

# 粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

井田 隆

## 4. 装置の取り扱いかた

### 4.2 X線管球の取り扱いかた

#### (1) X線管球の選択・交換

一般的な粉末X線回折測定の実験では Cu アノードの封入管型X線源を用いる場合が多いが、アノードの異なるX線管球に交換して使用する場合もある。X線管球は消耗品であるが、安価な部品ではない。また、やむをえずX線管球を交換するとして、交換の後には手間のかかる再調整の手続きが必要になる。さらに、交換前後で記録された一連のデータの経時的な連続性の一部は失われると考えなければいけない。これらのことから、日常的使用においては、X線管球の劣化の進行をなるべく遅らせて、交換頻度を減らすこと、寿命が尽きるまでの間に必要なデータを効率良く漏らさず記録する適切な実験計画を立てることも考慮すべきである。

Fe を多く含む試料を測定する頻度が高い状況などで、Cu 以外の金属をアノードとするX線管球が利用される場合がある。Cu  $K\alpha$  (K-L<sub>2,3</sub>)<sup>ふくしゃ</sup> 輻射のエネルギー (8.9 keV) は Fe の K-吸収端エネルギー (7.1 keV) より高く、Cu の特性X線を照射すると試料中の Fe が蛍光X線を発生し、背景強度が高くなる。これを避けるためには、Fe の K-吸収端よりエネルギーの低い Fe  $K\alpha$  (6.4 keV) あるいは Co  $K\alpha$  (6.9 keV) をX線源として用いるか、逆にエネルギーの高い Mo  $K\alpha$  (17 keV)、Ag  $K\alpha$  (22 keV) を用いる選択がありうる。しかし、Fe  $K\alpha$  線、Co  $K\alpha$  線はエネルギーが低いので空気中を通過する際の減衰も大きくなり、波長が長いので観測可能な回折角に現れる回折線の本数が少なくなり、詳細な構造情報が得にくくなる難点もある。Mo  $K\alpha$  (17 keV)、Ag  $K\alpha$  (22 keV) を用いる場合には、基本的な回折ピークがかなり低い回折角に現れるので、観測されるピーク形状は軸発散による収差の影響を受け強く変形する。また、かなり浅い角度の斜入射の条件で利用することになるので、入射ビームを試料からはみ出させない条件の実現が難しくなるなどの問題がある。

Cu 線源を用いる場合でも、回折ビーム側に高配向性熱分解グラファイト highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) による湾曲グラファイト・アナライザー (カウンターモノクロメーター) を設置すれば蛍光の影響は劇的に減少する。ただし、湾曲グラファイト・アナライザーはゼロ次元検出器には使えるが、一次元検出器には使えない。またゼロ次元検出

器で用いる場合でも、回折光学素子であるために実測の回折ピーク形状はわずかに崩れ強度が狂う。半導体検出器のエネルギー分解について詳細な技術情報を得ることは困難であるが、常識的にはパルス応答性の速さと正確さ（分解能）はトレードオフの関係にある。市販製品について得られる情報からは、応答性と捕捉率の高さに重点がおかれ、分解能はピークエネルギーの 20 % 程度に抑えるチューニングが施されているものが多いと想像できる。ユーザーに設定変更の手段が提供されるのであれば、ディスクリミネータあるいはパルハイの設定による蛍光強度の低減も可能である。

## (2) X線源の保守操作

フィラメントとターゲット電極との間に高い電圧を加えて放電すれば、ガラス管中の残留ガスがプラス・イオン化し、電場により加速され陰極のタングステン・フィラメントに衝突し、表面のタングステン原子を叩き出す。これをスパッタリングと呼ぶ。叩き出されたタングstenは容器内壁に蒸着膜を形成し、残留ガス分子を吸着すること（ゲッター効果）により封入管内の真空度が回復する。放電を行わない期間には真空度が低下するので、長期にわたって使用しなかった場合には、真空度を回復するために低い放電電流を保ちながら徐々に加速電圧を上げるエージングと呼ばれる操作が行われる。スパッタリングにより放出されるタングstenの一部はアノードを汚染するので、真空度の低い状態で過剰なスパッタリングが行われると、Cu アノード上に <sup>タングsten</sup> W 膜が堆積し、封入管型 X 線源が早く劣化する原因になる。比較的新しい装置であれば自動エージング機能が装備されているはずである。封入管型 X 線源の管球部分は消耗品であるが、使い方によってかなり寿命に違いが出てくると言われている。

日本のように湿潤な気候では、X線発生部を運転しない状態で冷却水を流し続けると、X線管球付近に結露が生じ、絶縁部表面を伝導する漏れ電流により放電電流の制御が不安定になる場合がある。低めの電圧・電流で一定の時間運転をすれば、加熱によって水分が気化し、絶縁が回復して X 線出力が安定化する。安定して放電を維持できる最低出力で X 線源を駆動するスタンバイ・モードの設定されている装置では、これを活用すると良い。また、現実の装置で熱平衡状態を実現することは不可能であるだけでなく、熱の流れが一定となる定常状態とみなせるまで 1 時間程度かかるのも普通である。精密な測定を目的とする場合には、スタンバイ・モードから本測定で用いる管電圧・電流に変更してからさらに 1 時間程度の時間は、待機するか、本測定の条件を最適化するための予備測定のために当てると良い。

## (3) 管電圧・管電流の設定

装置とアノードの種類によって適した管電圧と管電流が概ね決まっているので、それに従えば良い。管電圧は高電圧電源の能力と管球・アノードの種類によって決まる。Cu アノードの場合、一般的に用いられる加速電圧は 30 kV から 45 kV 程度である。放電電流は、製品により 10 mA から 40 mA 程度の値が最大電流として設定される。30 kV, 10 mA の 300 W 級から 40 kV, 15 mA の 600 W 級、さらに 2.0 kW 級までの装置も市販されている。市販装

置は製造会社が保証する最大定格出力で使用するとしても、まだ余裕のある設計はされているはずだが、「最大定格出力の 70 %～80 % 程度に放電電流を抑えて用いた方が X 線管球の寿命が伸びる」と言う説は強い。

「管球を長持ちさせたい」ということと「できるだけ短時間に必要なデータを収集したい」ということには、いずれも正当な理由が存在するので、管電圧・管電流の設定には任意性があると考えべきである。したがって、測定の際には測定条件の項目の一つとして管電圧と管電流の設定の記録を残すことが必須となる。