

平成19年11月29日

第50回分析技術共同研究検討会

材料評価

X線粉末回折法による定量分析に関する
共同研究について



三重県科学技術振興センター
工業研究部窯業研究室
主幹研究員 林 茂雄

1 . 共同研究の概要

1 - 1 . 共同研究の内容

事務局から配布された製鉄所で鑄造時に発生する表面スケールである鉄系材料を未知試料として、参加者がX線粉末回折強度を測定し、その測定データを手引き書などに従って解析し、未知試料の相組成分析(定量分析)を行った。なお、本共同分析における解析方法は、リートベルト法とした。

本共同研究を通じて、参加者がX線粉末回折法による定量分析の特徴を理解し、分析方法を習得することが期待される。

1 - 2 . 共同研究実施日程

試料送付日	平成19年6月28日
報告書提出期限	平成19年8月31日
検討会期日	平成19年11月29日
検討会会場	茨城県つくば市 つくば国際会議場

1 - 3 . 配布物

(1) 未知試料(1種類)

ミルスケール(福岡県工業技術センター機械電子研究所 南氏提供)

(2) 手引き書等

共同分析の手引き書

解析ソフトウェアのダウンロードとインストール方法の手順書

X線回折データの変換プログラム(XFER)の使用方法

報告書に添付するデータファイル等の作成方法

具体的な解析に関する手引き書は配布しないが、過去2回の共同分析に関する手引き書等を分析分科会のホームページに公開した

(3) 配布ソフトウェア

プログラムDISPの修正版

プログラムPFLSXの修正版(Windows版のエラー回避用)

X線回折データをプログラムPFLSで読み込めるデータ形式に変換するプログラム

2. 共同研究参加機関

申込数 18件

報告数 14件

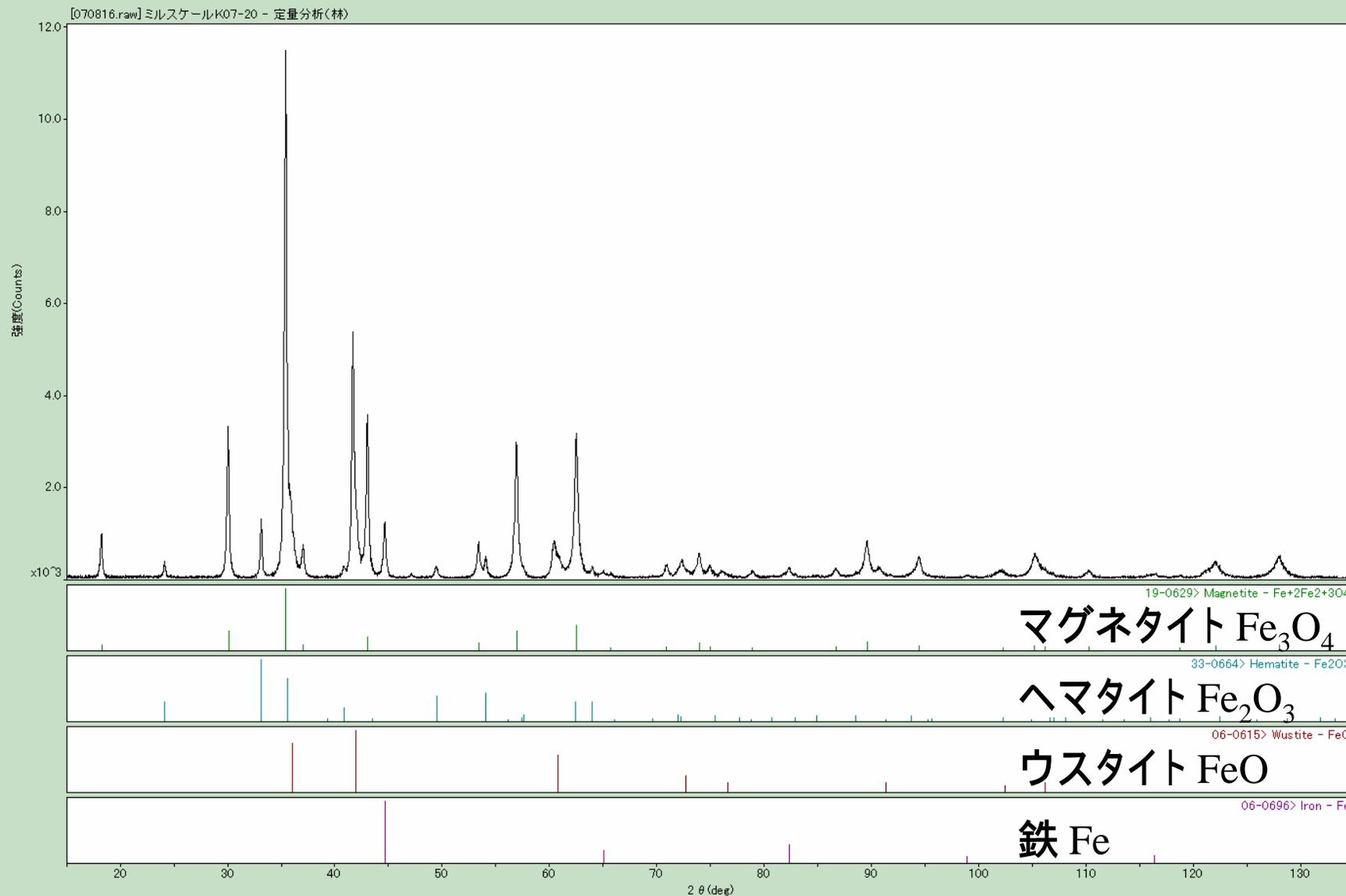
回答率 約78%

3. 共同研究結果の報告手順

解析結果は、報告書のシート1(分析担当者の氏名等を記入)、シート2(分析結果を記入)、およびシート3(質問や意見を記入)に記入し、リートベルト法の解析結果データファイルと最終パターンフィッティング図の画像データファイルも併せて報告することとした。

4. 共同研究結果

4 - 1. 定性分析結果 ミルスケール



4. 共同研究結果 (1)

分析分科会共同研究							
機関番号	01-1	03-1	06-1	07-1	09-1	16-2	17-1
担当者	長野伸泰	小野元	松木和久	宇津木 隆宏	金田 健	成田 博	早川 亮
a 試料名	07-1	07-2	07-3	07-4	07-6	ミルスケールK	ミルスケールK
b 装置の名称、形式	マック・サイエンス MO3X-HF	リガク RINT2200	RINT-2000	RINT-2500VHF/PC	RINT-2500/PC	リガク RINT2100	リガク RINT2400
c 回折強度測定法							
1) X線管球の種類 (封入式管球, 回転対陰極X線管)	封入式管球	封入式管球	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球	回転対陰極X線管
2) 管球のターゲット	Cu	Cu	Cr	Cu	Cu	Cu	Cu
3) X線管球の作動条件 : 管電圧	40kV	40kV	40kV	40kV	40kV	40kV	40kV
: 管電流	40mA	30mA	250mA	300mA	300mA	40mA	200mA
4) モノクロメータ(有/無)	有(回折側)	有(回折側)	無	有(回折側)	有(回折側)	有(回折側)	有(回折側)
モノクロメータ無の場合はフィルターの種類			V				
5) ゴニオメータ半径(mm)	185	185	185	185	185	185	185
6) 発散スリットRS(mm)	1	1/2	1	0.5	1	1	1
7) 受光スリットRS(mm)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.3	0.3
8) 散乱スリットSS(°)	1	1/2	1	0.5	1	1	1
9) 定時ステップ走査法における走査範囲 degree(2°)	15.02 ~ 90.00	10 ~ 90	20 ~ 98	46 ~ 140	3 ~ 145	10 ~ 90	10.0 ~ 120.0
10) 定時ステップ走査法における走査ステップ幅 degree(2°)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.004	0.02	0.02
11) 定時ステップ走査法における計数時間_sec	6	5	1	1	1	4	1.6
12) 試料の回転 rpm	なし	なし	120	なし	なし	なし	なし
13) 走査範囲における最大回折ピーク強度 counts	8086	2101	20444	1064	11163	10204	8944.38
d 試料に存在する相の数と名称							
相の数	4	4	4	4	4	4	4
各相の名称	magnetite, wuestite, hematite, iron	magnetite, wuestite, hematite, iron	Magnetite, Wustute, Hematite, Iron	Magnetite, Wustute, Hematite, Iron	Magnetite, Wustute, Hematite, Iron	Magnetite, Wustute, Hematite, Iron	Magnetite, Wustute, Hematite, Iron
e 解析条件(リートベルト法)							
1) リートベルト法のためのプログラム名称	pflsxe	pflsxe	PFLS ver5.00(pflsxe)	PFLS ver5.00	PFLSX	PFLSX	PFLSX
2) 解析範囲 degree(2°)	15.02 ~ 90.00	10 ~ 90	20 ~ 98	46 ~ 140	20 ~ 100	10 ~ 90	18.0 ~ 90.0
3) 解析に用いたバックグラウンド関数	多項式 5次	多項式 5次	多項式 5次	多項式 5次	多項式 5次	多項式 5次	多項式 5次
4) 使用したプロファイル関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数
5) プロファイル関数の計算打ち切り強度 counts	5.8	5	2	1.3	2.4	3.9	ハラメータの変化量が標準偏差の5%以下
6) 精密化を行ったパラメータの種類	b0 ~ b5, Scale, t0, a,b,c, U,V,W, a0 ~ a2, e/mL/e/mH, Temp	バックグラウンド関数、ピーク位置補正、格子定数、プロファイルパラメータ、スケール因子、温度因子	スケール因子、バックグラウンド関数、格子定数、零点補正、半値幅、非対称性、擬似Voigt関数の	バックグラウンド関数(5次)、2 零点補正、格子定数、半値幅、非対称性、擬似Voigt関数のパラメータ、スケール因子、全体の温度因子	バックグラウンド関数、ピーク位置補正関数(零点補正)、プロファイルパラメータ(格子定数、半値幅、非対称性、擬似Voigt関数の、スケール因子、全体の温度因子)	バックグラウンド関数b0 ~ b5、ピーク位置補正関数t0、格子定数パラメータ、半値幅パラメータ、非対称性パラメータ、パラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、格子定数、半値幅、非対称性パラメータ、ヴォイト関数のパラメータ、スケール因子
精密化を行ったパラメータの拘束条件	各成分の温度因子は同じとした。構造パラメータ(x,y,z,Biso)は文献値で固定。	結晶構造	構造パラメータは文献値で固定。	なし	結晶構造パラメータ、K 1とK 2の強度比	ピーク位置補正関数t1 ~ t3, E、構造パラメータ固定	構造パラメータ、K 1とK 2の強度比
7) 信頼度因子							
Rp	0.09300	0.08666	0.08192	0.12138	0.11619	0.10454	0.07324
Rwp	0.12017	0.11338	0.13269	0.15939	0.14708	0.13297	0.09753
RE	0.06188	0.10965	0.03315	0.12674	0.05759	0.05559	0.04915
SI(GOF)	1.942	1.034	4.002	1.254	2.554	2.392	1.984
f 分析値							
第1相 名称 定量値(%)	Magnetite 58.9	Magnetite 62.2	Magnetite 64.3	Magnetite 67.4	Magnetite 57.2	Magnetite 56.6	Magnetite 63.1
第2相 名称 定量値(%)	Wuestite 29.6	Wuestite 25.9	Wuestite 29.8	Wuestite 21.3	Wustite 32.0	Wustite 32.3	Wustite 25.0
第3相 名称 定量値(%)	Hematite 8.5	Hematite 8.6	Hematite 5.8	Hematite 8.2	Hematite 7.9	Hematite 8.1	Hematite 8.5
第4相 名称 定量値(%)	Iron 3.1	Iron 3.3	Iron 定量せず	Iron 3.1	Iron 2.9	Iron 2.9	Iron 3.4
第5相 名称 定量値(%)							
その他							

4. 共同研究結果 (2)

分析分科会共同研究 :							
機関番号	19-3	21-2	24-1	36-1	39-1	40-2	41-1
担当者	野々部恵美子	林 茂雄	呉藤勝彦	山下 有平	河野敏夫	南守	福元 豊
a 試料名	ミルスケールK	07 - 20	07 - 11	07-16	ミルスケールK	ミルスケールK	07-18
b 装置の名称,形式	リガク RINT2000	リガク RINT2500PC	リガク RINT TTR -FK	リガク RINT2200	X Pert Pro	リガク RINT-2550V	JEOL JDX-3530
c 回折強度測定法							
1) X線管球の種類 (封入式管球, 回転対陰極X線管)	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	回転対陰極X線管	封入式管球	封入式管球	回転対陰極X線管	封入式管球
2) 管球のターゲット	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
3) X線管球の作動条件 : 管電圧	40 kV	40 kV	40 kV	40 kV	45 kV	40 kV	40 kV
: 管電流	200 mA	250 mA	100 mA	40 mA	40 mA	200 mA	30 mA
4) モノクロメータ(有-無)	有(回折側)	有(回折側)	有(回折側)	有(回折側)	有(回折側)	有(回折側)	有(回折側)
モノクロメータ無の場合はフィルターの種類							
5) ゴニオメータ半径(mm)	185	185	285	285	240	185	170
6) 発散スリットRS(mm)	1	1	1/2	1/2	可変式	1	1
7) 受光スリットRS(mm)	0.15	0.15	0.15	0.3	なし	0.15	0.2
8) 散乱スリットSS(°)	1	1	1/2	1/2	0.04	1	1
9) 定時ステップ走査法における走査範囲 degree(2°)	15 ~ 90	15 ~ 135	3 ~ 120	15 ~ 100	10 ~ 100	10 ~ 130	15 ~ 95
10) 定時ステップ走査法における走査ステップ幅 degree(2°)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.005	0.02	0.02
11) 定時ステップ走査法における計数時間 sec	2	2	20	20	4	1.5	64
12) 試料の回転 rpm	なし	なし	なし	30	なし	なし	なし
13) 走査範囲における最大回折ピーク強度 counts	19422	15640	13033	6239	48000	10507	6883
d 試料に存在する相の数と名称							
相の数	4	4	5	4	4	4	4
各相の名称	Magnetite, Wustite, Hematite, Iron	Magnetite, Wustite, Hematite, Iron	Magnetite, Hematite, Iron, Wustite(FeO), Wustite(Fe _{0.9} O)	Magnetite, Wustite, Hematite, Iron	Magnetite, Wustite, Hematite, Iron	Magnetite, Wustite, Hematite, Iron	Magnetite, Wustite, Hematite, Iron
e 解析条件(リートベルト法)							
1) リートベルト法のためのプログラム名称	PFLS	PFLS Ver.5.00	RIETAN-FP	pflsxe	X Pert HighScore Plus	PFLS	PFLS
2) 解析範囲 degree(2°)	15 ~ 90	15 ~ 135	12 ~ 120	15 ~ 100	10 ~ 100	20 ~ 130	15 ~ 95
3) 解析に用いたバックグラウンド関数	多項式 5次	多項式 5次	多項式 6次	多項式 5次	多項式 3次	多項式 5次	多項式
4) 使用したプロファイル関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数	擬似ヴォイト関数
5) プロファイル関数の計算打ち切り強度 counts	2.4	2.2	ピークポジション ± FWHM*15	2		1.9	60
6) 精密化を行ったパラメータの種類	バックグラウンド関数, 2 零点補正, 格子定数, 半値幅, プロファイルの非対称性, 擬似ヴォイト関数のパラメータ, 各相に対するスケール因子, 全体の温度因子	バックグラウンド関数, ピーク位置補正(零点補正のみ), 格子定数, プロファイルパラメータ(半値幅, 非対称性, pseudo-Voigt関数におけるパラメータ), スケール因子, 全体の温度因子, 選択配向補正パラメータ(マグネタイトとウスタイトの2成分に適用)	Peak Shift Parameter t0, t1, Background Parameter b0 ~ b5, FWHM(Lorentz & Gauss), Asym, EtaL, EtaH, Pref. Scale, Cell, B, g, etc. その他精密化可能な各相の分率座標	b0-b5, t0, a, b, c, , , , U, V, W, a0-a2, e/mL0, e/mL1, e/mLH0, e/mLH1, Scale, Temp		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, プロファイルパラメータ(非対称性, 低角度・高角度におけるパラメータ), スケール因子, 全体の温度因子	バックグラウンド関数, ピーク位置補正(零点補正のみ), 格子定数, プロファイルパラメータ(半値幅, 非対称性, pseudo-Voigt関数), スケール因子, 全体の温度因子
精密化を行ったパラメータの拘束条件	プロファイルの形に関するパラメータは各成分とも同じ値を持つ, 全体の温度因子は各成分とも同じ値を持つ,	全体の温度因子を4成分で同じとした	Magnetite 111, 220, Hematite 104を部分プロファイル緩和	なし		各成分の温度因子を同じとした,	構造パラメータは文献値(初期値)で固定, 配向補正なし, 回折データの角度分解能はシャープ(FWHM-minimum=0.10deg), 全成分は同半値幅
7) 信頼度因子							
Rp	0.10780	0.0571	0.0582	0.10797		0.07952	0.34916
Rwp	0.14656	0.07808	0.0803	0.14380		0.10731	0.42291
RE	0.03956	0.05157	0.0565	0.07384		0.06240	0.06644
SIGOF	3.705	1.514	1.4225	1.947		1.72	6.365
f 分析値							
第1相 名称 定量値(%)	Magnetite 60.5	Magnetite 66.1	Magnetite 58.6	Magnetite 59.5	Magnetite 64.1	Magnetite 67.8	Magnetite 54.9
第2相 名称 定量値(%)	Wustite 28.1	Wustite 21.1	Wustite (FeO) 20.2	Wustite 29.2	Wustite 25.0	Wustite 19.5	Wustite 26.1
第3相 名称 定量値(%)	Hematite 7.9	Hematite 9.8	Wustite(Fe _{0.9} O) 7.7	Hematite 7.8	Hematite 7.4	Hematite 9.7	Hematite 11.6
第4相 名称 定量値(%)	Iron 3.5	Iron 3.0	Hematite 10.3	Iron 3.4	Iron 3.5	Iron 2.9	Iron 7.4
第5相 名称 定量値(%)			Iron 3.2				
その他							

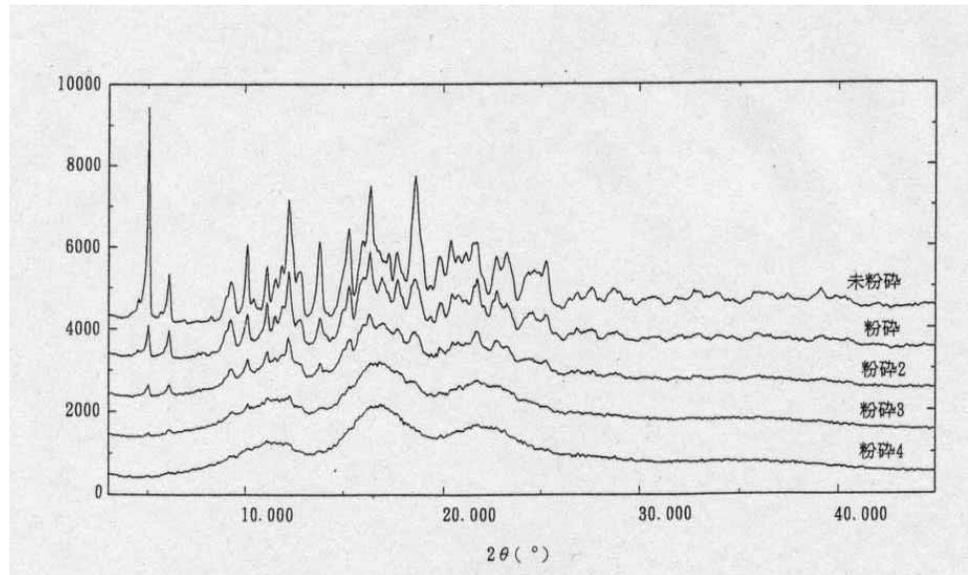
5. 考察

5 - 1. 未知試料の問題

(1) 未知試料の調整と予備試験

未知試料の選定にあたって、事前に予備試験を行った。試料の少量を瑪瑙乳鉢にて手動粉碎することで粒度調整を行い、X線粉末回折データを測定し、リートベルト法にて解析が行えることを確認した。

次に、配布する未知試料を石川式らいかい機(自動瑪瑙乳鉢)にて粒度調整を行い、X線粉末回折データを測定し、粉碎による変化がないことを確認した。次にリートベルト法にて解析を行い相組成の値付けを行った。



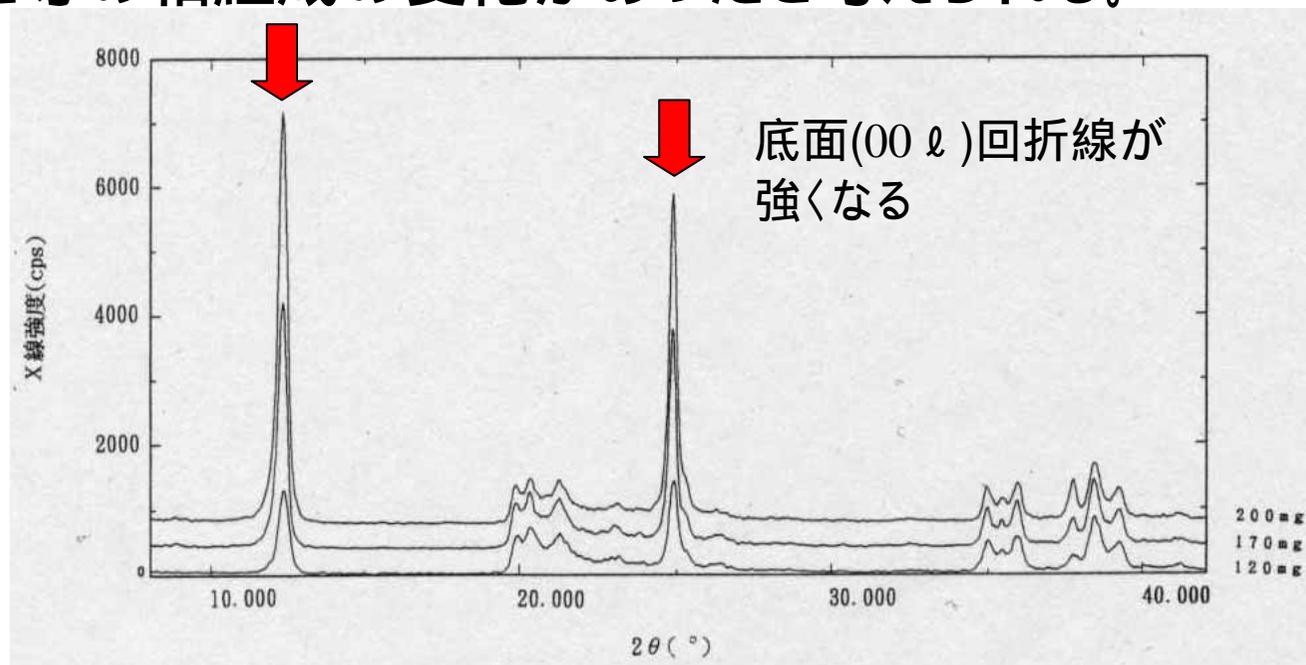
有機結晶の粉碎過程による非晶質化(X線回折ハンドブック、理学電機(株)より)

5 - 1 . 未知試料の問題

(2) 未知試料の経時変化

粉碎直後には問題がないと考えられたが、時間とともに未知試料と空気中の酸素が反応して、特にウスタイト(FeO)の400回折線とマグネタイト(Fe_3O_4)の200回折線について選択配向効果(ピーク強度の増加)が観察された。

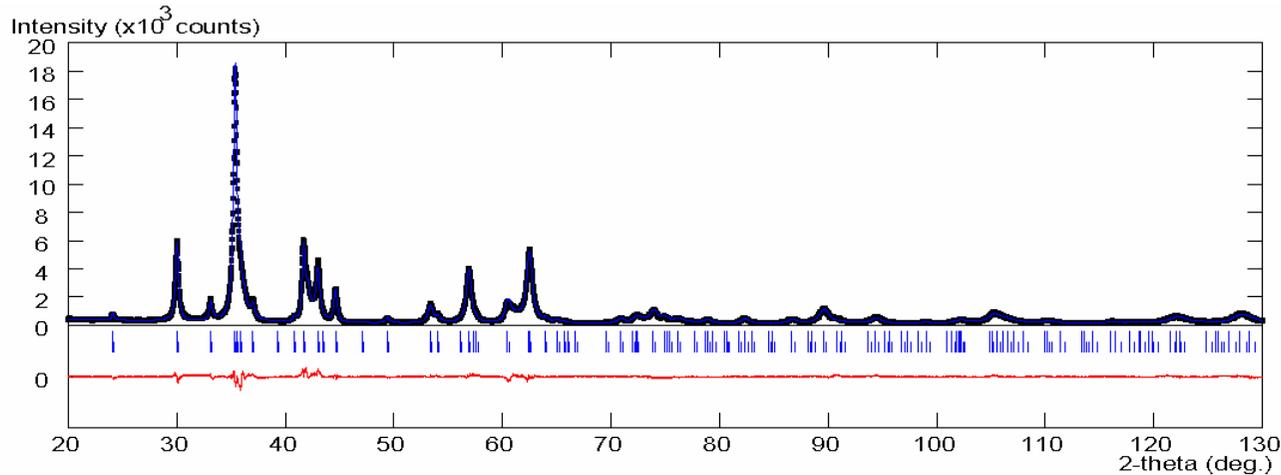
また、酸化反応によりウスタイトが減少し、ヘマタイトやマグネタイトが増加した等の相組成の変化があったと考えられる。



カオリナイトの選択配向効果(X線回折ハンドブック、理学電機(株)より)

5 - 2 . 未知試料の経時変化

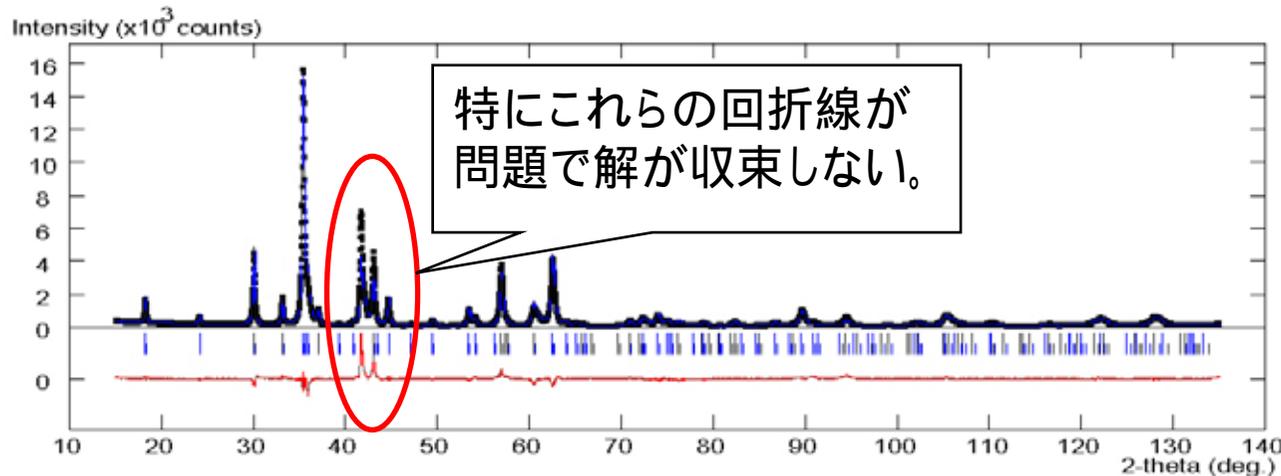
(1) 配布前の粒度調整直後の試料をリートベルト解析した結果



問題なくリートベルト法による解析が可能であった

Rwp=0.07933, GOF=2.000

(2) 配布後の試料を(粒度調整時から約1ヶ月後)リートベルト解析した結果

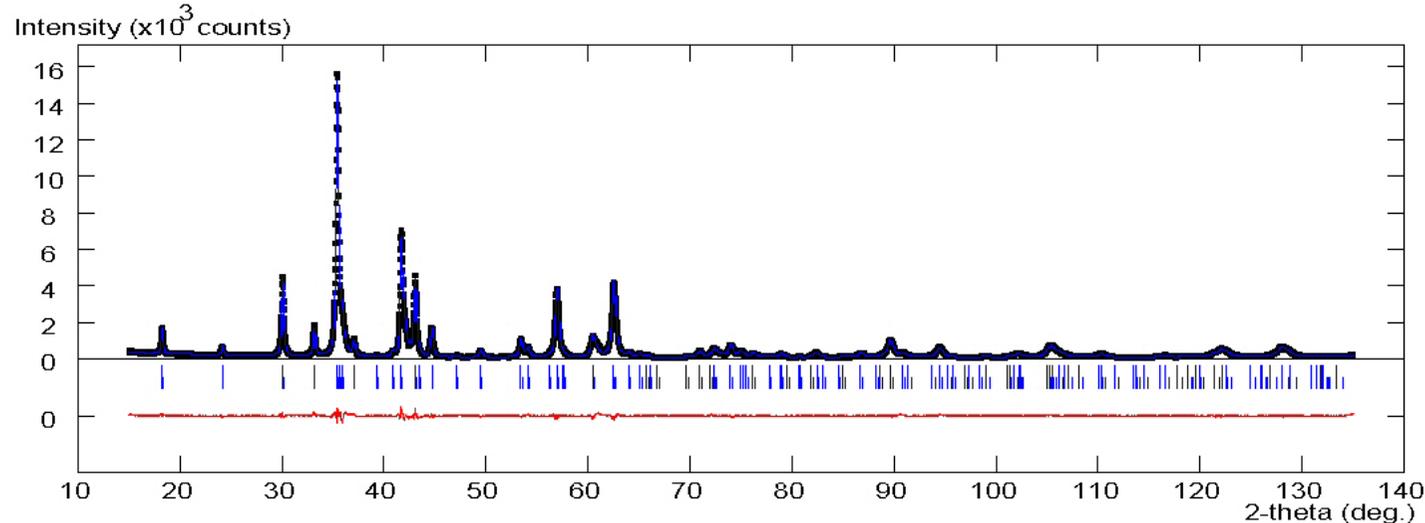


マグネタイト(Fe_3O_4)とウスタイト(FeO)の回折線が選択配向効果により強くなっているため、リートベルト法による解析が困難であった。

Rwp=0.14558, GOF=2.821

5 - 2 . 未知試料の経時変化

(3) 配布後の試料をリートベルト法で配向補正を行って解析した結果



Rwp=0.7808, GOF=1.514

(4) リートベルト法による解析での定量結果

種類・解析法	マグネタイト	ウスタイト	ヘマタイト	鉄
配布前・配向補正なし	64.6%	25.5%	6.9%	3.0%
配布1月後・補正なし	62.4%	25.4%	8.9%	3.3%
同上・配向補正あり	66.1% ↗	21.1% ↘	9.8% ↗	3.0%

定量結果は、同一試料にもかかわらず、最大で4%程度異なっており、経時変化による影響が大きいと考えられます。(ただし、 は解析が収束しておらず、正しい定量値とは言えません。)

5-3. 解析で工夫された事例

試料の特性にて、通常のリートベルト解析では、解が収束しない等の問題がありましたので、解析で工夫をされた参加者の事例を示します。

(1) フィッティングがうまくいかないマグネタイトとウスタイトの回折線を解析範囲から除く手法

・機関番号07 - 1 (福島県ハイテクプラザ 宇津木さん)

解析範囲を $2\theta = 46^\circ \sim 140^\circ$ として、解析を行った事例

(2) フィッティングがうまくいかないマグネタイトとウスタイトの回折線に対して部分プロファイル緩和を適用する手法

・機関番号24 - 1 (福井県工業技術センター 呉藤さん)

リートベルト法のためのプログラムRIETANで、残差の大きさの目立つ回折線に対して適用可能な部分プロファイル緩和の技法を用いた事例

(3) 選択配向補正関数を適用する手法

5 - 4 . PFLSで選択配向補正を行う方法

- (1) プログラムATOMSで、選択配向補正を指定します。
結晶構造パラメータを入力した後に選択配向補正関数を選択します。

----- Select a function for preferred orientation correction -

Only one model can be selected for multi-component sample.

For 1th component:

第1成分: マグネタイト

- 0: no correction
- 1: Gaussian distribution (platy crystal)
- 2: Gaussian distribution (needle-like crystal)
- 3: plateau + Gaussian distribution (platy crystal)
- 4: plateau + Gaussian distribution (needle-like crystal)
- 5: March-Dollase function
- 6: symmetrized harmonics expansion

6

Harmonic terms (except for Y00) for Laue symmetry : m-3m
Y41+ Y61 Y81

Input the number of harmonic terms (default = 3).

3

補正関数の指定

- 0 : 補正なし
- 5 : March-Dollase関数にて補正する
- 6 : 球面調和関数にて補正する
調和項数は標準の3を指定する

5 - 4 . PFLSで選択配向補正を行う方法 (続き)

For 2th component:

第2成分:ウスタイト

0: no correction

1: apply the same function selected above

1

Harmonic terms (except for Y00) for Laue symmetry : m-3m
Y41+ Y61 Y81

Input the number of harmonic terms (default = 3).

3

For 3th component:

第3成分:ヘマタイト

0: no correction

1: apply the same function selected above

0

For 4th component:

第4成分:鉄

0: no correction

1: apply the same function selected above

0

補正関数の指定

ウスタイトもマグネタイトと同様に、:球面調和関数にて補正するので、1を指定する。

調和項数は標準の3を指定する

ヘマタイトと鉄は選択配向補正は行わないので、0を指定する

5 - 4 . PFLSで選択配向補正を行う方法(続き)

選択配向補正関数に用いられる関数は、(1)March関数の特殊なケースであるMarch-Dollase関数と(2)球面調和関数が主なものです。

リートベルト法のプログラムであるPFLSと最新版のRIETANでは、上記の(1)と(2)が選択できます。

(参考文献)

(1)March-Dollase function

W. A. Dollase, “Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model”, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267-272 (1986).

(2)Symmetrized Harmonics Expansion

M. Jarvinen, “Application of Symmetrized Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect”, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 525-531 (1993).

5 - 4 . PFLSで選択配向補正を行う方法 (続き)

(2) プログラムPFLSXで、full-manualモードにて選択配向パラメータを精密化します。

Enter option:

- 1: go back to upper menu
- 0: terminate l.s. cycles
- 1: continue l.s. cycles
- 2: display refined parameters & go back to this menu

1

Select:

- 0: refine structural parameters from next cycles
- 1: no refinement of structural parameters

1

The number of cycles remained = 24

Select a mode of refinement:

- 3: terminate/pause l.s. cycles
- 2: full-manual (single-step)
- 1: manual
- 0: automatic
- n: repeat n times (n >= 1)

-2 < まず automaticモードにて精密化を行う。次に full-manualモードを選択して精密化を継続。

---- Parameter selection for the L.S. of cycle 17 -----

Global parameters:

For parameters: b0, b1, b2, b3, b4, b5,
1,1,1,1,1,1

For parameters: t0, t1, t2, t3,
1,0,0,0

For parameters: E,
0

Profile parameters:

For 1th component:

For parameters: a, b, c, alpha, beta, gamma,
1

For parameters: U, V, W,
1,1,1

For parameters: a0, a1, a2,
1,1,1

For parameters: e/mL0, e/mL1,
1,1

For parameters: e/mH0, e/mH1,
1,1

For 2th component:

各成分の各パラメータを独立で精密化する。(2成分以降も同様に精密化を指定)

5 - 4 . PFLSで選択配向補正を行う方法 (続き)

For 1th component:

For parameters: Scale, Temp,
1,1

For 2th component:

For parameters: Scale, Temp,
1,2

For 3th component:

For parameters: Scale, Temp,
1,2

For 4th component:

For parameters: Scale, Temp,
1,2

Texture parameters:

For 1th component:

For parameters: Xp1, Xp2, Xp3,
1,1,1

For 2th component:

For parameters: Xp1, Xp2, Xp3,
1,1,1

各成分のスケール因子は
個々独立に、全体の温度因
子は同じとする拘束条件に
て精密化を行う。

**第1成分(マグネタイト)について、選択配向補正
(この場合は球面調和関数)のパラメータ
(Xp1,Xp2,Xp3)を個々独立に精密化します。
第2成分(ウスタイト)も同様に精密化します。**

6. 質問事項等

機関番号 01-1 (北海道立工業試験場 長野さん)

(1) プログラムReflexにおいて、“反射に関する消滅測の入力値”と“入力確認画面の表示”が間違っているように見えるのですが、解析する上で支障はないのでしょうか？

プログラム上の問題で表示が一部誤っていますが、解析結果に影響はありません。

(2) プログラムReflexにおいて、今回の共通試料に含まれる結晶相の2分解能は、sharp, medium, broadのどれに相当するのでしょうか？

プログラムREFLEXでピークの分解能を選択するのは、プログラムPFLSXにおける精密化(非線形最小二乗法)において、なるべく解に近い初期パラメータ(プロファイルの形状に関するパラメータ群)を与えるためです。適切な初期パラメータ値を与えないと、解が発散して解析が行えない場合があります。しかし、最終解まで最適化を行えば初期値が異なっても問題はありません。

なお、今回の試料であれば、mediumかbroadを選択するのがよいでしょう。

6. 質問事項等

機関番号03 - 1 (岩手県工業技術センター 小野さん)

初心者、初参加のため行き当たりばったりの測定・解析となり、締切も迫っていたことから特に検証もせず出たままの結果報告となり反省しております。それでも大変勉強になりましたので、次回も是非参加したいと思います。ありがとうございました。

リートベルト法による定量分析について、関心を持っていただきましてありがとうございました。配付試料に問題があり、ご迷惑をおかけしましたが、日常業務(研究)のお役に立てれば幸いです。

6. 質問事項等

機関番号 06 - 1 (山形県工業技術センター 松本さん)

解析に必要となる回折線の本数等について

解析に必要となる回折線は、強度の大きいものが数本必要であろうと考えております。しかし、今回は以下の理由より、鉄 (Iron) の回折線は1本しか得られませんでした。解析プログラムにPFLSを用いる場合、最低、何本必要となるのでしょうか。解説をお願いいたします。

・鉄 (Iron) の回折線が1本である理由

X線源は回転対陰極クロム管球を用いた。

X線回折装置のゴニオメータが縦型であり、定性の走査速度 (10deg/60s) では試料は $2\theta = 125\text{deg}$ まで保持されていた。しかし、定量における走査速度 (0.02deg/s) と試料の面内回転の条件では、 $2\theta = 100\text{deg}$ で試料が脱落した。

これらのことから、捜査範囲では鉄 (Iron) の回折線が1本となった。

なお、試料の脱落は、粒度が大きいためと予想された。しかし、定性分析から鉄 (Iron) を含むことが判明しており、以前、鉄を含む試料で粉碎に苦慮したことから、今回は粉碎等の検討を行わなかった。

解析では、パターンフィッティングに鉄 (Iron) を含めると、プログラム (pflsxe) がエラーメッセージを出して停止した。パラメータを変更しても、解析を進めることができなかった。

(次項に続く)

6. 質問事項等

機関番号 06 - 1 (山形県工業技術センター 松本さん)

鉄は立方晶系 (Cubic) なので、格子定数 (a) は1本の回折線位置が決まれば、決定できます。ただし、最も確からしい格子定数を求めるには複数の回折線位置の情報が必要です。

また、ピーク形状に関するパラメータである半値巾や非対称性等のパラメータは、すべてのパラメータを独立に最適化する場合、未知数である独立したパラメータが3つあることから、最低3本の回折線が必要となります。もちろん、ピーク形状に関するパラメータを他の成分と等しいという拘束条件をつけると、必要な回折線の本数を減らすことは可能です。

しかしながら、最小二乗法にて精密化を行うためには、なるべく多くの観測値が必要となりますので、より多くの回折線が得られるような測定範囲を設定することが重要です。

なお、定量分析 (相組成分析) とは異なりますが、リートベルト法本来の目的である結晶構造の精密化では、より多くの回折線の情報を正確に得ることがなによりも大切です。

6. 質問事項等

機関番号 07 - 1 (福島県ハイテクプラザ 宇津木さん)

最初は10 ~ 140 ° で解析を行いましたが、41.9 ° 付近のFeO(200)のピークと、43.0 ° 付近のFe₃O₄(400)のピークがうまくフィッティングしなかったため、解析範囲を46 ° ~ 140 ° に変更しました。その関係で、範囲内の最大ピーク強度が1000counts程度になってしまいました。これは問題ないでしょうか。

パターンフィッティング図を見ると残差はやや少ない結果でしたが、信頼度因子であるRwp値は15%以上であり、フィッティングの具合がよいとはいえません。やはり、回折線の観測強度(測定データ)が弱い(S/N比が悪いことによる統計誤差が大きい)のが原因と考えられます。

6. 質問事項等

機関番号 16 - 2 (長野県工業技術総合センター 成田さん)

(1) 最小二乗精密サイクルにおいて、16回で、“Rwp factor dose not change”の表示が出て計算が終了しました。次に個々の成分の精密化に移りましたが、40回終了しても“Rwp factor dose not change”の表示が出ません。40回以上を継続指示しても精密化を実行できません。ここで終了にして、レポートは作成しましたが、更に精密化はできないのでしょうか。どこか間違っているのでしょうか。

今回の配付試料に問題がありました。問題の概要は、試料を粉碎調整して配布しましたので、細粒化により空気中の酸素との反応性があがり、マグネタイトやウスタイトに変化が生じたことが原因と考えています。予備解析や配布前の値付けには何ら問題はなかったのですが、経時変化があることに気づきませんでした。

それゆえ、マグネタイト(Fe_3O_4)の400回折線とウスタイト(FeO)の200回折線が選択配向効果によるピーク強度の増加という現象により、リートベルト法におけるパターンフィッティングに問題(信頼度因子が小さくならない。最小二乗法サイクルが収束しない。)が発生します。

この問題を解決するには、これら2成分に対して、選択配向補正を行ってリートベルト解析を行えば、パターンフィッティングは可能です。

6. 質問事項等

機関番号 16 - 2 (長野県工業技術総合センター 成田さん)

(2) International Table Crystallographyでの空間群の表記の解説書はないでしょうか(できれば日本語)

10年ほど前から、日本語の教科書が発行されています。下記に2冊を紹介します。

・中井 泉、泉 富士夫編著「粉末X線解析の実際」 朝倉書店 (2002)
第5章

・早稻田嘉夫、松原英一郎著「X線構造解析」 内田老鶴圃 (1998)
第11章

6. 質問事項等

機関番号 19 - 3 (名古屋市工業研究所 野々部さん)

今回の解析では、フィッティングがうまくいかず信頼度因子の値も大きくなりました。特に40°から45°あたりのフィッティングがうまくできていないようです。定性分析を行ったところ、Wustiteのピークが標準データと比較して大きくずれていることがわかりました。このことが原因なのでしょうか？それとも他に原因があるのでしょうか。

前出のとおり、試料が経時変化し、マグネタイトとウスタイトに選択配向効果が発生することが原因です。

6. 質問事項等

機関番号 39 - 1 (高知県工業技術センター 隅田さん)

(1) 「Disp」ソフトがうまく起動できず、解析データのプロファイルが確認できなかったため、メーカー製のリートベルト解析ソフトを使ってしまいました。

もちろんどのようなソフトウェアを用いても結構です。正しい解析がなされていれば問題はありません。

(2) 半導体検出器で測定するつもりでしたが、あいにく半導体検出器用のモノクロメーターを所有していないため、モノクロメーターの付いているPC検出器を用いました。十分な回折線強度を得ることができず、長時間測定になってしまいました。

測定条件を見させていただいたところ、走査ステップ幅が 0.005° と小さな値となっているので、測定時間が長くなります。もちろん小さなステップ幅で測定すると観測データが増えてよいのですが、測定時間や分析精度から考えて、ステップ幅は $0.01 \sim 0.03^\circ$ (すなわち 0.02° 程度)であれば問題ないと考えます。

6. 質問事項等

機関番号 40 - 2 (福岡県工業技術センター 南さん)

精密化を行った全てのパラメータを収束させることが出来ませんでした。そのため、信頼性の低い定量値となりました。

最小二乗サイクルが30回目で信頼度因子であるRwp値が一定となり、解析を終了させていますが、Rwp値は10%であり、信頼性が特に悪いとは言えません。ただし、前出のとおり、試料に問題があることで、通常の解析ではより正確なパターンフィッティングができず、よって全パラメータを収束させることができないという結果になっています。

6. 質問事項等

機関番号 41-1 (佐賀県工業技術センター 福元さん)

All parameters converge [$d(x) < 5\%$ of $s(x)$]. というメッセージが表示され、全ての精密化パラメータが収束したが、信頼度因子が悪い値になった。収束と信頼度との関係がよくわからない。

4成分のプロファイルの形状に関するパラメータ(半値幅、非対称性、擬ヴォイト関数の)を全て同じとする拘束条件にて解析を実行されているので、フィッティングが悪い結果、すなわち信頼度因子が悪い値となっています。これは、精密化するパラメータに拘束条件をつけすぎたために、最小二乗サイクルにおけるパラメータの変化値 ($d(x)$) がその標準偏差 ($s(x)$) の5%以下になり、プログラムはパラメータ(解)が収束したと判定しましたが、パターンフィッティングは完了していない(真の解となっていない)結果となっています。

解析をこの段階で終了せず、次の段階で各成分のプロファイルの形状に関するパラメータの拘束条件を少なくして(各成分のパラメータを徐々に独立に精密化する)いき、最終的にパターンフィッティングがよい結果(信頼度因子が小さい値になる)になるように解析を進めてください。