

# 新しいグラスライニング 補修用の樹脂材料

New Resin System for Repairing  
Glass Lined Equipments



技術開発本部  
プロセス技術開発部 新規プロセス室  
多田 篤志  
Atsushi Tada  
プロセス機器事業部  
カスタマーサービス部  
青木 一章  
Kazuaki Aoki

グラスライニング機器のガラス面が破損した場合、破損箇所、破損状況により現地補修がおこなわれるが、現有技術には補修用の樹脂材料が剥離しやすい等の問題がある。より信頼性の高い補修を望むユーザの声に答えるべく、現行材料を上回る性能を備えた補修用樹脂を開発した結果、優れた密着性や耐薬品性を備えるグラスライニング補修専用の新樹脂材料『RESIGLASS（レジグラス）』を見出した。

現在2007年度の上市に向け、材料を改良しながら使用環境や寿命の把握、フィールドテスト等の適用検討を実施中である。

When a part of glass layer in glass lined (GL) equipments was damaged during the use, field maintenance is carried out to repair the damaged section with a suitable method. There is a need from the market to improve the reliability of the GL products by increasing the adhesive strength of the interface between resin used for repair and glass surface because of peeling off during the use. As a result of our research and development for making our customers satisfy, new resin system (RESIGLASS) which has better adhesive strength between resin and glass surface and corrosion resistance than the repairing resin now being used has been found. To put RESIGLASS into the market in 2007, the final field tests and the improvement have been performed.

## Key Words :

現 地 補 修	Field maintenance
エポキシ樹脂	Epoxy resin
耐グラス密着性	Adhesion on glass
耐薬品性	Corrosion resistance
溶 出 性	Elution of resin ingredients
施 工 性	Construction of resin
フィールドテスト	Field test

## ま え が き

グラスライニング（以下、GL）とは素地金属上に高耐食性のガラス層がライニングされることにより、ガラスの耐食性と鋼の強靱性を兼ね備えた複合材料であり、石油化学や医薬、半導体等のファインケミカル分野、食品工業分野等の幅広い分野で使用

されている。しかし、使用中の不測の事故等により、ライニングされたガラス層が損傷することがあり、そのような場合には直ちに補修をおこなう必要がある。

当社では樹脂の肉盛り補修や、耐食金属ピースによる補修等、種々の補修を現地で実施しているが、

樹脂をもちいた補修は、どのような形状でも補修できる反面、剥離しやすい等の問題を抱えるため、マイルドな環境にしか適用できず、過酷な条件下でも使用可能な樹脂材料への改良をユーザより強く要望されている。

そこで、安定した補修を可能としユーザ満足度を向上させるために、2005年度より現行材料を上回る新樹脂材料の探索、適用検討を開始した。

本報告では2007年度の上市に向けて、現在適用開発を実施している新樹脂材料『RESIGLASS』の性能について報告する。

## 1. 現在の補修技術と補修用樹脂

### 1.1 当社の補修技術

ユーザ工場内でガラス層を修理する場合、破損状況（破損箇所、破損部の大きさ、形状等）、ユーザの使用環境（機器内容物、使用温度、圧力等）に応じて、以下のような種々の方法のうちから、もっとも適した方法を選択して現地補修を実施している。<sup>1)</sup>

#### 1) 樹脂の肉盛り補修

図1-(a)のように破損箇所を耐食樹脂をもちいて埋めることで肉盛り補修をおこなう。施工箇所は選ばないが、機械的強度が弱く、耐薬品性、耐熱サイクル性等も劣るため、主に貯槽関係で低温の弱酸、弱アルカリ等、比較的マイルドな環境における補修時に実施されている。

#### 2) 耐食金属材料をもちいた補修

図1-(b)のように、破損箇所を樹脂で埋めて、その上に PTFE ガasket を被せ、それを耐食金属のビスで抑えて補修をおこなう。主に、補修後もガラス同様の耐食性を求められる反応器の胴部等に施工されることが多い。ノズル R 部は耐食金属製のスリーブをはめ込むことで補修をおこなう。耐食性は良好であるが、タンタル (Ta) 等の耐食金属をもちいるため補修費用は高価であり、施工箇所も限定される。

#### 3) ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE）材料をもちいた補修

図1-(c)のように、破損箇所を樹脂で埋めて、そこに充填材を詰めた PTFE 製のスリーブをはめ込み、破損箇所をフランジ面で抑えて補修をおこなう。主にノズルフランジ面等、凹凸がある箇所の補修に使用され、攪拌翼や軸等は PTFE 製の収縮チューブ等で補修される。

### 1.2 当社の補修用樹脂材料

現在当社では、表1に示すように計4種類の補修用樹脂材料を有しており、破損箇所や用途によって

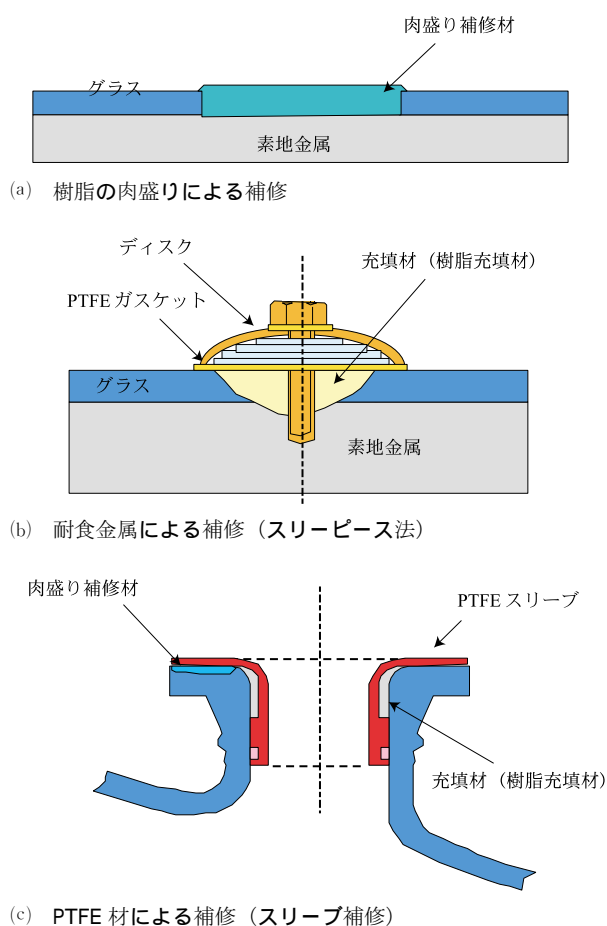


図1 当社の補修技術

表1 当社の現行樹脂材料

樹脂名	ベルゾナ R	ベルゾナ S	F フィラーコート	タフジン
主な用途	化工機用	食品用	補修用充填材	食品用
MSDSの有無	有	有	有	有
食品向け使用	可	可	—	可
環境ホルモン溶出	無	有	—	無
耐熱性※ドライ時カタログ値	-40~250℃	-40~200℃	<190℃	<60℃
密着性	良	良	不良	良
耐食性	良	弱い	(良)	弱い
施工性	易(固め)	普通(柔らかめ)	—	難(垂れる)

〔補修材料剥離原因〕

- ① 内容物による補修材料の分解
- ② 表層からの環境液の体積方向への浸入
- ③ 内容物による摩擦衝撃
- ④ 端部から樹脂／基材界面への環境液の浸入
- ⑤ 熱サイクルによる異種材料間の応力
- ⑥ その他（熱衝撃，酸衝撃等）

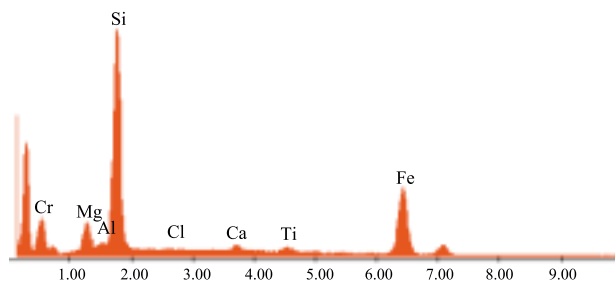
〔関連する材料特性〕

- i) 耐薬品性（耐浸透性）
- ii) 密着性（耐ガラス／金属密着性）
- iii) 基材に近い熱膨張特性（耐熱衝撃性）

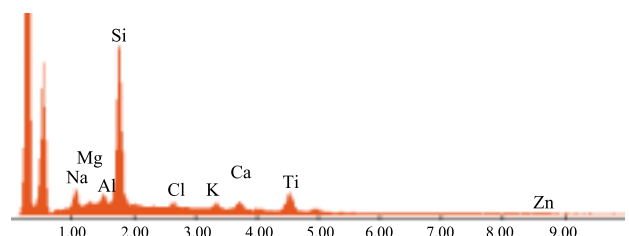
図2 樹脂補修材の剥離原因とその関連特性

表2 現行材料と新規材料の基本情報

樹脂名	現行材料 (ベルゾナR)	新規材料 (RESIGLASS)
主な用途	化工機用	防食コーティング用
材料タイプ	主剤 & 硬化剤 2液混合型	主剤 & 硬化剤 2液混合型 + 下地プライマー処理
主剤：硬化剤比 (重量比)	5 : 1	5 : 1
完全硬化条件 (メーカー推奨条件)	50℃-10h	60℃-6h
耐熱性 (ドライ時カタログ値)	-40~250℃	<300℃
特長	機械加工性に優れる	ガラスとの密着が良好



(a) 現行材料断面のEDS分析結果(×200)



(b) RESIGLASS断面のEDS分析結果(×200)

図3 補修材に含まれる元素成分の比較

使い分けている。しかしいずれも肉盛り補修材として単独でもちいるのは困難であり、寿命保証していない状態である。そのためユーザから、より安定した材料による補修を要望されている。

## 2. 新規樹脂材料の探索とその性質

### 2.1 新規材料の探索と絞り込み

補修樹脂材料が剥離する原因と、その改善に必要な性能の関係は図2のようになる。そこで、金属面／ガラス面に対する密着性、薬液の浸透性、材料からの溶出性等の性能に注目し、新規材料の探索を実施した。探索した材料と、現行材料中でもっとも優れた特性を備えたベルゾナRの性能を比較するこ

とにより、適用材料の絞りこみをおこなった結果、RESIGLASSを適用材料として選定した。以下に現行材料とRESIGLASSの性能を比較した結果を示す。

### 2.2 材料の特長

現行材料（ベルゾナR）とRESIGLASSの基本特性の違いを表2に示す。また、成形後の各材料の断面をSEM-EDSをもちいて分析（以下、EDS分析）することで、含まれる元素成分を調べた。その結果を図3に示す。

両材料の詳細な組成はメーカーより明らかにされていないが、ともにエポキシ系の樹脂材料である。しかし硬化剤と含有する充填材が異なるため、後述す

表3 現行材料と新規材料の密着強度の比較

基材材質及び試験条件		施工条件	各材料とその密着強度 (MPa)		
			現行材料	RESIGLASS	
金 属	プライマーあり	50℃-6h	—	7	
	プライマーなし		5.6	5.1	
グ ラ ス	プライマーあり	80℃-20h	—	9.2	
	プライマーなし	50℃-6h	3.4	7.3	
グ ラ ス HCl 浸漬300h 後	プライマーあり		液 相	2.7	8.4
			気 相	0.2	9.8

※表中の密着強度は10点の平均密着強度を示した。  
 ※ガラス面への施工は粗面化していないガラス面にサンプルを施工した。  
 ※現行材料の硬化条件は、50℃-10hである。(メーカ推奨硬化条件が異なるため)

るように硬化後の耐薬品性、密着性等には大きな差が生じた。

また図3からわかるように、各材料はそれぞれ異なる金属成分を含んでいる。これらの金属元素は充填材に起因するものと考えられる。

### 2.3 金属、およびガラス面に対する密着性

現行材料とRESIGLASSの、金属、およびガラス面それぞれに対する密着強度と、ガラス面に施工しHClへ300h浸漬させた後の密着強度を評価した結果を表3に示す。各サンプルは表中に示すような硬化条件でサンプルを製作した。密着強度は樹脂ライニング工業会が定めた「樹脂ライニング皮膜の接着強さ測定基準書：PLA-R-105-98」に準拠した方法により評価した。浸漬試験は、GL機器が使用される環境の中で、とくに過酷な環境である高温塩酸(20% HCl-80℃)条件を採用し、加速的な評価試験をおこなった。

RESIGLASSの金属面に対する密着強度(7.0 MPa)は現行材料(5.6 MPa)の約1.3倍大きい結果となった。またプライマーを使用しない場合でも、5.1 MPaと現行材料と同等の値を示した。

一方ガラス面に対する密着強度は、プライマーを使用しない場合でも現行材料の2倍以上と大きな値を示した。さらにHClに300h浸漬した後では、現行材料では密着強度が低下し、気相では剥離してしまったのに対して、RESIGLASSはほとんど低下が見られなかった。

HCl浸漬後、逆にRESIGLASS(気相)の密着強度が若干向上したのは、80℃の環境に浸漬されたことにより硬化が進み、密着強度が向上したと考えられる。

以上のように、RESIGLASSはガラスに対して非常に強い密着性を示す樹脂材料であり、GLの補修に適した材料であるといえる。

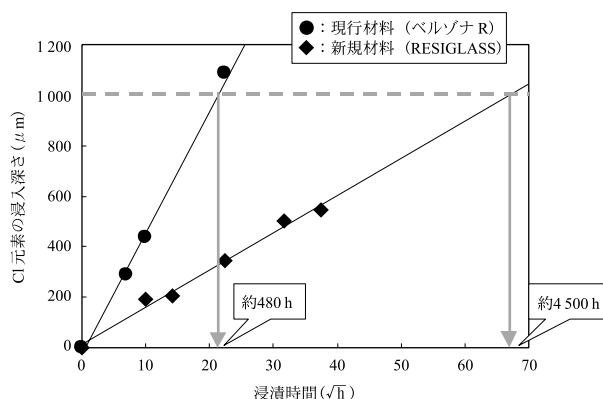


図4 現行材料と新規材料の表面からのHCl浸透性

### 2.4 薬液の浸透性

環境液による補修樹脂の剥離原因は、以下のように2方向から環境液が浸入し、樹脂層内や界面においてプリスターが発生することが主な原因と考えられる。

- ①「樹脂の表面から体積方向に内部へ浸入」
- ②「補修箇所の端部から樹脂/基材界面へ浸入」

この2種類の浸入速度を確認するために、各材料の板状サンプルを20% HCl-80℃環境へ浸漬した際の、浸漬時間と薬液の浸透深さの関係を調べ、その結果を図4に示す。浸透深さはサンプル断面のCl元素をEDSでマッピング分析することにより確認した。また粗面化していないガラス面にRESIGLASSを施工し、HClに300h浸漬した後の樹脂表面、樹脂/ガラス界面へのHClの浸入度合いを、同様に断面のClをEDS分析して確認した。その結果を図5に示す。

図4からもわかるように、エポキシ樹脂へのHClの浸透深さは浸漬時間の平方根に比例することが知られているが、<sup>2)</sup> 現行材料とRESIGLASSでは浸透速度に大きな差があることがわかる。

また図5から明らかなように300 h 浸漬後に補修箇所の端部から RESIGLASS/ガラス界面への HCl の浸入はほとんど確認されていないため、樹脂表面から体積方向内部への環境液の浸入が支配的と考えられ、図4に示した浸透深さ-浸透時間曲線と施工厚みから寿命を予測することが可能となる。

仮に基材上に1 mmの厚みの樹脂を施工したとすると、HClが基材に到達するまでの時間は現行材料で約480 h、RESIGLASSでは約4500 hであり、これが1 mm 施工した場合の HCl 環境での最長寿命となる。

以上のように RESIGLASS は耐薬品性（耐浸透性）に非常に優れた材料であるといえる。

## 2.5 樹脂材料成分の溶出性

GL 機器はアルコール類の貯槽等の食品分野、医薬分野においても使用され、補修がおこなわれる。そのため補修にもちいた材料をその分野で使用して

も問題がないかどうか確認する必要がある。そこで食品衛生法（容器包装に関わるプラスチック材料）規格に基づいた溶出テスト、および環境ホルモンの溶出確認テストを実施し、樹脂材料の溶出性を確認した。その結果を表4に示す。

表4から明らかなように、RESIGLASSは現行材料と同等以上に低溶出性の材料であるといえる。

## 3. 実機への適用

実際に実機の補修をおこなう場合、以下のような施工手順で補修はおこなわれるが、RESIGLASSをGL補修用途として適用するには、現行品との材料特性の違いにより、施工手順の内容を見直す必要がある。そこでメーカーや樹脂ライニングの専門家と協力して、施工手順、材料特性の改良を検討した。

- ①下地処理 → ②樹脂材料の肉盛り  
→ ③養生（加熱硬化） → ④硬化後表面加工  
以下に、主な材料、施工手順の改良点を示す。

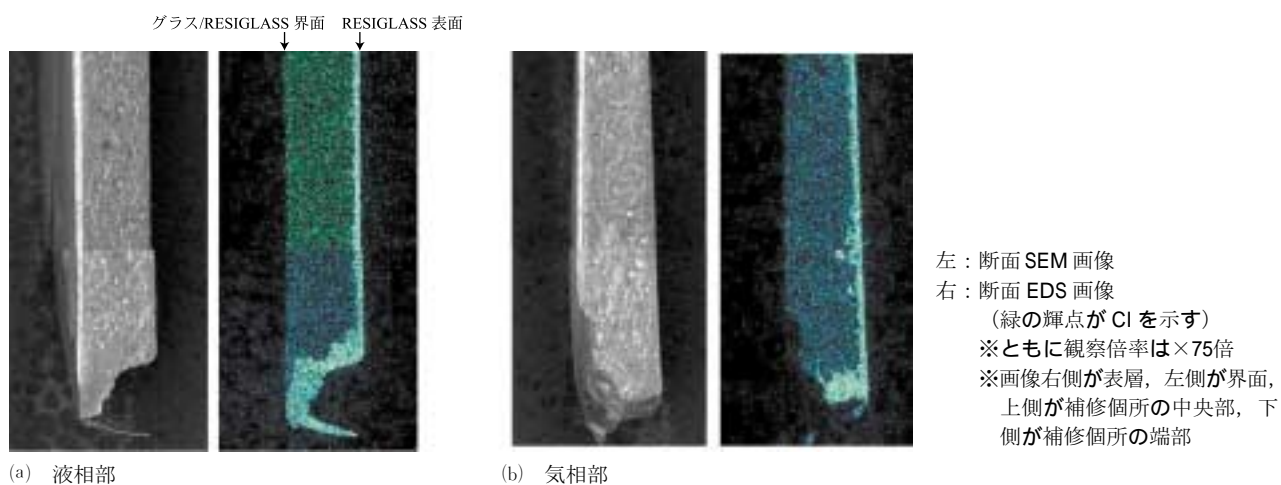


図5 RESIGLASS/ガラス界面の HCl 浸透性（浸漬300 h 後）

表4 現行材料と新規材料の溶出性の比較

分析試験項目	試験条件	規格値	現行材料	RESIGLASS
〔一般規格〕				
カドミウム	材質試験	100 $\mu\text{g/mL}$	限度以下	限度以下
鉛	材質試験	100 $\mu\text{g/mL}$	限度以下	限度以下
重金属	4%-酢酸	1 $\mu\text{g/mL}$	限度以下	限度以下
過マンガン酸 カリウム消費量	水	10 $\mu\text{g/mL}$	限度以下 (4.9 $\mu\text{g/mL}$ )	限度以下 (0.9 $\mu\text{g/mL}$ )
〔溶出試験項目〕				
フェノール類	水	0.5 $\mu\text{g/mL}$	検出せず	検出せず
ホルムアルデヒド	水	0.5 $\mu\text{g/mL}$	検出せず	検出せず
蒸発残留物	4%-酢酸	5 $\mu\text{g/mL}$	限度以下	限度以下
ビスフェノール A	水	0.0005 $\mu\text{g/mL}$	0.051 $\mu\text{g/mL}$	検出せず
ビスフェノール A	20%-エタノール	0.0005 $\mu\text{g/mL}$	0.37 $\mu\text{g/mL}$	検出せず

### 3.1 下地処理工程での改良点

従来は破損箇所を素地金属面を研磨により剥き出しにし、周辺ガラス面を粗面化した後に樹脂を施工していたが、RESIGLASSは金属面に対してよりもガラス面に対する密着性の方が強固なため、あえて素地金属面を出さずクラック部分を取除くのみとし、できるだけガラス面を残して樹脂を施工することとした。ただしガラス面を粗面化した方が密着性は良好であることが確認されたので、従来と同様にガラス面の粗面化は実施する。

### 3.2 樹脂材料肉盛り工程での改良点

GL機器の補修では、壁面等へ樹脂を肉盛りする施工が求められるため、施工後の樹脂が垂れないよう材料粘度を高くする必要がある。防食コート用材料であったRESIGLASSは従来粘度の低い材料であったため、壁面へ施工しても垂れないよう、充填材の調整により、材料特性を担保したまま増粘性を付加

してGL補修用へと改良を図った。

### むすび

現行材料と比較して優れた特長を備えた新補修用樹脂材料『RESIGLASS』を紹介した。本材料をもちいて現地補修をおこなうことで、より一層顧客満足度の向上を図れると確信している。今後はフィールドテストをおこない判明した問題点の解決、材料の改良をおこなうとともに、適用可能な環境液の把握や剥離するまでの寿命の把握等の確認評価を実施し、2007年度月上旬の上市を目指す。

最後にRESIGLASSの選定と評価を進めるにあたり、多大なご助言・ご協力をいただいた東京工業大学 化学工学専攻 久保内助教授と原田殿に、深く感謝の意を表します。

### 【参考文献】

- 1) 阪上ら, 化学装置, 10月号(1988), p.97-101
- 2) 平元ら, Journal of the Materials Science of Japan, 40