

ガラスの腐食機構

The Corrosion Mechanism of Glass



(化)技術部 製品開発課
山添 勝 巳
Katumi Yamazoe

Glass-lined equipment is widely used in chemical industrial field because of corrosion resistance. There are many components in glass used in glass-lined equipment, and the corrosion mechanism is very complicated. So, the experimental method is needed for designing high corrosion resistant glass and glass-lined vessel. But it is important to study basical mechanism of glass corrosion from the point of view of research, development and applications.

This paper describes the relations between glass corrosion and various conditions (structure, components, solutions, and temperature).

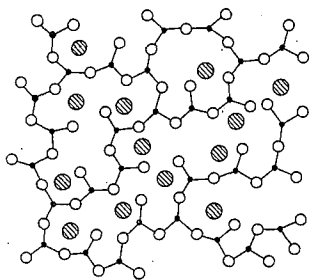
まえがき

当社は設立以来、グラスライニング機器を製造販売してきた。ガラスの持つ洗浄性の良さ、耐食性の良さを生かしながら、機械的強度を鉄鋼で持たせることを特長としているため、主に化学工業機器、酒タンクなどの醸造用機器に用いられてきた。特に化学反応機に関しては酸性溶液に耐食性のある金属材料が少なく、グラスライニング機器が盛んに用いられている。グラスライニングはガラスと金属母材との複合材料で、耐食性以外にもライニングするのに必要な特性を備えていなければならない。そのため、ガラス中の成分は10種類以上にも及ぶ。本報では当社の経験をもとに、複雑な組成をしたグラスライニング用ガラスの腐食機構について基本的な立場から考察した。

2. ガラスの構造と耐食性

2.1 ガラスの構造

グラスライニングで使用されるガラスは珪素 (Si) を主体とした酸化物の非晶質の集合体である。第1図はガラスの構造をわかりやすく2次元的に示した模式図である¹⁾。ガラスは第1図に示されているように珪素と酸素の結合 (SiO_2) による網目構造が骨格となっており、その中に網目修飾イオンと呼ばれるアルカリ (Na など)、アルカリ土類金属 (Ca など) などの陽イオンが不規則に分布している。ガラスは通常原料を溶融したものを急冷して作られる。



○ O ion ● Si ion ⊗ Modified ion

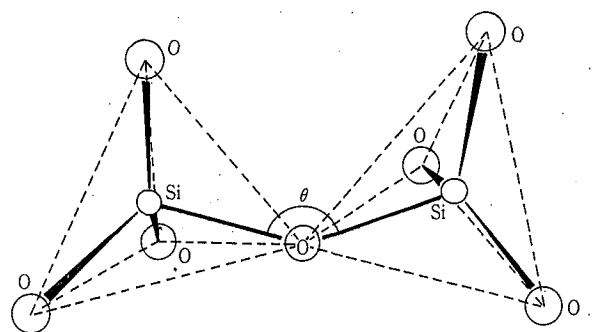
第1図 ガラスの構造の2次元モデル
Fig. 1 Two-dimensional model of glass structure

液体状態の不規則構造を持ったまま固体状態になるため、ガラスの構造は液体の構造をしているといわれている。立体的に表示すると SiO_2 の基本構造は第2図のように珪素原子を中心に4個の酸素原子を頂点にもつ正四面体構造をして、それが互いに頂点を共有して結ばれている²⁾。正四面体は頂点のある立体図形の中で頂点が一番少ない。一般に頂点が蝶番のように結合していると考え、それが少ないほど自由度がでる。ガラスは第2図に示されている θ が種々に変化することにより全体として不規則構造となる。ちなみに、結晶体の場合は θ は一定である。 SiO_2 を主体とするガラス状物質は θ が変化するゆえ、四面体の間に大小さまざまなイオンを取り込みやすい²⁾。また、ガラスは結晶体の通常の固体と異なり、はっきりした融点がない。

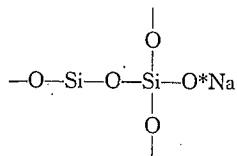
このように SiO_2 を主体としたガラスはこの自由度の大きい構造により、いろいろな元素を添加してもよく溶けあった液体と同様、均質である。これらの添加元素を、適当に選択することにより耐食性を高めたり、熱膨張を調整しているいろいろな母材にライニングしたり、電気的な性質を変化させたりすることが可能になる。

2.2 珪酸塩ガラスの耐食性

SiO_2 を主体としたガラス (珪酸塩ガラス) には上述した性質の他に、通常構造材として使用される金属材料にはない酸性溶液に対する安定性という重要な性質がある。こ

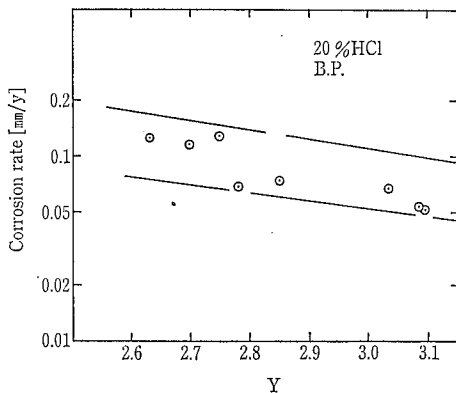


第2図 SiO_2 の3次元モデル
Fig. 2 Three-dimensional model of SiO_2



O : Bridging oxygen*
O* : Nonbridging oxygen

第3図 架橋酸素と非架橋酸素
Fig. 3 Bridging oxygen and nonbridging oxygen



第4図 Y値と耐食性の関係
Fig. 4 Y vs. corrosion resistance

これは SiO_2 が酸性酸化物であること、pH9以下の領域ではイオンに解離しにくい性質を持っているからである。イオンに解離しにくいことは溶解しにくいことであり、 SiO_2 は酸性側で非常に安定である。これが珪酸塩ガラスが耐酸性にすぐれている理由である。

ガラスライニングは金属母材とガラスを高温で焼き付けたものとの複合材であるため、安定した製品にするには、お互いの熱膨張特性を合わせ必要がある。例えば鉄鋼の熱膨張は SiO_2 だけのガラス(石英ガラス)の20倍も大きく、通常の方法ではライニングはできない。

ガラスライニング用ガラスには通常熱膨張を母材と合わせるためアルカリ金属イオンを添加している。熱膨張を大きくすることは、一般に構造の弱体化を意味し、純粋な SiO_2 よりも耐食性が落ちてくることが予想される。このため、耐食性とライニング性の両方のバランスを考え、ガラスライニングのガラスの成分設計を行う必要がある。

次に珪酸塩ガラスの耐食性をガラスの構造より考察する¹⁾。 Si イオンだけに連結している酸素を架橋酸素と呼び、その他のイオンと連結している酸素を非架橋酸素と呼ぶことにする。第3図にその模式図を示す。 Si 原子周りの架橋酸素数を平均Y個とし、酸素、珪素の原子数の比O/SiをRとし、 Si 原子1個当りの非架橋酸素数をXとすると、次の関係が得られる。

$$\begin{aligned}
 X + Y &= 4 \\
 X + 1/2Y &= R \\
 \text{ゆえに} \\
 X &= 2R - 4
 \end{aligned}$$

第1表 Z/r^2 の値
Table 1 Value of Z/r^2

Ion		Z/r^2	Ion		Z/r^2	Ion		Z/r^2
Alkali metals	Li^+	1.9	Alkali earth metals	Be^{2+}	21	Others	Al^{3+}	11
	Na^+	0.7		Mg^{2+}	2.7		Ti^{4+}	7.1
	K^+	0.4		Ca^{2+}	1.4		Zr^{4+}	5.4
	Rb^+	0.3		Sr^{2+}	1.0		Fe^{3+}	7.6
	Cs^+	0.3		Ba^{2+}	0.8		Si^{4+}	25

$$Y = 8 - 2R$$

このYの値はガラスの網目構造に対して重要な指標となる。すなわち、 $Y > 3$ の時修飾イオンが導入されてもガラスの網目構造が連続して存在する条件である。

$Y = 3$ の時、修飾酸化物1モルに対して、 SiO_2 2モルの組成であるから SiO_2 が約65モル%以下のガラスでは溶液中のイオン(例えば水素イオン)の攻撃を受けると、網目の連続していない部分が容易に破壊され、ガラスの構造のバランスが崩れて溶解していくことになる。耐酸性のよいガラスは大略 $Y > 3$ の条件を満足していると考えられる。第4図に当社の複数の珪酸塩ガラスのYの値と耐食性の関係を示す。Y値が大きくなるにつれて耐酸性はよくなる傾向が見られる。データのばらつきの原因としては、Y値が同じでも修飾イオンの種類、量により耐食性がかかるためであり成分設計の難しさを示している。

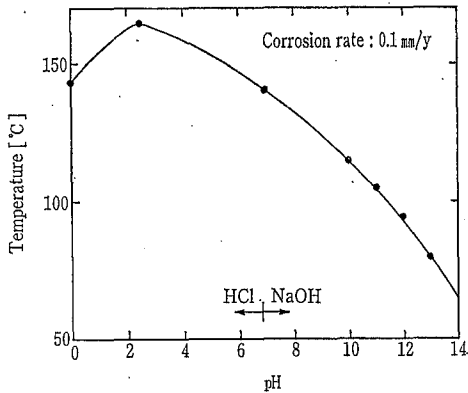
ガラスの構造より耐食性を考察する場合、各イオンの結合の強さが問題となる。結合の強さは静電的なものが主体であると仮定すると、イオン表面の単位面積あたりの電荷量が一つのパラメータになる。イオンの半径をr、イオンの荷電量をZとすると Z/r^2 の大きさを比較することにより、結合の強さを類推することができる。第1表に各イオンの Z/r^2 の値を示す。これよりガラスの結合を弱めるイオンはアルカリ金属イオンであることがわかる。事実、ガラスの耐食性は含まれるアルカリ金属イオンの量が多いほど悪くなる。但し、耐食性は複雑な組成のガラスにおいては構造上のバランスより決定されるため、単純ではない。ガラスライニング用ガラスにはアルカリ金属イオンが含まれているが、これらを導入しなければいけない理由は次のとおりである。

- (1) 鉄鋼母材と熱膨張率を合わせる必要がある。効果が大きく調整しやすいのがアルカリ金属イオンである。
- (2) 結合力の強いイオンを導入するとお互いに引き合っ
て結晶化しやすく、非晶質ガラスと結晶が混在し、不均質なものになりやすい。
- (3) 焼成温度を調整する。
- (4) 耐アルカリ性を良くする。

このように SiO_2 の量とアルカリ金属イオンの量が決定されると残りの10~20%で各種イオンを導入して性質を変化させる。

これらのイオンには例えば次の性質を付与させる。

- (1) 耐食性
- (2) 結晶化防止
- (3) ライニング性



第5図 各pHでの耐食性
Fig. 5 Corrosion resistance in various pH solutions

3. 各種薬液による耐食性

ガラスの各種薬液に対する耐食性を考える場合、表面の電位を考察するとわかりやすい。ガラスのような酸化物の表面は、溶液中では帯電しており、各pH値によって+に帯電したり、-に帯電したりする。電位が0の時を等電点と呼び、この点がイオンの攻撃を受けない耐食性の最もよい点である。珪酸の場合、等電点はpH2前後である。第5図は当社のガラスライニングの各pHにおける年間腐食率が0.1 mm/yになる温度を表わしたグラフであり、pH2前後のあたりが最も耐食性があることがわかる。また、鉄の酸化物はpH7前後に等電点があり、酸よりもアルカリ側に強い。

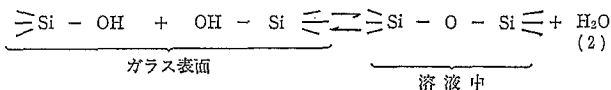
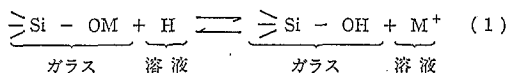
ガラスは無機系の物質であり、一般にイオン化し難い有機系の内容液には耐食性が優れる。また、ガラスは絶縁体で、金属のように電食などを考える必要はなく、腐食に対しては表面から溶解していく減肉だけを調べればよい。ガラスライニングで腐食について考慮する必要がある基本的な条件は次の場合である。

- (1) 100度以上の温度条件
- (2) 100度以下の場合でアルカリ水溶液、フッソイオンの含まれるもの。

これらの条件下ではあらかじめ耐食性を確認しておく必要がある。

3.1 酸による腐食

ガラスライニングの酸に対する腐食機構は次のように考えられている³⁾。



(1)式はガラス中のイオン交換反応であり、Mがアルカリ金属イオンのように結合力の弱い場合には速く反応すると考えられているため、ガラスの成分設計が重要な因子となる。

(2)式はガラス中のSi⁴⁺の溶液中への溶解過程であり、

V/S	mm/y	第2表 V/Sと腐食量 Table 2 V/S vs. corrosion rate	
∞	0.25	Condition 20% HCl 140 °C 24 hr	
45	0.25		
22	0.25		
5.5	0.22		
1	0.13		

この速度は溶液中のSi⁴⁺の濃度によって律速される。SiO₂の量の多い高耐酸ガラスでは非架橋酸素が少なく(1)式に示されるようなイオン交換反応が起き難く(2)式のような自己縮合反応は抑制されるため、腐食速度は小さい。

1) 基礎式

ここで(2)式によるガラスの腐食速度式を定量化してみると次のようになる。

$$dW_{Si}/dt = k \cdot S (C_{Si} - W_{Si}/V) \quad (3)$$

ここに、
W_{Si} : 溶液中のSiの量
t : 時間

C_{Si} : 酸中のSi⁴⁺の飽和濃度

dw_{Si}/dt : 腐食速度

S : ガラスの表面積

V : 溶液量

k : 定数(溶液の種類、濃度、温度、ガラスの種類により異なる)

W_{Si} = W · X_{Si}として(3)式を解くと

W : ガラス全体の腐食量

X_{Si} : 酸中に溶解したガラスの成分の内SiO₂の重量分率

$$W = C_{Si} \cdot V / X_{Si} [1 - \exp\{-(-S/V) \cdot k \cdot t\}] \quad (4)$$

この式よりガラスの腐食量は、ガラスの種類、溶液の種類、温度などのプロセス操作条件だけでなく、液量/表面積などの容器の大きさ、形状にも関係していることが解る。(4)式の指数項はV/Sの項が大きい時影響が少ないことを意味し、容器が大きくなれば考慮の必要はなくなる。これらは実験室規模の小容器で実験した結果が、実験条件によっては大容量の実機にそのまま適用できないことを意味している。第2表に種々のV/Sで実験した時に計算された年間腐食率を示す。これより、ガラスより溶出してきたシリカの影響がほとんど無視できるのは、1日間のテストで、V/S > 20の条件である。ガラスライニングの腐食を事前にテストする時は上記のことを十分に考慮しておく必要がある⁴⁾。

2) 温度の影響

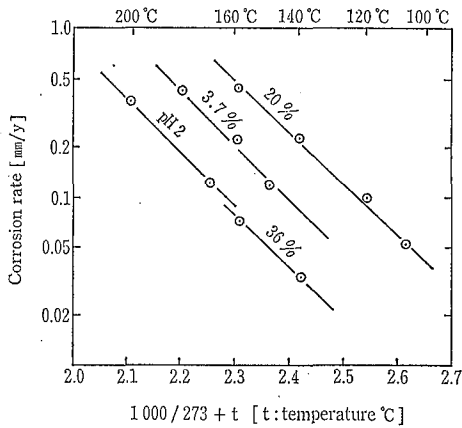
ガラスライニングの酸に対する腐食速度は溶解反応が律速過程とすれば、温度の影響は次のアレニウスの式による。

$$dW/dt = A \cdot \exp(B/T) \quad (5)$$

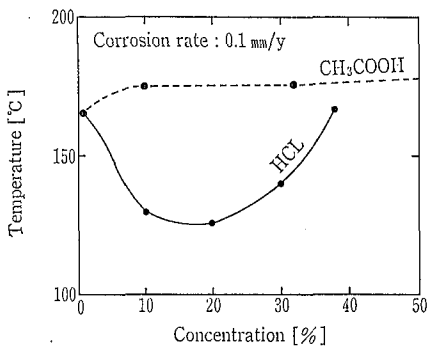
ここに、dW/dt : ガラスの腐食速度

A, B : 定数

T : 絶対温度



第6図 HCl水溶液に対する耐食性
Fig. 6 Corrosion resistance in HCl aqueous solution



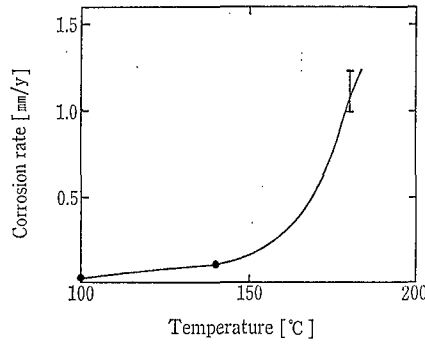
第7図 塩酸と酢酸水溶液の耐食性の比較
Fig. 7 Comparison of corrosion resistance in HCl and CH₃COOH aqueous solutions

Bは活性化エネルギーに対応するもので腐食機構が同じ溶解過程のみで起こるものとすれば、珪酸塩ガラスであれば種類が異っても同一酸溶液の場合一定の値をとると考えられる。

また、同一酸であり、同一のBをとれば異なる濃度でも腐食機構が同一であることを示している。第6図は塩酸での温度の影響を片対数グラフで表わしたもので濃度にかかわらず傾きが一定である(すなわちBが同じ)。これはガラスライニングに使われる高耐食性ガラスの酸による腐食機構は比較的単純であることを示している。

3) 溶液の種類の影響

酸中のガラスの腐食速度が溶解反応速度に律速されるとすれば、この溶解を促進する因子は水素イオンと考えられる。pHの測れるごく薄い酸ではどの酸でも同じ量腐食される。しかし、10%以上の酸では通常の意味でのpHは測れない。濃度が高くなると溶媒である水の減少により水素イオンの活動度が変化するため、pHのように一律には論じられないからである。第7図に強酸の代表である塩酸と弱酸の代表である酢酸の腐食量が0.1 mm/yの時の腐食曲線を示す。塩酸は6モル濃度(20 wt%)の時最も腐食が激しく、濃度の増加とともに腐食率は減少していく。これらは他の強酸(硝酸、硫酸)でも同じ傾向を示す。6モル濃度以上では水が少なくなりイオンに解離しにくくなるためである。弱酸ではもともとイオンに解離しにくいため、濃度の増加とともに腐食量は減少していく。



第8図 純水に対する耐食性
Fig. 8 Corrosion resistance in pure water

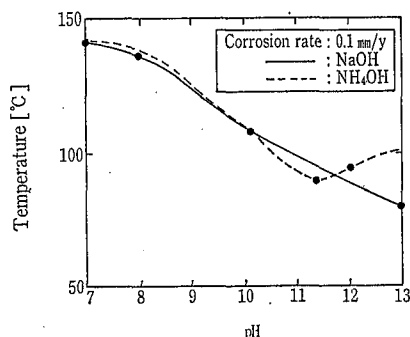
このように酸による腐食は一般に水素イオンと深くかかわっていて、強酸、弱酸の差以外、種類による差は比較的少ない。例外はリン酸とフッ酸であり、陰イオン(PO₄⁻, F⁻)が珪酸の骨格を破壊するといわれている。特にフッ酸はガラスのエッチングに用いられるため、たとえ常温でppmの単位でも注意する必要がある。

3. 2 水による腐食

水による腐食はガラス中のアルカリ成分の溶出によるアルカリ液の腐食であると考えられる。ガラスは水に対しては負に帯電していて、溶出したアルカリイオンは表面近くに集まる。したがって、ガラス表面近くはアルカリ性となり、腐食が促進される。液量と同じであれば表面積の大きなテストピース程腐食量が多い傾向がみられること、テストピースを互いに接触させて実験すると非接触のもの比べて腐食量が大きくなる(ガラス表面のpHの上昇)事実より、アルカリの溶出が腐食を加速していることが示される。第8図は純水の温度による腐食率を表わしたものである。高温度になると腐食が急速に進行する。ガラスからの溶出するイオンの種類にも関係してくるので成分設計が重要である。水による腐食機構はごく表面層の解明が必要で、不明な点が多いのが現状である。

3. 3 アルカリの腐食機構

珪酸塩ガラスは、アルカリ溶液によって大きい腐食を受けることがよく知られている。これはアルカリ溶液中の水酸イオンによりガラスの骨格であるSi-O-Si結合が切断されて非架橋SiO群が増大し、構造がこわされて溶液中にSiO₂が溶出してくるためと考えられている。ガラスの骨格を破壊する陰イオンとしては他にフッ素イオンがよく知られている。しかし、この場合にアルカリ溶液によるガラスの腐食が水酸イオンのみによっているならば、アルカリ溶液中の陽イオンに関係なく、水酸イオンの濃度のみによって腐食量が決まるはずである。ところが第9図に示すようにアンモニアと苛性ソーダでは同じpHでも腐食量は異なる。これは水のところでも述べたように、ガラスの表面は負に帯電していることより表面に陽イオンを吸着しやすく、溶液中およびガラスの成分から溶出した陽イオンの影響が顕著に出てくるためである。これらの成分には腐食を促進するもの、抑制するものがあり、その機構は非常に複雑である。水の場合と同様に温度の上昇とともに急激に腐食する傾向がある。第9図はガラス表面への吸着性がナトリウムイオンとアンモニウムイオンとで異なることを示



第9図 アンモニアと苛性ソーダー水溶液の耐食性の比較
Fig. 9 Comparison of corrosion resistance in NH_4OH and NaOH aqueous solutions

している。このようにアルカリによる腐食はイオンの性質に依存する。吸着イオンが腐食を抑制していると考え、逆に吸着しやすい陽イオンをガラスに導入することにより、アルカリに対する腐食を抑制することができる。これらの陽イオンは珪素イオンとの化学反応性を考慮することにより数種のイオンに限定される。このうちで、ジルコニウムイオンがよく知られている。ガラスライニング用ガラスには通常数%のこれらの陽イオンが含まれており、アルカリに対する腐食を抑制している。これらのイオンは多量に含まれるとガラス中に結晶が析出し、不均一構造となり、ライニングするのに支障をきたしたり、耐食性が悪くなったりするのでアルカリ性を上げるにも限界がある。

一般にはガラスはアルカリ性溶液中では使用すべきではない。特に温度が重要であり、pH10以上のアルカリ性の溶液では50~60°C以下の温度で使用すべきである。

4. ミクロ的考察

以上の考察はガラスが均一なものとして扱ってきた。しかし、現実のガラスはミクロ的にみて均質ではない。ガラスライニングのガラスは熔融したものを急冷固化してガラス化し、これを粉砕して原料とする。それを再加熱して粉どうしを融着する。ガラスの表面は内部と異なる組成をしていて、一般に空気中の水分を吸着し、水分子で覆われている。微粉砕すればする程、表面積が増し、全体として水分をはじめとする種々の物質が吸着しやすくなる。粉砕の方法には水中で粉砕する湿式法と乾燥したガラスを粉砕する乾式法とがある。第3表は湿式法と乾式法で腐食量がどの程度異なるかを示したものである。高濃度の酸ほど差が大きいことがわかる。高濃度の酸はガラスに対する腐食性は少ない。何故なら水分が少なく、水素イオンが少ないためである。水をとりにこんだガラスはごく表層部では水を放出する。表層部の酸の濃度が下がりより腐食されるようになる。これは、均一に見えるライニングガラスにも目に見えない粒界が存在することを顕在化した一例である。このガラスの粒界部は内部と組成の異なることが予想されるが、非常に微量であるため、現状では分析が極めて困難な

第3表 乾式法と湿式法による腐食率の比較

Table 3 Comparison of corrosion rate between dry spray and wet spray [mm/y]

Condition	Dry spray	Wet spray
36% HCl 160 °C	0.06	0.19
60% H_2SO_4 140 °C	0.03	0.05
20% HCl 140 °C	0.22	0.23

レベルのものである。粒界部の存在はオングストロームの領域での化学反応を律速していると思われる。

ガラスライニングは耐食以外にも樹脂製造反応機に付着防止の目的で広く利用されている。これは、表面のSi-OH基が樹脂との結合を疎外している結果であって、ごく表層部の化学的な問題である。付着の問題も腐食と同様表面化学の領域でほとんどわかっていないのが現状である。

むすび

ガラスライニングの腐食機構について、ある程度の考察を行った。一般の化学反応機の内溶液は種々の化学薬品の混合物である。次の項目の内溶液に関してはガラスライニング製機器の使用に注意する必要がある。

- (1) ガラスのビーカーテストでビーカーを腐食させるような内溶液
- (2) フッ素イオンの含まれる内溶液
- (3) 50°C以上のアルカリ性溶液
- (4) 100°C以上の内溶液

化学反応機では気相部と液相部がある。気相部の内容物が完全に気体の状態であればガラスに対する腐食性はないが、ほとんどの場合凝縮して液相状態になっている。温度の高い高濃度の酸を使用する場合、気相凝縮相がより腐食しやすい濃度の酸になったり、水であったりするので、この点は注意が必要である。

当社では耐食性確認のため、きね型サンプルを用意しており、その結果を判定するサービスを行っている。これは提供されたサンプルを客先でテストして頂き、テスト後のサンプルを返送頂いて、ガラスライニング使用の可否を判定するものである。

同時に弊社提供のデータシートに試験条件を記入して頂き、判定の参考に行っている。これらのデータはコンピュータのデータベースにインプットされていて、客先の問い合わせに迅速に対応できるようになっている。

今後ともこれらのデータを蓄積してより精度の高い判定を行っていきたいと思っている。

〔参考文献〕

- 1) 成瀬省：ガラス工学 共立出版 (1958)
- 2) D. G. Holloway, 大井喜久夫訳：ガラスの物理 共立出版 (1977)
- 3) 土橋正二：ガラス表面の物理化学 講談社 (1979)
- 4) 沢田雅光：神鋼フアウダー技報 Vol. 26 No. 3 (1982)