

# X線回折法による微小領域の分析

渥美 太郎\*<sup>1</sup>, 出川 強志\*<sup>2</sup>

## Small area analysis using X-ray diffraction technique

Taro ATSUMI and Tsuyoshi DEGAWA

X-ray diffraction on small areas of a sample is examined with a point-focused X-ray beam, double crossed slits and a one-dimensional semiconductor detector. A size of an X-ray exposure area on the sample is larger than that of slit width and increases with a decreasing of angle  $2\theta$ . X-ray diffraction patterns on small areas of an Ōya tuff stone are affected by the X-ray exposure area.

KEYWORDS : Small area analysis, X-ray diffraction, Ōya tuff stone

### 1. はじめに

X線回折法は固体サンプルの分析に広く利用されている手法である。X線回折装置はサンプルの形状や分析の目的に応じて様々な測定を行うことができる。最も一般的なのは粉末X線回折法で、粉末サンプルの相の同定や結晶構造解析を行う測定方法である。

小山工業高等専門学校、地域イノベーションサポートセンターのX線回折装置は入射側のアタッチメント、サンプルステージ、検出器の交換が可能であり、これらを組み合わせることで、薄膜法、小角散乱法、残留応力測定なども行うことができる。以前に、集中光学系に高速、高感度の半導体検出器を用いた装置構成による微量粉末サンプルの分析について報告した<sup>1)</sup>。

本報では微小領域の分析について報告する。使用したX線回折装置は、ポイントフォーカスに切り替えたCu管球とダブルクロススリットを用い

ることで、入射X線を細く絞ってサンプルに照射することができる。ダブルクロススリットのスリット幅とサンプル上のX線照射される範囲は異なる。そこでX線蛍光板を使って、スリット幅と照射範囲との関係を明らかにした。

次に微小領域分析によって大谷石の相の同定を行った。大谷石は栃木県宇都宮市において産出する凝灰岩で、その内部には「みそ」と呼ばれる粘土鉱物が豊富な茶褐色の斑点部分が存在している<sup>2)</sup>。本研究では大谷石表面の微小領域を分析し、みそやそれ以外の部分の相の同定を試みた。

### 2. 方法

測定にはX線回折装置 Empyrean (パナリティカル製)を用いた。微小領域分析用の装置構成を図1に示す。微小領域のX線回折法を行うためには、まず入射X線を絞ってサンプル表面上の微小領域に照射しなければならない。そこで、図1(a)のX

\*1 物質工学科(Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering), E-mail: atsumi@oyama-ct.ac.jp

\*2 技術室(Technical Office)

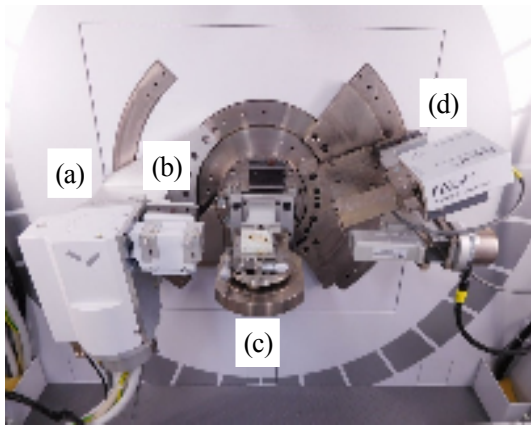


図1 微小領域測定用の装置構成. (a) X線源, (b) ダブルクロススリット, (c) サンプルステージ, (d) 半導体1次元検出器.

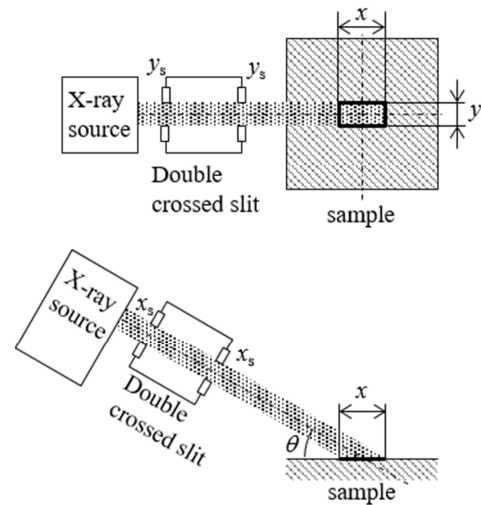


図2 ダブルクロススリットのスリット幅とX線照射領域の関係.

線源のCu管球をポイントフォーカスに切り替え、ダブルクロススリット(図1(b))を用いて入射X線を絞った。サンプルステージには上下可動式の多目的ステージ(図1(c))を用い、その真上に設置されたカメラによって照射位置を確認した。照射領域が狭くなると回折X線の強度が低下するので、検出器には高感度の半導体1次元検出器(図1(d))を使用した。管電圧、管電流は45 kV, 40 mA, スキャン範囲 $2\theta$ は $5\sim 150^\circ$ とした。分析領域の確認にはX線蛍光板を用いた。大谷石サンプルには市販の板状に切断されたものを使用した。

比較として粉末X線回折法も行った。X線源はラインフォーカス、光学系は集中法、検出器には半導体1次元検出器を用いた。入射スリットには可変スリットを用い、照射領域は $10 \times 10 \text{ mm}$ とした。サンプルは板状の大谷石を乳鉢で粉碎して用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 入射スリット幅とX線照射面積との関係

図2に微小領域分析におけるX線照射の模式図を示す。サンプル上の照射領域の測定軸に平行方向の長さを $x$ 、垂直方向の長さを $y$ とし、ダブルクロススリットの幅は測定軸に平行方向を $x_s$ 、垂直方向を $y_s$ とする。スリット通過後のX線ビーム

の広がりを無視すると、垂直方向に関しては照射領域の長さ $y$ とスリット幅は等しく( $y = y_s$ )なる。しかし、平行方向に関しては照射領域の長さ $x$ はX線の入射角度によって変化し、スリット幅 $x_s$ と次の関係にある。

$$x = x_s / \sin \theta \quad (1)$$

最初に、本装置構成で微小領域分析を行う場合の照射領域を調べた。サンプルステージにX線蛍光板を置き、入射角 $\theta$ を固定してX線を照射した。そして装置付属のサンプル位置決め用のカメラ画像を用いて、蛍光部分の寸法を計測した。スリット幅は $x_s$ と $y_s$ を同じ値とし、それらを0.5, 1.0, 2.0 mmに設定して測定した。結果は、垂直方向のスリット幅 $y_s$ を0.5, 1.0, 2.0 mmに設定した場合、照射領域の長さ $y$ はそれぞれ0.87, 1.61, 3.36 mmであった。このことから、スリットからサンプルに到達するまでにX線ビームが約1.7倍広がることがわかる。照射領域の平行方向の長さ $x$ を図3に示す。図中に線で示したのは(1)式から求めた計算値である。 $2\theta$ が小さくなるにつれて $x$ の値は急激に増加する。スリット幅が0.5 mmの場合、測定された $x$ は計算値よりも約1.5倍大きな値となった。これは垂直方向のとき同様、X線ビームの広がりによる影響と考えられる。スリット幅が1.0 mmと2.0 mmのとき $2\theta$ が低角度側において $x$ は計算値とほぼ等しくなり、X線ビームの広がりによる

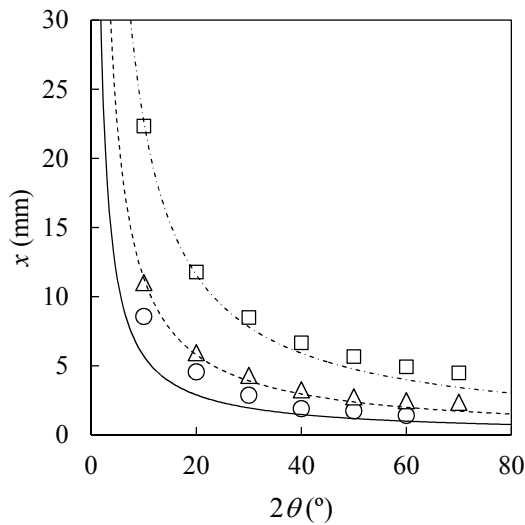


図3 X線照射面の平行方向長さ(x)と $2\theta$ の関係. スリット幅( $x_s$ )が0.5 mmのときの測定値(○), 計算値(—), 1.0 mmのときの測定値(△), 計算値(-----), 2.0 mmのときの測定値(□), 計算値(-·-·-).

影響は見られなかった. 広角度側になると計算値よりも大きな値を取るようになるが, 垂直方向のときの結果から見積った値よりは小さい. したがって, X線ビームの広がりによる影響はわずかであると考えられる. 本装置のダブルクロススリットを用いた場合, 設定したスリット幅よりも大きな領域の分析を行っており, 特に低角度側のx方向のX線の広がり大きいことを考慮しておかなければならない.

### 3. 2 大谷石の分析

大谷石の鉱物学的研究は詳細に行われている<sup>3,4)</sup>. その主成分はゼオライトの1種である斜プチロル沸石で, 含有量は60~70%程度である. その他の成分は, 造岩鉱物として低温石英( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ), ラブラドル長石, 粘土鉱物としてセラドン石やモンモリロン石などである. みその部分の主成分は鉄分の多いサポナイトと鉄分の少ないモンモリロン石—バイデライト系の2種類の粘土鉱物であると報告されている<sup>5,6)</sup>.

最初に粉末サンプルの結果を示す. 測定は $2\theta = 5 \sim 150^\circ$ の範囲で行ったが, 大谷石のX線回折パターンにおいてピークのほとんどが低角度側におい

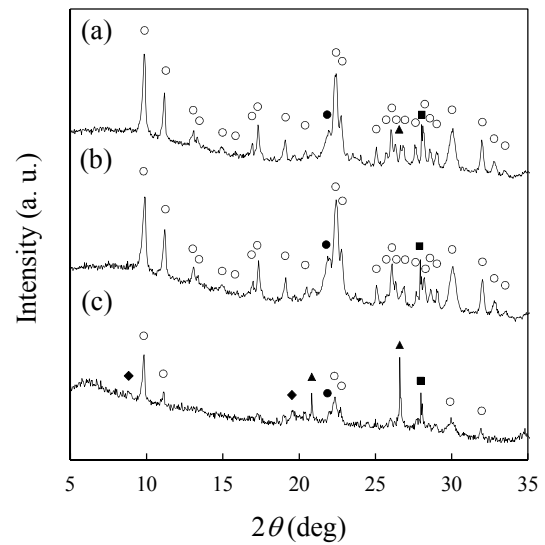


図4 粉末サンプルのX線回折パターン (a) 大谷石全体, (b) みそ以外の部分, (c) みそ. 斜プチロル沸石(○), クリスタバル石(●), 低温石英(▲), モンモリロン石(■, ◆).

て出現したので, 図4には $2\theta$ を $5 \sim 35^\circ$ の範囲で拡大したパターンを示した. 図4(a)は大谷石全体を粉砕したサンプル, 図4(b)はみそ以外の部分を粉砕したサンプル, 図4(c)はみその部分のみを粉砕したサンプルの回折パターンである. 図4(a)の回折パターンでは, ほとんどのピークが主成分である斜プチロル沸石に帰属された. それ以外の数本のピークは, クリスタバル石, 低温石英, 配向したモンモリロン石のものと考えられる. 図4(b)のパターンは図4(a)のパターンとほぼ同じであるが, 低温石英と思われるピークは見られなかった. 図4(c)のみそのパターンでは斜プチロル沸石のピークの相対強度が減少し, 低温石英と思われるピークがメインピークとなった. 他にクリスタバル石, 低温石英, モンモリロン石のものとと思われるピークが観測された.

次に微小領域の分析結果について述べる. ダブルクロススリットのスリット幅は $x_s = y_s = 0.5 \text{ mm}$ に設定した. 図5にサンプルの写真と分析位置を示す. 図はサンプルを真上から撮影したものであり, X線は図の左側から照射しているので写真の横方向の照射幅がx, 縦方向の幅がyとなる. 図5の分析点A-1とA-2のみその部分の回折パターンを図6に示す. 図4(c)の粉末サンプルのパターン

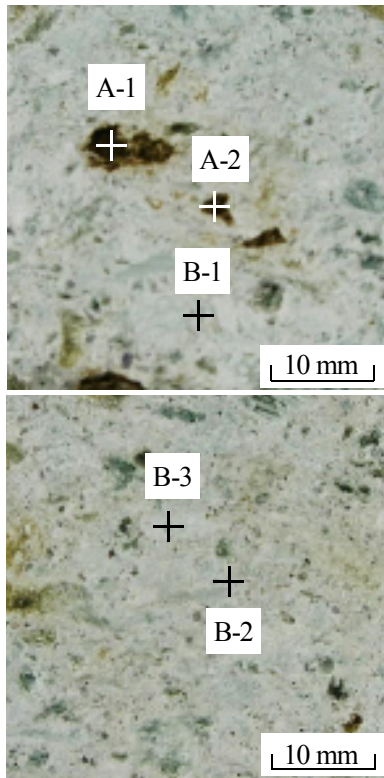


図5 大谷石板状サンプル上の分析位置.

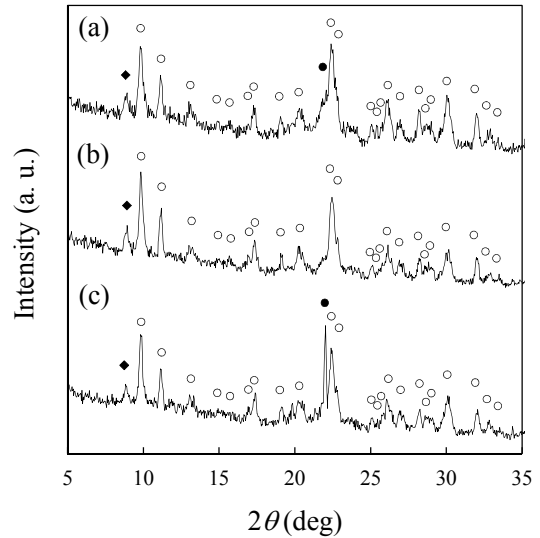


図7 みそ以外の石部分の微小領域分析結果. 分析位置 (a) 図5 B-1, (b) B-2, (c) B-3. 斜プチロル沸石(○), クリソバル石(●), モンモリロン石(◆).

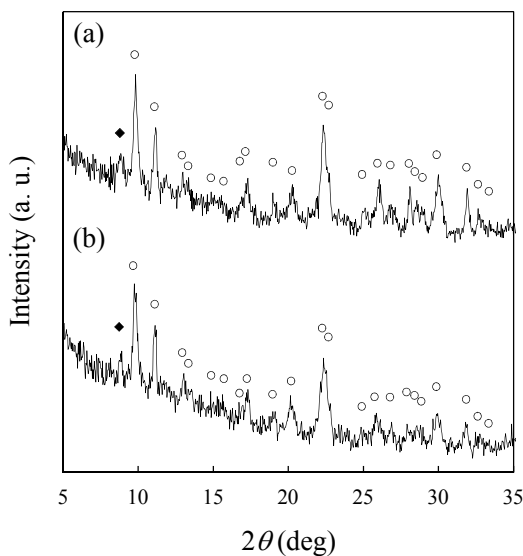


図6 みそ部分の微小領域分析結果. 分析位置 (a) 図5 A-1, (b) A-2. 斜プチロル沸石(○), モンモリロン石(◆).

と異なり, 図6の微小領域のパターンのピークはほとんどが斜プチロル沸石のものであり, モンモリロン石のもと思われるピークが1本だけ見られた. これは図3に見られるように, ピークの出現する  $2\theta$  範囲における  $x$  方向の X 線の広がり大きい, 微小領域分析の回折のほとんどがみそ以外の部分から得られたためである. 微小領域の分析において低温石英のピークが見られないのは, 測定したみそやみその周囲の表面に低温石英が存在しないことを示している. したがって, 粉末サンプルにおいて観測された低温石英はみその内部に存在しているものと思われる. 図7には図5の分析点 B-1, B-2, B-3 の回折パターンを示す. これらの回折パターンにおいてもほとんどのピークが斜プチロル沸石に帰属された. 粉末サンプルとの違いは, モンモリロン石のピークが見られることである. これは粉末サンプル中のモンモリロン石粉末の割合よりも, 照射表面におけるモンモリロン石が占める面積割合が大きいためと思われる. また, 分析点 B-3 には他の分析点と異なる緻密で光沢のある部分があり, この部分が低温石英型の石のため, 高強度のピークが得られたものと思われる.

## 4. 結論

本研究で用いたX線回折装置の微小領域測定用の構成では、スリットを使って入射X線を0.5 × 0.5 mm程度まで絞り込み、半導体検出器を使って高感度に測定することが可能である。しかしながら、実際のX線照射領域はスリット幅よりも広い長方形で、 $2\theta$ が低角度側になるにつれてX線の入射、回折方向に伸びる。スリット幅に近い大きさの領域の分析を行うためには、高角度側のピークを用いる必要がある。今回測定した大谷石のように、ほとんどのピークが低角度側に出現するようなサンプルでは、広範囲にX線が照射されていることを考慮に入れなければならない。

### 参考文献

- 1) 大毛信吾, 渥美太郎, 出川強志 : X線回折法による少量サンプルの定性分析, 小山工業高等専門学校研究紀要, Vol. 48, pp. 129-134 (2015)
- 2) 清水隆文 : 大谷石の紹介, 材料, Vol.66, pp.793-798 (2017)
- 3) 太田茁司, 須藤俊男 : 大谷石の研究 石材としての性質に就て, 地質学雑誌, Vol.55, pp.85-89 (1949)
- 4) 太田茁司, 須藤俊男 : 大谷石の研究 大谷石の研究(其の2): 鑛物組成, 地質学雑誌, Vol.55, pp.242-246 (1949)
- 5) N. Kohyama, S. Shimoda and T. Sudo : Iron-Rich Saponite (Ferrous and Ferric Forms), Clays and Clay Minerals, Vol.21, pp.229-237 (1973)
- 6) N. Kohyama and T. Sudo : Hisingerite Occurring as A Weathering Product of Iron-Rich Saponite, Clays and Clay Minerals, Vol.23, pp.215-218 (1975)

【受理年月日 2018年 9月13日】