(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2025-48800
(P2025-48800A)
(43)公開日　令和7年4月3日(2025.4.3)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ２２Ｃ	*1/18 (2006.01)*	Ｂ２２Ｃ	1/18	Ｂ	４Ｅ０９２

審査請求　未請求　請求項の数　10　ＯＬ　（全18頁）

(21)出願番号　特願2024-161933(P2024-161933)
(22)出願日　令和6年9月19日(2024.9.19)
(31)優先権主張番号　特願2023-155593(P2023-155593)
(32)優先日　令和5年9月21日(2023.9.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(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　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
(72)発明者　山谷 満喜人
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 AA05 AA14 AA15 AA16 AA18 AA22 AA26 AA27 AA31 AA35

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　乾態の無機コーテッドサンド、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法および鋳型の製造方法

(57)【要約】
【課題】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無機コーテッドサンドの製造方法を提供する。
【解決手段】無機コーテッドサンドの製造方法は、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、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドと、液状のメタケイ酸塩水和物とを、混合する工程を含み、前記結晶化用無機コーテッドサンドの配合量が前記乾態の無機コーテッドサンド全量に対して０．１質量%以上、１５質量%以下である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
耐火性骨材と、前記耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドと、液状のメタケイ酸塩水和物とを、混合する工程を含み、
前記結晶化用無機コーテッドサンドの配合量が前記乾態の無機コーテッドサンド全量に対して０．１質量％以上、１５質量％以下である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項２】
請求項１に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
前記混合する工程は、
前記耐火性骨材と、前記結晶化用無機コーテッドサンドとを混合し、混合物を得る工程と、
得られた前記混合物と、前記液状のメタケイ酸塩水和物とを、さらに混合する工程と、を含む、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項３】
請求項２に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
前記結晶化用無機コーテッドサンドは、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、を有するものである、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項４】
請求項３に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
前記結晶化用無機コーテッドサンドの前記無機粘結剤層は、メタケイ酸塩水和物を含有する、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項５】
請求項３に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
前記耐火性骨材と、前記結晶化用無機コーテッドサンドとを混合する工程において、前記結晶化用無機コーテッドサンドが有する前記無機粘結剤層の溶融温度未満で混合する、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項６】
請求項１又は２に記載の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径に対する、結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径の平均粒径比（結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径の平均粒径／乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径）が、０．３以上０．９以下である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項７】
請求項１又は２に記載の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
前記液状のメタケイ酸塩水和物は、加熱により溶融したメタケイ酸塩水和物である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項８】
請求項１又は２に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
前記液状のメタケイ酸塩水和物は、水ガラスと苛性アルカリと水の混合液である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
【請求項９】
請求項１又は２に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法により得られた乾態の無機コーテッドサンドを用いて鋳型を製造する、鋳型の製造方法。
【請求項１０】
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、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、
前記乾態の無機コーテッドサンドの粒子群中に、前記無機粘結剤層が多層構造を有する

粒子を含有する、乾態の無機コーテッドサンド。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、乾態の無機コーテッドサンド、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法および鋳型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。
このような無機コーテッドサンドに関する技術としては、例えば、特許文献１（特開２０２０－１１２９６号公報）、特許文献２（特公昭５３－０２５８０３号公報）に記載のものが挙げられる。
【０００３】
特許文献１には、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、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、該無機粘結剤層がメタケイ酸塩水和物としてメタケイ酸ナトリウム５水和物またはメタケイ酸ナトリウム９水和物から選ばれる１種以上を含むことが開示されている。
【０００４】
特許文献２には、ケイ砂などの耐火物粒子にあらかじめ水ガラスにカ性アルカリを添加して調整したメタケイ酸アルカリ溶液を添加混練するかあるいは混練中さらにアルコール類を添加し、結晶性ケイ酸アルカリを上記ケイ砂等の耐火物粒子表面に析出被着させたのち、Ｆｅ－Ｓｉ精錬時に発生しSiO_2を主成分とする微粒ダストを添加混和してなる粉粒体配合砂をすくなくとも上記結晶性ケイ酸アルカリの溶融温度以上に加熱して硬化させることを特徴とする鋳型の製作方法が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０２０－１１２９６号公報
【特許文献２】特公昭５３－０２５８０３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明者の検討によれば、特許文献１、２に開示される従来の無機コーテッドサンドは、耐火性骨材に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が固体化し、無機コーテッドサンドが乾態化するまでに要する時間を短縮する点で改善の余地があることが判明された。
【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るべく鋭意検討を行い、新たに、耐火性骨材の表面に無機粘結剤層が既に形成された無機コーテッドサンドを、無機粘結剤の結晶化促進剤（無機粘結剤の結晶化用）として用いることに着眼した。そして、さらに検討を進めた結果、耐火性骨材に無機粘結剤層を形成させる際、特定量の結晶化用無機コーテッドサンドを混在させることで、無機粘結剤の結晶化を効果的に促進でき、耐火性骨材の表面に短時間で無機粘結剤層を形成させ得ることを知見し、本発明を完成させた。
【０００８】
本発明によれば、耐火性骨材と、前記耐火性骨材の表面に形成された無機粘結剤層と、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドと、液状のメタケイ酸塩水和物とを、混合する工程を含み、
前記結晶化用無機コーテッドサンドの配合量が前記乾態の無機コーテッドサンド全量に対して０．１質量％以上、１５質量％以下である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法が提供される。
【０００９】
また、本発明によれば、上記の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法により得られた乾態の無機コーテッドサンドを用いた鋳型の製造方法が提供される。
【００１０】
また、本発明によれば、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、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、
前記乾態の無機コーテッドサンドの粒子群中に、前記無機粘結剤層が多層構造を有する粒子を含有する、乾態の無機コーテッドサンドが提供される。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によれば、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乾態の無機コーテッドサンドの製造方法を提供できる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明の実施の形態について説明する。また、本明細書中において、数値範囲を示す「Ａ～Ｂ」は断りがなければＡ以上Ｂ以下の範囲を表し、両端の値をいずれも含む。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。
なお、本願の乾態の無機コーテッドサンドとは、常温流動性を有する無機コーテッドサンドを指す。より具体的に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。
【００１３】
＜乾態の無機コーテッドサンドの製造方法＞
本実施形態の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法は、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、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、
耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドと、液状のメタケイ酸塩水和物とを、混合する工程を含み、前記結晶化用無機コーテッドサンドの配合量が前記乾態の無機コーテッドサンド全量（最終工程後に得られる無機コーテッドサンド量）に対して０．１質量％以上、１５質量％以下である。
【００１４】
これにより、乾態の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を固体化する必要がある。そこで、本実施形態においては、耐火性骨材の粒子群中に適量の結晶化用無機コーテッドサンドを混在させることにより、当該結晶化用無機コーテッドサンドが結晶核として機能し、メタケイ酸塩水和物（無機粘結剤）の結晶化を促進できると考えられる。
また、乾態の無機コーテッドサンドの粒子群中に無機コーテッドサンド以外の粒子が混在することでこれを用いた鋳型の強度が低下すること等が予測されるが、本実施形態においては、無機コーテッドサンドそのものを結晶化促進剤として混在させているため、良好な鋳型強度を保持できる。
さらに、メタケイ酸塩水和物そのものの結晶を結晶核として添加する方法も考えられるが、メタケイ酸塩水和物結晶を添加するよりも、結晶化用無機コーテッドサンドを用いた方が、砂表面に形成したより微細な結晶を結晶核として添加できるため、メタケイ酸塩水

和物の結晶化をより促進できる。
【００１５】
以下、詳細を説明する。
【００１６】
（混合工程）
まず、結晶化用無機コーテッドサンドを準備する。結晶化用無機コーテッドサンドは、公知の無機コーテッドサンドを用いることができるが、結晶化を促進しやすくする観点から、メタケイ酸塩水和物を含有することが好ましい。
より詳細には、結晶化用無機コーテッドサンドは、公知の無機コーテッドサンドを用いることができ、耐火性骨材の表面が無機粘結剤層に被覆されたものである。また、無機粘結剤層は、メタケイ酸塩水和物を含有する無機粘結剤により得られたものである。耐火性骨材、無機粘結剤層の詳細は、乾態の無機コーテッドサンドについて後述する耐火性骨材、無機粘結剤層と同様である。
また、事前に製造され撹拌機に残留した無機コーテッドサンドをそのまま結晶化用無機コーテッドサンドとして使用することもできる。これにより、同一の撹拌機をそのまま利用し、連続生産性を高めることができる。
【００１７】
次に、耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドと、液状のメタケイ酸塩水和物とを、混合して混合物を得る。
結晶化用無機コーテッドサンドの配合量は、結晶化を促進しやすくする観点から、最終的に得られる乾態の無機コーテッドサンド全量に対して、０．１質量％以上であり、好ましくは０．２質量％以上であり、ダマ（無機コーテッドサンドが凝集し大きな塊になった状態）量を低減する点からは、より好ましくは０．４質量％以上である。
一方で、結晶化用無機コーテッドサンドの配合量は、結晶化を促進しやすくする観点から、最終的に得られる乾態の無機コーテッドサンド全量に対して、１５質量％以下であり、好ましくは１２質量％以下であり、より好ましくは１０質量％以下である。
【００１８】
結晶化用無機コーテッドサンドの配合量は、結晶化を促進しやすくする観点から、本混合工程でともに混合される耐火性骨材に対して、好ましくは０．２質量％以上であり、より好ましくは０．３質量％以上、さらに好ましくは０．４質量％以上である。
一方で、結晶化用無機コーテッドサンドの配合量は、結晶化を促進しやすくする観点から、本混合工程でともに混合される耐火性骨材に対して、好ましくは１５質量％以下であり、より好ましくは１２質量％以下である。
【００１９】
混合物を得る本工程は、以下の（ｉ）または（ｉｉ）の工程を含むものとしてもよい。いずれの場合も、結晶化用無機コーテッドサンドにより結晶化が促進される。
（ｉ）耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドとを混合し、混合物（以下、「砂混合物」ともいう）を得る工程と、得られた前記混合物と、液状のメタケイ酸塩水和物とを、さらに混合する工程と、をこの順に含む。
（ｉｉ）耐火性骨材と、液状のメタケイ酸塩水和物とを混合し、混合物を得る工程と、得られた前記混合物と、結晶化用無機コーテッドサンドとを、さらに混合する工程（後混合工程）と、をこの順に含む。
【００２０】
上記（ｉ）の場合、耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンド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が、例えば、以下の条件とすることができる。
混合時間は、例えば、十分に混合する観点から５秒以上、製造時間短縮の観点から１８０秒以下としてもよい。
【００２１】
また、上記（ｉ）の場合、混合の際、耐火性骨材の温度、および結晶化用無機コーテッ

ドサンドの温度は、乾態化時間短縮の観点から、結晶化用無機コーテッドサンドが有する無機粘結剤層の溶融温度未満とすることが好ましい。すなわち、結晶化用無機コーテッドサンドが有する無機粘結剤層が結晶化促進剤として機能するためには、無機粘結剤層が溶融していないことが重要となる。

例えば、結晶化用無機コーテッドサンドの無機粘結剤層がメタケイ酸ナトリウム９水和物により形成されている場合、耐火性骨材の温度、および結晶化用無機コーテッドサンドの温度は、当該メタケイ酸ナトリウム９水和物の溶融温度４７℃未満とすることが好ましい。

【００２２】

また、上記（ｉ）の場合、耐火性骨材の粒子群と結晶化用無機コーテッドサンドの粒子群を一度にまとめて混合してもよく、耐火性骨材の粒子群に対し、結晶化用無機コーテッドサンドの粒子群を複数回に分けて投入してもよい。

【００２３】

上記（ｉｉ）の場合、耐火性骨材と、液状のメタケイ酸塩水和物を混合するときの撹拌速度や処理時間等の混合条件は、上記（ｉ）の場合と同様、混合物の処理量によって適宜決定することができる。

【００２４】

また、上記（ｉｉ）の場合、結晶化用無機コーテッドサンドの粒子群を一度にまとめて混合してもよく、結晶化用無機コーテッドサンドの粒子群を複数回に分けて投入してもよい。また、結晶化用無機コーテッドサンドを投入する際、および投入した後の混合条件は、上記（ｉ）の場合と同様、混合物の処理量によって適宜決定することができる。

【００２５】

上記（ｉ）および（ｉｉ）の双方とも、最終的に得られる乾態の無機コーテッドサンドの耐火性骨材の平均粒径（μｍ）をＳＡ１とし、結晶化用無機コーテッドサンドの耐火性骨材の平均粒径（μｍ）をＳＡ２としたとき、平均粒径比（ＳＡ２／ＳＡ１）が、乾態化時間を短縮する観点から、好ましくは１．６以下であり、より好ましくは１．４以下であり、さらに好ましくは１．０以下、よりさらに好ましくは０．９以下であり、同様に乾態化時間を短縮する観点から、好ましくは０．３以上、より好ましくは０．４以上である。

すなわち、平均粒径比（ＳＡ２／ＳＡ１）が小さいことは、結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径が、最終的に得られる乾態の無機コーテッドサンドの耐火性骨材の平均粒径よりも小さいことを意味する。平均粒径比（ＳＡ２／ＳＡ１）を小さくすることで、結晶化用無機コーテッドサンドの結晶化促進剤としての機能をより発揮しやすくなると考えられる。

【００２６】

また、最終的に得られる乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径（μｍ）をＣＳ１とし、結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径（μｍ）をＣＳ２としたとき、耐火性骨材と同様な理由で平均粒径比（ＣＳ２／ＣＳ１）は、好ましくは１．６以下であり、より好ましくは１．４以下であり、さらに好ましくは１．０以下、よりさらに好ましくは０．９以下であり、また一方で、好ましくは０．３以上、より好ましくは０．４以上である。

【００２７】

耐火性骨材の平均粒径は、後述する無機コーテッドサンドの平均粒径の測定方法と同じ方法で測定される。

【００２８】

液状のメタケイ酸塩水和物を用いることで、耐火性骨材の表面を液状のメタケイ酸塩水和物で被覆でき、耐火性骨材の表面を被覆する無機粘結剤層を形成することができる。液状とは、流動性を有し、粘性を有するものであってもよい。

【００２９】

液状のメタケイ酸塩水和物は、（ａ）メタケイ酸塩水和物の溶融温度以上の温度とすることで、溶融したメタケイ酸塩水和物としてもよく、（ｂ）水ガラスと苛性アルカリと水を特定の比率で混合した混合液としてもよい。

（ａ）メタケイ酸塩水和物の溶融温度以上の温度とは、具体的には、例えば、４７℃～１００℃とすることができる。
また（ｂ）水ガラスと苛性アルカリと水を特定の比率で混合した混合液は、当該混合液から得られるメタケイ酸塩水和物の溶融温度以下であっても液体状態にあるものを指す。
【００３０】
（メタケイ酸塩水和物）
メタケイ酸塩水和物は無機粘結剤層の構成成分の一つであり、また、上記の無機粘結剤を構成する成分の一つでもある。メタケイ酸塩水和物を用いると、無機粘結剤層の結晶性を向上でき、さらに無機コーテッドサンドが乾態となり、常温流動性に優れるため好ましい。また、メタケイ酸塩水和物を用いることにより、水に溶かさない状態で耐火性骨材の表面に無機粘結剤層を形成することができる。すなわち、無機コーテッドサンドを製造する工程において、メタケイ酸塩水和物の水溶液を用いる必要がないために水を除去する工程を省くことができ、製造方法を簡略化できる。また、無機粘結剤層のメタケイ酸塩が水和物であるため、鋳型を硬化させるために水蒸気を通気する必要がなく、設備を簡略化できる。
また、メタケイ酸塩水和物は、水ガラス、苛性アルカリ、水を特定の比率で混合した混合液を用いることで作製することもできる。また、本実施形態でのメタケイ酸塩水和物のSiO_2／Na_2Oモル比は、０．９～１．１である。
【００３１】
水ガラスとして、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。
水ガラスは、好ましくは、ケイ酸ナトリウム１号およびケイ酸ナトリウム２号から選択される少なくとも１種である。
【００３２】
メタケイ酸塩水和物の塩は、アルカリ金属が挙げられ、具体的には、リチウム、ナトリウム、およびカリウムの中から選ばれる１種または２種以上であることが好ましく、ナトリウム、カリウムの少なくとも一方であることがより好ましく、ナトリウムであることがさらに好ましい。
【００３３】
上記（ｉ）の場合、砂混合物（耐火性骨材および結晶化用無機コーテッドサンドの混合物）と、液状のメタケイ酸塩水和物とを混合する方法としては、得られる無機粘結剤層中の水分量を制御しやすく、流動性に優れた乾態の無機コーテッドサンドが得やすい点から、例えば、（ｉ）－１：液状のメタケイ酸塩水和物を、メタケイ酸塩水和物の溶融温度未満にした砂混合物に投入し、混合する方法、（ｉ）－２：液状のメタケイ酸塩水和物に、メタケイ酸塩水和物の溶融温度未満にした砂混合物を投入し、混合する方法等が挙げられる。
【００３４】
混合する液状のメタケイ酸塩水和物の温度としては、４７℃以上が好ましく、水の蒸発を防ぐ観点から、１００℃以下が好ましく、９０℃以下がより好ましく、８０℃以下がさらに好ましい。

【００３５】
　また、砂混合物と液状のメタケイ酸塩水和物とを混合したあとに行われる上記の後混合工程は、耐火性骨材、結晶化用無機コーテッドサンドおよび得られた乾態の無機コーテッドサンドの粒子が互いに融着しないよう、撹拌し続けることが好ましい。
【００３６】
　液状のメタケイ酸塩水和物の配合量は、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、液状のメタケイ酸塩水和物の配合量は、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、さらに好ましくは６質量部以下、よりさらに好ましくは５質量部以下である。
【００３７】
　以上のようにして、耐火性骨材の表面に無機粘結剤層を形成し、常温流動性を有する乾態の無機コーテッドサンドを得ることができる。また、乾態の無機コーテッドサンドは、粒子群の中に、無機粘結剤層が多層構造を有する粒子を含有することができる。
【００３８】
　なお、上記の後混合工程において、メタケイ酸塩水和物の流動性を低減させ、耐火性骨材の表面にメタケイ酸塩水和物を定着させる点から、メタケイ酸塩水和物の溶融温度未満の温度まで冷却してもよい。
【００３９】
　また、鋳型強度を向上する観点から、さらに、回収した無機コーテッドサンドを篩にかけて、凝集物（ダマ）を除去することが好ましい。凝集物（ダマ）は、無機コーテッドサンドが凝集し塊状となっているものなどが挙げられる。篩としては、１０～８０メッシュとすることが好ましい。
　本実施形態では、ダマを除去する前の乾態の無機コーテッドサンドを未処理の乾態の無機コーテッドサンドともいう。
【００４０】
＜乾態の無機コーテッドサンド＞
　本実施形態の乾態の無機コーテッドサンドは、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、を有する乾態の無機コーテッドサンドからなる粒子群である。
　本実施形態において、乾態の無機コーテッドサンドは、粒子群の中に、無機粘結剤層が多層構造を有する粒子を含有する。多層構造とは、無機粘結剤の結晶化が複数回に分けて行わることで形成されるものであり、結晶の配向が異なっていたり、無機粘結剤層の断面において界面が観察されることで確認できる。
【００４１】
　当該無機粘結剤層が多層構造を有する粒子の含有量は、乾態の無機コーテッドサンド全量に対して、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．２質量％以上であり、さらに好ましくは０．３質量％以上である。
　一方、当該無機粘結剤層が多層構造を有する粒子の含有量は、乾態の無機コーテッドサンド全量に対して、好ましくは１５質量％以下であり、より好ましくは１２質量％以下であり、さらに好ましくは１０質量％以下である。
【００４２】
　以下、乾態の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。
【００４３】
　本実施形態の乾態の無機コーテッドサンドは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。

【００４４】
乾態の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（直径：７．７ｃｍ、高さ１６ｃｍ）にその体積の半分量の無機コーテッドサンドを入れる。ボトル撹拌機を用いて、円筒形透明プラスチックボトルの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秒間回転させる。円筒形透明プラスチックボトル内で流動している無機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、円筒形透明プラスチックボトル内で無機コーテッドサンドが流動せず、または流動しても無機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。
【００４５】
乾態の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。
【００４６】
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、乾態の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、乾態の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。
【００４７】
乾態の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、乾態の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。
【００４８】
乾態の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。
【００４９】
乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径は、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、乾態の無機コーテッドサンドの平均粒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、乾態の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。
乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径は、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、乾態の無機コーテッドサンドの平均粒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。
【００５０】
本実施形態において、乾態の無機コーテッドサンド及び結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径は、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。

【００５１】

以下、乾態の無機コーテッドサンドの各構成について説明する。

【００５２】

［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。

【００５３】

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。

【００５４】

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。

【００５５】

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。

【００５６】

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。

【００５７】

耐火性骨材の球形度は、上記の乾態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。

【００５８】

耐火性骨材の球形度の測定方法は、上記の乾態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。

【００５９】

耐火性骨材の平均粒径は、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径が上記下限値以上であると、鋳型の製造の際に、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、乾態の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。

【００６０】

耐火性骨材の平均粒径の測定方法は、上記の乾態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。

【００６１】

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。

【００６２】

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

【００６３】

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。

【００６４】

［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、乾態の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。

【００６５】

乾態の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、乾態の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、さらに好ましくは６質量部以下、よりさらに好ましくは５質量部以下である。

【００６６】
　また、無機粘結剤層は、メタケイ酸塩水和物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、メタケイ酸塩水和物を含む層は、メタケイ酸塩水和物を含む無機粘結剤組成物により形成されるものである。
【００６７】
　無機粘結剤層中のメタ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。
　無機粘結剤中のメタ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、メタケイ酸塩の含有量をいう。
【００６８】
　無機粘結剤中のメタケイ酸塩（無水物換算）の含有量は、乾態の無機コーテッドサンドの保存安定性を良好にする観点から、好ましくは１１質量％以上であり、より好ましくは４０質量％以上であり、一方、鋳型強度を向上する観点から、好ましくは５８質量％以下であり、より好ましくは５０質量％以下である。
【００６９】
　無機粘結剤層にメタケイ酸塩水和物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ミルなどの粉砕機にかけて、無機粘結剤層成分のみを剥離させ、無機粘結剤層成分をＸＲＤで解析し、メタケイ酸塩水和物の結晶構造を示すピークを確認する方法、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、無機粘結剤層成分を溶出させ、溶出した成分を乾燥して乾燥固形分をＸＲＤで分析し、メタケイ酸塩の結晶構造を示すピークを確認すると共に、以下の方法で水和水量を分析し、メタケイ酸塩水和物であることを確認する方法などが考えられる。
【００７０】
＜水和水量の測定＞
（１）空焼きして秤量した坩堝に、非晶質SiO_2含有微粒子などの添加剤を添加する前の無機コーテッドサンドを１０ｇ秤量して収容し、９００℃にて１時間曝熱した後の質量減少量（％）を用いて、無機コーテッドサンド中の水分量（％）（Ａ）を算出する。

$$A = [(M1 - M2) / M3] \times 100$$

（Ｍ１：焼成前の坩堝と無機コーテッドサンドの合計質量（ｇ）、Ｍ２：焼成後の坩堝と無機コーテッドサンドの合計質量（ｇ）、Ｍ３：焼成前の無機コーテッドサンドの質量（ｇ））
（２）非晶質SiO_2含有微粒子などの添加剤を添加する前の無機コーテッドサンド１００ｇを秤量し、水または熱水２００ｍＬ以上に浸漬して１時間以上撹拌し、メタケイ酸塩水和物を抽出する。得られた抽出液から耐火性骨材を濾過して取り除き、さらにロータリーエバポレーターを用いて４０℃、内部気圧１５ｍｍＨｇ以下の条件で減圧蒸留して水分を取り除き、その後、１２０℃～１８０℃の温度で１～３時間加熱乾燥し、乾燥物重量を秤量する。無機コーテッドサンド中のメタケイ酸塩水和物の乾燥固形分（％）（Ｂ）を算出する。

$$B = (M12 / M11) \times 100$$

（Ｍ１１：無機コーテッドサンドの質量（ｇ）、Ｍ１２：乾燥物重量（ｇ））
（３）メタケイ酸塩水和物の水和水量＝［（Ａ）／水の分子量］／［（Ｂ）／メタケイ酸塩無水物の分子量］
【００７１】
（その他）
　無機粘結剤層は、メタ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、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。

【００７２】
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、用いてもよい。これにより鋳型の機械的強度を向上しやすくなる。
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。
【００７３】
上記の無機微粒子は、上記の非晶質SiO_2含有微粒子を除くものであれば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、炭酸カルシウム、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、四ホウ酸カルシウム、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、メタホウ酸カリウム、メタホウ酸リチウム、メタホウ酸アンモニウム、メタホウ酸カルシウム、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、硫酸カルシウム、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、リン酸カルシウム、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、水酸化カルシウム、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、カルシウム、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。
【００７４】
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、ステアリン酸カルシウム、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。
【００７５】
＜鋳造用鋳型＞
つぎに、本実施形態に係る鋳造用鋳型について説明する。
本実施形態に係る鋳造用鋳型は、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法により得られた乾態の無機コーテッドサンドを用いて製造される。乾態の無機コーテッドサンドから鋳造用鋳型を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、成型金型内に乾態の無機コーテッドサンドや必要に応じてその他の成分を充填して、加熱硬化させる方法が挙げられる。また、公知の各種の造型手法を適用することが可能である。
【００７６】
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。また、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

【００７７】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の乾態の無機コーテッドサンド、乾態の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。

＜１＞　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、を有する乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドと、液状のメタケイ酸塩水和物とを、混合する工程を含み、

前記結晶化用無機コーテッドサンドの配合量が前記乾態の無機コーテッドサンド全量に対して０．１質量％以上、１５質量％以下であり、好ましくは０．２質量％以上であり、より好ましくは０．４質量％以上であり、好ましくは１２質量％以下であり、より好ましくは１０質量％以下である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜２＞　＜１＞に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

前記混合する工程は、

前記耐火性骨材と、前記結晶化用無機コーテッドサンドとを混合し、混合物を得る工程と、

得られた前記混合物と、前記液状のメタケイ酸塩水和物とを、さらに混合する工程と、を含む、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜３＞　＜１＞または＜２＞に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

前記結晶化用無機コーテッドサンドは、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、を有するものである、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜４＞　＜３＞に記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

前記結晶化用無機コーテッドサンドの前記無機粘結剤層は、メタケイ酸塩水和物を含有する、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜５＞　＜１＞乃至＜４＞いずれか一つに記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

前記耐火性骨材と、前記結晶化用無機コーテッドサンドとを混合する工程において、前記結晶化用無機コーテッドサンドが有する前記無機粘結剤層の溶融温度未満で混合する、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜６＞　＜１＞乃至＜５＞いずれか一つに記載の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径に対する、結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径の平均粒径比（結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径の平均粒径／乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径）が、０．３以上０．９以下であり、より好ましくは０．４以上であり、より好ましくは１．４以下であり、さらに好ましくは１．０以下、よりさらに好ましくは０．９以下である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜７＞　＜１＞乃至＜６＞いずれか一つに記載の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

前記液状のメタケイ酸塩水和物は、加熱により溶融したメタケイ酸塩水和物である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜８＞　＜１＞乃至＜７＞いずれか一つに記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

前記液状のメタケイ酸塩水和物は、水ガラスと苛性アルカリと水の混合液である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。

＜９＞　＜１＞乃至＜８＞いずれか一つに記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法であって、

前記耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンドと、液状のメタケイ酸塩水和物とを、混合する前記工程において、

結晶化用無機コーテッドサンドの配合量は、前記耐火性骨材に対して、好ましくは０．

２質量％以上であり、より好ましくは０．３質量％以上、さらに好ましくは０．４質量％以上であり、好ましくは１５質量％以下であり、より好ましくは１２質量％以下である、乾態の無機コーテッドサンドの製造方法。
＜１０＞　＜１＞乃至＜９＞いずれか一つに記載の乾態の無機コーテッドサンドの製造方法により得られた乾態の無機コーテッドサンドを用いて鋳型を製造する、鋳型の製造方法。
＜１１＞　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、を有する乾態の無機コーテッドサンドであって、
　前記乾態の無機コーテッドサンドの粒子群中に、前記無機粘結剤層が多層構造を有する粒子を含有する、乾態の無機コーテッドサンド。
＜１２＞　＜１１＞に記載の、乾態の無機コーテッドサンドであって、
　前記無機粘結剤層が多層構造を有する前記粒子の含有量は、前記乾態の無機コーテッドサンド全量に対して、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．２質量％以上であり、さらに好ましくは０．３質量％以上であり、好ましくは１５質量％以下であり、より好ましくは１２質量％以下であり、さらに好ましくは１０質量％以下である、乾態の無機コーテッドサンド。
【実施例】
【００７８】
　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。
【００７９】
（１）材料
［耐火性骨材］
・エスパール３５Ｌ：エスパール＃３５Ｌ（山川産業社製、平均粒径：５７４μｍ、非晶化度４０％、球形度０．９７）
・エスパール５０Ｌ：エスパール＃５０Ｌ（山川産業社製、平均粒径：４１７μｍ、非晶化度４０％、球形度０．９７）
・エスパール６０Ｌ：エスパール＃６０Ｌ（山川産業社製、平均粒径：３０５μｍ、非晶化度４５％、球形度０．９７）
・エスパール７５Ｌ：エスパール＃７５Ｌ（山川産業社製、平均粒径：２６９μｍ、非晶化度５０％、球形度０．９７）
・エスパール１００Ｌ：エスパール＃１００Ｌ（山川産業社製、平均粒径：１２１μｍ、非晶化度７２％、球形度０．９８）
・三河珪砂Ｒ６：三河珪砂Ｒ６（三河珪石社製、平均粒径：２００μｍ、非晶化度０．２％、球形度０．８５）
・三河珪砂Ｒ８：三河珪砂Ｒ８（三河珪石社製、平均粒径：１２７μｍ、非晶化度０．２％、球形度０．８５）
［無機粘結剤：メタケイ酸塩水和物］
・メタケイ酸塩１：メタケイ酸ナトリウム９水和物（$Na_2SiO_3・9H_2O$、日本化学工業社製、融点４７℃、SiO_2／Na_2O比＝０．９～１．１）とメタケイ酸ナトリウム５水和物（$Na_2SiO_3・5H_2O$、日本化学工業社製、融点７２℃、SiO_2／Na_2O比＝０．９～１．１）の重量比４：３の混合品
・メタケイ酸塩２：以下の手順で調製した水ガラス含有水溶液
【００８０】
（手順）
　以下の表１に示す比率（質量部）にて水ガラス、苛性ソーダ（ＮａＯＨ）、および水を混合機にて１０分間混合し、表１に示すメタケイ酸塩２を得た。
【００８１】

【表１】

表1. メタケイ酸ナトリウム水和物を作製するための水ガラス含有水溶液組成

	水ガラス含有水溶液		
	1号50水ガラス（質量部）	NaOH（質量部）	水（質量部）
ﾒﾀｹｲ酸塩2	80.7	16.9	2.4

【００８２】

・１号５０水ガラス：富士化学社製、SiO_2（％）＝３０．０、Na_2O（％）＝１４．７、固形分４４．７質量％

・ＮａＯＨ：苛性ソーダ、富士フィルム和光純薬社製ＮａＯＨ、粒状

【００８３】

（２）結晶化用無機コーテッドサンドの準備

上記（１）の材料を用いて、耐火性骨材および無機粘結剤が表２に示す（種類、質量部）となるように、結晶化用無機コーテッドサンドを作製した。

具体的には、表２に示す耐火性骨材を撹拌機に投入し、次いで、８０℃に加熱して溶融させた無機粘結剤を撹拌機に投入して４分間混練し、常温流動性を有する乾態砂を得て、これを結晶化用無機コーテッドサンドとした。

【００８４】

（３）乾態の無機コーテッドサンドの作製

上記（１）の材料と、上記（２）で得られた結晶化用無機コーテッドサンドと、を用いて、耐火性骨材および無機粘結剤が表２に示す（種類、質量部）となるように、乾態の無機コーテッドサンドを作製した。

すなわち、表２に示すように、（３）で用いた耐火性骨材と、結晶化用無機コーテッドサンド中の耐火性骨材と、の合計量を１００質量部とし、（３）で用いたメタケイ酸ナトリウム９水和物と、結晶化用無機コーテッドサンド中のメタケイ酸塩１との合計量を２質量部または３質量部とした。

以下、各実施例および比較例について説明する。

【００８５】

＜実施例１＞

表２に示す量の３５℃にした耐火性骨材（エスパール６０Ｌ：９９．７０質量部）および３５℃にした結晶化用無機コーテッドサンド（エスパール６０Ｌ：０．３０質量部、メタケイ酸塩１：０．００６質量部）を撹拌機に投入した。

次いで、８０℃に加熱して溶融させた液状のメタケイ酸塩１（１．９９４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練を開始した。撹拌を継続し、混練開始から表２に示す乾態化時間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未処理の乾態の無機コーテッドサンドを１０２質量部得た。その後、未処理の乾態の無機コーテッドサンドを篩（２０メッシュ）にかけ、凝集物（ダマ）を除去し、乾態の無機コーテッドサンドを１０１質量部得た。よって、結晶化用無機コーテッドサンドの添加量は乾態の無機コーテッドサンド全量に対して０．３質量％（結晶化用無機コーテッドサンド０．３０６質量部÷乾態の無機コーテッドサンド全量１０１質量部×１００）であった。

除去したダマ量の未処理の乾態の無機コーテッドサンド量に対する割合をダマ量０．６（質量％）（除去したダマ量０．６質量部÷未処理の乾態の無機コーテッドサンド１０２質量部×１００）として算出した。結果を表２に示す。

【００８６】

＜実施例２～９、比較例１～３＞

耐火性骨材および無機粘結剤を表２に示す（種類、質量部）ものに変更した以外は、実施例１と同様にして、表２に示す各乾態の無機コーテッドサンドを得た。

【００８７】

【表２】

表2

	乾態の無機コーテッドサンドの配合								平均粒径比		乾態の無機コーテッドサンド全量に対する結晶化用無機コーテッドサンドの比率（質量%）注）	ダマ量（%）	乾態化時間（分）
	耐火性骨材		無機粘結剤		結晶化用無機コーテッドサンド								
					耐火性骨材		無機粘結剤						
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	(SA2/SA1)	(CS2/CS1)			
実施例1	エスパール60L	99.70	メタケイ酸塩1	1.994	エスパール60L	0.30	メタケイ酸塩1	0.006	1.0	1.0	0.3	0.6	5.75
実施例2	エスパール60L	97.00	メタケイ酸塩1	1.940	エスパール60L	3.00	メタケイ酸塩1	0.060	1.0	1.0	3	0.3	5.25
実施例3	エスパール60L	97.00	メタケイ酸塩2	1.940	エスパール60L	3.00	メタケイ酸塩1	0.060	1.0	1.0	3	0.3	5.25
実施例4	エスパール60L	90.00	メタケイ酸塩1	1.800	エスパール60L	10.00	メタケイ酸塩1	0.200	1.0	1.0	10	0.1	4.75
実施例5	エスパール60L	97.00	メタケイ酸塩1	1.940	エスパール50L	3.00	メタケイ酸塩1	0.060	1.4	1.4	3	0.1	5.50
実施例6	エスパール60L	97.00	メタケイ酸塩1	1.940	エスパール75L	3.00	メタケイ酸塩1	0.060	0.9	0.9	3	0.1	4.75
実施例7	エスパール60L	97.00	メタケイ酸塩1	1.940	エスパール100L	3.00	メタケイ酸塩1	0.060	0.4	0.4	3	0.1	4.00
実施例8	三河珪砂R6	97.00	メタケイ酸塩1	2.910	三河珪砂R6	3.00	メタケイ酸塩1	0.090	1.0	1.0	3	0.1	5.25
実施例9	三河珪砂R6	97.00	メタケイ酸塩1	2.910	三河珪砂R8	3.00	メタケイ酸塩1	0.090	0.6	0.6	3	0.1	4.50
比較例1	エスパール60L	100.00	メタケイ酸塩1	2.000	-	-	-	-	-	-	-	1.1	7.00
比較例2	エスパール60L	99.95	メタケイ酸塩1	1.999	エスパール60L	0.05	メタケイ酸塩1	0.001	1.0	1.0	0.05	1.0	7.00
比較例3	エスパール60L	80.00	メタケイ酸塩1	1.600	エスパール60L	20.00	メタケイ酸塩1	0.400	1.0	1.0	20	1.0	7.00

＊メタ珪酸塩1：メタ珪酸ナトリウム9水和物＋メタ珪酸ナトリウム5水和物　4：3で配合（水和水量7）

【００８８】

表２中の以下の表記の意味を示す。

ＳＡ１：乾態の無機コーテッドサンドの原料となる耐火性骨材の平均粒径（μｍ）

ＳＡ２：結晶化用無機コーテッドサンドの耐火性骨材の平均粒径（μｍ）

ＣＳ１：乾態の無機コーテッドサンドの平均粒径（μｍ）

ＣＳ２：結晶化用無機コーテッドサンドの平均粒径（μｍ）

フロントページの続き

Ｆターム（参考） AA42 BA20