

# 蛍光体またはナトリウムランプを利用した グラスライニングにおけるニジミ検査方法

Pull-Through Defects Inspection Methods using  
Phosphor or Sodium Lamp in Glass-Lining.



(技)研究開発部第1研究室  
前 背 戸 智 晴  
Tomoharu Maeseto  
姫路工業大学 教授  
藤 井 知  
Satoshi Fujii  
姫路工業大学 助教授  
小 舟 正 文  
Masafumi Kobune

グラスライニングの欠陥の1つであるニジミの新しい検査方法として、G/C層に蛍光体あるいは蓄光体を添加し表面ないし表面付近でのニジミを発光させて検出する方法とナトリウムランプを利用してニジミ部分とC/Cの600 nm付近の光の吸収係数の差を利用してニジミ部分を明るく強調して検出する2つの検査方法を提案した。蓄光体を添加した場合は、3時間の焼成で発光しなくなること、コストアップが20%と大きいことからニジミ検査方法として実際の製品への適用は困難であることが分かった。蛍光体を添加した場合は長時間の焼成においても発光し、コストアップも0.5%以下と小さいことからニジミ検査方法として有用であることが分かった。またナトリウムランプを利用した場合は泡とニジミを識別するために通常の蛍光灯もしくは465 nmの単色光源を併用し2つの光源を切り替えて使用することで適用できニジミ検査方法として有用であることが分かった。

Concerning the pull-through defect, which is a sort of defect of the glass-lining, the following two inspection methods were investigated. One inspection method is to detect the fluorescent pull-through defect by adding a fluorescent substance to the ground coat. Another inspection method is to detect the difference in color between the pull-through defect and the cover coat under a sodium lamp, as a monochromatic light source. This latter method utilizes the difference in the absorption coefficient of the light of the sodium lamp between the pull-through defect and the cover coat. In case of the luminescence substance addition, the fluorescence is not detected after 3h firing and the cost of products increases 20% because of the expensive luminescence substance. Therefore it is difficult to apply the luminescence substance addition to the inspection method. In case of the phosphor addition, the fluorescence is detected after long firing and the cost of products increases under 0.5%. In case of using the sodium lamp, it is necessary to take the conventional light source or 465nm monochromatic light source together with the sodium lamp to distinguish between the pull-through defect and a large bubble. The phosphor addition and the sodium lamp utilization are useful as the pull-through defects inspection method.

## Key Words

ニ	ジ	ミ	Pull-through defect
グ	ラ	ス	Glass-lining
蛍	光	体	Phosphor
ナ	ト	リ	Sodium lamp
ウ	ム	ラ	
ン	プ		

## まえがき

グラスライニング製品は通常、下引きガラス (G/C) と上引きガラス (C/C) の2種類の層から構成されている。G/Cは鉄母材との密着を得、かつC/Cとの密着を得るためのガラスである。C/Cは目的とする機能(耐食性、洗浄性、耐付着性、意匠性等)を得るためのガラスである。通常グラスライニング製品はG/Cを900℃付近で焼成してライニングした後、その上にC/Cを850℃付近で焼成して作製される。また、C/Cは所定のライニング厚さになるまでライニングを繰り返し行う。

前述の方法により製造されるグラスライニング製品には、しばしばニジミと呼ばれる欠陥が存在し、これによる機能性の低下が問題となることがある。C/Cの焼成後にG/CがC/Cの表面に現れた欠陥をニジミと呼ぶ。代表的なニジミの原因として次の2つがあげられる。

- A. 焼成中ガラスの粘度が低いとき、G/C層中に存在する約200 $\mu\text{m}$ の非常に大きな泡がG/C層中からC/C層中へとライニング層中を浮上する。さらにその泡が浮上し、C/C層から大気側へと移動したとき、G/Cがその泡と共にC/C層表面まで移動してニジミが形成される。
- B. グラスライニングでは母材とガラスの熱膨脹係数が異なるため焼成中に引っ張り応力が発生する。<sup>1)</sup> 製品形状や焼成方法によってはライニング層に発生した引っ張り応力のため、ヘアライン<sup>2,3)</sup>と呼ばれる線状の割れがC/C層に発生することがある。その線状の割れの間には毛管現象でG/Cが引っ張り上げられ表面あるいは表面近傍まで上昇してニジミが形成される。

通常G/Cは濃紺に近い色調を呈している。しかしながら、繰り返し行われる焼成によって鉄イオンが鉄母材側からG/C側へ拡散するため、長時間の焼成後には濃茶色を呈するようになる。したがって、ニジミ部分のG/Cは濃茶色を呈している。グラスライニングではライニング層中に存在するピンホール及び粗大な泡を発見するため、DC20kVをライニング層に印加するピンホール試験<sup>4,5)</sup>を行うが、それ以外の欠陥検査はすべて目視による。前述Aのプロセスを経て形成されたニジミは直径0.5~1mm程度の微小な点状を示し、Bに起因して形成されるニジミは、0.5mm以下の幅の連続あるいは不連続の線状で現れる。C/Cは濃青色をしているため、ニジミ部分は濃青色中の微小な濃茶色という色の組み合わせとなり、検査者にとっては非常に発見

しづらい欠陥となっている。この欠陥の存在を見落とし、ニジミが存在する状態で高耐食性が要求される用途でグラスライニング製品が使用された場合、内容液によって耐食機能を有するC/Cは腐食されないが、耐食性がないG/Cは極めて短期間で腐食される。その結果、内容液に鉄母材までが腐食され、最終的には鉄母材が貫通し内容液が漏洩するという最悪の事態を招く可能性すらある。

そこで本研究では、従来の目視検査では欠陥の発見が極めて困難であったニジミの検査方法を改善するため、次に示す2つの方法を提案する。

- (1) G/C層に蛍光体あるいは蓄光体を添加し、ニジミ部分を発光させて検出する方法。
- (2) 単色光源としてナトリウムランプを用い、ニジミ部分と周囲のガラスの間の光の吸収係数の差を利用して欠陥部分を周囲から強調させて検出する方法。

これらの方法について、その改善効果を詳細に検討したので次に報告する。

## 1. 実 験

蛍光体及び蓄光体は日亜化学製の第1表のものを使用した。使用したG/Cの組成を第2表に示す。蛍光体及び蓄光体のスリップは、いずれもミル添加物とG/Cフリットを第3表の割合でボールミルで粉碎混合して調整した。試料は100 $\times$ 100 $\times$ 3.2mm<sup>3</sup>の鉄母材にスリップをスプレーガンで塗布した後、所定の温度と時間で焼成して作製した。

蛍光体を利用した検査では、低圧水銀ランプ(SPECTROLINE, EF160-C/J)照射による発光の確認を、蓄光体を利用した検査では、高圧水銀ランプ(TOSHIBA, TOSCUR401)の照射による蓄光後の発光の確認を行った。添加した蛍光体のアモルファス化の確認はX線回析装置(XRD; Rigaku, RAD-II a)を用いて確認した。

ナトリウムランプを利用した検査では、意図的にC/C表面にG/Cを露呈させた模擬ニジミを有する試料を作製し、ナトリウムランプ(TOSHIBA, LS-Na-1)光下及び蛍光灯下で観察を行い、ナトリウムランプの利用の有効性について比較検討した。

## 2. 結果と考察

### 2.1 蛍光体・蓄光体

#### 2.1.1 蛍光体・蓄光体の添加量の影響

G/Cに蛍光体を5、10及び20mass%添加し、20min焼成した試料に低圧水銀ランプの光を照射した写真を第1図に、同じくG/Cに蓄光体を5、10及び20mass%添加し、20min焼成した試料に

第 1 表 蛍光体及び蓄光体の物性

Table 1 Properties of the phosphor and the luminescent substance.

	Phosphor	Luminescent substance
Products number	NP-22-19	NP-2820-01
Chemical composition	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl:Sb, Mn}$	$\text{SrO} \cdot 1.75(\text{Al, B})_2\text{O}_3:\text{Eu, Dy}$
Luminous color	white	blue-green
Emission peak (nm)	480 nm, 600 nm	490 nm
Wave number for exiting (nm)	254 nm	365 nm
Average diameter ( $\mu\text{m}$ )	6 ~ 10 $\mu\text{m}$	6 ~ 10 $\mu\text{m}$

第 2 表 下引きガラスの化学組成

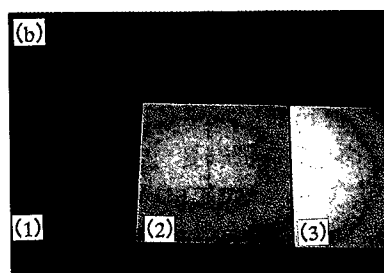
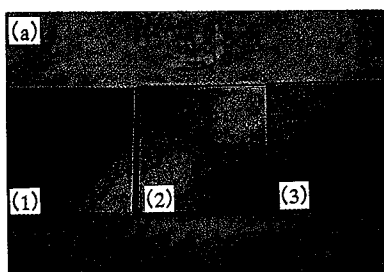
Table 2 Composition of the ground coat glass.

	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{BaO}$	$\text{CaF}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{MoO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CoO}$	$\text{NiO}$	$\text{MnO}_2$
mass%	46.5	16.5	0.4	15.6	3.7	8.5	3.4	1.6	0.2	1.3	1.0	1.0	0.2

第 3 表 下引きガラス用ミル添加物

Table 3 Mill addition for the ground coat glass.

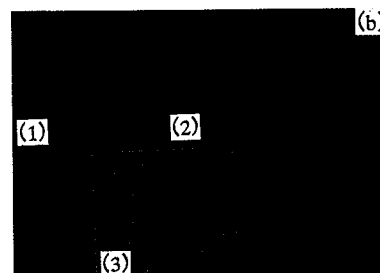
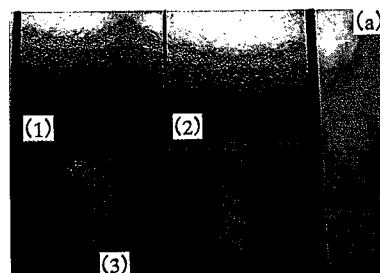
	G/C frit	Silica powder	Clay	Borax	$\text{NaNO}_2$	Phosphor or Luminescent substance
mass%	100	45-X	7.1	1.1	0.5	X (X=5, 10, 20)



(a) under the fluorescent lamp. (b) under the 254 nm UV lamp.  
 (1) 5 mass% phosphor addition. (2) 10 mass% phosphor addition.  
 (3) 20 mass% phosphor addition.

第 1 図 蛍光体を添加したサンプルの外観写真（蛍光灯及び254 nm 紫外線ランプ照射下）

Fig. 1 Photographs of samples containing the phosphor under the fluorescent lamp and the 254 nm UV lamp.



(a) under the fluorescent lamp. (b) in the darkness.  
 (1) 5 mass% luminescent substance addition.  
 (2) 10 mass% luminescent substance addition.  
 (3) 20 mass% luminescent substance addition.

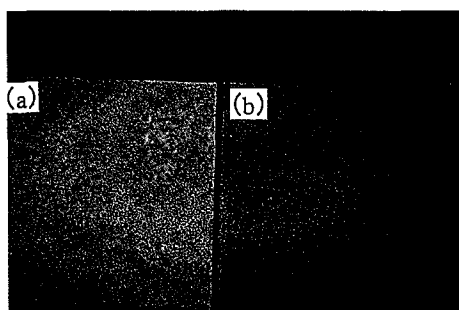
第 2 図 蓄光体を添加したサンプルの外観写真（蛍光灯及び365 nm 紫外線ランプ照射後の暗闇中）

Fig. 2 Photographs of samples containing the luminescent substance under the fluorescent lamp and in the darkness after irradiated by the 365 nm UV lamp.

高圧水銀ランプを照射して蓄光させた後の写真を第2図に示す。いずれの場合も添加量が増えるにしたがい発光輝度が増していることがわかる。ニジミ部分を発見しやすくするためには蓄光体、蛍光体共に添加量が多い方が望ましい。しかし、ミル添加の珪石粉との置換で添加していることから珪石粉の添加量の半分である20 mass%程度が限界と考えた。

### 2.1.2 焼成時間の影響

珪瑯製品に ZnS 系の蓄光体を利用したものがある。<sup>6)</sup> 珪瑯製品の焼成条件は、650 °C で数分間と一般的なガラスライニングと比較して温度が低く時間も短いことが知られている。一方、ガラスライニング製品は重量によって差はあるものの800~900 °C で1回数十分以上の保持時間、4~6回繰り返し焼成を行い目標とするガラスライニング厚さを達成する。したがって、一番最初にライニングされる G/C は完成までの焼成時間を合計すると数時間におよぶ、そうした理由から、本実験では ZnS 系ではなく耐熱性に優れた酸化物系の製品を使用して検討した。長時間焼成した場合に発光輝度がどの程度低下するかを調べるため蛍光体を20 mass % 添加した試料の焼成時間を20 min, 1 h, 3 h 及び8 h と変化させた。第3図は890 °C で1 h 及び3 h 焼成した試料の写真を示す。焼成時間とともに発光輝度は明らかに低下する傾向を示すが、3 h 焼成した試料ではまだ全面で発光していた。しかしながら8 h 焼成した試料ではわずかにテストピースの端部のみで発光が認められた。蓄光体は焼成による発光輝度と残光時間の低下が著しく、3 h 焼成した試料では全く発光が認められなかった。蛍光体を20 mass% 添加した試料の結晶性と焼成時間の関係を第4図に示す。図から明らかなように、約26.6° 付近で観測される最強線のピークは、焼成時間の増加にともない著し



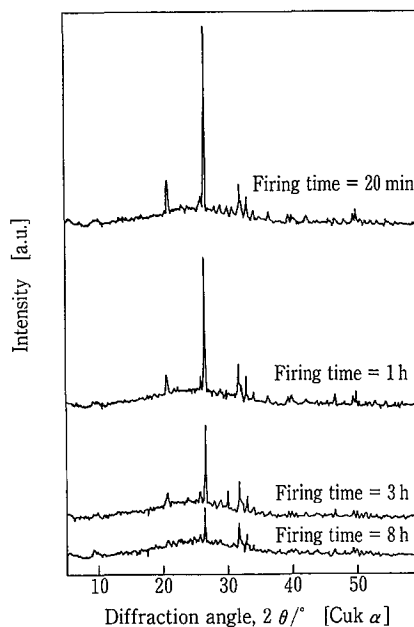
(a) 1 h fired, (b) 3 h fired.

第3図 蛍光体を20 mass% 添加したサンプルの長時間焼成後の外観写真(254 nm 紫外線ランプ照射下)  
Fig. 3 Photograph of samples containing the 20 mass% phosphor under the 254 nm UV lamp.

く減少した。同一の X 線測定条件において、20 min と8 h 焼成品を比較した結果、1/4以下に X 線強度は低下していた。これは蛍光体(結晶体)が高温焼成中にガラスと徐々に反応してアモルファス化することに起因していると考えられる。また、8 h 焼成した試料ではテストピースの端部のみが発光していたことから、比重の大きな蛍光体が長時間の焼成中にライニング層中へ沈降したのではないかと考えられた。そこで蛍光体のライニング層中への沈降を確認するため、ライニング面を下にして、8 h 焼成した。その試料表面を XRD 法で調べた結果、ライニング面を上にして焼成した試料との間で差は認められなかった。また、目視観察においても発光の程度に差は認められなかった。しかし、8 h 焼成した試料のライニング層の表面をブラストで約半分の厚さに除去した後、紫外線を照射した結果、発光強度こそ弱い全面で発光現象を観察した。長時間焼成することで鉄イオンが鉄母材から G/C へ拡散する。この鉄イオンが蛍光体に何らかの影響を与えていることも考えられるが、これについての原因究明は今後の検討課題としたい。

### 2.1.3 適用

蓄光体の場合は高圧水銀ランプの光を照射し蓄光させた後に真っ暗にすると欠陥部分のみが発光するため欠陥発見が非常に容易である。しかしながら長時間焼成することで発光が認められなくなることから、短時間で焼成可能な小型製品への適用に限定さ



第4図 蛍光体を20 mass% 添加したサンプルの各焼成時間における X 線回折パターン  
Fig. 4 XRD patterns of samples containing the 20 mass% phosphor at various firing time.

れる。適用可能と考えられる小型製品で20 mass% 添加した場合、コストが約20%アップする。したがって、付加価値の高い非常に限られた製品へのみ適用が限定されることになり、現在の蓄光体のコストと性能では現実的には適用が困難と考えられる。

一方、蛍光体の場合は長時間の焼成においても発光するため広範な製品に適用が可能である。また20 mass%の添加量で蓄光体の場合と同じ小型製品へ適用したとしてコストは約0.5%のアップとなる。また、リアクターの用途で缶体が大型化するとガラスフリットのコストに占める割合が小さくなるためコストアップ率は更に小さくなり、20 mass%の添加量でもコスト的にも十分適用可能と考えられる。ただし、蛍光体の場合は、GL表面に存在する粉塵が蛍光を発すること及び蛍光体がライニング層中へ沈降しているときは、254 nmの紫外線がガラスに吸収されライニング層中に存在する蛍光体へ到達しないため発光しなくなるという問題がある。粉塵の問題は清掃することで解決可能であるが、C/C表面直下に存在するニジミの場合は254 nmの紫外線が蛍光体へ到達しないためニジミを発見することはできない。しかし前述のようなC/C表面直下に存在するニジミは従来の検査方法でもまず発見できないことから、蛍光体の利用はニジミ検査方法として現実的に有用であると考えられる。

将来的に365 nmの高圧水銀ランプの光で励起され、約900℃で8 h程度焼成した後も発光する耐熱性のある蓄光体（蛍光体）が開発されればさらに広範囲な製品に適用でき、ニジミの発見も非常に容易となるであろう。蓄光体に関しては適用される製品も増加してきており、<sup>7)</sup> グラスライニングに利用できる上記のような蓄光体の開発が期待される。

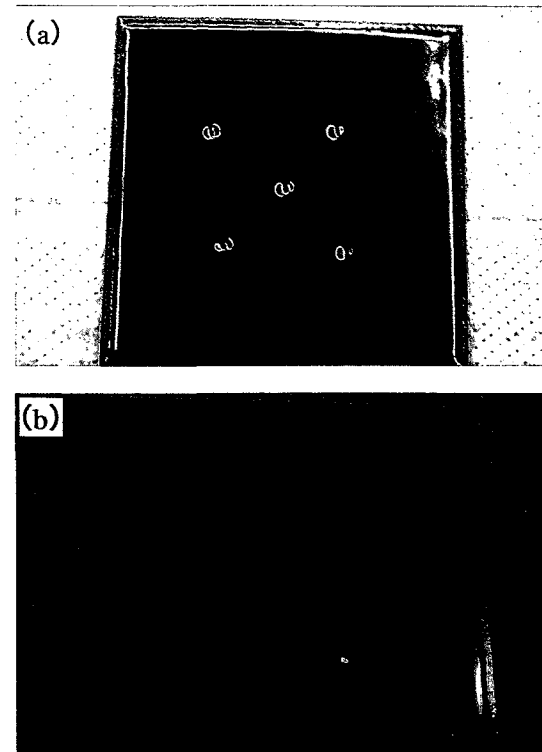
## 2.2 ナトリウムランプ

### 2.2.1 ナトリウムランプによる検出

C/Cはコバルトイオンの吸収に起因する濃青色のガラスであり、600 nm付近の光をほとんど吸収する。一方、長時間焼成後のG/Cは濃茶色であるため500 nm以下の光をほとんど吸収する。したがって、600 nm付近の単色光であればC/Cでは100%吸収されG/Cでは約半分が吸収される。すなわち、600 nm付近の単色光を照射することによりC/Cは黒く、G/Cは明るく見えることになる。一方、450 nm付近の光はG/Cにおいてほとんど吸収され、C/Cでは約半分が吸収される。したがって、450 nm付近の単色光を照射することにより先ほどの結果とは逆に、C/Cは明るく、G/Cは黒く見えることに

なる。600 nm付近の単色光源としてナトリウムランプが利用可能である。以上のことから、ナトリウムランプの照射下ではC/Cは黒く、ニジミ部分となるG/Cはナトリウムランプの色調であるオレンジ色に見えるはずである。一方、450 nm付近の単色光源に関しては、検査に使用できる明るいランプが入手できなかったため、本実験ではナトリウムランプのみを用いて検討を行った。

第5図はC/C中に模擬ニジミ部として意図的にG/Cを露出させた試料の蛍光灯下及びナトリウムランプ照射下における写真を示す。写真に撮影するために意図的に露出部分を直径約5 mmと大きくしてある。蛍光灯下ではG/C露出部分が大きな凹面のため反射により光って見えているものの、周囲の濃青色のC/Cの中のG/Cが識別しにくく、ナトリウムランプ照射下では周囲のC/Cが黒く、模擬ニジミ部分であるG/Cが明るく識別しやすくなっていることが分かる。実際の欠陥では、このニジミ部分が0.5~1 mmと微小であるため蛍光灯下の目視観察では非常に識別し難い。しかしながら、ナト



(a) under the fluorescent lamp, (b) under the sodium lamp.

第5図 模擬ニジミ部分を設けたサンプルの外観写真（蛍光灯下及びナトリウムランプ照射下）C/C表面に5ヶ所ある点状部分が模擬ニジミ部分

Fig. 5 Photographs of samples. 5 Spots of G/C appear in C/C surface as the imitation pull-thorough defect.

リウムランプ照射下で観察することにより識別が容易となる。

## 2.2.2 適用

ナトリウムランプを使用して検査する場合、製品であるG/Cを変更する必要が無く、光源もごく一般的なランプを使用するため設備投資負担が極めて少ないというメリットがある。唯一の問題点は、C/Cのごく表層に比較的大きな泡が存在した場合、光の散乱が泡の内部(局面)で発生するため欠陥部分と同様に明るく見えることである。実際の適用では、まず製品全体をナトリウムランプを使用して欠陥と思われる部分をチェックし、その部分を再度蛍光灯の下で拡大鏡を使用して目視で泡かニジミかをチェックすることによって対応できる。さらに有効な方法として450 nm付近の単色光源の利用が考えられる。450 nm付近の単色光の照射下では泡であればやはり散乱で明るくなり、ニジミ部分であれば暗くなることから光源を切り替えながら検査を行えばより容易に識別可能と考えられる。しかしながら、本実験では前述したように検査に利用可能な明るさをもつ光源を入手することができなかつたため、その結果を確認するには至っていない。

## むすび

ガラスライニングの欠陥の一つであるニジミの検査方法について、G/C層に蛍光体あるいは蓄光体を添加し、ニジミ部分を発光させて検出する方法と、単色光源としてナトリウムランプを用い、ニジミ部分と周囲のC/Cの光の吸収係数の差を利用して識別しやすくする方法の2つの検査方法を提案し、改善効果を検討した結果、次の知見が得られた。

(1) 蓄光体については焼成時間による発光輝度と残光時間の低下が著しく3時間の焼成で全く発光しなくなることが分かった。適用可能な小型の製品で約20%コストアップすることから、現在の蓄光体のコストと性能では現実的には適用が困難な

ことが分かった。

- (2) 蛍光体については長時間の焼成においても発光すること、コストアップも0.5%以下と小さいことからニジミ検査として有用であることが分かった。
- (3) ナトリウムランプ照射下ではC/Cが黒く模擬ニジミ部分であるG/Cが明るく識別しやすくなることを確認した。ただし、C/Cの極表層に比較的大きな泡が存在した場合、光の散乱が泡の内部で発生するため欠陥部分と同様に明るく見えることが分かった。
- (4) ナトリウムランプを実際の検査に利用するにはナトリウムランプでニジミと思われる部分をチェックした後に通常の蛍光灯下で拡大鏡を使用し泡か否かをチェックするか、465 nmの単色光源との切り替えで泡か否かをチェックすることで利用可能であり、ニジミ検査方法として有用であると考えられる。しかし、465 nmの単色光源については光源を入手出来なかつたため、本研究ではその効果を確認するに至らなかつた。

## [参考文献]

- 1) Ed. by The Ceramic Society of Japan (Nippon Seramikkusu Kyokai), Ceramics kougaku handbook, Gihoudou Syuppan (1989) p.1343.
- 2) Ed. by The Ceramic Society of Japan (Nippon Seramikkusu Kyokai), Ceramics Kougaku Handbook, Gihoudou Syuppan (1989) p.1334.
- 3) Hourou Gijyutu Gidebook, Nihon Hourou Kogyokai (1996) pp.244-245.
- 4) JIS R 4201 (1983)
- 5) Hourou Gijyutu Gidebook, Nihon Hourou Kogyokai (1996) pp.118-120.
- 6) Ed. by The Ceramic Society of Japan (Nippon Seramikkusu Kyokai), Ceramics Kougaku Handbook, Gihoudou Syuppan (1989) pp.1355-1357.
- 7) Trigger, Nihon Kogyo Shinbunsha, 3, pp.26-29 (1997)

## 連絡先

前背戸 智 晴      技術開発本部  
                         研究開発部  
                         第1研究室  
TEL 078-992-6525  
FAX 078-992-6504  
E-mail t.maeseto@pantec.co.jp