

研究論文

オーリチック量の異なる生型砂の特性評価

黒川 豊* 市岡雅義* 太田英明** 三宅秀和***

Properties of Green Sand with Various Oolitics Content

Yutaka Kurokawa, Masayoshi Ichioka, Hideaki Ota and Hidekazu Miyake

The authors prepared various oolitics sand by coating Na and Ca bentonite oven silica sand within 4~16 mass % and burning it at 1 273 K. According to the specific gravity and water absorption quantity of oolitics, it was calculated that oolitics had a 5~15 vol % void which absorbs water. According to the change of the grain fineness number, that the average oolitics thickness was calculated to be 4~7 μm . The authors prepared green sand by adding bentonite to oolitics sand. Green sand properties such as moisture, test piece density, dry compression strength, maximum expansion and scabbing time changed in proportion to the oolitics quantity. Green compression strength and surface stability were increased by adhering oolitics, however the ratio was low when more oolitics adhered. The authors have arrived concluded that oditics affected the properties of green sand due to (a) Water absorption to void part, (b) Decrease of bulk specific gravity, (c) Increase of friction resistance, (d) Granulation, (e) Expansion absorption.

Keywords : green sand, oolitics, void, thickness, water absorption, friction resistance, granulation

1. 緒言

オーリチックとは、元々は「魚卵状」という意味の地質用語で、水に溶解したけい酸が微細な核を中心に析出して小球となったものをいう。鑄造業界では、この用語を生型砂表面に付着するベントナイト焼結層に用いるようになり¹⁾、現在では鑄造用語として定着している。

オーリチック(以下鑄造用語)は、よく知られているように内部の空げきに水を保持することで生型砂の乾きを防ぎ、湿潤性を保つ効果がある。また、それ自体が低膨張であるために、生型砂の膨張を緩和し、すくわれ欠陥の減少に寄与している。これらにより、オーリチックは生型砂の造型性や鑄造不良を改善する重要な役割を担っている。筆者らは、従来からSEMによるオーリチックの状態観察²⁾、EDXによる組成解明³⁾、生型砂材料のオーリチック化測定⁴⁾、付着からはく離に至る生成メカニズムの解明⁵⁾、オーリチック付着生型砂の最適再生条件⁶⁾及びX線回折法による迅速な定量法の確立⁷⁾などを行ってきた。これらにより、各種の生型砂材料がオーリチック化する比率が明確となった。その結果、

生型砂材料の調整により、オーリチックの状態や量の制御が可能となった。しかし、従来の研究では、オーリチックの状態や量と生型砂特性の関係を調査したものは少ない。オーリチックの制御を生型砂の制御に結びつけるために、本研究では、試験室的にオーリチック付着砂を作製し、これにベントナイトと水を添加して生型砂とすることで、オーリチックとオーリチック付着砂特性及び生型砂特性との関係を評価した。

2. 実験方法

2.1 オーリチック付着砂の作製方法

Table 1, 2に、ベントナイトの特性と化学組成を示す。本研究では、米国産 Na タイプ (Na-Bt と以下称する)、米国産 Ca タイプ (Ca-Bt と以下称する) の 2 種類

Table 1 Properties of bentonite.

	Moisture mass%	Ignition Loss mass%	(+20 μ) Grain mass%	Swelling, ml/2g	0.01N Methylene blue, ml/0.5g	pH
Na-Bt	10.7	6.38	0.47	32	53.2	9.7
Ca-Bt	12.7	16.45	1.47	12	59.9	8.8

平成 11 年 4 月 9 日 原稿受理

* (株)ツチヨシ Tsuchiyoshi Co., Ltd

** 中部科学技術センター Chubu Science Technology Center

*** 関西大学工学部 Kansai University, Faculty of Engineering

Table 2 Chemical compositions of bentonite (mass %).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O
Na-Bt	63.6	21.4	3.8	2.0	2.7	0.7	0.3
Ca-Bt	50.9	20.8	1.5	2.4	1.6	4.0	0.5

Table 3 Chemical compositions of silica sand (mass %).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Silica sand	99.8	0.04	0.008

Table 4 Grain size distribution (mass %).

Opening, μ	600	425	300	212	150	106	75	53	Pan	JIS.FN
Silica sand	0.1	1.5	11.3	29.2	43.7	13.5	0.5	0.0	0.2	115.5

の鑄造用ベントナイトを使用した。共に鑄造用としてよく使用され、かつオーリチック化した際にその形態が異なる。Na-Bt の場合は薄層が積み重なったように、Ca-Bt の場合は薄層が溶けて滑らかなように明らかに異なる²⁾。Table 3, 4 に、けい砂の化学組成と粒度分布を示す。けい砂はオーストラリア産輸入けい砂であり、SiO₂ としての純度は 99.8 mass % である。本けい砂は SiO₂ のばらつきが少ないために、オーリチックの定量精度が良い。オーリチック付着砂は、けい砂に、ベントナイトを 4~16 mass %, 水を 2 mass % 添加して 10 min 間混練した後、1 273 K で焼成して作製した。この温度は現用の生型砂（以下現用砂と称す）に残留するオーリチックが受ける平均的な被熱温度⁵⁾ である。焼成時間は、しゃく熱減量及び全粘土分が定常状態となる 2 h とした。

2.2 オーリチック付着砂の特性試験

作製したオーリチック付着砂については、シリカプログラム試験法⁸⁾ によるオーリチック量を求めた。そのほかの特性としてかさ比重、比重、流下時間、JIS FN, pH 及び酸消費量などを測定した。かさ比重と比重は、比重びんを用いて測定し、かさ比重は最も充てんした際の値とした。流下時間は、鑄物砂の流動度試験法⁹⁾ に準拠し、100 g のけい砂が内径 4.5 mm のオリフィスを通る時間により求めた。JIS FN は JIS Z 2601 の粒度指数である。pH はガラス電極を用いて測定した。酸消費量は塩酸溶液で抽出し水酸化ナトリウムで中和滴定した。

2.3 生型砂の特性試験

各オーリチック付着砂に Na-Bt を 8 mass % と水を 2 mass % 添加し、混練中に蒸発する水分を適宜補給しながら、繰返し混練して生型砂を作製した¹⁰⁾。本実験の重加混練時間は、すべて 2 h 以上である。生型砂特性

としては、JIS Z 2601 に定められる水分、湿態抗圧力及び通気度を測定した。これらのほかに、生型砂を評価する上で一般的であるコンパクタビリティ¹¹⁾、表面安定性¹¹⁾、試験片密度、乾態抗圧力、膨張量及びすくわれ発生時間などを測定した。試験片密度は、JIS Z 2601 の湿態抗圧力試験に用いる試験片の密度であり、生型砂組成と充てん性の影響で変化する。乾態抗圧力は、同上の試験片を 373 K で遊離水分を完全に蒸発させたときの抗圧力であり、耐砂かみ性と崩壊性を評価できる。膨張量は、1 273 K における急熱膨張試験の最大膨張量であり、膨張系欠陥の評価試験である。すくわれ発生時間は、拘束ばく熱試験器を用い、1 623 K で亀裂が発生するまでの時間であり、耐すくわれの評価試験である。

3. 実験結果及び考察

3.1 オーリチック付着砂の特性評価

Table 5 にオーリチック付着砂の特性を示す。オーリチックはベントナイトの添加量が多いものほど高い値を示す。オーリチック量が添加ベントナイト量より少ないのは Table 1 に示すベントナイトの水分としゃく熱減量の気化によるものである。

かさ比重及び比重は、オーリチックが増加するに従って、ほぼ比例的に減少する。オーリチック量と比重の関係¹²⁾ 及びかさ比重の関係¹³⁾ は既に測定された例があるが、同一試料で比重とかさ比重を比較した例は見あたらない。本研究ではオーリチックとかさ比重及び比重との回帰式を求めて評価した結果、かさ比重の方が比重よりオーリチックの増加によって大きく変化することが分かった。各回帰式は以下に示す。

$$B_S = -0.0126 O_N + 1.579 \quad \dots (1)$$

$$S_G = -0.0045 O_N + 2.604 \quad \dots (2)$$

$$B_S = -0.0079 O_C + 1.602 \quad \dots (3)$$

$$S_G = -0.0047 O_C + 2.612 \quad \dots (4)$$

ここに B_S: かさ比重 (g/cm³)、S_G: 比重 (g/cm³)、O_N: Na-Bt のオーリチック量 (mass %)、O_C: Ca-Bt のオーリチック量 (mass %) である。

流動度を表す流下時間は、オーリチックが 3 mass % 程度付着することにより大きく増加するが、その後更に、オーリチック量が増加しても、流下時間は大きく変化しない。これらの流下時間の変化を追求するために、オーリチック付着砂の SEM 像を Fig. 1 に示す。けい砂表面にオーリチックが付着することで、その表面は凹凸のあるしわ状態になるが、オーリチックの量が増加してもそのしわ状態はあまり変化がない。これらの結果から、オーリチック付着砂の表面状態が摩擦抵

Table 5 Properties of silica sand adhered with oolitics.

	Oolitics mass%	Silica mass%	Bulk specific gravity g/cm ³	Specific gravity g/cm ³	Drop time sec	JIS FN	pH	Acid demand value ml/50g	Total clay mass%
Silica sand	0.0	99.9	1.65	2.62	28.9	118.3	6.3	-3.2	0.12
Na-Bt	added 4mass%	3.5	96.5	1.53	2.59	37.8	107.5	6.8	0.02
	added 8mass%	6.7	93.2	1.49	2.57	38.6	101.5	7.2	0.04
	added 12mass%	9.6	90.4	1.48	2.56	39.5	99.0	7.3	0.12
	added 16mass%	12.2	87.4	1.41	2.55	43.3	96.2	7.5	0.32
Ca-Bt	added 4mass%	3.2	96.7	1.58	2.60	35.4	109.4	6.9	0.08
	added 8mass%	5.9	93.9	1.55	2.58	39.1	104.2	7.0	0.14
	added 12mass%	8.7	91.1	1.53	2.57	40.2	101.1	7.1	0.26
	added 16mass%	11.4	88.0	1.51	2.56	41.7	98.4	7.3	0.58

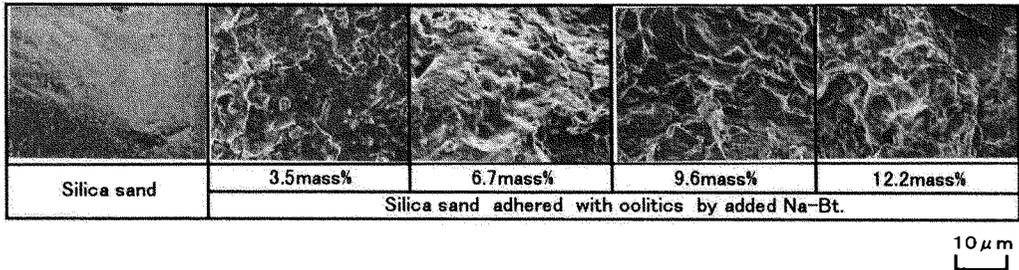


Fig. 1 The SEM photograph of silica sand adhered with oolitics by added Na-Bt.

抗を変化させ、流下時間に影響を与えていると考えられる。

JIS FN は、オーリチックが付着するとその値が順次減少する。これはオーリチックの被覆によりけい砂の粒子径が大きくなっているためである。JIS FN は、その測定原理から単位重量当たりの表面積を意味する。しかし、オーリチックの厚みを実測した例は見あたらない。したがって、オーリチック付着砂を真球と見なし、JIS FN の変化からオーリチックの厚みを計算により推定した。1個で1gの砂粒子の直径と表面積の関係は(5)及び(6)式で表される。

$$S_0 = 4\pi (D_0/2)^2 \quad \dots\dots (5)$$

$$W = (D_0/2)^3 \cdot \pi \cdot (4/3) \rho_0 \quad \dots\dots (6)$$

ここに、W: 砂粒子の質量 (g), D₀: 砂粒子の直径 (cm), S₀: 砂粒子の表面積 (cm²/g) である。ρ₀ は砂粒子の比重で Table 5 に示されている。

次に、ある砂粒子群の各砂粒子の平均直径並びに総表面積の関係は(7)式で示される。

$$D_N \cdot S_N = S_0 \cdot D_0 \quad \dots\dots (7)$$

ここに、D_N: ある砂粒子群の各砂粒子の平均直径 (cm), S_N: その砂粒子群の総表面積 (cm²/g) で、Table 5 のそれぞれの JIS FN である。

(5)~(7) 式によりそれぞれの D_N を求め、オーリチックの付着していない砂粒子の平均直径とオーリチック付着砂の平均直径の差 ΔD_N 及びオーリチックの単位

Table 6 Thickness of silica sand adhered with oolitics.

	Content of oolitics O mass%	Diameter of sand D _N cm	Thickness of oolitics ΔD _N μm	ΔD _N /O μm/mass%
Silica sand	0.0	0.0194	--	--
	3.5	0.0216	23	6.5
Na-Bt	6.7	0.0230	36	5.4
	9.6	0.0237	43	4.5
	12.2	0.0245	51	4.2
	3.2	0.0210	17	5.2
Ca-Bt	5.9	0.0223	30	5.0
	8.7	0.0231	37	4.3
	11.4	0.0237	44	3.8

質量当たりの厚み ΔD_N/O を求め、Table 6 に示す。ここに O: オーリチック量 (mass %) である。これによると、オーリチックの単位質量当たりの厚みは 4~7 μm であり、オーリチック量が増加するに従ってやや低下する傾向がある。また、Na-Bt の方がその空げき率の影響のためか厚みが大きい。なお、オーリチックの厚みと生型砂材料のオーリチック化⁴⁾を相関させることで、オーリチック付着砂の粒子サイズや通気度などを予測することができると考えられる。

酸消費量は、オーリチックの増加に伴って増加する。ベントナイトの pH は Table 1 に示すようにアルカリ性で、オーリチックとなった後もアルカリ性を示す。

3.2 生型砂の特性評価

用いた生型砂の全粘土分とオーリチック量の関係を

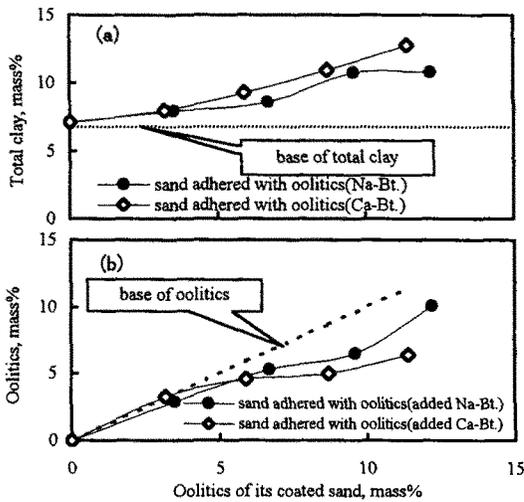


Fig. 2 Change in total clay and oolitics content after multi mixing. (a) Total clay of mixing sand, (b) Oolitics of mixing sand

Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) 中の基礎の全粘土分を示すラインは、けい砂にベントナイトを 8 mass % 添加して重加混練した生型砂の値である。オーリチック付着量が増加するに従って、生型砂中の全粘土分は増加している。Fig. 2 (b) 中の基礎のオーリチックを示すラインは生型砂とオーリチック付着砂のオーリチック量を対比させたものである。生型砂の方が元の量より低くなっている。これは、オーリチックの低下量と全粘土分の増加量がほぼ同一であることから、重加混練によって離したオーリチックが全粘土分として存在すること起因するものである。以上のことから、現用砂のオーリチックも一部は離して全粘土分として存在⁵⁾ することから、本研究の生型砂の特性評価は実操業で用いられる現用砂として応用可能であると考えられる。

Fig. 3 にオーリチック量を変化させた生型砂の水分とコンパクタビリティ (以下 CB と略す) の関係を示す。いずれのオーリチック量においても水分量が増すにつれて CB 値は増加する傾向にある。通常、現用砂は CB40 vol % 前後で管理されるので、Fig. 3 中に矢印で示すように CB40 vol % を基準に水分とオーリチックとの関係を Fig. 4 (a) に示す。同様に Fig. 4 (b) ~ Fig. 4 (h) に他の生型砂特性を示す。

Fig. 4 (a) ではオーリチック量が増加するに従って、水分が比例して増加する。この傾向は Na-Bt 添加オーリチック付着砂の方が顕著である。これは、オーリチック内に存在する気孔や間げきに水分が吸着するための現象であると考えられる。Fig. 5 に現用砂のオーリチック

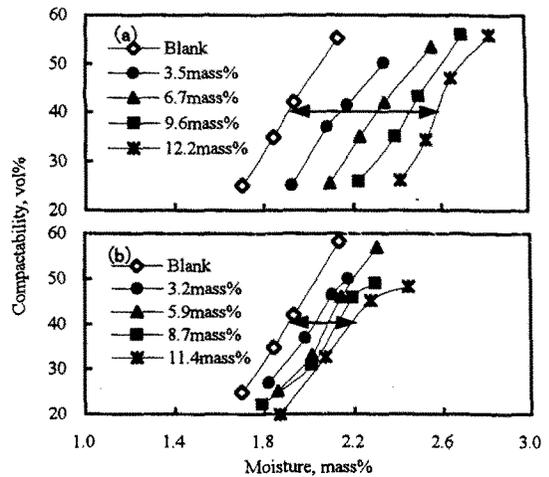


Fig. 3 Relationship of compactability on changed oolitics content. (a) mixing sand (added Na-Bt) with oolitics (burned Na-Bt), (b) mixing sand (added Na-Bt) with oolitics (burned Ca-Bt)

付着砂の断面 (十分にオーリチックが付着した例と部分的に付着した例) を示す。現用砂のオーリチック付着状況は様々であるが、十分に付着したオーリチックでは、空げきの存在が明りょうに認められる。このことから、オーリチックの増加に伴って増加する水分はオーリチックの空げきに吸着する水分である。Table 7 に計算により求めたオーリチックの水分率と空げき率を示す。Table 7 のオーリチックに吸着する水分は CB40 vol % において、オーリチック付着生型砂の水分とオーリチックのない生型砂の水分の差により計算したものである。また、空げき率は水の比重を 1 とし、オーリチックの比重を Na-Bt 2.15, Ca-Bt 2.14 とし、水が位置するところをオーリチック内の空げきとして、計算できる。オーリチックの空げき率は Na-Bt の 12~15 vol % に対して、Ca-Bt では 5~7 vol % と小さい値である。これは、Na-Bt は結晶構造が崩壊する際に発泡しつつ体積が増加するのに対して、Ca-Bt は発泡しながら収縮し体積が低下するためである。

Fig. 4 (b) にオーリチックと試験片密度の関係を示す。オーリチックが増加するに従って、直線的に試験片密度が低下する。これは比重及びかさ比重の軽いオーリチックの増加に伴う現象である。このことから、試験片密度とオーリチック量との関係を回帰式に作成して評価すると、けい砂の比重や全粘土分量の量が変わらない生型砂ラインでは試験片密度からオーリチック量を推定できると考えられる。

Fig. 4 (c) 及び Fig. 4 (d) にオーリチックと湿態抗

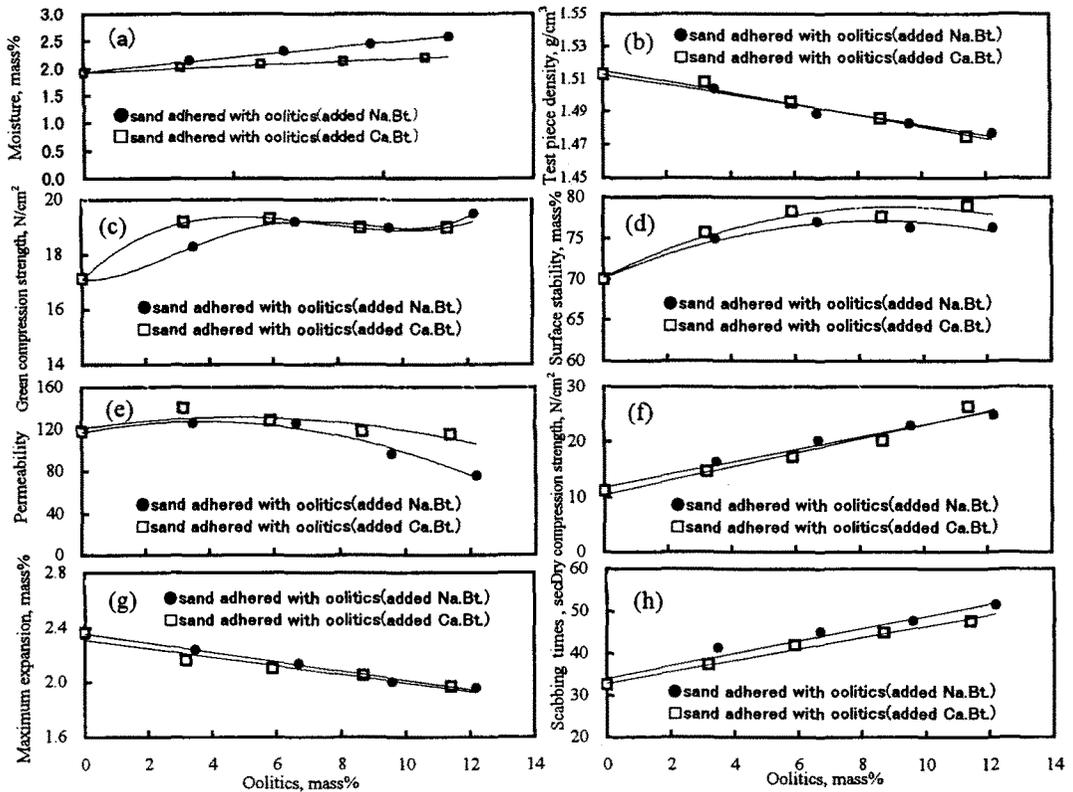


Fig. 4 Change of green sand properties at 40 vol % compactability. Mixing sand is added 8 mass % Na. Bt. (a) Moisture, (b) Test piece density, (c) Green compression strength, (d) Surface stability, (e) Permeability, (f) Dry compression strength, (g) Maximum expansion, (h) Scabbing times

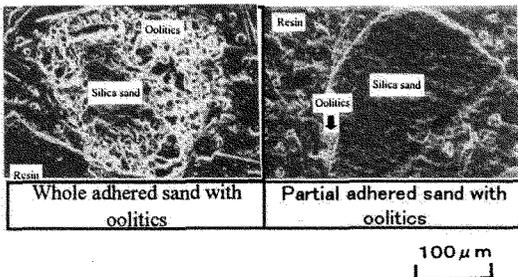


Fig. 5 The SEM photograph of system sand grain cut cross section.

圧力並びに表面安定性の関係を示す。けい砂にオーリチックが付着することで、湿態抗圧力及び表面安定性が増加している。この現象は、Table 5 に流下時間の変化を示すように、オーリチック付着砂の摩擦抵抗がオーリチックの増加とともに、増加することとよく一致している。また、Fig. 1 において、オーリチック表面がしわ状態であることから、投げよう効果¹⁴⁾によりベントナイト皮膜がオーリチックの表面凹凸部に進入していると考

Table 7 Moisture and percentage void of oolitics.

	Content of oolitics mass%	Moisture of green sand mass%	Moisture of oolitics mass%	Percentage void of oolitics mass%/mass%	Percentage void of oolitics vol%/vol%
Silica san	0.0	1.91	--	--	--
Na-Bt	3.5	2.15	0.24	6.4	12.8
	6.7	2.32	0.41	5.7	11.6
	9.6	2.45	0.54	5.3	10.8
	12.2	2.59	0.68	5.3	10.7
	Ca-Bt	3.2	2.02	0.11	3.4
Ca-Bt	5.9	2.08	0.17	2.8	5.8
	8.7	2.12	0.21	2.4	4.9
	11.4	2.19	0.28	2.4	5.0

えられる。以上のことから、ベントナイト皮膜・オーリチック間の接着力が高まり、湿態抗圧力及び表面安定性が増加するものと考えられる。しかし、オーリチック量が更に増加しても湿態抗圧力及び表面安定性は当初増加した以上にはあまり増加していない。この現象はベントナイト皮膜-けい砂の接着力とベントナイト皮膜・オーリチックの接着力の差が異なるためと考えられる。

Fig. 4 (e) にオーリチック量と通気度の関係を示す。

オーリチックが付着することで通気度は当初、わずかに上昇するが、その後は順次低下する。これはオーリチックが付着することで、砂粒子径が大きくなり通気度が上がるが、オーリチックのはく離による全粘土分の増加のために、砂粒子間げきか埋まり通気度が低下するためと考えられる。

Fig. 4 (f) にオーリチックと乾態抗圧力の関係を示す。オーリチックが増加するに従って、乾態抗圧力は比例して増加する。これはオーリチックの増加に伴って、増加する水分により形成されるモンモリロナイトの構造変化に起因するものである。すなわち、水分が多い状態では、砂粒に被覆したベントナイトの主成分である薄層のモンモリロナイト結晶層が配向しやすい。配向構造となると、乾燥した際に、それらの結晶層は面と面で接着し、乾態抗圧力が最も大きくなる。水分が少ないとそれらの結晶層は面と端が接し、不完全配向構造となることで乾態抗圧力が低下する。

Fig. 4 (g) と Fig. 4 (h) にオーリチックと膨張量及びすくわれ発生時間を示す。膨張量はオーリチック量に反比例して低下し、すくわれ発生時間は比例して長くなる。これらはオーリチックが加熱により軟化し、けい砂の変態による膨張を緩和するために、生型砂の膨張が低下しすくわれ発生時間が長くなるためと思われる。

3.3 オーリチックの役割

オーリチックは、その内部に空げきを持つために、その外側に位置するベントナイト皮膜を通して、水分を吸着し生型砂の水分値を適正なものにする。一方、乾燥に際しては再度水分がベントナイト皮膜を通過して蒸発する。このために、モンモリロナイト結晶の配向構造が変化して、乾態抗圧力が変化する。オーリチックとけい砂のかさ比重の差は、鑄型密度を変化させる。オーリチックの摩擦抵抗増加により接着力が増すために、湿態抗圧力及び表面安定性が向上する。オーリチックの付着による砂粒子径の変化と、それのはく離による全粘土分の変化によって、通気度は変化する。オーリチックの熱による軟化は、けい砂の膨張量を緩和しすくわれ発生時間を長くする。

このように、オーリチックは、(a) その空げきへの水分の吸収、(b) かさ比重の低下、(c) 摩擦抵抗の増加、(d) 団粒化、(e) 膨張の吸収などの役割を有しており、この差が生型砂の特性に影響していると考えられる。

4. 結 言

1 273 K で焼成してオーリチック付着砂の特性並びに生型砂の特性を測定し評価した。

(1) オーリチック付着砂の特性

オーリチックはベントナイト添加量が多くなるほど増加すること、オーリチック量が多くなるほど、かさ比重及び比重は比例的に減少すること、JIS FN は順次減少すること、単位質量当たりの厚みは薄くなり、酸消費量は増加することなどを明らかにした。

なお、オーリチックの表面状態により摩擦抵抗が変化して流下時間が変化すること。また、オーリチックの pH はアルカリ性であることなどを示した。

(2) 生型砂特性

オーリチック付着量が多くなるほど、生型砂の全粘土分は増加し、乾態抗圧力は比例して増加すること、空げき率の増加で水分量が増加すること、試験片密度及び膨張量は低下すること、湿態抗圧力並びに表面安定性は当初は増加するがそれ以上では増加せず、通気度はむしろ低下すること、すくわれ発生時間は長くなることなどを明らかにした。

(3) オーリチックは、その空げきへの水分の吸収、かさ比重の低下、摩擦抵抗の増加、団粒化並びに膨張の吸収などの役割を有することで、オーリチック付着砂及び生型砂の特性に影響を与えることを示唆した。

文 献

- 1) F. Hofmann : Giesserei **53** (1966) 24, 818
- 2) 黒川 豊, 尾添伸明, 太田英明 : 鑄造工学 **70** (1998) 543
- 3) 黒川 豊, 上林仁司, 尾添伸明, 太田英明, 三宅秀和 : 鑄造工学講演概要集 **133** (1998) 140
- 4) 黒川 豊, 熊野章一, 太田英明 : 鑄物 **58** (1986) 166
- 5) 黒川 豊, 市岡雅義, 太田英明, 三宅秀和 : 鑄造工学 **70** (1998) 800
- 6) 黒川 豊, 上林仁司, 太田英明, 三宅秀和 : 鑄造工学 **71** (1999) 468
- 7) 黒川 豊, 矢尾井潤, 太田英明, 三宅秀和 : 鑄造工学 **71** (1999) 177
- 8) H. W. Dietert, A. L. Graham, J. S. Schumacher : AFS Trans. **78** (1970) 208
- 9) 鑄造技術普及協会 JACT 試験方法 S-5
- 10) 日本鑄物協会 : 研究報告 **25** (1980) 23
- 11) 日本鑄造工学会東海支部 : 生型砂の管理の現状 II (1998) 70
- 12) F. Hofmann : Hommes et Fonderie **53** (1975) 23
- 13) 菅井和人 : 山形県工業技術センター報告 **16** (1984) 73
- 14) 小野昌孝他 : 接着と接着剤 (日本規格協会) (1989) 2