

# 生型砂の粉末 X 線回折リートベルト解析

株式会社ツチヨシ産業 黒川豊, 黄子争, 枝根和也

## 1. はじめに

最近の鋳物砂は、けい砂(鉍物成分としては石英, 長石, 雲母など), 人工砂(鉍物成分としてはムライト, アルミナ, 非晶質【以下, アモルファス】など), 特殊砂(ジルコンサンド, クロマイトサンド, オリビンサンド, スラグサンドなど), その他が使用されている。これらの鋳物砂は、蛍光 X 線などで化学成分を測定して管理することが一般的であり、鉍物成分(各種の結晶やアモルファス)を測定して管理することはあまり行われない。これは蛍光 X 線では化学組成を定量することが比較的容易だが、鉍物成分の定性やその鉍物組成の定量はなかなか難しいからである。鉍物成分は結晶やアモルファスであるが、これらが特定できると、これらに固有の常数(例えば、モース硬度, 融点, 比重, 結晶構造, 化学式など)の情報が利用できる様になる。

結晶やアモルファスを定量する方法として、X 線回折を利用する方法がある。これの基本的な定量方法として、標準添加法と内部標準法である。共に、被検成分の X 線強度に対して検量線を作成し定量する。しかし、被検成分が複数存在する鋳物砂は全ての成分をそれぞれ定量することが難しい。筆者らは含有量の多い石英について定量法を考案し、次いで含有量の多い長石について、長石をグループ分けすることで定量した。長石は複数の鉍物からなり、個々の長石については回折ピークが重なるために正確な定量が難しい。

複数の結晶やアモルファスを同時に定量する方法として粉末 X 線回折リートベルト解析<sup>2)</sup>(以下、リートベルト解析)がある。本法では回折パターン(測定 XRD プロファイルとも言う)に対して、初期値を有する結晶構造モデルのデータベースを用いてフィッティングにより構造精密化を行い定量する。結晶構造のパラメータは格子定数, 原子座標, 占有率, 原子変位などである。フィッティングの際の計算は膨大なステップであり、コンピュータの進歩により、最近になって迅速に計算できるようになった。しかし、リートベルト解析は結晶構造モデルのない結晶は定量することができない。また、フィッティングによる精密化の際に、十分な熟練と専門知識が必要であると言った問題点があり、まだまだ一般的とは言えない。本報告では、複数の結晶やアモルファスからなる生型砂に対してこのリートベルト解析が適用した場合、どのようなデータが得られるかを検討した。

## 2. 粉末 X 線回折法の代表的な定量法

X線回折法による定量方法としては前述した様に、検

量線を用いる方法と、リートベルト解析に代表される検量線を用いない方法がある。

### 2.1 回折ピークの X 線強度(積分面積)による定量法(検量線法)

検量線を用いる方法には内部標準法, 外部標準法, 標準添加法がある。このうち、標準添加法は、被検成分の予想される濃度の 3 倍以上の検量用標準物質を段階的に添加し、添加した量と回折 X 線強度の関係から被検成分の濃度を求める方法である。この方法は、求める被検成分の濃度が比較的低い場合であり、主成分の石英定量には向かない。

内部標準法とは、希釈剤と混合した濃度既知の検量用標準物質の測定と、試料に内部標準物質を添加し、被検成分と内部標準物質の回折 X 線強度を測定し強度比と濃度との関係線を作成する方法である。外部標準法とは、内部標準物質と被検成分の回折ピークが重なるなどして、適当な内部標準物が無い場合、被検成分とは別に(混合せずに)標準物質を測定する方法である。

図 1 にけい砂の X 線回折パターンを示す。図 1 は我が国でよく使用されている新砂のけい砂 14 種類の X 線回折パターンである。鉍物成分としては石英が最も多く、次いで長石である。また、他にピークの高い鉍物成分は見当たらない。これは最近のけい砂製造ラインでは、水洗, 磁選, 磨鉍などの工程により、粘土や砂鉄などの鉍物成分が除去されて、大きなピークとしては石英と長石のみになっていると思われる。

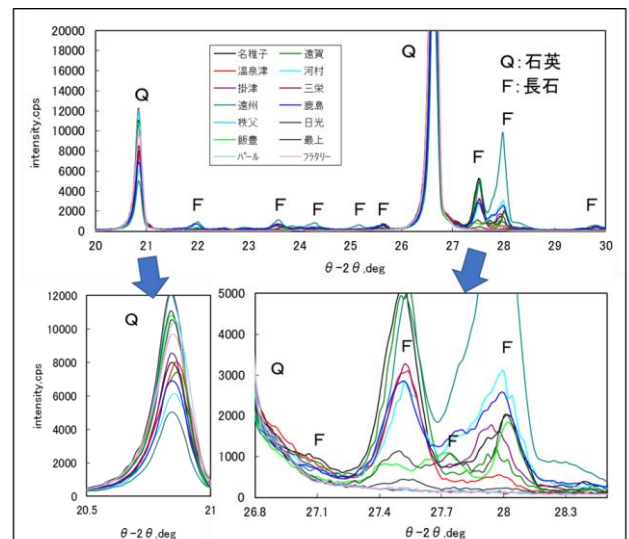


図1 硅砂(石英, 長石)のX線回折パターン

図2に検量線法での石英定量とその検量線を示す。石英の第一回折ピークは回折角 2026.6°で、第二回折ピー

クは回折角  $20.9^\circ$  である。石英の濃度を長石で希釈して検量線を作成すると、第一回折ピークは長石のピークの隣であり、第二回折ピークは単独であることから、第二回折ピークの検量線の相関係数が高い。

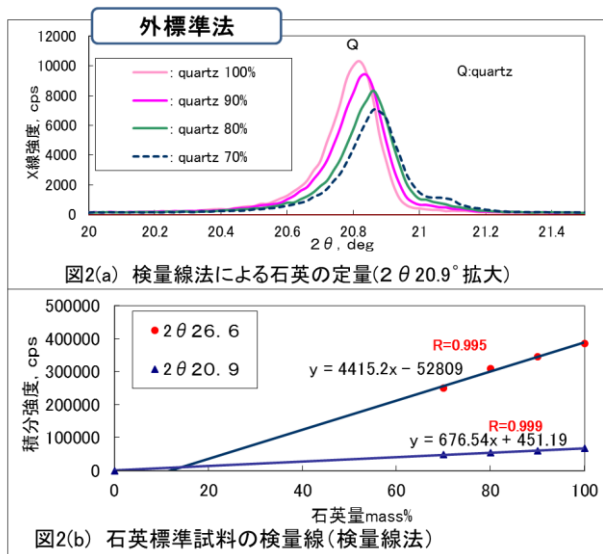
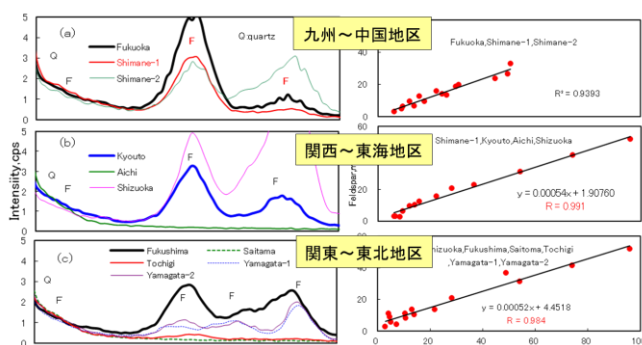


図2 検量線法での石英定量とその検量線

図3に長石の回折パターンと、長石の地区別検量線を示す。長石は一種類の鉱物ではなく、正長石、曹長石、灰長石、曹微斜長石など10種類以上の結晶が異なる鉱物の総称である。それぞれ回折ピークが重なり干渉していることから、個々の長石の検量線を作成することは難しい。そこで、地区別にけい砂を分けて、3種類の検量線を作成し長石を定量した。この3グループ別の長石と、同時に測定する石英の測定法を補正X線回折法シリカプログラムとした。



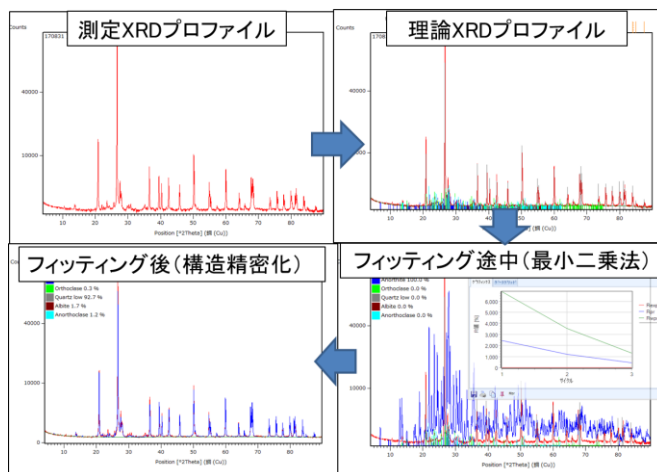
## 2.2 粉末X線回折リートベルト解析法

図4にリートベルト解析の手順を示す。リートベルト解析とは粉末X線回折により得られた「測定XRDプロファイル」を、結晶構造や格子定数など「理論XRDプロファイル」といったパラメータから再現されるパターンで「最小二乗法フィッティング(以下、フィッティング)」を行い、結晶構造パラメータを「精密化」することにより、どのような鉱物がどれだけ試料中に含まれるかを定量することができる。

また、化学組成既知の外部標準物質や内部標準物質を

用いるとアモルファスの定量を行うことができる。リートベルト解析で結晶化部分を計算し、残りの面積をアモルファス(リートベルト残渣アモルファス量)として計算する方法で本報告は測定(非晶質モード)した。また、適当な内部標準物質がなかったことから、本報告では外部標準物質を用いた。なお、外部標準物質を用いない場合は、定量できた結晶のみで百分率とする測定(ノーマルモード)方法もある。

なお、最近のX線回折装置にはリートベルト解析ソフトウェアが付随していることが多く、リートベルト解析を扱うことが容易になってきた。また、各結晶の初期結晶構造モデルのデータベースへの蓄積が進んでいる。



## 3. 鋳物砂のリートベルト解析事例

### 3.1 けい砂中の石英と長石のリートベルト解析事例

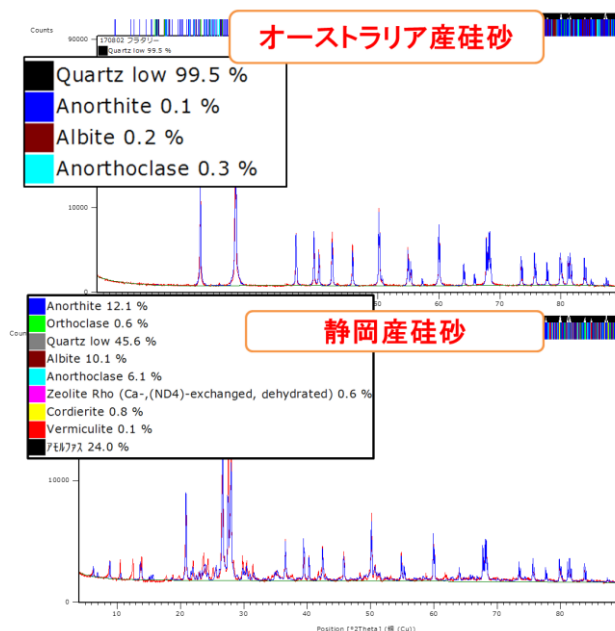


図5にけい砂のリートベルト解析事例を示す。鉱物成分の少ないオーストラリア産けい砂では測定XRDプロファイルへのフィッティング精度が高い。鉱物成分の多い静岡県

|                 | 補正X線回折シリカプログラム法 |      | リートベルト解析法 |                   |               |                  |                       | 長石(合計) |
|-----------------|-----------------|------|-----------|-------------------|---------------|------------------|-----------------------|--------|
|                 | 石英              | 長石   | 石英        | 正長石<br>Orthoclase | 曹長石<br>Albite | 灰長石<br>Anorthite | 曹微斜長石<br>Anorthoclase |        |
| オーストラリア産けい砂     | 99.1            | 0.9  | 99.4      | 0.0               | 0.2           | 0.1              | 0.3                   | 0.6    |
| 島根産けい砂-1        | 87.9            | 12.1 | 86.7      | 7.2               | 2.6           | 2.4              | 1.1                   | 13.3   |
| 島根産けい砂-2        | 75.9            | 24.1 | 76.1      | 7.4               | 9.8           | 5.6              | 1.1                   | 23.9   |
| 島根産けい砂-3        | 84.6            | 15.4 | 85.8      | 7.4               | 9.8           | 5.6              | 1.1                   | 14.2   |
| 静岡産けい砂          | 64.9            | 35.1 | 61.2      | 0.8               | 13.5          | 16.2             | 8.3                   | 38.8   |
| 青森産けい砂          | 53.2            | 46.8 | 37.3      | 0.0               | 12.9          | 43.0             | 6.8                   | 62.7   |
| 生型砂(オーストラリア産使用) | 92.1            | 7.9  | 93.7      | 1.0               | 2.4           | 0.0              | 2.9                   | 6.3    |
| オーストラリア産+島根産1   | 95.5            | 4.5  | 94.6      | 0.7               | 0.7           | 0.3              | 3.7                   | 5.4    |
| オーストラリア産+島根産2   | 91.4            | 8.6  | 87.0      | 0.6               | 3.0           | 5.6              | 3.8                   | 13.0   |
| オーストラリア産+島根産3   | 94.7            | 5.3  | 92.7      | 0.3               | 1.7           | 4.1              | 1.2                   | 7.3    |

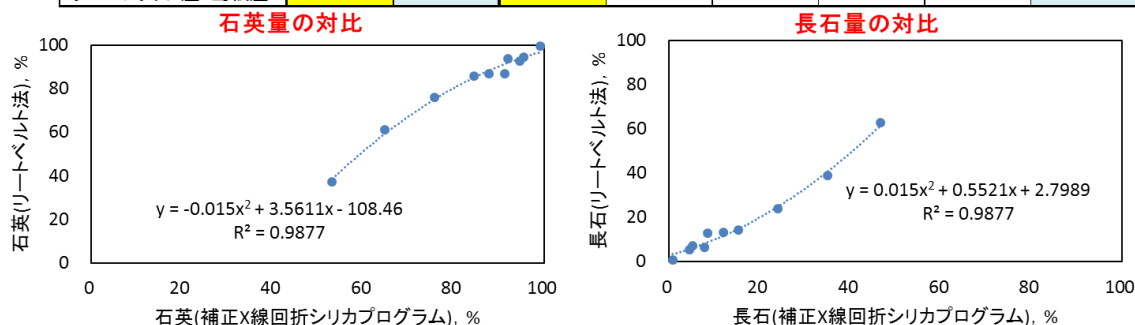


図6 補正X線シリカプログラム(検量線法)とリートベルト解析の対比

産けい砂(遠州けい砂)では一部フィッティングしていない。この場合、前述した様に、リートベルト解析(外部標準法)では不明な鉱物成分の組成はアモルファスとしてカウントされ、その値は24.0%となっている。なお、遠州けい砂は図1でも測定したが、リートベルト解析では僅かに含まれる結晶についても数値化している。

図6に補正X線回折法シリカプログラム(検量線法)とリートベルト解析の対比を示す。補正X線回折シリカプログラムは前述した様に外標準法による検量線法の定量方法であり、長石は全ての長石類回折パターンに対して定量している。一方、リートベルト解析法では長石の種類毎に定量可能であり、我が国のけい砂に含まれる代表的な長石である正長石、曹長石、灰長石、曹微斜長石が定量可能であった。個々に定量することで、例えば、融点が正長石は1170℃、曹長石は1080℃、灰長石は1550℃、曹微斜長石は1100℃前後と言った情報を利用することができる。また、補正X線回折シリカプログラム法とリートベルト解析法で求めた石英と長石は1%以下の危険率で有意な相関が認められることから、リートベルト解析の定量値は信頼性があると言える。

### 3.2 人工砂のリートベルト解析事例

図7に人工砂のリートベルト解析例を示す。焼結法ムライト系人工砂はXRDプロファイルのフィッティング精度が良いが、ベースラインはアモルファスが含まれる特徴であるややブロードであり、リートベルト解析結果ではアモルファスが32.5%含まれている。溶融法アルミナ系人工砂はXRDプロファイルのフィッティング精度が悪い。この理由は主要鉱物成分のアルミナが安定系のα型では無く、中間のδ型であり、このδ型の理論プロファイルがデータベースに存在しないこ

とから、アモルファスと見なされる。また、ベースラインが大きくブロードであり、アモルファスが多く含まれることが予測される。これらの二つの理由で、リートベルト解析結果のアモルファスは72.6%と多い値となっている。

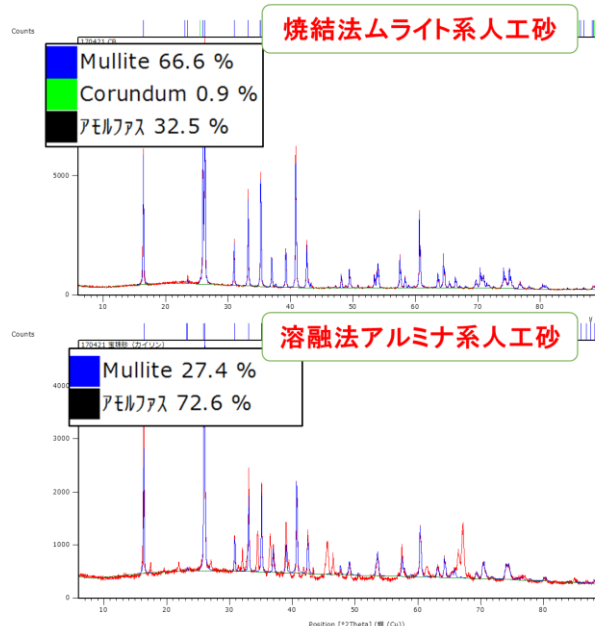


図7 人工砂のリートベルト解析例

### 3.3 特殊砂のリートベルト解析事例

図8-1と図8-2に特殊砂のリートベルト解析例を示す。ジルコンサンド、クロマイトサンド、オリビンサンドは、XRDプロファイルのフィッティング精度が良いと考えられるが、アモルファスが一部含まれている。それぞれ鉱物の主成分は定量



されている。ジルコンサンドではジルコン、クロマイトサンドではクロマイト、オリビンサンドではフォーステライトが主成分として定量されている。これらはリートベルト解析の際にアモルファスが定量されており、XRD プロファイルのベースラインはブロードで無いことから、一部の夾雑物及びアモルファスとしてカウントされている可能性が高い。Fe-Ni 系スラグサンドは XRD プロファイルのフィッティング精度は良い、主成分はエンスタタイトとフォーステライトである。ベースラインはブロードであり、アモルファスが多く存在することが予測され、リートベルト解析では 40.7%であった。

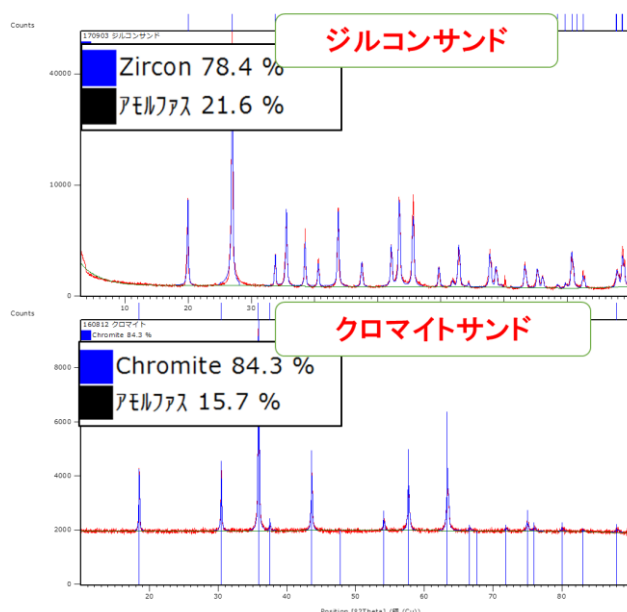


図8-1 特殊砂のリートベルト解析例

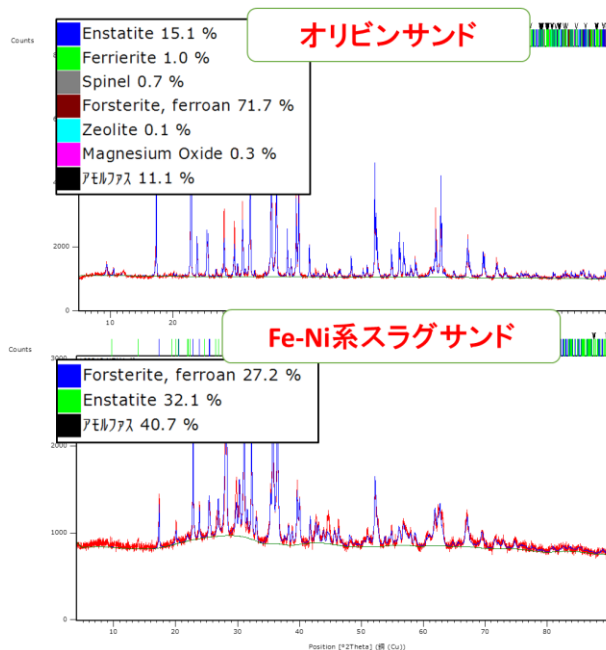


図8-2 特殊砂のリートベルト解析例

## 4.生型砂のリートベルト解析事例

### 4.1 生型構成物のリートベルト解析事例

生型砂の構成物であり、結晶あるいは非晶質がX線回折により分析可能と考えられるベントナイト、石炭粉、オーリックスについて、それぞれ単独でリートベルト解析を行った。

図9-1にベントナイトのリートベルト解析例を示す。ベントナイトはワイオミング産ベントナイトである。回折角  $5 \sim 10^\circ$  は層間水の量によりX線強度が変化し、湿度の影響により層間に吸水があることから、これを除外して  $10 \sim 90^\circ$  でリートベルト解析を行った。モンモリロナイトが90%前後のベントナイトを供したが、モンモリロナイトの測定XRDプロファイルのフィッティング精度は良好では無い。モンモリロナイトの初期結晶構造モデルのデータベースは複数あり、幾つかを試したがフィッティングしない、そのためにアモルファスの量が増加している。モンモリロナイトは産地によって、結晶構造中の  $Al^{3+}$  の  $Mg^{2+}$  などへの同型置換し、その量が異なることから、結晶格子が産地によって異なることが、フィッティングしない理由であると考えられる。ベントナイトがリートベルト解析できないことから、生型砂を有姿でリートベルト解析することができないと考えられる。従って、シリカプログラムの前処理である水分除去、全粘土分除去、 $1000^\circ C$  焼成、塩酸処理中のベントナイト除去に相当する全粘土分除去が必要である。

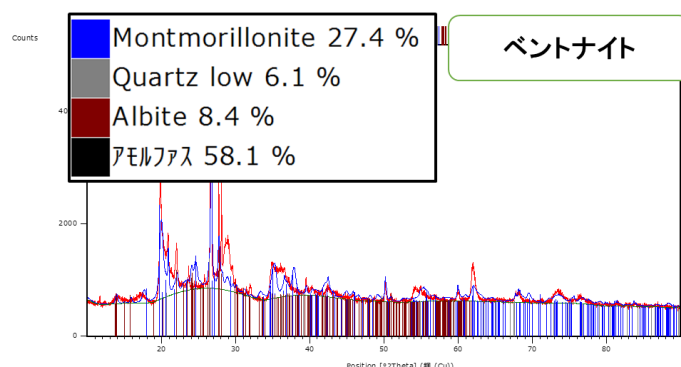


図9-1 ベントナイトのリートベルト解析例

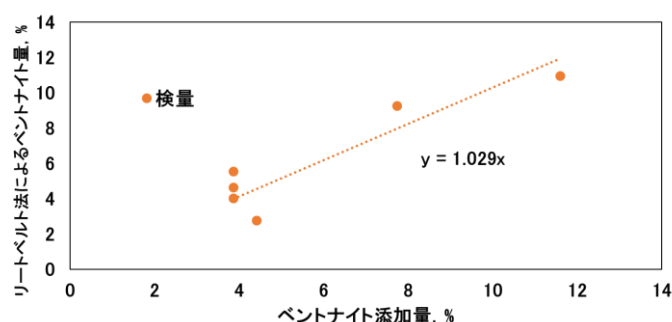


図9-2 リートベルト法(検量併用法)によるベントナイトの定量

図9-2にリートベルト法(検量併用法)によるベントナイトの定量を示す。これは図9-1において、正確ではないがモ

ンモロロナイトの定量が可能であったことから、生型砂も同様にリートベルト法でモンモロロナイトを測定し、図 9-1 で得られたモンモロロナイト量で試みに検量したものである。生型砂は試験室で混練したベントナイト量既知の試料である。ベントナイト添加量4%の検体が3点あり、測定結果に変動が見られるものの、ベントナイト添加量に比例した値となっている。

図 10 に石炭粉のリートベルト解析例を示す。石炭粉は石炭を粉末にしたもので、炭素と灰分からなる。炭素は炭素六角網面からなる積層構造を有している。灰分は一般に 8%前後であり、石英などの鉱物である。測定 XRD プロファイルは回折角  $5^{\circ} \sim 30^{\circ}$  で石炭の特徴がよく出ているが、石炭についても初期構造モデルのデータベースが適当なものが無く、アモルファスとして表示されてしまう。石炭粉自体は、灰分の定量精度を高め、残りを石炭とすれば良いが、これでは生型砂に適用することができない。生型砂に適用するためには、ベントナイトと同様、生型砂から石炭粉を除去する必要がある、シリカプログラムの前処理である 1000℃焼成が必要である。

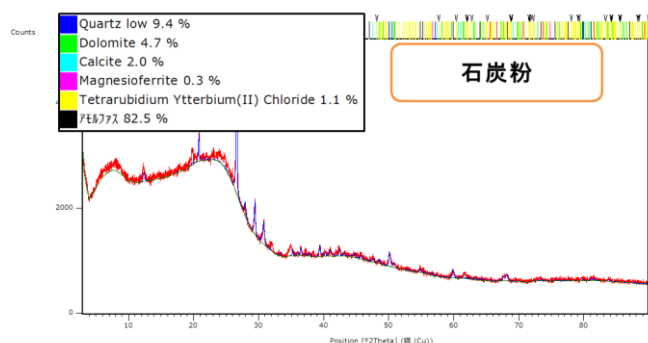


図10 石炭粉のリートベルト解析例

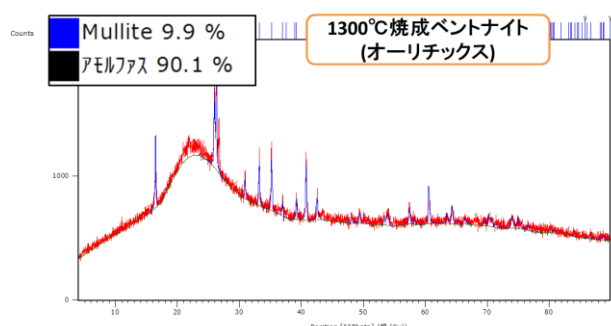


図11-1 1300℃焼成ベントナイト(オーリチックス)のリートベルト解析例

図 11-1 に 1300℃で焼成したベントナイトのリートベルト解析例を示す。試験室でベントナイトをオーリチック化したものである。測定 XRD プロファイルのフィッティングは良く、また、全ての回折角でブロードであることからアモルファスの特徴が出ている。リートベルト解析ではムライト9.9%とアモルファス 90.1%である。このムライトは焼成により生じたと考えられる。これを確認するために、ベントナイトを各温度で焼成

し、図 11-2 に XRD 測定した結果を示す。モンモロロナイトのピークは 800℃から無くなり、ベントナイトはオーリチック化する。この際に、測定 XRD プロファイルはブロードとなり、非晶質の特徴となる。しかし、800℃～1100℃では $\alpha$ -クリストバライトが、1200℃～1400℃ではムライトが生じている。このことは、厳密にはアモルファスとオーリックスと見なすことができないと言える。しかしながら、大部分がアモルファスであることから、以下に前処理してベントナイトや石炭粉を除去した生型砂に対してリートベルト解析を試みた。

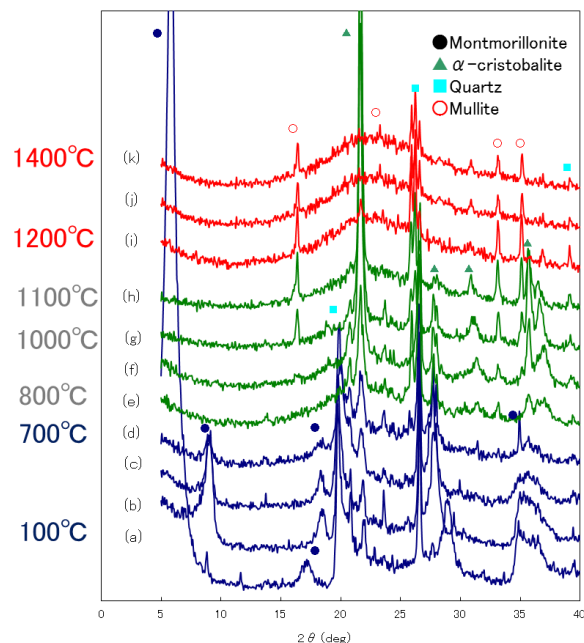


図11-2 各温度で焼成したベントナイト(オーリックス)のX線回折

#### 4.2 生型砂(ライン砂)のリートベルト解析事例

図 12-1 と図 12-2 に生型砂のリートベルト解析例を示す。生型砂の全粘土分除去、強熱減量を除去した後の生型砂に対してリートベルト解析を行った。これはベントナイトや石炭粉の理論プロファイルのデータベースが無いことから、前処理として除去した。生型砂-1, 3, 4は XRD プロファイルのフィッティング精度が良く、生型砂-2 は若干悪い。生型砂にはアモルファスであるオーリックスが含まれるのでアモルファスはオーリックス相当である。フィッティングが悪い場合に、不明な鉱物成分がアモルファスとなりオーリックス相当と見なされる。

#### 5.まとめ

けい砂の主成分である石英はリートベルト解析で定量精度が良い。また、次いで多い鉱物成分である長石については、個々の長石の種類毎に定量精度良くリートベルト解析を適用することができる。ただし、複雑な多成分系けい砂では同定できない鉱物成分がアモルファスとしてカウントされる。

人工砂、特殊砂も同様に、同定できない鉱物成分がある

とアモルファスとしてカウントされる。なお、人工砂とスラグ砂には、ベースラインがブロードであることからアモルファスが含まれている。

生型砂のアモルファスをリートベルト解析で測定し、オーリチックスとするためには、「結晶の正確な同定」、「精密化のための理論 XRD プロファイルである結晶構造モデルの充実」などが課題である。

## 文献

- 1)Y.Kurokawa,H.Kambayashi,H.Ota,H.Miyake:AFS.Trans.11 1(2003),Paper03-012(04),pdf,p1-11
- 2)H.M. Rietveld: J. Appl. Crystallogr.2 (1969), 65-71

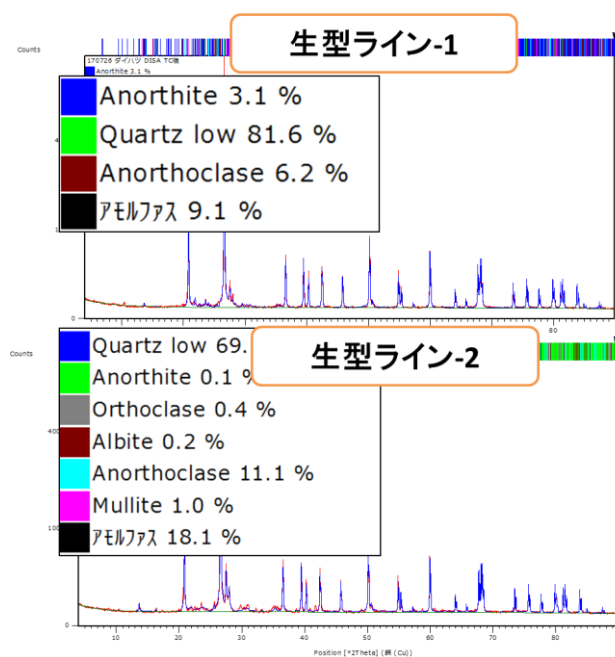


図12-1 生型砂のリートベルト解析例

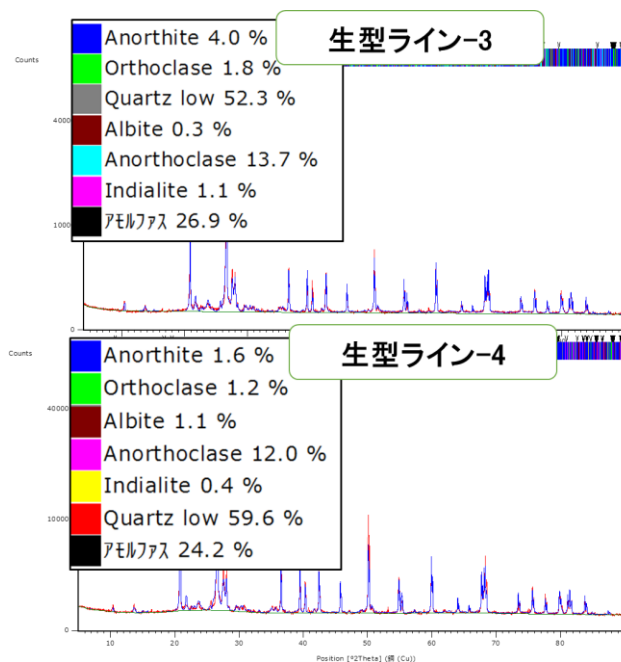


図12-2 生型砂のリートベルト解析例