

X線顕微鏡による内部構造変化のその場観察

表 和彦*・武田 佳彦*・廣瀬 雷太*

1. はじめに

X線は物質に対する透過力が高く、非破壊検査や医療分野において、対象物の内部をそのままの状態を観察することができる。従来、これらの透過X線像の分解能（あるいは画素サイズ）は、ミリメートルレベルのものが多かったが、近年のX線源や検出器の進歩により、分解能が向上し、ミクロンレベルの分解能を持ち、内部の微細構造を観察できる装置も入手可能となってきた。そのようななかにあって、リガクでも、サブミクロンレベルの分解能を持つ3次元X線顕微鏡 nano3DXを開発した⁽¹⁾。本装置は、リガクオリジナルの高分解能X線カメラによって得られる高い空間分解能とともに、CuやMoの特性線を用い、軽元素材料も高コントラストで観測できる特徴を備えている。これにより、先端材料や生体試料などの内部を非破壊で観察し、構造を解析することが可能になってきた⁽²⁾。このような内部構造の観察は、複合材料開発や製品検査、リバーシエンジニアリング等に極めて有効である。それに加えて、温度（高温・低温）や圧力（引張り・圧縮）が変化する環境化での複合材料の内部構造変化・応答を観察することができれば、材料の実使用環境下での諸特性に関し、さらに多くの知見を得ることができる。したがって、温度や圧力を制御できるその場観察試験器とX線顕微鏡との組み合わせが、強く求められている。

そのような要請に応え、nano3DXで使用可能なその場観察試験器の開発を進めてきた。X線顕微鏡の最大の特徴は、Computed Tomography (CT) 測定により非破壊・高分解能で試料内部を3次元観察できる点にある。その特徴を活かすため、その場観察試験器においてもCT測定が可能となるように、X線のパス上に支柱などブラインドの要因となるような構造を避けることが望ましい。そのために、1) X線透過性のよいプラスチック材料を使って、X線透過窓と構造支持体を兼ねる方法および2) 試料と温度調整機構を非接触とし、後者は固定したままで、試料が自由に回転できる、と

いう2方式の構造の環境試験器を製作し、それぞれの特徴を活かした測定を行った。本稿では、試料試験器の構造およびそれを用いて得られた試料の環境変化にともなう内部の3次元構造変化を観測したデータを紹介する。

2. In-situ 測定試験器の構造

2.1. 高温・圧縮試験器

図1に、本試験器をnano3DXに搭載した測定時における写真を示す。上部に見えている黒い部分は、試料に圧力を印加するためのアクチュエーター用モーターである。また、圧力を加えるピストンとアクチュエーター間にロードセルを導入し、印加される力をモニターしている。さらに、上下それぞれのピストン内には、ヒーターが内蔵され、室温から200℃までの温度範囲での温度コントロールが可能となっている。外壁は、耐熱性のプラスチックを用い、X線が透過する窓の部分は、図1でわかるように壁厚を薄くして、X線透過率の減少を抑え、かつX線を遮るブラインドのな



図1. nano3DXに高温・圧縮試験器を取り付けたところ。上部にあるモーターで、圧力を印加する。外壁は耐熱プラスチック製で、200 Nの圧縮時にも、200℃までの高温測定が可能である。

* 株式会社リガク X線研究所

い構造である。この構造で、200 Nまでの圧縮力が印加可能となっており、次章で示すような圧縮による試料内部の微細な構造変化を3次元的に観測することができるようになった。

2.2. 低温試験器

ペルチェ素子を用いて -20°C から $+100^{\circ}\text{C}$ までの範囲で温度がコントロールできる中低温試験器を図2に示す。試料は、上部の透明プラスチック覆われた部分に設置する。下部に見える細かな構造を持つ部分は、放熱のためのフィンで、この部分をファンによって冷却する空冷方式となっている。これにより、室温では比較的流動性の高いジェル状物質や混合液体を低温によって固定し、内部構造の高分解能3次元観察が可能になった。

2.3. 非接触型高温試験器

温度変化による試料内部構造の時間変化を追跡するうえでは、試料を回転させ続けながら連続的にCT測定を行う、いわゆる4次元CT（空間3次元+時間）と呼ばれる方法が有効である。しかしながら上記2つのセルは、CT測定で試料を回転させる際、温度や圧力調整機構も回転するため、ケーブル類の引き回しによ

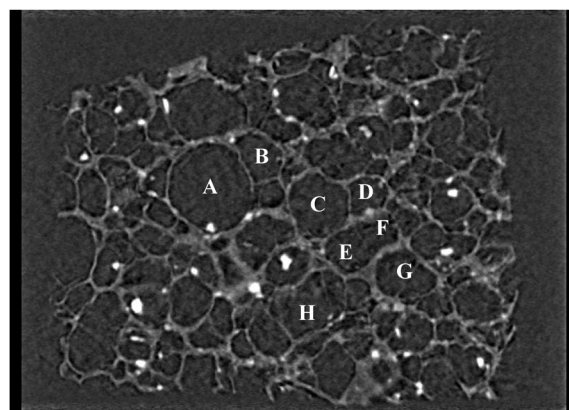


図2. ペルチェ素子を採用して、 -20°C までの低温試験が可能。上部の透明プラスチック内に試料を配置する。

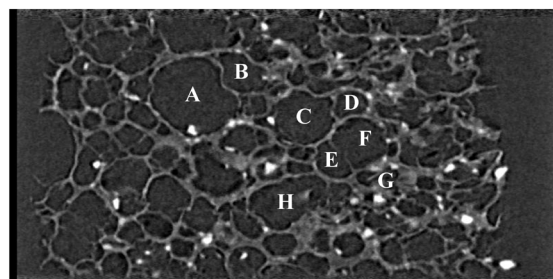


図3. 非接触型の高温試験器。試料は、通常測定時と同様にセットし、上からヒーターを内蔵した温調ブロックを降ろし、試料を覆う。X線の透過位置には常に窓があり、試料回転位置に関係なくX線像を取得することができる。

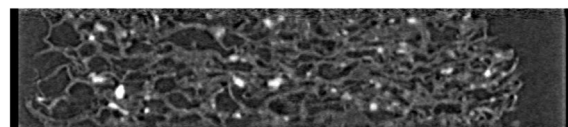
り、1回転以上することは難しい。そこで、試料と炉体を分離し、試料は自由に回転できる構造の高温セルを開発した。図3に示すように、試料に対し上から覆い被さる構造の銅ブロック内にヒーターと熱電対を埋め込み、温度を室温から 200°C まで制御することが可能である。このように、ヒーター部分は測定中固定であるため、X線は常に両側に設置した窓を通して透過する。以上、試料が自由に回転できる構造を採用したことにより、温度上昇にともなう内部の3次元構造変化を連続的に追跡することが可能となった。



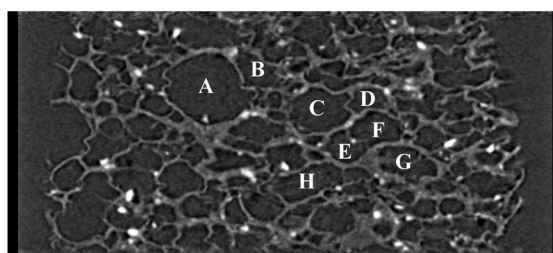
(a) 0 MPa



(b) 7 MPa



(c) 14 MPa



(d) 0 MPa

図4. 靴底クッション材の圧力印加時における断層画像、(a) 圧力印加前、(b) 7 MPa圧縮、(c) 14 MPa圧縮、および(d) 圧力開放時。同じ空隙にAからHまでの記号を付して、空隙形状の変化を見やすくした。

3. In-situ 試験器を用いた測定例

3.1. 圧縮による構造変化

ここでは、圧縮試験器を使った靴底のクッション材の圧縮による構造変化を測定した例を紹介する。試料を断面積 $0.8\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ の小片に切り出し、そこに上下方向からピストンで力を加えた状態で測定した、断層画像を図4に示す。それぞれ、(a) 無加重、(b) 7 MPa、(c) 14 MPa、再び圧力を弱め (d) 無荷重、における断層画像である。試料として測定したクッション材は、発泡ゴムで形成されていることが、これらの画像から容易にわかる。また、その典型的な壁厚も断層画像から読み取れ、 $3\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ である。これに荷重を加えると、(a) から (b)、(c) と各空隙が変形しながらつぶれていく様子が見られる。わかりやすいように、同定可能ないくつかの空隙にAからHまでの記号を割り振った。7 MPaの圧力においては、それぞれの気泡が変形し、やや上下方向につぶされているが、消滅等はそれほど起こっていない。また、中心部分より、ピストンで圧力が加わる上部の変形が大きいことも、見て取れる。また、14 MPaまで加圧すると、ほとんどの空隙がつぶれきったように見える。しかしここで加圧をやめると、もとの無加圧状態までは戻らないまでも、ある程度回復伸展する。また、かなり変形してしまっているが、AからHの空隙は、再び確認できる。この変化の様子を詳しく評価するために、各空隙を囲む上下壁間距離の分布関数を、得られた3次元CT画像をもとに計測した結果を図5に示す。ここで示すように、圧力印加によって、大きな空隙が減少し、小さな空隙が増加する変化が定量的に把握できる。以上、加圧による材料の内部構造の変化をミクロンレベルでCT測定した例を示した。さらにこの試験器は、室温から 200°C までの加熱オプションも追加可能であり、温度+圧力による構造変化を観測することもできる。

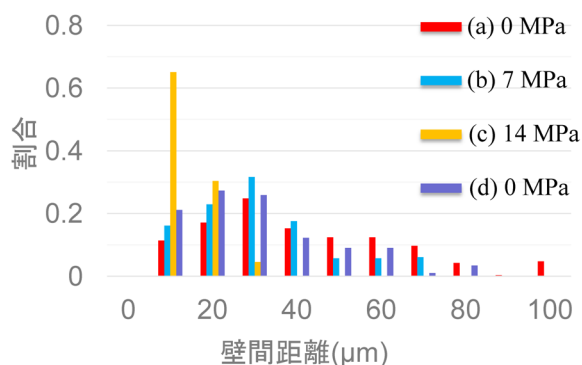


図5. 図4で示した空隙形状の変化を、上下の壁間距離の分布として表現した。当然ながら、加圧により、大きな壁間の割合が減り、小さな壁間距離の空隙が増加している。

3.2. 混合液体の低温固定化CT測定

化粧品や歯磨剤などは、多くの機能性物質が混濁した分散系であり、室温では柔らかいジェル状である。これらの物質が、光学的に不透明な物質内部でどのように分散しているかを観察するうえで、X線透過像は有効と考えられる。また、CT測定ができれば、分散の3次元的な状態を詳しく解析することも可能となる。しかし、高解像度のCT測定には一定の時間を要するため、ジェル状物質の高い流動性により、測定中に構造が変化してしまうという問題がある。そこで、このような物質を試験器内で低温に冷やし、内部の流動性を抑えて高解像度のCT測定を行うことが考えられる。その測定例を図6に示す。試料は水と食料オイルを懸濁させたものである。常温ではそれぞれ液体であり、流動するため、透過像を撮影することはできて

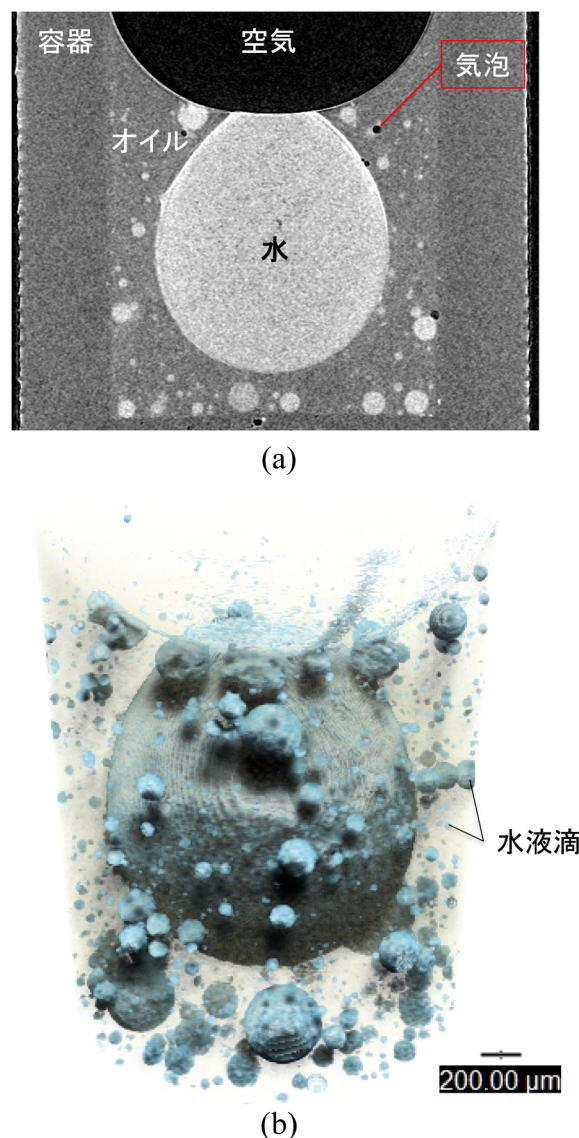


図6. 水とオイルを混合攪拌して得られた混濁液を冷却によって固定し、CT測定を行った (a) 断層画像、(b) 3次元像。白い部分が水、やや暗い部分がオイルである。

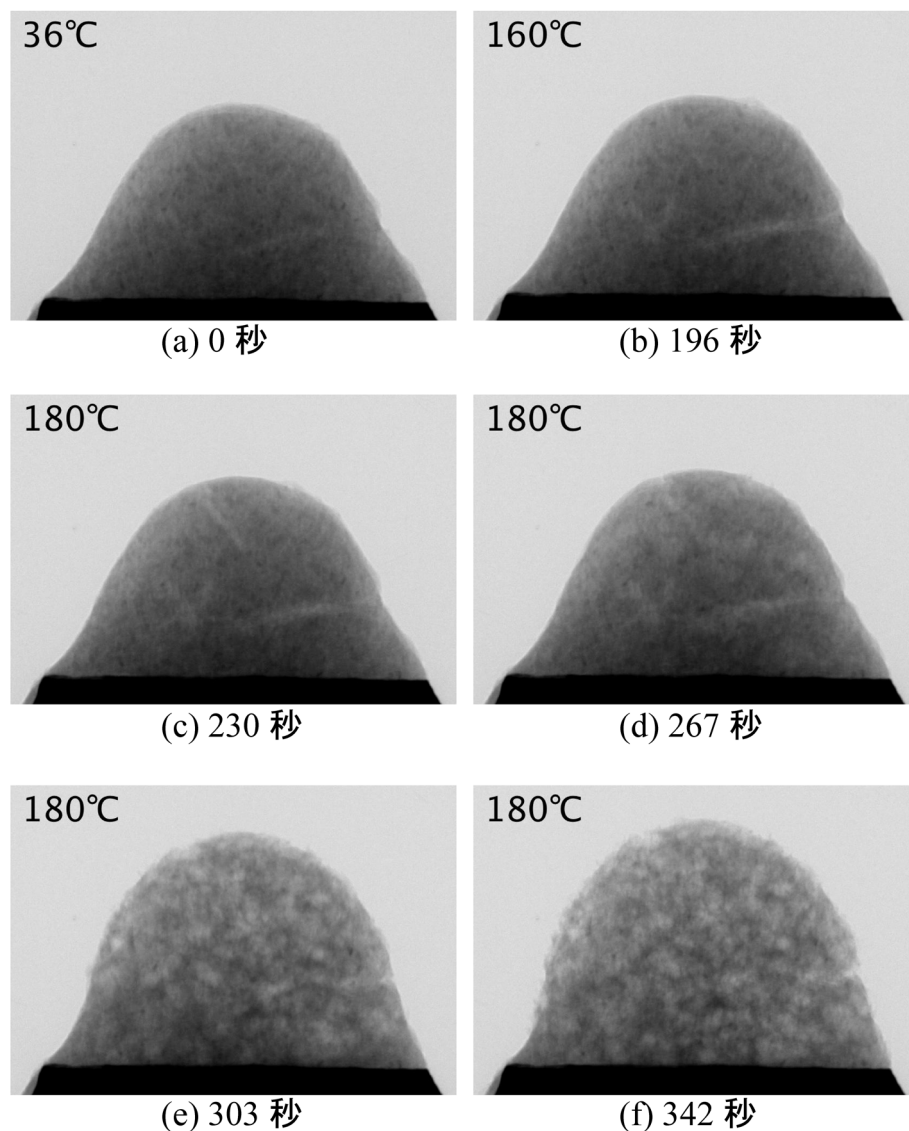


図7. 熱膨張性高分子マイクロカプセル透過像の温度変化. 高温になるにしたがって膨張する. また, 180°Cで保持すると, さらに膨張が進む様子がわかる.

も, 数百枚の透過像を要するCT測定は困難である. そこで, 試料を -20°C まで下げることにより, 凝固させた. これにより, 液体で懸濁していた混合液がそのままの状態に固定され, CT測定による3次元構造の可視化が可能になった. その結果得られた断層画像を図6(a)に, 3次元画像を図6(b)に示す. 中央にある大きな水の液滴は, CTによらなくとも容易に確認できるが, それ以外にも非常に小さく分散した数多くの液滴が, 可視化された. その結果, 直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の非常に小さいものも存在することがわかった. さらに, 水の液滴近傍に, 一部, 空気が閉じ込められた気泡が見られる. このような微細な液滴の分散状態は, 低温により固定化し, 3次元構造を可視化することによってのみ, 観測が可能になったと考えられる. 低温試験器は, 以上のような混濁した分散系内部の高解像度観察に有効である.

3.3. 非接触型高温試験器による連続CT測定

熱膨張性高分子マイクロカプセルは, 温度上昇によってカプセル内部で発泡し, 体積が急激に膨張する性質を持った材料で, 軽量で柔らかな充填材, 衝撃緩衝材などに広く応用されている. この材料の高温における挙動を観察するため, 室温から 35 K/min で昇温し, 180°C に到達した段階で温度を一定に保つ温度履歴において, 連続的に透過像撮影を行った. 典型的な温度における透過像を図7に示す. 撮影時間は, 各2秒である. 温度上昇とともに徐々に膨張し, いったん 180°C に到達した後も, さらに膨張し続けている様子がよくわかる. それでは, この膨張の起源はどこにあるのだろうか? それを明確にするために, 室温(加熱前)および膨張後の 180°C においてCT測定を行った. その結果を図8に示す. 加熱前にほとんどなかった空隙が, 膨張後は大幅に増大していることがわ

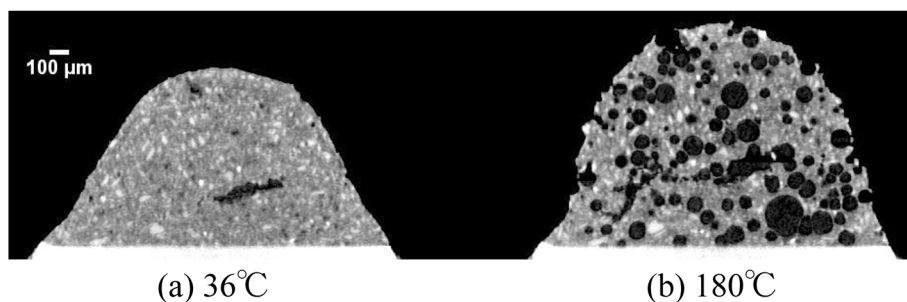
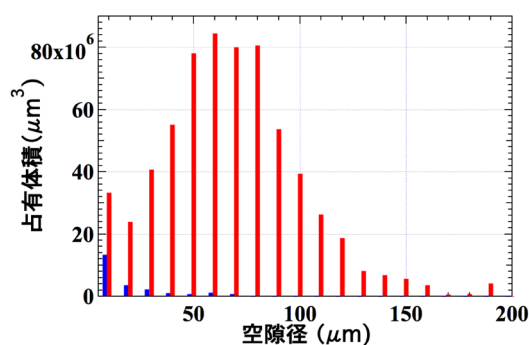
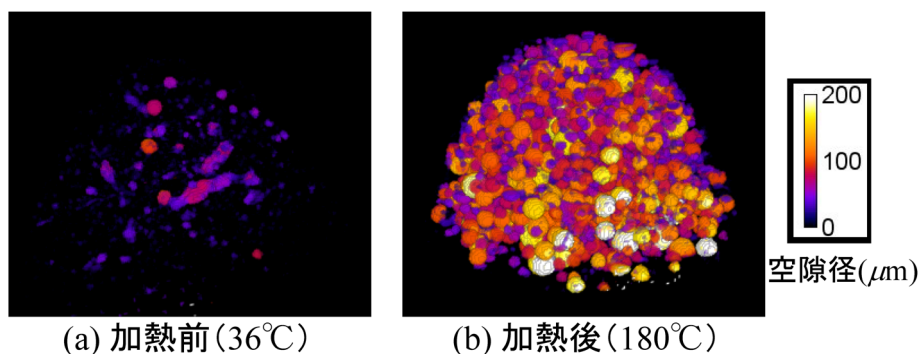


図8. (a) 膨張前と (b) 膨張後における断層画像. マイクロカプセルが発泡し、多数の空隙が形成された様子がわかる.



(c) 空隙径分布

図9. 図8で示したCT像から抽出した膨張 (a) 前, (b) 後における空隙. 大きいものほど, 赤から白色で表した. (c) 空隙の体積分布.

かる. これは, 先述したマイクロカプセルの一つ一つが発泡膨張し, 内部に多数の空隙が形成されたためである. その変化を定量的に評価するため, 3次元CT画像から空隙を抽出し, 大きさごとに色分けして表示した結果を, 加熱前後それぞれ, 図9(a) および (b) に示す. 加熱により, 直径100 μm を超える大きな空隙が多数発生していることがわかる. さらに解析の結果を空隙径分布として, 図9(c) に示した. 体積分布で見ると, 50 μm から80 μm 程度の空隙が多数を占め, 大きなものでは190 μm 程度までに分布した空隙が形成されたことがわかる.

さらに, 高温状態でマイクロカプセルが膨張する様子を, 非接触型高温試験器を用い, 連続CTにより測定した3次元連続画像を図10に示す. 1回のCT測定に要した時間は9秒, ピクセルサイズは5.2 μm であ

る. 図10(a) から図10(f) まで, それぞれ36秒間隔, 全体で180秒の経過時間, 温度は, 140°Cから180°Cまで上昇させている. このように, 少しだけ空間分解能を落とし, 高速で撮影することにより, 内部の3次元構造の動的変化を追跡すること (4次元CT) が可能になった.

4. おわりに

リガクX線顕微鏡nano3DXに対応した温度・圧力試験器の開発により, 圧縮によるクッション材内空隙の変形, 低温固化による液体混合物の分散状態の観察, 温度上昇によるマイクロカプセルの発泡膨張など, 温度・圧力などの環境変化に対応する物質内部構造の変化を, ミクロンレベルの空間分解能で3次元観察することが可能になった. これらの試験器を応用す

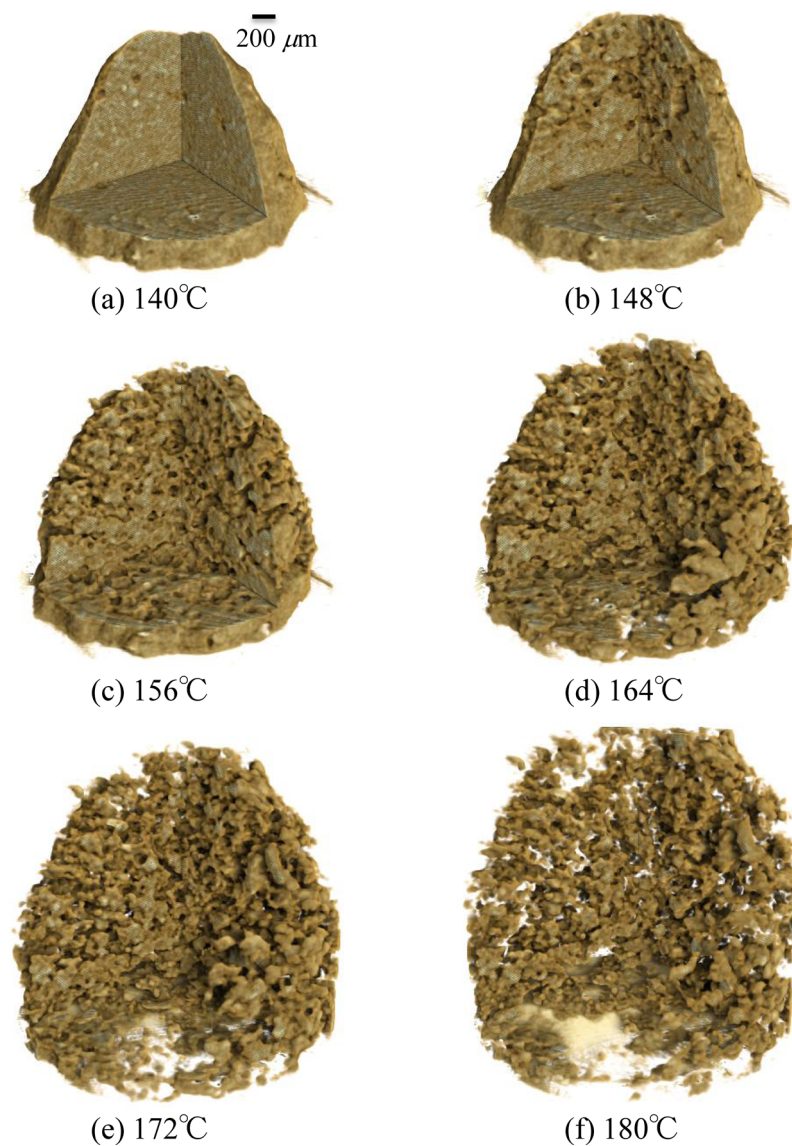


図10. 高速でCT測定し、(a) 140°Cから、(f) 180°Cまでの膨張による変化を3次元表示した。温度上昇にともない、空隙が多数発生、膨張し、全体の体積が大幅に増加している。

ることにより、本稿で紹介した以外でも、溶解や固化における相構造変化、圧力による構造の破壊、などの観察・解析を通じて、材料の諸性質の理解がさらに進み、それらの性能向上に寄与できるものと期待される。

参考文献

- (1) リガクジャーナル, **43** (2012), No. 2, 28–30.
- (2) 武田佳彦: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 1, 16–20.