

Application News

No. X263A

X線回折

セメントの X 線回折分析 (2) - リートベルト法による化合物の定量分析 -

セメントは、原料の粉碎・混合工程、焼成工程、仕上げ工程により製造されます。粉碎・混合工程では石灰石、粘土、けい石、酸化鉄原料などが用いられ、エーライト (C3S)、ビーライト (C2S)、アルミネート (C3A)、フェライト (C4AF) などから構成されています。製造会社や製品の種類によってそれらの比率が異なり、製品の性能に大きく影響するために蛍光 X 線と X 線回折で分析を行います。しかし、粉末試料の定性分析が可能な X 線回折においても、複数成分から成る試料においては回折線の重なりが多いことから、定量分析が難しいことが知られています。

ここでは、構成成分および割合が既知のセメント粉末試料を用い、プロファイルフィッティングの1つであるリートベルト解析法を応用した Siroquant ソフトウェア (Sietronics Pty Ltd.) による解析事例をご紹介します。Siroquant により、通常セメントの管理で行われている蛍光 X 線による元素分析に加え、構成成分の特定と定量分析が可能となります。

R. Ogawa, S. Ueno

試料

蛍光 X 線用セメント標準試料 601A
(一般社団法人 セメント協会)

XRD-6100 による定性分析

測定は XRD-6100 を用い、検出器にはワイドレンジ高速検出器 OneSight を用いました。

表 1 に測定条件を、図 1 にセメント粉末試料の X 線回折パターンを示します。定性分析結果から、エーライト、ビーライト、フェライト、アルミネート、半水石膏、ペリクレスの 6 種類の構成成分が確認できます。また、 $2\theta=32\sim34^\circ$ 付近では、主成分のエーライトおよびビーライトの回折ピークの重なりが見られます。表 2 に定性分析結果と図 1 中の回折ピークに対応する構成成分の表記を示します。

表 1 測定条件

Instrument	: XRD-6100, OneSight
X-ray tube	: Cu target
X-ray condition	: 30 kV - 50 mA
Monochromatization	: Ni filter
Divergence slits	: 0.5 deg.
Scan range	: 10 - 80 degree
Scan mode	: Step scan - Standard
Scan speed	: 10 deg./min
Rotation	: 30 rpm

表 2 定性分析結果

化学式*	構成成分
$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$: C3S エーライト
Ca_2SiO_4	: C2S ビーライト
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_4$: C4AF フェライト
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: C3A アルミネート
$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: Ca 半水石膏
MgO	: MgO ペリクレス

* 化学式表記は ICDD データベースによる

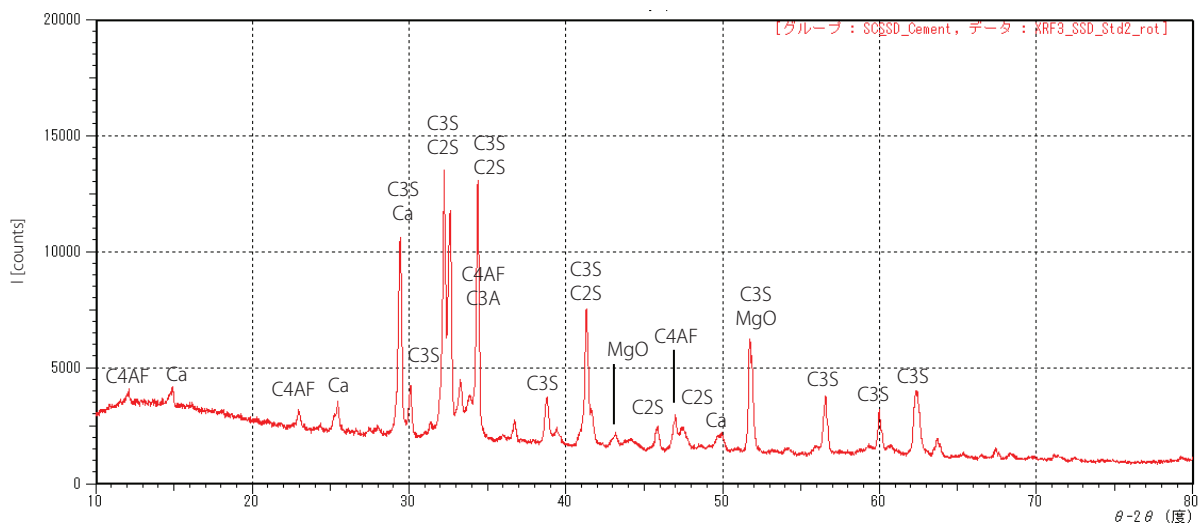


図 1 セメント粉末の X 線回折パターン

■ Siroquant ソフトウェアによる定量分析

図 1 のような回折ピークの重なりがある複数の結晶相を含む試料においては、検量線法による定量分析が難しいことから、データベースによる理論回折パターンと実測した回折パターンを最小二乗法でフィッティングするリートベルト法が最適です。Siroquant は、リートベルト法を用いて結晶化合物の定量分析を行うソフトウェアで、格子定数、理論プロファイル形状、回折ピーク高さなどのパラメータを変数として計算が行われます。

表 2 に示す構成成分がどのような割合で含まれているかを Siroquant により定量分析を行いました。図 2 に Siroquant によるフィッティング画面を示します。緑色が実際の回折パターン、赤色が計算により得られた回折パターンです。緑色と赤色の回折パターンの偏差が下段の青色で示されます。偏差は殆どなく、精度良くフィッティングされていることがわかります (フィッティング度を表す性能指数: $\chi^2=16.04$)。Siroquant のデータベースには実測の測定データも登録できることから、結晶性が悪いために半価幅が広くバックグラウンドが高い物質や、配向性が強い粘土鉱物なども精度よく解析することができます。

次に、定量分析結果を表 3 および図 3 に示します。このように、円グラフ形式や数値で定量分析結果を出力することができます。

表 3 定量分析結果

単位: wt%		
C3S	エーライト	72.6
C2S	ビーライト	12.9
C4AF	フェライト	7.1
C3A	アルミネート	4.9
Ca	半水石膏	1.6
MgO	ペリクレス	0.9

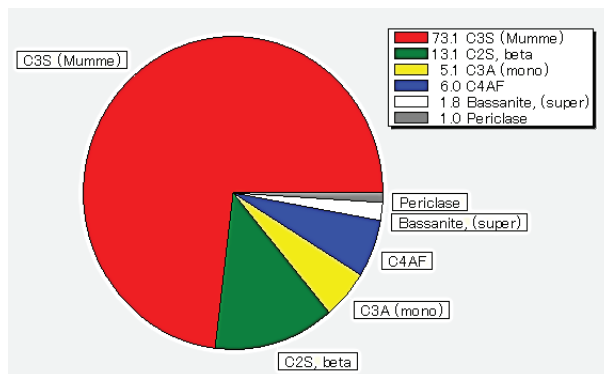


図 3 定量分析結果の円グラフ表示

■ 蛍光 X 線 (EDX) による元素分析

X 線回折による化合物の定性・定量分析には元素分析の情報が必要です。今回分析に用いた試料の元素分析を EDX で行いました。図 4 に酸化物と仮定した FP 法による定量分析結果画面を示します。試料は粉末のまま試料容器に入れて測定しました¹⁾。

EDX の結果からは、表 2 に示された X 線回折による分析結果の構成元素が検出されています。未知試料に対して EDX の結果が X 線回折の定性・定量分析において有用な情報になることがわかります。

分析対象	分析結果	
CaO	66.815	%
SiO2	20.722	%
Al2O3	4.143	%
SO3	3.295	%
Fe2O3	2.333	%
MgO	1.734	%
K2O	0.454	%
TiO2	0.240	%
MnO	0.066	%

(以下省略)

図 4 定性分析・FP 法による定量分析結果

1) 島津アプリケーションニュース X247

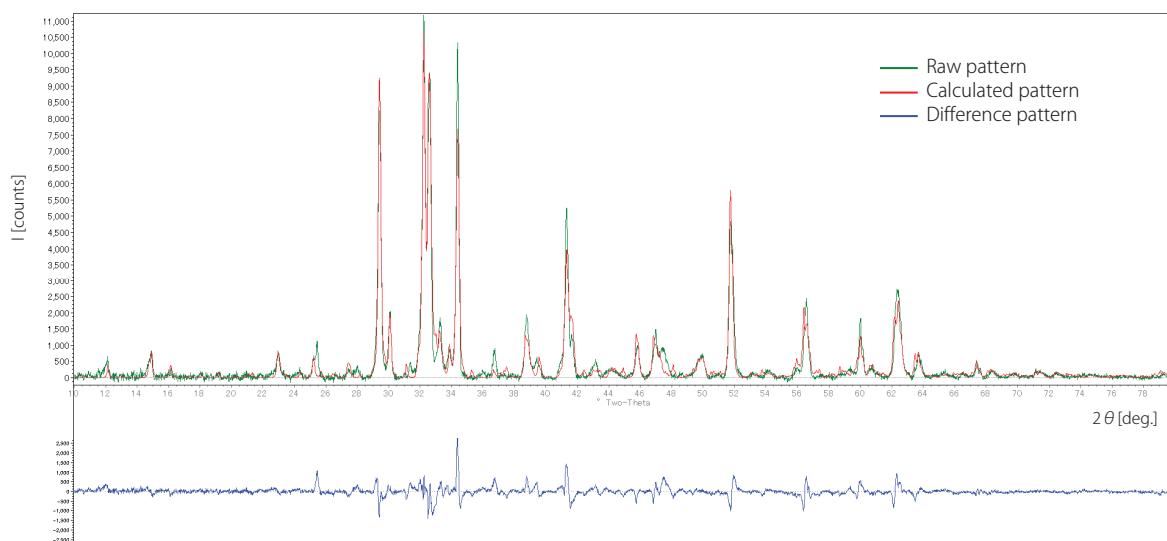


図 2 セメントのプロファイルフィッティング画面