粉末試料における回折線強度異常の解析*

岡 本 篤 彦** 木 村 希 夫** 知 久 健 夫***

Specimen Preparation of Substances Having Tendency to Cleave

by

Tokuhiko OKAMOTO, Mareo KIMURA and Takewo CHIKU

(Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc., Nagoya)

The diffraction intensity of Debye-Scherrer ring is generally homogeneous irrespective of the direction in which the incident beams shoot, when the crystallites are distributed in all directions in random orientation. There are some powder samples, however, for instance, those having tendency to cleave, of which the intensity distribution depends largely on the way how to mount them on the specimen holder. The present study was designed to prepare a special specimen of this kind of substance for the counter diffractometer.

In the process of packing powder specimen on the specimen holder preference can take place in orientation in the formation of crystallites, and this can be prevented by jagged specimen surface. In view of this fact special mould for making the specimen was devised. Fig. 4 shows the schematic representation of this. The final specimen was produced by stamping the powder by the use of this mould.

The special mould was applied to the analysis of the powder pattern of PbO and β -alumina whose intensities are generally uneven due to preference taking place in orientation during the packing in the formation of crystallites.

The details of the experiment are listed in Table I~IV, in which it is clearly seen that the homogeneous powder patterns can be obtained by the choice of suitable cycle of jaggedness to be produced on the surface of the specimen.

(Received Aug. 21, 1969)

1 緒 言

粉末試料をディフラクトメータ法で測定する場合に、一般に粉末試料を325メッシュのふるいを通して程度またはそれ以下に微細化し、試料表面をできるだけ平滑にすることが要求されている。しかし、ある種の粉末試料、たとえば、粘土鉱物および劈開性のある物質などを粉末にして、従来法により試料を充てんしこれをディフラクトメータ法で測定する場合、特定の面指数の回折線強度が計算値と比較して著しく強く観察されることがある。回折線強度異常という問題は、物質同定および物質の重量比の決定に際し、ときとして重大な誤りをおかす原因となる。粉末試料における回折線強度異常の原因としては、(1)結晶の格子不整、(2)粉末粒子の形状による優位配列、などがあげられる。X線回折法および電子顕微鏡観察によりこの原因を調査し、このような強度異常を防止するための簡単で実用的な方法を検討したのでここに報告する。

2 回折線強度異常の検討

2・1 試 料

実験に供した試料は市販品の酸化鉛(PbO: Yellow.), β -アルミナ(β - Al_2O_3) および金雲母($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)の粉末を用いた。

2・2 実験方法

X線回折: 実験装置としては島津製自記X線分析装置GX-3B型および理学電機製自記X線回折装置GF-D2型、X線発生に際してはフィリップス製銅および鉄対陰極X線管球(焦点寸法: $1 \times 10\text{mm}$)を用い、管電圧・管電流はそれぞれ30kV・15mAおよび30kV・8mAとした。X線検出器にはアンペレックス製G-Mカウンターおよびフィリップス製シンチレーションカウンターを使用した。

試料作成法は通常の粉末試料の場合と同様で、試料表面を平滑にするためにガラス平板上で指圧により圧縮成形した。

酸化鉛に関しては、(1)式を用いて積分強度を計算し、 $\{111\}$ の回折線強度を100として相対強度¹²⁾を求めた。

$$I = |F|^2 \times P \times \frac{1 + \cos^2 \theta}{\cos^2 \theta + \sin \theta} \quad (1)$$

ここで、 I : 積分強度、 F : 構造因子、 P : 多重度

* 原稿受理 昭和44年8月21日

** (株)豊田中央研究所 名古屋市昭和区久方

*** 正 会 員 (株)豊田中央研究所 名古屋市昭和区久方

因子および θ : ブラッグの回折角である。³⁾

また, 結晶粒子の格子不整およびひずみなどを調査するために, 回折線の半価幅, ピークシフトおよび非対称性についての検討を行なった. ピーク位置の決定は接線法により行ない, 非対称性はピーク位置と半価幅中点とのずれから検討した.

さらに, Fig. 1 に示すように圧縮方向と垂直な面 (No. 1) と圧縮方向と平行な面 (No. 2) の2つについてデバイーシェラー写真を撮影した.

Fig. 1. Geometrical relation of the specimen and the incident X-ray beam.

電子顕微鏡観察: 実験装置は日本電子製電子顕微鏡 JEM-6A で, 試料は熔融およびコンタミネーション防止のために液体窒素で冷却し, 透過観察および暗視野像観察を行なった.

2・3 強度異常の解析

結晶粒子が大きい場合, 引張り・圧延などにより結晶粒子が優位配列している場合, 結晶粒子に格子不整やひずみがある場合などは回折線図形に種々の変化が生じることが知られている. すなわち, 回折線 (デバイーシェラー環) の欠損, 特定の回折面の相対的ピーク強度の増大, 回折線の非対称性, 回折線位置の変化および回折線幅の増大などである.

X線回折の結果は, 酸化鉛および β -アルミナの両方ともある特定の回折線, つまり $\{001\}$ が異常に強く観察された. この原因を特に酸化鉛について考察してみると, 酸化鉛の結晶構造は一種の層構造であるために, (1)粉末試料の微細化の過程で結晶が特有の格子不整を生じる. (2)粉末粒子の形状により圧縮成形時に優位配列する. などのことが大きな理由として考えられる.

今, 仮に格子不整が原因で見かけ上 $\{001\}$ が強度異常を起こしたと考えたと, a 軸および b 軸を有する回折線は非対称を示すはずである. しかし, 本実験では $\{202\}$, $\{020\}$ および $\{113\}$ について検討を加えた結果そのような現象は認められなかった. 同時に測定した β -アルミナについても回折線の非対称性は認められなかった.

つぎに, 結晶粒子の優位配列が原因であるとする

と, 一般に層構造を有する物質では層格子間の結合は内部の結合より弱く, 層面は劈開面として現われる^{4,5)}. このような物質のうろこ片状の粉末結晶粒子を通常の方法で圧縮成形した場合, 劈開面が試料表面と平行に並ぶ. したがって, この劈開面と平行な面および平行に近い面の回折線強度が著しく強くなる. 事実, Table I に示したとおり $\{001\}$ に近い回折面, すなわち, $\{113\}$ の回折線強度も計算値と比較して強く観察されている. また, Fig. 1 に示した方法で撮影した酸化鉛のデバイーシェラー写真を Fig. 2 に示す. この結果から試料圧縮方向と垂直な面 (No. 1) では, $\{002\}$ の回折線強度が圧縮方向と平行な面 (No. 2) のものに比べて著しく強く観察された.

電子顕微鏡観察結果を Fig. 3 に示す. この結果からわかるように酸化鉛の結晶粒子の大きさは, $300 \sim 600 \text{ \AA}$ 程度で, 各結晶粒子がうろこ片状であることおよび暗視野像観察から各結晶粒子が単結晶であることが確かめられた.

3 試料充てん法の改良

3・1 特殊試料作成台の試作

うろこ片状粉末粒子の最も安定なつまり方の考察から, Fig. 4 に示す試料作成台の試作を試み, これを用いて実験を行なった.

Fig. 2. X-ray diffraction photographs of PbO.

Fig. 3. Electron micrographs of PbO.

Fig. 4. Schematic representation of the mould for making the specimen.

試作に際しては、 $2\theta \approx 20^\circ$ のとき、ピークシフトを $\pm 0.25^\circ$ 程度におさえる目的で試料作成台の山の周期を最大 1.0 mm にした。試料作成法は Fig. 4 に示した形状の試料作成台上で粉末試料を圧縮成形し、これをはく離して X 線回折用試料とした。X 線入射方向は試料の山（みぞ）と平行である。

3・2 希釈法

うろこ片状粉末粒子が試料表面と平行に並ぶのを防止するための一方法として希釈法による実験を試みた。希釈剤としては、(a) X 線の非結晶質であること、(b) X 線に対する吸収係数が小さいこと、(c) 形状が at random で小さいこと、などが要求される。今回の実験にはメリケン粉を用いた。

実験に用いた試料および装置は 2・1 および 2・2 で述べたものと同一である。

3・3 結果および考察

試作した試料作成台を用いた場合に得た酸化鉛に関する実験結果を Table I および Fig. 5 に示す。同時に測定した半価幅およびピークシフトについての測定結果を Table II および Table III に示す。特に回折線強度比は Case. 4 の場合に計算値および ASTM カード記載値と比較してきわめて良い一致を示した。しかし、Case. 4 では半価幅が大きくなるために隣接した回折線を分離しがたく測定上不都合である。Table I, II および III から総合的には Case. 3 が最も有用であることがわかる。

半価幅は平板試料台に比べていくぶん大きくなっており、低角度になるほどその度合いは強くなっている。ピークシフトの量は試料作成台の設計上きわめて小さい。事実、試料表面を平滑にしたものに比べてその差は回折角： $2\theta = 15^\circ$ 近辺で 0.2° 程度であり、これよりも高角度側においては 0.1° ないしはそれ以下に納

まっている。

β -アルミナの測定結果を Table IV および Fig. 6 に示す。

希釈法による実験結果を Table I 中の Case. 5 に示す。この程度の強度比を得るのに体積比で 15 倍に希釈しなければならなかった。また、データとしては記

Fig. 5. Line profiles of X-ray diffractions in PbO.

Table II. Observed half maximum width of each diffraction line in PbO.

<i>hkl</i>	Case. 1	Case 3	Case 4
001	2 6	5 7	7.8
002	3 0	5.9	9.1
020	3 5	5 0	8 5
202	6 3	6 7	9 4
113	5 7	7 9	9 1

Unit: 10^{-3} rad.

Table III. Observed peak position of each diffraction line in PbO.

<i>hkl</i>	Case 1	Case. 3	Case 4
001	14.9_8°	14.9_3°	14.7_8°
002	30.3_0°	30.2_5°	30.1_5°
020	37.8_2°	37.8_0°	37.7_3°
202	45.1_2°	45.0_7°	45.0_3°
113	53.1_3°	53.1_1°	53.0_3°

Table I. Relative intensity of each diffraction line and the theoretical values in PbO.

<i>hkl</i>	ASTM	Calcu	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
001	6	2	105	18	3	4	13
111	100	100	100	100	100	100	100
002	31	22	382	79	26	24	56
200	28	19	18	22	15	17	19
020	20	12	18	15	10	12	14
202	12	16	18	12	13	14	10
003	2	<1	21	5	2	3	3
212 022	14	12	14	12	11	10	12
220	14	11	9	10	9	10	7
113	15	18	36	21	14	16	19
311	13	16	9	12	10	13	8
131 004	11	15	27	11	9	10	7

Table IV. Relative intensity of each diffraction line and the theoretical values in β -alumina.

<i>hkl</i>	ASTM	Calcu	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
002	70	100	100	100	100	100
004	30	55	41	42	48	53
102	10	8	1.7	7	15	23
103	10	7	1.1	6	9	12
008	50	6	6.3	5	6	9
110		13	2.4	8	19	27
107	70	37	7.1	39	47	89
114	30	20	2.6	21	36	53
108	30	11	1.2	10	14	30
116	30	6	3.2	3	6	21
0010	—	13	1.5	8	13	
205	30	11	1.6	12	21	32
118	50	15	1.7	9	22	34
207	30	8	1.0	7	11	27
210	30	4	0.6	4	8	12
0016	100					

載しなかったが、金雲母のような回折線強度の弱い物質では体積比で3倍程度希釈した段階で希釈剤の非晶質成分の影響が大きくなり、希釈法は適用できなかった。

4 結 言

回折線強度異常を防止するための他の方法として回転試料台が実用化されているが、このような試料回転法は適応範囲に限られる。たとえば、各結晶粒子の特定の回折面 $\{hkl\}$ が試料表面と平行に並ぶような劈開性のある粉末試料の場合には適用できない。

しかし、新しく考案した試料作成台による試料成形は簡便であり、これを用いて分析すれば強度比も計算値と良く一致し、回折線の広がりも最小限におさえられ隣接した回折線を充分に分離することができる。また、ピークシフトも $2\theta=15^\circ$ 近辺で 0.2° 以下であり、この程度であれば物質測定を行なう段階での測定

Fig. 6. Line profiles of X-ray diffractions in β -alumina.

誤差はほとんどない。さらに試料中に混在する2種以上の物質の重量比の決定などへの応用に非常に有効であり、精度の良い結果を得ることができる。

(昭和44年7月18日 第8回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) Ralph, Wyckoff, W.G., Crystal Structure. 1 (1948).
- 2) Cullity, B.D., X線回折要論, 第四章 (1961) アグネ
- 3) Williamson, G.K., and Smallman, R.E., Phil. Mag., 1, 34 (1956).
- 4) 仁田 勇, X線結晶学(上), p.519 (1959), 丸善
- 5) 須藤俊男, 粘土鉱物, 第3章 (1953), 岩波全書