

全粉末パターンフィッティング法を用いたセラミックス材料の 定量分析とその精度に関する研究

林 茂雄*, 虎谷 秀穂**

Accuracy in the Quantitative Phase Analysis of Ceramic Materials Using the Whole-Powder-Pattern Fitting Methods

by Shigeo HAYASHI and Hideo TORAYA

A procedure for the quantitative phase analysis (QPA) using the whole-powder-pattern fitting methods was applied to ten-component mixtures of ceramic materials and natural products. Accuracy in the QPA using the whole-powder-pattern decomposition (WPPD) method and the Rietveld method was examined. Average deviations of the calculated weight fractions of respective phases using the WPPD method from those prepared by mixing were within 0.5 wt%, and they were smaller than those obtained by using the Rietveld refinement. Minor phases (~1 wt%) in ten-component samples were analyzed, and their weight fractions could be measured within the error of less than 0.1 wt% by using the WPPD method. Rapid QPA using the WPPD method was also tested. The amounts of reduced oxides in pottery bodies derived from the X-ray diffraction technique were in good agreement with results obtained by X-ray fluorescence analysis. The WPPD method does not require knowledge of crystal structure; it appears adequate for the QPA of natural products.

Key words: quantitative phase analysis, X-ray diffraction, whole-powder-pattern decomposition, Rietveld method, natural product

1. はじめに

材料科学の分野において、物質の多くは粉末あるいは薄膜や焼結体などの多結晶体であるので、それらの解析評価にはX線粉末回折法が適している。X線粉末回折法は試料についての制限が少なく、非破壊的に情報が得られることもあって、広い分野で利用されている。なかでも、セラミックス材料はそれらを構成する各相に同種の元素を含んでいる場合が多く、多形のように同一の元素にて構成されるものもある。それゆえ、結晶相（化合物）の情報が得られるX線粉末回折法はセラミックス材料の解析評価に特に有効であると言え

る。

セラミックスは、熱的、力学的、電氣的、光学的、および化学的などの広い範囲において優れた特性を備えた材料である。今後、セラミックス材料の研究開発を促進し、その応用範囲を拡大するためには、これら材料の解析評価と材料相互間における特性値の比較が正確に行われることが必要不可欠であると言える。また、セラミックス材料は世界的な流通経路を通じて利用される状況であり、それら材料の品質管理や材料特性の評価に関して世界的なレベルでの標準化を図る必要性も増大している。国際標準化機構（International Organization for Standardization (ISO)）では、製品規格や品質管理システムなどに関する国際規格の制定と普及を行っており、近年、日本において

* 窯業センター材料開発グループ

** 名古屋工業大学工学部

ISO9000シリーズの認証取得が製造業で必須条件となりつつある。

セラミックス材料のキャラクタリゼーションにおいて、X線粉末回折法の果たす役割は大きく、例えば結晶相の定性分析は一般に広く用いられており素材産業における製品開発や品質管理においても日常的に利用されている。一方、各結晶相の組成比を求める定量分析に関しては、蛍光X線分析による元素の定量分析に比較してその定量性を十分に発揮した解析がなされていない。これは前者に比較して後者の方が一般的に高い分析精度と分析の容易さがあるからと考えられる。しかし、多くのセラミックス材料において、それらの構成相は同じ種類の元素を含有していることが多く、特に多形は全く同じ元素から構成されているので、元素種の情報しか得られない蛍光X線分析では十分な解析評価を行うことは困難である。一方、X線粉末回折法は結晶相（化合物）の情報が得られるという優れた特徴があるが、3～5成分以上の混合物試料では回折線が重なって複雑なパターンを示すので、従来の個々の回折線の反射強度を用いる定量法の適用が困難であり、正確な定量結果を得られないという問題がある。しかし、現在では複雑な回折パターンを与える多成分系試料を正確に定量できる方法として回折パターン全体を解析に用いる定量法が提案されている。そこで、本研究では正確な定量が行える方法として、回折パターン全体を用いるwhole-powder-pattern-decomposition (WPPD) 法を応用した定量法とRietveld法を用いた定量法を取り上げ、複雑な回折図形を与える8～10成分系セラミックス材料に対して適用し、各定量法の分析精度の比較、微量成分の定量の可能性とその定量精度、およびWPPD法を応用した定量法の迅速化を検討した。次に、WPPD法を応用した定量法を天然原料に適用し、その有効性について検討を行った。

2. 実験と解析

2. 1 試料

2. 1. 1 8～10成分系セラミックス材料

表1に示した10種類の単成分試料を混合試料の作成に用いた。混合前にあらかじめレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて、これら試料の粒度を測定した。単成分試料に対する粒度測定の結果

を表1に示す。カルサイトを除いた各試料の粒径は粒度分布全体の約90%が10 μ m以下であった。この粒径寸法は、試料の詰め替えに伴う回折強度の再現性において、平均回折強度の標準偏差を3%以下に抑えるものである¹⁾。

これら10種類の単成分試料を所定の重量比で電子天秤を用いて秤量した後、めのう乳鉢を用いて均一になるように乾式にて混合を行い、6種の8～10成分系混合試料を調製した。以下において8成分、9成分、および10成分系試料をそれぞれS8、S9およびS10と呼ぶ。さらに10成分系試料

表1 8～10成分系セラミックス材料を調製するのに用いた単成分試料

Chemical Formula	Mineral name	Supplier	Particle size (median, μ m)
α -Al ₂ O ₃	Corundum	Taimei Chem. Ltd.	0.65
α -SiO ₂	Quartz	Wako Pure Chem. Ltd.	4.25
ZnO	Zincite	Wako Pure Chem. Ltd.	0.69
TiO ₂	Rutile	Wako Pure Chem. Ltd.	0.39
TiO ₂	Anatase	Wako Pure Chem. Ltd.	0.39
Y ₂ O ₃	Yttria	Wako Pure Chem. Ltd.	4.28
CeO ₂	Ceria	MERCK	0.49
Fe ₂ O ₃	Hematite	Wako Pure Chem. Ltd.	0.73
Fe ₃ O ₄	Magnetite	Wako Pure Chem. Ltd.	1.68
CaCO ₃	Calcite	Wako Pure Chem. Ltd.	10.40

の中で、任意の割合で調製した試料をS10A、各成分をすべて10wt%に調製したものをS10B、微量成分の定量について検討するために酸化亜鉛(ZnO)を1wt%に調製したものをS10C、および同じく α -アルミナ(α -Al₂O₃)を1wt%に調製したものをS10Dと呼ぶ。

2. 1. 2 天然原料

WPPD法による定量分析を評価するために2種類の試料を用いた。それらは、(1)各相の重量分率が既知である人工混合鉱物と(2)各相の重量分率が未知な天然原料の実例としての陶磁器用坯土である。(1)の人工混合鉱物は表2に示す単成分の天然鉱物から3～6成分を混合して調製した。(各相の重量比は表17から表20に示す。)以下において、3成分系試料をS3A、S3BおよびS3Cと、4成分、5成分および6成分系試料をそれぞれS4、S5およびS6と呼ぶ。(2)の陶磁器用坯土試料の鉱

物組成を表3に示す。レーザー回折式粒度分析測定装置を用いて、単成分天然鉱物試料と陶磁器用坏土試料の粒度分布を測定した。これらの粒度測定の結果（粒径の中央値）は表2と表3に示す。

表2 3～6成分系人工混合鉱物を調製するのに用いた単成分試料

Mineral name	Chemical formula	Sources, supplier	Particle size (median, μm)
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Malaysia	10.98
Orthoclase	KAlSi_3O_8	Japan	12.82
Quartz	SiO_2	Brazil	7.33
Sericite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	China	10.00
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	USA (KGa-1, Clay Miner. Soc.)	4.40
Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Korea	5.37

表3 WPPD法による定量分析に用いた陶磁器用坏土

Sample	Mineral composition	Particle size (median, μm)
Hasami porcelain stone	Orthoclase, Quartz, Sericite, Kaolinite	5.02
Gifu porcelain body	Albite, Orthoclase, Quartz, Sericite, Kaolinite	6.74
Yokkaichi semi-porcelain body	Albite, Orthoclase, Quartz, Sericite, Kaolinite, Pyrophyllite	5.61

陶磁器用坏土試料の化学組成は、蛍光X線分析装置(XRF)を用いてガラスビード法にて求めた。蛍光X線による化学分析の結果は、X線回折法にて求めた相組成との比較に用いた。

2.2 X線粉末回折強度測定

単成分試料および多成分系混合試料をそれぞれくぼみの深さ0.5mmのガラス製試料ホルダーに均一に充填して測定試料とした。X線粉末回折強度の測定には、グラフアイト湾曲結晶モノクロメーター付き(2kW)縦型ゴニオメーターを用いた。測定条件は以下のように設定した、ターゲット：Cu，管電圧・管電流：40kV・40mA，発散スリット：1°，散乱スリット：1°，受光スリット：0.3mm，モノクロメーター受光スリット：0.6mmとし，ステップスキャン法を用いて，測定範囲：15～80°(2 θ)，ステップ幅：0.02°，各ステップ毎の測定時間：4秒。なお，WPPD法を用いた定量分析の迅速化を検討するために，混合試料

S8，S9，およびS10Aにおいて各ステップ毎の測定時間を1秒としたデータも併せて測定した。

2.3 解析

WPPD法あるいはRietveld法を用いた定量においては，ともにパターン全体の計算回折図形を最小二乗法を用いて観測図形にフィッティングすることにより，スケール因子を精密化する。観測強度にはステップスキャン法を用いて測定したプロファイル強度データを用いる。N個の相からなる多成分系試料の場合，i番目のステップにおけるプロファイル強度 $Y(2\theta_i)$ は，次式によって計算される。

$$Y(2\theta_i) = B(2\theta_i) + \sum_{k=1}^N S_k \sum_j I_{jk} P(2\theta_i)_k \quad (1)$$

ここでは $B(2\theta_i)$ はバックグラウンド強度を表すバックグラウンド関数， S_k はおのおのの相のスケール因子， I_{jk} はk番目の相からのj番目の回折線の積分強度，そして， $P(2\theta_i)_{jk}$ はプロファイルの形を近似するプロファイル関数である。

WPPD法を用いた定量においては，単成分試料に対するスケール因子 S_k^{single} とその試料が混合試料中に存在する時のスケール因子 S_k の比 S_k/S_k^{single} が定量の基本式である積分強度の比 I_{jk}/I_{jk}^{single} に比例する²⁾ことを利用している。得られたスケール因子から第m相の重量分率 W_m は次式を用いて求めた³⁾。

$$W_m = \frac{S_m}{\mu_m^*} \frac{1}{\sum_{k=1}^N \frac{S_k}{\mu_k^*}} \quad (2)$$

ここで μ_k^* は各成分の質量吸収係数である。なお， μ_k^* を求めるには各相の化学組成³⁾が必要である。しかし，外部標準を用いた方法⁴⁾を用いれば化学組成を必要としないで μ_k^* を求めることができる。

Rietveld法による定量においては，式(1)のスケール因子が試料の被照射体積に比例することから，第m相の重量分率 W_m は次式を用いて求めた⁵⁾。

$$W_m = \frac{S_m Z_m M_m V_m}{\sum_{k=1}^N S_k Z_k M_k V_k} \quad (3)$$

ここで Z_k は単位胞中に含まれる化学式単位の個数， M_k は化学式単位における分子量，および V_k は単位胞体積である。なお， M_k を求めるために各相の組成が必要となる。

第 m 相の重量分率 W_m に対する標準偏差 $\sigma(W_m)$ の計算は、誤差伝播の一般式より求めた次式を用いて求める⁶⁾ことができ、WPPD法を用いた定量においては式(4)、そしてRietveld法による定量では式(5)をそれぞれ用いた。

$$\sigma(W_m)^y = W_m \left[\left\{ 1 - W_m \left(\frac{S_m}{S_m} \right)^2 + \sum_k^N \left\{ W_k \left(\frac{S_k}{S_k} \right)^2 \right\} \right\}^{1/2} \right] \quad (4)$$

$$\sigma(W_m)^r = W_m \left[\left\{ 1 - W_m \left(\frac{S_m}{S_m} \right)^2 + \sum_k^N \left\{ W_k \left(\frac{S_k}{S_k} \right)^2 \right\} + \left\{ 1 - W_m \left(\frac{V_m}{V_m} \right)^2 + \sum_k^N \left\{ W_k \left(\frac{V_k}{V_k} \right)^2 \right\} \right\}^{1/2} \right] \quad (5)$$

Rietveld法の場合、式(5)の単位胞体積の測定誤差に関する項は、スケール因子に関する項に比べて3桁以上小さい。よって、この項は無視することができ、式(5)はWPPD法の場合の式(4)と同じ形をもつ。一方、系統誤差 $\Delta(W_m)$ においても、前記と同様に単位胞体積の測定誤差に対する項は無視できる。よって、WPPD法でも、Rietveld法でも、 $\Delta(W_m)$ は以下の式を用いて求める⁶⁾ことができる。

$$\Delta(W_m) = W_m \left\{ 1 - W_m \left| \frac{S_m}{S_m} \right|^2 - \sum_k^N W_k \left| \frac{S_k}{S_k} \right|^2 \right\} \quad (6)$$

式(4)および式(6)から明らかなように誤差の大きさ $\sigma(W_m)$ および $\Delta(W_m)$ は W_m に比例している。それゆえ微量成分であっても、それに対する定量誤差はその存在量に比例して小さくなることが期待できる。

WPPD法のためのコンピュータープログラムWPPF (Ver. 3.00)⁷⁾およびRietveld法のためのコンピュータープログラムPFLS (Ver. 5.00)⁸⁾をそれぞれ用いて測定したX線粉末回折パターンの解析を行った。回折線プロファイルを近似するプロファイル関数としてスプリット型pseudo-Voigt関数⁹⁾を用いた。プロファイル関数の計算打ち切りに関しては、プロファイルの裾野部分における打ち切り強度を1000~10000counts以内にあるプロファイル強度の平均値の約0.4%以下とすれば、定量結果への影響を標準偏差の範囲内に抑えられることが今井らによって報告¹⁰⁾されている。そこで

本研究では打ち切り強度をプロファイル強度平均値の約0.1%とした。また、前出の報告¹⁰⁾において、バックグラウンド関数は解析範囲が高角側において80°以下ならば3~4次の多項式が適切であると報告されている。そこで8~10成分系セラミックス材料の定量では4次の多項式を用いた。一方、非晶質相の存在の可能性がある天然原料の定量では5次の多項式を用いた。

WPPD法による定量の第1段階として、混合試料作成に用いたすべての単成分試料に対してパターンフィッティングを行い全反射の積分強度を求めた。ここでバックグラウンド関数、ピーク位置の零点補正、格子定数、半値幅、半値幅に対する非対称性パラメーター、ピークの低角側と高角側の η および各反射の積分強度パラメーターの精密化を行った。この時スケール因子は前述のように1に固定した。第2段階では第1段階で単成分試料に対して精密化を行ったパラメーターを初期値として用いて、混合試料に対してフィッティングを行った。ここで全体のパラメーターであるバックグラウンド関数とピーク位置の零点補正、および各相の格子定数、半値幅とスケール因子の各パラメーターを精密化し、積分強度、およびプロファイルの形状に関するパラメーター（非対称性パラメーターおよび η パラメーター）は初期値に固定した。精密化されたスケール因子から、式(2)を用いて各成分の重量分率を得た。なお、各成分の質量吸収係数 μ^*_k は、構成元素の質量吸収係数および化学組成から求めた。質量吸収係数の値はInternational Tables for Crystallography Vol.C¹¹⁾より引用した。

Rietveld法を用いた混合試料の解析では各相の構造の精密化と定量を同時に行うことが可能であるが、8~10成分のような多成分試料においては、十分な精度を得るという意味では実際上不可能である。このような場合には構造パラメーター（原子座標と温度因子）として文献値を精密化しないでそのまま用いるか、あるいは各単成分ごとに精密化する方法が考えられる。本研究においては後者を採用した。まず各単成分試料に対して構造パラメーターを精密化した後、求めた構造パラメーターを用いて混合試料に対するフィッティングを行った。ここではバックグラウンド関数、零点補正、および各相の格子定数、半値幅、半値幅に対

する非対称性パラメーター、ピークの低角側と高角側に対する η パラメーター、およびスケール因子の精密化を行った。全体の温度因子を各相で独立に精密化を行った場合、スケール因子と温度因子の間に強いパラメーター相関があることが示された。そこで、各相に対する全体の温度因子が同一であるという拘束条件を課して精密化を行った。精密化されたスケール因子の値から式(3)を用いて重量分率を得た。

3. 結果と考察

3. 1 8~10成分系セラミックス材料

3. 1. 1 単成分試料

単成分試料の回折データ (2θ 範囲は $15\sim 80^\circ$) を WPPD法と Rietveld法にて解析を行った時の信頼度因子 (R_p, R_{wp})¹²⁾ を表4に示す。これらの信頼度因子は、解析精度の目安として用いられるものであり、WPPD法と Rietveld法において、同じ式(1)のフィッティング関数を用いていることから、観測強度と計算強度のフィッティングの具合を比べるのに用いることができる。

Rietveld法に比べてWPPD法の信頼度因子の値は最大で3.5%小さく、観測強度と計算強度の差のプロットにおいてもWPPD法の方がより残差の少ないフィッティング結果が得られた。Rietveld法では積分強度が結晶構造パラメーターの関数と

表4 WPPD法とRietveld法による単成分試料の解析における信頼度因子

Component	WPPD method		Rietveld method	
	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)
Corundum	5.15	7.94	5.74	8.37
Quartz	5.54	9.09	6.94	12.62
Zincite	4.51	7.32	7.54	9.79
			4.52*	7.33*
Rutile	5.81	9.84	7.13	11.06
			4.52*	10.56*
Anatase	5.66	9.32	6.15	9.69
Yttria	3.80	6.09	3.88	6.14
Ceria	5.21	8.89	5.31	8.98
Hematite	5.77	9.47	6.06	9.68
Magnetite	6.67	9.99	6.67	10.30
Calcite	6.00	9.26	10.84	13.81
			7.61*	10.96*

*: with preferred orientation correction

なっており、それらの変化が構造パラメーターによって拘束を受けている。一方、WPPD法ではそれらが独立なパラメーターとして最適化されている。そのために自由度の大きいWPPD法がよりフィッティングの良い結果を与えているものと考えられる。

3. 1. 2 混合試料の定量

WPPD法と Rietveld法を用いて8~10成分系混合試料を定量した結果を表5から表8に示す。この時の解析 2θ 範囲は $15\sim 80^\circ$ である。ここで、表中の W_k^{known} , W_k^{found} , $\sigma(W_k)$, ΔW_k , $\sigma(W)_{av}$, および ΔW_{av} は、それぞれ実際の重量分率、解析にて求めた重量分率、式(4)および式(5)で求めた重量分率に対する標準偏差、 $\Delta W_k = W_k^{found} - W_k^{known}$, $\sigma(W_k)$ の平均値、および定量誤差の絶対値の平均値を示す。以下において定量誤差の絶対値 $|\Delta W_k|$ を定量の正確さを表す指標として用いる。

表5 8成分系混合試料 (S8) の重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Quartz	5.00	5.65	0.10	0.65	6.20	0.11	1.20
Zincite	5.00	4.92	0.04	-0.08	4.92	0.06	-0.08
Rutile	10.00	10.08	0.10	0.08	10.93	0.13	0.93
Anatase	10.00	10.86	0.09	0.86	11.62	0.11	1.62
Yttria	5.00	5.39	0.06	0.39	5.23	0.08	0.23
Ceria	20.00	19.81	0.07	-0.19	19.41	0.10	-0.59
Hematite	25.00	23.85	0.15	-1.15	23.60	0.15	-1.40
Magnetite	20.00	19.45	0.09	-0.55	18.08	0.13	-1.92
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}				0.09	0.49	0.11	1.00
R_{wp} (%)					8.71		8.29

表6 9成分系混合試料 (S9) の重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	12.00	11.24	0.15	-0.16	12.78	0.20	0.58
Quartz	4.00	4.36	0.05	0.36	4.65	0.08	0.71
Zincite	4.00	4.09	0.04	0.09	4.02	0.06	0.02
Rutile	10.00	9.83	0.08	-0.17	10.66	0.11	0.66
Anatase	10.00	10.58	0.08	0.58	11.29	0.11	1.29
Yttria	4.00	4.30	0.04	0.30	4.19	0.06	0.19
Ceria	20.00	19.74	0.06	-0.26	18.88	0.10	-1.12
Hematite	20.00	19.09	0.08	-0.91	18.59	0.13	-1.41
Magnetite	16.00	16.17	0.08	0.17	14.93	0.13	-1.07
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}				0.07	0.33	0.11	0.80
R_{wp} (%)					7.98		7.87

表7 10成分系混合試料 (S10A) の重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	12.00	11.33	0.17	-0.69	11.97	0.29	-0.03
Quartz	4.00	3.98	0.08	-0.02	4.11	0.11	0.11
Zincite	4.00	3.82	0.06	-0.18	3.52	0.08	-0.48
Rutile	10.00	9.23	0.10	-0.77	10.13	0.15	0.13
Anatase	10.00	9.74	0.09	-0.26	10.49	0.14	0.49
Yttria	4.00	4.05	0.06	0.05	4.10	0.11	0.10
Ceria	12.00	11.31	0.06	-0.69	11.14	0.10	-0.86
Hematite	20.00	18.38	0.13	-1.62	17.87	0.17	-2.13
Magnetite	16.00	15.44	0.13	-0.56	14.48	0.16	-1.52
Calcite	8.00	12.74	0.15	4.74	12.19	0.29	4.19
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.10	0.96		0.16	1.00
$R_{wp}(\%)$				12.21			10.87

表8 10成分系混合試料 (S10B) の重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	10.00	8.80	0.14	-1.20	9.86	0.24	-0.14
Quartz	10.00	10.45	0.10	0.45	10.87	0.13	0.87
Zincite	10.00	9.80	0.08	-0.20	9.29	0.10	-0.71
Rutile	10.00	9.29	0.09	-0.71	10.31	0.13	0.31
Anatase	10.00	10.11	0.09	0.11	10.53	0.13	0.53
Yttria	10.00	10.40	0.07	0.40	10.33	0.10	0.33
Ceria	10.00	9.36	0.05	-0.64	9.18	0.08	-0.82
Hematite	10.00	9.16	0.11	-0.84	9.11	0.13	-0.89
Magnetite	10.00	9.56	0.10	-0.44	8.54	0.13	-1.46
Calcite	10.00	13.06	0.13	3.06	12.00	0.24	2.00
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.10	0.81		0.14	0.81
$R_{wp}(\%)$				9.59			9.92

WPPD法とRietveld法を用いて得られた8, 9成分系(試料S8, S9)に対する $|\Delta W_k|$ の平均値(ΔW_{av})は、それぞれ0.5%および1.0%以下となり、WPPD法がより精度の高い結果を与えた。両方法を用いて得られた定量値の標準偏差を比較すると、WPPD法で得られた方がより小さい標準偏差を与えた。10成分系(試料S10AとS10B)では、試料の配向により、カルサイト(CaCO₃)の104反射($2\theta=29.4^\circ$)の回折強度が非常に強くなっている。このことが原因で、信頼度因子(R_{wp})の値は両試料とも10%程度となり、8, 9成分系試料と比較して両試料は残差の大きいフィッティング結果を与えた。なお、 ΔW_{av} の値は両者とも1%程度

であった。

3. 1. 3 選択配向と解析2θ範囲

配向性を持つ試料を他の試料と混合すると、配向の度合いが変化すると考えられる。それゆえ、その試料が単成分として存在する場合と混合試料中に存在する場合とでは、その試料からの各反射の積分強度比が配向度の変化によって異なると考えられる。WPPD法は重なった反射を個々のブラック反射成分に単に分解する方法であるので、単成分試料のフィッティングで求めた各反射の積分強度を用いて配向試料を含む混合試料の定量を行うと、定量結果が混合に伴う配向の変化の影響を受けると考えられる。しかし、パターン全体のデータを用いるので、配向に伴うある程度の強度変化は相殺されうるとも考えられる。そこで、特にカルサイトを含む試料において、配向による影響が大きい最強回折線の104反射を解析範囲から除外するため、解析2θ範囲を30.8~80°として定量を行った。解析2θ範囲を変更した10成分系試料の定量結果を表9および表10に示す。また、WPPD法およびRietveld法によるフィッティング結果の一例(試料S10B)を図1に示す。Rietveld法では解析2θ範囲を変更しても ΔW_{av} の値が変更前と同様に1%程度であり、定量精度の向上が見られなかった。一方、WPPD法の場合は ΔW_{av} の値を0.3%以下に下げることができた。さらに、表9と表10の R_{wp} 値および図1の結果は、Rietveld法に比べてWPPD法がより残差の少ないフィッ

表9 解析2θ範囲が30.8~80°時の10成分系混合試料 (S10A) の重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	12.00	12.71	0.14	0.71	12.83	0.29	0.83
Quartz	4.00	3.86	0.13	-0.14	4.94	0.43	0.94
Zincite	4.00	4.07	0.07	0.07	3.80	0.11	-0.20
Rutile	10.00	9.77	0.12	-0.23	10.77	0.29	0.77
Anatase	10.00	10.40	0.11	0.40	12.59	0.29	2.59
Yttria	4.00	4.05	0.06	0.05	3.95	0.15	-0.05
Ceria	12.00	11.64	0.07	-0.36	11.14	0.16	-0.86
Hematite	20.00	19.43	0.14	-0.57	18.25	0.21	-1.75
Magnetite	16.00	16.19	0.14	0.19	14.16	0.29	-1.84
Calcite	8.00	7.88	0.20	-0.12	7.57	0.42	-0.43
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.12	0.28		0.26	1.03
$R_{wp}(\%)$				8.25			11.35

表10 解析 2θ 範囲が $30.8\sim 80^\circ$ 時の10成分系混合試料 (S10B) の重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	10.00	9.85	0.11	-0.15	10.08	0.34	0.08
Quartz	10.00	10.37	0.13	0.37	12.25	0.44	2.25
Zincite	10.00	10.26	0.06	0.26	9.33	0.14	-0.67
Rutile	10.00	9.84	0.10	-0.16	10.92	0.34	0.92
Anatase	10.00	10.51	0.09	0.51	12.74	0.24	2.74
Yttria	10.00	10.33	0.07	0.33	9.63	0.14	-0.37
Ceria	10.00	9.87	0.05	-0.13	9.19	0.14	-0.81
Hematite	10.00	9.59	0.06	-0.41	8.69	0.14	-1.31
Magnetite	10.00	10.04	0.06	0.04	8.53	0.24	-1.47
Calcite	10.00	9.34	0.16	-0.66	8.64	0.34	-1.36
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.09	0.30		0.25	1.20
$R_{wp}(\%)$				6.72			11.12

ティング結果を与えていることを示している。WPPD法を用いた時の定量精度の向上は、解析 2θ 範囲を $30.8\sim 80^\circ$ とし、強い回折線の影響を除去することで、混合に伴う配向の変化の影響が軽減されたためであると考えられる。

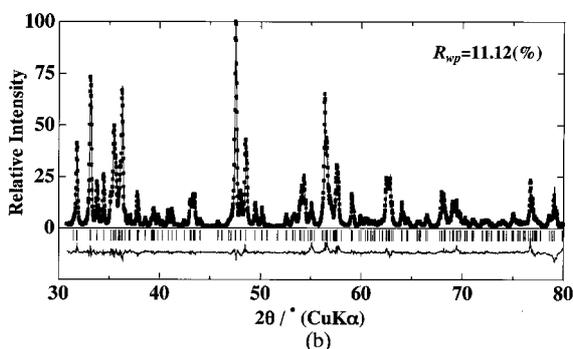
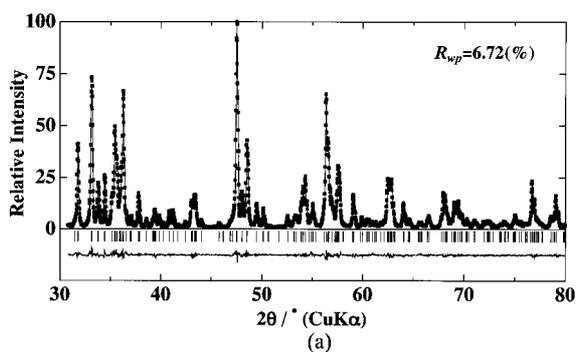


図1 (a) WPPD法と (b) Rietveld法による混合物試料S10Bのパターンフィッティング結果(黒四角は観測プロファイル強度を、実線は計算強度を示している。図の下部の実線は観測値と計算値の差を、短い垂直線は Bragg反射位置をそれぞれ示す。)

これは、配向性の強いカルサイトの入った試料において定量精度の向上が顕著に現れていることから裏付けられる。

単成分試料に対するRietveld解析において選択配向補正を行った場合、酸化亜鉛、ルチルおよびカルサイトに対して信頼度因子の向上が示された。そこで、混合試料についてRietveld法を用いて解析する時に、それら3成分すべて、あるいは最も配向の強いカルサイトのみについて選択配向補正を行った。その結果、補正を行った成分に対する $|\Delta W_k|$ が数%以上となり、精度が低下した。例えば石英と配向性が強い白雲母¹³⁾、あるいは石英とモンモリロナイト¹⁴⁾のような2成分系試料において、選択配向補正を行うことで1~6%程度の誤差にて定量が可能であるという報告がなされている。これらの例のように相の数が少ない場合は選択配向補正を行うことで定量誤差を小さくすることが可能である。しかし、10成分存在する多成分系試料においては、選択配向補正のパラメータとスケール因子との相関の影響が大きくなり、正しいスケール因子が求まらなかった。Rietveld法の場合、多成分系試料において配向補正が十分機能しないことが、定量誤差を大きくした原因であると考えられる。

3. 1. 4 微量成分の定量

微量成分を含む10成分系混合試料 (S10CとS10D) の定量結果を表11および表12に示す。これらの解析では、前記の理由から解析 2θ 範囲を $30.8\sim 80^\circ$ とした。WPPD法によるフィッティング

表11 10成分系混合試料 (S10C) 重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	11.00	11.54	0.16	0.54	11.17	0.47	0.17
Quartz	4.00	3.88	0.14	-0.12	5.11	0.49	1.11
Zincite	1.00	0.98	0.04	-0.02	1.12	0.10	0.12
Rutile	10.00	9.70	0.12	-0.30	10.34	0.46	0.34
Anatase	8.00	8.55	0.11	0.55	10.79	0.25	2.79
Yttria	5.00	5.22	0.07	0.22	5.04	0.17	0.04
Ceria	20.00	19.96	0.09	-0.04	18.89	0.28	-1.11
Hematite	20.00	19.71	0.10	-0.29	18.43	0.29	-1.57
Magnetite	16.00	15.50	0.09	-0.50	13.57	0.27	-2.43
Calcite	5.00	4.97	0.18	-0.03	5.55	0.48	0.55
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.11	0.28		0.33	1.02
$R_{wp}(\%)$				8.25			12.40

表12 10成分系混合試料 (S10D) 重量分率

Component	W_k^{known}	WPPD method			Rietveld method		
		W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	1.00	0.94	0.12	-0.06	0.26	0.26	-0.74
Quartz	6.00	6.02	0.14	0.02	7.59	0.46	1.59
Zincite	6.00	6.16	0.07	0.16	5.76	0.13	-0.24
Rutile	10.00	9.98	0.12	-0.02	10.87	0.45	0.87
Anatase	10.00	10.26	0.11	0.26	12.87	0.25	2.87
Yttria	6.00	6.14	0.07	0.14	5.69	0.17	-0.31
Ceria	20.00	20.13	0.09	0.13	18.72	0.26	-1.28
Hematite	20.00	19.54	0.10	-0.46	17.94	0.27	-2.06
Magnetite	15.00	15.14	0.09	0.14	13.36	0.25	-1.64
Calcite	6.00	5.70	0.19	-0.30	6.94	0.47	0.94
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.11	0.17		0.30	1.25
$R_{wp}(\%)$				7.57			12.22

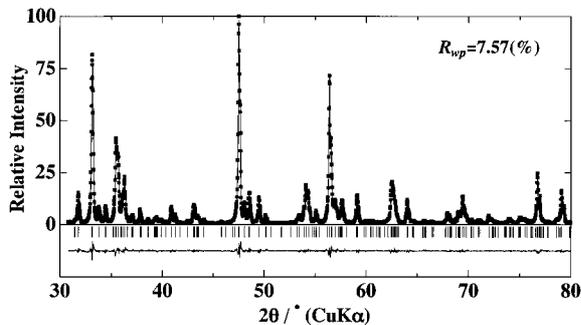


図2 微量成分を含む10成分系混合試料 (S10D) のWPPD法によるパターンフィッティング結果

結果の一例 (S10D) を図2に示す。

酸化亜鉛 1 wt% を含む混合試料 (S10C) では、酸化亜鉛の ΔW_k が WPPD 法では -0.02%，一方 Rietveld 法では 0.12% となった。また、10 種類の単成分試料の中で、比較的最強回折線強度が弱い α -アルミナ 1 wt% を含む混合試料 (S10D) において、 α -アルミナの ΔW_k が WPPD 法で -0.06%，Rietveld 法で -0.74% となった。いずれの場合も WPPD 法では微量成分の $|\Delta W_k|$ が 0.1% 以下 (相対誤差 10% 以下) という高い精度での定量が行えた。

3. 1. 5 WPPD法を応用した定量法の分析精度

表5から表10に示したように、試料S8, S9, S10A, およびS10Bにおける各成分の定量値 (W_k^{found}) に対する標準偏差 ($\sigma(W_m)$) の平均値 $\sigma(W)_{av}$ は、Rietveld法よりWPPD法の方が小

さく、WPPD法を用いた定量法の方がより高い精度の定量結果が期待できることを示している。

また、微量成分を含む10成分系試料 (S10CとS10D) において、表11と表12に示したように試料S10Cにおいては酸化亜鉛の $\sigma(W_m)$ がWPPD法では0.04%，一方 Rietveld法では0.10%，同様に試料S10Dにおいては α -アルミナの $\sigma(W_m)$ がWPPD法では0.12%，一方Rietveld法では0.26%となった。本研究においては、10成分中の 1 wt% 程度の微量成分を定量する場合、WPPD法では約 0.1% 程度、Rietveld法では約 0.3% 程度の偶然誤差が見積もられることがわかる。実際にWPPD法を用いた定量において試料S10CとS10Dでは ΔW_{av} が約 1% 程度という誤差で定量が可能であった。一方、Rietveld法では試料S10Cでの酸化亜鉛の ΔW_k が 0.12% となり、 $\sigma(W_m)$ で見積もられた誤差程度であったが、試料S10Dでの α -アルミナの ΔW_k は -0.74% となり $\sigma(W_m)$ の 3 倍程度となった。これは、Rietveld法の定量式である式(3)のスケール因子に影響を及ぼす各反射の積分強度が構造パラメーターに拘束されているのに対して、WPPD法では式(2)のスケール因子を求めるのに単成分試料を解析した観測パターンを用いていることから微量成分の弱いピークでもより正確なパターンフィッティングが可能であることが理由と考えられる。

8~10成分系混合試料 (S8, S9, S10A, S10C, およびS10D) において、表5, 表6, 表9, 表11, および表12に示したWPPD法による定量結果より、5 wt% 程度含まれている酸化亜鉛やイットリアの $|\Delta W_k|$ は、0.1~0.3% であるのに対して、20wt% 含まれているヘマタイトの $|\Delta W_k|$ は 0.5~1.2% であった。ヘマタイトの精度に比べ、酸化亜鉛やイットリアが数% 程度の含有量でも精度がよいのは、式(4)と式(6)で示したように誤差の大きさ $\sigma(W_m)$ および $\Delta(W_m)$ は、その存在量 W_m に比例するためである。

3. 1. 6 定量の迅速化

WPPD法を応用した定量分析においては、単成分試料の粉末パターンをWPPD法にて一度解析し、各反射の積分強度を求めておけば、混合試料の定量をルーティンに行うことが可能である。WPPD法を応用した定量法の実用性を高めるためには強度測定に要する時間の短縮が重要な要素

である。時間短縮に伴う定量精度は計数統計の主因となる回折強度に依存するので、どの程度回折強度が得られれば定量の精度が保てるのかを調べた。

試料S8, S9, およびS10Aを解析に用いた。ステップスキャン法を用いた測定における各ステップ毎の測定時間を4秒から1秒に短縮した結果、解析 2θ 範囲での最大回折強度は試料S8およびS9では約1200countsから3000countsへ、試料S10Aでは約4800countsから1200countsへと減少した。試料S8およびS9ではWPPD法による解析 2θ 範囲を $15\sim 80^\circ$ 、試料S10Aでは $30.8\sim 80^\circ$ とした。測定時間を短縮した時のこれら混合試料の定量結果を表13から表15に示す。

表13 各ステップの測定時間が1秒の時の8成分系混合試料 (S8) の重量分率

Component	W_k^{known}	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Quartz	5.00	5.48	0.13	0.48
Zincite	5.00	4.85	0.09	-0.15
Rutile	10.00	9.72	0.12	-0.28
Anatase	10.00	10.08	0.12	0.08
Yttria	5.00	5.39	0.08	0.39
Ceria	20.00	19.59	0.10	-0.41
Hematite	25.00	24.36	0.18	-0.64
Magnetite	20.00	20.53	0.18	0.53
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.13	0.37
$R_{wp}(\%)$				13.43

表14 各ステップの測定時間が1秒の時の9成分系混合試料 (S9) の重量分率

Component	W_k^{known}	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	12.00	11.75	0.21	-0.25
Quartz	4.00	4.50	0.12	0.50
Zincite	4.00	4.02	0.08	0.02
Rutile	10.00	10.08	0.16	0.08
Anatase	10.00	10.37	0.11	0.37
Yttria	4.00	4.26	0.07	0.26
Ceria	20.00	19.72	0.11	-0.28
Hematite	20.00	19.12	0.18	-0.88
Magnetite	16.00	16.19	0.17	0.19
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.13	0.31
$R_{wp}(\%)$				13.15

表15 各ステップの測定時間が1秒の時の10成分系混合試料 (S10A) の重量分率

Component	W_k^{known}	W_k^{found}	$\sigma(W_k)$	ΔW_k
Corundum	12.00	11.98	0.19	-0.02
Quartz	4.00	5.39	0.33	1.39
Zincite	4.00	3.98	0.08	-0.02
Rutile	10.00	9.58	0.19	-0.42
Anatase	10.00	10.66	0.19	0.66
Yttria	4.00	4.37	0.12	0.37
Ceria	12.00	11.53	0.11	-0.47
Hematite	20.00	19.24	0.21	-0.76
Magnetite	16.00	15.77	0.20	-0.23
Calcite	8.00	7.49	0.32	-0.51
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.19	0.49
$R_{wp}(\%)$				13.81

表5, 表6, および表9に示した定量結果などとの比較における R_{wp} 値の4.8~5.6%の増大は、測定時間の短縮に伴って回折データの計数統計が低下したのが原因である。また、それによってスケール因子の標準偏差が大きくなったため、各成分の定量値の標準偏差もすべて増大した。また、各成分のスケール因子に対するその標準偏差の比($\sigma(S_k)/S_k$)の平均値は、試料S8では0.009から0.013へ、試料S9では0.008から0.015へ、および試料S10Aでは0.015から0.024へと増加し、約1.4~1.9倍に増大した。しかし、 ΔW_{av} の値には大きな変化はなく、定量の正確さに関して著しい低下は見られなかった。Rietveld法を用いた窒化ケイ素の定量の場合、正確な定量結果を得るためには、回折データの測定においてピーク強度が平均で500counts程度、最大回折強度では1000counts程度必要である¹⁰⁾ことが今井らによって報告されている。本研究においては、試料S10Aが最も低い最大回折強度である約1200countsを示した。これらのことから定量を行う混合試料の回折データを測定する時間は、解析 2θ 範囲における最大回折強度が1000counts程度得られる計測時間まで短縮可能であると考えられる。本研究においては、ステップスキャン法を用いた回折データの測定における各ステップ毎の測定時間は4秒から1秒まで短縮することが可能であった。さらに、入射X線強度を増大させれば、回折データの測定時間をより短縮することが可能である。封入管式と比較して5~10倍程度の入射強度が得られる回転対陰極型

X線発生装置を用いれば、各ステップ毎の測定時間をさらに0.2~0.1秒まで短縮できることが期待できる。

このようにWPPD法を応用した定量法は、測定時間の短縮によって日常的な品質管理などの工業的なルーティンワークとしても有効であると考えられる。

3. 2 天然原料

3. 2. 1 人工混合鉱物

(1) 3成分系試料

すべての混合試料と陶磁器用坯土試料のX線回折データをWPPD法にて解析を行ったときの信頼度因子 (R_p, R_{wp})¹²⁾ を表16に示す。試料S3A, S3BおよびS3Cについて、最小二乗法にてフィッティングする解析 2θ 範囲を $10\sim 79.5^\circ$ として定量を行った結果を表17(a)に示す。各相の重量分率 W_m の標準偏差 $\sigma(W_m)$ は0.1%以下であった。一方、定量誤差 ΔW_m は試料S3Aのカリ長石(orthoclase)で4.2%まで増加した。曹長石(albite)とカリ長石には $\{010\}$ と $\{001\}$ に沿った劈開面が存在する¹⁵⁾ことが知られている。そしてこれらの鉱物を含んだ粉末試料のRietveld法による解析において、選択配向の影響が観測されている¹⁶⁾。本研究の試料における曹長石とカリ長石の002反射($2\theta=27.9^\circ$ と $2\theta=27.6^\circ$ にそれぞれ観測される)は、非常に強くなっている。さらに走査型電子顕微鏡による形態観察において、5~50

表16 WPPD法による天然原料試料の解析における信頼度因子

Sample	$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$
(a) 2θ -range= $10\sim 79.5^\circ$		
S3A	7.47	10.68
S3B	6.63	9.84
S3C	6.76	9.60
(b) 2θ -range= $33\sim 79.5^\circ$		
S3A	5.95	7.77
S3B	5.70	7.78
S3C	6.35	8.24
S4	5.85	7.79
S5	6.29	7.96
S6	6.07	7.77
Hasami porcelain stone	9.64	12.52
Gifu porcelain body	7.24	9.47
Yokkaichi semi-porcelain body	7.84	10.03

表17 3成分系人工混合鉱物(S3)の重量分率

S3A							
2θ -range used for the least-squares fitting							
(a) $10\sim 79.5^\circ$				(b) $33\sim 79.5^\circ$			
Component	W_m^{known}	W_m^{found}	$\sigma(W_m)$	ΔW_m	W_m^{found}	$\sigma(W_m)$	ΔW_m
Albite	20.00	21.09	0.11	1.09	21.48	0.20	1.48
Orthoclase	20.00	15.84	0.10	-4.16	19.06	0.16	-0.94
Quartz	60.00	63.08	0.13	3.08	59.46	0.19	-0.54
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.11	2.77		0.18	0.99
S3B							
Albite	15.00	14.98	0.09	-0.02	15.39	0.19	0.39
Orthoclase	15.00	12.56	0.09	-2.44	14.13	0.15	-0.87
Quartz	70.00	72.45	0.11	2.45	70.48	0.20	0.48
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.10	1.64		0.18	0.58
S3C							
Albite	5.00	5.36	0.06	0.36	5.10	0.18	0.10
Orthoclase	5.00	3.35	0.05	-1.65	3.90	0.12	-1.10
Quartz	90.00	91.28	0.08	1.28	91.00	0.21	1.00
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.06	1.10		0.17	0.74

μm の比較的大きな粒子の存在が明らかとなった。複数の相が存在する試料における選択配向の度合いは、比較的大きな粒子が存在すると特に変化しやすい。全粉末パターンフィッティング法を用いた定量分析は、パターン全体のデータを用いるので選択配向による影響を減少することができると思われる。また、強い強度を示す回折線はスケール因子の精密化に影響すると考えられる。これらのことから粒子統計と大きな選択配向の両方が定量誤差 ΔW_m を大きくした原因であると考えられる。

選択配向により強い強度を示す回折線の影響を減少するために、曹長石とカリ長石の強い強度の002反射と石英(quartz)の101反射を含む低角度領域($2\theta=10\sim 33^\circ$)のプロファイル強度データを全パターンフィッティングの解析範囲から除外した。3成分系(試料S3A, S3BおよびS3C)の定量結果を表17(b)に示す。解析 2θ 範囲が狭くなり観測データが減少したことにより $\sigma(W_m)$ は平均で0.1%から0.2%に増加した。しかしながら、 ΔW_m は表17(a)に比べて平均で60%減少した。

(2) 4~6成分系試料

WPPD法による4~6成分系試料(S4, S5およびS6)の全パターンフィッティングは、前記の理由から解析 2θ 範囲を $33\sim 79.5^\circ$ として行った。

WPPD法によるフィッティング結果の一例として図3に5成分系試料(S5)の結果を示す。また定量結果を表18から表20に示す。

標準偏差 $\sigma(W_m)$ は表17(b)に示した3成分系試料の場合とおおよそ同じ値であった。これは

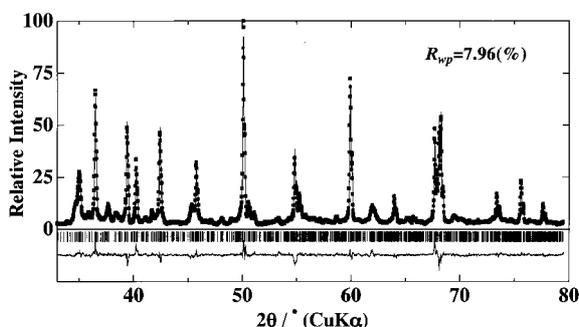


図3 5成分系人工混合鉱物試料(S5)のWPPD法によるパターンフィッティング結果

表18 4成分系人工混合物試料(S4)の重量分率

Component	W_m^{known}	W_m^{found}	$\sigma(W_m)$	ΔW_m
Albite	15.00	16.75	0.20	1.75
Orthoclase	15.00	14.86	0.14	-0.14
Quartz	50.00	49.45	0.17	-0.55
Sericite	20.00	18.93	0.16	-1.07
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.17	0.88

表19 5成分系人工混合物試料(S5)の重量分率

Component	W_m^{known}	W_m^{found}	$\sigma(W_m)$	ΔW_m
Albite	10.00	11.28	0.21	1.28
Orthoclase	10.00	8.96	0.15	-0.04
Quartz	50.00	50.95	0.19	0.95
Sericite	20.00	18.99	0.17	-1.01
Kaolinite	10.00	9.82	0.23	0.18
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.19	0.89

表20 6成分系人工混合物試料(S6)の重量分率

Component	W_m^{known}	W_m^{found}	$\sigma(W_m)$	ΔW_m
Albite	10.00	10.68	0.21	0.68
Orthoclase	15.00	14.36	0.21	-0.64
Quartz	45.00	45.13	0.25	0.13
Sericite	10.00	9.80	0.16	-0.20
Kaolinite	10.00	9.69	0.23	-0.31
Pyrophyllite	10.00	10.35	0.21	0.35
$\sigma(W)_{av}, \Delta W_{av}$			0.21	0.38

観測データの数がすべての試料で同じであり、信頼度因子である R_{wp} 値が互いに同じような値となるからである。一方、各相の ΔW_m は試料S4の曹長石を除いて1.5%以下であった。そして全試料において定量誤差の絶対値の平均値である ΔW_{av} は1%以下であった。 ΔW_m が小さな値となった理由は、解析 2θ 範囲を狭くしたことで選択配向と強い強度を示す回折線の影響を減少でき、それにより系統誤差が減少したからである。

3. 2. 2 陶磁器用坏土

陶磁器用坏土の定量結果をまとめて表21に示す。WPPD法による解析 2θ 範囲は $33\sim 79.5^\circ$ とした。WPPD法によるフィッティング結果の一例として、四日市半磁器坏土(特白土)の結果を図4に示す。 $\sigma(W_m)$ の平均値である $\sigma(W)_{av}$ は0.31~0.38%であり、これらの値は人工混合鉱物試料の約2倍であった。陶磁器用坏土の R_{wp} 値が大きくなったことが $\sigma(W)_{av}$ を大きくした原因であると考えられる。

表21 陶磁器用坏土の重量分率

Component	Hasami porcelain stone		Gifu porcelain body		Yokkaichi semi-porcelain body	
	W_k^{found}	$\sigma(W_m)$	W_k^{found}	$\sigma(W_m)$	W_k^{found}	$\sigma(W_m)$
Albite	-		10.38	0.45	6.81	0.46
Orthoclase	30.09	0.32	17.98	0.32	2.63	0.24
Quartz	45.63	0.31	29.09	0.32	39.09	0.39
Sericite	21.26	0.29	16.19	0.43	12.80	0.35
Kaolinite	3.02	0.31	26.36	0.37	27.28	0.37
Pyrophyllite	-		-		11.39	0.44
$\sigma(W)_{av}$		0.31		0.38		0.38

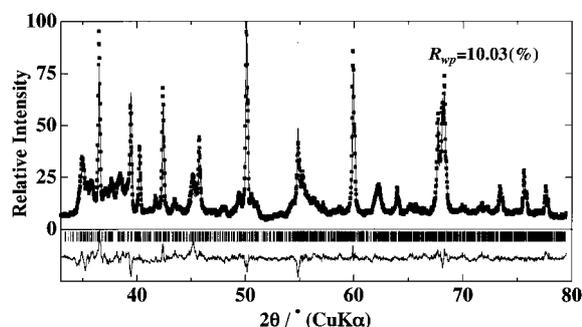


図4 四日市半磁器土のWPPD法によるパターンフィッティング結果

陶磁器用坏土に対するWPPD法による定量分析の正確さを検討するために、表21の鉱物組成から酸化物の化学組成に変換した値と蛍光X線分析による各陶磁器坏土の化学分析結果を併せて表22に示す。鉱物組成から酸化物の化学組成への変換は、各鉱物が理想的な化学組成であると仮定して行った。以下において蛍光X線分析による化学分析値(XRF)とX線回折分析にて求めた酸化物に変換した値(XRD)との差を ΔW にて示す。

表22 鉱物組成から求めた化学組成(XRD)と蛍光X線分析結果(XRF)との比較

	Hasami porcelain stone			Gifu porcelain body			Yokkaichi semi-porcelain body		
	XRF	XRD	ΔW	XRF	XRD	ΔW	XRF	XRD	ΔW
SiO ₂	76.17	76.14	-0.03	67.76	67.47	-0.29	68.79	71.56	2.77
Al ₂ O ₃	14.06	14.87	0.81	21.67	21.94	0.27	21.57	20.72	-0.85
Fe ₂ O ₃	1.39	-	-	0.26	-	-	0.51	-	-
TiO ₂	0.06	-	-	0.07	-	-	0.34	-	-
CaO	0.03	-	-	0.36	-	-	0.16	-	-
MgO	0.25	-	-	0.06	-	-	0.05	-	-
Na ₂ O	0.10	0.00	-0.01	1.14	1.23	0.09	0.55	0.80	0.25
K ₂ O	6.60	7.60	1.00	3.48	4.96	1.48	1.73	1.96	0.23

$$\Delta W = XRD - XRF$$

波佐見陶石のAl₂O₃成分とK₂O成分の大きな過小評価は、鉱物組成から酸化物の化学組成に変換する際にFe₂O₃成分を無視したことが原因である。一方、SiO₂成分の ΔW は非常に小さな値となった。四日市半磁器坏土のSiO₂成分を過大評価した理由は、坏土製造時の粉碎工程において、特にパイロフィライトやカオリナイトなどの柔らかい粘土鉱物の一部が、石英のような硬い鉱物と比較して優先的に粉碎されて非晶質化したためである。それゆえX線回折分析にて求めた石英の相対量は増加することになり、X線回折分析で求めた鉱物組成から計算したSiO₂成分は過大評価されると考えられる。さらに、陶磁器坏土中のアルカリ長石や粘土のような鉱物は固溶体である場合がある。このためにこれらの鉱物の化学組成は、参照標準として用いた単成分鉱物試料の組成と異なる場合がある。それゆえX線回折分析と蛍光X線分析結果との差の原因は、定量分析の結果に影響を与える固溶体の存在であることがもう一つの理由として考えられる。また陶磁器用坏土の R_{wp} 値が大きな値を示したのは、前記と同じ理由による。

4 結論

WPPD法およびRietveld法を応用した定量法を用いて8~10成分系セラミックス材料、3~6成分系天然鉱物の混合物と陶磁器用坏土の定量を行い、以下の結論を得た。

- (1) WPPD法を応用した定量分析法は、10成分を含む多成分系セラミックス材料と6成分を含む天然鉱物の混合試料に対して適用でき正確な定量結果を得ることができる。
- (2) 10成分中に存在する1 wt%程度の微量成分でも、WPPD法を応用した定量法を用いて精度の高い定量が可能である。
- (3) 選択配向による影響が大きい最強回折線を解析範囲から除外することで、配向性の高い成分を含む試料に対してもWPPD法により高い精度での定量が可能である。
- (4) ある相の定量値の誤差の大きさは、その相の重量分率に比例しており、Rietveld法とWPPD法に対して同じ式を用いて計算できる。今回の8~10成分系セラミックス材料はいずれの場合もRietveld法に比べてWPPD法の方が定量値の偶然誤差は小さく、実際の定量誤差の絶対値の平均値も小さい結果となり、WPPD法を応用した定量法は高い精度の定量結果を与えた。
- (5) 定量を行う混合試料の粉末パターンの測定において、その最大回折強度が1000counts程度得られるまで測定時間を短縮した場合、WPPD法を用いた定量の正確さに関して著しい低下は見られなかった。封入管式に比べて10倍程度の入射X線強度が得られる回転対陰極型X線発生装置を用いれば、よりいっそうの測定時間の短縮が可能であり、本定量法のさらなる迅速化が期待できる。
- (6) 陶磁器用坏土の解析結果において、X線回折分析で求めた鉱物組成から計算した酸化物の化学組成と蛍光X線分析による化学分析結果とはよい一致を示す。

WPPD法は複雑な粉末回折パターンを示す天然原料の混合物の定量に有効であり、格子定数の近似値のみが必要で結晶構造パラメーターを必要としない。Rietveld法は単成分試料を必要としない定量分析に用いることができるが、結晶構造パラメーターが必要である。このことからWPPD法による定量法は結晶構造パラメーターが得られ

ていない場合が多い天然原料の定量に対して最も有用であると考えられる。

参考文献

- 1) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", John Wiley and Sons, New York, pp. 365 - 368 (1974) .
- 2) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedure", John Wiley and Sons, New York, pp.531 - 562 (1974) .
- 3) H. Toraya and S. Tsusaka, J. Appl. Cryst., 28, 392 - 399 (1995) .
- 4) H. Toraya, Adv. X-Ray Anal., 38, 69 - 73 (1996) .
- 5) R. J. Hill and C. J. Howard, J. Appl. Cryst., 20, 467 - 474 (1987) .
- 6) H. Toraya, J. Appl. Cryst., 32, 704 - 715 (1999).
- 7) H. Toraya, J. Appl. Cryst., 19, 440 - 447 (1986).
- 8) H. Toraya, F. Marumo, Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 5, 55 - 64 (1980) .
- 9) H. Toraya, J. Appl. Cryst., 23, 485 - 491 (1990).
- 10) T. Imai, S. Hayashi, H. Toraya, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 798 - 807 (1998) [in Japanese].
- 11) "International Tables for Crystallography Vol. C", Ed. by A. J. C. Wilson, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, pp.200 - 203 (1992) .
- 12) R. A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, Oxford, pp. 1 - 38 (1993) .
- 13) H. Tateyama, J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi), 95, 875 - 881 (1987) [in Japanese].
- 14) J. C. Taylor and C. E. Matulis, Powder Diffr., 9, 119 - 123 (1994) .
- 15) N. W. Alexander, "Elements of Optical Mineralogy, part II. Descriptions of Minerals", Wiley, New York, pp. 303 - 330 (1967) .
- 16) R. J. Hill, G. Tsambourakis and I. C. Madsen, J. Petrol., 34, 867 - 900 (1993) .