巻きはじめと終わりをスポット溶接で固定したものである。このガスケットは高圧の化学薬品の配管に有効である。標準使用範囲は、気体に対しては 100 kg/cm^2 以下で、温度 $-200^\circ \sim +250^\circ \text{C}$ 、また液体に対しては圧力 200 kg/cm^2 程度まで取りうる。

6. 炭素繊維

6.1 性質

宇宙開発その他の工業用材料として近年注目された材料の一つに炭素繊維がある。その製造方法は、アクリルニトリル、リグニンなどの繊維を、アルゴン、窒素などの不活性気体中で加熱して炭化する方法がとられている。

炭化温度あるいは炭素含有量によって分類するとつぎの三つになる。

(括弧内の温度は炭化温度，％は炭素含有量)について概略の値を示す。

耐炎質 ($300 \sim 500^\circ \text{C}$ ，70％以下)

炭素質 ($500 \sim 1500^\circ \text{C}$ ，70～99％)

黒鉛質 (1500°C 以上，99％以上)

弾性率(ヤング率)によって分類すると次の二つに分かれる。

低弾性率品 (弾性率 $7 \times 10^8 \text{ g/cm}^2$ 以下)

高弾性率品 (弾性率 $14 \times 10^8 \text{ g/cm}^2$ 以上)

炭素繊維には次のような特長がある。

- (1) 高温において強度が低下しない。
- (2) 電気伝導性がよい(半導体程度)。
- (3) 熱伝導率が大きい。
- (4) 熱容量が小さく、急熱、急冷が可能。
- (5) 熱膨張が小さく熱衝撃に強い。
- (6) 自己潤滑性が大きい。
- (7) 広い温度範囲で耐薬品がすぐれている。

図9 3種類の包みガスケットの断面図

6.2 パッキン，ガスケットとしての用途

最近のように腐食性高温液体を回転数の大きい機器で使用する場合には、上記の炭素繊維の特性を利用して、炭素繊維編組パッキンが登場した。

参考文献

- 1) Gillespie, L.H., D.O. Saxton and F.M. Chapman: *Machine Design*, January 21, (1960); February 18, (1960)
- 2) 星川孝臣: 学位論文
- 3) Wall, L.A. and J.D. Michaelson: *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 58, 27 (1956)
- 4) 星川孝臣, 米谷義, 末吉達雄: 工業化学雑誌, 63, 178 (1960)
- 5) 岡村多重子: 産業医学, 12, No.4, p.109 (1970)
- 6) Doban, R.C., C.A. Sperati and B.W. Sandt: *SPE J.*, November, p.17 (1968)
- 7) Allan, A.J.G. and F.M. Chapman: *Materials in Design Engineering*, 48, No.4, 106 (1958)

■ 有機コーティング・ライニング技術の進歩

(i) 塩化ビニールシートによる防食技術の進歩*

山崎昇**

1. はじめに

ポリ塩化ビニル(以下単に塩ビと呼ぶ)は耐食材料として化学装置、機器類に應用されてからすでに15年余

になるがその優れた耐化学薬品性と二次加工性の容易さ価格の低廉さから各分野において非常に多く使用されておりわが国における最もポピュラーな樹脂といえよう。

しかし反面、熱的には比較的低い温度でその機械的諸強度は低下をきたし、また耐衝撃性の点ではノッチ感受性という欠点をもっておりこれらの改良に関し多くの研

* 昭和47年7月18日受理

** Noboru Yamazaki 木村化工機(株)研究開発部

表 1 塩ビシートによる防食法分類

種 別	項 目	板 厚 [mm]	最大容量 [m ³]	実用温度範囲 [°C]
ライニング	ルーズ法	3~10	10	0~60(R-PVC) 0~80(HT-PVC)
	ビス止め法	3~10	20	0~60(R-PVC) 0~80(HT-PVC)
	接着法	1~3	500	-3~70(R-PVC) -3~95(HT-PVC)
単 体	Rigid PVC	5~20	10	0~60(R-PVC) 0~80(HT-PVC)
複 合 体	ガラス 繊維強化	1~10	30	-30~70(R-PVC)
	PVC+ FRP	FRP 3~10 PVC 3~5	60	-5~80(R-PVC) -5~100(HT-PVC)

究¹⁾と試作が重ねられてきた。

耐熱性の点では後塩素化による耐熱塩化ビニルの開発により 100°C 常用も可能となった。

耐衝撃性の点では、ABS 樹脂のブレンドや他のポリマーとの共重合化によって改良されているが、耐化学薬品性を第一に考えると無可塑塩ビが優れているといえよう。

上記のごとく分子オーダーでの改質、改良から充填剤による強化、たとえばガラス繊維で補強して機械的強度の著しい向上を計ったりあるいは軟質シートと硬質シートを貼り合わせた複合シート、塩ビシートと FRP シートの合体などマクロのオーダーでの複合化による改良が進められ耐食材料すなわち構造材料として従来塩ビシートでは達し得られなかった大型機器、Vessel 類への応用が可能となり公害防止装置などの新しい分野へ多く適用されつつある。

この様に塩ビシートの改質、改良にともない加工技術の進歩も著しいものがある。

最近では重金属の人体への影響が大きくクローズアップし、塩ビシートあるいはパイプなどの成形品も飲料水や食品貯槽などに使用する場合は安定剤として配合されているステアリン酸鉛などの金属石鹼を FDA 規格に適合するものに替えた無害²⁾の硬質塩ビシートが製造されている。

塩ビは現在操縦されているとはいえ年間 110 万トン製造されておりパイプおよびシート(板)の両者でその 40% 程度を占めており耐食材料として使用されるものはパイプ(約 25%)を除いてはほとんどシートである。

ここでは塩ビシートによる防食技術の現状について述べることにする。

2. 塩ビシートによる防食方法

JIS K 6745 (1972) 改正案では、板厚 0.8mm 以上の

ものはすべて板と呼びそれ以上のものはフィルムとしての規定に従うことになった(ここでは板またはシートと呼ぶ)。

従来塩ビシートは広範囲の耐薬品性を有することから、かなり苛酷な腐食環境で使用され、ライニング、単体成形、複合材など表 1 に示すように板厚もさまざまなものが使用されるが、大型機器への応用はライニングあるいは複合材として使用される。塩ビと FRP の合体により従来塩ビ単体では限界のあった塔、Vessel、集塵装置などに用途が増大しつつある。

2.1 ライニング³⁾

ライニング方法には表 1 に示したように三つの方法がある。

2.1.1 ビス止め法 ビス止め法は塩ビシートをビスを用いて物理的に被ライニング体にとりつける方法でこの特徴は被ライニング体のライニング面の材質には制限なく表面処理は特に必要としない。ただ錆の進行を防ぐための塗装は場合によっては行なうこともある。この方法では被ライニング体にビス穴があくことになりタンクなどはかに転用する場合に支障をきたす場合がある。ビス止めを行なった部分は同質の塩ビで保護カバーを取りつけるが、この場合充分温度を与え軟化して成形したものをとりつけなければ使用時の温度によって複元して溶接部に破壊を生ずる。

ビス止め法で注意を要することは、ビス固定部に発生する応力が塩ビシートの長時間強度以内であるようにビス間隔、板厚などを使用温度条件とよく勘案して設計すべきである。

塩ビシートは低温脆性を示すためビス止め方法はあまり使用されない。

2.1.2 ルーズライニング法 被ライニング体にビスあるいは接着剤で固定することなく成形品をはめ込んだような状態で防食を行なうので比較的小さい槽類のライニングに適用される。被ライニング体との間にクリアランスができるため攪拌をとまったり、局部加熱がある場合には適しない。

現在この方法が最も多く適用されているのは、亜鉛電解槽および銅電解槽である。写真 1 は 10mm 厚塩ビを鉄ワクにて補強したもので亜鉛電槽の一例である。銅電解はプレスコンクリートで電槽を製作し、その上にアスファルトモルタルを 10~15mm 厚に施工しその上に R-PVC のルーズライニングを行なって実用されている。大きさの一例をあげると 4,800mm×1,200mm×1,350mmH で使用温度は 65°C max でコンクリートと R-PVC の間にアスファルトモルタルがクッションとなりルーズライニングの欠点を充分に補っている。ただライニング施工において接合部の溶接強度いかにこの工法

の成否を左右する。溶接技能者の選定、溶接構造、検査法についてあらかじめ充分な検討が必要である。使用する硬質塩ビシートはプレス板と押出板のいずれも適用されるが前者は熱変形温度がやや高く後者は耐衝撃強度が優れている。いずれがよいかの結論にはいたっていない。ただ押出板はアニール工程を欠くことはできない。

2・1・3 接着ライニング法⁴⁾ 接着剤を使用して被ライニング体に全面接着するライニング工法のこと、常温接着と加熱接着とに大別される。

軟質 PVC では可塑剤を添加（外部可塑化）したものとガラス転移点の低いポリマーを共重合あるいはブレンド（内部可塑化）したものとがありいずれも常温でゴム弾性を示し加熱しなくとも被ライニング体に接着可能である。したがって合成ゴム系接着剤でライニングできるが、硬質塩ビでは 130℃ 前後に加熱することによりゴム状弾性領域にもってゆき、はじめてライニングできる。したがって接着剤も 130℃ で反応するように調整したニトリルゴム-フェノール樹脂、ネオプレン-変性フェノール樹脂などの接着剤を使用する。

接着ライニングの特徴は、金属、コンクリート、木材などあらゆる被ライニング体に施工可能で小型機器から大型機器まで適用される。化学工場における重要な生産設備に多くの実績を有し高級耐食金属にかわってコストダウンに貢献するところが大きい。ただこれらを成功に導くためには材料の性能から施工方法、検査方法について厳しいスペックを作成の上充分な管理のもとで行なえば 2~6 年間は事故なくその目的を達成できる。接着ライニングに使用する塩ビシートは残留ひずみの小さい（アニール済みのシート）もので厚みは 3mm 以下で主として 2mm が一般に適用される。

無可塑塩ビ、耐熱塩ビ、食品用塩ビ、など現在の技術水準は充分にこれらの材料を駆使できるまでにいたっている。

塩ビシートの接着ライニング技術はすでに一般化されているが実験的裏づけもなく施工することにより、ふくれ、剝離、クラックなどを生じ塩ビライニングの不信を招いていることが多い。応力負荷状態における塩ビシートの耐食性⁵⁾あるいは寿命については実験値よりの推定と実績にもとづく経験的知見との両面から判断しなければならず、単に施工技術だけでなく防食設計のあり方いかんが塩ビシートライニングの成否を決定づけるものである。

特に接着ライニングは全面固定であり接着剤は合成ゴムを主成分として flexibility を与え温度変化にともなう塩ビシートと被ライニング体との膨張差による応力を緩和することによって塩ビシートの脆性破壊を防止するよう考慮しなければならない。このことは高温接着強度を

写真 1 亜鉛電解槽 R-PVC 10mm 厚

表 2 60℃における R-PVC と HT-PVC の耐薬品性比較⁷⁾

環 境 剤	限 界 応 力 [kg/mm ²]	
	R-PVC	HT-PVC
空 気	1.5	2.0
水	1.5	1.5
Conc. HNO ₃	1.0	2.5
Conc. HCl	1.0	2.0

高めようとする接着剤の分子設計に相反する結果をもたらす極端に耐熱強度を高めようすると、塩ビシートの拘束を増し温度変化 Δt が増大することによって発生熱応力は増大し環境薬液の種類によっては塩ビシートの劣化が促進されるので材料の耐熱限界ぎりぎりでの使用を避けた方がよい。

応力緩和試験⁶⁾によって普通の硬質塩ビと耐熱塩ビとの実用上の耐薬品性を比較すると限界応力の数値から見ても明らかに耐熱塩ビの採用が望ましい。表 2 の数値は実際使用にあたっての負荷しうる最大応力で大きいほど安全性が高い。耐熱塩ビは溶接効率が普通塩ビの 10% 低下する 未熟練者ではそれ以上低下するので注意を要する。

溶接棒の材質、耐熱性も重要であり、シートに無可塑を使用しながら溶接棒に可塑剤入溶接棒を使って HCl 貯槽にライニングした場合溶接部の劣化が目立ち、それを起点としてクラックの発生をみた例が二三ある。シートと同性能の溶接棒を使用することが望ましい。

接着ライニングの応用例の一つとして塩ビ粉末輸送車の内面に 0.8mm 厚シートの接着ライニングを行ないすでに 150 台以上の実績⁸⁾がある。

3. 単体による成形

塩ビシート（板）は構造材料としては、耐熱性、耐寒性、耐衝撃性に欠点を有し大型の容器、塔、などへの適

写真2 KIMZIT製真空機器
(max. 80°C, 50 Torr)

用には限界がある。10M³以下のものは厚板やリブなど使用して成形できるとしてもそれ以上は経済的にも強度的にも不利である。耐衝撃性を改良するために共重合やほかの高分子化合物をBlendした塩ビが市販されているが塩ビストレートのものに比し、耐薬品性、接合強度の低下は免れない。

最近では上記のごとき分子オーダーでの改良から充填剤や補強材を混入したセミマクロ (semi macro) の改質および異種材料による複合化 (クラッド化) のようなマクロな改質がなされており、塩ビの構造材としての欠点は大幅に改善されつつある。

4. ガラス繊維強化シートによる成形

熱可塑性樹脂の物理的性質の向上を目ざしてガラス繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP) 成形品がエンジニアリングプラスチックとして応用されているが防食分野では硬質塩化ビニルにガラス長繊維 (50mm) を加えて強化したシート (FRV)⁹⁾ あるいは塩ビシートにガラスクロスサンドウィッチのごとく積層一体化したシート (GRV)¹⁰⁾ などが市販されている。

いずれも強度は塩ビの2倍強を示し特に低温衝撃強度は7~15倍の値を示し-50°Cにおいても変わらない。

耐熱性は硬質塩ビより約20°C上昇し、従来の塩ビシートの欠点を補っている。ただ塩ビシートのごとく曲げ加工が容易でなく型成形あるいはベンダーなどを利用して曲げ加工を行なっている。接合強度も単に熱風溶接で

は母材の40%くらいしか得られない。しかし、それぞれの工夫がなされFRVではヒートシールテープによる圧着法が開発され、GRVではビス接合などを行なっている。さらにFRPで接合部を補強して接合強度の上昇を計っている。

この種のシートはガラス繊維と塩ビとの接着いかががその性能を大きく左右する。耐薬品的には表面に硬質塩ビをはり合わせるによって塩ビシートと同様と見なそうが、浸透性の強い環境剤によっては少なくともPVCのみの層で2mm以上の厚みが必要であり、ことに弗酸のごとくガラス繊維を浸すような薬液に対しては、ガラス強化シートは適当とはいえない。

耐熱変形温度は塩ビシートより約20°C高くなるが80°Cを越えると諸強度は急激に低下する。

応用例としては、ダクト、スクラパー、洗浄塔、ミストコットレル、薬液貯槽など塩ビ単体の欠点を補ないうる分野に多い。ただ複雑な溶接加工をとまなうものには適さない。

またライニング材としては角槽あるいは曲率半径の大きい曲げ部分以外には沿い難く、むりに曲げるとガラス繊維とマトリックスが剝離し防食用途には適しない。

5. 複合シートによる成形およびライニング

耐食材料として優れた塩ビの性能を低下せず、かつ構造材としての強度特性を付与する方法として塩ビとFRPを合体した複合材が主として、欧州において開発され、わが国でも種々商品化されている。塩ビシートにガラスクロスに融着した材料たとえばFRプレート¹¹⁾、従来通り塩ビ板で成形した後表面化学処理を行ない、FRPを積層合体したもの、たとえばKIMZIT^{®12)}、KE RAVERIN¹³⁾、Gロック¹⁰⁾、FRP強化塩ビ¹⁴⁾などがあ

る。この方法は従来の塩ビ板の成形加工法をそのまま応用し、成形後表面処理して最終的にFRPと複合一体化して諸強度を向上せしめるもので使用条件に応じた設計ができ、経済的にも有利である。KIMZITの実例では60°C 5 Torrの条件下でも剝離することなく使用されている (写真2参照)。

塩酸、クロム酸、弗酸などを含む液の濃縮装置¹⁵⁾として実用できる。また塩酸を含む系のベンチュリースクラパー¹⁶⁾にも応用され、SUS-27の30%コストダウンに成功している (写真3参照)。

ガラス繊維強化シートと比較して異なるところは、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂FRPとの合体したマクロコンポジットでありFRPの補強厚みによっても異なるが一般的に80°Cを越えても急激な強度変化は示さない。

耐熱塩ビ + FRP は 100°C にて使用できる。補強部となる FRP のマトリックスの耐熱性を高くし、耐食層の塩ビシートをほかの耐熱耐食材料におき替えればさらに高性能の複合シートを得ることができる。

またライニング用複合シートとして硬質塩ビと半硬質塩ビとの複合したもの、硬質塩ビと合成ゴムをクラッドした材料、PP と合成ゴム¹⁷⁾をクラッドしたものなどが市販されている。ゴム層によって応力緩和を計り、塩ビシートの接着ライニングにおけるストレスクラック防止に効果はあるが、接着性、溶接強度、薬液の浸透性など、使用条件と腐食環境を充分考慮することが肝要である。

む す び

塩ビシートが耐食材として応用されてから 20 年に達しようとしている。この間材質的には種々の改良改質が進められている。加工技術においても溶接技術の向上、接着剤の進歩、設計資料の充実によりかなりの進歩をみたが、まだ未解決の問題が多い。複合材がこれらの問題を解決しうるかいは現時点では断定できないが、少なくとも従来の PVC の性能を向上しつつあり、塩ビシートによる防食に期待するところは大きい。耐熱性塩ビの大幅な活用とコストダウンによっては、塩ビシートの防食分野はさらに拡大されるものと思う。

写真 3 KIMZIT 製ベンチュリースクラバー
(120~300φ×2800 ℓ , 90°C 腐食ガス)

参 考 文 献

- 1) 上田勉: *Plastic Age*, 18 [4], 43 (1972)
- 2) タキロン化学 (株): 製品ニュース, 44.7.1
- 3) 宮崎義隆, 山崎昇: プラスチック加工技術, p.162, 工業調査会刊 (1970)
- 4) 宮崎義隆, 山崎昇: 日本接着協会誌, 2, No.4, 271 (1966)
- 5) 山崎昇: 工業材料, 18 [12], 9, Nov. (1970)
- 6) 奥田聡: *Plastic Age*, 13 [12], 41 (1970)
- 7) 奥田聡: *Plastic Age*, 18 [5], 57 (1972)
- 8) 木村化工機 (株) 研究報告 (1972)
- 9) 旭硝子 (株) 技術資料
- 10) 荒井弘昭, 坂谷透: 工業材料, 20 [6], 49 (1972)
- 11) 宮地亀三: 工業材料, 20 [3], 112 (1972)
- 12) 山崎昇: 化学工場, 13 [10], 23 (1969), FRP 加工技術セミナー, 日本溶接協会 (1971.9.)
- 13) KERAM CHEMIE 社 (西独) 技術資料
- 14) 三菱樹脂 (株) 技術資料
- 15) 木村化工機 (株) 研究報告 (1972)
- 16) 木村化工機 (株) Technical information (210272)
- 17) 宮崎義隆, 山崎昇: 接着, No.9, 583 (1966)

(ii) プ ラ ス チ ッ ク ラ イ ニ ン グ*

環 本 増 能**

1. プラスチックライニング界の進歩のあらまし

プラスチックライニングの最近の基礎技術の進歩について気付いた若干を紹介することにしよう。

まずライニング (あるいはコーティング) なる語については、金属表面技術協会ライニング部会で先年まとめ

たライニング用語集において「素地の表面を環境としたり断してその表面に他の物質を被覆する方法あるいは被覆したもの」と定義づけられたが、プラスチックライニングを採用する目的の大部分は耐薬品用である。

このライニングを最適状態に施工し、その耐薬品性能を十分に発揮するために必要な「樹脂ライニング用機器設計基準書, PLA-R-101-69」が樹脂ライニング工業会 (缶体規格作成小委員会) によって 3 年前にまとめられ、

* 昭和 47 年 10 月 4 日受理

** Masuyoshi Tsukamoto 本荘耐蝕化学機械 (株)