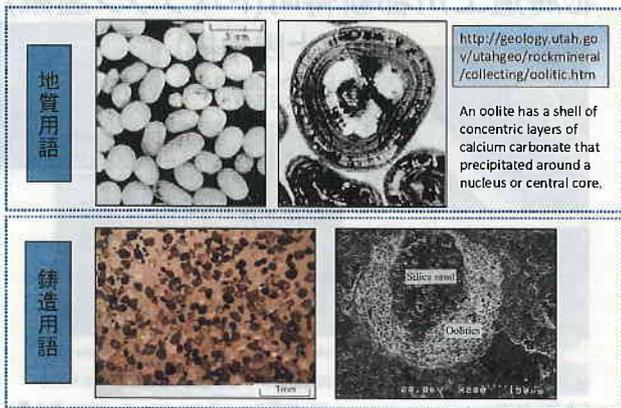


鑄造用語と地質用語の オーリチックスの概説

2014年6月27日

(株)ツチヨシ産業 黒川豊 上林仁司、
天久裕樹、長井壮一、根枝和也

地質用語と鑄造用語のオーリチックスの例



1.はじめに

オーリチックスは元々は地質用語のoolite (魚卵状あるいは鮠【じ】状)から派生した用語である。地質用語としてoolite limestone (魚卵状石灰岩)あるいはsiliceous oolite (鮠【じ】状珪石)などとして使用されてきた。地質用語のオーリチックスは水に溶けたけい酸などが積層して小球状になった生成物を意味する。

鑄造用語としては、1966年にF.Hofmannが生型砂に付着する焼着物に適用した¹⁾のが始まりであり、以降使用されている²⁾。鑄造用語としては、「oolitics」が名詞で「oolitic」が形容詞である。また、1975年にはオーリチックスの測定方法であるシリカプログラム³⁾がH.W.Dietertらにより開発された。

本稿では、鑄造用語のオーリチックスの理解を深めるために、最初に、原点である地質用語のオーリチックスを概説し、その後に、鑄造用語のオーリチックスについて概説する。

参考文献

- 1)F.Hofmann:Giesserei53(1966)818
- 2)F.Hofmann:Hommel et Fonderie53(1975)23
- 3)H.W.Dietert,A.L.Graham,R.Piaski and F.Hofmann:AFS Trans.83(1975)233

2.地質用語としてのオーリチックス

地質用語のoolite (魚卵状あるいは鮠【じ】状)であるが、「魚卵状」の用語として使用されることが多い。「魚卵状」とは、温水などに溶解した鉱物がなんらかの核の周りに積層して球状となったものである。温水に溶けた物が多いが、石灰岩の様に冷水に溶けた物もある。魚卵状鉱物として魚卵状石灰岩、魚卵状珪石、魚卵状方解石、魚卵状硫黄、魚卵状鉄鉱石、魚卵状泥鉄岩、魚卵状褐鉄鉱などがある。

(1)魚卵状珪石

富山県立山新湯温泉
(東北大学総合学術博物館 展示品)



東北大学の研究・教育活動により蓄積された、化石・岩石・鉱物・鉱石標本等約1200点を展示。理学部自然史標本館。

富山県立山新湯温泉 産出
魚卵状珪石:オパール(SiO₂)



(2)魚卵状珪石

鹿児島県霧島市牧園町三体堂坂下
牧園珪華工場跡地



(3)鮠【じ】状珪石(魚卵状珪石)

秋田県雄勝町秋ノ宮
(秋田大学鉱物博物館に展示物あり)



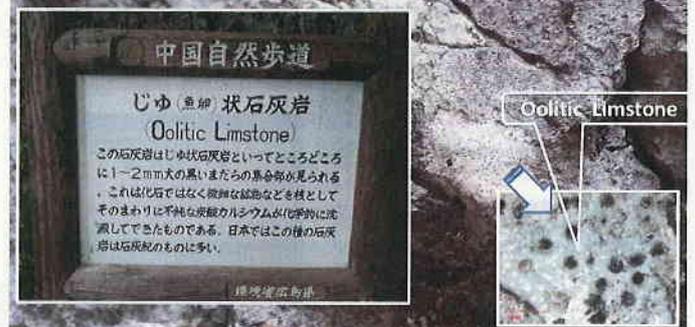
じ状珪石は、直径1.5~4mmの魚卵のような粒状で、形状がハタハタの卵に似ているのでプリコ石という。

<http://www.geocities.jp/unkonshi21/burikoishi-inazumi.html>



(4)魚卵状石灰石

帝釈峡は中国山地に位置する広島県北東部の庄原市東城町及び神石高原町にまたがる、全長19キロメートルの峡谷。国の名勝(1923年)に指定されており、広島県後帝釈国定公園の主要景勝地。



(5) 魚卵状石灰岩
 熊本県八代市坂本町坂本



Oolitic Limestone

<http://ites.blog.ocn.ne.jp/blog/cat11522229/>

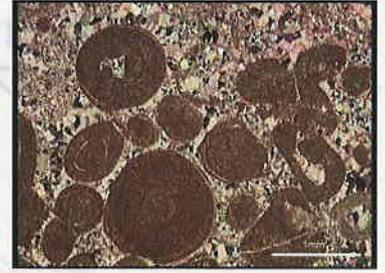
参考: 化石入り石灰岩

(6) 魚卵状石灰岩
 東京都西多摩郡五日市



<http://chigaku.ed.gifu-u.ac.jp/chigakuhp/html/kyo/chisitsu/ganseki/74/index.html>

<http://www.dinosaur.pref.fukui.jp/guide/education/photo/M0104.html>



石灰質の球状の粒子を含む石灰岩。粒子の直径は0.2~3mmくらい。小さな砂粒などを核とし、その周りに石灰質分が化学的な作用で成長。

(7) 魚卵状石灰岩
 愛媛県西伊予市
 城川町窪野

http://www1.tecnet.or.jp/shirokawa/field/shirokawa/13_itatorikawa/13_itadori3.html



板取川の古生代石炭紀の化石入り石灰岩の露頭

http://www1.tecnet.or.jp/shirokawa/museum/A_05.html



(8) 魚卵状石灰岩(魚卵状石灰華)
 北海道上川郡新得町(トムラウシ温泉)

(十勝地域)



トムラウシ温泉噴泉塔
 魚卵状石灰華



岡崎智鶴子・三田直樹・金井 豊・青木正博
 GSJ 地質ニュース Vol. 1 No. 5 (2012年5月)



第15回 拡大した魚卵状石灰華。粒子列になっているのが観察される。

(9) 魚卵状石灰岩
 ユタ州Great Salt Lake.



<http://amesgeology.weebly.com/oolite-sand.html>

(10) 魚卵状方解石、魚卵状硫黄

<http://www.ishinohana.blog.ocn.ne.jp/blog/cat11941114/>



長野県大町市湯俣温泉 産 魚卵状方解石
 (Oolitic Calcite)



ニセコ湯本温泉 大湯沼 産 魚卵状硫黄
 (Oolitic Sulfur)

**(11) 魚卵状磁鉄鉱、
 魚卵状泥鉄岩**

<http://www.ngdir.com/GeoportalInfo/SubjectInfoDetail.asp?PID=553&index=122>

The Wadi ash-Shatti iron ore deposit, near Brach, was estimated to contain 1,600 million tons of oolitic hematite, limonite, chamosite, and siderite with a grade range of 30%-48% iron.

http://www.ricen.hokkaido-c.ed.jp/?page_id=1365

滋賀県大津市別保
 魚卵状のシャモサイト質泥岩で、褐鉄鉱または磁鉄鉱を含む。



3. 鑄造用語のオーリチックス

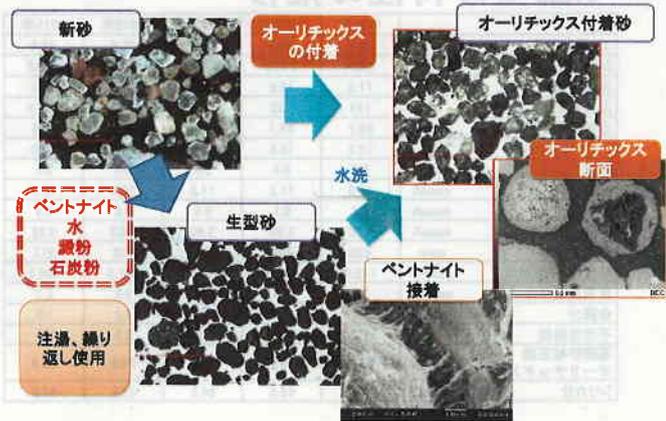
新砂の生型砂では鑄造に用いることができず、繰り返し鑄造した生型砂は鑄造に用いることが可能となる。

上記がオーリチックス生成に由来することは言うまでもないことである。新砂の生型砂は、すぐに乾いてパサパサとなる。パサパサになる前に鑄込んでも砂かみやすわれ欠陥が多発する。

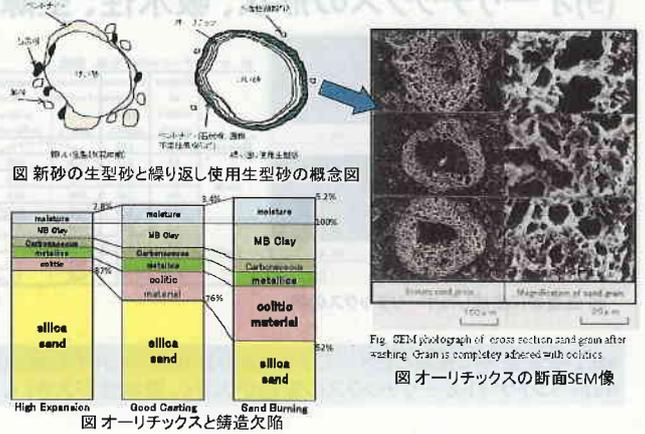
オーリチックスが生成するとこれらが解消される。しかしながら、オーリチックスの測定、管理、制御はなかなか難しく、成り行きまかせであることもある。

本稿では鑄造用オーリチックスの生成メカニズム、鑄造時の役割、オーリチックスの種類、オーリチックス測定方法、制御の方法などを概説する。

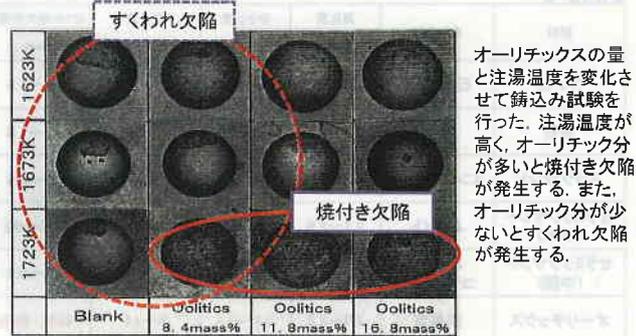
(1)新砂から生型砂への模式図



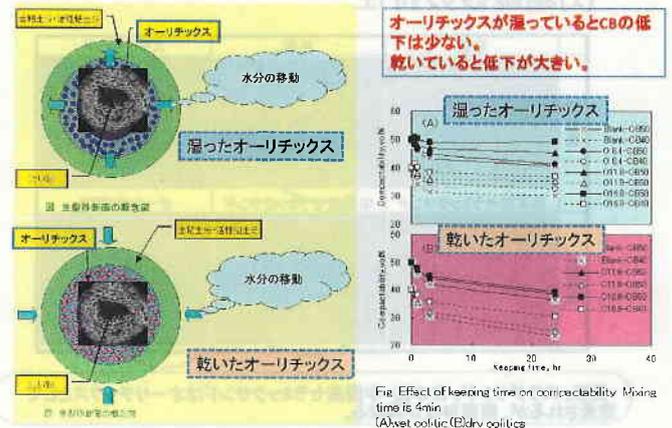
(2)新砂の生型砂と鑄造を繰り返した生型砂



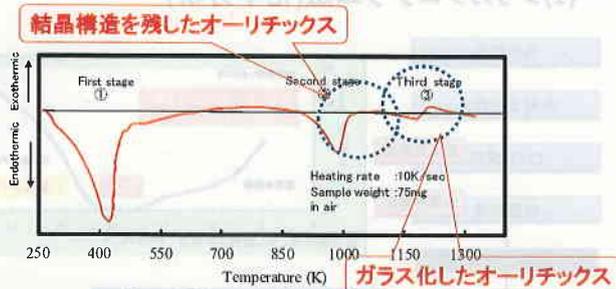
(3)オーリチックスの機能 オーリチックスと鑄造欠陥



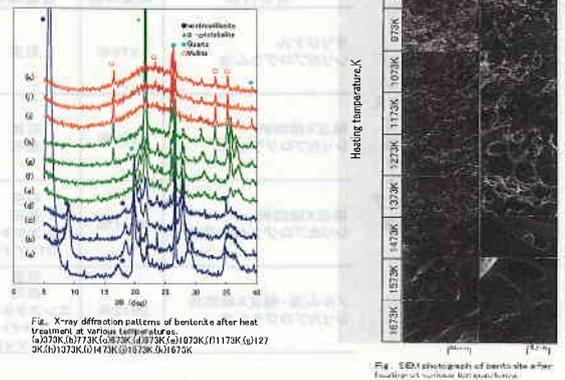
(4)オーリチックスへの水の移動と保水性



(5)ベントナイトの熱変化によるオーリチックス化

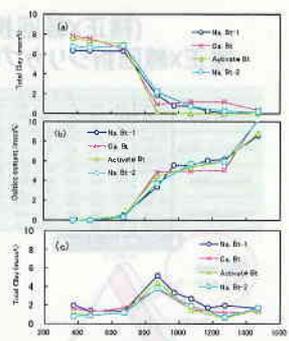


(6)焼成温度による オーリチックスの生成



(7)オーリチックスの付着と剥離

項目	200℃以上	400℃以上	600℃以上	800℃以上	1000℃以上	1200℃以上	1400℃以上	1600℃以上
結晶構造	残存	崩壊	崩壊	崩壊	崩壊	崩壊	崩壊	崩壊
オオリチック	付着	付着	付着	付着	付着	付着	付着	付着
剥離	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし



(8)ベントナイトの煨焼試験



(9) オーリチックスの形状、吸水性、空隙

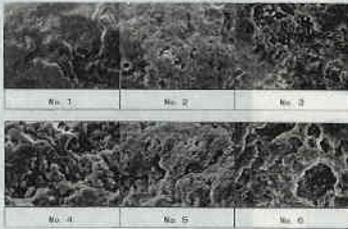


表 オーリチックスの吸水率、空隙

	Content of oolites mass%		Moisture of system and mass%		Moisture of oolites mass%		Percentage void of oolites vol%/vol%	
	mass%	vol%	mass%	vol%	mass%	vol%	vol%	vol%
Silica sand	0.0	1.91						
Na-系	3.5	2.15	0.24	12.8				
	6.7	2.32	0.41	11.6				
	9.6	2.45	0.54	10.8				
	12.2	2.59	0.64	10.2				
	3.2	2.02	0.11	6.9				
Ca-系	5.9	2.08	0.17	5.8				
	8.7	2.12	0.21	4.9				
	11.4	2.19	0.28	5.0				

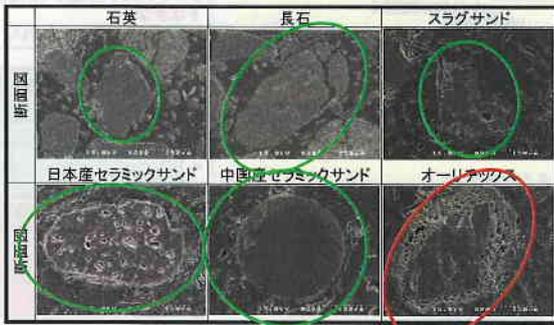
図 生型砂に生成したオーリチックスの例

No.1~6: 生型砂に生成したオーリチックスの形状は、それぞれ異なる。Na系ベントナイトオーリチックスの空隙が大きく、吸水性が大きい。

4. 生型砂特性の推移

		1985年	1998年	2005年	2010年	2011年
コンパクティビティ	vol%	38.0	35.8	37.4	35.8	32.4
試験片密度	g/cm ³	1.434	1.450	1.459	1.472	1.452
灌漑抵抗力	N/cm ²	11.5	13.9	16.7	15.6	16.0
湿潤透気度		147	133	140	131	137.0
湿潤表面安定性	mass%	82.7	84.7	83.4	82.6	76.9
テイトの流動性	vol%	78.2	75.8	75.4	73.2	77.2
水分	mass%	3.7	3.5	3.6	3.5	3.2
全粘土分	mass%	11.3	11.2	11.3	10.9	10.2
活性粘土分	mass%	8.1	9.1	9.0	8.8	8.3
灼熱減量	mass%	3.30	3.50	3.30	3.53	3.32
窒素量	ppm	428	482	336	408	377
粒度指数(解粒法)	JIS FN	115.0	108.4	107.8	107.6	104.3
炭素質	mass%	2.8	3.0	2.8	2.9	2.7
金属分	mass%	1.3	1.0	0.9	1.1	1.3
不活性微粉	mass%	1.7	1.0	1.0	0.8	0.6
基礎砂補正前オーリチックス	mass%	20.4	19.2	19.8	24.2	25.6
シリカ分	mass%	65.8	66.8	66.6	62.8	61.8

(1) 基礎砂の特性



・長石、スラグサンド、日本産・中国産セラミックサンドはオーリチックスとして定量されるが、断面形状が異なる。

(2) 各種基礎砂とオーリチックスの特性比較

表 特性値一覧

試料	主な鉱物	真比重 g/cm ³	かさ比重 g/cm ³	耐火度 SK	1273K 最大膨張量 vol%
けい砂	石英、長石	2.5~2.7	1.4~1.7	28~34	0.9~1.5
長石	長石	2.5~2.7	1.3~1.6	7~8	0.5~1.0
スラグサンド	エンスタタイト	2.8~3.0	1.7~1.9	12	0.2~0.4
セラミックサンド(日本)	ムライト	2.7~2.9	1.6~1.9	38	0.05~0.2
セラミックサンド(中国)	ムライト コランダム	3.2~3.4	2.0~2.2	38	0.2~0.4
オーリチックス	非晶質	2.0~2.2	0.4~0.8	6~14	収縮・発泡

各種基礎砂とオーリチックスはかさ比重、耐火度、膨張量などの特性が異なる。

5. オーリチックス定量精度向上の取り組み

表 シリカプログラム開発一覧

分析方法	開発時期	定量鉱物
オリジナルシリカプログラム法	1975年	石英
補正X線回折シリカプログラム法	1999年	石英 長石
補正X線回折シリカプログラム改良法	2011年	石英 長石 エンスタタイト クロマイト
ノルム法・補正X線回折シリカプログラム法	2012年	石英 長石 エンスタタイト ムライト クロマイト

基礎砂を補正していないオーリチックスでは、いわゆる真のオーリチックス量が定量されておらず生型砂を管理することが困難となる。そこで、オーリチックス定量精度を向上させるために各種シリカプログラム試験方法を提案してきた。

(1) シリカプログラム法(化学分析)

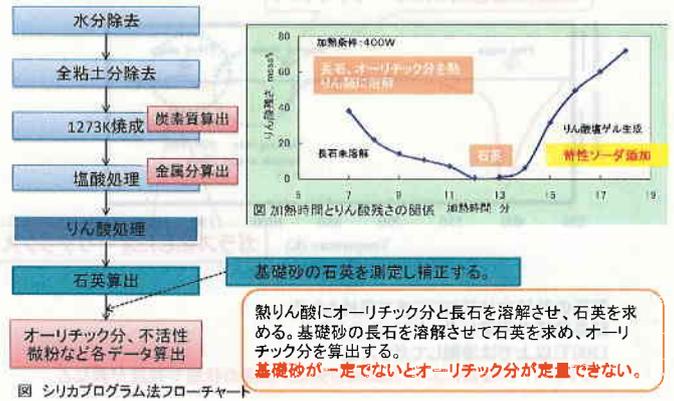
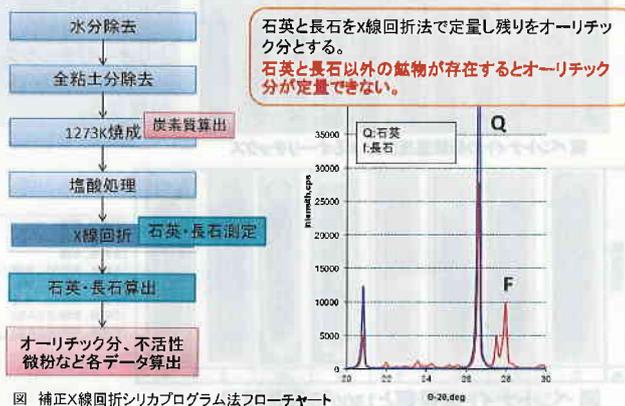
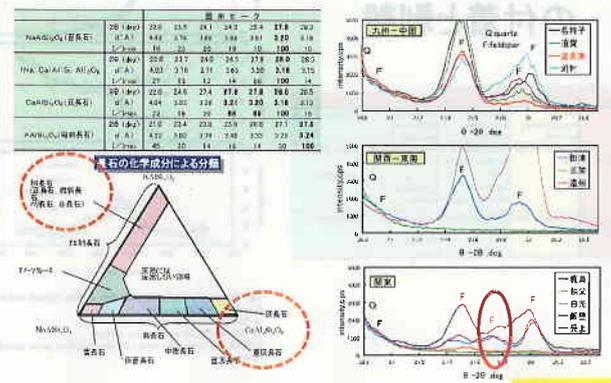


図 シリカプログラム法フローチャート

(2) 補正X線回折シリカプログラム法



(補正X線回折シリカプログラム法) 補正X線回折シリカプログラム法における長石定量



(補正X線回折シリカプログラム法)

石英と長石の定量

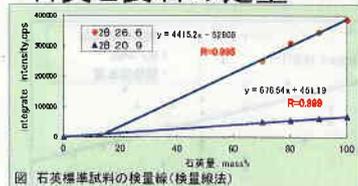


図 石英標準試料の検量線(検量線法)

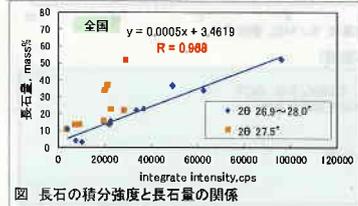
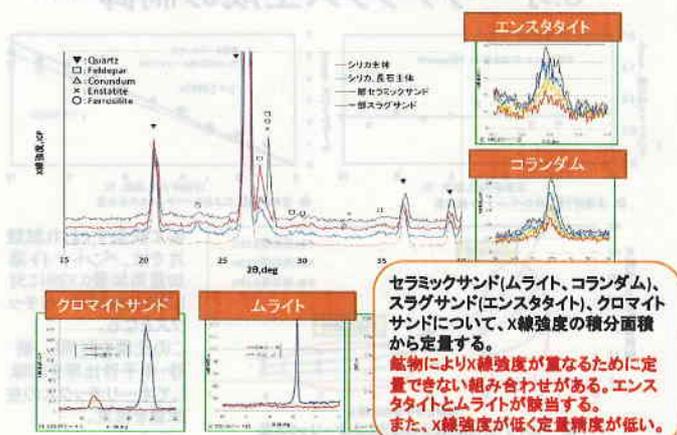


図 長石の積分強度と長石量の関係

X線回折による定量法としては**外標準法**を採用した。**外標準法**は被検試料(ここでは石英と長石)と標準試料(ここでは濃度既知の石英並びに長石)を別々に測定し、被検試料の回折X線強度を補正する方法である。「**補正X線回折**」と名付けたのはこの「外標準法による補正」に由来する。

(3)補正X線回折シリカプログラム改良法

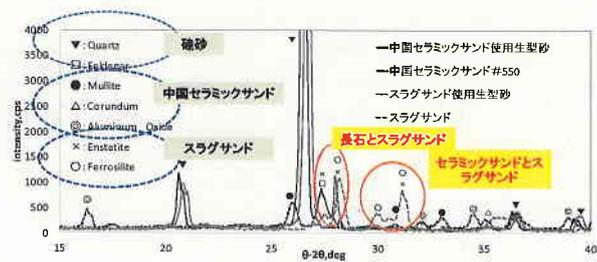


(4)ノルム法補正X線回折シリカプログラム法

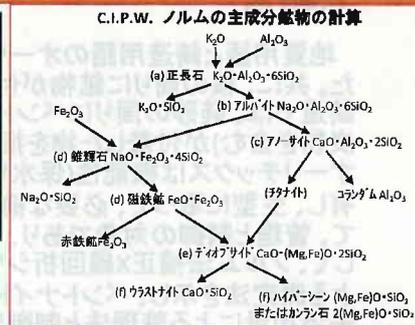
鉱物学におけるノルム鉱物の計算順序について

(補正X線回折シリカプログラム改良法)

中国セラミックサンドとスラグサンドのX線回折ピークの重なり例



ノルム鉱物を予め決めておき、蛍光X線などによる化学成分から、**順次、ノルム鉱物の組成を計算する**鉱物組成計算方法。



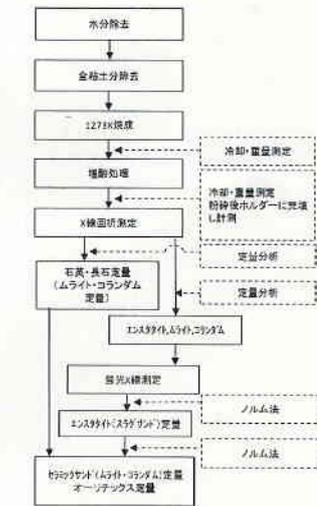
X線回折法で分離定量できない鉱物に対して、ノルム計算を適用

5.オーリチック分定量結果

表 鋳物砂構成物の平均と偏差 (N=25)

	測定値, mass%	
	平均	偏差
全粘土分	10.5	2.3
活性粘土分	8.4	1.9
炭素質	2.7	0.9
金属分	1.6	0.7
不活性微粉	0.5	1.6
石英	63.6	8.1
長石	9.7	4.7
スラグサンド	2.1	5.1
中国産セラミックサンド	0.4	0.5
日本産セラミックサンド	0.8	1.0

全粘土分に活性粘土分、炭素質の一部が含まれるために、合計は100%ではない。



- X線回折: 石英、長石などX線強度の積分強度から求まる鉱物は定量する。また、定性モードで生型砂に含まれる鉱物を確認する。
- 蛍光X線分析: 上記①で定量できない鉱物が含まれている場合は蛍光X線による成分分析を実施する。
- スラグサンドの定量: 事前にノルム鉱物として登録し、主にNiから定量する。
- セラミックサンドの定量: ここまで残った化学成分は日本・中国のセラミックサンド及びオーリチックである。石英、長石、スラグサンドの化学成分を、生型砂の化学成分より順次除き、X線回折で求めたムライト量と残りの成分から、計算により日本産セラミックサンドと中国産セラミックサンドを定量する。
- オーリチック分定量: 上記の定量された鉱物を除き、残りをオーリチック分とする。

オーリチック分の測定例(N=25) 平均、偏差

表 オーリチック分測定例の平均と偏差

分析方法	除く鉱物	オーリチック分, mass%	
		平均	偏差
シリカプログラム法	石英	22.7	7.2
補正X線回折シリカプログラム法	石英 長石	13.0	5.5
補正X線回折シリカプログラム改良法	石英 長石 スラグサンド	10.9	4.5
ノルム法・補正X線回折シリカプログラム法	石英 長石 スラグサンド セラミックサンド(中国・日本産)	8.6	4.5

オーリチック分の正規分布

