

新しいライニングガラス

—オキシナイトライドガラス—

New Lining Glass



技術開発本部

原 龍 雄
Tatsuo Hara
和田 耕 一
Koichi Wada

The Nitrogen-containing glass "Oxynitride glass" has lately attracted considerable attention because of its high mechanical strength and excellent corrosion resistance, and it is promised that oxide glass presently used as many applications will be replaced with this new oxynitride glass.

We have started to research the application technology of this new glass for the glass-lined chemical equipments.

In this paper, the characteristic of the oxynitride glass is outlined.

まえがき

オキシナイトライドガラスは、ガラス成分中に窒素を導入したもので、従来の氧化物系ガラスと全く異なる設計思想のもとに生み出された素材である。窒素を導入することにより、ガラスの機械的性質や化学的性質が飛躍的に向上することから、世界的に注目を浴びている。

当社では、この新しい素材をガラスライニングに適用すべく研究開発を進めている。本稿では、その結果の一部を紹介する。

1. ガラスライニング

1.1 複合強化のメカニズム

ガラスライニングは、金属材料にガラスを物理的、化学的に結合させた複合強化ガラスであり、30余年にわたり、化学工業分野の反応機用素材として使用されている信頼性の高い材料である。

ガラスライニングの強化のメカニズムは、金属材料とガラスという熱膨張係数の異なる2種類の物質が、高温域で反応結合するため、常温域においてガラスの内部に残留圧縮応力が生ずることによる。¹⁾ このため、ガラス層は基材である金属材料の降伏点まで割れずに耐えることができる。

次に、ガラスライニングの複合化過程でのガラスと金属材料の挙動について説明する。

ガラスの熱膨張特性は第1図(a)に示すように、低温域で熱膨張係数が金属より小さいこと、また熱膨張係数が急変する転移点(T_g)とガラスが軟化流動し始める軟化点(T_s)の2つの特異点を持つことにある。ガラスを金属材料と複合化しようとする場合、上述の転移点(T_g)の存在がガラスライニングの施工性や機械的特性に大きな影響を及ぼしている。

ガラスと金属の複合化過程において、第1図(b)と(c)に示すように、高温から冷却されてくる際、ガラスには T_g 付近を最大値とする引張応力が生じてくる。この引張応力値が高くなりすぎると、ガラスにクラックを生じることになる。さらに冷却されると、逆にガラスに圧縮応力が加わるようになる。このような変化を経て、最終的に常温まで冷却されたガラスの内部には、残留圧縮応力が内在することになる。

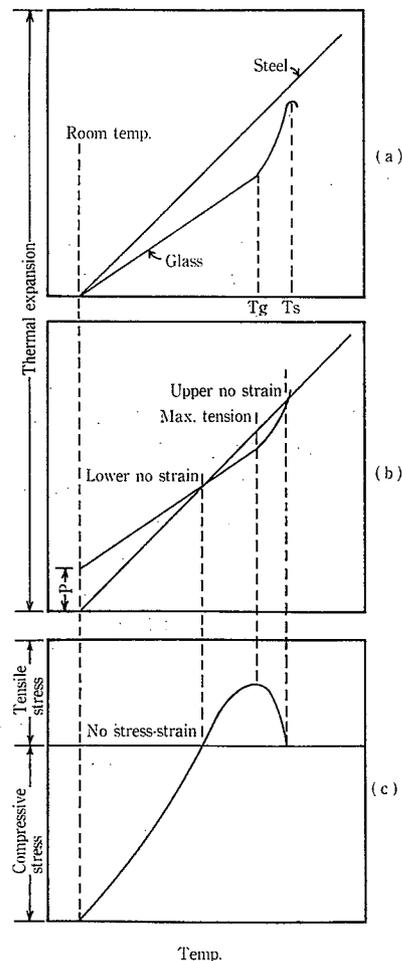
当社のガラスライニング用ガラスは、上述の T_g 領域に

おける引張応力値および、常温域における圧縮応力値を所定の値になるように成分設計をしたものである。

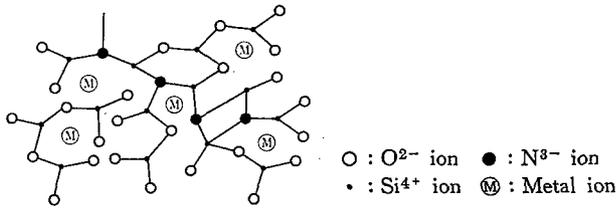
1.2 ガラスの成分設計技術

前項で述べたように、ガラスの熱膨張特性は、金属材料と複合化する上で重要である。

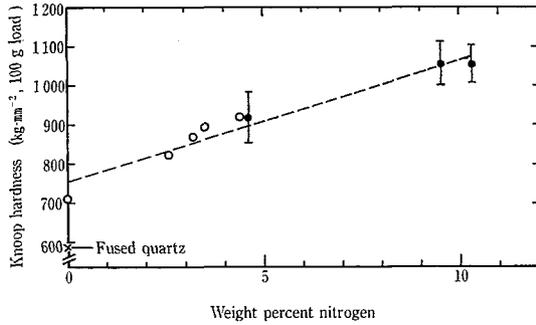
一般にガラスの熱膨張係数と組成との関係については、次のアッペン²⁾の式がある。



第1図 ライニングガラスと素地金属の熱的特性
Fig. 1 Thermal property of lining glass and steel



第2図 オキシナイトライドガラスの構造模式図
 Fig. 2 Model structure of oxynitride glass



第3図 Y-Al-Si-O-N系ガラスのヌープ硬度と窒素含有量の関係
 Fig. 3 Relationship between Knoop hardness and nitrogen contents for Y-Al-Si-O-N glasses

$$\alpha = \sum a_{1i} \cdot \alpha_{1i} / \sum a_{1i}$$

ここに

α : ガラスの熱膨張係数

a_{1i} : 酸化物成分 I の mol %

α_{1i} : 酸化物成分 I の熱膨張係数因子 (半経験的定数)

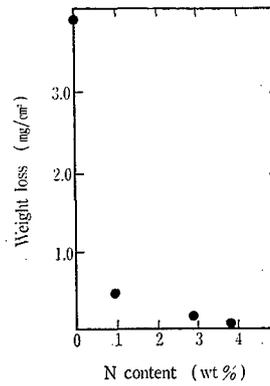
この式により、ガラスの熱膨張係数は、大体において決定することができるが、ガラスの最も重要な耐食性を満足しなければならない。この場合、経験的な要素が多く耐酸、耐水性を向上させるには SiO₂ を多量に含有させる必要があり、また耐アルカリ性を向上させるには ZrO₂ を含有させる必要がある。³⁾ しかし、SiO₂ や ZrO₂ の添加量を増やすことは、焼成温度が著しく上昇するのみならず、熱膨張係数が小さくなり、小R部におけるガラスのはく離など、さまざまな問題を生ずる。当社ではこれらの点を十分に考慮し、これまでに蓄積されたノウハウをもとに添加成分の組成比を調整し、ユーザのニーズに応えるガラスを提供している。

酸化物材料を用いたライニング用ガラスの成分設計は、長い歴史の中でほぼ頂点に達したといえる。最近注目されているオキシナイトライドガラスは、非酸化物系成分を添加するものであり、また優れた特性を持っていることから、今後のライニング用ガラスとして新たな展開が期待できると考えている。

2. オキシナイトライドガラスについて

2.1 新しい成分設計

オキシナイトライドガラスとは、通常のガラスの中に、窒素を導入したガラスで、ニューガラスの一つとして注目されている。最初の研究は、窒化珪素セラミックスの粒界に生成するガラス相の強度特性を把握することから始まっ



第4図 Na-Si-O-N系ガラスの腐食減量と窒素含有量との関係
 試験液；40°C—蒸留水
 Fig. 4 Relationship between weight loss and nitrogen content for Na-Si-O-N glasses⁷⁾
 Test solution ; 40 °C-distilled water

た。その後、次のような興味と必要性で盛んに研究が行われるようになった。⁴⁾

- (1) ガラス構造中に窒素がどのような形で入り、またガラス組成としてどの程度まで窒素を含有させることができるか。
- (2) 酸化物系組成と異なる新しい組成のため、今までにない機械的および化学的特性を持ったガラスが生成される可能性があること。

当社においては、前に述べたように、ライニングに必要な数多くの要求特性を同時に満足するための成分設計を行ってきた。オキシナイトライドガラスは、従来の陽イオン(Na, Al, Si,..... など)の成分設計から、陰イオンを含めた成分設計へと設計の自由度が飛躍的に広がる。すなわち、従来の酸化物系ガラスでは得られない機能が発現できる可能性がある。

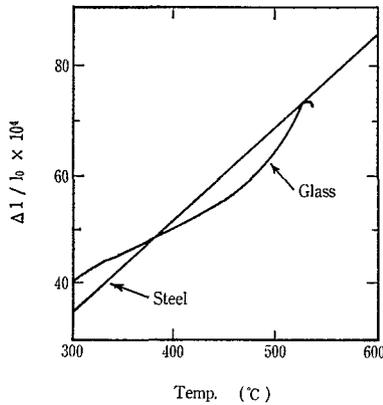
しかし残念ながら、オキシナイトライドガラスの構造ばかりでなく、従来の酸化物ガラスの構造さえも完全には解明されておらず、盛んに基礎研究がなされているのが実状である。オキシナイトライドガラスの構造モデルを、第2図に示した。⁵⁾ シリコンと窒素およびシリコンと酸素は、理論的に同じ程度の結合強度を持っている。窒素は手が3本あり、酸素は2本であるので、ガラス構造中の酸素の一部が窒素に置き換わることにより全体の強度が強くなる、と言われている。陰イオンを導入するオキシナイトライドガラスの表現方法としては、元素の形で示するのがベターであり、一般には“Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄系ガラス”よりも、“Y-Al-Si-O-N系ガラス”のように表現される。

2.2 オキシナイトライドガラスの特長

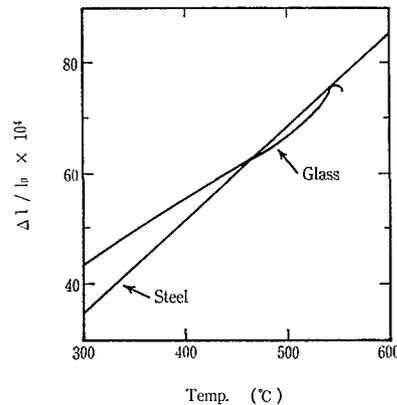
オキシナイトライドガラスの構造はさておき、どのような特長を持っているかという点については、数多くの研究成果が、発表されている。第3図は、Y-Al-Si-O-N系ガラスにおける、ヌープ硬度と窒素含有量との関係を示したものである。⁶⁾ 窒素の含有量の増加にしたがって、ガラスの硬度は直線的に増加し3 wt% (4 atm%)の窒素添加でガラスの硬度は約30%増加する。

第4図は、Na-Si-O-N系ガラスの水に対する腐食減量と窒素含有量との関係を示したものである。⁷⁾ 窒素含有量が増加するにつれて耐水性が向上することがわかる。

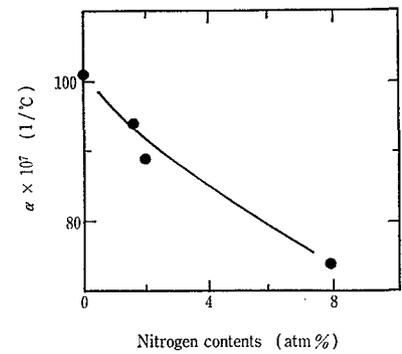
図より、わずか1 wt% (1.4 atm%)の添加で、約8倍も耐水性を向上させる効果がある。この場合、30 Na₂O-70 SiO₂ (モル比) ガラスをベースの酸化物ガラスとしているが、耐水性の良い SiO₂ を1モル%だけ Na₂O と置換し



第5図 現在の酸化ガラスと炭素鋼の熱膨張特性曲線
Fig. 5 Thermal expansion curves of present oxide glass and steel



第6図 オキシナイトライドガラスと炭素鋼の熱膨張特性曲線 (窒素; 1.6 atm%)
Fig. 6 Thermal expansion curves of Oxynitride glass and steel (Nitrogen; 1.6 atm%)



第7図 熱膨張係数(α)と窒素含有量の関係
α; 50—400 °Cの平均値
Fig. 7 Relationship between thermal expansion coefficients (α) and nitrogen contents
α; Average value from 50 to 400 °C

ても一般に耐水性は2倍も向上しない。

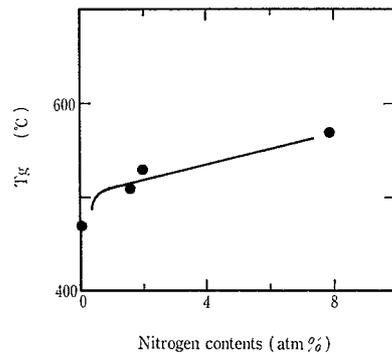
当社は、ライニングガラスとしての可能性を追求する目的で、基礎研究を進めてきた。ライニングガラスに必要な要求特性としては、まず熱的特性が挙げられる。前述の第1図に示したように、高温で素地金属に対してガラスが引張応力を受ける原因の一つは、ガラスの熱膨張係数が転移点で急変することである。一般にガラスは常温では固体としてふるまうが、温度を上昇させて、転移点を過ぎると「過冷却液体」と呼ばれる状態になる。

すなわち SiO₂ の網目構造が、転移点を境として急変するといわれて

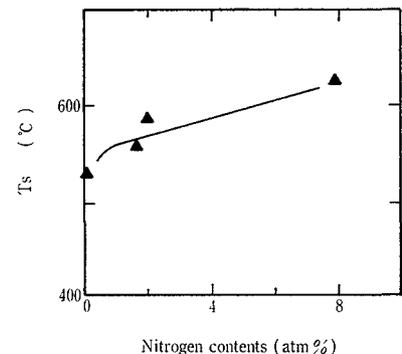
いる。一方、第2図に示したように、窒素を含有するガラスの網目構造は、Si-Nの結合によって強固なものとなっていると仮定すると、転移点付近でのガラスの挙動は、窒素を含有するかどうかでかなり変わると予想される。この点に注目し、各種オキシナイトライドガラスを合成し、その熱膨張特性を調べた結果、ガラス転移点以上の温度域での熱膨張係数が、転移点以下のそれとあまり変わらなくなることを見出した。^{8),9)} 一般のライニングガラスにおいては転移点温度の前後で、熱膨張係数の数値は 100×10^{-7} (1/°C) 以上変化するのに対し、窒素を添加したガラスでは、 100×10^{-7} (1/°C) 以下の変化量で、特に窒素を 3 atm% 含有したガラスの転移点前後の熱膨張係数値の差は、約 10×10^{-7} (1/°C) 程度に小さくなることが判った。これらの基礎研究の成果を踏まえ、さらにライニングガラスの各種物性を調べた結果を次に示す。

3. ライニングガラスの試作結果

3.1 熱的特性



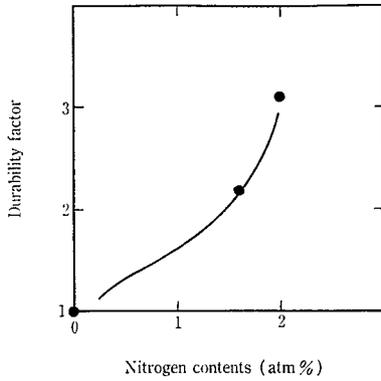
第8図 ガラス転移点(Tg)と窒素含有量の関係
Fig. 8 Relationship between glass transition temperature (Tg) and nitrogen contents



第9図 ガラスの軟化点(Ts)と窒素含有量の関係
Fig. 9 Relationship between dilatometric softening point (Ts) and nitrogen contents

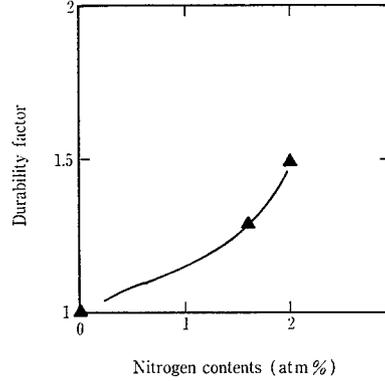
ライニングガラスとして代表的な、ソーダ・ジルコニア・シリケート系多成分ガラスをベースのガラスとして、窒化珪素を混合し、従来の溶解法によって、オキシナイトライドガラスを合成した。試作した、酸化ガラスおよび R-R' -R''-Zr-Si-O-N (R; アルカリ金属, R'; アルカリ土類金属, R''; アルミニウム, ホウ素など) 系ガラスの熱的特性を、それぞれ第5図および第6図に示した。これら二つの図を比較すると、前述の引張応力の生ずる範囲が、窒素導入によって非常に狭くなることがわかる。すなわちライニングとしての性能が良くなることを示している。各種酸化物の組成比が同じであるにもかかわらず大きな変化をすることは従来にない画期的な現象である。

次に、第7図、第8図および第9図に上記と同じガラスの各々熱膨張係数、ガラス転移点および軟化点と窒素含有量との関係を示す。熱膨張係数は窒素含有量の増加とともに減少し、転移点および軟化点は上昇する傾向にある。炭素鋼を基材としてライニングする場合、ガラスの熱膨張係



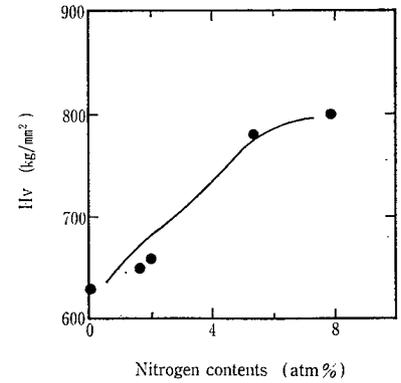
第10図 窒素を導入することによる耐水性の向上効果
 テスト液；沸騰水
 窒素なしのガラスの耐水性=1とした

Fig. 10 Enhancement factor of waterdurability for oxynitride glasses
 Test solution ; Boiling water
 Factor of non-nitrogen glass=1



第11図 窒素を導入することによる耐アルカリ性の向上効果
 テスト液；0.01 N-NaOH (80 °C)
 窒素なしのガラスの耐アルカリ性=1とした

Fig. 11 Enhancement factor of alkaline-durability for oxynitride glasses
 Test solution; 0.01 N-NaOH (80 °C)
 Factor of non-nitrogen glass=1



第12図 マイクロビッカース硬度 (Hv) と窒素含有量の関係
 Fig. 12 Relationship between micro-vickers hardness and nitrogen contents

数が小さくなり過ぎると前述のように小R部のガラス剥離が生じやすく、また軟化点の上昇はライニング温度を上昇させ、炭素鋼の高温強度低下で構造物としての形状を維持できなくなる可能性がある。以上のことを勘案すると、炭素鋼を基材として用いる場合のライニングガラスへの窒素添加量は制限される。第6図は、窒素を1.6 atm%含有したガラスと炭素鋼の熱膨張特性曲線を示したもので、軟化点は約550 °Cと従来ガラスに比べ20 °C程度の上昇でとどまり、かつ転移点付近の引張応力が小さくなっている。これはライニング性が改善されていることを示している。

3. 2 耐食性

前述と同じガラスで窒素含有量が2 atm%以下の組成のものを選び、水およびアルカリに対する耐食性を調べた。第10図および第11図に、その結果を示す。これらの図より、わずか2 atm%の窒素を導入することにより耐水性が3倍になり、同時に耐アルカリ性も1.5倍になることがわかった。従来の酸化物系ガラスの場合、耐水性を向上するSiO₂の含有量を増加すると、逆に耐アルカリ性が低下する傾向があり、この点が従来の成分設計の限界であった。ライニングガラスは、この耐食性のみならず、前述の熱的特性や機械的特性など数多くの要求特性を同時に満足する成分設計が必要であるので、耐水性と耐アルカリ性が同時に向上する結果は、総合的な成分設計の自由度を広げることにつながる。

3. 3 硬度測定結果

第12図に、同じガラスのビッカース硬度の測定結果を示す。前述の第3図と比べると、ベースのガラス成分系は異なるが、窒素を導入することによる硬度の増加幅はほぼ同じとなった。なお参考のため、一般の窓ガラスおよび石英

ガラスのビッカース硬度値は、それぞれ約550および700 kg/mm²である。⁴⁾ ガラスが硬くなることにより、耐摩耗性を要求されるガラスライニング機器への適用が期待される。

むすび

オキシナイトライドガラスを、ライニングガラスに適用するための、基本的な特性を調べた結果についてその概要を紹介した。今後、新しい成分設計技術とこれまでに蓄積されたノウハウを合わせ、熱的、機械的、化学的および電気的などの各種機能を持った新製品を開発し、顧客のニーズに応えたいと考えている。

最後に、オキシナイトライドガラスに関する研究指導をしていただいた、科学技術庁・無機材質研究所・第9研究グループ・(併任)総合研究官、東京大学・工学部・教授の牧島亮男先生に深く感謝致します。

〔参考文献〕

- 1) 沢田, 神鋼フアウドラ-技報, 29 (2) (1985) p. 14
- 2) A. A. Appen, "Chemistry of Glass", p. 328-329, Chemical Publisher, Leningrad, U. S. S. R. (1970)
- 3) 土橋, S P G応用技術研究会・創立3周年記念フォーラム講演予稿集, (1986) p. 24-43
- 4) 牧島, 「機能性ガラス入門」(株)アグネ, (1984) p. 99
- 5) 牧島ら, 「新しいガラスとその物性」(株)経営システム研究所, p. 673 (1984)
- 6) D. R. Messier and A. Broz, J. Am. Ceram. Soc., 65, c-123 (1982)
- 7) 杉本ら, 日本窯業協会・第23回窯業基礎討論会講演予稿集, 2c18 (1985)
- 8) 特願昭・63-5488
- 9) 牧島, 原, 日本窯業協会・第23回窯業基礎討論会講演予稿集, 3E09 (1988)