

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560734

研究課題名（和文） マルチひずみ計測によるバイオ材料の特性発現機構

研究課題名（英文） The mechanism in bio-materials by multi-scale strain measurement

研究代表者

田中 義久 (TANAKA YOSHIHISA)

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：60343844

研究成果の概要（和文）：

ナノ～ミリラベルのマルチスケールひずみ計測手法に関して、電子線リソグラフィ描画技術を基盤にした計測用パターンを開発した。マルチスケールで観察可能な高分解能電界放射型電子顕微鏡とマイクロ負荷デバイスとを組み合わせたシステムを構築し、電子線モアレ法と画像相関法の両者を取り入れた変形評価手法を提案した。複雑な階層構造を持つバイオ材料や複合材料に適用し、数十ナノ厚さの有機層界面やスケールの異なる界面層の局所不均一変形を実験的に捉えることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

The measurement method on deformation and strain distribution in a multi-scale range from nanometers to millimeters was investigated by in situ Field Emission Scanning Microscope (FE-SEM) observations. A special loading device was developed and installed into FE-SEM chamber. A multi-scale pattern composed of a grid as well as random and nano-cluster pattern was developed based on electron lithography technique to measure the localized deformation around the interfaces at different scales. The multi-scale measurement method was applied to hierarchical microstructure materials such as hybrid CFRP and Nacre form sea shell to evaluate the mechanical characterization during loading. It is clear that the present study can be used to provide the deformation behaviors at multiple length scales and its related boundary conditions needed for developing a gradient continuum plasticity at different length scales for understanding hierarchical structure materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：階層構造材料、マルチスケール、その場高分解能観察

1. 研究開始当初の背景

材料組織微細化技術に伴い複雑で異なるスケールの階層構造を持つ材料の変形は、局所変形挙動とマクロ挙動との関連性を調べるのが重要となるが、ナノレベルとマクロレベルとの変形破壊現象の関連性については未解決な点が多い。例えば、自然界に存在するバイオ材料などはナノ～ミリメートルオーダーで破壊が進行するため、無機単体では得られない強度と破壊抵抗を両立する構造が自然に出来上がっている。従来の研究では、限られた領域での現象を捉えているに過ぎず、ナノ～マクロの変形破壊現象の相関性は不明である。国内外における変形計測法に関しても、個々のスケールでの研究は数多く報告されているが、スケール依存性を定量的に評価した報告はこれまでにない。

2. 研究の目的

ナノ～ミリレベルのマルチスケールひずみ計測手法の提案を行い、マクロ変形破壊現象とナノ構造効果との関連性を定量的に解明する。このため有機-無機ナノ積層構造を持つバイオ材料を主な対象として、マクロ変形破壊挙動に及ぼすナノ界面効果や構造因子が力学特性に及ぼす影響を明らかにし、その力学特性発現機構を解明する。

3. 研究の方法

ナノスケールで変形破壊現象を評価・観察するツールとして、透過型電子顕微鏡内でのその場観察手法があるが、バルク材から試料を切り出す際の応力開放や、極薄試験片を用いるため応力状態がバルク材と異なることから、一本の試験片を用いたマルチスケールひずみ計測を行うことは困難であった。本研究ではこの問題を解決するため、以下の点に重点を置き推進する。

(1) ナノフラクタルドット作製技術を確認しマルチスケールひずみ計測手法の提案を行う。

(2) ナノ階層構造を持つ材料を用いて低真空タイプ高分解能電界放出走査電子顕微鏡(LV-FE-SEM)のチャンバー内で負荷試験を行いマルチスケールその場観察とひずみ解析による力学特性発現機構を解明する。

(3) バイオ材料や他の材料に適用を試みる。これらの研究を通じて、実験力学分野における力学特性発現機構解明への一つのツールを世の中に提供する。

4. 研究成果

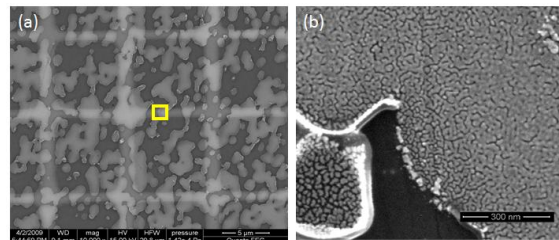
4-1. マルチスケール変形・ひずみ計測法

一般的なひずみ計測法に関しては従来からひずみゲージ法、レーザースペックル法、

ホログラフィ法、モアレ法など、それぞれ異なる手法が提案されている。ナノスケールでは、バルク材料から切り出した薄片試料を用いた局所領域の計測であり、試料作製時に残留応力開放などバルクとは異なる応力状態が生じるためスケール作用を検討するには問題点が多い。ナノスケールでのパターン作製は半導体分野などで使用されるフォトリソグラフィ、電子線リソグラフィ、ナノインプリント、自己組織型技術、FIB加工など多くの技術が存在するが、それぞれ材質や目的に合わせた技術を選択する必要がある。

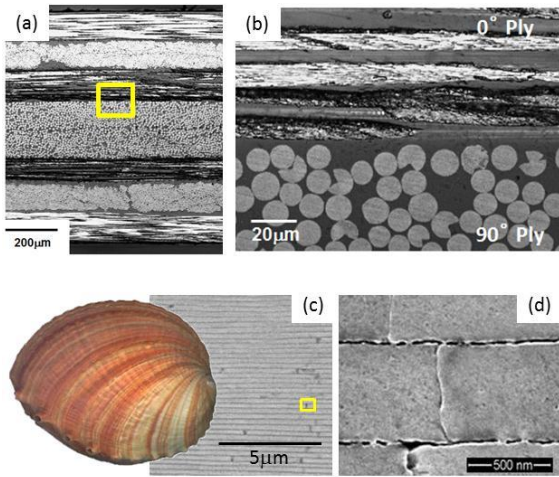
本研究では電子線リソグラフィ技術を応用して、規則的な幾何学模様のグリッドと不規則的なランダムパターンによるマルチスケールひずみ計測を試みた。規則的なパターンは、格子状のマスターグリッドと試料表面のモデルグリッドとを重ね合わせて生じるとモアレ干渉縞と、ランダムパターンの画像相関法を用いて変形およびひずみ分布を計測できる。この両者を異なるスケールで同じ領域に描画し異なるスケールでの変形解析を試みた。図1はグリッドパターン、ランダムパターンとナノクラスターから構成されるマルチスケールパターンの一例を示したもので、電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)の反射電子像で観察したものである。

図1 マルチスケールパターンの一例、(a)



グリッドとランダムパターン、(b) ナノクラスター ((a)の四角領域を拡大)

作製方法は試料表面を研磨後、電子線レジストを塗布しベーク処理後、レジスト上に一定の間隔で電子線を格子状に照射(電子線露光)、溶剤にて電子線が照射された部分を除去、二次電子発生量の大きい物質をスパッタにて蒸着、最後に溶剤にて残った電子線レジストを除去してモデルグリッドパターンが完成となる。ランダムパターンも同様のプロセスで作製できる。図上で10ミクロン間隔のグリッドとサブ～数ミクロンのランダムパターン、そしてナノナノクラスターがそれぞれ異なるスケールで明瞭に識別される。図2 研究に用いた材料の一例。(a)階層構造を持つ積層炭素繊維プラスチック複合材

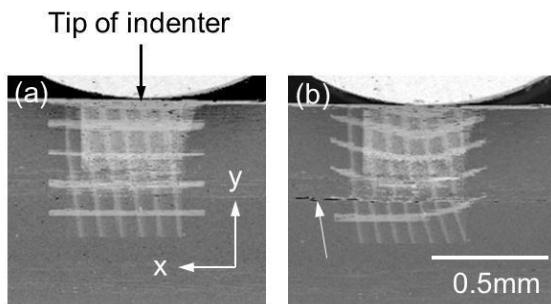


料、(b)積層界面(a)四角部の拡大。(c)ナノ階層構造を持つ貝殻材料、(d)界面構造(c)四角部の拡大

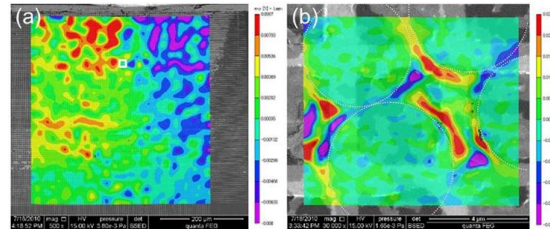
実験に用いた材料は炭素繊維プラスチック複合材料(CFRP)とバイオ材料である。CFRPは繊維配向を 0° および 90° 方向に変えて積層した。積層界面、繊維/マトリックス界面が異なるスケールで存在する(図2(a)(b))。バイオ材料として貝殻材料を用いた(図2(c)(d))。有機層、無機層とナノメートルオーダーの界面から構成される。このナノ積層構造は、無機単体では得られない強度と破壊抵抗を両立する構造となっている。このような構造を持つ材料は、巨視的には均一変形挙動を示すが、局所的には組織構造に依存したナノオーダーの不均一変形挙動を示すことが予測され、それを定量的に調べることが特性発現機構解明への重要なキーとなる。

開発したパターンをそれぞれの材料表面に描画した後、高分解能走査型電子顕微鏡(FE-SEM)のチャンバー内に開発したマイクロ負荷デバイスを用いて3点曲げ試験を行った。

図3 電子線モアレ法を用いた曲げ変形挙動、(a)変形前、(b)変形後。(x方向:積層



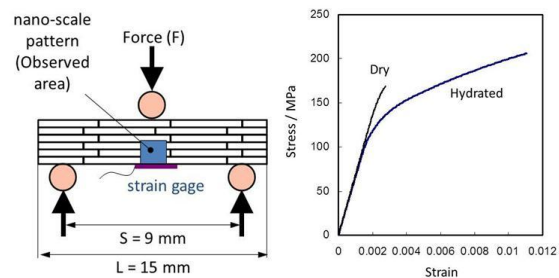
方向、y方向:曲げ負荷方向)
図4 ひずみ分布のスケール依存性。(a) $\times 500$ 倍、(b) $\times 30,000$ 倍(白い点線:繊維/



マトリックス界面)

その場SEM画像データを倍率を変えて取り込んだ。同時に、引張り側に取り付けたひずみゲージにより荷重-ひずみ関係を記録した。

CFRPの3点曲げの応力-ひずみ関係は、ほぼ直線的に増加し、最大応力を超えた段階で複雑な破壊挙動を示した。積層方向に対してマクロ引張りひずみ 0.005 を与えた場合の変形前後の電子線モアレ挙動を図3に示す。電子線モアレは試料表面に描画したモデルグリッドと反射電子もしくは2次電子発生量の違いにより形成されるもので、モデルグリッドの間隔に走査線の間隔がほぼ一致するよう観察倍率を選択すればモアレ干渉縞が得られる。2次元配列の反射電子検出素子により、水平方向と垂直方向の干渉縞を同時にその場で可視化が可能となる。変形前の縞間隔はほぼ均等、縞ラインもほぼ直線を示しているが、変形後は圧子近傍に近づくに従いたわみ量が大きく、間隔が狭くなっていることが分かる。さらに積層界面の剥離挙動(矢印:図3(b))が明瞭に観察されている。剥離部下側の干渉縞は、変形前の直線状態に戻っていることと、垂直方向の干渉縞は、剥離部を境界に横方向にシフトしていることから、これらの挙動は積層界面のせん断すべり変形と剥離によるひずみ解放と考えられる。図3の中央近傍を 500 倍と $30,000$ 倍に拡大して、せん断ひずみ分布を解析した一例を図4に示す。曲げ中心軸を対称としてせん断ひずみ特性が逆転、また微視繊維分布に依存した不均一ひずみが生じていることが分かる(図4(a))。図4(a)の四角部を拡大すると、炭素繊維界面近傍のマトリックス領域に明瞭な、図5(a)3点曲げ試験の概要。(b)貝殻材料の乾燥材と湿潤材の曲げ特性

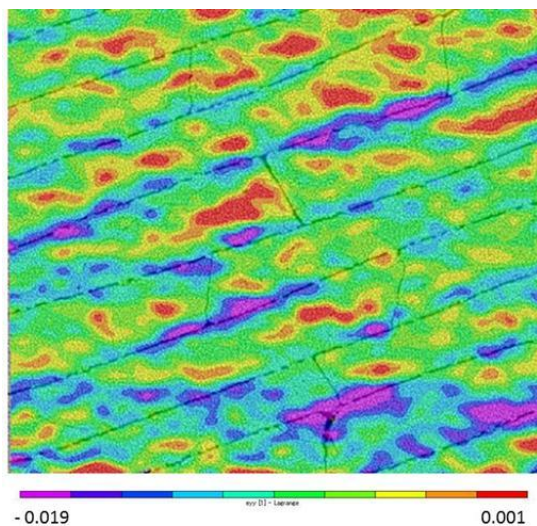


局所せん断ひずみが顕著に認められている。局所ひずみは初期から発生し負荷の増加に

従い上昇、場所によりその方向が異なることが明らかである。これらは界面剥離発生条件のスケール依存性として、シミュレーションでは得られない重要な情報となる。

貝殻材料の3点曲げ試験概要を図5(a)に示す。試料は乾燥材と湿潤材の2種類を用いて、その応力-ひずみ関係を図5(b)に示した。乾燥材は脆性挙動を示すのに対し、湿潤材は金属材料に類似した塑性変形挙動と加工硬化挙動を示し、強度と靱性が向上していることが分かる。湿潤材を用いて、材料表面に10~50nmのランダム金属ナノ粒子を作製し、そのパターンを解析して変形およびひずみ分布を求めた結果の一例を図6に示す。これはマクロひずみ0.003におけるy方向(曲げ負荷方向)のひずみ分布を示したものである。界面ナノ有機にマクロひずみの約6倍のひずみが局所的に不均一に生じていることが分かる。このように層界面構造に依存した不均一ひずみを初めて計測することに成功した。今後さらにパターン形状および大きさの制御手法に関する技術開発を検討し、ナノ階層構造を持つ材料のマルチスケール実験力学手法を確立する予定である。本手法はバイオ材料やCFRPのみならず、セラミックス、金属材料、デバイス材料などへの熱負荷や残留応力などへの適用も可能となるものである。

図6 貝殻材料のひずみ分布の一例



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

① Y. Tanaka, K. Naito, S. Kishimoto and K. Kagawa, Development of a pattern to measure multiscale deformation and strain distribution via in situ FE-SEM

observations, Nanotechnology, 査読有, vol. 22, 2011, pp. 115704-8.

② S. Kishimoto, Y. Tanaka, F. Yin, Y. Kagawa and K. Nagai, Strain distribution measurement in laminated martensitic/austenitic steel during a compression test by the electron moire method, J. Strain anal. Eng. Design, 査読有, Vol. 46, 2011, pp. 389-394.

③ 田中義久, 岸本哲, 殷福星, 香川豊, 複層鋼板のマルチスケール変形計測法, 金属, 査読有, Vol. 80, No.4, 2010, pp. 26-30.

④ L. Li, F. Yin, Y. Tanaka, S. Kishimoto, K. Nagai, Characteristics of the cold-rolling texture in a multi-layered material composed of SUS301 and SUS420J2 steels, Materials Transactions, 査読有, Vol. 51, No.5, 2010, pp. 911-917.

⑤ 岸本哲, 田中義久, 殷福星, 香川豊, 長井寿, 電子線モアレ法とマイクログリッドを用いた脆性/延性複層鋼板の積層界面近傍の変形挙動観察, 日本機械学会論文集, 査読有, A76, 766号, 2010, pp. 675-677.

⑥ S. Kishimoto, Y. Tanaka, T. Tomimatsu, Y. Kagawa, K. Nagai, Fabrication of micro-grid for various Moire methods by femto-second laser exposure, Optics Letters, 査読有, Vol. 34, No.1, 2009, pp.112-114.

〔学会発表〕(計14件)

① Y. Tanaka, K. Naito, S. Kishimoto and Y. Kagawa, Multiscale deformation measurement in Hybrid CFRP by in-situ FE-SEM, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics (ATEM11), CD-ROM, 2011, September 19-21, Kobe, Japan.

② S. Kishimoto and Y. Tanaka, Development of Two-Dimensional Electron Moiré; Method Using Digital Scanning Electron Microscope, Proceedings of International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics (ATEM11), CD-ROM, 2011, September 19-21, Kobe, Japan.

③ 岸本哲, 田中義久, 香川豊, 長井寿, 脆性/延性複層鋼板の界面近傍の不均一変形測定 日本金属学会 2011年秋期(第149回)

大会講演前刷り集、CD-ROM、2011年11月7日～9日、沖縄コンベンションセンター

④ Y. Tanaka, K. Naito, S. Kishimoto and Y. Kagawa, Multi-scale deformation behavior in hybrid CFRP observed by in-situ FE-SEM, Proceedings of The 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18), CD-ROM, 2011, August 21- 26, Jeju, Korea.

⑤ 田中義久、内藤公喜、岸本哲、香川豊、ハイブリッド CFRP のマルチスケール変形ひずみ計測、日本機械学会材料力学講演論文集、CD-ROM、2011年7月15日～18日、九州工業大学

⑥ 田中義久、岸本哲、殷福星、香川豊、長井寿、マルチスケールひずみ計測法とその応用、日本機械学会第18回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集、CD-ROM、2010年11月27日～28日、東京大学

⑦ 岸本哲、内藤公喜、田中義久、電子線描画マイクログリッドを用いた FRP のファイバー周辺の溶剤による膨潤と収縮の観察、日本機械学会第18回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集、CD-ROM、2010年11月27日～28日、東京大学

⑧ Y. Tanaka, H. Kakisawa and S. Kishimoto, Local strain distribution during loading in nacre by in-situ FE-SEM, Proceedings of the 7th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-7), CD-ROM, 2010, 15-18 Nov., Taipei, Taiwan.

⑨ 岸本哲、田中義久、殷福星、香川豊、長井寿、電子線モアレ法による複層鋼板の不均一変形測定、日本材料学会 第58期通常総会学術講演会、2010年04月12日～14日、CD-ROM、愛媛大学

⑩ 岸本哲、田中義久、殷福星、香川豊、長井寿、脆性／延性複層鋼板のひずみ分布測定、日本金属学会講演概要集2010年春期(第146回)大会、CD-ROM、2010年3月28日～30日、筑波大学

⑪ Y. Tanaka, S. Kishimoto, F. Yin, M. Kobayashi, T. Tomimatsu and Y. Kagawa, Multi-scale deformation behavior for multi-layered steel by in-situ FE-SEM, Proceedings of the 4th International Conference on Experimental Mechanics, CD-ROM, 2009, Nov. 18-20, Holiday Inn,

Singapore.

⑫ 岸本哲、田中義久、殷福星、香川豊、長井寿、脆性／延性複層鋼板の積層界面近傍の微小変形挙動、日本機械学会第17回機械材料・材料加工部門講演会、2009年11月5日～7日、富山国際会議場

⑬ 田中義久、岸本哲、殷福星、富松透、香川豊、マルチスケールひずみ計測による複層鋼板の引張り変形機構、日本鉄鋼協会第158回秋期講演大会講演論文集、2009年9月23日～25日、京都大学

⑭ Y. Tanaka, J.-M. Yang, S. Kishimoto, Y-F Liu and Y. Kagawa, Nanodeformation behaviour and strain distribution in Ti alloy matrix composite, Proceedings of the ICCM-17 17th International Conference on Composite Materials (ICCM17), CD-ROM, 2009, Jul. 27 - 31, Edinburgh, UK.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：ひずみ計測用パターン

発明者：田中義久、岸本哲

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願2009-173048

出願年月日：2009年7月24日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/TANAKA_Yoshihisa-j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 義久 (TANAKA YOSHIHISA)

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：60343844

(2)研究分担者

岸本 哲 (KISHIMOTO SATOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料ユニット・主席研究員

研究者番号：10354169

(3)連携研究者

なし