

オーリチックによる生型砂の管理

著者	矢尾井 潤, 上林 仁司, 太田 英明, 三宅 秀和, 黒川 豊
雑誌名	鑄造工学
巻	73
号	3
ページ	187-192
発行年	2001-03-25
その他のタイトル	Control of Green Sand by Oolitics
URL	http://hdl.handle.net/10112/5778

技術報告

オーリチックによる生型砂の管理

黒川 豊* 矢尾井 潤** 上林 仁司*
太田 英明** 三宅 秀和***

Control of Green Sand by Oolitics

Yutaka Kurokawa, Jun Yaoi, Hitishi Kambayashi,
Hideaki Ota and Hidekazu Miyake

In the control of green sand by oolitics, it is necessary to quantify oolitics accurately. For this, the quantity of quartz in green sand is quantified first, then oolitics is quantified after calibrating the base sand which is silica sand for calibration and for core used in green sand. However, since certain kinds of base sand are used in recent green sand, calibration and consequently the quantification of oolitics are not possible. The authors therefore developed a new method for quantifying oolitics. Feldspar and quartz are analyzed quantitatively at the same time by X-ray diffractometric analysis by reason of which base sand is quantitatively calibrated for the purpose of calibrating feldspar in silica sand. Quartz is calculated from the integrated intensity of the diffraction peak 20.9° and feldspar is calculated from the sum of each diffraction peak from 26.9° to 28.0° . The oolitics quantity in green sand can be calculated accurately by this method. The average value of oolitics in 67 different kinds of system sand was 6.9 mass % and the standard deflection was 3.7 mass %. The accurate quantification of oolitics enables control of green sand.

Keywords : oolitics, green sand, base sand, X-ray diffractometric analysis, quartz, feldspar, quantitative analysis

1. 緒 言

生型砂中のオーリチックは、熱により軟化溶解することやその多孔質な構造への吸水特性により、すくわれ欠陥や焼着欠陥などの鑄造不良¹⁾並びに保水性や強度発現などの造型性²⁾と密接に関係する。したがって、これらの値を管理制御することは適切な鑄物を造る上で重要である。オーリチックは一般にシリカプログラム試験法³⁾⁴⁾や筆者らが提案した補正 X 線回折法⁵⁾によって評価される。これらの試験法は一連の分析操作により生型砂から全粘土分、活性粘土分、炭素質及び金属分を順次求めた上で、石英量を定量化する。その後、基礎砂補正によりオーリチック分を求める試験方法である。ここで基礎砂とは生型に使用されるけい砂であり、生型砂に補給するけい砂や中子砂として使用し生型に混入するけい砂である。したがって基礎砂補正ではその生型砂に使用されるけい砂を特定し、けい砂中の石英以外の物質(長石等)を予め測定し補正が行われる。しかしながら、最近の生型ラインには国内産及び輸入けい砂並びに再生砂としての各種けい砂が不特定の比率で使用されている。その結果、種々のけい砂が生型に混入するために、従来のオーリチック定量法では、基礎砂補正が極めて困難となることが明らかとなった。そこで、筆者らは種々の基礎砂が使用されている場合でも、本来のオーリチック

を容易にかつ迅速に測定する方法を検討した。すなわち、生型砂中の石英を定量する際に同一の生型砂の長石を定量し、これで逐次補正する新たなオーリチック定量法とそれによる生型砂の管理を提案した。

2. 実験方法

けい砂中の石英以外の物質としては長石、雲母、粘土鉱物等があげられるが、その大部分は長石である。しかし石英及び長石以外の他の鉱物は、後述する生型砂の X 線回折チャートにそのピークが明瞭に現れないので、本報告では石英と長石に限定して検討した。すなわち、長石はその構造が多孔質でないこと及び耐火度がオーリチックとは異なること等から、石英と長石を分離することで正確なオーリチックの定量が可能になると考える。

2.1 試料調整と X 線測定条件

X 線回折法による定量法⁶⁾では、X 線強度の再現性をよくするための試料の粒度調整が重要である。通常は $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒径を調整の目安とすることが多い。Table 1 に示す仕様の自動乳鉢を用い、けい砂並びに生型砂の X 線強度が変化しなくなる 20 分を基準の粉砕時間とした。X 線回折法は、Table 2 に X 線回折の測定条件を示すように日本作業環境測定協会の鉱物性粉じん中の石英定量分析法⁶⁾に従った。なお、本研究での X 線強度とは、スムージン

平成 12 年 10 月 2 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 1 Type of automatic mortar.

material	alumina
power supply	AC100V 60Hz
electric power	41W
revolutions/min	pestle 120m ⁻¹ mortar 7m ⁻¹
diameter of mortar	200mm

Table 2 Conditions of X-ray diffractometric quantitative analysis.

antichode	Cu
tube voltage	40KV
tube current	30mA
divergent scattering slit	1°
receiving slit	0.3mm
scan step	0.02°
measure time	2sec

グ及びバックグラウンド除去後の積分強度(IN)であり、 $IN = I \times \beta$ により求めた。IはX線回折高さ、 β は半値幅である。

2.2 長石の種類とその回折X線強度

一般にX線回折による定量法では、被検成分である鉱物のX線強度から、後述するJISに定められた検量線法等⁷⁾によって各々の鉱物量を定量する。したがって、事前に各鉱物のX線回折ピークを知る必要がある。Fig. 1に長石の化学成分と鉱物の分類を示した。長石とはNa, Ca, Kを含むアルミニウムけい酸塩鉱物の総称である。端成分の長石と温度や圧力により転移した種々の中間成分の長石が存在する。けい砂に含まれる長石はその成分からカリ長石の一種と考えられ、これはKAlSi₃O₈とNaAlSi₃O₈を端成分にCaAl₂Si₂O₈が固溶したものである。成分が異なると結晶構造が変化するために、長石の回折ピークに変化が生じる。Table 3に各端成分にあたる長石のX線回折ピーク位置⁸⁾を参考として示した。端成分以外の各長石のX線回折ピークは、結晶構造の違いにより異なることが予測される。そこで、全国の代表的なけい砂に含まれる長石のX線回折ピーク位置を検討し、その回折ピークに対して検量線を作成した。なお、生型砂でのけい砂は新砂とリサイクルされた再生砂の2種類に分かれる。このうち、再生砂にはオーリチックが残留している可能性があるが、非晶質であるためX線回折ではピークが検出されないことから無視した。

2.3 長石定量検量線の作成

X線回折の定量法にはJIS K0131に定められる内標準法、外標準法、標準添加法及び回折吸収法等がある。そのうち内標準法と外標準法が検量線法と称されている定量法である。なお標準添加法とは被検成分に対して同一の鉱物を標準添加物質として一定量添加し、添加前後のX線強度の変化から計算により被検成分を定量する。さらに回折吸収法とは試料の化学成分から計算される質量吸収係数

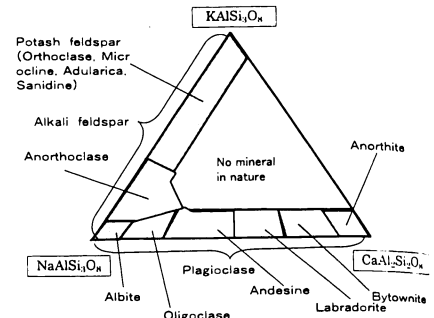


Fig. 1 Chemical component and classification of feldspar.

Table 3 Relation between angle of diffraction (2θ) and ratio between intensity (I) and max intensity (Imax) of X-ray for feldspar.

NaAlSi ₃ O ₈ (Albite)	2θ (deg)	22.0	23.5	24.1	24.3	25.4	27.9	28.3
	I/Imax	16	25	20	16	10	100	10
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anorthite)	2θ (deg)	22.0	24.6	27.4	27.8	27.9	28.0	28.5
	I/Imax	22	15	20	88	69	100	15
KAlSi ₃ O ₈ (Muscovite)	2θ (deg)	21.0	23.4	23.8	25.6	26.8	27.1	27.5
	I/Imax	45	20	14	16	14	50	100

(X線を吸収する度合いを表す係数)を元に定量する方法である。これらのうち内標準法では適当な内標準物質がない。一方、標準添加法ではけい砂ごとに長石の種類が変化し標準添加物質が定まらない。さらに、回折吸収法では長石の種類が一定でないことから化学成分を特定できず質量吸収係数を求めることができない。以上の理由により、本報告では外標準法⁷⁾によって検討した。すなわち、外標準法とは内標準法が実施できない際の誤差補正法であり、被検試料と標準物質を同一条件で別個に測定することで誤差補正を行う。なお、誤差とは管球の劣化による光学的誤差、試料充填むらや試料サイズによる質量吸収係数の変化等が挙げられる。したがってこの方法では、被検成分のX線強度とあらかじめ求めた濃度に対して検量線を作成し、標準物質で誤差補正することになる。標準物質は、石英純度約99.5mass%のけい砂を生型砂と同一条件で粉砕して用いた。外標準法での検量線は多成分においてはそれぞれの濃度比によりX線の吸収効果が複雑に変化すると考えられる。したがって、本研究では全粘土分、炭素質及び全炭素を除去した生型砂を用いて、石英と長石の2成分間の検量線法(それぞれの質量吸収係数が濃度比でほぼ一定に変化する)ので検量線作成が可能である)を採用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 けい砂のX線回折チャート

Fig. 2にけい砂のX線回折チャートを示す。回折角2θ20°~30°に石英と長石の相対強度の高いピークが集中

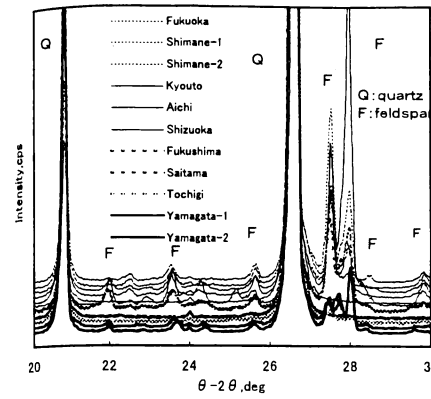


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of sand for foundry.

している。石英は26.6°に第1の回折ピーク及び20.9°に第2の回折ピークが明確に存在する。しかし、長石はけい砂の種類によって若干回折ピークの位置が異なり、27°から28°近辺に2つの回折ピークとして存在する。そこで、これらのピークを詳細に検討した。

Fig. 3(a)~(d)に地区別に代表的なけい砂11種類の長石の回折チャート(回折角2θ26.8°~28.2°)を示す。それらの中で福岡産、島根産-1及び京都産けい砂は、回折角27.5°に第1の大きな回折ピークが存在し、28.0°にやや弱い第2の回折ピークが認められる。島根-2及び静岡産けい砂ではそれぞれ28.0°に大きな回折ピーク、27.5°に弱い第2の回折ピークが認められる。福島産、栃木産、山形産-1及び山形産-2けい砂には27.5°と28.0°にいずれも強度の高いピークとそれらの間に小さなピークが存在する。愛知産及び埼玉産けい砂は26.9°付近に長石のピークが石英のピークに重なって存在する。したがって、九州地区から関西地区の産出けい砂は27.5°と28.0°に第1及び第2の回折ピークが存在し2ピークであるといえ、これらは層別できる。関東及び東北地区ではそれらピークの中間にもピークが存在し3ピークとなることが多いのでこれらもまた層別できる。ただし、埼玉産けい砂は長石量

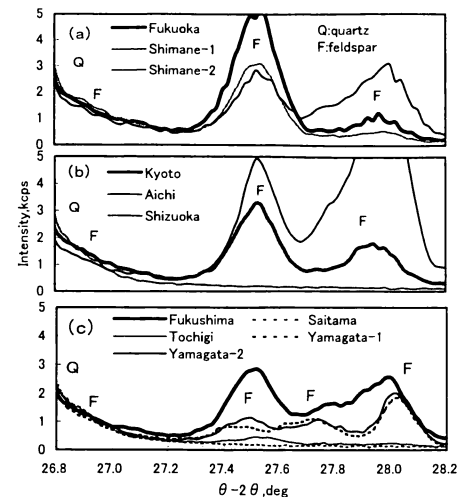


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of typical sand. (a) Onga, Yunotsu & Asari sand in Kiyushuu, Shikoku & Chuugoku district, (b) Kakestu, Mikawa & Enshuu sand in Kansai & Tokai district, (c) Kashima, Chichibu, Nikkou, Iidai & Mogami sand in Kantou & Touhoku district

が元々少ないために3ピークとなっていないが、関東及び東海地区のグループとして扱った。東海地区の静岡産けい砂は2ピークである。また、愛知産けい砂も埼玉産同様に長石量が少なく明らかなピークが現れていないが、静岡産と同一グループとして扱った。

3.2 長石のX線回折チャート

Table 4にけい砂11種類の長石のX線強度(回折角2θ26.9°~28.0°)及びそれらX線強度の合計量並びに石英及び長石量を示す。長石量は石英量を定量した後、その残分とした。したがって、長石とは、石英以外のすべての鉱物並びに非晶質である。雲母や粘土鉱物等がけい砂に存在する時はこれらは長石に含まれるが、これは前述したように極わずかである。長石の回折ピークが回折角2θ

Table 4 Relation between feldspar and Integrate intensity (cps) of sum, each angle of diffraction.

	Quartz mass%	Feldspar mass%	angle of diffraction(deg)							
			2θ 26.9°~28.0°	26.9	27.1	27.5	27.7	27.8	27.9	28.0
Fukuoka	77.9	22.1	33245			27759				5486
Shimane-1	84.2	15.8	22216			19033				3183
Shimane-2	66.2	33.8	62262			19526				42736
Kyoto	77.0	23.0	36430				21996			14434
Aichi	96.9	3.1	9833	7123	2710					
Shizuoka	48.0	52.0	95889			28667				67221
Fukushima	63.4	36.6	48857			20626				28231
Saitama	96.0	4.0	7143	7143						
Tochigi	89.2	10.8	3573			3138				436
Yamagata-1	86.3	13.7	21118			6684	6398			8035
Yamagata-2	86.3	13.7	21867			8622		5289		7955

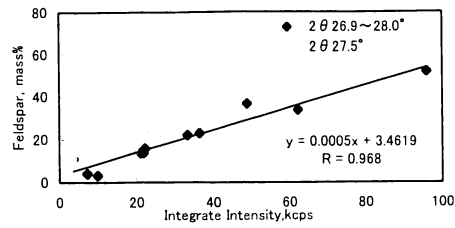


Fig. 4 Relation between feldspar content and integrate intensity at sum of 2θ 26.9~28.0° and 2θ 27.5° (whole sand)

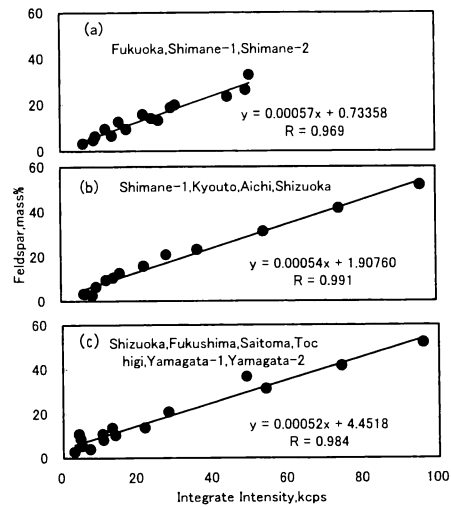


Fig. 5 Relation between feldspar content and integrate intensity at sum of 2θ 26.9~28.0° (by classified district)

27.5°にあるけい砂が多いが、そのピークの存在しないものもある。また、長石の含まれる国内産けい砂では回折角 2θ 26.9°~28.0°の合計量として得られる。

Fig. 4に今回用いた国内産けい砂すべての長石のX線強度と長石量の関係を示す。回折角 2θ 27.5°のX線強度は長石量と相関が認められないが、回折角 2θ 26.9°~28.0°のX線強度の合計とは1%以下の危険率で有意な相関が認められる。したがって、これらの合計量から長石量をおよそ推定することが可能である。しかし、栃木産、埼玉産、福島産及び愛知産けい砂では回帰式からのずれが認められる。そこで、さらに、地区別に分けて検量線を作成した。地区としては、九州-四国-中国地区、関西-東海地区、関東-東北地区の3ブロックに分けた。これらに分類した理由は、九州-四国-中国地区で産出されるけい砂は回帰式からのずれが無かったこと、関東-東北地区産

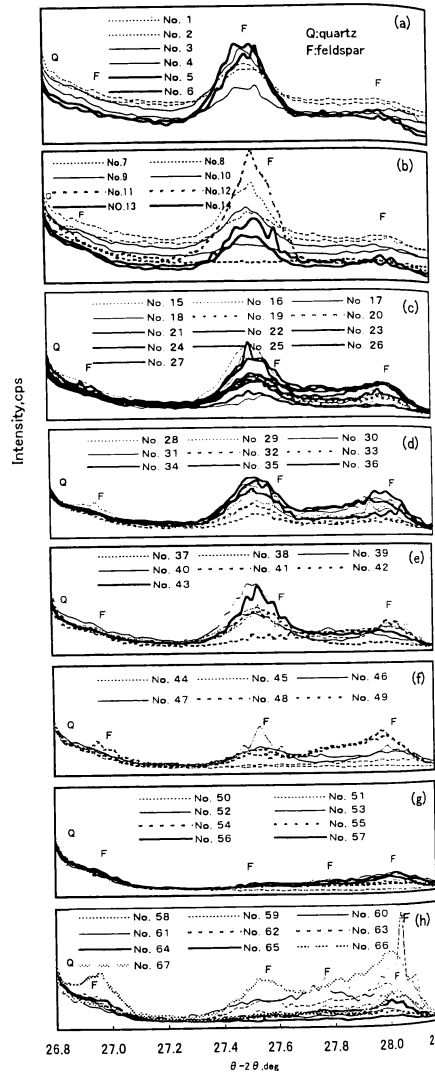


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of green sand. (a) Kiyushuu, (b) Shikoku, (c)~(e) Chuugoku, (f) Kansai, (g) Toukai, (h) Kanto

出けい砂の大半にずれが生じていたこと、関西-東海地区産けい砂では部分的にずれが生じていたためである。また、Fig. 3に示した長石の回折ピークが各産地で比較的に似していることも考慮した。さらに、関西-東海地区では、島根産-1けい砂が東海地区に船舶で輸送されている現状

Green sand No.	Base sand	Silica	Oolitics		Oolitics by calibration at base sand
			with feldspar	Feldspar	
1	Fukuoka	67.9	19.0	10.7	8.3
2	Fukuoka	66.0	19.7	12.3	7.4
3	Fukuoka	59.9	24.2	12.9	11.3
4	Fukuoka	65.5	21.2	10.7	10.5
5	Australia	65.2	22.1	15.5	6.6
6	Fukuoka	57.9	28.4	22.8	5.6
7	Fukuoka	66.6	18.2	13.9	4.3
8	Shimane-1	52.3	26.6	13.3	13.3
9	Shimane-1	66.0	20.4	11.5	8.9
10	Fukuoka	70.5	15.3	7.4	7.9
11	Australia	86.3	3.2	1.0	2.2
12	Australia	66.4	22.2	17.6	4.6
13	Australia	74.9	12.6	9.3	3.3
14	Australia	69.4	20.2	14.3	5.9
15	Australia	68.7	14.2	13.3	0.9
16	Shimane-1	66.0	14.6	12.4	2.2
17	Shimane-1	74.7	12.6	7.3	5.3
18	Shimane-1	64.4	21.7	14.8	6.9
19	Shimane-1	67.9	19.5	10.9	8.6
20	Australia	73.8	14.4	12.0	2.4
21	Shimane-1	61.8	23.9	16.5	7.4
22	Shimane-1	60.6	25.0	14.6	10.4
23	Shimane-2	59.6	24.7	18.9	5.8
24	Australia	74.6	16.1	15.1	10.1
25	Australia	69.6	18.9	6.2	12.7
26	Australia	70.1	19.3	8.4	10.9
27	Shimane-1	56.2	24.5	7.8	16.7
28	Shimane-2	59.8	24.0	11.9	13.0
29	Shimane-1	62.7	25.0	16.7	8.3
30	Shimane-1	64.7	20.8	16.8	4.0
31	Shimane-1	65.2	23.3	18.4	4.9
32	Shimane-1	67.6	16.7	7.0	9.7
33	Shimane-1	68.9	17.7	11.1	6.6
34	Shimane-1	61.8	24.9	22.8	2.1
35	Shimane-1	61.8	24.9	21.0	3.8
36	Shimane-2	67.4	19.6	16.9	2.7
37	Shimane-1	65.5	20.9	17.0	3.9
38	Shimane-2	67.3	20.5	13.2	7.3
39	Shimane-1	69.8	17.0	15.4	1.6
40	Australia	62.0	22.8	13.7	9.1
41	Australia	72.9	13.9	5.8	8.1
42	Shimane-1	64.2	23.1	15.4	7.3
43	Shimane-1	69.4	19.3	15.5	3.8
44	**	65.1	19.2	8.4	10.8
45	**	77.9	7.6	6.1	1.6
46	**	62.4	21.6	10.1	11.5
47	Kyouto	72.0	16.4	11.4	5.0
48	**	65.2	20.5	10.0	10.6
49	**	67.1	20.5	10.4	12.4
50	**	65.2	16.7	4.3	12.4
51	**	84.5	7.1	4.7	2.4
52	**	70.9	16.8	5.8	11.1
53	**	68.9	20.1	6.5	13.6
54	Australia	75.8	11.5	5.2	6.3
55	Australia	73.7	11.9	5.5	6.0
56	Australia	67.6	13.9	5.2	8.7
57	Aichi	76.8	10.5	7.6	2.9
58	Yamagata-1	70.3	20.1	11.1	9.0
59	Yamagata-1	58.6	19.0	15.4	3.6
60	Yamagata-1	59.9	26.5	18.9	7.6
61	Saitama	74.5	13.0	10.4	2.6
62	Australia	69.4	15.1	7.9	7.2
63	Australia	66.8	18.0	8.6	9.4
64	Australia	73.5	10.0	6.0	10.9
65	Tochigi	68.6	16.1	11.4	4.7
66	Australia	64.8	20.6	17.2	3.4
67	Australia	52.7	30.8	24.0	6.8
Average		67.3	18.8	12.0	6.9
Standard deviation		6.3	5.3	5.0	3.6

1) measured by X-ray diffractometric analysis
2) measured by usual method
**unknown

Table 5 Extract from calculation of oolitics.

から、島根産-1、京都産、愛知産及び静岡産けい砂のグループとした。関東地区-東北地区では静岡産けい砂が低膨脹用として使用されていることから、静岡産、福島産、埼玉産、栃木産、山形産-1及び山形産-2けい砂のグループとした。九州-四国-中国地区は、その地区内産出の福岡産、島根産-1及び島根産-2けい砂のグループとした。Fig. 5

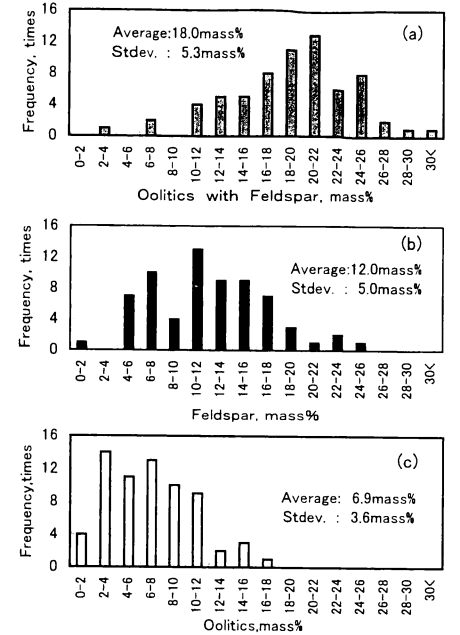


Fig. 7 Frequency graph of green sand composition. (a) Oolitics with feldspar, (b) Feldspar, (c) Oolitics.

に地区別に分けたいけい砂のX線強度(回折角 2θ 26.9°~28.0°)と長石量の関係を示す。検量線の相関はFig. 4の場合よりも上がっていることから、これらの地区別長石検量線を生型砂に適用することとした。

3.3 生型砂のX線チャート

Fig. 6に、地区別生型砂のX線回折チャート(回折角 2θ 26.9°~28.0°)を示す。Fig. 6(a) : 九州地区6点, Fig. 6(b) : 四国地区8点, Fig. 6(c)~Fig. 6(e) : 中国地区29点, Fig. 6(f) : 関西地区6点, Fig. 6(g) 東海地区8点及びFig. 6(h) : 関東地区10点の例である。各生型砂はすべて生型ラインが異なる。Fig. 6(a)~Fig. 6(e)とも、長石の回折ピークは回折角 2θ 27.5°が第1の回折ピークであり、Fig. 3の島根産-1や福岡産けい砂のそれと近似している。ただし、No. 12の生型砂はオーストラリア産輸入けい砂であり、これには長石がほとんど含まれていないためにピークが現れていない。Fig. 6(f)には回折ピークが相対的に小さい愛知産けい砂の特徴と、回折角 2θ 28.0°にピークが存在する静岡産けい砂の特徴及び島根産-1けい砂の特徴が加味されている。Fig. 6(g)には愛知産けい砂と静岡産けい砂の特徴が現れている。Fig. 6(h)には、栃木産けい砂(相対的に回折ピークが小さい)、山形産-1けい砂(回折角 2θ 27.5°, 27.7°, 28.0°の3か所にピークがある)及び静岡産けい砂(回折角 2θ 28.0°にピークがある)を示す。

クが存在する)等の特徴が現れている。No. 67の生型砂は福島産けい砂の特徴が見られる。

以上の結果から、地区別に作成した長石検量線から、生型砂の長石を九州-四国-中国地区、関西-東海地区及び関東-東北地区におよそ層別できると考える。

3.4 オーリチックの分布状態

Table 5に地区別に作成した長石検量線を用いて全国の生型砂67点のオーリチック分を測定した結果を示す。表中には代表的な基礎砂の種類、シリカ分、長石を含むオーリチック分、長石及び従来法による基礎砂補正後のオーリチック分を併記した。提案した方法で定量された長石量は平均で12.0 mass%であり、オーリチック分の平均値は6.9 mass%であった。長石補正しない低耐火度物質は18.8 mass%である。参考までに、従来の基礎砂補正したオーリチック分の平均値は7.2 mass%である。その平均値は長石補正のオーリチック分と近似しているが、偏差が大きくマイナス値を示す。Fig. 7に、生型砂67点の低耐火度物質、長石及びオーリチックの度数分布図を示す。オーリチックについては、2~12 mass%の範囲に多く分布し平均6.9 mass%、偏差3.6 mass%である。以上のことから、長石補正で求めたオーリチックによる生型砂管理は有効であると考えられる。

4. 結 言

近年の種々の基礎砂の使用に対応して従来法の基礎砂補正によるオーリチック分測定が困難となってきたことから、

新たなオーリチック定量法を検討し、以下の知見を得た。

- 1) 産地別に検量線を作成する生型砂中の長石定量法を確立した。
- 2) 長石補正による新たなオーリチック定量法により、石英、長石及びオーリチックが種々の生型砂に適用できることを明らかにした。
- 3) 全国(67種類)の生型砂のオーリチックの分布状態を明らかにした。
- 4) 正確なオーリチックの定量により生型砂の管理が可能になると考える。

文 献

- 1) 黒川豊, 市岡雅義, 太田英明, 三宅秀和: 鑄造工学 71 (1999) 614
- 2) 黒川豊, 上林仁司, 尾添伸明, 太田英明, 三宅秀和: 鑄造工学 72 (2000) 328
- 3) H. W. Dietert, A. L. Graham, R. Piaski and F.H. of mann: AFS Trans. 83 (1975) 233
- 4) 生型砂の管理の現状: 日本鑄物協会・東海支部・無機砂型研究部会報告書 I (1981) 100
- 5) 黒川豊, 矢尾井潤, 太田英明, 三宅秀和: 鑄造工学 71 (1999) 177
- 6) 作業環境測定ガイドブック 1: 日本作業環境測定協会 (1996) 26
- 7) 日本工業規格「X線回折分析法」, JIS-K0131-1996
- 8) Powder Diffraction File: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1997)