

## 論文

## 「三宅ガラス」の開発

大久保一宏<sup>\*1)</sup> 鈴木 蕃<sup>\*1)</sup> 田中 実<sup>\*1)</sup> 小山秀美<sup>\*2)</sup> 陸井史子<sup>\*3)</sup>

## Development of Miyake-Glass

Kazuhiro OOKUBO, Shigeru SUZUKI, Minoru TANAKA, Hidemi KOYAMA and Fumiko KUGAI

**Abstract** Miyakejima Island was covered with a large quantity of volcanic ash, due to the volcanic eruption of Mt. Oyama in 2000. We used Miyakejima Island's volcanic ashes as raw material of glass, and succeeded in developing a high-quality product that possesses melting quality and viscosity that can be achieved in a normal manufacturing process, as well as thermal shock resistance and chemical resistance. We named this product Miyake-Glass. Miyake-Glass contains iron. When iron is in the form of bivalent iron ion ( $\text{Fe}^{2+}$ ) in glass, it assumes a blue color. In the case of producing Miyake-Glass no refining agent is necessary, because calcium sulfate ( $\text{CaSO}_4$ ) in the volcanic ashes of Miyakejima Island works as a refining agent. The thermal expansion coefficient of Miyake-Glass is  $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , the quantity of alkali leaching test (JIS R 3502) is 1.36mg and effect of heat-absorbing is high. Due to the effect of volcanic ashes which also work as a refining agent, clear, blue and beautiful Miyake-Glass can be produced.

**Keywords** Miyake-Glass, Miyakejima, Glass, Volcanic ash, Iron, Calcium sulfate, Refining agent

## 1. はじめに

2000年の夏、伊豆諸島のひとつである三宅島の雄山が噴火した。この噴火によって1700万トンと言われる大量の火山灰が三宅島島内のいたるところに降り積もった。この大量の火山灰のため、降雨のたびに泥流が発生し、道路や家屋などの建造物や植物や海洋生物などの自然環境へ甚大な被害を及ぼした。さらに亜硫酸ガスの大量放出によって島民の方々は全島避難を余儀なくされたため、主要な産業である観光も大打撃をうけることとなった。

火山灰の処理と有効活用という課題を同時に解決するため、火山灰を利用した製品開発をおこなうことにした。当研究所では、過去に新島の抗火石から新島ガラスを開発した経緯がある。その技術を応用して、火山灰を利用したガラス製品を開発し、三宅島の特産品として産業振興に貢献できると考えられた。本研究では、三宅島火山灰をガラス原料に用いて、特色あるソーダ石灰ガラス(三宅ガラス)の開発を目指した。

## 2. 実験方法

## 2.1 原料

三宅島火山灰は異物を取り除き、溶融できるようにするために、塊状に固化していたものを乾燥、粉碎後に0.5mmのふるいで分級したものをを用いた。その他の原料としてけい砂( $\text{SiO}_2$ )、ソーダ灰( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、石灰石( $\text{CaCO}_3$ )および水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )の工業用薬品または試薬を用いた。けい砂は実験室レベルではけい石紛(粒径150~200メッシュ)を、ガラス工場でのガラス製品試作にはフラッターけい砂を使用した。

## 2.2 作製方法

実験室レベルのガラス製造工程を図1に示す。

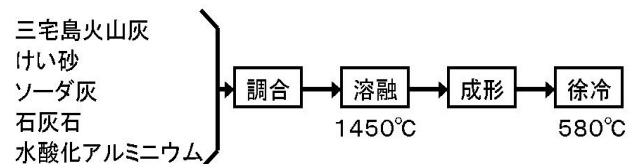


図1 ガラス製造工程概略

\*1) 材料技術グループ

\*2) 材料技術グループ(現資源環境技術グループ)

\*3) 材料技術グループ(現企画普及課)

火山灰を0~100%の範囲で配合割合を変えてガラスを作製するために各原料を秤量し、アルミナ製自動乳鉢で30

分間攪拌混合したものをバッチとした。バッチ量は約 200 g とした。このバッチの 50 g をふた付きアルミナるつぼ (SSA - H, 130ml) に入れ, シリコニット電気炉中 (炭化けい素発熱体) で 1400 に昇温した。残りのバッチは約 100 分間に数回に分けて投入した。バッチ全量を投入後に 1450 に昇温して 2 時間保持した。その後 1300 に降温して 1 時間清澄した後, 再び昇温し 1400 で溶融したガラスを鉄板上に流し出して成形した。この成形したガラスはすぐにニクロム炉に入れ, 580 で 1 時間徐冷した。

ガラス工場におけるガラス製品の試作は都内にある三晃硝子工業株式会社で行った。連帯窯の 450 ポンド猫つぼ 10 本のうちの 1 本を用いて溶融し, 型吹きおよびプレス成形でコップ, ボウルなどのガラス食器を試作した。原料に火山灰を用いたことを除けば, ガラス工場でおこなう通常の製造条件で作製した。

### 2.3 分析評価方法

#### 2.1.1 蛍光 X 線分析および X 線回折

成分分析には, 蛍光 X 線分析装置 (理学電機機製 RIX - 3000) を用いた。測定試料を酸化物と仮定し, オーダー分析をおこなった。

鉱物の同定には, 粉末 X 線回折装置 (日本電子機製 JDX - 3530) を用いた。ガラス試料板にのせ, 出力 40 kV - 30mA の CuK 線を試料に照射し, 回折 X 線を測定した。

#### 2.1.2 熱膨張測定

熱膨張の測定には, 熱膨張測定装置 (マックサイエンス機製 TD - 5010) を用いた。試料は, 5×20mm の円柱状に加工し, 毎分 10 昇温で, 室温から屈伏点近傍まで測定した。熱膨張係数は 40 を基準温度として 400 までの平均線膨張係数とした。

#### 2.1.3 アルカリ溶出試験

作製したガラスのアルカリ溶出量は JIS R 3502 および JIS R 3512 に基づき試験をおこなった。ガラスを粉碎, 分級して水中に投入し, 湯浴中で加熱した後に溶出したアルカリを硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 標準溶液で中和滴定した。

#### 2.1.4 分光透過率測定

分光透過率の測定には, 紫外可視分光光度計 (日立製作所機製 U - 4000) を用いた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 火山灰

火山灰の化学組成と主な含有鉱物を表 1 に示す。ほかの火山灰に比べて硫黄, カルシウム, 鉄の割合が多いのが特徴であった。これらは石こう, 磁鉄鉱という形で含まれていた。玄武岩に石こうを加えたような組成であった。

表 1 三宅島火山灰の化学組成と主な鉱物

化学組成	成分	質量%
	SiO <sub>2</sub>	45
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
	SO <sub>3</sub>	11
	CaO	10
	MgO	3.0
	Na <sub>2</sub> O	1.9
	TiO <sub>2</sub>	1.3
	K <sub>2</sub> O	0.44
	MnO <sub>2</sub>	0.19
	その他	0.17
含有鉱物	灰長石	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	石英	SiO <sub>2</sub>
	二水石こう	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
	無水石こう	CaSO <sub>4</sub>
	磁鉄鉱	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

### 3.2 試験溶融の結果

#### 3.2.1 実験室での溶融

清澄剤を含まないソーダ石灰ガラスの調合組成に火山灰を添加し試験溶融してできたガラスサンプルを図 2 に示す。

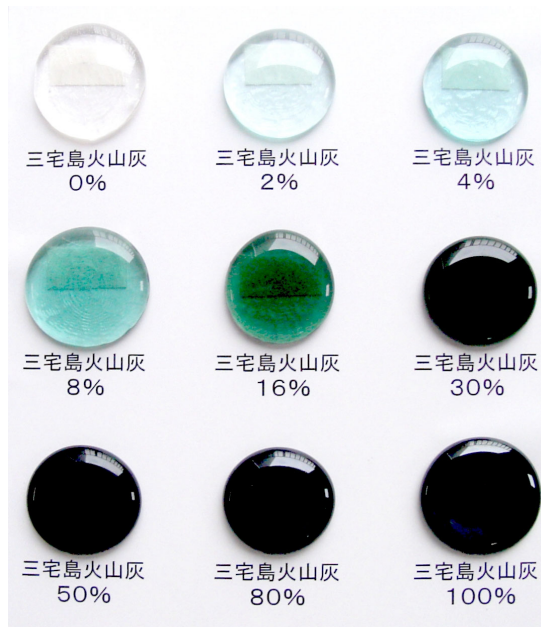


図 2 試作ガラスサンプル

火山灰を添加しないガラスは無色透明であるが, 多量の泡が残留していた。火山灰添加量 2% のガラスはごく薄い青色で泡が少量残留していた。火山灰添加量が 2% でも泡が大幅に減少したことから火山灰による泡切れ効果が高いことがわかった。火山灰添加量 4% のガラスは薄い青色で

泡が微量残留していた。火山灰添加量 8%のガラスはきれいな青色で泡は完全に切れてなくなっていた。火山灰添加量 16%のガラスは濃い青緑色で泡も完全に切れていた。火山灰添加量 30%および 50%のガラスは黒色に近いガラスであった。火山灰添加量 80%および 100%のガラスは粘性が低く結晶化しやすい黒色のガラスであったため、ガラス製品の製造には適さないと考えた。火山灰添加量が 5~10%範囲で 1%刻みで試験溶融を行ったが、すべて泡が完全に切れたクリアーな青色のガラスを作製できた。

### 3.2.2 ガラス工場での溶融

火山灰を配合したバッチの溶融およびガラス食器の成形は、通常のガラス製造方法で全く問題なくできた。ガラス中の火山灰の配合割合が 4.5%, 6%, 7.5%, 9%で試作した。試作品のガラスの色は実験室での試験溶融のガラスサンプルとほとんど同じであり、どれも還元雰囲気がよく保たれたまま溶融できた。4.5%では少し薄いきれいな青色であったが、泡切れが十分でなくわずかに微細な泡が残った。6%および 7.5%では泡は完全に切れており、海をイメージさせるきれいな青色のガラスができた。9%では泡は完全に切れていたが肉厚の底部は青色が濃くなりすぎた感じであった。

以上の結果から火山灰 7.5%が最適の配合割合と考えられたので、この配合割合で型吹きとプレス成形によるガラス製品を試作した(図 3)。いずれの成形法でも市販品と全く同様に成形できることがわかった。また図 4 に示すような宙吹きによる工芸的なガラス製品の試作でも全く問題無く作製できた。

表 2 調合組成例

調合組成	成分	割合(質量比)
	三宅島火山灰	10
	けい砂	90
	ソーダ灰	38
	炭酸カルシウム	25
	水酸化アルミニウム	2
化学組成	成分	質量%
	SiO <sub>2</sub>	68.85
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.11
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80
	SO <sub>3</sub>	0.65
	CaO	10.86
	MgO	0.25
	Na <sub>2</sub> O	16.31
	TiO <sub>2</sub>	0.09
	K <sub>2</sub> O	0.03
	MnO <sub>2</sub>	0.01
	その他	0.04

火山灰 7.5%の調合組成を表 2 に示す。我々はこれを「三宅ガラス」と命名することにした。視覚的な濃淡はガラス製品の形状や肉厚によって影響を受ける。そのためガラス素材の色はもっと薄いほうが良い場合や逆に濃いほうが良い場合もある。火山灰の配合割合が 5%以上であれば泡のないガラスが作製できるため、調合組成を変えて製造することも可能である。



図 3 三宅ガラス試作品



図 4 三宅ガラスの工芸的な利用

### 3.3 三宅ガラスの特徴

#### 3.3.1 清澄剤不用

質量で 2%の火山灰添加でも泡が大幅に減少したことから火山灰による泡切れ効果が高いことがわかった。火山灰は表 1 の化学組成に示すように、ガラスの原料となるケイ酸、アルミナ、石灰、アルカリなどの他に硫黄を含んでいる。この硫黄とカルシウムと結びついた石こうが清澄剤として有効に働いているものと考えられる。通常のガラス溶融には清澄剤として三酸化二ヒ素(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などが使用されている。ガラス原料としては高価で有害でもあるこれらの清澄剤を使用せず、火山灰のみで十分に清澄作用があるため、原料コストを抑え、さらに環境負荷を低減できる。

### 3.3.2 クリアな青色の発色

新島ガラス, シラスガラス, 普賢ガラスや萩ガラスなど地域の資源を利用したガラスがあるが, 黄色あるいは黄緑色のガラスである。これは清澄剤として三酸化二ヒ素, 酸化アンチモンを加えるが, その際酸化剤を同時に加える必要がある。この酸化剤によって鉄分は酸化されて3価の鉄イオンになるため黄色あるいは黄緑色に発色する。

三宅島火山灰中には鉄分が11%含まれている。この鉄分はその多くが磁鉄鉱として存在しており, 鉄が2価に近い状態にある。また三宅ガラスの場合は, 三酸化二ヒ素, 酸化アンチモンなどの清澄剤が不用であるため酸化剤を加える必要がない。さらに火山灰が強い還元雰囲気を保つため, 鉄分はガラス中で2価の鉄イオンとして存在するため青色に発色する。加えて鉄以外の火山灰中に含まれる微量の有色金属(マンガン, 銅など)もガラスの発色に寄与しているものと考えられる。これらによって三宅島の海の色をイメージさせるようなクリアな青い色になる。

### 3.3.3 赤外線吸収

三宅ガラスの分光透過率を図5に示す。市販の熱線吸収ガラスと比較しても三宅ガラスは可視部の透過率はほぼ同じであるのに対して, 1000nm近傍の近赤外透過率が約半分程度である。これは赤外線をより強く吸収するためであり, 熱線吸収効果が高いことを示している。

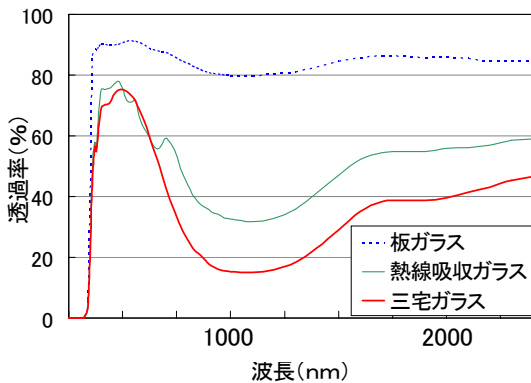


図5 分光透過率曲線

## 3.4 三宅ガラスの品質

### 3.4.1 熱膨張

また, 三宅ガラスの熱膨張曲線を図6に示す。熱膨張係数は  $100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  であった。市販のソーダ石灰ガラスは  $100 \pm 5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  程度であるため, 耐熱衝撃性は市販のガラス製品と同等であると考えられる。

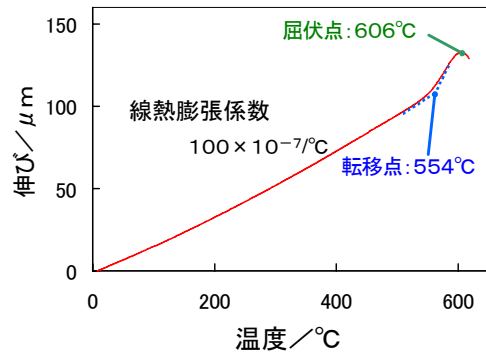


図6 熱膨張曲線

### 3.4.2 アルカリ溶出

三宅ガラスのJIS R 3502およびJIS R 3512に従っておこなったアルカリ溶出試験の結果を表3に示す。市販のつば溶融のソーダ石灰ガラスではJIS R 3502による試験で通常1~2mgのアルカリ溶出量である。この結果から三宅ガラスの化学的耐久性は市販のガラス製品と同等であると考えられる。

表3 三宅ガラスのアルカリ溶出試験結果

アルカリ溶出量	
JIS R 3502	1.36mg
JIS R 3512	4.04ml

## 4. まとめ

三宅島火山灰を利用して, クリアな美しい青色のソーダ石灰ガラスを作製することができた。ガラス工場のつば窯による試作でも市販のガラス製品の製造条件と全く同じ条件で製造可能であり, 品質は市販のガラス製品と同等である。さらに三酸化二ヒ素や酸化アンチモンなどの有害な清澄剤を使用せずに製造できる点も優れている。

我々はこのガラスを「三宅ガラス」と命名して発表をおこなった。2001年の夏, 大手スーパーなどでコップやパウエルなどの食器として販売したところ非常に好評であった。三宅島雄山は現在も噴煙をあげるなど火山活動が続いているが, 一刻も早い帰島が成し遂げられることをお祈りし, 復興の際には三宅島の特産品として民宿で使用されたり, 観光のお土産として産業振興に少しでも役立てれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 鈴木 蕃, 向井敬一, 上部隆男: 東京都立工業技術センター研究報告, 16, 95-98(1987).

(原稿受付 平成14年8月1日)