

「粉末回折法による相組成分析」

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

○村上栄規・丸山晃輔・日比野寿・井田隆

【研究の目的】粉末X線回折による相組成分析は、天然鉱物や実用材料の評価など応用面で極めて重要であるが、相対誤差 10% 以内の正確さで組成を定量評価できる例は多くない。さらに定量分析値の信頼性あるいは誤差範囲を評価することも容易ではなく、この問題は粉末X線回折の方法論に残されている最も重要な課題である。混合粉末試料について観測される回折強度比は各相の吸収能と粒径の影響を受けて変化することが知られているが [1], 現時点では粒径分布を持つ現実の試料に吸収補正を施す場合にどのような代表径を用いるのが適切であるかも明らかになっていない。そこで本研究では、粒子サイズと吸収能の異なる原料粉末の混合物について、リートベルト解析によって見積もられる相組成がどのように変化するかについて実験的に調査した。

【試料】市販の LiF (#1), 沈降法により分級された α -quartz (#2, #3), 粉碎後網篩で分級した KCl (#4, #5) を原料粉末として用いた。軌道放射光粉末回折計 (KEK-PF BL-4B2) を用いて粒子統計評価測定を行い、結晶子径を算出した。この際に、SEM 画像分析の結果から値付けされた Si 粉末 (NIST SRM640c) を標準試料として較正を行った [2,3]。算出された有効粒径は原料粉末 #1-5 の順に 2.5, 7, 22, 16, 21 μm となった。これらの原料粉末から、質量分率が 1:1 になるように A(#1/#2), B(#1/#3), C(#2/#4), D(#3/#5) の混合物を調製した。

【測定と解析】実験室型粉末回折計 (CuK α 線; 1.54 \AA) と軌道放射光粉末回折計 (KEK-PF BL-4B2; 1.196 \AA) を用いて回折強度測定を行った。軌道放射光回折測定では 0.5 mm ϕ のガラスキャピラリに充填した試料を用いた。解析ソフトウェア RIETAN-FP [4] を用いてリートベルト解析を行った。

【結果】有効粒径数 μm の粉末から成る混合物 A については、定量分析値が仕込み組成に近い値となった。混合物 B, C, D については誤差範囲を超えた定量分析値のずれが確認され、粒子統計有効結晶子径を代表径として用いた吸収補正を適用しても解消されなかった。使用した軌道放射光は CuK α 線より短波長であり、吸収能の差の影響はやや受けにくくなるが、放射光データを用いたリートベルト解析の結果にむしろ相組成のずれが大きく現れる例も認められた。キャピラリ試料ではサンプリングによる組成比の変化の影響を強く受ける可能性があると考えられる。

[1] G. W. Brindley, *Philos. Mag.* **36**, 347–369 (1945)

[2] T. Ida, T. Goto & H. Hibino, *J. Appl. Cryst.* **42**, 597–606 (2009).

[3] T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **44**, 911–920 (2011).

[4] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130, 15-20 (2007).