

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系  
先端エネルギー工学専攻

平成 22 年度

修士論文

カーボンナノチューブ含有複合材料の変形・界面強度測定  
およびそのモデル化

2010 年 7 月提出  
指導教員 武田 展雄 教授

47-086121 津田 皓正

## 目次

第1章 序論	1
1.1 航空宇宙分野における複合材料	1
1.2 ナノテクノロジーとは	1
1.3 カーボンナノチューブ(CNT) を含有する複合材料	2
1.3.1 CNT の合成方法	3
1.3.1.1 アーク放電法	4
1.3.1.2 レーザー蒸発法	4
1.3.1.3 化学気相成長(Cheical Vapor Deposition: CVD)法	5
1.3.2 CNT の幾何学的構造	6
1.3.2.1 SWNT の幾何学的構造	6
1.3.2.2 MWNT の構造	8
1.3.3 CNT の物理特性	9
1.3.3.1 力学特性	9
1.3.3.2 電気伝導特性	11
1.3.3.3 熱特性	12
1.4 CNT 含有複合材料に関する既存の研究と問題点	13
1.4.1 CNT 含有複合材料の研究	13
1.4.2 CNT 含有複合材料の問題点	15
1.5 CNT 含有複合材料の界面強度に関する研究とその問題点	17
1.5.1 界面強度に関する既存研究	18
1.5.2 Nano-pull out システムの構築	19
1.6 本研究の目的	21
第2章 デジタル画像相関法を用いた TEM・SEM 内複合材引張試験結果の定量化	23
2.1 背景	23
2.2 デジタル画像相関法	24
2.3 画像計測システムの開発	24
2.3.1 計測システムの構成	25
2.3.2 同一点探索法	25
2.4 TEM 内および SEM 内 CNT 含有複合材の引張試験過程へのデジタル画像相関法の適用	26
2.4.1 実験に用いた試験片	26
2.4.2 実験装置	28

2.4.3 解析に用いた画像	29
2.4.4 計測誤差に関する考察	32
2.5 結果および考察	32
2.6 まとめ	33
第3章 Nano-pull out 試験による CNT と樹脂間の界面強度測定	35
3.1 CNT と樹脂の界面強度測定手法について	35
3.2 Nano-pull out システム概要	35
3.3 Nano-pull out 試験による界面強度の算出	37
3.4 Nano-pull out 試験	38
3.4.1 FIB により埋め込み長を正確にした試験片の Nano-pull out 試験	38
3.4.2 ホットプレス処理により界面形状を回復させ, FIB 切削を行った試験片の Nano-pull out 試験	39
3.4.3 温度依存性に注目した Nano-pull out 試験	39
3.5 実験結果	40
3.5.1 FIB により埋め込み長を正確にした試験片の試験結果	41
3.5.1.1 FIB によって切削された試験片の TEM 観察結果	41
3.5.1.2 FIB 切削を行った試験片の Nano-pull out 試験結果	43
3.5.2 ホットプレスによって界面形状を回復させた試験片の Nano-pull out 試験結果	44
3.5.3 高温状態の試験片を用いた Nano-pull out 試験結果	45
3.6 Nano-pull out 試験結果の比較と考察	46
3.7 まとめ	47
第4章 分子動力学法(MD 法) による CNT/PEEK 複合材の界面強度計算および温度による界面強度比較	48
4.1 分子動力学(MD)とは	48
4.2 計算条件	48
4.2.1 CNT および PEEK の分子モデル作成および配置	48
4.2.2 計算において用いたポテンシャル	50
4.2.2.1 CNT(Brenner-Tersoff) のポテンシャル	50
4.2.2.2 PEEK (TRIPOS 5.2 Force-Field) のポテンシャル	54
4.2.2.3 分子間相互作用ポテンシャル	54
4.3 分子動力学法を用いた界面強度の算出法	54
4.4 計算結果	56
4.4.1 CNT 引き抜きのシミュレーション結果	56

4.4.2 シミュレーションによる界面強度の算出	57
4.4.2.1 系全体のポテンシャルエネルギーの変化	57
4.4.2.2 298K における界面強度	58
4.4.2.3 温度を変化させた場合の界面強度の変化	59
4.5 計算誤差に関する考察	61
4.6 まとめ	62
第5章 有限要素法による変形・界面剥離の再現と複合材のマクロ特性への影響	63
5.1 有限要素法による CNT 含有複合材の再現	63
5.2 有限要素法による系のモデリングと計算条件	64
5.2.1 解析モデル	64
5.2.2 結合力 (cohesive)要素	64
5.2.2.1 界面領域における樹脂から CNT への荷重伝達の仮定	65
5.2.2.2 結合力 (cohesive)要素の基礎理論	66
5.2.2.2.1 損傷発生基準	66
5.2.2.2.2 損傷の発展	67
5.3 計算条件	67
5.3.1 CNT および PEEK の物性値	67
5.3.2 interface 領域の弾性マトリックスと公称応力の設定	70
5.3.3 変位境界条件	70
5.4 計算結果と考察	70
5.4.1 せん断力分布の取得結果	70
5.4.1.1 298 K におけるひずみを変化させた場合のせん断力分布取得結果	71
5.4.1.2 温度を変化させた場合のせん断力分布取得結果	71
5.4.2 変形分布取得結果	73
5.4.2.1 298 K におけるひずみを変化させた場合の変形分布取得結果	73
5.4.2.2 温度を変化させた場合の変形分布の取得結果	75
5.4.3 剥離進展の観察結果	77
5.4.3.1 298 K における剥離進展の観察結果	77
5.4.3.2 温度を変化させた場合の剥離進展の観察結果	78
5.5 考察	80
5.6 まとめ	83
第6章 界面接着特性と複合材のマクロ特性への影響	84
6.1 計算条件	84

6.2 計算結果	84
6.2.1 せん断力分布取得結果	84
6.2.2 変位分布取得結果	86
6.2.3 剥離進展観察結果	87
6.2.4 力学特性計算結果	90
6.2.4.1 弾性率計算結果	90
6.2.4.2 セカント弾性係数計算結果	90
6.3 考察	91
6.4 まとめ	92
第7章 結論	93
付録A SEMの原理	96
付録B TEMの原理	98
B.1 電子の波長と分解能の関係	98
B.2 結晶構造像	99
B.2.1 位相物体と振幅物体	99
B.2.2 弱位相物体の像のコントラスト	100
B.2.3 弱位相物体近似	100
B.2.4 位相コントラスト伝達関数	101
B.2.5 Scherzer 条件	101
B.2.6 球面収差による解像限界	102
付録C 分子動力学法(MD)	104
C.1 分子動力学法とは	104
C.2 周期境界条件	105
C.3 数値積分法	106
C.3.1 Verlet法	106
C.3.2 Gear 法	107
C.4 構造緩和	109
C.5 時間刻み	109
C.6 アンサンブル	110
参考文献	112

本論文に関する学会発表.....	115
謝辞.....	116

## 第1章 序論

### 1.1 航空宇宙分野における複合材料

近年の航空機・宇宙機による輸送システムの質・量の発展はめざましいものがある。また、航空、宇宙の航行における大小の事故やトラブルを教訓に、安全性の向上も図られてきている。最近ではさらに従来の概念を超えた新しい航空宇宙輸送機の開発へ向けての検討も盛んに行われている。これらの一見華やかな現代の航空宇宙技術を支え、またより高度なシステムを可能にするためには、材料の技術およびその進歩が不可欠である。

航空宇宙分野の航空機・宇宙機の構造材料に求められることは、軽量かつ高強度(壊れにくい)、高剛性(変形しにくい)ことである。しかしこれらの条件を全て満たす単一の材料はほとんど存在しない。そのため、二種類あるいはそれ以上の材料を組み合わせ、お互いの欠点を補いかつ互いの長所を生かした複合材料の開発に関する研究が進められてきた[1]。その代表として、炭素繊維とプラスチックを複合した炭素繊維強化複合材料(Carbon Fiber Reinforced Plastic: CFRP)が挙げられる。CFRPは炭素繊維が荷重を受け持つため、単独のプラスチックよりはるかに強度、剛性が上昇する。Airbus社のA380やBoeing社のB787といった最新型の航空機において、比重量の20～50%程度まで構造材料として複合材料が適用される予定である。

しかしCFRPのような長繊維強化複合材料は、複雑な幾何形状を持つ構造体への適用には成形性が乏しいため、その利用は極めて限られる。そこで、複雑な形状を持つ構造体に対しては、成形性に優れる短繊維強化プラスチックを用いることが検討されている[2]。その繊維の候補として、カーボンナノファイバーやナノクレイ、二酸化チタンなどの、ナノレベルの繊維・粒子を樹脂に分散させた、ナノ複合材料の研究が行われている[3,4]。

### 1.2 ナノテクノロジーとは

ナノテクノロジーとは、ナノメートル( $10^{-9}$  m)サイズに削るトップダウン型技術と、原子・分子をくみ上げるボトムアップ型技術両方の観点から、極微の世界を観察、操作する技術である。ナノメートルサイズの材料に新規の機能を発現させる科学技術として発展してきた[5]。

一般的に物質は原子レベルの欠陥を多数有するため、欠陥周縁部に応力集中が起こり、そのため強度や剛性が低下する[6]。これに対しボトムアップ型の技

術によって物質を原子・分子サイズからくみ上げることが出来るため、欠陥の無い、あるいは少ない物質を作り出すことが可能であると考えられる。従って従来の物質よりも負荷の伝達がスムーズに行われるため、物質の剛性、強度が上がると思われる。このためボトムアップ型の技術により、従来の複合材より強い複合材料を作ることが出来る可能性があると考えられている。

このようなナノ物質として近年注目を浴びているのがカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT) である。CNT (密度:  $1.3 \text{ g/cm}^3$ ) はアルミニウム (密度:  $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) などの従来航空機の構造材料に用いられてきた金属に比べ密度が小さく、かつ弾性率や熱伝導特性に優れる。この性質を生かし、CNT を配合した複合材料の研究が進められている[4]。

### 1.3 カーボンナノチューブ(CNT) を含有する複合材料

CNTは、炭素原子からなるグラフェンシートを巻いたチューブ状の物質である。炭素の同素体としてはグラファイトとダイヤモンドが古くから知られている。グラファイトは炭素原子の $sp^2$ 結合により二次元的な構造をしており、ダイヤモンドは $sp^3$ 結合による三次元的な構造をしている。以前は炭素の同素体はこの2種類だけと考えられてきたが、1985年、Kroto, Curl, Smalley. ら[7]の研究グループにより、フラーレン $C_{60}$ が第三の同素体として発見された。Fig. 1.1 は $C_{60}$ の模式図である。 $C_{60}$ は、炭素の12個の五員環構造と20個の六員環構造から構成される、サッカーボールのような構造をしている。 $C_{60}$ の他にも $C_{70}$ や $C_{84}$ といった炭素原子からなる内部に空洞をもった分子をフラーレンと呼んでいる。Fig. 1.2 は $C_{70}$ の模式図である。更にはフラーレンの内部に金属原子が閉じ込められた金属原子内包型フラーレンも発見され、フラーレンに関する研究が盛んに行われるようになった [8]。

1990年にはKrätschmer., Huffman. ら[9]がアーク放電法を用いて、フラーレンの大量合成に成功した。グラファイト棒を電極として用いたアーク放電によって、フラーレンを大量に含んだ煤が形成される。

それに対して1991年、飯島澄男教授はアーク放電法でフラーレンを生成した際の陰極のスラグ状堆積物を電子顕微鏡で観察した結果、筒状の物質を発見した[10]。この筒状の物質をカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes: CNT) と呼ぶ。このとき飯島らによって発見されたCNTはグラフェンシートを丸めて筒状にしたような構造が何層にも入れ子状になっている、多層CNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes: MWNT) である。Fig. 1.3 はMWNTの模式図である。

1993年には、カーボンナノチューブの中でも、筒状の構造が一層だけの単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes: SWNT) が発見された



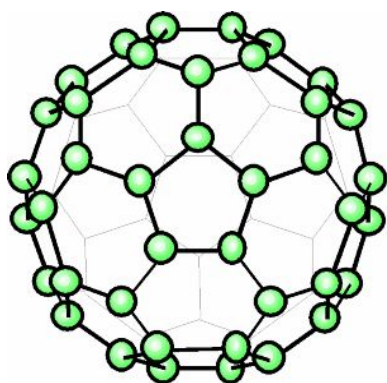
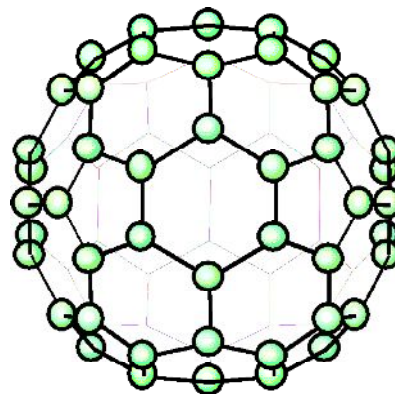
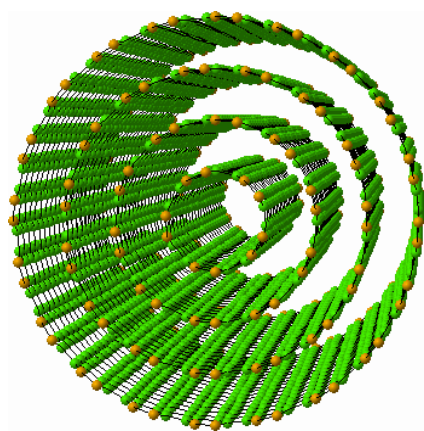
Fig. 1.1 Illustration of  $C_{60}$ .Fig. 1.2 Illustration of  $C_{70}$ .

Fig. 1.3 Illustration of MWNT.

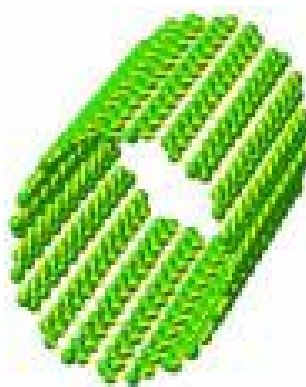


Fig. 1.4 Illustration of SWNT.

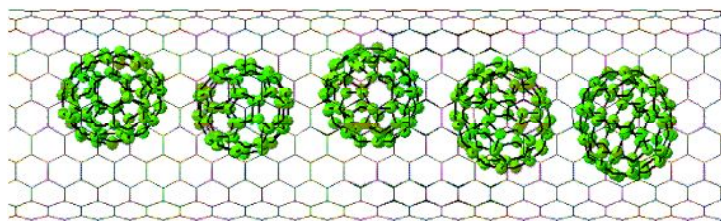


Fig. 1.5 Illustration of CNT involves metal particles.

[11]. Fig.1.4 はその模式図である．また最近では，CNTの内部にフラーレンを内包したピーポッドなど新たな材料が次々と発見されている．Fig.1.5 はピーポッドの模式図である．このように，CNTに関する研究が盛んに行われている状態である．

### 1.3.1 CNTの合成方法

CNTの合成法として，炭素電極間のアーク放電法，炭素棒のレーザー蒸発および触媒化学気相成長(CVD)法という方法があり，その合成において生成の土台

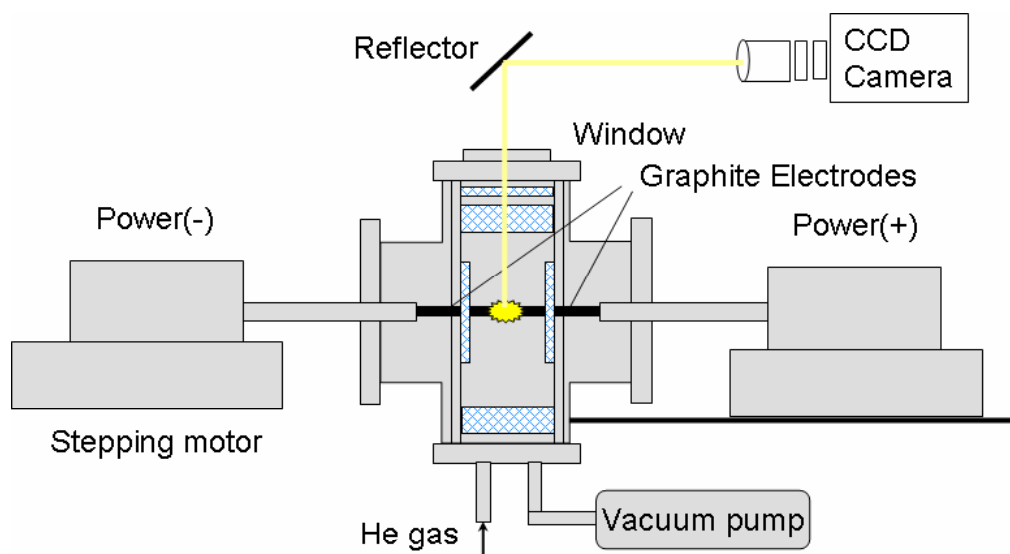


Fig. 1.6 Illustration of the principle of arc-discharge method.

となる金属触媒を変えることによって、得られるCNTが異なる。以下に、これら三種類の合成方法について述べる。

#### 1.3.1.1 アーク放電法

アーク放電とはグラファイト電極を用いて、その電極の間でアーク放電を起こす方法である。Fig. 1.6 はアーク放電法の概略図である。電極間でのアーク放電によってグラファイトが蒸発し、金属原子が成長端を駆け回り、気相で凝縮した煤を形成し、それ以外は陰極で凝縮し堆積物となる。SWNTを形成するためには電極にNi-Yなどの金属を触媒として数wt %加える必要があり、触媒金属の種類によって、SWNTの生成条件や生成場所が異なる [8]。

#### 1.3.1.2 レーザー蒸発法

レーザー蒸発法はアーク放電法と同様にグラファイトを蒸発させCNTを合成する方法である。Fig. 1.7はこの方法の装置の概略図である。この方法では数wt %の触媒金属を加えたグラファイト棒を1200 °Cに加熱して500 Torr (約670 hPa)のArガスを流しながらパルスレーザーを使い、グラファイトと触媒金属を蒸発させることで高い収率でCNT を生成することができる。この方法を用いてSmalleyら[12] は初めてSWNTの大量合成に成功した。

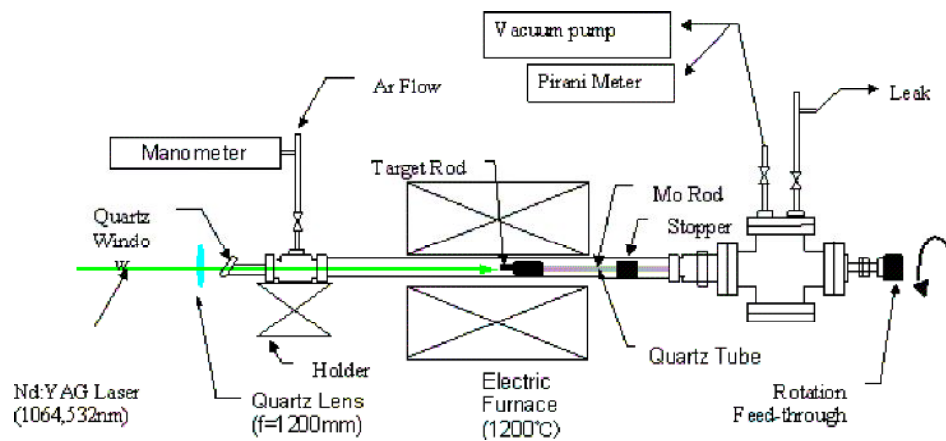


Fig. 1.7 Illustration of the principle of laser ablation method.

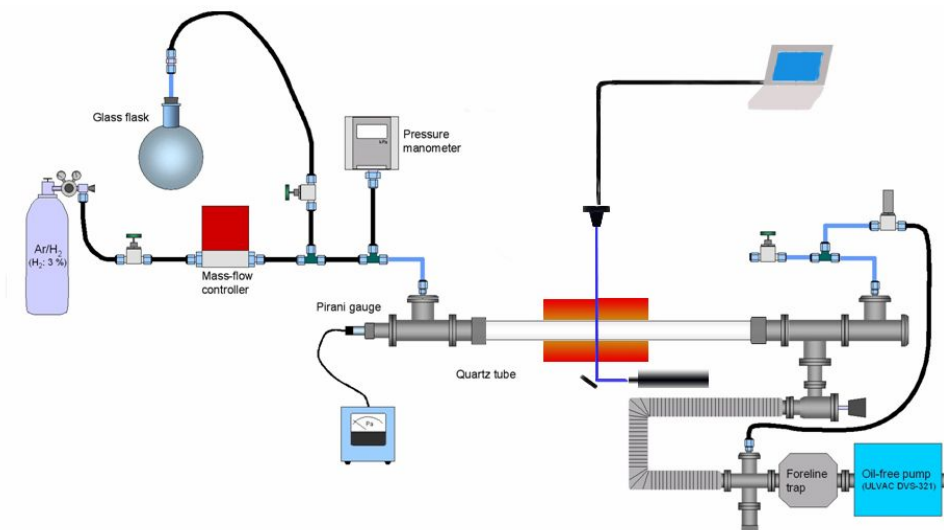


Fig. 1.8 Illustration of the principle of CVD method.

### 1.3.1.3 化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法

CVD法は800~1200 °Cの反応炉中で触媒金属と炭素源となる物質を反応させてCNTを生成する方法である。Fig. 1.8は触媒CVD法の装置の概略図である。この方法は、アーク放電法やレーザー蒸発法に比べて装置が単純で、大量かつ安価にSWNTを合成できる可能性があるため、SWNTの工業的合成方法として期待されている。CVD法での研究としてはメタン、アセチレンなどの炭化水素を炭素源としたCVD法のほか、Smalley. ら[13]により、一酸化炭素を用いたSWNTの大量合成や、Maruyama. ら[14]により、アルコールを用いた比較的低温での極めて純度の高いMWNTの生成が報告されてきた。更に、Hata. ら[15]により、炭素源としてエチレンを用いてCVDチャンバ中の水の量を調整することで2.5 mm程度の長さのMWNTの生成も報告されている。

### 1.3.2 CNT の幾何学的構造

CNTにはいくつかの種類があることはこれまでに述べてきた。それらの種類はどのような構造をとり、何によって決定されるかについて本節で述べる。炭素原子で構成されるグラフェンシート一層を巻いて出来た単層カーボンナノチューブ(SWNT)、二層を巻いて出来た二層カーボンナノチューブ(Double Walled Carbon Nanotube: DWNT)、さらにそれを何層も巻いて出来た多層カーボンナノチューブ(MWNT)がある。

#### 1.3.2.1 SWNT の幾何学的構造

SWNTは、グラフェンシート一層を巻いたチューブ状の分子にした構造をしており、その直径は約1 nmから5 nmまでのものが生成可能である。それに対し、長さは数 $\mu\text{m}$ から長いもので数mmに達する非常にアスペクト比の高い分子構造である[8]。

SWNTの構造はグラフェンシートの巻き方によって幾何異性体が数多く存在し、それを一意に決定するのがカイラルベクトルである。Fig. 1.9 はカイラルベクトルの例である。カイラルベクトルによって、SWNTの直径、カイラル角(グラフェンシートの螺旋の角度)、螺旋方向のパラメーターが決定されるが、物理的性質の多くは直径とカイラル角によって決定するため、通常この二つが重要となり、一般的に螺旋方向は無視される。

カイラルベクトルの定義は、グラフェンシートを巻いたときに重なるシート上の二点を結ぶベクトルである。カイラルベクトルは二次元六角格子の基本並進ベクトル $a_1$ と $a_2$ を用いて、

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表す。 $n$ と $m$ は整数である。このときチューブ直径 $d_t$ 、カイラル角 $\theta$ は $n$ と $m$ を用いて、

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right) \quad (1.3)$$

と表せる。 $a_{c-c}$ は炭素原子間の最安定距離(0.142 nm)である。 $m = 0$  ( $\theta = 0$ )または $n = m$  ( $\theta = \pi/6$ )の時には螺旋構造は現れず、それぞれジグザグ(zigzag)型、アームチェア(armchair)型と呼ぶ。その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ のものをカイラル(chiral)型と呼ぶ。Fig. 1.10 はそれぞれの型のチューブの模式図である。また、 $T$  は

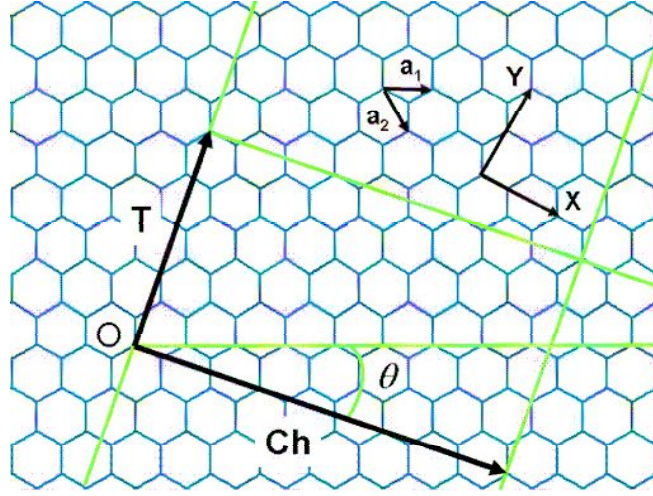


Fig. 1.9 Labeling convention for SWNT.

カイラル指数 $(n, m)$  を用いて以下のように表される.

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R} \quad (1.4)$$

ここでベクトル $T$ の長さは、カイラルベクトルの長さであり、これはチューブの内周長さに等しい. この長さを $l$ とすると、 $T$ は以下のように表される.

$$T = \frac{\sqrt{3}l}{d_R} \quad (1.5)$$

$$l = |C| = \sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.6)$$

また、 $d_R$  は、 $n$ と $m$ の最大公約数 $d$ を用いて、次式のように定義できる.

$$d_R = \begin{cases} d : n-m \text{が} 3 \text{の倍数ではないとき} \\ 3d : n-m \text{が} 3 \text{の倍数のとき} \end{cases} \quad (1.7)$$

Fig. 1.9 において、チューブのカイラルベクトル $C_h$ と軸方向の基本並進ベクトル $T$ を2 辺としてもつ長方形がチューブの単位胞(unit cell)となる. チューブの単位胞内に含まれる六角形 (つまりグラファイトの単位胞) の数 $N$ は以下のように表される.

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (2.9)$$

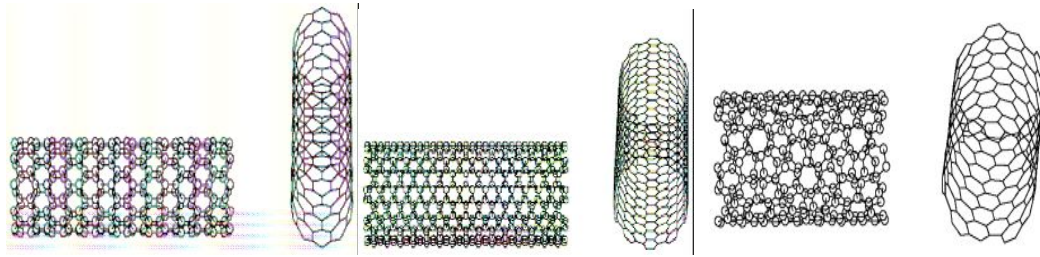


Fig. 1.10 Types of SWNT (a) type of zigzag, (b) type of armchair and (c) type of chiral.

またこのとき，チューブの単位胞内に含まれる炭素原子の数は $2N$ となる．

チューブ軸方向の周期性の違いは，SWNTの物性にも影響を及ぼす．一例を挙げると，SWNTの電気伝導性に関しては，式(1.7)の $d_R = 3d$ となる場合においてSWNTは金属的特性を示すのに対して，式(1.7)の $d_R = d$ となる場合においてSWNTは半導体的特性を示すことが報告されている[16]．

### 1.3.2.2 MWNTの構造

MWNTは，二~数十層のグラフェンを円筒状に巻いてできたチューブである．直径はおよそ数nmから数十nmの範囲にあり，長さは数 $\mu\text{m}$ 以上ある．各層の層間距離は，理想的なグラファイト結晶における面間隔(0.3354 nm)より2 %ないし3 %伸びていることが知られている[8,16]．この広がった面間隔は乱層構造の炭素に特有のものである．MWNTを構成する円筒の曲率がそれぞれ異なること，およびカイラル角が一本のチューブの中でも複数種類存在することにより，必然的に上下の層の間で原子の相対的位置のずれと方位のずれが生じる．そのため，理想的なグラファイトにおける六方晶積層構造( $\cdots\text{ABBA}\cdots$ )を保つことができず，乱層構造炭素と同じように層間の距離が広がる．Fig. 1.11 はMWNTの透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) 像である[17]．MWNTのTEM像には，チューブの軸方向に平行に走る間隔0.34 nmの格子縞が中心側に観察されている．



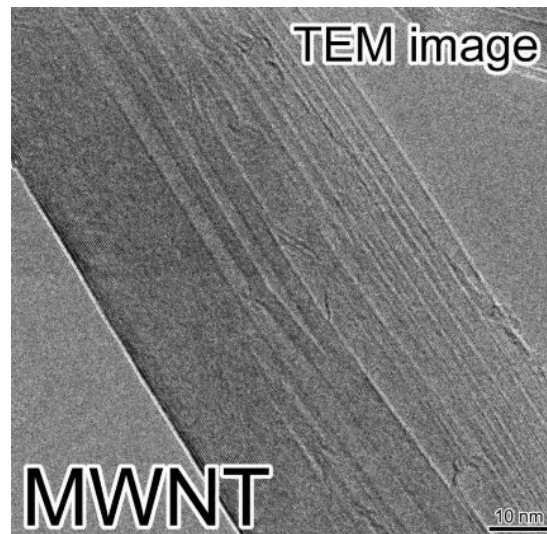


Fig. 1.11 TEM micrograph of a MWNT fabricated by chemical vapor deposition[17].

### 1.3.3 CNTの物理特性

CNTが発見されて以来、多くの分野で注目を集めている理由は、その優れた力学・電気伝導および熱伝導特性に由来する。1991年のCNTの発見以来、時間が経過するにつれてCNTに関する報告が指数関数的に増加している[18]。すなわちCNTは各研究分野において非常に注目されていることを意味している。以下に、CNTの物理的諸特性について述べる。

#### 1.3.3.1 力学特性

SWNTとMWNTの力学特性の予測はこれまでに解析的にも実験的にも広く行われている。以下に過去の計算及び計測結果を示す。

Collins. とAvouris. [19]によると、SWNTの密度は $1.33\sim 1.4\text{ g/cm}^3$ とアルミニウムの約半分であり、弾性率はダイヤモンド( $1.2\text{ TPa}$ )に匹敵し、引張強度は高強度鉄( $2\text{ GPa}$ )に比べて非常に高いにもかかわらず、弾力性に富み、プラスチックおよび金属は曲げ変形に脆いのに対し、CNTは折り曲げ角が大きくなってもその六員環構造には欠陥がほとんど発生しないことが報告されている。

Li. およびChou. [20]は、SWNTの直径方向の弾性率と剪断係数を直径長さの関数として分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) によって求めた。Fig. 1.12 (a) は彼らによる計算結果である。弾性率は直径が小さい範囲ではその直径に依存するが、直径が大きくなると直径の大きさに関わらず $1.03\text{ TPa}$ と一定になることが報告された。また、剪断係数も、直径が小さい内はその直径に依存するが、直径が大きくなると $0.5\text{ TPa}$ と一定になることが報告された。また、Fig. 1.12 (b) は、Hernandez. [21]およびLu. [22]らによって計算された弾性率および剪断係数である。Hernandez. は強束縛分子動力学を、Lu. は格子動力学を用いてこの値を

算出した。

SWNTとDWNTの直径方向の弾性率はLi. およびChou. [24]により分子構造力学法を用いて計算されている。Fig. 1.13はCNTのポアソン比の計算結果である。彼らは、以前の研究においてSWNTのポアソン比が多様の値をとることを報告していたが [20]、この研究によってSWNTのポアソン比は直径およびカイラリティに依存することを解明した。ところが他方で、Hernandez. [21], Lu. [22], Sanchez-Portal. [25]らは、SWNTのポアソン比はその直径のみに依存すると報告している。

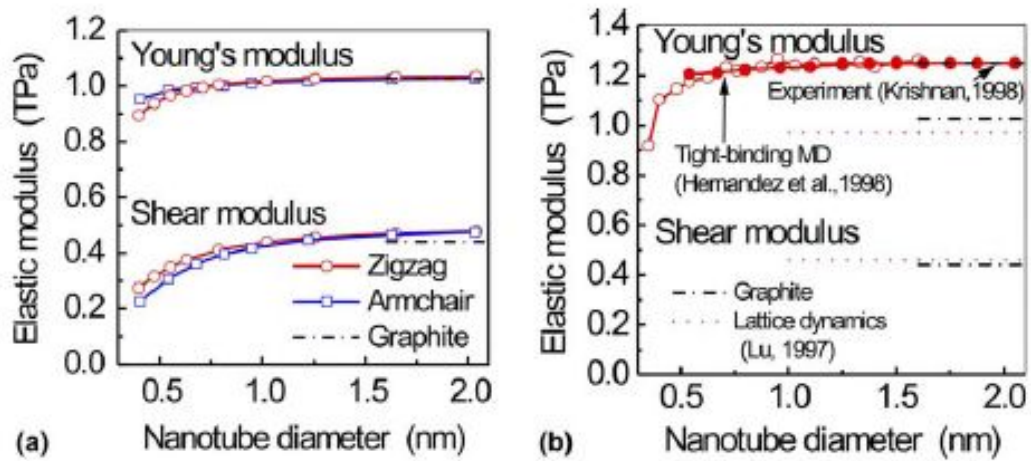


Fig. 1.12 Elastic modulus and transverse elasticity modulus of CNT calculated by (a) Li. and Chou. (b) Hernandez., Lu. and Krishnan. [23]

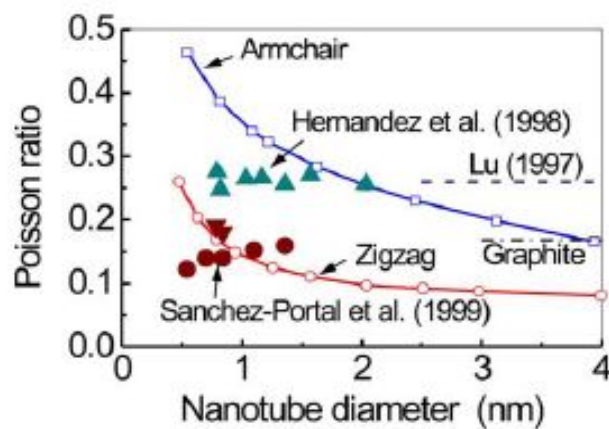


Fig. 1.13 Predictions of Poisson-ratio of CNT.



### 1.3.3.2 電気伝導特性

SWNTの電気伝導率は $10^9 \text{ amp/cm}^2$ と見積もられている．配線として幅広く利用されている銅線は $10^6 \text{ amp/cm}^2$ で焼き切れてしまうため，SWNTは電気伝導に対して非常に安定であると言える．また，SWNTは電界放出の性能にも優れており，電極を $1 \mu\text{m}$ 離しておいたとき，従来のモリブデンでは蛍光体の発光には $10\sim 100 \text{ V}$ 必要であり，かつ寿命が限られているのに対し，CNTは $1\sim 3 \text{ V}$ で蛍光体を発光させることができる[20]．

Quanies. [26]は，ポリイミドにSWNTを添加した複合材料の電子輸送特性を調べた．その結果，CP2ポリイミド複合材料の直流伝導性は，SWNTを $0.02\sim 0.1 \%$ 体積分率で添加したところ $3\times 10^{-17} \text{ s/cm}$  から $1.6\times 10^{-8} \text{ s/cm}$  に変化した事が報告された[8]．

Nakayama. [27]らは，アーク放電法で陰極堆積物中に成長したMWNTをイソプロピルアルコール中に分散させ，その分散液を $5 \text{ mm}$ のギャップを持つアルミニウム蒸着電極上に滴下し，MWNTの電気伝導度を測定した．結果，MWNTは熱活性型の電気伝導を示し，その活性化エネルギー $E_a$ は，様々な直径のチューブを反映して $0.03 \text{ eV} \sim 0.13 \text{ eV}$ に分布した．また，CNTのバンドギャップ $\Delta$ は $0.06 \text{ eV} \sim 0.26 \text{ eV}$ となり，これとJishi. [28]らのチューブ直径とバンドギャップの関係を示す式と照らし合わせたところ，それらのバンドギャップに対応するチューブ直径として $3 \text{ nm} \sim 12 \text{ nm}$ と求まった．これは，電子顕微鏡によるMWNTの観察結果とよく一致した[16]．

また，デメフト工科大学のグループ[29]は，直径およそ $1 \text{ nm}$ ，長さおよそ $3 \mu\text{m}$ の一本のSWNTを白金電極間(電極間距離 $140 \text{ nm}$ )に橋渡し，電気配線を行いその電流-電圧特性を測定した．Fig. 1.14 はその電気配線図である．電流-電圧測定は熱エネルギーによる擾乱を避けるために $0.1 \text{ K}$ の極低温で行われた．その結果，既存の材料では示すことのない離散的な電流変化が得られた．Fig. 1.15 は彼らの研究によって得られた電圧と電流の関係を表したグラフである．



Fig. 1.14 The electrical property measurement mechanics of CNT[29].

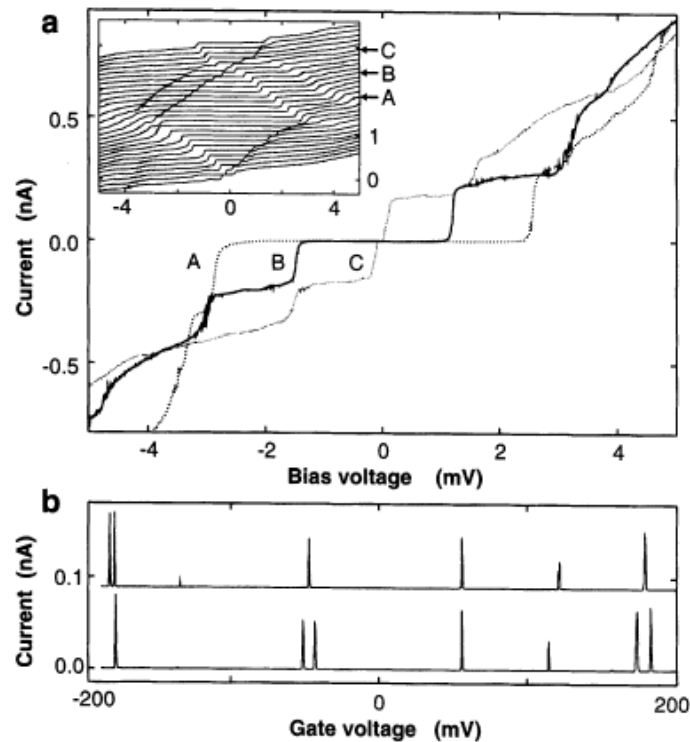


Fig. 1.15 Current-voltage curves of the nanotube at a gate voltage of (a)88.2 mV (trace A), 104.1 mV (trace B), 120.0 mV (trace C), (b) current versus gate voltage of 30  $\mu$ V. Two traces are shown that were performed under the same conditions [29].

Fig. 1.15 (a)は、ゲート電圧をパラメーターとしてバイアス電圧を走査した場合の電流-電圧特性である。電極のフェルミ準位がナノチューブの離散化されたエネルギー準位を横切るときにステップ状に電流が変化する。これは電流の量子化として知られている[30]。またFig. 1.15 (b)では、バイアス電圧を30  $\mu$ Vに固定し、ゲート電圧を走査することによってCNT自体の静電ポテンシャルが変わり、電流がパルス的に流れる現象が検出されている。いずれの現象も温度が上昇すれば、基底上にあった電子が熱励起により上のエネルギー準位に上がり観測されなくなる。

### 1.3.3.3 熱特性

パーソナルコンピューターなどに用いられているマイクロチップの金属ワイヤーが600~1000  $^{\circ}$ Cで溶解するのに対し、SWNTは真空中では2800  $^{\circ}$ C、真空中では750  $^{\circ}$ Cまで安定であることが知られている。また、熱伝導率は室温で6000 W/mKであり、これはダイヤモンドの約2倍である。

この高い熱伝導率をはじめとする特異な伝熱特性に大いに注目が集まってい

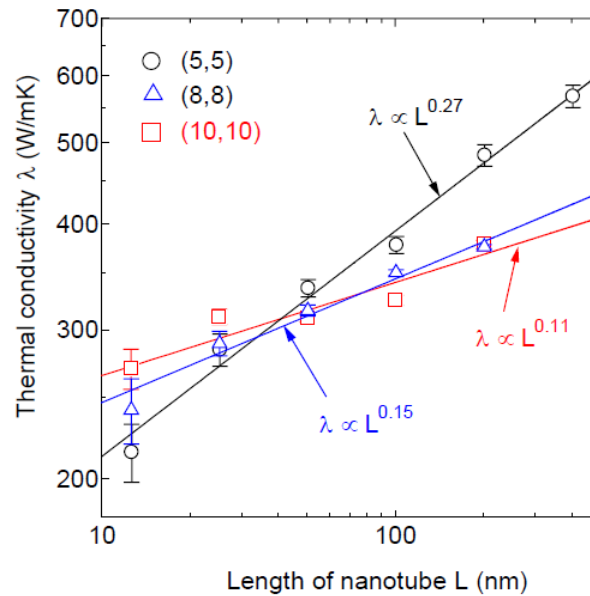


Fig. 1.16 Dependence of thermal conductivity on length of nanotubes for 300K [32].

る. Fig. 1.16 は熱伝導率の計算結果である. この計算結果から, SWNTの軸方向の熱伝導率は長さ依存を有すること, またSWNTの直径にも依存することがわかった [31, 32].

また, SWNTの軸方向には極めて高い熱伝導率が期待されるが, これに対し垂直方向に関してはvan der Waals力による弱い結合しか存在せず, 熱を伝達するための介在電子が少ないことから, 軸方向と比べて極めて低い熱伝導率になることが予測される. したがって指向性のある様々な熱デバイスの設計が可能であると考えられ, 極めて特異な熱デバイス開発の可能性を秘めている. 微小デバイス分野で盛んに研究が行われている.

## 1.4 CNT 含有複合材料に関する既存の研究と問題点

### 1.4.1 CNT 含有複合材料の研究

前節までに述べた CNT の著しく優れた力学的・電氣的・熱的特性を利用し, 近年航空宇宙分野では, CNT を樹脂に添加することで, 樹脂の力学的・電氣的および熱的特性を著しく向上させることが期待されている. そのため, CNT を樹脂に添加したナノ複合材料に関する研究が数多く行われている. 以下に, その中のいくつかを紹介する[4].

Tai.ら[33]は, 流動触媒CVD法によって作製された直径50 nm未満・長さ10 μm以上のMWNTをフェノール基ベースの樹脂に添加したナノ複合材料を作製した.

この複合材料を脆性負荷破壊させ、破壊後の試料断面を走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM)を用いて観察した。その結果、CNTが樹脂中に一様に分散していること、および樹脂からCNTが引き抜かれた根跡が観察された。CNTを樹脂に添加したことによって、弾性率と強度が純粋な樹脂より上昇したことが報告された。すなわちCNTが複合材料に加わった荷重の一部を負担しており、樹脂に添加する強化材としての利用価値があることが示された。

Gojny. ら[34]は、エポキシ樹脂中に均一にDWNTを分散・添加したナノ複合材料を作製しわずか0.1 wt%のCNTを添加しただけで、純エポキシ樹脂と比べ強度、弾性率および靱性が上昇したことを報告した。一般にCNTが凝集するとCNTが樹脂中において均一に荷重を負担しなくなるため、凝集部に応力集中が起きる。そのため、材料特性が低下する。したがって、CNTを補強材として有効に用いるには、均一に樹脂中に分散することが非常に重要である。このGojny.らの研究によって、CNTを均一に分散させることが可能となる可能性が示された。

Ogasawara. ら[35]は、直径 20~100 nm、長さ 100  $\mu\text{m}$  程度の MWNT を添加したフェニルエチル側鎖のポリイミド強化複合材料を作製した。ポリイミドとCNTを機械的に混合することによりマスターバッチを作製し、その後 320  $^{\circ}\text{C}$  でポリイミドを溶解させ、0.2 MPa 条件下で 370  $^{\circ}\text{C}$  で保持して複合材を作製した。MWNT の添加によって、弾性率・ガラス転移温度が上昇し、強度・破断ひずみが減少したことが報告された。ガラス転移温度が上昇した原因として、CNT を樹脂に添加したことで樹脂を構成する高分子鎖とCNTが絡み合った構造をとるため、セグメント運動が抑えられる。そのために、ガラス転移温度が高温側にシフトしたと考えられる。つまり、この研究によってCNTの添加によって樹脂の耐熱性が向上する可能性があることが示された。

Thorstenton. とChou. [4.36]は、一方向に配向したMWNTをポリスチレン樹脂に添加した複合材料を作製した。MWNTを樹脂中に一方向に配向させるために、マイクロメートルスケール単位のギャップ幅制御が可能なツインスクリュー成型を行った。ツインスクリュー成型とは、高速回転させた二枚の金属ローラー間にCNTを含有した複合材料を流し込むことで、CNTを一方向に剪断配向させることができる成型技術である。この手法によって作製した複合材料中のCNTは一方向に配向する。Fig. 1.17 (a)は、この手法で作製した複合材料のTEM像である。Fig. 1.17 (a)中の矢印は、複合材料中のCNTの配向方向である。ほとんど同じ方向に配向していることがわかる。Fig. 1.17 (b)は、観察した像を解析して得られたCNTの配向を示すヒストグラムである。これより、CNT配向の標準偏差は $15^{\circ}$  程度であることが示された。複合材中のCNTを一方向に配向できるため、CNTは一方向強化材としての役割を果たすことが可能であることが示された。

Thorstenton. とChou. [4]は、マイクロメカニクス法を用いてMWNTとポリス

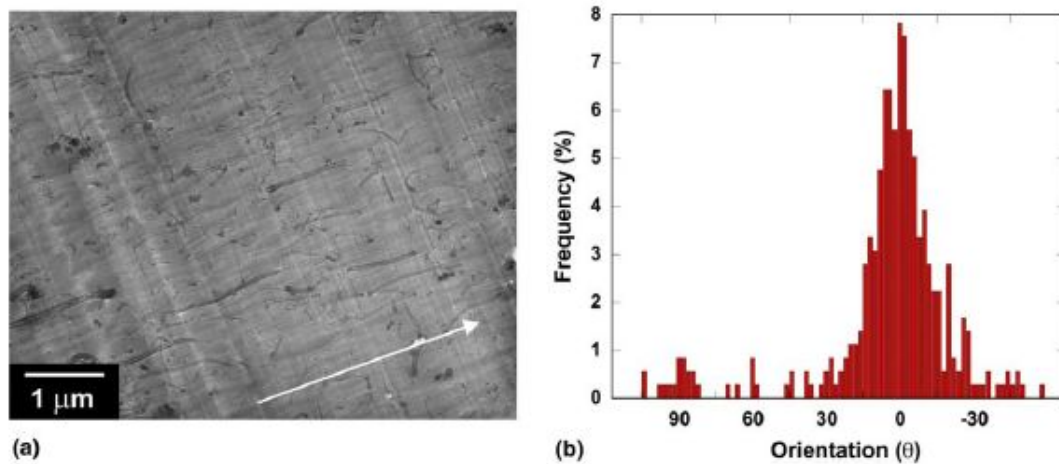


Fig. 1.17 (a) TEM micrograph of a composite containing CNT prepared by microtome method. (b) Histogram of CNT's alignment in Fig. 1.17 (a).

チレン複合材料の軸方向弾性特性のモデル化を行った。その結果、CNT含有複合材の弾性率は、CNTの体積含有率だけでなく、これまでほとんど議論されなかった、CNTの直径にも影響されることがこの理論的計算によって報告された。この報告以後、CNT含有複合材料のモデル化による物理的特性の理論的な研究が盛んに行われるようになった。

#### 1.4.2 CNT 含有複合材料の問題点

これら既存の研究により、CNT を樹脂に添加することで、力学特性・電気伝導特性・熱特性が向上することが示された。しかし、現在 CNT を含有した複合材料において最も問題となっている点は、CNT を樹脂に添加することによって得られるその力学特性値が、一般的な短繊維強化複合材料理論による力学特性値の理論的予測値よりはるかに小さいという点である。以下にその例を示す。

Deng. ら[37]は、ポリエーテルエーテルケトン(Poly Ethel Ethel Ketone: PEEK)に CNT を添加した複合材料の力学および電気伝導特性を評価する実験を行った。Table. 1 は、作製した複合材料の CNT 含有率と力学特性の一覧である。室温において、MWNT15 wt%添加複合材料の弾性率および最大応力は、純 PEEK に比べそれぞれ 89 %および 19 %増加し、200 °Cにおいて、それぞれ 163 %および 213 %増加したことを報告した。Fig. 1.18 は、作製された複合材料の応力とひずみの関係を CNT の重量含有率で比較したグラフである。

また、PEEK のインピーダンスは  $10^7 \Omega$  オーダーの絶縁体であるが、15 wt%の MWNT 添加によって  $10^3 \Omega$  オーダーの半導体領域に変化したことが報告された。CNT を PEEK に添加した複合材料は、力学特性や電気伝導特性などが大きく上

昇することが報告された。

しかし、この上昇率は予測された値よりも小さい。Fig. 1.19 は、短繊維強化理論のうちのひとつである Halpin-Tsai の理論式[38]を用いた弾性率の予測式と、実際に測定された複合材の弾性率を比較した結果である。MWNT を 15 wt%添加した場合、理論式による弾性率は 26.3 GPa であり、実験による弾性率は 7.55 GPa であり、理論的予測値よりも低い値であることが報告された。

この弾性率の差については種々の要因が考えられるが、その中で特に重要であると考えられるのが、Halpin-Tsai による理論的予測式は、短繊維と樹脂の界面が完全に接着していると仮定している点である。CNT の側面は六員環の炭素原子で構成されており、側面に原子レベルの欠陥がほとんどないと仮定した場合、CNT は原子オーダーでの平坦さを持ち、樹脂との界面における相互作用は分子間力である可能性が高い。実際に、CNT と樹脂の界面相互作用は、分子間

Table. 1 Tensile properties of the PEEK/CNT composites

CNT (wt%)		0	5	6	6.5	7	9	12	15
E (GPa) <sup>a</sup>	room temperature	4.00	5.07	5.26	5.32	5.57	6.00	6.35	7.55
	200 °C	0.40	0.66	0.68	0.69	0.76	0.74	0.86	1.05
$\sigma_{0.3}$ (MPa)	room temperature	13.95	14.28	16.5	17.51	17.73	19.61	21.08	22.66
	200 °C	1.18	2.26	2.11	2.2	2.49	2.57	3.05	3.69
$\sigma_{uts}$ (MPa)	room temperature	93.55	98.98	100.01	102.15	102.76	104.44	107.14	110.90
	200 °C	>22.58	>24.54	>26.67	>26.74	>27.75	>29.39	>30.37	>32.11
$\varepsilon$ (%)	room temperature	>25	5.95	7.26	12.49	3.41	10.01	8.28	6.28
	200 °C	>25	>25	>25	>25	>25	>25	>25	>25

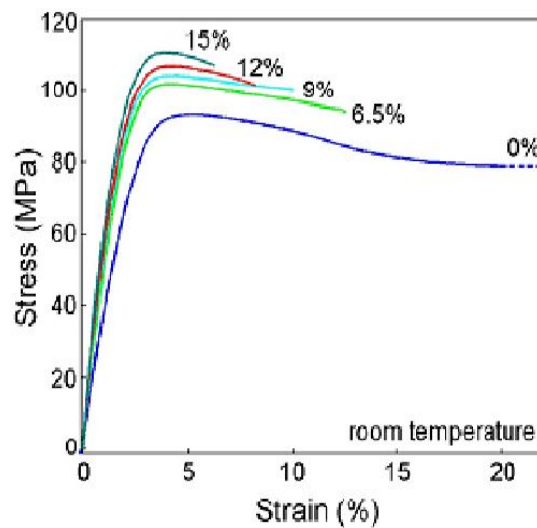


Fig. 1.18 Stress-Strain curve as function of MWNTs loading at room temperature.

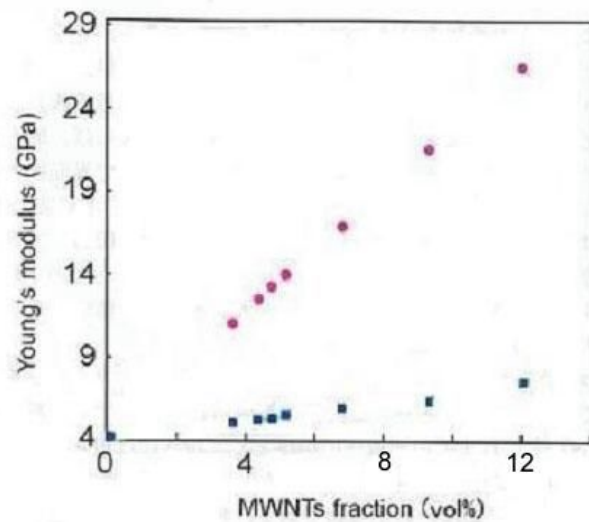


Fig. 1.19 Comparison of experimental result and the theory prediction of Halpin-Tsai formula.

力の中でも最も弱いポテンシャルである Van Der Waals 力が支配的であることが報告されている[3]. このことはすなわち, CNT と樹脂との間では界面接着が不十分であり, 荷重伝達が十分に行われていない可能性があることを示唆している. PEEK から CNT への荷重伝達もほかの樹脂と同様に, PEEK と CNT の接着面を介して行われる. したがって CNT と PEEK の接着面, すなわち界面の強度を調べる必要がある.

また, 高橋 [39] は射出成型による CNT 含有複合材料の力学特性値から, CNT の有効弾性率を Eshelby の等価介在物理論と Mori-Tanaka の理論を組み合わせで算出した. その結果, CNT が樹脂中に一様にランダム配向していると仮定した場合でも, CNT の有効弾性率は室温で高々 100 GPa であり, 高温になるとさらに低下することが報告された. CNT の本来の弾性率は 1 TPa 以上であるため, 本来の CNT の優れた弾性率が樹脂の補強材として十分に活かされていないことがいえる. この原因として, CNT と樹脂の界面接着が不十分であること, および高温になると熱残留応力が開放されるため界面強度が低下し, 有効弾性率が低下する可能性を指摘している. この報告の仮説を立証するためには, CNT と樹脂の界面強度, 特に高温状態による界面強度を取得する必要がある.

## 1.5 CNT 含有複合材料の界面強度に関する研究とその問題点

既存の短繊維強化プラスチックにおける繊維と樹脂の界面強度を直接的に測定する方法として, pull out 試験, 短繊維複合材料試験, マイクロボンド試験が



あり、これらの測定法によって繊維と樹脂の計面強度と複合材料の力学特性との関係はほとんど明らかになっている。しかし、CNT と樹脂の界面強度を測定するうえでこれらの既存手法を用いて実験を行うことは、CNT の直径が最大でも 100 nm 程度と非常に細いため非常に困難である。そのため、CNT と樹脂の界面強度を測定する新たな手法の開発が求められている。本節では、界面強度測定に関する既存の研究および問題点について述べる。

### 1.5.1 界面強度に関する既存研究

A. H. Barber ら [40] は、原子間力顕微鏡 (Atomistic Force Microscopy, AFM) 内において、CVD 法で作成した MWNT をシリコンカンチレバーの先端に取り付け、それを溶けた (50 °C程度)ポリエチレン・ブタン樹脂に挿入し、樹脂が冷え固まってから CNT を樹脂から pull out し、この過程における CNT の引抜き力を埋め込み面積で割ることで、界面強度を測定した例がある。その結果、平均的な界面強度は 47 MPa であることが報告された。Fig. 1.20 は樹脂中における CNT の埋め込み面積と pull out に要した力の関係である。このように、樹脂中から CNT を引き抜く試験に AFM を用いることで、pull out 力は精度良く行うことが出来ることが示された。しかし、この手法には確かでない部分もある。この実験では樹脂を一旦溶かし、その状態から CNT を樹脂に挿入している。そして樹脂が冷え固まるのを待ってから pull out を行っている。問題となるのは、樹脂が冷え固まる間に樹脂の熱収縮がおこるため、CNT を挿入した箇所とそれが冷え固まった箇所が大きく異なっている可能性があることである。その結果、樹脂の熱収縮の過程に CNT は樹脂から pull out されている可能性がある。すなわち室温における樹脂と CNT の界面強度の値が得られていない可能性がある。また、CNT の pull out の方向がまっすぐでない可能性が高い。このため、確かな界面強度を得られていない可能性が非常に高いと考えられる。

これに対し、CNT を樹脂から pull out する過程を直接観察した例として、W. Ding ら [41] は、nanomanipulation 装置を有する SEM 内において、カンチレバーを用いて CVD 法で作製した MWNT をポリカーボネート樹脂に分散したナノ複合材料の破断面から CNT を pull out する過程の観察を報告した。Fig. 1.21 は、カンチレバーを複合材料に接触させて、CNT を pull out する過程と pull out 後の SEM 像である。これらの観察により、pull out 後の MWNT 表面には樹脂が付着していることがわかった。しかしここでも問題がある。この実験では樹脂が CNT に付着しているといった定性的な情報ならばわかるが、CNT を引き抜くのに要した力はいくらか、埋め込み長はどれほどであるかといった定量的な解析を行うことが出来ない。



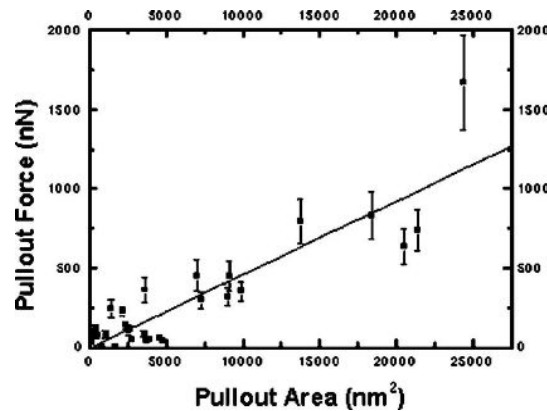


Fig. 1.20 Plot of pullout force, taken from the AFM force curves, against pullout area for the pullout of MWCNTs from polyethylene-butene. The gradient from the linear fit to the data can be used to calculate the interfacial separation stress of 47 MPa.

### 1.5.2 Nano-pull out システムの構築

F. Deng [42] はこれらの問題点を踏まえて、CNT 含有複合材の引張過程における CNT や樹脂の変形を観察すると同時に、CNT と樹脂の界面強度測定をより直接的に行った。この研究では、SEM 内において、独立に動作するステージを用いて CNT を樹脂から pull out するシステムを構築した (以後、このシステムを Nano-pull out システムと呼ぶ)。Nano-pull out システムを用い CNT を樹脂から引き抜くことで界面強度値を算出した (以後、この試験を Nano-pull out 試験と呼ぶ)。この研究では、引張破断後の試験片、TEM 内における引張破断後の試験片、樹脂の再加熱による界面形状回復後の試験片について Nano-pull out 試験を行った。その結果、界面強度の値は高々 10 MPa 程度であり、界面強度は Van der Waals 力に支配されている可能性が高いことを報告した。Nano-pull out 試験によって、試料の直接的な観察と定量的な解析を同時に行うことが可能となった。

しかしここでも問題がある。1 つ目は、埋め込み長が不正確であることである。Nano-pull out 試験において試験結果が CNT の引抜を意味しているかどうかに関しては、Ruoff ら [43] による研究結果を利用して SEM 画像から判断している。しかしその判断よりも、CNT の埋め込み長をより正確にした試験を行ったほうが、より確実な議論が可能になると考えられる。TEM 内引張破断後の試験片においては、他の試験よりも埋め込み長が正確に測定できると考えられるが、TEM 内観察に用いた試験片は試験片厚さが 100 nm 程度と CNT の直径に近い値になっているため、Nano-pull out 試験に用いた CNT が、完全に樹脂に覆われた状態であるかどうかを判断することが出来ない。そしてこの実験では界面強度の算出のため、カンチレバーの変位・CNT の埋め込み長の測定に画像解析

を行っているが、解析において定量性に優れる手法を用いていないため、CNTの埋め込み長などの測定に誤差が含まれている可能性がある。

2 つ目は、この実験に引張試験後の破断片を用いていることである。引張試験後の破断片には多くの CNT が露出することが知られている。しかし破断後の CNT が露出した試験片では、樹脂と CNT の界面の一部がすでに剥離している可能性があり、画像による埋め込み長にくらべ、実際の埋め込み長のほうが短い可能性がある。したがって界面強度の値を真値より低く見積もっている可能性がある。この点は、複合材料を加熱し界面形状を回復させた試験片においては解決していると考えられる。

3 つ目は、この 3 種類の方法によって測定された試験結果の値がばらばらである、ということである。Fig. 1.21 は Nano-pull out 試験によって得られた界面強度値である。このグラフの 1~6 番が引張試験後の試料片を用いた Nano-pull out 試験、7~9 番が TEM 内引張試験後の Nano-pull out 試験、10~12 番までが界面形状回復後の Nano-pull out 試験によって得られた結果である。このように、各実験において得られた値に大きな差がある。F. Deng はこの結果について、引張破断による界面損傷の有無の可能性を考察しているが、いまだ界面損傷について統一的な見解を得られるほどのデータ数が取得できていないのが現状である。また、この研究では温度に依存した界面強度のデータが得られていない。

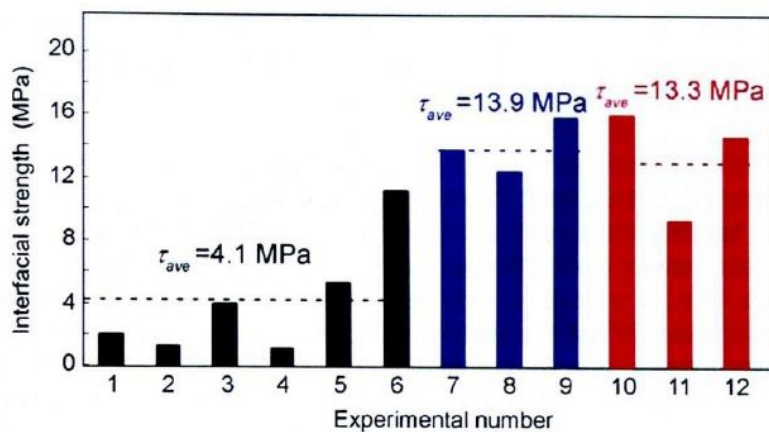


Fig. 1.21 Experimental results of the interfacial strength between CNT and PEEK matrix estimated during CNT pullout test inside SEM.

## 1.6 本研究の目的

CNT 含有ナノ複合材料の界面領域は、そのサイズが非常に小さく、この領域に関する研究成果はわずかなグループしか報告されていない。そのような中でも、Nano-pull out システムを構築し、Nano-pull out 試験を行った F. Deng の研究によって、CNT の樹脂からの pull out 試験を直接観察し、かつ界面強度の値を直接計算することが可能となった。しかしこの研究においてもいまだ定量性に乏しく、より正確な引抜試験による界面強度の算出が求められているのが現状である。

以上のことを踏まえて、本研究の目的は、CNT の変形を測定するシステムを定量的に確立し、また、Nano-pull out システムを用いた CNT と樹脂の界面強度測定において、埋め込み長を正確に測定する・界面の損傷を回復するといった方法で定量性を向上させ、また、界面強度の温度依存性について明らかにし、さらに分子動力学(Molecular Dynamics: MD)および有限要素法(Finite Element Method: FEM)を用いて界面接着および剥離現象について再現し、ナノ複合材料中における CNT の補強メカニズムをより定量的に明らかにすることである。各章で述べる概要を以下に示す。

## 第2章

この章では CNT 含有複合材料において SEM, TEM といったミクロな観察を行った場合の、樹脂中の CNT および CNT まわりの樹脂のひずみなどの距離計測を定量化する手法としてデジタル画像相関法を提案し、その手法を元に解析用のプログラムを作成した。このプログラムを用いて以前本研究室で行われた TEM 内の複合材引張画像および今回新たに用意した SEM 内引張画像を解析し、CNT 含有複合材料の変形測定の定量化手法としてデジタル画像相関法が適した方法であること、および CNT 含有複合材料の変形取得結果について示す。

## 第3章

この章では、Nano-pull out 試験における界面強度測定において問題となっている点の解決を行った。FIB 切削により埋め込み長を正確にした試験片、ホットプレス処理により界面の接着を回復させた試験片および温度を変化させた試験片において Nano-pull out 試験を行い、その界面強度測定を定量的に行った。これらの結果から、CNT と樹脂の界面接着における熱残留応力の影響について考察した。

## 第 4 章

この章では、分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)を用いて、樹脂と CNT の界面接着力の計算を行った。CNT と樹脂をモデル化し、樹脂から CNT を pull out させることで界面強度を計算した。また、モデルの温度を変化させ、界面強度の計算を行い、界面強度の温度依存性を計算により見積もった。

## 第 5 章

この章では、先の界面接着を再現するために、有限要素法を用いて界面の剥離が複合材の力学特性にどのように影響を及ぼすかを計算した。先の計算モデルに、塑性および結合力要素を挿入することにより、界面剥離の再現を行った。そして界面剥離と力学特性がどのように影響するのかを定性的に考察した。

## 第 6 章

この章では、第 5 章で用いたモデルをさらに発展させ、界面における塑性および結合力要素を変化させることによって、複合材の剥離進展や、弾性率にどのような影響があるのかを定性的に調べた。

## 第 7 章

先の章までに得られた結論を元に、本論文の位置づけについてまとめる。そして CNT 含有複合材料の界面接着性について、一定の知見を与える。

## 第2章 デジタル画像相関法を用いた TEM・SEM 内複合材引張試験結果の定量化

本章では、CNT 含有複合材の変形をより定量的に解析するための手法として、デジタル画像相関法(Digital Image Correlation: DIC)を提案し、この手法を用いて以前に行われた CNT/PEEK 複合材引張実験中の TEM・SEM 画像を解析した結果について述べ、DIC が本研究の結果を定量的に解析するのに適した手法であることを示す。

### 2.1 背景

F.Deng[42]は、TEM 内における CNT 含有複合材料の引張過程における材料全体および CNT の変形量を解析した。その結果、複合材の引張によって材料全体がひずんでいるのに対し、CNT はその形状がほとんど変化せず、界面接着が不十分であることを定性的に示した。

しかし、この結論に至るには問題がある。まず、この研究において用いられた引張試験ジグには荷重を出力するロードセルがないため、材料のひずみが測定できたとしても、それは材料のジグへの取り付け不良が原因の可能性があるという点である。ジグへの取り付けが不十分である場合、材料が引張られずに滑ってしまうため、見かけ上材料が変形しているように見えても、材料内部の点はほとんど変形しない。したがって材料のひずみを全体の変形で取得しても、それは内部においても材料が変形しているかどうかを判断するには情報が足りない。したがって、材料の引張りを確認するためには、材料内部の変形も測定し、全体の変形と一致するかどうかを確認する必要がある。

また、CNT と樹脂の弾性率の差が非常に大きいため、仮に CNT と樹脂の界面接着が十分だったとしても、樹脂から CNT へ伝わった荷重程度では、樹脂が大きく変形しても CNT の大きな変形を生み出さない可能性が高いという点を考慮していないからである。そのため樹脂と CNT の界面接着特性を測定するためには、CNT の変形のみならず、CNT まわりの樹脂の変形も測定する必要がある。しかしこの F. Deng の方法では、CNT まわりの樹脂の変形をそのまま取得することは不可能である。なぜなら、この研究において用いられた樹脂は単一色で、そのため変形をしても画像中の輝度値の変化が把握しにくいからである。また、この試験片はピックアップシステムを用いて幅 30  $\mu\text{m}$ 、厚さ 100 nm と非常に小さく薄いサイズで作成されており、樹脂の変形を測定するために樹脂に変形測

定用の印を付けるなどの作業を行うことは、つけるべき印のサイズが非常に小さくなってしまうため現在の技術では非常に困難であると考えられる。

本章では、これらの研究結果を踏まえ、材料内部の変形を測定する手法としてデジタル画像相関法(Digital Image Correlation : DIC)を採用することで、材料のひずみに対する CNT のひずみや、CNT 周りの樹脂の変形を測定した。以前 F.Deng によって行われた TEM 内の CNT 含有複合材料引張画像を解析することで、材料のひずみや CNT の変形量を定量的に測定しなおすと同時に、F.Deng の手法においては測定することができなかった樹脂の変形を測定するために、SEM 内において引張試験機ジグを用いて複合材の引張試験を行い、CNT 周りに印をつけた樹脂の変化を半定量的に測定することで、DIC が変形解析を行う上で適した手法であることを示す。

## 2.2 デジタル画像相関法

構造物の解析において、物体表面の変位・ひずみの分布や破壊力学パラメータの評価を行うことは非常に重要である。その評価方法には、ひずみゲージに代表されるような接触計測法、また赤外線サーモグラフィー装置を用いた方法や表面のスペクルパターンの変形により変位を算出する方法などの非接触計測法がある。

近年、構造物の外観や機能に影響を与えることなく、また実験が容易であるという点で非接触計測法が注目されている。その中でもデジタル画像相関法 (Digital Image Correlation: DIC) は、画像中の輝度値等の情報から変位などの算出が可能なため計算が容易であるなどの点から近年注目を集めている。

デジタル画像相関法とは、取得した画像中のある点が、それとは別の画像中のどの点に対応しているのかを決定し、その軌跡を追うことで画像の変位などを追っていく方法である。このとき、画像中のどの情報を基準に計測点を決定していくのかについては様々な手法が考案されているが、一般的には画像中のある点の明るさ(輝度値)を基準に解析を行っても十分な相関関係が得られることが報告されている[44]。

この方法を用いれば、本章の目的である CNT 含有複合材料の変形測定が可能となると考えられる。

## 2.3 画像計測システムの開発

本節では、前節で述べたデジタル画像相関法を用い、複合材の引張過程の写真を解析するために開発した画像解析ソフトウェアの構成と、画像の解析原理について述べる。

### 2.3.1 計測システムの構成

本研究では、青山学院大学 小川研究室の2 点間自動変位計測ソフトウェア [44]を参考に新たに画像距離計測用計測ソフトウェアを作成した。

本研究で作成したソフトウェアは、画像を取り込み、画像中の任意の点を手動で指定し、その距離を測定するものである。以後、作成したソフトウェアを手動距離計測ソフトウェアと呼ぶ。

Fig. 2.1 はこの計測システムのフローチャートである。まず静止画像 (グレースケール, 濃度分解能: 8 ビット256 階調, 画像解像度: 横640 pixel、縦480 pixel) を取り込む。その後取りこまれた画像について手動距離計測ソフトウェアを用いて変位計測を行い、画像中の測定点の距離を算出する。Fig. 2.2 は実際に作成された手動距離計測ソフトウェアである。

### 2.3.2 同一点探索法

本研究で使した距離測定ソフトウェアでは、あらかじめ用意された画像のうち2 枚を用いる。1 枚目の画像の指定した範囲の部分 (Window area: 窓領域) を2 枚目の画像から探索を行う同一点探索法を用い、探索された点の間の距離を計測することで距離を算出する。同一点探索を行う2 枚の画像のうち、1 枚目を基準画像(Standard Image)、二枚目を探索画像(Target Image)と呼ぶ。2 枚の画像の対応点を探索させるためには、基準画像中に窓領域を設定し、この窓領域より取出したテンプレートを探索画像に重ね合わせ、最も重ね合わせのよい

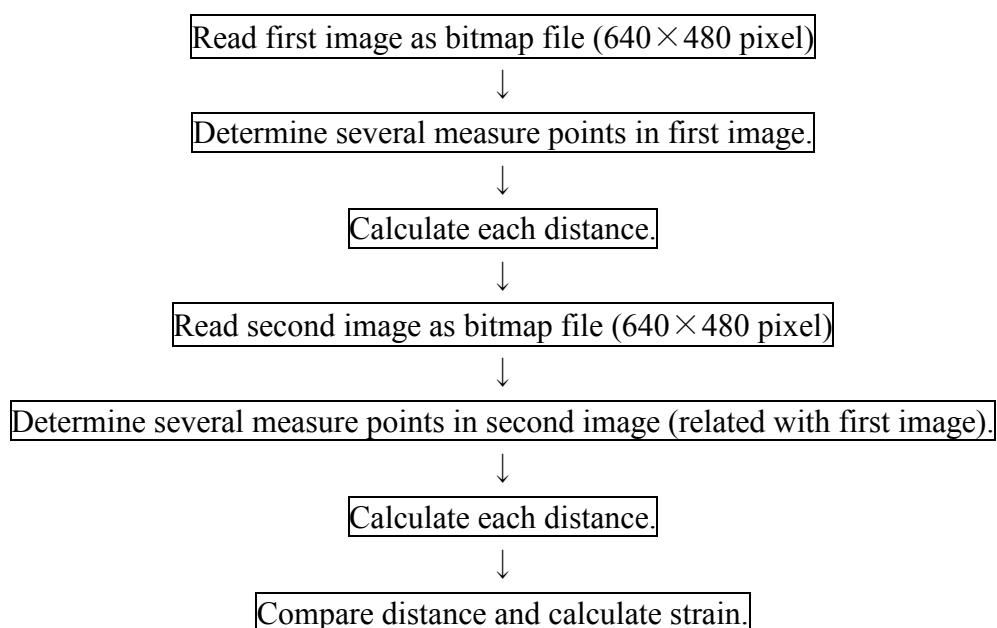


Fig. 2.1 Flow chart of displacement measurement software.

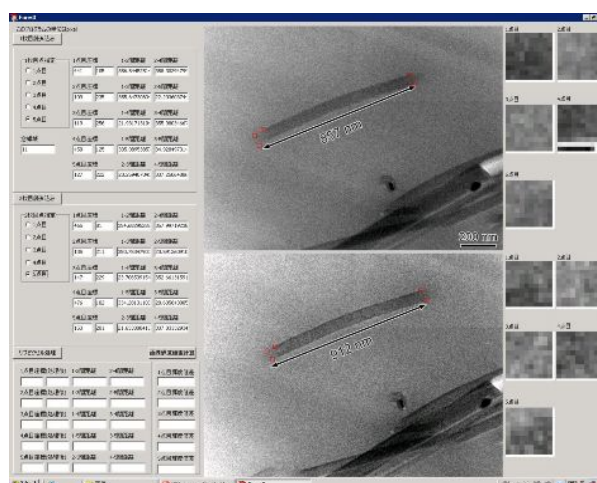


Fig. 2.2 Digital Image Correlation analysis software.

点を同一点とする．重ね合わせの評価には、残渣逐次検定法 (Sequential Similarity Detection Algorithm: SSDA) の考え方をを用いた．残渣逐次検定法とは、基準画像を探索画像に重ね合わせたときに、各画素の輝度値の差の絶対値の和  $R_s$  をミスマッチングの精度とするものである．すなわち、テンプレートの画素の輝度値を  $T_{ij}$ 、探索領域中のテンプレートを重ね合わせた部分の輝度値を  $S_{ij}$  とすると  $R_s$  は、

$$R_s = |T_{ij} - S_{ij}| \quad (2.1)$$

であり、テンプレートを探索領域中で移動させ、 $R_s$  が最小値をとるときを探索画像における対応点とみなす方法である．

本研究では手動で測定点を指定するため、この考え方を応用し指定した点の左右上下数pixel 分の輝度分布を出力させ、最も輝度分布に近いものを対応点とした．

## 2.4 TEM 内および SEM 内 CNT 含有複合材の引張試験過程へのデジタル画像相関法の適用

デジタル画像相関法を本研究に適用し、材料のひずみ、CNT の変形、および樹脂の変形を測定した．まず本研究で用いた材料について説明し、続いて実験装置、そして計測誤差、実験の計測結果について議論する．

### 2.4.1 実験に用いた試験片

本研究では試験片として、厚さ  $20 \mu\text{m}$  程度の押出成型によって作られた 15



wt.% CNT/PEEK 複合材を用いた。この試験片は樹脂と CNT を機械的に混練後、厚み  $20\text{ }\mu\text{m}$  程度に押し出して作成されたものである。この作製手法によって、CNT は樹脂の流れる方向にそろうため、ある程度 CNT の配向を制御することが可能になると考えられる。Fig.2.3 に、実際に配向性を測定した結果を示す。色の薄い部分が樹脂であり、色の濃い線状の部分が MWNT である。若干の凝集を除いて、樹脂中に MWNT がほぼ一様に分散している。Fig.2.4 は、Fig.2.3 中における MWNT の配向角を解析したヒストグラムであり、配向の中心角(Fig.2.3 中 orientation の矢印方向)を  $0^\circ$  とし、反時計回りを正の値として表示したものである。このヒストグラムの標準偏差は約  $23^\circ$  である。また、厚さ方向の下部および上部における標準偏差は約  $19^\circ$  であった。Thorstenson ら[4]は、ツインスクリュー押出成形機を用いて一方向に配向した CNT 複合材を成型した。その複合材中配向の標準偏差は約  $15^\circ$  程度であり、本結果の標準偏差の値を比較すると、その差は  $8^\circ$  程度である。よって、一般的な押し出し成型法でも、CNT を樹脂中に一方向に配向させる可能性があると言える。

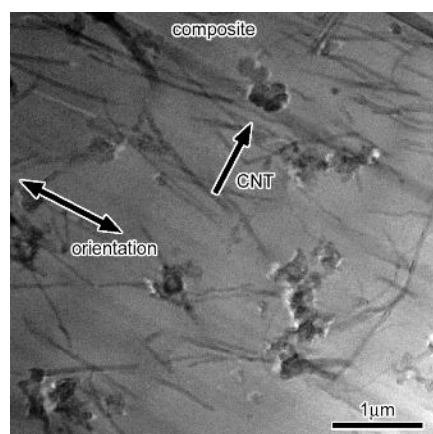


Fig.2.3 TEM image of specimen. The arrow “orientation” means tensile direction.

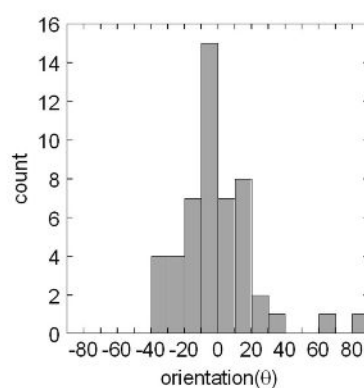


Fig.2.4 Histogram of CNT orientation angle (from Fig.2.3).

### 2.4.2 実験装置

まず TEM 内の引張試験装置について説明する. Fig.2.5 は TEM 内引張試験において用いられた引張試験装置である. この装置は, TEM 内に挿入する接合ホルダを用いている. 試料ホルダ内の圧電素子に電圧を印加することで, セラミックスを変位させて試験片を引張ることができる. F.Deng は, 試験片をピックアップシステムを用いてフィルム(Fig.2.5 中(b) Al thin film)に張り付けることで, 引張試験を可能にした. 本研究では, この引張ジグを用いて行われた試験画像を用いて, 材料及び CNT の変形量の解析を行った.

続いて, SEM 内における引張試験装置について説明する. Fig.2.6 は SEM 内引張試験において用いられた引張試験装置である. この装置は試料を固定するためのステージ, 試験片に荷重を加えるためのジグ(Fig.2.6 中 tensile jig)およびロードセルから構成されている. ジグに外部から電圧を入力することで, そのジグがねじのように回転し, ステージを押すことによって材料の引張試験が可能となる. また, この試験機にはロードセルが取り付けられている. ロードセルの出力によって荷重の測定も可能にしている. これはすなわち, 材料の局所におけるひずみを測定するだけで, 材料全体のひずみを測定することなく取り付けられた試験片の引張を確認できることを意味している. これは, F.Deng の用いた TEM 内引張ジグにはなかった機能である.

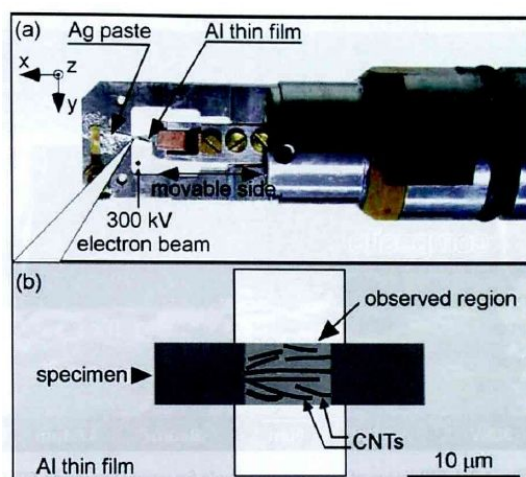
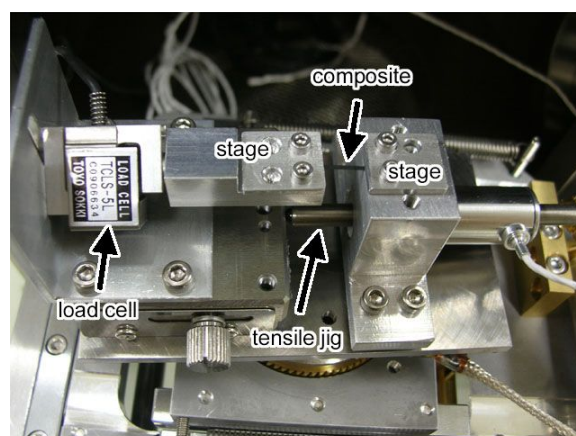


Fig.2.5 (a) Optical micrographs of the contact type specimen holder for TEM, and (b) the illustration of principle of the tensile system inside TEM[42].

Fig. 2.6 *In-situ* SEM tensile system.

### 2.4.3 解析に用いた画像

続いて、解析に用いた画像について説明する。本研究で用いた解析画像は、以前 F.Deng によって行われた TEM 内 CNT 含有複合材料の引張過程における材料全体を撮影した写真、CNT の変形を撮影した写真、および SEM 内におけるカーボンが付着させた試験片の引張試験過程の写真である。これらの写真は、それぞれ材料全体と材料内部のひずみの測定、CNT 1 本の変形測定、および樹脂の変形測定を目的としている。

まず、材料全体のひずみおよび CNT 変形測定のために用いた TEM 内引張画像について説明する。Fig.2.7 および Fig.2.8 は実際に解析に用いた TEM 画像である。写真中の左上の記号 a, b はそれぞれ引張前・引張後を意味している。また、Fig.2.7 および Fig.2.8 中の数字は、本研究で用いた解析の番号である。この写真を用いて、複合材料全体のひずみと CNT のひずみを計測した。

続いて、樹脂の変形を測定するための SEM 内引張画像について説明する。樹脂は輝度値の変化が小さいため、そのままでは変位を測定できないことは先に述べた。このような場合、一般に DIC では、試験片に白と黒のスプレーを散布することでランダムパターンな模様を作り出し、その模様を追いかけることで試験片の変形量を測定する。本研究ではこの手法を応用し、フォーカスイオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)を用いて試験片中の特定の CNT のまわりにカーボンが付着させた。

ここで、FIB について説明する。Fig. 2.9 は本研究で用いた FIB である。FIB は、電圧によって加速されたイオン束を試料表面に照射し、サンプル試料表面の原子や分子を取り除く (milling する) 装置である。その milling 過程において、試料から出る二次イオンを検出することで、二次イオン像を得ることが出来る。よって、その原理は SEM に非常に近いが、SEM に比べて高いコントラスト像が得られる以外に、観察と同時に試料の微細加工も可能な点がメリットとして

挙げられる (SEM の原理については補足 A を参照). また, イオン源を金属やカーボンに変えることで, 試料片に金属イオンを蒸着し, 微細補修を行うことも可能である. 本章では FIB を, SEM 内引張試験片にカーボンを付着させて樹脂の変形の測定を可能とするために用いた. なお, 第 3 章では, Nano-pull out 試験を行うために試験片を切削するのに用いている. Fig.2.10 はこの様子を説明したモデルである.

実際に, FIB によってカーボンを付着させた試験片の計測個所の拡大写真を Fig. 2.11 に示す. 写真中の左上の記号 a, b は先と同様引張前・引張後を意味している. 図中の番号も同様に本研究で用いた解析の番号である. 画像中の白い四角が, 付着させたカーボンである. このカーボンの付着量は, 試験片の厚さに比べ非常に薄く設定したため, 試験片の力学特性に及ぼす影響はほとんどないと考えられる. 本研究では, この手法によって付着させたカーボン (Fig.2.10 中 Carbon Deposition) の変形量を測定することによって, 樹脂の変形測定を行った. CNT の変形は, Fig.2.11 中矢印 CNT から直接測定した. Fig.2.7 および Fig.2.8 と同様に, 樹脂の変形測定のために解析に用いた計測点を番号で示す.

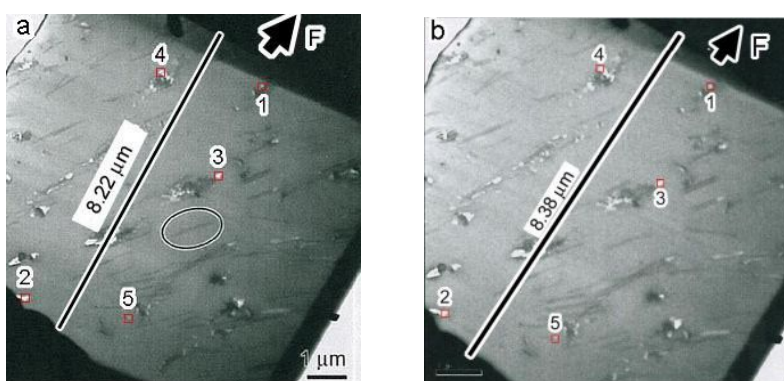


Fig. 2.7 TEM image of matrix containing CNTs (by F. Deng) (a) before tensile and (b) after tensile.

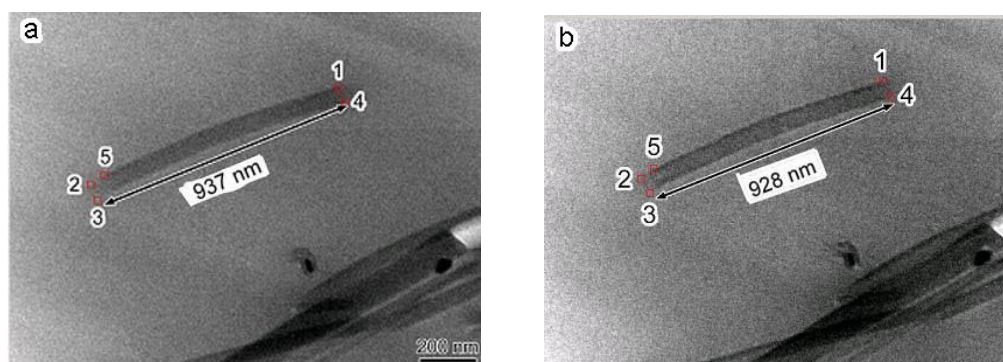


Fig. 2.8 TEM image of one CNTs (by F. Deng) (a) before tensile and (b) after tensile.





Fig. 2.9 Focused Ion Beam.

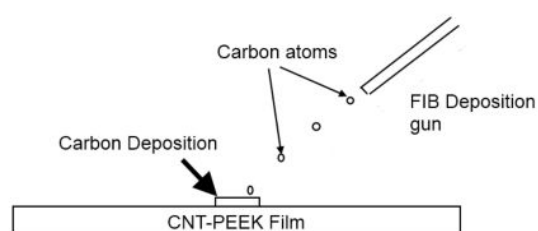


Fig.2.10 Image of carbon deposition by FIB.

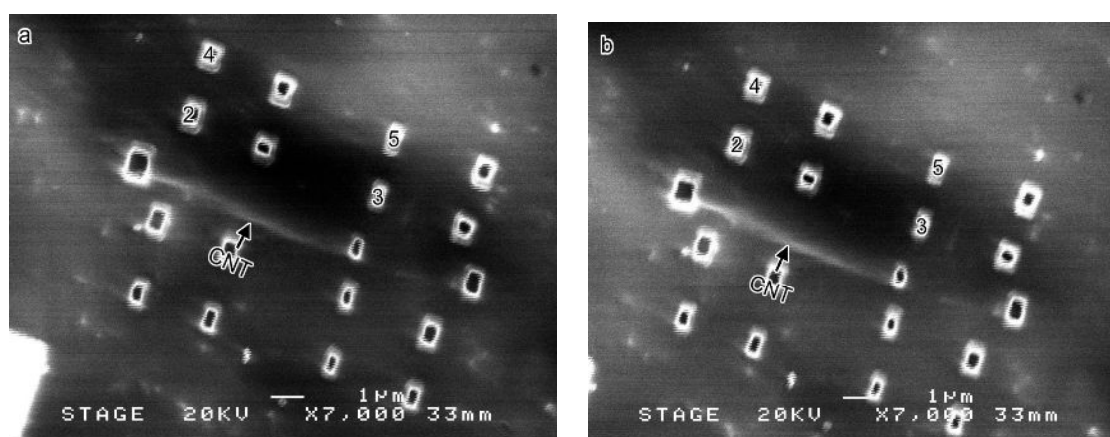


Fig. 2.11 SEM image of composites containing CNT. Rectangles are carbon depositions that measure the length of resin and CNT. (a) before tensile and (b) after tensile.

#### 2.4.4 計測誤差に関する考察

実験結果を示す前に、本計測を行う上での計測誤差について簡単に考察する。計測誤差を発生させる要因として、電子顕微鏡による撮影画像を DIC に用いたための電子顕微鏡の球面収束誤差、および手動による対応点の取得による 1 pixel 以下の微小な誤差が発生する。

前者については、一般に電子顕微鏡による観察像は球面収束誤差を含んでいるため(電子顕微鏡の球面収束誤差については付録 A および B を参照)、撮影画像の端部においてはその誤差が大きくなり、実際のひずみとは必ずしも一致しない。実際に、SEM 画像を DIC に適用したものでは、最大観察倍率 10000 倍まで変位計測を実施した例が報告されており、Sutton ら[45]は SEM 観察仮定の熱ドリフトや操作挙動に起因する画像のゆがみの評価および補正手法を提案している。本研究ではその球面収束誤差を考慮していないため、特に画像の端部において球面収束誤差が大きくなることが考えられる。今後、球面収束誤差を評価および補正する手法を確立し、より定量的な変位の解析を行う必要があると考えられる。

後者においては、一般的にはサブピクセル処理を行うなどして、1 pixel 以下の精度で対応点を取得することが試みられている。本研究では解析に TEM・SEM 画像を用いている。一般に TEM・SEM 画像は、焦点の微小なずれによって画像の輝度値が大きく変化してしまうため、画像の輝度値を利用してサブピクセルを行うことができない。そのため、 $x \cdot y$  方向にそれぞれ最大で 0.5 pixel 程度の計測誤差が生じる可能性がある。

この 2 つをもとに、計測誤差について最大何%程度の計測誤差が生じるかを考えると、CNT や樹脂の基準長および実験を行った際の倍率にもよるがひずみに換算しておよそ 0.2~3 %程度の誤差が生じる可能性があることを指摘しておく。

## 2.5 結果および考察

Table. 2.1 は、Fig. 2.7 の測定点間の距離を測定したものである。ここで最も重要な情報は、試験片全体のひずみと、試験片中の測定点 1 と測定点 5 の間の距離である。この 2 点の距離を測定すると、材料全体のひずみに対し、材料内の樹脂も同じだけひずんでいることが定量的にわかった。すなわち、F.Deng の TEM 内引張試験が成功していることを示唆している。

また、Table.2.2 は Fig.2.8 の測定点の距離である。この結果において、測定点 3 と測定点 4 の距離に注目した場合、CNT のひずみは-0.9 %と、非常に小さな値が得られた。これは、CNT は変形していないことを意味している。これは、

Table.2.1 Result of composites' distance and strain (From Fig.2.7). Unit:  $\mu\text{m}$ 

写真	1-2距離	1-3距離	1-4距離	1-5距離	2-3距離	2-4距離	2-5距離	3-4距離	3-5距離	4-5距離
a	7.58	2.37	2.45	6.39	5.46	6.28	2.52	2.83	4.03	5.92
b	7.69(1.6%)	2.39(1.4%)	2.47(0.9%)	6.54(2.5%)	5.55(1.7%)	6.39(1.8%)	2.49(-1.1%)	2.85(1.0%)	4.15(3.1%)	6.05(2.1%)

Table.2.2 Result of distance and strain in one CNT (From Fig.2.8). Unit: nm

CNT	1-2距離	1-3距離	1-4距離	1-5距離	2-3距離	2-4距離	2-5距離	3-4距離	3-5距離	4-5距離
a	938	935	58	882	61	943	58	937	92	888
b	933(-0.5%)	923(-1.3%)	62(8.1%)	880(-0.2%)	57(-7.0%)	942(-0.1%)	54(-7.2%)	928(-0.9%)	76(-18%)	889(0.2%)

Table.2.3 Result of CNT and polymer strain (From Fig.2.11). Unit:  $\mu\text{m}$ 

	CNT	2-3 distance	4-5 distance
a	6.28	5.76	5.68
b	6.3(0.26%)	5.87(1.85%)	5.78(1.74%)

材料全体と CNT のひずみを DIC を用いて測定できたことを意味しており、従って、DIC は CNT 含有複合材の変形を測定するのに有効な手法であることが分かる。

最後に、SEM 画像から樹脂の変形と CNT の変形を比較した結果について記す。Table.2.3 は Fig.2.10 の SEM 写真の CNT 長さのひずみ及び樹脂中に付着させたカーボンの距離測定結果である。CNT の変形量は約 0.26 % であるのに対し、樹脂の変形はそれぞれ 1.85 %、1.74 % と算出された。すなわち、CNT から離れた領域においては、樹脂のひずみは約 1.8 % となり、樹脂の変形量が CNT にくらべ非常に大きいことが定量的に示された。これは、SEM 内観察において、CNT と樹脂の変形を同時に取得することが可能になったことを意味している。

残念ながら本研究では、CNT まわり、特に CNT と接触していると考えられる領域における樹脂の変形量の変形の取得や、樹脂と CNT の変形の様子を 2 次元的に取得することはできなかった。これらは今後の課題であると考えられる。しかし、デジタル画像相関法が、CNT 含有複合材料の変形を解析するのに適した手法であることは十分に示されたといえる。

## 2.6 まとめ

本章では TEM 内 CNT 含有ナノ複合材の引張試験過程の写真および SEM 内引張試験過程の写真を用い、材料全体および CNT、および CNT まわりの樹脂に注目した場合の変形量を、デジタル画像相関法 (DIC) を用いて定量的に解析した。その結果、材料のひずみ、CNT のひずみおよび樹脂のひずみを計測することに成功した。したがって、DIC は本研究における実験結果の定量化に適した

手法であることが示された。

今後の課題として、多数の CNT 周りの樹脂の変形を 2 次元的に測定し、CNT 含有複合材料のひずみ分布を材料全体にわたって取得することや、SEM および TEM 観察による輝度値分布の変化を小さくすることで、さらに詳細な解析を可能とすること、材料の微小な変形過程におけるひずみの変化をできる限り詳細に取得すること、そして計測誤差の項で挙げた通り、球面収束誤差を考慮した解析を行うことなどが挙げられる。



## 第3章 Nano-pull out 試験による CNT と樹脂間の界面強度測定

本章では、界面強度に関する既存の研究結果を踏まえ、その問題点を解決するための手法の提案と、その手法を用いた界面強度の測定を行い、CNT と樹脂間の界面強度の値をより定量的に算出することを目的とする。

### 3.1 CNT と樹脂の界面強度測定手法について

F. Deng は、CNT と樹脂の界面強度を測定する手法を考察している。現在主に用いられている界面強度測定手法として、プルアウト試験、SFC 試験、マイクロボンド試験の3つがある。Fig. 3.1 にそれぞれの試験法の概念図を示す。このうち CNT のようなナノメートルオーダーの繊維に適用が可能な試験法として、プルアウトテストが妥当であることが F.Deng によって述べられている[42]。そのため本研究では、この手法を Nano-pull out 試験と名付け、またこの手法を用いて CNT と樹脂の界面強度を直接測定することにした。

### 3.2 Nano-pull out システム概要

本研究では、F.Deng の研究において用いられた、CNT と樹脂の界面強度測定を直接的に観察し、かつ界面強度を直接計算する手法として、SEM 内において樹脂から露出した CNT を pullout する手法を採用した。以後、この手法を Nano-pull out 実験と呼ぶことにする。Fig. 3.2 は Nano-pull out 実験の実験装置である。

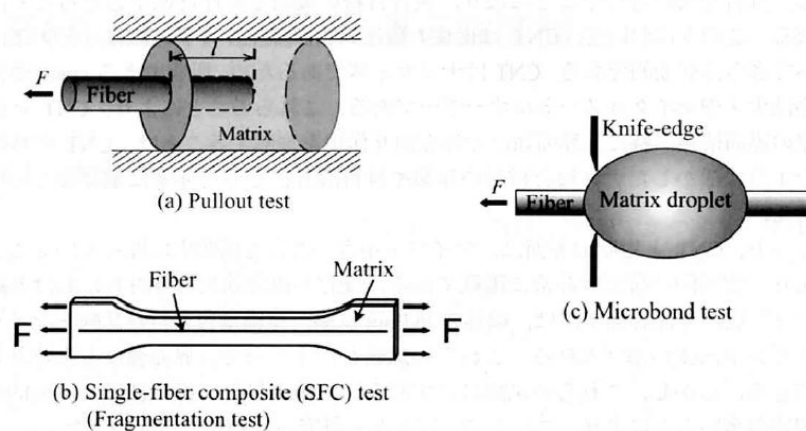


Fig. 3.1 Single-fiber test methods to evaluate fracture properties of fiber-matrix interface in composites [42].

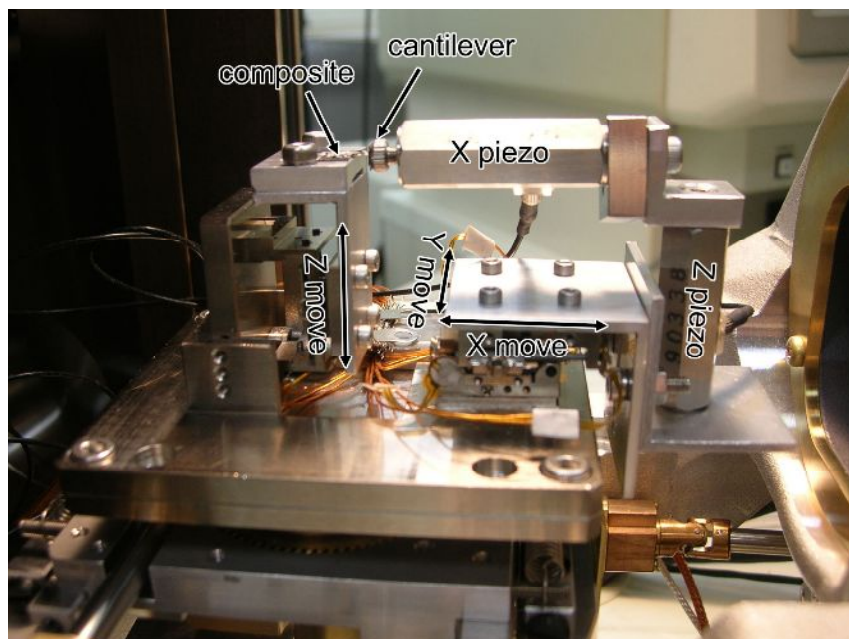


Fig. 3.2 Nano-pull out system (in JAXA).

実験装置はテクノハンズ株式会社の移動ステージを利用した。このステージは外部から入力されたパルス電圧によって移動させることが出来る。このステージを  $x$ ,  $y$ ,  $z$  の三方向に用意した。これらの電圧駆動は、試料およびカンチレバーの粗動移動を目的としている。 $x$  ステージの後ろには、 $x$  および  $z$  方向の微動移動のためのピエゾステージがある。ピエゾ素子は、セラミックを積層した積層アクチュエーターを用いた。最大変位は 150 V で 20  $\mu\text{m}$  であり、変位分解能はサブナノメートルである。

CNT が樹脂中から引き出される微少の力を検知するために、シリコンカンチレバーを用いた。このカンチレバーは通常、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) でよく用いられる。カンチレバーはシリコンの片持ちはりであり、一端をたわませることで力を算出する[42]。つまり

$$F = k\Delta x \quad (3.1)$$

$k$  はカンチレバーのバネ定数、 $\Delta x$  はカンチレバーのたわみ量である。本実験で用いたカンチレバーは、(株) 東陽テクニカ社製 ZEIL-R である。ばね定数はおよそ 1.6 N/m である。

$z$  軸のジグ上に、先端から CNT が露出した複合材を取り付ける (Fig. 3.2 中 composite)。先端から露出した CNT を対向側のピエゾ先端に取り付けたカンチレバーに蒸着させ、CNT を樹脂から引き抜いた。試料片には引張破断後のものを用いている。引張破断後の破断面には多くの CNT が露出することが知られて

いる[42]. 本研究で用いた樹脂は熱可塑性のポリエーテルエーテルケトン(Poly Ethel Ethel Ketone: PEEK151G, Victrex) である.

カンチレバーに CNT を電子線蒸着法 (Electron Beam Induced Deposition: EBID) を用いて固定した[42]. この手法による接着力は電子線の加速電圧やエミッションと試料間の電流に依存するが, 十分に接着を行えば少なくとも $\sim\mu\text{N}$ 程度の圧縮や引張などでは外れないことがAFM測定によって確かめられている.

### 3.3 Nano-pull out 試験による界面強度の算出

本研究では, 界面強度は CNT を引き出す力を埋め込み面積で割った平均の値として求めた.

Fig. 3.3 は, カンチレバーを用いてカーボンナノチューブ (CNT) を樹脂から引き抜く過程の連続した SEM 像である. Fig.3.3 (a)の右側はカンチレバーであり, 左側は破断した複合材料の破断面である. その間に架橋しているのは CNT である. ピエゾ素子の電圧制御によりカンチレバーを右の方向 (Fig. 4.1(a)の矢印  $F$ ) へ移動させると, 荷重が架橋している CNT に伝達され, さらにカンチレバーを移動させると, CNT に伝わる荷重が大きくなり, CNT が樹脂から pull out された (Fig. 3.3 (b)). これは, CNT と PEEK の界面の接着力がなくなったことを示

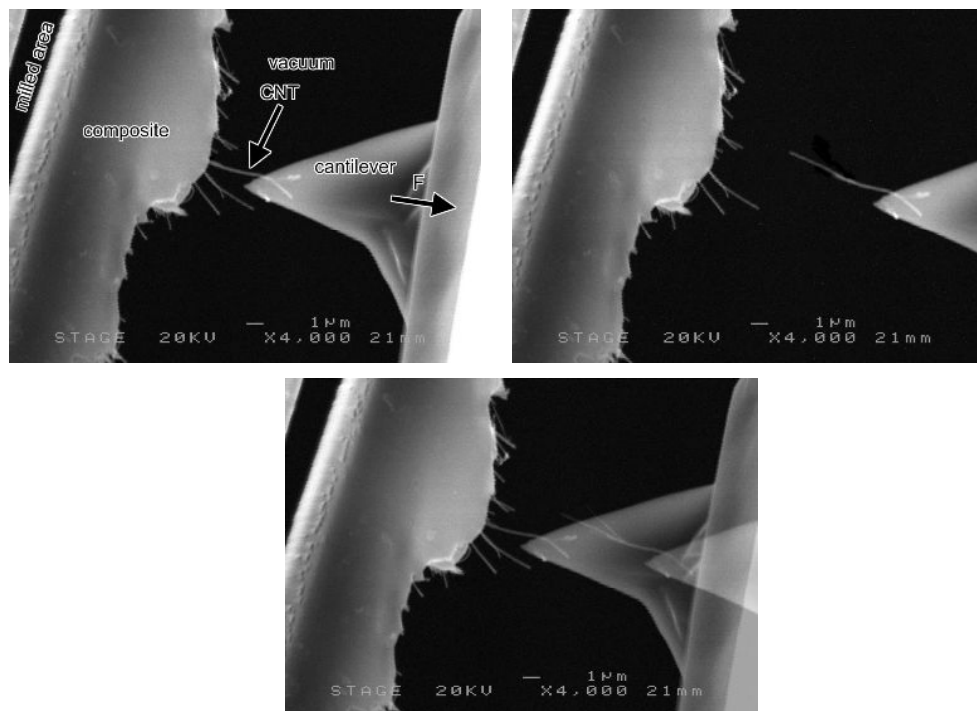


Fig. 3.3 Continuous SEM image. (a) before pull out, (b) after pull out, and (c) comparison of (a) and (b).

す．この画像を重ね合わせることで(Fig. 3.3 (c)), 引き抜きに要した力, CNT の埋め込み長などを測定した．また, 架橋している CNT の直径も画像解析から得られる．CNT 直径を  $R$ , 埋め込み長さを  $L$  として,

$$S' = \pi RL \quad (3.2)$$

により埋め込み面積  $S'$  が求まる．式(3.2)を用い, カンチレバーのたわみ量から CNT を引き出す力  $F$  を算出した．この  $F$  を埋め込み面積  $S'$  で割ると,

$$\tau = F/S' \quad (3.3)$$

となり, 界面強度  $\tau$  が得られる．

### 3.4 Nano-pull out 試験

4.2 節で説明した Nano-pull out システムおよび 3.3 節の解析方法を用い, CNT の引抜実験を行った．この際, F. Deng による研究の問題点を解決するため様々な手法を用いた．以下に, 本研究で用いた手法を説明する．

#### 3.4.1 FIB により埋め込み長を正確にした試験片の Nano-pull out 試験

まず, 埋め込み長をより正確に測定するために, フォーカスイオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) による切削処理を行った．(FIB については, 第2章を参照のこと)

本章では, 第2章とは異なり, FIB を用いて試験片を milling することで, 埋め込み長をより正確にし, その試験片を用い試験を行うことにした．Fig 3.5 はその概念図である．本研究では, 試験片端部から  $5\ \mu\text{m}$  程度の場所に穴を開けた．これは, 本研究で用いた試験片に含まれている CNT の長さが最大でも  $20\ \mu\text{m}$  と非常に短いこと, できる限り繊維の内部破断を避け埋め込み長を正確にしたいことおよび FIB の Ga イオン照射による切削の精度を考慮しての結果である．

本研究では, Nano-pull out 試験片を試験片として第2章で用いた厚さ  $20\ \mu\text{m}$

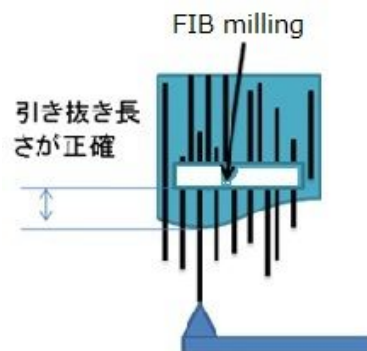


Fig. 3.5 Sample image (milled by FIB).

程度の押出成型によって作られた 15 wt.% CNT/PEEK 複合材を用いた。この試験片を用いた理由としては、試験片の CNT 含有量が多いこと、押出成型によって作製されているため CNT が樹脂の流れる方向にある程度そろっており、CNT の端部からの露出が多いことおよび試験片の厚さが非常に薄いため、FIB 切削により材料に穴を開けるのが容易であるという点があげられる。

### 3.4.2 ホットプレス処理により界面形状を回復させ、FIB 切削を行った試験片の Nano-pull out 試験

続いて、引張試験後の破断片を用いたことによる界面の損傷の影響を取り除くため、Fig. 4.6 に示すホットプレスにより界面形状を回復させ、その後前節で説明した FIB を用いて試料片の切削を行った試験片を用いて試験を行った。

ホットプレスの加熱温度は 300°C に設定し、1 MPa の条件下で 1 時間プレスした。この処理によって、樹脂が溶解し再び CNT のまわりで硬化するため、引張破断による界面の損傷の影響を取り除くことが出来ると考えられる。この試験片を FIB を用いて切削し、埋め込み長を正確にして引張試験を行った。

### 3.4.3 温度依存性に注目した Nano-pull out 試験

最後に、温度依存性に着目し、高温状態における Nano-pull out 試験を行った。本研究では、高温状態における実験を行うために、Nano-pull out 試験装置の z ステージ下部にセラミックヒーターを挿入した。セラミックヒーターに外部から電圧を加えることによってステージを加熱した。加熱温度は、試験片付近に熱電対を取り付け測定した。Fig. 3.7 はセラミックヒーターおよび温度計を挿入した Nano-pull out 試験装置である。



Fig. 3.6 Hot press.

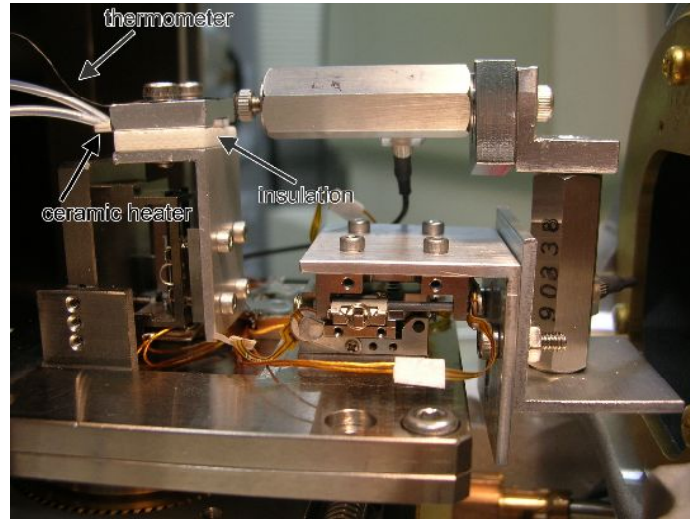


Fig. 3.7 Nano-pull out system (with ceramic heater).

### 3.5 実験結果

まず, FIB で埋め込み長さを変化させたことによるアスペクト比の影響について考える. 本研究では, FIB を用い埋め込み長を正確にして実験をしている. この時に問題となるのは, 樹脂内に埋め込まれた CNT のアスペクト比である. 一般に短繊維を複合材中に埋め込んだ場合, 埋め込まれた繊維の端部では荷重の分担が十分でない. これをシアラグモデル(shear lag model)と呼ぶ[46]. しかし繊維のアスペクト比が十分に大きければ, 繊維端の荷重伝達は考慮する必要がないことが計算によって確かめられている. そこで, 本研究において埋め込み長を制御したことによるアスペクト比について考えることにする.

Kelly-Tyson のモデルを参考にして, ある短繊維を強化材として用いたことによる複合材の強度  $\sigma_{cb}$  は以下のように求まる(ただしこのモデルは界面の完全接着を仮定していることに注意する必要がある).

$$\sigma_{cb} = \sigma_{fb} \left( 1 - \frac{l_c}{2l} \right) \bar{v}_f + \sigma_m (1 - \bar{v}_f) \quad (3.4)$$

ここで,  $\bar{v}_f$  は繊維の体積含有率,  $\sigma_m$  は繊維破断ひずみ  $\varepsilon_{fb}$  での母材の応力である.

この式により,  $\sigma_{cb}$  に寄与する繊維の強度の寄与分が  $1 - l/l_c$  に関係していること

とがわかる. この値を  $l/l_c$  の値に対して計算した結果を Table. 3.1 に示す.



Table 3.1 Effect of aspect ratio of short fiber (calculated by Kelly-Tyson model).

$l/l_c$	2	5	40	30	50	100
$1-l_c/2l$	75	90	95	98.3	99	99.5

本研究において用いた CNT についてこの効果を確認してみると、アスペクト比は最小でも 30 程度であった。すなわち、長繊維の 90 % 以上の特性を出すことができることになる。従って、本研究による埋め込み長制御はアスペクト比の観点からも有効な手法であることがわかった。

本研究で行った実験の種類と、それぞれにおいて得られた結果を以下に示す。

### 3.5.1 FIB により埋め込み長を正確にした試験片の試験結果

本節では、まず FIB 切削を行ったことによる試験片の観察結果および CNT への影響を調べるための TEM 観察結果を示し、続いて Nano-pull out 試験結果および埋め込み長と FIB による切削距離の測定結果について述べる。

#### 3.5.1.1 FIB によって切削された試験片の TEM 観察結果

Fig. 4.8 は FIB によって切削した試料片の FIB 観察像である。FIB により、試験片端部からおよそ 5  $\mu\text{m}$  程度のところに FIB を用いて穴を開けた。Fig. 3.8 中央の矩形は、FIB 切削によって開けられた穴である。当然ながら、この切削された領域には樹脂および CNT は存在しないため、CNT の埋め込み長さは樹脂に対しまっすぐ挿入されている場合最大でも端部からこの領域端までの長さとなる。このようにして、CNT の埋め込み長をより正確に知るための情報を視覚的に得ることができる。実際には、Nano-pull out 試験後の CNT の埋め込み長と、CNT を引き抜いた箇所から FIB で切削した個所への距離を測定し、埋め込み長の制御の結果について比較する。

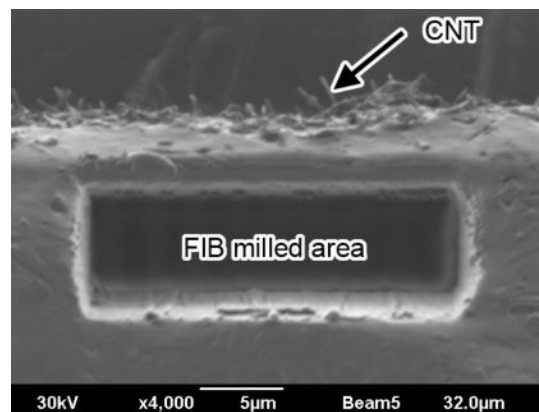


Fig. 3.8 Sample milled by Focused Ion Beam.

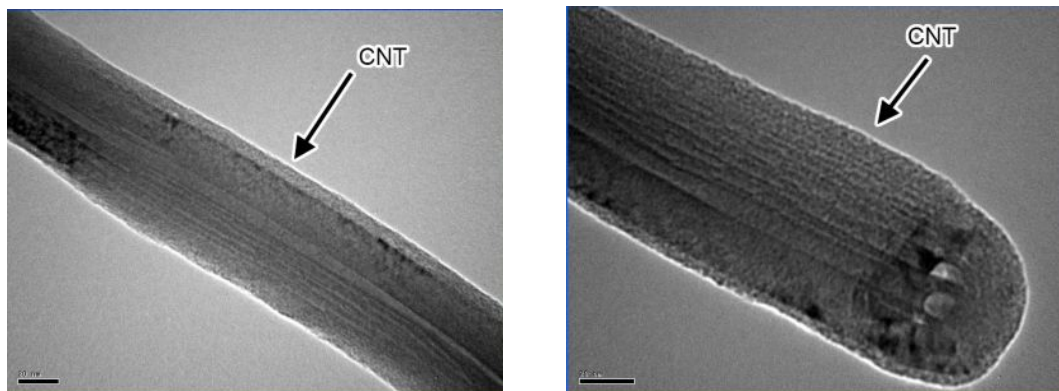


Fig. 3.9 TEM image of (after FIB milling) (a) middle area and (b) tip area in CNT.

FIB で切削された試験片の、切削箇所先端から露出した CNT の TEM 観察を行った。Fig. 3.9 はその結果である。それぞれ CNT の (a)中央付近と(b)先端部を観察したものである。CNT の周縁部には不規則な構造が観察された。この不規則な構造は、今回使用した樹脂などの有機化合物が CNT 周りに付着してしまったものと考えられる。残念ながら、今回観察した CNT にははっきりとした CNT を示す構造は観察されなかった。

ここで、CNT のダメージ量から、本手法の制御の有効性について考えてみよう。観察した CNT の直径は約 60 nm 程度である。この中央部の CNT の構造は完全には破壊されていないとすると、FIB による切削のダメージは 30 nm 程度ということになる。樹脂と CNT の切削速度は材料が異なるので必ずしも同じ程度切削されているとは限らないが、樹脂の切削による厚さ方向のダメージの深さは大きく見積もっても数十 nm 程度になると考えられる。本研究で用いた材料の厚さは 20  $\mu\text{m}$  であるので、試料片の表面以外はダメージをほとんど受けていないことが予想される。しかし、FE-SEM を用いて観察を行うと、樹脂表面付近の CNT は、第2章においても示した通り、観察を行うことができる。したがって、樹脂表面以外は CNT のダメージを受けていないため、本手法を用いて Nano-pull out 試験を行うことは可能である。したがって、この制御法は有効な手法であることが分かった。



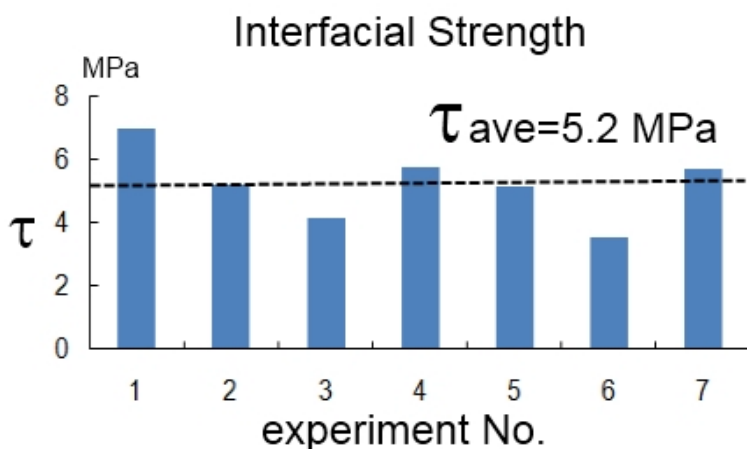


Fig. 3.10 Results of Nano-pull out test (room temperature, no hot press)

Table. 3.2 Embedded CNT length and FIB milled length of Fig. 3.10.

	1	2	3	4	5	6	7
CNT長さ	4.8	4.56	6.59	5.29	3.31	2.89	5.27
FIB切削距離	5.88	6.77	6.11	7.06	11.18	6.74	7.75

### 3.5.1.2 FIB 切削を行った試験片の Nano-pull out 試験結果

本実験において得られた界面強度測定の結果を Fig. 3.10 に示す。Fig. 3.10 の横軸は実験番号であり，縦軸は界面強度の値（単位は MPa）を意味している。この結果，CNT と PEEK の界面強度の平均値は 5.2 MPa となった。

また，埋め込み長と試験片端部からの距離をそれぞれ測定・比較した結果を Table. 3.2 に示す。

ここで，それぞれの試験結果について考察を行う。まず CNT の埋め込み長さと FIB によって切削された試験片の端部からの距離が 2  $\mu\text{m}$  程度以内に収まった 1・2・4・7 については，CNT が樹脂にまっすぐ埋め込まれたものを pull out した可能性が高く，正確な界面強度の値を算出していると考えられる。一方，CNT の埋め込み長さが端部からの距離より長い 3 においては，CNT が樹脂に対しまっすぐ埋め込まれていなかった可能性が高く，この試験結果においては CNT が樹脂に斜めに埋め込まれていた場合の界面強度を算出しており，したがってまっすぐに埋め込まれた pull out の結果に合うように修正する必要があることを示唆している。また，CNT の長さが試験片端部からの距離より 5  $\mu\text{m}$

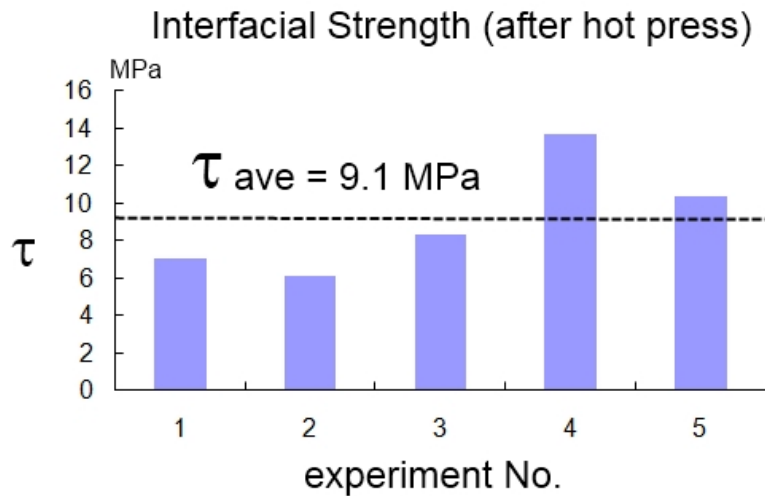


Fig. 3.11 Results of Nano-pull out test (room temperature, after hot press)

Table. 3.3 Embedded CNT length and FIB milled length of Fig. 3.11.

	1	2	3	4	5
CNT長さ	3.96	4.9	4.26	6.89	2.17
FIB切削距離	8.81	5.41	5.83	7.89	6.41

以上短い5・6に関しては、CNTの長さ自体がそもそも短かったために、本研究で提案した手法においては、制御の有効性は立証されず、さらに短い距離に切削する必要があることを意味していると考えられる。

### 3.5.2 ホットプレスによって界面形状を回復させた試験片の Nano-pull out 試験結果

ホットプレス処理を行った試験片についても同様にFIBを用いて埋め込み長を正確にし、Nano-pull out 試験を行った。この手法においては、ホットプレスを用いた加熱・加圧処理を行っているため、樹脂が溶解し再びCNTの周りに接着して引張破断による界面剥離の影響を取り除くことができると考えられる。この試験片を用いたNano-pull out試験の結果をFig. 3.11 およびTable.3.3 に示す。埋め込み長の制御はこの実験においてもある程度成功している。今回の実験による界面強度の平均値はおよそ9.1 MPaであった。これは、先のホットプレス処理を施していない試験片に比べ大きな値である。これはすなわち、ホットプレスによって材料を加熱・加圧したことで樹脂とCNTの接着性が向上したことを示している。またこの値は、以前行われたF. Dengの研究[42]における、複合材を加熱して界面強度を算出した値とほとんど一致しており、このことはF. Deng

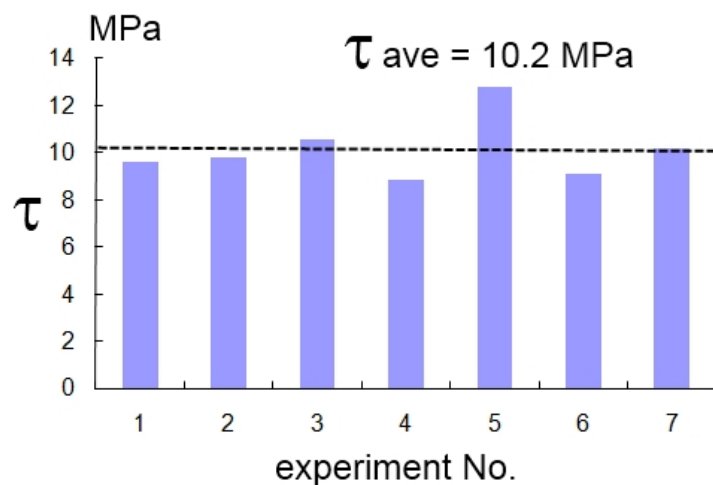


Fig. 3.12 Results of Nano-pull out test (high temperature, after hot press)

Table. 3.4 Embedded CNT length and FIB milled length of Fig. 3.12.

	1	2	3	4	5	6	7
CNT長さ	4.06	2.48	5.33	2.8	3.22	3.28	2.14
FIB切削距離	8.81	10.5		10.9	13.5	11.2	10.8
温度	373K	415K	417K	446K	442K	433K	434K

の研究において測定された値は、界面強度の値をほぼ正確に測定しているということを示唆している。また、前章における有限要素法による界面強度予測ともほとんど一致している。

### 3.5.3 高温状態の試験片を用いた Nano-pull out 試験結果

最後に、Fig. 3.7 に示した試験機中で、FIB 切削を施した試験片を加熱し、Nano-pull out 試験を行った。Fig. 3.12 および Table.3.4 はそれぞれ高温状態における界面強度測定結果および埋め込み長測定結果である。高温状態の試験は、温度制御が困難であるため、Table. 3.4 では pull out 時の試験温度も併記してある(実験番号 3 は、FIB 切削を施さなかった箇所での pull out であったため、FIB 切削距離が測定できなかった)。

高温状態における界面強度の値は常温における界面強度の値とほとんど変わらず、それは PEEK/MWNT 含有複合材のガラス転移温度である 145 °C を超えてもほとんど変わらなかった。

### 3.6 Nano-pull out 試験結果の比較と考察

まず、埋め込み長の制御について考察を行う。FIB によって試験片を切削することによって、試験片端部から 5  $\mu\text{m}$  程度の位置まで埋め込み長を制御することが可能であることが示された。これは、樹脂中に埋め込まれた CNT の埋め込み長を知るうえでは非常に重要なことである。なぜなら埋め込み長が非常に長い場合、仮に樹脂中から CNT を pull out できたとしても、これが CNT の破断を意味しているのかそれとも pull out を意味しているのか区別がつかないという問題を解決することは困難であった。しかし、この方法によって埋め込み長を正確に知ることによって、この課題をある程度クリアすることが可能になったということを意味しているからである。

続いて、温度と界面強度の関係について考察を行う。Fig. 3.13 に、本研究で行った引張試験の試験結果を温度に関してプロットした結果を示す。常温での試験結果は、界面の接着が回復したと思われるホットプレス処理後の試験片のものをを用いている。Fig. 3.13 中に界面強度と温度依存の関係を線形近似した式も同時に示してある。この結果から、樹脂と CNT の界面強度に温度依存性はがほとんどない、あるいはあったとしてもごくわずかであることがわかる。

一般的に樹脂と強化繊維の界面強度は 100 MPa 程度である[]。それに対し本研究で得られた樹脂と CNT の界面強度は高々 10 MPa 程度であり、樹脂と CNT の界面接着力はこの値に比べると非常に低いことが分かった。そして、材料の温度を変化させて Nano-pull out 試験を行っても、樹脂と CNT の界面強度の値は変わらず、またそれは複合材のガラス転移温度を超えても同じであった。

ここで、高温状態での界面強度と熱残留応力の影響について考察する。高橋[] は、マクロな引張試験の結果から CNT の有効弾性率を予測し、その結果から高

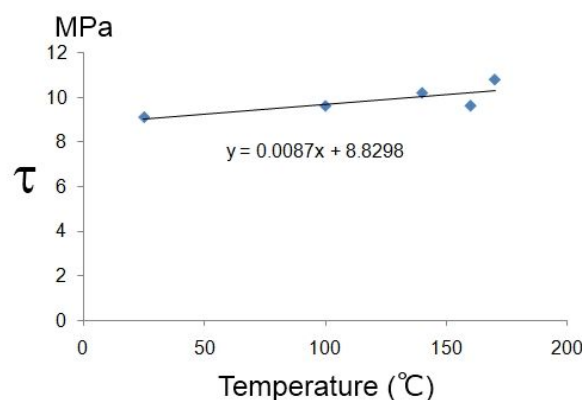


Fig. 3.13 Interfacial Strength related with temperature.

温になると熱残留応力が開放され、結果として CNT の界面接着力が低下する、と予想している。しかし本研究で得られた結果は、この予想とはまったく異なった結果となった。すなわち、熱残留応力が樹脂と CNT の界面強度に及ぼす影響はほとんどない、あるいは非常に少ないことが示唆された。すなわち、高橋によって示された CNT の有効弾性率が温度によって小さくなる原因は、樹脂と CNT の界面領域に注目するよりも、樹脂の温度による粘弾性の影響を考慮する必要があることを示唆している。

### 3.7 まとめ

本章においては、Nano-pull out 試験機を用い、樹脂から CNT を直接引き抜くことによって、樹脂と CNT の界面強度の値を算出した。この際、既存の研究における問題点を明らかにするために以下の手法を用いた。

①試験片の端部から数 $\mu\text{m}$ 程度の個所を、FIB を用いて切削し、埋め込み長さを正確にした。その結果、埋め込み長と試験片端部からの距離がほぼ同じとなる実験が可能となり、埋め込み長をより正確に得ることに成功した。また、FIB 切削を行ったことによる繊維のアスペクト比への影響を見積もったところ、ほとんどその影響がないことが分かった。したがって、本手法は埋め込み長を正確に測定し、Nano-pull out 実験を行うのに有効な手法であることが分かった。

②ホットプレスを用いて試験片を  $300^{\circ}\text{C}$  まで加熱・加圧し、引張破断によって発生したと考えられる界面の損傷を取り除いた。その状態で Nano-pull out 試験を行った結果、ホットプレス処理をしない複合材の pull out 結果よりも高い界面強度が得られた。これは、樹脂と CNT の界面接着力が回復したことを意味していると考えられる。

③高温状態における界面強度の値を測定した。その結果、高温状態においても樹脂と CNT の界面強度は変化しなかった。これはすなわち、樹脂と CNT の界面強度は熱残留応力による温度依存性がほとんどないことを示唆していると考えられる。

## 第4章 分子動力学法(MD法)によるCNT/PEEK複合材の界面強度計算および温度による界面強度比較

本章では、CNTと樹脂間の界面相互作用を構成する式を特定するために、分子動力学法(Molecular Dynamics: MD法)を用いて、CNTが樹脂中からpull outされる様子をシミュレーションした。その結果、CNTと樹脂に働く相互作用の力をvan der Waals力と仮定したとき、CNTと樹脂の界面強度は4.08 MPaと算出され、本研究で得られた実験結果と近い値を示した。また、温度を変化させても、界面強度の値は変化せず、実験結果と同様の結論が得られた。

### 4.1 分子動力学(MD)とは

分子動力学法(Molecular Dynamics : MD)は、物質を構成する原子や分子を古典力学の運動方程式に従って運動する質点あるいは剛体と見なして、その運動を時々刻々と追っていく手法である。MD法は、時間に依存した性質や振る舞いを調べることが可能である点が大きな特長となっている(MD法の詳細な解析法については、付録Cに記す)。本研究では、CNTと樹脂の界面接着領域という非連続体なナノスケールの特性を計算によって得るため、MD法を採用した。

CNTと樹脂の界面は、分子間力の中で最も弱いとされているvan der Waals力である可能性が高いことが過去のMDを用いた研究によって指摘されている[]。実際、F.Deng[42]によって行われたNano-pull out実験およびMDによる計算でも、このことが理論と実験の立場の両方から示されている。しかし、この研究では温度の依存性について言及されていない。そのため本研究では、MD計算を用いて、界面強度の算出を高温状態においても行い、界面強度と温度の関係について比較を行うことにした。

### 4.2 計算条件

本節では、MDにより計算を行うための、分子モデルの作成方法、計算のために適用したポテンシャル関数および時間制御の方法について述べる。

#### 4.2.1 CNTおよびPEEKの分子モデル作成および配置

今回のMD計算には(株)富士通のMaterials Explorer Ver. 5.0 Ultraを用いて計算を行った。計算条件を以下に示す。

はじめにCNT及びPEEKの分子モデルの作成を行った。CNTおよびPEEK分子のモデル作成には(株)富士通のScigress Explorerを用いた。炭素原子をそれぞれ $sp^2$ 軌道で結合させ、Molecular Mechanics 3 (MM3) [47]によりエネルギーが極小となる最適な構造をとらせCNTを作成した。同様にPEEK分子も最適構造をとらせた。Fig. 4.1はPEEKモノマーの構造式である。

続いて、Scigress Explorerによって作成したモデルを用いてMDの計算を行うため、Materials Explorerに先ほど作成したCNTおよびPEEK分子のモデルを投入し計算を行った。CNTが $z$ 方向に移動し、PEEKから引き抜かれる様子を再現するため、 $75 \times 75 \times 240$  (単位は $\text{\AA} = 10^{-10} [\text{m}]$ )のセルを用意し、 $x$ ,  $y$ 方向全域および $z$ 方向の下半分に先ほど作成したCNT(原子数896)を1つ、重合度10のPEEK(原子数322)を適当な位置に112個配置した。それから構造緩和を用いて、作成した系のエネルギーの和が小さくなるようにした。その結果、CNTがPEEK分子中に埋もれていき、樹脂中に埋め込まれたCNTの状態を作り出すことに成功した。この状態からCNTを定速で動かし、引っ張りの状況をシミュレーションした。なお、CNTのカイラルベクトルは(8,8)、長さは約120  $\text{\AA}$ であり、カットオフ距離は8  $\text{\AA}$ とした。今回の計算ではバルク状態を再現する必要がないため、周期境界条件は適用しなかった。ステップ数は5000 step、時間刻み幅を1 fs( $=1 \times 10^{-15} [\text{s}]$ )とした。CNTの引き抜き速度は0.024  $\text{\AA}/\text{fs}$ とした。これは、実際のNano-pull out試験における引き抜き速度よりもかなり速い。しかし、現在のMDによる計算で再現できる時間幅は、最高でもナノメートル秒オーダーが限界であり、今回のような原子数が数万個になるような系では、そのような計算を行うと解析に相当な時間がかかってしまうため、先述の条件とした。今後の計算機の発達が待たれるところである。

本研究における計算条件として、圧力の制御を行わず、各原子の受ける力は原子間相互作用に限られるため、アンサンブルとしてNVTアンサンブル(粒子数、温度、体積一定)を採用した。位置および速度を計算する数値積分法として5次のGear法を採用した。この計算条件での系の密度は0.81  $\text{g}/\text{cm}^3$ であった(PEEKの本来の密度は1.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ である)。Fig. 4.2およびFig. 4.3は作製した分子のモデルである。CNTがPEEK分子の中に完全に埋もれているのがわかる。Fig. 4.2の状態からCNTを図の上の方向に変位させて引き抜きを再現した。本研究では、CNTと樹脂の界面の温度依存性を調べるため、Nano-pull out実験を行った298 K, 373 K, 413 K, 443 Kの4通りの温度条件を採用した。





Fig. 4.1 PEEK monomer.

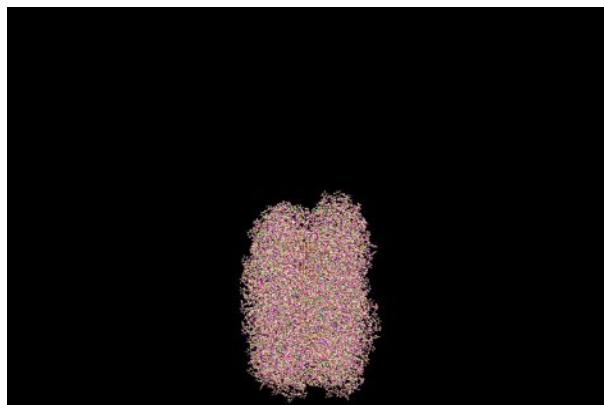


Fig. 4.2 Calculated MD model (seen from side view). CNT is embedded in PEEK polymer.

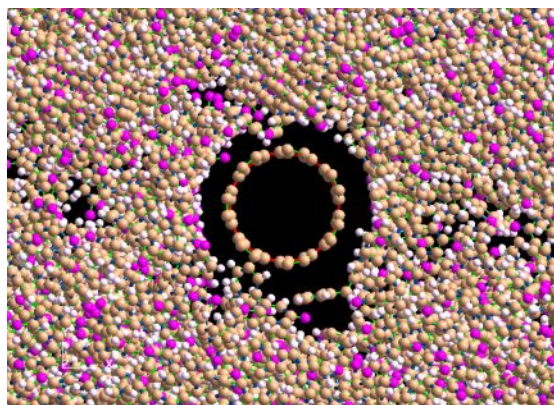


Fig. 4.3 Calculated MD model (seen from top view). The circle in the middle is CNT and atoms around the CNT are PEEK polymer.

#### 4.2.2 計算において用いたポテンシャル

本シミュレーションに用いたポテンシャル関数および数値積分法等種々の条件について述べる。

##### 4.2.2.1 CNT(Brenner-Tersoff) のポテンシャル

CNT内部原子の相互作用として炭素の種々の結合状態を表現できるTersoff型



でBrennerのパラメーターを用いたポテンシャル関数を利用した[48].

また, CNT分子内の原子の結合長, 結合角などを表すポテンシャル関数として, 結合伸縮ポテンシャル, 結合角ポテンシャル, ねじれ角ポテンシャル, 面外角ポテンシャルを採用した.

①Brenner – Tersoff ポテンシャル:

ポテンシャル関数を  $\Phi$  として以下の式で表される.

$$\begin{aligned}\Phi &= \sum_i \sum_{j>i} f_c [a_{ij} E_r(r_{ij}) - b_{ij} E_a(r_{ij})] \\ E_r(r_{ij}) &= A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \\ E_a(r_{ij}) &= B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})\end{aligned}\quad (4.1)$$

ここで,  $r_{ij}$  は結合の距離,  $f_c(r_{ij})$  は相互作用の打ち切り関数で, 次式で与えられる.

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R_{ij}) \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right] & (R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}) \\ 0 & (S_{ij} < r_{ij}) \end{cases}\quad (4.2)$$

また,  $a_{ij}, b_{ij}$  は結合の強さを表し, 多体効果を表現する重要な項であり, 次式で与えられる.

$$\begin{aligned}a_{ij} &= \varepsilon_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \tau_{ij}^{n_i})^{-\frac{1}{2n_i}} \\ b_{ij} &= \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \xi_{ij}^{n_i})^{\frac{m_i}{2n_i}} \\ \tau_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \delta_{ik} g(\theta_{ijk}) \\ \xi_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \exp[\sigma_{ik}(r_{ij} - r_{ik})] \\ g(\theta_{ijk}) &= 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}\end{aligned}\quad (4.3)$$

ここで,  $\theta_{ijk}$  は  $ij$  結合と  $ik$  結合の間の結合角である.  $\beta_i, n_i, c_i, d_i, h_i$  はパラメーターである.

Table4.1 は今回用いたパラメーターの値である(単位表記のないものは無次元の定数である, 以下, ポテンシャルパラメーター表記において同様に記す).

Table 4.1 Parameters of Tersoff potential for MD simulations.

パラメーター	値	パラメーター	値
$A(\text{eV})$	$1.3936 \times 10^3$	$\sigma(\text{\AA})$	0
$B(\text{eV})$	$3.4676 \times 10^2$	$\beta$	$1.5724 \times 10^{-7}$
$\lambda(1/\text{\AA})$	3.4879	$n$	$7.2751 \times 10^{-1}$
$\mu(1/\text{\AA})$	2.2119	$c$	$3.8049 \times 10^4$
$R(\text{\AA})$	1.8	$d$	4.384
$S(\text{\AA})$	2.1	$h$	$-5.7058 \times 10^{-1}$
$\chi$	1.0	$m$	1.0
$\varepsilon$	1.0	$\omega$	1.0
		$\delta$	0

②結合伸縮ポテンシャル

統合原子間を結ぶばねのポテンシャル関数で、次式で与えられる.

$$E = \frac{1}{2} K (r - R_0)^2 \quad (4.4)$$

ここで,  $K$  はばね定数,  $R_0$  は分子間の平衡距離である(Fig.4.4, Table4.2).

③結合角ポテンシャル

隣り合う結合軸の角度(結合角)で、次式で与えられる.

$$E = \begin{cases} \frac{C}{2 \sin^2 \theta_0} (\cos \theta - \cos \theta_0) & (0 < \theta < 180^\circ) \\ C(1 + \cos \theta) & (\theta = 180^\circ) \end{cases} \quad (4.5)$$

$C$ は定数であり,  $\theta_0$ は結合軸の結合角である(Fig.4.5, Table4.3).

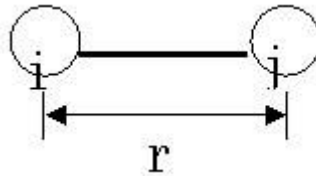


Fig. 4.4 Image of bonding distance potential.

Table 4.2 Parameters of bonding distance.

パラメーター	値
$K(\text{kcal/mol/\AA}^2)$	$7 \times 10^2$
$R_0(m)$	$1.53 \times 10^{-10}$

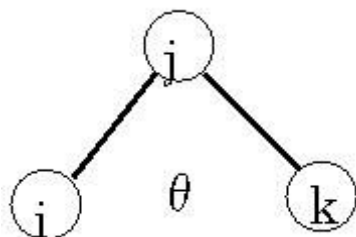


Fig. 4.5 Image of bonding angle potential.

Table 4.3 Parameters of bonding angle.

パラメーター	値
$C(\text{kcal/mol}/\text{\AA}^2)$	$1.02 \times 10^2$
$\theta_0(\text{deg})$	$1.09 \times 10^2$

④ねじれ角ポテンシャル

一つの結合に対して両脇の結合軸の成す角度(ねじれ角)を変数とするポテンシャル関数である。

$$E = \frac{V}{2} [1 - \cos\{n(\phi - \phi_0)\}] \quad (5.6)$$

$V$ ,  $n$ は定数,  $\phi$ ,  $\phi_0$ はねじれ角である. (Fig4.6, Table4.4)

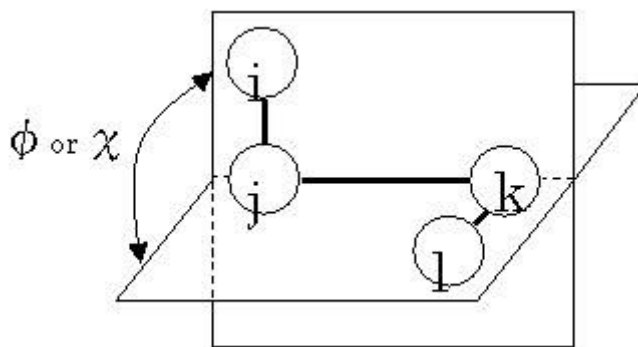


Fig.4.6 Image of torsion angle potential.

Table.4.4 Parameters of torsion angle.

パラメーター	値
$V(\text{kcal/mol})$	2
$n$	3
$\phi_0(\text{deg})$	$1.8 \times 10^2$

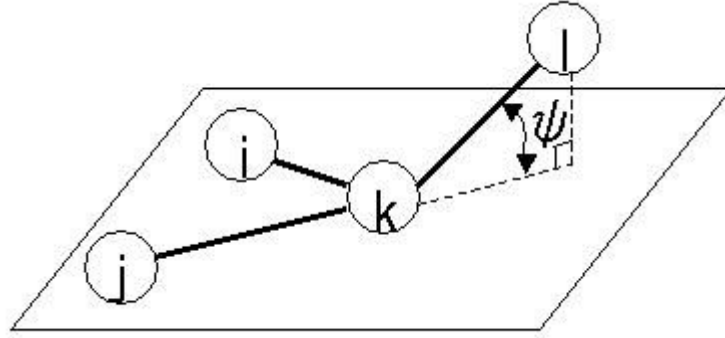


Fig.4.7 Image of out of plane potential.

Table4.5 Parameters of out of plane angle.

パラメーター	値
$K_1$ (kcal/mol)	$4.0 \times 10^1$
$\psi_0$ (deg)	$5.474 \times 10^1$

#### ⑤面外角ポテンシャル

三つ以上の結合をもつ原子に対して三つの結合軸によって定義される値(面外角)を変数としたポテンシャル関数である.

$$E = \begin{cases} \frac{K_1}{2 \sin^2 \psi_0} (\cos \psi - \cos \psi_0) & (\psi_0 \neq 0^\circ) \\ C(1 - \cos \psi) & (\psi_0 = 0^\circ) \end{cases} \quad (4.7)$$

$K_1$ および $C$ は定数,  $\psi$ ,  $\psi_0$ は面外角である(Fig.4.7, Table.4.5).

#### 4.2.2.2 PEEK (TRIPOS 5.2 Force-Field) のポテンシャル

PEEKのポテンシャルは以下の式で表される.

$$V = V_{vdw} + V_s + V_b + V_t + V_{pl} \quad (4.8)$$

$V_s$ ,  $V_b$ ,  $V_t$ ,  $V_{pl}$  はそれぞれ伸縮結合ポテンシャル, 結合角ポテンシャル, ねじれ角ポテンシャル, 面外角ポテンシャルである.  $V_{vdw}$ は長距離ファンデルワールス力であり, 以下のLennard-Jones. [49,50]の式で仮定した.

$$E = D_0 \left\{ \left( \frac{R_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (4.9)$$

ここで,  $D_0$  は定数,  $R_0$  は原子間の距離である.

Table 4.6~4.8 は式(4.9) において今回用いたパラメーターの値である.

Table 4.6 Parameters between carbon and carbon atoms in Lennard-Jones potential.

パラメーター	値
$D_0$ (kcal/mol)	$9.51 \times 10^{-2}$
$R_0$ (m)	$3.8983 \times 10^{-10}$

Table 4.7 Parameters between carbon and hydrogen atoms in Lennard-Jones potential.

パラメーター	値
$D_0$ (kcal/mol)	$3.802 \times 10^{-2}$
$R_0$ (m)	$3.5467 \times 10^{-10}$

Table 4.8 Parameters between carbon and oxygen atoms in Lennard-Jones potential.

パラメーター	値
$D_0$ (kcal/mol)	$9.5399 \times 10^{-2}$
$R_0$ (m)	$3.65145 \times 10^{-10}$

なおPEEK内の原子の結合長，結合角などを表すポテンシャル関数として，CNTと同じく結合伸縮ポテンシャル，結合角ポテンシャル，ねじれ角ポテンシャル，面外角ポテンシャルを採用した。

#### 4.2.2.3 分子間相互作用ポテンシャル

PEEK分子およびCNTとPEEKの分子間相互作用ポテンシャルとして先に述べたLennard - Jonesの式 (4.9)を仮定した。これは，界面の応力伝達は分子間力の中で最も弱いvan der Waals力のみ起因すると仮定したためである。

### 4.3 分子動力学法を用いた界面強度の算出法

分子動力学を用いて，樹脂とCNTの界面強度を算出する方法について説明する。界面強度とCNTのエネルギー変化量について，以下の式が成り立つことが知られている[51]。

$$E_{pullout} = \int_0^L 2\pi a(l-x)dx = \pi a \tau L^2 \quad (4.10)$$

$$\tau = \frac{E_{pullout}}{\pi a L^2} \quad (4.11)$$

ここで， $E_{pullout}$  は，CNTをPEEKポリマーから完全に引き抜くのに必要なエネルギー， $a$  はCNTの半径， $L$  はCNTの長さ， $\tau$  は界面強度である。本研究で用

いたモデルでは,  $a = 6.5 \text{ \AA}$ ,  $L = 80 \text{ \AA}$ となる. 本研究で用いたソフトには, 計算結果としてポテンシャルエネルギーを算出する機能が含まれており, その機能を用いてポテンシャルエネルギーの差を計算することが可能となる. その結果と(4.10)および(4.11)式を用いて, 界面強度を算出した.

#### 4.4 計算結果

本節ではまず常温における pull out シミュレーションを行い, 続いて温度を変化させた場合の pull out シミュレーション結果から界面強度を比較・考察した. 以下に, その結果を記す.

##### 4.4.1 CNT 引き抜きのシミュレーション結果

Fig. 4.8 は, CNT を PEEK 樹脂から引き出す, MD 計算のモデルである. 初期状態では, CNT は PEEK 中に埋まっており, CNT を Fig.4.8 の上方向 (Fig.4.8 の矢印 pull 方向) へ一定速度で変位させた. Fig.4.9 は, CNT が PEEK から引き出された後の計算結果である. 引き出される前の各原子の配置と後を比べると, CNT にほとんど変化はなく, PEEK を構成する原子が激しく動いたことがわかった. 特に, CNT をとりまく原子は CNT の引き抜き方向へ動いた. これまで界面相互作用が最も弱いと考えられてきたのは van der Waals 力であるが, 本計算結果では, van der Waals 力は CNT の移動によって CNT 周縁の PEEK 原子が CNT と同じ方向へ動くほど相互作用を及ぼすことが示された. これは, F.Deng による計算でも同様の事実が確認されている.

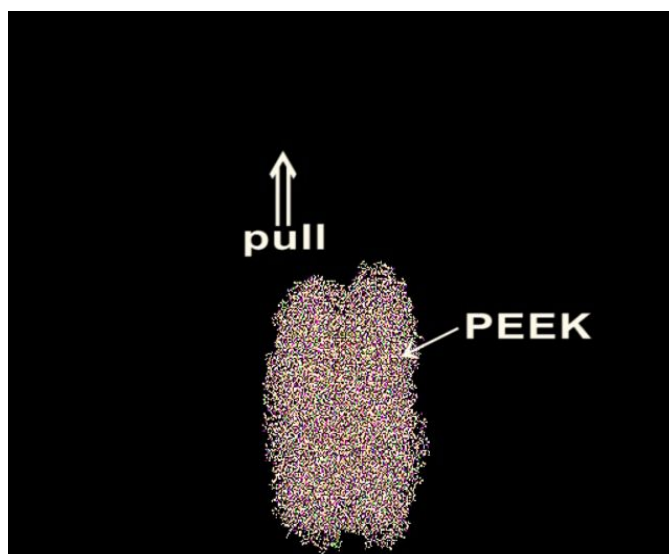


Fig. 4.8 At the start of simulation. (CNT is embedded in the PEEK polymer).

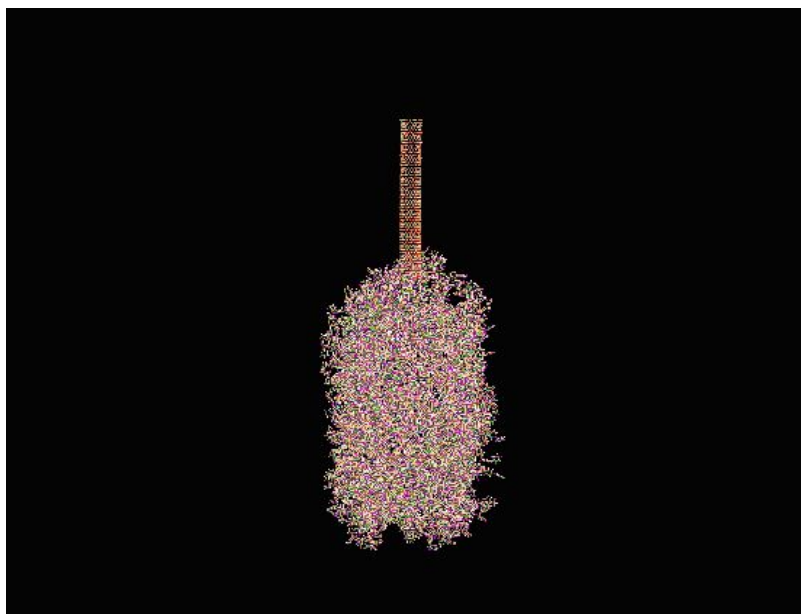


Fig. 4.9 At the end of the simulation. (CNT is completely pulled-out from the polymer).

#### 4.4.2 シミュレーションによる界面強度の算出

前節のシミュレーション結果から、界面強度を算出した。CNTが樹脂から露出し、引き抜かれ始めるときのCNTのポテンシャルエネルギーと、CNTが樹脂から pull out されたときのCNTのポテンシャルエネルギーの差を算出し、界面強度を式(4.11)より算出した。

##### 4.4.2.1 系全体のポテンシャルエネルギーの変化

Fig. 4.10 は 298 K における系のポテンシャルエネルギーの変化を示したグラフである。このグラフは、シミュレーションを開始した瞬間から、完全に pull out された瞬間までを示してある。グラフの縦軸はシミュレーションの系のポテンシャルエネルギーを、横軸はCNTが樹脂から露出した時間を0とし、そこから経過した時間を表している。シミュレーション開始直後は、樹脂に完全に埋まったCNTが移動する(Fig.4.10 中 A)ため、樹脂の移動が激しい。そのためポテンシャルエネルギーが高く算出される。その後CNTが樹脂の先端から露出すると(Fig.4.10 中 B, 1.3 fs), ポテンシャルエネルギーは多少の増減を繰り返しながらも、徐々に低下していく。そしてCNTは樹脂から完全に露出する(Fig.4.10 中 C)。これはCNTが樹脂から完全に pull out されたことを意味している。グラフから、ポテンシャルエネルギーが徐々に低下して行くことが読み取れる。ポテンシャルエネルギーが微小に上下する理由としては、時間刻みによる離散化の影響と、PEEKとCNTの原子間の距離が常に一定でないこと、および樹脂の微小な移動

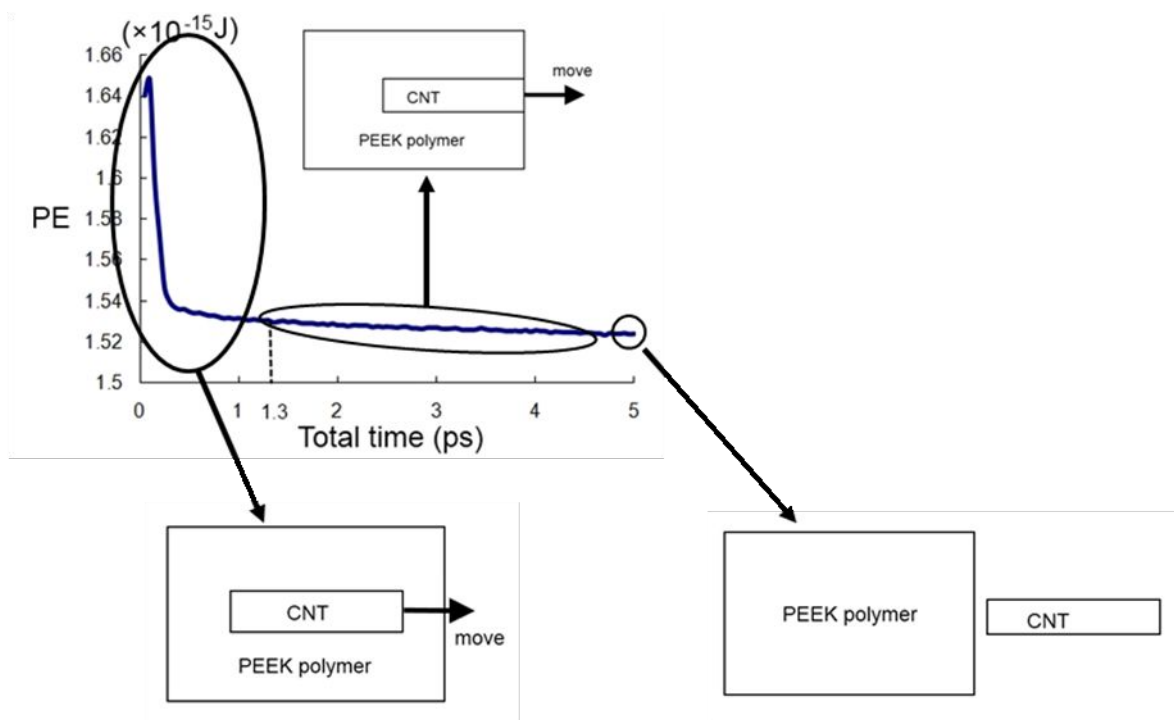


Fig. 4.10 The potential energy trace between CNT pull out from PEEK polymer in this simulation (298K).

によるポテンシャルエネルギーの変化に起因すると考えられる。

ここで一つ注意しなければならないことがある。それはCNTと樹脂の系としてのポテンシャルエネルギーの変化は、その中に樹脂の移動によるポテンシャルエネルギーの変化も含まれているため、このままでは界面強度の計算を行うことが出来ないということである。そのため、この系のポテンシャルエネルギーから、CNTを構成する原子のポテンシャルエネルギーだけを算出し、そのポテンシャルエネルギーの変化から界面強度の算出を再度行うことにした。

#### 4.4.2.2 298Kにおける界面強度

Fig.4.11はCNTだけに注目した場合のポテンシャルエネルギーの変化を表している。このグラフの横軸は、CNTが樹脂からpull outが始まった瞬間からpull outされた瞬間までの時間の变化を表しており、縦軸はポテンシャルエネルギーを意味している。Pull outが進むにつれ、CNTのポテンシャルエネルギーが上昇していくことが読み取れる。これは、CNTははじめ樹脂中に埋まっており、そのため露出した表面積が少ない。この状態からpull outされたことによって露出した表面積が増えたため、ポテンシャルエネルギーが大きくなったものと考えられる。



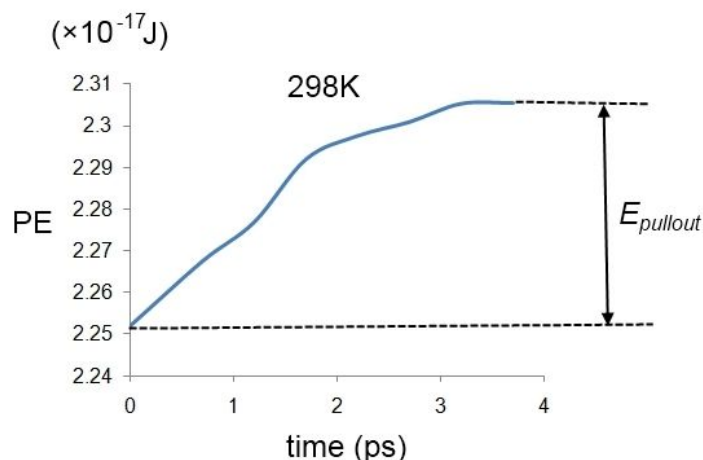


Fig. 4.11 The potential energy trace of CNT molecules in this simulation (298K).

このポテンシャルエネルギーの差(Fig. 4.11 中  $E_{pullout}$ )を pull out に必要なエネルギーと等しいと置き、式(4.10)および(4.11)より界面強度を計算したところ、その値は 4.08 MPa と算出された。この値は、Nano-pull out 試験によってホットプレスを施した試験片を用いた結果よりも、オーダーは一致するが少し小さい値であった。この原因として、算出されるポテンシャルエネルギーの差が非常に小さいため、界面の計算において誤差が発生してしまうことや、計算時の引き抜き速度が速いため、ポテンシャルエネルギーの変動が大きくなってしまったこと、および本研究で用いた CNT を構成する原子の中に欠陥がある可能性が高いことなどが原因として挙げられる。

#### 4.4.2.3 温度を変化させた場合の界面強度の変化

続いて、温度を 298K, 373 K, 413 K, 443 K と変化させてシミュレーションを行った結果を Fig. 4.12 に示す。縦軸は Fig. 4.10 と同じである。横軸は簡単のため、pull out が始まった瞬間を 0 fs としてある。シミュレーション実行時の温度を上昇させると、得られたポテンシャルエネルギーが温度の上昇に応じて高くなっていくことがわかった。これは、温度を上昇させたことによって系を構成する分子の原子振動が活発になり、そのためポテンシャルエネルギーが大きくなったことを意味していると考えられる。さらに、シミュレーションを行った温度すべてにおいて、CNT が PEEK から pull out されるにつれてポテンシャルエネルギーが小さくなっていく傾向が確認された。

そしてそれぞれの温度において、CNT のポテンシャルエネルギーを算出した結果を Fig.4.13 に示す。CNT の温度別のポテンシャルエネルギーおよびポテン

シャルエネルギーの変化の様子は、温度を上昇させてもほとんど変化がなかった。これはすなわち、系のポテンシャルエネルギーが上昇した原因は、樹脂の原子振動が活発になったためであることを意味している。またCNTのポテンシャルエネルギーがあまり変化しなかった理由としては、CNTが温度に対して安定であることが原因であると考えられる。

そしてそれぞれの温度において界面強度の値を計算した結果を Table. 4.9 に示す。CNTと樹脂の界面強度の値は、温度を変化させてもおおむね4.08~4.22 MPaであった。したがって、温度を変化させてシミュレーションを行っても、界面強度の値はほとんど変化しないことが分かった。これはすなわち、CNTとPEEKの界面強度は、温度による依存性をほとんど示さないことを示唆していると考えられる。これは、Nano-pull out試験において得られた結論と同じである。したがって、CNTと樹脂の界面強度の温度依存性に関する実験結果を、MDを用いたシミュレーションにおいても再現することに成功したと言える。

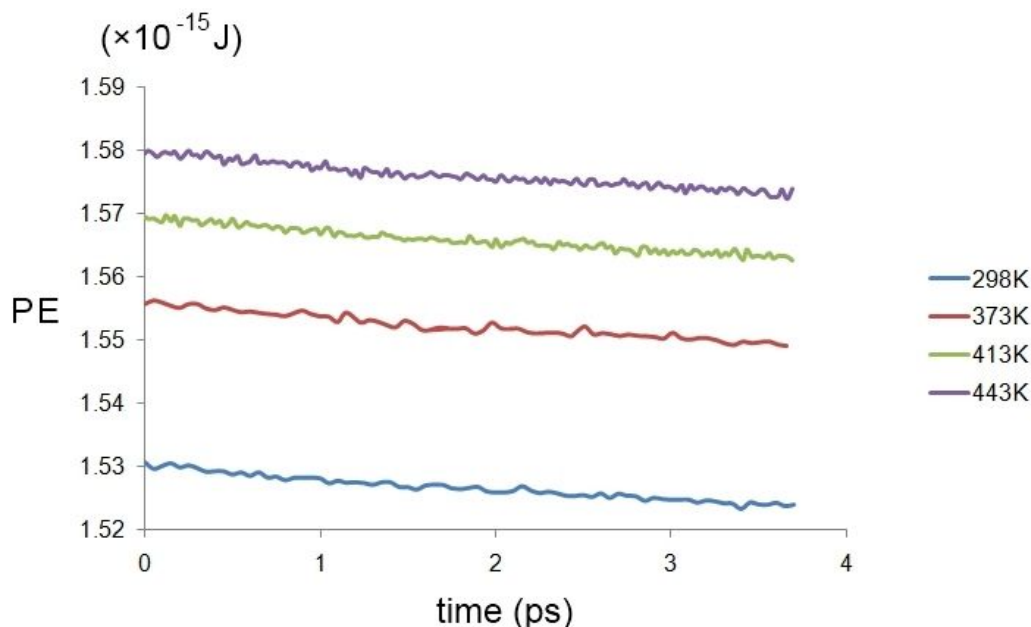


Fig. 4.12 The potential energy trace between CNT pull out from PEEK polymer in this simulation (related with various temperature).

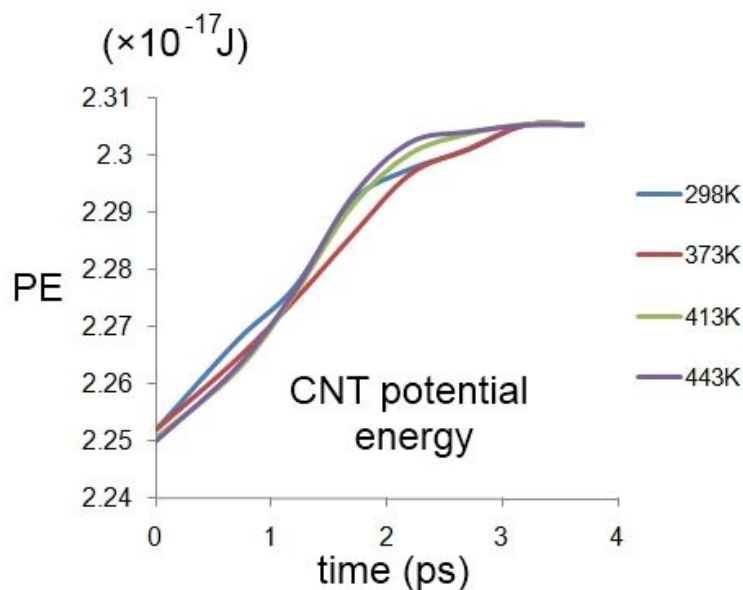


Fig. 4.13 The potential energy trace of CNT molecules in this simulation (related with various temperature).

Table.4.9 Interfacial strength between CNT and PEEK related with temperature (from fig. 4.13).

	298K	373K	413K	443K
interfacial strength (MPa)	4.08	4.07	4.19	4.22

#### 4.5 計算誤差に関する考察

本計算による結果の誤差について考察する．一般的にCNTと樹脂の界面強度を計算する場合，CNTを構成する原子と樹脂を構成する原子の距離が一定でないため，扱ったモデルによっては系のポテンシャルエネルギーの変化が本研究で用いたモデルと異なる．そのため界面強度の値が少々変化する可能性がある．本研究で用いたモデルでは，十分な時間構造緩和を施すことによって系を安定させているが，このモデルからさらに構造緩和を施すとやはりごく僅かではあるがポテンシャルエネルギーが減少する．そのため，界面強度の値が少々変化すると考えられる．しかしこのモデルにおける計算誤差は，先に述べたとおり十分に構造緩和を施したため，本計算で得られた値とはさほど大きな違いはないと考えられる．

## 4.6 まとめ

本章では、CNTと樹脂の界面強度を支配する構成式をVan der Waals力と仮定し、樹脂からCNTをpull outさせるシミュレーションを行うことで、その妥当性の検証を行った。そのための方法として、以前F.Dengによって行われたpull outシミュレーションの計算モデルを拡張させ、様々な温度においてCNTのpull outをシミュレーションした。

その結果、本シミュレーションを行ったすべての温度において、系のポテンシャルエネルギーがpull out前よりも減少した。また、CNTだけのポテンシャルエネルギーの総和を算出し、そのエネルギーの差から界面強度を算出することに成功した。そして界面強度の値として、実験によって得られた値と近い値を得ることができた。さらに、得られた界面強度の値は、CNTと樹脂の温度依存性を示さず、これも実験と同じ結論が得られた。

## 第 5 章 有限要素法による変形・界面剥離の再現と複合材のマクロ特性への影響

本章では、CNT と樹脂の荷重伝達の様子を、連続体理論の方法から定性的に解析する。有限要素法を用いて、樹脂中に存在する CNT をモデリングし、樹脂と CNT の界面領域を結合力要素 (cohesive 要素) によって表現した。その結果、樹脂と CNT の界面における剥離の発生が、材料の力学特性の低下に関係していることが定性的に示された。

### 5.1 有限要素法による CNT 含有複合材の再現

前章までで、DIC を用いた CNT および CNT まわりの樹脂の変形測定を行い、また、Nano-pull out 試験および MD を用いて、CNT と樹脂の界面強度は一般的な短繊維添加複合材料の界面接着強度に比べ著しく低いこと、界面接着力は分子間力の中で最も弱い van der Waals 力が支配的である可能性が高いこと、そして CNT と樹脂の界面接着力に熱残留応力はほとんど影響しないことを実験と理論の両方の側面から示した。

しかし、今まで実験的に取得したデータのうち、Nano-pull out 実験および MD においてはあくまでも CNT と樹脂の界面剥離や、界面強度を支配するポテンシャル関数といった、原子数がせいぜい数万個程度のナノ・ミクロスケールでの原子の振る舞いを再現したに過ぎない。これらの結果が、実際のナノ複合材料の弾性率など、マクロな力学特性にどのように影響を及ぼしているかを、MD などの非連続体理論で再現することは、その現象を再現するために必要な原子数が非常に多くなってしまったため、現在のコンピューター処理能力では不可能である。

そのため本章では、Nano-pull out 実験、すなわち界面剥離という非連続体的な力学特性値の計測と弾性率などの連続体的な力学特性値との関係を定性的に示すために、有限要素法という連続体理論の計算に、Nano-pull out 試験の実験結果を適用させることを試みた。Nano-pull out 試験によって得られた CNT と樹脂の界面接着強度(すなわち、剥離する界面せん断応力になる)を、有限要素法を用いて CNT と樹脂の界面領域に代入し、樹脂にひずみを与えることで、CNT と樹脂の界面領域に剥離を生じさせ、その剥離が系の弾性率などのマクロな力学特性に与える影響を定性的に示した。

## 5.2 有限要素法による系のモデリングと計算条件

本研究では、有限要素法を行うための解析ソフトとして ABAQUS CAE Ver. 6.9 を使用した。また、界面剥離の再現のため、高橋によって行われた PEEK の温度別の力学特性測定の実験結果を適用した。本節では、解析のために使用したモデル形状と、そのモデルに適用した力学特性値、および解析理論について説明する。

### 5.2.1 解析モデル

Fig. 5.1 は本研究で適用したモデルの (a) 断面方向から観察したものと (b) 実際に作成したモデルである。このモデルは、2次元軸対象モデルを用いて作成した。系が対称であるため、全体の 1/4 をモデリングした。Fig. 5.1 は直径 400 nm・長さ 2000 nm の円筒状の樹脂の中央に、半径 40 nm・長さ 2000 nm の CNT が 1 本埋まっている様子を再現している。この場合の CNT の体積含有率は約 1% となる。CNT と樹脂は CNT 側壁の界面を通して荷重を伝えると仮定した。そのため、CNT と樹脂の間に 0.5 nm の接触する界面領域 (Fig.5.1 中 interface) があると仮定した。interface 領域について、界面の不完全接着および剥離を再現するため、結合力要素を適用した。次節に、結合力要素について詳しく述べる。

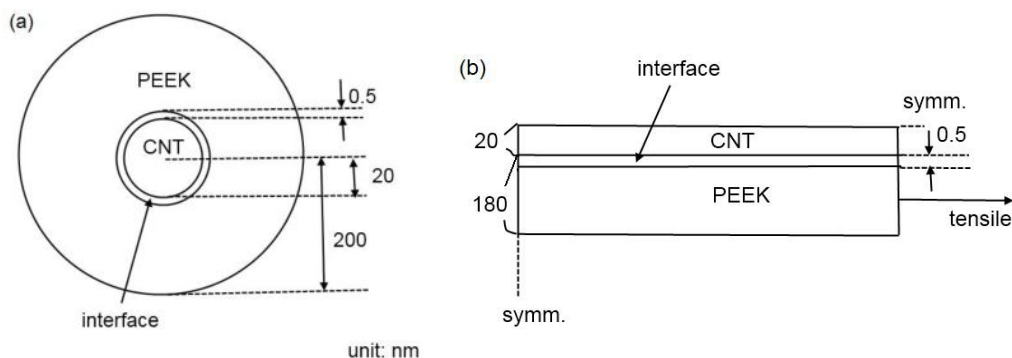


Fig. 5.1 Illustration of (a) cross-section view and (b) prepared model (2-axis symmetric).

### 5.2.2 結合力 (cohesive)要素

本研究で用いた結合力要素の説明をおこなう。まず、本研究で仮定した界面における荷重伝達のモデルについて説明し、続いて結合力要素を構成する基礎理論式、および荷重伝達のモデルの再現のために結合力要素においた仮定につ

いて説明する.

### 5.2.2.1 界面領域における樹脂から CNT への荷重伝達の仮定

Fig.5.2 のような, 繊維長さ  $2L_f$ , 繊維直径  $2r_f$  のナノ繊維を考える. この繊維と樹脂が界面で完全接着しているとき, 界面領域では樹脂とナノ繊維はひずみが等しいはずである.

しかし本研究ではこの界面接着が不完全であることを前提にしている. このことを再現するため, 本研究では, 樹脂から CNT へ荷重がどのように伝達されるのかを, Fig.5.3 に示すモデルで仮定した. 具体的には, 樹脂から界面を通じて CNT へ荷重が伝達されるとき, 伝達される荷重がある一定の値になるまでは, CNT と樹脂が完全に接着している場合と同様に荷重を伝達するが, 界面の値が一定の値を超えると, CNT と樹脂の界面接着は不完全なものであるため, その値のまま荷重を伝達し続ける. この状態のまま, やがて接着面のほぼすべての領域でせん断力が一定になると界面が完全に剥離して荷重を伝達しなくなる, という仮定である.

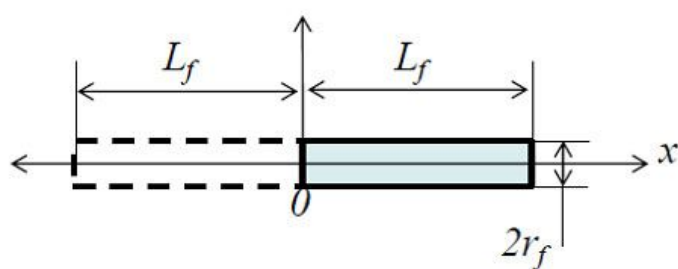


Fig.5.2 Illustration of nano fiber.

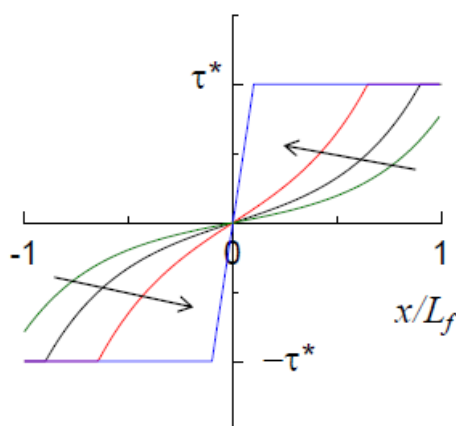


Fig.5.3 Image of shear stress.

この過程を再現するために、本研究では塑性および結合力要素を界面領域に代入することで、界面剥離を再現した。このうち結合力要素とは、複合材料の損傷進展の解析手法として、様々な損傷進展シミュレーションに適用されている [52,53]。この手法はクラックの進展のモデルにもとづいており、複合材料中のクラックの進展を解析するのに適したモデルとされている。しかし損傷進展は、連続体の特性ではなく、有限の範囲における損傷の発生をモデルするものであることに注意する必要がある。次節に、結合力要素について説明する。

### 5.2.2.2 結合力 (cohesive)要素の基礎理論

剥離を再現するための公称応力ベクトル  $t$  は、垂直方向の  $t_n$ 、せん断方向の  $t_s$  と  $t_t$  の 3 個の成分からなる。対応する分離は  $\delta_n$ 、 $\delta_s$ 、 $\delta_t$  によって表示する。粘着要素の変形前の厚さを  $T_0$  とすると、公称ひずみ  $\varepsilon_n$ 、 $\varepsilon_s$ 、 $\varepsilon_t$  は以下で定義することができる。

$$\begin{aligned}\varepsilon_n &= \frac{\delta_n}{T_0} \\ \varepsilon_s &= \frac{\delta_s}{T_0} \\ \varepsilon_t &= \frac{\delta_t}{T_0}\end{aligned}\tag{5.1}$$

そして弾性挙動は、弾性マトリックス  $K$  を用いて以下の式で表される。

$$t = \begin{Bmatrix} t_n \\ t_s \\ t_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{nn} & K_{ns} & K_{nt} \\ K_{ns} & K_{ss} & K_{st} \\ K_{nt} & K_{st} & K_{tt} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_n \\ \varepsilon_s \\ \varepsilon_t \end{Bmatrix} = K\varepsilon\tag{5.2}$$

この弾性マトリックスは、公称応力ベクトルと分離量ベクトルの全成分の連成を与え、温度と場の変数への依存性を含めることができる。垂直成分とせん断成分の連成を無視したい場合は、弾性マトリックスの非対角成分をゼロとすればよい。

#### 5.2.2.2.1 損傷発生基準

本研究では、界面の剥離、すなわち損傷が発生する基準として、最大公称応力基準を採用した。この式によると、損傷は公称応力の比の最大値 (以下で定義される) が 1 になったとき発生する。この基準は以下の式で表される。

$$\max \left\{ \frac{t_n}{t_n^0}, \frac{t_s}{t_s^0}, \frac{t_t}{t_t^0} \right\} = 1\tag{5.3}$$



ここで、 $t_n^0$ 、 $t_s^0$ 、 $t_t^0$  は、系が界面に純粋に垂直、または純粋に第 1 または第 2 せん断方向のときのそれぞれの公称応力の最大値を表すものとする。

#### 5.2.2.2.2 損傷の発展

本研究では簡単のために、CNT と樹脂の間に剥離が発生しても、界面せん断力は一定であるという仮定を置いている。その再現のため、損傷発展則を利用した。損傷発展則は、損傷発生基準が満たされた後の、材料の剛性の低下の速度を表す。

損傷変数  $D$  (damage variables) は、有効なすべての損傷効果を組み合わせた上での材料の全体的な損傷を表す。損傷変数の初期値は 0 である。損傷の発展がモデル化されている場合、 $D$  の値は損傷発生時の 0 から 1 まで変化して行く。このとき、応力成分は、損傷によって以下の式で表される影響を受ける。

$$t_n = \begin{cases} (1-D)\bar{t}_n & \bar{t}_n \geq 0 \\ \bar{t}_n & otherwise \end{cases} \quad (5.4)$$

$$t_s = (1-D)\bar{t}_s \quad (5.5)$$

$$t_t = (1-D)\bar{t}_t \quad (5.6)$$

ここで $\bar{t}_n$ 、 $\bar{t}_s$ 、 $\bar{t}_t$  は、現在のひずみに損傷がないと仮定した場合の弾性力-分離挙動を適用して得られる応力成分である。

本研究では剥離が生じてもせん断力は一定であるという仮定を置いているため、損傷変数  $D$  を剥離後も 0 とおいた。

### 5.3 計算条件

本節で、本研究で用いた物性値について記す。はじめに、モデルに適用した CNT および PEEK の物性値について説明し、続いて前節で説明した剥離を再現するために、結合力要素および塑性変形要素に挿入した値について述べる。最後に、モデルに与えた変位境界条件について記す。

#### 5.3.1 CNT および PEEK の物性値

本節では CNT および PEEK に適用した力学特性値について述べる。まず、CNT 領域の弾性率およびポアソン比は、CNT に関する文献[24]を元にそれぞれ 1 TPa,

0.3 とし, これは温度を変化させても変わらないとした. PEEK おの弾性率および塑性ひずみは高橋[39]によって行われた常温および高温時の PEEK 引張り試験のデータを適用した. 高橋によって得られた PEEK の力学特性値を Table. 5.1 に, 応力-ひずみ線図を Fig. 5.4 に示す. また, 高橋の実験から PEEK のセカント弾性係数を計算した結果を Fig.5.5 ~ Fig.5.8 に示してある(Fig.5.5 ~ Fig.5.8 中の黒丸の持つ意味は 5.5 節 結果において述べる). ポアソン比は 0.3 とした. そして Fig.5.4 から樹脂の塑性ひずみを算出し挿入した.

Table. 5.1 Tensile modulus of PEEK (measured by Takahashi).

Temperature(K)	298	373	413	433
E (GPa)	4.18	3.89	3.21	1.31

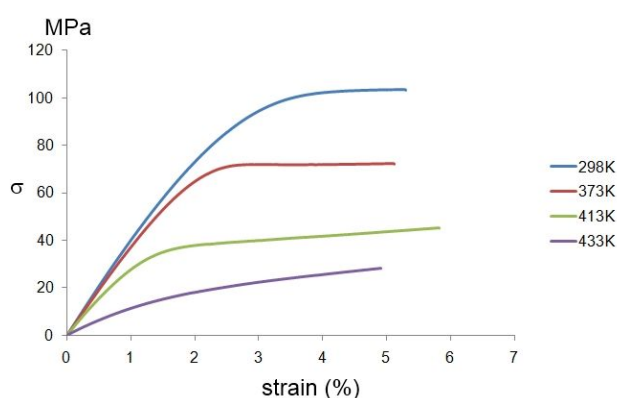


Fig. 5.4 Stress-strain curve of PEEK for various temperature (by Takahashi).

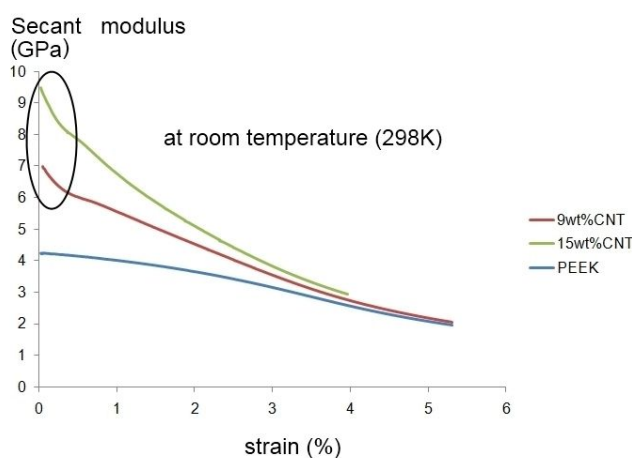


Fig.5.5 Secant modulus related by strain (at 298K).

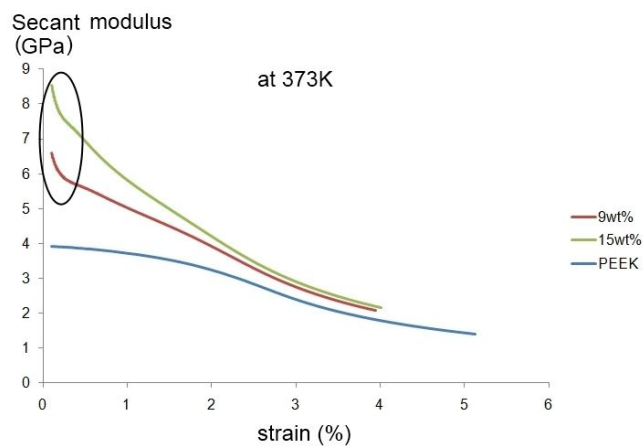


Fig.5.6 Secant modulus related by strain (at 373K).

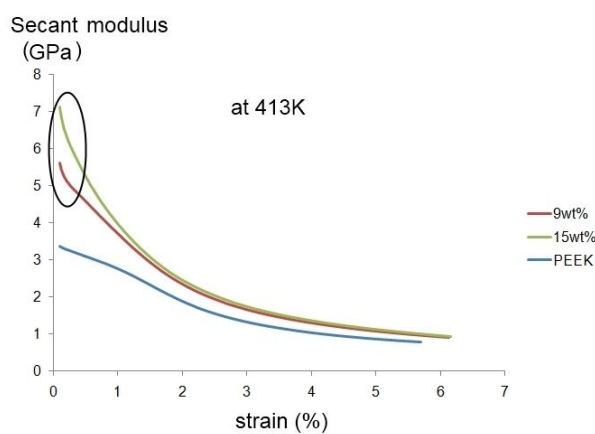


Fig.5.7 Secant modulus related by strain (at 413K).

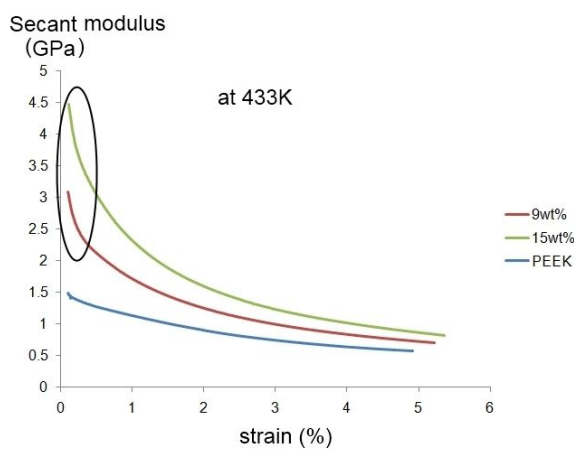


Fig.5.8 Secant modulus related by strain (at 433K).

Table.5.2 Shear matrix for various temperatures. Unit: MPa

	298K	373K	413K	433K
shear matrix	1580	1500	1200	500

### 5.3.2 interface 領域の弾性マトリックスと公称応力の設定

本節では、モデル中の **interface** 領域に用いた力学特性値について述べる。弾性マトリックスおよび公称応力について、まず界面領域の式(5.2)で表わされる弾性マトリックスの対角成分を PEEK 樹脂と同じとした。この場合の、温度別のせん断方向の弾性マトリックスの計算結果を Table.5.2 に示す。ただし、本計算においては、加える荷重が主に主応力方向であるため、この代入した数値は計算結果にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。そして弾性マトリックスの他の成分は 0 とした。そして剥離が発生する公称応力の最大値  $t_n^0$ ,  $t_s^0$ ,  $t_t^0$  および塑性発生応力を、前章の Nano-pull out 試験で得られた 10 MPa とした。

### 5.3.3 変位境界条件

本研究では、樹脂と CNT の界面剥離の再現のために、樹脂のみに 2 % の変位を与えることによって、CNT と樹脂の界面領域にせん断力および剥離を発生させることにした (Fig.5.1 (b) 中 tensile)。この場合の樹脂の変位は、20 nm となる。

そして変位を与えた部位と逆の端部はモデルが軸対称のため変形しないとし、CNT および樹脂の両方を固定した (Fig.5.1 (b) 中 左端 symm.)。この条件において計算を行い、計算結果のうちせん断力分布・変形分布・界面剥離および弾性率を取得した。

## 5.4 計算結果と考察

本節では、せん断力分布の取得結果、変位取得結果、剥離発生を観察結果と、実際の複合材料の弾性率測定結果およびひずみに対する弾性率の変化を比較し、計算結果について定性的に考察する。

### 5.4.1 せん断力分布の取得結果

本節では、まず 298 K におけるせん断力分布の取得結果を示し、続いて温度を変化させた場合のせん断力分布取得結果を、2 % ひずみにおいて示す。

#### 5.4.1.1 298 Kにおけるひずみを変化させた場合のせん断力分布取得結果

Fig.5.9～Fig.5.11 は 298 K におけるせん断力分布を、ひずみに応じて取得した結果である。樹脂に与えられたひずみが大きくなると、界面領域付近におけるせん断力の分布が広がっていくことが観察された。これは、荷重を加えた箇所付近の界面領域が降伏あるいは剥離し、CNT への荷重伝達が十分に行われなくなったためと考えられる。

#### 5.4.1.2 温度を変化させた場合のせん断力分布取得結果

モデルのせん断力分布を各温度において取得した結果を Fig.5.12 ～Fig.5.15 に示す。このせん断力分布は、すべて 2 %ひずみにおいて取得したものである。界面領域付近のせん断力分布が、端部を除いて一様に分布していることがわかる。これは、界面領域における剥離が進行してしまったためと考えられる。

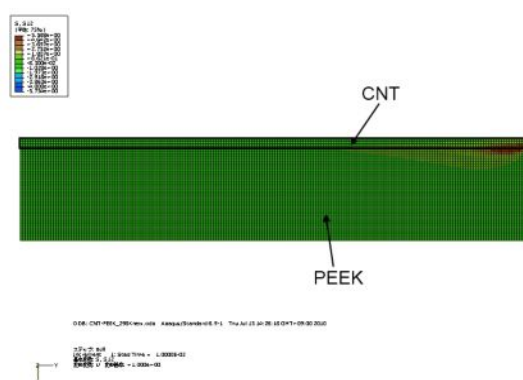


Fig. 5.9 Shear distribution of model (at 298 K, 0.02 % strain).

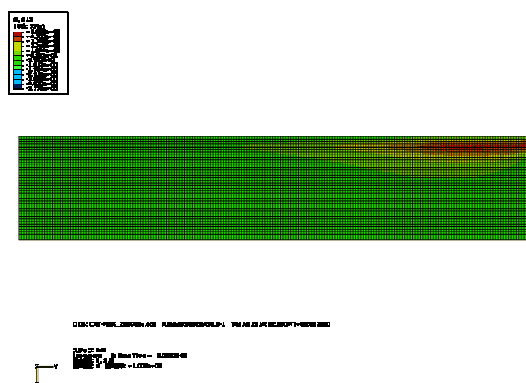


Fig. 5.10 Shear distribution of model (at 298 K, 0.04 % strain).

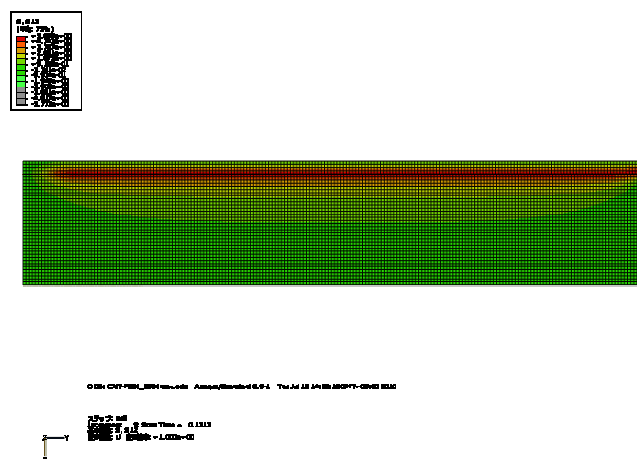


Fig. 5.11 Shear distribution of model (at 298 K, 0.26 % strain).

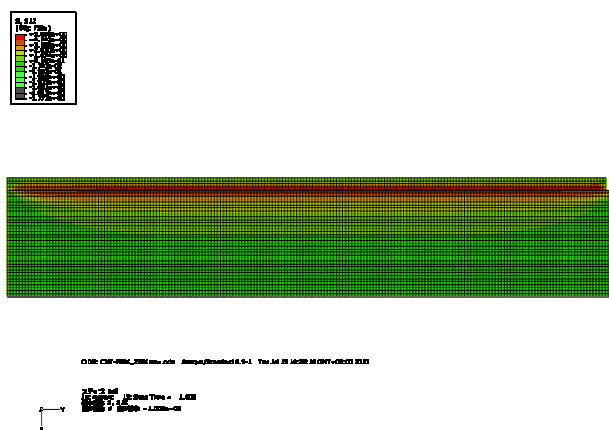


Fig. 5.12 Shear distribution of model (at 298 K, 2 % strain).

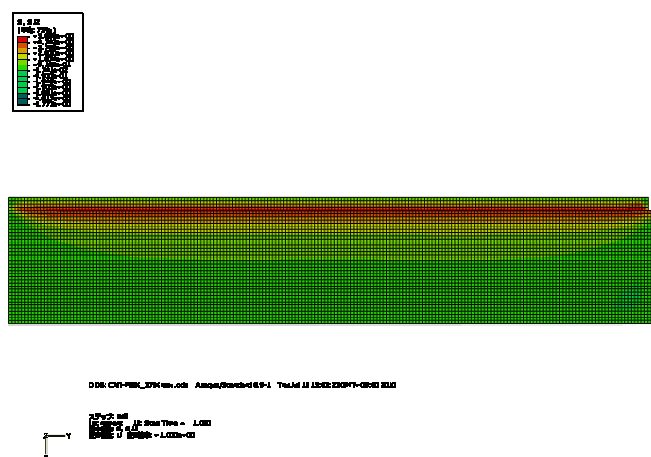


Fig.5.13 Shear distribution of model (at 373 K, 2 %strain).

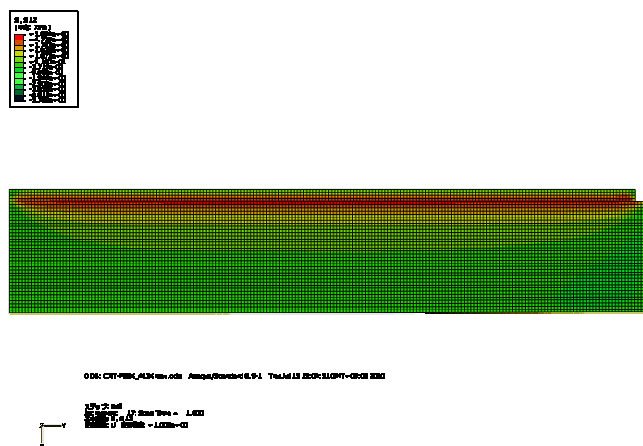


Fig.5.14 Shear distribution of model (at 413 K, 2 % strain).

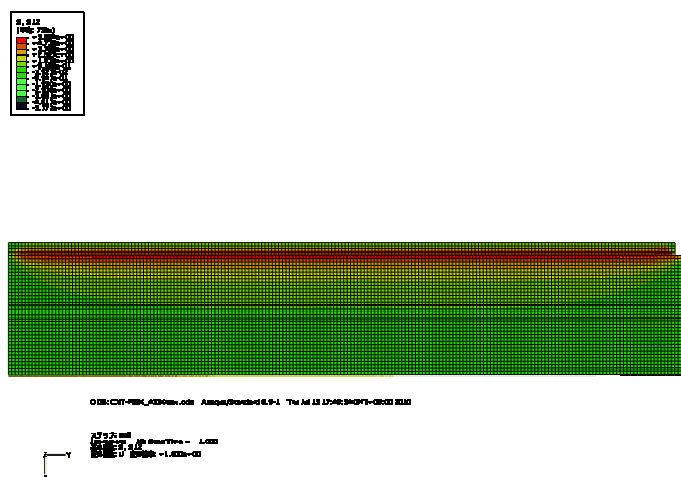


Fig.5.15 Shear distribution of model (at 433 K, 2 % strain).

## 5.4.2 変形分布取得結果

本節では、まず 298 K における変位分布を、ひずみに応じて取得した結果について示し、続いて、温度を変化させた場合の 2 %ひずみにおける変形分布を取得した結果を示す。

### 5.4.2.1 298 K におけるひずみを変化させた場合の変形分布取得結果

298 K において、ひずみを徐々に大きくし、それに対応するひずみを取得した。Fig.5.16 は 0.02 %ひずみにおける系のひずみを取得した結果である。色が青→赤と変化していくにしたって、その領域が変形していることを意味している。これから、界面領域付近の樹脂の変形は、界面領域から離れた場所における樹脂の変形に比べ小さいことがわかる。これは、樹脂と CNT の界面領域において荷

重伝達が小さく、剥離がほとんど進行しておらず、したがって樹脂と CNT の界面接着が(荷重の小さい範囲で)完全であるためと考えられる。

このまま変位を大きくしていった結果を Fig.5.17 および Fig.5.18 に示す。Fig.5.17 および Fig.5.18 はそれぞれ 0.12 %, 0.26 %ひずみにおける変形分布を示してある。ひずみを大きくするにしたがって、界面領域付近の樹脂の変形が、界面領域から離れた場所における樹脂の変形とほぼ等しくなっていく様子が観察された。これは、CNT と樹脂の界面領域における剥離が進行したため、樹脂の変形が CNT の影響を受けなくなったためであると考えられる。これはすなわち、界面領域における剥離の進行によって、CNT と樹脂の荷重伝達が十分に行われなくなっていることが定性的に示されたことを意味していると考えられる。

また、373 K, 413 K, 433 K においても、モデルの変形分布はこの結果と同じ傾向を示した。

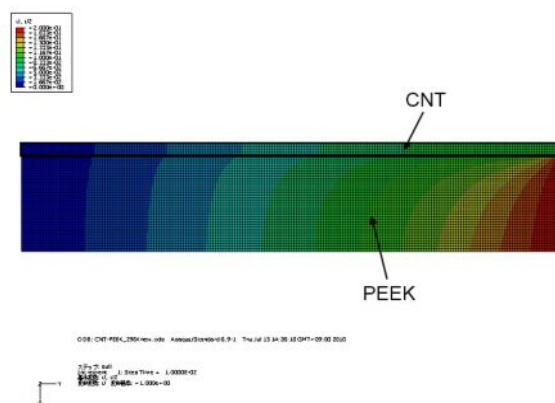


Fig.5.16 Displacement distribution of model (at 298 K, 0.02% strain).

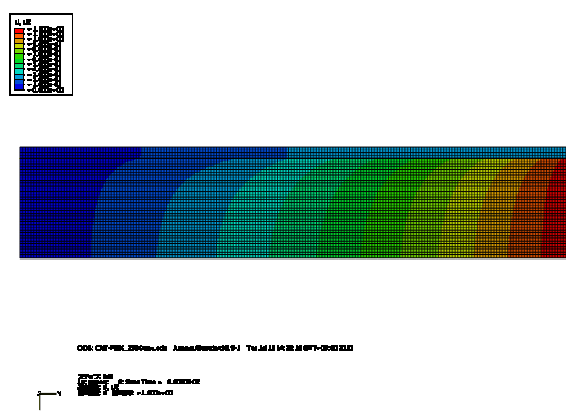


Fig.5.17 Displacement distribution of model (at 298 K, 0.12% strain).







### 5.4.3 剥離進展の観察結果

本節では，界面領域における剥離の進展を計算した結果について示す．まず 298 K における界面剥離の様子について示し，続いて 373 K，413 K，443 K と温度を変化させた場合の剥離進展を比較した結果を示す．

#### 5.4.3.1 298 K における剥離進展の観察結果

Fig.5.23 および Fig. 5.24 に，剥離の進展を取得した結果を示す．色のついた領域がモデルの interface 領域を，その領域の上が CNT を，下が PEEK の領域を意味している(以下，Fig.5.30 まで同様である)．interface 領域において，色が赤くなっている領域(Fig.5.23 中 crack)が，界面の剥離が発生していることを意味している．この領域を Fig.5.23 と Fig.5.24 で比較すると，0.02 %ひずみよりも，0.04 %ひずみの状態において剥離が進行していることが観察された．これは，樹脂のひずみが増加するに従って，界面の剥離が進行していることを意味している．したがって，CNT と樹脂の界面領域では，ごく小さいひずみの段階で界面せん断力が閾値より大きくなり剥離が発生し，それが進行していくことが定性的に示された．

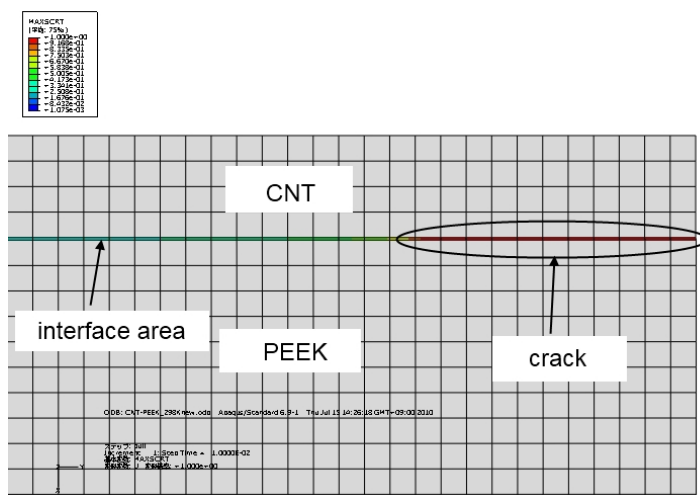


Fig.5.23 Crack propagation at cohesive area (298K, 0.02 % strain).

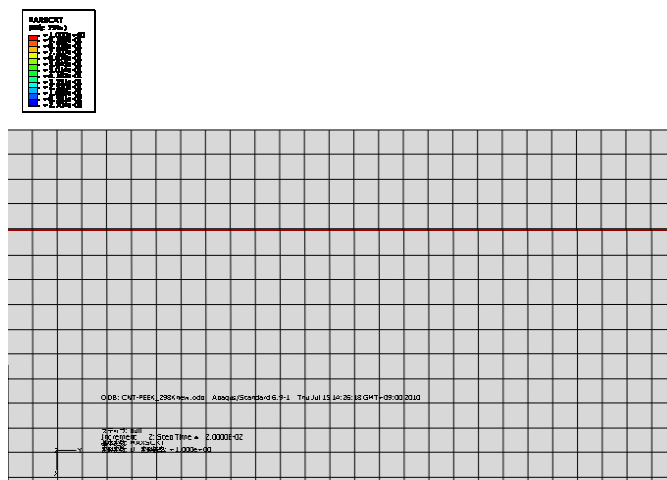


Fig.5.24 Crack propagation at cohesive area (298K, 0.04 % strain)

#### 5.4.3.2 温度を変化させた場合の剥離進展の観察結果

Fig.5.25 ～Fig.5.30 は、それぞれ 373 K, 413 K, 443 K と温度を変化させていった場合の剥離の進展を観察した結果である．この場合も，樹脂のひずみが大きくなると剥離が進展していくことが示されている．

この結果をよく観察すると，0.02 %ひずみにおいて，モデルの温度を高くすると，剥離の進行が遅くなっていることが観察される．これは，温度を高くすると，樹脂の弾性率が低下するため，同じひずみを与えた時に加わる荷重も小さくなる．そのため，界面領域に伝わる荷重も小さくなり，その結果剥離の発生が遅くなったと考えられる．すなわち，界面せん断力が上昇し，剥離の進行が抑えられたわけではないことに注意する必要がある．

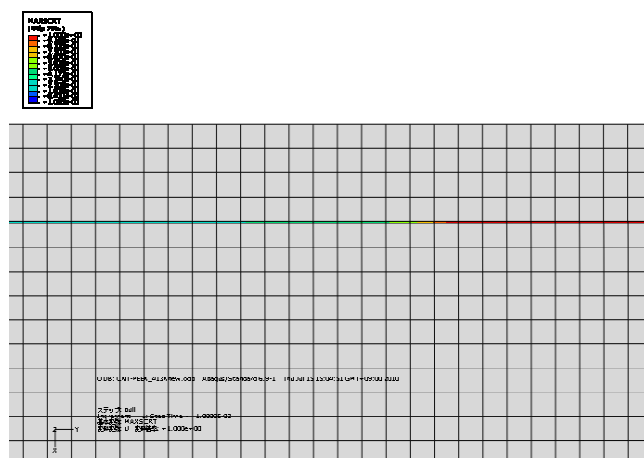


Fig.5.25 Crack propagation at interface area (373K, 0.02 % strain)

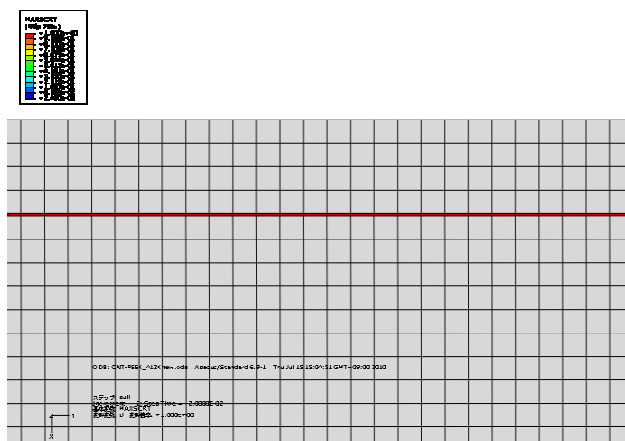


Fig.5.26 Crack propagation at interface area (373K, 0.04 % strain).

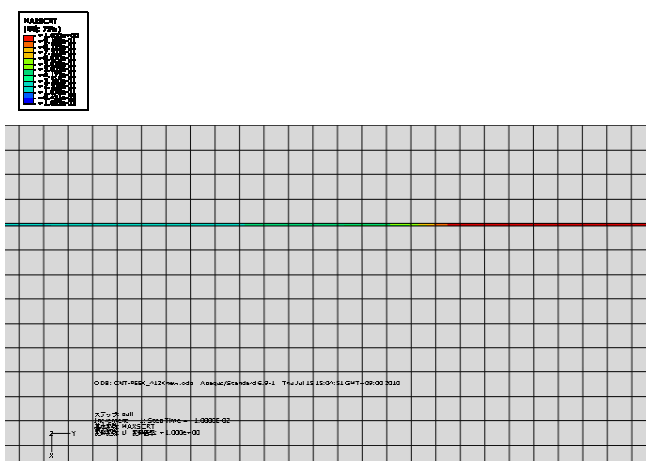


Fig.5.27 Crack propagation at interface area (413K, 0.02 % strain).

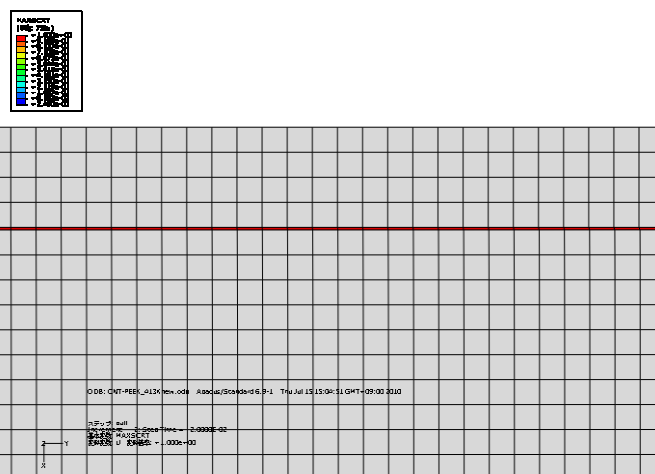


Fig.5.28 Crack propagation at interface area (413K, 0.04 % strain).

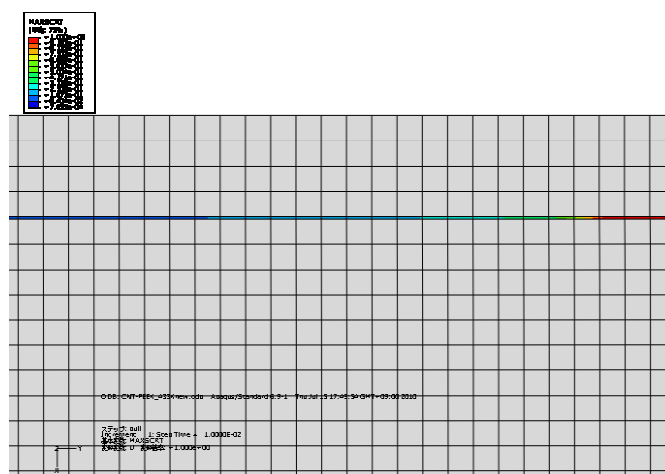


Fig.5.29 Crack propagation at interface area (433K, 0.02 % strain).

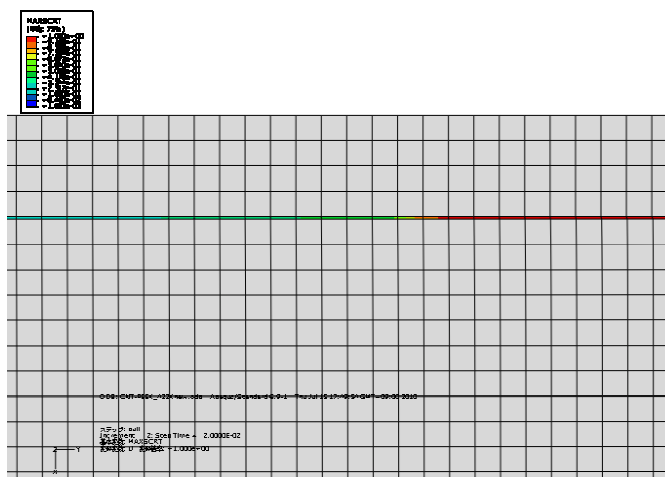


Fig.5.30 Crack propagation at interface area (433K, 0.04 % strain).

## 5.5 考察

ここで，本研究で行った解析結果から，非連続体的結果と連続体に現れる現象を結び付ける．

Fig.5.31 ～Fig.5.34 は、Fig.5.5～Fig.5.8 の黒丸部分を拡大し、0～2 %ひずみまでのセカント係数を温度別に表したグラフである．このグラフから、セカント弾性率の低下が、ひずみのごく小さい領域から生じ始めていることが観察された．これは、樹脂にはない特徴である．すなわち、この低下は樹脂に CNT を添加したことが原因であると考えられる．本研究では、これを CNT と樹脂の界面領域における剥離が原因であると考えた．

前節で述べたとおり，Fig.5.25 ～Fig.5.30 より，298 K～433 K のすべてにおいて

て、ひずみのごく小さい範囲から剥離が生じ始めている。そして Fig.5.35 は、本研究で用いたモデルのセカント弾性係数 (Secant modulus) の変化を取得した結果である。本研究で用いたモデルにおいても、セカント弾性係数が微小ひずみから低下を始めているのがわかった。界面剥離が生じ始めると、当然ながらその領域では荷重伝達が十分に行われなくなるため、結果として見かけの弾性率は低下する。これが、先のグラフにおいて、ごく微小ひずみで見かけの弾性率が大きく低下する原因となっていると考えられる。

しかしこのグラフをよく見てみると、セカント弾性係数の低下の傾向は一致しているが、セカント弾性係数の低下が実験結果よりも速く進行していることがわかる。これは、モデルを修正する必要があることを意味していると考えられる。また、モデルにおけるセカント弾性係数の計算結果も、定量的な解析を行うことは出来ないことに注意する必要がある。

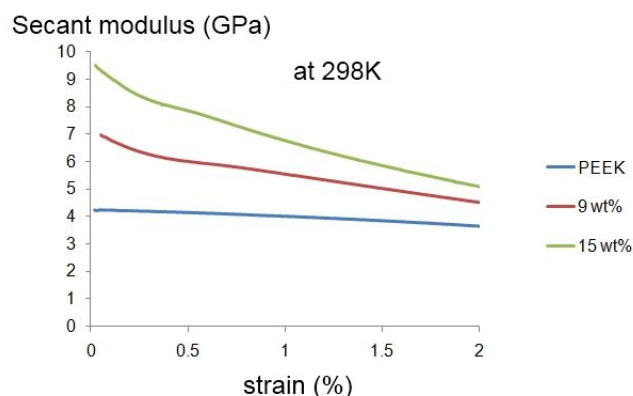


Fig.5.31 Secant modulus (from 0 to 2 % strain, 298 K).

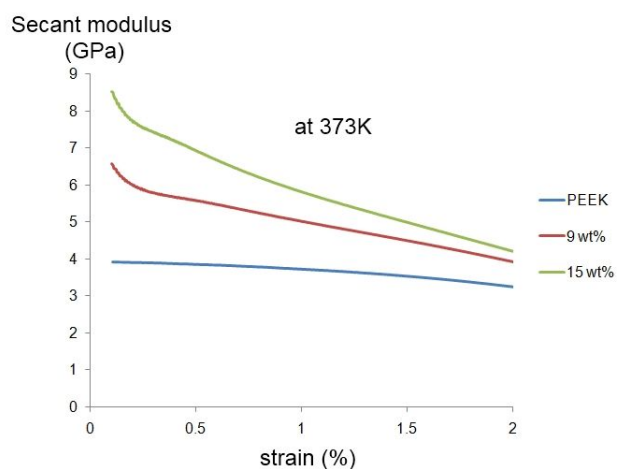


Fig.5.32 Secant modulus (from 0 to 2 % strain, 373 K).

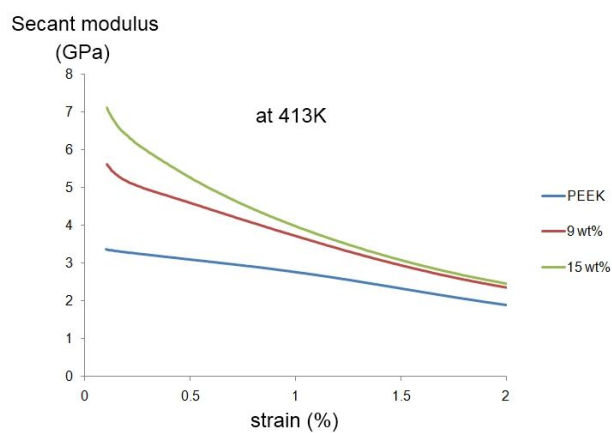


Fig.5.33 Secant modulus (from 0 to 2 % strain, 413 K).

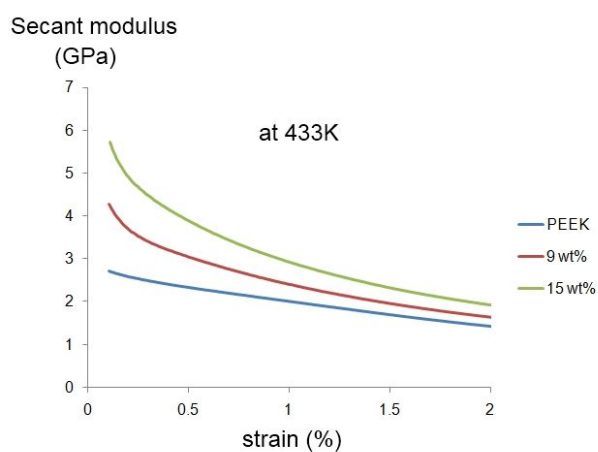


Fig.5.34 Secant modulus (from 0 to 2 % strain, 433 K).

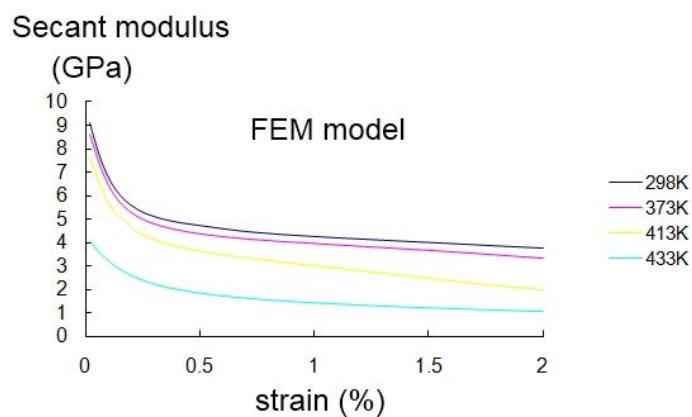


Fig.5.35 Secant modulus calculated from the model (for various temperature).



## 5.6 まとめ

本研究では、非連続体理論によって得られた結果が、連続体理論によってどのように再現可能かを定性的に解析するため、有限要素法によって樹脂と CNT の界面接着が不完全である要素を再現し、その弾性率および剥離の発生を解析した。

その結果、弾性率は高橋によって得られた実験結果を比較的よく再現していることが確認され、また、界面先端部の剥離が複合材の微小ひずみにおける弾性率低下の原因になっている可能性を示唆した。これらの解析を通じて、連続体理論によるナノ複合材料の解析と、非連続体理論による解析が定性的に一致することを示した。

今後の課題として、損傷発生や進展の基準など、再現性を高める工夫を施すことが挙げられる。

## 第 6 章 界面接着特性と複合材のマクロ特性への影響

本章では、前章におけるモデルの剥離せん断力を変化させ、モデルの変形、剥離および弾性率を取得した。その結果、剥離せん断力を上昇させることによって、複合材の弾性率が上昇し、したがってナノ複合材料を有効に利用するためには、界面接着特性の向上が不可欠であることが定性的に示された。

### 6.1 計算条件

本章では、298 K において剥離せん断力を変化させることとした。扱ったモデルの形状は、5 章で扱ったモデルとまったく同一のものである。また、CNT および樹脂の力学特性値、および樹脂に与えたひずみも同じである。

本研究で前章と異なる点は、界面領域における剥離発生時のせん断応力および樹脂の塑性発生応力を変化させた点である。本章では、剥離および塑性発生時のせん断力を 5 MPa・20 MPa・100 MPa と変化させ、モデルのせん断力分布、ひずみ分布および剥離の発生を観察した。また、モデルの弾性率も取得した。

### 6.2 計算結果

本節では、剥離せん断力を変化させた場合のせん断力分布・変位分布・剥離進展観察をそれぞれの剥離発生せん断力において示し、最後に弾性率の計算結果について示す。

#### 6.2.1 せん断力分布取得結果

Fig.6.1～Fig.6.3 は、それぞれ 5 MPa, 20 MPa, 100 MPa におけるせん断力を 2 % ひずみにおいて取得したものである。界面強度が 5 MPa・20 MPa の場合、2 % のひずみを与えると、界面領域付近のせん断力がモデル左端を除いて高くなっているのが観察された。これは、界面強度を 10 MPa とした時と同じ傾向を示している。原因も 10 MPa のときと同様に、界面における剥離がほとんど進行してしまっているためだと考えられる。

しかし、100 MPa の場合は、他の 2 つの場合と異なり、モデル左端におけるせん断力が進行していないことが観察された。これは、界面接着が強いため、剥離の進行が遅くなっているのが原因と考えられる。

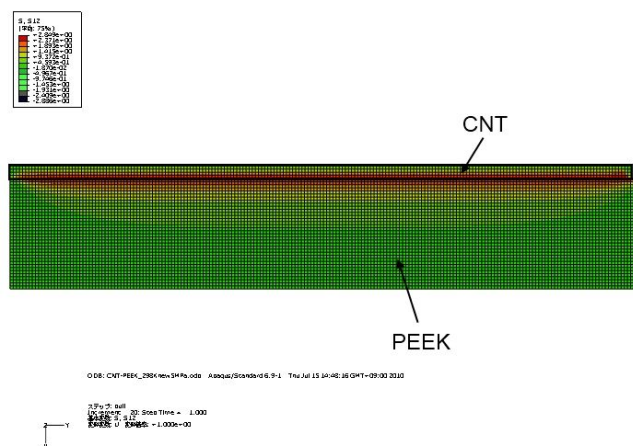


Fig. 6.1 Shear distribution of model (5 MPa, 2 % strain).

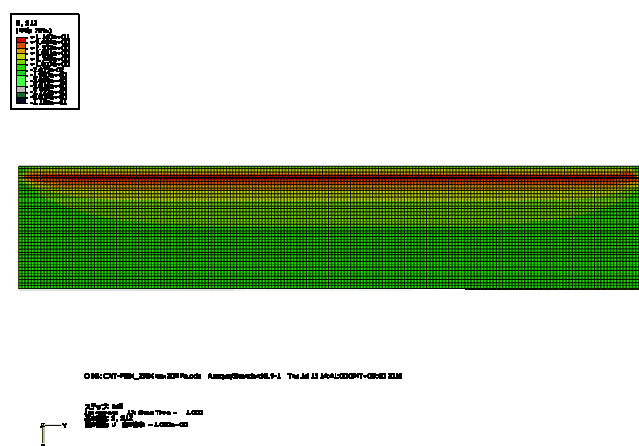


Fig. 6.2 Shear distribution of model (20 MPa, 2 % strain).

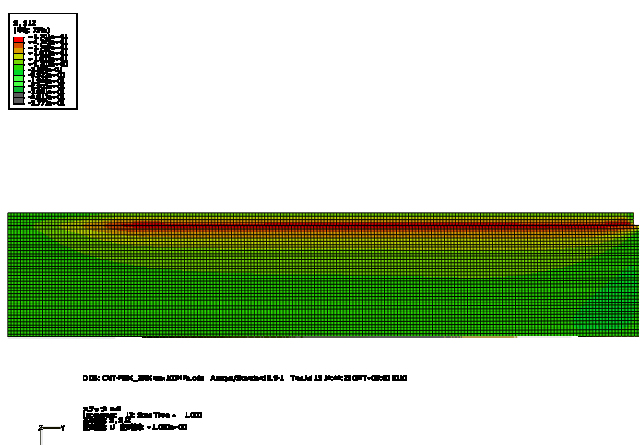


Fig. 6.3 Shear distribution of model (100 MPa, 2 % strain).

### 6.2.2 変位分布取得結果

Fig.6.4 ～Fig.6.6 は、界面せん断力を 5 MPa・20 MPa・100 MPa と変化させたときの変形分布を、2 %ひずみにおいて取得した結果である。

この変形分布を観察すると、界面領域付近の樹脂の変形が、界面せん断力を高くするにつれ界面から離れた領域における樹脂の変形と異なっていることがわかる。これは、CNT と樹脂の界面せん断力および剥離の発生応力が上昇したため、樹脂から CNT により多くの荷重が伝達されるようになったためと考えられる。

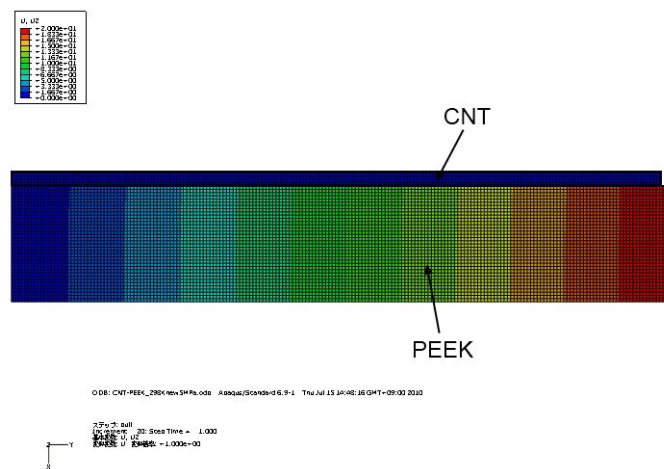


Fig.6.4 Displacement distribution of model (5 MPa, 2 % strain).

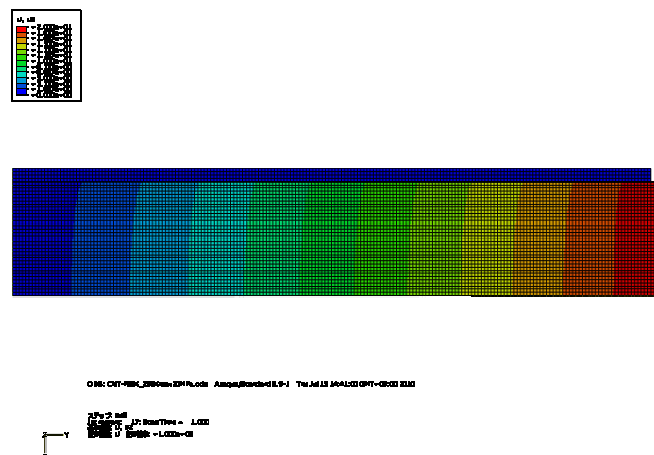


Fig.6.5 Displacement distribution of model (20 MPa, 2 % strain).

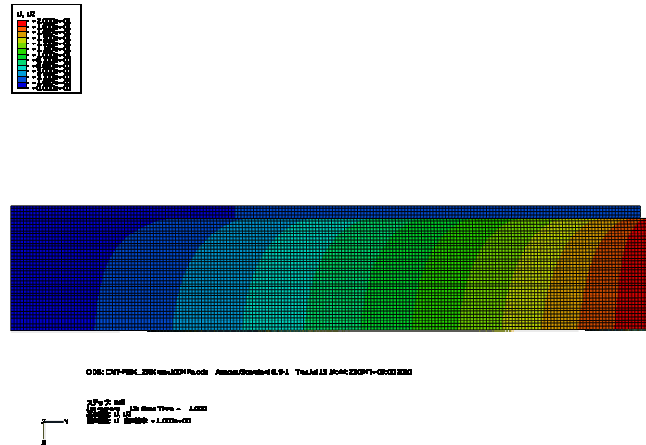


Fig.6.6 Displacement distribution of model (100 MPa, 2 % strain).

### 6.2.3 剥離進展観察結果

Fig.6.7 は剥離の進展をひずみに応じて取得した結果である。図の説明は, Fig.5.と同じである(以下, Fig.6.13 まで同様)。前章と同じく, Fig.6.7 および Fig.6.8 から界面剥離が微小ひずみから発生し・進展していることが観察された。

ここで, 界面せん断力を 20 MPa・100 MPa と変化させると, 界面せん断力が大きくなるにつれ, 剥離の進行が遅くなっていく様子が観察された(Fig.6.9～Fig.6.13)。特に, Fig.6.11 においては, 界面せん断力が 100 MPa の場合, 0.02 % ひずみにおいてまだ剥離が発生していないことがわかった。すなわち, この段階では樹脂と CNT の界面接着が完全に近いことを意味していると考えられる。100 MPa のモデルでは, ひずみが 0.04 % になってはじめて剥離が発生し, そのまま剥離が進展していく様子が観察された。

したがって, 界面せん断力を大きくすることで, 剥離の発生が抑えられることが定性的に示された。

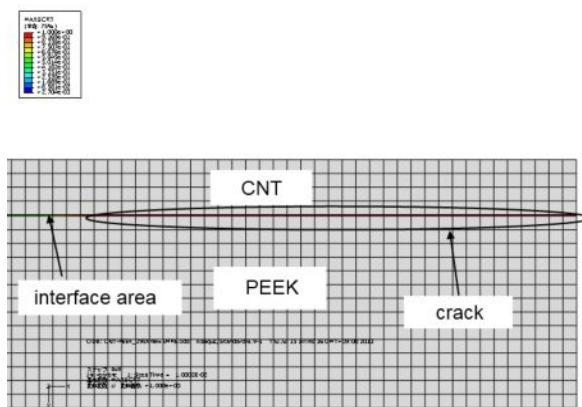


Fig.6.7 Crack propagation at interface area (5 MPa, 0.02 % strain).

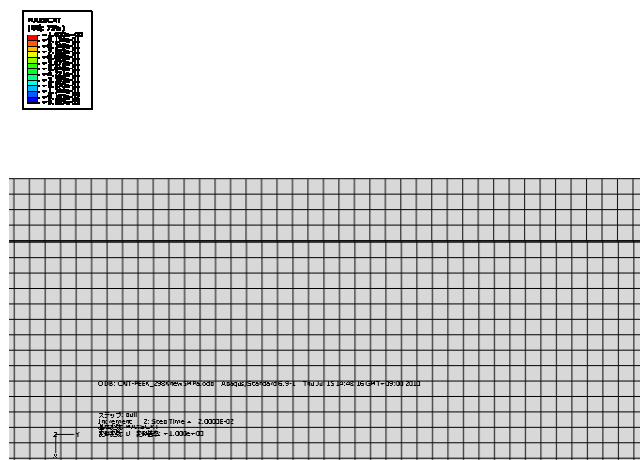


Fig.6.8 Crack propagation at interface area (5 MPa, 0.04 % strain).

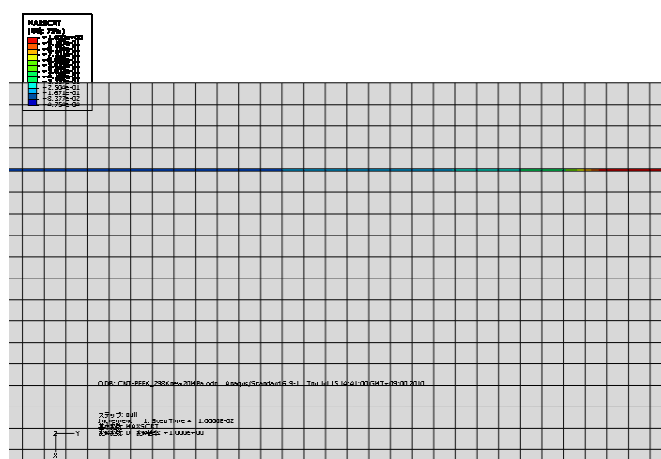


Fig.6.9 Crack propagation at interface area (20 MPa, 0.02 % strain).

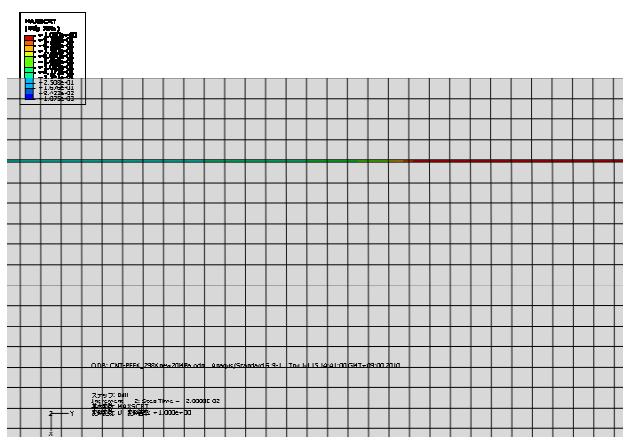


Fig.6.10 Crack propagation at interface area (20 MPa, 0.04 % strain).

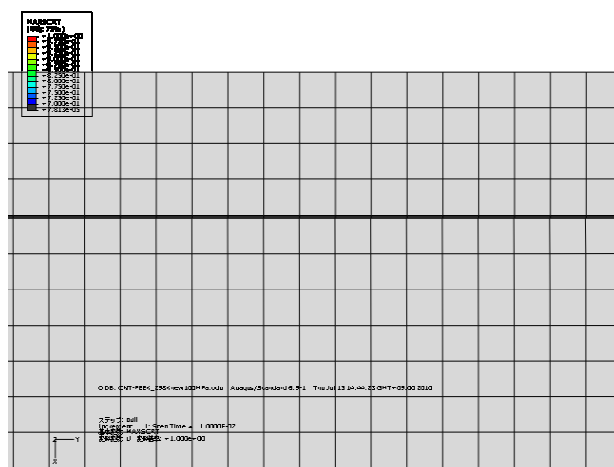


Fig.6.11 Crack propagation at interface area (100 MPa, 0.02 % strain).

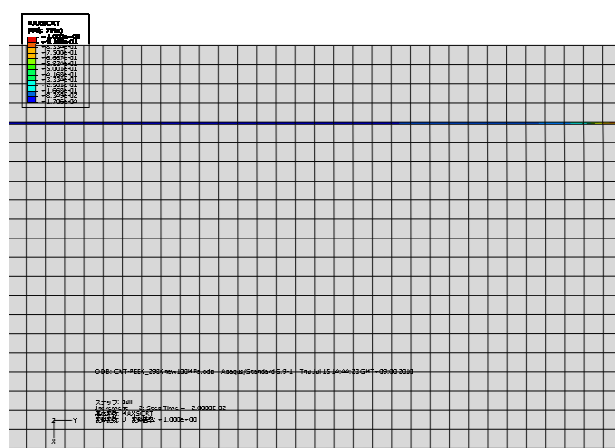


Fig.6.12 Crack propagation at interface area (100 MPa, 0.04 % strain).

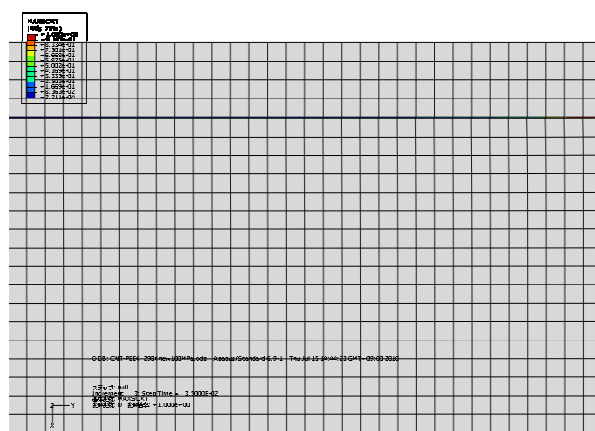


Fig.6.13 Crack propagation at interface area (100 MPa, 0.07 % strain).

### 6.2.4 力学特性計算結果

本節では、まず剥離せん断力を変化させた場合の弾性率計算結果について示し、続いてセカント弾性率の計算結果を示す。そして界面せん断力と弾性率の関係について、定性的な考察を行う。

#### 6.2.4.1 弾性率計算結果

Table.6.1 は剥離せん断力を 5 ～100 MPa と変化させた場合の弾性率の計算結果である。この弾性率は、0.1 %～0.5 %ひずみにおいて算出した値である。界面せん断力を大きくすると、弾性率が上昇することがわかった。これは、界面接着力が大きくなったことで、樹脂から CNT に伝わる荷重が大きくなったためと考えられる。

#### 6.2.4.2 セカント弾性係数計算結果

Fig.6.14 は、界面剥離せん断力を変化させた場合に得られたセカント弾性係数の変化をグラフにしたものである。界面せん断力を大きくすると、CNT への荷重伝達が大きくなるため、セカント弾性率も上昇する。しかし、界面に剥離が発生するため、微小ひずみの段階からセカント弾性係数が大きく低下していく。これは、前章で得られた結果と同じである。

しかし、界面せん断力を 100 MPa とした場合、セカント弾性係数の低下が、界面せん断力を 5 MPa・10 MPa・20 MPa とした場合に比べ遅くなっていることがわかった。これは、界面せん断力を 100 MPa としたことによって剥離の発生・進展が遅くなり、微小ひずみの段階では CNT と樹脂の接着がほぼ完全である。そしてひずみが大きくなると、界面の剥離および樹脂の粘性が発生するため、セカント弾性係数が緩やかに低下していくと考えられる。

したがって、界面剥離せん断力を大きくすると、セカント弾性率の低下が遅くなることがわかった。

Table 6.1 Elastic modulus calculated by the model (for various interfacial strength).

interfacial strength	5MPa	10MPa	20MPa	100MPa
E (GPa)	4.14	4.23	4.64	6.98



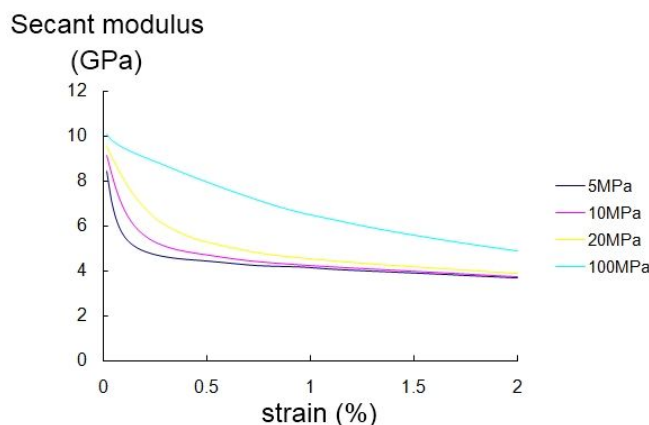


Fig.6.14 Secant modulus in the model (for various interfacial strength).

### 6.3 考察

界面剥離せん断力を大きくすると、CNT と樹脂の剥離進行が遅くなるため、セカント弾性率の低下が遅くなり、したがって弾性率も大きく上昇する。また、CNT と樹脂の接着性がよくなるため、変形分布およびせん断力分布においても、界面接着力の弱いモデルよりも CNT が荷重を受け持つため、それぞれの分布形状が異なることがわかった。

すなわち、CNT 含有複合材料の力学特性を強化するためには、界面せん断力を大きくし、剥離の進展を抑える必要があることを示唆している。

その為の手法として、たとえば CNT を化学修飾するなどし、CNT と樹脂の界面接着特性を強化することなどが挙げられる。

### 6.4 まとめ

本章では、前章におけるモデルの界面せん断力を 5 MPa・20 MPa・100 MPa と変化させ、モデルのせん断力分布、変形分布、剥離進展観察および弾性率・セカント弾性係数を取得した。その結果、界面せん断力を 100 MPa としたモデルは、他のモデルに比べ剥離の発生が遅く、弾性率も高くなり、またセカント弾性係数の低下が遅くなることがわかった。界面せん断力を上昇させることによって、複合材の弾性率が上昇することがわかった。したがってナノ複合材料を有効に利用するためには、界面接着特性を向上させ、剥離の発生・進展を抑えることが必要であることが定性的に示された。

今後の課題として、より正確な剥離発生モデルを構築した際に、界面接着力を変化させた場合の結果を取得することなどが挙げられる。

最後に、本章および 5 章で行った有限要素解析は、あくまでも定性的な解を得るために行ったものに過ぎず、今後このモデルを拡張・発展させ、定量化したモデルにするためには、4 章で用いた Lennard-Jones ポテンシャルのような界面せん断力を支配するポテンシャル関数の効果を取り入れた、新しいモデルを構築する必要があると考えられることを指摘しておく。

## 第7章 結論

カーボンナノチューブ(CNT)は非常に優れた力学・電気伝導および熱伝導特性を有することが以前の研究によって示されてきた。航空宇宙分野においては、CNT を樹脂に含有させ、軽量かつ高剛性の複合材料を作成することが期待されている。しかし実際に CNT を樹脂に含有させた複合材料の力学特性は、理論的予測値に比べはるかに小さいことが知られている。その原因の一つとして、樹脂と CNT の界面接着力が非常に弱く、CNT が荷重を十分に受け持たないことがあげられる。そのため樹脂と CNT の変形特性および界面接着特性を定量的に評価する手法が求められているが、CNT はその直径がナノメートルオーダーと非常に小さいためその定量的な評価を容易に行うことができないのが現状である。

本研究では、変形特性の測定手法としてデジタル画像相関法を用いて TEM・SEM 内引張画像から CNT および樹脂の変形を測定し、また界面接着強度測定の問題を解決する手法として F. Deng[42]により提案された Nano-pull out 実験を利用し、その手法の抱えていた定量性に関する問題を解決する手法を提案し、界面強度測定を行った。また、高温における界面強度特性を測定し、CNT と樹脂間界面強度の温度依存性や熱残留応力の影響について考察した。また、樹脂の変形や界面の接着・剥離について、分子動力学法および有限要素法を用いて CNT 含有複合材料の変形および界面接着特性を非連続体理論および連続体理論の両方の立場から解析を試みた。これらをもとに、CNT と樹脂の界面接着特性について考察を行った。

以下に、本研究で得られた結論を示す。

第2章では、CNT 含有複合材料の変形を測定するために、デジタル画像相関法を提案した。この手法を用いて TEM・SEM 内の CNT 含有複合材料の引張過程の写真から材料及び CNT 全体の変形や、CNT まわりの樹脂の変形を測定した。単一色の樹脂の変形を測定するために、試験片にカーボンを付着させ樹脂の変形を測定した。その結果、局所的に CNT はほとんど変形していないのに対し、樹脂が大きく変形しており、したがって樹脂と CNT の変形を同時に測定する手法として、デジタル画像相関法は適した手法であることを示した。

第3章では、CNT と樹脂の界面強度を直接的に測定した。Nano-pull out 試験装置について説明し、埋め込み長を正確にするために FIB を用いて試験片を切削し、その試験片を用いて Nano-pull out 試験を行った。また、界面損傷の影響を取り除くため、ホットプレスによって加圧・加熱した試験片を用いて、FIB 処

理を施し同様に Nano-pull out 試験を行った。最後に、先の処理を施した試験片を加熱し高温状態において Nano-pull out 試験を行った。その結果、埋め込み長についてより正確に測定することに成功し、またホットプレス処理を行ったことによって、界面接着特性についてより正確な値を得ることに成功した。そしてその値は約 10 MPa と、一般的な繊維強化複合材料の界面強度の値に比べ著しく低いことが実験的に示された。また、高温状態の界面強度についても同様に測定したところ、常温におけるその値とほとんど変化がなく、CNT と樹脂の界面接着特性は温度依存性を示さないことが実験的に確かめられた。

第4章では、分子動力学法を用いて、樹脂と CNT の界面を支配するポテンシャル関数について議論した。CNT と樹脂の界面接着特性について、Lennard-Jones ポテンシャルを用いて CNT の pull out 過程を再現した。これを、第3章で行ったすべての温度において測定したところ、界面強度の値として 4 MPa 程度と、実験値の値とかなり近い値を得た。また、この計算においても第3章の実験結果と同様に、温度依存性を示さないことが示された。

第5章では、有限要素法を用いて CNT と樹脂の界面接着特性について再現を試みた。この際、CNT と樹脂の界面剥離特性の再現のため、CNT と樹脂の界面に塑性および結合力要素を挿入し、界面における荷重伝達が一定となるというモデルを再現した。その状態からモデルに一定のひずみを与えたところ、ごく微小なひずみにおいて CNT と樹脂の界面領域の先端から剥離が生じ始めていることが確認された。この界面剥離が、微小ひずみにおける複合材料のセカント弾性率の低下と関係している可能性が高いことが計算によって示された。

第6章では、第5章で用いたモデルをさらに発展させ、塑性および剥離発生のせん断力を変化させることにより、せん断力や界面剥離、弾性率などにどのような影響が出るのかを定性的に計算した。その結果、樹脂と CNT の界面接着性の向上が、CNT を樹脂の強化材として有効に利用するためには不可欠であることが定性的に示された。

以上をまとめると、本論文は CNT と樹脂の変形測定手法及び界面強度を実験的に測定し、それがマクロな力学特性やミクロな力学特性とどのような関係があるのかを実験と理論の両方の側面から扱ったものである。まず、CNT 含有複合材料変形測定のための手法を提案し変形を測定した。その結果変形の様子が測定できた。また、界面強度の測定のために提案された Nano-pull out システムにおいて、その実験結果をより定量的に求めるための手法を提案した。その結

果，CNT と樹脂の界面強度をより定量的に求めることに成功した，また，温度依存性に関して同様の実験を行ったところ，CNT と樹脂の界面接着特性は温度依存性を示さないことが実験的に示された．そして有限要素法を用いて CNT 含有複合材料の界面剥離を再現したところ，微小ひずみにおける界面の剥離が，複合材の力学特性の原因になっていること，および CNT を樹脂の強化材として有効に利用するためには，界面せん断力を上げることが必要であることが定性的に示された．

これらの結果から，CNT 含有複合材料の変形や，界面接着特性の理解を通して，CNT 含有複合材料の材料設計において一定の知見を与えることが可能になったと考えられる．

## 付録A SEMの原理

Fig. A.1 は走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM) の原理である。電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部は試料構成原子を励起したり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す。SEM では、これらの発生信号のうち主にサンプル表面付近 (~10 nm) で発生した二次電子(通常 50 eV 以下程度)を用いる[54.55]。

二次電子の特徴としては、

1. 低加速電圧、低照射電流でも発生効率が高い。(サンプルへのダメージを抑えられる)
2. 焦点深度が深い。(立体的な構造の観察が可能)
3. 空間分解能が高い。(高倍率を得ることが出来る)

ことなどが挙げられる。

試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真空中に飛び出し、像を作り出す。SEM の像のコントラスト、つまり二次電子の発生量は、入射電子の入射角、表面形状(凹凸)及び構成原子の平均原子番号の違いによって決まる。SEM では凹凸の激しい試料面であっても、ほぼ全面に焦点が合い、三次元的な像を得ることができる。一般に平たい表面より、傾斜を持ち尖った凸部分の方が二次電子の発生量が大きく、また原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生しやすい。

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく。しかし、入射電子の進入深度が深くなり、表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり、更にサンプルへのダメージも大きくなる。また、サンプルへのダメージを減らす方法としては、チャージアップしやすいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを防いだり、熱伝達率が低く昇温によってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流量を下げたりする必要がある。

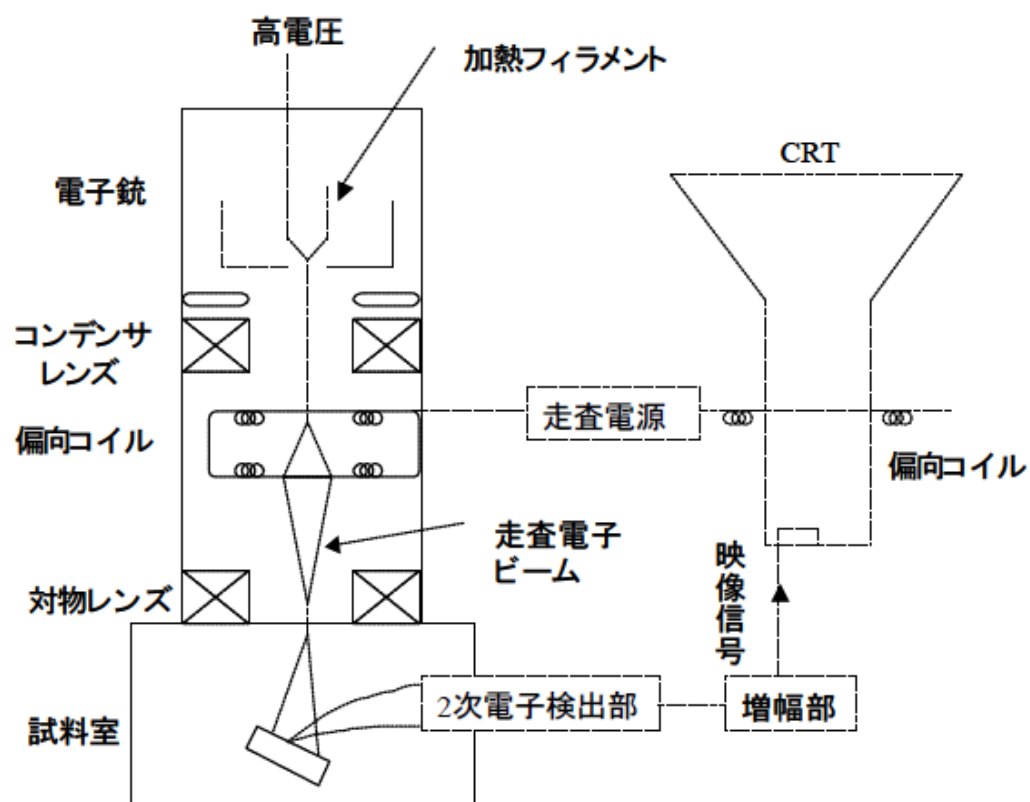


Fig. A.1 Principle of SEM.

## 付録B TEMの原理[56]

### B.1 電子の波長と分解能の関係

電子は *de Broglie* によって波動性を持つことが示され, その波長は

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{B.1})$$

で与えられる.  $p$  は電子の運動量,  $h$  は *Planck* 定数である. まず, 相対論補正をしない場合について考える. 電子の静止質量を  $m_0$ , 電荷を  $e$  とし, これが加速電圧  $V$  によって速度  $v$  を持つとき, その運動エネルギー  $eE$  は

$$eE = eV = \frac{p^2}{2m_0} \quad (\text{B.2})$$

$$p = m_0 v \quad (\text{B.3})$$

である. よって,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eE}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV_0}} \quad (\text{B.4})$$

となる. ここで,  $m_0 = 9.109390 \times 10^{-31} [\text{kg}]$ ,  $e = 1.902 \times 10^{-19} [\text{C}]$ ,  $h = 6.602676 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]$  を用いて波長に  $\text{nm}$  単位, 電圧にボルト単位, 真空中の光速  $c = 2.99792458 \times 10^8 [\text{m/s}]$  を代入すると,

$$\lambda [\text{nm}] = \sqrt{\frac{1.50412}{V [\text{V}]} [\text{nm}]} \quad (\text{B.5})$$

となる. 次に相対論補正を取り入れて, 電子質量  $m$  を

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (\text{B.6})$$

$$\beta = \frac{v}{c} \quad (\text{B.7})$$

とおくと式 (B.2) および (B.3) は

$$eE = eV = mc^2 - m_0 c^2 = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \quad (\text{B.8})$$

$$p = mv = m_0 c \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (\text{B.9})$$



であり、このとき *de Broglie* 波長は、

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \left( 1 + \frac{eV}{2m_0c^2} \right)^{-1/2} \quad (\text{B.10})$$

となる．ここで、 $m_0c^2$  (=511 keV)は、電子の持つ静止エネルギーを表す．カッコ内は補正項を表す．

たとえば、 $V=100$  kV,  $200$  kV のとき、電子の波長 $\lambda$ はそれぞれ  $0.00370$  nm,  $0.00251$  nm である．また、 $V \ll 1$  MeV のとき

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{eV}{2m_0c^2} \right) = \sqrt{\frac{1.504}{V}} (1 - 0.489 \times 10^{-6} V[V]) \text{ [nm]} \quad (\text{B.11})$$

と近似できる．本研究で透過型顕微鏡を用いて観察する条件は、すべて加速電圧  $200$  kV であり、その電子の波長は $\lambda = 0.00251$  nm であることがわかる．これは、原子の直径( $\sim 0.2$  nm)より一桁小さいため、理論的には原子を観察することが可能であることが分かる．

## B.2 結晶構造像

多波格子像の観察に関して、特別の条件が満たされるならば、得られた像のコントラストは結晶内の原子配列と一対一の関係をもつ時がある．このような像は結晶構造像(crystal structure image)あるいは簡単に構造像と呼ばれる．構造像の観察ができるようになって、電子顕微鏡法の材料科学への応用は一段と広くなった．本節ではまず、弱位相物体近似下での結像に伴う位相変化を説明して、実際の結晶試料において構造像が形成される条件を考察する．

### B.2.1 位相物体と振幅物体

電子顕微鏡は試料の下の電子の波動関数を観察するものであり、それは電子回折で使う結晶構造因子  $F(hkl)$  を  $l=0$  としたものと 2 次元フーリエ変換したもので与えられる．

ここでは、試料の下の波動場を一般的に考えるために、試料によって波の 2 つの要素の振幅と位相がどのように変調されるかについて考えよう．簡単のために試料を 1 次元の物体として、そこへ振幅 1 の平面波が入射することを仮定する．試料下の波動場 $\phi_s$ は次式で与えられる．

$$\phi_s(x) = A(x) \exp(i\delta(x)) \quad (\text{B.12})$$

ここで、振幅変調の項である  $A(x)$  が支配的なものを振幅物体(amplitude object)と

よび, また  $A(x) \cong 1$  で  $\exp(i\delta(x))$  のみで表わされるものを位相物体(phase object)と呼ぶ. この 2 つの物体を区別する模式図を Fig. B.1 で示す. 光学顕微鏡の場合の試料では, その中で光の吸収が起こり, 試料の場所  $x$  に応じて  $A(x)$  が変わる. 電子顕微鏡の場合は, 光弾性散乱による吸収は  $1/500$  程度であり, 通常の試料中では吸収はないと考える. したがって, 試料下の波動場は, 振幅 1 で位相だけが変わる. もし, レンズ系が完全であると, 物があってもコントラストがつかないことになる.

### B.2.2 弱位相物体の像のコントラスト

入射電子波は物体内で散乱され, 振幅および位相を変える. 薄い試料では, 散乱吸収は無視しうるほど小さいので, 位相の変化のみを考えればよい. 本節ではこのような位相物体の中で, 特に弱い位相変化が生じる場合(弱位相物体, weak phase object) の結像機構を考える. この場合には, フーリエ変換を解析的に行えるので, 位相の変化量を容易に見積もることができる. 弱位相物体は単原子, 蒸着膜のみならず, 非常に薄い結晶片(厚み $\sim 5$  nm)においても近似的に実現する.

### B.2.3 弱位相物体近似

$\sigma$  を相互作用係数,  $V_p$  を結晶の投影ポテンシャル,  $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$  を物体上の二次元位置ベクトルとすると, 結晶が非常に薄いときには  $\sigma V_p \ll 1$  が成立する(弱位相物体)とき, 物体か面での波動関数  $q(\mathbf{r}_0)$  は,

$$q(\mathbf{r}_0) = 1 + i\sigma V_p(\mathbf{r}_0) \quad (\text{B.13})$$

である. ここで,  $i$  は  $\pi/2$  の位相変化に相当するから, 式 (B.13) は透過波 1 と散乱波  $i\sigma V_p(\mathbf{r}_0)$  の和であると解釈できる. 式 (B.13) の両辺をフーリエ変換すると,

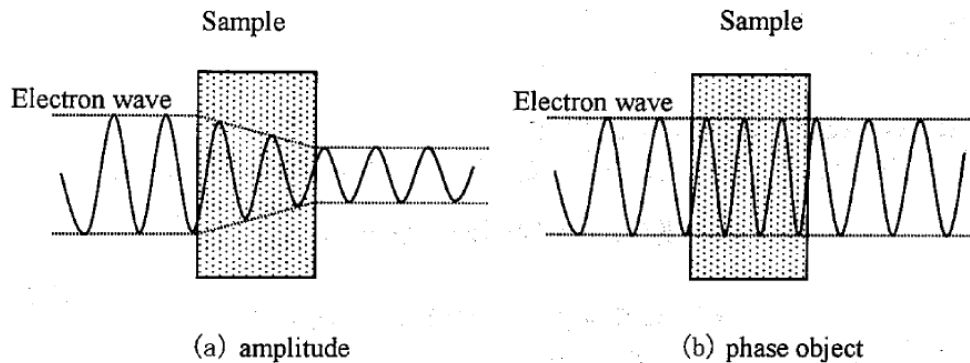


Fig. B. 1 Illustrations of amplitude and phase object.

次式が得られる.

$$\mathfrak{I}_r[q(r_0)] = Q[u] = \delta(u) + i\sigma\mathfrak{I}_r[V_p(r_0)] \quad (\text{B.14})$$

$\delta(u)$  は, デルタ関数である. 式(B.4)に式(B.14)を代入すると,

$$\phi(r_i) = q(r_0) \times \mathfrak{I}_u[\exp(2\pi i\chi(u))] \quad (\text{B.15})$$

となる.

#### B.2.4 位相コントラスト伝達関数

絞りの口径が無限大であると仮定すれば(B.14)は次式が得られる.

$$\begin{aligned} \phi(r_i) &\cong \mathfrak{I}_u[(\delta(u) + i\sigma V_u \Delta z)(\cos 2\pi i\chi(u) + i\sin 2\pi i\chi(u))] \\ &= 1 - \sigma\Delta z \mathfrak{I}_u[V_n(\sin 2\pi i\chi(u) - i\cos 2\pi i\chi(u))] \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

これより像強度は, 次のようになる.

$$I(r_i) \cong 1 - 2\sigma\Delta z \mathfrak{I}_u[V_n \sin 2\pi i\chi(u)] \quad (\text{B.17})$$

したがって, 像コントラストは,  $\sin 2\pi i\chi(u)$  に依存する第 2 項によって決まる. これを位相コントラスト伝達関数と呼ぶ.

$\sin 2\pi i\chi(u)$  の振幅は, 焦点はずれ  $\varepsilon$  に依存して複雑に変化する. 散乱波に対して

$$\sin 2\pi i\chi(u) = 1 \quad (\text{B.18})$$

であるならば

$$I(r_i) \cong 1 - 2\sigma V_p(r_0) \quad (\text{B.19})$$

となる. ここで,  $V_p$  は 1 つのポテンシャル面に投影している. したがって, 像にポテンシャルの投影  $V_p(r_0)$  が映し出されることになる.  $V_p$  の値が大きい位置では, 暗いコントラスト(黒点)が, 一方,  $V_p$  の値が小さい位置では明るいコントラスト(白点)が現れる. 実際の結晶において, 重い金属原子の位置は, 高いポテンシャルを有するので, 像上では黒点として映し出される. 式(B.18)の位相関係は, 実際の高分解能電子顕微鏡像の観察に際して近似的に実現される.

#### B.2.5 Scherzer 条件

構造像を得るための最重要条件は, 電子波の位相に関して式 (B.18) の関係を実現させることである. レンズ通過時の位相変化  $2\pi i\chi$  には, 球面収差が最も強く影響する. 球面収差係数  $C_s$  は各々の電子顕微鏡に固有のものであるので, この関係を実現するには, 焦点はずれ  $\varepsilon$  を適当な値に選ばなければならない.  $2\pi i\chi$  の極大値  $\chi_{\max}$  を与える  $u$  の値  $u_x$  は,  $d\chi/du = 0$  より,

$$u_s = (\varepsilon/C_s)^{1/2} \lambda \quad (\text{B.20})$$

である．よって，

$$2\pi\chi_{\max} = 0.5\pi\varepsilon^2/C_s \lambda \quad (\text{B.21})$$

を得る． $u$  のできるだけ広い範囲にわたって，近似的に実現させるために，

$$2\pi\chi_{\max} = 0.7\pi \quad (\text{B.22})$$

とおくと，このときの  $\varepsilon$  を  $\varepsilon_s$  として

$$\varepsilon_s = 1.2C_s^{1/2} \lambda^{1/2} \quad (\text{B.23})$$

となる．この  $\varepsilon_s$  に設定したときに  $\chi$  の値がゼロになる最初の  $u$  の値を  $u_s$  とすれば，

$$u_s = 1.5C_s^{-1/4} \lambda^{-3/4} \quad (\text{B.24})$$

となる．したがって，弱位相物体より構造像を得るには，焦点はずれ量を  $\varepsilon_s$  に設定し， $u_s$  よりも大きい空間周波数の回折波を絞りで除去すればよい．このような観察条件を Scherzer 条件，また焦点はずれ量  $\varepsilon_s$  を Scherzer focus とよぶ．本研究では， $C_s = 1 \text{ mm}$ ， $\lambda = 0.00251 \text{ nm}$  である．このとき， $u_s$  は，それぞれ  $\varepsilon_s = 60 \text{ nm}$ ， $u_s = 4.2 \text{ nm}^{-1}$  である．

### B.2.6 球面収差による解像限界

Scherzer 条件下での最大散乱角および対応する格子面間隔  $d_s$  は次式で与えられる．

$$\alpha_{\max} = \lambda u_s = 1.5C_s^{-1/4} \lambda^{1/4} \quad (\text{B.25})$$

$$d_s = 1/u_s = 0.65C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (\text{B.26})$$

$d_s$  は結像に寄与する回折波が持つ情報中の最小間隔であり，球面収差による結像限界，あるいは Scherzer 分解能とも呼ばれる．本研究では， $d_s = 0.23 \text{ nm}$  である．回折収差による像のぼけ量は式(B.26)より

$$\delta = 0.41C_s^{1/4} \lambda^{3/4} = 0.67d_s \quad (\text{B.27})$$

となる。したがって、高分解能観察の場合には、球面収差に比べて回折収差の影響は小さく、実際上は無視することができる。

透過型電子顕微鏡の分解能は、いくつかの因子の組み合わせにより決まるが、 $d_s$  はそれらの中で最も重要なものである。より多くの情報によって結ばれた像ほど物体をよりよく再現する、という光学の原理にしたがえば、 $d_s$  の値が小さいほどより多くの回折波を結像に用いることができ、結晶ポテンシャルをより忠実に再現する像が得られる。式(B.26)より、 $d_s$  を小さくするためには、 $C_s$  を小さくするか、あるいは  $\lambda$  を小さくするか (加速電圧を上げる) である。前者の 1/4 乗に対し、後者は 3/4 乗でいくので、その効果は大きい。1~3 MeV の超高压電子顕微鏡が開発された理由の一つがこれである。

## 付録C 分子動力学法(MD)

### C.1 分子動力学法とは

物質の構造や物性を評価、予測するために分子シミュレーションを利用することは、近年特に盛んになってきた。それに伴い、シミュレーションの手法についても、その対象や目的から様々な方法が開発されており、なかでも分子動力学(Molecular Dynamics: MD)法、モンテカルロ(Monte Carlo: MC)法、分子力学(Molecular Mechanics: MM)法などは広く用いられている。

分子力学法が主に一分子の最も安定な構造を探索することを目的としているのに対し、モンテカルロ法や分子動力学法は多数の原子、分子から成る集合をシミュレーションの主な対象としている。特に分子動力学法は、物質を構成する原子や分子を古典力学の運動方程式に従って運動する質点あるいは剛体と見なして、その運動を時々刻々と追っていくため、時間に依存した性質や振る舞いを調べることが可能である点が大きな特長となっている。

分子動力学法の主な特長は3 つ挙げられる。それは、

1. 時間に依存した現象（ダイナミクス）を取り扱うことができる。
2. シミュレーションの対象は多数の原子、分子から成る系であり、マクロな情報を得ることができる。
3. 有機物から無機物、金属まで幅広い材料に対して固相、液相など様々な状態をシミュレートできる。

このように、材料の開発、設計、評価にあたって非常に有効な手段となり得ることが期待できる。

分子動力学法では、「初期状態」と「ポテンシャル関数」という二つの入力情報を与えて、運動方程式を数値積分することにより、系の時間発展を求めていく。その基本的な手順は次の4 つである。

1. シミュレーションの開始時刻を $t_0$ として時刻 $t = t_0$ における原子配置のもとで各原子、分子に働く力を計算する。
2. 求められた力に従って、各々の原子、分子について、数値積分により運動方程式を解く。
3. 時刻 $t = t_0 + \Delta t$ における各原子の座標を求める。
4.  $t_0 + \Delta t = t_0$ と置き替えて、1. に戻る。

このような一連の手続きを繰り返すことにより、個々の原子の座標、運動量などの時系列データが得られる。これらの情報は、直接的に系の原子構造や熱力学的性質と結び付いているだけでなく、さらに解析計算を行うことによって二体分布関数や拡散係数など解析データを得るための入力情報として利用される。分子動力学法は、物質の静的、動的性質を評価、予測することを可能とす

る最も有力なシミュレーション技法の一つである[57-61].

## C.2 周期境界条件

真空中の分子クラスターを考える場合のように、初めから限られた数の原子、分子が興味の対象である場合には問題はないが、物質のマクロな性質に着目する場合には境界条件を考慮する必要がある。

自由境界条件有限の数の原子、分子クラスターを扱う場合には、真空中にそのクラスターが浮いている状態を想定するため、特に境界を設けてそこで条件を設定する必要はない。このような条件を自由境界条件と呼ぶ。

しかし、有限の数の原子や分子を扱うことによって、物質のマクロな性質を調べるためには、表面の効果が現れないように周期境界条件を課すことが有効となる。バルク状態であれば三次元の周期境界条件を、膜や表面であれば面に平行な二次元方向に対して周期境界条件を課するのが一般的である。

周期境界条件を課す場合には、系の周囲に仮想的な境界を考える。その境界に囲まれた領域を基本セルと呼ぶことにすると、基本セルに含まれる原子、分子がシミュレーションの対象となる。

周期境界条件下では、基本セルの周囲に、基本セルと同様のセルが並んでおり、空間を満たしていると考ええる。これらのセルを全てまとめて、イメージセルと呼ぶことにする。Fig.C.1 は二次元周期境界条件の例である。全てのイメージセル中では、基本セルと同様の原子、分子の運動が実現されるものと考ええる。

また周期境界条件のもとでは、基本セル内にある原子Aは、基本セル内の原子Bのみでなく、イメージセルに含まれる原子Bのイメージ原子B'とも相互作用を及ぼし合う。

最も原子間距離の小さい原子から受ける相互作用の寄与が最も大きいため、これらの原子 B, B'...の中で最も原子Aとの距離が短い原子との相互作用のみ考慮し計算を行う。このように最も近いイメージ原子（あるいは基本セル内の原子）との相互作用のみを考慮するモデル(Minimum Image Convention)を採用することにより、計算コストを軽減している。このため、相互作用の及ぶ距離(カットオフ距離)は、基本セルの向かい合う二つの面の面間距離のうち長さが最小のもの1/2 が上限となる。

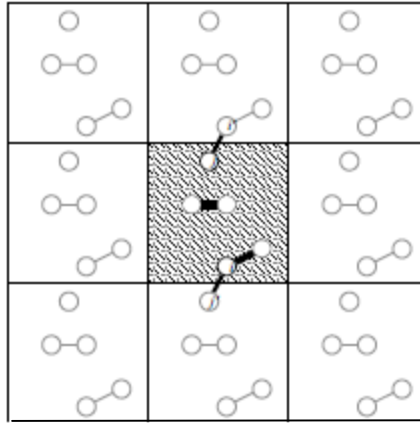


Fig.C.1 An illustration of boundary condition for molecular dynamics simulation.

### C.3 数値積分法

系の時間発展を追うために様々な数値積分法が提案されている．ここでは，2つの数値積分法について説明する．

#### C.3.1 Verlet法

分子動力学法では各分子の位置に依存するポテンシャルエネルギー関数を仮定し，系全体のポテンシャルエネルギー $E$ を定義し，各分子の挙動をNewtonの運動方程式に従う質点の運動として扱う．このとき分子 $i$ に関する運動方程式は

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial r_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (\text{C.1})$$

となる．差分展開はTaylor展開の第2項までの近似によるVerlet法[38]を用いた．以下にVerletアルゴリズムを示す．

微小時間 $\Delta t$ について，Newtonの運動方程式の二階導関数を二次精度の中央差分で近似すると，次のようになる．

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{m_i} \quad (\text{C.2})$$

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる．

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)\} \quad (\text{C.3})$$

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$ ， $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を適当に与えれば，式(2.11)より質点の位置を追跡していくことができる．これがVerletアルゴリズムである．しかし，次に示すように初期状態として質点の位置 $\mathbf{r}_i(0)$ と速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与えることでシミュレーションを開始することも可能である．式(C.2)と式(C.3)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去すると，



$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{2m_i} \quad (C.4)$$

この式で $t=0$ とすれば,  $\mathbf{ri}(\Delta t)$ が得られる.

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

1. 初期位置 $\mathbf{ri}(0)$ および初期速度 $\mathbf{vi}(0)$ を与える
2.  $\mathbf{ri}(\Delta t)$  を計算する
3. 時間ステップ $n$ の力 $\mathbf{Fi}(n\Delta t)$ を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{ri}((n+1)\Delta t)$ を計算する
5.  $(n+1)$ を $n$ としてステップ3. の操作から繰り返す

Verletアルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴であり, そのために前項で示した速度スケールリング法が適用できないという性質がある. また速度は式(C.3)から得られるが, この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので, 桁落ちに注意しなくてはならない.

そこで質点の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるようにVerletアルゴリズムが改良された, 改良Verlet (velocity Verlet)[58]アルゴリズムが存在する. 質点の位置と速度をテイラー級数展開して, 三次以上の項を無視し, 速度の展開式の一階微分を前進差分で近似して, 次式を得る.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{2m_i} \quad (C.5)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \{F_i(t + \Delta t) + F_i(t)\} \quad (C.6)$$

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

1. 初期位置 $\mathbf{ri}(0)$ および初期速度 $\mathbf{vi}(0)$ を与える
2. 力 $\mathbf{Fi}(0)$ を計算する
3. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{ri}((n+1)\Delta t)$ を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{Fi}((n+1)\Delta t)$ を計算する
5. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{vi}((n+1)\Delta t)$ を計算する
6.  $(n+1)$ を $n$ としてステップ3. の操作から繰り返す

この改良 Verlet アルゴリズムでは, 質点の運動を速度とともに追跡するので式(C.3)のような方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちという問題も生じない.

### C.3.2 Gear 法

原子の軌跡は時間の連続関数であるから, 時刻 $t + \Delta t$ の位置, 速度, 加速度などは時刻 $t$ について Taylor 展開することができる.

$$\begin{aligned}
r^p(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t v(t) + (\Delta t)^2 a(t)/2 + (\Delta t)^3 b(t)/6 + \dots \\
v^p(t + \Delta t) &= v(t) + \Delta t a(t) + (\Delta t)^2 b(t)/2 + \dots \\
a^p(t + \Delta t) &= a(t) + \Delta t b(t) \dots \\
b^p(t + \Delta t) &= b(t) + \dots
\end{aligned} \tag{C.7}$$

この新しい位置ベクトル  $r^p(t + \Delta t)$  を使うと、時刻  $t + \Delta t$  での力  $F(t + \Delta t)$ ，すなわち加速度  $a^c(t + \Delta t)$  を計算することができる．この加速度  $a^c(t + \Delta t)$  から予測された加速度  $a^p(t + \Delta t)$  の誤差を評価することができる．

$$\Delta a(t + \Delta t) = a^c(t + \Delta t) - a^p(t + \Delta t) \tag{C.8}$$

この差を予測子に加えれば，修正子が得られる．

$$\begin{aligned}
r^c(t + \Delta t) &= r^p(t + \Delta t) - c_0 \Delta a(t + \Delta t) \\
v^c(t + \Delta t) &= v^p(t + \Delta t) - c_1 \Delta a(t + \Delta t) \\
a^c(t + \Delta t) &= a^p(t + \Delta t) - c_2 \Delta a(t + \Delta t) \\
b^c(t + \Delta t) &= b^p(t + \Delta t) - c_3 \Delta a(t + \Delta t)
\end{aligned} \tag{C.9}$$

Gear[62]は、ここに出てくる係数  $c_0, c_1, c_2, c_3$  を軌跡の計算精度と安定性を実現するように決めた．この方法を Gear 法という．Table C.1 は 2 階常微分方程式の修正子係数である．

Gear 法を用いれば，予測子の値を代入して計算することができるので，Verlet 法に比べ非線形の方程式も解くことができる．

Table C.1 Gear's modified coefficient of 2<sup>nd</sup> ordinary differential equation.

オーダー	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$
3	0	1	1			
4	1/6	5/6	1	1/3		
5	19/120	3/4	1	1/2	1/12	
6	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60

#### C.4 構造緩和

分子動力学計算を行う場合、計算の成否は原子、分子の初期配置や初期構造に負うところが大きく、円滑に計算を進めることは難しい。シミュレーションを始める前に、初期構造を安定した構造へいったん緩和させることにより、計算中の異常終了発生リスクを低減させることができる。これを構造緩和といい、時間積分法として Gear 法を用いている。

#### C.5 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある。局所誤差は 1 ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり、時間刻み  $\Delta t$  が小さいほど小さくなる。一方、累積誤差は全区間で生じる局所誤差が累積されたもので、全ステップ数( $1/\Delta t$ に比例)が大きいほどこの誤差は増える。従って  $\Delta t$  は小さければ小さいほど良いというものではない。さらに、シミュレーションの時間スケールは  $\Delta t$  に比例することや、桁落ちによる誤差を招く可能性が生じることなどから  $\Delta t$  はエネルギー保存の条件を満たす範囲でできるだけ大きくとるのが望ましい。

物理的な観点から考察すると、一般にエネルギーのスケール  $\varepsilon$ 、長さのスケール  $\sigma$  によりポテンシャルが  $\varepsilon \cdot \Phi(r/\sigma)$  と表される場合の一次元の運動方程式は

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (\text{C.10})$$

となる。ここで無次元距離  $r' = r/\sigma$ 、無次元時間  $t' = t/\tau_I$  を用いると、

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} \frac{d^2 r'}{dt'^2} \quad (\text{C.11})$$

ここで両辺の微分項を 1 としてオーダーを比較して、

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \quad (\text{C.12})$$

として差分の時間スケール  $\tau_I$  が求まる。この  $\tau_I$  は  $r'=1$ 、すなわち長さ  $\sigma$  移動するのに要する時間のオーダーであるので、時間刻み  $\Delta t$  は  $\tau_I$  に対して差分誤差が出ない程度に設定する必要がある。

また  $\Delta t$  は、熱振動数周期と比べて十分小さく(二桁程度小さく) する必要がある。C-C 結合の振動周波数はおよそ  $1800 \text{ cm}^{-1}$ 、すなわち  $5.4 \times 10^{13} \text{ Hz}$  であるので、振動周期は約  $2 \times 10^{-14}$  秒程度である。したがって  $\Delta t$  は  $10^{-16}$  秒程度のオーダー程度が望ましい。

## C.6 アンサンブル

分子動力学法において最も簡単に実現される熱力学的アンサンブルは、クロカノニカルアンサンブルである。これは、与えられた原子、分子系が決まった粒子数を持ち、各原子の受ける力が原子間の相互作用に限られるためである。すなわちシミュレーション対象となる原子、分子系は閉じた系になっている。

しかし、実験結果とシミュレーション結果を比較、検討する場合には、このような取り扱いはあまり便利ではない。そこでシミュレーションにおいても、通常の実験条件に合わせて圧力や温度といった熱力学的な量をコントロールすることが求められてきた。そのためには、何らかの方法で外圧や熱の移動の効果を取り入れる必要がある。これをアンサンブルという。

このアンサンブルには四つの種類があり、個々の方法で一定に保つパラメーターが異なる。

### ①NEV アンサンブル

このアンサンブルでは  $N$  (粒子数),  $E$  (エネルギー),  $V$  (セルの体積) を一定に保つように制御を行う。NEV アンサンブルでは

$$\frac{d}{dt} \left( m_i \frac{dr_i}{dt} \right) = - \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} \quad (\text{C.13})$$

により制御が実現される。 $m_i$  は  $i$  番目の原子の質量,  $r_i$  は  $i$  番目の原子の実座標である。

### ②NPH アンサンブル

$N$  (粒子数),  $P$  (圧力),  $H$  (エンタルピー) を一定に保つように制御を行う。制御式は以下で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( m_i \frac{ds_i}{dt} \right) &= -h^{-1} \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} - m_i G^{-1} \frac{dG}{dt} \frac{ds_i}{dt} \\ \frac{d}{dt} \left( W \frac{dh}{dt} \right) &= \sum_i m_i h \frac{ds_i}{dt} \left( \frac{ds_i}{dt} \right)^t - \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} s_i^t - h \Gamma - P_{ex} \Omega h^{-t} \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

$G$  は計量テンソル,  $s_i$  は  $i$  番目の原子の格子座標,  $h$  は MD セルの形状を表す行列,  $W$  は Parrinello-Rahman の方法における仮想質量である。

### ③NTV アンサンブル

$N$  (粒子数),  $T$  (温度),  $V$  (体積) を一定に保つように制御を行う。制御式は以下で与えられる。

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left( m_i \frac{dr}{dt} \right) &= -\frac{\partial \Phi}{\partial r} - m_i \frac{1}{S} \frac{dS}{dt} \frac{dr}{dt} \\
\frac{d}{dt} \left( Q \frac{ds}{dt} \right) &= s \left( \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - g k_B T_{ex} \right) + \frac{Q}{S} \left( \frac{dS}{dt} \right)^2
\end{aligned} \tag{C.15}$$

S は能勢の方法におけるスケール変数,  $p_i$  は i 番目の原子の運動量, g は系の全自由度,  $k_B$  は Boltzmann 定数, Q は能勢の方法における仮想質量,  $T_{ex}$  は熱浴の温度である.

#### ④NTP アンサンブル

N (粒子数), T (温度), P (圧力)を一定に保つように制御を行う. 制御式は以下で示される.

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left( m_i \frac{ds_i}{dt} \right) &= -h^{-1} \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} - m_i G^{-1} \frac{dG}{dt} \frac{ds_i}{dt} - \frac{m_i}{S} \frac{dS}{dt} \frac{ds_i}{dt} \\
\frac{d}{dt} \left( W \frac{dh}{dt} \right) &= \sum_i m_i h \frac{ds_i}{dt} \left( \frac{ds_i}{dt} \right)^t - \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} s_i^t - h \Gamma - P_{ex} \Lambda - \frac{W}{S} \frac{dS}{dt} \frac{dh}{dt} \\
\frac{d}{dt} \left( Q \frac{dS}{dt} \right) &= s \left( \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{1}{W} Tr(\Pi^t \Pi) - g k_B T_{ex} \right) + \frac{Q}{S} \left( \frac{dS}{dt} \right)^2
\end{aligned} \tag{C.16}$$

Tr は行列の対角成分,  $\Pi$  は MD セル形状行列に共役な運動量である.

## 参考文献

- [1] 塩谷義, *航空宇宙材料学* 東京大学出版会. (1997).
- [2] P. Feraboli, E. Peisto, F. Deleo, T. Cleveland, M. Graves and P. Stickler, Proceedings of the 22th ASC Technical Conference, (2007).
- [3] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau and Y. K. Gun'ko. *Carbon*. **44** (2006) 1624-52.
- [4] E. T. Thostenson, C. Li and T. W. Chou. *Comp. Sci. Technol.* **65** (2005) 491-516.
- [5] 河合知二. *ナノテクノロジー入門*. 旺文社.(2002).
- [6] 高橋幸伯, 町田進, 角洋一. *基礎材料力学*. 培風館. (1999).
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. *Nature*, 318 (1985) 162.
- [8] 斎藤弥八, *カーボンナノチューブの基礎*. コロナ社. (1998).
- [9] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. *Nature*, **347** (1990) 354.
- [10] S. Iijima. *Nature*, **354** (1991) 56.
- [11] S. Iijima and T. Ichihashi. *Nature*, **363** (1993) 603.
- [12] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley. *Science*. **273** (1996) 483.
- [13] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91.
- [14] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 229.
- [15] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima. *Science*, **306** (2004) 1362.
- [16] 斎藤弥八, *カーボンナノチューブの材料科学入門*, コロナ社. (2005).
- [17] F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda. *Comp. Sci. Technol.* **67** (2007) 2959-64.
- [18] M. Moniruzzaman and K. I. Winey. *Macromolecules* **39** (2006) 5194-5205.
- [19] Collins PG and Avouris P. *Scient Am.* **6** (2000) 283.
- [20] C. Y Li and T. W. Chou *Int J Solids Struct* **40** (2003) 2487-99.
- [21] Hernandez, E. Goze, C. Bernier and P. Rubio A. *Phys Rev Lett.* **80**(1998) 4502-5.
- [22] J. P. Lu *Phys Rev Lett.* 79 (1997) 1297-300.
- [23] A. Krishnan, E. Dujardin, TW, Ebbesen, PN, Yianilos and MMJ. Treacy. *Phys Rev B.* **58** (1998) 14013-9.
- [24] C. Y. Li and T. W. Chou. *Phys Rev B.* **84** (2004) 121-3.

- [25] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio and P. Ordejon. *Phys Rev B*. **59** (1999) 12678-88.
- [26] Z. Qunaies, C. Park, K. E. Wise. E.J. Siochi and J. S. Harrison. *Compos Sci Technol*. **63** (2003) 1637-46.
- [27] H. Nakayama, S. Akita and Y. Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 7247-52.
- [28] R. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1993) 2252.
- [29] S. J. tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerlings and C. Dekker. *Nature*. **386** (1997) 474
- [30] K. Asaka and T. Kizuka. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 115431-5.
- [31] S. Maruyama. *Physica B*. **323** (2002) 193-195.
- [32] S. Maruyama. *Micro. Thermophys. Eng.* **7** (2003) 41-50.
- [33] N. H. Tai, M. K. Yeh and J. H. Liu. *Carbon* **42** (2004) 2774-7.
- [34] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler and K. Schulte. *Compos Sci Technol*. **64** (2004). 2363-71.
- [35] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa and R. Yokota. *Composites Part A*. **35** (2004) 67-74.
- [36] E. T. Thostenson and T. W. Chou. *J Phys D*. **35** (2002) 77-80.
- [37] F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda. 複合材料学会春季大会. (2006).
- [38] J. C. Halpin and J. L. Kardos. *Polym. Eng. Sci.* **16** (1976) 344-352.
- [39] 高橋龍也, 青山学院大学修士論文. (2010)
- [40] A. H. Barber, S. R. Cohen and H. D. Wagner. *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4140-4142.
- [41] H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman and R. Tenne. *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 188-190.
- [42] 鄧飛, 東京大学博士論文. (2008)
- [43] W. Ding, L. Calabri, K. M. Kohlhas, X. Chen, D. A. Dikin and R. S. Ruoff. *Exp. Mech.* **47** (2007) 25-36.
- [44] 片桐達矢. 青山学院大学学位論文. (2010)
- [45] M. A. Sutton, N. Li, D. C. Joy, A. P. Reynolds and X. Li. *Experimental Mech.* **47** (2007) 775-787.
- [46] 結城良治, 界面の力学, 培風館. (1993).
- [47] N .L. Allinger, Y.H. Yuh and J. Am. Chen. *Soc.* **111** (1989) 8551.
- [48] D. W. Brenner. *Phys. Rev. B*. **42**(1990) 9458.
- [49] S. L. Mayo, B. D. Olafson and A. W. Goddard III. *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8897.
- [50] N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J. Lii. *J. Am. Chem. Soc.* **111**. (1989) 8551.

- [51] Kin Liao and Sean Li. *Appl. Phys. Let.* **79** (2001) 4225-4227.
- [52] G. Alfano and M. A. Crisfield. *Meth. Eng.* **50** (2001) 1701-1736.
- [53] 村上澄男, 連続体損傷力学, 森北出版 (2008)
- [54] 日本電子顕微鏡学会関東支部編, 走査電子顕微鏡, 共立出版 (2000).
- [55] 日本電子顕微鏡学会関東支部編, 走査電子顕微鏡の基礎と応用, 共立出版 (1983).
- [56] 日本表面科学会編, 透過型電子顕微鏡, 丸善 (1999).
- [57] 岡崎進. コンピュータシミュレーションの基礎. 化学同人 (2000).
- [58] 大沢映二, 片岡洋右. 分子動力学法とモンテカルロ法. 講談社サイエンティフィク, (1994).
- [59] 上田顕. コンピュータシミュレーション. 朝倉書店. (1990).
- [60] 岡田勲, 大澤映二. 分子シミュレーション入門 海文堂. (1989).
- [61] M. P. Allen and D. J. Tildesley. Oxford Science Publications. (1987).
- [62] C. W. Gear. *Equations* "Prentice-Hall. (1971).



## 本論文に関する学会発表

1. 津田皓正, 鄧飛, 小笠原俊夫, 武田展雄 「SEM を用いたカーボンナノチューブ含有複合材料の引張り特性評価およびナノ亀裂の発生とその進展観察」 第 17 回複合材料界面シンポジウム (2009 年 4 月, 京都)
2. T. Tsuda, F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda 「Tensile Property and Observation of Nano-Crack Generation and Propagation of Composite Film Containing Carbon Nanotubes by SEM」 11th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (2009 年 11 月, 東京)
3. 津田皓正, 鄧飛, 小笠原俊夫, 武田展雄 「SEM を用いたカーボンナノチューブ含有複合材料の引張り特性評価および変形・破壊観察と変位解析」 第 1 回日本複合材料合同会議 (2010 年 3 月, 京都)
4. 津田皓正, 小笠原俊夫, 吉村彰紀, 武田展雄 「カーボンナノチューブ含有複合材料の変形・界面強度測定とそのモデル化」 第 35 回複合材料学会シンポジウム (2010 年 10 月, 広島(予定))

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、このようなテーマを与えてくださった武田 展雄教授には深い感謝の意を表します。

小笠原 俊夫教授(JAXA), 吉村彰紀武田研 OB(JAXA)には、本研究を遂行するために必要な試験ジグおよび実験結果の解析といった研究手法に関する相談に乗っていただき、このような形で修士論文としてまとめ上げることができました。厚く御礼申し上げます。また、小川 武史教授(青山学院大学)には本会席を行うための手法について指導いただきました。この手法を用いて、本論文の2章を作成することができました。御礼申し上げます。

灘部 岳晃氏(東京大学博士課程)には、解析に必要な理論などについて特にアドバイスいただきました。ありがとうございました。

元同期の塚本 遥君(現 JAL)とは武田研究室に3年間一緒に在籍し、研究以外のことも含めお互い励まし合って研究を遂行することができました。

他にも、水口 周助教をはじめとする武田研究室の皆様, JAXA 研修生の皆様, 高橋 龍也君(現 HINO), 半期ではありますが本研究のお手伝いをいただきました仲本 謙悟君(青山学院大学 学部4年), そして本テーマを行うきっかけとなった Deng Fei 研究員(デラウェア大学)にも感謝し、最後に、ここまで私を見守ってくださった家族に深く感謝しつつ、謝辞とさせていただきます。本当にありがとうございました。

2010 年 7 月  
津田 皓正