

# GLの耐食試験方法

## Methods of Corrosion Testing for Lining Glass



(化)技術部 製品開発課  
沢田 雅光  
Masamitsu Sawada

We changed the expressing form of acid corrosion resistant data of lining glass to a new form on our brochures, which is based on reasonable V/S theory. This new expressing form shows inferior datas of standard glass 9000 in comparison with the conventional one, but it is further actual and useful for users. The distinction of expressing forms were caused by differences of corrosion resistant testing conditions, but the glass 9000 itself essentially is not be changed.

This report presents the methods of corrosion resistant test for lining glass and the effects of V/S on acid corrosion resistance.

### まえがき

グラスライニング機器は、医薬・農業・化学及び食品工業等の腐食環境下でも使用に耐え得る機器として、あるいは製品をよりクリーンな状態で製造するための機器として用いられており、これらの機器にライニングされるガラスの表面の性質は非常に重要である。特にライニングガラスの耐食性は機器あるいは製造プロセスの寿命、及び製造される製品の純度を左右するものである。また、このような用途に供する機器の材料選定にあたっては、価格・納期もさることながらその材料の耐食性が重要な要因になることが多い。

そこで耐酸ほうろうを含めたグラスライニングの場合、古くから幾通りかの耐食試験法がなされてきた。ガラス表面に腐食液を滴下し、一定時間後の変化を見るというスポットテスト、ライニングされる前のガラス粒を一定時間腐食液中に浸した後の、その腐食減量を測定するグレインテスト、グラスライニングされた皿の中に腐食液を入れ、ガラスの変化を評価するディッシュテスト、そして最近よく行われている方法で、上部に水冷された環流コンデンサを

取り付けたグラスライニング製容器、あるいはグラスライニングされたサンプルを入れた容器に腐食液を入れ、沸点で試験を行うリフラックステストなどである。

本報では最近の耐食試験法と、当社の最近のカタログに表示された新しい耐食データの表現方法について紹介する。

### 1. 耐食試験方法の現状

#### 1.1 規格に準拠した耐食試験方法

グラスライニングの耐食試験方法は、化学工業向グラスライニングと食品工業向グラスライニングとで異なる方法が規格化されている。当然前者の方が後者に比べて厳しい試験条件が求められる。ここではより一般的でかつ需要の多い化学工業向グラスライニングの耐食試験方法の規格を説明する。規格化された耐食試験方法の比較を第1表に示す。

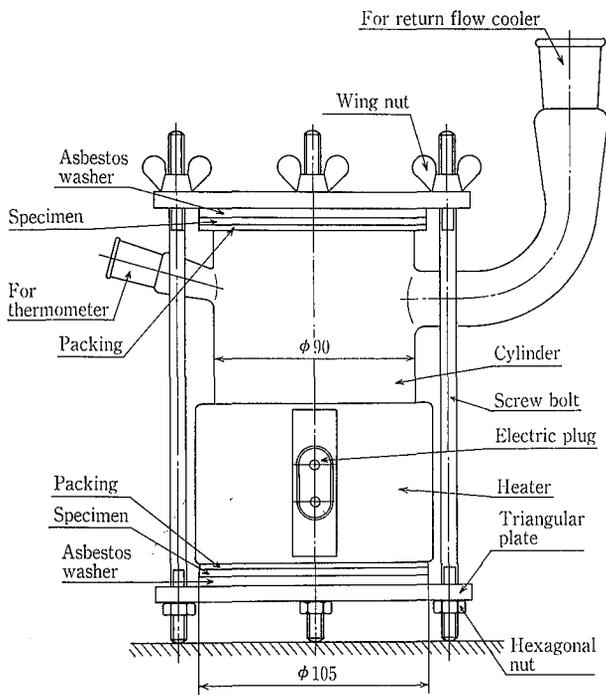
#### 1) ISO (International standard)

ISO 2743では沸点の20%塩酸、ISO 2744では沸点の水、ISO 2745では80°Cの1N水酸化ナトリウムによる耐食試験を定めており、塩酸と水はISO 2733に規格

第1表 規格化された耐食試験方法の比較

Table 1 Comparison of corrosion resistant standardized-tests

	J I S			I S O			D I N		
	Acid	Neutral	Alkaline	Acid	Neutral	Alkaline	Acid	Neutral	Alkaline
Standard	JIS R4201	None	JIS R4201	ISO 2743	ISO 2744	ISO 2745	DIN 51157 Blatt 1	DIN 51165	DIN 51156 Blatt 2
Testing apparatus	Fig. 1	.....	Fig. 2	Fig. 1 (ISO 2733)	Fig. 1 (ISO 2733)	Fig. 2 (ISO 2734)	Fig. 1 (DIN 51157 Blatt 2)	Fig. 1 (DIN 51157 Blatt 2)	Fig. 2
Posited phase of specimen	Vapor Liquid	.....	..... Liquid	Vapor Liquid	Vapor Liquid	..... Liquid	Vapor Liquid	Vapor Liquid	..... Liquid
Specimen (mm)	φ105	.....	φ105	φ105	φ105	φ105	φ105	φ105	φ105
Corrosive liquid	20% HCl	.....	4% NaOH	20% HCl	Pure Water	4% NaOH	20% HCl	Pure Water	4% NaOH
Corrosive liquid volume (mℓ)	350	.....	320	450	450	320	350	350	320
Testing time (hr)	96	.....	48	168 or 336	48 or 336	48	48 or 336	48 or 336	48
Testing temp. (C°)	Boiling point 107	.....	80	Boiling point 107	Boiling point 100	80	Boiling point 107	Boiling point 100	80
Unit of corrosion speed	g/m <sup>2</sup> ·d	.....	g/m <sup>2</sup> ·d	g/m <sup>2</sup> ·d	g/m <sup>2</sup> ·d	g/m <sup>2</sup> ·d	g/m <sup>2</sup> ·d (mm/year)	g/m <sup>2</sup> ·d (mm/year)	g/m <sup>2</sup> ·d (mm/year)



第1図 試験装置 (ISO 2733)  
Fig. 1 Testing apparatus (ISO 2733)

化された耐食試験装置 (第1図) を、水酸化ナトリウムの場合は ISO 2734 に示された試験装置 (第2図) を用いることになっている。

テストピースはいずれも  $\phi 105$  mm の素材の片面にガラスライニングしたものを製作し、塩酸と水の場合は液相部と気相部に、水酸化ナトリウムの場合は液相部に取り付け。そして塩酸は 450 ml で 168 hr 以上、水は 450 ml で 48 hr 以上、水酸化ナトリウムは 320 ml で 48 hr 以上の連続試験を行う。試験後はテストピースの重量減少を求め、 $g/m^2 \cdot d$  の単位で評価する。

## 2) DIN (Deutsche normen)

DIN 51157 Blatt 1 で塩酸、DIN 51165 で水による耐食試験を規格化し、DIN 51157 Blatt 2 でこれらの試験に用いる装置を示している。水酸化ナトリウムについては DIN 51156 で試験および装置を定めている。

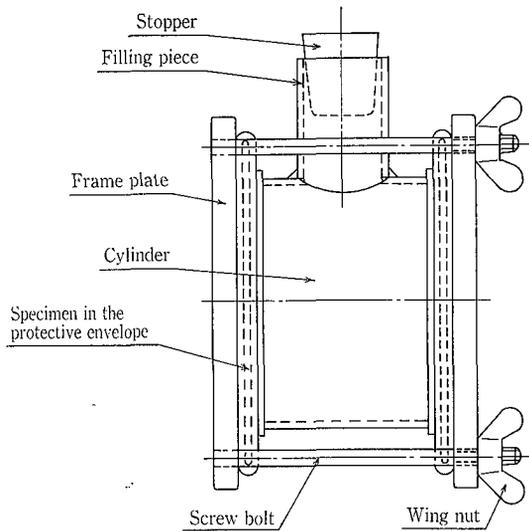
ISO の規格と比べ DIN の規格は、塩酸と水の液量が 350 ml で試験時間が 48 hr 以上という点は異なるが、他の条件は全て同じである。

## 3) JIS

JIS R4201 で塩酸と水酸化ナトリウムに対する耐食試験を規格化しているが、これらの試験条件は ISO 及び DIN の規格に整合性をもたせてある。異なる点は JIS には水に対する耐食試験が設けられていないことと、JIS のみ品質基準として試験結果が規定されていることである。耐塩酸性は  $\leq 3.4 g/m^2 \cdot d (0.5 mm/y)$ 、耐水酸化ナトリウム性は  $\leq 7.2 g/m^2 \cdot d (1.1 mm/y)$  としている。

## 4) その他

ASTM 及び BS 規格いずれも ISO の規格と整合性がある。



第2図 試験装置 (ISO 2734)  
Fig. 2 Testing apparatus (ISO 2734)

## 1. 2 高温耐食試験法

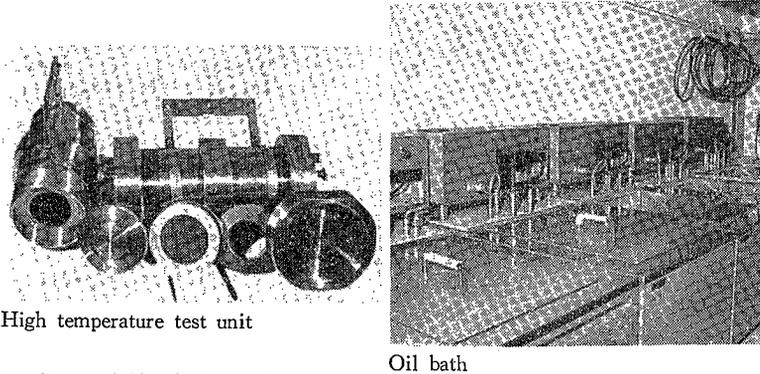
前述した規格に準拠した耐食試験法では塩酸、水及び水酸化ナトリウムに対する結果のみで、かつそれぞれ温度、濃度など一種類のみのデータが得られるだけである。またそれぞれの薬液の沸点迄の温度しか試験できないこともあり、ガラス間の耐食性の比較はできても、ユーザの使用条件に耐えられるか否か、あるいは耐えられる運転条件を知るためには極めて不十分な試験法である。

そこでメーカーとしては種々の薬液・濃度・温度等で耐食試験を行い、データを蓄積しておかねばならない。前述した試験法は大気圧下で行うものであり、沸点以上の温度で試験を行うことはできない。ところが沸点以上の高温で行う試験法には規格がなく、メーカー各社が独自の試験方法を採用しているのが現状である。唯一 DIN が 1988 年に DIN 51174 として高温耐食試験法を規格化した。但し、この規格は腐食液量 (V; ml) と腐食されるガラスの表面積 (S;  $cm^2$ ) の比を定めた ( $V/S = 40 \pm 2$ ) のものであり、テストピース及び試験装置の姿までは規定していない。V/S の意味については後述する。

次に、現在当社が行っている耐食試験法について述べる。当社ではガラスの品質が基準内であることを確認するため、社内的に JIS 及び ISO の規格に準拠した耐食試験を行っていることは当然として、カタログ等で表示している耐食性のデータは写真 1 に示す高温耐食試験装置を用いて得ている。ガラスの腐食に影響を与えない特殊金属製の高压容器に、全面がガラスライニングされたキネ型のテストピースと腐食液を入れて密閉し、容器ごと恒温槽にセットして常温から約 300 °C の間の所定温度で試験を行う。この時  $V/S = 20$  となるように、テストピースの表面積と腐食液量を調整している。試験時間はガラスの種類、腐食条件によって異なるが、通常連続 24 時間から 48 時間で行っている。

## 1. 3 ユーザでなされる耐食試験

我々メーカーがカタログ等に表示しているガラスの耐食性のデータは単一薬品の水溶液の場合であり、ユーザが扱う



High temperature test unit

Oil bath

写真 1 高温耐食試験装置

Photo. 1 High temperature corrosion-testing apparatus

薬液そのものでない場合が多い。そこでユーザから混合薬液に対するガラスの耐食性の問い合わせがあり、そのデータが手元にないときは、全面ガラスライニングされたテストピース（キネ型サンプル）をお渡しして、ユーザサイドで耐食試験を実施して頂くことがある。

一般的には、テストピースを反応機中のバッフルなどのアクセサリに直接取り付け一定時間運転する方法と、ピーカーにテストピースと薬液を入れて、実験室レベルで模擬運転する方法の2通りで行われているようである。これらの方法で特に酸性サイドの薬液に対する試験を行うとき、より正確な結果を得るためには次の点に留意されることが望ましい。

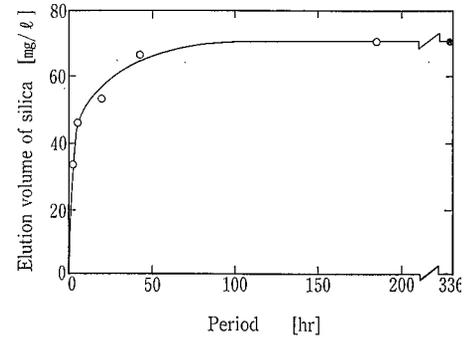
- 1) ピーカーテストで用いられるピーカーの材質は、薬液あるいは試験温度に対し十分安定なガラスやテフロンを選ぶ。
- 2) 薬液量とテストピースの被腐食面積の比  $V/S$  が20以上になるような薬液量にする。もしピーカーの材質がガラスであれば、この接液面積も  $S$  に含める必要がある。
- 3) 試験時間は秤量誤差を考慮して、腐食減量が約 5 mg 以上になるよう設定されることが望まれる。ISOでは48時間の試験で5 mg 以下の腐食減量であれば、更に336時間試験を延長しなければならないとしている。

## 2. 耐食試験結果に及ぼす溶出シリカの影響<sup>1)</sup>

耐酸性試験の場合、腐食されたガラスから溶出したシリカが腐食液中に混入することによって、腐食を抑制することが分かっている。DIN 51174で  $V/S$  を  $40 \pm 2$  に規定したり、当社の高温耐食試験が  $V/S = 20$  で行われるのも、溶出シリカの腐食抑制効果を回避して、より正確な耐食性データを得るためである。後述するが、当社では実験結果より  $V/S \geq 20$  であれば良いと判断している。ISO等で規格化された耐塩酸性試験において、液相部にセットされたテストピースの方が、気相部にセットされたテストピースより腐食が少ないのは溶出シリカの影響と考えられる。次にこの溶出シリカの影響を調査した結果について述べる。

### 2.1 腐食液中へのシリカの溶解量と腐食率

ガラスが腐食されるということは、腐食液とガラスが反応してイオン交換が行われ、その結果ガラスの網目構造が崩壊することであり、当然腐食液中にガラスを構成している主成分のシリカをはじめ種々の成分が溶出すると考えら



○ : 65  $\mu\text{m}$ -silica power ● : Aerosil

第3図 溶解時間とシリカの溶出量

Fig. 3 Elution volume of silica with dissolution period

れる。このことを確認するため、腐食によってガラスの構成成分以外のイオンが混入しないような特殊金属製のテスト容器（写真1）を用いて、次の条件で試験を行った。

- (1) 腐食液 ; 20%塩酸
- (2) 試験温度 ; 140 °C
- (3) 試験時間 ; 48時間
- (4) 供試体 ; 化工機用ガラスのキネ型サンプル
- (5) 分析法 ; Siはモリブデンブルー法、他は原子吸光分析計

この結果、腐食液中に溶出した成分のうち多くは  $\text{SiO}_2$  で、他に  $\text{Na}_2\text{O}$  等が検出された。これらを重量比でまとめたところ、供試体のライニングされたガラスの化学組成比に極めて近い値であることが確認された。

そこでこの時、最も多量に溶出した  $\text{SiO}_2$  の一定量の腐食液中への溶解量を、次の条件で試験時間を変えて調べた。

- (1) 腐食液 ; 20%塩酸
- (2) 溶解温度 ; 140 °C
- (3) 供試体 ; 粒径 65  $\mu\text{m}$  以下の珪石粉末と 粒径数十 nm 珪石粉末（アエロジル）

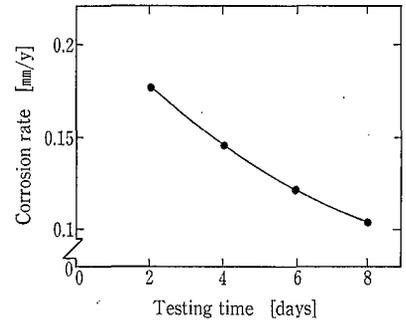
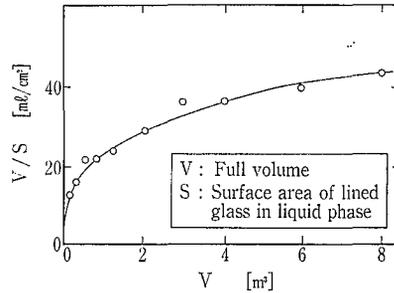
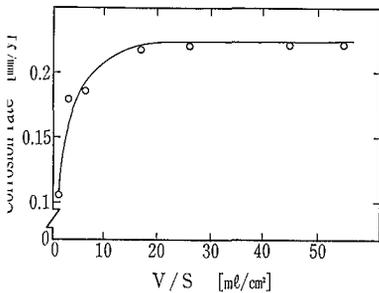
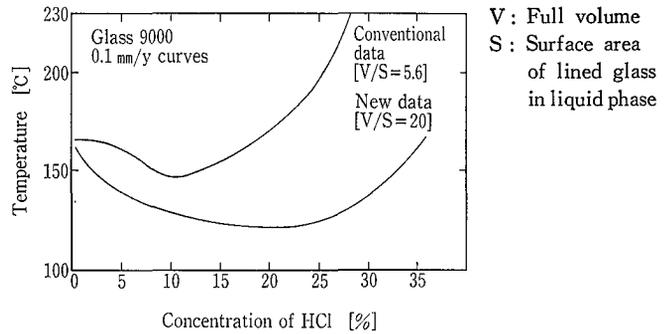
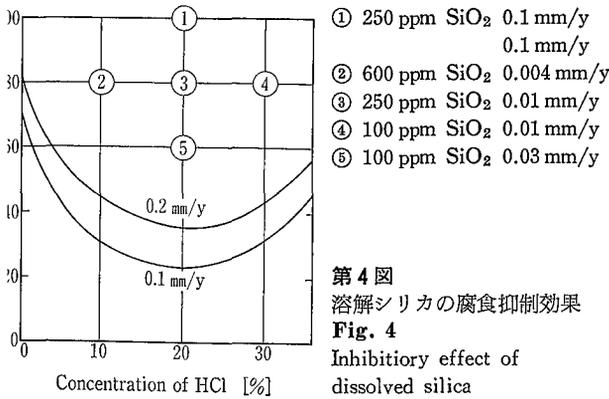
結果を第3図に示す。100時間後約 70 mg/l で飽和状態に達し、336時間後に極めて粒径の小さいアエロジルを添加してもそれ以上溶解しない。またこの試験から、飽和状態に近づく程溶解速度が遅くなることが明らかになった。

この飽和溶液を用いて、同一条件で年間腐食率 0.20 mm/year のガラスを腐食させたところ、0.01 mm/year しか腐食されなかった。これは腐食液中の高濃度の  $\text{SiO}_2$  によってガラスの腐食が抑制されたことをしめしている。

ここで化工機用ガラスの耐塩酸性を示すグラフ中に、適当量の  $\text{SiO}_2$  を含む濃度 10%、20%及び30%の塩酸を用い、160 °C、180 °C、200 °C で耐食試験した結果を図中に①から⑥で示した（第4図）。例えば①は、腐食液中に 250 ppm の  $\text{SiO}_2$  が溶解すると、0.1 mm/year 腐食させる温度は 125 °C であったものが 200 °C になることを表す。

### 2.2 腐食率と $V/S$ の関係

腐食液中へのシリカの溶解がガラスの腐食量に影響を与えることから、正確な耐食試験を行うためには腐食液中のシリカの溶解量を相対的に減ずる必要がある。そこで腐食液の量  $V$  と被腐食ガラス面積  $S$  の比  $V/S$  と腐食率の関係を把握するための試験を行った。試験条件は次の通りで腐



第5図 年間腐食率とV/Sの関係

第6図 グラスライニング製反応機のV/S

第7図 試験時間と腐食率の関係

液の量を変えた。

- (1) 腐食液 ; 20%塩酸
- (2) 試験温度 ; 140°C
- (3) 試験時間 ; 48時間
- (4) 供試体 ; 化工機用ガラスのキネ型サンプル

結果を第5図に示す。腐食液量を増しV/Sを大きくすると腐食率は大きくなり、V/Sが20付近から一定の腐食率になる。すなわち、V/Sが20以下の条件で試験を行なうと、溶出シリカの影響で腐食率が小さくなり正しい評価ができない。20以上であればその影響もなく、最も厳しく正しいデータが得られることになる。但しこの試験は当社の化工機用ガラスを用いた場合でもあり、もっと耐食性の劣るガラスであればシリカの溶出量も大きくなるので、V/Sが20より更に大きくしなければならぬことになる。当社の高温耐食試験は、この事実に基づいて腐食液量と被腐食ガラス面積の比を20に設定している。ちなみに実際の反応機のV/Sは第6図に示す通りである。ほとんどの反応機はV/Sが20以上であり、かつ短時間のバッチ運転であることから、溶出シリカによって腐食が抑制されることは期待できない。従って、そのような反応機にライニングされるガラスの耐食性は、溶出シリカの影響のない条件で耐食試験がなされなければならない。

### 3 腐食率と試験時間の関係

当社の旧高温耐食試験装置のV/Sが5.6の場合、20%塩酸140°Cに対するガラスの耐食性を試験時間を変えて見た。その結果は第7図に示す通りである。縦軸に年間腐食率を横軸に試験時間を示している。前述したように試験時間が長くなると、腐食液中のシリカ濃度が高くなり徐々に飽和状態に近づき、ガラスの腐食率が低下する。V/S

値が大きくなればこの腐食率の低下割合が小さくなることは容易に想像される。V/Sが5.6であっても試験時間が短ければ溶出シリカの影響は小さくできるが、腐食減量も小さくなり秤量誤差の割合が大きくなるので、正確なデータは得られないことになる。このようなことから当社ではV/Sは20で、試験時間を24時間から48時間としている。

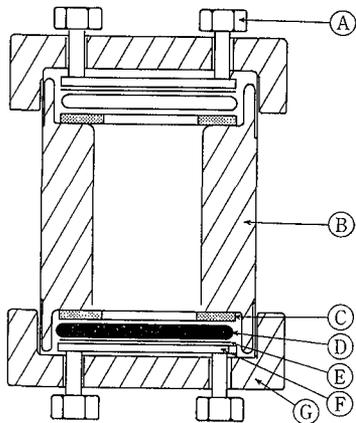
### 3. 新しい耐食データの表示

当社では1991年11月から、「実際の使用環境に近い耐食データ」ということで、ここまで述べてきた溶出シリカの影響を考慮して、V/S=20として新しい耐食試験法によって得た、より正確な耐食データをカタログに表示することにした。

#### 3.1 新表示と旧表示の違い

新表示と旧表示で異なるのは耐酸性の耐食データであり、耐水及び耐アルカリ性のデータは変わらない。当社標準ガラスの耐塩酸性を例にとって第8図でその違いを説明する。新データは旧データに比べ耐食性が大きく劣る。例えば旧データであれば、20%で170°Cの時腐食率は0.1 mm/yearであるのに対し、新データでは0.5 mm/year以上である。同濃度で同じ腐食率であるためには、新表示によれば温度を約50°C下げた120°Cにしなければならないことになる。ここで化工機用ガラスのキネ型サンプルを用いた2.2で紹介した実験結果では、試験温度あるいは試験に供したガラスの違いなどに起因して、これ程大きい差は認められなかったことを付記しておく。

また旧データでは20%以上の高濃度側で著しく耐食性が向上するが、新データでは低濃度側と高濃度側でほぼ同程度の腐食性となっている。この傾向は塩酸以外の酸の場合もほぼ同じである。参考までに塩酸・硫酸・硝酸・磷酸



- Ⓐ Tightening bolts
- Ⓑ Steel body of the autoclave
- Ⓒ PTFE-gasket
- Ⓓ Specimen
- Ⓔ PTFE-spacer ring
- Ⓕ Pressure disk
- Ⓖ Screw cap

第10図 旧の高温耐食試験装置  
Fig. 10 Conventional high temperature corrosion testing apparatus

及び酢酸についてそれぞれ新旧の耐食データを第8図に示す。

### 3.2 新旧データの差の原因

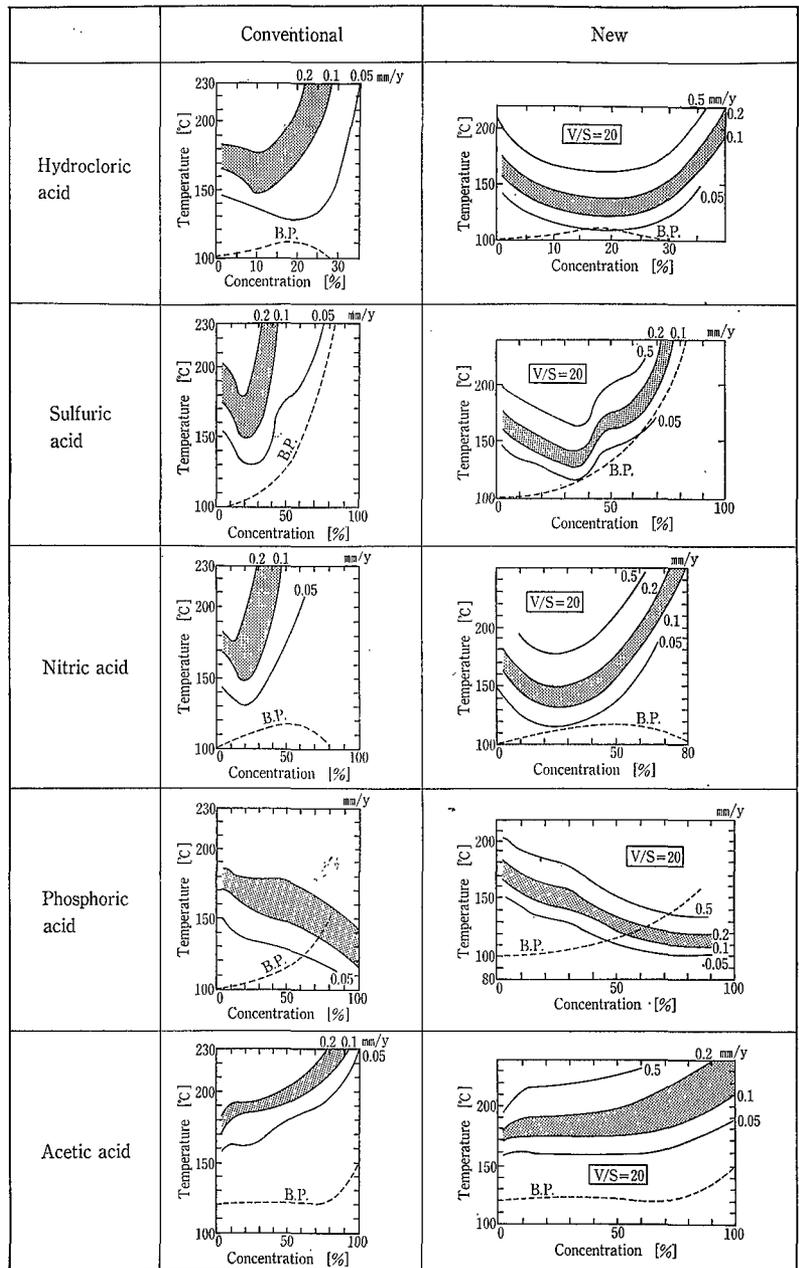
新データは写真1で示した新しい高温耐食試験装置(第10図)を用いて得たデータである。すなわちV/Sを20にして、腐食液中へ溶出したシリカの腐食抑制効果が及ばない状態で試験を行った。それに対し、旧データは第9図に示したテスト容器を用いた。容器中に入れた腐食液を、両端のガラスライニングされた円板状のテストピースで密閉して温度を上げ、このテストピースを腐食させる試験法である。この場合のV/Sは5.6であり、新旧データに差が生じたのはこのV/S値の違いによるものと考えている。V/S値の違いによる耐食性の変化は2.2項で述べた理由による。

### 3.3 カタログなどへの新データ採用の理由

- 1) 実験結果から、旧試験法では溶出シリカの腐食抑制効果がはたらかず、実際の使用条件による腐食と整合性のないデータになってしまうことが明らかになった。
- 2) 実験結果などから、新試験法の方が実際の腐食条件に近いと考えた。
- 3) 高温耐食試験法に関し、DINがV/Sの考え方を取り入れたことから、やがてISOやJISでも採用が予想される。

### むすび

このたび本報において、当社のカタログ等への新しい耐食データの採用について説明させて頂いた。同一ガラスで



第9図 変更前後の耐食性グラフ  
Fig. 9 Conventional and new corrosion resistance curves

ありながら従来から表示されているデータに比べ、大きく変わる結果になっていることに、驚かれるユーザも多いと想像される。これは耐食試験方法の違いによることであり、ガラス自体は本質的に変わっていないということ、耐食機器としてガラスライニング機器を正しく選んで頂き、少しでも長く御使用頂くことを念頭に、より厳密な耐食試験法を求めた結果であることにご理解を頂き、これからも今まで以上に当社のガラスライニング機器を愛用下さることをお願いしておきたい。

### 【参考文献】

- 1) R. Lorentz: Werkstoffe und Korrosion 33 (1982) 247