

## ナノテラスの放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT による グリース増ちょう剤の 3 次元構造観察

3D Observation of grease thickener structure via synchrotron

X-ray ptychographic nano-CT at NanoTerasu

ENEOS (正) \*上村 拓也 ENEOS (非) 森 智比古 ENEOS (正) 緒方 壘 ENEOS (正) 酒井 一泉

東北大 (非) \*\*高山 裕貴

Takuya Uemura\*, Tomohiko Mori\*, Rui Ogata\*, Kazumi Sakai\*

\*ENEOS Corporation, \*\*Tohoku University

### 1. はじめに

グリースは増ちょう剤によって基油が保持されることで半固体状を形成しており、グリースの物性・性能を議論する上で増ちょう剤の基油中における分散状態や増ちょう剤の構造を把握することは非常に重要である。しかしながら、増ちょう剤の分散状態・構造の適切な把握には未だ課題がある。従来の観察手法の一つである透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査型電子顕微鏡 (SEM) では、真空条件下に試料を導入する必要があるが、一般的には基油を除去した後増ちょう剤のみを観察するため、基油中での分散状態の分析が困難である<sup>1)</sup>。また、二次元の平面的な像しか得られないため、増ちょう剤構造を立体的には把握できない。共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いて基油を保持したまま、三次元の立体的な像を観察した研究例もあるが、増ちょう剤を蛍光剤により染色する前処理が必要であり、それによる増ちょう剤の構造変化への影響を考慮しなければならない<sup>2, 3)</sup>。

そこで本研究では、3 GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu (ナノテラス) にて放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT を用いた三次元観察を実施した<sup>4)</sup>。本手法では大気雰囲気下での観察が可能であり、基油を保持したまま、増ちょう剤に対する前処理なしで、増ちょう剤の分散状態および立体的形状を nm オーダーの高解像度で観察することが可能である。

### 2. 実験方法

#### 2.1 グリースサンプル

本実験には基油にポリアルファオレフィン、増ちょう剤に脂肪族系ジウレアを用いたグリースを観察対象として用いた。作製したグリースに対し、放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT 観察用の前処理として、アライメントマーカー用に粒径約 1  $\mu\text{m}$  の Cu 粒子を導入した。調整した試料を厚さ約 14  $\mu\text{m}$  の TEM グリッドに塗布し、2 枚の PEEK フィルムで挟み込むことで試料の固定を行った。

#### 2.2 放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT

ナノテラスの BL10U を使用して放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT による観察を行った。X 線のエネルギーは 7 keV とした。試料を角度範囲 -75.75° ~ 72° を角度ステップ 0.5° step で回転させて各角度の放射光 X 線タイコグラフィ投影像を収集した。導入した Cu 粒子をアライメントマーカーとして使用し、位置補正した各角度の投影像から CT 再構成計算により、約 10 nm/pixel の解像度で三次元像を構成することができた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT による観察結果

放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT により取得したグリース増ちょう剤の三次元像を Fig. 1 に示す。今回の試料においては、測定物質の電子密度差によりコントラストが得られるため、増ちょう剤部分が基油に比較して濃く (白く) 表示される。Fig. 1 では閾値を調整し、増ちょう剤凝集体と思われる構造のみをグレーで表示した。Fig. 1(a) はある角度方向からこの増ちょう剤の凝集構造体を観察した像である。ここで、枠で囲んだ箇所に着目すると、増ちょう剤凝集構造体が扁平な形状をしていることがわかる。一方で、この増ちょう剤凝集構造体を別の確度から観察した像が Fig. 1(b) であり、同じ増ちょう剤凝集構造体が糸状に観察された。このことから、増ちょう剤の凝集構造体が異方的な構造を持ち、観察角度によって扁平状に見えることが示された。同様の傾向は今回観察した複数の箇所を確認でき、増ちょう剤の凝集構造体が基油中では扁平な形状で存在していることが示唆された。

#### 3.2 透過型電子顕微鏡 (STEM) での観察結果との比較

比較用に観察グリースに対し、ヘキサンを用いて基油を取り除いた成分を STEM にて観察を行った。STEM の観察結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) において STEM でも長さ数  $\mu\text{m}$  の増ちょう剤が認められるが、放射光 X 線タイコグラフィで観察した結果とは異なる形態で観察された。低倍の観察視野を Fig. 2(b) に示す。増ちょう剤の凝集構造体がさらに大きく凝集塊となっている様子が確認できた。STEM では測定のため脱脂し真空環境となるため、元の構造を維持できず大きな凝集塊を形成している可能性を示唆している。一方で、放射光 X 線タイコグラフィでは基油を保持したま

ま大気中での測定ができるため、観察像の違いが見られると考えた。例えば、放射光 X 線タイコグラフィで見えている扁平な構造は、ヘキサソ洗浄すると凝集塊の一部となり、STEM では凝集塊として観察されることが考えられる。

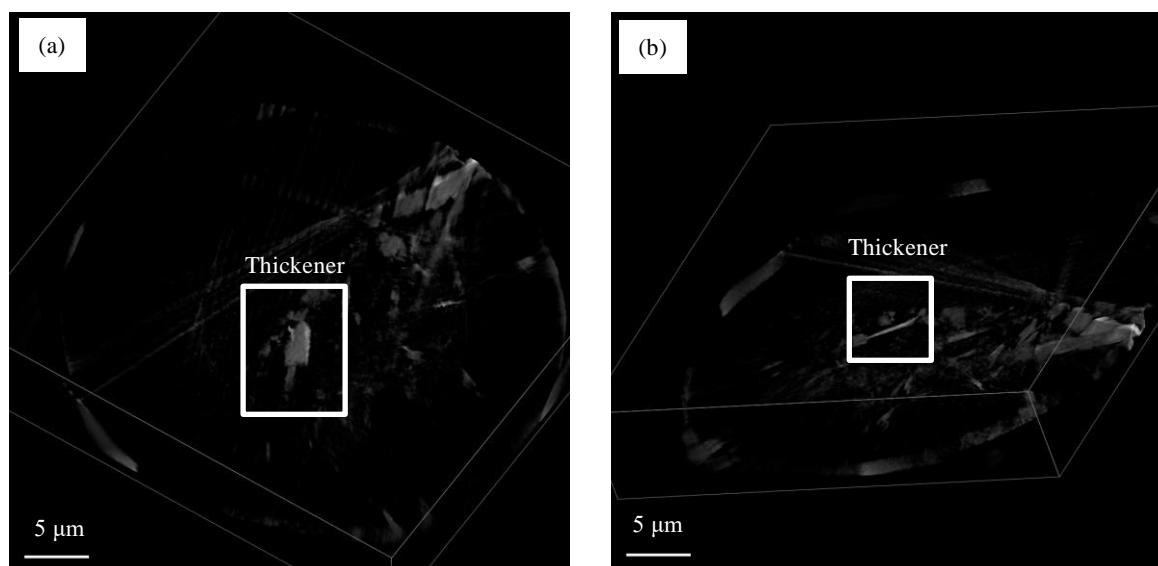


Fig. 1 Synchrotron X-ray ptychography 3D-images of grease sample

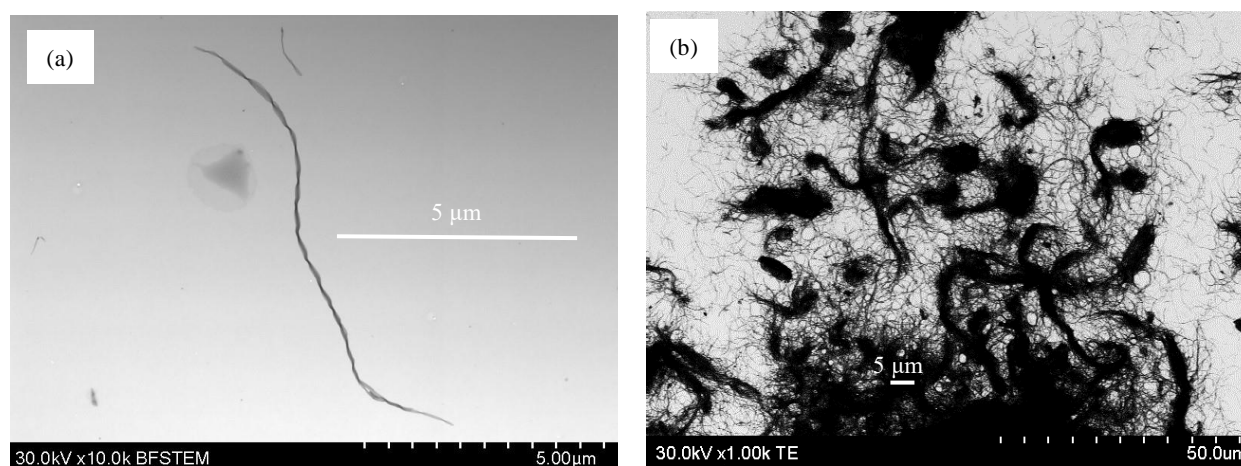


Fig. 2 STEM images of grease sample (no base oil)

#### 4. おわりに

放射光 X 線タイコグラフィ・ナノ CT を用いることで、大気雰囲気下で基油を保持したまま増ちょう剤の立体構造を可視化することに成功し、扁平状に広がりを持つ増ちょう剤の立体構造が認められた。一方、STEM で観察された増ちょう剤構造は糸状に燃れた形態や増ちょう剤の凝集構造体の凝集塊であり、放射光 X 線タイコグラフィと STEM では異なる観察像が確認された。放射光 X 線タイコグラフィを用いた本手法により、基油中の自然な増ちょう剤凝集構造体が可視化されたと考えられ、今後、各方向の投影像のアラインメント精度向上や X 線エネルギーの最適化によるコントラスト向上、クライオ観察による流動の抑制などを行うことで、増ちょう剤の単繊維の分散ネットワークまで可視化できることが期待される。

#### 文献

- 1) 小野田・野木・森内：グリース増ちょう剤の観察技術，トライボロジスト，66，9 (2021) 676-681.
- 2) 森内：グリース構造に関する一考察，トライボロジスト，68，1 (2023) 56-65.
- 3) 緒方・酒井：グリース状態における増ちょう剤の観察 共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いた高解像度観察—，トライボロジー会議 2021 秋松江予稿集 (2021) F20.
- 4) 高山：マルチショット・コヒーレント X 線回折イメージングの開発と実用化，日本結晶学会誌，66，94-102 (2024)