

⑱ フラン樹脂・アスベスト

⑲ 可塑化塩化ビニル・
醋酸ビニル共重合物

⑳ 弗素樹脂

クロロトリフルオロエチレンの重合は、すでに1934年 Schloffer と Sherer によつて試みられたが、この重合物が工業生産に移されたのは第2次大戦中米国に於てであつた。また 1941年 Plunkett の偶然の発見によりテトラフルオロエチレンの重合物が得られ、現在ではこの

両者を弗素樹脂としてその強大な耐腐蝕性を利用してはいるが、接着性の悪いのと、価格の点で問題がある。

結 び

プラスチック工業そのものが非常に新しい工業であり、新しい種類のプラスチックの誕生もつぎつぎと行われている現在、まだプラスチックを耐蝕問題の解決のために応用することは新しい分野に属する仕事である。しかしプラスチック工業のこの分野の成長が速いほど、すべての工業がより進歩するであろうことは疑いない。

耐 蝕 性 セ メ ン ト

日本碍子KK技術部研究室 五十鈴光夫

1. 防 蝕 處 理

化学工業用の施設或は機器・装置類は、機械的強度以外に、更に耐蝕性をも要求せられることを常とする。即ち、化学工業にあつては、その製造諸工程において種々雑多な薬品を使用するため、他の工業において使用される構造材の多くは極めて容易に腐蝕を受け使用に耐えない。従つて、化学工業用の構造材は、在来の材料に防蝕処理を施して使用するか、或は耐蝕性のある材料を用いるかせねばならぬ。ここにいう防蝕処理とは、耐蝕性物質の皮膜を以て、目的とする機器・装置類の表面を覆つて腐蝕性物質が直接に接触することを防ぐ処理を指し、該処理により得られる被膜は、それ自体耐蝕性を有すると同時に、不透過性を有することが必要である。

通常行われる防蝕処理は、コーティングとライニングに大別され、コーティングとしては、塗料・耐蝕性セメント・セラミック等が、ライニングとしては、ゴム・プラスチック・ガラス・鉛及び陶磁器製煉瓦またはカーボン煉瓦によるライニングが知られている。これらの施工法及び材質は、その目的に応じて撰択され、また種々組合せて使用せられる。

物質の被蝕は、化学反応による場合（溶解、酸化又は燃焼、反応生成物の溶解・剝離・脆化）熱による場合（膨脹の部分的な差異に基く剝離、熔融）機械的外力による場合（崩壊・破損等の機械的損傷、摩耗）に大別せられるが、これ等が単独に起る場合は少く、数種の現象が同時に起つて腐蝕が進行する。殊に化学反応に基く腐蝕

は、他の現象の併起により著しく促進せられるため、腐蝕の原因は可成り複雑で、実情の把握は容易ではない。これを耐蝕材に限定して考えて見ると、材質・表面状態（微小凹凸・亀裂の有無、粒界）・荷重荷電の有無等により耐蝕性が左右せられる。ために、防蝕処理を行つた場合、防蝕被膜中の機械的・熱的歪・気泡・空隙等が重大な損傷の原因となることがしばしばある。これ等の欠陥の多くは施工法の不適切によりて発生するが、設計上に不備の点がある場合においても同様な欠陥を生ずるものである。従つて防蝕処理を行う場合には、使用目的に適合した材質を選定し、その長所を余す処なく發揮せしめかつ短所を補うに充分な設計を行い、かつ遺漏のない施工を行うことが必要である。防蝕処理においてはこれ等の三要件のいづれを欠いても失敗に帰するが、要件が充分満たされていても、使用方法を誤れば、防蝕効果を期待することは出来ない。即ち、現在用いられている防蝕材の殆ど全ては、適当に組合はされることにより、その欠点を補うように設計施工せられているため、使用方法を誤ると、その本来の欠陥が露呈せられ、腐蝕せられて破壊するに至る。一般に防蝕処理を施した機器・装置類にあつては、過負荷の使用は絶体に避ける可きであり使用温度もまた厳守される必要がある。

各種の防蝕処理の中で、古くより行われ、かつ現在なお広く行われている方法は煉瓦ライニングである。この方法は、コンクリートまたは鋼板等の上に直接に或はゴムライニング・アスファルトコーティングを施してのち煉瓦を耐蝕性セメントを用いてライニングを行うもので、他のライニング・コーティングに比し、機械的強度

が大であり、耐熱性・耐摩耗性・耐衝撃性いづれも優秀であり、耐蝕性並びに耐久性も極めて良く、現在知られている各種防蝕処理中、最も強固な防蝕被膜を形成する。その適用範囲も極めて広く、単なる表面防蝕のほかに、タンク・ダクト・臭突等の種々の目的に使用せられる。煉瓦ライニングは、大型の施設・装置に施工する場合に、その効果が最も大きい。即ち、小型の場合には、各種の材質が容易に使用出来、或る場合には、単一の耐蝕材で全装置を製造することも可能であるが、大型の場合には、煉瓦ライニングに匹敵する防蝕処理は未だ見出されていない。経済的に見ても、耐久性並びに使用条件により適当な材質を選択し得ること及び耐用年数が長いことよりして、他の防蝕処理法に比し、特に高価とは考え難い。

煉瓦ライニングに用いられる煉瓦には、陶磁器煉瓦とカーボン煉瓦が用いられる。陶磁器煉瓦には、多孔質の坩堝質煉瓦と、充分焼締つた無孔質の磁器煉瓦とがあり前者は粘土を主原料とし、多孔質で耐熱性が良好であり、後者は長石・陶石・粘土を主原料とし、緻密で機械的強度が大であり、耐蝕性においても坩堝質煉瓦を上廻る。両者ともに酸、酸化性物質、稀アルカリ有機溶剤等に対する耐蝕性が極めて良好であるが、弗酸・燐酸の如き特定の酸或は強アルカリには次第に侵される。通常20%以上のアルカリには使用出来ない。カーボン煉瓦は、通常無定形炭素粒をピッチで固めて作られる。これを達成して黒鉛化した煉瓦も用いられる。黒鉛質煉瓦は炭素煉瓦より熱伝導性が良好であり、耐酸化性も優れている。カーボン煉瓦は一般に、酸・アルカリ・有機溶剤に対し安定であるが、強酸化性物質に腐耐され、また高温で酸化され易い。一般に高価で、経済的見地よりすれば、例え陶磁器煉瓦が腐蝕を受けるような場合でもカーボン煉瓦を使用することは得策ではなく、特定の場合にのみ限定する可きであろう。第1表に煉瓦の物理的性質を示す。

第1表 耐蝕性煉瓦の性質

	磁 器	坩 器	カーボン
抗張力 (kg/cm ²)	400~700	80~120	40~80
抗圧力 (")	4000~5000	2400~3000	420~630
抗折力 (")	600~1300	250~400	230~420
衝撃値 (")	1~9	1.0~1.5	—
比重	2.2~2.5	2.1~2.3	2.0~2.1
シ ョ ア 硬 度	100	45~75	—
比 熱	0.2~0.22	0.18~0.19	0.2
熱伝導率 cac/mh°C	0.9~1.3	0.8~0.9	3~7
線膨脹係数(0-100°C)	3×10 ⁻⁶ ~5×10 ⁻⁶	4.5×10 ⁻⁶ ~6×10 ⁻⁶	—
熱衝撃強度 (°C)	155~250	—	—
弾性率 (kg/cm ²)	6.5×10 ⁻⁴ ~80×10 ⁻⁴	4.5×10 ⁻⁴ ~60×10 ⁻⁴	—

2. 耐蝕性セメント

耐蝕性セメントは、コーティング材として使用される場合もあるが、主として煉瓦ライニングの接合用セメントとして使用される。現在知られている耐蝕性セメントには、第2表に示す種類がある。普通には、水硝子型セメント、硫黄型セメント、合成樹脂型セメント特にフラン樹脂型セメントが用いられている。

第2表 耐蝕性セメント

a. 無機質耐蝕性セメント
1) 水硬性セメント型 Hydraulic Cement Type (高炉セメント)
2) 水ガラス型 Sodium Silicate Type (Vitrex, Duro-Triplex, NGK 強酸モルタル)
3) 硫黄型 Sulfur Type (Brimsts, Tegul-Vilrobond, NGK 弱酸モルタル)
b. 有機無機混合耐蝕性セメント
4) リサーチ・グリセリン型 Litharge Glycerol Type
c. 有機質耐蝕性セメント
5) フラン樹脂型 Furfuryl Alcohol Type (Permanite, Lcite, Alkor 5E, NGK レジンモルタル、フジノン E-1003, ヒタフラン 303号)
6) フェノール樹脂型 Phenol-Formaldehyde Type (Carbo-Korez)
7) エポキシ樹脂 Epoxy Resin Type (アラルダイト #101D)
8) ポリエステル型 Polyter Type (Epolac-G)
9) その他の高分子型
10) アスファルト型 Bituminous Type (J.M. 耐酸モルタル、三星耐酸モルタル)

水硝子型セメントはシリケートセメントとも呼称せられ、陶磁器または珪砂の粉末と水ガラス及び硬化促進剤を混練して得られ、空气中で次第に固化する。水硝子型セメントの硬化の機構は、1) 水硝子の水分の蒸発による場合、2) 硬化促進剤による場合に大別されるが、水硝子の水分の蒸発による場合は、硬化が不完全になる傾向があるため通常は硬化促進剤を用いる。従つて混練が不完全な場合、または、アルカリ等が混入すると硬化しない。硬化不完全の場合は耐蝕性その他の性質を得ることは出来ない。硬化は酸により促進されるため、酸液中に浸漬すると、一般に硬化が進み、強度を増す。硬化物は、弗酸・燐酸の如き特殊の酸以外の

生産と技術

強酸並びに強酸化性物質に対し優れた耐蝕性を示し、また高温においても安定であるが稀酸・水・アルカリには、水硝子が次第に溶出して表面から浸蝕される。また不滲透性皮膜を作らない。

硫黄型セメントは、硫黄に陶磁器粉末、カーボン粉末等多硫化有機物を加え、熔融混合して作る。これを熔融状態で煉瓦の間に流し込むと、冷却固化して、耐蝕性のあるセメントとなる。硫黄型セメントは、不滲透性皮膜を形成し、稀酸・水・中性塩水溶液に対し良好な耐蝕性を有するが、強酸・強アルカリ類には侵される。主成分である硫黄の変態点が 95.5°C であるため、90°C 以上での使用は不可能である。すなわち、硫黄を熔融状態より冷却固化すると、95.5°C で単斜結晶から斜方結晶に転移するが、このとき収縮して脆弱化する。普通の施工状態では、単斜結晶と斜方結晶とが共存し、単斜結晶の転移が緩慢ではあるが行われるので、次第に脆弱化される。この防止若しくは緩和のために、多硫化物が添加される。

フラン樹脂型セメントは昭和25~6年頃、わが国に紹介せられた比較的新しい耐蝕性セメントである。フルフリルアルコール或はフルフラール等を酸触媒を用いて縮合せしめて得るフラン樹脂と、陶磁器粉末またカーボン粉末の如き耐蝕性物質の粉末と酸性硬化触媒とを加えて混練して得られる。フラン樹脂に関しては、大阪大学八浜教授・庄野氏の報文或は関東化学工業藤本氏の綜説が発表せられているので、詳細な説明は省略する。フラン樹脂は熱硬化樹脂で、酸性触媒により脱水縮合並びに附加重合を行つて三次元化する。縮合反応が発熱反応であるため、セメント混練後の作業可能な期間並びに硬化に要する時間が、セメントの混練量並びに気温によつて変化する。従つて適当な作業時間を得るために、セメント或は煉瓦を冷却または加熱する場合は往々ある。フラン樹脂型セメントはフラン樹脂の硬化すなわち三次元化が発達するほど、機械的強度を増し、耐蝕性も良くなる。硬化したセメントは、酸・アルカリ・塩類水溶液・有機溶媒に対し、優れた耐蝕性を有し、最高使用温度が200°C 近く、完全に不滲透性であるが、強酸化性物質に侵さ

れ、また、現在では原料高のため価格が他のセメントより高いという欠点を持つ。水硝子型・硫黄型・フラン樹脂型並びに他の耐蝕性セメントの機械的性質及び耐蝕性を第3表・第4表に示す。

第4表 耐蝕性セメントの耐蝕性

耐蝕性モルタルの種類	フェノール樹脂型	フラン樹脂型	水ガラス型	硫黄型	リサーチグリンセリン型
水 蒸 気	◎	◎	×	○	◎
塩 酸	◎	◎	◎	◎	○
硫 酸 >50%	◎	◎	◎	○	○
硝 酸	×	×	◎	○ <40%	×
ク ロ ム 酸	×	×	—	—	—
フ ツ 化 水 素	◎	○	×	○	—
フツ化ケイ素酸	○	○	×	○	—
オルト・リン酸	◎	◎	○	○	○
カ性カリ・カ性	×	◎	×	×	×
ソーダ	×	◎	×	×	×
弱アルカリ	△	◎	×	×	×
酢 酸	○	○	○	○	—
サ ラ ン 粉	△	△	×	×	×
次 亜 塩 素 酸	×	×	×	×	×
ベ ン ゼ ン	◎	◎	○	×	○
芳 香 族 研 油	◎	◎	○	×	○
四 塩 化 炭 素	◎	◎	○	×	○
酸 化 剤	×	×	◎	△	×
メチルアルコー	—	○	◎	△	—

(註) ◎ 優 ○ 良 △ 可 × 不可

3. 合成樹脂を用いた耐蝕性セメント

最近の蝕蝕材料の長足の進歩は、合成樹脂に負う処大であるが、耐蝕性セメントにおいても多くの種類の合成樹脂が利用せられ、その品質は日を逐うて増加する傾向にある。合成樹脂をセメントとして用いる場合、単独またはこれに陶磁器・カーボン粉末或はアスベストの如き耐蝕性物質を混和して塗布するセメントとして使用可能であるためには、合成樹脂は、耐蝕性並びに耐熱性が良好であること以外に、更に施工が容易で硬化が常温で

第3表 耐蝕性セメントの機械的性質

耐蝕性モルタルの種類	フェノール樹脂型	フラン樹脂型	水ガラス型	硫黄型	リサーチグリンセリン型
比 重	1.4	1.4	1.9	2.2	2.9~3.6
引張強度 (kg/m ²)	85	85	20~40	40~60	25~50
圧縮強度 (kg/cm ²)	420~1000	500~900	200~300	400~600	270~500
吸水率 (%)	1.8~8.0	nil	10~12	0.5	0.5~0.7
最高使用温度 (°C)	180	190	417~890	90	250
熱膨脹係数 (1°C)	20.1×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	1.31×10 ⁻⁵	1.5×10 ⁻⁵	12.6×10 ⁻⁵

完全に行われることが要求される。すなわち、施工時にあつてはペースト状を呈して塗布作業に適する軟度と粘稠度を有し、塗布後適当な時期（一般に短時間であるほど良い）に硬化し、煉瓦を強固に固着し、かつ硬化に際して加熱等の特別の操作が不必要でなければ、セメントとして使用することは出来ない。

周知の如く、合成樹脂は熱硬化性樹脂（Thermo-setting Resin, Convertible Type Resin）と熱可塑性樹脂（Thermo-plastic Resin, nonconvertible Resin）に二大別される。熱硬化性樹脂は加熱或は適当な硬化促進剤または架橋結合剤を用いることにより、分子が巨大化し三次元網目構造を取るに到るが、熱可塑性樹脂にはかかる反応は起らない。熱硬化性樹脂の硬化物は、その三次元網目構造のために、機械的強度並びに耐蝕性において、熱可塑性樹脂に勝ると考えられる。耐蝕性セメントは、前述の如く耐蝕性・施工性・硬化性を要求せられ、この要求に対しては熱硬化性樹脂が適しているため、現在合成樹脂型セメントとして用いられている合成樹脂は全て熱硬化性樹脂に属している。熱可塑性樹脂をセメントとして用いるためには、溶剤に溶解して液状として塗布するか、或は熔融して流込み法により施工しなければならぬが、未だ実用化されていない。硫黄型セメントが熔融流し込みにより施工しているから、将来は熱可塑性樹脂もこの方法によつて耐蝕性セメントとして使用される

であろうと考えられる。

合成樹脂型セメントの性質は、合成樹脂単独の場合と多少異なる。耐蝕性は殆ど変わらないが、耐熱性、熱膨脹率機械的強度等の性質は、充填材の種類と量を適当に撰択することにより改良することが出来る。施工性もまた充填材を用いることにより大幅に改善される。硬化性は、使用する硬化剤並びに促進剤によつて決定せられるが、充填材も多少の影響を与える。一般に作業性、殊に作業可能な時間と硬化性、殊に硬化所要時間とは、相反する性格を有するもので、作業時間を長くするように調節すると硬化所要時間長くなり、使用に不利となる反面施工は容易となる。

耐蝕性セメントに関するJ I Sは未だ制定せられておらず、従つて合成樹脂型セメントに関する規格もない。規格に類するものとしては僅かに東大工岸谷氏がコンクリート腐蝕対策委員会に提案された規格と試験法が挙げられるのみである。A. S. T. M. には、接着強度試験法（C 321-54 T）、耐圧強度試験法（C 306-55）、抗張力試験法（C 307-55）、作業時間並びに硬化時間試験法（C 308-55）が制定されている。耐蝕性試験法は、多くの研究者により各種の方法が発表されているが、W., H. Adams 氏による試験法（Chemical Engineer, July, 98 (1949)）が実際的である。

不 滲 透 黒 鉛 製 品 に つ い て

日本カーボンKK横浜工場* 米 重 一 正
 俵 正 実
 安 達 健 次 郎

1. ま え が き

この数年化学装置用構造材料として不透過炭素及び黒鉛製品の使用量が急激に増加して来たことは第1表の示す通りである。これは耐蝕性耐熱性、熱伝導性が優れていて塩酸・硫酸・燐酸の製造、有機工業品特に塩素化物化学繊維製造などほとんどあらゆる化学工業の分野に使用されるようになったためである。しかしその特性が他の材料に比して特異の点が多いので、すでに多くの紹介が行われているが¹⁾ ²⁾ ³⁾ ⁴⁾、以下簡単にその材料特性・製品・使用例などについてわが国の現状に則して記

すこととする。

第1表 不透過炭素製品生産量*

		生 産 量 (吨)
昭和	28年	197
"	29年	386
"	30年	526
"	31年	939**

* この場合の「炭素製品」は広義に用いられていて炭素質及び黒鉛質を含むが、大部分は黒鉛質である。

** 昭和31年を除き窯業統計年報（昭和31年版）による。

* 横浜市神奈川区新浦島町1ノ1