

粉末 X 線回折法による多相混合物の定量相組成分析

(名古屋工業大学) ○村上栄規・丸山晃輔・日比野寿・井田隆

【緒言】

粉末 X 線回折法による多相混合物の定量相組成分析は、実用材料の原料となる鉱物の品位の評価、鉱物や非晶質を含むセメント系材料の評価などに利用される。しかし、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。その主な原因として、微小吸収効果により X 線吸収能が高く粗い粒子について観測される回折強度が低下することが挙げられる[1]。この場合、相対的な回折強度が相組成に比例しなくなり、事実上有効な補正法も知られていない。本研究では、粒子サイズと線吸収係数の値が異なる原料粉末の二相混合物を調製し、リートベルト解析から算出される質量分率がどのように変化するか実験的に調査した。

【方法】

市販の LiF、沈降法により分級した Quartz、粉碎後網篩で分級した KCl、市販の CeO₂ とそれに Li₂O を助剤として加え熱処理を施して粒成長させた粉末を原料粉末として用いた。これらの原料粉末から質量分率が 1:1 になるように、Quartz と LiF、Quartz と KCl、Quartz と CeO₂ の混合物を調製した。各原料粉末の 1.54 Å, 1.2 Å, 0.7 Å に対する線吸収係数を Table1 に示す。

平板試料ホルダに試料を充填して面内に連続回転させながら CuK α 線 (1.54 Å) を X 線源とした実験室型粉末回折測定およびキャピラリに試料を充填して軸の周りに回転させながら波長 0.7, 1.2 Å の X 線源を用いた軌道放射光粉末回折測定 (KEK-PF BL-4B2) を行った。

解析ソフトウェアの RIETAN-FP を用いて多相リートベルト解析を行った。

【結果と考察】

各混合物の実験室データと放射光データについて、リートベルト解析から算出される Quartz の質量分率を Table2 に示す。粒子サイズが数 μm の粉末から成る LiF の混合物について、定量分析値の相対的なずれが 5 % 以内となった。KCl および CeO₂ の混合物については、10 % を超える定量分析値の相対的なずれが確認された。その中でも、CeO₂ 混合物の Quartz 質量分率には、仕込み組成から 41 % の定量分析値のずれも認められた。CeO₂ の粒子サイズだけでなく、Quartz の粒子サイズによる影響も現れている。

Quartz 22 μm と LiF 2.5 μm の混合試料を例外として、放射光データは実験室データと比べて定量分析値が仕込み組成に近くなった。軌道放射光は CuK α 線より短波長であり、X 線吸収能の差に由来する微小吸収効果が軽減されたことによると考えられる。

【参考文献】

[1] G. W. Brindley, *Philos. Mag.* **36**, 3476369 (1945)

Table1 Linear absorption coefficients (cm^{-1})

	X-ray wavelengths 1.54 Å	X-ray wavelengths 1.20 Å	X-ray wavelengths 0.70 Å
Quartz	99	46	9
LiF	32	13	1
KCl	250	121	16
CeO ₂	2209	1171	269

Table2 Weight fraction of α -quartz from laboratory data and synchrotron data (%)

	X-ray wavelengths 1.54 Å	X-ray wavelengths 1.20 Å	X-ray wavelengths 0.70 Å
Quartz<3 μm _LiF2.5 μm	48.5(2)		
Quartz7 μm _LiF2.5 μm	47.4(2)	52.1(1)	
Quartz22 μm _LiF2.5 μm	52.3(3)	41.8(1)	
Quartz7 μm _KCl16 μm	55.1(3)	54.8(3)	
Quartz22 μm _KCl21 μm	68.6(2)	44.9(3)	
Quartz<3 μm _CeO ₂ <5 μm	63.4(3)		53.6(4)
Quartz22 μm _CeO ₂ <5 μm	78.4(2)		57.6(4)
Quartz<3 μm _CeO ₂ 6.5 μm	90.8(2)		70.2(5)
Quartz22 μm _CeO ₂ 6.5 μm	90.8(2)		70.1(8)