

昭和50年度サンシャイン計画
委託研究開発成果報告書

水素エネルギー・システムにおける
保安技術に関する調査研究

昭和51年5月1日

安全工学協会

NEDO 図書・資料室



010018265-8

安全工学会

昭和51年5月1日

水素エネルギーシステムにおける 保安技術に関する調査研究

昭和50年度サンシャイン計画
委託研究開発成果報告書

目 次

I	概 要	1
1.	研究実施責任者	1
2.	はじめに	1
3.	調査研究の要領	1
4.	調査研究の内容	1
4.1	資料の収集、整理及び分類	1
4.2	気体水素の保安に関する解析	2
4.3	液体水素の保安に関する解析	2
4.4	装置材料の保安に関する資料の解析	2
II	研 究 内 容	3
1.	水素エネルギー・システムにおける保安技術に関する研究	3
1.1	概 要	3
1.1.1	概 要	3
1.1.2	調査研究の要領	4
1.1.3	調査研究の成果	4
1.1.4	本調査研究についての協力	5
1.2	水素の保安に関する資料のリスト	6
1.3	気体水素の保安に関する資料の解析	46
1.3.1	物 性	46
1.3.2	燃焼・爆発性・化学的性質	61
1.3.3	生 体 有 害 性	64
1.3.4	装 置 一 般	65
1.3.5	貯 蔵	74
1.3.6	輸送(移送を含む)	79
1.3.7	漏 沖	82
1.3.8	火災・消火設備	84
1.3.9	保 安 管 理 技 術	87
1.3.10	保 安 管 理 教 育	92
1.3.11	分析・製品品質	92
1.3.12	そ の 他	94
1.4	液 体 水 素 の 保 安 に 関 す る 資 料 の 解 析	96
1.4.1	総 論	96
1.4.2	物 性(物理的性質)	97

1 . 4 . 3	燃 燃・爆 発 性	98
1 . 4 . 4	生 体 有 害 性	98
1 . 4 . 5	液 化 装 置 一 般	99
1 . 4 . 6	貯 藏	104
1 . 4 . 7	液体水素輸送設備ならびに輸送上での安全対策	105
1 . 4 . 8	液体水素の漏洩	107
1 . 4 . 9	火 災	108
1 . 4 . 10	保 安 管 理	109
1 . 5	装 置 材 料 の 保 安 に 関 す る 資 料 の 解 析	113
1 . 5 . 1	水 素 脆 性 の 概 要	113
1 . 5 . 2	分子状の水素ガスによる水素損傷	114
1 . 5 . 3	材 料 か ら み た 水 素 脆 化	127
1 . 5 . 4	実 用 例	132
1 . 5 . 5	水 素 に よ る 破 損, 防 除 お よ び 対 策	135

I 概要

I 概要

1 研究実施責任者

北川 徹三 安全工学協会理事・副会長
横浜国立大学名誉教授（理博、工博）

2 はじめに

昨年度にひきつづき、通商産業省工業技術院サンシャイン計画推進本部から財団法人工業開発研究所を通じて、本協会に「水素エネルギー・システムの保安技術に関する調査研究」が委託された。

本年度の調査研究の目標は、水素保安に関する各種資料の収集を昨年度にひきつづいて行うと共に、とくに資料の分類・整理と、水素取扱いに関する安全工学的解析を行うことにある。そこで、本協会では「水素エネルギー・システムの安全技術委員会」（委員長 本協会理事・副会長の北川徹三氏、委員数18名）を設けて、上記調査・研究に関する重要事項の審議を行うこととした。また、資料の収集、翻訳、分類・整理及び解析の具体的な作業を推進するため、「水素安全作業委員会（略称HWG）」（委員長 本協会理事 松野武雄氏、委員数16名）を設置した。

3 調査研究の要領

国内外の水素保安に関する現行法規、取扱基準、災害事故例及び基礎的文献等の資料の収集及び調査を昨年度にひきつづき行った。また、収集したこれ等資料類の検索を容易にするため、パンチカードによる分類・整理も行った。

つぎに、資料の解析にあたっては来年度の「水素保安に関する技術基準案」を作成する骨子を探索するという意をも含めて、下記事項に重点をおいて調査・研究を行った。すなわち、水素を安全に取扱うにはどのようなデータが必要か、どのような点に注意すべきであるか、また今後検討を要する問題点等について、項目ごとに気体水素と液体水素とに分けて解析を行った。

ただ、保安面からみた場合、両者に共通する事項も多く、またとくに爆発・火災は液体水素そのものではなく気体水素によって起る現象なので、内容的には気体水素の方に多くの頁をさいてある。

また、装置材料についても別に項を設けて解析を行った。

4 調査研究の内容

4.1 資料の収集、整理及び分類

本年度末までに収集した資料の総数は393点である。この内訳は、法規・基準類50、災害事例102、文献類239及びその他2となっている。

なお、これ等資料類をパンチカードによる分類・整理を行ったが、パンチング法としては13項目（著者名、書誌名、発行年、資料の種類、資料の形態、水素の状態、発行国、

資料の言語、発行機関名、災害発生箇所、災害推定原因、災害現象、内容)に分け、さらに各項目ごとに細分類を行いそれぞれのコード番号を設けた。

4.2 気体水素の保安に関する解析

気体水素はあらゆるガスの中で、最小の密度と最大の拡散速度をもっており、また爆発限界の範囲が広く、最小発火エネルギーも極めて小さい。

したがって、気体水素の保安に関する三原則は、換気・通風をよくすること、漏洩防止に注意すると共に爆発性混合ガスを生成させないこと及び発火源を作らぬことである。

これらをふまえて、さらにくわしく資料の整理を行い、気体水素を取扱うに当つての保安上の注意事項とか問題点について解析をした。その内容は、水素の物性(化学反応性及び腐食性を含む)、燃焼・爆発性、生体有害性(とくに酸素欠乏)、装置類一般(建屋、製造プラント、附属設備等)、貯蔵、輸送、漏洩、火災、保安管理に関する技術・教育、製品の品位と分析等について、それぞれ解析を行い、また国内外の基準類との関連についても検討してある。

また、今後の検討課題として、たとえば水素システム内の機器類のレイアウト、運転方法、配管・バルブ類の使用基準、静電気対策とか防燃機器等の設計等がある。

4.3 液体水素の保安に関する解析

液体水素の安全な取扱いを考える場合、基本的な重要事項が2つある。1つは液体水素はその特性として極めて低温(沸点20°K)の液体であり、漏洩しやすく比重も小さいこと、さらに気化すると約800倍もの容積の気体になることである。今1つは沸点近くの状態で一般に取扱われることである。

このような観点から、液体水素の物性、液化・精製装置、輸送、貯蔵、使用材料(水素脆性も含む)、生体に対する有害性(凍傷、酸欠)、漏洩、消火法、保安管理等の項目にわけて、それぞれ保安上の注意事項及び問題点について解析を行った。

これ等の中でもO-P変換、液化する気体水素の精製、構造材料(金属及び非金属材料)の選択、水素脆性、各種装置・機器類のレイアウト(保安距離を含む)、防爆型電気機器、漏洩検知器等、事故発生の予防面における問題点もいくつかある。

また、万一貯槽・配管類から漏洩・流出した場合の水素の拡散、有効適切な消火・防火法等の対策面についての調査・研究の必要性についても指摘を行った。

4.4 装置、材料に関する資料の解析

水素によって材料がどのように劣化するかについての論文や資料は比較的多いが、それに対するアプローチの仕方も多様である。ここでは、それらの文献のうち入手し得たものの中から、主として水素ガスによる材料の損傷について整理し、水素ガスによるき裂発生成長が応力、温度、その他からどのような影響があるか、材料の種類によってどう現われるか、実際に使用されている工業用の装置の材料に発生した水素の損傷および水素による部材の破壊とその防除対策などについて述べた。

ここで対象とした文献類は、かなり古いものから比較的最近のものまであって、それぞれの文献で示している試験条件等が必ずしも全体をまとめるために網羅されていない。今後さらにこれらを補完していく必要があることを指摘した。

II 研究内容

II 研究内容

1. 水素エネルギー・システムにおける保安技術に関する研究

第 1 節

1.1 概要

1.1.1 概要

本調査研究を行うため、安全工学協会では、北川徹三副会長を委員長とする「水素エネルギー・システムの安全技術委員会」を組織した。本委員会は調査研究の基本方針を審議するなど3回の委員会を開催した。委員会の構成はつきのとおりである。

水素エネルギー・システムの安全技術委員会委員名簿（順不同）

委員長	北川 徹三	横浜国立大学 名誉教授（安全工学協会副会長）
副委員長	松野 武雄	横浜国立大学 環境科学研究センター 教授（安全工学協会理事）
	秋田 一雄	東京大学 工学部 教授
	小倉 信和	横浜国立大学 工学部 教授
	加藤 昭六	工業技術院サンシャイン計画推進本部研究開発官（昭和50年6月30日まで）
	亀田 育亮	工業技術院サンシャイン計画推進本部研究開発官（昭和50年7月1日より）
	橋口 幸雄	工業技術院東京工業試験所第7部第2課長（安全工学協会理事）
	水島容二郎	工業技術院東京工業試験所第7部第1課長
	三井武良男	工業技術院中国工業技術試験所金属加工室長
	柳生 昭三	労働省産業安全研究所 主任研究官
	広海 正光	通産省立地公害局 保安課長
	野原 石松	労働省労働基準局 安全課長
	永瀬 章	自治省消防庁 予防課長
	石井 尚道	高圧ガス保安協会 理事
	若沢 敏	日本瓦斯協会 理事
	田村 孝章	(財)工業開発研究所 理事
	宗像 幹夫	(財)工業開発研究所 主任研究官
	楫野 英男	岩谷産業㈱ 取締役安全保安部長
	菊池 一成	住友重機械工業㈱平塚研究所 技師
	安藤 道弘	日本酸素㈱技術本部開発センター 所長

さらに調査研究の実際的作業を行う場として昨年度と同様にワーキンググループを設置した。名称は「水素安全作業委員会（略称 HWG）」とし、資料の収集、整理、分類、解析ならびに報告書原案作成などは主としてこの HWG が行った。HWG の構成と開催回数はつきのとおりである。

水素安全作業委員会（略称 HWG）委員名簿（50音順）

委員長 松野 武雄 横浜国立大学 環境科学研究センター 教授
秋田 一雄 東京大学 工学部 教授
安藤 道弘 日本酸素㈱技術本部開発センター 所長
上原 陽一 横浜国立大学 工学部 助教授
小倉 信和 横浜国立大学 工学部 教授
尾上 秀夫 職業訓練大学校 助教授
楫野 英男 岩谷産業㈱ 取締役安全保安部長
菊池 一成 住友重機械工業㈱平塚研究所 技師
鳴北 正俊 三菱重工業㈱技術本部長崎研究所 ターボ機械研究室 主任
橋口 幸雄 工業技術院東京工業試験所第7部第2課長
花田 卓爾 帝国酸素㈱ プラント販売部長
福井 正道 鈴商開発㈱ 取締役社長
前沢 正禮 大阪瓦斯㈱ 理事 生産供給部部長
三井武良男 工業技術院中国工業技術試験所 金属加工室長
的場 信治 大同酸素㈱ 取締役保安部長
山崎 有敏 昭和電工㈱ 人事部次長

開催回数

第1回 昭和50年 6月 5日
第2回 昭和50年 7月 10日
第3回 昭和50年 9月 11日
第4回 昭和50年 10月 9日
第5回 昭和50年 11月 21日
第6回 昭和50年 12月 19日
第7回 昭和51年 2月 10日

1.1.2 調査研究の要領

昨年度は水素の保安に関する資料の調査と収集が主な仕事であった。本年度は昨年度に引きつづき資料の調査および収集を行うとともに、これ等資料の整理と分類を行うこととした。そのためパンチカード・システムを使用した。

また、来年度は水素の安全技術基準案を作成する予定であり、そのためこれ等収集整理した資料を解析することとした。これ等資料の解析には前記水素安全作業委員会の委員が、気体水素、液体水素、装置材料の3グループに別れ、それぞれが小委員会を設けてこれに当った。

1.1.3 調査研究の成果

前項の調査要領にしたがって昨年度に引き継いで調査研究を行い、2年間を通じて収集、整理、分類をしたものは総計393点であり、その内訳はつきのとおりである。

(1) 法規・基準類	50点
(2) 災害事例など	102点
爆発に関するもの	12点
火災に関するもの	45点
破裂に関するもの	8点
噴出に関するもの	6点
傷害に関するもの	3点
その他	28点
(3) 文献類	239点
物性と化学的性質	20点
材料に関するもの	54点
爆発・火災に関するもの	96点
分析・取扱法に関するもの	26点
その他	43点
(4) その他の	2点
計	393点

これらの資料のうち欧文のものはすべて題名を翻訳し見易くした。またパンチカードを用いて整理・分類をおこない、法規・基準類、企業基準、災害事例などは年代の判っているものは年代順に配列し、文献類は著者のアルファベット順に配列し、検索しやすくした。

パンチカードの項目は大項目13項目、小項目の総計は114項目におよんだ。

また昨年に引き続き国外の水素関係法規・基準類の翻訳を行い、重要なものはほとんど完了した。

つぎに、来年度作成を予定している「水素に関する安全技術基準案」の準備として、前記の調査、収集あるいは翻訳した資料等を解析した。解析に当っては、大きく気体水素、液体水素、装置材料関係の3項目に分け、それぞれ安全に取扱うために必要なデータをはじめ、考えうる危険と、対策について研究を行なった。これ等の研究を通じて、一応水素についての安全上のコンセンサスは得られたということが出来る。しかし、一方において、今後なお調査、研究、あるいは実験を継続しなければならない重要な問題点も多く見い出され、これ等新らしい問題提起も本年度調査研究の一つの成果といえよう。

1.1.4 本調査研究についての協力

本調査研究を行うに当って、下記の機関から委員の派遣、資料の調査、提出などについて協力を得た。記して感謝する。

通商産業省立地公害局保安課、工業技術院サンシャイン計画推進本部、工業技術院東京工業試験所第7部、工業技術院中国工業技術試験所、労働省労働基準局安全衛生部安全課、自治省消防庁予防課、労働省産業安全研究所、東京大学工学部、横浜国立大学工学部、横浜国立大学環境科学研究所センター、職業訓練大学校、高圧ガス保安協会、日本瓦斯協会、神奈川県高圧ガス協会、(財)工業開発研究所、岩谷産業㈱、大阪瓦斯㈱、昭和電工㈱、鈴商開発㈱、住友重機械工業㈱、大同酸素㈱、帝国酸素㈱、日本酸素㈱、三菱重工業㈱ほか。

第 2 節

1.2 水素の保安に関する資料のリスト

法規・基準類		53 点
災害事例		99 点
爆発	9	
火災	45	
破裂	8	
噴出	6	
傷害	3	
その他	28	
文 献		241 点
物性と化学的性質	20	
材料	57	
爆発・火災	101	
分析・取扱法	26	
雑	37	
合計		393 点

1.2 水素の安全に関する資料のリスト

法規・基準類(53)

- 276 高圧ガス保安協会編；高圧ガス取締法規集，1975年
- 291 高圧ガス保安協会；一般高圧ガス保安規則関係基準 KHK H-4，1971年
- 289 高圧ガス保安協会；容器保安規則関係基準 KHK H-1，1971年
- 290 高圧ガス保安協会；液化石油ガス保安規則関係基準 KHK H-3，1971年
- 281 高圧ガス保安協会編；危害予防規程規範，1972年
- 279 高圧ガス保安協会編；高圧ガスの移動に係る技術基準，1973年
- 278 高圧ガス保安協会編；高圧ガスの配管に関する基準 KHKS-302，1971年
- 277 高圧ガス保安協会編；高圧ガス導管敷設基準 KHKS-0301，1971年
- 388 高圧ガス保安協会；断熱に関する基準 KHK-S-0707，1971年
- 280 高圧ガス保安協会編；化学工場におけるガス火災の消火対策の指針
KHK E-005，1972年
- 359 東京都経済局商工部監理課；水素ガスの取扱基準
- 339 東京都高圧ガス防災協会；高圧ガスの取扱い方，1971年
- 285 神奈川県高圧ガス協会；高圧ガス設備と地震，1973年
- 283 神奈川県高圧ガス協会；高圧ガス要覧，1972年
- 284 神奈川県高圧ガス協会；水素製造施設保安教育計画書規範，1967年
- 063 九州高圧ガス安全協会編；高圧ガスの安全な取扱い方(Ⅲ) 水素，1966年

- 172 九州地区高圧ガス保安団体連絡会議編；高圧ガス防災必携，1971年
- 202 大阪水素工業㈱本社工場；危害予防規定（水素ガス製造施設）
- 203 大阪水素工業㈱；危害予防規定（水素ガス製造施設）
- 204 宇島酸水素㈱；水素ガス納入作業基準
- 205 宇島酸水素㈱；高圧ガス容器出入荷基準
- 206 宇島酸水素㈱；作業基準
- 。 345 昭和電工；圧縮水素の安全な取扱い法，1966年
- 201 帝国酸素㈱；保安手帳(X) 水素ガスの安全な取扱い
- 292 R.M.Graziano, Agent; R.M.Graziano's Tariff No.27, (1973)
Hazardous Materials Regulations of the Department of Transportation.
- 199 Pamphlet CGA-G-5,1 "Standard for gaseous hydrogen systems at consumer sites"
- 200 Pamphlet CGA-G-5,2 "Standard for Liquefied hydrogen systems at consumer sites" (1966)
- 043 NFPA-50B "Standard for liquefied hydrogen systems at consumer sites"
National fire codes, Vol.2 (1968-69)
消費地域における液体水素システムの基準
- 062 NFPA-567 "Standard for gaseous hydrogen systems at consumer sites"
National fire codes, Vol.2 (1968-69)
消費地域における気体水素システムの基準
- 061 Specification CGA-G-5,3 "Commodity specification for hydrogen"
水素の一般的基準
- 060 Pamphlet CGA-341 "Insulated tank truck specification" (1970)
低温液化ガスローリーに関する基準

- 191 "Safety instruction and safety guide for handling gaseous and liquid hydrogen at the Boilder Laboratories" NBS-MR-3 (1960), PB-172343
气体水素及び液体水素の取扱いにおける安全教書及び安全指針
- 355 U.S.Dep. of Labor Occupational Safety and Health Acts - Rules and Regulations, Subpart M-Compressed Gas and Compressed Air, 1910.166-1910.171 Federal Register, Vol.37 (1972)
- 354 全上 Hydrogen 1910.103
- 295 Occupational Safety and Health Standard, (1972) U.S.Department of Labor.
- 344 U.S.Atomic Energy Commission, UCRL-3072,
1. Safe Handling of Liquid Hydrogen in the Laboratory.
2. UCRL Safety Precautions for the Hydrogen Bubble Chamber.
C.R.Wintersteen, R.C.Mathewson. July (1955)
実験室における液体水素の安全取扱い
- 342 Transport de L'Hydrogene Liquide
Terre et par voies de Navigation, interieure des Matieres Dangereuses R.T.M.D (1967)
液体水素の輸送
- 361 Ministry of Labour (England), Guide to the Use of Flame Arresters and Explosion Reliefs, Safety, Health and Welfare ... New Series No.34, Published by Her Majesty's Stationery Office.
フレームアレスターと爆発リリーフの使用法の指針
- 170 Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie;
Unfallverhutungsvorschrift, 16. (VBG 17) DK614.8.004.2:621.532.1, (1974)
災害防止規則 (VBG 17)
- 171 Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie;
Unfallverhutungsvorschrift, 29. (VBG 61) DK614.8.004.2:66.078:661.91, (1974)
災害防止規則 (VBG 61)

- 335 Von R. Kipker; Standortunabhängige Wasserstoffversorgung der Industrie - Supply of hydrogen to industry. Gas warme international, Bd.22 Nr.6, (1973)
産業用の水素の供給
- 041 THE BRITISH CRYOGENICS COUNCIL SAFETY MANUAL "A GUIDE TO GOOD PRACTICE" R.C.Tutton Advances In Cryogenic Engineering Vol.17 p.176-181.
低温装置の保安マニュアル
- 363 Precaution and Safe Practices for Handling Liquid Hydrogen, Linde Company ... Division of Union Carbide Corporation.
液体水素の取扱いに関する予防および安全
- 036 W.W.Connolly "A practical safety standard for commercial handling of liquefied hydrogen" Airco Information.; Adv. Cryo. Eng., vol. 12, p.192 (1967)
商業上の液化水素の取扱いにおける実際的な安全基準
- 350 - Safe Gram - Gaseous Hydrogen, Air Products and Chemicals Inc., Revised May 1973, No.41-C.
気体水素安全指針
- 351 - Safe Gram - Liquid Hydrogen, Air Products and Chemicals Inc., Revised June 30, 1973, No.55-C.
液体水素安全指針
- 022 W.E.Schaefer "Airco specifications for handling liquid hydrogen" Airco Information (1962)
液体水素の取扱いに対する Airco の指針
- 390 Operating Manual for the PSE and G Hydrogen Reservoir Containing Iron Titanium Hydride, G.Strickland and J.J.Reilly BNL-50421 (1974)
鉄-チタニウム水素化物を含有する水素貯蔵装置の取扱いマニュアル
- 360 液体水素(原文:Liquid Hydrogen, Air Products and Chemicals Inc.,)
(No.351の訳文)

- 364 タンク車の圧縮ガスに関する規定 (原文:DOT, 173-314, 1973)
- 365 液体水素用輸送車タンク並びに継目無タンクの仕様基準(原文:DOT, Subpart F, 179-400-401, 1973)
- 396 L'Hydrogène Caractéristiques - Dangers Mesures de Prévention.
Institut National de Recherche et de Sécurité Note No.765-65-71
pp419-430.
水素の取扱いに関する保安基準
- 397 Projet d'instruction relative aux dépôts d'hydrogène liquide.
jullot (1975)
全 Projet de Comeutaires (全)
液体水素取扱いに関する法令(案)

災害事例(99)

爆発(9)

133 災害事例

ポンベに水素ガスを充てん中、枝管が外れて噴出・着火・爆発。

132 災害事例

アンモニア合成工場のガス出口配管に亀裂を生じ、ガスが噴出して爆発。

106 災害事例

水素の流れを管理するコントロールキャビネット内にガスがもれ、電気火花で引火して爆発した。

182 災害事例

水素分離器配管破損によるガス噴出爆発。 (1957)

142 災害事例

水素分離器配管破損による噴出爆発。 (1959)

128 災害事例

消費配管にき裂を生じ、噴出着火し、爆燃を起し火災になった。 (1965)

140 災害事例

径 6 インチ(肉厚 1.8.3 mm)に直径 10 cm の穴が開く。 (1970)

139 災害事例

ノルマルパラフィン製造装置の事故。 (1970)

048 災害事例

水素化プロセス (1970)

火災(45)

100 災害事例

LH₂を使用して実験を終り、 LH₂をヒーターで気化している際爆発した。

101 災害事例

F & M モデル 402 のガスクロマトグラフのオープンが、内部の爆発事故により大破した。

- 105 災害事例
自動車の電池が爆発。
- 107 災害事例
液体水素の爆発。
- 109 災害事例
ピストンの空所に穴をあける時、水素ガスが爆発し機械工の1名負傷。
- 110 災害事例
水素タンクの爆発。
- 114 災害事例
触媒塔の爆発。
- 115 災害事例
塩化物の製造工場で2つの爆発事故があった。
- 116 災害事例
水素使用プロセスの停止時にガス排気煙突近傍で爆発した。
- 118 災害事例
豪風のため水素ホールダーのシール水の液面が上りコンプレッサーへと流れ、生じた逆圧で空気を吸込み爆発した。
- 120 災害事例
水の通るパイプを溶接作業中爆発事故があった。
- 121 災害事例
水素の低温精製装置で爆発した。
- 123 災害事例
鉛電池が爆発。
- 124 災害事例
バッテリーが引火し爆発した。
- 126 災害事例
水素容器からドレン抜きをしていて水素が流れ出し爆発した。

- 127 災害事例
フォークリックの電池を修理中爆発した。
- 129 災害事例
混合ガス発生による圧縮機配管の破裂。
- 138 災害事例
 $N_2 + H_2$ 電解水素中に酸素が混入したための事故。
- 177 災害事例
水素圧力のかかった状態でネジの増締めによりおこった事故。 (1950)
- 174 災害事例
気球へのガス充てん中の事故。 (1953)
- 178 災害事例
密閉室内にガス漏れのおきた場合の事故。 (1953)
- 176 災害事例
ポンベの荷卸中におきた事故。 (1956)
- 130 災害事例
保守点検の不備から爆鳴ガス生成引火爆発。 (1960)
- 187 災害事例
Hydrogen explosions. (1966)
水素の爆発
- 002 災害事例
Los Alamos Scientific Lab. (Los Alamos, New Mexico) の "ローバー" プロジェクトにおける反応装置および中央集中ベントにおける爆発。 (1961)
- 141 災害事例
作業基準の不完全から混合ガス (H_2 OO) 爆発。 (1961)
- 064 災害事例
"Hydrogen desiccator -- drainage trench explosion" (1962)
水素乾燥筒の排水溝における爆発

- 066 災害事例
"Hydrogenation Equipment Explodes" (1962)
水素添加実験中のフラスコの爆発
- 067 災害事例
"Hydrogen Compressor -- Two Fatalities" (1962)
水素圧縮機……死者2名
- 050 災害事例
Explosion -- hydrogen gas (1966)
爆発……水素ガス
- 147 災害事例
高圧水素ボンベを積載した大型トラックの転落。 (1968)
- 052 災害事例
Hydrogen control cabinet explosion (1969)
水素コントロールキャビネットの火災
- 152 災害事例
鋳物の内部にたまつた水素の爆発。 (1970)
- 153 災害事例
断熱圧縮による、 NO-NO₂-H₂系混合ガスの着火。 (1970)
- 155 災害事例
カードルで連結消費中の漏えい引火、爆発。 (1970)
- 225 災害事例
東京都公害局、混合ガス容器爆発事故調査報告書、1970年
- 247 災害事例
篠崎考一；アドバルーンの爆発、高压ガス、9巻、2号、1972年、43頁
- 146 災害事例
ロッカー室での風船に水素ガス充てん中の爆発。 (1973)
- 154 災害事例
塩素廃ガス吸収塔の爆発。 (1973)

218 災害事例

金属ナトリウムが空気中の湿気を吸収して発生した水素が、ドライバーと金属部との衝撃火花によって引火した爆発事故。 (1973)

249 鈴木幸三；水素ガス容器に酸素を充填したことによる爆発事故について、高压ガス、
10巻、2号、1973年、121頁

070 災害事例

フォークリフトの電源である48Vバッテリーを格納箱ごと取りはずし、充電作業中、平型コネクターの火花が充電によって発生する水素ガスに引火・爆発を起したもの。(1974)

173 災害事例

風船に水素ガスを充てん中にポンベが爆発。 (1974)

382 災害事例

フルフリールアルコール製造の反応筒の事故。 (1974)

383 災害事例

アドバルーンが突然爆発した。 (1975)

破 裂(8)

137 災害事例

H₂とH₂S、放出配管バルブの開け忘れによる事故。

119 災害事例

硫酸を入れてあったドラム缶が内圧が高くなつて爆発した。

112 災害事例

水素化反応中エルボが破損。

104 災害事例

水素タービンの破裂事故。

212 災害事例

使用中突然発生したぜい性破壊。 (1943)

068 災害事例
"Catalyst tower Ruptures" (1962)

触媒充てん塔の破裂。

049 災害事例
水素化プロセス。 (1970)

211 災害事例
ポンベをトラック輸送中発生したき裂事故。 (1974)

噴出(6)

099 災害事例
水素ポンベから水素が噴出。

108 災害事例
液体水素が移送中噴出し凍傷を負った。

144 災害事例
継手不良によるアンモニア合成用混合ガス噴出。 (1959)

188 災害事例
Hydrogen Hazard. (1966)
水素災害。

131 災害事例
ポンベのバルブから水素が噴出して着火。 (1967)

220 災害事例
減圧弁とガスクロを結ぶゴムホースのゆるみによる事故。 (1972)

傷害(3)

122 災害事例
動き出した水素圧搾ポンプのピストンに手が巻込まれて機械工が負傷した。

150 災害事例

水素気液分離槽の点検で誤送気。

151 災害事例

反応釜のビニールホースによる水洗中の爆発。 (1970)

その他の(28)

157 災害事例

カートル車に乗用車をはさんで大型トラック追突。

149 災害事例

高圧ホースのトラックによる切断。

136 災害事例

$N_2 + H_2$ パージガスの地上滞留、予熱器より引火。

135 災害事例

圧縮器の振動による、高压バルブパッキングのゆるみからガス漏れ。

134 災害事例

粗暴な扱いによる水素ガス発火燃焼。 (1961)

125 災害事例

計器の故障で水素が発火した。

117 災害事例

水素添加反応タンクの修理中に発火した。

113 災害事例

水素高压コンプレッサーの高压部のブリグがとび、水素が噴出し引火した。

111 災害事例

水素添加装置で発火。

110 災害事例

水素のマニホールドの安全弁の故障で発火。

- 102 災害事例
低温実験室で解凍中に発火。
- 098 災害事例
ブンゼンバーナーの炎で引火性ガスに引火。
- 053 災害事例
Three chemical fires, (B) hydrogen (1969)
三つの化学火災, (B)水素。
- 051 災害事例
Liquid hydrogen storage tank fire (1967)
液体水素貯槽排ガスベントの火災。
- 175 災害事例
ポンベ運搬中におきた事故。 (1953)
- 179 災害事例
ポンペのガス漏れによる事故。 (1957)
- 143 災害事例
輸送中粗暴な運転で追突 グランドナットがゆるみ水素ガス発火。 (1959)
- 180 災害事例
ポンペ充てん口のネジやま摩耗による事故。 (1957)
- 181 災害事例
ポンペを直射日光にさらしたためにおこった事故。 (1958)
- 065 災害事例
"Tank Flash Fire -- Near Miss" (1962)
タンク中で閃光火災が発生(関連設備の近接が原因)。
- 156 災害事例
充てん作業中にバルブスピンドル附近より噴出。 (1968)
- 071 災害事例
残ガス容器置場で、水素ポンペに充填作業中、高圧ホースに11t車の予備タイヤ部に引っかけ、高圧ホースとカードルとの接続箇所が折損、水素ガスが噴出、火災に至ったもの。 (1970)

- 145 災害事例
ハンドグラインダーの火花による着火。 (1970)
- 148 災害事例
高圧水素ポンベを積載した2トン型トラックの横転。 (1970)
- 219 災害事例
切断器の口火より逆火。 (1970)
- 158 災害事例
発電所の発電機の軸端部より発火、火災。 (1972)
- 381 災害事例
圧力計のブルドン管が破損して発火。 (1974)
- 384 災害事例
水素製造施設の熱交換器で異常音と火災発生。 (1974)

文 献 (241)

物性と化学的性質 (20)

- 228 阿部佐久他；水素と水の均一交換反応，理研彙報，20巻，4号，1941年，
264頁
- 042 Compressed Gas Association, Inc. "Handbook of compressed gases"
Reinhold Publishing Co. (1967) (p.94-100, Hydrogen).
圧縮ガスハンドブック（抜粋94～100頁：水素）
- 230 飯島俊一郎；還元ニッケルの水素吸着について—低温度における研究，理研彙報，
17巻，4号，1938年，286頁
- 229 石川總雄他；水素－塩化水素系の熱伝導度および水素による塩化第一銅の還元平衡
—（気体熱伝導度の応用 第2報），理研彙報，18巻，7号，1939年，
537頁
- 227 石川總雄他；水素および重水素による塩化銀の還元速度，理研彙報，20巻，7号，
1941年，201頁
- 226 石川總雄他；水素および重水素による塩化第一銅の還元速度，理研彙報，22巻，
7号，1943年，665頁
- 238 伊藤硯太郎；水素加圧下におけるヘプタン～水素の相平衡の研究，科研報，33巻，
1号，1957年，34頁
- 239 伊藤硯太郎；加熱曲線法による水素－水－ブタノール系の臨界共溶温度の研究，科
研報，32巻，6号，1956年，207頁
- 294 安全工学協会；可燃性ガスの滞留および拡散に関する実験報告書，1971年
- 243 上西玄一他；液体炭酸と水素・窒素・酸素ガスとの気液平衡，工化，69巻，2号，
1966年，175頁
- 224 九州地区高圧ガス保安団体連絡会議，高圧ガス防災必携，1974年
- 337 菊池一成他；オルソ，パラ水素転移に関する研究

- 231 大石二郎；N₂, H₂, He および Ne の膨張係数および圧力係数および 0 °C の絶対温度値, 理研彙報, 16 卷, 5 号, 1937 年, 241 頁
- 055 R.B.Scott "Technology and uses of liquid hydrogen" Pergamon Press (1964) (p.359-378, Safety in the use of liquid hydrogen).
液体水素の技術および利用(抜粋 液体水素の使用における安全)
- 347 昭和電工; 混合ガスの分離と拡散 (1974)
- 240 塚越 修; パリウム蒸着膜と水素との反応について, 科研報, 27 卷, 1 号, 1951 年, 1 頁
- 352 Carl L.Yaurs etc. "Here are the major physical Thermodynamic and Transport Properties of the most Important Diatomic Gases - Hydrogen - Nitrogen and Oxygen Chemical Eng. Vol.82, p.99 (1975)
- 353 [Carl L.Yaurs and H.S.N. Setty] 訳
水素, チッ素, および酸素の物性について (1975)
- 242 賴実正弘他; メタノールに対する水素の溶解度, 工化, 72 卷, 1969 年, 2174 頁
- 235 賴実正弘他; 高圧における状態方程式-気液平衡相関の立場から - BWR 定数, RK 定数, HBMS 定数(水素についても), 石油学会誌, 12 卷, 1969 年, 14 頁

材 料 (57)

- 318 W.C.AMES,Jr., R.I.SMITH; Hydrogen Embrittlement at Linden Generating Station. Trans. ASME. Journal of Engineering for Power, vol.86, July 1964/347.
リンデン発電所における水素脆化
- 209 ASTM; Hydrogen Embrittlement Testing, STP 543, (ASTM Special Technical Publication 543) (1974)
水素せい化とその試験
- 312 H.E.BACON, E.L.KNOEDLER; Case Histories of Hydrogen Damage in Boilers. Trans. ASME. Journal of Engineering for power, vol.86, July 1964/307.
水素によるボイラ-損傷の事例

- 210 W.Beck and E.J.Jan Kowsky; Hydrogen Stress Cracking of High Strength Steels. NADC-MA-7140, Naval Air Development Center (1972)
高張力鋼の水素による応力割れ
- 316 R.H.COOK; Hydrogen Damage to No.2 Boiler at Armstrong Power Station. Transactions of the ASME. J. Eng. Power, Vol.86, 344/July (1964)
水素によるアームストロング発電所 2号ボイラーの損傷
- 379 D.P.Dautovich and Floreen; The Stress Intensities for Slow Crack Growth in steel containing Hydrogen, Metall Trans, vol.4, p.2627-2630, (1973)
水素を含有する鋼のクラック低速成長に対する応力拡大係数
- 315 I.B.DICK; Experiences With Hydrogen Embrittlement in the Consolidated Edison System. Trans. ASME. Journal of Engineering for Power, vol.86, July 1964/327.
水素せい化に関する解説
- 059 F.J.Edeskuty; "Safety problems and safety codes concerning liquid hydrogen and liquid helium" CMF-9 67-43 (Los Alamos)
液体水素ならびに液体ヘリウムに関する安全問題と安全基準
- 039 F.J.Edeskuty and K.D.Williamson,Jr.; "Storage and handling of cryogens" Adv.Cryo.Eng., Vol.17, 56-68 (1972)
低温液化ガスの貯蔵と取扱法
- 310 D.J.ESPOSITO, R.T.HARRINGTON; Case History: Hydrogen-Damage Experience in a Boiler. Trans, ASME Journal of Engineering for Power, vol.86, July 1964/299.
4台のボイラーのうちの1台の脆化
- 314 T.J.FINNEGAN: Embrittlement in One of Four Boilers. Trans. ASME. Journal of Engineering for Power, vol.86, July 1964/325.
4台のボイラーのうちの1台の脆化
- 323 R.P.Frohmberg, W.J.Barnett and A.R.Troiano; Delayed Failure and Hydrogen Embrittlement in Steel. Trans. ASM, vol.47, pp.892 (1955)
鋼における水素せい化

- 274 福島政治他；高温度に於ける金属及合金の瓦斯吸収第4報 二元合金の水素吸収量と状態図との関係，日本金属学会誌，2巻，1号，1938年，8頁
- 317 E.E.GALLOWAY; Hydrogen Damage in a 1250-Psi Boiler. Trans. ASME. Journal of Engineering for Power, vol.86, July 1964/341.
水素による1250 psi ボイラーの損傷
- 378 J.A.Harris,Jr., and M.C.Van Wanderham, Properties of Materials in high pressure Hydrogen at Cryogenic, Room and Elevated Temperatures, Pratt & Whitneg Aircraft Report PWAFR-4566, p.97, (1971)
低温，室温，高温における高圧水素中の材料の性質
- 376 長谷川正義他；高温高圧水素による304ステンレス鋼の脆化について，鉄と鋼，59巻，14号，1961頁，1973年
- 207 W.Hofmann and W.Ravls; Ductility of Steel Under the Influence of External High Pressure Hydrogen. Welding Journal, Vol.44.5, p.225S-230S, (1965)
高圧水素ガス中における鋼の延性
- 368 飯島嘉平他；金属中の水素の拡散，日本金属学会々報，14巻，8号，599頁，1975年
- 309 N.P.INGLIS, Ph.D., M.Eng., and W.ANDREWS, B.Met.; THE EFFECT ON VARIOUS STEELS OF HYDROGEN AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES. J.Iron Steel Inst. vol.128, 1933, p.383.
種々の鋼に対する高温・高圧水素の影響
- 256 石塚 寛他；高温高圧水素による鋼の脆化(1), 疲労技術, 20巻, 2号, 1967年, 11頁
- 257 石塚 寛他；高温高圧水素による鋼の脆化(2), 疲労技術, 20巻, 3号, 1967年, 1頁
- 232 石塚 寛他；鋼の高温高圧水素侵食について, 石油学会誌, 11巻, 1968年, 838頁
- 300 石塚 寛他；Cr-Mo 鋼の溶接熱影響部の水素侵食について, 日本製鋼協会講演概要, 54, №4, 230頁, (1970年)
- 159 石塚 寛他；化学装置用鋼材の水素侵食について, 安全工学, 10巻, 6号, 1971年, 326頁

- 299 井本正介他；銅の水素吸収速度，日本金属学会誌，20巻，4号，1956年，
221頁
- 272 岩瀬慶三他；高温度に於ける金属及び合金の瓦斯吸収第1報 純鉄の水素及窒素吸収，
日本金属学会誌，1巻，4号，1937年，151頁，日本金属学会
- 273 岩瀬慶三他；高温度に於ける金属及合金の瓦斯吸収第2報 数種の鉄合金及び其成
分金属の水素吸収，日本金属学会誌，1巻，5号，1937年，202頁
- 332 L.Jacque; Mechanical Properties of Steels Treated with Hot Hydrogen
under Pressure. J.Iron Steel Inst., vol.135, 141A (1937)
高圧下で、加熱水素で処理された鋼の機械的性質
- 264 川綱重治；鋼の水素腐食の開始の問題（抄訳），高圧ガス協会誌，26巻，1962
年，209頁
- 258 木島 茂；高温ガスによる侵食（鋼の水素侵食を中心として），硫安技術，22巻，
1号，1969年，2頁
- 322 E.L.KNOEDLER, S.B.DALGAARD; Some Factors Controlling Hydrogen
Damage in Carbon Steel. Transaction of the ASME. J. Eng. Power,
vol.91, 72/April (1969)
炭素鋼の水素脆化を支配する2, 3の因子
- 058 Louis Weil "Pure and applied cryogenics, Vol.5, Liquid hydrogen"
Pergamon Press (1966)
低温工学基礎と応用 第5巻 液体水素
- 325 JAMES A.LUKER and MELVIN J.LEIBSON; Dynamic Loading of Rupture
Disks with Detonation Waves. J.Chem. Eng. Data, vol.4, No.2, April
1959, p.133.
爆発波による破裂板への動的圧力
- 001 R.L.Mills and F.J.Edeskuty, Hydrogen Embrittlement of Cold-Worked
Metals, Chem. Eng. Prog., 52:477-480 (1956)
冷間加工をした金属材料の水素脆化
- 262 三島徳七；高温高压水素に依る耐蝕鋼腐蝕の研究，高圧ガス協会誌，4巻，6号，
1940年，491頁

- 097 三島, 桶谷, 石山; 高温・高压水素による耐蝕鋼腐蝕の研究, 化学機械協会年報,
2卷 (1938年) 66頁
- 320 G.A.NELSON; Metals for High-Pressure Hydrogenation Plants. Trans.
ASME. vol.73, 1951, p.205.
高压水素化プラント用の金属
- 321 G.A.NELSON; Revisions to Published Chart: Metals for High-
Pressure Hydrogenation Plants. Transaction of the ASME. J. Eng.
Power, vol.81, 92/February (1959)
発表済の図 "高压水素化プラント用の金属" にに対する訂正
- 370 G.A.Nelson. Hydrogen Limit Curves Revised, Oil and Gas J. vol.57,
p.161, (1959)
- 374 G.A.Nelson, Use Curves to Predict Steel life Hydrocarbon Processing
vol.44, No.5, p.185, (1965)
- 311 M.F.NIELSEN; Hydrogen Embrittlement -- A Case History. Trans.
ASME. Journal of Engineering for Power vol.86, July 1964/305.
水素脆化 - 災害事例
- 233 西野知良他; 水素製造装置の金属材料およびその損傷について, 石油学会誌,
11卷, 1968年, 865頁
- 208 大西敬三; 鋼の水素脆性に関する最近の研究, 日本金属学会報, 8卷, 9号,
1969年, 576頁
- 313 EVERETT P.PARTRIDGE; Hydrogen Damage in Power Boilers. Trans.
ASME. journal of Engineering for Power, vol.86, July 1964/311.
水素による動力用ボイラーの損傷
- 216 B.L.Rhodes, C.E.Moeller, V.Hopkins and T.I.Marx; Thermal
expansion of several technical metals from -255 to 300 C. Adv.
Cryo. Eng. Vol.8, E-7, p.278-286, (1963)
数種の工業用金属の -255°C より 300°C までの熱膨張

- 013 J.Sagata. Heeding Thermal Stresses Vital in Liquid Hydrogen Tank Design. SAE Journal. 73:66 (1965)
液体水素タンク設計時に生じる熱応力について
- 275 斎藤 省三他；真空中、水素瓦斯中、窒素瓦斯中における鋼の摩耗に就いて、日本金属学会誌、4巻、1号、1940年、26頁
- 251 崎川範行；高温高圧の水素による鋼材の侵食、高圧ガス協会誌、4巻、1号、1940年、23頁、高圧ガス協会
- 236 笹口昭三郎；接触改質装置における鋼材の水素侵食、石油学会誌、13巻、1970年、561頁
- 319 D.E.SIMON: A Case History of Hydrogen Damage. Transaction of the ASME. J. Eng. Power, vol.86, 350/July. (1964)
水素による損傷の事例
- 267 昭和電工㈱；川崎工場爆発事故調査報告(2)，硫安技術，3巻、1号 1950年、24頁
- 268 昭和電工㈱；川崎工場爆発事故調査報告(3)，硫安技術，3巻、2号，1950年、25頁
- 377 A.W.Thompson and W.N.Posey; Effect of Hydrogen on Iron-Nickel-Cobalt Sealing Alloys. ASTM J. Testing Eval. vol.2, No.4, p.240, (1974)
シール材として使用する鉄、ニッケル、コバルト合金への水素の影響
- 298 宇野伝三他；銅の水素病に関する示差熱膨縮的研究、日本金属学会誌、7巻、7号、1943年、294頁
- 237 宇都善満；渦巻式層成容器の耐水素侵食性について、石油学会誌、14巻、1971年、685頁
- 096 H.C.Van Ness and B.F.Dodge. Effects of Hydrogen at High Pressures on the Mechanical Properties of Metals. Chem. Eng. Prog., 51:266-271 (1955)
金属の機械的性質に対する高圧水素の影響
- 040 R.O.Voth "Safety of hydrogen pressure gauges" Adv.Cryo.Eng., Vol.17, 182-187 (1972)
水素用圧力計の安全

爆発・火災(101)

- 371 L.B.Adler and J.A.Luker; Detonation Overpressures in Saturated Knallgas-Steam Mixtures, Combustion and Flame, Vol.3, 1959, p.157
水素-酸素-スチーム混合物のデトネーション圧力
- 333 Donald S.Allan and Peter Athens; Influence of Explosions on Design. Loss Prevention, vol.2, p.103, 1968, Published by Amer. Inst. Chem. Eng.
設計に対する爆発の影響
- 253 浅羽哲郎; 酸水素反応-特に化学機構反応とデトネーションについて, 燃焼研究, №16, 1967年8月, 49頁, 燃焼研究会
- 007 Loren E.Bollinger; Experimental Detonation Velocities and Induction Distances in Hydrogen-Air Mixtures, AIAA Journal, 2:131-133 (1964)
水素-空気系の爆どう速度と誘導距離の実験値
- 008 Bollinger, Loren E., and Rudolph Edse. Thermodynamic Calculations of Hydrogen-Oxygen Detonation Parameters for Various Initial Pressures, ARS J., v.31, 1961, pp.251-256.
種々の初期圧における水素-酸素系爆どうパラメーターの熱力学計算
- 009 Bollinger, Loren E., Michael C. Fong, and Rudolph Edse Experimental Measurements and Theoretical Analysis of Detonation Induction Distances, ARS J., v.31, 1961, pp.588-594.
爆どう誘導距離の実験値と理論解析
- 010 Bollinger, Loren E., James A. Laughrey, and Rudolph Edse Experimental Detonation Velocities and Induction Distances in Hydrogen-Nitrous Oxide Mixtures, ARS J., v.32, 1962, pp.81-82.
水素-N₂O系の爆どう速度と誘導距離の実験値
- 003 Safety Panel British Cryogenics Council Specific Safety Requirements-Hydrogen Separation Plants, "Cryogenics Safety Manual a guide to good practice" Part IV, p.75-93 (1970). Published by the British Cryogenic Council.
特別保安事項 - 水素分離プラント

- 165 R.S.Brokaw. Analytic Solution to the Ignition kinetics of the Hydrogen-Oxygen Reaction. NASA Tech. Service, Department.
水素－酸素反応の着火の速度論に対する解析
- 023 J.H.Burgoyne "Explosion and fire hazards associated with the use of low temperature industrial fluids" Chem. Engineer, Jan/Feb, 1965, p.7-10.
低温工業用流体の使用に関する爆発と火災
- 215 L.H.Cassutt, F.E.Maddocks and W.A.Sawyer; A study of the hazards in the storage and handling of liquid hydrogen. Adv. Cryo. Eng. Vol.5, A-5, p.55-61, (1959)
液体水素の貯蔵と取扱いにおける危険性の研究
- 016 Cassutt, L.H., F.E.Maddocks, and W.A.Sawyer; A Study of the Hazards in the Storage and Handling of Liquid Hydrogen, Advances in Cryogenic Eng., ed. by K.D.Timmerhaus. Plenum Press, Inc., New York, v.5, 1960, pp.55-61.
液体水素の貯蔵、取扱い時の危険性の研究
- 011 Cassutt, Leon H., Experimental Investigation of Detonation in Unconfined Gaseous Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Mixtures, ARS J., v.31, 1961, pp.1122-1128.
水素・酸素・窒素混合気における空間爆発の実験的研究
- 193 L.Cassutt, D.Biron & B.Vonnegut; ELECTROSTATIC HAZARDS ASSOCIATED WITH THE TRANSFER AND STORAGE OF LIQUID HYDROGEN. Advances In Cryogenic Engineering Vol.7, p.327-335 (1962)
液体水素の輸送や貯蔵での静電気危険性
- 167 D.B.Chelton; Safety in the Use of Liquid Hydrogen, in : R.B.Scott, W.H.Denton, and C.M.Nicholls (editors), Technology and Uses of Liquid Hydrogen, the Macmillan Co., New York, 1964, pp.359-378.
液体水素の使用における安全性
- 072 CLUSIUS, K., AND GUTSCHMIDT, H.; (Flames of Light and Heavy Hydrogen Mixtures. Ztschr. Elektrochem., vol.42, 1936, p.498.
軽水素および重水素混合物の火炎

- 074 Coward, H.F., and G.W.Jones; Limits of Flammability of Gases and Vapors BuMines Bull.503, 1952, p.15.
気体および蒸気混合物の爆発限界
- 073 Coward, H.F., and Brinsley, F.; The Dilution Limits of Inflammability of Gaseous Mixtures. I. Determination of Dilution Limits. II. Lower Limits for Hydrogen, Methane, and Carbon Monoxide in Air Jour. Chem. Soc., vol.105, 1914, pp.1859-1885.
気体混合物の可燃性の希釈限界 I . 希釈限界の決定 II . H_2 , CH_4 , CO の空気中の下限界
- 075 Dieterlen, F.; Experiments on the Limits of Flammability of Hydrogen-Air Mixtures in the Explosion Bomb. Tech. Mech. u. Thermodynamik. vol.1, 1930, pp.429-434.
 H_2 -Air 混合物の爆発限界の実験
- 076 Dijksman, A.J. Second Pressure Limits in Gaseous Explosion Regions. I. Experimental Data on H_2 -O₂ and H_2 -Air Explosions. Rec. travaux chim. Pays Bas, vol.57, 1938, pp.1059-1074.
気体爆発領域の第二圧力限界 I . H_2 -O₂, H_2 -Air 爆発の実験データ
- 369 H.B.Dixon and N.S.Walls; CXVI --- On the Propagation of the Explosion-Wave, Part 1, Hydrogen and Carbon Monoxide Mixtures, J.Chem. Soc., Vol.125, p.1025, (1923)
爆発波の伝播について 第1部 H_2 および CO 混合物
- 077 Drop, J.; Pressure Limits in the System Hydrogen-Oxygen-Nitrogen. Rec. travaux chim. Pays Bas, vol.54, 1935, pp.671-679.
水素-酸素-窒素系の圧力限界
- 038 A.A.DuPont; "Liquid hydrogen as a supersonic transport fuel" Adv. Cryo. Eng., Vol.12, 1-10(1967)
超音速航空機燃料としての液体水素
- 327 D.H.EDWARDS, G.T.WILLIAMS and J.C.BREEZE; Pressure and velocity measurements on detonation waves in hydrogen-oxygen mixtures. J. Fluid Mech., vol.5, 1959, p.497.
水素-酸素の混合物の爆発波における圧力と速度の測定

- 035 T.E.Ehrenkranz; "Project Rover liquid hydrogen safety -- a five year look" Adv.Cryo.Eng., Vol.12, 185-191(1967)
ローバー・プロジェクトの LH₂ の安全性 - 5 年間の展望
- 078 Elston, J., and Laffitte, P.; Limits of Flammability of Mixtures of Hydrogen and Air. Compt. rend., vol.225, 1947, pp.1313-1315.
水素 - 空気混合物の爆発限界
- 079 ELSTON, J., AND LAFFITTE, P.; Influence of Diluents of the Regions of Flammability of Hydrogen. Compt. rend., vol.228, 1949, pp.1948-1949.
水素の爆発範囲に対する希釈剤の影響
- 012 Evans, Marjorie W., and C.M.Ablow.; Theories of Detonation, J. Chem. Rev., v.129, 1961, pp.129-178.
爆発理論
- 334 A.Ferri; Fundamental Data Obtained from Sbock-Tube Experiments., Pergamon Press, (1961)
衝撃波管で得られた実験の基礎データ
- 080 Franz Fischer und Max Wolf; Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung. Ber. Deut. Chem. Gesell, vol.44, 1911, pp.2956-2965.
静電気の放電による水素と酸素からのかなり高収率で安全な過酸化水素の合成について
- 169 Gealer, Roy L., and Stuart W.Churchill.; Detonation Characteristics of Hydrogen-Oxygen Mixtures at High Initial Pressures. AIChE, v.6, September 1960, pp.501-505.
高い初圧の下での水素 - 酸素混合物の爆発特性
- 324 G.J.GIBBS and H.F.CALCOTE; Effect of Molecular Structure on Burning Velocity. Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 5, 1959, p.226.
燃焼速度に及ぼす分子構造の効果
- 301 Goldmann, F.; Explosions with Para-Hydrogen. Ztschr. physikal. Chem., vol.B5, 1929, pp.305-306.
パラ - 水素による爆発

- 330 F.Goldmann; Über Diffusionserscheinungen an der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoffknallgas. Ztschr. Physikal. Chem., vol.B5, 1929, p.307.
水素爆鳴気の爆発下限界における拡散現象について
- 006 J.Grunner, A.Strasser and R.A.Van Meter; "Safe handling of liquid hydrogen" Cryogenic Engineering News, 1967, Aug. P.60-63.
液体水素の安全な取扱い
- 213 H.P.Hernandez; Designing for safety in hydrogen bubble chambers. Adv.Cryo.Eng., Vol.2, H-4, p.336-350, (1960)
水素泡箱の安全設計
- 160 石井欣之助; 水素爆発限界の圧力による測定, 安全工学, 3巻, 4号, 1964年,
290頁
- 293 安全工学協会編; 安全工学便覧, 1973年
- 081 Jones, G.W., and G.St.J.Perrott; Oxygen Required for the Propagation of Hydrogen, Carbon Monoxide, and Methane Flames. Ind. and Eng. Chem., v.19, 1927, pp.985-989.
 H_2 , CO および CH_4 の火炎伝ばに必要な酸素量
- 082 Jorissen, W.P., and Ongkiehong, B.L.; Influence of Trichloroethylene on the Limits of Inflammability of Hydrogen-Air Mixtures. Rec. travaux chim. Pays Bas, vol.44, 1925, pp.814-817.
 H_2 -Air 混合物の爆発限界におよぼすトリクロルエチレンの影響
- 083 JORISSEN, W.P., AND ONGKIEHONG, B.L.; Explosion Regions of Hydrogen-Ammonia-Air and Hydrogen-Ammonia-Oxygen Mixtures. Rec. travaux chim. Pays Bas, vol.45, 1926, pp.224-231.
 H_2-NH_3-Air , および $H_2-NH_3-O_2$ 系の爆発範囲
- 025 S.Kaye "Hazard studies with hydrogen and oxygen in the liquid and solid phases" Adv.Cryo.Eng., Vol.11, 277-286 (1966)
液相と固相の水素・酸素の危険に関する研究
- 250 神田英蔵; 水素エネルギー・システムと安全問題, 高圧ガス, 11巻, 1974年,
663頁

- 286 神奈川県：高圧ガス実験報告集（第1報～第10報），1971年
- 288 神奈川県：高圧ガス実験報告集（第14報），1973年
- 255 柏木晴夫他：静電気による噴出水素ガスの着火現象とその機構について，硫安技術，5巻，3号，1952年，1頁，硫安工業会
- 366 B.F.Kerkam and E.K.Dabora; Effect of Water Vapor on H₂-O₂ Detonations. AIAA Journal. Vol.4, No.6, p.1101-1102, (1966)
H₂-O₂爆発における水蒸気の影響
- 282 高圧ガス保安協会編：特定高圧ガス取扱主任者テキスト（圧縮水素），1972年
- 246 上月三郎：化学工業における電気災害とその対策，高圧ガス，3巻，4号
1966年，606頁
- 084 LEDIG, P.G.; Inflammability of Jets of Hydrogen and Inert Gas. Ind. Eng. Chem., vol.12, 1920, pp.1098-1100.
水素と不活性ガスのジェットの可燃性
- 057 B.Lewis and G.von Elbe; "Combustion, flames and explosions of Gases" Academic Press (1961) (p.22-70, The reaction between hydrogen and oxygen).
ガスの燃焼・火焰および爆発（抜粋・酸素と水素間の反応）
- 367 Untersuchungen über die Grenze der Flammendurchschlagsicherheit von Flammensperren mit Bandsicherungen bei der Reaktion von Wasserstoff/Luft-Gemischen, Dieter Lietze, Chemie. Ing. Techn., Vol.47, Jahrg. 1975/Nr.6, 257
水素-空気混合物の火炎逸走限界の研究
- 085 LINDEIJER, E.W.; Explosion Limits of Hydrogen and Chlorine with Oxygen, Carbon Monoxide, and Nitrous Oxide and of Carbon Monoxide and Oxygen with Chlorine and Nitrogen, also of Carbon Monoxide with Nitrous Oxide. Rec. travaux chim. Pays Bas, vol.56, 1937, pp.105-118. (For nitrous read nitric, in the title.)
O₂, CO₂, N₂Oと共に存する水素-塩素系の爆発限界

- 069 Arthur D. Little, Inc. "Hydrogen handbook" (1960) AFFTC TR 60-19, p.200.
水素便覧
- 326 JAMES A.LUKER, PAUL L.MCGILL, and LEONARD B.ADLER; Knallgas and Knallgas-Steam Mixtures at High Initial Temperature and Pressure. Calculated Detonation Parameters and Adiabatic Constant-Volume Explosion Properties. Journal of Chemical and Engineering Data, vol.4, 1959, p.136.
高い初期温度および初期圧力における爆鳴気および爆鳴気-水蒸気の混合物・爆ごうパラメーターの計算値と断熱的定容爆発の性質
- 086 Luker, James A., and Leonard B. Adler; Effect of Reactor Length on the Formation of Detonation in Saturated Knallgas-Steam Mixtures. J.Chem. Phys., v.36, 1962, pp.718-721.
爆鳴気-スチーム系におけるデトネーションの生成に対する反応器長さの影響
- 168 Moyle, Morton,P., Richard,B., Morrison, and Stuart,W. Churchill; Detonation Characteristics of Hydrogen-Oxygen Mixtures. AIChE, March 1960, pp.92-96.
水素-酸素混合物の爆ごう特性
- 252 内藤道夫; 水素濃度と火炎逸走限界の関係, 安全工学, 1卷, 2号, 1962年, 92頁
- 222 太田時男編
水素エネルギー・システムの開発, フジインターナショナル株 1974年
- 362 太田時男; 水素エネルギー, 講談社, 1974年
- 087 P.M.Ordin; Hydrogen-Oxygen explosions in exhaust ducting, N.A.C.A. Technical Note 3935 P.B. 125,787.
排出ダクト中での水素-酸素系の爆発
- 088 W.Payman; Propagation of Flame in Complex Gaseous Mixtures. III. The Uniform Movement of Flame in Mixtures of Air with Mixtures of Methane, Hydrogen, and Carbon Monoxide and with Industrial Inflammable Gases. Jour. Chem. Soc., vol.115, 1919, pp.1454-1461.
複雑なガス混合物における火炎の伝播, 第3部 空気・メタン・水素-酸化炭素の

混合物および空気、工業用可燃性ガスの混合物における火炎の一様な運動

- 329 W.Payman, and H.Titman; Limits of Inflammability of Hydrogen and Deuterium in Oxygen and in Air. Nature, vol.137, February 1, 1936, p.190.
水素および重水素の酸素と空気中での爆発限界
- 373 J.W.Pliickebaum, W.A.Strauss and R.Edse; Propagation of Spherical Combustion Waves, Combustion and Flame, Vol.8, No.2, 1964, p.89.
球状燃焼波の伝ば
- 056 F.Powell; "Ignition of gases and vapors" Ind.& Eng. Chem., 61(12) 29-37(1969).
ガスおよび蒸気の着火
- 089 PRETTRE, M. AND LAFFITTE, P.; Ignition Temperatures of Mixtures of Hydrogen and Air. Compt. rend., vol.187, 1928, pp.763-765.
水素 - 空気混合気の発火温度
- 090 V.Regnault und J.Reiset; Chemische Untersuchungen Über die Respiration der Thiere aus verschiedenen Klassen., Ann. Chem. pharm., vol.73, 1850, pp.129-179.
種々の動物の呼吸作用に関する化学的研究
- 166 Reider,R., Otway,H.J, and Knight,H.T.; An Unconfined large volume hydrogen-air Explosion. Preprint of 53rd National Meeting of American institute of chem. Engrs. 1964, 11p.
限定されない広い空間における水素 - 空気の爆発
- 198 R.Reider, J.J.Edeskuty, K.D.Williamson,Jr.; "Cryogenics safety on a hydrogen fuel society" Univ.California, Los Alamos Scientific Laboratory, P.O.Box 1663 (1974)
一般社会で水素燃料を使用する場合の低温の安全技術
- 375 B.Rosen, V.H.Dayan and R.L.Proffit; Hydrogen Leak and Fire Detection A Survey, NASA SP-5092,(1970)
水素の漏洩および火災検知

- 189 I.V.Rozhkov, et al; "The production of liquid hydrogen" AD-693480 (1969)
液体水素の製造
- 091 Scott,F.E., R.W.Van Dolah, and M.G.Zabetakis; The Flammability Characteristics of the System H₂-NO-N₂O-Air. 6th Symp. (Internat.) on Combustion. Reinhold Pub. Co., New York, 1957, pp.540-545.
H₂-NO-N₂O-Air 系の可燃性
- 266 昭和電工㈱；川崎工場爆発事故調査報告(1), 疏安技術, 2巻, 4号, 1949年,
1頁
- 093 Simon, Dorothy M., Frank E. Belles, and Adolph E. Spakowski; Investigation and Interpretation of the Flammability Region for Some Lean Hydrocarbon-Air Mixtures. 4th Symp. (Internat.) on Combustion, Williams & Wilkins Co., Baltimore, Md., 1953, pp.126-138.
炭化水素-空気混合物の爆発下限界の研究
- 033 H.E.Soini and M.O.Hoenig; "The behavior of typical liquid hydrogen target systems under simulated failure modes" Adv.Cryo.Eng., Vol. 14, 473-475 (1969)
代表的な LH₂ ターゲット装置に対するある種の事故を想定した時のその時のふるまい
- 269 鈴木 健他；塩素・水素・空気 3成分混合ガスの爆発限界, 電気化学, 26巻,
1956年, 104頁, 電気化学協会
- 244 高橋 猛；閃光分解法による炭化水素の燃焼の研究, アセチレンおよび水素と O₂との誘導期間, 爆発限界, 工化, 63巻, 1960年, 2130頁
- 302 Tanaka,Y., and Nagai,Y.; Studies on Inflammability of Hydrogen. I. Influence of Ethyl Bromide on the Limits of Inflammability of Hydrogen-Air Mixtures. Proc. Imp. Acad. Tokyo. vol.2, 1926, pp.280-282.
水素の可燃性の研究 I . H₂-Air 混合物の可燃性におよぼす臭化エチルの影響

- 303 Tanaka, Y. and Nagai, Y. Studies on Inflammability of Hydrogen-Air Mixtures. II. Influence of Organic Bromide and Iodine Compounds on the Upper Limit of Inflammability of Hydrogen-Air Mixture. Proc. Imp. Acad. Tokyo, vol.2, 1926, p.283.
水素-空気混合物の可燃性の研究、II . H₂-Air 混合物の上限界に対する有機臭化物、およびヨウ素化合物の影響
- 304 Tanaka, Y., and Nagai, Y. Influence of Diethyl Selenide and Hydrogen Selenide on the Limits of Inflammability of Hydrogen-Air Mixtures. Proc. Imp. Acad. Tokyo, vol.2, 1926, pp.494-497; Rept. Aeronautical Res. Inst. Tokyo Imp. Univ., vol.2, 1927, pp.275-284.
H₂-Air 混合物の可燃限界に及ぼすジエチルセレンとセレン化水素の影響
- 331 Torahiko Terada, Kiyohiko Yumoto and Ukitiro Nakaya; Experimental Study on the Combustion of Mixtures of Hydrogen with Air or Oxygen in Eudiometer. Sci. Paper, Inst. Phys. and Chem. Res. Japan, Vol. 6, No.90, 1927, p.81.
Eudiometer 中での H₂-Air , O₂ , H₂ 混合物の燃焼の実験的研究
- 305 Tanaka, Y., and Nagai, Y.; Influence of Dimethyl Selenide and Dimethyl Telluride on the Limits of Inflammability of Hydrogen-Air Mixtures. Proc. Imp. Acad. Tokyo, vol.3, 1927, pp.348-351; Jour. Soc. Chem. Ind. Japan, vol.30, 1927, pp.653-657.
H₂-Air 混合物の可燃限界に及ぼすジメチルセレンとジメチルテルルの影響
- 306 Tanaka, y., and Nagai, y.; Inflammability of Hydrogen. VI. Influence of Ethyl Ether, Ethyl Alcohol, Acetone, and Hydrocarbons on the Limits of Inflammability of Hydrogen-Air Mixtures. Proc. Imp. Acad. Tokyo, vol.4, 1928, pp.154-157.
水素の可燃性 VI . H₂-Air 混合物の可燃限界に及ぼすエチルエーテル、エチルアルコール、アセトンおよび炭化水素の影響
- 307 Tanaka, Y., and Nagai, Y.; Inflammability of Hydrogen. VII. Dew Point, Density, and Range of Inflammability of the Treated Hydrogen. Proc. Imp. Acad. Tokyo, vol.5, 1929, pp.80-81.
水素の爆発限界
- 392 柳生昭三, 松井英憲, 松田東栄, 安本弘; 水素の爆発危険性についての研究(第1報), 水素の爆発限界に及ぼす圧力の影響, 産安研報告, R R - 1 8 - 1, (1 9 6 9 年)

- 393 柳生昭三, 松田東栄; 水素の爆発危険性についての研究(第2報), 水素-空気系混合物の爆発圧力, 産安研報告 RR-21-4, (1973年)
- 308 Yoshio Tanaka and Yuzaburo Nagai.; Studies on Inflammability of Hydrogen. IX. The Inflammability of Hydrogen-Nitrogen Mixtures and Hydrogen-Carbon Dioxide Mixtures and the Effect of Explosion-Suppressors Thereupon. Proc. Imp. Acad. Tokyo. vol.5, 1929, p.422.
水素の可燃性についての研究
- 094 Umland, A.W.; Explosive Limits of Hydrogen-Chlorine Mixtures. J. Electrochem. Soc., v.101, 1954, pp.626-631.
水素-塩素混合物の爆発限界
- 095 VALKENBURG, J.J.; Explosion Limit Curves. I,II,III. Systems H₂-O₂-N₂, H₂-O₂-CO₂, H₂-O₂-A. Rec. travaus chim. Pays Bas, vol.57, 1938, pp.1097-1108, 1109-1116, 1276-1282.
H₂-O₂-N₂系, H₂-O₂-CO₂系およびH₂-O₂-A系についての爆発限界図
- 047 D.L.Ward, D.G.Pearce, and D.J.Merrett; Liquid Hydrogen Explosions in Closed Vessels, in: K.D.Timmerhaus (ed.). Advances in Cryogenic Engineering, Vol.9, Plenum Press, New York, 1964, pp.390-400.
密封容器中の液体水素爆発実験
- 190 D.L.Ward, D.G.Pearce and D.J.Merrett; "Liquid hydrogen explosions in Containment Vessels" United Kingdom Atomic Energy Authority Research Group Report AERE-R4312 (1963)
密封容器での液体水素爆発実験
- 037 S.W.Wolfe and R.F.Yurczyk; "A combustion test program to establish design criteria for liquid-hydrogen-fueled space vehicles" Adv. Cryo. Eng., Vol.10, 259-264 (1965)
液体水素燃料を用いる宇宙航空機の設計基準確立の為の燃焼試験プログラム
- 385 Herr A. Weissweiler-Ludwigshafen a.Rh; Versuche Zur Bestimmung Der Explosionsgrenzen Von Chlor-Wasserstoffgemischen, Ztsch. Elektrochem. Bd.42, Nr.7b, 1936, 499.
塩素-水素混合物の爆発限界の決定

- 045 G.B.Yates and A.R.Perl; "Spark ignition parameters of cryogenic hydrogen in oxygen and nitrogen mixtures" Adv.Cryo.Eng., Vol.10, 265-272 (1965)
酸素窒素混合ガス中の低温水素ガスの火花着火に関するパラメーター
- 014 Zabetakis, M.G., and D.S.Burgess; Research on the Hazards Associated With the Production and Handling of Liquid Hydrogen, BuMines Rept. of Inv. 5707, 1961, pp.1-50.
液体水素の製造と取扱いによる危険性に関する研究
- 021 M.G.Zabetakis, A.L.Furns & G.H.Martindill; Explosion Hazards of Liquid Hydrogen. Advances In Cryogenic Engineering Vol.6, p.185-194, (1961)
液体水素の爆発危険性
- 015 Michael G.Zabetakis, Aldo L.Furno, and Henry E.Perlee; Hazards in Using Liquid Hydrogen in Bubble Chambers, Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior, Report of Investigations 6309, Pittsburgh, 1963, pp.1-39.
バブルチャンバにおける液体水素取扱の危険性
- 192 M.G.Zabetakis; "Hazards in the handling of cryogenic fluids" Adv. Cryo.Eng., Vol.8, 236-241 (1963)
低温流体の取扱いにおける危険
- 223 Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, Bulletin 627 Bureau of Mines.
橋口幸雄訳；可燃性ガスおよび蒸気の爆発危険性，高圧ガス保安協会，1971年
- 024 M.G.Zabetakis; "Safety with Cryogenic fluid" Plenum Press (1967)
低温液体についての安全
- 296 低温液体の安全, "Safety with Cryogenic Fluid" の翻訳(未発表)

分析・取扱法(26)

- 019 B.M.Bailey, et.al. Storage, Transfer, and Servicing Equipment for Liquid Hydrogen. WADC TR 59-386 (PB-166287), (1959)
液体水素の貯蔵、移送並びに取扱用機器

- 349 W.L.Ball and Clyde McKinley; Special Consideration in Safe Transport of Cryogenic Fluids, Symp. --- Safety in the Transportation of Hazardous Materials, 62 annual meeting. Nov.16-20, 1969, AIChE.
「超低温液体の安全輸送に関する特別な問題点」
- 387 全文翻訳
- 046 R.V.Bundschuh; SAFETY CONSIDERATIONS FOR LARGE INSULATED CASING FOR LIQUID-HYDROGEN PLANTS, Advances In Cryogenics Engineering Vol.9, p.401-405 (1964)
液体水素プラント用大型断熱ケーシングに関する安全性の考案
- 029 R.R.Carney; "Slush hydrogen" production and handling as a fuel for space projects" Adv.Cryo.Eng., Vol.9, 529-536 (1964)
宇宙計画用燃料としてのスラッシュ状水素の製造と取扱い
- 197 E.Catalano "Trace oxygen analysis for liquid hydrogen production" Adv.Cryo.Eng., Vol.1, 169-170 (1960)
液体水素製造における微量酸素分析
- 004 F.J.Edeskuty and Roy Reider; Liquefied Hydrogen Safety - A Review LA-DC-9569 p.1-12.
液化水素の安全性 - 概論
- 270 古宮慶一; 気体および液体の精製技術(3) 電解水素の精製とその不純物分析(その1), 電気化学, 32巻, 1964年, 708頁
- 271 古宮慶一; 気体および液体の精製技術(4) 電解水素の精製とその不純物分析(その2), 電気化学, 32巻, 1964年, 783頁
- 026 J.W.Hammersmith and A.W.Larson; "Hydrogen distribution to process laboratories" Chem.Eng.Progr., 62(12)54-58(1966)
プロセス研究室への水素の供給
- 005 H.F.Hemandez; A Review of Liquid Hydrogen Safety for Research Equipment, UCRL-16730, P.1-23, (1966)
研究実験装置に於ける液体水素の安全性に関する概論

- 031 H.P.Hernandez; "A review of liquid-hydrogen safety for research equipment" Adv.Cryo.Eng., Vol.12, 174-184(1967)
研究(実験)装置における液体水素の安全性(レビュー)
- 196 H.L.Johnston, C.B.Hood,Jr., H.W.Altman; "Mobile liquid hydrogen plant" Adv.Cryo.Eng., Vol.1, 324-328 (1960)
可動式水素液化装置
- 245 小林義隆; 検知管による酸素中の微量水素の迅速分析法, 工化, 61巻, 1958年,
425頁
- 194 H.L.Laquer; "Handling liquid hydrogen on a pilot-plant scale" Adv.
Cryo.Eng., Vol.5, 85-94 (1960)
パイロットプラント規模での液体水素の取扱い
- 195 J.Macinko, D.B.Chelton and J.Dean; "Hydrogen liquefaction cycles"
Adv.Cryo.Eng., Vol.3, 1-10 (1960)
水素液化サイクル
- 020 R.M.Neary; "The air condensing cryogenic fluids; how to use them
Safely", Safety Maintenance, Vol.127, June, 1964, p.20-51.
空気を凝縮する低温流体(いかにしてそれらを安全に使用するか)
- 018 Neary, R.M.; "Air-Solidifying Cryogenic Fluids." ASME Winter An,
Mtg., N.Y., 29 November-3rd December, 1964, Paper No.64-WA/SAF-1,
page No.1.
空気を固化する極低温流体
- 044 L.N.Donald, et al.; Storage and Handling of Cryogenic Fluids. NASA
Spec.Publs. SP-5053, P.125 (1966)
低温流体の貯蔵と取扱い
- 248 大越純雄; 示差濃度ガスクロマトグラフィーによる高純度水素中の不純物の同時定量
法, 高圧ガス, 9巻, 5号, 1972年, 1頁
- 163 David D.Reiff; LIQUEFACTION AND STORAGE OF HYDROGEN, Chemical
Engineering. Sept.13, 1965, p.191-198.
水素の液化と貯蔵

- 241 鈴木文男他；重水素濃度測定用反応ガスクロマトグラフの試作，工化，74巻，8号，
1971年，1614頁
- 028 W.J.Scharle; The Hazards and Safe Handling of Liquid Hydrogen, Chem.
Trade J. and Chem. Eng., 1964-Oct., p.583.
液体水素の危険性と安全な取扱い
- 027 Scharle, W.J.; "The Safe Handling of Liquid Hydrogen." Chem. Engr,
Lond., Jan.-Feb.1965, No.185, page No.CE-16.
液体水素の安全な取扱い
- 017 Stoll, A.P.; "The Storage and Handling of Hydrogen with Safety."
Chem. Eng, Lond., Jan.-Feb.1965, page No.CE-11/
安全な水素の貯蔵及び取扱い
- 030 E.Wybranwski, Jr.; "A 10,000-gpm liquid hydrogen transfer systems
for the Saturn/Apollo program" Adv.Cryo.Eng., Vol.17, 147-155,
(1972).
サターン・アポロ計画の 10,000 gpm LH₂輸送システム

雑 (37)

- 389 橙田一巣；高圧気体関係に現われる災害事例—(A)水素ポンベ，静電気ハンドブック，
309頁，1967年，地人書館
- 183 J.G.Daunt; The Production of Low Temperatures Down to Hydrogen
Temperature, in: S.Fluege (ed.), Encyclopedia of Physics, Vol.XIV,
Low-Temperature Physics, I, Springer-Verlag, Berlin, 1956, pp.1-111.
低温の製造
- 395 A.C.Egerton, A.J.Everett and N.P.W.Moore; Sintered Metals as Flame
Traps. 4th Symp. on Combustion (1953), p.689.
フレームトラップ(火災阻止装置)としての焼結金属
- 328 Leo F.Epstein; Correlation and Prediction of Explosive Metal-
Water Reaction Temperatures. Nuclear Science and Engineering,
vol.10, p.247-253, (1961)
金属-水の爆発的反応の反応温度の相関と予想

- 261 藤安善二；P.C.D.式深冷分離による水素回収，硫安技術，22巻，5号，1969年，16頁
- 254 藤田英夫；フランスにおける液化水素，高圧ガス保安協会講習会資料，1974年
- 341 藤田英夫；フランスにおける液化水素，高圧ガス，12巻，1号，18頁，1975年
- 357 Joseph G.Finegold, Franklin E.Lynch, Nathaniel R.Baker, Robert Takahashi and Albert F.Bush; The VCLA Hydrogen Car: Design, Construction and Performance, Automobile Engineering Meeting Detroit, Mich., May 14-18, 1973, 730507, p.1; Society of Automotive Engineers.
水素自動車の設計，構造および性能について
- 343 林 年宏他；火炎防止器に関する研究（第1報），産安研報告，R11S-RR-21-1，1頁，1972年
- 217 R.S.Hudders, C.J.Dorf and A.H.Holcombe; Railway tank car for transcontinental shipment of liquefied hydrogen. Adv.Cryo.Eng. Vol.8, H-5, p.461-466, (1963)
液化水素輸送の鉄道用タンク車
- 297 石本卯一；水電解工場技術員の常識（未発表）
- 260 泉庄一郎；最新の高純度水素回収法，硫安技術，20巻，3号，1967年，10頁
- 380 日本LPG協会技術保安委員会；LPGを原料とした小型水素発生装置について，LPGプラント，12巻，10号，3頁，1975年
- 372 Henry Jones; The Storage of Gas Underground in Aquifers, I.G.E. Journal, May, 1963, Vol.3, p.257.
ガスの地下貯蔵について
- 287 神奈川県；高圧ガス実験報告集（第11報），1970年
- 346 高圧ガス保安協会，高圧ガス移動監視者講習テキスト－圧縮水素論
- 265 菊池一成；超低温技術の現状（主としてヘリウム・水素液化冷凍について），高圧ガス，7巻，6号，1970年，24頁，高圧ガス保安協会

- o 338 菊池一成；液体水素の工業，低温工学，4卷，6号，19頁，1969年
- o 394 P.Laffitte and R.Bouchet, Suppression of Explosion Waves in Gaseous Mixtures by Means of Fine Powders, 7th Symposium on Combustion p.504, (1959)
細粉による気体混合物中の爆発波の阻止
- o 032 Abraham Lapin; Hydrogen Vent Flare Stack Performance, 1966 Cryogenic Engineering Conference. Boulder, Colo;Adv.Cryo.Eng., Vol.12, 198 (1967)
水素排出用フレアースタックの性能
- o 356 Henry Leidheiser Jr. and Narayan Das; Penetration of Hydrogen into Aluminium of Exposure to Water, Journal of Electrochemical Science and Technology, Vol.122, No.5, pp.640-641, (1975)
水に接触しているアルミニウム中の水素の浸透
- 221 化学工場・研究所事故実例とその安全対策集成, 海外技術資料研究所 1974年
- o 386 宮川行雄；超低温で作動する軸受の諸問題, 潤滑, 20卷, 6号, 411頁, 1975年
- 161 三村, 西岡, 山本; 高圧水素ガスの噴出着火現象, 安全工学, 5卷, 3号, 1966年, 203頁
- o 340 水野敦夫他, 原子炉オフガス用O₂～H₂再結合器, 高圧ガス, 9卷, 2号, 6頁, 1972年
- 263 森田徳義；高圧における水-水素間の液相交換反応, 高圧ガス協会誌, 25卷, 11号, 1961年, 809頁
- 234 野島肖五他；最近の水素製造装置について, 石油学会誌, 11卷, 1968年, 715頁
- 259 岡田英武；低温分離による水素回収装置, 硫安技術, 24卷, 5号, 1971年, 1頁
- o 092 Richard W.Scott; Safe Electrical Installations in Atmospheres Containing Hydrogen. Chemical Engineering, pp.79-82, March 2. (1964)
水素を含む大気中でも安全な電気設備

- 348 昭和電工㈱；ハイドロジェット説明書，1974年
- 358 W.F.Stewart and F.J.Edeskuty; Alternate Fuels for Part 2 Hydrogen for the Automobile, Mechanical Engineering, Vol.96, June 1974, p.26.
- 034 W.R.Thompson and C.S.Boncore; Design and Development of a Test Facility for the Disposal of Hydrogen and High Flow Rates. 1966 Cryogenic Engineering Conference. Boulder.Colo;Adv.Cryo.Eng., Vol. 12, 207-217 (1967)
高流速で水素を廃棄するための試験装置の開発と設計
- 391 鶴見平三郎；プロパン-水素-空気系混合ガスを対象とする実験的セーフ・ギャップに関する研究, 産安研報告, RR-24-1, 1975年
- 164 若林鉄生(訳)；水素液化に対する設計, 高圧ガス協会誌 5巻, 5号, 1941年, 540頁
- 214 K.A.Woodard; The application of commercial electrical equipment to locations where hydrogen gas may exist in quantities sufficient to produce explosive or ignitable mixtures. Adv.Cryo.Eng. Vol.1, C-6, p.144-147, (1960)
水素ガスの爆発・火災危険のある場所での電気設備の利用について
- 162 山本 順；雪の帶電による放棄水素の着火, 安全工学, 5巻, 3号, 1966年, 208頁
- 336 M.G.Zabetakis; Safety with Cryogenic Fluids, Physiological Hazards (Frostbite, Respiratory Ailments, Miscellaneous), Plenum Press, (1967)
深冷液体の安全(労働衛生・環境・有害性関係文献)

第 3 節

1.3 気体水素の保安に関する資料の解析

1.3.1 物性

ガス水素の物性

水素の化学式および分子量

化学記号 H

化学式 H_2

原子番号 1

原子量 1.00797

分子量 2.01594 (重水素は 4.0282)

		記号	自然の存在比	原子量
プロチウム(Protium)	軽水素	1H	99.98 %	
デウテリウム(Deuterium)	重水素	$^2H, D$	0.015	
トリチウム(Tritium)	三重水素	$^3H, T$	10^{-17}	

水素の物理的性質

	水素(軽水素)	重水素
状態	気体	気体
色、臭、味	なし	なし
比重(空気=1)	0.0695 *	0.1390
蒸気密度(g/ℓ)	0.0899 ($0^\circ C$ 1 atm)	0.1798 ($0^\circ C$ 1 atm)
融点(三重点, $^\circ C$)	-25919 ($13.96^\circ K$) (0.071 atm)	-25444 (0.169 atm)
沸点($^\circ C$)	-252.76 ($20.39^\circ K$)	-249.49
粘度($0^\circ C$ 常压)($g/cm \cdot sec$)	8.40×10^{-6}	/
臨界温度($^\circ C$)	-239.96 ($33.19^\circ K$)	-234.81
臨界圧力(atm)	12.97	16.42
臨界密度(kg/cm^3)	3.012	6.980
定圧比熱(Cal/ $g \cdot deg$)	3.39 ($0^\circ C$, 1 atm)	
定容比熱(Cal/ $g \cdot deg$)	2.41 ($0^\circ C$, 1 atm)	

参考値

$$C_p = 15.56^\circ C \quad 3.532 \text{ Kcal/Kg}^\circ C \quad \text{比熱比 } 1.41 \\ C_v = 15.56^\circ C \quad 2.947 \text{ Kcal/Kg}^\circ C$$

* この値は空気の $1/14.5$ で、酸素の $1/16$ の重量である。

○ 热伝導度 (Kcal/m·h· $^\circ K$) 0.15 ($0^\circ C$, 1 atm)

○ 水素分子の運動速度 $1.84 \text{ km/sec} \cdot 0^\circ C$

○ 水素は熱に対して安定しており、 $2,000^{\circ}\text{C}$ に加熱しても、 1.22×10^{-3} が原子に解離するだけで、完全に解離するには約 500°C に加熱しなければならない。

○ 溶解度 ($\text{g}/100\text{ g}$ 水) 1.603×10^{-4} (20°C)

高圧下における水への溶解度 25°C の水 1 g に溶解した標準状態の水素の体積 (CC)

50 atm	0.867
100 "	1.728
200 "	3.39
1,000 "	15.70

• 蒸発潜熱 114 cal/g (-259°C)

• 融解潜熱 14.0 cal/g (-259°C)

• ガス常数 420.6

• 水素の発熱量 総発熱量 $3,050 \text{ Kcal/m}^3$ 33910 Kcal/Kg
直発熱量 2570 " 28570 "

• 水素の圧縮係数

表 1. 水素の圧縮係数 ($\text{pv}/(\text{pv})_s$ 実圧気体)

圧力 (atm)	-100°C	0°C	20°C	100°C	300°C
1	0.6340	1.000	1.0732	1.3660	2.0974
20	0.6421	1.0120	1.0855	1.3792	2.1108
40	0.6513	1.0247	1.0985	1.3931	2.1249
60	0.6613	1.0376	1.1116	1.4070	2.1392
80	0.6720	1.0507	1.1249	1.4209	2.1530
100	0.6834	1.0639	1.1388	1.4356	2.1733

• 水素ガスの温度と圧力の関係 (35°C) (150 Kg/cm^2) において

水素ガスの温度と圧力の関係 35°C , 150 Kg/cm^2 を標準として

温 度 $^{\circ}\text{C}$	压 力 Kg/cm^2	温 度 $^{\circ}\text{C}$	压 力 Kg/cm^2
-5	130.4	35	150.0
0	132.8	40	152.5
5	135.3	50	157.4
10	137.7	75	169.6
15	140.2	100	181.9
20	142.6	150	206.5
25	145.1	200	229.9
30	147.5		

• 水素が 2 の粘度式の定数

水素 $n = 0.695 \mu_0 (\text{poise}) \times 10^6 = 84 \text{ C} [{}^{\circ}\text{K}] 70.6$ 適用範囲 $-258 \sim 825^{\circ}\text{C}$

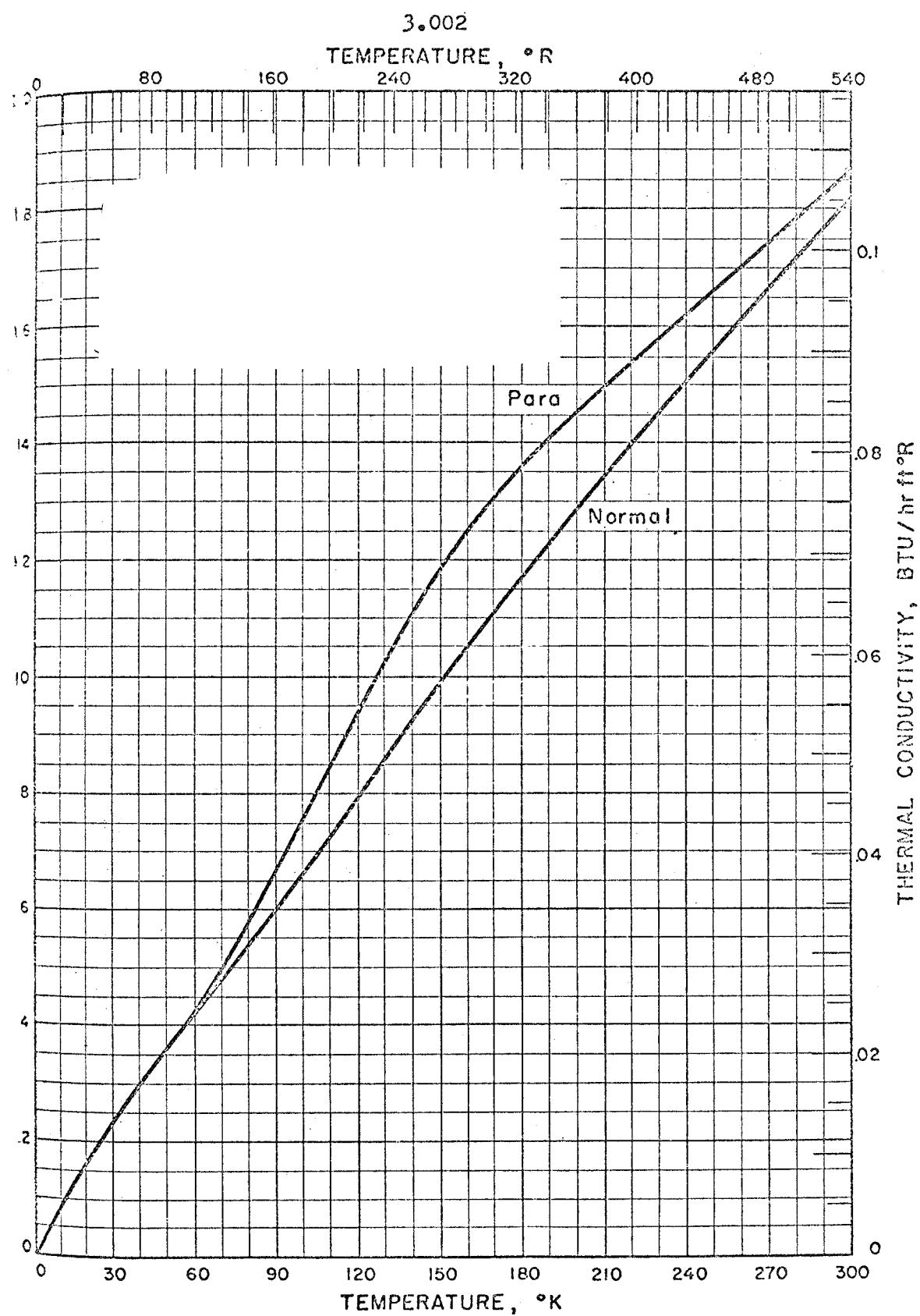


図 1.1 一気圧における気体水素の熱伝導度（オルソおよびパラ水素）

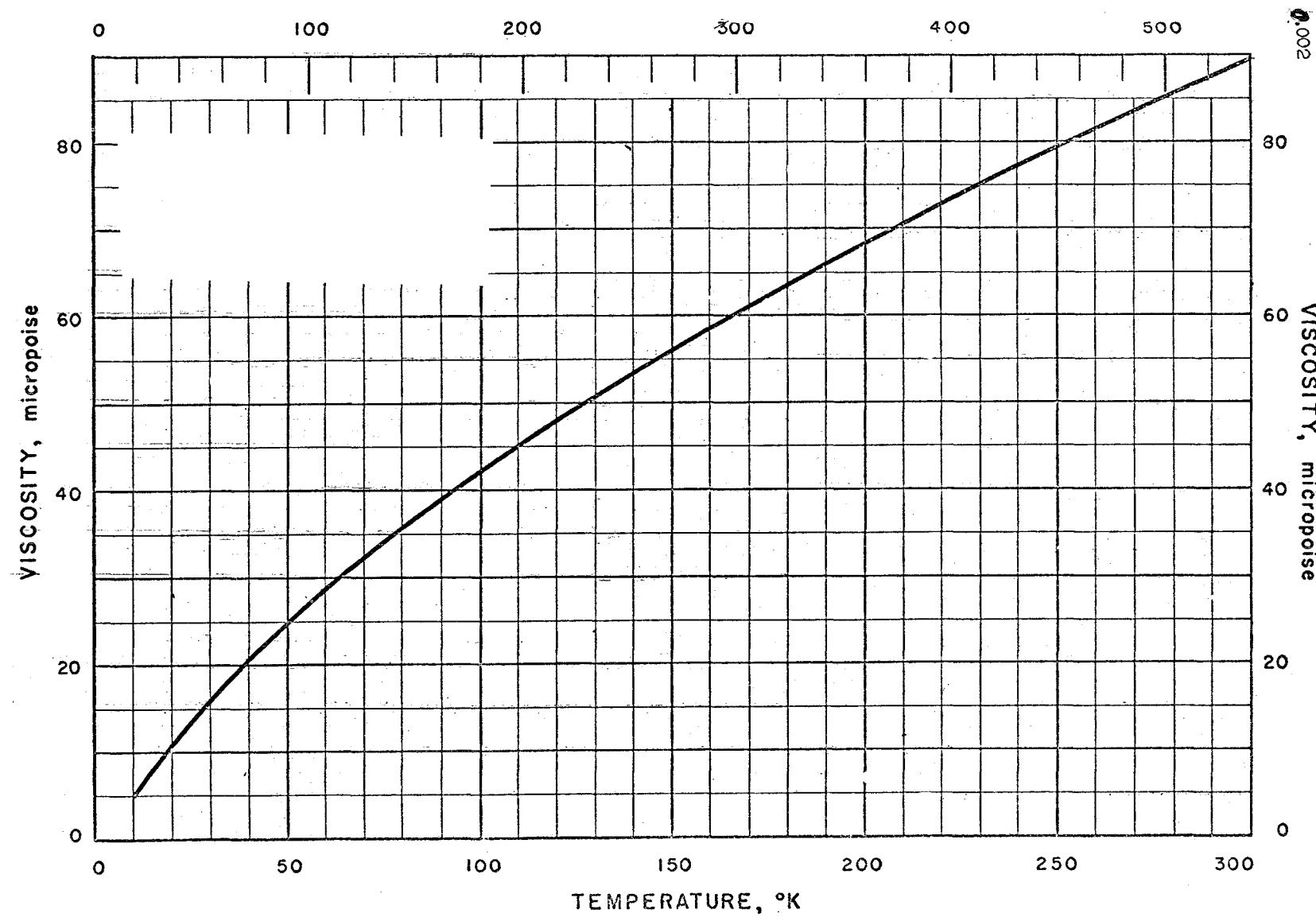


図 1.2 低圧における気体水素の粘度

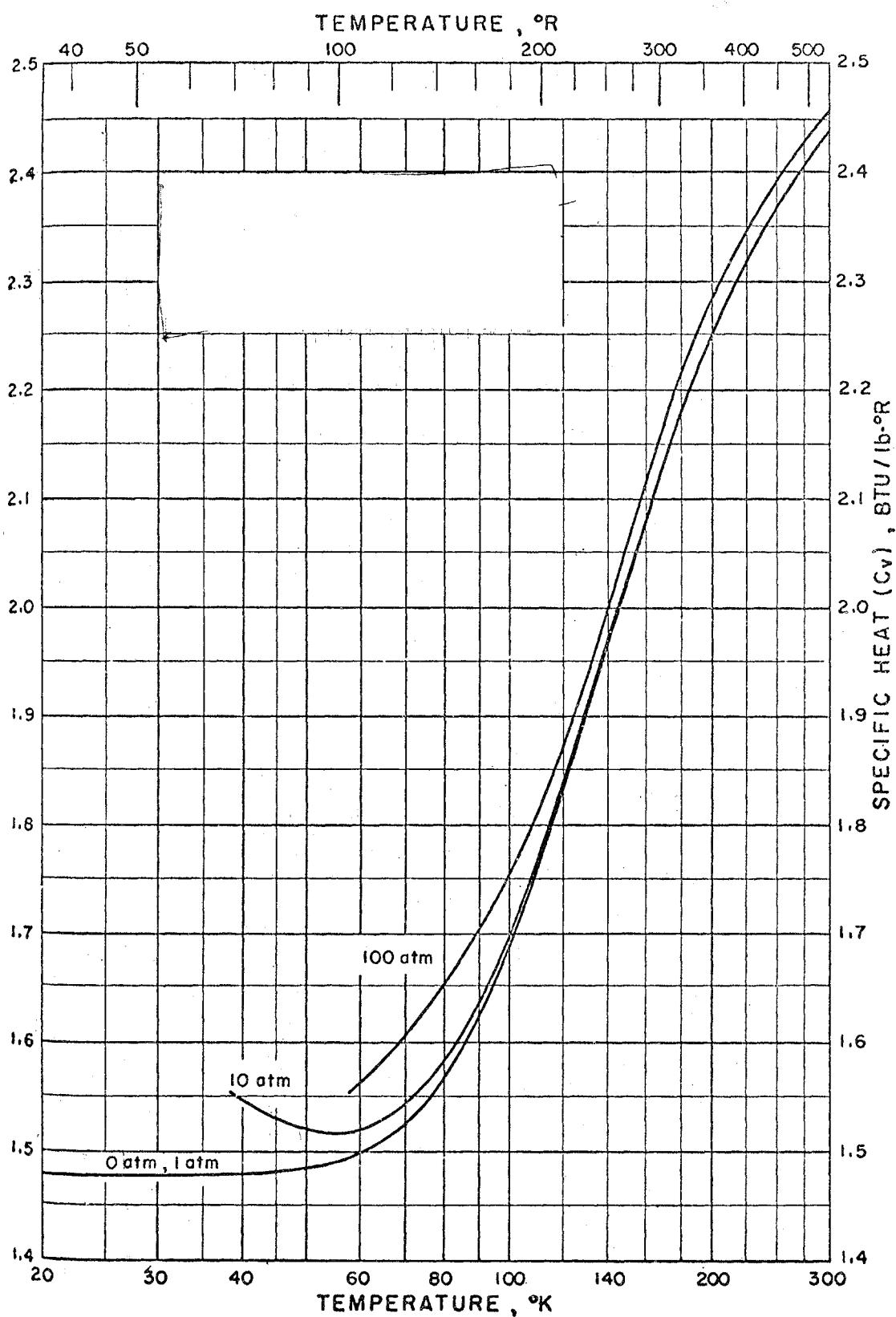


図 1.3 オルソ気体水素の比熱 (C_v)

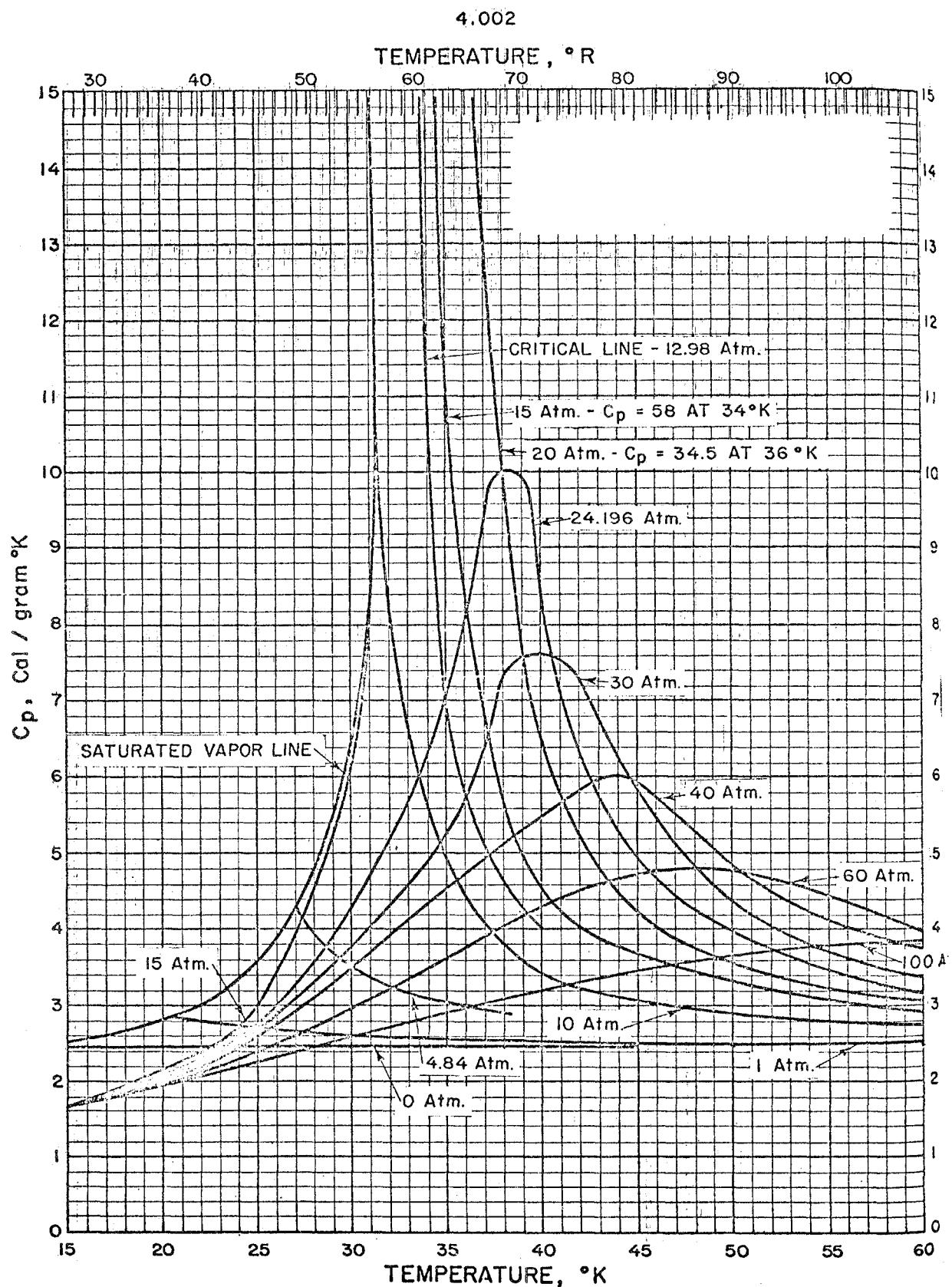


図 1.4 一定圧力におけるオルソ気体水素の比熱 ($15^{\circ}\text{K} \sim 60^{\circ}\text{K}$)

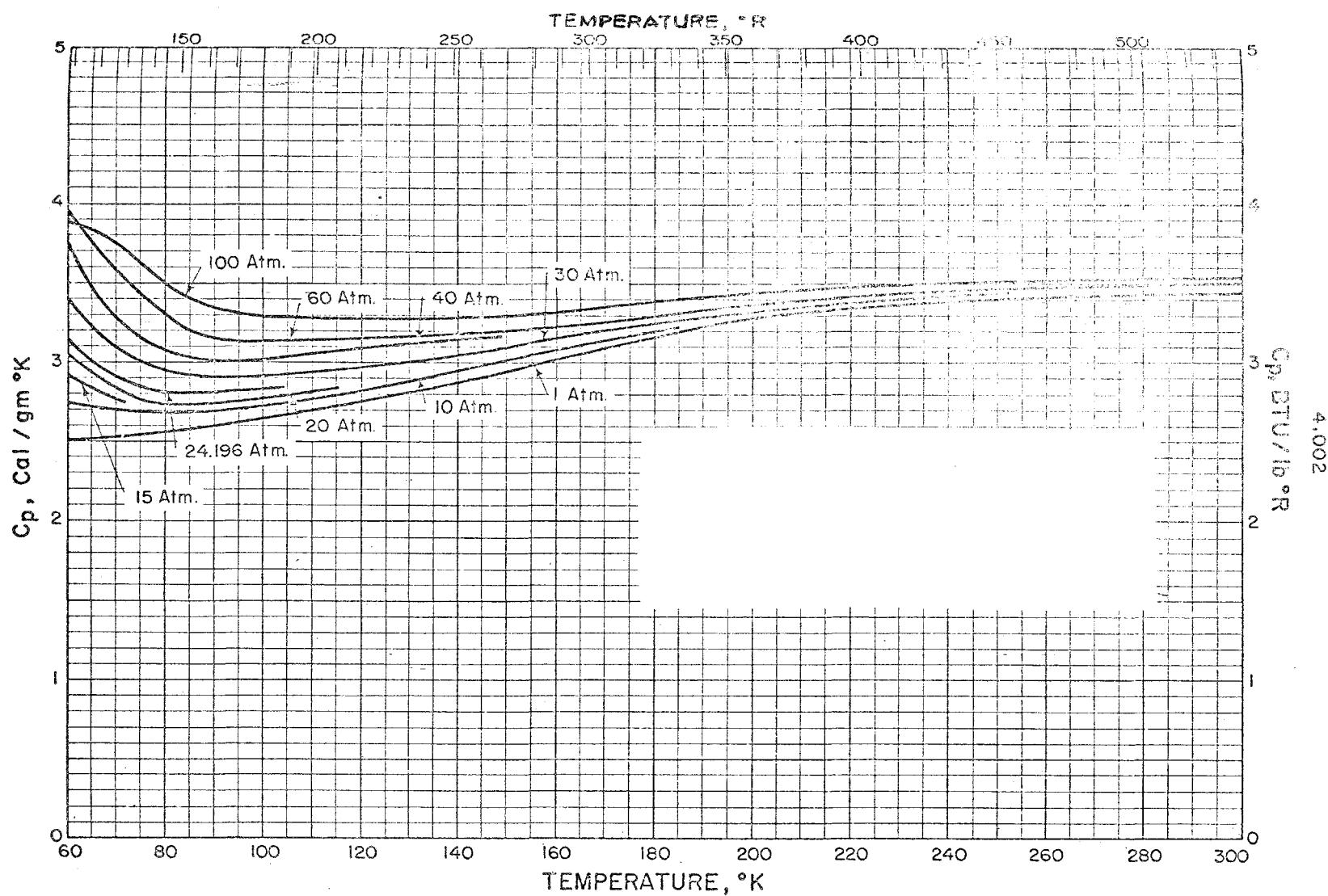


図 1.5 オルソ気体水素の比熱 (C_p) ($60^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{K}$)

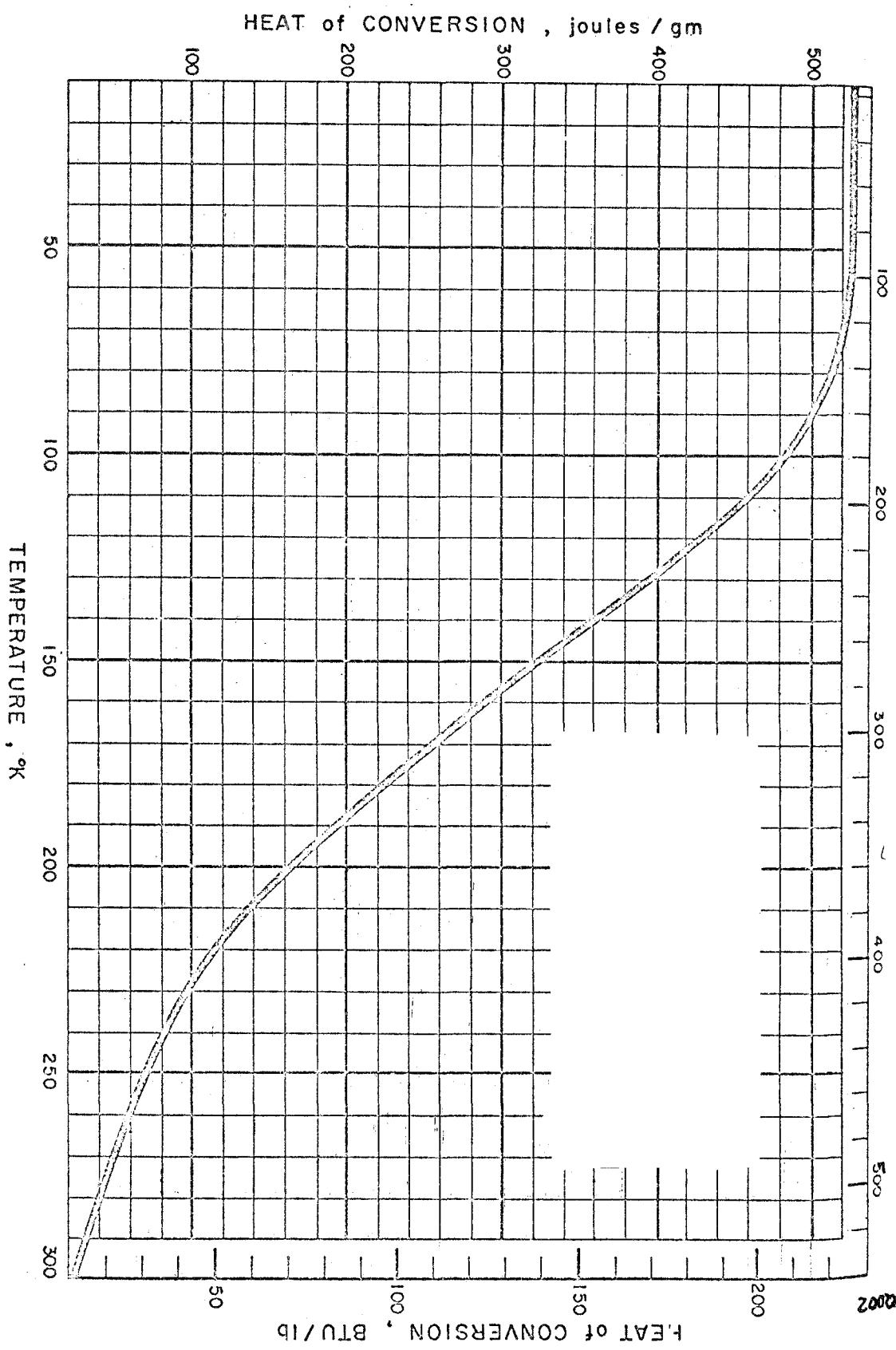


図1.6 オルソ水素からパラ水素への転移熱

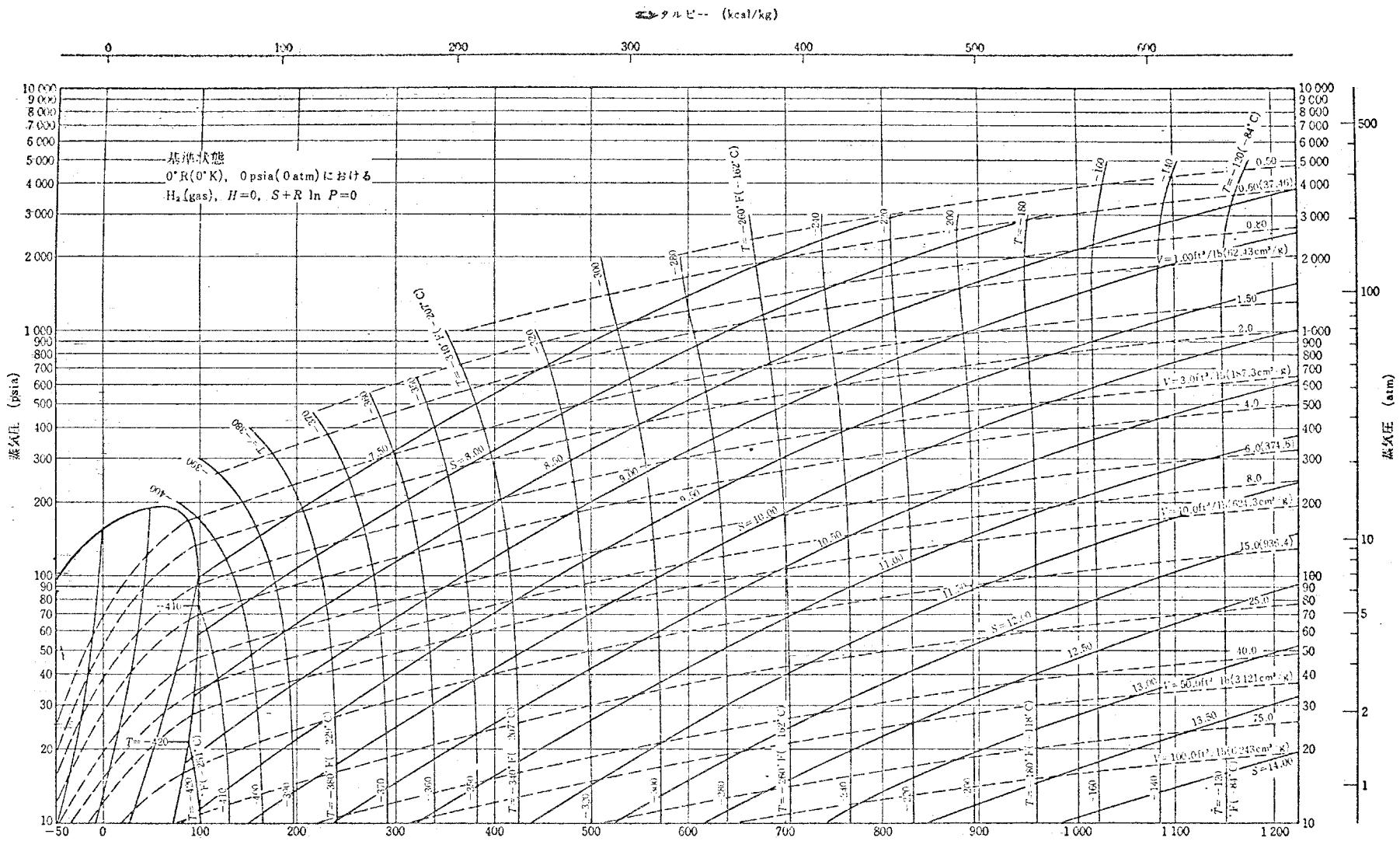


図 1.7 水素の圧力対エンタルピー線図(低温部) 化学熱力学線図(化学工業社発行より)

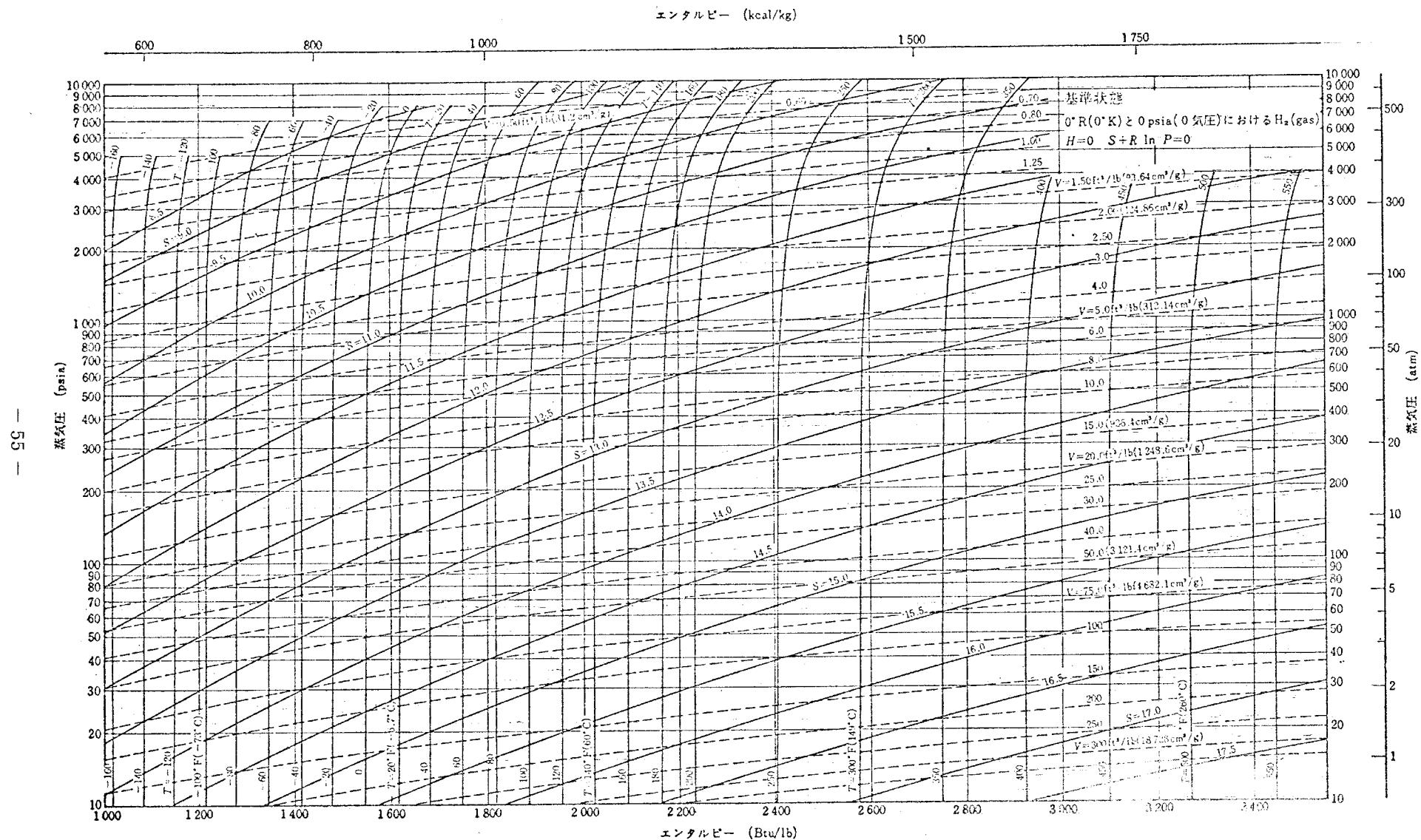


図 1.8 水素の圧力対エンタルピー線図(高温部) 化学熱力学線図(化学工業社発行より)

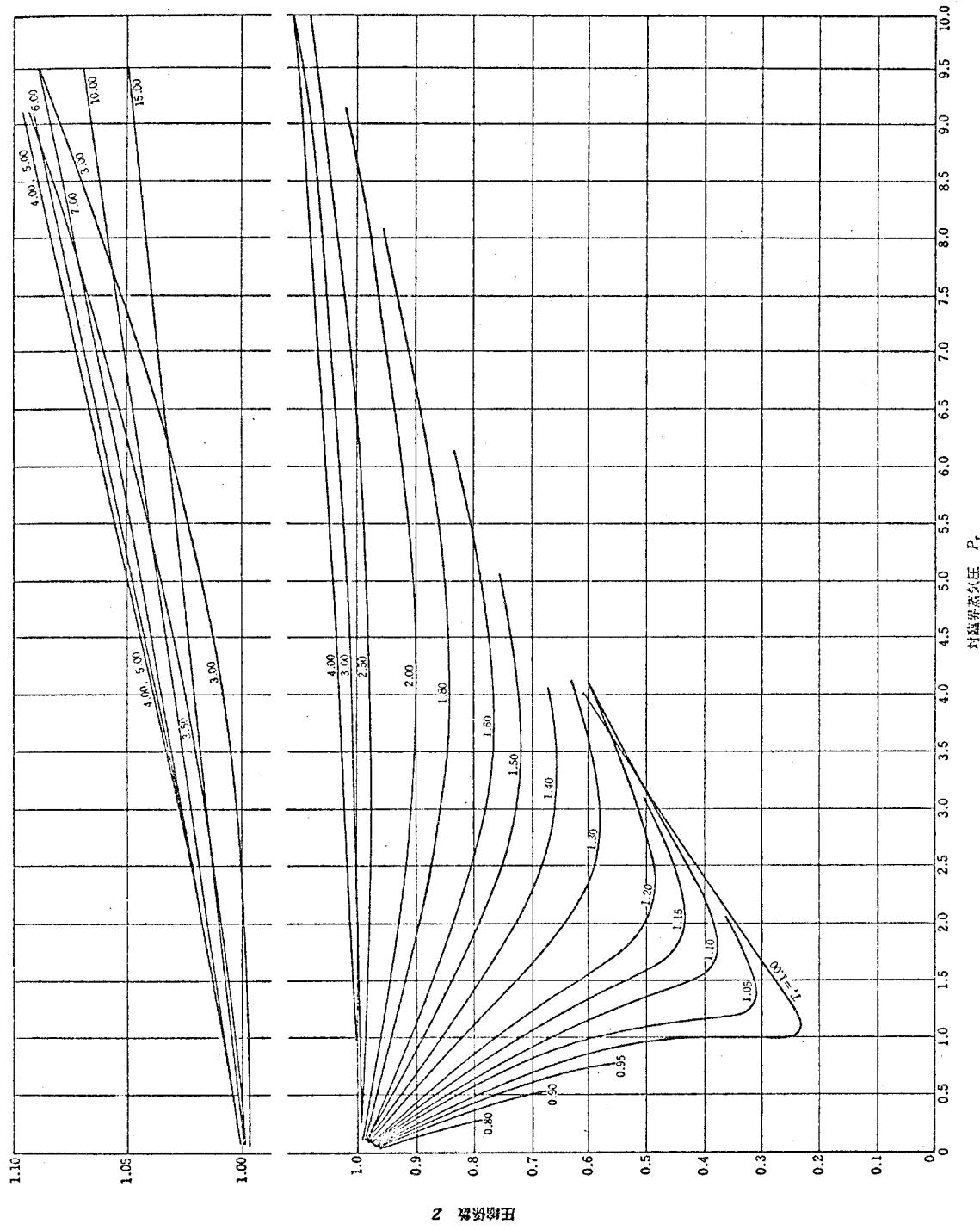


図 1.9 水素、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンの圧縮係数対臨界圧力線図(低圧部)
化学熱力学線図(化学工業社発行より)

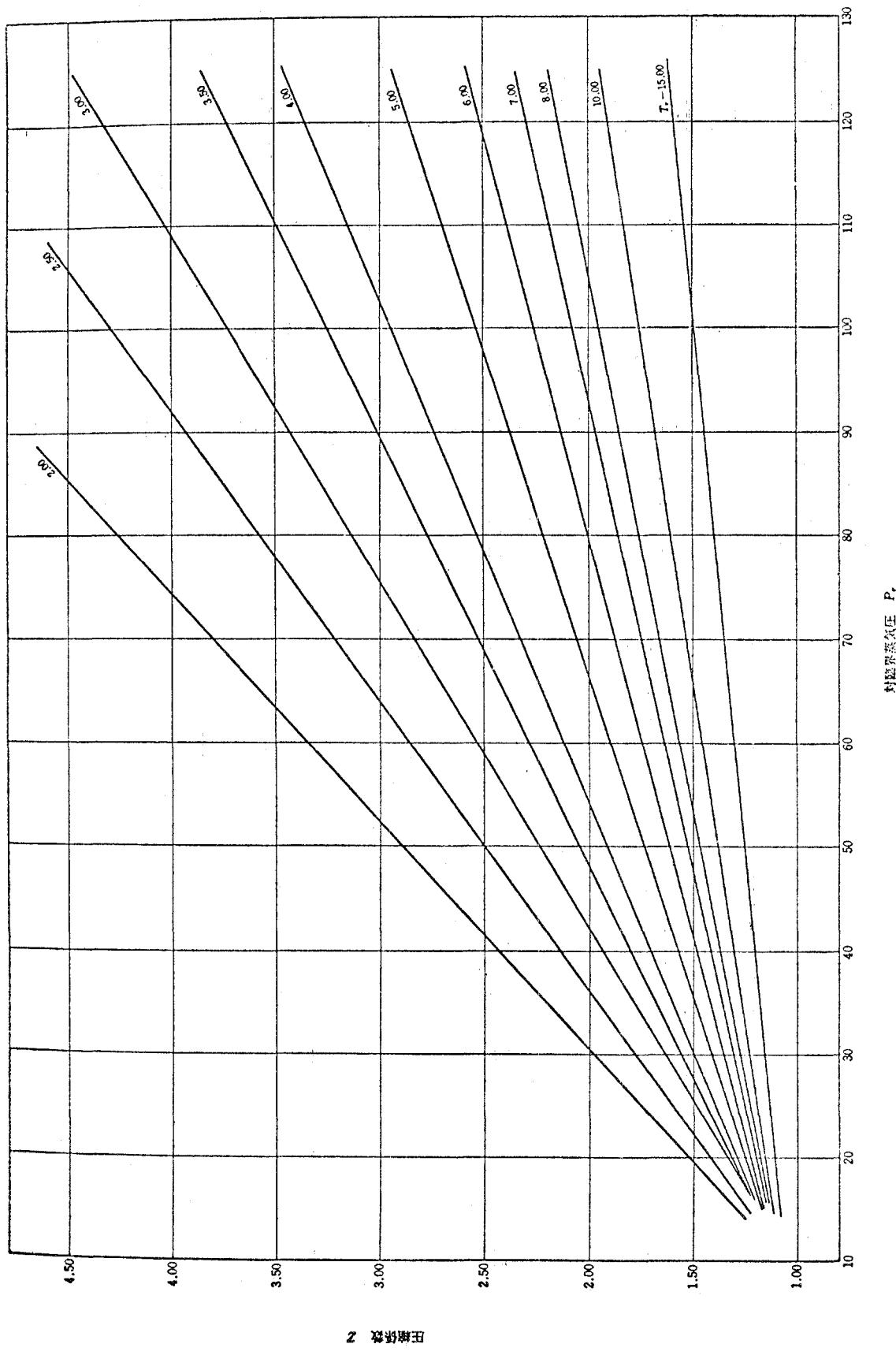


図 1.10 水素、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンの圧縮係数対臨界圧力線図（高圧部）
化学熱力学線図（化学工業社発行より）

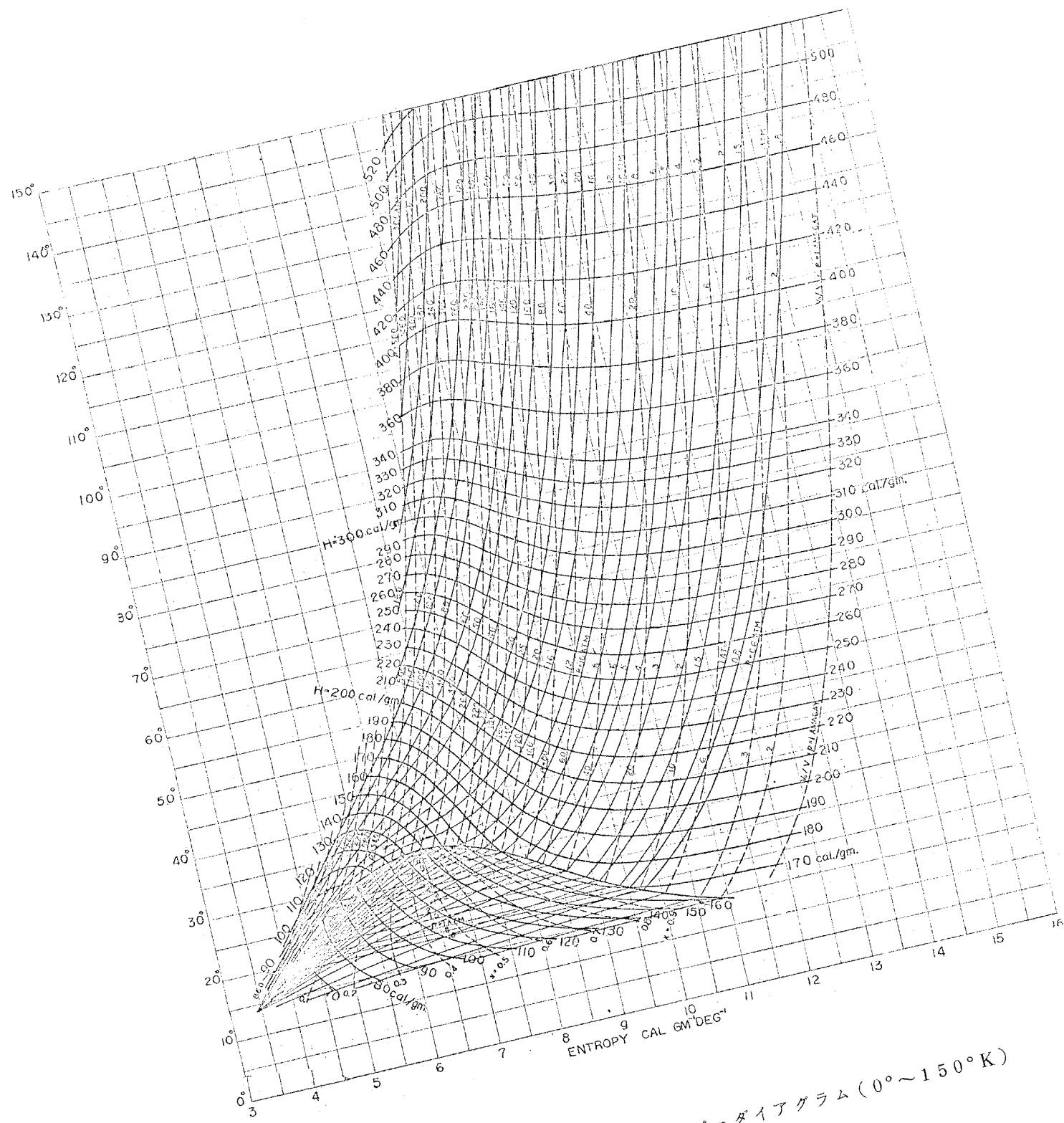


図 1.11 オルソ水素温度-エントロピーダイアグラム ($0^{\circ} \sim 150^{\circ}\text{K}$)

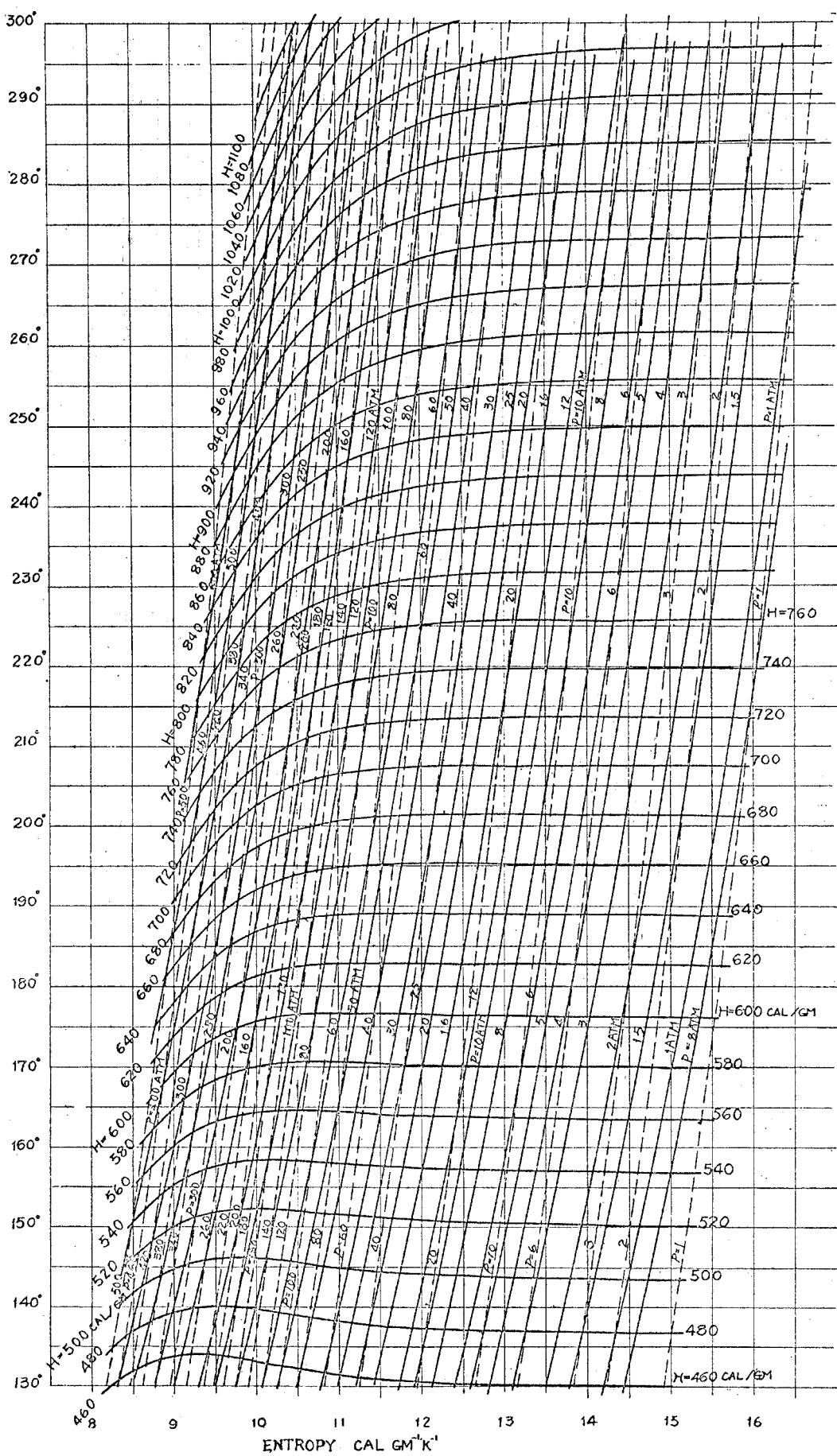


図 1.1.2 オルソン水素温度ーエントロピーダイアグラム ($130^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{K}$)

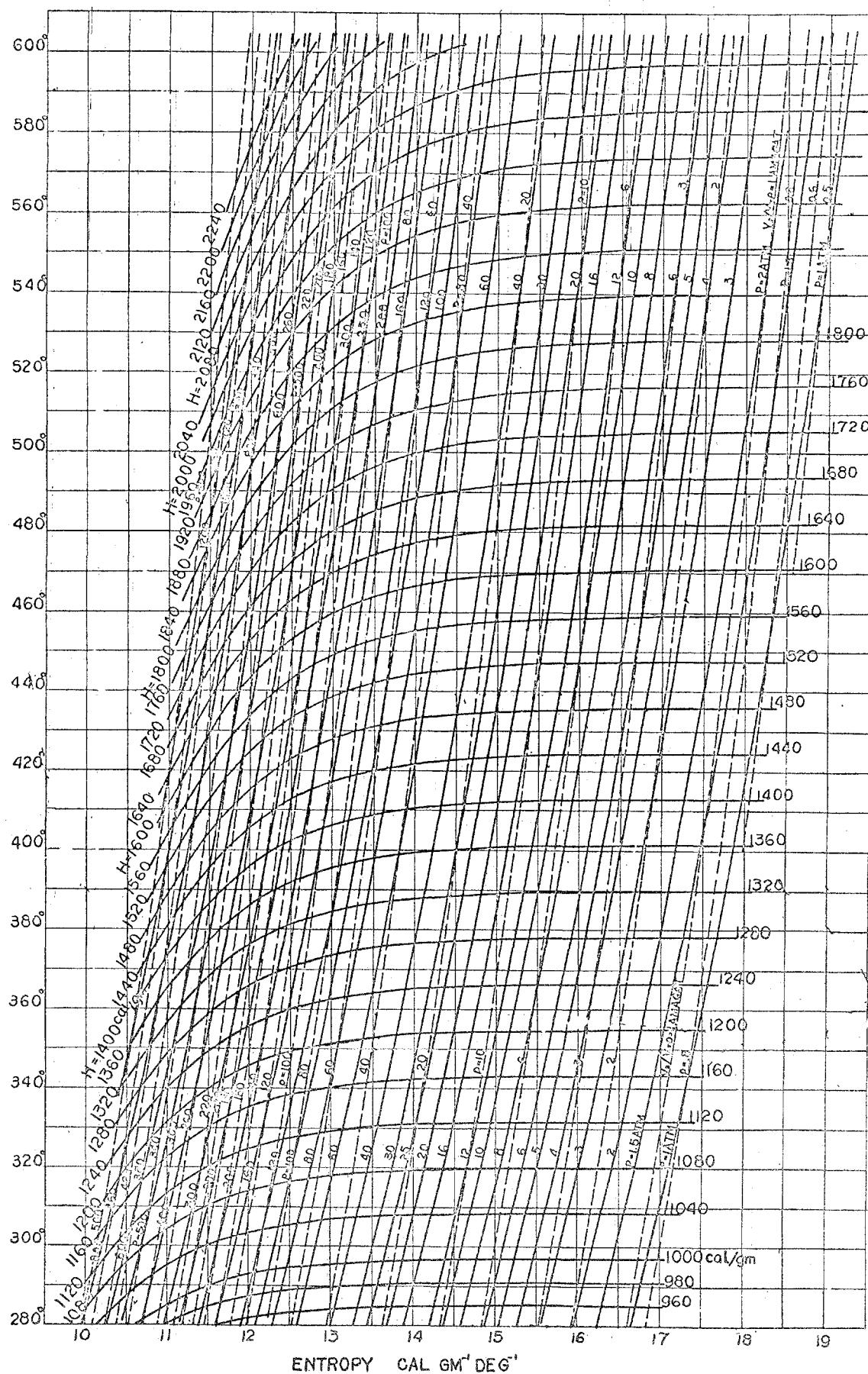


図 1.1.3 オルソ水素温度-エントロピーダイアグラム (280°~600°K)

1.3.2 燃焼・爆発性・化学的性質

(1) 燃焼・爆発性

発火点(空気中) [°C]	530 以上
(酸素中) [°C]	450 以上
爆発限界(常温, 常压) (Vol %)	
空 気 中	4.1 ~ 74.2
酸 素 中	4.65 ~ 93.9
爆ごう限界(常温, 常压) (Vol %)	
空 気 中	18.3 ~ 59.0
酸 素 中	15.0 ~ 90.0

爆ごう速度は条件によっては 1400 ~ 3500 m/sec に達する。

燃焼速度(常温, 常压) (m/sec)

空 気 中 (H ₂ 約 40 %)	2.7
酸 素 中 (H ₂ 約 70 %)	9.0

水素の限界燃焼熱

$$m_1 \quad Q \quad m_1 Q \times 10^{-2}$$

4.0	57.80	2.31
(m ₁ 爆発下限界 % (容量))		
Q 分子燃焼熱 Kcal /mol		
m ₁ Q ... Con s. の関係がある。)		

最小発火エネルギー

空気との混合ガス	約 0.6 mJ
酸素との混合ガス	約 0.2 mJ
(参考 最小発火エネルギー	
空気中の水素濃度 29.5 % 0.019 ^{10^-3} J

着火限界混合比

空燃比(W%)	34.6.8 ~ 4.8
空燃比(Vol%)	24 ~ 0.3

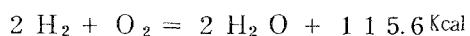
最高燃焼温度(実測値)

水素容積(%)	燃焼温度(°C)
31.6	2045
72	2425
73	2525
78	2660

炎の温度は空気中の水素が 31.6 % のとき 2045 °C に達する。

(2) 化合的性質

(a) 水素は酸素または空気中で炎を上げて燃え水を生成する。



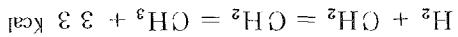
(可逆水素脆性)

在此过程中大量的水素供给外部放出氢气而分解的性质使水分子逸出。

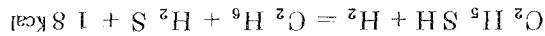
水素分子过多，导致高压发生，材料被破坏。因此溶液中的溶解 H_+ （ H_3^+ ）等离子与颗粒发生反应。

(a) 水素使，金属被氧化为 H_2 ，先分解为 H_2 的金属组分的微小颗粒中发生。

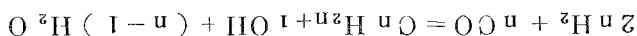
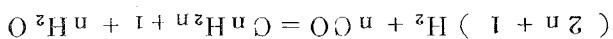
(3) 腐蚀性



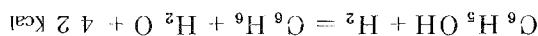
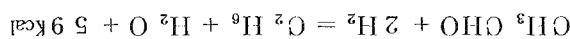
(b) 水素使适当的条件 \rightarrow 不能和化合物生成。



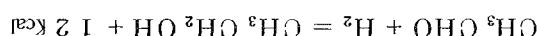
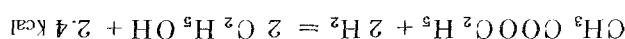
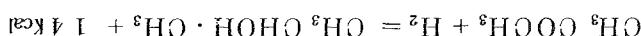
(c) 水素使适当的条件 \rightarrow 化合物 \rightarrow 水化水素 \rightarrow 水分解。



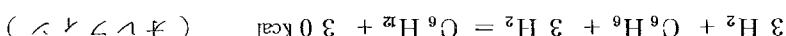
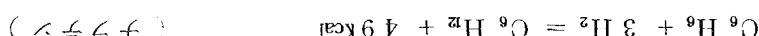
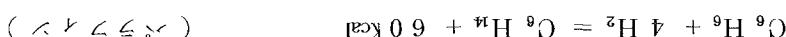
(d) 一氧化碳水化水素 \rightarrow 水， H_2 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。



(e) 乙酸 \rightarrow 水， H_2 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。

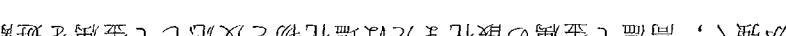


(f) 丙烷 \rightarrow 水， H_2 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。



丙烷 \rightarrow 水， H_2 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。

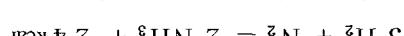
(g) 丙烷 \rightarrow 水， H_2 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。



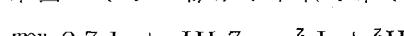
丙烷 \rightarrow 水， H_2 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。



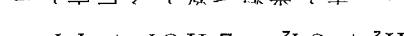
(h) 镁无活性 \rightarrow ，高温 \rightarrow 金属的氧化物 \rightarrow 水化水素 \rightarrow 水生成。



(i) 水素使 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。



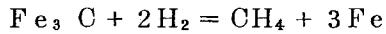
(j) 水素使 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。



(k) 水素使 \rightarrow 水 \rightarrow 水生成。



- (b) 高温高圧の水素ガスは金属中に溶解し、同時に金属組織内の微小空げき中で水素分子となって蓄積する。この水素分子は空げき内面が高温で性変形されているため材料を冷却すると解離されにくいので、拡散放出されず、鋼の場合冷却による材料の水素溶解度の減少により空げき中に集った水素ガスの高圧と、これに材質の冷却応力が加わって組織を破壊し、内部に欠かんを残す（不可逆水素脆性）
- (c) 水素は高温において、鋼材を脱炭し、メタンを生ずる。（水素侵食）

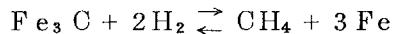


クロムを5～6%以上に含有するものは脱炭に対する抵抗が強いが、ニッケルは脱炭防止にはあまり効果がないとされている。さらに今後検討を要する。

- (d) 高温ではイオウ、窒素、金属などと化合し、硫化水素、アンモニア、金属水素化合物を生じ、多量の光と熱を出す。

(4) 水素脆性

高圧化学工業では水素を取り扱うことが多い。たとえばアンモニア合成、アルコールの合成、石油の水素化分解および水素化脱硫などはすべて水素を取り扱っている。しかし、これら高圧装置の構成材として最も多く用いられる鋼、特に炭素鋼は水素で侵食される。この原因は水素による脱炭作用である。F. K. Nauman (Stahl U. Eisen, 57,889 (1937) : Chem Fabrik, 11,365 (1938))によれば、脱炭作用は A₁ 変態点以下では



なる反応によって起こるとされている。すなわち鋼中に侵入した水素と、炭化物との反応によって生成した CH₄ が結晶粒界に蓄積し、非常に高い応力を生じ、遂には粒間を分離せしめ、伸び衝撃値を減少させる。この脱炭脆化現象の程度は温度、圧力によっても異なり、また鋼の組成、組織によっても違う。すなわち温度の高いほど圧力の大きいほど著しい。しかし温度 600°C 以上では温度の上昇とともに、脆化の開始するまでの時間（潜伏時間）が急激に長くなる。これは温度が非常に高くなると、上式で左向きに反応が進み、CH₄ が生成しにくくなることを示す。また鋼の水素侵食は炭素量の多いものほど著しく起こることも上式から理解される。（石塚 寛、千葉隆一、鉄と鋼, 56, 93 (1970) 参照）なお脱炭とまでいかず、単に鋼が水素を吸収して脆化している場合がある。すなわち鋼の結晶格子間に水素原子が浸入し、格子にひずみを与え、その結果、鋼が硬化し脆化する。しかしこの程度であれば、大気圧のもとで 100～200°C に再加熱することによって、大部分の水素を放出させ、その粘り強さを回復することができる。このような場合であればくりかえし使用できる。

脱炭と脆化すなわち水素脆性の現象は高圧下で著しい。450°C 500 hr で 0～250 atm、衝撃値(%) の値や 250 atm 500 hr で 0～600°C 間で衝撃値の値を示したもののが発表されている。また G. A. Nelson は (Hydro-Carbon Processing and Petroleum Refiner, 44 (5), 185 (1965)) 水素の脱炭脆化作用を考慮して、各種鋼の使用温度と圧力の限界について発表している。

水素脆性を防止するには、Cr, Mo, W, Ti, V, Nb などの元素を適量添加

すればよいことがわかっている。その理由は、これらの元素が鉄よりもさらに安定な炭化物をつくるからである。したがってこのような合金成分を多くすれば、抵抗性が増加することになる。実際に Cr, Mo, W はその量とともに漸次抵抗性を増すが、Ti, V などでは炭素量との関係により急に抵抗性を増加する。すなわち V は $V : C \approx 5.7 : 1$ で、また Ti は $Ti : C \approx 4 : 1$ でそれぞれ全部安定な化合物 $V_4 C_3$, TiC となり、水素の侵食に耐える。一般に窒素に耐える材料と水素に耐える材料とは逆の関係にあり、このため石炭液化装置の材料よりもアンモニア合成装置の材料のほうが条件がむづかしい。石炭液化装置の材料については Bureau of mineo の、アンモニア合成装置の材料については T. V. A の発表がある。また諸外国で使用されているアンモニア合成装置触媒室用材料についても発表されている。

今後水素を取扱う高温、高圧装置の温度や圧力は従来のそれよりも高いと考えられる。はたして現在われわれがつくる材料がそれに適するかははなはだ疑問である。クローズ方式で材料にとらわれるか、オープン方式（太陽の外側の雰囲気のような）でレアガスで封じその外側を経済的にペイできる無機材を使用するかが水素を取扱う技術者が対面する問題となると思う。

なお水素の事故例として気体を使っていた圧力計のブルドン管の破損が報告されている。これは水素脆性をおこさない金属、特に強磁性でない金属の使用により避けることができる。燐青銅、ベリリウム銅、オーテスナイト系ステンレス鋼などが適当な材料であると言われている。

1.3.3 生体有害性

(1) 健康障害

気体水素や液体水素の健康によよぼす傷害は低温によっておこり、また密閉した場所に液体水素が気化したり気体水素が漏えいしたりして生ずる酸素不足に起因するものである。

水素は無色、無味無臭で毒性は無い。健康障害は低温度による皮膚への接触、低温度のガスの吸入による呼吸器系統の障害、凍傷、体温の低下、窒息などである。低温による凍傷は火傷と同じであると医学の関係者は言っていて、その手当の方法もほぼそれと同じようである。

(2) 窒息性

水素による窒息事故もすくなくない。酸素不足を防止することが第1であるが、もしもそのような場合の処置も知っておく必要がある。

窒息には急性と亜急性の段階がある。

Henderson と Haggard は窒息についてつぎの4段階を説明しているのでここに参考に掲げる。

第1段階

空気中の酸素含有量が容量で 21% から 14% になったとき、窒息の第1の徵候はつぎのようである。

呼吸する量が増加し、脈はくがふえる。注意力と思考力は明らかに減少する。筋肉の緊張はやや減少する。

第2段階

空気中の酸素含有量が容量で14%から10%になったとき、意識はあるが、判断力は無くなる。このとき大きなけがをしても痛みを感じない。筋肉の力が失われる。特に注意力が集中しなくなり、感情のあらわれとして特に短気がすぐ起きる。

第3段階

空気中の酸素含有量が容量で10%から6%になったとき、吐き気と嘔吐の症状があらわれる。被害者は身体の自由を失ったり、全然うごけなくなる。この段階に至るまで、またはこの段階において、被害者は何が悪いのか、全くわからない。その場所に立っていたり、歩くことができなくなり、腹ばって動くこともできなくなる。これは最初にして最後の唯一の警告である。このような症状を呈したときはすでに手おくれである。被害者は死ぬことを悟るが苦痛を感じないようだといわれている。このようなとき助かっても後遺症が残る。

第4段階

空気中の酸素含有量が容量で6%以下の場合：呼吸はえぎあえぎであり、その間隔がのびる。けいれんの発作がおきる。呼吸が止まても心臓は数分間打ちつづける。

また、酸素が全然ない、たとえば純窒素の吸入をすると意識をすぐ失う。その人は頭を一撃のものに打倒されたごとく倒れて数分内に死亡する。

と発表されている。この資料は相当古いものであるが、何年経過してもこの臨床データは大きく変ることはあるまいが、このような悪い環境の形成される状態はいかなる条件のとき起きるかを検討することは必要であろう。

1 . 3 . 4 装置一般

(1) 製造装置全般

一般に、製造に係る安全性を対象物件で大別すると次のようになる。

- A. 建屋・付帯設備
- B. 製造機器および周辺機器
- C. 電気設備
- D. 水素ガスなど排棄設備。

この場合、取扱う流体が水素である場合には『水素の危険性』を理解する必要がある。その危険性を考えると次の通りである。以下にその知見を述べる。

- (a) 水素はあらゆるガス中、最小の密度と最大の拡散率を持ち、熱伝導率が非常に大きい。…水素の漏洩
- (b) 水素の爆発範囲は酸素中で4.65 - 93.9 vol%，空气中で4.1 - 74.2% であって、アセチレンに次いで広い。…水素の混合ガスの爆発
- (c) 1気圧における水素の最小発火エネルギーは空気との混合気で約0.6mJ，酸素との混合気で約0.2mJである。…静電気を含めたあらゆる大きさのエネルギーをもった火花も発火源となる。
- (d) 水素ガスの発火点は空气中で530°C以上、酸素中で450°Cである。メタン537

℃, プロパン 466 ℃, アセチレン 299 ℃(ともに空気中)にくらべ, 発火温度は必ずしも低くはないことがデータとして発表されている。

サンシャイン計画の中に現在とりあげられている水素製造法については, 高温高圧水電解, 水蒸気の高温電解及び熱化学法等で, 何れも研究開発途上にある。そこで, 製造面の水素保安に関して, 現時点では商業ベースにのっている水電解と低温ガス分離プラントに絞って, 解析を以下に行うこととした。

水素製造プラント(電解)

大容量電気分解装置

(高圧ガス保安協会危害予防規程規範に, 本項の記載内容は準ずるので省略する。)

(2) 電解製造装置

本装置の発生量は大型装置の発生量にくらべ $1/100$ 程度で, コンパクト化, 無人化が計られている。電解槽の気相圧力が大気圧程度から約 $5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ にわたっている。従来の水電解槽の各特性を表1(66頁)に示す)

表1 ◎ 従来の水電解槽の各特性

メー カー 名 称 Company	電 流 密 度 Current density	運 転 電 壓 Operating voltage	電 解 部 形 さ い Module size	圧 力 Pressure
	(A/ ft^2)	(V/Cell)	(1bH ₂ /day)	(psi-g.)
Norsk Hydro Notodden, Norway	140	1.778	1990	1
Lurgi Frankfurt, Germany	200	1.832	4200	440
Denora, Italy	280	2.00	4100	1
Pintsch-Bamag, Germany	230	1.788	2600	13.5
Electrolyser Corp., Canada	200	2.04	40	0.03
Cominco, Canada	80	2.142	38	0.1
Teledyne Isotopes, U.S.A.	400	2.1	65	70
Demag Electro-metallurgical CMBH Duisburg, Germany	92 ~ 280	1.75 ~ 1.95	900	1
Electric Heating Equipment Co.	115	2.2	28	0.1

(a) 電解液の量, 温度, および流量を常時監視する。所定液温より高温になると, 液流量が規定値より少いときに, 電源部とガス発生部から構成される電解系は自動的に停止するようになる。

(b) ガス発生部より生成する水素および酸素ガスの各系統において異常圧力を監視する。この場合, 異常圧力は2種類あり, 過大なガス需要あるいは前記電解系の漏れがあるときの低圧状態, および水素および酸素ガス配管まわり(製品・排気系を含む)の詰りによる高圧状態である。

(c) スタート・アップにおける安全運転方式を指定する。

- ① 電解系内部に可燃性ガスの形成、存在しないように、その系を不活性ガスまたは水素でバージを行う。
- ② 高圧型電解系においては、ガス発生部に急激な加圧を行わないよう制御する。
- ③ 電解系にて、電源が入っていても、所定の電解液量、流量、および確認をした上ではじめて電解ガス発生の系統をONになる制御機構をもうける。

(d) ポルト／アンペア値の異常を監視する。

たとえば、電解電流の規定範囲をこえるとヒューズメタル式安全機構が働く。制御関係の電流過多によっても同じく同機構が作動する。ダブル・セーフティとして両電流の合計値の既定範囲を決めておき、この範囲以上でサーキットブレーカーが作動する。

(e) 生成する水素および酸素ガスの量と純度を監視する。

- ① 生成ガスの漏洩によって、電解系内部が可燃性雰囲気にならないよう、水素系、酸素系に漏洩があったとき、その個所がどこであるか、すぐに判るようにすることが必要である。
- ② $O_2 - H_2$ 爆鳴気の形成を防止する措置が必要である。たとえば、酸素中の水素濃度の分析的管理を行う。
- ③ バージ不活性化において、Air 源または不活性ガス源の所定量の保持、システムの制御を行う。
- ④ 水素系、酸素系にて漏洩があっても、とくに製品水素を品質上保護する配慮を行う。
- ⑤ 生成する水素および／または酸素を運転操作の都合とか需給の関係から大気中に放出・排気するに当っては、予め可燃性 $H_2 - Air$ または $H_2 - O_2$ 混合気が形成されないようなベント配管を設計施工を考慮に入れた排ガス処理をする。

(3) 非電解製造装置

本プラントの対象としては、「水素精製分離プリント」「水素配管」「水素を副生するプラント」「低温ガス分離プラント」および「同プラントに付帯する設備・機器」などが現在はある。将来開発されるであろう熱化学法については、ここでは考慮しないで現用プラントに必要な「水素の安全マニュアル」を以下にとりまとめるわけであるが、水素の危険性を制御することでは、どのプラントについても基本的に一致するので、以下には「低温ガス分離プラント」を代表例として記載する。

コークス炉ガス、原油・重油・ナフサの部分酸化ガス、アンモニア合成排ガスなどを低温度に冷却して高純度水素を分離する装置を主に低温ガス分離プラントと称し、水素をはじめ炭化水素含有ガスを低温で取扱う点は本項の他のプラントと処理条件は異なるが、水素をプロセス流体とし、装置の“火災・爆発・破裂”を防止することの安全因子は大体同じと考えて差し支えない。

水素源別の組成を表2にまとめた。

表2 水素源の組成⁽¹⁾⁽²⁾ (Vol %)

成分	天然ガス	天然ガス部分酸化	電解水素	オフガス	コークス炉ガス
水素	88.3 - 95.3	95.5	99.75	75.1 - 93.7	54.1
ヘリウム	20 ppm	-	-	-	-
窒素	0.3	0.4	0.14	30 - 600 ppm	45
酸素	-	-	0.1	30 - 200 ppm	0.9
アルゴン	-	1.1	-	-	-
一酸化炭素	1.4	2.4	-	0.2	5.0
二酸化炭素	5 ppm	100 ppm	-	60 ppm	24
水分	飽和	飽和	飽和	飽和	飽和
塩化物	-	-	100 ppm	-	-
酸化物	-	-	-	60 - 120 ppm	-
メタン	3 - 10	0.6	50 ppm	4 - 12	28.0
C ₂	-	-	-	2 - 7	4.1
C ₃	-	-	-	0 - 3	0.2
C ₄ 以上	-	-	-	0.2 - 2	0.2
芳香塩	-	-	-	0.1 - 0.3	500 ppm

低温ガス分離プラントの事故調査

最近の事故データを集めると、昭和12年より昭和34年までに本邦では13件の事故があり、海外では1929年より1959年の間に7件の災害についての報告があった。水素発生源は下記による。()は原料である。

(1) コークス炉ガス(石炭), (2) 油の部分酸化(原油), (3) メタン・クラッキング(天然ガス・原油), (4) 石油改質のオフ・ガス(原油), (5) テキサコ式分解装置(原油・石炭), (6) エチレンクラッキング・ガス。それらの成分は次の通り。

(1) H₂ : 約70%, CO : 約20%, N₂ : 約5%, CH₄ · C₂H₂ · NO トレス, (2) H₂ を主成分とする。O₂ = 0.1%, NO : 0.1 - 0.5 ppm, C₂H₂ トレス, (3) H₂ を主成分とする。 (4) H₂ = 70 - 93%, 残り飽和炭化水素成分(含むCH₄), (5) H₂ を主成分とする。 (6) H₂ : 30 - 35%, CH₄ : 65 - 70%, C₂H₄ · CH₄ : 2 - 4%, CO : 0.5%, C₂H₂ トレス

上記の事故例は下記の原因に分類される。

- A. 热交換器内冷却管表面に窒素酸化物と有機物の蓄積,
- B. 可燃性保冷材中に液体空気の蓄積,
- C. 接合部または材質の耐圧力の不足,
- D. 可燃性ガスの漏洩,
- E. 可燃性ガスの漏洩および保冷材中の液体空気の蓄積,
- F. 冷却用液体窒素中への不純物の蓄積

事 故 原 因	該当件数(国内)	該当件数(国外)
A . B	1	
A	4	4
E	3	1 (不明2件)
F . B	1	
D	4	
B		
計	13件	7件

これらの事故原因でも判る通り、水素ガス取扱い設備で最も危険なのは『窒素酸化物と有機物の蓄積』および『コールド・ボックス内に存在する液体空気の蓄積と漏れた水素または蓄積した不純物の爆発的反応等である。最近のガス分離プラントについていえば、石炭より石油へ、石油から天然ガスへのエネルギー転換という社会的な状勢に対応し、コークス炉ガスを原料とするケースは無くなっている。このガスを処理するプラントでは『窒素酸化物と有機物の爆発的反応』による事故が大半であった。最近のプラントでは、むしろ後者の原因を抑制することが安全対策の基本である。

(4) 点火源の排除

$H_2 - O_2$ 混合気が生成するとしても、最小発火エネルギー、または $560^{\circ}C$ 以上の発火温度が必要である。コールドボックス内は常時極低温であるので、点火源はコールド・ボックス外が問題になる。すなわち、電気設備の防爆、吸着剤の粉じん化防止、吸着剤の再生用加熱温度の警戒、計装室の電気設備の安全配慮が必要である。

(5) $H_2 - O_2$ 爆発混合気体の生成防止

根本的には本プラント内への空気(酸素)混入防止対策が実施されればよい。コールド・ボックス内流体がその外部に輸送される配管やバージ水素排気口附近は危険区域と考えるべきである。この条件にしたがって、下記の対策を考慮する。

- ① コールドボックス内を減圧排気し、水素と混合されても爆発にくくする。
- ② バージ水素排気口はコールドボックスの高さ以上とし、拡散しやすい設計とする。
- ③ 同ボックス内の機器にはアース設置をする。
- ④ 同ボックス内での漏洩をなくすため、機器配管はできればフランジ止めを溶接止めに改める。
- ⑤ 同ボックス内の機器架台は十分に強度を保つことができるようステンレススチールを使う。
- ⑥ 配管に次の考慮をする。

水素は燃焼が起ると、その火炎温度分布は炎の先端が著しく高温になるので配管は隣接しておくより離した方がよい。曲管の曲率は管外径の5倍以上とすることが望ましい。

- ⑦ 断熱材は不燃性のパーライトが使用される。海外では、ロックウール・ミネラルウールの使用が多い。
- ⑧ 安全弁の位置、噴出口を上方部に向ける。

(6) 緊急時・全加熱・起動時の安全対策

保冷函内機器の修理時にも適用される。

a 同ボックス内の減圧排気設備の不調・停電時

- ① 同ボックスの所々に設備した試料採取口より、酸素の分析をする。（プラントの熱収支の影響がないとして）窒素バージを併行せしめる。
- ② 海外の水素分離プラントで密封式窒素シールを設けている所では、週1回酸素分析を行い、その結果酸素濃度2%を許容限界とする。同ボックス内バージ量はおおよそ容量に対し1:1.2~2程度である。
- ③ 窒素ガス封入装置は緊急保安用であるから、電気関係の事情いかんによらず圧縮機もしくは送風機を運転できるよう配慮する。例えば、窒素関係の電気配線を一般製造関係と切り離す。

b 消火設備

運転中、修理中のいかんによらず、爆発や破裂そして火災を起させる三つの条件すなわち燃料、酸素、そして発火源の排除に全力を尽す設備とする。しかもなお次の消火設備を設置し緊急時にそなえる。

N F P A · N o 5 0 A - 1 9 7 3 第9章に水素火災の消火方式が示されている。消火の基本は大量の放水を隣接機器に行い冷却を充分にし火の粉が入って生ずる火災の拡大を防ぐ。小規模火災は噴霧消火、ドライケミカル消火剤、あるいは窒素ガスまたはスチームによる消火が可能である。同プラントの緊急事態にそなえて火災専用線による電話連絡を可能にしておく。消防車のじん速なる手配ができる組織をあらがじめつくる。

c 防爆壁の設置

危険性の高いプラントにおけると同様に、本プラントにも、必要に応じてその一部対象設備には防爆壁の設置を配慮する。そして爆風圧による周囲への被害を断ち、かつ噴出するガスが上方へ抜けるよう工夫する。鋼板インチ厚さは、12インチ厚さのコンクリート壁に相当するので、適当な厚さのものの使用もよい。

(7) フローシート上の安全に対する考慮

原料ガス中に多量のメタンを不純物として含むので、安全対策上注目する。このガスの爆発範囲は水素よりはるかに狭いが発火点は殆んど水素と変わらない。

- ① できれば、第1熱交換器と第2熱交換器は夫々2本設置し、切換え使用を可能にする。
- ② プラント近傍の機器はできるだけ離して配置し遠隔操作を極力採用する。
- ③ ドレイン溜に上部へ抜けるような安全弁（スプリング式）を設ける。
- ④ 安全弁一式（スプリング式）
同ボックス外に抜けるように第3熱交換器に設置する。
- ⑤ メタンなど凝縮物排気系の複数化

(8) プロセス流体の監視

運転中、シャットダウン、スタートにおいて常に爆発性混合ガスの生成を監視せねば

ならない。

① 分析計および分析機具

微量酸素計、水素分析器、メタン分析器具、窒素分析器、水素、アセチレン検知管一式

(9) パージ・システムの確立

同ボックスは可燃性混合気が生成しないよう減圧排気するか、窒素シールを行っている。断熱剤パーライトが存在すると微小な空間は空気ないし酸素が残り、装置全体が極低温になると液化しないとも限らない。そこで、

① シャットダウンの後、再スタートのとき同ボックス内を窒素パージを行い、完全に酸素を置換する。

② 同ボックス内の各場所で、サンプリングして存在する酸素を分析する。とくに、ベントの部分のガス分析は有効である。

③ スタートのとき、同ボックス内酸素濃度が最高2%程度になったら、窒素パージを停止し、減圧作業または窒素シールを行い同時に冷却を始める。

④ 減圧排気または窒素シールに不調がある場合に備え、計装設備や警報設備をそなえ、かつ連動して、同ボックス内に窒素送気ができるよう配慮する。

⑤ プラントの運転開始において、装置内は窒素パージが実施されるが、常圧より減圧下において、より効果的であり、同ボックス内排気設備を配管系にも使用可能とする。

⑥ パージが完了した後でも、経時変化のためにパージが必ずしも完全でないことがあるので注意する必要がある。送入速度はガスの比重差によって決まるが Ferguson の研究によればどのようなガスで置換する場合も送入速度が $0.1 \text{ m/sec} \sim 1.0 \text{ m/sec}$ を超えないとき混合は起らない。

(10) 断熱材料

米国の水素低温分離プラントの使用実施例調査によると21社中、17社はロックウールまたはミネラルウール、1社はシルクウール、2社はグラスウール、1社はパーライトである。もし、液体酸素と接触して爆発の可能性が生じたとしてもロックウールにおける油の含有量が約4%にならないと爆発しないので、ロックウールは取り扱い易さの為添加してある油は一般に0.3%以下であるよう指導されているので安全である。

(11) 各機器の保安

① 施工上

漏れ対策（機器・配管など）として、フランジ止めを少くし溶接とする。銅の代りにSUSとする。コントロールバルブ附近の接続以外溶接とする。スタートアップに先立ち、耐圧テストを行い、外国ではフレオンを充たし塩素化物分析計で漏れを調べる。鉄板へのパイプ取付けはネジ込み半田付とする。

② 高圧部分の漏れは特に注意する。

例えば、高圧と低圧の熱交においては、耐圧が不十分であると熱交低部に破裂が生じ、その結果爆発波が附近の高圧系を破壊する。このため、事故が大きくなるので、配管の不用意な配置を排除する。

(3) コールドボックス附近はこみ合った場所に設置しないこと。メインテナンス作業に不都合である。機器の運転はできるだけ遠隔操作にする。

(4) 製品水素の送出系より圧縮機への経路においては、望ましくは出口弁を設け、系内への逆流を防ぐよう措置する。このため、緊急遮断も遠隔操作できる配慮とする。

装置一般

装置（製造設備）

装置は常時 24 時間の連続運転を行っているものが殆んどであり、これに耐えるよう、また連続使用をしない機器類でも必要なとき、いつでも動かすことのできる状態にしておき、しかも装置の安全を保証し、この性能をできるだけ高く維持することが重要である。

装置の点検

- (1) 装置、機械、工具及びその他各部分が最良の状態であるよう対策がされているかどうか。
- (2) 製造工程において機器が火災・爆発を起すことのないよう確実に使用されているかどうか。
- (3) 安全保護具、消火施設及び機器が整備され、又正しく使用されているかどうか。
- (4) 通路、床、階段、梯子など安全な状態かどうか。また環境条件、照明、換気、音などが適正な状態であるかどうか。
- (5) 標準作業が安全に実施できるかどうか。

以上の点を一定期間、または毎日注意し、チェックして常に装置の保安に万全を期さなければならない。また装置の運転の状態から、主機及び補機をもたねばならないもの、又予備をもつものと、これをもたないもの、この他故障が生じた場合、いつもその被害の程度が大きいものと、小さくすむものなど設備の重要度に適応した保安の方法を考慮しておかなければならぬ。

(a) 加熱炉

加熱炉等一般に点火を要する機器には、可燃性ガスが常にあることを念頭におき事故防止に努めなければならない。着火に一度失敗したならば、炉内を完全にバージしてから再スタートする。また炉内煉瓦及びキャスタブルの異状の有無、炉の外周の亀裂や炉内外の配管の状態のチェック、炉内ガスの外部漏洩の有無、煙道ダンパーの開閉状況及び一次二次空気入口の点検、バーナーの状態、燃料油の滴下の有無等について点検調整する。

(b) 塔槽類

機器単体ごとの点検項目によってチェックを行う他常に外観の状況、配管及び接手類等からの漏えいの有無、圧力計等の作動に十分注意する。

(c) 热交換器

熱交換器の点検は極めて困難であるが、各熱交の機歴を確実に整理し、それに基いて定期的に点検を行えば、その困難もある程度克服できる。特に腐食性物質を取り扱っている工程又は海水を冷却水として使用しているものは、計算値の腐食率に

のみ頼ることなく、実値の測定を行って記録しておくべきである。

(d) ポンプ・プロワー類

ポンプ・プロワー自体からの漏洩と附属しているモーター、スイッチの故障による着火源からの事故が多い。漏洩に対しては、平常の運転状態を熟知しておき、異状音や漏れなどが生じたとき直ちに措置できる体制及び訓練を行っておくべきである。この他ポンプ、プロワー類はそれ自体の要部、関係ラインのバルブの開閉、計器類の状態を確実に点検しなければならない。

(e) 圧縮機

ポンプ・プロワー類と同様、本体自体の要部、関係ラインのバルブの開閉、計器類の状態を確実に点検しなければならない。又始動時には次の事項について配慮する。

a. 水素ガスの圧縮機においては、長時間停止時又は分解点検時には不燃性ガス等によって運転し、完全に酸素バージを行ってから水素ガスの受入をするようとする。

b. 駆動前には液体の侵入を防止するためドレン切りを細かく行い、再点検する。

またアンローダー、シリンダー等よりのガス漏れは当然のように考えられ、放置されている傾向があるが、例えばそれらの周囲の密閉化による回収方法、漏洩ガス量の検知測定による管理方式を採用してガス漏れ管理をしていくことは、災害の要因防止ばかりでなく、生産コストにも十分な恩恵を与えることができると考える。

更に運転中の圧縮機について留意する事項は

- ① ケーシング内に液が溜ったり、液を吸いこむことのないよう吸入側の圧力、ドラムの液面や作動を点検する。
- ② フレーム油などは定期的に試料を採取して劣化の度合を調べる。
- ③ 付属機器のボルトのゆるみ、サポートのゆるみなどを点検する。
- ④ クランク周りの音響には特に注意しメタルの摩耗、ピンのゆるみなどの早期発見に努める。
- ⑤ 関係配管、フランジなどのゆるみや破損による漏洩点検を常時行う。
- ⑥ 各軸受部に発熱、異常音がないか点検する。
- ⑦ 給油状態、クーラー温度、電流計、段圧を定期的に点検する。

(f) 計器

計器は人間の目であり、手足でもある。従ってその計器に依存される率は大きいので、計器の点検、調整は日時を決めて、常に正常である保証をとておく必要がある。

わが国における高圧ガス取締法によれば、高圧ガス設備の具備すべき条件として

- (1) 事業所の境界線を明示し、見やすい警戒標を掲げる。
- (2) それぞれ一定の保安距離をとる。
- (3) 外面から火気を取扱う施設に対し、8m以上の距離をとる。また他の可燃性高

圧ガス設備と 5 m 以上酸素の高圧ガス設備と 10 m 以上の距離をとる。

- (4) 水素の貯槽（300 m³ 以上）は他の可燃性ガス又は酸素の貯槽に対し、1 m 以上又は、それらの貯槽の最大直径の和の $\frac{1}{4}$ 以上の距離をとる。
- (5) 水素の貯槽には、赤色塗装をするか、名称を見やすく朱書する。
- (6) 設備は、気密な構造とする。
- (7) 設備は、常用圧力の 1.5 倍以上の耐圧試験及び常用の圧力以上での気密試験に合格したものでなければならない。また常用圧力の 2 倍以上で降伏を起こさない肉厚のものとする。
- (8) 使用材料は、温度、圧力、性状に応じた適切なものとする。
- (9) 基礎は、不等沈下等により有害な歪みを生じないようにし、且つ 100 m³ 以上の貯槽の支柱は同一の基礎に緊結する。
- (10) 設備には、温度計、圧力計を設け、それぞれ常用の温度又は許容圧力を超えた場合に復元できる措置をする。
- (11) 許容圧力以下に戻す安全弁、破裂板には放出管を設け、その高さは地上 5 m、又は貯槽頂部から 2 m の高さのいずれか高い位置で、周囲に着火源のない場所を選ぶ。
- (12) 電気設備は、防爆性能を有する構造のものとする。
- (13) 設備の自動制御装置、散水装置、防消火設備、冷却水ポンプ、非常用照明設備等は、保安電力を保有させる。
- (14) 静電気除去の措置を講ずる。
- (15) 防消火設備を設ける。
- (16) バルブ又はコックには、誤操作防止のため開閉方向、流体の種類及び方向、操作足場、必要な照度の確保を行う。
- (17) 安全弁又は逃し弁の元弁は、これらの修理等特に必要な場合以外は全開としておく。
- (18) 水素中の酸素容量が、全容量の 2 % 以上のもの又は酸素中の水素容量が、全容量の 2 % 以上のものは圧縮してはならない。
- (19) 圧縮水素を継目なし容器に充填するときは、予めその容器を音響検査をし、音響不良のものは内部検査をして、内部に腐食、異物等のあるときはその容器に充填しないなどが法で規制されているのが実態である。

1 . 3 . 5 貯 藏

水素ガスを貯蔵する方法として、普通に行われている方法は次の二つであろう。

- (1) 高圧で容器に充填する — ボンベ、カードル等
- (2) 貯槽に入れる — 加圧式、常圧式がある。

これらのうち使用圧力が 10 kg/cm²G (35 °C 基準) を超えるものはわが国の高圧ガス取締法の、又 2 kg/cm²G から 10 kg/cm²G 未満のものは（容量によるが殆どのものは）わが国の労働安全規則による第二種圧力容器のそれぞれ適用をうけ、それらに従って設計製作、

耐圧検査、漏洩検査等が実施される。尚 $2 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 未満の低圧貯槽、例えば水封式ガスホルダー等による貯蔵は可燃物として地方条例で規制されている。

高圧ガス取締法の適用を受けるものは、貯蔵に関してわが国のも同法により規制されているが、同法適用外のものは消防法による可燃物として市条例等により一定の貯蔵量を越えるものは規制をうけている現状である。

以下これらわが国の法令の現状と米国での法規等についてまとめてみる。なおわが国の高圧ガス取締法の貯蔵に関するものを後記に示した。

(1) 貯蔵量による規制

水素はわが国の高圧ガス取締法により特定高圧ガスに指定されており、これによれば貯蔵量 300 m^3 以上を貯蔵する場合は、都道府県知事の許可を得た貯蔵所に貯蔵せねばならない。この貯蔵所は次項の保安距離等の制約が存在する。

尚、アメリカの CGA パンフレット (G-5) の中には主として消費側に対する規制として、酸素ボンベと共に熔接、熔断用として使用するもので建家内に貯蔵できる総量は、現に使用中又は使用のために接続中のものを除いて $2,000 \text{ Cu ft}$ (56.6 m^3) 以下でなければならないとされ、これを越えるものは N F P A^{*} 規準 No. 51 に適合した特定建家又は隔離室に貯蔵するか、屋外に貯蔵するよう規定されている。(※ National Fire Protection Association 2-11 参照)

尚上記のわが国の高圧ガス取締法の貯蔵量の算出に当っては 30 m 以内に貯蔵してある他の可燃性ガスの量も合算される。

わが国の高圧ガス取締法の適用外の貯蔵については、前記の通り消防法による地方条例の適用を受けている。

尚、高圧ガスや消防法の適用を受けない量の貯槽に当っても、当然法に準じて以下の諸注意は充分にまもるべきものと考えられる。

(2) 保安距離

わが国の高圧ガス取締法により、貯蔵が規制される場合には第一種及び第二種保安設備に対して、それぞれに所定の保安距離をとるよう規定されている。又、製造側での容器置場からの保安距離も置場面積により決められている。いづれの場合も最大貯蔵量でも 30 m の保安距離があればよいことになる。

尚米国の CGA (5-1) の消費側での基準には、各々状況及び対象物によって、その保安距離が細かく定められている。表 3 に示したものは、系全体の水素量（この規定では供給高圧容器に接続された消費系に滞留する量で、供給高圧容器の量は含まない）に応じた屋外の対象物までにとるべき最小（保安）距離が示されている。（原文は距離が ft で示されているが、m に換算して示す。）

表3 水素量に応じた保安距離 (CGAより単位 ft → m 換算)

屋外の対象物の種類	水素システムの量		
	85m³以下	85~430m³	430m³以上
1. 建家又は構築物	木造構築物※	3	7.5
	不燃構造又は通常建物※	0	3
	耐火構造※	0	0
2. 壁の開口部	水素システム頭上にかかるない開口	3	3
	水素システム頭上にかかる開口	7.5	7.5
3. 地上の可燃液体	0~3,800ℓ	3	7.5
	3,800ℓを越えるもの	7.5	15
4. 地下の可燃液体	タンク	3	3
	0~3,800ℓ タンクの排出又は充填口	7.5	7.5
5. 地下の可燃液体	タンク	6	6
	3,800ℓを越えるもの タンクの排出又は充填口	7.5	7.5
6. 可燃性ガス貯槽	容量 0~430m³	3	7.5
	高圧又は低圧 容量 430m³を越えるもの	7.5	15
7. 酸素貯槽	100m³以下	N F P A № 51, 「熔接及び熔断用ガスシステム」を参照 N F P A № 566, 「消費設備での大量酸素システム」を参照	
	100m³を越えるもの		
8. 速燃性固体 例えは通常の木材, かんなくず, 紙	15	15	15
9. 遅燃性固体 例えは重質木材, 石炭など	7.5	7.5	7.5
10. 火及び類似の着火源	7.5	7.5	7.5
11. 換気ないし空調用の空圧機の吸入又は取入口	15	15	15
12. 人の密集地域※※※	7.5	15	15
13. 歩道	4.5	4.5	4.5
14. 隣接して蓄積しうる物体の境界	1.5	1.5	1.5

※ N F P A № 220 Standard Types of Building Construction for definition of various types of construction を参照のこと。

※※ 面している当該構築物の側壁の高さの 1/2 を下廻らぬ距離。

※※※ 事務所, 食堂, ロッカー室, タイムレコーダーの設置してある場所及び集会所のような人の密集地域。

(3) 周囲状況

貯蔵されている状態, 周囲状況についての規制(日本国内では高圧ガス取締法, 米国では CGA, N F P A 等による)としては, 比較的常識的な注意が多い。以下に各項目

毎に記す。

酸化性ガスとの同時貯蔵の禁止

酸素、塩素のような酸化性ガスとの同時貯蔵禁止

他の可燃性ガスとの同時貯蔵

従来、他の可燃性ガスとの同時又は近接しての貯蔵については、貯槽では他の可燃ガス若くは酸素貯槽と少くとも 1 m 又は両貯槽の最大直径の和の $\frac{1}{4}$ のいづれか大きい方の値をとることが決められている。又貯蔵は前記の如く 30 m 以内に存在するものの量を合算して貯蔵容量とすればよく、特に規制されていなかった。然し今回わが国の法改正（1975年）により、同時貯蔵の間に隔壁を設ける等の制約が設けられた。

(4) 通風、換気

貯蔵は必ずしも通風、換気の良いところに限り、密閉室や地下室等は絶対にさけること。可燃物、着火源の排除

わが国の高圧ガス取締法によれば貯槽の場合、周囲 2 m 以内に火気（5 m 以内は火気使用禁止）又は引火性若くは発火性の物質を置かないこと及び火気を取扱う施設に対し 8 m 以上の距離をとること。又容器の近くにガソリン、油、ボロなどの燃えやすいものを置かない。又電線、アース線の近くに置かない。等の注意があげられる。

米国 C G A G-5-1 では貯蔵している他の可燃物又は火、通常の電気設備、その他着火源から約 8 m 離すよう、又他の可燃物貯槽より 15 m 離すよう決められている。

(5) 標識の掲示

貯蔵場所には目につき易い場所に「火気厳禁」、「無断立入禁止」、「水素ガス」等の警戒標識を掲げる。

極端な環境条件への対策

容器の場合に戸外に貯蔵してもよいが、以下に記すような極端な環境条件に対する充分な対策が必要である。

- (a) 高温、温度上昇 — 直射光や高温炉等の熱源をさける。（高圧ガスでは 35 °C 以下、CGA では 54 °C 以下に保つよう規定）覆いをする際は換気に注意。
- (b) 氷雪 — 冬期、氷雪が直接当らないこと。
- (c) 静電気等 — 異常乾燥時は静電気等により自然着火の危険があるので充分考慮しておこう。
- (d) 容器の防錆、防食 — 長期間、湿気や腐食性薬品の蒸気等で錆びることがないよう注意。

転倒等の防止対策

容器は転落、転倒および衝撃を防止する措置を講じる。又キャップは出来るだけ覆せること。

尚、容器の貯蔵に際しては、空容器はその旨明記して充てん容器と区別する、等の諸注意があげられる。

わが国では 300 m³ 以上の水素ガスを貯蔵する貯蔵所は以下の基準に従うもので、都

道府県知事の許可を得ること。

- 1) 所定の保安距離をとること。
- 2) 厚さ 12 cm 以上の鉄筋コンクリート造又はこれと同等以上の障壁を設ける。
- 3) 不燃材の材料を使用した軽量の屋根を設ける。
- 4) 水素が漏洩したとき滞留しない構造とする。
- 5) 見やすい場所に警戒標識を設ける。
- 6) 照明等電気設備は防爆構造とする。
- 7) 万一の火災発生に備え、消防設備、冷却用散水設備を設ける。

(6) 保守、点検等

特々貯槽について、修理または清掃をするときは、あらかじめその内部を不活性ガス等で置換すること。

尚、漏洩が発生した時の措置については、弁で閉止出来る部分は速かに閉める。着火しないよう充分注意する。水素の加圧状態で増締め等はせず水素を充分バージした後で修理する。元弁より貯蔵側の場合なるべく安全な所ですみやかに放出する。

(7) 緊急廃棄

現在、わが国のコンビナート等保安規則等では製造設備については火災等の緊急時の廃棄について規定されているが、貯蔵に関しては決められていないようである。

前記の他の可燃物や酸素貯槽との所定距離を考えた時、火災時等は緊急廃棄できることが望ましいが、ベントスタックでは、逆に爆発範囲に入つて災害を拡大するおそれもあるので、フレヤースタックかむしろ大量廃棄に適するバーンポンドが考えられるが、設備的に大がかりとなる欠点があり、要検討課題と思う。

(8) 事故例

貯蔵中の事故としては、ガス漏れが発生し、着火し火災を起した等が 2 - 3 件ある（日本の防災指針）。いづれも高圧からいきなり噴気して静電気等で着火したようだが、先の貯蔵の技術上の基準をまもれば、災害の発生を未然に防止又は最少限に被害をくい止めることができると考えられる。

又、外国の例 (M. C. A. Accidents case Histories 2 [723], 66, ('66)) でボンベから急激に水素が噴出して、研究所内の人々が避難したことがあったが、この原因は保護キャップと瓶弁のハンドルとの間隙が少なすぎたため、保護キャップを廻した時、キャップ内壁が接してハンドルをまわして開いたためと分った。対策としてキャップ内とバルブハンドル間隙を十分とするように設計・製作するのがよい。

貯蔵についてわが国では次のように規定されているので記す。

- 1) 容器置場は明示され、見やすいように警戒標を掲げる。またその外面から一定以上の保安距離をとる。
- 2) 充填容器の容器置場は、不燃性又は難燃性の材料の軽量屋根とする。
- 3) 容器置場は、水素ガスが漏洩したとき滞留しない構造とする。また消防設備を設置する。
- 4) 充填容器と残ガス容器は区分して、容器置場におく。

- 5) 容器置場の周囲 2 m 以内には、火気又は引火性若しくは発火性の物を置かない。
- 6) 充填容器は、常に温度 40 °C 以下に保持する。
- 7) 充填容器等は、転落、転倒等による衝撃及びバルブの損傷防止の措置を講じる他、粗暴な取扱いをしない。
- 8) 容器置場の床面は平らなコンクリート造りとし、且つ地盤面以上とする。また上部及び下部に換気口を設ける。
- 9) 電気設備は、防爆性能を有する構造のものとする。
- 10) 容器置場は、散水冷却装置を設ける他、その操作は非常時安全な位置で行えるようにする。
- 11) 毒性ガス又は酸素の容器と水素ガス容器を同一容器置場に貯蔵する場合は、不燃性の壁を設けて区分する。
- 12) 容器置場内には温度計を備え、必要に応じて温度を測定し、置場内の温度を 40 °C 以下に保持する。
- 13) 貯蔵施設内の水素ガス漏洩について注意を払い、漏洩を発見したら、直ちに適切な措置をとる。
- 14) 貯蔵施設の管理責任者を定め、保安について監督すると共に、その氏名を容器置場の入口に掲示する。
- 15) 災害の発生等非常事態に際して、適切な措置がとれるよう、保安体制を確保すると共に、適宜教育訓練を実施しておく。
- 16) 夏期、戸外に置いてある容器は、直射日光を受けることのないように日覆をかける。
- 17) 電線又は電気装置のアース線の近くに容器を貯蔵しない。又暖房装置、その他の熱源の近くに容器を置かない。
- 18) 空容器（残ガス容器）のバルブは必ず閉めておく。
- 19) 貯槽の修理又は清掃をするときは、予め作業計画、責任者を定め、その責任者の監督のもとに行う。又槽内は予め不活性ガス等で置換をして危険防止を計り、更に内部に作業員が立入る場合は充分空気で再置換をする。その他当該貯槽への漏洩、逆流等の防止のための縁切り措置を行う。修理が終了したときは、当該貯槽に漏洩のないことを確認した後に貯蔵を行う。

1 . 3 . 6 輸送（移送を含む）

輸送方式は大別すると『圧力容器による供給（ポンベ・ガードル・トレーラー・貨車による供給）および配管供給（工場構内に施工、設備した配管網による集中供給）』である。なお、輸送の対象はガスとする。

(1) 圧力容器による供給

容器の移動、運搬中に発生する事故を未然に防止して安全を確保するため、「鋼製容器単体の移動・運搬」と「トラックによる移動、運搬」に分けて本項を構成する。安全の確保の基本は大要他の高圧ガス容器の取扱いと同様であるが、他の可燃性圧縮ガスの取扱いの注意のほかに、特別な注意事項として『他の容器の場合と異り、水素容器はバ

ルブを調整器や集合管に接続する前に、ガス噴出音がするほど聞くのは好ましくはない。（水素の自然発火の防止）”さらには“漏洩のある水素容器に関して、バルブをしてもバルブから漏る場合は、容器を注意深く安全な場所に運び出し着火源から離し着火の危険性を回避する。バルブまたは安全装置が不良であるということが分るように札をつけ、直ちに責任者に連絡してその指示を受ける。（漏れた水素は明確な着火源がなくとも引火する可能性がある。）”

(2) 配管による供給

1. 配管類、フィッティング類は水素ガスに最適なもので、かつ使用圧力・温度に適当するものであること。
2. 配管の接続は熔接、ろう付けによるか乃至はフランジ、ネジ、ソケット、高圧接手によるものとする。ガスケットおよびネジ類の使用には水素用として適当なものを選定すること。
3. バルブ、計器、調整器およびその他の付属品類は水素用を選定すること。かつ入手容易であること。物理的な損傷や外部よりのいたずらを保護できること。
4. 大量消費において、自動制御の圧力調整装置を設け、必要に応じて、圧力警報装置も設ける。
5. 配管には、不活性ガスの導入口、排出口、あるいはガス排出弁、安全装置を設ける。
6. その他基準となる項目
 - 1) 配管設備まわりに可燃物を堆積しない。
 - 2) 第3者の立入、火気使用などに対する注意。
 - 3) 適切なる電気設備
 - 4) 配管内水素ガス温度に対する注意 40 °C
 - 5) 配管設置場所に対する注意
 - ① 公道または人の多数集合する場所の付近ー
 - ② 地下埋設ー
 - ③ 法令で定められた規定、試験に合格したもの
 - ④ 温度変化に基く長さの変化の安全を配慮

輸送（移動）に関するわが国の高圧ガス取締法を示すと

(3) 車両に積載した容器による移動

- 1) 車両の見やすい位置に警戒標を掲げる。その取付位置は運転台屋根又は鳥居の上とし、後面取付位置は車体後部とする。但し前面標識を前述の場所に取付けられない車両は、前面の見易い場所とする。また大きさは運転台屋根又は鳥居の上に掲げるものにあっては、横寸法を車幅の30%以上、縦寸法を横寸法の1/6以上の長方形とし、それ以外の標語は600cm以上の面積をもつ長方形とする。これらの標語の文字は高圧ガス、材料は鋼板、色彩としては地色を黒とし、文字を黄色の夜光塗料で明示する。
- 2) 車両及び容器について次の事項を確認する。
 - Ⓐ 容器本体と車両との結束又は固定が十分であるか。
 - Ⓑ バルブ、安全弁及び圧力計取付部等に漏洩がないか。

- ④ 充填後にガスの漏洩がないか。
- ⑤ 非常用工具、保護具、資材薬剤類及び消火器が正常に使用できる状態であるか。
- ⑥ ガス名の表示、容器の再検査期限及び標語類の確認。
- ⑦ 容器に保護キャップが確実に取りつけられているか。
- ⑧ 容器を横積みするときは、横崩れに対し十分な歯止めをし、且つアオリ板を越えて露出した容器がある場合は、確実にロープ掛けを実施し、転落を防止する。なお横積みについては容器の軸心と路線と直角の方向に容器弁を進行方向に対して左側に向けて積む。但し車両の関係により容器の軸心と路線と平行に積載するときは、容器弁を進行方向と逆方向に向け、荷台より出ないようにする。
- ⑨ 酸素ガス容器と混載するときは、仕切板を置いてはつきり区別するのが望ましいが、止む得ない場合は、酸素ガス容器の容器弁の向きを水素ガス容器の容器弁の向きと反対方向にする。
- ⑩ 容器を縦積みするときは、確実にロープ掛けを実施し、転落転倒を防止する。
- ⑪ 充填容器等は、その温度を常に40℃以下に保持する。炎天下で移動するときは必ず日覆をする。
- ⑫ 車両によらないで、移動する場合は専用の運搬具を使用する。

(4) 移動の基準

- 1) 運送車は、道路交通法を厳守すると共に、次の点に留意する。
 - ① 圧縮水素ガスの容積300m³以上を移動するときは高圧ガス移動監視者が運送に当たる。容積300m³以下の圧縮水素ガスを運送するときは、高圧ガス作業主任者免状、高圧ガス販売主任者免状を有する者又は運送指導員が行なう教育を受け、且つ事業主が適当と認めた者が当たる。（以下運送員といふ。）
 - ② 圧縮水素ガス300m³以上の移動に際しては次の事項を厳守する。
 - (a) 危険な状態又は事故発生に備え、荷送入への連絡措置、防災活動の応援を受けるための措置、その他災害の発生または拡大防止のために必要な措置を講じておく。
 - (b) 移動計画書の管轄官庁への提出と確認を事前に受けておく。（内容変更の場合も同じ）
 - (c) 移動計画書は、移動中必ず携帯する。
 - (d) 200kmの距離を越えて移動するときは、交替要員を同乗させる。
 - ③ 運送計画は、余裕ある運行のできる内容とする。
 - ④ 運行には安全第一を旨とする。そのためには運転者は安全確実に運転できる体調を保持するため、必要な場合には、休息、仮眠をとり、または交替する。
 - ⑤ 通常の運転経路をできる限り変更しない。
 - ⑥ 高速道路を運行する場合には、速度感が鈍って実際の速度以下に感じ勝ちがあるので制限速度を守る。
 - ⑦ 運送員が止むえず車両から離れる場合でも、車両に対して常に目の届く範囲にいる。

- ⑨ 繁華街又は人混みを避けて運行する。
- ⑩ 適宜安全な場所に駐車して、搭載機器、圧力計、バルブ及配管類を点検する。
- ⑪ ガード下を通過するときは、ガードの高さに注意し、車両上部が、ガード下に接触するおそれがあるときは、他の道へ迂回する。
- ⑫ 運送途上駐車するときは、第1種又は第2種保安物件より15m以上離れて駐車する。但し圧縮水素ガスの容積が300m³以下の場合はこの限りでない。
- ⑬ 路上に駐車する場合は、交通量が少なく付近で火気を使用していない安全で地盤のよい場所をえらぶ。
- ⑭ 圧縮水素ガス300m³以上を積載している場合には貯蔵所の許可を受けたところ以外に2時間以上駐車してはならないと法で規制されている。わが国においては高圧ガスのポンベのみを運搬するための専用車は皆無に近いといってよい状態であるからポンベを運搬する車はトラックであればどのような車種であってもよい。ただ車体に高圧ガスの表示をすればポンベの運搬が可能である。しかし、現在、ポンベの運搬のためにのみの専用の運搬車の設計と製作が望まれている。これは移動についての一つの問題点をあげたのであるが、その他高圧ガスの移動について検討すべき事項が多いようと思われる。

1.3.7 漏洩

本報告の文献の項で紹介されたNASA SP 5092のHydrogen Leak and Fire Detection（水素ガスのリークと火炎検知）に関する報告書はリークについての考察としては過去のそれに比して注目に値する。なんとなれば水素の性質を利用した検知機具の開発と水素の火炎をとらえた検知方法について述べているからである。従来ももちろんそのような考え方で検知機器は開発されたものであるが、しかし石鹼水による泡検知法や音による漏えい検知法などは水素だけに適したリーク検知方法でなく、その他の漏洩に対しても実際に使用できるものであった。また可燃性とか支燃性とかいうガスの性質の分類に応じた検知機器が開発されている。たとえば可燃性ガスであればどの種の可燃性ガスの漏洩の検知や危険性を予知できる機器である。

しかしガスそれぞれの特性をつかまえた検知器となると少い。たとえば酸素ガスの磁性を利用した検知機器というようにそのガス個別の特性をとらえた検知機器となるとそのような検知機器は少い。NASAは水素だけの特性をとらえた検知機器の開発に努力をしたというのである。

さて水素の性質を利用してリークをつかまえることを考える前にここではもうすこし水素といふものについて全般的な考察をくわえてみる必要がある。以下それについて述べる。本年までに本委員会が蒐集した資料を現在検討中であるが、そのうちに水素を安全に取扱うために重要な考え方をしめした内容のものがある。それらを引用しながら水素のリークの問題などにふれて見たい。

各種の条件での水素ガスの噴出、漏洩が予想されるその状況は一定していない。したがって水素ガスの漏洩の検知にはあらゆる状況を予測して、対処しなければならない。しか

も早急に漏洩を知らないと火災爆発に発展する恐れがある。ゆえに検知器の検知部の応答の早いことが要求される。しかも検知部は設置場所における温度、湿度、粉塵、ヒューム、ミスト、などに汚染されることもあるし、かつ定置式とポータブル式でも、条件はかわってくる。そのうえ使いやすく、保守しやすいことが必要条件である。現在わが国で使用されているガス検知・警報装置は接触燃焼法、感知ガス半導体法などである。これらは水素ガスのみならず可燃性ガス全部に使用できる万能型といつてよい。

さて水素は今日液体、気体のいずれを問わず工業的に広く利用されている。しかしながらその特異な燃焼性は、その取扱中に多くの災害事故を発生している。

この事故の原因の1つに水素の炎が屋間は特にほとんどといつてよくらい見えないことがある。燃えていることが見えないことは事故を大きくする原因の1つである。そのため水素の火災発生のときにも音響による検知方法にとよらざるを得なかつた。これは現在でもほとんどの工業で今なおとられている検知方法である。

しかし水素工業があらたな面で発達をしだしてから水素を取扱う上での危害予防手段も多く開発されてきて、水素の燃焼炎や漏洩の検知手段についても研究が行なわれつつあることが文献よりうかがわれる。特にアメリカでは宇宙開発に液体ロケットの燃料として水素が使用されるため政府機関や水素の工業的な消費、製造業者や検知器メーカーや諸研究機関でその改善にかかる開発研究が行われていることが諸報告によりまた情報より入手できた。たしかにここ数十年前までは水素は主として次のような方面に用いられていた。すなわち実験用、気球用、硬化油用、アンモニア合成用等であった。液体水素に至っては研究室等で貴重品に類するといつてよいほどくわづか使用されていただけであった。しかしながら今日では水素は石油精製関係、水添関係、溶接やロウ付け、発電機や原子炉関係の冷却用、化学工業の各方面で使われている。液体水素は超低温関係の研究や核物理学の研究に使われているし、核燃料への開発へとますます広範囲な用途を持つてゐると思われる。宇宙工学の発展はロケット推進剤としての液体水素の大量生産と需要をひっぱり出した。さらに将来エネルギー貯蔵や電気化学分野にも大きい期待がもたれつつある。

これら水素を活用するあらゆる方面で一番問題となるのはその使用上の取扱いや貯蔵面、運送面において発生するであろう危険性の問題である。水素にかかる事故は今までの事故例から解析すると負傷者0から数十人の死傷者、装置の破壊皆無より大きな二次災害を起こしたより強度の高い破壊に至るまで大小さまざまである。しかもなお依然として事故はあとを絶たない。

これは水素は非常に漏れやすいし、空気と容易に爆発範囲を形成する混合ガスになるまじりかたをする。また燃えやすいためである。水素がその漏れ口で燃えている場合、その炎はほとんど見えない。このためそれに気付かずにその炎にふれたり、また熱せられた物に触れたりして火傷を負うことがしばしばあるし、火災が大きくなつてから気付くこともある。文献によると1937年の飛行船のヒンデンブルグ号の水素事故による慘事はまさに劇的なものであり、これが水素を危険なものとして世界中に今にいたるまで周知させたといつてよいのではなかろうか。それは水素を取扱ううえにとつて良かつたか悪かつたかは別として。

水素ガスが爆発、火災その他の危険な状態になる前に検知する手段とか、水素の火炎をすばやく見つける手段は大きな損害を予防するために必要なことである。

一般にこのようなときの検知の方法は水素ガスや火炎の物理的性質に基いたものでありかつ検体や検知の手段についていろいろな多様性を持つことが必要なことである。今日いろいろな有効な検知器が出ており、またさらに発達しつつあるが、しかしながら感ずる万能型の可燃性ガス検知器は水素の漏えいの検知、火炎の検知のとき以外、煙など—それが事故につながらないようなものである—で感知することがしばしばある。そのたびに従業員がかけずりまわされる欠点がある。

水素の専用の検知器を開発するためには、アメリカの例をとるとまず調査である。それには情報源、適切な文献類の検討、水素の漏えい、火炎について実際に経験した人たちの証言、そういう実際問題について、いろいろなユーザやメーカーについて直接意見をきいたりすること、さらに水素を取扱っているいろいろな施設グループ、検知器メーカーの協力を求めていることが検知器開発のきめ手となっているようである。

NASA SP 5092 にはアメリカの調査したそれら会社などのリストが掲げられている。参考にどのような会社がリストアップされたかそのうちのいくつかをあげて参考に供したい。

Bureau of mines, Explosion Research Center — Pittsburgh, Pa Lewis Research Center — Cleveland, Ohio North American Rock Well Corporation Rocketdyne Division — Canoga Park Calif.

Standard oil Company of California — Richmond, Calif Proctor and Gamble Company Port Ivory Plant — Staten Island, N.Y.

Union Carbide Corporation Linde Division — Sacramento Calif.

Dow Chemical Company — Midland, Mich. Princeton Pennsylvania Accelerator — Princeton N.J.

Shell oil Company Martinez Refinery — Martinez, Calif.

Hercules Powder Company — Salt Lake City Utah.

水素のリークの問題の解決というかアプローチというか、そのような作業や努力をすることは水素の取扱の安全性への手がかりであると思う。また今后水素取扱に関する諸問題のうちの重要な部門であろう。

1 . 3 . 8 火災・消火設備

わが国では運搬中の火災に対して高圧ガス取締法でこまかく規定しているので以下にそれを示し、今後の参考に供したい。

- (1) 運送車は、検査済^{*}の消火器を装備し、1ヶ月に1回以上点検して異状のないことを確認する。

また消火器は、運送員が速かに使用できる個所に装備する。

* 検定済とは、国家検定、国家検定及び日本損害保険協会検定済のこという。

(2) 消火器の種類及び設備容量は次の通りである。

道路運送車輌の保安基準（昭和45.6.12付官報公布）によれば150kg以上の高圧ガス（可燃性ガス及び酸素に限る）には、3.5kg以上の粉末消火器を備えつけることになった。但し軽自動車以下の運送車は1.8kg以上の粉末消火器でよい。

(1) 事故発生時の緊急措置

- 1) 運送車に積載してある圧縮水素ガスによって事故が発生したときは、事故の状況、高圧ガスの種類に応じて適切な措置をとらなければならない。
- 2) 運送員が運送途上事故に遭遇したときに、とるべき基本的な処置について、ポンベの運送と継目無長尺容器による大量運送とに大別して少量漏洩、大量漏洩、周囲の火災及び車両又はガス自体の火災等に区別しての適切な処置を次に掲げる。

① ポンベ

(a) 少量漏洩

- 発生個所……容器弁、安全弁
- 運送車中心の対策……
 1. 容器弁又は安全弁を静かに締めする。
 2. 漏洩が止まらない場合は所属充填所へその旨明示して返却する。
 3. 漏洩処理のため車両を移動する場合は、人家、ガソリンスタンド等を避け火気のない安全な場所で行なう。

(b) 大量漏洩

- 発生個所……安全弁、容器弁損傷
- 運送車中心の対策……
 1. 人家、ガソリンスタンド等を避け、火気のない安全な通風のよい場所に停車し、消火器等を用意する。
 2. 後続車の追突又は火気の近づくこと等に注意する。
 3. 噴出方向の火気に注意する。
- 付近住民及び通行人対策……
 1. 付近の火気使用を禁止する。
 2. 容器暴走の危険があるので、容器底部の方向から退避させる。

(c) 周囲火災

- 運送車中心の対策……
 1. 車両を安全な場所に移動する。
 2. 移動が不可能な場合は、消防署員に「可燃性の高圧ガスであることを知らせ、遮蔽物を利用しての大量注水を依頼する。
- 住民対策及び通行人対策……近よらせない。

(d) 車両又はガス自体の火災

- 運送車中心の対策……
 1. 初期消火につとめる。
 2. 消火困難なときは、消防署、警察署、所属充填所へ連絡して指示を受ける。

- ・付近住民及び通行人対策……状況により退避させる。

(2) 継目無長尺容器

(a) 少量漏洩

- ・発生個所……弁類、安全弁、接手
- ・運送車中心の対策……バラ容器運送の項に準ずる。

(b) 大量漏洩

- ・発生個所……安全弁、接手、パイプ
- ・運送車中心の対策……

1. 増締めができない場合は付近の火気に注意しながら内部のガスを放出する。
2. 消防署、警察署、所属充填所へ連絡して指示を受ける。
3. その他はバラ容器の項に準ずる。

- ・付近住民及び通行人対策……

1. 近よらせない。
2. 付近の火気使用を禁止する。

(c) 周囲火災

- ・運送車中心の対策……バラ容器の項に準ずる。

(d) 車両又はガス自体の火災

- ・運送車中心の対策……
 1. 初期消火につとめる。
 2. 消防署、警察署、所属充填所へ連絡して、その指示を受ける。
 3. 着火個所を明確に発見して、その部分に消火剤を集中する。
 4. 着火時に、充填弁、放出弁を開いてはならない。

(2) 消火のための組織

関連するプラントとの組織上のつながりが良いものであること、関連した貯蔵、輸送などの管理においても防火、消火について最も効果的に動ける機構であること。

消防担当者はこの作業に従事するよう任命されるべきであるが、必ずしも専従者の必要はない。

(3) 防火と消火の組織の理念

火災の発生を防ぐあらゆる手段が講ぜられなければならず、そして万一火災発生の場合は、予め計画された消火作業を直ちに行なえるようにすべきである。安全で効果ある消火作業は良好な組織と計画によるものであるとされている。

(4) 消火に関する業務

個々のプラントおよびその周辺の消火についての必要な事項について、それらに適した規定を予め作製しておくこと。消防担当者の責任範囲と義務範囲をきめておくこと。その規定には従業員の消火訓練の計画、消火の実施方法、すべての消火装置、消火器、消火用具（砂、消火用泡剤など）の使用方法についての訓練の実施も計画すること、プラントについてよく知っている人への連絡方法や地元消防署への連絡についても規定すること、消防署との連絡をよくすることは消火に対する適切なる助言が得られるし、火

災発生の危険性を実際に減少することができる。そのためには予め消防署とよく連絡し、よく調整しておくことである。

消防担当者は消火栓が地区消防署で使用している消防機器に適合していることを確認しなければならない。消防担当者に対する技術助言者は任命され、その職務を規定されなければならない。

工場の略図もしくは図面に火災警報器、自動火災報知器、避難路、救助具、安全器具、消火器具、消火に関する自動制御の位置を記入しておくこと。

着用する防護衣と使用する器具に関する保安事項は規定されなければならない。

特殊あるいは未知の異常な危険性については指示し説明をしておくこと。

1.3.9 保安管理技術

- ① 水素設備の運転操作に係る指示類についてはその明確なものを操作室に置いておくようとする。
- ② 水素設備の各々は所定の指示により年1回点検と保守を行うようとする。
- ③ 保護壁あるいは屋根材料は不燃性材料で囲われた場所は適当な換気をする法で定めた保安距離を充たさない場所では決められた防爆電気設備、独立した家屋は不燃構造、出入しやすい構造、排気口の位置、爆発ペントの能力・位置、壁の適切な設置、爆圧に対処した構造、加熱源（スチーム、温水など）の指定、防爆電気設備にする。
建屋の一部または建屋に隣接する部屋での安全設計は『独立した家屋』に準ずる仕様にする。ただし火災に対し一定時間耐久性を持たせる。
- ④ 静電気対策として、接地の採用、必要に応じ電導床とする。
- ⑤ 外部衝撃が着火エネルギーとなるが、工具はスパーク発生につながるのでCu-Be合金の使用。
- ⑥ 点検・補修・調整は規定に従う。
- ⑦ 水素は毒性を有しないが、閉鎖した場所では水素が漏れ、酸素濃度が21%以下に低下すると窒息の危険がある。
- ⑧ 水素火災は爆発、再着火の性質が強いので、消火よりむしろ水素源を止めることである。隣接の機器に対し大量の放水を行い冷却し延焼防止を計る。

火災が小規模な場合、ドライケミカル消火剤・炭酸ガス・窒素ガス・スチームで消火できる。当然ながら、消防貯水槽はその量・圧力を消火に充分とする。

水素火炎は目に見えないから熱線検知が適している。

(1) 火炎防止装置

燃えている気体混合物を冷やすことによって火災を防止しようとする装置は発火温度を下げることを目的としている。このためには、火炎が伝播する前に伝ばに必要な熱量を冷たい物質の表面でうばう必要がある。火炎は水素一空気混合物中を高速で移動するため、1たび発火すると消火は非常に困難となる。2つの冷たい物質の表面の間で火炎を伝ばさるととき、表面間がわずか0.002インチ離れていると火炎は伝ばしてしまう。もし、気体混合物が圧力下にあれば、冷却表面間の距離をさらに小さくしないと火炎は

伝ばする。今のところ、水素用の良好な火炎防止装置は知られていない。

水素火炎を防止しようとするよりも、可燃性混合物の形成及び点火源の除去を目指して設計されるべきである。特殊な状況下では、火炎が水素の存在する配管を通って広がるのを防ぐために、水シールが使われることがある。しかし、流れが波をうつとシールがからになり、空気が入り込んで水素と混合する可能性があるので、水シールの使用は注意深く検査する必要がある。水シールの使用は、もし使用していなければ存在しないはずの危険性を生じさせることになる。

(a) 接 地

水素システムのタンク、配管類は、接地される必要がある。この場合、湿潤土壌の地下深くに打ちこまれた金属のくいに溶接、ポンディング等の方法により取り付けられねばならない。土壌が軽く多孔質の場所では「くい」の代りにワイヤーの鉄格子を使用すればよいという。

(b) 換 気

最も簡単な方法はすべての空気を置きかえるために、全系統を数回窒素で満す方法である。この方法により、すべての空気を追い出すためには、全配管に充分窒素を流すように注意する必要がある。窒素を入れた後で低圧に引く操作を行い、これを窒素を入れるたびごとに繰り返す必要がある。その後、窒素はポンベ、トレーラーなど一番便利な方法により、乾燥水素ガスで置換されねばならない。水素ガスによる置換は窒素が完全になくなるまでくり返す必要がある。この置換の完了を認定する方法は調査をする必要がある。

(2) 安全装置

安全弁や破裂板のような装置は水素と一緒に使うために注意深く選択されねばならない。安全弁は非腐食性材料でできており、系内の水素は異物固体を含んでいないので、安全弁の作動を変化させるようなものは存在しない。それ故テストのために、そのような弁を手で開ける必要はないと思われる。

(3) 排 気

水素ガスは作業環境内に排気されるべきではない。すべての安全装置、破裂板、手動排気弁は排気系に接続され、放出水素ガスはすべての発火源となり得るものから安全な距離はなれたところで放出されるようとする。水素は急速に拡散し、排気口からのガスはすばやく可燃性下限界よりも低い濃度にうすめられる。安全のために、排気口は装置の最上部よりも高い所にしたほうがよい。もし、排気口からのガス放出がしばしば行なわれるのならば、排気口の位置は隣接地域内のすべての装置よりも充分高い所にする。

しかし、高いといっても 10 m 以上の高さになると水素と空気の密度の差による煙突効果のために底部に負圧が生じるかもしれない。排気ラインは空気の逆流を防ぐために逆止弁やフランジャーにより閉じられるようとする。装置のいくつかの部分が 1 つの煙突により排気されている場合には、1 部が破損しても残りの配管は保護されるよう注意をする。もある個所で火災（火炎）が発生したならば、排気システム（系）に接続されている他の装置から火災を維持させているガス（水素）が供給されることのないよう

な配管系の設計をすること。

もし排気口からの放出速度が 30 ポンド／分 を越えなければ、放出水素は発火しないであろうといわれる。ガスと同時に小さな粒子が流れるとスパークが起るかもしれないし、又、静電気の放出もガスを発火させるかもしれない。水素火炎は昼間目で見ることが困難であり探知されないのである。排気口での燃焼火炎は装置の隣接場所にある他の水素一空気混合物に対する点火源となるから火炎を消す必要がある。このためには、排気系内に窒素や水蒸気を注入し水素をうすめればよい。

もし正式な排気系から分離されている携帯用または運搬用容器のガスを排気する必要が生じた時には水素を放出しても危険がない場所に運ぶようにする。ガスを排気するときには適当な速度で放出する必要がある。もし急速に放出すると発火する危険がある。もし発火したならば、排気系を閉じ、同時にガス流速が減少した時、配管内を下降してくる火炎を消すために窒素あるいは二酸化炭素を注入すべきであろう。

(4) 漏　　洩

気体あるいは液体の水素の漏れは危険であり、避けなければならない。配管中の継手はできるならすべて溶接あるいは半田付けにすべきであろう。ねじ込み式・フランジ式・圧着式の継手を使わざるを得ない場合には、その数を最小限におさえるべきであろう。ねじ部を作る場合には新しいダイスを使用し、充分な深さのねじを作るようにすすめたい。

(5) 消火活動

水素ガスが発火した時の最も安全な消火方法は、水素の供給をしゃ断し、燃えつきるのを待つことである。もし燃えつきる前に火を消すと残留ガスが集まって再び発火する可能性がある。非常に小さな水素の火炎は二酸化炭素や水をスプレー（散布）することにより消火できる。大きな火炎の場合には、水素濃度が可燃範囲の下限界以下になるよう燃焼している水素一空気混合物を水蒸気でうすめることにより消火できる。火災の付近にある水素タンクは消火ホースまたは散水システムにより水を散布して冷やされる必要がある。水素タンクの周囲の火災に対して 2 つの場所から 2 インチのホースでとどくことのできるような場所に消火せんを設置する必要がある。いずれにしても消火せん同士は、150 m 以上離すことがアメリカの基準となっている。

(6) 建　　屋

アメリカの資料によると、独立建屋は少くとも不燃構造であること、窓およびドア類は非常に際して容易に近づき得るように設けられておらねばならない。窓類はガラス乃至はプラスチック製のもので金属フレームを用いる。

床、壁および天井は少くとも 2 時間は火災に耐えること。壁、仕切り類は床部から天井部まで連続していること。かつ確実にアンカーされていること。

外部に開くように、かつ外壁に設けた作動のスムースなドアを取りつける。

軽く固定した壁面乃至は屋根で 1 平方フィートにつき 25 ポンドの最高圧力で開放できることの設計を行うこと。

(7) 漏洩に関する注意

易经使用手册

- (a) 一般的注意事項

消費化するための基礎知識。

1) 愛用機器を明示し、見やすいように記載すること。

2) 消費装置を充電する際は、水素が大容量であることを説明すること。

3) 消費装置の使用方法、性状、温度、圧力等の充電方法を記載すること。

4) 費積(100m³以上)の支柱状同一の基準を統一し、支柱の高さと充電方法。

5) 電源系統を同一の基準を統一すること。

6) 湿潤水素が大容量であることを説明すること。

7) 防消火設備を設けよう。

8) 消費装置の周囲5m以内での使用禁止及び火災発生時の対応方法を記載すること。

9) 消費装置は、使用開始前、使用終了時、有無を点検すること。

10) すべて、すべての機器操作の見地から作動状況を記載すること。

11) 明細又は清掃状況の基準化などを。

12) 配管の流向を示す。

13) 機器等の操作手順を記載すること。

14) 容器等、容器、配管を加熱する場合、熱源布末端温度40℃以下の温水。

- 15) 消費は通風のよい場所で、且つその容器の温度を40℃以下に保持する。
- 16) 消費した後は、バルブを閉じ容器の転倒及びバルブの損傷を防止する措置をする。
- 17) 充填容器と空容器との区別を明らかにする。
- 18) 調整器を容器に取付けるときは、バルブの出口及び調整器の袋ナットのネジ山が合うかどうか、又傷んでいないかを点検し、バルブパッキングの良否を確認する。
- 19) 容器は、工作台やローラーの代り又は電気溶接のアークチェック等に使用しない。
- 20) 消費中、休憩その他のため作業を一時中止するときは勿論のこと、ガスを消費した後でも容器のバルブは必ず閉めておく。
- 21) 容器のガスは全部使用しきらないで、僅かでも圧力を残す。
- 22) 容器を使用する前に、必ず内容ガスを刻印、塗色及びラベルにより確認する。
- 23) 炎天下で使用するときは、必ず日覆をする。
- 24) 固定式キャップのついている容器は、使用の際キャップを取り外さない。
- 25) 硝素の代りに圧縮空気を圧力源として使用しない。
- 26) 溶接、溶断を行うときは、火の粉が容器やホースにかかるないよう、容器を離れた場所に置くとか、蔽へい物で保護する。

高圧容器につめたり、風船・アドバルーンに入れたり小口消費先・事業所において等水素の消費態様はさまざまであるが、「安全にかつ経済的に水素を消費する」という基本は変りないと考えられる。それを要約すると次の通りである。

設計・製作上欠陥の認められない設備とし、消費条件としての常用圧力や温度などが充分検討されたものでなければならない。施工上とくに弁・配管は取付けにおいて運転し易い、修理しやすいかつ無理な力がかからないよう注意すべきである。

屋内設備では充分通風、換気をよくし、屋外のタンク設備には電気的障害や静電気の蓄積をさけるなどのためにアースを設ける。消費設備の運転開始、修理のための停止においては系内のページ作業を充分に行い、残存する酸素濃度を分析計器によりチェックすることは大切である。

安全装置に関しては、まず消費設備の一部分である「水素容器は法規に基き定められた基準に合格した安全装置を具備すること。」、「安全装置よりの水素の放出は上方に向け、かつ放出ガスは当該容器、隣接の諸物質、あるいは人物に直接衝撃を与えることがなく、容易に大気中に放散できるように装着すること。」および「本装置やベント配管は正常機能を阻害するような水分の凝縮および凍結が起らないように設計して制作したものを取り付ける。」が注意事項として指摘される。

消費の設備場所については、一般的には、①地上に設置、②機械の搬入搬出の容易な場所、③動力線の下を避けること、④可燃性液体あるいはガス配管附近での設置は禁止されること、⑤止むを得ず可燃性液体の地上貯蔵設備の近くに設けるときは考慮しなければならない。⑥消費設備の水素総容量によってその設置場所の形態を定めること。⑦前記設置場所に対応して、消費すべき水素の総容量にしたがって当該設備と特定屋外対象との間に保持されるべき保安距離を定めること。

(b) 材 料

常温で用いられる設備の構造用材料としては、水素ガスは非腐食性であるから、圧力に対して充分な強度を有するように設計されている限り普通の金属を使用してよい。

水素は装置材料、とくに鉄鋼材料に対して各種の構造的（組織的）欠陥を引き起こし易く、また機械的強度の低下および材質の劣化をもたらす。したがって、水素を高温・高圧の苛酷な条件において使用する場合かかる材質劣化を防止するために、ごく一般的にはオーステナイト系鋼材が好ましいことが知られている。Cr-Mo系鋼材の選択、あるいは炭素鋼を母材としてステンレス鋼（例えば30Cr）をあわせ材とする。ステンレスクラッドの使用、またすべての対水素損傷を考えての溶接における低水素棒の使用は常識化しており、水素に対して感受性の強い材料の場合は表面に金・銀・銅などを電着して脆化を防止する。

(c) 容器の構造・製作上の注意

わが国では容器とは、高圧ガス取締法に基き設計、製造され、検査済のものである。高圧ガス容器証明書の交付を受けているものでなければ使用できないのは当然である。容器に関しての注意し理解すべき項目は次のようである。

- ① J I S 規格、② 容器の塗色、③ 耐圧試験、④ 容器再検査、⑤ 容器弁（構造・安全弁）、⑥ 安全装置

1.3.10 保安管理教育

本項では、特に重要な作業員教育について記す。なぜなら教育（訓練を含めて）は事故発生が起りにくく、起こっても適切な処置がとれるようになる基礎となるものであるから、その教育容量は次のようなものを含んでおることが必要とされている。

- (1) 水素の化学的物理的特性の理解
- (2) フロー・シートの理解・装置の取扱いの実習
- (3) 起動・停止・緊急時・平常時における操作を充分に覚えること。
- (4) 作業目的の徹底・作業終了後の反省。
- (5) 消防隊の組織と消火訓練。
- (6) 傷害・窒息・などの注意、および救急処置の訓練
- (7) 保安管理について
 - イ 日常点検 • 漏洩検査 • 外観検査
 - ロ 定期検査 • 安全弁、安全装置 • 気密試験 • 肉厚検査 • その他検査（配管、弁など）
 - ハ 設備の修理 • とくに内部バージと安全化の徹底は重要である。そして、修理作業・修理後の検査 • 簡単な修理作業上の注意、指示事項に必要な項目

1.3.11 分析、製品品質

この章では資料の若干と水素ガスの分析および製品品質の状況を示す。

(1) 分析

消費または貯蔵中の漏洩箇所は石鹼水の発泡法により本体、配管、ジョイント、バル

ブ等について調べることができる。漏洩場所附近では、可燃性混合ガスの生成防止のため室内を迅速に空気で置換する。一方、設備や容器の漏洩修理は所定の作業手順を予めきめておき、それによること。漏洩個所の検知は水素検知管、可燃性ガス接触燃焼式測定器、携帯用水素分析器等により行うことができる。水素ガス中特に保安上問題となる酸素などの不純物の分析には連続マススペクトル分析計、ガスクロマトグラフ分析計、黄リン発光式分析計、電気化学的分析計がある。不純物が炭化水素である場合、赤外線分光光度計、赤外線ガス分析計がある。また、不純物濃度が異常値に達すると、アラームシステムが働き、安全の確認または安全措置をとるようにすることも考慮すべきである。

(2) 水素ガスの品質

市販水素ガスとしては、現在、J I S により次表の如くきめられている。

水素ガス日本工業規格 (J I S K O - 5 1 2 - 1 9 7 4)

種類	級	工業用			
		標準	準物質	物質	4
特性	級	1	2	3	4
純度 (%)	99.9999以上	99.999以上	99.99以上	99.9以上	99.9以上
	水分	—	—	—	凝縮しないこと
	露点 (°C)	-70°以下	-60°以下	-50°以下	—
炭化水素	凝縮分	凝縮しないこと	凝縮しないこと	凝縮しないこと	凝縮しないこと
	非凝縮分 (凝縮分以外メタンとして) (ppm)	0.3以下	5.0以下	10以下	—
酸素 (ppm)	0.3以下	0.5以下	4.0以下	100以下	
窒素 (ppm)	0.2以下	5.0以下	25以下	400以下	
二酸化炭素 (ppm)	0.1以下	1.0以下	10以下	—	
一酸化炭素 (ppm)	0.1以下	1.0以下	10以下	—	
全硫黄化合物 (S ₂ として)(ppm)	0.00以下	0.00以下	2.0以下	10以下	
水銀蒸気 (ppm)	0.000以下	0.000以下	0.004以下	—	

備考 1. ppm はすべて体積比で示す。

2. 露点は絶対気圧 (760 mmHg) の下で°Cで表わす。水分量 ppm 及び mg/ℓ を露点温度に換算するのに換算表を用いる。

3. 全硫黄化合物及び水銀蒸気で 0.0 及び 0.000 と規定していることは、有効数字の次のけたで数値を J I S Z 8401(数値の丸め方) により丸めたものである。

1.3.12 その他の検討

今までに蒐集した多くの資料(今後なお集められる資料は別として)をチェック中であるがそれらを通して次のような検討すべき事項を、それは現在のところわざかなものであるが、われわれは提起したい。

消費についての今後の検討すべきと思われる項目

(1) NFP A № 50 A の水素ガスシステムの設置場所等の検討

システム内の機器の設置位置及び機器、建物間の離隔距離は、N F P A 及びW. F. Stewart の文献並に実験に基づくデーターを参考にして、決定する必要がある。

(2) 逆火防止装置の設計基準の再検討

(3) 配管が非常に長い場合も考えられるので、水素ガスの爆燃性を考慮して、一定容量毎に仕切ることの可否又は(1)によるか。

(4) ゴムホースの使用の可否について(ナイロンホースを含む)

水素分子は、非常に小さく、洩れ易い。ゴムは劣化しやすいための配慮。

(5) 配管の接続等

現在はネジ込みが多く、洩れる場合が多いので、ネジ込み禁止にした方がよいかどうかの検討。

(6) 配管と電線との距離

N F P A № 50 A の基準の検討。

(7) 埋設配管について

消費の場合の水素配管の埋設の可否

(8) パージ、置換について

方法、手順を作成する必要がある。又、その完了確認方法について。

(9) 静電気の帯電防止対策等

使用する架台、屋内の床は導電性ペイントを塗布するか、金網、その他の金属構造物でおおった金属とする基準があるが、その必要ありや。

運転用工具類、手袋、作業服、緊急防災工具の基準が必要。特に水素特性に適合したもの。

(10) 排気装置について

N F P A № 50 B, 68, C. E. News, Ang. 60 ('67) 及びP. B - 172343 ('60) 等の文献について再調査、チェック。

(11) 気密テスト

すべての機器は、使用前に水素を用いて、漏れテストをすること。他のガスは、テスト用に用いてはならない。何故なら、空気や他の一般的なガスでは漏れなくても、水素なら漏れるかも知れないからである。そこで気密テストについて再検討。

水素ガスの検知

消費側の装置において、細心の注意を払い予防措置を講じても水素の漏洩、噴出を皆無にすることは不可能といつても過言ではない。

したがって、もし不幸にしてガスが漏洩噴出した場合、できるだけすみやかに検知し

て、火災、爆発を防止することが重要である。

水素は無色透明で無味無臭であるから視覚、臭覚による検知は不可能である。

しかしながら、高圧時での漏洩は噴出音や漏洩箇所に石ケン水の様な物を塗ることにより、生じる膜の確認や圧力計の変動によって確認できる場合もある。

一般的には観察だけに頼る漏洩の検知は不適当であるから信頼できる検知器の使用が必要であり、これを使用するについて注意すべき事項及び問題点を下記に述べる。

第1に、水素の検知素子の感度と応答は、高性能であり、かつ迅速に応答すること。すなわち危険区域内に蓄積する水素によって火災、爆発等の災害を防止するために、検知器は高性能で、かつ迅速に応答するものでなければならない。

しかし、高性能な検知素子は、炭酸ガス、窒素、ヘリウム及び大気中の水分の存在により影響を受けやすいために、大気中の水素濃度指示に誤りを生じる可能性がある。

第2に、検知部の設置場所および個数は充分考慮して配置すること。すなわち、異常時の緊急処置を効果的に行なうために、漏洩速度（又は、漏洩量）、※換気室内容量を考慮して、事前にキャッチできるような適切な場所及び個数を備えることが必要である。

第3に検知器の電気機器防爆性能に注意すること。検知器が高性能であり、かつ迅速に応答したとしてもこの機器が、フラッシュバック抑制を備えていない限り、爆発に対する着火源になり得る。したがって、室内および危険場所における雰囲気中の水素ガス検知器は、電気設備、防爆性能に基づく本質安全防爆型、もしくは爆発等級d₃ - G₁の防爆型の検定品を使用しなければならない。従来、この検定に適合する検知器はなかつたが、最近これが開発され、既に水素の製造所において使用されているが、安全に関する確認が必要である。

上記に述べたように、現状の水素の検知は、多数の問題点を残しているので、今後の開発が望まれる。

配管からのガス漏れ検知方法として、超音波を使ってする方法等も提案されてはいるが、実用化までには問題が多いようである。

実際上、今後のガス検知方法として考えねばならぬことは、警報器の信頼性を高め、検知素子の改良を加えて機器のユニット化をめざす、すなわち、予めガスの漏洩が可能と考えられる個所に、あらゆる検知濃度範囲の検知素子を高密度に配置し、コンピューターによる保安管理を行ない、漏洩の程度に応じた処置を行なうべきである。

例えば、監視装置に制御装置を付加し、緊急遮断弁、スチームカーテン、防布壁、不活性ガスの噴射などを行なうことが必要であろう。

水素の火炎についてもあわせて、調査および研究を必要とする。

第 4 節

1.4 液体水素の保安に関する資料の解析

1.4.1 総論

将来のエネルギー源として水素を利用することを考えた場合に、最終的な水素の消費形態はどのようなものであっても、輸送（移送を含む）と貯蔵に際しては、液体水素の形態で行うことが最も有効であり適切であると考えられる。

水素はヘリウムに次いで、絶対零度に近い沸点を有している為に、その液化には多額の費用がかかり、10数年前迄はその設備も実験室的な規模に留り、用途も物性研究用に限られていたと言っても過言ではない。

然し乍ら、近年の宇宙開発の必要性から、宇宙ロケットの燃料として液体水素が注目され、多量の液体水素製造の要求が生まれ、更に地球科学的な立場から、水素に将来のエネルギー源としての役割が付与され、その上最近の低温に関する目覚ましい技術開発の進展によって、液体水素は、近い将来において人類のエネルギー源として活用することが可能であると考えられるようになった。この為に液体水素の保安技術の確立の要求が生じた。

液体水素の工業的利用を促進するような価値ある研究も進められ、多くの貴重な成果が得られてはいるが、液体水素を工業的に利用する際の安全性に関する検討が十分になされているとは言い難いのが現状である。この意味から、液体水素の安全な取扱い技術に関する研究開発を推進することは極めて意義深いものがある。この研究開発の第一段階として、国内、国外の学術論文や技術情報の収集と整理を行っているが、ここに得られた多くの知見と、現在少量ではあるが液体水素を実際に取扱っている各方面的技術者の知識と経験をこれに加味して、これを取りまとめ液体水素の安全な取扱いに関する基本事項を概説すると共に、今後の研究開発を行う為の資となる情報収集の方向づけを行った。もとより時間的な制限もあったので、十分な概説と方向づけが出来たわけではないが、今後の研究開発の方向を示唆するような情報の一つとなれば幸甚である。

水素は極めて多くの物質の構成元素として、地球上に広く存在してはいるが、化合物としてではなく、単体として存在している量は、地上付近の大気中に 10^{-5} % (vol) 程度であり、液体状態では自然界には存在していない。

液体水素の安全な取扱いを考える場合の基本的な2つの事項がある。

先ず第一の事項としては、液体水素は極めて低温の液体であり、その粘性は、通常の工業原料に較べると極めて低いので、漏洩し易いこと、比重も亦小さく、重量の割合に容積が大きく、生体に対しては毒性は殆んどないが気化すると多量の水素ガスに変るので（1容の液体水素からは約800～850容の水素ガスが生成する）、酸素欠乏になる可能性がある等の物性は、工業的に取扱われている他の多くの物質の物性と異なっている。

第二の事項としては、取り扱われる液体水素は常に沸とう状態に保たれているということである。従来の工業技術に於ては殆んどすべての場合、取扱う液体は沸点以下の状態で

水素分子和氦原子の比が約2.5%である。これで水素は水素化鉄粉の燃焼率を約75%に高められる。

物 性 項 目	分子量	沸 點 ($^{\circ}\text{C}$)	凝 點 ($^{\circ}\text{C}$)	標準狀態 ($0^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}$)		液 體 蒸 氣 壓 (Pa)	密 度 (kg/m^3)	熱 傳 導 率 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	電 離 子 半 徑 (pm)	電 荷 數 ($Z = \frac{Pe}{kT}$)	壓 縮 係 數 ($\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$)	內 能 ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)	比 熱 容 ($C_p - C_v$)	溫 度 計 常 數 (m/s)	聲 速 (m/s)	光 化 學 活性 (cm^3/g)	水 溶 性 能 力 (mL/g)
				固 體 點 ($^{\circ}\text{C}$)	液 體 點 ($^{\circ}\text{C}$)												
本 物 性	2.01594	-252.76 (20.39°K)	-25.919 (13.96°K) (0.0071 atm)	-25.919 (13.96°K)	-25.7 (-16 $^{\circ}\text{K}$)	-23.9.6 (33.19°K)	12.97	3.012	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	
物理 性质	2.01594	-252.76 (20.39°K)	-25.919 (13.96°K) (0.0071 atm)	-25.919 (13.96°K)	-25.7 (-16 $^{\circ}\text{K}$)	-23.9.6 (33.19°K)	12.97	3.012	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	
物理 性质	2.01594	-252.76 (20.39°K)	-25.919 (13.96°K) (0.0071 atm)	-25.919 (13.96°K)	-25.7 (-16 $^{\circ}\text{K}$)	-23.9.6 (33.19°K)	12.97	3.012	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	
物理 性质	2.01594	-252.76 (20.39°K)	-25.919 (13.96°K) (0.0071 atm)	-25.919 (13.96°K)	-25.7 (-16 $^{\circ}\text{K}$)	-23.9.6 (33.19°K)	12.97	3.012	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	露 點 ($^{\circ}\text{C}$)	

液体水素的主要物理的性质见表1-4-2。

1.4.2 物性 (物理的性质)

液体水素的物理性质如表1-4-2所示，它的可燃性次于乙炔，但比乙炔更易燃。液体水素的密度比乙炔大，其沸点比乙炔低，其闪点比乙炔高，其燃点比乙炔低，其自燃点比乙炔高，其爆炸极限比乙炔低，其热导率比乙炔高，其比热容比乙炔低，其粘度比乙炔低，其扩散系数比乙炔大，其溶解度比乙炔低，其电离能比乙炔低，其电离常数比乙炔低，其声速比乙炔低，其光化学活性比乙炔低，其氧化性比乙炔强。

はオルソ態約 7.5%， パラ態約 2.5% の混合物である。パラ態水素の方がエネルギー準位が低く、沸点付近の温度における両者の平衡濃度はパラ態が約 9.9.8%， オルソ態が約 0.2% であるため、液化直後の液体水素は徐々にオルソ態からパラ態へ転移してゆくが、この時には、 338.6 cal/mol オルソ態の発熱があり、これは液体水素の蒸発潜熱 311 cal/mol (0.21 オルソ態) より大きいので、折角液化した水素が相当量気化してしまう結果になる。活性炭、磁場および常磁性の物質はオルソ態のパラ態への転移を接触的に促進する効果があるので、これをを利用して、液化前に予め原料水素をパラ態にしてから液化すると、転移による無駄な気化を防ぐことができる。

1.4.3 燃焼・爆発特性

水素の爆発範囲はアセチレンに次いで広く、下限界は 4.1%， 上限界は 7.4% であるが、この値は火炎伝播方向が上方の場合であり、火炎伝播が水平方向と下方の場合には下限界は夫々 0%， 9.0% になる。下限界に対する圧力の影響は 2.0 atm 附近で一番高く、上限界は 2 atm 附近が最低である。爆発範囲に対する温度の影響は殆んど比例的に広くなる。

空気と水素の混合気の最小着火エネルギーは、水素濃度約 3.0% 附近で約 0.02 mJ で、一般の可燃性ガスの中では最も低く、わずかのエネルギーで着火する。

水素の火炎温度はアセチレンに次いで高く、空气中でも約 2,000 °C になる。

水素の最高燃焼速度も極めて大きく、メタン、エタン、プロパン等の 9 ~ 10 倍位の値を示す。

消炎距離も空気と水素の混合気では 0.6 mm で、メタンの 2 mm に比べて小さい。電気機器の防爆に関する定数としての爆発等級と発火度は夫々 3 と G1 であり、水素を扱う設備での電気機器は内圧防爆が望ましい。然し乍ら、拡散ポンプ等のヒーターには防爆性のものが多く、また真空ポンプ等では、圧力低下に伴う発火温度の低下に対して考慮されたものがないのが現状である。従って、液体、気体の別なく水素を工業的に取扱う時の電気機器の防爆性に関して、この方面の専門家をまじえて検討がなされなければならない。

1.4.4 生体有害性

液体水素の生体に対する有害性として先ず第一に考えられるものに低温が生体に及ぼす影響があり、第二に液体水素からの水素ガスの生体に及ぼす影響がある。

液体水素が人体の皮膚に接触した場合、液体水素自体の低温と、当然発生する液体水素の蒸発に伴う皮膚からの熱移動によって、患部に局所的な組織損傷を惹き起こす。患部が小さい場合にはその部分に凍傷を生ずるので、患部を水又は微温湯 (46 °C 以下) で適度に温めた後、清潔に保つことが肝要で、乾燥空気や直火で急激に温めてはならない。凍傷は液体水素によって冷された容器や配管等と皮膚が接触した場合にもおこり、皮膚面の水分が急速に凍結する為、離れ難くなり傷害の程度を増大させることになるので、液体水素を取り扱う作業員は皮膚の露出を避けねばならない。若しも着衣の下に凍傷が発現した時には、速やかに着衣を離脱させることが必要である。

凍傷の患部が大きい場合には、寒冷の影響を全身的に受けて、体温の低下がおこり、内臓、特に心臓と脳に異常が発生し、その結果、生命に危険が迫ることが考えられる。このような体温の低下や内臓への影響とそれに対処する救急措置については、雪中登山者や寒冷地での事故の場合を想定した医学的検討はされているが、液体水素の有する寒冷は気象学上の低温とは比較にならぬ大きさであるから、今後この方面での医学的再検討が必要である。

次に液体水素 1 ℥が蒸発すると常温では約 800 ℥の水素ガスになるので、空気中の酸素濃度が低下する。水素ガス自身は生体に与える害作用は殆んどないが、ここに生起される空気中の酸素濃度の低下の生体に及ぼす影響は大きい。例えば容積 100 m³の気密部屋で 0.04 m³の液体水素が気化した場合には、内部の人間に酸素欠乏に伴う脈博、呼吸数の増加、頭痛、精神活動と筋肉活動の鈍化が発現し、若し 0.13 m³程度の液体水素が気化した場合には数分間足らずで内部の人間は死に至る。従って、液体水素を取扱う作業員は常に換気に留意すると共に、作業に従事する人は事前に酸素欠乏について十分な教育を受ける必要があり、事故予防や救急の為の用具や装備が作業者に与えられておらねばならない。

1.4.5 液化装置一般

液化水素の安全な取扱い技術について、バルブ等の機械要素、ガスの精製、材料、装置のレイアウト等に関する事項も本章に含めて記す。

(1) 液化装置

水素の液化装置には多くの種類があるが、実用的に多く用いられているものは、スターリングサイクル、クロードサイクル、リンデサイクル及びこれらの複合型の 4 種類である。これらの中にはヘリウムガスを冷媒とした冷凍サイクルによる凝縮液化機も含まれる。これらの液化装置の構成機器を次のように区分し、安全面からの留意事項を夫々の区分について記すと次の通りである。

a 原料ガス供給系統

原料ガスの取扱い上の留意事項は水素ガスの項に記されるので省略するが

- (1) 原料ガス成分の定期的分析
 - (2) 定時点検とガスもれの検知
 - (3) フェイル・セーフ機構を組み入れた安全な設計
- が大切である。

b 昇圧装置

同じく、水素ガスの項で扱われる所以本項では簡単に記すが

- (1) ガス温度の上昇に対する対策
 - (2) 圧縮機等機械的摩擦の発生部分に対する配慮、特に含有酸素量の常時監視
 - (3) 圧縮機吸入側でおこりやすい負圧による空気吸込みの防止
- 等がある。

c 精製装置

原料水素ガス中に残留する窒素、酸素、炭酸ガス、メタン及び水分等を除去する為

の装置としては、モレキュラーシーブによる吸着精製法が一般的である。低圧精製と高圧精製があるが、特に液体水素製造の場合には、高度の精製が要求されるために、液体窒素冷却による低温精製が行われることが多い。この際の安全上の留意事項としては、

- (1) 数段に亘る精製系統には数多くのバルブがあり、定期的な高圧水素配管等からの漏洩検知が必要である。
- (2) 運転中に作動圧力が変動した時に吸着剤から不純物として吸着されていたガスが放出することがあるので注意すること。
- (3) 吸着精製出入口でのガスの分析を常時行い、精製能力の低下に対する監視をする。これは水素液化機へ送られる水素ガス中の窒素、酸素等の残留ガスは水素の液化温度では固体となり、これが機器トラブルの原因となり、液体水素内に蓄積した場合に事故の原因となるので、充分監視する必要がある。

d 液化装置

液化装置は液体窒素による供給ガスの予冷装置、未液化低温ガスと供給ガスの熱交換装置、J T弁、又は膨脹弁による液化装置及び液化水素の貯槽等で構成されている。液化装置での安全上の留意事項としては

- (1) 供給ガスの純度の監視を行い、窒素、酸素等の残留ガス成分の混入蓄積と固化によるトラブルを予防する。J T弁での固体酸素等の蓄積は、重大事故に繋る可能性があるので特に注意する必要がある。
- (2) 热交換器のバランスや液化量と取出量のバランスによる液面の制御等の調整作業に熟練を要する場合が多い。従って運転マニュアルの作成や複数の人員による監視と操作等の運転には細心の注意が必要でありこの為の充分な教育訓練が強く望まれる。

e 貯蔵容器

ここでいう貯蔵容器とは液化装置に付属した比較的小規模の貯蔵のための容器のことであり、常圧で使用される場合が多い。

- (1) 確実な排気口を二系統設けることが望ましい。
- (2) 特に蒸発ガスのベントについては、放出ガスの流速や温度が適当な状態であるように配慮し、空気中の水分の固化による閉塞や放出ガスの自然発火等に注意しなければならない。
- (3) 初期予冷時には、過度の急速冷却による熱応力の発生を防止するよう留意すること。
- (4) 高性能断熱容器の一般特性として耐振性が低いので、輸送その他の振動に対して充分注意すること。

(2) 液化装置一般

液化装置の安全について全般的な留意事項を以下に列挙する。

a 保冷の維持と監視

水素の液化、貯蔵には、真空断熱を採用することが多く、 10^{-4} torr 程度以上の真空が要求される。液体水素の容器の冷却が進み液体水素の貯留が始まる頃には断熱層中に残留している空気が液化又は固化する為断熱層は、必要な真空度に容易に達するのが普通であるが、断熱層への空気の侵入防止が不完全である場合には断熱層内に固体または

液体空気の蓄積がおこり危険である。真空装置のリーク箇所の発見は容易ではなく、時には常温では発見し難いコールドリーク等が生じている場合もあるので断熱槽への空気の侵入防止には慎重な配慮が必要である。内槽から断熱槽への水素のリークも考えられるので、真空槽には真空槽の内圧上昇を防止するための安全弁又は破裂板等を設置することが望ましい。

このように保冷と真空の維持と管理は液体水素容器等の致命的な事故を防止する重要な監視項目である。

b 運転操作

液化装置の起動時には操作、監視箇所も多く注意が必要であるが、定常運転に達すれば操作箇所も少く、安定な運転が続けられるのが普通である。昇圧液体窒素の導入等に際し低温弁や高圧弁の操作には充分留意し、予冷の進行と液化開始等各操作段階では、操作監視のマニュアル又はチェックリストを作成しておく等の配慮が望ましい。運転を停止する時には起動の時と同じような非定常作業になるので、その操作は慎重に行わねばならない。特に停止時に低温配管のバルブ閉止の場合には、残留液の蒸発による昇圧等が生じないよう注意すること。操作員には保安に関して充分な教育を受けた熟練者を充当するのが望ましい。

c 運転監視

保冷のために高真空を伴う断熱装置が付帯している水素液化装置では、一般に計測用センサーの取付けが難しく、装置の監視点検に必要な計器等は必要最小限に装備されるのが常である。然し乍ら安全上の観点からは、より多くの計測項目を必要とすることがあり、低温装置では完成後の計測センサー等の追加取付けは多くの場合不可能である事が多いためこの点に関して装置の製作者と使用者は設計の段階で充分打合せておくことが望ましい。主要な監査項目は指示計の外に記録計を設け運転記録が残るよう考慮するのが望ましい。運転中は時間を定めて要所要所のガスリーク検知を行うのがよい。

d 点検整備

高圧ガス設備としての定期検査、自主検査は当然のこととして、日常の点検に慎重な配慮が望ましい。低温機器は外表面に着霜又は結露することも多く発錆の原因となるので、この防止の為の配慮が必要である。同様に液化装置内部も運転休止期間には窒素ガスの封入を行い、水分その他の侵入を積極的に防止する方策を施す必要がある。

e ガス置換

液化装置の始動、停止や補修の際に、窒素ガスから水素ガスへの置換又はその逆の置換が行われる。ガス置換には加圧ガスでブローする方法と真空置換法があるが、出来るだけ真空置換法を行い、数回の真空置換を行いその度毎にガス分析を行い置換効果を確認することが必要である。

f 電気計装及静電気対策

動力用電力系統は勿論のこととして、計装用電気系統の配線、機器及び結合部はすべて防爆対策を施したものを使用るべきである。しかし、水素ガスに適用できる防爆型の機器は製品も限られており、防爆型の機器の調達が出来ない場合には、窒素ガスの常

時送入等により内圧防爆の効果をもたせるようすべきである。

g 排気ベント

液体水素からの蒸発水素ガスや液化装置からのブリードガスは適当なベント管により大気中に安全に放出するべきであるが、この時に雑多な系統のベント管を集合することは、思わぬ背圧の上昇、その他の事故の原因となることがあるので集合放出を避け個別に放出するのが望ましい。排出ベント管には適量の窒素ガスを送入できる設備をつけ、管内の水素ガスの濃度を燃焼下限界以下とし、着火又は逆火の防止を行う。

h 液体水素の廃棄

液体水素の廃棄は出来るかぎりガス化し常温付近まで昇温させて排出させるのが望ましい。大気中に大量の液体水素を放出することは、かなり危険な作業とされており、特に周辺の空気が固化又は液化し固体酸素と液体水素の共存による爆轟の可能性もあり充分すぎる位の注意をすべきである。燃焼ポンド等による安全な廃棄の方法も提案されているが、液体水素の安全な廃棄法については今後の研究課題の一つである。

(3) 液体水素用機器及び液体水素の取扱い

液体水素用の機器は真空断熱のために真空二重構造となっていることが多い。弁、配管、接手等の機械要素については、液体ヘリウムを用いる極低温技術としてすでに製品化されているものも多いので、これらを利用している場合が多いが、水素用として用いる場合には、可燃性ガス用として扱えることを確認し、電装品の防爆やガスのリークに對して充分配慮することが大切である。また使用材料については水素脆性、低温脆性に留意して選択すること。

液体水素用の機器及びこれらの機器による液体水素の取扱いに関する安全上の留意点は次の通りである。

- 1) 容器等に液体水素を一時的に貯留する場合、容器は原則として密閉してはならないが必要上密閉する場合には連成型の圧力計や安全弁等を装備して圧力上昇を常時監視し、圧力の上昇が規定以上になった時には安全に放出する措置を定めておかねばならない。これらの容器は液体水素を供給する前に圧力計や安全弁の機能を確認し、ガス置換、予冷等については大型貯槽の場合と同じ手順を踏んで行うことが必要である。
- 2) 作業者は液体水素の安全に關し充分の知識をもった者があたり、保護面、保護手袋、保護衣等を着用することが望ましい。
- 3) 実験室内での液体水素の取扱いについても、基本的にはガス水素及び液体水素についての一般的な注意を守ることが必要であるが、特に室内の換気や照明についての防爆について充分配慮すること。
- 4) バルブ、コック等構造的に断熱が困難な機器については、結露、着霜等に注意し、生じた液体空気が滴下するような場合には適当な対策を施すか、又は使用を中止するのが望ましい。
- 5) ガス検知は機器周辺と室内の上部、又は換気口付近等の2ヶ所以上で行い、早期にリークの発見に努めること。室内のガス検知のセンサーの設置場所を定める為の基本的な問題として、室内へ漏洩水素ガスの挙動に關する基礎研究が望まれる。

(4) 材 料

金属材料を液体水素に対して用いる場合留意すべき点は低温脆性と水素脆性の2つの問題点である。水素脆性は高压水素ガス用の容器材料等で問題となりガス水素の項目で扱われる所以ここでは省略し、低温脆性についてのみ記述する。

1) 低温に於ける金属材料の特性

低温に於ては常温での特性に比べて一般的に、降伏応力、引張強さ、せん断応力、疲労強度、硬度、弾性係数等は増大し、伸び、絞り、衝撃値、熱膨脹率、比熱、電気抵抗率等は減少する。特に金属材料に於て、ある温度以下では衝撃値が大巾に低下する現象(低温脆性)が発現することがある。このような現象は金属の結晶組織に深く関係しており、一般に面心立方晶系の材料ではこのような低温脆性を示さない。

低温用材料としては以上の点を充分に考慮して材料選定をすることが必要である。オーステナイト系ステンレス鋼は面心立方晶系であり低温用材料として最も多用されている。特にオーステナイト系ステンレスは低温での熱伝導率が軟鋼の $\frac{1}{3}$ 程度であり断熱性能上も好ましい材料である。オーステナイトステンレス鋼は冷間加工により、オーステナイトからマルテンサイトへの変態がおこり脆化することもあるので、加工度を上げすぎないように留意する必要がある。オーステナイト鋼の最適加工度は60%であるといわれている。

鋼以外では脱酸銅、リン脱酸銅及び銅合金、またアルミニューム及びその合金が低温脆性の面からの制約にも耐え、加工や溶接面からも好適材料である。特に単位重量当たりの強度が大きい点で輸送用容器としてすぐれている。また極低温で高強度を要する場合にはチタン合金が使用されることがある。

2) 非金属材料

非金属材料では、例えば木材、コルク、ゴム類は不適当で、高分子材料についてもサラン、ポリプロピレン、塩化ビニール、ナイロン、アクリル樹脂などはすべて不適当である。超低温まで使用可能な高分子材料はふっ素樹脂やエラストマーに限られる。超低温ではガスケットや継手類の有効性が問題になる為、これらの材料の選定には特に注意が必要であり、ふっ素樹脂の使用を考えるべきである。また静的なシール用にはエラストマーを用いるなど慎重な配慮が必要である。高分子系材料の中で、超低温まで使用可能な高強度構造材料として複合材料であるガラス強化プラスチック(FRP)がある。FRPは低温になると強度が増大し、しかも低温脆性をおこさないという特性を有し、耐衝撃性にすぐれ、爆発時などにも金属のように破片が飛散する危険がなく、単位重量当たりの強度がきわめて大きいので超低温用構造材料としてすぐれている。

次に高温・高圧下の水素の各種材料中への拡散・侵透についての研究は相当進んでいるが、超低温のときのこの方面的研究は多くはないので、これ等の問題に関してはさらに調査と研究をする必要がある。

(5) レイアウト

液体水素の貯蔵等に関する保安距離については、我国の現行法では、可燃性の低温液

化ガスとして扱われるが、液体水素についての諸外国の規制を考慮した上で設備の配置計画を立てるのが望ましい。然しながら、液体水素の貯蔵に対する保安距離については、米国に於ても一定しておらず、その危険性の評価次第で推奨された保安距離にも大きな差があり、我国でも大きな検討課題と考えられる。従って、ここでは一般的なレイアウト上の注意事項を記すにとどめる。

液化装置は大別して原料系、昇圧系、精製系、液化装置、貯蔵装置に区分されるが、これらはある程度防護壁等で区画されて、相互に被害の及ぶのを防止することが望ましい。設置上的一般的な留意事項は次の通り。

- 1) 設備を収納する建屋は、換気に充分に留意すること。建屋の構造を工夫すると同時に強制換気装置等も考慮する必要がある。
- 2) 水素用の機器は、地上に設置し、配管等は出来るだけ高い位置に配置し、ピット内の配管等は避けるべきである。
- 3) ガス及び液を投棄する装置には、周囲条件、燃焼させることの可否、投棄ガスの滞留防止等について充分配慮すること。
- 4) 機器を設置する床面はコンクリートのような不燃性材料を用いる。アスファルト舗装は危険なことがあるので推奨し難い。
- 5) 設備の操作は出来るだけ自動化し、安全な場所に設けられた監視室で操作するのが望ましい。
- 6) 設備は危険区画と非危険区画に分離し、危険区画と非危険区画の間には両区画間のガスの流通を防止できるような防護壁又は仕切りを設けるのがよい。
- 7) 防消火設備等は全体配置との関連を考えて配置し、複数系数の設置が望ましい。

1.4.6 貯 蔵

本項で言う貯蔵設備には、水素液化装置に附属する貯蔵タンクは含まないものとし、液体水素を他所より移充填して貯蔵・消費並びに気化使用する設備を対象とする。

(1) 配置上の留意すべき事項

貯蔵設備は通風の良好な場所の地上に設置することが望ましく、トラックやローリー車での供給設備は担当者が、近づきやすい場所に設置することが望ましい。

貯蔵量に準じて、ガスが軽いことも考慮の上危険区域を設定して、この区域内での規定を定めることが必要と思われる。この際地表面上での危険区域の外に排気筒からの大気中での危険区域の推定方法の開発が必要と思われる。

動力線・可燃性液体の配管・酸化性物質の配管から隔離して設置する時の離隔距離の推定法が要求されている。付近に可燃性液体や液体酸素の貯槽がある場合はこれらの貯槽より高い位置に設置することが望ましいが実際問題としては防液堤とか堰などの防護手段によって、液体水素貯蔵設備の近くに、これらの液体が溜まることのないような方策を考えねばならない。

また次のような構造物（耐火建築物、防火壁、不燃性建築物、その他の建築物、可燃性液体の貯槽、液体水素貯槽、液体酸素その他の酸化物質の貯槽）や公道、鉄道などの

施設から貯槽までの安全距離を定めることが望ましい。

(2) 構造上留意すべきであると思われる事項

貯蔵槽が設置されている床は、コンクリートのような不燃性材料を使用し、万一漏洩が生じた場合、広範囲に広がらないような防液堤を設けておくことも望ましい。

貯蔵設備の周囲には、フェンスなどの囲壁を設けて、関係者以外の立入りは不可能なようにし、人以外の犬猫なども進入できないようにすることの配慮が必要で、貯蔵槽には明瞭に「液体水素一可燃ガス」と表示し、周囲のフェンスには「禁煙－裸火禁止」と「立入禁止」の表示をし、特に附近での禁止事項と異常を発見した際の連絡先なども表示しておくこと。貯槽の材料は、液体水素の貯蔵に適した材料を使用することは当然であるが、特に貯槽は十分な強度の基礎の上に不燃性の支柱で固定することが望ましい。安全装置や放出管は、空気中の水分が凝縮固化して、その作動をさまたげることのないような配慮が必要で、更に屋内に設置してある安全装置が作動した際、噴出する液体やガスが周囲の機器や構造物、人などに接触しないように配慮し、容易に屋外に放出するようになることが望ましい。蒸発器などで断熱されていない配管や機器では人が触れることがないような防護が必要である他、周囲の空気が液化することができるので、下に受皿などを設けて凝縮した液体空気を集めて再び気化させる設備が必要である。

制御装置を格納したキャビネットなど、水素の滞留するようなことがないような構造とすること。

照明を含めたすべての電気機器は出来る限り危険区域外に設置することが必要で止むを得ない場合は防爆構造のものを設置すべきであり、内圧防爆電気機器を使用しなければならない。静電気の蓄積防止のためボンドやアースを完全に行わねばならない。また避雷針も設置しなければならない。

蒸発器の加熱源は、空気、水、水蒸気等で間接的に加熱するべきであり、加熱源が停止したり熱源が不足した際には、液体水素が蒸発器へ流れ込むことのないような設備とする必要がある。

貯蔵槽は屋外設置が望ましいが、関連機器、計測器などの配管などが屋内に置かれるときは、屋内に水素ガスが滞留することのないような構造とし、屋外への換気を行えるような配慮が必要である。

(3) 保安・取扱上留意すべきであると思われる事項

タンク車・ローリー車などから貯蔵設備への移充填作業には、有資格者が立合うことが望ましく、また貯蔵設備の保守点検は、設備所有者の有資格者が定めた保守点検手順に従って、定期的に検査し保守を行いその結果を記録しておくことが望ましい。

1 . 4 . 7 液体水素輸送設備ならびに輸送上での安全対策

液体水素の輸送について述べると、輸送用車輌は道路交通取締法に基き、液体水素は可燃性ガスとしての適用を受けるものと思われる。液体水素の貯槽の型式は開放型容器と密閉型式容器に分類されるが、可燃性ガスとしての容器は、後者の閉型式とすることが要求されるが、デュワー瓶などの開放型容器による輸送も考えられるので、この両者について

て考えておく必要があると思われる。

(1) 開放式容器による輸送

液体水素の開放容器による輸送は現行法規では原則として認められていないが、LNGのローリー輸送の場合と同じ配慮が充分なされれば可能である。この場合開放部の蓋は気化した水素ガスが容器内圧を異常に上昇させることなく、大気に放散できるような構造とし、気化の際の寒冷によって大気中の水分や空気が凍結して閉塞しないような構造であることが大切である。

輸送に用いられる容器には、充填内容物が判るように、はっきりと液体水素の表示と塗色することも忘れてはならない。

(2) 閉型容器による輸送

a 構造上留意すべき事項

・液体充填時に、安全空間が確保されるように、液体の蒸気圧が最大使用圧力に達する温度で全体の何%の安全空間が残るかを明確に定めておくことが望ましい。安全装置は、二つ以上の独立した安全装置を設け吹き出し圧力は容器の設計圧力以下に定め、異常の時でも安全装置から、液体を直接噴出させないような配慮が必要である。

液体水素容器やその附属する分配管などは、車輌の上部を除いて車台より出ないようにし、他の車輌との直接の接触などにより、これらが損傷を受け水素ガスや液体水素が流れ出ないように配慮することが必要であり、タンクの排気弁は車輌のエンジンの排出管から出来るだけ離して設置しておくことが必要である。

液体の充填弁と直列に、遠隔操作される急速遮断弁を設けて、緊急時に閉止できるようになることが望ましく、この弁の操作は不活性圧縮ガスによるものがよいと思われる。容器の気密、耐圧テストは、関連法規に従って行われることは当然であるが、検査、清掃用のマンホールなどは、漏洩の可能性を増すことになるので、出来る限り設けないようにすべきである。次に、液体水素の輸送用車輌の尾灯、サイドウインカー、搭載移送ポンプ用電気機器などを除いて、可能な限り電気機器は容器周辺をさけ、バッテリーターミナルは適当な絶縁材で、周囲の電導体から保護し車輌全体の電源スイッチを運転席から操作できるようにしておくなどの特別な配慮が必要でありさらに車輌の前後に液体水素を積載していることを示す表示を掲げることが必要である。

b 取扱い上留意すべき事項

液体水素を容器に充填完了し弁を閉塞した時に、その日時と量を記入したラベルを操作台附近に貼っておくことが望ましい。

液体水素の緊急放出は公道上で行ってはならないので、輸送計画の作成に当っては長時間にわたる運行が予想され、容器の昇圧が予想される場合は、あらかじめ放出のための工場などを決めておくことが望ましい。

c 消火及び保安のために用意すべき事項

積載量に見合った量の消火剤が充填された消火器を積載することが望ましい。必要積載量が大量となる場合は、消火器を2基に分けることも必要であり、これらの消火器は必要な際速やかに使用できるように配置しておかねばならない。その他、皮手袋、

防護具、保護メガネ、ロープなど万一の場合に備えて必要な保護具の積載をすることは必要と思われる。

1.4.8 液体水素の漏洩

(1) 漏洩した液体水素の性質

液体水素は、水素ガスと同じく、分子の大きさが最も小さく、また、粘度が極めて小さいので、非常に小さい孔や間隙からでも漏洩し易い。

液体水素の漏出量が少量であっても、膨脹して数百倍の容積の低温度の水素ガスとなる。低温の水素ガスは、液体水素の沸点付近の温度で、室温の空気と同じ比重であるが、少し温度が高くなると、空気より軽くなつて上昇する。このために、低温の水素ガスが低い所に漂う危険性は少ないが、高い所まで可燃性混合気が存在することがある。従つて、漏出した液体水素の可燃性危険に対する安全対策としては、LNGやLPGの場合とは異なった配慮が必要である。

漏出した液体水素は、空気あるいは空気中の水分を凝縮し、あるいは固体化して、白色の煙霧を作る。この白色の煙霧は、漏出によって、気化・拡散した水素の広がりを示すが、可燃性の範囲および酸素欠乏の危険性のある範囲は、この煙霧の境界よりいくらか外界まで及んでいることが知られている。また、この煙霧によって、漏洩場所及び漏洩を遮断するために操作すべき機器が見え難くなり、安全保安活動を妨害することがある。このような時には着火がおこらぬように注意して煙霧の除去が必要で、漏洩が室内で起ったときには、自然換気によることが最も好ましいが、不活性ガス、スチーム、あるいは、空気などによる強制換気を行なうことも有効である。安全で効果の高い換気方法、および換気設備の基準を明確にしておくことが、必要であると思われる。

(2) 漏洩の検知

液体水素の漏洩は、白い煙霧の発生などによって、肉眼で検知出来ることがあるが、低温の機壁や配管の外面にも、空気あるいは水分の凝縮によって、全く同じような白い煙霧が生じるので、信頼の出来る検知方法ではない。

液体水素の漏洩は、水素ガスとして検知することになるので、水素ガス用の固定式、または、携帯式の検知器が使用される。この場合、検知器の感度、および、応答速度は、水分、窒素、ヘリウム、あるいは炭酸ガスなどの存在によって影響されるので、周囲の雰囲気の条件に応じて、検知器を選定することが必要である。

また、水素ガスの場合と漏洩の性質、漏出後の蒸発ガスの動向が異なることが考えられるので、検知器の性能、品質、取付け場所、使用する数、あるいは、固定式と携帯式の使い分け方などについて、適切な基準を設けておく必要がある。

(3) 漏洩の防止

液体水素用の設備、および配管からの漏洩の防止には、一般の内圧設備、および低温液体設備に対して規定されている設計、製作、および取扱上の配慮の他に、次のような項目について更に考慮を加える必要がある。

a 低温用、および真空用に適した材料を選ぶこと

- b ネジ継手、特にテーパーネジ継手は避けると。
- c 適切な材質、寸法および形状のOーリングおよびパッキンを使用すること。
- d 圧力のかかった状態、および低温の状態で継手を締めつけないこと。
- e 正常な操作のときにかかる圧力の方向の逆に圧力をかける操作、あるいは検査を避けること。
- f 漏れ検査は、少なくとも最終的には、水素ガスまたはヘリウムガスを用いるべきである。

(4) 漏洩の処置

液体水素が漏洩した時には、締切弁、あるいは遠隔操作式の遮断弁を閉止して、漏洩の根源を遮断することが最初に採るべき手段である。次いで、不活性ガス、または空気によって、水素の濃度が、燃焼下限界以下になるように希釈するか、あるいは拡散させが必要である。

漏出した量が多いときには、白色の煙霧によって、その範囲の大略を知ることが出来るが、この目に見える煙霧の範囲と、可燃性、あるいは危険性のある範囲との関係は、風向、風速、温度、湿度、および周囲の地形、建物の形状などによって、著しく影響される。一方、水素は最も軽く、また最も拡散し易い性質の気体であるから、漏洩した場所と危険性範囲の限界との関係については、平面的にのみならず、立体的にも、充分な調査、研究し、安全上の指針として、明らかにしておく必要があると思われる。また、水上に、液体水素が流出した場合には、LNGの水上流出の際に観察されたような蒸気爆発の現象が起こることも予想されるので、この問題にも、同様に充分な調査、研究が必要であると思われる。

建物の中に、液体水素が漏洩したときには、空気との混合ガスの爆発による被害が、屋外の場合より極めて大きくなると予想される。このために、建物の構造、換気設備の能力などから、建物の大きさとその中で取扱う液体水素の量の関係などについて、基準を設けること、検知器と警報器の運動は勿論、遮断弁を自動的に作動させることなど、危険性を最小限に留める対策を講じておくことが必要である。

1.4.9 火災

液体水素が液体燃焼することではなく、液体水素の火災は水素ガスの火災である。

水素ガスの火炎温度は可燃性ガスのうちでは、アセチレンに次いで高く、その火炎温度は2,000℃になるが、その火炎は殆んど眼に見えない。そして水素ガスと空気との混合物の最小発火エネルギーも他の可燃性ガスに較べると極めて低いので、液体水素の漏洩は火災の発生に容易に繋る。この場合に漏洩個所に近接するときには常に眼に見えない火炎があるものとして、これに対処しなければならない。

漏出した液体水素に起因する火災が発生した時に、消火活動に入る前に先ず漏洩を止める措置を行わねばならない。漏洩を止めずに消火を行うと、水素ガスの空気への拡散による可燃性危険区域が増大し、漏洩個所から相当に離れた所に存在する火源により着火し、時には爆発を起こして、大きな被害を生じることもあるので、漏洩が止められない場合に

は周囲への輻射熱を防ぎ、延焼を防止する措置を施した上で、液体水素がなくなる迄、消火を行わぬことも、液体水素の漏洩による火災に対処する一法である。

水素ガスの火災の消火には炭酸ガス、粉末消火剤、ハロン類が有効である。液体水素のプール火災に高発泡の泡消火剤を用いると、消火は不可能であるが、火勢を抑制する効果があると考えられる。水を消火に使うことは液体水素に熱を与えて、多量の水素ガスを発生させることになり、火勢を却って強める結果を招くので、避けねばならない。水の使用は液体水素の火災時の輻射熱から周囲の可燃物を保護し、二次災害を防ぐ為のものであるから、火災になっていない周囲の構築物に注水することを忘れてはならない。

多量の液体水素が保有されている貯槽に何等かの事故が発生し、多量の液体水素が防液堤内に漏出し火災となった場合の対処の方法については、新しい観点に立って、防液堤の形状、材質等を含めて、安全対策を樹立する為の基礎的研究と、その応用の技術開発は、国家的な大型プロジェクトとして早急に着手すべきことである。その研究方向として考えられるものとして次のものが考えられる。

- 1) 低温液化ガスの安全な貯槽の構造に関する研究
- 2) 貯槽の防液堤の形式、構造に関する研究
- 3) 貯槽内へ漏出した液体水素の挙動に関する研究（蒸発速度・拡散の推定）
- 4) 漏出液体水素の火災性状に関する研究（火災からの熱輻射に関するものも含む）
- 5) 漏出液体水素の消火・燃焼抑制に関する研究
- 6) 漏出液体水素の処理に関する研究

1.4.1.0 保安管理

液体水素を取扱う場合、一般的な保安管理の基本方針としては、1) 液体水素の漏洩を防止すること、2) 万一、漏洩した場合には、直ちに検知し、適切な措置をとることが出来るように、絶えず、監視すること、3) 充分な換気によって、漏出した液体水素、および水素ガスの滞留と蓄積を未然に防ぐこと。4) 着火源と考えられるものは、事前に、必ず取除いておくことなど、常に事故・災害を未然に防止するように対処し、安易な妥協や不注意によって危険な状態にならないように心掛けることが基本的姿勢として必要不可欠である。

(1) 操作員

液体水素設備を取扱う操作員は、液体水素、および水素ガスの物理的性質、および化学的性質について全般的な理解を持ち、取扱うべき設備に関して必要な知識を有し、且つ、充分に操作の訓練を受けた者でなければならない。また、常に、安全な作業が出来るように、肉体的のみならず、精神的な健康を保つことを心掛けることが必要である。

操作員は、予め法規・基準を始め各種の保安規定について十分な教育を受けるべきであり、その後も定期的に教育・訓練を受け、液体水素の保安に精通すべきである。

(2) 防護衣および用具

操作員が液体水素設備に近づいて操作する時には、次のような防護衣、および用具を用いること。

- ヘルメット
- 保護眼鏡またはヘルメットに取付けた全面透明マスク
- 長袖、長ズボンの導電性、または静電気防止加工を施した作業衣
- 靴底の鉛などスパークの発生源となるものが付着していない安全靴
- 革、または石綿性のすぐに脱ぐことが出来る清潔な作業用手袋

これらの作業用具は、種類が多く、品質について多くのものが市販されているので、予め調査検討して、適当な基準を定めておく必要がある。

(3) 標記および警戒標

液体水素を取扱う場所、設備、および導管には、法規、および基準で定められた標記、および警戒標をかけること。

(4) 換 気

液体水素を取扱う建物、および部屋には、自然換気設備の他に適切な強制換気設備を設け、建物、および部屋の中に、液体水素が存在している時は万一の漏洩に備え常に、作動させておくことが必要である。

強制換気設備は、漏出した水素が、隣接した部屋に流出しないように、液体水素を取扱う部屋の中が、僅かに負圧になるように配慮することが望ましい。また、建物あるいは部屋の容積、取扱う（漏出する可能性のある）液体水素の量、あるいは部屋の中で取扱う機器の種類、能力などによって換気設備の性能を定めておく必要がある。

(5) 着火源

液体水素を取扱う建物、部屋の中、および取扱う屋外の設備の周囲からは、着火源となるあらゆるものを取除いておかねばならない。

水素は最小着火エネルギーが非常に小さいので、一般に着火源と考えられる火炎、火花、裸火、たばこ（吸がら）、電気のスパーク、溶接・切断におけるスパークや溶融した金属、および高熱源の他に、静電気の放電、金属の衝突・衝撃による熱、および摩擦熱なども、充分着火源となる可能性がある。静電気の放電を防止するためには、液体水素設備、およびそれを包む周囲の構造の金属部分をポンディングとアースを用いて電気的に接地するのみならず、ナイロンなどの合成繊維、毛、絹などで作られた衣服の着用、櫛の使用、毛皮動物の侵入なども避けるように注意しなければならない。

いわゆる安全工具（ベリリウムー銅合金製）は、水素に対しては、着火源になり得るという説もあるので、試験によって確認した上で、取扱基準を設ける必要がある。少なくとも、水素が、現に存在する雰囲気では、工具を使用するどんな作業も避けるべきである。

(6) 電気設備

分電盤、開閉器、遮断器、裸電灯などは、一般に、可燃性物質に対しては、厳しく規制されている。液体水素設備に必要なこれらの電気機器は、原則としては、可能な限り水素による危険区域の外に設けるべきである。しかし、どうしても危険区域内に設ける必要のある電気設備は、現行法規による規制にかなったものでなければならぬので、内圧防爆機器以外は使用してはならない。

水素雰囲気に使用することが承認される電気設備の基準は、あらゆる可燃性ガスの中でも最も厳しいものであるが、我が国の基準は、すでに、長年に亘って、大量の液体水素の使用の経験のあるアメリカやフランスの基準と比べても、尙一層厳しいものであると言われている。将来の一般的な燃料としても水素が、豊富に使用されている時代に備えて、液体水素、および水素ガスを取扱う場所の安全を確保すると共に、実用性、普遍性を高めるように、現行の基準を、改めて整備することが望ましく、この為には専門的見地からの考察と共に、液体水素の取扱いに適した電気機器の開発も必要である。

(7) 接 地

電位差、および静電気による微弱な放電火花の発生をも防止するために、液体水素を貯蔵し、取扱い設備は、完全に接地しなければならない。また、落雷から防護するためには、適切に接地された避雷針、あるいは空中導線を設けると共に、機器相互間も電気的に接続し、接地することが必要である。

移動式の液体容器やタンクローリーは、移注管を連結する前に接地すること。また、移注管を取り外した後は、接地を外すこと。

操作員は、自身の静電気の帯電量を少くする為に、アース棒を常時携行するか、除電装置に直接触れる等のことによく努めねばならない。帯電量をゼロにする対策をとらねばならない。

(8) パージ

液体水素設備は、液体水素を導入する前に、空気、および水分をパージして除去すること。また、保全の目的で開放する必要が生じたときは、開放する前に、液体水素、および水素ガスをパージしたことの確認が必要である。

液体水素を導入する前のパージは、窒素ガスあるいはヘリウムなど不活性ガスによって空気、および水分をパージし、次いで、水素ガスによって、不活性ガスをパージすること。このときの水素ガスは、液体水素の蒸発したものを使うことが望ましい。大気に開放する前のパージは、設備の中が低温の場合は、ヘリウム、あるいは水素ガスによってパージし、液化窒素の沸点以上の温度になってから、窒素ガスによってパージすること。

夫々のガスによるパージは、加圧法、真空法のどちらを用いてもよいが、予め試行することによって、圧力、繰り返し数など、その設備に適切なパージ要領を確立しておくこと。真空法によるとときは、その設備が、真空に耐える構造であることを確かめておくと共に、継手やシール部から、空気が漏れ込むことがないよう処置すること。

(9) 保 冷

液体水素を取扱い設備は、液体水素の蒸発を最小限に留め、且つ、表面に生成する空気、あるいは空気中の酸素の凝縮、および固体化による危険性を防止するために、保冷しなければならない。

保冷構造には、真空、アルミ箔とグラス・ペーパーを使用した積層真空断熱（スーパーアンスレーション）、ペーライト、あるいはシリカ・エアロゲルなどの無機質の粉末を使用した粉末断熱、および粉末真空断熱が適している。保冷性能を維持するためには、真空部への漏れを、ヘリウム・ディテクターによって検査し、検出されない程度に

抑えると共に、真空部に、モレキュラー・シーブス、酸化パラジウムなどの吸着剤を使用することが必要である。外槽、およびジャケットは、低温液体の温度になることが無いので、軟鋼を使用してもよいが、融点の低いアルミニウムは避けることが望ましい。ペーライト・モルタル成型品、フォーム・グラス成型品、あるいは有機物質のフォーム成型品を用いることもあるが、水分、および空気が侵入して凝結することを避けるために、外皮は、気密・防水構造にすることが必要である。また、酸素が凝縮・濃縮して、危険性を大きくするがあるので、可燃性の有機物質保冷材を使用するときには、充分に注意を払わねばならない。

保冷空間に使用するサポート、および配管などは、熱侵入量を最小にし、液体水素の蒸発を最小にするために、出来るだけ長くし、且つ出来るだけ断面積を小さくするよう、適切な設計を行い、適切な材料を選定することが必要である。

液体の放出管や蒸発器の入口管などで、保冷されていない配管、あるいは保冷されていない装置の外面は、可燃性物質、および低温に適していない構造物に、接触させないこと。また、操作員が触れないように、保護措置を講じておくこと。

⑩ 放出

液体水素設備の放出配管は、水素ガスの放出配管に必要な注意の外に、次の点に配慮すること。

- a 放出配管が、低温になることが予想されるので、低温に適した材料を使用し、膨脹・収縮を吸収出来る構造とすること。
- b 放出された気体が、人間や隣接した設備に当たらないように、高さ、方向などに注意を払うこと。
- c 放出管の高さ、および周囲の設備との距離に対しては、液体水素の性質に合った基準を設ける必要があると考えられる。
- d 液体水素を放出するときには、適当な蒸発器、あるいは液溜めを設けて、蒸発させてから放出すること。
- e 放出集合管は、放出量、圧力、放出ガスの温度などによって、適当に分割し、放出弁や安全弁の1次側に対する過圧による悪影響を防止すること。
- f 放出管には、水分の凍結を防止する措置を講じること。
- g 放出管には、逆火を防止する措置を講じること。
- h 液体水素のドレン・ライン、液溜め、ペント・ラインおよびペント・スタックは、設備に液体水素を導入する前から、液体水素を取扱っている間中、不活性ガスによって、連続してページを行うこと。

液体水素を大量に放出する場合、燃焼させながら廃棄・放出する「バーン・オフ」装置や水中への放出が考えられている。これらの場合、安全性に関しては未知の要素も多いので、今後充分に、調査・研究を行った後、その実用化を推進すべきである。

第5節

1.5 装置材料の保安に関する資料の解析

1.5.1 水素脆性の概要

材料が水素によって受ける損傷(水素脆性)は機械的環境的破損に至る現象としてあらわれ材料内に初めより水素がある場合もあるし、おかれている雰囲気から侵入して起る場合もある。これは一般に高張力鋼、高張力合金に多くあらわれ、ある種の材料ではそのような雰囲気下では到底使用できないものもある。

水素による脆性は延性の低下(実験室的には絞り)，抗張力の低下、静荷重下の遅れ破壊などとして、顕著にあらわれるが、降伏強度にはあまり影響がないようである。

このような水素による損傷は、材料の表面下で三次元応力が最大となる点に水素が拡散して行くことによって起きるふくれ現象、水素または水素化合物との化学反応によって金属中の炭素を選択性的に取去る脱炭現象などのほかに、ピックリングや電気メッキ、陰極防食などが行なわれる時に金属中に原子水素が入り込む水素チャージによるものがあり、また、低ひずみ速度脆性、静荷重下でのき裂の生成、水素化物形成、硫化水素、分子状水素(ガス)等によるき裂の生成などがある。

(1) 水素による低ひずみ速度脆性

ある種の合金が大量の水素を含んでいる場合に塑性変形をさせると脆性があらわれる。この種の脆性ではひずみ速度、応力、温度が重要な因子となる。

定性的には、このひずみ速度は金属内の水素の移動との関連があり、粒界にある程度以上の水素が移動し集積して脆性となってあらわれる。ひずみ速度が早すぎれば脆性が起きるのに十分な水素の拡散が行われる前に合金の破壊となってあらわれる。

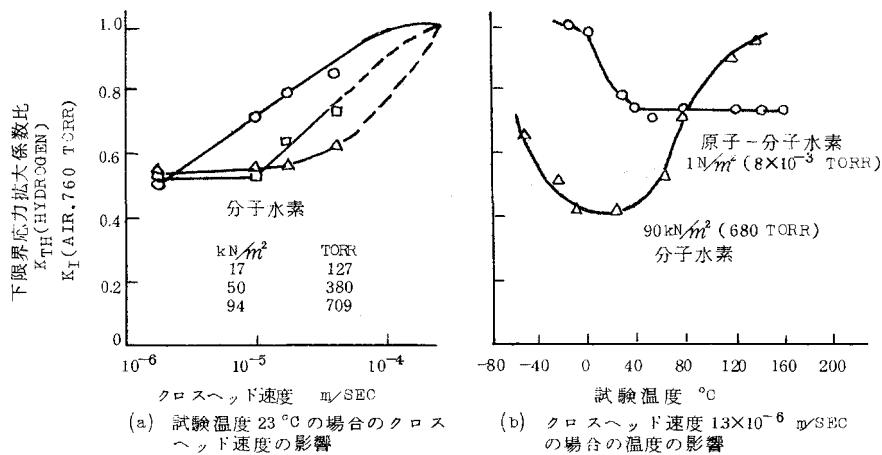


図1 4130鋼の下限界応力拡大係数(K_{th})に及ぼすクロスヘッド速度、温度、水素圧、水素の状態の影響

a. 応力の影響、破壊が起きない最小の応力の値がある。

水素がある場合には、その材料の降伏応力の40%の値が持続してかゝれば数時間で破壊を起こす。

b. 温度の影響、多くの金属が室温付近で水素の影響の様子が変動するが、とくに分子状水素では高温であるほど激しく影響があらわれる。

(2) 静荷重下でのき裂生成

この破壊は、通常の検査に合格したあと稼働状態に入っている構造部品等が一定荷重を受けている間に発生する。この破壊で一定荷重がかけられる以前から金属中に水素が存在している。これは材料の溶解中または溶接中に入り込んでいることが多い。

(3) 水素化物形成によるき裂の発生

多くの転移金属、希土類、アルカリ土類（それらの合金）の金属の脆性は水素化物の形成に因るものである。工業的には、Ti, Ta, U, Zr, Thおよびそれらの合金がある。これらの水素化物は抗張力を高める反面、延性と韌性を失う。

その他の合金では、材料の溶解、溶接の過程で水素を含有し、その冷却過程で水素化物を形成する。従って真空溶解や金属の組成を適当に変えることによって水素化物の形成を少なくすることが可能である。

負荷応力の大きさも水素化合物析出に関係する。

(4) 硫化水素によるき裂の生成

硫化水素を含むガスや液体は金属を著しく脆化する。とくに高張力合金に対して著しい。これは大気中の硫黄分が鋼の表面で湿気で溶解して水素脆性の原因となることもある。

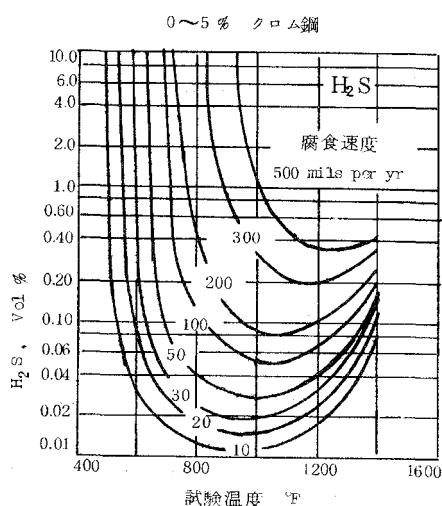


図2 クロムを5%まで含む鋼の腐食に及ぼす温度及びH₂S濃度の影響 (F.B.Backensto, R.D.Drew and C. Stapleford, Corrosion, 12, 22, 1956)

1.5.2 分子状の水素ガスによる水素損傷

分子状の水素は金属格子の中に拡散していくことはできないにもかかわらず、実際に金属内に水素が入り込んでいく現象は、決定的には説明されていないが、金属の表面で原子水素になるだろうとする説もあり、現実には鋼製の容器その他の装置部品等が水素損傷を起こしている。これらは高温・高圧ほど激しくあらわれる。

今までに数多くの試験が行われているが、非常に多種ある工業上の材料、試験が危険を伴なう高温高圧という寡聞条件の制約、試験法などのため、材料の使用者にとって必ずしも有

用な形にまとめ上げられていない。ここではそれらの一部を示す。

試験条件として $10^{-1} \sim 10^3 \text{ kg/cm}^2$ の水素ガス圧の範囲、 $-100^\circ \sim 700^\circ \text{ C}$ の温度範囲が今までに行われてきた研究の領域である。なお、ガスの純度、ひずみ速度なども重要な因子である。(図3)、(図1.a)

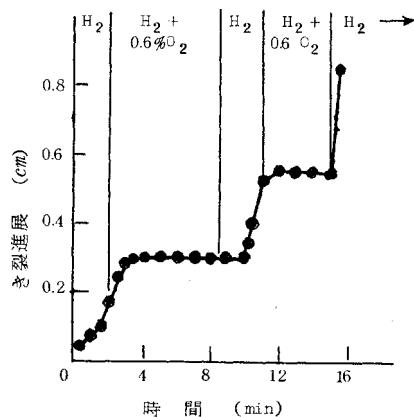


図3 水素雰囲気中($23^\circ \text{C}, 0.1 \text{ MN/m}^2$)におけるH-11鋼のき裂挙動に及ぼす水素純度の影響

試験方法としては、切り欠き抗張力試験
切り欠きのない抗張力試験
クリープ破断試験
疲労(低、高サイクル)
破壊靭性値
などについて行われている。

それぞれの試験方法によって得られた結果は異なった特性を示す。(図4)

また試験に用いた試料の原形によっても異なる特性を示す。(表1)

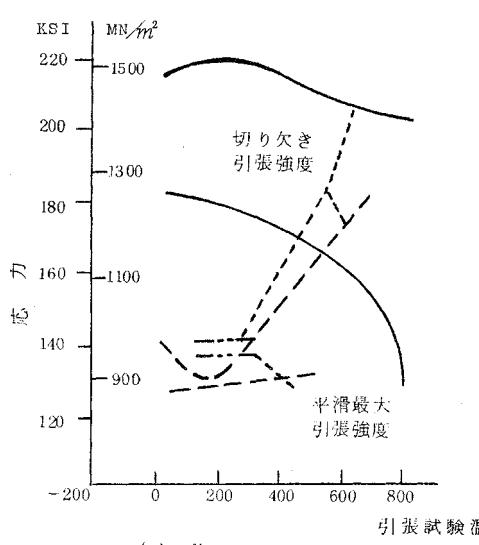
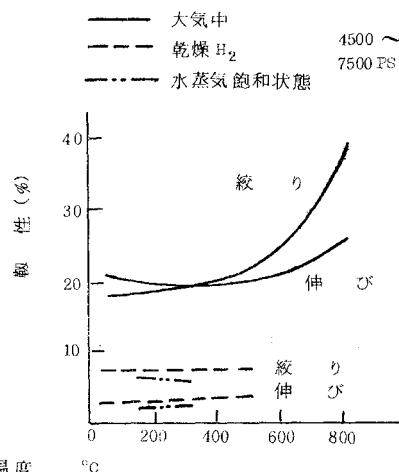


図4(a) 水素圧 $30 \sim 50 \text{ MN/m}^2$ ($4500 \sim 7500 \text{ psi}$)でのUdimet 700の抗張力特性に及ぼす試験温度の影響



K _{IC}	K _{IC}
LCF	低サイクル疲労
HCF	高サイクル疲労
NOTCH RA	切り欠きの絞り
RA	絞り
NTS	切り欠き、引張強度
UTS	最大引張強度
STRESS FOR 100HR RUPTURE	100HR破断の応力

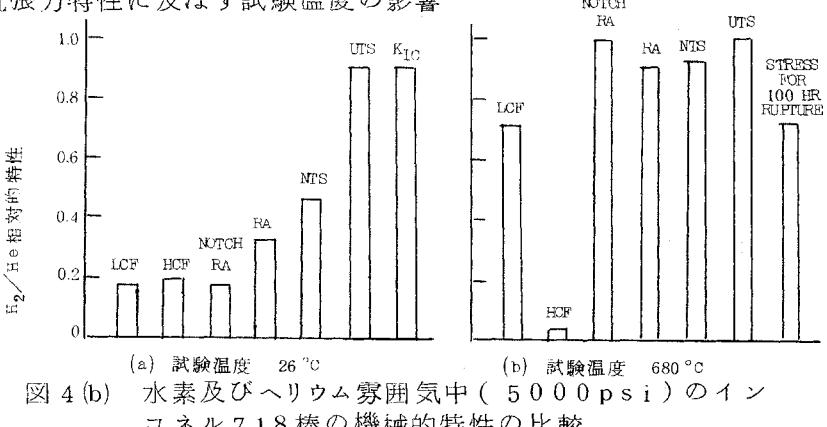


図4(b) 水素及びヘリウム雰囲気中(5000 psi)のインコネル718棒の機械的特性の比較

表1 インコネル718の切り欠き引張強度

(水素圧 35 MN/m² (5000 psi), 23°C 応力集中係数 (Kt)=8)

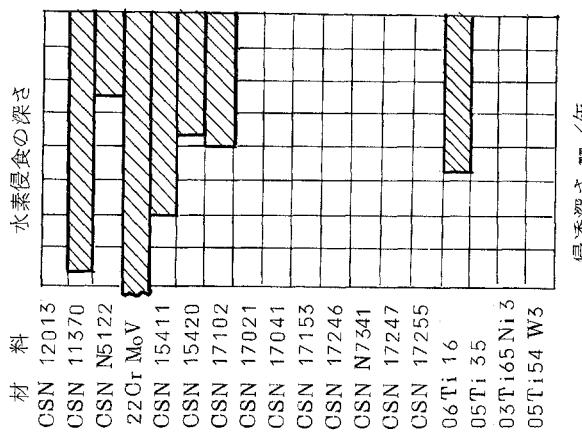
材料の形態	H ₂ /He の特性値比			
	切り欠き引張強度		切り欠き絞り	
	940°C 焼きなまし	1050°C 焼きなまし	940°C 焼きなまし	1050°C 焼きなまし
棒	0.54	0.71	0.31	0.34
鍛造品	0.59	0.76	0.37	0.39
板	0.86	0.77	0.67	0.62
板(溶接)	0.79	0.56	0.71	0.31
板(加熱影響部分)	0.63	0.72	0.39	0.29

以下、各種材料の特性値を図または表によって示す。図5～図6、表2～表8

表2 10000 psi, 72°Fの水素雰囲気での材料脆化

材 料	切欠き強度比 H ₂ /He (Kt=8.4)	靭性(切欠きなし)			
		伸び %		絞り %	
		He	H ₂	He	H ₂
Ti-6Al-4V (STA)	0.58		
430F	0.68	22	14	64	37
Nickel 270	0.70	56	52	89	67
A515	0.73	42	29	67	35
HY-100	0.73	20	18	76	63
A372 Class IV	0.74	20	10	53	18
1042 normalized	0.75	59	27
A533-B	0.78	66	33
Ti-6Al-4V (annealed)	0.79	
AISI 1020	0.79	68	45
HY-80	0.80	70	60
Ti-5Al-2.5Sn ELI	0.81	45	39
	0.86				50
304 ELC stainless steel	0.87			78	71
305 stainless steel	0.89			78	75
Be-Cu alloy 25	0.93			72	71
Titanium	0.95			61	61
310 stainless steel	0.93			64	62
A286	0.97			44	43
7075-T73 Al alloy	0.98			37	35
316 stainless steel	1.00			72	75
OFHC copper	1.00			94	94
NARloy-Z	1.10			24	22
6061-T6 Al alloy	1.10			61	66
1100-0 Al	1.40			93	93

図 5 各種合金鋼(チエコ規格材料)の水素侵食



材料	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Cu	% Mo	% Nb	% Ni	% Ti	% V	% W
CSN12013	0,038	0,10	0,25	≤0,05	≤0,00	0,46	0,13	0,91					
CSN11370	0,15		0,57	0,011	0,01	1,44	0,22	0,25		0,11	0,12		
CSN N5122	0,12	0,32	0,79	0,022	0,02	0,010	0,01	0,18	0,26			0,20	
22 CrMoV	0,22	0,31	0,52	0,010	0,01	1,57	0,18	0,26				0,52	
CSN15411	0,08	1,40	0,52	0,015	0,01	3,01		0,57				0,77	0,57
CSN15420	0,24	0,49	0,38	0,015	≤0,035	4,0/6,0		0,35/0,70					
CSN17102	0,15	1,00	1,00	≤0,035	≤0,035	11,5/14,5							
CSN17021	≤0,15	≤0,70	≤0,90	≤0,035	≤0,035	15,5/18,5							
CSN17041	≤0,15	≤0,70	≤0,90	≤0,035	≤0,035	23,0/27,0							
CSN17153	≤0,20	1,50	≤1,00	≤0,035	≤0,035	17,0/20,0							
CSN17246	≤0,12	≤1,00	≤2,00	≤0,035	≤0,035	13,0							
CSN17341	≤0,12	0,50	0,50	0,015	≤0,035	22,0/26,0							
CSN17247	0,08	0,75	0,95	0,015	0,030	1,8,0	0,80						
CSN17255	≤0,25	≤2,00	≤1,50	≤0,035	≤0,035	17,0/21,0							
06Ti 16	0,06	0,25	0,24	0,015	0,015	0,10	0,50						
05Ti 35	0,05	0,10	0,28	0,021	0,042	0,30	0,30						
03Ti 65Ni 3	0,035	0,15	1,10										
05Ti 54W3	0,05	0,35	0,48										

室温 (80°F)										高温 Test Results					
材 料	試験条件	引張強度 kgf/cm²	伸び %	収縮 %	引張強度 kgf/cm²				引張強度 kgf/cm²	伸び %	収縮 %	引張強度 kgf/cm²	伸び %	収縮 %	
					負荷速度, in./min	引張強度 kgf/cm²	最大強度 kgf/cm²	伸び %							
AMS 5662 (Inco 718) 1750°F solution	smooth helium	0.050	0.100	158.7	196.2	23.5	35.8	1250	136.7	155.9	20.0	19.7			
	smooth helium	0.050	0.100	161.2	201.2	16.0	17.5	1250	131.3	154.3	25.0	47.5			
	smooth helium	0.050	0.100	161.3	201.5	23.5	35.3	1250		202.5					
	8.0 helium		0.100		254.2			1250		210.5					
	8.0 helium		0.100		247.7			1250		187.5					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	151.1	180.1	5.5	9.4	1250	137.5	150.3	22.0	46.8			
	smooth hydrogen	0.050	0.100	157.2	182.0	4.5	10.9	1250	136.0	155.5	21.5	34.9			
	8.0 hydrogen		0.100		114.1			1250		196.5					
	8.0 hydrogen		0.100		154.2			1250		199.1					
	8.0 hydrogen		0.100		133.6			1250							
AMS 5662 (Inco 718) 1900°F solution	smooth helium	0.050	0.100	157.2	189.5	26.0	51.3	1250	134.9	150.3	17.5	31.8			
	smooth helium	0.050	0.100	155.6	185.2	25.5	49.9	1250	141.3	150.4	11.5	18.0			
	8.0 helium		0.100		302.8			1250		190.0					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	158.3	186.2	21.5	40.3	1250	133.3	150.3	17.0	27.0			
	smooth hydrogen	0.050	0.100	156.4	185.6	23.5	36.6	1250	134.5	151.8	15.5	19.6			
	8.0 hydrogen		0.100		277.2			1250		176.2					
	8.0 hydrogen		0.100		291.4			1250		174.7					
	8.0 hydrogen		0.100		288.1			1250		180.8					
	smooth helium	0.050	0.100	92.1	147.7	46.5	62.5	1250	75.3	116.9	62.5	70.4			
	smooth helium	0.050	0.100	75.8	142.9	48.0	61.5	1250	71.7	120.8	59.0	66.2			
AMS 5666 (Inco 625)	8.0 helium		0.100		173.0			1250		150.0					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	102.2	140.5	23.0	30.1	1250	72.7	119.1	57.5	64.2			
	smooth hydrogen	0.050	0.100	99.2	142.3	23.0	30.1	1250	77.4	127.4	52.5	55.9			
	8.0 hydrogen		0.100		175.2			1250		146.0					
	8.0 hydrogen		0.100		176.8			1250		147.4					
	8.0 hydrogen		0.100		181.8			1250		148.0					
	smooth helium	0.050	0.100	104.4	151.5	28.5	45.5	1250	104.6	119.0	25.5	52.1			
	smooth helium	0.050	0.100	109.4	151.5	27.0	47.5	1250	104.0	122.4	29.0	54.5			
AMS 5735 (A286)	8.0 helium		0.100		222.8			1250		166.5					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	110.2	155.8	28.5	46.4	1250	106.7	118.9	22.0	44.6			
	smooth hydrogen	0.050	0.100	111.2	155.6	27.0	45.8	1250	122.3	109.3	25.0	46.6			
	8.0 hydrogen		0.100		225.4			1250		173.5					
	8.0 hydrogen		0.100		224.3			1250		184.5					
	8.0 hydrogen		0.100		223.4			1250		186.2					
	smooth helium	0.050	0.100	69.7	102.0	38.0	70.1	1250	57.8	60.4	24.5	66.2			
	smooth helium	0.050	0.100	63.9	99.4	36.5	70.5	1250	57.4	59.6	25.0	68.1			
AMS 5646 (AISI 347)	8.0 helium		0.100		170.0			1250		104.0					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	64.6	109.7	41.5	71.1	1250	54.7	58.8	25.5	68.3			
	smooth hydrogen	0.050	0.100	67.4	108.3	39.0	70.4	1250	60.3	64.2	25.0	66.7			
	8.0 hydrogen		0.100		166.8			1250		101.4					
	8.0 hydrogen		0.100		172.1			1250		100.0					
	8.0 hydrogen		0.100		127.8			1250		99.8					
	smooth helium	0.050	0.100	48.6	106.7	54.0	63.0	1250	35.2	82.1	53.0	57.5			
	smooth helium	0.050	0.100	44.6	103.0	53.5	62.8	1250	33.1	77.5	53.0	57.6			
AMS 5754 (Hastelloy X)	8.0 helium		0.100		127.7			1250		90.2					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	48.6	105.5	51.5	60.5	1250	33.9	80.8	51.5	58.2			
	smooth hydrogen	0.050	0.100	50.1	105.3	54.5	66.4	1250	34.1	80.3	51.0	48.9			
	8.0 hydrogen		0.100		124.0			1250		88.6					
	8.0 hydrogen		0.100		125.5			1250		90.8					
	8.0 hydrogen		0.100		130.8			1250		91.0					
	smooth helium	0.050	0.100	145.4	151.1	15.0	45.4	200	138.3	152.5	15.0	46.6			
	smooth helium	0.050	0.100	146.7	151.0	15.0	44.0	200	139.2	147.6	16.0	47.0			
AMS 4928 (Ti-6Al-4V)	8.0 helium		0.100		205.3			200		207.5					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	144.1	147.8	13.5	34.0	200		206.5					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	145.7	152.7	13.5	37.8	200	141.0	146.3	10.5	22.6			
	8.0 hydrogen		0.100		189.7			200	138.5	144.7	12.0	31.4			
	8.0 hydrogen		0.100		183.5			200		184.4					
	8.0 hydrogen		0.100		178.8			200		183.3					
	smooth helium	0.050	0.100	115.6	182.5	20.0	44.6	200	111.8	127.6	20.5	45.4			
	smooth helium	0.050	0.100	130.3	183.1	18.5	43.9	200	113.6	132.7	17.5	46.6			
AMS 4926 (A110)	8.0 helium		0.100		204.9			200		185.3					
	smooth hydrogen	0.050	0.100	121.0	184.8	14.5	35.4	200	114.4	126.0	14.0	20.8			
	smooth hydrogen	0.050	0.100	133.6	183.9	16.5	31.4	200	112.5	130.0	17.0	31.9			
	8.0 hydrogen		0.100		158.2			200		160.2					
	8.0 hydrogen		0.100		173.3			200		168.0					
	8.0 hydrogen		0.100		167.1			200		175.5					

表3 水素およびヘリウムガス(5000-psig)中の材料の引張強度特性

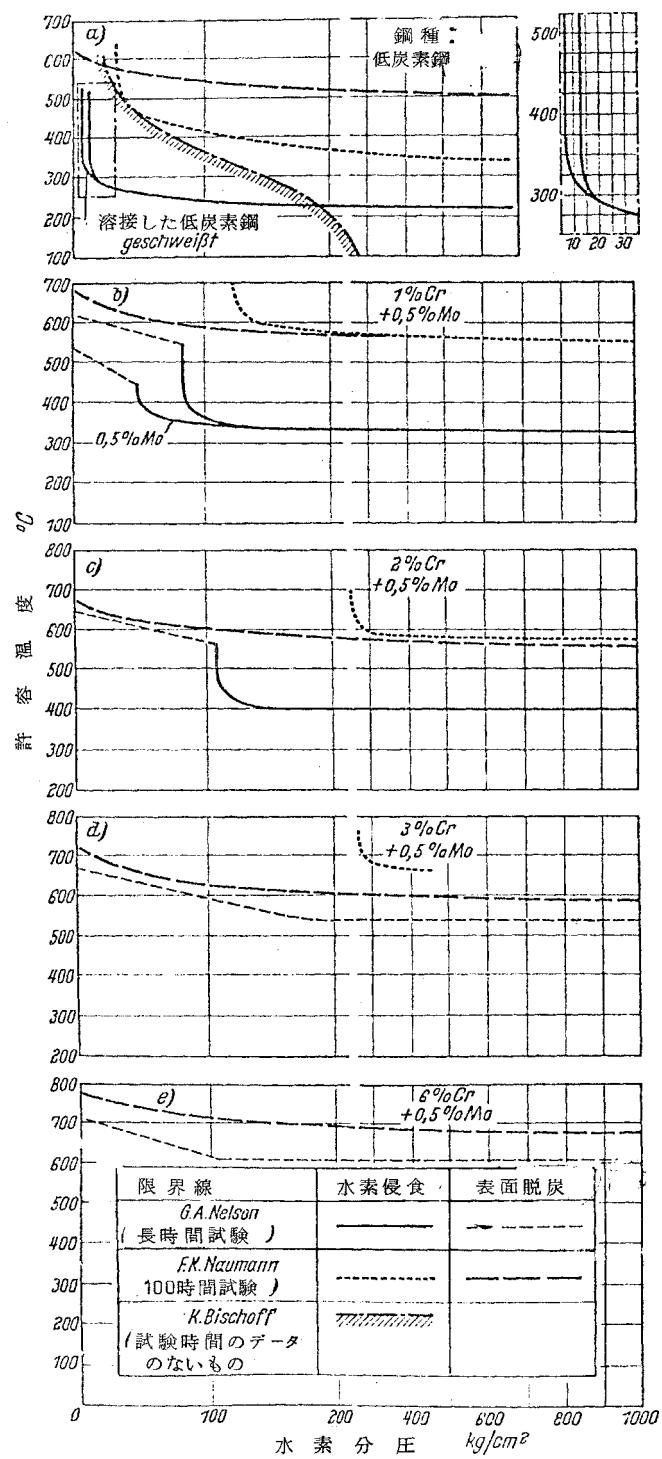


図 6 各種の鋼の水素雰囲気における使用限界
(G.A.Nelson, F.K.Naumann)

表 4 各種合金鋼の高温水素侵食 (R. J. Sargent, T.H. Middleham)

	化 学 組 成				圧力 at u	結 果								
	% C	% Cr	% Mo	% その他		5400 h 325°C		1027 h 450°C		1048 h 550°C		3 h 750°C		
						脱炭	クラック	脱炭	クラック	脱炭	クラック	脱炭	クラック	
低炭素鋼	0,22	—	—	—	125	なし	粒界, 深さ 1.5 mm							
						なし	粒界, 深さ 3 mm まで, 局 所的							
Cu-Cr-Mo鋼	0,14	0,27	0,84	0,32Cu	125	なし	なし							
						なし	なし	0.1 mm ま で強	粒界, 0.05 mm までクラ ック, 0.2 mm 深 さまでクラ ック局 所的	0.15 mm 深さまで強	小さなク ラック, 但, 粒界 ではない	0.1 mm 深 さまで強 1.7 mm 深 さまで部 分的	粒界, 0.15 mm 深さまで クラック ふくれ	
Ni-Cr ₂ - Mo鋼	0,30	0,48	0,93	2,31Ni	125									
						なし	なし	0.1~ 0.14 mm 深さ 局所的	粒界, 0.05 mm 深さまで 局所的	0.1~0.2 mm 深さ まで	粒界, 0.1 mm 深 さまで	1.0~1.2 mm 深さ まで, 部分的	粒界, 0.1 mm 深 さまで クラック	
Cr-V鋼	0,40	1,00	—	0,21V	125	なし	なし							
Cr-Al-Mo鋼	0,31	1,58	0,23	1,15Al	125	なし	なし							
						なし	なし							
Cr-Al-Mo鋼 (窒化)	0,31	1,58	0,23	1,15Al	125									
						なし	なし	粒界, (窒化層 にクラ ック)	なし	窒化層に クラック				

表 5 各種合金鋼の水素侵食 (H.C. van Ness, B.F. Dodge)

材 料		% C	% Cr	% Fe	% Mo	% Ni	% Ti	% V	% W	% その他	結 果
1. 高合金工具鋼											
Nu-die-V	焼きもどし	0.40	5	残	1.35			1.10			
Rex AA . . .	焼きならし	0.73	4	残				1.15	18		
8-N-2 . . .	焼きもどし	0.79	4	残	8			1	1.5		
Vasco M-2 . . .	焼きもどし	0.65	4	残	5			2	6		
440C USS . . .	焼きならし	1.04	17.0	残	0.45	0.26					} 侵食なし
2. Ni 基合金											
K-Monei . . .	時効硬化	0.15				残	0.45			290u; 3Al	
Inconel X . . .	購入状態	0.08	15.5	7.5		残					
Inconel X . . .	時効硬化	0.04	15	7		残	2.5			1 Nb	} 脆化
Nichrome Alloy V	購入状態	0.06	20		28	残					
Hastelloy B . . .	購入状態	0.12		5		残					
3. Ni-Cr 高合金鋼およびNiまたはCr合金											
303 SS . . .	焼きならし	0.15	18	残	0.60	9					
304 L SS . . .	焼きならし	0.025	18.4	残		10.6					
310 SS . . .	焼きならし	0.16	24.9	残		20.5					
347 SS . . .	焼きならし	0.08	18	残		11					
Nichrome . . .	購入状態	0.06	16	残		60					
Chromax . . .	購入状態	0.06	20	残		35					(10×%C) Nb } 侵食なし
4. 低チタン鋼											
Titan-鋼 . . .	焼きならし	0.04		残		0.34			0.02 B		
Ti-Mo-鋼 . . .	焼きならし	0.06		残	0.57		0.38				
Cr-Ti-Mo-鋼 . . .	焼きならし	0.05	2.20	残	0.97		0.43		0.026 B		} 脆化
5. Cr 鋼											
5%Cr-鋼 . . .	焼きもどし	0.12	5.41	残	0.50						
10%Cr-鋼 . . .	焼きもどし	0.10	9.57	残	1.10						
6. 低合金鋼											
低碳素鋼 . . .	購入状態	0.10		残							
Max-e13 1/2 . . .	焼きもどし	0.50	0.65	残	0.18						
Halvan . . .	焼きもどし	0.50	1.0	残				0.20			
A1S1 4140 . . .	焼きもどし	0.40	1.0	残	0.20						
Double spezial . . .	焼きならし	1.30		残					3.50		
脱炭侵食によるクラック											

表 6 耐水素鋼 (DIN 規格)

DIN 17 006	1)	化 学 組 織								用 途
		材料名	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% Ni	% V	
10Cr9	NIK	7071	0.12~0.2	0.15~0.35	0.3~0.5	2.2~2.5	—	—	—	圧力容器のライナ、鍛造品
16CrMo93	NIW	7281	0.12~0.2	0.15~0.35	0.3~0.5	2.0~2.5	0.30~0.40	—	—	
2) 21CrMo10	(NIN)	6572	0.18~0.25	0.15~0.35	0.60~0.80	2.3~2.6	0.30~0.40	<0.80	—	高压管など
24CrMo10	NIN	7273	0.20~0.28	0.15~0.35	0.50~0.80	2.3~2.6	0.20~0.30	<0.80	—	高压管など
20CrMo9	NIS	7283	0.16~0.24	0.15~0.35	0.30~0.50	2.1~2.4	0.25~0.35	<0.80	—	溶接高压管など
21CrNi9	NIA	6001	0.20~0.28	0.15~0.35	0.60~0.80	2.0~2.3	—	0.50~0.80	—	高压管などの表面ガバーナー
3) 10Cr11	N5B	7083	0.08~0.12	0.15~0.35	0.30~0.50	2.7~3.0	—	—	—	高压シール
17CrMoV10	N8N	7766	0.15~0.20	0.15~0.35	0.30~0.50	2.5~2.8	0.20~0.30	—	0.10~0.20	400°Cまでの管用、形狀品
20CrMoV135	N9	7779	0.17~0.23	0.15~0.35	0.30~0.50	3.0~3.3	0.50~0.60	—	0.45~0.55	480°Cまでの管用、形狀品
21CrVMoW12	N 10	8212	0.18~0.25	0.15~0.35	0.30~0.50	2.7~3.0	0.35~0.45	—	0.75~0.85	520°Cまでの管用、形狀品
12CrMo195		7362	<0.15	0.30~0.50	0.30~0.60	4.0~6.0	0.45~0.65	—	0.30~0.45	ナフサ及、精製装置用の管

1) Badischen Anilin- und Soda fabrik の規格 2) Stahl-Eisen-Werksblatt 590-51 に含まず
3) 10CrMo11(N5) は N5B に 0.20~0.30% Mo を添加したもの

表 7 各種合金鋼(バイプ形状)の水素雰囲気試験の結果
(N.P.Inglis, W.Andrews)

鋼種	%C	%Cr	その他	Tangential Spannung kg/mm ²	圧力 atm	温度 ℃	反応時間 h	結果
Ni-Cr-Mo鋼	0,28	0,7	3,4 Ni	13,6	250	300 bis 320	8000	侵食なし
Ni-Cr-Mo鋼	0,28	0,7	3,4 Ni	13,6	250	300 bis 320	5000	厚い溶接部分に強い侵食(溶接後焼純せず), 完全な脱炭(クラックなし)
Cr-Va鋼	0,40	1,2	0,3 V	—	250	450	6000	頭微鏡下で僅かな侵食あり(水素吸着 2.7cm ³ /cm ² 鋼)
3%Cr鋼	0,33	3,0	—	3,9	250	450	11000	強い侵食あり, クラックも壁厚の半分以上にあり
6%Cr鋼	0,18	6,4	1,3 Si	9,4	250	450	13000	壁厚のほとんど半分に脱炭あり, 壁厚のほとんど半分にクラックあり
8%Cr鋼	0,58	8,4	2,5 Si	3,9	250	450	4500	壁厚の1/7程度脱炭
18Cr-8Ni鋼	-0,12	1,8	9 Ni; 0,75 W	8,6	250	450	13000	“ 1/4 ” クラック そのほかは全く侵食なし
							7900	脱炭なし, クラックなし, 水素吸着なし, ゼイ化なし
								脱炭なし, クラックなし
								とくに侵食なし, 但, 粒界分離あり, 水素吸着 3.8cm ³ /cm ² 鋼

表 8 DIN規格材料の水素雰囲気中での機械的性質

鋼種 1)	化学組成 2)	Behandlungs- zustand	高温強度														
			20 °C)			500 °C 550 °C 600 °C 650 °C			1 %伸びのクリープ			DVM-Probe					
%C	%Cr	%Mo	%N	%Nb	%Ni	%V	最少	平均	最高	最少	平均	最高	kg/mm ²	kg/mm ²	kg/mm ²		
X 8 CrNiNb 16-13 (NA 1)	0,06	16,5	>10 × %C	13,0	0,7	入	22	52	35	~15	20	16	14	10	6	—	
X 8 CrNiMoVNb 16-13 (NA 3W)	0,06	16,5	1,3	0,1	>10 × %C	13,0	0,7	時効硬化	70	30	~10	33	21	14	11	7	—
X 8 CrNiMoVNb 16-13 (NA 3)	0,06	16,5	1,3	0,1	>10 × %C	13,0	0,7	warmkalt- verfestigt	75	65	17	6	—	20	14	10	10 ³
									85	65	18	6	—	32	26	21	2 ¹³) 1 ¹³)
									40	60	19	6	—	80			

また、図7、8、9、10、11、12、13にクリープ及び疲労についての結果を示す。

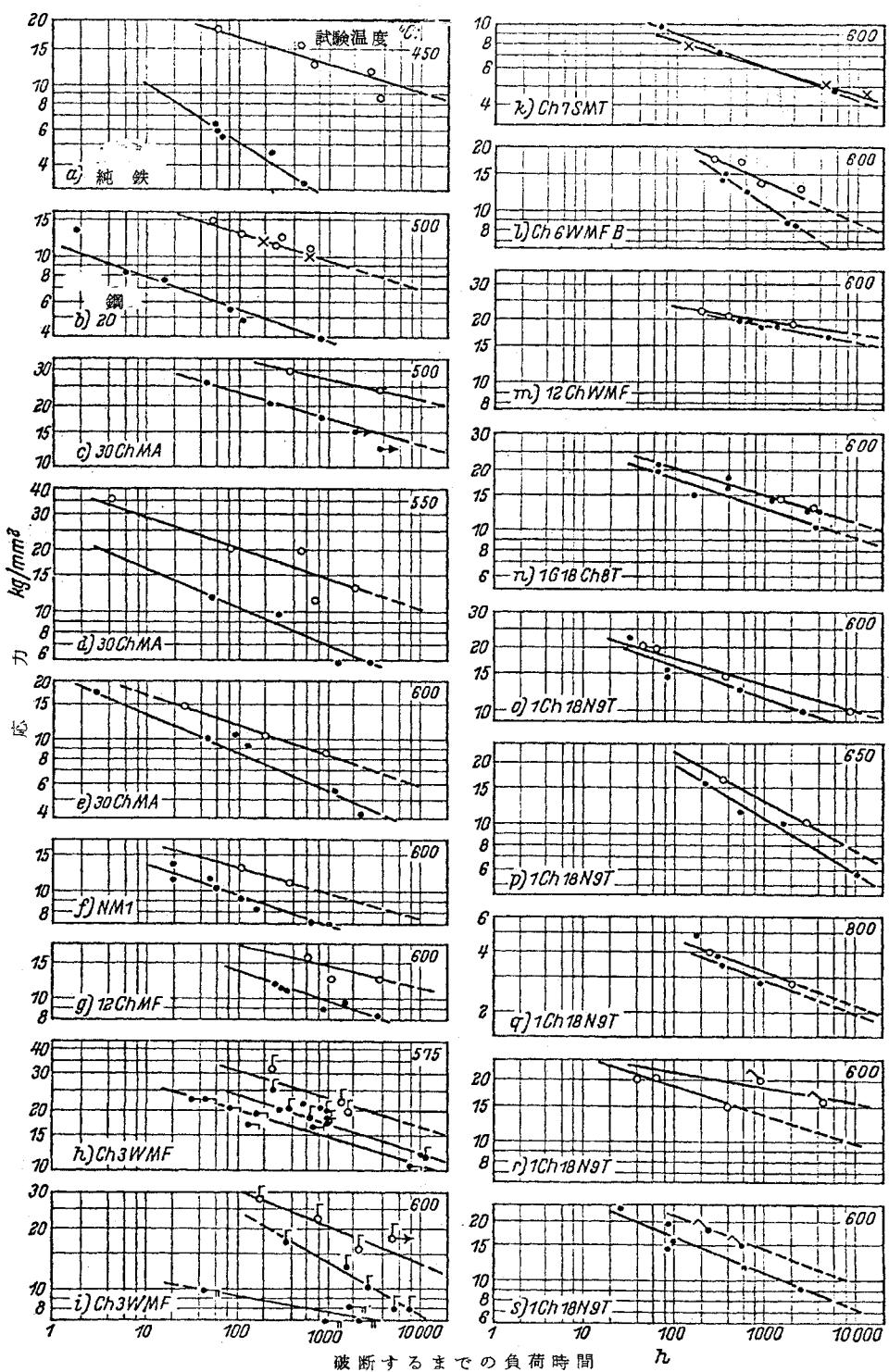


図7 各種合金鋼のクリープ

(N.N.Kolgatin, L.A.Glikman, V.I.Derjabina)

記号の説明

- 窒素雰囲気中
- 水素雰囲気中
- × 大気中
- 「 内径 10mm, 肉厚 7mm の角材から約 2mm を取り去った、肉厚が 1.5~2mm の管状試験用(I)

→ (I)と同じ形状寸法、但し、管の内側がロール仕上面のもの(II)

↑ 管状で内径 10mm, 肉厚 7mm の厚材料(III)

△ 加工による残留応力を除去するため 2 時間の焼鈍をしたもの

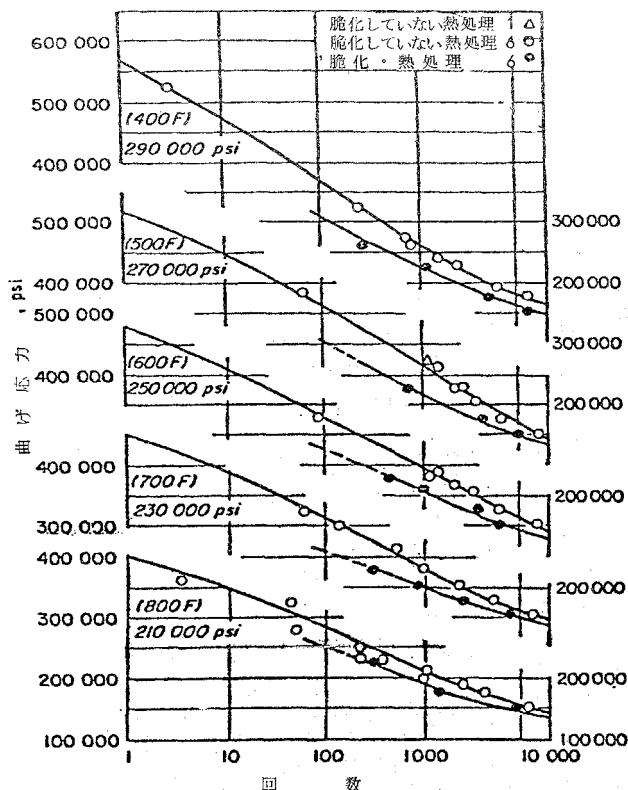


図 8 (a) 各種強度に熱処理した平滑試験片の
S-N曲線

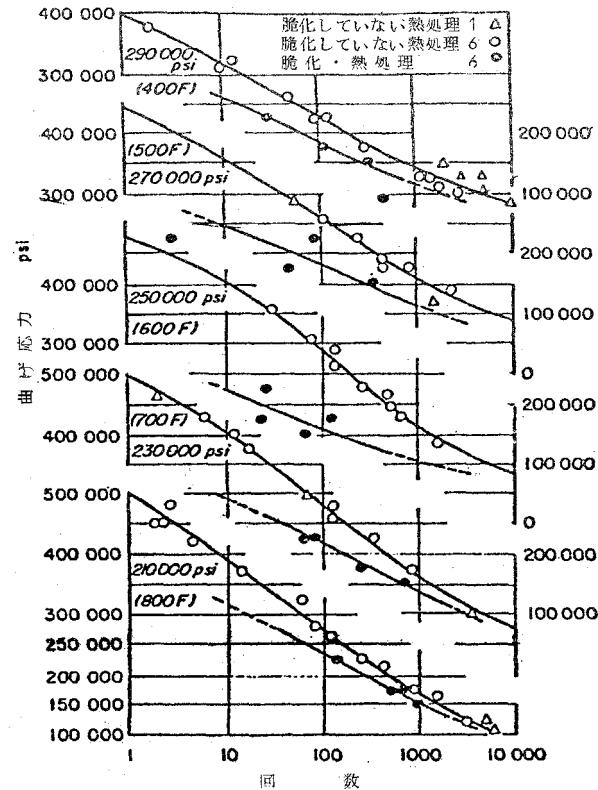


図 8 (b) 各種強度に熱処理したノッチ試験
片のS-N曲線

表 9 B.S.L65 および D.T.D683 合金の疲労に及ぼす表面処理の影響

材料	応力	研磨後の表面処理	試験数	Log N	標準偏差	平均寿命	表面処理寿命 研磨寿命
B.S.L65							
NBI	±20.5	なし ブチルゴムのコーティング ブチルゴムのコーティング後はがしたもの 化学的に酸化	6 6 3	4.8219 5.8472 4.8358	0.0908 0.1010 0.68	0.66 7.0 0.68	... 10.7 1.0
NB2	±20.5	なし ブチルゴムのコーティング 鉛クロムのプライマ 化学的に酸化、鉛クロムプライマ	5 6 6 6	4.8739 5.1143 5.7912 4.9834	0.2402 0.1803 0.1792 0.0714	0.75 1.3 6.2 0.96	1.1 ... 4.8 0.74
NB3	±20.5	なし 化学的に酸化、ブチルゴムのコーティング	6	5.1021 4.9236	0.1000 0.1780	1.26 0.84	0.97 0.65
D.T.D.683 合金							
MA	±19.5	なし ブチルゴムのコーティング 鉛クロムのプライマ 化学的酸化、鉛クロムプライマ 化学的酸化、ブチルゴムのコーティング	12 9 6 6	5.0734 5.9606 5.3566 5.2006	0.5690 0.2110 0.3074 0.1415	1.2 9.1 2.3 1.6	... 7.7 1.9 1.3
CA	±18.8	なし ブチルゴムのコーティング " " "	6 7 6 6	5.9427 5.1972 5.4725 5.5150	0.4868 0.0949 0.1990 0.1487	8.8 1.6 3.0 3.3	7.4 ... 0.8 2.1
				5.6818	0.1975	4.8	3.1

表10 鋼のクリープ、破断特性

温 度 F (C)	応 力 ksi (N/mm ²)	負荷時間 Hr (R)= 破断	有効破断寿命 Hr	最少クリープ速度 (percent/Hr)	伸び(%)	絞り(%)	1000 Hr 破断強度 ksi (N/mm ²)
900 (480)	52.0 (359)	67.1 (R)		0.0245	45.5	77.0	
900 (480)	36.0 (248)	171.8 (R)	24	0.011			
	49.0 (338)	77.9 (R)	77.9				
			101.9				
900 (480)	33.0 (228)	403.0	68	0.0033			
	44.0 (303)	339.5 (R)	339.5	0.052			
			407.5				
900 (480)	24.0 (165)	357.7	9.7	0.00073			
	40.0 (276)	509.4	353.0	0.0082			
	42.0 (200)	655.3 (R)	655.3	0.021			
			1018.0				
900 (480)	41.5 (286)	1123.2 (R)		0.016	49.0	71.5	
1000 (540)	34.5 (238)	32.3 (R)		0.50	53.5	80.5	
1000 (540)	15.0 (103)	263.1 (R)	9	0.0016			
	28.0 (193)	78.4 (R)	78.4	0.38			
			87.4				
1000 (540)	20.0 (138)	259.5	70	0.015			
	25.0 (172)	157.7 (R)	157.7	0.15			
			227.7				
1000 (540)	22.5 (155)	549.7 (R)		0.030	69.5	81.0	
1000 (540)	19.5 (134)	1118.3 (R)		0.0090	79.0	81.0	
1100 (595)	16.0 (110)	90.0 (R)		0.19	69.5	85.5	
1100 (595)	11.5 (79)	385.6 (R)		0.024	75.0	85.0	
1100 (595)	9.5 (65)	823.1 (R)		0.007	53.0	- a	9.0 (62)

a): 試験後の直径測定不能

表11 ソ連規格材料の水素雰囲気でのクリープ(窒素雰囲気に対する減少値)

(N.N.Kolgatin, Mitarbeiter)

鋼種 (ソ連規格)	試験温度 °C	長時間負荷による強度低下			
		100h	1000h	%	100000h
純鉄	450	69.4	79.3		データなし
20	350	29.7	41.8	50.9	
	400	57.1	75.4	85.6	
	450	60.0	71.3	80.7	
	500	59.8	63.0	66.1	データ なし
30ChMA	500	21.4	37.2	50.0	
	550	42.3	51.3	60.0	
	600	27.8	37.2	42.8	
12ChMF	600	23.6	32.1	39.6	
NM 1	600	25.2	27.8	29.6	
Ch 3 WMF	550		36.6	43.2	48.7
	575		20.2	30.0	32.0
	600		27.9	37.1	45.7
Ch 6 WMFB	600		23.9	42.5	55.0
Ch 12 WMF	600	データ なし	5.0	7.0	10.0
1G18Ch 8T	600		10.0	16.0	18.0
1Ch 18X 9T	600		15.0	18.0	15.5
	650		17.5	23.6	データ なし
	800		10.0	18.0	18.0

表12 各種合金鋼のクリープ、機械的性質及びその化学組成

No.	銅種 ¹⁾ (ソ連規格)	化 学 組 織										熱 处 理	機 械 的 性 質				
		%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%Nb	%Ni	%Ti	%Y	W		降伏強さ kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸び (L = 5d) %	絞り %	衝撃値 kg/mm ²
1	市販の鉄	0,03	0,19	0,25	—	—	—	—	—	—	—	焼鈍	22,7	34,2	28	78	24,2
2	20	0,23	0,34	0,47	0,15	—	—	—	—	—	—	焼鈍	31,3	47,0	33	61	10,6
3	30 CHMA	0,25	0,28	0,55	1,14	0,20	—	—	—	—	—	800°Cから油冷却および 650°Cで焼もどし	56,5	70,0	24	72,6	13,4
4	HM 1	0,12	1,50	0,50	1,70	0,25	—	—	0,1	0,30	—	焼きならしありおよび焼きもどし	40,0	54,8	27	73	12,9
5	12CHMF	0,12	0,40	0,50	1,15	0,47	—	—	—	0,20	—	960°Cで焼きならし および750°Cで焼きもどし	47,1	57,5	22,5	65,9	8,7
6	Ch 3WMF	0,17	0,38	0,38	2,90	0,39	—	—	—	0,70	0,40	1000°Cから油冷却および 680°Cで焼きもどし	82,3	93,1	14	44,5	7,9
7	Ch 7SMT	0,12	0,60	0,55	7,00	0,50	—	—	0,5	—	—	1120°Cで焼きならし および750°Cで焼きもどし	42,2	56,3	25,8	75,0	10,3
8	Ch 6WMFB	0,17	0,30	0,39	5,77	0,55	0,44	—	—	0,20	0,78	950°Cから油冷却 および680°Cで焼きもどし	54,6	66,7	23,9	72,9	14,8
9	Ch 12WMF	0,17	0,22	0,64	13,50	0,46	—	—	—	0,20	0,86	1000°Cから油冷却 および680°Cで焼きもどし	76,0	90,8	16,6	40,0	5,6
10	1G18Ch8T	0,10	0,56	15,78	8,85	—	—	—	0,55	—	—	150°Cから空気冷却および 800°Cで10hr焼きもどし	42,1	69,5	40,6	75,0	16,6
11	1Ch18N9T	0,12	0,74	1,15	17,25	—	—	10,35	0,45	—	—	1050°Cから水冷却および 800°Cで焼鈍	32,1	66,5	51,0	63,0	16,0

1) Ch3WMF鋼は管材、その他は棒材

表13 各種合金鋼のクリープ(DIN規格材料)

DIN 17 006	種 1)	試験温度 ℃	クリープ強度 kg/mm ²	10000h 100000h
10 Cr 1 1	N 5 B	500 550	9 3	4 1
10 CrMo 1 1	N 5	500 550	11 5	7 2
17 CrMoV 1 0	N 8 N	500 550	18 8	12 4
12 CrMo 1 9 5	N 8	500 550	17 8	11 4
20 CrMoV 1 3 5	N 9	500 550	18 10	12 6
21 CrVMoW 1 2	N 10	500 550	23 13	15 7
X 22 CrMoV(W) 1 2 1	N 12	500 550 600	30 21 8,5	25 16 5
X 8 CrNiMoVNb 1 6 1 3	NA 3 W	500 550 600	35 28 22	29 22 16
X 8 CrNiMoVNb 1 6 1 3	NA 3	500 600	32 27	26 21

1) Babischen Anilin- und Sodafabrik.の規格

1・5・3 材料からみた水素脆化

(1) 炭素および低合金鋼

この種類の鋼では凡そ $100\text{Kg}/\text{mm}^2$ の強度以上のものについて水素による損傷が問題とされ、 $70\text{Kg}/\text{mm}^2$ 以下のものでは、さきに掲げた損傷のうち、ふくれ、脱炭を除けばあまり大きな問題とならない。

この種類の鋼で、水素ガス、 H_2S 、水溶液の環境で起きる損傷は、応力腐蝕の状況によく似ている。

a. 水素ガスによるクラック

これが最も敏感に影響をうけるのはガス圧である。クリープ試験では遅れ破壊がみられるが、クラックの成長速度は水素のガス圧に対し双曲線的に増大する。

また温度については、クラックが低温から高温にわたって発生するものの、最も鋭敏になるのは室温付近である。

不活性ガスと水素ガスとの混合の場合にはクラックの発生を防ぐことはないが、僅かな酸素ガスとの混合の場合にはクラックの成長が止まる。

クラックの発生成長は鋼の強度によっても、その度合が異なる。一般に強度が高ければ水素ガスの影響を強く受けやすい。この場合、粒内、粒界き裂のいづれもあるが、粒内き裂は高い応力集中がある場合であり、粒界き裂は、低い応力集中でも生じる。

b. H_2S によるクラック

大気中の硫黄分が鋼の表面上の水分に溶解しても水素ガスの影響を促進する。米国の橋梁の崩解の実例では、これに 1060 鋼を使用していたが、その破断面からは硫黄化合物が見出されており、これが重要な役割を果しているといわれている。

この H_2S の濃度が、増加すれば材料の破断もより早まるが、量的には数 ppm 程度から、すでに問題になる。

一方、材料を破断せしめる濃度は、材料の強度または硬度の大きなもの程、少ない濃度となる。NACE ではクラックを生ぜしめない硬度として HR C-22 以下でなければならないとしているが、ある研究結果では更に低い硬度でなければならないとしているものもある。強度については現在まだ定説がない。

c. 水溶液によるクラック

一般に、鋼の引張強度が 70 Kg/mm^2 以下では水または水溶液の中での水素脆性があまりなく、 $70 \sim 100 \text{ Kg/mm}^2$ では脆性のあらわれるものがあり、 100 Kg/mm^2 以上では殆どの鋼が水素に敏感になり、強度が大であるほど影響は増大する。高張力鋼は空気中の湿気によってもクラックが生じることがあり、とくに鋼の表面に局部的な水分の凝着があれば生じやすい。

材料の組成や顕微鏡組織はクラックの生成に関係がある。C および Mn の増加はクラックの生成に対する抵抗を感じる。そのほかの合金成分はあまり影響がないが、高合金鋼であれば低合金鋼の焼入に焼もどし材よりも抵抗が大きい。

顕微鏡組織からみた 1 例では、マルテンサイトからペイナイトに変えることにより、クラックの成長速度を著しく低くすることができたとしている。

(2) ステンレス鋼

ステンレス鋼の耐水素性はさまざまであるので、ここではその概要を記す。

a. オーステナイト鋼

オーステナイト ステンレス鋼は応力腐蝕に対しては敏感であるが、水素に対してはほぼ完全に耐水素性をもっている。これは面心立方構造であるために原子の水素の拡散に対して透過性が悪いためである。金属格子中にあまり水素を含まないので韌性の低下をみない。

b. フェライト鋼

フェライト ステンレス鋼は焼きなましによって耐水素性を著しく高める。これは焼きなましによって硬度が低められるからであるが、逆に、冷間加工もしくは溶接などにより硬度が上ると耐水素性は悪くなる。

c. マルテンサイト鋼

この種の鋼で抗張力の高いものでは水素脆性のあらわれるものがある。クラックは大

部分が粒内き裂である。

(3) マレージング鋼

マレージング鋼に予め水素をチャージした試料、水素ガス中での試験のいづれについて多くの研究がなされているが、予め水素チャージすることによって脆化があらわれる。水素量が多いほど脆化は著しく、降伏強さの大きいものほど脆化が著しい。

同程度の強度のもので、また同程度の水素量の場合には、マレージング鋼は焼入れ焼きなましをした高張力低合金鋼よりも脆化が少ない。

マレージング鋼で耐水素性を左右する因子は、含有炭素量の低いこと及び顕微鏡組織上どのような（無害な）場所に水素をトラップするかということが重要である。

水素ガス中における引張試験で、約 150 Kg/mm^2 抗張力のマレージング鋼を 70 Kg/cm^2 の水素ガス圧中で韌性の著しい低下を示した。静荷重下で一定ガス圧中の試験では水素による遅れ破壊がみられた。

これらのマレージング鋼の脆化の程度は、他の同程度の強度をもつ鋼とほぼ同じである。

クラックの成長速度は、予めクラックをつけ、水素ガス中で静荷重をかけた試験の結果、4130鋼とよく似ていることを示した。降伏強さの大きいものほど成長速度が高い。

(4) 耐熱合金

一般的には耐熱合金は水素脆性についてはあまり問題がないが、ある種のNiベースの合金（718合金、IN-100合金、Waspaloy and Haynes 188など）は強い酸化環境に曝されるか、もしくは、 35 Kg/cm^2 680°C の水素環境に曝される場合には脆化をみることを示した実験結果がある。

(5) アルミニウム及びアルミニウム合金

アルミニウム合金については、工業的には水素による損傷はないものと考えられている。もしもその可能性があるとすれば、それはガス状の水素ではなくて、湿気性の水素ガス中でAl-Zn-Mg合金が応力腐蝕としてあり得るとされている。

(6) チタニウム及びチタニウム合金

この合金は宇宙関係や海洋構造物の設計者にとって非常に興味のある材料である。これは耐腐食性と高い強度をもっているためであるが、それがこの分野であまり実用されないのは静荷重下において各種のクラックを生じ易いとされているからである。

この合金の水素による脆性は、格子構造の中に析出する水素化物に起因する。各々の水素化物相が形成されている所での水素量はその合金の組成あるいは冶金学的な前歴による。市販のTi材料ではこの水素化物相は一般に 150 ppm の水素であるといわれる。

$100 \sim 200 \text{ ppm}$ で著しい引張韌性の低下があり、持続荷重の下では遅れ破壊も起きる。

水素化物化に起因する水素脆性の起りやすさは合金の組成によって異なり、実際アルミニウムを合金組成にもっと脆化が起りにくくなる。

(7) その他の金属材料

a. タンタル

250°C以上で水素を吸収し、タンタル水素化物を作る。水素の吸収は、また、他のより活性な金属と組み合わされると、例えば電池の中で特に塩酸などがあれば、同じく水素化物を形成する。タンタル中、100 ppm程度の水素でその水素化物が形成されることによって著しい脆化の問題となる。(図9)

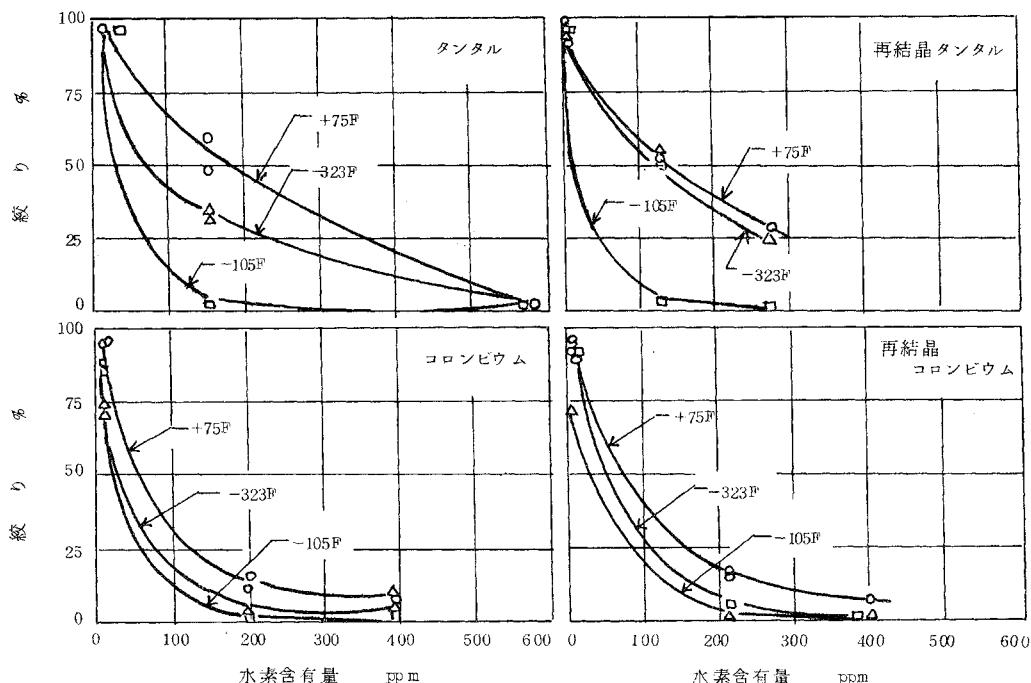


図9 タンタル及びコロンビウムの韌性に及ぼす水素含有量の影響

b. コロンビウム(図9)

c. ジルコニウム

ジルコニウム及びその合金は水素化物形成によって脆性が非常に起りやすい。ジルコニウム中にガス状の水素が吸収され、それが反応し合うが、800°Cでは極めて急速に ZrH_2 を形成し、粉々になる程である。

d. ウラニウム、その合金およびトリウム

これらも水素によって脆化しやすい。ウラニウムの水素化物は UH_3 、トリウムのそれは $T_{h}H_2$ 及び $T_{h_4}H_{15}$ である。

e. 銅および銅合金

これらは水素によって侵食され難いが、この材料中に何らかの形で酸素を含んでいれば侵食がみられる。例えば酸化第一銅を僅か含むような場合、これを水素または水

図10は1,100°F(約595°C)で加熱した時間と、その時の脆性遷移温度。

しかし時間と、その時の脳性藻を示す。

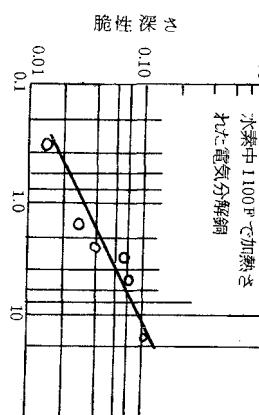


図 10 電気分解銅の水素脆性に関する時間と深さの関係

上の雰囲気では脆性を示す。

たるに、脱酸銅などは小糸環境に使用する場合には小糸環境に使用する場合には脱酸銅などが用いられる。

11. *लक्ष्मी* देवी का नाम है।

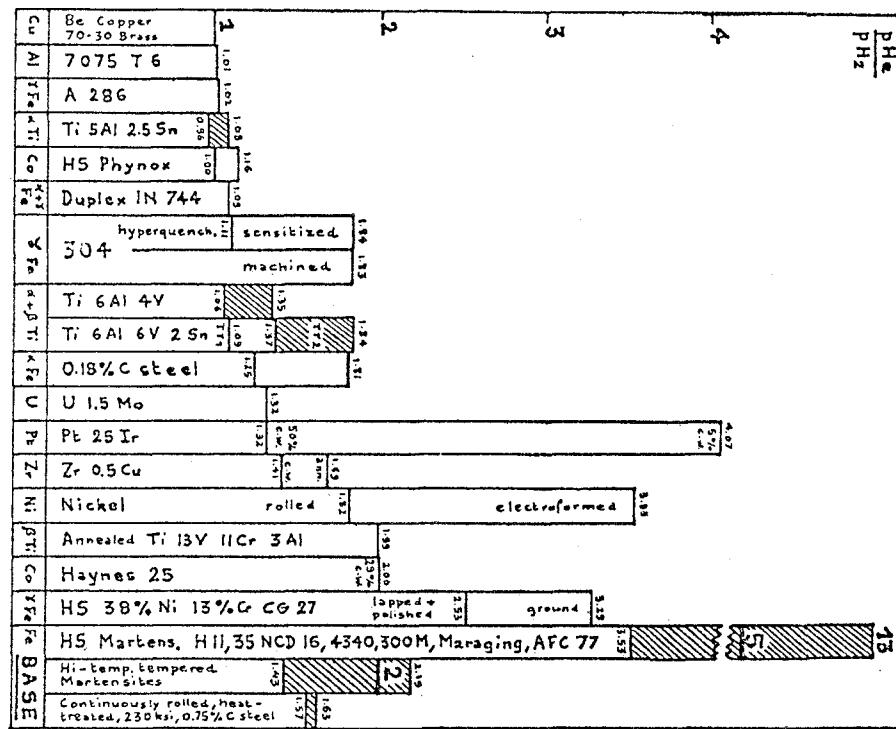


図 11 各種合金の水素感受性 (65 bars/mm, R.T.)

1.5.4 実用例

(1) 化学装置

一般的には、耐水素材としてCrやMoをもった鋼が選定される。図12は石油精製装置を対象にして研究と現場経験とから作り出されたもので、各種の鋼に対する温度と水素分圧との関係で安全限界を示すものである。

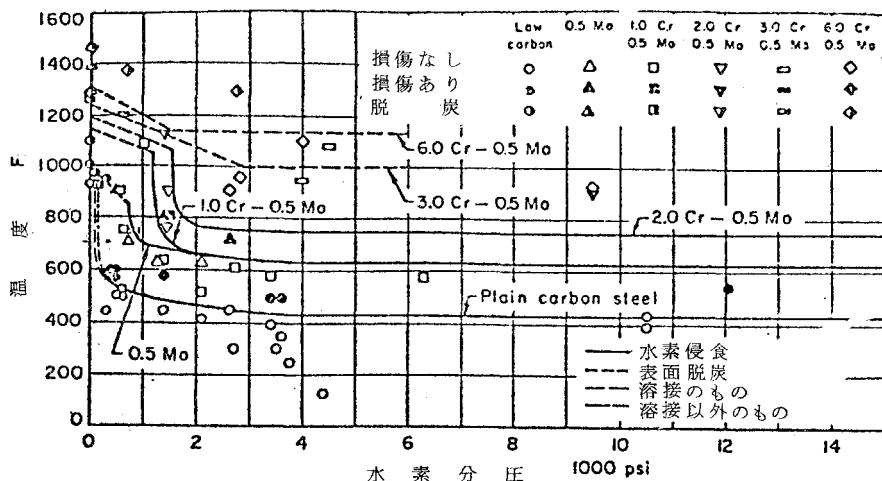


図12 高温高圧雰囲気下での炭素鋼および合金鋼の安全限界

(G.A.Nelson, "Metals for High pressure Hydrogenation Plants" Trans ASME, 73, 205 ~ 213, 1951; および 1958 revesion in Oil and Gas Journal, May 25, 1959)

しかし多くの化学装置関係ではオーステナイト系ステンレスがよく用いられる。例えばある高温高圧(約375°C~390°C, 4.2kg/cm²)の転炉では、6~12ヶ月で炭素鋼に破滅的な水素侵食があらわれる。従って水素や一酸化炭素、メタンなどの環境に対して、304Lのステンレスを用いれば10年あるいはそれ以上の寿命が期待されている。

水素ガスと窒素ガスとが混合している雰囲気では、例えば伸縮ベローズ、ガスケット、熱交換ジャケットなどのような薄い材料に対しては、Inconel, Hastelloy BおよびCあるいは15% Cr - 35% Niのような高ニッケル合金でさえ影響があらわれ、CoベースのL-605(50%Co, 20%Cr, 15%W, 10%Ni)合金のように高温用に開発された材料によればある程度の耐久性がみられている。

オーステナイト・ステンレス鋼は、1,000 kg/cm², 200~600°Cで水素と窒素の混合気体に対してはCr鋼よりも良いが、熱交換用のパイプのよう薄ものでは脆性があらわれる。

水素と一酸化炭素との混合気体では、常圧では通常の鋼で支障がないが、高圧ではたとえ温度が高くなくても特に材料の選定には注意が必要である。とくに高温では影響が大きい。

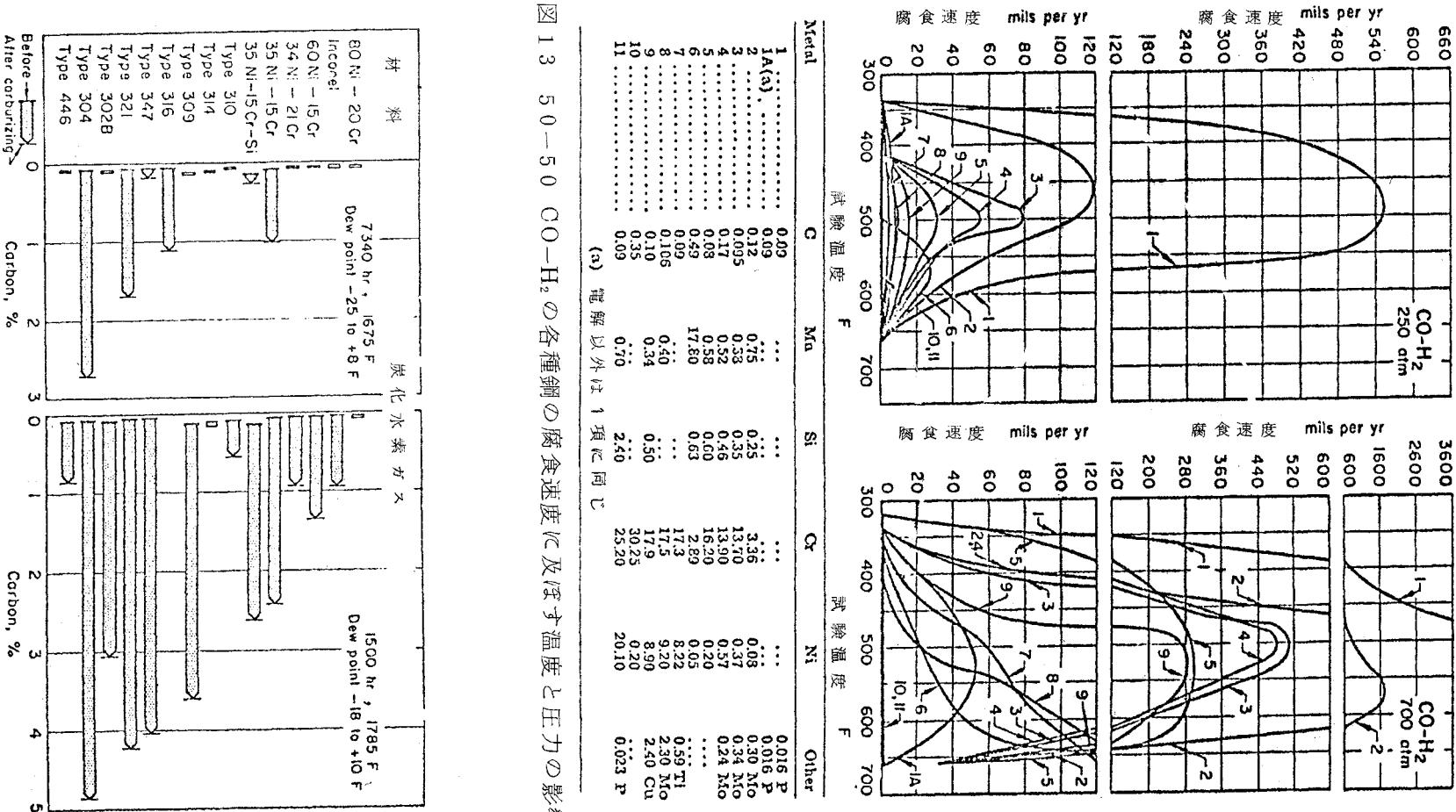


図 13 50-50°C CO-H₂ の各種鋼の腐食速度(及ぼす温度と圧力の影響)

図 14 高合金鋼の炭化(C)及ぼす時間と温度の影響

露氷気組成 左図 3.4%H₂, 14%CO, 12.4%CH₄, 0.4%CO₂, 残N₂

右図 40%H₂, 21%CO, 3%CH₄, 残N₂

(2) 石油精製装置

石油精製や石油化学関係の装置においては高温、高圧化の傾向がある。このためこれを構成する材料も高合金、高価な装置を使用するようになり、高Ni合金もその一つである。IncoloyはNi-Cr鉄合金であるが、工作上の容易さのほか、脆性、炭化、酸化などに強いことからメタン分留の管に専らこの材料が用いられている。

分留されたガソリンや軽油はその安定性や硫黄分を少なくするために水素添加がされている。しかし分子状の水素ガスは常温では鋼中に容易には侵透しないので運搬用の容器には炭素鋼が用いられている。

条件によっては鋼中の炭素と水素との反応を防ぐためまたは少なくするために、Mn, Cr, W, Mo, Va, Ti,などを添加して効果を上げている。

図12はそのような炭素安定のための元素を添加した場合の低炭素合金鋼の使用安全限界を示すものである。水素侵食にはそれが顕われる前の潜伏期があると考えられているが、その期間の長さやその進行状況については殆ど解っていない。図12に示してある点は少なくとも1年程度の水素雰囲気に曝されているものとしている。

(3) 水素圧力容器

中程度の圧力で常温においては水素貯蔵用の圧力容器として鋼製のものが長年とくに問題なく使用されている。

最近はことに宇宙ロケットなどの開発のために、例えば 700Kg/cm^2 のような高圧下で稼働する必要から、そのような雰囲気における容器材の検討が行なわれており、高張鋼で水素とヘリウムとの雰囲気下での抗張力の比較では、約 70Kg/cm^2 の圧力で50~88%の減少、また、マルテンサイト合金や約 100Kg/mm^2 級のステンレスでは、62~100%の靭性値の低下が示されている。このほか、ASTM-A533B鋼についても約 100Kg/cm^2 の水素ガス雰囲気で試験を行なっている。

AISI4340鋼(Rc47)について行なったWOL試験では、き裂阻止の応力集中は水素圧の0.07乗に比例することを示している。

圧力容器の製造方法としてスエージ加工した継目なし容器がある。この種のものが水素容器として使用される場合の資料は殆どないが、API-80鋼(ASTM-A372-I鋼相当品)の容器に約 $560\sim700\text{Kg/cm}^2$ の水素ガスを充填し16年間経過したものについて調査した結果がある。この容器は外径 218mm 、壁厚 30.5mm 、長さ 6.1m で、外観上あるいは磁粉検査、顕微鏡検査等では何等異常がなく、降伏強度が約 57Kg/mm^2 、抗張力約 77Kg/mm^2 、伸び $21\% / 25\text{mm}$ 、絞り51%で、水素ガスによる影響はほとんどみられていない。

継目なし容器のこのほかの材料については、ASTM-A516, A106, A181-4310鋼が 210Kg/cm^2 の水素圧、常温での結果でも、き裂、脆性いづれについても問題がないとされている。

常温で約 $210\text{Kg/cm}^2 \sim 100\text{Kg/cm}^2$ の水素ガス雰囲気で2週間~5ヶ月経過した後で、WOL試料の下限界応力集中係数を、304ステンレス、A516, A106, HY-80, A372, 4130, 4145, 4147, A517, HY-130, などについて調べ、き裂の成長

に関係するガス圧、負荷応力の限界が示されている。

(4) ガスシール材

ガラス - 金属、セラミック - 金属間のシール材としては従来いくつもの合金が開発されている。

ここでは、鉄 - Ni - Co 合金で、Co含有量の異なる2種（商品名Kovar, Ceramvar）について示す。

Kovarはガラス金属に適合する熱膨張係数をもったもの、Ceramvarはセラミック金属に適合するものである。

これらの材料を大気中と水素ガス（約 700 Kg/cm^2 , 160°C , 4, 9, 24ヶ月間）の場合について比較した結果から、2種類とも靭性値、脆性とも問題なく使用しうることが示されている。

1.5.5 水素による破損、防除および対策

材質（合金組成、熱処理）、負荷応力、構造設計、表面処理（コーティング、ライニング等）、構造体の製作方法などの検討が必要である。

例1. 硬化処理した1016鋼線（直径 $3/32\text{ m}$ ）のクリップを酸洗いし、シアノ化溶液中でZnメッキをしたが比較的早期に破壊した例。

これに対しては、メッキ後、 260°C で8時間ベーキングすることによって改善される。

例2. 海洋環境で使用している装置でアルミニウム合金のフランジを締付けているボルト（ステンレス鋼17-4 PH）が9ヶ月程度で破損した例。

これに対して、急場のしのぎのためには耐食性をもたせるためと、ボルト締付トルクを小さくするために油を塗ることで効果が期待されるが、本質的には材質を鉄系の耐熱合金A-286に変え、 650°C でエイジングをすることが望ましい。

例3. 直径約 3 m 、壁厚約 $10 \sim 23\text{ mm}$ の脱硫・水素添加用圧力容器の溶接部分でH₂Sによる応力腐食を起した例。この容器の材料は2.25Cr-0.5Mo鋼で、その溶接部分は焼入れ焼なまし処理、残留応力も取り去った後、硬度がRc 28~32のものであり、この部分に原油が 210 Kg/cm^2 315°C で接触する。この容器の使用を開始してから約一年後に、き裂が生じ原油の漏れが始まった。

これに対しては、この現象がH₂Sによる応力腐食であると診断され、材料の硬度をRc 22以下にすること、また硬度以外の問題として、製造時より潜在しているかもしれないクラックに注意することが必要であるとされた。

例4. 化学プラントの降水管の蓋の開閉用ハンドルの溶接部分が破損した例。このハンドルは直径約 19 mm の低炭素鋼のロッドで、このロッドと502ステンレス鋼（0.1C, 5Cr-0.5Mo）の蓋との間に347ステンレス鋼のリングが溶接されている。

この場合は、この破壊した溶接部分がマルテンサイト組織になっており、これが溶接時の過大な加熱に原因するものと考えられたので、ロッド寸法等の再検討が行われた。

例5. これは事故例ではないが、水素に対する適切な設計、製造による水素添加装置で

約600°Cで稼動していたものが、過大な水素吸収した場合に、約10~24°C/hrのゆっくりした冷却処理をすることによってこの材料の大きな脆化を防除し得た例もある。

例示するまでもなく、水素による脆性破壊事故を防除するには、材料の水素に対する感受性、使用される状況下での水素挙動および構造体の熱または外力などによる変形に原因する負荷応力の状態などが重要な視点となり、それらが総合して、それぞれの影響する度合に応じて、損傷があらわれる。また、水素による脆性は使用期間がかなり経過して顕著になってくるものが多く、従ってそれを監視・点検する手段や方法に万全を期することが必要である。

JN0040220

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ
工業技術院の許可を受けて下さい。