

生型とベントナイトの特性

北海道大学 大学院 工学研究院 鈴木 啓三

1. ベントナイトとは

ベントナイトは、「モンモリロナイト ; Montmorillonite」という粘土鉱物を主成分とし、石英、オパール、長石、ゼオライト、カルサイト、石膏などを副成分として含む粘土岩である。火山灰、火山岩など火山噴出物の変質により生成する粘土岩であるので世界中に広く産出する。日本は、火山大国であるので、豊富なベントナイト資源を有する。

2. ベントナイトの種類

1) Na-ベントナイト

Na-モンモリロナイトを主成分とするベントナイト。膨潤性、増粘性、止水性に優れている。

2) Ca-ベントナイト

Ca-モンモリロナイトを主成分とするベントナイト。膨潤性、増粘性に劣るが、粘結力は強い。

3) 活性化ベントナイト (Na-交換ベントナイト)

Ca-ベントナイトに炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を加えて、人工的に Na-型としたベントナイト。膨潤性に優れ、粘結力も強い。生型粘結材として、優れた特性を有している。

3. ベントナイトの特性

ベントナイトの特性は、主成分粘土鉱物であるモンモリロナイトの特性が現れたものである。モンモリロナイトの特性を次に示す。

4. モンモリロナイトの特性

1) 膨潤性

結晶層間、粒子間に水分子を取り込み、層間距離が大きくなる特性。モンモリロナイトが他の粘土鉱物と異なる最大の特徴である。

2) 陽イオン交換性

結晶層間に存在する、 Na^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンは、他の陽イオン；無機陽イオン、有機陽イオンと容易に置き換わる。この特性を「陽イオン交換性」と呼ぶ。層間の Na^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンを、「交換性陽イオン」と呼ぶ。有機陽イオン（第四級アンモニウムなど）で交換したモンモリロナイトを、有機モンモリロナイトと呼び、印刷インク、塗料、ナノコンポジットなどに利用される。

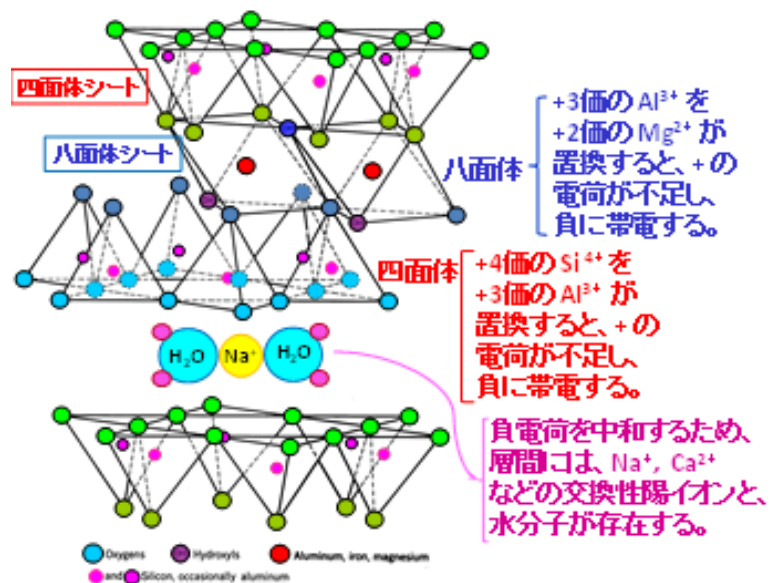
3) 増粘性・粘結性

水で膨潤したモンモリロナイトは、コロイド粒子あるいはナノ粒子となるので、水が多ければ増粘性を、水が少なければ粘結力を発揮する。ボーリング泥水は、ベントナイトの増粘性を利用する。

4) 吸着性

モンモリロナイトは、陽イオン交換性があるので、水中では、様々な陽イオンを吸着する。放射性セシウム (Cs^+)、放射性ストロンチウム (Sr^{2+}) など吸着できる。

粉末は、比表面積が大きく、細孔容積も大きいので、気体、微粒子などを吸着できる。



5. 特性を発揮するための、構造

・化学組成

モンモリロナイトの結晶構造を図1に示す¹⁾。

Si-O 四面体シート2枚の間に $\text{Al-O}\cdot\text{OH}$ 八面体が挟み込まれた構造である。四面体が形成されたり、八面体が形成されたりするのは、陽イオン: Si 、 Al と、陰イオン: O 、 OH の大きさの比による。

八面体の Al^{3+} の一部が Mg^{2+} で置換されているため、八面体はプラスの電荷が不足し、マイナスに帯電している。モンモリロナイトの理想組成では、四面体の Si^{4+} の Al^{3+} による置換はないが、現実のモンモリロナイトにおいては、多かれ少なかれ、置換があり、マイナス電荷を発生させている。

この、マイナス電荷を中和するため、結晶層間には、 Na^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオン（交換性陽イオン）が存在する。

結晶層がマイナスに帯電していること、層間に交換性陽イオンが存在することが、モンモリロナイトが、膨潤性など、特異な特性を発揮する原因である。

6. モンモリロナイトの特性を決定する要因

1) 交換性陽イオン組成

モンモリロナイトの最大の特徴: 膨潤性は、層間の交換性陽イオンによって決定される。

図2は、交換性陽イオンと膨潤性、の関係を示した図である²⁾。Na-モンモリロナイトでは、含水比（水/モンモリロナイト比）が大きくなるにつれて、層間隔 (d_{001}) は放物線を描いて大きくなる。一方、Ca-モンモリロナイトでは、含水比が大きくなっても、層間隔は、20Å (2nm) より大きくならない。Na-モンモリロナイトとCa-モンモリロナイトでは、膨潤性に著しい差がある。

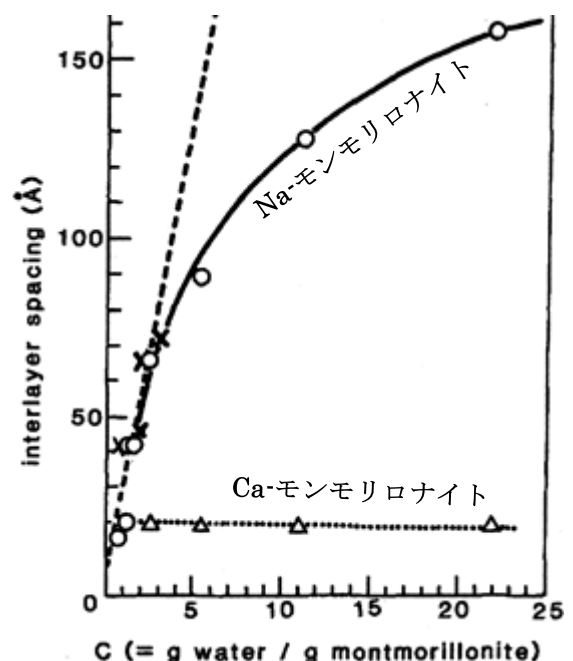


図2 モンモリロナイトの膨潤²⁾

図3に、Na-モンモリロナイトとCa-モンモリロナイトの膨潤性を写真で示す

2) アスペクト比

モンモリロナイト粒子のアスペクト比とは、層面方向の大きさと厚さとの比である。

アスペクト比が大きい小さいかによって、モンモリロナイトの特性は大きく異なる。当然、ベントナイトの特性にも大きな差が生じ、生型粘結材としてのベントナイトの特性にも大きな影響を与える。

代表的なモンモリロナイトとして、山形産 (YM)、ワイオミング産 (WM)、インドグジャラート産 (GM) モンモリロナイトのアスペクト比、比表面積、粒子数を表1に示す。また、粒子のイメージを図4に示す³⁾。

モンモリロナイトのアスペクト比、粒子数などには、大きな差があることが分かる。

アスペクト比、粒子数などは、モンモリロナイトの特性に大きく影響するばかりでなく、生型粘結材としてのベントナイトの特性にも大きな影響を与える。

さらに、モンモリロナイト粒子が懸濁液中で形成する「粒子の会合様式：modes of particle association in clay suspensions⁴⁾」も、生型粘結材としてのベントナイトの特性に大きく影響する。どの様な会合様式を取るかも、アスペクト比で決定される⁵⁾。

7. 生型粘結材としての利用

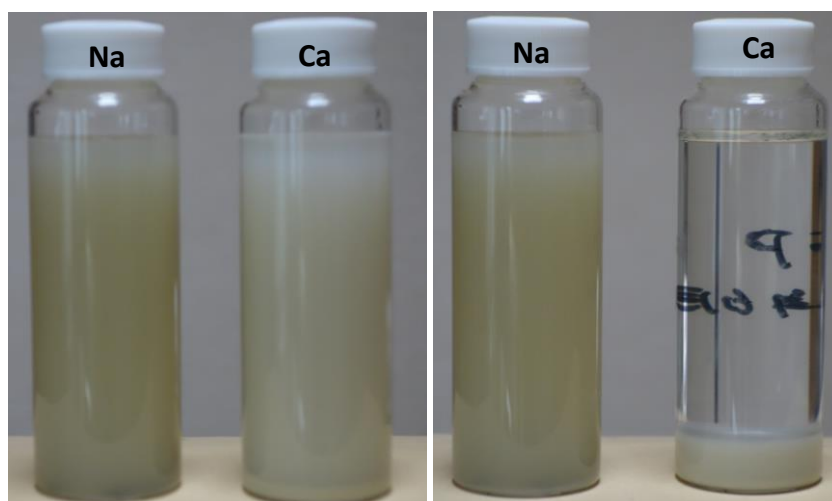
以上説明したモンモリロナイトの特性が、生型粘結材としてのベントナイトの特性とどの様に関連するのかを説明する。

1) 生型粘結材としてのベントナイトに求められる機能

生型を用いた鑄造においては、鑄造の各段階においてベントナイトに求められる機能、特性は異なる。

① 混練性

珪砂、ベントナイト、水、その他の添加剤などを混練して生型砂を調製する段階でベントナイトに求められる特性は、速やかな吸水・膨潤である。ベントナイトは、吸水・



攪拌直後

1夜静置後

図3 Na-, Ca-モンモリロナイトの膨潤性

表1 アスペクト比、比表面積、粒子数³⁾

試料	YM	WM	GM
アスペクト比	380	210	129
円相当直径 (nm)	391	271	145
厚さ (nm)	1.08	1.37	1.16
比表面積 (m ² /g)	13.2	40.2	95.2
粒子数 (10 ¹³ 個/ml, 4%)	12.2	23.0	86.6

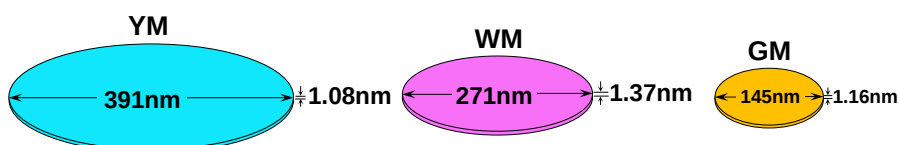


図4 モンモリロナイト粒子のイメージ³⁾

膨潤 することによって、可塑性、粘結性 を発揮するので、吸水・膨潤 は、速い方が良い。ベントナイト中のモンモリロナイト粒子は、層面／層面 の会合様式を取ったり、層面／端面 の会合様式を取ったりする⁵⁾。

層面／層面 の会合様式を形成していると、モンモリロナイト層間および粒子間への吸水は遅く、膨潤に時間がかかる。吸水は、粒子の端面からしか進まないからである。また、層面／層面 の会合様式を取るモンモリロナイトは、アスペクト比の大きなモンモリロナイトであるので⁵⁾、吸水・膨潤 は更に遅くなり、混練に時間を要する。

層面／端面 の会合様式を取るモンモリロナイトは、粒子に空隙が多く（比表面積が大きい：表 1）、水を速やかに吸収できる。また、層面／端面 の会合様式を取るのは、アスペクト比の小さなモンモリロナイトであるので⁵⁾、吸水は、より速やかに進む。

ベントナイト中のモンモリロナイト粒子の集合構造を 図 5 に示す。

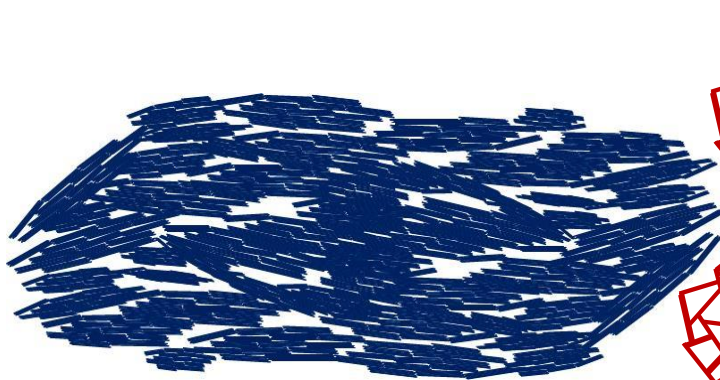


図 5A 山形産ベントナイト中の
モンモリロナイト粒子の集合構

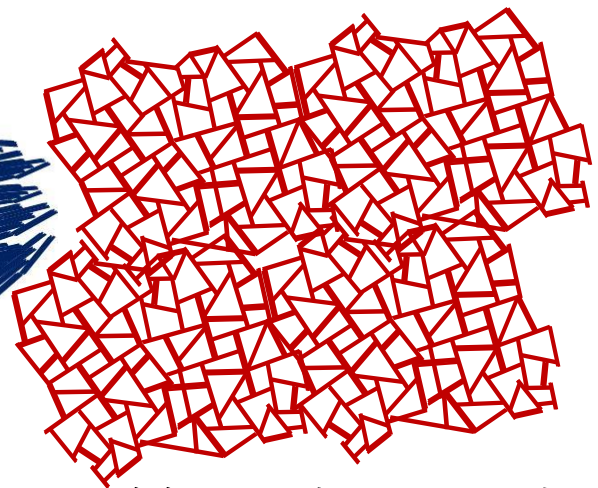


図 5B グジャラート産ベントナイト中の
モンモリロナイト粒子の集合構造

② 湿態抗圧力 (GC)

珪砂:100 部、ベントナイト:8 部 配合砂の水分と湿態抗圧力の関係を 図 6 に示す⁶⁾。

インド・グジャラート産ベントナイト 配合砂は、 1.7kg/cm^2 と、高い GC を示す。

ワイオミング産ベントナイト 配合砂は、 1.2kg/cm^2 、山形産ベントナイト 配合砂は、 1.1kg/cm^2 と、大きな差がある。

グジャラート産ベントナイトに含まれるモンモリロナイトは、表 1 に示した通り、粒子数密度が 86.6 と多い。粒子数が多ければ、粒子と粒子の接触点の数も多くなるので、高い GC を発揮できる。また、図 5B に示した様に、層面／端面 の会合様式（カードハウス構造）を取っているため、高い GC を発揮できる。

一方、山形産ベントナイト中のモンモリロナイトは粒子数が、グジャラート産の $1/7$ しか

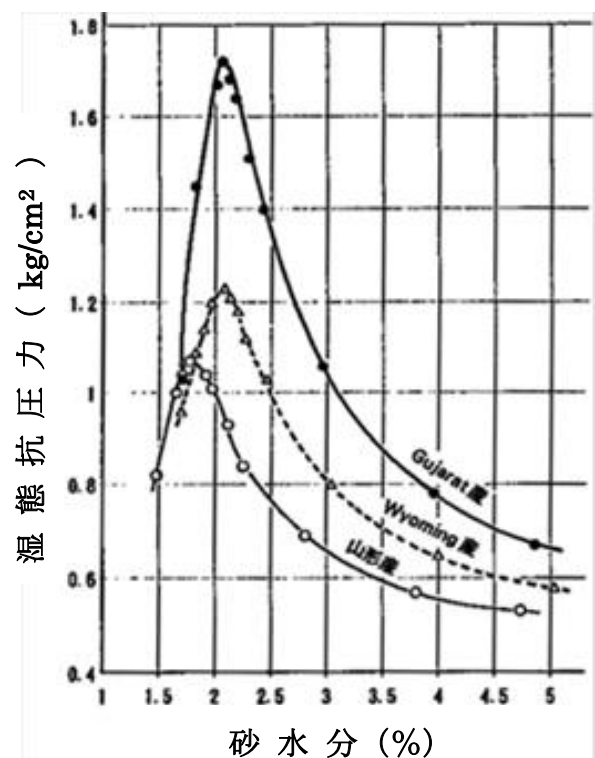


図 6 生型砂の湿態抗圧力⁶⁾

無い。また、図 5A に示した様に、層面／層面 の会合様式を取っているため、膨潤した層間あるいは、粒子間で滑りやすく、高い GC は発揮できない。

ワイオミング産ベントナイトは、両者の中間の特性を示す。

③ 水分凝縮層引っ張り強度

珪砂の主成分鉱物である 石英 は、 573°C で、 α -石英 $\rightarrow\beta$ -石英 の変態を起こす。変態に伴って、1.5%程度の線膨張を起こす。生型に湯を鋳込むと、湯の近くの生型中の水分は生型内部に移動し、冷却されて凝縮し、多量の水分を含む「水分凝縮層」を形成する。同時に、湯によって加熱された石英粒子は、膨張して、膨張応力（曝熱応力）を生じる。水分凝縮層引っ張り強度（Wet Tensile Strength : WTS）が弱いと、湯に接している生型の表面がめくれ上がったり、流されたりして、シボラレ、スクワレ などの欠陥を生じる。これらの膨張性欠陥を防ぐには、水分凝縮層引っ張り強度 の大きな生型砂を用いれば良い。

膨潤性の大きな Na-ベントナイト あるいは Na-交換ベントナイト は、凝縮した多量の水分を、結晶層間や粒子間に吸収して均質な 水和ゲル を形成するため、高い 水分凝縮層引っ張り強度 を発揮でき、膨張欠陥を発生させにくい。一方、Ca-ベントナイトは、膨潤性が小さいので、多量の水分を吸収できず、膨潤していない粒子と 水 との不均質な混合物を形成するため、水分凝縮層引っ張り強度が小さく、膨張欠陥を生じさせ易い。

④ 乾態強度 (DC)

山形産ベントナイトに含まれるモンモリロナイトは、アスペクト比が大きいため、湿潤条件では大きく膨潤したモンモリロナイト粒子が、層面／層面 の会合様式を形成している。この様なモンモリロナイト粒子が乾燥されると、水 の強大な 界面張力 によって、層面-層面 および 粒子同士 が強固に結合して高い乾態強度を発揮してしまい、型バラシに支障を生じる。一方、グジャラート産ベントナイト中のモンモリロナイト粒子は、空隙の多い カードハウス構造 を形成しているため強固な結合は起こさず、適度な乾態強度を維持できるので、型バラシに支障を生じにくい。

⑤ 耐熱性

ベントナイトの耐熱性が悪いと消費量が多くなり、コストアップ となる。ベントナイトの耐熱性に直結する、モンモリロナイトの 示差熱・重量分析 (DTA-TG) 曲線を図 8 に示す。

103.1°C の吸熱ピークおよび減量は、モンモリロナイト層間の水分の脱水に伴う減量及び吸熱反応 である。水分の脱水は可逆反応であるので、水を加えれば再び膨潤する。 673.7°C の吸熱ピークおよび減量は、結晶層の 水酸基 (OH) の脱水に伴う減量及び吸熱反応である。OH の脱水は、非可逆反応であるので、水を加えても再び膨潤することはない。OH が脱水す

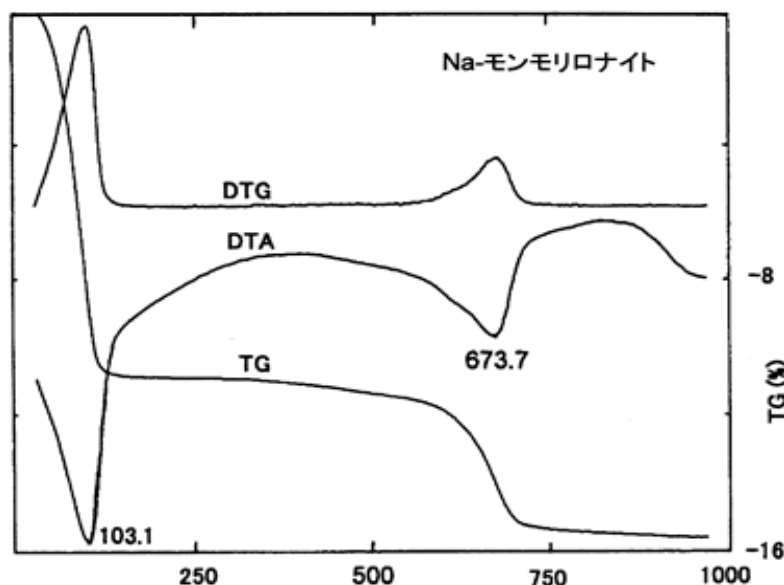


図 8 Na-モンモリロナイトの DTA-TG 曲線

ると、モンモリロナイトは、ほぼ全ての特性を失う。脱 OH 温度の高いモンモリロナイトほど耐熱性に優れている。ただし、Ca-モンモリロナイトは、脱 OH 温度に関係なく、300℃程度の加熱により熱劣化が始まるので、耐熱性に劣る。

7. まとめ

1) ベントナイトは、モンモリロナイトを主成分とする粘土岩である。

モンモリロナイトの最大の特徴は、吸水・膨潤 することである。吸水・膨潤 することにより、コロイド粒子となり、可塑性、粘結性 を発揮する。

2) ベントナイトの特性はモンモリロナイトの特性が現れたものである。当然、ベントナイトの性能にはモンモリロナイト含有量が大きく影響するが、モンモリロナイト含有量だけで性能が決まるわけではない。

3) モンモリロナイトの特性に影響を与える最も重要な要因は、交換性陽イオン組成である。

4) 次に重要な要因は、モンモリロナイト粒子のアスペクト比である。
アスペクト比によって、粒子数密度、粒子の会合様式が決定されるので、生型粘結材としてのベントナイトの特性にも大きく影響する。

5) 生型粘結材としてのベントナイトの特性：GC、WTS、DC も、モンモリロナイトの特性：交換性陽イオン組成 および アスペクト比 によって決定される。

6) 生型粘結材として優れた特性を発揮するベントナイトは、アスペクト比が小さく、脱 OH 温度の高いモンモリロナイトを含む、Na-ベントナイト あるいは Na-交換ベントナイトである。

参考文献

- 1) R.E.Grim ; Clay Mineralogy, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, 1968
- 2) Fukushima Y. ; X-Ray Diffraction Study of Aqueous Montmorillonite Emulsions, Clays and Clay Minerals, Vol.32, p320, 1984
- 3) 鈴木啓三、佐藤努、米田哲朗、モンモリロナイト粒子のアスペクト比と水懸濁液の粘度との関係、粘土科学、50 巻、p 162、2012
- 4) H.van Olphen ; An introduction to Clay Colloid Chemistry (1977) 94-110
- 5) 鈴木、他；投稿準備中
- 6) 鈴木、他；第 34 回粘土科学討論会講演要旨、p144-145, (1990)