

## 再生砂中の人工砂混入率測定における試料数の影響

金森陽一\*, 中野真紘\*

### Effects of Sample Size on Artificial-Sand Contamination Rate in Recycled Sand Screening

Yoichi KANAMORI and Mahiro NAKANO

The effects of the sample size on measurement accuracy of the contamination rate of artificial sand in recycled sand were studied: based on the contamination rate, the recycled sand is measured for screening purposes. As a function of the contamination rate  $p$ , the number of sample  $n_{nec}$  satisfying the confidence coefficient  $\beta$  and the target accuracy  $\Delta p_{nec}$  is expressed in  $n_{nec} = z_{1/2+\beta/2}^2 p(1-p) / \Delta p_{nec}^2$  where  $z_{1/2+\beta/2}$  denotes the value with a cumulative probability of  $1/2+\beta/2$  of a random variable following the standardized normal distribution. As the confidence coefficient  $\beta$ , the contamination rate of artificial sand  $p$ , and/or the target accuracy  $\Delta p_{nec}$  increase, the sample size  $n_{nec}$  increases. For example, the sample size  $n_{nec}$  becomes about 900 in a representative case that the contamination rate of artificial sand  $p$  is 10 %, the confidence coefficient  $\beta$  is 95 %, and target accuracy  $\Delta p_{nec}$  is  $\pm 2$ .

Keywords: Recycled Sand, Silica Sand, Artificial Sand, Contamination Rate, Measurement Accuracy, Sample Size, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

#### 1. はじめに

シェル中子は、生型用として広く使用されている中子である<sup>1,2)</sup>。生型ラインで使用されたシェル中子は、回収、再生され、再生砂となる<sup>2)</sup>。再生砂は、レジソコートサンドに加工され、再びシェル中子として生型ラインで使用される<sup>2)</sup>。

シェル中子には主にけい砂が使用されているが、ガス欠陥、焼付き欠陥などの不良対策として人工砂の使用も増加している<sup>1)</sup>。不良対策で使用された人工砂は、再生砂に混入し、再生砂を用いて作製されたシェル中子を介して、けい砂のみの生型ラインに混入されている<sup>3)</sup>。

黒川らは、シリカプログラムのオーリチックスの定量において、人工砂分などを補正するため、ノルム法補正X線回折シリカプログラム法<sup>4-6)</sup>を開発した。この方法は、X線回折により石英、長石などを定量し、X線回折で定量できない鉱物に

ついて、ノルム計算により定量する方法で、人工砂などが混入した生型砂のオーリチックスの定量が可能である<sup>4-6)</sup>。しかし、この方法は、再生砂中の人工砂混入率を測定するものではない。

再生砂中の人工砂混入率を測定した研究としては、砂の形状から再生砂中の人工砂混入率を調べた研究<sup>7)</sup>があるが、砂の形状だけではけい砂と人工砂を区別できない場合があり、測定精度に課題がある。

著者らは、再生砂断面のEDSのマッピング像からけい砂及び人工砂の個数を求め、再生砂中の人工砂混入率を測定する方法を検討した。この方法では、EDSでマッピングする再生砂の個数が、人工砂混入率の精度に大きく影響する。すなわち、適切な個数の砂を測定しないと必要な測定精度（信頼係数、目標精度）が確保できない。

ここで、2種類の粉末の混合度の評価について、青木らは統計的な完全混合状態の母集団から比較的少量のサンプルを採取したとき、サンプルサイ

\* 金属研究室

ズ、原料の混合率により、母集団からどの程度測定値がずれる可能性があるか明らかにしている<sup>8)</sup>。また、渡辺は、目的混合率既知のランダム混合物から得られるサンプルの着目成分粒子混合率の分布を正規分布に近似し、それらによる検定や混合度指標について解説している<sup>9)</sup>。これらは、既知の混合率の2種類の粉末について、混合度を評価することに主眼をおいたもので、混合率が不明な2種類の粉末の混合率やその精度を求めるものではない。

そこで本研究では、EDSのマッピング像から再生砂中の人工砂混入率を求める際の、試料数(砂の測定個数)と人工砂混入率の測定精度(信頼係数, 目標精度)について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 再生砂中の人工砂混入率の測定方法

著者らの人工砂混入率の測定方法では、多数個の砂の研磨断面について、EDSによるマッピングを行い、Siのマッピング像からけい砂の個数 $n_s$ 、AlとMgのマッピング像から人工砂の個数 $n_a$ を求め、式(1)から人工砂混入率 $p$ (個数%)を算出する。

$$p = n_a / (n_s + n_a) \times 100 \quad (1)$$

この方法では、測定する砂の個数が人工砂混入率の測定精度に大きく影響する。このため本研究では、測定する砂の個数と人工砂混入率の測定精度の関係を統計的手法により検討し、必要な測定精度を満足する砂の測定個数を求めた。

なお、具体的な試料調整及びEDS測定の方法については、次節以降に記す。

### 2.2 けい砂と人工砂の新砂を混合した砂の人工砂混入率の測定

#### 2.2.1 人工砂混入率のmass%と個数%検量線の作成

けい砂と人工砂からなる再生砂を模擬した砂として、高純度けい砂とムライト系人工砂の新砂を混合した砂(以下、「混合砂」と記す)を用いた。本研究の測定方法で得られる人工砂混入率 $p$ は、式(1)のとおり、個数%である。しかし、高純度けい砂とムライト系人工砂については、個数%での混合が困難であり、mass%での混合となる。そこで、混合砂のmass%と個数%の検量線を作成し、検量線から得られる個数%を真値として、測定精

度の検証を行った。

高純度けい砂(AFS62)に、5, 25, 50 mass%のムライト系人工砂(AFS63)を混合攪拌し、検量線作成用試料とした。混合砂を樹脂埋込み後、SiC耐水研磨紙で#1500まで研磨し、EDS用試料とした。研磨深さについては、砂のきれいな断面を得て、かつ研磨による砂の脱落を防ぐため、50~100 $\mu\text{m}$ の範囲に入るように調整した。EDS用試料をカーボン蒸着した後、EDS測定を行った。EDSのマッピングは、Al, Siについて行い、式(1)から人工砂混入率 $p$ (個数%)を算出した。EDS測定の条件は、加速電圧: 15 kV, 測定倍率: 50倍, マッピングの画素数は1024 $\times$ 768ピクセル(1ピクセル当たり約2.5 $\mu\text{m}$ )である。

ムライト系人工砂: 5, 25, 50 mass%の混合砂について、得られた人工砂混入率 $p$ (個数%)から検量線を作成した。なお、砂の測定個数については、3.1測定個数の検討から得られた、信頼係数: 95%, 目標精度:  $\pm 2$ ポイントの精度が得られる個数以上とした。

#### 2.2.2 混合砂の測定個数と人工砂混入率の測定精度

混合砂の測定個数と人工砂混入率の測定精度を調べる実験では、検量線と同じ高純度けい砂とムライト系人工砂を用いて、ムライト系人工砂: 11.1 mass%の混合砂を作製し、評価用試料とした。2.2.1と同じ方法で、試料調整及び測定を行い、1,600個の砂について、ムライト系人工砂: 11.1 mass%の混合砂の人工砂混入率 $p$ (個数%)を求めた。

## 3. 実験結果

### 3.1 目標精度を達成するために必要な標本サイズ(測定個数)

けい砂と人工砂からなる再生砂において、再生砂中の人工砂混入率の真値を $p$ 、標本抽出された(測定された)砂の標本サイズ(個数)を $n$ とする。このとき、再生砂中に混入する人工砂の個数 $n_a$ は二項分布に従うことから、その平均 $\mu_{n_a}$ と分散 $\sigma_{n_a}^2$ は式(2),(3)で与えられる。

$$\mu_{n_a} = np \quad (2)$$

$$\sigma_{n_a}^2 = p(1-p)n \quad (3)$$

式(2), (3)は個数に関するものであるが、それぞれを $n$ および $n^2$ で除して、混入率の測定値 $p_{mea}$ の平均 $\mu_{p,mea}$ と分散 $\sigma_{p,mea}^2$ に変換すると、式(4), (5)

となる.

$$\mu_{p,mea} = p \quad (4)$$

$$\sigma_{p,mea}^2 = p(1-p)/n \quad (5)$$

なお、この人工砂混入率  $p$  の測定値  $p_{mea}$  は、測定された人工砂の個数から、式(6)により与えられる.

$$p_{mea} = n_a/n \quad (6)$$

この  $n_a$  は平均  $\mu_{na}$  の近傍でばらつく (式(3)はこのばらつきの分散を与える) ことから、それに伴って測定値  $p_{mea}$  も誤差  $e_{p,mea}$  を含むことになる. その一方で、必要な精度 (以下、「目標精度」とよび、 $\Delta p_{nec}$  と記す) で混入率を測定する必要がある. 以下では、この  $\Delta p_{nec}$  を達成するのに必要な標本サイズ (砂の測定個数)  $n_{nec}$  を定式化する.

まず、目標値を確率 100 % で達成しようとするとき、標本サイズが過剰に大きくなり、現実的ではない. そこで、その許容の程度を信頼係数  $\beta$  (一般に、95 % が用いられる) で表すこととし、 $\beta$  の下で推定される  $p$  の信頼区間が  $\pm \Delta p_{nec}$  となるような  $n_{nec}$  を求めることとする.

$n$  が十分に大きい場合、二項分布に由来する式(5),(6)による  $p_{mea}$  は、平均  $p$ 、および分散  $p(1-p)/n$  を母数とする正規分布  $N(p, p(1-p)/n)$  に近似できる. したがって、上限 (信頼区間の上側の境界値、 $p + \Delta p_{nec}$ ) までの累積確率が  $1/2 + \beta/2$  となるように、 $p$  との対応で、分散  $p(1-p)/n$  が定められればよいことがわかる. すなわち、正規分布による累積確率を  $P_{normal\_distribution}(\text{値}, \text{平均}, \text{標準偏差})$  と表すと、式(7)となる.

$$P_{normal\_distribution}(p + \Delta p_{nec}, p, (p(1-p)/n_{nec})^{1/2}) = 1/2 + \beta/2 \quad (7)$$

この関係式を満足するように  $n_{nec}$  を設定すればよい.

次に、式(7)を整理するために、上記の正規分布に従う確率変数  $p_{mea}$  を、平均  $p$  との差を取って、標準偏差  $p(1-p)/n_{nec}$  で除し、標準正規分布  $N(0, 1)$  にしたがう確率変数  $z$  へと標準化することにより、 $n_{nec}$  を定式化する. すなわち、信頼係数  $\beta$  に対応する  $z$  の値を  $z_{1/2+\beta/2}$  と表すと、式(8)のように関係付けられ、これより、 $n_{nec}$  は、式(9)となる.

$$\Delta p_{nec} / \{p(1-p)/n_{nec}\}^{1/2} = z_{1/2+\beta/2} \quad (8)$$

$$n_{nec} = z_{1/2+\beta/2}^2 p(1-p) / \Delta p_{nec}^2 \quad (9)$$

図 1~3 に、式(9)を用いて算出した、信頼係数  $\beta : 90, 95, 99 \%$ 、目標精度  $\Delta p_{nec} : \pm 1, 2, 5$  ポイ

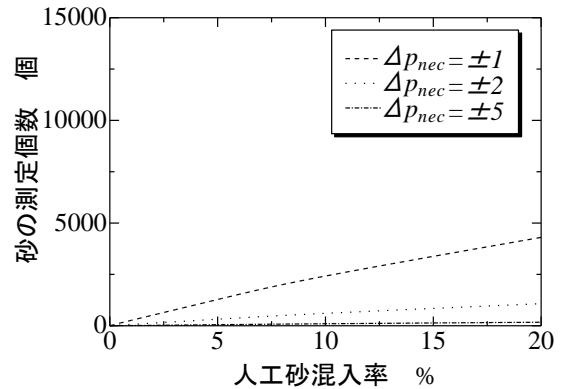


図 1 信頼係数 : 90%における人工砂混入率と砂の測定個数の関係

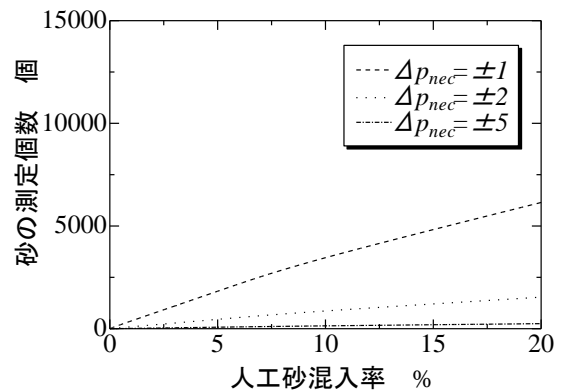


図 2 信頼係数 : 95%における人工砂混入率と砂の測定個数の関係

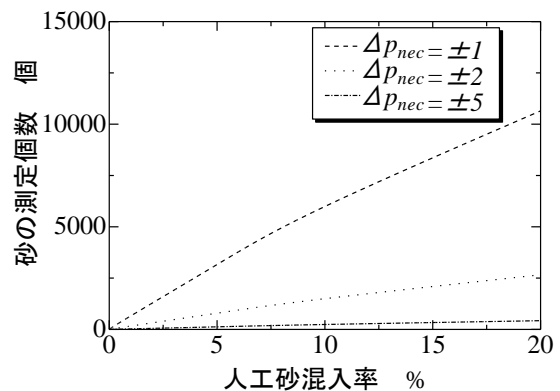


図 3 信頼係数 : 99%における人工砂混入率と砂の測定個数の関係

ントにおける人工砂混入率と砂の測定個数の関係を示す. なお、信頼係数  $\beta : 90, 95, 99 \%$  に対する  $z_{1/2+\beta/2}$  は 1.64, 1.96, 2.58 である. 図 1~3 から、必要な測定精度 (信頼係数及び目標精度) を満たす砂の測定個数を知ることができる. また、

図 1～3 から、信頼係数  $\beta$  が高く、人工砂混入率  $p$  が高く、目標精度  $\Delta p_{nec}$  が高い (値が小さい) ほど、必要測定精度を満たす砂の測定個数  $n_{nec}$  は多くなることがわかる。ただし、人工砂混入率  $p$  が高い場合、目標精度  $\Delta p_{nec}$  を低く (値を大きく) することは可能である。

砂の形状から再生砂中の人工砂混入率を調べた研究<sup>7)</sup>において、人工砂混入率  $p$  は約 10% であったことから、人工砂混入率  $p$  が 10% 程度の再生砂を測定する場合の測定精度とその精度を満たす砂の測定個数を検討する。人工砂混入率  $p$  : 10% の時、目標精度  $\Delta p_{nec}$  が  $\pm 1, 2, 5$  ポイントとすると、人工砂混入率  $p$  の真値は、それぞれ 9~11%, 8~12%, 5~15% の範囲内にあることになる。更に信頼係数を、一般的によく使われる 95% とすると、目標精度  $\Delta p_{nec}$  が  $\pm 1, 2, 5$  ポイントの範囲になる砂の必要測定個数は、それぞれ約 3,500, 900, 140 個となる。目標精度  $\Delta p_{nec} : \pm 5$  ポイントでは、砂の測定個数は非常に少ないが (約 140 個)、真値の範囲が広すぎる。また、目標精度  $\Delta p_{nec}$  が  $\pm 1, 2$  ポイントを比較すると、真値の範囲は若干広がるが必要測定個数が大幅に少ない  $\Delta p_{nec} : \pm 2$  ポイントが最も良い条件であると考えられる。

以上の結果から、人工砂混入率  $p$  : 10% 程度では、信頼係数 : 95%, 目標精度  $\Delta p_{nec} : \pm 2$  ポイントを満たすために、約 900 個以上の砂を測定する必要がある。

### 3.2 混合砂の mass% と 個数% の検量線

図 4 に、人工砂混入率の測定例として、a) Al のマッピング像と b) Si のマッピング像を示す。図 4 の a), b) のマッピング像から、容易にムライト系人工砂と高純度けい砂の判別が可能であることがわかる。混合砂の人工砂混入率  $p$  の mass% と 個数% の検量線の作成では、図 4 と同様な画像を複数取得、計測し、混合砂中の人工砂混入率  $p$  (個数%) を求めた。

図 5 に、混合砂の人工砂混入率  $p$  の mass% と 個数% の検量線を示す。図 5 から、混合砂の人工砂混入率  $p$  の mass% と 個数% は、非常に相関が高く (相関係数  $r=0.99$ )、式(10)で表されることがわかる。

$$p_{\text{個数}\%} = 1.21 \times p_{\text{mass}\%} \quad (10)$$

ムライト系人工砂と高純度けい砂の真比重は、それぞれ 3.0, 2.65g/cm<sup>3</sup> である<sup>10)</sup>。ムライト系人

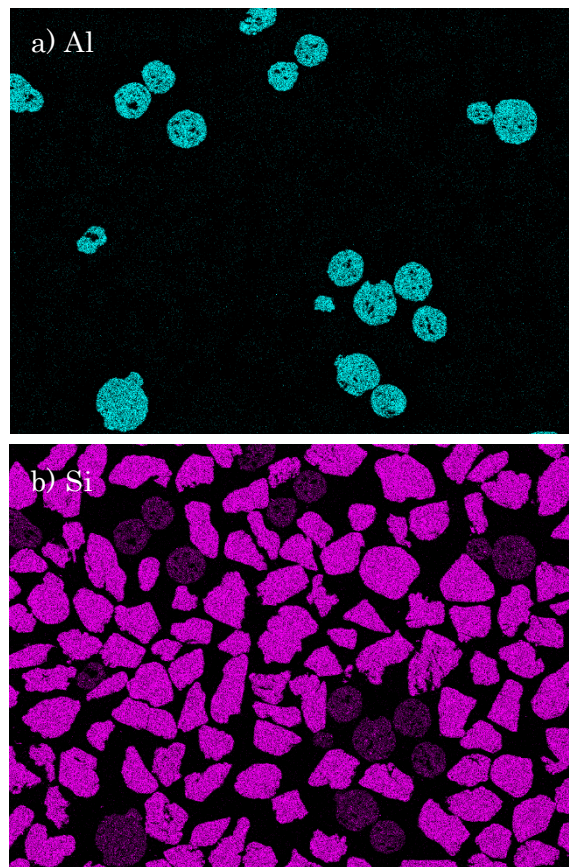


図 4 人工砂混入率の測定例 (Al と Si のマッピング像)

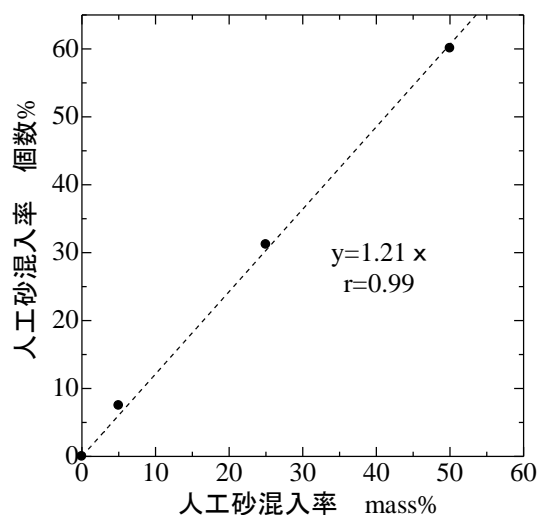


図 5 混合砂の人工砂混入率の mass% と 個数% の検量線

工砂と高純度けい砂の真比重の比は 1.13 で、式 (10) の傾き 1.21 とわずかに異なる。これは、ムライト系人工砂 (AFS63) と高純度けい砂 (AFS62) の粒度分布の違いによるものと考えられる。

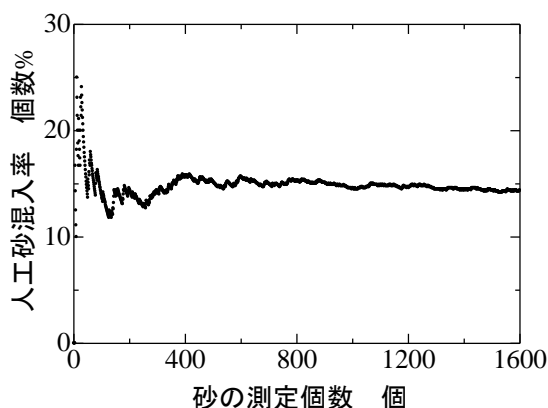


図 6 混合砂（ムライト系人工砂：11.1 mass%）の人工砂混入率を 1,600 個の砂について測定した際の砂 1 個毎の人工砂混入率

### 3.3 混合砂の測定個数と人工砂混入率の精度

図 6 に、混合砂（ムライト系人工砂：11.1 mass%）中の人工砂混入率を、1,600 個の砂について測定した際の、砂 1 個毎の人工砂混入率を示す（砂 1 個目は砂 1 個、砂 2 個目は砂 2 個の人工砂混入率）。なお、式(10)から求めた混合砂（ムライト系人工砂：11.1 mass%）中の人工砂混入率  $p$  は 13.5 個数%である。図 6 から、人工砂混入率は、砂の測定個数が少ないと上下に大きく変動するが、砂の測定個数が多くなるとともに上下の変動が小さくなる。検量線から求めた人工砂混入率  $p$  : 13.5 個数%を真値とし、人工砂混入率  $p$  : 13.5 個数%、信頼係数 : 95 %、目標精度  $\Delta p_{nec}$  :  $\pm 2$ 、 $\pm 5$  ポイントを満たす砂の測定個数は、図 2 から、それぞれ約 1,100 個、約 180 個である。図 5 において、砂の測定個数:1,100 個の人工砂混入率  $p$  は約 15.0 個数%、180 個の人工砂混入率  $p$  は 14.4 個数%であり、これらの値は、検量線から求めた人工砂混入率  $p$  : 13.5 個数%の  $\pm 2$  ポイント、 $\pm 5$  ポイントの範囲に入っている。なお、砂の測定個数 180 個の方が 1,100 個より、真値に近いが、砂の測定個数が 400 個程度で  $\pm 2$  ポイントを超えており、砂の測定個数が少ないとばらつきも大きくなると考えられる。また、砂の測定個数:1,600 個の人工砂混入率  $p$  は、14.4 個数%で 13.5 個数%の  $\pm 2$  ポイントの範囲に入っている。

## 4. 結論

EDS のマッピング像から再生砂中の人工砂混入率を求める際の、砂の測定個数と混入率の測定精度（信頼係数、目標精度）について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 必要な測定精度（信頼係数、目標精度）を満たす砂の測定個数  $n_{nec}$  は、 $n_{nec} = z_{1/2+\beta/2}^2 p(1-p) / \Delta p_{nec}^2$  で表される。
- 2) 信頼係数  $\beta$  が高く、人工砂混入率  $p$  が高く、目標精度  $\Delta p_{nec}$  が高いほど、必要な測定精度を満たす砂の測定個数  $n_{nec}$  は多くなる。ただし、人工砂混入率  $p$  が高い場合、目標精度  $\Delta p_{nec}$  を低く（値を大きく）することは可能である。
- 3) 人工砂混入率  $p$  : 10 %で、信頼係数  $\beta$  : 95 %、目標精度  $\Delta p_{nec}$  :  $\pm 2$  ポイントを満たす砂の測定個数  $n_{nec}$  は約 900 個である。
- 4) 混合砂の人工砂混入率  $p$  の mass%と個数%の検量線は、式(10)で表される。ムライト系人工砂と高純度けい砂の真比重の比は 1.13 で、この式の傾き 1.21 とわずかに異なる。これは、ムライト系人工砂と高純度けい砂の粒度分布の違いによるものと考えられる。
- 5) 砂の測定個数が少ないと、人工砂混入率  $p$  は上下に大きく変動するが、砂の測定個数が多くなるとともに、その変動は小さくなる。検量線から求めた人工砂混入率  $p$  を真値とすると、必要な測定精度（信頼係数  $\beta$ 、目標精度  $\Delta p_{nec}$ ）を満たす砂の測定個数  $n_{nec}$  以上であれば、必要な測定精度を満たす。

## 参考文献

- 1) 黒川豊ほか：“3. 鋳鉄の鋳造要素技術概論 中子”。鋳造工学, 89, p524-530(2017)
- 2) 富永恭爾：“熱硬化、ガス硬化鋳型”。鋳型の生産技術, 素形材センター, p245-260(2002)
- 3) 橋本邦弘：“生型造形技術の課題と動向”。素形材技術セミナー「鋳物砂の現状とこれから」テキスト, p45-50(2018)
- 4) 枝根和也ほか：“ノルム法補正 X 線回折シリカプログラムによるオーリックス定量”。鋳造工学, 86, p136-141(2014)
- 5) 枝根和也ほか：“X 線回折シリカプログラム法へのノルム計算適用”。鋳造工学講演概要集, 160, p83(2012)

- 6) 上林仁司ほか：“オーリックス定量に関する新たな知見と管理技術”. 日本鑄造工学会第164回全国公演大会技術講習会「最新の砂型技術」テキスト, p11-20(2014)
- 7) 伊藤恭祐ほか：“画像処理による再生砂（天然砂・人工砂）の判別”. 三重県工業研究所研究報告, 44, p133-138(2020)
- 8) 青木圭子ほか：“固体混合の混合度とサンプリング”. 粉体工学会誌, 33, p410-413(1996)
- 9) 渡辺治夫：“2成分粒子の混合状態評価”. 粉体工学会誌, 23, 28-34(1986)
- 10) 日本鑄造協会 技術部会 人工砂委員会：“鑄鉄工場への人工砂導入のための指針と事例”. 日本鑄造協会 技術部会 人工砂委員会, p77(2012)
- (本研究は、産業廃棄物税を財源としています.)