

ニューガラスはこんな所に使われている

## ガラスびん表面コーティング

—CVD法のびんへの適用—

ガラス、セラミックスのような脆性材料の実用強度に関しては、Griffithによる理論が一般に知られている。それによれば材料の破壊するのに必要な応力 $\sigma_c$ は次式で表現される。

$$\sigma_c = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{Ic}}{C}$$

$K_{Ic}$ ：臨界応力拡大係数  $C$ ：亀裂の長さ

$Y$ ：形状係数

この理論式によれば、脆性材料の実用強度を上げるには、 $C$ の亀裂即ち内外表面の傷を無くする事が重要となる。ガラスびんの場合、成形工程、徐冷工程、検査工程及び内容物充填工程中のハンドリング等による外表面の傷の発生機会は工程を経る毎に多くなって来る。この主に外表面の傷の発生によってガラスの実用強度は、理論強度より大きく低下する。図1にガラスの理論強度と実用強度を示す。現在、ガラスびんメーカーは工程中での外表面の傷を防ぐ方法として、CVD法(Chemical Vapour Deposition)を用いている。これは、金属酸化物を吹製直後の熱いガラスびん外表面に蒸着させるものである。これをホットエンドコーティング(H/C)と称している。さらに、この上に界面活性剤を傷を防ぐ効果を高める目的に使用しており、コールドエンドコーティング(C/C)と呼んでいる。この二重のコーティングをデュアルコーティングと称し、ガラスびんに適用されている技術の一つである。現在ガラスびんに適用されているCVD法によるホットエンドコーティング(Hot End Coating)

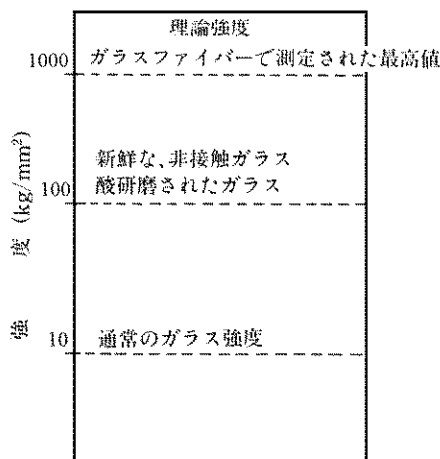
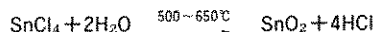


図1. ガラスの引張強度

の材料を表1に示す。ホットエンドコーティング材料として一般に用いられているのはSn系、Ti系(一部試験的にAl系)であり、薬品の系統としては有機系、無機系に分けられる。材料の使い分けは、効果面、コスト面、管理面から検討した中でガラスびんメーカーが選択し、各社各様の仕様に合わせて使用しているのが現状である。

ガラスびん表面に金属酸化物が蒸着するメカニズムは以下の通りである。

(例)

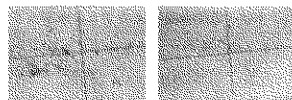


(in Air)

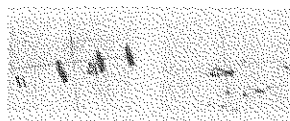
成形直後のガラスびんの外表面温度は500～650℃であり、 $\text{SnCl}_4$ が熱分解しガラス表面に $\text{SnO}_2$ を析出

表1. ガラスびんに適用されている  
ホットエンドコーティング材料

| 系   | 化学式                     | 使用地域        |
|-----|-------------------------|-------------|
| 有機系 | $(CH_3)_2SnCl_2$        | 欧州          |
|     | $(C_nH_{2n+1})_2SnCl_2$ | 米国<br>日本    |
| 無機系 | $SnCl_4$                | 米国          |
|     | $TiCl_4$                | 日本          |
|     | $SnCl_4 \cdot 5H_2O$    | 欧州<br>----- |



L.S. = 0 分



L.S. = 1 分

H/C有、C/C剤：やや難溶性



L.S. = 1 分

H/C無、C/C剤：やや難溶性

図2. ラインシュミレーター加傷に対するホットエンドコーティングの効果

注1) ガラスびん：ジュース1ℓ

2) サンプリング：徐冷工程直後

させるのに適した温度と言える。傷防止効果はガラスの表面硬度より $SnO_2$ の硬度が高い事によって生ずると考えられる。ホットエンドコーティングの保護効果の実例を図2に示す。この図は、ガラスびんの充填ラインを模擬して作られたラインシュミレーター (L.S) の中で、びん同士の接触、衝突等によって発生する傷とホットエンドコーティングの有無との関係を示している。ラインシュミレーターに依るびんガラスの加傷時間は1分として、ガラスびんの外表面の傷を実体顕微鏡で観察した。写真から加傷前に強度に大きく影響しない小さい傷が既に成形工程経過中に発生している事が分かる。加傷1分後を比較すると、ホットエンドコーティングをガラスびん外表面に適用する事によって、傷面積が著しく少なくなっている事が分かる。実体顕微鏡では正確に測定する事は出来ないが、傷の深さについても著しく改善されている事が実証されている。

この事から、ホットエンドコーティングによって工程上の加傷を防ぐ事が出来、強度低下を防止できる。ガラスびんを作る工程でのCVD装置(ホットエンドコーティング)の設置場所と装置の一部を説明する。図3は装置の設置場所を示す。

一般にCVD装置は、表1に示したコーティング材料がガラスびん外表面で熱分解し、蒸着し易い様にガラス表面温度の高い、成形機に比較的近いびん搬送用コンベア上に設置される。成形されたガラスびんはCVD装置の中を通過する間(約2～4秒)に外表面のみ金属酸化物膜が蒸着される。CVD装置

を通過したガラスびんは、徐冷窯を通り、コールドエンドコーティング工程から検査ラインへと搬送される。

図4にCVD装置の概要を示す。搬送コンベア上に設置されたCVD装置は、出入口が開放され、長さは約800～1000mmである。CVD装置内へ入ったガラスびんは装置内の充满ガスと瞬時に接触し、蒸着される。電子工業分野で使用されているパッチ方式の真空炉と違い、大気中でのCVD装置である為、蒸着効率の点、蒸着膜厚のバラツキの点等を比較すると多少性能的に劣るが、ガラスびんの強度保持という実用面から考えるとほぼ満足する所まで改善されている。ちなみに一般にガラスびんに適用されている金属酸化物膜厚は20～100Å程度である。各ガラスびんメーカーはより効率の良い、膜厚のバラツキの小さい装置の改善研究を行っている。

(山村硝子線研究部  
東条兼広)

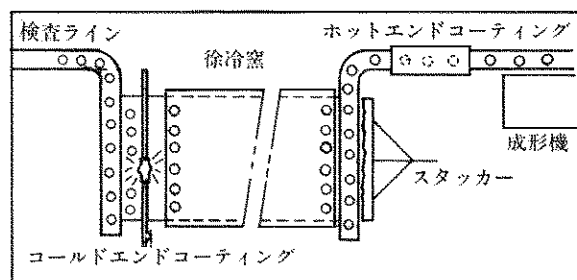


図3. CVD装置の設置場所

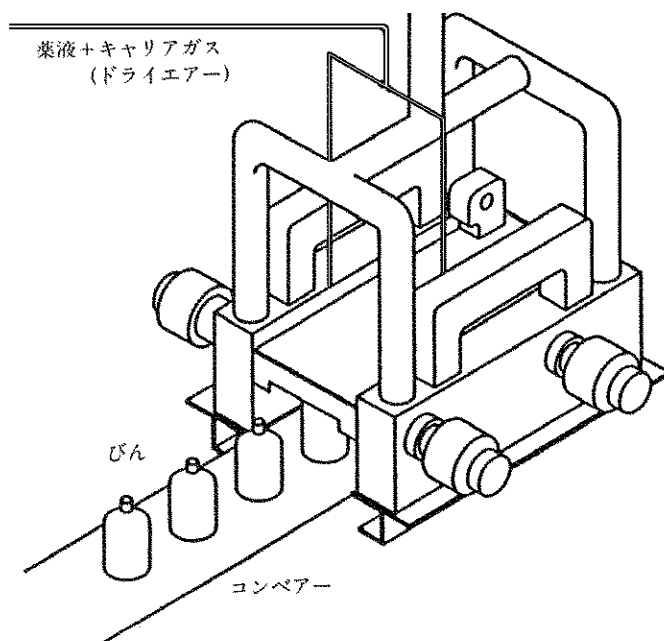


図4. CVD装置