

県内ガラス原料による琉球ガラスの開発

琉球ガラス協会 会長 照屋 善 義 宜野座 俊 夫
副会長 与座 範 弘 花 城 可 英
事務局長 故大 江 安 蔵* 山 田 徹**

まえがき

琉球工芸ガラスに関する文献資料は、きわめて少なく、その起りや製造技術も不明な点が多い。沖縄でガラス製造が起ったのは、言い伝えによると明治のころとされており、およそ100年前にさかのぼる。

昭和の初期ごろ、那覇市内にはガラス工場が2～3業者あって、ランプのほや・油壺・投薬瓶などを宙吹法により生産していたようである。二次大戦後、コカコーラが米軍をとおして出まわるようになると、民間ではコカコーラ瓶を切断しコップとして使用したが、ガラス工場では、これらの空瓶を再溶融して米軍需向けのガラス製品を生産したようである。キャプテン瓶、パンチボールセット、ワイングラス、モール瓶、ウイスキー瓶、水差し、それにガラス製の造花¹⁾等々である。それ以来今日まで、種々な空瓶を活用して工芸ガラスを生産し、産業化まで発展してきた。琉球工芸ガラスは、米軍人の需要によって喚起されたといっても過言ではなく、ガラス花など沖縄独特のガラス製品を生み出してきた。このような傾向は、昭和47年頃まで続いたが、本土復帰後は観光客の増加とともに、土産品としてその需要の転換が図られている。

工芸ガラス製造業者も8企業まで増加したが、そのうちの6企業が協同組合を組織化しさらに昭和60年同組合は、協業組合として協業化し生産体制の拡充強化を図っている。空瓶を原料とする琉球工芸ガラス製品は、次のように特徴づけられている。²⁾

- 1) 空瓶の再溶融ガラスである。
- 2) 泡が多い。
- 3) 厚くて重い。
- 4) 形状・寸法など変化に富んでいる。
- 5) 色彩が原色に近い。
- 6) 製造技術の歴史が浅く、外国人好みであった。

ところが、最近の飲料各種製品のバックはガラス容器からプラスチック、紙、アルミなど、大きな変化が見られ、空瓶の確保が困難となっている。

このように空瓶ガラスは、長期に亘って安定的に確保できる時代ではなくなったこと、また引き続き琉球ガラスの需要が見込まれること、新商品の開発によって活路開拓を図る必要があることなど当面解決すべき課題も多いことから、県産ガラス原料を活用した独自のガラスを開発する必要性にせまられている。

そこで、ガラス協業組合に対し「県産ガラス原料による琉球ガラス素地の開発」を促進するため

*、** 琉球ガラス工芸協業組合

以下の指導研究を行なったので、その結果について報告する。

1. 県内ガラス原料

珪砂とソーダ灰と石灰石を主原料とするガラスがソーダ石灰ガラスである。

ソーダ石灰ガラスの配合において、ガラス原料になり得る県産原料としては、珪砂(珪石)の他、石灰石が考えられる。珪砂は、西表島や石垣島に鑄物砂³⁾として賦存し、その品質が明らかにされている。沖縄島には珪石が本部半島に賦存しセメント原料に利用されている。一方、石灰石⁴⁾は、セメント原料の古紀石灰石をはじめ、琉球石灰岩(コーラル)が広く発達しているほか、サンゴ石灰の海砂も資源として有効利用がなされている。

該研究では、県内で稼行できる原料に着目し、セメント用珪石鉱山の珪石(伊豆味珪石)に対して、石灰石として本部石灰石、コーラル、海砂をガラス原料とした。また、アルミナの代替原料としてアルミ型材処理工場から廃出するアルミスラッジの活用についても検討した。

2. 供試料

珪石は、ジョークラッシャーで粗粉碎した後、ボールミルで4時間湿式微粉碎し、脱水乾燥を経てストック原料とした。古紀石灰岩は、火力発電用炭カル(315)0を使用した。コーラルと海砂は、ボールミル粉碎しストック原料として試験に供した。表1に供試料の化学組成を示す。

表1 珪石と石灰石の化学組成

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO(%)	MgO(%)	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	Ig.Loss(%)
伊豆味珪石	97.5	1.0	0.10	0.06	0.01	0.08	0.01	0.32	0.53
本部石灰石	0.23	0.14	0.05	—	55.0	0.53	—	—	43.2
コーラル	0.5	0.22	0.09	—	54.6	0.35	0.02	0.02	43.4
海砂	0.3	0.09	0.02	—	50.3	2.7	0.51	0.03	44.5
3S(本土産)	98.5	0.78	0.013	—	—	—	—	0.40	—

伊豆味珪石は、軟珪石とチャート質とがあるが、鉱山の場所によって品質を異にしている。SiO₂ 97.5%~89.6%、Fe₂O₃ 0.10%~2.28%の範囲内にあつてバラツキが大きい。表1の伊豆味珪石は鉱山の中で良質な珪石である。参考試料の本土産(3S)と比較して鉄分がかなり高いことがわかる。石灰石においては、本部石灰石が最も安定した化学組成を示している。コーラルは粘土の混入が考えられ品位的に若干低くなっている。海砂は現世サンゴのためCaO分が低く、MgOとNa₂Oの多いのが特徴である。アルミスラッジの化学組成は、表示していないがX線回折の結果から殆んど水酸化アルミニウムである。

3. 原料の調配合

現在使用している空瓶の再溶融スキガラスの熱膨張係数 $\alpha \approx 95 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ である。この熱膨張係数(α)の値は、宙吹法の成形ガラス素地としては硬いガラスである。このため、ガラスの

調配合にあたっては、成形加工のしやすいガラス素地の開発を目的とし、熱膨張係数 $\alpha = 100 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ と目標値を設定した。この目標値を達成するために2種類の調配合試験を行なった。表2にガラスの基本調合化学組成を示す。

表2 ガラス素地の基本調合化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	B ₂ O ₃	ZnO	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	F	Mg	Fe
A配合	(%) 70.18	(%) 2.7	(%) 17.65	(%) 0.23	(%) 4.57	(%) 1.49	(%) 2.52	(%) —	(%) 0.29	(%) —	(%) 0.19	(%) 0.1	(%) 0.08
O配合	(%) 71.28	(%) 2.77	(%) 15.54	(%) 0.24	(%) 5.08	(%) 0.99	(%) 1.44	(%) 1.98	(%) 0.15	(%) 0.15	(%) 0.19	(%) 0.1	(%) 0.08

すなわち、A配合とO配合の違いは、ガラスの主原料の添加効果としてA配合はホウ砂、O配合は鉛丹を使用していることである。またO配合では副原料として、酸化亜鉛と酸化アンチモンを添加した。表2の基本調合化学組成に対して、伊豆味珪石と本部石灰石を用いた調合計算は表3のとおりである。

表3 ガラス原料の基本調合

	伊豆味珪石	アルミナ	本部石灰石	炭酸ソーダ	硝酸ソーダ	ホウ砂	ケイ弗化ソーダ	炭酸バリウム	亜硫酸		
A配合	(%) 60.4	(%) 1.61	(%) 6.95	(%) 21.7	(%) 2.81	(%) 4.41	(%) 0.27	(%) 1.61	(%) 0.24		
O配合	(%) 63.0	(%) 1.69	(%) 7.46	(%) 22.1	(%) 1.11	(%) 1.69	(%) 0.34	(%) 1.25	(%) 1.10	(%) 0.13	(%) 0.13

3.1 ガラス原料の配合系と溶融試験

原料配合は、A配合とO配合のそれぞれについて表4に示す16種類の配合を行なった。すなわち伊豆味珪石と本土産3S、アルミナとアルミスラッジ相互の組合せに対して市販タンカル、本部石灰石、コーラル、海砂の配合である。

表4 A配合とO配合の配合系と配合番号

珪石-アルミナ 石灰石	3S-アルミナ	3S-アルミスラッジ	伊豆味-アルミナ	伊豆味-アルミスラッジ
タンカル	①	⑤	⑨	⑬
本部石灰石	②	⑥	⑩	⑭
コーラル	③	⑦	⑪	⑮
海砂	④	⑧	⑫	⑯

ガラス溶融試験は、表3の配合比に準じて合量150gを秤量し、小型耐火製るつぼに入れSiC発熱体17 Kw 電気炉を用いて溶融した。溶融ガラスは、楔形と丸棒を作成しガラス試料とした。図1にガラス溶融試験のフローシートを示す。

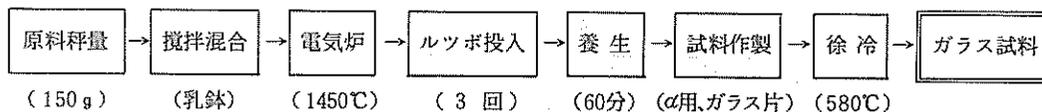


図1 ガラス溶融試験

3.2 ガラス溶融試験の結果

A配合によるガラス溶融試験の結果を写真1に示す。



写真1 溶融ガラス

写真1は、原料の違いによってガラス溶融状態の異なることがわかる。すなわち、本土産3Sと伊豆味珪石とでは、3S系が透明度のあるガラスであるのに対し、伊豆味珪石系は鉄分が多いためガラスを着色する。

一方、石灰石の違いでは、コーラル>本部>海砂>タンカルの順に鉄分による着色を受けており、化学組成の傾向とも一致している。アルミナとアルミスラッジの違いは、アルミスラッジでは、スモーク調となる。

表5は表4の中からA配合とO配合の3S-アルミナ-石灰石系と伊豆味-アルミナ-石灰石系の熱膨張係数 α と降伏点、転位点、徐冷点などの熱特性を示す。

表5 ガラスの熱膨張係数 α と熱特性 ($\alpha \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$)

A 配合					O 配合				
配合No	α	降伏点	転位点	徐冷点	配合No	α	降伏点	転位点	徐冷点
①	101	573℃	510℃	542℃	①	100	564℃	514℃	539℃
②	100	584	514	549	②	102	592	516	554
③	93.2	564	482	523	③	92.7	566	484	525
⑨	100	590	514	552	⑨	101	588	513	551
⑩	93.5	564	486	525	⑩	94.5	586	504	545
⑪	83.5	596	518	557	⑪	83.0	535	481	508
廃瓶スキガラス						94.5	614	555	585

本土産 3 S 原料の配合は、A 配合・O 配合とも配合番号 No. 1 及び No. 2 の配合で熱膨張計数 $\alpha = 100 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ となるが、コーラルの配合では熱膨張係数 $\alpha = 93 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ と低く、ガラスが硬くなる。

また、伊豆味珪石原料の配合は、伊豆味—アルミナ—タンカル配合において熱膨張係数 $\alpha = 100 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ を示すが、本部石灰石およびコーラルの配合では、特にコーラルの配合が熱膨張係数 $\alpha = 83 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ と極端に低くなっている。現在使用中の廃瓶スキガラスの熱膨張係数 $\alpha = 94.5 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ であるが、同程度のガラス素地を得るには、O 配合の伊豆味珪石—アルミナ—本部石灰石によって可能であることを示している。また、A 配合及び O 配合の転移点、屈伏点は、空瓶ガラスより低いため、徐冷温度は現在より低くすることも可能である。

4. 色ガラスの熔融試験

琉球ガラスの伝統の色ガラスは、廃瓶ガラスの色で特徴づけられている。1 升瓶の水色、ビール瓶の茶色、セブンアップの緑色、それに着色材を用いる青色・紫・オレンジ・赤である。

着色ガラスの熔融試験は、伊豆味珪石—アルミナ—本部石灰石系の A 配合を基本とするイオン着色と本土産 3 S—アルミナ—タンカル系のコロイド着色について行なった。着色試験は、銅とクロムによる緑色、鉄のカーキ色、クロムとマンガンの黒、ネोजウムによるすみれ色、コバルト・銅による水色、ニッケル・鉄の茶色、セレン・カドミウム系のオレンジ及び赤である。表 6 に代表的な色ガラスの化学組成を示す。

表 6 色ガラスの化学組成

(%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	F	Mg	Fe	着色剤
緑色	73.13	2.33	15.87	0.45	4.56	1.3	2.0	0.11	0.11	0.3	0.1	0.08	(Cr 0.33 + Cu 0.34)
青色	71.2	2.76	17.87	0.23	4.65	0.25	2.56	0.29	—	—	0.1	0.08	(Co ₃ O ₄ 0.008)
紫色	67.72	1.42	16.49	0.22	4.61	0.78	2.04	0.19	0.1	1.36	0.08	0.07	(MnO ₂ 2.71)
茶色	68.41	2.26	17.38	1.56	3.75	1.22	4.03	—	0.09	0.35	0.09	0.07	(S 0.03, C 0.14)
オレンジ	62.4	2.7	17.06	3.11	0.96	—	4.98	ZnO	0.13	0.18	0.01	0.01	(Se 0.18, CdS 0.5)
赤色	"	"	"	"	"	—	"	7.44	"	"	"	"	(" ")

ガラスの色は、着色材の添加量、ガラス組成、熔融温度によって千変万化する、と同時に好みも十人十色である。伊豆味珪石は鉄分が多くガラスを着色させるが、着色剤の添加により多彩な発色が可能である。表 7 に代表的な色ガラスの特性を示す。

表 7 既存色ガラスと開発色ガラスの熱膨張係数 α と熱特性

既存色ガラス					開発色ガラス				
色名	α	降伏点 $^\circ\text{C}$	転位点 $^\circ\text{C}$	徐冷点 $^\circ\text{C}$	色名	α	降伏点 $^\circ\text{C}$	転位点 $^\circ\text{C}$	徐冷点 $^\circ\text{C}$
セブンアップ	99.4	—	552	—	緑色	98.4	597	515	556
ビール瓶	107	—	550	—	茶色	102	578	519	549
Mn 紫	99.0	—	552	—	紫色	98.5	564	513	539
Cu 水色	97.9	—	553	—	水色	96.5	574	489	532
Co 青	96.2	—	554	—	青色	97.0	591	526	559
					オレンジ色	100	585	519	552

$\alpha \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ (100 $^\circ\text{C}$ ~ 400 $^\circ\text{C}$)

既存色ガラスは、現在ガラス協業組合が使用しているガラス素地のことである。既存色ガラスと開発色ガラスの熱膨張係数は、ほぼ一致した値を示すが、ガラスの転移点は開発色ガラスが低い。琉球ガラスはツートンカラーの被せガラス製品が多いが、スキガラス ($\alpha = 94.5 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$) と既存色ガラスとの熱膨張係数の違いから冷め割れ現象が多かった。それに対し開発ガラスのスキガラスや色ガラスはいずれも熱膨張係数 $\alpha = 100 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ となっており、被せガラスの割れ現象が少なくなることを示している。

5. バッチ試験によるガラス溶融

これまでの電気炉溶融法によるガラス化試験の結果に基づいて、30kgバッチのるつぼ溶融試験を行なった。

5.1 バッチ試験の配合

バッチ試験は、表5に示す特性のガラスについて検討した。すなわち、A配合とO配合のそれぞれについて、本土産3Sと伊豆味珪石の違いとタンカル・本部石灰石・コーラルの石灰石の違いについて検討することとした。秤量した原料は、混合機で40分間攪拌した後るつぼへ3回に分けて投入し、14時間溶融・清澄を試みた。

その他、消色効果等ガラスの改善を図るため、以下の配合についても検討した。

- 1) A配合 No.2 (3S-アルミナ-本部石灰石) のアルミナをアルミスラッジに置換する方法
- 2) A配合 No.2 (3S-アルミナ-本部石灰石) に外割クチャ1%添加
- 3) A配合 No.2 (3S-アルミナ-本部石灰石) の石灰石を海砂に置換する方法
- 4) A配合 No.2 (3S-アルミナ-本部石灰石) の3Sを3S (60%) +伊豆味珪石 (40%) に置換する方法
- 5) O配合 No.10 (伊豆味珪石-アルミナ-本部石灰石) に消色剤 (Co_3O_4) を添加
- 6) O配合 No.10 (伊豆味珪石-アルミナ-本部石灰石) に消色剤 ($\text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Se} + \text{Co}_3\text{O}_4$) を添加

また表6に示す色ガラスの化学組成値について原料配合を調製し、るつぼ溶融による着色試験を行なった。

5.2 るつぼ溶融試験結果

るつぼによる溶融は、毎日18時に原料を投入し、翌朝の成形作業に供した。るつぼ溶融によるガラス試験の結果は次のとおりである。

- 1) 熱膨張係数 $\alpha = 100 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ 前後のガラス溶融素地は、泡切れなどの清澄作用が良好で、成形性もよい。
- 2) A配合とO配合間には大きな差は見られない。
- 3) 伊豆味珪石配合ガラスに石ぶつ欠陥が見られる場合があるが、これは珪石粉の団粒がほぐされていないために起る現象である。従って、原料の配合混合にあたっては、V型混合機にアルミナ製ボールを入れ、混合する必要がある。
- 4) 熱膨張係数が小さいガラスほど泡切れが悪い。またすじなどの欠点も見られた。
- 5) アルミナをアルミスラッジに置換するとスモーク調となる。クチャ1%添加により瓶ガラス調、石灰石を海砂に置換すると、ガラスが硬くなる傾向を示す。消色剤 Co_3O_4 0.01%添加でうすい青

色を示すが、 $\text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Se} + \text{Co}_3\text{O}_4$ 添加は消色効果大きい。3 S (60%) + 伊豆味珪石 (40%) 混合素地は、鉄の着色も目立たず熱膨張係数 $\alpha = 100.5 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ と良好なガラスである。

6. 製品化試験

バッチ試験で行った全てのるつぼ熔融ガラス素地について製品化試験を行った。製品化の種類は、サラダボール・水差・モールセリーガラス・ワイングラス・たる型コップのそれぞれ5個ずつ成形し、冷し窯で一昼夜徐冷した。水差の成形工程を写真2から写真7に示す。また、伊豆味珪石-アルミナー本部石灰石のA配合を写真8に、3 S-アルミナー本部石灰石のO配合を写真9に示す。

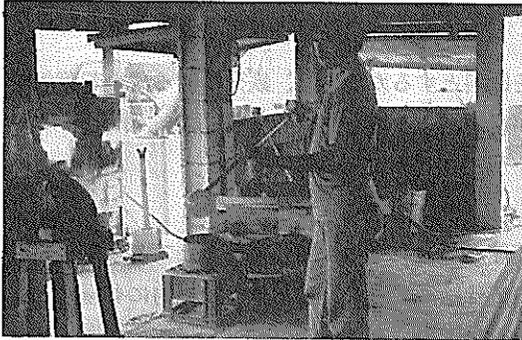


写真2 元玉製形

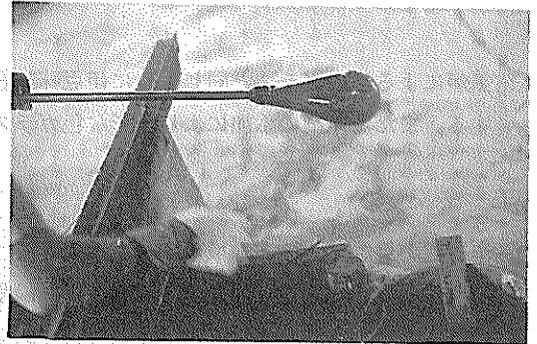


写真3 宙吹製形

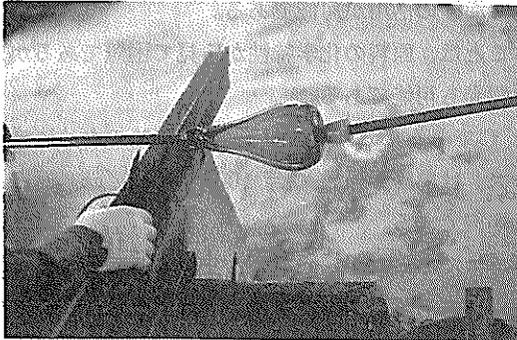


写真4 ポンテ付け

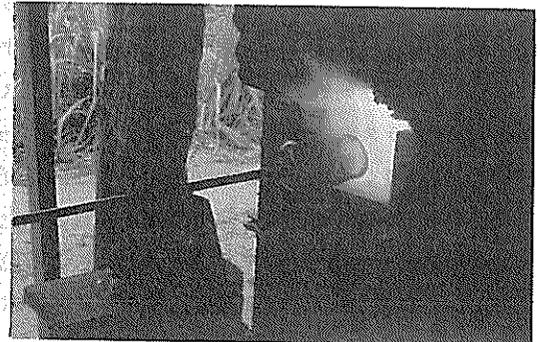


写真5 あぶり焼

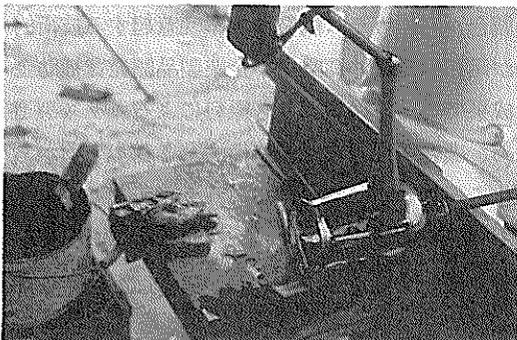


写真6 取手付け

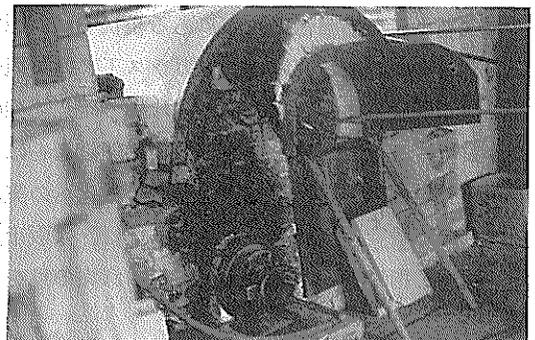


写真7 除冷

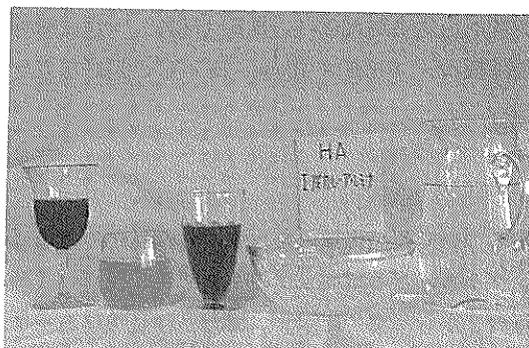


写真8 A配合伊豆味珪石-アルミナー本部石灰石

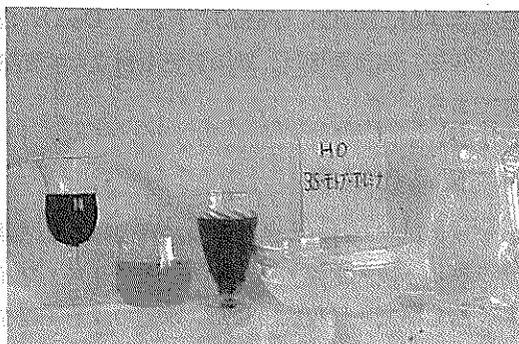


写真9 O配合3S-アルミナー本部石灰石

電気炉による熔融ガラスと同じように伊豆味珪石を原料とするガラスは、鉄分による薄い若葉色を呈する。また着色剤の添加により多彩な色ガラスが展開できる。

7. まとめ

本研究の目的は、沖縄地域の資源を活用して「琉球ガラス」素地を開発することであった。原料配合によるガラス素地を開発することは、勿論県内では始めてのことであり、歴史的にも極めて意義のあることである。本研究で得られた具体的な成果は次のことである。

- ① 伊豆味珪石を原料とするガラスは、鉄分により着色（薄い若葉色）する。
- ② 石灰石原料は、本部石灰石をはじめ、コーラル・海砂の活用が可能である。
- ③ 沖縄産原料により無色透明なガラスを開発することは、原料の化学特性から見て困難であるが、消色剤の添加効果によって「沖縄らしい」ガラスの開発も可能である。
- ④ 廃瓶ガラスの熱膨張係数 $\alpha = 95 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{C}$ であるためガラスが硬く、早冷めのために成形加工性が良くなかった。今回開発した「琉球ガラス」は熱膨張係数 $\alpha = 100 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{C}$ と自家調整できるため、成形性がよく、品質の向上も期得できる。
- ⑤ 既存色ガラスは、廃瓶の色と着色剤による色ガラスであったが、原料調合法によって伝統的な琉球ガラスの色ガラスが確保できるほか、多彩な色ガラスも開発できた。

あとがき

廃瓶ガラスが枯渇化の傾向にある現状では、原料調合からのガラス調製法は早晚惹起する技術的課題であった。本研究は、琉球ガラス工芸協業組合が昭和61年度沖縄県中小企業製品開発費補助金を受けて実施した新製品開発事業に係る研究開発の成果である。県産ガラス原料によるガラス製造の企業化にあたっては、珪石の原料処理設備をはじめ、調合・混合施設等整備すべき基本事業があるが、今後コスト算定を急ぎながら企業化への実現化を促進していくべきであろう。

なお、本研究を実施するにあたっては、大阪市立工業研究所星川武氏、長谷川研究所長谷川保和氏に種々ご指導をいただいた。ここに深謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 平良邦夫「沖縄の伝統工芸」(財)沖縄県工芸振興センター 1979
- 2) 活路開拓ビジョン調査事業報告書 琉球ガラス工芸協業組合 1961
- 3) 石原金盛・国吉和男・比嘉真嗣 県内の鋳物砂資源について 沖縄県工業試験場研究報告 1978
- 4) 花城可英 県産石灰質資源の特性 「沖縄県技術情報」窯業編 1987 VoL 11 No.6号

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。