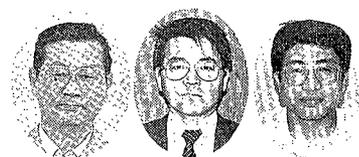


グラスライニング缶ジャケットへの 無電解 Ni めっきの適用

Application of Electroless Plating to Glass-Lined Vessels



(化)プラント部 エンジニアリング課
栗林 宏 明
Hiroaki Kuribayashi
(化)製造部 焼成課
沢田 雅 光
Masamitsu Sawada
(化)製造部 生産技術課
渡邊 和 義
Kazuyoshi Watanabe

The previous paper presented the electroless Ni-plating technique for jackets of stainless steel vessels, including an explanation of corrosion resistance, scale resistance and environmental treatment of the plated surface. There have been efforts extended to broaden its range of application to jackets of glass-lined vessels, Shinko Pantec's main products, with a good result.

Now that conditions for application of the electroless Ni-plating technique have been clarified and a prospect of its commercialization looks promising, this paper attempts to present the findings to date.

まえがき

前報¹⁾では、ステンレス容器ジャケット部への無電解 Ni めっき施工技術の紹介と、めっき面の耐腐食性、耐スケール性、及び環境処理を含めて解説した。¹⁾

本報では、ステンレス容器ジャケットに続き、当社の主力製品であるグラスライニング缶ジャケットへの無電解 Ni めっき施工も試み、その施工条件が把握され、製品化の目途がついたのでここに報告する。

反応機のジャケット内防食方法

反応装置の内容物への加熱・冷却には、通常ジャケットを設け、槽本体の壁面を通して熱移動を行う。一般にジャケット材質として炭素鋼が使用されているため、ジャケット内部は伝熱媒体による腐食の問題をかかえており、経年変化により大量の錆の発生あるいはスケールの付着がみられ、伝熱抵抗の増加や缶体寿命に影響し大きな経済的損失となる。

この対策として一般に冷却水に清缶剤を投入したり、ジャケット内面を被覆して環境物質を遮断する方法がとられ、塗装やめっきをする等の対策の他、より耐蝕性の優れた金属を使うことも一つの防食法といえる。たとえば缶本体の両面にクラッド鋼板の採用や本体のみならずジャケット側内面にクラッド鋼を採用するケースもある。塗装による方法は寿命の点で問題があり、また塗り直しが困難である。缶本体が両面クラッド、ジャケットが炭素鋼の場合、ジャケット側からの貫き錆による問題もあり、ジャケットもクラッド鋼を採用した場合は経済面でやや不利である。

2. 無電解 Ni めっきのグラスライニング缶ジャケットへの適用

2.1 無電解 Ni めっきとは

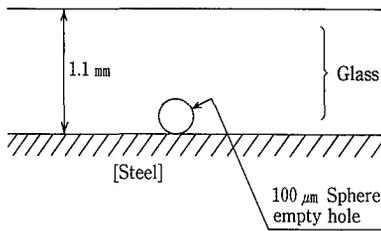
めっきを利用して、素材に耐蝕性や耐磨耗性を付与する方法の一つに無電解 Ni めっきがある。このめっきは Ni 塩と次亜りん酸塩を主成分とする温浴中に被覆物を浸漬し、化学的な還元作用によって行うものである。最近では、めっき液が大幅に改良され、コストダウンが進み非常に簡単な技術と設備でめっき作業が行えるようになった。

2.2 グラスライニング缶ジャケットへの適用

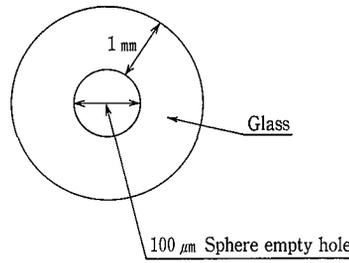
当社では、1980年にすでにその特性に着目し、主にステンレス容器ジャケット内面への適用を行ってきた。この場合の納入実績はすでに15基に及ぶが、グラスライニング缶ジャケットへの適用には、片面がガラスという点で特別な配慮が必要である。一般にグラスライニング（以下GLと略す）は、次のような種々の要因によりGL飛びを起こす場合がある。

酸洗時の水素蓄積による酸ショック、静電気、圧縮残留力のアンバランス、ガラス厚み過多、衝撃、下引きガラス層の焼成過不足、異物混入遅れ破壊、泡の発生等。

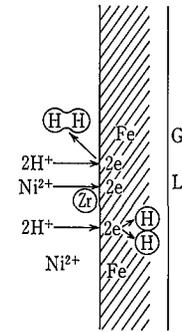
一方、既報の如くめっきの工程（水洗—酸洗—水洗—めっき—水洗—アルカリ処理—水洗—乾燥）中、酸洗は金属表面の活性化の目的でめっき上避け得ない工程のため、酸による水素蓄積酸ショックに注意を払う必要がある。酸ショックは、焼成後から2～4週間後にかけて、GL表面が鱗片状に剝離する現象をいう。その他の要因は特にめっき施工上の問題とはならない。



第1図
Fig. 1



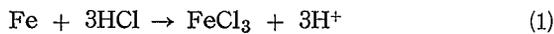
第2図
Fig. 2



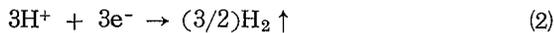
第3図
Fig. 3

2.3 GL面への影響

GL機器の母材側が酸性溶液により腐食された時、その裏側のガラスが剝離する現象は「酸ショック」とか「酸衝撃」と呼ばれている。その一例を写真1に示す。この現象は母材である鋼に侵入した水素が、ガラスと鋼の界面に存在する空孔（ガラスの泡、鋼の表面欠陥等）にトラップされて、高圧になりガラスを破壊するものである。²⁾ 鋼が例えば塩酸溶液により腐食されれば、(1)式に示されるような移動性水素が発生する。



この移動性水素は、一部がその場で電子を受けて分子状水素となって大気中に放出されるが、残りは鋼中に固溶される。固溶された水素の一部は粒界、格子欠陥、不純物原子、ガラス-鋼界面の空孔等にトラップされる。³⁾ トラップされた水素は(2)式によりやはり分子状水素となる。



ガラス-鋼界面にトラップされた水素ガスはやがて非常に高圧になる。⁴⁾ ガラスを破壊に至らしめるに必要な水素ガス圧力を試算してみた。第1図に示す様に1.1 mmのGL層下部に直径100 μmの球状の空孔が存在し、そこに高圧の水素ガスがトラップされているとした。計算にあたりこの状態を第2図にモデル化した。直径100 μmの内圧PKg/cm²の球状空間が厚み1 mmのガラスに囲まれている。この場合、JIS B 8271⁵⁾から周囲のガラスを破壊させる内圧Pは(3)式で与えられる。

$$P = 200 \cdot \sigma \cdot (Z - 1) / (Z + 2) \quad (3)$$

ここでZは(4)式で表される。

$$Z = \{(t/0.5D) + 1\}^3 \quad (4)$$

いまガラスの引っ張り強さσを7 Kg/mm²とし、厚みtが1 mm、球の直径Dが0.1 mmであるから、



写真1
ガラス上の酸ショック
Photo. 1
Acid blistering on glass lining

$$Z = \{(1 \div 0.5 \times 0.1) + 1\}^3 = 9261$$

$$P = 200 \times 7 \times (9261 - 1) \div (9261 + 2) \approx 1400$$

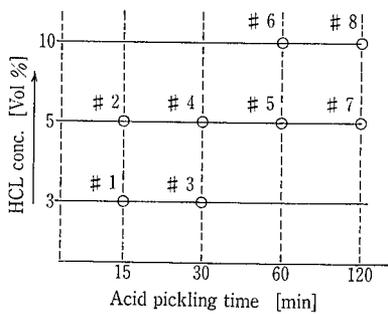
このことから、酸衝撃によるガラスの破壊は、鋼とガラスの界面の空孔に1400気圧程度の水素がトラップされる結果と考えられる。

それでは鋼が酸液により腐食されることでどれ程の水素が発生するのか、簡単な実験を基に考察する。厚み4.5 mmの鋼板の片面にGLが施されたテストピースの鋼板側を10%硫酸で腐食させたところ、約1週間であらゆる酸ショックを起こした。この時の腐食面積は約5000 mm²で腐食された鋼の深さは0.5 mmである。腐食された鋼の重量は19500 mgであり、一方(5)式から、発生する水素量は腐食された鉄の1.5倍当量に相当する。



腐食された鉄は(19.5/55.8)で0.35 molなので水素はその1.5倍の0.53 molになり、その体積は常温で11760 cm³である。直径100 μmの球状空間の15×10⁷倍の体積に相当する量であり、腐食により発生した水素のうちどれほどが鋼とガラスの界面にトラップされるか明かでないものの、1400気圧以上になるには十分な量の水素が発生することが示唆される。

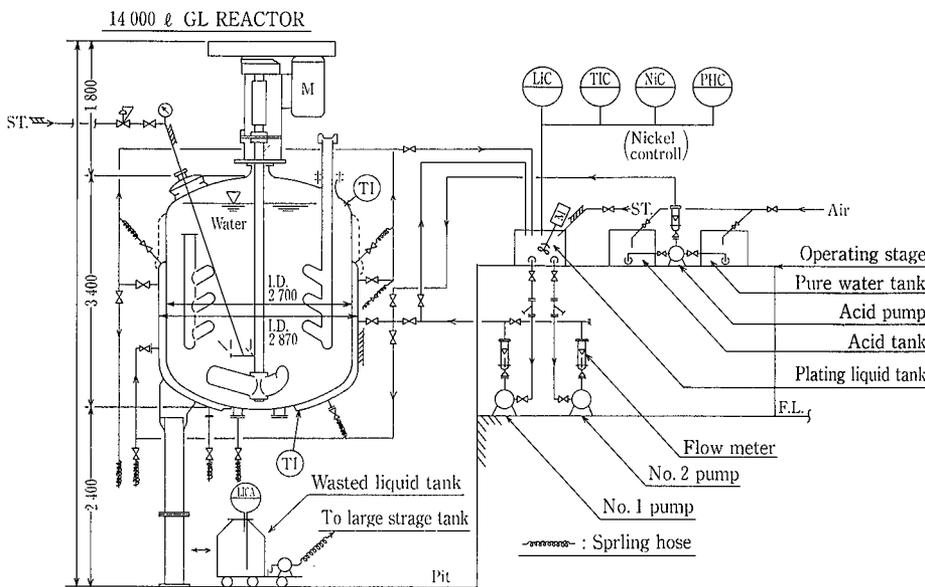
GLの裏側の鋼板表面に無電解ニッケルメッキを施すことは第3図に示されるように、触媒として使用される塩酸と鋼板との反応の結果、水素が発生し前述したような酸衝撃が懸念される。



第4図 酸洗テスト図
Fig. 4 Acid pickling test

第1表 酸洗テスト結果表
Table 1 Acid pickling test results

No.	Temp. (°C)	HCl conc. (vol. %)	Pickling time (minutes)	Plating thickness (μ)		Pinhole test		
				No shooting	Shooting	A few minutes after plating	1 and 2 months after plating	Baking test (2 months after plating)
1	60	3	15	0	30.7	Nil	Nil	Nil
2	60	5	15	0	31.5	Nil	Nil	Nil
3	60	3	30	0~0.5	35.4	Nil	Nil	Nil
4	60	5	30	0~0.5	36.0	Nil	Nil	Nil
5	80	5	60	0~0.5	40.7	Nil	Nil	Nil
6	80	10	60	0~1	40.9	Nil	Nil	Nil
7	80	5	120	0~1	51.3	Nil	Nil	Nil
8	80	10	120	0~1	53.6	Nil	Nil	Nil



第5図 グラスライニング缶ジャケットの無電解Niめっきフローシート略図
Fig. 5 Electroless Ni-plating flowsheet for glass-lined reactor jacket

3. 実験方法

3.1 テストピースによる各種GL酸衝撃試験

大型実証試験は下地調整ショットブラストが欠かせないため、同一缶で何度も行うことは出来ない。

このため、テストピースによる操作条件下でのGL酸衝撃確認試験を実施した。

使用テストピース 100×6 t GL #9000
標準酸洗条件 温度 60 °C
塩酸濃度 5 wt. %
浸漬時間 15分

前述の標準酸洗条件に対し、大型GL容器へ適用する場合、前処理としての酸洗の最悪条件は次のように想定される。

温度 80 °C

塩酸濃度 10 wt. %

浸漬時間 120分

ただし、浸漬時間は通常30分までであり、これ以上は通常あり得ないが、GL飛びするまで行う意味で、実施した。

また、ショットブラストの有無によるめっき施工テストも併せて実施した。

以上の各組み合わせテストの条件及び結果を第4図及び第1表に示す。

3.2 大型実証試験

3.2.1 適用GL缶体及びGL用概略フロー

使用テスト缶体は10年使用後の14,000 Lt., グラス番号3100, で第5図に示す寸法, 形状のジャケットに無電解Niめっきを実施した。

またこの時のめっきフローも併せて第5図に示した。

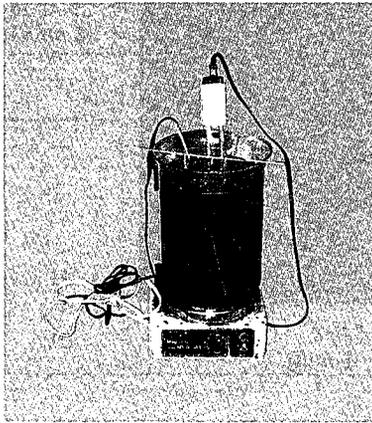


写真 2 ショットプラスト無い場合の反応ガス状況
Photo. 2 Shotless plating is no-bubbling

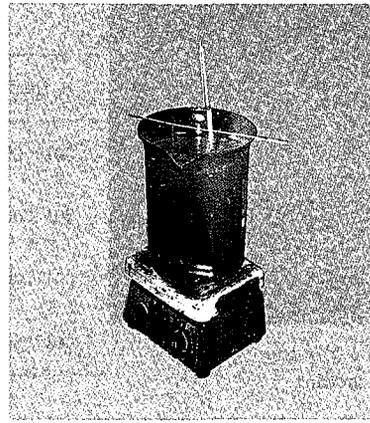


写真 3 ショットプラストした場合の反応ガス状況
Photo. 3 Shot plating is high bubbling

3. 2. 2 作業工程

テスト缶体が既製品のため、再ショットの必要があり、次に示す工程でテストした。

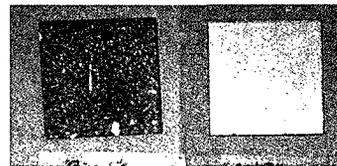
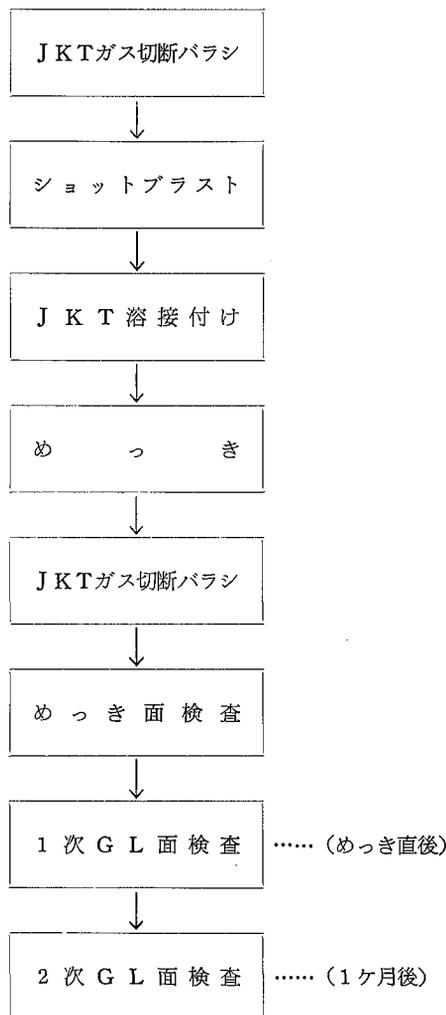


写真 4 右テストピース：ショットプラスト施工
左テストピース：ショットプラストなし
Photo. 4 Right : Shotted plating
Left : Shotless plating

4. 実験結果及び考察

4. 1 テストピースによる試験結果及び考察

結果については第1表に示す。

この結果、ショットなしの場合にはほとんどめっきがされないのは当然のことであるが、素地の比較的良好箇所でも、全くめっきされない事が確認された(写真2, 3, 4参照)。

これは金属表面に活性化が無いため、電子の授受が行われず、還元反応が進行しないので、Ni 付着の起点がなく、ガス発生も認められなかったものと考えられる。

酸衝撃テストは、DC 20 000 Vピンホールテストを行いめっき直後、1か月後、及び2か月後の各テスト及び2か月後は念のため焼成促進テスト(200°C 2時間焼成)も併せて実施した。

通常めっき条件より遙かに過酷な条件下でテスト実施したにも拘らず、ピンホールは全く認められなかった。

この理由に関しては後で詳しく述べる。

4. 2 大型実証試験施工結果及び考察

ジャケット切断バラシ、ショットプラスト前の状態を写真5, 6に示す。めっき施工後の状況を本体に関し写真7, ノズルに関し写真8に示し、本体胴部は写真9に示す。

ただし、ジャケット上部シーラー部はガスが溜まり易い構造のため、ガス抜きノズル数を追加し、かつノズル先端をU字型にする等の工夫が必要である。

次に、めっき前後の2KVスパークテスト結果としては、まったくピンホールは認められなかった。(写真10参照)

以上テストピースによるテスト結果と併せてめっきによ

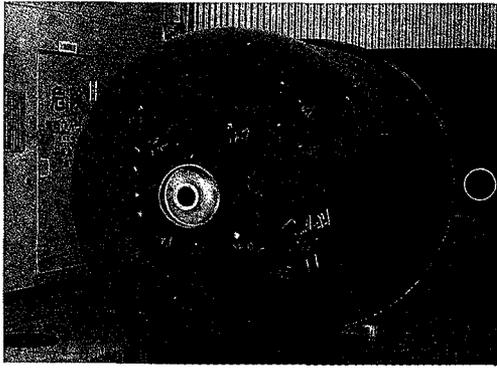


写真 5 ショット前ジャケット
Photo. 5 Jacket before shotting

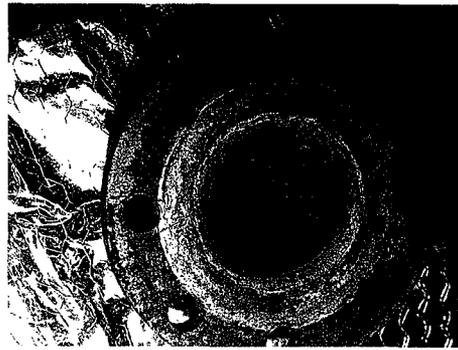


写真 6 ショット前ノズル
Photo. 6 Nozle before shotting

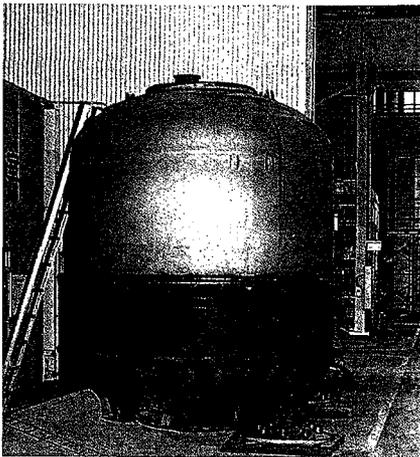


写真 7 めっき後ジャケット
Photo. 7 Jacket after plating

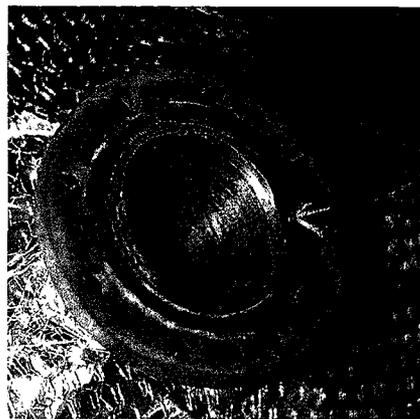


写真 8 めっき後ノズル
Photo. 8 Nozle after plating

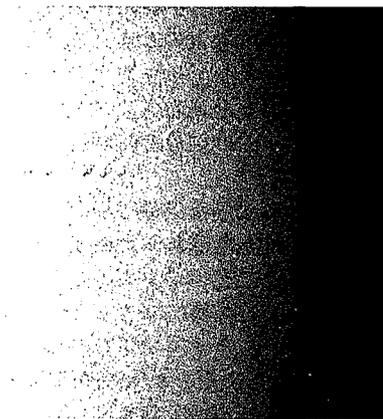


写真 9 ジャケット胴めっき面
Photo. 9 Erectroless plating for Shell jacket

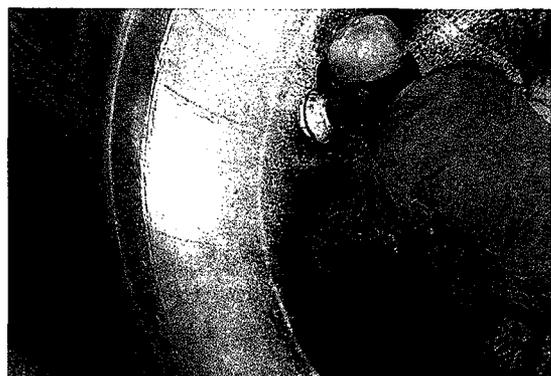
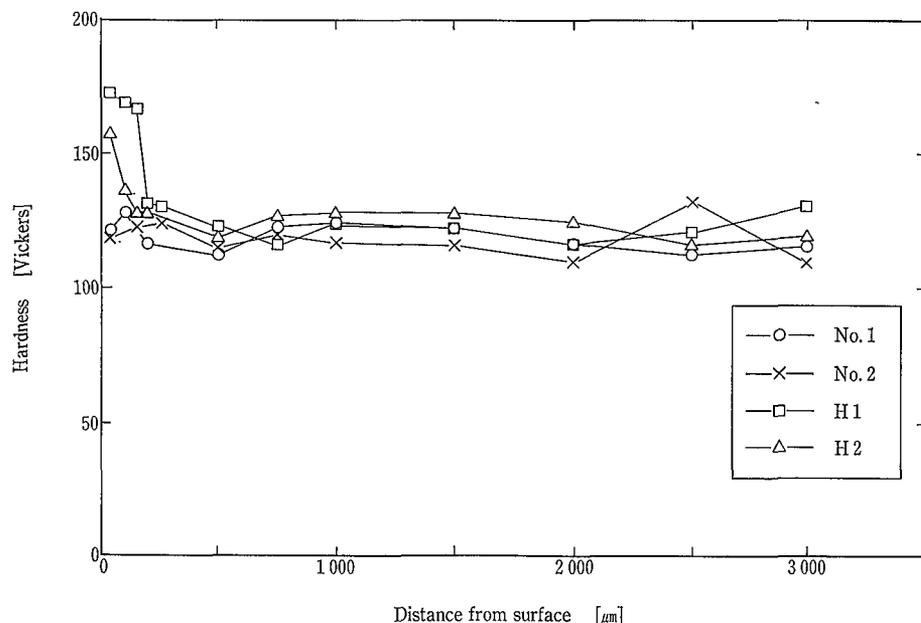
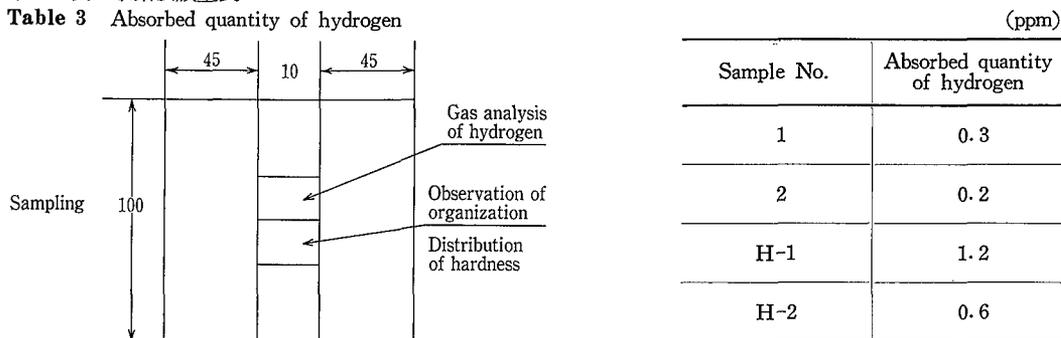


写真 10 20 KVスパークテスト
Photo. 10 20 KV Spark test

第 2 表 供試材明細
Table 2 Sample description

No.	Glass-lined #9000	Electroless Ni-P plating (30 μm)	Size (mm)
1	Yes	No	2.4×100×100
2	Yes	No	2.4×100×100
H1	Yes	Yes	2.4×100×100
H2	Yes	Yes	2.4×100×100

第 3 表 水素吸蔵量表
Table 3 Absorbed quantity of hydrogen



第 6 図 無電解 Ni-P めっき鋼板の硬度分布
Fig. 6 Hardness distribution of electroless Ni-P-plated steel plate.

る酸衝撃の心配はないと判断される。

テストピース試験及び大型実証試験結果より、通常の酸洗条件より遙かに過酷な条件下（特にテストピース試験）でも GL 飛びは認められなかった。この結果に対しては、次のような理由が挙げられる。

- 1) めっきによる水素ぜい性破壊理論と同様に酸洗いはなるだけ薄い酸で短時間で処理すると水素吸蔵量も少なく酸衝撃も起きにくい。当社では、めっきフロー上の特別な配慮によりジャケット—酸タンク間距離を出来

るだけ短くし、酸濃度を 3~5 wt%, 酸洗時間を標準で 3~5 分以内に抑えた設計を採用している。(SUS の場合は 30 分以内)

- 2) GL 施工後 Ni めっきを施すと、水素吸蔵量はめっき無しでは、0.2~0.3PPM、めっきすると 0.6~1.2 PPM を示し、そのときの硬度は 100~150 um (HV) から 172 um に増加した。(第 2, 3 表, 第 6 図参照) この結果より水素吸蔵量は 3~4 倍に増加するが、大部分の水素はニッケル 1 原子当たり 0.7 原子の水素



写真 11 中古ジャケット上のめっき
Photo. 11 Plating on old rusty jacket

濃度で水素化ニッケルとなっていると報告されている。⁶⁾

このことから大部分の水素はもっぱらニッケルめっき皮膜中に含まれていると考えられる。

- 3) Niめっきの前処理として、当社ではショットプラスト処理を行っているが、これは結晶粒界が大きくなり、粒界にそって侵入水素がショット側(めっき面側)へ放出しやすくなるといわれている。⁷⁾

前述の各理由により通常のNiめっき操作条件よりかなり過酷な条件下でも今回酸衝撃によるGL飛びに至らなかったものと考えられる。ただしより確実な方法として一般にいられているめっき後のベーキング(210°C 2時間焼成)処理やめっき前の電解研磨処理も吸蔵水素の放出には有効ではあるが、かなりのコスト高となり、推奨出来ない。

むしろ、前述のごとく、めっき前処理操作条件である酸洗温度、濃度、時間の厳密な管理を行えば、酸衝撃によるGL飛びは起きないものと判定される。

なお、参考までにショットプラストの代わりに高圧ジェットにて錆を落とし、めっき可能か否かのテストを650 Lt. GL反応槽の中古品ジャケットにて無電解Niめっきを試みたので紹介する。

10年間使用後のため、錆びの発生がひどく、高圧ジェット(350 Kg/cm²)洗浄実施後めっきしたところ、錆上でもめっきされているが、ごく一部めっきされていない部分があった。(写真11 矢印部参照)めっきされていない部分の錆びの組成を分析してみたところ、無電解Niめっき上の触媒毒とされている、亜鉛、鉛が多量に含まれている事が判明した。(第4表参照)

従って、錆、スケールの種類により、めっき阻害因子がなければ、中古GLでもめっき可能な場合がある。

しかし、健全なめっき面を得るためにはジャケットを取り外し、再ショットプラストすることが必要である。

第4表 錆分析表(単位:%)

Table 4 Analysis of rust composition (%)

Component	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
	0.065	3.42	0.15	0.006	57.7
Component	Sn	B	Ca	Pb	Zn
	35 ppm	0.011	0.41	11 ppm	60 ppm
Component	Na				
	0.06				

5. まとめ

今回グラスライニング缶ジャケットへの無電解Niめっき適用のための問題点を抽出し、主に酸衝撃に関する理論的考察と各種テストピース、大型実証試験の実験を実施し、ステンレス製圧力容器ジャケットへの無電解Niめっき操作条件に近い(GLの場合 酸洗時の時間制限を設ける)操作でGL面の酸衝撃のない無電解Niめっきが可能である事が実証された。

むすび

今回グラスライニング反応缶ジャケットへの無電解Niめっきに関する研究の一端を紹介したが、めっきそのものの原理、作業手順、作業方法、検査、めっき後のエンドユーザーにおける維持管理等は、既報のステンレス製圧力容器の場合と同一であり、スケール付着、腐食、U値低下防止の意味からも;前報¹⁾の「神鋼パンテック技報;ジャケットの腐食と防食(その2)」を参照(インヒビターの添加等)され、長期にわたり、安心してご使用賜れば幸甚である。

〔参考文献〕

- 1) 栗林宏明, 宮崎公志: 神鋼パンテック技報 Vol. 35, No. 3, (1991/12) p. 20~25
栗林宏明, 宮崎公志: 神鋼パンテック技報 Vol. 37, No. 3, (1993/12) p. 16~23
- 2) J. Klarding: Ceramic Abstracts, Vol. 19, No. 1, p. 7 (1940)
- 3) 飯島, 平野: 日本金属学会会報, 第14巻, 第8号 p. 600 (1975)
- 4) C. A. Zapffe, C. E. Sims: Jour. Amer. Ceram. Soc., Vol. 23, No. 7, p. 193 (1940)
- 5) JIS B 8271-1991
- 6) T. C. Franklin and D. Potts. Plating, Vol. 55, p. 262 (1968)
N. Thon, D. G. Kelemen, L. Yang. Plating, Vol. 38, p. 1055 (1951)
M. Smialowski. Hydrogen in Steel, Addison-Wesley, Reading, Mass (1962), p. 16
- 7) 吉見晃武: 亜鉛メッキによるパネ材の水素せい性とその回復 Ibid, 10, 19 (1971)