ケイ光滲透探傷法の諸問題—ケイ光探傷剤について

On some Problems with the Method of Penetrant Inspection by Fluorescent Materials.

半 田 隆*

Takashi HANDA

緒 言

品質管理の一端をになうものとして非破壊検査の重要性は近年急激に認識されてきた。以前はX線、超音波、磁気などを利用するものがおもであったが、最近液体の滲透を利用する方法染色滲透探傷法ならびに、ケイ光滲透探傷法も注目され、わが国においても実用化されつつある。筆者は、有機ケイ光物質の一利用面として、数年前よりケイ光滲透探傷法（以下ケイ光探傷法と略す）について研究を進めてきたが、近来この方法に関する関心も次第にたかまり JIS にもこの方法が規定され、また各地で研究発表や利用についての討議が開かれるようになったのはまことに喜ばしいことである。しかしなんといっても、ここ数年ぐらいで急に発達してきたものだけに探傷剤の性能もなお改良の余地があり、また欠陥に対する定量的な研究も未解決な状態である。そこでこのさい、この方法の概要を記するとともにこれら問題について二、三述べてみたい。

I. ケイ光探傷法による検査の概要

ケイ光探傷法とは、ケイ光性の液体を品物の欠陥にしみ込ませた後、紫外線によりケイ光を発光させて欠陥を探知する方法である。したがってこの方法で探知できるのは品物の表面に開口している欠陥に限られるが一般に疲れ破壊などの現象はこのようなきずが出发点となることが多いので、品質管理の面からやはり重要である。

* 東京大学理学部化学教室（文京区本富士町1）

また鉄鋼以外の製品にはいわゆる磁気探傷法が適用できないので、軽合金、Cu 合金、プラスチック、陶磁器等の多量検査には最も有効な方法である。なお探傷に関して他のX線、超音波、磁気探傷法のように複雑な装置ならびに解析を要せず、簡単な紫外線発生装置を要するのみで、かつ製品の複雑な形状等にも関係なく、ケイ光により欠陥部だけ光るので発見が容易な点、また大量の小さな部品について割合簡単にその欠陥を発見できる点などの利点を有している。

実際の操作は図1に示す通りであるが、予備洗浄とは被検査物表面に付着している油、ゴミなどを取除いて滲透液の欠陥部への滲透を容易にすることと、滲透液が汚染するのを防ぐために行うのである。したがって清浄なものならその必要はない。通常軽油、トリクレンなどに浸すか、または浸した布でぬぐう。いずれの場合も洗浄後よく乾燥して欠陥内部に洗浄液の残らないようにする。次に滲透液に浸漬する、浸漬できない時はスプレー塗、刷毛塗などもってする。被検査物により異なるが数分ないし数十分で欠陥に滲透する。表1には浸漬時間の一例を示した。なおこのさい事前に被検査物を暖められれば浸漬時間の短縮だけでなくよく滲透が行なわれる。

浸漬が終れば滲透液より取出し表面を良く洗って付着している余分の滲透液を取除く。通常流水で行い洗浄後

図 1

表 1

部 品	欠 陥 の 種 類	(I) 型 浸 漬 時 間 (min)	(II) 型 浸 漬 時 間 (min)
鑄 物	収縮割れ, 巣	20	5
鍛 造 物	割れ, しわ	30	10
圧 延 物	継目, きず	30	10
溶 接 部	割れ, 穴, スラグ巻き込み	20	5 min~10 min (マグネシウム)~20 min (アルミニウム)
熱 処 理 品	割れ	30	(10)
研 磨 品	割れ	30	20
疲 れ	割れ	30	10
プ ラ ス チ ッ ク	割れ	1	2
陶 磁 器	割れ	1	(2)
ガ ラ ス	微細なひび	30	5

上記は T.O.33 B 1-2-1-2 を参照として定めた。

つぎの現象操作を行う。現象剤は白色の粉末を懸濁したものでスプレーまたは刷毛で一様に塗布するかまたは被検査物を浸しても良い。この操作を終えて被検査物を乾燥すると被検査物は白色の粉末で一様に包まれ、欠陥に滲透していた滲透液は滲み出してくる。これに暗い部屋の中で紫外線を照射するとその部分が発光し、したがって明瞭に欠陥部を検知できる。

以上の方式はケイ光探傷法としては一般にもよく知られている方法で、アメリカの Magnaflux 社の製品 Zyglo をはじめ、現在市販されているほとんどのものがこの型に属する。滲透液が現象剤粉末の間に拡がって行くため欠陥部は拡大され、したがって検知は容易となるが欠陥の微細な特徴は判別しにくくなる。

これについてはアメリカ空軍にも上述方式の探傷剤の性能について Mil-I-25135 (ASG)¹⁾ が近時制定されており、わが国においても防衛庁はこの Mil-Spec. にしたがって上記探傷剤の性能を検査している。

以上のものとは別に現象剤を使用しない方式もある。本法は東大赤松秀雄教授^{3,4)}により考案された方法であり、すなわち比較的揮発性の滲透液を用いて浸漬（または吹き付け）、水洗、乾燥を行ってただちに検査を行う方法である。

この方法は現象操作を必要としないので検査工程の短縮となり、また傷の形状を正確に示す。しかし本法において必要とするケイ光材料は、後述するごとく、滲透ケイ光を利用する簡法とは異なり、固体ケイ光材料を必要とする。新しい検査方式である。

いずれの探傷方式もそれぞれ特徴があり、被検査物の材質や、表面の状態により、それぞれその検査の目的に応じて、使いわければよいと考える。

II. ケイ光探傷用材料

1. 滲透液 有機ケイ光物質を溶解せるケイ光滲透液としてはつぎの条件が要求されている。すなわち

i 滲透速度ならびに滲透性の大なること いかにか速く溶媒が割れ目 (crack) または毛細管に滲透するかについては、E. Rideal²⁾ がつぎの近似式を提案している。

$$l^2 = t\gamma \frac{\cos \theta}{2\eta}$$

ここに l : t 時間の間に毛細管中に滲透した長さ

t : 秒単位の浸漬時間

θ : 接触角

η : 粘度

γ : 表面張力

であり、さらに Rideal はつぎの結果を得た。

	計算値	実測値
水	11.31	11.40
ベンゼン	8.90	9.90
エチルアルコール	5.35	5.65
イソブチルアルコール	3.75	3.7

上記の式に従えば他の諸量をもし一定とみれば、滲透速度の大なる有機溶媒としては、なるべく粘度の低いことが望ましいが、これはその蒸発速度またはケイ光物質の溶解性の問題で、次に述べるケイ光物質の種類または上述した探傷法の種類、すなわち Zyglo 型のごとく液体ケイ光を応用するか、または赤松教授の提案する固体ケイ光物質を使用するかの問題にも関連してくることである。すなわちクマリン型化合物のケイ光体を使用した Zyglo 型の液体ケイ光を利用する探傷剤は、その性質上溶媒が蒸発すればケイ光性を消失するので、そのためにスピンドル油等の粘度の高い油に液体に溶解した状態でケイ光を発する該ケイ光物質を溶解して、さらに粘度を低下させるためにこれを粘度の低い蒸発性の油で希釈していると推察せられるが、欠陥中に入るケイ光物質の量

現像方式による検出状態 Luna Glow 113 による検出
某社製精密鑄造による真鍮ター
ビンプレード

非現像方式による検出状態
Luna Glow 116 による検出
同試料(数回の洗浄により完
全に前液を取去つたもの)

写真 1

を考慮すると無制限に希釈できず、これらの型の粘度は大体レッドウッド粘度計で 70 sec (20°C) の程度の粘度を有しており、その通常使用される滲透時間も Mil-Spec. によれば表 1 のごとくであり、また実験室においても平均 5 min 以上を要するが、赤松教授の提案された方法、すなわち比較的沸点の高い 180~200°C 付近の芳香族系溶媒に、ピレン、アントラセン等、またはそれにさらに少量の多環系芳香族化合物を少量混じて、溶媒の蒸発した状態での固体ケイ光、または一種の増感ケイ光を応用して欠陥の検知をなす方法は、低粘度(レッドウッド計をもし用いれば 28 sec, 20°C)の溶媒を使用するゆえに、その滲透速度はいちじるしく大(1~2 min)であり、かつ現像操作を要しない点(これは欠陥中のケイ光物質の量の多いことを暗示し、実際にもしこれに現像操作を施せば、その検知感度はいちじるしく鋭敏になる)で、前者よりも原理的にすぐれているのではないかと考察せられる。以上の二方法を某社製タービンプレードのピンホールについて比較せる結果を写真 1 に示す。(またそのピンホールの中の大なるものは貫通、すなわち Rideal の模型に近い状態と推測せられる)。

しかしながら、実存の普通の Crack または欠陥はその表面下のある程度の距離にとどまり、かつその尖端が閉ざされているものと推察せられ、溶媒の侵入とともにその中の空気は圧縮されるものと考えられる。この圧縮された空気はどうなるかについては、いまだにだれもその解決をなしていないが、ただ内部の圧力が外部よりも高くなることだけはいいうとと考えられ、欠陥を円筒形と仮定すれば、つぎの式が成立する。

$$4p = 2r/r$$

上式の模型より推察すれば、欠陥が小になればなるほど圧力差は大となってゆき、空気の溶媒に対する溶解も考えるが、溶媒の欠陥に対する滲透は困難となり、ここに滲透探傷法の限界があり、もし疲労割れ等物質の強度に対する原因がこれ以下の大きさの欠陥の存在による現象にもと基づくとすれば、この解決は他の方法によらねばならないと考えられる。またケイ光物質分子の大きさも $10^{-5} \sim 10^{-6}$ cm であり、この大きさの傷の発見は原理的にいっても不可能であると考えられる。

ii 強いケイ光輝度を有すること 滲透液は実際の傷については、上述のごとく欠陥全部を満たすものでなく、平衡のところまでとも考えられ、その欠陥が微細になれ

ばなるほど一部しか入らないのであるから、ケイ光輝度の優劣は、探傷感度の優劣に強く影響する。また、人間の眼の視感度曲線に鋭敏なるもの、すなわち黒を背景としたものではなるべく黄色に近いものが望ましい。また実際検査の場合には紫外線下に長く放置することもありうるので、紫外線に安定なことが条件である。現に米軍規格では 100W 高圧水銀燈のフィルター面より、直角に 15 in の個所で 4 hr 紫外線に曝露してなお探傷に十分なことが要求されており、これに関してはまた紫外線に対しての安定剤ジオキシベンゾフェノン、またはシメトキシベンゾフェノン類の配合も考えられる。

また赤松教授の提案する固体ケイ光を利用する方法では溶剤に対して比較的少量にとける物質の利用、たとえばピレン等が望ましいと考えられる。

iii 浸漬後の洗浄の容易なこと 洗浄が不完全であると、被検査物の表面にケイ光物質が残存し、欠陥の判定がしにくくなる。したがってこれも重要な条件である。溶剤を使用して表面をぬぐいする方法もあるが(市販の染色探傷剤はこの方式である)使用上難点があり、また経済上でできれば水洗のものが望ましい。滲透液に使用する液体は通常水に不溶のものであり、ゆえに界面活性剤を使用しなければならない。この界面活性剤の使用方式によって、いわゆる滲透液も 2 種類のものが使用されている。すなわち、第一の方式は通常の Zyglo 液がとっている方法であり、それは滲透液自身に界面活性剤をあらかじめ溶解しておく方法であり、これには通常スルホン化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン系統の活性剤が使用されている。第二の方式は、いわゆる PEP 方式と称するもので、滲透液には界面活性剤を含まず、

被検査物を透過液に浸漬後、さらに表面活性剤を含むぬるま湯の中に入れて表面をぬぐい、これを水洗する方式である。

第一および第二の方式の使いわけは、被検査物の構造または仕上面等により異なる。すなわち鋳物等の *as cast* の場合には、第一の方式が良く採用され、ジェットエンジンの部品等仕上り面の良好なものの場合は、第二の PEP 方式が採用される場合が多い。また第一の場合の透過液の場合、表面活性剤の種類によっては、その温度安定性、アルミニウムまたはマグネシウム合金に対する腐食作用に関係するから、その点を顧慮に入れる必要がある。現に米軍規格においては -20°C から $+45^{\circ}\text{C}$ の範囲において 16 hr この状態に保持後、液の沈殿または分離を認めては不可と規定されており、またマグネシウム、アルミニウム合金に対する非腐食性を規定している。

iv その他 あまり揮発性でなく引火点も高く、また悪臭がなく、無毒で皮膚炎その他障害を起さず、安価で取扱いの簡便なることが望ましいと考えられる。

2. 現像剤 紫外線により発する透過液のケイ光に悪影響を及ぼすものは使用できず、また現像剤粉末自身ケイ光を発してはならない。一般に粉末としては炭酸カルシウム、シリカ等の微粉末が使用される。懸濁用の溶剤としては、水、アルコールなどが良い。かつ粉末の沈降凝固を防止するために、界面活性剤を添加する場合もある。

3. 光源 ケイ光物質を刺激するためには通常比較的眼に害のすくない $3,000\sim 4,000\text{ \AA}$ の近紫外線が用いられる。通常高圧水銀灯に UVD1 フィルターをつけたものが使用される。このフィルターは絶対必要で、可視光線を多量に通すものはコントラストをいじめるしくそこなって探傷能力を極度に低下させる。なおケイ光灯式のブラックライトも市販されているが、これは光度が小さいので能力は落ちるが、数本を使用すると広い部分の照射に便利である。

III. 透過液に使われるケイ光物質

透過液の性質上溶剤に溶解されていることが条件なので、無機ケイ光材料は使用されず、もっぱら有機ケイ光物質が使用されるが、透過液の種類により、それぞれ別種のものが使用されると考えられる。ここにおいては化学的考察はなさずにもっぱら実用面よりの考察分類をなしてみる。

1. 現像操作を行う場合 この場合は前述のごとく不揮発性の油をベースオイルとして使用しているため、

探傷のさい観察しているケイ光はケイ光物質がベース油に溶解しているときに発する溶液ケイ光である。この型に属するものとしては実用的な分類を行うとつぎの種類に分類されると考える。

i イオン型 塩基性染料等、たとえば、ローダミン B, ローダミン 6 G, アクリフラビン, フルオレッセン, アクリシオオレンジ, チオフラビンなどを自己消光を起さない範囲で、これをイオン化する物質で、かつなるべく油にとけるもの、すなわち油溶性アルキッドまたはフェノールアルキッド樹脂等に染色したものを使用する型式。ただし、これはこれら樹脂の油に対する溶解度等の問題もあり、実用的なものは現在見当たらないと考えられる。ただしローダミン等を有効に使用できれば、染色探傷法も同時にかねられるので実用化できれば有利な方法である。

ii 多環芳香族炭化水素類 この種の物質はその有する多くの共役二重結合中の π 電子の存在によって、溶液中で強いケイ光を発する。たとえば、アントラセン、ペリレン、ピオラントレン、ピラントレンなどは、有機溶剤中で強いケイ光を有するが、その溶解度が限定されており、これは耐光堅牢度にも影響する。この欠陥を補うために、これに側鎖を付した物質の研究が目下赤松教授等によって行なわれている⁶⁾。

iii 異種多環芳香族類 酸素および窒素原子を有する多環芳香族類、たとえばクマリン系、アントラピリミジン系、アミノナフタールイミド類なども溶液状態でケイ光を有する。

iv 多環芳香族エノールの酸エステル類 たとえば、テトラオキシピオラントロン⁷⁾のテトラステアリン酸⁸⁾エステル類は、よくスピンドル油などに溶解し、かつ強いトウ黄色ケイ光を発する。

この他に共役二重結合を有する多環芳香族または異種原子を含む多環芳香族は、強いケイ光を溶液状態で有する。ただし溶液ケイ光を有するものは溶剤の種類ないし水素結合形成のために、消光または溶媒効果の影響を受ける場合もあるゆえに、それぞれ適当な溶剤を選択する必要がある。

2. 現像操作を必要としない透過液の場合 赤松教授の提案せる本法⁹⁾は揮発性溶媒を用いて固体のケイ光を利用するもので、欠陥に透過した透過液は水洗後乾燥することにより、溶存していたケイ光物質が析出する。この析出物質が欠陥部のみに存在するならば微小欠陥ではほとんど見えないが、実際には欠陥の縁に沿って一部の結晶が成長し、したがって欠陥をかなり拡大した形で光り、したがって探傷も可能となる。またもしこれ

に現像操作を施行すれば、いちじるしくその感度は増大される。

固体ケイ光を有しているケイ光物質としては、つぎのものがある。

i 単独結晶の形でケイ光を発するもの

- a. サリチルまたはナフタールアルダジン類，すなわちルモーゲンケイ光顔料に属する類⁹⁾

たとえばつぎの構造式のもの。

- b. 芳香族炭化水素およびその誘導体³⁾

アントラセン，ピレン，クリセン，ペリレン，ジナフチレンオキシド，ジフェニレンオキシド等。

ii 混晶の形でケイ光を発するもの 一種の増感ケイ光を応用したと考えられるもの，たとえばアントラセン中にテトラセンを $10^{-2} \sim 10^{-4}$ モル比を含むものは強い緑色ケイ光を有する。図2参照。またこの種の中よりケイ光色，強度，溶解度等最も都合の良い非現像型滲透液が作られる可能性を有している。

VI. ケイ光探傷剤の探傷精度の

比較方法

ケイ光探傷剤の精度の比較を検討する方法としては，疲労割れ等の実際のサンプルについては2個同様なものを得ることは不可能なので，つぎのごとく一定の一樣と考えられる焼割れきずを作成して，これを二等分して片方を標準とする探傷液，片方を比較する探傷液に同条件で浸漬後これを現像して，その二枚をもとどおりに合わせてこれをブラックライトの下でdK-2フィルターを使用して，たとえばパンクロSSの場合，絞り22，露出30min~1hrの条件で撮影し，この写真の結果により判定することが望ましい。

焼割れ作成の条件として，米軍規格では $2\frac{1}{2}$ .in $\times$ 1 $\frac{1}{2}$ .in $\times$ $\frac{1}{4}$ .inの24S'-3T状態のアルミ合金板を使用して，サーモカラーを使用して525°C $\pm$ 5°Cで焼割れを作成して

図 2

いるが，この場合きずは細い直線状割れが平行に出るがなかなかこれを作成することは困難である。ゆえに筆者らは17Sアルミ丸棒を使用して電気炉中に595°Cに熱して水中に投入急冷すれば，その表面に比較的容易に無数の網の目状焼割れを作成し，滲透液の感度を規定できうる標準試験片を作成できた。写真2に，そのおのおのを示す。またその他参考のためにクランク等の場合，ケイ光滲透検査法により発見されたきずを写真に示す。

Mil-I-251 35の方式による標準欠陥の作製により現像型滲透探傷剤の精度の比較

17Sアルミ棒による標準欠陥の作成
現像式探傷剤 非現像式探傷剤
L-113 : Zyglo LunaGlow 116

写真 2

V. 欠陥の定量的検討

ケイ光探傷法の本来の目的は *Seeing is believing* という点にあり、欠陥の所在を多くの被検査物について比較的容易に、かつ迅速に知りうることであるが欠陥の所在がわかると、さらにその巾、深さなどを定量的に知りたくなるのは当然起る問題である。前節に述べたごとく、**滲透液**の精度を規定しうる方法を見出したので、さらに同一精度の滲透液を使用して既知の大きさの欠陥を有する試験片について非常に定性的であるが、簡単にその欠陥の有する体積 (V) と拡大現像される面積 (S) との関連を求めて見た。

まず $11.75\text{ cm} \times 14.8\text{ cm} \times 0.8\text{ cm}$ の鉄板を2枚用意して各隅より 1 in の所に $0.5, 1.0, 1.5, 2.0\text{ mm}$ の深さでそれぞれ直径 $0.3, 0.6\text{ mm}$ の丸孔を作ってこれを同一条件で浸漬、現像したものについてその滲透液の広がりを測定して、 S/V を求めると、同一の孔では孔が深いほど大となるが、 0.3 mm の孔では20 (倍)程度になり、 0.6 mm の孔では10 (倍)にすぎない。これは大きな孔では滲透液が完全に吸い出されないため (試験片を洗浄して現像剤を塗りただすとまた滲み出してくる) と考えられるが、小さな孔の時はそれだけ感度がよいといえるであろう。ゆえに小さな孔の時には現象による広がり、あるいは (放射性) アイソトープを使用して

ガイガー計数管 (またはバジフィルム) の黒化度等で既知のものと比較すれば、その相対的な大小を知るこが可能となるとも考えられる。

上述のような点より見れば、定量的な欠陥の発見という点について現像剤の広がり、あるいは放射性トレーサーとの併用によって本問題についての解決の希望は数多くの data を集積すれば不可能ではないと考えられるしだいである。

最後に本資料を作成するに当ってご指導賜わった赤松秀雄教授、井口洋夫博士ならびに小川研究所青木淳治氏、遠井量相氏に感謝の意をささげます。

文 献

- 1) 米空軍規格 Mil-I-25135 (ASG)
- 2) Sir. E. [Rideal, "Physics of Non-Destructive Testing" *Journal of Applied Physics*. Supplement No. 6
- 3) 赤松秀雄, 井口洋夫: 日本特許 昭32-2012
- 4) 赤松秀雄, 井口洋夫, 遠井量相 私信, 日本特許出願中 (昭31-3-28)
- 5) 米空軍規格 T.O.-33B1-2-1-2
- 6) 赤松秀雄, 半田 隆, 青木淳治 日本特許出願中
- 7) 小田良平 "応用有機合成化学"
- 8) P. B. 75 860 (*German Vatdyestuffs and Intermediates*)
- 9) 赤松秀雄, 半田 隆, 松下秀鶴 日本化学会昭和32年度秋季連合大会講演

バックナンバー在庫表 (昭和33年9月現在)

Vol 9 (昭26・1951)	5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12.
10 (昭27・1952)	1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12.
11 (昭28・1953)	5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12.
12 (昭29・1954)	4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12.
13 (昭30・1955)	2. 3. 4*. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12.
14 (昭31・1956)	2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12.
15 (昭32・1957)	6. 7. 8. 9. 10. 11. 12.
16 (昭33・1958)	7. 8. 9.

定価 150 円 ㇔4 円・* 特集号 250 円 ㇔24 円・コデック ㇔8 円

上記バックナンバー在庫致しております。ご入用の方は巻・号を明記の上、代金・送料を添えてお申し込み下さい。なお第3巻～第8巻のうち多少在庫しているバックナンバーもありますから一応ご照会下さい。