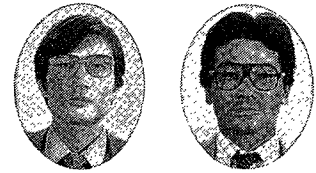


ゾルーゲル法による グラスライニング機器の局部補修

The Local-Repairing for Glass-Lined Equipments by the Sol-Gel Method



技術開発本部
原 龍 雄
Tatu Hara
和田 耕 一
Koichi Wada

The Sol-Gel method has received attention as a process of synthesizing glasses at low temperature.

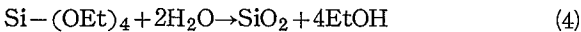
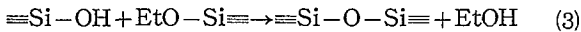
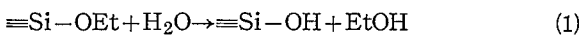
The "G-Fine R" has been newly developed for local-repairing of glass-lined equipment as an application of the Sol-Gel method. The "G-Fine R" has high adhesion to steel substrate and high thermal-resistance. The result of performance test of the "G-Fine R" is outlined in this paper.

ま え が き

ゾルーゲル法は、低温でガラスやセラミックを製造できることから、最近注目を浴びつつある。当社では数年前から、ゾルーゲル法による各種ガラスコーティング技術の研究開発を行ってきたが、このたび世界で初めてグラスライニング機器の局部補修技術を確立した、本稿では、その局部補修『G-Fine R』について紹介する。

1. ゾルーゲル法について

ゾルーゲル法とは、各種金属アルコキシドなどの有機化合物を出発原料として、化学反応によってガラスを合成する方法である。ガラスを従来よりも低いエネルギーで作れることから新素材技術として注目されている。一般によく用いられる、シリコンエトキシドの反応式を次に示す¹⁾。



ここで、-OEt は -OC₂H₅ を表す。

(1)式は、シリコンエトキシドの加水分解反応を示し、また(2)および(3)式は、重縮合反応を示している。実際には(1)～(3)は同時に進行するので複雑であるが、総括反応式としては(4)式ようになり、シリコンエトキシドからシリカガラスが得られることを表わしている。第1図に、ゾルーゲル法によるシリカガラスの合成プロセスを図解した²⁾。図の原料溶液(2)が重合し始めると、粘性のある『ゾル』状態となり、さらに透明な寒天状の『ゲル』(3)が得られる。この一定の形状を持ったゲルを加熱することにより最終的にガラス(4)が得られる。従来のガラス合成では、るつぼ内で高温で溶融した融液を、作業温度まで冷却して成型加工す

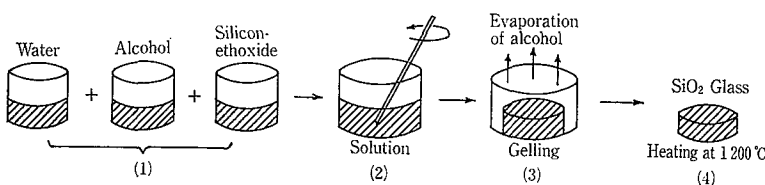
るのに対し、ゾルーゲル法では、低温のゲルの状態で最終製品に近い形状となる。従って、ゲル状態における反応の制御方法は、従来溶融法の作業温度制御技術と同様に難しくかつ重要なポイントになる。

以上述べたような方法で、成型品やガラス繊維およびガラスコーティングなどの研究がさかんに行われている。しかしゾルーゲル法によって、基板表面にガラスをコーティングする場合、原料溶液の粘度が数センチポアズ以下と低いと、一般的には膜厚0.5ミクロン以下の薄膜しか得られない³⁾。強固な厚膜を作るために、コーティング回数が増加や有機系の増粘剤の添加など種々の工夫がなされているが、反応条件の制御が難しいなど課題も多い。特に当社のグラスライニングのように、苛酷な耐熱性、耐薬品性および強度を要求される場合には、コーティングの方法やコーティング後の熱処理法の開発が新たに要求される。また基板との密着性や、熱膨張係数のマッチングなども重要なファクターである。ゾルーゲル法の場合、この密着性や熱膨張係数に関する詳細な研究は少ない。

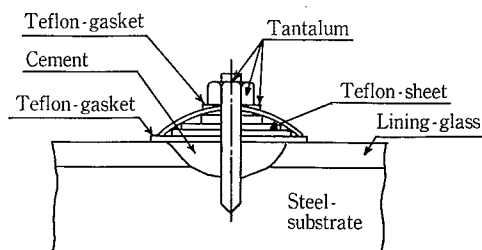
2. グラスライニング機器の局部補修

2.1 現在の局部補修法

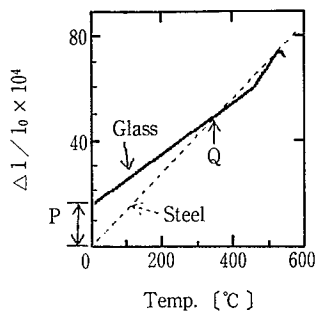
グラスライニングは、高温焼成による鉄生地との強い密着力と熱膨張係数の制御による圧縮強化により得られた、強固な複合強化材料と言える⁴⁾。しかし万一、ライニングガラス層が損傷した場合、基本的には機器全体を再度高温焼成する必要がある。しかし損傷が軽度で範囲もわずかである場合には、機器を設置した場所において損傷部を補修したいというニーズは多く、当社では長年にわたり数多くの局部補修技術を研究開発してきた。その代表的な製品として、第2図に示したタンタル補修法がある⁵⁾。これは高耐食性を有するタンタル製のキャップとボルトをグラスライニング機器へ取り付けする方法で、現在のところほぼ完璧



第1図 ゾルーゲル法によるシリカガラスの合成方法
Fig. 1 Preparation process of SiO₂ glasses by Sol-Gel methods



第2図 タンタル補修部の断面モデル図
Fig. 2 The cross section model of Tantalum plug for local-repairing



第3図
ガラスと鉄(ss41)の熱膨張曲線
P; 残留圧縮歪,
Q; 無歪温度
Fig. 3
The thermal expansion curves of lining-glass and steel (SS41).
P; Residual compressive strain
Q; Lower no strain temperature

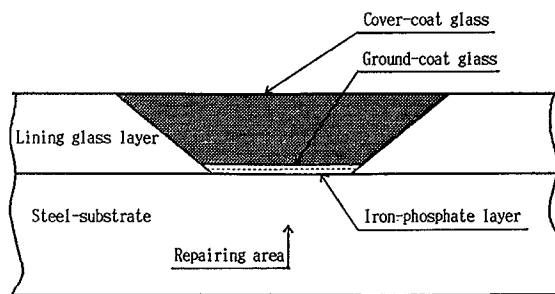
な補修法であるが、フランジのR部分など複雑な形状部や広い面積の損傷部には不向きである。また最近、比較的マイルドな環境で使用されるグラスライニング機器用として、高密度性エポキシ系レジン『タフジン』の開発に成功した⁶⁾。これは、特殊な処理を行って従来のエポキシ樹脂より、補修箇所との密着性を大幅に改良した画期的なものである。

2. 2 補修に対する要求条件

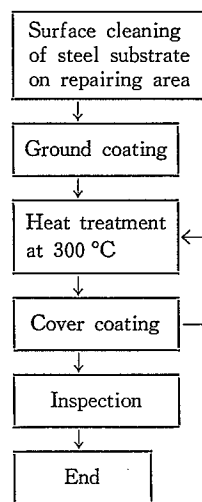
グラスライニング機器の局部補修に要求される条件としては、次のようなことが挙げられる。

- (1) 補修する際の加熱温度は、最高 350 °C 以下であること。
- (2) 機器の加熱、冷却の繰返しに対し、容易に剥離しないこと。
- (3) 使用液が鉄生地まで浸透しないこと。
- (4) 機器を使用する際の、薬品などに対する耐久性があること。
- (5) 任意の形状の箇所を補修できること。
- (6) 厚膜施工 (1~2 mm³) できること。

現在行っているタンタル補修法ではフランジのR部や狭い場所など補修箇所に制限があり、また『タフジン』では 100 °C 以上における耐熱性が充分ではないため、ガラス質の補修材が望まれている。ゾルーゲル法は従来溶融法では不可能な低温合成を可能にする画期的な方法ではあるが、若干の加熱を必要とする。特に上記条件(1)の加熱温度に関しては、補修部周辺の正常なライニングガラス層のクラックを防止する点で重要である。第3図は、ガラスと鉄(SS41)の熱膨張曲線を示したものである。高温で軟化流動したガラスが、ガラスの軟化点付近で鉄生地と固着した後、常温まで冷却されるとライニングガラス層には圧縮



第4図 『G-Fine R』の断面モデル
Fig. 4 The cross section model of the "G-Fine R".



第5図
『G-Fine R』の工程図
Fig. 5
Flow diagram of the "G-Fine R".

応力が残留し複合強化される。このライニングガラス層を再度加熱すると約 350 °C 以上の温度でガラス層に引張応力がかかる。補修などの目的で局部的な加熱を行う場合、ガラスの抗張力を超える局部的な引張応力の働く可能性が高い。このため各種形状のグラスライニング機器において局所的熱処理を行う場合、350 °C 以下で行う必要があると考えられる。

以上のことを考慮し、原料化合物の選定、反応条件の最適化および施工技術などに関する研究開発を行い『G-Fine R』を開発するに至った。次に『G-Fine R』の特長について述べる。

3. 『G-Fine R』について

第4図は、補修部断面の模式図を示したもので、その構成は特に調製した下引ガラス層とガラス粉末を複合化した上引ガラス層からなる。下引ガラス層は、鉄生地との界面に磷酸鉄層が形成され、密着性に優れた層となっている。上引ガラス層は、無機質粉末とシリカ系ゾルーゲルガラスとの複合層で、熱膨張係数を当社のライニングガラスとマッチングさせることにより、実使用時の熱サイクルに耐えるように成分設計されている。

施工工程図を、第5図に示した。現地での工事を考慮し、簡単なはけなどで塗布した後、前述のごとく補修部周辺の正常なライニングガラス層の熱によるクラックを防止するため 300 °C で熱処理する。

また上引ガラス層は、所定の被膜厚みになるまで繰返し施工される。写真1に、模擬的に補修を行ったテストピースを示した。ところで、ゾルーゲル法は従来の溶融法と異

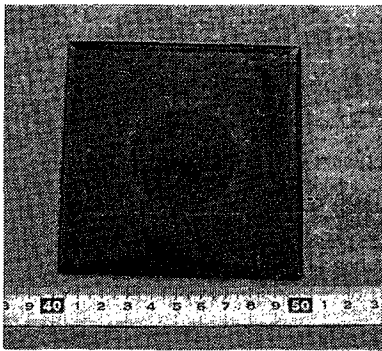


写真1 『G-Fine R』の試験片の外観
Photo. 1 Appearance of the specimen of the "G-Fine R".

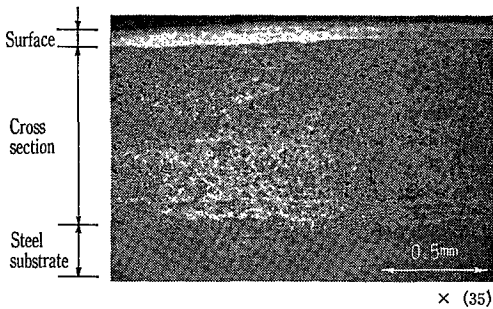
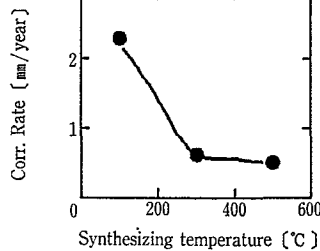
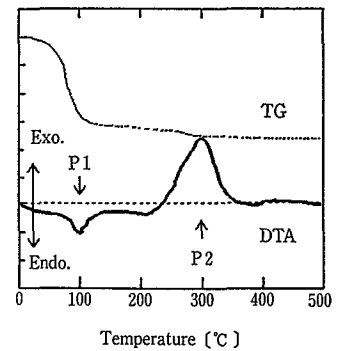


写真2 『G-Fine R』の表面および断面SEM観察結果
Photo. 2 The result of SEM observation for surface and cross section of "G-Fine R".

なり、室温を含めて各熱処理温度に応じた種々の物性を持つガラスが合成される。第6図は、ゾルーゲル法によって合成したガラスの耐食性と熱処理温度との関係を示したものである。処理温度の上昇と共に、耐食性が向上している。しかし、ただ高温にすれば良いというものではなく、過激な昇温はガラス中にクラックを生じることになる。このようにゾルーゲル法による合成プロセスにおいては、熱処理操作が重要である。第7図は、上引ガラスの原料溶液の示差熱分析結果を示したものである。TG曲線は熱処理中に生じる試料の重量変化を示し、ガラスの緻密化過程を表わしている。TG曲線は100°C付近で急激な重量減少を示している。その後ゆるやかな減少が続き300°C付近からほぼ一定値を示すようである。またDTA曲線は熱処理中に生じる試料の熱量変化を示し、原料化合物の化学反応過程を表わしている。図中P1で示した下向きのピークは、溶媒の蒸発潜熱による吸熱反応を示し、図のP2で示した上向きのピークは残留有機成分の熱分解などによる発熱反応を示している。一般にゾルーゲル法においては300°C付近では一部の残留有機成分の炭素化が起こり合成し



第6図 ゾルーゲル法によるガラスの合成温度と耐食性の関係
試験条件; 100°C 蒸留水
Fig. 6 The relationship between corrosion rate and synthesizing temperature of the glass by the Sol-Gel method.
Test condition;
100°C distilled water



第7図 上引ガラスの原料溶液の示差熱分析結果
昇温速度; 10°C/min
DTA; ±25 μV,
TG-scale; 10 mg
Fig. 7 The result of differential thermal analysis of the raw material solution for cover coat glass.
Heating rate; 10°C/min
DTA; ±25 μV,
TG-scale; 10 mg

たガラス構造内にわずかに残留し、またその挙動は原料化合物の組成や反応条件によってかなり異なるといわれている¹⁾。第6図の結果から上引ガラスは、約300°Cにおいて緻密化し所定のガラスが合成できていると考えられる。

写真2は、補修部の表面および断面のSEM観察結果を示したものである。鉄生地とガラス層とは十分に密着していることがわかる。また上引ガラス層の断面には、充填材として添加したガラス粉末同志間による若干の空隙部が存在するが、後述するように、クローズドな細孔で、層表面から鉄生地に貫通していない。

写真3は、実際のグラスライニング缶にて、補修施工を行っている状況を示したもので、白色の部分はフレキシブルヒーターを表わしている。

4. 『G-Fine R』の性能試験結果

第1表に、『G-Fine R』の各種性能試験の条件と結果をまとめた。

4.1 熱衝撃試験結果

JIS R4201「工業用グラスライニング機器」に準じ、『G-Fine R』を施工した寸法6×80×80 mmの鋼板を高温から常温の水中に投下した。その結果、300°Cという高温から水冷しても、ガラス層の剥離が生じなかった。また300°Cで試験後のテストピースに、フェロキシル試験を行ったが、鉄生地からの鉄イオンは検出されず、クラックのないことを確認した。なお、JIS規格では、ΔT=100°Cを合格基準としている。

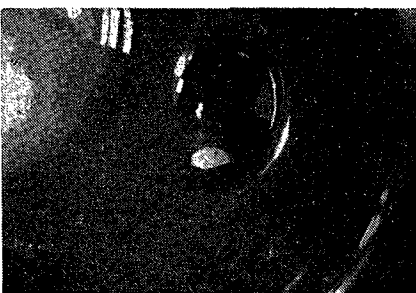


写真3
グラスライニング缶による補修状況
Photo. 3
Local-repairing of glass-lined tank.

第 1 表 『G-Fine R』の各種性能試験結果

Table 1 Results of various performance tests of "G-Fine R".

Item	Specimens	Procedure & condition	Results	Notes
Thermal shock test	Substrate: SS41 6 ^φ ×80□mm Thickness of glass layer: ~1.5 ^t	Quenching of specimens from high temperature oven into cold water. (JIS R 4201)	ΔT=100 °C→No exfoliation (Pass of JIS R 4201) ΔT=300 °C→No exfoliation (Upper limitation) ΔT=350 °C→Glass loss	Fe-ion was not detected by the Ferro-oxyl method (JIS H 8617) before and after thermal shock test under condition up to 300 °C.
Thermal cycle test	Substrate: SS41 3 ^φ ×100□mm Thickness of glass layer: ~1.5 ^t	Interval corrosion test of water vapor (100 °C). At intervals of 5 hrs	No exfoliation was observed for 5 months.	Test apparatus was used by JIS R 4201.
Ball impact test	Substrate: SS41 6 ^φ ×80□mm Thickness of glass layer: ~1.5 ^t	Dropping a steel-ball vertically. Ball weight: ~200 gr Ball size: φ 36.51 mm (JIS R 4201)	Height of dropping=450 mm; →No exfoliation (Pass of JIS R 4201) Height of dropping=1 000 mm; →No exfoliation (Small chipping of glass layer was observed at dropping spot.) (Upper limitation)	Fe-ion was not detected by the Ferro-oxyl method before and after ball impact test under condition up to 1 000 mm high.
Penetration test	Substrate: SS41 3 ^φ ×100□mm Thickness of glass layer: ~1.5 ^t	Detecting of Fe-ion from ss41 soaked in HCl solution. (80 °C, pH=2)	Fe-ion was not detected for 5 months.	Test apparatus was used by JIS R 4201.
Corrosion test	Substrate: SUS304 2 ^φ ×φ 100 mm Thickness of glass layer: ~0.5 ^t	Measuring of average weight loss of the glass layer soaked in following solutions: Water vapor (100 °C) HCl solution (100 °C, pH=1) NaOH solution (80 °C, pH=11)	Average corrosion rate by mm/year: Water vapor → 0.5 HCl → 1.0 NaOH → 1.1	Test apparatus was used by JIS R 4201.

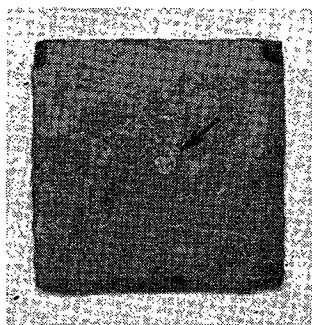


写真 4
落球試験後のテストピースの外観
Photo. 4
Appearance of the specimen after the ball impact test.

4. 2 熱サイクル試験結果

実際に使用されるグラスライニング機器の、加熱冷却の繰返しを模擬するため、寸法 3×100×100 mm の鋼板にグラスライニングし、その中央部に φ 35 mm の模擬補修部 (第 4 図参照) を設けた試験片を用い、JIS R4201 に準じた耐食試験装置のヒーター電源を 5 時間ごとにオンオフする方法で行った。試験液は純水を用いた。5 カ月間の連続テストの結果、ガラス層の剥離現象は観察されず、またクラックやピンホールなども生じなかった。

4. 3 落球試験結果

補修部の機械的特性を把握する目的で、JIS R4201 に準じた、密着試験を行った。試験片は熱衝撃試験片と同じ形状のものを用いた。これは 45 cm の高さから、200 gr の鋼球を落下させ、ガラス面の損傷状況で判断するものである。この条件ではガラス層の損傷は観察されなかった。さらに落下高さを、1 m にした場合、鋼球の落下した箇所のみが損傷し、全面剥離は生じなかった。(写真 4) また試験後のテストピースに、フェロキシル試験を行ったが、損傷部において鉄イオンは検出されず、表層部だけの損傷であることが確認された。局所的な損傷しか生じない原因としては、前述の写真 2 で観察された微細孔が衝撃を吸収する役割を果たしているものと思われる。

4. 4 浸透試験結果

グラスライニング機器を長期間使用した場合、補修ガラス層内に、鉄生地に貫通するピンホールやクラックが生じるかどうかを調べた。JIS R4201 に準じた耐食試験装置へ、pH=2 の塩酸水溶液を入れ、80 °C にて連続テストを行った。貫通する箇所があると、鉄イオンの溶出により皮膜面または溶液が黄変する。このテストでは 5 カ月経過後においても、鉄イオンの溶出は観察されなかった。

4. 5 耐食試験結果

JIS R4201 に準じた耐食試験装置を使用した。第 1 表に示した各薬品による腐食速度を求めた。試験片は、2×φ 100 mm の SUS304 製円板の片面に通常のグラスライニングを施行し、その中央部に φ 35 mm の模擬補修部 (第 4 図参照) を設けたものを使用した。第 1 表において、Water vapor とあるのは試験片を装置上部に取り付け、沸騰による水蒸気のみが補修面に接触するようにしたものである。第 6 図からも判るように補修ガラスの耐食性は、その合成温度に著しく影響される。この理由としては、合成されたガラス構造内に残存する炭素や結合水が、ガラスの構造を弱めているためである。300 °C という制約された条件下において、ゾルーゲルガラスの原料溶液の反応性を最大限に高めることが今後の課題である。

むすび

ゾルーゲル法というユニークな新素材技術により、耐熱性を特長とした『G-Fine R』を開発し、従来の局部補修技術とともにシリーズ化した。グラスライニング機器を各種の環境条件下で安心して使用していただくために、この『G-Fine R』が少しでも顧客のお役に立つことを期待している。

【参考文献】

- 1) P. F. James, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 100 (1988) p. 93.
- 2) 牧島, 「機能性ガラス入門」(株)アグネ (1984) p. 9.
- 3) 山本ら, 窯業協会誌, Vol. 90, No. 6 (1982) p. 328.
- 4) 沢田, 神鋼フアウドラー技報, Vol. 29, No. 2 (1985) p. 14.
- 5) 当社カタログ「グラスチール製機器の取り扱いと保守」, No. 702.
- 6) 山添, 神鋼フアウドラー技報, Vol. 32, No. 2 (1988) p. 7.