

データベースを活用した多成分試料の X 線回折の高速客観分析 Rapid and Objective XRD Analysis of Multicomponent Specimen using Database

NIMS¹, 株式会社リガク² °石井 真史¹, 小澤 哲也², 紺谷 貴之²

NIMS¹, Rigaku corporation², °Masashi Ishii¹, Tetsuya Ozawa², Takayuki Konnya²

E-mail: ISHII.Masashi@nims.go.jp

【序】X線回折 (XRD, x-ray diffraction) は結晶構造解析には欠かすことができないが、試料が未知の多成分で構成される場合、解析は極端に難しくなる。通常、ピーク位置などをもとにある結晶構造を選んで回折パターンを計算し、調整可能なパラメータを最小二乗法で最適化して実験結果に合わせ込んでゆくが、多成分の場合はパラメータが増え、満足できる解に達するまでに長時間かかる上、得られた解の一意性の検証は容易ではない。本研究では、実験で得られた多成分試料の XRD パターンを、データベース (以下 DB と表記) を活用して、高速かつ客観的に分析する方法を提案する。

【実験方法】使用した試料はセメントの標準試料 (NIST SRM 2686a) であり、データシートに依れば Alite, Belite, Aluminate, Ferrite の主要 4 成分の他、微小成分として MgO 系鉱物の Periclase やアルカリ硫酸塩等が含まれる。これに対し、微小成分を含む 90 種のコンクリートに関する結晶の回折パターンの DB を作り、それを説明変数として SRM 2686a の XRD パターンを非負最小二乗 (NNLS, Non Negative Least Square) 回帰によってモデル化する。回折パターンを規格化しておけば NNLS の回帰係数は概ね成分比を表す。回折角は 10-70 度まで 0.01 度ステップとし、従って説明変数のマトリクスのサイズは 6001×90 である。この方法の重要な点は、解析者が経験や勘をもとに主観的に結晶構造を決めるのではなく、計算機が数学的な確からしさを以て客観的に結晶構造を選ぶことである。

【実験結果】図 1(a)と 1(b)は、それぞれ従来法

と NNLS により実験結果をフィッティングした結果である。解析には、前者が数時間かかるのに対し、後者は 1 秒以下である。更に注目すべきは、従来法では主要 4 成分はそれぞれ一つの結晶から成ることを仮定し、合計 4 結晶 (+微小元素 1) でスペクトルをフィットしたが、本法は Alite 4、Belite 8、Aluminate 4、Ferrite 3 の合計 19 種 (+微小元素 17) でスペクトルを説明している点である。すなわち、多様な確からしい構造を提案している。講演では、微小元素を含め、より確からしい成分の選別法を紹介する。

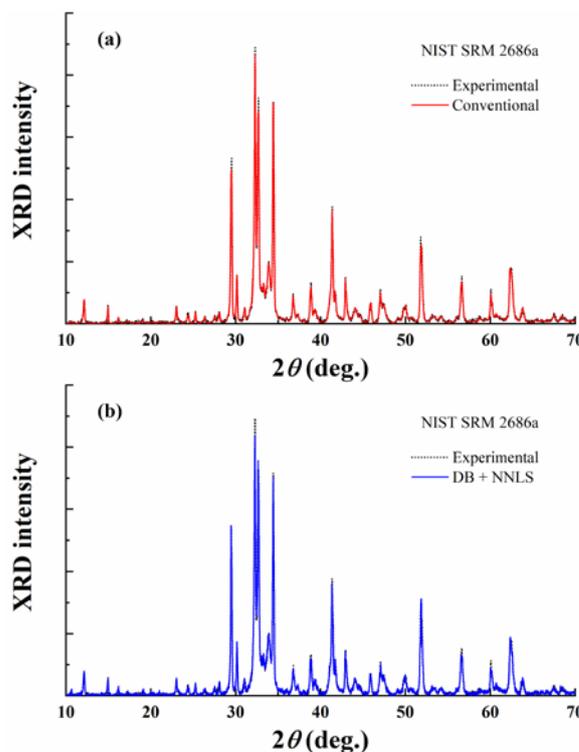


図 1(a)従来法と(b)NNLS による NIST SRM 2686a の XRD 実験結果のフィッティング