

陣内浩司

東北大学多元物質科学研究所
教授

原子分解能観察によるソフト/ハード界面の接着・破壊機構の解明

§ 1. 研究成果の概要

産業的に広く利用されている高分子・無機複合材料はその内部に多くの高分子/無機接着界面（以下、異種界面）を有している。この異種界面は材料の物性や破壊挙動と深く関わっており、異種界面の接着・剥離現象の解明が求められている。異種界面の接着現象の本質的な解明のためには、原子・分子間相互作用に基づく「化学的接着」と、界面の幾何学形状に起因する「物理的接着（アンカー効果）」を分離して解釈することが必要である。しかし、異種界面の原子分解能観察や高分解能でのその場剥離挙動観察がこれまで困難であったことから、このような異種界面研究はほとんど行われていない。

本研究では、最先端電子線計測法を用いた①延伸・せん断変形下における異種界面剥離過程のナノスケールその場観察（陣内 G）、②異種界面における原子構造観察および化学状態の高分解能計測の実現（吉田 G）、さらに、③異種界面接着構造および剥離現象のマルチスケール計算（溝口 G）、の3グループが相互に協力することで、異種界面における接着・剥離現象を「化学的接着」と「物理的接着」に切り分け、接着・剥離の基本原理を解明することを目的としている。

本研究では、異種界面のモデルとして、タイヤの補強に使用される黄銅被覆ワイヤとゴムとの接着界面を対象とすることとし、研究開始年度である 2019 年度は、主に以下の研究に取り組んだ。

1. 透過型電子顕微鏡法 (TEM) および走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) により接着界面の原子配置を明瞭に観察するためには、非常に薄い試料 (約 50 nm 以下) を作製することが不可欠であり、超薄試料作製法の確立が本研究遂行にあたっての最優先事項である。無機固体ではこのような薄い試料の作製は行われてきたが、高分子のような“ソフトな”材料を含む試料における前例は無い。本研究では、陣内 G と吉田 G でそれぞれクライオイオンスライサおよび集束イオンビーム (FIB) を用いて超薄試料作製を検討し、両手法において厚み約 50 nm の異種界面

試料を作製することに成功した。

2. 試作した黄銅/ゴム接着界面試料について、異種界面部分の原子分解能観察を行った。その結果、接着界面において複雑な化合物層 (ZnO 、 ZnS 、 Cu_xS の積層構造) が形成されていること、また Cu_xS がゴム相内部に向かい樹枝状に成長していることが明らかとなった。
3. 延伸 TEM ホルダーへの界面試料設置法の確立および延伸剥離過程の観察に取り組んだ。黄銅/ゴム接着界面試料をクライオマイクロームにより厚さ約 100 nm に切片化し、試料延伸カートリッジへ設置する手法に取り組んだ。
4. Cu_xS の結晶構造に対する有機酸や高分子鎖の吸着挙動について、第一原理計算や反応分子動力学計算を用いて予備計算を実施した。

2019 年度は上述のように黄銅/ゴム接着界面試料について研究を進め、この異種界面の構造や観察法に関する成果を得た。一方、黄銅/ゴム接着界面の形状は複雑であり、本研究遂行の指針である化学的接着と物理的接着の分離という面において、実験結果の解釈などに困難が伴うことが予想される。そこで、2020 年度以降は、黄銅/ゴム界面の研究も継続しつつ、接着界面が比較的平滑なモデル接着界面について原子分解能観察および化学結合状態 (ELNES) 測定を行い、界面計算モデルから導出された ELNES スペクトルと比較することで、化学的接着について明らかにする。

【代表的な原著論文】

1. Takashi Kakubo, Katsunori Shimizu, Akemi Kumagai, Hiroaki Matsumoto, Miki Tsuchiya, Naoya Amino and Hiroshi Jinnai, “Degradation of a Metal-Polymer Interface Observed by Element-Specific Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy”, *Langmuir*, vol. 36, No. 11, pp.2816-2822, 2020
2. Katsumi Hagita and Susumu Fujiwara, “Single-chain folding of a quenched isotactic polypropylene chain through united atom molecular dynamics simulations”, *Polymer*, vol. 183, pp.121861-1-10, 2019
3. Katsumi Hagita and Takahiro Murashima, “Multi-Interval Trajectory Recording for Efficient Analyses of Time Correlations”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 89, No. 2, pp.024002-1-5, 2020

§ 2. 研究実施体制

(1)「陣内」グループ

① 研究代表者:陣内 浩司 (東北大学多元物質科学研究所、教授)

② 研究項目

- ・異種界面の超薄試料作製手法の確立
- ・異種界面の延伸・せん断 in-situ TEM 観察法の確立
- ・異種界面の延伸・せん断 in-situ TEM 観察
- ・超強力異種接着界面の試作

(2)「吉田」グループ

① 主たる共同研究者:吉田 要 (ファインセラミックスセンターナノ構造研究所、上級研究員)

② 研究項目

- ・複合材料の超薄切片作製技術の構築とその評価
- ・高分子材料の電子線照射損傷解析と観察条件最適化
- ・異種界面および金属石けん分子の原子分解能観察・状態解析、および、試作した超強力異種接着界面の原子分解能観察・状態解析

(3)「溝口」グループ

① 主たる共同研究者:溝口 照康 (東京大学生産技術研究所、教授)

② 研究項目

- ・DFT・DFT に基づく ELNES 予測や ReaxFF による高分子と Co 原子の Cu/S 系への吸着物性の解明
- ・粗視化 MD 計算によるマクロ物性の評価
- ・ReaxFF や ELNES 計算による金属石けんの有機分子構造の最適化探索