

# 研 究 報 告 書

## 「X線小角散乱-CT法と計算科学の融合による可視化手法の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 小川 紘樹

### 1. 研究のねらい

物質・材料研究における構造解析は、機能発現、物性向上において必要不可欠である。なかでも放射光を用いた散乱・回折を使った構造解析は、顕微鏡などと並び強力なツールとして確立している。放射光を用いることで、測定時間の大幅な短縮や時間分割測定などが可能となり、他の構造解析手法と比較した時に大きな長所となる。なかでも、X線小角散乱法(SAXS, GISAXS)は、ソフトマテリアルのナノスケール構造を評価する方法として学術・産業的にも広く普及している。

SAXS 測定により得られる二次元散乱データは、構造規則性が高いことに由来するピーク状のものばかりでなく、ソフトマテリアルの多くが規則性の低い非晶質からのブロードな非ピーク状の像である。これらの解析においては、多くの経験に基づいてアルゴリズム化され、様々な解析プログラムが存在する。特に非晶質からの散乱データはブロードであるため、未だに経験則に基づいた解析や、モデルありきの解析という側面が非常に強い。そのため、一つのデータ解析に多くの時間を有している。放射光を用いる現状の測定では、一回の測定時間が大幅に短縮された事(ミリ秒単位)で、大量のデータが得られる。加えて、時間分割などの測定では、データ数は膨大な量になる。しかし一方では、解析に膨大な時間を有するため、大量のデータが未解析、もしくは十分な解析から構造情報を得られないままになっているのが現状である。これらの課題を解決するためには、得られた構造情報を簡易に理解するための可視化手法の開発が必要不可欠となってきた。その有効的な解決手法として、小角散乱法とコンピュータモグラフィ法(CT)を組み合わせた SAXS(GISAXS)-CT 法が挙げられる。SAXS-CT 法では、二次元検出器の各ピクセルにおいて計測した散乱信号(対象物のサイズの逆数)を CT 法により断層像を再構成することで、各構造情報が試料内部のどの位置に分布しているかを見分けることが可能となる。

しかしながら、従来の SAXS-CT 法では、測定時間が長時間となることや、さらなる詳細な構造成分の分析が困難である。などが挙げられる。これらの課題解決に向けては、装置の開発だけでは限界があり、計算科学との連携がブレークスルーとなり得る。

そこで本研究のねらいは、従来の小角 X 線散乱(SAXS, GISAXS)とコンピュータモグラフィ法(CT)法を組合せた SAXS-CT 法では困難であった課題に対して、情報数理的な方法論を融合することで解決し、新たな SAXS-CT 法を開発することである。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

タイヤ用ゴムであるフィラー充填剤ゴム材料は、補強性を付与するためのフィラー(シリカやカーボンブラックなど)や架橋剤など多成分で構成される複雑な系である。学術的のみならず産業的にも非常に多くの研究が行われており、SAXS 法によるフィラーの階層構造について明らかになってきている。X 線や中性子散乱法を用いたナノからミクロンスケールまでの幅

広い長さスケールでの構造解析の結果、充填剤が単粒子、凝集体、凝集塊という階層構造を形成することが明らかになった。また、延伸時の散乱においては、階層構造の配向、凝集および不均一変形に伴って異方的な散乱パターンとして観察される。これらの階層構造がタイヤゴムとしての性能を発現していることが理解されている一方で、延伸中に凝集構造が、内部のどの位置で、どの様に不均一変形しているかは十分に理解されていない。本研究では、ゴム充填系のシリカ充填剤が形成する各階層構造の空間不均一性を CT 像として可視化するため SAXS-CT 法と情報処理を組み合わせたその場可視化手法の開発を進めた。さらに延伸中におけるゴム材料の破壊の要因となるマイクロボイドが、試料内部のどの部分から発現するかを CT 像から捉えることに取り組んだ。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「測定時間の短時間化と CT 像の画像回復」

再構成した CT 像の位置分解能は、SAXS 測定時の X 線のサイズ、スキャン幅、投影角度で決まるため、像の位置分解能に限界が生じる。少ない投影角度から得られた CT 像では、ノイズやアーティファクトが大きくなるため CT 像の質が大幅に低下する。そこで本研究では、投影角度を間引いた時の得られた CT 像をトータルバリエーション(TV)正則化により CT 像の画像回復を目的とした。領域内の東工大小野准教授と共同研究を進めてきた結果、TV 正則化を、角度データを間引いた CT 像に適用することで、ノイズ及びアーティファクトを除去

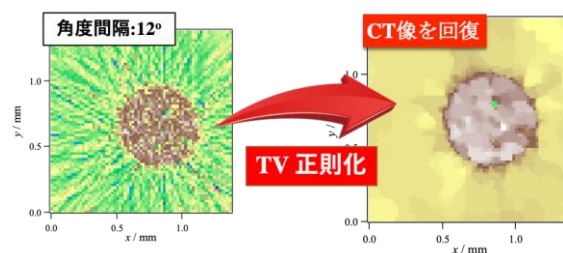


図 1. TV 正則化による画像回復

することに成功した。

### 研究テーマ B「散乱像のストリークを除去した CT 像の再構成」

試料を各位置で SAXS 測定すると、試料の端面において必要な散乱強度に加えて、界面からの反射が強いストリークとして発生してしまう。このストリークは水平方向において発現するため、一部の散乱強度から CT 像を再構成することが困難となる。そのため、東工大の小野准教授との共同研究を進めてきた結果、チコノフ正則化によりストリーク由来の散乱を除去することで、CT 像を再構成することに成功した。本研究テーマは、計画以上の成果とし

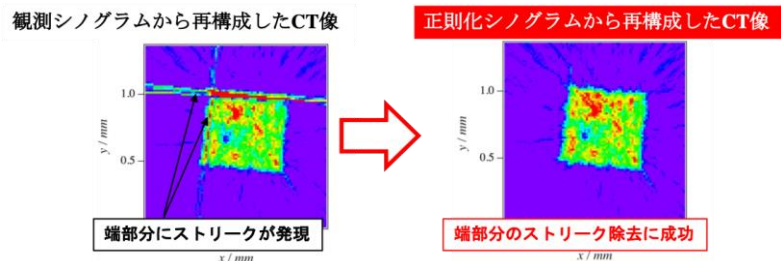


図 2. チコノフ正則化によりストリーク除去した CT 像

て得られた結果である。

### 研究テーマ C「シリカ粒子の各配向成分に分解した CT 像の再構成」

通常の SAXS 測定では、延伸状態の各位置によって異方的な散乱像となる。位置によって変形に由来する異方性パターンは、試料内部で各配向成分の分布状態が不均一であることを示している。正確な CT 像を再構成するためには、散乱像を各配向成分に分解することが必要である。そのため、散乱像を球面調和関数展開によって各配向成分に分離し、分離した散乱プロファイルから CT 像を再構成することに成功した。本手法では、配向のみならず未配向成分との分離も可能であるため、延伸した時の各階層構造がどの位置で配向し、どの位置で配向していないのかを明らかにした。

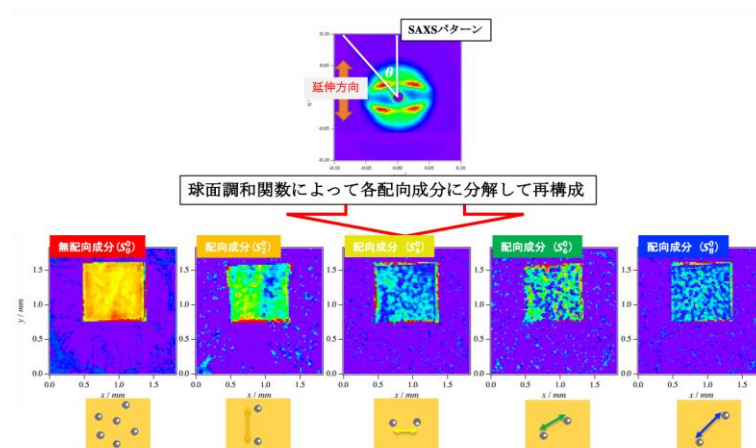


図 3. SAXS 像から球面調和関数によって成分分解した時の CT 像

### 3. 今後の展開

本研究では、延伸中の単分散シリカ粒子を充填したスチレン-ブタジエン共重合ゴム材料に

おけるシリカ粒子の各配向成分の分布状態を可視化することに成功した。さらに、本試料を大延伸することで、破壊の要因とされるマイクロボイドの分布状態についても捉えることに成功した。今後は、このマイクロボイドの核が内部のどの位置で発現するのかを捉えることに取り組む。加えて、各シリカ粒子の各配向成分の不均一分布状態との関係を調べることで、マイクロボイドの発現要因を明らかにする研究に繋げていきたい。

#### 4. 自己評価

本研究の当初の研究計画では、ソフトマターの薄膜をターゲットとしていた。しかし、領域会議を通してターゲットとなる現象について不十分であるという指摘を受けた。そのため、領域アドバイザーからの提言により、シリカ充填系ゴム材料へと変更した。この変更により、延伸中のフィラー分布状態を明らかにする、さらには大延伸時のマイクロボイドの分布状態を捉えることで、ゴムの破断現象を理解するという明確な目標を得ることができた。ターゲットとなる材料は変更したが、新たな SAXS-CT 法を開発するための各研究項目や研究計画に大幅な変更はなかった。期間全体を通して、(1) CT 像の高位置分解能化と測定時間の短時間化、(2) 異方性試料における配向状態の断層像を再構成、(3) SAXS 信号における複数の構造情報を、各構造情報に成分分解して個別に CT 像を再構成するという課題に取り組んだ。領域内の融合研究により、(1)については概ね達成できた。研究テーマ B については、当初の研究計画ではなかった項目である。テーマ B については、研究を遂行していく際に非常に問題となっており、研究テーマ A から発展して B への成果に繋がった。(3)の成分分解では、球面調和関数を散乱像に適応することで、ゴム充填系のシリカ粒子の各配向成分に分離することに成功し、得られた CT 像から各成分が試料内部のどの位置に分布しているかを CT 像として明らかにすることに成功した。(2)については、配向状態をテンソル量として計算することを計画していたが、これについては未達成である。今後の目標の一つとして、(2)についての取り組みが必要である。研究費執行については、測定ターゲットの変更にも関わらず必要な機器を導入することができたため、円滑に進めることができた。

本研究を通して、領域内の共同研究によりゴム材料のフィラーの不均一性評価するための新たな SAXS-CT 法の開発を進めることができた。さらに、ゴムの破壊メカニズムをマイクロボイドの分布状態から明らかにするというきっかけを得ることができた。本手法では、ゴム材料だけでなく他のソフトマテリアル材料にも展開可能であるため、今後は様々な場所で情報を発信していきたい。共同研究を通して、共通基盤の異なる分野の研究者に、自身の研究説明や何を知りたいのかを明確に伝えることの意識を高める必要がある。期間全体では、情報処理の分野での基礎的な用語や知識が不足しており、今後も努力が必要である。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. Hiroki Ogawa et. al. Visualization of Individual Images in Patterned Organic-Inorganic Multilayers Using GISAXS-CT. Langmuir. 2017, 33, 4675-4681.
2. Hiroki Ogawa et. al. Order-Order Transition Processes of Thin-Film Symmetric and Asymmetric PS-b-P2VP during Spin Coating. Macromolecules. 2018, 51, 10040-10051.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- 「小角 X 線散乱-CT 法によるゴム充填系材料のシリカ充填剤の分布状態の可視化」日本ゴム協会 2019 年年次大会、京都工芸繊維大学、2019 年 5 月
- 「Visualizing the Spatial Distribution of the Nanostructures in Thin Films Using GISAXS-CT」The Fourth GISAS、Korea、2018 年 9 月
- 「GISAXS-CT Measurements for Visualizing the Spatial Distribution of the Nanostructures in Thin Films」The 7th International Symposium of Green MAP Center and LPIC (GMAP/LPIC 2018)、Yamagata University、2018 年 1 月
- 「Visualizing patterned thin films using by grazing-incidence small angle X-ray scattering coupled with computed tomography」IUMRS-ICAM 2017 (International Conference on Advanced Materials 2017)、Kyoto University、2017 年 8 月
- 「Total Variation 正則化法の GISAXS-CT への適応」、第 66 回高分子討論会、愛媛大学 愛媛、2017 年 9 月

受賞

一般社団法人日本ゴム協会 第 9 回ブリヂストンソフトマテリアルフロンティア賞「GISAXS-CT 法による高分子薄膜材料のナノ構造の可視化」(平成 30 年 5 月 30 日)