利用技術

# 3次元X線イメージングによる有機複合 材料の非破壊観察





松本 章一<sup>\*1</sup> Matsumoto Akikazu

武田 佳彦\*2 Takeda Yoshihiro

# 1 はじめに

観察対象のサンプル内部を非破壊的に3次元観察 する X 線コンピューテッド・トモグラフィ (CT) は, 半世紀前から医療分野の臨床・検査装置として利用 されてきた。自動車や電気電子産業等のµmオーダー の微小な構造の非破壊分析手法としても有用であ り、3次元X線イメージングの利用範囲や応用分野 が急激に広がっている<sup>1,2)</sup>。これまでも X 線による 画像解析は、鋳造・樹脂成形品に含まれる"す"や クラック, 電子部品の接着不良等の故障解析に応用 されてきたが. 空間分解能向上によって電子部品内 部の微細構造が明瞭に描出できるようになったこと や、測定対象の物質特性にあわせた線源の選択に よって有機材料の微細な内部構造を非破壊観察でき るようになったことが背景にある。特に、接着分野 では接着界面観察の必要性が増しているが、対象領 域を外部から評価する手法は限られている。内部構 造の非破壊観察を特徴とする X線イメージングは、 接着材料評価の強力なツールとなるだけでなく、新 たな研究分野を切り拓く可能性を秘めている。

本稿では,3次元 X線イメージングの特徴を概説 し,筆者らが取り組んでいる有機複合材料評価の事 例を紹介する。

## 2 3 次元 X 線イメージングの特徴

X線イメージングは、X線投影画像から構造を視 覚化する分析手法であり、投影像測定とCTに分類 される。投影像は、レントゲン写真と同じ原理によ るもので、X線が透過した光路上のすべての構造の 重ね合わせを2次元画像として得る。観察方向を変 えて複数枚の投影画像を取得すると構造の概要を把 握できる。X線CTは、観察対象物を180°回転させ ながら数100~1,000枚の投影像を測定し、コンピュー タ処理して、回転軸と直交する複数枚の断層画像(ト モグラム)を再構成する方法である<sup>3)</sup>。X線イメー ジングでは、15分程度のCT測定1回で簡単に断層 画像を得ることができる。

X線の透過率(吸収係数)は、観察対象物の材料 や線源(X線の波長)に強く依存し、観察対象物の 原子番号が小さくなるほど、また線源の波長が短く なるほどX線透過率は急激に向上する(図1)。こ れまでのX線CTでは金属の成形品や電子部品に含 まれる金属を透過させるため、高強度の白色X線 が得られるタングステン(W)ターゲットを用いて いた。また、波長を短くするためにX線源の管電 圧を高める方向に興味が集まっていた。その反面、 軽元素で構成される微細な有機材料はX線に対し て透明になり、観察することは難しかった。

有機材料の3次元観察に対応するため、従来の Wターゲットの白色X線だけでなく、吸収係数の



図1 X線波長による相互作用



図 2 (a) 接着層の X 線 CT 画像例, (b) 有機複合材料の内 部構造

大きいクロム (Cr), 銅 (Cu), モリブテン (Mo) から発生する単色性の高い長波長 X 線を照射でき る装置 (nano3DX) を用いると、一般的な X 線マ イクロCT装置に比べて数桁高い感度で、炭素繊維 強化樹脂や薬剤,化学製品内部の1µm 程度の構造 を非破壊観察できる(図2)<sup>1)</sup>。新たな特性の付加や 機能向上のためのフィラーや多層構造等を含む有機 材料では内部構造の把握が重要となる。また、金属 と樹脂の組み合わせのような複合材料を観察対象と して X 線測定する場合には、透過性の違いを十分 に考慮する必要がある。例えば、Cuやステンレス 鋼(SUS)等の金属はX線を吸収しやすく、有機 物質は金属の100倍程度. ガラスの10倍程度のX 線を透過する性質をもつ。吸収率(透過率)の差が 大きいほど、CT 画像で鮮明な明度の違いとして表 示される反面,吸収率の大きく異なる材料間の接合 界面の観察は難しく、高精度で観察するためには測 定条件の適正な設定や工夫が必要となる。



これまで有機材料の内部構造の観察は、主に光学

顕微鏡や電子顕微鏡による材料の切断面観察によっ て行われてきたが、断面加工の影響で軟らかい有機 物材料が変形する可能性や、1断面だけでは均一性 や配向の評価が難しいという問題があった。X線 CTによって有機物のµm構造を観察することがで きるようになったことで、非破壊で内部を透かして 俯瞰的に内部構造の特徴を把握できるX線イメー ジングと他の断面観察手法による結果を組み合わせ て、有機材料の特性をより深く理解するアプローチ が増えている<sup>4)</sup>。更に、X線CTで得られた3次元 画像を解析することで、材料特性と関連があると考 えられる構造を抽出して相関を定量的に評価するこ とができる。

多層膜や接着層を評価する指標のひとつとして構 造の厚みが挙げられる。従来の材料断面の2次元観 察像でも簡単に膜厚を計測することができるが,膜 に対し切断面が垂直でない断面画像の膜厚は実際よ りも大きく見えてしまう。そのため,曲面上に形成 された膜やアンカー効果を利用した接着のように被 着材内部に食い込むような複雑な形状の接着層の厚 み評価は難しかった。一方,X線CTでは観察面の 位置や角度による膜厚変化は一切生じない。そのた めポリマーシートと多孔質体の接着層のように加工 が難しく,場所により接着剤の厚みが大きく異なっ ていても、3次元の膜厚解析を精密に行うことがで きる(図3)。





図3 ポリマーシートと多孔質材の接着層3次元膜厚解析

また,従来の断面観察手法では評価が難しい構造 の例として多孔質体が挙げられる。多孔質体は断熱, 吸音,衝撃吸収や物体の吸着等幅広い用途があり, 断面観察だけでなくポロシメータによる細孔分布や 気体置換法による"みかけ密度"等によって,特性 に影響を及ぼす空隙構造を評価していた。X線CT で得られた多孔質体の3次元画像を解析すると個々 の気泡の形状,つながり方,場所ごとの空隙率の変 化,連結気泡と独立気泡の分別という他の手法では 得ることができない内部構造の情報を評価すること ができる<sup>5</sup>。

以下,実際に多孔質体や異種材料界面の構造を X 線 CT で評価しながら材料特性の改善を行った最新 例を紹介する。

#### 4 モノリス材料の内部と界面構造の解析

3次元的に連続した網目骨格と貫通孔をあわせも つ共連続多孔質体はモノリスと呼ばれ,カラム充填 剤,触媒担体,セパレータ等に応用されている。エ ポキシ樹脂と硬化剤にポロゲン(細孔形成剤)を加 えて加熱すると,重合誘起による相分離の進行と競 争して架橋反応が進行し,相分離過程の途中でネッ トワークポリマーの架橋構造が固定され,エポキシ モノリスが生成する<sup>677</sup>。

X線CTを用いたモノリス内部のエポキシ骨格構 造の観察から、両側の表面近くの領域にスキン層が 存在することや、内部に均質な多孔質構造が全体に 連続して存在することが確かめられている。細孔サ イズはモノリスの作製条件に依存し、架橋による構 造固定化が相分離構造の成長に比べて優勢になる と、より微細な構造をもつモノリスが生成する。実 際に異なる基材上で作成した細孔サイズの分布を比 較した結果を図4(a)に示す。エポキシ樹脂に対す るアミン硬化剤の当量によってモノリス細孔サイズ は数桁に渡って大きく変化する(図4(b))。

これらエポキシモノリスの空隙に柔軟性の高い別 の樹脂を充填すると、優れた機械特性をもつ強靭な 共連続ネットワークポリマー(CNP)材料を合成で きる<sup>80</sup>。X線CTを用いた非破壊分析によって、モ ノリス骨格(エポキシ樹脂)と第2成分の充填ポリ マー(アクリル樹脂)を分離して可視化できる (図4(c))。ここでは重合時の反応収縮によって発



図4 (a) モノリス細孔サイズ分布の可視化, 左の図はアル ミ板上のモノリス細孔データを示す, (b) 異なる細孔サイズ のエポキシモノリスの3次元画像, (c) CNP の成分ごとの3 次元画像

生した空隙も明確に観察されている。エポキシ骨格 とアクリル樹脂間の界面密着性と CNP の破断強度 との関係が議論されている。また、ゲルやエラスト マーに対して提唱されてきた犠牲的破壊機構の硬質 エポキシ材料への適用拡張が提案されている<sup>®</sup>。

エポキシモノリスは、異種材料接合にも利用され ている<sup>n</sup>。モノリス-金属(ガラス)間の界面破壊 を抑制して高強度で信頼性の高いモノリス接合を実 現するために、アミノ基やエポキシ基等の反応性官 能基を含むカップリング剤を用いた基材の表面修飾 が行われている<sup>on</sup>。X線CT測定の際に、X線吸収 量が大きい基材上にサンプルが固定されていると、 X線入射に対するサンプルのわずかな傾きが界面付 近のX線透過率を大幅に低下させる原因となる。 また,基材表面に不規則性やうねりがある場合には、 高精度のX線観察が妨げられる。





そこで、モノリス接合の精密な界面構造評価を行 うために、専用の観察用ステージを作製し、サンプ ル傾斜角が2mrad以下となるように設定して測定 を行った(図5)。観察用ステージ上面をカップリ ング剤(APSやGPS等を使用)で表面修飾後に作 製したエポキシモノリスのガラス板との界面を観察 した結果、界面近傍までモノリス構造が連続して存 在し、カップリング剤による界面高強度化が有効で あることが確かめられている。更に、これら表面処 理によってPET板を熱溶着した後の接合強度が増 大することや、モノリス接合の際にモノリスの空隙 に熱硬化性アクリル樹脂を添加して接着層を CNP 構造とすると、接合強度は更に向上することが見出 されている。

### 5 おわりに

CO₂ 削減や省エネルギーの推進には,航空,自動 車,機械,電子・電機産業分野で用いられる素材や 部品を金属材料からポリマー材料や複合材料へと代 替し,軽量化することが重要であり,用途や目的に あわせて異なる材料を組み合わせて使用するマルチ マテリアル化が避けられない。モノリスを利用した CNP 材料や異種材料接合の構造解析にX線CTが 有効であり,有機複合材料やモノリス接合系の界面 構造を直接解析することに成功した事例を紹介し た。本稿では,静的な材料構造の可視化,数値化の 例を紹介してきたが,"内部構造の非破壊観察","試



図6 有機材料開発とX線イメージングの応用

料周辺の雰囲気に影響されない"という特徴を生か し、X線イメージングで超高圧下や磁場による内部 構造の変化や、燃料電池発電中の水の分布の経時変 化を観察することで材料特性を評価する試みも行わ れている<sup>10-12</sup>。また、流体や熱拡散シミュレーショ ンの基となる構造に関する情報としてX線CTの3 次元画像が用いられている<sup>13)</sup>。このように3次元X 線イメージングは単なる観察装置の枠を超え、材料 評価手段としての活用や、今後の材料開発の加速 (図6)に貢献するものと期待される。

#### 参考文献

- 1) 武田佳彦, リガクジャーナル, 50(1), 30(2019)
- 2) 武田佳彦,日本接着学会誌,55,247(2019)
- 3) E. Maire and P. J. Withers, Int. Mater. Rev., 59, 1 (2014)
- 4) 金子直人, The TRC News 2018 年 9 月号, 東レリサ ーチセンター (2018)
- 5) C. Oliver-Urrutia, et al., Materials, 14, 227 (2021)
- 6) 松本章一, ネットワークポリマー, 38,93(2017)
- 7) Y. Sugimoto, et al., ACS Omega, 3, 7532 (2018)
- 8) R. Tominaga, et al., Sci. Rep., 11, Article No.1431 (2021)
- 9) N. Sakata, et al., Langmuir, 36, 10923 (2020)
- 10) K. Ohta, et al., Rev. Sci. Instrum., 91, 093703 (2020)
- 11) M. Watanabe, et al., Int. J. Mol. Sci., 20, 2879 (2019)
- 12) F. Akitomo, et al., J. Power Sources, 431, 205 (2019)
- S. Ando, et al., J. Ind. Tex., in press (published on December 9, 2020), https://doi.org/10.1177/152808372 0978913

(\*1大阪府立大学大学院工学研究科,\*2(株)リガク X線研究所)