

第4章 TEM内における複合材料の引張試験

4.1 緒言

カーボンナノチューブ (CNT) を樹脂などのポリマー材料の強化材として用いることが期待されていることはこれまでに述べてきた。CNT を樹脂に分散したナノ複合材料を作製するにはいくつかの課題がある。近年の研究により、この課題はほとんどクリアされている状態である。本研究でも、15%重量分率としてPEEK樹脂に分散したとき、フォーカスイオンビーム (Focused Ion Beam, FIB)、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) や透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 観察より良好な分散性を確認している。また、CNT の配向性の制御もこれまでの研究によって、さまざまな手法が報告されている。例えば、射出成型法 [26, 86], in situ polymerization 法 [87]や高速せん断押し出し法 [88]などによって制御できるようになってきた [15]。本研究では射出成型法を用いて複合材料の作製を行い、FIB や TEM 観察の結果により、CNT は射出方向に配向することがわかった。しかし、本研究で作製した引張り試験用の試料片の厚さは4 mm であるため、試料の上辺と下辺ではCNT が並ぶが、それ以外の領域ではランダムに配向している傾向がある。これは、試料片の上辺と下辺には射出の圧力が直接かかるが、それ以外の領域での配向は樹脂の粘性に大きく影響される。よって、射出成型法を改良して、薄い試料片を作製することで、CNT の配向制御はできると考えられる。

最後の課題は、それはこれまでに述べた課題の中でもっとも重要であると考えられる。CNT の均一分散性や配向はすべて理想的に制御できたとしても、ナノ複合材料の特性は向上しない可能性がある。CNT と樹脂の界面が良好な接着を持つ必要がある。もし、その界面接着が良好でないとき、いくらCNT が均一に分散していても荷重負担の効果はほとんどないことになる。しかしながら、CNT 含有複合材料の界面は、そのサイズがナノメートルサイズであり、樹脂中に埋まっていることから、これまでにこの領域に関する実験的な研究例がほとんどないのが現状である。この領域に関する理解が浅いことから、複合材料中におけるCNT の補強メカニズムが不明のままである。

本章では、複合材料中におけるCNT の補強メカニズムを、TEM の中でPEEK/CNT およびPC/CNT 複合材料の引張り試験を行い、一様荷重負荷時におけるCNT と樹脂の界面を観察することで理解する。また、そのときの複合材料およびCNT ひずみを測定し、CNT の荷重負担率について議論する。

4.2 TEM 内引張り手法

TEM 内での CNT 含有複合材料の引張り試験は、試料作製を工夫して特殊ホルダを用いて行った。一般的に TEM は、物質を原子レベルでその構造を観察装置である。(付録 B.2 高分解能透過型電子顕微鏡法を参照)。加速された電子線を試料に照射し、試料を通過した電子線を蛍光板や CCD カメラで観察する。そこで、電子線は試料を透過する必要があるため、その厚みは加速電圧に依存するが、200 kv の加速電圧においては 100 nm 程度である。その試料作製法として、イオンミリング法やマイクロトーム法などが CNT 含有複合材料に用いられてきた。作製した試料の薄片を試料ホルダにのせて、TEM 内に挿入して観察を行う。例えば金属材料を観察したとき、規則正しく並んだ原子群の格子構造や配置情報を付録の式 B.2.2 のような強度のコントラストを持つ格子縞として観察される。一般的には観察のみを行うものであり、試料を動かすことはできない。

本研究は複合材料の引張り試験を行うので、一般的な TEM 観察とは異なる。観察する試料片は引張り試験用に作製する必要がある。よって、通常の試料作製方法を改良する必要がある。また、試料を引張る必要があるため、試料を動かせるホルダも必要である。本研究では接合ホルダを用いた。この接合ホルダは、その一端がチューブタイプの piezo 素子と DC モーターにつながっており、三次元的に可動な特殊ホルダである。しかしながら、このホルダは TEM 引張り試験用に開発したものではなく、二つ独立した金属などを接触させてナノメートルサイズの接点を作成し、その原子構造の変化を観察するために開発されたホルダである [89-93]。よって、本研究で用いるにはその使用方法も工夫する必要がある。Fig. 4.1 にホルダ先端における試料を取り付ける領域の写真と引張り試験の動作方法の模式図を示す。以下の説明のために、ここで試料ホルダの piezo 素子と DC モーターにつながっている方を可動側、その対向側を固定側と呼ぶことにする。piezo 素子は、可動側に微小変位を与えるためである。piezo 素子に電圧を印加することで、その素子を構成しているセラミックスが原子オーダーで変位する。このホルダに用いた piezo 素子は、 x 方向に ± 150 V で ± 1 μm 、 y と z 方向に 150 V で ± 5 μm 変位するものである。また、DC モーターは粗動変位を与えるためである。DC モーターで可動な範囲は x, y, z 方向にそれぞれ ± 1 mm である。以下 TEM 内引張り実験の手順について説明する。

1. ナノ複合材料の試料片作製

TEM 内引張り試験用の試料片は FIB 法を用いて作製した。第 2 章で述べたように、FIB 法は TEM 観察用試料作製の有効的な手法である。これまでの研究で用いているマイクロトーム法に比べ、試料中に導入されるひずみがほとんどな

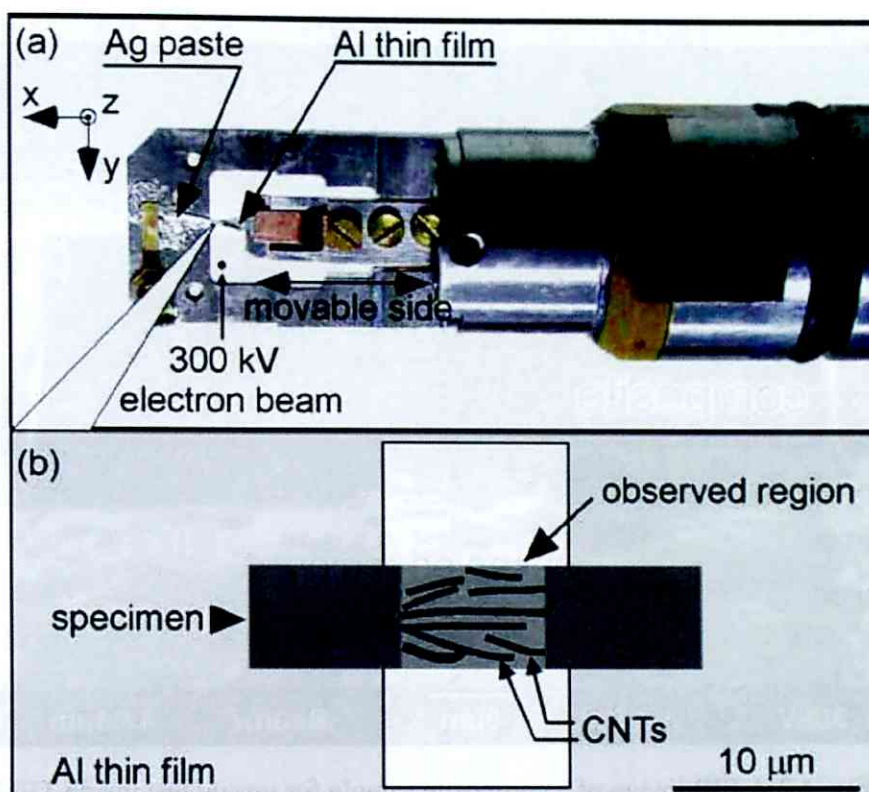


Fig. 4.1. (upper) Optical micrographs of the contact type specimen holder for TEM, and (lower) the illustration of principle of the tensile system inside TEM.

いのが利点である。さらに、試料のサイズを精度良く制御して作製することが可能である。よって、引張り用の試料片を作製するにはもっとも適切な手法であると考えられる。Fig. 4.2 に、FIB 法で作成した引張り試験用の PEEK/CNT 6.5wt% 複合材料のイオン像を示す。試料片のサイズは、長さ(引張る方向) $40\ \mu\text{m}$ 、幅 $10\ \mu\text{m}$ 、厚み $100\ \text{nm}$ である。この試料片は、一般的の TEM 観察の試料片より大きいサイズである。観察領域によるが、一般的な試料片は $5\ \mu\text{m}$ 四方であるが、本試料片は引張り試験用に固定領域と観察領域が必要なため、長さ $40\ \mu\text{m}$ に設定した。また、観察領域では電子線を透過させる必要があるため、その厚さは $100\ \text{nm}$ 程度であるが、固定領域ではその必要がないので、その厚さは $500\ \text{nm}$ 程度である。試料片で厚さを変えることで、試料を引張ったとき、観察領域に応力を集中させることになり、固定領域はマクロ的な引張り試験でのタブの役割を果たすこととなる。

2. 試料片をのせるための支持片作製.

複合材料の試料片は非常に小さいため、直接試料ホルダにのせることはできな

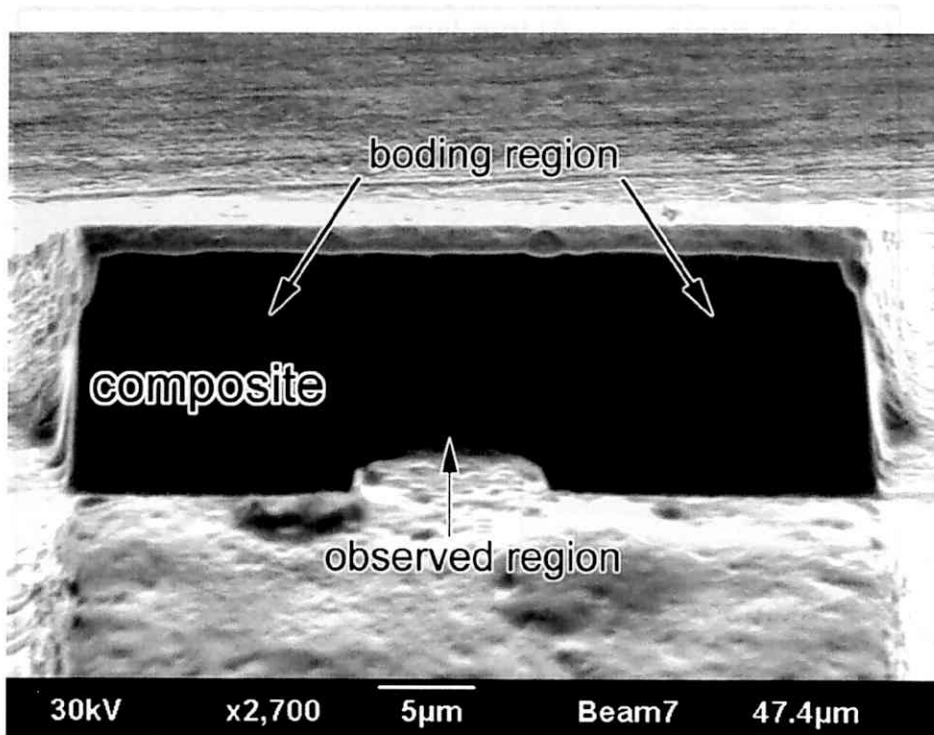


Fig. 4.2 A FIB image of a composite sample for tensile test inside TEM.

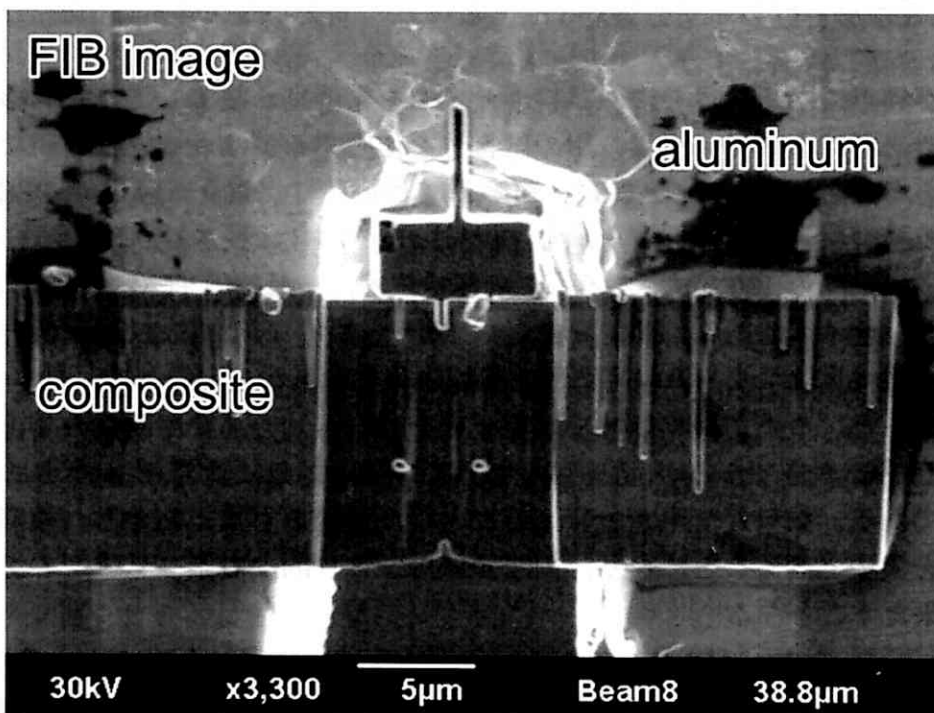


Fig. 4.3 A FIB image of composite on an Al plate.

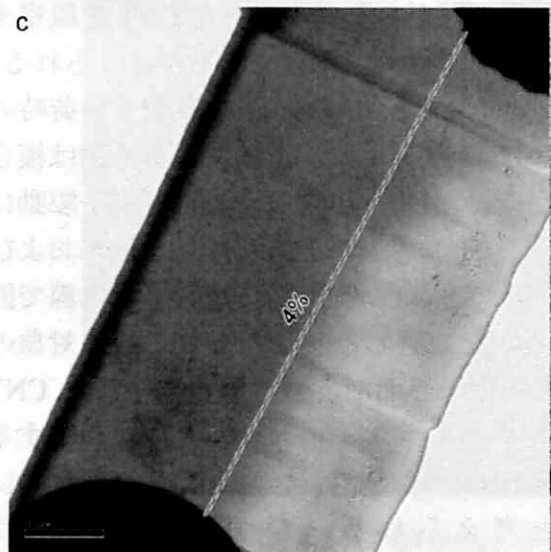
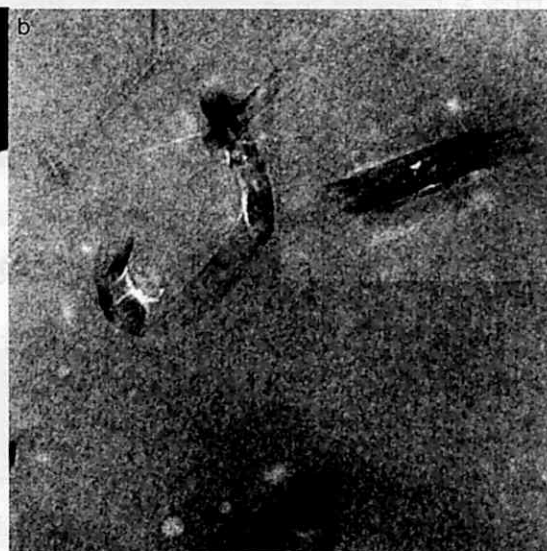
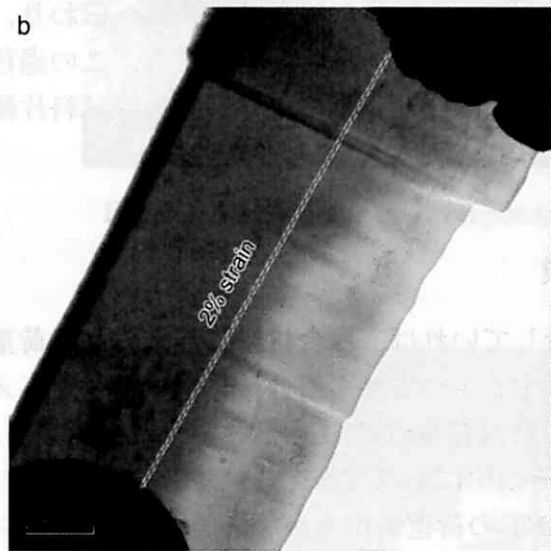
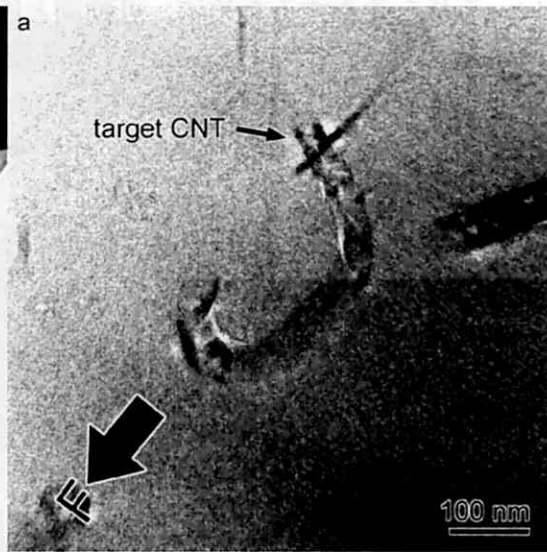
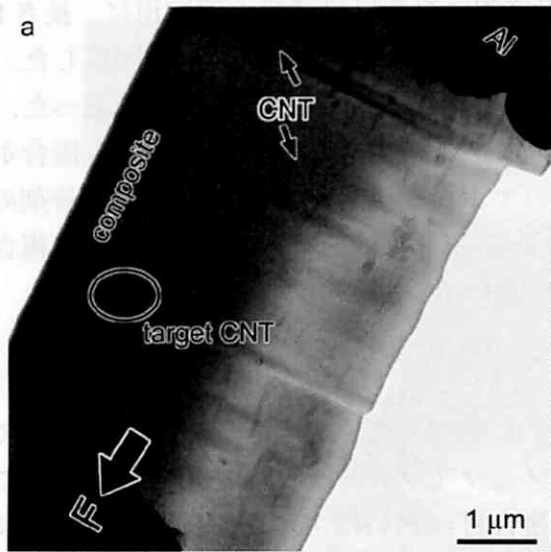
い。それを改善するために、可動側と固定側に複合材料試料の固定用に、長さ 8 mm、幅 1 mm、厚み 13 μm のアルミ板を接合ホルダに銀ペーストで固定した。アルミ板の中央に複合材料試料を固定するために、幅 10 μm 程度の溝を掘った。FIB で作製した複合材料試料をピックアップシステム [78]で取り出し、接合ホルダに取り付けたアルミ板の溝に市販のエポキシ接着剤で固定した。接着剤の乾燥、硬化後 TEM に装填して観察および引張り試験を行った。Fig. 4.3 に複合材料の試料片をアルミ板に固定した FIB 像を示す。

3. TEM 操作

接合ホルダを TEM (JME2100F, JEOL) に装填して、加速電圧 200 kv の条件で観察を行った。ホルダの可動側をピエゾとマイクロモーターを用いて動かすことで、アルミ板を引張る。アルミ板と複合材料試料はエポキシ接着剤で完全に固定されているので、その引張り荷重はアルミ板から複合材料試料へ伝わり、複合材料が引張られ、結果的に複合材料の引張り試験が可能になる。この過程を CCD カメラで撮影して、CNT と樹脂界面の変形挙動および破断後の試料片観察を行った。

4.3 複合材料の TEM 引張り試験

もし CNT と樹脂の界面が完全に接着していれば、複合材料に与えられた荷重は樹脂から界面を介して CNT へと伝達する。つまり、複合材料にひずみを与えたとき、CNT もそれ相応のひずみが生じれば荷重は CNT へ伝達されたと言える。また、複合材料に荷重を与えたとき、その中にある CNT のひずみを測定して、複合材料のひずみと比較することで、CNT の荷重負担率がわかると考えられる。一般的な引張り試験では、複合材料を引張りながらその中にある CNT を観察することは不可能であるが、その試験を TEM 内で行えば可能であると考えられる。Fig. 4.4 に TEM 内における、PEEK/CNT 6.5 wt%複合材料の引張り荷重負荷時の複合材料とその中にある一本の CNT の TEM 像を示す。左側にある系列は複合材料であり、右側は観察対象の CNT である。引張り試験は、ピエゾ素子駆動によって変位制御で行った。複合材料にひずみ(a)0%, (b)2%, (c)4%, (d)6%および(e)8%与えたときに、その中にある一本の CNT に注目して (Fig. 4.4(a)黒線で囲んだ領域)、どれぐらいの変形を生じるかを観察した。この場合、観察対象の CNT は湾曲したものを選択した。CNT と樹脂の界面が十分接着していると、CNT の湾曲形状はそれ相応に変化するはずである。もちろん、その変化を観察することは定量的な評価ではないが、荷重が CNT へ伝達されたかどうかを視覚的に確認するには一番良い例であると考えられる。ひずみ 8%と 0%に



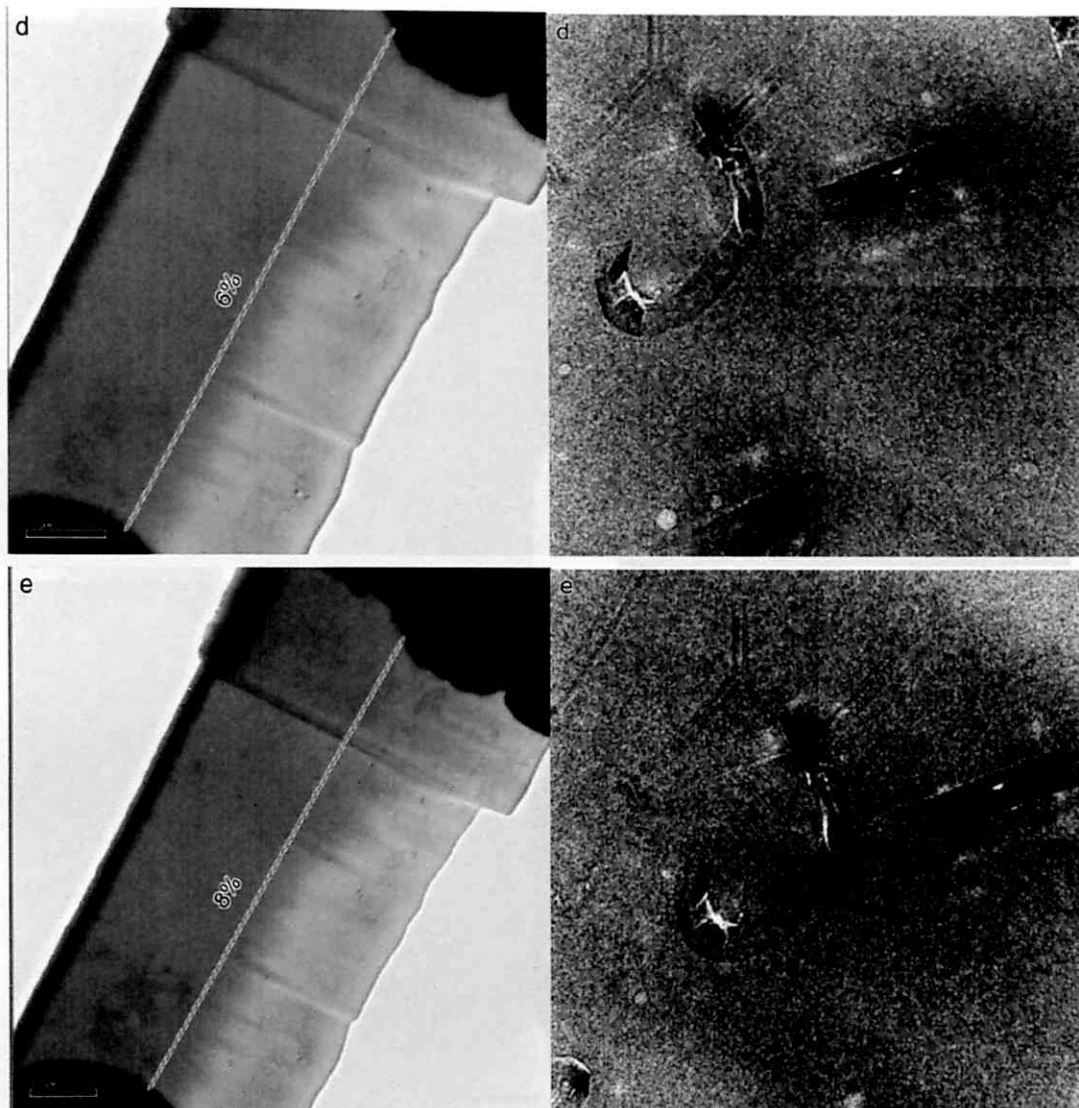
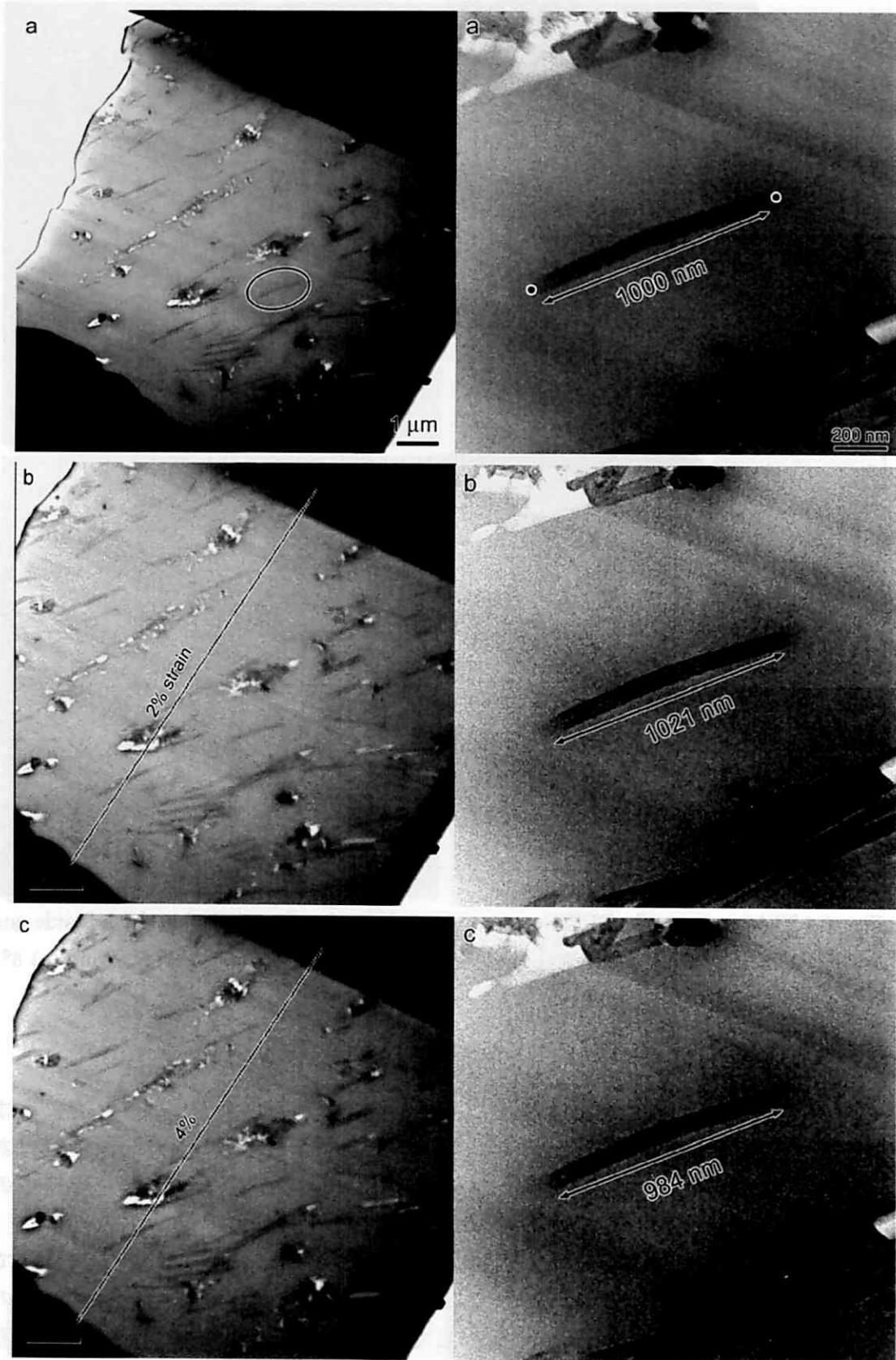


Fig. 4.4 TEM images of a PEEK matrix containing 6.5 wt% MWNT in the left side and a MWNT in the composite in right side (a) before, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, and (e) 8% strain during a tensile test.

おける CNT の形状を比較してみる，ほとんど変化がないことがわかった．つまり，ほとんど荷重が CNT へ伝達されていないことを示唆している．これはあくまでも視覚的に荷重伝達を観察するための一例である．次に複合材料中の CNT を変えたときに，その荷重伝達の様子を観察した．

本研究で用いた MWNT は CVD 法で作製したものである．一般的に CVD 法で作製した CNT は結晶性があまり良くないことが知られている．これは，CNT の表面に多くの欠陥があることを意味している．樹脂の補強材としても用いる



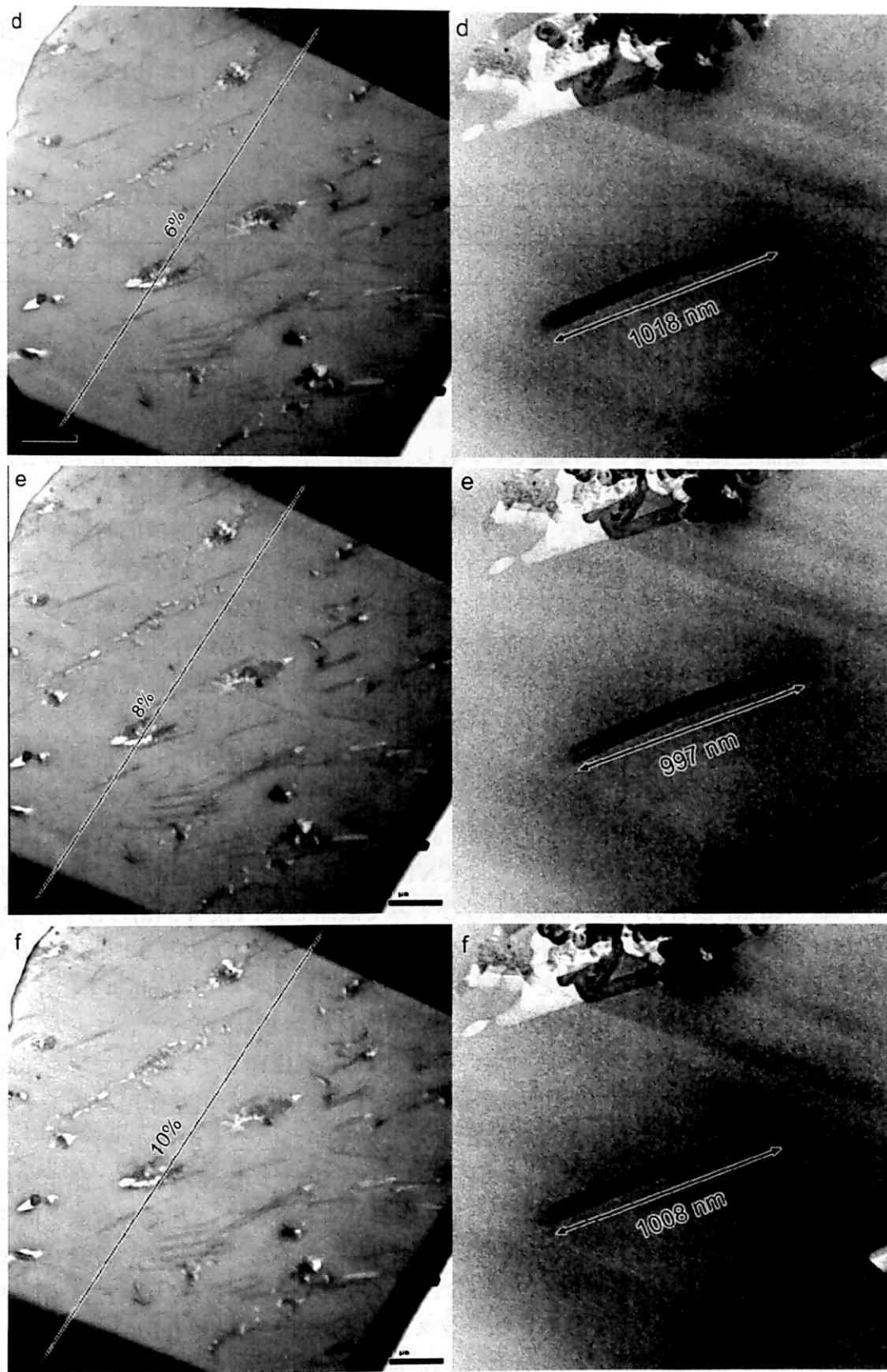


Fig. 4.5 TEM images of a polycarbonate matrix containing 6.5 wt% MWNT in the left side and a MWNT in the composite in right side (a) before tensile test (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 7%, and (f) 9% strain during a tensile test.

Table. 4.1 Tensile strain of composite and target CNT.

Composite	0%	2%	4%	6%	7%	9%
MWNT	0%	2.1%	-1.6%	1.8%	-0.3%	0.8%

CNT は、荷重負担するので、樹脂との界面接着はその負担率に大きく影響することは第 1 章の序論ですでに述べた。また、CNT 表面の平坦さによって、その周りの樹脂と接着することは難しい。もし、表面に原子欠陥などが存在すると、欠陥部分では非飽和状態の結合鎖がある。それらが周りにある樹脂となんらかの結合することが期待される。一方、本研究では CNT 自身の機械的特性を向上させるために、2600 °C で熱処理を行い、CNT 表面の欠陥を減少させている。ここで、界面接着の問題に着目しているので、CNT を 1200 °C で熱処理したサンプルを作製した。この結果、CNT の表面には多くの欠陥が存在すると考えられる。この CNT をポリカーボネート (Polycarbonate, PC) 樹脂に充填した複合材料についても同じ TEM 内引張り試験を行った。

Fig. 4.5 に TEM 内における、PC/CNT 6 wt% 複合材料の引張り荷重負荷時の TEM 像を示す。今度は、複合材料のひずみ 2% ずつ増加させたときに、ターゲット CNT のひずみも測定した。左側にある系列は複合材料であり、右側は観察対象の CNT である。ほぼまっすぐな CNT を選択してひずみを測定した。引張り試験の結果、複合材料は 10% 以上のひずみで破断した。Fig. 4.5 (a) のひずみ 0% における複合材料とターゲット CNT の基底長は、それぞれ $8.35 \pm 0.1 \mu\text{m}$ と $1000 \pm 20 \text{ nm}$ であった。複合材料と CNT のひずみ変化をまとめて Table 4.1 に示す。これからわかるように、CNT のひずみは、複合材料が 8% になってもほとんど変化していないことがわかる。これも、荷重は CNT へ伝達していないことを示唆している。本来は、CNT の表面に欠陥を増やし、樹脂との相互作用を改善することを目的としていたが、結果的にほとんど効果がないことがわかった。

しかし、ここで注意しなくてはならないのは、CNT のひずみ測定に測定誤差があることである。TEM 観察において、観察倍率を上げることで分解能を向上させることはできるが、これは観察平面内のみである。つまり、観察した像のフォーカス方向 (試料の厚み方向) は確かでないことである。CNT は樹脂内に埋まっているため、両者間のコントラスト差はそのほど大きくない。その結果、どんなに観察系統を調節しても、樹脂内に埋まっている限り CNT は、真空中に

孤立しているときに比べ、はっきりと観察されない。本実験で測定した CNT のひずみは大きくて 8%程度であるので、フォーカス誤差や球面収差（付録 B.2.1.4 波面収差を参照）も考慮すると、測定誤差は大きいと考えられる。

4.4 TEM 内引張り試験後の観察

前節では、複合材料にひずみを与えたとき、CNT の荷重負担について議論した。複合材料は 8%程度のひずみで破断したが、その過程における CNT はほとんどひずまなかった。これより、荷重はほとんど CNT へ伝達してなく、CNT の受け持つ荷重はほとんどないことがわかった。次に、引張り破断後の観察を行うことで、その界面について議論する。

4.4.1 PEEK/CNT 複合材料

Fig. 4.6 は、TEM 内において PEEK/15 wt% CNT 複合材料に、(a) 引張り荷重を加える前と (b) 加えている最中の TEM 像である。複合材料に引張り荷重を負荷していくと、CNT と樹脂の界面に亀裂が生じるのを観察した (Fig. 4.6 (b))。CNT と樹脂の界面の接着が良好な場合、荷重が CNT へ伝達され、CNT と樹脂両方にひずみが生じる。しかし、界面の接着が不十分な場合、荷重は CNT へ伝達されなく、CNT に荷重がないので、樹脂だけがひずむことになる。この結果、界面付近における CNT と樹脂のひずみが大きく異なるので、界面が剥がれて亀裂になる。Fig. 4.6 (b) の状態からさらに引張り続けると、界面亀裂同士が連結され、最終的に複合材料が破断することがわかった。

Fig. 4.7 に PEEK/15 wt% CNT 複合材料の引張り試験 (a) 破断前と (b) 破断後の TEM 像を示す。本試料片は FIB 法で予備観察を行い、引張り方向と CNT の配向方向が平行になるように作製したものである。Fig. 4.7 (a) からわかるように、CNT の配向方向は引張り方向と同じである。また、CNT 同士の凝集も観察されたが、その凝集体のサイズは 1 μm 程度であることより、本複合材料中における CNT はほぼ均一に樹脂中に分散していることがわかる。引張り破断後の複合材料を観察すると、その端部には多くの孤立した MWNT が観察された。これらは、PEEK 樹脂から Pullout した結果である。端面に孤立した MWNT の表面を高倍率で観察した TEM 像を Fig. 4.7 (c) に示す。その結果、表面にはほとんど PEEK 樹脂が付着していないことがわかった。この結果も、界面接着が不十分であることを示唆している。さらに、Pullout した MWNT を観察した結果、PEEK 樹脂から完全に Pullout したものと、MWNT の内層から Pullout したものがあることがわかった。この内層の Pullout をさらなる高倍率で観察した例を Fig. 4.8 に示す。MWNT の内層と外層がそれぞれ破断した面に取り残されている。この

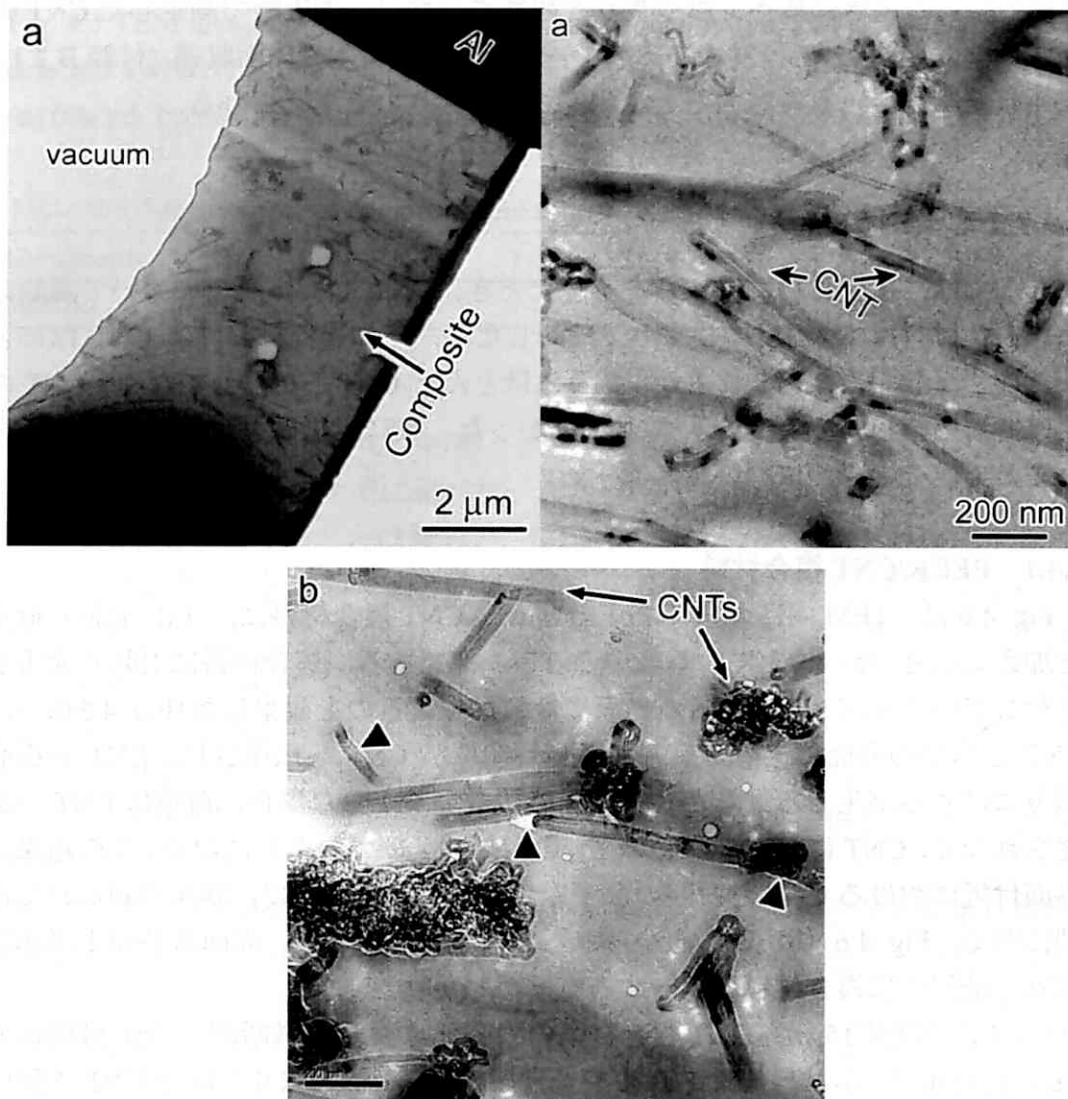


Fig. 4.6 TEM images of a composite (a) unloading and (b) high magnification of a part of the composite loading by tensile inside TEM.

過程の模式図を Fig. 4.9 に示す. 端部が開放した MWNT が樹脂中に埋っているとき, 周りの樹脂と接着している部分は MWNT の長さ方向のみならず, 端部でも接着している. Fig. 4.9 中にある MWNT の左上部分には固定の印をつけているが, これは Fig. 4.8 を再現するためであり, 実際には見えていない右側の端部も樹脂と接着している. 引張り荷重を複合材料に与えると, まずは樹脂に亀裂が生じる (Fig. 4.9 (b)). その亀裂間に MWNT が架橋しているので, 樹脂の亀裂が進行するためのエネルギーと, MWNT と樹脂間の接着エネルギーで均衡をとる. さらに引張り続けると, 亀裂進展のエネルギーは大きくなり,

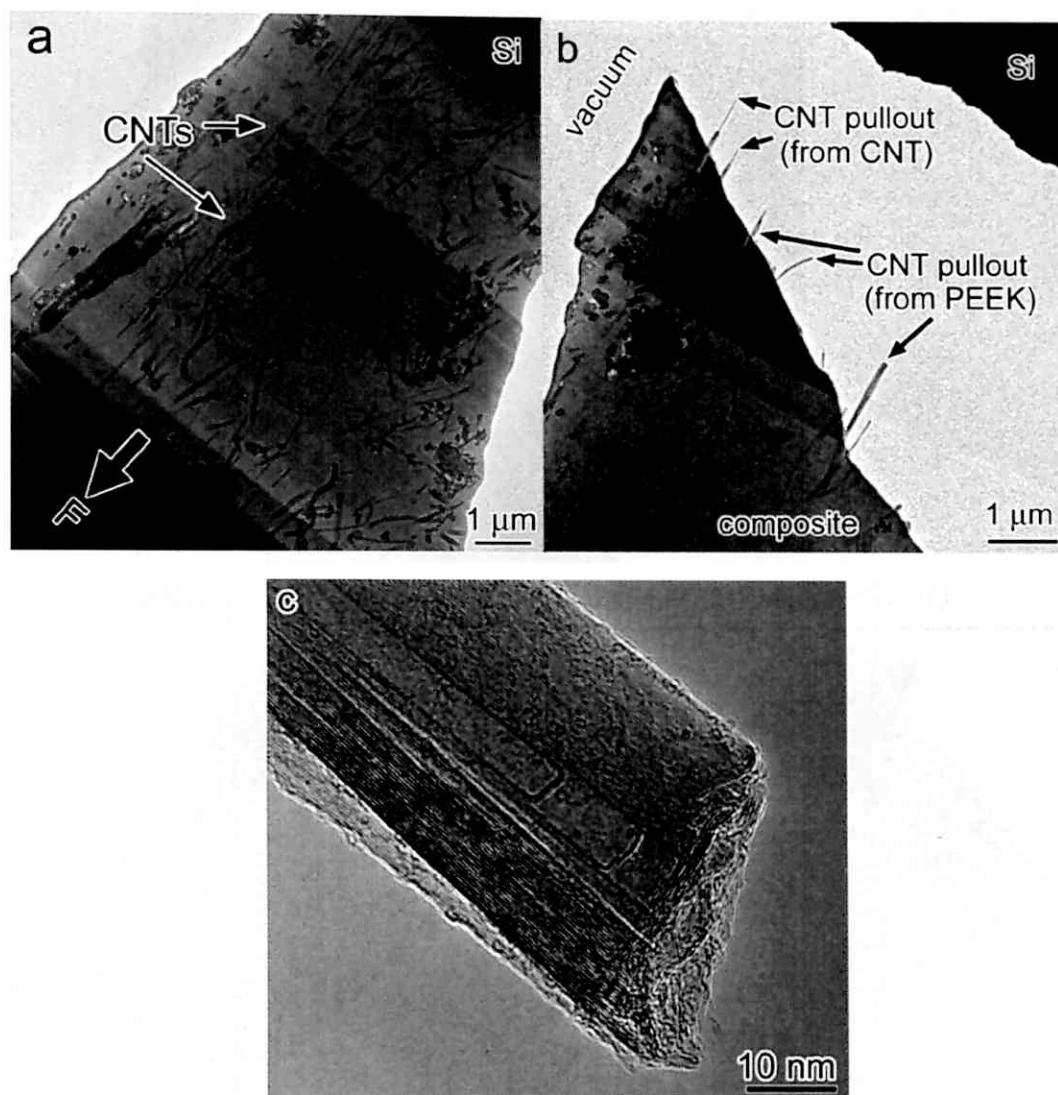


Fig. 4.7 TEM images of a composite containing 15 wt% MWNTs (a) before, and (b) after fracture due to tensile testing in TEM, and (c) a high magnification image of a CNT Pullout from PEEK matrix.

MWNT と樹脂は剥がれることになる。MWNT の長さ方向と端部の接着領域を比較してみると、端部の面積が明らかに少ないことがわかる。よって、端部で接着している部分から剥がれることになる。さらにここで、MWNT は何十層のグラファイトで形成されているので、全層の端部が均一に樹脂と接着しているとは考えにくい、強く接着している層があれば、ほとんど接着していない層もある。その結果、MWNT 端部のもっとも弱い部分から先に剥がれることになる。また、MWNT 中における各層の層間相互作用は、ファンデルワールス力であり

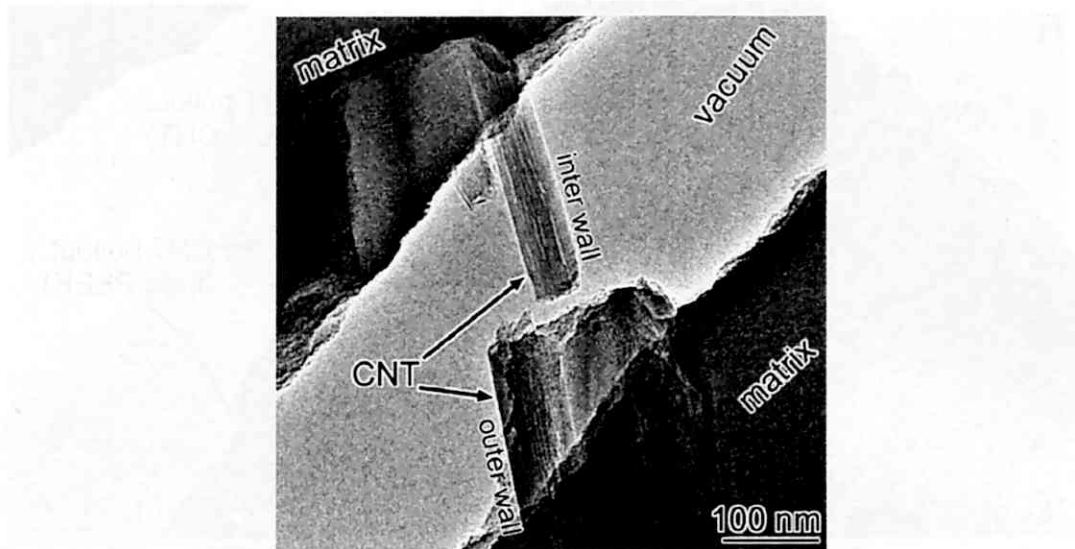


Fig. 4.8 A typical TEM micrograph of inter wall of MWNT pullout.

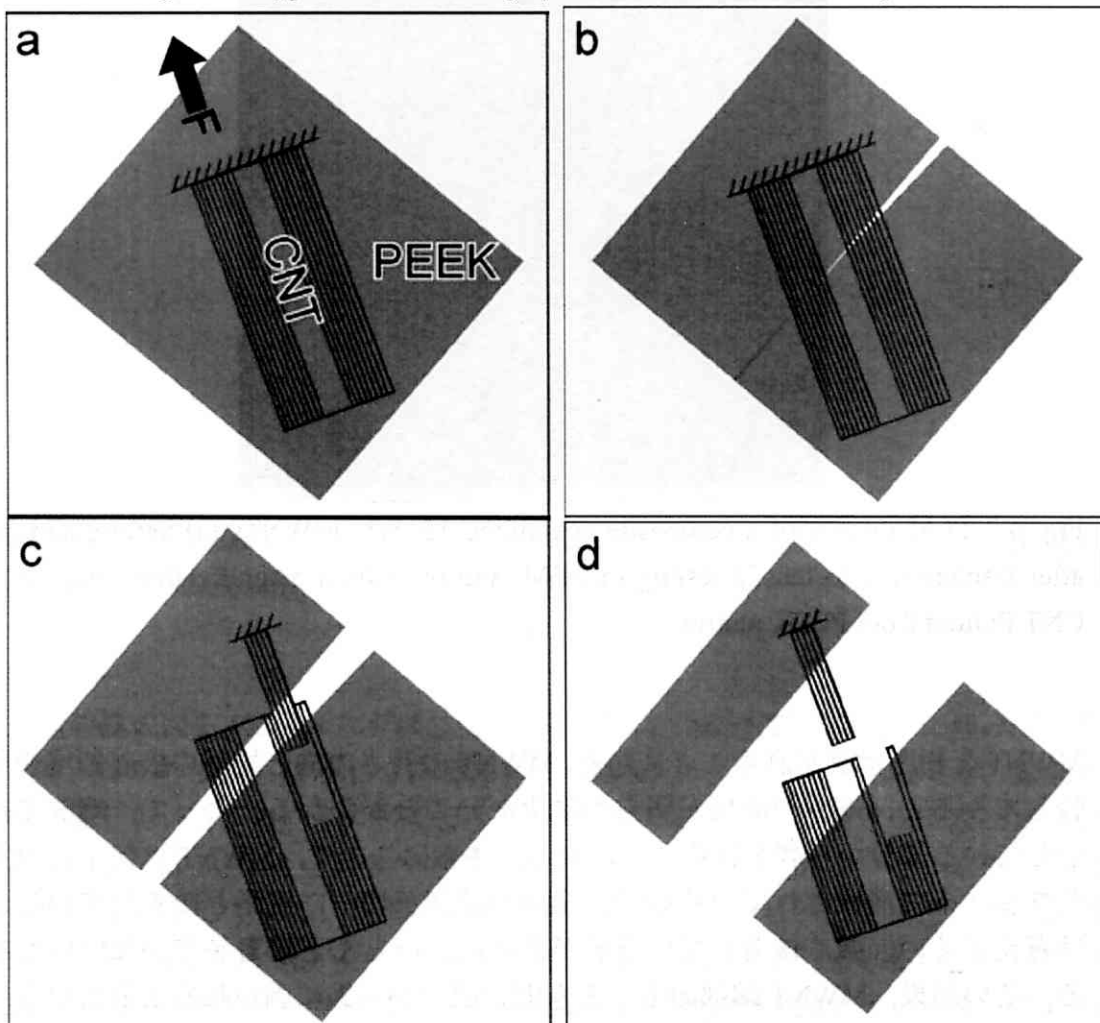


Fig. 4.9 Illustrations of inner walls pullout from MWNT during the tensile test.

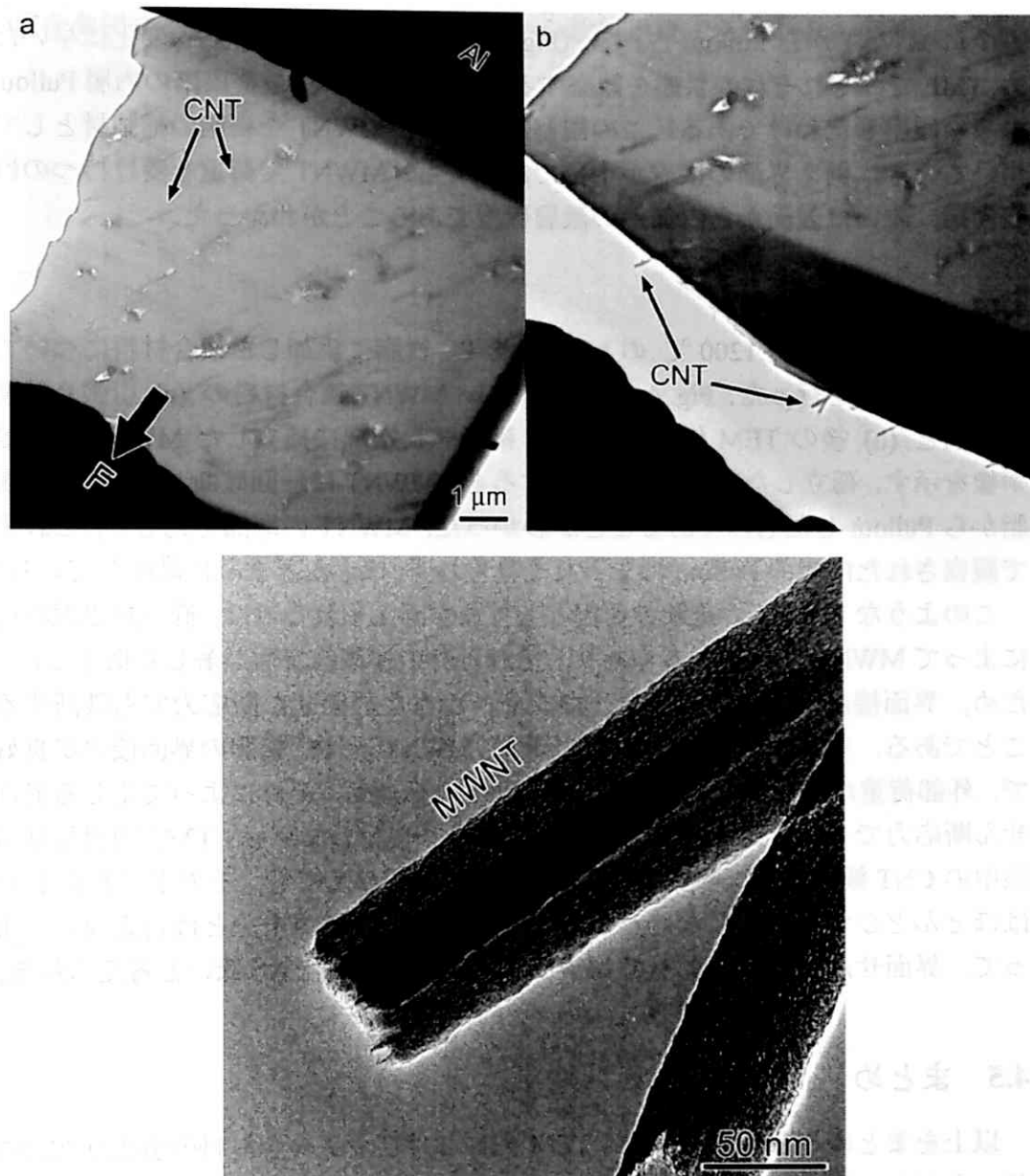


Fig. 4.10 TEM images of a PC/6 wt% MWNT composite (a) before, and (b) after fracture due to tensile testing in TEM, and (c) a high magnification image of a CNT Pullout from PC matrix.

非常に弱いことが知られている [48]. MWNT 端部で樹脂と接着しているのは一層でないかぎり, その相互作用はMWNTの層間よりは強いことになる. よって, Fig. 4.9 (b) の状態から引張り, MWNT 端部で接着している層だけ Pullout されることになる (Fig. 4.9 (c)). 最後は, そのまま端部で接着している層だけ

完全に MWNT から Pullout される (Fig. 4.9 (d))。これら一連の変化は早いいため、TME ではそれぞれの状態を観察することはできなく、最終段階の内層 Pullout のみを観察したわけである。この観察結果より、MWNT を樹脂の補強材として用いるとき、例え界面の接着が十分であっても、MWNT で荷重を受け持つのは表面層、或いは表面から内部への数層程度であることがわかった。

4.4.2 PC/CNT 複合材料

次に、熱処理温度 1200 °C の MWNT を PC 樹脂に添加した複合材料についても同様な観察を行った。Fig. 4.10 に PC/6%wt MWNT 複合材料の (a) 引張り試験破断前と (b) 後の TEM 像、および(c) 破断試料端部に孤立した MWNT の高倍率像を示す。孤立した MWNT を観察すると、MWNT は一回破断してから PC 樹脂から Pullout したものであることがわかった。MWNT の端部を見ると、これまで観察された内層の Pullout はまったく見られず、ほとんど垂直に破断している。このような MWNT の破断の要因としてまず考えられるのは、低い熱処理温度によって MWNT に欠陥が多くあり、それ自身の機械的特性が著しく低下したため、界面接着が不十分な場合、つまり、小さな界面せん断応力でも破断することである。もう一つ考えられる要因は、MWNT と PC 樹脂の界面接着が良好で、外部荷重がちゃんと界面を介し MWNT へ伝達し、それによって生じる界面せん断応力で MWNT が破断したことである。しかしながら、TME 内引張り試験中の CNT 観察より、複合材料に 8%のひずみを与えても、その中にある CNT はほとんどひずみを生じなかったことより、界面接着が十分とは言えない。よって、界面せん断応力によって MWNT が破断した可能性は低いと考えられる。

4.5 まとめ

以上をまとめると、本章では、TEM 内におけるナノ複合材料の引張り試験を行いながら、CNT の変形挙動を観察した。まず、TEM 内における材料の引張り試験方法およびその試料作製手法を確立した。

PEEK/MWNT 複合材料に 0%から 8%までのひずみ与えたとき、その中ある CNT は無ひずみのときと比べてほとんど変化が見られなかった。また、異なった温度で熱処理した CNT を用いた場合でも同じ結果であった。これらは荷重が CNT へ伝達していなことを示唆している。

引張り破断後の複合材料の端部には、樹脂から Pullout した MWNT が観察された。これらの MWNT は、樹脂から Pullout したものと、MWNT の内層から Pullout したものがあることがわかった。この内層の Pullout 現象は、MWNT を樹脂の補強材として用いるとき、例え界面が完全に接着していても、MWNT において荷

重を負担するのは表面層，或いは表面から数層程度であることを意味している。

第5章 分子動力学法によるCNT Pulloutシミュレーション

5.1 緒言

本複合材料におけるCNTの補強率は、予測したその値より小さいことは、複合材料の引張特性で述べた。また、TEMの複合材料の引張り試験からも、CNTの荷重負担がほとんどないことがわかっている。ここで議論になるのは、CNTと樹脂の界面は、どのような相互作用をし、その強さはどの程度であるかということである。CNTのサイズがナノメートルオーダーであるため、CNTと樹脂の界面に関する実験的な研究はほとんど行われていなく、この領域に関する研究はほとんどがシミュレーションである。CNTのような物質やシステムを研究するには分子動力学 (Molecular dynamics simulation, MD) が多く用いられる。特に、CNT含有ナノ複合材料に関する計算はこの手法が良く用いられた[94-106]。MDに関する基礎的な記述は付録Aを参照して頂きたい。MD計算では、数十万個オーダーの原子数やナノ秒まで計算ができる手法であるため、CNTとPEEK樹脂間の相互作用をシミュレーションするには適している手法である。

本章では、界面の相互作用を理解するためにMDシミュレーションを行った。CNTと樹脂の界面相互作用を弱いときと強いときを場合分けして議論を行う。界面相互作用を弱い場合は、CNTと樹脂の間にファンデルワールス力が働いていると仮定する。強い場合は、界面に化学結合が存在することを仮定している。

5.1 シミュレーションポテンシャル

本シミュレーションにおける樹脂のPEEK、CNTおよびその界面相互作用を表現するために用いたポテンシャルは、それぞれ文献を参考にして、そのパラメーターをMD用のソフトウェアに組み込んだものである。以下にその詳細について述べる。

5.1.1 CNT(Brenner-Tersoff)のポテンシャル

CNTの円筒状の形状、それを構成している炭素原子同士の sp^2 接合やハニカム構造を表現するために、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[107]。CNT分子内における炭素原子の結合長、結合角およ

び結合強さを表すポテンシャル関数としてそれぞれ、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および面外角ポテンシャルを採用した。以下にその詳細なポテンシャル関数を示す。

①Brenner-Tersoff ポテンシャル；

系全体のポテンシャル関数 (CNT) , Φ は以下の式で表される。

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} f_c [a_{ij} E_r(r_{ij}) - b_{ij} E_a(r_{ij})]$$

$$E_r(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij})$$

$$E_a(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})$$
(5.1)

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

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R_{ij}) \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right] & (R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}) \\ 0 & (S_{ij} < r_{ij}) \end{cases}$$
(5.2)

ここで、 a_{ij} と 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。

Table 5.1 Parameters of Tersoff potential for MD simulations.

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

$$\begin{aligned}
 a_{ij} &= \varepsilon_{ij} (1 + \beta_i^n \tau_{ij}^{n_i})^{-\frac{1}{2n_i}} \\
 b_{ij} &= \chi_{ij} (1 + \beta_i^n \xi_{ij}^{n_i})^{-\frac{m_i}{2n_i}} \\
 \tau_{ij} &= \sum_{k=i,j} f_c(r_{ik}) \delta_{ik} g(\theta_{ijk}) \\
 \xi_{ij} &= \sum_{k=i,j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \exp[\sigma_{ik}(r_{ij} - r_{ik})] \\
 g(\theta_{ijk}) &= 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

ここで、 θ_{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。 これらすべてのパラメーターを Table. 5.1 に示す。

以下に各種パラメーターの値を記す(単位表記のないものは無次元の定数である、以下同じ)。

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。

$$E = \frac{1}{2} K (r - R_0)^2 \tag{5.4}$$

ここで、 K はばね定数、 R_0 は分子間の平衡距離である。 (Table. 5.2)

Table 5.2 Parameters of bonding distance.

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

③結合角ポテンシャル

隣り合う結合軸の角度(結合角)は次式で与えられる。 (Table. 5.3)

$$E = \begin{cases} \frac{C}{2 \sin^2 \theta_0} (\cos \theta - \cos \theta_0) & (0 < \theta < 180^\circ) \\ C(1 + \cos \theta) & (\theta = 180^\circ) \end{cases} \tag{5.5}$$

Table 5.3 Parameters of bonding angle.

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

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。(Table. 5.4)

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

Table 5.4 Parameters of torsion angle.

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

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。(Table. 5.5)

$$E = \begin{cases} \frac{K_1}{2 \sin^2 \psi_0} (\cos \psi - \cos \psi_0) & (\psi_0 \neq 0^\circ) \\ C(1 - \cos \psi) & (\psi_0 = 0^\circ) \end{cases} \quad (5.7)$$

Table 5.5 Parameters of out of plan angle.

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

5.1.2 PEEK (Lennard-Jones) のポテンシャル

本シミュレーションでは、PEEKモノマー間の相互作用をモノマー間の分子力(ファンデルワールス力)以外に、長距離効果も考慮したLennard-Jones[108,109]のポテンシャルを用いた。以下の式で表すことができる。

$$E = D_0 \left\{ \left(\frac{R_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (5.8)$$

ここで、 D_0 は定数であり、 R_0 は原子間の距離である。
本シミュレーションで用いたパラメーターをTable 5.6-5.8に示す。

Table 5.6 Parameters between carbon and carbon atoms in Lennard-Jones.

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

Table 5.7 Parameters between carbon and hydrogen atoms in Lennard-Jones.

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

Table 5.8 Parameters between carbon and oxygen atoms in Lennard-Jones.

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

また、モノマー内におけるC-C、C-HおよびC-Oの結合はCNTと同じであるため、PEEKモノマー分子内における各原子の結合長、結合角および結合力を表すポテンシャル関数は、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および面外角ポテンシャルを採用した。

5.1.3 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Lennard-Jonesポテンシャルを用いた。つまり、界面の応力伝達はvan der Waals力、CNTとPEEK界面の相互作用をもっとも弱いケースの仮定である。界面に化学結合が存在する場合については、次の節で述べる。

5.2 計算条件

本シミュレーションは、(株)富士通のMaterials Explorer Ver 4.0 Ultra MD汎

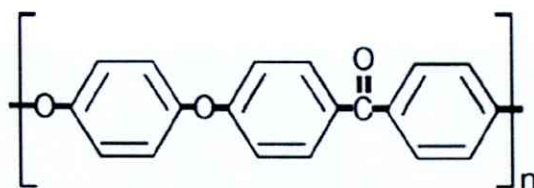


Fig.5.1 The chemical formula of the PEEK matrix.

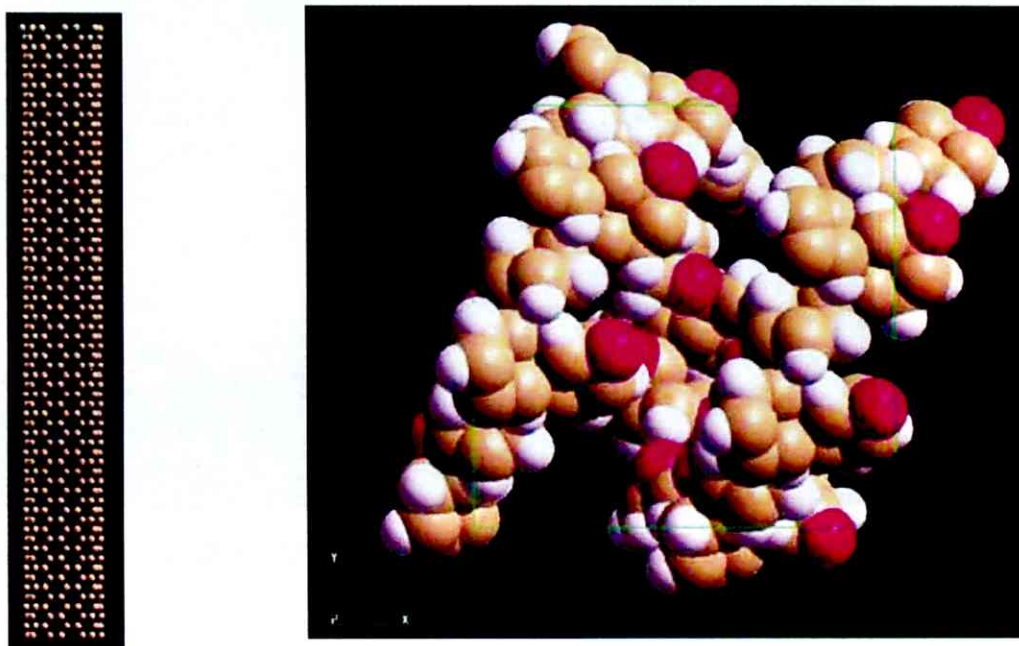


Fig. 5.2 Models of (left side) CNT and (right side) PEEK monomer for the molecular dynamics simulation.

用ソフトを用いた。以下にその計算条件を示す。

CNT の分子モデルの作成には (株) 富士通の Scigress Explorer を用いた。炭素原子同士をそれぞれ sp^2 軌道で結合させてグラフェンシートを作成し、Molecular Mechanics 3 (MM3) 手法 [110] により分子系のエネルギーが極小となるように構造最適化を行った。その後、グラフェンシートの縁にある原子同士を結び、MM3 で構造最適化を行うと CNT が構築された。カイラルベクトルは、グラフェンシートの縁の原子同士の結び方で決まる。

PEEK マトリックスは、まず PEEK モノマーを作成してからそれを重合化することで再現した。PEEK モノマー分子の化学式を Fig. 5.1 に示す。PEEK モノマーも Scigress Explorer で構築と MM3 による最適化したものを用いた。モノマーを重合した PEEK は PEEK ポリマーであり、その作成は Materials Explorer Ver 4.0

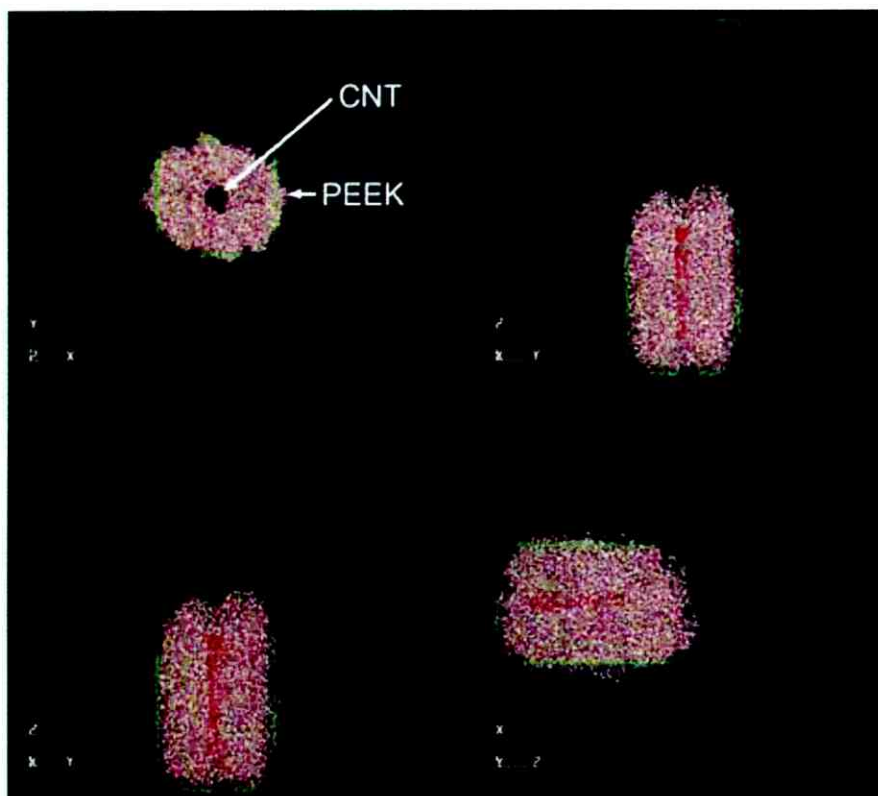


Fig. 5.3 Molecular dynamics simulation cell for one CNT-PEEK matrix composites.

Ultra 内に搭載されているポリマービルダーの機能を用いて行った. このようなポリマーを複数, CNT と同じ計算セルに取り込むことで CNT Pullout の実験をモデル化した. 計算に用いたセルのサイズは, $75 \times 75 \times 240$ (Å) である. CNT は, 単層カーボンナノチューブ (Single walled carbon nanotube, SWNT) であり, そのカイラルベクトルは(8,8), 長さは約 80 Å, 総原子数は 896 である (Fig. 5.2). PEEK 樹脂の半結晶性を再現するために, 重合度を 10 に設定し, その原子数は 322 である (Fig. 5.1). この重合度 10 の PEEK ポリマーを 112 個を CNT と一緒にセルにランダムに配置した. よって, モデルの総原子数は 32300 であり, 密度に換算すると, その値は 0.81 g/cm^3 である. CNT や PEEK ポリマーの配置は, 中央に CNT, まわりに PEEK ポリマーとなるように構造緩和 (Molecular Mechanics 解析)を行った. 構造緩和後のモデルを各軸から見た原子構造図を Fig. 5.3 に示す.

CNT 中における C-C の sp^2 結合の表現は Brenner-Tersoff のポテンシャルを適

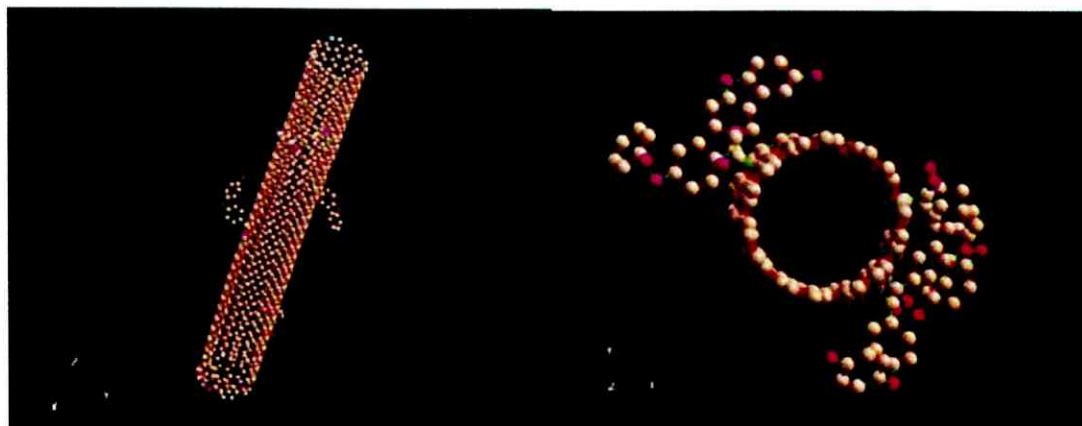


Fig. 5.4 Models of CNT grafting of PEEK monomer for the molecular dynamics simulation.

応し、PEEK ポリマーは有機高分子で用いられる長距離効果も考慮した Lennard-Jones ポテンシャルを適応した。また、CNT と PEEK 界面の相互作用は一般的な Lennard-Jones6-12 ポテンシャルを適応した。

計算における原子間相互作用のカットオフ距離は 8 \AA である。時間刻み幅はセル内にある原子振動も考慮するために 0.2 fs に設定した。ここで、一般的に原子振動の時間ステップは 1 fs 程度である。総計算ステップ数は 100000 step である。よって、計算時間は 200 ps である。アンサンブルとして NEV アンサンブル（粒子数、エネルギー、体積一定）を用いた。各原子の位置および速度を計算する数値積分法は Gear 法を用いた。CNT を変位制御で定速に動かして PEEK 樹脂から Pullout をシミュレーションした。また、CNT の Pull 速度を変えて計算を行い、Pull 速度の違いによる界面強度の変化についても議論する。

CNT と PEEK の界面に化学結合を持つ場合についてもシミュレーションを行った。本研究で用いた MD 計算のソフトウェアは、直接的に CNT と PEEK 界面に、化学結合を与えるポテンシャルが含まれていない。さらに、CNT の構造は、C 原子の結合鎖がすべてハニカム構造を構成するのに使われているので、まわりにある PEEK ポリマーと化学接合を生じることができない。よって、CNT と PEEK に化学結合をもたらすには工夫が必要である。本研究では、PEEK モノマーにあるベンゼン官と CNT の六員環を座標置換することで、その界面に化学結合を表現した。この発想は、CNT 表面のグラフト化と同じである。実際に、CNT やフラーレンなどのナノ物質の表面に特定の高分子をグラフト化するときには、化学的な手法を用いて、高分子中にあるベンゼン官を CNT の六員環と置換する [111,112]。Fig. 5.4 は、CNT 表面に PEEK モノマーを 5 個をグラフトした構造図

である。これらの CNT と PEEK ポリマーを計算セルに導入して、グラフトしていない場合と同じ条件でシミュレーションを行った。

5.3 シミュレーション結果

5.3.1 ファンデルワールス結合

Fig. 5.5 は、界面結合をファンデルワールス力と仮定したときの、CNT を PEEK 樹脂から Pullout する MD シミュレーション過程の構造図である。Pullout 速度は 0.004 \AA/fs である。これは SEM 内の実験速度 (1 \mu m/min) に比べるとはるかに早い速度であるが、計算には限界がある。MD シミュレーションは物質のミクロな振る舞いを再現するため、各原子の相互作用について計算を行うので、その計算にはスケールや時間の限界がある。本シミュレーション時間は 25 ps であり、Fig. 5.5(a)は時間 1 ps 、(b)は 10 ps 、(c)は 15 ps である。(d)は 25 ps 、CNT を樹脂から完全に Pullout した構造である。Fig. 5.5 (c)にあるように、界面付近で CNT の Pullout 方向に引き出されている PEEK 分子がある。界面相互作用が一番弱いファンデルワールス力を与えているが、このサイズになると想像より強いことがわかる。

Fig. 5.7 に、Pullout 速度 0.004 \AA/fs における界面強度の結果を示す。界面強度は、Pullout の実験で見積もった方法と同様に、CNT の Pullout 力割る埋め込み面積、 $\tau = F_{\text{Pullout}}/S_{\text{emb}}$ で求めた。引張る力 F_{Pullout} は、CNT を構成している全原子の引張る方向 (z) への、力の足し合わせである。Fig. 5.7 の界面強度における値の変動は、実験結果と同様に、界面における CNT と PEEK 樹脂の接着状態を反映していると考えられる。本シミュレーションで用いたモデルは、構造最適化によって作り出されたものである。計算系全体のエネルギーを最小になるような計算を行い、それに対応した原子配置 (構造) を決定する。これにより、CNT と PEEK の界面においてすべて均一に相互作用するわけではない。シミュレーションの構造図からもわかるように、CNT の表面に PEEK 樹脂が覆っている領域とそうでない領域がある。つまり、各ステップでの埋め込み面積が若干異なることになる。その結果、各計算ステップで界面強度を算出すると、その値に変動があると考えられる。これらの値を平均した界面強度、 σ_{ave} の値は $\sim 2 \text{ MPa}$ である。

次に、引張り速度を 10 倍遅い 0.0004 \AA/fs に変えたシミュレーションの結果を Fig. 5.6 に示す。バルク試料における引張り変形時における引張り速度は、その力学特性に影響することが知られている。ミクロな系においてそれがどのように影響するかを調べる必要がある。Fig. 5.8 に、この Pullout 過程における界面強度の変化を示す。同様に平均界面強度を求めると、その値は $\tau_{\text{ave}} \sim 2 \text{ MPa}$ であ

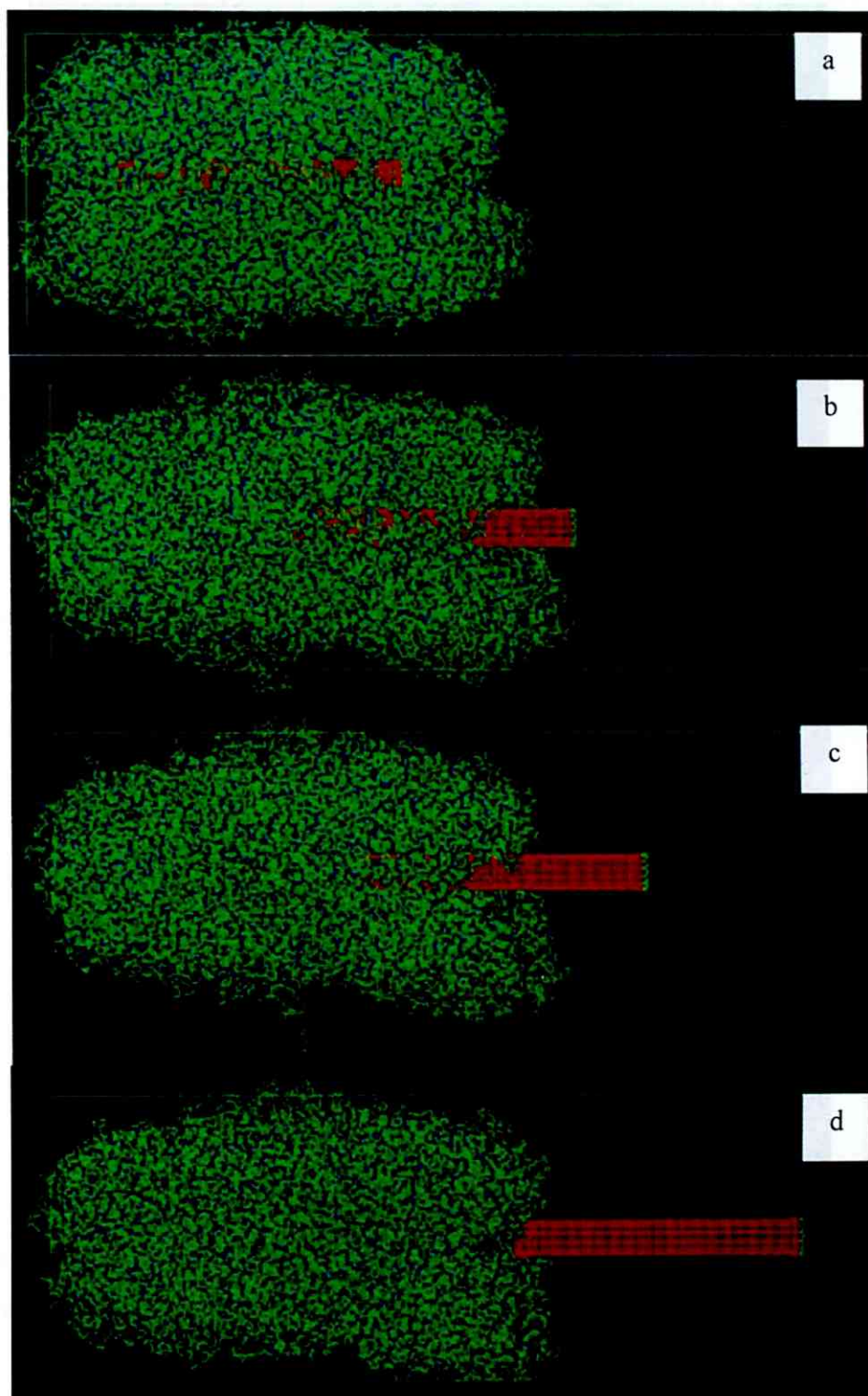


Fig. 5.5 Structures of CNT pullout from PEEK matrix during MD simulation with pull rate of 0.004 \AA/fs . (a) 0 ps, (b) 15 ps, (c) 20 ps and (d) 25 ps.

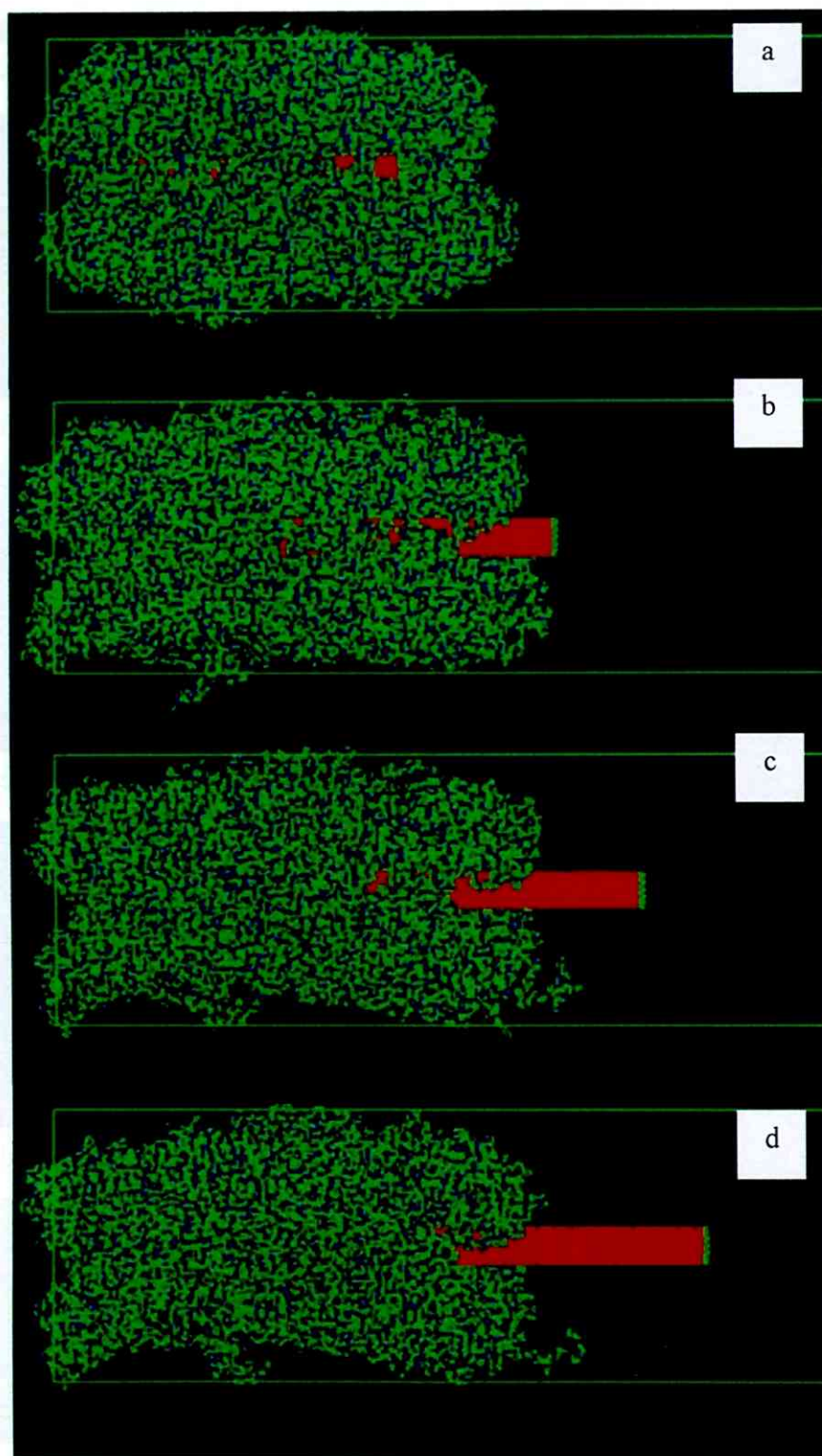


Fig. 5.6 Structures of CNT pullout from PEEK matrix during MD simulation with pull rate of 0.0004 \AA/fs . (a) 0 ps, (b) 10 ps, (c) 13 ps and (d) 20 ps.

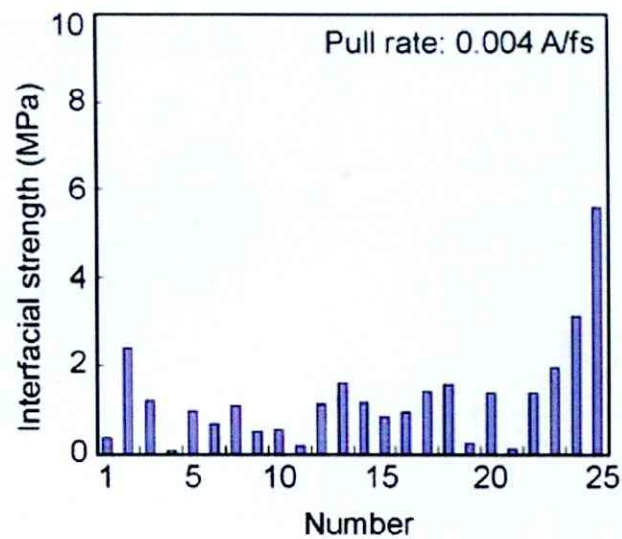


Fig. 5.7 Interfacial strength between CNT and PEEK matrix estimated from MD simulation with pull rate of 0.004 Å/fs.

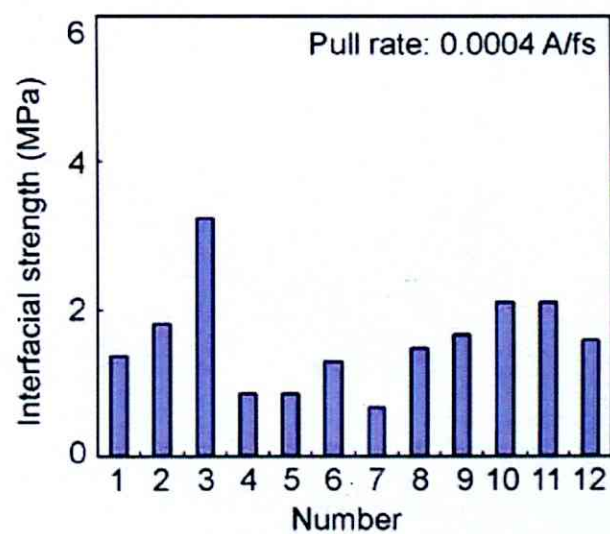


Fig. 5.8 Interfacial strength between CNT and PEEK matrix estimated from MD simulation with pull rate of 0.0004 Å/fs.

った。以上のことにより、マイクロな複合材料において、その引張り速度は界面強度に影響しないことが推測できる。

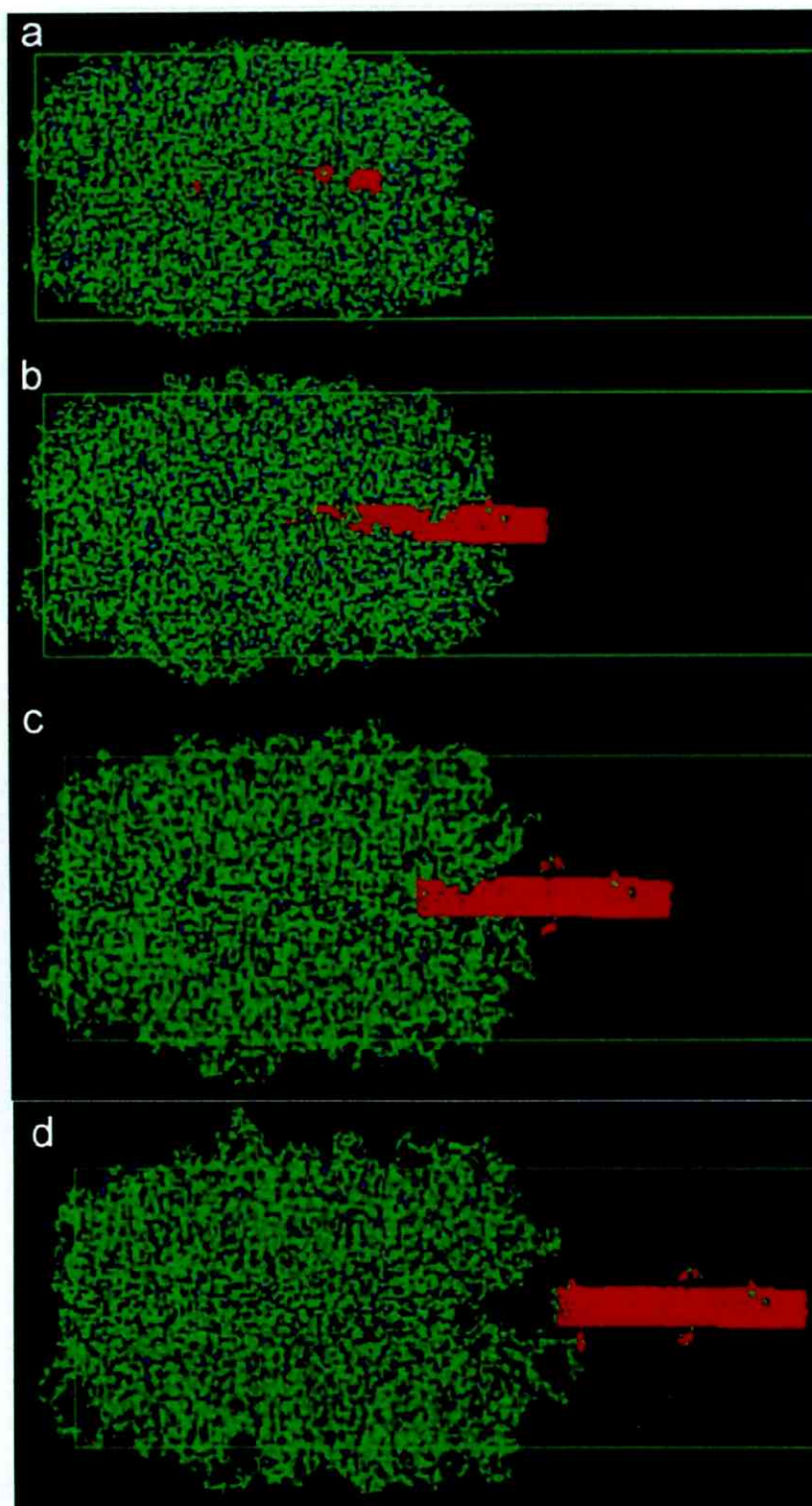


Fig. 5.9 Structures of modified CNT pullout from PEEK matrix during MD simulation. (a) 0 ps, (b) 2.302 ps, (c) 4.002 ps and (d) 6.000 ps.

5.3.2 化学結合

Fig. 5.9 は、表面改質を行った CNT を PEEK 樹脂から Pullout する MD シミュレーション過程の構造図を示す。つまり、両者の界面には化学結合が存在する仮定である。界面相互作用をファンデルワールスと仮定した結果と比べると、Fig. 5.9(d) からわかるように、CNT が Pullout されるにつれて、まわりにある PEEK ポリマーも CNT の Pull 方向へ多く引き出されている。最終的には、CNT の Pullout した位置に痕が形成されている。これは Fig. 5.5 や Fig. 5.6 では見られなかった結果である。これは、CNT と PEEK ポリマーの界面が結合したことを示唆している。次に、この Pullout 過程における CNT と PEEK ポリマーの界面強度を求める。ここで、界面強度と系全体のエネルギーについて、以下の式が成り立つことが知られている [97-104]。

$$E_{\text{pullout}} = \int_0^L 2\pi a(l-x) = \pi a L^2 \quad (5.9)$$

$$\tau = \frac{E_{\text{pullout}}}{\pi a L^2} \quad (5.10)$$

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である。これは、CNT を引き抜く前後の系のポテンシャルエネルギー変化に相当する。つまり、 $E_{\text{pullout}} = E_{\text{before}} - E_{\text{after}}$ の関係である。 a は CNT の半径、 L は CNT の長さ、 τ は界面せん断強度である。Fig. 5.10 に Fig. 5.9 の Pullout 過程における系全体のポテンシャルエネルギーの時間変化を示す。これより、 $E_{\text{pullout}} = 6.0 \times 10^{-17}$ (J) であることがわかる。また、 $a = 0.425$ nm、 $L = 12$ nm であるので、これらの値を式 5.10 に代入すると、 $\tau = 312.2$ MPa が得られる。同様なことを、CNT 表面にあるモノマーの個数を変化させて Pullout のシミュレーションを行った。それぞれの Pullout エネルギーと界面強度を Table. 5.9 に示す。これらの値は、モノマーの数にかかわらず、界面相互作用をファンデルワールスと仮定したその値より 100 倍以上に大きいことがわかる。よって、界面に化学結合が存在する場合と、そうでない場合では、界面強度が大きく異なることがわかる。

CNT を樹脂から Pullout するシミュレーションはこれまでも多く報告されている。例えば、S. J. V. Frankland ら[96]は、カイラルベクトル (10,10) の SWNT を結晶性と非結晶性のポリエチレン樹脂から Pullout するシミュレーションについて報告した。さらに、CNT と樹脂の界面相互作用をファンデルワールス力と化学結合両方についてシミュレーションした。その結果、非結合のファンデルワールス相互作用における界面強度は 2.8 MPa である。一方、界面相互作用を化学結合を仮定すると、その強度は 110 MPa にもなる。この他にも、CNT と

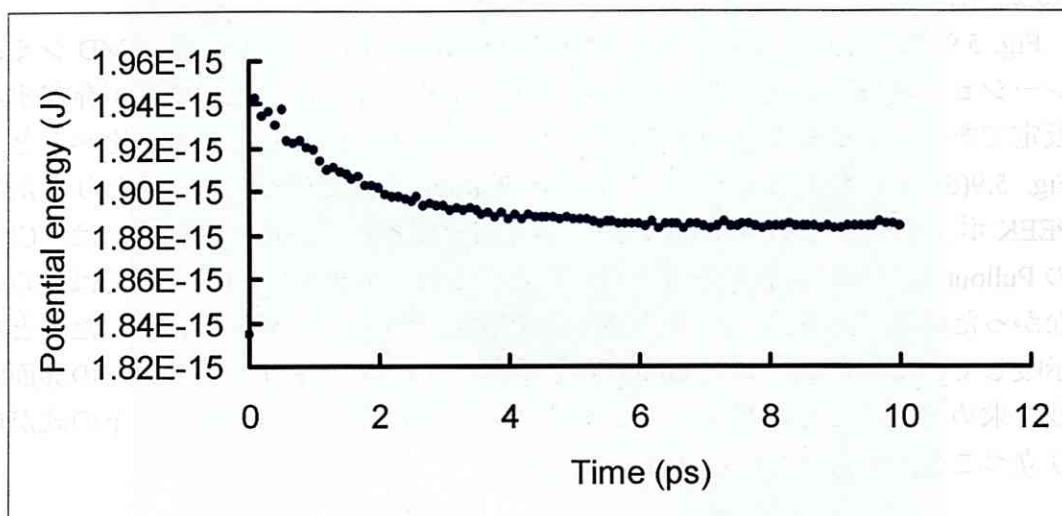


Fig. 5.10 The potential energy trace during CNT pullout from PEEK polymer of the simulation.

Table. 5.9 Relationships between the difference of PEEK monomer and the Pullout energy, interfacial strength during CNT Pullout by MD simulations.

PEEK モノマーの個数	1	3	4	5
Pullout のエネルギー ($10^{-17} \cdot \text{J}$)	3.9	4.8	4.5	6.0
界面せん断強度 (MPa)	200	246	231	312

樹脂界面に化学結合が存在する場合、その界面強度は数百 MPa オーダーであることは多く報告されている [95-104]。本計算における、界面をファンデルワールスおよび化学結合と仮定した結果は、これまで報告された結果と同じオーダーであることがわかった。よって、本シミュレーション中で用いたオリジナルに構築したポテンシャルやモデルは適切であることを示唆している。このような MD シミュレーションにおいて、与えるポテンシャルによって、得られる結果は大きく異なる。本研究結果はこれまでに報告された結果と同じオーダーであることは、本研究で適応したポテンシャルは妥当であることが言える。

5.4 まとめ

以上 MD シミュレーションによる計算結果をまとめると、以下の結論が得られる。

MDシミュレーションにおいて、CNTとPEEK樹脂の界面相互作用をファンデルワールス力と仮定し、その界面強度を数値的に求め、その値は引張り速度に依存せず、2 MPa程度であることがわかった。また、CNTの表面にPEEKモノマーのグラフトすることで、CNTとPEEK界面に化学結合を導入した。さらに、そのモノマーの数を変化させたモデルについても計算を行った。その結果、界面に化学結合が存在するときの界面強度は、モノマーの個数が増加するにつれて増加した。それらの値は、界面にファンデルワールス力のその値に比べて100倍以上であることがわかった。

第6章 CNTと樹脂の界面強度測定

6.1 緒言

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes, CNT) は軽量でかつ非常に優れた力学、電気伝導や熱電特性を有することより、これまでに多くの基礎や応用分野で研究が行われてきた [28]. 構造材料に比剛性や比強度が要求される航空宇宙分野においては、CNT を樹脂の補強材として用いることが期待されている. CNT を樹脂材料に分散することで、樹脂の力学特性が著しく向上するだけでなく、その電気伝導や熱特性も大きく改善することが期待されている.

これまでに CNT をいろいろな樹脂に分散したナノ複合材料に関する研究が報告されている [8-15]. その樹脂は大きく二つに分類される. 高分子モノマーが線状で二次元的に絡み合った熱可塑性樹脂 (Thermoplastic polymer) と、モノマーが三次元に絡み合った熱硬化性樹脂 (Thermosetting polymer) がある. しかし、これまでに報告されているナノ複合材料の力学特性は期待していたその値より小さいことが知られている. 有効的に CNT を樹脂の補強材として利用には、ナノ複合材料の作製過程においていくつかの課題があることは第1章でも述べた. それらは、樹脂中における CNT の均一分散、配向制御と界面接着である. 本研究で用いる複合材料は、これまで述べたように良好な分散であることがわかっている. よって、本章ではその界面特性の評価について述べる.

既存の連続体理論、短繊維強化プラスチック (Short Fiber Reinforce Plastic, SFRP) における繊維の強化メカニズムは、荷重が複合材料に印加されたとき、その荷重は繊維と樹脂の界面を介して、樹脂から繊維へ伝達し、繊維がほとんど荷重を持つため、複合材料が優れた力学特性を示すことになる. 荷重が繊維へ伝達するには完全な界面が必要である. CNT 含有複合材料も同様に、CNT の優れた特性を活かすためには、荷重を CNT へ伝達する界面が非常に重要である. もし CNT と樹脂の界面が完全接着し、引張り荷重が複合材に負荷されたとき、CNT の引張り強度が数十 GPa で非常に優れているので、CNT が荷重を受け持つことにより、複合材料の引張り強度は高い値を示す. しかし、CNT と樹脂の界面相互作用が弱い、或いは、接着が良好でないときは、引張り荷重が負荷されると、界面が剥離するか、樹脂が壊れることになる. それにより、複合材の引張り強度は低い値を示す. さらに、複合材中における補強材のもう一つの役割は、複合材中に生じた Transverse crack や欠陥の進展を抑える効果がある. 界面が弱いとき、Transverse crack が界面に到達したとき、それは界面に沿って進展

し、材料を破断させることになり、複合材料の破断じん性を低下させることになる。この点において、CNT は従来の繊維（炭素繊維、ガラス繊維など）に比べてさらに有効的である。CNT はナノサイズであるため、阻害できる crack や欠陥はナノやマイクロメートルオーダーである。これらのことにより、CNT と樹脂の界面情報、特に、界面強度や界面相互作用を理解することは、CNT の特性を十分に活かしたナノ複合材料の作製や材料設計にとって非常に重要なことである。

一方、CNT と樹脂の界面は、サイズが小さいことと樹脂中に埋まっていることにより、実験的な研究は非常に困難である。既存の繊維強化複合材料における繊維と樹脂の界面評価手法は、繊維の Pullout 試験、単繊維複合材料試験とマイクロボンド試験が挙げられる。これらの試験を行うことで、界面強度を直接計測できる。しかし、これらの試験はいずれもナノ複合材料で行うには、実験的な困難が多いことにより、これまでにほとんど研究が行われてこなかった。

本章では、これまでの繊維 Pullout 試験と類似した試験方法を CNT で行い、CNT と樹脂の界面強度を直接測定する手法およびその結果について述べる。

6.2 CNT と樹脂の界面強度測定法の開発

これまで述べたように、CNT 含有ナノ複合材料における界面特性、特にその接着状態の評価、その材料全体の特性に大きく影響する。ナノ複合材料に用いる CNT は、そのサイズがナノメートルサイズであるため、既存の界面強度測定手法では評価できないのは明らかである。そこで本研究ではその測定装置を開発した。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 中にて、独立に動作するステージを二つ取り付けて CNT を樹脂から Pullout することで、CNT と樹脂の界面強度を直接測定する。この手法は、直径がミクロンオーダーの繊維と樹脂の界面強度測定手法から知恵を得ているので、ナノメートルレベルでの界面強度評価手法を記述する前に、既存の手法について簡易に述べる。

6.2.1 既存の繊維と樹脂の界面強度測定手法 [69]

(1) プルアウト試験 (Pullout test)

Fig. 6.1(a) にプルアウト試験法の模式図を示す。この試験法では、繊維に引張荷重を加えて樹脂から引き抜く試験である。このとき、繊維の樹脂中における埋め込み長さとその引き抜き荷重の関係から界面強度を評価する。ここで、径の細い繊維を用いた場合、埋め込み長さが大きい場合は繊維が引き抜ける前に繊維破断が起きるため、実験的なハンドリングが困難な一面がある。繊維の引張強度を σ_{cr} 、界面における平均せん断強度を τ_{cr} と仮定する。また、 F を

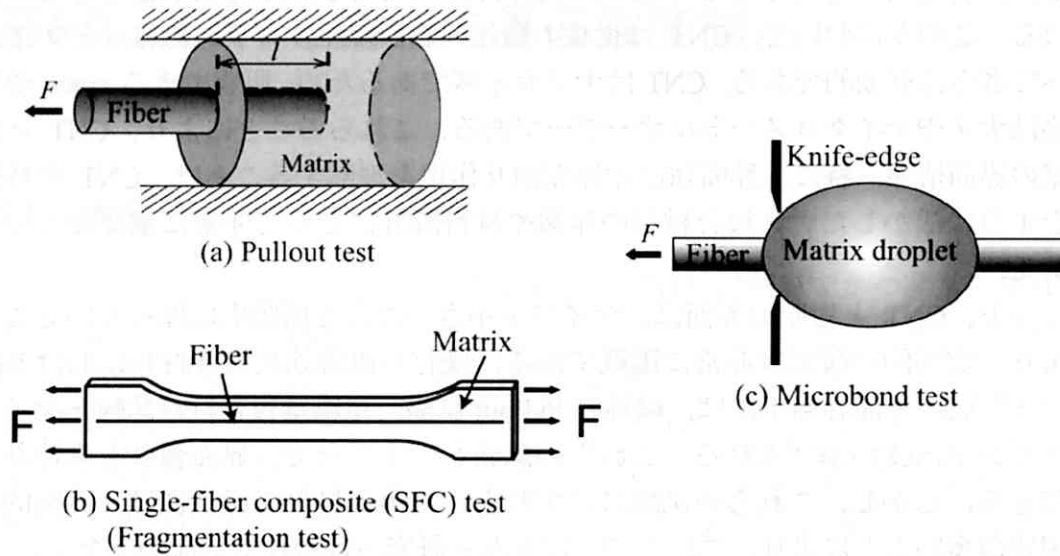


Fig. 6.1 Single fiber test methods to evaluate fracture properties of fiber-matrix interface in composites [69].

Pullout 荷重, l を繊維埋め込み長さとする, 繊維を破断させずに引き抜くには, 力のバランスから次の関係を満たす必要がある.

$$\pi r_f^2 \sigma_{cr} > F, \quad 2 \pi r_f l \tau_{cr} < F \quad (6.1)$$

ここで, r_f は繊維の半径である. よって, このような F が存在するためには,

$$l < \sigma_{cr} r_f / 2 \tau_{cr} \quad (6.2)$$

となる. ここで実際の CNT と樹脂材料についてその長さを見積もると, $r_f = 25$ nm (本研究で用いる MWNT の平均的な半径), $\sigma_{cr} = 20$ GPa (これまで報告された値の平均をとる [39]), $\tau_{cr} = 47$ MPa (文献 28 の値を引用する) などの値を代入すると, 埋め込み長さ l を $5.3 \mu\text{m}$ 程度以下にする必要があることが分かる. このような小さな埋め込み長を人間の手で直接成し遂げるのは困難である. しかしながら, この長さは CNT にとって十分に大きい値である. 本研究で用いる MWNT 自身の典型的な長さが $10 \mu\text{m}$ 程度である. よって, この手法で CNT について実験を行うには, このような小さな埋め込み長を制御する必要がある.

(2) 単繊維複合材料試験

Fig. 6.1(b) は、樹脂中に 1 本の繊維を埋め込んだ単繊維複合材料を用いて、引張負荷をかけたときの繊維破断累積過程を観察することにより、間接的に界面特性を評価する方法である。この実験結果に基づく界面特性の評価方法として、「臨界長さ」という考え方がある。一本の繊維内に強度分布があるため、繊維に負荷がかかると、最も低い強度位置で破断が発生する。破断面では応力が 0 になるが、界面のせん断応力によって破断面から繊維軸方向に沿って応力回復が起こり、破断から十分遠方では新たな破断が起きる。しかし、負荷ひずみが増加し、破断が累積するにつれ、繊維全体で十分応力回復が起きる領域がなくなり、新たな繊維破断を起こすだけの引張応力が繊維に伝達されなくなる。このとき、繊維がそれ以上破断することができなくなる。この破断間長さを「臨界長さ」と呼ぶ。このような繊維破断間の長さは、界面のせん断応力に対応するものであると考えられるため、この破断間長さを観察して統計的に整理することで界面強度を評価できるとされている。この試験法では、一般的に透明な樹脂に繊維を埋め込んで試料片を作製する。樹脂が透明であるので、引張り荷重によって破断した繊維を観察する。しかし、埋め込み繊維が CNT になると、まず、その破断を観察できない。同じように CNT を透明な樹脂に埋め込むことはできるが、光学顕微鏡では CNT が観察できないため、結局 CNT が破断したかどうかを判断できないわけである。よって、この手法で CNT についての評価は現実味がないことがわかる。

(3) マイクロボンド試験

Fig. 6.1(c) にマイクロボンド試験の模式図を示す。この試験法は、繊維に微小な樹脂ドロップレットを付着させて硬化させた後、ナイフエッジに通して繊維を樹脂から引き抜く実験方法である。この過程における繊維の引き抜く力と埋め込み長の関係から界面強度を算出する。界面強度を直接測定することは Pullout 試験法と類似しているが、それと異なることは、付着させる樹脂をドロップレットするので、繊維系がマイクロオーダーであればその大きさは数十 μm 程度と小さくでもハンドリングが可能なところである。また、単繊維埋め込み試験と異なり、界面をはく離させて引き抜くことで界面特性を評価するため、より直接的な方法である。この手法を CNT に適応することについて考えてみよう。繊維の直径がミクロンオーダーの場合、繊維を包囲するドロップレットのサイズは数十 μm 程度であるが、CNT の場合、その直径はナノオーダーであるので、そのドロップレットもナノオーダーである必要がある。また、CNT の長さがマイクロオーダーであり、樹脂を滴下すると CNT 自身が全部樹脂の中に埋まってしまふ可能性が高い。さらに、ナノオーダーで樹脂を滴下することは、樹脂の表

面張力を考慮して、ほとんど不可能に近いことがわかる。よって、この手法も CNT について適応するには難しい。

本研究は、CNT と樹脂の界面強度を測定するために、以上の三つの手法からもっとも CNT についても実験が可能な手法を選択すると、Pullout 試験がもっとも現実的であると考えられる。次節で一本の CNT を Pullout する手法について述べる。

6.2.2 走査電子顕微鏡内における CNT と樹脂の界面強度測定手法

繊維・樹脂の界面強度測定の方法と同じに、CNT の Pullout 試験を行い、樹脂との界面強度を測定するためには、少なくとも二つの情報が必要である。CNT を樹脂から Pullout する力と CNT の埋め込み長である。CNT を Pullout する力は、まず CNT を“掴む”必要があるのと同時に、その力は非常に小さいことが想像できる。また、樹脂中に埋まっている長さを知る必要があるため、何かしらの手段でそれを観察および測定する必要がある。繊維・樹脂の Pullout の場合はこれまで述べたように、繊維を透明な樹脂に埋め込み、それを光学顕微鏡で観察しながら Pullout 試験を行うことで、繊維の埋め込み長を測定する。しかし、CNT・樹脂の場合において、例え透明な樹脂に埋めこむことができても、光学顕微鏡ではそれを観察できない。CNT がナノメートルサイズであるので、一般的にこれを観察するときは電子顕微鏡が用いられる。以上の二つの条件、つまり、“Pullout 力”と“埋め込み長”の情報を得るために、本研究では、SEM 内に独立に動作する二つの試料ステージを設置した。これによって、SEM 内で CNT を自由に動かし操作することで樹脂中から Pullout 試験を行い、その過程に生じる力を検出するシステムを込みこむことで界面強度を直接測定する。

Fig. 6.2 に SEM 内における CNT の Pullout 試験を行うシステムおよび界面強度を直接測定する概念図を示す。SEM 内において、まず、ステージの一つに原子間力顕微鏡 (Atomistic Force Microscopy, AFM) で力の検知に用いられるシリコンカンチレバーを取り付ける。次に、対向側のステージに CNT 含有ナノ複合材料を取り付けてから CNT Pullout の試験を以下の手順に従って行う。

1. ナノ複合材料の引張り破断後の断面には CNT が露出することが知られている。カンチレバーを複合材料に近づけ、複合材料表面に露出している一本の CNT をカンチレバーの先端に乗せる (接触)。
2. 次に、電子線蒸着法 (Electron Beam Induced Deposition, EBID) [113, 114] を用いて、SEM 内に残留しているガス (多くは炭化水素) を CNT とカンチレバーが接触している領域に蒸着して固定する。具体的には、固定したい領域を、

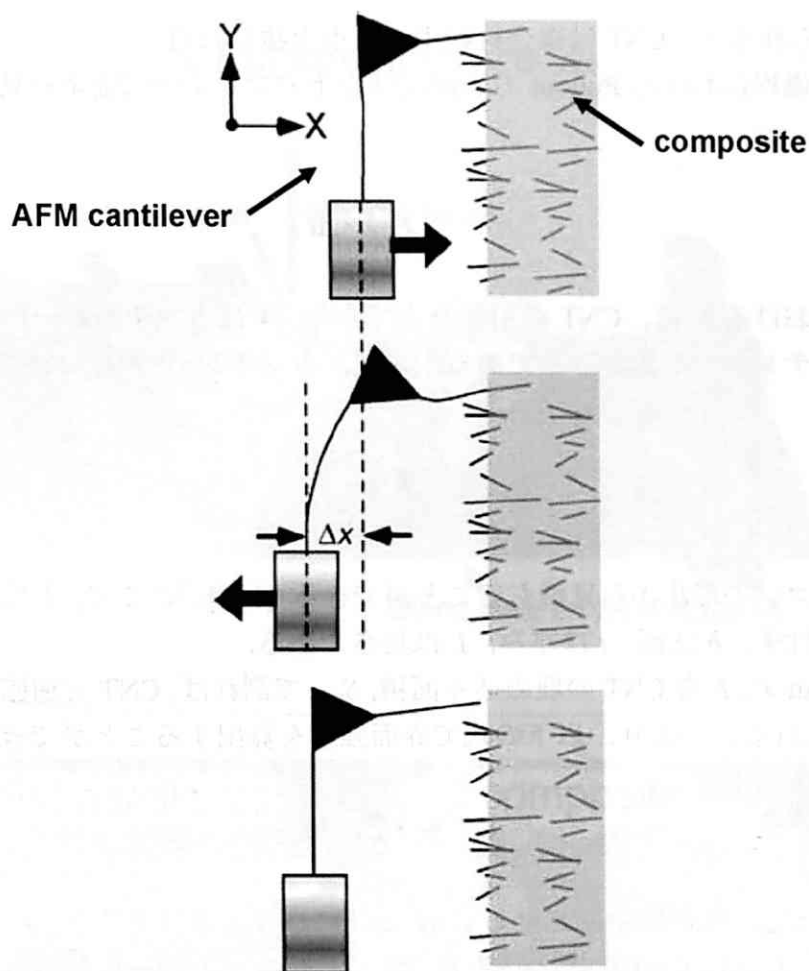


Fig. 6.2 The diagram of the pull-out testing system and the concept of direct measurement of interfacial strength between CNT and polymer.

20 kV に加速された電子線で 20 分程度照射する。その結果、SEM 試料室内の残留炭化水素などに電子線が照射されると、分解し炭素膜を形成する、これによって CNT とカンチレバーの先端は“テープ”で固定したようになる [114]。この炭素膜の接着力は、電子線の加速電圧 (Acceleration voltage) やエミッションと試料間の電流 (Emission current) に依存するが、少なくとも $\sim \mu\text{N}$ の圧縮や引張り力では外れないことが AFM 測定によって確かめられている [115, 116]。

- 最後に、CNT を複合材中から引き抜く方向へカンチレバーを変位させる。カンチレバーの先端に力が与えられると全体が曲がり、その力は CNT へ伝達される。CNT と樹脂界面の臨界せん断力 (IFSS) 以上の応力が界面に与

えられると、CNTは複合材料中から引き抜かれる。

この過程における Pullout 力の検出は以下のフックの法則より見積もることができる。

$$F = k \cdot \Delta x \quad (6.3)$$

ここにおける F は、CNT の引張り力であり、 k はカンチレバーの弾性定数、 Δx はカンチレバーのたわみ量である。また、カンチレバーのばね定数 k は、

$$k = \frac{Ebt^3}{4L^3} \quad (6.4)$$

とシリコンの形状から見積もることができる [117]。ここで、 E は単結晶シリコンの弾性率、 b は幅、 t は厚み、 L は長さである。

Pullout 力、 F を CNT の埋め込み面積、 S_{emb} で割れば、CNT と樹脂の界面強度、 τ が得られる。つまり、以下の式で界面強度を算出することができる。

$$\tau = F_{\text{pullout}} / S_{\text{emb}} \quad (6.5)$$

$S_{\text{emb}} = 2r\pi L_{\text{emb}}$ は樹脂中における CNT の埋め込み面積であり、 r は CNT の半径であり、 L_{emb} は CNT の埋め込み長である。カンチレバーのたわみ量、 Δx 、CNT の半径、 r および埋め込み長、 L はすべて電子顕微鏡像の解析から見積もる。

本研究で開発した SEM (S-2150, Hitachi) 試料室の模式図を Fig. 6.3 の上部に、その写真を下側に示す。試料室内は、7 個自由度を有する試料ステージがある。まず、二つ独立したステージを載せるための土台プレートが x と y 方向の自由度を持つ。これは SEM 本来のステージのサイズを改良したものである。その上に連結した粗動 x (自由度 1)、粗動 y (自由度 1)、微動 x (自由度 1) と連結した粗動 z (自由度 1)、微動 z (自由度 1) 試料ステージがそれぞれ M3 のねじで固定してある。ここで、 x, y, z はそれぞれ移動方向を意味する。よって、 xy 方向に動作するステージは z 方向とは独立したものである。これらの粗動はすべて DC モーターで駆動制御を行った。モーターに電圧を印加し、その回転が溝の切っただけの長ねじを通じてステージをガイドレール上で平行移動させる。ステージの変位分解能は $1 \mu\text{m}$ 程度であり、可動範囲は 5 cm 程度に設計してある。微動制御は、DC 電源 (M-2629B-3-TU, Messtek Co., Ltd., Japan) で電圧を積層型 piezo 素子 (ML-15A, FUJI CERAMICS Co., Ltd., Japan) に与えて行った。印加電圧 150 V では $17 \mu\text{m}$ の変位、分解能はサブナノメートルオーダーである。

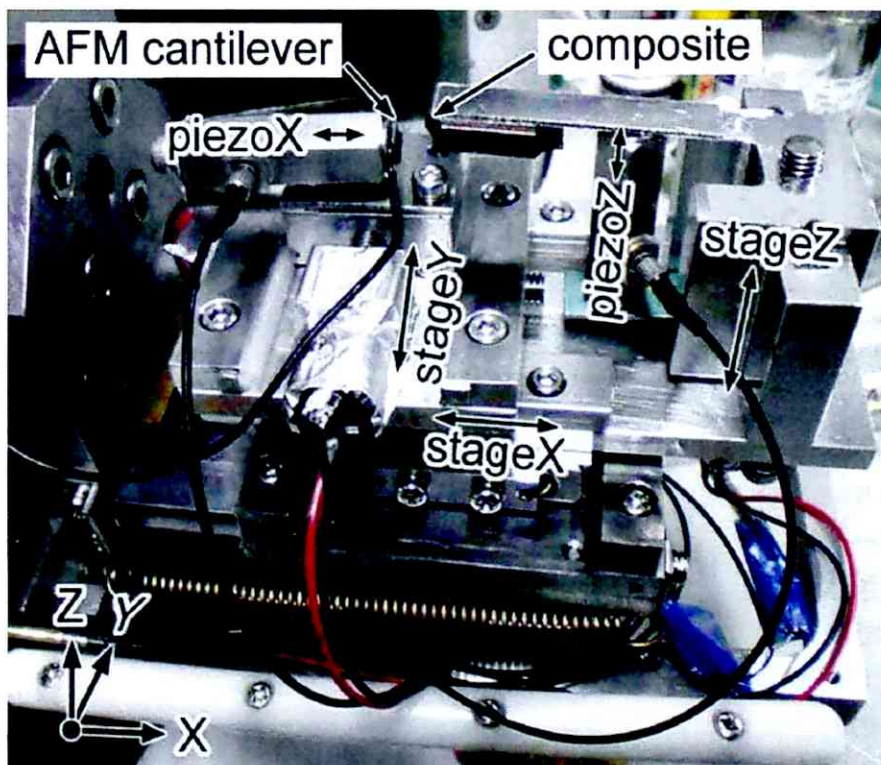
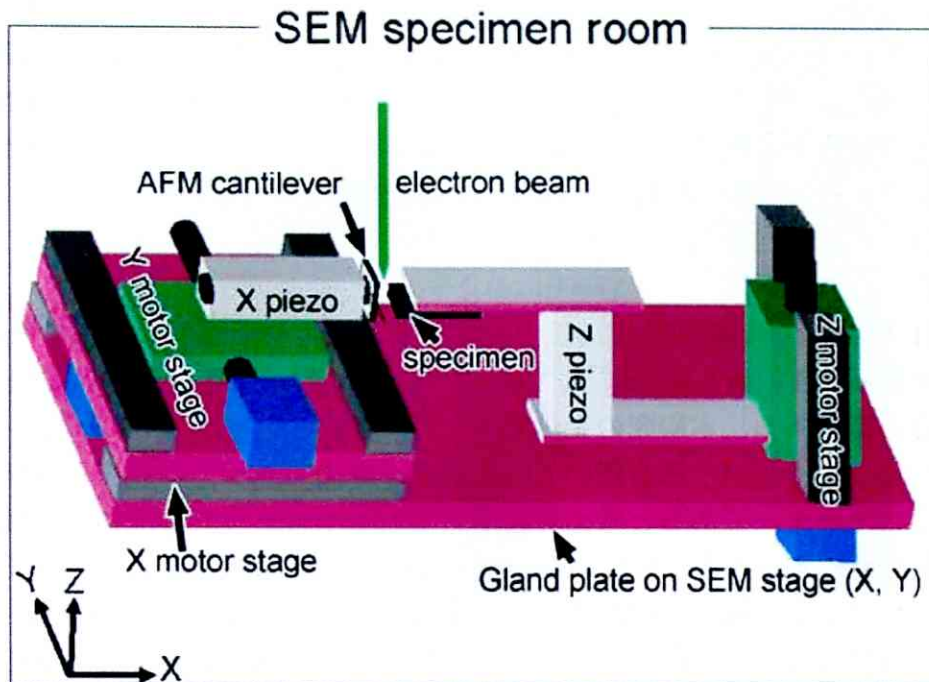


Fig. 6.3 The illustration of the CNT pullout system inside the SEM and the picture of the specimen room.

微動 x は粗動 xy の上に、微動 z は粗動 z の上に固定してある。力検出のシリコンカンチレバーは、導電性テープ（カーボン）を用いてピエゾ素子（微動 x ）の先端に固定してある。対向側の微動 z の先端には引張り試験破断後の CNT 含有ナノ複合材料を導電性テープで固定してある。ここで、本研究で用いたシリコンカンチレバー（PPP-ZEILR, NANOSENSORSTM Co., Ltd., Switzerland）の弾性定数は、式 6.4 に基づいて NANOSENSORSTM が算出し、1.0 ~1.4 N/m の範囲内にある。

CNT の Pullout 試験で界面強度の測定における重要な因子について考えよう。正確な界面強度の値を得るには、CNT の Pullout 力とその埋め込み長を正確に見積もる必要がある。本研究の手法では、力の検出をサブナニュートンの力を検出するカンチレバー法を用いているので、検出可能な力の精度はサブナニュートンオーダーであると考えられる。一方、埋め込み長の見積もりは電子顕微鏡像を解析することで得ている。SEM 像の解析の場合には注意しなくてはならない点がある。SEM の観察原理は、加速された電子を試料表面に照射して、そこから出てきた二次電子をフォトディテクターで検出してその強さをコントラスト像に変換するものである。つまり、SEM では試料の表面しか観察できないことであり、直接樹脂中に埋まっている CNT の長さを見ることはできなく、間接的な評価でしかない。そこで、本研究では、正確な CNT の埋め込み長を見積もりため、 z ステージ側に固定している複合材料をいろいろと工夫して、それぞれ CNT の Pullout 試験法が異なっている。以下にそれらの詳細について述べる。

6.2.2.1 手法 A（複合材料から CNT の Pullout）

まず、もっとも簡単にかつ数多くの回数を実験ができる方法について述べる。単に引張り破断後の複合材料を z ステージ側に固定して Pullout 試験を行う方法である。

Fig. 6.4 に、試験で用いた引張り破断後の複合材料の SEM 像の一例を示す。Fig. 6.4 中の右側の領域が複合材料であり、その断面には多くの露出しているファイバー状のものが CNT である。これら露出している CNT に、カンチレバーで接触させて固定して複合材料中から Pullout する。その過程で界面強度を求める方法である。ここで問題となるのは CNT の埋め込み長を評価することである。Fig. 6.5 に CNT が Pullout される前と後を重ねた SEM 像の一例を示す。埋め込み長がその臨界値（式 6.2）よりも小さいとき、CNT は破断せず Pullout される。この場合では、Pullout 前と後の SEM を重ねて比較することで埋め込み長を得ている。つまり、Pullout される前と後の CNT の長さを比較し、その差が CNT の埋め込み長に相当する。ただし、埋め込み長がその臨界値よりも大きい場合、

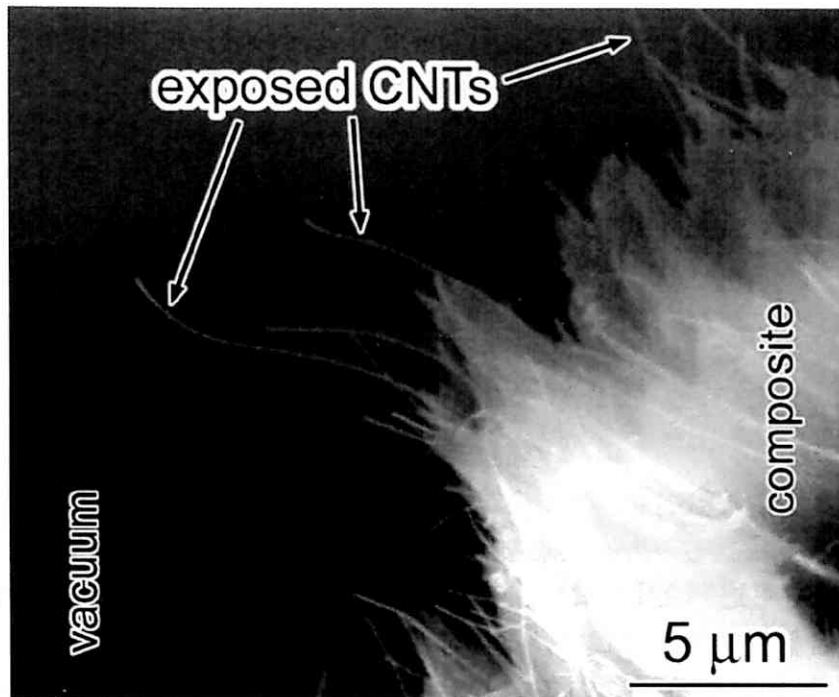


Fig. 6.4 A typical SEM image of a composite after a mechanical tensile fracture.



Fig. 6.5 The comparison SEM image before and after pullout process.

界面せん断応力によって CNT は Pullout せずに複合材料中で破断する。この場合は、界面強度算出に使わない。この議論は実験結果の節で詳しく述べる。また、この重ねた SEM 像からカンチレバーのたわみ量も測定することができる。Pullout 前の CNT は複合材料とカンチレバーの間を架橋しているが、Pullout 後は完全に複合材料から離れてカンチレバーの上にある。これら二枚の SEM 像を重ね (Fig. 6.5) , 右側にある複合材料の断面形状を完全に一致させ、左側のカンチレバーにはずれが生じる。このずれの差がカンチレバーのたわみ量 Δx として考える。

6.2.2.2 手法 B (TEM 内引張り破断後の複合材料から CNT の Pullout)

直接破断後の複合材料から CNT を Pullout する手法はシンプルで大量に実験できるメリットはある一方、正確な CNT の埋め込み長を評価していない可能性がある。先ほども述べたように、CNT の埋め込み長によって、CNT が Pullout する場合と複合材料中で破断している場合がある。その臨界長は式 6.2 でおおよそ見積もることができる。ここで、複合材料を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 内で引張り破断させ、その中にある CNT の直径や埋め込み長を観察した後、それを SEM 内に戻して CNT の Pullout 試験を行う。これにより、正確な埋め込み長が得られるだけでなく、TEM の観察分解能は SEM に比べてはるかに高いので、より正確な CNT 直径も得られる。TEM 観察の原理は、数百 kV に加速された電子線で試料を照射することで、より高い観察分解能が得られる。さらに、試料を透過した電子を検出して像変換するので、試料の内部情報が得られる。よって、CNT の埋め込み長は、Pullout 前と後の画像を重ねて求めるのではなく、直接観察できるわけである。TEM 観察原理の詳細は付録 B.2.1 透過電子顕微鏡 (TEM) における結像理論を参照して頂きたい。

TEM 内における複合材料の引張り試験の方法は、第 4 章の TEM 内における複合材料の引張試験で述べたので、ここではその破断後の試料を用いて SEM 内で CNT Pullout 試験に焦点を絞ることにする。Fig. 6.6 (a) に TEM 内引張り試験破断後の複合材料、と (b) その高倍率の TEM 像を示す。一般的な引張り破断後の複合材料と同様に、その断面に露出した CNT が観察された。これから、埋まっている CNT の長さや直径がはっきりと観察できる。Fig. 6.6 の中央にあるもっとも長い CNT について測定してみると、その直径は 40 nm 程度であり、埋め込み長は 500 nm であることがわかる。このような観察を行った後、それを SEM 内に戻し、z 側のステージに取り付ける。Fig. 6.7 は、この試料片を SEM 内に取り付けた後の SEM 像である。Fig. 6.7 中の左側がカンチレバーであり、右側が複合材料である。TEM で観察した結果と同じように、SEM 観察でも中央にある CNT がもっとも長いことがわかる。カンチレバーをこの CNT に接触固定後、複

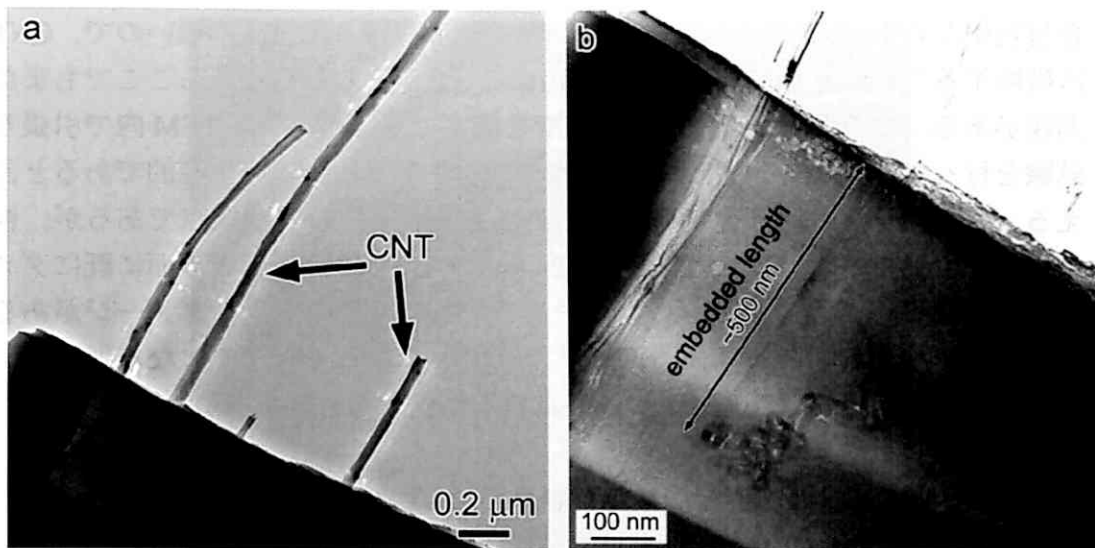


Fig. 6.6 TEM images of (a) a composite fractured during tensile test inside TEM and (b) the scale up image of (a).

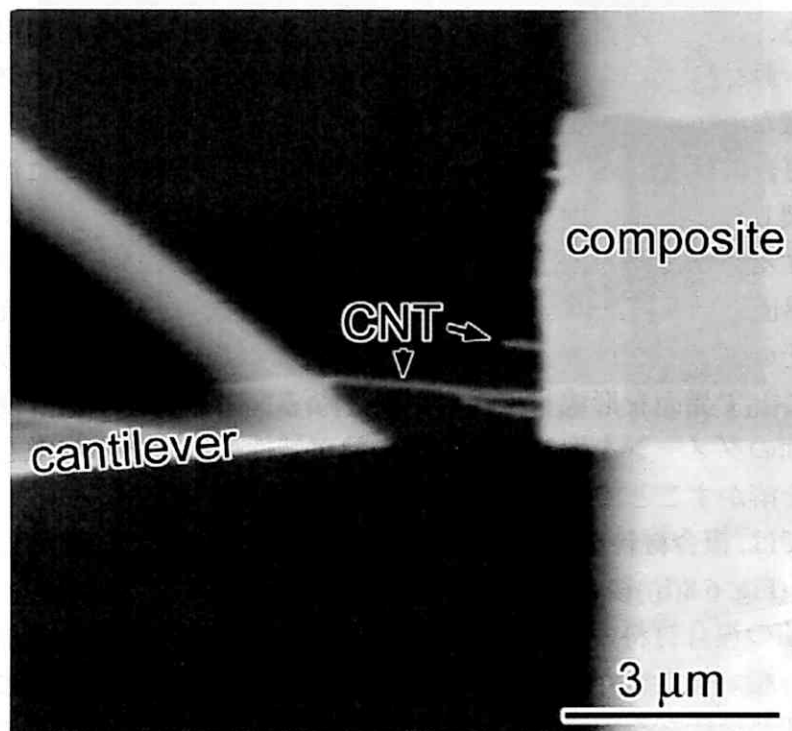


Fig. 6.7 A SEM image before CNT pullout test by using a composite that fractured due to a tensile test inside a TEM.

合材料中から Pullout する。この場合、埋め込み長が 500 nm と短いので、CNT は破断することなく Pullout することが確認できる。しかしながらここでもまだ問題がある、この手法は正確に界面強度を測定できるが、一回 TEM 内で引張り試験を行ってから SEM 内で試験を行うので、非常に複雑で非生産的であると言える。さらに、これは前節で述べた手法にも共通している問題点であるが、複合材料を引張り破断させているので、Pullout する CNT と樹脂の界面に既にダメージ或いは剥離が生じている可能性がある。もし、そのようなダメージがあるとするれば、評価している界面強度は真の値でなくなる。そこで次なる課題は、界面に確実にダメージが入っていない試料を準備する必要がある。

6.2.2.3 手法 C (界面回復後の複合材料から CNT の Pullout)

引張り破断の複合材料をそのまま CNT の Pullout 試料として用いるときには、CNT と樹脂の界面にダメージが入っている可能性は否定できない。一方で、既存の繊維・樹脂を評価する引き抜き試験と同じように、単体の CNT を樹脂中に埋め込むことはほぼ不可能に近い。そこで、破断後の複合材料は用いるが、生じた界面ダメージを回復させた試料を作製して試験を行う。そのコンセプトは簡単である。破断後の複合材料を一回高温で溶かしたものを再利用することである。溶かすことによって、複合材料全体が再構成すると考えられる。つまり、界面に剥離などのダメージが生じても再び“健全な”界面に戻るということである。本複合材料は、パウダー状の CNT と PEEK 樹脂を機械的に混ぜて射出成形法で作製した。射出成型法は、高温に熱した金属の金型に、溶かした複合材料を射出する方法である。溶かす前はまったく離れた二つの物質であるので、そもそも界面という概念はないが、ここであえて CNT と樹脂に界面があると考えると、そのダメージは無限に大きいことと同じである。そのような状態でも加熱することで界面を形成して複合材料となる。よって、引張り変形によって生じた界面のダメージを取り除くのに、熱可塑性樹脂である特徴を生かして、材料全体を溶かすことで十分にできると考えられる。

本研究では、複合材料をセラミックヒーターで約 400°C に加熱した。加熱(Fig. 6.8(a))前と(Fig. 6.8(b))後の複合材料の同じ領域を観察した SEM 像を Fig. 6.8 に示す。加熱前の複合材料の表面には凹凸が多く存在するのに対し、加熱後はほぼ平坦となっていることがわかる。また、これまで観察した破断後の複合材料と同様に、加熱後にもその端面には多くの露出した CNT が観察できる。これらの CNT を一本選択し、カンチレバーで固定してから Pullout 試験を行う。この試験法における CNT の埋め込み長は、Pullout 前と後の画像解析から評価する。

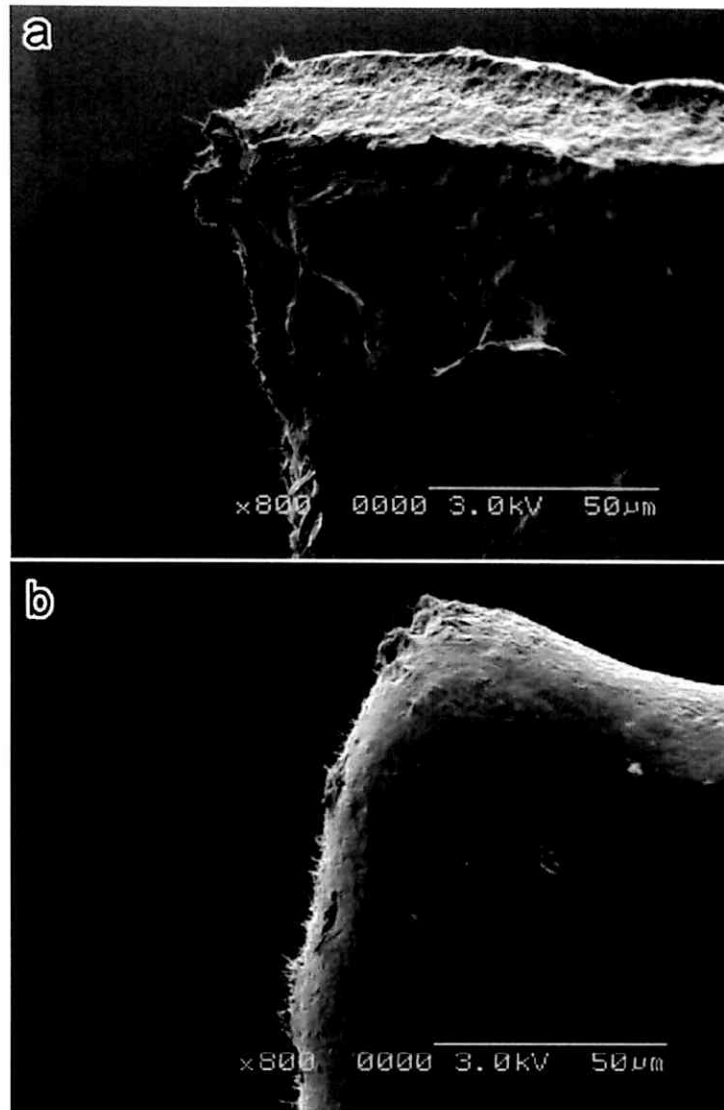


Fig. 6.8 SEM image of a composite (a) before and (b) after heated by a ceramic heater.

6.3 界面強度の測定結果

6.3.1 手法 A (複合材料から CNT の Pullout)

Fig. 6.9 に、CNT を複合材料から Pullout する過程の連続した SEM 像の一例を示す。Fig. 6.9 中の左側はカンチレバーであり、右側が複合材料である。複合材料断面には多くの露出した CNT が観察できる。その中の一本にカンチレバーで接触し、先端に EBID 法で固定した (Fig. 6.9(a))。この状態では、架橋している CNT は撓んでいる。これはまだ CNT に力が伝わっていないことを意味している。この状態からカンチレバーを左方向へ移動させる (Fig. 6.9(b))。ここで、

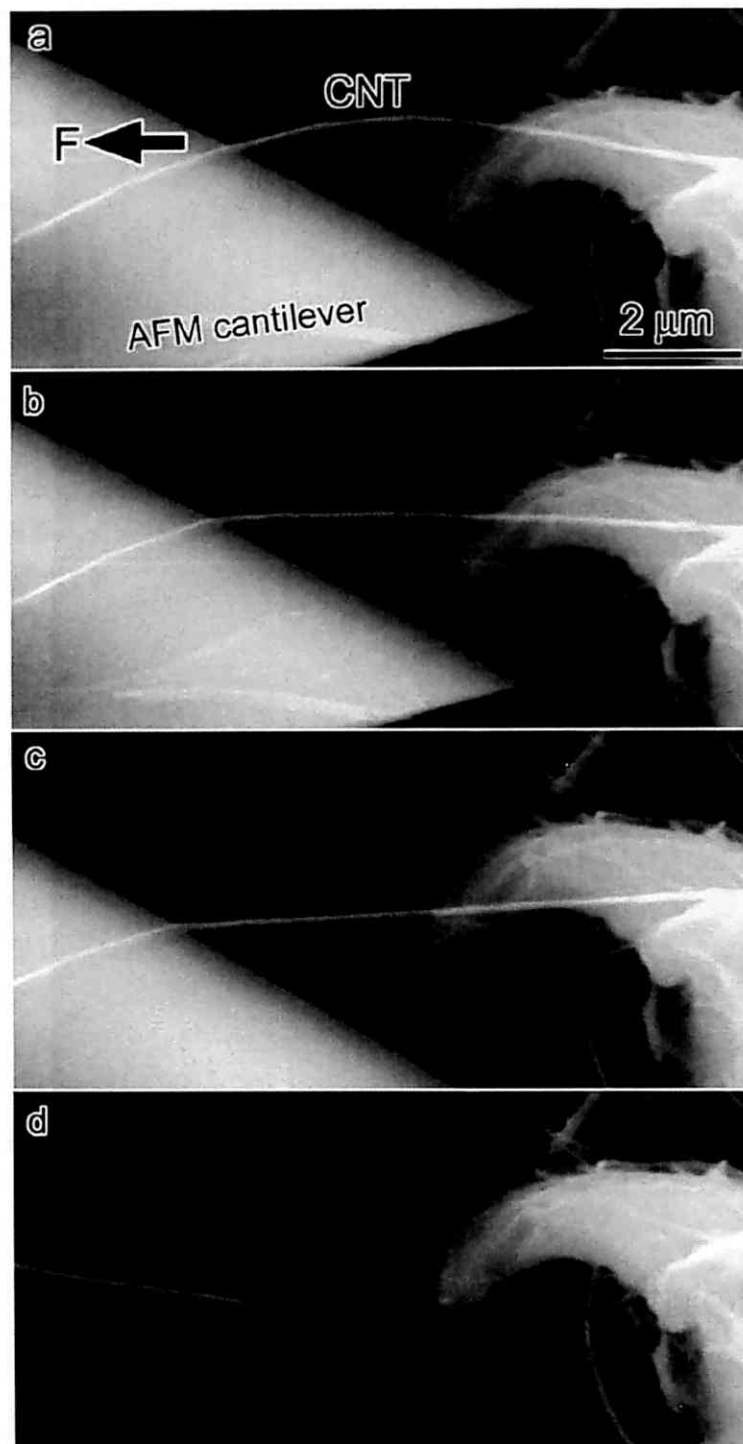


Fig. 6.9 Time-sequential SEM images during the CNTs pull-out test. The cantilever tip and the edge surface of the composite are observed at the left and right side of the image, respectively. The other regions are a vacuum.

カンチレバーの移動する方向がCNTを引張る方向と同じになるように試験を行う必要があるので、カンチレバーにCNTを固定する前に、複合材料の断面に露出しているCNTを選別し、引張り方向とCNTの方向をできるだけ同じにして実験を行った。もし、引張り方向（カンチレバーの移動する方向）と露出しているCNTの方向が異なれば、CNTをまっすぐ引張っていないことになり、界面強度を評価するときに問題が複雑化してしまうことになる [53, 118]。Fig. 6.9(b) 中の架橋しているCNTはまっすぐになっている。これは、引張り力がCNTへ伝わっていることを意味している。さらに引張ると、CNTは複合材料中からPulloutされた (Fig. 6.9(d))。

これら一連のSEM像を解析した結果、カンチレバーのたわみ量、 Δx は4.4 μm 程度であり、CNTの埋め込み長は、Pullout前と後のCNTの長さを比べることで得た。Pullout前、カンチレバーと複合材料の間に架橋している長さ（カンチレバーの先端と複合材料の断面まで）は10 μm であり、Pullout後のその長さは16 μm に増えた。この差分の $\Delta L=L_{\text{emb}}$: 6.3 μm はCNTが複合材料中に埋っていた長さになる。ここで注意しなければならないのは、これは複合材料中でCNTが破断していない場合のみ適応できることである。しかしながら、Fig. 6.9の例において、複合材料中でCNTが破断している可能性が低いと考えられる。その理由として、もしCNTが破断したとき、Pullout後のその直径は均一ではなく、異なるはずである。Fig. 6.10にCNTが破断する連続したSEM像を示す。Pullout後のCNTの直径は一応でないのがわかる (Fig. 6.10(d))。本研究で用いたCNTはMWNTであり、Ruffら [118]による実験的なMWNTの引張り試験の報告によると、MWNTが破断する場合は、表面層か或いは表面から下の何層が破断する。つまり、全層がきれいに破断する可能性は低い。なぜならば、MWNTの層間はずっと弱い相互作用のファンデルワールス力であり、内層にはそれを破断させるだけの荷重は伝達されないからである。一方で、Fig. 6.9の場合では、Pullout後のCNTの直径はどこでもほとんど同じであり、異なる部分は見られなかった。この試験はCNTのPulloutである可能性が極めて高いと考えられる。これらの値を式 6.5 に代入すると、CNTとPEEK樹脂の界面強度、 $\tau=2.4 \text{ MPa}$ が求まる。

ここで、CNTの破断した例について詳しく検討して見る。Fig. 6.10は連続したSEM像であり、Fig. 6.9と同様、カンチレバーと複合材料の間にターゲットのCNTが架橋している。カンチレバーでCNTを複合材料から引張るとFig. 6.10(d)のようになった。ここでPullout試験と異なる部分は、引き出されたCNTの直径である (Fig. 6.10(d) 中の矢印)。CNTの先端付近での直径は根元付近（カンチレバー付近）より小さくなっていることがわかる。これは、複合材料中でMWNTの表面から数層が破断したと考えられる。それによって本来の直径と異なって

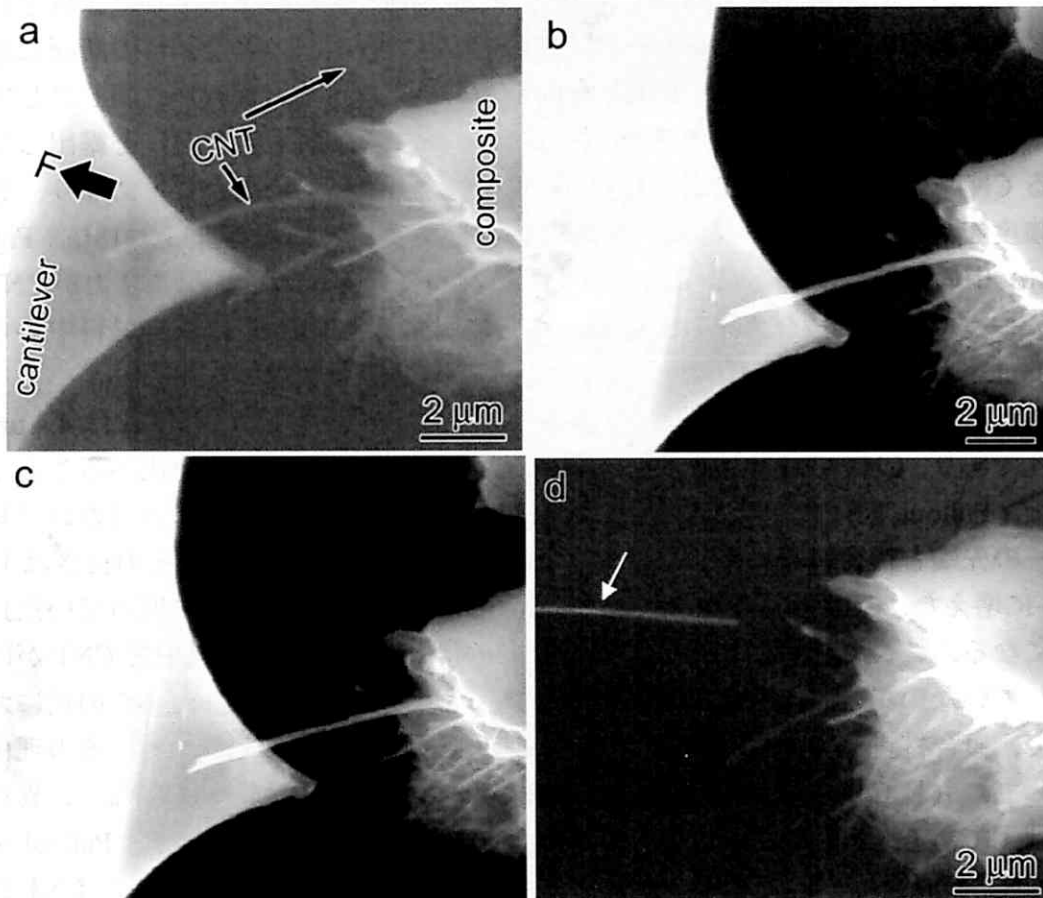


Fig. 6.10 Time-sequential SEM images during the CNTs pull-out test. The cantilever tip and the edge surface of the composite are observed at the left and right side of the image, respectively. The other regions are a vacuum.

いる。これを Pullout の試験と仮定して、引張り力割る CNT の埋め込み面積で界面強度を求めるとその値は 19 MPa になるが、もちろんは明らかに違うことがわかる。これは MWNT の外層破断である。ここで、引張り力、 F_{Pullout} を破断した MWNT の断面積で割ることで、MWNT の引張り強度を得ることができる。破断した層の厚みを SEM 像から見積もるとおおよそ 30 nm である。よって、 $\sigma_{\text{MWNT}} = F_{\text{Pull}} / S_{\text{MWNT}}$: 20 GPa 程度である。この結果は、CNT の優れた力学特性を示している。また、この値は Ruff ら [118] の行った MWNT の引張り強度の結果、16~66 GPa の範囲内にある。本研究の目的は CNT の特性評価ではないので、このような CNT の引張り試験は多く行っていない。もちろん一回だけの実験結果は定性的に CNT の特性を説明することはできないが、これまで報告されている

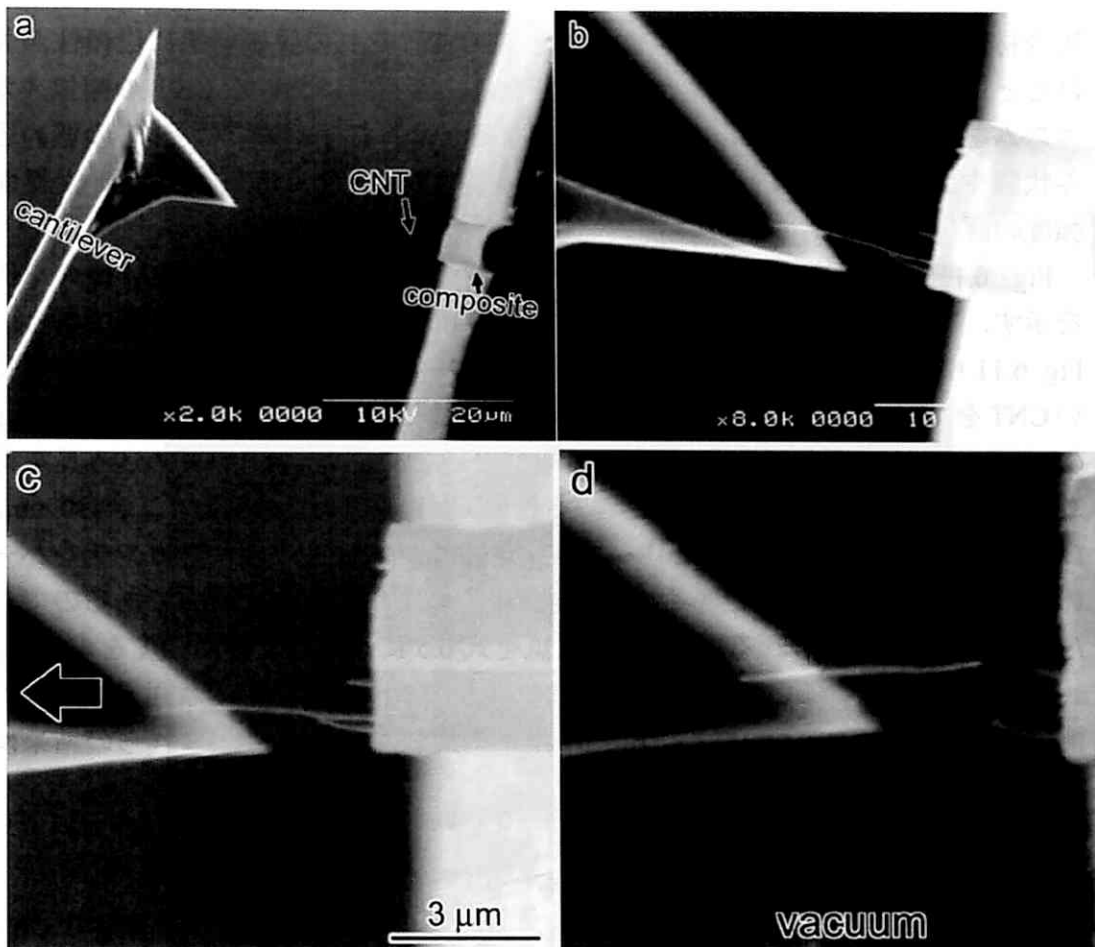


Fig. 6.11 Time-sequential SEM images during the CNTs pull-out test. The cantilever tip and the edge surface of the composite are observed at the left and right side of the image, respectively. The other regions are a vacuum.

文献の結果とほぼ一致することで、本研究の評価手法は妥当であることを示すことができる。

6.3.2 手法 B (TEM 内引張り破断後の複合材料から CNT の Pullout)

以上に述べた界面強度の結果に関して注意する必要があることは、その評価手法の節で既に述べた。CNT を Pullout する際に、それが本当に Pullout なのか、或いは複合材料中での破断を確実に判断することは難しい課題である。Pullout 後 CNT の断面を観察することで破断することは一つの手法ではあるが、100%それが正しいである保障はないのが現状である。前節の例からもわかるように、本当は CNT の破断であるのに、それを Pullout として評価すると、界面強度の過大評価になる。つまり、界面強度が 19 MPa と評価することである。界面強度は

複合材料全体の力学特性に大きく影響するので、その評価結果に信頼性が欠けると、複合材料の力学特性の予測、または、樹脂中における CNT の補強メカニズムを正確に理解することができなくなる。よって、本節では CNT の埋め込み状態や長さを予め TEM 観察を行ってから、CNT の Pullout 試験を行い、界面強度の評価を行う。

Fig. 6.11 に、CNT を複合材料から Pullout する過程の連続した SEM 像の一例を示す。右側にある複合材料は、TEM 内で引張り破断後の試料の一端である。Fig. 6.11 中の左側はカンチレバーであり、右側が複合材料である。中央にある長い CNT をカンチレバーで接触し、先端を EBID 法でカンチレバーと固定した (Fig. 6.11(b))。ここで重要なことは、TEM 観察を通して予め CNT の埋め込み長を得ている。Fig. 6.11 の場合、中央にある長い CNT の埋め込み長は $L_{emb}=490$ nm、 $D_{CNT}=49$ nm である (Fig. 6.6 (b))。また、Pullout 後の SEM 像からカンチレバーのたわみ量、 $\Delta x=1.04$ μm であることを求め、そのばね定数は 1 N/m であるので、 $F_{pullout}=1.04$ μN が得られる。これらの数値を式 6.5 に代入して界面強度を求めると、 $\tau=13.7$ MPa であることが得られた。このような手法を用いて、数回界面強度の測定を行った。他の手法で得られた結果との比較を行うため、これらの結果は“まとめと考察”の節で示す。

6.3.3 手法 C (界面回復後の複合材料から CNT の Pullout)

界面強度をより正確に測定するために、複合材料の引張り破断の過程で CNT と樹脂の界面にダメージが生じる可能性がある。そのダメージを取り除くため、複合材料全体を一回溶かすことで回復できると考えられる。

引張り破断後の複合材料を金属プレート上へのせ、セラミックヒーターで 400 $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱して全体を溶かした。それを室温になるまで自然放冷し、複合材料がのっている金属プレートを SEM 内の z 側のステージに取り付けた。Fig. 6.12 は、CNT を Pullout する前 (Fig. 6.12(a)) と後 (Fig. 6.12(b)) の SEM 像である。この試験手法は既に述べたように、加熱する前の複合材料の表面には多くの凹凸が見られるが、それを加熱して溶かすことで、その表面が平坦になったことがわかる。また、加熱前後ともに、複合材料の断面には露出した CNT が観察できる。他の手法と同様に、カンチレバーをターゲットの CNT に接触し、EBID 法で CNT とカンチレバーを固定した (Fig. 6.12(a))。ここで、CNT の EBID した領域は、行っていない領域に比べてその直径が太くなっていることがわかる。Fig. 6.12 の場合は、加速電圧 25 kV で 10 分程度電子線を照射した結果、CNT の直径は照射していない領域の倍になった。よって、CNT とカンチレバーは完全に固定したことがわかる。Pullout 過程の SEM 像を解析することで界面強度を

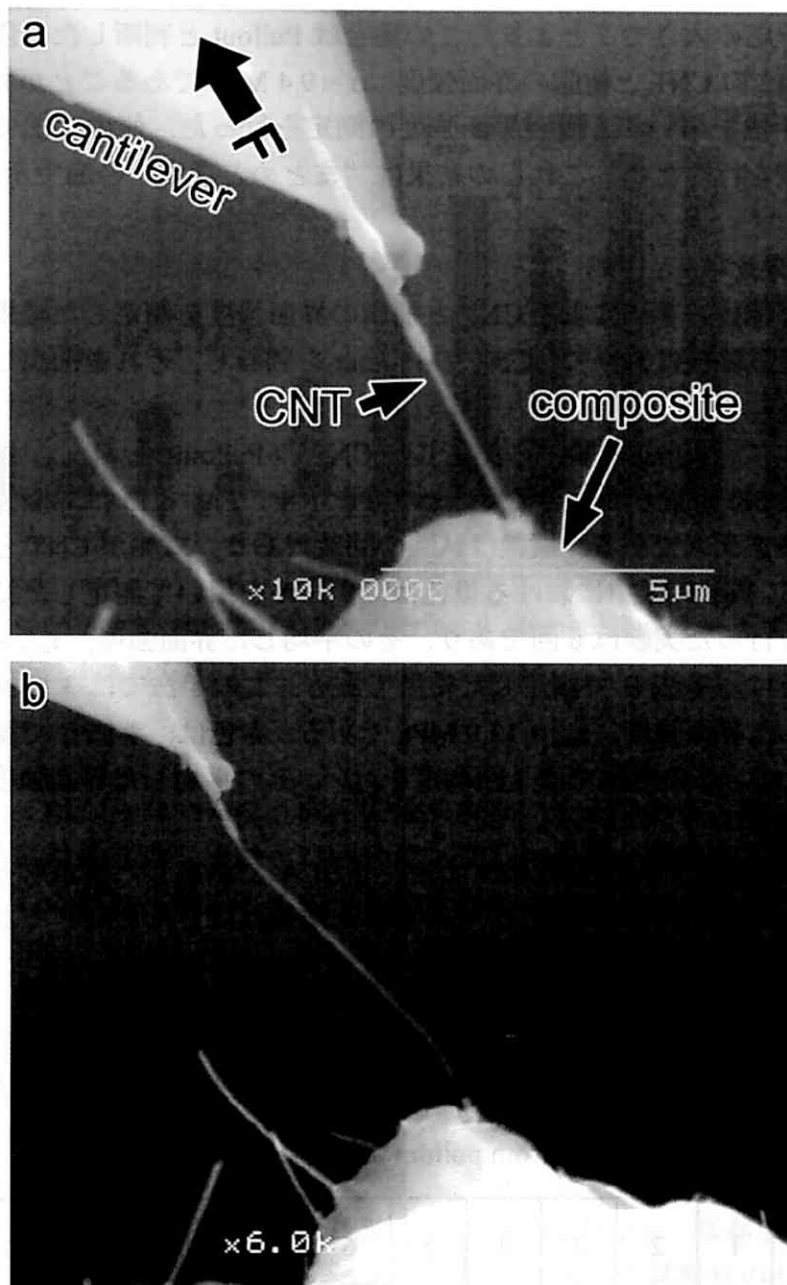


Fig. 6.12 SEM image of a pullout (a) before and (b) after a heated composite by a ceramic heater.

求めた。CNTの直径は、 $D_{\text{CNT}}=89 \text{ nm}$ であり、カンチレバーのたわみ量、 $\Delta x=6.1 \mu\text{m}$ であり、カンチレバーのばね定数、 $k=1.4 \text{ N/m}$ であり、Pullout前後のSEMを比較することより、CNTの埋め込み長は、 $L_{\text{emb}}=3.3 \mu\text{m}$ であることがわかった。ここでの埋め込み長評価はTEM観察を行っていないが、Pullout後におけるCNT

の直径が一応の太さでことより、この場合は Pullout と判断した。以上の数値から、Fig. 6.12 の CNT と樹脂の界面強度、 $\sigma = 9.4 \text{ MPa}$ であることがわかった。このような手法を用いて、数回界面強度の測定を行った。他の手法で得られた結果との比較を行うため、これらの結果は“まとめと考察”の節で示す。

6.3.4 結果比較

以上の三種類の手法による CNT と樹脂の界面強度を測定した結果をまとめる。これらは各試験法において、CNT の Pullout を判断し、それを抽出した結果である。

Table 6.1 に、Pullout 試験から測定した CNT の Pullout 力、 F_{pullout} 、埋め込み長、 L_{emb} 、と PEEK 樹脂との界面強度、 τ の値を示す。Fig. 6.13 は界面強度の結果をまとめた棒グラフである。横軸は試験の回数であり、縦軸が CNT と樹脂の界面強度である。Fig. 6.13 中における黒色は、手法 A を用いて測定した結果を示す。この手法で行った実験は 6 回であり、その平均した界面強度、 $\tau_{\text{ave}} = 4.1 \text{ MPa}$ である。青色は、手法 B で測定した結果である。この手法では 3 回測定を行い、その平均した界面強度、 $\tau_{\text{ave}} = 13.9 \text{ MPa}$ である。赤色は、手法 C で測定した結果を示している。この手法では 3 回測定を行い、その平均した界面強度、 $\tau_{\text{ave}} = 13.3 \text{ MPa}$ である。

これら界面強度の結果を比較すると、手法 A で測定した値がもっとも低いことがわかる。また、手法 B と C で得られた結果はほとんど同じである。ここで

Table 6.1 Experimental values of CNT pullout force, embedded length and interfacial strength estimated from pullout tests inside a SEM.

Experiment No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pullout force (μN)	4.2	5.9	7.0	3.4	7.5	10.9	1.0	3.3	1.66	21.7	8.6	9.4
Embedded length (μm)	6.3	14.7	8.7	7.7	4.5	5.0	0.5	1.4	0.7	2.5	3.3	1.8
Interfacial strength (MPa)	1.9	1.3	3.9	1.1	5.3	11.2	13.7	12.4	15.8	16.0	9.3	14.6

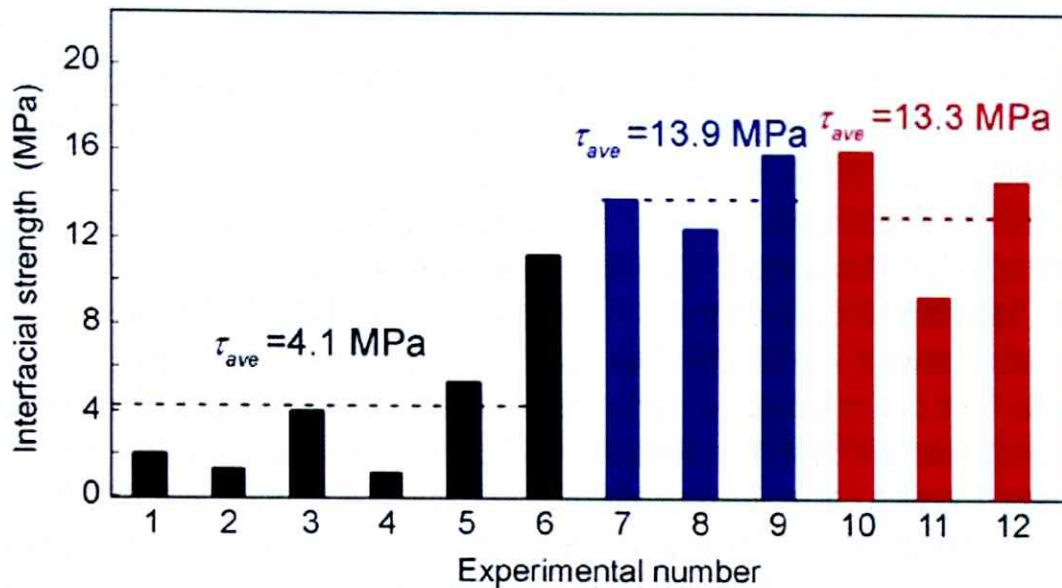


Fig. 6.13 Experimental results of the interfacial strength between CNT and PEEK matrix estimated during CNT pullout test inside a SEM.

注意しなくてはならないのは、測定回数が少ないことである。界面強度の正確な値を得るには繰り返し実験を行い、サンプリング数を増やす必要がある。一方で、これらの値は実験によって得られたものであり、界面強度の値がまったく信頼できないものでもない。限られた実験結果から考察を行うと、手法 A で測定した値がもっとも小さいことは、複合材料の引張り試験中において、その中にある CNT と樹脂の界面にダメージが入った可能性が高いと推察できる。手法 A と B は両方とも引張り破断後の複合材料から CNT を Pullout している。手法 B は TEM 内での引張り破断であるが、この手法で評価した結果は A に比べてほぼ 3 倍強いことである。また、手法 A と B の違いは、用いた複合材料のサイズである。手法 B に用いたのは、長さ 30 μm 、幅 10 μm 、厚み 100 nm 程度のマイクロサイズの複合材料である。一方、手法 A で用いた試料片のサイズは、長さ 5 mm、幅 1 mm、厚み 50 μm 程度のものである。同じ材料を用いているので、試料片サイズの違いは、その材料を破断させるのに必要な力が異なることと同じことである。よって、手法 B で用いた複合材料を破断させる力は手法 A で用いたものに比べ、はるかに小さいと考えられる。つまり、マイクロサイズの複合材料を破断させる程度の力では、その界面にはダメージを与えられないと考えられる。その結果界面強度が強いと考えられる。手法 B と C を比べると、界面強度の平均的な値はほとんど同じであるが、C で得られた結果には大きなばらつきがある。この原因は、主に実験的な測定誤差に由来すると考えられる。手法 B で

は、CNT の直径や埋め込み長はすべて TEM 観察で測定したのに対し、手法 C はすべて SEM 観察である。TEM は SEM に比べて分解能が二桁程度優れているので、その観察した像を解析するエラーも大きく異なる。つまり、TEM 観察は分解能が高く、測定誤差も少ないことになる。

ここで、実験的な測定誤差について考察しよう。界面強度を見積もるために、CNT の直径や埋め込み長を SEM 像や TEM 像から測定している。ここでの誤差は、TEM 像解析では、CNT 直径の測定においてその測定誤差は ± 5 nm である。平均的な MWNT の直径は数 40 nm である。観察倍率にもよるが、この測定誤差は数パーセントでしかない。また、SEM 像解析では、その測定誤差は ± 100 nm である。SEM 像の解析は主に樹脂中における CNT の埋め込み長やカンチレバーの変位を見積もるのに用いた。埋め込み長や変位はミクロンオーダーであるので、この測定誤差も数パーセントである。これらの測定誤差を 10% と仮定すると、例えば、平均した界面強度の値は 4.1 ± 0.041 MPa にある。一方で、Fig. 6.13 中にある手法 A で測定した結果には大きな分布がある。よって、このような分布は単純な実験的なエラーと考えるよりも、本質的な物理性質を考量する方が妥当と考えられる。

もう一つ考えられる要因として、界面強度の本質的なばらつきがある。CNT と樹脂の界面強度は、CNT の表面と周りにある樹脂の相互作用に強く依存する。これは相互作用の種類と相互作用の面積が考える必要がある。第 1 章の序論で述べたように、CNT、特に CVD で合成された MWNT の表面には多くの欠陥が存在することが知られている。本研究で用いた MWNT は、欠陥密度を下げるため、 2600°C で熱処理を行ったものである。しかしながら、完全になくすことは不可能である。欠陥が CNT の表面あるということは、不完全結合があることである。炭素原子が共有結合して六角形のハニカム構造で構成されているグラフェンシートの力学的特性が優れているのは、この構造に由来する。そこに欠陥が入ることは、結合飽和状態の六角形ではなく、五角形や四角形などが存在し、不飽和結合状態になり、系全体のエネルギーが高い状態になる。CNT はグラフェンシートを巻いた構造をとっているので、表面に余っている炭素の結合鎖があると、これが回りにある樹脂と結合する可能性は、結合鎖のない状態に比べると高い。よって、CNT ごとに欠陥密度が異なることによって界面接合状態がことなり、界面強度が異なることになると考えられる。

次に、界面における結合の種類について考える必要がある。従来の短繊維強化複合材料中における繊維と樹脂の界面強度は 100 MPa 程度であることが知られている [69]。これは、繊維の表面をシラン剤で界面処理を行い、界面に化学結合を作り出している場合である。本研究で用いて繊維の CNT は未処理の状態ですべて樹脂中に充填したものである。その界面強度に比べ小さいことより、化学結

合が存在しないことは推測できる。また、これらの結果と MD シミュレーションの結果を参考にすると、本研究の実験結果で得られた界面強度の値は、界面相互作用をファンデルワールス力、 τ : 2 MPa と仮定した結果に近く、化学結合を仮定した結果、 τ : 200~300 MPa よりはるかに小さいことがわかる。これより、CNT と PEEK の界面相互作用は、ファンデルワールス力であることを可能性が大きいことが言える。

6.4 まとめ

以上の実験結果と MD シミュレーションによる計算結果をまとめると、以下の結論が得られる。

1. CNT と樹脂の界面強度を直接測定するために、SEM 内独立した試料ステージを導入した。独立したステージにそれぞれ、サブナノニュートンレベルの力を検出可能なカンチレバーと、引張り破断後の複合材料を配置することで、単一の CNT を Pullout することが可能であり、Pullout の過程において、界面強度を測定する。
2. 正確な界面強度を測定ために、系統的に測定手法を改良し、妥当な界面強度を得ることができた。これらの測定より、本複合材料中における界面強度は、1.5~14 MPa の範囲内であることがわかった。
3. MD シミュレーションにおいて、CNT と PEEK 樹脂の界面相互作用をファンデルワールス力と仮定し、その界面強度を数値的に求め、その値は引張り速度に依存せず、2 MPa 程度である。また、CNT の表面に PEEK モノマーのグラフトすることで、CNT と PEEK 界面に化学結合を導入し、界面に化学結合が存在するときの界面強度を求めた結果、その値は 312 MPa 程度である。これらの計算結果は、これまで報告されている結果と同じオーダーであり、本シミュレーションの結果は妥当であると考えられる。
4. 実験と計算の結果を比較することで、本複合材料中における CNT と PEEK の界面の相互作用は、ファンデルワールス力である可能性が高いと結論付けられる。

第7章 総括

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は、その発見以来多くの研究によって示されてきた。構造材料に比剛性や非強度を要求する航空宇宙分野において、CNT を樹脂などのポリマー材料の強化材として用いることが期待されている。これまでに CNT を樹脂に分散したナノ複合材料に関する研究は多く報告されている。しかしながら、これら報告されている力学特性は予期した値よりはるかに小さい領域にあるのが問題となっている。これにより、当初期待していた部分に応用することを断念せざる終えない状態にある。

CNT 含有ナノ複合材料を作製するにはいくつかの課題がある。樹脂中における CNT の均一分散、配向制御および良好な界面接着である。これらの課題をクリアしたとき、初めて CNT の優れた力学特性を生かすことができ、樹脂の補強材として用いることができる。これら課題の中でもっとも重要かつ難しい課題が界面接着である。応力が複合材料に与えられたとき、CNT が主な応力を負担することによって複合材料の特性が向上する。応力は、CNT と樹脂の界面を介して、樹脂から CNT へと伝達する。界面がちゃんと接着していないと、CNT の応力負担は減少することになる。しかし、この界面はサイズがマイクロメートル或いはナノメートルオーダーでありながら、複合材料の内部に存在することで、この領域に関する実験的な研究は非常に困難である。これまでに、ナノ複合材料の界面に関する研究はほとんどが理論的な計算であり、実験的な結果に基づいた見解がほとんどないのが現状である。

本研究では、熱可塑性樹脂ポリエーテル・エーテル・ケトンと多層カーボンナノチューブを粉末状態で機械的に混練することにより、樹脂中における CNT が均一分散するマスタバッチを作製した。また、マスタバッチを射出成型することにより、CNT を一方向に配向した。作製したナノ複合材料のマクロ的およびミクロ的な特性を評価した。特に、ミクロ的な評価では、樹脂中における CNT の分散や配向状態を直接かつ容易に評価する手法を開発した。また、CNT と樹脂の界面強度を実験的に直接測定した。さらに、電子顕微鏡内で複合材料の引張り試験を行い、CNT の補強メカニズムを解明した。

以下に本研究で得られた結論を示す。

第2章では、樹脂中における CNT の分散や配向状態を直接かつ容易な評価する手法としてフォーカスイオンビーム手法を提案した。複合材料を構成してい

る材料，樹脂とCNTのミリング率が異なることを利用して，イオンビームを試料表面に連続照射することにより，ミリング率の高い樹脂が優先的に削られ，CNTが露出する原理である．本研究では二種類の樹脂，PEEKとPCについて評価を行った．PEEK/CNT複合材料について，射出成形法で作製した引張り試験片の表面を観察した．CNT充填重量分率6.5%および15%の材料を観察し，照射時間70s程度で完全にCNTの分散や配向状況がわかった．また，これらの試料のTEM観察を行い，FIBでの観察結果と比較し，本手法の妥当性を確認した．また，PC/CNTについては，押し出し法で作製したマスタバッチの表面を観察した．照射時間0sではほとんどCNTが観察できなかったが，照射時間を増加させていくと，CNTが表面に露出した．以上のことより，本手法は，CNT含有ナノ複合材料中におけるCNTの分散や配向状況を評価できることがわかった．

第3章では，PEEK/MWNTナノ複合材料の異なった温度における引張り特性と動的力学特性を評価した．引張り特性については，CNT添加量の増加とともに複合材料の弾性率や強度は増加し，破断ひずみは減少した．よって，CNTのPEEK樹脂に対する補強効果を確認した．また，この効果は室温のみならず，高温（100℃と200℃）においてもあることがわかった．実験結果と既存の繊維強化複合材料の修正理論式と比較を行い，引張り試験で得た複合材料の弾性率は，理論式で予測する値よりも十分小さいことがわかった．よって，CNT含有ナノ複合材料の力学特性を予測するには，既存の理論を修正するか，或いはまったく新しい理論が必要であることを示唆している．

動的力学測定において，PEEK樹脂のガラス転移温度はCNTの添加量によらないことがわかった．しかし，そのDMA結果は，ガラス転移温度より低いおよび高い温度において，ともに複合材料の貯蔵弾性率は，CNT添加量の増加とともに増加した．また，ガラス転移温度より高い温度においてその増加率は大きいことがわかる．これは，高温における引張り試験と同じ結果である．

第4章では，第3章の結果に基づき，実際に，複合材料中におけるCNTの荷重負担の様子を視覚的に理解するために，TEM内で複合材料に一応な引張り荷重を荷重しながら，その中にあるCNTの変形を原子オーダーでの観察を行った．また，TEMは一般的には観察するツールであり，その中で試料を引っ張るために，まずその手法を開発する必要がある．次に，その手法を用いて，PEEK/CNT複合材料に0%から8%までのひずみ与えたとき，その中にあるCNTのひずみを測定する．その結果，CNTは無ひずみのときと比べてほとんど変化がないことがわかった．このことは，荷重がCNTへ伝達していないことを示唆している．また，引っ張り破断後の複合材料にはPulloutしたMWNTが観察され，

これは、樹脂から Pullout したものと、MWNT の内層から Pullout したものがあ
る。つまり、ミクロな観察結果からも、本複合材料における CNT と PEEK 樹脂
の界面接着は不十分であることが言える。これにより、CNT への荷重伝達が不
十分であり、複合材料の力学特性が理論的な予測よりもはるかに小さくなった
原因の実験的な証拠を与えた。

第 5 章では、TEM 内複合材料の引っ張り変形を観察した結果、CNT と樹脂
の界面接着が不十分であることがわかった。次に、その接着力はどれぐらいの
値を示すかを知るために、分子動力学法を用いて、CNT と PEEK 樹脂の界面相
互作用をまったく接着していない状態をファンデルワールス力と仮定し、完全
に接着しているときを化学結合と仮定した場合についてそれぞれシミュレーシ
ョンして検討した。まず、界面がまったく接着していないとき、その平均的な
界面強度は 2 MPa 程度であり、完全に接着し、界面に化学結合が 5 つ存在する
場合、その値は 312 MPa にもなることを示した。つまり、界面強度は相互作用
の種類によって、その強度は 100 倍以上にも異なることがわかった。

第 6 章では、複合材料中にある界面強度を実験的に測定した。ここでも同様
に、既存の測定手法では、CNT のようなナノメートルサイズの物質は評価でき
ないため、まずその評価手法を開発する必要がある。走査電子顕微鏡内におい
て、単一の CNT を PEEK 樹脂から引き抜く試験を行えるシステムを 3 種類開発
し、それぞれの手法で界面強度を直接測定した。その結果、界面強度は 1.5~14
MPa の範囲にあることを実験的に示した。実験とシミュレーションの結果を比
較すると、複合材料中における CNT と PEEK 樹脂の界面相互作用は、ファンデ
ルワールス力である可能性が高いことを初めて実験的に示した。

以上をまとめると、本論文は、CNT 含有ナノ複合材料中に関する統合的な
研究である。主に、複合材料中における CNT の配向、分散状況および界面特性
のようなミクロな領域の実験的な評価を行った。特に、これらを直接観察や測
定する手法を開発し、これまでにほとんど実験的な研究が行えなかった界面強
度を測定した。その結果、CNT と PEEK 樹脂の界面相互作用は弱いことを実験
的に示した。よって、これから CNT を樹脂の補強材として用いるときには、界
面改善が必要不可欠であることを実験的に明らかにした。また、開発した手法
を活用することで、CNT のようなナノメートルサイズの物質の諸特性を評価す
ることが可能となり、ナノテクノロジーの更なる進歩に大きく貢献できると考
えられる。

付録A 分子動力学法(MD)シミュレーション

物質のミクロ的な構造や物性を評価，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．特にCNTのようなナノ物質の物性評価にはこの種の計算方法が適している．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(MD)法，モンテカルロ(MC)法，分子力学(MM)法などは広く用いられている．本研究は，CNTと樹脂界面の強度評価に分子動力学法(Molecular Dynamics, MD)を用いている．本節ではその基礎的な概念および計算手法について述べる．

分子力学法は，主に単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，MC法やMD法は多数の原子や分子から成る集合をシミュレーションすることが目的である．特にMDは，物質を構成するすべての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，時間に依存した物質の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である．

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，MD法は，材料の開発，設計，評価にあたって非常に有効な手段である．

MD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，各々の原子や分子について数値積分により運動方程式を解く．
3. 時刻 $t = t_0 + \Delta t$ における各原子や分子の座標を求める．
4. $t_0 + \Delta t = t_0$ と置き替えて，1.に戻って，これらを繰り返す．

このような一連の手続きを繰り返すことにより，個々の原子や分子の座標や

運動量などの時系列データが得られる。これらの情報は、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[119-122]。

A1.1 周期境界条件

自由境界条件で有限の数の原子や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。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。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と、基本セルに含まれる原子や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、これらのセルを全てまとめて、イメージセルと呼ぶ。Fig. A.1 に二次元周期境界条件の例を示す。全てのイメージセル中では、基本セルと同様の原子や分子の運動が実現されるものと考え、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'... の内で最も原子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。

A1.2 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。

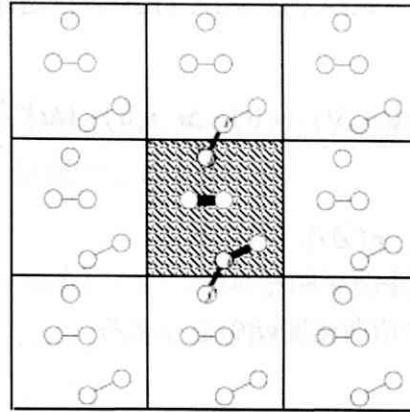


Fig. A.1 A illustration of boundary condition for molecular dynamic simulation.

A1.2.1 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

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

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[34]を用いた．もう一つの手法としてVerletアルゴリズムがある．微小時間 Δt 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．

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

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．

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

出発値 $r_i(0)$ ， $r_i(\Delta t)$ を適当に与えれば，式(A.3)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 $r_i(0)$ と速度 $v_i(0)$ 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(A.2)と式(A.3)から $r_i(t-\Delta t)$ を消去すると、

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

この式で $t=0$ とすれば、 $r_i(\Delta t)$ 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 $r_i(0)$ および初期速度 $v_i(0)$ を与える。
2. $r_i(\Delta t)$ を計算する。
3. 時間ステップ n の力 $F_i(n\Delta t)$ を計算する。
4. 時間ステップ $(n+1)$ の $r_i((n+1)\Delta t)$ 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(A.3)から得られるが、この式では微少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)[35]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。

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

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

計算アルゴリズムの主要手順を示す。

1. 初期位置 $r_i(0)$ および初期速度 $v_i(0)$ を与える
2. 力 $F_i(0)$ を計算する
3. 時間ステップ $(n+1)$ の $r_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の $F_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
5. 時間ステップ $(n+1)$ の $v_i((n+1)\Delta t)$ 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(A.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。

A1.2.2 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。

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

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。

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

この差を予測子に加えれば、修正子が得られる。

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

Gear[54]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 A.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 A.1 Gear's modified coefficient of 2nd 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

A1.3 構造緩和

分子動力学計算を行う場合、計算の成否は原子や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。そこで、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。

A1.4 時間刻み

差分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に伴う誤差であり、時間刻み Δt 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 Δt 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 Δt 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 Δt 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するのが望ましい。

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 ε 、長さのスケール σ 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

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

となる。ここで無次元距離 $r' = r/\sigma$ 、無次元時間 $t' = t/\tau_1$ を用いると、

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_1^2} \frac{d^2 r'}{dt'^2} \quad (\text{A.11})$$

ここで両辺の微分項を 1 としてオーダーを比較して、

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_1^2} = 1, \quad \tau_1 = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \quad (\text{A.12})$$

として差分の時間スケール τ_1 が求まる。この τ_1 は $r'=1$ 、すなわち長さ σ 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 Δt は τ_1 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 Δt 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 cm^{-1} , すなわち $5.4 \times 10^{13} \text{ Hz}$ であるので、振動周期は約 2×10^{14} 秒程度である。したがって Δt は 10^{-16} 秒程度のオーダー程度が望ましい。

A1.5 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

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

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。

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

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.

③ NTV 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.

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

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.

④ NTP 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.

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

Tr は行列の対角成分, Π は MD セル形状行列に共役な運動量である.

付録B 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察

本研究において、電子顕微鏡法は重要な部分を占めている。CNTを観察する手法として、もっとも用いられるのが電子顕微鏡である。本研究において、CNTと樹脂界面の強度測定には走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)を用い、界面観察には透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)を用いている。これらの手法を理解するために、本節ではこれら電子顕微鏡の基礎原理について述べる。

B.1 走査型電子顕微鏡法

Fig. B.1 に SEM 原理の模式図を示す。加速した電子線を観察試料に照射すると、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の電子を励起したり電離したり、または散乱されて試料から飛び出す。これが二次電子である。試料から飛び出すのは二次電子以外に、X 線や透過電子などがある。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)を光ディテクターを用いて検出して像に変化する。観察試料から飛び出る二次電子の特徴として次の項目がある。

1. 低加速電圧或いは低照射電流でも発生効率が高い。これによって、観察試料のダメージが少ないこと。
2. 焦点深度が深いこと。これによって、試料の立体的な構造を観察することが可能なこと。
3. 空間分解能が高いこと(数 nm)。低い加速電圧でも高倍率を得ることが出来る。

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て結像する。SEM 像のコントラストの強弱は二次電子の発生量に比例する。これは、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 観察において、凹凸の激しい試料面であっても、ほぼ全面に焦点が合い、3 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試料の方が二次電子の発生量が多い。また、原子番号の大きい原子、つまり、原子数の大きいの方が二次電子を発生しやすいことが知られている。加速電圧を増加させることも二次電子発生量

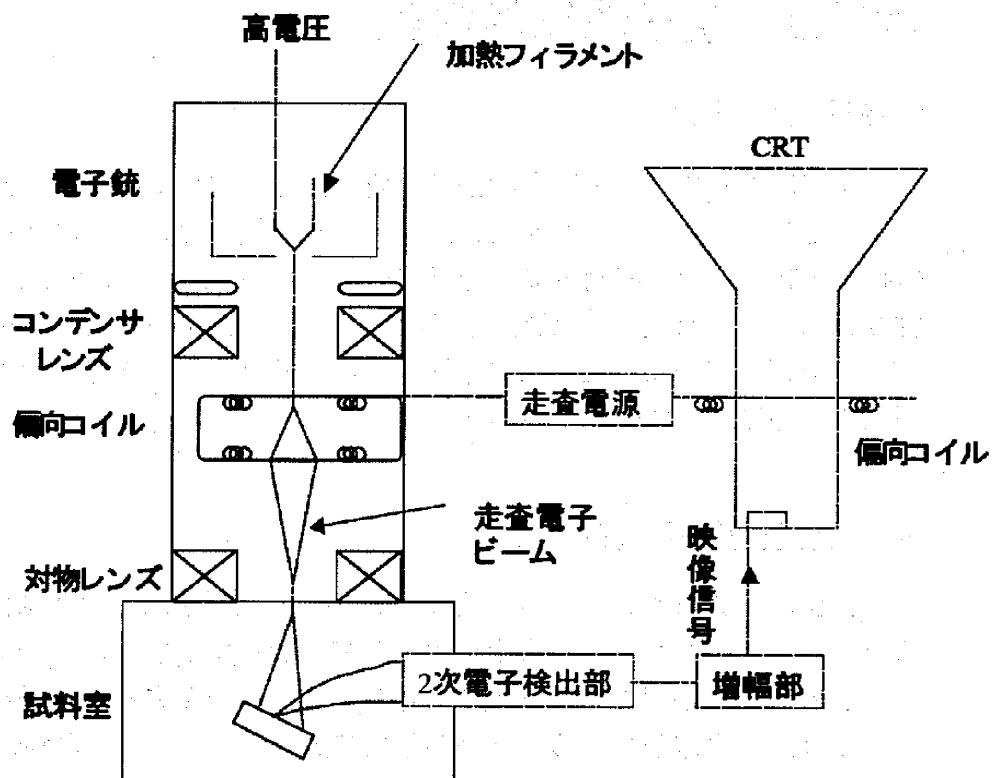


Fig. B.1 The principle illustration of scanning electron microscopy.

を増加させることができる。しかし、入射電子の進入深度が深くなり、表面から飛び出す電子の量が減少する。更に試料のダメージも大きくなる。一般的に、ダメージに弱い試料を観察する場合は低加速電圧で行う。高加速電圧で観察する場合、試料へのダメージを減らす方法としては、観察する面を金属でコーティングすることがある。または、単純に照射電流量を下げることによってダメージを減らすことが可能である。

B.2 高分解能透過型電子顕微鏡法の原理 [7]

本付録では、透過型電子顕微鏡の観察原理について述べる。「電子の波長」の節では、加速した電子とその波長の関係について述べ、「結像理論」の節では、電子が観察試料を通過して結像することについて述べる。

B.2.1 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 λ は、

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{de Broglie の式}) \quad (\text{B.2.1})$$

であたえられる。 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

$$eE = eV = \frac{p^2}{2m_0} \quad (\text{B.2.2})$$

$$p = m_0 v \quad (\text{B.2.3})$$

である。よって、

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eE}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \quad (\text{B.2.4})$$

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 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、

$$\lambda [\text{nm}] = \sqrt{\frac{1.50412}{V [\text{V}]}} \quad (\text{B.2.5})$$

となる。次に相対論補正をとり入れて、電子質量 m を

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (\text{B.2.6})$$

$$\beta = \frac{v}{c} \quad (\text{B.2.7})$$

とおくと式 (4.1.2) と (4.1.3) は

$$eE = eV = mc^2 - m_0c^2 = m_0c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) \quad (\text{B.2.8})$$

$$p = mv = m_0c \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (\text{B.2.9})$$

であり、このとき *de Broglie* 波長は、

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV} \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2} \right)^{-1/2}} \quad (\text{B.2.10})$$

となる。ここで、 m_0c^2 (= 511keV) 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。

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

$$\lambda \cong \frac{h}{\sqrt{2m_0eV} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{eV}{2m_0c^2} \right)} = \sqrt{\frac{1.504}{V}} (1 - 0.489 \times 10^{-6} V [\text{V}]) \text{ [nm]} \quad (\text{B.2.11})$$

と近似できる。本研究で透過型電子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 (~ 0.2 nm) より一桁小さいことになり、理論的には原子を観察することが可能であることがわかる。

B.2.2 結晶構造像

多波格子像の観察に際して、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ときもある。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よばれる。構造像の観察ができるようになって、電子顕微鏡法は材料科学への応用は一段と広がった。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.2.2.1 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 $\phi_s(x)$ は次式で与えられる。

$$\phi_s(x) = A(x) \exp(i\delta(x)) \quad (\text{B.2.12})$$

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 $A(x) \equiv 1$ で $\exp(i\delta(x))$ のみで表されるものを位相物体 (phase object) とよぶ。この 2 つの物体を区別する模式図を Fig. B.2.1 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、非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。

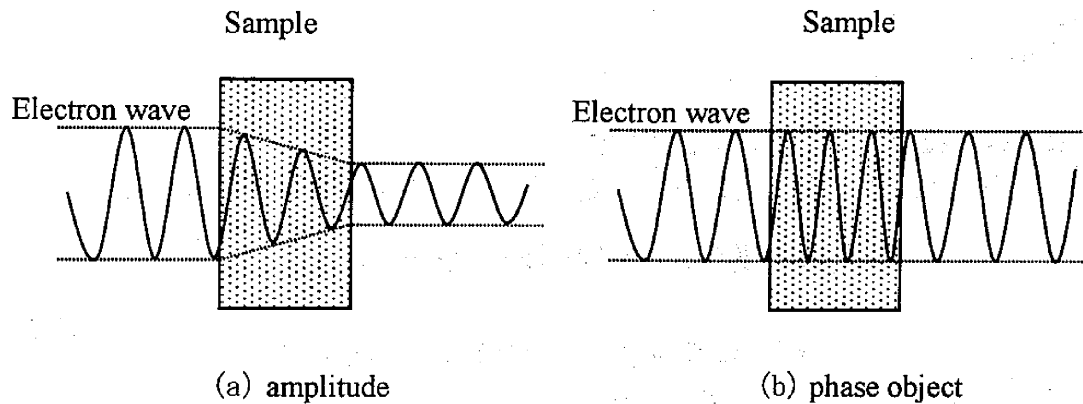


Fig. B.2.1 Illustrations of amplitude and phase object.

B.2.2.2 弱位相物体の像コントラスト

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～5nm）においても近似的に実現する。

B.2.2.3 弱位相物体近似

σ を相互作用係数、 V_p を結晶の投影ポテンシャル、 $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$ を物面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、物体下面での波動関数 $q(\mathbf{r}_0)$ は、

$$q(\mathbf{r}_0) = 1 + i\sigma V_p(\mathbf{r}_0) \quad (\text{B.2.13})$$

である。ここで、 i は $\pi/2$ の位相変化に相当するから、式(B.2.13)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.2.13)の両辺をフーリエ変換すると、次式が得られる。

$$\mathfrak{F}_r[q(\mathbf{r}_0)] = Q(\mathbf{u}) = \delta(\mathbf{u}) + i\sigma \mathfrak{F}_r[V_p(\mathbf{r}_0)] \quad (\text{B.2.14})$$

$\delta(\mathbf{u})$ は、デルタ関数である。式 (4.2.4) に式 (4.2.21) を代入すると、

$$\phi(\mathbf{r}_i) = q(\mathbf{r}_0) * \mathfrak{F}_u[\exp(2\pi i \chi(\mathbf{u}))] \quad (\text{B.2.15})$$

となる。

B.2.2.4 位相コントラスト伝達関数

絞りの孔径が無限大であると仮定すれば(B.2.14)は次式が得られる。

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}_i) &\cong \mathfrak{F}_u[(\delta(\mathbf{u}) + i\sigma V_u \Delta z)(\cos 2\pi i \chi(\mathbf{u}) + i \sin 2\pi i \chi(\mathbf{u}))] \\ &= 1 - \sigma \Delta z \mathfrak{F}_u[V_u (\sin 2\pi i \chi(\mathbf{u}) - i \cos 2\pi i \chi(\mathbf{u}))] \end{aligned} \quad (\text{B.2.16})$$

これより像強度は、次のようになる。

$$I(\mathbf{r}_i) \cong 1 - 2\sigma \Delta z \mathfrak{F}_u[V_u \sin 2\pi i \chi(\mathbf{u})] \quad (\text{B.2.17})$$

したがって、像コントラストは、 $\sin 2\pi i \chi(\mathbf{u})$ 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よぶ。

$\sin 2\pi\chi(\mathbf{u})$ の振幅は、焦点外れ ε に依存して複雑に変化する。散乱波に対して

$$\sin 2\pi\chi(\mathbf{u}) = 1 \quad (\text{B.2.18})$$

であるならば

$$I(\mathbf{r}_i) \cong 1 - 2\sigma V_p(\mathbf{r}_0) \quad (\text{B.2.19})$$

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 $V_p(\mathbf{r}_0)$ 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）が表れる。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.2.18)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.2.2.5 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.2.18)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 $2\pi\chi$ 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、焦点外れ ε を適当な値に選ばなければならない。 $2\pi\chi$ の極大値 χ_{\max} を与える u の値 u_s は、 $d\chi/du = 0$ より、

$$u_s = (\varepsilon/C_s)^{1/2} \lambda \quad (\text{B.2.20})$$

である。よって、

$$2\pi\chi_{\max} = 0.5\pi\varepsilon^2/C_s\lambda \quad (\text{B.2.21})$$

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、

$$2\pi\chi_{\max} = 0.7\pi \quad (\because \sin 2\pi\chi_{\max} = 0.81) \quad (\text{B.2.22})$$

とおくと、このときの ε は、 ε_s として

$$\varepsilon_s = 1.2C_s^{1/2}\lambda^{1/2} \quad (\text{B.2.23})$$

となる。この ε_s に設定したときに χ の値がゼロになる最初の u の値を u_s とすれば、

$$u_s = 1.5C_s^{-1/4}\lambda^{-3/4} \quad (\text{B.2.24})$$

となる。したがって、弱位相物体より構造像を得るには、焦点外れ量を ε_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、また焦点外れ量 ε_s をScherzer focusとよぶ。本研究では、 $C_s=1$ mm, $\lambda=0.00251$ nmである。このとき ε_s , u_s は、それぞれ $\varepsilon_s=60$ nm, $u_s=4.2$ nm⁻¹である。

B.2.2.6 球面収差による解像限界

Scherzer条件下での最大散乱角 α_{\max} および対応する格子面間隔 d_s は次式で与えられる。

$$\alpha_{\max} = \lambda u_s = 1.5 C_s^{-1/4} \lambda^{1/4} \quad (\text{B.2.25})$$

$$d_s = 1/u_s = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (\text{B.2.26})$$

d_s は結像に寄与する回折波がも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分解能とよばれる。本研究では、 $d_s=0.23$ nmである。回折収差による像のぼけ量 δ は式(B.2.26)より

$$\delta = 0.41 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} = 0.67 d_s \quad (\text{B.2.27})$$

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り結ばれた像ほど物体をより良く再現する、という光学の原理に従えば、 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.2.26)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 λ 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乗で大きくなるので、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1つがこれである。

参考文献

- [1] D. Hull and T.W. Clyne, 「複合材料入門」 倍風館, 東京(2003).
- [2] 石川隆司, 小笠原俊夫, 岩堀豊, 「構造・材料分野の今後 20 年の展望」, 日本航空宇宙学会誌 **54**, 630 (2006), 18-23.
- [3] 北野彰彦, 山口晃司, 「自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術III」, 日本複合材料学会誌 **32**, (2006), 193-197.
- [4] 山口晃司, 「自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術IV」, 日本複合材料学会誌 **32**, (2006), 231-236.
- [5] P. Feraboli, E. Peitso, F. Deleo, T. Cleveland, M. Graves, and P. Stickler, “Characterization of discontinuous carbon fiber/epoxy systems for aerospace applications: Part I” Proceedings of the 22th ASC Technical Conference, (2007).
- [6] 河合知二, 「ナノテクノロジー入門」 旺文社.(2002).
- [7] 鄧飛, 「その場電子顕微鏡法による銀ナノメートル接点の構造と物性の研究」筑波大学修士論文 (2005).
- [8] Breuer and U. Sundararaj, “Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites.” *Polymer Comp.* **26** (2004) 630-645.
- [9] A. V. Desai and M. A. Haque, “Review: Mechanics of the interface for carbon nanotube-polymer composites.” *Thin-Walled Structures* **43** (2005) 1787-1803.
- [10] M. Moniruzzaman and K. I. Winey, “Review: Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes” *Macromolecules* **39** (2006) 5194-5205.
- [11] E. T. Thostenson, C. Li and T-W Chou, “Review: Nanocomposites in context” *Compos. Sci. Technol.* **65** (2005) 491-519.
- [12] K-T Lau, C. Gu and D. Hui, “A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials.” *Composites:Part B* **37** (2006) 425-436.
- [13] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau and Y. K. Gun'ko, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites.” *Carbon* **44** (2006) 1624-1652.
- [14] J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, “Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes.” *Adv. Mater.* **18** (2006) 689-706.
- [15] X-L. Xie, Y-W. Mai and X-P. Zhou, “Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review” *Materials Science and Engineering R* **49** (2005) 89-112.
- [16] A. Kelly, and W. R. Tyson. “Tensile properties of fiber-reinforced metals

- copper/tungsten and copper/molybdenum.” *J. Mech Phys Solids* **13** (1965) 329-50.
- [17] H. L. Cox, “The elasticity and strength of paper and other fibrous materials.” *Br J Appl Phys* **3** (1952) 72-79.
- [18] H. Krenchel, “Fibre reinforcement.” Copenhagen: Akademisk Forlag; 1964
- [19] J. C Halpin and J. L. Kardos, “The Halpin-Tsai equations: a review.” *Polym. Eng. Sci.* **16** (1976) 344-352.
- [20] M- K. Yeh, N-H. Tai and J-H. Liu, “Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes.” *Carbon* **44** (2006) 1-9.
- [21] Z-J. Jia, Z-Y. Wang, C. Xu, J. Liang, B-Q. Wei, D. Wu and S-W. Zhu. “Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites.” *Mater. Sci. Eng. A* **271** (1999) 395-400.
- [22] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews and T. Rantell. “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites.” *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2868-2870.
- [23] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke and W. J. Blau. “Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites.” *Appl. Phys. Lett.* **27** (2002) 5123-5125.
- [24] S. Kanagaraj, F. R. Varanda, T. V. Zhil'tsova, M. S. A. Oliveira. “Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites.” *Compos. Sci. Technol.* **67** (2007) 3071-3077.
- [25] F. Dalmas, L. Chazeau, C. Gauthier, K. Masenelli-Varlot, R. Dendievel, J. Y. Cavaille and L. Forró. “Multiwalled Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites: Processing and Properties.” *J. Polym. Sci. Part B* **43** (2005) 1186-1197.
- [26] F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda. “Tensile properties at different temperature and observation of micro deformation of carbon nanotubes-poly(ether ether ketone) composites.” *Compos. Sci. Technol.* **67** (2007) 2959-2964.
- [27] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. “C₆₀: Buckminsterfullerene.” *Nature* **318** (1985) 162.
- [28] 齊藤弥八, 「カーボンナノチューブの基礎」 コロナ社, (1998).
- [29] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. “Solid C₆₀: a new form of carbon.” *Nature*, **347** (1990) 354.
- [30] S. Iijima. “Helical microtubules of graphitic carbon.” *Nature* **354** (1991) 56-58.
- [31] S. Iijima and T. Ichihashi. “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.” *Nature* **363** (1993) 603-605.

- [32] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. Grinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley. "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes." *Science*. **273** (1996) 483.
- [33] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol." *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 229.
- [34] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima. "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes." *Science* **306** (2004) 1362-1364.
- [35] 齋藤弥八, 「カーボンナノチューブの材料科学入門」 コロナ社. (2005).
- [36] D. Qian, G. J. Wagner, W-K. Liu, M-F. Yu and R. S. Ruoff. "Mechanics of carbon nanotubes." *Appl. Mech. Rev.* **55** (2002) 495-533.
- [37] A. V. Eletskii. "Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials." *Physics Uspekhi* **50** (2007) 225-261.
- [38] W. Ding, A. Eitan, F. T. Fisher, X. Chen, D. A. Dikin, R. Andrews, L. C. Brinson, L. S. Schadler, and R. S. Ruoff. "Direct observation of polymer sheathing in carbon nanotube-polycarbonate composites." *Nano Lett.* **3** (2003) 1593-1597.
- [39] S-N. Lu, Z-Y. Guo, W-Q. Ding, D. A. Dikin, J-H. Lee and R. S. Ruoff. "In situ mechanical testing of templated carbon nanotubes." *Review of Scientific Instruments* **77** (2006) 125101-6.
- [40] R. S. Ruoff, D. Ding and W-K, Liu. "Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements." *C. R. Physique* **4** (2003) 993-1008.
- [41] K. Ohn, K. Esfarjani and Y. Kawazoe. "Computational Material Science: From ab initio to Monte Carlo Methods, Solid state sciences, M Cardona et al (eds), Springer.
- [42] Sanchez-Portal D, Artacho E, Solar JM, Rubio A, Ordejon P. "Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes." *Phys Rev B* **59** (1999)12678-88.
- [43] Arroyo M, Belytschko T. "An atomistic-based finite deformation membrane for single layer crystalline films." *J Mech Phys Solids* **50** (2002) 1941-77.
- [44] C. Li and T-W. Chou. "Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces." *Compos. Sci. Technol.* **63** (2003) 1517-1524.
- [45] C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, and A. Rubio. "Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes." *Synthetic Met.* **103** (1999) 2500.

- [46] K. Asaka and T. Kizuka. "Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes." *Phys. Rev. B* **72** (2005) 115431-5.
- [47] H. Dai, J. H. Jason, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy." *Nature* **384** (1996) 147-150.
- [48] M-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff. "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load." *Science* **287** (2000) 637-640.
- [49] B.G Demczyk, Y-M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl and R.O. Ritchie. "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes." *Mater. Sci. Eng.* **A334** (2002) 173-178.
- [50] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy. "Young's modulus of single-walled nanotubes." *Phys. Rev. B* **58** (1998)14013.
- [51] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes." *Nature* **381** (1996) 678-680.
- [52] H. Nakayama, S. Akita, and Y. Nakayama. "Novel process for fabrication nanodevices consisting of carbon nanotubes." *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 7247-7252.
- [53] W. Ding, Z-Y. Guo, and R. S. Ruoff. "Effect of cantilever nonlinearity in nanoscale tensile testing." *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 034316.
- [54] J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, A. A. Burnham, and L. Forró. "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes." *Adv. Mater.* **11** (1999)161-165.
- [55] J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, and L. Forró. "Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes." *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999)944-947.
- [56] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, and L. Zuppiroli. "Mechanical properties of carbon nanotubes." *Appl. Phys. A* **69** (1999) 255-260.
- [57] E-W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes." *Science* **277** (1997) 1971-4.
- [58] K. Enomoto, S. Kitakata, T. Yasuhara, N. Ohtake, T. Kuzumaki, and Y. Mitsuda. "Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope." *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 153115.
- [59] Z-W. Pan, S-S. Xie, L. Lu, B-H. Chang, L-F. Sun, W-Y. Zhou, G. Wang and D-L.

- Zhang. "Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes." *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3152-3154.
- [60] Z. Ounaies, C. Park, K.E. Wise, E.J. Siochi, J.S. Harrison. "Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites." *Compos Sci Technol.* **63** (2003) 1637-46.
- [61] S. J. tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerlings and C. Dekker. "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires." *Nature.* **386** (1997). 474.
- [62] R. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. "Electronic and lattice properties of carbon nanotubes." *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1993). 2252.
- [63] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek. "Quantum properties of atomic-sized conductors." *Phy. Rep.* **377** (2003) 81-279.
- [64] S. Maruyama. "A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs." *Physica B* **323** (2002) 193-195.
- [65] S. Maruyama. "A molecular dynamics simulation of heat conduction of a finite length single-walled carbon nanotube." *Micro Thermophysical Engineering* **7** (2003). 41-50.
- [66] L. S. Schadler, S. C. Giannaris and P. M. Ajayan. "Load transfer in carbon nanotube epoxy composites." *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3842-3844.
- [67] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner. "Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength." *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4140-4142.
- [68] E. Mader, K. Jacobasch, K. Grundke, and T. Gietzelt, "Influence of an optimized interphase on the properties of polypropylene/glass fibre composites." *Composites; Part A* **27** (1996) 907-912.
- [69] 西川雅章, 「繊維強化複合材料の微視損傷過程と破壊に関するマルチスケールモデリング」東京大学学位論文, 2007.
- [70] H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, and R. Tenne. "Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix." *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 188-190.
- [71] M. C. G. Gutiérrez, A. Nogales, D. R. Rueda, C. Domingo, J. V. G. Ramos, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, and T. A. Ezquerra. "X-ray microdiffraction and micro-Raman study on an injection moulding SWCNT-polymer nanocomposite." *Comp. Sci. Technol.* **67** (2007) 798-805.
- [72] D. A. Heller, P. W. Barone, J. P. Swanson, R. M. Mayrhofer and M. S. Strano. "Using Raman Spectroscopy to Elucidate the Aggregation State of Single-Walled Carbon Nanotubes." *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 6905-6909.

- [73] E. Assouline, A. Lustiger, A. H. Barber, C. A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel and H. D. Wagner J. “Nucleation Ability of Multiwall Carbon Nanotubes in Polypropylene Composites.” *Poly. Sci. Part B: Polymer Physics*, **41** (2003) 520-527.
- [74] Z. H. Fan, and G. A. Suresh. “Characterization of orientation state of carbon nanotubes in shear flow.” *polymer* **46** (2005) 5232-5240.
- [75] V. Wang, J. W. Ward, and R. L. Seliger. “A mass-separating focused-ion-beam system for maskless ion implantation. *J. Vac. Sci. Technol.* **19** (1981) 1158-1163.
- [76] S. T. Davies, and B. Khamsehpour. “Focused ion beam machining and deposition for nanofabrication.” *Vacuum*. **47** (1996) 455-462.
- [77] P. Sigmund. “Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets.” *Physical Rev.* **184** (1969) 383-416.
- [78] J. Li, T. Malis, and S. Dionne. “Recent advances in FIB-TEM specimen preparation techniques.” *Mater. Charact.* **57** (2006) 64-70.
- [79] L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny and S. Santuccib. “Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites.” *Comp. Sci. Technol.* **63** (2003) 1149-1153.
- [80] C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H. D. Wagner. “Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix.” *Comp Sci Technol* **62** (2002) 1105-1112.
- [81] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikaw and R. Yokota. “Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites.” *Composites: Part A* **35** (2004) 67-74.
- [82] S-Y. Fu, C-Y. Yue, X. Hu, Y-W. Mai. “On the elastic stress transfer and longitudinal modulus of unidirectional multi-short-fiber composites.” *Compos Sci Technol.* **60** (2000) 3001-3012.
- [83] S-Y. Fu, C-Y. Yue, X. Hu, Y-W. Mai. “Characterization of fiber length distribution of short-fiber reinforced thermoplastics.” *J. Mate. Sci. Lett.* **20** (2001) 31-33.
- [84] S-Y. Fu, C-Y. Yue, X. Hu, Y-W. Mai. “Analyses of the micromechanics of stress transfer in single- and multi-fiber pull-out tests.” *Compos Sci Technol.* **60** (2000) 569-579.
- [85] T. Ogasawara, T. Ishikaw, R. Yokota, H. Ozawa, M. Taguchi, Y. Shigenari and K. Miyagawa. “Processing and properties of carbon fiber reinforced Triple-A polyimide (Tri-A PI) matrix composites.” *Adv Comp Mater* **11** (2002) 277-86.
- [86] F. Deng, T. Ogasawara, and N. Takeda. “Evaluating the orientation and dispersion of carbon nanotubes inside nano composites by a focused-ion-beam technique.” *Materials Letters* **61** (2007) 5095-5097.

- [87] W. Feng, X.D. Bai, Y.Q. Lian, J. Liang, X.G. Wang, K. Yoshino. "Well-aligned polyaniline /carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization." *Carbon* **41** (2003) 1551.
- [88] E.T. Thostenson, T.W. Chou. "Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization." *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) L77-L80.
- [89] T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka. "Cross-sectional time-resolved high-resolution transmission electron microscopy of atomic-scale contact and noncontact-type scanings on gold surfaces." *Phys. Rev. B* **55** (1997) R7398-R7401.
- [90] R-C. Che, M. Takeguchi, M. Shimojo, W. Zhang, and K. Furuya. "Carbon Nanostructure on a Tungsten Needle Tip Formed by Electron Beam Induced Deposition and Its Graphitization through Resistive Heating." *J. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 5582-5585.
- [91] T. Kuzumaki, and Y. Mitsuda. "Nanoscale Mechanics of Carbon Nanotube Evaluated by Nanoprobe Manipulation in Transmission Electron Microscope." *J. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 364-368.
- [92] T. Kizuka. "Atomic Process of Point Contact in Gold Studied by Time-Resolved High-Resolution Transmission Electron Microscopy." *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4448-4451.
- [93] T. Kizuka. "Atomistic visualization of deformation in gold." *Phys. Rev. B* **57** (1998) 11158-11163.
- [94] C-Y. Wei, D. Srivastava, K. Cho. "Thermal expansion and diffusion coefficients of carbon nanotube-polymer composites." *Nano Lett.* **6** (2002) 647-650.
- [95] J-H. Gou, Z-Y. Liang, C. Zhang, and B. Wang. "Computational analysis of effect of single-walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites." *Composites: Part B* **36** (2005) 524-533.
- [96] S. J. V. Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner, and M. Griebel. "Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces." *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3046-3048.
- [97] T. S. Gates, G M. Odegard, S. J. V. Frankland, T. C. Clancy. "Computational materials: Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials." *Comps. Sci. Technol.* **65** (2005) 2416-2434.
- [98] J-H, Gou, B. Minaie, B. Wang, Z-Y. Liang, and C. Zhang. "Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites." *Computational Materials Science* **31** (2004) 225-236.

- [99] Z-Y. Liang, J-H. Gou, C. Zhang, B. Wang, and L. Kramer. "Investigation of molecular interactions between (10, 10) single-walled nanotube and Epon 862 resin/DETDA curing agent molecules." *Mate. Sci, Eng. A* **365** (2004) 228-234.
- [100] S. J. V. Frankland, V. M. Harik, G M. Odegard, D. W. Brenner, T. S. Gates. "The stress-strain behavior of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation." *Comps. Sci. Technol.* **63** (2003) 1655-1661.
- [101] K-T. Lau, M. Chipara, H-Y. Ling, and D. Hui. "On the effective elastic moduli of carbon nanotubes for nanocomposite structures." *Composites: Part B* **35** (2004) 95-101.
- [102] M. Griebel, and J. Hamaekers. "Molecular dynamics simulations of the elastic moduli of polymer-carbon nanotube composites." *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* **193** (2004) 1773-1788.
- [103] S. J. V. Frankland, and V. M. Harik. "Analysis of carbon nanotube pull-out from a polymer matrix." *Surface Science* **525** (2003) L103-L108.
- [104] Y. J, and F. G Yuan. "Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes." *Comps. Sci. Technol.* **63** (2003) 1507-1515.
- [105] N. Hu, H. Fukunaga, C. Lu, M. Kameyama, and B. Yan. "Prediction of elastic properties of carbon nanotube reinforced composites." *Proc. R. Soc. A* **461** (2005) 1685-1710.
- [106] A. A. Ostaz, G Pal, P. R. Mantena, and A. Cheng. "Molecular dynamics simulation of SWCNT-polymer nanocomposite and its constituents." *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 164-173.
- [107] D. W. Brenner. "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films." *Phys. Rev. B.* **42**(1990). 9458-9471.
- [108] S. L. Mayo, B. D. Olafson and A. W. Goddard III. "Deriding: A generic force field for molecular simulation." *J. Phys. Chem.* **94** (1990). 8897-8909.
- [109] E. Tocci, and P. Pullumbi. "Molecular simulation of realistic membrane models of alkylated PEEK membranes." *Molecular simulation* **32** (2006) 145-154.
- [110] N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J. Lii. *J. Am. Chem. Soc.* **111.** (1989). 8551.
- [111] M. Takamura, T. Yamauchi, and N. Tsubokawa. "Grafting and crosslinking reaction of carboxyl-terminated liquid rubber with silica nanoparticles and carbon black in the presence of Sc(OTf)₃." *React. Funct. Polym.* **68** (2008) 1113-1118.
- [112] Y. Taniguchi, M. Ogawa, W. Gang, H. Saitoh, K. Fujiki, T. Yamauchi, and N. Tsubokawa. "preparation of hyperfunctional carbon black by grafting of hyperbranched polyester onto the surface." *Mater. Chem. Phys.*, **108**, (2008) 397-402.

- [113] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. Hohmura, S. Yoshimura, et al. "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid." *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 4061-4063.
- [114] M. Nishio, S. Sawaya, S. Akita, and Y. Nakayama. "Density of electron-beam-induced amorphous carbon deposits." *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** (2005) 1975-1979.
- [115] W. Ding, D. A. Dikin, X. Chen, R. D. Piner, R. S. Ruoff, E. Zussman, X. Wang, and X. Li. "Mechanics of hydrogenated amorphous carbon deposits from electron-beam-induced deposition of a paraffin precursor." *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 014905.
- [116] C. Li, R. S. Ruoff, and T-W. Chou. "Modeling of carbon nanotube clamping in tensile tests." *Comps. Sci. Technol.* **65** (2005) 2407-2415.
- [117] J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney. "Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers." *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 3967-3969.
- [118] W. Ding, L. Calabri, K. M. Kohlhas, X. Chen, D. A. Dikin, and R. S. Ruoff. "Modulus, fracture strength, and brittle vs. plastic response of the outer shell of arc-grown multi-walled carbon nanotubes." *Exp. Mech.* **47** (2007) 25-36.
- [119] 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).
- [120] 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)
- [121] 上田顕. 「コンピュータシミュレーション」 朝倉書店. (1990).
- [122] 岡田勲, 大沢映二. 「分子シミュレーション入門」 海文堂. (1989).

本研究に関する公表情報

・ 公刊論文

1. F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda. "Evaluating the orientation and dispersion of carbon nanotubes inside nano composites by a focused-ion-beam technique." *Materials Letter* **61** (2007) 5095-7.
2. F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda. "Tensile properties at different temperature and observation of micro deformation of carbon nanotubes - poly(ether ether ketone) Composites." *Composites Science and Technology* **67** (2007) 2959-64.
3. F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda. "Experimental Characterization of Poly (Ether Ether Ketone)/Multi-Wall Carbon Nanotube Composites." *Key Engineering Materials* **334-335** (2007) 721
4. F. Deng, T. Ogasawara and N. Takeda. "Microscopic dynamics of deformation of carbon Nanotubes-poly (ether ether ketone) composites by in-situ SEM and TEM." *Innovative Developments, Characterizations and Applications of Composites, China* (2007) 44-50.

・ 国際会議

1. Fei Deng, Ogasawara Toshio, Takeda Nobuo, "Reinforcement mechanism of CNT in polymer" 8th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (Sapporo, Oct.) ,2008.
2. Fei Deng, Ogasawara Toshio, Takeda Nobuo, "Pullout of carbon nanotubes from a polymer inside TEM and SEM," The 6th Asia-Australasian Conference on Composite Materials (Kumamoto, September), 2008.
3. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Pull-out testing for individual MWCNT and functionalized MWCNT," 13th US-Japan Conference on Composite Materials (Tokyo, June), 2008.
4. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Investigations of nano composites containing carbon nanotubes by TEM and a home made SEM," American Society for Composites 2008(Mississippi, USA, September), 2008.
5. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "INVESTIGATION OF THE DEFORMATION MECHANICS IN CARBON NANOTUBES-POLYMER COMPOSITES AT MICROSCOPIC AND ATOMISTIC LEVEL," 16th International Conference on Composite Materials (ICCM-16) (Kyoto, Japan, July), 2007.
6. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Observation and direct measurement of carbon nanotube-polymer interfacial properties by in-situ SEM and TEM," America society for

- composites(University of Washington, Seattle, September), 2007.
7. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "INTERFACIAL PROPERTIES OF NANO COMPOSITES CONTAINING CARBON NANOTUBES," 10th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition(JISSE10)(Tokyo, October), 2007.
 8. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "1. Microscopic dynamics of deformation of carbon nanotubes-poly (ether ether ketone) composites by in-situ SEM and TEM," 7th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (China, August) , 2006.
 9. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Tensile properties of carbon nanotubes-poly (ether ether ketone) composites at different temperature," An International Symposium on Nanomechanics and Nanocomposites(China, August), 2006.
 10. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Microscopic dynamic observation and experimental characterization of carbon nanotubes-poly (ether ether ketone) composites," 12th US-Japan Conference on Composite Materials(Dearborn, USA, September) , 2006.
 11. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Mechanical properties of multi-wall carbon nanotube/PEEK composites," 10th Japan-Europe Conference on Composite Materials (Shinshu University, Japan, September), 2006.
 12. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Experimental characterization of poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites," 5th Asian-Australasian Conference on Composite Materials(Hong Kong, China, November), 2006.
 13. Fei Deng, Toshio Ogasawara and Nobuo Takeda, "Mesoscopic and macroscopic characterization of poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotubes composites," America society for composites(Dearborn, USA, September), 2006.

・ 国内会議

1. Deng Fei, 小笠原俊夫, 武田展雄, "カーボンナノチューブ-樹脂界面の強度測定および変形観察," 第16回複合材料界面シンポジウム、信州大学, 2008.
2. Deng Fei, 小笠原俊夫, 武田展雄, "透過電子顕微鏡内におけるカーボンナノチューブ複合材料のナノ引張り実験," 2007年度日本複合材料学会春季大会、日本大学, 2007.
3. Deng Fei, 小笠原俊夫, 武田展雄, "ポリエーテル・エーテル・ケトン(PEEK)/多層カーボンナノチューブ(MWNTs)ナノ複合材料の力学特性とマイクロ変形挙動観察," 第14回複合材料界面シンポジウム、北九州ウエ戸畑, 2006.
4. Deng Fei, 小笠原俊夫, 武田展雄, "ポリエーテル・エーテル・ケトン(PEEK)/多層カーボンナノチューブ(MWNTs)ナノ複合材料の機械的特性と電気伝導特性," 2006年度日本複合材料学会春季大会、JAXA, 2006.
5. Deng Fei, 小笠原俊夫, 武田展雄, "ナノ複合材料中におけるカーボンナノチューブの配

向性を調べる新手法," 2006 年度日本複合材料学会秋期大会、信州大学, 2006.

・ 受賞

1. 第 16 回複合材料界面シンポジウム ポスター賞

カーボンナノチューブ-樹脂界面の強度測定および変形観察

Strength measurement and directly observation of deformation of interface between carbon nanotubes and polymer materials

鄧飛, 小笠原俊夫, 武田展雄

謝辞

本研究を遂行するにあたり、数多くの方々のご指導、ご協力やご相談によって成し遂げることができたものである。ここにお礼の言葉を述べさせて頂き、感謝の意を表したいと思います。

指導教官である武田展雄教授には研究の方向性から細部まで、ご教授頂いたことや、素晴らしい研究テーマ、研究環境を与えて頂きました。心より御礼を申し上げます。本当にありがとうございました。小笠原俊夫教授（東大、宇宙航空研究開発機構（JAXA））には、研究テーマの設定や方向性までの細部までのご指導を頂きました。心より御礼を申し上げます。実験などにも貴重な助言を頂きました。大変お世話になり、深く感謝の意を表します。

鈴木宏二郎教授（東大）、榎学准教授（東大）には、本論文の作成にあたり有益なご助言とご討論をいただきました。また、岡部洋二准教授（東大）には、研究および実験措置の使用に関するご指導頂きました。大変ありがとうございました。

水口周助教（東大）、西川雅章助教（東大）には、研究を進める上では欠かせない貴重な議論、助言や心温まる励ましの言葉を頂き、本当にありがとうございました。吉村彰記博士（JAXA）には、研究の進め方や、航空宇宙分野における複合材料の役割などについて、大変貴重なご意見を頂きました。また、個人的な趣味に関して、中国の歴史などについても討論して頂き、大変楽しい時間を過ごさせていただきました。本当に、ありがとうございました。西尾真由子氏とは、研究の苦楽をともに味わい、心強い存在であり、いろいろと重要な助言を頂き、ありがとうございました。津田皓正氏とは、実験装置をともに作製して頂き、本論文の第6章の、CNTと樹脂の界面強度測定に関して、ほとんど共に研究を行った。ここで感謝の意を表したいと思います。ありがとうございました。

本研究におけるTEM内引っ張り試験の手法確立や予備実験はすべて物質・材料研究機構（NIMS）で行いました。これら数多くの実験によって、複合材料のTEM内引っ張り試験が可能となった。NIMSで、実験計画や装置の使用方法などに関して、三石和貴博士（NIMS）、竹口雅樹博士（NIMS）に貴重な意見やご指導を頂きました。心より御礼を申し上げます。ありがとうございました。また、TEM内引っ張り試験用の試料作製において、中山佳子氏（NIMS）にいろいろとアイデアを頂き、また、時には試料片も作製して頂きました。さらに、プライベートの談話などもお付き合い頂きまして、NIMSにおいて大変楽しい時間を過ごさせていただきました。大変ありがとうございました。

博士課程に在籍している期間において、2007年4月～2008年3月までに、財団法人 渥美国際交流奨学財団の奨学生として、ご援助頂きました。博士課程に在籍している留学生として、このご援助はなくてはならない存在でした。心より御礼を申し上げます。本当にありがとうございました。また、渥美伊都子理事長や今西淳子常務理事には、いろいろとご面倒を見ていただきまして、大変ありがとうございました。また、本研究テーマは、2008年3月～2008年12月までに、独立行政法人 日本学術振興会の特別研究員 DC2 に採択されたものであり、研究奨励金のご援助を頂いております。ここで感謝の意を表したいと思います。ありがとうございました。

最後に、本研究を成し遂げる上で、多大なご援助とご支持を頂いた親族や友人に感謝の意を表したいと思います。ありがとうございました。また、私は中国人であり、私の親族や友人には中国人がほとんどで、彼らに対してお礼の気持ちを表すために、中国語とその訳を付けて最後謝辞を述べさせて頂き、本論文を終わりたいと思います。

首先我要感谢的是，对我多年以来养育和期待的父母。我的父亲邓名华，一切就是从他代表第一个中国农民出国留学开始。通过他的万分努力和先天的才赋，把我们全家带出了那个贫穷，而对我来说含有美好回忆的农村，才有今天接受高等教育的机会，才能完成这篇博士论文。为了我的博士课程毕业，他牺牲了自己实现理想和抱负的宝贵时间和经济。如果不是为了等我毕业，他应该早就回到祖国，实现多年以来精心策划的改变全国农民生活水准的伟大事业。在此，我深表歉意和用语言是无能表达完整的谢意，谢谢您，爸爸！我的母亲黄方秀，为了维持和完成我的学业，她藏在父亲的背后经历了千辛万苦，背上了生活所有重担，维持着整个家庭的里里外外。多年以来您辛苦了，谢谢您，妈妈！最后，我想感谢我的姐姐邓娟娟，姐夫杨林和妹妹邓惠惠，对我多年以来无条件的支持和鼓励，是您们的力量使我完成了这个研究和这篇论文。谢谢你们！

(最後の訳：まず、長年養育して頂いた父母に対して、感謝の意を表したいと思います。父は、中国初の農民を代表して日本に留学し、それによって、私たち家族はあの中国でももっとも貧しいが、私にとっては甘い童年の思い出がある農村から出ることができた。それがあから、私はこのような高等教育を受ける機会を頂き、本論文を完成させることができた。大変ありがとうございます。また、長年父の後ろに隠れて、家庭や私の学業を支えて頂いた母にも大変なご苦勞をかけ、大変ありがとうございます。最後に、私の姉と義理の兄、妹には、長年にわたる無条件なご支援と励ましを頂いた、大変ありがとうございます。)

2008年12月

鄧飛