

極低温用ステンレス製グラスライニング機器

(主として機械的強度について) 目次

Glass-lined Austenitic Chromium-nickel Steel Equipment for Low Temperature Use

— Mechanical Properties —

化工機事業部 製品開発室

高橋 治 司
Haruji Takahashi
後藤 茂 夫
Shigeo Gotō

Newly developed glass has made it possible to manufacture glass-lined equipment which can be used at temperatures from 200 to -200°C .

This paper outlines the mechanical properties of this equipment based on the test data for low temperature use.

このたび、当社では新しいガラスの開発によって約 -200°C まで使用できるグラスライニング機器の製造が、可能になった。本稿は、この機器の低温における機械的強度の概略を紹介する。

1. ま え が き

これまでに当社は、医薬品製造分野の低温使用向けグラスライニング機器として使用温度 -80°C までの要望に対してはグラスライニング用素地金属に、S L A 33 A 及び3.5% Ni 鋼等の低温圧力容器用鋼板を用いて対処納入してきた。しかし近年、これまでの使用温度 -80°C よりさらに低い温度で使用できるグラスライニング機器の要望が出てきている。

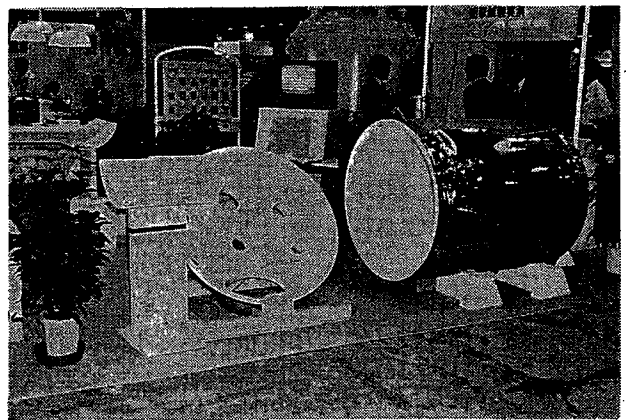
このたび極低温用グラスライニング機器の要望に対し、素地金属にオーステナイト系ステンレス鋼を用い、またライニング用ガラスとして新しく開発したガラスを施工することによって約 -200°C の使用に耐える機器を製造することができた。

本稿ではこの機器の製造工程、ライニング用素地金属ならびにガラスの特性について概要を記述する。

2. グラスライニング機器の製造工程

下記のグラスライニング工程について簡単に説明する。

素地金属の前処理はステンレス鋼の表面を清浄にすると同時に表面を活性化させることによって下引ガラスの密着を向上させるために行う。下引ガラスの施釉には普通、湿式スプレー法が用いられる。施釉後水分を乾燥させ次いで $900-850^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成が行われる。冷却後上引ガラスを下引ガラス同様のスプレー施工法で施釉する。そして乾燥後 800°C 前後で焼成する工程が一般的である。なお当社ではコンピュータ全自動コントロールシステム電気焼成

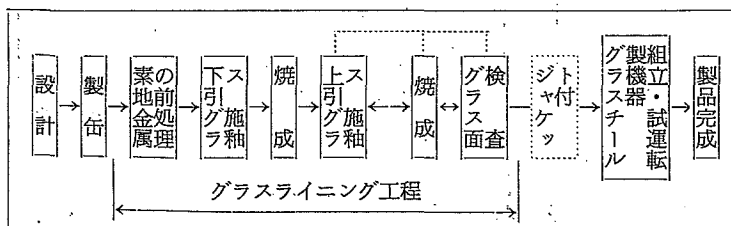


炉を用いてガラスの焼成を行い、炉内雰囲気のコントロール、グラスライニングの残留応力値やこれらの局所的なバラツキをコントロールしている。

3. ライニング用素地金属の機械的強度

極低温に用いられる金属材料としては、オーステナイト系ステンレス鋼が知られているが、当社は特に低カーボン含有のオーステナイト系ステンレス鋼(SUS 304L, SUS 316L等)をグラスライニング用素地金属に選定した。その理由は上記の製造工程中の焼成において素地金属が鋭敏化範囲の熱履歴を受けるためである。この熱履歴によって、ステンレス鋼に炭化物の析出および粒子の粗大化がおり、素地金属の機械的強度が変化する危険性がある。この炭化物の析出を極力おさえるために低カーボン含有のステンレス鋼を選定し、これらの熱履歴の影響を確認するために次の項目について試験を行った。

代表例としてSUS 304L圧延板ならびにSUS 304L鍛



第1表 母材の化学組成

Table 1 Chemical composition of base materials.

Material	Composition analysis	Chemical composition (%)						
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS 304L Rolled Sheet		0.016	0.60	0.97	0.027	0.010	9.67	18.36
SUS 304L Forged Sheet		0.012	0.67	1.46	0.029	0.003	10.85	18.25

造板を用いた場合の機械的強度変化を以下に記述する。

なお引張試験およびシャルピー衝撃試験に用いた供試材の化学成分を第1表に示す。

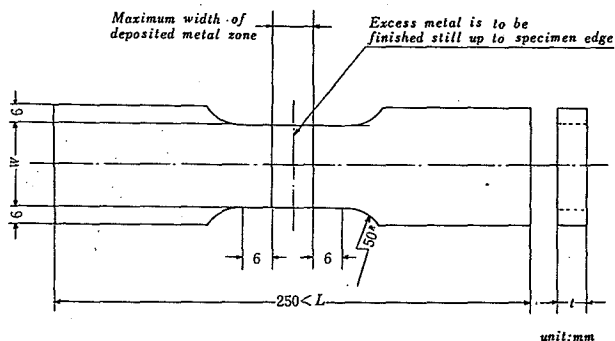
3.1 引張強度

試験片には中央部に溶接線を含むJIS Z 3121の1号試験片を使用した(第1図を参照)。試験は100Tの引張試験機を用いてJIS 2241の試験方法に準じて行った。

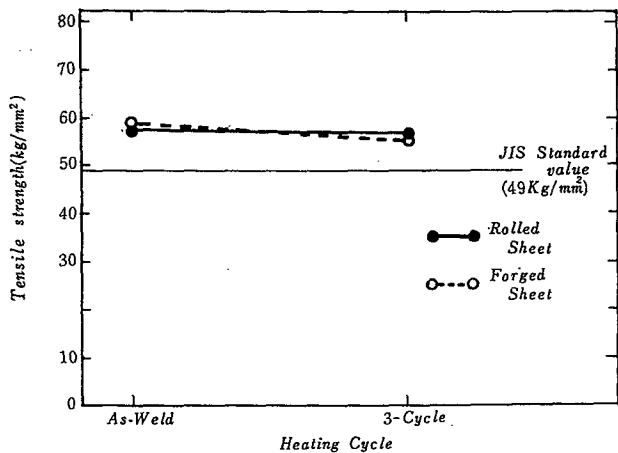
なお試験は焼成工程の熱履歴を施したもの、および施さないものの2種類の試験片を用いて比較テストを行った。

※1 製品完成に必要な焼成熟履歴の合計を1 cycleとし、これを3回繰返したものを、3 cycleと表示す。

試験結果を第2図に示す。図からSUS 304 L圧延板およびSUS 304 L鍛造板ともに熱履歴前後の引張強度はJIS規格値(49kg/mm^2 以上)を十分に満足していることが判る。



第1図 引張試験片
Fig. 1 Test piece of tensile strength testing.



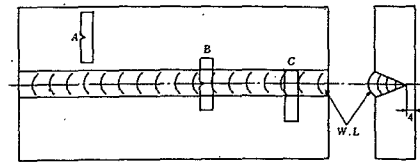
第2図 熱履歴による引張強度の変化(SUS304L)
Fig. 2 Change of tensile strength with heating cycle. (SUS 304 L)

3.2 シャルピー衝撃強度

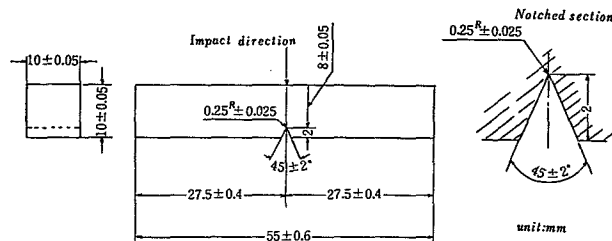
母材鋼板、溶着金属ならびに溶接熱影響部の熱履歴前後の低温強度はシャルピー衝撃試験で確認した。

供試材の仕様を第3図に示す。

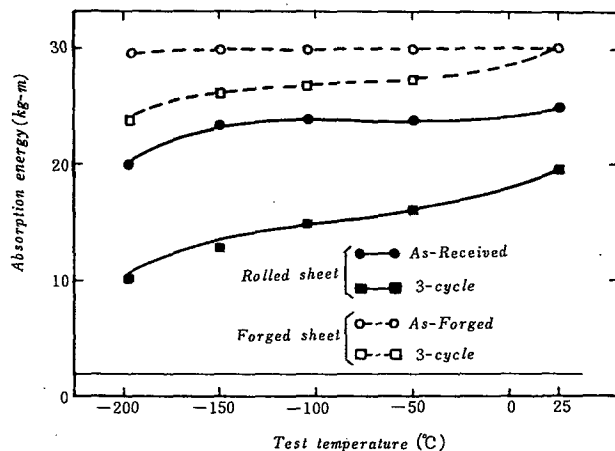
第3図に示すように圧延板ならびに鍛造板の中央部で溶接した供試材よりA, B, Cの各試料を取り第4図のようなJIS 4号2mmVノッチ試験片に加工したものをを用いた。



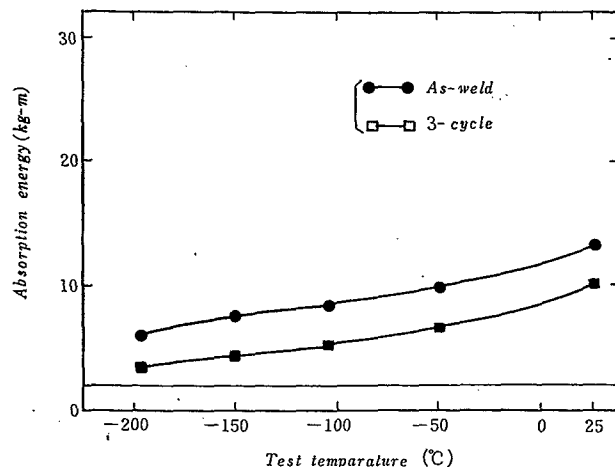
A : Base metal's spacemen (Rolled sheet, Forged sheet)
B : Deposited metal's spacemen
C : Spacemen of heat affected zone (Rolled sheet, Forged sheet)
第3図 試験片の採集
Fig. 3 Test piece.



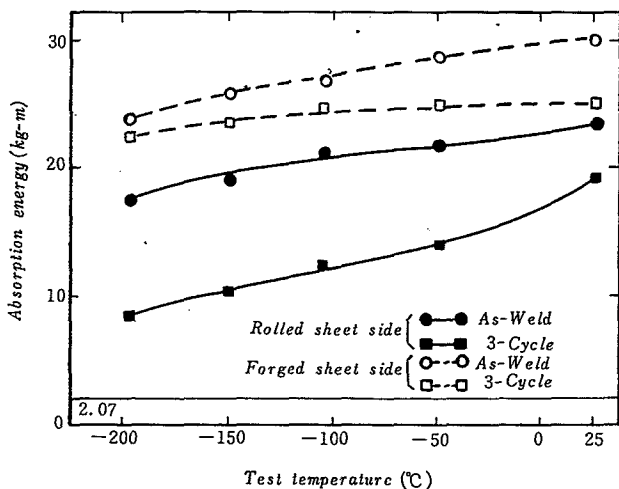
第4図 衝撃試験片
Fig. 4 Impact test piece.



第5図 試験片温度と衝撃強度(母材金属)
Fig. 5 Absorption energy vs. temperature of test piece. (Base metal)



第6図 試験片温度と衝撃強度(溶着金属)
Fig. 6 Absorption energy vs. temperature of test piece. (Welded joints)



第7図 試験片温度と衝撃強度 (熱影響部)
Fig. 7 Absorption energy vs. temperature of test piece. (Heat affected zone)

試験方法は JIS Z 2242 に準じて、試験片の温度を25°C、-50°C、-110°C、-150°C、-196°Cで試験を行った。

母材金属、溶着金属および溶接熱影響部の結果をそれぞれ第5,6図および第7図に示す。母材金属、溶着金属、溶接熱影響部ともに焼成の熱影響によって強度が低下する。しかし ASME, SEC VIII, UHA-51 の使用限界値 2.07 kg-m (3個の平均値) をすべて合格しており、-196°Cまで使用可能と判断する。

4. グラスライニング機器の特性

約-200°Cで使用可能な機器を製造できたのは、ステンレス用の新しいガラスを開発したことによる。このニューグラスならびにライニング機器の特性について当社が行った試験方法、試験結果および考察等を以下に述べる。

4.1 下引ガラスの密着性

オーステナイト系ステンレス鋼は下引ガラスの焼成工程において、軟鋼のように酸化されないために、密着性が悪く、各社で密着向上に苦心しているといわれる。

このたび当社は長年のガラス研究と経験をもとにオーステナイト系ステンレス鋼の前処理方法と密着性のよい下引ガラスを開発した。このことによりオーステナイト系ステンレス鋼製ガラスライニングの密着率が向上した。下引ガラスを SUS 304L および SUS 316L 材に適用した場合の密着性は次の通りである。

密着試験の供試体は前処理をした100□×3tの SUS 304L ならびに SUS 316L 材に下引ガラスを0.2±0.02 mmの厚みになる様に施釉し、焼成したものを用いた。試験には写真1に示す PEI 密着試験機を用い、試験方法は JIS R 4204 に準じた。

試験結果を第8図に示す。図から明らかなように下引ガラスの SUS 304L ならびに SUS 316L 材に対する密着率は70~80%以上を示し、下引ガラスとして優れた密着性を持っていることがわかる。参考までに軟鋼用下引ガラスの密着率も第8図に記載した。

4.2 上引ガラスの耐薬品性

ステンレス用ニューグラスの耐薬品性は次の通りである。

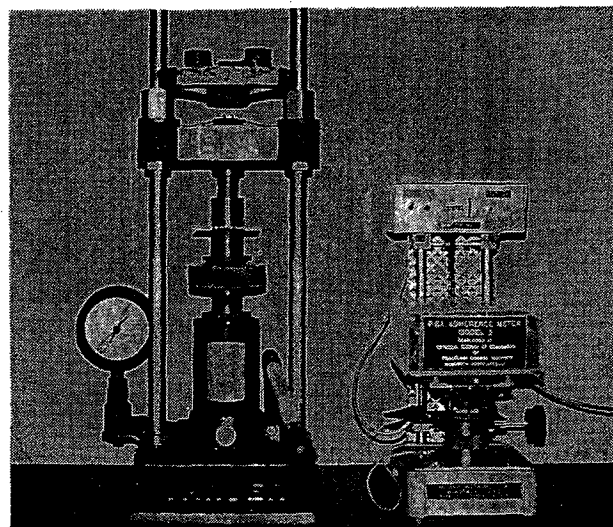
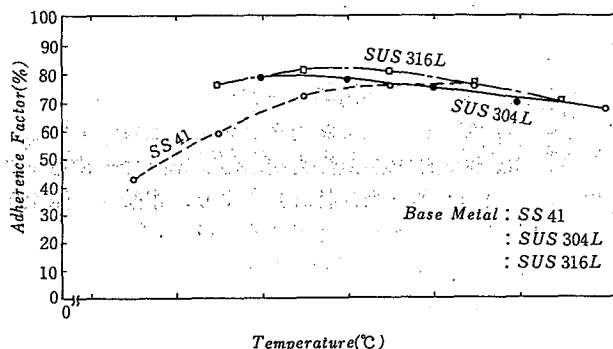
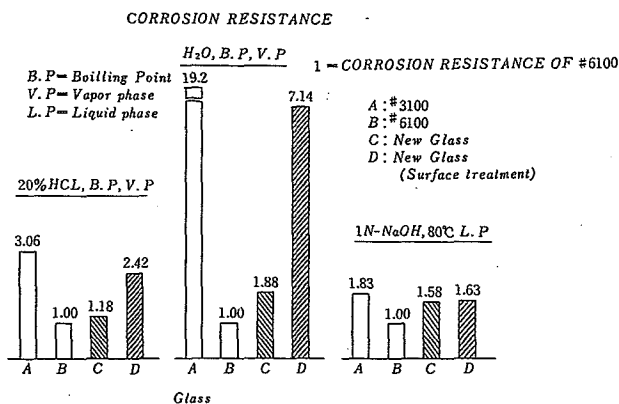


写真1 P.E.I密着試験装置
Photo.1 PEI adhesive testing equipment



第8図 下引ガラスの密着率
Fig. 8 Adherence factor of ground coated glass.



第9図 新しいガラスの耐薬品性
Fig. 9 Chemical resistivity of new glass.

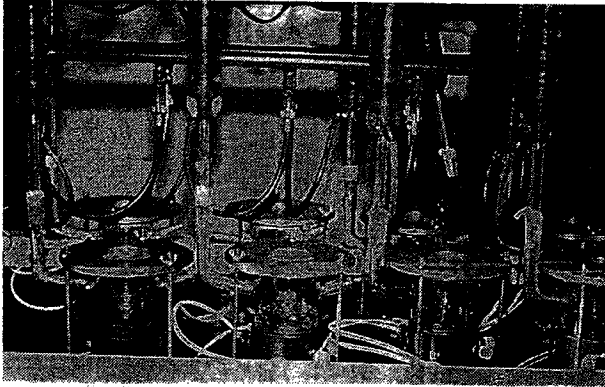
耐薬品性試験は JIS. R 4201 および I S O の試験方法のもとで行った。

テスト装置の外観を写真2に示す。

試験結果は第9図のようになり、当社の化工機用グラス # 3100 および # 6100 と比較表示した。

ステンレス用ニューグラスが # 3100 より多少劣るのは低温ライニング用素地金属として、オーステナイト系

(1) 耐塩酸性・耐水蒸気性試験装置



(2) 耐水酸化ナトリウム性試験装置

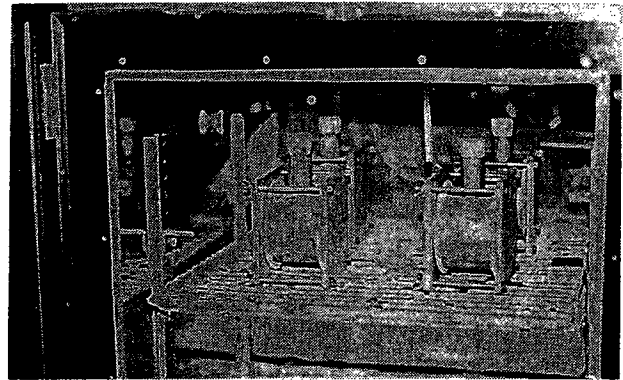


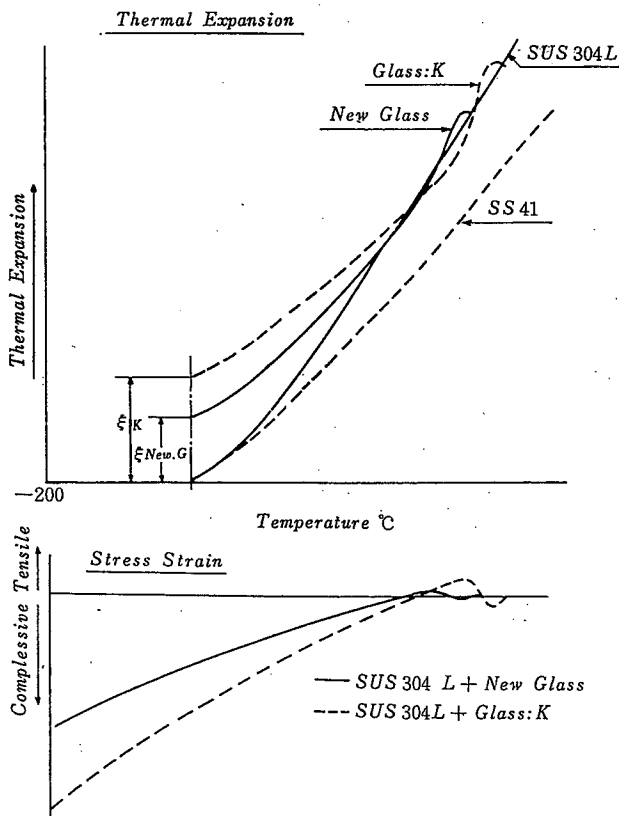
写真 2 耐薬品性試験装置
Photo.2 Corrosion testing equipment

ステンレス鋼を使用したことによる。オーステナイト系ステンレス鋼の熱膨張係数は軟鋼に比べて大きいため、ライニングするガラスの熱膨張係数も軟鋼用ガラスより大きくなるとは低温域での機械的、熱的強度が保持出来ない。そのために、ニューグラスは熱膨張係数を大きくするガラス組成にした。

その結果、ステンレス用ニューグラスの耐食性は #3100 より多少劣るが、一般化工機用ガラスよりは優れている。なお特に耐酸性・耐水蒸気性を要求される条件で使用される場合には表面処理（当社特許）により、耐酸性・耐水蒸気性を向上させることも可能である。（第9図参照）

4.3 グラスライニングの応力変化

この試験の目的は使用温度によってガラスライニングの



第10図 グラスライニングの温度と残留応力
Fig. 10 Residual stress vs. lined glass temperature.

ガラス層に存在する残留応力がどのように変化するかを求めることである。

ガラスの圧縮強度は引張に比べて、約10倍の強さを示す。ガラスライニングが一般のガラスに比べて機械的、熱的に強い理由は、ライニングガラスの熱収縮が鋼板に比べ小さいので、焼成時の冷却過程でこの収縮差がガラス内に圧縮応力として残留する。そのために機械的、熱的強度が非常に強化されることが広く知られている¹⁾。

しかし、ガラスに存在する残留応力は低温になるにしたがい大きくなる傾向にある。この残留応力が大きくなりすぎるとガラスライニング機器の凸R部、応力集中部等で、ガラスの亀裂や剝離の危険性が強まる。第10図の上段は、熱膨張曲線を基にして、SUS 304L鋼に軟鋼用ガラスKおよびニューグラスをライニングした場合のガラスと鋼の収縮曲線の想定図である。図より室温付近でもニューグラス($\epsilon_{New.G}$)に比べガラスKには非常に大きな応力(ϵ_K)が残留し、ガラスに亀裂発生危険性がある。

第10図下段には、当社の標準試験方法に従い、 -196°C からガラスの軟化温度までの残留応力を求めた結果を示す。

残留応力は、低温になるにしたがい大きくなりマイナス温度域でもこの傾向は変わらないことが判る。残留応力は圧縮応力であるため、ガラスを強化する傾向にあるが、残留応力値を改善したニューグラスの場合でも -196°C を越えるとガラス層の強度より残留応力が大きくなり、ガラス破損の危険性が増すものと推定する。

4.4 グラスライニングの衝撃強度

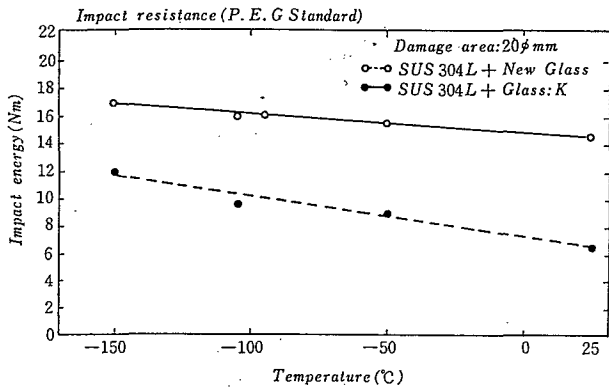
ガラスの素地金属に対する密着性ならびにガラス強度を調べるテストとして、落下球による衝撃試験を行った。

素地金属としては、SUS 304L鋼の $150\phi \times 20\text{mm}$ を用い、これの片面に全厚み $1.1 \sim 1.2\text{mm}$ ガラスライニングしたものを供試体とした。試験方法は当社のテスト法に従った。判定は鋼球の落下高さの昇降によりガラスに $20\phi\text{mm}$ 以上の剝離が生ずる落下高さを判定基準とした。

供試体の温度を 25°C 、 -50°C 、 -110°C 、 -150°C 、 -196°C にしてテストした結果を第11図に示す。図からSUS 304Lにニューグラスを施工した方が従来のガラス（ガラスK）を施工したものに比べて優れていることが判る。

4.5 グラスライニングの熱衝撃強度

ガラスライニング製品が急熱急冷にどの程度耐えうるか



第11図 グラスライニング温度と衝撃強度
Fig. 11 Data of impact resistance vs. temperature of glasteel.

を調べる試験である。

今回は低温特性を把握するため、テストピースならびに1,000ℓ 缶体のガラス面急冷却の熱衝撃試験を行った。

テストピースによる試験はJIS R 4201に準じた。試料を熱風循環炉で加温し、所定の温度に約30分間保持し、その後冷液(0°C, -110°C, -196°C)中に投入する。

判定は目視ならびにスタティフлакクス法により、ガラス表面に亀裂又は剝離が発生した時のテストピース加温温度と冷液温度との差(ΔT°C)で評価する。

一方1,000ℓ 缶体については、室温の缶体ガラス面に直接液化窒素を吹付けて、ガラス面を急冷する方法でテストを行った。試験の様子は写真3を参照。

それぞれのテスト結果を第2表および写真4に示す。第2表より、ガラス面に最初のクラックが発生した時の温度差(ΔT°C)は200~240°Cで当社の標準ガラスライニング(S S 41材に# 3100ガラスを施工したもの)とほぼ同等である。

一方1,000ℓ 缶体については室温状態の上鏡のガラス面に液化窒素を吹付け、鏡内部に液化窒素がたまるまで急冷したが、目視ならびにスタティフлакクス法による判定でもガラス面に亀裂や剝離は生じていなかった。

このことよりSUS 304 L材にニューグラスを施工した缶体の熱衝撃温度差ΔTは従来ガラスと同等であり、かつ-196°Cまで耐えることを確認した。

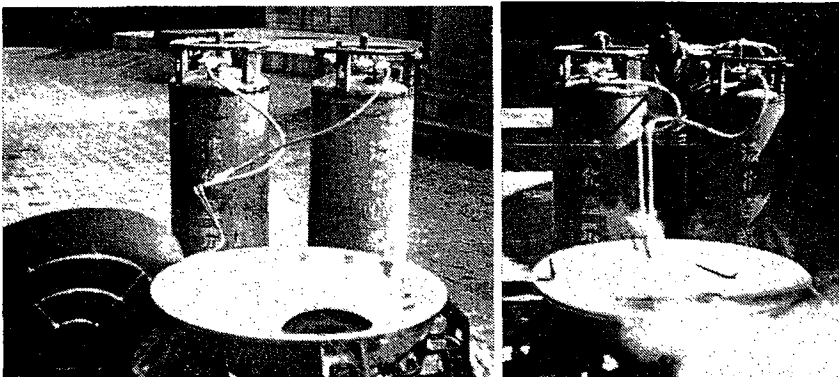


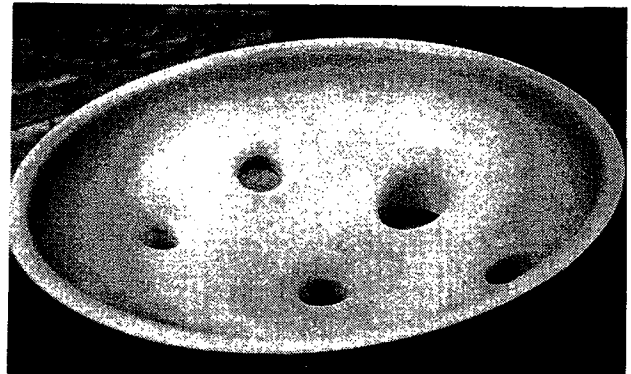
写真3 缶体の熱衝撃テストの1例
Photo.3 One of thermal shock testings of top head

第2表 テストピースの熱衝撃試験結果
Table 2 Results of thermal shock testing

Temperature differential: ΔT°C

Cooling medium	Damage of glass	
	*1 1st Glass Crack	*2 1st Glass chipping
0°C Isopentane	2 0 0	2 1 0
-110°C Isopentane	2 4 0	2 5 0
-196°C Liquified nitrogen	4 8 6	4 8 6

*1. Statifluxed-inspected
*2. Visually inspected



(スタティフлакクステストを行った上鏡)
写真4 熱衝撃テスト後のガラス面
Photo.4 Glass surface after thermal shock testing

5. む す び

以上極低温向けステンレス鋼製ガラスライニング機器の機械的強度等について、実験データをもとに概要を述べたが、留意点は次の通りである。

1. 当社がこのたび開発したオーステナイト系ステンレス鋼製ガラスライニング機器の機械的熱的強度面からの使用範囲は約200~-200°Cである。
 2. 新しいガラスの耐薬品性は当社の化工機用標準ガラスより多少劣るが、JIS R 4201に規定した化学工業用ガラス(1種)²⁾より優れている。
- 、特に耐酸または耐水蒸気性を要求される場合には、ガラスを特殊表面処理することによって、これらをさらに向上させることも可能である。

一方ライニング素地金属がオーステナイト系ステンレス鋼であることから、外面サニタリー仕上の要求にも対応出来るので、本稿がユーザーの方々にとって低温用機器を選定される場合の参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) ガラスハンドブック(朝倉書店) P 132~152
- 2) 工業用ガラスライニング機器 JIS R 4201-1983 (日本工業標準調査会・日本規格協会発行)