



MFS MATERIALS NEWS

MFS
MATERIALS

ミルフィーユ構造の材料科学



2018~2022年度 文部科学省科学研究費助成事業 新学術領域研究(研究領域提案型)

CONTENTS

p2 Interview / スペシャル鼎談

斎藤 拓(東京農工大学)、稲邑 朋也(東京工業大学)、櫻井 伸一(京都工芸繊維大学)

p4 Special Interview / 若手インタビュー

石坂 篤史(北海道大学)、浦川 祐翔(東京大学)、三好 康介(大阪大学)、内山 愛文(東北大学)

p5 Latest News / 最新研究ニュース

瀧 健太郎(金沢大学)、藪 浩(東北大学)、斎藤 拓(東京農工大学)

p6 Activities / MFS 活動報告

2019年度 夏季研究会、2019年日本金属学会秋期講演大会公募シンポジウムS3 キンク強化の材料科学II、
The 5th Japan-Russian Seminar on Advanced Materials、長瀬巡検

p8 Topics、編集後記

普遍的なキンク強化理論の構築には 高分子材料の研究がかかせない!



vol. **03**

東京農工大学キャンパスにて、キンクポーズをする教授陣

http://www.mfs-materials.jp

科研費
KAKENHI

Interview / スペシャル鼎談

普遍的なキンク強化理論の構築には高分子材料の研究がかかせない!

今回は、本領域での高分子材料研究の存在意義や目指すべきところについて、A04班で高分子材料を扱っている研究者2名とA03班でキンク理論を扱っている研究者1名が語り合いました。

高分子材料にも、ミルフィーユ構造はできるのか?

斎藤:東京農工大学の斎藤と申します。専門は高分子の物性関係です。宜しくお願いいたします。

櫻井:京都工芸繊維大学の櫻井でございます。よろしくお願いたします。

稲邑:東京工業大学の稲邑です。専門は金属組織です。

斎藤:これまでの経緯を簡単に説明させていただきます。マグネシウム合金における硬質層と軟質層からなるLPSO構造ではキンクをつくることによって強化されたわけですが、キンク構造自体は高分子材料で昔から良く知られているんです。そこで、マグネシウム合金で打ち出されたキンク強化という原理が高分子材料にも適用できるのではないかと、ということになったわけです。今年度から公募で高分子材料の方にたくさん入っていただきまして、その一人が櫻井先生です。

櫻井:私が研究対象としているブロック共重合体*¹は硬い層と軟らかい層、その1つの層の厚みが大体20nmから100nmくらいで、これが規則正しく交互に積み重なるミルフィーユと類似の構造を自然につくるんです。

斎藤:キンクは出ているんですか?

櫻井:はい。山型の形は出ています。それが材料強化につながるかどうかというのが、この研究で目指すところです。私は、このような目に見えない構造をどうやって調べるかというところを専門にしています。その方法として、電子顕微鏡や小角X線散乱法があります。後者は変形中の変化をビデオ撮影するような感じです。

斎藤:高分子材料の中で分子はいろんな方向を向いているのですが、引張りなどの手法を使うことで巨視的に並べることができまますので構造と物性との評価がしやすいんです。ですので、モデル実験がしやすいというメリットがあるんです。

稲邑:僕は今回、物がつながりを保つためにはどうでなければならぬかという、非常にシンプルな条件で、キンクが一体どういう形で起こって、それがどう強化に効くのかということをやっています。ですから、どういう変形が起こったかという、現象的なパラメータ



A04 班長・若手人材育成部部长

斎藤 拓

東京農工大学 教授

2008年から現職。主な研究テーマは、ポリマーブレンドおよび高分子の結晶化。領域内では高分子材料創製研究の推進役であると共に、若手研究者の交流会開催、若手研究者向け研究支援なども積極的に進める。



が分かれば話ができるんです。我々、A03が目指しているところは、マグネシウムも含む、ミルフィーユ材料全般を貫く普遍的な原理は何なのかということなんです。そういう意味で高分子に非常に注目しています。いろんな材料系でキンク強化の原理を探すためには、やはり、材料種を超えた性質は何なのかということをしちんと押さえないと、と思っています。いろんな材料で出てくるキンクは特有の形を持つんですが、それは、きちんと物体がつながっていないといけないという数学的な条件で、ほぼ、きれいに書けるということが分かっています。もうひとつ面白いのは、ディスクリネーション(回位)*²という、通常、金属の中には存在しないと言われている格子欠陥が実はあって、それが黒幕みたいな形で働いているのではないかと、ということなんです。回位が、いかにキンク形成とキンク強化に寄与しているのかを明らかにしようとしています。

高分子材料でもキンクはできる、強化もできる、ではそこから先はどうする?

櫻井:斎藤先生がやられている高分子材料は、かなり強化されていますよね。

斎藤:ミルフィーユ構造をつくったものを引っ張ると、確かに強くなるんです。ただ、キンクができていのかどうかは検証できていません。

櫻井:我々の系はちょっと特殊で、硬い部分になるところと、軟らかい部分になるところがつながっているような分子です。それが引っ張った時にどういう塑性変形をするかということ、硬い部分が折れ曲がったり、あるいは座屈したりするわけですね。

稲邑:高分子材料に何か変形が起きた場合、その変形を何かしらの形で定量化する方法はあるんですか。

櫻井:小角X線散乱法でできます。

稲邑:金属は電子顕微鏡で見れば分かるし、塑性変形が転位で起こるということもわかっています。ですが、高分子は、例えばTEMで原子レベルの構造を見ることができないし、塑性変形と言っても、分子鎖がからまって「これが伸びて…」というのがややこしいなと思っています。だけど、何かしらの形でマクロな変形を定量化できるのであれば、それで十分ですね。



A03-1 研究分担者

稲邑 朋也

東京工業大学 教授

2018年から現職。主な研究テーマは無拡散相変態組織の幾何と材料特性。領域内ではA03班に所属し、キンク変形が満たすべき幾何学条件を切り口にして、キンク組織形成とキンク強化のメカニズムの一端を明らかにすることを旨とする。



A04 公募研究代表者

櫻井 伸一

京都工芸繊維大学 教授

2010年から現職。主な研究テーマはブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の制御と物性発現。領域内ではA04班に所属し、ラメラ状マイクロ相分離構造にキンクを導入しキンク強化を発現させることを目指す。また、2次元小角X線散乱と応力ひずみ測定を同時に行なうことによってキンク強化メカニズムを明らかにすることを旨とする。



櫻井: 理屈が分からないと、というご意見もありますが、一方で、高分子でもある程度成功していますということを行うためには、理屈は分からなくても、こうやったら強化できますというのも大事な面ですね。

斎藤: 櫻井先生が扱われているブロック共重合体は、ちゃんとキンクライクな構造ができていますよ。ですが、強化まではまだなんですよ。うちの場合は逆に強化はしていますが、キンクができていないか分からないんです。

稲邑: ポリマーをつくった時にキンクっぽいものができる。それが強化に効くかもしれないということですね。ですが、そうしたストレスフリーの状態でき上がった組織と、変形を入れたときにでき上がったキンク組織というのは、力学特性に対する影響は違うんじゃないかという気がするんですが。

斎藤: 中の硬い部分に、すごい力がかかって無理矢理曲げられたものと、ほとんど塑性変形など起こらない、ゆるやかな条件で曲げられたものとは違うということですね。

稲邑: そういうことですね。

高分子材料が加わることで、キンク強化についての普遍的な理論が見つかる可能性

櫻井: 経験的なミルフィーユ条件*³の中で、よくわからないというか高分子に適用できないなと思うのは「すべり面が限定されている」という条件ですね。それがどういうことなのか、まず理解できていないという。

稲邑: すべりであるかどうかともわからないということですね。

櫻井: そうです。結晶のすべり面だったら分かりますが、我々が扱っている非晶のガラス性の構造は、当然結晶ではありませんから、すべり方向は限定されていません。

稲邑: 塑性変形がある方向にしかできないというのは、おそらくキンクの必要条件だと思います。ですが、他の条件に関しては、もう少し一般的な形でキンク強化の原理が分かった瞬間に、高分子でのミルフィーユ条件が自動的に分かるんじゃないかなと思っています。

斎藤: 分かるために超えなきゃいけないハードルってなんですか？

稲邑: 回位が存在することを、きちんと示すことですね。自分の理論だとあきらかに回位が黒幕なんですけど、お互いを消すような形で、隠れているんですね。だから、それを証明するためには、周りの証拠を全部押さえてあぶり出すしかないんですね。それには、もう少し理論を踏まえた上で、細かいことをやってあげないと、多分見えない。マグネシウムは、そこまでいけるんですよ。そこでもし、今我々が考えているキンク強化の仮説が正しいとなると、それはそのままポリマーに輸入できて、ポリマーではそこまで細かい物は見えなくても、このサイズスケールで比較すれば同じことが起きているということであれば、ポリマーもマイクロではこんなじゃないかというエクスキューズにはなるかなと思うんですね。

斎藤: 形から言うと、高分子もなかなか使えるように思います。ブロック共重合体はいろんなサイズの物ができますので、硬い部分と軟らかい部分の比率を変えたりですとか。硬さはどうですか？

櫻井: 硬さについては、ゴムとガラスくらいの差しかできないんじゃないでしょうか。ただ、弾性率は1000倍くらい違いますね。

稲邑: 実際に、繊維強化プラスチックはキンク変形するわけですから、何か適切な下部構造を持っていれば高分子でも同じようにキンク強化が起こるんじゃないかなとは思っています。個人的には、変形がどのように特定方向だけに拘束されているかということが、一番大事なんじゃないかと思っています。とか言って、ニュースレターに出て全然結果が違ったりしたら恥ずかしいですが(笑)。

◆用語解説

*1 ブロック共重合体

(英) block copolymer. 2種類以上の高分子鎖から成る重合体で、同種の高分子鎖が並列して並ぶ反応を通じて、同種の高分子から板状のラメラ組織が形成され、これをミルフィーユ構造の新たな発現形式と捉えている。それぞれの高分子の物性を大きく変え、また長さを調節することで、ミルフィーユ構造の硬軟二層の物性および層厚さをコントロールすることが可能となる。

*2 ディスクリネーション (回位)

一般には、連続体中の局所的な回転によってもたらされる欠陥構造を意味する。ここでは転位などと比肩する、結晶性固体中に存在する欠陥構造として考えており、ミルフィーユ構造に導入されるキンクの特徴的構造として、キンクの力学的安定性の根幹であると共に、強化機構の鍵として取り扱っている。

*3 経験的ミルフィーユ条件

Mg基LPSO相の機械的性質と組織の関連から導かれた、ミルフィーユ構造の物質が高い強度を持つための経験的4条件

1. 硬質層と軟質層からなる層状構造であること
2. 相間距離はサブミクロン程度以下であること
3. 結晶の容易すべり系が層面に限定されていること
4. キンク形成時において層間剥離を起こさないこと

Special Interview / 若手インタビュー

淡路島での夏季研究会で若手ポスター賞を受賞した4名に、
研究の面白さや今後の抱負を聞きました。



北海道大学
石坂 篤史

北海道大学M1。Al-Ag二元系合金において硬軟二相からなるミルフィーユ構造の実現を目指す。

東京大学
浦川 裕翔

東京大学M1。電子顕微鏡での直接観察によるMg基ミルフィーユ硬質層の弾性特性評価に取り組む。

大阪大学
三好 康介

大阪大学M2。組織制御型ミルフィーユの作製とキンク導入による新しい強化機構確立を目指す。

東北大学
内山 愛文

東北大学M2。Mg-Gd-Zn系合金の熱間圧延によるキンク組織制御と機械特性の向上を試みる。

ご自身の研究において、
おもしろいと思うところはどこですか？

学部4年の時も同じ材料で別の研究をしていました。その時は予想していなかったのですが、取ったデータを後で見ると今の研究につながる新しい知見が得られたんです。解析し直すことで面白いことが掘り出せたというところが、研究の面白いところかなと思います。逆に苦労しているところは、やはり、電子顕微鏡を使って実験をする上では、綺麗な像が撮れないといけないのですが、本当に個人のテクニックによるところがすごく大きくて、なかなか綺麗に撮れないんです。何度実験してもなかなかうまくならなくて、そこは本当に大変です。

浦川

マグネシウムのキンクの話がされている中で、私は結晶構造としてのミルフィーユ構造と関係ない合金から新しく層状組織をつかって、キンクが発生するかどうかを見ており、他の方がやっていないという点が、すごく面白いところ。そういう意味では本当に貴重なことをさせていただいていると思っています。

石坂

研究の楽しいところは、実際に自分の手で実験をして、目に見える結果としてデータが得られるところです。その結果が予想通りであったときは嬉しいし、例えば、サンプルがうまく作れていないと、それがデータに如実に表れ、やっぱりだめだったなと目でちゃんと確認できることも楽しいです。

内山

研究の面白いところは、先行研究などもない分野なので、その分自由度がありますし、研究者としての未来というか、将来が俺にかかっているんだと言い過ぎですが、将来、概念を変える研究の一端を担っている感じがあるので、そこが面白いなと思います。

三好

面白いところと表裏一体で、先人がいませんから、キンク帯が発現していても、キンク強化にはなっていない可能性もあり、「これが果たしてLPSOのキンクと同義としていいのかな…」など、参考にする研究がないんですね。ですから、先行研究がないというのが、大変なところで、楽しいところでもあるということです。

当新学術領域研究のような大きな研究に
関わってみた感想は？

研究室に入ったときに阿部先生から、この分野では間違いなく世界一の人間が集まっている、と言われて、すごいと思いました。またJAEA（日本原子力機構）の板倉先生と共同研究させていただいて沢山恩恵を受けています。

浦川

指導教員の安藤先生以外にも、NIMSの染川先生や豊橋技科大の戸高先生、足立先生から指導が受けられたり、若手研究者武者修行を利用して、熊本大学の河村先生や山崎先生、井上先生に2週間みっちり研究させていただきました。多くの先生方や自分と同じ立場の学生たちとも交流できたことがよかったです。同じ目的を持って研究する人たちがいると、すごく刺激になりますし、こういう研究者を目指したいなというロールモデルも見つかりました。

内山

研究室でもキンクのことをやっている方が他にもいるのですが、その方はセラミックだったりで、ミルフィーユ関連の話をごんごんに沢山聞いたのは今日が初めてで、面白いなと思いました。

石坂

私も同じように、いろんな専門分野のスペシャリストが集まっていて、とても勢いがある分野だと聞いていました。

三好

みなさんの得意なこと、ここは他の人には
負けないぞ!というところを教えてください。

僕は、手法やソフトといった、いろんな新しいものに取り組むことを楽しめるタイプだと思います。今の研究はPythonを使って解析しているのですが、もともとは去年の中頃に半ば遊びで触っていたもので、それが研究に生きたのがちょっと嬉しかったですね。使い方を知らない新しい道具を楽しんで使っていけるところが、自分の良さかなと思います。

浦川

他の人にはバイタリティは負けないなと思っています。実験ではやはりうまくいかない時のほうが多いのですが、それでも嫌と思ったことはないですし、そういうめげないところでしょうか。一度失敗したら、なんで失敗したんだろうと見直して、すぐやろうという気になります。

三好

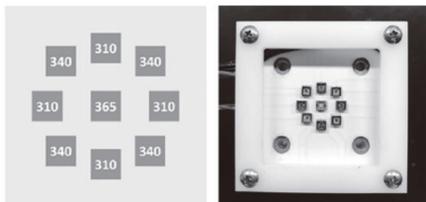


ハイブリッドUVLEDの開発と 高圧水銀ランプとの 硬化特性の比較

Hybrid UV LED Device for Simulating Spectrum of High-Pressure Mercury Lamp: Evaluation in UV Curing Process, Journal of Photopolymer Science and Technology, 31(6), 753-757 (2018).

A04-2 研究協力者
瀧 健太郎
金沢大学教授

本研究では、短波長および長波長のUV LED (310、340、および365 nm) が実装されたハイブリッド紫外線発光ダイオード (UV LED) を開発し、ジウレタンジメタクリレートと2種類の光開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、およびジフェニル (2,4,6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド) の混合物のUV硬化性について高圧水銀ランプと比較した。ハイブリッドUV LEDのUV硬化性能は、空気下でUV硬化フィルムの未硬化層の厚さを比較することで評価した。その結果、UV LEDの組み合わせの中で、365 nmと310 nmのUV LEDを点灯したときの組み合わせが最も薄い未硬化を示し硬化性能が高いことが明らかになった。この結果は、高圧水銀ランプで得られた結果に匹敵したが、わずかに高圧水銀ランプで達成された未硬化層の厚さは、UV LEDの組み合わせのどれよりも小さかった。この理由は、高圧水銀灯の405 nmの輝線がモノマーを光重合するように機能し、UV硬化プロセスに不可欠であることを示している。



ハイブリッドUV LEDの配置(左)と実際のデバイス(右)

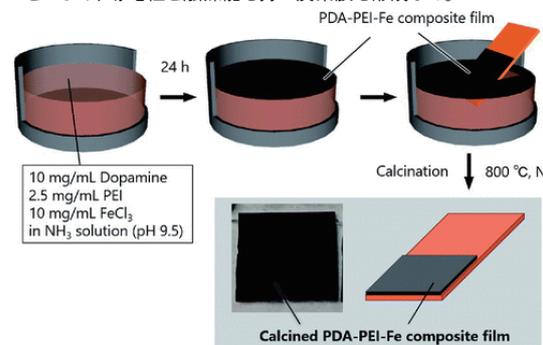


気液界面におけるドーパミンの 自己酸化重合による薄膜の 形成と炭素化

N- and Fe-containing Carbon Films Prepared by Calcination of Polydopamine Composites Self-assembled at Air/Water Interface for Oxygen Reduction Reaction Chemistry Letters, 48, 102-105 (2019)

A04-1 研究分担者
藪 浩
東北大学准教授

ドーパミンは空気中の酸素により自動的に自己酸化重合し、ポリドーパミン (PDA) を与える。気液界面において自己酸化重合を行うことにより、数十〜数百nmの薄膜が形成されること、ドーパミン溶液の液滴を用いてPDAを合成すると、液滴の表面が平坦化する現象が観察された。この結果からPDAは力学的に硬く、座屈による形状変化が液体の表面張力を上回ることを示している。さらに平坦化した表面に層状のリンクル構造が表面に形成されることを見出した。また、本薄膜を窒素雰囲気下で焼成することにより、導電性と触媒能を持つ炭素膜を形成した。



気液界面におけるPD膜の合成と炭素化

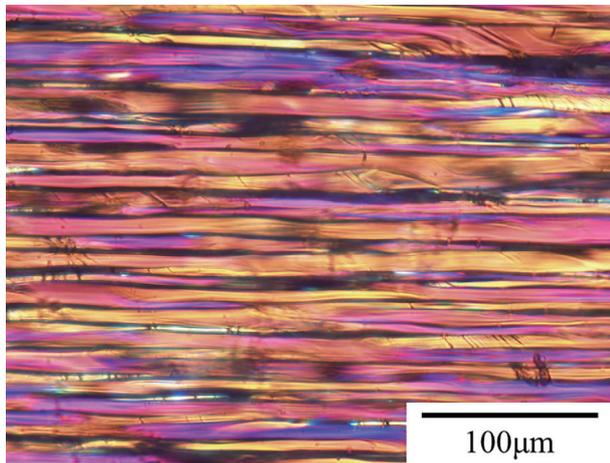


ポリカーボネートの高圧二酸化炭素下での延伸による 層状の空孔構造形成

Evolution of Filament-Shaped Porous Structure in Polycarbonate by Stretching under Carbon Dioxide Polymers, 10(2), 148 (2018), DOI: 10.3390/polym10020148

A04 班長
斎藤 拓
東京農工大学教授

非晶性高分子のポリカーボネートを高圧の二酸化炭素下で延伸すると、延伸方向に対して垂直方向に細長く、規則的に配列した層状の空孔構造が形成されることが見出された。高圧二酸化炭素下での延伸中のin-situ観察の結果などから、空孔は降伏点付近からクレイズ形成に伴い形成され、形成された空孔周辺から新たな空孔が連続的に形成され、形成された空孔は線状に成長することが明らかになった。空孔周辺では応力集中により高配向することで、偏光顕微鏡下で複屈折による干渉色が観察される。高温の大気圧下では楕円状や球状の空孔が形成されるが、高圧二酸化炭素下では延伸倍率を高くしても静水圧効果により空孔は延伸方向に広がらず、空孔の形状は層状のまま変化しないことがわかった。



100μm



ポリカーボネートを室温で5MPaの二酸化炭素下で延伸して得られた層状の空孔構造の偏光顕微鏡写真 (延伸倍率0.18)

Activities / MFS活動報告

2019.09.14-09.15

2019年度 夏季研究会



2019年9月14日(土)～15日(日)、兵庫県立淡路夢舞台国際会議場にて、2019年度(活動2年度)の夏季研究会が開催された。総勢93名(28名の学生含む)の研究者が参加し、27件の口頭発表と49件のポスター発表が行われた。口頭発表においては、計画班の研究者を中心に研究進捗状況が報告された。昨年度末に実施した報告会から、わずか半年足らずの期間であるにもかかわらず、多くの研究者から確実な研究の発展と明

確な研究ビジョンが示され、場の討論も大変白熱した。ポスター発表は、計画班の研究協力者、公募班の研究代表者、大学生・大学院生を中心に行われた。

本研究会は本年4月より領域に加わった公募班の研究者や、各研究室でミルフィーユ材料の研究に勤しむ大学生・大学院生らの研究発表を目にする初の公式の場となったこともあり、シニア・若手の研究者や学生がそれぞれの所属グループ、学問分野、材料種などの垣根を



超えて談論する様子が其処此处で見られた。初日夕刻には、優秀ポスター表彰式と交流会が行われた。また、交流会後も、夜遅くまでポスターを前にして真剣に議論する研究者と学生の姿が見られたことが印象的であった。2日目の最後に、本領域の評価委員の先生方から研究会全体の講評と本領域研究全体に対し期待する事柄についてコメントをいただいた。研究会にご参加いただきました皆様に心から感謝申し上げます。

2019.09.11-09.13

2019年日本金属学会秋期講演大会シンポジウムS3 キンク強化の材料科学II

2019年9月11日(水)～13日(金)、岡山大学にて開催した日本金属学会秋期大会において、「公募シンポジウムS3 キンク強化の材料科学II」が開催され、基調講演6件、応募講演32件の発表があった。各種の実験手法によるキンクそのものの精緻な解析のみならず、キンク形成とキンク強化に関わる数値シミュレーションや理論解析など、新たな研究

成果が多数報告され、研究分野のさらなる拡大の機運が高まっていることを実感することができた。今後は本シンポジウムの経験を活かし、毎年秋の講演大会にて他学協会とのジョイントシンポジウム開催へと発展させることを計画しており、今回ご参加いただきました皆様に心から感謝申し上げますとともに、今後の参加も検討頂きたく存じます。



Topics 2019~2022

【これまでの活動】

2019

- ◆ 9/11-9/13:2019年日本金属学会秋期講演大会シンポジウムS3
「キンク強化の材料科学II」(岡山大学 津島キャンパス)
- ◆ 9/14-9/15:新学術領域研究「ミルフィーユ構造の材料科学」2019年度
夏季研究会(淡路夢舞台国際会議場)
- ◆ 9/19-9/21:「日露セミナー」(サントベテルブルグ)
- ◆ 11/1-11/3:軽金属学会 秋期講演大会 (東京農工大学 小金井キャンパス)
- ◆ 11/2-11/4:M&M 2019 材料力学カンファレンス (九州大学 伊都キャンパス)
- ◆ 11/20-11/22:第27回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2019)
オーガナイズドセッションA-2 「複層/多層材料」(フェニックスプラザ 福井市)
- ◆ 12/10-12/14:MRM2019 Symposium C2. Mille-feuille Structured
Light-weight Materials (Workpia Yokohama, 横浜市)

【今後の活動】

2020

- ◆ 3/6-3/7:2019年度 年次報告会 (東京大学)
- ◆ 3/16-3/19:日本物理学会年次大会 (名古屋大学)
- ◆ 3/17-3/19:日本金属学会講演大会 (東京工業大学)
- ◆ 5/22-5/24:軽金属学会春期大会 (香川大学)
- ◆ 5/31-6/5:THERMEC'2020 (ウィーン)
- ◆ 5月下旬:高分子学会年次大会
- ◆ 6/17-6/19:日本顕微鏡学会学術講演会 (大阪国際交流センター)
- ◆ 9月:科研費公募(第二期)説明会
- ◆ 9/16-9/18:日本金属学会講演大会 (富山大学)
- ◆ 10/11-10/14:LPSO/MFS2020 (東京大学) (2022年にも開催予定)
- ◆ 11/6-11/8:軽金属学会秋期大会 (首都大学東京)

編集後記

今回のメインは高分子の研究者である斎藤先生・櫻井先生と理論の稲邑先生の鼎談でした。非常に盛り上がった様で、当初原稿を頂いた時には10ページを超える分量があり、枠に収まるか不安でしたが、編集委員の皆様のおかげで何とかまとまりました。

内容も異分野の研究者が一堂に会している新学術ならではの議論で、ミルフィーユ・キンク構造に対するさまざまな角度からみる必要があると感じました。実際の編集作業では対応が後手後手になってしまい、編集委員の皆様にご迷惑をおかけしましたが、形になり良かったです。



A04-1 研究分担者
藪 浩
東北大学 准教授

All for one!

— 目的達成のためのProfessional集団 —



編集長 / 情報発信・知財部会長
三浦 誠司 (北海道大学)

編集委員 / 江村 聡 (NIMS)
小川 由希子 (NIMS)
藪 浩 (東北大学)
安藤 大輔 (東北大学)
瀧 健太郎 (金沢大学)
光原 昌寿 (九州大学)
江草 大佑 (東京大学)

プロデューサー / 磯部 志保 (スタジオエル)
クリエイティブ・ディレクター / 森 葉子 (スタジオアール)
デザイナー / 山崎 健悟 (スタジオアール)
取材・記事 / スタジオエル & スタジオアール
写真撮影 / 三橋 優美子 (p1-3)
制作 / スタジオエル & スタジオアール

発行 / 2020年2月
編集発行 / MFS事務局



<http://www.mfs-materials.jp>

MFS事務局: 九州大学大学院総合理工学府内 中島・光原研究室
MFS@mms.kyushu-u.ac.jp 092-583-7619

