(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2025-104451
(P2025-104451A)

(43)公開日　令和7年7月10日(2025.7.10)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ２２Ｃ	*1/00 (2006.01)*	Ｂ２２Ｃ	1/00	Ｂ	４Ｅ０９２
Ｂ２２Ｃ	*1/10 (2006.01)*	Ｂ２２Ｃ	1/10	Ｃ	

審査請求　未請求　請求項の数　5　　ＯＬ　（全15頁）

(21)出願番号　特願2023-222265(P2023-222265)
(22)出願日　令和5年12月28日(2023.12.28)

(71)出願人　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100110928
弁理士　速水 進治
(72)発明者　中畑 優
東京都中央区日本橋茅場町１－１４－１０ 花王株式会社内
(72)発明者　青沼 宏明
東京都中央区日本橋茅場町１－１４－１０ 花王株式会社内

Ｆターム（参考）　4E092　AA02 AA03 AA04 AA18 BA02

(54)【発明の名称】　無機コーテッドサンドおよび無機コーテッドサンドの製造方法

(57)【要約】
【課題】生産性をできる、乾態の無機コーテッドサンドを提供する。
【解決手段】無機コーテッドサンドは、耐火性骨材と、当該耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、前記無機粘結剤層は、ケイ酸塩を含有し、当該耐火性骨材１００ｇ当たりの２０℃の水１００ｇへのＣａイオン溶出量（Ａ）が１０ｍｇ／Ｌ以上である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
耐火性骨材と、当該耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、
前記無機粘結剤層は、ケイ酸塩を含有し、
当該耐火性骨材１００ｇ当たりの２０℃の水１００ｇへのＣａイオン溶出量（Ａ）が１０ｍｇ／Ｌ以上である、無機コーテッドサンド。
【請求項２】
請求項１に記載の無機コーテッドサンドであって、
前記無機粘結剤層が、メタケイ酸塩水和物を含有する、無機コーテッドサンド。
【請求項３】
請求項１または２に記載の無機コーテッドサンドであって、
前記無機粘結剤層が、非晶質SiO_2含有微粒子を含有する、無機コーテッドサンド。
【請求項４】
請求項１乃至３いずれか一項に記載の無機コーテッドサンドにより形成された鋳造用鋳型。
【請求項５】
耐火性骨材と、当該耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
ケイ酸塩を含有する無機粘結剤組成物を用いて前記耐火性骨材の表面に前記無機粘結剤層を形成する工程を含み、
当該耐火性骨材１００ｇ当たりの２０℃の水１００ｇへのＣａイオン溶出量（Ａ）が１０ｍｇ／Ｌ以上である、無機コーテッドサンドの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、無機コーテッドサンドおよび無機コーテッドサンドの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
鋳物の鋳造に用いられる鋳型としては、例えば、耐火性骨材と、耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層とを有する乾態の無機コーテッドサンドを用いて、目的とする形状に造型して得られたものが知られている。乾態の無機コーテッドサンドは、液状の無機粘結剤組成物が耐火性骨材の表面で固体化して層を形成することで得られる。そして、鋳型に溶融した金属を流し込み、冷やし固めた後に鋳型を崩壊することで所望の鋳物を得ることができる。
【０００３】
従来の無機コーテッドサンドに関する技術として、例えば、特許文献１（特開２０２２－９３４３号公報）には、鋳物砂に対して、アルカリ性の水溶性無機粘結剤を含む水溶液状の粘結剤組成物を添加し、混練乃至混合せしめると共に、その水分を蒸発させることにより、固体状の粘結剤組成物からなる第二のコーティング層を、第一のコーティング層上に形成する無機コーテッドサンドが記載されている。
【０００４】
また、特許文献２（国際公開第２０２１／１４０７２５号）には、鋳造時の鋳型の変形を抑制する点から、耐火性骨材と前記耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層とを有する無機コーテッドサンドを用いて作製された鋳型において、無機粘結剤層中のＣａ含有量を３質量％以上４５質量％以下とする無機コーテッドサンドが記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０２２－９３４３号公報

【特許文献２】国際公開第２０２１／１４０７２５号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明者は、特許文献１、２に記載されるような従来の無機コーテッドサンドは、耐火性骨材を覆う無機粘結層を形成する過程において、耐火性骨材の表面で無機粘結剤組成物が固体化して層状になるまでの時間を短縮する点で改善の余地があることを判明した。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
そこで、本発明者は、無機コーテッドサンドの製造時の乾態化時間を短縮すべく鋭意検討を行った結果、カルシウムイオンの溶出量が制御された耐火性骨材を用いることが有効であることを知見し、本発明を完成させた。
【０００８】
本発明によれば、耐火性骨材と、当該耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、
前記無機粘結剤層は、ケイ酸塩を含有し、
当該耐火性骨材１００ｇ当たりの２０℃の水１００ｇへのＣａイオン溶出量（Ａ）が１０ｍｇ／Ｌ以上である、無機コーテッドサンドが提供される。
【０００９】
また、本発明によれば、上記の無機コーテッドサンドにより形成された鋳造用鋳型が提供される。
【００１０】
また、本発明によれば、耐火性骨材と、当該耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
ケイ酸塩を含有する無機粘結剤組成物を用いて前記耐火性骨材の表面に前記無機粘結剤層を形成する工程を含み、
当該耐火性骨材１００ｇ当たりの２０℃の水１００ｇへのＣａイオン溶出量（Ａ）が１０ｍｇ／Ｌ以上である、無機コーテッドサンドの製造方法が提供される。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によれば、生産性を向上できる、乾態の無機コーテッドサンドが提供できる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本明細書中において、数値範囲を示す「ａ～ｂ」は特に断りがなければａ以上ｂ以下の範囲を表す。また、各実施形態に記載される構成・要素は発明の効果を損なわない限りにおいて適宜組み合わせることもできる。また、本明細書中において、「被覆」は連続的であるものに限られず、一部に非連続な部分があってもよいものとする。
以下、本発明の実施の形態について説明する。
【００１３】
＜無機コーテッドサンド＞
本実施形態の無機コーテッドサンドは、耐火性骨材と、当該耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、
前記無機粘結剤層は、ケイ酸塩を含有し、
当該耐火性骨材１００ｇ当たりの２０℃の水１００ｇへのＣａイオン溶出量（Ａ）が１０ｍｇ／Ｌ以上である。
【００１４】
これにより、無機コーテッドサンドの製造時の乾態化時間を短縮できる。
かかる理由の詳細は明らかではないが、次のように推測される。
まず、耐火性骨材表面に無機粘結剤層を形成する際、耐火性骨材の表面で無機粘結剤組成物を固体化する必要があるが、耐火性骨材表面に存在するＣａ含有化合物が結晶核とな

り、無機粘結剤の結晶化を促進できると考えられる。そのため、耐火性骨材は、Ｃａイオン溶出量（Ａ）を１０ｍｇ／Ｌ以上とすることで、適度な量のＣａ含有化合物によって無機粘結剤の結晶化を促進し、乾態化時間を短縮できる結果、生産性を向上できると考えられる。

【００１５】

以下、詳細を説明する。

【００１６】

［Ｃａイオン溶出量（Ａ）］

Ｃａイオン溶出量（Ａ）は、耐火性骨材を２０℃の水に浸漬させたときに、耐火性骨材から溶出するＣａイオン量（ｍｇ／Ｌ）である。

耐火性骨材からは、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、およびＺｎなどのＣａイオン以外の金属イオン種が検出されることもあるが、本発明者らが検討した結果、無機コーテッドサンドの乾態化と最も相関するのは、Ｃａイオン量であった。

【００１７】

耐火性骨材は、鋳型の初期強度を良好に保持しつつ、乾態化時間を短縮する点から、Ｃａイオン溶出量（Ａ）は１０ｍｇ／Ｌ以上であり、好ましくは１５ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは２０ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは３０ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは４０ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは５０ｍｇ／Ｌ以上ある。

【００１８】

一方で、Ｃａイオン溶出量（Ａ）の上限値は、特に限定されないが、Ｃａ含有化合物の量が多すぎると、鋳型作成時の鋳型強度の向上の妨げになり得る。そのため、耐火性骨材は、Ｃａイオン溶出量（Ａ）は、良好な乾態化時間を維持しつつ、鋳型の初期強度および崩壊性を向上する点から、好ましくは１００ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは８０ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは６０ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは５５ｍｇ／Ｌ以下である。

【００１９】

Ｃａイオン溶出量（Ａ）は、耐火性骨材を水中で撹拌し、上澄み液を濾過したものを、ＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５．５に準拠した方法で前処理後、ＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５０．３に準拠した方法でＩＣＰ発光分光分析装置（例えば株式会社島津製作所製、ＩＣＰＳ－８１００型）を用いて、測定することができる。

なお、２０℃とは、水の温度を意図する。

【００２０】

また、Ｃａイオンは、カルシウム含有化合物として耐火性骨材に含まれるものであってもよい。

カルシウム含有化合物は、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよい。

カルシウム含有無機化合物としては、例えば、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウムおよびリン酸カルシウムからなる群から選択される１種または２種以上が挙げられる。

また、カルシウム含有有機化合物としては、例えば、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、およびパルミチン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩等が挙げられる。

【００２１】

［強熱減量（Ｂ）］

さらに、耐火性骨材は、以下の式で求められる強熱減量（Ｂ）を制御することが好ましい。

強熱減量（Ｂ）（質量％）＝｛〔１０５℃で１時間乾燥した耐火性骨材の質量（ｇ）〕－〔１０５℃で１時間乾燥後に１０００℃で１時間熱処理した耐火性骨材の質量（ｇ）〕｝／〔１０５℃で１時間乾燥した耐火性骨材の質量（ｇ）〕×１００

【００２２】

具体的には、耐火性骨材は、鋳型の初期強度を良好に保持しつつ、崩壊性を向上する点から、強熱減量（Ｂ）が好ましくは０．０３質量％以上であり、より好ましくは０．０５

質量％以上であり、さらに好ましくは０．０７質量％以上であり、ことさらに好ましくは０．１質量％以上である。
一方、耐火性骨材は、良好な崩壊性を得つつ、鋳型の初期強度を向上する点から、強熱減量（Ｂ）が、好ましくは０．３５質量％以下であり、より好ましくは０．３０質量％以下であり、さらに好ましくは０．２８質量％以下であり、ことさらに好ましくは０．２５質量％以下である。
【００２３】
強熱減量（Ｂ）は、大気下で、耐火性骨材を１０００℃で１時間の熱処理をすることで減少する耐火性骨材の減少量（質量％）を意図するが、かかる減少の理由としては、耐火性骨材に含まれる有機物が熱により熱分解し気化することが挙げられる。そこで、耐火性骨材の強熱減量（Ｂ）を上記下限値以上とすることで、鋳造時の熱によって耐火性骨材表面にある有機物を熱分解しやすくして鋳型の強度を適度に低下させ、鋳造後の鋳型の崩壊性を向上できると考えられる。一方で、強熱減量（Ｂ）を上記上限値以下とすることで、当該耐火性骨材を用いた無機コーテッドサンドの初期の鋳型強度を保持できると考えられる。
【００２４】
ここで、上述の耐火性骨材のＣａイオン溶出量（Ａ）および強熱減量（Ｂ）は、例えば、再生砂を選択したり、耐火性骨材の原料となる人工砂・天然砂に有機化合物やＣａ含有化合物を添加、焙焼すること等によって適宜調整することができる。具体的には、例えば、レジンコーテッドサンドの再生砂を耐火性骨材として用いたり、耐火性骨材に滑剤としてステアリン酸カルシウムを付与してもよい。
【００２５】
また、無機コーテッドサンドにおいて耐火性骨材のＣａイオン溶出量（Ａ）および強熱減量（Ｂ）は、例えば、次のようにして確認することができる。
Ｃａイオン溶出量（Ａ）は、例えば、無機コーテッドサンドを水に浸漬させて一定時間撹拌し、無機粘結剤層成分と耐火性骨材表面の金属イオンを溶出させて得られた溶出液をＩＣＰ発光分光分析装置で分析することで、Ｃａイオン濃度を測定することが挙げられる。
また、強熱残量（Ｂ）は、無機粘結剤層成分と耐火性骨材表面の金属イオンを溶出させた後の無機コーテッドサンドの濾過残渣（すなわち、耐火性骨材）を乾燥後、１０００℃で熱処理した後の強熱減量を確認する方法などが挙げられる。
【００２６】
以下、無機コーテッドサンドについてさらに具体的に説明する。
【００２７】
無機コーテッドサンドは、乾態である。乾態のコーテッドサンドとは、含水分量にかかわらず動的安息角を測定した際に測定値が得られるコーテッドサンドを意味する。動的安息角は、好ましくは８０°以下、より好ましくは４５°以下、さらに好ましくは３０°以下である。
【００２８】
無機コーテッドサンドの動的安息角は、以下の方法で測定することができる。
（動的安息角の測定方法）
円筒形透明プラスチックボトルにその体積の半分量のコーテッドサンドを入れ、軸心が水平方向になるように保持して、回転速度６０ｒｐｍにて水平な軸心周りに１０分間回転させる。円筒内で流動しているコーテッドサンド層の斜面が平坦面状となる。かかる斜面と水平面との間に形成される角度を測定する。なお、円筒内でコーテッドサンドが流動せず、または流動してもコーテッドサンド層の斜面が平坦面として形成されず、その結果、動的安息角を測定することができない場合は、湿態である。
【００２９】
無機コーテッドサンドは、具体的には無機コーテッドサンドの粒子群で構成される。
【００３０】

流動性を良好にし、成型金型への充填性をより一層向上させる観点から、無機コーテッドサンドは球状であることが好ましい。ここで、無機コーテッドサンドが球状とはボールのような丸い形状をしたものをいう。

【００３１】

無機コーテッドサンドの球形度は、流動性、鋳型品質および鋳型強度向上の観点や、鋳型の造型しやすさの観点から、好ましくは０．７５以上であり、より好ましくは０．８０以上、さらに好ましくは０．８２以上である。また、球形度の上限値については、具体的には１である。

本実施形態において、無機コーテッドサンドの球形度は、具体的には後述する耐火性骨材の球形度と一致する。

【００３２】

無機コーテッドサンドの球形度は、光学顕微鏡またはデジタルスコープ（例えば、キーエンス社製、ＶＨ－８０００型）により得られた粒子の像（写真）を画像解析することにより、粒子の粒子投影断面の面積及び該断面の周囲長を求め、次いで、球形度＝〔粒子投影断面の面積（mm^2）と同じ面積の真円の円周長（ｍｍ）〕／〔粒子投影断面の周囲長（ｍｍ）〕を計算し、任意の５０個の粒子につき、それぞれ得られた値を平均して求めることができる。

【００３３】

無機コーテッドサンドの平均粒子径は、鋳型品質および鋳型強度向上の観点や、鋳型の造型しやすさ、保存安定性の観点から、０．０５ｍｍ以上が好ましく、０．１ｍｍ以上がより好ましい。また、無機コーテッドサンドの平均粒子径が上記下限値以上であると、鋳型の製造の際に、被覆層等の使用量を減らすことができるため、無機コーテッドサンドの再生がより容易となる点においても好ましい。

無機コーテッドサンドの平均粒子径は、鋳型品質および鋳型強度向上の観点や、鋳型の造型しやすさの観点から、２ｍｍ以下が好ましく、１ｍｍ以下がより好ましく、０．５ｍｍ以下がさらに好ましい。また、無機コーテッドサンドの平均粒子径が上記上限値以下であると、鋳型の製造の際に、空隙率が小さくなり、鋳型強度を高められる点においても好ましい。

【００３４】

本実施形態において、無機コーテッドサンドの平均粒子径は、具体的には以下の方法により測定することができる。

（平均粒子径の測定方法）

粒子の粒子投影断面からの球形度＝１の場合は直径（ｍｍ）を測定し、一方、球形度＜１の場合はランダムに配向させた粒子の長軸径（ｍｍ）と短軸径（ｍｍ）を測定して（長軸径＋短軸径）／２を求め、任意の１００個の粒子につき、それぞれ得られた値を平均して平均粒子径（ｍｍ）とする。長軸径と短軸径は、以下のように定義される。粒子を平面上に安定させ、その粒子の平面上への投影像を２本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最小となる粒子の幅を短軸径といい、一方、この平行線に直角な方向の２本の平行線で粒子をはさむときの距離を長軸径という。

粒子の長軸径と短軸径は、光学顕微鏡またはデジタルスコープ（例えば、キーエンス社製、ＶＨ－８０００型）により該粒子の像（写真）を撮影し、得られた像を画像解析することにより求めることができる。

【００３５】

また、無機コーテッドサンドは、良好な崩壊性を得るため、有機物を含むことが好ましい。有機物としては、特に限定されず、以下の耐火性骨材に含まれるものであってもよい。

【００３６】

以下、無機コーテッドサンドの各構成について説明する。

【００３７】

［耐火性骨材］

耐火性骨材は、具体的には耐火性骨材の粒子群で構成される。
耐火性骨材の材料として、天然砂および人工砂からなる群から選択される１種以上である。
【００３８】
天然砂としては、例えば、石英質を主成分とする珪砂、クロマイト砂、ジルコン砂、オリビン砂、アルミナ砂からなる群から選択される１種または２種以上が挙げられる。
【００３９】
人工砂としては、例えば、合成ムライト砂、SiO_2を主成分とするSiO_2系の鋳物砂、Al_2O_3を主成分とするAl_2O_3系の鋳物砂、SiO_2／Al_2O_3系の鋳物砂、SiO_2／MgO系の鋳物砂、SiO_2／Al_2O_3／ZrO_2系の鋳物砂、SiO_2／Al_2O_3／Fe_2O_3系の鋳物砂、スラグ由来の鋳物砂からなる群から選択される１種または２種以上が挙げられる。ここで、主成分とは、砂の含有成分の中で最も多い成分をいう。
人工砂とは、天然より産出する鋳物砂ではなく、人工的に金属酸化物の成分を調製し、溶融または焼結した鋳物砂のことを表す。
【００４０】
また、使用済みの耐火性骨材を回収した回収砂や、回収砂に再生処理を施した再生砂なども使用できる。なかでも、強熱減量（Ｂ）を制御しやすくなり、崩壊性を向上しやすくなる点から、レジンコーテッドサンド（ＲＣＳ）の再生砂であることが好ましい。
なお、レジンコーテッドサンドは、天然砂および／または人工砂を用いた耐火性骨材を樹脂により被覆したものである。そのため、レジンコーテッドサンドの再生砂には、ベースとなる樹脂や硬化剤などの有機物が含まれ得る。レジンコーテッドサンドとしては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。
また、樹脂としては、熱可塑性樹脂および熱硬化樹脂のいずれであってもよく、両方を含むものであってもよい。具体的には、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、及びポリウレタン樹脂等の中から選ばれる１種または２種以上の熱硬化性樹脂；ナイロン６およびナイロン６６等のポリアミド樹脂、ポリエステルおよびポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルエーテルイミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、およびポリエーテルスルホン樹脂等の中から選ばれる１種または２種以上の熱可塑性樹脂が挙げられる。
【００４１】
なお、耐火性骨材中のSiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3等の各成分の含有量は以下の蛍光Ｘ線法を用いて測定することができる。耐火性骨材を振動ミルで約０．１μｍ以下のサイズに調整し、１０５０℃で１時間加熱する。その後、四ホウ酸リチウム５ｇ、耐火性骨材０．５ｇを混合して１２００℃で１０分間加熱して溶融させた後、冷却してガラス状にした試料を調製する（ガラスビード法）。試料は蛍光Ｘ線分析装置ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ　ＩＩ（リガク社製）を用いて、ファンダメンタル・パラメータ（Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒ：ＦＰ）法にて蛍光Ｘ線分析を行う。
【００４２】
耐火性骨材の球形度は、上記の無機コーテッドサンドの球形度と一致する。具体的には、耐火性骨材の球形度は、流動性、鋳型品質および鋳型強度向上の観点や、鋳型の造型しやすさの観点から、好ましくは０．７５以上であり、より好ましくは０．８０以上、さらに好ましくは０．８２以上である。また、球形度の上限値については、具体的には１である。
【００４３】
耐火性骨材の球形度の測定方法は、上記の無機コーテッドサンドと同じ測定方法を用いることができる。
【００４４】
耐火性骨材の平均粒子径は、鋳型品質および鋳型強度向上の観点や、鋳型の造型しやす

さの観点から、好ましくは０．０５ｍｍ以上であり、より好ましくは０．１ｍｍ以上である。また、耐火性骨材の平均粒子径が上記下限値以上であると、鋳型の製造の際に、第２被覆層としての無機粘結剤層の使用量を減らすことができるため、無機コーテッドサンドの再生がより容易となるという点においても好ましい。

耐火性骨材の平均粒子径は、鋳型品質および鋳型強度向上の観点や、鋳型の造型しやすさの観点から、好ましくは２ｍｍ以下であり、より好ましくは１ｍｍ以下、さらに好ましくは０．５ｍｍ以下である。また、耐火性骨材の平均粒子径が上記上限値以下であると、鋳型の製造の際に、空隙率が小さくなり、鋳型強度を高められるという点においても好ましい。

【００４５】

耐火性骨材の平均粒子径の測定方法は、上記の無機コーテッドサンドと同じ測定方法を用いることができる。

【００４６】

耐火性骨材の非晶化度は、骨材の表面がより平滑になって鋳型強度がより向上する観点や、低熱膨張性を得る観点から、２０％以上が好ましく、３０％以上がより好ましく、４０％以上がさらに好ましい。

耐火性骨材の非晶化度の上限は限定されないが、例えば、１００％以下であり、９９％以下であってもよい。

【００４７】

耐火性骨材の非晶化度は下記のＸ線回折法にて測定できる。

（Ｘ線回折法）

耐火性骨材を乳鉢で粉砕し、粉末Ｘ線回折装置のＸ線ガラスホルダーに圧着して測定する。粉末Ｘ線回折装置は、理学電機社製ＭｕｌｔｉＦｌｅｘ（光源ＣｕＫα線、管電圧４０ｋＶ、管電流４０ｍＡ）を用い、２θ＝５～９０°の範囲で走査間隔０．０１°、走査速度２°／ｍｉｎ、スリット　ＤＳ１、ＳＳ１、ＲＳ０．３ｍｍにて行う。２θ＝１０°～５０°の範囲で、低角度側及び高角度側のＸ線強度を直線で結び、直線下の面積をバックグラウンドとし、機器付属のソフトを用いて結晶化度を求め、１００から引いて非晶化度とする。具体的には、バックグラウンドより上の面積について、非晶質ピーク（ハロー）と各結晶性成分をカーブフィッティングにより分離し、それぞれの面積を求め、下記式にて非晶化度（％）を計算する。

非晶化度（％）＝ハローの面積／（結晶性成分面積＋ハロー面積）×１００

【００４８】

耐火性骨材の非晶化度の制御方法には様々な手法があるが、一般には溶融物を急冷させるような製造方法を用いることが好ましい。例えば、原料を溶融させ、エアーで風砕させ急冷する方法や、火炎中において処理し、急冷させる方法がある。いずれにおいても、冷却方法は材質、粒径によって様々な速度で適宜選択されればよい。また、一旦結晶化したものを熱処理と冷却処理にて非晶化させる方法も考えられる。

【００４９】

［無機粘結剤層］

無機粘結剤層は、耐火性骨材の表面に形成されたものである。換言すると、無機粘結剤層は、耐火性骨材の表面を被覆している。なお、被覆とは、連続である場合に限られず、一部に非連続な部分があってもよい。

無機粘結剤層より、無機コーテッドサンドとして鋳型を形成できるようになる。

【００５０】

無機コーテッドサンドに含まれる無機粘結剤層の被覆量は、高強度の鋳造用鋳型を得る観点から、耐火性骨材１００質量部に対して、例えば０．１質量部以上であり、好ましくは０．２質量部以上、より好ましくは０．５質量部以上、さらに好ましくは１質量部以上、さらにより好ましくは２質量部以上である。

また、無機コーテッドサンドに含まれる無機粘結剤層の被覆量は、高強度の鋳造用鋳型を得る観点から、耐火性骨材１００質量部に対して、例えば１５質量部以下であり、好ま

しくは１０質量部以下、より好ましくは８質量部以下である。
【００５１】
　また、無機粘結剤層は、少なくともケイ酸塩を含む層を有していればよく、単層であっても、多層であってもよい。また、当該少なくともケイ酸塩を含む層は、ケイ酸塩を含む無機粘結剤組成物により形成されるものである。
　例えば、無機粘結剤層は、ケイ酸塩水和物および後述の非晶質SiO_2含有微粒子が混合されて被覆された層；ケイ酸塩水和物が被覆された層の上に非晶質SiO_2含有微粒子がさらに被覆された層；または、ケイ酸塩水和物と非晶質シリカが混合されて被覆された層の上に非晶質SiO_2含有微粒子がさらに被覆された層としてもよい。
【００５２】
（ケイ酸塩）
　無機粘結剤層は、無機粘結剤として、ケイ酸塩を含む。上記ケイ酸塩は、具体的には、例えば、ケイ酸塩、およびメタケイ酸塩等が挙げられる。また、塩を構成するカチオンとしては、ナトリウム、カリウム、リチウム、およびアンモニウムなどの１価のカチオン、並びに、マグネシウム、カルシウム、および亜鉛などの２価のカチオンが挙げられる。
　具体的には、例えば、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、およびケイ酸アンモニウムの中から選ばれる１種または２種以上が挙げられる。なかでも、メタケイ酸ナトリウム、およびメタケイ酸カリウムが好ましく、メタケイ酸ナトリウムであることがより好ましい。
　また、ケイ酸塩は、水和物であってもよい。
【００５３】
　上記のケイ酸ナトリウムとして、具体的には、ケイ酸ナトリウム１号～５号からなる群から選択される１種または２種以上が挙げられる。ここで、ケイ酸ナトリウムは、SiO_2／Na_2Oのモル比により１号～５号に分類されており、ケイ酸ナトリウム１号～３号についてはＪＩＳ－Ｋ－１４０８に規定されている。各号におけるSiO_2／Na_2Oのモル比は、具体的には以下の通りである。
ケイ酸ナトリウム１号：SiO_2／Na_2Oのモル比＝２．０～２．３
ケイ酸ナトリウム２号：SiO_2／Na_2Oのモル比＝２．４～２．６
ケイ酸ナトリウム３号：SiO_2／Na_2Oのモル比＝２．８～３．３
ケイ酸ナトリウム４号：SiO_2／Na_2Oのモル比＝３．３～３．５
ケイ酸ナトリウム５号：SiO_2／Na_2Oのモル比＝３．６～３．８
　また、２種以上のケイ酸ナトリウムを混合することで、SiO_2／Na_2Oのモル比を所望の程度に調整してもよい。
　ケイ酸ナトリウムは、好ましくは、２号水ガラスである。
【００５４】
　無機粘結剤中のケイ酸塩の含有量は、鋳型強度を向上する観点、生産性に優れる観点および入手容易性の観点から、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上、よりさらに好ましくは９８質量％以上、よりさらに好ましくは実質的に１００質量％である。
　無機粘結剤中のケイ酸塩の含有量は、無機粘結剤層中の水以外の成分全体に対する、ケイ酸塩の含有量をいう。
【００５５】
　また、無機コーテッドサンド中のケイ酸塩の含有量は、保存安定性を向上しつつ、鋳型強度を向上させる観点から、耐火性骨材１００質量部に対して、好ましくは０．０３質量部以上であり、より好ましくは０．１質量部以上であり、さらに好ましくは０．５質量部以上であり、さらにより好ましくは０．７質量部以上である。
　また、保存安定性を保持し、成形金型への充填性を向上させる観点から、無機コーテッドサンド中のケイ酸塩の含有量は、耐火性骨材１００質量部に対して、好ましくは５質量部以下であり、より好ましくは４質量部以下であり、さらに好ましくは３質量部以下である。

【００５６】
無機粘結剤層にケイ酸塩が含まれていることを確認する方法としては、例えば、無機コーテッドサンドを塩酸水溶液中で撹拌して溶出した成分をＩＣＰ発光分析装置で分析し、ケイ酸イオンやナトリウムイオン等の濃度などを求める方法、無機コーテッドサンド表面を走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＳＥＭ－ＥＤＸ）で元素分析し、ケイ素やナトリウムなどイオンの存在を確認する方法、あるいは^{23}Ｎａ、^{29}Ｓｉ固体ＮＭＲによるケイ酸塩由来の構造を確認する方法が挙げられる。
【００５７】
（非晶質SiO_2含有微粒子）
無機粘結剤層は、さらに、非晶質SiO_2含有微粒子を含むことが好ましい。非晶質SiO_2含有微粒子はメタケイ酸塩水和物との反応性が高い観点から用いられる。これにより鋳型の機械的強度を向上しやすくなる。
【００５８】
非晶質SiO_2含有微粒子としては、沈殿シリカ、電気アーク中又は火炎加水分解で生成した焼成シリカ、$ZrSiO_4$の熱分解により生成したシリカ、酸素を含むガスで金属珪素の酸化により生成した二酸化珪素、溶融及びその後の急冷により結晶石英から生成された球状粒子の石英ガラス粉末等を、例示することが出来る。これらは、単独で用いられ得ることは勿論のこと、２種以上のものを混合して用いることも可能である。
【００５９】
非晶質SiO_2含有微粒子の非晶化度は、非晶質SiO_2含有微粒子を介して無機コーテッドサンドの粒子同士をより強固に結着させる観点から、好ましくは８０％以上であり、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９３％以上、さらにより好ましくは９５％以上、殊更好ましくは９８％以上である。非晶質SiO_2含有微粒子の非晶化度の上限は限定されないが、例えば、１００％以下であり、９９．８％以下であってもよく、また、９９％以下であってもよい。
【００６０】
非晶質SiO_2含有微粒子の非晶化度は、耐火性骨材と同様のＸ線回折法によって求めることができる。
【００６１】
非晶質SiO_2含有微粒子は、粒子状であることが好ましい。
非晶質SiO_2含有微粒子の平均粒子径は、単位質量当たりの鋳型強度向上やハンドリング性向上の観点から、好ましくは０．１μｍ以上であり、より好ましくは０．３μｍ以上である。また、単位質量当たりの鋳型強度向上の観点から、非晶質SiO_2含有微粒子の平均粒子径は、好ましくは２．０μｍ以下であり、より好ましくは１．０μｍ以下、さらに好ましくは０．８μｍ以下、さらにより好ましくは０．６μｍ以下である。
【００６２】
非晶質SiO_2含有微粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡の観察画像から求められるが、その際、種々の画像解析手法を用いることができる。前処理として不規則な粒子選別を行ってもよい。例えば、元素を頼りに非晶質SiO_2含有微粒子を判定した後に、任意の非晶質SiO_2含有微粒子を１００個選択し、それらの粒子径を測定し、最大粒子径から数えて１０個と最低粒子径から数えて１０個の合計２０個の非晶質SiO_2含有微粒子を除いた８０個の非晶質SiO_2含有微粒子の粒子径の平均値を非晶質SiO_2含有微粒子の平均粒子径とすることができる。
【００６３】
非晶質SiO_2含有微粒子中のSiO_2含有量（質量％）は、鋳型強度向上の観点から、５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上が更に好ましく、８５質量％以上が殊更に好ましく、９０質量％以上がより殊更に好ましい。非晶質SiO_2含有微粒子中のSiO_2含有量（質量％）は耐火性骨材と同様に蛍光Ｘ線法により測定できる。
【００６４】

非晶質SiO_2含有微粒子の含有量は、保存安定性を得つつ、鋳型強度向上や鋳型表面形状を良好にする観点、および、粉塵飛散を抑制する観点から、耐火性骨材１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、０．２質量部以上がより好ましく、そして１０質量部以下が好ましく、５質量部以下がより好ましく、３質量部以下がさらに好ましい。

【００６５】

また、非晶質SiO_2含有微粒子の含有量は、ケイ酸塩（無水物換算）１００質量部に対して、２５質量部以上が好ましく、３０質量部以上がより好ましく、そして、２００質量部以下が好ましく、１５０質量部以下がより好ましく、１４５質量部以下が更に好ましい。

【００６６】

無機粘結剤層は、ケイ酸塩以外の成分をさらに含んでもよく、例えば、非晶質SiO_2含有微粒子以外の無機微粒子、保湿剤、耐湿向上剤、耐火性骨材と無機粘結剤組成物の結合を強化するカップリング剤、滑剤、界面活性剤、離型剤等を含んでもよい。ただし、いずれもカルシウムを含まないものとすることが好ましい。

【００６７】

上記の無機微粒子としては、特に限定されないが、例えば、結晶性シリカ、シリコン；炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、炭酸鉄、炭酸マンガン、炭酸銅、炭酸アルミニウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩；四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム、四ホウ酸リチウム、四ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸ストロンチウム、四ホウ酸銀、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ酸リチウム、メタホウ酸アンモニウム、メタホウ酸銀、メタホウ酸銅、メタホウ酸鉛、メタホウ酸マグネシウム等のホウ酸塩；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸マグネシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸チタン、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸銅等の硫酸塩；リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素カリウム、リン酸リチウム、リン酸水素リチウム、リン酸マグネシウム、リン酸チタン、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩；水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の水酸化物；珪素、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、リチウム、銅、鉄、ホウ素、ジルコニウム等の酸化物等の中から選ばれる１種または２種以上の微粒子が挙げられる。

【００６８】

カップリング剤としては限定されないが、例えば、シランカップリング剤、ジルコンカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

保湿剤としては、たとえば多価アルコール、水溶性高分子、炭化水素類、糖類、タンパク質、上述したもの以外の無機化合物が挙げられる。

耐湿向上剤としては、金属酸化物（上記で挙げられたものを除く。）、炭酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、リン酸塩等が挙げられる。

滑剤としては、例えば、ワックス類；脂肪酸アマイド類；アルキレン脂肪酸アマイド類；ステアリン酸；ステアリルアルコール；ステアリン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等のステアリン酸金属塩；ステアリン酸モノグリセリド；ステアリルステアレート；硬化油等が挙げられる。

離型剤としては、例えば、パラフィン、ワックス、軽油、マシン油、スピンドル油、絶縁油、廃油、植物油、脂肪酸エステル、有機酸、黒鉛微粒子、雲母、蛭石、フッ素系離型剤、シリコーン系離型剤等が挙げられる。

【００６９】

＜無機コーテッドサンドの製造方法＞

次に本実施形態の無機コーテッドサンドの製造方法について説明する。

本実施形態の無機コーテッドサンドの製造方法は、耐火性骨材と、当該耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、ケイ酸塩を含有する無機粘結剤組成物を用いて前記耐火性骨材の表面に前記無機粘結剤層を形成する工程を含み、前記耐火性骨材は、２０℃での水への金属イオン溶出量（A

）が１０ｍｇ／Ｌ以上である。
　これにより、乾態化時間を短縮できる。
【００７０】
　以下、無機コーテッドサンドの製造方法の一例について、詳細を説明する。
【００７１】
　まず、２０℃での水への金属イオン溶出量（Ａ）が１０ｍｇ／Ｌ以上である耐火性骨材を準備する。当該耐火性骨材の詳細は、上述した通りである。
【００７２】
　次に、当該耐火性骨材の表面に無機粘結剤層を形成する。
　具体的には、まず、ケイ酸塩を含有する無機粘結剤組成物と、耐火性骨材とを混合して混合物を調製する。混合する方法としては、例えば、５０℃～１００℃程度に加熱した耐火性骨材に無機粘結剤組成物を投入し、ケイ酸塩を融解させながら耐火性骨材と無機粘結剤組成物とを混合する方法；加熱融解させた無機粘結剤組成物を耐火性骨材に投入し、混合する方法；水等の液体に溶かした無機粘結剤組成物に耐火性骨材を投入して混合する方法；耐火性骨材と水ガラス、苛性アルカリ、水を混合した無機粘結剤組成物を混合する方法等が挙げられる。
　これらの中でも、得られる無機粘結剤層中の水分量を制御しやすく、流動性に優れた無機コーテッドサンドが得やすい点から、加熱融解させたケイ酸塩を耐火性骨材に投入し、混合する方法；耐火性骨材と水ガラス、苛性アルカリ、水を混合した無機粘結剤組成物を混合する方法が好ましい。
　各原料を混合するときの撹拌速度や処理時間等の混合条件は、混合物の処理量によって適宜決定することができる。
【００７３】
＜鋳型＞
　本実施形態の鋳造用鋳型は、前述の本実施形態における無機コーテッドサンドにより形成されたものである。鋳造用鋳型の造型方法としては、加熱された成型金型を用いた造型方法、加熱された成型金型にさらに水蒸気を通気した後、熱風を通気する造型方法等が挙げられる。
【００７４】
　以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。
【００７５】
　上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の無機コーテッドサンド、無機コーテッドサンドの製造方法および鋳造用鋳型の製造方法を開示する。
【実施例】
【００７６】
　以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００７７】
（１）耐火性骨材の準備
　表１に示す耐火性骨材を、以下の手順で準備した。
［耐火性骨材（ｘ１）］
　予め２００℃に加熱した三河Ｒ６（「三河珪砂Ｒ６」三河珪石社製、平均粒子径：２００μｍ、１００質量部）を撹拌機に投入した。次いで、ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材株式会社製「ＳＰ６１０」）１．５質量部を投入して均一に３分間混錬した。撹拌を継続しながら硬化剤（１８％ヘキサメチレンテトラミン水溶液）１．２５質量部を投入して、形成された塊状物が粒状に崩壊するまで２分間混錬し、ステアリン酸カルシウム０．１質量部を投入したのち、１分間混錬してレジンコーテッドサンド（ＲＣＳ）を得た。
　続けて、レジンコーテッドサンド（ＲＣＳ）を大気下５００℃で１２０分間加熱し、耐火性骨材（ｘ１）を得た。

【００７８】
［耐火性骨材（ｘ２）～（ｘ４）］
ステアリン酸カルシウムの添加量をｘ２：０．４質量部、ｘ３：０．５質量部、ｘ４：１．０質量部にそれぞれ変更した以外は、耐火性骨材（ｘ１）と同様の手順で、耐火性骨材（ｘ２）～（ｘ４）をそれぞれ得た。
【００７９】
［耐火性骨材（ｙ１）］
ステアリン酸カルシウムを添加しなかった以外は、耐火性骨材（ｘ１）と同様の手順で、耐火性骨材（ｙ１）を得た。
【００８０】
［Ｃａイオン溶出量（Ａ）の測定］
耐火性骨材（ｘ１）～（ｘ４）、（ｙ１）それぞれを５０ｇずつ用い、水５０ｇ（約２０℃）とマグネチックスターラーで１５分間撹拌（速度１３５０ｒｐｍ）したのち、上澄みのみを採取した。
その後、上澄み液を濾過したものを、ＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５．５に準拠した方法で前処理後、ＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５０．３に準拠した方法でＩＣＰ発光分光分析装置（株式会社島津製作所製、ＩＣＰＳ－８１００型）を用いて、濾液中のＣａイオン濃度を測定した。結果を表１に示す。
【００８１】
【表１】
表1

	耐火性骨材				無機粘結剤		乾態化時間
		種類	質量部	Ca溶出量（mg/L）	種類	質量部	（秒）
実施例1-1	X1	三河R6	100	13	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	160
実施例2-1	X2	三河R6	100	39	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	138
実施例3-1	X3	三河R6	100	50	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	132
実施例4-1	X4	三河R6	100	65	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	125
比較例1-1	Y1	三河R6	100	0	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	238

【００８２】
（２）無機コーテッドサンドの作製および評価
以下の材料を用いて、無機コーテッドサンドを作製した。
・耐火性骨材（ｘ１）～（ｘ４）、（ｙ１）：上記（１）で作製したものを用いた。
・メタケイ酸塩：メタ珪酸ソーダ（９水塩）（日本化学工業社製、メタケイ酸ナトリウム９水和物、融点４７℃、SiO_2／Na_2O比＝０．９～１．１）
・非晶質SiO_2含有微粒子：デンカ溶融シリカ　ＳＦＰ－２０Ｍ（デンカ社製　平均粒子径：０．４μｍ、非晶化度：９９．５％以上）
【００８３】
［実験１；乾態化時間の評価の検証］
表１に示す配合組成となる各無機コーテッドサンドを作製した。
＜実施例１－１＞
耐火性骨材（ｘ１）（１００質量部）を撹拌機に投入した。次いで、溶融点以上となるように８０℃に加熱して溶融させたメタケイ酸塩（３．０質量部）を上記の撹拌機にて撹拌しながらさらに投入して均一に混錬を開始した。撹拌を継続し、混練開始から表１に示す乾態化時間（秒）で乾態化したことを確認して、撹拌を停止し、常温流動性を有する無機コーテッドサンドを得た。
耐火性骨材（ｘ１）の乾態化までの時間は、メタケイ酸塩を投入し終わった時間を０として、測定した。結果を表１に示す。
【００８４】
＜実施例２－１、実施例３－１、実施例４－１、比較例１－１＞
耐火性骨材を、表１に示すものにかえた以外は、実施例１と同様にして、耐火性骨材（ｘ２）～（ｘ４）、（ｙ１）それぞれを用いて無機コーテッドサンドを得た。また、乾態

化までの時間を、メタケイ酸塩を投入し終わった時間を０（秒）として、測定した。結果を表１に示す。

【００８５】

［実験２；初期鋳型強度、崩壊性の検証］

表２に示す配合組成となる各無機コーテッドサンドを作製した。

【００８６】

＜実施例１－２＞

実施例１－１と同様にして常温流動性を有する無機コーテッドサンドを作成し、さらに、表２に示す量（質量部）の非晶質SiO_2含有微粒子を投入して、２分間混練を行い、無機粘結剤層を形成した。表２に、得られた無機コーテッドサンドの配合組成を示す。

【００８７】

＜実施例２－２、実施例３－２、実施例４－２、実施例５－２、比較例１－２＞

耐火性骨材（ｘ１）にかえて表２に記載の耐火性骨材を用いた以外は、実施例１－２と同様にして、無機コーテッドサンドを得た。

【００８８】

［評価・測定］

得られた無機コーテッドサンドを用いて、以下の評価・測定を行った。結果を表２に示した。

【００８９】

・初期鋳型強度

各無機コーテッドサンドを用いて、以下の手順で鋳型を作製し、鋳型強度の測定を行った。評価結果を表２に示す。

（手順）

２２．３ｍｍ×２２．３ｍｍ×１８０ｍｍ試験片（５本取り）用の金型を１８０℃に加熱した。上記実施例および比較例の各無機コーテッドサンドをＣＳＲ－４３ブロー造型機にて、ブロー圧０．３ＭＰａで１８０℃に加熱された当該金型に充填し、そのまま、金型内で無機コーテッドサンドを１５０秒間静置することで硬化させ、鋳型試験片を得た。

（測定）

あらかじめＰＢＶ抗折アタッチメントを取り付けたジョージフィッシャー社製万能強度試験機ＰＦＧ型を用いて、上記金型から取り出した直後の鋳型試験片の鋳型強度を鋳型の初期鋳型強度（ＭＰａ）として測定した。

【００９０】

・崩壊性：強度低下率

得られた鋳型試験片を用いて以下の試験を行い、強度低下率を測定した。

２５℃／５５％ＲＨの恒温恒湿室で２４時間放置した鋳型試験片を５００℃、１０分間加熱後、２５℃／５５％ＲＨの恒温恒湿室で１時間放置したのち、鋳型強度（ＭＰａ）を測定した。以下の式で求められる強度低下率を測定し、崩壊性の指標とした。

強度低下率（％）＝１００－〔２５℃／５５％ＲＨの恒温恒湿室で２４時間放置した鋳型試験片を５００℃、１０分間加熱後、２５℃／５５％ＲＨの恒温恒湿室で１時間放置した鋳型強度（ＭＰａ）〕／〔２５℃／５５％ＲＨの恒温恒湿室で２４時間放置した鋳型試験片の鋳型強度（ＭＰａ）〕×１００

【００９１】

【表２】

表2

	耐火性骨材			無機粘結剤		無機微粒子		初期鋳型強度 (Mpa)	500℃10分間加熱後の強度低下率 (%)
	種類	質量部	Ca溶出量 (mg/L)	種類	質量部	種類	質量部		
実施例1-2	X1	三河R6	100	13	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	非晶質シリカ	0.90	2.00	88
実施例2-2	X2	三河R6	100	39	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	非晶質シリカ	0.90	1.85	88
実施例3-2	X3	三河R6	100	50	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	非晶質シリカ	0.90	1.80	89
実施例4-2	X4	三河R6	100	65	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	非晶質シリカ	0.90	0.95	85
比較例1-2	Y1	三河R6	100	0	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	非晶質シリカ	0.90	1.95	64
実施例5-2	X1	三河R6	100	13	メタケイ酸ナトリウム9水和物	3.0	非晶質シリカ	0.15	1.20	85