

陶管素地における黒芯の生成について

中村 雅光 加藤 勝正 福永 均

Occurrence of Black Core in Clay pipe Body

by

Masamitsu NAKAMURA, Katsumasa KATO
and Hitoshi FUKUNAGA

陶管素地における黒芯の発生原因を究明するため、陶管坏土、豊順ベントナイトなどを試料として、焼成条件と原料組成の関係から素地中に生ずる黒芯及びブクについて解析した結果、昇温速度が早くて炉内雰囲気も酸素欠乏状態のとき、あるいは、 H_2O ガスを送入したときに発生しやすく、更に N_2 ガスを送入するとブクになることがわかった。また、使用原料は、吸着水分が多く吸着能及び陽イオン交換容量(CEC)が高い程、また、構成鉱物もモンモリロナイトの含有量が多い程、黒芯、ブクが発生しやすい。物性面では、 $1150^\circ C$ 焼成したとき黒芯、ブク素地の弾性率は $2000 kgf/mm^2$ 以下、吸水率8%以上、見掛気孔率15%以上を示し物性を低下することがわかった。

1. ま え が き

陶管素地は焼成過程で黒芯が発生しやすい。特に常滑地区の製品は他産地に比べ、素地内に黒芯が生じやすい傾向にある。

黒芯については、素地中に含まれる酸化鉄の還元、鉄コーディエライトの生成など幾多の研究報告もあるが、当地区のものについては報告事例がない。C.N. Walley¹⁾及びV.L. Bron²⁾によると、黒芯のある陶管は、素地中にガラス相、石英、クリストバライトが多量に存在し、黒芯のない陶管に比べ、圧縮強度が大きく吸水率が低いと報告されている。黒芯の発生は、ブク・変形への移行の原因にもなっており、その実態は複雑なため、陶管素地の品質向上を図る上でその発生原因を究め、その対策を講ずる必要がある。

本研究は、常滑地区の陶管坏土を中心にして頁岩粘土及び木節粘土、ベントナイト、雲母を多量に含む原料を試料として、その化学組成成分、有機物、吸着性、粒度分布など化学的及び物理的性質を調べた後、押出成形した試験体について実験用環状電気炉を用い、炉内雰囲気と昇温速度を変化させた各種焼成条件による焼成実験を行なった。陶管素地の黒芯の発生要因を素地組成と焼成条件から究明し、併せてブク・変形の発生原因についても検討した。また、焼成素地については、弾性率、かさ比重、吸水率など物理的性質を測定し、

素地性状を把握するとともに実体顕微鏡により黒芯及びブク・変形の生成状況を観察した。この実験での焼成過程における炉内雰囲気の変化は、焼成時炉内の CO_2 、 O_2 、 NO_x の変動を連続的に測定し黒芯及びブク・変形の発生要因の解析の一助にした。

2. 実 験 方 法

実験に用いた原料は、常滑産陶管坏土及び頁岩粘土に加え、黒芯及びブクの発生要因を原料から模索するため、特に発生に関連があるとおもわれる鉱物、モンモリロナイト、セリサイト、カオリン鉱物を多量に含む原料として、豊順ベントナイト、村上粘土、本山木節の3種類を選定して、化学組成成分などを調べた。

焼成実験は、主として陶管坏土で作製した試験体について、実験用電気炉を用いて所定の焼成条件で焼成し、炉内雰囲気及び昇温速度など焼成条件が黒芯及びブクの発生に及ぼす影響を検討した。この焼成体について、かさ比重、弾性率など物性を調べ、実体顕微鏡で黒芯及びブクの生成状況を観察し、またX線回折法でその生成物を解析した。

2. 1 使用原料

陶管坏土、常滑産頁岩粘土、豊順ベントナイト、村上粘土、本山木節粘土、

2.2 原料の基礎性状試験

粒度分布：アンドリアゼン・ピペット法による。

吸着水分：実験室内で10日間、自然乾燥（室内温度10～20℃、関係湿度40～50%）した試料について110℃で乾燥し、その減量を吸着水分とした。

有機物量：試料1gに10% NaOH 50mlを加え、2時間湯せん処理し、24時間放置後、濾過し、比色法で測定し、フミン酸に換算した。

遊離鉄分：110℃で乾燥した試料4gに2N-HCl 5mlを加え、2時間湯せん処理し、酸抽出した分を Fe_2O_3 量に換算した。

陽イオン交換容量（CEC）：JBAS-106-77のベントナイト工業会標準方法により試料100g当りmlに換算した。なお、 NH_4 定量は、JIS K0102の吸光光度法B法による。

化学組成成分、熱膨脹分析、示差熱分析

2.3 試験体の作製

小型真空土練機を用い、試料に22～23%の成形水分を加え、 $\phi 30\text{mm} \times l 150\text{mm}$ 、 $\phi 50\text{mm} \times l 150\text{mm}$ の寸法で棒状試験体を作製し、これを自然乾燥して焼成実験用試料とした。

2.4 焼成実験

この実験に使用した環状電気炉及び実験装置は、図1のとおりである。

焼成条件は、焼成温度を1150℃と定め、昇温速度を4℃/minと8℃/minの2種として、PID制御装置で加熱した。また、炉内への送入ガス及び送入条件は、水蒸気ガス（ H_2O ガス：送入量5ml/min、常温～900℃の所定温度時）と窒素ガス（ N_2 ガス：送入量200,500,1000ml/min、300～900℃）

をそれぞれで送入し、ガス送入停止後、更に昇温を続け、1150℃まで焼成した。焼成に当たっては、 CO_2 、 O_2 、 NO_x の連続自動分析計を使用して焼成過程における炉内ガスの変化を測定した。

2.5 焼成素地の物性試験と生成物の解析

2.4で焼成した試験体についてJIS R 2205による試験方法で吸水率、見掛比重、かさ比重、見掛気孔率を測定し、非破壊打音式ヤング率測定器により動弾性率を測定した。また、X線回折法でこの焼成素地の構成鉱物の生成状況を解析した。

2.6 黒芯及びブクの観察実験

2.3で焼成した試験体について体膨脹率を測定し、生成した黒芯及びブクについて、気孔の大きさ、生成状況、ガラス相及びその変化を実体顕微鏡で観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 使用原料の基礎性状

実験に使用した5種類の物理的・化学的性状を表1、図2～4に示す。

(1)陶管坯土：常滑産頁岩粘土80%、木節粘土はね土20%の配合で石英、長石、モンモリロナイト、カオリン鉱物よりなる。粒度分布、熱膨脹曲線、示差熱曲線はともに頁岩粘土とほぼ同じである。含有する遊離鉄分は、頁岩粘土より少ない。

(2)頁岩粘土：常滑地区に中広く大量に産出する原料で石英、長石、モンモリロナイト、カオリン鉱物で構成される。粒度分布は、粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が30%を占め、最大熱膨脹率は800～850℃で0.7%あり、示差熱は100℃付近の吸着水及び500

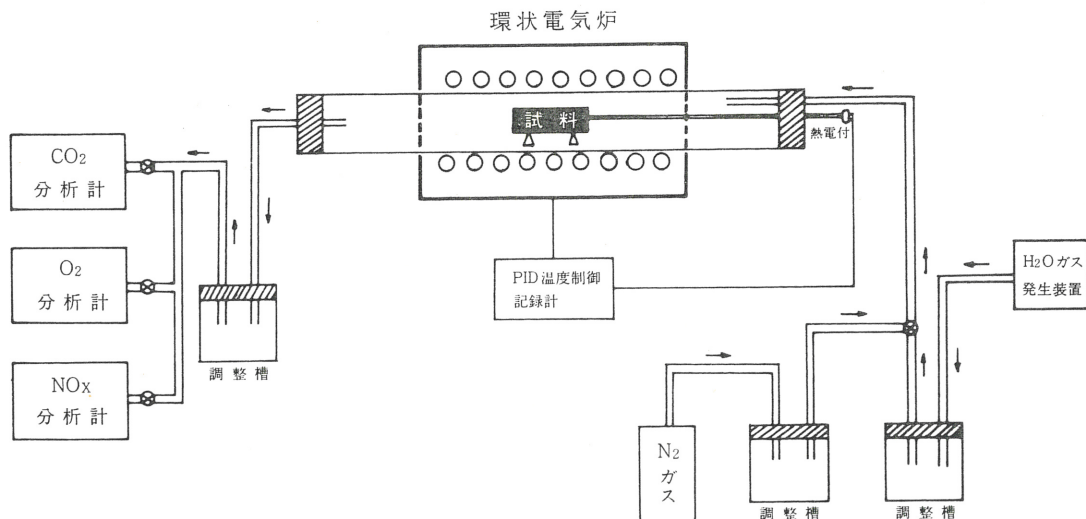


図1 実験用環状電気炉と実験装置の概要

表1 使用原料の化学成分と吸着性

原料	主要鉱物	吸着水分 %	化 学 成 分 %								遊離鉄分 %	有機物量 %	陽イオン 交換容量 (CEC) (me/100g)
			lg.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O			
陶管坯土	石英、カオリン鉱物 長石、モンモリロナイト	2.34	5.90	68.90	17.35	2.76	0.34	0.11	1.98	1.04	1.92	0.11	11.2
頁岩粘土	石英、カオリン鉱物 長石、モンモリロナイト	2.81	6.28	66.56	18.27	3.02	0.37	0.12	2.88	1.33	2.43	0.08	12.4
豊順 ベントナイト	モンモリロナイト、石英 α-クリストバライト	9.00	3.80	75.30	13.50	1.50	1.03	2.00	0.30	2.90	1.02	0.01	94.5
村上粘土	石英、雲母	1.96	5.57	63.48	25.87	0.34	0.50	1.01	2.26	0.76	0.33	0.01	14.0
本山木節	カオリン鉱物 石英	2.84	15.76	48.56	33.48	0.87	0.30	0.15	0.36	0.63	0.27	0.49	12.5

600℃における結晶水による吸熱ピークがやや高い。有機物量は0.08%，CECは12.4と低い。

(3)豊順ベントナイト：構成鉱物はモンモリロナイト，一クリストバライトよりなる。膨潤性が極めて大きく，全く腰のない粘土で吸着水分9%，100～200℃における付着水分の吸熱反応が大きいので，乾燥収縮率も極めて大きい。有機物含有量0.01%と少ない反面，CECが94.5と際立った特性を有し，かつ，粒径5μm以下の粒子含有率が80%以上と微粒のため，150℃付近から急激に収縮しはじめ860℃で2%と焼成収縮率が極めて大きい。

(4)村上粘土：粒径5μm以下の粒子含有率が90%と豊順ベントナイトより更に細かい粒度分布を有し，構成鉱物は石英，セリサイトからなり，含有鉄分，有機物含有量はともに極めて少ない。最大熱膨脹率は800～900℃で1.5%と大きく，示差熱分析から吸熱ピークは低い。

(5)本山木節：構成鉱物は石英，カオリン鉱物で可塑性もあるが，有機物含有量は0.49%と多い。また，灼熱減量15.76%，Al₂O₃ 33.48%，450～650℃における示差熱の吸熱ピークが極めて高く，

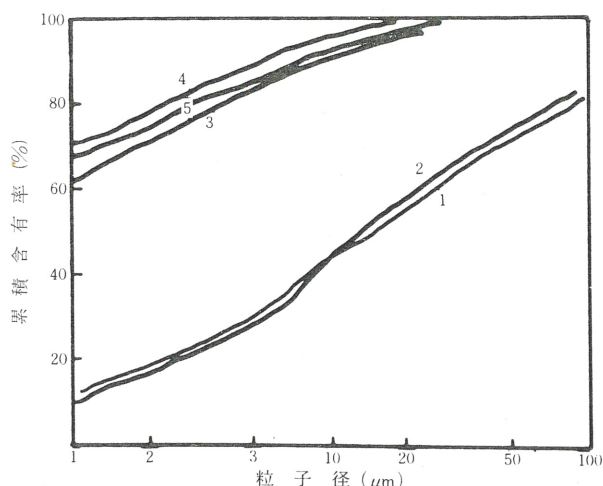


図2 原料の粒度分布曲線

1. 陶管坯土 2. 頁岩粘土
3. 豊順ベントナイト 4. 村上粘土
5. 本山木節

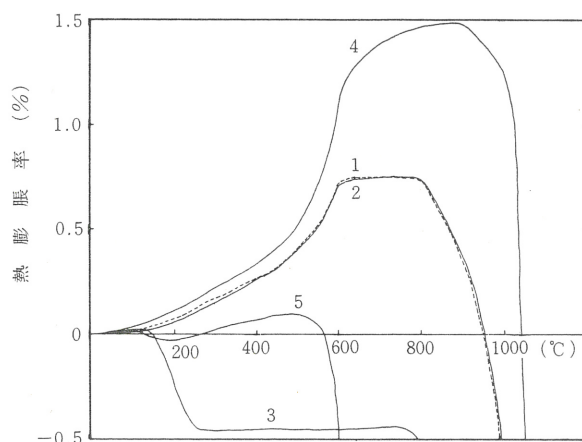


図3 原料の熱膨脹曲線

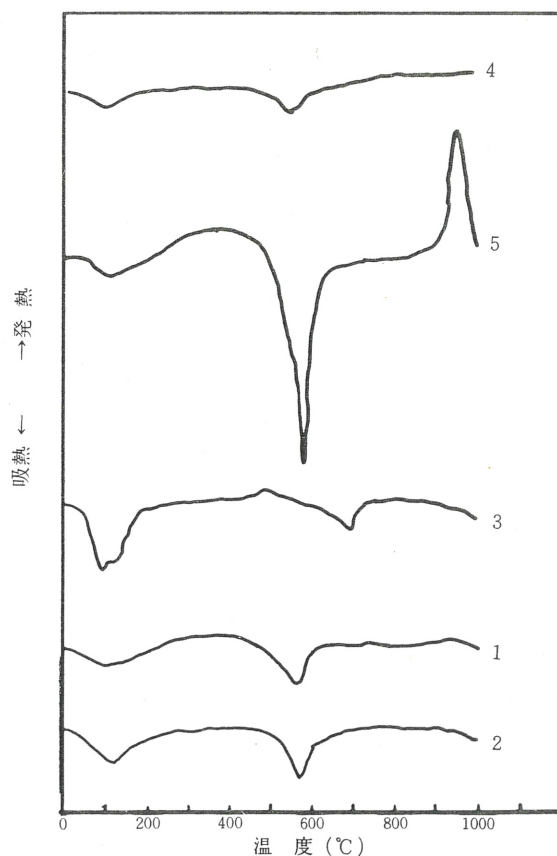


図4 原料の示差熱分析曲線

1. 陶管坯土 2. 頁岩粘土 3. 豊順ベントナイト
4. 村上粘土 5. 本山木節

X線分析からみてカオリン鉱物を多量に含有する。

3. 2 原料組成からみた黒芯及びブク発生に及ぼす影響

(1)原料の吸着能及びCECと黒芯・ブクとの関係

使用原料の50℃における飽和水蒸気の吸着能を図5に、常温～1000℃で焼成した原料の50℃における飽和酢酸蒸気中の吸着能（吸着時間48時間）を図6に示す。飽和水蒸気中において24時間後の各原料の吸着能を比較すると、豊順ペントナイト19.2%，本山木節7.8%，頁岩粘土6.8%，陶管坏土5.1%，村上粘土3.6%の順で豊順ペントナイトは、極めて高い吸着能を有する。また、焼成温度と吸着能の関係は、各原料とも800℃以上で吸着能は低下する。

各原料に水酸化鉄5%を添加し、押出成形法でφ40mm×ℓ150mmの試験体を作製し、昇温速度8℃/min 焼成温度1150℃で焼成実験したところ、豊順ペントナイト及び陶管坏土はともにブクを生じ村上粘土と本山木節については、黒芯もブクも発生しなかった。表1の原料組成からみてCECの高い原料は、吸着能も高く、焼成すると素地中に黒芯及びブクが発生しやすく、特に豊順ペントナイトは他の原料に比べCECが極めて大きく、前述のとおり高い吸着能を有することから、ブクの発生が著しく、素地内部に大きな密閉気孔が生じ、水に浮く軽石状のブクになった。

(2)構成鉱物と黒芯・ブクの関係

表1のX線分析、図4の示差熱曲線などにより豊順ペントナイトはモンモリロナイト、本山木節はカオリン鉱物、村上粘土はセリサイトを多量に

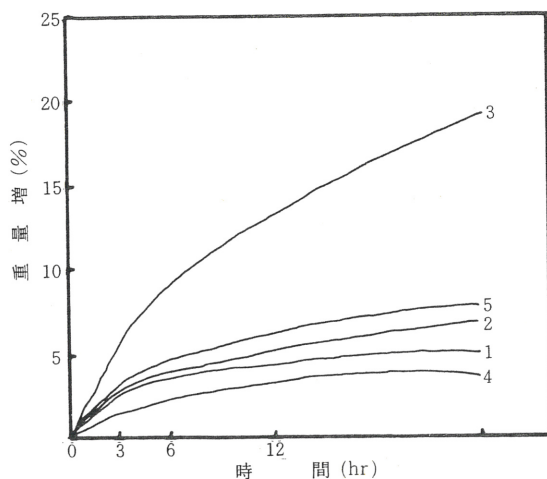


図5 50℃における原料の飽和水蒸気吸着能

1. 陶管坏土 2. 頁岩粘土 3. 豊順ペントナイト
4. 村上粘土 5. 本山木節

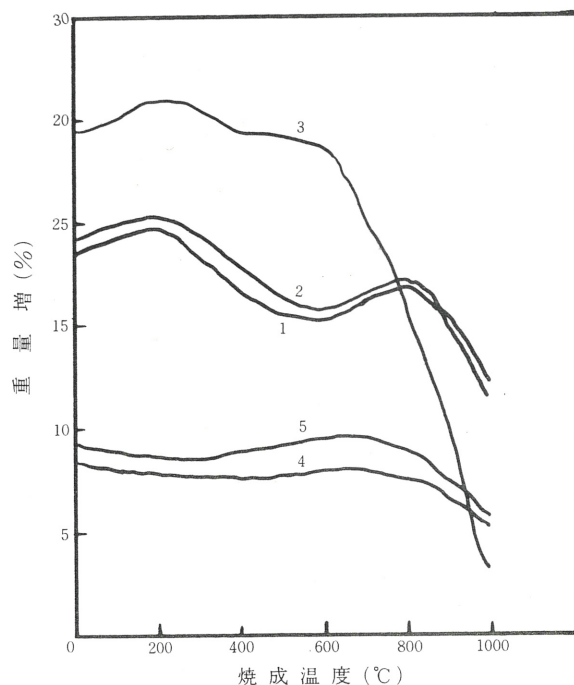


図6 原料の飽和酢酸蒸気吸着能

(温度50℃、吸着時間8hr)

1. 陶管坏土 2. 頁岩粘土 3. 豊順ペントナイト
4. 村上粘土 5. 本山木節

含有し、それぞれ特異の鉱物組成を有するが陶管坏土は、頁岩粘土と同様、カオリン鉱物とモンモリロナイトを含有し、際立った特徴はない。各原料について焼成後の鉱物組成をみると、カオリン鉱物、セリサイトを含有する原料はムライトを生成し、モンモリロナイトを多量に含む豊順ペントナイトは、β-クリストバライトを生成するとともに、低温度で素地のガラス化が進み、その膨脹によりブクが発生しやすい。

構成鉱物からみると、モンモリロナイトを含む原料は、黒芯及びブクが発生しやすく、その含有量によって発生の程度は大きく左右される。

(3)吸着水分、粒度、有機物及び含有鉄分と黒芯・ブクとの関係

使用原料の吸着水分については、表1のとおり豊順ペントナイトが9.0%と他原料に比べ極めて大きい。図4の示差熱曲線における100～200℃の吸熱ピークを比較すると、豊順ペントナイトが最も高く、次いで頁岩粘土、陶管坏土、本山木節、村上粘土の順に低くなっている。原料中の吸着水分は、焼成の初期の段階で放出し、炉内ガス中の水蒸気圧を増加させ、黒芯及びブク発生に寄与するものと考えられる。

粒度についてみると、図2の粒度分布曲線から

表2 黒芯ブクの発生に及ぼす焼成条件と物性値の関係

試験体 番号	焼 成 条 件				黒芯ブク の発生状 況	物 性 値					黒芯占 有率%	実体顕微鏡の 観察結果
	昇温 速度 (℃/min)	送入ガス	ガス送入 時の温度 (℃)	ガス送入 量(ml)		吸水率%	かさ比重	見掛比重	見掛気 孔率%	弾性率 (kgf/mm ²)		
A-1	4	—	—	—	正常	5.1	2219	2.46	11.1	2334	0	気孔小 ち密性
" 2	8	—	—	—	"	6.5	2.11	2.45	13.8	2412	0	" "
B-1	8	空気遮断	—	—	ブク	23.8	1.46	2.25	34.8	956	100	気孔大 ガラス化
" 2	4	"	—	—	"	13.2	1.74	2.27	23.1	1574	100	" "
C-1	8	N ₂ ガス	300~900	17,400	"	25.3	1.41	2.18	35.6	839	100	" "
" 2	8	"	"	45,000	"	28.5	1.35	2.19	38.4	940	100	" "
" 3	8	"	"	76,000	"	24.7	1.43	2.21	35.3	746	100	" "
D-1	8	H ₂ Oガス	300~400	50	黒芯	9.2	1.94	2.36	17.8	1728	71	気孔やや小
" 2	8	"	300~500	160	"	11.6	1.82	2.31	21.1	1673	66	気孔やや大 ガラス化
" 3	8	"	300~600	220	"	7.9	1.94	2.29	15.3	1656	68	" "
" 4	8	"	300~800	355	"	8.5	1.96	2.35	16.6	1537	80	" "
" 5	8	"	300~900	440	"	8.4	1.99	2.39	16.7	1963	60	" "
" 6	4	"	200~400	103	正常	7.9	2.06	2.46	16.2	2082	0	気孔小 やや密性
" 7	8	"	"	110	ブク					524	100	気孔化 ガラス化
" 8	4	"	300~500	91	正常	6.3	2.12	2.45	13.3	2331	0	気孔小 ややち密性
" 9	8	"	"	160	黒芯	11.6	1.82	2.31	21.1	1673	66	気孔やや大 ガラス化
" 10	4	"	400~600	122	正常	5.9	2.13	2.44	12.6	2411	0	気孔小 ややち密性
" 11	8	"	"	135	ブク					672	100	気孔大 ガラス化
" 12	4	"	500~700	91	正常	4.4	2.19	2.43	9.7	2579	0	気孔小
" 13	8	"	"	140	黒芯					1650	60	気孔やや大 ガラス化
" 14	4	"	600~800	183	正常	5.6	2.15	2.45	12.0	2164	0	気孔小 ややち密性
" 15	8	"	"	140	黒芯					1940	56	気孔やや大 ガラス化
" 16	4	"	700~900	160	正常					2280	0	気孔小 ややち密性
" 17	8	"	"	148	黒芯	8.6	2.02	2.45	17.4	1884	47	気孔やや小 ガラス化

(注) 黒芯占有率は黒芯の外径に対する比率。

原料中の $5\mu\text{m}$ 以下の粒子含有率は、豊順ペントナイト80%、本山木節88%、村上粘土90%でほとんど差は認められず、原料の粒度組成の黒芯及びブクへの影響は少ない。有機物については、本山木節0.49%と含有量が多く、以下陶管坯土0.11%、頁岩粘土0.08%、村上粘土と豊順ペントナイトはともに0.01%と微量になっており、有機物含有量は、還元の原因になると考えられるが、本実験では黒芯及びブク発生への影響は認められなかった。

遊離鉄分の含有量は、頁岩粘土、陶管坯土、豊順ペントナイト、村上粘土、本山木節の順で低くなっており、含有鉄分は、焼成素地の呈色に影響を及ぼすとともに、黒芯の成分としてその生成を左右する要因と考えられる。

3.3 焼成条件の黒芯・ブク発生に及ぼす影響

環状電気炉を使用し、陶管坯土から作製した試験体（ $\phi 30\text{mm} \times l 150\text{mm}$ ）を試料として、送入ガス（ H_2O ガス、 N_2 ガス、空気）の導入、空気遮閉及び昇温速度（ $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ）など各種焼成条件を変化させ、焼成条件の黒芯・ブク発生に及ぼす影響を調べたが、その結果は、次のとおりである。

(1) 送入ガス・昇温速度と黒芯・ブクの関係

送入ガスなど焼成条件の変化による焼成試験体の黒芯・ブクの生成状況と物性値（弾性率、見掛気孔率など）及びX線解析の結果を表2に示す。また、 H_2O ガス及び N_2 ガスを送入した焼成実験における炉内ガス中の CO_2 、 O_2 、 NO_x の変化を図7及び図8に示す。

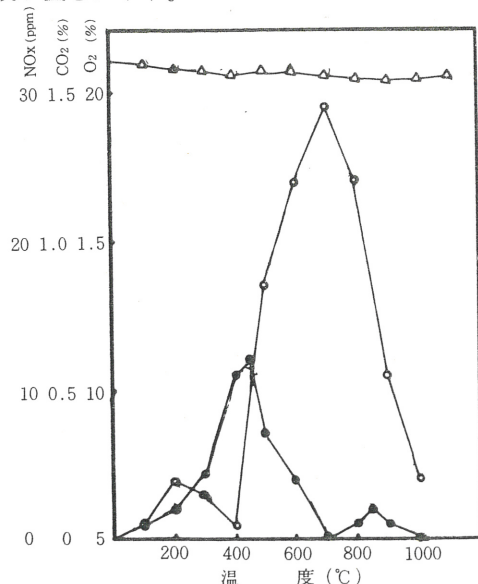


図7 水蒸気送入時における焼成排ガスの分析曲線

○ NO_x ● CO₂ △ O₂

送入ガスとして空気を導入した場合、昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 及び $8^\circ\text{C}/\text{min}$ のいずれにおいても黒芯及びブクは発生せず赤色素地になるが、炉芯の出入口を遮閉し、炉内を密閉状態にして焼成すると、炉内が酸素欠乏状態となり、焼成素地全体が灰色のブクとなる。また、 H_2O ガスを炉内に流入した場合、昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ では黒芯の発生はみられないが、昇温速度 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で黒芯及びブクを生じ、 N_2 ガスを送入すると、昇温速度に関係なく還元状態となり、黒芯にならずブクが生じた。後者の場合、図8のとおり N_2 ガス送入時、炉内ガス中の NO_x 濃度が急激に上昇し、 O_2 濃度の低下が大きな発生要因と考えられる。

焼成温度 $300\sim 900^\circ\text{C}$ で H_2 ガスを送入した結果は、表2のとおり昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で正常な赤色素地を生ずる試験体も昇温速度 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で黒芯あるいはブクが発生し、 H_2O ガス量より昇温速度を速くする方が黒芯発生に強い影響を及ぼすことがわかった。

(2) 焼成条件の物性値に及ぼす影響

表2から焼成素地の黒芯及びブクの発生は、吸水率、見掛気孔率など素地の物性値に大きな影響を及ぼし、密接な関係がある。

黒芯素地は弾性率 $1600\sim 2000\text{kg f}/\text{mm}^2$ 、見掛気孔率 $15\sim 22\%$ 、吸水率 $8\sim 10\%$ 、ブクの発生した素地は弾性率 $1600\text{kg f}/\text{mm}^2$ 以下、見掛気孔率 22% 以上、吸水率 10% 以上と推定される。 N_2 ガスを送入した焼成実験で送入ガス量 $17\sim 76\text{l}$ で素地全体がブクとなり、その物性値は弾性率 $940\text{kg f}/\text{mm}^2$

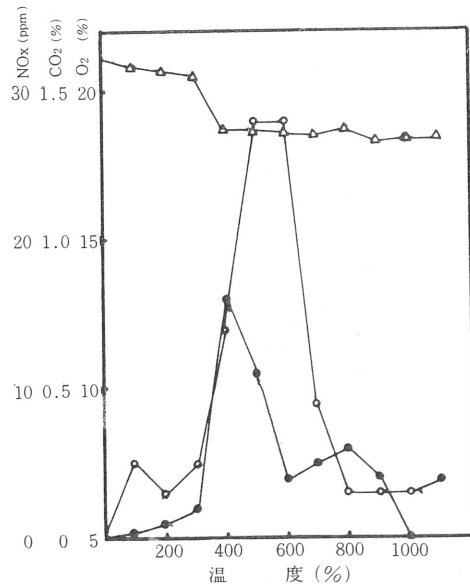


図8 N_2 ガス $500\text{N m}^3/\text{min}$ 送入時における焼成排ガスの分析曲線

○ NO_x ● CO₂ △ O₂

以下、見掛気孔率35.3~38.4%、吸水率24.7~28.5%を有するかなり著しいブクの生成を示し、炉内への流入空気を遮閉した密閉時の焼成に発生するブクより気孔性に富むものになった。 H_2O ガスを送入した場合、焼成温度300~900℃において送入量200ml以上、昇温速度8℃/minの焼成条件でほとんど黒芯が発生しており、素地は弾性率1535~1963kgf/mm²、見掛気孔率15.3~21.1%の物性値を示している。

なお、この焼成実験で炉内に空気を自然流入させた場合、黒芯もブクも発生せず弾性率2334~2412kgf/mm²、見掛気孔率11.1~13.8%とかなり焼き締まった素地を生ずる。

3.4 黒芯及びブクの性状とその生成条件

(1) 黒芯及びブクの性状

この実験において焼成素地中に生ずる黒芯及びブクは、前述のとおり原料組成も発生要因になるが、焼成条件による影響が極めて大きく、焼成条件の変化より黒芯もブクに変化する。

陶管坏土を試料とした焼成素地では、黒芯及びブクは900℃以下で H_2O ガスを送入した場合に発生しやすい。生成する黒芯は灰色素地でこれを炉内で再度自然通風の下で1150℃で焼成すると赤色素地に変る。この黒芯素地を粉碎し950~1000℃で酸化焼成すると、0.14%の重量増となり、素地の呈色も灰色から赤色に変化する。

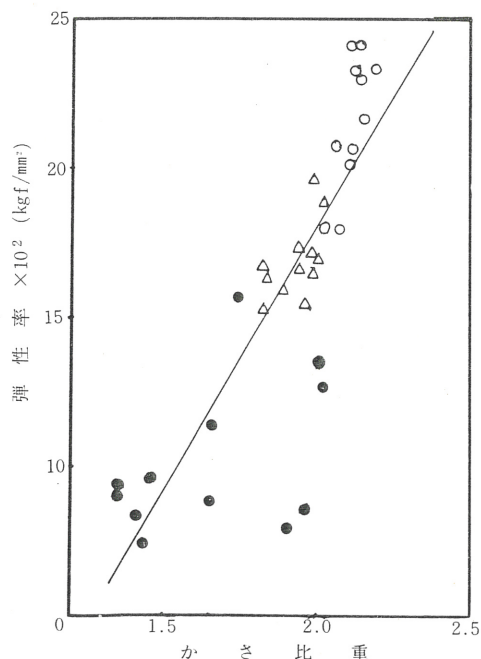


図9 弾性率とかさ比重の関係

○ 正常 △ 黒芯 ● ブク

黒芯素地の構成鉱物は、X線回折及び実体顕微鏡による観察結果から石英、ムライト及びガラス質を主とし、鉄コーディエライトの存在を確認することができなかった。赤色の正常素地部分と比較すると気孔性に富み、更にブク素地に変化すると構成鉱物のムライト化及びガラス化が顕著に進み、気孔は一段と大きく膨脹し、淡い灰色素地に変化する。表2の物性試験の結果から黒芯素地は、見掛気孔率15~21%、かさ比重1.8~2.0、ブク素地は見掛気孔率22%以上、かさ比重1.75以下を示し、図9の弾性率とかさ比重の関係図から素地中の黒芯及びブクの発生状況は、弾性率の測定により推定できることがわかった。 N_2 ガスを送入して試験体を焼成すると、素地中に黒芯が発生せず灰色のブクになることは、前述のとおりであるが試験体の表面の随所に黒褐色の鉄分が素地内部の開放気孔を通して斑点として表出し、分析した結果、この生成物はFe(48.6%)とFeO(51.4%)の混合物であった。 N_2 ガス送入の場合と同様、炉内の焼成雰囲気酸素欠乏により還元雰囲気となり黒芯は発生せずブクになるが、昇温速度を速くするとブクの生成は一段と著しくなり、表2の物性値から気孔性は大きくなる。豊順ベントナイトから生成するブクは、陶管坏土と異なる特異の膨脹を示し、吸水率7%あるが軽石状で水上に浮き、構成鉱物はクリストバライトとガラス質であった。

生成した黒芯及びブクについて鉄コーディエライトの生成を検討したが、X線分析で格子定数、8.54のピークを確認できないため、本実験において生成した黒芯は、再焼成の重量増から炭化鉄でなく、還元鉄の生成現象と推定される。

(2) 黒芯・ブクの生成条件と防止策

黒芯とブクの関係は非常に密接な関係があり、黒芯の生成条件を更に進展させたのがブクの生成条件と考えられる。

本実験では、焼成温度を1150℃としているため、この焼成温度範囲内で考察すると、原料は吸着水分が多く、構成鉱物もモンモリロナイトの含有量の多い程、黒芯及びブクが発生しやすく、また、炉内焼成雰囲気酸素欠乏あるいは還元状態の著しい程発生しやすい。黒芯及びブクの発生の最大要因は焼成条件にあり、炉内の昇温速度の速い程また、送入ガスも空気より H_2O ガスの方が生成しやすく、更に N_2 ガスを送入するとブクを生ずる。

本実験における黒芯の発生は、 H_2O ガス送入した場合のみに生じた。

黒芯及びブク発生の防止策として、上記の生成条件を生じさせないように施せばよいが、主要な対策は焼成技術の検討を第一とし、特に昇温速度、炉内雰囲気、炉圧の関係を重点的に配慮する必要がある。

(3)市販の陶管における黒芯の物性について

各企業の試料のうち、管体に黒芯の生じていた代表的な6試料を選び、弾性率、吸水率及び圧縮荷重の試験結果は表3のとおりである。また、この管体の黒芯部分と非黒芯部分（赤色正常素地）とを切りだして、それぞれについて弾性率、見掛気孔率、見掛比重、かさ比重及び吸水率を測定し、その結果を表4に示す。表3の物性値については、

表3 黒芯発生市販品の物性値（その1）

品名	圧縮荷重(kgf)	吸水率%	弾性率(kgf/mm ²)	
A社	φ300×1000mm	3420	8.3	2910
	φ380×1000mm	3640	6.9	3218
B社	φ250×660mm	3930	6.2	3958
	φ300×1000mm	2990	5.9	3593
C社	φ200×1000mm	2630	8.4	3635
	φ200×1000mm	3780	7.5	3634

特に目立った傾向はみられず企業における使用原料及び焼成方法の相違が黒芯の発生に影響しているとおもわれる。表4の同一管体における黒芯部分と非黒芯部分を比較するとB社では、黒芯部分の物性値が低下しており、実験結果と同じ傾向にある。また、A社の場合この逆の傾向を示し、D社では、物性値にその差は認められなかった。

表4 黒芯発生市販品の物性値（その2）

品名	弾性率 (kgf/mm ²)	見掛気孔率 %	見掛比重	かさ比重	吸水率 %	
B社	正常部分	4325	11.4	2.43	2.15	5.3
φ250×1000mm	黒芯部分	2641	17.2	2.17	1.79	9.6
A社	正常部分	3296	17.0	2.54	2.11	8.1
φ250×1000mm	黒芯部分	3573	14.3	2.50	2.14	6.7
D社	正常部分	4412	12.6	2.49	2.18	5.8
φ250×1000mm	黒芯部分	4432	11.1	2.40	2.14	5.2

4. ま と め

(1)黒芯及びブクの発生要因は、主としてその焼成条件にあり、昇温速度の速い程、また、炉内雰囲気も空気より H_2O ガスの方が発生しやすく、更に N_2 ガスを送入すると、昇温速度に関係なくブクを生成する。

(2)原料についてみると、吸着水分が多く、かつ、吸着能及びCECの高い程、また、構成鉱物もモンモリロナイトの含有量が多い程、黒芯及びブクが発生しやすい。

(3)陶管坯土において素地中に黒芯及びブクが発生すると、気孔が生じ素地の物性値が低下する。黒芯及びブクはその物性値の変化と密接な関係があり、黒芯素地は弾性率1600~2000kgf/mm²、吸水率8~10%、見掛気孔率15~22%、ブク素地は弾性率1600kgf/mm²以下、吸水率10%以上、見掛気孔率22%であった。

(4)この実験で生成した黒芯は、還元鉄の生成現象と考えられる。石英、ムライト、ガラス質からなり、赤色正常素地部分より気孔性に富み、ブク

になるとムライト化とガラス化が著しく進み、気孔は一段と膨脹する。なお、この素地に鉄コージェライトの存在は認められなかった。

(5) N_2 ガスを送入して陶管坯土を焼成すると、灰色のブクを生ずるが、表面の随所に見られる黒褐化が鉄分が素地内部の開放気孔を通して表面に析出したもので、この生成物は、分析の結果、FeとFeOの混合物であることがわかった。

(6)原料中の粒度組成、有機物の黒芯及びブク発生への影響は少なく、含有鉄分量の多少は黒芯及びブクの呈色に強く影響を及ぼす。

(7)市販陶管の黒芯の物性値は、特に目立った傾向はみられず同一管体における黒芯部分と非黒芯部分（赤色素地）の物性値は、企業の試料により異なり一定の傾向はみられなかった。

参 考 文 献

- 1) C.N.Walley: Trans. Brit. Ceram. Soc., **66**, 6, 273~292 (1967)
- 2) V.L. Bron: Interceram, **23**, 3, 214~218 (1974)