

グラスライニング(GL)製品の電極用途への適用

Application of Glass Lined Products for Discharge Electrode



技術開発本部 研究開発部
前背戸 智 晴
Tomoharu Maeseto
小倉 正 裕
Masahiro Ogura

グラスライニング (GL) 製品は金属にガラスをライニング (コーティング) した製品である。金属は電気伝導性、熱伝導性の点で優れている。一方ガラスは脆く、電気絶縁性であり熱伝導性も悪い。しかしガラスには表面平滑性、耐食性、誘電性等の特長がある。GL 電極は両者を組み合わせることでガラスと金属の長所を有しており、機械的強度、化学的安定性、誘電特性、冷却性に優れた電極となり、誘電体を使用した無声放電用電極として好適である。本報では実際の製品と適用の可能性のある用途について実験例を上げて紹介する。

Glass lined products have the structure that the glass is lined (coted) on the metal. The metal has good electric conductivity and thermal conductivity. On the other hand, the glass is an insulator and has low thermal conductivity. But the glass has smooth surface, high corrosion resistance, chemical stability, good dielectric properties and so on. The glass lined electrode has good character both metal and glass. So the glass lined electrode is suitable for the application that it utilizes the silent discharge. This report outlines the experimental example of suitable application and products.

Key Words

グラスライニング
放 電 電 極
高 誘 電 率
無 声 放 電
U V ラ ン プ
オ ズ ナ イ ザ ー
トリーターロール

Glass lining
Discharge electrode
High dielectric constant
Silent discharge
UV lamp
Ozonizer
Treater roll

まえがき

グラスライニング (以下GLと呼ぶ) 製品はガラスと金属の複合材料である。従来からガラスの高耐食性と耐付着性が利用され醸造用の貯槽、樹脂重合反応機や酸・アルカリを使用した反応機に使用されている。当社では高耐食性ライニングガラスとしての#9000や耐付着性を改善するための表面処理 (銀イオンを利用したイオン交換処理) 等でユーザのニーズに応えている。

ガラスは耐食性 (耐薬品性) の他にも優れた機能を持っており、ガラス単体ではビーカー等の耐薬品性の要求される用途以外で各種レンズ部品 (透光性)、半導体基板 (絶縁性及び低誘電損失)、ハードディスク基材 (平滑性と機械強度) 等の様々な用途に使用されている。当社のガラス

ライニング製品もまたライニングするガラスに耐食性以外の機能を付与することで様々な用途へ適用できるものと考え、色々な適用用途向けの開発を行っている。本報では電極用途について既に製品化している3つとGL電極の適用の可能性のある適用用途2つについて紹介する。

1. ラン プ

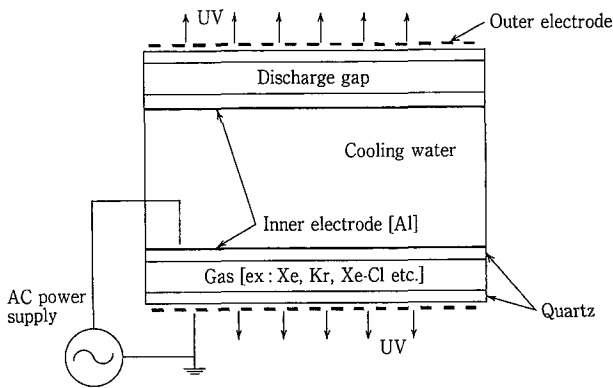
GL電極が適用可能な用途として、無声放電を利用したランプがある。現在は石英ガラスの2重管にガスを封入した第1図のような構造のランプが製品化されている。誘電体として石英ガラスが使用されているが、石英ガラスの誘電率は約4と小さい。ランプとしての効率を左右する放電空間へのエネルギー投入効率を考えると、誘電率の大きな誘電体を利用した方が有利である。

GL電極では母材金属とライニングするガラスの組み合わせを適切に選択することで、ガラスの物性を広範囲に調整することが可能である。今回はGL電極を使用したランプに関して、同志社大学と行った共同研究の結果について紹介する。

1.1 構造

基礎的な実験であるため第2図のようなパイプ型GL電極を2本使用した装置にて実験を行った。装置本体はセラミックス製であり、胴体の両端の端板の取り付け角度が変更出来るようになっている。また、胴体には光学測定用のフランジが設けてある。電極母材には冷却水を通水するため、今回はステンレス鋼を使用している。ロータリポンプで排気後にターボ分子ポンプで高真空とし、所定のガスを封入している。

放電中の電極部分を写真1に示す。



第1図 エキシマランプ構造模式図
Fig. 1 Schematic illustration of eximer lamp

1.2 実験結果

1.2.1 発光波長とスペクトル

第3図にXe, Ar, Krを封入ガスとした場合の発光スペクトルを示す。GL電極を使用した場合でも、このように封入ガスを変えることで異なる波長の光が得られている。²⁾ 封入ガスを選択することで真空紫外光から可視光線まで得ることが可能である。³⁾

1.2.2 ガス圧力と線量

第4図にXeとClの混合ガスを使用した場合の封入ガス圧力と得られた光出力の関係を示す。周波数6kHz、7kVの交流電圧を印加した。XeとClの混合ガスの場合は160 torr付近で最大値を示している。KrとClの混合ガスの場合についても同じであった。ただし、Xe単独の場合はガス圧力と共に光出力が増加した。

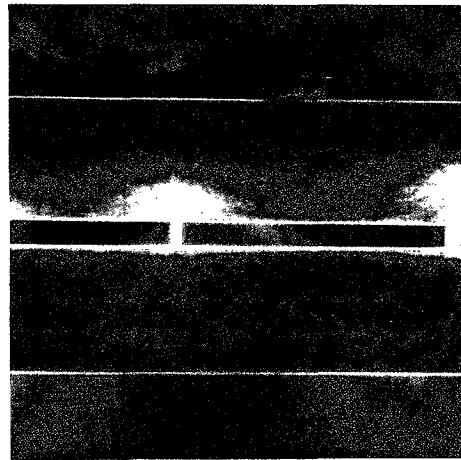
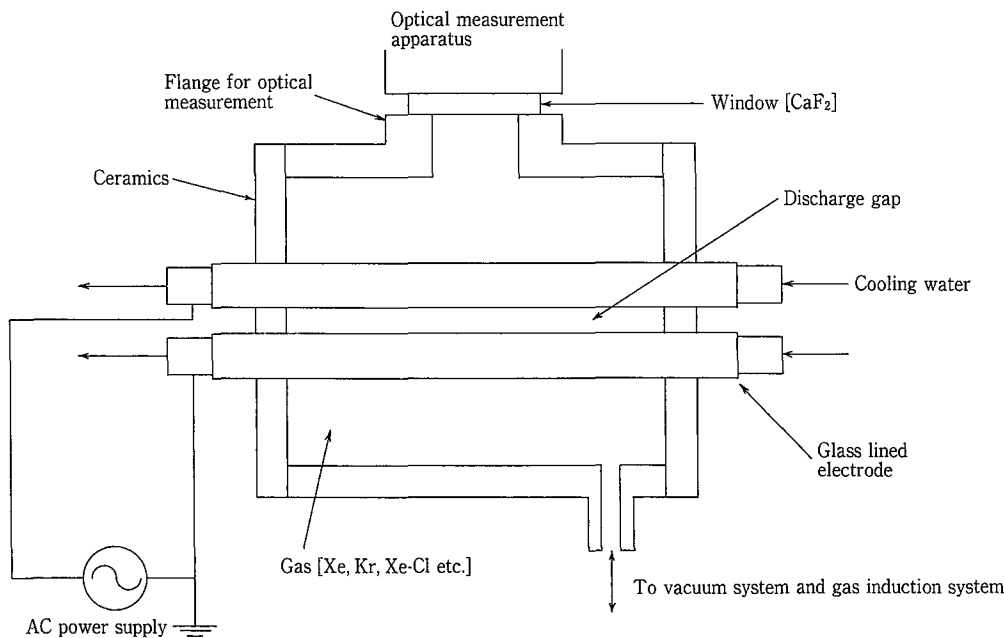
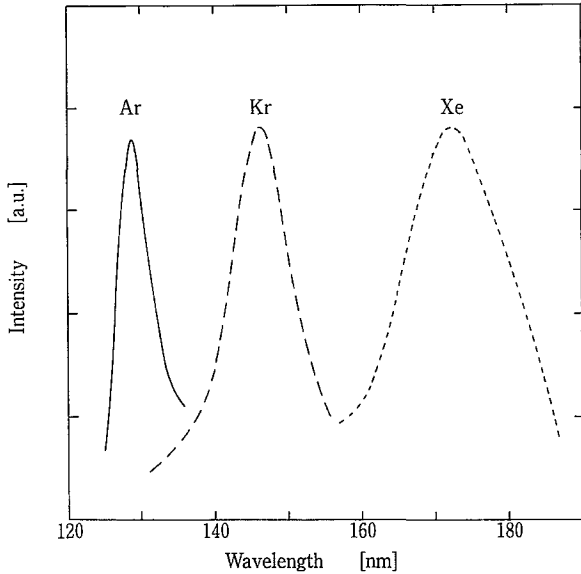


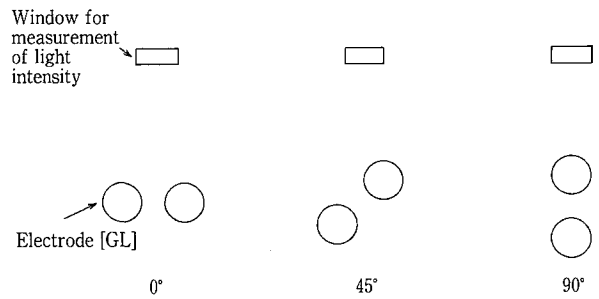
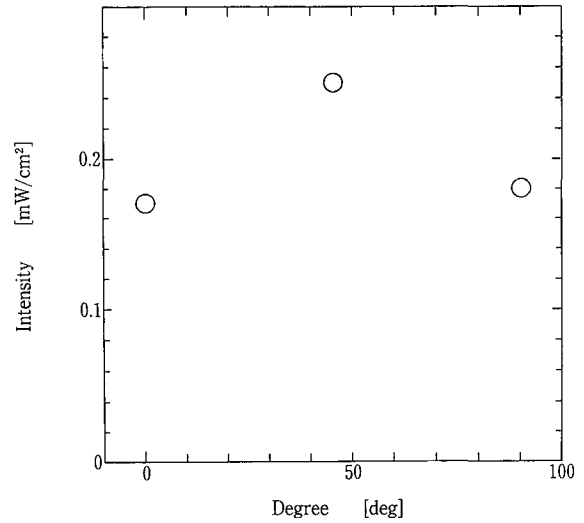
写真1 放電中のGL電極部 (Xeガス 1.1気圧)
Photo.1 Appearance of discharge at GL electrodes (Xe gas at 1.1 atm)



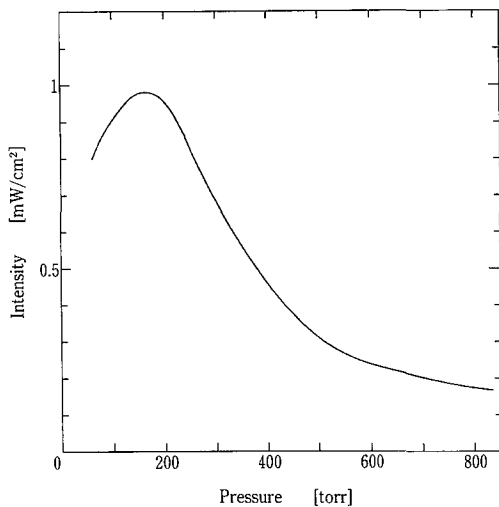
第2図 実験用リアクター構造模式図
Fig. 2 Schematic illustration of experimental reactor



第 3 図 Ar, Kr, Xe を使用した場合の発光スペクトル
Fig. 3 Spectrum of UV source about Ar, Kr, Xe



Relationship between window and inclination of electrodes
第 5 図 電極角度と光出力の関係
Fig. 5 Relationship between inclination of electrodes and UV intensity



第 4 図 ガス圧力と光出力の関係 (0.22% 塩素含有Xeガス使用)
Fig. 4 Relationship between gas pressure and UV intensity (Gas : Xe contents 0.22% Cl₂)

1. 2. 3 電極の周囲の線量分布

この実験装置ではパイプ電極を 2 本平行に並べて放電を発生させている。この場合、電極の周囲で光出力の分布が大きく異なる可能性がある。封入ガスを Xe、圧力が 1.1 atm の場合で、2 本の電極の中心を結ぶ線と直交する位置に光出力測定窓がある場合の角度を 0 度とし、45、90 度と変化させた場合に得られる光出力の変化の例を第 5 図に示す。得られた光出力は 45 度の場合が最も大きく、0 度と 90 度では同程度である。例えば、パイプ電極を並列に並べて面状に照射する場合に 45 度方向が強い方が、平均的な照射には適している。

1. 3 今後の展開

今回紹介したデータでは誘電率の大きな (石英ガラスの約 2 倍) ガラスを使用したことによる効率の検討までは出

来ていないが、誘電損失の増加による無効電力の増加を考慮しても、誘電率が 2 倍になったことによる放電パワーの増加の方が大きいと予想される。

また、今回はパイプ状電極を 2 本平行に配置した電極構造であるが、GL 電極では電極構造によっては 1 つの電極に接地電極と高圧電極の両方を設けることが可能であるため、例えばパイプ状の GL 電極 1 本で放電を発生させて発光させることも可能であり、構造のフレキシビリティがある。

大学にて前述のような GL の特長を考慮した実験を継続していただき、既存品とは異なる特長を有する GL ランプが製品化され、新たな GL 製品の展開となることを期待する。

2. オゾナイザー

オゾナイザーは通常は内面に導電膜を塗布したガラス管をステンレスパイプに挿入し、その空隙間で放電を発生させオゾンを生成している。また GL 製オゾナイザーでは内面 GL のパイプにステンレスパイプを挿入した形で同様に放電を発生させている。⁴⁾ 通常のオゾナイザーと GL 製オゾナイザーでは GL 製オゾナイザーの方が冷却効率が良いという点で差別化を図っているようである。

当社では放電電極用ガラスとして誘電率を通常の GL 用ガラスの約 2 倍にしたガラスを開発した。オゾナイザーにおいてもガラスの誘電率を大きくすることで放電パワーを

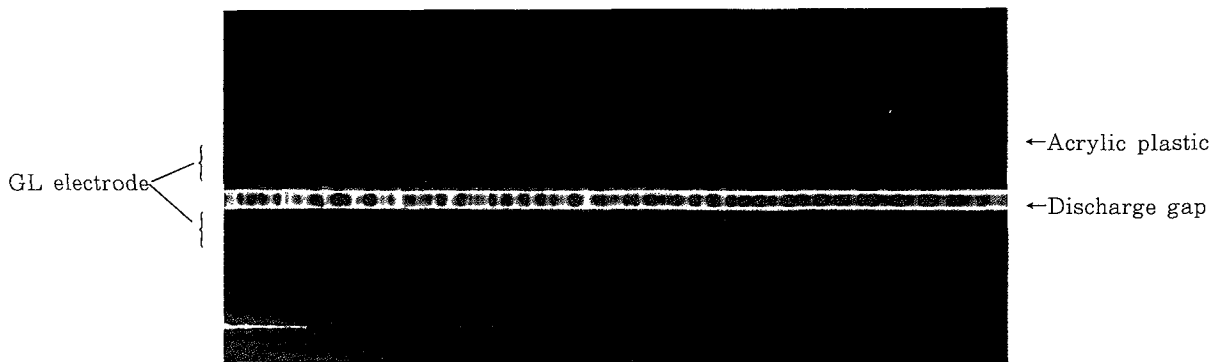
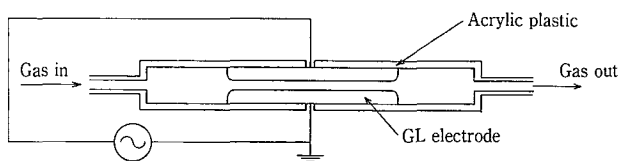


写真 2 GL電極間での放電(大気中)
Photo.2 Appearance of discharge between GL electrodes (Atmosphere: Air)



第 6 図 GL電極を使用したオゾンナイザーの模式図
Fig. 6 Schematic illustration of ozonizer with GL electrodes.

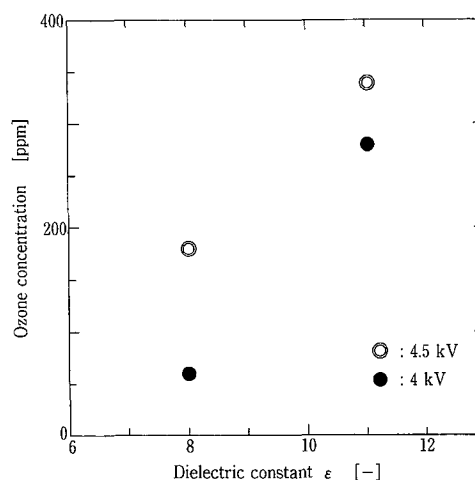
大きくでき、オゾン化効率の改善が期待できる。このガラスと通常のライニング用ガラスを使用した場合での発生オゾン濃度の比較実験を行った結果について紹介する。

2. 1 実験装置

軟鋼上に通常の下引きガラスと上引きガラスをライニングしたサンプルと上引きガラスを高誘電率ガラスに変更したテストピースについて実験を行った。電極は $20 \times 110 \times 6t$ (角部R加工)の母材に1mmのGL厚みで底面の1面を除き全てにライニングを行った。実験用のオゾンナイザーの模式図を第6図に、放電中の電極間の写真を写真2に示す。

2. 2 実験結果

実験はエアポンプにて室温の空気を 20 l/min で送り、電極間ギャップ1mmで5 kHzの高電圧を印可して電極間で放電を発生させオゾンを生成し、出口のオゾン濃度を測定した。測定結果を第7図に示す。横軸に誘電率をとっているが $\epsilon = 8$ が通常の上引きガラスを使用した場合で、 $\epsilon = 11$ が高誘電率ガラスを使用した場合である。予想される通り、誘電率が高い方が得られるオゾン濃度が高い。今回高誘電率ガラスを使用した場合に誘電率が11と低いのは軟鋼にライニングするために誘電率の低い通常の下引きガラスを使用したため、ライニング層としての誘電率が低くなったためである。母材を変更することで下引きガラスを使用せず、このガラスを直接ライニングすることも可能であり、その場合は誘電率は約17となる。今回はごく簡単な実験を行っただけであるが、高誘電率ガラスを使用した場合の方が放電開始電圧が低い傾向が見られた。これはガラス組成の差によるものと考えられる。



第 7 図 発生オゾン濃度と誘電率の関係
Fig. 7 Relationship between ozone concentration and dielectric constant at 4kV and 4.5kV

2. 3 今後の展開

今回簡単な実験にて高誘電率ガラスの優位性を評価した。次は高誘電率ガラス単体でライニングした場合についてオゾン生成実験を行い、オゾン化効率を評価して高誘電率ガラスの性能を明確にする予定である。

今回使用したGL用高誘電率ガラスはオゾンナイザーも対象となるが、その他の電極用途においても同様に有利となる場合が多いと考えられる。今後各種適用用途において実験を行い評価したいと考えている。

3. トリーターロール

当社で販売しているトリーターロール⁵⁾とはガラスライニング製のコロナ処理用受ロールのことである。従来品はロールコーティング材として樹脂、ゴムが使用されており表面硬度、耐熱性、耐オゾン性の点で問題がある。しかし、ガラスライニング製の場合はガラスの優れた性質のために全く問題とならない。写真3に製作されたトリーターロールを示す。

3. 1 優れた耐熱性、耐オゾン性

ガラスライニング用のガラスは化学工業界で高温の腐食

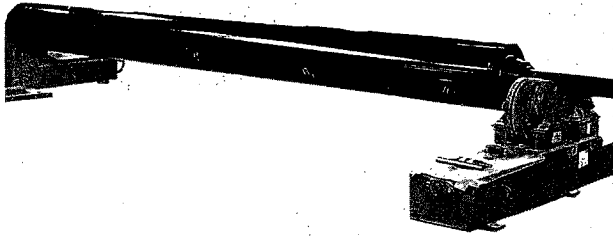


写真 3 トリーターロールの外観
Photo.3 Appearance of treater roll

雰囲気でも使用されており、また熱衝撃性も優れている。コロナ放電では放電による温度上昇があり、樹脂、ゴム等では焼ける（溶融する）というトラブルが発生することがある。しかし、ガラスはその優れた耐熱性のために何らかのトラブルでロールの回転が停止した場合でも、数10分間程度ではガラスが溶融するような問題は発生しない。

ガラスはフッ酸、強アルカリを除くほとんどの薬品に対して安定である。コロナ放電の場合は放電により空気中の酸素からオゾンが生成される。オゾンは強酸化性であるがガラスは優れた化学安定性のため全く影響を受けない。また、ロール表面に付着物が発生した場合、樹脂やゴムロールでは付着物の除去がしにくい（機械的強度、耐溶剤性、耐酸性が弱い）、ガラスの場合は溶剤や酸による洗浄が可能である。

3.2 電気特性

トリーターロールの場合、ガラス厚みは1.5 mmであり40 kV/mmと高い耐電圧強度をもっている。また誘電率は8と高く、樹脂やゴムロールと比べより低い出力で十分な処理が得られる。トリーターロールには高温で使用されても誘電率の変化がほとんど無いように設計されたガラスが使用されており、安定な処理が可能である。

3.3 経済性

トリーターロールの価格は樹脂、ゴムロールより高価であるが、樹脂、ゴムロールの寿命に比べトリーターロールの寿命は数倍長く（数年）、またメンテナンス性の良さ、優れた電気性能等を考慮に入れると経済的なロールといえる。

4. pH 電極

反応槽内にて pH 測定を行うには、通常のガラス膜電極に保護管を付けてリアクタ内に設置して測定する方法がある。しかし圧力変動による破損や汚れが問題となる。

当社で販売しているガラスライニング製 pH センサー[®]は、高い耐食性を有した測定電極用ガラスが母材金属上にライニングされているため機械的強度が優れており、高速流体や高粘性及び固形物を含んだ液体を含有した反応槽にも直接設置し pH 設定が行える。

4.1 構造

第8図に pH センサーの構造の模式図を示す。pH ガラスは GL 面上にコーティングされている銀導体の上にライニングされている。pH ガラス上で発生した電位は銀導体に接続されライニングガラス層中に埋め込まれている導体により外部へ取り出される。比較電極の内部液にはプロセス側より若干高い圧力がかけられており、ガラスディスクが焼きばめされているダイヤフラムからわずかに流出するようになっている。従ってダイヤフラム部でのつまり等による測定誤差が発生しにくい構造となっている。

4.2 性能

1) 起電力特性

理論値の 59.15 mV/pH (at 25°C) に対して 55mV/pH (at 25 °C) 以上を保証することができる。この数値は一般に使用される理化学機器の pH 計（ガラス膜電極）と同程度である。

起電力特性が直線性を有する pH 範囲は pH 0 ~ 10 であり、pH10 以上では通常のガラス膜電極と同じくアルカリ誤差が発生し、直線性が失われる。温度変化についてもガラス膜電極と同程度有るが、センサー内部に測液体を設置して自動補償出来るようになっている。

2) 耐食性

pH ガラスの耐食性は通常の化工機用のガラスより劣るため、pH ガラスの耐食性によってセンサーの寿命が決定される。センサーの保証期間は 0.1 mm/year 以内での使用に対しては 24 時間連続使用で 1 年間としているが、実際の寿命はこの数倍である。

3) 機械的強度

機械的強度はガラスライニング製であるため通常のバフ等と同等の高い機械的強度を有している。

4) 熱的特性

内部液の凍結・沸騰のため、通常の使用温度範囲は 0 ~ 140 °C である。熱衝撃性については当社標準ガラス同様に $\Delta T = 130$ °C まで許容される。

5) 応答性

pH 0 から pH10 への pH の急激な変化に対しても 90% 応答時間は約 3 秒以内であり、最終値でも 5 ~ 60 秒で指示される。

4.3 今後の展開

現在は pH センサー以外に温度センサー、レベルセンサー、警報センサーを販売している。今後は pH（水素イオン濃度）以外のイオン濃度も測定可能なセンサーを商品化したと考えている。

5. 放電電極

不活性ガス雰囲気中でグロー放電や無声放電を発生させ、不活性ガスと共に表面処理のために含ませている微量の反応性ガスにより被処理品の表面処理を行う装置に当社の GL 電極が採用されている。

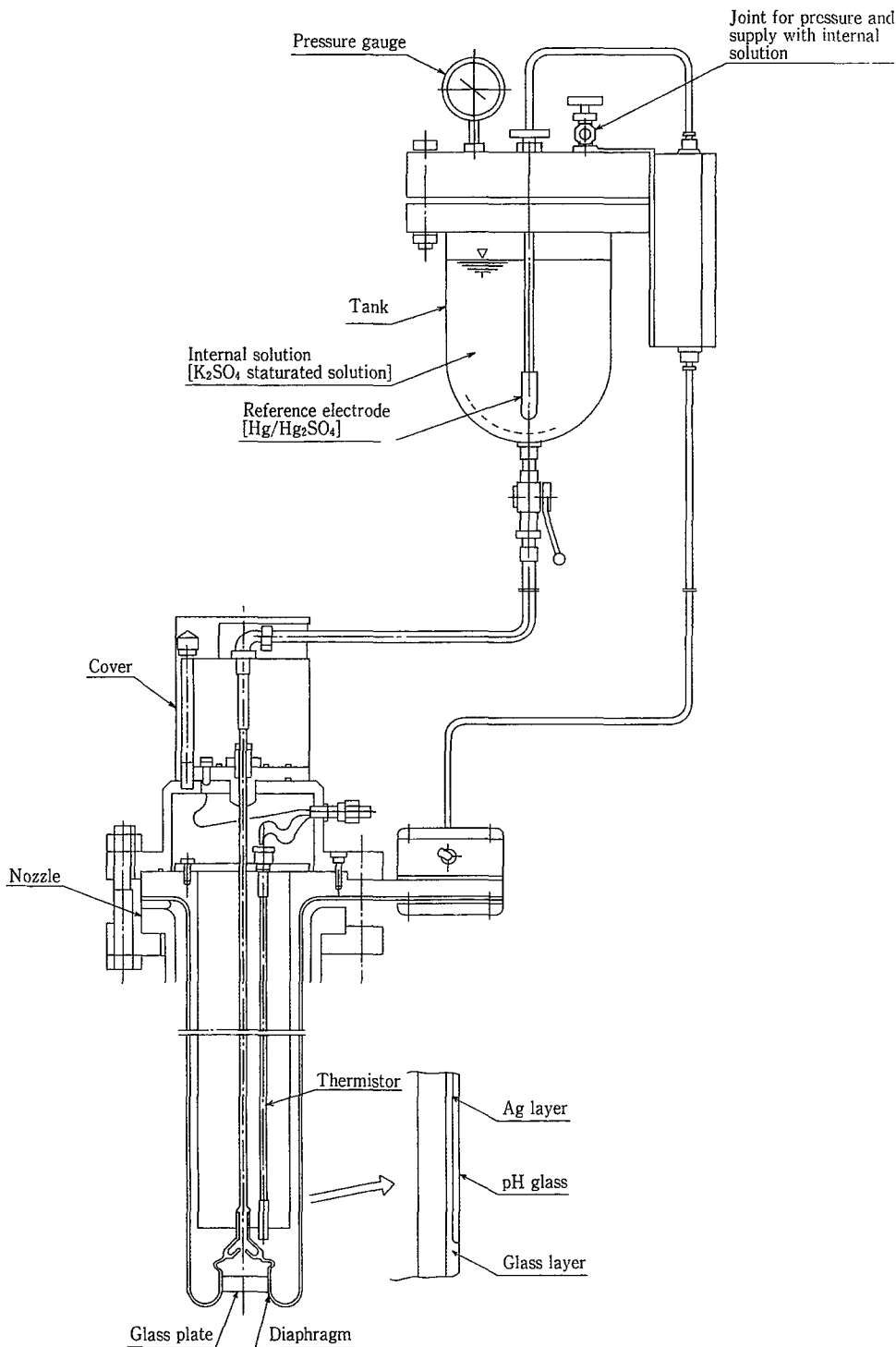
採用された理由は

① 冷却可能な構造。

放電により温度上昇が発生するため、冷却は必要不可欠である。

② 良いグロー放電安定性。

グロー放電でなく火花のような糸状の放電が多数発



第 8 図 GL 製 pH センサーの構造図
 Fig. 8 Schematic illustration of structure of pH sensor

生すると処理品へダメージを与えることがあるためグロー放電の安定性が要求される。

③ 高い放電出力

グロー放電の安定性が良く、高い放電出力が得られる。通常グロー放電の安定性が良い材料では誘電率が小さく大きな放電出力が得られない。

④ 良い表面平滑性

GL 電極の表面はガラスの表面であり、非常に平滑である。したがって、被処理品が接触しても傷がつくことがない。

⑤ 高い機械的強度

GL 電極はガラスと母材金属が融着しているため非

常に高い機械強度を持っており、装置への脱着の際のハンドリングが容易である。

この装置では冒頭に述べたように GL 電極の良い点がすべて要求されており、当社の GL 電極がその要求をすべて満たしたため採用されている。

本電極の最も重要な点はグロー放電安定性を保ちつつ高い放電出力を維持する点であったが、当社の長年の GL 製作上のノウハウとガラスの成分設計により解決した。

む す び

本報では GL 電極の実験例と適用例（製品）について紹介してきた。

当社は技術研究所において種々の適用用途に関して、ユーザ毎のニーズにあった製品となるようユーザ個別に試作開発も行っている。実際に製品化されたものも多数あり、そういった場合は通常は秘密保守契約を結んで開発を行っている。今回の電極用途においても、そういう事例がいくつ

かあるが契約上の問題のため残念ながら細部まで紹介することが出来なかった。

これからもガラスの優れた特性を生かした GL 製品を開発すべく努力を続けると共に、個々のユーザからのニーズに応えられるきめ細やかな開発も続けて行きたいと考えている。

[参考文献]

- 1) 松野ら：第54回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 No.1, (1993)
- 2) U. Kogelschatz : 放電研究, Vol. 137, (1992), 23-36
- 3) 光技術コンタクト, Vol. 32, No. 2, (1991)
- 4) 北出ら：富士時報, Vol. 59, No. 4, (1986), 321-324
- 5) 神鋼ファウドラ－・ニュース, Vol. 23, No. 1, (1979), P. 1
- 6) 神鋼ファウドラ－・ニュース, Vol. 23, No. 3・4, (1979), P. 1

連 絡 先

前背戸 智 晴	技術開発本部 研究開発部	小 倉 正 裕	技術開発本部 研究開発部
	TEL 078 - 992 - 6525		TEL 078 - 992 - 6525
	FAX 078 - 992 - 6504		FAX 078 - 992 - 6504
	E-mail t. maeseto@pantec. co. jp		E-mail m. ogura@pantec. co. jp