

鑄物砂用ベントナイトの粘結機構についての一考察

里 吉 昭 宣*

(平成元年 8 月 31 日 受付)

On the Bonding Mechanism of Bentonite for the Molding Sand.

Akinori SATOYOSHI*

(Received August 31, 1989)

概 要

この研究の目的は、鑄物砂に発生する鑄型壁移動の発生機構とその防止策を解明することである。そこで、合成砂生型において、鑄造時の水分凝縮層の形成により、粘結粘土であるベントナイトの性状変化が鑄型壁移動発生の主因と考え、種々のベントナイトに関して、物理的性質や機械的性質を調査した。

得られた結果をまとめると次のようなことが判明した。

- (1) 温度が上昇すると、いずれのベントナイトの膨潤度も増大するが、この傾向は Na 系ベントナイトにおいて著しい。
- (2) 温度が上昇すると、いずれのベントナイトの懸濁度も減少するが、この傾向は Ca 系ベントナイトにおいて著しい。
- (3) 塑性限界値及び液性限界値は、Na 系ベントナイトが大きい。
- (4) X 線回折において、モンモリロナイトのピークの強度は、塑性限界値の含水比までは増加するが、この含水比を越えると減少する。またモンモリロナイトのピークの強さから、Na 系ベントナイトのモンモリロナイトの含有量は大きいと考えられる。

また、これらのベントナイトを使用した合成砂生型試験片の引張試験から、

- (5) 20～100℃の温度範囲において、引張強さが漸増するのは、ベントナイトスラリーの性状変化のためと考えられる。
- 以上のことから、
- (6) ベントナイトスラリーの粘結力は、ベントナイト粒子と水分子との静電氣的結合力によると考えられる。

SYNOPSIS

The objection of the present investigation is to elucidate the mechanism and causes of the movement of sand mold wall to find out methods for its prevention. It is regarded that the most important factor on the mold wall movement in synthetic sand is the moisture condensed layer formed in the mold, and as a result, many properties of bentonite are to be changed variously. Swelling tests, suspension tests and X ray diffraction tests were performed to study the physical and chemical properties on various bentonites within the range of temperature from 20 to 70℃.

Results obtained are follows;

- 1) Swelling degree in every bentonite increased with rising temperature and it increased remarkably for Na-bentonite.
- 2) Suspension degree in every bentonite decreased with rising temperature and it decreased remarkably for Ca-bentonite.
- 3) Both plastic limit and liquid limit was higher in Na-bentonite.
- 4) On the X ray diffraction tests, considering a montmorillonite peak in diffraction curve at 6 to 7 degree was higher for Na-bentonite, it would be guessed this Na-bentonite contained more greater amount of montmorillonite. And judging from the result that a montmorillonite peak strength at 6 to 7 degree became to maximum value for plastic limit, the bonding force of bentonite seemed to be the most highest value in containing moisture equal to this limit.
- 5) The bonding force of bentonite in a mixture of silica sand-bentonite-water seems to result from the electrostatic attraction.

* 機械工学科

1. 緒 言

筆者は、鑄物砂に発生する鑄型壁移動現象に関して、その発生機構と防止策を解明するため、鑄型壁移動に髪響を及ぼすと考えられる種々の要因について、鑄型壁移動発生の過程や傾向を調査している。

現在までの研究によって得られた結果をまとめると、次のようになる。合成砂生型については、溶湯に関して、鑄込み温度が高く、静溶湯圧が高いと、また凝固時にオーステナイトと黒鉛が共晶するねずみ鑄鉄等の溶湯を鑄込むと鑄型壁移動は大きくなる。また、鑄型に関して、鑄型の強度・硬度・充てん密度（見かけ密度）・耐火度等が低い場合や、鑄型が高水分であると鑄型壁移動は大きい、鑄型にピッチ粉や石炭粉等の揮発性炭素質を添加したり、鑄型を乾燥型にするとか塗型をすることにより鑄型壁移動は減少する¹⁾²⁾。とくに、鑄型内の水分による水分凝縮層の形成が、鑄型強度のいっそうの低下をもたらし、鑄型壁移動の発生に大きな影響を及ぼしている。言い換えれば、この水分凝縮層の形成が鑄型壁移動の発生主因となっていることが判明している²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。セメント鑄型については、鑄型壁移動は、セメント量が増すと、またセメントを超速硬セメントに変えたり、糖みつのような硬化促進剤を添加すると減少するが、水分量を増したり、流動化させると増加する。これらをまとめると、セメント鑄型の鑄型壁移動は、セメント水和物の高温下における脱水・分解による強度低下が原因となって発生することになる⁷⁾。また、けい酸ソーダ系自硬性鑄型については、鑄型壁移動は、硬化反応時に発熱する硬化剤を使用すると、またピッチ粉のような揮発性炭素質を添加したり、塗型をすると減少するが、けい酸ソーダ量が増したり流動化させると増加する。したがって、このけい酸ソーダ系自硬性鑄型の鑄型壁移動は、けい酸ソーダゲル（シリカゲル）の軟化が主因となって発生する

ことになる⁸⁾。有機系自硬性鑄型の鑄型壁移動については、樹脂と硬化触媒との反応生成物の燃焼による粘結力の低下が主因となって発生するが、鑄型の初期強度が大きい、鑄型壁移動は小さい⁹⁾。また、これらセメント鑄型やけい酸ソーダ系鑄型の無機系自硬性鑄型、フラン鑄型のような有機系自硬性鑄型と合成砂生型の鑄型壁移動状況を比較すると、水分凝縮層の影響を除けば、鑄型壁移動の発生過程はほぼ同じであるが、合成砂生型の鑄型壁移動はるかに大きい。

このように、合成砂生型の鑄型壁移動が他の鑄型に比較して大きくなるのは、水分凝縮層の形成による鑄型表面層のベントナイトスラリーの性状が水分存在下において温度変化にともなって変化すると考えられる。

また、ベントナイトの粘結力の発現（粘結機構）については、表面張力説¹⁰⁾¹¹⁾、静電氣的結合説¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾、コロイド皮膜結合説¹⁶⁾及び粒子間摩擦説¹⁷⁾等の諸説があるが、定説化されてはいない。

そこで、本研究はけい砂—ベントナイト—水混合物の粘結機構を、ベントナイトスラリーの性状変化から解明するため、主成分・産地等の異なるNa系及びCa系のベントナイトに関して、液性限界値、塑性限界値、膨潤度、懸濁度等を調べるとともに、X線回折試験により、ベントナイトの定性的な解析を行った。

2. 試 験 方 法

2. 1 試 料

試料は、一般に採用されているアメリカ合衆国産、群馬県産、福岡県産及び島根県産のNa系及びCa系の4種類のベントナイトを使用した。Table 1は、これら供試ベントナイトの化学成分を示す。この場合、成分から考えると、島根県産ベントナイトのみがCa系である。

Table 1 供試ベントナイトの化学成分

	化 学 成 分 (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	その他
アメリカ合衆国産	63.1	21.2	3.25	0.35	0.14	0.65	2.67	2.20	0.37	5.64	0.58
群 馬 県 産	71.9	13.8	1.80	—	—	1.50	2.00	2.00	0.45	6.50	0.05
福 岡 県 産	61.9	20.6	5.18	—	—	1.18	1.92	2.17	0.89	5.42	0.73
島 根 県 産	67.9	17.9	1.44	—	—	2.79	1.90	1.78	0.64	8.41	0.76

2. 2 試験方法

2. 2. 1 膨潤度試験 膨潤度試験は、JES法とACC法があるが、本試験では、温度を変化させるため、ACC法を採用した。すなわち、容量100ccのメスシリンダーに蒸留水100ccを取り、このメスシリンダーを20～70℃の所

定温度に保持した恒温水槽に入れて、その目盛が完全に水中に没するように設置する。メスシリンダー内の蒸留水と水槽の水温が等しくなるまで放置した後、ベントナイト試料2.0gを計量し、その試料から0.10g～0.15gをメスシリンダーに入れ、攪拌することなくベントナイト試料を沈

降させる。この操作を繰り返し、全試料が沈降し終ったときより、10min ごとにゲル化した高さ（容量）を測定し、この容量を膨潤度とする。

2. 2. 2 懸濁度試験 懸濁度試験は、JIS A 1204（ストークスの方法）にしたがって行う。すなわち、容量1000ccのメスシリンダーに重量濃度2.5%のベントナイト懸濁液を入れ、このメスシリンダーを20～70℃の所定温度に保持した恒温水槽内に入れる。懸濁液の温度が水槽の水温と等しくなるまで放置した後、懸濁液がメスシリンダーの口ぎりまで移動するようにゆっくり振とうする。振とう後、ボイスコスの比重計をメスシリンダー内に入れ、所定時間経過時の比重を読み取る。

2. 2. 3 塑性限界値 塑性限界値の測定は、JIS A 1206に基づいて行う。すなわち、約15gのベントナイト試料をガラス板上に置き、この試料に蒸留水を加えながら塊状になるまでヘラで十分に練り合わせる。塊状になったベントナイト試料を手のひらとガラス板との間で押さえ付けながら転がし、直径約3mmの紐状にする。この一連の操作を繰り返し、ベントナイト試料が砕けやすくなって紐状にすることができなくなったとき、切れ切れになった試料をシャーレに取り、秤量した後、 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ の定温乾燥機内に24hr 乾燥させた後、再び秤量する。この乾燥前後の重量差からベントナイト試料の含水比を求め、この値を塑性限界値とする。

2. 2. 4 液性限界値 液性限界値の測定は、JIS A 1205に基づいて行う。すなわち、約100gのベントナイト試料をガラス板上に置き、蒸留水を加えてバテ状になるまで十分に練り合せ、水分の蒸発を防ぎながら少しの時間だけ待機する。このベントナイト試料をFig. 1に示すような液性限界測定器の黄銅製皿(A)上に最大厚さが約10mmとなるように入れる。この状態で黄銅製皿の底面に直角に溝きり

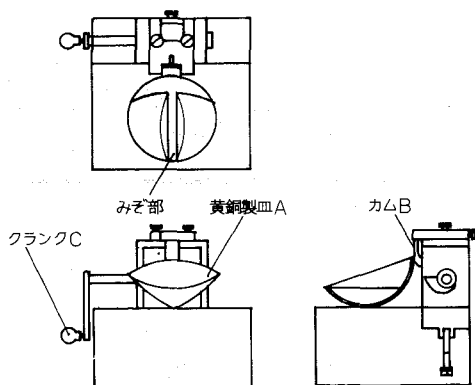


Fig. 1 液性限界測定装置

を保ち、カム(B)の当たりの中心線を含む黄銅製皿の直径に沿ってベントナイト試料を二つに分割する。黄銅製皿を液性限界測定器の台上に取り付け、クランク(C)を回して1 sec に2回の割合で、黄銅製皿を持ち上げては落とし、溝の底部でベントナイト試料が約15mmほどの長さで合流するまでこの操作を繰り返す。溝部で合流するベントナイト試料の長さが15mmのとき、落下回数が25回となるように木分やベントナイトの各量を調整し、そのときのベントナイト試料の含水比を乾燥前後の重量差から求め、この値を液性限界値とする。

2. 2. 5 X線回折試験 X線回折装置は、ゴーニオメーター、X線発生装置及び計数管記録装置から構成されている。これら装置を調整の後、 $30\text{mm} \times 40\text{mm} \times t 2\text{mm}$ のアルミニウム板内のスリットに水分を加えたベントナイト試料をアルミニウム板と同じ厚さに詰める。ベントナイト試料の水分量は、受理状態、塑性限界値、液性限界値及び塑性限界値と液性限界値との中間値の水分量とした。ゴーニオメーターにセットしたアルミニウム板を自動回転させながらX線を照射し、その反射X線の回折曲線を計数管記録装置に記録させる。Fig. 2は、X線回折装置の原理図を示したものである。なお、X線回折における諸条件は次のとおりである。

走査範囲 (2θ) : $44^\circ \sim 4^\circ$

対陰極 (ターゲット) : Cu

フィルター : Ni

時定数 : 2 sec

- | | |
|----------------|----------------|
| ① ターゲット | ⑥ フォーカシングサークル |
| ② ゴーニオメータ中心 | ⑦ レシービングスリット |
| ③ レシービングスリット中心 | ⑧ ソーラーズスリット |
| ④ 回折X線 | ⑨ プロテクタ |
| ⑤ 直線X線中心 | ⑩ ダイバージェンススリット |

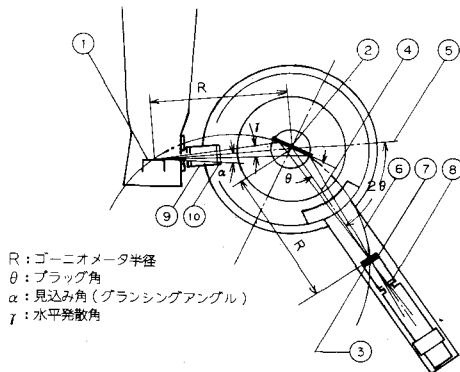


Fig. 2 X線回折装置原理図

X線管電流値 : 10 mA
 X線管電圧値 : 30 KV
 走査速度 : 1°/min
 記録速度 : 1 cm/min

3. 試験結果及び考察

3. 1 水分凝縮層形成時の鑄型の引張強さ

Fig. 3 (A)~(D)は、アメリカ合衆国産、群馬県産、福岡県産及び鳥根県産の各ベントナイトを配合した生砂型試験片

を20℃~100℃の温度範囲で引っ張ったときの温度と引張強さの関係を示す。この場合、試料砂は鳥根県産けい砂を骨材とし、各ベントナイトを単味で6%加え、混練機中で空びき2minの後、水を2~12%加えて5min混練して調整した。引張試験の装置及び方法は、既報³⁾のとおりである。また、引張試験を行った際に破断した部分から試料砂を採取し、乾燥法により水分量を求めると初期水分量(添加水分量)の約2倍となることが判明している。このFig. 3は、いずれもすでに得られた結果³⁾である。

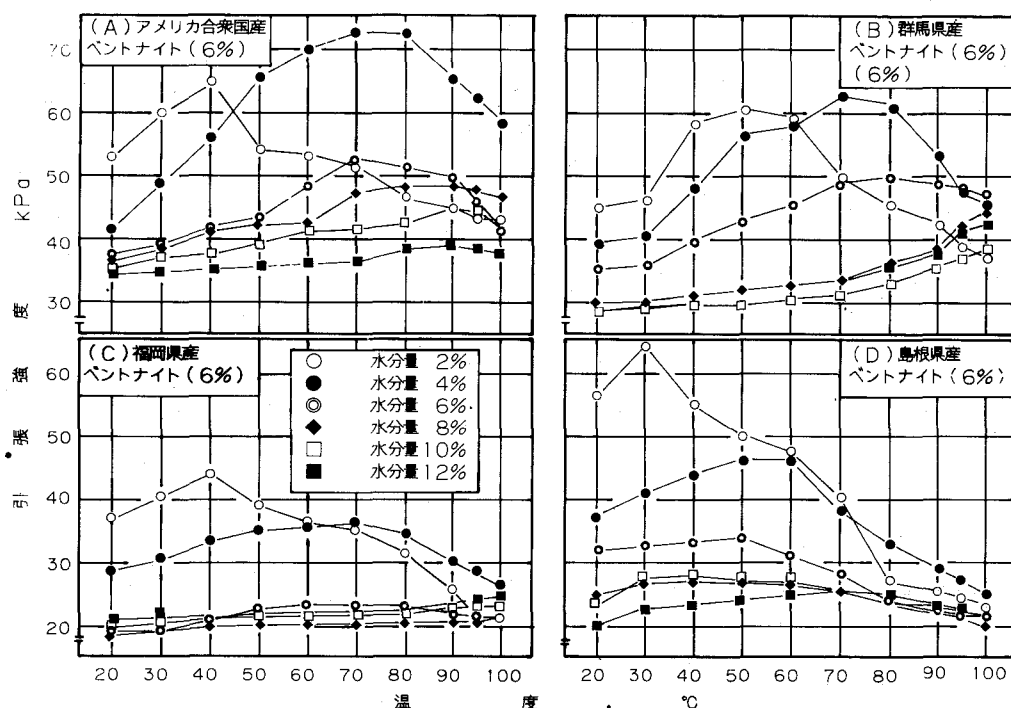


Fig. 3 産地の異なるベントナイトの20~100℃における引張強さに及ぼす水分量の影響

Fig. 3において、引張強さは、いずれのベントナイトにおいても、初期水分量が大きくなると減少し、とくに2~4%の低水分域で温度の変化に対して引張強さの変化の大きいことが分かる。また、引張強さのピークは、初期水分量が大きくなるにつれて低温側から高温側に移っていることも分かる。しかし、各ベントナイトについて見ると、鳥根県産ベントナイトを加えた場合、他のベントナイトを加えた場合に比較して、傾向は異なっているようである。

このように、初期水分量が低い場合、温度の変化に対して引張強さが変化し、ピークを有するのは、ピークの左側

では水分の増加量はきわめて小さい³⁾ので、水分量の影響とは考えられず、昇温によるベントナイトスラリーの性状変化が大きく影響したと考えられるのが妥当であろう。初期水分量が高い場合、ベントナイトスラリーは最初から水分過剰の状態で、そのため引張強さはきわめて低く、ベントナイトの種類による差はほとんどない。昇温によって引張強さが漸増するのは、水分凝縮層形成時において、砂粒を被覆するベントナイトスラリー層のさらに外側に急激に付着した水の表面張力³⁾の影響と思われる。このことについては、けい砂に水のみを加え、その添加量を変化させた

試片の引張強さは、増加することを筆者及び三ヶ島ら³⁾¹⁰⁾も確認している。

3.2 膨 潤 度

Fig. 4 は、アメリカ合衆国産、群馬県産、福岡県産及び島根県産の各ベントナイトに関して、経過時間と膨潤度との関係を示す。

ここで、膨潤度とは、単位重量あたりのベントナイトが吸収できる水分の重量、あるいは一定量のベントナイトが水を吸収したときのゲル化の高さで表わす。一般的には、これらの値の大きいベントナイトほどその粘結力が大きいことが知られている。この膨潤度の測定方法は、JES 法と ACC 法とがあるが、本実験においては、温度を変化させたため、JES 法では水分の蒸発量が大きく、信頼性のある資料が得られないこともあって、ACC 法を採用した。

ベントナイトを含めて鋳物砂用に使用される粘土の膨潤度の大小は、これら粒子中に含まれる粘土鉱物であるモンモリロナイト ($\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x_{0.66}(\text{H}_2\text{O})_n$) により支配される。このモンモリロナイト結晶格子は、2-8 面体型で 3 層構造をもっており、層間に交換性陽イオンや何分子かの双極性分子を含み、結晶構造中で Mg^{2+} による Al^{3+} 、 Al^{3+} による Si^{4+} の置換が行われる。この置換の結果として生ずる電荷のアンバランスは、層間に吸着される Ca^{2+} 、 Na^+ 、 H_3O^+ 等の陽イオンによって調整される。

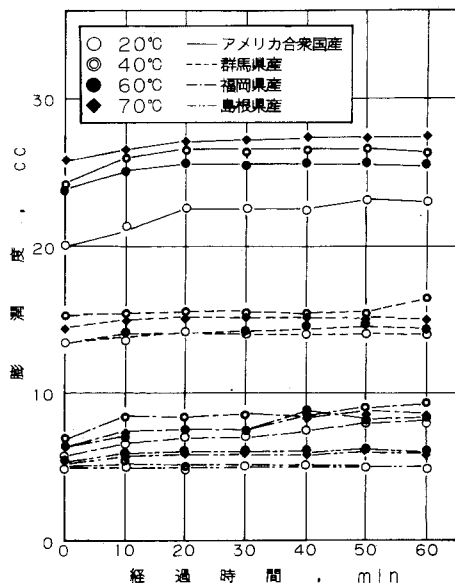


Fig. 4 産地の異なるベントナイトの膨潤度に及ぼす温度の影響

水の膨潤は、このことが原因で起こるわけである。このことをもう少し具体的に説明すると次のようになる。すなわち、モンモリロナイトの層格子間に侵入した水分子は双極性分子であり、またベントナイト中に酸化物として含まれている Na や Ca の一部分は Na^+ や Ca^{2+} のイオンに解離しており、両者の静電的引力によって、水分子はベントナイトの層格子間に層状配列をとり、強く保持されていると考えられる¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾。

Fig. 4 から、いずれのベントナイトの膨潤度も温度上昇とともに増加し、各温度における膨潤度は Na 系のベントナイトであるアメリカ合衆国産及び群馬県産のものが大きいことが分かる。Na 系ベントナイトとは、Table 1 に示すように、Na 酸化物と Ca 酸化物の各含有量を比較した場合、Na 酸化物の方が Ca 酸化物よりも多いベントナイトであり、Ca 系ベントナイトとは、Na 酸化物よりも Ca 酸化物の多いベントナイトである。言い換えれば、構造中の同型陽イオンの置換によって生じた電荷のアンバランスが生じた結果、陽イオンが不足し、格子の一部が負に荷電され、これに Na^+ や Ca^{2+} が吸着される。したがって、水の存在下では、吸着されて格子の負イオンと結合した Na^+ と Ca^{2+} は、そのイオン化傾向の差から H_3O^+ と置き換わるため、Na 系ベントナイトの方が膨潤度が大きいと考えられる。また、温度が上昇すると膨潤度が増加するのは、水分子の運動量が昇温により増大し、水分子が格子間に侵入しやすくなることや Na^+ や Ca^{2+} などの陽イオンの解離が容易になることが原因であろう。

3.3 懸 濁 度

Fig. 5 (A)~(D) は、アメリカ合衆国産、群馬県産、福岡県産及び島根県産の各ベントナイトの 2.5% 懸濁液を、30~70℃ の範囲の所定温度の恒温水槽内に入れ、放置した場合の経過時間と懸濁度との関係を示す。

ベントナイトは、水分の存在下では、ベントナイト格子表面に吸着されていた Na^+ や Ca^{2+} 等の陽イオンが解離した結果、負イオンのコロイド粒子として存在する。このベントナイトのコロイド粒子が、時間経過とともに H_3O^+ 、すなわち層間に双極性の水分子を吸着し、静電的に中和して水分中を沈降していく。したがって、ベントナイトのコロイド粒子の沈降とともに、ストークスの法則にしたがって懸濁液の比重が変化する。この懸濁液の比重を測定し、次の計算式に基づき、懸濁度を算出する。

$$d = \sqrt{\frac{30 \cdot \eta \cdot \theta}{980(\rho_1 - \rho_2)} \cdot \frac{L}{t}} = K_p \cdot \theta \sqrt{\frac{L}{t}}$$

$$L = L_1 + \frac{1}{2} \left(L_2 - \frac{V_B}{A} \right)$$

$$\text{懸濁度}(\%) = \frac{100}{W} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_1 - \rho_2} \cdot (R + M + F)$$

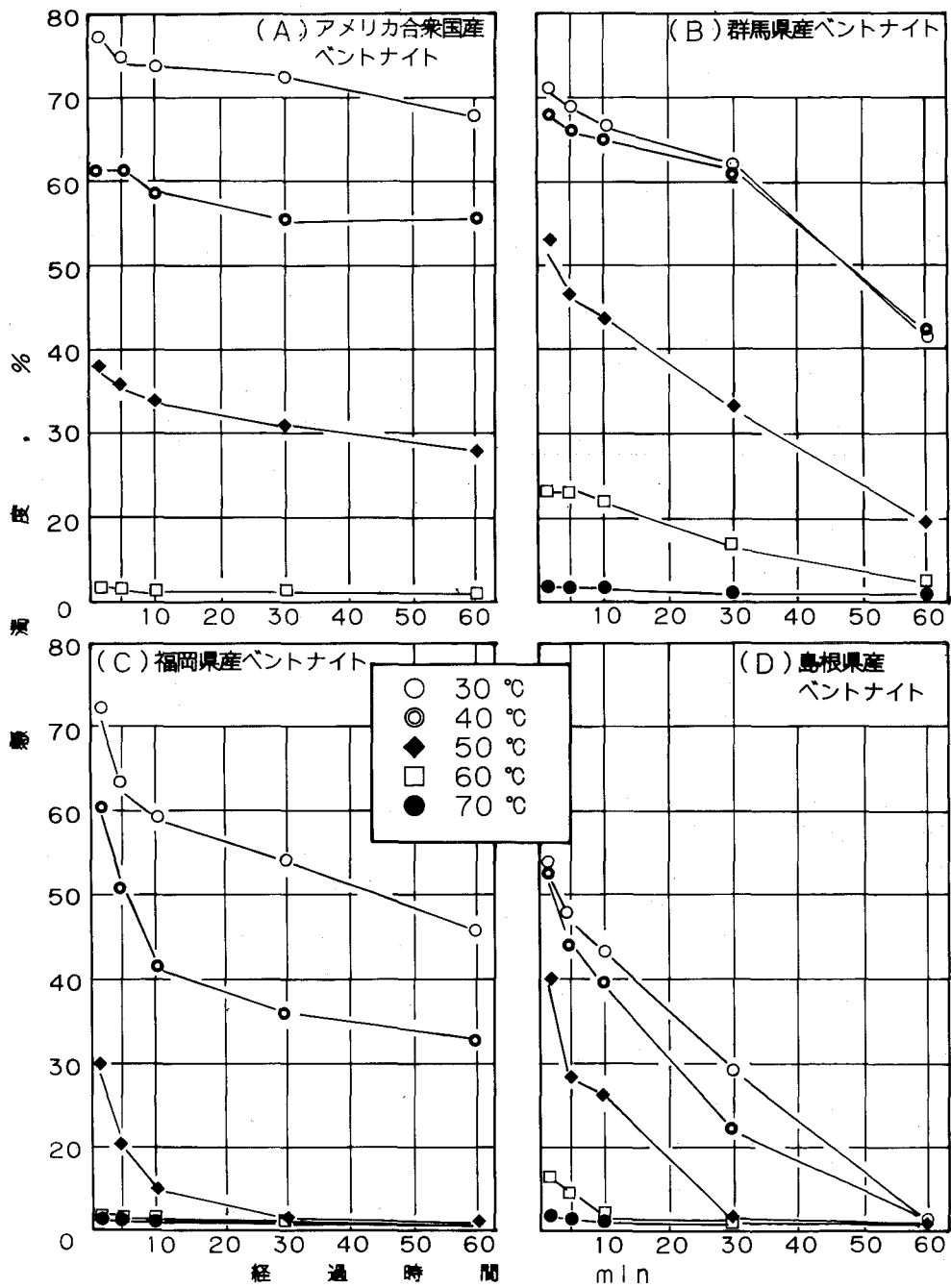


Fig. 5 産地の異なるベントナイトの懸濁度に及ぼす温度の影響

ここに

d : 試料の最大直径, mm

η : 0℃における水の粘性係数, poise

L : 試料粒子がある時間内に沈降する距離, cm

t : 沈降時間, min

ρ_1 : 試料粒子の比重

ρ_2 : 水の比重

L_1 : 比重計球部の上端から軸上で読とった点までの距離, cm

L_2 : 比重計球部の全長, cm

V_B : 比重計球部の容積, cm^3

A : メスシリンダーの断面積, cm^2

W : 乾燥試料の重量, grf

R : 比重計の読みの少数部分を1000倍した値

M : メニスカス補正値

F : 温度補正係数

θ : 温度, °C

Fig. 5 において, 懸濁度は温度の上昇とともに急激に減少しており, この傾向は, いずれの温度においても, 経過時間が長くなると著しいことが分かる。また, 島根県産ベントナイトの懸濁度は, 他のベントナイトに比較して低いことも分かる。温度が上昇すると, 懸濁度が急激に低下する。言い換えれば, ベントナイトのコロイド粒子の沈降速度が増すのは, 次のように考えることができる。すなわち低温域において, ベントナイト粒子は, その表面に双極性水分子を吸着し, 粒子全体としては負に帯電して互いに反発して分子運動を行っている。溶液の温度が上昇すると, ベントナイト粒子内の Na^+ 等の陽イオンが活性化するため溶液中への解離速度を増す。その結果, 解離したこれらの陽イオンがベントナイト表面の水分子に吸着され, ベントナイト粒子は, 静電的に中和し, 安定して沈降していくことが原因であると考えられる。このことは, これらベントナイト懸濁液に強電解質である薄い水酸化ナトリウム溶液を入れると, 懸濁度が急激に減少するという結果からすると十分に妥当性のある説明と言える。また, 島根県産ベントナイト懸濁度が他のベントナイトのそれに比較して低くなったのは, このベントナイトがCa系であり, Na系のベントナイトよりNaが少なく, またCaもベントナイト粒子表面に強く吸着され, 溶液中に解離しにくく, 静電的に安定していることが原因であろう。

3. 4 塑性限界値及び液性限界値

Table 2 は, アメリカ合衆国産, 群馬県産, 福岡県産及び島根県産の各ベントナイトの室温 (20℃) における塑性限界値及び液性限界値を示す。塑性限界値及び液性限界値とも, 膨潤度と懸濁度の結果と同じ傾向を示していることが分かる。すなわち, 塑性限界値及び液性限界値は, Na

系ベントナイトが大きく, Ca系ベントナイトは小さい。一般的には, 液性限界値はベントナイト粒子の層格子間に保持しえる最大の水分量を示す値で, 膨潤度と密接な関係をもっている。このことから考えれば, 膨潤度の大きいNa系ベントナイトの塑性限界値及び液性限界値が大きくなったのは当然のことであろう。

Table 2 供試ベントナイトの塑性限界値及び液性限界値

	塑性限界値 (%)	液性限界値 (%)
アメリカ合衆国産	40.2	83.3
群馬県産	39.6	78.9
福岡県産	38.1	66.1
島根県産	33.7	60.0

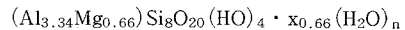
3. 5 X線回折

Fig. 6 ~ Fig. 9 は, それぞれアメリカ合衆国産, 群馬県産, 福岡県産及び島根県産の各ベントナイトについて, その受理状態, 塑性限界値, 塑性限界値と液性限界値の間値及び液性限界値の含水比で, 4~40°の範囲でX線回折させた場合の回折角度と粘土鉱物のピーク強度の関係を示す。図中の各ピークの粘土鉱物の同定は, 回折図形を既知の粉末図形と比較することにより行った。

X線回折実験方法には, 単結晶による回折を行うラウエ法, 回転法, ワイセンベルグ法, プリセッション法, 及び粉末結晶による回折を行う粉末法があり, また回折X線を観測するには, フィルムを用いる写真法とGMカウンターやシンチレーションカウンターなどを用いるカウンター法とがある。本実験においては, 供試試料のデータが多いことから粉末法を採用した。

一般的には, ベントナイトや耐火粘土中には, 次のような構造式をもつ粘土鉱物を含んでいる。

モンモリロナイト



カオリナイト, ハロイサイト : $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

パイロフィライト : $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

加水ハロイサイト : $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

クリストバライト, 石英 : SiO_2

ゼオライト (ふっ石) : $\text{WmSi}_n\text{O}_{2r} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(W = Na, Ca, K, Mg,)

長石 : $\text{KAlSi}_3\text{O}_8, \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

上記の粘土鉱物の内で, モンモリロナイトを主成分とするものがベントナイトで, カオリナイト, ハロイサイトを主成分とするものが耐火粘土である。

これら粘土鉱物の結晶内部では, 一般に原子が3次的に規則正しく配列しており, 配列の周期はX線の波長と同じ程度である。これらの結晶にX線を当てると, X線の回

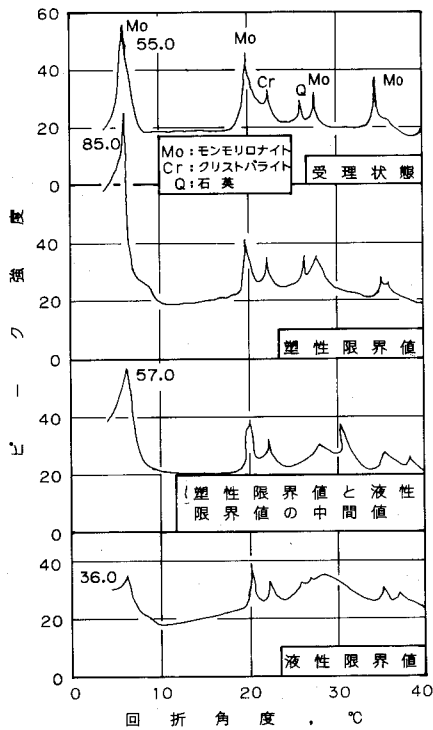


Fig. 6 アメリカ合衆国産ベントナイトのX線回折図形

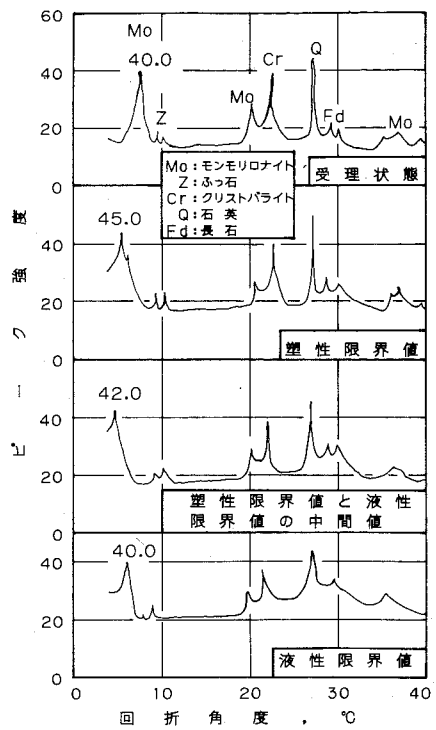


Fig. 7 群馬県産ベントナイトのX線回折図形

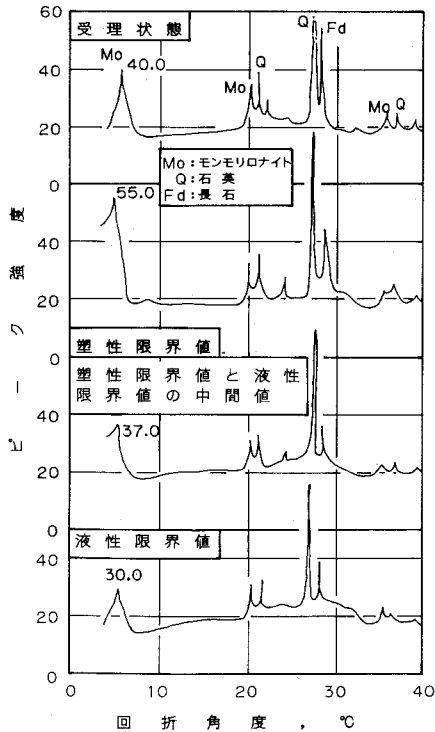


Fig. 8 福岡県産ベントナイトのX線回折図形

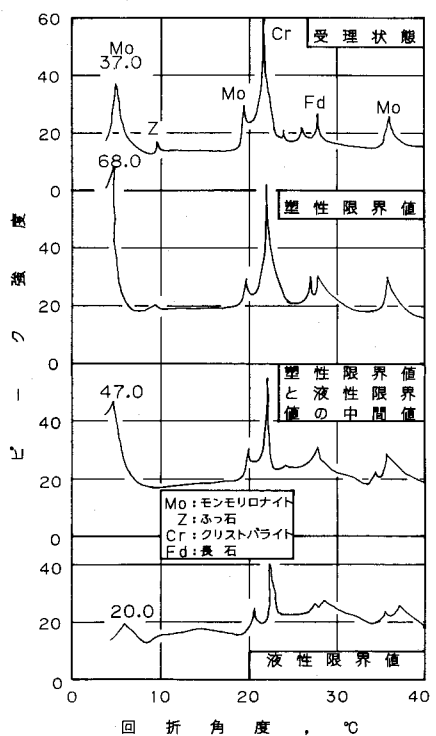


Fig. 9 島根県産ベントナイトのX線回折図形

折が次の条件を満足しているときに (hkl) 面からの反射として起こる。

$$2d(hkl) \cdot \sin \theta = n\lambda$$

ここに

$d(hkl)$: (hkl) 面の面間隔

λ : X線の波長

θ : 入射及び反射X線と(hkl)面との角度

n : 反射の次数

一般には、使用したX線の波長 λ と実験により測定される θ の角度から、 $d(hkl)/n$ の値が求められるが、本実験では、この値を求めることが目的ではなく、ベントナイトが水により膨潤した結果、回折図形がどのように変化するか、すなわちモンモリロナイトのピーク強度がどのように変化するかを調査することである。

Fig. 6 ~ Fig. 9 において、ベントナイトの純度に相当するモンモリロナイト (Mo) のピークは、その強度は異なるものの、いずれのベントナイトにおいても回折角度が6 ~ 7°に現われており、そのピークの強度は塑性限界値においてもっとも大きいことがわかる。また Table 1 に示すように、化学成分中の CaO の含有量に対して Na₂O の含有量の値の大きい、すなわち Na を多く含む Na 系ベントナイトのアメリカ合衆国産ベントナイトのピークの強度は大きくなっていることもわかる。モンモリロナイトのピークは、その他20°, 26°, 30°及び36°付近に現われているが、水分の変化に対しては、ピークの強度の変化はほとんど見られない。しかし、ベントナイト別に見てみると、化学組成や成分の相違によって回折図形はそれぞれ特有の形状をしている。すなわち、Na 系ベントナイトの回折図形には、モンモリロナイト (Mo)、石英 (Q)、クリストバライト (Cr) の各ピークが見られるのに対し、Ca 系ベントナイトの島根県産ベントナイトは、モンモリロナイトのピーク強度は小さく、クリストバライトのピーク強度が Na 系ベントナイトに比較して異常に大きいことが目立つ。図中、クリストバライトと石英は、化学式上は SiO₂ で同じであるが、Cr は高温型石英と呼ばれ、一般的には、 β 石英の変態した形のものである。

回折角度 6 ~ 7°に現われるピークの強度 (ピークの高さ) は、ベントナイト中に含まれるモンモリロナイトの量の大小を示すと考えられ、この大小が鋳物砂の生型強度に影響する²²⁾ことがわかっている。モンモリロナイトは、2 八面体型の 2 : 1 層状けい酸塩に属し、層間に陽イオンと水をもっている。通常の湿度 (受理状態の水分) においては、2 分子層の水を伴い、水が増すと交換性陽イオンの影響のため、層間に 3 分子層の水 (剛性水) が入って層間隔が広がる性質をもっており、この傾向は Na の多いほど著しいという長沢ら²²⁾の報告もある。

これらのことから考えると、回折図形の形状には多少の差はあるものの、ピーク強度がアメリカ合衆国産ベントナイトで、また塑性限界値の水分量において最も大きくなったことも当然の結果といえる。すなわち、モンモリロナイトの結晶が水と交換性陽イオンの作用のため、微視的に分散して結晶間隔が拡大し、ピークが尖鋭化及び細分化すると考えて良い。塑性限界値以上の水分量になると、ピークの強度が低下してくるのは、モンモリロナイトの層格子間に入り込む水が多量となり、格子間で規則正しい層状配列を維持することができなくなり、層格子にずれや分離を起こすことが原因と思われる。Ca 系ベントナイトの島根県産ベントナイトにおいて、水の増加によるピーク強度の低下が他のベントナイトに比べて著しいのは、Ca 等のイオン交換性が低く、そのため水分子の保持力が弱いと考えられる。このように考えてくると、塑性限界以上の水分量になるとベントナイトの粘結力は、水分子の保持力の低下のため、減少してくることになる。このことは、Fig. 3 に示すように、水分量が 6 % 以上になると、引張強さが水分量の増加とともに低下するという結果により証明されると見て良いだろう。なお、本研究では、ベントナイトの陽イオン交換能や吸着能等の他の物性については調査していないが、既存のデータ等から判断すると、ベントナイトの粘結力はイオンの静電気的結合力により発現されると考えても大きな間違いはないであろう。

4. 結 言

けい砂—ベントナイト—水混合物におけるベントナイトスラリーの粘結機構を解明するため、室温 ~ 70℃ の温度範囲におけるベントナイトの膨潤度、懸濁度、室温における塑性限界値、液性限界値、及び X 線回折の試験を行なった結果、

- 1) 膨潤度は、いずれのベントナイトも温度が上昇すると大きくなり、この傾向は Na 系ベントナイトにおいて著しい。
- 2) 懸濁度は、いずれのベントナイトも温度が上昇すると低下し、この傾向は Ca 系ベントナイトにおいて著しい。
- 3) 塑性限界値及び液性限界値は、Na 系ベントナイトが大きい。
- 4) X 線回折試験において、受理状態でピークの強度の高い Na 系ベントナイトは、モンモリロナイトの含有量も大きい。また、塑性限界値の水分量でモンモリロナイトのピークの強度が最大となることから、この水分量にすると粘結力は大きい。

これらの結果と引張試験の結果を合わせ考えると

- 5) ベントナイトは、20℃ ~ 100℃ の温度範囲において、

水の存在下でその性状が変化する。

以上の結果をまとめると

- 6) けい砂—ベントナイト—水混合物のベントナイトの粘結力は、ベントナイト粒子と水分子の静電氣的結合力による影響が大きい。

5. 参 考 文 献

- 1) 片島, 重松, 里吉: 鋳物, 44, (1972), 5, 416
- 2) 片島, 重松, 里吉: 鋳物, 45, (1973), 11, 945
- 3) 片島, 重松, 里吉: 鋳物, 47, (1975), 7, 492
- 4) 片島, 松浦, : 鋳物, 47, (1975), 4, 260
- 5) L. I. Toriello, J. F. Wallace: Trans. of AFS. 64 (1956), 512
- 6) C. T. Marek, A. R. Kesker: Modern Casting, 2 (1968), 99
- 7) 里吉: 津山工業高等専門学校研究紀要, 第24号, (1986), 57
- 8) 里吉: 津山工業高等専門学校研究紀要, 第25号, (1987), 69
- 9) 里吉: 津山工業高等専門学校研究紀要, 第26号, (1988), 23
- 10) 三ヶ島, 大和田野: 鋳物, 24, (1952), 12, 17
- 11) F. H. Norton: Refractories. McGraw Hill, New York, (1949)
- 12) L. M. Diran, H. F. Taylor: AFS Transaction, 60 (1952), 356
- 13) O. Eckart: Giesserei, 39 (1952), 20, 529
- 14) W. G. Lawrence: Foundry, 89 (1961), 10, 61
- 15) G. E. Wenninger: AFS Transaction, 73 (1965), 558
- 16) C. A. Bole: J. Amer. Ceramic Society, 5 (1922), 8, 469
- 17) R. E. Grim, F. L. Guthbert: Illinois State Geological Survey Report of Investigations, 102, (1945)
- 18) J. R. Von Enghem: AFS transaction, 73 (1968), 490
- 19) D. Boenisch, W. Patterson: AFS Transaction, 71 (1966), 470
- 20) D. Boenisch: Giesserei: 53 (1966), 565
- 21) 須藤: 粘土鉱物, 岩波全書, 1972年版, 123
- 22) 岩生, 長沢他: 粘土の事典, 朝倉書店, 1985年版, 35