

ゴム中のナノ粒子ネットワーク構造のモデル構築による高性能 タイヤの開発

プロジェクト責任者

岸本 浩通 SRI 研究開発株式会社

著 者

岸本 浩通^{*1}、内藤 正登^{*1}、吉永 寛^{*1}、萩田 克美^{*2}、荒井 隆^{*2}、篠原 佑也^{*3}、雨宮 慶幸^{*3}、
数納 広哉^{*4}、上原 均^{*4}、新宮 哲^{*4}

* 1 SRI 研究開発株式会社

* 2 防衛大学校 応用物理学科

* 3 東京大学大学院 新領域創成科学研究科

* 4 独立行政法人海洋研究開発機構 計算システム計画・運用部 産業利用推進グループ

利用施設： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 18 年 4 月 13 日～平成 19 年 3 月 31 日

アブストラクト

フィラー（ナノ粒子）を配合したゴムは、ゴムの強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスを増大させる『補強効果』を示すことが知られている。『補強効果』の起源はゴム中に形成されたフィラーの階層的な凝集構造およびゴムに変形が加えられた際の凝集構造変化が密接に関係していると考えられているが、未だよくわかっていない。このようなフィラーの階層構造とゴムのマクロ物性を直接研究するためには、ナノからミクロンスケールにおける幅広いレンジでの構造情報を得る必要があるが、サブミクロンオーダーにおける Mesoscopic 領域の構造観察手法（特に三次元構造）がなかった。近年、SPring-8 や PF から得られる放射光とよばれる高強度 X 線の利用により、msec オーダーの時分割二次元 X 線散乱パターンが観測できるようになり、ゴムの引張試験などと組み合わせた同時計測が可能となってきた。この二次元散乱パターンから三次元構造を推定し補強効果の起源を明らかにするために、我々は一方向に引き伸ばした系のような一軸異方性がある系に対する二次元散乱パターンの計算方法を明確にし、地球シミュレータの計算力を利用することで、世界で始めて、実測された二次元散乱パターンから三次元構造モデルを推定する「二次元パターンリバースモンテカルロ法」を実装し、延伸時におけるフィラー凝集構造の変化の可視化を行った。また、補強効果のメカニズムを解明するために、二次元パターンリバースモンテカルロ法計算から得られたフィラー構造を初期構造として計算する「大規模非線形 FEM」を開発した。

キーワード： SPring-8、2D-USAXS-SAXS 法、リバースモンテカルロ法、有限要素法

1. はじめに

フィラー（ナノ粒子）を配合したゴムは、ゴムの強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスを増大させる『補強効果』を示すことが知られている。フィラーを配合したタイヤ用ゴムの場合、強度上昇により耐久性や耐摩耗性が増大する。一方、ヒステリシスロスの増大によりグリップ性能を向上させることができ車の安全性を高めることができるが、逆に燃費性能が低下させてしまう。タイヤが燃費に与える影響は約 20% 程度といわれており、近年の車社会の急速な発展に伴う環境・エネルギー問題からタイヤの燃費性能を向上させることが急務となっている。このようにグリップ性能と燃費性能を両立する技術を開発するには、フィラー充填による『補強効果の起源』を明らかにする必要がある。

補強効果の起源は、電子顕微鏡、レオロジーおよび電気抵抗率などの多くの研究から、図 1 に示すようなゴム中に形成された階層的なフィラー凝集構造が密接に関係していると考えられている。しかし、その起源は未だよく分かっていない。ゴム中のフィラー凝集構造を観察するために、透過型電子顕微鏡（TEM）などの顕微鏡技術が非常に良く用いられてきた。近年、三次元 TEM（3D-TEM）の開発によりナノスケールにおける三次元構造情報が得られるようになり、フィラー凝集構造に関する重要な知見が得られるようになってきた。しかし、TEM は高空間分解能観察が可能であるが、試料厚みの制限から約 200 nm 以内の構造情報しか得られない。また、走査型電子顕微鏡（SEM）や X 線イメージング技術では数 μm 以上の構造しか観察することができない。このように、これまでの実空間観察手法では、サブミクロンからミクロンにおける Mesoscopic 領域の構造情報（特に三次元構造）を得ることは困難であり、さらに繰り返し変形時における動的観察は不可能であったため、ゴム中のフィラー階層構造とゴムのマクロ物性を直接比較した研究が困難であった。

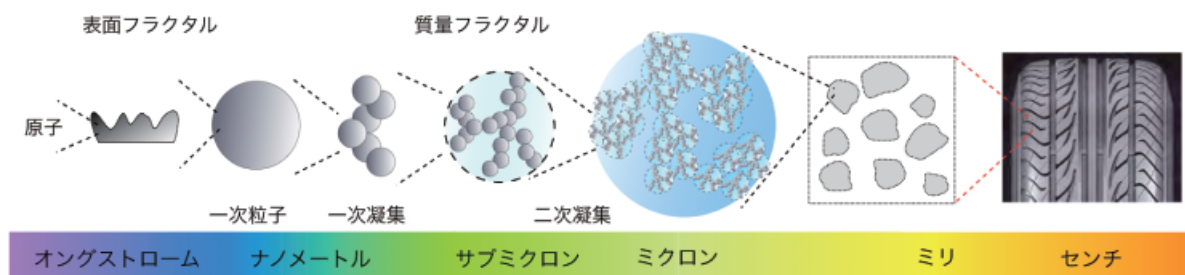


図 1 ゴム中の階層的なフィラー凝集構造のモデル図

近年、SPring-8 や PF などの放射光研究施設では、放射光の特徴である高輝度・高平行 X 線を用いることで、これまで不可能であった材料の構造解析が行えるようになってきた。我々は、SPring-8 の特徴を活かし、これまで計測困難であったナノからミクロンスケールの構造情報が得られる時分割二次元極小角 - 小角 X 線散乱（2D-USAXS-SAXS）の計測を世界で初めて成功し、ゴム中のフィラー凝集構造の変化による異方的な二次元 X 線散乱パターンを得た。通常、液体金属やタンパク質の溶液散乱などは等方的なパターンを示すが、多くの材料は異方性を示し、さらにアモルファス材料でも外部から応力や磁場などが印加された場合は異方性を示すことから、二次元散乱パターンを計測・解析することは構造研究において重要な位置づけとなっている。我々は、この異方的な二次元 X 線散乱パターンからフィラーの三次元構造モデルを構築するために平成 17 年度より地球シミュレータにて二次元リバースモンテカルロ法（2Dp-RMC）を開発してきた。平成 17 年度では、リバースモンテカルロ法の二次元散乱パターンへの拡張および計算に係る理論の整理を行い、二次元パターンリバースモ

ンテカルロ法を開発した¹⁾。本年度は、二次元リバースモンテカルロ計算のフィッティング精度の向上および延伸時における各歪みの X 線散乱パターンからゴム中のフィラーの構造変化の解析を行った。また、フィラーの動いた際のゴムの詳細な変形挙動を調査するために、二次元リバースモンテカルロ計算によって決定した三次元構造を活用し大規模 FEM 非線形構造解析を計画した。このような高次構造によって発現する現象を扱うには、約 1 億メッシュ程度のかかなり大きな領域を計算する必要があり、地球シミュレータにて大規模非線形 FEM コードの開発および検証を行った。

2. 二次元リバースモンテカルロシミュレーション計算によるフィラー三次元構造モデル

2.1 二次元リバースモンテカルロ法

リバースモンテカルロ法の基本は、散乱プロファイルに一致する三次元構造を推定することである。そのために、粒子に対して初期配置を与え、粒子の三次元配置から計算される散乱プロファイルと実験で観測された散乱プロファイルとのずれが小さくなるように、粒子を動かす試行を繰り返すシミュレーションを行っていくことである。この試行の採択確率は、ずれを表す χ^2 乗の値をエネルギー、許容誤差の大きさ（分散値）を温度と見立てたメトロポリス法で与えられる。平成 17 年度に一軸異方性がある場合について、2つの軸に関して等価であることを用いて、二次元散乱パターンから三次元構造モデルを構築する方法を考え、地球シミュレータに実装した¹⁾。

2.2 二次元リバースモンテカルロ法の収束性の改善

一般に散乱関数は以下で与えられる。

$$S(q) = A \cdot I(q) / F(q)$$

$I(q)$ は散乱強度、 $S(q)$ はストラクチャーファクター、 $F(q)$ はフォームファクターである。実験で得られる $I(q)$ は相対強度であるため係数 A をパラメータとしている。我々が計測している散乱領域における絶対散乱強度を実験的に求めることは困難であり、平成 17 年度に実施した二次元リバースモンテカルロシミュレーションでは、散乱ベクトル q ($=4\pi/\lambda \cdot \sin\theta$) の大きい部分で $S(q)=1$ になるように係数 A を設定していた。その為、 $q \cdot \sigma = 6$ (σ は粒径) 付近のファーストピークが $S(q) < 1$ となるため不自然であった。平成 18 年度には χ^2 の収束性を向上させるために、二次元 $S(q_x, q_y)$ データをいったん円周平均し、得られた $S(q)$ が q 無限大で 1 に収束するように一次元リバースモンテカルロ計算を行うことで係数 A を評価し、その値を用いて二次元リバースモンテカルロ計算を行うという二段階の計算を行った。

粒径 282.2 nm 単分散粒径真球状シリカを体積分率 $\phi = 0.2$ 配合した加硫ゴムの延伸過程における二次元リバースモンテカルロ計算の結果を図 2 に示す。 χ^2 の収束性が向上し、係数 A を一次元リバースモンテカルロ計算から評価することで、実測とほぼ一致させることができた。

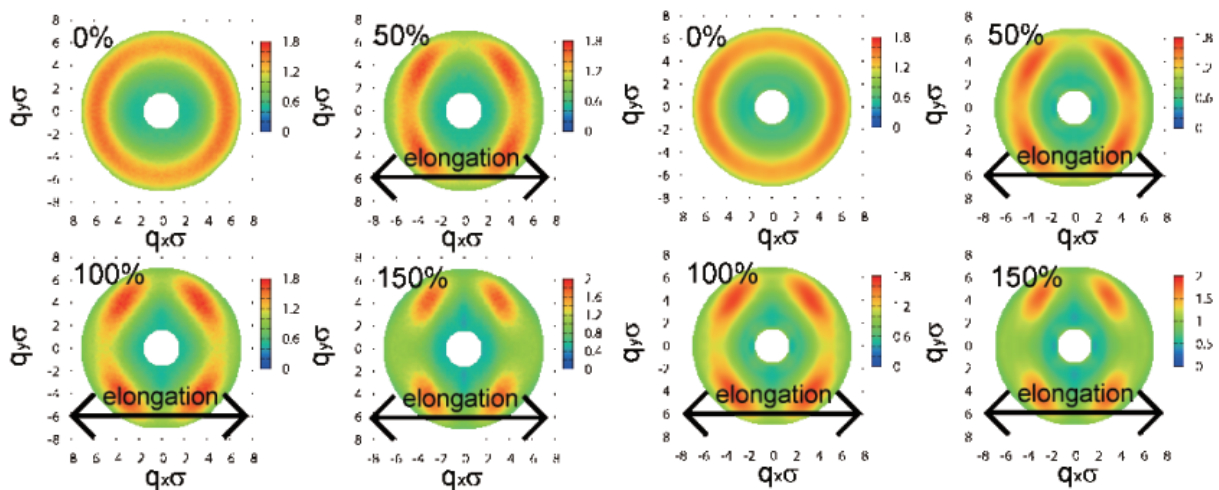


図2 (左) 実測の $S(q_x, q_y)$ 、(右) RMC 計算で得られた $S(q_x, q_y)$

二次元リバースモンテカルロ計算によって決定された各歪みでの三次元構造および断面像を図3に示す。

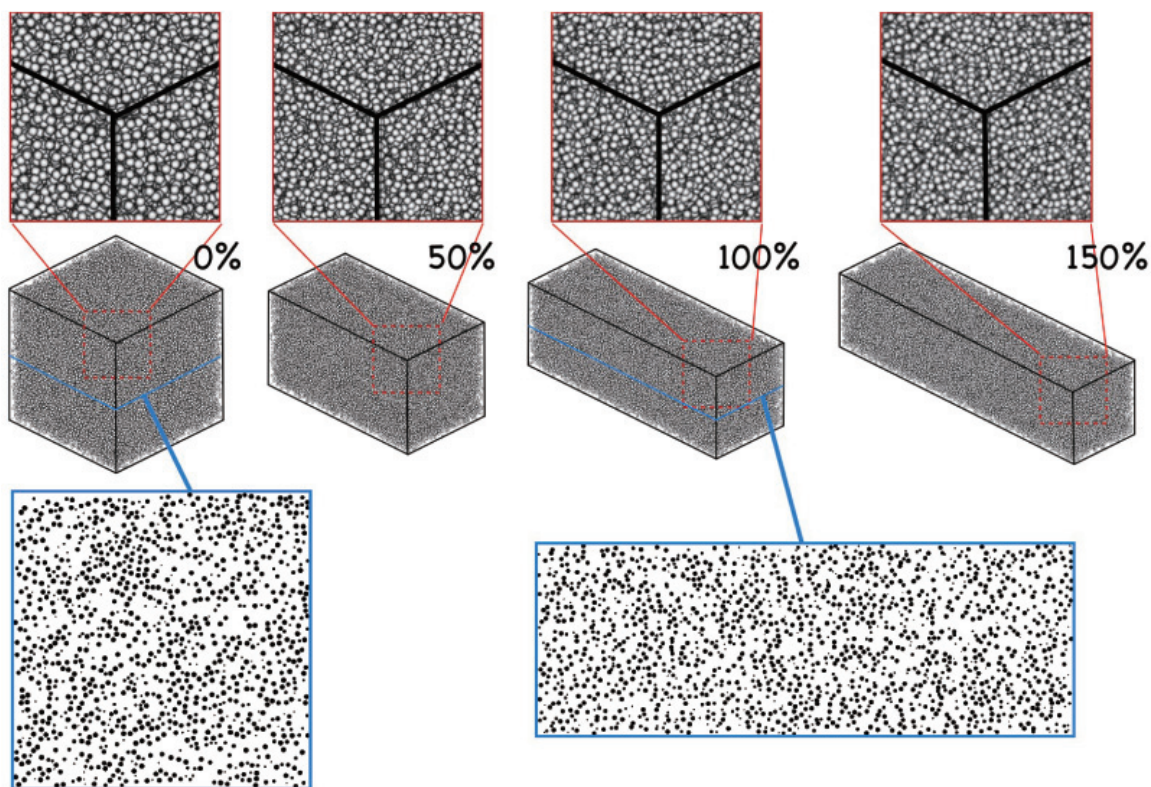


図3 二次元リバースモンテカルロ計算によって決定されたフィラー三次元構造モデル

断面像から局所的にフィラーの凝集構造を形成していることと、巨視的には均質に分散していることがX線散乱データを用いた二次元リバースモンテカルロ計算により初めて明らかとなった。また、粒径の1.2倍の距離に存在する粒子に対し、粒子数（立体角を考慮）と粒子間と延伸方向のなす角を θ のプロットを図4に示す。これより延伸すると θ が小さい部分の粒子数が減少し、 θ が大きいとこ

ろでは若干増加する傾向が分かった。これは、延伸方向に対し粒子間距離が離れ、延伸方向に対し垂直方向は延伸により圧縮され粒子間距離が減少することで粒子数が増していることが推定された。

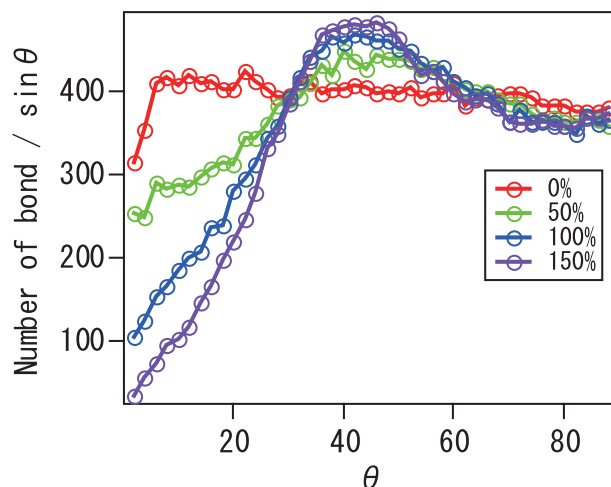


図4 近接粒子数と θ のプロット図

2.3 延伸過程におけるフィラー凝集構造変化の可視化

二次元リバースモンテカルロ法によって得られる三次元構造は統計的に正しい構造を与えるが、各歪み毎に二次元リバースモンテカルロ計算で求めたフィラーの位置関係に関連性を持たせることができない。この点を改善し、延伸過程におけるフィラー凝集構造変化を可視化するために、前の歪みで決定した三次元構造を次の計算での初期構造として二次元リバースモンテカルロ計算を繰り返す方法を検討した。その結果を図5に示す（一部分のみを表示）。このように延伸過程におけるフィラー凝集構造変化を可視化することができ、延伸方向に対し粒子の粗密が増大することが初めて分かった。このように、これまで分からなかったフィラー凝集構造の変化とゴムのマクロ物性とを直結びつけた研究が行えるようになった。

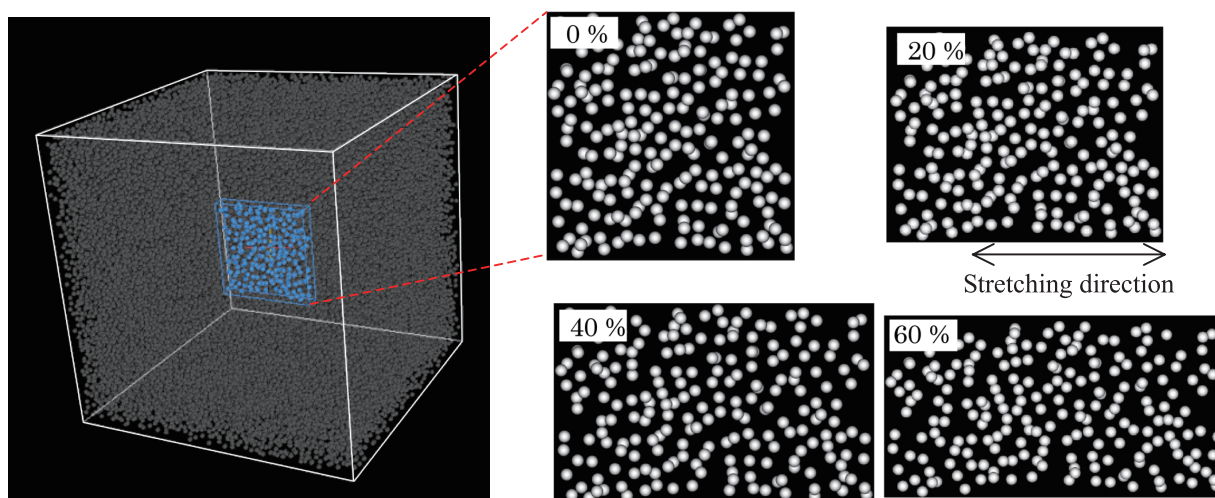


図5 二次元リバースモンテカルロ計算によって得られた延伸過程のフィラー凝集構造変化

3. 大規模非線形三次元 FEM（有限要素法）

3.1 大規模非線形三次元 FEM コードの開発

SPring-8 で測定した X 線散乱データから二次元リバースモンテカルロ計算によって、ゴム中のフィラー三次元構造モデルの構築および延伸時におけるフィラー凝集構造の変化の可視化がおこなえ、フィラーの階層構造とゴムのマクロ物性を結びつけた研究ができる。しかし、実際にフィラーの位置が動いた際のゴムの挙動についての知見をえることはできない。我々は、第一歩として三次元 FEM を用いることで、フィラー周りのゴムの歪みや応力集中を調査することにした。これまでの FEM 非線形構造解析では、扱える粒子数が数個程度に限られるため、ゴム中に形成されるフィラーの階層的な凝集構造（高次構造）を反映した構造解析を行うことができなく、実際のゴムの挙動を反映しているのか未知であった。我々は、二次元リバースモンテカルロ計算によって得られるフィラーの大規模三次元構造モデルを有効活用した構造解析を行うことにした。このような高次構造によって発現する現象を扱うには、約 1 億メッシュ程度のかかなり大きな領域を計算する必要がある。その為には、高性能なスーパーコンピュータを用いた大規模並列計算が必要であった。そこで、地球シミュレータを用いて、目標として最大 100 ノード（最低 32 ノード）利用した大規模非線形三次元 FEM コードの開発を行った。

大規模非線形三次元 FEM コードを開発するにあたり、革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクトで開発された構造解析プログラム FrontSTR にゴムの超弾性構成則、およびベクトル化を考慮した非線形マトリックスソルバーの導入を行い、ベクトル化・並列化チューニングを実施した。ゴムの超弾性構成則として Arruda-Boyce モデル (8 鎖モデル) および粘弾性モデルを用いた。モデルのパラメータは、フィラー未充填ゴムの実験結果から同定した。二次元リバースモンテカルロ計算によって決定した歪み 0% の三次元構造モデルから FEM 計算用の 1 億メッシュを作成し、それを 128 分割し大規模並列計算を行った。

3.2 大規模非線形 FEM 計算結果

今回開発した大規模 FEM コードを用いて解析を試みた。その Mises 応力分布を図 6 に歪み分布を図 7 に示す。内部では応力および歪みが不均一に分布しており、特に隣接したフィラーの間に応力が集中している様子がわかった。この応力集中がフィラー凝集構造の形成において重要な役割を果たしており、フィラーの補強効果発現メカニズムの一因を果たしていると考えられる。

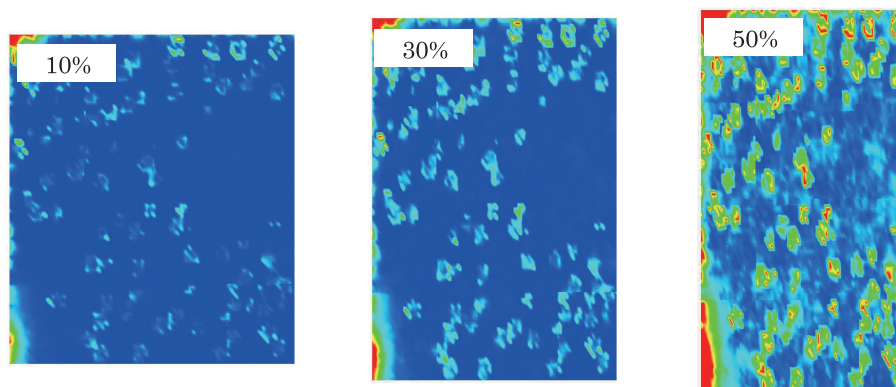


図6 各歪みにおけるミゼス応力（断面）

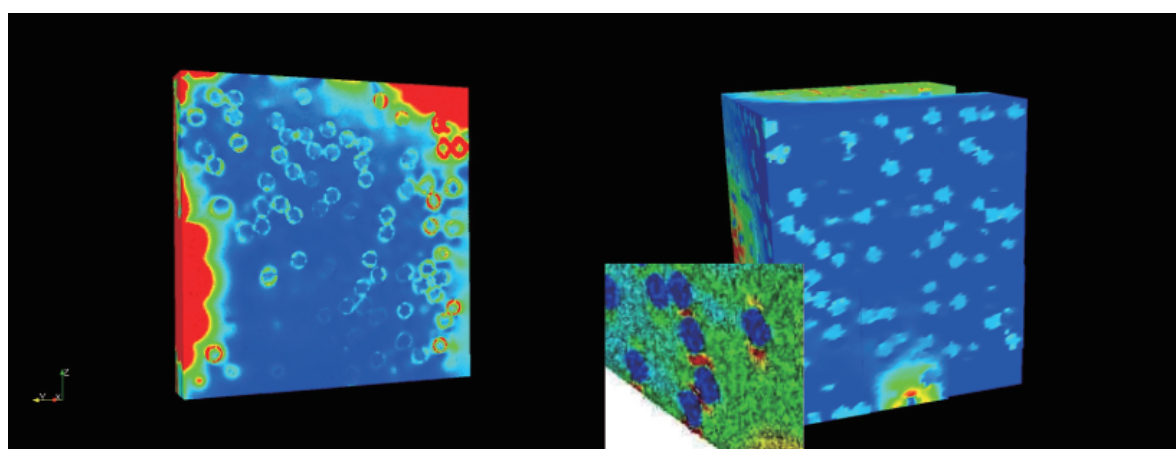


図7 （左）：内部のミゼス応力（断面）、（右）：歪み分布

4. まとめ

昨年度に開発した二次元リバースモンテカルロ計算の収束性を向上させるために、ストラクチャーファクターを算出する際の係数について、一旦、二次元 $S(q_x, q_y)$ データの円周平均を用いて一次元リバースモンテカルロ計算を行うことで評価した。その結果、良好な結果が得られた。さらに、延伸過程におけるフィラー凝集構造変化の可視化を行うことができ、フィラーが形成する階層的な凝集構造およびその変化とゴムのマクロ物性を結びつけた研究が初めて行えるようになった。次に、ゴムが変形を受けた際、内部のフィラー凝集構造および周囲のゴム相の変形挙動がゴムの物性に及ぼす影響を検討するために、二次元リバースモンテカルロ計算によって決定した三次元構造を用いて、大規模非線形 FEM シミュレーションを行った。その結果、フィラー間で生じる応力集中がフィラー凝集構造の形成において重要な役割を果たしており、フィラーの補強効果発現メカニズムの一因を果たしていることがわかった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、独立行政法人海洋研究開発機構 計算システム計画・運用部 産業利用推進グループの方々には大変お世話になりました。二次元パターンリバースモンテカルロ法の基礎的な開発の基礎的な検討に関し、東京大学 物性研究所、北海道大学 情報基盤センター、自然科学研究

機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの計算資源を利用させていただきました。ここに感謝の意を記します。また、時分割二次元極小角 - 小角 X 線散乱の開発・計測を行うにあたり多大なご協力をいただきました、八木直人 主席研究員、鈴木芳生 副主席研究員、上杉健太郎 博士、竹内晃久 博士、井上勝晶 博士、梅咲則正 主席研究員に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Hagita, H. Okamoto, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya, "Development of Extended Reverse Monte Carlo Method for Analysis of 2D-USAXS Experimental Data", AIP Conference Proceedings " Flow Dynamics: The Second International Conference on Flow Dynamics", pp. 368-371, 2006.
- 2) K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya: "Two-dimensional pattern reverse Monte Carlo method for modelling the structures of nano-particles in uniaxial elongated rubbers" J. Phys.: Cond. Matter, Vol. 19, 335217 (9pp), (2007).
- 3) Y. Shinohara, H. Kishimoto, and Y. Amemiya, "Real Time Observation of Filler Aggregate Structure Using Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", *SPRING-8 Research Frontiers 2004*, 88-89, (2005).
- 4) Y. Shinohara, H. Kishimoto, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, K. Muraoka, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Characterization of two-dimensional ultra-small-angle X-ray scattering apparatus for application to rubber filled with spherical silica under elongation", J. Appl. Cryst., Vol. 47, 537-541, (2007).
- 5) Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Study of Aggregation Structure of Filled Rubber by Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", The International Rubber Conference 2005 Yokohama, 24-28 October, 2005.
- 6) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, "Filler Dispersion State and its Change with Stretching: Real-time Observation by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering", The International Rubber Conference 2005 Yokohama, 24-28 October, 2005, invited.