

容器用表面処理ガラス

石塚硝子(株)研究開発部 下野富二雄

Surface Treated Glass for Containers

Fujio Shimono

Research & Development Department, Ishizuka Glass Co., Ltd.

1. はじめに

ガラスは容器材料としての古い歴史を持つ。透明性、ガスバリア性、化学的耐久性、形状の自由性など、ガラスは他の材料よりも優れた特性を多く持ち、現在も主たる材料の一つである。

容器ガラス（壺、食器）の表面処理として実施されているのは機械的強度増大、表面滑性（耐傷性）増大、化学的耐久性増大等を目的としたものであり、いずれも原理的には非常に古い技術に属する。ガラス壺は1分間に数百本も吹製する大量生産方式が前提なので、表面処理技術も大量生産性、経済性に主眼をおいた研究がなされている。当社のソーダ・ライムガラス壺・食器の表面処理例を中心に述べる。

2. 強度増大の処理

容器ガラスにおいては他素材の競合の中で「より強く、より軽く」が永遠の重要テーマとなっている。従来は積極的な強度増大処理を中心に検討されてきたが、現在は強度劣化を防止する方策に重きを置いている。特に軽量化に伴って、衝撃強度の劣化原因である成形工程での異物付着防止対策が検討されている¹⁾。

ここでは容器ガラスにおけるイオン交換法、急冷法の例を紹介する。

2.1 イオン交換法

ガラス中の Na^+ イオンをイオン半径の大きな K^+ イオンと交換することによってガラス表面に圧縮応力層を形成させるイオン交換法は一般的によく知られた技術である。一部のガラス食器は塩浴浸漬法で比較的時間を掛けて強化処理がなされているが、ガラス壺はその内外面でのイオン交換をより短時間に行うために種々の工夫をした。

当社が検討したものの中の一例を示す。カリウム塩の水溶液にデンプン、ゼラチン等の有機増粘剤を添加してペースト状にした流動体をガラス壺内外面に塗布し、その後熱処理の間、カリウム塩が十分に付着しているようにして連続的にイオン交換する方式である。Table 1 に示す如くこの方法で2~3 倍の強度増加が得られた²⁾。数社が独自の生産技術でのイオン交換法を試み製品を上市したが、現在は経済性のためか実施されていないようだ。

2.2 急冷法

高温のガラス表面を急冷することによって圧縮応力層を形成し強度を増大する方式もよく知られ

Table 1 Strength of chemically strengthened glass container

		未処理びん		強化処理びん	
		未加傷	1トリップ ^{*3}	未加傷	1トリップ
耐内圧強度 ^{*1} [kg f/cm ²]	平均	16.1	11.2	31.9	29.5
	最小	10.5	10.5	17.6	17.6
	最大	19.3	14.1	45.7	45.7
耐衝撃強度 ^{*2} [kg f・cm]	平均	3.62	2.57	7.63	7.59
	最小	2.30	1.73	4.03	4.03
	最大	4.60	2.87	11.50	12.65

試料：清涼飲料水用びん（内容量 600 ml）

* 1 耐内圧試験：JIS S 2302に準じて AGR 社製内圧試験器にて破損に至るまでの内圧値を測定した。

* 2 耐衝撃試験：JIS S 2302に準じて AGR 社製衝撃試験器で破損に至る衝撃値を測定した。

* 3 トリッ プ：充填時等のびんの扱いによる強度劣化を調べるために AGR 社のラインシミュレータにて 1 分の加傷を行い、これを 1 トリッ プとする。

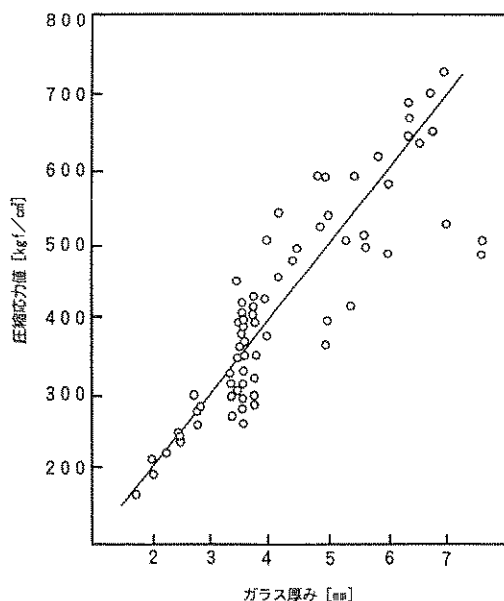


Fig. 1 Relation between glass thickness and residual compressive stress of tempered glass product

ている。当社では 2 つの製品群にこの方式を採用している。1 つはガラスコップ類の口部強化で、口部 1~2 cm の部分に約 200 kg/cm² の圧縮応力を入れることによってハンドリング時の口部破損防止効果をもたせている。もう 1 つは電子レンジ仕様の保存容器で約 300~600 kg/cm² の圧縮応力を入れて、温度差 120℃ の熱衝撃に耐え得る製品としている³⁾。残留応力はガラス厚み、形状の制

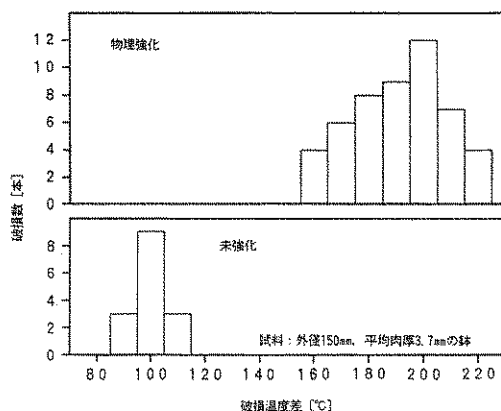


Fig. 2 Thermal shock resistance of quench-tempered glassware for microwave oven

限、冷却速度のコントロールで調整しているが、冷却空気の圧力（流速）に制限のある実際工程ではガラスの厚みが支配的である。典型的な鉢類におけるガラス厚みと残留応力の測定例を Fig.1 に示す。冷却速度は自然放冷の 3~4 倍である。また製品の耐熱衝撃テスト結果の例を Fig.2 に示す。この残留応力 300~600 kg/cm² は強度増大としては大きな値ではないが、繰り返しの熱衝撃の疲労による強度劣化を抑えるには十分な値と判断している。

当社ではガラス壺へも急冷法の応用を試みた。その際の測定例を Table 2 に示す⁴⁾。この表の製品は清涼飲料水用（容量 1 l、重量 580 g）であり、

Table 2 Strength of quench-tempered glass container

		未処理びん		強化処理びん	
		未加傷	1トリップ ^{*1}	未加傷	1トリップ
耐内圧強度 ^{*1} [kg f/cm ²]	平均	31.1	20.5	46.7	38.5
	最小	21.1	15.8	31.6	26.4
	最大	49.2	26.4	52.7	52.7
耐衝撃強度 ^{*1} [kg f・cm]	平均	11.52	6.22	21.54	17.05
	最小	5.76	4.03	11.52	10.37
	最大	19.59	8.06	22.47	20.74
胴部肉厚 [mm]	平均	2.5		2.3	
	最小	1.8		1.5	
	最大	3.3		3.2	
表面応力値 (平均) [kg f/cm ²]	外表面	0		460	
	内表面	0		529	

試料：清涼飲料水用びん（内容量1 l）

*1 Table 1と同じ。

620℃に保った後、15℃の空気で内外面を急冷した。このように一部の製品では所望の処理効果が得られたが、製品形状の限定範囲が大きすぎるため実用化には至っていない。

3. 表面滑性増大処理

充填ライン等でのハンドリング性、成形後から最終ユーザーに至る間でのガラス壺外表面の加傷による強度劣化を防止する目的で表面滑性を増大させるコーティングを施している。このコーティングには2種類あり、1つは成形直後の高温（500～600℃）のガラス表面にスズやチタンの熱分解性化合物の蒸気を吹きつけてガラス表面にSnO₂、TiO₂の金属皮膜を形成させるものでホットエンドコーティングと呼んでいる。ホットエンドコーティングのみでも滑性や強度の増大が認められているという報告⁵⁾もあるが、当社の実験では顕著な増大は認められていない。もう1つは成形後の徐冷工程後半、ガラス壺の温度が100～150℃に下った時点で、界面活性剤、脂肪酸、ポリエチレンの水溶液やエマルジョンを吹きつけて壺外表面にコーティングするもので、コールドエンドコーティングと呼ばれている。ホットエンドコーティングはこのコールドエンドコーティング剤の付着性を促進するものと考えている。両方

のコーティングを施したものをデュアルコートと呼び、現在生産されている大半の壺に施されている。Table 3, Fig.3にデュアルコート壺の特性例を示す。

4. 化学的耐久性増大の表面処理

ガラス壺を長く保管すると、内表面に僅かなくもリ（アルカリ、アルカリ土類の炭酸塩が主成分）が発生し、無洗で使用される壺ではしばしば問題になる。また、医療用輸液壺では壺内表面からのアルカリ溶出がほとんど許容されない。これらの対策としてガラス壺では2種類の表面処理が施されている。

4.1 脱アルカリ処理

成形直後、歪点以上の温度のガラス壺にSO₂ガスを接触させ、ガラス表層のNa₂Oと反応させて硫酸ナトリウムを析出させる処理方式である。ガラス表面に白いブルーム状の生成物ができるので、業界ではブルーム処理とも呼ばれている。この硫酸ナトリウムは壺使用時に水洗することによって簡単に除去でき、ガラス表面はSiO₂に富んだ層になる。脱アルカリ量と効果の関係を求めた実験例をFig.4に示す。当社ではこの相関を利用し、ブルーム中のNa₂Oを定量することで工程管理をしている。一般にこの処理によってガラス壺

Table 3 The effect of dual-coating on scratch resistance of glass container

コーティング	びんの洗浄条件	スクラッチフォース*1 [kg f]			
		未洗浄	水洗	90°C温水 1分洗浄	3% NaOH 水溶液 10分洗浄
ホットエンドコーティング (SnO ₂)		4	4	4	0.5
コールドエンドコーティング (脂肪酸系)		< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
デュアルコーティング		> 10	> 10	> 10	> 10

試料：ジュースびん（内容量 250 ml）

* 1 スクラッチフォース：荷重を掛けた状態で2本のびんをこすり合わせ、びん表面にスクラッチが生ずるとき
の荷重

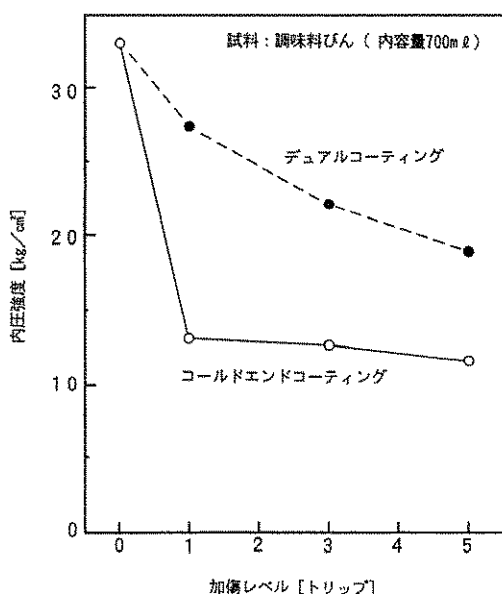


Fig. 3 Strength of dual-coated glass container

内面からのアルカリ溶出量を 1/50~1/100 に抑えることができる。

4.2 アルカリ溶出抑制処理

成形直後のガラス製品にフロンガスに接触させフッ素イオンをガラス表面に取り込むことによってガラス内部から表層への Na⁺ の析出を抑制する方式である。この方法では反応生成物ができないので透明性が維持できる。食品衛生法上の問題が全くないので、無洗罐に有効な処理である。しかし、フロンガスの種類、処理条件によっては環境問題（含む作業環境）や反応生成物（NaF、

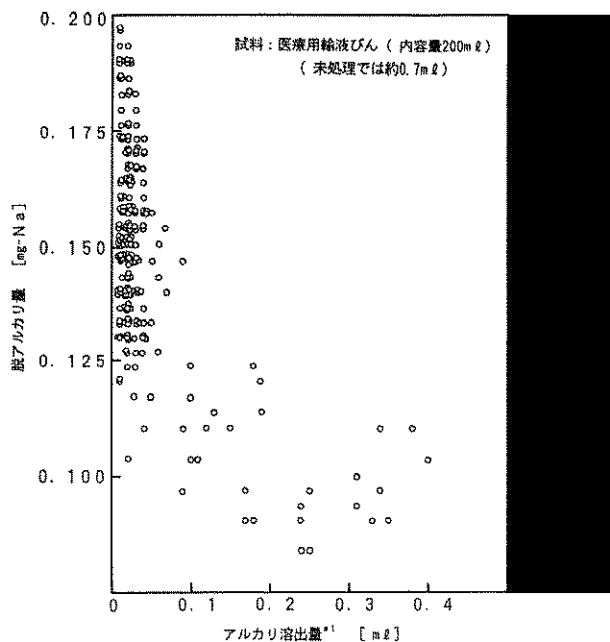


Fig. 4 Relation between amount of dealcalization and amount of released out alkali

* 1 日本薬局方注射容器規格試験第2法（表面法）に基づく 1/50 規定硫酸による滴定量

NaCl) を生じるので適切な反応ガスの種類の選択や処理条の設定が必要である。この処理によってガラス表面からのアルカリ溶出量は 1/10~1/100 に抑えることが出来る。アルカリ溶出抑制効果は前述の脱アルカリ処理の方がやや優位である。

4. おわりに

容器ガラス（壺、食器）の表面処理について概説したが、これらの機能付加処理に加えて装飾を

目的とした様々な加工も行われている。サンドブラストやフッ酸混液のエッチングによるフロスト加工、ラスター加工、銅や銀とアルカリのイオン交換による表面着色などがある。また最近は着色やフロスト状外観を作り出す樹脂コート製品も上市されている。

数百万トンの年間生産量を考えると経済性、大量生産性と共にリサイクル性は容器ガラスの表面処理の重要な条件である。

参考文献

- 1) 野沢充, 日本ガラスびん協会研究報告
(平成4年10月9日)
- 2) 特公昭 57-42579
- 3) 特開平 3-285836
- 4) 特公昭 61-9259
- 5) 鈴川武秀, セラミックス 4 [10] 1969

〔筆者紹介〕



下野富二雄 (しもの ふじお)
昭和47年 名古屋大学工学部化学
工学科卒業
同 年 石塚硝子株式会社入社
研究所 配属
現 在 同社 研究開発部研究
所所長

〔連絡先〕

〒466-91 名古屋市昭和区高辻町11-15 石塚硝子
株式会社研究開発部研究所
TEL 052-871-3329

Abstract

The above is the general description of the surface treatment of soda lime glass for containers (bottle and tableware).

The surface treatment techniques which have been put to practical use for the purpose of increasing the mechanical strength, the surface smoothness (prevention of scratch) and the chemical durability are described above.

Mass productivity is requisite to glass for containers. These surface treatment techniques are traditional in principal, but the research for mass productivity and profitability has still been continued.