

# 耐熱衝撃性ガラス

## Thermal Shock Resistant Glass



技術開発本部 基盤技術室  
沢田 雅光  
Masamitsu Sawada

Some troubles which are originated in thermal shock are rarely appeared in glass-lined equipments. Quick heating or cooling of a glass-lined area may cause a thermal stress in glass or base metal locally and chips off the glass.

Then we considered that increasing of a residual stress in glass layer was effective for preventing those troubles, and could make sure by evaluating a relationship between residual stresses and thermal shock resistances on many conventional glasses.

On this result, we have tackled the development of a thermal-shock resistant glass and could obtain a glass with high corrosion resistance, which had a 30 degree of  $\Delta T$  as superior as 9 000 glass. This paper shows the results.

### まえがき

ガラスライニング製反応機は、その内面に優れた耐食性をもつガラスがライニングされているため、厳しい腐食環境で多用される。しかし、ガラスは他の金属やセラミックスなどの耐食材料に比較して、熱の伝導率が極めて小さい。従って反応機中の内容物の反応を制御する際、比較的大きくエネルギーをもつ熱媒・冷媒を使って外部から加熱・冷却が行われる。この時、希に熱衝撃あるいは熱応力によって写真1の写真に示すようなガラスの破壊が起こる。(a)はジャケット側からの加熱による熱応力で、底ノズルのエッジ部のガラスが割れたもので、(b)はジャケットへスチームを入れる際に高温のスチームが、直接ガラスライニングされた反応機胴部の母材側に当たったためにガラスが破壊した状況である。本研究では、このような事故を減少させることと、反応機の操作性の向上、反応プロセスの時間短縮を目的にして、より大きい温度差に耐え得るガラスの開発に取り組んだ。その結果一応の成果を得たので次に報告する。

### 1. 考え方

#### 1.1 熱応力と熱衝撃

一般に、物体が急激な加熱または冷却によって、その中に激しい温度変化を生じ、衝撃的な熱応力を受ける現象が熱衝撃といわれている<sup>1)</sup>。その意味ではいずれの場合も「熱応力」と表現すべきかもしれない。ガラスライニングにおいては、急冷・急加熱を受けた際、その部分のガラスあるいは母材に過大な応力が働き、ガラスが破壊する場合は熱衝撃、ガラスライニング製機器が冷却あるいは加熱された時、構造的に応力が集中した部分のガラスが破壊する場合は熱応力と呼んでいるように思われる。すなわち熱衝撃は材料自体の熱膨脹特性に依存するのに対し、熱応力は構造に支配されるといえよう。写真1の(a)の写真で示される破壊は、ジャケット側からスチームで加熱し、ノズルスエッジ部に応力が集中し母材が降伏した結果でこれを熱応力、(b)の写真で示される破壊は、母材に直接高温のスチームが当たり、その時の熱衝撃により母材が降伏し、裏面のガラスが破壊された、あるいは母材が受けた熱衝撃がガラスと母材の境界近傍に大きい温度差をつくり、その結果過度の応力が生じたためと考えている。これらの他に、ガラスが熱衝撃により破壊するケースとして、ガラス表面が直接急冷・急加熱され、その部分のガラス内部にガラスの収縮に

(a) Bottom nozzle



(b) Vessel wall

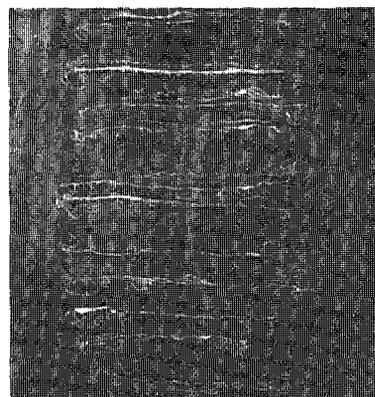
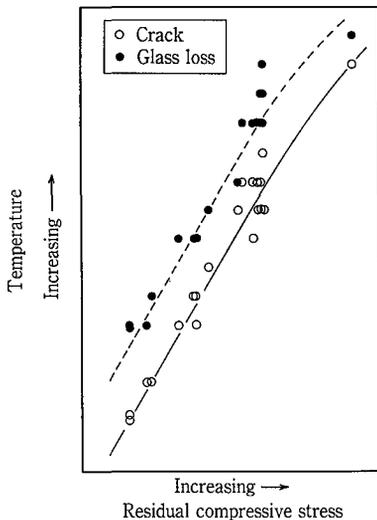


写真1 熱衝撃及び熱応力による事故例

Photo. 1 Examples of trouble by thermal shock and thermal stress



第1図 残留圧縮応力と耐熱衝撃性の関係  
**Fig. 1** Dependence of thermal shock resistance on residual compressive stress

よる引張り応力が発生し破壊することもある。本研究はガラスの開発により、前述したような熱衝撃に対する耐性を向上させることを目的とした。

### 1.2 耐熱衝撃性を律するガラスの性質

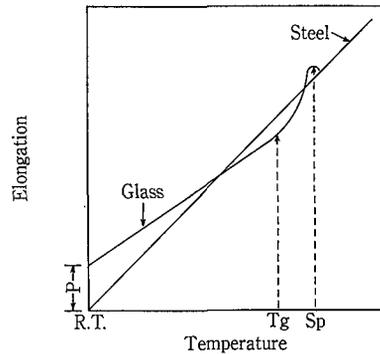
ガラス自体の引張り強度は約 80 MPa で、圧縮強度は約 800 MPa であり引張り強度は圧縮強度に対し十分の一と弱い。従って、熱衝撃を受けた場合においても多くはガラスに引張り応力が働いた時に破壊する。一般に鋼にライニングされたガラスには約 150 MPa の残留圧縮応力が存在しており、単純にはガラス自体の引張り強度と、この残留圧縮応力を加えた 230 MPa の引張り応力が熱衝撃により働いた時、ガラスが破壊することになる。残留圧縮応力が大きいほど熱衝撃に対して強いことが予想される。そこで従来のライニングガラスの残留圧縮応力と、耐熱衝撃性の関係を第1図にまとめた。横軸にガラス中の残留圧縮応力、縦軸に耐熱衝撃性としてガラスが破壊するときの温度差を、それぞれ増減で示した。ガラスの破壊はクラックのみの場合を○で、剥離まで至った場合を●で表した。この結果から予想通り耐熱衝撃性と残留圧縮応力に相関を見出すことができた。すなわち残留圧縮応力の増大は耐熱衝撃性を向上させるということである。

以上のことから、耐熱衝撃性のガラスを開発するためには、ガラスの残留圧縮応力を増大させることが一方法であると推測される。

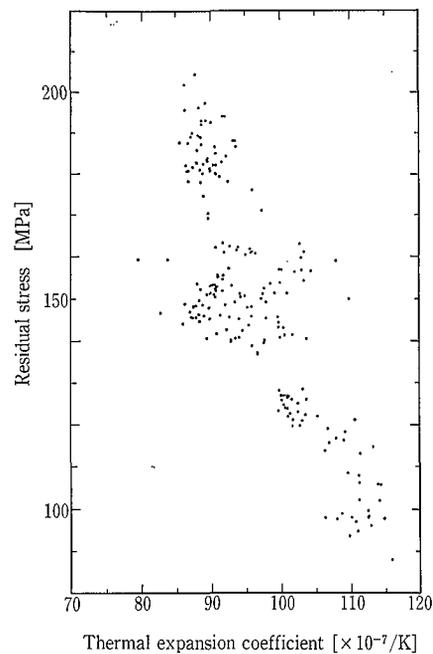
### 1.3 残留圧縮応力と熱膨張特性の関係

鋼とガラスの熱収縮特性を第2図に示す。横軸が温度、縦軸が伸びで、図中 Sp はガラスの軟化温度、Tg はガラスの転移温度、P は焼成され室温 (R.T.) まで冷却された時に生ずる鋼とガラスの収縮量の差で、残留圧縮応力を律するものである。この図から残留圧縮応力すなわち P を増大させるには、次の方法が考えられる。

- (1) ガラスの膨脹率を小さくする。
- (2) 転移温度を大きくする。
- (3) 軟化温度を大きくする。
- (4) 転移点と軟化点間の膨脹率を小さくする。



第2図 鋼とガラスの熱収縮特性  
**Fig. 2** Thermal contraction properties of steel and glass



第3図 熱膨張係数と残留圧縮応力の関係  
**Fig. 3** Relation between thermal expansion coefficient and value of residual stress

この中で特に(1)の膨脹率については、成書等で経験則から成る加減式、膨脹係数因子が明らかにされており<sup>2)</sup>、その調整はし易い。そこで従来のライニングガラスの残留圧縮応力の熱膨脹係数依存性を第3図にまとめた。この図から熱膨脹係数を小さくすることが残留圧縮応力増大を可能にする一因子であることがうかがえる。

## 2. 実験方法

### 2.1 ガラスの試作

加減式、膨脹係数因子等を参考にして、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等熱膨脹係数を小さくする成分を数種類選り、それぞれ添加比率を変えて約30種類の化学組成を決めた。これらの化学組成になるようにガラス原料を配合・混合し、それをろつぽに入れて炉内で溶解し試作ガラスを得た。溶解し冷却されたガラスはミル添加物と一緒にミルで粉砕・混合し粘薬となり、各種テストに供された。

### 2.2 実験室的評価試験

全ての試作ガラスについて熱膨脹係数、残留圧縮応力等

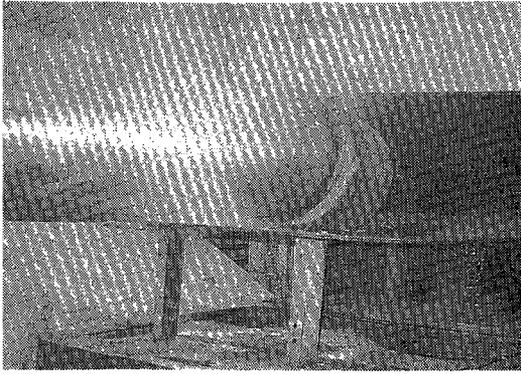


写真 2 実機を使った熱衝撃実験  
Photo. 2 Thermal shock test by using an actual vessel

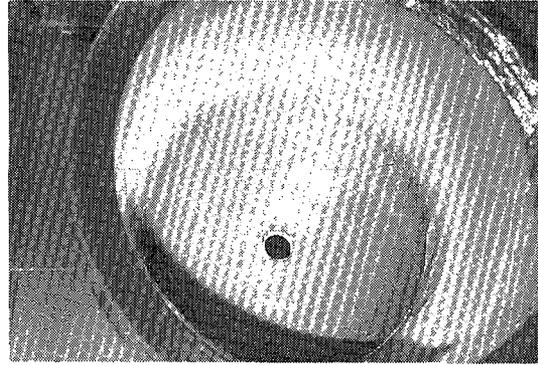


写真 4 実機の熱衝撃試験結果  
Photo. 4 Result of thermal shock test on an actual vessel

$\Delta T$ (°C)	230	240	250	260	270	280	290
Result (2 pieces)							

写真 3 テストピースの熱衝撃試験結果  
Photo. 3 Result of thermal shock test on specimens

測定及び耐食試験、熱衝撃試験等を行った。これらの測定、試験及びそれに必要な試片は全て社内標準に準じて行われた。

特に熱衝撃試験については、試片は J I S 規格<sup>3)</sup>に準じて、80 mm で板厚 6 mm の鋼に 0.8 mm の厚さでガラスライニングされたものを使用した。試験方法はガラスが破壊する温度を求める方法として、所定の温度に加熱保持した試片を素早く多量の 0 °C の氷水中に投下し、スタティフлакクス法でクラックの有無を調べた。クラックが発生しなかった場合は更に 10 °C ずつ加熱温度を上げ、同一手順でテストを繰り返した。(スタティフлакクス法とは、帯電させた粉末をガラス表面に噴霧し、クラックがあればその部分に静電気力で粉末が集まり肉眼で観察できる方法) 評価は加熱温度を温度差 ( $\Delta T$ ) とし、クラックの発生する  $\Delta T$  とガラスが剥離する  $\Delta T$  の両方を求めた。試験は各温度で試片 3 枚ずつ行った。

### 3 実機による評価実験

試験室の評価試験を繰り返し、初期の目的を達成できると思われる試作ガラスを選び、実機による評価実験を行った。主な実験項目について次に述べる。

#### 3.1 焼成実験

新しいガラスが良好な状態で実機にライニングできるかどうか、あるいはどのような焼成条件が必要か確認することを目的とする。具体的には数種類のテスト用缶体に施釉・焼成を施し、施釉時の釉薬特性及び焼成時のライニング特性を調べ、さらには最適焼成条件の把握等を行った。

#### 3.2 残留応力の測定

100 l のテスト用缶体に試作ガラスを最適条件でライニングし、完成させた後にそのガラス中の残留応力をチップ

リムーバー法で数箇所測定した。

#### 2.3.3 熱衝撃実験

試験室での試片による熱衝撃試験以外に 100 l のテスト用缶体を用いても熱衝撃実験を行った。写真 2 に示すように、炉内で所定の温度に加熱した後炉外に出し、ガラス面を水で急冷する方法をとった。缶体にライニングされたガラスにクラックが生じたときの炉温と水温の差を  $\Delta T$  とし評価した。

### 3. 結果及び考察

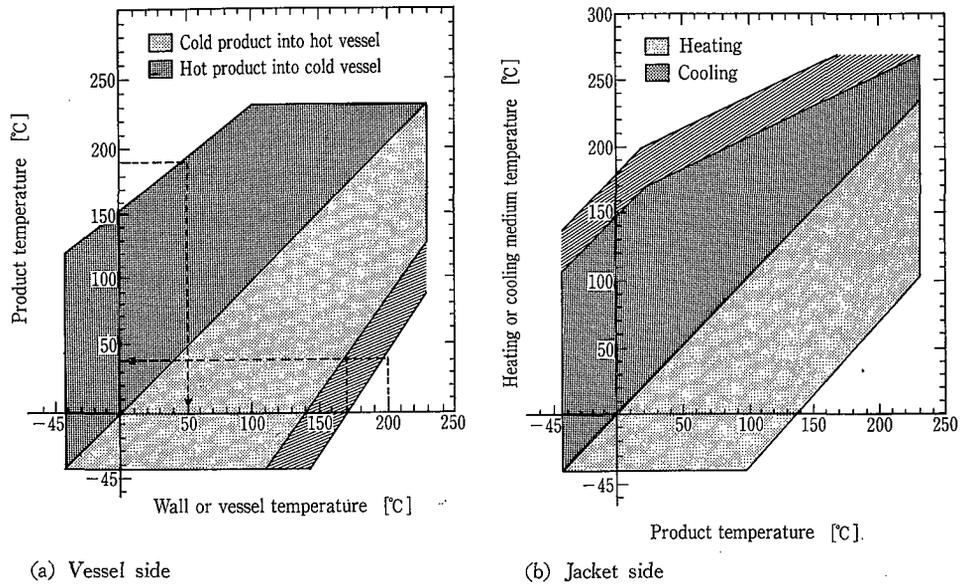
数多くのガラスを試作した結果、当初の目標を満足させるガラスが得られた(以下、「耐熱衝撃性ガラス」と呼ぶ)ので、次に主としてそのガラスの試験結果と考察を述べる。

#### 3.1 耐熱衝撃性ガラスの熱衝撃試験結果

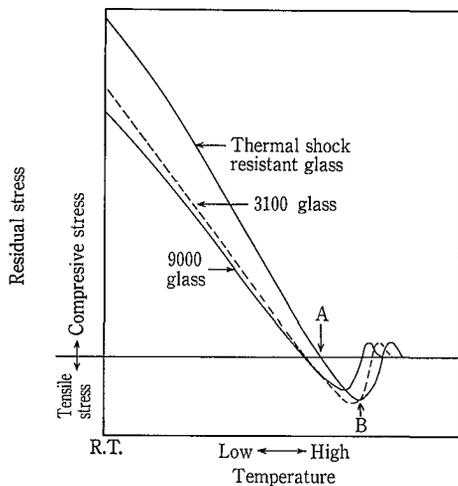
試片による熱衝撃試験の結果を写真 3 に示す。各  $\Delta T$  について試片 2 枚ずつ写真に示してまとめた。この写真から最初にクラックが発生する  $\Delta T$  は 260 °C で、剥離は 290 °C であることが分かる。ちなみに現在当社標準の高耐食性ガラス 9000 はクラックが 210 °C、剥離が 230 °C であり、試片の場合は耐熱衝撃性ガラスが約 50 °C 上回る耐熱衝撃性を有することになる。

クラック及び剥離いずれも試片の周囲から発生している。このことは、ガラスに働いた引張り応力が、エッジ効果で強度の低下している部分からクラックに至らせしめたものと考えられる。

次に 100 l テスト用缶体にガラス 9000 と耐熱衝撃性ガラスをライニングし、それぞれ同一条件で熱衝撃試験を行った。その結果、9000 グラスは  $\Delta T = 190$  °C、耐熱衝撃性ガラスは  $\Delta T = 220$  °C でそれぞれクラックが発生した。クラックの状況を写真 4 に示す。どちらのガラスもこの写真に



第5図 耐熱衝撃性チャート  
Fig. 5 Diagrams of thermal shock resistance



第4図 耐熱衝撃性ガラスのもつ残留応力特性  
Fig. 4 Characteristic of residual stress of thermal shock resistant glass

表われているように、クラックが底ノズルスエッジ部から放射状に発生しているのが特長である。

テスト缶体を使った結果が試片の結果に比べ、 $\Delta T$  が 20 ~ 40 °C 低くなった。これはテスト缶体が試片と異なり構造物であるため、熱衝撃による応力が部分的（底ノズルスエッジ）に集中した結果と考えている。

### 3. 2 耐熱衝撃性ガラスの残留応力特性

熱膨張率等の検討の結果得られた耐熱衝撃性ガラスの残留応力特性を、従来の標準ガラスと合わせて第4図に示した。この図はガラスライニングを加熱・昇温したときのガラス中の残留応力の変化を表したもので、横軸は温度、縦軸はガラス中の残留応力である。耐熱衝撃性ガラスは3100（旧標準ガラス）及び9000ガラスに比べ、室温での残留圧縮応力が大きく耐熱衝撃性の向上を裏付けている。また圧縮応力から引張り応力に変わる温度（図中「A」）が約30 °C 上昇しており、他のガラスに比べより高温まで使用できる。引張り応力が極大の部分B点（Max. tension<sup>4)</sup>）では9000ガラスよりも大きい、旧標準ガラス3100と同等の

引張り応力値でありライニング性も良好と予測される。

100 l の実機におけるチップリムーバー法による残留圧縮応力の測定結果では、それぞれ胴部において9000ガラスが約 150 MPa、耐熱衝撃性ガラスが約 180 MPa であった。両ガラスの引張り強度を80 MPaとすると、前者は230 MPa、後者は260 MPa の応力が働いた時に破壊する。

ここで、 $\sigma$  = 応力、 $E$  = ヤング率、 $\mu$  = ポアソン比、 $\alpha$  = 線膨張係数とすると下式が成立する。

$$\sigma = E\alpha\Delta T / (1 - \mu) \quad (1)$$

いま、両ガラスについて  $E = 8 \times 10^4$  MPa、 $\mu = 0.24$ 、 $\alpha = 9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  として、それぞれ破壊させるに必要な  $\Delta T$  を(1)式から算出すると、9000ガラスは243 °C、耐熱衝撃性ガラスは274 °Cとなる。この差は31 °Cであり、実機の熱衝撃試験結果の30 °Cの差と良く一致する。但しこの計算は理想状態を仮定しており、構造的制約を受ける実機の実験結果に比べ、 $T$ の絶対値が異なるのはいうまでもない。

### 3. 3 実機の使用温度範囲

以上に述べた熱衝撃実験及び残留圧縮応力測定の結果から、標準ガラス9000に比べ  $\Delta T$  が30 °C 向上した耐熱衝撃性ガラスが、どのような温度範囲で使用できるか第5図を用いて考察する。この第5図はテスト缶体での熱衝撃実験の結果に基づき、実際にガラスライニング機器を使用する場合の許容温度範囲を示したものであり、安全率が含まれていることを考慮されたい。

第5図(a)はジャケット側から加熱あるいは冷却された缶内に内容物を仕込む際の、内容物と缶体の許容温度を表したグラフである。

図中黒塗りされた範囲は内容物より缶体の方の温度が低いときの許容温度を示している。例えば、190 °C の内容物を投入するときは、缶体の温度を50 °C 以上におかなければならない。あるいは50 °C の缶体に内容物を投入するときは、内容物の温度を190 °C 以下にしなければならない。

第 1 表 耐熱衝撃性ガラスの耐食性

Table 1 Corrosion resistance of thermal shock resistant glass

		Thermal shock resistant glass	9000 glass
(ISO, mm/y)	20% HCl	0.04	0.04
	H <sub>2</sub> O	0.01	0.01
	1N-NaOH	0.28	0.20

図中網掛けで印された範囲は内容物より缶体の温度が高くなる時の許容温度を示している。例えば、170 °C の缶体で内容物を投入するときは、内容物の温度を40 °C 以上にしなければならない。あるいは内容物の温度が40 °C のときは、缶体の温度を170 °C 以下におかなければならない。

以上は9000ガラスの使用温度範囲であり、耐熱衝撃性ガラスの場合は、図中斜線で示された分だけ使用温度範囲が広がる。すなわち、例えば内容物の温度が40 °C の時、缶体の温度は9000ガラスであれば170 °C 以下であるべきところ、耐熱衝撃性ガラスであれば、30 °C 上回る200 °C 以下で良い。逆に缶体より内容物の温度が高い場合は、ガラスに圧縮応力が加わることになり、残留圧縮応力を高めた耐熱衝撃性ガラスのメリットは無いと考えられる。

第 5 図(b)は缶内に内容物が仕込まれている状態のジャケット内に、熱媒（スチーム）あるいは冷媒を入れる時の、内容物とスチームあるいは冷媒の許容温度を表している。

図中黒塗りは、スチームにより内容物を加熱する場合、網掛けは冷媒により冷却する場合に許容されるそれぞれの温度範囲を示している。この条件の場合も(a)図と同様に耐熱衝撃性ガラスであれば斜線の分、許容温度範囲が広がる。

ここで考慮しなければならないことは「熱応力」である。ジャケットから高温加熱する場合、冒頭で述べたように、底ノズルスエッジ部等構造的に熱応力が集中し、鋼が降伏する場合がある。設計の段階で十分配慮しておく必要がある。

### 3. 4 耐熱衝撃性ガラスのその他の性能

主に耐食材料として用いられるライニングガラスには、いくつかの性能が必要になる。本耐熱衝撃性ガラスも例外

ではない。第 1 表にその他の性能として耐食性をまとめた。

まず耐食性は I S O 規格に準じ行われた試験結果で、ガラス 9000 に比較して若干耐アルカリ性が低下するが、耐酸、耐水性は同等であった。ガラスライニングが高温で使用されるケースは、酸性あるいは中性の内容物であると理解しており、使用上はガラス 9000 に匹敵する耐食性と考慮して良い。

但し、本耐熱衝撃性ガラスは残留圧縮応力を増大させた結果、凸 R 部のガラス剥離、焼成温度の上昇、焼成過程のガラスのクラック（ヘヤーライン）等により、施工面で多大の困難を伴うことがテスト缶体による焼成実験から明らかになった。これらの問題点を解決し総合的品質を保証するためには本ガラス固有の新しい施釉技術、焼成技術及び新鋭化された当社工場設備を駆使することが必要不可欠である。

## 4. 総括

ガラスライニングの耐熱衝撃性を向上させる目的で、新しいライニングガラスの開発に取り組んだ結果、次の結論を得た。

- (1) 当社標準ガラス 9000 に比べ、実機ベースで  $\Delta T = 30$  °C 上回る耐熱衝撃性ガラスを開発した。
- (2) 耐熱衝撃性ガラスの耐食性はガラス 9000 に匹敵する。
- (3) ガラス中の残留圧縮応力とそのガラスの耐熱衝撃性、及び残留圧縮応力と熱膨脹係数に相関があることをそれぞれ確認した。

## む す び

この度、新しい機能を持つライニングガラスとして、耐熱衝撃性ガラスを開発することができた。この新しいガラスが、多くのガラスライニングユーザにご使用頂き、良い評価が頂けることを期待するとともに、さらに精進し現状ガラスの性能向上、新しいニーズに応えられるガラスの開発を目指す所存である。

### 【参考文献】

- 1) 鶴戸口：日本機械学会誌，第65巻，第525号（1962）P. 1455
- 2) 「ガラスハンドブック」：朝倉書店（1988）P. 694
- 3) J I S R 4201
- 4) 沢田雅光：神鋼フアウダー技報，Vol. 29, No. 2（1985）p. 14