

研究論文

オーリチックの吸水と保水挙動

黒川 豊* 上林仁司* 尾添伸明**
太田英明*** 三宅秀和****

Water Absorption and Water Retention in Oolitics

Yutaka Kurokawa, Hitoshi Kambayashi, Nobuaki Ozoe,
Hideaki Ota and Hidekazu Miyake

Sand inclusion and gas defect are main defects of green sand castings and both are related to with moisture in green sand. It's quantity of the moisture changes during and after mixing. In this study, the relationship between moisture and oolitics is observed. Moist oolitics has high compactability and low evaporation during and after mixing than moistless oolitics. A cross section of sand adhered with oolitics was observed by SEM. (Porous structures were seen, and these structures coated were found to store moisture when with bentonite.) That is why dryness is prevented. Moistless oolitics require a long time for mixing and have low compactability because they need extra time for moisture to move into porous structure. It is therefore very important that oolitics are moistened before mixing.

Keywords : oolitics, green sand, SEM, bentonite, moisture, water absorption, water retention

1. 緒言

生型鑄造品の代表的な欠陥は、砂かみ欠陥とガス欠陥である。これらの欠陥は、共に生型砂の水分が関与することが多い。砂かみ欠陥は、生型砂を結合しているベントナイトが乾燥し粘結力を失って、生型砂が鑄型からはく離することが主な原因であるといわれている。ガス欠陥は、生型砂の水分が多い場合、注湯時に溶湯との反応によって生成した水蒸気が溶湯中に物理的に巻込まれることによって発生すると考えられる。鑄造品の大半が生型で生産されていることを考えると、生型砂の水分を適切な状態、すなわち、吸水性と保水性を考慮することは極めて重要であると考えられる。

しかし、生型砂中の水分の存在形態は多岐で、ベントナイトの層間水、多孔質なオーリチックの毛管水、表面張力によるけい砂等の付着水、2次添加材に含有される水分及び水分添加直後の遊離水等が考えられる。これらの水分は、生型砂の十分な混練を経て、水分と生型特性(特にコンパクトビリティ)の関係が定常状態となるまでは、水分は相対的に遊離水として存在する量が多く、ミクロ的に偏析した状態である。さらに、混練後の保存状態によっては水分蒸発により生型砂の水分をミクロ的に不安定な状態に陥れ、前述の欠陥の原因となる。

一方、生型造型ラインの設備の現状¹⁾をみると、生型回

収砂を湿潤させて混練を行う予備混練機の導入は約10%程度である。散水して生型回収砂を湿潤させながら冷却させるサンドクーラの導入は約60%程度である。湿潤した生型回収砂を2時間を目安に熟成²⁾させるための熟成タンクの導入は約50%程度である。これらの湿潤工程では、添加水がベントナイトの層間水となること、オーリチックの毛管水となることで混練や熟成の効果がある。したがって、これらが導入されていない鑄造現場では、十分な混練や熟成がなされていないため種々の問題が生じる可能性がある。前報³⁾で明らかにしたオーリチックの種類とその吸水性は、2時間混練によって十分に混練と熟成のなされたオーリチック砂のものであった。本研究では、混練や熟成が不十分と考えられる混練時間が短い状態に着目し、オーリチック砂が湿潤している場合と乾いている場合に分けて、短時間混練におけるオーリチックの吸水及び保水のメカニズムを検討した。

2. 実験方法

2.1 オーリチック付着砂の作製

Table 1 にベントナイトの特性、**Table 2** にその化学組成を示す。本研究では、米国産 Na タイプ (Na-Bt と称する) を使用した。**Table 3** にけい砂の化学組成、**Table 4** にその粒度分布を示す。けい砂はオーストラリア産輸入けい砂である。本けい砂は SiO₂ のばらつきが少ないので、

平成11年12月21日 原稿受理

* (株)ツチヨシ Tsuchiyoshi Co., Ltd.

** 島根県立工業技術センター Institute of Industrial Science & Technology, Shimane Prefecture

*** 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 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

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

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 m	600	425	300	212	150	106	75	Pan	JIS.FN
Silica sand	0.1	1.5	11.3	29.2	43.7	13.5	0.5	0.2	115.5

Table 5 Properties of sand adhered with oolitics.

	Content of oolitics mass%	Content of silica mass%	Total clay mass%
Blank	0.0	99.8	0.2
Sand adhered with oolitics	8.4	91.5	0.1
	11.8	88.0	0.2
	16.8	82.6	0.6

オーリチックの定量精度が良い。オーリチック付着砂(オーリチック砂と称す)は、けい砂に、ベントナイトを10~30 mass%, 水を2~3 mass% 添加して10分間混練した後、1273 Kで焼成して作製した。この温度は鑄造工場で使用されている生型砂(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⁴⁾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時間とした。Table 5に作製した3種類のオーリチック砂の特性を示す。表中のBlankは、けい砂である。なお、生型回収砂は一般には、散水により湿潤している状態と散水がなく乾いた状態の両者がある。そこで、本研究では作成したオーリチック砂に水分を添加して湿潤させた場合と、それを乾燥した場合について、それぞれ検討した。

2.2 湿潤オーリチック砂の混練と保存

オーリチック砂に水分を添加し、1分間予備混練した後、3分間静置してオーリチックを湿潤させた。この湿潤条件については、あらかじめ重量法による膨潤度試験TIKS-408⁵⁾をオーリチック砂に対して行い、水分で飽和する時間が4分以内であることから、本研究では混練1分、静置3分とした。なお、膨潤度試験とは、ろ紙の上に試料を置き、ろ紙を通して試料が吸水する度合い(重量)を測定して膨潤度として評価する。

湿潤オーリチック砂に、Na-Btを8 mass% 添加して混練を開始した。混練時間4分、8分及び12分経過後に、生型砂をそれぞれ採取し、水分とコンパクトビリティ値

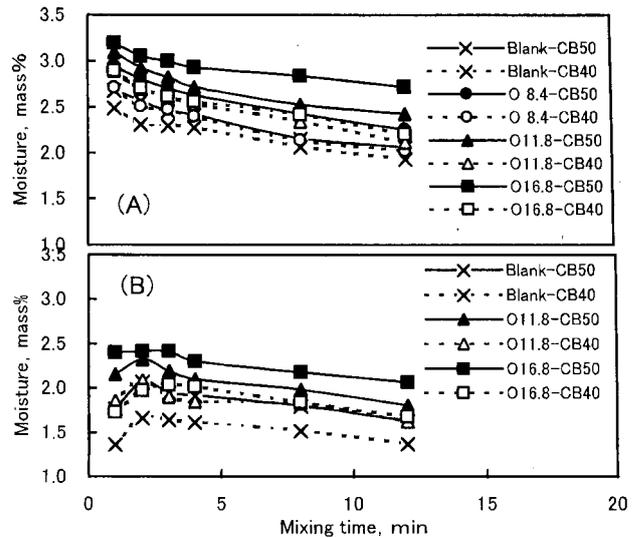


Fig. 1 Effect of mixing time on moisture. (A) wet oolitic, (B) dry oolitics

(以下CB値と称す)を測定した。また、それら生型砂をビニール袋中で保存し、保存開始後、1時間、3時間及び24時間までの水分とCB値を測定した。水分はJIS Z 2601により測定し、CB値はTJFS-109⁶⁾により測定した。

生型砂への水分の添加量は、混練時間4分後にCB値が40 vol%と50 vol%前後になるように狙い混練した。実際の混練では、狙い値に対して誤差が生じるので、混練を何度か行い、狙い値の前後の測定値から求めた。すなわち、CB値が混練時間4分後に、40 vol%と50 vol%となる値を計算により算出し、これを基準として他の混練時間におけるCB値を求めた。

2.3 乾燥オーリチック砂の混練と保存

2.2項で準備した湿潤オーリチック砂の12分間混練後の生型砂を乾燥して、乾燥オーリチック砂を作製した。この乾燥オーリチック砂は、オーリチックの周りに乾燥したベントナイトが被覆している。これは、注湯時の熱影響により生型砂が乾燥している場合を想定している。CB値の調整、混練時間、保存時間及び測定条件は2.2項と同様である。

3. 実験結果と考察

3.1 オーリチック砂の混練及び保存時の特性

Fig. 1にオーリチック砂の混練時間と水分の関係を示す。図では、オーリチックなしのけい砂をBlankとし、オーリチック量をOと略し、その後オーリチック量を、更に狙い値のCB値を付記した。湿潤オーリチック砂の混練[Fig. 1 (A)]では、水分は蒸発により順次減少するが、乾燥オーリチック砂の混練[Fig. 1 (B)]では、混練1分で水分値が低く2分で最高値を示した。これは、混練開始後に水分が混練機の内部に付着して、生型砂中の水分が相対的に低くなったためと考えられる。Fig. 1 (A)とFig. 1 (B)を対比すると、湿潤オーリチック砂

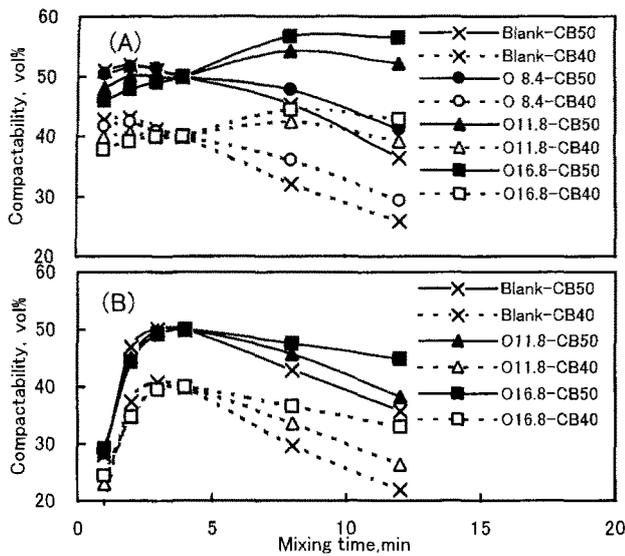


Fig. 2 Effect of mixing time on compactability. (A) wet oolitic, (B) dry oolitic

の方が水分が相対的に高い。十分に混練すると、両者の水分は同一になると考えられるが、混練時間が短いと差があり、これが生型砂の変動要因の一つとなっている。

Fig. 2に、オーリチック砂の混練時間とCB値の関係を示す。CB値とはベントナイトが水和し、粘性が発現することによる特性である。湿潤オーリチック砂の混練 [Fig. 2 (A)] では、オーリチック量が多くなるに従って、混練時間4分までのCB値が低く、4分以降のCB値が相対的に高くなる傾向を示した。この現象は、オーリチックとベントナイトの水分の移動による。すなわち、オーリチックからベントナイトに水分が移動することでベントナイトが水和してCB値が高くなると考えられる。また、混練中には水分蒸発が同時に進行するため、混練時間とともにCB値は低下する傾向が見受けられる。Blankでは、1~2分でCB値が立上がり、その後は水分蒸発によりCB値が低下する。16.8 mass% オーリチック砂では、CB値の立上がりに8分程度の時間が必要であり、オーリチックから順次、ベントナイトに水分が供給されていると考えられる。また、オーリチックが多いほど、乾燥によるCB値の低下が少なく、オーリチックが生型砂の保水性に寄与していると考えられる。

乾燥オーリチック砂の混練 [Fig. 2 (B)] では、混練開始直後はCB値が立上がっておらず、直後から4分にかけて、CB値が急激に立上がっている。直後に立上がっていない理由は、前述したように水分が混練機の内部に付着し、相対的にベントナイト当たりの水分が低いためである。Blankでは、混練直後から4分にかけての立上がりが若干速い。オーリチックが増加すると、オーリチックに水分が吸水されるためにベントナイトの水和が遅れ、CB値の立上がりが遅くなるのであろう。4分以降では乾燥のためか順次、CB値が低下している。オーリチックが多いほど、低下の度合いは低く、吸水したオーリチックか

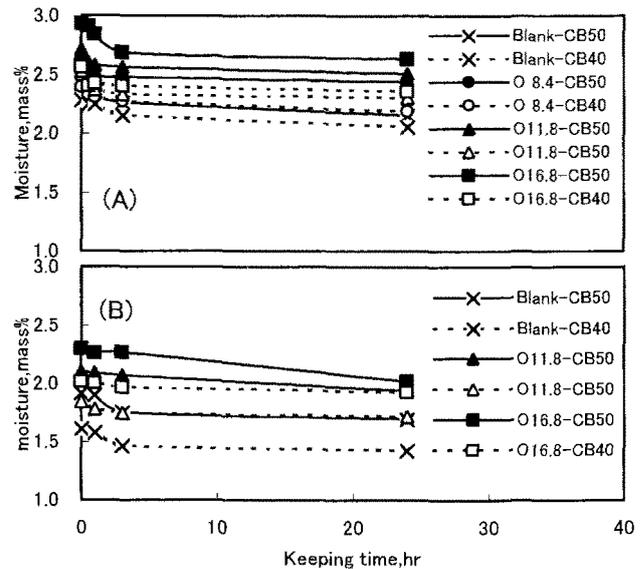


Fig. 3 Effect of keeping time on moisture. Mixing time is 4 min. (A) wet oolitic, (B) dry oolitics

らの保水性改善効果が認められる。

Fig. 2 (A) と Fig. 2 (B) を対比した場合、混練時間4分までのCB値立上がりは湿潤オーリチック砂の方が速い。4分以降では、湿潤オーリチック砂のCB値低下が少ない。このことから、鑄造現場では、オーリチックが湿潤していると吸水性や保水性が良好であるといえる。したがって、オーリチックを湿潤させることは、短時間での混練が可能となると同時に、水分の蒸発が少なくなる。これにより、前述のピンホール欠陥及び砂かみ欠陥などが減少すると考えられる。

Fig. 3に、4分混練砂の場合の保存時間と水分の関係を示す。すべての試料において、保存時間が長くなるに従って、水分が低下している。これは、混練砂を密閉したビニール袋内に保存したが、その袋内部における水分の気化凝縮現象に起因するものと考えられる。なお、混練時間8分及び12分生型砂の保存時間とCB値及び水分の関係は、混練時間4分の場合と同じ傾向であった。

Fig. 4に、4分混練砂の保存時間とCB値の関係を示す。オーリチックが高いほど、CB値低下の度合いは低く、保水効果が認められる。Fig. 4 (A) と Fig. 4 (B) を対比すると湿潤オーリチック砂のCB値低下が少なく、オーリチック側からベントナイトに水分が補給されていることが分かる。乾燥オーリチック砂では、水分蒸発に加えて、ベントナイト皮膜中の水分をオーリチックが吸水している可能性があり、これがCB値低下の要因となる。

3.2 膨潤度試験による生型組成物の吸水性及び保水性について

湿潤及び乾燥オーリチック砂を生型砂としたときの短時間における生型組成物の吸水及び保水のメカニズムを検討した。

試験方法は前述の膨潤度試験を用い、ろ紙を通して各試

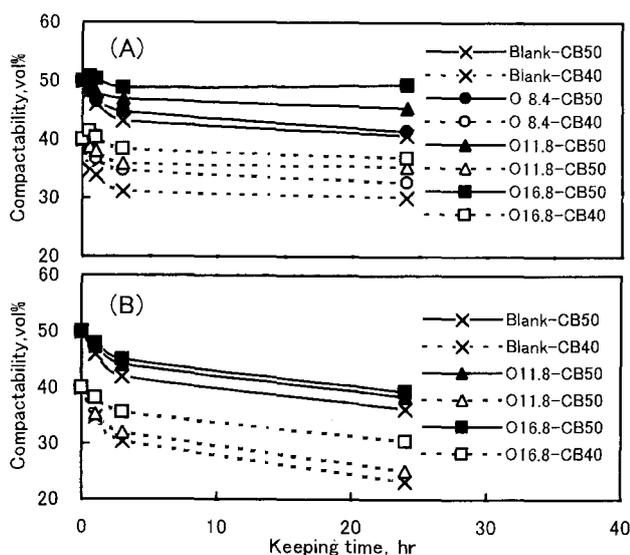


Fig. 4 Effect of keeping time on compactability. Mixing time is 4 min. (A) wet oolitic, (B) dry oolitics

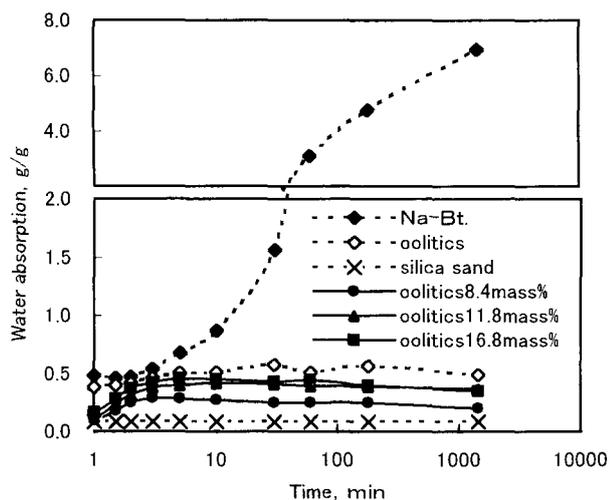


Fig. 5 Relationship between water absorption and green sand composition.

料が24時間までに吸水する水分量を求めた。また、それらの吸水した試料を乾燥ろ紙に移した後、24時間まで保存した際の水分量を求めた。試験には、オーリチック砂と併せて、けい砂、Na-Bt及びオーリチック(これら供試材は以下、生型組成物と称す)を用いた。オーリチックは、Na-Btと水を4:1の割合で、乳鉢で練り、1273Kで2時間焼成したものを用いた。ほかは、Table 1からTable 5に示したものである。

Fig. 5に、生型組成物の吸水による水分量の変化を示す。オーリチックは、ベントナイトと比較して24時間後の吸水量は少なく、ベントナイトのおよそ10%である。オーリチックの吸水量は約4分で変化しなくなるので、吸水速度は速いといえる。これに対して、ベントナイトの吸水速度は極めて遅い。ただし、ベントナイトは、その結晶層間に水を吸着して膨潤し、配向構造をとるので、多く

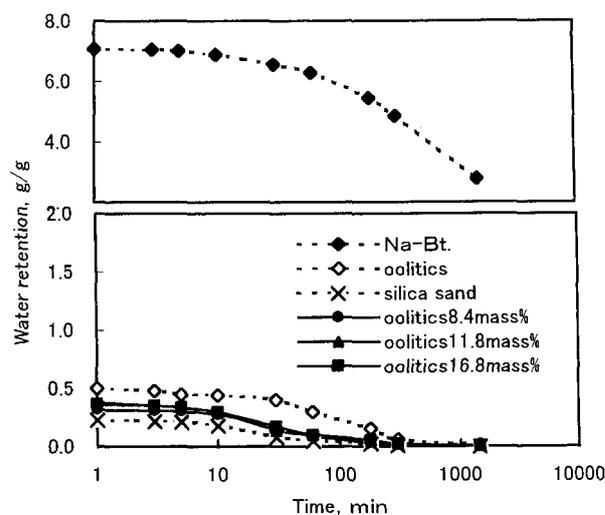


Fig. 6 Relationship between water retention and green sand composition.

の水分を保持する。オーリチック砂では、ごくわずかに吸水量がけい砂よりも多く、吸水速度はけい砂やオーリチックと同様に極めて速い。

Fig. 6に、生型組成物の保水による水分量の変化を示す。オーリチックは5時間程度でほぼ乾燥し、水を保持しなくなる。ベントナイトは24時間後も、およそ40%の水を保持している。オーリチック砂については、けい砂よりも保水性がごくわずかによい程度で、ほぼ同程度である。

以上の結果から、オーリチックはけい砂よりも吸水性、保水性が若干高いが、ベントナイトと比較すると極めて低いことがわかった。鑄造現場では、生型にオーリチックが付着すると生型砂特性がよくなり、生型砂として良好になる⁷⁾とされている。オーリチックの付着していないけい砂では、保水性が悪く、砂かみ欠陥が多発し、生型砂として使用できないこととよく対応している。オーリチックの保水量はけい砂並であるから、この現象は、オーリチックとベントナイトの交互作用による。すなわち、保水性の良いベントナイトの内側に吸水したオーリチックが位置することで、表層部のベントナイトが乾燥しても内部から水分が補給されることで、生型砂特性が良好に保たれると考えられる。

3.3 オーリチック砂のSEM観察

水分を貯えるオーリチックの状態を知るために、2.1項で作製したオーリチック砂と比較用として現用砂のそれぞれの砂粒表面及び断面をSEM観察した。表面観察は、全粘土分を除去したオーリチック砂の表面を白金コーティング(100秒)した。断面観察は、同様に全粘土分を除去したオーリチック砂を埋込み用樹脂にそれぞれ1:2の割合で混合し、加圧成形(φ32×約25mm)した。得られた成形試料をエメリペーパーにて#800まで研磨し、同様に白金コーティング後SEM観察(加速電圧20KeV)した。なお、参考までにベントナイトについても観察した。

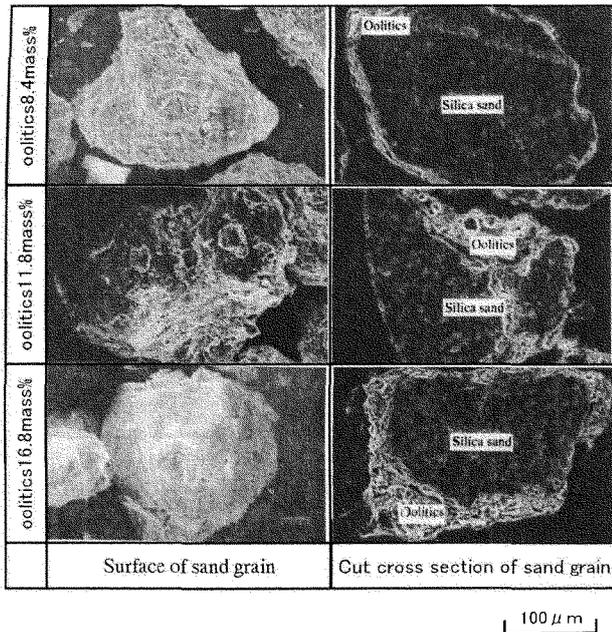


Fig. 7 The SEM photograph of adhered sand with oolitics.

Fig. 7に、オーリチック砂のSEM像を示す。砂粒表面は、オーリチックが溶融して付着して、しわ状態である。砂粒断面には、その周囲にオーリチックが殻状に片状となって砂粒に付着しており、ところどころにベントナイトの層間水や結晶水の気化によって生じた気孔（ポラス部）が観察される。オーリチック量が増加するに従って、砂粒に被覆したオーリチックの厚みが増している。このように、オーリチックに吸水される水分は、片状のオーリチックのすきまや気孔に毛管水として貯えられるものと考えられる。

Fig. 8に、現用砂のオーリチック砂のSEM像を示す。現用砂⁹⁾¹⁰⁾の周りに付着したオーリチックは、Fig. 7の場合と同様、砂粒表面に部分的に付着したものから、全面に付着したもので種々の状態が観察される。現用砂は、新砂及び中子砂が常に補給されるためにオーリチック量に変化が生じるためである。さらに、現用砂では、石炭粉、でんぶん及び有機中子砂等が使用されるため、揮発分が高くなることから、オーリチックの空げきが多くなっている。

Fig. 9に、ベントナイトのSEM像を示す。これは、ゲル化物を作製したのち乾燥し、その断面を観察したものである。生型砂に被覆したベントナイトの状態を再現している。1 μm以下の空げきが若干認められるが、空げき率はオーリチックと比較して極めて少ない。したがって、毛管水としてベントナイトに吸着される水分は少ないと考えられる。ベントナイトの水分の吸着は、膨潤現象で知られる結晶層間への水和である。結晶層間の水分子は、向かい合う結晶層の陰電荷と層間の交換性陽イオンの中で双極となり水素結合して配列⁸⁾する。すなわち、ベントナイトは、

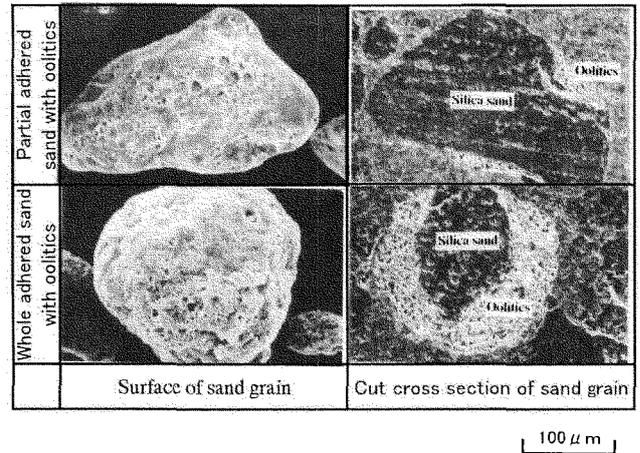


Fig. 8 The SEM photograph of system sand grain.

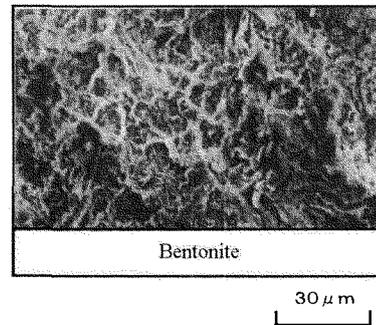


Fig. 9 The SEM photograph of bentonite. The bentonite is in adhered state.

配列し膨潤するために吸水に時間を要し、水素結合することにより保水性が良好であるといえる。

4. 結 言

生型砂を構成するオーリチックが湿潤あるいは乾燥しているときの混練時及び混練後保存時の生型特性をCB値と水分の変化から調べた。また、生型組成物単独の吸水性及び保水性を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 混練開始前のオーリチックの湿潤及び乾燥の違いは、湿潤しているものの方が混練時のCB値の立上がりが高く、混練中及び混練後の水分蒸発が少ない。
- (2) オーリチック付着層の内部構造は3次元的にポラスであり、湿潤している場合は、ここに水分を貯え、その外周に保水性の良いベントナイトが被覆することで、生型砂の乾燥が抑制される。
- (3) オーリチックが乾燥しているときは、ベントナイト被膜を通して、ポラス部へ水分が移動するために、混練時間が長くなり、保存時のCB値が変化しやすい。
- (4) 砂処理において、散水機能の付随したサンドクーラや熟成タンクによって、オーリチックを湿潤させることは、砂かみ対策やガス欠陥対策上、重要である。

文 献

- 1) 黒川豊：日本鑄造工学会シンポジウム「鑄造工場における最新の技術と実際」(1999) 29

-
- 2) 日本鑄造工学会：研究報告 **38** (1985) 27
 - 3) 黒川豊，尾添伸明，太田英明：鑄造工学 **70** (1998) 543
 - 4) 黒川豊，市岡雅義，太田英明，三宅秀和：鑄造工学 **70** (1998) 800
 - 5) 日本鑄物協会東海支部無機砂型研究部会報告書 II (1982) 129
 - 6) 日本鑄造工学会東海支部：生型砂の管理の現状 II (1998) 85
 - 7) F. Hofmann : *Hommes et Fonderie* **53** (1975) 23
 - 8) 須藤俊男：粘土鉱物学 (岩波書店) (1974) 239
 - 9) 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
 - 10) 黒川豊，市岡雅義，太田英明，三宅秀和：鑄造工学 **70** (1999) 614