

構造色変化材料を利用した塑性変形材料の歪み分布可視化技術

物質・材料研究機構 光材料センター

主幹研究員 不動寺 浩

(平成 17 年度研究開発助成 AF-2005017)

キーワード：コロイド結晶、人工オパール膜、ブラッグ回折

1. 研究の目的と背景

塑性材料の歪測定に、歪ゲージを用いた方法、光学的手法を用いた方法、および、圧電材料を用いた方法が知られている。実用化技術として金属線の電気抵抗変化を利用した歪みゲージが利用されている。昨今、よりミリメートル以下の微細な塑性変形のモニタリングのニーズが高まっており微細な歪み分布をどのようにして観察・測定するかその新技術を確認することが重要となっている。

また、歪みゲージのような歪みの点情報ではなく面情報である歪み分布を可視化する簡便な技術開発も重要である。このような歪み分布可視化として光学的手法である光弾性法、光塑性法、光干渉法、コースティックス法、スペックル干渉法、ホログラフィ干渉法、モアレ法、格子法の研究が古くより行われてきた。しかし、格子法やモアレ法を用いた技術では、予め対象とする物体表面にマーカーとなる格子または縞パターン(モデルグリッド)を形成する必要がある。このような微細なマーカーを物体表面に形成するための技術は(例えば、リソグラフィ法)、一般に高コストであり、煩雑なプロセスを要し、大面積の形成は困難である。また、歪分布を可視化するために、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、または、レーザ装置等の高価な観察・測定装置を必要とした。塑性変形の歪みを簡便に、より理想的には目視によって視認できることができれば塑性変形を簡便により低コストで非専門家でも検査できる。このような研究背景の中で著者は塑性材料の変形あるいは歪みを目視によって視認できる新規な可視化技術の開発、“スマート光学コーティング”を本助成の研究テーマとして提案した。

この新技術はフォトニックラバーシートの

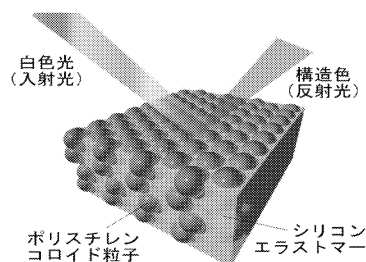


図1 フォトニックラバーシートから構造色が発色する様子を示した模式図

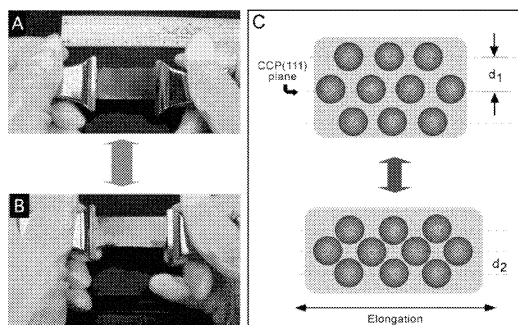


図2 引張り変形による構造色の可逆変化, A:初期,B:負荷,C:メカニズム概念

新材料研究より展開された。この新材料は図1に示すように可視光をブラッグ反射することで構造色が発色し。さらに図2に示すように配列周期が d_1 から d_2 へ圧縮することで構造色が赤色から緑色へと変色する。弾性変形の歪みによって構造色が可逆変色するゴムシートとして学術的・工学的な観点でその応用が期待されている。

構造色変化を目視で識認できることから金属やプラスチックなど塑性変形材料の歪み分布を簡便に検査することが期待できる。また、分光装置を用いることにより、その変形量を定量化も可能である。そこで、本研究ではス

マート光学コーティングの基本原理の実証を目的とした。具体的には対象基材の表面にフォトニックラバー薄膜を形成する。基材の塑性変形にこの薄膜は追従し、変形量に応じた構造色が変化する。基材の変形や歪みが場所によって異なる場合、歪みの分布が生じる。

このコート薄膜材料の開発と評価を主目的とする。本申請テーマや要素技術が実現できれば、低コストで変形や歪みを可視化することで、塑性変形材料の劣化や外部からの破壊衝撃によるダメージを簡便に分かるようになる。今後、構造材料などの安全性を確保するために重要なヘルスマモニタリングの技術開発へ貢献していくことを期待した。

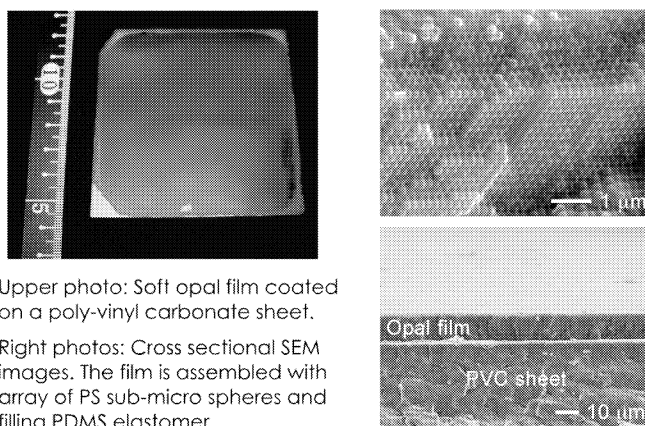
具体的に次の3テーマを設定した。

1. 歪み分布の可視化と解析に必要な基本装置の開発：所有している設備を改造することで本申請課題の達成に必要な装置を開発する。既存の装置の一部を改造し、試料の引張り試験を行うための固定用治具を作製する。
2. 歪み量とブラッグ回折波長のシフト量の相関：分光装置を用いることでその塑性変形量と構造色の変化を定量的に評価する。既存設備の光学顕微鏡及び反射型分光スペクトルメータを活用し、構造色の変化を定量的に測定する。
3. 大面積コーティングに必要な要素技術メーターサイズの面積をコーティングできるような新技術の開発を行う。現在はバッチ式で最大100cm²程度の面積しかコーティングすることができない。連続式でより大面積の基板にコロイド結晶薄膜を形成するために必要な要素技術の開発を行う。

2. 実験方法

2.1 試料作製

粒子径の揃った(CV < 8%)ポリスチレン粒子(PS, PolySciences, φ202 nm)をポリ塩化ビニルシート(PVC, 積水化成工業 A370 及び住友ベークライト VSS-HT-200S)上へ自己集積によりコーティングした。このコロイド結晶薄膜のコーティングにはオイル被覆法を用いた。配列PS粒子を固定することと周期間隔を可変にするため隙間をシリコンオリゴマー(PDMS, Dow Corning, Sylgard 184)を充填させ架橋反応によりPS粒子はPVC基板表面に固



Upper photo: Soft opal film coated on a poly-vinyl carbonate sheet.

Right photos: Cross sectional SEM images. The film is assembled with array of PS sub-micro spheres and filling PDMS elastomer.

図3 PVCシート基板上にコーティングしたソフトオパール薄膜, 左:CCDカメラ, 右:走査電子顕微鏡像

定化した。

作製した薄膜の微細構造は走査電子顕微鏡(SEM, 日本電子, JEOL-6500)で観察した(図3)。薄膜は赤色の構造色を示している。SEM写真より基板上的PS粒子は立方最密充填(Cubic-Close Packing, CCP)した規則配列構造でCCP(111)面に配向したコロイド結晶であった。このPS粒子とPDMSエラストマーから構成される柔軟なサブマイクロ周期構造薄膜をソフトオパール薄膜と呼ぶ。PVCシートをガラス転移温度(90℃)以上に過熱したオ

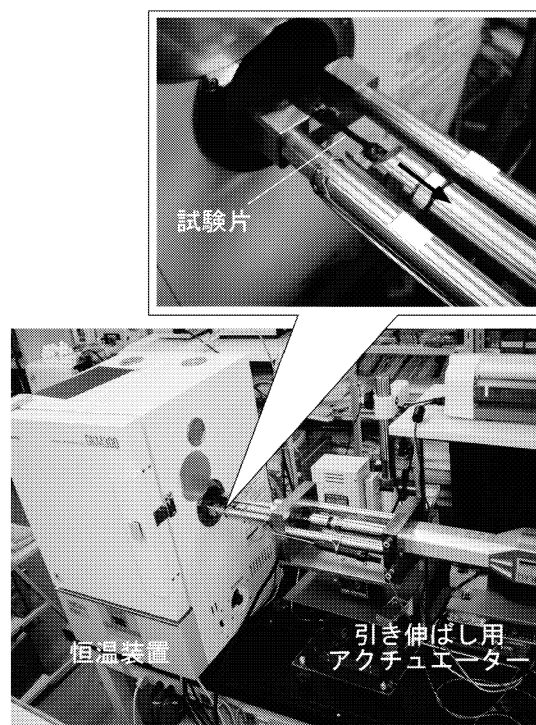


図4 装置外観と試験片固定治具

ープン（図 4）内で 1 軸方向に引き伸ばし、その状態で室温まで冷却することで PVC シートの塑性変形を行った。なお、試験片には微細加工レーザーを用いてあらかじめ格子状のマーカを刻印しておき、塑性変形前後の歪み量を測定した。

2.2 観察・分光測定

ソフトオパール薄膜の光学特性はファイバー式反射型（Ocean Optics, USB2000）分光装置を用いて測定した。マクロ塑性変形に関してはファイバプローブをそのまま使用し、マイクロ塑性変形に関しては図 5 に示した光学顕微分光装置を使用した。この分光装置には XY マイクロステージが取り付けられており、試験片上の測定領域を任意に移動させることができる。試験片にノッチを形成し塑性変形することで、局所的な応力集中が生じる。局所的な塑性変形分布を構造色として CCD カメラで観察すると共に定量評価を行うため場所ごとの分光データを解析し、ブラッグ回折ピークの波長を求めた。さらに、その波長の 2 次元マッピングを行うことでより正確な歪み分布の可視化が可能である。

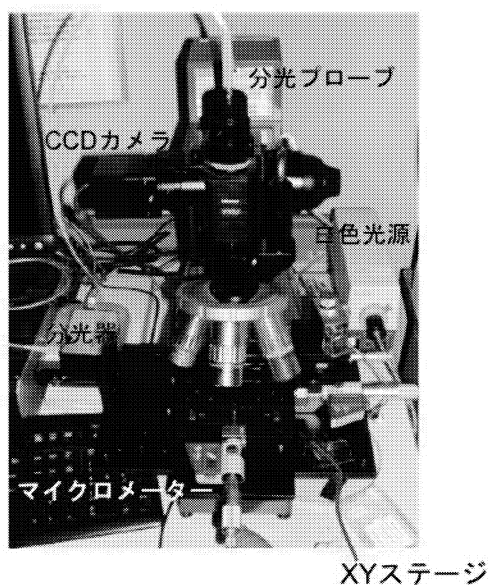


図 5 顕微分光観察システム

3. 研究成果

3.1 マクロ塑性変形

センチメートルスケールのマクロ領域における塑性変形による構造色変化を図 6 に示す。

図中左上の CCD カメラ像に示すよう。長方形の試験片が塑性変形によって引き伸ばされた。写真の Initial 部分は治具を固定した部分で未変形の領域である。この領域は構造色に変化はなく初期状態の赤色を呈していた。一方、変形領域は黄色～緑色へと変色している。これは基板である PVC シートの塑性変形の歪みに対応しており、歪みを構造色の変化として視認することができる。

さらに、その歪み変化を定量的な評価のため右上の写真に示した試験片の反射分光スペクトルを場所ごとに測定した（中段スペクトル）。測定場所と反射ピークのピーク波長を下段のグラフに示す。これより試験片の歪み量を可視化するだけでなく定量的に評価することが可能となった。

3.2 歪み量とブラッグ回折ピークのシフト量

図 6 の結果より歪み量とブラッグ回折のピーク波長には相関があることが分かった。そこで、両者の関係を調べるため図 7 に示す実験を行った。なお、ダンベル型の試験片の塑性変形は図 4 のアクチュエーターによって恒温槽内で一定量を引き伸ばした。図 7A は試験片の引き伸ばし前後の比較写真を示す。変形部分の構造色が変化していることが分かる。この試験片表面には歪み量を計測するため、予めレーザーマーカ装置で 200 μm 間隔の格子状にスポットが形成した。

歪み量の観察・計測並びに顕微分光スペクトルの測定には図 5 の装置を使用した。塑性変形によりその間隔を測定することで歪み量が求められる。図 7B の写真は塑性変形前後の顕微鏡像である。反射分光スペクトルはスポット状の正方格子位置の 4 つのマーカの中心部分において測定を行った。

写真 B より顕微鏡写真が赤色から橙色へ変色していること、格子間隔が塑性変形により水平方向（引き伸ばし方向）には拡大しているのに対し、垂直方向には圧縮していることが分かった。その理由として図 7C のモデルに示すようにソフトオパール薄膜には引き伸ばし方向には引っ張り応力が加わるのに対し、薄膜の垂直方向並びに同じ面内の直角方向には圧縮応力が加わることが原因である。

図 7D は引き伸ばし方向の歪み量とピークシフト量の関係で、図 7E は圧縮方向における歪み量とピークシフト量の関係を示す。今後、材料力学などの観点でこれらのデータを詳細に検討する必要がある。

3.3 局所歪みの可視化

歪み分布を構造色の違いとして視認できることを示した。また、反射分光スペクトルを解析することで歪み量の測定も可能であることが分かった。この原理を利用することでマイクロレベルの局所的な歪みを検出することが可能である。

図8は試験片にノッチを形成し引張り応力による塑性変形を行った。ノッチ部で応力は集中するためノッチ先端部での歪みが最も大きくなる。左側2枚の光学顕微鏡写真は塑性変形前後を比較したものである。上段の変形前と下段の変形後でノッチ先端部における構造色変化が顕著であることが分かる。さらに、この写真領域の反射分光スペクトルをマイクロステージの位置を移動させながら個々のポイントで測定した。波長ピークのマッピングを行い疑似カラーで表示したのが図8の右側である。CCDカメラを介した光学顕微鏡像と異なりブラッグ回折波長ピークの分布を見ており、より歪み分布を反映しているものと思われる。さらなる考察が必要であり、今後の課題である。

4. まとめ

コロイド結晶薄膜のブラッグ回折現象を利用した塑性変形の可視化について検証した。

全く新しい原理による目視によって歪みを認識できる歪みの検査法として期待できる。

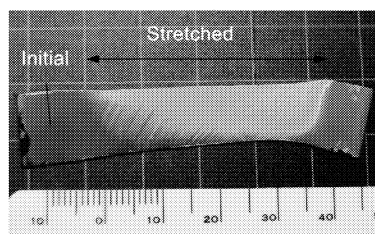
今後、本技術が金属加工機械技術分野において何らかの貢献ができれば幸いである。

謝辞

共同研究者の澤田勉 GL 及び研究補助員の俵山直美さん、元研究補助員の今須淳子さんに感謝の意を表します。なお本研究は天田金属加工機械技術振興財団の平成17年度研究助成金によって実施しました。

参考文献

1. 不動寺浩, “人工オパール”の構造色とその応



Real color image of strain distribution for plastic deformation: PVC sheets with opal film coated were stretched over glass transition temperature and cooled down. The structural color changed from red to variety color; orange, yellow and green as shown. This change structural color corresponds to the peak shift of Bragg's diffraction.

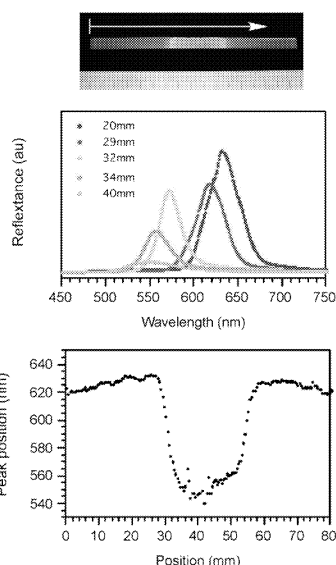


図6 マクロ塑性変形と構造色変化及び分光スペクトル解析

- 用”, セラミックス, **41**, 5, 362-366 (2006).
2. 不動寺浩, “コロイド粒子の規則配列構造に起因する光学特性とその応用”, 粉体工学会誌, **43**, 4, 287-294 (2006)
3. 不動寺浩, 澤田勉, “引張応力により構造色に変化する周期構造を有する弾性体材料とその製造方法”, 特願 2004-204109
4. H. Fudouzi and T. Sawada, “Photonic Rubber Sheets with Tunable Color by Elastic Deformation”, *Langmuir* **22**, 1365-1368 (2006).
5. H. Fudouzi, “Fabricating high quality opal film with uniform structure over large area”, *J. Colloid Interface Science* **275**, 277-283 (2004).
6. H. Fudouzi and T. Sawada, “Tuning stop band of soft opal film by deformation for strain sensing application”, *Proc. SPIE* **6369**, D1-12 (2006).

研究成果の公表及び予定

本成果は2007年5月イタリアで開催された Gordon Research Conferences, *Supramolecules & Assemblies, Chemistry of Functional Materials Through Bottom-Up Self-Assembly* にて “Colloidal photonic crystal films for strain distribution of plastic deformation as change of structural color” という題目でポスター発表を行いました。また、2007年9月に名古屋で開催された高分子討論会においても “構造色変化による塑性変形の歪み分布のためのコロイドフォトニック結晶薄膜-スマートコーティングとしてのソフトオパール薄膜-” という題

目で口頭発表を行った。現在、本報告の成果をまとめた原著論文の執筆を行っている。コロイド結晶薄膜の歪み可視化技術として

Material Science 系のジャーナルに投稿予定である。

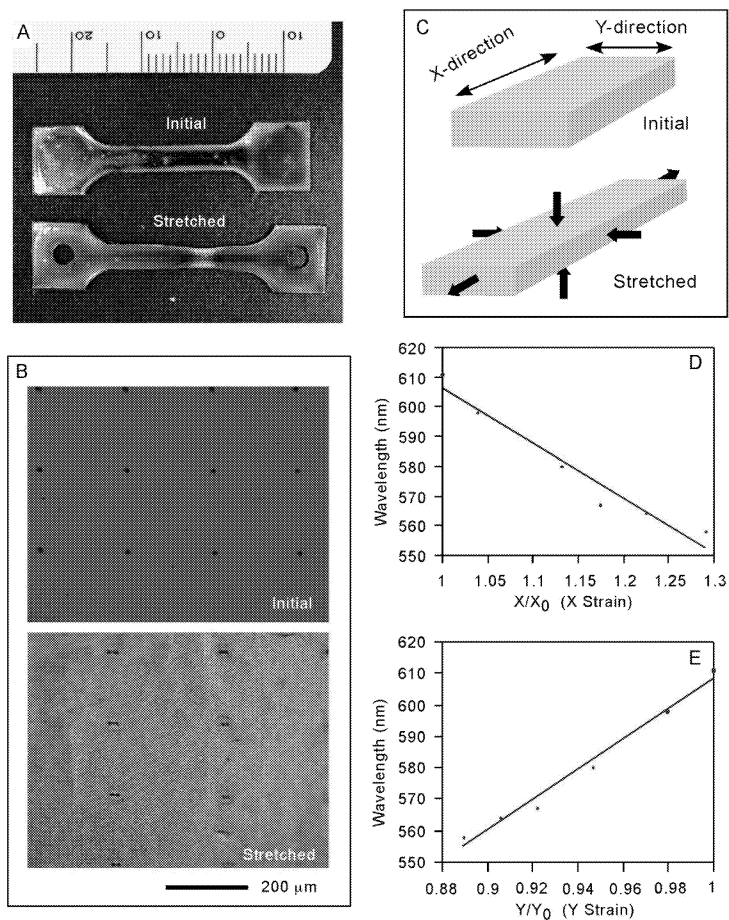


図7 塑性変化による歪み量とピークシフト量の関係

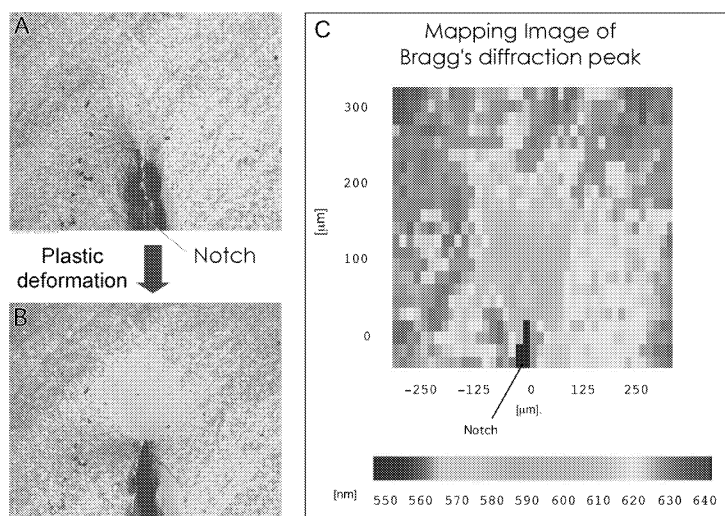


図8 CCDイメージと顕微分光計測による塑性歪み分布