琺瑯・グラスライニング

（1866 年～現在）

Key-words：グラスライニング，琺瑯，ガラス，耐食性

琺瑯の歴史は非常に古く，現在でも身近な台所用品として存在している．一方，グラスライニングは 20 世紀に大きく進歩し，化学工業用反応機を中心に広く利用されている．グラスライニングは優れた耐食性と洗浄性を持つガラスと高い機械強度を持つ金属の複合材料であり，高温で軟化溶融させたガラスで金属を被覆する方法により製造される．グラスライニング製機器は戦後には醸造分野で広く普及したが，今日ではカーボンニュートラル・洗浄性・金属イオンのコンタミネーションレスなど高度要求に対応して機能性グラスライニングの開発が進み，医薬・電子材料・ファインケミカル分野を中心に欠かすことの出来ない製品となっている．

1．製品適用分野

グラスライニング：化学工業用機器（反応機，熱交換器など）

琺瑯：台所用品，調理用品，浴槽，建材など

2．適用分野の背景

産業革命以降，鉄を素地とした琺瑯が一般に普及し，今日では台所用品（食器類，調理器具，シンクなど），浴槽，建材など幅広く利用されている．一方，工業製品であるグラスライニングは琺瑯から耐酸琺瑯を経て独自に進化した技術である．戦後，我が国では石油化学工業・合成樹脂工業・医薬品工業が急速に発展し，これに伴い，化学工業用途として耐食性に優れるグラスライニング製機器が広く普及した[1)]．

近年，国内化学工業は高付加価値製品を強みとしており，多品種・少量生産のバッチプロセスが多い．この背景から，グラスライニングに対する要求は機器寿命としての耐食性要望に留まらず『＋α』の高機能性が要求されている．具体的には，製造される化学品の品質を保証するため金属イオンのコンタミネーションを防止する低溶出性，医薬品分野を対象とした洗浄性・視認性，有機溶剤をより安全に使用できる耐静電気性，そして，生産性向上・省エネルギーに貢献する高伝熱性など多岐にわたり，グラスライニング製プロセス機器メーカーでは新たなグラス種の開発による課題解決を目指している．

3．グラスライニングの特徴

グラスライニングは鋼の表面にガラスを結合させた複合材料である．金属が有する高い強度，ガラスが有する耐食性・洗浄性・耐付着性・耐熱性に留まらず，線膨張の異なる異種材料が強く結合することで，グラスは圧縮応力の働く強化ガラスとなり，耐熱衝撃性や耐衝撃性にも優れる．また，グラスライニングは，強い腐食環境である化学工業プロセスで利用されるため，琺瑯と比してケイ酸の含有量が多く，耐食性が極めて高い．

4．製品

①反応機

耐食性など前述の特長を活かし，石油化学・ファインケミカル・医薬分野など化学工業で反応機として使用されるのが主な用途である．グラスライニングは施工できる母材金属の形状に制限があるものの，混合・伝熱効率の向上や広い粘度・液量範囲への適用，洗浄性向上など顧客要望に合わせた撹拌翼やバッフル[注1)]などが開発されている．

②熱交換器

前述の反応機の周辺機器として，種々の材質・構造の熱交換器が使用されている．プロセスの中心となる反応機と同様に，熱交換器についても耐食性や金属イオンのコンタミネーション防止が要求される．炭化ケイ素やカーボン製の機器では溶出性などの問題があり，そのためグラスライニング製の多管式熱交換器・多重缶式熱交換器も多く利用されている．

③乾燥機

化学工業プロセスとして粉体の乾燥工程でも洗浄性・耐薬品性に優れるグラスライニング製品が利用されている．例としては，容器を直接回転させ粉体を撹拌・乾燥させるコニカルドライヤが挙げられ，医薬分野で多用されている．粉体の乾燥工程では静電気の発生により製品搬出・回収率向上が課題となるが，近年は導電性グラスライニングを採用することで解決が図られている．

5．製法

グラスライニングは母材金属・下引きグラス層・上引きグラス層から構成される．下引きグラス層は母材金属と上引きグラス層との密着性を担う．上引

注 1　液体や気体の流れを妨害し方向付けるための役割を有する部位・部品．グラスライニング製反応機では混合・伝熱効率が向上し，生産性が向上する．

© 日本セラミックス協会

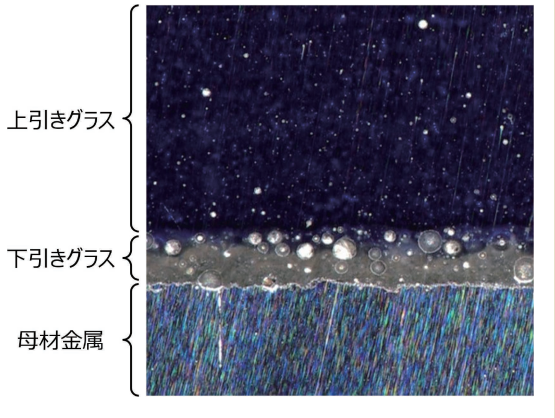

図 1　グラスライニングの断面写真

下引きグラスの茶色部分は焼成中に母材金属と化学反応を起こしており，密着性に寄与する．上引きグラスは要求される機能性グラスが施工される．仕様にもよるが，グラス層は耐久性を確保するため 1.2 ～ 1.5 mm まで複数回施工される．

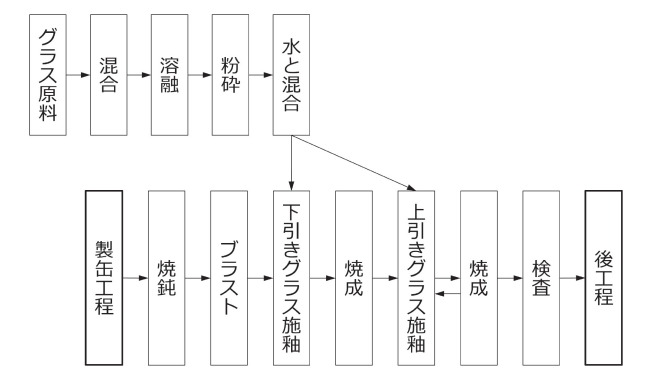

図 2　グラスライニングの製造フロー

この後，外套や撹拌翼などを取り付ける組立工程を経て出荷される．

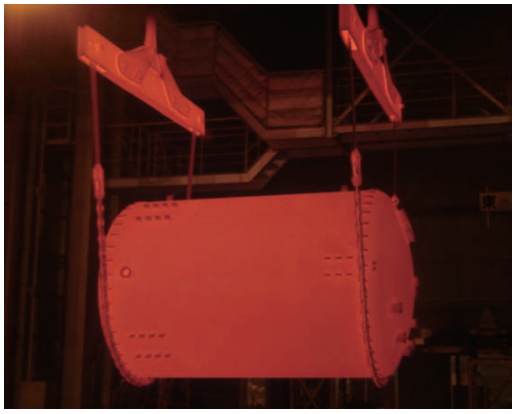

図 3　焼成されるグラスライニング製反応機

治具で吊られ，800～900 ℃で焼成される．この後，線膨張の異なる母材金属とガラスが冷却することで，ガラスに圧縮応力が生じる．

きグラス層は顧客の使用用途によって選択して利用され，耐食性のみならず高伝熱性や耐静電気性など高機能・多機能なグラスの選択が広がっている．グラスライニング層の断面写真を図 1 に示した．

グラスライニングの製造[2] は，製缶工程を経て，その後ブラスト工程にて母材金属表面のスケールを除去する．次に，グラスの原料を混合し高温で溶融させた後に冷却してフリットとし，これを粉砕して水と混合し泥漿状にする．これを金属母材へスプレー塗布（施釉）して，乾燥後に軟化溶融する温度（800～900 ℃）で焼成が行われる．まずは下引きグラスが施釉・焼成され，同様に上引きグラスが施釉・焼成される．上引きグラスは顧客仕様のグラス厚みが得られるまで複数回繰り返される．最後に，目視検査・高電圧ピンホール検査などが実施され，完成となる．製造フローを図 2 に，グラスライニング製反応機の焼成直後の写真を図 3 に示した．

6．製品性能・スペック

①高伝熱性グラス

気候変動問題の解決という地球規模の課題に対し，カーボンニュートラルが目指されていることは周知の事実である．化学プラントにおけるグラスライニング機器も例外ではなく，より CO_2 排出量を抑制する生産機器が求められている．しかし，グラスライニング機器はグラスの低い熱伝導度が律速となり，伝熱に課題があった．これを解決するためにグラスの原料・配合・構造等が改良され，伝熱性能の高いグラスライニング機器が開発されている．高効率な撹拌翼を同時に採用することで，缶内境膜係数が向上し，昇温所要時間を約 3 割削減可能な製品も上市されている．

②医薬用グラス

従来の標準グラスは濃紺色もしくは白色であり，内容物の色相から視認性に問題が生じることがあった．そこで視認性に優れたライトブルーのグラスが開発され，反応機内の付着等を確認しやすくなり，洗浄性が向上した．特に白色に近い製品の製造が多く，GMP（Good Manufacturing Practice）により品質管理基準の厳格な医薬分野で多く採用されている．

③耐静電気用グラス

グラスは絶縁体であり，有機溶剤や絶縁体粉末を撹拌・混合する際には静電気が発生し，これが放電に繋がり，グラスが破損する懸念がある．これを解決するため導電性グラスが開発され，反応機ではプロセスの安全性向上，乾燥機ではこれに加えて回収

注2　一般にはエッチングに耐える性能を有するポリマー．特に半導体産業ではウエハ上へ微細回路を生成するために使用され，高純度であることが要求される．

率向上を目的に，顧客用途によっては必要な機能性グラスとなっている．

④低溶出グラス

半導体産業の高度化が著しく，僅かな金属イオンのコンタミネーションすら歩留まり低下の原因となる．レジスト[注2)]向け原料や洗浄用薬液など多くの関連材料で品質要求が上がっており，これらを製造する機器であるグラスライニングもまた低溶出であることが強く求められる．このような背景の中，従来は機器寿命を延ばすことを課題意識としてきたが，これとは異なる視点で開発が行われ，その結果として低溶出グラス製品が上市されている．電子材料は言うまでもなく，高純度が要求される半導体産業やファインケミカル分野でも多く採用されている．

⑤高機能性グラスライニング

前述の通り顧客ニーズはますます高まっており，近い未来，複数機能を同時に満足する仕様が当たり前となる可能性を秘めている．2017年には世界初を謳うハイブリッドグラスライニング® 製品が上市された．現在，耐食性に加え『高伝熱性＋耐静電気性』，『高伝熱性＋高洗浄性』，『高伝熱性＋低溶出性』が実現されており，これら多機能性のハイブリッドグラスライニングを採用される顧客は年々増加している．

7．現在・将来展望

本稿ではグラスライニングの概要およびその高機能化・多機能化の現状について紹介し，グラスライニング製機器が化学工業に貢献していることを述べた．製品の高付加価値化，産業安全，カーボンニュートラル，品質管理などさまざまな高度要求から，高機能・多機能性グラスはより進化し普及するものと考えられる．各社とも更なるグラスライニング技術の向上を以て産業界を通じて世界的な課題解決に貢献できるものと確信している．

文　献

1) “琺瑯工業史”，社団法人日本琺瑯工業会（1986）pp.9-12，117-120
2) “ほうろう技術ガイドブック”，社団法人日本琺瑯工業会（1996）pp.117-119

［連絡先］　岡井　光信（おかい　みつのぶ）
前背戸　智晴（まえせと　ともはる）
株式会社神鋼環境ソリューション
プロセス機器事業部
〒675-0155　兵庫県加古郡播磨町新島 19