

X線回折を用いた粉体圧縮成形物の表面硬化層中の結晶層厚さの特定と 結晶化成分分布の計測

Identification of Crystalline Layer Thickness and Measurement of Crystalline Component Distribution in the Surface Hardening Layer of Powder Compressed Tablet using X-ray Diffraction

神谷 哲^{a,b}, 佐藤 貴紘^a, 高山 裕貴^b, 日高 将文^b, 原田 昌彦^b
Tetsu Kamiya^{a,b}, Takahiro Sato^a, Yuki Takayama^b, Masafumi Hidaka^b, Masajhiko Harata^b

^a 長瀬産業株式会社, ^b 東北大学農学研究科

^a Nagase & Co., Ltd, ^b Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University

本研究の目的は、硬化処理を行った固形化粉ミルクの結晶硬化層厚さを特定することである。タブレットの表面から深さ方向に向かって X 線回折測定を行い、深さ方向の断面における結晶の有無から結晶硬化層の位置を推定した。測定から、硬化処理時間が長くなるに従い、断面より中心に向かって結晶が生成していることが分かった。また推定された結晶硬化層と硬度は正比例関係があり、結晶の多寡が硬度に影響していると考えられた。

キーワード： 固形化粉ミルク、X 線回折、マッピング、乳糖、非晶質、結晶

背景と研究目的：

著者らが開発した錠剤型（タブレット）の固形化粉ミルクの成形技術（圧縮と硬化）は[1]、輸送や保管などサステナビリティの観点、ならびにユーザビリティの面からみても大きな魅力を持つ。著者らは、この成形技術を食品以外の粉体材料にも応用展開し、さらなる商品開発に結びつけたいと考えている。

一方、固形化粉ミルクの成形技術には、その成形メカニズムにおいて未解明の部分がある。このメカニズムを解明し、他の粉体材料への応用展開を検討する際の理論的指針を得たいと考えた。

本課題では、固形化粉ミルク試料表面からの深さ方向の XRD マッピング測定を行い、乳糖の結晶相の深さ分布（表面から数 mm 程度/深さ：分解能 100 ~ 200 μm 程度）を評価し、2023B2026 で別途実施した CT 測定や掘削法において評価した硬化層の厚さと比較検討し、固形化粉ミルクの硬化に関するメカニズムを考察する。

実験：

測定は BL19B2 に設置されている多目的 6 軸回折計を用いた。測定試料（固体粉ミルクタブレット：20 mmφ、高さ 10 mm）の上面から中心部分にかけて試料内部のマッピング測定を行うことから、試料透過能を確保するため、X 線のエネルギーは 30 keV に設定した。入射ビームサイズは回折強度を稼ぐために水平方向を広げて垂直 0.1 mm、水平 5 mm 程度に整形する。検出器は 0 次元検出器を用い、検出器側の受光光学系はマッピング測定のための観察領域を制限するためにダブルスリット（開口幅は入射ビームサイズと同程度）とした。測定試料は回折計の試料ステージに反射配置で設置し、試料位置を試料ステージの z 軸を用いて回折計の観察領域に対し、試料上面から中心にかけて走査しながら、回折測定を行った。回折測定は試料成分の α 乳糖、β 乳糖の結晶相からの回折ピークが観測される範囲を走査し、回折ピークプロファイルの測定深さ依存性から結晶化している層の表面からの厚さを評価した。

【試料形状と組成】 市販粉ミルク（明治：ほほえみ）の圧縮成形物

形状： 直径 20 mm、高さ 10 mm 程度の円筒状タブレット

主要組成： 乳糖約 50%、油脂 25%：たんぱく 15%、他 10%、

測定環境： 室温（全て同一の環境で計測）

【計測試料の条件】

- ・硬化処理なし（コントロール）、
- ・硬化処理品： 同一湿度【80%RH】、加湿温度【80℃】で、加湿時間【10 sec、20 sec、40 sec、180 sec】の4条件】を変更したもの

計5種類で実施した。

【測定内容】 測定時のデータを以下に示す。

- ・入射 X 線： 18 keV
- ・ビームサイズ： 垂直 0.1 mm × 水平 0.5 mm
- ・スリット： ダブルスリット
- ・2θ 走査範囲／ステップ角 低角域：4.645 - 4.745° / 0.005° 広角域：8.300 - 9.500° / 0.005°
- ・検出器： 0次元検出器

結果および考察：

実験室 XRD での予備実験ならびに調整時の計測において、硬化処理をしていないサンプルの計測では、表面から深さ方向に結晶は確認できなかった。これは試料中の乳糖が非晶質状態であることから妥当な結果といえる。一方、加湿乾燥による硬化処理を行ったサンプルについては、加湿時間が長いサンプルほど成型体表面からの結晶が存在する層が厚いことを定性的に確認した。代表的なサンプルの波形を Fig.1~3 に示した。ここで、各図のプロファイルは上から最表面 (Z=0), Z=+0.1 mm, +0.2 mm, . . . , +2.5 mm とビームスポットを成型体表面から中心方向移動させて取得したものであり、表面から中心に向かうほど線の色は濃くなっている。

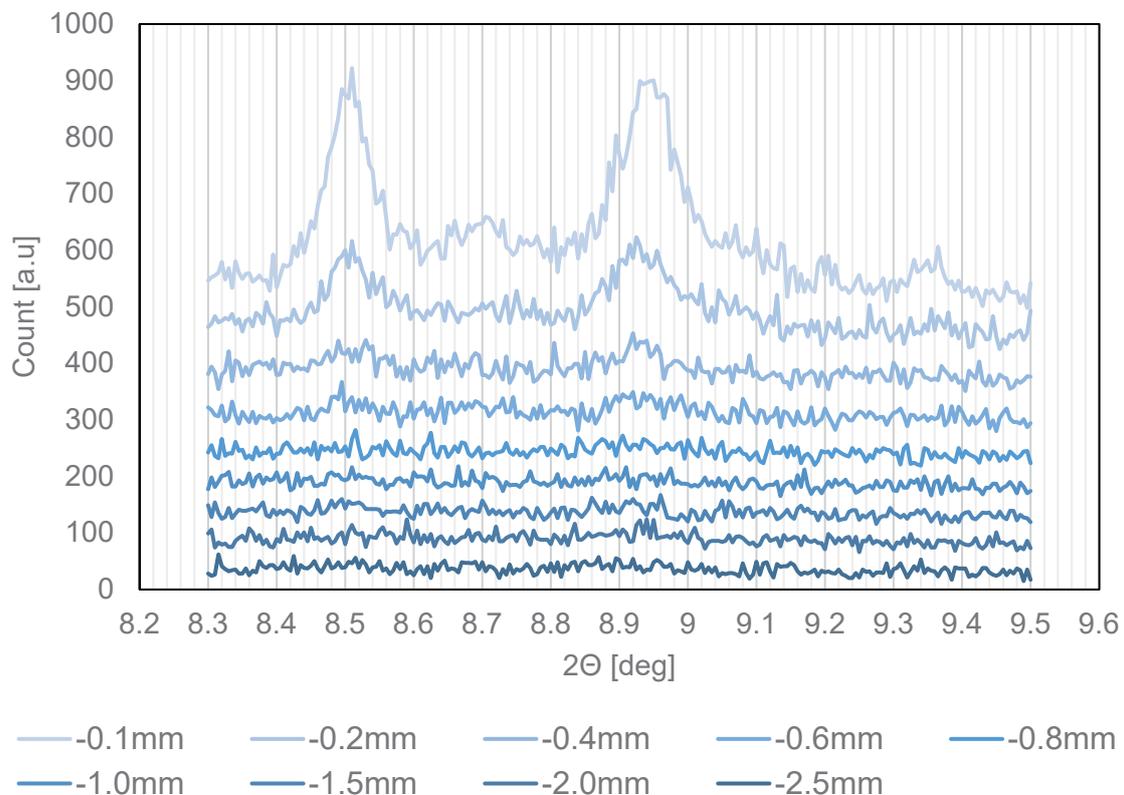


Fig. 1 Wide angle X-ray diffraction profiles. (80 °C, 80 %RH, 10 sec.)

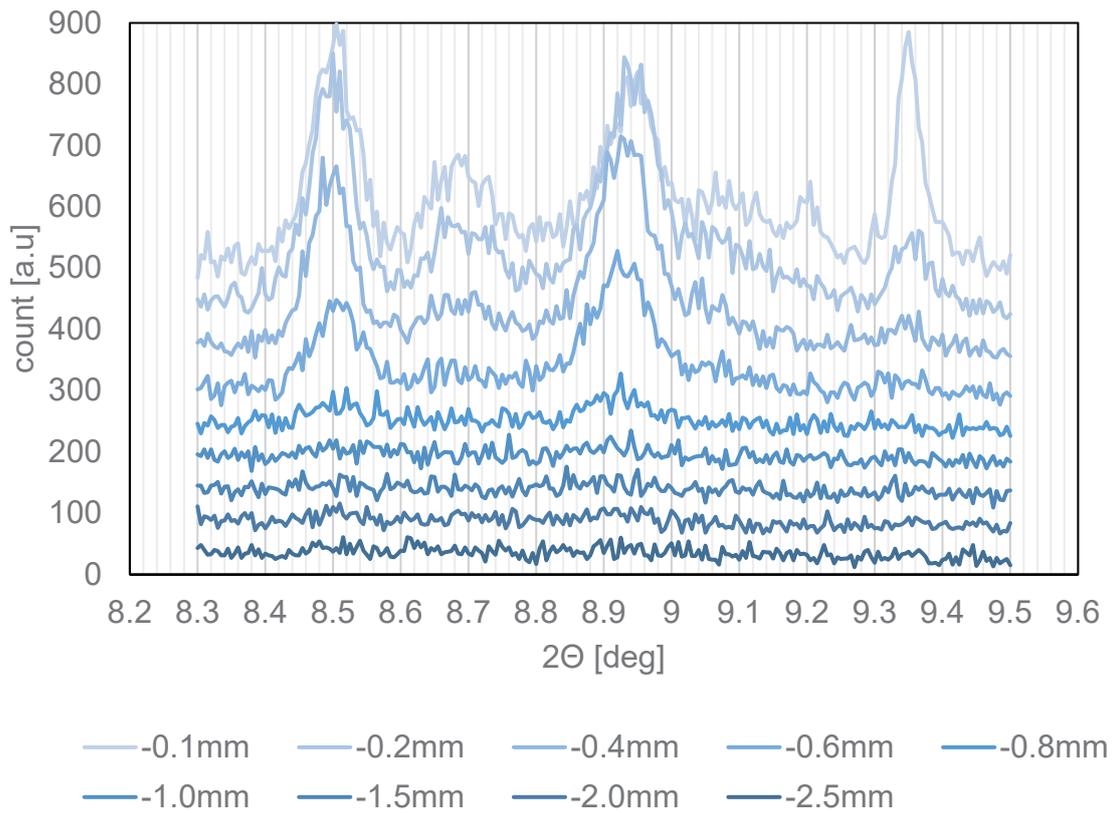


Fig. 2 Wide angle X-ray diffraction profiles. (80 °C, 80 %RH, 40 sec.)

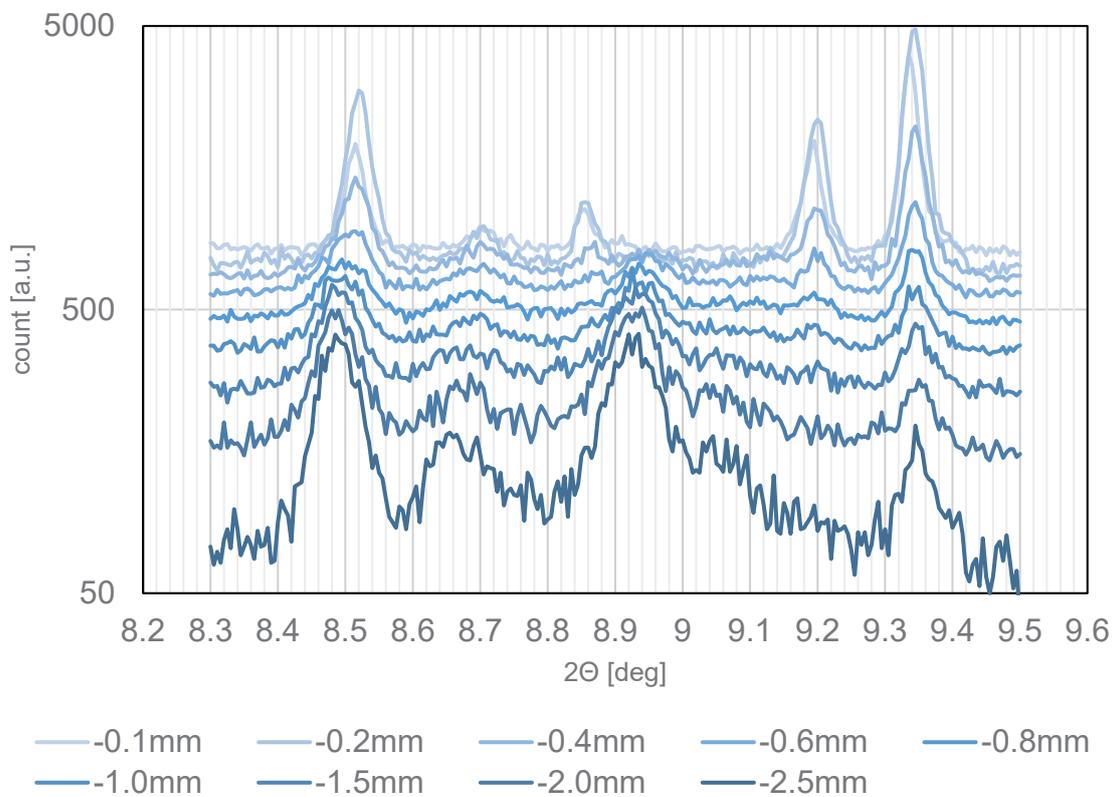


Fig. 3 Wide angle X-ray diffraction profiles. (80 °C, 80 %RH, 180 sec.)

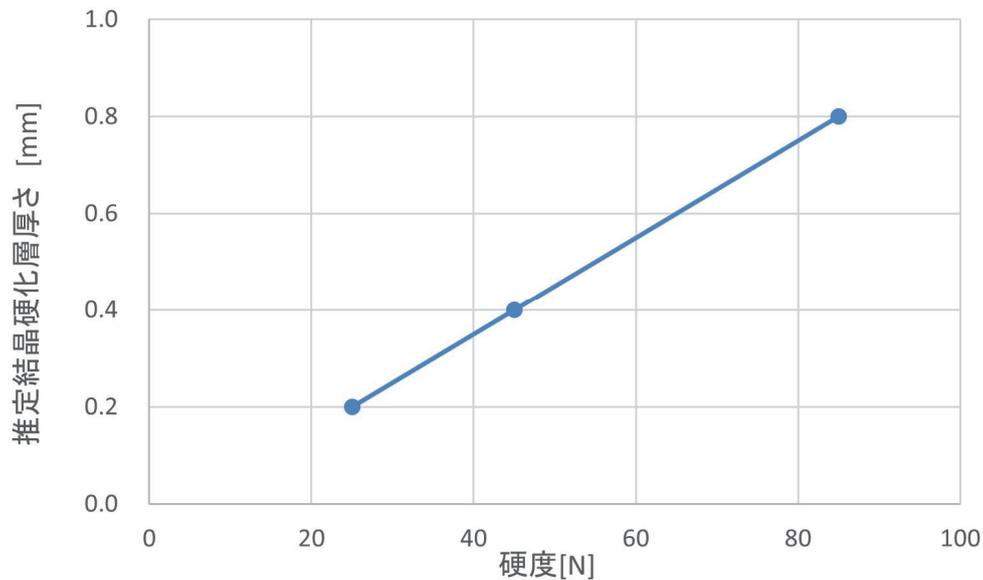


Fig. 4 硬度と結晶層厚さの関係

Fig. 1 については上から 2 つ目の波形（表面から 0.2mm）、Fig. 2 については上から 5 つ目の波形（表面から 0.8mm）のところまでピークが見られることから、この付近までが結晶が生成されていると思われる。また Fig. 3 については最後の波形（表面から 2.5mm）のところまで波形にピークが見られることから、過度に加湿したサンプルについては中心まで硬化処理がいきわたっていると考えられる。

これらのデータから得られた推定結晶層厚さと硬度の関係を Fig. 4 に示した。このグラフから結晶が存在する層の厚さは硬度の値と正の相関を示した。

以上のことから、本サンプルの硬化には、原料中の非晶質乳糖の結晶化が深く関与していることが推定された。今後は計測波形を関数フィッティングして結晶による硬化層の厚さを定量的に計測する。また、同一サンプルについて、BL14B2 で撮像した CT 画像から得られた非晶質硬化層厚さと、XRD 計測から得られた結晶硬化層厚さの違いについても併せて考察する予定である。

今後の課題：

乳糖は α 型、 β 型などの多形であり、X 線回折波形からそれぞれの結晶の量を定量化する必要がある。乳糖結晶の純物質を入手することが困難であることから、虎谷らが提案する Intensity-Composition formula (IC formula) を用いた定量分析法(Direct-Derivation method)[2]を使った定量化を試みる。

参考文献：

- [1] 神谷哲、羽生圭吾、オレオサイエンス、**22**(2), 61-70 (2022) .
- [2] 虎谷秀穂、日本結晶学会誌、**60**, 113-120 (2018) .