有機ライニング材への液の拡散速度に及ぼす温度勾配の影響

井 口 高 行

奈良工業高等専門学校 化学工学科*

奥 田 聡

同志社大学工学部 化学工学科**

温度勾配の存在する有機ライニング材の劣化過程を電気容量法によって調べた。ライニング材の片面が高温の水と接し、下地金属側がそれより低温に保たれると、ブリスタの発生が激しく、この場合容量の増加が大きい。この容量の増加は液の浸入によって起こる。温度勾配下におけるライニング材への液の拡散過程を説明するために熱拡散を導入し、温度勾配下におけるライニング材の劣化に熱拡散が重要な役割を果たしていることを示した。

緒 言

有機ライニング材を各種薬液環境条件下で使用する場合、有機ライニング層中に温度勾配が存在すると、すなわちライニング材側が高温の液に接し、下地金属側がより低温であると、ライニング材にふくれ（ブリスタ）が発生するなど劣化しやすい。この液側が高温になる条件は通常多くの実用条件であり、実際にもこれが原因と考えられるライニング材の損傷もみられる。

著者らはこの現象の原因について検討を試みて、温度勾配下ではライニング材中への薬液の浸入が加速されることを、ほぼ明らかにしてきた³⁾。本論文は電気容量法²⁾を応用して、温度勾配下におけるライニング材への薬液の浸入を連続的に測定し、拡散速度に及ぼす温度勾配の影響を明らかにしようとするものである。

1. 実験方法

実験ライニング試料はエポキシライニング材とし、エポキシ樹脂として、ARALDITE GY 250, 100 部と硬化剤 HY 830, 30 部, HY 850, 30 部を配合したものを用いた。下地金属として 100 mm の円に外接する正八角形に切り出した軟鋼板を 150 番以上のエメリー紙にて研磨、アセトン脱脂したものに直ちに樹脂をコテ塗りした。コテ塗りはおおよそ 1 週間間隔で 4 回行った。ライニング材と液を接触させるために 4 回目の塗布時に内径 80 mm, 高さ 10 mm のガラス円筒を同じ樹脂を用いて貼り付け、バックリングを用いずに液漏れを防いだ。後硬化は 40°C で 1 週間行った。試料ごとの膜厚を一定にできなかったため、試料ごとに膜厚を測定した。同一試

料内にも 0.06 mm 程度の厚さのバラツキがあった。なお、下地金属の厚さは 0.55 mm であった。

ライニング材に温度勾配を与えるために、Fig. 1 に示す実験装置を用いた。液側温度は 40°C 一定とし、下地金属温度を 15, 30, 50°C の場合について実験した。試料を上下からテフロンフランジで固定し、液側を 40°C に保つためにヒーター、冷却器が取り付けられており、下地金属側はテフロンフランジに 78 mm の穴をあけ、銅製ドラムを下地金属に押し当てる構造になっており、下地金属側を低温に保つ場合には、一定温度の冷却水を、高温に保つ場合には温水をそれぞれ循環した。

ライニング皮膜への液浸入を測定するために電気容量の変化を測定した。電気絶縁体である有機皮膜に誘電率の大きい液が浸入したことによる電気容量の増加を測定するもので、電気容量の測定に当たっては液側に白金電極を浸し、薬液と下地鉄板との間の電気容量を測定する方法をとった。容量測定は交流ブリッジ法（ヒューレット、465B ユニバーサルブリッジ）で発振周波数は 1 kHz で行った。薬液には水（導電性を与えるために 0.1 wt% NaCl 溶液）を用いた。なお比較および拡散係数を求める必要上、20, 40, 60°C の温度勾配のない一定

Fig. 1 Testing apparatus

* 〒639-11 奈良県大和郡山形市矢田町 22

** 〒602 京都市上京区今出川通鳥丸東入ル

Fig. 2 Photograph of lining sample tested under condition of various temperature

温度でも、電気容量変化測定の実験を行った。

2. 実験結果および考察

各温度、および温度勾配下で約 200 時間経過した後の、ライニング試料の状態の写真を Figs. 2 (a)~(e) に示した。明らかに温度勾配の影響が現れており、液側が下地金属より高温で、樹脂皮膜内により大きな温度勾配が存在する場合ほど、劣化が激しく、ふくれが発生している。逆に下地金属を高温に保ち、樹脂内に逆向きの温度勾配の存在する (d) の場合には、ふくれは発生していない。一番高温の 60°C 一定の場合でさえふくれは発生しなかったが、平均温度はより低い液側 40°C、下地金属側が 15°C の (a) の場合には、ふくれによる劣化は著しかった。

各温度条件の場合の電気容量の測定結果を初期容量 C_{P0} に対する比として、Fig. 3 に示した。この場合も温度勾配の影響が明らかに現れており、下地金属が低温に保たれたことによって、皮膜内の温度勾配が大きい場合ほど、容量の増加が大きく、水の侵入の激しいことがわかる。

以上の事実は樹脂中の温度勾配が薬液の浸入に影響を与えていることを示している。これは熱拡散の効果と考えられるので、濃度拡散に熱拡散項を加えた次の基礎式を用いて考察した。濃度拡散係数を D 、温度勾配下において物質移動が起こる熱拡散を考慮するので、その熱拡散係数を D_1 とすると、拡散方程式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (\frac{\partial}{\partial y})(D \cdot \frac{\partial c}{\partial y} + D_1 k_2 c) \quad (1)$$

となる。また、温度勾配は直線的と考えてよいので

$$dT/dy = (T_2 - T_1)/l = k_2 \quad (2)$$

Fig. 3 Increase of electrical capacitance under condition of various temperature

とおく。 T_1 , T_2 はそれぞれ液側、下地金属側の温度。液の浸入方向を y とし、有機ライニングの厚さ、 $y=l$ である。拡散係数 D は温度によって変化するが、温度勾配下ではライニング材 y 方向に温度分布が存在し、ライニング材厚さ方向で拡散係数が異なる。

液の浸入量と電気容量の増加の間に Böttcher の関係¹⁾を適用すると、理論容量増加曲線²⁾は本実験の場合 Fig. 4 中の実線に示すごとく得られる。この理論曲線に容量増加の測定値が合致するように試行法を行うことによって拡散係数を求めることができる。Fig. 4 中に 20, 40, 60°C での測定値と得られた拡散係数を示した。この拡散係数の温度依存性を式で表すと、

$$D = 3.33 \times 10^6 \exp(-15920/RT) + 6.0 \times 10^{-8} \quad (3)$$

Fig. 4 Determination of diffusion coefficients

Fig. 6 Comparison between experimental data and curve which calculated under condition of $D_1 = 4.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hr-deg}$

となる。したがって Eq. (1) の D の y に対する依存性は、Eqs. (2), (3) より明らかとなる。一方、熱拡散係数 D_1 は実験温度範囲で温度に依存せず一定値をとるものとする、Eq. (1) を差分化して数値計算できる。この場合、初期および境界条件は次のとおりである。

$$\left. \begin{aligned} c &= 0, & 0 < y < l, & t = 0 \\ c &= 1, & y = 0, & t > 0 \\ D(y) \cdot dc/dy + D_1 k_2 c &= 0, & y = l, & t \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここで $y=l$ の境界条件に関しては、 $y=l$ 、すなわちライニング界面での液の挙動、ふくれの発生、あるいは界面に近づくほど温度が低下する場合に、飽和濃度はどうなるのかといった複雑な要素が多いので、この問題は別に取り扱うこととし、界面での挙動が重要でない、浸漬開始初期の非定常液浸入を取り扱うことにした。なお本実験の場合、最初にふくれが観察されたのは、一番早い $40 \sim 15^\circ\text{C}$ の場合で約 70 時間後であった。

種々の熱拡散係数 D_1 の値について計算した収着曲線を電気容量増加曲線に書き改め、実験値と比較した。

Fig. 5 に液温度 40°C 下地金属温度 15°C の場合について例示した。熱拡散係数によって収着速度は大きく変わり、 $D_1 = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hr-deg}$ の時ちょうど実験値と一致した。同様に $40 \sim 30^\circ\text{C}$ 、 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ の場合を Figs. 6

Fig. 5 Comparison of calculated curves with experimental data

(a), (b) に示した。いずれの場合も実線は熱拡散係数が $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hr-deg}$ のときの計算値で、実験値とだいたい合致した。したがって実験温度範囲でのエポキシ樹脂中の水の熱拡散係数は $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hr-deg}$ と考えてよい。

以上の結果より、温度勾配が樹脂内における薬液の初期の浸入拡散速度に影響していることは明らかであり、その薬液の初期の収着過程が熱拡散を考慮することによってうまく表現できることがわかった。したがってライニング材において熱拡散によって液浸入が加速され、危険なのは樹脂側が高温液と接し、下地金属側がそれより低温に保たれる場合と考えられるが、これは Fig. 2 で示した写真の劣化挙動と一致している。このように温度勾配下のライニング材の劣化には、熱拡散が重要な役割を演じていると考察、結論した。

結 言

電気容量法を応用して温度勾配下におけるライニング材への薬液の浸入を連続的に測定し、拡散速度に及ぼす温度勾配の影響を調べた。

温度勾配下における初期の薬液浸入過程は熱拡散を導入することによって、計算値と実験値は一致し、エポキシ樹脂-水系での熱拡散係数は $4.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{hr-deg}$ と求まった。温度勾配が大きい場合に熱拡散による液浸入が激しくなるが、これは実際のライニング材の劣化の観察結果と一致し、温度勾配下のライニング材の劣化機構に薬液の熱拡散が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

Nomenclature

c = dimensionless concentration [—]

C_P	= electrical capacitance	[pF]	t	= time	[hr]
C_{P0}	= capacitance at initial time	[pF]	y	= distance from surface	[cm]
$C_{P\infty}$	= capacitance at infinit time	[pF]			
D	= diffusion coefficient	[cm ² /hr]			
D_1	= thermal diffusivity	[cm ² /hr·deg]			
k_2	= temperature gradient	[°C/cm]			
l	= lining thickness	[cm]			
R	= gas constant	[cal/°K·mol]			
T	= temperature	[°C]			
T_1	= temperature of liquid	[°C]			
T_2	= temperature of metallic substrate	[°C]			

Literature cited

- 1) Böttcher, C. J. F.: "Theory of Electric Polarization", p. 419, Elsevier, Amsterdam (1952)
 - 2) Iguchi, T. and S. Okuda: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, 552 (1982)
 - 3) Okuda, S. and T. Iguchi: *SPE NTEC*, 120, (1975)
- (1981 年 8 月 19 日受理; 化学工学協会第 44 年会 (東京, 1979 年 4 月) にて発表)

Effects of Temperature Gradient on Liquid Diffusion Rate in Organic Linings

Takayuki Iguchi

Dept. of Chem. Eng., Nara Technical College, Nara 639-11

Satoshi Okuda

Dept. of Chem. Eng., Doshisha Univ., Kyoto 602

The degradation process of organic linings where a temperature differential existed was investigated by the application of electrical capacitance measurements. More extensive blistering occurred on linings exposed to hot water on one side and another metallic substrate was kept to a lower temperature. In this case, a large increase in capacitance was measured. This increase of capacitance was due to the penetration of liquid. The liquid diffusion process in linings under a temperature gradient was expressed by introducing the term of thermal diffusion. It was found that thermal diffusion played an important part in degradation of linings under a temperature gradient.