

珐瑯（グラスライニング）

（1866年～現在）

Key-words：グラスライニング、珐瑯、釉薬、ガラス、耐食性

注1 銅、金等の素地金属上に釉薬をのせ、高温で焼成し融着させて装飾した工芸品。

注2 Good Manufacturing Practiceの略。品質の良い製品を製造するための製造時の管理、遵守事項といった必要要件をまとめたもの。

珐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、工業製品としては、耐酸珐瑯を経てグラスライニング（Glass Lining）製品が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もつガラスと高い機械強度をもつ金属の複合材料であり、高温で軟化溶解させたガラスで金属を被覆する方法により製造される。厳しい環境で使用され高い耐食性が要求されるグラスライニングは JIS でも珐瑯とは区別され、醸造分野では金属イオンの溶出による製品香味変質の問題のないグラスライニングが広く利用されてきた。また、高い耐食性が要求される石油化学分野や、高い洗浄性や金属イオンのコンタミネーションレスが要求される医薬分野等ではグラスライニング機器は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

珐瑯：台所用品、浴槽、建材、看板等

グラスライニング：石油化学、医薬、食品分野などの製造装置、醸造分野での貯槽、電気部品（放電電極）等

2. 背景

珐瑯の歴史は古く紀元前にエジプトで七宝^{注1}に類似したものが造られ、19世紀初めには鉄が素地として使用され、日本では1866年に桑名で鋳物の珐瑯が始まったと言われている。その後、明治中期頃から鉄を素地とした珐瑯が製造され、台所用品として生産が増大した（図1は珐瑯鉄器製品写真）。現在でも台所用品（食器類、シンク等）、浴槽、建材等の製品が広く利用されている^{1, 2, 3, 4, 5}。

一方、工業製品であるグラスライニングは珐瑯、耐酸珐瑯を経て完成した技術である。1921年には大阪工業試験所（現産業技術総合研究所）で耐酸珐瑯の研

究が開始され、1923年には化学用珐瑯機器の生産が開始された。そして、1954年には米国のグラスライニング機器メーカーと国内企業の合弁会社が設立され、生産が開始されている。その後、戦後の産業発展とともにグラスライニングは発展してきた^{3, 4, 5}。

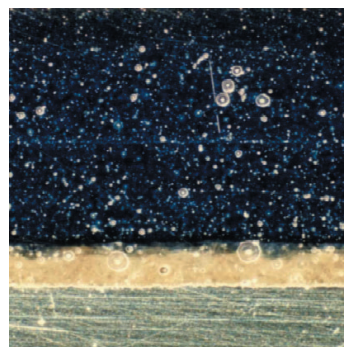
グラスライニングは耐酸珐瑯を凌駕する高い耐食性をもち戦後の石油化学工業の成長とともに同分野での製造機器として広く利用されてきている。また、優れた洗浄性や耐付着性等の特性もあり、近年では医薬分野の成長とともに広く利用されてきている（GMP^{注2}対応の各種製品も上市されている）。変わった用途としては誘電体バリア放電用の放電電極としても利用されている。

3. 製造方法

グラスライニングは母材金属との密着を担う下引きガラス層と耐食性等の機能を発揮する上引きガラス層から構成される。図2にグラスライニング層の断面写



図1 珐瑯鉄器製品（1940年代）



上引きガラス層

下引きガラス層

母材金属

図2 グラスライニング層断面写真

下引きガラス層の厚さは0.2mm程度。ガラス層の厚さは1.2～1.5mm程度（客先仕様による）。下引きガラス層で茶色に変色している部分は焼成により母材金属の鉄イオンが拡散している。

真を示す。ガラスライニングの製造工程としては、機器の製缶を行い、プラスト工程で金属表面のスケール等を除去した後、まず下引きガラスを施工する。ガラスの施工は釉薬^{注3}をスプレーで吹き付け施工（施釉作業）し、乾燥後ガラスが軟化熔融する温度（800～900℃）で焼成を行う。その後、上引きガラスを同様に施釉、焼成する。上引きガラスは客先仕様のガラス厚みが得られるまで複数回施釉、焼成を繰り返した後、目視検査、高電圧ピンホール検査などを実施し完成させる。図3に焼成直後の製品写真を示す。ガラスライニング層には、母材金属とガラスの熱膨張係数の違いから焼成後には一般的に200MPa程度の残留圧縮応力が生じる。ガラスライニングのガラスが高い機械的強度と熱衝撃性を保有している理由は、この大きな圧縮応力が残留しているためである。

4. 代表的な製品種類と特徴

①醸造用タンク

ガラスは不活性であり金属イオンの溶出がほとんどないため内容物の品質、香味等への影響がなく、また、ガラスライニング面はステンレスに比べて接触角は著しく小さく、水に対して非常に濡れ易くなっているため内容物が付着しにくく洗浄が容易であることから、清酒、梅酒、ワイン等の醸造用タンクとして利用されている。図4の左は1950年代の醸造用タンク、右は同時期に造られた能画「狸々」を描いた絵付けタンクである（半世紀を過ぎた今も岐阜県の蔵元にて大切に保管）⁵⁾。

②反応機

高い耐食性が要求される石油化学分野での反応機としてはもちろんのこと、医薬品、ファインケミカルといった洗浄性や金属イオンのコンタミネーションを嫌う分野においても利用が増えている。医薬分野ではGMP対応のガラスライニング機器も各種上市され、市場の要求に対応している。図5にGMP対応GL製反応機模式図を示す。また、半導体関係では極めて厳しい金属イオン溶出抑制が求められており、ガラス面からの金属イオンの溶出を抑制する表面処理技術やNaイオン溶出を低減させたガラスが開発されている。

③熱交換機

貯槽や反応機と同じく、耐食性が必要とされる液体や金属イオンのコンタミネーション等を嫌う液体の熱交換にもガラスライニング製品が利用されている。多管式熱交換器、多重管式熱交換器等が上市さ

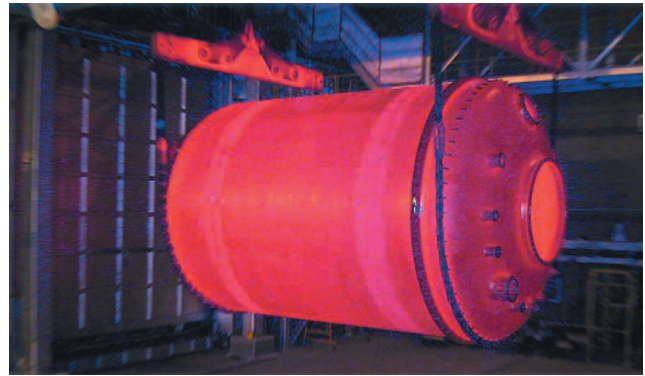


図3 焼成炉から搬出されている製品

治具で横吊りして焼成。

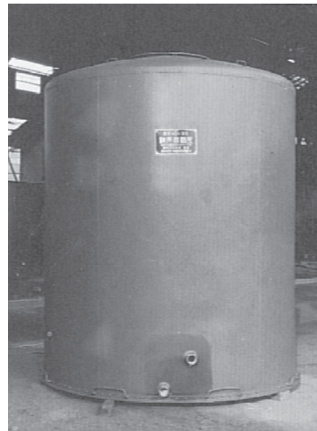


図4 醸造用タンク（1950年代）

左：通常の酒タンク。右：極彩色の絵付け（能画「狸々」）がされた酒タンク（6,000L）。

れている（図6参照）。

④医薬用ガラス

通常のガラスライニング製品に使用されるガラスの色相は紺もしくは白色が多く使用される。特に医薬分野では白色系製品の製造が多く、紺色を施工した反応機内部は暗く見づらく、また、白色のガラスでは内容物の付着が識別しづらいことから、色相を明るく見やすいライトブルーとし、かつ、ガラス面をより平滑とすることで製品付着が少なく優れた耐水性を有するガラスも上市されている。図7にライトブルーのガラスを内面に施工したガラスライニング製品を示す。

⑤乾燥機

粉体の乾燥用途においても耐薬品性、耐付着性に優れたガラスライニング製品が利用されており、医

注3 釉薬は一般的にはガラス、粘土等の添加物と水を混合して粉碎しスラリー状にしたもので、素地上に掛け高温での焼成後にガラス被膜となる。

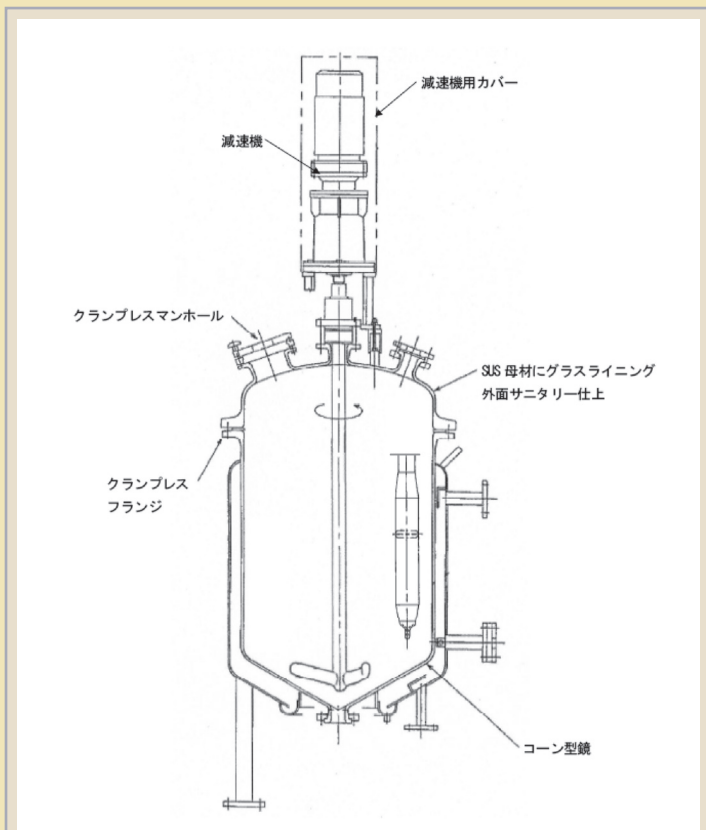


図5 GMP 対応ガラスライニング製反応機模式図

クランプレス、SUS サニタリー仕様等による良洗浄性、コーン型鏡による良排出性等で GMP 要求仕様に対応。

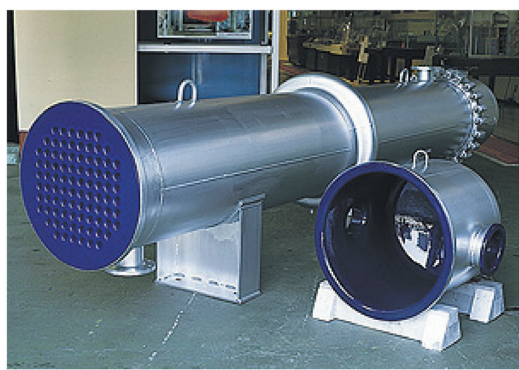


図6 グラスライニング製多管式熱交換器

紺色の部分がガラスライニング部分（腐食性液体の接液部）。



図7 ライトブルーのガラスを内面に施工した医薬分野に適したガラスライニング製品。

薬分野ではコニカルドライヤーが多く利用されている。粉体の乾燥時には静電気が発生し乾燥後の製品の搬出が困難となることから、最近では静電気発生を抑制するために導電性ガラスを適用した製品の採用が増加している。導電性ガラスについては溶剤を利用して製品を製造する反応機においても静電気発生抑制のために採用されることが増えている。

⑥放電電極

ガラスの誘電体としての特性を利用しコロナ放電電極（トリーターロール）、レーザー電極、オゾナイゼ電極等として使用されている。図8にコロナ放電による表面処理装置用の外形約400mm、長さ約3,000mmの大型トリーターロールを示す。

5. 将来展望

戦前戦後には多くの瑠璃メーカーが存在した。しかし、現在ではガラスライニングメーカーとしては国内に数社（大手は3社）になっているが、各社ともに技術開発、さらなる品質向上に努めている。今後も各メーカーにおいてガラスライニング技術を発展させ、新たな市場の開拓も行っていくことでガラスライニング技

術の発展とグラスライニング製品を利用頂いている産業界の発展に業界として貢献していけるものと信じている。

文 献

- 1) 沢井郁太郎ら, “ガラス・ホウロウ”, 日刊工業新聞 (1959), pp.99-100.
- 2) “化学機械とメンテナンス”, 神鋼パンテックサービス (1993), pp.1-3.

- 3) 野々村純平編, “日本珪瑯工業史”, 日本珪瑯工業連合会 (1965), pp164-181, pp761-772.
- 4) “珪瑯工業史: 最近の 20 年”, 日本珪瑯工業会 (1986), p124.
- 5) “飛翔”, 神鋼パンテック (1995), pp.5-15.

[連絡先] 前背戸智晴, 宮内 啓隆
(株)神鋼環境ソリューション
〒 651-0072 神戸市中央区脇浜町 1 丁目 4-78

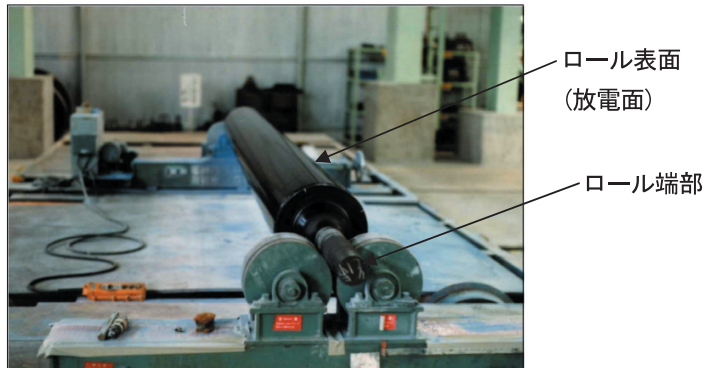


図8 大型コロナ放電電極 (トリーターロール)

放電電極間のギャップが短いためロールの曲がりとガラス厚みには厳しい仕様が要求される。母材設計仕様、焼成方法、ガラス層加工方法等に対応し製造されており、外形 400mm、長さ 3,000mm といった大型製品まで製作されている (紺色ガラスをロール外面に施工)。