

屈折計法を用いた珐瑯の表面応力の非破壊的測定

岸 井 貫・堀 辻 剛*

(東京芝浦電気(株)総合研究所
* 神鋼ファウドラ(株)

珐瑯表面に高屈折率ガラスプリズムをあてがい、アッペの屈折計を形成する。一方、ガスレーザービームを集束して珐瑯層内に入射させ、層内で生じた散乱光を光源として表面の複屈折を測り、表面応力を測定した。鋼板エナメルに適用したところ、材料特性からの推算値、破壊的試験、模型実験による値と、同一水準の値が得られた。

この方法は、表面の凹凸がひどい場合、乳濁が極端に強い場合、多量の泡、充てん材、結晶相などのために透光性の悪い場合、などには適用できない。
(1980年2月22日受付)

Non-destructive Surface Stress Measurement of Enamelled Wares by Refractometry

Toru KISHII and Takeshi HORITSUJI*

(Toshiba Research and Development Center, Toshiba Corp.
Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi 210
* Products Development Div., Shinko-Pfaudler Co., Ltd.)

High index glass prisms were set at enamel surface to form an Abbe refractometer. Focused gas laser beam was injected into the enamel layer. Surface birefringence was measured by using scattered light as a light source.

Surface stress was calculated from the birefringence. The method was applied to enamels on soft steel plates. Stress values of 8~19 kg·mm⁻² were obtained, which were in the same level with values derived from material constants and by destructive or model experiments.
[Received February 22, 1980]

Key-words : Photoelasticity, Surface coating, Enamels, Surface stress, Non-destructive testing, Thermal expansion, Glass-to-metal sealing

1. 実験の目的

珐瑯は、食器、厨房器具、衛生用品、美術装飾品、化学プラント用品などに広く利用されている。これらは金属基体にガラス質コーティングを施したものである。基体とコーティングとの熱膨張特性の相互関係によって、コーティングはその面に平行な方向の応力を持ちうる。張力がある時には、クラックを生じやすく、製造歩留まりが低くなり、製品は機械的にも化学的にも弱い。過大な圧縮力は、自発的なはがれを起こしやすく、製造歩留まりも悪い。したがって、適度の圧縮力が望ましいとされている。

珐瑯器の表面応力を非破壊的に測る方法は、今までない。従来の方法は、破壊的試験であるか、あるいは模型

を用いた間接推定法である¹⁾。これらは試験に時間と費用がかかるし、適用範囲や信頼性に限度がある。したがって非破壊的な方法があれば、工業的な品質、工程管理に有用だと考えられる。

著者は強化ガラスの表面応力を非破壊的に測る一連の方法と装置を開発し、それぞれ公表してきた。すなわち、

(A) 化学強化ガラスの表面層が高屈折率であり、光ウェーブガイド効果を示すことを利用して、表面応力を測定する²⁾。

(B) 板ガラスは表面に平行に層状に分布する屈折率不均一を持っており、その屈折率極大部が光ウェーブガイド効果を示すことを利用して、熱的強化品の表面応力を測定する³⁾。

(C) フロート法板ガラスのスズ進入面の表面層が高屈折率であり、光ウェーブガイド効果を示すことを利用して、熱的強化品の表面応力を測定する⁹⁾。

(D) 光学ガラスのように均質なものは、光ウェーブガイド効果を示さないが、その代わりに、表面に臨界屈折光を励起できることを利用して、熱的強化製品の表面応力を測定する⁹⁾。

これらの方法のうち幾つかは、工業的に広く活用されている。

強化ガラスに比べて珪瑯は、応力発生の原因が違い、表面の高屈折率層も、表面に平行に分布する不均質もない一方で、全体としてはガラスよりはるかに不均質であり、また表面が幾何学的に整った形でもない。したがって上記の方法はいずれも適用できないので、新しい方法を工夫する必要があった。

2. 測定の原理と装置

この方法の主要な点は次のとおりである (図 1)。

- (1) 珪瑯の表面に高屈折率のガラスプリズム OP を置き、望遠鏡 T とともに、アッペの屈折計を構成する。
- (2) コーティング層 E 内に He-Ne ガスレーザー光 B を集束して注入し、内部で散乱光を発生させる。
- (3) 散乱光を光源として表面の屈折率を測る。
- (4) 表面に応力があると、光弾性効果のために、表面に平行、及び垂直に振動する二つの直線偏光の間で、表面の屈折率が違う。この差は応力に比例する。

装置の定数は、図 1 の説明に記されている。

入射プリズム (IP), 射出プリズム (OP) と珪瑯表面との間には、高屈折率浸液 I (CH_2I_2 , 屈折率 $n=1.73$) を滴らして、光学的に接触させる。

集束された 1 mW He-Ne ガスレーザービーム B が、

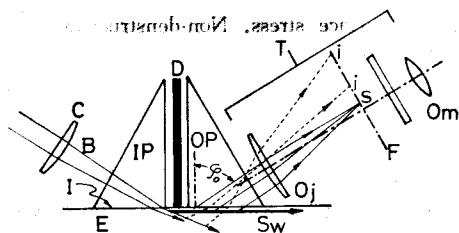


Fig. 1. Principle of measurement.

E: Enamel layer, B: 1 mW He-Ne laser beam, C: Condenser lens (focal length $f=100$ mm), IP: Input prism (refractive index $n=1.75$), OP: Output prism ($n=1.75$), D: Diaphragm, Oj: Objective lens of telescope ($f=600$ mm), F: Focal plane of Oj, Sw: Scattered ray which propagates along enamel surface, S: Arrival point of rays refracted from Sw, i: Arrival points of rays scattered inside, A: Rotatable analyzer, Om: Ocular micrometer.

入射プリズム IP を経てコーティング層 E 内へ注入され、層内の不均質によって散乱される。

散乱光のうち、表面付近を、表面に平行に進む光 S_w は射出プリズムによって取り出される。その屈折角 ϕ_0 は、臨界角に相当し、

$$\sin \phi_0 = \frac{\text{コーティング層表面の屈折率}}{\text{射出プリズム OP の屈折率}}$$

によって決まる。取り出された光は、望遠鏡 T の対物レンズ Oj によって、その焦点面 F 上の 1 点 S に集束される。

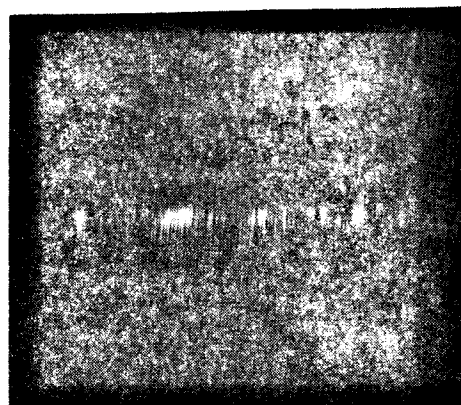
他の散乱光は、焦点面上で S より上方の点 i, i, \dots に投影される。したがって S は、焦点面上の明暗の境界になる。これはアッペの屈折計の場合と同じである。

コーティングが応力のために複屈折性になっていれば、S の位置は二つの直線偏光の間で違う。この差は、偏光板 (検光子) A を使って接眼マイクロメーター Om 内で測ることができ、応力に比例する。

コーティングは一般に均質ではないし、また表面も幾何学的に整った形でないから、明暗の境界は鋭い単一の線ではない (図 2 (a))。しかし、入射レーザー光の干渉



(a)



(b)

Fig. 2. Patterns obtained by (a) high and (b) low diffusivity samples.

性が良いため、視野内には干渉斑模様が生じているので、境界に近い光斑を選んで、境界線のかわりに使うことができる。

コーティングの均質性が比較的良好いと、表面での散乱光だけが相対的に強いので、図1のSの位置には、明暗の境界のかわりに、ぼけた縞が現れる(図2(b))。この縞も境界線のかわりに使うことができる。

入射レーザー光と望遠鏡とは、入射プリズム/珪瑯界面と、珪瑯/射出プリズム界面とでの光の経路が臨界屈折角に近くなるように構成する。

応力計としての感度は、上引き釉の屈折率と光弾性定数、装置の材料定数と構造とから、幾何光学的に計算できる²⁾。上引き釉の屈折率 1.55, 光弾性定数 $2.8 \text{ (nm} \cdot \text{cm}^{-1}) / (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})$, 射出プリズムの屈折率 1.75, 対物レンズの焦点距離 60 cm とすると焦点面上の距離 1 mm → 表面応力 $28 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ の割合になる。

この方法は、原理的には光弾性を用いているので、次の場合には適用できない。

- (1) コーティングの乳濁が極端に強い時。
- (2) コーティング中の泡、結晶質などの体積率が特に多い時。
- (3) 表面の凹凸がひどい時。

これに対して、光が通過する距離が 1 mm 以下なので、コーティング層のイオン着色はかなり濃くても、測定はできる。

(4) 応力を正しく求めるには、コーティングの光弾性定数を別の実験で測っておく必要がある。

測定誤差としては、観察する光斑の選択、大きさのある光斑の移動量の測定などには個人誤差が入りやすく、また測定対象自体も不均質なので、ばらつきがありうる。定量的な検討はしていないが、測定者が慣れてきた場合で、 $\pm 3 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ と見られる。これは接眼測微計内のレチクル(目盛板)上の距離 $\pm 0.1 \text{ mm}$ 相当である。

3. 珪瑯表面の応力分布

一般論を簡単に記す。大気圧は静水圧的に働くので、除外して考える。コーティング層表面は自由表面なので、これに垂直な方向の応力は0である。したがって、表面の応力は面に平行なものだけである。三つの主応力軸のうち、一つは面に直角であり、したがって他の二つは面内にあり、かつ互いに直交する。

本報の方法では、光の進行方向に直角な方向の応力効果だけが測られる。しかし、これらの応力のうち、面に垂直なものも0であるから、結局、面に平行で光の進行方向に直角な応力だけが測られる。

本報の方法は表面の応力を与えるが、厚さ方向の応力分布については、何らの情報も与えない。

4. 試料

表1に、測定した試料を示した。基板はすべて軟鋼 SS41 であった。

Table 1. Samples.

Sample	Substrate thickness mm	Coating			Size cm
		Ground coat	Cover coat	Thickness mm	
A-L	3.5	G/C-01 [§]	C/C-01 [§]	1.7	12x15
A-11	5.5		C/C-01 [§]	1.9	8x8
B-09	5.5		CC-02 [‡]	1.9	8x8
B-14	5.5		†	1.9	8x8
C-03	5.5		C/C-01	1.9	8x8

Substrates: soft steel SS41
 † : commercial soda lime glass
 § : designation by Shinkō-Pfaudler Co.

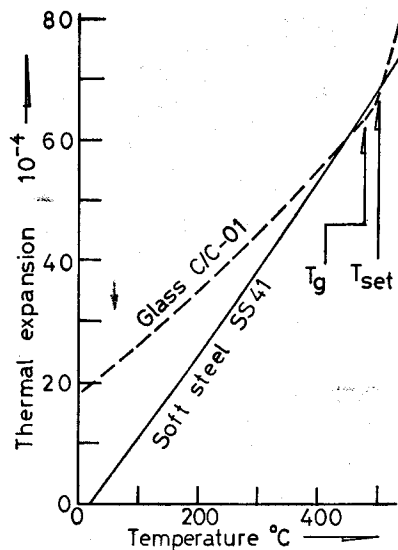


Fig. 3. Schema showing thermal expansion relation between enamel glass (thermal expansion coefficient $\alpha = 9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, glass transition temperature $T_g = 480^\circ\text{C}$) and soft steel ($\alpha = 14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). T_{set} shows equivalent setting point.

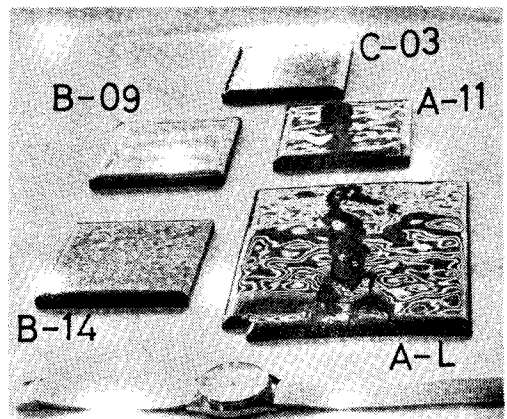
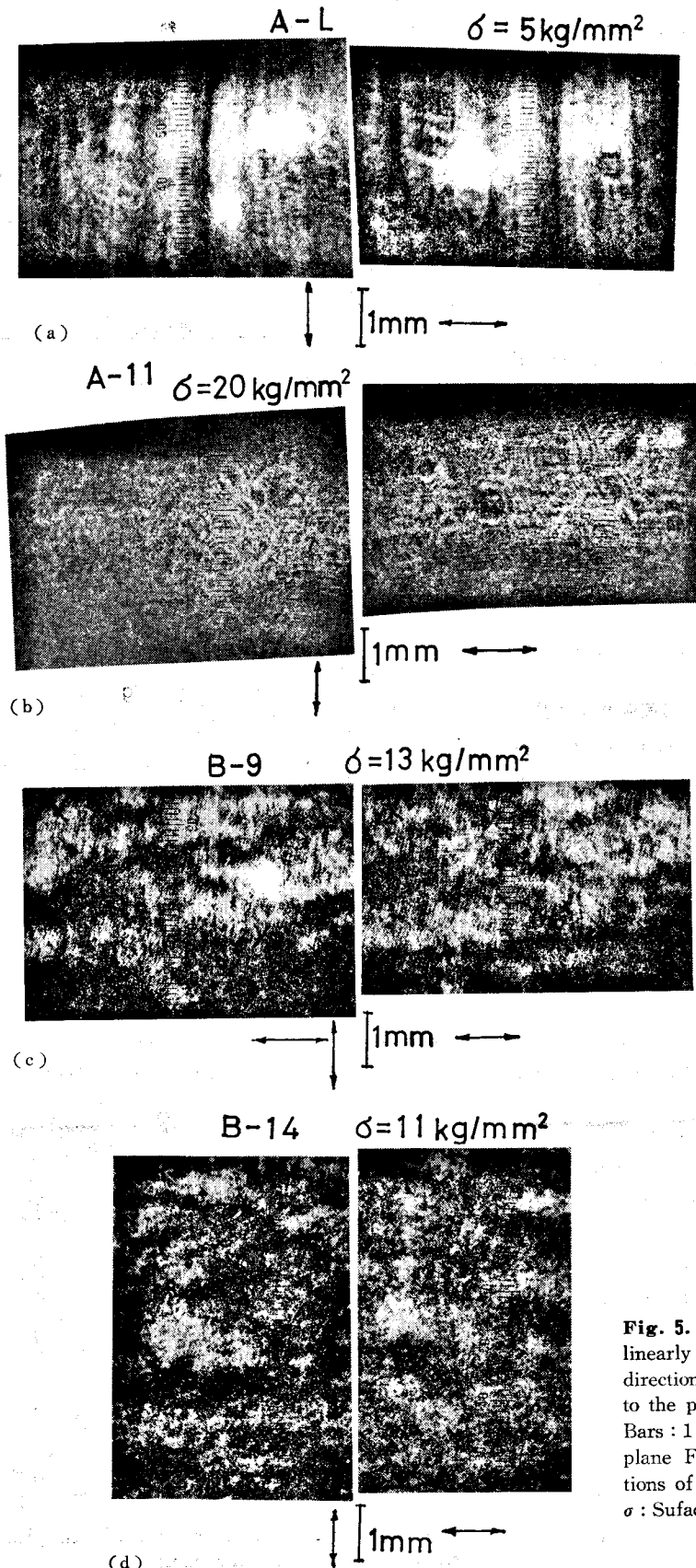


Fig. 4. Mirror reflection of a blind by samples showing surface gloss and flatness.



A : コバルトで着色され、比較的均質で光散乱性の少ない上引き釉をかけたものである。基板と上引き釉の熱膨張特性を図3に記した。図3は、固着温度が上引き釉のガラス転移点よりわずか高いとして、膨張曲線を組み合わせたものである。常温で 20×10^{-4} くらいの膨張差があると推測された。これがすべて上引き釉層の2軸圧縮応力に変換されたとすれば、釉薬層のヤング率を $8000 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 、ポアソン比0.25として、 $20 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ の応力が予想される。鋼板の弾性変形、珪璃全体としての反り、あるいは下引き釉の緩衝作用があると、応力はこれより小さくなる。

B : 上引き釉は着色剤を含まない。かなりの光散乱性があった。

C : 試料Aと同じ構成だが、焼成条件によって表面の凹凸がひどく焼き上がった。

図4は、表面の形を定性的に示すために、鏡面反射を観察した状況である。

試料Aの組み合わせに対して、従来法では次のように応力が推算されていた。

(a) チップ・リムーバル (chip removal) 法

Fig. 5. Comparison of patterns by linearly polarized lights vibrating in directions parallel with and vertical to the plane of incidence. Bars: 1mm distance on the focal plane F, Arrows: Vibration directions of linearly polarized lights, σ : Surface stress.

釉薬表面にストレン・ゲージを貼り、その周囲の釉薬を削り取り、応力を解放させる。解放前の応力の推算値は $14.0\sim 16.8\text{ kg/mm}^2$ であった。

(b) バイメタル法

短冊状の試験片を加熱し、常温及びガラス転移点以上の高温の間でのたわみの変化から応力を推算する。 12.8 kg/mm^2 であった。

(c) リング・ギャップ (ring gap) 法

軟鋼リングの内面に施釉し、リングの一部を切断した時のリングの開き方から推算する。 15.8 kg/mm^2 であった。

5. 観察結果

図5が観察結果である。A試料はぼけた線状の光斑を、B試料は多数の小光斑から成る模様を示した。

A-11は、膨張差からの推算値や、従来の方法による値と同水準の値を示した。A-Lはこれより小さい応力

を示したが、鋼板が薄くて反りが顕著だという事実と考え合わせると、これは当然である。

B試料の値もA試料のそれと同程度の値であった。

6. 結 び

珪瑯の表面応力を非破壊的に測る方法を考案し、半定量的な測定ができることを認めた。測定結果は、材料の特性値から推算した応力、及び破壊的、模型的試験による推算値と同じ水準のものであった。これは、測定法が、精度は別として、原理的には正しいということを裏付けているように見える。

文 献

- 1) 田代 仁, 窯協, 72, C820 (1964).
- 2) 岸井 貫, 窯協, 87, 119 (1979).
- 3) T. Kishii, *Opt. Lasers Tech.*, 11, 197 (1979).
- 4) T. Kishii, *ibid.*, 11, 259 (1979).
- 5) T. Kishii, *ibid.*, 12, 99 (1980).