

## ゴム中粒状物の赤外顕微分光マッピング測定 IR Micro Mapping Measurements of Particulates in Rubber

丸山 隆之<sup>a</sup>, 池本 夕佳<sup>b</sup>  
Takayuki Maruyama<sup>a</sup>, Yuka Ikemoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)ブリヂストン, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Bridgestone Co., <sup>b</sup>JASRI

汎用の顕微赤外分光装置で評価が困難な成分滲出(ブリード)性ゴム中の有機系微小粒状物を、放射光を用いた透過法配置マッピング測定により検出しこれまでに明らかになった粒状物の諸性状について、ゴム配合物の変更がどの程度影響するか調べた。今回の配合変更により上記微小粒状物を内包する新たな複合粗大粒が見出されたが、内包される微小粒状物についてもコアシェル構造を有し 120°C 昇温により検出成分がほぼ消失する一方で形態的な変化は認められず、これまでと同様の傾向が確認された。従って同異物粒子の性状は配合物の多少の変更には依存しない一定の普遍性を有すると推察される。

キーワード： ゴム、赤外顕微分光、マッピング

### 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新型コロナウイルスの影響を受けつつも中長期には CASE トレンド等も反映した着実・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、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し性能制御につなげることが重要となる。

特に有機系の異組成粒状物についてはこれまで汎用の顕微赤外分光装置による検出が中心だったが、一般的な透過法の測定配置では空間分解能として 10 μm 程度が限界で、直径が平均で 7 μm と小さい有機系微小粒状物については正確な分布状況の把握が困難だった。一方全反射法(ATR法)の測定配置ではより高分解能(5 μm 程度)の測定が可能だが、測定子をゴム表面に接触させる必要があるため、ゴム中からのブリードが生じて測定を妨害し検出できないケースが多かった。

著者はこれまで汎用の顕微赤外分光装置ではゴム中からの浸出成分(ブリード)が妨害して困難だった小径粒状物の正確・定量的な分布把握が高強度の放射光を用いることで可能になることを実証し、2018A1541 ではこの小径異物に種々の温度履歴(-100-150°C)を加え主成分分布の変化を確認することで成因推定を試みた。その結果異物粒子はそれまで主成分と考えてきた化合物が粒子外へ拡散消失しても形態が変化しないことから、同化合物の含有有無によらず実体として存在する構造物であることが示された。更に 2018B1579 では同化合物が異物中から完全には消失しない程度の緩やかな温度履歴(-100-90°C)を段階的に加えたところ同成分が昇温履歴により次第に流出拡散する様子を捉えることに成功し、2019A1615 ではその最高温度である 90°C 温度履歴を繰り返し与えることで、同化合物は異物粒外まで容易に拡散・変化する成分が、90°C では容易に拡散しない成分の核を包むようなコアシェル構造を有することが示唆された。そこで前回の課題(2019B1678)では与える温度履歴を更に高温側にシフトすることで拡散しなかったコア成分まで変化が見られるか確認したところ、コア成分は処理温度を上げるに従って濃度が低下し、最高温度の 120°C 処理後にはほぼ消失する様子が観察された。一方で同異物粒子の形態そのものについては観察全体を通して変化が見られず、異物粒子はコア成分の含有有無によらず実体として存在する構造物であることが再確認された。そこで今回の課題ではこうした傾向がゴムの配合物により変化するか調べることでコアシェル構造の普遍性の理解と、異物発生とコア成分の因果関係の明確化を目指した。

### 実験：

試料は、カーボンブラックを充填し加硫されたタイヤ用イソプレン系ゴムである。前回までとは配合物の異なるゴム薄膜（厚み 2  $\mu\text{m}$ ）に含まれる小径異物周辺のコア成分分布を、透過配置の赤外顕微分光装置で赤外吸収スペクトル室温マッピング測定により詳細に把握した。その際には前回と同じ 90  $^{\circ}\text{C}$  から 120  $^{\circ}\text{C}$  の温度履歴を加え、処理温度を上げるに従い前回と同様に注目成分が同異物外へ完全に流出・消失するか確認した。測定では 3 $\times$ 3  $\mu\text{m}^2$  のアパーチャーで絞った放射光による高強度の赤外光を 36 倍の対物レンズを通し試料に照射した。

使用装置は BL43IR に設置された Bruker 社 HYPERION で、LINKAM 社製冷却加熱ステージを併せて用いた。マッピング測定条件は、分光分解能 4  $\text{cm}^{-1}$ 、積算 200 回、X 2.8  $\mu\text{m}$  間隔/Y 2.8  $\mu\text{m}$  間隔とした。

### 結果および考察：

配合物を変えたことでこれまで観察してきた平均直径が 5–7  $\mu\text{m}$  程度の有機系異物粒子をゴム中に内包する複合構造を持つ粗大粒が新たに見出された（図 1）。この複合粗大粒について、特徴的な赤外吸収ピーク（1522–1553  $\text{cm}^{-1}$ ）の積分強度分布が処理温度を上げるに従い変化の様子を図 2 に示す。注目する化合物は前回までと同様に処理温度を上げるに従って濃度が低下し、最高温度の 120  $^{\circ}\text{C}$  処理後にはほぼ消失する様子が観察された。一方でこの複合粗大粒においても内包される異物粒子の形態そのものについては同化合物の顕著な分布変化にも拘わらず観察全体を通して変化が見られず、異物粒子は同化合物の含有有無によらず実体として存在する構造物であることが改めて確認された。従って前回までの実験で明らかになった異物粒子の性状は配合物の多少の変更には依存しない一定の普遍性を有すると推察される。

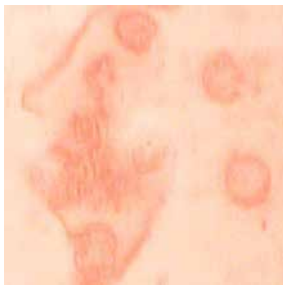


図 1. 複合粗大粒の光学顕微鏡像

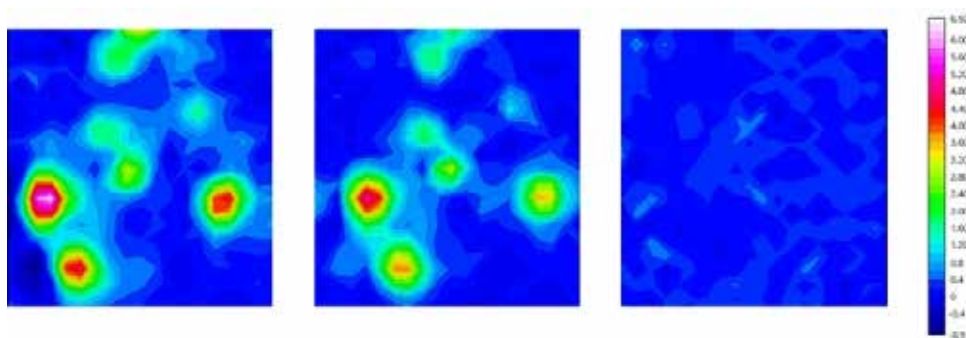


図 2. 熱処理による成分分布変化（左から熱処理前、90  $^{\circ}\text{C}$  処理後、120  $^{\circ}\text{C}$  処理後）

### 今後の課題：

今後は上記粒状物の発生と上記化合物の因果関係を更に明確にすることでゴム性能の改善指針につなげていきたい。

## 硬 X 線磁気トモグラフィと 3D 組織解析手法による極微細粒 Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力機構解析

### Coercivity Mechanism of a Nd-Fe-B Sintered Magnet with Ultra-Fine Grain by Using Hard X-Ray Magnetic Tomography and 3D Microstructure Analyses

岡本 聡<sup>a</sup>, 竹内 誠<sup>a</sup>, 鈴木 基寛<sup>b</sup>, 小林 慎太郎<sup>b</sup>, 宇根 康裕<sup>c</sup>, 中村 哲也<sup>a,b</sup>  
Satoshi Okamoto<sup>a</sup>, Makoto Takeuchi<sup>a</sup>, Motohiro Suzuki<sup>b</sup>, Shintaro Kobayashi<sup>b</sup>, Yasuhiro Une<sup>c</sup>,  
Tetsuya Nakamura<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 東北大学, <sup>b</sup> (公財) 高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup> 大同特殊鋼(株)  
<sup>a</sup>Tohoku Univ., <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Daido Steel Co. Ltd.

SPring-8 BL39XU で技術開発された硬 X 線磁気トモグラフィ法を最先端永久磁石材料である重希土類粒界拡散させた極微細粒 Nd-Fe-B 焼結磁石に対して適用し、3 次元磁区像の磁場に対する変化を計測した。さらに同一視野において 3D-SEM 観察を実施した。その結果、熱消磁状態から着磁、減磁過程に至る磁石内部での磁区成長と微細組織構造との空間的な相関を明瞭に観測することに成功した。

キーワード： Nd-Fe-B 磁石、磁気トモグラフィ、磁区構造、微細組織、保磁力

#### 背景と研究目的：

近年、低環境負荷技術への需要が高っており、バッテリー技術と並んで EV 等の電動化を支える小型高トルクモーターに不可欠な高性能永久磁石の開発が強く求められている。そのような社会的要請を背景とし、高性能永久磁石を代表する Nd-Fe-B 焼結磁石の更なる性能向上は重要課題となっている。永久磁石材料の高性能化とは、一言でいえば、高い磁化を保ちつつ保磁力を増大させることである。

一般的な Nd-Fe-B 焼結磁石では、直径数 $\mu\text{m}$  の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相粒子が 90%以上の体積を占め、その粒間を Nd リッチ相やその酸化物からなる副相が満たしており、このような微細組織の形成が高い保磁力の発現と密接な相関を持つことが分かっている。一方、保磁力の増大は、逆磁区の生成と伝播の抑制と等価である。すなわち、逆磁区の生成・伝播過程と微細組織の相関を解明することで、保磁力機構の解明が期待される。このため、過去にカー顕微鏡や放射光による走査型 XMCD 顕微鏡による磁区観察が精力的に行われてきた。しかし従来手法は、試料表面での磁区構造を観察しているにすぎない。表面では静磁気相互作用や表面粒子の加工ダメージの影響により、磁石内部の磁区構造と表面のそれと異なっている可能性が高く、磁石内部の磁区構造を詳細に観察し、微細組織構造との相関を調べることは産業界・学術界を問わず磁石研究者の長年の夢であった。

上述のような産業界・学術界の強い要請の下、BL39XU において硬 X 線磁気トモグラフィ法の技術開発が進められ、これまでに Nd-Fe-B 単一粒子や収束イオンビーム(FIB)で加工した直径 14  $\mu\text{m}$  の Nd-Fe-B 焼結磁石の円柱状試料について測定を行い、試料内部の磁区構造を 3 次元的に捉えることに成功している[1,2]。ただし、この実験での試料は一般的な焼結磁石(粒径 5  $\mu\text{m}$ )であったため、試料内部に 3、4 個の磁性粒子しか含まれておらず、膨大な磁性粒子の集合体であるバルク試料内部での磁区生成とは異なる状況であった。また、FIB による表面粒子の加工ダメージの影響も懸念されるものであった。X 線トモグラフィ法で観察可能な試料サイズは、材料による X 線透過深さで決まり、Nd-Fe-B 磁石では最大 20  $\mu\text{m}$  であるため、この原理上の制約が大きい。

近年の最先端磁石材料は高保磁力化を目的として平均粒径 1  $\mu\text{m}$  程度にまで粒径微細化が進行し[3]、かつ重希土類粒界拡散技術による保磁力増大手法と組み併せることにより、従来の一般的な焼結磁石の保磁力(1.5 T 程度)の 2 倍近い 2.5 T を超える値が得られている。そこで本研究では、このような巨大保磁力が実現された極微細粒焼結磁石を用いることで、測定上の問題点であった

限られた試料サイズに含まれる粒子数を大幅に増大させると同時に、巨大保磁力の起源に関して磁石内部における詳細な磁区構造解析を実施し、さらに同一試料にて 3D-SEM 観察を行うことで、磁石内部の磁区構造と微細組織観察の相関を得ることを目的とした。

#### 実験：

実験は BL39XU 第二ハッチ、ナノ分光ステーションで行った。低偏心回転ステージとナノフィードバック並進ステージを組み合わせたトモグラフィー用のセットアップを構築した。100 nm に集光した円偏光 X 線ナノビームを用いて走査型イメージングおよびトモグラフィー測定を行った。Si 111 二結晶分光器、ダイヤモンド移相子、KB 集光ミラーを用いた。X 線のエネルギーを Nd L<sub>2</sub> 吸収端 (6.725 keV) に設定し、透過法によるナノビーム走査型の XMCD 投影像、および X 線吸収(XAS)投影像の測定を行った。過去の実験から Nd L<sub>2</sub> 端での XMCD 信号が最大となるエネルギーは既知であるが、確認のために XAS スペクトルによるエネルギー較正を行った。角柱試料の軸方向を回転軸とし、 $\theta = -90-90^\circ$  の範囲、ステップ 5° で試料の角度を変えながら、各角度での XMCD 磁気投影像を取得した。このときに、XAS の投影像も同時に取得した。XMCD 磁気信号の取得には円偏光変調法とロックイン検出を用いた。また、試料の位置走査には Quick scan (On the Fly) 法を用いることで測定時間を短縮した。得られた投影データをトモグラフィー再構成アルゴリズム(代数的逐次近似法) で処理することで、3 次元の磁区構造を再構成した。試料に印加する外部磁場の条件を変化させ、磁化反転過程での磁区構造変化を 3 次元的に観察した。

磁化反転過程の X 線磁気トモグラフィー観察を行うために、試料をいったんハッチ外に取り出し、オフラインで外部磁場を印加した。その後、試料をビームラインのトモグラフィー装置上に戻して測定を行った。すなわち残留磁化状態での測定を行った。異なる磁場条件について以下の順序で観察を行った。

- (1) 磁場を印加しない熱消磁状態での観察
- (2) 5 T 以上の磁場を c 軸方向に印加し、飽和磁化(着磁)状態での観察
- (3) 着磁方向と反対方向の逆磁場を印加し、減磁過程を観察した。逆磁場の強度を徐々に上げていき、最終的には保磁力を超えて飽和に近い磁場を印加した。

上記の(2)では超伝導磁石を用いた。(3) では常伝導磁石と超伝導磁石を併用し、ともにオフラインで行った。X 線磁気トモグラフィー装置とオフライン磁石装置の間で試料の移送にはキネマティックマウント機構を備えた試料ホルダーにより、試料脱着の際にも数ミクロン以内の位置再現性を確保した。キネマティックマウントを用いることで高い位置再現性が得られることを以前の実験で確認している。

#### 結果および考察：

図 1 に再構成した XMCD 像、XAS 像ならびに同一場所での SEM 像を示す。試料は熱消磁状態のものである。XMCD 像では c 軸方向に伸びた磁区が形成されていることが確認できる。XAS 像は白い領域が Nd リッチ相に対応している。この Nd リッチ相の分布情報を元にして、取得した SEM 像から同一場所を同定した。SEM 像では Nd リッチ相や粒界が非常に明瞭に確認することができており、XMCD 像と SEM 像とを対応づけることに成功した。図 2 はこのように対応づけさ

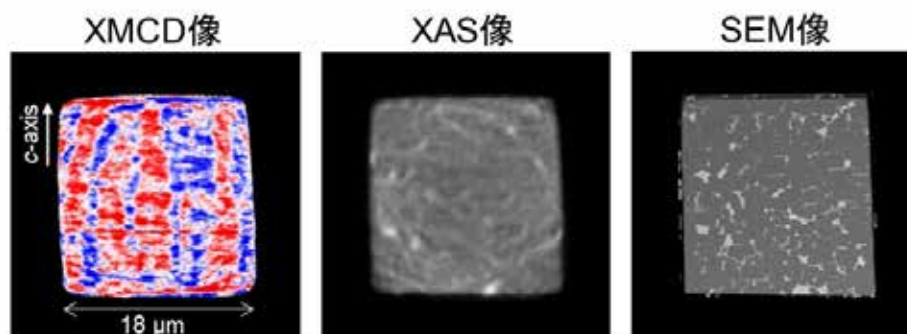


図 1 再構成した Nd-Fe-B 18 μm 角ピラーの XMCD 像、XAS 像ならびに同一場所での SEM 像。

せた XMCD 像と SEM 像を 3 次元化したものを図 2 に示す。今後は、得られたデータを基に磁区成長の様子と微細組織との相関を詳細に解析していく予定である。

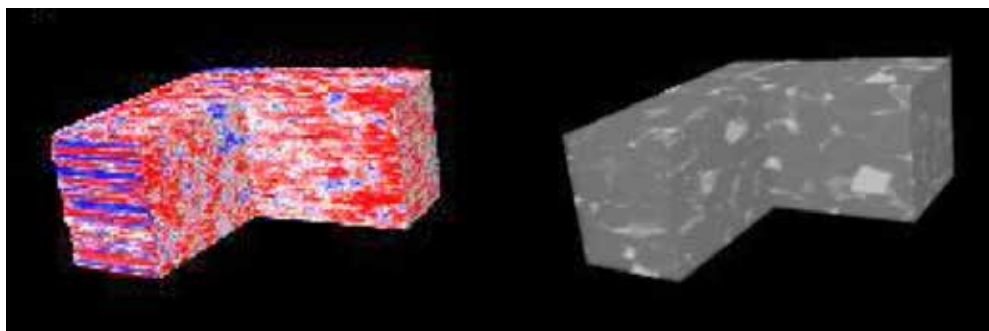


図 2 3 次元構成した XMCD 像(左)と SEM 像(右)。

**参考文献：**

- [1] M. Suzuki et al., Appl. Phys. Express 11, 1 (2018).
- [2] M. Suzuki et al., Synch. Radiat. News33, 4 (2020).
- [3] 宇根康裕, 佐川真人, 日本金属学会誌 76, 12 (2012).