

新しいライニングガラスの紹介

Introduction of New Glasses for Lining



(化)技術部 製品開発課
沢田 雅 光
Masamitsu Sawada

Two glasses for lining have newly developed by Shinko Pantec. One is the alkali corrosion resistant glass "NEW 4300", and the other is the wear-resistant crystallized glass "8500". The glass NEW 4300 is superior to the conventional alkali-corrosion resistant glass 4300 on total quality.

The crystallized glass 8500 which is able to be applied to the inside of vessel has high wear resistance. And its other mechanical and heat properties are also advanced. In this report these new glasses are being introduced.

まえがき

ガラスライニングは大型でかつ複雑な構造物に対し、化学的に安定なガラスを複合化できる技術として多用されているが、常により高性能なライニングガラスが要求されている。ライニングガラスとして用いられるガラスは、多くの酸性成分から構成される材料であるために、酸性の腐食環境に対しては極めて安定した特性を示すことが知られている。ところが、最近ではアルカリ性あるいはアルカリ性と酸性交互の環境で使用されるケースが多くなり、アルカリ性溶液に対し寿命の長いガラスが要求されるようになってきた。

当社ではこのようなニーズに、今までは耐アルカリ性ガラス4300で対応してきたが、このたびこの4300を更に改良した「NEW4300」を開発した。

一方、粉体や結晶体を含んだ腐食液の反応缶などに用いるため、化学的に安定でかつ耐摩耗性に優れたガラスに対するニーズもある。反応缶中の粉体や結晶体は、攪拌により攪拌翼や缶壁に衝突を繰り返してライニング材を摩耗させる。その摩耗量はメディアの材質により異なった傾向を示すことがあるので、一義的に決められないが、一般的には硬度の高い材料ほど耐摩耗性に優れるとされている。当社においては、結晶化ガラスは主に耐衝撃用としてライニングしてきたが、このたび結晶化ガラスの高硬度に着目し、耐摩耗性結晶化ガラス「8500」を施工した機器の開発に成功した。

これら新しいライニングガラス「NEW4300」と「8500」について次に紹介する。

1. 耐アルカリ性ガラス「NEW4300」

1.1 NEW4300の特長

ガラスの耐アルカリ性に関しては GRC (Glass Fiber Reinforced Concrete, ガラス繊維強化コンクリート) 関連の研究に多くみうけられる。例えば、牧島¹⁾は耐アルカリ性に富むガラスとして、21 wt%ZrO₂ 含有ガラス、SnO₂-ZrO₂含有ガラス、ZrO₂-SiO₂系ガラスおよび Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂系ガラスといった主に ZrO₂ で耐アルカリ性を向上させたガラス、TiO₂ を多く含むことが特長の BaO-TiO₂-SiO₂系ガラス、および MnO と FeO で耐アルカリ性の向上を図った Na₂O-FeO-MnO-SiO₂系ガラスなどを

紹介し、新たに Y₂O₃, La₂O, TiO₂ アルミノケイ酸塩ガラスを開発している。当社の旧耐アルカリ性ガラス4300は ZrO₂ を含む多成分系のガラスに属する。

これら ZrO₂ 含有ガラスの耐アルカリ性機構は、アルカリ溶液中への ZrO₂ 水酸化物の溶解度が低いことによると考えられている。越崎ら^{2),3)}は、初期腐食の段階でガラス表面に析出した ZrO₂ 水酸化物が、アルカリ溶液による腐食を必ずしも抑制するものではなく、第1段階は全溶解・析出という反応律速であるが、第2段階では Zr リッチ層中への Si の拡散が律速となり、この層の組成はほぼ (Si_{1-x}Zr_x)O₂ (x=0.6~0.7) に相当するとしている。すなわち、ガラス中あるいは水酸化物中のジルコニウムの陽イオンの存在が、腐食液中の陽イオンのアタックを抑制していると考えられる⁴⁾。

ライニングガラスの耐食機構を考えると、粒界の存在は無視できない。通常ライニングガラスは1000°C以上の高温で溶解され均質なガラスとして得られるが、ライニングするときには、粉碎されたガラスを800~900°Cという溶解温度より低い温度で焼成するために、軟化した粒子同士が表面で融着し、連続面を形成するものであり、完全に融合した均質なガラス面とはいいたくない。粒子と粒子の間にはガラス中から拡散したアルカリイオンや、粘薬に含まれるミル添加物、閉鎖された空間などが作る泡などが存在し、いわゆる粒界が形成されている。この粒界部はバルクのガラス組成に比べ、化学的に不安定なガラス層になっていると予想され、選択的に腐食されると考えられる。NEW4300は、この粒界に化学的および熱的に安定な材料を配することで全体に均質で、かつ泡を減少させ、選択的腐食を減少させたライニングガラスである。

1.2 性能

NEW4300の耐食性を、当社の標準ガラス9000および従来の耐アルカリガラス4300と比較して第1表に示す。これらの数値は、JISおよびISOの規格に準拠した耐食試験後の腐食減量の比で、ガラス9000の耐酸性を100として表示されている。この表から明らかなように、耐アルカリ性ガラスNEW4300は、従来の耐アルカリ性ガラス4300に比べ、耐アルカリ性は同等である。腐食減量は同等であってもそれらの腐食後の状況は大きく異なる。アルカリ腐食

第1表 耐食性の比較

Table 1 The comparison of corrosion resistance

(These values mean the ratio of weight loss by corrosion.)

	Acid*1	Water*2	Alkali*3
Standard glass 9000	100	25	500
Conventional glass 4300	350	150	250
NEW4300	200	75	225

*1: 20% HCl, boiling point, vapor phase.

*2: Pure water, boiling point, vapor phase.

*3: 4% NaOH, 80°C, liquid phase.

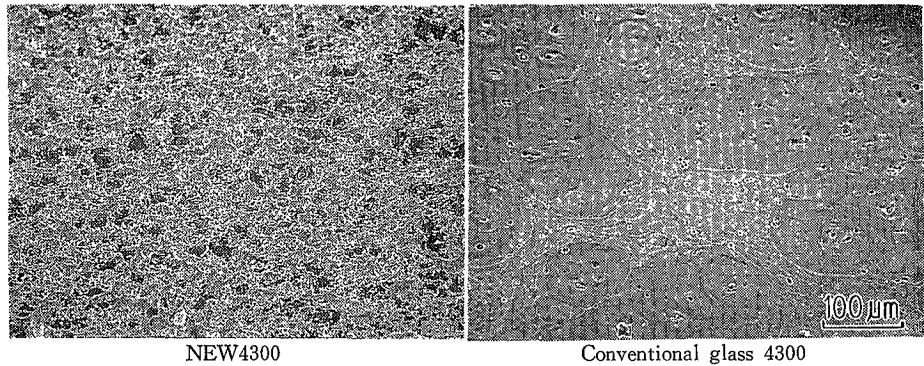
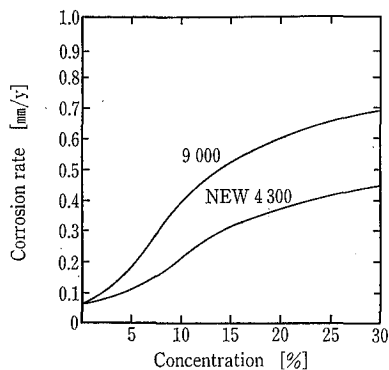
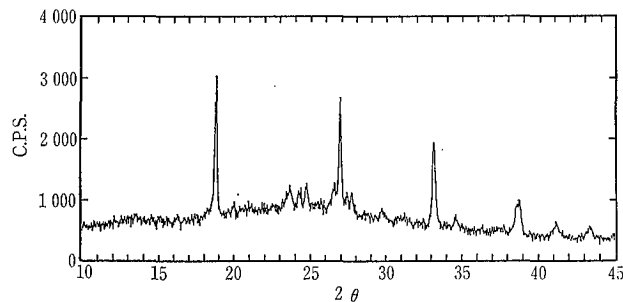


写真1 アルカリ腐食試験後のガラス表面
Photo. 1 The glass surfaces after alkali-corrosion test



第1図 苛性ソーダの濃度と年間腐食率の関係
Fig. 1 The relation between concentration of sodium hydroxide and yearly corrosion rate of glass



第2図 結晶化ガラス8500のX線解析プロフィール
Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of crystallized glass 8500

試験後のガラス表面の走査電子顕微鏡写真を写真1に示す。ガラス4300はピット状および部分的な円形状の腐食形態であるのに対し、NEW4300は均一に腐食され、ガラス表面が粒界を含め全体に均質であることを明白に表している。前述したような粒界部の調整によりガラス面全体を均質化して、選択的な腐食を防止して寿命の延長を図っている。NEW4300の、苛性ソーダの濃度と年間腐食率の関係を第1図に示す。

またライニングガラスに欠かせない性能に熱安定性がある。ガラスはライニングされる段階で何度も高温下にさらされるので、非晶質であるガラス中に結晶が析出する場合がある。結晶の析出は、熔融軟化性を低下させて滑らかなガラス面の形成を阻害するばかりでなく、ガラス成分の偏析を起こさせ化学的安定性を損なう結果にもなる。NEW4300はこの点についても考慮して開発されたガラスであり、総合的に品質の向上が図られている。

1.3 用途

従来の4300同様、軟鋼を母材とする全てのガラスライニ

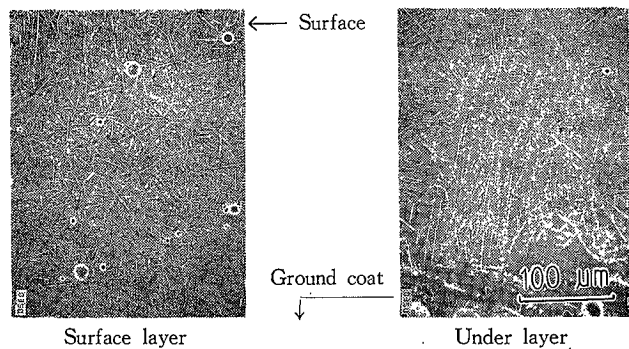


写真2 結晶化ガラス8500の結晶分布状態(断面)
Photo. 2 The distribution of crystallines in crystallized glass 8500 (Cross section)

ング機器に適用される。特に、アルカリによる腐食の厳しい使用条件下で有効と考える。但しガラスであるが故に、アルカリに対して完全耐食を示すということではなく、現有のライニングガラスに比べればより高い耐食性を有するということである。耐食に対する目安の一例として苛性ソーダ溶液の場合、濃度4%で80°Cであれば5年以上の使用に耐えられる。同温度で10%になると約3年の寿命と推定される。

2. 耐摩耗性結晶化ガラス「8500」

2.1 結晶化ガラス8500の特長

この結晶化ガラスは第2図のX線解析のプロフィールに示されるような針状のSiO₂系結晶体を多く含有し、そのライニング層中での分布は写真2から明らかなように、表層から下層に至るまで均一である。さらに最表層においては、結晶が表面から層内に配向している様子が観察される。

近年結晶化ガラスより成る製品が多くみられるが、それぞれに多くの製造上の問題点が克服されている。ガラスライニングについては、塗布された粉末を焼成軟化させて金属上に連続膜を形成する方法が一般的であるが、結晶化ガラスの場合、粉末状態の時に結晶化を起こしやすい。また缶体は熱容量が大きく、形状が複雑なので部分的な結晶化が起こり、均一に平滑な焼成面を得るのは難しい。結晶化ガラス8500は、新しい焼成技術とガラス設計によりこれらの問題点が解決されている。

2.2 性能

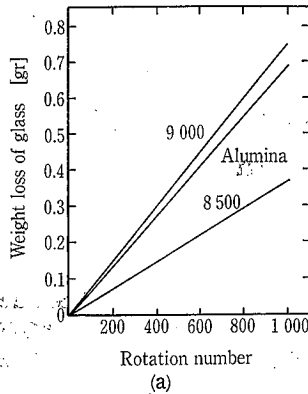
結晶化ガラス8500とガラス9000について、3種類の方法で摩耗試験を行ったので、その結果を第3図に示す。図中

第2表 結晶化ガラス8500の耐食性

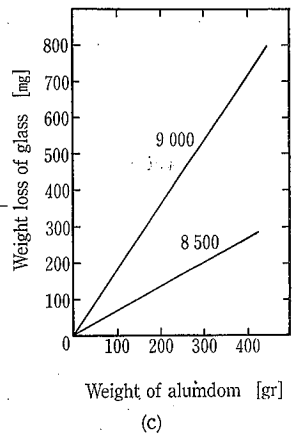
Table 2 The corrosion resistance of crystallized glass 8500 (These values mean the ratio of weight loss by corrosion.)

	Acid*1	Water*2	Alkali*3
Standard glass 9000	100	100	100
Conventional glass 5300	800	3 300	300
Crystallized glass 8500	1 400	160	1 400

*1: 20% HCl, boiling point, vapor phase.
 *2: Pure water, boiling point, vapor phase.
 *3: 4% NaOH, 80°C, liquid phase.

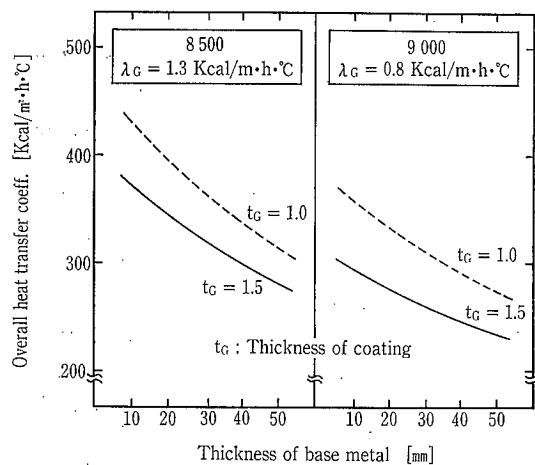


	Weight loss (mg)	
	8500	9000
Alumina (<44 μm)	133	204
Carbon (100 m. P)	4	1
SiC (#800)	494	1 032
SiC (#350)	499	1 082
SiC (#240)	433	1 003
Silica (<44 μm)	158	278
Zirconia (<44 μm)	16	5
Fluorite (<44 μm)	4	3



第3図 摩耗試験の結果
 Fig. 3 The results of abrasion tests

(a) Taber-abrasion method, wheel [H-18]
 (b) P. E. I. (ASTM-C-448), 5/32" SUS ball, 3Hrs
 (c) ACT-JP (sand blasting)



第4図 総括伝熱係数
 Fig. 4 Overall heat transfer coefficient (Film coefficients)

$\alpha_1, \alpha_0 = 1 500 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$ Thermal conductivity of base metal $\lambda_{cs} = 46 \text{ Kcal/m} \cdot \text{h} \cdot \text{°C}$

(a)はテーバー式摩耗試験機(砥石を回転する供試体表面に押し付けて摩耗させる方法)でホイール「H-18」、荷重1000 grによる。(b)はP. E. I. のASTM-C-448に準拠し、5/32" ステンレス球と各種粉体により3hr 摩耗させた。(c)は溶射皮膜の評価法で知られるACT-JP法(アラダム製研削材を供試体表面に吹き付けて摩耗させる方法)による。

3種類の試験法いずれにおいても結晶化ガラス8500は、ガラス9000に比べ2~3倍耐摩耗性に優れる結果が得られた。(a)の方法では市販のアルミナ焼結板の約半分の摩耗減量であった。(b)の方法からは摩耗量が大きい場合にガラス8500のほうがガラス9000に比べ優る傾向にある。

摩耗試験に類する試験法として引っ掻き試験がある。表面性測定機(HEIDON-14型)による引っ掻き試験の結果、ガラス9000が150 grの荷重で傷が発生するのにに対し、ガラス8500は250 grまで耐える。

その他ガラス8500の耐衝撃強度を当社標準の落球衝撃試験により調べた。その結果、ガラス9000の約7倍、結晶化ガラス8100の約2倍の耐衝撃強度である。

またショア硬度および耐熱衝撃性はガラス9000に比べ約10%優れている。

結晶化ガラスの強度以外の特長として熱伝導率の向上が挙げられる。ガラス単体でガラス9000が0.8 kcal/m·h·°Cであるのに対し、ガラス8500は1.3 kcal/m·h·°Cと大きい。母材厚みを考慮した総括伝熱係数を第4図に示す。境界係数を内側・外側共に1500 kcal/m²·h·°C、母材の熱伝導率を46 kcal/m·h·°Cとした時の、ガラス厚み1.0 mmおよび1.5 mmの場合の総括伝熱係数を算出した。この図から総括伝熱係数はガラス8500の方が、ガラス9000に比べて約20%大きいことが知られる。但し、伝熱を考慮する場合と耐摩耗性を考慮する場合とでは、ガラス厚みは逆の効果をもたらすものであり注意を要する。

耐摩耗性結晶化ガラス8500の耐食性を、標準ガラス9000の各液による腐食減量を100とした時の減量比で第2表に示す。結晶化ガラスは結晶の析出に伴いガラス成分の偏析が起こるため、化学的耐久性の低下は避けられない。例外なくガラス8500の耐食性もガラス9000に比べれば劣る結果になっている。しかし旧標準ガラス5300と比較すれば耐水性が優れており、中性域の内容物に対しては十分に使用に耐えられるものと考えている。

2.3 用途

当社標準のガラスライニング機器に適用することができるが、標準以外の機器については、別途相談させて頂くものとする。

むすび

このたび、耐アルカリ性ガラスNEW4300と、耐摩耗性結晶化ガラス8500の2種類の新しいライニングガラスを紹介したが、これらのガラスがユーザ各位に満足して使用されることを期待するとともに、ガラスの大きな特長である成分設計の自由度の広さを生かして、今後も広範なニーズに対応できるライニングガラスの開発を鋭意推進する所存である。

【参考文献】

- 1) 牧島;工業材料, Vol. 29, No. 6, (1981) p. 85
- 2) 越崎;窯業協会誌, Vol. 94, No. 5, (1986) p. 521
- 3) A. Makishima; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, No. 88, (1983) C-139
- 4) 山添;神鋼パンテック技報, Vol. 35, No. 1, (1991) p. 26