

〔MINI REVIEW (機器分析入門)〕

エックス線回折による材料および生成物の分析

飯嶋 雅弘¹⁾, 遠藤 一彦²⁾

1) 北海道医療大学歯学部口腔構造・機能発育学系歯科矯正学分野

2) 北海道医療大学歯学部口腔機能修復・再建学系生体材料工学分野

結晶について

結晶とは、それを作り上げている原子、分子、あるいはイオンが空間的に規則正しく配列しているものをいう。歯科関連では、歯（エナメル質、象牙質、セメント質）、骨、金属、セラミックス等が結晶構造を有するものとして知られている。これらの結晶構造は、非常に小さなオンGSTROOM (Å) レベルの大きさをもつ原子から構成されており、その原子間距離は通常 2 Å 程度である。これを顕微鏡で観察するとなると 1 万倍程度の高倍率が必要となる。そのような高倍率を得ることは、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) では難しく、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) を用いれば可能となるが、観察のための薄膜試料の作成に熟練を要する。そこで簡単に結晶構造を調べる方法としてエックス線回折法がある。

エックス線回折法の基本原理

原子が正しく配列している物質に原子間間隔と同程度の波長を持つエックス線 (CuK α 線で 1.541 Å) を入射すると、各原子で散乱されたエックス線がある特定の方向で干渉し合い、強いエックス線を生じる。これがエックス線の回折現象である。このエックス線の回折現象を発見した M. V. Laue は 1914 年にノーベル物理学賞を受賞した。同時期に Bragg 親子 (W. H. Bragg, W. L. Bragg) は、Bragg の公式を発表し、エックス線回折が生じる条件を理論的に明らかにし、翌年ノーベル物理学賞を受賞した。図 1 に示すように、第 1 格子面で散乱されるエックス線と第 2 格子面で散乱されるエックス線の行路差は、 $2d \sin \theta$ になるため (d は格子面間隔)、この行路差が入射エックス線 (λ) の整数 (n) 倍のときに波が干渉して強め合い強い回折エックス線となる。 θ は Bragg 角、 2θ (入射エックス線と回折エックス線とのなす角度) は回折角という。即ち、 $2d \sin \theta = n\lambda$ を Bragg の公式という。この公式からわかるように、既知波長 λ の入射エックス線を物質に入射し、回折角 2θ とそのエックス

線強度を測定することによって、図 2 のようなエックス線プロファイル図形を得ることができ、その回折ピーク の角度 (2θ) から、物質の格子面間隔 d を知ることができる。これがエックス線回折法の基本原理である。

エックス線回折装置を用いた分析法

本学ハイテクリサーチセンターのエックス線回折装置 (Rint 2500, Rigaku) は、ゴニオメータと呼ばれる角度計測器を用いて回折角を計測する従来型エックス線回折法とエックス線を小さなサイズに絞るコリメーターと散乱したエックス線を検出する位置敏感型計数管を用いて計測する微小領域エックス線回折法の 2 種類の計測が可能である。従来型エックス線回折法では、計測に 20mm³ 程度の平らな面が必要となる。試料は粉末形状が望ましいが、板状の試料でも計測可能である。微小領域エック

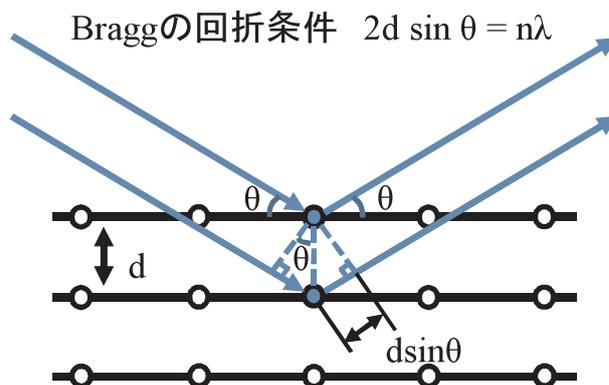


図 1 Bragg の回折条件

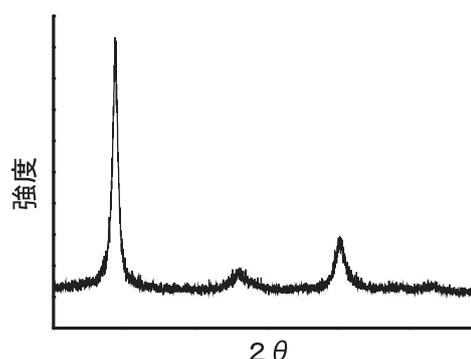


図 2 エックス線回折スペクトル

ス線回折法では、 $\phi 20\sim 200\mu\text{m}$ 領域の計測を行い、サンプルの量が少ない場合や平らな面が得られない試料でも計測が可能である。

エックス線回折法を用いたデータの解析（結晶構造の解析）

既知の結晶相からの回折スペクトルを世界的に収集したX線回折の一次標準データは、Powder Diffraction File™ (PDF®, 粉末回折ファイル)として知られている。これは1969年に粉末回折標準に関する合同委員会 (International Centre for Diffraction Data: JCPDS) の設立

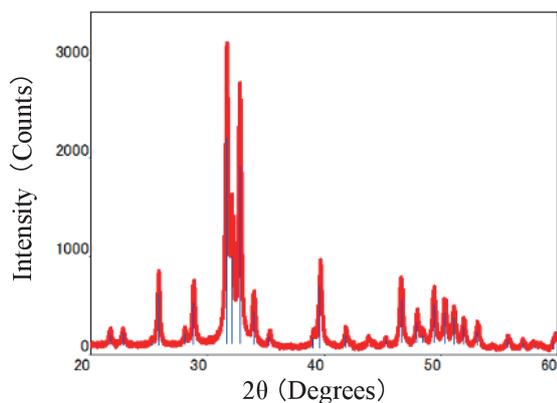


図3 ヒトエナメル質のエックス線回折スペクトル (赤線) とハイドロキシアパタイトの標準データ (青線)

により実現された。後にJCPDSは法人組織になり、組織名がInternational Centre for Diffraction Data (ICDD)に変更された。ICDDにより提供されるPDFは、さまざまな物質のd値、強度、 2θ (回折角)等を含むデータベースであり、我々研究者はエックス線回折測定により得られたスペクトルとPDFのd値、強度、 2θ を比較することにより物質の同定が可能となる。本学のエックス線回折装置には、エックス線回折解析ソフトウェア (PDXL-2, Rigaku) が備え付けられており、PDFを利用したエックス線回折スペクトルの同定ができる。図3には、ヒトエナメル質から得られたエックス線回折スペクトル (赤線) とハイドロキシアパタイト標準データ (PDF) の 2θ とその強度 (青線)を示す。 2θ 及び強度ともに高い一致を示し、本エナメル質試料はハイドロキシアパタイトとして同定できる。

エックス線回折法の適用例

次に他のエックス線回折測定結果の一例を示す。図4にはNi-Ti合金ワイヤーの直線状態 (未屈曲) と屈曲状態 (屈曲部) の微小領域エックス線回折スペクトルを示す。Ni-Ti合金ワイヤーは、屈曲することにより応力誘起マルテンサイト変態が生じ、超弾性特性を発揮することが知られている。エックス線回折スペクトルから、ワ

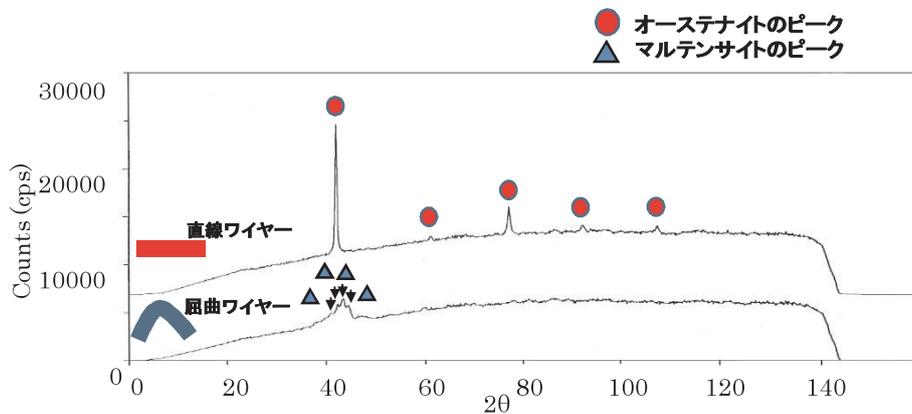


図4 Ni-Ti合金ワイヤーのエックス線回折スペクトル

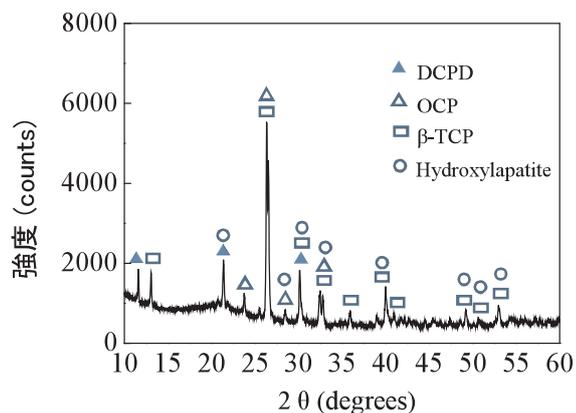
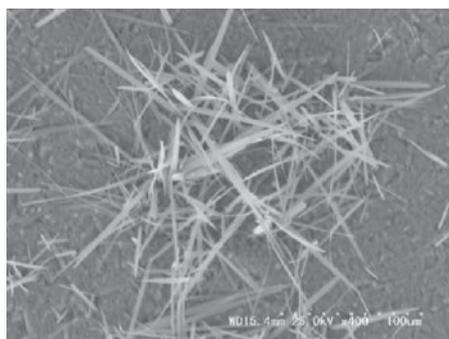


図5 人工唾液中で形成されたバイオガラス由来の石灰化物とそのエックス線回折スペクトル

イヤーは直線状態でオステナイトの結晶構造を有していたが、屈曲によりオステナイト層がマルテンサイト層に変態したことが確認された。

図5には、人工唾液中で形成されたバイオガラス由来の石灰化物のSEM像とそのエックス線回折スペクトルを示す。バイオガラスは人工唾液中で β -TCP, DCPD, OCPおよびハイドロキシアパタイト等のリン酸カルシウムの石灰化物を形成することから歯の脱灰抑制や再石灰化促進の機能を口腔内で発揮することが理解できる。

以上のように、エックス線回折法は、材料の結晶構造を同定するために非常に有用な分析方法である。