全粉末パターン分解法を用いた 8~10成分系セラミックス材料の 定量とその分析精度

林 茂雄[†]・虎谷秀穂

名古屋工業大学工学部附属セラミックス研究施設, 507-0071 多治見市旭ヶ丘 10-6-29

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

Shigeo HAYASHI[†] and Hideo TORAYA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507-0071

A procedure for the quantitative phase analysis (QPA) using the whole-powder-pattern fitting methods was applied to eight- to ten-component mixtures of ceramic materials. 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 mass%, and they were smaller than those obtained by using the Rietveld refinement. Minor phases (~1 mass%) in ten-component samples were analyzed, and their weight fractions could be measured within the error of less than 0.1 mass% by using the WPPD method. Rapid QPA using the WPPD method was also tested.

[Received October 13, 1998; Accepted January 20, 1999]

Key-words : Quantitative phase analysis, X-ray diffraction, WPPD method, Rietveld method

1. 緒 言

セラミックス材料のキャラクタリゼーションにおいては、一般に化学分析（元素の定量分析）とX線粉末回折法を用いた定性分析（結晶相の同定）が主に行われている。しかし、X線粉末回折法を用いた定性分析から、更に一步踏み込んだ結晶各相の定量分析に関しては、個々の回折線のピーク強度や積分強度の比を用いて相対比を求めるなど、半定量的な解析にとどまっている場合が多い。相組成の定量的な解析を妨げる技術的な要因として、定量誤差を引き起こす非晶質相の含有^{1),2)}、結晶の選択配向及び積層不整構造^{1),3)}等の試料に起因した問題が考えられる。しかし、より重要な原因は、内部標準法⁴⁾、マトリックスフラッシング法^{5),6)}、参照強度比法^{7),8)}等、個々の回折線の反射強度を用いる比較的簡便な定量法の適用が回折線が重なって複雑な回折パターンを与える3~5成分以上の試料の定量に対して困難なことであろう。

複雑な回折図形を与える多成分系試料を正確に定量できる方法として粉末パターン全体を解析に用いる定量法がいくつか提案されている。これらの方法として、Rietveld法⁹⁾、digitized-observed-pattern法¹⁰⁾、及びwhole-powder-pattern decomposition (WPPD)法¹¹⁾をそれぞれ応用した定量法がある。これらの方法の基本的な考え方は、パターン全体に計算モデルをフィッティングすることによって得られるスケール因子から各成分の重量分率を求めるというものである。パターン全体のデータを用いるので回折線が多数重なった回折パターンに対しても適用性が高く、非晶質相の定量も可能である。しかし、これらの方法は適用条件が異なり、特にRietveld法とWPPD法の比較においては、Rietveld法は解析する試料の結晶構造パラメーター（原子座標や温度因子等）が必要であるが、WPPD法で

は標準の回折データを必要とする代わりにそれらの構造パラメーターが不要であることにそれぞれ大きな特徴がある。

Rietveld法を用いた定量法はWernerらにより最初に提案¹²⁾され、その後ZrO₂の多形に対する適用例¹³⁾が報告された。HillとHowardによりRietveld法を用いた定量法が公式化¹⁴⁾された後、徐々に適用例が増加し、現在ではRietveld法を適用できる限られた範囲ではあるが、かなり一般的な方法として使用されるに至っている。多成分系への適用例としては、火成岩、火山岩、及び変成岩など8成分鉱物試料の定量¹⁵⁾や同じく8成分系の天草陶石の定量例¹⁶⁾が報告されている。また、digitized-observed-pattern法による定量法は一般に広く普及した方法ではないが、この方法に関しては5~8成分の鉱物から成る堆積岩の定量例¹⁷⁾が報告されている。いずれの方法も定量における相の数に関しては、8成分系が現在のところ最大である。一方、本報告で中心に取り上げたWPPD法を用いた定量法はTorayaとTsusaka¹¹⁾によって提案され、試されてきたが、今までに2~5成分系試料の解析に適用されたにすぎない。しかし、最近になって多成分系試料¹⁸⁾や窒化ケイ素の定量¹⁹⁾においてWPPD法がRietveld法よりも高い精度で解析できることが報告されている。

WPPD法を用いた定量は、Rietveld法を用いた定量のようにその適用において個々の成分の結晶構造モデルに関する知識を必要としないため、天然物までも含んだセラミックス材料の定量に極めて有効な方法と考えられる。そこで本報告ではWPPD法の実用性を検証するために、以下の点に関して検討を行った。(1)WPPD法を応用した8~10成分系セラミックス材料の定量及びその定量精度、(2)それら多成分試料中に存在する微量成分の定量の可能性とその定量精度、(3)WPPD法とRietveld法をそれぞれ応用した定量法での定量精度の比較、(4)WPPD法を応用した定量法の迅速化。多成分系セラミックス材料の定量を高い精度に保ちながらWPPD法を実用化させるためには、実験及び解析条件の最適化が必要であるので、併せて検討を行った。

[†] 現在：三重県工業技術総合研究所窯業センター，510-0805 三重県四日市市東阿倉川 788

Present address: Ceramics Laboratory of the Mie Prefectural Industrial Research Institute, 788, Higashiakuragawa, Yokkaichi-shi 510-0805

2. 定量法

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。

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

ここで、\$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。ここでスケール因子は WPPD 法と Rietveld 法では異なる意味を持つ。Rietveld 法におけるスケール因子は、相対計算強度を絶対観測強度に合わせるためのものであり、一般に種々の物理定数及び実験条件に依存するパラメーターが含まれる。一方、観測パターンを個々のブラッグ反射成分に分解する WPPD 法では、全反射の積分強度パラメーターを直接フィッティングするので本来スケール因子を使用しない。このスケール因子は、積分強度の代わりにパターン全体の強度を変化させるために便宜的に導入されたものであり、各成分ごとに積分強度に対して乗じられている。しかし、個々の単成分試料に対して積分強度パラメーターのセットをあらかじめ精密化して求めておけば、積分強度パラメーターをその値で固定しておき、その代わりにスケール因子を精密化することでフィッティングを実行することができる。なお、WPPD 法あるいは Rietveld 法を用いた定量において、解析精度に影響を与えない微量成分を除いて、定量を行う混合物の相の数が既知である必要がある。

WPPD 法を応用した定量は次の二段階を経て行われる。第一段階として、単成分試料の粉末回折パターンを WPPD 法を用いてパターンフィッティングを行い、格子定数、プロファイル形状パラメーターとともに積分強度パラメーターを精密化する。このときの単成分試料に対するスケール因子を \$S_k^{\text{single}}\$ とし、単成分試料の精密化においては一般に \$S_k^{\text{single}}=1\$ に固定しておく。第二段階において、定量を行う混合試料に対して WPPD 法を用いたパターンフィッティングを行う。このとき、第一段階で求めた各単成分試料の各種パラメーターを初期値として用いる。そして各反射の積分強度パラメーターについては、初期値のままで固定しておき、前述のようにスケール因子 \$S_k\$ を精密化することによってフィッティングを行う。

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^{\text{single}}\$ とその試料が混合試料中に存在するときのスケール因子 \$S_k\$ の比 \$S_k/S_k^{\text{single}}\$ が定量の基本式である積分強度の比 \$I_{jk}/I_{jk}^{\text{single}}\$ に比例する⁴⁾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\$ を次式を用いて求める¹¹⁾。

$$W_m = \frac{S_m \prod_{k \neq m} \mu_k^*}{\sum_{k=1}^N \left[S_k \prod_{k' \neq k} \mu_{k'}^* \right]} \quad (2)$$

ここで、\$\mu_k^*\$ は各成分の質量吸収係数である。\$\mu_k^* = \sum_i w_i (\mu/\rho)_i\$ で与えられ、ここで \$w_i\$ は化合物を構成する元素の重量比、\$\mu\$ は構成元素の線吸収係数、及び \$\rho\$ は密度である。\$\mu_k^*\$ を求めるには各相の化学組成¹¹⁾が必要である。しかし、外部標準を用いた方法²⁰⁾を用いれば化学組成を必要としないで \$\mu_k^*\$ を

求めることができる。

Rietveld 法による定量においては、(1)式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\$ を次式を用いて求めることができる¹⁴⁾。

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

ここで、\$Z_k\$ は単位胞中に含まれる化学式単位の数、\$M_k\$ は化学式単位における分子量、及び \$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、誤差伝ばの一般式より求めた次式を用いて求める²¹⁾ことができ、WPPD 法を用いた定量においては(4)式、そして Rietveld 法による定量では(5)式をそれぞれ用いる。

$$\sigma(W_m)^W = W_m \left[\left\{ (1-W_m) \left(\frac{\sigma(S_m)}{S_m} \right) \right\}^2 + \sum_{k \neq m}^N \left\{ W_k \frac{\sigma(S_k)}{S_k} \right\}^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

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

Rietveld 法の場合(5)式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けた以上小さい。よって、この項は無視することができ、(5)式は WPPD 法の場合の(4)式と同じ形をもつ。一方、系統誤差 \$\Delta(W_m)\$ においても、上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²¹⁾ことができる。

$$\Delta(W_m) = W_m \left\{ (1-W_m) \left| \frac{\Delta(S_m)}{S_m} \right| - \sum_{k \neq m}^N W_k \left| \frac{\Delta(S_k)}{S_k} \right| \right\} \quad (6)$$

(4)式及び(6)式から明らかなように誤差の大きさ \$\sigma(W_m)\$ 及び \$\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することが期待できる。

3. 実験

3.1 試料

表1に示した10種類の単成分試料を混合試料の作製に用いた。混合前にあらかじめ堀場製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置 LA-500 を用いて、これら試料の粒度を測定した。これら10種類の単成分試料を所定の重量比で電子天秤 (Sauter, AR1014) 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、及び10成分系試料をそれぞれ S8, S9 及び S10 と呼ぶ。更に10成分系試料の中で、任意の割合で調製した試料を S10A, 各成分をすべて10 mass%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1 mass%に調製したものを S10C, 及び同じく \$\alpha\$-アルミナ (\$\alpha\$-Al₂O₃) を1 mass%に調製したものを S10D と呼ぶ。

Table 1. Single Component Samples Used to Prepare Eight- to Ten-Component Mixtures

Chemical formula	Mineral name	Supplier
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum	Taimei Chem. Ltd.
$\alpha\text{-SiO}_2$	Quartz	Wako Pure Chem. Ltd.
ZnO	Zincite	Wako Pure Chem. Ltd.
TiO ₂	Rutile	Wako Pure Chem. Ltd.
TiO ₂	Anatase	Wako Pure Chem. Ltd.
Y ₂ O ₃	Yttria	Wako Pure Chem. Ltd.
CeO ₂	Ceria	MERCK
Fe ₂ O ₃	Hematite	Wako Pure Chem. Ltd.
Fe ₃ O ₄	Magnetite	Wako Pure Chem. Ltd.
CaCO ₃	Calcite	Wako Pure Chem. Ltd.

3.2 X線粉末回折強度測定

合計10種の単成分試料及び多成分系混合試料をそれぞれくぼみの深さ0.5 mm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理学電機製 RAD IIA (2 kW) 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: 40 kV・40 mA, 発散スリット: 1°, 散乱スリット: 1°, 受光スリット: 0.3 mm, モノクロメーター受光スリット: 0.6 mm 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°, 各ステップごとの測定時間: 4 s。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, 及び S10A において各ステップごとの測定時間を 1 s としたデータも併せて測定した。

3.3 解 析

WPPD法のための計算機用プログラム WPPF²²⁾ 及び Rietveld法のための計算機用プログラム PFLS²³⁾ をそれぞれ用いて測定した X線粉末回折パターン解析を行った。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²⁴⁾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 1000~10000 counts 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¹⁹⁾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¹⁹⁾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。そこで本研究では 4 次の多項式を用いた。

WPPD法による定量の第一段階として、混合試料作製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 パラメーター、及び各反射の積分強度パラメーターの精密化を行った。このときスケール因子は前述のように 1 に固定した。第二段階では第一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、及び各相の格子定数、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、及びプ

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及び 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、(2)式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及び化学組成から求めた。質量吸収係数の値は International Tables for X-ray Crystallography Vol. C²⁵⁾ 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、及び各相の格子定数、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、及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(3)式を用いて重量分率を得た。

4. 結果と考察

4.1 単成分試料

単成分試料に対する粒度測定の結果を表 2 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 μm 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²⁶⁾。

単成分試料の回折データ (2 θ 範囲は 15~80°) を WPPD法と Rietveld法にて解析を行ったときの信頼度因子 (R_p , R_{wp})²⁷⁾ を表 3 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(1)式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なっており、それらの変化が構造パラメーターに

Table 2. Particle Size of Single Component Samples

Material	Particle size (median, μm)
Corundum	0.65
Quartz	4.25
Zincite	0.69
Rutile	0.39
Anatase	0.39
Yttria	4.28
Ceria	0.49
Hematite	0.73
Magnetite	1.68
Calcite	10.40

Table 3. Final R_p and R_{wp} Factors in Single-Component Samples

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

Table 4. Weight Fraction in % for an Eight-Component Sample (S8)

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

Table 5. Weight Fraction in % for a Nine-Component Sample (S9)

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

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。

4.2 8~10成分系混合試料の定量

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4、表5、表6及び表7に示す。このときの解析2 θ 範囲は15~80°である。ここで、表中の W_k^{known} , W_k^{found} ,

Table 6. Weight Fraction in % for a Ten-Component Sample (S10A)

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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.10	0.96		0.16	1.00
R_{wp} (%)				12.21			10.87

Table 7. Weight Fraction in % for a Ten-Component Sample (S10B)

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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.10	0.81		0.14	0.81
R_{wp} (%)				9.59			9.92

$\sigma(W_k)$, ΔW_k , $\sigma(W)_{av}$ 及び 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、(4)式及び(5)式にて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、及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。

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% 及び 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 (CaCO_3) 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。

4.3 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 $30.8 \sim 80^\circ$ 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 8 及び表 9 に示す。また、WPPD 法及び 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。更に、表 8 と表 9 の R_{wp} 値及び図 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 法を用いたときの定量精度の向

Table 8. Weight Fraction in % for a Ten-Component Sample (S10A) Using the Profile Intensity Data in the 2θ Range 30.8 to 80°

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	-0.53	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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.12	0.28		0.26	1.03
R_{wp} (%)				8.25			11.35

Table 9. Weight Fraction in % for a Ten-Component Sample (S10B) Using the Profile Intensity Data in the 2θ Range 30.8 to 80°

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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.09	0.30		0.25	1.20
R_{wp} (%)				6.72			11.12

上は、解析 2θ 範囲を30.8~80°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。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 法解析において選択配向補正を行った場合、酸化亜鉛、ルチル及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、混合試料を Rietveld 法を用いて解析するときに、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³⁾、あるいは石英とモンモリロナイト²⁸⁾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つ

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。

4.4 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10及び表11に示す。これらの解析では、上記の理由から解析 2θ 範囲を30.8~80°とした。WPPD 法によるフィッティング結果の一例 (S10D) を図2に示す。酸化亜鉛1 mass%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 mass%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。

4.5 WPPD 法を応用した定量法の分析精度

表4、表5、表8及び表9に示したように、試料 S8, S9, S10A 及び S10B における各成分の定量値 (W_k^{found}) に対する

Fig. 1. Result of pattern fitting by (a) the WPPD method and (b) the Rietveld method for S10B. Solid square and solid line present the observed profile intensity and the calculated intensity, respectively. The difference plot is shown at the bottom of diagram. Short vertical bars represent the Bragg reflection positions.

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10と表11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 mass%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分かる。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。これらの理由としては、Rietveld 法の定量式である(3)式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に拘束されているのに対して、WPPD 法では(2)式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 及び S10D) において、表4、表5、表8、表10及び表11に示した WPPD 法による定量結果より、5 mass%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、20 mass%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、(4)式と(6)式で示したように誤差の大きさ $\sigma(W_m)$ 及び $\Delta(W_m)$ は、その存在量 W_m に比例するためである。

4.6 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、どの程度の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 及び 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ごとの測定時間を4 s から1 s に短縮した結果、解析2 θ 範囲での最大回折強度は試料 S8 及び S9 では約12000 counts から3000 counts へ、試料 S10A では約4800 counts から1200 counts へと減少した。試

Table 10. Weight Fraction in % for a Ten-Component Sample (S10C)

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

Table 11. Weight Fraction in % for a Ten-Component Sample (S10D)

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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.11	0.17		0.30	1.25
R_{wp} (%)				7.57			12.22

Fig. 2. Result of pattern fitting by the WPPD method for a ten-component mixture sample contained a minor phase (S10D). Solid squares present the observed profile intensities, solid lines the calculated intensities, and difference plots are given at the bottom of the diagram. Short vertical bars represent the Bragg reflection positions.

料 S8 及び 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ときのこれら混合試料の定量結果を表 12, 表 13 及び表 14 に示す. 表 4, 表 5, 及び表 8 に示した定量結果等との比較における R_{wp} 値の $4.8\sim 5.6\%$ 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, 及び試料 S10A では 0.015 から 0.024 へと増加し, 約 $1.4\sim 1.9$ 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 500 counts 程度, 最大回折強度では 1000 counts 程度必要である¹⁹⁾ 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 1200 counts 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,

Table 12. Weight Fraction in % for an Eight-Component Sample (S8, Fixed Time=1 s)

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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.13	0.37
R_{wp} (%)				13.43

Table 13. Weight Fraction in % for a Nine-Component Sample (S9, Fixed Time=1 s)

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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.13	0.31
R_{wp} (%)				13.15

解析 2θ 範囲における最大回折強度が 1000 counts 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ごとの測定時間は 4 s から 1 s まで短縮することが可能であった. 更に, 入射 X 線強度を増大させれば, 回折デー

Table 14. Weight Fraction in % for a Ten-Component Sample (S10A, Fixed Time=1 s)

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
$\sigma(W)_{av}$, ΔW_{av}			0.19	0.49
R_{wp} (%)				13.81

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、各ステップごとの測定時間を更に0.2~0.1 s 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等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。

5. 結 論

WPPD 法及び 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に対して適用でき、精度の高い定量結果を得ることができる。

(2) 10成分中に存在する 1 mass% 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 1000 counts 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、本定量法の更なる迅速化が期待できる。

本論で得られた結果は、X 線回折法が相組成の精度の高い定量分析に有効であり、なかでも WPPD 法を用いた定量法は、格子定数の近似値のみが必要で構造パラメーターを必要としないことから、その適用は比較的容易であると言える。このことから WPPD 法は、多くの無機材料物質の定量に有効に用いることができ、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も有効性を発揮すると考えられる。

(1996年1月第34回セラミックス基礎科学討論会にて一部発表、1996年10月日本セラミックス協会第9回秋季シンポジウムにて一部発表、1997年3月日本セラミックス協会1997年会にて発表)

文 献

- 1) L. B. David and J. C. Steve, *Adv. X-ray Anal.*, **31**, 295-308 (1988).
- 2) 中牟田義博, ゼオライト, **11**, 171-79 (1994).
- 3) H. Tateyama, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **95**, 875-81 (1987) [in Japanese].
- 4) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures," John Wiley and Sons, New York (1973) pp. 531-62.
- 5) F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 519-25 (1974).
- 6) F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 526-31 (1974).
- 7) C. R. Hubbard and E. H. Evans, *J. Appl. Cryst.*, **9**, 169-74 (1976).
- 8) C. R. Hubbard and R. L. Snyder, *Powder Diffr.*, **3**, 74-78 (1988).
- 9) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).
- 10) D. K. Smith, G. G. Johnson, Jr., A. Scheible, A. M. Wims, J. L. Johnson and G. Ullmann, *Powder Diffr.*, **2**, 73-77 (1987).
- 11) H. Toraya and S. Tsusaka, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 392-99 (1995).
- 12) P. E. Werner, S. Salome and G. Malmros, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 107-09 (1979).
- 13) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sömiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C119-21 (1984).
- 14) R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467-74 (1987).
- 15) R. J. Hill, G. Tsambourakis and I. C. Madsen, *J. Petrol.*, **34**, 867-900 (1993).
- 16) 立山 博, 陣内和彦, 石橋 修, 木村邦夫, 恒松絹江, 諫山幸男, "X 線分析の進歩, 16", アグネ技術センター, 東京 (1985) pp. 237-49.
- 17) D. K. Smith, G. G. Johnson, Jr., M. J. Kelton and C. A. Anderson, *Adv. X-Ray Anal.*, **32**, 489-96 (1989).
- 18) 林 茂雄, 虎谷秀穂, 日本セラミックス協会1997年会講演予稿集 (1997) p. 165.
- 19) T. Imai, S. Hayashi and H. Toraya, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 798-807 (1998) [in Japanese].
- 20) H. Toraya, *Adv. X-Ray Anal.*, **38**, 69-73 (1996).
- 21) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **32**, (1998) to be submitted.
- 22) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440-47 (1986).
- 23) H. Toraya and F. Marumo, Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Vol. 5 (1980) pp. 55-64.
- 24) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 485-91 (1990).
- 25) "International Tables for X-ray Crystallography Vol. C," Ed. by A. J. C. Wilson, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers (1992) p. 200-03.
- 26) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures," John Wiley and Sons, New York (1973) pp. 365-68.
- 27) R. A. Young, "The Rietveld Method," Oxford University Press, Oxford (1993) pp. 1-38.
- 28) J. C. Taylor and C. E. Matulis, *Powder Diffr.*, **9**, 119-23 (1994).