

2018B1582

BL47XU

## ゴム中不均一構造の X 線位相差 CT 観察 (2) X-ray Phase Contrast Imaging of Inhomogeneous Morphology in Rubber

丸山 隆之<sup>a</sup>, 竹内 晃久<sup>b</sup>  
Takayuki Maruyama<sup>a</sup>, Akihisa Takeuchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 株式会社ブリヂストン, <sup>b</sup> 高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup> Bridgestone Corporation, <sup>b</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute

放射光の高輝度・高コヒーレンスを利用した位相コントラスト結像型 X 線 CT を用いることで汎用 X 線 CT 装置では一般に検出困難な有機成分主体の異物について正確かつ詳細な把握が可能となるか検討した。同手法を用いてゴム中に混在する異物粒子とゴムの界面構造を詳細に観察した結果、界面近傍に異物やゴム (マトリクス) とは異なる密度を持つ層構造の存在が初めて見出された。

**キーワード:** ゴム、X 線 CT、X 線顕微鏡

### 背景と研究目的:

新興国を中心に急速に拡大したモータリゼーション化は今後も年率 4-6% で着実・継続的な進展が予想される。自動車台数の増加に伴い消費されるタイヤの総量も増加を続けるため、生産原材料の持続的確保や省エネルギーの観点から長寿命・低損失なタイヤのニーズは益々高まるものと予想される。こうしたニーズにタイヤ材料面から応えるためには、これまで見過ごされてきたゴム中の各種配合物の不分散や不均一構造、意図しない反応生成物(異物粒子)などを、放射光を用いてより正確かつ定量的に把握することが重要となる。

著者はこれまでゴム中配合物である脂肪酸の特異な微細構造を光学的手法で観察し[1]、ゴム亀裂先端の伸長結晶構造を放射光  $\mu$ WAXD でマッピング観察したのに続き[2]、汎用の X 線 CT 装置による上記微細構造の検出に取り組んできた。試料内部に埋没する上述のような微細構造を電子顕微鏡で観察する場合、薄片試料や表面平坦な試料を作製する際の試料加工やクライオサイクルによる構造破壊 (界面構造を含む 3 次元形状の変化) を回避することは一般に困難であるが、X 線を用いることで電子顕微鏡による表面観察では難しい微細構造の 3 次元形状の正確な把握が広域かつ非破壊で可能になる。しかし実験室 X 線源では空間分解能に限界があり、試料の構造を像コントラストとして認識する方法も吸収法に限られる。破壊検査である電子顕微鏡によればゴム中構造物として実際には  $1\ \mu\text{m}$  に満たない微細な構造物も多数認められるが、非破壊検査として汎用の CT 装置を用いる限りでは  $3\ \mu\text{m}$  程度を下回る構造物を識別することは実質的に困難だった。また観察対象もゴムと吸収が大きく異なる無機系添加物に限定され、ゴムそのものに内在する密度不均一構造などは吸収法ではコントラストが乏しく全く観察できなかった。

前回の課題 (2017B1605) では放射光の大強度・高コヒーレンスを利用した位相コントラスト結像型 X 線 CT を実用ゴムの観察に適用することで、こうした不均一微細構造の正確詳細な非破壊観察に取り組み、フィラーを充填した実用ゴムにおいても実際に吸収 CT 像ではほとんどコントラストの得られない有機系の異物が位相 CT 像により鮮明に非破壊観察可能なことを初めて実証できた[3]。そこで今回は同観察手法を用いてゴム中に混在する異物粒子を詳細に観察し、その 3 次元不均一構造の実体解明を目指す。

### 実験:

試料はフィラーを充填し汎用の加硫条件により加硫された[2]タイヤ用イソプレン系ゴムの細片 ( $1\ \text{mm}$  角  $3\ \text{mm}$  長程度の小片から一端を錐形にしながら作製、先端直径  $100\ \mu\text{m}$  程度) を用いた。取得した 3 次元 CT 像のコントラストを解釈するためフィラー配合詳細を変えた 3 試料をマクロ投影観察し比較した。うち 1 試料については更に高空間分解能で観察し、実験装置は BL47XU の結像型 X 線顕微 CT 装置を用いた[4]。ベースとなる X 線光学系には、ケーラー照明型結像 X 線顕微鏡を用いており、X 線対物素子にはフレネルゾーンプレートを用いた。X 線顕微鏡により拡大

された試料像を検出器に取り込むことにより、高分解能を実現している。また、測定時に吸収コントラスト法またはゼルニケ型位相コントラスト法を任意に選択可能である。測定条件として X 線エネルギー 8 keV、空間分解能 200 nm で試料の CT 撮影を実施した。実際の観察ではゴム中の異物の位置を把握するため顕微 CT に先立ちマクロ投影観察も適宜実施した。三次元再構成など撮影データの処理は全て BL47XU にて実施した。その他実験装置・条件の詳細については以下列記する。

- ・検出器（可視光変換型 CMOS カメラ）構成：可視光変換部（蛍光体:P43(Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb)）、リレーレンズ、CMOS カメラ（浜松ホトニクス Orca-Flash 4.0）
- ・実効画素サイズ：38 nm/pixel
- ・露光時間：150 ms
- ・一回の CT 測定で取得した透過 X 線像の枚数：1800 枚/180 度

#### 結果および考察：

撮影した 3 試料に含まれる異物粒子をマクロ投影観察し、うち 1 試料で比較的明瞭に見出された粒子とゴムの界面構造を顕微 CT で更に詳細に観察した結果を図 1 に示す。ここで図 1 は CT 「俯瞰像」ではなく異物中心付近を含む一断面の「断層像」で、異物の全体形状は概ね粒状と観察された。本観察にて異物表面近傍に、異物やゴム（マトリクス）とは異なる密度を持つ層構造の存在が初めて見出された（図 1 の黄色矢印部分）。現時点でこの界面構造の組成は不明であるが、従来の吸収 CT 像では見出されていないことから、位相 CT 像でのみ鮮明な観察が可能となる有機系の構造物である可能性が高い。なお図 1 中で最も輝度の高い左上の粒状物（図 1 の赤色矢印部分）はこの試料特有の無機系配合物である。撮影した 3 試料に含まれる異物粒子はマクロ投影観察では概ねこの無機系配合物のように、内部構造や界面構造を示さない小径の輝点として観察された。今回観察した 3 試料の間でコントラストの顕著な違いは認められず、図 1 のような明瞭な層構造を有する異物も他には見出されなかったが、実際にこのような異物がどの程度の頻度で存在するか、またマクロ観察した他の 2 試料にも存在するか、などは今後更に多くの試料・異物につき顕微 CT による詳細な観察を重ねることで明らかになるものと期待される。

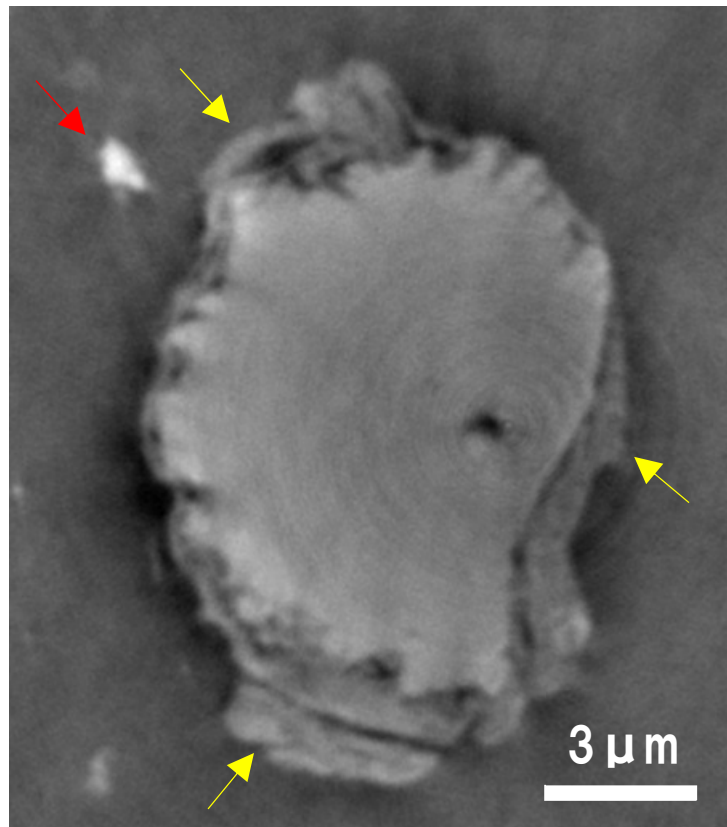


図 1 異物粒子と界面層構造の位相 CT 断層像

今回の撮影条件について既報 (2017B1605) に比べて異物の見え方が特段改善される理由はなく、個々の試料の観察可能な視野サイズは非常に狭いことから、層構造の存在が今回初めて見出された理由については観察試料数を増やした影響が大きいものと推察される。また別課題として実施・報告中の「ゴム中粒状物の IR 測定」[5]の IR 測定対象 (有機系粗大粒) と今回観察した異物 (無機系と推定) とは直接の関連はないと推定されるが、今後同観察異物を試料内部から表出させて組成分析等を行えば、界面構造と共に詳細が明らかになるものと期待される。

#### まとめ：

位相コントラスト結像型 X 線 CT を用いてゴム中に混在する異物粒子とゴムの界面構造を詳細に観察した結果、界面近傍に異物やゴム (マトリクス) とは異なる密度を持つ層構造の存在が初めて見出された。今後はこの層構造の構成成分を調べて生成要因やゴム中での異物分散性との関わりを明らかにすることで、ゴム性能への影響把握とゴム構造の最適化へとつなげていく。

#### 参考文献

- [1] T. Maruyama *et al.*, *Science*, **274**, 233 (1996).
- [2] 登阪雅聡、丸山隆之、日本ゴム協会誌, **90**, 359 (2017).
- [3] 丸山隆之、竹内晃久、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **11**, 407 (2023).
- [4] A. Takeuchi, K. Uesugi, and Y. Suzuki, *J. Phys. Conf. Ser.* **186**, 012020 (2009).
- [5] 丸山隆之、池本夕佳、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **12**, 211 (2024).

---

(Received: March 28, 2024; Accepted: May 13, 2024; Published: August 30, 2024)