

(323) X線回折粉末法の電算機による検索

新日本製鉄(株) 基礎研究所 松本龍太郎, 坂田茂雄,
○卯田淑夫

1. 緒言

X線回折粉末法による未知物質の同定にはASTM法が広く使用されており、さらに近年は電算機による検索プログラムが開発されている。しかしこの方法では目的物を必ず呼び出すためには、許容誤差を大きくとる必要があり、その結果多数の異なる物質を同時に呼出すことになり、その正否の判別は容易ではない。この問題を解決するために、次のような考え方で検索プログラムを作りほど満足できる結果が得られたので報告する。

2. 検索の基本的考え方

(a) 鉄鋼研究に常用される600種の物質のASTMカードを電算機のDiskに入れ、これらの物質についてのみ検索する。すなわち一次検索であり、これ以外の物質については別途の方法を考えて処理する。

(b) Diskに入れた物質を形態別(例えば炭化物, 酸化物, 硫化物など)に分類し、元素名とともに検索の補助要素とした。これによって検索時間を大巾に短縮することができた。

(c) Hanawalt法における検索の要素は面間隔 d と強度比 I/I_0 であるが、この外に結晶系, 格子常数, 空間群も記憶させ必要に応じて検索の要素とした。これにより、類似構造のものを呼び出すことができ、さらにFrevelの分類などを用いて、その構造に関する情報が得られるようになった。

(d) 正しい物質を必ず呼び出すために許容誤差を大きくした。その結果、多数の物質を選び出すことになったが、この後で、合致数, 合致率の検索条件を用いて不用のものをふるい落とすようにした。さらに残ったものについては、信頼度の格付けをおこなって目的物質を必ず指定できるようにした。

(e) 結果の表示は、面間隔 d と強度比 I/I_0 を数表的に表示したものと、各物質の $d, I/I_0$ を用いてX線チャートをモデル化した図をCRT画像表示装置によって画かせ、これをハードコピーしたものがえられるようにした。CRT表示は検索結果の信頼性を直観的につかむのに便利である。

3. 検索の設定条件

(a) 面間隔の許容誤差 単純試料, 混合試料をいくつか作り、面間隔の許容誤差を変えて実験した結果は、 $\Delta 2\theta$ は ± 0.4 度が適切であった。

(b) 回折線の合致数 Hanawalt法では合致数は強度の大きい3本, Fink法では8本というようになっているが、われわれは、ASTMカード中の強度25以上のものの合致数を調べ、一般的には5本以上で合格とした。(カード中のこの数が5本以下の場合はその全部が合致するものを合格とした。)

(c) 回折線の合致率 測定範囲内($80^\circ \sim 10^\circ$)に対応するASTMの d の総数を A , 未知試料の d のうちそのASTMに合致する数を B として、合致率 $= (B/A) \times 100$ を定義し、合致率70%以上あれば合格とした。

(d) 信頼度の格付け 各種の条件を設定してこれらについておのおの合否規準を作り、最終的にその信頼度を決め☆印の数で信頼度の格付けをした。

4. 検索結果

単純試料については殆ど確実にその物質のみを呼び出した。2, 3種の混合試料においては目的外物質は1, 2個, 5種混合試料の検索結果は目的外物質は3個呼出されたが、これらは、信頼度の点からすべて参考程度という格付けがなされていた。