

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18960

研究課題名(和文) 機械-化学融合計測による材料破壊過程のマルチスケール高分解能オペランド解析

研究課題名(英文) Multi-scale, high resolution operando analysis of material destruction processes using mechano-chemical interactive measurements

研究代表者

本間 敬之 (Homma, Takayuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80238823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、独自のラマン分光法と引張り試験機を組み合わせ、材料の機械的変形・破壊過程につき、ナノスケールの領域に発生する歪みや応力のみならず化学構造の変化をも同時にオペランド解析可能とする手法の確立を目的とした。特にプラズモンセンサと称する光学デバイスを用いた表面増強ラマン分光法を適用し、引張り時における面内、及び表面近傍それぞれの化学構造の変化の測定を行うことにより、新たな現象の観察を目指した。その結果、主としてゴム材料の引っ張り時において、深部の構造は弾性変形、表面近傍の構造は塑性変形を示し、切断亀裂部において2重結合が分解することが面内ラマンイメージングの動的観察によって明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、引張り試験における化学構造、特に表面近傍と内部および切断破壊までの、面内方向におけるナノスケールでの化学構造分布の動的測定に世界で初めて成功したことである。また本研究を通して亀裂部での分子の分解反応を直接観察できたことで、本手法が材料破壊のメカニズム解明にむけての強力なツールであることを実証した。試験時における機械物性とナノスケールでの面内化学構造が同時に測定できることは、引張り試験に限らず、摩擦・摩耗・潤滑などのトライボロジー分野にも有用であり、高強度・高耐久性・高機能性材料の開発に貢献できると期待され、省エネルギー社会実現の観点からも社会的意義はきわめて大きい。

研究成果の概要(英文)：Purpose of the study was development of new tools with capability to analyze mechanical deformation and fracture of materials with mechanical properties and molecular structure. Developed tool was composed of multi beam SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) spectrometer with plasmonic sensor and tension tester. Operando measurement in tensile test was carried out, i.e. kinetic changes of molecular structure mapping in plain, fracture propagation, and so on. Multi-scale from nanometer range to millimeter scale was analyzed in materials. Rubber material was examined for tensile test. The following results were gained. Although surface layer revealed plastic deformation, deep component showed elastic deformation. Operando observation in crack propagation showed that double bond in rubber molecules was decomposed at around fracture position.

研究分野：機能表面化学

キーワード：プラズモニクス ラマン分光法 表面増強ラマン分光 引張り試験 材料破壊 ゴム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

材料の変形・破壊プロセスの解明は、高強度構造体材料の開発にとって必須の研究項目となっており、従来から引張り試験や押し込み試験、曲げ試験など様々な機械的試験法が用いられ、またそれらの試験結果により材料開発が可能となっていた。しかしながらそうした試験法に基づく材料開発は試行錯誤に依存する側面も強く、必ずしも効率的ではなかった。電子顕微鏡などによる材料の原子レベルの観察も進んできているが、未だ部分的な観察に留まるのに加え、試験中のオペランド観察(実動下観察)は困難であった。またナノからマクロに至るマルチスケールで動的観察することがメカニズム解明にとって重要であるが、その手法も非常に限定的であった。さらに機械物性と化学構造の変化を同時に計測・解析するマルチメッセンジャー計測法が重要であり、それらを駆使してメカニズムの解明を行い、材料設計につなげる手法の開発が望まれていた。提案者らはこれまで独自の表面増強顕微ラマン分光系を開発してきたが、本法は、破壊初期における機械的歪みの発生・伝搬から化学結合の歪み・切断・伝搬に至る過程をナノスケールからマイクロスケールまで高分解能かつ高速で同時動的観察・解析できる可能性を有していると期待された。そこで本研究では、当該手法の適用によって、従来から未知の部分が多かった変形・破壊現象の原子・分子レベルからの詳細なメカニズム解明を進めた。

2. 研究の目的

本研究は、開発した独自のラマン分光法と引張り試験機を組み合わせ、材料の機械的変形・破壊過程につき、ナノスケールの領域に発生する歪みや応力のみならず化学構造の変化をも同時にオペランド(実動下)解析可能とする手法の確立を目的とした。特に多点同時測定ラマン分光法や、プラズモンセンサと称する独自の光学デバイスを用いた表面増強ラマン分光法を適用して、引張り時における面内、及び表面近傍それぞれの化学構造の変化の測定を行うことにより新たな現象の観察を目指した。

3. 研究の方法

目的達成のために、これまでに開発してきた独自のラマン分光系に、同じく独自に試作した高精度微小荷重・変位制御装置を複合化させ、引張り力 - 変位(伸び)、および化学構造の変化を同時に観察可能なシステムを構築した。図1に、試料引張り中のラマンスペクトルを測定するツールを示す。アレイ型に成形したフィルム状試料を試料ホルダーに装着し、モーターを用いてそれを両方向から引っ張ったまま、観察窓を通過するレーザー光をセンサ裏面から試料に照射、そして試料から散乱したラマン光のスペクトルを検出するという装置であり、ラマン分光機に装着して用いる。図2に示すように円筒面石英基板表面にAgナノ粒子をコートしたプラズモンセンサを接触させ、引張り時の表面増強ラマンスペクトルを測定した。なお試料の下方はスプリングで支持した円筒面石英基板で支え、センサ-試料間の安定な接触を維持した。

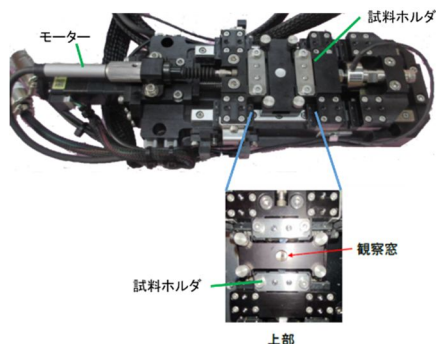


図1 ラマン分光機装着引張試験機

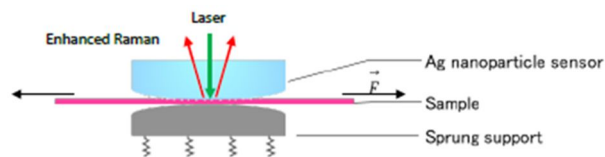


図2 引張り時の表面増強ラマンスペクトル測定図

また、図3に示すような多点同時測定ラマン分光装置を用いてラマンスペクトルの面内分布を11×11の計121ポイントで測定することにより、引張り時の面内化学構造変化を測定した。さらに図4に示すように、プラズモンセンサを測定試料に接触させ、センサの球面石英ガラス基板上にコートしたAgナノ粒子からの急峻なプラズモン増強電界分布により化学構造のナノレベル深さ方向測定を行った。

測定試料は高分子材料の代表としてポリエチレンフィルムおよび自動車用タイヤなどに用いられるゴム材料を用い、引張り過程、およびそれを戻す過程、それぞれにおける引張り力 - 伸び量の関係、そしてラマンスペクトルを、高感度 CCD カメラ画像と共に測定・観察した。ゴム材料は硫黄架橋のイソプレンゴムの薄板を用いた。

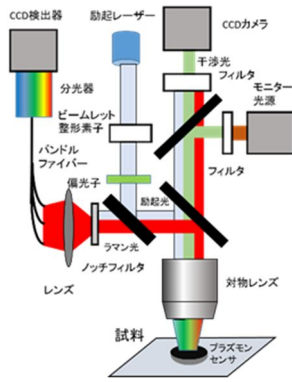


図3 多点同時測定ラマン分光装置

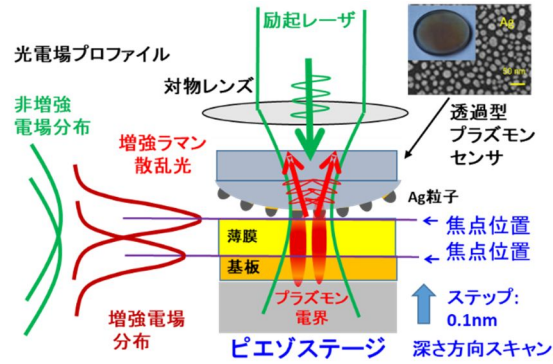


図4 プラズモンセンサによる高分解能深さプロファイル測定法

4. 研究成果

(1) ポリエチレンフィルムの引張り試験

図5に(a)引張り時のラマンスペクトル、および(b)ピーク 1293cm^{-1} 、 1130cm^{-1} 、 1060cm^{-1} 、(c)ピーク 1415cm^{-1} 、 1440cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 強度の伸び依存性を示す。ピーク帰属(表1)に示すように、伸びが大きくなるに従い強度増加するもの、強度減少するもの、および変化しないものの3種類に分類された。引張りと化学結合の伸びが一致するピーク(1130cm^{-1})や結晶性ピーク(1415cm^{-1})が増加し、伸びと無関係なピーク(1293cm^{-1} 、 1060cm^{-1})は変化せず、非晶質ピーク(1460cm^{-1})は減少するなど配向性との関係が明らかになった。

表1 ピーク帰属

Raman Shift [cm ⁻¹]	Assignment
1060	C-C asym. stretch
1127	C-C sym. stretch
1293	CH ₂ twist (crystalline)
1308	CH ₂ twist (amorphous)
1415	CH ₂ bending (crystalline)
1437	CH ₂ bending (amorphous)
1457	CH ₂ bending (amorphous melt)

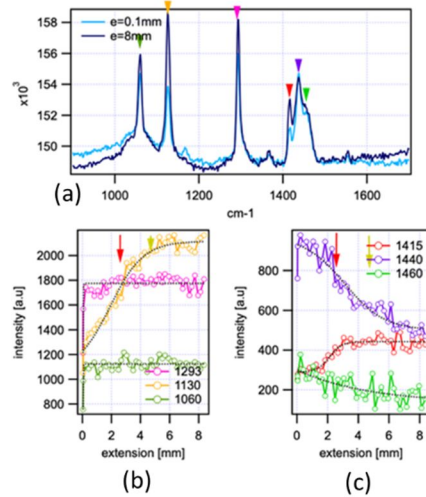


図5 引張り時の(a)ラマンスペクトル、(b)(c)伸び量とピーク強度の関係

(2) ゴム材料の引張り試験

図6に引張り中のゴムのラマンスペクトル変化を示す。スペクトルは伸び量と共に変化していることがわかり、特に図7に示すように、引張り時と戻し時において、力および伸び量とピーク(1380cm^{-1} および 1600cm^{-1})強度に大きな違いが生じることが観察された。解析によると 1600cm^{-1} は深部のゴムの構造、 1380cm^{-1} は表面層の構造であることがわかり、内部の弾性変形挙動と表面の塑性変形的な変化の違いが明らかになった。

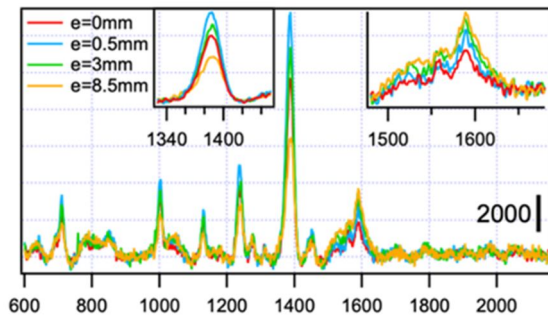


図6 引張り時のゴムのラマンスペクトル変化

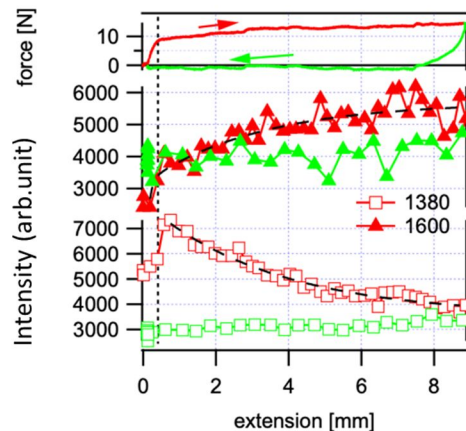


図7 引張り時と戻し時における内部(1600cm^{-1})と表面(1380cm^{-1})の変化

図 8 に(a)硫黄架橋ピーク(-S-S-)の(b)引張りおよび戻し時の強度変化を示す。表面近傍に多く存在する硫黄ピークの強度は、 1380cm^{-1} ピークと同様引張り時に減少するが、戻り時には弾性回復することがわかった。

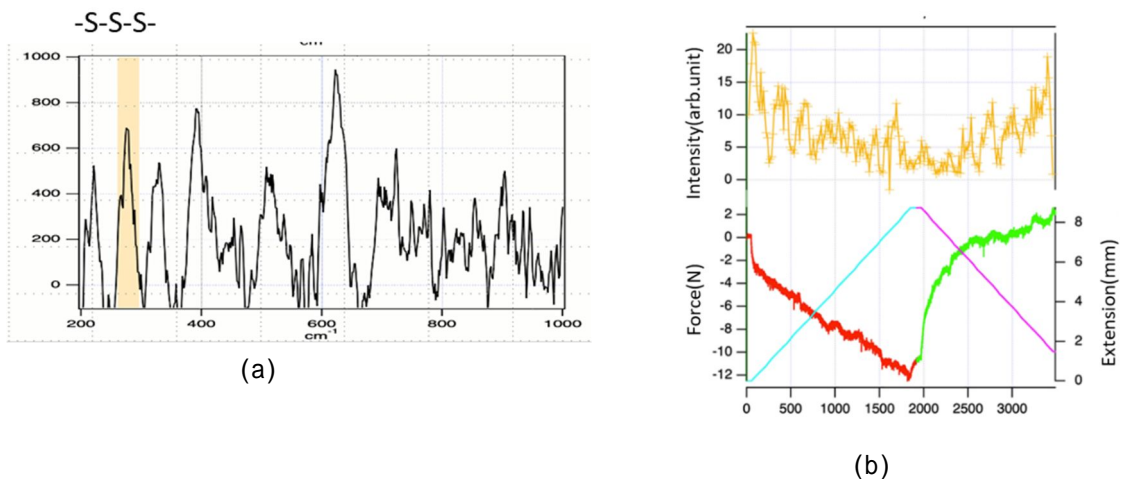


図 8(a)架橋硫黄のスペクトルと(b)引張り、戻し時のピーク強度の変化

(3) ゴム材の引張り破壊の観察

図 9 に引張り時の亀裂部の画像と図 10 に示すラマンスペクトルの単結合(1040cm^{-1})に対する 2 重結合 (1000cm^{-1}) のピーク強度比マッピングを重ねた図を示す。亀裂近傍で強度比が減少しており、2 重結合が分解していることが推測される。動画データからは、伝播する亀裂で分解が進んでいることがわかった。また図 11 に 1394cm^{-1} のピークの伸び量依存性を示す。伸び量が増えるほどピークは高波数側にシフトし圧縮ひずみ加わっていることがわかった。

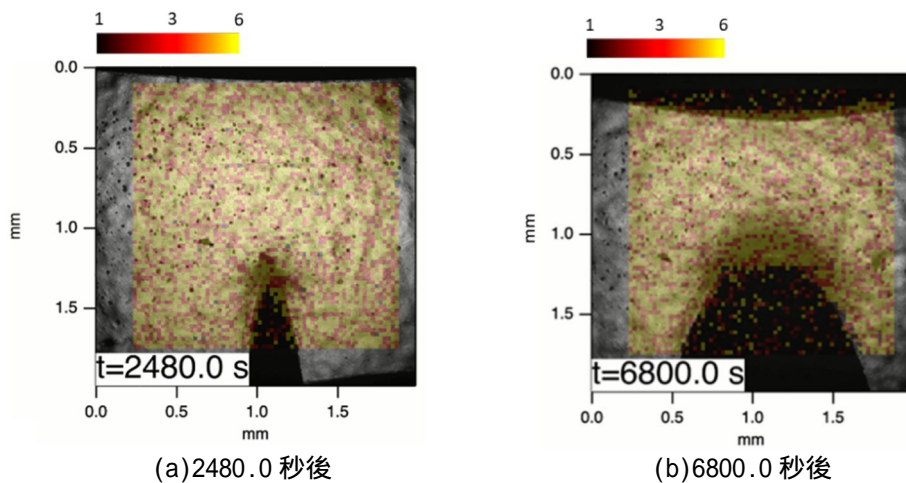


図 9 ゴム材の引張り試験における切断部近傍のピーク強度比($1000\text{cm}^{-1}/1040\text{cm}^{-1}$)分布とその時間変化(a)2480.0 秒および(b)6800.0 秒

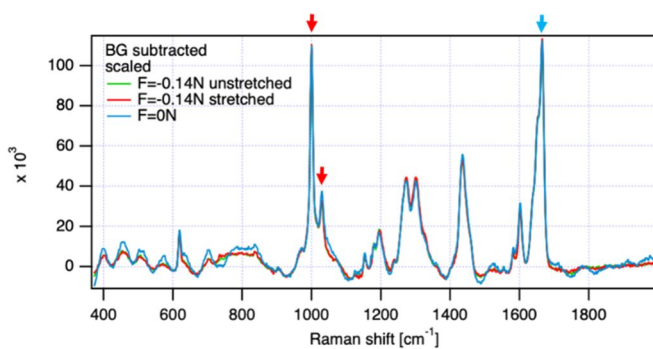


図 10 引張り時のゴム試料のラマンスペクトル

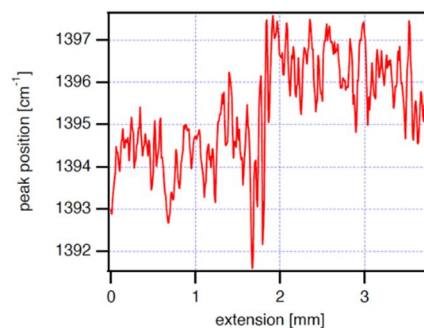


図 11 伸び量に対するピーク波数の変化

(4) ゴム材の表面と内部の構造

図 12 にゴム材の通常ラマンスペクトル(Normal Raman)と表面増強ラマンスペクトル (SERS) を示す。通常ラマンは深部の化学構造を反映し SERS は表面近傍の化学構造を反映するが、二者はかなり異なったスペクトルとなっている。図 13 に示す通常ラマン特有のピーク(1674 cm^{-1})強度と SERS 特有のピーク(1375 cm^{-1})強度の深さプロファイルから、1375 cm^{-1} ピークが表面から数 μm の範囲に分布していることがわかった。

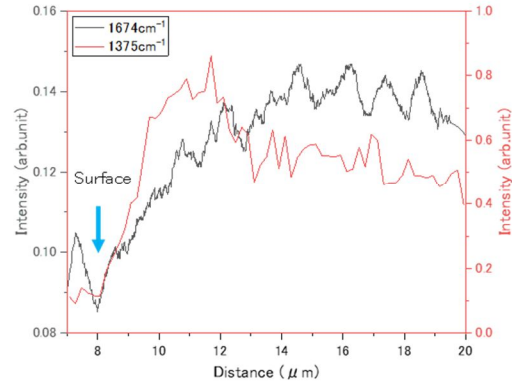
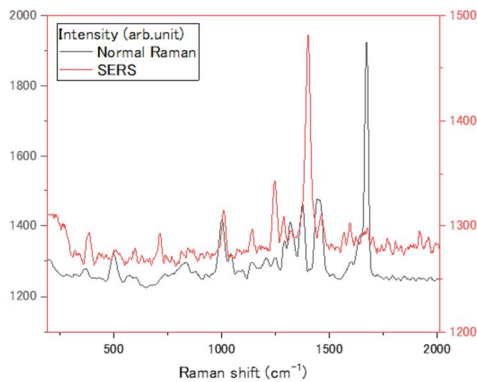


図 12 ゴム材の通常ラマンおよび SERS スペクトル 図 13 通常ラマンピーク(1674 cm^{-1})および SERS(1375 cm^{-1})ピーク強度の深さ分布

(5) 成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究の成果は、引張り試験における化学構造、特に表面近傍と内部および切断破壊までの、面内方向におけるナノスケールでの化学構造分布の動的測定に世界で初めて成功したことである。また本研究を通して亀裂部での分子の分解反応を直接観察できたことで、本手法が材料破壊のメカニズム解明にむけての強力なツールであることを実証した。試験時における機械物性とナノスケールでの面内化学構造が同時に測定できることは、引張り試験に限らず、摩擦・摩耗・潤滑などのトライボロジー分野にも有用であり、高強度・高耐久性・高機能性材料の開発に貢献できると期待され、省エネルギー社会の実現の観点からも社会的意義はきわめて大きい。

(6) 今後の展望

本法を広く普及させることにより、さまざまな材料の破壊メカニズムを明らかにでき、信頼性が高く高強度の材料の設計指針につなげられることが期待できる。

なお、当初検討を予定していたカーボンファイバー材料については、予備的検討を進めたところ蛍光の影響が大きく、本研究で開発した手法では計測が困難であることが明らかとなった。これについては、より蛍光の影響の少ない近赤外ラマン分光などの手法により計測可能であるとの感触を得ることができたため、次のステップとして本手法の適用範囲を広げる形での展開を図る予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柳沢雅広、ベルツモルテン、國本雅宏、本間敬之
2. 発表標題 トライボロジー界面計測の新技术コンセプト
3. 学会等名 トライボロジー学会 トライボロジー会議2021春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ベルツモルテン、柳沢雅広、國本雅宏、本間敬之
2. 発表標題 Operando Observation of Wear Sliding using Multipoint Raman Microscopy
3. 学会等名 トライボロジー学会 トライボロジー会議2021春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口健、ベルツモルテン、柳沢雅広、本間敬之
2. 発表標題 エラストマー変形時における内部構造変化の計測・解析
3. 学会等名 トライボロジー学会 トライボロジー会議2021春東京
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳沢雅広、ベルツモルテン、齋藤美紀子、國本雅宏、本間敬之
2. 発表標題 ラマン分光法を用いたトライボロジーのオペランド観察(第5報)：材料その1
3. 学会等名 トライボロジー学会 トライボロジー会議2019春東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳沢雅広、齋藤美紀子、國本雅宏、本間敬之
2. 発表標題 ラマン分光法を用いたトライボロジーのオペランド観察
3. 学会等名 トライボロジー学会 トライボロジー会議2018春東京
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 光学デバイス、分析装置、及び光学デバイスの製造方法	発明者 本間敬之、柳沢雅広、三田正弘	権利者 早稲田大学、 (株)協同インターナショナル
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-54280	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 光学測定装置	発明者 本間敬之、柳沢雅広、河村賢一	権利者 早稲田大学、 (株)東京インスツルメンツ
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-127205	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	柳沢 雅広 (Yanagisawa Masahiro) (20421224)	早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・その他(招聘研究員) (32689)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------