

# ゴム複合材料のエネルギー分散X線スペクトロ散乱 トポグラフィによる組織観察

（平成13年11月28日 原稿受付）

工学基礎実験室 城 井 英 樹  
材料工学教室, 工学基礎実験室 鈴 木 芳 文  
材料工学教室, 工学基礎実験室 近 浦 吉 則

## Structure Observation of Rubber Composite Materials using X-ray Spectro-Scattering Topography

by Hideki KII

Yoshifumi SUZUKI

Yoshinori CHIKAURA

### Abstract

An X-ray scattering topography system using energy-dispersive solid state detector (SSD) and multichannel analyzer (MCA) system was designed and constructed. We demonstrated that measurement of the spectrum at each location of a specimen enables to take some topographs for composite materials. In spite of only one snap the several topographs include different information at the same area. Observation results of a micro structure and atomic species distributions gave important information to composite materials researchers.

### 1 結 論

複合することによって、より良い性質をもつ材料が作れるという事実は早くから知られており、古くは古代エジプト人が粘土をワラで補強した干しレンガが最も早い複合材料の1つであるといえる。複合とは、性質の異なる二種類以上の材料を組み合わせ合成することによって、一つの材料では得ることのできない特性を実現し、ユーザーの要求に適合した性質を持つ材料を作り上げることで、この方法で出来た材料を複合材料という。

近年、複合材料の力学的挙動の解明が進むにつれて、さまざまな用途に応じた材料や部品が開発されてきた。車のタイヤもその1つに属し、1888年にイギリスのJ. B Dunlopによって空気入りタイヤが発明されて以来、タイヤは自動車産業とともに発展を遂げてきた。現在のタイヤは、コードとよばれる繊維束をゴム中に幾層にも挟み込んで強化した、いわゆる繊維強化ゴムである。さらにマトリックスとしてのゴム材は、カーボンブラックなどの粒子を分散させ力学特性を改善させた分散強化複合材料であるので、タイヤはゴム複合材料の特性を有効に利用した製品である。

今日、ゴム複合材料は高強度、耐摩耗性、耐久性、耐熱性、耐寒性などの品質改善とともに、生活様式の変化にとめない乗り心地のよいタイヤを追求した材料開発にも目が向けられている。さらに、さまざまな分野で地球環境問題がさげられる中で、燃費改善を狙った低燃費タイヤ、使用済みタイヤの有効利用、粉塵公害のない雪道走行タイヤ等の、環境を重視した新しいゴム複合材料（エコマテリアル）の開発が急速に進んでいる。

よってこの様なゴム複合材料の開発やその力学物性の解明を行うには、複合材料の組織や構造を知る必要がある。しかし、従来からの回折トポグラフィは試料が完全に近い単結晶のみに適用できて、複合材料の構造観察に適用することは不可能であった。そこで本研究では、全ての材料の構造観察を目的に、回折X線を含む散乱X線および蛍光X線による散乱トポグラフィ装置の開発を行い、この発展として半導体検出器とマルチチャンネルアナライザーシステムを組み合わせたエネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフィの開発を行った。これによりゴム複合材料に含まれる元素の分布や内部組織の観察を同時に行い、本法がゴム複合材料の組織や構造の観察に適用できることを明らかにする。

## 2 エネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフィの原理とシステム開発

### 2.1 原理

試料にX線が入射すると、そこから蛍光X線や散乱X線が出てくる。このうち散乱X線をシングルチャンネルアナライザーシステムで検出して、試料とその画像との間に1対1の対応をつける技術を散乱トポグラフィという。この技術の1つにX-Y走査法がある。X-Y走査法とは、入射X線に対して試料をX、Y方向に順次にずらして、その座標で得られたX線散乱強度を画像データのX-Y座標に対応させることによって、場所的分布像を得ようとするものである。この方法は、コンピュータ制御が容易で操作性にすぐれていることから、この技術を応用した装置開発を行ってきた。そしてこの技術の発展として、半導体検出器とマルチチャンネルアナライザーシステムを組み入れた新しい方法を考案し、これをエネルギー分散X線散乱トポグラフィと称する。そして局所スペクトロスコピーを伴う散乱トポグラフィをスペクトロ散乱トポグラフィと称する。この方法は試料から出る全てのX線を同時に取り込むことができるので、短時間で多くの情報を得ることが可能となる。

### 2.2 システムブロック図

本法のシステムブロック図を図1に示す。X線発生装置から発生した連続X線をコリメーターCで細束化し、そのX線マイクロビームを試料に入射させる。そこから出る蛍光X線や散乱X線を半導体検出器(SSD)で検出する。半導体検出器からの出力パルスを増幅器(AMP)で増幅し、A/D変換器を通して、マルチチャンネルアナライザー(MCA)に取り込む。マルチチャンネルアナライザーからのデータは入出力(I/O)ボードを介してその場所の情報としてマイクロコンピュータに

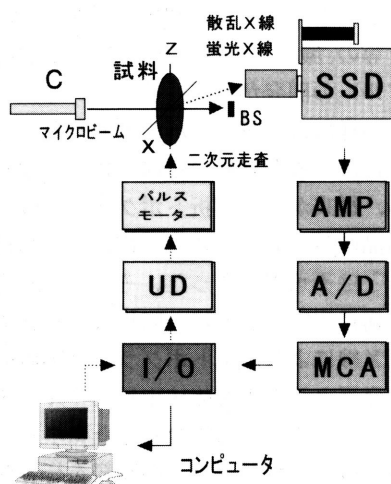


図1 エネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフィのシステムブロック図

取り込む。一方、コンピュータはデータを取り込みながら、入出力ボードを介してモータードライバー(UD)にパルスを送り試料の二次元走査を行う。二次元走査の位置指定や移動ステップ幅などは、全てコンピュータによって任意に設定できる。

試料に用いるゴム複合材料は、各種原料ゴム（ポリマー）にカーボンブラック、硫黄、その他薬品類が、材料の持つ特性を満たす最適な条件で配合されている。そこで蛍光X線の強度はその材料に含まれる元素の密度によって決まるので、蛍光X線を用いればゴム複合材料に含まれる添加元素の強度分布を与える。散乱X線は、材料の構造を反映するのでゴム複合材料の構造分布を与えることになる。

### 2.3 マルチチャンネル計測制御

エネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフィを操作するマルチチャンネルアナライザー(MCA)の制御システムを構築した。試料を二次元走査しながら、MCAシステムにより各点各点での蛍光X線や散乱X線のスペクトルを記録する。そのX線スペクトルの全てのデータを取り込むにはコンピュータのメモリ容量に制限があり困難である。そこでスペクトルの中で注目している複数の情報だけを記録するMCA制御プログラムを導入した。そのフローチャートを図2に示す。これは、最初に1点当たりの測定時間を入力する。その後チャンネル設定（通常1024チャンネルで使用）を行い、入力が入正しければ測定するチャンネルの数、各チャンネルのエネルギー幅を入力し、MCA条件値を決定する。次にX、Y軸の走査ステップ数とステップ間隔などの測定条件を決める。MCA条件を決めることで、X線スペクトルの中より回折X線を含む必要なスペクトルだけをいくつか抽

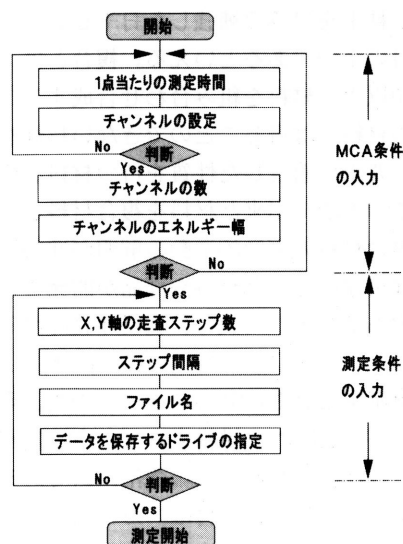


図2 マルチチャンネルアナライザー (MCA) 制御プログラムのフローチャート

出し、短時間でコンピュータに取り込む。散乱 X 線や蛍光 X 線のピークに対応するチャンネルで、X 線強度最大値のチャンネル数と積分強度を選択して、実時間的にコンピュータによりデータを組み立てて保存する。データとしては、結晶構造分布、当該元素の強度分布のほかに物理量（結晶方位）の情報が一回の測定で同時に得ることができる。

得られたデータは、7～24階調でカラー画像としてディスプレイ上で表示する。色調は測定データの数値に対応させている。数値は測定値の最大値、最小値にかかわらず自由に設定できるので注目している領域のみを強調したりすることができる。

### 3 実験装置

#### 3.1 装置デザイン

本装置は、理学電機ロータフレックス R U-200 B に常設して使用するので、大きさに制限がある。よってコンパクトでかつ試料を選ばない装置デザインをする必要がある。この条件を達成するために三次元走査機構に回転機構を加えた装置のデザインを行った。その装置の平面図は図 3 で、これは始めにマイクロビームの行路上に回転軸を取り付けた基台 P 1 を設置し、次にこの基台上に自由に回転できる第二の基台 P 2（扇形）を取り付ける。基台 P 2 の回転方法は、スペースの関係上、まず手動で回転させる。その後取り外しの出来るマグネットチャックに取り付けたマイクロメータヘッドで基台 P 2 を押し、一方強力なスプリングを用いて基台とマイクロメータヘッドの先端が離れないようにすることで 1 秒以

下の精度で基台 P 2 を回転することができる。この自由に回転ができる基台 P 2 に三次元走査機構を組み立てる。

装置の基本走査の一つとして、精密型リニアウエイ L W 1 にマイクロメータヘッド M H 1 を適切な位置で接続する。この M H 1 と基台 P 2 に設置したパルスモーター P M 1 をフレキシブルジョイントで連結して、一方方向の走査機構を構成する。この方向を X 軸と指定する。次に X 軸の精密型リニアウエイ L W 1 上に基台 P 3 を設けて、この上にパルスモーター P M 2 を設置する。X 軸走査機構上で、走査方向と直交する方向に第 2 の精密型リニアウエイ L W 2 にマイクロメータヘッド M H 2 を接続し、この M H 2 とパルスモーター P M 2 をフレキシブルジョイントで連結して、X 軸走査方向と直角方向に第二番目の走査機構を設置する。これを Y 軸と指定する。さらに X、Y 軸方向と直角に第三の走査機構（Z 軸）を加えて三次元走査機構（X、Y、Z）を構成させる。このうち利用する走査機構は、入射ビームとの位置関係により Y、Z 軸を用いて試料の二次元走査を行う。この走査機構の最小移動量は X、Y、Z 軸ともに 2.5 [μm] ステップである。試料 S P は、三次元走査機構を組み立てた後に基台 P 2 の回転中心の位置に一致するように設計してある。試料 S P を通過したマイクロビームは、ビームストッパー B S で停止させる。このビームストッパー B S は、X 線ビームを確実に止めるために前後、左右、上下の位置を正しく調節できる機構を取り付けた。

本装置で単結晶の構造分布を観察するには、ブラッグ条件の角度で二次元走査を行うことになる。

X-Y 走査法で作成した本装置に半導体検出器とマルチチャンネルアナライザーシステムと、これらを制御する M C A 制御プログラムを組み込むことでエネルギー分散 X 線スペクトロ散乱トポグラフィが成立する。この方法は、得たい情報に応じて、透過法と反射法を選ぶことができる。まず透過法について述べ、次に反射法を述べる。

#### 3.2 透過法

本法により、材料の構造分布と元素分布を同時に観察するには、図 4 に示す配置で測定を行う。これは透過 X 線を半導体検出器で検出するので、これを透過法と呼ぶ。C はコリメーター、S P は測定試料、そして S S D は半導体検出器である。コリメーターから試料までの距離は 25 [mm]、試料から半導体検出器までの距離は 60 [mm]、散乱角  $2\theta$  は 12 [度] に設定し、この方法による測定は、全てこの配置で実験を行った。この実験に用いた半導体検出器は、E G & G O R T E C 社の G P L-10180/07、p-型高純度ゲルマニウム半導体検出器である。

ゴム材料は、ポリマーが長い分子鎖を作りお互いにかみ合った状態になっている。分子鎖の周期（格子定数）は、天然ゴムを例にあげれば  $a = 12.46$  [Å] と非常に長

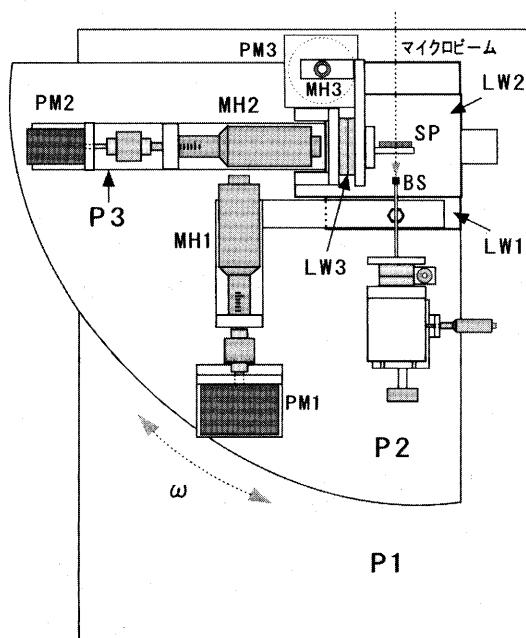


図 3 X 線散乱トポグラフィの装置デザイン（平面図）

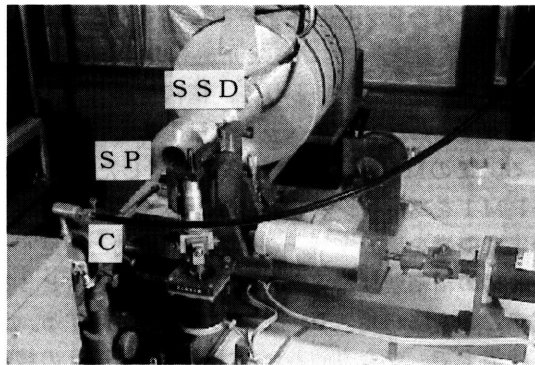


図4 透過法の配置によるエネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフィ装置

い。これにX線が入射すると、ゴム材料からの散乱線は、高分子特有のハロー・パターンを形成する。この散乱線は、ゴム材料の内部組織を反映する。透過法は、この強い散乱線をとらえるので試料内部の情報が短時間のうちに得られ、さらに比較的高エネルギーの強い蛍光X線を出す元素の分布も同時に得ることができる。

### 3.3 反射法

反射法は、おもにゴム複合材料中に含まれる軽元素の強度分布を観察する目的に用いる。この方法は元素特有の蛍光X線を検出するので、試料と検出器の間の空気が観察に支障をきたす。また蛍光X線の発生メカニズムを考えると、入射X線の低エネルギー側まで空気の吸収を受けずに試料に到達させる必要がある。そしてX線が試料を通過する際に試料中で低エネルギー側が吸収を受ける。以上を考慮にいて、X線発生装置のベリリウム窓から試料、半導体検出器までの行路全てをヘリウムガスで満たし、試料背面から出る蛍光X線を含む全ての散乱X線を検出する反射法を採用した。その配置を図5に示す。コリメーターCから試料SPまでの距離は25[mm]、試料から半導体検出器SSDまでの距離は20[mm]、散乱角 $2\theta$ は115[度]に設定し、反射法による測定は、全てこの配置で実験を行った。この実験に用いた半導体検出器は、1[KeV]の低エネルギー域まで測定可能なEG & G

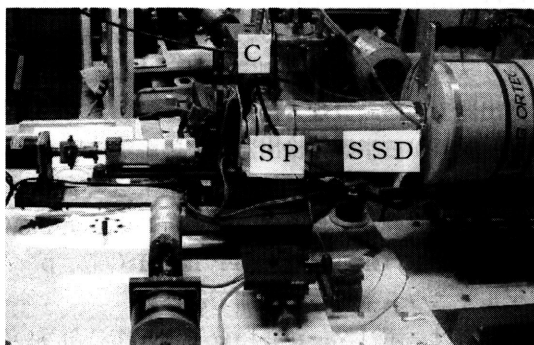


図5 反射法の配置によるエネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフィ装置

ORTEC社のSLP-04170-P、リチウムドリフト型シリコン半導体検出器を用いた。

## 4 異種ゴム混入試料の観察

### 4.1 タイヤトレッドの構成

ゴム複合材料の代表的なものに自動車のタイヤがある。タイヤは図6のように、主としてトレッド部（ショルダー部、サイドウォールを含む）、カーカス、インナーライナー、ビード部から構成されている。タイヤの持つ機能は、荷重支持機能、制御駆動機能、緩衝機能、さらに進路保持機能がある。このうちトレッド部は、主に制御駆動機能を受け持つ。これは路面との摩擦によりタイヤに駆動力や制動力を作用させ、車の発進や停止などの動力を伝達する重要な機能である。よってトレッドのゴム材は耐摩耗性にすぐれ、さらに路面の障害物による損傷を受けにくいことが要求される。このトレッド部を本研

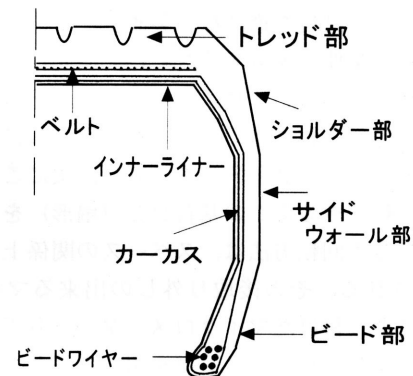


図6 自動車タイヤの断面図

究に用いる。

本研究に用いたトレッド部は、トラック、バス等に使用する大型タイヤのトレッドで、その構成を図7に示す。このトレッド部は母材ゴム (A Compound) と、異種ゴム (B Compound) が3箇所 (①, ②, ③) に使われている。ここでは、A Compoundを主体に考えているのでB Compoundを異種ゴムと呼ぶ。この異種ゴムの一部 (③)

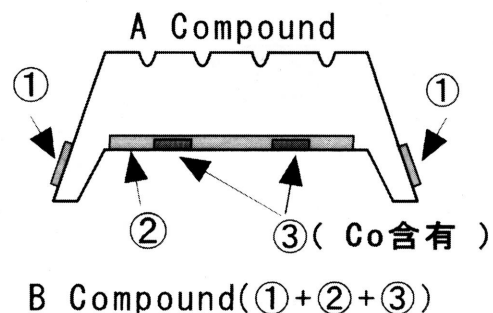


図7 研究に用いたトレッド部の構成



にコバルト (Co) が添加されている。異種ゴム (③) の下にスチールベルトが配置されているので、ゴムとスチールコードとの接着を促進する目的でコバルトが使われている。母材ゴムの主成分は天然ゴム、異種ゴムはブレンドゴムである。異種ゴムは、タイヤが転動する際に路面からの繰り返し応力を吸収し、乗り心地を改善する目的で図7に示す場所に用いられている。しかし、欠点として耐摩耗性が悪い。

このトレッド部は、押し出し加工で成形され、その後切断されてタイヤの部材に使用される。トレッドはタイヤ全重量の約半分を占めるので、形状、寸法に均一性が要求される。始めのうちは、形がととのわないために、もとの材料に戻す。そうすると母材ゴム中に異種ゴムが混入する。この異種ゴムの混入率は

異種ゴム混入率 [%] =

$$\frac{A \text{ Compound}}{A \text{ Compound} + B \text{ Compound}} \times 100 \quad (1)$$

で表される。母材ゴム中にかたまりで異種ゴムが存在すると、力学特性に影響を与え、トレッド表面に分布すると耐摩耗に影響を与える。また添加剤がかたまりで母材ゴム中に存在すると、そこに応力集中がおこり破壊の起点となる。そこで本装置により、トレッド内部の組織と添加元素の強度分布を観察する。

## 4.2 反射法による観察

異種ゴム混入率が16 [%] の未走行タイヤのトレッド部から切り出した試料を、本法の反射法により測定を行った。実験条件は

X線源の電圧／電流	40kV／40mA
X線ターゲット	Mo
マイクロビームの直径	150 $\mu$ m $\phi$
画素数	100 $\times$ 100
ステップ距離	25 $\mu$ m
各点ごとの測定時間	12 sec

である。試料からの代表的なスペクトルを図8に示す。このスペクトルのうちZnK $\alpha$ 線は、トレッドゴムに含

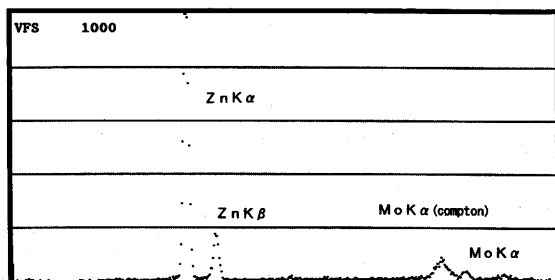


図8 タイヤのスペクトル, 反射法

まれるステアリン酸亜鉛からの蛍光X線である。スペクトルの横軸、即ちチャンネル値に対応するエネルギー値は、銅、鉄、亜鉛元素の特性X線を用いてMCAのエネルギー校正により設定した。このチャンネル設定値で測定した結果を図9に示す。カラーバーは相対強度を表わす。

### (1) 軽元素分布 (2.97~5.14 [KeV])

トレッド部のゴム材に用いるゴムシートは、製造後シート間の癒着を防ぐ目的でタルク、炭酸カルシウム等をゴムシート表面に付着させている。トレッド部を製造する過程で取扱うが一部トレッド中で凝集して存在する可能性がある。図9(a)は、これらの元素からの蛍光X線による強度分布トポグラフである。この測定域では、これらの軽元素は凝集して存在していない。

### (2) コバルト元素分布

コバルトは、図7の③に示した異種ゴムの一部に微量含まれている。母材ゴム中に混入した異種ゴムは、コバルトの元素分布から検出が可能と考えられる。図9(b)は、コバルトからのCoK $\alpha$ 蛍光X線の強度分布を表わすトポグラフである。異種ゴム混入率が16 [%] では、母材ゴム中に混入したコバルトの重量比が小さく、凝集せず一様に分布していることから異種ゴムの検出は困難である。

### (3) 亜鉛元素分布

ゴムの持つ大きな特徴の1つにゴム弾性があり、これは加硫によりゴム分子間を架橋させることで得られる。この加硫を促す加硫促進助剤の亜鉛とステアリン酸が化学結合してステアリン酸亜鉛という形でゴム材料中に存在する。この亜鉛からのZnK $\alpha$ 蛍光X線の強度分布トポグラフが図9(c)である。このトポグラフより亜鉛の強度分布は一様である。しかしトポグラフ中の一部に強度の強い個所があり、これは亜鉛が集まり直径が200 [ $\mu$ m] のクラスターを形成している。逆に強度の弱い所も観察された。

### (4) 内部組織トポグラフ

試料からのMoK $\alpha$ 散乱X線の強度分布を表わすトポグラフは図9(d)である。このトポグラフは干渉性散乱線を検出しているので広い意味での結晶構造を表わす。反射法では、散乱角2 $\theta$ が約115 [度] に設定しているので散乱線は非常に弱い。各点での1回の計数値を $n$ とすると、計数値とその誤差は

$$n \pm \sqrt{n} \quad (2)$$

で表わされる。1点での計数値が100であれば10 [%] の相対誤差が生じるので、内部組織の情報を明確に得られず粗いトポグラフとなっている。

## 4.3 透過法による観察

反射法では、計数値の統計的変動の影響で試料内部の

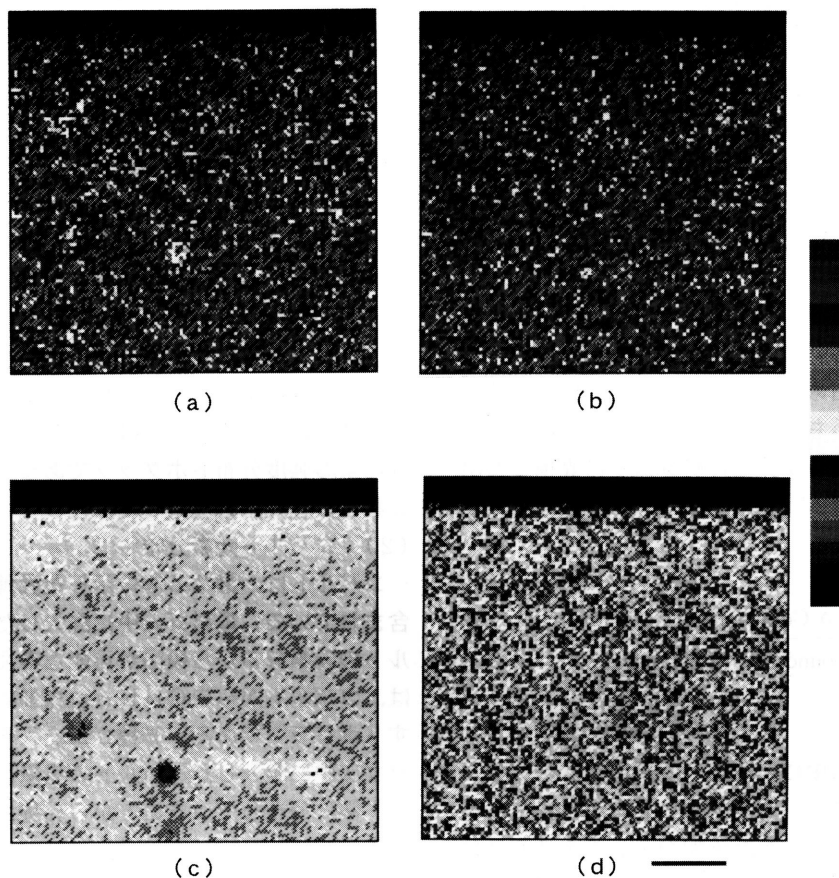


図9 異種ゴム混入率16 [%] 試料のエネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフ, 反射法, スケール 500 $\mu$ m  
 (a) 2.97~5.14KeV の蛍光線による軽元素分布 (b) 6.93KeV のCo K $\alpha$  蛍光線によるコバルト元素分布  
 (c) 8.63KeV のZ n K $\alpha$  蛍光線による亜鉛元素分布 (d) 17.44KeV (Mo K $\alpha$ ) による内部組織トポグラフ

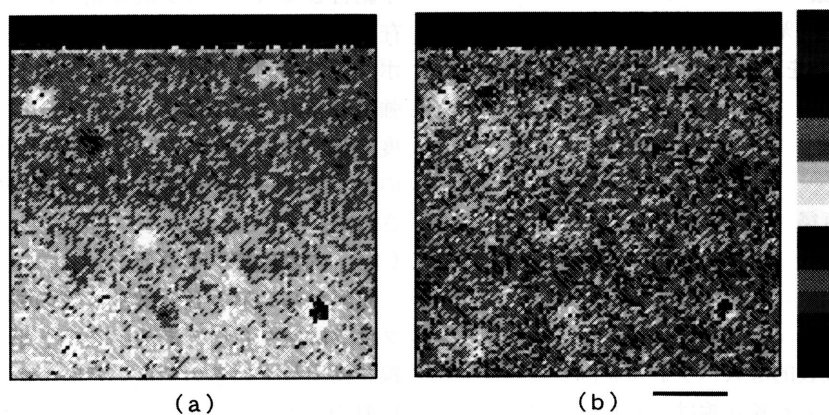


図10 異種ゴム混入率16 [%] 試料のエネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフ, 透過法, スケール 500 $\mu$ m  
 (a) 8.63KeV のZ n K $\alpha$  蛍光線による亜鉛元素分布 (b) 17.44KeV (Mo K $\alpha$ ) による内部組織トポグラフ

組織情報を明確に知ることが出来なかった。そこで、透過法を用いて試料内部の組織を詳しく観察する。測定場所は、反射法で測定した所と同一場所である。実験条件は各点ごとの測定時間を6 [sec]と変更した以外は全て同じである。

#### (1) 亜鉛元素分布

Z n K $\alpha$  蛍光X線による亜鉛元素の強度分布トポグラ

フは図10(a)である。亜鉛はトレッド表面で強度が強く、内部では弱くなっている。また亜鉛が凝集し強度が強くなった個所や、逆に弱い個所もある。強度の弱い個所は、反射法のトポグラフ図9 (c)の強度に対応している。

#### (2) 内部組織トポグラフ

Mo K $\alpha$  線の強度分布トポグラフ図10(b)から、異種ゴムが不均一に分布していることがわかる。さらに強度

の弱い個所が一部あり、反射法のトポグラフ図9と比較すると、ここにボイドが存在することがわかる。

## 5 シリカサンプルの観察

### 5.1 シリカサンプル

今日注目をあびているゴム複合材料の1つにシリカを配合した材料がある。シリカはゴム補強を目的に用いるカーボンブラックにかわる元素で、シリカを配合した材料は低燃費タイヤの材料として開発が進められている。カーボンブラックは石油製品であるので、シリカを用いると資源の消費や二酸化炭素の発生を抑えることができる。完全に置換えると耐摩耗性が下がる、自動車に静電気がたまる等の問題点が発生するので、両者を最適な条件で使用している。シリカとゴム分子は、お互いに結合せずシランカップリング (Si 69: 商品名) という介在物を用いて結合させる。しかし介在物を使用してもゴム材料中のシリカの分散性は悪い。分散性はシリカのグレード (粒径、均一性、純度等) に大きく左右され、分散の尺度は正確につかめていない。この分散状態を調べるには、電子顕微鏡、光学顕微鏡がある。前者は微視的な領域しか調べることができない。後者は黒いゴム材料の中からシリカのかたまりを判別して、その大きさと個数を観察者の目で数えるので時間と困難を要する。このシリカの分散状態を把握することは、今後この種類の材料を開発するうえで重要である。

よって分散状態を明らかにするために、グレードの異なるシリカを配合した3種類のシリカサンプルを本研究に用いた。シリカサンプルの試料名はY935、Y931、Y934で、この順に配合シリカのグレードが悪くなり、グレードを「高」、「中」「低」で表わす。シリカの配合量は、各シリカとも重量比にして、ゴム100に対してシリカ80である。

### 5.2 反射法による観察

これらのシリカサンプルを反射法により観察を行った。実験条件は

X線源の電圧/電流	40kV / 40mA
X線ターゲット	Mo
マイクロビームの直径	150 $\mu$ m
画素数	80 $\times$ 80
ステップ距離	5 $\mu$ m
各点ごとの測定時間	60 sec

である。

#### (1) シリカ元素分布

シリカは、分散が悪くゴム材料中に小さなかたまりで数多く存在すると考えられる。シリカの小さなかたまりの分布を詳しく調べるために、このトポグラフに限りカラー表示を24階調にした。カラーバーは相対強度を表わ

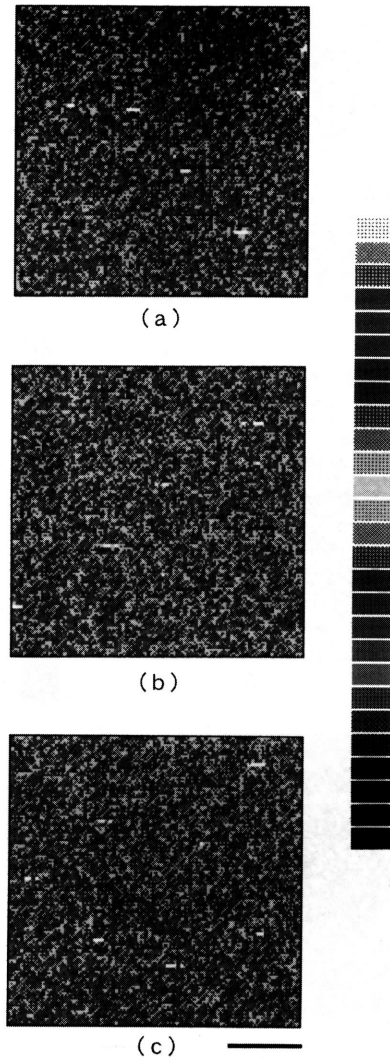


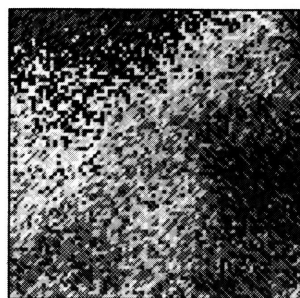
図11 1.74KeVのSi K $\alpha$ 蛍光線によるシリカ元素分布、反射法、スケール 100 $\mu$ m

(a) グレード「中」のシリカを配合した試料 Y931 のトポグラフ  
(b) グレード「低」のシリカを配合した試料 Y934 のトポグラフ  
(c) グレード「高」のシリカを配合した試料 Y935 のトポグラフ

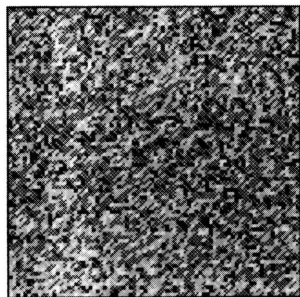
す。図11は、シリカからのSi K $\alpha$ 蛍光X線の強度分布トポグラフである。グレード「中」のシリカを配合した試料Y931は、図11(a)より下側で強度の強い粒状のかたまりが数多く分布し、上側で少なくなっている。このグレードのシリカを配合した試料は、シリカの分散に場所的なばらつきが起こっていることがわかる。図11(b)は、グレード「低」のシリカを配合した試料Y934のトポグラフで、強度の強い粒子の数が3種類の試料の中で一番多い。このグレードのシリカは分散状態が悪く、ゴム材料中にシリカが小さなかたまりで存在していて、その数が多い。グレード「高」のシリカを配合した試料Y935は、他のトポグラフに比べると粒状のかたまりが少なくシリカの分散が一番良いことが分かる。

#### (2) 亜鉛元素分布

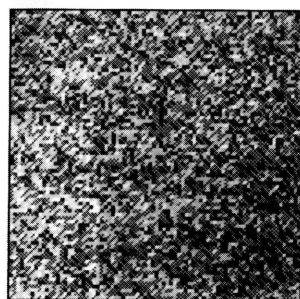
亜鉛からのZn K $\alpha$ 蛍光X線による強度分布トポグラ



(a)



(b)



(c)

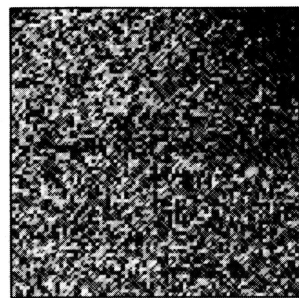
図12 8.63KeVのZnK $\alpha$ 蛍光線による亜鉛元素分布、反射法、スケール 100 $\mu$ m

- (a) グレード「中」のシリカを配合した試料 Y931 のトポグラフ  
 (b) グレード「低」のシリカを配合した試料 Y934 のトポグラフ  
 (c) グレード「高」のシリカを配合した試料 Y935 のトポグラフ

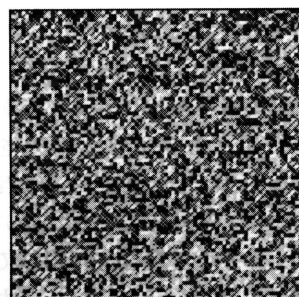
フは図12である。試料Y931のトポグラフ図12(a)は、上側で強度が弱く右下に向かって強度が強くなり、亜鉛の量が多くなっている。この試料はシリカの強度分布トポグラフ図11(a)からシリカの分散状態が場所的に異なることがわかった。場所的に分散状態が異なるとそれに伴いステアリン酸亜鉛の物質移動が起これと考えられる。試料Y934に配合されているシリカのグレードは「低」であるが、亜鉛のトポグラフ図12(b)は一樣である。試料Y935は、トポグラフ図12(c)の右下で少し強くなっている以外、一樣に分布している。

### (3) 内部組織トポグラフ

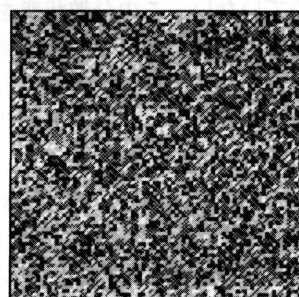
MoK $\alpha$ 線による強度分布トポグラフは図13である。試料Y931は、トポグラフ図13(a)を見ると右上に行くほど強度が強くなりゴムの量が多く、内部組織が一樣でない。亜鉛と同様にシリカの分散の場所的なばらつきが、



(a)



(b)



(c)

図13 17.44KeV (MoK $\alpha$ ) による内部組織トポグラフ、反射法、スケール 100 $\mu$ m

- (a) グレード「中」のシリカを配合した試料 Y931 のトポグラフ  
 (b) グレード「低」のシリカを配合した試料 Y934 のトポグラフ  
 (c) グレード「高」のシリカを配合した試料 Y935 のトポグラフ

ゴム複合材料の内部組織に影響を及ぼしていると考えられる。試料Y934、Y935は、そのトポグラフ図13(b)、(c)より均一に分布している。

## 6 フォームド・ラバーの観察

### 6.1 フォームド・ラバー

自動車は、タイヤトレッドと路面との摩擦で発生した駆動力や制動力により、発進や停止を行う。摩擦は路面の状態で大きく変動し、特に雪道や凍結した道では摩擦係数が極端に下がる。1960年代に雪道を走行するスパイクタイヤが普及した。しかし車の増加や除雪対策の改善が進むにつれてスパイクタイヤが起す道路の損傷や、それによって引き起こす粉塵による環境悪化が問題となり、1992年に全面的にスパイクタイヤが禁止となった。

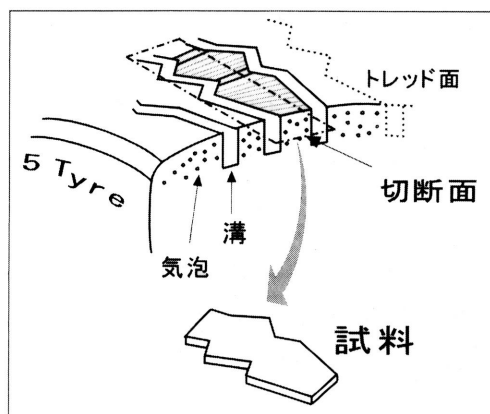


図14 スタッドレスタイヤの構造と観察場所

これよりエコロジーと安全走行を考慮した新しいゴム複合材料が開発された。これはミクロの気泡をいれたフォームド・ラバー（発泡ゴム）で、この材料をトレッド部材に用いたスタッドレスタイヤが使用され始めた。

本研究では、このタイヤのトレッド部に使われているフォームド・ラバーの内部構造の観察を行った。図14は、フォームド・ラバーを用いたスタッドレスタイヤのトレッド部を示す。トレッド面は溝の深いブロックパター

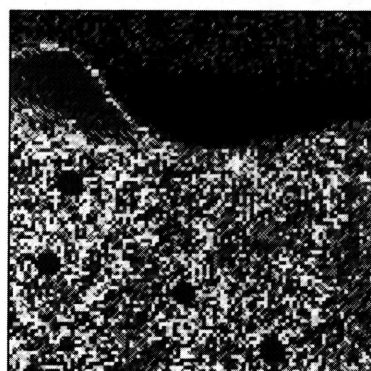
ンを採用し、溝はジグザグした形をとっている。ブロックパターンで水を引っかき、そしてブロックパターン中にサイピングよ呼ぶ小さな切込みを多数つけて氷との摩擦を大きくしている。

車の走行でタイヤが摩耗すると、気泡がトレッド面に現れる。この気泡が凍結路面をつかみ、さらに毛管現象により水をすったり、はいたりして排水効果を作り出す。この気泡の径と、その分布の均一性がタイヤの性能に大きく左右する。しかし気泡の大きさとその分布は、正確に知られていない。新しいフォームド・ラバーを開発するにはこの気泡の大きさと分布を知る必要がある。よって気泡の大きさと分布を本法により測定する。

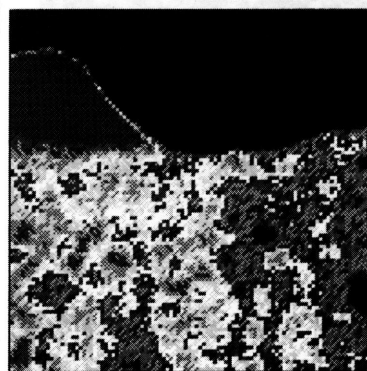
## 6.2 反射法による観察

試験片は、図14に示すようにトレッド面と平行にスタッドレスタイヤから切り出した厚さ0.5 [mm] の試験片を用いる。実験条件は

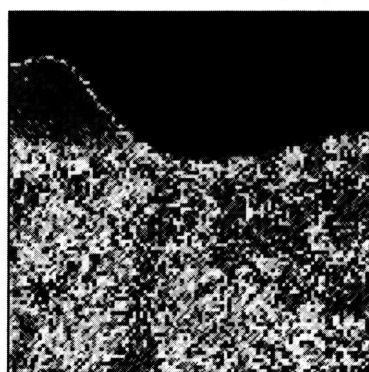
X線源の電圧／電流	40kV / 40mA
X線ターゲット	Mo
マイクロビームの直径	150 $\mu$ m
画素数	100 $\times$ 100
ステップ距離	25 $\mu$ m



(a)



(b)



(c)

図15 フォームド・ラバーのエネルギー分散 X 線スペクトロ散乱トポグラフィ、反射法、スケール 500mm  
(a) 5.87~7.27KeV の蛍光線による軽元素分布 (b) 8.63KeV の Zn K  $\alpha$  蛍光線による亜鉛元素分布  
(c) 17.44KeV (Mo K  $\alpha$ ) による内部組織トポグラフィ



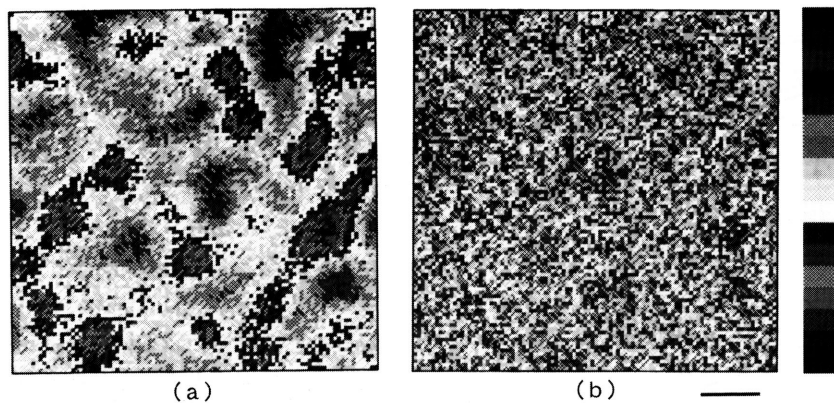


図16 フォームド・ラバーのエネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフの拡大写真，反射法，スケール250 $\mu\text{m}$   
 (a) 8.63KeV のZn K $\alpha$  蛍光線による亜鉛元素分布 (b) 17.44KeV (Mo K $\alpha$ ) による内部組織トポグラフ

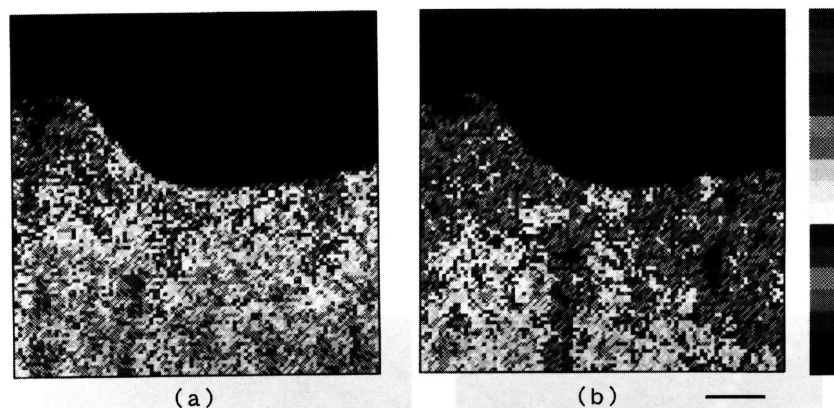


図17 フォームド・ラバーのエネルギー分散X線スペクトロ散乱トポグラフ，透過法，スケール 500 $\mu\text{m}$   
 (a) 8.63KeV のZn K $\alpha$  蛍光線による亜鉛元素分布 (b) 17.44KeV (Mo K $\alpha$ ) による内部組織トポグラフ

各点ごとの測定時間 30 sec

である。

5.87~7.27 [KeV] の蛍光X線による元素の強度分布トポグラフを図15(a)に示す。カラーバーは相対強度を表わす。この中に強度の強い所が4箇所ほど存在し、この点のスペクトルから鉄元素であることがわかった。この大きさは、直径が約180 [ $\mu\text{m}$ ] である。さらに試料端の丸く突き出ている所も強度が強くなっている。この場所は、他のトポグラフ図15(b), (c)も同じ分布をしている。よって元素によるものかは、ここでは判断できない。亜鉛元素の強度分布トポグラフ図15(b)と、散乱線の強度分布トポグラフ図15(c)は、試料の端から内側に向かって強度の弱い所が多数存在する。この強度の弱い所は気泡に相当するが、その大きさと分布はこのトポグラフでは正確に知ることはできない。

次に実験条件の中でステップ距離だけを12.5 [ $\mu\text{m}$ ] に変更して試料の内側を測定した。そのトポグラフは図16で、これより気泡の直径を見積もると約150 [ $\mu\text{m}$ ] であり、その気泡が280~500 [ $\mu\text{m}$ ] の間隔で分布していることが分かる。

### 6.3 透過法による観察

測定場所は、図15と同一場所を透過法により測定を行う。実験条件は各点ごとの測定時間を6 [sec] と変更した以外は全て同じである。

亜鉛元素と散乱線の強度分布トポグラフ図17より、試料端の丸く突き出た先端から強度の弱い所が内側にむかって帯状に伸びていることが分かる。そして帯は約1.0 [mm] の間隔でトポグラフの中央と右側に存在する。この帯はミクロのパイプと呼ばれ、気泡だけでなくパイプも付けることで凍結路面をつかむ能力と排水効果をより高め、大きな駆動力と制動力を実現させている。反射法で測定したトポグラフ、図15では、試料端から突き出ている所はX線強度が強く、試料の内側では弱い。しかし透過法ではこの強度差が出ていないので、組織によるものではなくて装置のセッティングからくるものである。

## 7 結 論

材料の種類に制限なく、そこから出る全てのX線情報



をトポグラフにするエネルギー分散 X 線スペクトロ散乱トポグラフィの開発を行った。これは X 線散乱トポグラフィの発展として半導体検出器とマルチチャンネルアナライザーシステム (MCA) を組み入れることで可能にした。本法の材料観察への適用性を実証するためにゴム複合材料の観察を行い、次のことが明らかになった。

(1) 異種ゴム混入試料

- ①. 内部組織トポグラフから異種ゴムが母材ゴム中に不均一に分布し、ボイドも存在する。
- ②. 亜鉛元素分布から亜鉛が 200 [ $\mu\text{m}$ ] のクラスターを形成している。

(2) シリカサンプル

- ①. シリカ元素分布より、シリカの一部は分散せず材料中に微小なかたまりで存在し、シリカのグレードが悪くなるとかたまりの数も多くなる。
- ②. シリカの巨視的なばらつきは、ステアリン酸亜鉛の物質移動を起こし、内部組織にも影響を与える。

(3) フォームド・ラバー

- ①. 車の安全走行を左右する気泡はその直径が 150 [ $\mu\text{m}$ ] で 280~500 [ $\mu\text{m}$ ] の間隔で分布している。
- ②. 凍結路面をつかみ排水効果を高めるミクロのパイプが 1.0 [mm] の間隔で分布している。

これらの観察結果は、本法により始めて明らかになったものである。本研究は、X 線発生装置の出力でマイクロビームの大きさが制限される。当研究室では、大型放射光施設 Spring 8 でマイクロビーム形成の研究を行い、今日 5 [ $\mu\text{m}$ ] まで達成している。このマイクロビームと、我々が既に開発したサブミクロン分解能を有する X 線散乱トポグラフィ装置に本法の手法を用いることで、ミクロ的視野で材料の組織観察が可能になる。

謝 辞

本研究に用いた試料の提供とその材料物性に関する深いご教授をいただいた横浜ゴム株式会社、タイヤ技術本部材料解析研究室の宇田川好隆室長に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Chikaura Y, Yoneda Y and Hildebrandt G : J. Appl. Crystallgr. 15 48-52 (1982)
- 2) Yoneda Y and Chikaura Y : Z. Naturforsch 37a 412-18 (1982)
- 3) 近浦吉則, 城井英樹, 玉城 進 : 応用物理 54 1101-7 (1985)
- 4) Chikaura Y, Suzuki Y and Udagawa Y : J. Appl. Phys. 26 2212-18 (1993)
- 5) Chikaura Y, Suzuki Y and Kii H : Japan. J. Appl. Phys. 33 L204-L206 (1994)
- 6) 城井英樹, 船引夕樹, 吉弘 満, 鈴木芳文, 近浦吉則 : 九州工

業大学研究報告 (工学) 第 67 号 69-77 (1995)

- 7) International Tables for X-ray Crystallography Vol. III (1962)
- 8) 合志陽一, 佐藤公隆 : エネルギー分散型 X 線分析 学会出版センター
- 9) 菊田惺志 : X 線回折・散乱技術 (上) 東京大学出版会
- 10) トニー・ケリイ, ビル・クライン, 落合庄治郎訳 : 注目を集めてきた複合材料 バリティ Vol. 15 No. 08 19-26 (2000-08)
- 11) 占部誠亮 : ゴム用シランカップリング剤入門 (下) ポリマーダイジェスト
- 12) 渡邊徹郎 : タイヤのおはなし 日本規格協会
- 13) 林 毅編 : 複合材料工学 第10刷発行 (1988) 日科技連