

【熱測定応用研究のページ】

一次元・二次元高速・高感度

X線検出器付きX線回折

— DSC同時測定装置で

結晶化・融解挙動を詳しく見る — *

**Detail Observations of Crystallization and
Melting Behavior by Using XRD-DSC
Instrument with One- and Two-Dimensional
High Performance X-ray Detectors**

岸 證

Akira Kishi

1. はじめに

熱分析には数mgの試料を用いて多様な温度条件下で測定することにより試料間の違いをより明確にすることができるといふメリットがある反面、これのみでは具体的な化学変化や構造変化情報が得られにくい。このため熱分析とは別途にX線回折測定が広く行われている。しかしこの場合、微量試料が微量であるため2つの測定ができない、昇降温速度や雰囲気の影響がわかりにくい、測定者や測定条件によってデータがばらつくことがある、などいくつかの問題がある。一方、DSCとX線回折の同時測定でこれらの問題点の解決は容易になり、「どんな熱変化が起こっているのか、構造変化との対応は？」とか「材料の熱処理にはどのタイミングでどんな対応をとればいいのか？」という疑問に誰でも答えやすくなるという長所がある。¹⁾ 構造情報は材料の機能発現や物性の理解に不可欠であり、この点からも熱分析とX線回折の同時複合分析は有意義である。

さらに最近では半導体技術を駆使した高速・高感度1次元および2次元X線検出器の進歩がめざましく、SPRING-8などの放射光施設にいかなくても自分のラボで従来難しかった高度な測定が手軽にできるようになった。ここでは、1次元及び2次元X線検出器を搭載したDSC-X線回折同時測定装置での測定例を紹介する。

*第46回熱測定ワークショップ「複合熱分析—新時代の熱分析技術」において発表された。

(株) リガク X線解析事業部

〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12

2. 非晶質テルフェナジン (抗アレルギー剤) の結晶化・

融解挙動を高速1次元検出器でみる

Fig.1 には非晶質テルフェナジンのDSC曲線を示す。

95~120℃には結晶化とみられる発熱ピークがあり、143~155℃には近接した2つの吸熱ピークがある。このDSC曲線については次の2つの仮説が考えられる。

仮説1：順次融解説

発熱反応で2つの結晶相A,Bが同時に析出し、吸熱ピークのところでは2つの結晶相が1つずつ順次融解。

仮説2：転移→融解説

発熱反応で結晶相Bが析出し、吸熱ピークのところではB相がA相に転移後、A相が融解。

Fig.2 には高速1次元検出器D/teX Ultraを搭載して、昇温速度2℃ min⁻¹、X線スキャン範囲5~28° 2θ、スキャン速度100 min⁻¹で測定した結果を示す。下図は発熱ピークに、上図は2つの吸熱ピークに対応する部分である。図中X線データとDSCデータの太くなっているところに対応している。この条件では1.1℃ごとにX線回折データが更新されている。シンチレーションカウンタをX線検出器に用いた場合には最大スキャン速度は30~40℃ min⁻¹であるが、高速検出器では変化の過程をより短い時間間隔で捉えることができる。上図の145℃付近には下図の結晶化に対応するすべての回折ピークがみられるのに対して、147~152℃では、1つ目の吸熱ピークで消滅する回折ピークと2つ目で消滅する回折ピークがあることがわかる。

この測定結果から上記の2つの仮説のうち、仮説1が妥当であることが明らかになった。

3. 非晶質テルフェナジン (抗アレルギー剤) の

結晶化・融解挙動を高速2次元検出器でみる

2次元X線検出器では検出ピクセルがX、Yの2次元方向に並んでいるのでX線回折によって生ずるデバイリングの状態、すなわちリングが連続しているか、配向によって点状や特定方向が強い状態などを視覚的に確認できる。DSCと組み合わせると温度変化によるデバイリングの変化が明瞭にわかる。**Fig.3** は非晶質テルフェナジンの結晶化・

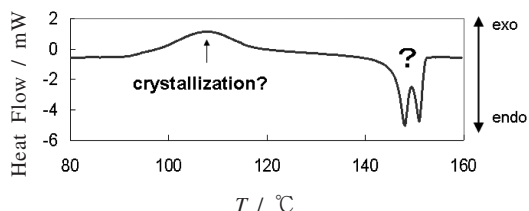


Fig.1 DSC curve of amorphous terphenadine.

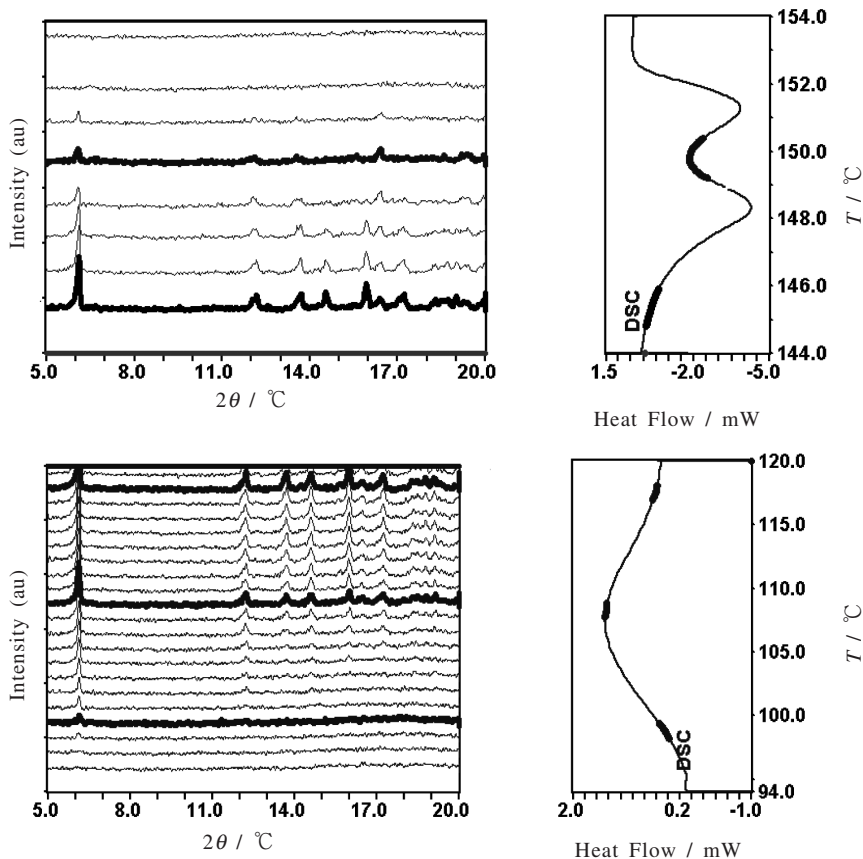


Fig.2 XRD patterns (left) and DSC curve (right) of amorphous terfenadine by using one-dimensional X-ray detector. Heating rate 2 °C/min, X-ray scanning rate 100 °C min⁻¹.

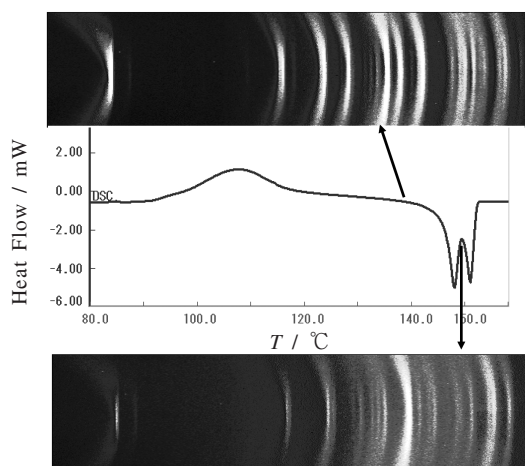


Fig.3 XRD pattern images and DSC curve of amorphous terfenadine by using two-dimensional X-ray detector.

融解挙動を2次元検出器PILATUS-100K/Rでみた例である。この場合0.3 °Cごとの2次元画像を各々10秒かけて取り込んでいる。この例ではDSCの発熱ピークで析出する結晶はデバイリングが連続していることから配向していないことや2つの吸熱ピークの谷間での変化がわかる。

文 献

- 1) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック 第2版, p.274, 丸善 (2010).