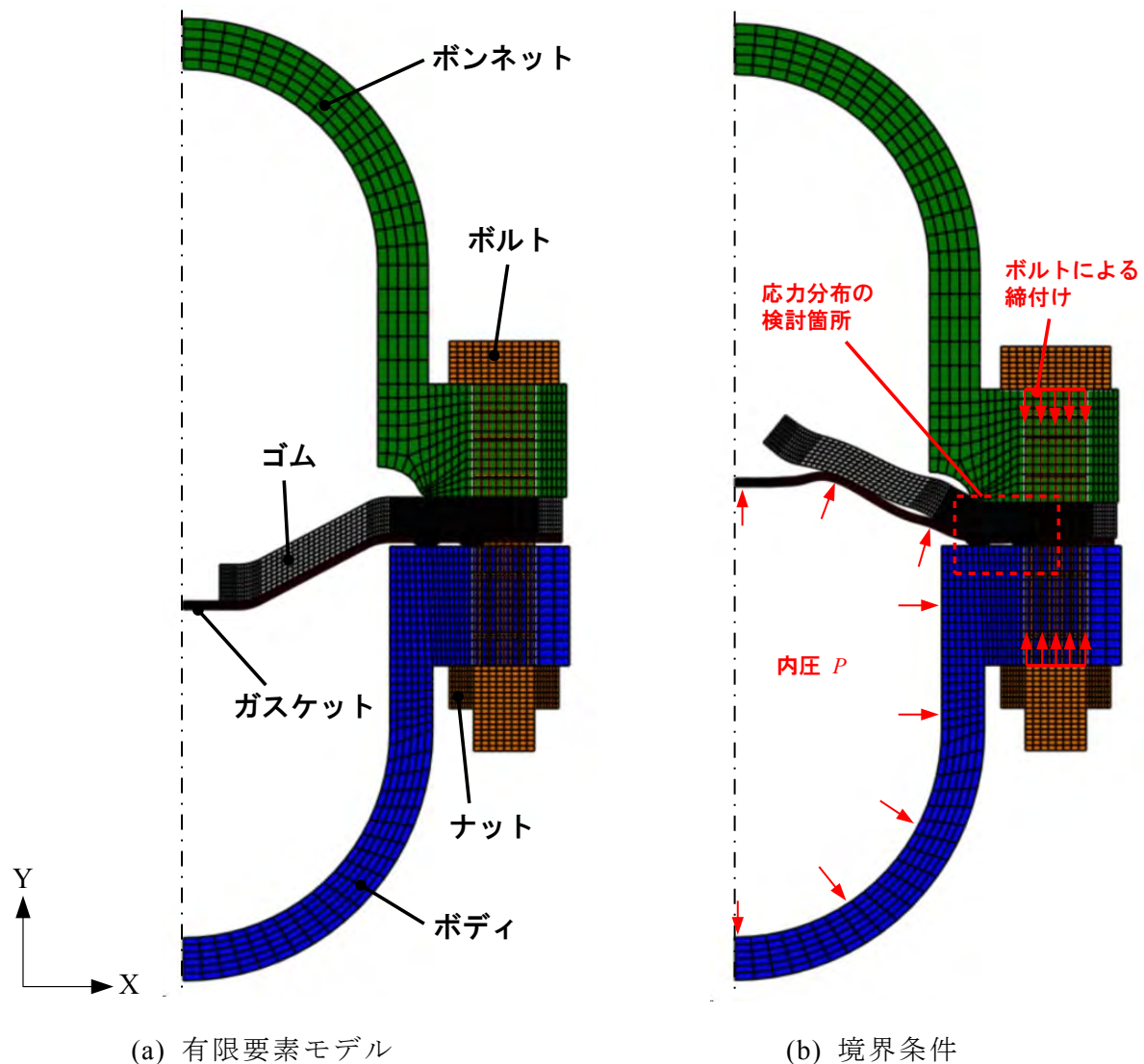
図4. 3 事故品および新品のガスケットの凸部の断面形状

#### 4. 2 PTFE ガasketの応力分布の変化

ガスケットが使用される締結体においては、ガスケットの厚みが低下することで、応力が低下する<sup>(1)</sup>。そこで、PTFE ガスケットの変形による応力の変化を有限要素解析により調査した。図4. 6にダイヤフラムバルブの有限要素モデルを示す。有限要素モデルは軸対称モデルとした。ボルトの締付け力は式(1)を用いて算出した<sup>(2)</sup>。なお、ダイヤフラムバルブの締付けトルクは 11 N・m である<sup>(3)</sup>。トルク係数は JIS B1083 ねじの締付け通則から 0.254 とした。トルク係数を決定する際に用いた摩擦係数は一般の亜鉛メッキ同士の摩擦係数<sup>(2)</sup>の平均値 0.2 を採用している。

$$F = \frac{T}{K \cdot d} \quad (1)$$

ここで、 $F$ :ボルトの締付け力、 $T$ :ボルトの締付けトルク、 $K$ :トルク係数、 $d$ :ねじの呼び径である。



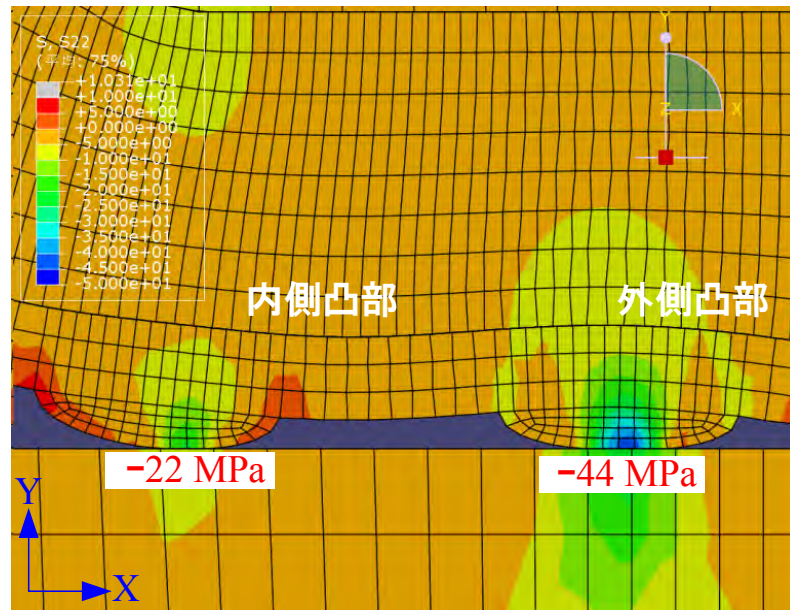
(a) 有限要素モデル

(b) 境界条件

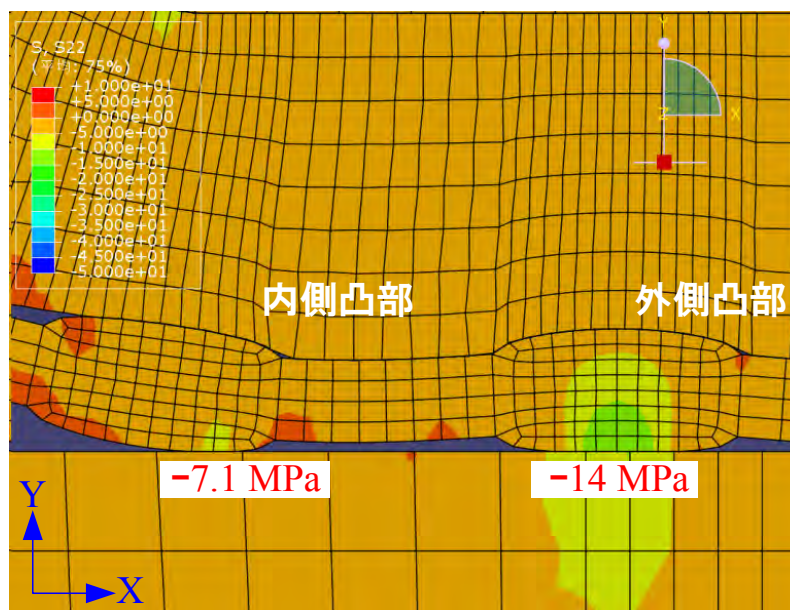
図4. 6 ダイヤフラムバルブの有限要素モデルおよび境界条件



図4. 7に PTFE ガasketの Y 方向の応力分布を示す. (a)は初期状態における応力分布, (b)は経年後の応力分布を示している. 運転中および経年後における PTFE ガasket凸部の応力を比較したところ, 凸部の応力分布は大きく変化している. 特に内側凸部の応力について見ると, -22 MPa から-7.1 MPa と 1/3 まで低下している. ここで, 負の応力とは圧縮応力のことである. PTFE ガasketの凸部の圧縮応力が低下したことによって, 塩酸の漏洩が起きやすくなっていたものと考えられる.



(a) 初期状態



(b) 経年後

図4. 7 運転中の PTFE ガasket凸部の応力分布

#### 4. 3 漏洩メカニズムの検討

塩酸がボディと PTFE ガスケットの間から漏洩したメカニズムは以下のように想定される。

- (a) ボルトでガスケットを締め付ける。
- (b) 時間の経過と共に PTFE ガスケットの凸部が徐々に変形し、凸部の上側がラバーにめり込むこみ、ガスケットの凸部の応力が低下する。
- (c) ボディと PTFE ガスケットの間から塩酸が徐々に漏洩することにより、ボルトは応力腐食割れを起こし、ボルトにき裂が発生する。
- (d) 応力腐食割れにより強度が低下したボルトは、内圧に耐えられず破断する。

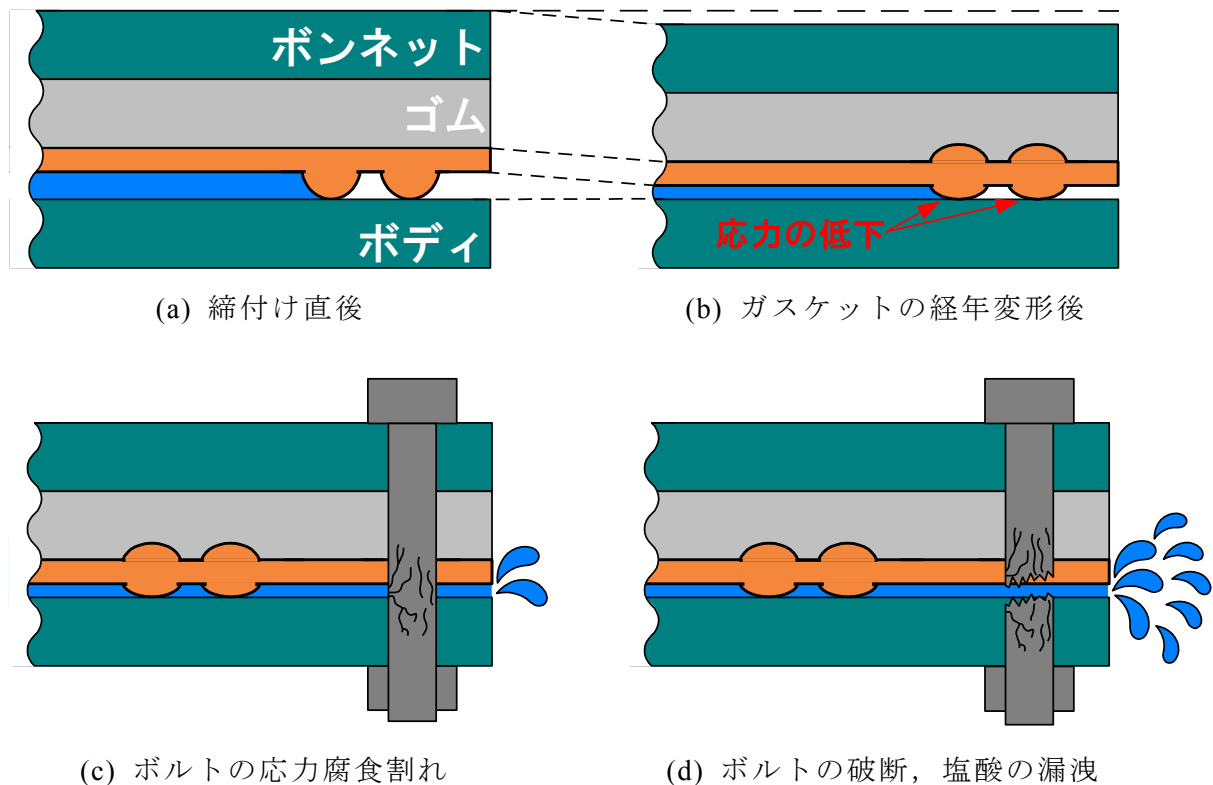


図 4. 8 塩酸漏洩のメカニズム

## 5. まとめ

本災害調査において得られた結果は以下のとおりである。

- (1) ボルトはダイヤフラムバルブの内部を流れる塩酸が漏洩したことで応力腐食割れを起こし、強度が低下したため内圧により破断した。
- (2) 塩酸が漏洩した原因は、PTFE ガスケットの凸部が経年により変化し、凸部の圧縮応力が低下したためである。

## 6. 再発防止対策

本災害は、ダイヤフラムのガスケットを締め付けているボルトの応力腐食割れが原因で発生した。そこで、ボルトを耐応力腐食割れ性の高い材料（例えば SUS316L）に交換することで、腐食速度を低下することはできるが、それより塩酸がボルトに付着しないための対策を行うことが望ましい。したがって、再発防止対策として以下が考えられる。

- (1) PTFE ガスケットは経年による変形を起こしやすい材料であり、ボルトの軸力を低下させやすいため、定期的にボルトの締め付けトルクを確認する。
- (2) PTFE ガスケットとボディの隙間からの漏洩を定期的に確認し、にじみ等が確認された場合、PTFE ガスケット（またはバルブ全体）を交換する。

## 参考文献

- (1) 日本材料学会フラクトグラフィ部門委員会編集，フラクトグラフィ，丸善，p.101.
- (2) 高木知弘，他3名，ガスケットの粘弾塑性挙動を考慮したボルト締結体の力学的特性の評価（PTFE ガスケットを用いた場合），日本機械学会論文集 C 編，Vol.73，No.728，(2007)，pp.1245-1252.
- (3) 山本晃，ねじ締結の理論と計算，(1971)，養賢堂，p.140.
- (4) ～(6) 略