

## 技術報告

## 金属断面の元素分布計測による事故原因調査技術

## Investigative Technology for Elementary analysis in Metals

水野全\*                      関原章司\*                      石原良夫\*  
MIZUNO Masashi      SEKIHARA Syoji      ISHIHARA Yoshio

温度によって元素が金属内部へ拡散する度合いが変わることに着目、事故・不具合品を深さ方向に元素分析をすることで、熱履歴を判定し、事故に至ったメカニズムを推定できることを明らかにした。本報告では、熱拡散の理論的な説明及び分析事例を示した。

The elements diffuse in metal with the thermal hysteresis. By applying the principle, we have clarified the possibility of the thermal hysteresis estimation at accident-generation with the depth profile concentration analysis from metal surface using the electron probe micro analyzer (EPMA).

In this report, theoretical explanation of thermal diffusion and analysis case are shown.

## 1. はじめに

当社山梨研究所安全技術センターでは、高圧ガスの製造、供給、消費に関わる安全技術の検討や調査を行っている。特に高圧ガスの取り扱い時における不具合、事故の原因調査やトラブルに至ったシナリオを推定することは、再発防止に非常に重要であり、材料物性や現象面からの不具合、事故原因の調査に注力をしている。また、容器や配管の破裂は周囲に大きな影響を及ぼすため、非常に重要な検討項目である。

大陽日酸グループ企業内でも稀に、破裂を伴う事故、不具合事例があり、かつ破裂の原因や損壊に至ったシナリオに不明な点が残る事例も散見される。特徴的な事例として、液化酸素を代表とするような液化ガスの取り扱い工程で起こる破裂事故では、液化ガスの液封が原因なのか、混入した炭化水素の燃焼を伴ったものか、事故後の調査でも明確に判断できないものがあった。

安全技術センターでは、破裂した金属片を金属の深さ方向に電子線マイクロアナライザー( Electron Probe Micro Analyzer :以下 EPMA とする)を用いて分析を行い、その元素濃度分布から、金属片が熱を受けた履歴の有無を判断し、燃焼を伴った破裂であったのかどうかを推定する技術を確認した。以下に実施事例を示し詳説

する。

## 2. 原理

金属材料内への物質移動量は一般に、濃度差と時間及びその系固有の拡散定数(D<sub>0</sub>)により決定される。更に拡散係数(D)は、温度に大きく依存することが知られている。拡散係数は次式(1)で表される。

$$D=D_0 \exp(-E_a/RT) \cdots (1)$$

ここでステンレス鋼(SUS304)中に拡散する C<sup>14</sup>を例にすると、

$$D_0:3.85 \times 10^{-4}(\text{m}^2/\text{s})$$

$$E_a:177(\text{kJ}/\text{mol}) \text{ (拡散の活性化エネルギー, } 823 \sim 1023\text{K のとき)}$$

$$R:\text{気体定数}:8.31(\text{J}/\text{mol K}), T:\text{温度}(\text{K})$$

である。

これらを図に示すと Fig.1 になり、拡散係数 D は、例えば温度が 100 K 上昇しただけで桁が変わるほど変化することがわかる。

この原理を利用し、破断した金属材料の破断面近傍の表面から金属内部に向かって、排ガス成分の濃度分布を計測することで、破損した金属中の排ガス成分の検出により、熱を受けた履歴(以下熱

\* 開発本部 山梨研究所 安全技術センター

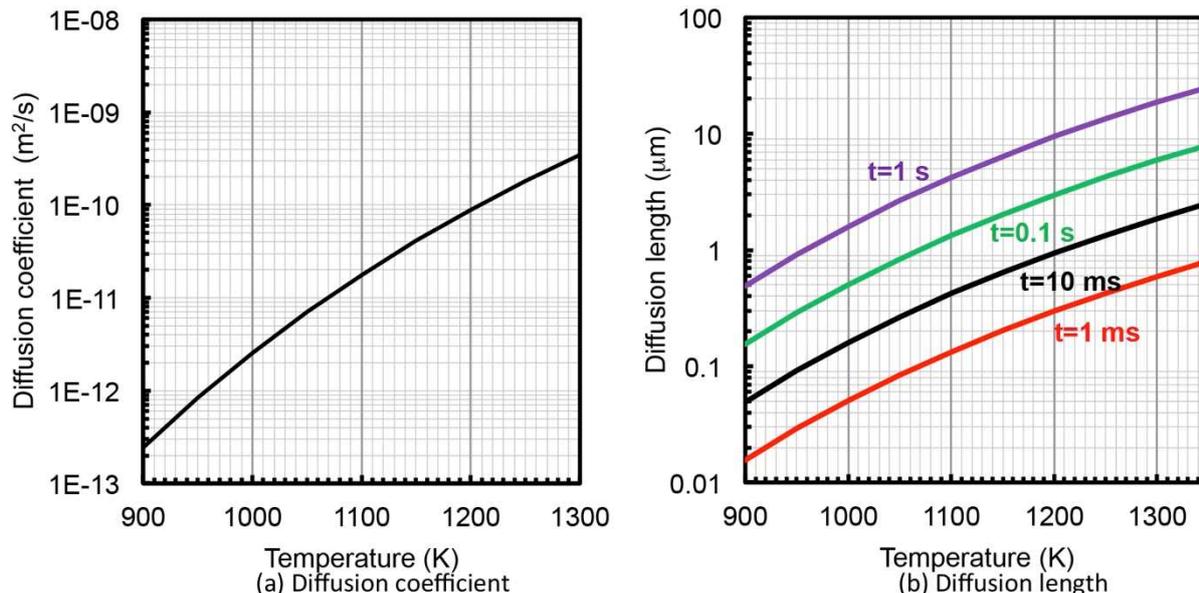


Fig. 1 Thermal diffusion in stainless steel (C<sup>14</sup> in SUS)

履歴とする)の有無を推定できる。

金属内部の濃度分布を得るための手法としては、金属表面を Ar 等のスパッタリングをしながら表面濃度を繰り返し測定する方法があるが、計測値は被検体の材質や構造、成分に依存するため、正確な計測には、予めスパッタ収率や応答成分の検量線などが必要になる。筆者らは、深さ方向の変動や成分の影響を排除するために、被検体を切断し、露出した切断面を線分析する手法を採用した。

### 3. 実施例

#### 3.1 破裂したステンレス配管分析例

##### 3.1.1 事故の概要

液化酸素を製造する深冷分離プラントの下塔には前処理で除去しきれないアセチレンが液体酸素を含む液化ガスに濃縮されるため、定期的に放出している。このとき取り出した液化ガスを、アセチレンを捕集する炭化水素除去設備を通過させ、アセチレンを除去した後、液化ガスを深冷分離塔に戻すプロセスがある。破裂は、炭化水素除去設備から濃縮したアセチレンを液化ガスと共に系外に排出する放出配管で発生した。炭化水素除去設

備から排出されるアセチレン濃度は、爆発下限よりも低濃度であり、更に排出後に窒素ガスを流通する工程もあり、通常では排気配管内でアセチレンが濃縮することはなかった。一方、事後の検分で放出配管内には雨水が堆積していたことが判明し、雨水(氷)を要因とする液封による破損とともに、排気中のアセチレンが濃縮し燃焼を伴った可能性も考えられた。

##### 3.1.2 分析方法と分析条件

破損した配管(SUS304)の一部を切り出し、通常研磨ののち、イオンミリング装置(日立ハイテクノロジー製 IM4000PLUS)を用いて表面を研磨した。また EPMA は Table.1 に示す条件で分析をおこなった。EPMA から得られた元素の応答は、各分析において目的成分の最大応答を 100(%)とした他、ノイズの影響を低減するため加重平均をとった。また EPMA の特性からその応答により界面を特定することが難しいので、便宜上金属成分と試料保持のための樹脂成分である炭素濃度が逆転する場所を深さゼロ(界面)とした。

##### 3.1.3 結果

Fig.2に破損配管の金属片位置と EPMA の応答を示す。Fig.2 (f)に示す部分 A では、配管内面から外面へ向かって線分析をするとともに、同試料の配管外面から内面に向かって線分析を行い、外面から内面に向かう分析値を比較対象とした。

試料部位 A において、内面から外面に向かう分

Type	SHIMADZU EPMA-1600
Accelerating voltage	15 kV
Beam size	1 µm
Beam current	0.1 µA

析例図(a)は、比較対象の図(e)と大きな違いが見られないが、その他の部位では、図(b)や図(c)で内面から 5 μm 前後の深さ位置で若干のショルダーピークが観測される他、図(d)では明確に炭素分が検出されていることがわかる。このことから、配管は燃焼を伴った加圧により破裂に至った可能性があるかと推定した。

### 3.2 NF<sub>3</sub> 容器元弁分析例

#### 3.2.1 試料の概要と分析条件

NF<sub>3</sub>は支燃性ガスであり、高温では分解や PTFE, PCTFE などガスケット等も燃焼させることが知られている。

NF<sub>3</sub> 高压容器に付属の真鍮製(C3771)元弁の接ガス表面を分析した。対象の弁は Fig.3 に示す様に、2 本の高压容器に連結管で集合させて消費する形態をとっていた。元弁のうち、連結管接続部分(valve fitting), ケレップ近傍(sheet)及び弁底部(bottom)を切り取った。

分析条件は、前項実施事例と同じである。

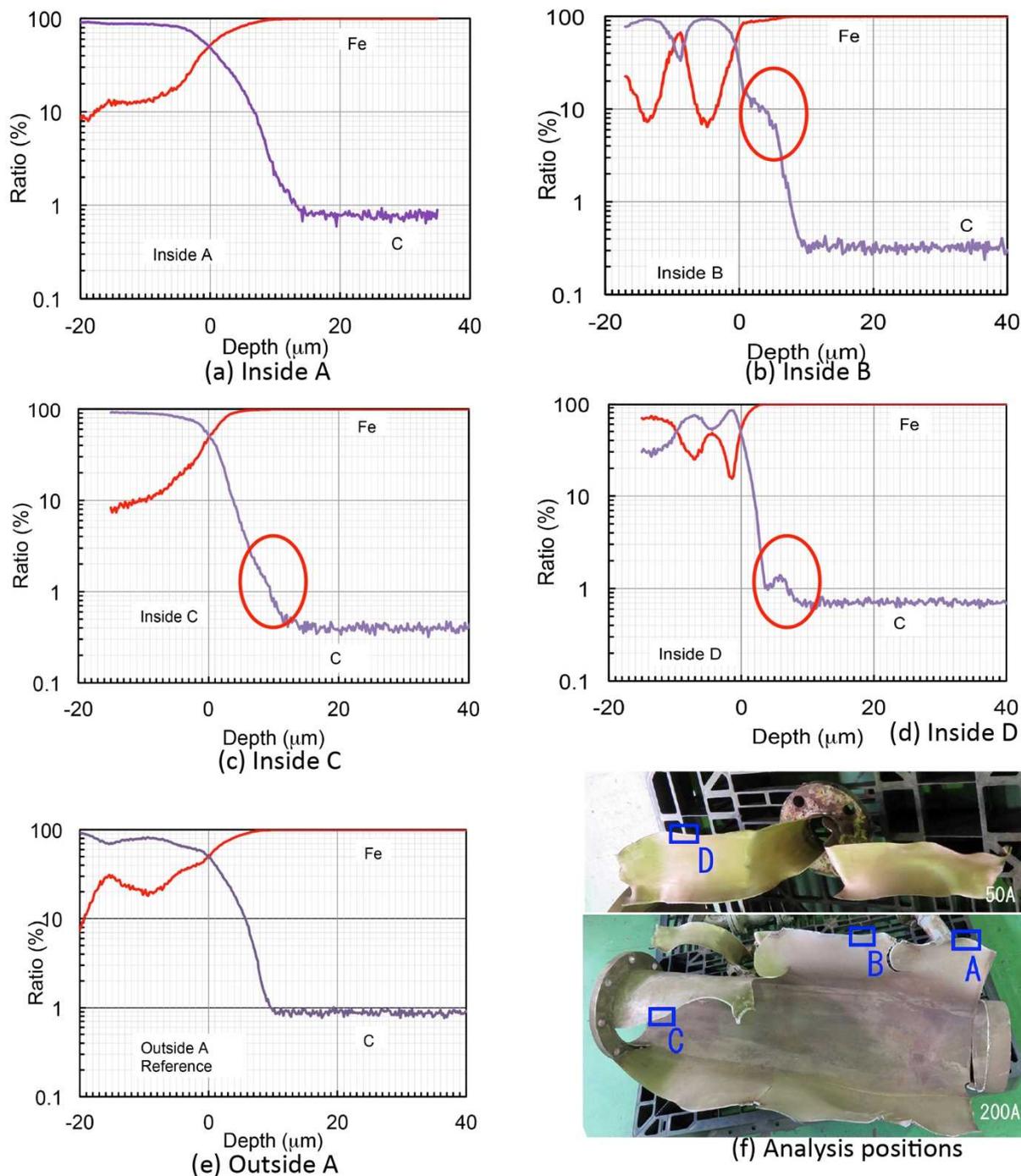


Fig.2 Analysis positions of pipe and EPMA response

3.2.2 結果

結果を Fig.4 に示す。連結管接続部(a)では、NF<sub>3</sub> ガスの構成物質である F 成分が、ケレップ近傍(c)では F、N 成分が表面近くに顕著に検出されている。一方、弁底部(b)では N、F 成分ともに観測しなかった。

連結管接続部及びケレップ近傍は、消費時に後述する断熱圧縮により高温度に曝される可能性が高い部位である一方、元弁底部はガス充填から消費までの工程で高温になる可能性がない。更に元弁底部はガス充填後は常時加圧されているにもかかわらずガス組成成分が検出しないことは、加圧のみでは金属内への拡散が非常に少なく、短時間であっても高温下では、金属内へ急激に拡散することを示している。

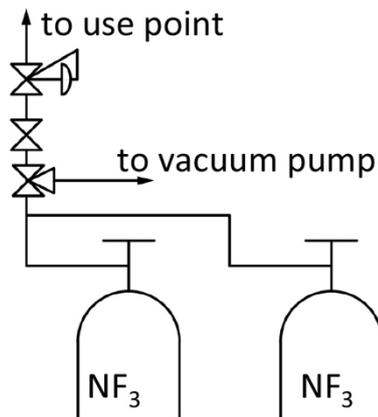


Fig.3 Flow diagram of NF<sub>3</sub> supply system

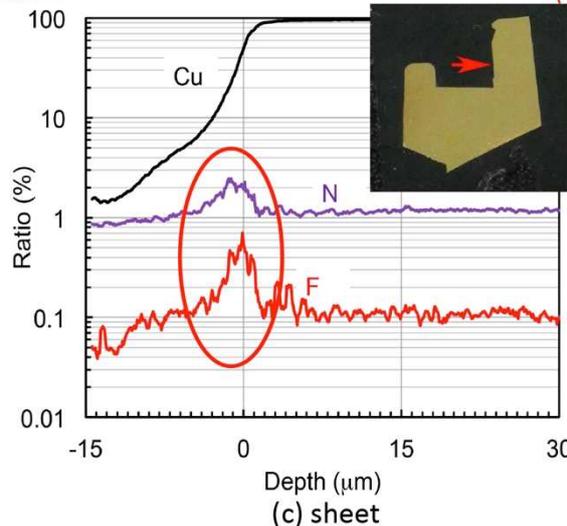
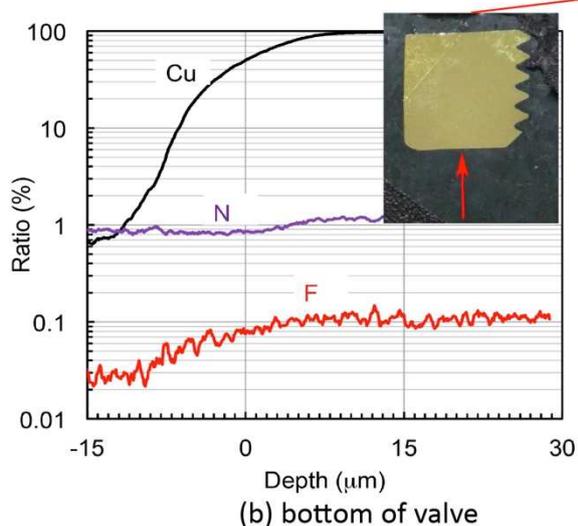
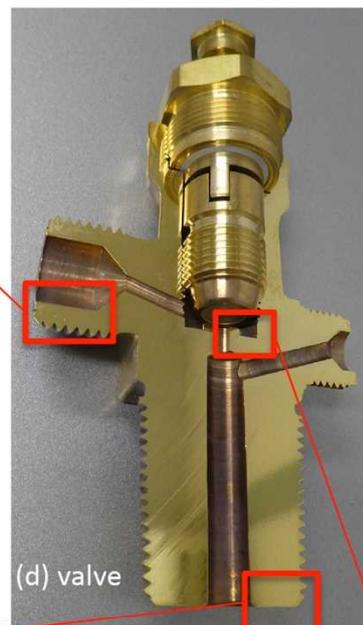
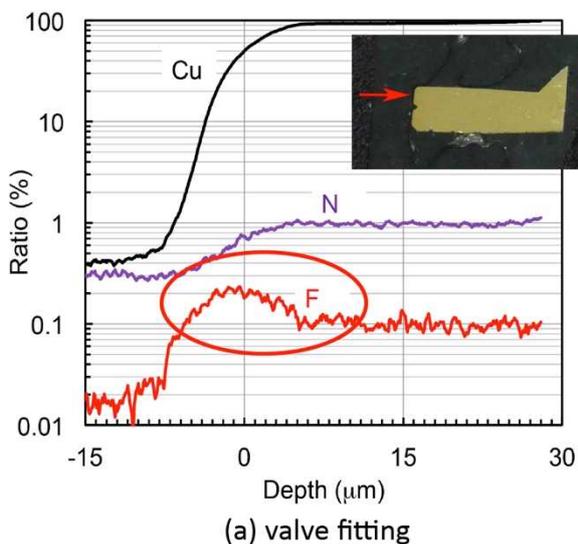


Fig.4 Analysis position of valve and EPMA response

## 4. 考察

### 4.1 熱履歴の判断について

ステンレス配管分析例では、Fig.2 (a)部にガス組成成分の検出がなかった。このことは、熱履歴があれば必ず検出するのではなく、表面に汚れやサビなど異物があれば、検出することは困難になると考えられる。本手法の結果だけで燃焼や爆発を伴ったと結論付けることは避けるべきで、他の条件や環境、解析や調査結果と合わせて判断すべきと考えている。

また、本分析は排ガス成分の金属深さ方向の濃度分布が重要であり、必ずしも目的成分の定量は必要ないが、必ず同等試料の他の部分との比較をして判断するべきである。今回の事例における比較対象は、ステンレス配管分析例では Fig.2(e)、NF<sub>3</sub> 容器元弁分析例では Fig.4(b)である。

また、本手法は熱履歴の有無を判断する方法の一つであり、温度、頻度、時間など詳細な履歴を推定することは、現状では困難であり、今後の技術開発に期待するところである。

### 4.2 拡散係数について

先に示した D<sub>0</sub>及び D について金属単結晶の中を想定すると、非常に大きな値をとっているように感じるが、ステンレス鋼や真鍮など一般の金属では粒界が存在し、気体は粒界に沿って拡散して行くと推定され、極めて短時間であっても、拡散が起きていると考えている。

### 4.3 ステンレス配管分析例について

ステンレス配管分析例では、他のシミュレーションによって、枝管が溶接されていた形状などから、約 8 MPa で破断すると推定された。実際には溶接部の残留応力や溶接欠陥、切り欠き効果の他、設置から 40 年以上が経過した配管であり、8 MPa に到達する前に破断したと予想される。一方破断圧力が数 MPa であっても、大気圧から破断した圧力まで、数ミリ秒から数百ミリ秒間、燃焼熱を受けた可能性があり、アセチレン燃焼温度が最大 1000 °C 程度と想定すると、Fig.1(b)に示す拡散深さと矛盾しないと考えられる。

### 4.4 NF<sub>3</sub> 容器元弁分析例について

NF<sub>3</sub> 容器元弁例では、Fig.3 に示す連結管で 2 本の高圧容器を並列に接続、消費していた実績があるが、この使用方法では連結管接続後に、真空引

きと高圧容器内の NF<sub>3</sub> ガスを使用してパージ作業を行う。この作業では連結管を真空にした後、一方の高圧容器元弁を閉止したままで、もう一方の高圧容器元弁を開ける必要があり、容器側の高圧ガスが一方の元弁方向に逆流し、ケレップ周辺で一旦流路がふたつに分かれたあと流入路の反対側で衝突することが考えられる。誤って急激な元弁操作をすれば、この部分で断熱圧縮による高温のガスが発生する。パージのたびに発生する断熱圧縮による繰り返しの熱履歴がどの程度であったかは推定することができないが、Fig.4(c)に示す大きなピークが観測された要因となったと推定している。また連結管接続部分は PCTFE などのガスケットとスリーブからできる隙間が 0.2 mm 以下であっても急激な加圧があれば、隙間内で容易に高温ガスが生成されることがわかっており<sup>2)</sup>、連結管接続部においても少なからず熱履歴があった可能性が高い。

## 5. まとめ

事故、不具合をおこした金属について、

- ・深さ方向に EPMA による線分析をおこなうことで、金属が熱に曝された履歴の有無を判断できる技術を確立した

- ・本技術は、ガスの製造、供給、消費に使用されるステンレス鋼、真鍮、銅などの一般的な金属材料に利用が可能である

- ・熱を受けたときのガス成分を追跡するので、C のみでなく、F、O、N なども対象にできるなどの結論を得た。

一方、本方法から得られた結果だけで事故に至った経緯を断定するべきではなく、他の状況分析、解析結果等と合わせて推定するべきである。更に受けた熱の温度、回数や頻度、時間などは本方法から推定することは難しく、今後の技術開発に期待すべき事項である。

#### 参考文献

- 1) 国立研究開発法人 物質・材料研究機構、「拡散データベース」, <http://diffusion.nims.go.jp/>
- 2) 日本特許、公開特許公報、大陽日酸、高圧ガス容器接続用のグラウンドを備えた接続具、特開 2017-150613