

平成 30 年 6 月 21 日

東北大学多元物質科学研究所

## ソフトマテリアルのナノスケールでの変形状態を 3次元で観察することに成功

### 【発表のポイント】

- ・ソフトマテリアルの大変形に伴う構造変化を同視野で3次元観察できる新型電子顕微鏡用試料ホルダーを開発
- ・透過型電子顕微鏡を用いたナノスケール構造の同視野大変形観察に成功
- ・大変形状態での3次元構造を撮影することに成功

### 【概要】

国立大学法人東北大学（総長：大野 英男／以下、東北大学）多元物質科学研究所（IMRAM）の陣内 浩司教授、樋口 剛志助教（開発当時）は、株式会社メルビル（株式会社ブリヂストン、日本電子株式会社）と共同で、ナノ（10億分の1）メートルの分解能で物質の構造を観察することが可能な透過電子顕微鏡（TEM）内で、ソフトマテリアル（高分子ナノ複合材料）を大変形（最大約40倍延伸可能）させながらナノスケールでの3次元構造変化を同視野で追跡できる TEM 用試料ホルダーを開発しました。さらに、この新型ホルダーを用いてタイヤのトレッドゴムモデル材料を300%以上延伸した状態で3次元観察することに成功しました。

ソフトマテリアルの延伸による構造変化は、その性質を理解し高機能化を進める上で非常に重要ですが、これまでは計算機実験などにより推測するしかありませんでした。本技術により、延伸に伴うナノスケールでの構造変化を連続して立体観察することが可能となり、計算機実験の検証に役立つだけでなく、ソフトマテリアルのタフ化に不可欠な破壊メカニズムの解明に結びつくことが期待されます。

この研究成果は、2018年6月11日付で Oxford University Press *Microscopy* の電子ジャーナルに掲載されました。

## 【詳細な説明】

ソフトマテリアル（高分子ナノ複合材料）は、自動車、宇宙・航空機、家電、コンピュータ、携帯電話、衣料、医療、土木建築材料、包装材料などハイテク製品から日用品に至るまで、現代生活のあらゆる場面で使われています。近年、より軽量でタフな材料が求められており、そのための研究開発が盛んです。例えば、タイヤのトレッドゴムのタフ化が可能となれば、タイヤの軽量化に繋がり、自動車の燃費向上に大きく貢献することができます。しかし、ソフトマテリアルの変形や破壊メカニズムは未だに未解明な部分が多く、特に、破壊に伴うナノスケールの現象については、ほとんど知見がありません。延伸や破壊挙動を明らかにするためには、ナノスケールでの微細な構造観察が可能な TEM を用い、試料に引張り（延伸）を加えながら、材料内の構造変化をリアルタイムに観察することが有効な解決方法と考えられます。

金属材料では、引張りホルダーを用いた電子顕微鏡内での「その場引張り観察」がすでに実現されています。しかし、試料の破壊までに観察されるひずみが、金属材料では数%から数十%程度であるのに対して、ソフトマテリアルでは数百%と10倍以上大きいことから、既存のシステムをそのままソフトマテリアルに適用することは不可能でした。さらに、従来の延伸ホルダーは、強固で厚みのあるホルダーフレームを必要としますが、この厚みが原因で、延伸ホルダーを TEM 内で自由に傾斜させることが難しく、結果的に3次元画像の取得が困難でした。

そこで、東北大学と株式会社メルビルらは共同で、TEM 内でソフトマテリアルを大きく変形させることが可能で、かつ3次元像の取得が可能な試料ホルダーを開発し、ソフトマテリアルの大変形および3次元観察に成功しました。

### 1. ソフトマテリアル用両引き式延伸ホルダーおよびカートリッジの開発

従来の引張りホルダーは、試料の片側を固定して反対側から延伸する方式であったため、延伸した距離だけ観察位置が延伸軸方向にずれてしまい、同じ視野の観察を続けることが困難でした。特にソフトマテリアルのように大きな変形能を有する材料においては、この視野ずれの影響は重大な問題であるため、延伸実験中に観察位置が動かない延伸ホルダーの登場が望まれていました。本ホルダーの前身となる両引き式引張りホルダーは、試料を引き分けるような延伸動作を可能とした試料ホルダーで、視野ずれの影響を小さくすることに成功しています。しかし、金属材料の引張りを目的としているため、試料を大きく延伸することはできませんでした。そこで今回は、試料ホルダーとカートリッジの両方のデザインを変更して、元の長さの40倍以上の延伸が可能な引張りホルダーを開発しました。これらの新しいシステムにより、視野ずれを最小限にしながら同一視野を観察することが可能となりました。（図1.、図2.）

## 2. その場大変形観察の検証実験

ソフトマテリアルは一般的に電子線を照射すると架橋（硬化）が進行することが知られています。これを回避するために、高感度 CMOS カメラを搭載した電子顕微鏡を用いて最適な露光条件を探した上で、シリカナノ粒子を分散したイソプレングムを試料として、本ホルダーを用いての延伸と撮像を繰り返しました。その結果、試料に 200%以上（元の試料長さを基準にすると 3 倍以上）のひずみを加えることに成功し、大変形下での連続 TEM 観察が可能であることを実証しました。（図 3）

## 3. 試料延伸後の 3 次元観察

本ホルダーは、20–200 $\mu\text{m}$ （1 $\mu\text{m}$  は 0,001mm）の微細なスリットを持つ厚さ 0.3mm の引張りカートリッジに、100nm 程度の薄い切り出し切片を載せ、カートリッジを変形させることで試料を変形する機構を採用しています。従来のものに比べてホルダーフレームを可能な限り薄く設計することにより、電子顕微鏡内で十分な傾斜角度をとった透過像撮影が可能となり、延伸下での 3 次元像の取得に成功しました。

### 【本研究の意義、今後への期待】

所望の力学特性を備えたソフトマテリアルを開発するためには、その劣化や脆化・破壊メカニズムを明らかにする必要があります。本研究によってこれまで困難であった電子顕微鏡内でのソフトマテリアルの同視野延伸観察が可能となり、ナノスケールでの変形や破壊メカニズムの解明に貢献できると思われます。また、延伸途中の 3 次元像から得た知見や情報を有限要素法などの計算機シミュレーションにフィードバックすることで、より正確な材料の性能予測が可能になると期待されます。このような基盤技術の蓄積により、将来的に材料開発のサイクルを劇的に加速することが可能になると考えられます。

### 【論文情報】

タイトル : Development of a three-dimensional tomography holder for in situ tensile deformation for soft materials

著者 : Takeshi Higuchi, Takashi Gondo, Hiroya Miyazaki, Akemi Kumagai, Keizo Akutagawa, and Hiroshi Jinnai

掲載誌 : Microscopy (2018 年 6 月 11 日)

Doi : 10.1093/jmicro/dfy027

なお、本研究は、以下の研究の一環として実施されました。

- (1) 科学研究費 基盤研究 A「試料延伸 3次元電子顕微鏡法と計算科学の連携によるナノ複合材料力学物性の解明」(課題番号：16H02288)
- (2) 革新的研究開発推進プログラム (ImPACT)「超薄膜化・強靱化『しなやかなタフポリマー』の実現」

**【問合せ先】**

(研究に関すること)

東北大学 多元物質科学研究所 高分子物理化学研究分野

教授 陣内 浩司 (じんない ひろし)

電話：022-217-5329

E-mail：hiroshi.jinnai.d4@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室 (担当：伊藤)

電話：022-217-5198

E-mail：press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

【参考図】

図 1. 開発したソフトマテリアル用両引き式延伸ホルダー

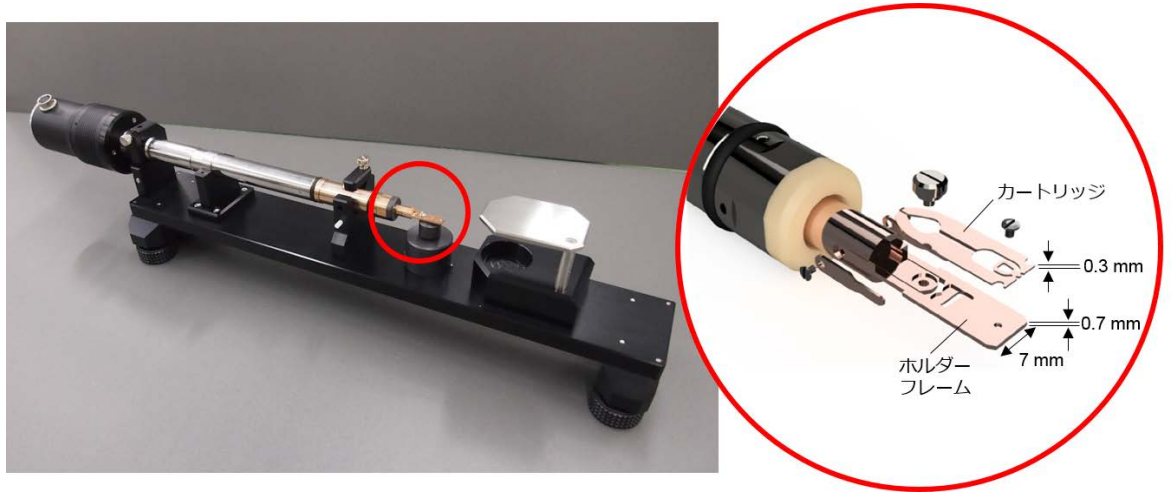


図 2. 新型ホルダーの特徴：試料をより大きく変形させることが可能となり、かつ視野位置がずれないため、同視野での観察が可能となる。

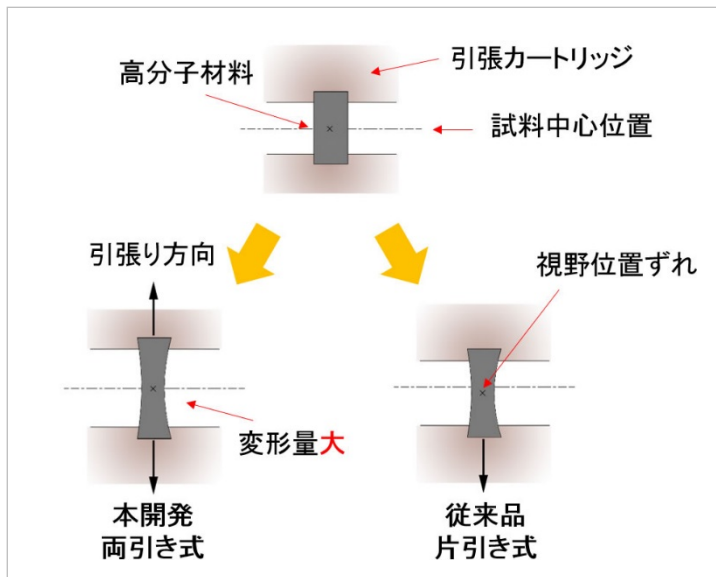


図 3. 実験画像：試料に 200%以上のひずみを加えることに成功し、構造変化を同視野で 3 次元観察できることを実証した。

